

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02010/095618

発行日 平成24年8月23日 (2012.8.23)

(43) 国際公開日 平成22年8月26日 (2010.8.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22 D	3K107
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/14 A	
C09K 11/06 (2006.01)	H05B 33/10	
	H05B 33/22 C	
	C09K 11/06 690	
	審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 36 頁)	

出願番号 特願2011-500611 (P2011-500611)	(71) 出願人 504145342 国立大学法人九州大学 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2010/052287	
(22) 国際出願日 平成22年2月16日 (2010.2.16)	
(31) 優先権主張番号 特願2009-34640 (P2009-34640)	(71) 出願人 000003986 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
(32) 優先日 平成21年2月17日 (2009.2.17)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	
(31) 優先権主張番号 特願2009-76566 (P2009-76566)	(74) 代理人 100068618 弁理士 粵 経夫
(32) 優先日 平成21年3月26日 (2009.3.26)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(74) 代理人 100104145 弁理士 宮崎 嘉夫
(31) 優先権主張番号 特願2009-145756 (P2009-145756)	(74) 代理人 100104385 弁理士 加藤 勉
(32) 優先日 平成21年6月18日 (2009.6.18)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(74) 代理人 100163360 弁理士 伴 知篤
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属微粒子-高分子化合物複合体を含む有機層を有する有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】本発明は、従来の正孔注入層に付随する問題、すなわち、PSSなどのドーパントに由来する不純物の混入がなく、且つ、塗布性など膜形成性に優れた材料より形成された正孔注入層又は正孔輸送層としての働きを有する有機層を有する有機EL素子を提供することを課題とする。

【解決手段】陽極と、陰極と、前記陽極及び陰極の間に介在する発光層とを含み、前記陽極と前記発光層との間に、前記陽極と背食する正孔注入層又は正孔輸送層として形成された有機層を有する有機電界発光素子において、前記有機層が金属微粒子と硬化性官能基を有する分散剤を含むことを特徴とする、有機電界発光素子。

【選択図】図2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極と、陰極と、前記陽極及び陰極の間に介在する発光層とを含み、前記陽極と前記発光層との間に、前記陽極と接触する正孔注入層又は正孔輸送層として形成された有機層を有する有機電界発光素子において、

前記有機層が金属微粒子と硬化性官能基を有する分散剤とを含むことを特徴とする、有機電界発光素子。

【請求項 2】

前記有機層が金属微粒子とジチオカルバメート基を有する分散剤とを含むことを特徴とする、請求項 1 記載の有機電界発光素子。

10

【請求項 3】

前記有機層が金属微粒子と重量平均分子量 500 乃至 5,000,000 のジチオカルバメート基含有高分子化合物との複合体を含むことを特徴とする、請求項 1 又は請求項 2 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 4】

前記有機層は前記複合体が陽極の表面上に定置されるように膜形成されてなる、請求項 1 乃至請求項 3 のうちいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

【請求項 5】

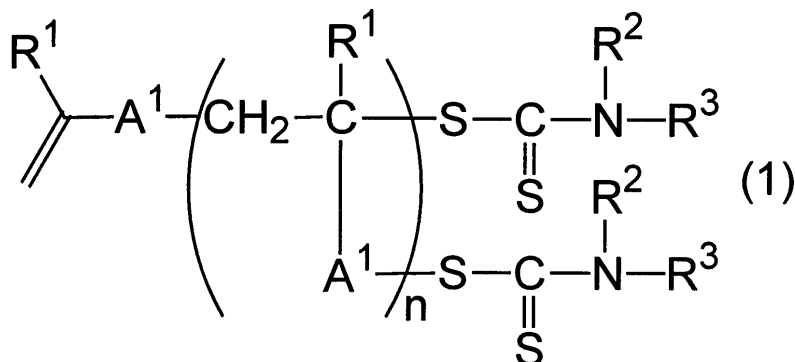
前記金属微粒子が、金、銀、白金及び銅よりなる群より選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする、請求項 1 乃至請求項 4 のうちいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

20

【請求項 6】

前記高分子化合物が、式 (1) :

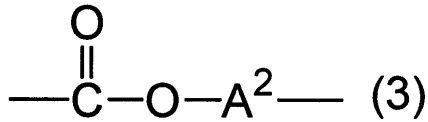
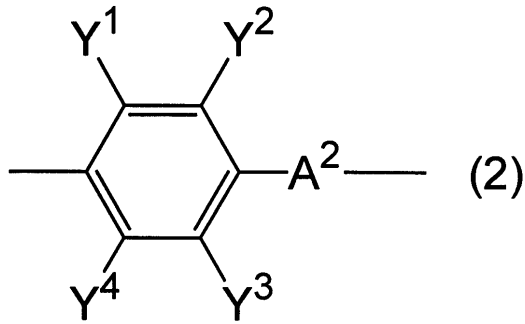
【化 1】



30

(式中、R¹ は水素原子又はメチル基を表し、R² 及び R³ は、それぞれ独立して、炭素原子数 1 乃至 5 のアルキル基、炭素原子数 1 乃至 5 のヒドロキシアルキル基又は炭素原子数 7 乃至 12 のアリーラルキル基を表し、又は、R² と R³ は互いに結合し、窒素原子と共に環を形成していてもよい。A¹ は式 (2) 又は式 (3) :

【化 2】



10

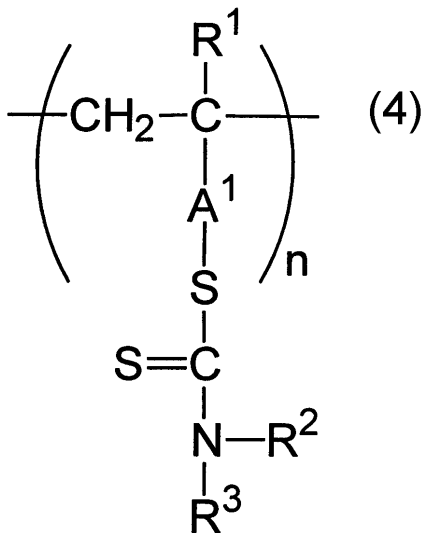
(式中、 A^2 はエーテル結合又はエステル結合を含んでも良い炭素原子数 1 乃至 30 の直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基を表し、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 又は Y^4 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1 乃至 20 のアルキル基、炭素原子数 1 乃至 20 のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシル基又はシアノ基を表す。) を表し、 n は繰り返し単位構造の数であって 2 乃至 100,000 の整数を表す。) で表されるジチオカルバメート基含有分岐状高分子である、請求項 1 乃至請求項 5 のうちいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

20

【請求項 7】

前記高分子化合物が、式 (4) :

【化 3】



30

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 A^1 及び n は前記式 (1) における定義と同義である。) で表されるジチオカルバメート基含有線状高分子である、請求項 1 乃至請求項 5 のうちいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

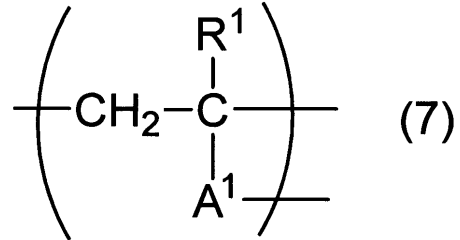
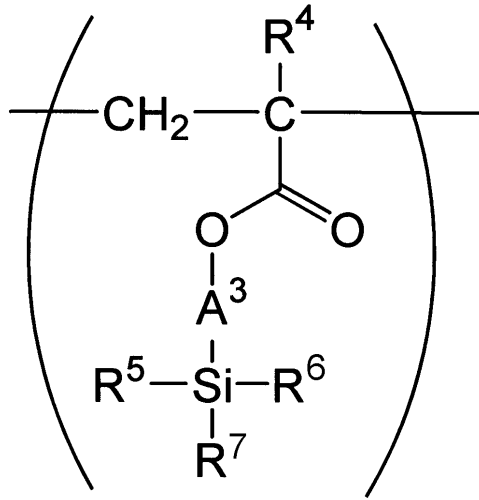
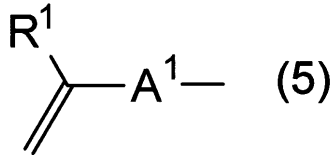
40

【請求項 8】

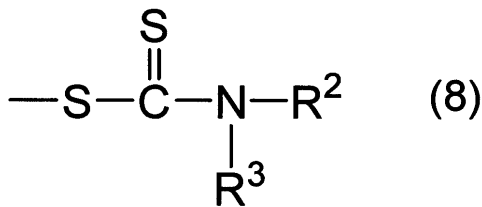
前記高分子化合物が、下記式 (5) で表される構造式を重合開始部位とし、下記式 (6) で表される直鎖状の単位構造と下記式 (7) で表される枝分かれ状の単位構造を含み、末端が下記式 (8) で表される構造を有するものであって、該式 (6) で表される単位構造の総数は 1 乃至 100,000 であり、該式 (7) で表される単位構造の総数は 2 乃至 100,000 であるジチオカルバメート基含有分岐状高分子である、請求項 1 乃至請求項 5 のうちいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

50

【化 4】



10



20

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び A^1 は前記式 (1) における定義と同義であり、 R^4 は水素原子又はメチル基を表し、 R^5 乃至 R^7 は夫々互いに独立して炭素原子数 1 乃至 20 のアルコキシ基を表し、 A^3 はエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数 1 乃至 20 の直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基を表す。)

【請求項 9】

30

基板上に、陽極を形成する工程、

前記陽極の上に正孔注入層又は正孔輸送層としての有機層を形成する工程、並びに

前記有機層より上に発光層及び陰極を形成する工程、

を含む有機電界発光素子の製造方法において、

前記有機層を形成する工程は、金属微粒子と硬化性官能基を有する分散剤を含む薄層を前記陽極の表面上に形成し、続いて、該薄層を光照射して成膜する工程

を含むものであることを特徴とする、有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 10】

40

前記有機層を形成する工程は、金属微粒子とジチオカルバメート基を有する分散剤を含む薄層を前記陽極の表面上に形成し、続いて、該薄層を光照射して成膜する工程を含むものである、請求項 9 記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 11】

前記有機層を形成する工程は、金属微粒子と重量平均分子量 500 乃至 5,000,000 のジチオカルバメート基含有高分子化合物との複合体を含む薄層を前記陽極の表面上に形成し、続いて、該薄層を光照射して成膜する工程を含むものである、請求項 9 又は請求項 10 記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 12】

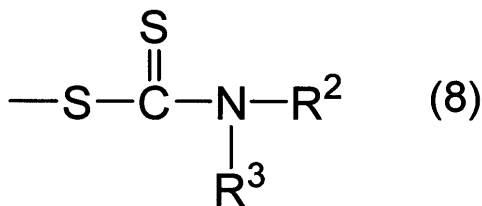
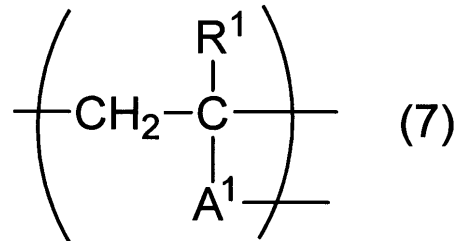
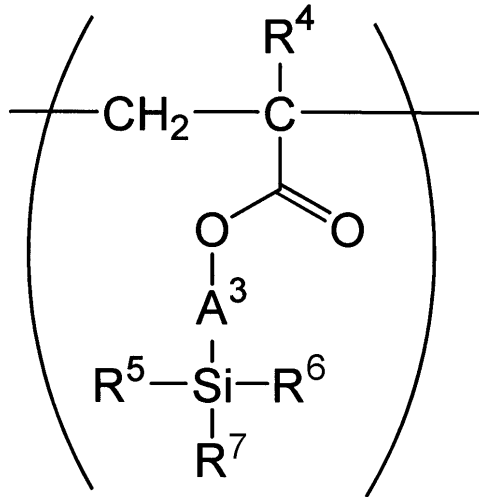
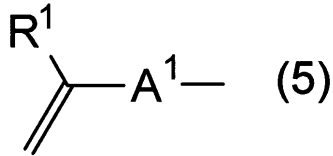
前記有機層を形成する工程において、前記薄層を湿式製膜法にて形成することを特徴とする、請求項 9 乃至請求項 11 のうちいずれか一項に記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 13】

50

下記式(5)で表される構造式を重合開始部位とし、下記式(6)で表される直鎖状の単位構造と下記式(7)で表される枝分かれ状の単位構造とを含み、末端が下記式(8)で表される構造を有するものであって、該式(6)で表される単位構造の総数は1乃至100,000であり、該式(7)で表される単位構造の総数は2乃至100,000である、ジチオカルバメート基含有高分子化合物。

【化5】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び A^1 は前記式(1)における定義と同義であり、 R^4 は水素原子又はメチル基を表し、 R^5 乃至 R^7 は夫々互いに独立して炭素原子数1乃至20のアルコキシ基を表し、 A^3 はエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素原子数1乃至20の直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基を表す。)

【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(有機エレクトロルミネッセンス素子)に関するものであり、より詳細には、金属微粒子とジチオカルバメート基等の硬化性官能基を有する分散剤より形成された金属微粒子-高分子化合物複合体を含む有機層を正孔注入層又は正孔輸送層として有する有機電界発光素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機電界発光素子(以下有機EL素子とも称する)は、少なくとも基板と基板上に陽極、有機発光層、陰極を順次積層した構造であり、電極間に電圧を印加することで、有機発光層を発光させ、陽極又は陰極から透過光として光を取り出す素子のことである。一般には、有機発光層が単独で用いられることは稀で、素子の発光効率を高めるため、電極と有機発光層の間に正孔輸送層や電子輸送層などの所謂バッファ層を設けた多層構造体として使用される。

【0003】

10

20

30

40

50

上記正孔輸送層としては、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス(1 - ナフチル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン(- NPD)などの芳香族ジアミン系誘導体やポリ(2, 7 - (9, 9 - ジ - n - オクチルフルオレン) - (1, 4 - フェニレン - (4 - sec - ブチルフェニル)イミノ) - 1, 4 - フェニレン(TFB)などの芳香族アミン含有高分子等が知られている。

【0004】

さらに陽極と正孔輸送層の接合状態を向上させるために、両層の間に正孔注入層を設けたものが報告されている。陽極と正孔輸送層の接合状態が向上することにより、駆動電圧が低減され、また接合不良によるダークスポットの発生を抑制することが可能となる。正孔注入層の材料の代表例としては、モリブデン酸化物(MoO_x)や等の金属酸化物、銅フタロシアニン(CuPc)等のフタロシアニン系の化合物、4, 4 - ビス(N - (4 - (N, N - ジ - m - トリルアミノ)フェニル) - N - フェニルアミノ)ビフェニル(略称: DNTPD)等の芳香族アミン系の化合物、ポリチオフェン(ポリ(3, 4 - エチレンジオキシチオフェン: PEDOT)、ポリアニリン等の有機導電性ポリマーが挙げられる。これらのうち、有機導電性ポリマーは、湿式製膜法にて均一な薄膜を作製することができるため、設備コストが低減できるという利点を有している。しかし、ドーパントとしてポリスチレンスルホン酸(PSS)等の強酸を含有させると、強酸成分による製造装置の腐食や発光層の分解等の問題、さらには強酸に由来する極微量な水分や金属物質等のイオン性物質が不純物として混入することにより、長期駆動により発光層や電極等の劣化が起こり、発光寿命の低下を招く場合がある(非特許文献1)。

10

20

【0005】

この問題を解決するため、PEDOT/PSS層の上に不純物の移行及び電子の移動を阻止する機能を備える層を設けることで、素子寿命が向上するという報告もある(特許文献1)。しかしながら、有機電界発光素子の寿命の向上は、現在でも重要な課題となっており、優れた電荷輸送性材料の開発が望まれている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、従来正孔注入層として使用されてきたPEDOT/PSS層に付随する問題、すなわち、PSSなどのドーパントに由来する不純物の混入・拡散がなく、またこれらドーパント由来の強酸成分による発光層や電極等の劣化を防止し、且つ、塗布性に優れるなど蒸着プロセスによる膜形成を必須としない膜形成性に優れた材料より形成された正孔注入層又は正孔輸送層としての働きを有する有機層を有する有機EL素子を提供することを課題とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、金属微粒子と硬化性官能基を有する分散剤を含む有機層、詳細には、金属微粒子とジチオカルバメート基含有高分子化合物との複合体を含む有機層を正孔注入層又は正孔輸送層として採用することにより上述の不純物の混入や塗布性の改善といった課題を克服できることを見出し、本発明を完成した。

40

【0008】

すなわち、本発明は第1観点として、陽極と、陰極と、前記陽極及び陰極の間に介在する発光層とを含み、前記陽極と前記発光層との間に、前記陽極と接触する正孔注入層又は正孔輸送層として形成された有機層を有する有機電界発光素子において、前記有機層が金属微粒子と硬化性官能基を有する分散剤とを含むことを特徴とする、有機電界発光素子に関する。

第2観点として、前記有機層が金属微粒子とジチオカルバメート基を有する分散剤とを含むことを特徴とする、第1観点記載の有機電界発光素子に関する。

第3観点として、前記有機層が金属微粒子と重量平均分子量500乃至5,000,0

50

00のジチオカルバメート基含有高分子化合物との複合体を含むことを特徴とする、第1観点又は第2観点到に記載の有機電界発光素子に関する。

第4観点として、前記有機層は前記複合体が陽極の表面上に定置されるように膜形成されてなる、第1観点乃至第3観点的のうちいずれか一項に記載の有機電界発光素子に関する。

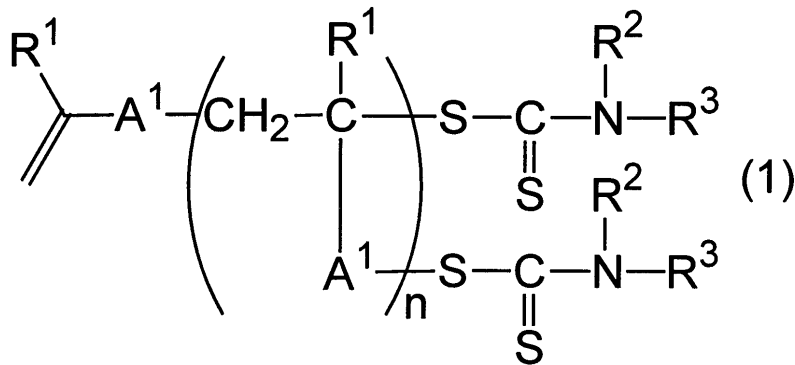
第5観点として、前記金属微粒子が、金、銀、白金及び銅よりなる群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする、第1観点乃至第4観点的のうちいずれか一項に記載の有機電界発光素子に関する。

第6観点として、前記高分子化合物が、式(1)：

【0009】

10

【化1】



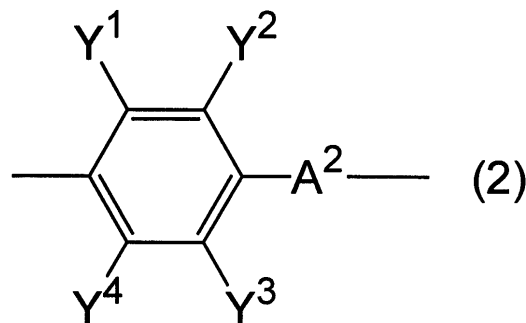
20

【0010】

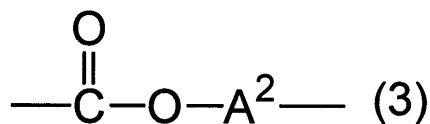
(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、炭素原子数1乃至5のアルキル基、炭素原子数1乃至5のヒドロキシアルキル基又は炭素原子数7乃至12のアリールアルキル基を表し、又は、 R^2 と R^3 は互いに結合し、窒素原子と共に環を形成していてもよい。 A^1 は式(2)又は式(3)：

【0011】

【化2】



30



40

【0012】

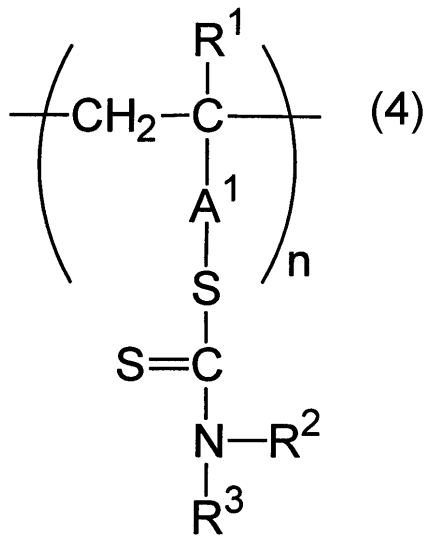
(式中、 A^2 はエーテル結合又はエステル結合を含んでも良い炭素原子数1乃至30の直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基を表し、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 又は Y^4 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1乃至20のアルキル基、炭素原子数1乃至20のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシル基又はシアノ基を表す。)を表し、 n は繰り返し単位構造の数であって2乃至100、000の整数を表す。)で表されるジチオカルバメート基含有分岐状高分子である、第1観点乃至第5観点的のうちいずれか一項に記載の有機電界発光素子に関する。

第7観点として、前記高分子化合物が、式(4)：

50

【 0 0 1 3 】

【 化 3 】



10

【 0 0 1 4 】

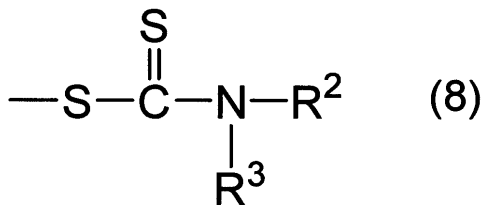
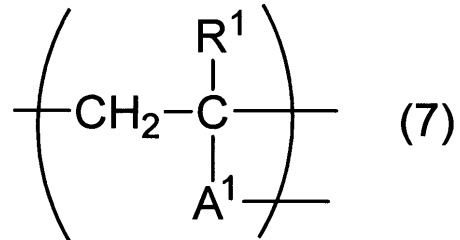
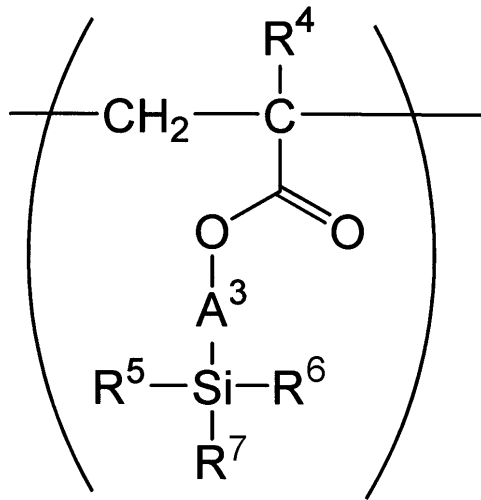
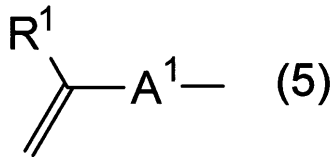
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 A^1 及び n は前記式(1)における定義と同義である。)で表されるジチオカルバメート基含有線状高分子である、第1観点乃至第5観点のうちいずれか一項に記載の有機電界発光素子に関する。

20

第8観点として、前記高分子化合物が、下記式(5)で表される構造式を重合開始部位とし、下記式(6)で表される直鎖状の単位構造と下記式(7)で表される枝分かれ状の単位構造を含み、末端が下記式(8)で表される構造を有するものであって、該式(6)で表される単位構造の総数は1乃至100,000であり、該式(7)で表される単位構造の総数は2乃至100,000であるジチオカルバメート基含有分岐状高分子である、第1観点乃至第5観点のうちいずれか一項に記載の有機電界発光素子に関する。

【 0 0 1 5 】

【化 4】



10

20

【0016】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び A^1 は前記式(1)における定義と同義であり、 R^4 は水素原子又はメチル基を表し、 R^5 乃至 R^7 は夫々互いに独立して炭素原子数1乃至20のアルコキシ基を表し、 A^3 はエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい炭素原子数1乃至20の直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基を表す。)

30

第9観点として、基板上に、陽極を形成する工程、前記陽極の上に正孔注入層又は正孔輸送層としての有機層を形成する工程、並びに前記有機層より上に発光層及び陰極を形成する工程、を含む有機電界発光素子の製造方法において、前記有機層を形成する工程は、金属微粒子と硬化性官能基を有する分散剤を含む薄層を前記陽極の表面上に形成し、続いて、該薄層を光照射して成膜する工程を含むものであることを特徴とする、有機電界発光素子の製造方法に関する。

40

第10観点として、前記有機層を形成する工程は、金属微粒子とジチオカルバメート基を有する分散剤を含む薄層を前記陽極の表面上に形成し、続いて、該薄層を光照射して成膜する工程を含むものである、第9観点記載の有機電界発光素子の製造方法に関する。

第11観点として、前記有機層を形成する工程は、金属微粒子と重量平均分子量500乃至5,000,000のジチオカルバメート基含有高分子化合物との複合体を含む薄層を前記陽極の表面上に形成し、続いて、該薄層を光照射して成膜する工程を含むものである、第9観点又は第10観点に記載の有機電界発光素子の製造方法に関する。

第12観点として、前記有機層を形成する工程において、前記薄層を湿式製膜法にて形成することを特徴とする、第9観点乃至第11観点のうちいずれか一項に記載の有機電界発光素子の製造方法に関する。

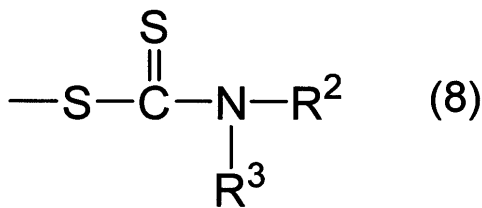
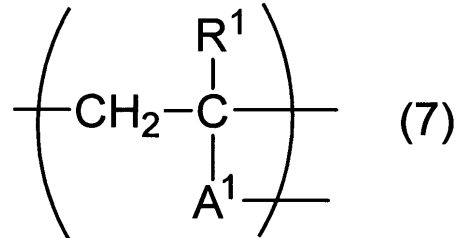
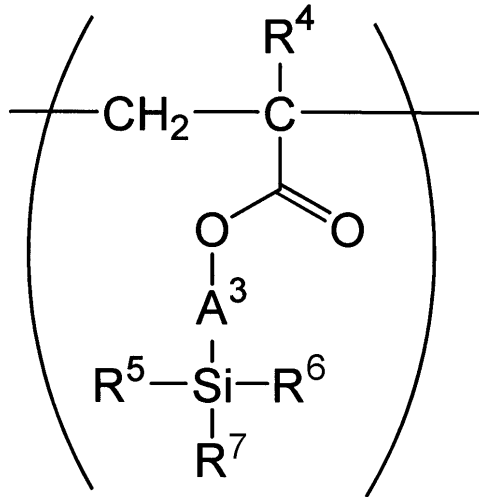
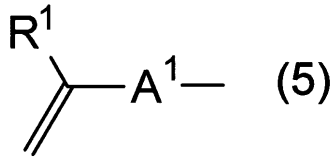
第13観点として、下記式(5)で表される構造式を重合開始部位とし、下記式(6)で表される直鎖状の単位構造と下記式(7)で表される枝分かれ状の単位構造とを含み、末端が下記式(8)で表される構造を有するものであって、該式(6)で表される単位構

50

造の総数は1乃至100,000であり、該式(7)で表される単位構造の総数は2乃至100,000である、ジチオカルバメート基含有高分子化合物に関する。

【0017】

【化5】



10

20

30

40

50

【0018】

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び A^1 は前記式(1)における定義と同義であり、 R^4 は水素原子又はメチル基を表し、 R^5 乃至 R^7 は夫々互いに独立して炭素原子数1乃至20のアルコキシ基を表し、 A^3 はエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数1乃至20の直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基を表す。)

【発明の効果】

【0019】

本発明の有機電界発光素子に用いられる正孔注入層又は正孔輸送層として用いられる有機層は、金属微粒子と硬化性官能基を有する分散剤より、詳細には、金属微粒子とジチオカルバメート基含有高分子化合物との複合体より形成される。該分散剤、特に該複合体は、従来の正孔注入層材料として用いられてきた酸化モリブデンや銅フタロシアニン等の製膜に必要となる蒸着プロセスを必要とせず、塗布による製膜が可能であり、また、塗布後に所定波長の光照射により硬化物(有機層)が形成されるため、有機層の形成が容易であり、製造コストの低減につながる。

また、膜形成にあたり架橋剤等の添加剤は不要であるため、得られた有機層が着色したり劣化することがなく、ひいては有機電界発光素子の性能安定につながるという利点が見られる。

さらに、上記金属微粒子は、硬化した高分子化合物に謂わば捕捉された状態にあるため、長期駆動による金属微粒子の拡散防止が達成できる。

また、本発明の有機電界発光素子における正孔注入層又は正孔輸送層として用いられる有機層は、金属微粒子と高分子化合物の複合体よりなるため、従来の正孔注入層・正孔輸送層で用いられた導電性高分子/ドーパント材料で起こった不純物の混入並びに発光層や

電極等の劣化が起こらない。このため、本発明の有機電界発光素子は、長期駆動しても、不純物混入による発光寿命の低下を招くおそれがない。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】図1は実施例1において作製したHODの模式図を表す図である。

【図2】図2は実施例1、比較例1及び2において作製したHODのJ-V特性（電流密度-電圧特性）を示す図である。

【図3】図3は実施例2、比較例3及び4において作製したHODのJ-V特性（電流密度-電圧特性）を示す図である。

【図4】図4は実施例3、比較例5及び6において作製したHODのJ-V特性（電流密度-電圧特性）を示す図である。

【図5】図5は実施例4、比較例7及び8において作製したHODのJ-V特性（電流密度-電圧特性）を示す図である。

【図6】図6は実施例5において作製した有機EL素子の模式図を表す図である。

【図7】図7は実施例5において作製した有機EL素子の電流密度に対する外部量子効率特性を示す図である。

【図8】図8は比較例9において作製した有機EL素子の電流密度に対する外部量子効率特性を示す図である。

【図9】図9は比較例10において作製した有機EL素子の電流密度に対する外部量子効率特性を示す図である。

【図10】図10は実施例6において作製した各HODのJ-V特性（電流密度-電圧特性）を示す図である。

【図11】図11は実施例7において作製した各有機EL素子のJ-V特性（電流密度-電圧特性）を示す図である。

【図12】図12は実施例7において作製した各有機EL素子の電流密度に対する外部量子効率特性を示す図である。

【図13】図13は製造例1において調製したN,N-ジエチルジチオカルバメート基とトリメトキシシリル基を有する分岐状高分子(HPS-TMS)の¹H-NMRスペクトルを示す図である。

【図14】図14は合成例2において調製した金属微粒子-HPS-TMS複合体のクロロホルム溶液のTEM像を示す図である。

【図15】図15は実施例8において作製した各HODのJ-V特性（電流密度-電圧特性）を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明の有機電界発光素子は、陽極と陰極と、前記陽極及び陰極の間に介在する発光層とを含み、前記陽極と前記発光層との間に正孔注入層又は正孔輸送層として形成された有機層を有する有機電界発光素子において、前記有機層が金属微粒子と硬化性官能基を有する分散剤を、詳細には、金属微粒子と重量平均分子量500乃至5,000,000のジチオカルバメート基含有高分子化合物との複合体を含むことを特徴とする。

以下に上記有機層を構成する各成分、並びに本発明の有機電界発光素子を構成する各成分について説明する。

【0022】

<有機層の形成>

本発明の有機層には金属微粒子と硬化性官能基を有する分散剤を含む。該硬化性官能基を有する分散剤は、すなわち、金属微粒子の分散剤であり、硬化性官能基に加え、微粒子表面と親和性を有する官能基を有するものであることが好ましい。

硬化性官能基としては、ジチオカルバメート基（例：-S-C(=S)NR₂（R：アルキル基等））、アクリロイルオキシ基、又はメタクリロイルオキシ基、エポキシ基、ビニルエーテル基、トリアルコキシシリル基、オキセタンル基等が挙げられ、特に好ましい

10

20

30

40

50

ものとしてジチオカルバメート基が挙げられる。

このような硬化性官能基を有する分散剤の具体例としては、前記式(1)で示される化合物が挙げられる。

【0023】

本発明の有機層に含まれる金属微粒子とジチオカルバメート基含有高分子化合物の複合体は、ジチオカルバメート基含有高分子化合物が有するジチオカルバメート基の作用により、金属微粒子に接触又は近接した状態で両者が共存し、粒子状の形態を為すものであり、言い換えると、ジチオカルバメート基含有高分子化合物のジチオカルバメート基が金属ナノ粒子に付着又は配位した構造を有する複合体であると表現される。

従って、本発明において「金属微粒子とジチオカルバメート基含有高分子化合物との複合体」には、上述のように金属微粒子と高分子化合物が結合して一つの複合体を形成しているものだけでなく、金属微粒子とジチオカルバメート基含有高分子化合物が結合部分を形成することなく、夫々独立して存在しているものも含まれていてもよい。

該複合体は、ジチオカルバメート基を有する高分子を溶解した溶液中で、金属塩の水溶液及び還元剤を添加して、金属イオンを還元することによって得られる。

【0024】

前記金属微粒子として用いられる金属は特に限定されず、例えば、金、銀、白金、銅、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム等の微粒子を挙げることができる。なかでも、金、銀、白金及び銅が好ましい。

金属塩としては、塩化金酸、硝酸銀、硫酸銅、硝酸銅、塩化第一白金、塩化パラジウム、酢酸パラジウム、硝酸パラジウム、塩化ロジウム、酢酸ロジウム、塩化ルテニウム、酢酸ルテニウム、塩化イリジウム、酢酸イリジウム等が挙げられる。

【0025】

上記還元剤としては、通常使用される各種のものを使用することができ、例えば、従来、還元剤として使用されている水素化ホウ素ナトリウム等のアルカリ金属水素化ホウ素塩、ヒドラジン化合物、クエン酸又はその塩、コハク酸又はその塩、アスコルビン酸又はその塩等を使用することができる。

上記還元剤の添加量は、上記金属イオン1molに対して1乃至50molが好ましい。1mol未満であると、還元が充分に行われず、50molを超えると、対凝集安定性が低下する。より好ましくは、1.5乃至10molである。

なお金属微粒子の平均粒子径は1乃至10nmが好ましく、さらには1乃至5nmが好ましい。

【0026】

本発明において、金属微粒子と複合体を形成するジチオカルバメート基を有する(分岐状)高分子としては上記式(1)に示すものが挙げられる。

式(1)において、 R^1 は水素原子又はメチル基を表す。

R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、炭素原子数1乃至5のアルキル基、炭素原子数1乃至5のヒドロキシアルキル基又は炭素原子数7乃至12のアリールアルキル基を表し、また、 R^2 と R^3 は互いに結合し、窒素原子と共に環を形成していてもよい。

n は繰り返し単位構造の数であって2乃至100,000の整数を表す。

また A^1 は式(2)又は式(3)で表される構造を表す。

式(2)及び式(3)中、 A^2 はエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数1乃至30の直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基を表し、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及び Y^4 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1乃至20のアルキル基、炭素原子数1乃至20のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基又はシアノ基を表す。

【0027】

また、本発明において、金属微粒子と複合体を形成するジチオカルバメート基を有する(線状)高分子としては、例えば、上記式(4)に示すものが挙げられる。

式(4)において、 R^1 は水素原子又はメチル基を表す。

R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、炭素原子数 1 乃至 5 のアルキル基、炭素原子数 1 乃至 5 のヒドロキシアルキル基又は炭素原子数 7 乃至 12 のアリールアルキル基を表し、また、 R^2 と R^3 は互いに結合し、窒素原子と共に環を形成していてもよい。

n は繰り返し単位構造の数であって 2 乃至 100, 000 の整数を表す。

また A^1 は前記式 (2) 又は式 (3) で表される構造を表す。

【0028】

さらに本発明において、金属微粒子と複合体を形成するジチオカルバメート基を有する別の(分岐状)高分子としては、前記式(5)で表される構造式を重合開始部位とし、前記式(6)で表される直鎖状の単位構造と前記式(7)で表される枝分かれ状の単位構造とを含み、末端が前記式(8)で表される構造を有するものであって、前記式(6)で表される単位構造の総数は 1 乃至 100, 000 であり、前記式(7)で表される単位構造の総数は 2 乃至 100, 000 であるものが挙げられる。

式(5)及び式(7)において、 R^1 は水素原子又はメチル基を表す。

また A^1 は前記式(2)又は式(3)で表される構造を表す。

式(6)において、 R^4 は水素原子又はメチル基を表す。

R^5 乃至 R^7 は夫々互いに独立して炭素原子数 1 乃至 20 のアルコキシ基を表す。

また A^3 はエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数 1 乃至 20 の直鎖状、枝分かれ状又は環状のアルキレン基を表す。

式(8)において R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、炭素原子数 1 乃至 5 のアルキル基、炭素原子数 1 乃至 5 のヒドロキシアルキル基又は炭素原子数 7 乃至 12 のアリールアルキル基を表し、また、 R^2 と R^3 は互いに結合し、窒素原子と共に環を形成していてもよい。

【0029】

上記 R^2 及び R^3 における炭素原子数 1 乃至 5 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、n-ペンチル基等が挙げられる。

上記炭素原子数 1 乃至 5 のヒドロキシアルキル基としては、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基等が挙げられる。

上記炭素原子数 7 乃至 12 のアリールアルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0030】

また、 R^2 と R^3 が互いに結合し、それらと結合する窒素原子と共に形成する環としては、四乃至八員環が挙げられ、そして環としてメチレン基を四乃至六個含む環が挙げられる。また、酸素原子又は硫黄原子と、四乃至六個のメチレン基を含む環も挙げられる。

R^2 と R^3 が互いに結合し、それらと結合する窒素原子と共に形成する環の具体例としては、ピペリジン環、ピロリジン環、モルホリン環、チオモルホリン環、ホモピペリジン環等が挙げられる。

【0031】

上記 R^5 乃至 R^7 における炭素原子数 1 乃至 20 の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、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペントキシ基、イソペントキシ基、ネオペントキシ基、2-メチルブトキシ基、n-ヘキソキシ基、n-ヘプトキシ基、n-オクトキシ基、n-ノナノキシ基及び n-デカノキシ基等が挙げられる。

【0032】

前記 A^2 におけるアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、n-ブチレン基、n-ヘキシレン基等の直鎖状アルキレン基、イソプロピレン基、2-メチルプロピレン基、イソブチレン基等の枝分かれ状アルキレン基が挙げられる。また環状アルキレン基としては、炭素数 3 乃至 30 の単環式、多環式、架橋環式の環状構造の脂環式脂肪族基が挙げられる。具体的には、炭素数 4 以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ、ペンタシクロ構造等を有する基を挙げることができる。

また前記 A³ は、前記 A² において挙げた基のうち、炭素原子数 1 乃至 20 のものを挙げるができる。

【0033】

また Y¹、Y²、Y³ 及び Y⁴ における炭素原子数 1 乃至 20 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n - ペンチル基及びシクロヘキシル基等が挙げられる。

炭素原子数 1 乃至 20 のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、n - ペンチルオキシ基及びシクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。

ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

前記 Y¹、Y²、Y³ 及び Y⁴ としては、水素原子又は炭素原子数 1 乃至 20 のアルキル基が好ましい。

【0034】

なお、本発明で用いられるジチオカルバメート基を有する高分子は、ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 Mw が 500 乃至 5000000 であり、好ましくは 1000 乃至 1000000 であり、より好ましくは 2000 乃至 500000 であり、最も好ましくは 3000 乃至 200000 である。

また、分散度 Mw (重量平均分子量) / Mn (数平均分子量) としては 1.0 乃至 7.0 であり、又は 1.1 乃至 6.0 であり、又は 1.2 乃至 5.0 である。

【0035】

前記複合体の形成にあたり、金属塩とジチオカルバメート基を有する高分子との割合は、金属塩 100 質量部に対してジチオカルバメート基を有する高分子 50 乃至 2000 質量部が好ましい。50 質量部未満であると、上記金属微粒子の分散性が不十分であり、2000 質量部を超えると、金属微粒子に付着又は配位していないジチオカルバメート基を有する高分子の含有量が多くなり、金属微粒子の特性を発現する物性等に不具合が生じやすくなる。より好ましくは、100 乃至 1000 質量部である。

【0036】

上記金属微粒子とジチオカルバメート基含有高分子化合物の複合体より有機層を形成する具体的な方法としては、まず上記複合体を適当な溶媒に溶解又は分散してワニスの形態(膜形成材料)とし、該ワニスを電極上や有機 EL 素子を構成する他の層上にスピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法、インクジェット法、印刷法(凸版、凹版、平版、スクリーン印刷等)等によって塗布し、その後、溶媒を蒸発・乾燥させることにより、薄層を形成する。

これらの塗布方法の中でもスピンコート法が好ましい。スピンコート法を用いる場合には、単時間で塗布することができるために、揮発性の高い溶液であっても利用でき、また、均一性の高い塗布を行うことができるという利点がある。

【0037】

ここで用いられる溶媒としては、上記複合体を溶解又は分散するものであれば特に限定されないが、たとえば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、1,4 - ジオキサン、ジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル等のエーテル系化合物、酢酸エチル等のエステル系化合物、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン系化合物、ノルマルヘプタン、ノルマルヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類等、1,2 - ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化脂肪族炭化水素類等、N - メチルピロリドン、N,N - ジメチルホルムアミド、N,N - ジメチルアセトアミド、等のアミド系化合物、ジメチルスルホキシド等が使用できる。これら溶媒は単独で使用してもよく、2種類以上の溶媒を混合してもよい。

なおワニスに使用する溶媒としては、複合体を含む有機層の下に、有機 EL 素子を構成する他の層が形成されている場合には、その他の層を溶解あるいは劣化させない溶媒が選択される。

10

20

30

40

50

また上記溶媒に溶解又は分散させる濃度は任意であるが、前記複合体の総質量（合計質量）に対して、前記複合体濃度は0.05乃至90質量%であり、好ましくは0.1乃至80質量%である。

【0038】

溶媒の乾燥法としては、特に限定されるものではなく、例えば、ホットプレートやオープンを用いて、適切な雰囲気下、すなわち大気、窒素等の不活性ガス、真空中等で蒸発させればよい。これにより、均一な成膜面を有する薄層を得ることが可能である。焼成温度は、溶媒を蒸発させることができれば特に限定されないが、40～250で行うことが好ましい。この場合、より高い均一成膜性を発現させたり、基材上で反応を進行させたりする目的で、2段階以上の温度変化をつけてもよい。

10

【0039】

そして薄層形成後、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ及びキセノンランプ等の紫外線照射ランプを照射することにより、膜が硬化し、金属微粒子とジチオカルバメート基含有高分子化合物との複合体を含む硬化膜（有機層）が形成される。

該照射は、空気及び不活性ガス雰囲気下で行うことができる。特に、窒素、アルゴンなどの不活性気体雰囲気下での光照射は、ラジカルの失活を招く酸素がないので、空気雰囲気下と比較して硬化速度を短縮することができて望ましい。

紫外線硬化させる紫外線の量（ mJ/cm^2 ）は、紫外線照射強度と照射時間で制御することが好ましく、光源の強度及び光源と照射対象の膜との間の距離は、硬化速度に比例するため、適宜選択することができる。

20

【0040】

塗膜を硬化させた後、ワニスを作製したものと同様の溶媒を用いて、洗浄することにより未硬化部位を除去することができる。洗浄の方法としては、基板を溶媒に浸漬した上で、超音波照射や加熱、攪拌等の方法を用いることができる。また、UV-オゾン処理を行うことによっても未硬化部位を除去ことができ、UV-オゾン処理に続いて溶媒による洗浄処理を行うことが好ましい。

【0041】

上記金属微粒子とジチオカルバメート基含有高分子化合物との複合体を含む有機層は陽極と接触する正孔注入層として、又は正孔輸送層として陽極と発光層の間に形成されるが、好ましくは陽極に接触して、すなわち、正孔注入層として形成されることが望ましい。

30

上記有機層が正孔注入層として形成される場合、その厚さは通常5乃至200nm、好ましくは10乃至100nmである。膜厚を変化させる方法としては、ワニス中の固形分濃度の変化や塗布時の基板上溶液量の変化等の方法がある。

【0042】

<有機電界発光素子を構成する他の層>

本発明の有機電界発光素子は、一对の電極（陽極、陰極）とその間に介在する発光層を含み、前記陽極と発光層の間に前述の有機層を有するものであり、発光材料として低分子系化合物を用いたOLEDと高分子系化合物（ポリマー）を用いたPLEDのいずれをも包含するものである。

【0043】

OLEDの積層構造には様々な形態があり、特に限定されるものではないが、一般には蒸着法などにより陽極側より正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層そして陰極の順に積層される（但し有機EL素子としては発光層以外の層は必須ではない）。また、発光領域をコントロールするために任意の層間にキャリアブロック層などを設けてもよい。またこれらの各層はそれぞれこれらの組み合わせた他の機能を備えたものであってもよい。

40

本発明において、前記金属微粒子とジチオカルバメート基含有高分子化合物との複合体を含む有機層は、陽極の表面上に正孔注入層として形成されることが好ましい。

したがって、陽極基板に対して前述のワニスを用いて上記の方法により電極上に前記金属微粒子とジチオカルバメート基含有高分子化合物との複合体を含む有機層を作製し、こ

50

れを真空蒸着装置内に導入し、正孔輸送層、発光層、そして必要に応じて他の層及び陰極を形成し、OLEDとすることが好ましい。

以下、電極材料並びに、前記金属微粒子とジチオカルバメート基含有高分子化合物との複合体を含む有機層を正孔注入層として形成した場合の、有機EL素子(OLED)を構成する他の層の材料について述べる。

【0044】

陽極材料にはインジウム錫酸化物(ITO)、及びインジウム亜鉛酸化物(IZO)に代表される透明電極が挙げられ、平坦化処理を行ったものが好ましい。高電荷輸送性を有する有機導電性電極材料、即ちポリチオフエン系材料やポリアニリン系材料を用いることも出来る。

陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めることが可能であり、例えばITOの場合、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。但し陽極材料が有機物を主成分とする場合には表面処理を行わなくてもよい。

【0045】

正孔輸送層を形成する材料としては特に限定されるものではないが、(トリフェニルアミン)ダイマー誘導体(TPD)、(1-ナフチルジフェニルアミン)ダイマー(1-NPD)、[(トリフェニルアミン)ダイマー]スピロダイマー(Spiro-TAD)等のトリアリールアミン類、4,4',4"-トリス[3-メチルフェニル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(m-MTDATA)、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(1-TNATA)等のスターバーストアミン類、5,5"-ビス-{4-[ビス(4-メチルフェニル)アミノ]フェニル}-2,2':5',2"-ターチオフエン(BMA-3T)等のオリゴチオフエン類を挙げることができる。このほかにもピラゾリン誘導体を用いられる。

【0046】

発光層を形成する材料としては特に限定されるものではないが、金属錯体系として、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム(III)(Alq₃)、ビス(8-キノリノラート)亜鉛(II)(Znq₂)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(p-フェニルフェノラート)アルミニウム(III)(BALq)及び4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニル)ピフェニル(DPVBi)等が挙げられ、あるいは、電子輸送材料又は正孔輸送材料と発光性ドーパントを共蒸着することによって発光層を形成してもよい。

【0047】

電子輸送層を形成する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。たとえば、上述のAlq₃、BALq、DPVBi、(2-(4-ピフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール)(PBD)、トリアゾール誘導体(TAZ)、バソクプロイン(BCP)及びシロール誘導体等が挙げられる。

【0048】

発光性ドーパントとしてはキナクリドン、ルブレン、クマリン540、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン(DCM)、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)(Ir(ppy)₃)及び(1,10-フェナントロリン)-トリス(4,4,4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-ブタン-1,3-ジオナート)ユーロピウム(III)(Eu(TTA)₃phen)等が挙げられる。

【0049】

電子注入層を形成する材料としては、酸化リチウム(Li₂O)、酸化マグネシウム(MgO)、アルミナ(Al₂O₃)、フッ化リチウム(LiF)、フッ化マグネシウム(MgF₂)、フッ化ストロンチウム(SrF₂)、Liq、Li(acac)、酢酸リチウム及び安息香酸リチウム等が挙げられる。

10

20

30

40

50

また、キャリアブロック層を形成する材料としては、PBD、TAZ、及びBCPが挙げられる。

【0050】

陰極材料としてはアルミニウム、マグネシウム - 銀合金、アルミニウム - リチウム合金、リチウム、ナトリウム、カリウム及びセシウム等が挙げられる。

【0051】

これら材料は順次真空蒸着法により積層され、このようにして得られた素子に電界を印加することにより特定波長の発光を示すOLED（有機EL）が得られる。

【0052】

PLEDの場合、発光層（発光ポリマー層）は材料の選択によって発光機能だけでなく正孔輸送機能並びに電荷移動機能などの複数の機能を持ち合わせたものとする事ができる。

したがって、上記OLEDにおいて、陽極上に正孔注入層（前記金属微粒子とジチオカルバメート基含有高分子化合物との複合体を含む有機層）を形成した後、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層の真空蒸着操作をそれぞれ行う代わりに、発光性電荷輸送性高分子層を形成するのみで、PLEDを作製することができる。

具体的には、陽極基板に対して前記前記金属微粒子とジチオカルバメート基含有高分子化合物との複合体を含むワニスを上記の方法により塗布して電極上に正孔注入層を作製し、その上部に発光性電荷輸送性高分子層を形成し、さらに、陰極電極を蒸着してPLEDとする。

あるいは逆に、陰極基板に対して発光性電荷輸送性高分子層を形成し、その上に前記前記金属微粒子とジチオカルバメート基含有高分子化合物との複合体を含むワニスを上記の方法により塗布して電極上に正孔注入層を作製し、さらに陽極電極をスパッタリング、蒸着、スピンコート等で作製してPLEDとしてもよい。

【0053】

陽極材料及び陰極材料としては、上記OLEDで例示したものと同様の物質が使用でき、同様の洗浄処理、表面処理を行うことができる。

発光性電荷輸送性高分子層を形成する材料としては、ポリ（9，9 - ジアルキルフルオレン）（PDAF）等のポリフルオレン誘導体、ポリ（2 - メトキシ - 5 - （2' - エチルヘキソキシ） - 1，4 - フェニレンビニレン）（MEH - PPV）等のポリフェニレンビニレン誘導体、ポリ（3 - アルキルチオフェン）（PAT）などのポリチオフェン誘導体、ポリビニルカルバゾール（PV Cz）等を挙げることができる。

【0054】

発光性電荷輸送性高分子層の形成法としては、発光性電荷輸送性高分子材料、又はこれに発光性ドーパント（前記OLEDで用いたものが挙げられる）を加えた材料に対して溶剤を加え、溶解又は均一に分散させ、正孔注入層形成後、又は陰極上に塗布した後、溶剤を蒸発・乾燥させて成膜する方法が挙げられる。

ここで用いられる溶剤としては、トルエン、キシレン、クロロホルム等を挙げることができ、溶解又は均一分散法としては、攪拌、加熱攪拌、超音波分散等の方法により溶解又は均一に分散する方法が挙げられる。

塗布方法としては、特に限定されるものではないが、ディップ法、スピンコート法、転写印刷法、ロールコート法、刷毛塗り等が挙げられる。塗布は、窒素、アルゴン等の不活性ガス下で行うことが望ましい。

溶剤の蒸発法としては不活性ガス下又は真空中で、オープン又はホットプレートで加熱する方法を挙げることができる。

【実施例】

【0055】

以下に実施例を掲げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0056】

10

20

30

40

50

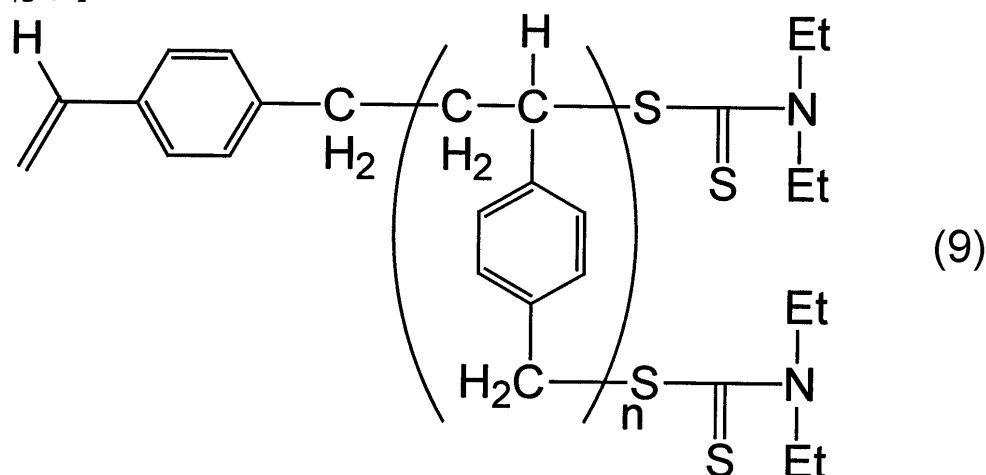
< 参考例 1 : ジチオカルバメート基を含有するスチレン系分枝状高分子 (HPS) の合成 >

下記式 (9) で表されるジチオカルバメート基を分子末端に有するスチレン系分枝状高分子 (HPS) を、Koji Ishizu, Akihide Mori, Macromol. Rapid Commun. 21, 665 - 668 (2000) に記載の方法を参考に合成した。

この HPS の GPC によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は 20,900、分散度: M_w (重量平均分子量) / M_n (数平均分子量) は 4.9 であった。

【0057】

【化6】



10

20

【0058】

< 参考例 2 : N, N - ジエチルジチオカルバミルエチルメタクリレート (S-DC) の合成 >

2 L の反応フラスコに、クロロエチルメタクリレート [ランカスター社製] 100 g、N, N - ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム 3 水和物 [関東化学 (株) 製] 178 g、アセトン 1,100 g を仕込み、攪拌下で、温度 40 で 14 時間反応させた。反応後、析出した塩化ナトリウムを濾過して除き、その後エバポレーターで反応溶液からアセトンを留去させ、反応粗粉末を得た。この反応粗粉末を 1,2 - ジクロロエタンに再溶解し、1,2 - ジクロロエタン / 水系で分液後、1,2 - ジクロロエタン相から 1,2 - ジクロロエタンを留去させて黄色液体の目的物 171 g (収率 97%) を得た。液体クロマトグラフィーによる純度 (相対面積百分率) は 96% であった。

30

【0059】

< 製造例 1 : 末端に N, N - ジエチルジチオカルバメート基とトリメトキシシリル基を有する分岐状高分子 (HPS-TMS) の合成 >

50 mL のサンプル管瓶に参考例 2 で得られた S-DC 13.3 g、メタクリル酸 3 - (トリメトキシシリル) プロピル [東京化成工業 (株) 製] 6.2 g 及びトルエン 13.0 g を仕込み、攪拌して溶解した。反応系内を窒素置換した後、この溶液に 100 W の高圧水銀灯 [セン特殊光源 (株) 製、HL-100] を 6 時間照射して、外部照射による光重合反応を行った。反応液をメタノール 200 g によって再沈し、オイル状物質をデカンテーションにより回収した。これにテトラヒドロフラン (THF) 24 g を加え、メタノール 200 g によって再度再沈を行い、オイル状物質をデカンテーションにより回収した後、真空乾燥を行い、無色粉末 5.8 g を得た。ゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は 17,200、分散度 M_w / M_n は 2.96 であった。得られた分岐状高分子の ^1H -NMR スペクトルを図 13 に示す。

40

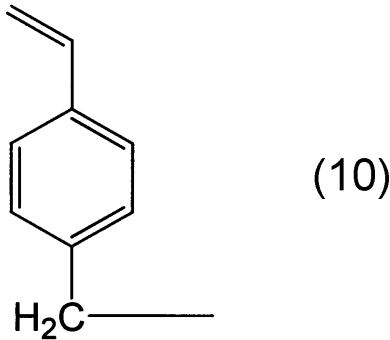
得られた分岐状高分子は、下記の化学式 (10) で示される構造式を重合開始部位とし、化学式 (11) で示される直鎖状の単位構造の化学式 (12) で表される枝分かれ状の単位構造を有し、末端に化学式 (13) で表される構造を有する分岐状高分子であり、 1

50

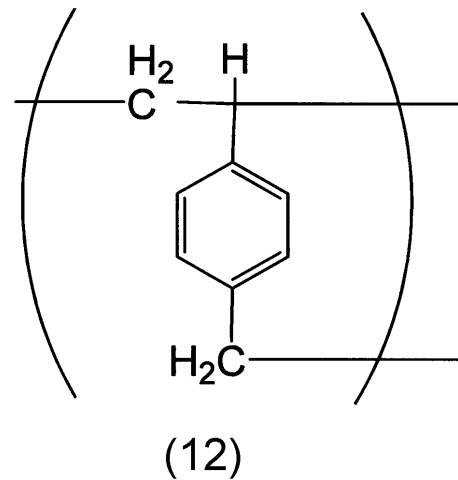
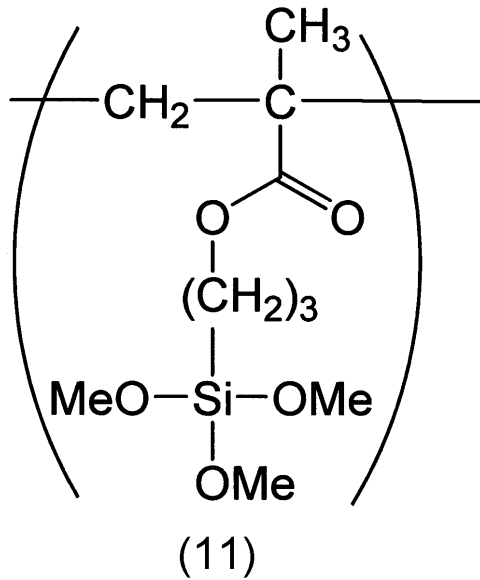
H - NMR スペクトルより式 (1 1) で表される単位構造と式 (1 2) で表される単位構造の含有比率は 1 : 0 . 9 であることを確認した。

【 0 0 6 0 】

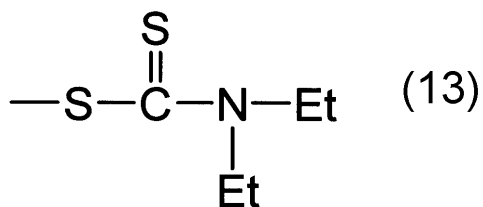
【 化 7 】



10



20



30

【 0 0 6 1 】

< 合成例 1 : 金微粒子 - H P S 複合体の調製 >

上記式 (9) で示される分岐状高分子 (H P S) 0 . 5 g を T H F 2 0 0 m l に溶解し、これに 3 0 m M 塩化金酸水溶液 6 . 7 m l を加えた。次いで 0 . 1 M 水素化ホウ素ナトリウム水溶液 1 0 m l を 5 分間程度かけて滴下した。滴下に伴って溶液は褐色へと変化した。3 0 分間攪拌を行った後、T H F を減圧により留去すると水に不溶の黒色の沈殿が析出した。これを濾過してイオン交換水で洗浄した後、T H F 2 0 m l を加えて溶解し、メタノールにより再沈殿を行った。得られた粉末を回収し、乾燥を行った。

40

なお、誘導結合プラズマ発光分析装置 (I C P - A E S) により組成物中の金含有量を求めた結果、6 . 4 w t % であった。

【 0 0 6 2 】

[H O D の作製 (1)]

< 実施例 1 >

図 1 に示すような正孔の単電荷デバイス (H O D : H o l e O n l y D e v i c e) を陽極に金を用いて作製した。

50

まず、洗浄されたガラス基板の上面に3 nmのクロム(Cr)を真空蒸着し、その上に金(Au)を40 nm真空蒸着し陽極10を作製した。

陽極10上に、合成例1で調製した金微粒子-HPS複合体(HPS-Au)の0.3 wt%オルト-ジクロロベンゼン溶液をスピコートし、150℃で30分間ベーキングした後、さらに30分間水銀ランプによって露光した。その後オルト-ジクロロベンゼンによってリンスし、正孔注入層11(HIL)を形成した。正孔注入層(HPS-Au薄層)の膜厚は、50 nmであった。

正孔注入層11上にN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(1-ナフチル)-1,1'-ピフェニル-4,4'-ジアミン(-NPD)を真空蒸着法によって 4×10^{-4} Pa以下の真空下で50 nm蒸着し、正孔輸送層12(HTL)を形成した。

最後に、正孔輸送層12上に、陰極13としてAlを 4×10^{-4} Pa以下の真空度で50 nm蒸着し、HODを製造した。

【0063】

<比較例1>

正孔注入層を形成しない以外は、実施例1と同様にHODを作製した。すなわち、陽極であるAu電極上に、正孔輸送層として直接-NPDを蒸着し、陰極としてAlを蒸着した。

【0064】

<比較例2>

実施例1で正孔注入層の材料として用いたHPS-Auの代わりに、ドデカンチオールにより被覆された金微粒子(C₁₂SH-Au)にて正孔注入層を形成した以外は、実施例1として同様にHODデバイスを作製した。詳細には、C₁₂SH-Auの0.3 wt%オルト-ジクロロベンゼン溶液を回転数800 rpmにて2秒間、2000 rpmにて20秒間、さらに3000 rpmで2秒間と連続的に回転数を変えスピコートし、さらに30分間水銀ランプによって露光した。その後オルト-ジクロロベンゼンによってリンスし、正孔注入層を作成した。

なお、C₁₂SH-AuはJournal of Chemical Society, Chemical Communication, 801頁(1994年)に従って合成した。

【0065】

<実施例2-4、比較例3-8>

同様に実施例2-4及び比較例3-8のHODを表1に示す陽極、正孔注入層、正孔輸送層、陰極を用いて作製した。

なお、実施例3及び4等では陽極としてITO(1.5 cm×1.5 cm)を用いた。

また実施例2及び4等で正孔輸送層として用いたTFB(ポリ(2,7-(9,9-ジ-n-オクチルフルオレン)-(1,4-フェニレン)-(4-sec-ブチルフェニル)イミノ)-1,4-フェニレン)はスピコート法によって製膜した。

また、比較例6、8においては正孔注入層としてPEDOT/PSS(3,4-ポリエチレンジオキシチオフエン/ポリスチレンスルホン酸)を用いた。

【0066】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

	陽極	正孔注入層	正孔輸送層	陰極
実施例1	Au	HPS-Au	α -NPD	Al
実施例2	Au	HPS-Au	TFB	Al
実施例3	ITO	HPS-Au	α -NPD	Al
実施例4	ITO	HPS-Au	TFB	Al
比較例1	Au	なし	α -NPD	Al
比較例2	Au	C ₁₂ SH-Au	α -NPD	Al
比較例3	Au	なし	TFB	Al
比較例4	Au	C ₁₂ SH-Au	TFB	Al
比較例5	ITO	なし	α -NPD	Al
比較例6	ITO	PEDOT/PSS	α -NPD	Al
比較例7	ITO	なし	TFB	Al
比較例8	ITO	PEDOT/PSS	TFB	Al

10

20

30

40

【0067】

[HODの電流密度 - 電圧特性評価(1)]

上記実施例1乃至4及び比較例1乃至8のHODの電流密度 - 電圧特性を測定した。測定は真空中にて、電圧走査を0.1V/stepで、0~6Vで行った。

得られた結果をそれぞれ図2(実施例1、比較例1及び2)、図3(実施例2、比較例3及び4)、図4(実施例3、比較例5及び6)並びに図5(実施例4、比較例7及び8)に示す。

【0068】

図2乃至図5に示すように、正孔注入層としてHPS-Auを用いた実施例1乃至実施例4はいずれも、低電圧領域から直線的な電流密度の挙動を示した。

一方、図2及び図3に示すように、C₁₂SH-Auを用いた場合(比較例2及び比較例4)では、正孔注入層を用いない場合(比較例1及び比較例3)と同様の挙動を示した。

また図4及び図5に示すように、従来の正孔注入層の材料として用いられているPEDOT/PSSを用いた場合(比較例6及び比較例8)においても、およそ1Vを境に電流密度 - 電圧特性の傾きが変わり、正孔注入層を用いない場合(比較例5及び比較例7)と同様の挙動を示した。

【0069】

上記実施例1乃至実施例4で得られたこの直線的な電流密度の挙動は下記式

【化8】

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_r \varepsilon_0 \mu_0 \exp \left[0.89 \beta \left(\frac{V}{L} \right)^{0.5} \right] \left(\frac{V^2}{L^3} \right)$$

で表される空間電荷制限電流法で算出される電流密度 - 電圧特性に非常に近い挙動であっ

50

た。

すなわちこれら実施例においてHPS - Au層が孔注入層としての機能を果たしており、一方、比較例で用いたC₁₂SH - Au又はPEDOT / PSSは、正孔注入層としての役割に欠けるとする結果が得られた。

これは、HPS - Auは光架橋性部位を有しているため、光照射によりHPS - Au複合体が陽極の表面上に定置されるように膜形成される、すなわち言い換えると、HPSに謂わば捕捉された金微粒子が陽極 (Au電極) 陽極に導通するように膜形成されて、それにより、正孔の注入障壁の低下が起こったものだと考えられる。一方、C₁₂SH - Auは光架橋などによって膜形成が起こらないため、金微粒子が電極に常に導通した状態とはならず、このため、正孔の注入障壁の低下が起こらず、正孔注入層としての役割を果たさなかつたものと考えられる。

10

【0070】

[有機電界発光素子の作製(1)]

<実施例5>

図6に示すような有機ELを作製した。

陽極には洗浄済みのITO (1.5 cm × 1.5 cm) を使用した。

この陽極10上に、合成例1で調製した金微粒子 - HPS複合体 (HPS - Au) の0.3 wt % オルト - ジクロロベンゼン溶液をスピコートし、150 で30分間ベーキングした後、さらに30分間水銀ランプによって露光した。その後オルト - ジクロロベンゼンによってリンスし、正孔注入層11 (HIL) を形成した。正孔注入層 (HPS - Au薄層) の膜厚は、50 nmであった。

20

正孔注入層11上に正孔輸送層12 (HTL) として - NPDを真空蒸着法によって 4×10^{-4} Pa以下の真空下で50 nm蒸着した。

正孔輸送層12上に発光層14としてトリス (8 - キノリノラート) アルミニウム (III) (Alq₃) を70 nm真空蒸着し、その上に、電子注入層15としてLiFを0.5 nm真空蒸着した。

最後に電子注入層15上に陰極としてAlを 4×10^{-4} Pa以下の真空下で50 nm蒸着し、有機電界発光素子 (OLED) を製造した。

【0071】

<比較例9>

実施例5で正孔注入層の材料として用いたHPS - Auの代わりに、PEDOT - PSSにて正孔注入層を形成した以外は、実施例5と同様に有機電界発光素子を作製した。

30

【0072】

<比較例10>

正孔注入層を形成しない以外は、実施例5と同様に有機電界発光素子を作製した。すなわち、陽極であるITO電極上に、正孔輸送層として直接 - NPDを蒸着し、その後実施例5と同様に発光層、電子注入層、陰極を形成した。

【0073】

[有機電界発光素子の特性評価(1)]

上記実施例5及び比較例9乃至10の有機電界発光素子について、それぞれ電流密度に対する外部量子効率特性を測定した。測定は真空中にて、電圧走査を0.1 V / stepで、実施例5及び比較例10の有機電界発光素子については0 ~ 14 Vにて、比較例9の有機電界発光素子については0 ~ 10 Vにて行った。得られた結果をそれぞれ図7 (実施例5)、図8 (比較例9)、図9 (比較例10) に示す。

40

また、実施例5及び比較例9乃至10の有機電界発光素子について、外部量子効率を算出したものを表2に示す。

【0074】

【表 2】

表 2

	外部量子効率[%]
実施例5	1.51
比較例9	1.20
比較例10	1.21

【0075】

10

表 2 に示すように正孔注入層に HPS - Au を用いると、PEDOT / PSS を用いたもの、正孔注入層を用いなかったものよりも外部量子効率が向上するという結果が得られた。これは金微粒子を用いることで素子内のキャリアバランスが向上したためだと思われる。

【0076】

[HOD の作製 (2) : UV - オゾン処理の実施]

< 実施例 6 >

図 1 に示すような正孔の単電荷デバイス (HOD : Hole Only Device) を陽極に ITO 付きガラス基板 (1.5 cm × 1.5 cm) を用いて作製した。

まず、陽極 10 上に、合成例 1 で調製した金微粒子 - HPS 複合体 (HPS - Au) の 0.3 wt % オルト - ジクロロベンゼン溶液をスピコートし、50 で 30 分間ベーキングした後、さらに 30 分間高圧水銀ランプによって露光した。その後、UV - オゾン洗浄機で所定時間 (5 分又は 15 分) 処理した後、オルト - ジクロロベンゼンによってリンスし、正孔注入層 11 (HIL) を形成した。正孔注入層 (HPS - Au 薄層) の膜厚は、50 nm であった。

20

正孔注入層 11 上に N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス (1 - ナフチル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン (- NPD) を真空蒸着法によって 4×10^{-4} Pa 以下の真空下で 50 nm 蒸着し、正孔輸送層 12 (HTL) を形成した。

最後に、正孔輸送層 12 上に、陰極 13 として Al を 4×10^{-4} Pa 以下の真空度で 50 nm 蒸着し、HOD を製造した。

30

【0077】

また同様の手順にて UV - オゾン洗浄による処理を行わなかったもの、そして正孔注入層 11 として金微粒子 - HPS 複合体の代わりに PEDOT / PSS を用いたものを夫々作成した。

【0078】

[HOD の電流密度 - 電圧特性評価 (2)]

上記実施例 6 で作成した各 HOD の電流密度 - 電圧特性を測定した。測定は真空中にて、電圧走査を 0.1 V / step で、0 ~ 6 V で行った。得られた結果を図 10 に示す。

図 10 に示すように、金微粒子 - HPS 複合体の薄膜形成後に UV - オゾン処理を実施したものは、UV - オゾン処理を実施しなかったものと比して、電流密度の値にして 1 桁以上の向上がみられた。これは未硬化部位を除去したことによるものとみられる。

40

また、UV - オゾン処理を実施したものは、従来の正孔注入層の材料として用いられている PEDOT / PSS を用いた場合と比べて電流密度の値が上昇し、正孔注入特性が改善されたとする結果が得られた。

【0079】

[有機電界発光素子の作製 (2) : UV - オゾン処理の実施]

< 実施例 7 >

図 6 に示すような有機 EL を作製した。

陽極には洗浄済みの ITO (1.5 cm × 1.5 cm) を使用した。

この陽極 10 上に、合成例 1 で調製した金微粒子 - HPS 複合体 (HPS - Au) の 0

50

．3 w t % オルト - ジクロロベンゼン溶液をスピンコートし、50 で30分間ベーキングした後、さらに30分間高圧水銀ランプによって露光した。その後、UV - オゾン洗浄機で所定時間(20分間)処理した後、オルト - ジクロロベンゼンによってリンスし、正孔注入層11(HIL)を形成した。正孔注入層(HPS - Au薄層)の膜厚は、50 nmであった。

正孔注入層11上に正孔輸送層12(HTL)として - NPDを真空蒸着法によって 4×10^{-4} Pa以下の真空下で50 nm蒸着した。

正孔輸送層12上に発光層14としてトリス(8 - キノリノラート)アルミニウム(III)(Alq₃)を70 nm真空蒸着し、その上に、電子注入層15としてLiFを0.5 nm真空蒸着した。

最後に電子注入層15上に陰極としてAlを 4×10^{-4} Pa以下の真空下で50 nm蒸着し、有機電界発光素子(OLED)を製造した。

【0080】

また正孔注入層11として金微粒子 - HPS複合体の代わりにPEDOT / PSSを用いた以外は、同様の手順にて有機電界発光素子を作成した。

【0081】

[有機電界発光素子の特性評価(2)]

上記実施例7で作成した各有機電界発光素子の電流密度 - 電圧特性を測定した。測定は真空中にて、電圧走査を0.1 V / stepで、0 ~ 11 Vで行った。得られた結果を図11に示す。

また、各有機電界発光素子について、電流密度に対する外部量子効率特性を測定した。測定は真空中にて、電圧走査を0.1 V / stepで、0 ~ 11 Vにて行った。得られた結果を図12に示す。

【0082】

図11に示すように、キャリア注入特性を反映する電流密度 - 電圧曲線の立ち上がり電圧は、正孔注入層として金微粒子 - HPS複合体(UV - オゾン処理を実施)を用いた有機電界発光素子は2.1 Vであり、従来の正孔注入層の材料であるPEDOT / PSSを用いた有機電界発光素子と同じ値となり、両者が同程度の性能を有しているとする結果が得られた。

また、図12に示すように、金微粒子 - HPS複合体(UV - オゾン処理を実施)を用いた有機電界発光素子の外部量子効率 - 電流密度特性の結果は、PEDOT / PSSを用いた有機電界発光素子の結果より高い効率を示した。この結果は、金微粒子 - HPS複合体層を用いた素子の方が、正孔輸送層と電子輸送層の界面におけるキャリアブロックがより有効に働いていることを示すものである。

すなわち、本実施例は、PSSの拡散による意図しないドーピング現象といった、従来のPEDOT / PSSを用いた素子において生じた問題の低減に有効であることを示すものである。

【0083】

<合成例2：金属微粒子 - HPS - TMS複合体の調製>

製造例1で得られた分岐状高分子(HPS - TMS)1.0 gをTHF400 mLに溶解し、これに0.2 M塩化金酸水溶液2.0 mLを加えた。次いで0.2 M水素化ホウ素ナトリウム水溶液10 mLを5分間程度かけて滴下した。滴下に伴って溶液は褐色へと変化した。30分間攪拌を行った後、反応溶液にクロロホルム200 mLを加え、イオン交換水200 mLにより洗浄を行った。再度、イオン交換水200 mLで洗浄後、クロロホルム溶液を硫酸マグネシウムにより乾燥させ、金属微粒子 - HPS - TMS複合体のクロロホルム溶液を得た。この溶液のTEM像を図14に示す。TEM像より平均粒径は3.5 nmと求められた。

【0084】

[HODの作製(3)]

<実施例8>

10

20

30

40

50

図 1 に示すような正孔の単電荷デバイス (HOD: Hole Only Device) を作製した。

陽極にはガラス基板上に形成された ITO (1.5 cm x 1.5 cm) を洗浄した後、使用した。

陽極 10 上に、合成例 1 で調製した金微粒子 - HPS 複合体 (HPS Au) の 0.3 wt % オルト - ジクロロベンゼン溶液をスピンコートし、150 で 30 分間ベーキングした後、さらに 30 分間水銀ランプによって露光した。その後オルト - ジクロロベンゼンによってリンスし正孔注入層 11 を形成した。HPS - Au 薄膜の膜厚は、50 nm であった。

正孔注入層 11 上に N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス (1 - ナフチル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン (- NPD) を真空蒸着法によって 4×10^{-4} Pa 以下の真空下で 50 nm 蒸着し、正孔輸送層 12 (HTL) を形成した。

最後に、正孔輸送層 12 上に、陰極 13 として Al を 4×10^{-4} Pa 以下の真空度で 50 nm 蒸着し、HOD を製造した。

【0085】

また同様の手順にて、正孔注入層の材料として HPS Au の代わりに合成例 2 で調製した金微粒子 - HPS - TMS 複合体 (HPS - TMS - Au) を用い、陰極 13 として Al を 75 nm の厚さで蒸着した HOD を作成した。なお、合成例 2 で得られた金微粒子 - HPS - TMS 複合体のクロロホルム溶液を、固形分濃度が 10 % 程度になるまでクロロホルムを濃縮した後、オルト - ジクロロベンゼンによって 0.3 wt % まで希釈した溶液を、正孔注入層作成のためのスピンコート時に用いた。

【0086】

[HOD の電流密度 - 電圧特性評価 (3)]

上記実施例 8 で作成した各 HOD の電流密度 電圧特性を測定した。測定は真空中にて電圧走査を 0.06 V / step で、0 ~ 6 V で行った。得られた結果を図 15 に示す。

図 15 に示すように、正孔注入層として HPS - TMS - Au を用いた場合でも、HPS - Au を用いた場合と同様に正孔注入特性が改善されたとする結果が得られた。

【符号の説明】

【0087】

- 10・・・陽極
- 11・・・正孔注入層
- 12・・・正孔輸送層
- 13・・・陰極
- 14・・・発光層
- 15・・・電子注入層

【先行技術文献】

【特許文献】

【0088】

【特許文献 1】特開 2007 - 250718 号公報

【非特許文献】

【0089】

【非特許文献 1】A. W. Denier van der Gon, et al., Org. Electron, 3, 111 (2002)

【非特許文献 2】Koji Ishizu, Akihide Mori, Macromol. Rapid Commun. 21, 665 - 668 (2000)

【非特許文献 3】Journal of Chemical Society, Chemical Communication, 801 頁 (1994 年)

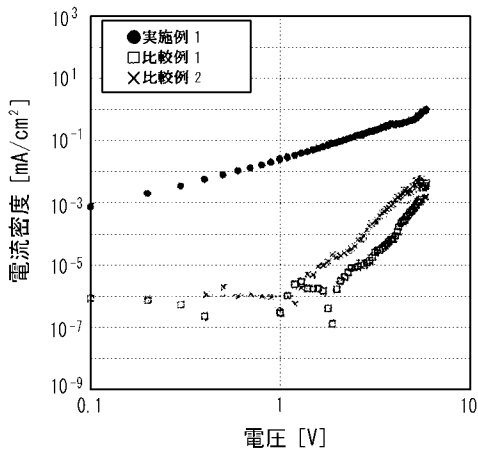
10

20

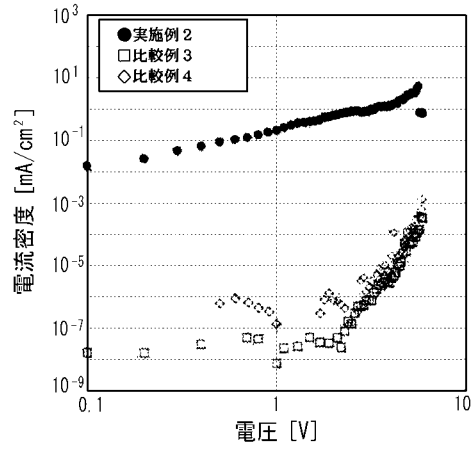
30

40

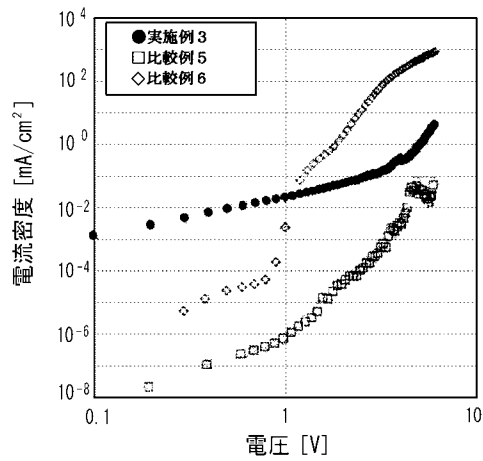
【 図 2 】



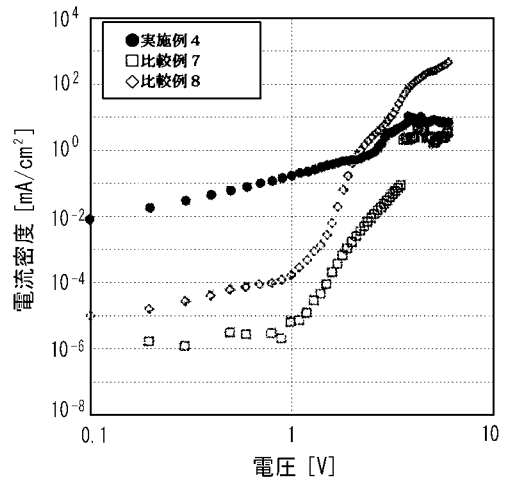
【 図 3 】



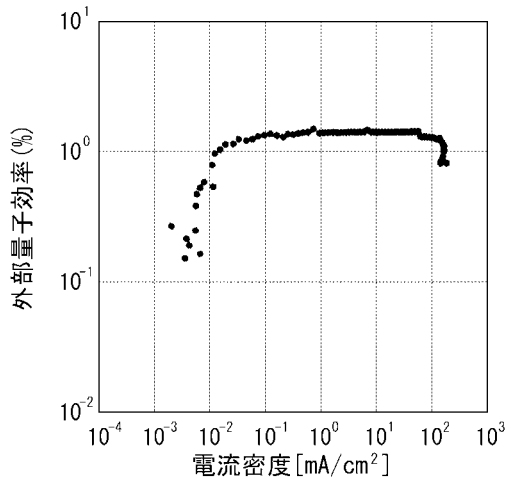
【 図 4 】



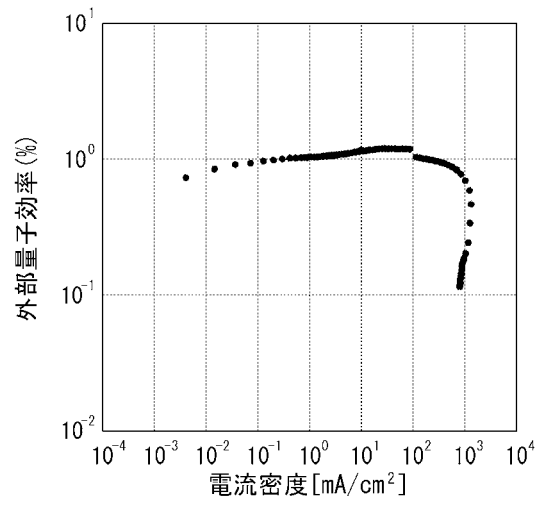
【 図 5 】



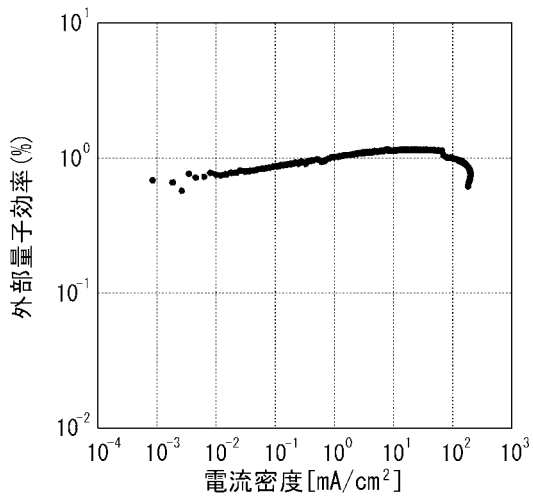
【 図 7 】



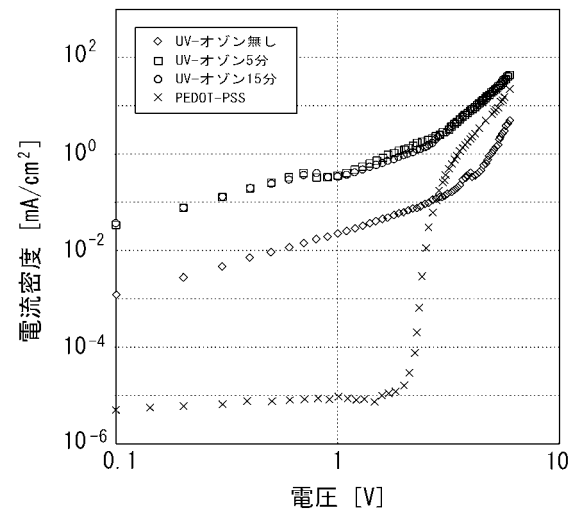
【 図 8 】



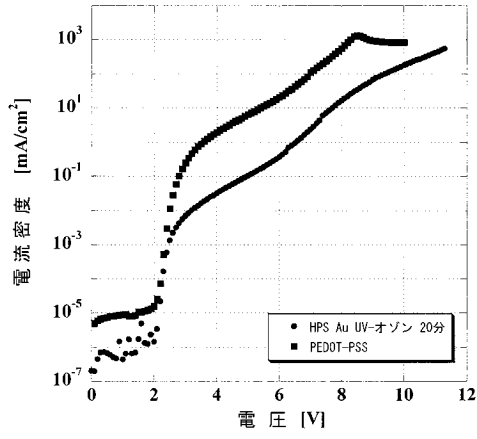
【 図 9 】



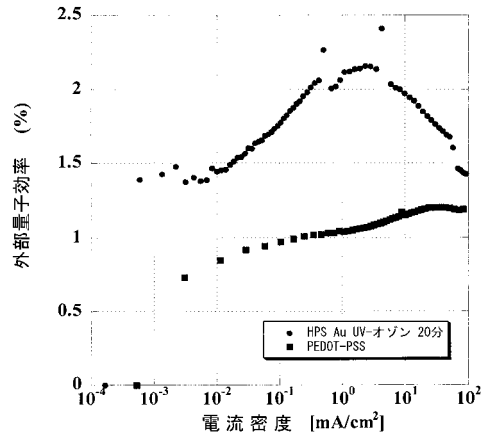
【 図 10 】



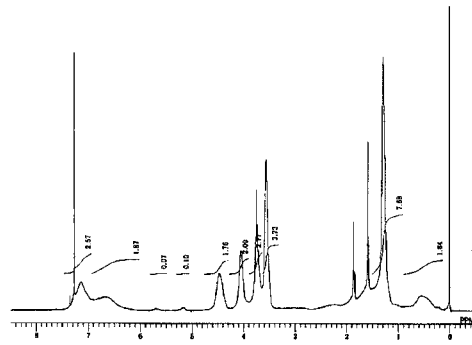
【 図 1 1 】



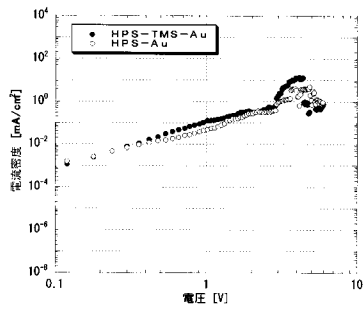
【 図 1 2 】



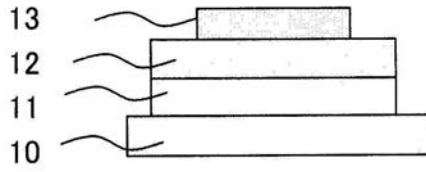
【 図 1 3 】



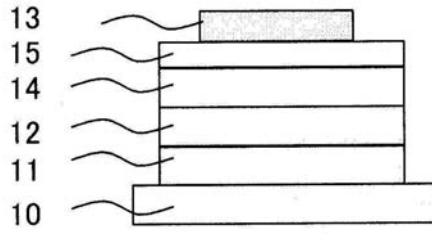
【 図 1 5 】



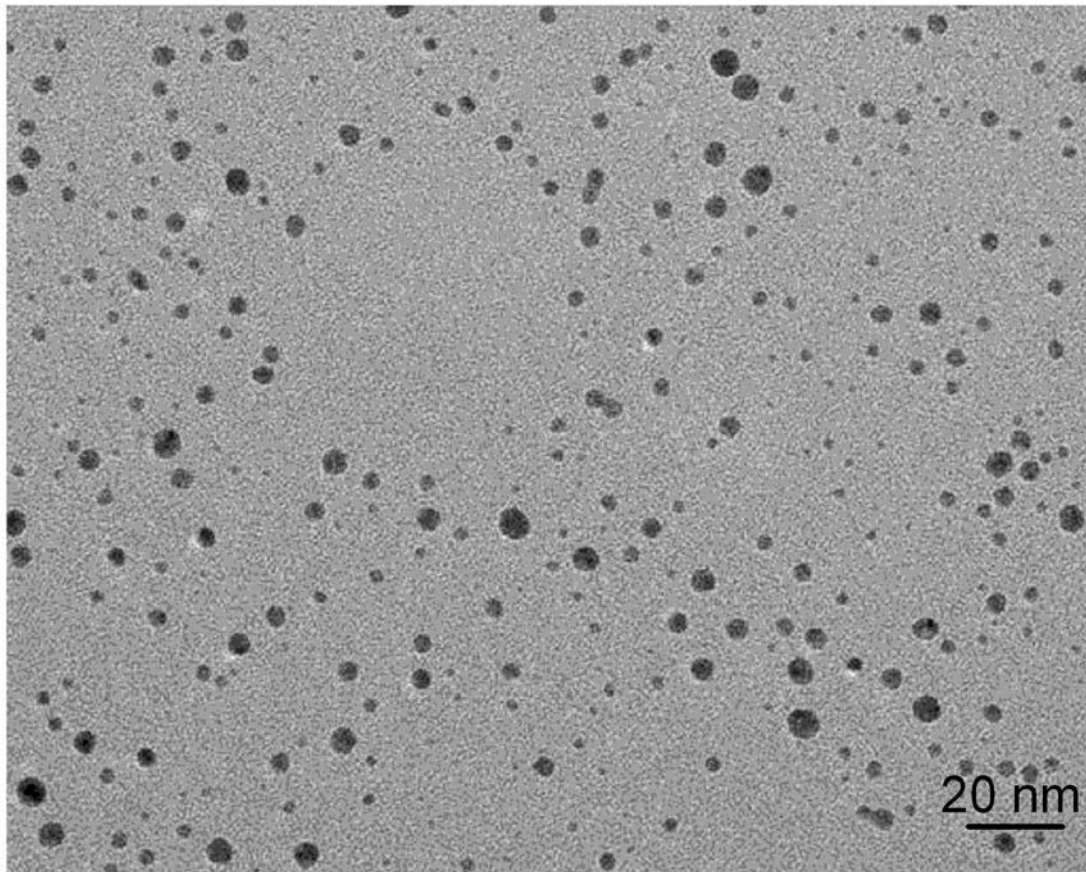
【 図 1 】



【 図 6 】



【 図 1 4 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052287

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L51/50(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L51/50, C09K11/06, H05B33/10		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA/REGISTRY (STN), JSTPlus (JDreamII), Science Citation Index Expanded (Web of Science)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2006-134666 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 25 May 2006 (25.05.2006), claims; paragraphs [0009] to [0018] (Family: none)	1, 4-5, 9, 12 2-3, 6-8, 10-11, 13
X A	JP 2007-169593 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 05 July 2007 (05.07.2007), scope of claims; claims 1 to 13, 19 to 20, 22 to 24; paragraphs [0080] to [0082], [0087] & US 2007/0138483 A1 & KR 10-2007-0064882 A & CN 1986645 A	1, 4-5, 9, 12 2-3, 6-8, 10-11, 13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X"
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 18 May, 2010 (18.05.10)		Date of mailing of the international search report 25 May, 2010 (25.05.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052287

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-21685 A (Japan Science and Technology Agency), 31 January 2008 (31.01.2008), claims 2, 5; paragraphs [0020] to [0021] (Family: none)	1-13
A	JP 2006-245549 A (Sony Deutschland GmbH), 14 September 2006 (14.09.2006), claims 1, 5, 6, 10; paragraph [0001] & US 2006/0208252 A1 & EP 1703572 A1 & KR 10-2006-0086295 A & CN 1900083 A	1-13
A	JP 2000-164357 A (Agilent Technologies Inc.), 16 June 2000 (16.06.2000), claim 1; paragraphs [0001], [0029] to [0030] & US 6713955 B1 & EP 1003229 A1	1-13
A	JP 2006-78600 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 23 March 2006 (23.03.2006), claims; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-13
A	WO 2008/029688 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 13 March 2008 (13.03.2008), entire text; all drawings & EP 2058338 A1 & KR 10-2009-0045889 A & CN 101506246 A	1-13
A	WO 2008/029806 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd., Tokyo Institute of Technology), 13 March 2008 (13.03.2008), entire text; all drawings & US 2010/0010183 A & EP 2065408 A1	1-13
A	WO 2008/117772 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 02 October 2008 (02.10.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-13
A	WO 2009/031594 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 12 March 2009 (12.03.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-13
A	JP 2009-256657 A (The University of Electro- Communications, Nissan Chemical Industries, Ltd.), 05 November 2009 (05.11.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052287

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Yan Zhao, Waleska Perez-Segarra, Qicun Shi, and Alexander Wei, "Dihiocarbamate Assembly on Gold" J.AM.CHEM.SOC. 2005, 127, 7328-7329	1-13
A	Zul Merican, Tara L. Schiller, Craig J. Hawker, et al "Self-Assembly and Encoding of Polymer-Stabilized Gold Nanoparticles with Surface-Enhanced Raman Reporter Molecules" Langmuir 2007, 23, 10539-10545	1-13
A	Koji Ishizu and Akihide Mori, "Novel synthesis of branched polystyrenes by quasi-living radical copolymerization using photofunctional inimer" Polymer International, 50, 906-910 (2001)	1-13
A	Koji Ishizu and Akihide Mori, "Synthesis of hyperbranched polymers by self-addition free radical vinyl polymerization of photo functional styrene" Macromol.Rapid Commun. 21, 665-668 (2000)	1-13

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2010/052287									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L51/50, C09K11/06, H05B33/10											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2010年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2010年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2010年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2010年	日本国実用新案登録公報	1996-2010年	日本国登録実用新案公報	1994-2010年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2010年										
日本国実用新案登録公報	1996-2010年										
日本国登録実用新案公報	1994-2010年										
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA/REGISTRY (STN) JSTPlus (JDreamII) Science Citation Index Expanded (Web of Science)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
X A	JP 2006-134666 A(大日本印刷株式会社)2006.05.25, 【特許請求の範囲】, 【0009】～【0018】 (ファミリーなし)	1・4-5・9・12 2-3・6-8・ 10-11・13									
X A	JP 2007-169593 A(三星エスディアイ株式会社)2007.07.05, 【特許請求の範囲】、【請求項1】～【請求項13】、【請求項19】～ 【請求項20】、【請求項22】～【請求項24】、【0080】～【0082】、 【0087】 & US 2007/0138483 A1 & KR 10-2007-0064882 A & CN 1986645 A	1・4-5・9・12 2-3・6-8・ 10-11・13									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。											
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 18.05.2010		国際調査報告の発送日 25.05.2010									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 磯貝 香苗	20 9607								
		電話番号 03-3581-1101	内線 3271								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 0 / 0 5 2 2 8 7
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-21685 A(独立行政法人科学技術振興機構)2008.01.31,【請求項2】,【請求項5】,【0020】～【0021】 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2006-245549 A(ソニー ドイツラング ゲゼルシャフト ミット ベ シュレンクテル ハフツング)2006.09.14,【請求項1】,【請求項5】, 【請求項6】,【請求項10】,【0001】 & US 2006/0208252 A1 & EP 1703572 A1 & KR 10-2006-0086295 A & CN 1900083 A	1-13
A	JP 2000-164357 A(アジレント・テクノロジー・インク)2000.06.16, 【請求項1】,【0001】,【0029】～【0030】 & US 6713955 B1 & EP 1003229 A1	1-13
A	JP 2006-78600 A(富士写真フイルム株式会社)2006.03.23, 【特許請求の範囲】,【図1】～【図2】 (ファミリーなし)	1-13
A	WO 2008/029688 A1(日産化学工業株式会社)2008.03.13,全文全図 & EP 2058338 A1 & KR 10-2009-0045889 A & CN 101506246 A	1-13
A	WO 2008/029806 A1(日産化学工業株式会社, 国立大学法人東京工業大学) 2008.03.13,全文全図 & US 2010/0010183 A & EP 2065408 A1	1-13
A	WO 2008/117772 A1(日産化学工業株式会社)2008.10.02,全文全図 (ファミリーなし)	1-13
A	WO 2009/031594 A1(日産化学工業株式会社)2009.03.12,全文全図 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2009-256657 A(国立大学法人電気通信大学, 日産化学工業株式会社) 2009.11.05 全文全図 (ファミリーなし)	1-13
A	Yan Zhao, Waleska Perez-Segarra, Qicun Shi, and Alexander Wei, “Dihiocarbamate Assembly on Gold” J. AM. CHEM. SOC. 2005, 127, 7328-7329	1-13
A	Zul Merican, Tara L. Schiller, Craig J. Hawker, et al “Self-Assembly and Encoding of Polymer-Stabilized Gold Nanoparticles with Surface-Enhanced Raman Reporter Molecules” Langmuir 2007, 23, 10539-10545	1-13
A	Koji Ishizu and Akihide Mori, “Novel synthesis of branched polystyrenes by quasi-living radical copolymerization using photofunctional inimer”	1-13

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 0 / 0 5 2 2 8 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	<p>Polymer International, 50, 906-910(2001)</p> <p>Koji Ishizu and Akihide Mori, "Synthesis of hyperbranched polymers by self-addition free radical vinyl polymerization of photo functional styrene" Macromol.Rapid Commun. 21,665-668(2000)</p>	1-13

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 藤田 克彦
福岡県福岡市東区箱崎六丁目 10 番 1 号 国立大学法人九州大学内

(72) 発明者 島村 慎一
福岡県福岡市東区箱崎六丁目 10 番 1 号 国立大学法人九州大学内

(72) 発明者 市川 央
福岡県福岡市東区箱崎六丁目 10 番 1 号 国立大学法人九州大学内

(72) 発明者 安井 圭
千葉県船橋市坪井西 2 丁目 10 番 1 号 日産化学工業株式会社物質科学研究所内

(72) 発明者 小澤 雅昭
千葉県船橋市坪井西 2 丁目 10 番 1 号 日産化学工業株式会社物質科学研究所内

(72) 発明者 大土井 啓祐
東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1

Fターム(参考) 3K107 AA01 CC11 CC45 DD73 DD79 DD86 FF18 GG06 GG28

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	具有包含金属微粒-高分子化合物复合物的有机层的有机电致发光元件		
公开(公告)号	JPWO2010095618A1	公开(公告)日	2012-08-23
申请号	JP2011500611	申请日	2010-02-16
[标]申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学 日产化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学 产化学工业株式会社		
[标]发明人	藤田克彦 島村模一 市川央 安井圭 小澤雅昭 大土井啓祐		
发明人	藤田 克彦 島村 模一 市川 央 安井 圭 小澤 雅昭 大土井 啓祐		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/10 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/004 C09K11/06 C09K2211/14 H01L51/0037 H01L51/5048 H01L51/5088 H05B33/10		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.A H05B33/10 H05B33/22.C C09K11/06.690		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC11 3K107/CC45 3K107/DD73 3K107/DD79 3K107/DD86 3K107/FF18 3K107/GG06 3K107/GG28		
代理人(译)	加藤 勉		
优先权	2009034640 2009-02-17 JP 2009076566 2009-03-26 JP 2009145756 2009-06-18 JP		
其他公开文献	JP5550632B2		
外部链接	Espacenet		

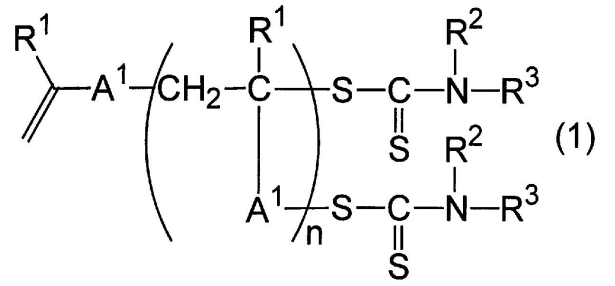
摘要(译)

解决的问题：解决与常规的空穴注入层有关的问题，即，形成由不含由掺杂剂（例如PSS）衍生的杂质并且具有优异的成膜性（例如涂布性）的材料形成的正极。本发明的目的是提供一种具有有机层的有机EL装置，该有机层用作空穴注入层或空穴传输层。包括正电极，负电极以及介于正电极和负电极之间的发光层的正空穴注入层或正空穴传输层。一种有机电致发光器件，具有形成为一层的有机层，其中所述有机层包含金属细颗粒和具有可固化官能团的分散剂。 [选择图]图2

請求項 6】

記高分子化合物が、式 (1) :

化 1】



式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 及び R^3 子数 1 乃至 5 のアルキル基、炭素原子数 1 乃至 5 のヒドロ 7 乃至 12 のアリールアルキル基を表し、又は、 R^2 と R^3 共に環を形成していてもよい。 A^1 は式 (2) 又は式 (3