



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201042002 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：099107425

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 15 日

(51)Int. Cl.：

C09K11/06 (2006.01)

C08L83/04 (2006.01)

C08L25/04 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

H01L51/56 (2006.01)

(30)優先權：2009/03/13

日本

2009-061664

(71)申請人：三菱化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：長山大悟 NAGAYAMA, DAIGO (JP)；長尾茂樹 NAGAO, SHIGEKI (JP)；山內康嗣 YAMAUCHI, KOJI (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

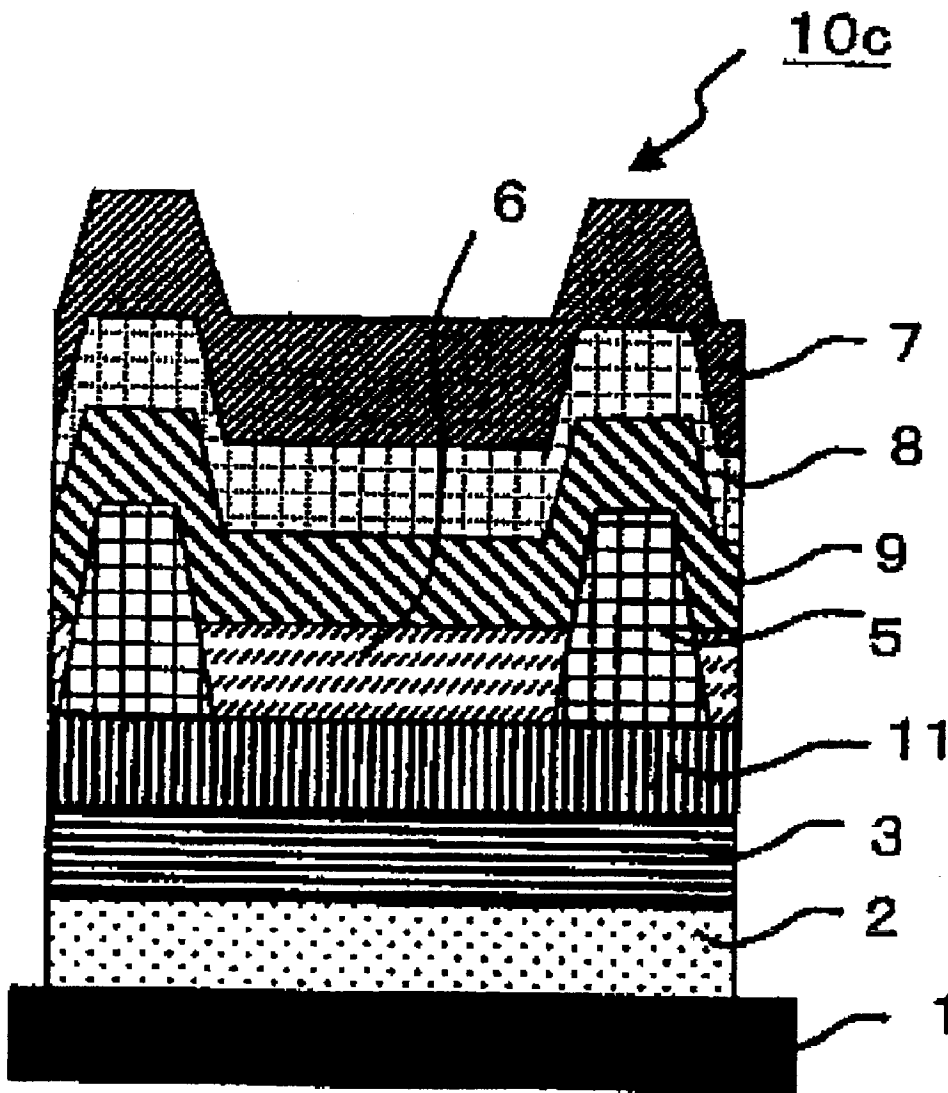
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：8 共 92 頁

(54)名稱

有機電致發光元件用組成物，有機電致發光元件，有機 E L 顯示及有機 E L 照明
COMPOSITION FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE, ORGANIC
ELECTROLUMINESCENT DEBVICE, ORGANIC EL DISPLAY AND ORGANIC EL
ILLUMINATION

(57)摘要

本發明之課題在於：藉由用於製造具有藉由濕式成膜法所形成之低分子系有機層的有機電致發光元件，且可提高成膜均勻性之有機電致發光元件用組成物，而提供廉價且高性能之有機電致發光元件。該有機電致發光元件用組成物係含有發光材料、電荷輸送材料、高分子化合物及有機溶劑者，其特徵在於：該高分子化合物僅由選自由氫原子、sp² 碳原子、sp³ 碳原子、sp³ 氧原子及矽原子所組成之群組中之原子所構成(其中，該高分子化合物中所含之所有 sp² 碳原子構成芳香族烴基)。



- 1：基板
- 2：陽極
- 3：電洞注入層
- 5：觸排
- 6：發光層
- 7：陰極
- 8：電子注入層
- 9：電子輸送層
- 10c：有機電致發光元件
- 11：電子阻擋層



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201042002 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：099107425

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 15 日

(51)Int. Cl.：

C09K11/06 (2006.01)

C08L83/04 (2006.01)

C08L25/04 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

H01L51/56 (2006.01)

(30)優先權：2009/03/13

日本

2009-061664

(71)申請人：三菱化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：長山大悟 NAGAYAMA, DAIGO (JP)；長尾茂樹 NAGAO, SHIGEKI (JP)；山內康嗣 YAMAUCHI, KOJI (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：8 共 92 頁

(54)名稱

有機電致發光元件用組成物，有機電致發光元件，有機 E L 顯示及有機 E L 照明
COMPOSITION FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE, ORGANIC
ELECTROLUMINESCENT DEBVICE, ORGANIC EL DISPLAY AND ORGANIC EL
ILLUMINATION

(57)摘要

本發明之課題在於：藉由用於製造具有藉由濕式成膜法所形成之低分子系有機層的有機電致發光元件，且可提高成膜均勻性之有機電致發光元件用組成物，而提供廉價且高性能之有機電致發光元件。該有機電致發光元件用組成物係含有發光材料、電荷輸送材料、高分子化合物及有機溶劑者，其特徵在於：該高分子化合物僅由選自由氫原子、sp² 碳原子、sp³ 碳原子、sp³ 氧原子及矽原子所組成之群組中之原子所構成(其中，該高分子化合物中所含之所有 sp² 碳原子構成芳香族烴基)。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用以形成有機電致發光元件之有機層的有機電致發光元件用組成物。又，本發明係關於一種具有使用有機電致發光元件用組成物所形成之有機層的有機電致發光元件、以及有機 EL 顯示器及有機 EL 照明。

【先前技術】

有機電致發光元件通常係於基板上具有陽極、陰極、及配置於該陽極與該陰極之間的發光層或電荷輸送層等有機層者。該有機層之形成方法係使用真空蒸鍍法或濕式成膜法。

真空蒸鍍法具有如下等優點：可於基板上均勻地形成優質之膜，容易積層化而易於獲得優異特性之裝置，極少混入源自製作製程之雜質；目前實用化之有機電致發光元件多為藉由使用低分子材料之真空蒸鍍法而製成者。

另一方面，濕式成膜法具有如下等優點：無需真空製程而容易大面積化，可於 1 層(塗佈液)中加入具有各種機能之複數種材料。於使用濕式成膜法之情形時，材料通常使用高分子材料。然而，高分子材料存在如下等問題：難以控制聚合度及分子量分布，連續驅動時會引起由末端殘基所導致之劣化，難以實現高分子材料本身之高純度化而含有雜質；目前，除一部分使用高分子材料之元件以外，其他尚未達到實用水準。因此，作為解決上述問題之嘗試，專利文獻 1 及專

利文獻 2 中提出使用低分子材料等並藉由濕式成膜法而形成有機層，但該等之元件之發光效率不充分，缺乏實用性。

又，例如於專利文獻 3 中，揭示有藉由噴墨法，以濕式成膜法形成發光性低分子材料時，調整溶液相對於溶劑之相對黏度，藉此確保噴墨之噴出穩定性及像素內之發光層膜厚之均勻性。然而，所獲得之元件特性尚需改善。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

專利文獻 1：日本專利 3069139 號公報

專利文獻 2：日本專利特開平 11-273859 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2008-277322 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

本發明之課題在於提供一種使用含有發光材料、電荷輸送材料、高分子化合物及有機溶劑之有機電致發光元件用組成物之，成膜均勻性提高，廉價且高性能之有機電致發光元件。

(解決問題之手段)

於藉由濕式成膜法形成有機層時，係使用於溶劑中溶解或分散層構成材料而成之組成物來形成層。通常，用於濕式成膜之組成物係根據塗佈方式及塗佈對象來調整液物性(黏度及表面張力等)，但僅此並不充分，基於本發明者等人之研究發現：藉由使用特定之高分子化合物，可對成膜之均勻性

產生顯著影響，從而完成本發明。即，本發明係提供一種有機電致發光元件用組成物、及包含使用其所形成之層的可有機電致發光元件、以及有機 EL 顯示器及有機 EL 照明，該有機電致發光元件用組成物係含有發光材料、電荷輸送材料、高分子化合物及有機溶劑者，其特徵在於：該高分子化合物係僅由選自由氫原子、 sp^2 碳原子、 sp^3 碳原子、 sp^3 氧原子及矽原子所組成之群組中之原子所構成(其中，該高分子化合物中所含之所有 sp^2 碳原子構成芳香族烴基)。

藉由含有上述高分子化合物而可獲得之本發明之效果的原因推測如下。

本發明之高分子化合物於構造中不含鹵素原子及不飽和雙鍵。因此，電氣穩定性及熱穩定性優異，於製成元件之情形時亦不易導致破裂等。

更具體而言，由於不具有化學性質不穩定之基，故而於驅動時，不易發生由電子或電洞所引起之還原或氧化。即，推測為：由於不易形成電子或電洞之阱，又不易因還原或氧化而發生分解，不產生氣體，故而對元件特性不產生影響。

進而，若為溶解於溶劑之高分子化合物，則高分子鏈於溶液中具有一定之擴散。即，高分子化合物之自由體積增大。推測為：低分子化合物進入自由體積增大之高分子化合物之間隙，藉此可抑制低分子化合物彼此間之凝聚。

進而發現，於上述有機電致發光元件用組成物中，溶劑蒸

發時之組成物之黏度之變化率會對成膜均勻性產生影響。即，本發明係提供上述有機電致發光元件用組成物、及包含使用其所形成之層的有機電致發光元件、以及有機 EL 顯示器及有機 EL 照明，該組成物之特徵在於：由下述{增黏係數之算出方法}所算出之增黏係數 n 為 0.2 以上。

{增黏係數之算出方法}

測定濃縮前之組成物之黏度後，對組成物(10 g)進行減壓乾燥，並測定將組成物重量濃縮至 $1/2$ (5 g)、 $1/3$ (3.3 g)、 $1/4$ (2.5 g)時之組成物之黏度。

將橫軸 x 設為上述濃縮濃度之倍數(1、2、3...)，縱軸 y 設為黏度，利用指數函數對將測定資料打點而成之曲線進行近似，以下述式(1)之形式算出值。

$$y = \mu_1 \exp(nx(x-1)) \quad (1)$$

(上述式中， μ_1 為濃縮前之組成物之黏度， n 為增黏係數)

(發明效果)

使用本發明之有機電致發光元件用組成物所製作之膜係形成為均勻之膜。更具體而言，於利用觸排(bank)進行劃分之區域內進行選擇性塗佈時，觸排內之膜厚分布均勻，特別是可提高以大面積形成發光元件時之膜厚分布均勻性。

又，包含使用本發明之有機電致發光元件用組成物所形成之膜的元件，其元件特性良好，特別是具有較長之驅動壽命。

【實施方式】

以下，對本發明之實施形態進行詳細說明，但以下所記載之構成要件之說明為本發明之實施型態之一例(代表例)，本發明只要不超出其主旨則並不限定於該等內容。

<有機電致發光元件用組成物>

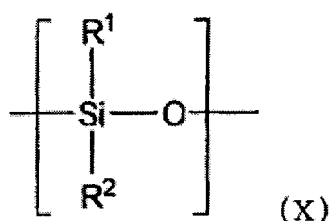
本發明之有機電致發光元件用組成物含有發光材料、電荷輸送材料、高分子化合物及有機溶劑，其特徵在於：該高分子化合物係僅由選自由氫原子、 sp^2 碳原子、 sp^3 碳原子、 sp^3 氧原子及矽原子所組成之群組中之原子所構成(其中，該高分子化合物中所含之所有 sp^2 碳原子構成芳香族烴基)。

[高分子化合物]

本發明之有機電致發光元件用組成物中所含之高分子化合物，其特徵在於：其係僅由選自由氫原子、 sp^2 碳原子、 sp^3 碳原子、 sp^3 氧原子及矽原子所組成之群組中之原子所構成，該高分子化合物中所含之所有 sp^2 碳原子構成芳香族烴基。

於本發明之高分子化合物中，特別就化學穩定性優異方面而言，較佳的是包含矽氧烷鍵之高分子化合物。所謂包含矽氧烷鍵之高分子化合物，更具體而言，係指包含下述式(X)所表示之重複單位的高分子化合物。

[化 1]



(上述式(X)中， R^1 及 R^2 分別獨立，表示氫原子、烷基、芳烷基及芳香族烴基)

於上述式(X)中， R^1 及 R^2 分別獨立，表示氫原子、烷基、芳烷基及芳香族烴基。

● 作為烷基，可舉出碳數為 1~8 之烷基，例如可舉出：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基等。

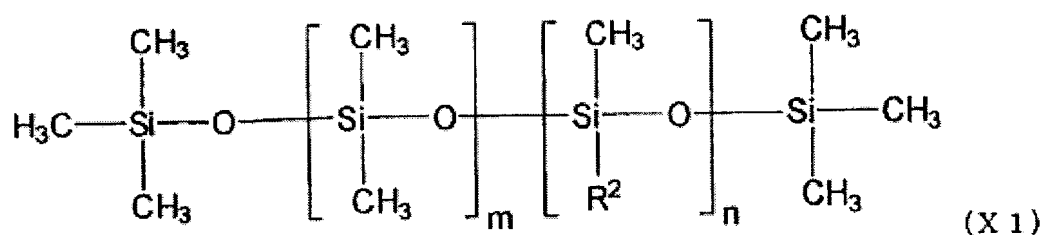
作為芳香族烴基，可舉出碳數為 6~18 之芳香族烴基，例如可舉出：苯基、萘基、蒽基、菲基、四氫萘基、聯三苯基、蒽基、芘基、芘基、稠五苯基、甲基苯基、苄基、甲苯基、烷基萘基等。

● 作為芳烷基，可舉出碳數為 7~30 之芳烷基，例如可舉出：苄基、苯基乙基、苯基丙基、苯基異丙基、苯基丁基、萘基甲基、萘基乙基、萘基丙基、萘基丁基等。

本發明中之包含矽氧烷鍵之高分子化合物亦可包含 2 種以上之上述式(X)所表示之重複單位。

於上述式(X)中，就熱學上極為穩定方面而言，更佳的是下述式(X1)所表示之高分子化合物。

[化 2]



(上述式(X1)中， R^2 與上述式(X)相同。 m 及 n 表示 0~2500 之整數)

此處，於上述式(X1)中， R^2 與上述式(X)相同。再者， n 為 2 以上之情形時，一條鏈中所含之複數個 R^2 可互不相同。

於本發明之高分子化合物中，包含矽氧烷鍵之高分子化合物可發揮出本發明之效果的原因推測如下。

即，本發明之有機電致發光元件用組成物係含有發光材料、電荷輸送材料、及溶劑之組成物。於將該組成物濕式成膜之情形時，於成膜時及乾燥時，低分子化合物易形成凝聚體。推測該凝聚體會對元件特性產生影響。另一方面，包含矽氧烷鍵之高分子化合物之構造為螺旋構造。即，藉由含有螺旋構造之包含矽氧烷鍵之高分子化合物，而使低分子化合物適度分散於該高分子化合物之構造中，從而抑制低分子化合物之凝聚。因此推測，不存在由低分子化合物之凝聚所產生之對元件特性之影響，相反藉由適度分散低分子化合物可使元件特性提高。

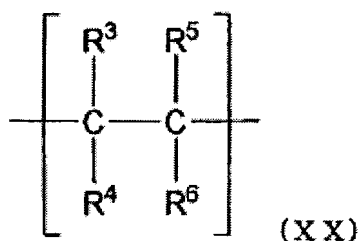
作為該等高分子化合物之具體例，可舉出下述者，但只要無損本發明之效果，則不限定於該等。

例如可舉出：二甲基矽氧烷、甲基烷基矽氧烷、甲基苯基

矽氧烷、甲基氫化矽氧烷、環狀矽氧烷等矽氧烷；烷基改質矽氧烷、聚醚改質矽氧烷、聚酯改質矽氧烷、芳烷基改質矽氧烷、氟烷基改質矽氧烷等聚矽氧油等。

又，作為本發明之有機電致發光元件用組成物中所含之上述高分子化合物，就化學性能及熱學上穩定方面而言，較佳的是下述式(XX)所表示之高分子化合物。

[化 3]



(上述式(XX)中， $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 分別獨立，表示氫原子、烷基、芳烷基及芳香族烴基之任一者。其中， $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 之至少一者表示碳數為 6 以上之芳香族烴基)

此處，作為烷基、芳烷基及芳香族烴基，較佳的是與作為上述包含矽氧烷鍵之高分子化合物之取代基而列舉之較佳例相同的基。

作為取代在 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 之至少一者上之芳香族烴基，可舉出碳數為 6~18 之芳香族烴基，例如可舉出：苯基、萘基、蒽基、菲基、四氫萘基、聯三苯基、蒽基、芘基、芘基、稠五苯基、甲基苯基、苄基、甲苄基、烷基萘基等。

再者，推測藉由以芳香族烴基取代 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ 之至少一者，可使式(XX)所表示之高分子化合物發揮出形成螺旋構造時

之立體阻礙的作用，因此高分子化合物分子內所保持之自由體積增大，可表現出低分子化合物之凝聚抑制效果。

本發明之高分子化合物可包含 2 種以上之以上述式(XX)所表示之重複單位。

式(XX)之碳-碳飽和鍵亦與矽氧烷鍵同樣地化學性質穩定，對元件特性之不良影響小，因此為較佳構造。推測式(XX)所表示之高分子化合物亦可與式(X)所表示之高分子化合物同樣地具有螺旋構造，因此可抑制發光材料及/或電荷輸送材料之凝聚。

作為該等高分子化合物之具體例，可舉出下述者，但只要無損本發明之效果，則不限定於該等。

例如可舉出：聚苯乙烯、聚甲基苯乙烯、聚乙基苯乙烯、聚丙基苯乙烯、聚丁基苯乙烯等烷基苯乙烯；其他之聚烯烴、聚苯等。

本發明之高分子化合物之重量平均分子量(Mw)通常為 1,000 以上，較佳的是 10,000 以上，又，通常為 1,000,000 以下，較佳的是 500,000 以下。

若為上述範圍內，則會對有機電致發光元件用組成物中之溶劑表現出適度之溶解性，因此於組成物之保存穩定性良好方面較佳。

本發明之高分子化合物之玻璃轉移溫度通常為 80℃ 以上，較佳的是 100℃ 以上，更佳的是 130℃ 以上。又，玻璃

轉移溫度越高，製成元件時之加熱步驟中之低分子化合物之凝聚抑制效果越好，其並無特別之上限，通常為 180℃ 以下。

若為上述範圍內，則製成元件時之加熱步驟中之低分子化合物之凝聚抑制效果較好，且元件驅動時之變形較少，故而較佳。

又，本發明之高分子化合物於常溫、常壓下在甲苯中之飽和溶解度通常為 0.02 重量%以上，較佳的是 0.2 重量%以上，更佳的是 2.0 重量%以上。又，高分子化合物之飽和溶解度之上限值為 50 重量%。

具有上述範圍內之飽和溶解度之高分子化合物，與組成物中所含之低分子化合物相比具有充分大之飽和溶解度，因此於成膜後之乾燥時，低分子化合物會先開始析出。此時，如上所述，析出之低分子化合物進入組成物中之高分子化合物之螺旋構造中，可期待抑制低分子化合物間之凝聚之效果，故而較佳。

有機電致發光元件用組成物中所含之高分子化合物，以相對於固形份之濃度計，通常為 1 重量%以上，較佳的是 5 重量%以上，更佳的是 10 重量%以上，又，通常未滿 50 重量%，較佳的是 40 重量%以下，更佳的是 30 重量%以下。

若為上述範圍內，則表現出與有機電致發光元件用組成物中所含之低分子成分適度之相溶性，因此於提高元件之發光特性方面較佳。

[增黏係數]

本發明之增黏係數係根據下述{增黏係數之算出方法}而算出。

{增黏係數之算出方法}

測定濃縮前之組成物(10 g)之黏度後，進行減壓乾燥，測定將組成物重量濃縮至 1/2(5 g)、1/3(3.3 g)、1/4(2.5 g)時之組成物之黏度。

將橫軸 x 設為上述濃縮濃度之倍數(1、2、3...)，將縱軸 y 設為黏度，利用指數函數對將測定資料打點而成之曲線進行近似，以下述式(1)之形式算出值。

$$y = \mu_1 \times \exp(n \times (x - 1)) \quad (1)$$

(上述式中， μ_1 為濃縮前之組成物之黏度，n 為增黏係數)

黏度之測定方法並無特別限制，例如可使用作為 E 型旋轉黏度計之 TV-20 型黏度計(東機產業公司製造)來測定組成物之黏度。

測定時之溫度為室溫(25°C)。於利用 E 型旋轉黏度計進行測定之情形時，轉速並無特別限制，於轉速 10~100 rpm 之範圍內進行。

(關於 n)

由式(1)所算出之增黏係數 n 通常為 0.2 以上，較佳的是 0.3 以上，更佳的是 0.4 以上，又，通常為 4 以下，較佳的是 3 以下，更佳的是 2 以下。

若為上述範圍內，則容易產生有機電致發光元件用組成物中之溶質之流動抑制效果，塗佈膜之平坦性充分。進而，不易抑制勻平，不易對塗佈膜面之表面粗度產生影響。

為了使上述增黏係數達到上述範圍，可藉由以下方式實現：以相對於固形份之濃度計，將有機電致發光元件用組成物中所含之高分子化合物設為通常 1 重量%以上，且通常 50 重量%以下。

增黏係數 n 為 0.2 以上之本發明之有機電致發光元件用組成物，可進一步發揮本發明之效果，其原因推測如下。即，若增黏係數 n 之值為上述範圍內，則由局部溶劑蒸發所伴隨之表面張力變化或溶劑擴散現象所引起的流動會被黏度之增加所抵消，因此容易產生有機電致發光元件用組成物中所含之溶質之流動抑制效果。推測若產生流動抑制效果，則可抑制膜內之溶質之偏析或偏在，因此使用組成物並藉由濕式成膜法所形成之膜的均勻性優異。

[本發明之有機電致發光元件用組成物之構成成分及組成]

本發明之有機電致發光元件用組成物除了上述特定之高分子化合物以外，更含有發光材料及電荷輸送材料，較佳的是以低分子化合物之形式含有之。

本發明之低分子化合物之分子量通常為 10000 以下，較佳的是 5000 以下，更佳的是 4000 以下，更佳的是 3000 以下，又，通常為 100 以上，較佳的是 200 以上，更佳的是 300

以上，更佳的是 400 以上之範圍。

{發光性低分子化合物}

本發明之有機電致發光元件用組成物較佳的是含有發光性低分子化合物作為低分子化合物。

作為發光性低分子化合物，若為規定為單一分子量的具有發光性質之化合物，則並無特別限制，可採用公知材料。例如，可為螢光發光性低分子化合物，亦可為磷光發光性低分子化合物，就內部量子效率之觀點而言，較佳的是磷光發光性低分子化合物。

再者，為了提高對溶劑之溶解性，較佳的是降低發光性低分子化合物之分子之對稱性或剛性，或者導入烷基等親油性取代基。

以下，列舉發光性低分子化合物中之螢光發光性低分子化合物的例子，但螢光發光性低分子化合物並不限定於以下之例示物。

作為發出藍色發光之螢光發光材料(藍色螢光發光材料)，例如可舉出：萘、芘、蒽、蔥、香豆素、蒽、對雙(2-苯基乙烯基)苯及其等之衍生物等。

作為發出供綠色發光之螢光發光材料(綠色螢光發光材料)，例如可舉出：喹吖啶酮衍生物、香豆素衍生物、 $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ 等鋁錯合物等。

作為發出黃色發光之螢光發光材料(黃色螢光發光材

料)，例如可舉出紅螢烯(rubrene)、呔酮(perimidone)衍生物等。

作為發出紅色發光之螢光發光材料(紅色螢光發光材料)，例如可舉出：DCM(4-(二氫基亞甲基)-2-甲基-6-(對二甲胺基苯乙烯基)-4H-吡喃)系化合物、苯并吡喃衍生物、若丹明衍生物、苯并硫吡喃衍生物、氮雜苯并硫吡喃等。

作為磷光發光材料，例如可舉出含有選自長週期型週期表(以下，只要無特別補充說明，稱作「週期表」之情形時，係指長週期型週期表)第7～11族中之金屬的有機金屬錯合物。

作為選自週期表第7～11族之金屬，較佳的是鈦、銦、鉍、銀、銻、鐵、銱、鉑、金等。

作為錯合物之配位基，較佳的是(雜)芳基吡啶配位基、(雜)芳基吡啶配位基等(雜)芳基與吡啶、吡啶、啡啉等連結而成之配位基，特佳的是苯基吡啶配位基、苯基吡啶配位基。此處，所謂(雜)芳基係表示芳基或雜芳基。

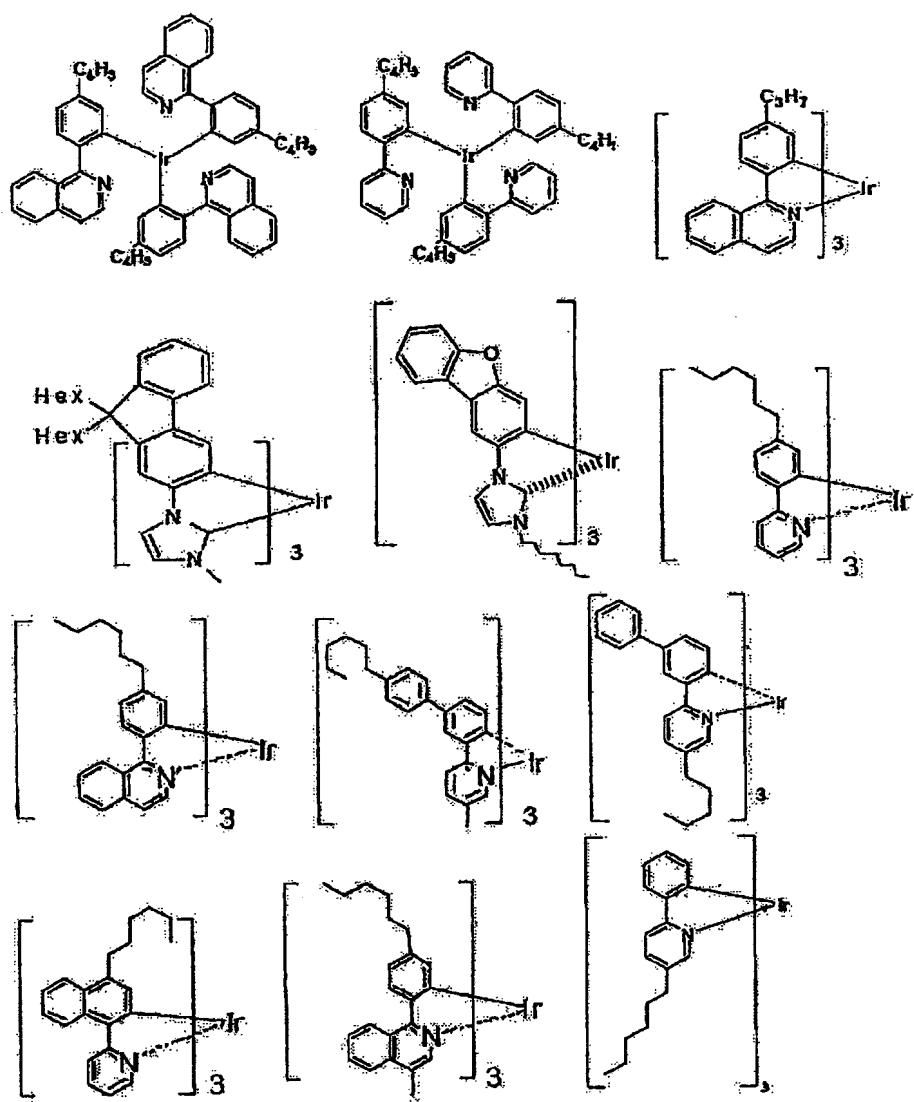
作為磷光發光材料，具體可舉出：三(2-苯基吡啶)銱、三(2-苯基吡啶)鈦、三(2-苯基吡啶)鉍、雙(2-苯基吡啶)鉑、三(2-苯基吡啶)鐵、三(2-苯基吡啶)銻、八乙基鉑卟啉、八苯基鉑卟啉、八乙基鉍卟啉、八苯基鉍卟啉等。

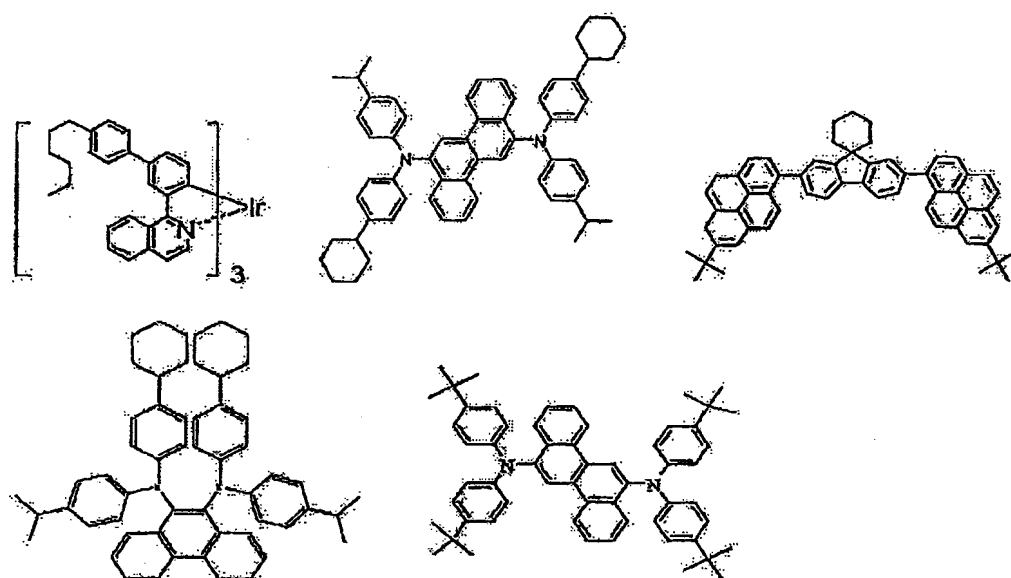
再者，上述發光材料可僅使用任意1種，亦可以任意組合及比率併用2種以上。

以下揭示發光性低分子化合物之具體例，但本發明並不限

定於該等。再者，Hex 表示己基。

[化 4]





{電荷輸送性低分子化合物}

本發明之有機電致發光元件用組成物較佳的是含有電荷輸送性低分子化合物作為低分子化合物。

於本發明中，電荷輸送性低分子化合物可僅使用 1 種，亦可以任意組合及比率併用 2 種以上。

於發光層中，較佳的是將發光材料用作摻雜材料，電荷輸送性低分子化合物用作主體材料。

電荷輸送性低分子化合物只要為先前有機電致發光元件之發光層中所使用之化合物即可，特佳的是用作發光層之主體材料之化合物。

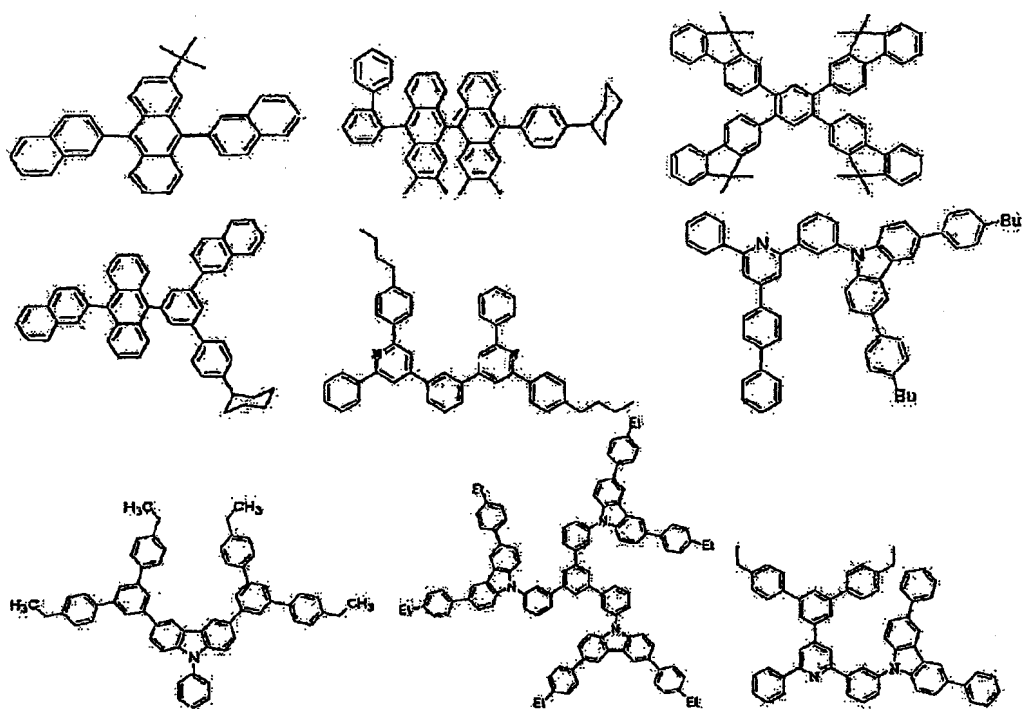
作為電荷輸送性低分子化合物，具體可舉出：芳香族胺系化合物、酞菁系化合物、卟啉系化合物、寡聚噻吩系化合物、聚噻吩系化合物、苄基苯基系化合物、以苄基連結三級胺而成之化合物、脒系化合物、矽氮烷系化合物、矽烷胺系化合

物、磷胺系化合物、喹吡啶酮系化合物、蔥系化合物、茈系化合物、呋唑系化合物、吡啶系化合物、啡啉系化合物、喹二唑系化合物、噻咯系化合物等。

例如可舉出：4,4'-雙[N-(1-萘基)-N-苯基胺基]聯苯所代表之含有2個以上三級胺且2個以上縮合芳香族環取代在氮原子上之芳香族二胺(日本專利特開平 5-234681 號公報)、4,4',4''-三(1-萘基苯基胺基)三苯基胺等具有星射構造之芳香族胺系化合物(J, Lumin., 72-74 卷、985 頁、1997 年)、包含三苯基胺之四聚物的芳香族胺系化合物(Chem. Commun., 2175 頁、1996 年)、2,2',7,7'-四(二苯基胺基)-9,9'-螺聯萸等萸系化合物(Synth. Metals, 91 卷、209 頁、1997 年)、4,4'-N,N'-二呋唑聯苯等呋唑系化合物、2-(4-聯苯基)-5-(對第三丁基苯基)-1,3,4-喹二唑(tBu-PBD)、2,5-雙(1-萘基)-1,3,4-喹二唑(BND)等喹二唑系化合物、2,5-雙(6'-(2',2''-聯吡啶基))-1,1-二甲基-3,4-二苯基噻咯(PyPySPyPy)等噻咯系化合物、4,7-二苯基-1,10-啡啉(BPhen, bathophenanthroline)、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉(BCP, bathocuproin)等啡啉系化合物等。

以下揭示電荷輸送性低分子化合物之具體例，但本發明並不限定於該等。再者，Bu 表示丁基。

[化 6]



{有機溶劑}

本發明之有機電致發光元件用組成物通常更含有有機溶劑。

本發明之有機電致發光元件用組成物中所含之有機溶劑之溶解性參數(Hildebrand Solubility Parameter)通常為 8 cal/cm^3 以上，較佳的是 8.5 cal/cm^3 以上，又，通常為 11 cal/cm^3 以下，較佳的是 10.5 cal/cm^3 以下。

進而，作為有機溶劑之溶解性，於常溫、常壓下，通常將發光性低分子化合物及電荷輸送性低分子化合物分別溶解 0.01 重量%以上，較佳的是溶解 0.05 重量%以上，更佳的是溶解 0.1 重量%以上。

以下舉出有機溶劑之具體例，但只要無損本發明之效果，

則並不限定於該等。

例如可舉出：正癸烷、環己烷、乙基環己烷、十氫萘、雙環己烷等烷烴類；甲苯、二甲苯、1,3,5-三甲基苯、環己基苯、四氫化萘等芳香族烴類；氯苯、二氯苯、三氯苯等鹵化芳香族烴類；1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、苯甲醚、苯乙醚、2-甲氧基甲苯、3-甲氧基甲苯、4-甲氧基甲苯、2,3-二甲基苯甲醚、2,4-二甲基苯甲醚、二苯基醚等芳香族醚類；乙酸苯酯、丙酸苯酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸正丁酯等芳香族酯類；環己酮、環辛酮、葑酮等脂環族酮類；環己醇、環辛醇等脂環族醇類；甲基乙基酮、二丁基酮等脂肪族酮類；丁醇、己醇等脂肪族醇類；乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、丙二醇-1-單甲基醚乙酸酯(PGMEA)等脂肪族醚類等。

其中較佳的是烷烴類及芳香族烴類。該等溶劑可單獨使用 1 種，又，亦可以任意組合及比率使用 2 種以上。

又，為了獲得更加均勻之膜，較佳的是以適當之速度將溶劑自剛成膜後之液膜中蒸發。因此，溶劑之沸點通常為 80℃ 以上，較佳的是 100℃ 以上，更佳的是 120℃ 以上，又，通常為 270℃ 以下，較佳的是 250℃ 以下，更佳的是沸點 230℃ 以下。

只要不會顯著有損本發明之效果，溶劑之使用量為任意量，相對於有機電致發光元件用組成物 100 重量份，較佳的

是 10 重量份以上，更佳的是 50 重量份以上，特佳的是 80 重量份以上，又，較佳的是 99.95 重量份以下，更佳的是 99.9 重量份以下，特佳的是 99.8 重量份以下。若含量低於下限，則存在黏性變得過高，成膜作業性降低之可能性。另一方面，若超出上限，則存在成膜後去除溶劑所獲得之膜之厚度不足，故難以成膜之傾向。再者，於作為有機電致發光元件用組成物而混合使用 2 種以上溶劑之情形時，使該等溶劑之合計滿足該範圍。

又，為了提高成膜性，本發明之有機電致發光元件用組成物可含有勻平劑或消泡劑等各種添加劑。

{其他材料}

進而，作為可含於本發明之有機電致發光元件用組成物中者，可舉出界面活性劑、黏度調整劑、填充粒子等。

作為界面活性劑，例如可使用陰離子性、陽離子性、非離子性、兩性界面活性劑等各種界面活性劑，就對電氣特性產生不良影響之可能性較低而言，較佳的是使用非離子性界面活性劑。

作為陰離子性界面活性劑，例如可舉出：「Emal 10」(花王公司製造)等烷基硫酸酯鹽系界面活性劑、及「Pelex NB-L」等烷基萘磺酸鹽系界面活性劑、及「Homogenol L-18」、「Homogenol L-100」等特殊高分子系界面活性劑等。於該等中，較佳的是特殊高分子系界面活性劑，更佳的是特

殊聚羧酸型高分子系界面活性劑。

又，作為陽離子性界面活性劑，例如可舉出：「Acetamin 24」(花王公司製造)等烷基胺鹽系界面活性劑、及「Quartamin 24P」、「Quartamin 86W」等 4 級銨鹽系界面活性劑等。於該等中，較佳的是 4 級銨鹽系界面活性劑，更佳的是硬脂基三甲基銨鹽系界面活性劑。

又，作為非離子系性界面活性劑，例如可舉出：「SH8400」(Toray Silicone 公司製造)、「KP341」(Silicone 公司製造)等聚矽氧系界面活性劑、「FC430」(住友 3M 公司製造)、「F470」(大日本油墨化學工業公司製造)、「DFX-18」(Neos 公司製造)等氟系界面活性劑、「Emulgen 104P」(花王公司製造)、「Emulgen A60」等聚氧乙烯系界面活性劑等。於該等中，較佳的是聚矽氧系界面活性劑，更佳的是具有於聚二甲基矽氧烷上加成聚醚基或芳烷基之側鏈而成之構造之所謂聚醚改質或芳烷基改質聚矽氧系界面活性劑。

界面活性劑可為 2 種以上之組合，可舉出：聚矽氧系界面活性劑/氟系界面活性劑、聚矽氧系界面活性劑/特殊高分子系界面活性劑、氟系界面活性劑/特殊高分子系界面活性劑之組合等。其中，較佳的是聚矽氧系界面活性劑/氟系界面活性劑。於該聚矽氧系界面活性劑/氟系界面活性劑之組合中，可舉出聚醚改質聚矽氧系界面活性劑/寡聚物型氟系界面活性劑等。具體而言，例如可舉出：「TSF 4460」(GE Toshiba

Silicone 公司製造)/「DFX-18」(Neos 公司製造)、「BYK-300」(BYK Chemie 公司製造)/「S-393」(Seimichemical 公司製造)、「KP340」(Shin-Etsu Silicone 公司製造)/「F-478」(大日本油墨公司製造)、「SH7PA」(Toray Silicone 公司製造)/「DS-401」(Daikin 公司製造)、「L-77」(Nippon Unicar 公司製造)/「FC4430」(住友 3M 公司製造)等。

本發明之有機電致發光元件用組成物之界面活性劑的含量通常為 0.01 重量%以上，較佳的是 0.05 重量%以上，又，通常為 1 重量%以下，較佳的是 0.2 重量%以下。

又，為了調節黏度，亦可含有黏度調整劑。作為黏度調整劑，例如可舉出：聚苯乙烯、聚胺基甲酸乙酯、聚醯胺等高分子系增黏劑、及高沸點芳香族或酮、酯等溶劑型稀釋劑。

本發明之有機電致發光元件用組成物之黏度調節劑的含量通常為 0.01 重量%以上，較佳的是 0.05 重量%以上，又，通常為 1 重量%以下，較佳的是 0.2 重量%以下。

又，為了調整塗佈膜厚及電氣特性，亦可含有填充粒子。作為填充粒子，例如可舉出酞菁或蒽醌等有機顏料、矽土或氧化鈦等無機顏料。

本發明之有機電致發光元件用組成物之填充粒子的含量通常為 0.01 重量%以上，較佳的是 0.05 重量%以上，又，通常為 1 重量%以下，較佳的是 0.5 重量%以下。

[有機電致發光元件用組成物之物性等]

本發明之有機電致發光元件用組成物之表面張力通常為 25 mN/m 以上，較佳的是 28 mN/m 以上，又，通常為 40 mN/m 以下，較佳的是 35 mN/m 以下。

若為上述範圍內，則噴墨或噴嘴印刷時之噴出穩定性良好。

又，本發明之有機電致發光元件用組成物之沸點通常為 150°C 以上，較佳的是 170°C 以上，又，通常為 270°C 以下，較佳的是 250°C 以下。

若為上述範圍內，則噴出穩定性與塗佈乾燥之均勻性良好。

又，本發明之有機電致發光元件用組成物之蒸氣壓通常為 1 Pa 以上，較佳的是 10 Pa 以上，又，通常為 200 Pa 以下，較佳的是 100 Pa 以下。

若為上述範圍內，則噴出穩定性與塗佈乾燥之均勻性良好。

又，本發明之有機電致發光元件用組成物之比重通常為 0.8 以上，較佳的是 0.85 以上，又，通常為 1.0 以下，較佳的是 0.95 以下。

若為上述範圍內，則噴墨或噴嘴印刷時之噴出穩定性良好。

[用途]

本發明之有機電致發光元件用組成物特佳的是用於濕式

成膜法。

本發明之所謂濕式成膜法，係指旋塗法、浸塗法、模塗法、棒塗法、刮塗法、輥塗法、噴塗法、毛細管塗佈法、組成物噴射法、噴嘴印刷法、網版印刷法、凹板印刷法、快乾印刷法、平版印刷等使用含有有機溶劑之組成物進行成膜之方法。就圖案化之容易度方面而言，較佳的是模塗法、輥塗法、噴塗法、組成物噴射法、快乾印刷法。

其中，由於容易於藉由觸排而劃分之區域內選擇性地進行濕式成膜，故而特佳的是使用噴墨法、及噴嘴印刷法。

再者，本發明之有機電致發光元件用組成物特佳的是用於形成有機電致發光元件中之發光層。

＜本發明之有機電致發光元件用組成物之製造方法＞

將本發明之有機電致發光元件用組成物之製造方法之一例表示如下，但本發明並不限定於該等。

特別是，本發明之有機電致發光元件用組成物可藉由使用以下所記載之方法、特別是較佳方法之組合等而製造。

[溶解步驟]

於本發明之有機電致發光元件用組成物之製造方法中，通常包含溶解步驟。

溶解步驟係對將固體混合於有機溶劑中而成之混合液進行攪拌，至以目視無法確認到固體懸浮之步驟。

本發明之有機電致發光元件用組成物可藉由使低分子化

合物溶解於有機溶劑中時，添加流變調整劑並使其溶解而製造。

所謂流變調整劑，係指為改變溶液之黏彈性行為而添加之材料，例如可舉出：矽土或黏土等無機系材料、及上述(非發光之聚合物)項中所記載之聚合物或寡聚物等有機系材料。其中，可於有機電致發光元件用組成物中較佳地使用聚合物系之流變調整劑，即上述(非發光之聚合物)之項中所記載之聚合物。

流變調整劑之分子量通常為 1000 以上，較佳的是 10,000 以上，又，通常為 1000,000 以下，較佳的是 500,000 以下。
(溶解條件)

溶解步驟中之溫度通常為 30℃ 以上，較佳的是 50℃ 以上，又，通常為 100℃ 以下，較佳的是 80℃ 以下。

若為上述範圍內，則可不發生有機溶劑蒸發而導致濃度改變、或者溶解度降低之情況，而獲得所需之濃度，就該方面而言較佳。

於溶劑中溶解溶質之情形時，可一面攪拌一面溶解。於該情形時，攪拌速度通常為 10 rpm 以上，較佳的是 20 rpm 以上，又，通常為 200 rpm 以下，較佳的是 100 rpm 以下。

溶解步驟之環境只要無損本發明之效果，則並無特別限制，可舉出惰性氣體。作為惰性氣體，例如可舉出氮氣、氬氣等，就容易操作方面而言，較佳的是氮氣。

[過濾步驟]

較佳的是於溶解後，進而進行過濾。

進行過濾之時期較佳的是上述溶解步驟剛結束後(於加熱之情形時，係冷卻至保管溫度後)、填充於保管容器中時、自保管容器中取出而即將使用前中之任一時期或其等之組合。

本發明之過濾所使用之過濾器的絕對過濾精度通常為 0.5 μm 以下，較佳的是 0.1 μm 以下。

<有機電致發光元件>

以下，參照圖 1，對使用本發明之有機電致發光元件用組成物所製造之有機電致發光元件之層構成及其一般形成方法等進行說明。

圖 1 係表示本發明之有機電致發光元件之構造例之剖面的示意圖，於圖 1 中，1 表示基板，2 表示陽極，3 表示電洞注入層，4 表示電洞輸送層，5 表示觸排，6 表示發光層，7 表示陰極，8 表示電子注入層，9 表示電子輸送層，11 表示電子阻擋層。

[基板]

基板係成為有機電致發光元件之支持體者，可使用石英或玻璃之板、金屬板或金屬箔、塑膠薄膜或片材等。特佳的是玻璃板、或聚酯、聚甲基丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚砜等透明合成樹脂之板。於使用合成樹脂基板之情形時，必需留意阻

氣性。若基板之阻氣性過小，則存在因通過基板之外部氣體而導致有機電致發光元件劣化之情形，故而不佳。因此，於合成樹脂基板之至少單面上設置緻密之氧化矽膜等而確保阻氣性之方法亦為較佳方法之一。

[陽極]

陽極係發揮向發光層側之層注入電洞之作用者。

該陽極通常係由鋁、金、銀、鎳、鈮、鉑等金屬，銦及/或錫之氧化物等金屬氧化物，碘化銅等鹵化金屬，碳黑，或聚(3-甲基噻吩)、聚吡咯、聚苯胺等導電性高分子等所構成。

陽極之形成通常多藉由濺鍍法、真空蒸鍍法等而進行。又，於使用銀等金屬微粒子、碘化銅等微粒子、碳黑、導電性金屬氧化物微粒子、導電性高分子微粉末等來形成陽極之情形時，將其分散於適當之黏合劑樹脂溶液中，並塗佈於基板上，藉此亦可形成陽極。進而，於使用導電性高分子之情形時，亦可藉由電解聚合直接於基板上形成薄膜、或者於基板上塗佈導電性高分子，而形成陽極(Appl. Phys. Lett., 60 卷、2711 頁、1992 年)。

陽極通常為單層構造，亦可視需要而製成包含複數材料之積層構造。

陽極之厚度根據所需透明性而有所不同。於需要透明性之情形時，通常將可見光之穿透率設為 60% 以上，較佳的是設為 80% 以上。於該情形時，陽極之厚度通常為 5 nm 以上，

較佳的是 10 nm 以上，又，通常為 1000 nm 以下，較佳的是 500 nm 以下之程度。於可為不透明之情形時，陽極之厚度為任意厚度，陽極之厚度亦可與基板相同。又，亦可進而於上述陽極上積層不同導電材料。

為了去除附著於陽極上之雜質，調整游離電位，而提高電洞注入性，較佳的是對陽極表面進行紫外線(UV)/臭氧處理，或者進行氧電漿、氬氣電漿處理。

○ [電洞注入層]

電洞注入層係自陽極向發光層輸送電洞之層，通常形成於陽極上。

本發明之電洞注入層之形成方法可為真空蒸鍍法，亦可為濕式成膜法，並無特別限制，就降低暗點之觀點而言，較佳的是藉由濕式成膜法形成電洞注入層。

○ 電洞注入層之膜厚通常為 5 nm 以上，較佳的是 10 nm 以上，又，通常為 1000 nm 以下，較佳的是 500 nm 以下之範圍。

{藉由濕式成膜法形成電洞注入層}

於藉由濕式成膜來形成電洞注入層之情形時，通常將構成電洞注入層之材料與適當之溶劑(電洞注入層用溶劑)加以混合，而製備成膜用之組成物(電洞注入層形成用組成物)，藉由適當之手法，將該電洞注入層形成用組成物塗佈於相當於電洞注入層之下層之層(通常為陽極)上進行成膜，並進行

乾燥，藉此形成電洞注入層。

(電洞輸送性化合物)

電洞注入層形成用組成物通常含有電洞輸送性化合物及溶劑作為電洞注入層之構成材料。

電洞輸送性化合物若為通常用於有機電致發光元件之電洞注入層之具有電洞輸送性之化合物，則可為聚合物等高分子化合物，亦可為單體等低分子化合物，較佳的是高分子化合物。

作為電洞輸送性化合物，就自陽極向電洞注入層之電荷注入障壁之觀點而言，較佳的是具有 4.5 eV $\sim$ 6.0 eV 之游離電位之化合物。作為電洞輸送性化合物之例，可舉出：芳香族胺衍生物、酞菁衍生物、卟啉衍生物、寡聚噻吩衍生物、聚噻吩衍生物、苜基苯基衍生物、以苜基連結三級胺而成之化合物、脒衍生物、矽氮烷衍生物、矽烷胺衍生物、磷胺衍生物、喹吖啶酮衍生物、聚苯胺衍生物、聚吡咯衍生物、聚苯乙炔衍生物、聚噻吩乙炔衍生物、聚噻啉衍生物、聚噻吩啉衍生物、碳等。

再者，於本發明中，所謂衍生物，例如以芳香族胺衍生物為例，係指包含芳香族胺本身及以芳香族胺作為主骨架之化合物者，可為聚合物，亦可為單體。

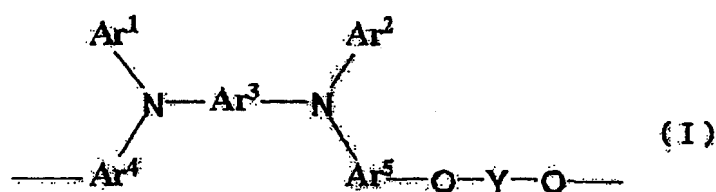
用作電洞注入層之材料之電洞輸送性化合物可單獨含有上述化合物中之任一種，亦可含有 2 種以上。於含有 2 種以

上之電洞輸送性化合物之情形時，其組合為任意，較佳的是將 1 種或 2 種以上之芳香族三級胺高分子化合物、與 1 種或 2 種以上之其他電洞輸送性化合物併用。

於上述例示中，就非晶質性、可見光之穿透率方面而言，較佳的是芳香族胺化合物，特佳的是芳香族三級胺化合物。此處，所謂芳香族三級胺化合物，係指具有芳香族三級胺構造之化合物，亦包含具有源自芳香族三級胺之基的化合物。

芳香族三級胺化合物之種類並無特別限制，就表面平滑化效果所產生之均勻發光方面而言，更佳的是重量平均分子量為 1000 以上且 1000000 以下之高分子化合物(重複單位連接而成之聚合型化合物)。作為芳香族三級胺高分子化合物之較佳例，可舉出具有下述式(I)所表示之重複單位的高分子化合物。

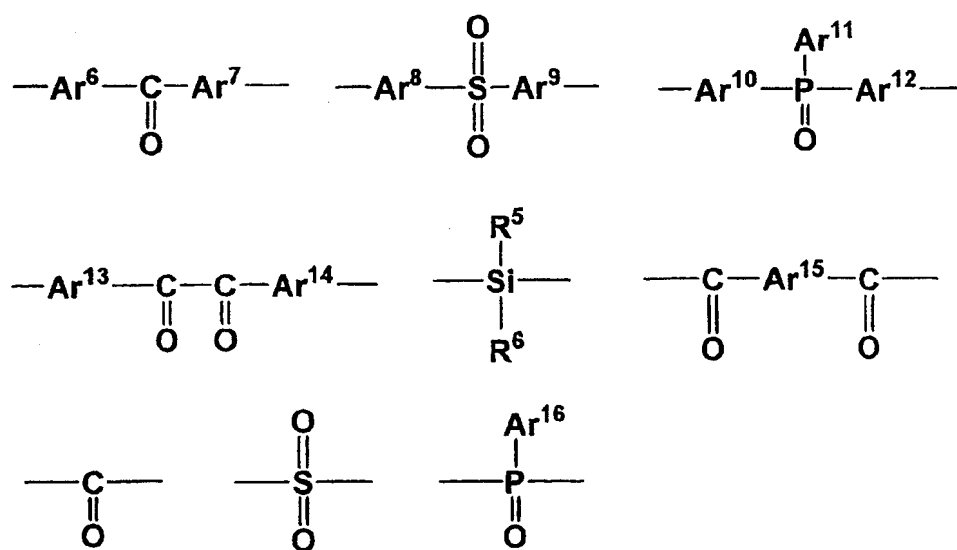
[化 7]



(式(I)中， Ar^1 及 Ar^2 分別獨立，表示可具有取代基之芳香族烴基或可具有取代基之芳香族雜環基。 $\text{Ar}^3 \sim \text{Ar}^5$ 分別獨立，表示可具有取代基之芳香族烴基或可具有取代基之芳香族雜環基。 Y 表示選自下述連結基群組中之連結基。又，於 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^5$ 中，鍵結於同一 N 原子上之兩個基亦可互相鍵結

而形成環)

[化 8]



(上述各式中， $\text{Ar}^6 \sim \text{Ar}^{16}$ 分別獨立，表示可具有取代基之芳香族烴基或可具有取代基之芳香族雜環基。 R^5 及 R^6 分別獨立，表示氫原子或任意之取代基)

作為 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^{16}$ 之芳香族烴基及芳香族雜環基，就高分子化合物之溶解性、耐熱性、電洞注入·輸送性方面而言，較佳的是源自苯環、萘環、菲環、噻吩環、吡啶環之基，更佳的是源自苯環、萘環之基。

$\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^{16}$ 之芳香族烴基及芳香族雜環基可更具有取代基。作為取代基之分子量，通常為 400 以下，其中較佳的是 250 以下之程度。作為取代基，較佳的是烷基、烯基、烷氧基、芳香族烴基、芳香族雜環基等。

於 R^5 及 R^6 為任意之取代基之情形時，作為該取代基，可舉出：烷基、烯基、烷氧基、矽烷基、矽烷氧基、芳香族烴

基、芳香族雜環基等。

作為具有式(I)所表示之重複單位的芳香族三級胺高分子化合物之具體例，可舉出國際公開第 2005/089024 號中所記載者。又，作為電洞輸送性化合物，較佳的是使作為聚噻吩衍生物之 3,4-乙烯二氧噻吩(3,4-ethylenedioxythiophene)於高分子量聚苯乙烯磺酸中進行聚合而成之導電性聚合物(PEDOT/PSS)。又，亦可為利用甲基丙烯酸酯等將該聚合物之末端封端而成者。

電洞注入層形成用組成物中之電洞輸送性化合物之濃度只要不會顯著有損本發明之效果，則可為任意濃度，就膜厚之均勻性方面而言，通常為 0.01 重量%以上，較佳的是 0.1 重量%以上，更佳的是 0.5 重量%以上，又，通常為 70 重量%以下，較佳的是 60 重量%以下，更佳的是 50 重量%以下。若該濃度過大，則可能產生膜厚不均，又，若過小，則可能於所成膜之電洞注入層中產生缺陷。

(電子接受性化合物)

電洞注入層較佳的是含有電子接受性化合物，因此較佳的是電洞注入層用組成物亦含有電子接受性化合物。作為電子接受性化合物，較佳的是具有氧化能力且具有自上述電洞輸送性化合物接受一個電子之能力的化合物。具體而言，較佳的是電子親和力為 4 eV 以上之化合物，更佳的是 5 eV 以上之化合物。

作為電子接受性化合物，例如可舉出選自由三芳基硼化合物、鹵化金屬、路易斯酸、有機酸、鎔鹽、芳基胺與鹵化金屬之鹽、及芳基胺與路易斯酸之鹽所組成之群組中之 1 種或 2 種以上之化合物等。進而，具體可舉出：4-異丙基-4'-甲基二苯基鎔四(五氟苯基)硼酸鹽、三苯基鎔四氟硼酸鹽等經有機基取代之鎔鹽(國際公開第 2005/089024 號)；氯化銦(III)(日本專利特開平 11-251067 號公報)、過氧二硫酸銨等高原子價之無機化合物；四氟乙烯等氟基化合物、三(五氟苯基)硼烷(日本專利特開 2003-31365 號公報)等芳香族硼化合物；富勒烯衍生物；碘等。再者，電子接受性化合物可僅使用 1 種，亦可以任意組合及任意比率併用 2 種以上。

該等電子接受性化合物可氧化電洞輸送性化合物，故可提高電洞注入層之導電率。

電子接受性化合物相對於電洞輸送性化合物之含量通常為 0.1 莫耳%以上，較佳的是 1 莫耳%以上。其中，通常為 100 莫耳%以下，較佳的是 40 莫耳%以下。

(溶劑)

較佳的是電洞注入層用組成物所含之溶劑中至少 1 種為可溶解電洞注入層之材料的溶劑。

又，溶劑之沸點通常為 110°C 以上，較佳的是 140°C 以上，更佳的是 200°C 以上，通常為 400°C 以下，較佳的是 300°C 以下。若溶劑之沸點過低，則存在所形成之膜之乾燥速度較

快，膜質惡化之可能性。又，若溶劑之沸點過高，則存在乾燥步驟之溫度變高，而對其他層及基板 1(例如玻璃基板)產生不良影響之可能性。

若列舉溶劑之例，則可舉出：醚系溶劑、酯系溶劑、芳香族烴系溶劑、醯胺系溶劑等。具體而言，作為醚系溶劑，例如可舉出：乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、丙二醇-1-單甲基醚乙酸酯(PGMEA)等脂肪族醚；1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、苯甲醚、苯乙醚、2-甲氧基甲苯、3-甲氧基甲苯、4-甲氧基甲苯、2,3-二甲基苯甲醚、2,4-二甲基苯甲醚等芳香族醚等。又，作為酯系溶劑，例如可舉出：乙酸苯酯、丙酸苯酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸正丁酯等芳香族酯等。進而，作為芳香族烴系溶劑，例如可舉出：甲苯、二甲苯、環己基苯、3-異丙基聯苯、1,2,3,4-四甲基苯、1,4-二異丙基苯、環己基苯、甲基萘等。又，作為醯胺系溶劑，例如可舉出：N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等。又，除此以外，二甲基亞碲等亦可用作溶劑。

於上述溶劑中，較佳的是溶解電洞注入層之材料之能力(溶解能力)、或與材料之親和性較高之溶劑。其原因在於，可任意設定電洞注入層用組成物之濃度，而製備成膜步驟之效率優異之濃度之組成物。

再者，溶劑可使用 1 種，亦可以任意組合及任意比率併用 2 種以上。

(其他成分)

作為電洞注入層之材料，只要不會顯著有損本發明之效果，則除了電洞輸送性化合物及電子接受性化合物以外，亦可更含有其他成分。作為其他成分之例，可舉出各種發光材料、電子輸送性化合物、黏合劑樹脂、塗佈性改良劑等。再者，其他成分可使用 1 種，亦可以任意組合及任意比率併用 2 種以上。

(成膜方法)

於製備電洞注入層用組成物後，藉由濕式成膜法，將該組成物塗佈於相當於電洞注入層之下層的層(通常為陽極)上，並進行乾燥，藉此形成電洞注入層。於塗佈後，通常藉由加熱等進行乾燥。於加熱步驟中，所使用之加熱手段只要不會顯著有損本發明之效果，則並無限定。若列舉加熱手段之例，則可舉出：潔淨烘箱、加熱板、紅外線、鹵素加熱器、微波照射等。其中，為了均勻地向膜整體供給熱量，較佳的是潔淨烘箱及加熱板。其中，於電洞注入層用組成物含有本發明之芳基胺聚合物之情形時，係於塗佈後使其進行交聯。

再者，於藉由真空蒸鍍法形成層之情形時，首先將材料(電洞輸送性化合物、電子接受性化合物等)之 1 種或 2 種以上添加至設置於真空容器內之坩鍋中(於使用 2 種以上材料之情形時，添加至各個坩鍋中)，利用適當之真空泵對真空容器內進行排氣，直至達到 10^{-4} Pa 左右為止。其後，加熱坩

鍋(於使用 2 種以上材料之情形時，加熱各個坩鍋)，控制蒸發量而進行蒸發(於使用 2 種以上材料之情形時，分別獨立控制蒸發量而進行蒸發)，於與坩鍋相向放置之基板之陽極上形成電洞注入層。再者，於使用 2 種以上材料之情形時，亦可將其等之混合物添加至坩鍋中，進行加熱、蒸發而形成電洞注入層。

電洞注入層之膜厚通常為 5 nm 以上，較佳的是 10 nm 以上，又，通常為 1000 nm 以下，較佳的是 500 nm 以下之範圍。若膜厚過薄，則存在電洞注入能變得不充分之可能性，若過厚，則存在電阻變高之可能性。

再者，電洞注入層可設為包含單一層之構成，亦可設為複數層積層而成之構成。於後者之情形時，複數層可為包含同一材料之層，亦可為包含不同材料之層。

[電洞輸送層]

本發明之電洞輸送層之形成方法可為真空蒸鍍法，亦可為濕式成膜法，並無特別限制，就降低暗點之觀點而言，較佳的是藉由濕式成膜法形成電洞輸送層。

電洞輸送層於存在電洞注入層之情形時可形成於電洞注入層上，於不存在電洞注入層之情形時可形成於陽極上。又，本發明之有機電致發光元件可為省略電洞輸送層之構成。

作為形成電洞輸送層之材料，較佳的是電洞輸送性較高，

且可高效率地輸送所注入之電洞的材料。因此，較佳的是游離電位較小，對可見光之透明性較高，電洞遷移率較大，穩定性優異，於製造時及使用時難以產生成為陷阱之雜質。又，多數情形下其係與發光層接觸，故而較佳的是不產生以下情形：將來自發光層之發光淬滅，或者與發光層之間形成激發複合物而導致效率降低。

作為上述電洞輸送層之材料，為先前用作電洞輸送層之構成材料之材料即可，例如可舉出作為用於上述電洞注入層之電洞輸送性化合物而例示者。又，可舉出：芳基胺衍生物、萸衍生物、螺環衍生物、呋唑衍生物、吡啶衍生物、吡嗪衍生物、嘧啶衍生物、三嗪衍生物、喹啉衍生物、啡啉衍生物、酞菁衍生物、卟啉衍生物、噻咯衍生物、寡聚噻吩衍生物、縮合多環芳香族衍生物、金屬錯合物等。

又，例如可舉出：聚乙烯呋唑衍生物、聚芳基胺衍生物、聚乙烯三苯基胺衍生物、聚萸衍生物、聚伸芳基衍生物、含有四苯基聯苯胺之聚伸芳基醚砜衍生物、聚芳乙炔衍生物、聚矽氧烷衍生物、聚噻吩衍生物、聚(對苯乙炔)衍生物等。該等可為交替共聚物、無規聚合物、嵌段聚合物或接枝共聚物之任一者。又，亦可為於主鏈上具有分枝且具有 3 個以上末端部之高分子、或所謂樹枝狀聚合物。

其中，較佳的是聚芳基胺衍生物或聚伸芳基衍生物。

作為聚芳基胺衍生物，較佳的是包含下述式(II)所表示之



2 個以上直接鍵結而成之基。

就溶解性、耐熱性方面而言， Ar^a 及 Ar^b 較佳的是分別獨立為源自選自由苯環、萘環、蒽環、菲環、聯伸三苯環、芘環、噻吩環、吡啶環、萆環所組成之群組中之環的基，及 2 個以上苯環連結而成之基(例如聯苯基或聯三苯基)。

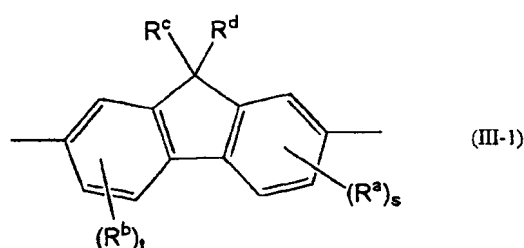
其中，較佳的是源自苯環之基(苯基)、2 個苯環連結而成之基(聯苯基)、及源自萆環之基(萆基)。

作為 Ar^a 及 Ar^b 之芳香族烴基及芳香族雜環基可具有之取代基，可舉出：烷基、烯基、炔基、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、二烷基胺基、二芳基胺基、鹽基、鹵素原子、鹵烷基、烷硫基、芳硫基、矽烷基、矽烷氧基、氰基、芳香族烴環基、芳香族雜環基等。

作為聚伸芳基衍生物，可舉出重複單位中具有作為上述式(II)中之 Ar^a 及 Ar^b 而例示之可具有取代基之芳香族烴基或芳香族雜環基等之伸芳基的聚合物。

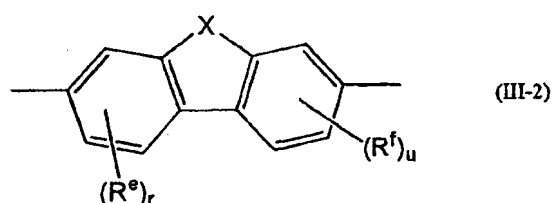
作為聚伸芳基衍生物，較佳的是具有包含下述式(III-1)及/或下述式(III-2)之重複單位之聚合物。

[化 10]



(式(III-1)中， R^a 、 R^b 、 R^c 及 R^d 分別獨立，表示烷基、烷氧基、苯基烷基、苯基烷氧基、苯基、苯氧基、烷基苯基、烷氧基苯基、烷基羰基、烷氧基羰基、或羧基。 t 及 s 分別獨立，表示0~3之整數。於 t 或 s 為2以上之情形時，一分子中所含之複數之 R^a 或 R^b 可相同亦可不同，鄰接之 R^a 或 R^b 彼此可形成環)

[化 11]

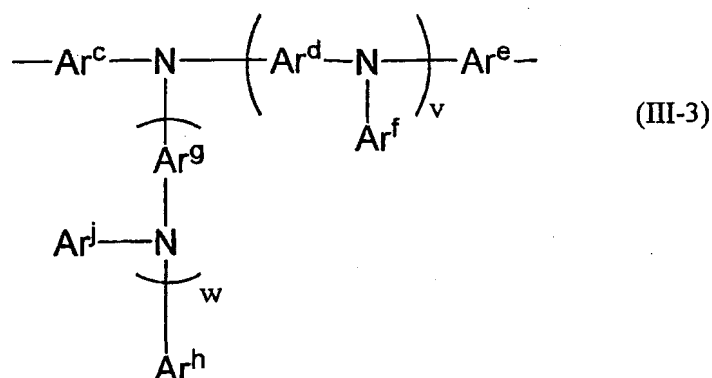


(式(III-2)中， R^e 及 R^f 分別獨立，表示與上述式(III-1)中之 R^a 、 R^b 、 R^c 或 R^d 相同之含義。 r 及 u 分別獨立，表示0~3之整數。於 r 或 u 為2以上之情形時，一分子中所含之複數之 R^e 及 R^f 可相同亦可不同，鄰接之 R^e 及 R^f 彼此可形成環。
X表示構成5員環或6員環之原子或原子群組)

作為X之具體例，可為-O-、-BR-、-NR-、-SiR₂-、-PR-、-SR-、-CR₂-或該等鍵結而成之基。再者，R表示氫原子或任意之有機基。本發明之所謂有機基，係含有至少一個碳原子之基。

又，作為聚伸芳基衍生物，較佳的是除了具有包含上述式(III-1)及/或上述式(III-2)之重複單位以外，更包含下述式(III-3)所表示之重複單位。

[化 12]



(式(III-3)中， $\text{Ar}^c \sim \text{Ar}^j$ 分別獨立，表示可具有取代基之芳香族烴基或芳香族雜環基。 v 及 w 分別獨立，表示 0 或 1)

作為 $\text{Ar}^c \sim \text{Ar}^j$ 之具體例，與上述式(II)中之 Ar^a 及 Ar^b 相同。

作為上述式(III-1)~(III-3)之具體例及聚伸芳基衍生物之具體例等，可舉出日本專利特開 2008-98619 號公報中所記載者。

於藉由濕式成膜法形成電洞輸送層之情形時，與上述電洞注入層之形成同樣地，於製備電洞輸送層形成用組成物後，進行濕式成膜，然後加熱使其乾燥。

於電洞輸送層形成用組成物中，除了上述電洞輸送性化合物以外，亦含有溶劑。所使用之溶劑與上述電洞注入層形成用組成物中所使用者相同。又，成膜條件、加熱乾燥條件等亦與電洞注入層之形成之情形相同。

於藉由真空蒸鍍法形成電洞輸送層之情形時，其成膜條件等亦與上述電洞注入層之形成之情形相同。

電洞輸送層除了上述電洞輸送性化合物以外，亦可含有各

種發光材料、電子輸送性化合物、黏合劑樹脂、塗佈性改良劑等。

又，電洞輸送層可為使交聯性化合物交聯而形成之層。交聯性化合物係具有交聯性基之化合物，其藉由進行交聯而形成網狀高分子化合物。

若列舉該交聯性基之例，則可舉出：源自氧雜環丁烷、環氧化合物等環狀醚之基；源自乙烯基、三氟乙烯基、苯乙烯基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、桂皮醯基等之不飽和雙鍵的基；源自苯并環丁烯之基等。

交聯性化合物可為單體、寡聚物、聚合物之任一者。交聯性化合物可僅含有 1 種，亦可以任意組合及比率含有 2 種以上。

作為交聯性化合物，較佳的是使用具有交聯性基之電洞輸送性化合物。作為電洞輸送性化合物，可舉出上述所例示者，且可舉出交聯性基鍵結於該等電洞輸送性化合物之主鏈或側鏈上而成者。特佳的是交聯性基經由伸烷基等連結基而鍵結於主鏈上。又，特別是作為電洞輸送性化合物，較佳的是包含具有交聯性基之重複單位的聚合物，較佳的是具有交聯性基直接或經由連結基鍵結於上述式(II)或式(III-1)～(III-3)上而成之重複單位的聚合物。

作為交聯性化合物，較佳的是使用具有交聯性基之電洞輸送性化合物。若列舉電洞輸送性化合物之例，則可舉出：吡

啖衍生物、吡咩衍生物、嘑啖衍生物、三咩衍生物、喹咩衍生物、啡咩衍生物、咭啖衍生物、酖菁衍生物、吡咩衍生物等含氮芳香族化合物衍生物；三苯基胺衍生物；噻咯衍生物；寡聚噻吩衍生物、縮合多環芳香族衍生物、金屬錯合物等。其中，較佳的是吡啖衍生物、吡咩衍生物、嘑啖衍生物、三咩衍生物、喹咩衍生物、啡咩衍生物、咭啖衍生物等含氮芳香族衍生物；三苯基胺衍生物、噻咯衍生物、縮合多環芳香族衍生物、金屬錯合物等，特佳的是三苯基胺衍生物。

於使交聯性化合物交聯而形成電洞輸送層時，通常係製備將交聯性化合物溶解或分散於溶劑中而成之電洞輸送層形成用組成物，藉由濕式成膜進行成膜而使其交聯。

於電洞輸送層形成用組成物中，除了交聯性化合物以外，亦可含有促進交聯反應之添加物。若列舉促進交聯反應之添加物之例，則可舉出：烷基苯酮化合物、醯基氧化膦化合物、二茂金屬化合物、肟酯化合物、偶氮化合物、鎘鹽等聚合起始劑及聚合促進劑；縮合多環烴、吡咩化合物、二芳基酮化合物等光增感劑等。

又，亦可更含有勻平劑、消泡劑等塗佈性改良劑；電子接受性化合物；黏合劑樹脂等。

電洞輸送層形成用組成物通常含有交聯性化合物 0.01 重量%以上，較佳的是含有 0.05 重量%以上，更佳的是含有 0.1 重量%以上，通常含有 50 重量%以下，較佳的是含有 20

重量%以下，更佳的是含有 10 重量%以下。

使含有上述濃度之交聯性化合物的電洞輸送層形成用組成物於下層(通常為電洞注入層)上成膜後，藉由加熱及/或光等之電磁能照射使交聯性化合物交聯，而形成網狀高分子化合物。

成膜時之溫度、濕度等條件與上述電洞注入層之濕式成膜時相同。

○ 成膜後之加熱方法並無特別限定。作為加熱溫度條件，通常為 120℃ 以上，較佳的是 400℃ 以下。

作為加熱時間，通常為 1 分鐘以上，較佳的是 24 小時以下。作為加熱手段，並無特別限定，可使用將具有形成膜之層的積層體置於加熱板上，或者於烘箱內進行加熱等手段。例如可使用於加熱板上，以 120℃ 以上之溫度加熱 1 分鐘以上等條件。

○ 於光等之電磁能照射之情形時，可舉出如下方法等：直接使用超高壓水銀燈、高壓水銀燈、鹵素燈、紅外燈等紫外光·可見光·紅外光源進行照射；或者使用內建上述光源之光罩對準曝光機、輸送帶型光照射裝置進行照射。於光以外之電磁能照射之情形時，例如可舉出使用照射由磁控管所產生之微波的裝置即所謂微波爐進行照射之方法。作為照射時間，較佳的是設定為降低膜之溶解性所需之條件，通常照射 0.1 秒以上，較佳的是照射 10 小時以下。

加熱及光等之電磁能照射可分別單獨進行，或者組合進行。於組合之情形時，實施之順序並無特別限定。

以上述方式所形成之電洞輸送層之膜厚通常為 5 nm 以上，較佳的是 10 nm 以上，又，通常為 300 nm 以下，較佳的是 100 nm 以下。

{觸排}

亦可於基板上或電洞輸送層上，以圖案狀設置觸排。觸排之圖案之形狀並無特別限定，可根據發光層 6 之形狀及陰極之形狀等而適當選擇，較佳的是網狀圖案或條紋狀圖案。

於設置於由觸排所劃分之區域的層為發光層之情形時，可設為使發光區域之圖案反轉而成之圖案等。於以劃分陰極等為目的而進行設置之情形時，可將上述觸排用作陰極隔離壁，而用於有機電致發光面板中之陰極之條紋狀圖案化。

又，觸排之剖面形狀亦並無特別限定，例如剖面形狀可為矩形，亦可為半圓形，又，亦可為倒錐形之梯形狀或錐形之梯形狀等。又，自觸排之上方所見之形狀亦並無特別限定，可為具有矩形、橢圓形、或角呈圓形之長方形等之開口部的形狀、或者直線狀之形狀。

作為觸排材料，若為可以目標圖案狀形成觸排之材料，則並無特別限定，例如觸排可設為具有電荷輸送性者。於觸排具有電荷輸送性之情形時，存在即便於發光面內存在觸排材料之殘渣(剝離不良)時，仍可減少元件之發光不均之優點。

作為上述觸排之材料，具體可使用網版印刷抗蝕材料、光阻劑等抗蝕材料、或用於上述電洞輸送層之形成之材料等。

網版印刷抗蝕材料直接將樹脂僅印刷於所需部分，故於使用網版印刷抗蝕材料作為觸排材料之情形時，相對浪費較少，又，亦易於應對大面積。又，無需顯影步驟，故存在不會產生由顯影液等所導致之電洞輸送層之特性降低之優點。又，光阻劑現已通用，故於使用光阻劑作為觸排材料之情形時，存在如下優點：可使用已知條件作為製程條件，微細加工精度較高，進而藉由適當設定含有正型、負型等種類之材料選擇、曝光、顯影、烘烤等之條件，可相對容易地製作倒錐形之梯形狀或錐形之梯形狀等剖面形狀。

又，作為使用電洞輸送層之形成所使用之材料作為上述觸排材料的優點，例如有如下方面：於圖案化後，即便於電洞輸送層上殘留有殘渣時，對機能性層產生影響之可能性亦較小。或者可舉出如下優點：利用使用光罩之光微影法等，以電洞輸送層之材料形成具有凹型之剖面形狀且兼用作電洞輸送層與觸排之構造，而可簡化製造步驟。

作為用作上述觸排材料之光阻劑，可使用正型、負型之任一者。作為正型光阻劑之例，可舉出：TELR-P003 PM(東京應化工業公司製造)、MCPR i7010N(Rohm and Hass 公司製造)。作為負型光阻劑之例，有 ZPN2464(Japan Zeon 公司製造)。所使用之光阻劑較佳的是根據形成觸排之目的而進行

選擇。例如，於形成為噴墨印刷用之情形時，較佳的是使用適於形成具有錐形剖面之觸排的光阻劑。另一方面，於將觸排形成為被動矩陣顯示器等中之陰極隔離壁之情形時，較理想的是使用適於形成具有倒錐形剖面之觸排的光阻劑。

又，作為與電洞輸送層相同之材料，可使用上述電洞注入層及電洞輸送層之欄中所說明之材料、及下述電洞阻擋層、發光層、電子輸送層、電子注入層、電子阻擋層等之欄中所說明之任一種材料。於本實施形態中，為了良好地分開塗佈不同發光色，較理想的是於形成觸排後立即將發光層成膜，就該觀點而言，上述中較佳的是與發光層鄰接之層。

觸排之膜厚只要不會顯著有損本發明之效果，則可為任意厚度，通常為 10 nm 以上，較佳的是 100 nm 以上，又，通常為 100 μm 以下，較佳的是 10 μm 以下之範圍。藉此，可抑制機能性層(此處為發光層 6)或機能性層以後所成膜之層之膜厚不均。再者，於成膜於電洞輸送層上之第 1 層為發光層 6 之情形時，特佳的是觸排之膜厚大於發光層 6 之膜厚。

又，觸排之寬度只要不會顯著有損本發明之效果，則可為任意寬度，就光阻劑之解析度、設置有觸排之層與觸排之密著性等方面而言，通常為 1 μm 以上，較佳的是 10 μm 以上。又，通常上述設置有觸排之區域通常設為有機電致發光元件之非發光區域，故就有機電致發光元件之發光效率及發光面積等方面而言，觸排之寬度通常為 500 μm 以下，較

佳的是 100 μm 以下。

[發光層]

於電洞注入層上設置發光層，或於設置有電洞輸送層之情形時，於電洞輸送層上設置發光層。發光層係於提供電場之電極 2、9 之間，藉由自陽極所注入之電洞、與自陰極所注入之電子之再結合被激發，而成為主要發光源之層。

發光層較佳的是使用本發明之有機電致發光元件用組成物，利用濕式成膜法而形成。即，本發明之有機電致發光元件用組成物較佳的是發光層形成用組成物。

{發光層之形成方法}

於藉由濕式成膜法形成發光層之情形時，將上述[低分子化合物]之項中所記載之化合物溶解於溶劑中，而製備發光層用組成物，塗佈該組成物，進行乾燥。又，亦可視需要於塗佈後進行交聯。成膜、乾燥、交聯等只要與電洞注入層及電洞輸送層等同樣地進行即可。

發光層之膜厚只要不會顯著有損本發明之效果，則可為任意厚度，通常為 3 nm 以上，較佳的是 5 nm 以上，又，通常為 200 nm 以下，較佳的是 100 nm 以下之範圍。若發光層之膜厚過薄，則可能於膜上產生缺陷，若過厚，則驅動電壓可能上升。

[電洞阻擋層]

亦可於發光層與下述電子注入層之間設置電洞阻擋層。電

洞阻擋層係以與發光層之陰極側之界面接觸之方式積層於發光層上的層。

該電洞阻擋層具有如下作用：阻止自陽極移動來之電洞到達陰極；及將自陰極注入之電子高效率地向發光層方向輸送。

作為構成電洞阻擋層之材料的要求物性，可舉出：電子遷移率較高、電洞遷移率較低，能隙(HOMO、LUMO 之差)較大，激發三重態能階(T1)較高。作為滿足上述條件之電洞阻擋層之材料，例如可舉出：雙(2-甲基-8-羥基喹啉)(苯酚)鋁、雙(2-甲基-8-羥基喹啉)(三苯基矽烷醇)鋁等混合配位基錯合物；雙(2-甲基-8-喹啉)鋁- μ -側氧基-雙-(2-甲基-8-喹啉)鋁雙核金屬錯合物等金屬錯合物；二苯乙烯基聯苯衍生物等苯乙烯基化合物(日本專利特開平 11-242996 號公報)；3-(4-聯苯基)-4-苯基-5-(4-第三丁基苯基)-1,2,4-三唑等三唑衍生物(日本專利特開平 7-41759 號公報)；2,9-二甲基-4,7-聯苯-1,10-啡啉等啡啉衍生物(日本專利特開平 10-79297 號公報)等。進而，國際公開第 2005/022962 號中所記載之包含至少 1 個 2,4,6 位經取代之吡啶環之化合物亦可較佳地用作電洞阻擋層之材料。

再者，電洞阻擋層之材料可使用 1 種，亦可以任意組合及任意比率併用 2 種以上。

電洞阻擋層之形成方法並無限制。因此，可利用濕式成膜

法、蒸鍍法、及其他方法形成。

電洞阻擋層之膜厚只要不會顯著有損本發明之效果，則可為任意厚度，通常為 0.3 nm 以上，較佳的是 0.5 nm 以上，又，通常為 100 nm 以下，較佳的是 50 nm 以下。若電洞阻擋層過薄，則存在因電洞阻擋能力不足而導致發光效率降低之情形，若電洞阻擋層過厚，則存在元件之電壓變高之情形。

[電子輸送層]

亦可於發光層與下述電子注入層之間設置電子輸送層 7。

電子輸送層 7 具有進一步提高元件之發光效率之作用。

作為構成電子輸送層 7 之材料的要求物性，可舉出：於提供電場之電極 2、9 之間，可將自陰極所注入之電子高效率地向發光層方向輸送。作為滿足上述條件之材料，可舉出電子輸送性化合物。其中，通常使用來自陰極或電子注入層之電子注入效率較高，且具有較高之電子遷移率，可高效率地輸送所注入之電子的化合物。若列舉其例，則可舉出：8-羥基喹啉之鋁錯合物等金屬錯合物(日本專利特開昭 59-194393 號公報)、10-羥基苯并[h]喹啉之金屬錯合物、呔二唑衍生物、二苯乙烯基聯苯衍生物、噻咯衍生物、3-羥基黃酮金屬錯合物、5-羥基黃酮金屬錯合物、苯并呔唑金屬錯合物、苯并噻唑金屬錯合物、三苯并咪唑基苯(美國專利第 5645948 號說明書)、喹呔啉化合物(日本專利特開平 6-207169 號公報)、啡啉衍生物(日本專利特開平 5-331459

號公報)、2-第三丁基-9,10-N,N'-二氰基蒽醌二亞胺、n 型氮化非晶質碳化矽、n 型硫化鋅、n 型硒化鋅等。

再者，電子輸送層 7 之材料可使用 1 種，亦可以任意組合及任意比率併用 2 種以上。

電子輸送層 7 之形成方法並無限制。因此，可利用濕式成膜法、蒸鍍法、及其他方法形成。

電子輸送層 7 之膜厚只要不會顯著有損本發明之效果，則可為任意厚度，通常為 1 nm 以上，較佳的是 5 nm 以上，又，通常為 300 nm 以下，較佳的是 100 nm 以下之範圍。

[電子注入層]

電子注入層係發揮將自陰極所注入之電子高效率地注入至發光層中之作用的層。為了高效率地進行電子注入，形成電子注入層之材料較佳的是功函數較低之金屬。

作為其例，可使用鈉或鉍等鹼金屬、鋇或鈣等鹼土金屬等。於該情形時，電子注入層之膜厚較佳的是 0.1 nm 以上且 5 nm 以下。

進而，藉由在 4,7-二苯基-1,10-啡啉等含氮雜環化合物或 8-羥基喹啉之鋁錯合物等金屬錯合物所代表之有機電子輸送化合物中摻雜鈉、鉀、鉍、鋰、銣等鹼金屬(記載於日本專利特開平 10-270171 號公報、日本專利特開 2002-100478 號公報、日本專利特開 2002-100482 號公報等中)，可同時實現電子注入·輸送性提高之優異膜質，故而較佳。該情形

之膜厚通常為 5 nm 以上，其中較佳的是 10 nm 以上，又，通常為 200 nm 以下，其中較佳的是 100 nm 以下。

再者，電子注入層之材料可使用 1 種，亦可以任意組合及任意比率併用 2 種以上。

電子注入層之形成方法並無限制。因此，可利用濕式成膜法、蒸鍍法、及其他方法形成。

[陰極]

○ 陰極係發揮將電子注入至發光層側之層(電子注入層或發光層等)中之作用者。

作為陰極之材料，可使用與上述陽極中所使用之材料相同者，為了高效率地進行電子注入，較佳的是功函數較低之金屬。若列舉其例，則可使用錫、鎂、銦、鈣、鋁、銀等適當之金屬或其等之合金。作為具體例，可舉出：鎂-銀合金、鎂-銦合金、鋁-鋰合金等之低功函數合金電極。

○ 再者，陰極之材料可使用 1 種，亦可以任意組合及任意比率併用 2 種以上。

陰極之膜厚通常與陽極相同。

進而，若為了保護包含低功函數金屬之陰極而於其上進而積層功函數較高且於空氣中穩定之金屬層(未圖示)，則元件之穩定性增加，故而較佳。為了實現該目的，例如可使用鋁、銀、銅、鎳、鉻、金、鉑等金屬。再者，該等材料可使用 1 種，亦可以任意組合及任意比率併用 2 種以上。

[其他層]

本發明之有機電致發光元件可於不脫離其主旨之範圍內具有其他構成。例如，只要無損其性能，則於陽極與陰極之間，除了上述說明中之層 3~8 以外，亦可包含任意之層，又，亦可省略任意之層。

作為可包含之層，例如可舉出電子阻擋層。電子阻擋層係設置於電洞注入層或電洞輸送層與發光層之間的層。該電子阻擋層係發揮如下作用者：藉由阻止自發光層移動來之電子到達電洞注入層或電洞輸送層，而增加發光層內電洞與電子之再結合概率，將所生成之激子封閉於發光層內；將自電洞注入層所注入之電洞高效率地向發光層方向輸送。特別是，於使用磷光材料或者使用藍色發光材料作為發光材料之情形時，設置電子阻擋層較為有效。

作為電子阻擋層之材料的要求特性，可舉出：電洞輸送能較高，能隙(HOMO、LUMO 之差)較大，激發三重態能階(T1)較高等。進而，於藉由濕式成膜法製作發光層之情形時，亦要求電子阻擋層具有濕式成膜之適合性。作為用於上述電子阻擋層之材料，可舉出以 F8-TFB 為代表之二辛基萸與三苯基胺之共聚物(國際公開第 2004/084260 號)等。

再者，電子阻擋層之材料可使用 1 種，亦可以任意組合及任意比率併用 2 種以上。

電子阻擋層之形成方法並無限制。因此可利用濕式成膜

法、蒸鍍法、及其他方法來形成。

進而，於陰極與發光層或電子輸送層 7 之界面例如插入由氟化鋰 (LiF)、氟化鎂 (MgF_2)、氧化鋰 (Li_2O)、碳酸銻 (II) (CsCO_3) 等所形成之極薄絕緣膜(厚度通常為 0.1 nm~5 nm)亦為提高元件效率之有效方法(參照 Applied Physics Letters, 1997 年, Vol. 70, pp. 152; 日本專利特開平 10-74586 號公報; IEEE Transactions on Electron Devices, 1997 年, Vol. 44, pp. 1245; SID 04 Digest, pp. 154 等)。

又，於以上說明之層構成中，亦可以相反之順序積層基板 1 以外之構成要素。例如，若為圖 1 之層構成，則亦可於基板 1 上，以陰極、電子注入層、電子輸送層、電洞阻擋層、發光層、電洞輸送層、電洞注入層及陽極之順序設置其他構成要素。

進而，例如亦可藉由在至少一者具有透明性之 2 片基板之間積層基板以外之構成要素而構成本發明之有機電致發光元件。

又，例如亦可設為將基板以外之構成要素(發光單元)重疊複數段而成之構造(積層複數之發光單元而成之構造)。於該情形時，若設置例如包含五氧化二釩 (V_2O_5) 等之電荷產生層 (Carrier Generation Layer: CGL) 來替代各段間(發光單元間)之界面層(於陽極為 ITO, 陰極為 Al 之情形時，為其等 2 層)，則段間之障壁變少，就發光效率、驅動電壓之觀點而言更佳。

進而，有機電致發光元件可構成為單一之有機電致發光元件，亦可應用於將複數之有機電致發光元件配置成陣列狀而成之構成，還可應用於將陽極與陰極配置成 X-Y 矩陣狀而成之構成。

又，於上述各層 1~9 中，只要不會顯著有損本發明之效果，則亦可含有作為材料而說明之成分以外之成分。

<有機 EL 顯示器>

本發明之有機 EL 顯示器係使用上述本發明之有機電致發光元件者。本發明之有機 EL 顯示器之型式及構造並無特別限制，可使用本發明之有機電致發光元件，依據常法進行組裝。

例如，可利用如「有機 EL 顯示器」(Ohmsha，西元 2004 年 8 月 20 日發行，時任靜士、安達千波矢、村田英幸著)中所記載之方法形成本發明之有機 EL 顯示器。

<有機 EL 照明>

本發明之有機 EL 照明係使用上述本發明之有機電致發光元件者。本發明之有機 EL 照明之型式及構造並無特別限制，可使用本發明之有機電致發光元件，依據常法進行組裝。

(實施例)

繼而，藉由實施例進一步對本發明進行具體說明，但本發明只要不超出其主旨，則並不限定於以下實施例之記載。

(實施例 1)

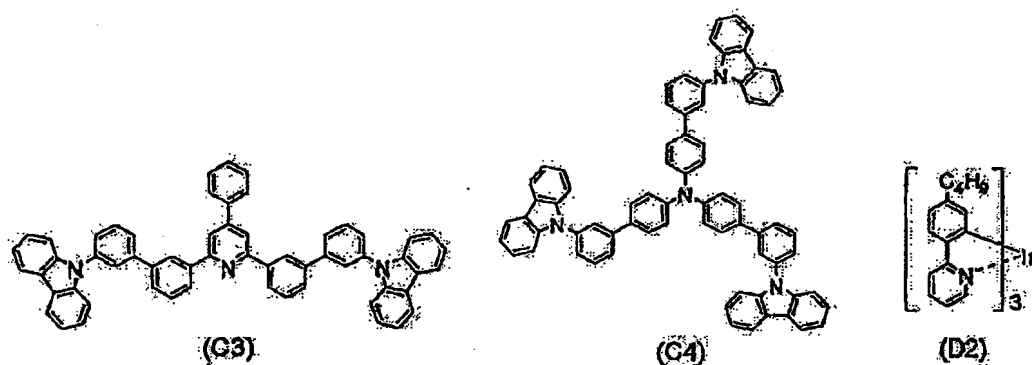
使用以如下方式製備之組成物(A)，以如下方式算出增黏

係數。

(組成物(A)之製備)

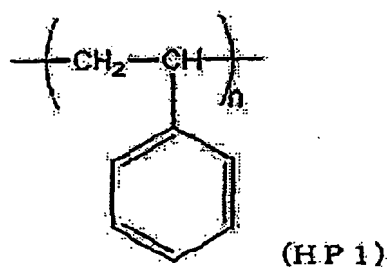
使用環己基苯作為溶劑，以固形份濃度成為 1 重量%之方式，將以下所示之有機化合物(C3)、(C4)、及銨錯合物(D2)以(C3)：(C4)：(D2)=10：10：1(重量比)之比率加以溶解，使用孔徑為 0.2 μm 之 PTFE(聚四氟乙烯)製之薄膜過濾器進行過濾。

[化 13]



繼而，以相對於上述溶液之固形份而成為 1/5(重量比)之方式添加以下構造式(HP1)所表示之非發光性之聚合物(重量分子量 M_w = 約 50 萬)，使其充分溶解，而製備本發明之有機電致發光元件用組成物。

[化 14]



(增黏係數之計算)

利用 E 型旋轉黏度計即 TV-20 型黏度計(東機產業公司製造)測定以如上方式製備之組成物(A)之黏度。繼而，一面於玻璃製培養皿中，利用磁力攪拌器攪拌該組成物(A)(10 g)，一面於減壓環境下使溶劑成分緩慢揮發。與濃縮前之組成物同樣地測定上述組成物之重量分別減少至 $1/2$ (5 g)、 $1/3$ (3.3 g)、 $1/4$ (2.5 g)時之組成物之黏度。

將所測定之濃縮率與組成物之黏度之關係之結果示於表 1，於圖 2 中表示將其圖表化而成者。

又，將根據由圖 2 所獲得之指數近似曲線而算出之增黏係數示於表 2。

(實施例 2)

使用以如下方式製備之組成物(B)，以與實施例 1 相同之方式算出增黏係數。

將所測定之濃縮率與組成物之黏度之關係之結果示於表 1，於圖 2 中表示將其圖表化而成者。

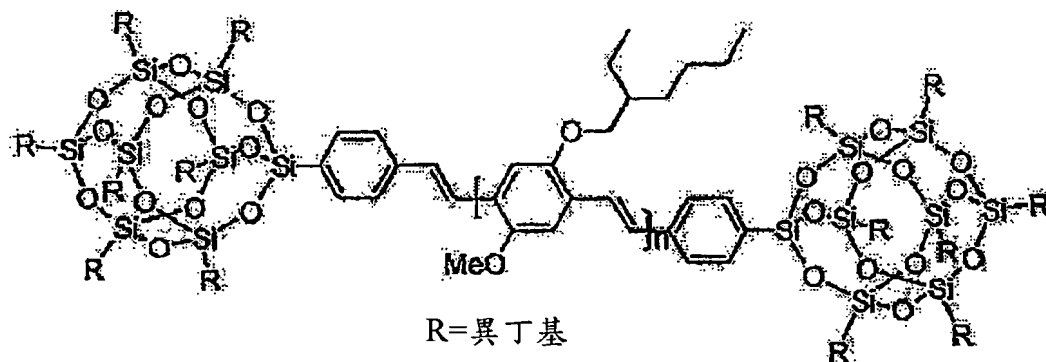
又，將根據由圖 2 所獲得之指數近似曲線而算出之增黏係數示於表 2。

(組成物(B)之製備)

於實施例 1 之(組成物(A)之製備)中，將上述式(HP1)所表示之非發光性之聚合物變更為下述式(HP2)所表示之非發光性之聚合物 ADS200RE(American Dye Source 公司製造，分子量 M_w = 約 100 萬)，進而將其相對於溶液之固形份之比

例自 1/5(重量比)變更為 1/10(重量比)，除此以外，以與實施例 1 相同之方式，進行溶解而製備本發明之有機電致發光元件用組成物(B)。

[化 15]



(HP 2)

(實施例 3)

使用以如下方式製備之組成物(C)，以與實施例 1 相同之方式算出增黏係數。

將所測定之濃縮率與組成物之黏度之關係之結果示於表 1，於圖 2 中表示將其圖表化而成者。

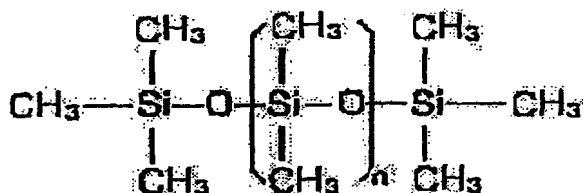
又，將根據由圖 2 所獲得之指數近似曲線而算出之增黏係數示於表 2。

(組成物(C)之製備)

將實施例 1 中所使用之以上述式(HP1)所表示之非發光性之聚合物變更為下述式(HP3)所表示之非發光性之聚合物 KF-96-10000CS(重量分子量 M_w = 約 6 萬)(Shin-Etsu Silicone 公司製造)，進而將其相對於溶液之固形份之比例自

1/5(重量比)變更為 1/10(重量比)，除此以外，以與實施例 1 相同之方式，進行溶解而製備本發明之有機電致發光元件用組成物(C)。

[化 16]



(HP 3)

(比較例 1)

使用以如下方式製備之組成物(D)，以與實施例 1 相同之方式算出增黏係數。

將所測定之濃縮率與組成物之黏度之關係之結果示於表 1，於圖 2 中表示將其圖表化而成者。

又，將根據由圖 2 所獲得之指數近似曲線而算出之增黏係數示於表 2。

(組成物(D)之製備)

於實施例 1 中，除了不添加上述式(HP1)所表示之非發光性之聚合物以外，以與實施例 1 相同之方式製備組成物，而獲得組成物(D)。

[表 1]

表 1 濃縮率與組成物之黏度的關係

濃縮率	實施例 1 之黏度(cP)	實施例 2 之黏度(cP)	實施例 3 之 黏度(cP)	比較例 1 之 黏度(cP)
×1	3.5	4.4	3.7	2.8
×2	4.6	7.1	5.2	3
×3	6.0	11.6	7.2	3.2
×4	7.8	19.0	10.0	3.4

[表 2]

表 2 增黏係數

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1
增黏係數	0.27	0.49	0.33	0.06

＜噴墨成膜性之評價＞

(實施例 4)

製作圖 3 所示之測定樣品，評價藉由噴墨法而形成之發光層之膜形狀。

(測定樣品基板之製成)

＜附有透明導電膜之基板之準備＞

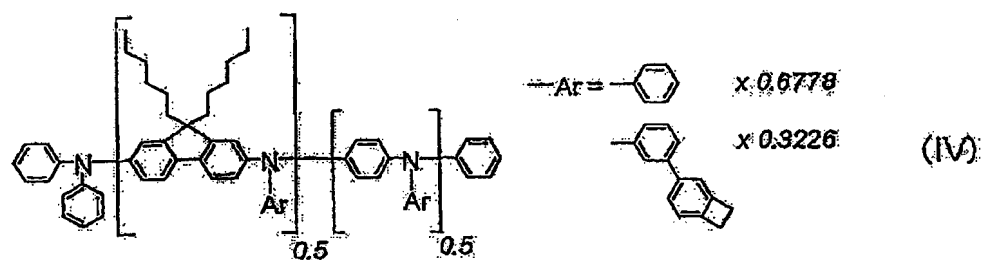
使用通常之光微影技術與鹽酸蝕刻，將於玻璃基板上以 120 nm 之厚度堆積銦·錫氧化物(ITO)透明導電膜而成者(三容真空公司製造，濺鍍成膜品)圖案化為 2 mm 寬度之條紋，而形成陽極。將形成有陽極之基板按照利用界面活性劑水溶液之超音波清洗、利用超純水之水洗、利用超純水之超音波清洗、利用超純水之水洗之順序進行清洗後，利用氮吹氣使其乾燥，最後進行紫外線臭氧清洗。

＜電洞注入層之形成＞

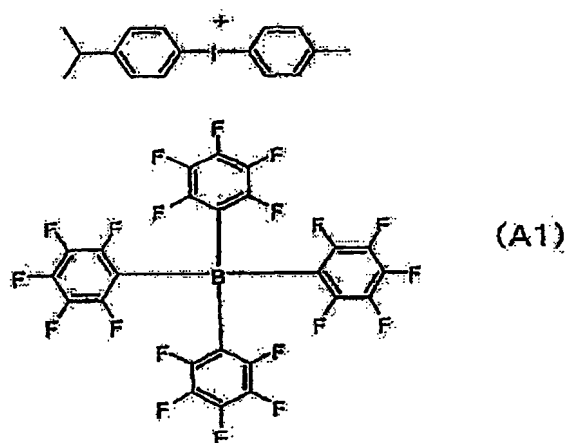
繼而，進行電洞注入層形成用組成物之製備。將具有下述

式(IV)之重複構造之聚合物(重量平均分子量為 60000)2 重量%、與下述式(A1)所表示之電子接受性化合物 0.4 重量%溶解於作為溶劑之苯甲酸乙酯中，製成固形份濃度為 2.4 重量%之電洞注入層形成用組成物。

[化 17]



[化 18]

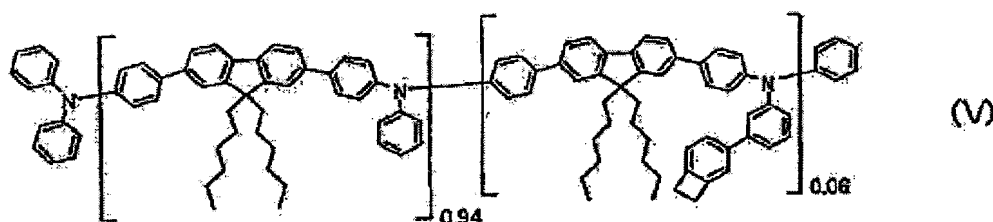


使用上述電洞注入層形成用組成物，利用旋塗法於上述形成有陽極之基板上進行成膜。旋塗係於氣溫 23℃、相對濕度 50%之空氣中進行，旋轉數設為 1500 rpm，旋轉時間設為 30 秒。成膜後，於加熱板上，以 80℃加熱乾燥 1 分鐘，然後於烘箱之空氣中，以 230℃烘烤 1 小時，使上述聚合物交聯，而形成膜厚為 30 nm 之電洞注入層。

<電洞輸送層之形成>

繼而，進行電洞輸送層形成用組成物之製備。將具有下述式(V)之重複構造之聚合物(重量平均分子量為 95000)1.4 重量%溶解於作為溶劑之環己基苯中，而製成電洞輸送層形成用組成物。環己基苯係使用於市售品中加入分子篩進行脫水而成者，電洞輸送層形成用組成物之製備係於氧氣濃度為 1.0 ppm，水分濃度為 1.0 ppm 之氮氣手套箱(nitrogen glove box)中進行。

[化 19]



將上述形成有電洞注入層之基板放入氮氣手套箱中，使用上述電洞輸送層形成用組成物，利用旋塗法於電洞注入層上進行塗佈。旋轉數設為 1500 rpm，旋轉時間設為 30 秒。成膜後，於加熱板上，以 230℃ 烘烤 1 小時，使上述聚合物交聯，而形成膜厚為 30 nm 之電洞輸送層。

電洞輸送層形成用組成物之製備、利用旋塗法之塗佈、及烘烤全部係於氧氣濃度為 1.0 ppm，水分濃度為 1.0 ppm 之氮氣手套箱中，不暴露於空氣中而進行。

<底塗層之形成>

調配以下物質，並進行充分混合，藉此製備底塗層用組成物：作為親水性化合物-1 之聚乙烯吡咯啉 K-90(日本觸媒

公司製造)0.25 g、作為親水性化合物-2 之聚乙烯吡咯啉酮 K-30(日本觸媒公司製造)0.75 g、作為塗佈性調整劑之聚醚改質聚二甲基矽氧烷 BYK-330(BYK Chemie 公司製造)1 mg、作為溶劑-1 之丙二醇單甲基醚 100 g、作為溶劑-2 之 3-甲氧基-1-丁醇 100 g。

使用該底塗層用組成物，藉由旋塗法，以乾燥膜厚成為 70 nm 之方式塗佈於電洞輸送層上，而形成底塗層。乾燥係利用加熱板，於 80℃ 下實施 1 分鐘。

<觸排之形成>

首先，製備用以形成觸排之感光性組成物。

<黏合劑樹脂-1>

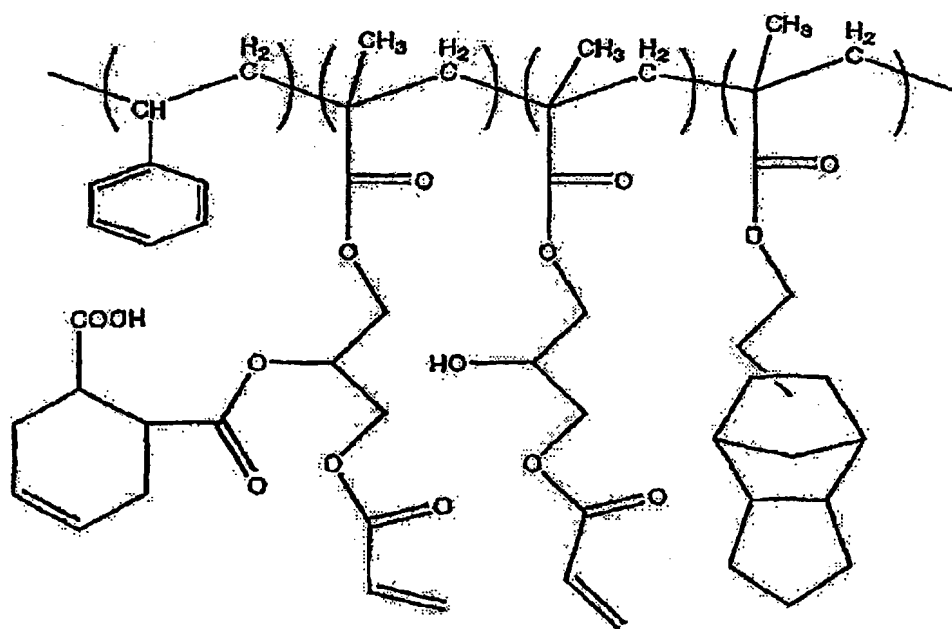
使用以下合成例 1 中所製造之樹脂。

[合成例 1：黏合劑樹脂-1 之製造]

一面進行氮氣置換，一面攪拌丙二醇單甲基醚乙酸酯 145 重量份，使其升溫至 120℃。於其中滴加苯乙烯 20 重量份、甲基丙烯酸縮水甘油酯 57 重量份及具有三環癸烷骨架之單丙烯酸酯 FA-513M(日立化成公司製造)82 重量份，進而於 140℃ 下持續攪拌 2 小時。繼而，對反應容器內進行空氣置換，於丙烯酸 27 重量份投入三-二甲基胺基甲基苯酚 0.7 重量份及對苯二酚 0.12 重量份，於 120℃ 下持續反應 6 小時。其後，添加四氫鄰苯二甲酸酐(THPA)52 重量份、三乙基胺 0.7 重量份，於 120℃ 下反應 3.5 小時，而獲得下述式所表示

之鹼可溶性樹脂即黏合劑樹脂-1。該樹脂之重量平均分子量 (Mw) 約為 8000。

[化 20]



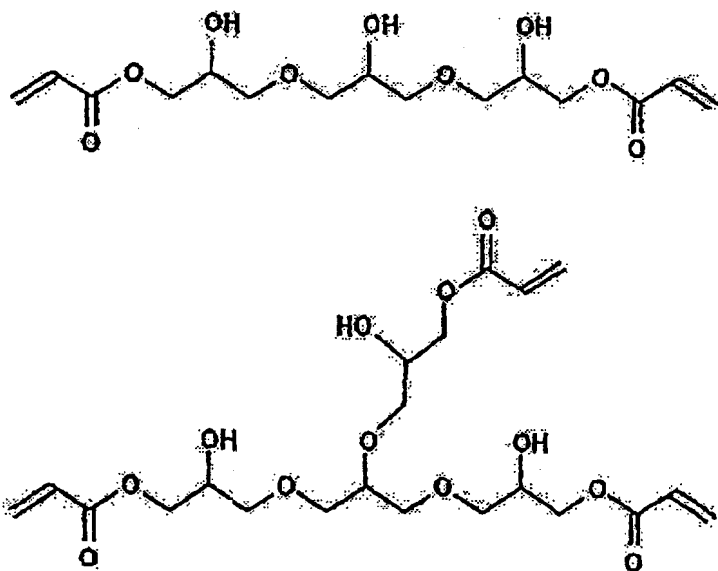
< 乙烯性不飽和化合物-1 >

二季戊四醇六丙烯酸酯(DPHA)(日本化藥公司製造)

< 乙烯性不飽和化合物-2 >

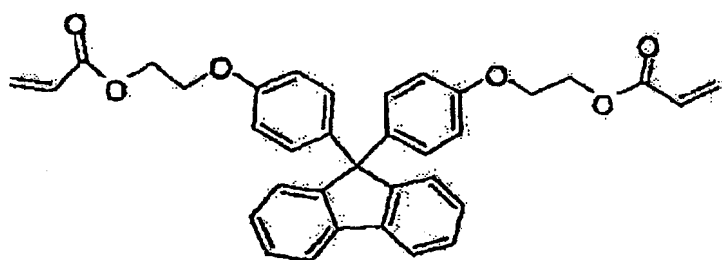
Denacol Acrylate DA-314(Nagase chemteX 公司製造)

[化 21]



< 乙烯性不飽和化合物-3 >

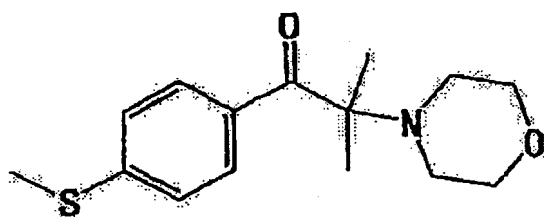
[化 22]



< 光聚合起始劑-1 >

Irgacure-907(Ciba Special Chemicals 公司製造)

[化 23]



< 塗佈性調整劑-1 >

聚醚改質聚二甲基矽氧烷 BYK-330(BYK Chemie 公司製造)

< 撥液性成分-1 >

Megafac RS-102(DIC 公司製造)

< 溶劑-1 >

丙二醇單甲基醚乙酸酯

調配以下物質，並進行充分混合，藉此製備觸排形成用之撥液性感光性組成物：黏合劑樹脂-1 48 g、乙烯性不飽和化合物-1 24 g、乙烯性不飽和化合物-2 24 g、乙烯性不飽和化

合物-3.5 g、光聚合起始劑-1.3 g、塗佈性調整劑-1.0.1 g、撥液性成分-1.0.6 g、溶劑-1.310 g。

分別藉由旋塗法，以乾燥膜厚成為 $2\ \mu\text{m}$ 之方式，將該撥液性感光性組成物塗佈於上述所形成之底塗層上，而形成撥液性感光性組成物層。乾燥係真空乾燥 1 分鐘，進而利用加熱板，於 80°C 、1 分鐘之條件下實施。

其後，使合成石英製光罩相對於撥液性感光性組成物層形成面保持 $100\ \mu\text{m}$ 之間隙，使用 3 kW 高壓水銀，於 $300\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 之曝光條件下，對線寬度為 $30\ \mu\text{m}$ 、線間距為 $100\ \mu\text{m}$ 之正交格子狀之矩陣圖案實施曝光。

繼而，以含有四甲基氫氧化銨(TMAH)0.5 重量%與特級乙醇 2 重量%之水溶液作為顯影液，於 23°C 下，實施 30 秒鐘之水壓為 0.1 MPa 之噴淋顯影後，藉由水洗噴霧清洗 30 秒鐘，利用壓縮空氣除濕。

其後，將其於 230°C 之烘箱內後烘烤 30 分鐘，而獲得具有使用撥液性感光性組成物層所形成之矩陣圖案的基板。

再者，該撥液性感光性組成物層之矩陣圖案之形成步驟係於截取紫外光之黃色光下實施。

<噴墨成膜>

對實施例 1 中所獲得之組成物(A)(1.5 g)進行真空消泡處理後，將其填充於噴墨盒 DMC-11610(FUJIFILM Dimatix 公司製造)內，利用噴墨印表機 DMP-2831(FUJIFILM Dimatix

公司製造)，於藉由以上述方法所製作之高度為 $2\ \mu\text{m}$ 、開口寬度為 $70\ \mu\text{m}$ 見方之 $100\ \mu\text{m}$ 間隔之撥液性觸排而劃分之區域，以 1 滴之液滴量約成為 11 pl 之方式調整噴出電壓，而對每 1 區塊(像素)依序噴附 3 滴。又，使其噴附至全部 100 區塊 $\times$ 100 區塊之區域、即 10 mm 見方之面積之區域。其後，於減壓條件(1 Torr 以下)下，對所塗佈之液滴狀之組成物進行預備乾燥，繼而以 130°C 之真空烘箱進行 1 小時之煅燒，而獲得矩陣圖案狀之發光層膜。

<發光層膜形狀之測定>

藉由光學顯微鏡(OLYMPUS 公司製造)及三維非接觸式表面形狀測定器 Vertscan(Ryoka System 公司製造)，觀察、測定於藉由上述方式進行噴墨塗佈之發光層中，自 10 mm 見方之區域之四角起向內側之 10 區塊 $\times$ 10 區塊之部分的觸排內像素膜厚形狀之狀態。將所獲得之光學顯微鏡照片(a)與剖面形狀(b)示於圖 4。

(實施例 5)

於實施例 4 中，將<噴墨成膜>中之組成物(A)變更為實施例 2 中所獲得之組成物(B)，除此以外，以與實施例 4 相同之方式，進行<噴墨成膜>及<發光層膜形狀之測定>。

將光學顯微鏡照片(a)與剖面形狀(b)示於圖 5。

(實施例 6)

於實施例 4 中，將<噴墨成膜>中之組成物(A)變更為實

施例 3 中所獲得之組成物(C)，除此以外，以與實施例 4 相同之方式，進行〈噴墨成膜〉及〈發光層膜形狀之測定〉。

將光學顯微鏡照片(a)與剖面形狀(b)示於圖 6。

(比較例 2)

於實施例 6 中，將〈噴墨成膜〉中之組成物(A)變更為比較例 1 中所獲得之組成物(D)，除此以外，以與實施例 4 相同之方式，進行〈噴墨成膜〉及〈發光層膜形狀之測定〉。

將所獲得之光學顯微鏡照片(a)與剖面形狀(b)示於圖 6。

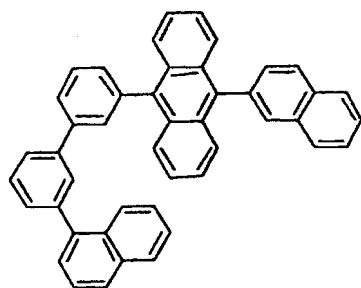
如圖 4～圖 6 所示，於使用本發明之有機電致發光元件用組成物之情形時，發光層之膜形狀均勻。即，於製成元件之情形時，不易引起膜不均勻地形成之情形時所產生之電流頸縮(electro-current constriction)，故驅動壽命較長。又，包含此種膜之有機電致發光元件不會產生短路及暗點。

(實施例 7)

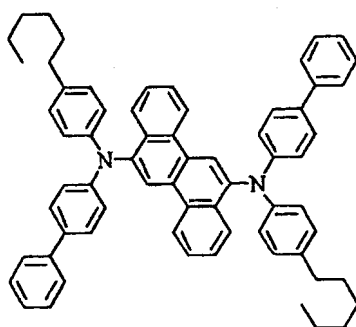
(組成物(E)之製備)

使用環己基苯作為溶劑，以固形份濃度成為 1.0 重量%之方式，將以下所示之有機化合物(C5)及(D3)以(C5)：(D3)=100：10(重量比)之比率溶解，使用孔徑為 0.2 μm 之 PTFE 製之薄膜過濾器進行過濾。

[化 24]



(C5)



(D3)

繼而，以相對於上述溶液之固形份而成為 1/10(重量比)之方式添加上述式(HP3)所表示之高分子化合物(聚矽氧油 KF-96-10CS：重量分子量 M_w = 約 1,000 萬)，使其充分溶解，而製備本發明之有機電致發光元件用組成物(E)。

接著，於實施例 4 中，將〈噴墨成膜〉中之組成物(A)變更為上述組成物(E)，除此以外，以與實施例 4 相同之方式進行〈噴墨成膜〉，利用光學顯微鏡觀察成膜狀態。將結果示於圖 8(a)。

(比較例 3)

(組成物(F)之製備)

於實施例 7 中，除了不添加高分子化合物以外，以與實施例 7 相同之方式獲得有機電致發光元件用組成物(F)。

繼而，於實施例 4 中，將〈噴墨成膜〉中之組成物(A)變更為上述組成物(F)，除此以外，以與實施例 4 相同之方式進行〈噴墨成膜〉，利用光學顯微鏡觀察成膜狀態。將結果示於圖 8(b)。

如圖 8 所示，於使用本發明之有機電致發光元件用組成物

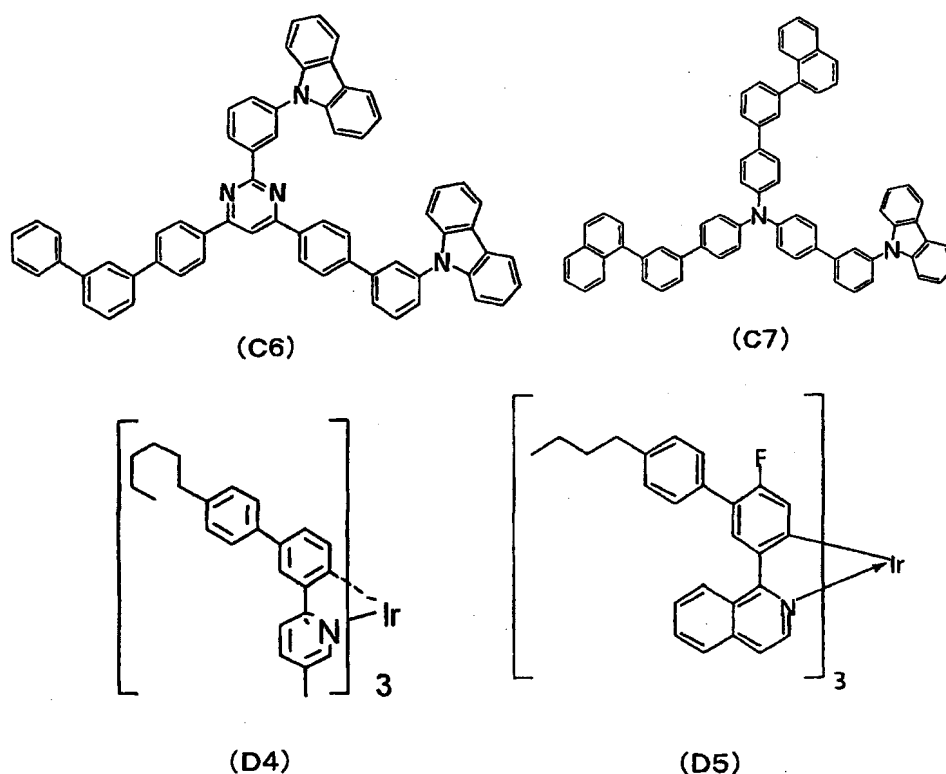
之情形時，於發光層中可見之微細構造減少。即，藉由含有高分子化合物，可抑制低分子化合物之凝聚，而形成均質之膜。具有此種膜之有機電致發光元件的效率較高，壽命較長。

(實施例 8)

(組成物(G)之製備)

使用環己基苯作為溶劑，以固形份濃度成為 5 重量%之方式，將以下所示之有機化合物(C6)、(C7)、及(D4)、(D5)以 (C6) : (C7) : (D4) : (D5) = 25 : 75 : 5 : 7(重量比)之比率溶解，使用孔徑為 0.2 μm 之 PTFE 製之薄膜過濾器進行過濾。

[化 25]



繼而，以相對於上述溶液之固形份而成為 1/100(重量比)之方式添加上述構造式(HP3)所表示之高分子化合物，使其充分溶解，而製備本發明之有機電致發光元件用組成物(G)。

(有機電致發光元件之製成)

實施例 4 之〈附有透明導電膜之基板之準備〉、〈電洞注入層之形成〉、〈電洞輸送層之形成〉係以與實施例 4 相同之方式進行處理。

〈發光層之形成〉

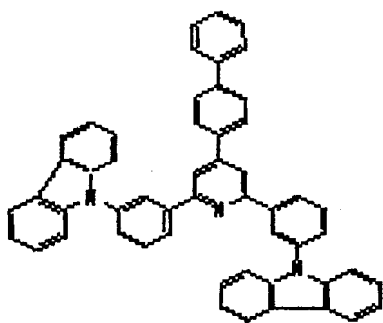
繼而，使用組成物(G)，藉由旋塗法於電洞輸送層上進行塗佈。旋轉數設為 1700 rpm，旋轉時間設為 120 秒。成膜後，於加熱板上，於減壓下，以 130°C 烘烤 1 小時，去除溶劑，而形成膜厚為 55 nm 之發光層。

發光層用組成物之製備、利用旋塗法之塗佈、及烘烤全部係於氧氣濃度為 1.0 ppm，水分濃度為 1.0 ppm 之氮氣手套箱中，不暴露於空氣中而進行。

〈電洞元件層以及電子輸送層之形成〉

此處，將已成膜至發光層之基板移至有機層蒸鍍裝置內，進行排氣直至裝置內之真空度達到 2.4×10^{-4} Pa 以下為止，然後藉由真空蒸鍍法積層以下所示之化合物(C8)，而獲得電洞阻擋層。將蒸鍍速度控制在 0.7~0.8 Å/秒之範圍內，於發光層上進行積層，而形成膜厚為 10 nm 之電洞阻擋層。蒸鍍時之真空度為 $2.4 \sim 2.7 \times 10^{-4}$ Pa。

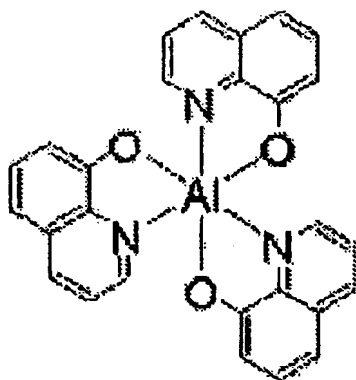
[化 26]



C8

接著，加熱以下所示之 Alq3(C9)進行蒸鍍，將電子輸送層成膜。蒸鍍時之真空度係控制在 $0.4 \sim 1.6 \times 10^{-4}$ Pa 之範圍，蒸鍍速度係控制在 $1.0 \sim 1.5$ Å/秒之範圍，於電洞阻擋層上進行積層，而形成膜厚為 20 nm 之電子輸送層。

[化 27]



C9

此處，將已蒸鍍至電子輸送層之元件移至陰極蒸鍍裝置內，使作為陰極蒸鍍用遮罩之 2 mm 寬度之條紋狀蔽陰遮罩，以與陽極之 ITO 條紋正交方式密著於元件上。

作為電子注入層，首先使用鉬舟，將蒸鍍速度控制在 $0.1 \sim 0.4$ Å/秒，真空度控制在 $3.2 \sim 6.7 \times 10^{-4}$ Pa，使氟化鋰(LiF)以 0.5 nm 之膜厚成膜於電子輸送層上。繼而，作為陰極，

同樣地藉由鉬舟對鋁進行加熱，將蒸鍍速度控制在 $0.7 \sim 5.3$ Å/秒，真空度控制在 $2.8 \sim 11.1 \times 10^{-4}$ Pa，形成膜厚為 80 nm 之鋁層。以上 2 層之蒸鍍時之基板溫度係保持在室溫。

< 元件之密封 >

接著，為了防止元件於保管過程中因空氣中之水分等而產生劣化，而藉由以下所記載之方法進行密封處理。

於氮氣手套箱中，於 23 mm×23 mm 尺寸之玻璃板之外周部，以約 1 mm 之寬度塗佈光硬化性樹脂(ThreeBond 公司製造 30Y-437)，於中央部設置吸濕片材(humidity getter sheet)(Dynic 公司製造)。於其上，以蒸鍍面與乾燥劑片材相對向之方式貼合已完成陰極形成之基板。其後，僅對塗佈有光硬化性樹脂之區域照射紫外光，使樹脂硬化。

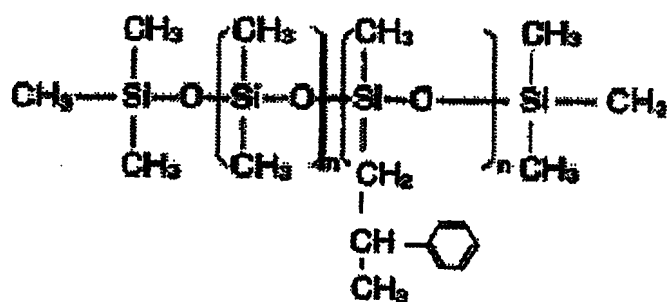
以上述方式獲得含有 2 mm×2 mm 之尺寸之發光面積部分之有機電致發光元件。將該元件之亮度半衰壽命示於表 3。

(實施例 9)

(組成物(H)之製備)

於實施例 8 之(組成物(G)之製備)中，將上述式(HP3)所表示之高分子化合物變更為下述式(HP4)所表示之高分子化合物，除此以外，以與實施例 8 相同之方式製備本發明之有機電致發光元件用組成物(H)。

[化 28]



(HP4)

(有機電致發光元件之製成)

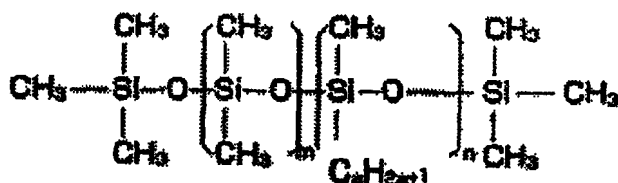
繼而，於實施例 8 之〈發光層之形成〉中，使用組成物(H)替代組成物(G)，除此以外，以與實施例 8 相同之方式製成有機電致發光元件。將該元件之亮度半衰壽命示於表 3。

(實施例 10)

(組成物(I)之製備)

於實施例 8 之(組成物(G)之製備)中，將上述式(HP4)所表示之高分子化合物變更為下述式(HP5)所表示之高分子化合物，除此以外，以與實施例 8 相同之方式製備本發明之有機電致發光元件用組成物(I)。

[化 29]



(HP5)

(有機電致發光元件之製成)

繼而，於實施例 8 之〈發光層之形成〉中，使用組成物(I)替代組成物(G)，除此以外，以與實施例 8 相同之方式製成

有機電致發光元件。將該元件之亮度半衰壽命示於表 3。

(比較例 4)

(組成物(J)之製備)

於實施例 8 之(組成物(G)之製備)中，除了未添加高分子化合物以外，以與實施例 8 相同之方式製備本發明之有機電致發光元件用組成物(J)。

(有機電致發光元件之製成)

接著，於實施例 8 之〈發光層之形成〉中，使用組成物(J)替代組成物(G)，除此以外，以與實施例 8 相同之方式製成有機電致發光元件。將該元件之亮度半衰壽命示於表 3。可知本發明之有機電致發光元件之壽命較長。

[表 3]

	實施例 8	實施例 9	實施例 10	比較例 4
亮度半衰壽命(將比較例 4 設為 1.0)	1.3	1.7	1.9	1.0

此處，亮度半衰壽命係以將比較例 4 設為 1.0 時之相對值來表示。

本申請案係基於 2009 年 3 月 13 日提出申請之日本專利申請(日本專利特願 2009-061664)者，其內容作為參照而併入本文中。

(產業上之可利用性)

本發明可較佳地用於使用有機電致發光元件之各種領域，例如平板顯示器(例如 OA 電腦用或壁掛電視)、及發揮作為面發光體之特徵的光源(例如影印機之光源、液晶顯

示器及計量儀器類之背光光源)、顯示板、標識燈等領域。

【圖式簡單說明】

圖 1 係模式性表示本發明之有機電致發光元件之構造之一例的剖面圖。

圖 2 係表示實施例 1~3、及比較例 1 所獲得之組成物的濃縮率與組成物之黏度之關係。縱軸表示組成物之黏度(cP)，橫軸表示濃縮率。

圖 3 係模式性表示實施例 4~7 及比較例 2~3 之測定樣品基板之構造的剖面圖。

圖 4 係表示實施例 4 所獲得之發光層膜之光學顯微鏡照片(a)及剖面形狀(b)的圖。

圖 5 係表示實施例 5 所獲得之發光層膜之光學顯微鏡照片(a)及剖面形狀(b)的圖。

圖 6 係表示實施例 6 所獲得之發光層膜之光學顯微鏡照片(a)及剖面形狀(b)的圖。

圖 7 係表示比較例 2 所獲得之發光層膜之光學顯微鏡照片(a)及剖面形狀(b)的圖。

圖 8 係表示實施例 7 所獲得之發光層膜之光學顯微鏡照片(a)及比較例 3 所獲得之發光層膜之光學顯微鏡照片(b)的圖。

【主要元件符號說明】

1 基板

- 2 陽極
- 3 電洞注入層
- 4 電洞輸送層
- 5 觸排
- 6 發光層
- 7 陰極
- 8 電子注入層
- 9 電子輸送層
- 10c 有機電致發光元件
- 11 電子阻擋層

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：099107425

C09K 1/06 (2006.01)

※申請日：99/03/15

※IPC 分類：

C09K 83/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C09K 27/4 (2006.01)

有機電致發光元件用組成物，有機電致發光元件，有機
EL 顯示器及有機 EL 照明

H01L 5/00 (2006.01)

COMPOSITION FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE,
ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE, ORGANIC EL
DISPLAY AND ORGANIC EL ILLUMINATION

H01L 5/56 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明之課題在於：藉由用於製造具有藉由濕式成膜法所
形成之低分子系有機層的有機電致發光元件，且可提高成膜
均勻性之有機電致發光元件用組成物，而提供廉價且高性能
之有機電致發光元件。

該有機電致發光元件用組成物係含有發光材料、電荷輸送
材料、高分子化合物及有機溶劑者，其特徵在於：該高分子
化合物僅由選自由氫原子、sp² 碳原子、sp³ 碳原子、sp³
氧原子及矽原子所組成之群組中之原子所構成(其中，該高
分子化合物中所含之所有 sp² 碳原子構成芳香族烴基)。

三、英文發明摘要：

The present invention has an object of providing an inexpensive and high performance organic electroluminescent device by a composition for an organic electroluminescent device that is used for the manufacture of an organic electroluminescent device having a low molecular weight organic layer formed by a wet film formation method and improves the uniformity of film formation.

A composition for an organic electroluminescent device comprising a light emitting material, a charge transporting material, a high molecular weight compound, and an organic solvent, wherein the high molecular weight compound consists only of atoms selected from the group consisting of a hydrogen atom, sp^2 carbon atom, sp^3 carbon atom, sp^3 oxygen atom and silicon atom (in which all of sp^2 carbon atoms contained in the high molecular weight compound constitute an aromatic hydrocarbon group).

七、申請專利範圍：

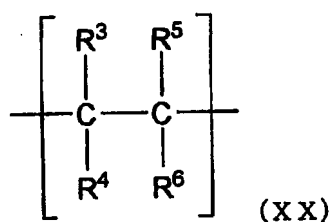
1.一種有機電致發光元件用組成物，其係含有發光材料、電荷輸送材料、高分子化合物及有機溶劑者；其特徵在於：

該高分子化合物係僅由選自由氫原子、sp² 碳原子、sp³ 碳原子、sp³ 氧原子及矽原子所組成之群組中之原子所構成(但是，該高分子化合物中所含之所有 sp² 碳原子為構成芳香族烴基)。

2.如申請專利範圍第 1 項之有機電致發光元件用組成物，其中，上述高分子化合物之主骨架係由矽氧烷鍵而成。

3.如申請專利範圍第 1 項之有機電致發光元件用組成物，其中，上述高分子化合物包含下述式(XX)所表示之重複單位：

[化 1]



(上述式(XX)中，R³~R⁶分別獨立表示氫原子、烷基、芳烷基及芳香族烴基之任一者；但是，R³~R⁶之至少一者為表示碳數為 6 以上之芳香族烴基)。

4.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之有機電致發光元件用組成物，其中，相對於固形份其含有 0.5 重量%以上且未滿 50 重量%之上述高分子化合物。

5.如申請專利範圍第1至4項中任一項之有機電致發光元件用組成物，其中，由下述{增黏係數之算出方法}而算出之增黏係數 n 為 0.2 以上；

{增黏係數之算出方法}

測定濃縮前之組成物之黏度後，對組成物(10 g)進行減壓乾燥，測定將組成物重量濃縮至 1/2(5 g)、1/3(3.3 g)、1/4(2.5 g)之組成物之黏度；

將橫軸 x 設為上述濃縮濃度之倍數(1、2、3...)，縱軸 y 設為黏度，利用指數函數對將測定資料打點而成之曲線進行近似，以下述式(1)之形式所算出的值：

$$y = \mu_1 \exp(n(x-1)) \quad (1)$$

(上述式中， μ_1 為濃縮前之組成物之黏度， n 為增黏係數)。

6.一種有機電致發光元件之製造方法，其特徵在於：使用申請專利範圍第1至5項中任一項之有機電致發光元件用組成物，並藉由噴墨法或噴嘴印刷法來形成膜。

7.一種有機電致發光元件，係於基板上包含陽極及陰極、及配置於該陽極及陰極之間之有機層者；其特徵在於：

該有機層之至少一層為利用申請專利範圍第1至5項中任一項之有機電致發光元件用組成物所形成之有機層。

8.一種有機 EL 顯示器，其包含申請專利範圍第7項之有機電致發光元件。

9.一種有機 EL 照明，其包含申請專利範圍第7項之有機電致發光元件。

八、圖式：

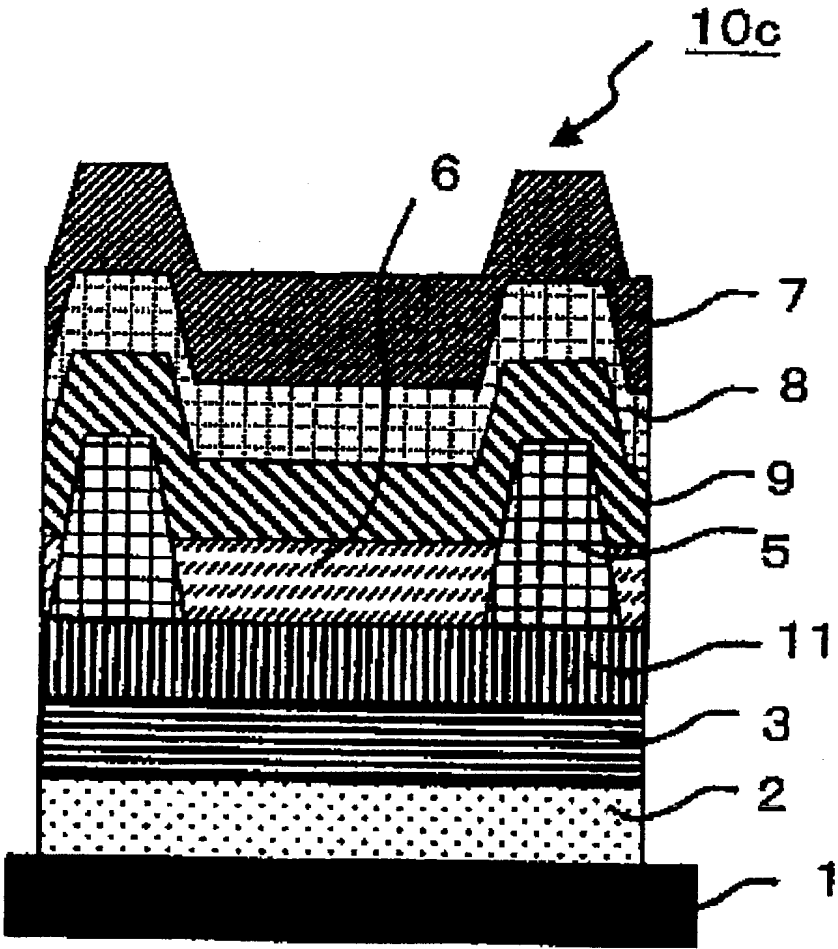


圖1

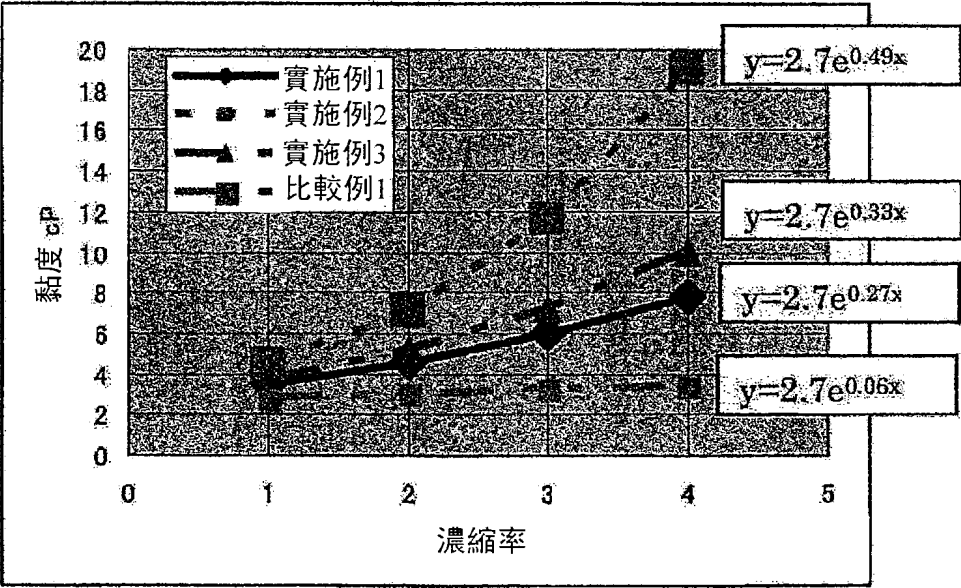


圖2

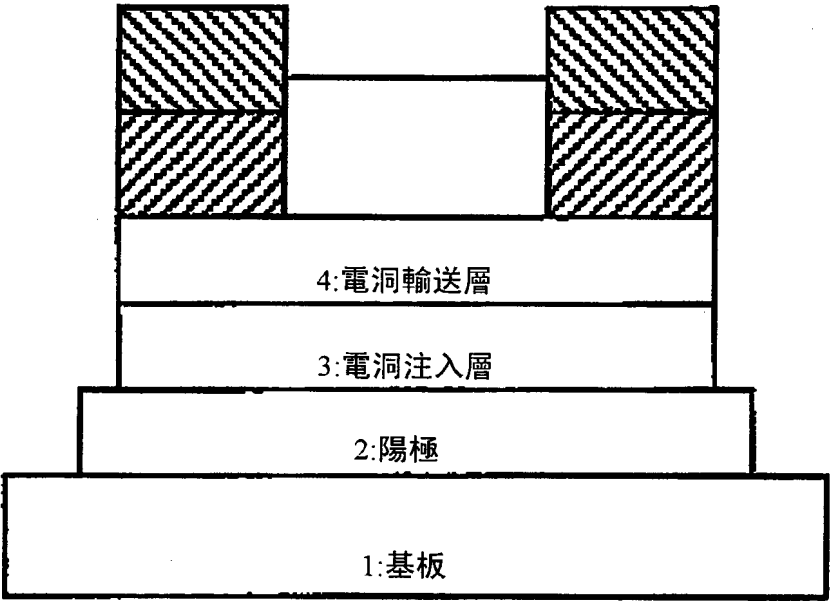
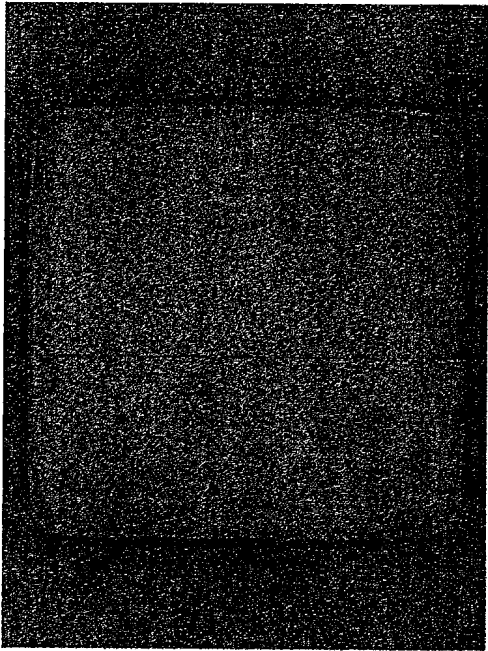
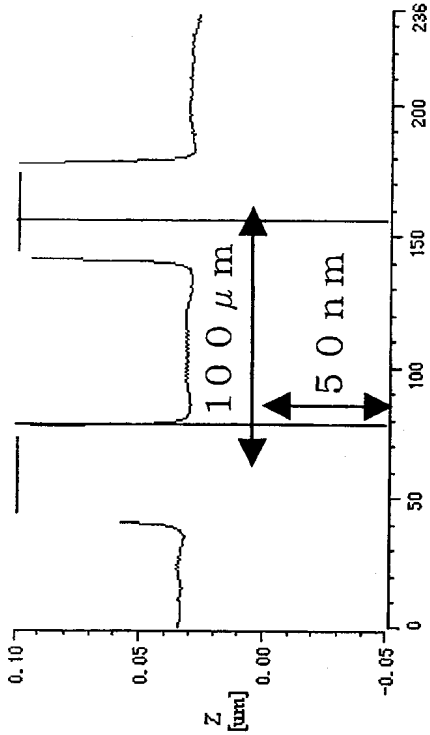


圖3

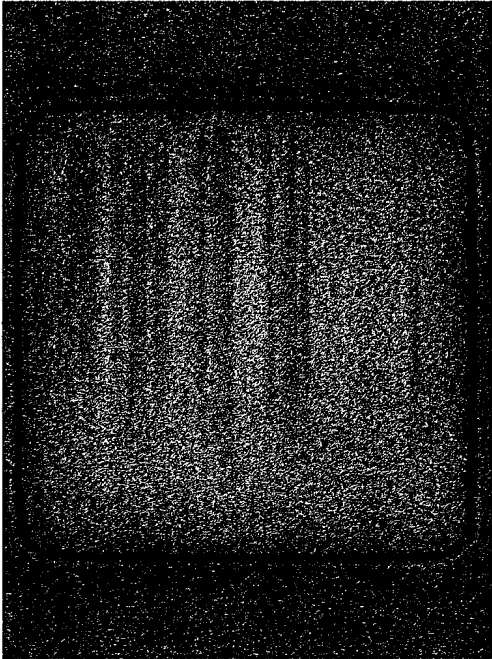


(a)

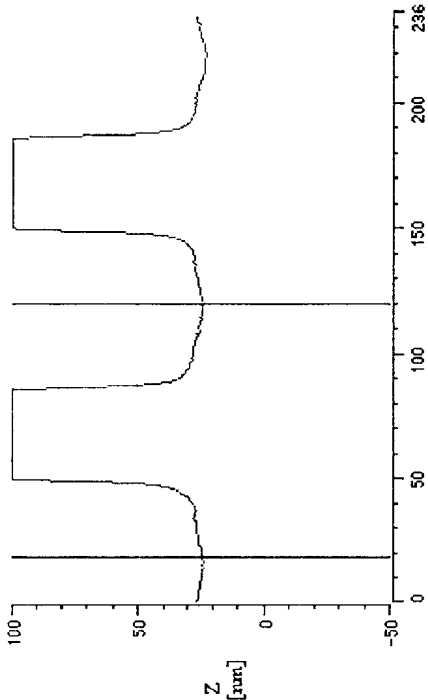


(b)

圖4

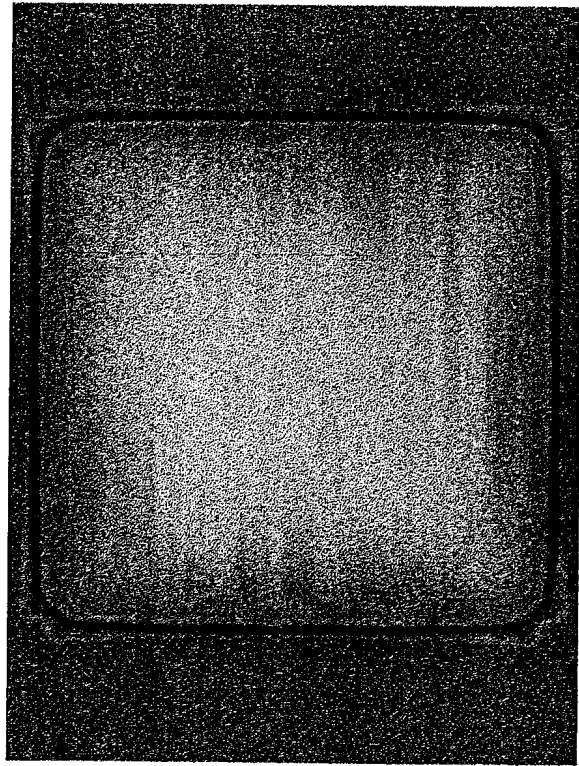


(a)

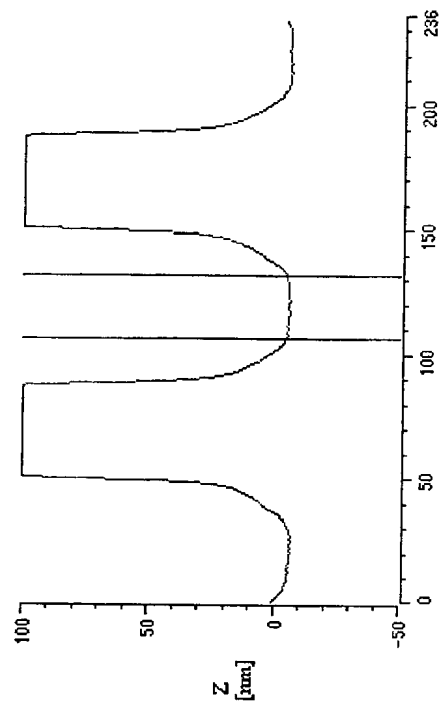


(b)

圖5

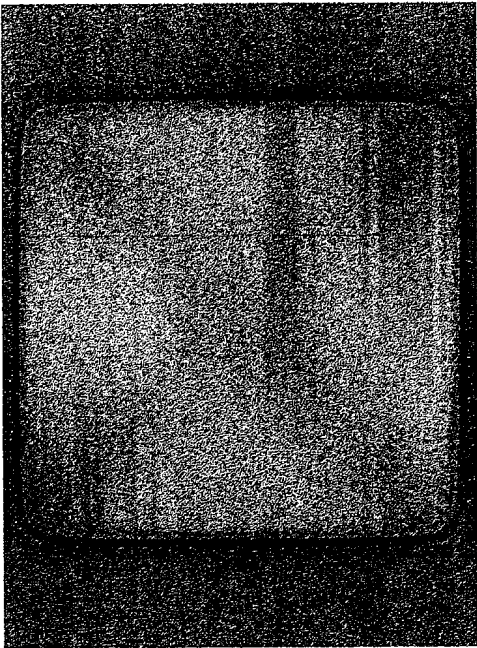


(a)

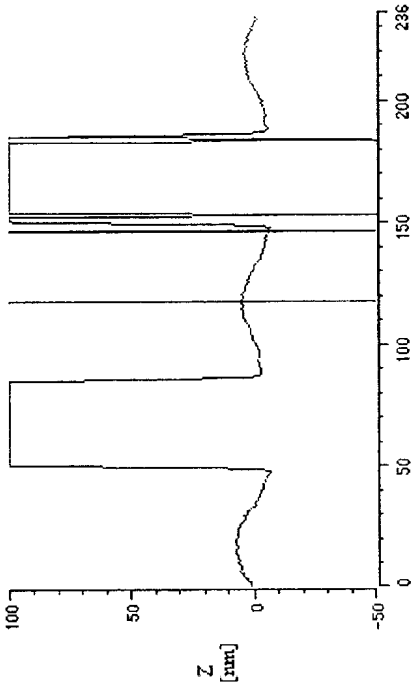


(b)

圖6

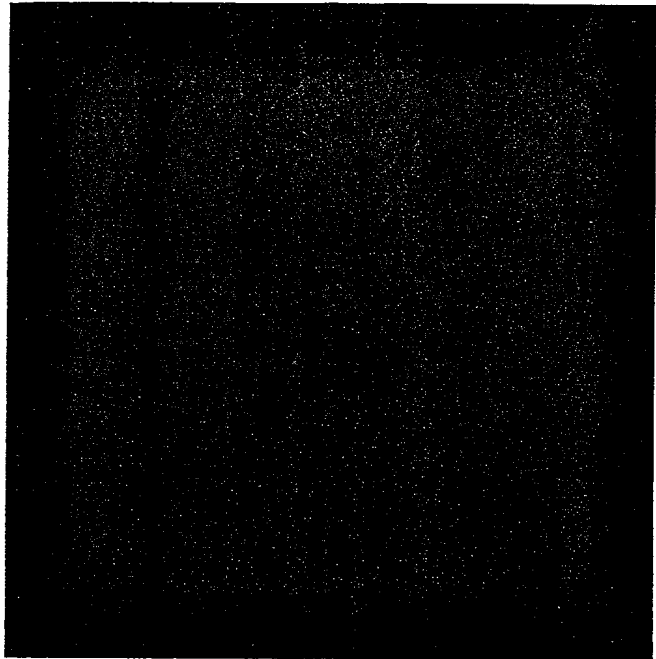


(a)

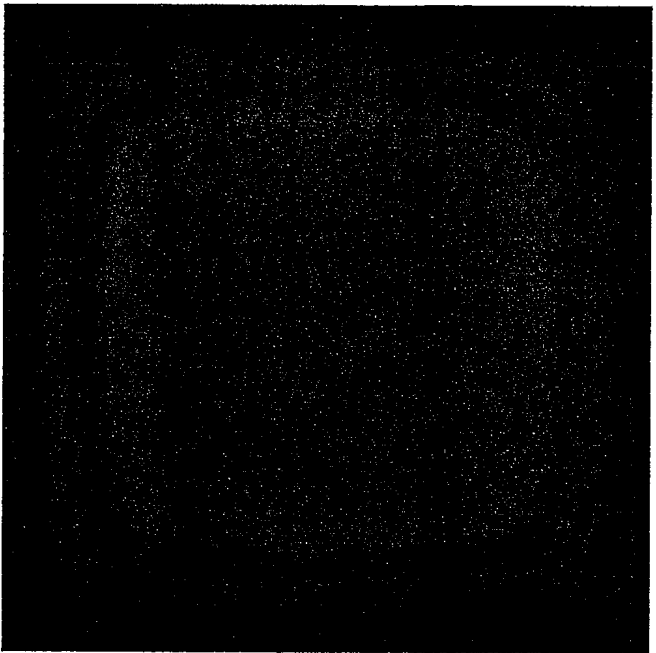


(b)

圖7



(b)



(a)

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | |
|-----|----------|
| 1 | 基板 |
| 2 | 陽極 |
| 3 | 電洞注入層 |
| 5 | 觸排 |
| 6 | 發光層 |
| 7 | 陰極 |
| 8 | 電子注入層 |
| 9 | 電子輸送層 |
| 10c | 有機電致發光元件 |
| 11 | 電子阻擋層 |

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無