

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4860933号
(P4860933)

(45) 発行日 平成24年1月25日(2012.1.25)

(24) 登録日 平成23年11月11日(2011.11.11)

(51) Int. Cl.	F I	
CO8L 65/00 (2006.01)	CO8L 65/00	
CO8L 101/06 (2006.01)	CO8L 101/06	
HO1L 33/00 (2010.01)	HO1L 33/00	Z
HO1L 51/50 (2006.01)	HO5B 33/14	A
	HO5B 33/22	D

請求項の数 13 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2005-32962 (P2005-32962)	(73) 特許権者	307046626
(22) 出願日	平成17年2月9日(2005.2.9)		ハー・ツェー・シュタルク・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング
(65) 公開番号	特開2005-226072 (P2005-226072A)		H. C. Starck GmbH
(43) 公開日	平成17年8月25日(2005.8.25)		ドイツ連邦共和国38642ゴスラー、イム・シュレーケ78-91番
審査請求日	平成20年1月29日(2008.1.29)	(74) 代理人	100081422
(31) 優先権主張番号	102004006583.7		弁理士 田中 光雄
(32) 優先日	平成16年2月10日(2004.2.10)	(74) 代理人	100101454
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		弁理士 山田 卓二
		(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一
		(74) 代理人	100083356
			弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

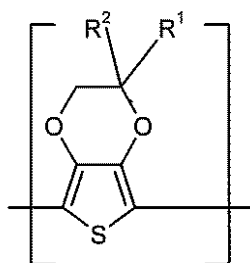
(54) 【発明の名称】 有機発光ダイオードを向上させるためのポリチオフェン組成物

(57) 【特許請求の範囲】

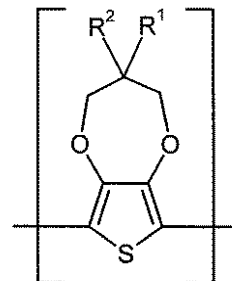
【請求項1】

一般式(I-a)および/または一般式(I-b)：

【化1】



(I-a)



(I-b)

【式中、

R¹は、-(CH₂)_s-O-(CH₂)_p-R³

【式中、

R³は、SO₃⁻M⁺またはCOO⁻M⁺(式中、M⁺は、H⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺またはNH₄⁺を示す。)を示し、

sは、0~10の整数であり、

p は、1 ~ 18 の整数である。]

を示し、

R^2 は、 R^1 とは独立に、H、直鎖若しくは分枝の任意に置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基、または $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-R^3$ 若しくは $-(CH_2)_q-O(CH_2CH_2O)_r-R^4$

[式中、 R^3 および p は、 R^1 のために与えられた意味を有する。

R^4 は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基を示し、

q は、0 ~ 10 の整数を示し、

r は、1 ~ 12 の整数を示す。]

を示す。]

10

で示される反復単位からなる少なくとも1種のポリチオフェン、および

$SO_3^-M^+$ または COO^-M^+ 基 (式中、 M^+ は、 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ または NH_4^+ を示す。) を有する少なくとも1種のさらなるポリマーを含有する組成物。

【請求項2】

M^+ が、相互に独立に、 H^+ 、 Na^+ または K^+ を示し、

s が、0 ~ 3 の整数であり、

p が、2 ~ 6 の整数である

ことを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

20

M^+ が、 H^+ を示し、

s が、0 または 1 を示し、

p が、3、4 または 5 を示す

ことを特徴とする請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】

R^2 が、H を示すことを特徴とする請求項1 ~ 3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】

$SO_3^-M^+$ または COO^-M^+ 基を有する少なくとも1種のポリマーとして、ポリマーカルボン酸、ポリマースルホン酸、またはスルホン酸の基を有する部分弗化若しくは過弗化ポリマー、またはそれらのそれぞれの塩を含有することを特徴とする請求項1 ~ 4 のいずれかに記載の組成物。

30

【請求項6】

$SO_3^-M^+$ または COO^-M^+ 基を有する少なくとも1種のポリマーとして、ポリスチレンスルホン酸 (PSS) 若しくは Nafion (商標) (テトラフルオロエチレンとポリ(ヘキサフルオロプロピレンオキシド)モノ(テトラフルオロビニルスルホン酸)エーテルのトリフルオロビニルエーテルとのコポリマー) またはそれらのそれぞれの塩を含有することを特徴とする請求項1 ~ 5 のいずれかに記載の組成物。

【請求項7】

$SO_3^-M^+$ または COO^-M^+ 基を有する少なくとも2種のポリマーを含有することを特徴とする請求項1 ~ 6 のいずれかに記載の組成物。

40

【請求項8】

$SO_3^-M^+$ または COO^-M^+ 基を有するポリマーとして、Nafion (商標) (テトラフルオロエチレンとポリ(ヘキサフルオロプロピレンオキシド)モノ(テトラフルオロビニルスルホン酸)エーテルのトリフルオロビニルエーテルとのコポリマー) およびポリスチレンスルホン酸 (PSS)、またはそれらのそれぞれの塩を含有することを特徴とする請求項1 ~ 7 のいずれかに記載の組成物。

【請求項9】

一般式 (I-a) で示される反復単位、又は一般式 (I-b) で示される反復単位、又は一般式 (I-a) で示される反復単位および一般式 (I-b) で示される反復単位からなるポリチオフェン、並びに $SO_3^-M^+$ または COO^-M^+ 基を有するポリマーを、1 : 2 ~ 1 : 15 の

50

ポリチオフェン対 $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ または $\text{COO}^- \text{M}^+$ 基を有するポリマーの質量比で含有することを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 10】

少なくとも 1 種の極性希釈剤を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 11】

E L 装置、有機太陽電池、有機レーザーダイオード、有機薄膜トランジスタまたは有機電界効果トランジスタ中において正孔注入または正孔輸送層を製造するための、電極または導電性被覆を製造するための請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の組成物の使用。

【請求項 12】

任意に少なくとも 1 つが任意に透明の基材に適用されている少なくとも 2 つの電極、2 つの電極の間の少なくとも 1 つのエミッタ層、および 2 つの電極の 1 つとエミッタ層との間の少なくとも 1 つの正孔注入層を含有する E L 装置であって、正孔注入層が、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の組成物を含有することを特徴とする E L 装置。

【請求項 13】

請求項 12 に記載の E L 装置を含む有機発光ダイオード。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリチオフェンおよびさらなるポリマーを含有する組成物、それらの使用およびこれら組成物を含有する正孔注入層を有するエレクトロルミネセンス装置に関する。

【背景技術】

【0002】

エレクトロルミネセンス装置 (E L 装置) は、電圧が適用されると、電流の流れを伴って発光することを特徴とする。そのような装置は、「発光ダイオード」(LED) として長年にわたって知られている。発光は、正電荷(「正孔」)および負電荷(「電子」)が、発光を伴って再結合することによる。

【0003】

技術的に通常使用される LED は、非常に大きな程度で、全て無機半導体物質からなる。しかしながら数年の間に、基本構成成分が有機物質である E L 装置が知られている。

これらの有機 E L 装置は、一般に有機の電荷輸送化合物の 1 つまたはそれ以上の層を有する。

【0004】

E L 装置の主な層構造は以下のようなものである：

- 1 キャリア、基材
- 2 ベース電極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 エミッタ層
- 6 電子輸送層
- 7 電子注入層
- 8 トップ電極
- 9 接点
- 10 被覆、封入

【0005】

この構造は、最も詳細な場合を表し、1 つの層が複数の機能を引き受けるように個々の層を省略することにより単純化することができる。最も単純な場合、E L 装置は 2 つの電極からなり、その間に、発光を含む全ての機能を果たす有機層が配列される。

しかしながら実際上は発光ダイオードを向上するために、エレクトロルミネセンスアセンブリ中における電子注入および/または正孔注入層が、特に有利であることが分かって

10

20

30

40

50

いる。

【 0 0 0 6 】

欧州特許出願公開第686 662号から、エレクトロルミネセンスディスプレイ中における電極として、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)のような導電性有機ポリマーコンダクター、および例えばポリヒドロキシ化合物またはラクタムの特別な混合物を使用することが知られている。しかしながら実際上これらの電極は、特に大面積ディスプレイに対して十分な導電性を有さないことが分かっている。しかしながらその導電性は、小ディスプレイ(発光領域 $< 1 \text{ cm}^2$)のためには充分である。

【 0 0 0 7 】

独国特許出願公開第196 27 071号から、ポリマー有機コンダクター、例えばポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)を正孔注入層として使用することが知られている。それによりエレクトロルミネセンスディスプレイのルミノシティを、ポリマー有機中間層を用いない構造物と比べて有意に向上することができる。導電性は、特にポリ(3,4-アルキレンジオキシチオフエン)分散体の粒度を減少させることにより調節することができる。このようにして特に受動マトリックスディスプレイ中において、隣接するアドレス線間での電気混線を防ぐことができる(欧州特許出願公開第1 227 529号)。

【 0 0 0 8 】

しかしながらこれらのディスプレイの有効寿命は、多くの実用に対してまだ不充分である。

それゆえ高いルミノシティ(光度)に加えて、既知のEL装置よりも長い有効寿命、特に高いルミノシティでの長い有効寿命を有するEL装置を製造する要求が存在した。

【特許文献1】欧州特許出願公開第686 662号

【特許文献2】独国特許出願公開第196 27 071号

【特許文献3】欧州特許出願公開第1 227 529号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

従って本発明の目的は、そのようなEL装置を製造するために適当な物質を発見し、提供することにあった。さらなる目的は、これらの物質からそのようなEL装置を製造することにあった。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

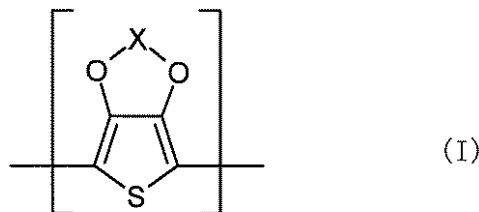
驚くべきことに、任意に置換されているポリアニリン若しくはピロールまたは特別に置換されているポリチオフエンおよび極性溶媒に溶解性のポリマーを含有するこれまで知られていない組成物は、EL装置のための正孔注入層を製造するために際立って適していること、および生ずるEL装置は、既知のEL装置よりも有意に長い有効寿命を有することを見出した。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 1 】

従って本発明は、少なくとも1種の任意に置換されているポリアニリン若しくはポリピロール、または一般式(1)：

【化1】



〔式中、

10

20

30

40

50

Xは、 $-(CH_2)_x-CR^1R^2-(CH_2)_y-$ を示し、その中で

R^1 は、 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-R^3$

[式中、

R^3 は、 $SO_3^-M^+$ または COO^-M^+ (式中、 M^+ は、 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ または NH_4^+ 、好ましくは H^+ 、 Na^+ または K^+ 、特に好ましくは H^+ を示す。)を示し、

s は、 $0 \sim 10$ 、好ましくは $0 \sim 3$ 、特に好ましくは 0 または 1 の整数であり、

p は、 $1 \sim 18$ 、好ましくは $2 \sim 6$ 、特に好ましくは 3 、 4 または 5 の整数である。]を示すか、または $-(CH_2)_q-O(CH_2CH_2O)_rR^4$

[式中、

R^4 は、任意に置換されている $C_1 \sim C_4$ アルキルを示し、

q は、 $0 \sim 10$ の整数を示し、

r は、 $1 \sim 12$ 、好ましくは 2 、 3 または 4 の整数を示す。]

を示し、

R^2 は、 R^1 とは独立に、 H 、直鎖若しくは分枝の任意に置換されている $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基、 $C_6 \sim C_{14}$ アリール基、または $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-R^3$ 若しくは $-(CH_2)_q-O(CH_2CH_2O)_rR^4$

[式中、 R^3 、 s 、 p 、 R^4 、 q および r は、 R^1 のために与えられた意味を有する。]

を示し、

x 、 y は、各場合に相互に独立に、 $0 \sim 9$ 、好ましくは $0 \sim 3$ 、特に好ましくは 0 、 1 または 2 の整数を示す。]

で示される反復単位を有する少なくとも1種のポリチオフェン、および

$SO_3^-M^+$ または COO^-M^+ 基(式中、 M^+ は、 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ または NH_4^+ 、好ましくは H^+ 、 Na^+ または K^+ 、特に好ましくは H^+ を示す。)を有する少なくとも1種のさらなるポリマーを含む組成物/組成物を提供する。

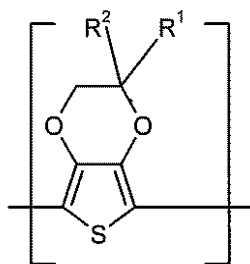
【0012】

ここまでおよび以下での用語「置換」は、他の指摘が無い場合、アルキル、特に $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、シクロアルキル、特に $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキル、アリール、特に $C_6 \sim C_{14}$ アリール、ハロゲン、特に Cl 、 Br 、 I 、エーテル、チオエーテル、ジスルフィド、スルホキシド、スルホン、アミノ、アルデヒド、ケト、カルボン酸エステル、シアノ、アルキルシランおよびアルコキシシラン基、並びにカルボキシルアミド基からなる群から選ばれる化学基での置換を意味する。

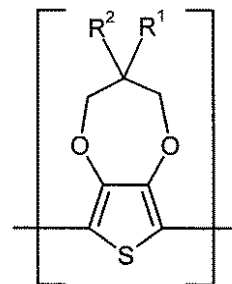
【0013】

一般式(1)で示される反復単位は、ポリチオフェン内で同じでも異なってもよい。好ましいものは、一般式(I-a)および/または(I-b)：

【化2】



(I-a)



(I-b)

[式中、 R^1 および R^2 は、上で一般式(1)のために与えられた意味を有する。]で示される反復単位である。

【0014】

10

20

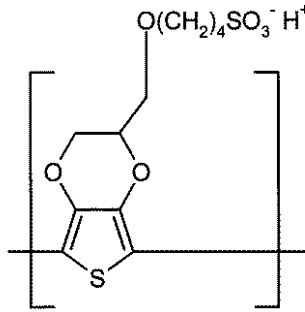
30

40

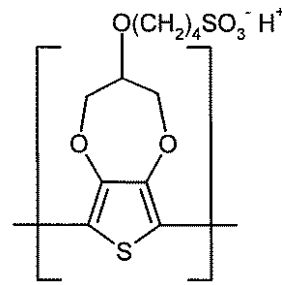
50

本発明の好ましい実施態様は、そのように式 (I-a-1) および / または (I-b-1) および / または (I-a-2) および / または (I-b-2) :

【化 3】



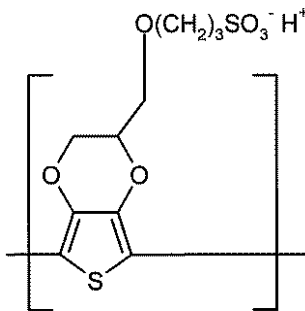
(I-a-1)



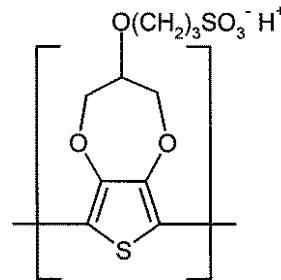
(I-b-1)

10

【化 4】



(I-a-2)



(I-b-2)

20

で示される反復単位を有する少なくとも 1 種のポリチオフェンを含む組成物である。

【0015】

一般式 (I-a) および / または (I-b) および / または (I-a-1) および / または (I-b-1) および / または (I-a-2) および / または (I-b-2) で示される反復単位がポリチオフェン中に含有されている場合、 R^1 基は、各場合に同じでも異なっていてもよく、 R^2 基は、各場合に同じでも異なっていてもよいが、好ましくは R^1 基は、各場合に同じであり、 R^2 基は、各場合に同じである。

【0016】

ポリチオフェンは、一般式 (I-a)、(I-a-1) および / または (I-a-2) で示される反復単位、あるいは一般式 (I-b)、(I-b-1) および / または (I-b-2) で示される反復単位、あるいはまた一般式 (I-a) および (I-b)、(I-a-1) および (I-b-1) および / または (I-a-2) および (I-b-2) で示される反復単位から構築され得る。最後に言及した場合に、一般式 (I-a) および (I-b)、(I-a-1) および (I-b-1) および / または (I-a-2) および (I-b-2) で示される単位は、ポリチオフェン中に任意の割合で含有されることができ、一般式 (I-a)、(I-a-1) および / または (I-a-2) で示される単位は、好ましくはポリチオフェン中における反復単位の全含有量に対して 65 ~ 99.5% の割合、特に好ましくは 75 ~ 99% の割合、最も好ましくは 75 ~ 85% の割合で含有され、一般式 (I-b)、(I-b-1) および / または (I-b-2) で示される単位は、好ましくはポリチオフェン中における反復単位の総数に対して 0.5 ~ 35% の割合、特に好ましくは 1 ~ 25% の割合、最も好ましくは 15 ~ 25% の割合で含有される。但し両方の割合の合計が 100% であることを条件とする。

【0017】

30

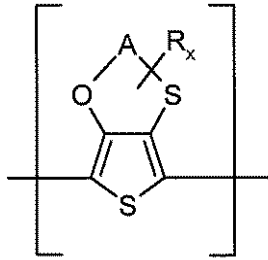
40

50

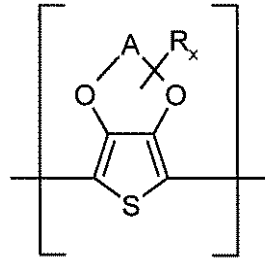
しかしながらポリチオフエンは、一般式(1)、(1-a)および/または(1-b)、(1-a-1)および/または(1-b-1)および/または(1-a-2)および/または(1-b-2)で示される反復単位に加えてまた、他の反復単位、例えば一般式(II)および/または(III)

:

【化5】



(II)



(III)

10

〔式中、

Aは、任意に置換されている $C_1 \sim C_5$ アルキル基を示し、

Rは、直鎖または分枝の任意に置換されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキル基、任意に置換されている $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル基、任意に置換されている $C_6 \sim C_{14}$ アリール基、任意に置換されている $C_7 \sim C_{18}$ アラルキル基、任意に置換されている $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル基、またはヒドロキシル基を示し、

xは、0～8の整数を示し、

複数のR基がAと結合している場合、それらは同じでも、異なってもよい。〕

で示される反復単位を有し得る。

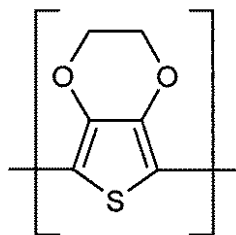
【0018】

R基の任意のさらなる置換基として、多くの有機基、例えばアルキル、シクロアルキル、アリール、ハロゲン、エーテル、チオエーテル、ジスルフィド、スルホキシド、スルホン、アミノ、アルデヒド、ケト、カルボン酸エステル、シアノ、アルキルシランおよびアルコキシシラン基、並びにカルボキシルアミド基が適している。

【0019】

ポリチオフエンは、一般式(1)、(1-a)および/または(1-b)、(1-a-1)および/または(1-b-1)および/または(1-a-2)および/または(1-b-2)で示される反復単位のほかに、好ましくは式(III-a)：

【化6】



(III-a)

40

で示される反復単位(3,4-エチレンジオキシチオフエン単位)も有し得る。

【0020】

本発明の組成物の好ましい実施態様において、一般式(1)、(1-a)および/または(1-b)で示される反復単位中の R^2 は、Hを示す。

本発明の組成物のさらなる好ましい実施態様において、一般式(1)、(1-a)および/または(1-b)で示される反復単位中の R^3 は、 $SO_3^-M^+$ (式中、 M^+ は、上で一般式(1)のために言及された意味を有する。)を示す。

50

【 0 0 2 1 】

ポリチオフェンが、2種またはそれ以上の一般式(Ⅰ)(ここでおよび以下でこれは、一般式(Ⅰ-a)および/または(Ⅰ-b)、または(Ⅰ-a-1)および/または(Ⅰ-b-1)、または(Ⅰ-a-2)および/または(Ⅰ-b-2)で示される単位も示すと解釈される。)で示される異なる反復単位、あるいは一般式(Ⅰ)および(Ⅱ)および/または(Ⅲ)(ここでおよび以下で、一般式(Ⅲ-a)で示される単位も含むと解釈される。)で示される反復単位のコポリマーである場合、反復単位は、ランダムに、交互にまたはブロックとしてコポリマー中に含有され得る。

【 0 0 2 2 】

一般式(Ⅰ)で示される反復単位、および任意に一般式(Ⅱ)および/または(Ⅲ)で示されるさらなる反復単位を有するコポリマー中、およびまた一般式(Ⅰ)で示される反復単位を有するホモポリマー中の両方で、反復単位の結合は領域規則的および/または非領域規則的であり得る。

【 0 0 2 3 】

式(Ⅰ)および(Ⅱ)および/または(Ⅲ)で示される構造単位を含むコポリマー中における一般式(Ⅱ)および/または(Ⅲ)、好ましくは式(Ⅲ-a)で示される反復単位は、コポリマー中の反復単位の総数に対して、好ましくは多くて50%、特に好ましくは多くて30%の割合でコポリマー中に含有される。一般式(Ⅰ)で示される反復単位は、反復単位の総数に対して少なくとも50%の割合、好ましくは少なくとも70%の割合でコポリマー中に含有される。これに関して一般式(Ⅰ-a)若しくは(Ⅰ-b)または(Ⅰ-a)および(Ⅰ-b)で示される反復単位が含有され得る。一般式(Ⅰ-a)および(Ⅰ-b)で示される反復単位は、任意の混合比で含有され得る。好ましくは一般式(Ⅰ-a)で示される反復単位は、一般式(Ⅰ)で示される反復単位の総数に対して65~100%の割合、特に好ましくは75~99%の割合、最も好ましくは75~85%の割合で含有され、一般式(Ⅰ-b)で示される反復単位は、コポリマー中の一般式(Ⅰ)で示される反復単位の総数に対して0~35%の割合、特に好ましくは1~25%の割合、最も好ましくは15~25%の割合で含有される。但し両方の割合の合計が100%であることを条件とする。

【 0 0 2 4 】

ポリチオフェンは、好ましくは各場合にHを末端基上に持つ。ポリチオフェンは、一般式(Ⅰ)、並びに任意に一般式(Ⅱ)および/または(Ⅲ)で示される、合計でn個の反復単位を有し、nは、2~1000、好ましくは3~100、特に好ましくは4~15の整数である。

【 0 0 2 5 】

反復単位は、それらがポリチオフェン中に1回またはそれ以上含有されるかどうかにかかわらず、本発明において一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)または(Ⅲ)で示される単位を示すと解される。言い換えれば一般式(Ⅰ)、(Ⅱ)または(Ⅲ)で示される単位は、それらがポリチオフェン中に1回しか含有されない場合でさえも、反復単位であると解される。

本発明の組成物は、一般式(Ⅰ)で示される反復単位を有する上記した少なくとも1種のポリチオフェンのほかに、さらなる導電性ポリマー、たとえばポリアニリンまたはポリピロールも含有するものを含み得る。

【 0 0 2 6 】

一般式(Ⅰ)で示される反復単位を有する上記のポリチオフェンの製造は、原則として、欧州特許出願公開第1 122 274号または米国特許第5,111,327号に記載されている。

対応するモノマー化合物の重合は、適当な溶媒中で適当な酸化剤を用いて通常行われる。適当な酸化剤の例は、鉄(Ⅲ)塩、特に FeCl_3 、並びに芳香族および脂肪族スルホン酸の鉄(Ⅲ)塩、 H_2O_2 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 KMnO_4 、アルカリ金属過ホウ酸塩、並びにアルカリ金属若しくはアンモニウム過硫酸塩、またはこれら酸化剤の混合物である。さらなる適当な酸化剤は、例えば“Handbook of Conducting Polymers”(Skotheim, T.A. 編), Marcel Dekker: ニューヨーク, 1986年, 第1巻, 46-57 に記載されている。特に好ましい酸化剤は、 FeCl_3 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ および $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ またはそれらの混

10

20

30

40

50

合物である。重合は、好ましくは - 20 ~ 100 の反応温度で行われる。特に好ましいものは、20 ~ 100 の反応温度である。次いで反応溶液は、所望により少なくとも1種のイオン交換体で処理される。

【0027】

適当な溶媒は、例えば極性溶媒、例えば水、アルコール、例えばメタノール、エタノール、2-プロパノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコール、グリセロール、またはこれらの混合物である。また適当なものは、脂肪族ケトン、例えばアセトンおよびメチルエチルケトン、脂肪族ニトリル、例えばアセトニトリル、脂肪族および環式アミド、例えば*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)および1-メチル-2-ピロリドン(NMP)、エーテル、例えばテトラヒドロフラン(THF)、並びにスルホキシド、例えばジメチルスルホキシド(DMSO)、またはこれら溶媒の相互との若しくは先に明記した溶媒との混合物である。

10

【0028】

一般式(1)で示される反復単位を有するポリチオフェンを製造するための、対応するモノマー化合物は知られている。それらの製造は、例えば Chevrot ら, *J. Electroanal. Chem.* 1998年, 443, 217-226、Leclerc ら, *Adv. Mater.* 1997年, 9, 1087-1094 および Reynolds ら, *Polymer Preprints* 1997年, 38 (2), 320 に記載されている。

生ずるポリチオフェンは、極性溶媒または溶媒混合物に容易に溶解する。

【0029】

本発明の組成物は、 $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ または $\text{COO}^- \text{M}^+$ 基を有する少なくとも1種のさらなるポリマーを含有する。本発明の範囲内の $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ または $\text{COO}^- \text{M}^+$ 基を有する適当なポリマーは、好ましくは、完全に共役した主鎖を有さないものである(以下で、簡単に非共役とも呼ばれる)。好ましくはこれらのポリマーは、極性溶媒、例えば水、アルコール、例えばメタノール、エタノール、2-プロパノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコール、グリセロール、脂肪族ケトン、例えばアセトンおよびメチルエチルケトン、脂肪族ニトリル、例えばアセトニトリル、脂肪族および環式アミド、例えば*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)および1-メチル-2-ピロリドン(NMP)、エーテル、例えばテトラヒドロフラン(THF)、並びにスルホキシド、例えばジメチルスルホキシド(DMSO)、またはこれら

20

30

【0030】

例として挙げるることができる $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ または $\text{COO}^- \text{M}^+$ 基を有する適当なポリマーは、ポリマーカルボン酸、例えばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸若しくはポリマレイン酸、またはポリマースルホン酸、例えばポリスチレンスルホン酸およびポリビニルスルホン酸である。また適当なものは、ビニルカルボン酸およびビニルスルホン酸と、他の重合性モノマー、例えばアクリル酸エステルおよびスチレンとのコポリマー、または部分弗化若しくは過弗化 $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ 若しくは $\text{COO}^- \text{M}^+$ 基を有するポリマーである。特に適当なものは、ポリスチレンスルホン酸、ポリ(スチレンスルホン-コマレイン酸)、ポリ(ビニルスルホン酸)、またはスルホン酸の基および CF_2 基を有する市販ポリマー、例えば Nafion(商標)(テトラフルオロエチレンとポリ(ヘキサフルオロプロピレンオキシド)モノ(テトラフルオロビニルスルホン酸)エーテルのトリフルオロビニルエーテルとのコポリマー)である。

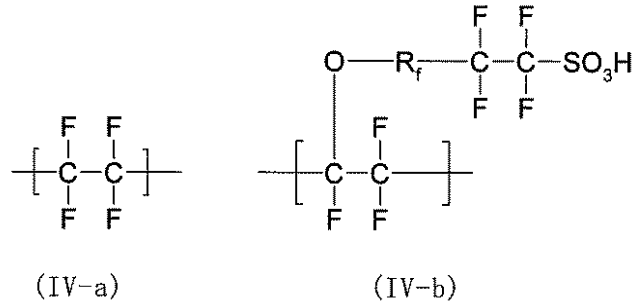
40

【0031】

好ましい実施態様において本発明の組成物は、 $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ または $\text{COO}^- \text{M}^+$ 基を有する少なくとも1種のポリマーとして、 $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ または $\text{COO}^- \text{M}^+$ 基を有する部分弗化または過弗化ポリマーを含有する。

そのような部分弗化または過弗化 $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ または $\text{COO}^- \text{M}^+$ 基を有するポリマーは、例えば式(IV-a)および(IV-b)：

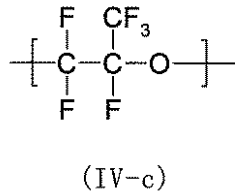
【化7】



10

〔式中、 R_f は、少なくとも1個、好ましくは1～30個の式(IV-c)：

【化8】



で示される反復単位を有する基を示す。]

で示される反復単位を有するものである。

20

そのような過弗化ポリマーは、例えば商品名 Nafion(商標)で市販されているポリマー、または溶解形態で商品名 Liquion(商標)で市販されているポリマーである。

【0032】

特に好ましい実施態様において本発明の組成物は、Nafion(商標)(テトラフルオロエチレンとポリ(ヘキサフルオロプロピレンオキシド)モノ(テトラフルオロビニルスルホン酸)エーテルのトリフルオロビニルエーテルとのコポリマー)を、 $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ または $\text{COO}^- \text{M}^+$ 基を有する少なくとも1種のポリマーとして含有する。

さらなる好ましい実施態様において本発明の組成物は、 $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ または $\text{COO}^- \text{M}^+$ 基を有する少なくとも2種のポリマーを含有する。特に好ましい実施態様において本発明の組成物は、Nafion(商標)およびポリスチレンスルホン酸(PSS)を、 $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ または $\text{COO}^- \text{M}^+$ 基を有するポリマーとして含有する。

30

【0033】

ポリ酸の分子量は、好ましくは1,000～2,000,000、特に好ましくは2,000～500,000である。ポリ酸またはそれらのアルカリ金属塩、例えばポリスチレンスルホン酸およびポリアクリル酸は、市販されており、しかしながらまたは既知の方法により製造することもできる(例えば Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第E 20巻 Makromolekulare Stoffe, 第2部, (1987年), p. 1141 以下を参照されたい)。

【0034】

本発明の組成物は、一般式(1)で示される反復単位を有するポリチオフェンの1質量部に対して、好ましくは1～30質量部、特に好ましくは2～15質量部の $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ または $\text{COO}^- \text{M}^+$ 基を有するポリマーまたは複数のポリマーを含有する。最も好ましくは本発明の組成物は、一般式(1)で示される反復単位を有するポリチオフェンまたは複数のポリチオフェンおよび $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ または $\text{COO}^- \text{M}^+$ 基を有するポリマーまたは複数のポリマーを、1対2(1:2)～1対15(1:15)、特に1対3(1:3)～1対15(1:15)のポリチオフェン対 $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ または $\text{COO}^- \text{M}^+$ 基を有するポリマーの質量比で含有する。

40

このポリチオフェン対 $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ または $\text{COO}^- \text{M}^+$ 基を有するポリマーの比は、2つの成分を混合することにより直接に調節することができる。

【0035】

さらに本発明の組成物は、好ましくは少なくとも1種の極性希釈剤を含有し得る。本発

50

明の範囲内の極性希釈剤（溶媒）は、 $16 \text{ MPa}^{1/2}$ およびそれ以上、好ましくは $19 \text{ MPa}^{1/2}$ およびそれ以上の溶解パラメーターを有する希釈剤を意味すると解釈される。溶解パラメーターの測定は、たいてい標準温度（ 20°C ）で行われる。溶解パラメーターの測定および計算のために、J. Brandrup et al., Polymer Handbook, 第4版, 1999年, VII/675 - VII/688 を参照されたい。溶解パラメーターは、例えば J. Brandrup et al., Polymer Handbook, 第4版, 1999年, VII/688 - VII/697 で表にされている。好ましい極性希釈剤は、水、アルコール、例えばメタノール、エタノール、2-プロパノール、n-プロパノール、n-ブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコール、グリセロール、脂肪族ケトン、例えばアセトンおよびメチルエチルケトン、脂肪族ニトリル、例えばアセトニトリル、脂肪族および環式アミド、例えばN,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）および1-メチル-2-ピロリドン（NMP）、エーテル、例えばテトラヒドロフラン（THF）、並びにスルホキッド、例えばジメチルスルホキッド（DMSO）、またはこれらを含む混合物である。特に好ましい極性溶媒は、水、アルコールまたはこれらを含む混合物であり、最も好ましいものは、水、メタノール、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール若しくはn-ブタノールまたはこれらを含む混合物である。

【0036】

少なくとも1種の極性希釈剤を含むそのような新規組成物は、好ましくは、99.99~80質量%、特に好ましくは99.8~95質量%の極性希釈剤を含有し、0.01~20質量%、特に好ましくは0.2~5質量%の固形分を有する、即ちそれらは、合計で0.01~20質量%、特に好ましくは0.2~5質量%のポリチオフェン、 $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ または $\text{COO}^- \text{M}^+$ 基を有するポリマー、および任意にさらなる成分、例えば結合剤、架橋剤および/または界面活性剤を、溶解および/または分酸形態で含有する。

【0037】

少なくとも1種の極性希釈剤を含む新規組成物の 20°C での粘度は、典型的に希釈剤の粘度および $200 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ の間、好ましくは $< 100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ である。

望ましい固形分および必要な粘度を調節するために望ましい量の希釈剤を、組成物から蒸留により、好ましくは真空中で、または他の方法、例えば濾過により除去することができる。

【0038】

有機ポリマー結合剤および/または有機低分子量架橋剤または界面活性剤も、本発明の組成物に添加することができる。適当な結合剤は、例えば欧州特許出願公開第564 911号に記載されている。例として、ポリビニルカルバゾール、シラン、例えば Silquest (商標) A187 (OSi specialities)、または界面活性剤、例えば弗化界面活性剤 FT 248 (Bayer AG、パーフルオロオクチルスルホン酸のテトラエチルアンモニウム塩)を挙げることができる。

組成物は、好ましくは欧州特許出願公開第991 303号に記載されているような限度内における少量のみのイオン性不純物を含有する。好ましくは組成物は、 1000 ppm 未満のイオン性不純物を含有する。

【0039】

本発明の組成物を、様々な方法で製造することができる。例えば少なくとも1種のポリチオフェンと、 $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ または $\text{COO}^- \text{M}^+$ 基を有する少なくとも1種のポリマーとを混合し、任意に少なくとも1種の希釈剤をこの混合物に添加し、好ましくはそれを少なくとも1種の希釈剤中に完全または部分的に溶解させることができる。少なくとも1種のポリチオフェンをあらかじめ少なくとも1種の希釈剤に溶解させ、 $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ または $\text{COO}^- \text{M}^+$ 基を有する少なくとも1種のポリマーをあらかじめ少なくとも1種の希釈剤に溶解させ、次いで2つの溶液を混合することもできる。次いで希釈剤または複数の希釈剤を、任意にこの混合物から完全または部分的に、例えば蒸留または他の方法により除去することができる。まずポリチオフェンまたは複数のポリチオフェンを少なくとも1種の適当な溶媒中において少なくとも1種の適当な酸化剤で対応するモノマー化合物を重合することによ

10

20

30

40

50

り製造することによって、本発明の組成物を製造するということもでき、その中で溶媒は上で列挙した極性希釈剤の1つに相当するか、または溶媒の適切な交換またはさらなる溶媒の添加を、重合完了後に行うことができる。任意に少なくとも1種の希釈剤中に同様に溶解している $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ または $\text{COO}^- \text{M}^+$ 基を有する少なくとも1種のポリマーを、次いでポリチオフェン溶液と混合することができ、この溶液に添加することができる。次いで希釈剤または複数の希釈剤を、任意にこの混合物から完全または部分的に除去することができる。

【0040】

驚くべきことに本発明の組成物は、EL装置、有機太陽電池、有機レーザーダイオード、有機薄膜トランジスタまたは有機電界効果トランジスタ中において正孔注入または正孔輸送層を製造するために、および電極または導電性被覆を製造するために際立って適している。

10

従って本発明は、EL装置中において正孔注入層を製造するための、および電極または導電性被覆を製造するための本発明の組成物の使用も規定する。

【0041】

特に本発明の組成物を含有する正孔注入層を有するEL装置は、高いルミノシティ（光度）および既知のEL装置よりも有意に長い有効寿命により特徴づけられる。

従って本発明は、本発明の組成物を基礎とする正孔注入層を含むEL装置も提供する。好ましいものは、任意に少なくとも1つが任意に透明の基材上に取り付けられている少なくとも2つの電極、2つの電極の間の少なくとも1つのエミッタ層、および2つの電極の1つとエミッタ層との間の少なくとも1つの正孔注入層を含み、正孔注入層が、本発明の組成物を含有することを特徴とするEL装置である。

20

【0042】

多くの大面積EL装置、例えば大面積エレクトロルミネセンスディスプレイ要素の製造において、少なくとも1つの導電性電極が透明および導電性物質からなる場合、それは有利である。そのような透明および導電性電極物質として適当なものは、例えば：

- a) 金属酸化物、例えばインジウム-スズ酸化物 (ITO)、酸化スズ (NESA)、ドープ酸化スズ、ドープ酸化亜鉛など、
- b) 半透明金属膜、例えばAu、Pt、Ag、Cuなど、
- c) 半透明導電性ポリマー、例えばポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロールなど

30

【0043】

上で列挙した透明および導電性物質の1つからならない電極の場合、それは、好ましくは金属電極、特に金属カソードである。

金属カソードのために適当な物質は、電気光学構造物のために商業的に使用され、当業者に知られているものである。金属カソードとして適当なものは、好ましくは低い仕事関数を有する金属、例えばMg、Ca、Ba、または金属塩、例えばLiFのものである。

【0044】

任意に透明の基材として適当なものは、例えばガラス、非常に薄いガラス（フレキシブルガラス）、またはプラスチック、好ましくはプラスチックフィルムである。

40

特に適当なプラスチックは、ポリカーボネート、ポリエステル、例えばPETおよびPEN（ポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレンジカルボキシレート）、コポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレンまたは環式ポリオレフィンおよび環式オレフィンコポリマー（COC）、水添スチレンポリマーまたは水添スチレンコポリマーである。

適当なポリマー基材は、例えばポリエステルフィルム、住友からのPESフィルムまたはBayer AGからのポリカーボネートフィルム（Makrofol（商標））のようなフィルムであり得る。

【0045】

50

接着剤層は、基材および電極の間に配置され得る。適当な接着剤は、例えばシランである。好ましいものは、エポキシシラン、例えば3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (Silquest(商標) A187、OSi specialities) である。親水性の表面特性を有する他の結合剤も使用することができる。例えばPEDT: PSSの薄膜が、PEDTのために適当な接着剤として記載されている (Hohnholz ら, Chem. Commun. 2001年, 2444-2445)。

【0046】

本発明のEL装置のエミッタ層は、少なくとも1種のエミッタ物質を含有する。適当なエミッタ物質は、電気光学構造物のために商業的に使用され、当業者に知られているものである。適当なエミッタ物質は、好ましくはポリフェニレンビニレンおよび/またはポリフルオレンのような共役ポリマー、例えば国際公開第90/13148号に記載されているポリパラフェニレンビニレン誘導体およびポリフルオレン誘導体、または低分子量エミッタの群からのエミッタ(専門家の間で「小分子」とも呼ばれる。)、例えばアルミニウム錯体、例えばトリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム(Alq_3)、蛍光染料、例えばキナクリドン、またはりん光エミッタ、例えば $Ir(ppp)_3$ である。エミッタ物質は、例えば独国特許出願公開第196 27 071号に記載されている。

10

【0047】

上で列挙した層に加えて、さらなる機能層、例えばさらなる電荷注入、例えば電子注入、電荷輸送または電荷遮断中間層が、そのようなエレクトロルミネセンス層構造物(EL装置)中に含有され得る。そのような層複合物は当業者に知られており、例えばJ.R. Sheats ら, Science 273, (1996年), 884 に記載されている。層は、複数の機能も行い得る。例えば上で列挙したエミッタ物質は、正孔輸送中間層と共同して正孔注入およびエミッタ層の間で使用することができる(例えば米国特許第4,539,507号および米国特許第5,150,006号参照)。

20

【0048】

そのようなEL装置の基本的な製造は、当業者に知られている。それらを、例えば溶液から電極を適用することにより、または基材上への蒸着により製造することができる。例えば金属酸化物電極または半透明の金属膜電極は、好ましくは蒸着により適用され、一方で半透明の導電性ポリマー電極は、好ましくは溶液から基材に適用される。接着剤を、任意に、蒸着によりまたは溶液から、電極物質の基材への適用前に適用することができる。電極物質で被覆された基材のいくつかの例はまた、既に市販されている(例えばK-ガラス、ITO被覆ガラス基材)。次いで正孔注入層を電極に適用することができ、これは、本発明の組成物を含有する正孔注入層を有する本発明のEL装置の場合に、有利には溶液から行われる。次いでさらなる層が、使用物質に応じて溶液からまたは蒸着により、個々の層を省略し得ることを心に留めておきながら導入部で明記した順序で、正孔注入層に適用される。次いで層装置は接触および封入される。

30

【0049】

本発明の組成物を含有する正孔注入層の製造は、既知の技術により行われる。このために、任意に溶媒中の本発明の組成物は、膜として、電極、好ましくはベース電極に適用される。適当な溶媒は、上で明記した極性希釈剤、好ましくは水、アルコール、または後者の混合物である。適当なアルコールは、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノールおよびn-ブタノールである。

40

これらの溶媒の使用は、正孔注入層が損なわれずに、有機溶媒、例えば芳香族または脂肪族炭化水素混合物からさらなる層を適用し得るという利点を有する。

【0050】

任意に溶媒中の本発明の組成物は、スピン塗布、キャストリング、ナイフ塗布、加圧塗布、カーテンキャストリングなどのような技術により電極に均一に分布させることができる。次いで層を、室温または300 までの温度、好ましくは100 ~ 200 の温度で乾燥させることができる。

任意に溶媒中の本発明の組成物はまた、好ましくはインクジェット塗布のような技術に

50

より構造化様式で適用することができる。この技術は当業者に知られており、水溶性および分散ポリチオフェン、例えば3,4-ポリエチレンジオキシチオフェン：ポリスチレンスルホン酸（PEDT：PSS）の使用と共に、例えば Science, 第279巻, 1135, 1998年、および独国特許出願公開第198 41 804号に記載されている。

【0051】

任意に溶媒中の本発明の組成物は、好ましくは適用前にフィルターにより濾過される。

特に良好に濾過することができる組成物は、例えば一般式(1)で示される反復単位を有するポリチオフェン1質量部に対して、好ましくは1~30質量部、特に好ましくは2~15質量部の $SO_3^-M^+$ または COO^-M^+ 基を有するポリマーが使用される場合に得られ、最も好ましくは本発明の組成物は、一般式(1)で示される反復単位を有するポリチオフェンおよび $SO_3^-M^+$ または COO^-M^+ 基を有するポリマーを、1対2~1対15のポリチオフェン対 $SO_3^-M^+$ または COO^-M^+ 基を有するポリマーの質量比で含有する。

【0052】

正孔注入層の厚さは、例えば3~500nm、好ましくは10~200nmである。

本発明の組成物を含有する正孔注入層のEL装置の特性に対する作用を、そのような本発明のEL装置の特別なアセンブリにおいて試験することができる。このために正孔注入層は、スピン塗布機により化学的洗浄された湿潤ITO基材に適用される。次いでその層を、100~200で5分間乾燥させる。膜厚は20~300nmである。スピン速度に応じて、キシレン中のポリフルオレンをベースとするエミッタ物質（Dow Chemical CompanyからのGreen 1300 LUMATION™）の1質量%溶液が、エミッタ層としてスピン遠心作用をかけられる。エミッタ層の厚さは、典型的に60~120nmである。最後にカソードとして、厚さ5nmのBa層が蒸着され、厚さ200nmのAg層がその上に蒸着される。インジウム/スズ酸化物（ITO）アノードおよび金属カソードを接触させることにより、電流/電圧/光束密度の特性ラインが、特性ラインレコーダーにより記録され、校正フォトダイオードおよび有効寿命が測定される。このために、定電流または交流が装置中に通され、電圧および光束密度が時間とともに追跡される。

【0053】

本発明の有機発光ダイオードは、長い有効寿命、高いルミノシティ、低い適用電圧および高い整流比により特徴づけられる。ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)：ポリスチレンスルホン酸（PEDT：PSS）分散体（Baytron(商標) P, H.C. Starck GmbH）から製造された正孔注入層を有する既知の発光ダイオードと比べて、驚くべきことに、本発明の組成物を含有する正孔注入層を有する本発明の有機発光ダイオードの有効寿命は、有意に長いことを見出した。

【実施例】

【0054】

実施例1:

4-(2,3-ジヒドロチエノ[3,4-b][1,4]ジオキシン-2-イルメトキシ)-1-ブタンスルホン酸)反復単位および4-(3,4-ジヒドロ-2H-チエノ[3,4-b][1,4]ジオキセピン-3-イル)-1-ブタンスルホン酸)反復単位を有するポリマー（PEDT-S）の製造

ナトリウム塩としてEDT-S（4-(2,3-ジヒドロチエノ[3,4-b][1,4]ジオキシン-2-イルメトキシ)-1-ブタンスルホン酸80%および4-(3,4-ジヒドロ-2H-チエノ[3,4-b][1,4]ジオキセピン-3-イル)-1-ブタンスルホン酸20%の混合物）17.5gを、保護ガス雰囲気（N₂）下で水350mlに溶解させた。次いでFeCl₃ 25.6gを添加した。次に溶液を、室温（=RT、23）で2時間攪拌し、次いで100で12時間加熱し、RT（室温）に冷却した後に処理した。このために溶液を、水で約3質量%に希釈し、各60gのLewatit(商標) S 100（Bayer Chemicals AGからのカチオン交換体）およびLewatit(商標) MP 62（Bayer Chemicals AGからのアニオン交換体）を用いて23で4時間攪拌することにより脱イオン処理した。この手順を、さらに3回繰り返した。

固形分含有量：1.45質量％
 鉄含有量：1.7ppm
 ナトリウム含有量：32ppm
 スルフェート含有量：15ppm
 塩化物含有量：<10ppm

【0055】

使用したPEDT-Sのナトリウム塩を、Baytron(商標) MOH VP CH 8020 (2,3-ジヒドロチエノ[3,4-b][1,4]ジオキシン-2-イル-メタノール80%および3,4-ジヒドロ-2H-チエノ[3,4-b][1,4]ジオキセピン-3-オール20%の混合物、H.C. Starck GmbH) から、Chevrot らにより J. Electroanal. Chem. 1998年, 443, p.217 - 226 に記載されている手順と同様に製造した。D₂O中の¹H-NMRによれば生成物は、各場合にナトリウム塩として、4-(2,3-ジヒドロチエノ[3,4-b][1,4]ジオキシン-2-イルメトキシ)-1-ブタンスルホン酸80%、および4-(3,4-ジヒドロ-2H-チエノ[3,4-b][1,4]ジオキセピン-3-イル)-1-ブタンスルホン酸20%からなる。

10

【0056】

実施例2.1:

実施例1により製造した固形分1.45質量%を有するPEDT-S溶液20gを、低級脂肪族アルコールおよび水の混合物中のNafion(商標)の4.78質量%溶液(Nafion(商標)過弗化イオン交換樹脂、低級脂肪族アルコール/H₂O中5質量%溶液、CAS-No. 66796-30-3、Aldrich オーダー No. 27,470-4、測定固形分4.78質量%)36.4gと混合する。PEDT-S対Nafion(商標)の質量比は、この溶液において1:6である。

20

【0057】

実施例2.2:

実施例1により製造した固形分1.45質量%を有するPEDT-S溶液20gを、低級脂肪族アルコールおよび水の混合物中のNafion(商標)の4.78質量%溶液(Nafion(商標)過弗化イオン交換樹脂、低級脂肪族アルコール/H₂O中5質量%溶液、CAS-No. 66796-30-3、Aldrich オーダー No. 27,470-4、測定固形分4.78質量%)15.17gと混合する。PEDT-S対Nafion(商標)の質量比は、この溶液において1:2.5である。

【0058】

実施例2.3:

実施例1からのPEDT-S溶液を、異なる量でのH₂O中のポリスチレンスルホン酸(PSS)溶液(HAPPS VP AI 4061、固形分5.88質量%、H.C. Starck GmbH)と混合する。

30

【表1】

質量比 PEDT-S:PSS	工程2のための溶液組成
1:1	固形分1.45質量%を有するPEDT-S溶液 21.1 g 固形分5.88質量%を有するPSS溶液 5.2 g
1:2.5	固形分1.45質量%を有するPEDT-S溶液 10.55 g 固形分5.88質量%を有するPSS溶液 6.37 g
1:6	固形分1.45質量%を有するPEDT-S溶液 10.55 g 固形分5.88質量%を有するPSS溶液 15.61 g

40

【0059】

実施例3:

実施例2.1からの本発明の組成物を、有機発光ダイオード(OLED)を構成するために使用する。OLEDの製造で、以下の手順を採用する:

1. ITO被覆基材の洗浄

ITO被覆ガラス(Merck Balzers AG、FL、Part. No. 253 674 X0)を、寸法50mm×50mmの片(基材)に切断する。次いで基材を、超音波バス内において3%のムカ

50

ゾル(mucosal)水溶液中で15分間洗浄する。この後に基材を蒸留水ですすぎ、遠心機内で遠心脱水する。このすすぎおよび脱水手順を10回繰り返す。ITO被覆面を、被覆直前に、UV/オゾン反応器(PR-100、UVP Inc.、ケンブリッジ、GB)内で10分間洗浄する。

【0060】

2. 正孔注入層の適用

実施例2.1からの本発明の混合物約10mlを濾過する(Millipore HV、 $0.45\mu\text{m}$)。洗浄したITO被覆基材をペイント適用遠心機に置き、濾過した溶液を、基材のITO被覆面上に分布させる。次いで上澄み溶液を、プレートを1200rpmで30秒間回転させることにより振り落とす。この後に被覆基材を、ホットプレート上において200

10

で5分間乾燥させる。膜厚は85nmである(Tencor、Alphastep 500)。

【0061】

3. エミッタ層の適用

エミッタ Green 1300 LUMATION™ (Dow Chemical Company)の1質量%キシレン溶液5mlを濾過し(Millipore HV、 $0.45\mu\text{m}$)、乾燥した正孔注入層に分布させる。このおよび全てのさらなるプロセス工程を、純粋窒素雰囲気(不活性ガスグローブボックスシステム、M.Braun、ガルヒンク(Garching))中で行う。正孔注入層を、先にグローブボックス内において200でさらに5分間、後乾燥させる。次いでエミッタ層の上澄み溶液を、プレートを400rpmで30秒間回転させることにより振り落とす。この後に被覆基材を、ホットプレート上において130で15分間乾燥させる。全膜厚は185nm

20

である。

【0062】

4. 金属カソードの適用

金属カソードを、エミッタ層上に蒸着させる。基材を、有孔マスク(孔直径2.5mm)上にエミッタ層を下にして一緒に置く。厚さ5nmのBa層および厚さ200nmのAg層を、連続に2つの蒸着ポートから圧力 $p = 10^{-3}\text{Pa}$ で蒸着させる。蒸着速度は、Baに対して10/秒およびAgに対して20/秒である。

【0063】

5. OLEDの特性決定

有機LEDの2つの電極を、電気リードを介して電圧源に接続(接触)する。正極をITO電極に、負極を金属電極に接続する。OLED電流およびエレクトロルミネセンス強度の電圧に対する依存性(フォトダイオード(EG&G C30809E)による測定)を記録する。次いで有効寿命を、定電流 $I = 0.39\text{mA}$ ($8\text{mA}/\text{cm}^2$)を装置中に通し、時間とともに電圧および光度を追跡することにより測定する。全てのOLED特性決定を、グローブボックス内における不活性条件下で行う。

30

【0064】

比較例3.1

正孔注入層としてポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸を有するOLEDの製造:

プロセス工程2において以下を変えて、実施例3と同様の手順を行う:

40

2. 正孔注入層の適用

あらかじめカラムクロマトグラフィーにより脱塩した1.3%のポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸溶液(Baytron(商標)P、TP A14083、製造業者 H.C. Starck GmbH)約10mlを、濾過した(Millipore HV、 $0.45\mu\text{m}$)。次いでITO被覆基材をペイント適用遠心機に置き、濾過した溶液を、基材のITO被覆面上に分布させる。次いで上澄み溶液を、プレートを1500rpmで30秒間にわたって回転させることにより振り落とす。この後に被覆基材を、ホットプレート上において200で5分間乾燥させる。膜厚は85nmである。

【0065】

プロセス工程4による金属カソードの適用を、比較可能性を確保するために実施例3か

50

らの層構造物と共同に行った。

【表 2】

実施例 3 および比較例 3.1 からの OLED の特性決定の結果：

	t = 0		t = 800 時間	
	U/[V]	L/[相対単位]	U/[V]	L/[相対単位]
実施例 3 からの OLED	3.57	1.83	4.25	1.63
比較例 3.1 からの OLED	3.67	1.74	4.46	0.59

【0066】

有効寿命試験の開始時 (t = 0) での電圧 U および光度 L (フォトダイオード電流として測定) を、定電流負荷 I = 8 mA / cm² 下で 800 時間後 (t = 800 時間) の対応する値と比較する。

2 つの OLED の比較は、本発明の組成物を含有する正孔注入層を有する実施例 3 からの本発明の OLED が、既知物質 (PEDT- PSS) の正孔注入層を有する比較例 3.1 からの OLED よりも、運転において有意に長い有効寿命を有することを示す。

【0067】

実施例 4 :

実施例 2.1 からの本発明の組成物を、有機発光ダイオード (OLED) を構成するために使用する。

OLED の製造で、プロセス工程 1、4 および 5 において以下の違いを有する、実施例 3 と同様の手順を採用する :

全表面が被覆された ITO 基材 (実施例 3、プロセス工程 1 参照) の代わりに、構造化 ITO 基材を使用する。ITO 構造物は、相互から絶縁された幅 2.0 mm のストリップからなる。ITO の構造化を、通常の写真レジスト技術、その後 FeCl₃ 溶液中でのエッチングにより行った。

【0068】

有孔マスク (実施例 3、プロセス工程 4 参照) を使用する代わりに、金属カソードを、ITO ストリップに垂直に整列するストリップマスクを通して蒸着させる。ストリップ幅は 2 mm である。2 つの電極の交差点での活性発光領域は、4 mm² である。

定電流および直流での操作 (DC 操作) (実施例 3、プロセス工程 5 参照) の代わりに、特別な交流電圧を、有効寿命測定のために装置に適用する。交流電圧の周波数は 100 Hz である。640 μA の定電流が正の半波中に流れ、一方で -10 V の電圧を、負の半波中に適用する。正対負の半波のサイクル比は 50 : 50 である。積分領域の電流密度は 8 mA / cm² である。

【0069】

比較例 4.1

正孔注入層としてポリエチレンジオキシチオフェン / ポリスチレンスルホン酸を有する OLED の製造 :

プロセス工程 2 において以下を変えて、実施例 4 と同様の手順を行う :

2. 正孔注入層の適用

1.3 % のポリエチレンジオキシチオフェン / ポリスチレンスルホン酸溶液 (Baytron (商標) P、TP Al4083、1 : 6 の PEDT : PSS 質量比、製造業者 H.C. Starck GmbH) 約 10 ml を、濾過した (Millipore HV、0.45 μm)。次いで ITO 被覆基材をペイント適用遠心機に置き、濾過した溶液を、基材の ITO 被覆面上に分布させる。次いで上澄み溶液を、プレートを 1500 rpm で 30 秒間回転させることにより遠心分離する。この後に被覆基材を、ホットプレート上において 200 °C で 5 分間乾燥させる。膜厚は 85 nm である。

【0070】

比較例 4.2

10

20

30

40

50

正孔注入層としてポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸を有する OLED の製造：

プロセス工程 2 において以下を変えて、比較例 4.1 と同様の手順を行う：

2. 正孔注入層の適用

あらかじめカラムクロマトグラフィーにより脱塩した 1.3 % のポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸溶液 (Baytron(商標) P、TP A14083、1 : 6 の PEDT : PSS 質量比、製造業者 H.C. Starck GmbH) 約 10 ml を、濾過した (Millipore HV、0.45 μm)。次いで ITO 被覆基材をペイント適用遠心機に置き、濾過した溶液を、基材の ITO 被覆面上に分布させる。次いで上澄み溶液を、プレートを 1500 rpm で 30 秒間回転させることにより遠心分離する。この後に被覆基材を、ホットプレート

10

【0071】

プロセス工程 4 による、実施例 4、比較例 4.1 および 4.2 からの層構造物の金属カソードの適用を、比較可能性を確保するために、共同のプロセス工程で行った。

【表 3】

実施例 4 並びに比較例 4.1 および 4.2 からの OLED の特性決定の結果：

	t = 0		t = 800 時間	
	U/[V]*)	L/[相対単位]	U/[V]*)	L/[相対単位]
実施例 4 からの OLED	4.12	2.07	4.25	1.88
比較例 4.1 からの OLED	4.11	1.45	4.74	0.36
比較例 4.2 からの OLED	4.24	1.55	4.84	0.45

20

*) 正の半波中で測定

【0072】

本発明の組成物を含有する正孔注入層を有する本発明の EL 装置 (実施例 4 からの OLED) は、パルス電気制御下でもより効率的であると判明し、既知物質 PEDT-PSS の正孔注入層を有する EL 装置 (比較例 4.1 および 4.2 からの OLED) よりも有意に長い有効寿命を有する。

従って本発明の OLED 中において正孔注入層として本発明の組成物を使用することは、既知の物質 (PEDT : PSS) の正孔注入層を含有する OLED と比べて、操作において有意により長い OLED の有効寿命を導くことが分かる。

30

【0073】

実施例 5.1 :

実施例 2.1 からの本発明の組成物を、有機発光ダイオード (OLED) を構成するために使用する。OLED の製造で、実施例 3 と同じ手順を採用する。

【0074】

実施例 5.2 :

実施例 2.2 からの本発明の組成物を、有機発光ダイオード (OLED) を構成するために使用する。OLED の製造で、プロセス工程 2 において実施例 2.2 からの本発明の組成物を使用すること以外は、実施例 5.1 と同様の手順を採用する。

40

【0075】

比較例 5.3

正孔注入層としてポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸 (PEDT : PSS) を有する OLED の製造：

プロセス工程 2 において以下を変えて、実施例 5.1 と同様の手順を行う：

2. 正孔注入層の適用

2.8 % のポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸溶液 (Baytron(商標) P、TP CH8000、1 : 20 の PEDT : PSS 質量比、製造業者 H.C. Starck GmbH) 約 10 ml を、濾過する (Millipore HV、0.45 μm)。次いで ITO 被覆基材をペ

50

イント適用遠心機に置き、濾過した溶液を、基材のITO被覆面上に分布させる。次いで上澄み溶液を、プレートを1000rpmで30秒間回転させることにより遠心分離する。この後に被覆基材を、ホットプレート上において200℃で5分間乾燥させる。膜厚は85nmである。

【0076】

プロセス工程4による、実施例5.1、実施例5.2および比較例5.3からの層構造物の金属カソードの適用を、比較可能性を確保するために共同のプロセス工程で行った。

【表4】

実施例5.1および5.2並びに比較例5.3からのOLEDの特性決定の結果:

	t = 0		t = 500 時間	
	U/[V]	L/[相対単位]	U/[V]	L/[相対単位]
実施例5.1からのOLED	3.49	1.57	4.20	1.41
実施例5.1からのOLED	3.58	1.72	4.59	1.19
比較例5.3からのOLED	3.68	1.68	4.82	0.54

10

【0077】

有効寿命試験の開始時 (t = 0) での電圧Uおよび光度L (フォトダイオード電流として測定) を、定電流負荷 I = 8 mA / cm² で500時間後 (t = 500時間) の対応する値と比較する。

20

実施例5.1および5.2からの本発明の2つのOLEDは、正孔注入層中で既知物質PEDT:PSSを有する比較例5.3からのOLEDよりも長い有効寿命を有する。正孔注入層を製造するために実施例2.1からの本発明の組成物 (1 : 6 のPEDT-S対Nafion(商標)質量比) を使用することが、実施例2.2からの本発明の組成物 (1 : 2.5 のPEDT-S対Nafion(商標)質量比) を使用するときよりも、運転において、得られる本発明のEL装置のさらに長い有効寿命を導くことも分かる。

【0078】

実施例6

実施例2.3からの本発明の組成物を、有機発光ダイオード (OLED) を構成するために使用する。OLEDの製造で、プロセス工程1、2および4において以下を変えて、実施例3と同様の手順を採用する:

30

全表面が被覆されたITO基材 (実施例3、プロセス工程1参照) の代わりに、構造化ITO基材を使用する。ITO構造物は、相互から絶縁された幅2.0mmのストリップからなる。ITOの構造化を、通常の写真レジスト技術、その後にFeCl₃溶液中でのエッチングにより行った。

【0079】

実施例3、プロセス工程2において実施例2.1からの溶液の代わりに、実施例2.3からの溶液を、各場合に使用する。

有孔マスク (実施例3、プロセス工程4参照) を使用する代わりに、金属カソードを、ITOストリップに垂直に整列するストリップマスクを通して蒸着させる。ストリップ幅は1mmである。2つの電極の交差点での活性発光領域は、2mm²である。

40

【0080】

比較例6.1:

さらなるポリマーを加えない実施例1からの溶液を、有機発光ダイオード (OLED) を構成するために使用する。このために実施例1からの固形分を、ロータリーエバポレーターでの蒸発濃縮により5.12質量%に上昇させる (PEDT-S溶液) 。 OLEDの製造で、プロセス工程2においてPEDT-S溶液を使用すること以外は、実施例6と同様の手順を採用する。

【0081】

【表 5】

実施例 6 および比較例 6.1 からの O L E D の特性決定の結果:

質量比 PEDT-S:PSS	プロセス工程 2 のための 溶液組成	U = 8V	
		I [mA/cm ²]	L [相対単位]
PEDT-Sのみ	固形分(S.C.)5.12%を有する PEDT-S溶液	900	$4.3 \cdot 10^{-6}$
1:1	S.C. 1.45質量%を有する PEDT-S溶液 21.1 g S.C. 5.88質量%を有する PSS溶液 5.2 g	900	$8.0 \cdot 10^{-6}$
1:2.5	S.C. 1.45質量%を有する PEDT-S溶液 10.55 g S.C. 5.88質量%を有する PSS溶液 6.37 g	1000	$5.0 \cdot 10^{-5}$
1:6	S.C. 1.45質量%を有する PEDT-S溶液 10.55 g S.C. 5.88質量%を有する PSS溶液 15.61 g	900	$5.1 \cdot 10^{-5}$

10

20

【0082】

装置の領域電流および光度 L を、U = 8 V で比較する。

実施例 6 および比較例 6.1 からの O L E D の比較は、純粋 P E D T - S の正孔注入層を有する O L E D が、実施例 2.3 からの本発明の組成物から製造した正孔注入層を有する O L E D よりも、同等の領域電流での低い発光密度、そして低い効率を有することを示す。さらにその比較は、P E D T - S : P S S の質量比を 1 : 1 から 1 : 2.5 または 1 : 6 に増加させることにより、効率を有意に上昇させることができることを示す。

フロントページの続き

(74)代理人 100088801

弁理士 山本 宗雄

(72)発明者 アンドレアス・エルシュナー

ドイツ連邦共和国45479ミュールハイム、レーダーシュトラッセ6番

(72)発明者 クヌト・ロイター

ドイツ連邦共和国47800クレーフェルト、トルン - プリッカー - シュトラッセ9番

(72)発明者 ペーター・ヴィルフリート・レーフェニツヒ

ドイツ連邦共和国51061ケルン、ピュッツラッハシュトラッセ13番

審査官 阪野 誠司

(56)参考文献 国際公開第2003/054052(WO, A1)

特開2003-297582(JP, A)

特表2006-505099(JP, A)

特開2002-305086(JP, A)

特表2002-524830(JP, A)

特表2002-525390(JP, A)

特表2004-514753(JP, A)

特表2004-532298(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 65/00

C08L 101/00

C08G 61/00

CA/REGISTRY(STN)