

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4407776号
(P4407776)

(45) 発行日 平成22年2月3日 (2010.2.3)

(24) 登録日 平成21年11月20日 (2009.11.20)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/22 D

C O 9 K 11/06 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 9 O

H O 5 B 33/14 A

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平11-342742	(73) 特許権者	501231510
(22) 出願日	平成11年12月2日 (1999.12.2)		城戸 淳二
(65) 公開番号	特開2001-160493 (P2001-160493A)		山形県米沢市林泉寺3-12-16
(43) 公開日	平成13年6月12日 (2001.6.12)	(73) 特許権者	000003986
審査請求日	平成18年10月16日 (2006.10.16)		日産化学工業株式会社
			東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
		(74) 代理人	100079304
			弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100103595
			弁理士 西川 裕子
		(72) 発明者	城戸 淳二
			奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3
		(72) 発明者	古性 均
			千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 中央研究所内
			最終頁に続く

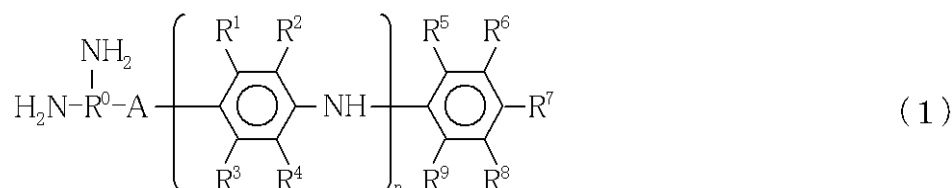
(54) 【発明の名称】 電界発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

陽極及び陰極と、これらの間に介在された1層もしくは複数層からなる電界発光用有機層とを具備し、上記陽極及び陰極との間に電圧を印加することにより上記有機層中の発光材料の発光が生じる電界発光素子において、上記陽極と有機層との間に、下記一般式(1)で表されるオリゴアニリンユニットを有するジアミノベンゼン誘導体を少なくとも1モル%以上有するジアミン成分と脂環式テトラカルボン酸2無水物又はその誘導体より得た側鎖にオリゴアニリンユニットを有するポリイミド前駆体及び／又はポリイミドと、電子受容性ドーパント化合物との塩をキャリア輸送補助層として形成してなることを特徴とする電界発光素子。

【化1】



(但し、式中 $\text{R}^1 \sim \text{R}^9$ はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、スルホン酸基又はそれぞれ置換基を有していてもよいシクロヘキシル基、ビフェニル基、ビスク

ロヘキシル基もしくはフェニルシクロヘキシル基であり、 n は1以上の正数であり、式中Aは単結合又は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-$ より選ばれる2価の有機基であり、また R^0 は3価のフェニル基、ビフェニル基又はナフチル基を示す。)

【請求項2】

一般式(1)中の $R^1 \sim R^9$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数1～20のアルコキシ基であり、且つ n が1～20までの整数である請求項1記載の電界発光素子。

【請求項3】

ポリイミドが一般式(1)で表されるジアミノベンゼン誘導体に基づく単位を少なくとも5モル%以上含有するポリイミドである請求項1又は2記載の電界発光素子。

10

【請求項4】

脂環式テトラカルボン酸又はその誘導体が1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸2無水物である請求項1記載の電界発光素子。

【請求項5】

ドーパントが路易斯酸、プロトン酸、遷移金属化合物、電界質塩、又はハロゲン化合物である請求項1乃至4のいずれか1項記載の電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、陽極と陰極との間に発光材料層を含む1層又は複数層の電界発光用有機層が介在され、上記両極間に電圧を印加することにより、上記発光材料層の発光をもたらす電界発光素子に関する。

20

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

有機材料の電界発光現象は、アントラセン単結晶によって観測された(J. Chem. Phys. 38 (1963) 2042)。その後、注入効率の良い溶液電極を用いることにより比較的強い発光現象を観測するに至った(Phys. Rev. Lett. 14 (1965) 226)。更にその後、精力的に共役の有機ホスト物質と縮合ベンゼン環を持つ共役の有機活性剤とで有機発光性物質を形成した研究が行われた(USP3, 172, 862, USP3, 172, 050, USP3, 710, 167, J. Chem. Phys. 44 (1966) 2902, J. Chem. Phys. 50 (1969) 14364)。しかし、ここで挙げられた有機発光物質はいずれも膜厚が厚く、発光に必要な電界が高くなるという欠点があった。

30

【0003】

これに対して蒸着法による薄膜素子の研究が行われ、駆動電圧低減には効果が現れた。しかし、実用レベルの輝度を得るには至らなかった(Polymer 24 (1983) 748, Jpn. J. Appl. Phys. 25 (1986) L773)。

【0004】

近年、イーストマンコダック社から電極間に電荷輸送層と発光層を蒸着法で形成した素子が提案され、低駆動電圧での高輝度が実現されるに至った(Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 913, USP4, 356, 429)。その後、研究は更に活発化し、キャリア輸送と発光基を分離した3層型素子などが検討され、有機エレクトロルミネッセンス素子は実用段階への検討に入った(Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L269, L713)。

40

【0005】

しかし、その発光寿命は数百カンデラで、早いもので3000時間、長いものでも数万時間であり、製品寿命の点で大きな問題を抱えている。

【0006】

また、上述の素子は水分吸着や熱的劣化による剥離に弱く、長時間使用することにより、ダークスポットの増加が著しくなることが分かってきた。これら劣化は無機電極と有機層

50

の界面での剥離や電極と各キャリア輸送材料とのエネルギー障壁が主な原因とされるが、これら問題は未だ十分に解決されていない。

【0007】

従って、本発明の目的は、有機エレクトロルミネッセンス素子の熱的劣化を抑制し、耐熱性及び耐久性に優れた電界発光素子を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

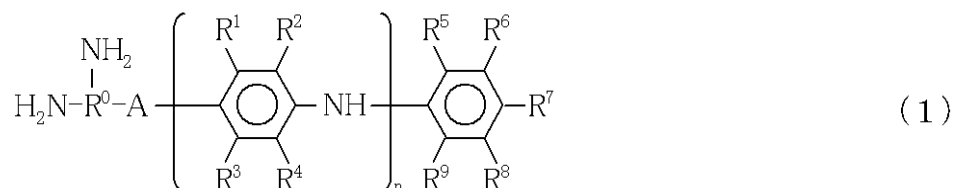
本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、陽極と陰極との間に1層もしくは複数層の電界発光用有機層を介在した電界発光素子、特に陽極の無機電極（ITO電極等）上に有機ホール輸送層及び発光材料層が順次積層され、その上に陰極が積層された電界発光素子において、上記陽極と有機層との間（上記無機電極と有機ホール輸送層との間）にキャリア輸送補助層を設けること、このキャリア輸送補助層を下記のポリイミド前駆体及び／又はポリイミドと電子受容性ドーパントとの塩で形成された可溶性導電性化合物（高分子）にて形成することにより、密着性に優れ、耐久性に対して極めて効果的であることを見出し、本発明をなすに至った。

【0009】

即ち、本発明は、陽極及び陰極と、これらの間に介在された1層もしくは複数層からなる電界発光用有機層とを具備し、上記陽極及び陰極との間に電圧を印加することにより上記有機層中の発光材料の発光が生じる電界発光素子において、上記陽極と有機層との間に、下記一般式（1）で表されるオリゴアニリンユニットを有するジアミノベンゼン誘導体を少なくとも1モル%以上有するジアミン成分と脂環式テトラカルボン酸2無水物又はその誘導体より得た側鎖にオリゴアニリンユニットを有するポリイミド前駆体及び／又はポリイミドと、電子受容性ドーパント化合物との塩をキャリア輸送補助層として形成してなることを特徴とする電界発光素子を提供する。

【0010】

【化2】



（但し、式中 $\text{R}^1 \sim \text{R}^9$ はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基、スルホン酸基又はそれぞれ置換基を有していてもよいシクロヘキシル基、ビフェニル基、ビスシクロヘキシル基もしくはフェニルシクロヘキシル基であり、 n は1以上の正数であり、式中 A は単結合又は $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ より選ばれる2価の有機基であり、また、 R^0 は3価のフェニル基、ビフェニル基又はナフチル基を示す。）

【0011】

本発明によれば、ポリイミド主鎖に対してアニリンオリゴマーを側鎖とし、更にそのアニリンオリゴマーに対してハロゲン、ルイス酸、プロトン酸、遷移金属化合物、電解質アニオン等をドーピングすることによって導電性を付与し、電極としての性能を与え、ホール輸送能力を維持したままで、無機電極と有機層であるホール輸送層との密着力を向上させ、剥離等の界面現象を抑制するに至り、素子自身の耐久性を向上させるに至ったものである。

【0012】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明の電界発光素子は、陽極と、陰極と、これらの間に介在された電界発光用有機層とを備えたものである。

【0013】

ここで、陽極、陰極としては、公知のものを用いることができ、例えば陽極としては、ガラス基板上に形成されたITO等の無機電極（透明電極）を使用でき、陰極としては、アルミニウム、MgAg合金等の金属製電極等を用いることができる。

【0014】

また、上記電界発光用有機層は、発光材料層を有するもので、その具体的な構成としては公知の構成とすることができ、典型的には、陰極側から順次ホール輸送層、発光材料層、キャリア輸送層を積層した構成とすることができるが、これに限定されるものではない。

【0015】

ホール輸送材料は、特に限定されるものではないが、一般には3級芳香族アミンであるN,N,N'-トリス(p-トルイル)アミン(TPD)、1,1'-ビス[(ジ-4-トルイルアミン)フェニル]シクロヘキサン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)(1,1'-ビフェニル)4,4'-ジアミン、N,N,N',N'-テトラキス(4-メチルフェニル)(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン、N,N,N'-ビス(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニル-1,1'-ビスフェニル-4,4'-ジアミン、4,4',4''-トリス(3-メチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン等が挙げられる。このほかにもピラゾリン誘導体を用いられる。

【0016】

キャリア輸送材料に関しても特に限定されるものではないが、一般に芳香族縮合環系化合物や金属錯体化合物が用いられることが多い。例えばトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(Alq3)、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノレート)ベリリウム(BeBq2)などの金属錯体系や、1,3,4-オキサチアゾール誘導体、1,2,4-トリアゾール誘導体、ペリレンジカルボキシイミドのビス(ベンズイミダゾール)誘導体、チオピランスルホン誘導体などが挙げられる。

【0017】

更に発光材料としては、金属錯体系として、Alq3、トリス(5-シアノ-8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(Al(Q-CN))等が挙げられ、色素としてオキサチアゾール系、例えば、ビフェニル-p-(t-ブチル)フェニル-1,3,4-オキサチアゾールや、トリアゾール類、アリレン類、クマリン類等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0018】

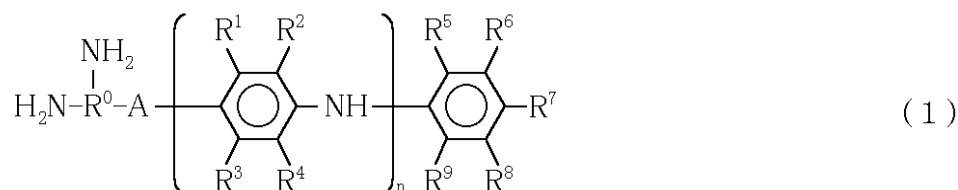
本発明の電界発光素子は、上記陽極と有機層との間、即ち有機層が複数層の場合は陽極とこれに最も近い層、典型的にはホール輸送層との間に電荷輸送を補助するキャリア輸送補助層を介在させたものである。

【0019】

このキャリア輸送補助層は、下記一般式(1)で表されるオリゴアニリンユニットを有するジアミノベンゼン誘導体を少なくとも1モル%以上有するジアミン成分とテトラカルボン酸2無水物又はその誘導体より得た側鎖にオリゴアニリンユニットを有するポリイミド前駆体及び／又はポリイミドと、電子受容性ドーパント化合物とで塩を形成した前記ポリイミド前駆体及び／又はポリイミドの薄膜よりなる。

【0020】

【化3】



【0021】

ここで、式(1)において、R¹~R⁹はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコ

10

20

30

40

50

キシ基、スルホン酸基又はそれぞれ置換基を有していてもよいシクロヘキシル基、ビフェニル基、ビスシクロヘキシル基もしくはフェニルシクロヘキシル基であり、 n は1以上の正数であり、式中Aは単結合又は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NH-$ より選ばれる2価の有機基であり、また R^0 は芳香環を含む3価の有機基を示す。

【0022】

$R^1 \sim R^9$ は、通常、水素原子でよいが、溶剤に対する溶解性を上げるため、アルキル基、アルコキシ基、シクロヘキシル基、ビフェニル基、ビスシクロヘキシル基、フェニルシクロヘキシル基、スルホン酸基などを用いることが好ましい。 $R^1 \sim R^9$ としてより好ましくは水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基である。なお、 $R^1 \sim R^9$ は互いに同一であっても異なってもよい。

10

【0023】

アルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、 t -ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等が挙げられる。特に炭素数が1～4のアルキル基が好ましい。

【0024】

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、 s -ブトキシ基、 t -ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基等が挙げられる。特に炭素数が1～4のアルコキシ基が好ましい。

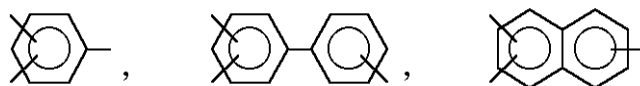
【0025】

20

一方、上記 R^0 として具体的には、下記式で表されるフェニル基、ビフェニル基あるいはナフチル基などの芳香環を含む3価の有機基が挙げられる。

【0026】

【化4】



【0027】

30

本発明におけるポリイミド前駆体及び／又はポリイミドに用いられるジアミノベンゼン誘導体は、上記の通り、ジアミン部、オリゴアニリン部、更にそれらを連結する結合部Aにより構成され、その合成方法は、特に限定されるものではないが、例えば以下に述べる方法により合成することができる。

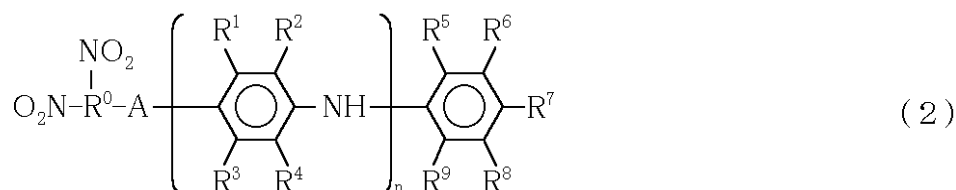
【0028】

ジアミンの合成においては、対応する下記一般式(2)で示すジニトロ体を合成し、更に、通常の方法でニトロ基を還元してアミノ基に変換することが一般的である。

【0029】

【化5】

40



(式中、 $R^1 \sim R^9$ 、 R^0 、 n 、Aは上記と同じ。)

【0030】

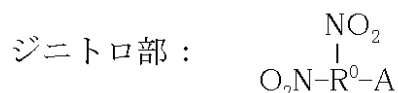
この場合、式(2)の化合物の合成では、下記式で示されるジニトロ部とオリゴアニリン部を連結部Aを介して結合させ、その後、置換基 $R^1 \sim R^9$ を結合させる方法、又は予め置

50

換基を有するオリゴアニリンを合成し、その後、ジニトロ部を連結部Aを介して結合させる方法をとるのが一般的である。

【0031】

【化6】



【0032】

連結部Aは、単結合、エーテル結合—O—、エステル結合—COO—、アミド結合—CONH—、又は2級アミン結合—NH—であり、これら結合基は、通常の有機合成的手法で形成させることができる。

【0033】

例えば、エーテル結合は、対応するハロゲン誘導体と水酸基置換誘導体をアルカリ存在下で反応させたり、エステル結合では、対応する酸クロリドと水酸基置換誘導体をアルカリ存在下で反応させたり、アミド結合は、対応する酸クロリドとアミノ基置換誘導体をアルカリ存在下で反応させたり、2級アミン結合では、対応する1級アミノ基と水酸基置換体を脱水縮合反応させたりする方法が一般的である。

【0034】

ジニトロ部形成のための原料の具体例としては、結合部A形成のための置換基、例えばハロゲン原子、ヒドロキシル基、ハロゲン化アシル基、アミノ基で置換されたジニトロベンゼン、ジニトロナフタレン、ジニトロビフェニルであり、好ましくは前記置換基を有するジニトロベンゼンである。置換されたジニトロベンゼンの具体例は、2, 3-ジニトロベンゼン、2, 4-ジニトロベンゼン、2, 5-ジニトロベンゼン、2, 6-ジニトロベンゼン、3, 4-ジニトロベンゼン及び3, 5-ジニトロベンゼンなどが挙げられる。しかし、原料入手、ポリイミド重合の際の反応性の点から、2, 4-ジニトロクロロベンゼン、2, 4-ジニトロフェノール、2, 4-ジニトロ安息香酸クロリド、2, 4-ジニトロアニリンが最も一般的である。

【0035】

一方、オリゴアニリンは、上記置換基を有する芳香族アミン塩酸塩と芳香族アミンとの脱塩化アンモニウム反応によって得られる。オリゴアニリン部のnの数は1以上であるが、その導電性を考慮した場合、2以上が望ましく、またその溶剤に対する溶解性を考慮した場合、20以下が望ましい。更に好ましくは8以下である。

【0036】

以上述べたような製造方法によって得られる前記一般式(1)で表される本発明のジアミノベンゼン誘導体は、テトラカルボン酸、テトラカルボン酸ジハライド、テトラカルボン酸2無水物などのテトラカルボン酸又はその誘導体との重縮合を行うことにより、側鎖にオリゴアニリンユニットを有するポリイミドを合成することができる。

【0037】

本発明において、テトラカルボン酸及びその誘導体は、特に制限されるものではないが、脂環式テトラカルボン酸、特に1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸2無水物、ヘテロ環テトラカルボン酸、芳香族環式テトラカルボン酸、縮合環式テトラカルボン酸及びこれらの誘導体が好ましい。

【0038】

その具体例を挙げると、ピロメリット酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ス

10

20

30

40

50

ルホン、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）メタン、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）ジフェニルシラン、２，３，４，５－ピリジントトラカルボン酸、２，６－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）ピリジンなどの芳香族テトラカルボン酸及びこれらの２無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸、１，２，３，４－シクロペンタンテトラカルボン酸、２，３，５－トリカルボキシシクロペンチル酢酸、３，４－ジカルボキシ－１，２，３，４－テトラヒドロ－１－ナフトレンコハク酸などの脂環式テトラカルボン酸及びこれらの２無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸などの脂肪族テトラカルボン酸及びこれらの２無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物などが挙げられる。

10

【００３９】

これらテトラカルボン酸及びその誘導体の１種を単独で又は２種以上を混合して使用することもできる。

【００４０】

本発明は、テトラカルボン酸及びその誘導体と、一般式（１）で表されるジアミノベンゼン誘導体（以下、ジアミン（１）と略す）と、必要に応じそれ以外の一般のジアミン（以下、一般ジアミンと略す）とを共重合することによって、側鎖に導電性を有する分子鎖を有するものをポリイミド皮膜として用いる。従って、このポリイミドを得るために使用されるジアミンは、ジアミン（１）を必須成分とする。

20

【００４１】

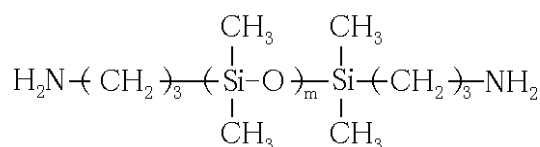
ジアミン（１）以外の一般ジアミンは、一般にポリイミド合成に使用される一級ジアミンであって、特に限定されるものではない。具体例を挙げれば、p－フェニレンジアミン、m－フェニレンジアミン、２，５－ジアミノトルエン、２，６－ジアミノトルエン、４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、２，２’－ジアミノジフェニルプロパン、ビス（３，５－ジエチル－４－アミノフェニル）メタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノナフトレン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノフェニル）ベンゼン、９，１０－ビス（４－アミノフェニル）アントラセン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ジフェニルスルホン、２，２－ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、２，２－ビス（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕ヘキサフルオロプロパン等の芳香族ジアミン、ビス（４－アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（４－アミノ－３－メチルシクロヘキシル）メタン等の脂環式ジアミン及びテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、更には下記式で示されるジアミノシロキサン等が挙げられ、これらのジアミンの１種を単独で又は２種以上を混合して使用することもできる。なお、ポリイミドを重合する際に、使用するジアミンの総モル数に対するジアミン（１）のモル数の割合を調整することにより、撥水性などのポリイミドの表面特性を改善できる。

30

40

【００４２】

【化７】



（式中、mは１～１０の整数を表す。）

50

【0043】

テトラカルボン酸又はその誘導体とジアミン(1)及び必要により一般ジアミンとを反応、重合させ、ポリイミド前駆体とした後、これを閉環イミド化するが、この際に用いるテトラカルボン酸又はその誘導体としては、テトラカルボン酸2無水物を用いるのが一般的である。テトラカルボン酸2無水物のモル数と、ジアミン(1)及び一般ジアミンの総モル数との比は、0.8~1.2であることが好ましい。通常の重縮合反応同様、このモル比が1に近いほど生成する重合体の重合度は大きくなる。

【0044】

重合度が小さすぎる場合は、使用する際にポリイミド膜の強度が不十分となり、重合度が大きすぎると、ポリイミド膜形成時の作業性が悪くなる場合がある。

10

【0045】

従って、本反応における生成物の重合度は、ポリイミド前駆体溶液の還元粘度換算で0.05~5.00dl/g(温度30℃のN-メチルピロリドン中、濃度0.5g/dl)とするのが好ましい。

【0046】

テトラカルボン酸2無水物と1級ジアミンとを反応、重合させる方法は、特に限定されるものではなく、一般にはN-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等の有機極性溶媒中に1級ジアミンを溶解し、その溶液中にテトラカルボン酸2無水物を添加、反応させてポリイミド前駆体を合成した後、脱水閉環イミド化する方法がとられる。

20

【0047】

テトラカルボン酸2無水物と1級ジアミンとを反応させ、ポリイミド前駆体とする際の反応温度は-20~150℃、好ましくは-5~100℃の任意の温度を選択することができる。

【0048】

更に、このポリイミド前駆体を100~400℃で加熱脱水するか、又は通常用いられているトリエチルアミン/無水酢酸などのイミド化触媒を用いて化学的イミド化を行うことにより、ポリイミドとすることができる。

【0049】

なお、本発明において、ポリイミドを製造するに際し、式(1)のジアミノベンゼン誘導体〔ジアミン(1)〕を全ジアミンの1モル%以上、好ましくは5モル%以上使用する。

30

【0050】

ポリイミドの塗膜を形成するには、通常、ポリイミド前駆体溶液をそのまま基材に塗布し、基材上で加熱イミド化してポリイミド塗膜を形成することができる。この際用いるポリイミド前駆体溶液は、上記重合溶液をそのまま用いてもよく、また、生成したポリイミド前駆体を大量の水、メタノールのような貧溶媒中に投入し、沈殿回収した後、溶媒に再溶解して用いてもよい。

【0051】

上記ポリイミド前駆体の希釈溶媒及び/又は沈殿回収したポリイミド前駆体の再溶解溶媒は、ポリイミド前駆体を溶解するものであれば特に限定されない。

40

【0052】

それら溶媒の具体例としては、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらは、単独でも混合して使用してもよい。更に、単独では均一溶媒が得られない溶媒であっても、均一溶媒が得られる範囲でその溶媒を加えて使用してもよい。その例としてはエチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール等が挙げられる。

【0053】

基材上にポリイミド塗膜を形成させる場合、ポリイミド膜と基材の密着性を更に向上させる目的で、得られたポリイミド溶液にカップリング剤等の添加剤を加えることはもちろん

50

好ましい。

【0054】

また、加熱イミド化させる温度は100～400℃の任意の温度を採用できるが、特に150～350℃の範囲が好ましい。

【0055】

一方、本発明のポリイミドが溶媒に溶解する場合には、テトラカルボン酸2無水物と一級ジアミンを反応させて得られたポリイミド前駆体を溶液中でイミド化し、ポリイミド溶液とすることができる。溶液中でポリイミド前駆体をポリイミドに転化する場合には、通常は加熱により脱水閉環させる方法が採用される。この加熱脱水による閉環温度は150～350℃、好ましくは120～250℃の任意の温度を選択できる。

10

【0056】

ポリイミド前駆体をポリイミドに転化する他の方法としては、公知の脱水閉環触媒を使用して化学的に閉環することもできる。このようにして得られたポリイミド溶液は、そのまま使用することもでき、またメタノール、エタノール等の貧溶媒に沈殿させ単離した後、適当な溶媒に再溶解させて使用することもできる。再溶解させる溶媒は、得られたポリイミドを溶解させるものであれば特に限定されないが、その例としては2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチラクトンなどが挙げられる。その他、単独ではポリイミドを溶解させない溶媒であっても、溶解性を損なわない範囲であれば上記溶媒に加えてもかまわない。その例としてはエチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール等が挙げられる。

20

【0057】

基材上にポリイミド塗膜を形成させる場合、ポリイミド膜と基材の密着性を更に向上させる目的で、得られたポリイミド溶液にカップリング剤等の添加剤を加えることはもちろん好ましい。

【0058】

この溶液を基材上に塗布し、溶媒を蒸発させることにより、基材上にポリイミド塗膜を形成させることができる。この際の温度は溶媒が蒸発すればよく、通常は80～150℃で十分である。

30

【0059】

また、本発明のポリイミド薄膜を形成する際の塗布方法としては、ディップ法、スピンコート法、転写印刷法、ロールコート、刷毛塗りなどが挙げられるが、特に限定されるものではない。その膜厚は、特に限定されるものではないが、外部発光効率を向上させるため、できるだけ薄いことが望ましく、通常100～1000Åが好ましい。

【0060】

本発明は、上記側鎖にオリゴアニリンユニットを有するポリイミド前駆体及び／又はポリイミドと、電子受容性ドーパント化合物とで形成した塩の薄膜をキャリア輸送補助層とし、これを上記陽極と有機層との間に介在させる。

【0061】

電子受容性ドーパントとオリゴアニリンユニットを側鎖に有するポリイミド前駆体及び／又はポリイミドのオリゴアニリンとの塩形成（ドーピング）に関しては、電子受容性ドーパントとしてルイス酸、プロトン酸、遷移金属化合物、電界質塩、ハロゲン化合物等を用いることができる。これらのドーパントをドーピングすることにより、より低抵抗なポリイミド薄膜を得ることができる。

40

【0062】

ルイス酸としては、FeCl₃、PF₅、AsF₅、SbF₅、BF₅、BCl₃、BBr₃等が挙げられる。

【0063】

プロトン酸としては、HF、HCl、HNO₃、H₂SO₄、HClO₄等の無機酸、ベンゼ

50

ンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、メタンスルホン酸、1-ブタンスルホン酸、ビニルフェニルスルホン酸、カンファスルホン酸等の有機酸が挙げられる。

【0064】

遷移金属化合物としては、 FeOCl 、 TiCl_4 、 ZrCl_4 、 HfCl_4 、 NbF_5 、 NbCl_5 、 TaCl_5 、 MoF_5 等が挙げられる。

【0065】

電解質塩としては、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 NaAsF_6 、 NaSbF_6 、 KAsF_6 、 KSbF_6 、 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{AsF}_6$ 、 $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]\text{SbF}_6$ 、 $[(n\text{-Et})_4\text{N}]\text{AsF}_6$ 、 $[(n\text{-Et})_4\text{N}]\text{SbF}_6$ 等が挙げられる。

10

【0066】

ハロゲン化合物としては、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、 ICl 、 ICl_3 、 IBr 、 IF 等が挙げられる。

【0067】

これらの電子受容性ドーパント中で好ましいものは、ルイス酸としては塩化第2鉄、プロトン酸としては塩酸、過塩素酸等の無機酸、p-トルエンスルホン酸、カンファスルホン酸などの有機酸が挙げられる。

【0068】

本発明において、ポリイミド前駆体やポリイミドに上記ドーパントをドーピングする方法は特に制限されず、ドーピングは、有機溶剤に溶解させたポリイミド前駆体やポリイミドに対して行っても、これを薄膜化した後に行ってもよい。

20

【0069】

有機溶剤に溶解させたポリイミド前駆体やポリイミドにドーピングする場合は、遷移金属化合物である塩化第1鉄やp-トルエンスルホン酸などの有機酸などをドーパントとして用いることが望ましい。ドーピング濃度としては、アニリンオリゴマーの分子量によって異なるが、一般にはアニリンオリゴマー中の窒素原子1個に対して1個以下のドーパントとなるように添加することが好ましい。更には、塗膜を形成した後、塩酸蒸気にさらしたり、ヨウ素蒸気にさらすことによってドーピングを行うこともできる。

【0070】

本発明のキャリア輸送補助層の形成法として、上記有機溶剤に溶解した状態でポリイミド前駆体及び／又はポリイミドをドーピングした場合は、この溶液を用いて公知の方法で薄膜を先ず陽極となるガラス基板上に形成されたITO等の無機電極（透明電極）上に形成する。この時、一般には無機電極は逆スパッタリング、オゾン処理、酸処理等の洗浄処理を行い、表面の有機物等の異物を除去したものが用いられる。

30

【0071】

このようにして得られた電極付き基板にキャリア輸送補助層を形成した後、電界発光用有機層を積層する。その積層構造には様々な形があり、特に限定されるものではないが、一般には蒸着法によりホール輸送層、発光層、キャリア輸送層の順に積層した素子が用いられている。

【0072】

ホール輸送材料、キャリア輸送材料及び発光材料については、前記した化合物が用いられる。これら材料は、順次真空蒸着法により積層され、その上部に陰極としてMgAg合金が蒸着される。このようにして得られた素子に電圧を印加することにより、特定波長の発光を示す電界発光素子が得られる。

40

【0073】

【実施例】

以下に実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0074】

〔実施例1〕

50

下記式に示したように、（４－（（４－（２，４－ジアミノフェノキシ）フェニル）アミノ）フェニル）フェニルアミン 3 g（0.00786 mol）を N－メチルピロリドン 25.22 g に溶解させ、４，９－ジオキサトリシクロ〔５．３．０．０<２，６>〕デカン 1.45 g（0.00741 mol）を添加して室温で 24 時間重縮合反応を行い、ポリイミド前駆体溶液を調製した。

【0075】

得られたポリイミド前駆体の還元粘度は 0.52 dl/g（0.5 wt%，25℃）であった。この溶液をガラス基板にコートし、250℃，1 時間加熱処理して均一なポリイミドの膜を形成させた。得られた塗膜の IR 測定を行い、アニリンオリゴマーを含有するポリイミドであることを確認した。

【0076】

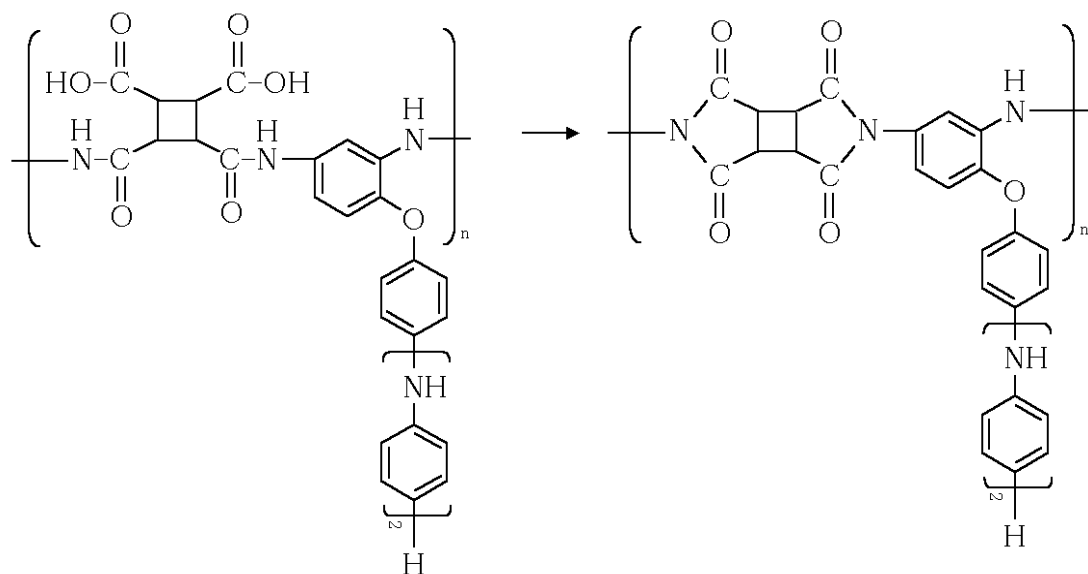
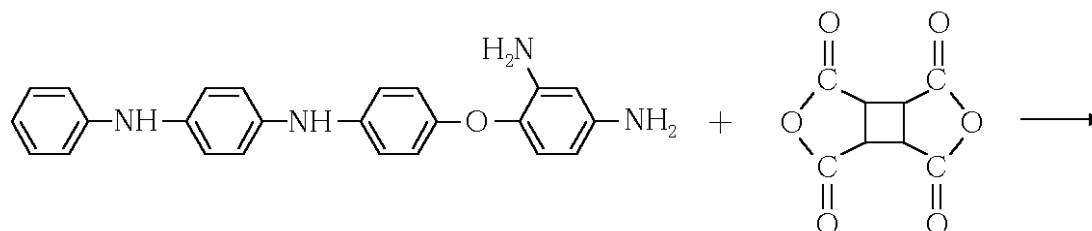
得られたポリイミドワニスにドーパントとしてカンファスルホン酸をドーブした後、ITO 電極上に 100 Å の厚みで塗布し、次いで蒸着法により TPD 400 Å、Alq 600 Å、更に MgAg を順次積層した。

【0077】

このようにして作製された素子について、発光開始電圧、最高輝度、視感効率、電流効率を測定した。また、ドーパントとして 5－スルホサリチル酸を用いた場合についても上記と同様な測定を行った。結果を表 1 に示す。

【0078】

【化 8】



【0079】

【表 1】

電界発光素子特性

ドーパント	カンファスルホン酸	5-スルホサリチル酸
発光開始電圧 (V)	9	9
最高輝度 (cd/m ²)	3200 (25V)	1300 (20V)
視感効率 (lm/W)	0.81 (17V)	0.49 (24V)
電流効率 (cd/A)	4.73 (20V)	3.54 (24V)

10

【0080】

〔実施例2〕

下記式に示したように、(4-(4-(2,4-ジアミノフェノキシ)フェニル)アミノ)フェニル(4-フェニルアミノ)フェニルアミン3g(0.00640mol)をN-メチルピロリドン25.22gに溶解させ、4,9-ジオキサトリシクロ[5.3.0.0<2,6>]デカン1.45g(0.00741mol)を添加して室温で24時間重縮合反応を行い、ポリイミド前駆体溶液を調製した。

【0081】

20

得られたポリイミド前駆体の還元粘度は0.55dl/g(0.5wt%, 25℃)であった。この溶液をガラス基板にコートし、250℃, 1時間加熱処理して均一なポリイミドの膜を形成させた。得られた塗膜のIR測定を行い、アニリンオリゴマーを含有するポリイミドであることを確認した。

【0082】

得られたポリイミドワニスにドーパントとしてカンファスルホン酸をドーブした後、ITO電極上に100Åの厚みで塗布し、次いで蒸着法によりTPD400Å、Alq600Å、更にMgAgを順次積層した。

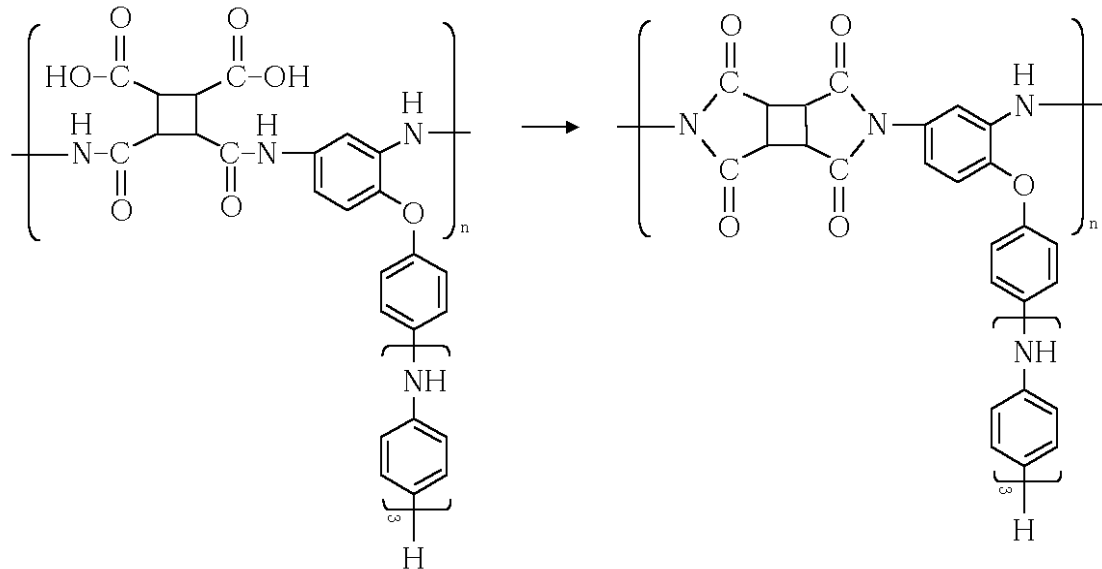
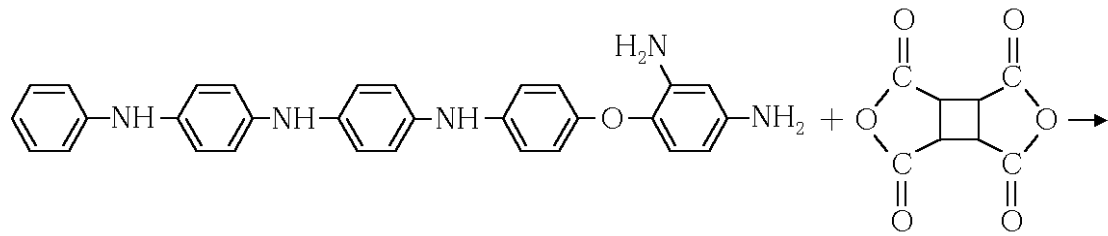
【0083】

このようにして作製された素子について、発光開始電圧、最高輝度、視感効率、電流効率を測定した。また、ドーパントとして5-スルホサリチル酸を用いた場合についても上記と同様な測定を行った。結果を表2に示す。

30

【0084】

【化9】



【 0 0 8 5 】

【表 2】

電界発光素子特性

ドーパント	カンファスルホン酸	5-スルホサリチル酸
発光開始電圧 (V)	6	6
最高輝度 (cd/m ²)	2900 (21V)	3700 (20V)
視感効率 (lm/W)	0.91 (13V)	0.93 (15V)
電流効率 (cd/A)	4.21 (16V)	4.85 (17V)

【 0 0 8 6 】

【発明の効果】

本発明に用いられるジアミノベンゼン誘導体は、合成が容易であり、これを原料の一つとして耐熱性、被膜強度、塗膜性状に優れ、且つ帯電防止性あるいは低電荷蓄積性を有するポリイミドが得られる。このようなポリイミドを電界発光素子のキャリア輸送補助層として用いることで、信頼性の高い電界発光素子を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 袋 裕善

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 中央研究所内

審査官 井亀 諭

(56)参考文献 特開平04-308688 (JP, A)

特開平11-185962 (JP, A)

特開平11-116676 (JP, A)

特開平11-283750 (JP, A)

特開平11-199864 (JP, A)

特開平09-045479 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50-51/56

H01L 27/32

CA/REGISTRY(STN)