

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5247696号
(P5247696)

(45) 発行日 平成25年7月24日(2013.7.24)

(24) 登録日 平成25年4月19日(2013.4.19)

(51) Int.Cl.	F I
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/10
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 A
H05B 33/22 (2006.01)	H05B 33/22 D
H05B 33/12 (2006.01)	H05B 33/22 Z
	H05B 33/12 B

請求項の数 17 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2009-522329 (P2009-522329)	(73) 特許権者	597063048
(86) (22) 出願日	平成19年8月1日(2007.8.1)		ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジ ー リミテッド
(65) 公表番号	特表2009-545844 (P2009-545844A)		イギリス・ケンブリッジシャー・CB23 ・6DW・キャンボーン・キャンボーン・ ビジネス・パーク・(番地なし)・ビルデ ィング・2020
(43) 公表日	平成21年12月24日(2009.12.24)	(74) 代理人	230104019
(86) 国際出願番号	PCT/GB2007/002917		弁護士 大野 聖二
(87) 国際公開番号	W02008/015422	(74) 代理人	100106840
(87) 国際公開日	平成20年2月7日(2008.2.7)		弁理士 森田 耕司
審査請求日	平成22年7月30日(2010.7.30)	(74) 代理人	100105991
(31) 優先権主張番号	0615278.9		弁理士 田中 玲子
(32) 優先日	平成18年8月1日(2006.8.1)	(74) 代理人	100115679
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		弁理士 山田 勇毅
(31) 優先権主張番号	0615279.7		
(32) 優先日	平成18年8月1日(2006.8.1)		
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電気デバイスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸性基を有する導電性又は半導電性有機素材、溶媒、及び第1の添加物を含む組成物を、第1の極性の電荷担体を注入するための第1の電極を含む基材上に、堆積させる工程；及び、第1の極性と反対の第2の極性の電荷担体を注入するための第2の電極を堆積させる工程を含み、前記第1の添加物が塩基性添加物であり、

前記塩基性添加物が、ヒドロキシル基を有する有機アミンであり、かつ、100よりも高い沸点を有し、

前記有機素材が、電荷平衡対イオンを有するPEDOTを含むホール注入素材を含む、光電気デバイスの製造方法。

【請求項 2】

前記組成物が分散体である、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記組成物が溶液である、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

前記有機アミンが、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、エタノールアミン、4-アミノ-1-ブタノール、4-アミノ-2-ブタノール、6-アミノ-1-ヘキサノール、及び5-アミノ-1-ペンタノールからなる群より選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

前記塩基性添加物が、容量あたり1～40%の範囲の量で提供される、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

前記組成物が水性組成物である、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

前記有機素材がポリマーである、請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

前記組成物が導電性有機素材を含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

前記組成物が少なくとも8のpHを有する、請求項1～8のいずれか1項に記載の方法

10

【請求項10】

前記PEDOT：対イオンの比率が1：6～1：30の範囲である、請求項1～9のいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】

前記対イオンがPSSである、請求項1～10のいずれかに記載の方法。

【請求項12】

前記組成物がインクジェットプリンティングにより堆積される、請求項1～11のいずれか1項に記載の方法。

【請求項13】

20

導電性有機素材を含む組成物が第1の電極の上に堆積され、半導電性有機素材を含む組成物がその上に堆積され、該導電性及び半導電性組成物の少なくとも一つが塩基性添加物を含む、請求項1～12のいずれか1項に記載の方法。

【請求項14】

前記基材が、複数のウェルを規定するバンク構造を含み、前記組成物が、ディスプレイを形成させるためにインクジェットプリンティングにより、複数のウェルに堆積される、請求項1～13のいずれか1項に記載の方法。

【請求項15】

前記ディスプレイがスウォースに印刷されている、請求項14に記載の方法。

【請求項16】

30

第1のスウォースと第2のスウォースが互いに隣接して連続的に印刷され、印刷速度は、第2のスウォースの印刷が完了する前に、第1のスウォースが顕著に乾燥しない程度である、請求項15に記載の方法。

【請求項17】

光電気デバイスの製造方法における、酸性基を有する導電性又は半導電性有機素材、溶媒、及び塩基性添加物を含む組成物であって、

前記塩基性添加物が、ヒドロキシル基を有する有機アミンであり、かつ、100よりも高い沸点を有し、

前記有機素材が、電荷平衡対イオンを有するPEDOTを含むホール注入素材を含む、組成物の使用。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光電気デバイスを作製する方法、及び光電気デバイスの製造方法における組成物の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

光電気デバイスの一分類として、発光（又は光電池等の場合における検出）のために有機素材を用いるものがある。これらのデバイスの基本的構造は発光有機層であり、例えば、有機層中へと負電荷担体（電子）を注入するための陰極、及び、正電荷担体（ホール（

50

hole))を注入するための陽極との間に挟まれた、ポリ(p-フェニレンビニレン)(「PPV」)又はポリフルオレンのフィルムである。電子及びホールは有機層中で結合して励起子を生じ、それが次いで放射減衰を受けて光を与える(光検知デバイスにおいて、これらの工程は原則的に逆向きに進行する)。WO90/13148において、有機発光素材はポリマーである。US4,539,507において、有機発光素材は(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(「Alq3」)等の低分子素材として知られるクラスのものである。実用的なデバイスにおいて、電極のひとつは、光子がデバイスを抜け出られるように透明である。

【0003】

典型的な有機発光デバイス(「OLED」)は、酸化インジウムスズ(「ITO」)等の透明陽極で被覆されたガラス又はプラスチック製基材上に組み立てられる。少なくとも1つのエレクトロルミネセント有機素材(ここでは有機金属素材を含む)の薄いフィルムの層が、第一の電極を被覆する。最終的に、陰極がエレクトロルミネセント有機素材の層を被覆する。陰極は、典型的には、金属又は合金であり、アルミニウム等の単層、又はカルシウム及びアルミニウム等の複数の層を含み得る。

10

【0004】

多色ディスプレイは、赤色、緑色及び青色の発光画素の群を用いて構築され得る。いわゆるアクティブマトリクスディスプレイは、メモリーエレメント、典型的にはストレージキャパシタ(storage capacitor)及び各画素に連結したトランジスタを有するが、一方、パッシブマトリクスディスプレイはそのようなメモリーエレメントを有さず、その代わりに繰り返しスキャンされて、固定された画像の印象を与える。

20

【0005】

図1はOLEDデバイス100の一例の縦断面図である。アクティブマトリクスディスプレイにおいて、画素の領域の一部は関連する駆動回路により占有される(図1中には示されていない)。デバイスの構造は、説明の目的で幾分単純化されている。

【0006】

OLED100は、典型的には0.7mm又は1.1mmのガラス製、しかし所望によっては透明なプラスチック製の基材102を含み、この上に陽極層106が堆積されている。陽極層は、典型的には厚さ150nm前後のITO(酸化インジウムスズ)を含み、その上に、典型的には500nm前後のアルミニウム製で、時には陽極金属と称される金属接触層が具備される。ITOで被覆されたガラス基材及び接触用金属はCorning, USAより購入することができる。接触用金属(及び所望によりITO)は、ディスプレイを暗くすることがないように、従来のフォトリソグラフィーの工程及びそれに次ぐエッチングによって、所望通りにパターンニングされる。

30

【0007】

実質的に透明なホール注入層108aは、陽極金属の上に設けられ、次いでエレクトロルミネセント層108bが与えられる。バンク112は、この基材上に、例えばポジティブ又はネガティブフォトレジスト素材から形成され、例えば液滴付着又はインクジェットプリンティング技術によってこれらのアクティブな有機層がその中に選択的に堆積され得るウェル114を規定する。ウェルはすなわち、ディスプレイの発光領域又は画素を規定する。

40

【0008】

陰極層110が次いで、例えば物理的気相成長法によって付着される。陰極層は典型的には、電子エネルギーレベルマッチングを向上させるために、カルシウム又はバリウム等の仕事関数の低い金属を含み、アルミニウム製の厚いキャッピング層で被覆され、所望によりフッ化リチウム層等のエレクトロルミネセント層にすぐ隣接した付加層を含む。陰極は透明であることができる。このことは、発光画素の下方に堆積された駆動回路によって基材を通過する発光が一部遮られるアクティブマトリクスデバイスについて、特に好ましい。透明な陰極デバイスの場合、陽極は必ずしも透明であることを必要としないことが理解されよう。パッシブマトリクスディスプレイの場合、陰極セパレーター(図3bの

50

エレメント 302) を用いることにより、陰極ラインの相互の電气的分離が達成され得る。典型的には、多数のディスプレイが単一基材上に組み立てられ、組み立て工程の最後に基材がスクライピングされ、ディスプレイが分離される。ガラス製シート又は金属缶等の封入素材が、酸化及び水分浸入を防ぐために利用され得る。

【0009】

この一般的なタイプの有機LEDは、ポリマー、 dendritic 及びいわゆる小分子を含む一連の素材を用いて組み立てることができ、駆動電圧及び効率を変化させた際に一連の波長にわたり発光する。ポリマーをベースとしたOLED素材の例は、WO90/13148、WO95/06400、及びWO99/48160中に記載され、 dendritic をベースとした素材の例は、WO99/21935及びWO02/067343中に、小分子OLED素材の例はUS4,539,507中に記載されている。上述のポリマー、 dendritic 及び小分子は、一重項励起子の放射減衰により発光する(蛍光発光)。しかしながら、励起子の75%までは、通常は非放射減衰を受ける三重項励起子である。三重項励起子の放射減衰によるエレクトロルミネセンス(フォトルミネセンス)は、例えば、“Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence”、M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, 及びS. R. Forrest, Applied Physics Letters, Vol. 75(1) pp. 4-6, July 5, 1999中に開示されている。ポリマーをベースとするOLEDの場合、層108はホール注入層108a及び発光ポリマー(LEP)エレクトロルミネセント層108bを含む。エレクトロルミネセント層は、例えば、(乾燥)厚さ70nm前後のPPV(ポリ(p-フェニレンビニレン))を含み得、及び、陽極層のホールのエネルギーレベル及びエレクトロルミネセント層のレベルの適合を助けるホール注入層は、例えば、(乾燥)厚さ50~200nm前後、好ましくは150nm前後のPEDOT:PSS(ポリスチレン-スルフォナートをドーブしたポリエチレンジオキシチオフェン)を含む。

【0010】

インクジェットプリンティング技術を用いた有機発光ダイオード(OLED)のための素材の堆積は、例えば、EP0880303及び“*Ink-Jet Printing of Polymer Light-Emitting Devices*”, Paul C. Duineveld, Margreet M. de Kok, Michael Buchel, Aad H. Sempel, Kees A. H. Mutsaers, Peter van de Weijer, Ivo G. J. Camps, Ton J. M. van den Biggelaar, Jan-Eric J. M. Rubingh及びEliav I. Haskal, Organic Light-Emitting Materials and Devices V, Zaky H. Kafafi, Editor, Proceedings of SPIE Vol. 4464(2002)等の多数の文献中に記述されている。インクジェット技術は、小分子及びポリマーLEDの両方を含む任意形態の可溶性有機素材のための素材を堆積するために用いることができる。

【0011】

図2は、アクティブカラー層のひとつを堆積後の、三色アクティブマトリックス画素化されたOLEDディスプレイ200の一部を上方から(すなわち、基材を通してではなく)見た図である。図には、ディスプレイの画素を規定するバンク112及びウェル114のアレイを示す。

【0012】

図3aは、パッシブマトリックスOLEDディスプレイにおけるインクジェットプリンティングのための基材300を上方から見た図を示す。図3bは、Y-Y'の線に沿った、図3aの基材を通過する横断面図を示す。

【0013】

図3a及び3bを参照すれば、基材は、隣接する陰極ライン(領域304中に堆積され

10

20

30

40

50

るであろう)を分離するための複数の陰極アンダーカットセパレーター (undercut separators) 302を具備する。複数のウェル308は、各ウェル308の周辺に沿って構築されるバンク310により規定され、陽極層306をウェルの底部で露出させる。バンクの端部又は表面は、示されるように、従来10~40度の角度で基材表面上に向けて先細になっている。バンクは、堆積された有機素材の溶液によって濡らされることがないように疎水性表面を呈し、すなわち堆積された素材をウェル内に收容することを助ける。このことは、EP0989778中に開示されるような、 O_2/CF_4 プラズマを有するポリイミド等のバンク素材の処理により達成される。あるいは、プラズマ処理ステップは、WO03/083960中に開示されるようなフッ素化ポリイミド等のフッ素化素材を用いることにより回避され得る。

10

【0014】

先に言及したように、バンク及びセパレーター構造は、例えば、バンクのためのポジティブ(又はネガティブ)レジスト、及びセパレーターのためのネガティブ(又はポジティブ)レジストを用いてレジスト素材から形成することができ、これらのレジストはいずれもポリイミドをベースとし、基材上にスピコートされ得るか、又はフッ素化もしくはフッ素化様のフォトレジストが利用され得る。示された実施例において、陰極セパレーターは、高さ5 μm 及び幅約20 μm 前後である。バンクは一般的に幅20 μm ~100 μm の間であり、示された実施例において、各端部において(バンクが高さ1 μm 前後となるように)4 μm の先細構造を有する。図3aの画素は約300平方 μm であるが、後述するように、画素のサイズは意図される応用に応じ大幅に変化させることができる。

20

【0015】

これらのデバイスは、ディスプレイ及び照明として大きな可能性を有する。しかしながら、いくつかの大きな課題が存在する。ひとつは、特に外部電力効率及び外部量子効率によって測定された場合にデバイスを効率的なものにすることである。もうひとつは、ピーク効率が得られる点での電圧を最適化する(例えば低減化する)ことである。もうひとつは、デバイスの経時的な電圧特性を安定化することである。もうひとつは、デバイスの耐用期間を長くすることである。

【0016】

この目的を達成するために、これらの課題の1つ又はそれ以上を解決するための、上述される基本的なデバイス構造に対し多くの改変が行われてきている。

30

【0017】

かかるひとつの改変は、発光有機層及びひとつの電極の間に導電性ポリマー層を設けることである。かかる導電性ポリマー層を設けることにより、電源投入時の電圧、低電圧におけるデバイスの明るさ、効率、耐用期間及びデバイスの安定性を向上させることができることを見出されている。かかる導電性ポリマーの例としては、ポリ(エチレンジオキシチオフェン)又はポリアニリン誘導体等のポリチオフェン誘導体が挙げられる。いくつかのデバイス配置においては、導電性ポリマーがあまりに高すぎる導電性を有さないことが有利である場合がある。例えば、複数の電極がデバイス中に設けられるが、ひとつの連続的な導電性ポリマー層のみが電極全体に渡って延びている場合、あまりに高い導電性は側方伝導(「クロストーク」として知られる)をもたらし得る。さらにまた、導電性ポリマーが、導電性ポリマー及び陰極の間で有機素材の上層により被覆されない場合は、導電性ポリマー及び陰極の間でショート(shorting)の危険がある。

40

【0018】

導電性ポリマー層はまた、ホール又は電子の注入及び/又はホール又は電子の遮断を助けるための好適な作動機能性を有するように選択され得る。したがって、導電性ポリマー組成物の全体的な導電性、及び、導電性ポリマー組成物の作動機能性という2つの重要な電気的特徴が存在する。組成物の安定性及びデバイス中のその他の要素との反応性もまた、実用的なデバイスのための許容可能な耐用期間を提供するために重要なものとなる。組成物の処理性(processability)は、製造を容易にするために極めて重要である。

【0019】

50

導電性ポリマーの配合は、出願人の先の出願であるWO 2006/123167中に論じられている。発光層及び導電性ポリマー層の両方において、これらのデバイス中に用いられる有機配合物を最適化すること、特に、インクジェット性能及びこれらの組成物の湿潤特性を向上させることに対する継続的な必要性が存在する。

【0020】

さらに、PEDOT/PSSのような塩基性導電性ポリマーを含むデバイスは、PEDOT/PSSに隣接した層（特に陽極層において）の腐食を受ける。

【0021】

有機光電気デバイスのための素材のインクジェットプリンティングに関連する課題は、プリンティング工程が、乾燥周辺部において固有の不均整をもたらすインクのストライプ（又はスウォース（swath））（インクジェットヘッドの幅に相当する）印刷を含むことである。具体的には、スウォースの端部では、プリントされない側がより乾燥することになる。これは、基材上方の空気中の溶媒濃度がプリントされる側よりも少ないためである。プリントされない側で、より多くの蒸発が起こることにより、より多くの溶質がこの側に堆積され、フィルムの外観は均整がとれない状態となり、得られるディスプレイにおける、目に見える不均一性をもたらす。

【0022】

上述したもののような有機光電気デバイスのインクジェットプリンティングに関連する別の課題は、得られたデバイスにおいて、有機ホール注入層が、上側を覆う有機半導電性層を超えて延びることがあり得、ウェルの端部で陰極及び陽極の間に短絡経路（shorting path）を与えることがあり得ることである。この課題は、導電性有機組成物とバンク素材との接触角が小さすぎる場合に深刻である。この課題は、有機ホール注入層の導電性が高すぎる場合に、さらに深刻である。この課題に対する1つの解決は、バンク構造の改変である。しかしながら、より複雑なバンク構造の提供には費用がかかり、デバイスの製造方法における複雑性を増加させる。

【0023】

インクジェットプリンティングを用いて先行技術の組成物を堆積することにおける前述の課題に加えて、導電性及び半導電性有機素材を含むいくつかの組成物は、スピニング等の別の方法によって堆積することが困難であるか、実際に不可能であることも見出されている。そのような場合に、例えば、スピニングならびにインクジェットプリンティングを含む任意の液体処理方法により堆積することがより容易である組成物を提供することが、本発明の狙いである。

【0024】

本出願人は、導電性又は半導電性有機素材を含む組成物、特に、インクジェットプリンティング用の組成物を改良することにより、上述の課題を解決するか、又は少なくとも低減することを求める。これらの改良された組成物は、発光デバイスの製造において特定の用途を有するものである。

【0025】

WO 2004/029128は、PSSのような対イオンの代わりに、フッ素化ポリ酸の対イオンを有するPEDOTの組成物を開示しており、これら製剤のpHはイオン交換樹脂を用いて改変しうることを教示している。このようにして改変された製剤のpHは、水酸化ナトリウム等の水溶性塩基性塩の添加によりさらに改変できる。この刊行物の実施例21は、イオン交換樹脂を用いたPEDOT/PSSのpHの改変は、デバイスの性能を顕著に低下させることを教示している。

【0026】

WO 2005/034261は、2重量%濃度を有する酸性有機素材を、そのpHを増大させることで保存する方法を開示している。

【0027】

WO 2004/063277は、その水性溶液から形成されるフィルムの導電性を高めるために、PEDOT/PSSの水溶液に共溶媒の添加することを開示する。

10

20

30

40

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0028】

【特許文献1】国際公開第90/13148号パンフレット

【特許文献2】米国特許第4,539,507号明細書

【特許文献3】国際公開第95/06400号パンフレット

【特許文献4】国際公開第99/48160号パンフレット

【特許文献5】国際公開第99/21935号パンフレット

【特許文献6】国際公開第02/067343号パンフレット

【特許文献7】欧州特許第0880303号明細書

10

【特許文献8】欧州特許第0989778号明細書

【特許文献9】国際公開第03/083960号パンフレット

【特許文献10】国際公開第2006/123167号パンフレット

【特許文献11】国際公開第2004/029128号パンフレット

【特許文献12】国際公開第2005/034261号パンフレット

【特許文献13】国際公開第2004/063277号パンフレット

【非特許文献】

【0029】

【非特許文献1】“Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence”, M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, 及び S. R. Forrest, Applied Physics Letters, Vol. 75 (1) pp. 4-6, July 5, 1999

20

【非特許文献2】“Ink-Jet Printing of Polymer Light-Emitting Devices”, Paul C. Duineveld, Margreet M. de Kok, Michael Buechel, Aad H. Sempeel, Kees A. H. Mutsaers, Peter van de Weijer, Ivo G. J. Camps, Ton J. M. van den Biggelaar, Jan-Eric J. M. Rubingh 及び Eliav I. Haskal, Organic Light-Emitting Materials and Devices V, Zaky H. Kafafi, Editor, Proceedings of SPIE Vol. 4464 (2002)

30

【発明の概要】

【0030】

本発明の第一の態様によれば、導電性又は半導電性有機素材、溶媒、及び第1の添加物を含む組成物を、第1の極性の電荷担体を注入するための第1の電極を含む基材上に、堆積させる工程；及び、第1の極性と反対の第2の極性の電荷担体を注入するための第2の電極を堆積させる工程を含み、前記第1の添加物が塩基性添加物である、光電気デバイスの製造する方法が提供される。

40

【0031】

溶媒は導電性又は半導電性有機素材を溶解することができるか、又は溶媒及び導電性もしくは半導電性有機素材が一緒になって分散体を形成し得る。例えば、PEDOT/ PSSの水性組成物は分散体の形態である。好ましくは、組成物は分散体である。好ましくは、溶媒は水性溶媒である。好ましくは、有機素材は導電性である。

【0032】

組成物が導電性有機素材を含む場合において、これらの素材は、好ましくは、ポリカチオン及び、荷電を平衡化するポリアニオン、例えば、PSS等のポリアニオンを有するPEDOT等を含む。別の例としては、ポリアニオンを有するポリチエノチオフェンがある。

50

【0033】

驚くべきことに、溶媒中に導電性又は半導電性有機素材を含む組成物、特に酸性組成物に塩基性添加物を添加すると、塩基性添加物を添加しない場合の組成物と比較して、ずっと滑らかなフィルムを形成する組成物が得られることが見出された。

【0034】

さらに、塩基性添加物は組成物から形成されるフィルムの導電性を調整するために用い得ることが見出された。たとえば、塩基は酸性導電性有機素材、特にポリ(スチレンスルホン酸)等のポリ酸を含む導電性有機素材と塩を形成でき、酸性基を中和し、抵抗性を増大させる。このような酸性組成物の中和は、害の少ない組成物を作成するという追加の利点を有し、インクジェットプリンティングにおけるインクジェットの腐食の可能性を低減させる。かくして、有機素材は好ましくは酸性基を含み、本発明の組成物は好ましくは7以上、より好ましくは8以上、もっとも好ましくは8~10の範囲のpHを有する。

10

【0035】

塩基性添加物を含む製剤は、そのような添加物を含まない製剤よりもずっと腐食性が低いことがさらに見出された。いかなる理論に縛られることも望まないが、この効果は塩基性添加物を含む製剤の高いpHに寄与する。かくして、金トラッキング等の電極の金属トラッキングやMoCrスタックの腐食は、顕著にあるいは完全に低減される。さらに、本発明者らは、インクジェットプリントされたデバイスにおいて、先行技術の高いpH製剤とは異なり、本発明の製剤はインクジェットヘッドのノズルプレートを腐食させないことを見出した。

20

【0036】

どんな塩基性添加物も酸性組成物の中和を助けることは理解できるだろう。しかしながら、すべての塩基性添加物が、組成物から形成されるフィルムの抵抗性を増加させるというわけではない。とりわけ、非置換一級アミン、特にエチルアミンやエチレンジアミン等の一級アルキルアミンは、抵抗性を大いに増大させることが見出されている。対照的に、ヒドロキシル置換基を含む塩基性添加物、たとえばエタノールアミン等のヒドロキシルアミンは、抵抗性を低減させるか、抵抗性にほとんど影響しない傾向がある。かくして、塩基性添加物及びその混合物の適切な選択が、組成物の抵抗性を調整するために利用される。

【0037】

塩基性添加物は製剤から乾燥すると蒸発されることが好ましい。したがって、添加物は、水酸化ナトリウムや類似の塩等のイオン性塩基ではないことが理解できるだろう。好ましくは、添加物是非イオン性有機塩基である。塩基性添加物、特に高沸点を有する塩基性添加物の添加は、組成物の乾燥時間を増加させ得る。よって、インクジェットプリンティングの間、隣接したスウォースの堆積時間内に起きる蒸発量を低下させると、乾燥の均一性が増加し、スウォース接合部付近がより均整のとれたフィルム製剤につながる。

30

【0038】

塩基性添加物は、導電性又は半導電性有機素材の溶解性にも役立ちうる。

【0039】

通常は、インクジェットプリンティングの際に、次のスウォースがプリントされるまでにはわずか数秒しか要さないであろう。しかしながら、インクの容量に対する表面の比率が高いために、乾燥時間は数秒程度なのである。結果として、隣接するスウォースを堆積させる前に顕著な乾燥が生じ得る。

40

【0040】

上述したように、塩基性添加物は酸性組成物を中和するのに役立ち得る。発明者らは、この目的のために必要とされるアミンの量は非常に低く、容量で2%未満、あるいはさらに1%未満であり得ることを見出した。発明者らは、高沸点アミンは組成物を中和させるのに必要とされる量より過剰で用い得ることも見出した。塩基性添加物を用いることにより、この時間に起きる蒸発量を低減させることができる。一旦隣接するスウォースが堆積されると乾燥環境は均一になり、それはスウォース接合部付近の均一な層につながる。

50

【 0 0 4 1 】

組成物に添加される高沸点溶媒の量及びタイプは、乾燥時間の短縮がどの程度所望されるかに依存するであろう。これは、隣接するスウォースをプリントするときにかかる時間に依存するであろう。すなわち、プリント時間をより遅くするためには、よりゆっくりと組成物を乾燥することが望ましく、より多量の及び/又はより高沸点の溶媒が必要とされるであろう。

【 0 0 4 2 】

塩基性添加物は溶媒中で溶液から組成物に添加され得るが、非イオン性有機塩基の場合は、添加物は組成物の不必要な希釈を避けるためにストレート形態で (in neat form) 添加されることが望ましい。

10

【 0 0 4 3 】

塩基性添加物の添加は、組成物の pH を変更するための第一の手段、好ましくは唯一の手段である。

【 0 0 4 4 】

使用される溶媒の量及び/又はタイプは、インクジェットプリンティングの速度 (連続的なスウォースをプリントするためにどの程度の時間がかかるか) に依存する。溶媒の量及び/又はタイプはまた、液滴の容量に対する表面の比率に依存する。より大きい液滴に対しては、蒸発はよりゆっくりと起こるであろうから、より小さい液滴を利用する処理と比較した場合は、所定のプリント速度を得るために、より低沸点の塩基性添加物が必要とされるであろう。本発明の実施形態におけるひとつの鍵となる特徴は、第一のスウォース及び第二のスウォースが互いに隣接して連続的にプリントされる場合、プリント速度が第二のスウォースのプリントを完了する前に、第一のスウォースが顕著には乾燥しないようなものであるように、プリント速度、液滴のサイズ/ウェルのサイズ、及び塩基性添加物の沸点が選択されることである。

20

【 0 0 4 5 】

グリセロールのような高沸点溶媒を用いる 1 つの問題は、電極間のショート (shorting) による問題につながる組成物の導電性の大きな増加が起きることである。それゆえ、組成物の導電性を低減させるために、導電性調整物質を添加することが必要であるということである。導電性調整物質としては、例えば PEDOT : PSS 製剤における大過剰の PSS が挙げられる。しかしながら、これに関連した問題として、組成物が非常に酸性になり、デバイスの耐用期間が短くなるということがある。対照的に、本発明の塩基性添加物は導電性の大きな増加をもたらさないので、過剰の PSS 等の導電性調整物質は必要とせず、デバイスの耐用期間を改善する。

30

【 0 0 4 6 】

上記のこの結果として生じる、有機光電気デバイスにおける特定の問題は、導電性有機ホール注入層が、上側を覆う有機半導電性層を超えて広がることあり得、その上に堆積された陰極と下に存在する陽極との間に短絡経路をもたらし得ることである。この問題は、グリセロール等の高沸点溶媒を用いる場合のように、有機ホール注入層の導電性が高すぎる場合に深刻である。対照的に、塩基性添加物を含む組成物は低い導電性を有し、ショートの問題を低減させる。

40

【 0 0 4 7 】

スウォース接合部における、均整が取れない状態での乾燥はまた、スウォース接合部において形成される短絡経路を生じ得る。したがって、不均整な乾燥を軽減し得る塩基性添加物の使用は、劣悪なフィルム形態により引き起こされるショートという問題をも減少させ得る。本出願人は、いくつかの場合において、高沸点溶媒の添加がスウォース接合部におけるショートを増大させる場合があることを見出した。このことは導電性ポリマーフィルムの導電性の増大に因ることが見出された。このような問題は、塩基性添加物の使用により防止することができる。

【 0 0 4 8 】

添加物中の塩基は、組成物を用いて掲載されたフィルム中に残るか、製造中にフィルム

50

から揮発あるいは蒸発するかもしれない。いずれの場合も、塩基はフィルム中の電荷バランスに影響を与えるか、デバイスの耐用期間を増加させるための導電性調整物質として作用しうる。

【0049】

好ましくは、塩基性添加物は100 を超える沸点を有する。場合によっては、真空乾燥や裏打ちが、塩基と有機素材によって形成される塩を分解し、有機素材上に塩基や酸性基を放出させると考えられている。

【0050】

好ましくは、塩基性添加物はアミン、最も好ましくは有機アミンである。アミンは、有機光電気デバイスの製造において用いるための特に優れた組成物を提供することが見出された。アミンのクラスの例としては、第1、第2、第3アルキルアミン；第1、第2、第3アリルアミン；ジアミン；ピリジン；ピリミジン、及びキノリンが挙げられる。アミンは所望により置換されていてもよい。特に、アルキルアミンは1又はそれ以上のヒドロキシル、チオ、又はアミノ基で置換されていてもよい。置換アミンの具体例としては、1又はそれ以上のヒドロキシル基で置換されたアルキルアミン、たとえばトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、エタノールアミン、エチルアミン、4-アミノ-1-ブタノール、4-アミノ-2-ブタノール、6-アミノ-1-ヘキサノール、5-アミノ-1-ペンタノール、及びエチレンジアミンである。

【0051】

揮発性アミンが用いられれば、アミン添加物は本発明の組成物によって形成される最終的なフィルム中にほとんどあるいは全く残らないので、添加物は組成物中に比較的少量に添加してもよいし、組成物中のマイナーな添加物成分として添加してもよい。好ましくは、添加物は容量で1~40%、より好ましくは5~30%、最も好ましくは10~20%の範囲で添加される。添加物が低濃度又は高濃度で添加されると、組成物の溶液処理性は劣る。酸性導電性有機素材が使用される場合、通常導電性有機素材の中和に、2%v/v、たとえば0.1~2%あるいは1~2%v/v程度の塩基性添加物が必要となる。

【0052】

有機素材の溶解性、処理性及び機能的特性は、溶媒の変化に非常に影響を受けやすい場合がある。したがって、有機素材がその中で安定である溶媒の一部を保持しておくことが有利である。水は有機素材のうちのあるもの、特に、ドープされたPEDOT等の導電性有機素材に対しては好適な溶媒であり得る。それゆえ、溶媒は、典型的には、良好な溶解性、処理性及び導電特性を達成するために有機素材に対し使用される通常の溶媒である。

【0053】

非極性有機素材のために好適な溶媒には、モノ-又はポリ-アルキル化ベンゼン、例えばキシレン等が挙げられる。

【0054】

粘度は固体含有量にも依存し得る（粘度は固体含有量と共に増大する）。粘度は、組成物が噴出し得るようなものであるべきである。組成物の固体含有量は、0.5%~6%、1%~4%、1.5%~3%の範囲であってよく、いくつかの場合において、好ましくは、2%である。固体含有量は、乾燥後のフィルムの形状にも影響する。固体含有量が高すぎる場合、結果として、フィルムはドーム形を形成するのに対し、固体含有量が低すぎる場合には、結果として、過剰なコーヒーリング効果が生じる。塩基性添加物の添加はグリセロールのような高沸点添加物に比べて高い固体含有量の使用を可能にし、それは以前の組成物に対してフィルム厚の増強を可能にすることが見出された。

【0055】

発光層は本発明の組成物中に半導電性有機素材を含む組成物として堆積してもよい。好ましくは、その有機素材はポリマーを含み、最も好ましくは、そのポリマーは完全に又は部分的に共役されている。

【0056】

電荷注入層は、本発明の組成物中に導電性有機素材を含む組成物として堆積されてもよ

10

20

30

40

50

い。好ましくはその有機素材はポリマーを含み、最も好ましくはその有機素材は、適当な多価陰イオンを有する P E D O T、例えば P S S、を含む。

【 0 0 5 7 】

本発明の実施形態は、画素内及びスウォース接合部にわたりフィルムの均一性が改善された新しい P E D O T インク配合物に関する。インクの性能の他の面に悪影響を及ぼさず、よりゆっくりと乾燥するインクが処方された。これは、非常に遅いインターレーシングに対する代替方法を提供する。

【 0 0 5 8 】

本出願人は、P E D O T におけるフィルムの非均一性という問題が、デバイスの性能にとって非常に重要であるということを見出した。デバイスの性能は、P E D O T フィルムの厚さによって直接的には有意に影響を及ぼされないかもしれない。しかしながら、P E D O T フィルムの均一性は、重なっているエレクトロルミネセント層の均一性に影響を及ぼす。E L 層は厚さの変化に非常に敏感である。したがって、本出願人は、均一な E L の外観を得るためには、均一な P E D O T フィルムの外観を得ることが最重要であることを見出した。

【 0 0 5 9 】

エタノールアミン等の有機アミンは、P E D O T 組成物に添加されたとき、P E D O T / P S S 上の酸性基を中和するためにはたらき、抵抗性の大きな増加をもたらす。かくして、アミン塩が、P S S ポリマー上の - S O ₃ H 基と形成される。真空乾燥と焼成は、塩を分解し、揮発性アミンと遊離 S O ₃ H 基を放出させると考えられている。

【 0 0 6 0 】

導電性有機素材の中和に必要な量 (> ~1% - >20%) より過剰に添加されると、乾燥とス (物理的) ウォース接合排除において、アミンは組成物の蒸発速度を減少させる高沸点溶媒として作用する。2% の固体含有量は、塩基性添加物を含まない製剤に比べてフィルム厚の増加をもたらす。結果として、インクジェットプリンティング製剤は、電気的スウォース接合を避けるために正しい抵抗性を有するものであり、成分は蒸発速度を低下させ、物理的スウォースを排除するものである。

【 0 0 6 1 】

本発明の組成物がインクジェットプリントされる場合、インクジェットプリントヘッドから組成物の漏出を防止するために、少なくとも 3 5 mN m の表面張力を有することが好ましい。

【 0 0 6 2 】

P E D O T : 対イオン組成物中に存在する対イオンの量は、少なくとも、P E D O T における電荷を平衡化させるために十分な量であり、P E D O T : 対イオンの比は、1 : 1 0 ~ 1 : 3 0 の範囲、より好ましくは 1 : 1 5 ~ 1 : 2 0 の範囲であり得る。好ましくは、対イオンは、ポリスルホン酸 (例えば、P S S 又は N a f i o n) 又はポリアクリル酸等のポリマー酸である。最も好ましくは、対イオンは P S S である。

【 0 0 6 3 】

本発明の組成物は、任意の溶液処理方法、例えば、インクジェットプリンティング、スピンコーティング、ディップコーティング、ロールプリンティング、フレキソ印刷又はスクリーンプリンティングにより堆積させることができる。インクジェットプリンティングのための組成物の粘度は、好ましくは、2 0 にて、2 ~ 3 0 m P a、2 ~ 2 0 m P a、4 ~ 1 2 m P a の範囲、より好ましくは、6 ~ 8 m P a、及び、最も好ましくは、約 8 m P a である。その他の溶液処理方法には、より高い粘度が適し得る。

【 0 0 6 4 】

塩基性添加物は、フィルムなめらかさ、改善された噴出性、抵抗性調整、pH調整、改善されたデバイス性能を含む、多くの利点をもたらすことが理解できるであろう。

【 0 0 6 5 】

本発明の組成物は、組成物の特性を最適化するために、1 つより多いアルコールエーテル添加物を含んでもよい。たとえば、トリエタノールアミン等の高沸点塩基性添加物が噴

10

20

30

40

50

出性を改善するために使用可能であるが、エチルアミン等の低沸点添加物も抵抗性を増強するために使用可能である。同様に、2以上の塩基性添加物を組成物の抵抗性を調整するために使用可能である。

【0066】

他の添加物、たとえば、噴出性や組成物の湿潤性を改善するのに役立つブトキシエタノール等のアルコールエーテル添加物；ジエチルスルホキサイド等のスルホキサイド；ジメチルホルムアミド等のアミドも含み得る。

【0067】

さらにまた、本発明の塩基性添加物は、組成物の特性を調整するために、その他の非塩基性添加物と組み合わせて使用してもよい。その他の添加物の例には、ポリ酸、例えば、PSS又はNafion（登録商標）等のポリスルホン酸あるいはポリアクリル酸；及び、アルコール類、特に、エチレングリコール等のポリオールを含む。

10

【0068】

本発明の一実施形態において、複数のウェルを画定する第1の電極層及びバンク構造を含む基材を提供する工程；第1の電極上に導電性ポリマー層を堆積させる工程；導電性ポリマー層上に有機発光層を堆積させる工程；及び、有機発光層上に第2の電極を堆積させる工程を含み、導電性ポリマー層及び有機発光層のうちの少なくとも1つは、本明細書に記載されるような組成物を複数のウェルへとインクジェットプリンティングすることにより堆積される、有機発光ディスプレイの製造方法が提供される。本発明の実施形態を、一例として、添付された図面を参照して、以下に記載する。

20

【図面の簡単な説明】

【0069】

【図1】OLEDデバイスの一例を貫く縦断面図である。

【図2】三色画素化されたOLEDディスプレイの一部を上方から見た図である。

【図3】パッシブマトリクスOLEDディスプレイの上方から見た図（3a）及び横断面図（3b）である。

【図4】本発明にかかる組成物の滴定曲線である。

【発明を実施するための形態】

【0070】

一般的なデバイスの構造については図1に示されており、上記されている。

30

【0071】

デバイスは、好ましくは、水分及び酸素の進入を防ぐために、封入材（示さず）を用いて封入してもよい。適当な封入材には、ガラスシート、例えば、W001/81649に開示されているような、ポリマーと誘電体の交互積層体等の適当なバリア特性を有するフィルム、又は、例えば、W001/19142に開示されているような密閉容器を含む。基材又は封入材を透過し得るあらゆる大気水分及び/又は酸素を吸収させるためのゲッター素材は、基材と封入材との間に配置させることができる。

【0072】

電荷輸送及び発光のために適当なポリマーは、アリーレン繰返し単位、特に：J. Appl. Phys. 1996, 79, 934に開示されているような1,4-フェニレン繰返し単位；EP0842208に開示されているようなフルオレン繰返し単位；例えば、Macromolecules 2000, 33(6), 2016-2020に開示されているようなインデノフルオレン繰返し単位；及び、例えば、EP0707020に開示されているようなスピロフルオレン繰返し単位から選択される、第1の繰返し単位を有し得る。これらの繰返し単位の各々は、所望により置換される。置換基の例には、C₁₋₂₀アルキル又はアルコキシ等の可溶化基；フッ素、ニトロ又はシアノ等の電子吸引基；及び、ポリマーのガラス転移温度（T_g）を上昇させるための置換基を含む。

40

【0073】

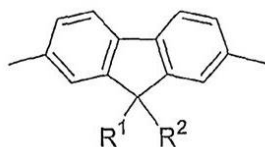
特に好ましいポリマーは、置換されていてもよい2,7-結合フルオレン類を含み、最

50

も好ましくは、以下の式で表される第1の繰り返し単位を含む：

【0074】

【化1】



式中、 R^1 及び R^2 は、水素又は置換されていてもよいアルキル、アルコキシ、アリー
ル、アリールアルキル、ヘテロアリール及びヘテロアリールアルキルから独立して選択さ
れる。より好ましくは、 R^1 及び R^2 のうちの少なくとも1つは、置換されていてもよい
 $C_4 - C_{20}$ アルキル又はアリール基を含む。

10

【0075】

第1の繰り返し単位を含むポリマーは、それがその中で使用されるデバイスの層及び共
繰り返し単位の特性に依存するホール輸送、電子輸送及び発光の機能の1つ又はそれ以上
を提供し得る。

【0076】

特に：

- 第1の繰り返し単位のホモポリマー、例えば、9,9-ジアルキルフルオレン-2,
7-ジイルのホモポリマーは、電子輸送をもたらすために利用してもよく；
- 第1の繰り返し単位及びトリアリールアミン繰り返し単位を含むコポリマーは、ホー
ル輸送及び/又は発光をもたらすために利用され；又は
- 第1の繰り返し単位及びヘテロアリーレン繰り返し単位を含むコポリマーは、電荷輸
送又は発光のために利用してもよい。

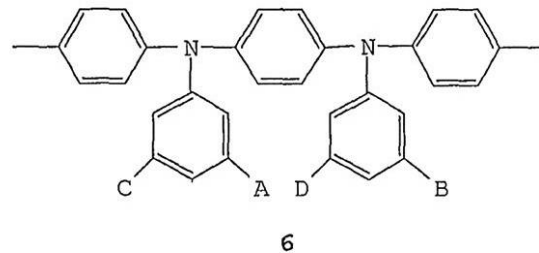
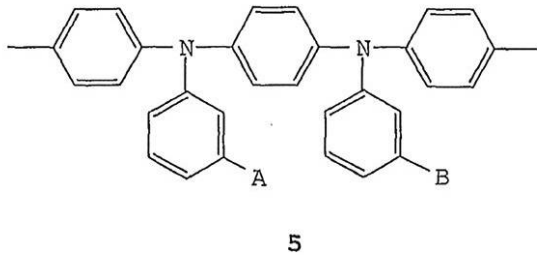
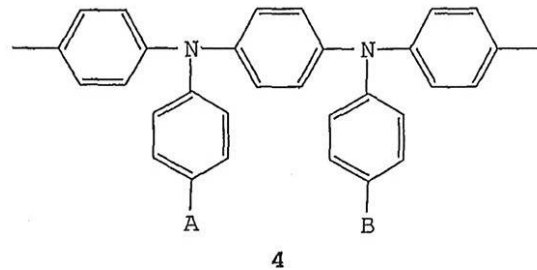
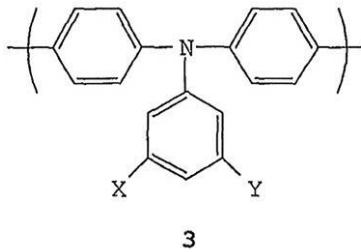
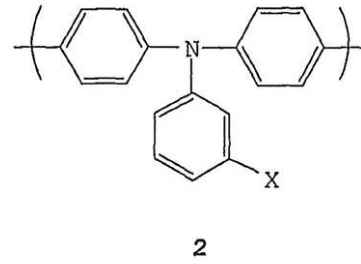
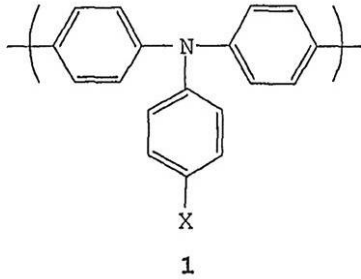
20

【0077】

特に好ましいトリアリールアミン繰り返し単位は、置換されていてもよい、式1~6で
表される繰り返し単位から選択される：

【0078】

【化2】



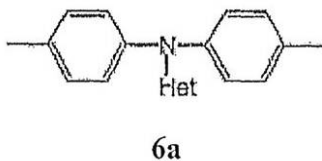
式中、X、Y、A、B、C及びDは、H又は置換基から独立して選択される。より好ましくは、X、Y、A、B、C及びDのうちの1つ又はそれ以上は、置換されていてもよい、分枝鎖状又は直鎖状のアルキル、アリール、パーフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリール及びアリールアルキル基からなる群より独立して選択される。最も好ましくは、X、Y、A及びBは、 C_{1-10} アルキルである。ポリマー骨格中の芳香環は、直接的結合又は架橋基又は架橋性原子によって、特に架橋性ヘテロ原子、例えば酸素によって連結されていてもよい。

【0079】

また、トリアリールアミン繰り返し単位として特に好ましいものは、置換されていてもよい、式6aで表される繰り返し単位である：

【0080】

【化3】



式中、Hetはヘテロアリール基を表す。

【0081】

別の好ましいホール輸送素材は、一般式(6aa)で表される繰り返し単位を含む：

【0082】

10

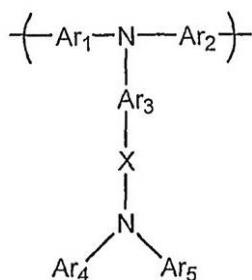
20

30

40

50

【化4】



(6aa)

10

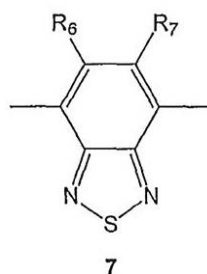
式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 及び Ar_5 は、互いに独立して、アリール又はヘテロアリール環又はその縮合誘導体を表し；Xは選択的なスペーサー基を表す。

【0083】

好ましいヘテロアリーレン繰り返し単位は、式7~21から選択される：

【0084】

【化5】



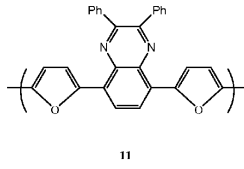
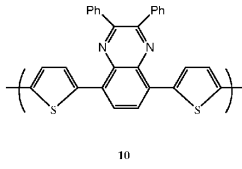
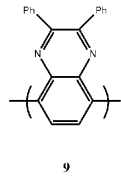
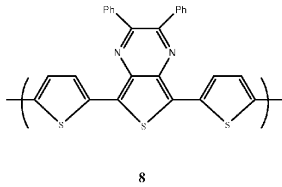
20

式中、 R_6 及び R_7 は、同じであるか又は異なり、互いに独立して、水素又は置換基、好ましくは、アルキル、アリール、パーフルオロアルキル、チオアルキル、シアノ、アルコキシ、ヘテロアリール、アルキルアリール又はアリールアルキルである。製造の簡便性のためには、 R_6 及び R_7 は、好ましくは同じである。より好ましくは、それらが同じであって、それぞれがフェニル基である。

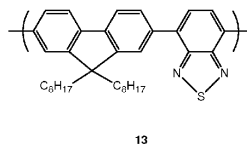
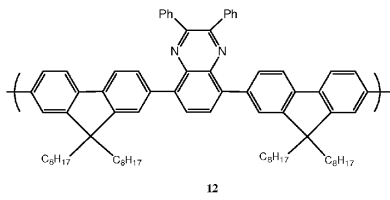
30

【0085】

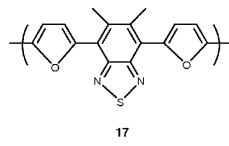
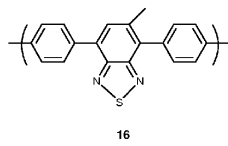
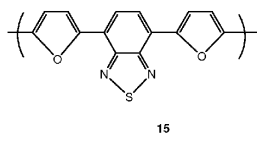
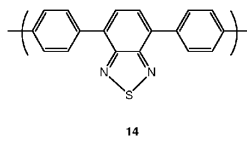
【化 6】



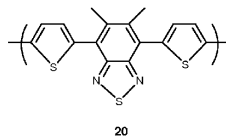
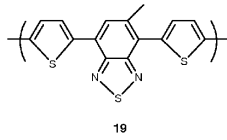
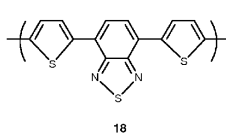
10



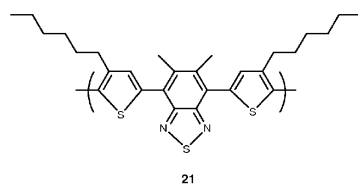
20



30



40



エレクトロルミネセントコポリマーは、例えば、W000/55927及びUS6353083に開示されているように、エレクトロルミネセント領域と、ホール輸送領域及び電子輸送領域のうちの少なくとも一つとを含み得る。ホール輸送領域及び電子輸送領域のうちの一方のみが提供される場合、結果として、エレクトロルミネセント領域は、ホール輸送機能及び電子輸送機能のうちのもう一方も提供し得る。

【0087】

かかるポリマー内の様々な領域が、US6353083に記載のように、ポリマー骨格に沿って、又は、W001/62869に記載のように、ポリマー骨格からのペンダント基として、提供され得る。

【0088】

これらのポリマーの好ましい調製方法は、例えば、W000/53656に記載されているような、スズキ式ポリマー化法、及び、例えば、T. Yamamoto, "Electrically Conducting And Thermally Stable - Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes", Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153-1205に記載されているような、ヤマモト式ポリマー化法である。これらのポリマー化法の技術は両方、金属錯体触媒の金属原子がモノマーのアリール基と脱離基との間に挿入される「金属挿入」を介して行われる。ヤマモト式ポリマー化法の場合、ニッケル錯体触媒が使用され；スズキ式ポリマー化法の場合、パラジウム錯体触媒が使用される。

【0089】

例えば、ヤマモト式ポリマー化法による直鎖状ポリマーの合成においては、2つの反応性ハロゲン基を有するモノマーが使用される。同様に、スズキ式ポリマー化法によれば、少なくとも1つの反応基は、ボロン酸又はボロン酸エステル等のボロン誘導体であり、その他の反応基はハロゲンである。好ましいハロゲンは、塩素、臭素及びヨウ素であり、最も好ましいのは臭素である。

【0090】

したがって、本願を通じて示されるアリール基を含む繰り返し単位及び末端基は、適当な脱離基を担持するモノマーから誘導され得ることが理解されるであろう。

【0091】

スズキ法によるポリマー化は、レジオレギュラー(regioregular)、ブロック及びランダムコポリマーの調製に使用され得る。特にホモポリマー又はランダムコポリマーは、1つの反応基がハロゲンであり、その他の反応基がボロン誘導体基である場合に調製され得る。あるいは、ブロック又はレジオレギュラー、特にAB、コポリマーは、第1のモノマーの両方の反応基がボロンであり、第2のモノマーの両方の反応基がハロゲンである場合に調製され得る。

【0092】

ハロゲン化物の代替物として、金属挿入に関与し得るその他の脱離基には、トシラート、メシラート及びトリフラートを含む基が含まれる。

【0093】

単一のポリマー又は複数のポリマーを溶液から堆積させ、層5を形成できる。ポリアリーレン、特にポリフルオレン、のための適当な溶媒には、トルエン及びキシレン等のモノ-又はポリ-アルキルベンゼン類を含む。特に好ましい溶液堆積技法は、スピンコーティング及びインクジェットプリンティングである。

【0094】

スピンコーティングは、エレクトロルミネセント素材のパターニングを必要としないディスプレイのために、例えば、照明用途又は単純な白黒分割ディスプレイのために特に適している。

【0095】

インクジェットプリンティングは、大情報量ディスプレイ、特にフルカラーディスプレ

10

20

30

40

50

イのために特に適している。OLE Dのインクジェットプリンティングは、例えば、EP 0880303に記載されている。

【0096】

いくつかの場合において、デバイスの別の層は異なる方法により形成してもよく、例えば、ホール注入及び/又は輸送層はスピコーティングにより形成してよく、発光層はインクジェットプリンティングにより堆積してもよい。

【0097】

デバイスの複数の層が溶液処理により形成される場合、結果として、当業者であれば、例えば、次の層を堆積する前に1つの層を架橋させることによって、又は、これらの層における第1の層が形成される素材が、第2の層を堆積するために使用される溶媒に溶解しないように、隣接する層の素材を選択することによって、隣接する層の混合を防ぐ方法に気付くであろう。

【0098】

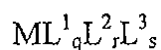
多くのホストが先行技術文献に記載されており、例えば、Ikaiら(Appl. Phys. Lett., 79 no. 2, 2001, 156)に開示されているような、4,4'-ビス(カルバゾール-9-イル)ピフェニル(CBPとして知られる)及び(4,4',4''-トリス(カルバゾール-9-イル)トリフェニルアミン)(TC TAとして知られる)等の「小分子」ホスト；及びトリアリールアミン、例えば、トリス-4-(N-3-メチルフェニル-N-フェニル)フェニルアミン(MTDATAとして知られる)を含む。ポリマーもホストとして知られており、特に、例えば、Appl. Phys. Lett. 2000, 77(15), 2280に開示されるポリ(ビニルカルバゾール)等のホモポリマー；Synth. Met. 2001, 116, 379, Phys. Rev. B 2001, 63, 235206及びAppl. Phys. Lett. 2003, 82(7), 1006におけるポリフルオレン；Adv. Mater. 1999, 11(4), 285におけるポリ[4-(N-4-ビニルベンジルオキシエチル,N-メチルアミノ)-N-(2,5-ジ-tert-ブチルフェニルナフタルイミド)；及び、J. Mater. Chem. 2003, 13, 50-55におけるポリ(パラ-フェニレン)が知られている。コポリマーもホストとして知られている。

【0099】

放射種は金属錯体であってもよい。金属錯体は、式(22)で表される置換されていてもよい錯体を含んでもよい：

【0100】

【化7】



(22)

式中、Mは金属であり；L¹、L²及びL³のそれぞれは配位基であり；qは整数であり；r及びsは、互いに独立して、0又は整数であり；(a・q)+(b・r)+(c・s)の合計は、Mにおいて利用可能な配位部位の数であって、この場合、aはL¹における配位部位の数であり、bはL²における配位部位の数であり、cはL³における配位部位の数である。

【0101】

重元素Mは、迅速な項間交差及び三重項状態からの発光(リン光)を可能にする強力なスピン軌道結合を誘導する。適当な金属Mには：

- セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、ジスプロシウム、ツリウム、エルビウム及びネオジウム等のランタニド金属；及び

- d-ブロック金属、特に第2列及び第3列のもの、すなわち、元素39~48及び72~80、特にルテニウム、ロジウム、パラジウム、レニウム、オスミウム、イリジウム

10

20

30

40

50

、白金及び金を含む。

【0102】

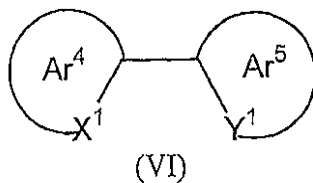
f - ブロック金属のために適当な配位基には、カルボン酸、1,3 - ジケトナート、ヒドロキシカルボン酸、アシルフェノール及びイミノアシル基を含むシッフ塩基等の酸素又は窒素供与系を含む。周知のように、発光ランタニド金属錯体は、金属イオンの第1励起状態よりも高い三重項励起状態エネルギーレベルを有する増感基 (sensitizing group) を必要とする。発光は金属の f - f 遷移によるものであり、そこで発光色は金属の選択により決定される。明瞭な発光は通常面積が狭く、ディスプレイ用途のために有用な純色の発色を生じる。

【0103】

式 (VI) で表されるポルフィリン又は二座配位子等の炭素又は窒素供与体と共に、d - ブロック金属は有機金属錯体を形成する：

【0104】

【化8】



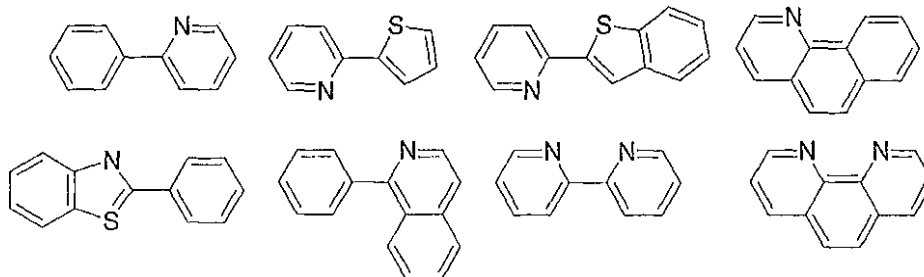
式中、Ar⁴ 及び Ar⁵ は、同じであっても、異なってもよく、置換されていてもよいアリール又はヘテロアリールから独立して選択され；X¹ 及び Y¹ は、同じであっても、異なってもよく、炭素又は窒素から独立して選択され；Ar⁴ 及び Ar⁵ は縮合してもよい。X¹ が炭素であり、Y¹ が窒素である配位子が特に好ましい。

【0105】

二座配位子の例を以下に示す：

【0106】

【化9】



【0107】

Ar⁴ 及び Ar⁵ のそれぞれは1つ又はそれ以上の置換基を有していてもよい。特に好ましい置換基には、WO02/45466、WO02/44189、US2002-117662 及び US2002-182441 に開示されているような、錯体の発光を青色シフトさせるために使用され得るフッ素又はトリフルオロメチル；JP2002-324679 に開示されているような、アルキル又はアルコキシ基；WO02/81448 に開示されているように、発光素材として使用した場合、錯体へのホール輸送を助けるために使用され得る、カルバゾール；WO02/68435 及び EP1245659 に開示されているように、さらなる基の結合のために配位子を官能化させるのに役立つ、臭素、塩素又はヨウ素；並びに、WO02/66552 に開示されているように、金属錯体の溶液処理性を獲得する又は増大させるために使用され得る、デンドロン、を含む。d - ブロック元素と共に使用するのに適した他の配位子には、ジケトナート、特にアセチルアセトナート (acac)；トリアリールホスフィン及びピリジンを含み、そのそれぞれは置換さ

10

20

30

40

50

れていてもよい。

【0108】

主要なグループの金属錯体は、配位子に基づく又は電荷の移動による発光を示す。これらの錯体に関して、発光色は配位子及び金属の選択により決定される。

【0109】

ホスト素材と金属錯体とは、物理的なブレンドの状態でも混合してもよい。あるいは、金属錯体はホスト素材と化学的に結合させてもよい。ポリマー性ホストの場合、金属錯体は、例えば、EP1245659、WO02/31896、WO03/18653及びWO03/22908に開示されているように、ポリマー骨格に結合される置換基として化学的に結合され得るか、ポリマー骨格中に繰り返し単位として組み込まれ得るか、又は、ポリマーの末端基として提供され得る。

10

【0110】

様々な蛍光性低分子量金属錯体が知られており、有機発光デバイスにおいて実証されている[例えば、Macromol. Sym. 125(1997)1-48, US5,150,006、US6,083,634及びUS5,432,014参照]。二価又は三価金属のための適当な配位子には、例えば、酸素-窒素又は酸素-酸素供与原子、通常は、置換基酸素原子を有する環窒素原子、又は置換基酸素原子を有する置換基窒素原子若しくは置換基酸素原子、を有するオキソノイド、例えば、8-ヒドロキシキノレート及びヒドロキシキノキサリノール-10-ヒドロキシベンゾ(h)キノリナート(II)、ベンズアゾール(III)、シッフ塩基、アゾインドール、クロモン誘導体、3-ヒドロキシフラボン、並びに、サリチラトアミノカルボキシレート及びエステルカルボキシレート等のカルボン酸を含む。選択的置換基には、発光色を変化させ得る(ヘテロ)芳香環上の、ハロゲン、アルキル、アルコキシ、ハロアルキル、シアノ、アミノ、アミド、スルホニル、カルボニル、アリール又はヘテロアリールを含む。

20

【0111】

組成物の製造手順

本発明の方法で用いられる組成物は、塩基性添加物を、導電性又は半導電性有機素材と共に単純にブレンドすることにより、調製することができる。

【0112】

ドーブされたPEDOTの場合、市販のドーブされたPEDOTの水性分散体、例えば、H C Starck of Leverkusen, Germanyより名称Baytron P(登録商標)として販売されているPEDOT:PSSと共に、アルコールエーテル添加物をブレンドしてもよい。その噴出性、乾燥特性及び抵抗性等の分散体の特性を最適化するために、及び/又は、最終的なデバイスの性能を向上させるために、さらなる溶媒及び/又は添加物を添加することもできる。例示的なさらなる添加物には、ポリマー酸、例えば過剰なPSSを含み、例示的なさらなる溶媒には、アルコール、特に、エチレングリコール等のポリオールを含む。

30

【0113】

例示的な本発明の組成物には、余分なPSS、エチレングリコール及びpH8を有する製剤を提供する塩基性アミンが添加される市販のBaytron P VP AI4083を含む。

40

【0114】

デバイスの製造手順

本手順は以下に示す工程にしたがう：

- 1) 本発明の第1の態様に係るPEDT/PSS組成物を、ガラス基材(Applied Films, Colorado, USAから入手可能)に担持された酸化インジウムスズ上に、スピニングにより堆積する工程。
- 2) ホール輸送ポリマー層を、2%w/vの濃度を有するキシレン溶液からスピニングにより堆積する工程。
- 3) ホール輸送素材層を、不活性(窒素)環境中で加熱する工程。

50

4) 選択的に、いくらかでも残存している可溶性のホール輸送素材を除去するために、キシレン中の基材をスピリンスする工程。

5) キシレン溶液からスピコーティングにより有機発光素材を堆積する工程。

6) 有機発光素材上に金属化合物ノ導電性素材の2層陰極を堆積する工程、及び Saes Getters SpA から入手可能な気密金属エンクロージャを用いて、デバイスを密閉する工程。

【0115】

フルカラーディスプレイの製造手順

フルカラーディスプレイは、標準的リソグラフ技法を用いて、赤、緑及び青のサブ画素のためのウェルを製造する工程；PEDOT/PSSを、各サブ画素のウェル中にインクジェットプリントする工程；ホール輸送素材をインクジェットプリントする工程；及び、赤、緑及び青のサブ画素のためのウェル中に、赤、緑及び青のエレクトロルミネセント素材をそれぞれインクジェットプリントする工程による、EP0880303に記載される方法にしたがって製造することができる。

【実施例1】

【0116】

サンプル実験結果

1. 導電性

いくつかの異なるアミンを含むPEDOT:PSS組成物を製剤化し、その影響と抵抗性を試験した。導電性の測定は、交互嵌合された試験構造体上にPEDOT-PSSフィルムを10ミクロンの厚さ(DekTak装置を用いて測定した場合)に延ばし、PEDOTフィルムの底部全体にわたり横方向の抵抗性を記録するために、改良された4点プローブを使用することにより行った。バルクのPEDOTフィルムの抵抗性は同じであると考えられる。

【0117】

【表1】

添加物	抵抗性 (ohm.cm)
エチルアミン	8.769E+06
エチレンジアミン	1.836E+07
エタノールアミン	4.990E+04
ナシ (比較)	5.207E+04

【0118】

グリセロール等の高沸点添加物とは異なり、添加物を含まない対照組成物と比較したとき、前記組成物は導電性の大きな増加を示さないことがわかる。エタノールアミンを含むPEDOT:PSS組成物は対照組成物に非常に近い抵抗性を有し、高沸点溶媒として作用するために好ましい沸点を有する。かくして、このアミンは好ましい。

【0119】

2. 組成物のpH

図4は、PEDOT/PSSに添加されたエチレンジアミンの滴定曲線を示す。pHはpH2~7付近で急激に増加する。本発明者らは、分散物の凝集体に固形物が存在するので、組成物はこのpH範囲で処理性がよくないことを見出した。しかしながら、分散物はこのpH範囲外であるpH8付近かそれ以上では処理性がよい。

【0120】

3. フィルム特性

エタノールアミンを含む上記組成物を、インクウェルを含む画素化された基体上にインクジェットプリントし、Zygo白色干渉計を用いて、フィルム厚特性を基体の横列にわた

10

20

30

40

50

り各画素で測定した。結果は、フィルムは横列にわたり、スウォース接合部においてさえ、同様の特性を有することが示された。

【 0 1 2 1 】

スウォース接合部におけるフィルム特性の変化の不存在又は存在は、スウォース接合部にわたる各画素の乾燥フィルムプロフィールの重心位置をプロットすることにより示される。重心位置の変化が小さく、基体全域、スウォース位置においてさえも、フィルム形成が実質的に均一である。

【 0 1 2 2 】

フィルムプロフィール測定はZygo干渉計を用いて測定した。これは横方向か縦方向のいずれかに1画素以上でスキャンし、層の厚さを記録するのに用いることができる。

10

【 0 1 2 3 】

4. デバイスの成績

有機ELデバイスは前述した方法にしたがい作製した。デバイスは、PEDOT:PSS組成物中に塩基添加物を含むか又は含まずに作製した。

【 0 1 2 4 】

本発明の添加物を含むデバイスの耐用期間（時間）を下表に示す。

【 0 1 2 5 】

【表2】

	PEDOT:PSS (1:16)	PEDOT:PSS (1:40) +グリセロール	PEDOT:PSS (1:16) +グリセロール+塩基性添加物
赤	250 (4000 cd/m ²)	255	363
緑	250 (6000 cd/m ²)	138	248
青	130 (1800 cd/m ²)	80	142

20

【 0 1 2 6 】

示されるように、耐用期間は添加物を含まない、あるいは非塩基性添加物グリセロールを含むデバイスに比較して改善されている。さらに、駆動電圧や発光等のデバイスの成績は対照に匹敵するものであり、これはドーブされたPEDOT/PSS構造は塩基による中和の結果として影響を受けず、焼成後に再生されることを示す。かくして、本発明の組成物は、デバイスの光電気特性にひどい悪影響を与えることなしに、フィルム形成を改善する。さらに、スウォース接合が排除され、ショートが減り、デバイスの耐用期間が改善された。

30

【 0 1 2 7 】

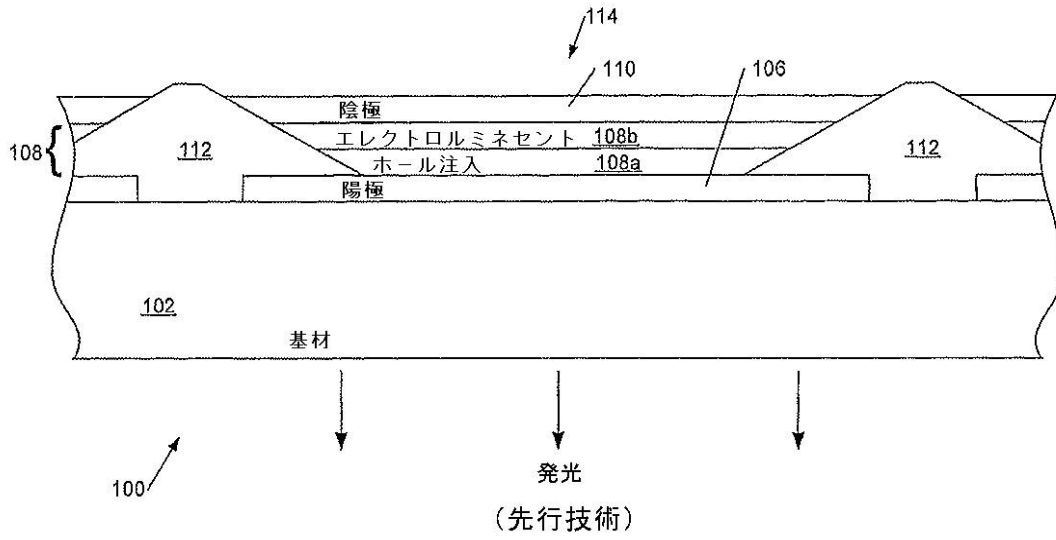
驚くべきことに、本発明の組成物は塩基性添加物を含まない組成物よりもなめらかなフィルムを提供することが見出された。たとえば、アミンを添加したPEDOT/PSSのインクジェットプリンティングは厚さの偏差 + / - 2 nmのフィルムを与えた（標準偏差として測定）、一方アミンを添加しないPEDOT/PSSのプリンティングは偏差 + / - 5 nmのフィルムを与えた。

40

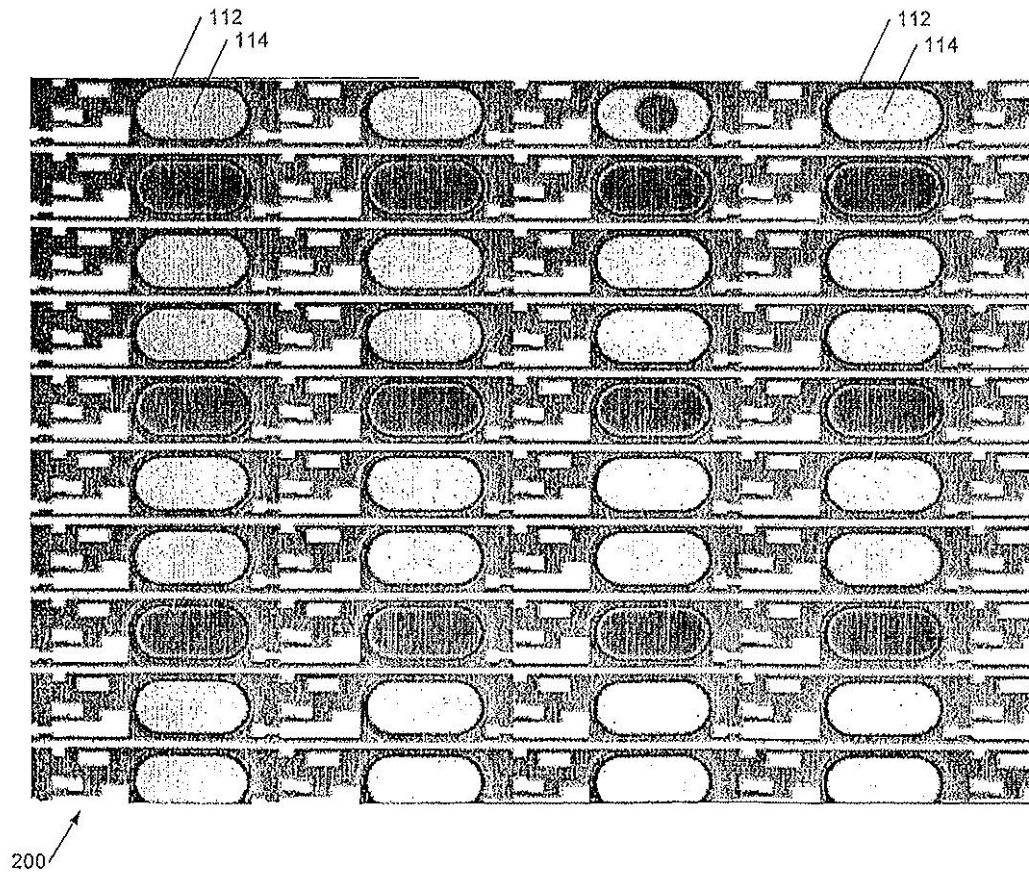
【 0 1 2 8 】

本発明の組成物は、有機光発光ダイオードにおける使用について記載されてきたが、これらの組成物は他のデバイス、たとえば有機光応答性デバイス（光検出器やソーラーセル等の発電デバイスを含む）；有機スイッチングデバイス、特に有機薄膜トランジスタ；及び他のプラスチック電気デバイスにも、同様に適用され得ることは理解できるであろう。

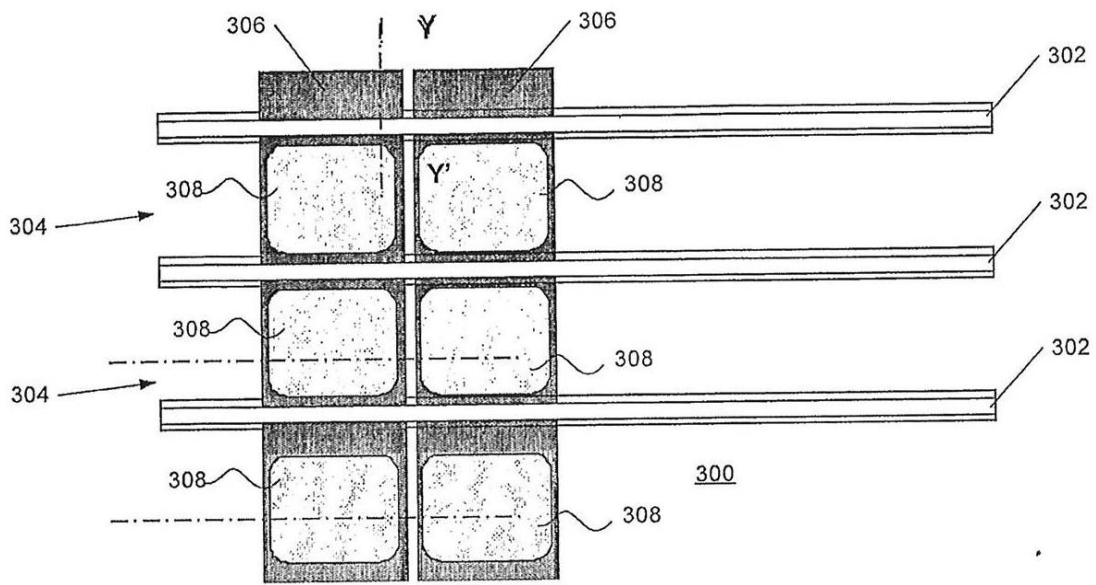
【図1】



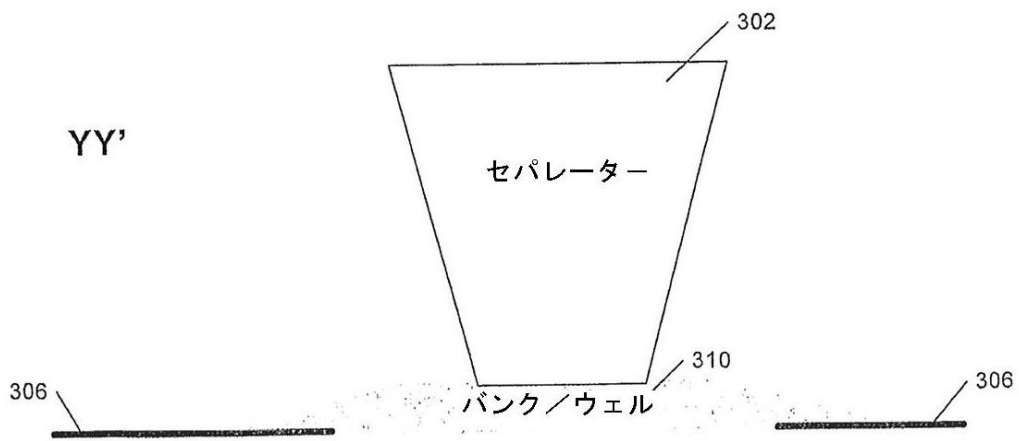
【図2】



【図3】

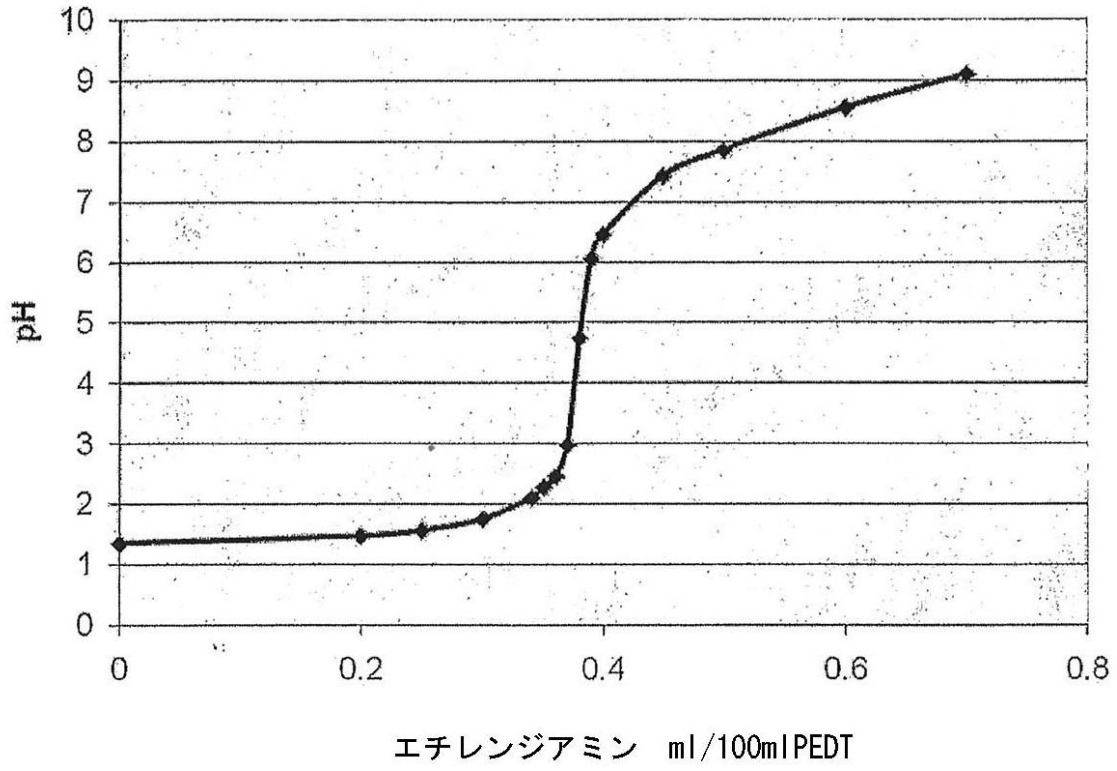


3a



3b

【 図 4 】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 0709430.3

(32)優先日 平成19年5月16日(2007.5.16)

(33)優先権主張国 英国(GB)

(74)代理人 100114465

弁理士 北野 健

(72)発明者 ウォレイス, ポール

イギリス国 シービー23 6ディーダブリュ キャンボーン ケンブリッジシャイア, キャンボ
ーン ビジネス パーク, ビルディング 2020, ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー
リミテッド, アイピー デパートメント内

(72)発明者 ゴッダード, シモン

イギリス国 シービー23 6ディーダブリュ キャンボーン ケンブリッジシャイア, キャンボ
ーン ビジネス パーク, ビルディング 2020, ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー
リミテッド, アイピー デパートメント内

(72)発明者 リオン, ピーター

イギリス国 シービー23 6ディーダブリュ キャンボーン ケンブリッジシャイア, キャンボ
ーン ビジネス パーク, ビルディング 2020, ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー
リミテッド, アイピー デパートメント内

審査官 井亀 諭

(56)参考文献 特開2004-063139(JP, A)

特開2005-108504(JP, A)

特開2005-276514(JP, A)

特開2003-272871(JP, A)

特表2006-500463(JP, A)

米国特許出願公開第2004/0250849(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H05B 33/10

H01L 51/50

H05B 33/12

H05B 33/22