

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-183010

(P2010-183010A)

(43) 公開日 平成22年8月19日(2010.8.19)

(51) Int.Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

F 1

H05B 33/14

テーマコード(参考)

H05B 33/22

B

D

3K1O7

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号

特願2009-27449 (P2009-27449)

(22) 出願日

平成21年2月9日 (2009.2.9)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都港区芝4丁目14番1号

(74) 代理人 100086911

弁理士 重野 剛

(72) 発明者 高橋 敦史

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

F ターム(参考) 3K1O7 AA01 BB01 BB02 CC03 CC21  
CC42 CC45 DD53 DD72 DD73  
DD79 DD87 FF14 FF18 FF19  
GG06

(54) 【発明の名称】有機電界発光素子用組成物、有機薄膜、有機電界発光素子、有機EL表示装置および有機EL照明

## (57) 【要約】

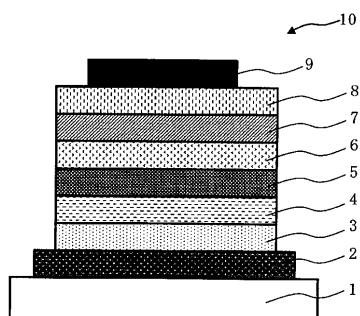
【課題】湿式成膜法で形成される発光層を有する有機電界発光素子において、高効率、長寿命な有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】2種以上の有機電界発光素子材料および溶剤を含有する有機電界発光素子用組成物であって、該有機電界発光素子材料のうち、少なくとも1種は発光材料であり、少なくとも1種は電子輸送性材料であり、下記式(1)を満たす。

$$0 \{ EA(H) - EA(D) \} / C(D) \quad 1 \\ 0 \cdots (1)$$

(EA(H) : 該組成物中に含有される電子輸送性材料の電子親和力の絶対値、EA(D) : 該組成物中に含有される発光材料の電子親和力の絶対値、C(D) : 該組成物中に含有される全固形分の含有量に対する、発光材料の含有重量比)

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

2種以上の有機電界発光素子材料および溶剤を含有する有機電界発光素子用組成物であって、

該有機電界発光素子材料のうち、少なくとも1種は発光材料であり、少なくとも1種は電子輸送性材料であり、下記式(1)を満たすことを特徴とする、有機電界発光素子用組成物。

$$0 \quad \{ E_A(H) - E_A(D) \} / C(D) \quad 10 \quad \dots \quad (1)$$

(式(1)中、 $E_A(H)$ 、 $E_A(D)$ および $C(D)$ はそれぞれ以下の通り定義される。)

$E_A(H)$ ：該組成物中に含有される電子輸送性材料の電子親和力の絶対値

$E_A(D)$ ：該組成物中に含有される発光材料の電子親和力の絶対値

$C(D)$ ：該組成物中に含有される全固形分の含有量に対する、発光材料の含有重量比

10

## 【請求項 2】

発光材料が、分子量10000以下の化合物であることを特徴とする、請求項1に記載の有機電界発光素子用組成物。

## 【請求項 3】

請求項1または2に記載の有機電界発光素子用組成物を用いて形成されたことを特徴とする、有機薄膜。

20

## 【請求項 4】

陽極および陰極の間に発光層を有する有機電界発光素子において、該発光層が、請求項3に記載の有機薄膜であることを特徴とする、有機電界発光素子。

## 【請求項 5】

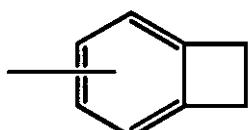
該発光層に隣接して正孔輸送層を有し、該正孔輸送層が湿式成膜法で形成された層であることを特徴とする、請求項4に記載の有機電界発光素子。

## 【請求項 6】

該正孔輸送層が下記式で表される基を有する架橋性化合物を架橋させて形成された層であることを特徴とする、請求項5に記載の有機電界発光素子。

## 【化1】

30

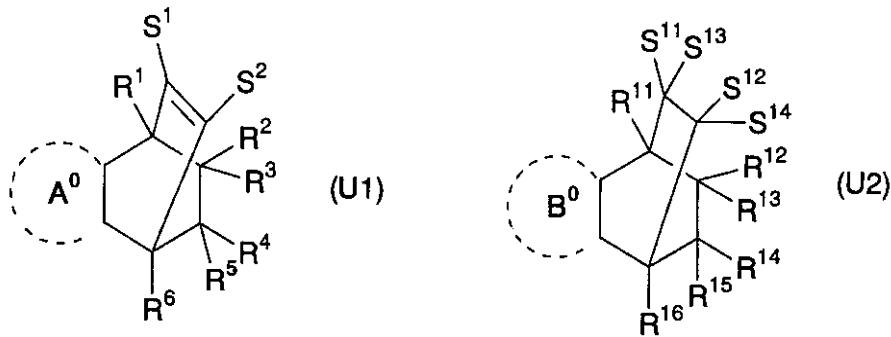


## 【請求項 7】

該正孔輸送層が、下記式(U1)または(U2)で表される構造を有する、熱による構造変換型化合物を用いて形成された層であることを特徴とする、請求項5に記載の有機電界発光素子。

40

【化2】



10

20

30

40

50

(式(U1)中、環A<sup>0</sup>は熱解離可溶性基が結合する芳香族炭化水素環を表す。該芳香族炭化水素環は置換基を有していてもよい。また、該置換基同士が直接または2価の連結基を介して環を形成していてもよい。

S<sup>1</sup>、S<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアシルオキシ基、置換基を有していてもよいアリールアミノ基、置換基を有していてもよいヘテロアリールアミノ基または置換基を有していてもよいアシルアミノ基を表す。

式(U2)中、環B<sup>0</sup>は熱解離可溶性基が結合する芳香族炭化水素環を表す。該芳香族炭化水素環は置換基を有していてもよい。また、該置換基同士が直接または2価の連結基を介して環を形成していてもよい。

S<sup>11</sup>～S<sup>14</sup>、R<sup>11</sup>～R<sup>16</sup>は、それぞれ独立に、上記S<sup>1</sup>、S<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>として示したものと同様である。)

## 【請求項8】

該陽極と該発光層との間に、正孔注入層を有し、該正孔注入層が、湿式成膜法により形成された、正孔輸送性化合物と電子受容性化合物とを含有する層であることを特徴とする、請求項4ないし7のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

## 【請求項9】

請求項4ないし8のいずれか1項に記載の有機電界発光素子を用いることを特徴とする、有機EL表示装置。

## 【請求項10】

請求項4ないし8のいずれか1項に記載の有機電界発光素子を用いることを特徴とする、有機EL照明。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、有機電界発光素子の発光層を湿式成膜法で形成するために用いられる有機電界発光素子用組成物に関する。

本発明はまた、この有機電界発光素子用組成物を用いた有機薄膜および有機電界発光素子と、この有機電界発光素子を用いた有機EL表示装置および有機EL照明に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、ディスプレイや照明などの発光装置を製造するための技術として、有機電界発光(有機EL)素子の開発が盛んに行われており、主に小型から中型サイズのディスプレイ用途を中心として、実用化が始まっている。

## 【0003】

有機電界発光素子は、電極間に有機層に正負の電荷（キャリア）を注入し、このキャリアを再結合させることにより発光を得るものである。

## 【0004】

現在実用化されている有機電界発光素子は、一般に比較的低分子量の化合物を高真空条件下で加熱し、上方に設置した基板に蒸着する手法を用いて製造されている。しかしながら、この真空蒸着法は大面積基板への均質な蒸着が困難であり、大型ディスプレイや大面積の面発光照明などの大面積の有機ELパネルの製造には適していない。また、蒸着源である有機材料の利用効率が低く、製造コストが高くなりやすいという問題も有している。

10

## 【0005】

一方で、このような大面積の有機ELパネルを製造する手段として、スピンドルコート法やインクジェット法、ディップコート法、各種印刷法などに代表される湿式成膜法による有機ELパネルの製造方法が提案されている。

## 【0006】

しかしながら、湿式成膜法により形成した発光層を有する有機電界発光素子は、従来の真空蒸着法により形成した発光層を有する有機電界発光素子と比較して寿命が短いという問題点があった。

## 【0007】

そこで、このような問題を解決するために、例えば、特許文献1から特許文献3では、発光層中に含まれる電荷輸送性材料のイオン化ポテンシャルと発光層に隣接する正孔輸送層材料のイオン化ポテンシャルの大きさの関係、あるいは発光層中に含まれる電荷輸送性材料と発光に関する材料（以下、発光材料と表記する場合がある）のイオン化ポテンシャルの関係などに着目し、得られる有機電界発光素子の高効率化や長寿命化を達成しようと試みている。

20

## 【0008】

しかしながら、これらの特許文献の技術は、従来の真空蒸着技術によって有機薄膜層を形成する有機電界発光素子に対するものであり、これらの技術を本発明者が検討している湿式成膜法により有機薄膜層を形成する有機電界発光素子に適用しようとした場合、一定の高効率化または長寿命化が達成される場合こそあるものの、必ずしも素子の高効率化、長寿命化が達成できるとは限らなかった。

30

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0009】

【特許文献1】特開2007-311759号公報

【特許文献2】特開2006-128636号公報

【特許文献3】特許第3949214号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0010】

40

本発明は、湿式成膜法で形成される発光層を有する有機電界発光素子において、高効率、長寿命な有機電界発光素子を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0011】

本発明者は、上記課題を解決すべく、湿式成膜法により有機電界発光素子の発光層を形成するための組成物を調製する際に使用する各材料固有の物性値には、未だ知られていない何らかの法則があり、湿式成膜法による発光層を有する有機電界発光素子の発光効率や寿命を向上させるためには、この未解明の物性値を見出す必要があると考え、鋭意検討を重ねた。

その結果、発光層を形成するために組成物中に混合される複数成分のうち、陰極側から

50

注入された電子を輸送するために添加する材料（以下、「電子輸送性材料」と表記する場合がある）と、正孔・電子の再結合を経由して光を放射する発光材料のそれぞれの電子親和力の差と、組成物中の全固形分に対する発光材料の含有比との関係が、最終的に得られる有機電界発光素子の発光効率や寿命に対してある一定の相関性を示すことを見出した。

#### 【0012】

本発明者は、この発見をもとに、更に検討を重ねた結果、ある特定の条件を満たす湿式成膜用組成物を用いることにより、発光層中に注入・輸送される電子の量と、この電子が電荷輸送性材料から発光材料へ移動し、そのまま発光材料上に滞留する時間を緻密に制御することか可能であり、その結果、発光層内部に生成した励起状態の発光材料（励起子）を失活させることなく発光効率の向上を達成することができ、また同時に、発光層内部へ蓄積される電荷（すなわちラジカル状態の分子の長期生成）による材料の分解を抑制することで、素子の長寿命化をも達成することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

10

#### 【0013】

すなわち、本発明の要旨は、2種以上の有機電界発光素子材料および溶剤を含有する有機電界発光素子用組成物であって、該有機電界発光素子材料のうち、少なくとも1種は発光材料であり、少なくとも1種は電子輸送性材料であり、下記式（1）を満たすことを特徴とする有機電界発光素子用組成物、に存する。

#### 【0014】

$$0 \quad \{ EA(H) - EA(D) \} / C(D) \quad 10 \quad \dots \quad (1)$$

20

（式（1）中、EA(H)、EA(D)およびC(D)はそれぞれ以下の通り定義される。）

EA(H)：該組成物中に含有される電子輸送性材料の電子親和力の絶対値

EA(D)：該組成物中に含有される発光材料の電子親和力の絶対値

C(D)：該組成物中に含有される全固形分の含有量に対する、発光材料の含有重量比

#### 【0015】

本発明の別の要旨は、上記本発明の有機電界発光素子用組成物を用いて形成されたことを特徴とする有機薄膜、に存する。

30

#### 【0016】

本発明の別の要旨は、陽極および陰極の間に発光層を有する有機電界発光素子において、該発光層が、上記本発明の有機薄膜であることを特徴とする有機電界発光素子、に存する。

#### 【0017】

本発明の更に別の要旨は、このような有機電界発光素子を用いることを特徴とする有機EL表示装置、および有機EL照明、に存する。

#### 【発明の効果】

#### 【0018】

本発明の有機電界発光素子用組成物であれば、発光層中に注入・輸送される電子の量と、この電子が電荷輸送性材料から発光材料へ移動し、そのまま発光材料上に滞留する時間を緻密に制御することが可能な発光層を形成することができる。

40

#### 【0019】

このため、本発明の有機電界発光素子用組成物によれば、湿式成膜法で形成される発光層等の有機層を有する有機電界発光素子において、電子の注入量と発光層内部での滞留時間を適切に制御することが可能になり、この結果、高効率で長寿命な有機電界発光素子を提供することができる。また、このような有機電界発光素子を用いて、高品質の有機EL表示装置および有機EL照明を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0020】

【図1】本発明の有機電界発光素子の一例を示した模式的断面図である。

50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0021】

以下に本発明の実施の形態を詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、本発明はその要旨を超えない限り、これらの内容に特定されない。

## 【0022】

## [有機電界発光素子用組成物]

本発明の有機電界発光素子用組成物は、2種以上の有機電界発光素子材料および溶剤を含有する有機電界発光素子用組成物であって、該有機電界発光素子材料のうち、少なくとも1種は発光材料であり、少なくとも1種は電子輸送性材料であり、下記式（1）を満たすことを特徴とする。

$$0 \quad \{ EA(H) - EA(D) \} / C(D) \quad 10 \quad \cdots \quad (1)$$

## 【0023】

式（1）中、EA(H)、EA(D)およびC(D)はそれぞれ以下の通り定義される。

EA(H)は、該組成物中に含有される電子輸送性材料の電子親和力の絶対値を表す。

EA(D)は、該組成物中に含有される発光材料の電子親和力の絶対値を表す。

C(D)は、該組成物中に含有される全固形分の含有量に対する発光材料の含有重量比を表す。

## 【0024】

ここで、電子親和力とは、有機電界発光素子材料を何らかの電気化学的あるいは光学的な測定方法（例えば、理研計器製AC-1、AC-2、AC-3、オプテル製PCR-101など）により直接測定されたイオン化ポテンシャルの値から、該材料の吸収スペクトルの長波長端のエネルギーを差し引いた値である。イオン化ポテンシャルはPCR-101により測定されたものが好ましく、吸収スペクトルはガラスあるいは石英板上に真空蒸着またはスピンドル法により成膜された有機電界発光素子材料の薄膜を用い、市販の紫外可視吸光度計により測定されたものが好ましい。

また、「含有重量比」とは、組成物中の全固形分の含有量を1とした場合の含有量の重量比率であって、例えば、組成物中の全固形分の全量が当該発光材料である場合（全固形分の100%が発光材料）、含有重量比は1であり、組成物中の全固形分の10wt%が発光材料の場合は含有重量比は0.1となる。即ち、本発明の有機電界発光素子用組成物中の全固形分と発光材料との含有重量比が全固形分：発光材料 = a : b で表される場合、C(D) = b / a である。

## 【0025】

## {有機電界発光素子材料}

まず、本発明の有機電界発光素子用組成物に含まれる有機電界発光素子材料について説明する。

本発明における有機電界発光素子材料とは、有機電界発光素子の陽極と陰極の間に層に含有される材料である。有機電界発光素子材料としては、例えば、正孔輸送性材料や電子輸送性材料などの電荷輸送性材料、発光材料、電子受容性化合物などが挙げられる。

## 【0026】

本発明の有機電界発光素子用組成物における有機電界発光素子材料の含有量は、通常0.0001wt%以上、好ましくは0.001wt%以上、より好ましくは0.1wt%以上、また、通常90wt%以下、好ましくは70wt%以下、より好ましくは50wt%以下である。この含有量が上記下限より少ないと湿式成膜法により形成される薄膜の膜厚が薄くなり、素子としたときに、黒点や短絡の原因となる恐れがある。この含有量が上記上限より多いと湿式成膜法により形成される薄膜の膜厚が厚くなり、素子としたときに、駆動電圧が上昇したり、膜の不均一性（塗布ムラ）が生じやすくなり、輝度ムラが生じたりする恐れがある。

## 【0027】

10

20

30

40

50

本発明における有機電界発光素子材料の分子量は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常10000以下、好ましくは5000以下、より好ましくは4000以下、更に好ましくは3000以下、また、通常100以上、好ましくは200以上、より好ましくは300以上、更に好ましくは400以上の範囲である。

有機電界発光素子材料の分子量が小さ過ぎると、ガラス転移温度や融点、分解温度等が低くなりやすく、有機電界発光素子材料および形成される有機薄膜の耐熱性が著しく低下し、再結晶化や分子のマイグレーションなどに起因する膜質の低下や、材料の熱分解に伴う不純物濃度の上昇などを引き起こし、素子性能の低下を引き起こす場合がある。

一方、分子量が大きすぎると、有機電界発光素子材料の構造や組成物（インク）の調製に使用する溶剤の種類によっては溶剤に対する有機電界発光素子材料の溶解度が小さくなりすぎる場合があり、例えば材料製造工程における精製が困難となる場合がある。また、成膜時に薄膜が形成されない部分が生じたり、形成された有機薄膜の膜厚が薄くなりすぎるなどの問題が生じ、素子としたときに、黒点の発生や短絡の原因となる場合がある。

#### 【0028】

##### <発光材料>

本発明の有機電界発光素子用組成物に含有される2種以上の有機電界発光素子材料のうち、少なくとも1種は発光材料であり、本発明の有機電界発光素子用組成物は、通常、有機電界発光素子の発光層を形成するために使用される。

#### 【0029】

発光材料とは、不活性ガス雰囲気下、室温で、希薄溶液中における蛍光量子収率が30%以上である材料であって、希薄溶液中における蛍光スペクトルとの対比から、それを用いて作製された有機電界発光素子に通電した際に得られるELスペクトルの一部または全部が、該材料の発光に帰属される材料、と定義される。

#### 【0030】

発光材料としては、通常、有機電界発光素子の発光材料として使用されているものであれば限定されない。例えば、蛍光発光材料であってもよく、燐光発光材料であってもよいが、内部量子効率の観点から、好ましくは燐光発光材料である。また、青色発光材料は蛍光発光材料を用い、緑色発光材料や赤色発光材料は燐光発光材料を用いるなど、組み合わせて用いてもよい。

#### 【0031】

なお、発光材料としては、溶剤への溶解性を向上させる目的で、分子の対称性や剛性を低下させたり、或いはアルキル基などの親油性置換基が導入されたりしている材料を用いることが好ましい。

#### 【0032】

以下、発光材料のうち蛍光発光材料の例を挙げるが、蛍光発光材料は以下の例示物に限定されるものではない。

#### 【0033】

青色発光を与える蛍光発光材料（青色蛍光色素）としては、例えば、ナフタレン、クリセン、ペリレン、ピレン、アントラセン、クマリン、p-ビス（2-フェニルエテニル）ベンゼンおよびそれらの誘導体等が挙げられる。中でも、アントラセン、クリセン、ピレンおよびそれらの誘導体等が好ましい。

#### 【0034】

緑色発光を与える蛍光発光材料（緑色蛍光色素）としては、例えば、キナクリドン、クマリン、A1 ( $C_9H_6NO$ )<sub>3</sub>などのアルミニウム錯体およびそれらの誘導体等が挙げられる。

#### 【0035】

黄色発光を与える蛍光発光材料（黄色蛍光色素）としては、例えば、ルブレン、ペリミドンおよびそれらの誘導体等が挙げられる。

#### 【0036】

赤色発光を与える蛍光発光材料（赤色蛍光色素）としては、例えば、DCM（4-（ジ

10

20

30

40

50

シアノメチレン) - 2 - メチル - 6 - (p - ジメチルアミノスチレン) - 4 H - ピラン) 系化合物、ベンゾピラン、ローダミン、ベンゾチオキサンテン、アザベンゾチオキサンテン等のキサンテンおよびそれらの誘導体等が挙げられる。

#### 【0037】

燐光発光材料としては、例えば、長周期型周期表(以下、特に断り書きの無い限り「周期表」という場合には、長周期型周期表を指すものとする。)第7~11族から選ばれる金属を中心金属として含むウェルナー型錯体または有機金属錯体が挙げられる。

#### 【0038】

周期表第7~11族から選ばれる金属として、好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金等が挙げられ、中でもより好ましくはイリジウムまたは白金である。

10

#### 【0039】

錯体の配位子としては、(ヘテロ)アリールピリジン配位子、(ヘテロ)アリールピラゾール配位子などの(ヘテロ)アリール基とピリジン、ピラゾール、フェナントロリンなどが連結した配位子が好ましく、特にフェニルピリジン配位子、フェニルピラゾール配位子が好ましい。ここで、(ヘテロ)アリールとは、アリール基またはヘテロアリール基を表す。

#### 【0040】

燐光発光材料として、具体的には、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム、トリス(2-フェニルピリジン)ルテニウム、トリス(2-フェニルピリジン)パラジウム、ビス(2-フェニルピリジン)白金、トリス(2-フェニルピリジン)オスミウム、トリス(2-フェニルピリジン)レニウム、オクタエチル白金ポルフィリン、オクタフェニル白金ポルフィリン、オクタエチルパラジウムポルフィリン、オクタフェニルパラジウムポルフィリン等が挙げられる。

20

#### 【0041】

発光材料として用いる化合物の分子量は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常10000以下、好ましくは5000以下、より好ましくは4000以下、更に好ましくは3000以下、また、通常100以上、好ましくは200以上、より好ましくは300以上、更に好ましくは400以上の範囲である。発光材料の分子量が小さ過ぎると、耐熱性が著しく低下したり、ガス発生の原因となったり、膜を形成した際の膜質の低下を招いたり、或いはマイグレーションなどによる有機電界発光素子のモルフォロジー変化を来したりする場合がある。一方、発光材料の分子量が大き過ぎると、当該発光材料の有機化合物の精製が困難となってしまったり、溶剤に溶解させる際に時間を要したりする傾向がある。

30

#### 【0042】

なお、上述した発光材料は、いずれか1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。

#### 【0043】

本発明の有機電界発光素子用組成物に含まれる発光材料の含有量は、0.000001wt%以上が好ましく、0.0001wt%以上がより好ましく、0.01wt%以上が特に好ましく、25wt%以下が好ましく、15wt%以下がより好ましく、15wt%以下が特に好ましい。

40

有機電界発光素子用組成物中の発光材料の含有量がこの下限を下回ると、有機電界発光素子用組成物中の固形分含有量が不足することにより成膜時に薄膜が形成されない部分が生じる、あるいは形成された薄膜の膜厚が薄くなりすぎるなどの問題が生じ、最終的に得られた素子の黒点の発生や短絡の原因となる等、所望の機能を十分に得ることが出来ない場合がある。また、有機電界発光素子用組成物に通常含まれる電荷輸送性材料に対する濃度の相対値が低下してしまい、電荷輸送性材料からの電荷あるいはエネルギーの移動が不十分となり、無効電流の増大による消費電力の低下や電荷輸送性材料そのものの発光による色ずれなどが生じる場合もある。

50

一方、有機電界発光素子用組成物中の発光材料の含有量がこの上限を上回ると、成膜時に得られる薄膜の膜厚が厚くなりすぎ素子の駆動電圧が上昇する、薄膜の不均一性（塗布ムラ）が生じやすくなり素子発光面の輝度ムラの原因となる等、やはり所望の機能を十分に得られない場合がある。また、一般に濃度消光と呼ばれる発光材料分子間の相互作用の増大による消光現象や、乾燥時の発光材料の凝集、発光材料が発光層へ注入された電荷のトラップとして作用することによる駆動電圧の上昇や素子の耐久性の低下などが起こりやすくなる場合もある。

該含有量は、本発明の有機電界発光素子用組成物中に含まれる発光材料が複数ある場合には、その合計量を表す。

#### 【0044】

10

##### <電荷輸送性材料>

有機電界発光素子において、発光材料は、電荷輸送性のホスト材料から電荷またはエネルギーを受け取って発光することが好ましい。従って、発光材料以外に本発明の有機電界発光素子用組成物に含有される有機電界発光素子材料としては、例えば、このホスト材料として使用されるような、電荷輸送性材料であることが好ましい。電荷輸送性材料としては、正孔輸送性の化合物や電子輸送性の化合物が挙げられる。

#### 【0045】

20

ここで、電荷輸送性材料の例としては、芳香族アミン系化合物、フタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、チオフェン系化合物、ベンジルフェニル系化合物、フルオレン系化合物、ヒドrazン系化合物、シラザン系化合物、シラナミン系化合物、ホスファミン系化合物、キナクリドン系化合物、トリフェニレン系化合物、カルバゾール系化合物、ピレン系化合物、アントラセン系化合物、フェナントロリン系化合物、キノリン系化合物、ピリジン系化合物、トリアジン系化合物、オキサジアゾール系化合物、イミダゾール系化合物等が挙げられる。

#### 【0046】

30

より具体的には、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルに代表される、2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン系化合物（特開平5-234681号公報）、4,4',4''-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン系化合物（Journal of Luminescence, 1997年, Vol. 72-74, pp. 985）、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン系化合物（Chemical Communications, 1996年, pp. 2175）、2,2',7,7'-テトラキス-(ジフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフルオレン等のフルオレン系化合物（Synthetic Metals, 1997年, Vol. 91, pp. 209）、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール(BND)、2,5-ビス(6'-(2',2''-ビピリジル))-1,1-ジメチル-3,4-ジフェニルシロール(PyPySPyPy)、バソフェナントロリン(BPhen)、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP、バソクプロイン)、2-(4-ビフェニリル)-5-(p-ターシャルブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(tBu-PBD)、4,4'-ビス(9-カルバゾール)-ビフェニル(CBP)等が挙げられる。

40

#### 【0047】

本発明における電荷輸送性材料の分子量は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常10000以下、好ましくは5000以下、より好ましくは4000以下、更に好ましくは3000以下、また、通常100以上、好ましくは200以上、より好ましくは300以上、更に好ましくは400以上の範囲である。

電荷輸送性材料の分子量が小さ過ぎると、発光材料の場合と同様に、ガラス転移温度や融点、分解温度等が低くなりやすく、有機電界発光素子材料および得られた有機薄膜の耐熱性が著しく低下し、再結晶化や分子のマイグレーションなどに起因する膜質の低下や、材料の熱分解に伴う不純物濃度の上昇などを引き起こし、素子性能の低下を引き起こす場

50

合がある。

一方、電荷輸送性材料の分子量が大きすぎると、有機電界発光素子材料の構造や組成物の調製に使用する溶剤の種類によっては溶剤に対する材料の溶解度が小さくなりすぎ、例えば材料製造工程における精製が困難となるため不純物濃度が高くなり、有機電界発光素子の発光効率や耐久性の低下の原因となる、あるいは湿式成膜時に薄膜が形成されない部分が生じる、形成された薄膜の膜厚が薄くなりすぎるなどの問題が生じ、最終的に得られた素子の黒点の発生や短絡の原因となる等、所望の機能を十分に得ることが出来ない場合がある。

#### 【0048】

なお、上述した電荷輸送性材料は、いずれか1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。

#### 【0049】

本発明の有機電界発光素子用組成物に含まれる電荷輸送性材料の含有量は、0.000  
001wt%以上が好ましく、0.0001wt%以上がより好ましく、0.01wt%以上が更に好ましい。また、50wt%以下が好ましく、30wt%以下がより好ましく、15wt%以下が更に好ましい。有機電界発光素子用組成物中の電荷輸送性材料の含有量がこの下限を下回ると、湿式成膜法により形成される薄膜中の電荷輸送能力が低下することによる駆動電圧の上昇、あるいは発光効率の低下を引き起こす場合がある。加えて、有機電界発光素子用組成物中の固形分含有量が不足することにより、塗布成膜時に薄膜が形成されない部分が生じる、あるいは形成された薄膜の膜厚が薄くなりすぎるなどの問題が生じ、最終的に得られた素子の黒点の発生や短絡の原因となる等、所望の機能を十分に得ることが出来ない場合もあるため好ましくない。一方、電荷輸送性材料の含有量がこの上限を上回ると、成膜時に得られる薄膜の膜厚が厚くなりすぎ、素子の駆動電圧が上昇する、塗布ムラが生じやすくなり、素子発光面の輝度ムラの原因となる等、やはり所望の機能を十分に得られない場合があるため、好ましくない。

#### 【0050】

また、有機電界発光素子用組成物中における電荷輸送性材料の含有量に対する発光材料の含有量の割合は、0.01wt%以上が好ましく、0.1wt%以上がより好ましく、1wt%以上が更に好ましい。また、50wt%以下が好ましく、30wt%以下がより好ましく、10wt%以下が更に好ましい。有機電界発光素子用組成物中の電荷輸送性材料の含有量に対する発光材料の含有量の割合がこの下限を下回ると、電荷輸送性材料からの電荷あるいはエネルギーの移動が不十分となり、無効電流の増大による消費電力の低下や電荷輸送性材料そのものの発光による色ずれなどが生じるようになる。一方、この割合が上記上限を上回ると、一般に濃度消光と呼ばれる発光材料分子間の相互作用の増大による消光現象や、乾燥時の発光材料の凝集、発光材料が発光層へ注入された電荷のトラップとして作用することによる駆動電圧の上昇や素子の耐久性の低下などが起こりやすくなる。

#### 【0051】

##### {溶剤}

本発明の有機電界発光素子用組成物は溶剤を含有する。ここで、本発明における溶剤とは、20、1気圧の雰囲気において液体であり、本発明の有機電界発光素子用組成物に含有される発光材料や電荷輸送性材料を溶解することが可能な化合物である。

#### 【0052】

溶剤としては、一般的に市販されている極性または無極性の溶剤であれば特に制限は無いが、中でもベンゼン、トルエン、キシレン、メチレン、シクロヘキシリベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の置換または無置換の芳香族炭化水素系溶剤、アニソール、安息香酸エステル、ジフェニルエーテル等の芳香族エーテル系溶剤、芳香族エステル系溶剤、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の鎖状または環状アルカン系溶剤、酢酸エチル等のカルボン酸エステル系溶剤、アセトン、シクロヘキサノン等の含カルボニル系溶剤、水、アルコール、環状エーテルなどが好ましく、芳香族炭化水素系溶剤がより好

10

20

30

40

50

ましく、中でも、ベンゼン、トルエン、メチレン、シクロヘキシリベンゼンが好ましい。

### 【0053】

本発明の有機電界発光素子用組成物中に、溶剤は1種類が含有されていてもよいし、2種類あるいはそれ以上の溶剤の組合せで含まれていてもよいが、通常1種類以上、好ましくは2種類以上、通常10種類以下、好ましくは8種類以下、より好ましくは6種類以下の組み合わせで含有されることが好ましい。

### 【0054】

また、2種以上の溶剤を混合して使用する場合、その混合比についても、何ら限定されることはないが、最も混合比が多い溶剤が全溶剤中に通常1wt%以上、好ましくは5wt%以上、より好ましくは10wt%以上、また、通常100wt%以下、好ましくは90wt%以下、より好ましくは80wt%以下であり、最も混合比が少ない溶媒が全溶剤中に通常0.0001wt%以上、好ましくは0.001wt%以上、より好ましくは0.01wt%以上、また、通常50wt%以下となるような混合比であることが好ましい。

10

### 【0055】

#### {その他の成分}

本発明の有機電界発光素子用組成物は、その他、レベリング剤、消泡剤、増粘剤等の塗布性改良剤、電子受容性化合物や電子供与性化合物などの電荷輸送補助剤、バインダー樹脂などを含有していてもよい。これらのその他の成分の有機電界発光素子用組成物中の含有量は、形成される薄膜の電荷移動を著しく阻害しないこと、発光材料の発光を阻害しないこと、薄膜の膜質を低下させないことなどの観点から、通常50wt%以下である。

20

### 【0056】

#### {溶剤濃度・固体分濃度}

本発明の有機電界発光素子用組成物を、後述の本発明の有機電界発光素子の発光層を形成するための発光層形成用組成物として用いる場合、有機電界発光素子用組成物中の溶剤の含有量は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常50wt%以上、通常99.9999wt%以下、である。なお、溶剤として2種以上の溶剤を混合して用いる場合には、これらの溶剤の合計がこの範囲を満たすようにする。

30

また、発光材料、電荷輸送性材料等の全固体分濃度としては、通常0.01wt%以上、通常70wt%以下である。この濃度が高すぎると形成される薄膜の膜厚ムラが生じる可能性があり、また、低すぎると形成される薄膜に欠陥が生じる可能性がある。

### 【0057】

#### {式(1)}

次に、本発明の特徴である式(1)について説明する。

$$0 \quad \{ E_A(H) - E_A(D) \} / C(D) \quad 10 \quad \dots \quad (1)$$

式(1)中、 $E_A(H)$ 、 $E_A(D)$ および $C(D)$ はそれぞれ以下の通り定義される。

### 【0058】

$E_A(H)$ は、該組成物中に含有される電子輸送性材料の電子親和力の絶対値を表す。

40

$E_A(D)$ は該組成物中に含有される発光材料の電子親和力の絶対値を表す。

$C(D)$ は該組成物中に含有される全固体分の含有量に対する発光材料の含有重量比を表す。

### 【0059】

$C(D)$ の好ましい範囲としては、通常0.0001以上、好ましくは0.01以上、更に好ましくは0.05以上であり、通常0.9以下、好ましくは0.7以下、更に好ましくは0.5以下である。この値が、上記上限を超えると、発光材料相互の相互作用が強くなり、一般に濃度消光と呼ばれる発光効率の著しい低下が引き起こされるため好ましくない。また、この値が上記下限を下回ると、電荷輸送性材料から発光材料への電荷あるいはエネルギーの移動が不十分となり、発光効率や寿命の低下を引き起こすため好ましくな

50

い。

#### 【0060】

式(1)の $\{EA(H) - EA(D)\} / C(D)$ が0未満では発光層中の発光材料が深い電子トラップとして作用することにより材料の分解による駆動寿命の低下や励起子の消滅による発光効率の低下を引き起こし、10を超えるとドーパントに電子が転移しにくくなるため励起子の生成確率が低下し、発光効率が著しく低下する。 $\{EA(H) - EA(D)\} / C(D)$ は好ましくは0.01以上、より好ましくは0.1以上で、好ましくは9.95以下、より好ましくは9.90以下である。

#### 【0061】

一般に電子輸送性材料として用いられるものは、電子親和力が-2.0~-4.0eVであり、発光材料として用いられるものは電子親和力が-1.0~-3.5eV程度であることから、本発明においては、これらの材料の中から、発光材料の含有量比に応じて適切な電子親和力差を有する電子輸送性材料と発光材料の組み合わせを選択して、式(1)の値が0~10となるように調整する。

#### 【0062】

有機電界発光素子用組成物中に、電子輸送性材料に該当する有機電界発光素子材料が2種類以上ある場合、これら2種以上の電子輸送性材料のうち、電子親和力の絶対値が大きい材料が上記式(1)を満たすようにする。

なお、有機電界発光素子用組成物中の電子輸送性材料とは、当該有機電界発光素子用組成物の用途(これを用いて形成する薄膜の用途)によっても異なるが、前述の電荷輸送性材料のうち、後述の正孔注入層に含まれる電子輸送性化合物として例示したものが挙げられる。

また、有機電界発光素子用組成物中に発光材料が2種以上ある場合、各々の発光材料が上記式(1)を満たすようにする。

#### 【0063】

##### [有機薄膜]

本発明の有機薄膜は、上述の本発明の有機電界発光素子用組成物を用いて、好ましくは湿式成膜法により形成されたものであり、通常、有機電界発光素子の陰極と陽極との間の層として使用される。

ここで、湿式成膜法とは、後述の通りである。

#### 【0064】

本発明の有機薄膜の膜厚は用途に応じて適宜決定され、例えば、有機電界発光素子の発光層であれば、後述の如く、通常3nm以上、好ましくは5nm以上で、通常200nm以下、好ましくは100nm以下である。

#### 【0065】

##### [有機電界発光素子]

本発明の有機電界発光素子は、陽極および陰極の間に発光層を有し、この発光層が、上述の本発明の有機電界発光素子用組成物を用いて、好ましくは湿式成膜法により形成された本発明の有機薄膜よりなることを特徴とするものである。

#### 【0066】

尚、本発明において湿式成膜法とは、例えば、スピンドルコート法、ディップコート法、ダイコート法、バーコート法、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法、キャピラリーコート法、インクジェット法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法等湿式で成膜される方法をいう。これらの成膜方法の中でも、スピンドルコート法、スプレーコート法、インクジェット法が好ましい。これは、湿式成膜法において、成膜用組成物として用いられる本発明の有機電界発光素子用組成物等に特有の液性に合うためである。

#### 【0067】

以下に、本発明の有機電界発光素子の層構成およびその一般的な形成方法等について、図1を参照して説明する。

10

20

30

40

50

図1は本発明の有機電界発光素子10の構造例を示す断面の模式図であり、図1において、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は正孔阻止層、7は電子輸送層、8は電子注入層、9は陰極を各々表す。

#### 【0068】

##### {基板}

基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシート等が用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホン等の透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎると、基板を通過した外気により有機電界発光素子が劣化があるので好ましくない。このため、合成樹脂基板の少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。10

#### 【0069】

##### {陽極}

陽極2は発光層側の層への正孔注入の役割を果たすものである。

#### 【0070】

この陽極2は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウムおよび／またはスズの酸化物等の金属酸化物、ヨウ化銅等のハロゲン化金属、カーボンブラック、或いは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子等により構成される。20

#### 【0071】

陽極2の形成は、通常、スパッタリング法、真空蒸着法等により行われることが多い。また、銀等の金属微粒子、ヨウ化銅等の微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末等を用いて陽極2を形成する場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散させて、基板1上に塗布することにより陽極2を形成することもできる。さらに、導電性高分子の場合は、電解重合により直接基板1上に薄膜を形成したり、基板1上に導電性高分子を塗布して陽極2を形成することもできる(A ppl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年)。

#### 【0072】

陽極2は通常は単層構造であるが、所望により複数の材料からなる積層構造とすることも可能である。30

#### 【0073】

陽極2の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常60%以上、好ましくは80%以上とすることが好ましい。この場合、陽極2の厚みは通常5nm以上、好ましくは10nm以上であり、また、通常1000nm以下、好ましくは500nm以下程度である。不透明でよい場合は陽極2の厚みは任意であり、陽極2は基板1と同一でもよい。また、さらには、上記の陽極2の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

#### 【0074】

陽極2に付着した不純物を除去し、イオン化ポテンシャルを調整して正孔注入性を向上させることを目的に、陽極2表面を紫外線(UV)／オゾン処理したり、酸素プラズマ、アルゴンプラズマ処理したりすることは好ましい。40

#### 【0075】

##### {正孔注入層}

正孔注入層3は、陽極2から発光層5へ正孔を輸送する層であり、通常、陽極2上に形成される。

#### 【0076】

本発明に係る正孔注入層3の形成方法は真空蒸着法でも、湿式成膜法でもよく、特に制限はないが、ダークスポット低減の観点から正孔注入層3を湿式成膜法により形成することが好ましい。特に、以下詳述する正孔輸送性化合物と電子受容性化合物とを含有する、50

湿式成膜法により形成された層であることが好ましい。

【0077】

正孔注入層3の膜厚は、通常5nm以上、好ましくは10nm以上、また、通常1000nm以下、好ましくは500nm以下の範囲である。

【0078】

<湿式成膜法による正孔注入層の形成>

湿式成膜法により正孔注入層3を形成する場合、通常は、正孔注入層3を構成する材料を適切な溶剤(正孔注入層用溶剤)と混合して成膜用の組成物(正孔注入層形成用組成物)を調製し、この正孔注入層形成用組成物を適切な手法により、正孔注入層3の下層に該当する層(通常は、陽極)上に塗布して成膜し、乾燥することにより正孔注入層3を形成する。

10

【0079】

(正孔輸送性化合物)

正孔注入層形成用組成物は通常、正孔注入層の構成材料として正孔輸送性化合物および溶剤を含有する。

【0080】

正孔輸送性化合物は、通常、有機電界発光素子の正孔注入層に使用される、正孔輸送性を有する化合物であれば、高分子化合物であっても、低分子化合物であってもよい。

20

【0081】

正孔輸送性化合物としては、陽極2から正孔注入層3への電荷注入障壁の観点から4.5eV～6.0eVのイオン化ポテンシャルを有する化合物が好ましい。正孔輸送性化合物の例としては、芳香族アミン系化合物、フタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、オリゴチオフェン系化合物、ポリチオフェン系化合物、ベンジン系化合物、ベンジルフェニル系化合物、フルオレン基で3級アミンを連結した化合物、ヒドラゾン系化合物、シラザン系化合物、シラナミン系化合物、ホスファミン系化合物、キナクリドン系化合物、これらを任意に組み合わせた低分子または高分子の材料等が挙げられる。

20

また、正孔輸送性化合物は、以下、正孔輸送層に用いられる化合物として例示されている架橋性化合物や熱による構造変換型化合物を用いることも好ましい。

【0082】

正孔注入層3の材料として用いられる正孔輸送性化合物は、このような化合物のうち何れか1種を単独で含有していてもよく、2種以上を含有していてもよい。2種以上の正孔輸送性化合物を含有する場合、その組み合わせは任意であるが、芳香族三級アミン高分子化合物の1種または2種以上と、その他の正孔輸送性化合物の1種または2種以上を併用することが好ましい。

30

【0083】

上記例示した中でも非晶質性、可視光の透過率の点から、芳香族アミン化合物が好ましく、特に芳香族三級アミン化合物が好ましい。ここで、芳香族三級アミン化合物とは、芳香族三級アミン構造を有する化合物であって、芳香族三級アミン由来の基を有する化合物も含む。

30

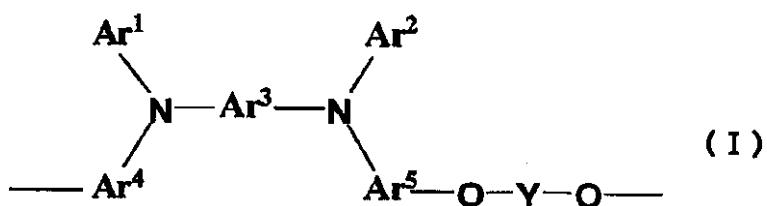
【0084】

芳香族三級アミン化合物の種類は特に制限されないが、表面平滑化効果による均一な発光の点から、重量平均分子量が1000以上、1000000以下の中分子化合物(繰り返し単位が連なる重合型化合物)がさらに好ましい。芳香族三級アミン高分子化合物の好ましい例として、下記式(I)で表される繰り返し単位を有する高分子化合物が挙げられる。

40

【0085】

【化1】



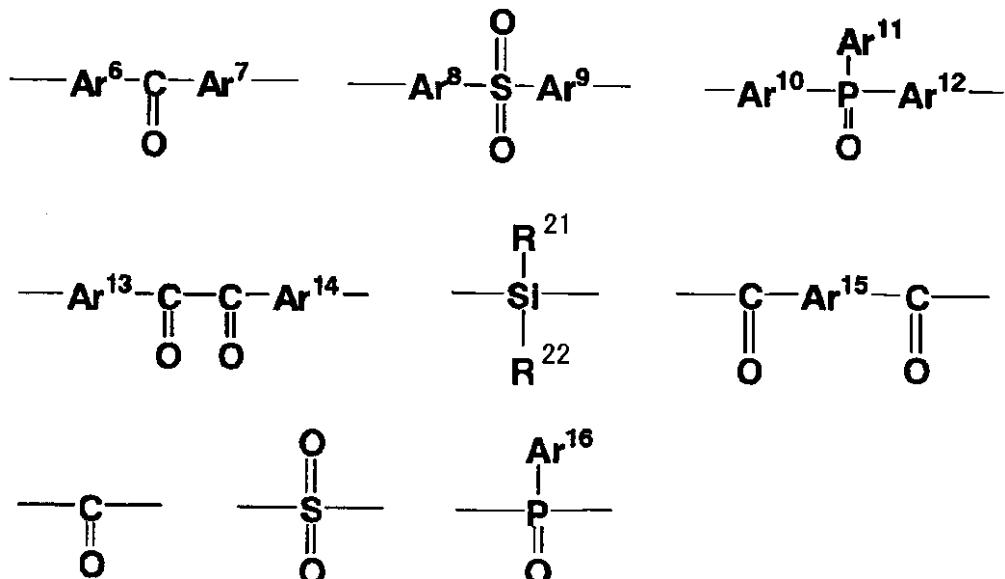
【0086】

10

[式(I)中、 $\text{Ar}^1$ および $\text{Ar}^2$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。 $\text{Ar}^3$ ～ $\text{Ar}^5$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。Yは、下記の連結基群の中から選ばれる連結基を表す。また、 $\text{Ar}^1$ ～ $\text{Ar}^5$ のうち、同一のN原子に結合する二つの基は互いに結合して環を形成してもよい。]

【0087】

【化2】



20

30

(上記各式中、 $\text{Ar}^6$ ～ $\text{Ar}^{16}$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。 $R^{21}$ および $R^{22}$ は、それぞれ独立して、水素原子または任意の置換基を表す。)]

【0088】

40

$\text{Ar}^1$ ～ $\text{Ar}^{16}$ の芳香族炭化水素基および芳香族複素環基としては、高分子化合物の溶解性、耐熱性、正孔注入・輸送性の点から、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、チオフェン環、ピリジン環由来の基が好ましく、ベンゼン環、ナフタレン環由来の基がさらに好ましい。

【0089】

$\text{Ar}^1$ ～ $\text{Ar}^{16}$ の芳香族炭化水素基および芳香族複素環基は、さらに置換基を有していてもよい。この置換基の分子量としては、通常400以下、中でも250以下程度が好ましい。該置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基などが好ましい。

【0090】

50

$R^{21}$ および $R^{22}$ が任意の置換基である場合、該置換基としては、アルキル基、アル

ケニル基、アルコキシ基、シリル基、シロキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基などが挙げられる。

【0091】

前記式(I)で表される繰り返し単位を有する芳香族三級アミン高分子化合物の具体例としては、WO2005/089024号公報に記載のものが挙げられる。

【0092】

正孔注入層形成用組成物中の、正孔輸送性化合物の濃度は本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、膜厚の均一性の点で通常0.01wt%以上、好ましくは0.1wt%以上、さらに好ましくは0.5wt%以上、また、通常70wt%以下、好ましくは60wt%以下、さらに好ましくは50wt%以下である。この濃度が大きすぎると膜厚ムラが生じる可能性があり、また、小さすぎると成膜された正孔注入層に欠陥が生じる可能性がある。  
10

【0093】

(電子受容性化合物)

正孔注入層形成用組成物は正孔注入層の構成材料として、正孔輸送性化合物と共に電子受容性化合物を含有していることが好ましい。

【0094】

電子受容性化合物とは、酸化力を有し、上述の正孔輸送性化合物から一電子受容する能力を有する化合物が好ましく、具体的には、電子親和力が4eV以上である化合物が好ましく、5eV以上の化合物である化合物がさらに好ましい。  
20

【0095】

このような電子受容性化合物としては、例えば、トリアリールホウ素化合物、ハロゲン化金属、ルイス酸、有機酸、オニウム塩、アリールアミンとハロゲン化金属との塩、アリールアミンとルイス酸との塩よりなる群から選ばれる1種または2種以上の化合物等が挙げられる。さらに具体的には、4-イソプロピル-4'-メチルジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンダフルオロフェニル)ボラート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボラート等の有機基の置換したオニウム塩(WO2005/089024号公報)；塩化鉄(いずれか1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。)(特開平11-251067号公報)、ペルオキソ二硫酸アンモニウム等の高原子価の無機化合物；テトラシアノエチレン等のシアノ化合物、トリス(ペンダフルオロフェニル)ボラン(特開2003-31365号公報)等の芳香族ホウ素化合物；フラーレン誘導体；ヨウ素等が挙げられる。  
30

【0096】

これらの電子受容性化合物は、正孔輸送性化合物を酸化することにより正孔注入層の導電率を向上させることができる。

【0097】

正孔注入層或いは正孔注入層形成用組成物中の電子受容性化合物の正孔輸送性化合物に対する含有量は、通常0.1モル%以上、好ましくは1モル%以上である。但し、通常100モル%以下、好ましくは40モル%以下である。  
40

【0098】

(その他の構成材料)

正孔注入層の材料としては、本発明の効果を著しく損なわない限り、上述の正孔輸送性化合物や電子受容性化合物に加えて、さらに、他の成分を含有させてよい。他の成分の例としては、各種の発光材料、電子輸送性化合物、バインダー樹脂、塗布性改良剤などが挙げられる。なお、他の成分は、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用してもよいが、陽極からの正孔注入性および陰極側への正孔輸送性を確保する点から、その正孔注入層中の含有量は、80wt%以下であることが好ましい。

【0099】

(溶剤)

10

20

30

40

50

湿式成膜法に用いる正孔注入層形成用組成物の溶剤のうち少なくとも1種は、上述の正孔注入層の構成材料を溶解しうる化合物であることが好ましい。また、この溶剤の沸点は通常110以上、好ましくは140以上、中でも200以上、通常400以下、中でも300以下であることが好ましい。溶剤の沸点が低すぎると、乾燥速度が速すぎ、膜質が悪化する可能性がある。また、溶剤の沸点が高すぎると乾燥工程の温度を高くする必要があり、他の層や基板に悪影響を与える可能性がある。

#### 【0100】

溶剤としては、例えば、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、アミド系溶剤などが挙げられる。

#### 【0101】

エーテル系溶剤としては、例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレンジコール-1-モノメチルエーテルアセタート(PGMEA)等の脂肪族エーテル；1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、アニソール、フェネトール、2-メトキシトルエン、3-メトキシトルエン、4-メトキシトルエン、2,3-ジメチルアニソール、2,4-ジメチルアニソール等の芳香族エーテル、等が挙げられる。

#### 【0102】

エステル系溶剤としては、例えば、酢酸フェニル、プロピオン酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸n-ブチル等の芳香族エステル、等が挙げられる。

#### 【0103】

芳香族炭化水素系溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキシリベンゼン、3-イロプロピルフェニル、1,2,3,4-テトラメチルベンゼン、1,4-ジイソプロピルベンゼン、シクロヘキシリベンゼン、メチルナフタレン等が挙げられる。

アミド系溶剤としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、等が挙げられる。

#### 【0104】

その他、ジメチルスルホキシド、等も用いることができる。

これらの溶剤は1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせおよび比率で用いてもよい。

#### 【0105】

##### (成膜方法)

正孔注入層形成用組成物を調製後、この組成物を湿式成膜法により、正孔注入層3の下層に該当する層(通常は、陽極2)上に成膜し、乾燥することにより正孔注入層3を形成することができる。

#### 【0106】

成膜工程における温度は、組成物中に結晶が生じることによる膜の欠損を防ぐため、10以上が好ましく、50以下が好ましい。

#### 【0107】

成膜工程における相対湿度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、通常0.01ppm以上、通常80%以下である。

#### 【0108】

成膜後、通常加熱等により正孔注入層形成用組成物の膜を乾燥させる。加熱工程において使用する加熱手段の例を挙げると、クリーンオーブン、ホットプレート、赤外線、ハロゲンヒーター、マイクロ波照射などが挙げられる。中でも、膜全体に均等に熱を与えるためには、クリーンオーブンおよびホットプレートが好ましい。

#### 【0109】

加熱工程における加熱温度は、本発明の効果を著しく損なわない限り、正孔注入層形成用組成物に用いた溶剤の沸点以上の温度で加熱することが好ましい。また、正孔注入層に用いた溶剤が2種類以上含まれている混合溶剤の場合、少なくとも1種類がその溶剤の沸

10

20

30

40

50

点以上の温度で加熱されるのが好ましい。溶剤の沸点上昇を考慮すると、加熱工程においては、好ましくは120以上、好ましくは410以下で加熱することが好ましい。

#### 【0110】

加熱工程において、加熱温度が正孔注入層形成用組成物の溶剤の沸点以上であり、かつ薄膜の十分な不溶化が起こらなければ、加熱時間は限定されないが、好ましくは10秒以上、通常180分以下である。加熱時間が長すぎると他の層の成分が拡散する傾向があり、短すぎると正孔注入層が不均質になる傾向がある。加熱は2回に分けて行ってもよい。

#### 【0111】

<真空蒸着法による正孔注入層の形成>

真空蒸着法により正孔注入層3を形成する場合には、正孔注入層3の構成材料（前述の正孔輸送性化合物、電子受容性化合物等）の1種または2種以上を真空容器内に設置されたるつぼに入れ（2種以上の材料を用いる場合は各々のるつぼに入れ）、真空容器内を適当な真空ポンプで $10^{-4}$ Pa程度まで排気した後、るつぼを加熱して（2種以上の材料を用いる場合は各々のるつぼを加熱して）、蒸発量を制御して蒸発させ（2種以上の材料を用いる場合はそれぞれ独立に蒸発量を制御して蒸発させ）、るつぼと向き合って置かれた基板の陽極2上に正孔注入層3を形成させる。なお、2種以上の材料を用いる場合は、それらの混合物をるつぼに入れ、加熱、蒸発させて正孔注入層3を形成することもできる。

#### 【0112】

蒸着時の真空度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、通常 $0.1 \times 10^{-6}$ Torr ( $0.13 \times 10^{-4}$ Pa)以上、通常 $9.0 \times 10^{-6}$ Torr ( $12.0 \times 10^{-4}$ Pa)以下である。蒸着速度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、通常0.1/秒以上、通常5.0/秒以下である。蒸着時の成膜温度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、好ましくは10以上、好ましくは50以下で行われる。

#### 【0113】

{正孔輸送層}

本発明の有機電界発光素子は正孔輸送層4を有することが好ましい。

#### 【0114】

本発明に係る正孔輸送層4の形成方法は真空蒸着法でも、湿式成膜法でもよく、特に制限はないが、ダークススポット低減の観点から正孔輸送層4を湿式成膜法により形成することが好ましい。

#### 【0115】

特に、本発明の有機電界発光素子用組成物を用いて発光層を形成してなる本発明の有機電界発光素子においては、正孔注入層と発光層との間の正孔注入障壁を緩和し、駆動電圧の低減や層界面への正孔の蓄積による材料の劣化の抑制や、発光層への正孔注入効率の向上による発光効率の向上などの観点から正孔輸送層を有し、また、この正孔輸送層は、正孔注入層を均一に被覆し、更には陽極由来の突起部や、パーティクルなどによる微小な異物を洗い流す、あるいは被覆する等の観点から、湿式成膜法により形成されることが好ましい。

#### 【0116】

正孔輸送層4は、正孔注入層がある場合には正孔注入層3の上に、正孔注入層3がない場合には陽極2の上に形成することができる。ただし、本発明の有機電界発光素子は、正孔輸送層を省いた構成であってもよい。

#### 【0117】

正孔輸送層4を形成する材料としては、正孔輸送性が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが好ましい。そのために、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、正孔移動度が大きく、安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが好ましい。また、多くの場合、発光層5に接するため、発光層5からの発光を消光したり、発光層5との間でエキサ

10

20

30

40

50

イブレックスを形成して効率を低下させたりしないことが好ましい。

【0118】

このような正孔輸送層4の材料としては、従来、正孔輸送層の構成材料として用いられている材料であればよく、例えば、前述の正孔注入層3に使用される正孔輸送性化合物として例示したものが挙げられる。また、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン(特開平5-234681号公報)、4,4',4"-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物(J. Lumines., 72-74巻、985頁、1997年)、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物(Chem. Comm., 2175頁、1996年)、2,2',7,7'-テトラキス-(ジフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフルオレン等のスピロ化合物(Synth. Metals, 91巻、209頁、1997年)、4,4'-N,N'-ジカルバゾールビフェニルなどのカルバゾール誘導体などが挙げられる。また、例えばポリビニルカルバゾール、ポリビニルトリフェニルアミン(特開平7-53953号公報)、テトラフェニルベンジンを含有するポリアリーレンエーテルサルホン(Polymer Adv. Tech., 7巻、33頁、1996年)等が挙げられる。

10

【0119】

湿式成膜法で正孔輸送層4を形成する場合は、上記正孔注入層3の形成と同様にして、正孔輸送層形成用組成物を調製した後、湿式成膜後、加熱乾燥させる。

20

【0120】

正孔輸送層形成用組成物には、上述の正孔輸送性化合物の他、溶剤を含有する。用いる溶剤は上記正孔注入層形成用組成物に用いたものと同様である。また、成膜条件、加熱乾燥条件等も正孔注入層3の形成の場合と同様である。

【0121】

真空蒸着により正孔輸送層を形成する場合もまた、その成膜条件等は上記正孔注入層3の形成の場合と同様である。

【0122】

正孔輸送層4は、上記正孔輸送性化合物の他、各種の発光材料、電子輸送性化合物、バインダー樹脂、塗布性改良剤などを含有していてもよい。

30

【0123】

正孔輸送層4は架橋性化合物を架橋して形成される層であってもよい。ここで、架橋性化合物は、架橋基を有する化合物であって、架橋することによりポリマーを形成する。架橋性化合物は、モノマー、オリゴマー、ポリマーのいずれであってもよい。架橋性化合物は1種のみを有していてもよく、2種以上を任意の組み合わせおよび比率で有していてよい。

【0124】

架橋性化合物の架橋基の例を挙げると、オキセタン、エポキシなどの環状エーテル；ビニル基、トリフルオロビニル基、スチリル基、アクリル基、メタクリロイル、シンナモイル等の不飽和二重結合；ベンゾシクロブタンなどが挙げられる。

40

【0125】

架橋性化合物、すなわち、架橋基を有するモノマー、オリゴマーまたはポリマーが有する架橋基の数に特に制限はないが、単位電荷輸送ユニットあたり通常2.0未満、好ましくは0.8以下、より好ましくは0.5以下となる数が好ましい。これは正孔輸送層形成材料の比誘電率を好適な範囲に調整するためである。また、架橋基の数が多すぎると、反応活性種が発生し、他の材料に悪影響を与える可能性があるためである。ここで、単位電荷輸送ユニットとは、架橋性ポリマーを形成する材料がモノマーハンドルのものであり、架橋基を除いた骨格(主骨格)のことを示す。他種類のモノマーを混合する場合においても、それぞれのモノマーの主骨格のことを示す。架橋性ポリマーを形成する材料がオリゴマーやポリマーの場合、有機化学的に共役がとぎれる構造の繰り返しの場

50

合は、その繰り返しの構造を単位電荷輸送ユニットとする。また、広く共役が連なっている構造の場合には、電荷輸送性を示す最小繰り返し構造、乃至はモノマー構造を示す。例えば、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、テトラセン、クリセン、ピレン、ペリレンなどの多環系芳香族、フルオレン、トリフェニレン、カルバゾール、トリアリールアミン、テトラアリールベンジン、1,4-ビス(ジアリールアミノ)ベンゼンなどが挙げられる。

## 【0126】

さらに、架橋性化合物としては、架橋基を有する正孔輸送性化合物を用いることが好ましい。この場合の正孔輸送性化合物の例を挙げると、ピリジン誘導体、ピラジン誘導体、ピリミジン誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、フェナントロリン誘導体、カルバゾール誘導体、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体等の含窒素芳香族化合物誘導体；トリフェニルアミン誘導体；シロール誘導体；オリゴチオフェン誘導体、縮合多環芳香族誘導体、金属錯体などが挙げられる。その中でも、ピリジン誘導体、ピラジン誘導体、ピリミジン誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、フェナントロリン誘導体、カルバゾール誘導体等の含窒素芳香族誘導体；トリフェニルアミン誘導体、シロール誘導体、縮合多環芳香族誘導体、金属錯体などが好ましく、特に、トリフェニルアミン誘導体がより好ましい。

10

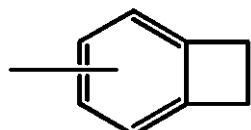
## 【0127】

特に、この架橋性化合物としては、下記式で表される基を有する架橋性化合物であることが反応速度の大きさや反応温度の低さ、副反応の少なさの点から好ましい。

20

## 【0128】

## 【化3】



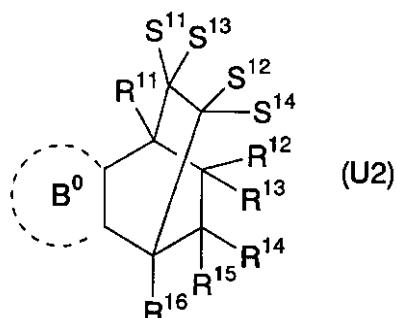
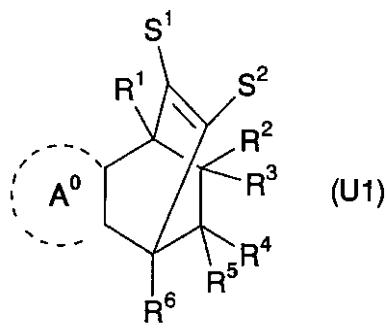
## 【0129】

また、本発明に係る正孔輸送層は、下記式(U1)または(U2)で表される構造を有する、熱による構造変換型化合物を用いて形成されることが反応速度の大きさや反応温度の低さ、副反応の少なさの点で好ましい。

30

## 【0130】

## 【化4】



40

## 【0131】

(式(U1)中、環A<sup>0</sup>は熱解離可溶性基が結合する芳香族炭化水素環を表す。該芳香族炭化水素環は置換基を有していてもよい。また、該置換基同士が直接または2価の連結基を介して環を形成していてもよい。

S<sup>1</sup>、S<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、置換基を有していて

50

もよいアルキル基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアシルオキシ基、置換基を有していてもよいアリールアミノ基、置換基を有していてもよいヘテロアリールアミノ基または置換基を有していてもよいアシルアミノ基を表す。

式(U2)中、環B<sup>0</sup>は熱解離可溶性基が結合する芳香族炭化水素環を表す。該芳香族炭化水素環は置換基を有していてもよい。また、該置換基同士が直接または2価の連結基を介して環を形成していてもよい。

S<sup>1 1</sup>～S<sup>1 4</sup>、R<sup>1 1</sup>～R<sup>1 6</sup>は、それぞれ独立に、上記S<sup>1</sup>、S<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>として示したものと同様である。)

#### 【0132】

架橋性化合物の分子量は、通常5000以下、好ましくは2500以下であり、また好ましくは300以上、さらに好ましくは500以上である。

#### 【0133】

架橋性化合物を架橋して正孔輸送層4を形成するには、通常、架橋性化合物を溶剤に溶解または分散した正孔輸送層形成用組成物を調製して、湿式成膜法により成膜し、その後架橋性化合物を架橋させる。

#### 【0134】

この正孔輸送層形成用組成物は、架橋性化合物の他、架橋反応を促進する添加物を含んでいてもよい。架橋反応を促進する添加物の例を挙げると、アルキルフェノン化合物、アシルホスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシムエステル化合物、アゾ化合物、オニウム塩等の重合開始剤および重合促進剤；縮合多環炭化水素、ポルフィリン化合物、ジアリールケトン化合物等の光増感剤；などが挙げられる。これらは1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、および比率で用いてもよい。

#### 【0135】

また、正孔輸送層形成用組成物は、さらに、レベリング剤、消泡剤等の塗布性改良剤、電子受容性化合物、バインダー樹脂などを含有していてもよい。

#### 【0136】

この正孔輸送層形成用組成物は、架橋性化合物を通常0.01wt%以上、好ましくは0.05wt%以上、さらに好ましくは0.1wt%以上、通常50wt%以下、好ましくは20wt%以下、さらに好ましくは10wt%以下含有する。

#### 【0137】

このような濃度で架橋性化合物を含む正孔輸送層形成用組成物を下層（通常は正孔注入層3）上に成膜後、加熱および/または光などの電磁エネルギー照射により、架橋性化合物を架橋させてポリマー化する。

#### 【0138】

成膜時の温度、湿度などの条件は、前記正孔注入層3の湿式成膜時と同様である。

#### 【0139】

成膜後の加熱の手法は特に限定されないが、例としては加熱乾燥、減圧乾燥等が挙げられる。加熱乾燥の場合の加熱温度条件としては、通常120以上、好ましくは400以下である。

#### 【0140】

加熱時間としては、通常1分以上、好ましくは24時間以下である。加熱手段としては特に限定されないが、成膜された層を有する積層体をホットプレート上に載せたり、オーブン内で加熱するなどの手段が用いられる。例えば、ホットプレート上で120以上、1分間以上加熱する等の手段を採用することができる。

#### 【0141】

光などの電磁エネルギー照射による場合には、超高压水銀ランプ、高压水銀ランプ、ハ

10

20

30

40

50

ロゲンランプ、赤外ランプ等の紫外・可視・赤外光源を直接用いて照射する方法、あるいは前述の光源を内蔵するマスクアライナ、コンベア型光照射装置を用いて照射する方法などが挙げられる。光以外の電磁エネルギー照射では、例えばマグネットロンにより発生させたマイクロ波を照射する装置、いわゆる電子レンジを用いて照射する方法が挙げられる。照射時間としては、膜の溶解性を低下させるために必要な条件を設定することが好ましいが、通常0.1秒以上、好ましくは10時間以下照射される。

## 【0142】

加熱および光などの電磁エネルギー照射は、それぞれ単独、あるいは組み合わせて行ってもよい。組み合わせる場合、実施する順序は特に限定されない。

## 【0143】

このようにして形成される正孔輸送層4の膜厚は、通常5nm以上、好ましくは10nm以上であり、また通常300nm以下、好ましくは100nm以下である。

## 【0144】

## {発光層}

正孔注入層3の上、または正孔輸送層4を設けた場合には正孔輸送層4の上には発光層5が設けられる。発光層5は、電界を与えられた電極間において、陽極2から注入された正孔と、陰極9から注入された電子との再結合により励起されて、主たる発光源となる層である。

## 【0145】

## &lt;発光層の材料&gt;

発光層5は、その構成材料として、少なくとも、発光の性質を有する材料（発光材料）を含有するとともに、好ましくは、正孔輸送の性質を有する化合物（正孔輸送性材料）、あるいは、電子輸送の性質を有する化合物（電子輸送性材料）などの電荷輸送性材料を含有する。発光材料をドーパント材料として使用し、正孔輸送性材料や電子輸送性材料などをホスト材料として使用してもよい。発光材料については特に限定はなく、所望の発光波長で発光し、発光効率が良好である物質を用いればよい。更に、発光層5は、本発明の効果を著しく損なわない範囲で、その他の成分を含有していてもよい。なお、湿式成膜法で発光層5を形成する場合は、何れも低分子量の材料を使用することが好ましい。

## 【0146】

本発明の有機電界発光素子において、発光層5は、好ましくは前述の本発明の有機電界発光素子用組成物を用いて湿式成膜法により形成される本発明の有機薄膜である。従って、本発明に係る発光層5に含まれる発光材料、電荷輸送性材料の具体例としては、前述の本発明の有機電界発光素子用組成物に含まれる発光材料、電荷輸送性材料の具体例として例示したものと同様であり、これらはそれいずれか1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。

## 【0147】

本発明の有機電界発光素子用組成物を用いて発光層5を形成するには、この有機電界発光素子用組成物を湿式成膜後、得られた薄膜を乾燥し、溶剤を除去する。ここで、湿式成膜法の方式は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されず、前述のいかなる方式も用いることができる。湿式成膜の具体的な方法は、上記正孔注入層3の形成において記載した方法と同様である。

## 【0148】

このようにして形成される発光層5の膜厚は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常3nm以上、好ましくは5nm以上、また、通常200nm以下、好ましくは100nm以下の範囲である。発光層5の膜厚が、薄すぎると膜に欠陥が生じる可能性があり、厚すぎると駆動電圧が上昇する可能性がある。

## 【0149】

また、発光層5における発光材料の含有割合は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常0.05wt%以上、通常35wt%以下である。発光材料が少なすぎると発光ムラを生じる可能性があり、多すぎると発光効率が低下する可能性がある。な

10

20

30

40

50

お、2種以上の発光材料を併用する場合には、これらの合計の含有量が上記範囲に含まれるようにする。

【0150】

また、発光層5が電子輸送性材料を含む場合、発光層5における電子輸送性材料の含有割合は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常0.1wt%以上、通常65wt%以下である。発光層中の電子輸送性材料が少なすぎると短絡の影響を受けやすくなる可能性があり、多すぎると膜厚ムラを生じる可能性がある。なお、発光層中に2種以上の電子輸送性材料を併用する場合には、これらの合計の含有量が上記範囲に含まれるようにする。

【0151】

また、発光層5が正孔輸送性材料を含む場合、発光層5における正孔輸送性材料の割合は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常0.1wt%以上、通常65wt%以下である。発光層中の正孔輸送性材料が少なすぎると短絡の影響を受けやすくなる可能性があり、多すぎると膜厚ムラを生じる可能性がある。なお、発光層中に2種以上の正孔輸送性材料を併用する場合には、これらの合計の含有量が上記範囲に含まれるようにする。

【0152】

{正孔阻止層}

発光層5と後述の電子注入層8との間に、正孔阻止層6を設けてもよい。正孔阻止層6は、発光層5の上に、発光層5の陰極9側の界面に接するように積層される層である。

【0153】

この正孔阻止層6は、陽極2から移動してくる正孔が陰極9に到達するのを阻止する役割と、陰極9から注入された電子を効率よく発光層5の方向に輸送する役割とを有する。

【0154】

正孔阻止層6を構成する材料に求められる物性としては、電子移動度が高く正孔移動度が低いこと、エネルギーギャップ(HOMO、LUMOの差)が大きいこと、励起三重項準位(T1)が高いことが挙げられる。このような条件を満たす正孔阻止層6の材料としては、例えば、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(フェノラト)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(トリフェニルシラノラト)アルミニウム等の混合配位子錯体、ビス(2-メチル-8-キノラト)アルミニウム- $\mu$ -オキソ-ビス-(2-メチル-8-キノリラト)アルミニウム二核金属錯体等の金属錯体、ジスチリルビフェニル誘導体等のスチリル化合物(特開平11-242996号公報)、3-(4-ビフェニルイル)-4-フェニル-5(4-tert-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール等のトリアゾール誘導体(特開平7-41759号公報)、バソクプロイン等のフェナントロリン誘導体(特開平10-79297号公報)などが挙げられる。更に、国際公開第2005-022962号公報に記載の2,4,6位が置換されたピリジン環を少なくとも1個有する化合物も、正孔阻止層6の材料として好ましい。

【0155】

なお、正孔阻止層6の材料は、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。

【0156】

正孔阻止層6の形成方法に制限はなく、湿式成膜法、蒸着法や、その他の方法を採用することができる。

【0157】

正孔阻止層6の膜厚は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常0.3nm以上、好ましくは0.5nm以上、また、通常100nm以下、好ましくは50nm以下である。

【0158】

{電子輸送層}

発光層5と後述の電子注入層8の間に、電子輸送層7を設けてもよい。

10

20

30

40

50

**【 0 1 5 9 】**

電子輸送層 7 は、素子の発光効率を更に向上させることを目的として設けられるもので、電界を与えた電極間において陰極 9 から注入された電子を効率よく発光層 5 の方向に輸送することができる化合物より形成される。

**【 0 1 6 0 】**

電子輸送層 7 に用いられる電子輸送性化合物としては、通常、陰極 9 または電子注入層 8 からの電子注入効率が高く、かつ、高い電子移動度を有し注入された電子を効率よく輸送することができる化合物を用いる。このような条件を満たす化合物としては、例えば、8 - ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体（特開昭 59 - 194393 号公報）、10 - ヒドロキシベンゾ [ h ] キノリンの金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルビフェニル誘導体、シロール誘導体、3 - ヒドロキシフラボン金属錯体、5 - ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンズオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスペンズイミダゾリルベンゼン（米国特許第 5645948 号明細書）、キノキサリン化合物（特開平 6 - 207169 号公報）、フェナントロリン誘導体（特開平 5 - 331459 号公報）、2 - t - プチル - 9 , 10 - N , N ' - ジシアノアントラキノンジイミン、n 型水素化非晶質炭化シリコン、n 型硫化亜鉛、n 型セレン化亜鉛などが挙げられる。

10

**【 0 1 6 1 】**

なお、電子輸送層 7 の材料は、1 種のみを用いてもよく、2 種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。

20

**【 0 1 6 2 】**

電子輸送層 7 の形成方法に制限はなく、湿式成膜法、蒸着法や、その他の方法を採用することができる。

**【 0 1 6 3 】**

電子輸送層 7 の膜厚は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常 1 nm 以上、好ましくは 5 nm 以上、また、通常 300 nm 以下、好ましくは 100 nm 以下の範囲である。

30

**【 0 1 6 4 】**

## { 電子注入層 }

電子注入層 8 は、陰極 9 から注入された電子を効率よく発光層 5 へ注入する役割を果たす。電子注入を効率よく行なうには、電子注入層 8 を形成する材料は、仕事関数の低い金属が好ましい。例としては、ナトリウムやセシウム等のアルカリ金属、バリウムやカルシウムなどのアルカリ土類金属等が用いられ、その膜厚は通常 0.1 nm 以上、5 nm 以下が好ましい。

**【 0 1 6 5 】**

更に、バソフェナントロリン等の含窒素複素環化合物や 8 - ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体に代表される有機電子輸送化合物に、ナトリウム、カリウム、セシウム、リチウム、ルビジウム等のアルカリ金属をドープする（特開平 10 - 270171 号公報、特開 2002 - 100478 号公報、特開 2002 - 100482 号公報などに記載）ことにより、電子注入・輸送性が向上し、優れた膜質を両立させることが可能となるため好ましい。この場合の膜厚は、通常 5 nm 以上、中でも 10 nm 以上が好ましく、また、通常 200 nm 以下、中でも 100 nm 以下が好ましい。

40

**【 0 1 6 6 】**

なお、電子注入層 8 の材料は、1 種のみを用いてもよく、2 種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。

電子注入層 8 の形成方法に制限はなく、湿式成膜法、蒸着法や、その他の方法を採用することができる。

**【 0 1 6 7 】**

## { 陰極 }

陰極 9 は、発光層 5 側の層（電子注入層 8 または発光層 5 など）に電子を注入する役割

50

を果たすものである。

【0168】

陰極9の材料としては、前記の陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、例えば、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属またはそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。

【0169】

なお、陰極9の材料は、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。

10

【0170】

陰極9の膜厚は、通常、陽極2と同様である。

【0171】

さらに、低仕事関数金属から成る陰極9を保護する目的で、この上に更に、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層すると、素子の安定性が増すので好ましい。この目的のために、例えば、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。なお、これらの材料は、1種のみで用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。

【0172】

{その他の層}

本発明に係る有機電界発光素子は、その趣旨を逸脱しない範囲において、別の構成を有していてもよい。例えば、その性能を損なわない限り、陽極2と陰極9との間に、上記説明にある層の他に任意の層を有していてもよく、また、任意の層が省略されていてもよい。

20

【0173】

上記説明にある層の他に有していてもよい層としては、例えば、電子阻止層が挙げられる。

電子阻止層は、正孔注入層3または正孔輸送層4と発光層5との間に設けられ、発光層5から移動してくる電子が正孔注入層3に到達するのを阻止することで、発光層5内で正孔と電子との再結合確率を増やし、生成した励起子を発光層5内に閉じこめる役割と、正孔注入層3から注入された正孔を効率よく発光層5の方向に輸送する役割がある。特に、発光材料として燐光材料を用いたり、青色発光材料を用いたりする場合は、電子阻止層を設けることが効果的である。

30

【0174】

電子阻止層に求められる特性としては、正孔輸送性が高く、エネルギーギャップ( HOMO、LUMO の差)が大きいこと、励起三重項準位(T1)が高いこと等が挙げられる。更に、本発明においては、発光層5を本発明の有機電界発光素子用組成物を用いて湿式成膜法で作製する場合、電子阻止層にも湿式成膜の適合性が求められる。このような電子阻止層に用いられる材料としては、F8-TFBに代表されるジオクチルフルオレンとトリフェニルアミンの共重合体(国際公開第2004/084260号公報記載)等が挙げられる。

40

【0175】

なお、電子阻止層の材料は、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせおよび比率で併用してもよい。

【0176】

電子阻止層の形成方法に制限はなく、湿式成膜法、蒸着法や、その他の方法を採用することができる。

【0177】

さらに陰極9と発光層5または電子輸送層7との界面に、例えばフッ化リチウム(LiF)、フッ化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)、酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O)、炭酸セシウム(Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)等の電子移動層を設ける。

50

) (C<sub>8</sub>C<sub>10</sub>O<sub>3</sub>)等で形成された極薄絶縁膜(0.1~5nm)を挿入することも、素子の効率を向上させる有効な方法である(Applied Physics Letters, 1997年, Vol. 70, pp. 152; 特開平10-74586号公報; IEEE Transactions on Electron Devices, 1997年, Vol. 44, pp. 1245; SID 04 Digest, pp. 154等参照)。

#### 【0178】

また、以上説明した層構成において、基板以外の構成要素を逆の順に積層することも可能である。例えば、図1の層構成であれば、基板1上に他の構成要素を陰極9、電子注入層8、電子輸送層7、正孔阻止層6、発光層5、正孔輸送層4、正孔注入層3、陽極2の順に設けてよい。10

#### 【0179】

更には、少なくとも一方が透明性を有する2枚の基板の間に、基板以外の構成要素を積層することにより、本発明に係る有機電界発光素子を構成することも可能である。

#### 【0180】

また、基板以外の構成要素(発光ユニット)を複数段重ねた構造(発光ユニットを複数積層させた構造)とすることも可能である。その場合には、各段間(発光ユニット間)の界面層(陽極がITO、陰極がAlの場合は、それら2層)の代わりに、例えば五酸化バナジウム(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)等からなる電荷発生層(Carrier Generation Layer: CGL)を設けると、段間の障壁が少なくなり、発光効率・駆動電圧の観点からより好ましい。20

#### 【0181】

更には、本発明に係る有機電界発光素子は、単一の有機電界発光素子として構成してもよく、複数の有機電界発光素子がアレイ状に配置された構成に適用してもよく、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構成に適用してもよい。

#### 【0182】

また、上述した各層には、本発明の効果を著しく損なわない限り、材料として説明した以外の成分が含まれていてよい。

#### 【0183】

##### [有機EL表示装置]

本発明の有機EL表示装置は、上述の本発明の有機電界発光素子を用いたものである。本発明の有機EL表示装置の型式や構造については特に制限はなく、本発明の有機電界発光素子を用いて常法に従って組み立てることができる。

例えば、「有機ELディスプレイ」(オーム社、平成16年8月20日発行、時任静士、安達千波矢、村田英幸著)に記載されているような方法で、本発明の有機EL表示装置を形成することができる。

#### 【0184】

##### [有機EL照明]

本発明の有機EL照明は、上述の本発明の有機電界発光素子を用いたものである。本発明の有機EL照明の型式や構造については特に制限はなく、本発明の有機電界発光素子を用いて常法に従って組み立てることができる。40

#### 【実施例】

#### 【0185】

本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

#### 【0186】

##### [実施例1]

図1に示す有機電界発光素子を製造した。

ガラス基板上に、インジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜を厚さ150nmに成膜したもの(スパッタ成膜品、シート抵抗15Ω)を通常のフォトリソグラフィ技術によ50

り 2 mm 幅のストライプにパターニングして陽極 2 を形成した。陽極 2 を形成した基板 1 を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素プローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄等の処理を行った。

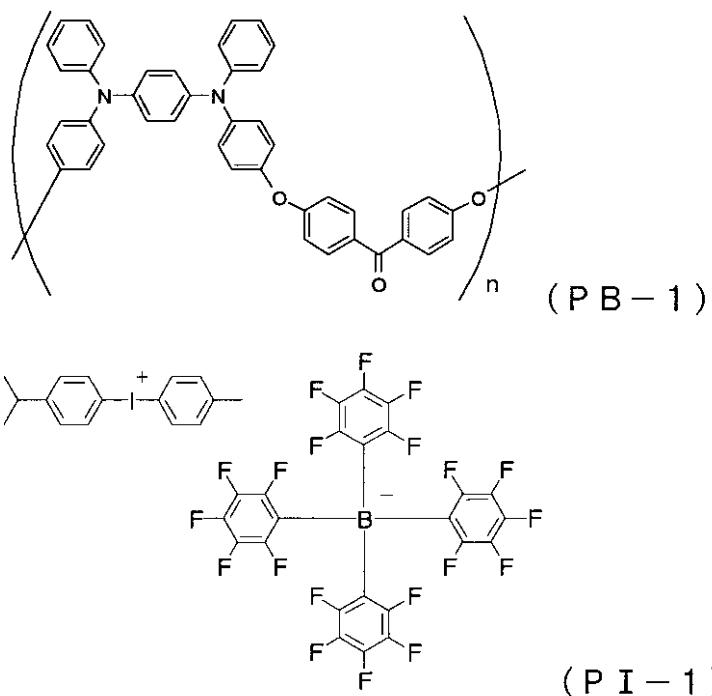
【 0 1 8 7 】

該処理後の基板上に以下の通り、正孔注入層 3 を形成した。

正孔注入層に用いる正孔輸送性化合物として、以下に示す繰り返し構造の芳香族アミン系高分子化合物 P B - 1 (重量平均分子量 : 29400、数平均分子量 : 12600)、以下に示す構造の電子受容性化合物 P I - 1、および溶剤として安息香酸エチルを含有する正孔注入層形成用組成物を調製した。該正孔注入層形成用組成物における、芳香族アミン系高分子化合物 P B - 1 および電子受容性化合物 P I - 1 の合計の濃度は 2 w t % であり、芳香族アミン系高分子化合物 P B - 1 および電子受容性化合物 P I - 1 の重量比は、(芳香族アミン系高分子化合物 P B - 1) : (電子受容性化合物 P I - 1) = 10 : 4 であった。10

【 0 1 8 8 】

【 化 5 】



【 0 1 8 9 】

該正孔注入層形成用組成物を上記処理後の基板上に、スピナ回転数 1500 rpm、スピナ回転時間 30 秒でスピニコートした。その後、260 °で、180 分間、加熱乾燥を行った。

以上の操作により膜厚 30 nm の均一な正孔注入層 3 の薄膜が形成された。

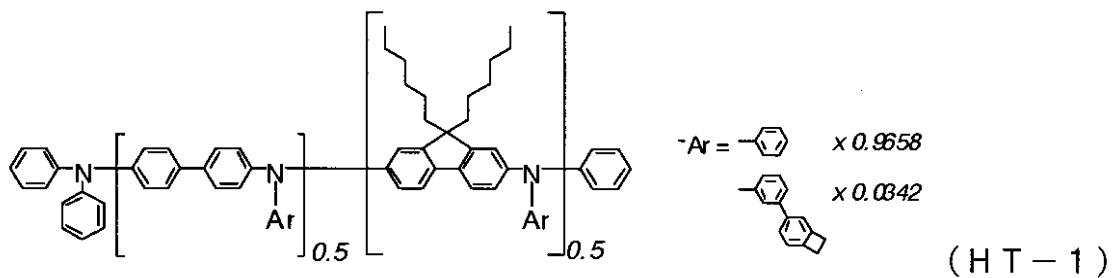
【 0 1 9 0 】

次いで、形成された正孔注入層 3 上に、以下の通り、正孔輸送層 4 を形成した。

架橋性化合物として、以下に示す繰り返し構造の高分子化合物 H T - 1 (重量平均分子量 : 17000、数平均分子量 : 9000) および溶剤としてトルエンを含有する正孔輸送層形成用組成物を調製した。該正孔輸送層形成用組成物における、該高分子化合物 H T - 1 の濃度は 0.4 w t % であった。40

【 0 1 9 1 】

## 【化6】



## 【0192】

10

該正孔輸送層形成用組成物を正孔注入層3上に、スピナ回転数1500 rpm、スピナ回転時間30秒でスピニコートした。その後、230°で、60分間、加熱して、該高分子化合物HT-1を架橋反応させて硬化させた。

以上の操作により、膜厚20nmの均一な正孔輸送層4の薄膜が形成された。

## 【0193】

20

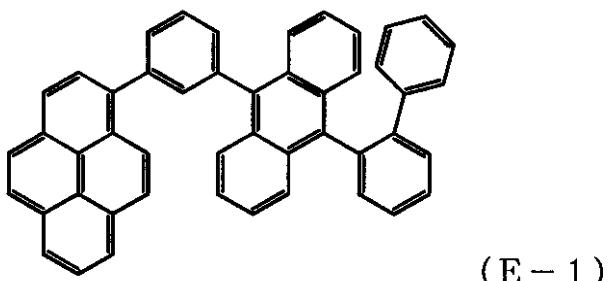
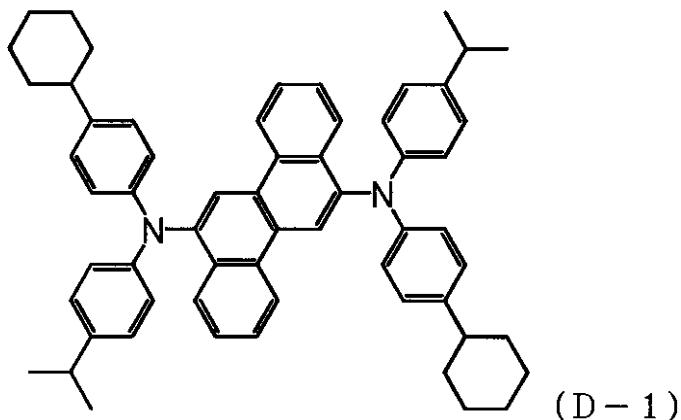
次いで、形成された正孔輸送層4上に、以下の通り、発光層5を形成した。

発光層5の形成には、本発明の有機電界発光素子用組成物を用いた。すなわち、まず、発光材料（ドーパント材料）として以下に示す構造の化合物D-1、電子輸送性材料（ホスト材料）として以下に示す構造の化合物E-1、溶剤としてシクロヘキシルベンゼンを含有する有機電界発光素子用組成物を調製した。

## 【0194】

30

## 【化7】



40

## 【0195】

有機電界発光素子用組成物中における、化合物D-1および化合物E-1の合計の濃度は3.4wt%であった。また、化合物D-1および化合物E-1の重量比は、（化合物D-1）：（化合物E-1）=1:10であった。

## 【0196】

50

有機電界発光素子用組成物中の電子輸送性材料の化合物E-1の電子親和力は-3.0eVで絶対値EA(H)は3.0、発光材料の化合物D-1の電子親和力は-2.8eVで絶対値EA(D)は2.8、C(D)は0.091であり、前記式(1)の{EA(H)

) - E A ( D ) } / C ( D ) は 2 . 2 0 であった。

【 0 1 9 7 】

該有機電界発光素子用組成物を正孔輸送層 4 上に、スピナ回転数 1 0 0 0 r p m 、スピナ回転時間 3 0 秒でスピンドルコートした。その後、130°で、60分間、加熱して乾燥させた。

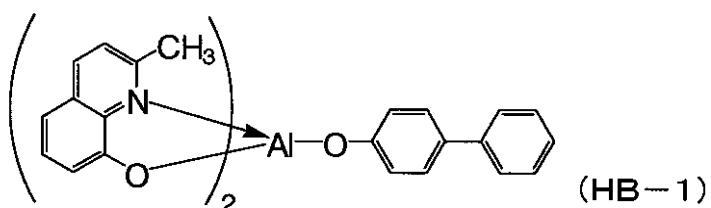
以上の操作により、膜厚 4 0 n m の均一な発光層 5 の薄膜が形成された。

【 0 1 9 8 】

次いで、形成された発光層 5 上に、真空蒸着法により正孔阻止層 6 として以下に示す化合物 H B - 1 を膜厚 1 0 n m となるように形成した。

【 0 1 9 9 】

【 化 8 】

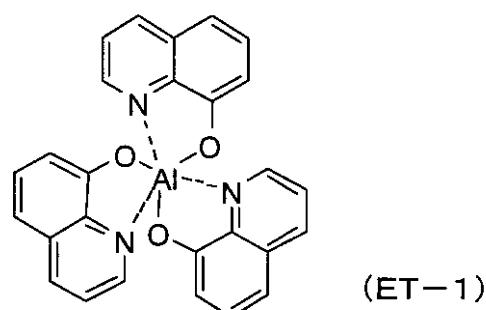


【 0 2 0 0 】

次いで、形成された正孔阻止層 6 上に、真空蒸着法により電子輸送層 7 として以下に示す化合物 E T - 1 を膜厚 3 0 n m となるように形成した。

【 0 2 0 1 】

【 化 9 】



【 0 2 0 2 】

次いで、形成された電子輸送層 7 上に、真空蒸着法により電子注入層 8 としてフッ化リチウム (LiF) を膜厚 0 . 5 n m に、陰極 9 としてアルミニウムを膜厚 8 0 n m となるように、陽極 2 と直交する 2 m m 幅のストライプ状に形成した。

【 0 2 0 3 】

以上の様にして、2 m m × 2 m m のサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。

【 0 2 0 4 】

この素子からは、E L ピーク波長 4 6 5 n m の青色発光を得られることを確認した。

この素子を用い、室温条件下、初期輝度 1 0 0 0 c d / m<sup>2</sup> で定電流駆動の駆動試験を実施した結果、正面輝度が半減するまでに要した時間（輝度半減寿命）は 5 0 0 時間であった。また、正面輝度 1 0 0 0 c d / m<sup>2</sup> の時の電流効率は、2 . 7 c d / A であった。

結果を表 1 に示す。

【 0 2 0 5 】

[ 比較例 1 ]

発光層 5 を形成する際に用いた有機電界発光素子用組成物に含有される発光材料を下記

10

20

30

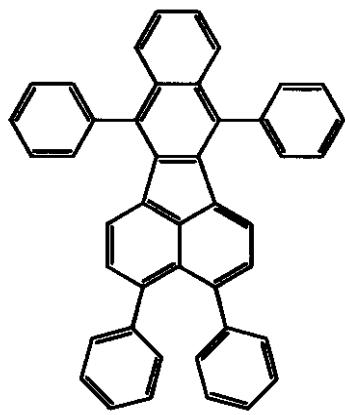
40

50

の化合物D-2としたこと以外は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を得た。

【0206】

【化10】



10

【0207】

化合物D-2の電子親和力は-3.2eV、絶対値EA(D)は3.2であり、有機電界発光素子用組成物について計算される前述の $\{EA(H)-EA(D)\}/C(D)$ の値は-2.20であった。

【0208】

この素子からは、ELピーク波長455nmの青色発光が得られることを確認した。

この素子を用い、室温条件下、初期輝度1000cd/m<sup>2</sup>で定電流駆動の駆動試験を実施した結果、正面輝度が半減するまでに要した時間（輝度半減寿命）は220時間と短かった。また、正面輝度1000cd/m<sup>2</sup>の時の電流効率は、1.3cd/Aと低い値を示した。

【0209】

これらの結果を、表1に示す。

表1には、用いた化合物の種類および電子親和力の絶対値と、式(1)： $\{EA(H)-EA(D)\}/C(D)$ の値を示す。

【0210】

【表1】

	有機電界発光素子用組成物 (カッコ内は電子親和力の絶対値)				有機電界発光素子の特性	
	発光材料	電子輸送性材料	C(D)	$\{EA(H)-EA(D)\}/C(D)$	輝度半減寿命 (時間)	電流効率※ (cd/A)
実施例1	D-1 (2.8)	E-1 (3.0)	0.091	2.20	500	2.7
比較例1	D-2 (3.2)	E-1 (3.0)	0.091	-2.20	220	1.3

20

30

40

※正面輝度1000cd/m<sup>2</sup>の時の電流効率

【0211】

以上の結果から、本発明の有機電界発光素子用組成物を用いて、長寿命で駆動電圧の低い有機電界発光素子を実現することができる事が分かる。

【符号の説明】

【0212】

50

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 正孔阻止層
- 7 電子輸送層
- 8 電子注入層
- 9 陰極

【図1】

