

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-164113

(P2009-164113A)

(43) 公開日 平成21年7月23日(2009.7.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/10	3K107
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22 D	
	H05B 33/14 A	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 52 頁)

(21) 出願番号	特願2008-311858 (P2008-311858)	(71) 出願人	000005968
(22) 出願日	平成20年12月8日 (2008.12.8)		三菱化学株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2007-320970 (P2007-320970)		東京都港区芝4丁目14番1号
(32) 優先日	平成19年12月12日 (2007.12.12)	(74) 代理人	100092978
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 真田 有
		(72) 発明者	今田 一郎
			神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
		(72) 発明者	船山 勝矢
			神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子の製造方法及び有機ELディスプレイ

(57) 【要約】

【課題】 湿式成膜法により形成される有機層を有する有機電界発光素子の製造方法において、長寿命の素子が得られる製造方法を提供すること。

【解決手段】 陽極と陰極との間に、正孔注入層および／または正孔輸送層、並びに発光層を有する有機電界発光素子の製造方法において、正孔注入材料および／または正孔輸送材料、並びに溶剤を含有する組成物を成膜し、該成膜した膜を、該溶剤の沸点以上の温度で加熱する第1の加熱工程、冷却する第1の冷却工程、および加熱する第2の加熱工程をこの順に経ることにより該正孔注入層および／または該正孔輸送層を形成する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極と陰極との間に、正孔注入層および／または正孔輸送層、並びに発光層を有する有機電界発光素子の製造方法であって、

正孔注入材料および／または正孔輸送材料、並びに溶剤を含有する組成物を成膜し、該成膜した膜を、該溶剤の沸点以上の温度で加熱する第 1 の加熱工程、冷却する第 1 の冷却工程、および加熱する第 2 の加熱工程をこの順に経ることにより該正孔注入層および／または該正孔輸送層を形成する

ことを特徴とする、有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 2】

前記第 2 の加熱工程において、3 / 秒以上 150 / 秒以下の昇温速度で加熱することを特徴とする、請求項 1 に記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 3】

前記第 1 の加熱工程の加熱温度と第 1 の冷却工程の冷却温度との差が、100 以上である

ことを特徴とする、請求項 1 または請求項 2 に記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 4】

該溶剤の沸点が 110 以上 300 以下である

ことを特徴とする、請求項 1 ～ 3 の何れか一項に記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 5】

該発光層を、湿式成膜法により、低分子化合物からなる層として形成する

ことを特徴とする、請求項 1 ～ 4 の何れか一項に記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 6】

該正孔輸送材料が、熱架橋性化合物である

ことを特徴とする、請求項 1 ～ 5 の何れか一項に記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 の何れか一項に記載の有機電界発光素子の製造方法により得られた有機電界発光素子を備えた

ことを特徴とする有機 EL ディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ディスプレイや照明などに用いられる有機電界発光素子の製造方法に関する。詳しくは湿式成膜法により形成される有機層を有する有機電界発光素子の製造方法において、長寿命の素子が得られる製造方法を提供するものである。

【背景技術】

【0002】

コダック社による真空蒸着法を用いた積層型の有機電界発光 (electroluminescence: 以下「EL」と略称する場合がある。) 素子の発表以来、有機 EL ディスプレイの開発が盛んに行なわれ、現在実用化されつつある。

【0003】

このような積層型有機電界発光素子では、陽極と陰極との間に複数の有機層 (発光層、正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層等) が積層して設けられる。これらの有機層の形成は、多くの場合、低分子系色素等の有機層の材料を真空蒸着することにより行なわれていた。しかし、真空蒸着法では均質で欠陥がない膜を得ることは困難であり、且つ、数層もの有機層を形成するには長時間を要するため、素子の製造効率の面でも課題があった。

【0004】

これに対して、積層型有機電界発光素子の複数の有機層を湿式成膜法によって形成する技術が開発されてきている (特許文献 1、特許文献 2)。しかしながら湿式成膜法では、塗布工程や乾燥工程が素子の性能に大きく影響を与えることが知られており、従来様々な

10

20

30

40

50

検討がなされてきた。

【 0 0 0 5 】

例えば乾燥工程に関しては、正孔注入層 / 輸送層の形成過程において、1段階の加熱工程を有するもの（特許文献3）や、段階的な加熱工程を有するもの（特許文献4）が開発されてきた。

【 0 0 0 6 】

【特許文献1】特開平04 - 002096号公報

【特許文献2】国際公開第2006 / 095539号パンフレット

【特許文献3】特開2006 - 278651号公報

【特許文献4】特開2003 - 282248号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

しかしながら、従来の方法では、発光ムラが発生し易く、素子の劣化が顕著な素子となる事が多く、寿命が長くないという課題があった。

【 0 0 0 8 】

本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものである。即ち、本発明の目的は、湿式成膜法により形成される有機層を有する有機電界発光素子の製造方法において、長寿命の素子が得られる製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

20

【 0 0 0 9 】

本発明においては、湿式成膜法により形成される正孔注入層および / または正孔輸送層、並びに発光層を有する有機電界発光素子において、従来に比べ段階的な加熱工程と冷却工程を有することを特徴としている。

つまり、沸点以上の温度で加熱することで溶剤を除去する第1の加熱工程と、加熱による膜の内部歪みを緩和させるための冷却工程と、そして膜の均質性を得るための第2の加熱工程とを施すことで、安定して長寿命な素子を得ることができる。

【 0 0 1 0 】

本発明者らが鋭意検討した結果、湿式成膜法により形成される正孔注入層および / または正孔輸送層、並びに発光層を有する有機電界発光素子において、特定の加熱工程と冷却工程とを有することにより、上記課題が解決できることを見だし本発明に到達した。

30

【 0 0 1 1 】

すなわち、本発明の要旨は、陽極と陰極との間に、正孔注入層および / または正孔輸送層、並びに発光層を有する有機電界発光素子の製造方法であって、正孔注入材料および / または正孔輸送材料、並びに溶剤を含有する組成物を成膜し、該成膜した膜を、該溶剤の沸点以上の温度で加熱する第1の加熱工程、冷却する第1の冷却工程、および加熱する第2の加熱工程をこの順に経ることにより該正孔注入層および / または該正孔輸送層を形成することを特徴とする、有機電界発光素子の製造方法に存する（請求項1）。

【 0 0 1 2 】

このとき、前記第2の加熱工程において、3 / 秒以上150 / 秒以下の昇温速度で加熱することが好ましい（請求項2）。

40

【 0 0 1 3 】

また、前記第1の加熱工程の加熱温度と第1の冷却工程の冷却温度との差が、100以上であることも好ましい（請求項3）。

【 0 0 1 4 】

さらに、該溶剤の沸点が110 / 以上300 / 以下であることも好ましい（請求項4）。

【 0 0 1 5 】

また、該発光層を、湿式成膜法により、低分子化合物からなる層として形成することも好ましい（請求項5）。

50

【 0 0 1 6 】

また、該正孔輸送材料が、熱架橋性化合物であることが好ましい（請求項 6）。

また本発明の別の要旨は、上述の有機電界発光素子の製造方法により得られた有機電界発光素子を備えたことを特徴とする有機 E L ディスプレイに存する（請求項 7）。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 7 】

本発明の有機電界発光素子の製造方法によれば、湿式成膜法を用いた場合でも、段階的な加熱工程、冷却工程を用いることで、安定して長寿命で駆動電圧の低い有機電界発光素子が得られる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

10

【 0 0 1 8 】

以下、本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の例示に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、種々に変更して実施することができる。

【 0 0 1 9 】

本発明は、陽極と陰極との間に、正孔注入層および／または正孔輸送層、並びに発光層を有する有機電界発光素子の製造方法であって、特定の方法で正孔注入層および正孔輸送層を形成するものである。

具体的には、正孔注入材料および／または正孔輸送材料、並びに溶剤を含有する組成物を成膜する成膜工程、該成膜した膜を乾燥する乾燥工程を有するものである。

ここで、乾燥工程とは、上記成膜した膜を、溶剤の沸点以上の温度で加熱する第 1 の加熱工程、冷却する第 1 の冷却工程、および加熱する第 2 の加熱工程をこの順に経るものである。なお、本発明の効果を著しく損なわない限り、他の工程を行なってもよい。

20

【 0 0 2 0 】

以下、まず正孔注入材料および／または正孔輸送材料、並びに溶剤を含有する組成物について説明し、次に成膜工程、及び乾燥工程について説明する。

【 0 0 2 1 】

[1 . 正孔注入材料および／または正孔輸送材料、並びに溶剤を含有する組成物]

本発明の有機電界発光素子の製造方法により製造される有機電界発光素子（本発明の有機電界発光素子）は、正孔注入材料と溶剤とを含有する組成物（以下、「正孔注入層用組成物」ということがある。）から形成される正孔注入層、および／または、正孔輸送材料と溶剤とを含有する組成物（以下、「正孔輸送層用組成物」ということがある。）から形成される正孔輸送層を少なくとも有する。

30

【 0 0 2 2 】

正孔注入材料および正孔輸送材料は、何れも有機電界発光素子の正孔注入層や正孔輸送層等に用いられる正孔輸送性化合物を少なくとも有する。正孔輸送性化合物は、本発明の効果を著しく損なわない限り、高分子化合物であってもよいし、低分子化合物であってもよい。以下、正孔注入層用組成物及び、正孔輸送層用組成物を説明する。

【 0 0 2 3 】

< 1 - 1 . 正孔注入層用組成物 >

本発明に係る正孔注入層の製造方法は、正孔注入層を湿式成膜法により形成する。

40

湿式成膜法により正孔注入層を形成する場合、正孔注入材料と溶剤（正孔注入層用溶剤）とを混合して正孔注入層用組成物を調製し、この正孔注入層用組成物を適切な手法により、正孔注入層の下層に該当する層（通常は、陽極）上に塗布して成膜し、乾燥することにより正孔注入層を形成する。

【 0 0 2 4 】

この場合、正孔注入層用組成物から形成される正孔注入層は、正孔注入層用組成物に含まれる化合物をそのまま含有する層として形成されてもよく、正孔注入層用組成物に含まれる化合物が反応して得られる化合物等を含有する層であってもよい。

なお、本発明の有機電界発光素子は、正孔注入層を省いた構成であってもよい。ただし、正孔注入層を省く構成であるときは、本発明の有機電界発光素子は正孔輸送層を有する

50

構成である。また、正孔輸送層が本発明に係る正孔輸送層の製造方法により作製される場合、正孔注入層は他の方法で形成されていてもよい。例えば、真空蒸着法で形成されていてもよい。

【0025】

< 1 - 1 - 1 . 正孔注入材料 >

本発明において、正孔注入材料とは、正孔注入層に含有される材料である。また、材料が反応することにより正孔注入層を形成するものであってもよい。さらに正孔注入材料は、湿式成膜法により正孔注入層を形成しうるものであれば特に制限はない。

通常、正孔注入材料としては、正孔輸送性化合物及び電子受容性化合物が挙げられる。また、それ以外の成分を有していてもよい。正孔輸送性化合物は高分子化合物であってもよく、低分子化合物であってもよい。以下、これらの正孔注入材料について説明する。

10

【0026】

< 1 - 1 - 1 - 1 . 高分子量の正孔輸送性化合物 >

正孔注入材料として用いられる正孔輸送性化合物の種類は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。ただし、その中でも、正孔輸送性を有するポリマー（高分子量の正孔輸送性化合物。以下適宜、「正孔輸送性ポリマー」という）が好ましく、中でも、4 . 5 e V ~ 5 . 5 e V のイオン化ポテンシャルを有する化合物であることが好ましい。なお、イオン化ポテンシャルは物質の H O M O （最高被占分子軌道）レベルにある電子を真空準位に放出するのに必要なエネルギーで定義され、光電子分光法で直接測定されるか、電気化学的に測定した酸化電位を基準電極に対して補正しても求められる。後者の方法の場合は、例えば、飽和甘コウ電極（S C E ）を基準電極として用いたとき、下記式で表される（“ M o l e c u l a r S e m i c o n d u c t o r s ” , S p r i n g e r - V e r l a g , 1 9 8 5 年 , p p . 9 8 ）。

20

$$\text{イオン化ポテンシャル} = \text{酸化電位 (vs. SCE)} + 4.3 \text{ eV}$$

【0027】

前記正孔輸送性ポリマーの例としては、芳香族アミン化合物、フタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オリゴチオフェン誘導体等が挙げられる。中でも、非晶質性、溶剤への溶解度、可視光の透過率の点から、芳香族アミン化合物が好ましい。

【0028】

芳香族アミン化合物の中でも、特に芳香族三級アミン化合物が好ましい。なお、ここでいう芳香族三級アミン化合物とは、芳香族三級アミン構造を有する化合物であって、芳香族三級アミン由来の基を有する化合物も含む。

30

芳香族三級アミン化合物の種類は特に制限されないが、耐熱性の点から重量平均分子量が 1 0 0 0 以上、溶解度の点から重量平均分子量 1 0 0 万以下の高分子化合物が更に好ましい。

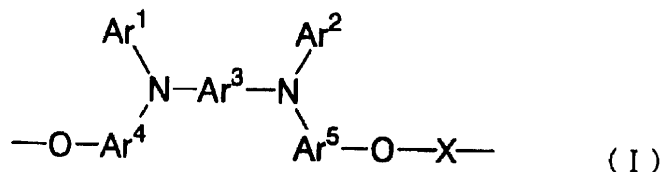
【0029】

（芳香族三級アミン化合物の第 1 例）

芳香族三級アミン高分子化合物の好ましい例として、下記式（I）で表わされる繰り返し単位を有する高分子化合物が挙げられる。

【化 1】

40



【0030】

式（I）中、Ar¹ 及び Ar² は各々独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、又は、置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表わす。Ar³ ~ Ar⁵ は各々独立して、置換基を有していてもよい 2 価の芳香族炭化水素基、又は、置換基を有していてもよい 2 価の芳香族複素環基を表わす。X は、下記の連結基群 X 1の中から選ばれる

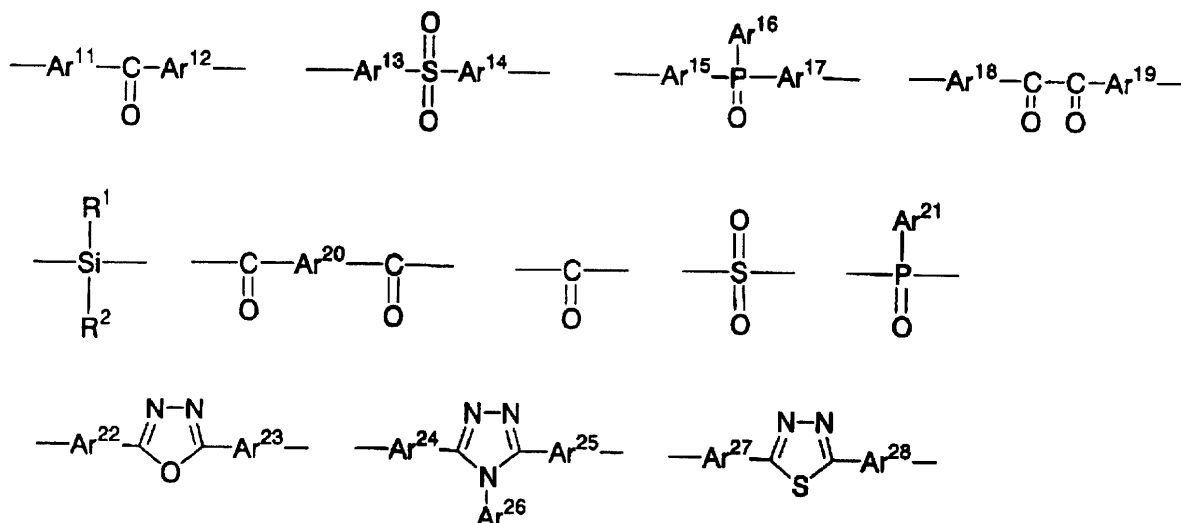
50

連結基を表わす。

【0031】

・連結基群 X 1 :

【化2】



10

【0032】

上記式中、Ar¹¹ ~ Ar²⁸ は各々独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わす。R¹及びR²は各々独立して、水素原子又は任意の置換基を表わす。

20

【0033】

前記式(I)において、Ar¹ ~ Ar⁵ 及び Ar¹¹ ~ Ar²⁸ としては、任意の芳香族炭化水素環又は芳香族複素環由来の、1価又は2価の基が適用可能である。即ち、Ar¹、Ar²、Ar¹⁶、Ar²¹ 及び Ar²⁶ は、それぞれ1価の基が適用可能であり、Ar³ ~ Ar⁵、Ar¹¹ ~ Ar¹⁵、Ar¹⁷ ~ Ar²⁰、Ar²² ~ Ar²⁵、Ar²⁷ 及び Ar²⁸ は、それぞれ2価の基が適用可能である。これらは各々同一であっても、互いに異なってもよい。また、任意の置換基を有していてもよい。

30

【0034】

前記の芳香族炭化水素環としては、例えば、5又は6員環の単環又は2~5縮合環が挙げられる。その具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、アセナフテン環、フルオランテン環、フルオレン環などが挙げられる。

【0035】

前記の芳香族複素環としては、例えば、5又は6員環の単環又は2~4縮合環が挙げられる。その具体例としては、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環などが挙げられる。

40

【0036】

また、Ar³ ~ Ar⁵、Ar¹¹ ~ Ar¹⁵、Ar¹⁷ ~ Ar²⁰、Ar²² ~ Ar²⁵、Ar²⁷、Ar²⁸ としては、上に例示した1種類又は2種類以上の芳香族炭化水素環及び/又は芳香族複素環由来の2価の基を2つ以上連結して用いることもできる。

【0037】

さらに、Ar¹ ~ Ar⁵ 及び Ar¹¹ ~ Ar²⁸ の芳香族炭化水素環及び/又は芳香族

50

複素環由来の基は、塗布膜の形成を著しく妨げないかぎり、更に置換基を有していてもよい。置換基の分子量としては、溶解度の点から通常400以下、中でも250以下が好ましい。置換基の種類は特に制限されないが、例としては、下記の置換基群Wから選ばれる1種又は2種以上が挙げられる。なお、置換基は、1個が単独で置換していてもよく、2個以上が任意の組み合わせ及び比率で置換していてもよい。

【0038】

[置換基群W]

メチル基、エチル基等の、炭素数が通常1以上、通常10以下、好ましくは8以下のアルキル基；ビニル基等の、炭素数が通常2以上、通常11以下、好ましくは5以下のアルケニル基；エチニル基等の、炭素数が通常2以上、通常11以下、好ましくは5以下のアルキニル基；メトキシ基、エトキシ基等の、炭素数が通常1以上、通常10以下、好ましくは6以下のアルコキシ基；フェノキシ基、ナフトキシ基、ピリジルオキシ基等の、炭素数が通常4以上、好ましくは5以上、通常25以下、好ましくは14以下のアリーロキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の、炭素数が通常2以上、通常11以下、好ましくは7以下のアルコキシカルボニル基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の、炭素数が通常2以上、通常20以下、好ましくは12以下のジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、N-カルバゾリル基等の、炭素数が通常10以上、好ましくは12以上、通常30以下、好ましくは22以下のジアリールアミノ基；フェニルメチルアミノ基等の、炭素数が通常6以上、好ましくは7以上、通常25以下、好ましくは17以下のアリールアルキルアミノ基；アセチル基、ベンゾイル基等の、炭素数が通常2以上、通常10以下、好ましくは7以下のアシル基；フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；トリフルオロメチル基等の、炭素数が通常1以上、通常8以下、好ましくは4以下のハロアルキル基；メチルチオ基、エチルチオ基等の、炭素数が通常1以上、通常10以下、好ましくは6以下のアルキルチオ基；フェニルチオ基、ナフチルチオ基、ピリジルチオ基等の、炭素数が通常4以上、好ましくは5以上、通常25以下、好ましくは14以下のアリールチオ基；トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基等の、炭素数が通常2以上、好ましくは3以上、通常33以下、好ましくは26以下のシリル基；トリメチルシロキシ基、トリフェニルシロキシ基等の、炭素数が通常2以上、好ましくは3以上、通常33以下、好ましくは26以下のシロキシ基；シアノ基；フェニル基、ナフチル基等の、炭素数が通常6以上、通常30以下、好ましくは18以下の芳香族炭化水素環基；チエニル基、ピリジル基等の、炭素数が通常3以上、好ましくは4以上、通常28以下、好ましくは17以下の芳香族複素環基。

10

20

30

【0039】

上述したものの中でも、 Ar^1 及び Ar^2 としては、高分子化合物の溶解性、耐熱性、正孔注入・輸送性の点から、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、チオフェン環、ピリジン環由来の1価の基が好ましく、フェニル基、ナフチル基が更に好ましい。

【0040】

また、上述したものの中でも、 $Ar^3 \sim Ar^5$ としては、耐熱性、酸化還元電位を含めた正孔注入・輸送性の点から、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環由来の2価の基が好ましく、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基が更に好ましい。

40

【0041】

前記式(I)において、 R^1 及び R^2 としては、水素原子又は任意の置換基が適用可能である。これらは互いに同一であってもよく、異なってもよい。適用可能な置換基を例示するならば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、シリル基、シロキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基が挙げられる。これらの具体例としては、先に置換基群Wにおいて例示した各基が挙げられる。

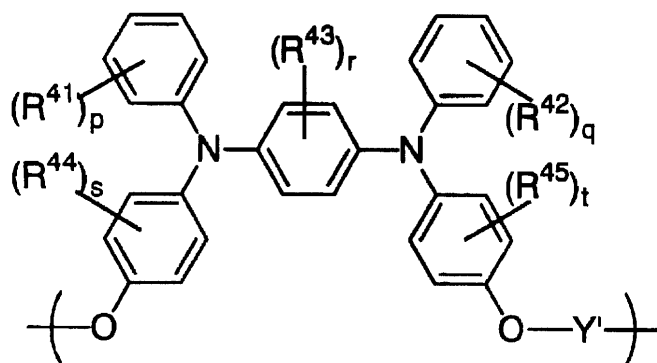
【0042】

式(I)で表わされる繰り返し単位を有する高分子化合物の中でも、特に、下記式(I')で表わされる繰り返し単位を有する高分子化合物が、正孔注入・輸送性が非常に高く

50

好ましい。

【化3】



(I')

10

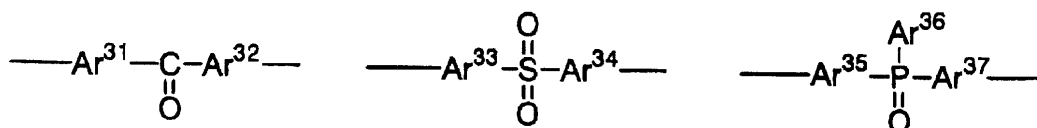
【0043】

前記式(I')中、 $R^{41} \sim R^{45}$ は各々独立に任意の置換基を表わす。 $R^{41} \sim R^{45}$ の置換基の具体例は、式(I)の $Ar^1 \sim Ar^5$ が有してもよい置換基(即ち、[置換基群W]に記載されている置換基)と同様である。また、式(I')中、 p, q は各々独立に0以上5以下の整数を表わし、 r, s 及び t は各々独立に0以上4以下の整数を表わす。 Y' は、下記の連結基群Y2の中から選ばれる連結基を表わす。

【0044】

【化4】

連結基群Y2



20

【0045】

上記各式中、 $Ar^{31} \sim Ar^{37}$ は各々独立に置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環、又は芳香族複素環由来の1価又は2価の基を表わす。 $Ar^{31} \sim Ar^{37}$ の具体例は、上記の $Ar^1 \sim Ar^5$ と同様である。即ち、 $Ar^{31} \sim Ar^{35}$ 及び Ar^{37} は $Ar^3 \sim Ar^5$ と同様のものであり、 Ar^{36} は Ar^1 及び Ar^2 と同様のものである。また、有していてもよい置換基も、上記の $Ar^1 \sim Ar^5$ と同様である。

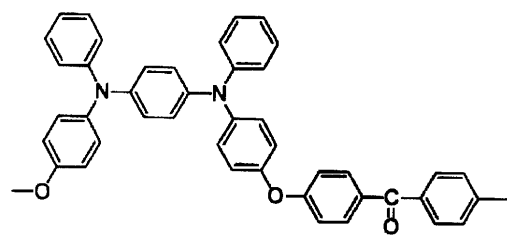
30

【0046】

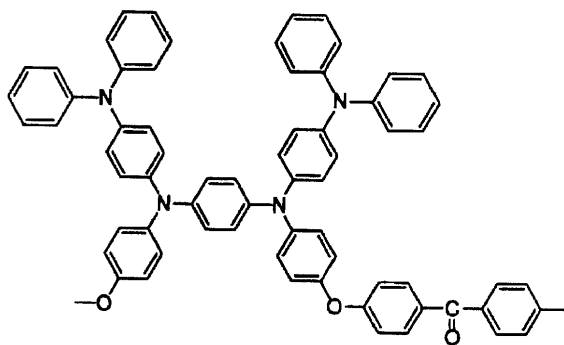
以下に、本発明において用いることができる、式(I)又は式(I')で表わされる繰り返し単位の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0047】

【化 5】

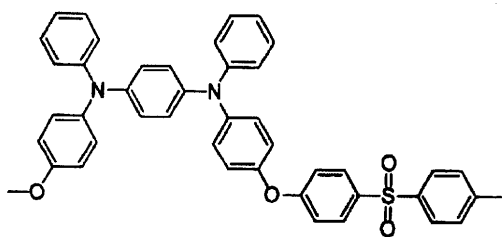


(P-1)

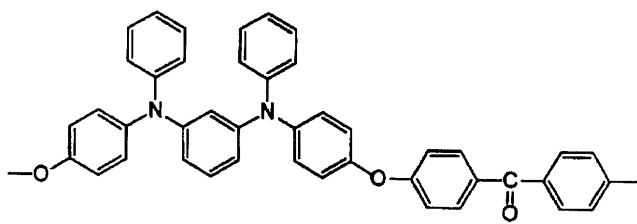


(P-2)

10

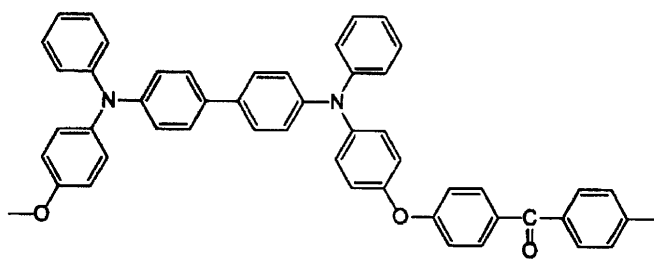


(P-3)



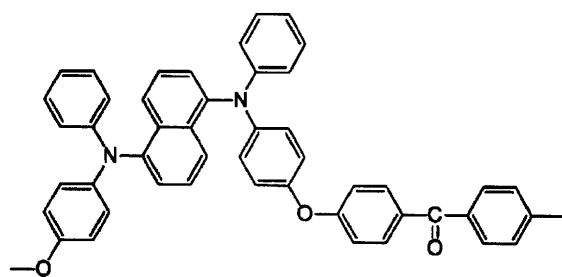
(P-4)

20



(P-5)

30



(P-6)

40

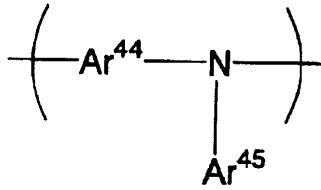
【 0 0 4 8 】

(芳香族三級アミン化合物の第2例)

また、他の芳香族三級アミン高分子化合物の好ましい例として、下記式(III-1)及び/又は式(III-2)で表わされる繰り返し単位を含む高分子化合物が挙げられる。

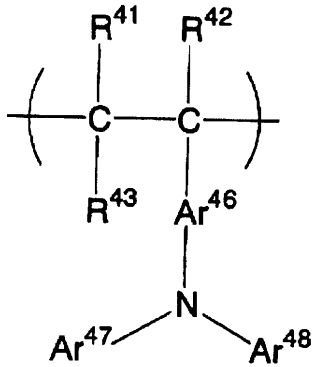
【 0 0 4 9 】

【化 6】



(III-1)

【化 7】



(III-2)

10

【0050】

20

式(III-1)及び(III-2)中、Ar⁴⁵、Ar⁴⁷及びAr⁴⁸は各々独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表わす。Ar⁴⁴及びAr⁴⁶は各々独立して、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい2価の芳香族複素環基を表わす。R⁴¹～R⁴³は各々独立して、水素原子又は任意の置換基を表わす。

【0051】

Ar⁴⁵、Ar⁴⁷及びAr⁴⁸、並びにAr⁴⁴及びAr⁴⁶の具体例、好ましい例、有していてもよい置換基の例、及び好ましい置換基の例は、それぞれAr²¹及びAr²²、並びにAr²³～Ar²⁵と同様である。

【0052】

30

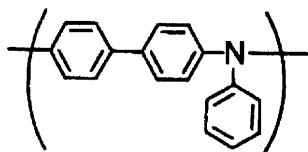
R⁴¹～R⁴³として好ましくは、水素原子又は[置換基群W]に記載されている置換基であり、更に好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、芳香族炭化水素基、芳香族炭化水素基である。

【0053】

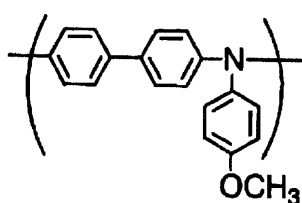
以下に、本発明に適した、式(III-1)及び(III-2)で表わされる繰り返し単位的具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0054】

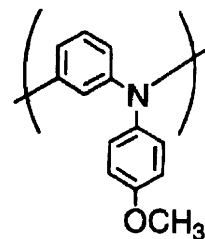
【化 8】



(P-31)



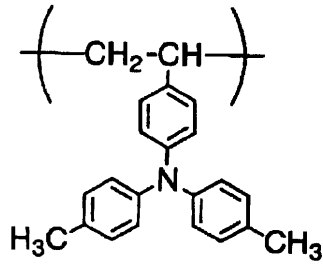
(P-32)



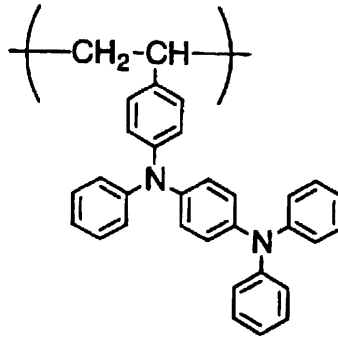
(P-33)

40

【化 9】



(P-34)



(P-35)

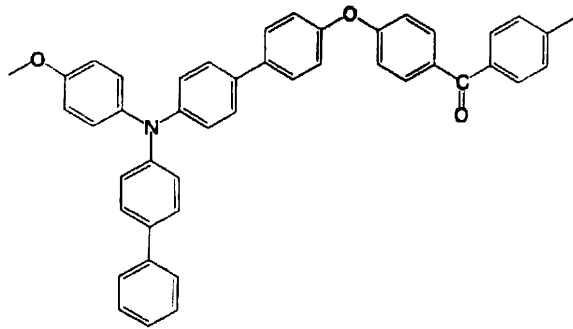
10

【 0 0 5 5 】

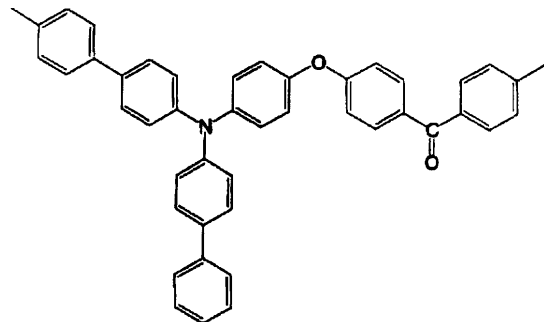
また、より均質な膜を得ることができる芳香族アミン高分子化合物の好ましい例としては、下記の繰り返し単位を有する高分子化合物が挙げられる。したがって、前記の好ましい高分子量の正孔輸送性化合物として例示した芳香族三級アミン化合物も、下記の繰り返し単位を有することが特に好ましい。但し、本発明はこれらの例示に限定されるものではない。

【 0 0 5 6 】

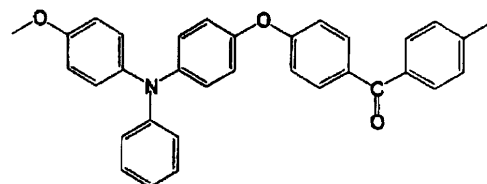
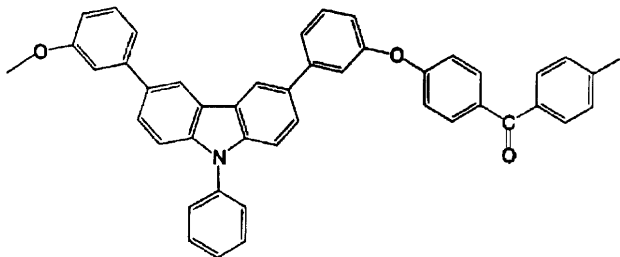
【化 1 0】



20



30



40

【 0 0 5 7 】

(芳香族アミン化合物の特徴)

芳香族アミン化合物は、上に説明した各種の繰り返し単位のうち、何れか一種のみからなる単独重合体であってもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で含有する共重合体であってもよい。後者の場合、共重合体の形態はブロック共重合でもランダム共重合で

50

もよい。

【0058】

また、正孔注入材料として用いられる正孔輸送性化合物は、1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

したがって、正孔輸送性ポリマーも、1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

さらに、高分子量の正孔輸送性化合物と低分子量の正孔輸送性化合物（後述する）とは、一方のみを用いるようにしてもよいが、両方を組み合わせて用いてもよい。

【0059】

正孔注入層の材料として用いられる正孔輸送性ポリマーの重量平均分子量は本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常100以上、好ましくは500以上、より好ましくは1000以上、また、好ましくは1,000,000以下である。重量平均分子量が小さすぎると上に積層される層に用いる溶剤が限定される場合がある、一方で、大きすぎると正孔注入層の成膜性が損なわれる可能性がある。

10

【0060】

正孔注入層中の正孔輸送性ポリマーの割合は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、正孔の移動の点から正孔注入層全体に対する重量比の値で、通常10重量%以上、好ましくは30重量%以上、また、通常99.9重量%以下、好ましくは99重量%以下である。正孔輸送性ポリマーの割合が少なすぎれば、正孔の移動が分子間移動を主とし、膜成分を著しく損なう可能性がある。なお、2種以上の正孔輸送性ポリマーを併用する場合には、これらの合計の含有量が上記範囲に含まれるようにすることが好ましい。

20

【0061】

< 1 - 1 - 1 - 2 . 電子受容性化合物 >

正孔注入層の材料として用いられる電子受容性化合物の種類は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。その例としては、4 - イソプロピル - 4' - メチルジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンダフルオロフェニル）ボラート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボラート等の有機基の置換したオニウム塩；塩化鉄（III）（特開平11 - 251067号公報）、ペルオキシ二硫酸アンモニウム等の高原子価の無機化合物；テトラシアノエチレン等のシアノ化合物、トリス（ペンダフルオロフェニル）ボラン（特開2003 - 31365号公報）等の芳香族ホウ素化合物；フラーレン誘導体；ヨウ素等が挙げられる。

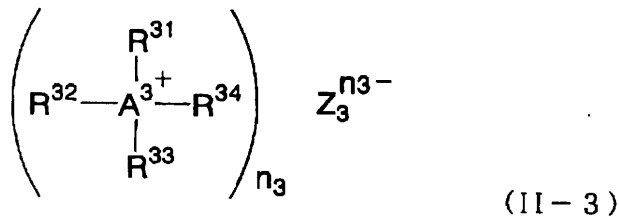
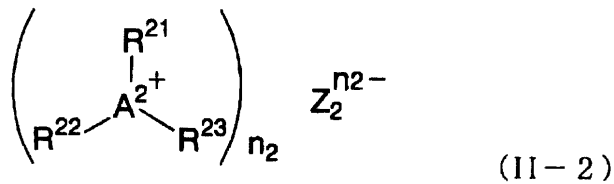
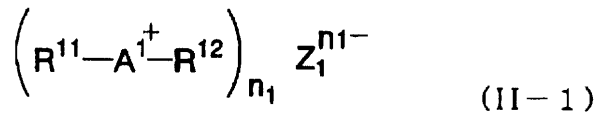
30

【0062】

上記の化合物のうち、強い酸化力を有する点で、有機基の置換したオニウム塩、高原子価の無機化合物が好ましく、種々の溶剤に可溶である点で、有機基の置換したオニウム塩、シアノ化合物、芳香族ホウ素化合物が好ましい。さらに、強い酸化力と高い溶解性とを両立する点から、有機基の置換したオニウム塩が特に好ましく、下記式（II - 1）～（II - 3）で表わされる化合物であることが好ましい。

【0063】

【化 1 1】



10

【0064】

上記式 (II-1) ~ (II-3) 中、 R^{11} 、 R^{21} 及び R^{31} は、各々独立に $A^1 \sim A^3$ と炭素原子で結合する有機基を表わす。 R^{12} 、 R^{22} 、 R^{23} 及び $R^{32} \sim R^{34}$ は、各々独立に任意の基を表わす。 $R^{11} \sim R^{34}$ のうち隣接する 2 以上の基が、互いに結合して環を形成していてもよい。 $A^1 \sim A^3$ は、何れも長周期型周期表（以下、特に断り書きの無い限り「周期表」という場合には、長周期型周期表を指すものとする。）第 3 周期以降の元素であって、 A^1 は周期表の第 17 族に属する元素を表わし、 A^2 は周期表の第 16 族に属する元素を表わし、 A^3 は周期表の第 15 族に属する元素を表わす。 $Z_1^{n_1-} \sim Z_3^{n_3-}$ は、各々独立に対アニオンを表わす。 $n_1 \sim n_3$ は、各々独立に対アニオンのイオン価を表わす。

20

【0065】

上記式 (II-1) ~ (II-3) 中、 R^{11} 、 R^{21} 、及び R^{31} は、各々独立に $A^1 \sim A^3$ と炭素原子で結合する有機基を表わす。したがって、 R^{11} 、 R^{21} 、及び R^{31} としては、 $A^1 \sim A^3$ との結合部分に炭素原子を有する有機基であれば、本発明の効果を著しく損なわない限り、その種類は特に制限されない。

30

【0066】

R^{11} 、 R^{21} 、及び R^{31} の分子量は、各々その置換基を含めた値で、通常 1000 以下、好ましくは 500 以下の範囲である。

R^{11} 、 R^{21} 、及び R^{31} の好ましい例としては、正電荷を非局在化させる点から、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基が挙げられる。中でも、正電荷を非局在化させるとともに熱的に安定であることから、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が好ましい。

【0067】

アルキル基としては、例えば、直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基であって、その炭素数が通常 1 以上、また、通常 12 以下、好ましくは 6 以下のものが挙げられる。具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、2-プロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

40

【0068】

アルケニル基としては、例えば、炭素数が通常 2 以上、通常 12 以下、好ましくは 6 以下のものが挙げられる。具体例としては、ビニル基、アリル基、1-ブテニル基等が挙げられる。

【0069】

アルキニル基としては、例えば、炭素数が通常 2 以上、通常 12 以下、好ましくは 6 以下のものが挙げられる。具体例としては、エチニル基、プロパルギル基等が挙げられる。

50

【0070】

芳香族炭化水素基としては、例えば、5又は6員環の単環又は2～5縮合環由来の1価の基であり、正電荷を当該基上により非局在化させられる基が挙げられる。その具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、アセナフテン環、フルオレン環等の由来の一価の基が挙げられる。

【0071】

芳香族複素環基としては、例えば、5又は6員環の単環又は2～4縮合環由来の1価の基であり、正電荷を当該基上により非局在化させられる基が挙げられる。その具体例としては、フラン環、ベンゾフラン環、チオフエン環、ベンゾチオフエン環、ピロール環、ピラゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフエン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環等の由来の一価の基が挙げられる。

【0072】

上記式(II-1)～(II-3)中、 R^{12} 、 R^{22} 、 R^{23} 、及び $R^{32} \sim R^{34}$ は、各々独立に任意の置換基を表わす。したがって、 R^{12} 、 R^{22} 、 R^{23} 、及び $R^{32} \sim R^{34}$ の種類は、本発明の効果を著しく損なわない限り特に制限されない。

R^{12} 、 R^{22} 、 R^{23} 及び $R^{32} \sim R^{34}$ の分子量は、それぞれ、その置換基を含めた値で、通常1000以下、好ましくは500以下の範囲である。

【0073】

R^{12} 、 R^{22} 、 R^{23} 、及び $R^{32} \sim R^{34}$ の例としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アシルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基シアノ基、水酸基、チオール基、シリル基等が挙げられる。

【0074】

中でも、 R^{11} 、 R^{21} 及び R^{31} と同様、電子受容性が大きい点から、 $A^1 \sim A^3$ との結合部分に炭素原子を有する有機基が好ましく、例としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基が好ましい。特に、電子受容性が大きいとともに熱的に安定であることから、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が好ましい。

【0075】

以上、 R^{11} 、 R^{21} 、 R^{31} 、 R^{12} 、 R^{22} 、 R^{23} 、及び $R^{32} \sim R^{34}$ として例示した基は、更に他の置換基によって置換されていてもよい。置換基の種類は特に制限されないが、例としては、上記 R^{11} 、 R^{21} 、 R^{31} 、 R^{12} 、 R^{22} 、 R^{23} 、及び $R^{32} \sim R^{34}$ としてそれぞれ例示した基の他、ハロゲン原子、シアノ基、チオシアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

【0076】

中でも、耐熱性及び電子受容性の妨げにならない観点から、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基が好ましい。なお、前記の更に置換する置換基は、1個のみで置換していてもよく、2個以上が任意の組み合わせ及び比率で置換していてもよい。

【0077】

また、上記式(II-1)～(II-3)中、 $R^{11} \sim R^{34}$ のうち隣接する2以上の基は、互いに結合して環を形成していてもよい。

【 0 0 7 8 】

式 (II - 1) ~ (II - 3) 中、 $A^1 \sim A^3$ は、何れも周期表第 3 周期以降 (第 3 ~ 第 6 周期) の元素であって、 A^1 は周期表の第 17 族に属する元素を表わし、 A^2 は周期表の第 16 族に属する元素を表わし、 A^3 は周期表の第 15 族に属する元素を表わす。

【 0 0 7 9 】

中でも、電子受容性及び入手容易性の観点から、周期表の第 5 周期以前 (第 3 ~ 第 5 周期) の元素が好ましい。即ち、 A^1 としてはヨウ素原子、臭素原子、塩素原子のうち何れかが好ましく、 A^2 としてはテルル原子、セレン原子、硫黄原子のうち何れかが好ましく、 A^3 としてはアンチモン原子、ヒ素原子、リン原子のうち何れかが好ましい。

【 0 0 8 0 】

特に、電子受容性、化合物の安定性の面から、式 (II - 1) における A^1 が臭素原子又はヨウ素原子である化合物、又は式 (II - 2) における A^2 がセレン原子又は硫黄原子である化合物が好ましく、中でも、式 (II - 1) における A^1 がヨウ素原子である化合物が特に好ましい。

【 0 0 8 1 】

式 (II - 1) ~ (II - 3) 中、 $Z_1^{n1-} \sim Z_3^{n3-}$ は、各々独立に対アニオンを表わす。対アニオンの種類は特に制限されず、単原子イオンであっても錯イオンであってもよい。但し、対アニオンのサイズが大きいほど負電荷が非局在化し、それに伴い正電荷も非局在化して電子受容能が大きくなるため、単原子イオンよりも錯イオンの方が好ましい。

【 0 0 8 2 】

式 (II - 1) ~ (II - 3) 中、 $n_1 \sim n_3$ は、各々独立に対アニオン $Z_1^{n1-} \sim Z_3^{n3-}$ のイオン価に相当する任意の正の整数である。 $n_1 \sim n_3$ の値は特に制限されないが、何れも 1 又は 2 であることが好ましく、1 であることが特に好ましい。

【 0 0 8 3 】

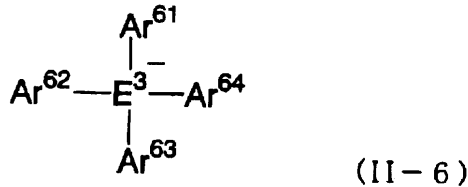
$Z_1^{n1-} \sim Z_3^{n3-}$ の具体例としては、水酸化物イオン、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、シアン化物イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオン、過塩素酸イオン、過臭素酸イオン、過ヨウ素酸イオン、塩素酸イオン、亜塩素酸イオン、次亜塩素酸イオン、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ホウ酸イオン、イソシアン酸イオン、水硫化物イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、ヘキサクロロアンチモン酸イオン；酢酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、安息香酸イオン等のカルボン酸イオン；メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等のスルホン酸イオン；メトキシイオン、*t*-ブトキシイオン等のアルコキシイオンなどが挙げられる。

【 0 0 8 4 】

特に、対アニオン $Z_1^{n1-} \sim Z_3^{n3-}$ としては、化合物の安定性、溶剤への溶解性の点で、下記式 (II - 4) ~ (II - 6) で表わされる錯イオンが好ましく、サイズが大きいという点で、負電荷が非局在化し、それに伴い正電荷も非局在化して電子受容能が大きくなるため、下記式 (II - 6) で表わされる錯イオンが更に好ましい。

【 0 0 8 5 】

【化 1 2】



10

【0086】

式(II-4)及び(II-6)中、 E^1 及び E^3 は、各々独立に周期表の第13族に属する元素を表わす。中でもホウ素原子、アルミニウム原子、ガリウム原子が好ましく、化合物の安定性、合成及び精製のし易さの点から、ホウ素原子が好ましい。

【0087】

式(II-5)中、 E^2 は、周期表の第15族に属する元素を表わす。中でもリン原子、ヒ素原子、アンチモン原子が好ましく、化合物の安定性、合成及び精製のし易さ、毒性の点から、リン原子が好ましい。

20

【0088】

式(II-4)及び(II-5)中、 X は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子を表わし、化合物の安定性、合成及び精製のし易さの点からフッ素原子、塩素原子であることが好ましく、フッ素原子であることが特に好ましい。

【0089】

式(II-6)中、 $Ar^{61} \sim Ar^{64}$ は、各々独立に芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わす。芳香族炭化水素基、芳香族複素環基の例示としては、 R^{11} 、 R^{21} 、及び R^{31} について先に例示したものと同様の、5又は6員環の単環又は2～5縮合環由来の1価の基が挙げられる。

中でも、化合物の安定性、耐熱性の点から、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環由来の1価の基が好ましい。

30

【0090】

$Ar^{61} \sim Ar^{64}$ として例示した芳香族炭化水素基、芳香族複素環基は、本発明の効果を著しく損なわない限り、更に別の置換基によって置換されていてもよい。置換基の種類は特に制限されず、任意の置換基が適用可能であるが、電子吸引性の基であることが好ましい。

【0091】

中でも、 $Ar^{61} \sim Ar^{64}$ のうち少なくとも1つの基が、フッ素原子又は塩素原子を置換基として1つ又は2つ以上有することがより好ましい。特に、負電荷を効率よく非局在化する点、及び、適度な昇華性を有する点から、 $Ar^{61} \sim Ar^{64}$ の水素原子がすべてフッ素原子で置換されたパーフルオロアリール基であることが特に好ましい。パーフルオロアリール基の具体例としては、ペンタフルオロフェニル基、ヘプタフルオロ-2-ナフチル基、テトラフルオロ-4-ピリジル基等が挙げられる。

40

なお、前記の置換基は、1個のみが置換していてもよく、2個以上が任意の組み合わせ及び比率で置換していてもよい。

【0092】

式(II-4)～(II-6)で表わされる錯イオンの式量は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常100以上、好ましくは300以上、更に好ましくは400以上、また、通常5000以下、好ましくは3000以下、更に好ましくは2000以

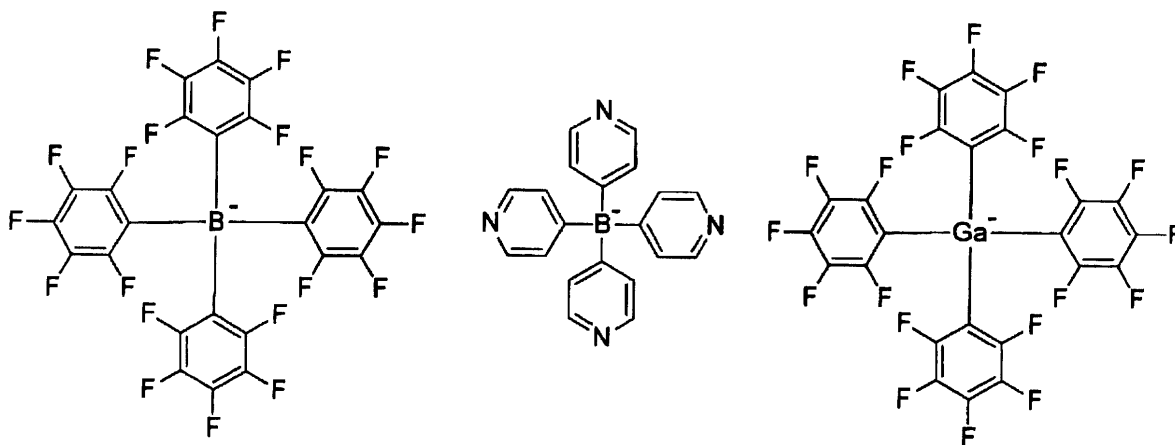
50

下の範囲である。該錯イオンの式量が小さ過ぎると、正電荷及び負電荷の非局在化が不十分なため、電子受容能が低下する場合があります、また、該錯イオンの式量が大き過ぎると、該化合物自体が電荷輸送の妨げとなる場合がある。

【0093】

以下に式(II-4)～(II-6)で表わされる錯イオンの具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【化13】



10

【0094】

正孔注入層の材料としては、上に説明した各種の電子受容性化合物のうち、何れか1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で用いてもよい。2種以上の電子受容性化合物を用いる場合には、上記式(II-1)～(II-3)のうち何れか1つの式に該当する電子受容性化合物を2種以上組み合わせてもよく、それぞれ異なる式に該当する2種以上の電子受容性化合物を組み合わせてもよい。

20

【0095】

正孔注入層中における電子受容性化合物の含有量は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、電子受容性化合物の拡散の点より、正孔輸送性化合物に対する値で、通常0.1重量%以上、好ましくは1重量%以上、また、通常100重量%以下、好ましくは60重量%以下、更に好ましくは50重量%以下である。電子受容性化合物の量が少なすぎれば、不溶化が起こりにくくなる可能性がある。電子受容性化合物の量を多くすることで加熱時間が短時間で不溶化することができる。なお、2種以上の電子受容性化合物を併用する場合には、これらの合計の含有量が上記範囲に含まれるようにする。

30

【0096】

なお、正孔注入層の形成時あるいは形成後に、上記の正孔輸送性化合物がこの電子受容性化合物と反応することにより、形成後の正孔注入層中では正孔輸送性化合物のカチオンラジカル及びイオン化合物が生成している場合がある。

【0097】

<1-1-1-3. 低分子量の正孔輸送性化合物>

正孔注入材料としては、低分子量の正孔輸送性化合物を用いてもよい。

40

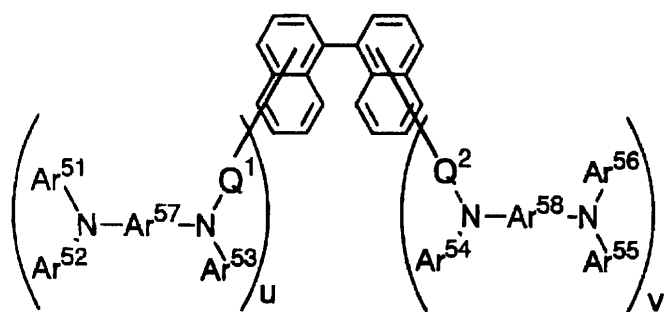
低分子量の正孔輸送性化合物は、従来、有機電界発光素子における正孔注入・輸送性の膜形成材料として利用されてきた各種の化合物の中から、適宜選択することが可能である。中でも、溶剤への溶解性の高いものが好ましい。

【0098】

低分子量の正孔輸送性化合物の好ましい例としては、芳香族アミン化合物が挙げられる。中でも、芳香族三級アミン化合物が特に好ましい。芳香族三級アミン化合物の好ましい具体例としては、下記式(IV)で表わされるピナフチル系化合物が挙げられる。

【0099】

【化 1 4】



(IV)

10

【0100】

式 (IV) 中、 $Ar^{51} \sim Ar^{58}$ は、各々独立に置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表わす。 Ar^{51} 及び Ar^{52} と、 Ar^{55} 及び Ar^{56} とは、各々結合して環を形成していてもよい。 $Ar^{51} \sim Ar^{58}$ の具体例、好ましい例、有していてもよい置換基の例、及び好ましい置換基の例は、それぞれ、 $Ar^1 \sim Ar^5$ について先に例示したものと同様である。即ち、 $Ar^{51} \sim Ar^{56}$ の具体例、好ましい例、有していてもよい置換基の例、及び好ましい置換基の例は、 Ar^1 及び Ar^2 について先に例示したものと同様であり、 Ar^{57} 及び Ar^{58} の具体例、好ましい例、有していてもよい置換基の例、及び好ましい置換基の例は、 $Ar^3 \sim Ar^5$ について先に例示したものと同様である。

20

【0101】

式 (IV) 中、 u 及び v は、各々独立に 0 以上 4 以下の整数を表わす。但し、 $u + v = 1$ である。特に好ましいのは、 $u = 1$ かつ $v = 1$ である。

式 (IV) 中、 Q^1 及び Q^2 は各々独立に、直接結合又は 2 価の連結基を表わす。

式 (IV) 中のナフタレン環は、 $-(Q^1 N Ar^{53} Ar^{57} (N Ar^{51} Ar^{52}))$ 及び $-(Q^2 N Ar^{54} Ar^{58} (N Ar^{55} Ar^{56}))$ に加えて、任意の置換基を 1 種のみ、又は、2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で有していてもよい。また、これらの置換基 $-(Q^1 N Ar^{53} Ar^{57} (N Ar^{51} Ar^{52}))$ 及び $-(Q^2 N Ar^{54} Ar^{58} (N Ar^{55} Ar^{56}))$ は、ナフタレン環の何れの位置に置換していてもよいが、中でも、式 (IV) におけるナフタレン環の、各々 4 - 位、4' - 位に置換したビナフチル系化合物がより好ましい。

30

【0102】

また、式 (IV) で表わされる化合物におけるビナフチレン構造は、2, 2' - 位に置換基を有することが好ましい。2, 2' - 位に結合する置換基としては、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基等が挙げられる。なお、これらの置換基は、1 個のみが置換していてもよく、2 個以上が任意の組み合わせ及び比率で置換していてもよい。

【0103】

また、式 (IV) で表わされる化合物において、ビナフチレン構造は 2, 2' - 位以外に任意の置換基を有していてもよい。該置換基としては、例えば、2, 2' - 位における置換基として前掲した各基等が挙げられる。式 (IV) で表わされる化合物は、2 - 位及び 2' - 位に置換基を有することにより、2 つのナフタレン環がねじれた配置になるため、溶解性が向上すると考えられる。なお、これらの置換基は、1 個のみで置換していてもよく、2 個以上が任意の組み合わせ及び比率で置換していてもよい。

40

【0104】

式 (IV) で表わされるビナフチル系化合物の分子量は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、耐熱性と溶解度の点より通常 500 以上、好ましくは 700 以上、また、通常 2000 以下、好ましくは 1200 以下の範囲である。

【0105】

50

< 1 - 1 - 2 . 溶 剤 >

正孔注入層用組成物に含有させる溶剤としては、正孔注入層の形成が可能である限り任意のものを用いることができる。ただし、上述の正孔輸送性ポリマー、電子受容性化合物、及び低分子量の正孔輸送性化合物のうち、少なくとも１種、中でも２種以上、特に３種全てを、溶解することが可能なものが好ましい。

【 0 1 0 6 】

具体的な溶解度としては、常温・常圧下で、正孔輸送性ポリマーを通常 0 . 0 0 5 重量 % 以上、中でも 0 . 5 重量 % 以上、特に 1 重量 % 以上溶解することが好ましく、電子受容性化合物を通常 0 . 0 0 1 重量 % 以上、中でも 0 . 1 重量 % 以上、特に 0 . 2 重量 % 以上溶解することが好ましい。ただし、正孔注入材料を溶解する能力（溶剤能）が高い溶剤が好ましい。正孔注入層用組成物の濃度を任意に設定して、成膜工程の効率に優れる濃度の塗布用組成物を調製できるためである。

10

【 0 1 0 7 】

正孔注入層用組成物に用いる溶剤は、正孔輸送性ポリマー、電子受容性化合物、低分子量の正孔輸送性化合物、及びそれらの混合から生じるフリーキャリア（カチオンラジカル）を失活させる可能性がある失活物質、又は失活物質を生じさせる物質を含有しないことが好ましい。

【 0 1 0 8 】

正孔注入層用組成物に用いる溶剤は、後述する段階的な加熱工程に供するため、その沸点は通常 110 以上、中でも 200 以上、また、通常 300 以下、中でも 270 以下であることが好ましい。有機溶剤の沸点が低すぎると、乾燥速度が速く、膜質が悪化する可能性がある。また、有機溶剤の沸点が高すぎると、乾燥工程において溶剤を揮発させるために、さらに高い温度をかける必要が生じることがある。そのため、他の層やガラス基板に影響を与える可能性がある。

20

【 0 1 0 9 】

溶剤の具体例を挙げると、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、アミド系溶剤等が挙げられる。

【 0 1 1 0 】

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

30

【 0 1 1 1 】

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

【 0 1 1 2 】

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

40

【 0 1 1 3 】

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

【 0 1 1 4 】

その他、ジメチルスルホキシド等も用いることができる。

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

【 0 1 1 5 】

50

< 1 - 1 - 3 . その他の成分 >

正孔注入層用組成物は、本発明の効果を著しく損なわない限り、上述した正孔輸送性ポリマー、電子受容性化合物、及び低分子の正孔輸送性化合物に加えて、さらに、その他の成分を含有させてもよい。その他の成分の例としては、各種の発光材料、電子輸送性化合物、バインダ樹脂、塗布性改良材等が挙げられる。なお、その他の成分は、1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で併用してもよい。

【 0 1 1 6 】

< 1 - 1 - 4 . 組成比 >

正孔注入層用組成物中の正孔注入材料の濃度は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、膜厚の均一性の点で通常0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、さらに好ましくは0.5重量%以上、また、通常70重量%以下、好ましくは60重量%以下、さらに好ましくは50重量%以下である。濃度が高すぎると膜厚ムラが生じる可能性があり、また、低すぎると成膜された有機層が機能しなくなる可能性がある。

【 0 1 1 7 】

< 1 - 2 . 正孔輸送層用組成物 >

本発明に係る正孔輸送層の製造方法は、正孔輸送層を湿式成膜法により形成する。

湿式成膜法により正孔輸送層を形成する場合、正孔輸送材料と溶剤（正孔輸送層用溶剤）とを混合して正孔輸送層用組成物を調製し、この正孔輸送層用組成物を適切な手法により、正孔注入層が有る場合には正孔注入層の上に、正孔注入層が無い場合には陽極の上に形成することができる。

【 0 1 1 8 】

この場合、正孔輸送層用組成物から形成される正孔輸送層は、正孔輸送層用組成物に含まれる化合物をそのまま含有する層として形成されてもよく、正孔輸送層用組成物に含まれる化合物が反応して得られる化合物等を含有する層であってもよい。

なお、本発明の有機電界発光素子は、正孔輸送層を省いた構成であってもよい。ただし、正孔輸送層を省く構成であるときは、本発明の有機電界発光素子は正孔注入層を有する構成となる。また、正孔注入層が本発明に係る正孔注入層の製造方法により作製される場合、正孔輸送層は他の方法で形成されていてもよい。例えば、真空蒸着法で形成されていてもよい。

【 0 1 1 9 】

< 1 - 2 - 1 . 正孔輸送材料 >

本発明において、正孔輸送材料とは、正孔輸送層に含有される材料である。また、材料が反応することにより正孔輸送層を形成するものであってもよい。さらに正孔輸送材料は、湿式成膜法により正孔輸送層を形成しうるものであれば特に制限はないが、中でも、正孔輸送性が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが好ましい。そのために、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、正孔移動度が大きく、安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが好ましい。

また、多くの場合発光層に接するため、発光層からの発光を消光したり、発光層との間でエキサイプレックスを形成して効率を低下させたりしないことが好ましい。

【 0 1 2 0 】

このような正孔輸送材料としては、例えば、前述の正孔注入層に使用される正孔輸送性化合物に加えて、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン（特開平5-234681号公報）、4,4',4''-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物（J. Lum. , 72-74巻、985頁、1997年）、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物（Chem. Commun. , 2175頁、1996年）、2,2',7,7'-テトラキス-(ジフェニルアミノ)-9,9'-スピロピフルオレン等のスピロ化合物（Synth. Metals , 91巻、209頁、1

10

20

30

40

50

997年)、4,4'-N,N'-ジカルバゾールビフェニルなどのカルバゾール誘導体等が挙げられる。

【0121】

更には、後述する成膜法により膜を形成した後、加熱や光や磁気等の電磁波照射などによって重合する化合物や、任意の複数化合物が予め重合した高分子を利用することも可能である。加熱や光や磁気等の電磁波照射などによって重合する化合物としては、架橋基を有する、トリアリールアミン誘導体、フルオレン誘導体等が挙げられ、架橋基としては環状エーテル基やビニル基などの不飽和二重結合を有する基等が挙げられる。中でも、段階的な加熱工程で、かつ第2の加熱で膜の均質性を向上させるには、熱により重合する熱架橋性化合物が好ましい。

10

【0122】

このような高分子としては、例えばポリビニルカルバゾール、ポリビニルトリフェニルアミン(特開平7-53953号公報)、テトラフェニルベンジジンを含むポリアリーレンエーテルサルホン(Polymer Adv. Tech., 7巻、33頁、1996年)等が挙げられる。これらは1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

【0123】

<1-2-2. 溶剤>

正孔輸送層用組成物に含有させる溶剤としては、正孔輸送層の形成が可能である限り任意のものを用いることができるが、上述の正孔輸送材料を溶解する能力(溶剤能)が高い溶剤が好ましい。正孔輸送層用組成物の濃度を任意に設定して、成膜工程の効率に優れる濃度の塗布用組成物を調製できるためである。

20

ただし、正孔輸送層を塗布する下層を溶解するなど、下層を侵さないものが好ましい。

【0124】

正孔輸送層用組成物に用いる溶剤は、正孔輸送性化合物等から生じるフリーキャリア(カチオンラジカル)を失活させる可能性のある失活物質又は失活物質を発生させるものを含まないことが好ましい。

【0125】

正孔輸送層用組成物に用いる溶剤は、後述する段階的な加熱工程に供するため、その沸点は通常110以上、中でも200以上、また、通常300以下、中でも270以下であることが好ましい。有機溶剤の沸点が低すぎると、乾燥速度が速く、膜質が悪化する可能性がある。また、有機溶剤の沸点が高すぎると、乾燥工程において溶剤を揮発させるために、さらに高い温度をかける必要が生じることがある。そのため、他の層やガラス基板に影響を与える可能性がある。

30

【0126】

溶剤の具体例を挙げると、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、アミド系溶剤等が挙げられる。

【0127】

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

40

【0128】

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

【0129】

芳香族炭化水素系溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキシルベンゼ

50

ン、3 - イロプロピルピフェニル、1, 2, 3, 4 - テトラメチルベンゼン、1, 4 - ジイソプロピルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、メチルナフタレン等が挙げられる。

【0130】

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

その他、ジメチルスルホキシド等も用いることができる。

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

【0131】

< 1 - 2 - 3 . その他の成分 >

正孔輸送層用組成物は、本発明の効果を著しく損なわない限り、上述した正孔輸送性化合物に加えて、さらに、その他の成分を含有させてもよい。その他の成分の例としては、各種の発光材料、電子輸送性化合物、バインダ樹脂、塗布性改良剤などが挙げられる。なお、その他の成分は、1種のみを用いてもよく、また2種以上を任意の組み合わせ、及び比率で併用してもよい。

【0132】

< 1 - 2 - 4 . 組成比 >

正孔輸送層用組成物中の正孔輸送材料の濃度は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、膜厚の均一性の点で通常0.01重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、さらに好ましくは0.5重量%以上、また、通常70重量%以下、好ましくは60重量%以下、さらに好ましくは50重量%以下である。濃度が高すぎると膜厚ムラが生じる可能性があり、また、低すぎると成膜された有機層が機能しなくなる可能性がある。

【0133】

[2 . 正孔注入層および/または正孔輸送層の形成方法]

本発明の有機電界発光素子の製造方法では、正孔注入層と正孔輸送層との少なくとも一方を湿式成膜法で成膜し(成膜工程)、該成膜された膜に後述する特定の乾燥方法(乾燥工程)で乾燥して形成する。

以下、成膜工程と乾燥工程とについてそれぞれ説明する。

【0134】

< 2 - 1 . 成膜工程 >

本発明における成膜工程は、上述した正孔注入層組成物や正孔輸送層用組成物を用いて、湿式成膜法で塗布することで成膜する。湿式成膜法は、蒸着法と比較して均質で欠陥がない膜が得られる点、形成のための時間が短くて済むため、パーティクルなどによる影響を受け難い利点を有する点等、優れた成膜方法である。

【0135】

(塗布方法)

成膜工程における成膜方法は、湿式成膜法であれば本発明の効果を著しく損なわない限り制限はない。例えば、スピンコート法、ディップコート法、ダイコート法、バーコート法、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法、キャピラリーコート法、インクジェット法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷等が挙げられる。

中でも、パターンニングのし易さという点で、ダイコート、ロールコート、スプレーコート、インクジェット、フレキソ印刷等が好ましい。

【0136】

(成膜温度)

成膜工程における成膜温度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、塗布用組成物中に結晶が生じることによる膜の欠損を防ぐため、10 以上が好ましく、13 以上がより好ましく、16 以上がさらに好ましく、また、50 以下が好ましく、40 以下がより好ましく、30 以下がさらに好ましい。

【0137】

10

20

30

40

50

(成膜湿度)

成膜工程における相対湿度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、通常 0.01 ppm 以上、好ましくは 0.05 ppm 以上、より好ましくは 0.1 ppm 以上、通常 80 % 以下、好ましくは 60 % 以下、より好ましくは 15 % 以下、更に好ましくは 1 % 以下、特に好ましくは 100 ppm 以下である。相対湿度が小さすぎると、湿式成膜法における成膜条件の制御が困難となり、安定した環境を維持できない。また、大きすぎると有機層への水分吸着が影響する可能性がある。

【0138】

(酸素濃度)

成膜工程における酸素の体積濃度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、好ましくは 0.01 ppm 以上、より好ましくは 0.05 ppm 以上、また、好ましくは 50 % 以下、より好ましくは 25 % 以下、さらに好ましくは 1 % 以下、中でも好ましくは 100 ppm 以下、特に好ましくは 10 ppm 以下である。酸素濃度が低すぎる環境は制御が難しく、安定した環境を維持できない。また酸素濃度が高すぎると、有機層内部に酸素が拡散することで、素子特性に悪影響を与える可能性がある。

10

【0139】

(パーティクル数)

成膜環境下における微粒子の数(すなわち、パーティクル数)は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、ダークスポット低減の観点から、粒径 0.5 μm 以上のパーティクルが、1 m³あたり通常 10000 個以下、好ましくは 5000 個以下である。特に好ましくは、粒径 0.3 μm 以上のパーティクルが、1 m³あたり 5000 個以下である。下限値に制限はないが、工業的実用性の観点から、通常、粒径 0.3 μm 以上のパーティクルが、1 m³あたり 100 個は存在することが考え得る。パーティクル数が大きすぎるとダークスポットを生じる可能性があり、また、上記範囲を下回るほど環境制御が困難になる傾向がある。

20

なお、微粒子のパーティクル数は、光散乱方式により検出され、例えば、ハンドヘルドパーティクルカウンター KR (リオン株式会社製)で検出できる。

【0140】

(膜厚)

成膜工程において形成される有機層の膜厚は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、好ましくは 10 nm 以上、より好ましくは 15 nm 以上、さらに好ましくは 20 nm 以上、また、好ましくは 30 μm 以下、より好ましくは 20 μm 以下、さらに好ましくは 15 μm 以下である。この範囲だと、高い膜厚精度が得られるためである。

30

10 nm を下回ると下地の層と混ざり、層として機能しない可能性があり、また、30 μm を上回ると発光の際にかかる電圧が高くなり、効率の低下に繋がる。

なお、膜厚精度とは発光部(陽極と陰極とに挟まれた有機層部分)の膜厚の、最大値と最小値の比と定義される。また、膜厚精度は、接触式膜厚計または干渉式膜厚計で測定される。

【0141】

(塗布後の処理)

塗布後の処理には特に制限はないが、塗布後、長時間大気中に置いておくとパーティクルや水分吸着等の原因により、ダークスポットや輝点などが生じる可能性があるためである。従って、成膜工程後速やかに加熱工程に移すことが好ましい。通常、30 分以内、好ましくは 10 分以内、より好ましくは 1 分以内である。

40

【0142】

<2-2. 乾燥工程>

乾燥工程は、成膜工程で成膜した層に含有される溶剤を層から除去する工程である。本発明の有機電界発光素子の製造方法において、乾燥工程は、上記溶剤の沸点以上の温度で加熱する第1の加熱工程、冷却する第1の冷却工程、および加熱する第2の加熱工程をこの順に経る。また、本発明の効果を著しく損なわない限り、さらに他の工程を経てもよい

50

。以下、これらの工程について詳述する。

【0143】

< 2 - 2 - 1 . 第1の加熱工程 >

第1の加熱工程は、成膜工程で成膜された正孔注入層および/または正孔輸送層に含有される溶剤(即ち、正孔注入層用組成物に含有される溶剤および/または正孔輸送層用組成物に含有される溶剤)の沸点以上の温度で加熱することによって、該溶剤を揮発して除去する工程である。以下、第1の加熱工程について説明するが、上記溶剤の沸点以上の温度で加熱すれば、以下に限定されるものではない。

【0144】

第1の加熱工程において用いることができる加熱手段は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されない。具体例としては、クリーンオープン、ホットプレート、赤外線、ハロゲンヒーター、マイクロ波照射等を用いる方法が挙げられる。中でも、膜全体に均等に熱を与えるためには、クリーンオープン、及びホットプレートが好ましい。また、これらの方法のうち2種以上を組み合わせてもよい。

10

【0145】

第1の加熱工程における加熱方向は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されない。加熱方向の例を挙げると、例えば、ホットプレート上に基材を搭載しそのホットプレートを介して液膜を加熱させることで、液膜を基板の下面(有機層が塗布されていない面)から加熱していく方法、クリーンオープン内に基板を投入することで、前後左右すべての方向から液膜を加熱する方法等が挙げられる。

20

【0146】

(加熱温度)

第1の加熱工程における加熱温度は、本発明の効果を著しく損なわない限り制限はないが、[1. 正孔注入材料および/または正孔輸送材料、並びに溶剤を含有する組成物]で説明した溶剤の沸点以上の温度で加熱することが好ましい。また、上記で示した溶剤が2種類以上含まれている混合溶剤を加熱する場合、少なくとも1種類の溶剤の沸点以上の温度で加熱されるのが好ましい。

【0147】

具体的には、溶剤の沸点上昇を考慮すると、好ましくは120 以上、より好ましくは200 以上、また、好ましくは310 以下、より好ましくは270 以下で加熱すると、成膜工程で成膜された層に含まれる溶剤を十分に揮発させることができる。この範囲より温度が高すぎると、他の層の成分が隣接する別の層へ拡散する可能性がある。また、この範囲より温度が低すぎると、層中に溶剤が残る可能性がある。

30

なお、ここでいう加熱温度とは、第1の加熱工程を施されている層が形成されている基板の温度をいう。

【0148】

(昇温速度)

第1の加熱工程における昇温速度は、本発明の効果を著しく損なわない限り制限はないが、好ましくは10 /秒以上、より好ましくは20 /秒以上、さらに好ましくは30 /秒以上、また好ましくは100 /秒以下、より好ましくは90 /秒以下である。これにより、膜表面を著しく乱すことなく溶剤を揮発させることが可能となる。昇温速度が小さすぎると加熱時間が長くなり、他の層に悪影響を与える可能性があり、昇温速度が大きすぎると基板へ負担が大きく破損の原因になる可能性がある。

40

【0149】

(加熱時間)

第1の加熱工程の加熱時間は、加熱温度が沸点以上であり、かつ成膜工程で成膜された層が十分に不溶化しなければ限定されないが、好ましくは10秒以上、より好ましくは30秒以上、さらに好ましくは1分以上、また、好ましくは30分以下、より好ましくは10分以下、さらに好ましくは5分以下である。加熱時間が長すぎると他の層の成分が拡散する傾向があり、短すぎると成膜工程で成膜した層が不均質になる傾向がある。

50

【 0 1 5 0 】

(真 空 度)

第 1 の加熱工程は大気圧下で行なうことができる。また、本発明の効果を著しく損なわない限り減圧して行なうこともできる。減圧する場合における真空度は、好ましくは 1×10^{-2} Pa 以下、より好ましくは 1×10^{-3} Pa 以下、さらに好ましくは 5×10^{-4} Pa 以下、また、下限値に制限はないが、通常 1×10^{-5} Pa 以上である。真空度が高すぎると、真空度を高くするために時間を要し、その間の環境制御が困難になる傾向があり、また、低すぎると層中に溶剤が残存しやすくなる傾向がある。

【 0 1 5 1 】

(第 1 の加熱工程後の膜厚)

第 1 の加熱工程をした層の膜厚は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、好ましくは 10 nm 以上、より好ましくは 15 nm 以上、さらに好ましくは 20 nm 以上、また、好ましくは 300 nm 以下、より好ましくは 200 nm 以下、さらに好ましくは 150 nm 以下である。膜厚が小さすぎると層が機能しなくなる可能性がある。また、膜厚が大きすぎると膜厚ムラにより素子特性の影響が大きくなる可能性がある。

10

【 0 1 5 2 】

(第 1 の加熱工程後の膜厚精度)

第 1 の加熱工程をした層の膜厚精度は、好ましくは 500 % 以下、より好ましくは 300 % 以下、さらに好ましくは 200 % 以下、また、好ましくは 2 % 以上、より好ましくは 5 % 以上、さらに好ましくは 8 % 以上である。膜厚精度が大きすぎると、発光ムラ等、素子特性が不安定になる傾向があり、小さすぎると層が機能しなくなる可能性があり、膜質が均質でなくなる傾向がある。なお、膜厚精度の定義は、上述した通りである。

20

【 0 1 5 3 】

< 2 - 2 - 2 . 第 1 の冷却工程 >

第 1 の冷却工程では、第 1 の加熱工程で加熱された層を冷却する。これにより、加熱による層の内部歪みを緩和させることができる。

以下、第 1 の冷却工程について説明するが、本発明の効果を著しく損なわない限りこれに限定されない。

【 0 1 5 4 】

第 1 の冷却工程において用いることができる冷却手段は、本発明の効果を著しく損なわない限り制限されない。具体例としては、自然冷却、風冷、冷蔵などが挙げられる。

30

【 0 1 5 5 】

(冷却温度)

第 1 の冷却工程における冷却温度は、好ましくは 150 °C 以下、より好ましくは 120 °C 以下、さらに好ましくは 100 °C 以下、特に好ましくは 80 °C 以下である。冷却温度が高すぎると、積層界面に歪みを残し、剥離等の原因となる可能性がある。

なお、ここでいう冷却温度とは、第 1 の冷却工程を施されている層が形成されている基板の温度をいう。

【 0 1 5 6 】

また、膜の内部歪みを緩和させるためには、第 1 の加熱工程と第 1 の冷却工程との温度差が、通常 80 °C 以上、好ましくは 100 °C 以上、さらに好ましくは 150 °C 以上、また、好ましくは 300 °C 以下、さらに好ましくは 250 °C 以下である。温度差が小さければ、緩和が不十分となり、また温度差が大きすぎても、欠陥が発生する可能性がある。

40

なお、この時の温度差とは、第 1 の加熱工程が行われた直後の層が形成されている基板の温度と、第 1 の冷却工程によって温度が一定になるまで冷却された時の層が形成されている基板の温度との差をいう。

【 0 1 5 7 】

(冷却速度)

第 1 の冷却工程における冷却速度は、本発明の効果を著しく損なわない限り制限はないが、好ましくは 0 . 1 °C / 分以上、より好ましくは 0 . 5 °C / 分以上、さらに好ましくは

50

0.8 /分以上、特に好ましくは1 /分以上、また、好ましくは50 /分以下、より好ましくは30 /分以下、さらに好ましくは20 /分以下、特に好ましくは10 /分以下である。このように除々に薄膜を冷却していくことで、平滑な膜表面を保つことのできる傾向にある。冷却速度が小さすぎると歪みが緩和できず、膜に欠陥が発生しやすくなり、大きすぎると隣接する層の間の線膨張が異なることによって、積層界面の剥離が発生する可能性がある。

【0158】

(時間)

第1の冷却工程における冷却を開始してから時間は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、好ましくは1分以上、より好ましくは5分以上、さらに好ましくは10分以上、また、好ましくは1時間以下、より好ましくは45分以下、さらに好ましくは30分以下である。短すぎると急速な冷却によりガラス基板が破損する可能性があり、長すぎると大気中のパーティクルが基板に付着し、ダークスポットの原因になる可能性がある。

10

【0159】

(第1の冷却工程後の膜厚)

第1の冷却工程をした層の膜厚は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、好ましくは10nm以上、より好ましくは15nm以上、さらに好ましくは20nm以上、また、好ましくは300nm以下、より好ましくは200nm以下、さらに好ましくは150nm以下である。膜厚が小さすぎると層が機能しなくなる可能性がある。また、膜厚が大きすぎると膜厚ムラにより素子特性の影響が大きくなる可能性がある。

20

【0160】

(第1の冷却工程後の膜厚精度)

第1の冷却工程をした層の膜厚精度は、好ましくは500%以下、より好ましくは300%以下、さらに好ましくは200%以下、また、好ましくは2%以上、より好ましくは5%以上、さらに好ましくは8%以上である。膜厚精度が大きすぎると、発光ムラ等、素子特性が不安定になる傾向があり、小さすぎると層が機能しなくなる可能性がある、膜質が均質でなくなる傾向がある。なお、膜厚精度の定義は、上述した通りである。

【0161】

<2-2-3. 第2の加熱工程>

第1の冷却工程の後は、冷却された層を加熱する第2の加熱工程を行なう。以下、第2の加熱工程について説明するが、本発明の効果を著しく損なわない限り、以下に限定されるものではない。

30

【0162】

第2の加熱工程において用いることができる加熱手段は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されない。具体例としては、クリーンオープン、ホットプレート、赤外線、ハロゲンヒーター、マイクロ波照射等を用いる方法が挙げられる。中でも、膜全体に均等に熱を与えるには、クリーンオープン、及びホットプレートが好ましい。また、これらの方法うち2種以上を組み合わせてもよい。

【0163】

第2の加熱工程における加熱方向は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されない。加熱方向の例を挙げると、例えば、ホットプレート上に基材を搭載しそのホットプレートを介して薄膜を加熱させることで、薄膜を基板の下面(有機層が塗布されていない面)から加熱していく方法、クリーンオープン内に基板を投入することで、前後左右すべての方向から薄膜を加熱する方法等が挙げられる。

40

【0164】

(加熱温度)

第2の加熱工程における加熱温度は、本発明の効果を著しく損なわない限り特に制限はないが、冷却工程によって安定化した膜からごく微量の残存溶剤を取り除くために、[1. 正孔注入材料および/または正孔輸送材料、並びに溶剤を含有する組成物]で示した溶

50

剤の沸点以上の温度で加熱することが好ましい。また、上記で示した溶剤が２種類以上含まれている混合溶剤を加熱する場合、少なくとも１種類がその溶剤の沸点以上の温度で加熱されるのが好ましい。

【０１６５】

具体的には、通常１１０以上、好ましくは２００以上、また、通常３００以下、好ましくは２７０以下である。この範囲より温度が高すぎると他の層に成分が拡散する可能性がある。また、この範囲より温度が低すぎると、微量の残存溶剤を取り除けない可能性がある。

なお、ここでいう加熱温度とは、第２の加熱工程を施されている層の温度をいう。

【０１６６】

(昇温速度)

第２の加熱工程における昇温速度は、積層界面に負荷を与えることなく膜の均質性を得るためには、好ましくは３／秒以上、より好ましくは４／秒以上、さらに好ましくは５／秒以上、また、好ましくは１５０／秒以下、より好ましくは１２０／秒以下、さらに好ましくは１００／秒である。

昇温速度が小さすぎると均質性が得られず、昇温速度が大きすぎると基板へ負担が大きくなり破損の原因になる可能性がある。

【０１６７】

(加熱時間)

第２の加熱工程における加熱測度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、好ましくは３０分以上、より好ましくは１時間以上、さらに好ましくは３時間以上、また、好ましくは９時間以下、より好ましくは７時間以下、さらに好ましくは５時間以下である。これにより、薄膜を十分に不溶化させることが可能となる。加熱時間が長すぎると他の層の成分が拡散する傾向があり、また、短すぎると膜の均質性が低下する傾向がある。

【０１６８】

(真空度)

第２の加熱工程は大気圧下で行なうことができる。また、本発明の効果を著しく損なわない限り減圧して行なうこともできる。減圧する場合における真空度は、好ましくは 1×10^{-2} Pa以下、より好ましくは 1×10^{-3} Pa以下、さらに好ましくは 5×10^{-4} Pa以下、また、下限値に制限はないが、通常 1×10^{-5} Pa以上である。真空度が高すぎると、真空度を高くするために時間を要し、その間の環境制御が困難になる傾向があり、また、低すぎると層中に溶剤が残存しやすくなる傾向がある。

【０１６９】

(第２の加熱工程後の膜厚)

第２の加熱工程をした層の膜厚は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、好ましくは１０ nm以上、より好ましくは１５ nm以上、さらに好ましくは２０ nm以上、また、好ましくは３００ nm以下、より好ましくは２００ nm以下、さらに好ましくは１５０ nm以下である。膜厚が小さすぎると層が機能しなくなる可能性がある。また、膜厚が大きすぎると膜厚ムラにより素子特性の影響が大きくなる可能性がある。

【０１７０】

(第２の加熱工程後の膜厚精度)

第２の加熱工程をした層の膜厚精度は、好ましくは５００％以下、より好ましくは３００％以下、さらに好ましくは２００％以下、また、好ましくは２％以上、より好ましくは５％以上、さらに好ましくは８％以上である。膜厚精度が大きすぎると、発光ムラ等、素子特性が不安定になる傾向があり、小さすぎると層が機能しなくなる傾向があり、膜質が均質でなくなる傾向がある。なお、膜厚精度の定義は、上述した通りである。

【０１７１】

< ２－２－４．その他の工程 >

乾燥工程は、上述した工程の他に他の工程を有していてもよい。例えば、第２の加熱工

10

20

30

40

50

程による膜の内部歪みを緩和させるために、第２の冷却工程を行なってもよい。第２の冷却工程は、第１の冷却工程と同様の方法で行なうことができる。

【０１７２】

また、乾燥工程は、第１の加熱工程、第１の冷却工程、及び第２の加熱工程をこの順に行なえば、本発明の効果を著しく損なわない限り、さらに加熱工程を行なったり、冷却工程を行なったりしてもよい。

【０１７３】

[３．有機電界発光素子]

以下、本発明に係る有機電界発光素子の構成を説明する。本発明に係る有機電界発光素子は、陽極と陰極との間に、正孔注入層および／または正孔輸送層、並びに発光層を有する。

また、正孔注入層および正孔輸送層の少なくとも一方は、上述した成膜工程及び乾燥工程を経て製造された有機層であればよく、他の層は蒸着法等のその他の方法で形成されていてもよい。なお、正孔注入層および正孔輸送層以外の層も、有機材料で形成されていることが好ましいが、これに限定されず、本発明の効果を著しく損なわない限り、制限はない。

【０１７４】

有機電界発光素子を構成する有機層の例としては、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層、電子阻止層などの層が挙げられる。これらの層は湿式成膜法や、蒸着法等のその他の方法でも形成することができる。ただし、少なくとも正孔注入層、正孔輸送層の何れか一方の層は、本発明に係る正孔注入層の製造方法および／または本発明に係る正孔輸送層の製造方法で製造される。なお、発光層が、湿式成膜法より低分子化合物からなる層であると、低分子化合物は膜ムラ（特に膜厚）が低減するため、発光時の電流集中といった劣化が抑えられるため、特に長寿命の有機電界発光素子が得られ好ましい。

【０１７５】

本発明の有機電界発光素子は、通常は基板を備え、当該基板上に陽極が形成され、その上に上述の各層が積層され、該層の上に陰極を形成された積層型の構成を有するものである。また、基板の上に陰極を形成し、その上に上記の構成とは逆順に各層を積層し、外層の上に陽極を形成した構成を有していてもよい。以下、前者の場合を例に用いて、基板側から積層される順に説明する。

【０１７６】

図１は、本発明の有機電界発光素子の構造の一例を模式的に示す断面図である。図１に示す有機電界発光素子１０は、基板１の上に、陽極２、正孔注入層３、正孔輸送層４、発光層５、正孔阻止層６、電子輸送層７、電子注入層８、及び陰極９をこの順に積層して構成される。

【０１７７】

< ３－１．基板 >

基板１は有機電界発光素子１０の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシート等が用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホン等の透明な合成樹脂の板等、汎用材料からなる透明基板を用いることが好ましい。

【０１７８】

基板１の材料の例としては、BK7、SF11、LaSFN9、BaK1、F2などの各種ショットガラス、合成フェーズドシリカガラス、光学クラウンガラス、低膨張ボロシリケートガラス、サファイヤガラス、ソーダガラス、無アルカリガラスなどのガラス、TFTが形成されたガラス、高分子材料としては、ポリメチルメタクリレートや架橋アクリレートなどのアクリル樹脂、ビスフェノールＡポリカーボネートなどの芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリシクロオレフィンなどの非晶性ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレンなどのスチレン樹脂、

ポリエーテルスルホンなどのポリスルホン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂などの合成樹脂、等が挙げられる。また、これらのうち2種以上の積層体であってもよい。目的と用途に応じて、これらの基板の上に反射防止フィルム、円偏光フィルム、位相差フィルムなどの光学フィルムを形成、若しくは張り合わせてもよい。

【0179】

ただし、合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意することが好ましい。基板1のガスバリア性が小さすぎると、基板1を通過した外気により有機電界発光素子10が劣化する可能性があるからである。このため、合成樹脂基板の少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

【0180】

< 3 - 2 . 陽極 >

基板1上には陽極2が設けられる。陽極2は正孔注入層3（又は、正孔注入層3を備えない構成の場合には正孔輸送層4）に正孔を注入する。

【0181】

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

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

【0182】

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

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

【0183】

陽極2の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常60%以上、中でも80%以上とすることが好ましく、この場合、陽極2の厚みは、通常5nm以上、中でも10nm以上が好ましく、また、通常1000nm以下、中でも500nm以下が好ましい。一方、陽極2が不透明でよい場合、陽極2の厚みは任意であり、陽極2は基板1と同一でもよい。さらに、上記の陽極2の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

【0184】

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

さらに、正孔注入の効率を更に向上させ、かつ、有機層全体の陽極2への付着力を改善させる目的で、正孔注入層3と陽極2との間に公知の陽極バッファ層を挿入してもよい。

【0185】

< 3 - 3 . 正孔注入層 >

正孔注入層3は、陽極2の上に設けられる。正孔注入層3は、陽極2から正孔輸送層4（正孔輸送層4を設けない場合には発光層5）へ正孔を輸送する層である。

正孔注入層3の材料や、その中でも好ましい材料、使用比率等は、< 1 - 1 . 正孔注入層用組成物 > で説明したとおりである。また、正孔注入層3の製造方法は、上述した成膜工程と乾燥工程とを経て製造されることが好ましいが、異なる場合には、正孔輸送層4を

10

20

30

40

50

正孔注入層 3 の上に、上述した成膜工程と乾燥工程とを経て製造する。

なお、正孔注入層 3 を省く構成も可能であるが、斯かる場合には正孔輸送層 4 を設ける。

【0186】

< 3 - 4 . 正孔輸送層 >

正孔輸送層 4 は、正孔注入層 3 の上に、正孔注入層 3 を設けない構成の場合は陽極 2 の上に設けられる。正孔輸送層 4 は、正孔注入層 3 を介して陽極 2 から発光層 5 (正孔注入層 3 を設けない場合には陽極 2 から発光層 5) へ正孔を輸送する層である。

正孔輸送層 4 の材料や、その中でも好ましい材料、使用比率等は、< 1 - 2 . 正孔輸送層用組成物 > で説明したとおりである。また、正孔輸送層 4 の製造方法は、上述した成膜工程と乾燥工程とを経て製造されることが好ましいが、正孔輸送層 4 を上述した成膜工程と乾燥工程とを経て製造した場合には、他の方法で製造することができる。

なお、正孔輸送層 4 を省く構成も可能であるが、斯かる場合には正孔注入層 3 を設ける。

【0187】

すなわち、本発明の有機電界発光素子は、上述の成膜工程および乾燥工程を経て製造された正孔注入層 3 と、上述の成膜工程および乾燥工程を経て製造された正孔輸送層 4 のうち、少なくとも何れか一方を有する。ただし、正孔注入層 3 と正孔輸送層 4 との何れも、上述の成膜工程および乾燥工程を経て製造されることが好ましい。より平滑な膜表面上に発光層を形成できるため、長寿命な有機電界発光素子が得られるためである。

【0188】

< 3 - 5 . 発光層 >

発光層 5 は、正孔輸送層 4 の上に、正孔輸送層 4 を設けない構成の場合は正孔注入層 3 の上に設けられる。発光層 5 は、電界を与えられた電極間において、陽極 2 から正孔注入層 3 等を通じて注入された正孔と、陰極 9 から電子注入層 8 等を通じて注入された電子との再結合により励起されて、主たる発光源となる層である。

本発明の有機電界発光素子 10 は、発光層 5 として、湿式成膜法により形成された発光層を有していることが好ましく、湿式成膜法で形成された低分子化合物を含有する発光層を有していることがより好ましく、湿式成膜法で形成された低分子化合物のみからなる発光層を有していることがさらに好ましい。

【0189】

< 3 - 5 - 1 . 発光層の材料 >

発光層 5 は、その構成材料として、少なくとも、発光の性質を有する材料 (発光材料) を含有するとともに、好ましくは、正孔輸送の性質を有する化合物 (正孔輸送性化合物)、あるいは電子輸送の性質を有する化合物 (電子輸送性化合物) を含有する。発光物質については特に限定はなく、所望の発光波長で発光し、発光効率が良好である物質を用いればよい。また、電荷輸送性化合物を 2 成分以上含有していることが好ましい。更に、発光層 5 は、本発明の効果を著しく損なわない範囲で、その他の成分を含有していてもよい。

【0190】

なお、特定有機層形成法で発光層 5 を形成する場合は、何れも低分子化合物を使用することが好ましい。なお、低分子化合物とは、重量平均分子量が通常 6000 以下、好ましくは 5000 以下、より好ましくは 1500 以下の化合物をいう。

【0191】

< 3 - 5 - 1 - 1 . 発光材料 >

発光材料としては、任意の公知の材料を適用可能である。例えば、蛍光発光材料であってもよく、燐光発光材料であってもよいが、内部量子効率の観点から、好ましくは燐光発光材料である。

なお、溶剤への溶解性を向上させる目的で、発光材料の分子の対称性や剛性を低下させたり、あるいはアルキル基などの親油性置換基を導入したりすることが好ましい。

【0192】

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

【0193】

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

【0194】

緑色発光を与える蛍光色素（緑色蛍光色素）としては、例えば、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体等が挙げられる。

【0195】

黄色発光を与える蛍光色素（黄色蛍光色素）としては、例えば、ルブレン、ペリミドン誘導体等が挙げられる。

【0196】

赤色発光を与える蛍光色素（赤色蛍光色素）としては、例えば、DCM（4 - (dicyanomethylene) - 2 - methyl - 6 - (p - dimethylaminostyryl) - 4H - pyran）系化合物、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサンテン誘導体、アザベンゾチオキサンテン等が挙げられる。

【0197】

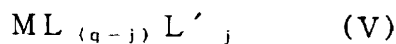
次に、発光材料のうち、燐光発光材料について説明する。燐光発光材料としては、例えば、周期表第7～11族から選ばれる金属を含む有機金属錯体が挙げられる。

【0198】

燐光性有機金属錯体に含まれる、周期表第7～11族から選ばれる金属として、好ましいもの例を挙げると、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金等が挙げられる。これらの有機金属錯体として、好ましくは下記式（V）又は式（VI）で表わされる化合物が挙げられる。

【0199】

【化15】



【0200】

式（V）中、Mは金属を表わし、qは上記金属の価数を表わす。また、L及びL'は二座配位子を表わす。jは0、1又は2の数を表わす。

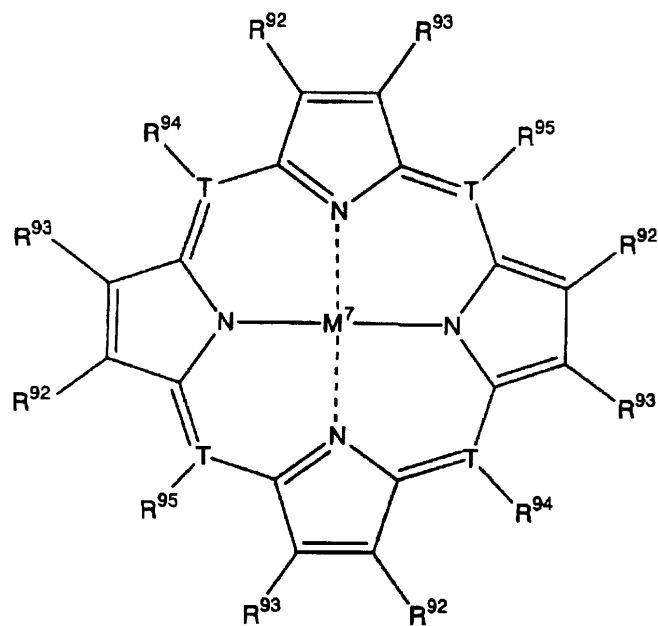
【0201】

10

20

30

【化 1 6】



10

【 0 2 0 2】

上記式 (VI) 中、 M^7 は金属を表わし、T は炭素原子又は窒素原子を表わす。 $R^{92} \sim R^{95}$ は、それぞれ独立に置換基を表わす。但し、T が窒素原子の場合は、 R^{94} 及び R^{95} は無い。

20

【 0 2 0 3】

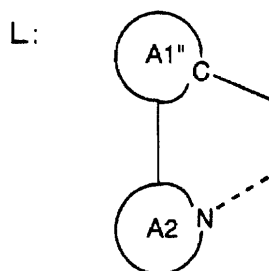
以下、まず式 (V) で表わされる化合物について説明する。

式 (V) 中、M は任意の金属を表わし、好ましいものの具体例としては、周期表第 7 ~ 11 族から選ばれる金属として前述した金属が挙げられる。

【 0 2 0 4】

また、式 (V) 中、二座配位子 L は、以下の部分構造を有する配位子を示す。

【化 1 7】



30

【 0 2 0 5】

上記 L の部分構造において、環 A 1'' は、置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わす。

40

【 0 2 0 6】

環 A 1'' を構成する芳香族炭化水素基としては、例えば、5 又は 6 員環の単環又は 2 ~ 5 縮合環が挙げられる。その具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、アセナフテン環、フルオランテン環、フルオレン環由来の 1 価の基などが挙げられる。

【 0 2 0 7】

環 A 1'' を構成する芳香族複素環基としては、例えば、5 又は 6 員環の単環又は 2 ~ 4 縮合環が挙げられる。その具体例としては、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環

50

、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフエン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環由来の 1 価の基などが挙げられる。

【0208】

また、上記 L の部分構造において、環 A 2 は、置換基を有していてもよい、含窒素芳香族複素環基を表わす。

10

環 A 2 を構成する含窒素芳香族複素環基としては、例えば、5 又は 6 員環の単環又は 2 ~ 4 縮合環が挙げられる。その具体例としては、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、フロピロール環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環由来の 1 価の基などが挙げられる。

【0209】

環 A 1 " 又は環 A 2 がそれぞれ有していてもよい置換基の例としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基；カルバゾリル基；アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基；フェニル基、ナフチル基、フェナンチル基等の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

20

なお、前記置換基は、1 個のみが置換していてもよく、2 個以上が任意の組み合わせ及び比率で置換していてもよい。

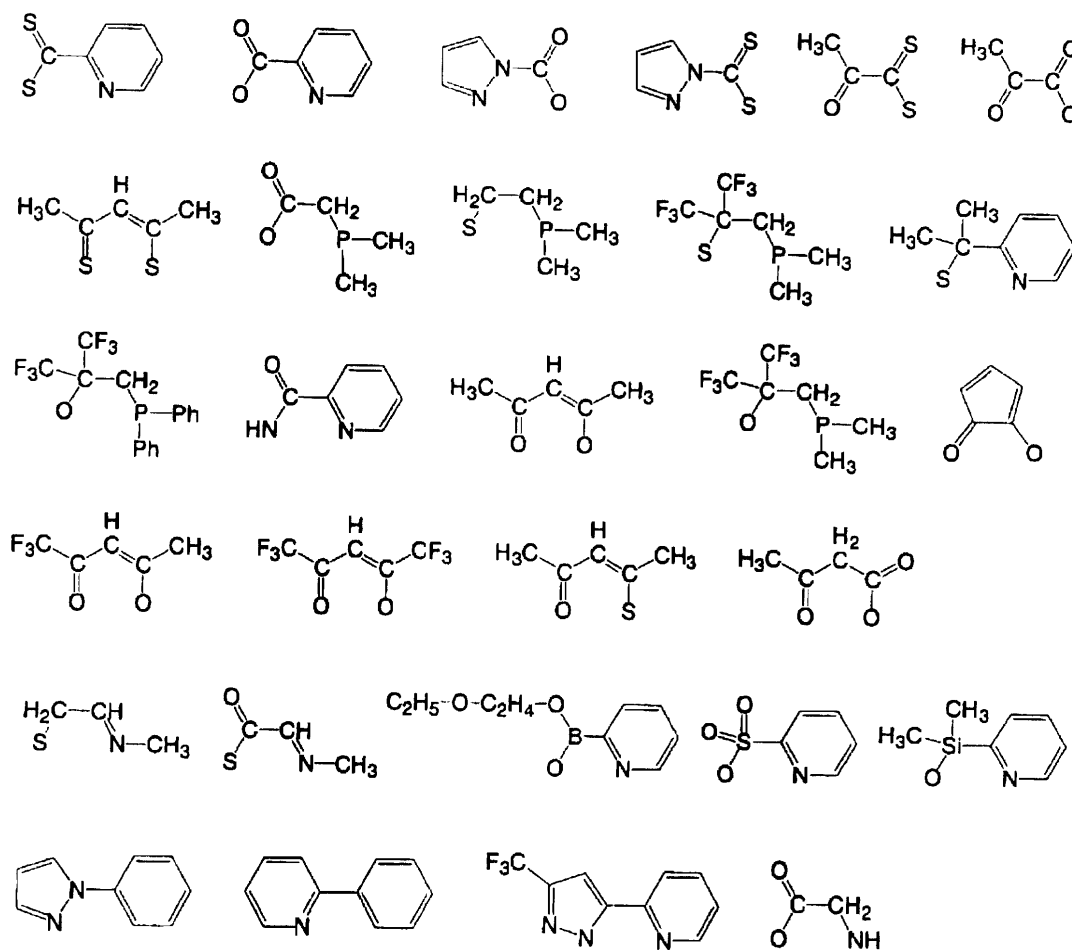
【0210】

30

また、上記式 (V) 中、二座配位子 L' は、以下の部分構造のうちの少なくともいずれかを有する配位子を示す。但し、以下の式において、「Ph」はフェニル基を表わす。

【化 1 8】

L' :



10

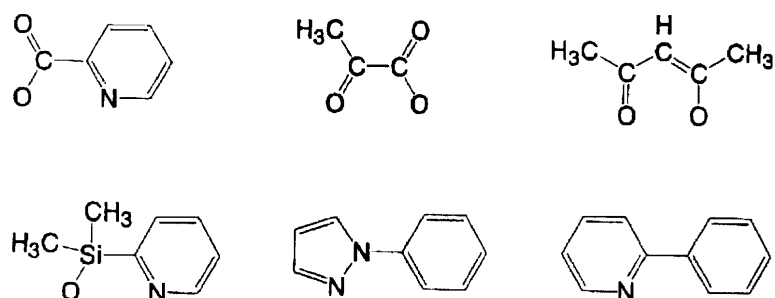
20

【 0 2 1 1 】

中でも、上記 L' としては、錯体の安定性の観点から、以下に挙げる配位子が好ましい

30

【化 1 9】



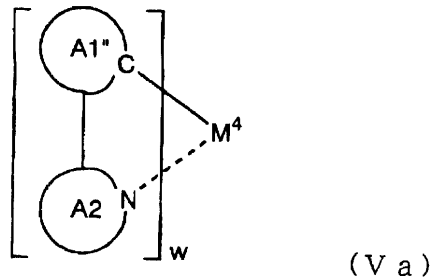
40

【 0 2 1 2 】

上記式 (V) で表わされる化合物として、更に好ましくは、下記式 (V a)、(V b) 及び (V c) の少なくともいずれかで表わされる化合物が挙げられる。

【 0 2 1 3 】

【化 2 0】



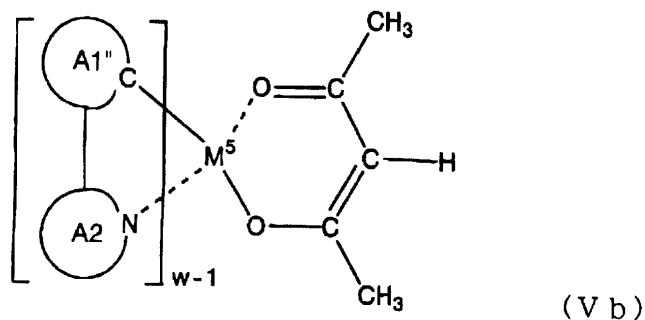
【 0 2 1 4】

10

上記式 (V a) 中、 M^4 は、M と同様の金属を表わし、 w は、上記金属の価数を表わし、環 $A1''$ は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表わし、環 $A2$ は、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を表わす。

【 0 2 1 5】

【化 2 1】



20

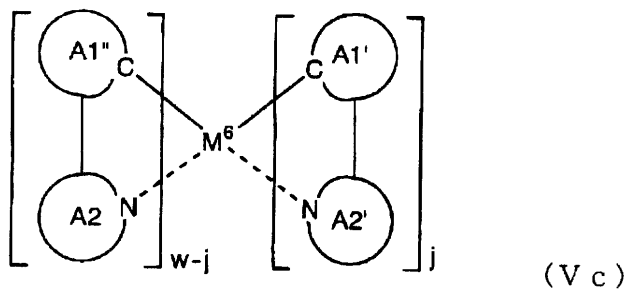
【 0 2 1 6】

上記式 (V b) 中、 M^5 は、M と同様の金属を表わし、 w は、上記金属の価数を表わし、環 $A1''$ は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わし、環 $A2$ は、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を表わす。

【 0 2 1 7】

【化 2 2】

30



【 0 2 1 8】

40

上記式 (V c) 中、 M^6 は、M と同様の金属を表わし、 w は、上記金属の価数を表わし、 j は、0、1 又は 2 を表わし、環 $A1''$ 及び環 $A1'$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表わし、環 $A2$ 及び環 $A2'$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を表わす。

【 0 2 1 9】

上記式 (V a)、(V b) 及び (V c) において、環 $A1''$ 及び環 $A1'$ の好ましい例としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、チエニル基、フリル基、ベンゾチエニル基、ベンゾフリル基、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基、カルバゾリル基等が挙げられる。

【 0 2 2 0】

50

上記式 (V a)、(V b) 及び (V c) において、環 $A2$ 及び環 $A2'$ の好ましい例と

しては、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアジル基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾイミダゾール基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリル基、フェナントリジル基等が挙げられる。

【0221】

上記式(Va)、(Vb)及び(Vc)のいずれかで表わされる化合物が有していてもよい置換基としては、例えば、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基；カルバゾリル基；アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基等が挙げられる。

10

【0222】

また、前記置換基の炭素数は本発明の効果を著しく損なわない限り任意である。

ただし、置換基がアルキル基である場合は、その炭素数は通常1以上6以下である。

また、置換基がアルケニル基である場合は、その炭素数は通常2以上6以下である。

また、置換基がアルコキシカルボニル基である場合、その炭素数は通常2以上6以下である。

また、置換基がアルコキシ基である場合は、その炭素数は通常1以上6以下である。

また、置換基がアリールオキシ基である場合は、その炭素数は通常6以上14以下である。

20

また、置換基がジアルキルアミノ基である場合は、その炭素数は通常2以上24以下である。

また、置換基がジアリールアミノ基である場合、その炭素数は通常12以上28以下である。

また、置換基がアシル基である場合は、その炭素数は通常1以上14以下である。

また、置換基がハロアルキル基である場合は、その炭素数は通常1以上12以下である。

【0223】

なお、前記の置換基は互いに連結して環を形成してもよい。具体例としては、環A1''が有する置換基と環A2が有する置換基とが結合するか、又は、環A1'が有する置換基と環A2'が有する置換基とが結合して、一つの縮合環を形成してもよい。このような縮合環としては、例えば7,8-ベンゾキノリン基等が挙げられる。

30

【0224】

上述した置換基の中でも、環A1''、環A1'、環A2及び環A2'の置換基として、より好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、芳香族炭化水素基、シアノ基、ハロゲン原子、ハロアルキル基、ジアリールアミノ基、カルバゾリル基が挙げられる。なお、環A1''、環A1'、環A2及び環A2'の置換基は、1個のみが置換していてもよく、2個以上が任意の組み合わせ及び比率で置換していてもよい。

【0225】

また、式(Va)、(Vb)及び(Vc)におけるM⁴~M⁶の好ましい例としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金又は金が挙げられる。

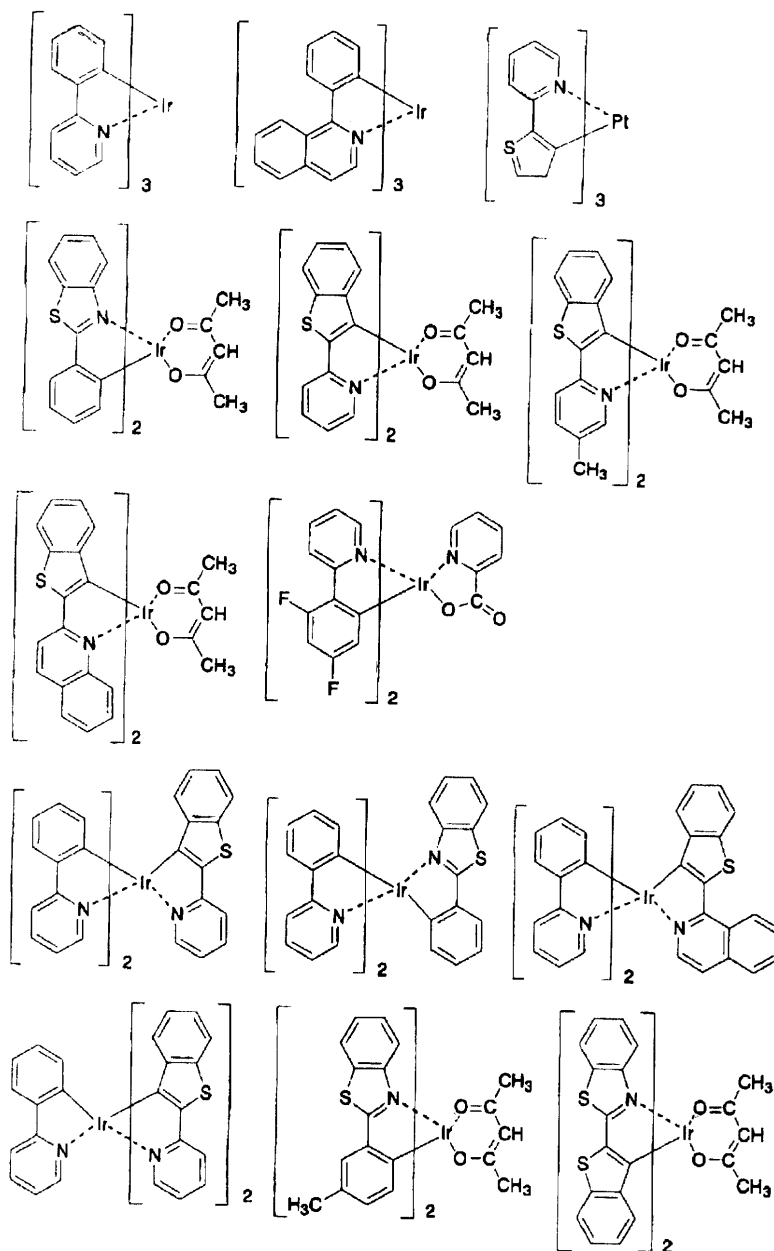
40

【0226】

上記式(V)、(Va)、(Vb)及び(Vc)のいずれかで示される有機金属錯体の具体例を以下に示す。但し、下記の化合物に限定されるものではない。

【0227】

【化 2 3】



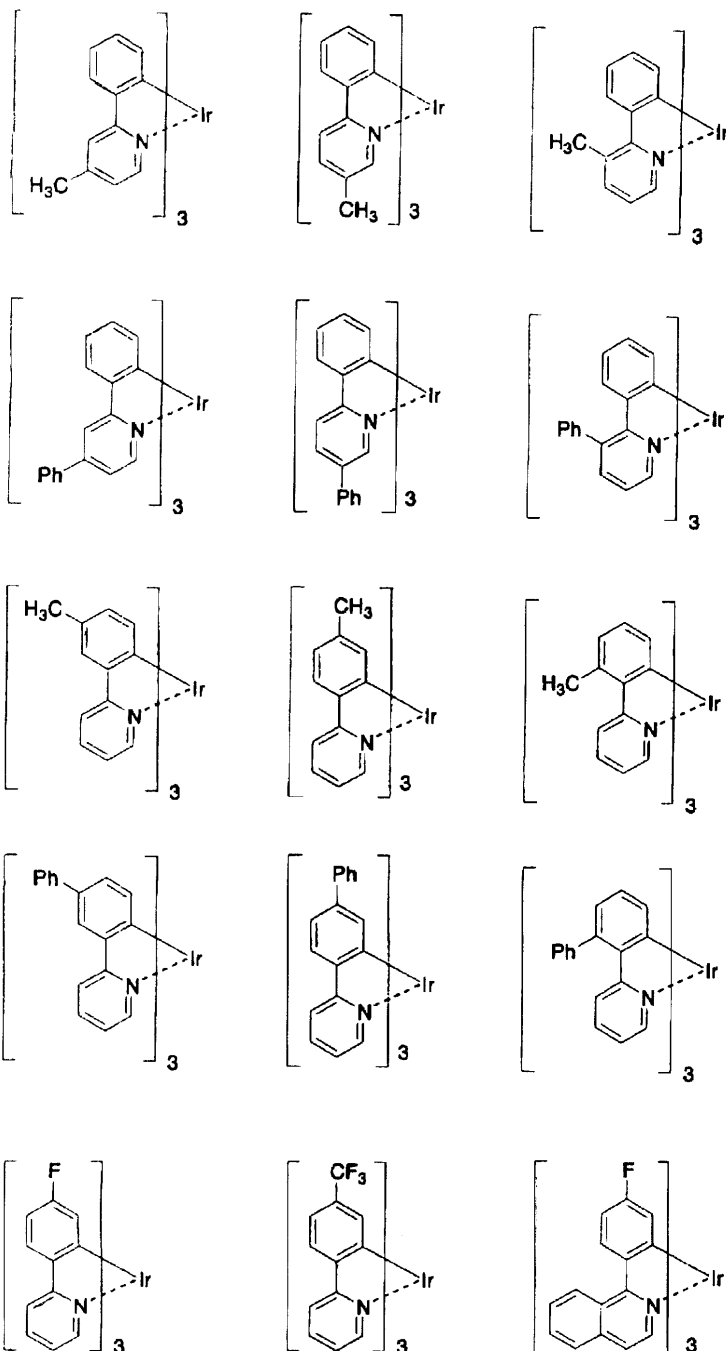
10

20

30

【 0 2 2 8 】

【化 2 4】



10

20

30

【0229】

さらに、上記式(V)で表わされる有機金属錯体の中でも、特に、配位子L及び/又はL'として2-アリールピリジン系配位子(即ち、2-アリールピリジン、これに任意の置換基が結合したもの、及び、これに任意の基が縮合してなるもの)を有する化合物が好ましい。

40

【0230】

また、国際公開第2005/019373号パンフレットに記載の化合物も、発光材料として使用することが可能である。

【0231】

次に、式(VI)で表わされる化合物について説明する。

式(VI)中、M⁷は金属を表わす。具体例としては、周期表第7~11族から選ばれる金属として前述した金属が挙げられる。中でも好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金又は金が挙げられ、特に好ましく

50

は、白金、パラジウム等の 2 価の金属が挙げられる。

【0232】

また、式(VI)において、 R^{92} 及び R^{93} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、アリーロキシ基、芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を表わす。なお、各 R^{92} 及び R^{93} はそれぞれ同じでもよく異なってもよい。

【0233】

更に、式(VI)において T が炭素原子である場合、 R^{94} 及び R^{95} は、それぞれ独立に、 R^{92} 及び R^{93} と同様の例示物で表わされる置換基を表わす。また、式(VI)において T が窒素原子である場合は、 R^{94} 及び R^{95} は無い。なお、各 T は同じでもよく異なってもよい。

10

【0234】

また、式(VI)において $R^{92} \sim R^{95}$ は、更に置換基を有していてもよい。置換基を有する場合、その種類に特に制限はなく、任意の基を置換基とすることができる。また、その置換基は、1 個のみが置換していてもよく、2 個以上が任意の組み合わせ及び比率で置換していてもよい。

さらに、式(VI)において $R^{92} \sim R^{95}$ のうち任意の 2 つ以上の基が互いに連結して環を形成してもよい。

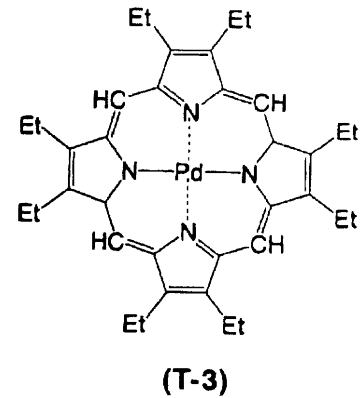
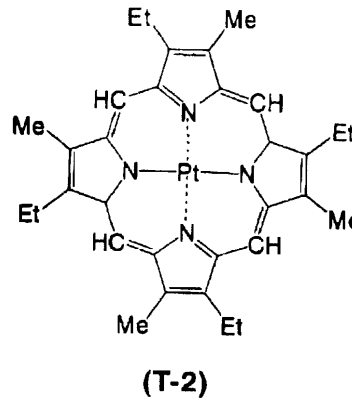
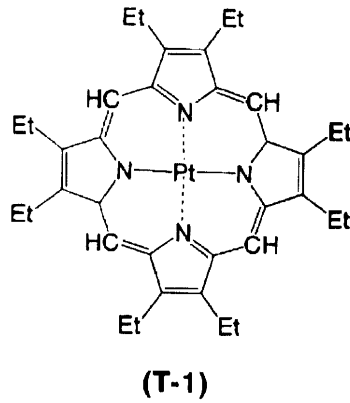
20

【0235】

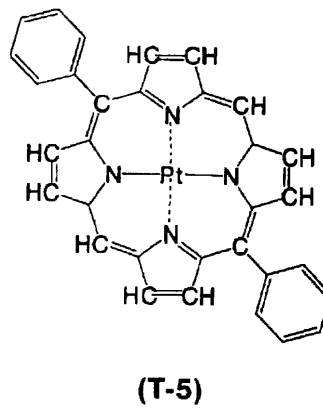
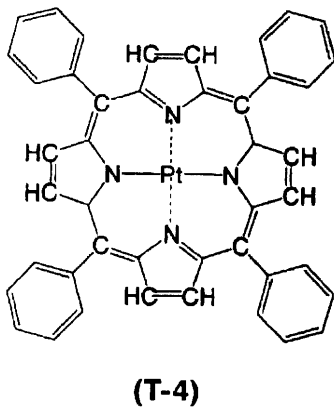
式(VI)で表わされる有機金属錯体の具体例(T-1 ~ T-7)を以下に示す。但し、下記の例示物に限定されるものではない。また、以下の化学式において、Me はメチル基を表わし、Et はエチル基を表わす。

【0236】

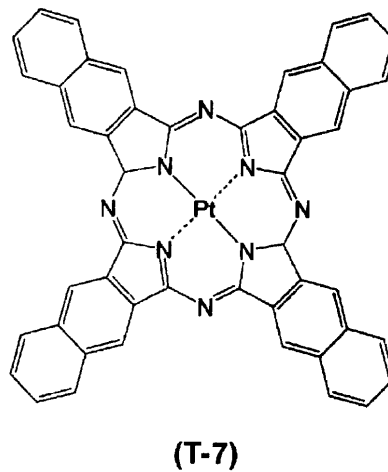
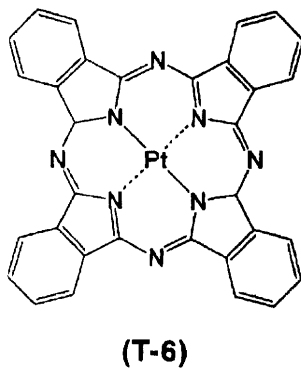
【化 2 5】



10



20



30

【0237】

40

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

【0238】

なお、上述した発光材料は、いずれか1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み

50

合わせ及び比率で併用してもよい。

【0239】

発光層5における発光材料の割合は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常0.05重量%以上、好ましくは0.3重量%以上、より好ましくは0.5重量%以上、また、通常35重量%以下、好ましくは25重量%以下、更に好ましくは20重量%以下である。発光材料が少なすぎると発光ムラを生じる可能性があり、多すぎると発光効率が低下する可能性がある。なお、2種以上の発光材料を併用する場合には、これらの合計の含有量が上記範囲に含まれるようにする。

【0240】

<3-5-1-2. 正孔輸送性化合物>

また、発光層5には、構成材料として、正孔輸送性化合物を含有させてもよい。ここで、正孔輸送性化合物のうち、低分子量の正孔輸送性化合物の例としては、前述の<2-3-1-3. 低分子量の正孔輸送性化合物>の欄で例示した各種の化合物のほか、例えば、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルに代表される、2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン(特開平5-234681号公報)、4,4',4''-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物(Journal of Luminescence, 1997年, Vol. 72-74, pp. 985)、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物(Chemical Communications, 1996年, pp. 2175)、2,2',7,7'-テトラキス-(ジフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフルオレン等のスピロ化合物(Synthetic Metals, 1997年, Vol. 91, pp. 209)等が挙げられる。

なお、発光層5において、正孔輸送性化合物は、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0241】

発光層5における正孔輸送性化合物の割合は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上、より好ましくは1重量%以上、また、通常65重量%以下、好ましくは50重量%以下、更に好ましくは40重量%以下である。正孔輸送性化合物が少なすぎると短絡の影響を受けやすくなる可能性があり、多すぎると膜厚ムラを生じる可能性がある。なお、2種以上の正孔輸送性化合物を併用する場合には、これらの合計の含有量が上記範囲に含まれるようにする。

【0242】

<3-5-1-3. 電子輸送性化合物>

発光層5には、構成材料として、電子輸送性化合物を含有させてもよい。ここで、電子輸送性化合物のうち、低分子量の電子輸送性化合物の例としては、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール(BND)や、2,5-ビス(6'-(2',2''-ビピリジル))-1,1-ジメチル-3,4-ジフェニルシロール(PyPySPyPy)や、バソフェナントロリン(BPhen)や、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP、バソクプロイン)、2-(4-ビフェニル)-5-(p-ターシャルブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(tBu-PBD)や、4,4'-ビス(9-カルバゾール)-ビフェニル(CBP)等が挙げられる。なお、発光層5において、電子輸送性化合物は、1種のみを用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0243】

発光層5における電子輸送性化合物の割合は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上、より好ましくは1重量%以上、また、通常65重量%以下、好ましくは50重量%以下、更に好ましくは40重量%以下である。電子輸送性化合物が少なすぎると短絡の影響を受けやすくなる可能性があり、多すぎると膜厚ムラを生じる可能性がある。なお、2種以上の電子輸送性化合物

を併用する場合には、これらの合計の含有量が上記範囲に含まれるようにする。

【0244】

< 3 - 5 - 2 . 発光層の形成 >

発光層5の形成方法に制限はなく、本発明の効果を著しく損なわない限り、任意の公知の方法を用いることができる。湿式成膜法を行なってもよいし、蒸着法を用いてもよい。また、上述した成膜工程および乾燥工程をへて発光層5を形成する。

【0245】

発光層5の膜厚は本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常3nm以上、好ましくは5nm以上、また、通常200nm以下、好ましくは100nm以下の範囲である。発光層5の膜厚が、薄すぎると発光層5の機能が低下する可能性があり、厚すぎると有機電界発光素子の駆動電圧が上昇する可能性がある。

10

【0246】

< 3 - 6 . 正孔阻止層 >

正孔阻止層6は、発光層5の上に設けられる。正孔阻止層6は、発光層5から移動してくる正孔が、電子輸送層7、電子注入層8、又は陰極9に到達するのを阻止することで、発光層5内で正孔と電子との再結合確率を上げ、生成した励起子を発光層5内に閉じこめる役割と、陰極9から注入された電子を効率よく発光層5の方向に輸送する役割とを有する。

なお、正孔阻止層6を省く構成であってもよい。

【0247】

20

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

30

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

【0248】

正孔阻止層6の形成方法に制限はなく、本発明の効果を著しく損なわない限り、任意の公知の方法を用いることができる。湿式成膜法を行なってもよいし、蒸着法を用いてもよい。

【0249】

40

正孔阻止層6の膜厚は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常0.3nm以上、好ましくは0.5nm以上、また、通常100nm以下、好ましくは50nm以下である。薄すぎると膜に欠陥が発生しやすい傾向にあり、その結果、正孔が欠陥から流れて劣化の原因になる可能性があることから、正孔阻止層6の機能が低下する可能性があり、厚すぎると有機電界発光素子10の駆動電圧が上昇する可能性がある。

【0250】

< 3 - 7 . 電子輸送層 >

電子輸送層7は、正孔阻止層6の上に、正孔阻止層6が存在しない場合には発光層5の上に形成される。電子輸送層7は、有機電界発光素子10の発光効率を更に向上させることを目的として設けられるもので、電界を与えられた電極間において陰極9から注入され

50

た電子を効率よく発光層 5 の方向に輸送することができる化合物より形成される。

なお、電子輸送層 7 を省いた構成であってもよい。

【0251】

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

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

【0252】

電子輸送層 7 の形成方法に制限はなく、本発明の効果を著しく損なわない限り、任意の公知の方法を用いることができる。湿式成膜法を行なってもよいし、蒸着法を用いてもよい。

【0253】

電子輸送層 7 の膜厚は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常 1 nm 以上、好ましくは 5 nm 以上、また、通常 300 nm 以下、好ましくは 100 nm 以下の範囲である。薄すぎると電子輸送層 7 の電界消光がおこる可能性があり、厚すぎると有機電界発光素子 10 の駆動電圧が上昇する可能性がある。

【0254】

< 3 - 8 . 電子注入層 >

電子注入層 8 は、電子輸送層 7 の上に、電子輸送層 7 を備えず正孔阻止層 6 を備える構成の場合には正孔阻止層 6 の上に、電子輸送層 7 と正孔阻止層 6 とを備えない構成の場合には発光層 5 の上に形成される。電子注入層 8 は、陰極 9 から注入された電子を効率良く発光層 5 へ注入する目的のため備えられる。

なお、電子注入層 8 を省いた構成であってもよい。

【0255】

電子注入を効率よく行なうには、電子注入層 8 を形成する材料は、仕事関数の低い金属が好ましい。例としては、ナトリウムやセシウム等のアルカリ金属、バリウムやカルシウムなどのアルカリ土類金属等が用いられる。その膜厚は通常 0 . 1 nm 以上、5 nm 以下が好ましい。

【0256】

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

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

【0257】

電子注入層 8 の形成方法に制限はなく、本発明の効果を著しく損なわない限り、任意の

公知の方法を用いることができる。湿式成膜法を行なってもよいし、蒸着法を用いてもよい。

【0258】

電子注入層 8 の膜厚は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常 0.01 nm 以上、好ましくは 0.1 nm 以上、また、通常 10 nm 以下、好ましくは 5 nm 以下の範囲である。薄すぎると電圧が上昇し、電子注入層 8 の機能が低下する可能性があり、厚すぎると有機電界発光素子 10 が発光しない可能性がある。

【0259】

< 3 - 9 . 陰極 >

上記に例示した各層の上に陰極 9 を形成する。陰極 9 は、発光層 5 側の層（電子注入層 8 等）に電子を注入する。

10

【0260】

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

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

20

【0261】

陰極 9 の厚みは、通常、陽極 2 と同様である。

さらに、低仕事関数金属から成る陰極 9 を保護する目的で、この上に更に、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層すると、有機電界発光素子 10 の安定性が増すので好ましい。この目的のために、例えば、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。なお、これらの材料は、1 種のみで用いてもよく、2 種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

【0262】

< 3 - 10 . その他の層 >

以上、図 1 に示す層構成の有機電界発光素子 10 を中心に説明してきたが、本発明に係る有機電界発光素子は、その趣旨を逸脱しない範囲において、別の構成を有していてもよい。例えば、その性能を損なわない限り、陽極 2 と陰極 9 との間に、上記説明にある層の他に任意の層を有していてもよく、また、任意の層が省略されていてもよい。

30

【0263】

< 3 - 10 - 1 . 電子阻止層 >

電子阻止層は、正孔輸送層 4 と発光層 5 との間、正孔輸送層 4 を設けない構成の場合には正孔注入層 3 と発光層 5 との間に設けられる。電子阻止層は、発光層 5 から移動してくる電子が、正孔輸送層 4 や正孔注入層 3 に到達するのを阻止することで、発光層 5 内で正孔と電子との再結合確率を上げ、生成した励起子を発光層 5 内に閉じこめる役割と、陽極 2 から注入された正孔を効率よく発光層 5 の方向に輸送する役割とがある。特に、発光材料として燐光材料を用いたり、青色発光材料を用いたりする場合は効果的である。

40

【0264】

電子阻止層を構成する材料に求められるとしては、正孔輸送性が高く、エネルギーギャップ（HOMO、LUMO の差）が大きいこと、励起三重項準位（T1）が高いこと等が挙げられる。更に、発光層 5 を湿式成膜法で作製する場合には、電子阻止層にも湿式成膜の適合性が求められる。このような電子阻止層に用いられる材料としては、F8-TFB に代表されるジオクチルフルオレンとトリフェニルアミンの共重合体（国際公開第 2004/084260 号パンフレット記載）等が挙げられる。

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

【0265】

50

電子阻止層の形成方法に制限はなく、本発明の効果を著しく損なわない限り、任意の公知の方法を用いることができる。湿式成膜法を行なってもよいし、蒸着法を用いてもよい。また、上述した成膜工程および乾燥工程を経て電子阻止層を形成してもよい。

【0266】

電子阻止層の膜厚は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常1nm以上、好ましくは5nm以上、また、通常300nm以下、好ましくは100nm以下の範囲である。薄すぎると膜欠陥や正孔が流れることにより劣化する可能性があるため、電子阻止層の機能が低下する可能性があり、厚すぎると有機電界発光素子の駆動電圧が上昇する可能性がある。

【0267】

<3-11.その他>

陰極9と発光層5又は電子輸送層7との界面に、例えばフッ化リチウム(LiF)、フッ化マグネシウム(MgF₂)、酸化リチウム(Li₂O)、炭酸セシウム(II)(CsCO₃)等で形成された極薄絶縁膜(0.1~5nm)を挿入することも、有機電界発光素子の効率を向上させる有効な方法である(Applied Physics Letters, 1997年, Vol.70, pp.152;特開平10-74586号公報;IEEE Transactions on Electron Devices, 1997年, Vol.44, pp.1245;SID 04 Digest, pp.154等参照)。

【0268】

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

【0269】

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

【0270】

また、基板以外の構成要素(発光ユニット)を複数段重ねた構造(発光ユニットを複数積層させた構造)とすることも可能である。その場合には、各段間(発光ユニット間)の界面層(陽極がITO、陰極がAlの場合は、それら2層)の代わりに、例えば五酸化バナジウム(V₂O₅)等からなる電荷発生層(Carrier Generation Layer: CGL)を設けると、段間の障壁が少なくなり、発光効率・駆動電圧の観点からより好ましい。

【0271】

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

【0272】

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

【0273】

[4.本発明の利点と本発明の効果が得られるメカニズム]

本発明により、湿式成膜法により形成される有機層を有する有機電界発光素子の製造方法において、長寿命の有機電界発光素子を得られる製造方法を提供することができる。本発明の有機電界発光素子の製造方法によって、長寿命の有機電界発光素子を得ることができ、また、その長寿命な有機電界発光素子の安定製造ができる。

【0274】

しかし、なぜそのような効果が得られるかは、明らかになっていない。このことについて発明者は以下のように推測する。

10

20

30

40

50

【 0 2 7 5 】

従来、溶液を塗布した膜は一段階の加熱を経ることで「薄膜」を形成し、溶剤の揮発と薄膜の形成が同時に行なっていた。しかし、斯かる方法で製造した薄膜は、均質な膜になりにくく、発光ムラや素子劣化の顕著な素子となることが多かった。

【 0 2 7 6 】

これは、溶媒の揮発と膜形成を同時に行なうことにより、溶媒が膜内部に閉じこめられて、溶媒を完全に取り除けなかったり、溶媒除去の過程で膜に歪みが生じ、均質な膜にならなかったりするためと考えられる。

【 0 2 7 7 】

従って、例えば段階的な加熱にしたとしても、第 1 段階目の加熱が溶剤の沸点以下の温度で加熱することになると、加熱後の膜に溶剤が残留してしまい、第 2 段階目の加熱において、前記同様、溶剤の揮発と薄膜の形成が同時に行われることになると考えられる。

【 0 2 7 8 】

本発明では、第 1 の加熱工程で溶媒を、薄膜の形成に影響が出ない程度に、極めて微量のレベルまで取り除き、第 1 の冷却工程で薄膜を安定な形態にすることで、均質な膜を得ていると考えられる。さらに、均質な膜になっていることで、第 2 の加熱工程においては、残存した微量な溶媒を薄膜に影響を与えることなく取り除くことができるものと推測される。

【 0 2 7 9 】

均質ではない薄膜を有する有機電界発光素子は、発光ムラや素子の劣化の顕著な素子となることが多い。本発明の有機電界発光素子の製造方法は、上記の予想されるメカニズムによって、均質な薄膜を有する有機電界発光素子が得られるため、ダークスポット、輝点の低減、発光ムラが抑えられ、結果として安定した素子特性（色度、効率、寿命）が得られる。従って、工業的な歩留まりも向上する。

以上のことから、本発明の有機電界発光素子の製造方法に製造される素子は、素子特性の中でも長寿命化、及び低電圧化に効果的であり、特に長寿命への効果は顕著である。

本発明の製造方法により得られる有機電界発光素子は、有機 E L ディスプレイに好適に使用することができる。有機 E L ディスプレイは、例えば、「有機 E L ディスプレイ」（オーム社，平成 1 6 年 8 月 2 0 日発行，時任静士、安達千波矢、村田英幸著）に記載されているような方法で有機 E L ディスプレイを形成することができる。

【 実施例 】

【 0 2 8 0 】

以下、本発明について、実施例を用いてさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【 0 2 8 1 】

〔 実施例 〕

< 実施例 1 >

図 1 に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

【 0 2 8 2 】

(I T O 基板)

ガラス製の基板 1 の上にインジウム・スズ酸化物 (I T O) 透明導電膜を 1 5 0 n m 堆積したもの (スパッター成膜品 ; シート抵抗 1 5 Ω) を通常の写真リソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて 2 m m 幅のストライプにパターニングして陽極 2 を形成した。

パターン形成した I T O 基板を、界面活性剤水溶液による超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、圧縮空気で乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を 1 分間行った。

【 0 2 8 3 】

(正孔注入層 3)

正孔注入層 3 を以下のように湿式成膜法によって形成した。正孔注入層 3 の材料は、正孔輸送性化合物として、下記式 (1) の繰り返し構造を有するポリマー (重量平均分子質

10

20

30

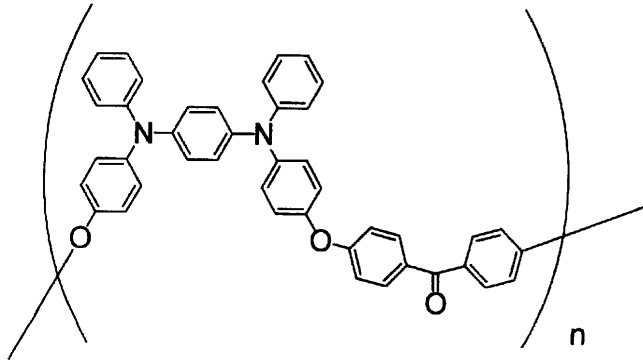
40

50

量 2 9 4 0 0、数平均分子量 1 2 6 0 0、ガラス転移温度 1 6 0) 2 重量%と、電子受容性化合物として 4 - イソプロピル - 4 ' - メチルジフェニルヨードニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボラート 0 . 8 重量%とを、安息香酸エチル (沸点 2 1 3) に溶解させた組成物を調製し、この組成物を前記 I T O 基板上にスピンコートで成膜した。スピンコートは 2 段階で行ない、第 1 段階はスピナ回転数 5 0 0 r p m、2 秒、第 2 段階は 1 5 0 0 r p m、3 0 秒の条件で行った。

【 0 2 8 4 】

【 化 2 6 】



(1)

10

【 0 2 8 5 】

20

成膜した層に乾燥を行なった。まず、第 1 の加熱工程として、2 5 / 秒で 2 6 0 ままで加熱し、2 6 0 で 1 分間加熱を行った。その後、第 1 の冷却工程として、室温 2 3 ± 1 . 5 まで冷却した。次に、第 2 の加熱工程として、2 5 / 秒の昇温速度で 2 6 0 まで加熱し、2 6 0 で 3 時間乾燥を行った。最後に、第 2 の冷却工程として、再び室温まで冷却した。

加熱の際用いた装置はホットプレートを用いた。なお、以下の実施例、比較例における加熱は、すべてホットプレートを用いている。

以上の方法により、膜厚 3 3 . 1 n m の正孔注入層 3 を形成した。

【 0 2 8 6 】

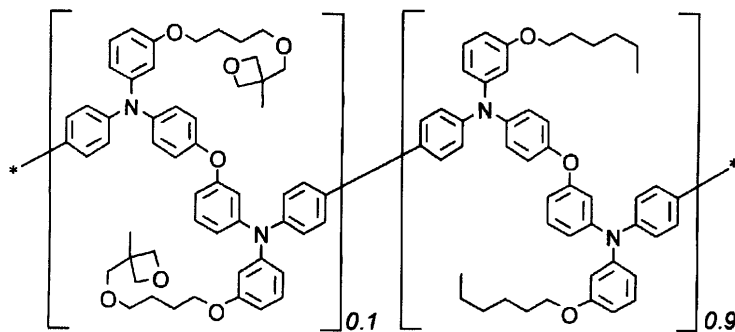
30

(正孔輸送層 4)

正孔輸送層 4 を以下のように湿式成膜法によって形成した。正孔輸送層 4 の材料は、下記式 (H T - 1) の繰り返し構造を有するポリマー 0 . 4 重量%を、脱水トルエンに溶解させた組成物を調製し、この組成物を前記 I T O 基板上にスピンコートで成膜した。スピンコートは 2 段階で行ない、第 1 段階はスピナ回転数 5 0 0 r p m、2 秒、第 2 段階は 1 5 0 0 r p m、3 0 秒の条件で行なった。

【 0 2 8 7 】

【 化 2 7 】



(H T - 1)

40

【 0 2 8 8 】

成膜した層に、2 3 0 で 1 時間乾燥を行った。

以上の方法により、膜厚 2 0 n m の正孔輸送層 4 を形成した。

50

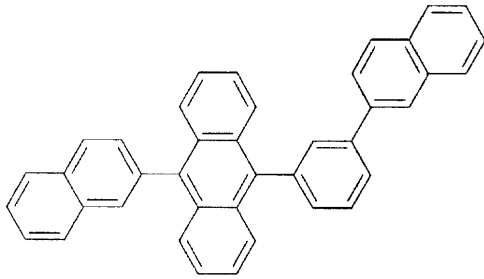
【 0 2 8 9 】

(発 光 層 5)

発光層 5 を以下のように湿式成膜法によって形成した。発光層 5 の材料は以下に示す材料 H - 1 及び D - 1 を 1 0 0 対 1 0 の割合で混合し、この混合物脱水トルエンに溶解させ、0 . 7 5 重量 % の組成物を調製し、この組成物を前記 I T O 基板上にスピンコートで成膜した。スピンコートは 2 段階で行ない、第 1 段階はスピナ回転数 5 0 0 r p m 、2 秒、第 2 段階は 1 0 0 0 r p m 、3 0 秒の条件で行なった。

【 0 2 9 0 】

【 化 2 8 】

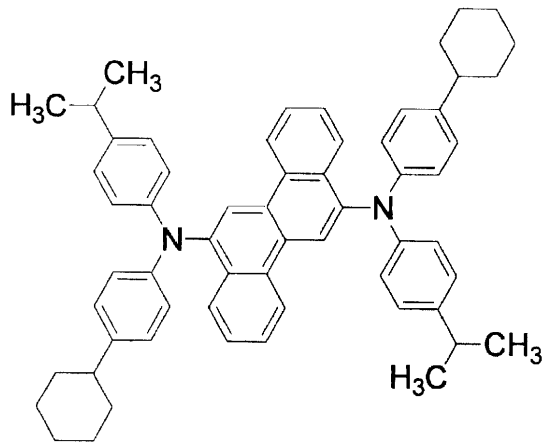


(H - 1)

10

【 0 2 9 1 】

【 化 2 9 】



(D - 1)

20

30

【 0 2 9 2 】

成膜した層に、1 0 0 で 1 時間乾燥を行った。

以上の方法により、膜厚 4 5 . 6 n m の発光層 5 を形成した。

【 0 2 9 3 】

(正 孔 阻 止 層 6 ・ 電 子 輸 送 層 7)

正孔阻止層 6 及び電子輸送層 7 を以下のように真空蒸着法によって形成した。

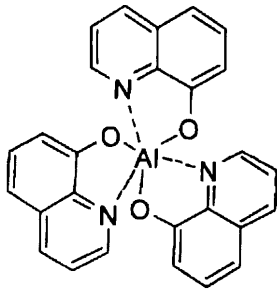
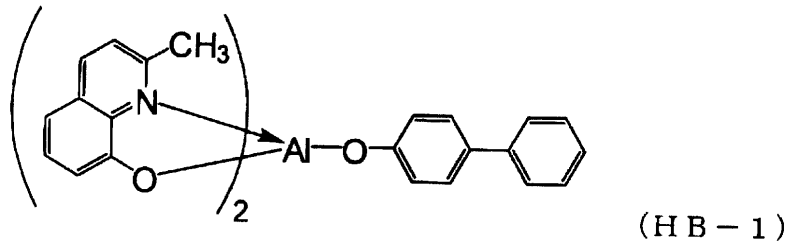
正孔阻止層 6 は、下記式に表わされる化合物 (H B - 1) を用いて、膜厚 1 0 . 0 n m となるように形成した。

40

電子輸送層 7 は、下記式に表わされるアルミニウムの 8 - ヒドロキシキノリン錯体 (E T - 1) を用いて、膜厚 3 0 . 0 n m となるように形成した。

【 0 2 9 4 】

【化 3 0】



10

【0295】

(電子注入層・陰極)

電子輸送層7までの蒸着を行った素子を、一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして、陽極であるITOストライプと直交する形状の2mm幅のストライプ状シャドーマスクを素子に密着させた。

20

次に、この素子を、別の真空蒸着装置内に設置して、正孔阻止層6等と同様の真空蒸着法により、電子注入層8としてフッ化リチウム(LiF)を膜厚1.01nm、次いで陰極9としてアルミニウムを膜厚80.0nmとなるようにそれぞれ積層した。

【0296】

(素子の形状)

以上の手順によって、2mm×2mmのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。

【0297】

[比較例]

30

<比較例1>

正孔注入層3の形成において、第1の加熱工程を、25 /秒で80 まで加熱し、80 で1分間加熱を行った以外は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を得た。

得られた正孔注入層の膜厚は、35.2nmであった。

【0298】

<比較例2>

正孔注入層3の形成において、第1の加熱工程、第1の冷却工程、第2の加熱工程および第2の冷却工程を以下の通りに変更した以外は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。

第1の加熱工程として、25 /秒で80 まで加熱し、80 で1分間加熱を行った。その後、第1の冷却工程として、室温23 ± 1.5 まで冷却した。次に、第2の加熱工程として、25 /秒の昇温速度で80 まで加熱し、80 で3時間乾燥を行った。最後に、第2の冷却工程として、再び室温まで冷却し、膜厚36.5nmの正孔注入層3を形成した。

40

【0299】

<比較例3>

正孔注入層3の形成において、第1の加熱工程および第1の冷却工程を以下の通りに変更し、第2の加熱工程および第2の冷却工程を行わなかった以外は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。

第1の加熱工程として、25 /秒で80 まで加熱し、80 で3時間加熱を行った

50

。その後、第 1 の冷却工程として、室温 23 ± 1.5 まで冷却し、膜厚 38.4 nm の正孔注入層 3 を形成した。

【0300】

< 比較例 4 >

正孔注入層 3 の形成において、第 1 の加熱工程および第 1 の冷却工程を以下の通りに変更し、第 2 の加熱工程および第 2 の冷却工程を行わなかった以外は、実施例 1 と同様にして有機電界発光素子を作製した。

第 1 の加熱工程として、 25 / 秒で 260 まで加熱し、 260 で 3 時間加熱を行った。その後、第 1 の冷却工程として、室温 23 ± 1.5 まで冷却し、膜厚 35.3 nm の正孔注入層 3 を形成した。

【0301】

[測定方法]

< 輝度半減期 >

輝度半減期の測定方法は、作製した有機電界発光素子に、試験開始時の輝度が 1000 nit となる直流一定電流を通電したときの輝度変化を、フォトダイオードにより観察した。輝度値が試験開始時の半分、すなわち 500 nit となるまでの時間（輝度半減期）を求めた。通電試験は、室温を空調により 23 ± 1.5 に制御した室内で行なった。

【0302】

< 駆動電圧 >

駆動電圧の測定方法は、作製した有機電界発光素子に、最初に直流一定電流を通電したときの輝度が、 1000 nit となる電圧を測定した。

【0303】

[結果]

得られた輝度半減期、及び 1000 nit 駆動での電圧の結果を以下表 1 に示す。

【0304】

【表 1】

・表 1

	輝度半減時間[時間]	駆動電圧[V]
実施例 1	110	14.6
比較例 1	53	14.9
比較例 2	70	—
比較例 3	80	—
比較例 4	発光面の塗布ムラが激しく測定には適さなかった。	
		—

【0305】

これらの結果から、本発明の有機電界発光素子の製造方法を用いると、寿命が長く、駆動電圧の低い有機電界発光素子が得られることが明らかとなり、湿式成膜法を用いて形成される有機層を有する素子の長寿命化させることができた。

【産業上の利用可能性】

【0306】

本発明は、有機電界発光素子が使用される各種の分野、例えば、フラットパネル・ディスプレイ（例えば OA コンピュータ用や壁掛けテレビ）や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯等の分野において、好適に使用することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【0307】

【図 1】本発明の実施例に係る有機電界発光素子の構造を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

【0308】

1 基板

10

20

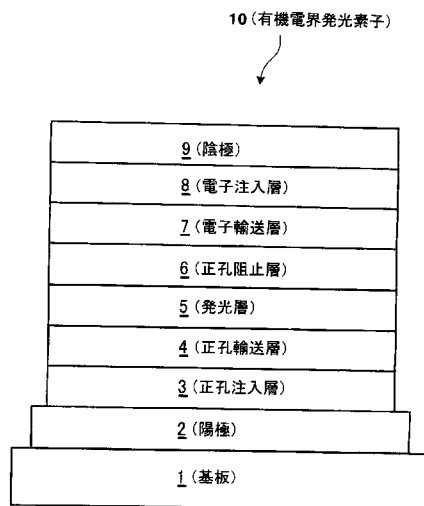
30

40

50

- 2 陽極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 發光層
- 6 正孔阻止層
- 7 電子輸送層
- 8 電子注入層
- 9 陰極
- 10 有機電界發光素子

【 図 1 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 BB04 BB06 CC21 CC33 DD59 DD70
DD71 DD79 DD87 FF05 FF17 GG06 GG28

专利名称(译)	有机电致发光元件的制造方法和有机EL显示器		
公开(公告)号	JP2009164113A	公开(公告)日	2009-07-23
申请号	JP2008311858	申请日	2008-12-08
[标]申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
[标]发明人	今田 一郎 船山 勝矢		
发明人	今田 一郎 船山 勝矢		
IPC分类号	H05B33/10 H01L51/50		
FI分类号	H05B33/10 H05B33/22.D H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB04 3K107/BB06 3K107/CC21 3K107/CC33 3K107/DD59 3K107/DD70 3K107/DD71 3K107/DD79 3K107/DD87 3K107/FF05 3K107/FF17 3K107/GG06 3K107/GG28		
优先权	2007320970 2007-12-12 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种制造有机电致发光元件的方法，该有机电致发光元件具有通过湿沉积方法形成的有机层，其中可以获得长寿命的元件。
 ŽSOLUTION：在制造具有空穴注入层和/或空穴传输层和正极与负极之间的发光层的有机电致发光元件的方法中，第一加热步骤，其中含有空穴注入材料的组合物和/或沉积空穴传输材料和溶剂，并在溶剂的沸点或更高的温度下加热沉积的膜，冷却膜的第一冷却步骤和加热膜的第二加热步骤以上述顺序形成空穴注入层和/或空穴传输层。Ž

