

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01L 51/50 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200680004962.8

[45] 授权公告日 2009年12月23日

[11] 授权公告号 CN 100573965C

[22] 申请日 2006.2.8

[21] 申请号 200680004962.8

[30] 优先权

[32] 2005.2.15 [33] JP [31] 037902/2005

[86] 国际申请 PCT/JP2006/302118 2006.2.8

[87] 国际公布 WO2006/087945 日 2006.8.24

[85] 进入国家阶段日期 2007.8.15

[73] 专利权人 三菱化学株式会社

地址 日本东京

共同专利权人 先锋公司

[72] 发明人 永山健一 绪方朋行 饭田宏一朗

[56] 参考文献

JP2004-134213A 2004.4.30

JP2002-371196A 2002.12.26

JP2004-119351A 2004.4.15

审查员 梁忠益

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰 赵冬梅

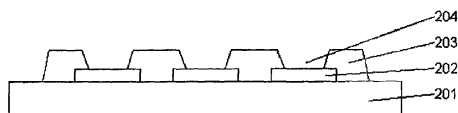
权利要求书4页 说明书26页 附图4页

[54] 发明名称

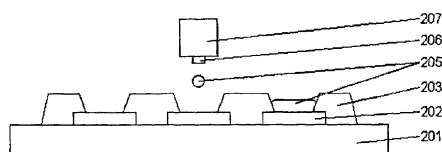
成膜用组合物和有机电致发光元件

[57] 摘要

本发明提供成膜用组合物和有机电致发光元件，所述组合物使得空穴注入/传输性材料和/或电子接受性化合物的溶解性得到了改善，且具有能稳定地形成均一涂膜的适当的干燥速度，适于空穴注入/传输层的成膜。本发明的成膜用组合物含有空穴注入/传输性材料和/或电子接受性化合物，并含有溶解该空穴注入/传输性材料和/或电子接受性化合物的液体。所述液体主要含有在分子内具有芳香环和/或脂环并具有氧原子且沸点为 200℃ 以上或 25℃ 时的蒸气压为 1 托以下的溶剂。



a



b

1、一种成膜用组合物，该组合物用于有机电致发光元件的空穴注入/传输层的成膜，其含有空穴注入/传输性材料和电子接受性化合物并含有溶解该材料和该化合物的液体，该组合物的特征在于：

所述液体含有第1溶剂，所述第1溶剂的分子内具有芳香环和/或脂环并具有氧原子，且其沸点为200℃以上或25℃时的蒸气压为1托以下；

所述第1溶剂在该组合物中的含量为3重量%以上。

2、如权利要求1所述的成膜用组合物，其特征在于，所述液体实质上仅由所述第1溶剂组成。

3、如权利要求1所述的成膜用组合物，其特征在于，所述液体含有所述第1溶剂并含有第2溶剂，该第2溶剂的分子内具有芳香环和/或脂环并具有氧原子且不属于第1溶剂；第2溶剂的重量含量 W_2 与第1溶剂的重量含量 W_1 之比 W_2/W_1 为1~20。

4、如权利要求3所述的成膜用组合物，其特征在于，所述重量含量比 W_2/W_1 为1~2.5。

5、如权利要求1所述的成膜用组合物，其特征在于，所述第1溶剂为芳香族酯。

6、如权利要求5所述的成膜用组合物，其特征在于，所述芳香族酯为苯甲酸酯。

7、如权利要求6所述的成膜用组合物，其特征在于，所述苯甲酸酯为苯甲酸乙酯。

8、如权利要求1所述的成膜用组合物，其特征在于，所述液体含有两种以上的第1溶剂。

9、如权利要求8所述的成膜用组合物，其特征在于，一种第1溶剂为挥发性较高的第1溶剂，另一种第1溶剂为沸点更高或25℃时的蒸气压更低的挥发性较低的第1溶剂，

挥发性较高的第1溶剂的重量含量 W_a 和挥发性较低的第1溶剂的重量含量 W_b 之比 W_a/W_b 为1~20。

10、如权利要求 9 所述的成膜用组合物，其特征在于，所述重量含量比 W_a/W_b 为 1~2.5。

11、如权利要求 9 所述的成膜用组合物，其特征在于，所述蒸发性较高的第 1 溶剂为苯甲酸酯，所述蒸发性低的第 1 溶剂为具有芳香环的乙酸酯。

12、如权利要求 11 所述的成膜用组合物，其特征在于，所述苯甲酸酯为苯甲酸乙酯，所述具有芳香环的乙酸酯为乙酸 2-苯氧基乙酯。

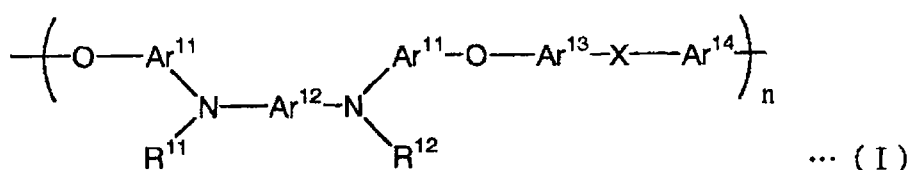
13、如权利要求 1 所述的成膜用组合物，其特征在于，所述空穴注入/传输性材料为芳香族胺化合物，所述电子接受性化合物为芳香族硼化合物和/或其盐。

14、如权利要求 1 所述的成膜用组合物，其特征在于，所述组合物中所含的水分为 1 重量%以下。

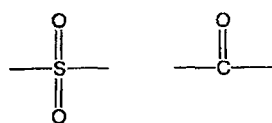
15、如权利要求 1 所述的成膜用组合物，其特征在于，所述空穴注入/传输性材料是分子中具有空穴传输部位的高分子化合物。

16、如权利要求 15 所述的成膜用组合物，其特征在于，所述高分子化合物为基本骨架中含有芳香族叔氨基作为结构单元的高分子芳香族胺化合物。

17、如权利要求 16 所述的成膜用组合物，其特征在于，所述高分子化合物具有通式(I)所示的结构作为重复单元，

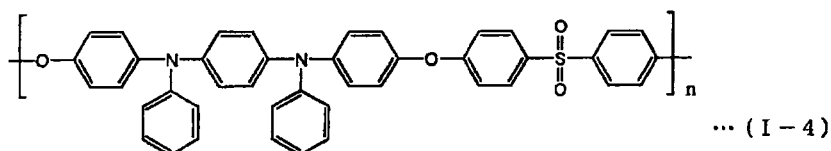
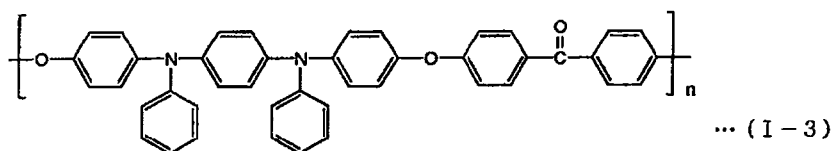
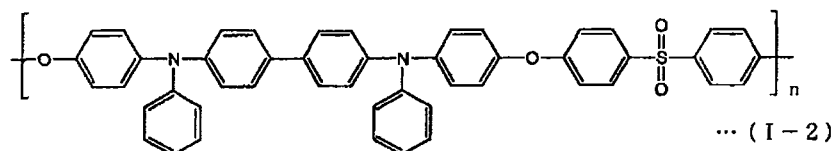
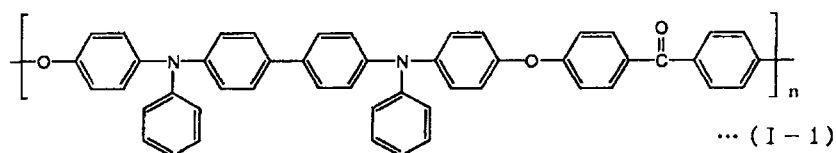


通式(I)中， $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{14}$ 各自独立地表示具有或不具有取代基的 2 价的芳香环基， $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{12}$ 各自独立地表示具有或不具有取代基的 1 价的芳香环基，X 选自直接键合或者下述的连接基团，



并且，芳香环基包括芳香烃环衍生的基团和芳香杂环衍生的基团这两者。

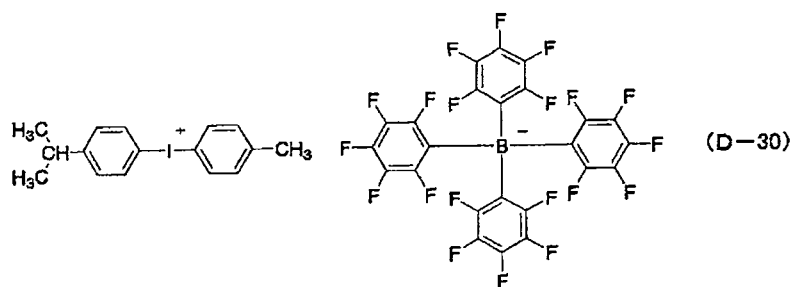
18、如权利要求 17 所述的成膜用组合物，其特征在于，所述通式(I)所示的结构为下述(I-1)、(I-2)、(I-3)和(I-4)中的任一种，



19、如权利要求 18 所述的成膜用组合物，其特征在于，所述通式(I)所示的结构为(I-3)。

20、如权利要求 1 所述的成膜用组合物，其特征在于，所述成膜用组合物中的空穴注入/传输性材料的含量为 0.05~50 重量%。

21、如权利要求 13 所述的成膜用组合物，其特征在于，所述芳香族硼化合物和/或其盐为下述的(D-30)，



22、如权利要求 1 所述的成膜用组合物，其特征在于，所述组合物中电子接受性化合物的重量含量 W_e 与空穴注入/传输性材料的重量含量 W_p 之比 W_e/W_p 为 0.001~1。

23、如权利要求 3 所述的成膜用组合物，其特征在于，所述第 2 溶剂为下述物质中的至少一种：沸点小于 200℃且 25℃时的蒸气压大于 1 托的芳香族酯；芳香族醚；脂环酮；和脂环醇。

24、如权利要求 3 所述的成膜用组合物，其特征在于，所述第 2 溶剂为苯甲醚和/或环己酮。

25、一种有机电致发光元件，其为具有空穴注入/传输层的有机电致发光元件，该有机电致发光元件的特征在于，所述空穴注入/传输性材料是由权利要求 1 所述的成膜用组合物形成的。

成膜用组合物和有机电致发光元件

技术领域

本发明涉及用于有机电致发光元件的空穴注入/传输层的成膜的成膜用组合物以及由该成膜用组合物形成了空穴注入/传输层的有机电致发光元件。

背景技术

通过湿式成膜法形成有机电致发光元件的空穴注入层的内容在下述专利文献1~3中有记载。

文献1公开了采用下述溶液通过旋涂法来形成空穴注入/传输层的方法,所述溶液为将作为空穴传输材料的含芳香族二胺的聚醚和作为电子接受性化合物的三(4-溴苯基)铵六氟砷酸盐(TBPAH)溶解在二氯甲烷中而得到的溶液。

文献2公开了使用含有聚醚(该聚醚含有芳香族二胺)的1,2-二氯乙烷溶液通过旋涂法形成空穴注入层的方法。

文献3公开了使用4,4'-双[(N-(间甲苯基)-N-苯基氨基]联苯与作为电子接受性化合物的五氟化砷的混合物的1,2-二氯乙烷溶液通过旋涂法形成空穴传输层的方法。

在下述专利文献4和5中记载了用于通过喷墨法来成膜空穴注入/传输层的组合物。

文献4中公开了一种涂布液,其是将酞菁铜或作为导电性高分子的聚乙烯二氧噻吩(PEDT)与聚苯乙烯磺酸(PSS)分散在由水和低级醇等形成的混合溶剂中而得到的涂布液。

文献5中公开了一种涂布液,其是将PEDT与PSS分散在由水、乙醇以及二丙二醇形成的溶剂中而得到的涂布液。

专利文献1:特开平11-283750号公报

专利文献 2: 特开 2000-36390 号公报

专利文献 3: 特开 2002-56985 号公报

专利文献 4: 特开 2000-106278 号公报

专利文献 5: 特开 2004-204114 号公报

应用于以往的湿式成膜法的空穴注入/传输层涂布用组合物均含有水作为溶剂。有机电致发光元件的特性通常会因水分而受损。因此,如上使用含水的组合物时,必须在成膜后尽可能地除去水。从成膜后的空穴注入/传输层中完全除去水是很困难的。膜中残留的水分导致以往的有机电致发光元件的特性劣化。由于成膜工序中残留水分量的不均一,而导致在有机电致发光元件的制造时各元件的特性不一致。

作为形成有机电致发光元件的空穴注入层和/或空穴传输层的材料,使用 4,4'-双[(N-(间甲苯基)-N-苯基氨基]联苯或含芳香族二胺的聚醚等,通常这些物质在溶剂中的溶解性大都很低,因而在通过湿式成膜法形成有机材料的薄层时,难以制备适当浓度的溶液。

若要形成均一性高的空穴注入/传输性的层,则与基底的亲和性是很重要的。因此,湿式成膜法中所使用的溶液的溶剂在溶解空穴注入/传输性材料的同时还必须具有与基底的亲和性高的性质。但是,能够均衡性良好地满足这两个要求的溶液难以进行制备。

在通过喷墨成膜法来形成两个以上的层经层积而成的有机电致发光元件的情况下,涂布液的干燥速度在控制制造工序的效率方面是非常重要的。例如,如果使用蒸气压高的溶剂,则在将涂布液从喷孔喷射到涂布面时溶剂发生气化,因而喷孔易于堵塞,难以形成均一性高的有机层。

发明内容

本发明的目的在于提供一种成膜用组合物,该成膜用组合物用于形成有机电致发光元件的空穴注入层和/或空穴传输层,所述组合物不含水。本发明的目的还在于提供下述的成膜用组合物,该组合物可改善下述的任意一种性质、优选改善下述的全部性质:对空穴注入/传输性材料的溶解性、从喷孔排出的稳定性、所形成的涂膜与基底层的亲和性、能成膜

为均一的涂布层的适当的干燥速度。

本发明进一步的目的在于提供一种有机电致发光元件，该有机电致发光元件中具有由该成膜用组合物形成的空穴注入/传输层。

本发明的成膜用组合物是用于有机电致发光元件的空穴注入/传输层的成膜的组合物，该成膜用组合物含有空穴注入/传输性材料和/或电子接受性化合物，并含有溶解该材料和/或该化合物的液体，该组合物的特征在于，所述液体含有下述溶剂：该溶剂的分子内具有芳香环和/或脂环并具有氧原子，且沸点为 200℃ 以上或 25℃ 时的蒸气压为 1 托以下(以下称为“第 1 溶剂”)，所述第 1 溶剂在该组合物中的含量为 3 重量%以上。

本发明的有机电致发光元件的特征在于，其空穴注入/传输层是由该成膜用组合物形成的。

附图说明

图 1a、图 1b、图 1c 是说明有机电致发光元件的构成例的剖面图，该有机电致发光元件具有使用本实施方式所应用的成膜用组合物而形成的薄层。

图 2a、图 2b 是说明用于评价实施例 1~23 中的涂布状态的涂布试验方法的示意图。

图 3 是表示实施例中所评价的渗出宽度(ニジミ幅)的示意图。

图 4 是表示实施例 21~23 中的溶剂组成比与渗出宽度的关系的曲线图。

图 5 是说明用于评价实施例 24~28 中的涂布状态的涂布试验方法的示意图。

图 6 是表示实施例 24~28 中的溶剂组成比与渗出宽度的关系的曲线图。

具体实施方式

根据本发明，提供了一种成膜用组合物，该成膜用组合物使得空穴注入/传输性材料和/或电子接受性化合物的溶解性得以改善、并且具有能

稳定形成均一涂膜的适当干燥速度、适用于空穴注入/传输层的成膜。

由分子内具有芳香环和/或脂环并具有氧原子的化合物所形成的溶剂对于芳香族胺化合物等空穴注入/传输性材料和芳香族硼化合物等电子接受性化合物的溶解性高，因而这样的溶剂会提高组合物中空穴注入/传输性材料和/或电子接受性化合物的浓度。因此，这样的溶剂可以制备出具有最佳浓度或粘度的组合物。第1溶剂的沸点为200℃以上、或25℃时的蒸气压为1托(133Pa)以下，非常难以蒸发。因此，使用第1溶剂通过喷墨法或喷雾法进行涂布时，可以防止因溶剂蒸发所致的喷射头的喷孔堵塞。第1溶剂在涂膜上的蒸发也得到了抑制，由此可利用涂膜的自流平性质来形成无斑点的均一厚度的膜。

因此，由于本发明的成膜用组合物不易干燥、流平性好，所以可以适用于利用喷墨法和喷雾法来进行空穴注入/传输层的成膜。

本发明的成膜用组合物中的液体不含有水时，所得元件的特性稳定，空穴传输能力增强。

本发明人发现，为了通过喷墨法制膜形成均一膜，优选以适当的混合比例混合使用沸点低或蒸气压高的溶剂与沸点高或蒸气压低的溶剂。

本发明的第一实施方式中，液体含有第1溶剂和第2溶剂，所述第2溶剂的分子内具有芳香环和/或脂环并具有氧原子且不属于第1溶剂，设第1溶剂的重量含量为 W_1 、第2溶剂的重量含量为 W_2 时，第2溶剂与第1溶剂的重量比 W_2/W_1 为1~20。为了将膜制得平滑，优选 W_2/W_1 为1~2.5。

在另一实施方式中，液体含有作为第1溶剂的芳香族酯(重量含量为 W_a)和属于第1溶剂的低挥发性溶剂(重量含量为 W_b)，与该芳香族酯相比，该低挥发性溶剂的沸点更高或25℃时的蒸气压更低，且重量比 W_a/W_b 为1~20。为了提高膜的平滑性，特别优选 W_a/W_b 为1~2.5。此时，优选使用苯甲酸酯作为芳香族酯，使用具有芳香环的乙酸酯作为低挥发性溶剂。

本发明中，作为液体，可以使用实质上仅由第1溶剂组成的液体，由此可以对成膜时溶剂从组合物中的蒸发进行抑制。

本发明的成膜用组合物中，空穴注入/传输性材料可以是芳香族胺化

合物，电子接受性化合物可以是芳香族硼化合物和/或其盐。

由于有机电致发光元件是将多个由有机化合物形成的层进行层积而形成的，因而优选每一层都为均一的层。在用湿式成膜法来形成层时，用于形成层的组合物中会混入水分，水分混入涂膜中，有可能损害膜的均一性，因而优选本发明的成膜用组合物中的水分含量尽可能少。

由于有机电致发光元件中大量使用了会因水分而显著劣化的材料(例如，构成阴极的铝)，因而本发明的成膜用组合物中的水分量优选为 1 重量% 以下，由此使得膜的均一性得到提高，并可防止有机电致发光元件的劣化、特别是阴极的劣化。

本发明的成膜用组合物可以适于用作用于形成空穴注入层和空穴传输层中的至少一层的涂布液。

使用本发明的成膜用组合物而形成的膜的均一性优异。该膜可以是在残存有凹凸的基板表面的特定区域上形成的空穴注入/传输层，所残存的凹凸是由图案化电极或像素间的间隔壁所致的。

下面进一步详细说明本发明的优选实施方式。

本发明的成膜用组合物适于用作形成设置于阳极和发光层之间的空穴注入层和/或空穴传输层时的涂布液。

本说明书中，阳极和发光层之间的层为一层时，该层称为“空穴注入层”；为两层以上时，与阳极相接的层称为“空穴注入层”、该层以外的层统称为“空穴传输层”。另外，有时将设置于阳极和发光层之间的层统称为“空穴注入/传输层”。

[成膜用组合物中的液体]

本发明的成膜用组合物含有空穴注入/传输性材料和/或电子接受性化合物，并含有溶解这些空穴注入/传输性材料和/或电子接受性化合物的液体，所述空穴注入/传输性材料和/或电子接受性化合物形成有机电致发光元件的空穴注入层和空穴传输层中的至少一层。

该液体含有第 1 溶剂，所述第 1 溶剂的分子内具有芳香环和/或脂环并具有氧原子，且该第 1 溶剂的沸点为 200℃ 以上或 25℃ 时的蒸气压为 1 托以下。芳香环可以是芳香族烃环和芳香族杂环中的任意一种，优选为

芳香族烃环。

该成膜用组合中第 1 溶剂的浓度通常为 3 重量%以上, 优选为 10 重量%以上, 更优选为 50 重量%以上, 进一步优选为 80 重量%以上。在该组合中, 优选所含有的液体的 50 重量%以上为第 1 溶剂。组合中的液体可以实质上仅由第 1 溶剂组成。

对于第 1 溶剂来说, 只要其沸点为 200℃以上或 25℃时的蒸气压为 1 托以下即可, 对其沸点的上限或蒸气压的下限没有特殊限制。沸点或蒸气压的优选范围因整个溶剂中第 1 溶剂的比例、并用的其他溶剂的种类等的不同而有所不同, 不能一概而论, 但是通常第 1 溶剂的沸点优选为 200~300℃左右, 25℃时的蒸气压优选为 0.001~1 托左右。

作为第 1 溶剂, 可举出苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸异丙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸正丁酯、邻苯二甲酸二甲酯、乙酸 2-苯氧基乙酯、丙酸苯酯等芳香族酯。

液体可以含有两种以上的第 1 溶剂。此时, 液体可以含有蒸发性相对较低的第 1 溶剂和蒸发性相对较高的第 1 溶剂。

液体可以含有至少一种第 1 溶剂和至少一种第 2 溶剂, 所述第 2 溶剂的分子内具有芳香环和/或脂环并具有氧原子且不属于第 1 溶剂。

作为第 2 溶剂, 例如可为:

乙酸苯酯、五氟苯甲酸乙酯等不属于第 1 溶剂的芳香族酯;

苯甲醚、苯乙醚等芳香族醚;

环己酮、甲基环己酮、环戊酮、环庚酮、环辛酮等脂环酮;

环己醇、甲基环己醇、环戊醇、环庚醇、环辛醇等脂环醇。

第 2 溶剂的沸点小于 200℃且 25℃时的蒸气压大于 1 托。优选第 2 溶剂沸点为 150℃以上或 25℃时的蒸气压为 5 托以下。第 2 溶剂优选对空穴注入/传输性材料、电子接受性化合物的溶解良好, 其溶解度可以高于第 1 溶剂。

如上所述, 液体可以含有至少一种第 1 溶剂和至少一种第 2 溶剂。

这种情况下, 液体中的第 2 溶剂的重量含量 W_2 与第 1 溶剂的重量含量 W_1 的比 W_2/W_1 为 1~20, 更优选为 1~19。如果第 1 溶剂的含量不足

该范围, 则不能充分得到由于使用第 1 溶剂所带来的本发明的效果, 如果第 1 溶剂的含量超出该范围, 则不能充分得到由于使用第 1 溶剂以外的第 2 溶剂所带来的调节干燥速度的效果。该重量含量比 W_2/W_1 可以为 3~19。

优选 W_2/W_1 为 1~2.5 以提高膜的平滑性。

本发明中, 如上所述, 液体可以含有两种以上的第 1 溶剂。例如, 可以含有蒸发性相对较高的第 1 溶剂和蒸发性相对较低的第 1 溶剂。具体地说, 可以混合使用沸点为 200~240°C 或 25°C 时的蒸气压为 1~0.1 托的高蒸发性第 1 溶剂和沸点为 250°C 以上或 25°C 时的蒸气压为 0.1 托以下的低蒸发性第 1 溶剂。此时, 组合物中的高蒸发性第 1 溶剂的重量含量 W_a 与低蒸发性第 1 溶剂的重量含量 W_b 的比 W_a/W_b 优选为 1~20, 特别优选为 1~19。

W_a/W_b 特别优选为 1~2.5 以提高膜的平滑性。

作为蒸发性相对较高的第 1 溶剂, 优选使用苯甲酸乙酯等苯甲酸酯。作为蒸发性相对较低的第 1 溶剂, 优选使用乙酸 2-苯氧基乙酯等具有芳香环的乙酸酯。涂布含有苯甲酸乙酯和乙酸 2-苯氧基乙酯的液体而形成的膜的平滑性优异。

优选蒸发性相对较高的第 1 溶剂与蒸发性相对较低的第 1 溶剂的沸点差为 20°C 以上、尤其为 40~100°C, 或 25°C 时的蒸气压的差为 0.09 托以上、尤其为 0.2~0.999 托。

高蒸发性第 1 溶剂对于空穴注入/传输性材料、电子接受性化合物的溶解度可以高于低蒸发性第 1 溶剂对于空穴注入/传输性材料、电子接受性化合物的溶解度。

液体可以含有 3 种以上的第 1 溶剂。例如, 液体可以含有蒸发性彼此不同的 3 种以上的第 1 溶剂。这种情况下, 设蒸发性最高的第 1 溶剂的重量含量为 W_H 、蒸发性最低的第 1 溶剂的重量含量为 W_L 时, W_H/W_L 优选为 1~20, 特别优选为 1~19, 也可以为 1~2.5。

液体中可以进一步含有其他溶剂, 例如可以含有下述溶剂中的 1 种或 2 种以上: 苯、甲苯、二甲苯等至少一种芳香族烃类; 或 N,N-二甲基

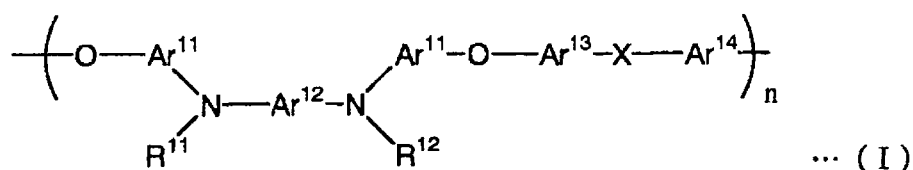
甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等至少一种酰胺类；二甲基亚砜等。

但是，如上所述，液体优选含有 50 重量%以上的第 1 溶剂，液体也可以实质上仅由第 1 溶剂构成。

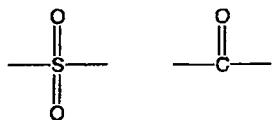
[空穴注入/传输性材料]

作为空穴注入/传输性材料，例如可举出芳香族胺化合物、酞菁衍生物、卟啉衍生物、具有二芳基氨基的 8-羟基喹啉衍生物的金属络合物、低聚噻吩衍生物等。进而，也可以使用分子中具有空穴传输部位的高分子化合物。这些空穴注入/传输性材料可以单独使用 1 种，也可以组合 2 种以上使用。

作为分子中具有空穴传输部位的高分子化合物，例如可举出基本骨架中含有芳香族叔氨基作为结构单元的高分子芳香族胺化合物。作为具体例，可举出具有下述通式(I)所示的结构作为重复单元的空穴注入/传输性材料。



通式(I)中， $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{14}$ 各自独立地表示可以具有取代基的 2 价的芳香环基， $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{12}$ 各自独立地表示可以具有取代基的 1 价的芳香环基，X 选自直接键合或者下述的连接基团。



“芳香环基”包括“芳香烃环衍生的基团”和“芳香杂环衍生的基团”这两者。

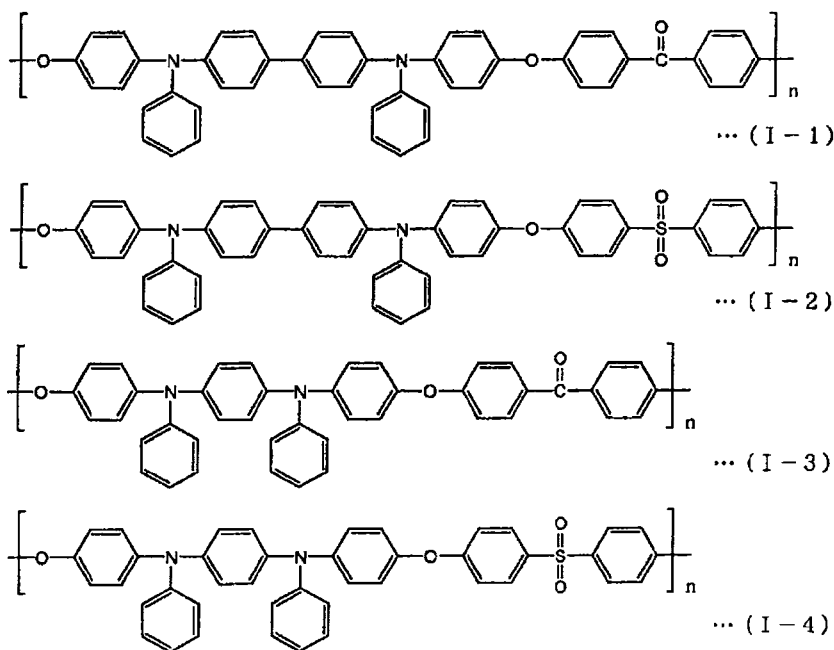
上述通式(I)中， $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{14}$ 优选各自独立地表示可以具有取代基的 2 价的衍生自苯环、萘环、蒽环、或者联苯的基团，优选为衍生自苯环的基团。作为上述取代基，可举出卤原子；甲基、乙基等碳原子数为 1~6

的直链或支链的烷基；乙烯基等链烯基；甲氧羰基、乙氧羰基等碳原子数为 2~7 的直链或支链的烷氧羰基；甲氧基、乙氧基等碳原子数为 1~6 的直链或支链的烷氧基；苯氧基、苄氧基等碳原子数为 6~12 的芳氧基；二乙基氨基、二异丙基氨基等具有碳原子数为 1~6 的烷基链的二烷基氨基等。其中优选举出碳原子数为 1~3 的烷基，特别优选举出甲基。其中，最优选的是 $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{14}$ 均为无取代的芳环基。

作为 R^{11} 和 R^{12} ，优选各自独立地表示可以具有取代基的苯基、萘基、蒽基、吡啶基、三嗪基(triazyl)、吡唑基、喹噁啉基(quinoxalyl)、噻吩基、或者联苯基，优选为苯基、萘基或联苯基，更优选为苯基。对于上述取代基，可举出与作为 $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{14}$ 中的芳环基可具有的取代基中的上述基团同样的基团。

具有通式(I)所示结构作为重复单元的化合物例如可以通过城户等的方法(Polymers for Advanced Tecnologies, 7 卷, 31 页, 1996 年; 特开平 9-188756 号公报)中所公开的路径进行合成。

通式(I)表示的结构中优选的示例如下所示，但其不受这些示例的任何限定。



对于作为分子中具有空穴传输部位的高分子化合物的空穴注入/传输性材料，最优选为通式(I)所示结构的均聚物，但也可以是通式(I)所示结

构与其他任意单体的共聚物(copolymer)。所述材料为共聚物时,优选其含有 50 摩尔%以上的通式(I)所示的结构单元,特别优选含有 70 摩尔%以上该结构单元。

另外,对于作为高分子化合物的空穴注入/传输性材料,在同一化合物中可以含有两种以上的通式(I)表示的结构。另外,也可以并用两种以上的含有通式(I)所示结构的化合物进行使用。

作为由高分子化合物形成的空穴注入/传输性材料,还可以举出共轭高分子,该共轭高分子例如优选为聚芴、聚吡咯、聚苯胺、聚噻吩、聚对亚苯基乙炔。

作为用于空穴注入/传输性材料的芳香族胺化合物可以举出含有三芳基胺结构的化合物,可以从一直以来用作有机电致发光元件中的空穴注入/传输性层形成用材料的化合物中适宜选择进行使用。

作为空穴注入/传输性材料,可利用具有上述通式(I)所示结构的化合物以外的现有公知化合物。作为这样的现有公知化合物,可举出例如,1,1-双(4-二对甲苯基氨基苯基)环己烷等连接有芳香族叔胺单元的芳香族二胺化合物(特开昭 59-194393 号公报);以 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯为代表的含有 2 个以上叔胺的 2 个以上稠合芳环取代了氮原子的芳香族胺(特开平 5-234681 号公报);作为三苯基苯的衍生物的具有星状(star-burst)结构的芳香族三胺(美国专利第 4,923,774 号);N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)联苯-4,4'-二胺等芳香族二胺(美国专利第 4,764,625 号); $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基- α,α' -双(4-二对甲苯基氨基苯基)-对二甲苯(特开平 3-269084 号公报);分子整体在立体上不对称的三苯胺衍生物(特开平 4-129271 号公报);芘基上有两个以上芳香族二氨基取代的化合物(特开平 4-175395 号公报);用亚乙基连接芳香族叔胺单元得到的芳香族二胺(特开平 4-264189 号公报);具有苯乙烯基结构的芳香族二胺(特开平 4-290851 号公报);用噻吩基连接芳香族叔胺单元而得到的基团(特开平 4-304466 号公报);星状芳香族三胺(特开平 4-308688 号公报);苄基苯基化合物(特开平 4-364153 号公报);用苄基连接叔胺而得到的基团(特开平 5-25473 号公报);三胺化合物(特开平 5-239455 号公报);双二吡啶基氨基联苯(特

开平 5-320634 号公报); N,N,N-三苯基胺衍生物(特开平 6-1972 号公报); 具有吩噻嗪结构的芳香族二胺(特开平 7-138562 号公报); 二氨基苯基菲啶衍生物(特开平 7-252474 号公报); 脲化合物(特开平 2-311591 号公报); 硅氮烷化合物(美国专利第 4,950,950 号公报); 氨基硅烷(シラナミン)衍生物(特开平 6-49079 号公报); 氨基磷酸(ホスファミン)衍生物(特开平 6-25659 号公报); 喹吡啶酮化合物等。

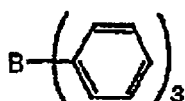
这些化合物可以单独使用 1 种, 根据需要也可以 2 种以上混合使用。

本发明的成膜用组合物中的空穴注入/传输性材料的含量通常为 0.05 重量%以上, 优选为 1 重量%以上。并且通常为 50 重量%以下, 优选为 30 重量%以下。

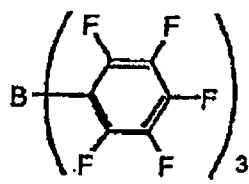
[电子接受性化合物]

作为本发明实施方式所适用的成膜用组合物中所含有的电子接受性化合物, 可举出例如, 选自由芳香族硼化合物或其盐、金属卤化物、路易斯酸、有机酸、芳香族胺与金属卤化物的盐、芳香族胺与路易斯酸的盐组成的组中的 1 种或 2 种以上的化合物等。这些电子接受性化合物与空穴注入/传输性材料混合使用, 通过对空穴注入/传输性材料进行氧化来提高空穴注入层的导电率。

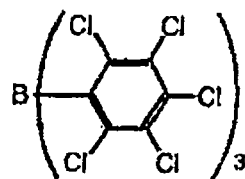
作为芳香族硼化合物或其盐, 优选的具体例如下所示, 但并不限于这些示例。



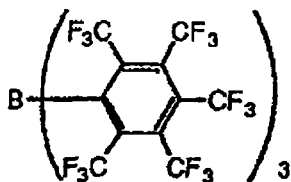
(D-1)



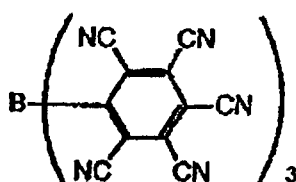
(D-2)



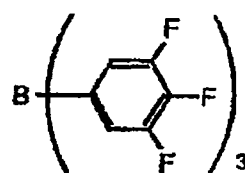
(D-3)



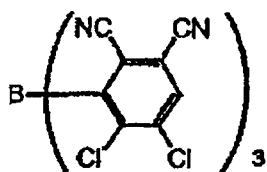
(D-4)



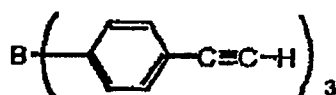
(D-5)



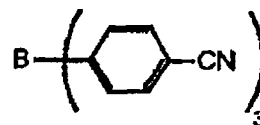
(D-6)



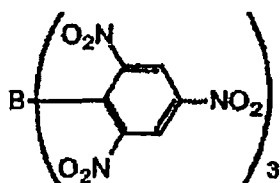
(D-7)



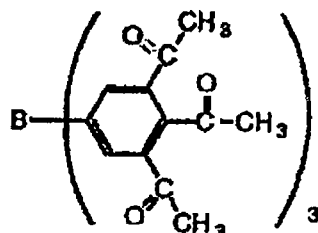
(D-8)



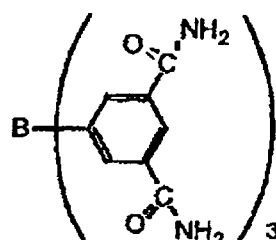
(D-9)



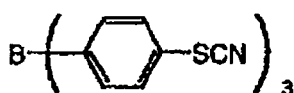
(D-10)



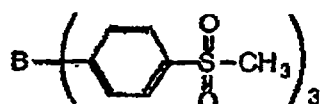
(D-11)



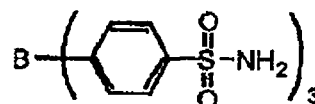
(D-12)



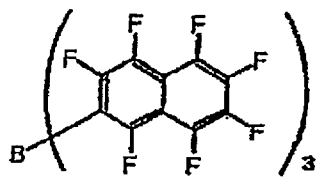
(D-13)



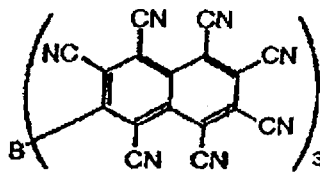
(D-14)



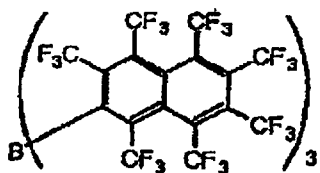
(D-15)



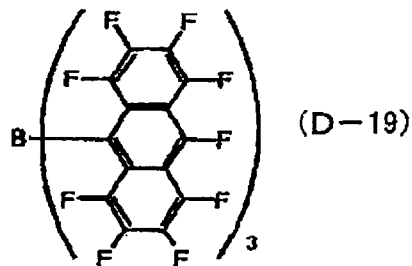
(D-16)



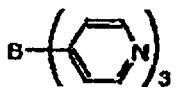
(D-17)



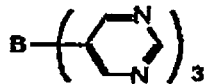
(D-18)



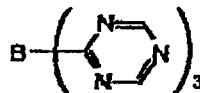
(D-19)



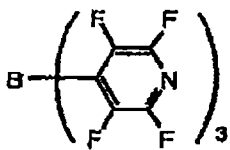
(D-20)



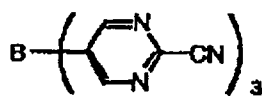
(D-21)



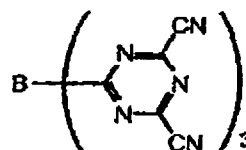
(D-22)



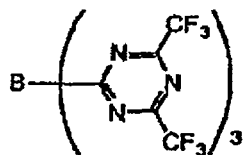
(D-23)



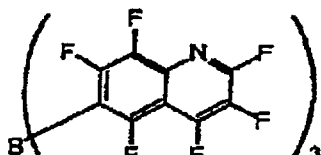
(D-24)



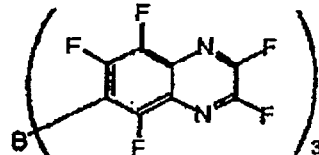
(D-25)



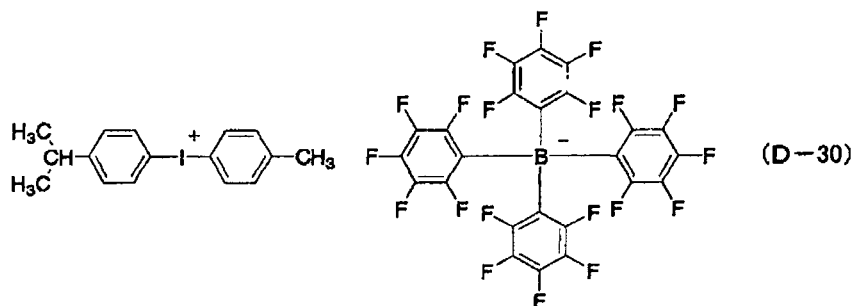
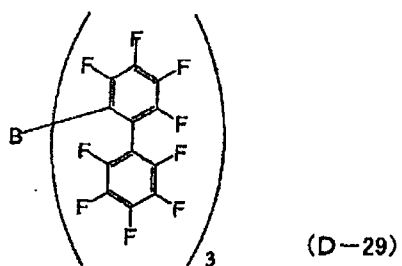
(D-26)



(D-27)



(D-28)



其中，特别优选上述(D-30)。

另外，对于电子接受性化合物，作为选自由金属卤化物、路易斯酸、有机酸、芳香族胺与金属卤化物的盐、芳香族胺与路易斯酸的盐组成的组中的1种或2种以上的化合物的具体例，可举出如下所示的化合物。

因此，为了使成膜用组合物中的水分量处于上述的上限以下，优选根据需要对用于制备成膜用组合物的溶剂以及空穴注入/传输性材料和/或电子接受性化合物实施提纯或干燥处理以充分除去水分后使用。

[其他成分]

本发明的成膜用组合物除含有上述溶剂、空穴注入/传输性材料和/或电子接受性化合物以外，还可以根据需要含有流平剂和消泡剂等各种添加剂。另外，可以含有后述的粘合剂树脂。

[有机电致发光元件的结构]

其次，对使用本发明的成膜用组合物制作的有机电致发光元件进行说明。

图 1a~图 1c 是说明具有使用本发明的成膜用组合物形成的薄层的有机电致发光元件的一例的剖面图。

图 1a 所示的有机电致发光元件 100a 具有基板 101、在基板 101 上依次层积的阳极 102、空穴注入层 103、发光层 105 和阴极 107。

基板 101 是有机电致发光元件 100a 的支撑体。作为形成基板 101 的材料，可举出石英板、玻璃板、金属板、金属箔、塑料膜和塑料片等。其中，优选玻璃板、聚酯、聚甲基丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚砜等透明的塑料片。另外，基板 101 中使用塑料时，优选基板 101 的单面或双面上设置致密的硅氧化膜等以提高气体阻隔性。

阳极 102 设置在基板 101 上，发挥向空穴注入层 103 注入空穴的作用。作为阳极 102 的材料，可举出铝、金、银、镍、钨、铂等金属；铟和/或锡的氧化物等导电性金属氧化物；碘化铜等金属卤化物；炭黑；聚(3-甲基噻吩)、聚吡咯、聚苯胺等导电性高分子等。

作为阳极 102 的形成方法，通常可举出向基板 101 上溅射、真空蒸镀等；使银等金属微粒、碘化铜等微粒、炭黑、导电性金属氧化物微粒或导电性高分子微粉等分散在合适的粘合剂树脂溶液中然后涂布在基板 101 上的方法；通过电解聚合在基板 101 上直接形成导电性聚合薄膜的方法；在基板 101 上涂布导电性高分子溶液的方法等。另外，阳极 102 通常优选可见光透过率为 60%以上，特别优选为 80%以上。阳极 102 的厚

度通常为 1000nm 以下，优选为 500nm 以下，通常为 5nm 以上，优选为 10nm 以上。

在阳极 102 上设置的空穴注入层 103 优选使用本发明的成膜用组合物并优选利用湿式成膜法形成。由于有机电致发光元件是层积多层由有机化合物构成的层而形成的，因而膜的均一性非常重要。用湿式成膜法形成层时，根据其材料、基底的性质，可以采用旋涂法、喷雾法等涂布法；喷墨法、丝网法等印刷法等公知的成膜方法。在可以利用高精度的图案在指定区域形成均一膜的方面，喷墨法是最适合的。特别是在残存有由图案化的电极或像素间的间隔壁所致的凹凸的基板表面的特定区域上设置由有机化合物形成的层时，喷墨法是优选的。

空穴注入层 103 优选使用空穴注入/传输性材料和可氧化该空穴注入/传输性材料的电子接受性化合物来形成。这样形成的空穴注入层 103 的膜厚通常为 5nm 以上，优选为 10nm 以上。并且通常为 1,000nm 以下，优选为 500nm 以下。

发光层 105 设置在空穴注入层 103 上，该发光层由下述材料形成：该材料在提供电场的电极间将从阴极 107 注入的电子和从空穴注入层 103 传输出的空穴有效地再结合并且通过该再结合而有效地进行发光。作为形成发光层 105 的材料，可举出 8-羟基喹啉的铝络合物等金属络合物、10-羟基苯并[h]喹啉的金属络合物、二苯乙烯基苯衍生物、二苯乙烯基亚芳基衍生物、(2-羟基苯基)苯并噻唑的金属络合物、噻咯(silole)衍生物等低分子发光材料；将发光材料和电子传递材料混和至聚(对亚苯基乙炔)、聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-亚苯基乙炔]、聚(3-烷基噻吩)、聚乙烯基咔唑等高分子化合物中而形成的体系等。

另外，例如若以 8-羟基喹啉的铝络合物等金属络合物为基质材料，相对于基质材料掺杂 0.1~10 重量%的红荧烯等并四苯衍生物、喹吖啶酮衍生物、二萘嵌苯等稠合多环芳香环等物质，则可以使元件的发光特性、特别是驱动稳定性大为提高。可以通过真空蒸镀法或喷墨成膜法等湿式成膜法使这些材料在空穴注入层 103 上形成薄膜。这样形成的发光层 105 的膜厚通常为 10nm 以上，优选为 30nm 以上。并且通常为 200nm 以下，

优选为 100nm 以下。

阴极 107 发挥向发光层 105 注入电子的作用。用作阴极 107 的材料优选功函数低的金属，例如可以使用锡、镁、铟、钙、铝、银等适当的金属或它们的合金。作为具体例，可举出镁-银合金、镁-铟合金、铝-锂合金等功函数低的合金电极。阴极 107 的膜厚通常与阳极 102 相同。

为了保护由功函数低的金属形成的阴极 107，可以在其上进一步层积功函数高且对大气稳定的金属层，这对于提高元件的稳定性是有效的。出于该目的，可以使用铝、银、铜、镍、铬、金、铂等金属。进而，通过在阴极 107 和发光层 105 的界面间插入 LiF、MgF₂、Li₂O 等极薄绝缘膜(膜厚为 0.1~5nm)，可以提高元件的效率。

图 1b 是用于说明功能分离型发光元件的图。图 1b 所示的有机电致发光元件 100b 中，在空穴注入层 103 和发光层 105 之间设置空穴传输层 104 以提高元件的发光特性，其他层具有与图 1a 所示的有机电致发光元件 100a 同样的构成。

作为空穴传输层 104 的材料，需要能够使得从空穴注入层 103 注入空穴的效率高且能有效传输所注入的空穴的材料。为此，要求其电离电势低且空穴移动性强、并且稳定性优异、在制备或使用不易产生成为阱(trap)的杂质。而且，由于该空穴传输层 104 与发光层 105 直接接触，因而优选该空穴传输层 104 的材料中不含有使发光消光的物质。

作为形成空穴传输层 104 的空穴注入/传输性材料，可举出与本发明的成膜用组合物中作为空穴注入/传输性材料而示例的化合物同样的化合物。另外，可举出聚乙烯基吡啶、聚乙烯基三苯胺、含有四苯基联苯胺的聚亚芳基醚砜等高分子材料。空穴传输层 104 可以通过将这些空穴注入/传输性材料利用喷墨成膜法等湿式成膜法或真空蒸镀法层积在空穴注入层 103 上而形成。这样形成的空穴传输层 104 的膜厚通常为 10nm 以上、优选为 30nm。并且通常为 300nm 以下、优选为 100nm 以下。

图 1c 是用于说明功能分离型发光元件的其他实施方式的图。图 1c 所示的有机电致发光元件 100c 中，在发光层 105 和阴极 107 之间设置电子传输层 106，其他层具有与图 1b 所示的有机电致发光元件 100b 同样的

构成。

对于用于电子传输层 106 的化合物来说,要求其使易于从阴极 107 注入电子并且电子的传输能力更大。作为这样的电子传输材料,可举出例如,8-羟基喹啉的铝络合物、噁二唑衍生物或将这些物质分散在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等树脂中形成的体系、菲咯啉衍生物、2-叔丁基-9,10-N,N'-二氰基蒽醌二亚胺、n 型氢化无定型碳化硅、n 型硫化锌、n 型硒化锌等。电子传输层 106 可以通过将这些电子传输材料利用喷墨成膜法等湿式成膜法或真空淀积法层积在发光层 105 上而形成。这样形成的电子传输层 106 的膜厚通常为 5nm 以上、优选为 10nm 以上。并且通常为 200nm 以下、优选为 100nm 以下。

另外,本发明的有机电致发光元件不受图示的发光元件的限定。例如也可以是图 1a~图 1c 所示的结构相反的结构,即在基板 101 上依次层积阴极 107、发光层 105、空穴注入层 103、阳极 102。另外,可以在两片基板之间设置有机电致发光元件,其中至少一片基板具有高透明性。进而,含有空穴注入/传输性材料和电子接受性化合物的层不必一定为与阳极 102 相接的空穴注入层 103,只要该层设置在阳极 102 和发光层 105 之间即可,特别优选该层为空穴注入层 103。另外,在图 1a~图 1c 所示的各层之间可以具有任意层。进而,虽然图中未示出,但是本发明的有机电致发光元件也可以具有由包围像素的绝缘材料形成的壁状结构物、所谓的“堤坝(bank)”、分割阴极的间隔壁、驱动像素的非线形元件等。

[有机电致发光元件的制造方法]

下面对具有薄层的有机电致发光元件的制造方法进行说明,所述薄层是使用本发明的成膜用组合物通过喷墨成膜法形成的。

例如,在图 1a~1c 所示的有机电致发光元件 100a~100c 的制造中,通过向基板 101 上进行溅射、真空蒸镀等来形成阳极 102。在阳极 102 上,使用本发明的组合物通过喷墨成膜法来形成空穴注入层 103 和空穴传输层 104 中的至少一层。在空穴注入层 103 和/或空穴传输层 104 上,通过真空蒸镀法或喷墨成膜法来形成发光层 105。也可以根据需要利用真空蒸镀法或喷墨成膜法在发光层 105 上形成电子传输层 106。在发光层 105 或

电子传输层 106 上形成阴极 107。

通过喷墨成膜法来形成空穴注入层 103 和空穴传输层 104 中的至少一层时，通常根据需要在规定量的空穴注入/传输性材料和/或电子接受性化合物中添加不会成为空穴的阱的粘合剂树脂或涂布性改良剂等添加剂等，溶解后制备成涂布液，即成膜用组合物。通过喷墨成膜法在阳极 102 上涂布该组合物，并进行干燥，形成空穴注入层 103 和空穴传输层 104 中的至少一层。

另外，从空穴移动性方面考虑，粘合剂树脂在所形成的层中的含量通常优选为 50 重量%以下，更优选为 30 重量%以下，最优选实质上不含含有粘合剂树脂。

另外，在形成含有空穴注入/传输性材料和/或电子传输性化合物的层时，如果在喷墨成膜和干燥工序后进一步进行加热工序，则可降低得到的膜中所含有的残留溶剂，并能降低在喷墨成膜工序等中混入的水分的量，从而提高元件的特性。具体地说，以喷墨成膜法形成含有空穴注入/传输性材料和/或电子接受性化合物的层后，可以用加热板、烘箱等装置对基板进行加热。为了充分获得加热处理的效果，优选在 100℃以上进行处理。加热时间通常约为 1 分钟~8 小时。由于这样通过喷墨成膜法形成的含有空穴注入/传输性材料和/或电子接受性化合物的层的表面平滑，因而可以消除由于 ITO 等阳极 102 的表面粗糙所致的元件制作时的短路问题。

实施例

下面基于实施例、比较例和参考例更具体地说明本发明的实施方式。另外，本发明的实施方式并不限于以下的实施例的描述。

另外，下面的实施例和比较例中使用的溶剂的物理性能的数值如下述表 1 所示。

表 1

溶剂	沸点 (°C)	蒸气压(托) 括号内为测定温度
苯甲酸乙酯	213	0.27(25°C)
苯甲醚	154	3.5(25°C)
环己酮	156	5(26°C)
乙酸 2-苯氧基乙酯	260	<0.01(20°C)

另外，使用上述示例的化合物(I-3)作为空穴注入/传输性材料，使用上述示例的化合物(D-30)作为电子接受性化合物。

实施例 1~23、比较例 1~4(喷墨涂布)

成膜用组合物的制备

以表 2 所示的配方混合各化合物成分和溶剂，制备成膜用组合物。下文中，将所制备的成膜用组合物简称为“油墨(ink)”。

喷射状态的评价

使用具备压力驱动型喷射头的喷墨涂布装置喷射所制备的油墨，如下观察油墨从喷射头的喷孔喷出的状态。

使油墨从喷孔连续喷射 5 分钟，观察 5 分钟后的喷射状态，数出喷孔堵塞不能喷射油墨、以及不能正常喷射而是偏斜地喷射油墨的不良喷孔的数目，如下进行评价。

VG(非常好, Very Good): 不良喷孔数/全部喷孔数的比例小于 10%

G(良好, Good): 不良喷孔数/全部喷孔数的比例大于等于 10%且小于 50%

NG(差, Not Good): 不良喷孔数/全部喷孔数的比例大于等于 50%

涂布状态的评价

选用上述所制备的油墨中的一些油墨，按以下步骤进行涂布试验。

1)如图 2a 所示，使用溅射法以 150nm 的膜厚在玻璃基板上形成 ITO，然后使用光刻法图案化为规定的形状，形成阳极 202，接着通过在该基板

201 上形成聚酰亚胺的图案来形成堤坝 203。堤坝 203 周围的像素部 204 的大小为 $135\mu\text{m}\times 85\mu\text{m}$ ，像素区域配置成 54 列 \times 32 行的矩阵状。

2)如图 2b 所示，使用与喷射状态的评价中所用的喷墨涂布装置相同的喷墨涂布装置，将所制备的油墨 205 从喷射头 207 的喷孔 206 喷射涂布到被堤坝 203 分隔开的像素 204 部分。

3)将 2)的基板在 200°C 下进行加热，使油墨干燥，得到膜厚约为 20nm 的薄膜。

4)用光学显微镜观察在 3)的基板的像素内形成的薄膜的状态，以下述标准进行评价。

VG：形成基本均一的膜。

G：有若干斑点，但形成了在像素内的全部区域扩散的膜。

NG：液体集合为点状，不能充分形成膜。

渗出宽度的评价

在实施例 21~23 中，对上述形成的薄膜进行了渗出宽度的评价。

渗出宽度如图 3 所示，是指堤坝 203 的边缘部分中油墨 205 的膜厚不均一的区域的宽度。

通过使用光学显微镜进行观察来求出渗出宽度。

评价结果

上述评价结果列于表 2。

并且，图 4 中示出了溶剂组成比与渗出宽度的关系。

表 2

示例	有机电致发光 元件用组合物	组合物中的含量(重量%)		溶剂组成(重量比)				喷射 状态	涂布 状态	渗出宽 度(μm)	
		空穴注入/ 传输性材料	电子接受性 化合物	苯甲酸 乙酯	乙酸 2-苯 氧基乙酯	苯甲 醚	环己 酮				
实 施 例	1	油墨 1	2.00	0.40	1	-	5	-	VG		
	2	油墨 2	2.00	0.40	-	1	4	-	VG		
	3	油墨 3	2.00	0.40	1	-	1	-	VG		
	4	油墨 4	2.00	0.40	1	-	-	1	VG		
	5	油墨 5	2.00	0.40	1	-	-	-	VG	G	
	6	油墨 6	2.00	0.40	19	1	-	-	VG	VG	
	7	油墨 7	2.00	0.40	9	1	-	-	VG	VG	
	8	油墨 8	2.00	0.40	4	1	-	-	VG	VG	
	9	油墨 9	3.50	0.70	1	-	-	-	VG		
	10	油墨 10	4.00	0.80	9	1	-	-	VG		
	11	油墨 11	4.00	0.80	4	1	-	-	VG		
	12	油墨 12	5.00	1.00	-	2	9	9	VG		
	13	油墨 13	5.00	1.00	1	-	1	1	VG		
	14	油墨 14	5.00	1.00	1	-	-	-	VG	G	
	15	油墨 15	5.00	1.00	9	1	-	-	VG	VG	
	16	油墨 16	5.00	1.00	6	1	-	-	VG	VG	
	17	油墨 17	5.00	1.00	4	1	-	-	VG	VG	
	18	油墨 18	5.00	1.00	4	1	-	-	VG	VG	
	19	油墨 19	5.00	1.00	3.5	1	-	-	VG		
	20	油墨 20	5.00	1.00	3	1	-	-	VG	VG	
	21	油墨 21	5.00	1.00	3	1	-	-	VG	VG	13.77
	22	油墨 22	5.00	1.00	2	1	-	-	VG	VG	5.99
	23	油墨 23	5.00	1.00	1	1	-	-	VG	VG	4.79
比 较 例	1	油墨 50	2.00	0.40	-	-	1	-	G		
	2	油墨 51	2.00	0.40	-	-	1	1	NG		
	3	油墨 52	2.00	0.40	-	-	4	1	G		
	4	油墨 53	5.00	1.00	-	-	1	1	NG		

考察

由上述评价结果可知如下内容。

喷射状态

实施例 1~23 中, 全部的油墨都显示出较少的不良喷孔数, 可知能够良好地喷射。据认为这是由于, 苯甲酸乙酯、乙酸 2-苯氧基乙酯的沸点高达 200℃ 以上, 并且常温范围下的蒸气压为 1 托以下, 因而涂布液不易干燥, 喷孔不容易堵塞。

特别是沸点高、蒸气压低、乙酸 2-苯氧基乙酯的配合比大的油墨的喷射状态良好。

对此相对, 在比较例 1~4 中, 由于仅含有苯甲醚或环己酮等沸点低

于 200℃ 或 25℃ 时的蒸气压大于 1 托的溶剂，因而易于产生喷孔不良。

涂布状态

实施例 5、14 中的使用苯甲酸乙酯的单一溶剂的油墨、以及实施例 6~8、14~18、20~23 中的使用苯甲酸乙酯和乙酸 2-苯氧基乙酯的混合溶剂的油墨中的任一种油墨都能获得良好的膜。据认为这是由于，苯甲酸乙酯、乙酸 2-苯氧基乙酯的沸点高达 200℃ 以上，并且常温范围下的蒸气压为 1 托以下，因而涂布液不易干燥，从而使得涂布液易于在像素内扩散，并且具有良好的流平性。

特别地，使用苯甲酸乙酯和乙酸 2-苯氧基乙酯的混合溶剂的涂布液可以获得斑点较少的均一的膜。据认为这是由于，乙酸 2-苯氧基乙酯的沸点非常高，因而油墨不易干燥，流平性非常好。

渗出宽度

实施例 21~23 中，渗出宽度为 20μm 以下，因此全部油墨都能获得良好的涂布状态。特别是与溶剂的重量比即苯甲酸乙酯/乙酸 2-苯氧基乙酯=3/1 相比混合有更多的乙酸 2-苯氧基乙酯的实施例 22 和实施例 23 中，渗出宽度特别小，涂布状态非常好。据认为这是由于，乙酸 2-苯氧基乙酯的沸点非常高，因而油墨不易干燥，流平性非常好。由该结果可知，在乙酸 2-苯氧基乙酯以高于苯甲酸乙酯/乙酸 2-苯氧基乙酯=3/1 的比例进行配比的范围内，可以获得平滑性特别优异的膜。

实施例 24~28(喷涂)

成膜用组合物的制备

采用表 4 所示的配方与实施例 1~23 同样地混合各化合物成分和溶剂，制备成膜用组合物(油墨)。

喷雾状态的评价

使用株式会社藤森技术研究所生产的喷雾装置 NVD200，对所制备的油墨进行喷雾，如下观察以雾状从喷孔中喷出的油墨的状态。

将油墨从喷孔中喷雾 1 分钟后，停止喷雾放置喷孔 30 分钟。放置后，再次进行油墨的喷雾，立即观察再次喷雾的喷雾状态，如下进行评价。另外，“正常喷雾”的状态是指从喷孔中喷出的喷雾形状为完好的圆锥形。

喷孔有孔眼堵塞时，孔眼堵塞的部分的喷雾形状不规则，通常喷雾形状不能形成圆锥形状。

G：自再次喷雾开始，能够正常喷雾。

NG：产生孔眼堵塞。

涂布状态的评价

使用株式会社藤森技术研究所生产的喷雾装置 NVD200，如图 5 所示，在与实施例 1~23 同样地形成了阳极 202 和堤坝 203 的基板 201 的整个表面上，从喷雾装置的喷孔 206 喷射上述制备的油墨，进行涂布。该喷雾装置中，向喷孔 206 供给油墨和高压氮气，将被氮气雾化的油墨从喷孔喷射出。将如此地涂布了油墨的基板于 200℃ 进行加热，使油墨干燥，得到膜厚约为 130nm 的薄膜。

与实施例 1~23 同样地对如此形成了薄膜的基板进行涂布状态的评价。

渗出宽度的评价

与实施例 21~23 同样地对如此形成的薄膜进行渗出宽度的评价。

评价结果

上述评价结果列于表 3。

并且，在图 6 示出了溶剂组成比和渗出宽度的关系。

表 3

示例	有机电致发光元件用组合物	组合物中的含量(重量%)		溶剂组成(重量比)		喷雾状态	涂布状态	渗出宽度(μm)
		空穴注入/传输性材料	电子接受性化合物	苯甲酸乙酯	乙酸 2-苯氧基乙酯			
实施例 24	油墨 24	3.00	0.60	3	1	G	VG	16.17
实施例 25	油墨 25	3.00	0.60	2.5	1	G	VG	11.98
实施例 26	油墨 26	3.00	0.60	2	1	G	VG	11.31
实施例 27	油墨 27	3.00	0.60	1.5	1	G	VG	10.99
实施例 28	油墨 28	3.00	0.60	1	1	G	VG	10.78

考察

由上述评价结果可知如下内容。

喷雾状态

实施例 24~28 中，全部油墨都没有出现喷孔堵塞，可知能够良好地喷雾。据认为这是由于，苯甲酸乙酯、乙酸 2-苯氧基乙酯的沸点高达 200℃

以上，并且常温范围的蒸气压为 1 托以下，因而涂布液不易干燥，喷孔不易堵塞。特别是，由于沸点高、蒸气压低的乙酸 2-苯氧基乙酯的配合比较大，因而喷射状态良好。

涂布状态

实施例 24~28 中，全部油墨都能得到良好的膜。据认为这是由于，苯甲酸乙酯和乙酸 2-苯氧基乙酯的沸点高达 200℃ 以上，并且常温范围的蒸气压为 1 托以下，因而涂布液不易干燥，从而使得涂布液易于在像素内扩散，并且具有良好的流平性。

渗出宽度

实施例 24~28 中，渗出宽度为 20μm 以下，因此全部油墨都能获得良好的涂布状态。特别是与溶剂的重量比即苯甲酸乙酯/乙酸 2-苯氧基乙酯=3/1 相比混合有更多的乙酸 2-苯氧基乙酯的实施例 25~28 中，渗出宽度特别小，涂布状态非常好。据认为这是由于，乙酸 2-苯氧基乙酯的沸点非常高，因而油墨不易干燥，流平性非常好。由该结果可知，在乙酸 2-苯氧基乙酯以高于苯甲酸乙酯/乙酸 2-苯氧基乙酯=3/1 的比例进行配比的范围内，可以获得平滑性特别优异的膜。

由这些结果可知，本发明的油墨不仅适用于喷墨法，而且也适用于喷涂。

由上述实施例可以确认，本发明的油墨具有“不易干燥”、“流平性好”等优异的特性，适用于喷墨法、喷雾法。进而可以确认，在乙酸 2-苯氧基乙酯以高于苯甲酸乙酯/乙酸 2-苯氧基乙酯=3/1 的比例进行配比的范围内，可以获得平滑性特别优异的膜。

本发明的油墨的“不易干燥”、“流平性好”等优异的特性对喷墨法、喷雾法以外的涂布法同样有效，例如，对苯胺印刷法等各种印刷法、刮刀涂布等从狭缝状喷孔供给油墨的涂布方法、或旋涂法等也同样有效。

尽管本文中已通过特定的实施方式对本发明进行了详细说明，但在不偏离本发明的意图和范围的情况下可以对本发明进行各种改变，这对本领域技术人员来说是显而易见的。

另外，本申请以 2005 年 2 月 15 日提出的日本专利申请(特愿 2005-037902)为基础，将其全部内容以引用的方式援引至本文中。

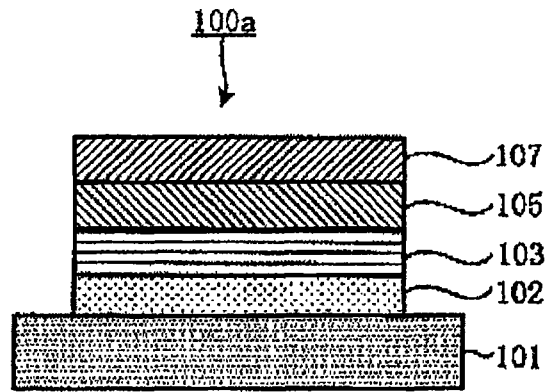


图 1a

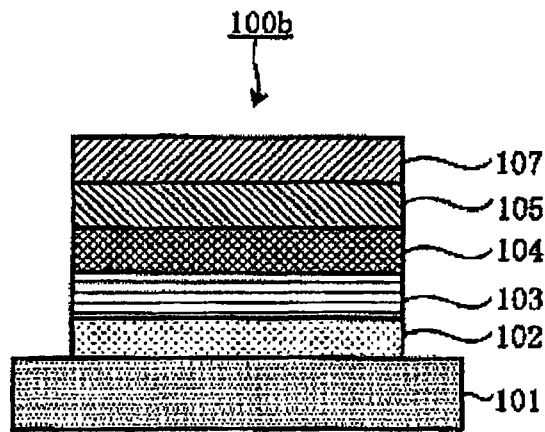


图 1b

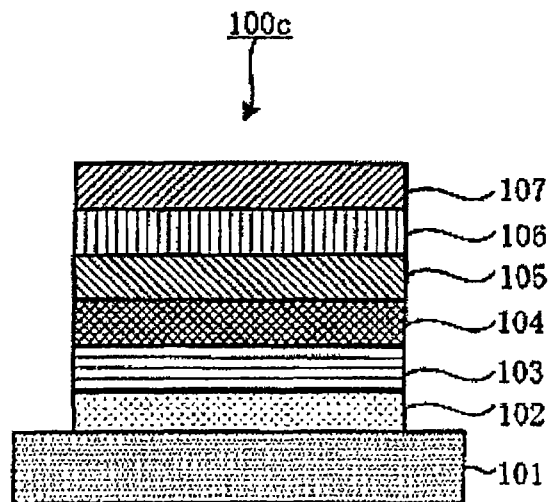


图 1c

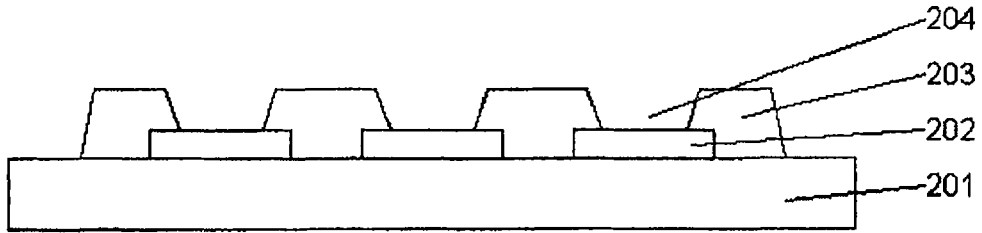


图 2a

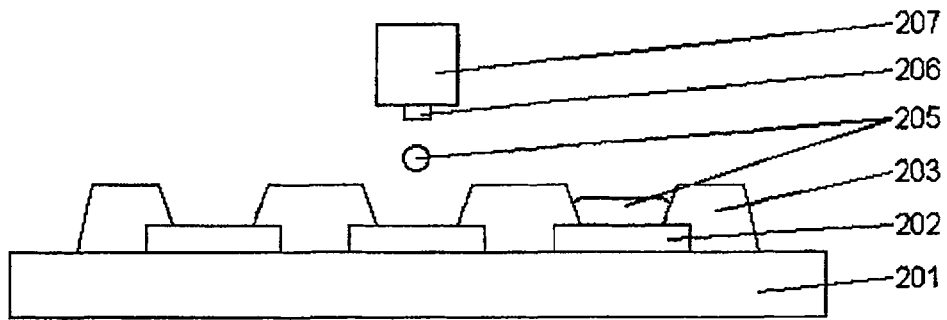


图 2b

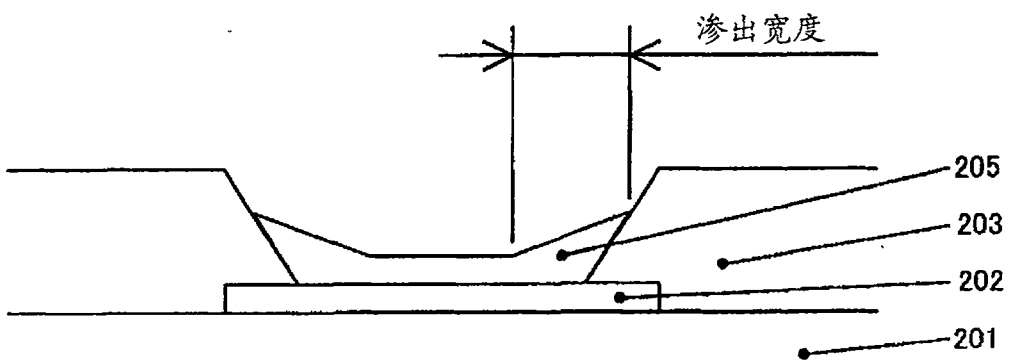


图 3

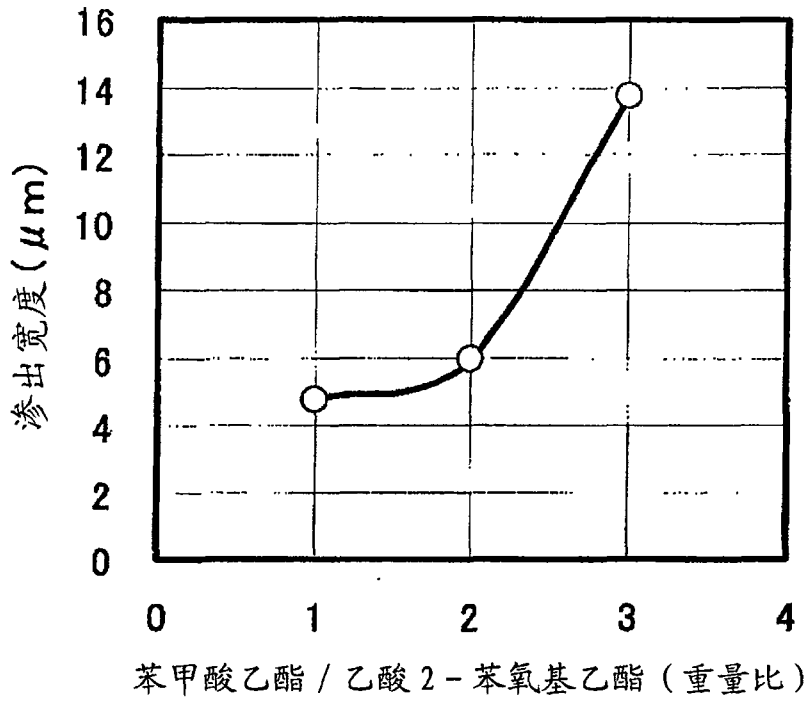


图 4

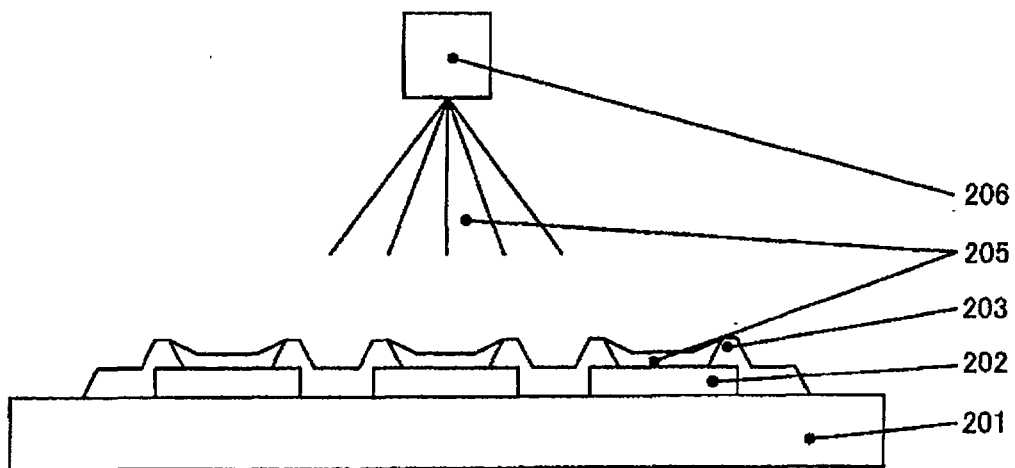


图 5

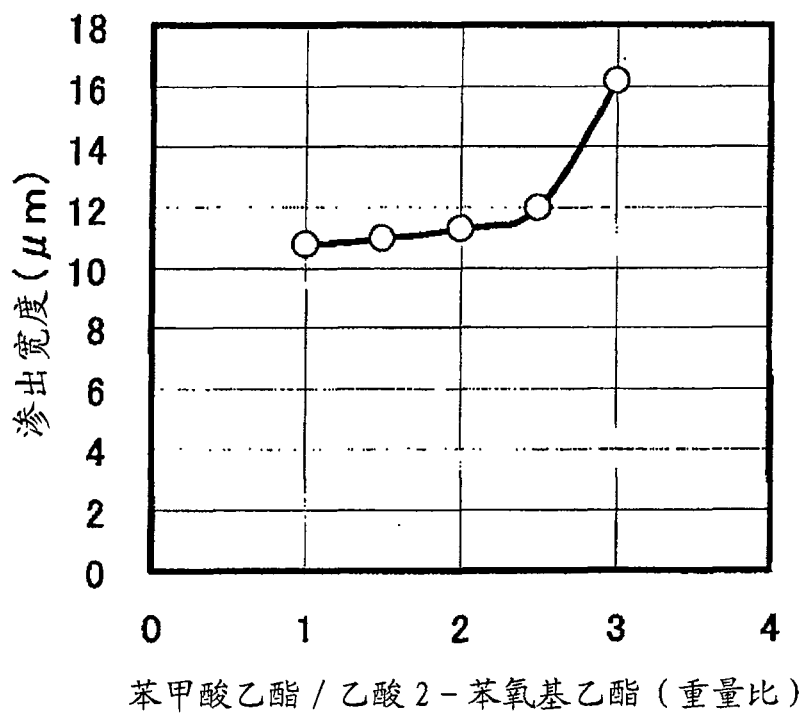


图 6