

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 2 区分

【発行日】平成 22 年 3 月 11 日 (2010.3.11)

【公開番号】特開 2008-186872 (P2008-186872A)

【公開日】平成 20 年 8 月 14 日 (2008.8.14)

【年通号数】公開・登録公報 2008-032

【出願番号】特願 2007-17167 (P2007-17167)

【国際特許分類】

H 0 1 L 51/50 (2006.01)

C 0 8 G 63/685 (2006.01)

C 0 9 K 11/06 (2006.01)

【F I】

H 0 5 B 33/22 D

H 0 5 B 33/14 B

H 0 5 B 33/22 B

C 0 8 G 63/685

C 0 9 K 11/06 6 9 0

【手続補正書】

【提出日】平成 22 年 1 月 22 日 (2010.1.22)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一方が透明又は半透明である一対の陽極及び陰極と、前記陽極及び陰極の電極間に挟まれた有機化合物層と、を有し、

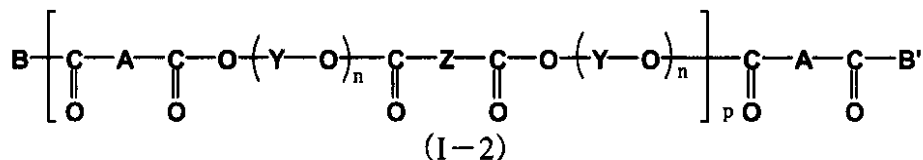
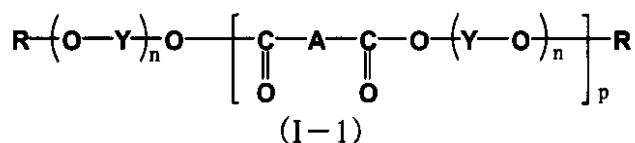
前記有機化合物層が、バッファ層及び発光層を少なくとも含む 2 以上の層からなり、

前記バッファ層以外の前記有機化合物層の少なくとも一層が、下記一般式 (I - 1) 及び (I - 2) で示される電荷輸送性ポリエステルの少なくとも 1 種を含み、

前記バッファ層が、前記陽極と接して設けられ、且つ下記一般式 (I I I) で示される置換ケイ素基を有する電荷注入材料の少なくとも 1 種を用いて形成される架橋化合物を含む、

ことを特徴とする有機電界発光素子。

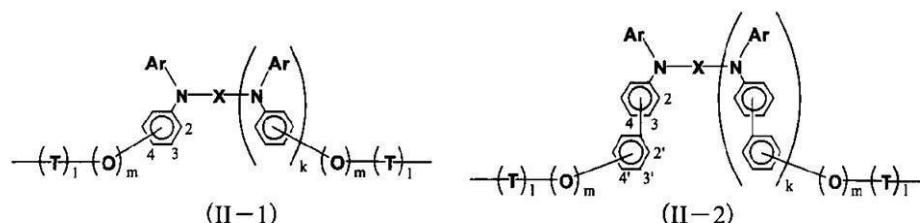
【化 1】



(一般式 (I - 1) 及び (I - 2) 中、A は下記一般式 (I I - 1) 及び (I I - 2) で

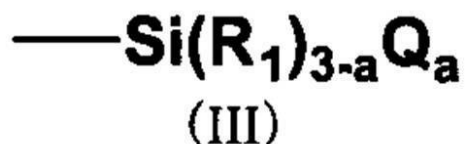
示される構造から選択される少なくとも１種を表し、Rは水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、又は、置換もしくは未置換のアラルキル基を表し、Yは２価アルコール残基を表し、Zは２価のカルボン酸残基を表し、B及びB'は、それぞれ独立に基-O-(Y-O)_n-R又は基-O-(Y-O)_n-CO-Z-CO-O-R'（ここで、R、Y、Zは上記と同じ意味を有し、R'はアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、又は、置換もしくは未置換のアラルキル基を表し、nは１～５の整数を表す。）を表し、nは１～５の整数を表し、pは５～５０００の整数を表す。）

【化２】



（一般式（II-1）及び（II-2）中、Arは置換もしくは未置換の１価の芳香族基を表し、Xは置換もしくは未置換の２価の芳香族基を表し、k、m、lは０又は１を表し、Tは炭素数１～６の２価の直鎖状炭化水素又は炭素数２～１０の分枝状炭化水素を表す。）

【化３】

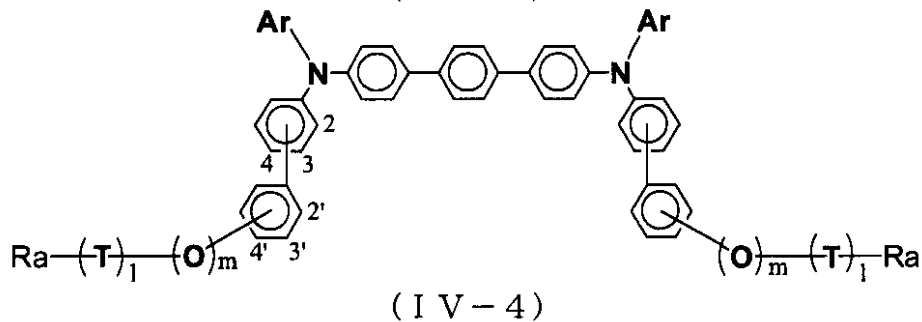
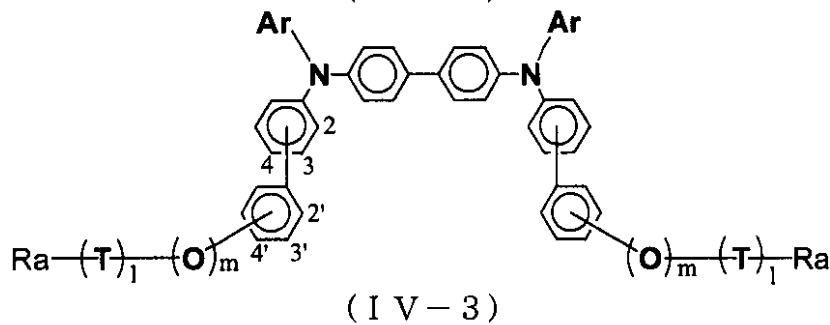
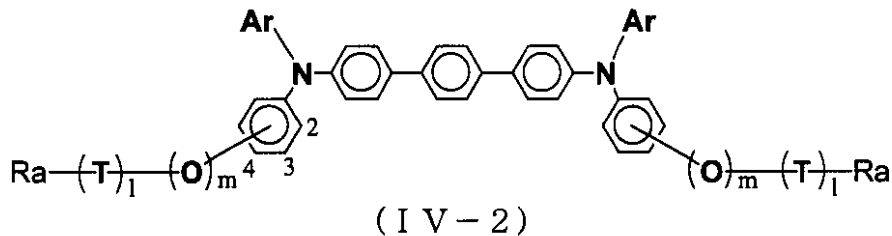
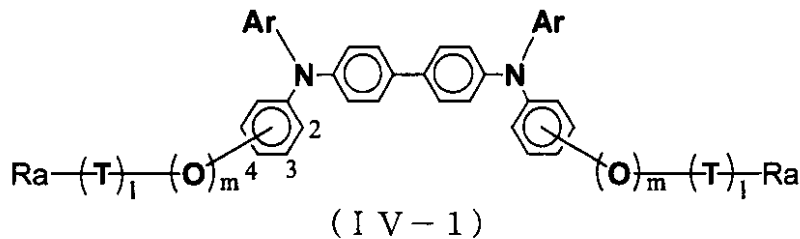


（一般式（III）中、R₁は水素、アルキル基、又は置換もしくは未置換のアリール基を示す。Qは加水分解性基を示す。aは１～３の整数を示す。）

【請求項２】

前記電荷注入材料が、下記一般式（IV-1）～（IV-4）で示される芳香族アミン化合物の少なくとも１種である、ことを特徴とする請求項１に記載の有機電界発光素子。

【化 4】



(一般式 (I V - 1) ~ (I V - 4) 中、Ar は置換もしくは未置換の 1 価の芳香族基を表し、Ra は前記一般式 (I I I) で表される置換ケイ素基の少なくとも 1 種を表し、m、1 は 0 又は 1 を表し、T は炭素数 1 ~ 6 の 2 価の直鎖状炭化水素又は炭素数 2 ~ 1 0 の分枝状炭化水素を表す。)

【請求項 3】

前記有機化合物層が、少なくともバッファ層、発光層、及び電子輸送層を前記陽極側からこの順に積層して構成され、

前記発光層及び前記電子輸送層の少なくとも 1 層が、前記一般式 (I - 1) 及び (I - 2) で示される電荷輸送性ポリエステルの少なくとも 1 種含有する、

ことを特徴とする請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 4】

前記発光層が、前記電荷輸送性ポリエステル以外の電荷輸送性材料を含むことを特徴とする請求項 3 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 5】

前記有機化合物層が、少なくともバッファ層、正孔輸送層、発光層、及び電子輸送層を前記陽極側からこの順に積層して構成され、

前記正孔輸送層、前記発光層及び前記電子輸送層の少なくとも 1 層が、前記一般式 (I

- 1) 及び (I - 2) で示される電荷輸送性ポリエステルを少なくとも 1 種含有する、
ことを特徴とする請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 6】

前記発光層が、前記電荷輸送性ポリエステル以外の電荷輸送性材料を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 7】

前記有機化合物層が、少なくともバッファ層、正孔輸送層、及び発光層を前記陽極側からこの順に積層して構成され、

前記正孔輸送層及び前記発光層の少なくとも 1 層が、前記一般式 (I - 1) 及び (I - 2) で示される電荷輸送性ポリエステルの少なくとも 1 種含有する、

ことを特徴とする請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 8】

前記発光層が、前記電荷輸送性ポリエステル以外の電荷輸送性材料を含むことを特徴とする請求項 7 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 9】

前記有機化合物層が、少なくともバッファ層、及び電荷輸送能を有する発光層をこの順に積層して構成され、

前記電荷輸送能を有する発光層が、前記一般式 (I - 1) 及び (I - 2) で示される電荷輸送性ポリエステルの少なくとも 1 種含有する

ことを特徴とする請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 10】

前記電荷輸送能を有する発光層が、前記電荷輸送性ポリエステル以外の電荷輸送性材料を含むことを特徴とする請求項 9 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 11】

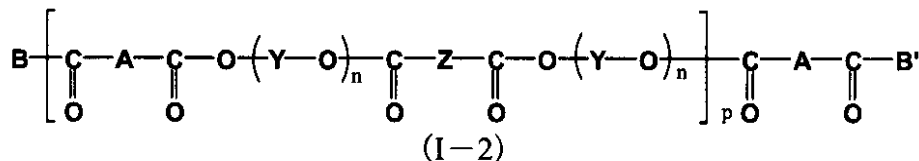
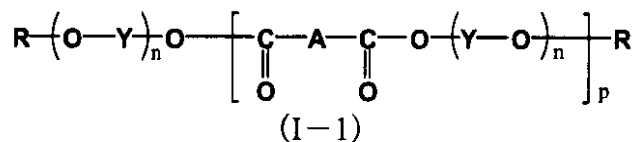
少なくとも一方が透明又は半透明である一対の陽極及び陰極と、前記陽極及び陰極の電極間に挟まれた有機化合物層と、を有し、

前記有機化合物層が、バッファ層及び発光層を少なくとも含む 2 以上の層からなり、

前記バッファ層以外の前記有機化合物層の少なくとも一層が、下記一般式 (I - 1) 及び (I - 2) で示される電荷輸送性ポリエステルの少なくとも 1 種を含み、

前記バッファ層が、前記陽極と接して設けられ、且つ下記一般式 (I I - 1) で示される置換ケイ素基を有する電荷注入材料の少なくとも 1 種を用いて形成される架橋化合物を含む有機電界発光素子をマトリックス状に配置し、前記マトリックス状に配置した有機電界発光素子を駆動させる駆動手段を有することを特徴とする表示装置。

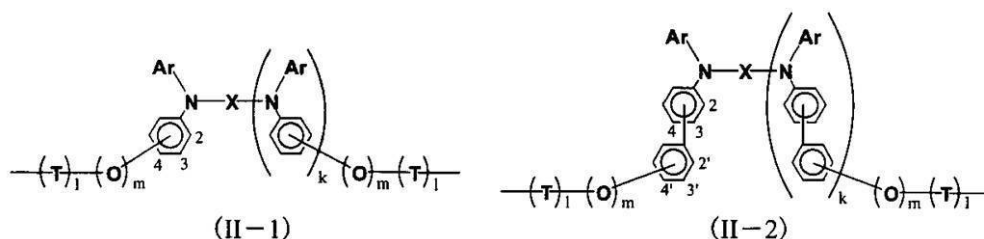
【化 5】



(一般式 (I - 1) 及び (I - 2) 中、A は下記一般式 (I I - 1) 及び (I I - 2) で示される構造から選択される少なくとも 1 種を表し、R は水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、又は、置換もしくは未置換のアラルキル基を表し、Y は 2 価アルコール残基を表し、Z は 2 価のカルボン酸残基を表し、B 及び B' は、それぞれ独立

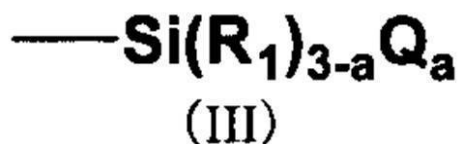
に基 - O - (Y - O)_n - R 又は基 - O - (Y - O)_n - C O - Z - C O - O - R ' (ここで、R、Y、Z は上記と同じ意味を有し、R ' はアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、又は、置換もしくは未置換のアラルキル基を表し、n は 1 ~ 5 の整数を表す。) を表し、n は 1 ~ 5 の整数を表し、p は 5 ~ 5 0 0 0 の整数を表す。)

【化 6】



(一般式 (I I - 1) 及び (I I - 2) 中、Ar は置換もしくは未置換の 1 価の芳香族基を表し、X は置換もしくは未置換の 2 価の芳香族基を表し、k、m、l は 0 又は 1 を表し、T は炭素数 1 ~ 6 の 2 価の直鎖状炭化水素又は炭素数 2 ~ 1 0 の分枝状炭化水素を表す。)

【化 7】



(一般式 (I I I) 中、R₁ は水素、アルキル基、又は置換もしくは未置換のアリール基を示す。Q は加水分解性基を示す。a は 1 ~ 3 の整数を示す。)

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 2】

上記課題は、以下の手段により解決される。即ち、本発明は、

請求項 1 に係る発明は、

少なくとも一方が透明又は半透明である一対の陽極及び陰極と、前記陽極及び陰極の電極間に挟まれた有機化合物層と、を有し、

前記有機化合物層が、バッファ層及び発光層を少なくとも含む 2 以上の層からなり、

前記バッファ層以外の前記有機化合物層の少なくとも一層が、下記一般式 (I - 1) 及び (I - 2) で示される電荷輸送性ポリエステルの少なくとも 1 種を含み、

前記バッファ層が、前記陽極と接して設けられ、且つ下記一般式 (I I I) で示される置換ケイ素基を有する電荷注入材料の少なくとも 1 種を用いて形成される架橋化合物を含む、

ことを特徴とする有機電界発光素子である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

(一般式(II-1)及び(II-2)中、Arは置換もしくは未置換の1価の芳香族基を表し、Xは置換もしくは未置換の2価の芳香族基を表し、k、m、lは0又は1を表し、Tは炭素数1～6の2価の直鎖状炭化水素又は炭素数2～10の分枝状炭化水素を表す。)

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0041】

本実施の形態に係る有機電界発光素子は、
少なくとも一方が透明又は半透明(ここで、透明又は半透明とは、可視光の透過率が50%以上を意味する。以下、同様である。)である一対の陽極及び陰極と、前記陽極及び陰極の電極間に挟まれたバッファ層及び有機化合物層と、を有し、
前記有機化合物層が、バッファ層及び発光層を少なくとも含む2以上の層からなり、
前記バッファ層以外の前記有機化合物層の少なくとも一層が、下記一般式(I-1)及び(I-2)で示される電荷輸送性ポリエステルの少なくとも1種を含み、
前記バッファ層が、前記陽極と接して設けられ、且つ下記一般式(III)で示される置換ケイ素基を有する電荷注入材料の少なくとも1種を用いて形成される架橋化合物を含む、

ことを特徴としている。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0069

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0069】

但し、一般式(II-1)及び(II-2)中、Arは置換もしくは未置換の1価の芳香族基を表し、Xは置換もしくは未置換の2価の芳香族基を表し、k、m、lは0又は1を表し、Tは炭素数1～6の2価の直鎖状炭化水素又は炭素数2～10の分枝状炭化水素を表す。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0070

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0070】

一般式(II-1)及び(II-2)中、Arは置換もしくは未置換の1価の芳香族基を表す。

具体的には、Arは、置換もしくは未置換のフェニル基、置換もしくは未置換の芳香環数2～10の1価の多核芳香族炭化水素、置換もしくは未置換の芳香環数2～10の1価の縮合環芳香族炭化水素、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環、又は、少なくとも1種の芳香族複素環を含む置換もしくは未置換の1価の芳香族基を表す。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0078】

一般式(ⅠⅠ-1)及び(ⅠⅠ-2)中、Xは置換もしくは未置換の2価の芳香族基を表す。具体的には、Xは、置換もしくは未置換のフェニレン基、又は置換もしくは未置換の芳香環数2～10の2価の多核芳香族炭化水素、又は置換もしくは未置換の芳香環数2～10の2価の縮合環芳香族炭化水素、又は置換もしくは未置換の2価の芳香族複素環、又は少なくとも1種の芳香族複素環を含む置換もしくは未置換の2価の芳香族基を表す。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0124

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0124】

一般式(ⅠⅤ-1)～(ⅠⅤ-4)中、Arは置換もしくは未置換の1価の芳香族基を表す。具体的には、Arは、置換もしくは未置換のフェニル基、置換もしくは未置換の芳香環数2～10の1価の多核芳香族炭化水素、置換もしくは未置換の芳香環数2～10の1価の縮合環芳香族炭化水素、置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環、又は、少なくとも1種の芳香族複素環を含む置換もしくは未置換の1価の芳香族基を表す。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0134

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0134】

次に、本実施の形態に係る有機電界発光素子の層構成について詳記する。
本実施の形態に係る有機電界発光素子は、少なくとも一方が透明又は半透明である一对の陽極及び陰極からなる電極と、この一对の電極間に挟持された発光層及びバッファ層を含む2層以上からなる有機化合物層と、を含む層構成を持つ。そして、バッファ層は1種以上の電荷注入材料を含み、陽極と接して設けられる。また、バッファ層以外の有機化合物層の少なくとも一層は、少なくとも1種の前記電荷輸送性ポリエステルを含む。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0152

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0152】

なお、バッファ層3を構成する材料は、上記材料の他、さらにバインダー樹脂等、他の電荷注入性を有さない材料も必要に応じて用いることができる。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0179

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0179】

また、正孔輸送層4、発光層5及び電子輸送層6の膜厚は、各々20nm以上100nm以下で、特に30～80nmの範囲であることが望ましい。また、電荷輸送能を有する発光層7の膜厚は20nm以上200nm以下で、30～200nm程度が望ましい。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0191

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0191】

(合成例4)

下記化合物(XVII-1) 2.0 g、エチレングリコール 8.0 g 及びテトラブトキシチタン 0.1 g を 50 ml のフラスコに入れ、窒素気流下、190 で5時間加熱撹拌した。

化合物(XVII-1)が消費されたことを確認した後、0.25 mmHg に減圧してエチレングリコールを留去しながら200 に加熱し、5時間反応を続けた。その後、室温(例えば25)まで冷却し、THF 50 ml に溶解して不溶物を0.2 μmのPTFEフィルターにて濾過し、その濾液をメタノール500 mlを撹拌している中に滴下する再沈殿を行うことでポリマーを析出させた。得られたポリマーを濾過し、メタノールで洗浄した後乾燥させ、1.8 gの正孔輸送性ポリエステル(XVII-2)を得た。

正孔輸送性ポリエステル(XVII-2)の分子量分布をGPCにて測定したところ、 $M_w = 1.05 \times 10^5$ (スチレン換算)であり、 $M_w / M_n = 2.1$ であった。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0215

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0215】

(実施例13)

バッファ層形成用の置換ケイ素基を有する電荷注入材料として前記構造式(XXI)、[イオン化ポテンシャル = 5.4 eV]に示す材料を用い、電荷注入材料 500 mg と塩酸(1N) 2 mg をブタノール 1 ml に溶解して調製した溶液をスピンコート法により塗布して、120 で1時間加熱し硬化することにより十分乾燥させた後、膜厚 10 nm のバッファ層を形成した以外は、実施例11と同様にして有機EL素子を作製した。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0217

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0217】

(実施例15)

実施例1と同様に洗浄したITO電極付ガラス基板上に、前記構造式(XXI) [イオン化ポテンシャル = 5.0 eV]で示される置換ケイ素基を有する電荷注入材料によりバッファ層を形成した後、正孔輸送性材料として前記電荷輸送性ポリエステル〔化合物(XIV-2) ($M_w = 7.24 \times 10^4$)〕を5重量%溶解させたクロロベンゼン溶液を目開き 0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)フィルターで濾過して得られた溶液を、バッファ層上にスピンコート法により塗布して膜厚 30 nm の正孔輸送層を形成した。

十分乾燥させた後、十分乾燥させた後、発光材料として昇華精製したAlq₃ (化合物(IX-1))をタングステンボードに入れ、真空蒸着法により蒸着して、正孔輸送層上に膜厚 50 nm の発光層を形成した。この時の真空度は 10^{-5} Torr、ボート温度は 300 であった。

最後にMg-Ag合金を共蒸着により蒸着して、2 mm幅、150 nm厚の背面電極をITO電極と交差するように形成した。形成された有機EL素子の有効面積は 0.04 cm² であった。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 2 1 8

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 2 1 8 】

(実施例 1 6)

バッファ層形成用の置換ケイ素基を有する電荷注入材料として前記構造式 (X X I)、〔イオン化ポテンシャル = 5 . 4 e V 〕に示す材料を用い、電荷注入材料 5 0 0 m g と塩酸 (1 N) 2 m g をブタノール 1 m l に溶解して調製した溶液をスピンコート法により塗布して、120℃で1時間加熱し硬化することにより十分乾燥させた後、膜厚 1 0 n m のバッファ層を形成した以外は、実施例 1 4 と同様にして有機 E L 素子を作製した。

【手続補正 1 6 】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 2 2 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 2 2 1 】

(実施例 1 9)

バッファ層形成用の置換ケイ素基を有する電荷注入材料として下記構造式 (X X I I I)、〔イオン化ポテンシャル = 5 . 1 e V 〕に示す材料を用い、電荷注入材料 5 0 0 m g と塩酸 (1 N) 2 m g をブタノール 1 m l に溶解して調製した溶液をスピンコート法により塗布して、120℃で1時間加熱し硬化することにより十分乾燥させた後、膜厚 1 0 n m のバッファ層を形成した以外は、実施例 1 と同様にして有機 E L 素子を作製した。

【手続補正 1 7 】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 2 2 3

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 2 2 3 】

(比較例 1)

I T O 電極付ガラス基板の I T O 電極が設けられた側の面上に、置換ケイ素基を有する電荷注入材料を用いてバッファ層を形成することなく直接発光層からの形成を行った以外は、実施例 1 と同様にして有機 E L 素子を作製した。

【手続補正 1 8 】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 2 2 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 2 2 4 】

(比較例 2)

I T O 電極付ガラス基板の I T O 電極が設けられた側の面上に、置換ケイ素基を有する電荷注入材料を用いてバッファ層を形成することなく直接正孔輸送層からの形成を行った以外は、実施例 2 と同様にして有機 E L 素子を作製した。

【手続補正 1 9 】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 2 2 5

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 2 2 5 】

(比較例 3)

I T O 電極付ガラス基板の I T O 電極が設けられた側の面上に、置換ケイ素基を有する

電荷注入材料を用いてバッファ層を形成することなく直接正孔輸送層からの形成を行った以外は、実施例 3 と同様にして有機 E L 素子を作製した。

【手続補正 2 0】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 2 2 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 2 2 6】

(比較例 4)

I T O 電極付ガラス基板の I T O 電極が設けられた側の面上に、置換ケイ素基を有する電荷注入材料を用いてバッファ層を形成することなく直接発光層からの形成を行った以外は、実施例 4 と同様にして有機 E L 素子を作製した。

【手続補正 2 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 2 2 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 2 2 7】

(比較例 5)

I T O 電極付ガラス基板の I T O 電極が設けられた側の面上に、置換ケイ素基を有する電荷注入材料を用いてバッファ層を形成することなく直接正孔輸送層からの形成を行った以外は、実施例 1 1 と同様にして有機 E L 素子を作製した。