

(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2009-70698

(P2009-70698A)

(43) 公開日 平成21年4月2日 (2009. 4. 2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H 0 5 B 33/10 (2006.01)	H 0 5 B 33/10	3 K 1 0 7
H 0 1 L 51/50 (2006.01)	H 0 5 B 33/14 A	
	H 0 5 B 33/22 D	
	H 0 5 B 33/22 B	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2007-238343 (P2007-238343)	(71) 出願人	000001007
(22) 出願日	平成19年9月13日 (2007. 9. 13)		キヤノン株式会社
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号
		(74) 代理人	100096828
			弁理士 渡辺 敬介
		(74) 代理人	100110870
			弁理士 山口 芳広
		(72) 発明者	中田 浩一
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
			ヤノン株式会社内
		(72) 発明者	怒 健一
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
			ヤノン株式会社内

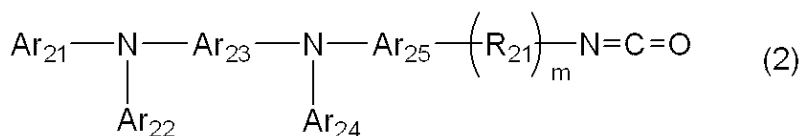
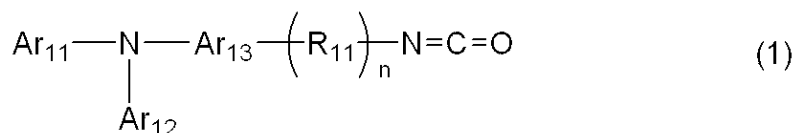
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機発光素子及びその製造方法、並びに表示装置

(57) 【要約】

【課題】高発光効率、高輝度、かつ極めて高寿命の光出力を有する有機発光素子を提供する。また、塗布プロセスにより作製する際に、膜欠陥が非常に少なく安定した発光面を有する薄膜を形成することができる有機発光素子を提供する。

【解決手段】陽極と陰極と、該陽極と該陰極との間に挟持される有機化合物層と、から構成され、該陽極又は該陰極の該有機化合物層側の表面を、下記一般式(1)又は(2)で示されるイソシアネート化合物で表面処理することを特徴とする、有機発光素子。



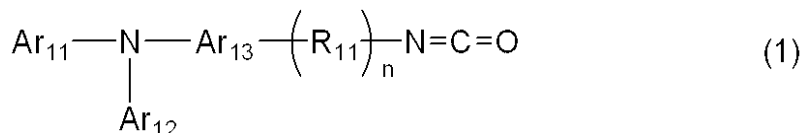
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極と陰極と、該陽極と該陰極との間に挟持される有機化合物層と、から構成され、
該陽極又は該陰極の該有機化合物層側の表面を、下記一般式(1)又は(2)で示されるイソシアネート化合物で表面処理することを特徴とする、有機発光素子。

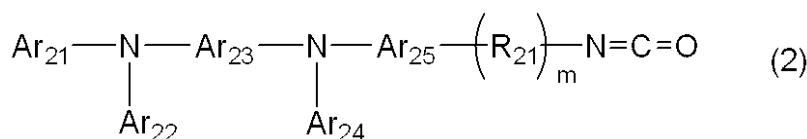
【化 1】



10

(式(1)において、Ar₁₁乃至Ar₁₃は、それぞれ置換もしくは無置換の芳香族基、置換もしくは無置換の複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基及び置換もしくは無置換の縮合多環複素環基より選ばれる置換基を表す。R₁₁は、炭素数1以上8以下の2価の置換基を表す。nは0又は1である。)

【化 2】



20

(式(2)において、Ar₂₁乃至Ar₂₅は、それぞれ置換もしくは無置換の芳香族基、置換もしくは無置換の複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基及び置換もしくは無置換の縮合多環複素環基より選ばれる置換基を表す。R₂₁は、炭素数1以上8以下の2価の置換基を表す。mは0又は1である。)

【請求項 2】

前記陽極が酸化スズインジウムを含有する導電性層であって、前記陽極の前記有機化合物層側の表面を前記イソシアネート化合物で表面処理することを特徴とする、請求項1に記載の有機発光素子。

【請求項 3】

前記有機化合物層が正孔注入層と発光層とを順次積層してなる積層体であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の有機発光素子。

30

【請求項 4】

前記有機化合物層が、正孔注入層と、発光層及び電子注入層のいずれかと、を順次積層してなる積層体であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の有機発光素子。

【請求項 5】

前記陽極又は前記陰極の表面処理を行った後、前記有機化合物層を塗布法により成膜することを特徴とする、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の有機発光素子。

【請求項 6】

前記表面処理を、前記イソシアネート化合物を有機溶剤に溶解した処理溶液に前記陽極又は前記陰極の表面を接触させることにより行うことを特徴とする、請求項1乃至5に記載の有機発光素子の製造方法。

40

【請求項 7】

前記処理溶液に前記陽極又は前記陰極の表面を接触させるときに、さらに加熱処理を行うことを特徴とする、請求項6に記載の製造方法。

【請求項 8】

前記表面処理を行った後、前記陽極又は前記陰極の表面と反応せずに電極表面上に残留した前記イソシアネート化合物を、前記有機溶剤により洗い流す工程を設けることを特徴とする、請求項6又は7に記載の製造方法。

【請求項 9】

前記陽極又は前記陰極の表面に活性化処理を施した後、前記表面処理を行うことを特徴とする、請求項6乃至8に記載の製造方法。

50

【請求項 10】

前記活性化処理が、185nm及び254nm±5nmに主な発光スペクトル波長を有する低圧水銀灯を使用したUV/オゾン処理であることを特徴とする、請求項9記載の製造方法。

【請求項 11】

請求項1乃至5のいずれか一項に記載の有機発光素子を具備することを特徴とする、表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は有機発光素子及びその製造方法、並びに表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

有機発光素子の製造プロセスは乾式法と湿式法とに分類される。乾式法とは、主に低分子系材料を使用し、真空蒸着法等の気相プロセスを用いて薄膜形成を行う方法である。

【0003】

これに対し湿式法とは、成膜工程の際に、主に高分子系材料等を使用し、スピン塗布法、インクジェット塗布法、ディスペンサー塗布法、スプレー塗布法、浸漬塗布法等の方法を用いて薄膜形成を行う方法である。

【0004】

20

ここで真空蒸着法等の乾式法は生産装置がバッチ式であり、素子作製において、素子の発光のために必要のない部分にも材料の膜が形成されることがある。このため必要量よりはるかに多い材料を無駄に消費してしまい、生産性に課題のある方法といえる。

【0005】

一方、湿式法による製造は連続式処理による生産が可能である。例えば、インクジェット塗布法、ディスペンサー塗布法のような液滴吐出法によって塗布を選択することができる。これらの方法では、素子の必要とする部分にのみに材料を塗り分けるパターンニングと塗布が同時にできるため、生産性を大幅に改善することができる。

【0006】

故に、昨今、有機発光素子の電荷注入層、電荷輸送層、発光層等の有機層を生産性のよい、塗布プロセスで製膜することが要求されている。

30

【0007】

ここで塗布系の正孔注入材料としては、電荷（正孔）注入性を改善するためにポリ（3,4-エチレンジオキシチオフエン）とポリスチレンスルホン酸の混合物で構成される薄膜を使用することが知られている。しかし、この正孔注入材料を使用した有機発光素子は初期特性に優れるが、長時間使用した場合の輝度劣化が著しいことが問題である。そのため、電荷注入性に優れると共に化学的に安定な材料が望まれている。

【0008】

しかし現状では、これらの塗布プロセスに用いることのできる電荷注入材料は限られており、発光効率等の初期特性や長時間の発光による輝度劣化等の耐久特性が十分でないという問題があった。

40

【0009】

一方で、有機発光素子の電極表面の性質は、素子の電荷注入特性を考える場合に重要な要素である。ここで有機発光素子の電荷注入特性を向上させることを目的として、電極に表面処理を行うことが提案されている。その先行技術として、特許文献1及び2で開示されているものが挙げられる。しかし、これらの先行技術では、有機発光素子の電極表面に電荷輸送性の構造を具備する化合物を化学的に結合させて電荷注入特性を改良することは述べられていない。

【0010】

他方で、電荷輸送性の構造を有するイソシアネート化合物に関しては、特許文献3及び

50

4にて開示されている化合物が知られている。ただし、これらの先行技術では、開示されている化合物が有機発光素子の電極表面の表面処理に使用すること及びこれによって有機発光素子の電荷注入性が向上されることは述べられていない。

【0011】

【特許文献1】特開平08-330071号公報

【特許文献2】特開2002-115079号公報

【特許文献3】特開平06-234969号公報

【特許文献4】特開平07-101926号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0012】

本発明の目的は、高発光効率、高輝度、かつ極めて高寿命の光出力を有する有機発光素子を提供することである。また本発明の他の目的は、塗布プロセスにより作製する際に、膜欠陥が非常に少なく安定した発光面を有する薄膜を形成することができる有機発光素子を提供することである。さらに本発明の他の目的は、高安定性かつ高生産性である有機発光素子を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

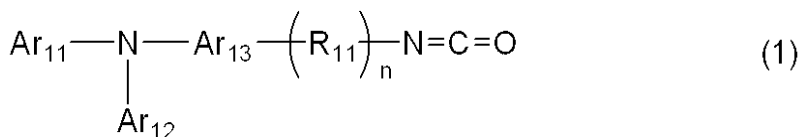
【0013】

本発明の有機発光素子は、陽極と陰極と、該陽極と該陰極との間に挟持される有機化合物層と、から構成され、該陽極又は該陰極の該有機化合物層側の表面を、下記一般式(1)又は(2)で示されるイソシアネート化合物で表面処理することを特徴とする。

20

【0014】

【化1】

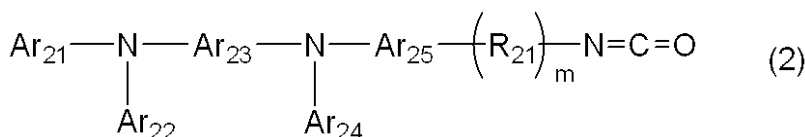


(式(1)において、 Ar_{11} 乃至 Ar_{13} は、それぞれ置換もしくは無置換の芳香族基、置換もしくは無置換の複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基及び置換もしくは無置換の縮合多環複素環基より選ばれる置換基を表す。 R_{11} は、炭素数1以上8以下の2価の置換基を表す。 n は0又は1である。)

30

【0015】

【化2】



(式(2)において、 Ar_{21} 乃至 Ar_{25} は、それぞれ置換もしくは無置換の芳香族基、置換もしくは無置換の複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基及び置換もしくは無置換の縮合多環複素環基より選ばれる置換基を表す。 R_{21} は、炭素数1以上8以下の2価の置換基を表す。 m は0又は1である。)

40

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、高発光効率、高輝度、かつ極めて高寿命の光出力を有する有機発光素子を提供することができる。また本発明によれば、塗布プロセスにより作製する際に、膜欠陥が非常に少なく安定した発光面を有する薄膜を形成することができる有機発光素子を提供することができる。また本発明によれば、高安定性かつ高生産性である有機発光素子を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

50

以下、本発明を詳細に説明する。まず本発明の有機発光素子について説明する。

【0018】

本発明の有機発光素子は、陽極と陰極と、該陽極と該陰極との間に挟持される有機化合物層と、から構成される。

【0019】

以下、図面を参照しながら本発明の有機発光素子について詳細に説明する。

【0020】

図1は、本発明の有機発光素子における第一の実施形態を示す断面図である。図1の有機発光素子10は、基板1上に陽極2、発光層3及び陰極4が順次設けられている。図1の有機発光素子10は、発光層3が正孔輸送機能、電子輸送機能及び発光機能を全て有している場合に有用である。また、発光層3が正孔輸送機能、電子輸送機能及び発光機能のいずれかの機能を有する有機化合物を混合して構成される場合にも有用である。

10

【0021】

図2は、本発明の有機発光素子における第二の実施形態を示す断面図である。図2の有機発光素子20は、基板1上に陽極2、正孔輸送層5、電子輸送層6及び陰極4が順次設けられている。この有機発光素子20は、正孔輸送機能及び電子輸送機能のいずれかを備える発光性の有機化合物と電子輸送機能のみ又は正孔輸送機能のみを備える有機化合物とを組み合わせる場合に有用である。また、有機発光素子20は、正孔輸送層5又は電子輸送層6が発光層を兼ねる。

20

【0022】

図3は、本発明の有機発光素子における第三の実施形態を示す断面図である。図3の有機発光素子30は、図2の有機発光素子20において、正孔輸送層5と電子輸送層6との間に発光層3を設けたものである。この有機発光素子30は、キャリア輸送機能と発光機能とを分離したものであり、正孔輸送機能、電子輸送機能、発光機能の各機能を有する化合物を適宜組み合わせることができ、このため、材料選択の自由度が増すと共に、発光波長を異にする種々の化合物が使用できるので、発光色相の多様化が可能になる。さらに、中央の発光層3に各キャリアあるいは励起子を有効に閉じこめて有機発光素子30の発光効率の向上を図ることも可能になる。

【0023】

図4は、本発明の有機発光素子における第四の実施形態を示す断面図である。図4の有機発光素子40は、図3の有機発光素子30において、陽極2と正孔輸送層5との間に正孔注入層7を設けたものである。正孔注入層7を設けることにより、陽極2と正孔輸送層5との密着性又は正孔注入性が改善されるので、低電圧化に効果的である。また、正孔注入層7の代わりにバッファ層を設けてもよいが、その機能は正孔注入層と同じである。

30

【0024】

図5は、本発明の有機発光素子における第五の実施形態を示す断面図である。図5の有機発光素子50は、図3の有機発光素子30において、発光層3と電子輸送層6との間に正孔/エキシトンブロッキング層8を設けたものである。正孔/エキシトンブロッキング層8を設けることにより、正孔あるいは励起子が発光層3から陰極4側に抜けることが抑制されるので、発光効率の向上に効果的である。

40

【0025】

図6は、本発明の有機発光素子における第六の実施形態を示す断面図である。図6の有機発光素子60は、図4の有機発光素子40において、電子輸送層6と陰極4との間に電子注入層9を設けたものである。電子注入層9を設けることにより、陰極4と電子輸送層6との密着性又は電子注入性が改善されるので、低電圧化に効果的である。

【0026】

図7は、本発明の有機発光素子における第七の実施形態を示す断面図である。図7の有機発光素子70は、基板1上に陽極2、正孔注入層7、発光層3、電子注入層8及び陰極4を順次設けられている。

【0027】

50

ただし、図 1 乃至図 7 はあくまでごく基本的な素子構成であり、本発明の有機発光素子の構成はこれらに限定されるものではない。例えば、電極と有機化合物層との界面に絶縁性層、接着層又は干渉層を設ける、正孔注入層又は正孔輸送層がイオン化ポテンシャルの異なる 2 層から構成される、等多様な層構成をとることができる。また基板上に陰極を設けてから、発光層等の有機化合物層、陽極の順番で積層されていてもよい。

【0028】

尚、図 1 乃至図 7 には図示されていないが、陽極 2 又は陰極 4 の表面（特に基板 1 上の電極の表面）は表面処理が施され、この表面処理によって形成される層（表面処理層）が陽極 2 上又は陰極 4 上に設けられている。

【0029】

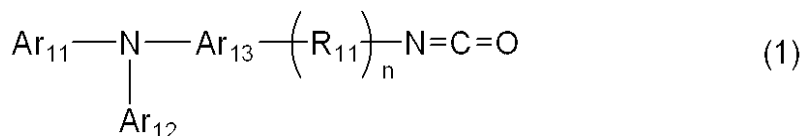
ここで本発明の有機発光素子において、有機化合物層は、例えば、図 1 乃至図 7 で示される発光層 3、正孔輸送層 5、電子輸送層 6、正孔注入層（バッファ層）7、正孔ノエキシトンプロッキング層 8 及び電子注入層 9 である。本発明の有機発光素子において、好ましくは、有機化合物層は、正孔注入層 7 と発光層 3 とを順次積層してなる積層体である。また、有機化合物層が、正孔注入層 7 と、発光層 3 及び電子注入層 9 のいずれかと、を順次積層してなる積層体である場合も好ましい。

【0030】

ここで本発明の有機発光素子は、陽極又は陰極の有機化合物層側の表面が、下記一般式（1）で示されるイソシアネート化合物によって表面処理されることを特徴とする。

【0031】

【化 3】



【0032】

式（1）において、Ar₁₁乃至 Ar₁₃は、それぞれ置換もしくは無置換の芳香族基、置換もしくは無置換の複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基、置換もしくは無置換の縮合多環複素環基及びこれらを組み合わせた複合置換基より選ばれる置換基を表す。

【0033】

Ar₁₁乃至 Ar₁₃で表される芳香族基として、ベンゼン、ビフェニル、ターフェニル等の骨格に由来する置換基が挙げられる。

【0034】

Ar₁₁乃至 Ar₁₃で表される複素環基として、ピロール、フラン、チオフェン、イミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール等の骨格に由来する置換基が挙げられる。

【0035】

Ar₁₁乃至 Ar₁₃で表される縮合多環芳香族基として、ナフタレン、フェニルナフタレン、フルオレン、フルオランテン、アントラセン、フェナントレン、ジヒドロフェナントレン、ペンタセン、ピレン、ペリレン等の骨格に由来する置換基が挙げられる。

【0036】

Ar₁₁乃至 Ar₁₃で表される縮合多環複素環基として、インドール、カルバゾール、キノキサリン、アクリジン、フェナジン、フェノオキサジン、フェノチアジン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール等の骨格が挙げられる。

【0037】

Ar₁₁乃至 Ar₁₃で表される複合置換基として、例えば、以下に示す骨格が挙げられる。この複合置換基は後述する置換基を有していてもよい。

【0038】

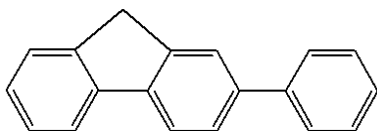
10

20

30

40

【化 4】



【0039】

上記芳香族基、複素環基、縮合多環芳香族基、縮合多環複素環基及び複合置換基が有してもよい置換基として、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル等のアルキル基、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等のアラルキル基、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基、ピレニル基、フルオレニル基等の1価の芳香族炭化水素環基、カルバゾリル基、ジベンゾフリル基、ジベンゾチオフェニル基等の1価の芳香族複素環基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基、ナフトキシ基等のアリールオキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。これらの置換基は1つ有していてもよいし、複数有していてもよい。

10

【0040】

尚、 Ar_{11} 乃至 Ar_{13} のうち Ar_{13} は2価の置換基であり、それ以外は1価の置換基である。

【0041】

式(1)において、 R_{11} は、炭素数1以上8以下の2価の置換基を表す。

20

【0042】

R_{11} で表される炭素数1以上8以下の2価の置換基として、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、オクタニレン基等の2価の炭化水素基等が挙げられる。 R_{11} が2価の炭化水素基である場合は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の枝分かれ構造を有してもよいし、エーテル結合(-O-)が炭化水素骨格中に1個挿入されていてもよい。

【0043】

式(1)において、*n*は0又は1である。*n*が0である場合は、 Ar_{13} とイソシアネート基とは互いに単結合によって直接結合されている関係にある。

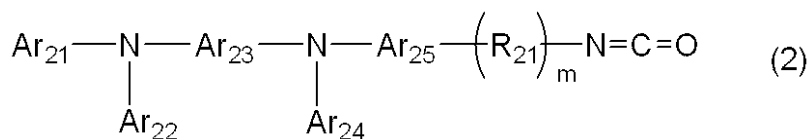
【0044】

30

また本発明の有機発光素子は、陽極又は陰極の有機化合物層側の表面が、下記一般式(2)で示されるイソシアネート化合物によって表面処理されていてもよい。

【0045】

【化 5】



【0046】

式(2)において、 Ar_{21} 乃至 Ar_{25} は、それぞれ置換もしくは無置換の芳香族基、置換もしくは無置換の複素環基、置換もしくは無置換の縮合多環芳香族基及び置換もしくは無置換の縮合多環複素環基より選ばれる置換基を表す。

40

【0047】

Ar_{21} 乃至 Ar_{25} で表される芳香族基として、ベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、等の骨格に由来する置換基が挙げられる。

【0048】

Ar_{21} 乃至 Ar_{25} で表される複素環基として、ピロール、フラン、チオフェン、イミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール等の骨格に由来する置換基が挙げられる。

【0049】

Ar_{21} 乃至 Ar_{25} で表される縮合多環芳香族基として、ナフタレン、フェニルナフタレ

50

ン、フルオレン、フルオランテン、アントラセン、フェナントレン、ペンタセン、ピレン、ペリレン等の骨格に由来する置換基が挙げられる。

【0050】

Ar_{21} 乃至 Ar_{25} で表される縮合多環複素環基として、インドール、カルバゾール、キノキサリン、アクリジン、フェナジン、フェノオキサジン、フェノチアジン、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフエン、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール等の骨格に由来する置換基が挙げられる。

【0051】

上記芳香族基、複素環基、縮合多環芳香族基及び縮合多環複素環基が有してもよい置換基として、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、4-メチルペンチル基等のアルキル基、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等のアラルキル基、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基、ビレニル基、フルオレニル基等の1価の芳香族炭化水素環基、カルバゾリル基、ジベンゾフリル基、ジベンゾチオフエニル基等の1価の芳香族複素環基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基、ナフトキシ基等のアリーロキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。これらの置換基は1つ有していてもよいし、複数有していてもよい。

10

【0052】

尚、 Ar_{21} 乃至 Ar_{25} のうち Ar_{23} 及び Ar_{25} は2価の基であり、それ以外は1価の基を示す。

20

【0053】

式(2)において、 R_{21} は、炭素数1以上8以下の2価の置換基を表す。

【0054】

R_{21} で表される炭素数1以上8以下の2価の置換基として、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、オクタニレン基等の2価の炭化水素基等が挙げられる。 R_{21} かつ2価の炭化水素基である場合は、エチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等の枝分かれ構造を有してもよいし、エーテル結合(-O-)が炭化水素骨格中に1個挿入されていてもよい。

【0055】

式(2)において、*m*は0又は1である。*m*が0である場合は、 Ar_{25} とイソシアネート基とは互いに単結合によって直接結合されている関係にある。

30

【0056】

本発明の有機発光素子で使用する式(1)又は(2)のイソシアネート化合物は、電荷(正孔)注入・輸送機能を有する特定のトリアリールアミン構造と、活性水素含有基と反応するイソシアネート基を同一分子内に有する化合物である。

【0057】

式(1)又は(2)のイソシアネート化合物は、特定のトリアリールアミン構造部分を有しているため、電極(陽極又は陰極)と有機化合物層との仕事関数の差を適度に埋めて素子が有する電荷注入特性を向上させることができる。

【0058】

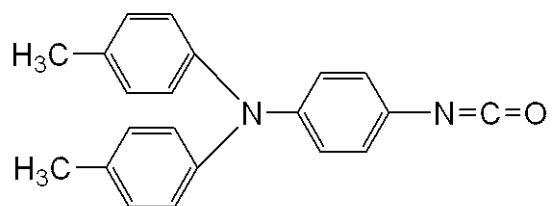
次に、本発明の有機発光素子の構成材料であるイソシアネート化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明はこれら具体例に限定されるものではない。

40

【0059】

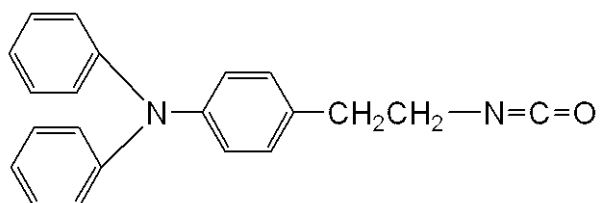
【化 6】

No.1-1



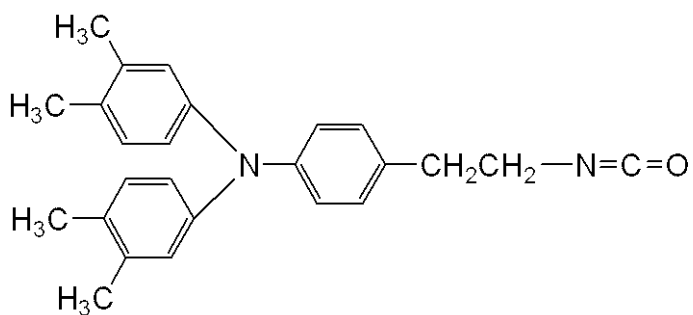
No.1-2

10



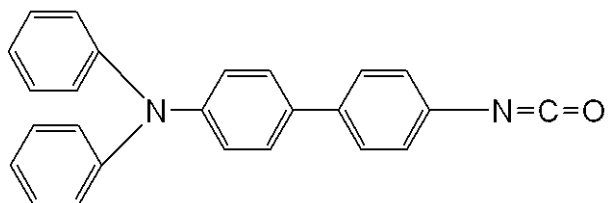
No.1-3

20

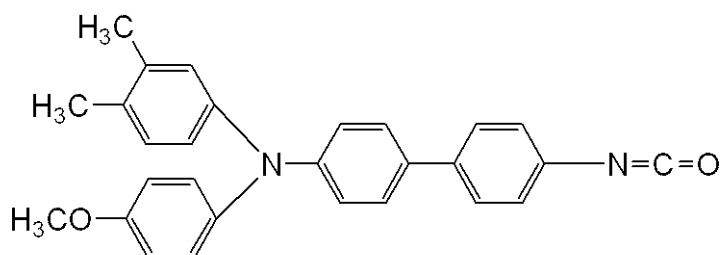


No.1-4

30

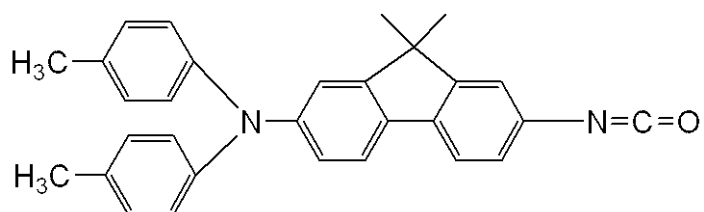


No.1-5



No.1-6

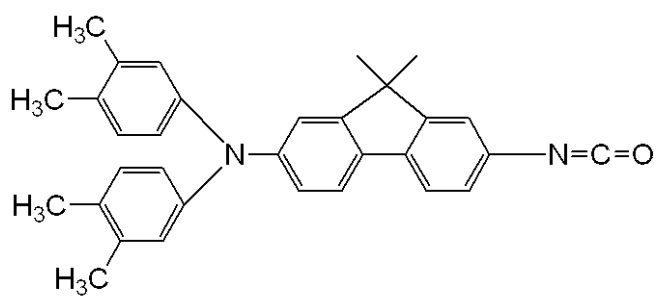
40



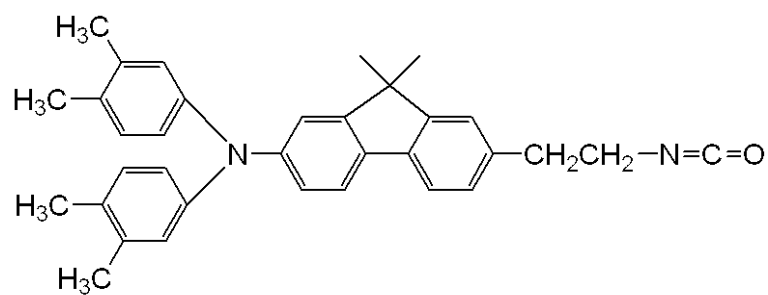
【 0 0 6 0 】

【化 7】

No.1-7

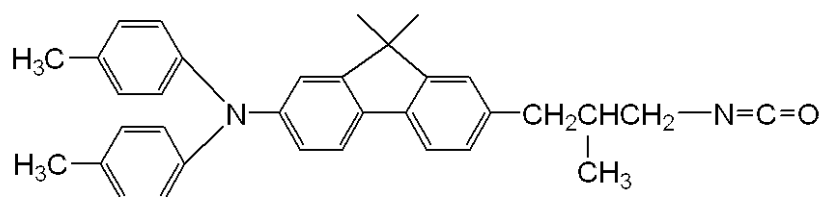


No.1-8



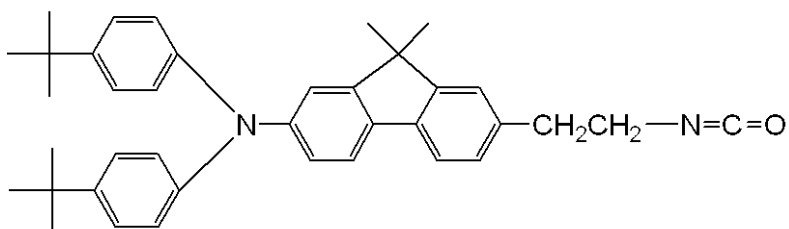
10

No.1-9



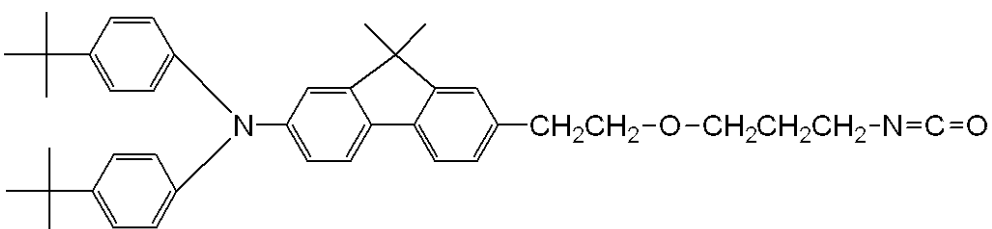
20

No.1-10



30

No.1-11

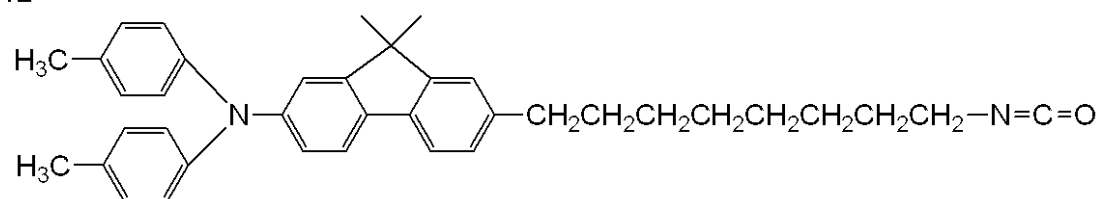


40

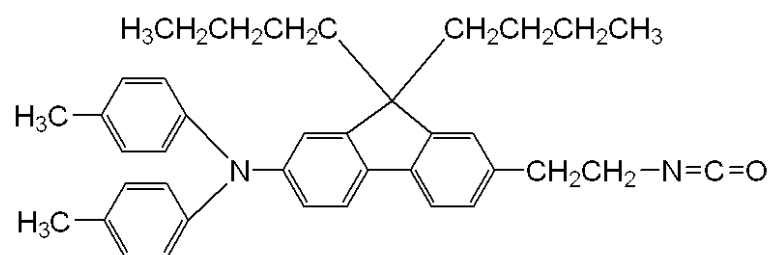
【 0 0 6 1 】

【化 8】

No.1-12

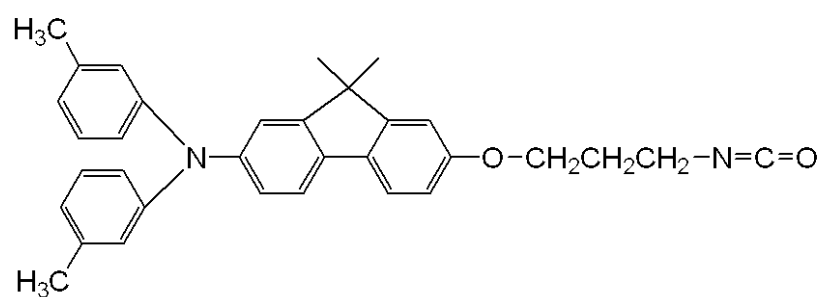


No.1-13



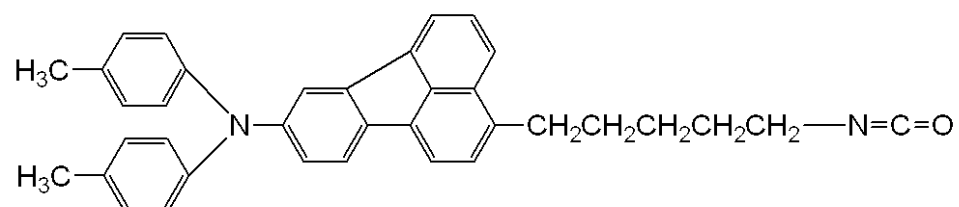
10

No.1-14



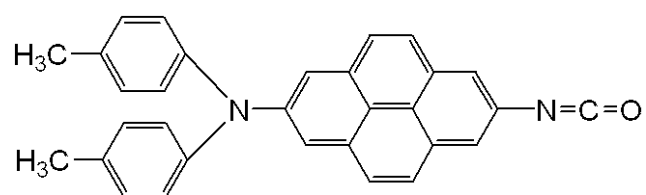
20

No.1-15



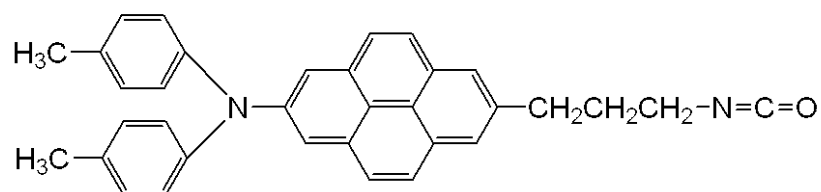
30

No.1-16



40

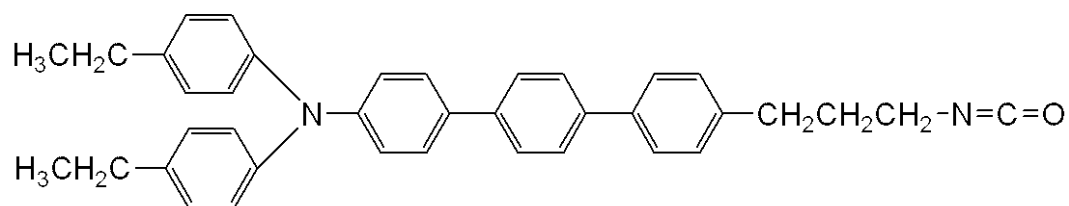
No.1-17



【 0 0 6 2 】

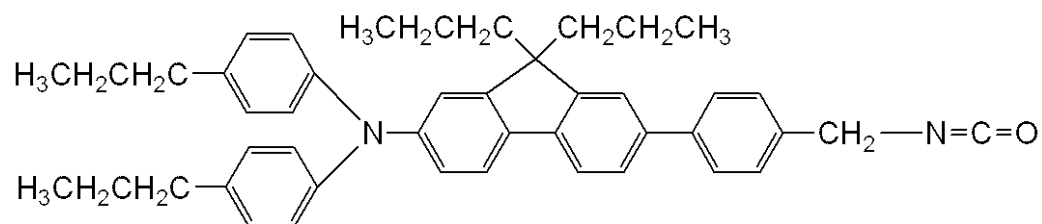
【化 9】

No.1-18



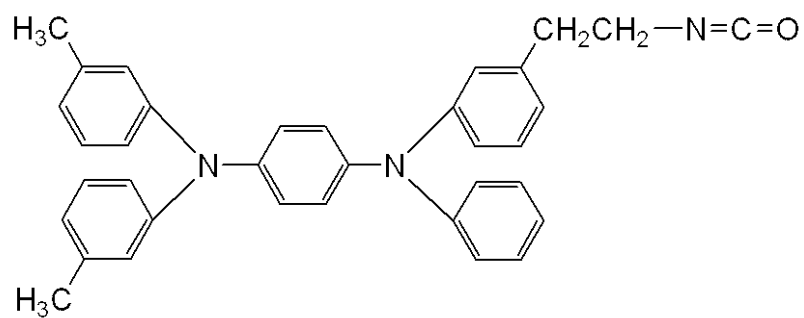
No.1-19

10



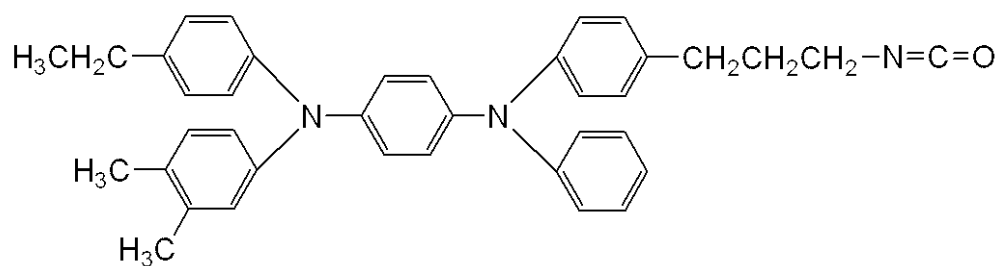
No.2-1

20



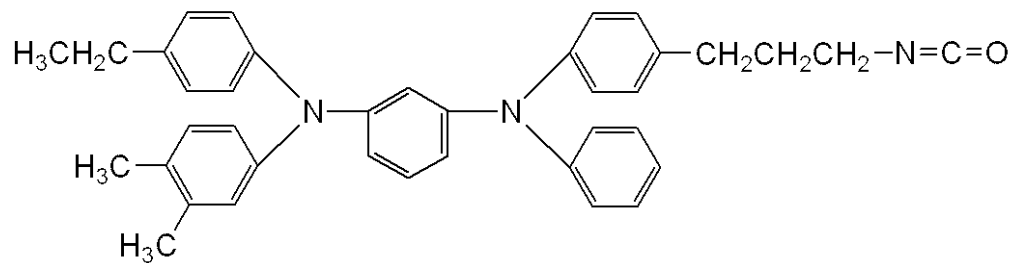
No.2-2

30



No.2-3

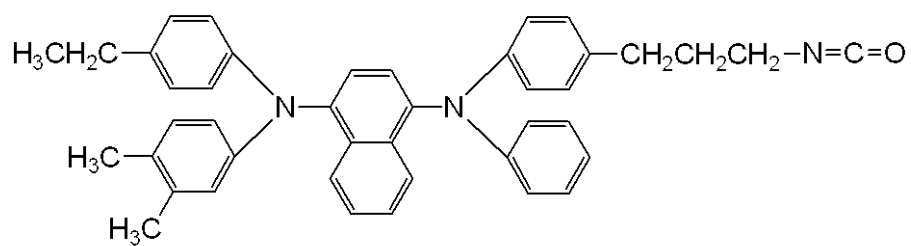
40



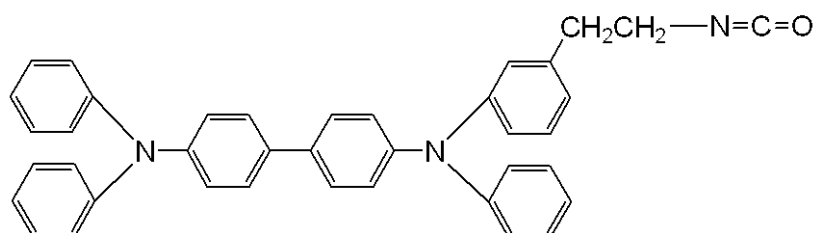
【 0 0 6 3 】

【化 1 0】

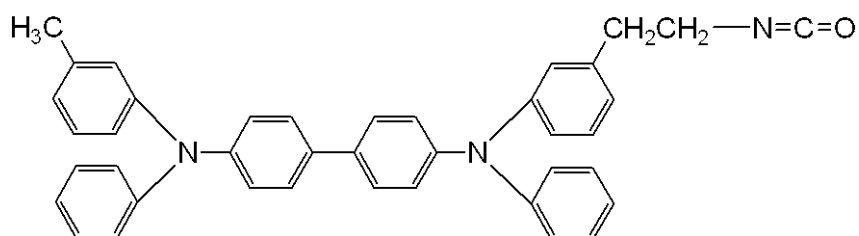
No.2-4



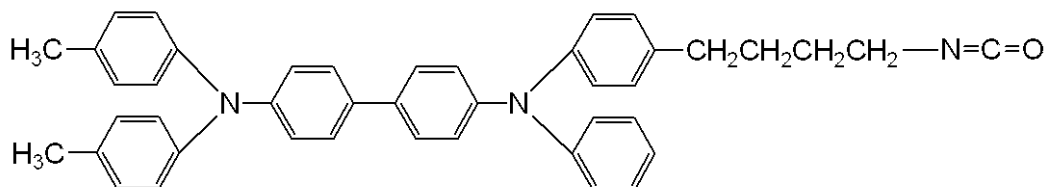
No.2-5



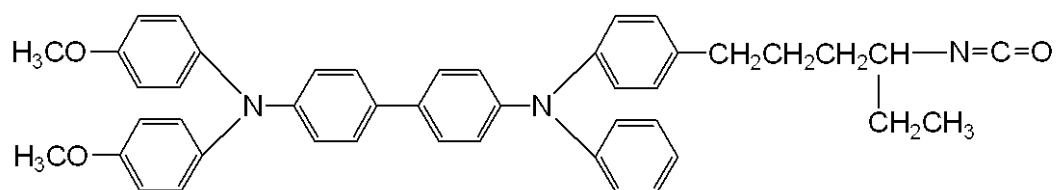
No.2-6



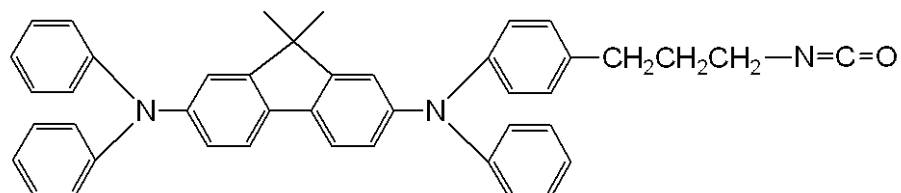
No.2-7



No.2-8



No.2-9



【 0 0 6 4】

10

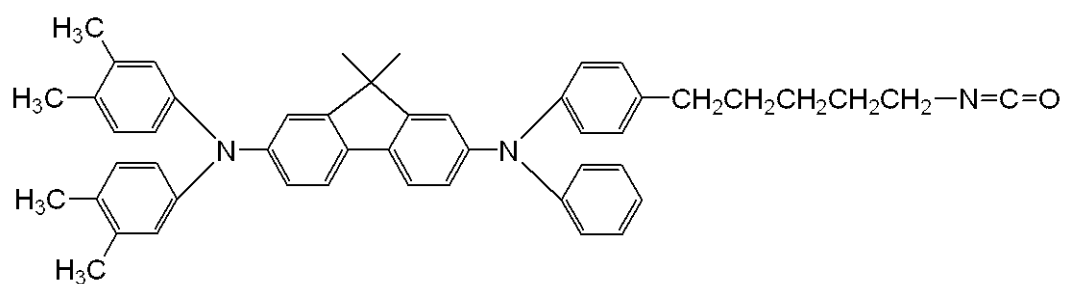
20

30

40

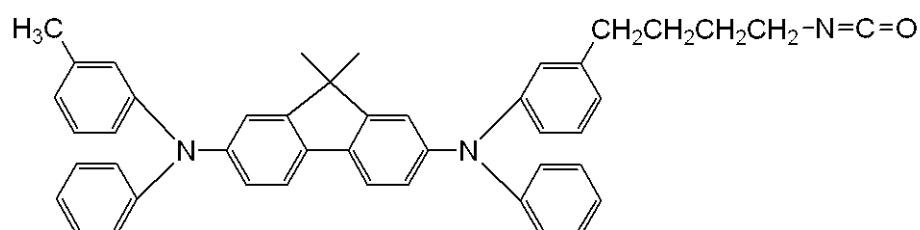
【化 1 1】

No.2-10



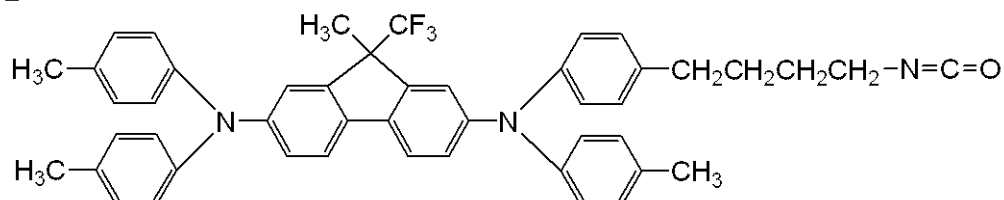
No.2-11

10



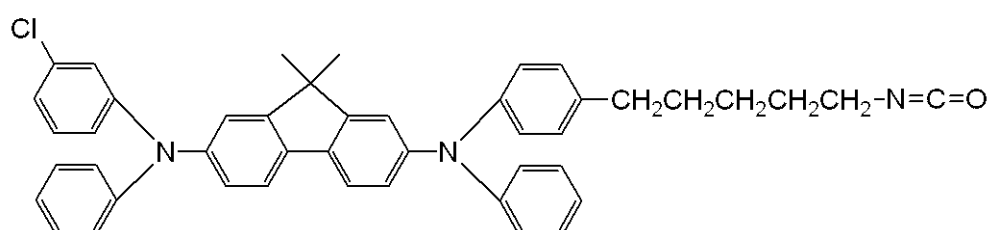
No.2-12

20



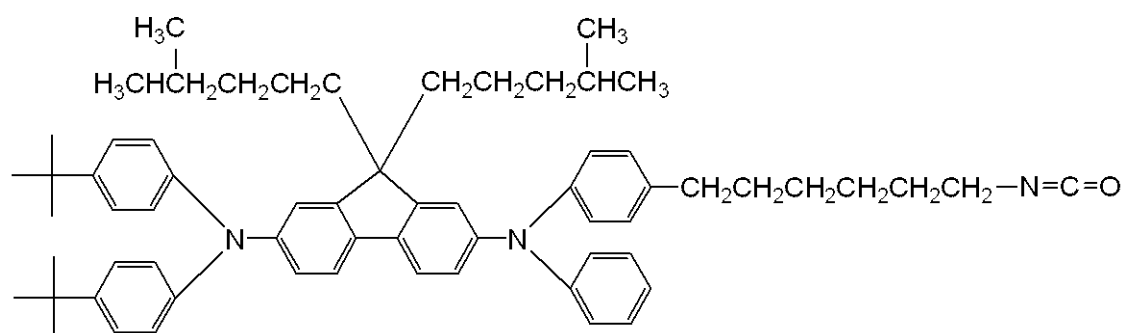
No.2-13

30



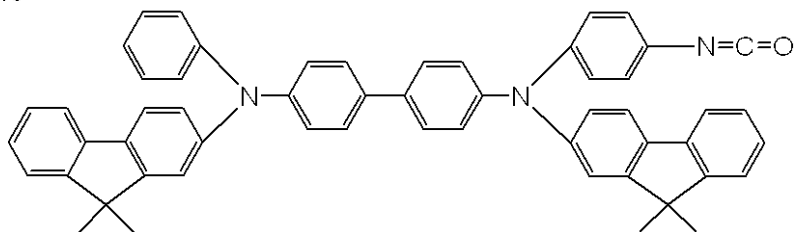
No.2-14

40

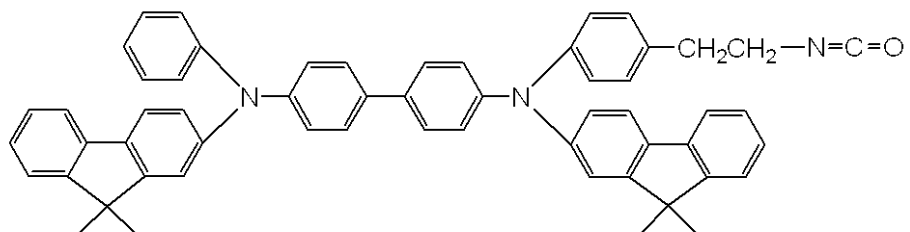


【 0 0 6 5 】

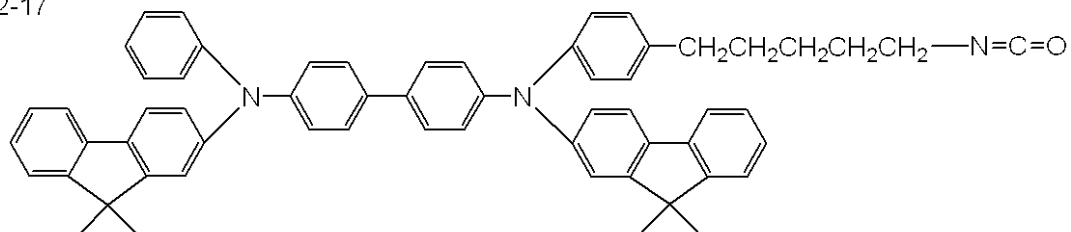
No.2-15



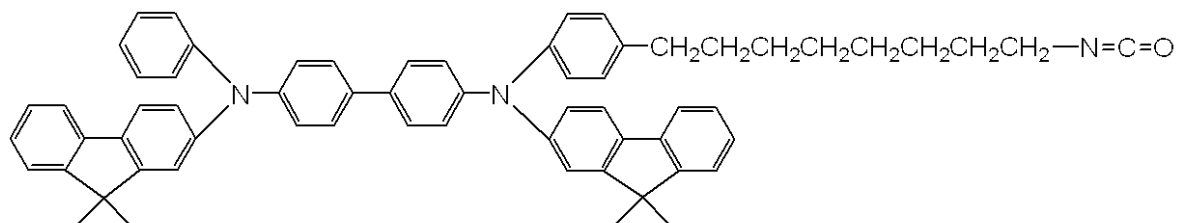
10



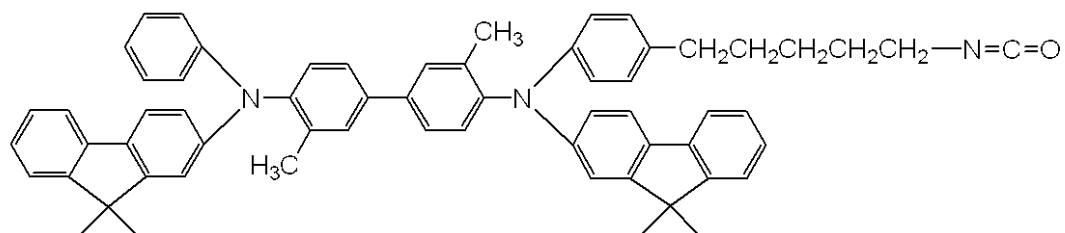
20



30



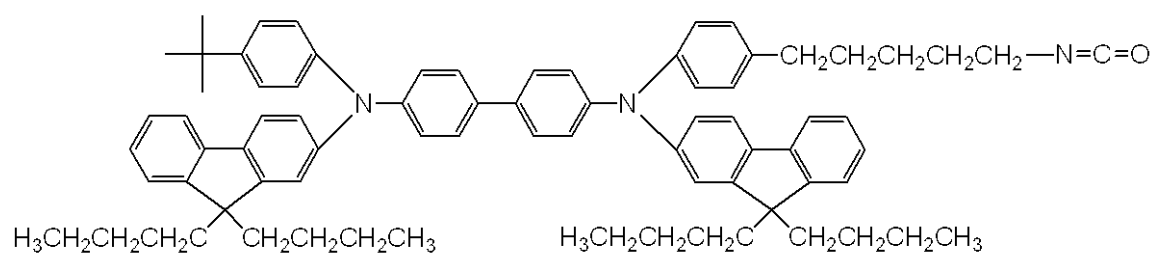
40



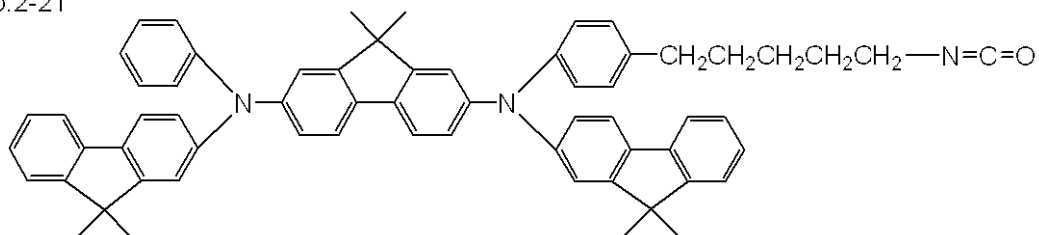
【 0 0 6 6 】

【化 1 3】

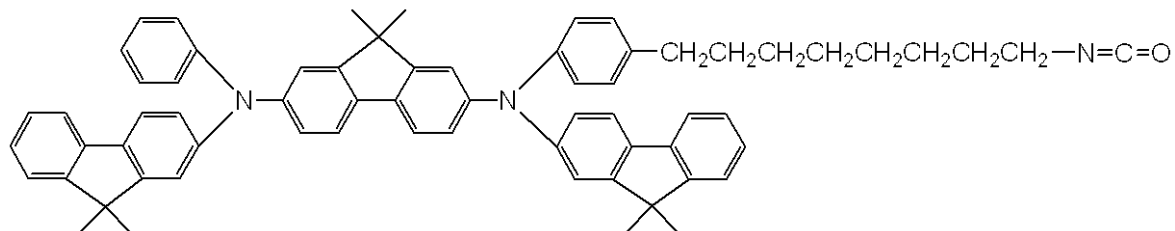
No.2-20



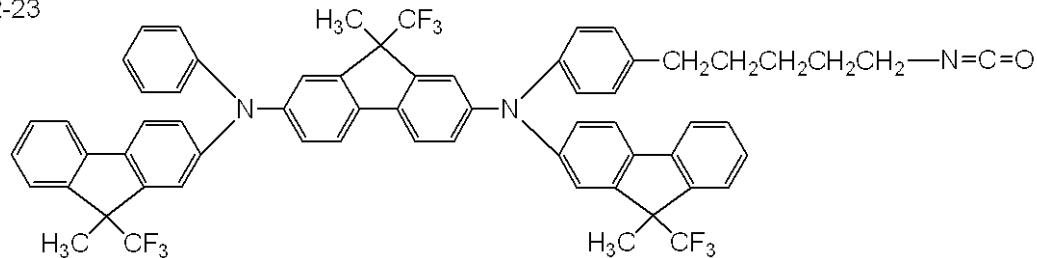
No.2-21



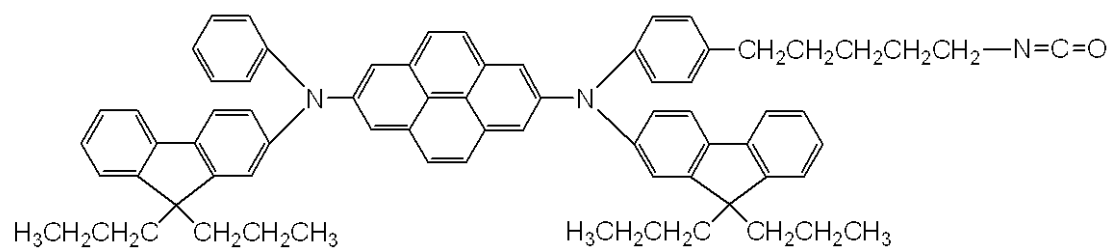
No.2-22



No.2-23



No.2-24



【 0 0 6 7 】

10

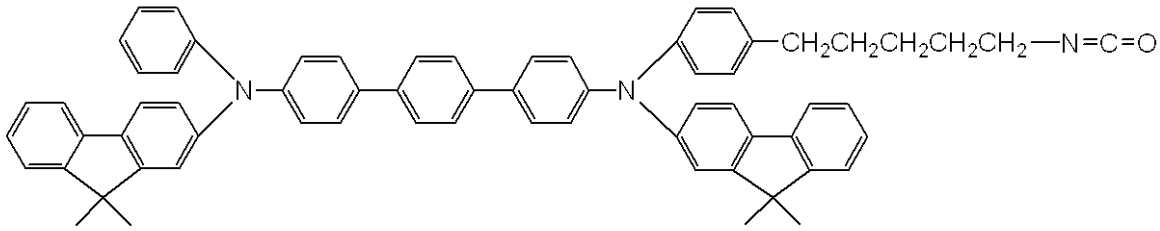
20

30

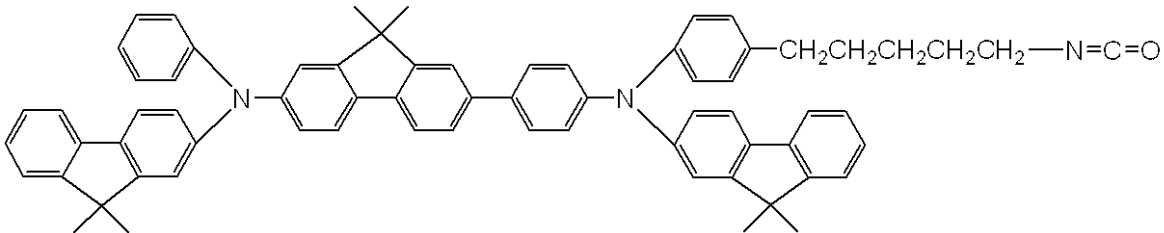
40

【化 1 4】

No.2-25



No.2-26



10

【 0 0 6 8 】

ここで本発明の有機発光素子において、好ましくは、陽極が酸化スズインジウム（ITO）を含有する導電性層であって、陽極の有機化合物層側の表面が式（1）又は（2）のイソシアネート化合物によって表面処理される。

20

【 0 0 6 9 】

この理由について、図面を参照しながら説明する。図8は、表面処理を行う前後における電極表面の模式図であり、（a）は、表面処理を行う前を、（b）は、表面処理を行った後をそれぞれ示す。

【 0 0 7 0 】

図8（a）で示されるように、基板1上に形成されるITO等の金属酸化物からなる薄膜状の電極11の表面には、残存した不飽和結合に水等が吸着してできた水酸基、及び表面に微量化学吸着した物質由来の水酸基といった活性水素含有基が存在している。ここで活性水素含有基（水酸基）に対してイソシアネート基は反応性がある。具体的には、式（1）又は（2）のイソシアネート化合物を使用し表面処理を行うと、電極11の表面に存在する水酸基とイソシアネート化合物のイソシアネート基とが接近する。そうすると、水酸基とイソシアネート基とが付加反応を起こして、図8（b）で示されるようにウレタン結合を形成した状態で表面処理層12が形成される。これにより電極表面と電荷注入・輸送性構造を有するトリアリールアミン構造が化学結合（ウレタン結合）によって直接固定される。また直接固定されることにより、電極表面と電荷注入・輸送性構造を有するトリアリールアミン構造との距離が非常に近くなる。このため、電極表面に蒸着法、塗布法等の通常の方法で電荷注入・輸送性の材料を成膜した場合よりもより電荷注入を起こしやすくなる。

30

【 0 0 7 1 】

また、式（1）又は（2）のイソシアネート化合物に含まれるトリアリールアミン構造により、電極の仕事関数とその次に来る層である電荷（正孔）輸送層もしくは電荷（正孔）注入層、又は発光層の仕事関数とのエネルギー差を埋めることができる。このため電荷注入の際のエネルギー障壁をより小さくすることができる。

40

【 0 0 7 2 】

以上の説明のように、式（1）又は（2）のイソシアネート化合物は、電極表面、特に陽極表面に化学的に固着させることにより、電極からの電荷注入性を向上させると共に素子の発光閾値電圧を低下させる作用がある。

【 0 0 7 3 】

本発明の有機発光素子は、電極（陽極又は陰極）の表面処理を行った後、好ましくは、

50

有機化合物層を塗布法によって成膜する。

【 0 0 7 4 】

塗布系有機発光素子の作製において、塗布の容易性、結晶化のない塗料の調製が可能であること等の特徴により、一般的には、高分子材料が使用される。

【 0 0 7 5 】

ただし高分子材料は、一般的に以下の問題点を有する。即ち、製造後の反応による脱離物、副反応による不純物、残留触媒、重合開始剤等の不純物類を材料中から除去することが困難な点が挙げられる。これら製造時又は製造後に発生する不純物類は、有機発光素子の輝度特性、寿命特性に悪影響を与える。このため、有機発光素子の高効率化、高耐久化を達成するために、使用される有機材料の純度を改善する必要があるし、純度が改善された有機材料で層を形成する必要がある。

10

【 0 0 7 6 】

これに対して、式(1)又は(2)のイソシアネート化合物は、比較的低分子量であるので、高分子材料と比較して材料自体の精製が容易である。このため不純物に関する問題点を効率的に改善することができる。

【 0 0 7 7 】

また、式(1)又は(2)のイソシアネート化合物で電極の表面を処理することにより、表面処理しない場合と比べて、有機化合物層を塗布法で形成する際に、材料の塗布性が向上し、塗布薄膜の均一性、電極との密着性等が改善されるという利点がある。

【 0 0 7 8 】

本発明の有機発光素子において、式(1)又は(2)のイソシアネート化合物と電極表面との反応により形成される表面処理層は単分子膜に近く、機械的な手法による膜厚の測定は困難である。この表面処理層は分光分析法や質量分析法等の微量分析によりその存在、構造等の確認が可能である。

20

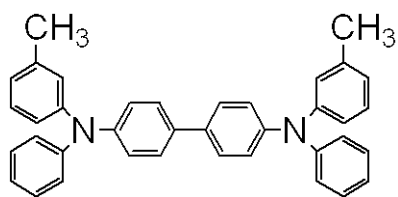
【 0 0 7 9 】

本発明の有機発光素子は、式(1)及び(2)で示されるイソシアネート化合物の他に、公知の正孔輸送性化合物、発光性化合物、電子輸送性化合物等と一緒に使用することもできる。以下にこれらの公知化合物の例を挙げる。

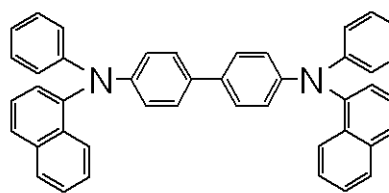
【 0 0 8 0 】

【化 1 5】

正孔輸送性化合物

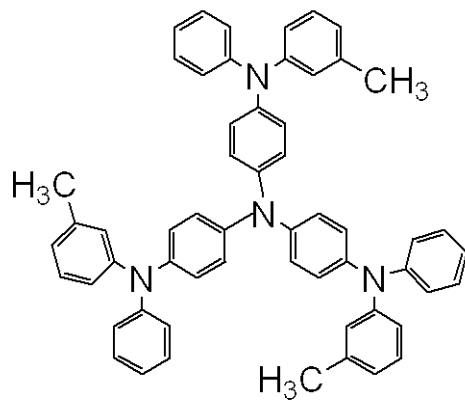


TPD

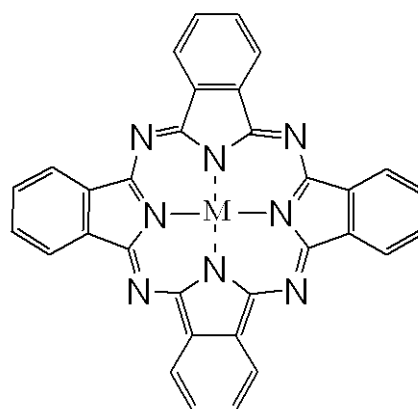


α-NPD

10

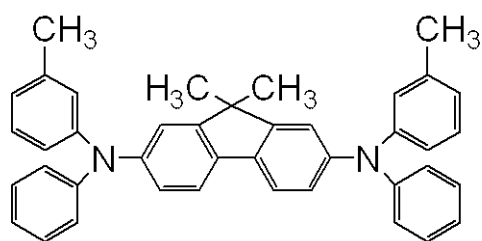


m-MTDATA

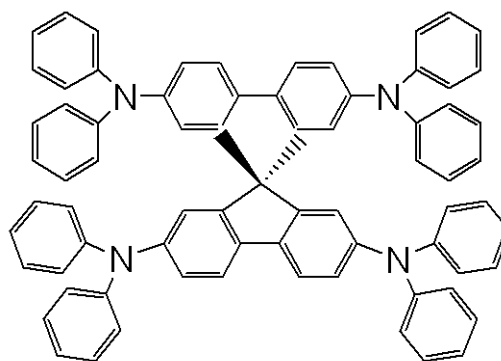
Met : Cu, Mg, AlCl, TiO, SnCl₂ etc

Met-Pc

20

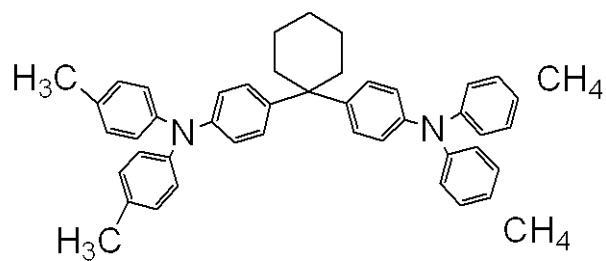


DTDPFL

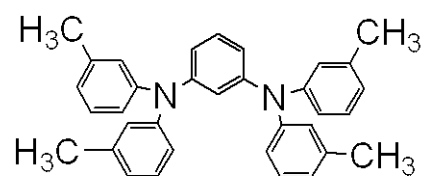


spiro-TPD

30



TPAC

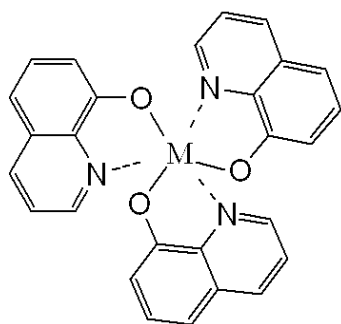


PDA

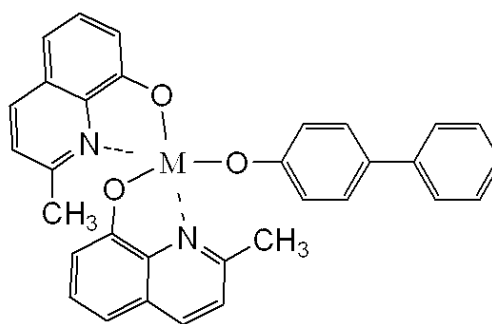
40

【化 1 6】

発光性化合物、電子輸送性化合物

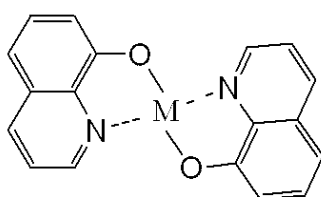


M : Al, Ga

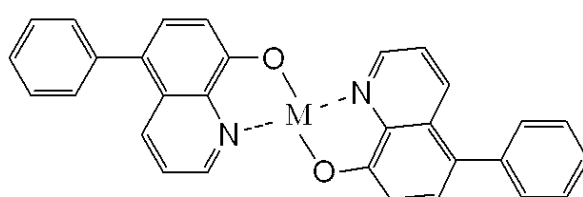


M : Al, Ga

10

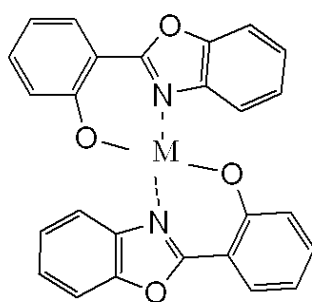


M : Zn, Mg, Be

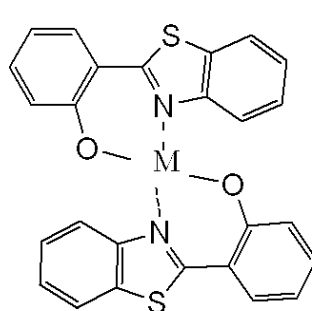


M : Zn, Mg, Be

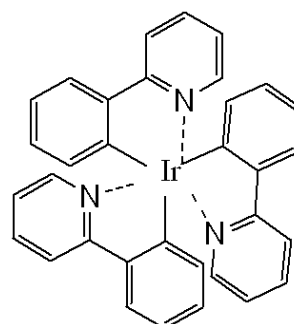
20



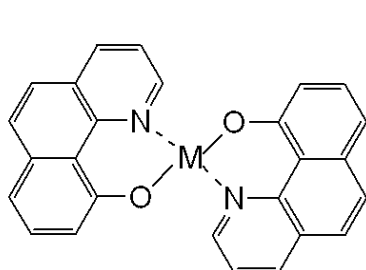
M : Zn, Mg, Be



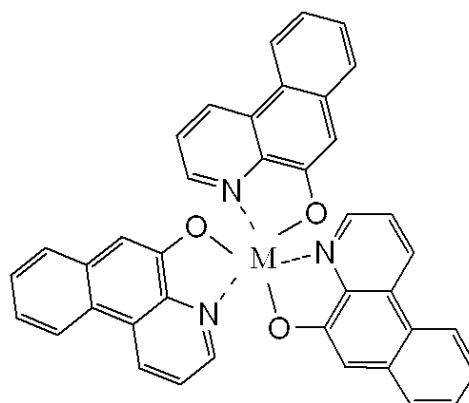
M : Zn, Mg, Be



30



M : Zn, Mg, Be

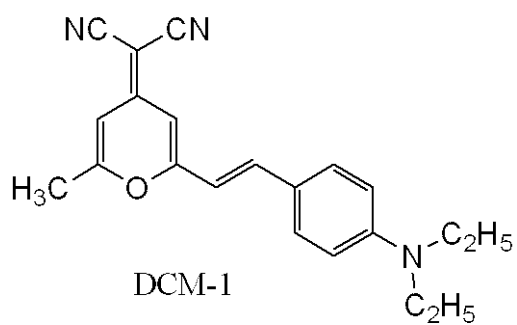
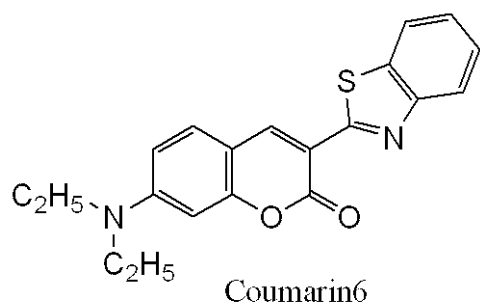


M : Al, Ga

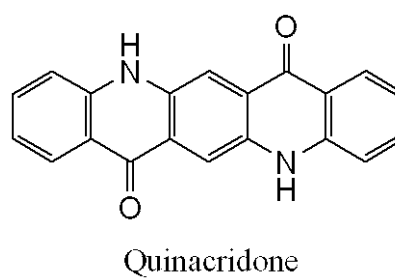
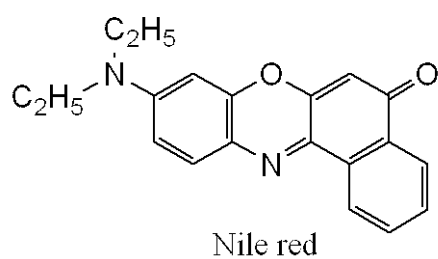
40

【化 1 7】

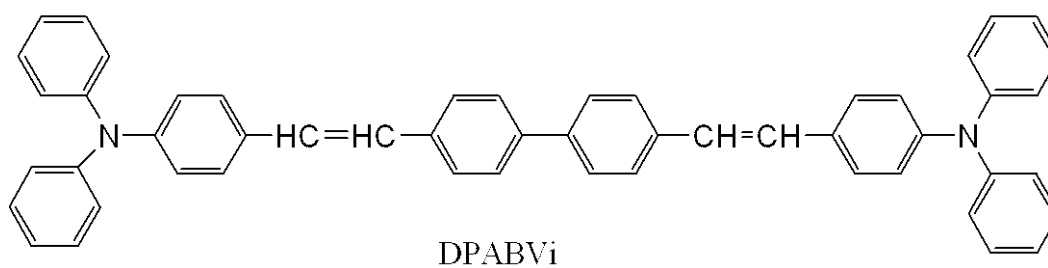
発光性化合物



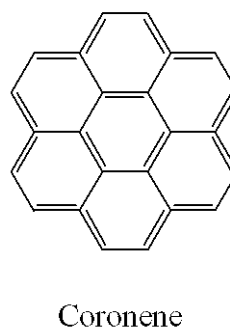
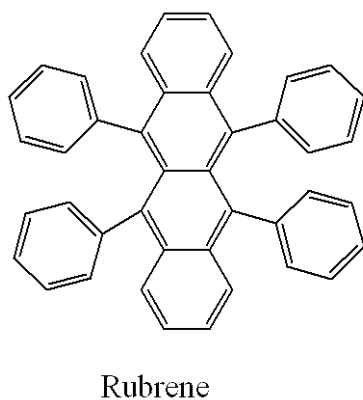
10



20



30

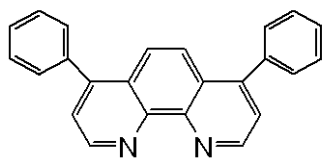


40

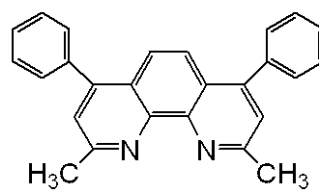
【 0 0 8 3 】

【化 1 8】

電子輸送性化合物

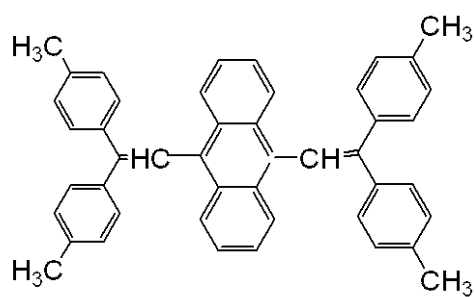
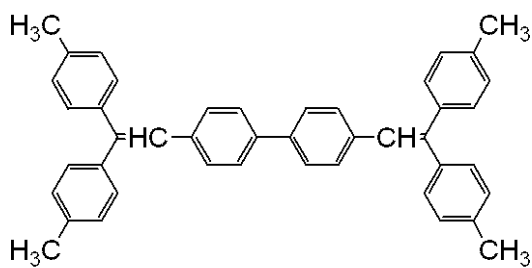


BPhen

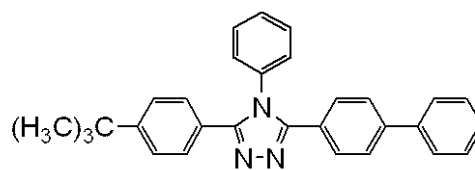
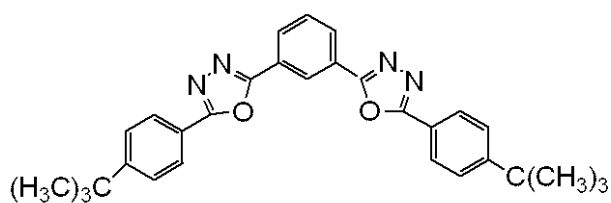


BCP

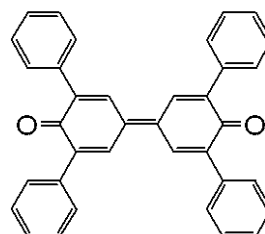
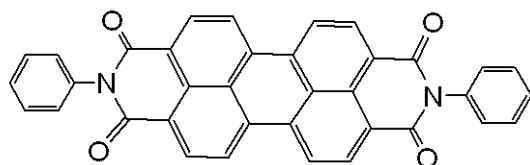
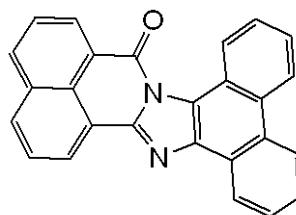
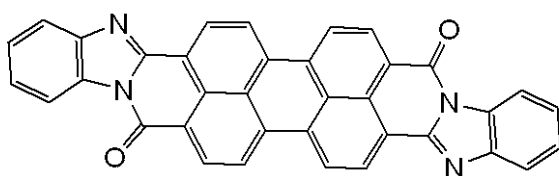
10



20



30

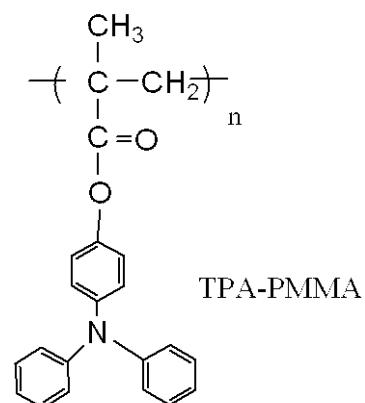
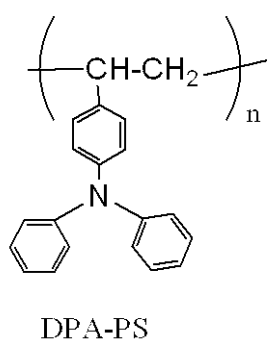
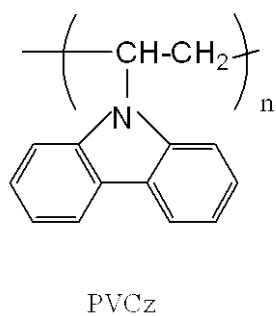


40

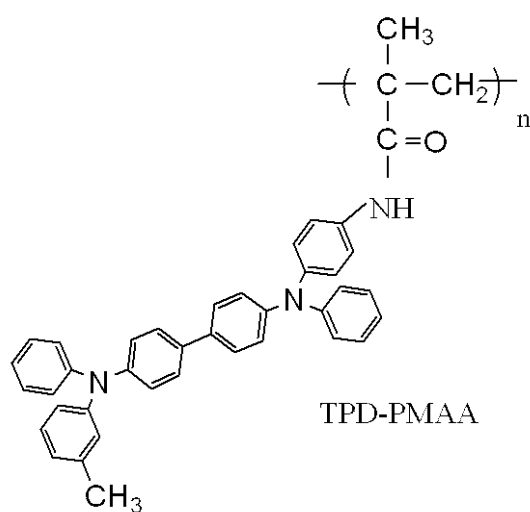
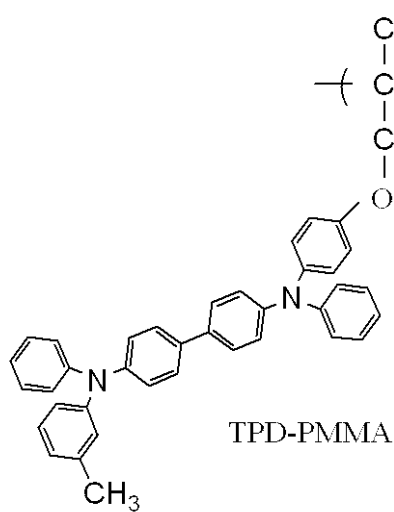
【 0 0 8 4 】

【化 19】

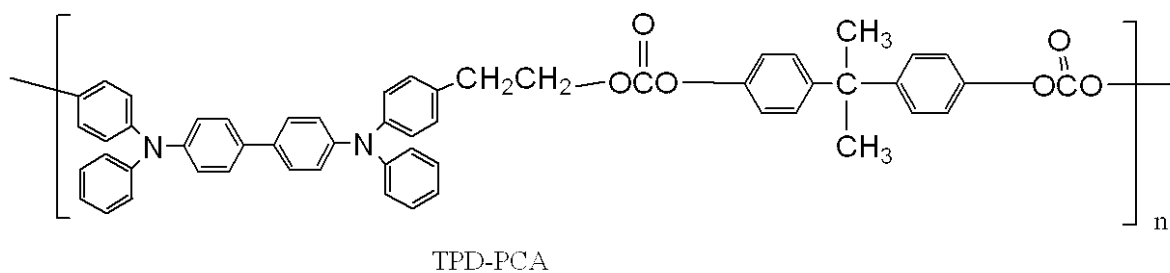
ポリマー系正孔輸送性化合物



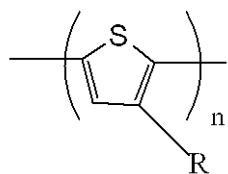
10



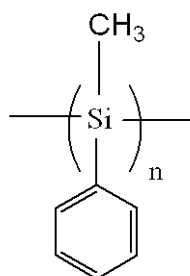
20



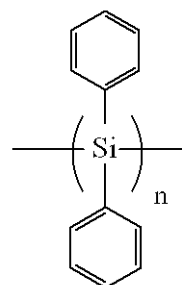
30



R: C₆H₁₃, C₈H₁₇, C₁₂H₂₅
Poly thiophene



Poly silicone

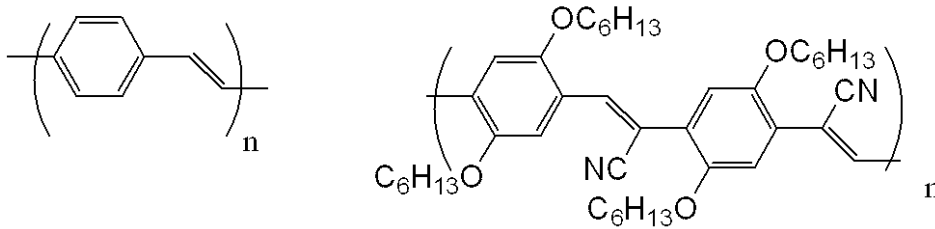


40

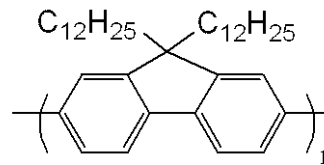
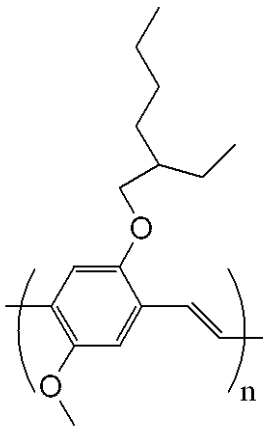
【 0 0 8 5 】

【化 20】

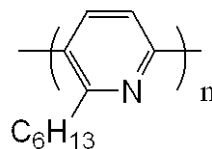
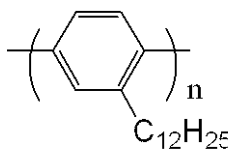
ポリマー系発光性化合物



10



20



30

【0086】

陽極を構成する材料としては仕事関数になるべく大きなものがよい。例えば、金、銀、白金、ニッケル、パラジウム、コバルト、セレン、バナジウム等の金属単体あるいはこれらを組み合わせた合金、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化スズインジウム（ITO）、酸化亜鉛インジウム等の金属酸化物が使用できる。また、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフェニレンスルフィド等の導電性ポリマーも使用できる。これらの電極物質は一種類を単独で使用してもよく、二種類以上を併用して使用してもよい。

【0087】

ただし、本発明の有機発光素子においては、発明の要旨が電極の、特に、正孔が注入される陽極の表面処理を目的とするものである。ここでイソシアネート化合物との反応性を考えると、電極表面に活性水素含有基が存在することが要件となる。この点を鑑みれば、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化スズインジウム（ITO）、酸化亜鉛インジウム等の金属酸化物やポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフェニレンスルフィド等の有機組成物が好ましいといえる。

40

【0088】

一方、陰極を構成する材料としては仕事関数が小さいものがよい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、銀、鉛、スズ、クロム等の金属単体、これら金属単体を組み合わせた合金、これら金属単体の塩等を使用することができる。また酸化スズインジウム（ITO）等の金属酸化

50

物の利用も可能である。陰極は一層で構成されていてもよく、複数の層で構成されていてもよい。

【 0 0 8 9 】

本発明の有機発光素子で使用する基板として、特に限定するものではないが、金属製基板、セラミックス製基板等の不透明性基板、ガラス、石英、プラスチックシート等の透明性基板が使用される。また、基板にカラーフィルター膜、蛍光色変換フィルター膜、誘電体反射膜等を使用して発色光をコントロールすることも可能である。

【 0 0 9 0 】

尚、作製した素子に対して、酸素や水分等との接触を防止する目的で保護層あるいは封止層を設けることもできる。保護層としては、ダイヤモンド薄膜、金属酸化物、金属窒化物等の無機材料膜、フッ素樹脂、ポリパラキシレン、ポリエチレン、シリコン樹脂、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂等の高分子膜又は光硬化性樹脂等が挙げられる。また、ガラス、気体不透過性フィルム、金属等をカバーし、適当な封止樹脂により素子自体をパッケージングすることもできる。

【 0 0 9 1 】

次に本発明の有機発光素子の製造方法について説明する。本発明の有機発光素子の製造方法は、電極（陽極又は陰極）の表面処理を、式（１）又は（２）のイソシアネート化合物を有機溶剤に溶解した処理溶液に電極の表面を接触させることにより行うことを特徴とするものである。

【 0 0 9 2 】

ただし電極基板への表面処理方法は、処理溶液に電極の表面を接触させる方法に限られず、電極付基板を処理溶液中に浸漬させる方法や、電極付基板上に処理溶液を滴下方法も採用することができる。具体的な方法として、例えば、浸漬法、キャスト法、スピンコート法、スリットコーター法、印刷法、インクジェット法、デイスペンス法、スプレー法等が挙げられる。

【 0 0 9 3 】

式（１）又は（２）のイソシアネート化合物を溶解する有機溶剤は、イソシアネート基と反応性を示す、アルコール類、アミン類、チオール類等の、活性水素含有基を含まない溶剤を選択しなければならない。ただしこれ以外の条件は特になく、式（１）又は（２）のイソシアネート化合物を溶解することができれば、如何なる有機溶剤でも使用可能である。

【 0 0 9 4 】

有機溶剤として、例えば、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、*n*-ドデシルベンゼン、メチルナフタレン等の炭化水素系溶剤、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジグライム等のエーテル系溶剤、クロロホルム、モノクロロベンゼン、１，２-ジクロロベンゼン等のハロゲン系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル等のエステル系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン等のアミド系溶剤等が挙げられる。

【 0 0 9 5 】

表面処理を行う際の処理溶液に含まれる式（１）又は（２）のイソシアネート化合物の濃度は、処理溶液の全体量を基準として、好ましくは、０．１質量％乃至２０質量％である、より好ましくは０．５質量％乃至１０質量％である。

【 0 0 9 6 】

また、イソシアネート化合物のニートの液体、固体の微粒子、蒸気等と接触させることによる電極表面の表面処理を行ってもよい。

【 0 0 9 7 】

ところでイソシアネート化合物は、一般的に水との反応性も高く、使用する際は環境中の水分との反応にも注意する必要がある。従って、有機溶剤を使用して表面処理を行う際

10

20

30

40

50

、溶剤自体や使用器具等もよく脱水されたものを使用すべきである。また、表面処理中にも水分の混入がないように、乾燥した不活性ガスを導入する、塩化カルシウム管を使用する等の乾燥器具・装置を装備する等の水分の混入を抑える処置も施すべきである。

【 0 0 9 8 】

本発明の製造方法は、好ましくは、処理溶液に電極の表面を接触させるときに、さらに加熱処理を行うことを特徴とする。加熱処理を行うことで式(1)又は(2)のイソシアネート化合物と電極表面の反応を完結させることができる。また加熱工程は、処理溶液中に電極付基板を浸した状態で同時に加熱処理を行う、という溶液中処理であってもよい。

【 0 0 9 9 】

ここで表面処理を行う時の処理温度は、好ましくは、0 乃至 2 5 0 であり、さらに好ましくは、5 0 乃至 2 0 0 である。

10

【 0 1 0 0 】

また表面処理を行う時間は、好ましくは、5 分乃至 3 0 0 分であり、さらに好ましくは、1 0 分乃至 1 8 0 分である。

【 0 1 0 1 】

本発明の製造方法は、好ましくは、表面処理を行った後、電極表面のOH基等と反応せずに電極表面上に残留した式(1)又は(2)のイソシアネート化合物を、電極表面から除去するために、有機溶剤により洗い流す工程(リンス洗浄)を行うことを特徴とする。

【 0 1 0 2 】

ここでリンス洗浄に使用する溶剤は、上記の表面処理の際に使用した溶剤と同一であっても、異なってもよい。またリンス洗浄は、好ましくは、上記表面処理で設定した温度、時間等の条件・範囲で行う。リンス洗浄の回数は、好ましくは、1 回乃至 5 回の範囲で行う。

20

【 0 1 0 3 】

また、表面処理の最中又は表面処理を行った後に、溶剤の乾燥、不純物の除去、反応を完全に進行させる等の目的で乾式の加熱工程を設けてもよい。

【 0 1 0 4 】

ところで式(1)又は(2)のイソシアネート化合物を使用して電極の表面処理を行う場合は、事前に電極表面の前処理を行う必要があり得る。ここで電極表面の前処理とは、電極基板の表面に吸着した有機物、無機物、水分、ホコリ等の不純物を完全に除去することである。

30

【 0 1 0 5 】

この前処理を行うために、まず有機溶剤、純水、界面活性剤等を使用した湿式洗浄法を予め実施することが好ましい。また、この際には同時に加熱・煮沸洗浄、超音波洗浄、スクラブ洗浄、ポリッシャー洗浄、研磨剤による表面洗浄、ウォータージェット洗浄、エアブロー洗浄等の物理的・機械的洗浄手法を併用してもよい。

【 0 1 0 6 】

湿式洗浄を実施した後、電極表面に付着した溶剤及び水分を除去するため、好ましくは、加熱乾燥、真空乾燥等の工程を設ける。

【 0 1 0 7 】

次に、電極表面に付着した極微量の有機物をさらに除去し、加えて電極表面の活性水素含有基を活性化するための表面活性化処理工程を実施する。

40

【 0 1 0 8 】

表面活性化処理工程とは、例えば、低圧水銀灯を用いたUV光照射法、エキシマUV光照射法、プラズマ処理法、コロナ処理法、レーザー光照射法、X線洗浄、イオンミリング処理法等による洗浄・前処理を実施することである。好ましくは、表面活性化処理工程とは、1 8 5 n m及び2 5 4 n m ± 5 n mに主な発光スペクトル波長を有する低圧水銀灯を使用したUV / オゾン処理を行う工程である。これらの工程によってイソシアネート基と活性水素含有基との反応性が向上する。

【 0 1 0 9 】

50

本発明の有機発光素子において、上述した表面処理層以外の、有機化合物層や電極自体を形成する際は、該当する層となる薄膜は、真空蒸着法等の乾式法や湿式塗布法といった一般的な方法により成膜することができる。

【0110】

また、本発明の有機発光素子において、湿式塗布法を採用することは可能である。表面処理層を構成する化合物は電極表面上で化学結合によって固定されており、湿式塗布法で成膜してもその化合物が溶剤で溶けて流れ去ることが無いためである。

【0111】

ここで湿式塗布法における具体的な方法としては、キャスト法、スピンコート法、スリットコーター法、印刷法、インクジェット法、デイス Pens 法、スプレー法、ディップ法、LB 膜法等が挙げられる。

10

【0112】

また湿式塗布法で成膜する場合は、適当な結着樹脂と組み合わせて膜を形成することもできる。結着樹脂としては広範囲な結着性樹脂より選択できる。例えば、ポリビニルカルバゾール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリーレート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリメタクリル樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリスルホン樹脂、尿素樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの樹脂は、ホモポリマーであってもよいし、共重合体ポリマーであってもよい。またこれらの樹脂は、一種類を単独で使用してもよいし、二種類以上混合してし

20

【0113】

本発明の有機発光素子を構成する層は、上述したように真空蒸着法や溶液塗布法等如何なる方法によっても形成することができる。これらの層の膜厚は $5\ \mu\text{m}$ より薄く、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5\ \text{nm}$ 以上 $500\ \text{nm}$ 以下である。

【実施例】

【0114】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明していくが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0115】

30

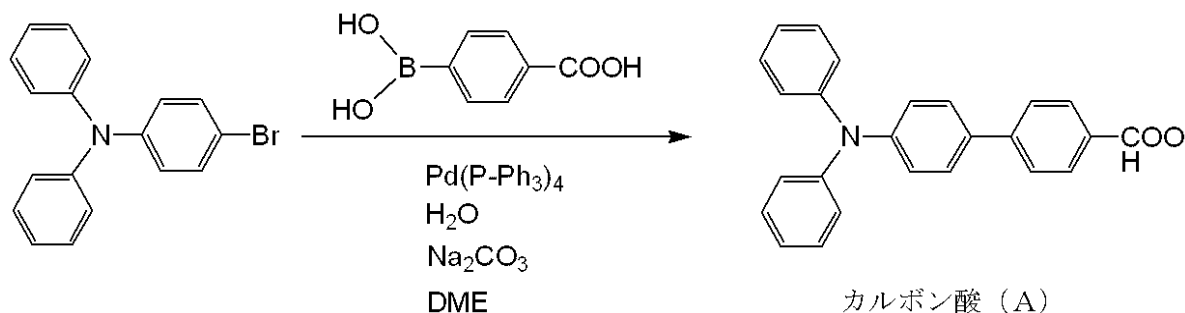
〔合成例 1〕例示化合物 No. 1 - 4 の合成

以下に示す工程 1 及び工程 2 を経ることにより、例示化合物 No. 1 - 4 を合成した。

【0116】

【化 2 1】

工程 1



40

【0117】

アルゴン気流下、反応容器に、以下に示す試薬、溶媒を仕込み、反応溶液を 4 . 5 時間還流した。

4 - プロモトリフェニルアミン : 12 . 6 g (38 . 9 mmol)

ジメトキシエタン : 150 ml

テトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム : 1 . 4 g (1 . 2 mmol)

50

4 - カルボキシフェニルボロン酸：6.4 g (38.6 mmol)

1 M 炭酸ナトリウム：77 ml (77 mmol)

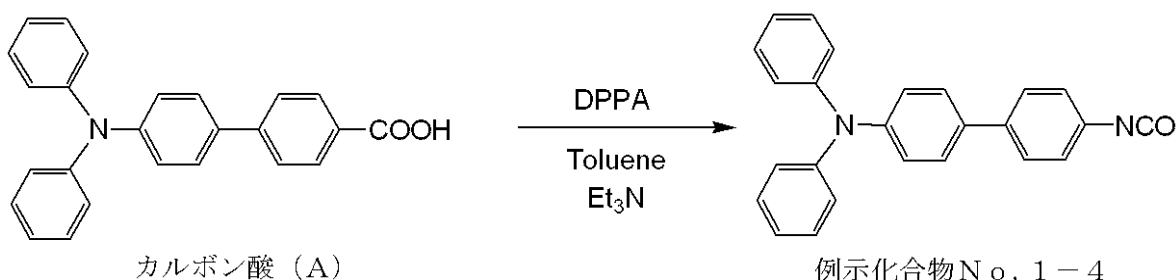
反応終了後、反応溶液に酢酸エチル 300 ml と 2 M 塩酸 300 ml とを加えた後、分液して有機層を回収した。次に、この有機層を 2 M 塩酸で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥させた。これを減圧濃縮して得られた粗生成物について、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（シリカゲル 1.3 kg、溶出溶媒：THF / ヘキサン）で精製することにより、カルボン酸（A）を白色結晶として 6.9 g（収率：49%）得た。

【0118】

【化22】

工程2

10



【0119】

アルゴン気流下、反応容器に、カルボン酸（A）5.0 g (13.7 mmol) と、脱水トルエン 30 ml とを仕込んだ後、トリエチルアミン 1.4 g (13.8 mmol) と、ジフェニルフォスホリルアジド 3.8 g (13.8 mmol) とを添加した。次に、反応溶液を、室温で 5 時間攪拌した後、還流しながら 3 時間攪拌した。

20

【0120】

反応終了後、反応溶液を水 30 ml で洗浄後、有機層をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（シリカゲル 100 g、溶出溶媒：トルエン）に通過させた。これによって得られる溶出液を減圧濃縮することにより、例示化合物 No. 1-4 を黄色油状物として 4.1 g（収率：83%）得た。

【0121】

他の化合物も同様の方法で合成することができる。

30

【0122】

〔実施例 1〕

図 8 に示す構造の有機発光素子を作製した。

【0123】

ガラス基板（基板 1）上に、酸化スズインジウム（ITO）をスパッタ法にて成膜し陽極 2 を形成した。このとき陽極 2 の膜厚は 120 nm とした。次に、この ITO 電極付基板をアセトン、2 - プロパノールで順次、15 分間ずつ超音波洗浄した。次に、2 - プロパノールで 30 分間煮沸洗浄した後、80℃で 10 分間加熱乾燥をした。次に、184.9 nm 及び 253.7 nm に主な発光波長を有する低圧水銀灯を使用した UV / オゾン洗浄を 40 分間実施した。以上のように処理した基板を透明導電性支持基板として、次の工程である電極表面処理工程に使用した。

40

【0124】

次に、イソシアネート化合物として、例示化合物 No. 1-3 をトルエンに溶解することで、3.0 質量% のトルエン溶液を調製し、これを電極表面処理液とした。

【0125】

次に、表面処理を行うために透明導電性支持基板を投入できる三口フラスコを用意した。このフラスコ内に窒素ガスを流して水分、酸素等を十分にパージした。次に、透明導電性支持基板と、十分な量の電極表面処理液とをフラスコ内に仕込んだ後、このフラスコをオイルバス上で 80℃に加熱して 60 分間処理を行った。この後電極表面処理液を室温まで冷却し、フラスコ内から透明導電性支持基板を取り出した。次に、この透明導電性支

50

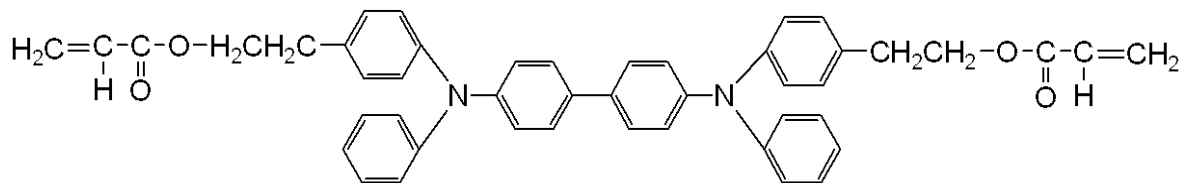
持基板を室温でトルエンに浸漬し、1分間リンス洗浄した。このリンス洗浄を、洗浄溶剤であるトルエンを毎回交換しながら3回繰り返した。この後、窒素雰囲気下、80℃で10分間加熱乾燥することにより、ITO電極の表面に表面処理層を形成した。

【0126】

次に、下記に示される化合物No. 1をメチルエチルケトンに溶解することで濃度0.4質量%のメチルエチルケトン溶液を調製し、これを第一の塗布液とした。この第一の塗布液を、窒素雰囲気下で上記表面処理層上に滴下し、回転数1000rpmでスピコートすることにより膜を成膜した。次に、作製した膜を、窒素雰囲気下、150℃で90分間加熱して乾燥することにより、正孔注入層7を形成した。このとき正孔注入層7の膜厚は25nmであった。

【0127】

【化23】



化合物No. 1

【0128】

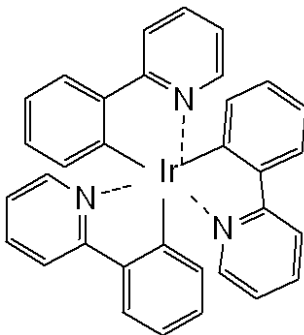
次に、以下に示す試薬、溶媒を混合し、第二の塗布液を調製した。

【0129】

下記に示される化合物No. 2である発光性化合物Ir(ppy)₃(トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム): 0.01質量部

【0130】

【化24】



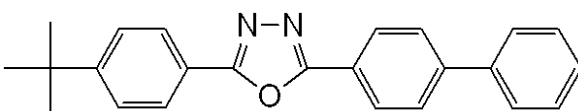
Ir(ppy)₃ (化合物No. 2)

【0131】

下記に示される化合物No. 3である電子輸送性化合物PBD(2-(4-ビフェニル)-5-(4-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール): 0.3質量部

【0132】

【化25】



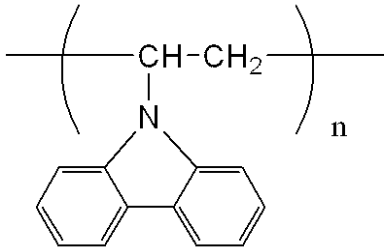
PBD (化合物No. 3)

【0133】

下記に示される化合物No. 4であるポリビニルカルバゾール(PVK、Mn=35000): 0.7質量部

【0134】

【化 2 6】



ポリビニルカルバゾール
(化合物No. 4)

クロロホルム：89質量部

【0135】

次に、この第二の塗布液を正孔注入層7上に滴下し、回転数1600rpmで1分間スピコートすることで膜を成膜した。その後、窒素雰囲気下、80℃で30分間加熱してこの膜中の溶剤を蒸発させることにより発光層3を形成した。このとき発光層3の膜厚は45nmであった。

【0136】

次に、真空蒸着法により、フッ化リチウムを発光層3上に蒸着し、電子注入層8を形成した。このとき電子注入層8の膜厚を0.5nmとし、蒸着時の真空度を 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度を0.05nm/secの条件とした。

【0137】

次に、真空蒸着法により、アルミニウムを電子注入層8上に蒸着し、陰極4となる金属層を形成した。このとき陰極4の膜厚を100nmとし、蒸着時の真空度を 1.0×10^{-4} Paとし、成膜速度を1.0nm/sec乃至1.2nm/secの条件とした。次に、窒素雰囲気下で保護用ガラス板を被せてアクリル樹脂系接着剤で封止した。以上のようにして有機発光素子を得た。

【0138】

得られた有機発光素子について、ITO電極を陽極に、アルミニウム電極を陰極にして7.5Vの直流電圧を印加すると素子に電流が流れた。このときの電流密度は42mA/cm²であり、輝度2150cd/m²の緑色発光が観測された。また、電流密度を30mA/cm²に保った状態で、素子を連続駆動したところ、初期輝度が1600cd/m²であるのに対して、50時間後の輝度が1360cd/m²であった。

【0139】

また、本発明の有機発光素子の製膜工程における膜欠陥の発生状況を観察するために、本実施例で作製した有機発光素子を500cd/m²で発光させながら、発光面の状態を光学顕微鏡で観察して評価した。またこのとき発光面の均一性も併せて評価した。結果を表1に示す。

【0140】

[実施例2]

実施例1において、イソシアネート化合物として、例示化合物No. 1-3に代えて、例示化合物No. 1-4を使用した以外は、実施例1と同様にして有機発光素子を作製した。また得られた素子について実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0141】

[実施例3]

実施例1において、イソシアネート化合物として、例示化合物No. 1-3に代えて、例示化合物No. 1-8を使用した以外は、実施例1と同様にして有機発光素子を作製した。また得られた素子について実施例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0142】

[実施例4]

10

20

30

40

50

実施例 1 において、イソシアネート化合物として、例示化合物 No. 1 - 3 に代えて、例示化合物 No. 2 - 6 を使用した以外は、実施例 1 と同様にして有機発光素子を作製した。また得られた素子について実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 3 】

[実施例 5]

実施例 1 において、イソシアネート化合物として、例示化合物 No. 1 - 3 に代えて、例示化合物 No. 2 - 9 を使用した以外は、実施例 1 と同様にして有機発光素子を作製した。また得られた素子について実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 4 】

[実施例 6]

実施例 1 において、イソシアネート化合物として、例示化合物 No. 1 - 3 に代えて、例示化合物 No. 2 - 17 を使用した以外は、実施例 1 と同様にして有機発光素子を作製した。また得られた素子について実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 に示す。

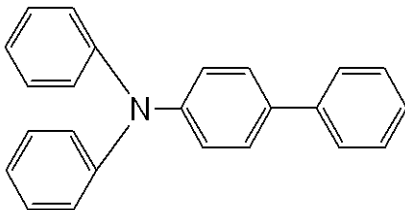
【 0 1 4 5 】

[比較例 1]

実施例 1 において、電極表面処理液を調製する際に、イソシアネート化合物である例示化合物 No. 1 - 3 に代えて、下記に示す比較化合物 No. 1 を使用した以外は、実施例 1 と同様にして有機発光素子を作製した。また得られた素子について実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 6 】

【 化 2 7 】



比較化合物No. 1

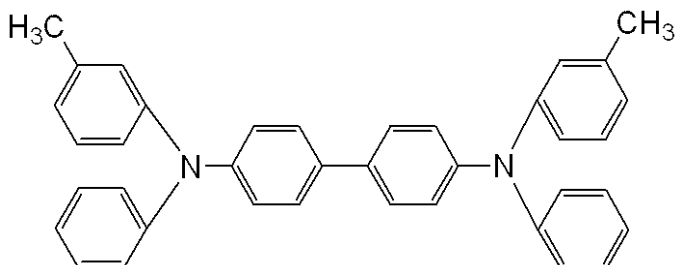
【 0 1 4 7 】

[比較例 2]

実施例 1 において、電極表面処理液を調製する際に、イソシアネート化合物である例示化合物 No. 1 - 3 に代えて、下記に示す比較化合物 No. 2 を使用した以外は、実施例 1 と同様にして有機発光素子を作製した。また得られた素子について実施例 1 と同様に評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 8 】

【 化 2 8 】



比較化合物No. 2

【 0 1 4 9 】

[比較例 3]

実施例 1 において、ITO 電極表面の表面処理を実施しなかった以外は、実施例 1 と同様にして有機発光素子を作製した。また得られた素子について実施例 1 と同様に評価した

10

20

30

40

50

。結果を表 1 に示す。

【 0 1 5 0 】

【 表 1 】

	発光輝度 @7.5V (cd/m ²)	耐久特性評価		発光面状態観察
		初期輝度 (cd/m ²)	50 時間後輝度 (cd/m ²)	
実施例 1	2150	1600	1360	発光面欠陥無し
実施例 2	2080	1540	1350	発光面欠陥無し
実施例 3	2170	1600	1340	発光面欠陥無し
実施例 4	2240	1660	1350	発光面欠陥無し
実施例 5	2260	1670	1370	発光面欠陥無し
実施例 6	2320	1690	1380	発光面欠陥無し
比較例 1	1970	1010	880	発光面 Δ ・黒点発生
比較例 2	1970	1050	900	発光面 Δ ・黒点発生
比較例 3	1960	1010	870	発光面白点・黒点発生

10

20

【 0 1 5 1 】

[実施例 7]

図 8 に示す構造の有機発光素子を作製した。

【 0 1 5 2 】

ガラス基板（基板 1）上に、酸化スズインジウム（ITO）をスパッタ法にて成膜し陽極 2 を形成した。このとき陽極 2 の膜厚を 120 nm とした。次に、この ITO 電極付基板をアセトン、2 - プロパノールで順次、15 分間ずつ超音波洗浄した。次に、2 - プロパノールで 30 分間煮沸洗浄後に 80℃ で 10 分間加熱乾燥をした。次に、184.9 nm 及び 253.7 nm に主な発光波長を有する低圧水銀灯を使用した UV / オゾン洗浄を 40 分間実施した。以上のように処理した基板を透明導電性支持基板として使用した。

30

【 0 1 5 3 】

次に、イソシアネート化合物である例示化合物 No. 1 - 3 をトルエンに溶解し、2.5 質量 % トルエン溶液を調製し、この溶液を電極表面処理液とした。

【 0 1 5 4 】

次に、表面処理を行うために透明導電性支持基板を投入できる三つ口フラスコを用意した。このフラスコ内に窒素ガスを流して水分、酸素等を十分にパージした。次に、透明導電性支持基板と、十分な量の電極表面処理液とをフラスコ内に仕込んだ後、このフラスコをオイルバス上で 80℃ に加熱して 60 分間処理を行った。この後電極表面処理液を室温まで冷却し、フラスコ内から透明導電性支持基板を取り出した。次に、この透明導電性支持基板を室温でトルエンに浸漬し、1 分間リンス洗浄した。このリンス洗浄を、洗浄溶剤であるトルエンを毎回交換しながら 3 回繰り返した。この後、窒素雰囲気下、80℃ で 10 分間加熱乾燥することにより、ITO 電極の表面に表面処理層を形成した。

40

【 0 1 5 5 】

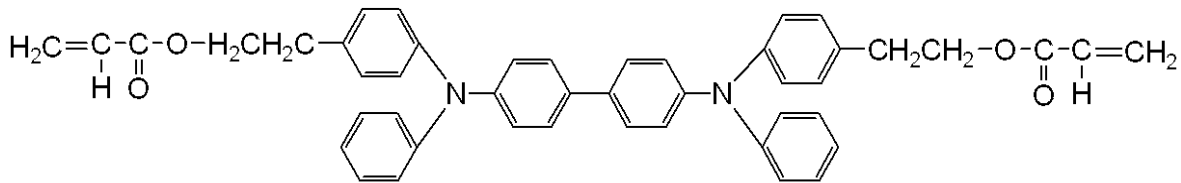
次に、下記に示される化合物 No. 1 をメチルエチルケトンに溶解することで濃度 0.4 質量 % のメチルエチルケトン溶液を調製し、これを第一の塗布液とした。この第一の塗布液を、窒素雰囲気下で上記表面処理層上に滴下し、回転数 1000 rpm でスピコー

50

トすることにより膜を成膜した。次に、この膜を、窒素雰囲気下、150℃で90分間加熱して乾燥することにより、正孔注入層7を形成した。このとき正孔注入層7の膜厚は25nmであった。

【0156】

【化29】



化合物No. 1

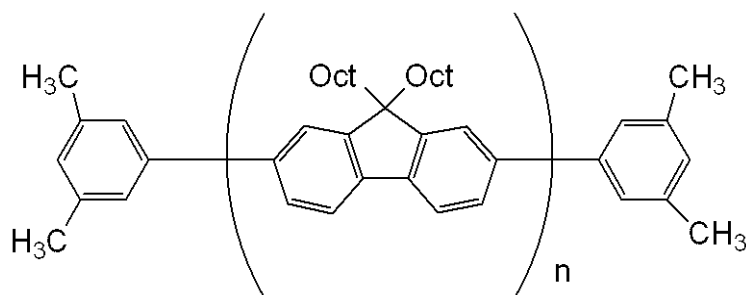
10

【0157】

次に、下記に示される化合物No. 5であるポリ(9,9-ジオクチル)フルオレンをトルエンに溶解することで1質量%のトルエン溶液を調製し、これを第二の塗布液とした。この第二の塗布液を正孔注入層7上に滴下し、スピンコートすることにより膜を成膜した。次に、この膜を80℃で30分間加熱して乾燥することにより発光層3を形成した。このとき発光層3の膜厚は60nmであった。

【0158】

【化30】



ポリ(9,9-ジオクチル)フルオレン

(化合物No. 5)

20

30

【0159】

次に、真空蒸着法により、フッ化リチウムを発光層3上に蒸着し、電子注入層8を形成した。このとき電子注入層8の膜厚を0.5nmとし、蒸着時の真空度を 1.0×10^{-4} Pa、成膜速度を0.05nm/secの条件とした。

【0160】

次に、真空蒸着法により、アルミニウムを電子注入層8上に蒸着し、陰極4となる金属層を形成した。このとき陰極4の膜厚を100nmとし、蒸着時の真空度を 1.0×10^{-4} Paとし、成膜速度を1.0nm/sec乃至1.2nm/secの条件とした。つぎに、窒素雰囲気下で保護用ガラス板を被せてアクリル樹脂系接着剤で封止した。以上のようにして有機発光素子を得た。

40

【0161】

得られた素子について、ITO電極を陽極に、アルミニウム電極を陰極にして、7.5Vの直流電圧を印加すると素子の電流が流れた。このときの電流密度は52mA/cm²であり、輝度1060cd/m²の青色発光が観測された。また、電流密度を30mA/cm²に保った状態で、素子を連続駆動したところ、初期輝度が780cd/m²であるのに対して、60時間後の輝度が570cd/m²であった。

【0162】

また、本発明の有機発光素子の製膜工程における膜欠陥の発生状況を観察するために、本実施例で作製した有機発光素子を500cd/m²で発光させながら、発光面の状態を

50

光学顕微鏡で観察して評価した。またこのとき発光面の均一性も併せて評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 6 3 】

[実施例 8]

実施例 7 において、イソシアネート化合物として、例示化合物 No. 1 - 3 に代えて、例示化合物 No. 1 - 4 を使用した以外は、実施例 7 と同様にして有機発光素子を作製した。また得られた素子について実施例 7 と同様に評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 6 4 】

[実施例 9]

実施例 7 において、イソシアネート化合物として、例示化合物 No. 1 - 3 に代えて、例示化合物 No. 1 - 8 を使用した以外は、実施例 7 と同様にして有機発光素子を作製した。また得られた素子について実施例 7 と同様に評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 6 5 】

[実施例 1 0]

実施例 7 において、イソシアネート化合物として、例示化合物 No. 1 - 3 に代えて、例示化合物 No. 2 - 6 を使用した以外は、実施例 7 と同様にして有機発光素子を作製した。また得られた素子について実施例 7 と同様に評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 6 6 】

[実施例 1 1]

実施例 7 において、イソシアネート化合物として、例示化合物 No. 1 - 3 に代えて、例示化合物 No. 2 - 9 を使用した以外は、実施例 7 と同様にして有機発光素子を作製した。また得られた素子について実施例 7 と同様に評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 6 7 】

[実施例 1 2]

実施例 7 において、イソシアネート化合物として、例示化合物 No. 1 - 3 に代えて、例示化合物 No. 2 - 1 7 を使用した以外は、実施例 7 と同様にして有機発光素子を作製した。また得られた素子について実施例 7 と同様に評価した。結果を表 2 に示す。

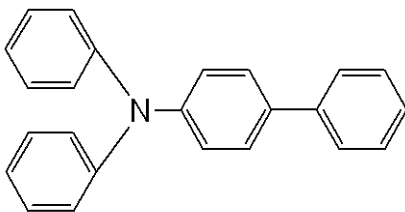
【 0 1 6 8 】

[比較例 4]

実施例 7 において、電極表面処理液を調製する際に、イソシアネート化合物である例示化合物 No. 1 - 3 に代えて、下記に示す比較化合物 No. 1 を使用した以外は、実施例 7 と同様にして有機発光素子を作製した。また得られた素子について実施例 7 と同様に評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 6 9 】

【 化 3 1 】



比較化合物No. 1

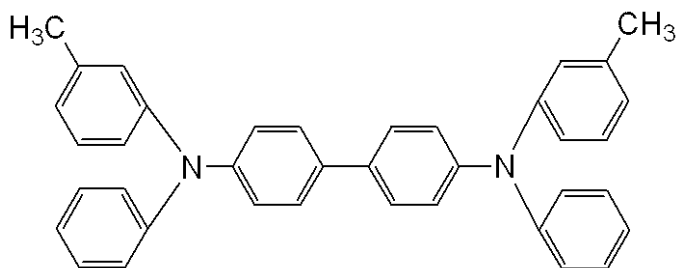
【 0 1 7 0 】

[比較例 5]

実施例 7 において、電極表面処理液を調製する際に、イソシアネート化合物である例示化合物 No. 1 - 3 に代えて、下記に示す比較化合物 No. 2 を使用した以外は、実施例 7 と同様にして有機発光素子を作製した。また得られた素子について実施例 7 と同様に評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 7 1 】

【化 3 2】



比較化合物No. 2

10

【 0 1 7 2 】

[比較例 6]

実施例 7 において、ITO 電極表面の表面処理を実施しなかった以外は、実施例 7 と同様に有機発光素子を作製した。また得られた素子について実施例 7 と同様に評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 1 7 3 】

【表 2】

	発光輝度 @7.5V (cd/m ²)	耐久特性評価		発光面状態観察
		初期輝度 (cd/m ²)	60 時間後輝度 (cd/m ²)	
実施例 7	1060	780	570	発光面欠陥無し
実施例 8	1010	730	540	発光面欠陥無し
実施例 9	1050	780	590	発光面欠陥無し
実施例 10	1120	810	600	発光面欠陥無し
実施例 11	1120	810	590	発光面欠陥無し
実施例 12	1140	830	630	発光面欠陥無し
比較例 4	970	640	460	発光面黒点発生
比較例 5	980	650	470	発光面 Δ ・黒点発生
比較例 6	940	600	430	発光面 Δ ・黒点発生

20

30

【産業上の利用可能性】

【 0 1 7 4 】

40

本発明によれば、本発明のイソシアネート化合物を用いた有機発光素子により高発光効率で長寿命な有機発光素子を提供することができ、さらに発光面の製膜欠陥が無い有機発光素子を作製することができる。

【 0 1 7 5 】

さらに、製造が容易でかつ比較的安価な塗布法で作成可能な有機発光素子の製造方法を提供することができる。

【 0 1 7 6 】

また、上記有機発光素子を具備したディスプレイパネル又は表示装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

50

【 0 1 7 7 】

【図 1】本発明の有機発光素子における第一の実施形態を示す断面図である。

【図 2】本発明の有機発光素子における第二の実施形態を示す断面図である。

【図 3】本発明の有機発光素子における第三の実施形態を示す断面図である。

【図 4】本発明の有機発光素子における第四の実施形態を示す断面図である。

【図 5】本発明の有機発光素子における第五の実施形態を示す断面図である。

【図 6】本発明の有機発光素子における第六の実施形態を示す断面図である。

【図 7】本発明の有機発光素子における第七の実施形態を示す断面図である。

【図 8】表面処理を行う前後における電極表面の模式図であり、(a) は、表面処理を行う前を、(b) は、表面処理を行った後をそれぞれ示す。

10

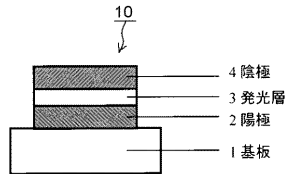
【符号の説明】

【 0 1 7 8 】

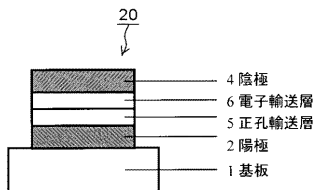
- 1 基板
- 2 陽極
- 3 発光層
- 4 陰極
- 5 正孔輸送層
- 6 電子輸送層
- 7 正孔注入層（バッファ層）
- 8 正孔／エキシトンブロッキング層
- 9 電子注入層
- 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 有機発光素子
- 11 電極
- 12 表面処理層

20

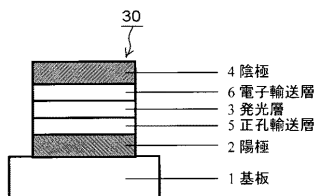
【図 1】



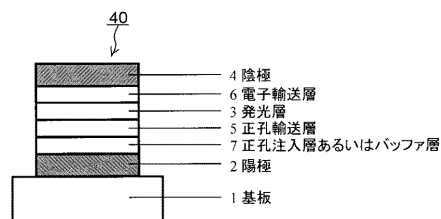
【図 2】



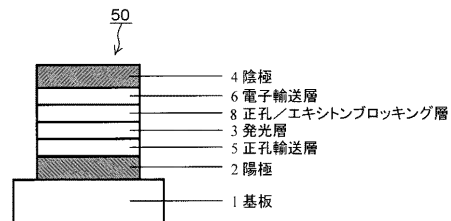
【図 3】



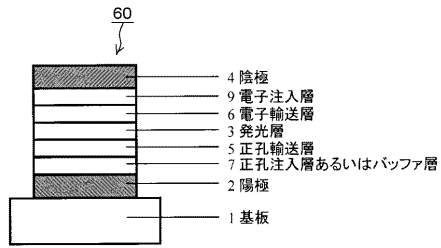
【図 4】



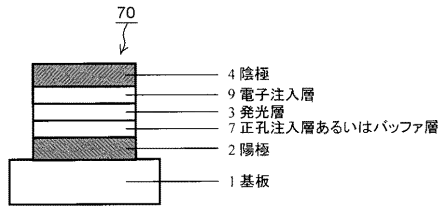
【図 5】



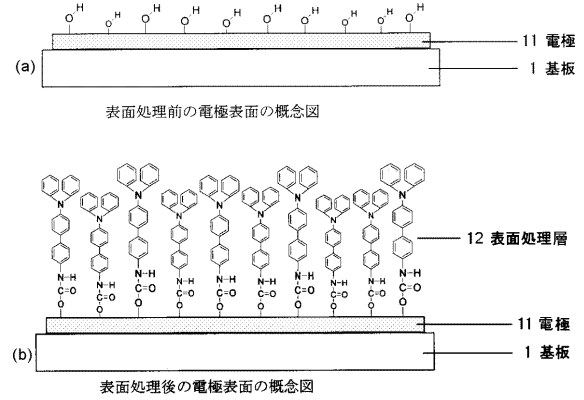
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 幸一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 上野 和則

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC02 CC04 CC21 CC45 DD46X DD71 DD72 DD74
DD75 DD78 FF13 GG06 GG23 GG28

专利名称(译)	有机发光器件，制造该器件的方法		
公开(公告)号	JP2009070698A	公开(公告)日	2009-04-02
申请号	JP2007238343	申请日	2007-09-13
[标]申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
申请(专利权)人(译)	佳能公司		
[标]发明人	中田浩一 怒健一 鈴木幸一 上野和則		
发明人	中田 浩一 怒 健一 鈴木 幸一 上野 和則		
IPC分类号	H05B33/10 H01L51/50		
FI分类号	H05B33/10 H05B33/14.A H05B33/22.D H05B33/22.B		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/CC45 3K107/DD46X 3K107/DD71 3K107/DD72 3K107/DD74 3K107/DD75 3K107/DD78 3K107/FF13 3K107/GG06 3K107/GG23 3K107/GG28		
代理人(译)	渡边圭佑 山口 芳広		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供具有高发光效率，高亮度和非常长寿命的光输出的有机发光元件和有机发光元件，其中当通过涂覆工艺制造时，薄的可以形成具有非常少的膜缺陷和稳定的发光面的膜。ŽSOLUTION：有机发光元件由正电极，负电极和介于正电极和负电极之间的有机化合物层以及正电极和负电极的有机化合物层侧的表面构成。如通式（1）或（2）所示，用异氰酸酯化合物对电极进行表面处理。Ž

