

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4561997号

(P4561997)

(45) 発行日 平成22年10月13日 (2010.10.13)

(24) 登録日 平成22年8月6日 (2010.8.6)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/22 D

C O 9 K 11/06 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 9 O

H O 5 B 33/14 A

請求項の数 8 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2005-506380 (P2005-506380)
 (86) (22) 出願日 平成16年5月19日 (2004.5.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2004/007118
 (87) 国際公開番号 W02004/105446
 (87) 国際公開日 平成16年12月2日 (2004.12.2)
 審査請求日 平成19年5月14日 (2007.5.14)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-141975 (P2003-141975)
 (32) 優先日 平成15年5月20日 (2003.5.20)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000003986
 日産化学工業株式会社
 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
 (74) 代理人 100079304
 弁理士 小島 隆司
 (74) 代理人 100114513
 弁理士 重松 沙織
 (74) 代理人 100120721
 弁理士 小林 克成
 (74) 代理人 100124590
 弁理士 石川 武史
 (72) 発明者 加藤 拓
 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化
 学工業株式会社 電子材料研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電荷輸送性ワニス

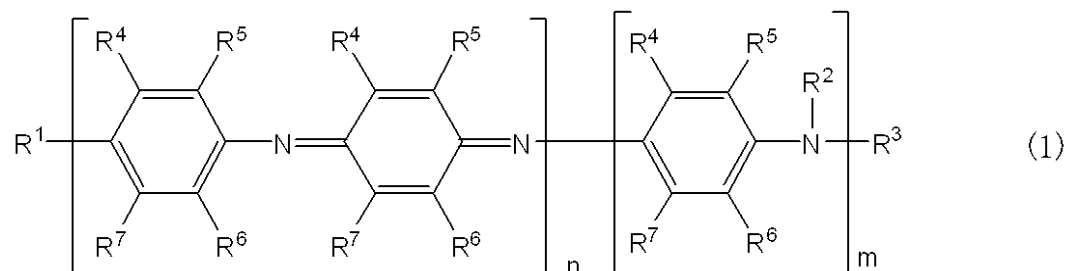
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(1)で表されるオリゴアニリン化合物からなる正孔輸送または正孔注入性物質と、シクロヘキサノールを含む混合溶剤とを含んで構成され、

前正孔輸送または正孔注入性物質が、前記混合溶剤に溶解又は均一に分散されてなることを特徴とする正孔輸送または正孔注入性ワニス。

【化 1】



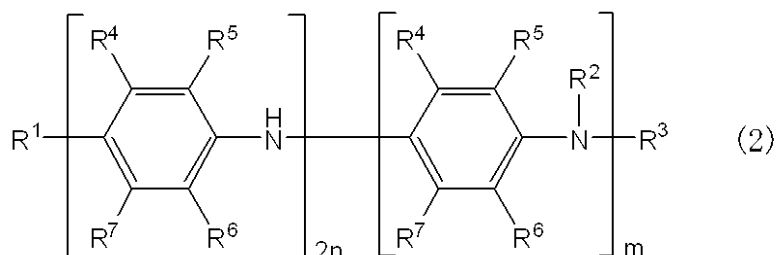
(式中、 R^1 は、水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基又はアシル基を示し、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基又はアシル基を示し、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^7$ はそれぞれ独立して水素原子、水酸基、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシル基又はスルホン酸基を示し、 m 及び n はそれぞれ独立に1以上の整数であり、かつ $m + 2n \geq 20$ を満足し、キノイ

ド部分は互変異性により構造式の任意の位置に存在する。)

【請求項 2】

前記正孔輸送または正孔注入性物質が、式(2)で示されるオリゴアニリン化合物を酸化処理してなるものであることを特徴とする請求の範囲第1項記載の正孔輸送または正孔注入性ワニス。

【化 2】



10

(式中、 R^1 は、水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基又はアシル基を示し、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基又はアシル基を示し、 $R^4 \sim R^7$ はそれぞれ独立して水素原子、水酸基、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシル基又はスルホン酸基を示し、 m 及び n はそれぞれ独立に1以上の整数であり、かつ $m + 2n \geq 20$ を満足する。)

【請求項 3】

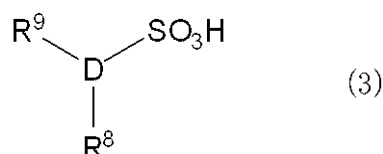
20

さらに、電子受容性ドーパント物質を含み、前記酸化処理物及び電子受容性ドーパントが、前記溶剤に溶解又は均一に分散されてなることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の正孔輸送または正孔注入性ワニス。

【請求項 4】

前記電子受容性ドーパント物質が、式(3)で表されるスルホン酸誘導体であることを特徴とする請求の範囲第3項記載の正孔輸送または正孔注入性ワニス。

【化 3】



30

(式中、Dはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環又は複素環を表し、 R^8 、 R^9 はそれぞれ独立してカルボキシル基もしくはヒドロキシル基を表す。)

【請求項 5】

前記混合溶剤が、シクロヘキサノールと、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N,N'-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、クロロホルム、トルエン及びメタノールから選ばれる少なくとも1種とを含む請求の範囲第1項から第4項のいずれか1項に記載の正孔輸送または正孔注入性ワニス。

40

【請求項 6】

請求の範囲第1項から第5項のいずれか1項に記載の正孔輸送または正孔注入性ワニスを使用して作製される正孔注入層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】

請求の範囲第1項から第5項のいずれか1項に記載の正孔輸送または正孔注入性ワニスを使用して作製される正孔輸送層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】

請求の範囲第1項から第5項のいずれか1項に記載の正孔輸送または正孔注入性ワニスを使用して作製される正孔輸送または正孔注入性薄膜。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、電荷輸送性ワニスに関し、さらに詳述すると、例えば、電流、電荷の集中現象を防いで電気特性や寿命特性の向上を可能とする電荷輸送性薄膜を形成し得る電荷輸送性ワニスに関するものである。この電荷輸送性ワニスは、有機エレクトロルミネッセンス（以下ELと略す）素子、コンデンサ素子、帯電防止膜等への使用が可能である。

【背景技術】

【0002】

有機EL素子、特に低分子系有機EL（以下OLEDと略す）素子はイーストマンコダック社によって有機層の極薄膜化、多層化による機能分離が図られ、駆動電圧が大幅に低下するなど特性は大きく向上した（アプライド・フィジックス・レターズ（Applied Physics Letters）、米国、1987年、51巻、p. 913 - 915）。またケンブリッジ大によって高分子発光材料を用いたEL（以下PLEDと略す）素子が見出され（ネイチャー（Nature）、英国、1990年、第347巻、p. 539 - 541）、近年においては従来のOLED素子に引けを取らないレベルにまで特性は向上している。

【0003】

一方、OLED素子では銅フタロシアニン（CuPC）層を正孔注入層として設けることによって、低駆動電圧化や高発光効率化といった初期特性の向上、あるいは素子の長寿命化といった効果が見出され（アプライド・フィジックス・レターズ（Applied Physics Letters）、米国、1996年、69巻、p. 2160 - 2162）、またPLED素子においてはポリアニリン系材料（ネイチャー（Nature）、英国、1992年、第357巻、p. 477 - 479、アプライド・フィジックス・レターズ（Applied Physics Letters）、米国、1994年、64巻、p. 1245 - 1247）や、ポリチオフェン系材料（アプライド・フィジックス・レターズ（Applied Physics Letters）、米国、1998年、72巻、p. 2660 - 2662）を正孔輸送層（バッファ層）として用いることによって同様の効果が見られる事が示されている。陰極側においても、金属酸化物（アイイーイー・エー・トランザクションズ・オン・エレクトロン・デバイス（IEEE Transactions on Electron Devices）、米国、1997年、44巻、p. 1245 - 1248）、金属ハロゲン化物（アプライド・フィジックス・レターズ（Applied Physics Letters）、米国、1997年、70巻、p. 152 - 154）、金属錯体（ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス（Japanese Journal of Applied Physics）、1999年、第38巻、p. L1348 - L1350）を電子注入層として用いる事によって初期特性が向上する事が見出され、これらの電荷注入層、バッファ層は一般的に使用されるようになった。

【0004】

しかし、OLED素子における一般的な正孔注入材料であるCuPCは凹凸が激しいため、他の有機層に微量混入する事によって大きく特性を低下させるなどの欠点がある。またPLED素子用として現在用いられているポリアニリン系材料、ポリチオフェン系材料は、素子劣化を促進する可能性のある水を溶剤として含む事、溶剤の選択肢が限られる事、材料の凝集や低溶解性によって均一な成膜が出来る塗布法が限られる事、粘度調節が難しい事等の問題点を含んでいる。

【0005】

以上の点を踏まえ、近年低分子オリゴアニリン系材料を用いた有機溶液系の電荷輸送性ワニスが見出された。本材料を使用して得られる正孔注入層を挿入する事によって、優れたEL素子特性を示す事が見出されている（特開2002-151272号公報参照）。

【0006】

しかし、オリゴアニリン化合物を電荷輸送性の薄膜とする際には、通常、酸素の存在下、高温で長時間焼成する必要がある。このため、低分子オリゴアニリン系材料をOLED素子あるいはPLED素子における正孔注入層として用いた場合には、素子作成の製造に要する時間が長くなる結果、生産性を低下させることが問題点として指摘されており、成

10

20

30

40

50

膜後の焼成時間の短縮が求められていた。

【発明の開示】

【０００７】

本発明の目的は、オリゴアニリン化合物及び電荷受容性ドーパント物質材料を使用した系において、短時間の焼成で優れた導電特性を発揮し得る電荷輸送性ワニスを提供する事にある。

【０００８】

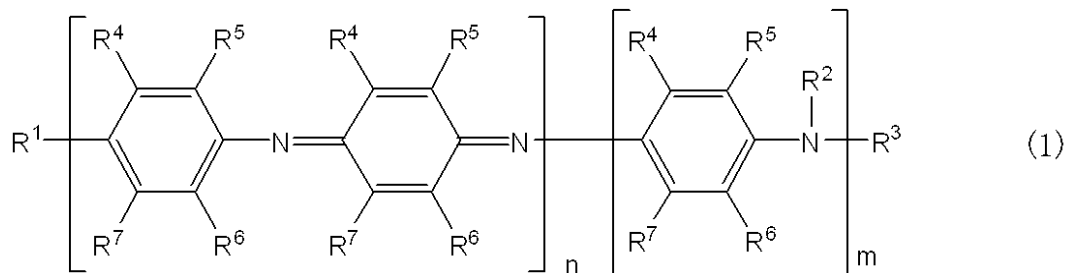
本発明者らは上記目的を達成するために鋭意研究を行った結果、下記式（１）で示されるオリゴアニリン化合物からなる電荷輸送性物質を、溶剤中に溶解又は均一に分散させる電荷輸送性ワニスをを用いることで、成膜後短時間の焼成を行うだけで、従来と同等の導電特性を有する薄膜を形成できることを見出し、本発明を完成した。

【０００９】

即ち、本発明は以下の〔１〕から〔８〕の発明を提供する。

〔１〕 式（１）で表されるオリゴアニリン化合物からなる正孔輸送または正孔注入性物質と、シクロヘキサノールを含む混合溶剤とを含んで構成され、前正孔輸送または正孔注入性物質が、前記混合溶剤に溶解又は均一に分散されてなることを特徴とする正孔輸送または正孔注入性ワニス。

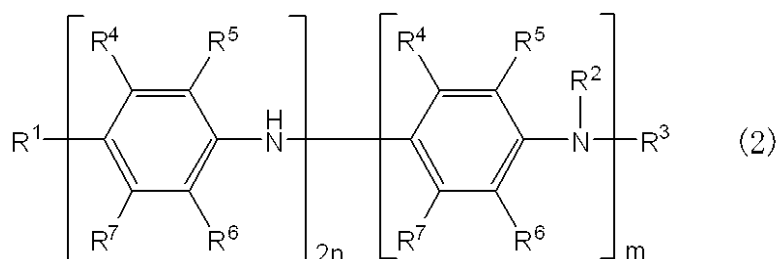
【化１】



（式中、 R^1 は、水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基又はアシル基を示し、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基又はアシル基を示し、 $R^4 \sim R^7$ はそれぞれ独立して水素原子、水酸基、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシル基又はスルホン酸基を示し、 m 及び n はそれぞれ独立に１以上の整数であり、かつ $m + 2n \geq 20$ を満足し、キノイド部分は互変異性により構造式の任意の位置に存在する。）

〔２〕 前記正孔輸送または正孔注入性物質が、式（２）で示されるオリゴアニリン化合物を酸化処理してなるものであることを特徴とする〔１〕の正孔輸送または正孔注入性ワニス。

【化２】



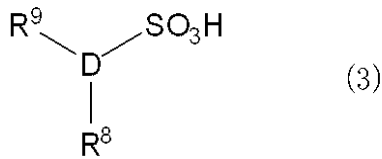
（式中、 R^1 は、水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基又はアシル基を示し、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基又はアシル基を示し、 $R^4 \sim R^7$ はそれぞれ独立して水素原子、水酸基、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシル基又はスルホン酸基を示し、 m 及び n はそれぞれ独立に１以上の整数であり、かつ $m + 2n \geq 20$ を満足する。）

〔３〕 さらに、電子受容性ドーパント物質を含み、前記酸化処理物及び電子受容性ドーパントが、前記溶剤に溶解又は均一に分散されてなることを特徴とする〔１〕または〔２

〕の正孔輸送または正孔注入性ワニス。

〔 4 〕 前記電子受容性ドーパント物質が、式（ 3 ）で表されるスルホン酸誘導体であることを特徴とする〔 3 〕の正孔輸送または正孔注入性ワニス。

【化 3】



（式中、Dはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環又は複素環を表し、R⁸、R⁹はそれぞれ独立してカルボキシル基もしくはヒドロキシル基を表す。）

〔 5 〕 前記混合溶剤が、シクロヘキサノールと、N，N - ジメチルホルムアミド、N，N - ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン、N，N' - ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、クロロホルム、トルエン及びメタノールから選ばれる少なくとも 1 種とを含む〔 1 〕～〔 4 〕のいずれかの正孔輸送または正孔注入性ワニス。

〔 6 〕 〔 1 〕～〔 5 〕のいずれかの正孔輸送または正孔注入性ワニスを使用して作製される正孔注入層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

〔 7 〕 〔 1 〕～〔 5 〕のいずれかの正孔輸送または正孔注入性ワニスを使用して作製される正孔輸送層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

〔 8 〕 〔 1 〕～〔 5 〕のいずれかの正孔輸送または正孔注入性ワニスを使用して作製される正孔輸送または正孔注入性薄膜。

【 0 0 1 0 】

本発明の電荷輸送性ワニスを用いる事により、簡便かつ低コストなウェットプロセスで生産性を落とすことなく短時間で電荷輸送性薄膜を得る事が出来る。この際、本発明の電荷輸送性ワニスは、従来使用されている水溶液系の電荷輸送性ワニスとは異なり、有機溶剤のみで使用する事が出来る。

また、電極表面に本発明の電荷輸送性薄膜を形成する事により、電気短絡を防止できる。この電荷輸送性薄膜を有機 EL 素子の電荷注入層として用いる事により、電極と有機層のイオン化ポテンシャルの緩和による注入障壁の低下が可能である。また共役系オリゴマー群を有機 EL 素子へ適用する事が可能となる。以上の結果、有機 EL 素子の発光開始電圧の低下、電流効率の向上、長寿命化が達成される。

さらに、本発明の電荷輸送性ワニスは薄膜形成のプロセスが良好であるため、コンデンサ電極保護膜への応用や、帯電防止膜への応用も有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 1 】

以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明の電荷輸送性ワニスは、電荷輸送機構の本体である電荷輸送性物質及び溶剤を含むもの、又は電荷輸送性物質、電荷輸送性物質の電荷輸送能を向上させる電荷受容性ドーパント物質、及び溶剤を含むものである。この場合、電荷輸送性物質（及び電荷受容性ドーパント物質）は、溶剤中に完全に溶解しているか、均一に分散している。

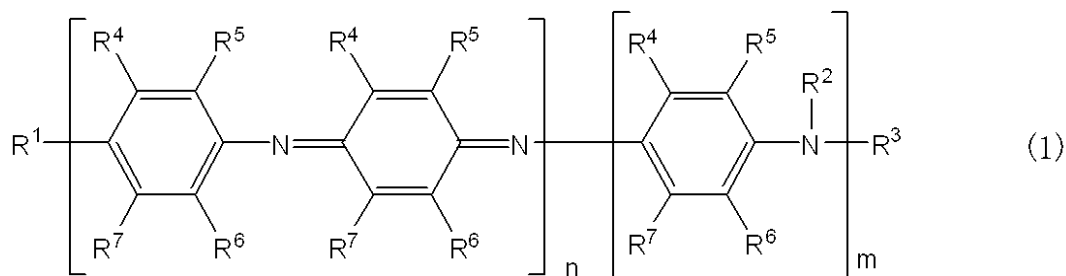
ここで電荷輸送性とは、導電性と同義であり、正孔輸送性、電子輸送性、正孔及び電子の両電荷輸送性のいずれかを意味する。本発明の電荷輸送性ワニスは、それ自体に電荷輸送性があるものでも、ワニスを使用して得られる固体膜に電荷輸送性があるものでも良い。

【 0 0 1 2 】

本発明で用いる電荷輸送性物質は、式（ 1 ）で示されるオリゴアニリン化合物である。

【 0 0 1 3 】

【化 4】



(式中、 R^1 は、水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基又はアシル基を示し、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基又はアシル基を示し、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^7$ はそれぞれ独立して水素原子、水酸基、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシル基又はスルホン酸基を示し、 m 及び n はそれぞれ独立に1以上の整数であり、かつ $m + 2n \geq 20$ を満足し、キノイド部分は互変異性により構造式の任意の位置に存在する。)

【0014】

本発明で用いるオリゴアニリン化合物の置換基 R^1 は、水素、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基又はアシル基であり、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基又はアシル基である。

【0015】

この一価炭化水素基、オルガノオキシ基の炭素数は1～20のものが好ましく、アシル基としては、炭素数2～20のものが好ましい。一価炭化水素基としては具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビスシクロヘキシル基等のビスシクロアルキル基、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、1又は2又は3-ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、キシリル基、トリル基、ピフェニル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルシクロヘキシル基等のアラルキル基等や、これらの一価炭化水素基の水素原子の一部又は全部が、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基等で置換されたものを例示することができる。

【0016】

また、オルガノオキシ基としては、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基などが挙げられ、これらのアルキル基、アルケニル基、アリール基としては、上記例示と同様のものが挙げられる。

また、アシル基としては、炭素数2～10のもの、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

【0017】

R^1 及び R^2 としては、好ましくは、水素原子、炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～4のアルキル基、又はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基もしくはアルコキシ基の置換基を有しても良い、フェニル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ピフェニル基、ビスシクロヘキシル基もしくはフェニルシクロヘキシル基が挙げられ、又は炭素数2～4のアシル基である。 R^3 としては、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、又は置換基としてアルコキシ基を有していてもよいフェニル基が好ましい。

特に R^1 が水素原子で、かつ R^3 がフェニル基である場合、すなわち式(1)のオリゴアニリン化合物の両末端がフェニル基で封止されていることが好ましい。

【0018】

置換基 $\text{R}^4 \sim \text{R}^7$ は、それぞれ独立して水素原子、水酸基、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシル基又はスルホン酸基であり、非置換もしくは置換の一価炭化水素基及びオルガノオキシ基としては、炭素数1～20、アシル基としては炭素

10

20

30

40

50

数 2 ~ 20 であるものが好ましく、 R^1 で説明したものと同様のものを挙げるができる。

置換基 $R^4 \sim R^7$ として好ましくは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコシアルキル基、アルケニル基、アシル基、スルホン酸基、水酸基、又はそれぞれ炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又はアルコキシ基の置換基を有していてもよいフェニル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ピフェニル基、ビスシクロヘキシル基もしくはフェニルシクロヘキシル基である。

【0019】

より好ましくは、 $R^4 \sim R^7$ としては、水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、アルコキシ基の炭素数が 1 ~ 20 でありアルキル基の炭素数が 1 ~ 20 のアルコシアルキル基、炭素数 2 ~ 4 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 4 のアシル基、ベンゾイル基、スルホン酸基、水酸基、それぞれ置換基（該置換基は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基である）を有していてもよいフェニル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ピフェニル基、ビスシクロヘキシル基もしくはフェニルシクロヘキシル基が挙げられる。特に、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、アルコキシ基の炭素数 1 ~ 4 でありアルキル基の炭素数が 1 ~ 4 のアルコシアルキル基、ビニル基、2 - プロペニル基、アセチル基、ベンゾイル基、スルホン酸基、水酸基、それぞれ置換基（該置換基は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基である）を有していてもよいフェニル基、シクロヘキシル基、ピフェニル基、ビスシクロヘキシル基もしくはフェニルシクロヘキシル基が挙げられる。なお、式 (1) 中の 2 つのベンゼン環において、同一の符号を付した置換基同士は互いに同一でも、異なってもよい。

【0020】

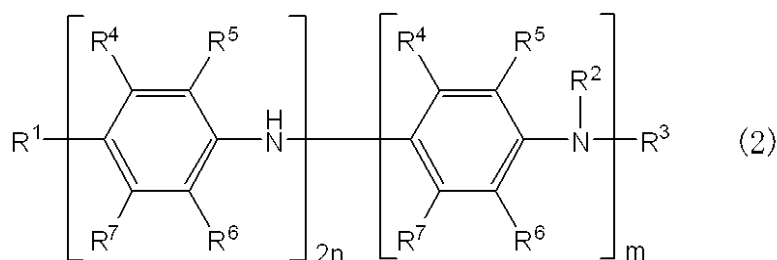
オリゴアニリン部の m 及び n の数は、それぞれ独立に 1 以上の整数である。 n に対する m の比は 2 以上が好ましい。また、電荷輸送性物質の溶剤に対する溶解性を考慮した場合、 $m + 2n$ は 20 以下が望ましい。20 重量 % 以上の高濃度溶液とする場合には 10 以下、特に 5 以下が望ましい。

【0021】

式 (1) の電荷輸送性物質は、式 (2) で示されるオリゴアニリン化合物を酸化処理することで得ることができる。

【0022】

【化 5】



(式中、 $R^1 \sim R^7$ 、 m 、 n は上記と同じ。)

【0023】

この式 (2) で示されるオリゴアニリン化合物は、溶解性を高めるとともに、電荷輸送性を均一にするということを考慮すると、分子量分布のない、言い換えると分散度が 1 のオリゴアニリン化合物であることが好ましい。

【0024】

このようなオリゴアニリン化合物の具体例としては、フェニルテトラアニリン、フェニルペンタアニリン等の有機溶媒に可溶なオリゴアニリン化合物が挙げられる。このオリゴアニリン化合物の合成法については、例えば、文献、ブレティン・オブ・ケミカル・ソサエティ・オブ・ジャパン (Bulletin of Chemical Society of Japan、1994 年、第 6 7 巻、p. 1749 - 1752)、及びシンセティック・メタルズ (Synthetic Metals、

米国、1997年、第84巻、p. 119 - 120)に記載されている合成法等を挙げる事が出来るが、これらに限定されるものではない。

【0025】

式(2)のオリゴアニリン化合物に対して行う酸化処理は、例えば該オリゴアニリン化合物を適当な溶媒に溶解した後、適当な酸化剤を用いて化学酸化する方法、あるいは該オリゴアニリン化合物の粉末もしくはその溶液を加熱しながら、大気中もしくは酸素の存在下で攪拌して酸化する方法などを挙げる事が出来るが、これに限定されるものではない。

【0026】

酸化処理を行う際に用いる溶剤としては、具体的には、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン、N, N' - ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、クロロホルム、テトラヒドロフラン、1, 4 - ジオキサン、トルエン及びキシレン等の溶剤が挙げられるが、該オリゴアニリン化合物を溶解し得るものであれば特に限定されない。これらは単独で用いても混合して用いても良い。

【0027】

酸化処理を行う際に用いる酸化剤としては、具体的には、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン、硝酸、硫酸等の無機酸、オゾン、過酸化水素、過マンガン酸カリウム、ニクロム酸カリウム、二酸化イオウなどの無機酸化剤、7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタン(TCNQ)及びその誘導体、1, 1, 2, 2 - テトラシアノエチレン(TCNE)、2, 3 - ジクロロ - 5, 6 - ジシアノ - 1, 4 - ベンゾキノ(DDQ)、クロラニル、ブロマニルの様な有機酸化剤を挙げる事が出来るが、これに限定されるものではない。

【0028】

本発明で用いる電荷受容性ドーパント物質としては、正孔輸送性物質に対しては電子受容性ドーパント物質を、電子輸送性物質に対しては正孔受容性ドーパント物質を用い、いずれも高い電荷受容性を持つ事が望ましい。溶解性に関しては少なくとも一種の溶剤に溶解するものであれば特に限定されない。

【0029】

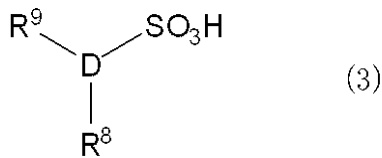
電子受容性ドーパントとしては具体的に塩化水素、硫酸、硝酸及びリン酸の様な無機強酸や、塩化アルミニウム(III)($AlCl_3$)、四塩化チタン(IV)($TiCl_4$)、三臭化ホウ素(BBr_3)、三フッ化ホウ素エーテル錯体($BF_3 \cdot OEt_2$)、塩化鉄(III)($FeCl_3$)、塩化銅(II)($CuCl_2$)、五塩化アンチモン(V)($SbCl_5$)、五フッ化砒素(V)(AsF_5)、五フッ化リン(PF_5)、トリス(4 - ブロモフェニル)アルミニウムヘキサクロロアンチモナート(TBPAH)の様なルイス酸や、ベンゼンスルホン酸、トリル酸、カンファスルホン酸、ヒドロキシベンゼンスルホン酸、5 - スルホサリチル酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸の様な有機強酸、TCNQ及びその誘導体、DDQ及びヨウ素の様な有機あるいは無機酸化剤を挙げる事が出来るがこれに限定されるものではない。

【0030】

正孔受容性ドーパントとしては具体的にアルカリ金属(Li, Na, K, Cs)、リチウムキノリノラート(Liq)及びリチウムアセチルアセトナート(Liacac)等の金属錯体が挙げられるがこれに限定されるものではない。電荷輸送性物質、電荷受容性ドーパント物質どちらも非晶質固体である事が好ましく、どちらか一方、あるいは双方が非晶質固体ではない場合、電荷輸送性物質と電荷受容性ドーパント物質との双方及び下記記載の溶剤を組み合わせた結果、成膜後に非晶質固体性を示す材料系が好ましい。電荷輸送性物質あるいは電荷受容性ドーパント物質のどちらか一方あるいは双方が結晶性固体の場合、少なくとも一方の物質はランダムな分子間相互作用を有する事が好ましく、低分子化合物の場合、例えば同一分子内に3種類以上の異なった極性官能基を持つものが良い。このような化合物としては、特に限定されるものではなく、例えば、タイロン、ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、式(3)で示されるスルホン酸誘導体等が挙げられるが、特に式(3)で示されるスルホン酸誘導体が好ましい。このスルホン酸誘導体の具体例としては、スルホサリチル酸誘導体、例えば、5 - スルホサリチル酸などが挙げられる。

【 0 0 3 1 】

【 化 6 】



(式中、D はベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環又は複素環を表し、 R^8 、 R^9 はそれぞれ独立してカルボキシル基もしくはヒドロキシル基を表す。)

【 0 0 3 2 】

本発明の電荷輸送性ワニスを得る際に用いる溶剤は、酸化処理を行った電荷輸送性物質を溶解するものであれば特に限定されないが、該ワニスは完全に溶解しているか均一に分散している状態となっている事が好ましい。それら溶媒の具体例としては、水、N、N - ジメチルホルムアミド、N、N - ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン、N、N' - ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、クロロホルム、トルエン及びメタノール等の溶剤が挙げられる。これらは単独で用いても混合して用いても良い。

【 0 0 3 3 】

また、溶解度を損なわない範囲において、高粘度の該ワニスを得る目的で高粘度溶剤を混合しても良い。具体的にはシクロヘキサノール、エチレングリコール、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 3 - オクチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、プロピレングリコール及びヘキシレングリコール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 3 4 】

更に溶解度を損なわない範囲において、基板への濡れ性を向上、溶剤の表面張力の調整、極性の調整、沸点の調整等の目的で、焼成時に膜の平坦性を付与する溶剤を該ワニスに使用しても良い。具体的にはブチルセロソルブ、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチルカルピトール、ジアセトンアルコール、 γ - ブチロラクトン及び乳酸エチル等を挙げられるが、これらに限定されるものではない。

なお、電荷輸送性物質の溶液中の濃度は、1 ~ 80 質量%、特に1 ~ 20 質量%で、コントロールが可能である。

【 0 0 3 5 】

上記電荷輸送性ワニスを基材上に塗布し、溶剤を蒸発させる事により基材上に電荷輸送性塗膜を形成させる事が出来る。塗布方法としては特に限定されるものではなく、例えば、ディップ法、スピンコート法、転写印刷法、ロールコート法、インクジェット法、スプレー法、刷毛塗り等が挙げられる。溶剤の蒸発方法としては特に限定されるものではないが、ホットプレートやオーブンをを用いて、適切な雰囲気下、即ち大気、窒素等の不活性ガス、真空中等で蒸発を行う事が可能である。焼成温度は溶剤を蒸発させる事が出来れば特に限定されないが、40 ~ 250 で行うのが好ましい。より高い均一成膜性を発現させるため、また基材上で反応を進行させるために2段階以上の温度変化をつけても良い。

【 0 0 3 6 】

塗布及び蒸発操作によって得られる電荷輸送性薄膜について、膜厚は特に限定されないが、有機EL素子内で電荷注入層として用いる場合、5 ~ 200 nmである事が望ましい。膜厚を変化させる方法としては、ワニス中の固形分濃度を変化させる方法や、塗布時の基板上の溶液量を変化させる方法等がある。

【 0 0 3 7 】

本発明の電荷輸送性ワニスを使用するOLED素子の作製方法、使用材料は以下のように挙げる事が出来るがこれに限定されるものではない。

使用する電極基板は予め洗剤、アルコール、純水等による液体洗浄を行って浄化してお

10

20

30

40

50

き、陽極基板では使用直前にオゾン処理、酸素 - プラズマ処理等の表面処理を行う事が好ましい。ただし陽極材料が有機物を主成分とする場合、表面処理は行わなくともよい。

【 0 0 3 8 】

正孔輸送性ワニスを O L E D 素子に使用する場合は以下の方法を挙げる事が出来る。

陽極基板に対して当該正孔輸送性ワニスをを用いて上記の方法により電極上に正孔輸送性薄膜を作製する。これを真空蒸着装置内に導入し、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、陰極金属を順次蒸着して O L E D 素子とする。発光領域をコントロールするために任意の層間にキャリアブロック層を設けてもよい。

【 0 0 3 9 】

陽極材料にはインジウム錫酸化物 (I T O)、インジウム亜鉛酸化物 (I Z O) に代表される透明電極が挙げられ、平坦化処理を行ったものが好ましい。高電荷輸送性を有するポリチオフェン誘導体やポリアニリン類を用いる事も出来る。正孔輸送層を形成する材料としては (トリフェニルアミン) ダイマー誘導体 (T P D)、(- ナフチルジフェニルアミン) ダイマー (- N P D)、[(トリフェニルアミン) ダイマー] スピロダイマー (S p i r o - T A D) 等のトリアリールアミン類、4 , 4 ' , 4 " - トリス [3 - メチルフェニル (フェニル) アミノ] トリフェニルアミン (m - M T D A T A)、4 , 4 ' , 4 " - トリス [1 - ナフチル (フェニル) アミノ] トリフェニルアミン (1 - T N A T A) 等のスターバーストアミン類及び 5 , 5 " - ビス - { 4 - [ビス (4 - メチルフェニル) アミノ] フェニル } - 2 , 2 ' : 5 ' , 2 " ターチオフェン (B M A - 3 T) 等のオリゴチオフェン類を挙げる事が出来る。

【 0 0 4 0 】

発光層を形成する材料としてはトリス (8 - キノリノラート) アルミニウム (I I I) (A l q ₃)、ビス (8 - キノリノラート) 亜鉛 (I I) (Z n q ₂)、ビス (2 - メチル - 8 - キノリノラート) (p - フェニルフェノラート) アルミニウム (I I I) (B A l q) 及び 4 , 4 ' - ビス (2 , 2 - ジフェニルビニル) ビフェニル (D P V B i) 等が挙げられ、電子輸送材料あるいは正孔輸送材料と発光性ドーパントを共蒸着することによって発光層を形成してもよい。

【 0 0 4 1 】

電子輸送材料としては A l q ₃、B A l q、D P V B i、(2 - (4 - ビフェニル) - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール) (P B D)、トリアゾール誘導体 (T A Z)、バソクプロイン (B C P) 及びシロール誘導体等が挙げられる。

発光性ドーパントとしてはキナクリドン、ルブレン、クマリン 5 4 0、4 - (ジシアノメチレン) - 2 - メチル - 6 - (p - ジメチルアミノステリル) - 4 H - ピラン (D C M)、トリス (2 - フェニルピリジン) イリジウム (I I I) (I r (p p y) ₃) 及び (1 , 1 0 - フェナントロリン) - トリス (4 , 4 , 4 - トリフルオロ - 1 - (2 - チエニル) - ブタン - 1 , 3 - ジオナート) ユーロピウム (I I I) (E u (T T A) ₃ p h e n) 等が挙げられる。

キャリアブロック層を形成する材料として P B D、T A Z 及び B C P を挙げられる。

【 0 0 4 2 】

電子注入層としては、酸化リチウム (L i ₂ O)、酸化マグネシウム (M g O)、アルミナ (A l ₂ O ₃)、フッ化リチウム (L i F)、フッ化マグネシウム (M g F ₂)、フッ化ストロンチウム (S r F ₂)、L i q、L i (a c a c)、酢酸リチウム及び安息香酸リチウム等が挙げられる。

陰極材料としてはアルミニウム、マグネシウム - 銀合金、アルミニウム - リチウム合金、リチウム、ナトリウム、カリウム及びセシウム等が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

本発明の電荷輸送性ワニスを O L E D 素子に使用する場合は以下の方法を挙げる事が出来る。

陰極基板上に当該電子輸送性ワニスをを用いて電子輸送性薄膜を作製し、これを真空蒸着

10

20

30

40

50

装置内に導入し、上記と同様の材料を用いて電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層を形成した後、陽極材料をスパッタリング等の方法により成膜してO L E D素子とする。

【 0 0 4 4 】

本発明の電荷輸送性ワニスをを用いたP L E D素子の作製方法は特に限定されないが、以下の方法が挙げられる。

上記O L E D素子作製において正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層の真空蒸着操作を行う代わりに、発光性電荷輸送性高分子層を形成する事によって本発明の電荷輸送性ワニスによって形成される電荷輸送性薄膜を含むP L E D素子を作製する事が出来る。具体的には陽極基板に対して当該正孔輸送性ワニスをを用いて上記の方法により電極上に正孔輸送性薄膜を作製し、その上部に発光性電荷輸送性高分子層を形成し、さらに陰極電極を蒸着してP L E D素子とする。あるいは陰極基板に対し、当該電子輸送性ワニスをを用いて上記の方法により電極上に電子輸送性薄膜を作製し、その上部に発光性電荷輸送性高分子層を形成し、さらに陽極電極をスパッタリング、蒸着、スピンコート等の方法により作製してP L E D素子とする。

10

【 0 0 4 5 】

使用する陰極及び陽極材料としては上記O L E D素子作製時と同様の物質が使用でき、同様の洗浄処理、表面処理を行う事が出来る。

発光性電荷輸送性高分子層の形成方法としては、発光性電荷輸送性高分子材料あるいはこれに発光性ドーパントを加えた材料に対して、溶剤を加えて溶解あるいは均一に分散し、当該正孔注入層を形成してある電極基板に塗布した後に、溶剤の蒸発により成膜する方法が挙げられる。

20

【 0 0 4 6 】

発光性電荷輸送性高分子材料としてポリ(9 , 9 - ジアルキルフルオレン) (P D A F) 等のポリフルオレン誘導体、ポリ(2 - メトキシ - 5 - (2 ' - エチルヘキソキシ) - 1 , 4 - フェニレンビニレン) (M E H - P P V) 等のポリフェニレンビニレン誘導体、ポリ(3 - アルキルチオフェン) (P A T) などのポリチオフェン誘導体、ポリビニルカルバゾール(P V C z) 等を挙げる事が出来る。

溶剤としてはトルエン、キシレン、クロロホルム等を挙げる事が出来、溶解あるいは均一分散法としては攪拌、加熱攪拌、超音波分散等の方法により溶解あるいは均一に分散する方法が挙げられる。

30

【 0 0 4 7 】

塗布方法としては特に限定されるものではないが、ディップ法、スピンコート法、転写印刷法、ロールコート法、インクジェット法、スプレー法、刷毛塗り等が挙げられる。これらは窒素、アルゴン等の不活性ガス下で塗布する事が望ましい。

溶剤の蒸発方法としては不活性ガス下あるいは真空中、オープンあるいはホットプレートでの加熱による方法を挙げる事が出来る。

【 0 0 4 8 】

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、下記の実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、「部」は「質量部」を意味する。

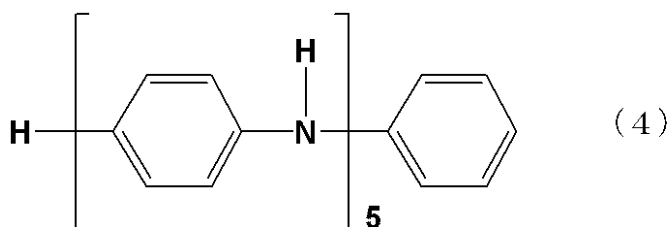
40

[実施例 1]

ブレティン・オブ・ケミカル・ソサエティ・オブ・ジャパン(Bulletin of Chemical Society of Japan)、1994年、第67巻、p . 1749 - 1752に記載されている方法を参考として、式(4)に示すフェニルペンタアニリン(P P A)をp - ジアミノジフェニルアミンとp - ヒドロキシジフェニルアミンとの反応から得た。

【 0 0 4 9 】

【化 7】



【 0 0 5 0 】

P P Aの合成は以下の手順によって行った。即ち、p - ジアミノジフェニルアミン 1 . 0 0 g をトルエン 2 1 m l に溶解させ、これに脱水縮合剤であるテトラ - n - ブトキシチタン 1 0 . 2 1 g を加えて溶解させる。この反応液を窒素雰囲気、1 1 0 に保ちながら、トルエン 4 2 m l に溶解した p - ヒドロキシジフェニルアミン 2 . 2 2 g を添加し、1 1 0 、窒素雰囲気中で 4 8 時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却した反応液を濾過し、濾物をトルエン、ついでジエチルエーテルを用いて洗浄した後、乾燥して淡紫色粉末を得た。得られた粉末は 4 0 部のジオキサン、0 . 2 当量のヒドラジーン水和物に加え、反応系内を窒素置換した後加熱還流して溶解した。得られた溶液に、トルエン 1 6 部を加えて溶液を懸濁した後加熱還流し、得られた溶液を熱時濾過した。濾液から析出した固体を再結晶し、窒素雰囲気下トルエン - ジオキサン (1 : 2 . 5)、エーテルで順次洗浄した後濾取し、得られた結晶を減圧下 6 0 で 1 0 時間乾燥した。同様の再結晶操作をもう一度繰り返して青紫色結晶 2 . 0 7 g を得た (収率 6 4 %)。得られた P P A の赤外線吸収スペクトルを図 1 に示す。3 4 0 0 c m ⁻¹ 付近に N - H 伸縮振動に帰属される吸収が観測された。また、得られた P P A の質量スペクトル (M A L D I - T O F) において、P P A の分子量に対応する m / z = 5 3 3 . 1 8 の質量ピークが観測された。

【 0 0 5 1 】

合成した P P A は、以下の方法で酸化処理を行った。即ち、P P A 1 . 0 0 g をトルエン 3 0 0 m l とジオキサン 5 0 m l の混合溶媒に溶解し、これを 1 1 0 、空気中にて 4 8 時間攪拌して P P A を酸化させた。得られた黒色液体を濾過し、濾液から溶媒を留去することにより、黒色粉末 0 . 9 3 g を得た (収率 9 3 %)。

得られた酸化型 P P A の赤外線吸収スペクトルを図 2 に示す。図 1 において観測された 3 4 0 0 c m ⁻¹ の N - H 伸縮振動は、図 2 においては強度が減少している。また、得られた酸化型 P P A の質量スペクトル (M A L D I - T O F) においては、P P A の分子量より小さい m / z = 5 2 9 . 5 7、及び m / z = 5 3 1 . 5 9 の質量ピークが観測された。このことから P P A が上記の酸化処理により確実に酸化されていると考えられる。

【 0 0 5 2 】

得られた酸化型 P P A 0 . 1 8 g に対し、5 - スルホサリチル酸 0 . 4 3 g 及び N , N - ジメチルアセトアミド (D M A c) 2 . 8 g を窒素雰囲気下加えて溶解し、得られた溶液にシクロヘキサノール 7 . 9 g を加え攪拌し、ワニスを作成した (固形分 4 . 2 %)。得られたワニスの I T O ガラス基板上への薄膜形成は以下の方法で行った。即ち、I T O ガラス基板に対し、ワニスのスピンコートを行う直前まで 4 0 分間オゾン洗浄を行う。得られたワニスをスピンコート法により上に塗布し、空気中 1 6 0 及び 1 8 0 で焼成し、3 0 n m の薄膜とした。成膜時の焼成温度、焼成時間及び室温での電気伝導度を表 1 に示す。

【 0 0 5 3 】

【表 1】

Run No.	焼成温度 (°C)	焼成時間 (分)	電気伝導度[S/cm] (100mA/cm ² 通電時)
1	180	1	3.82×10^{-7}
2	180	3	5.20×10^{-7}
3	180	5	6.19×10^{-7}
4	180	10	6.16×10^{-7}
5	180	20	6.29×10^{-7}
6	180	30	6.62×10^{-7}
7	180	60	6.72×10^{-7}
8	180	120	7.03×10^{-7}
9	160	60	1.67×10^{-7}

10

【 0 0 5 4 】

[実施例 2]

実施例 1 に記載された方法で I T O ガラス基板上に正孔輸送性薄膜として形成した後、真空蒸着装置内に導入し、 - N P D、A l q₃、L i F、A l を順次蒸着した。膜厚はそれぞれ 4 0 n m、6 0 n m、0 . 5 n m、1 0 0 n m とし、それぞれ 8×10^{-4} P a 以下の圧力となってから蒸着操作を行い、蒸着レートは L i F を除いて 0 . 3 ~ 0 . 4 n m / s とし、L i F については 0 . 0 2 ~ 0 . 0 4 n m / s とした。蒸着操作間の移動操作は真空中で行った。得られた O L E D 素子の特性を表 2 に示す。

20

【 0 0 5 5 】

【表 2】

Run No.	焼成温度 (°C)	焼成時間 (分)	発光開始 電圧[V]	500cd/m ² 発光時 電圧[V]	電流効率[CD/A]
1	180	1	3.5	10.8	2.5
3	180	5	3.5	10.6	3.0
4	180	10	3.3	8.3	3.4
6	180	30	3.0	8.1	3.4
7	180	60	3.0	8.1	3.5
8	180	120	2.8	7.1	4.0
9	160	60	3.0	8.2	3.3

30

【 0 0 5 6 】

[比較例 1]

実施例 1 に記載の方法を用いて合成及び精製を行って得た P P A に対し、5 - スルホサリチル酸 (5 - S S A) 及び N , N - ジメチルアセトアミド (D M A c) とシクロヘキサノールを実施例 1 に記載の方法で加えてワニスを作成した。

40

I T O ガラス基板に対し、ワニスのスピンコートを行う直前まで 4 0 分間オゾン洗浄を行った。得られたワニスは実施例 1 に記載の方法で I T O ガラス基板上に塗布し、空気中 1 6 0 及び 1 8 0 で焼成し、3 0 n m の薄膜とした。成膜時の焼成温度、焼成時間及び室温での電気伝導度を表 3 に示す。実施例 1 は比較例 1 に対し、短時間または低温の焼成で高い電気伝導度の薄膜が形成されることがわかる。

【 0 0 5 7 】

【表 3】

Run No.	焼成温度 (°C)	焼成時間 (分)	電気伝導度[S/cm] (100mA/cm ² 通電時)
10	180	1	4.66×10^{-8}
11	180	3	7.79×10^{-8}
12	180	5	8.79×10^{-8}
13	180	10	1.02×10^{-7}
14	180	20	2.93×10^{-7}
15	180	30	3.99×10^{-7}
16	180	60	5.36×10^{-7}
17	180	120	6.98×10^{-7}
18	160	60	5.93×10^{-8}

10

【0058】

[比較例 2]

比較例 1 に記載された方法で ITO ガラス基板上に正孔輸送性薄膜として形成した後、真空蒸着装置内に導入し、実施例 1 に記載の方法と同条件で -NPD、Alq₃、LiF、Al を順次蒸着した。得られた OLED 素子の特性を表 4 に示す。実施例 2 は比較例 2 に対し、短時間または低温の焼成で、低い発光開始電圧及び高効率の有機 EL 素子を作製することができる。

20

【0059】

【表 4】

Run No.	焼成温度 (°C)	焼成時間 (分)	発光開始 電圧[V]	500cd/m ² 発光時 電圧[V]	電流効率[CD/A]
10	180	1	5.0	14.3	2.1
12	180	5	4.5	13.2	2.3
13	180	10	4.5	10.6	2.4
15	180	30	3.5	8.6	3.1
16	180	60	3.0	8.4	3.5
17	180	120	3.0	8.4	4.0
18	160	60	4.0	8.7	3.1

30

【図面の簡単な説明】

【0060】

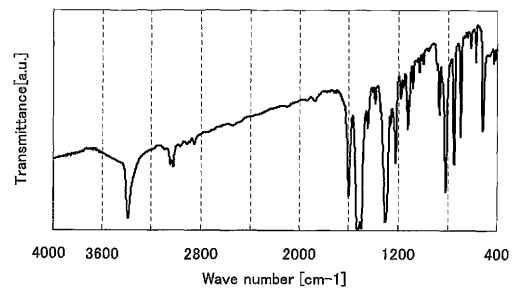
【図 1】第 1 図は、実施例 1 で合成したフェニルペンタアニリンの赤外線吸収スペクトル図である。

【図 2】第 2 図は、実施例 1 で合成した酸化型フェニルペンタアニリンの赤外線吸収スペクトル図である。

40

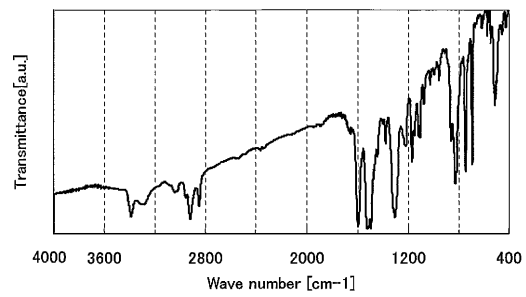
【図 1】

第1図



【図 2】

第2図



フロントページの続き

(72)発明者 小野 豪

千葉県船橋市坪井町7 2 2 番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内

(72)発明者 吉本 卓司

千葉県船橋市坪井町7 2 2 番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内

審査官 里村 利光

(56)参考文献 特開2 0 0 2 - 1 5 1 2 7 2 (J P , A)

Junbo Gao et al , Chemical Oxidation and Electrochemical Oxidation on Phenyl-Capped Oligoanilines , Polymer Preprints , 1 9 9 9 年 8 月 , Vol.40, No.2 , 815

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01L 51/50

H05B 33/00-33/28