

(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2009-146696

(P2009-146696A)

(43) 公開日 平成21年7月2日(2009.7.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/22 (2006.01)	H05B 33/22	3K107
H05B 33/12 (2006.01)	H05B 33/12	B
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14	A
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/10	

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願2007-322101 (P2007-322101)	(71) 出願人	000005968
(22) 出願日	平成19年12月13日 (2007.12.13)		三菱化学株式会社
			東京都港区芝4丁目14番1号
		(74) 代理人	100092978
			弁理士 真田 有
		(72) 発明者	玉木 淳
			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	山内 康嗣
			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
		Fターム(参考)	3K107 AA01 BB01 CC45 DD12 DD71
			DD79 DD89 FF09 FF14 GG28

(54) 【発明の名称】 外縁規定膜形成用組成物、機能膜の製造方法、有機電界発光素子及びその製造方法、並びに画像表示デバイス

(57) 【要約】

【課題】 機能膜をパターンニングする際に、プロセスの複雑化や制約を低減し、パターン形成される機能膜の外縁部の位置を低コストかつ簡便に規定するための材料及びプロセスを提供し、さらにはそれらを用いて低コストで高性能の有機電界発光素子を提供すること。

【解決手段】

機能膜に隣接して形成され、該機能膜の外縁を規定する外縁規定膜を形成する組成物であって、界面活性剤と溶剤とを含有することを特徴とする外縁規定膜形成用組成物を用いる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

機能膜に隣接して形成され、該機能膜の外縁を規定する外縁規定膜を形成する組成物であって、

界面活性剤と溶剤とを含有する

ことを特徴とする、外縁規定膜形成用組成物。

【請求項 2】

ガラス基材への接触角が、 18° 以上である

ことを特徴とする、請求項 1 に記載の外縁規定膜形成用組成物。

【請求項 3】

該界面活性剤を 0.001 重量%以上 0.1 重量%以下含有する

ことを特徴とする、請求項 1 または請求項 2 に記載の外縁規定膜形成用組成物。

【請求項 4】

該界面活性剤が、フッ素系界面活性剤またはシリコン系界面活性剤である

ことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の外縁規定膜形成用組成物。

【請求項 5】

該機能膜に含有される材料を含有する

ことを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の外縁規定膜形成用組成物。

【請求項 6】

該機能膜が、有機電界発光素子の有機層である

ことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の外縁規定膜形成用組成物。

【請求項 7】

該有機層が、正孔注入層である

ことを特徴とする、請求項 6 に記載の外縁規定膜形成用組成物。

【請求項 8】

基材上に、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の外縁規定膜形成用組成物を用いて外縁規定膜を形成した後、該外縁規定膜に隣接して機能膜を形成する

ことを特徴とする、機能膜の製造方法。

【請求項 9】

基材上に、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の外縁規定膜形成用組成物を用いて外縁規定膜を形成した後、該外縁規定膜に隣接して有機層を形成する

ことを特徴とする、有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 10】

該外縁規定膜を形成した後、該外縁規定膜が乾燥する前に、該有機層を形成する

ことを特徴とする、請求項 9 に記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 11】

該有機層が正孔注入層である

ことを特徴とする、請求項 9 または請求項 10 に記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 12】

該正孔注入層が、下記式(1)で表わされる繰り返し単位を含むポリマーを含有する

ことを特徴とする、請求項 11 に記載の有機電界発光素子の製造方法。

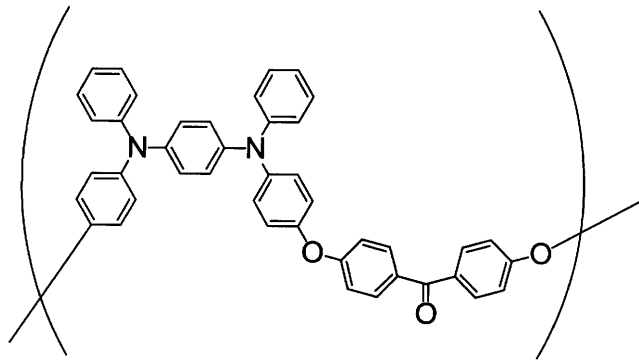
10

20

30

40

【化 1】



(1)

10

【請求項 13】

基材上に、界面活性剤を含有する外縁規定膜、及び該外縁規定膜に隣接して形成された有機層を有することを特徴とする、有機電界発光素子。

【請求項 14】

該外縁規定膜が、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の外縁規定膜形成用組成物を用いて形成された膜であることを特徴とする、請求項 13 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 15】

該有機層が正孔注入層であることを特徴とする、請求項 14 に記載の有機電界発光素子。

20

【請求項 16】

請求項 13～15 のいずれか一項に記載の有機電界発光素子を集合させ、画像を表示することを特徴とする、画像表示デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、機能膜の外縁部の位置を規定するための組成物に関し、より詳しくは、有機電界発光素子の有機層の外縁部の位置を規定するための組成物に関する。

30

【背景技術】

【0002】

基材表面への光学的、電気的など様々な機能をもつ膜の形成プロセスは、今日の多くのデバイスの実現を支える重要な要素技術となっている。これら機能膜は、基材表面の所定の位置に、所定の精度で配置されることで、その機能を適切に発現されるよう設計されている。

【0003】

膜を所定の位置に配置すること、すなわちパターンニングの方法としては、マスクとレジストを使った露光・現像プロセスを含むフォトリソグラフィ技術がその高い精度と信頼性から、広く用いられている。しかしながら、フォトリソグラフィ技術は、高価な導入装置や複雑なプロセスに起因するコスト増の観点から、機能膜を直接基材にパターンニングする方法も多数提案、実施されている。

40

【0004】

基材表面に直接パターンニングを行う方法として、版を用いた凸版印刷、グラビア印刷や、マスクを用いたスクリーン印刷、スプレー塗布や、さらにはインクジェット装置を用いる方法などが検討されている。

【0005】

ところが、上記の直接、機能膜を印刷、塗布を行う方法は、パターン外縁部の位置精度が低い傾向がある。即ち、パターンエッジにてにじみ（パターン外部への液の塗れ広がり

50

）が発生し、パターン形状精度の低下、及びパターンエッジ付近での膜厚ムラが発生する。

原因の一つとして、基材上に形成された膜の乾燥の進行とともに誘発される流動が考えられる。この流動は、乾燥時の膜表面に発生する表面張力の不均一に起因するマランゴニ流が大きな原因の一つであるといわれている。

また、基材上への膜の均一な付着を目的として、膜を形成するための塗布液の表面張力を低めに設定することが、流動・にじみの原因ともなっている。

【 0 0 0 6 】

このような膜の流動を抑え、パターン外縁部の位置精度を高めるために利用できる方法として、膜の形成パターンに合わせて、基材に撥液部や親液部をあらかじめ形成しておく方法が公開されている。

10

【 0 0 0 7 】

例えば、機能膜を形成しない領域を撥液化することで、機能膜のパターンが撥液処理パターンに従って形成される方法（特許文献１）が公開されている。

【 0 0 0 8 】

一方、機能膜である電界発光層の塗布パターンの外縁部を規定する方法として、電界発光層形成液と隔離液とを同時に塗布する方法（特許文献２）が公開されている。

【 0 0 0 9 】

【特許文献１】特開 2 0 0 5 - 1 4 9 7 6 7 号公報

【特許文献２】特開 2 0 0 1 - 2 6 7 0 6 8 号公報

20

【 発 明 の 開 示 】

【 発 明 が 解 決 し よ う と す る 課 題 】

【 0 0 1 0 】

しかしながら、特許文献１の方法では、機能膜を形成する領域以外を撥液処理する必要があり、処理機構が大掛かりになったり、処理時間が大きくなったりするなど、コスト増大する傾向にある。

また、特許文献１に例示される基材の処理プロセスの一つに、マスクを使用した表面処理、撥液性材料塗布などがあるが、撥液処理パターンエッジ自体の位置や形状の精度を保証するものではなく、従って続いて形成される機能膜のパターン外縁部の位置精度の向上は期待できない。

30

【 0 0 1 1 】

さらに、特許文献２の方法においては、電界発光層形成液と隔離液とが混合しないことが必要であり、隔離液の種類が著しく限定される。また、同時に塗布することも必要であり、塗布ノズル機構の複雑化を招く傾向にある。

【 0 0 1 2 】

本発明は、以上の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、機能膜をパターンニングする際に、プロセスの複雑化や制約を低減し、パターン形成される機能膜の外縁部の位置を低コストかつ簡便に規定するための材料及びプロセスを提供し、さらにはそれらを用いて低コストで高性能の有機電界発光素子を提供することである。

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

40

【 0 0 1 3 】

本発明者らが鋭意検討した結果、機能材料を基材上にパターン塗布をする際に、界面活性剤を含有する溶液をパターン外縁部に塗布しておくこと、塗布パターンのエッジでのにじみが抑制され、パターン形状が安定することを見出し、本発明を完成させた。

【 0 0 1 4 】

すなわち本発明の要旨は、機能膜に隣接して形成され、該機能膜の外縁を規定する外縁規定膜を形成する組成物であって、界面活性剤と溶剤とを含有することとを特徴とする、外縁規定膜形成用組成物に存する（請求項１）。

【 0 0 1 5 】

このとき、該外縁規定膜形成用組成物のガラス基材への接触角が、 18° 以上であるこ

50

とが好ましい（請求項 2）。

【0016】

また、該外縁規定膜形成用組成物は、該界面活性剤を 0.001 重量%以上 0.1 重量%以下含有することが好ましい（請求項 3）。

【0017】

さらに、該界面活性剤が、フッ素系界面活性剤またはシリコン系界面活性剤であることが好ましい（請求項 4）。

【0018】

また、該外縁規定膜形成用組成物が、該機能膜に含有される材料を含有することが好ましい（請求項 5）。

【0019】

また、該機能膜が、有機電界発光素子の有機層であることが好ましく（請求項 6）、該有機層が、正孔注入層であることが好ましい（請求項 7）。

【0020】

本発明の別の要旨は、基材上に、上記の外縁規定膜形成用組成物を用いて外縁規定膜を形成した後、該外縁規定膜に隣接して機能膜を形成することを特徴とする、機能膜の製造方法に存する（請求項 8）。

【0021】

本発明の別の要旨は、基材上に、上記の外縁規定膜形成用組成物を用いて外縁規定膜を形成した後、該外縁規定膜に隣接して有機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 9）。

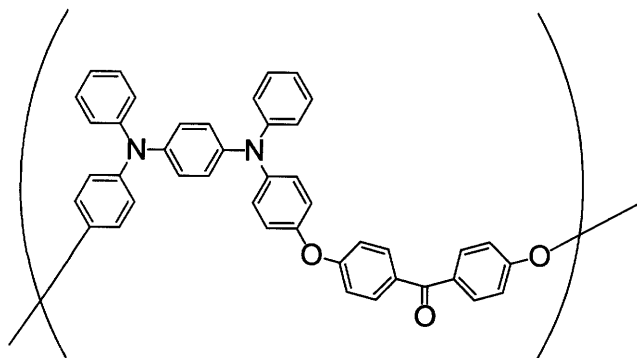
【0022】

このとき、有機電界発光素子の製造方法において、該外縁規定膜を形成した後、該外縁規定膜が乾燥する前に、該有機層を形成することが好ましく（請求項 10）、該有機層が正孔注入層であることが好ましい（請求項 11）。

【0023】

また、該正孔注入層が、下記式（1）で表わされる繰り返し単位を含むポリマーを含有することも好ましい（請求項 12）。

【化 1】



【0024】

本発明の別の要旨は、基材上に、界面活性剤を含有する外縁規定膜、及び該外縁規定膜に隣接して形成された有機層を有することを特徴とする、有機電界発光素子に存する（請求項 13）。

【0025】

このとき、該外縁規定膜が、上記の外縁規定膜形成用組成物を用いて形成された膜であることが好ましく（請求項 14）、また該有機層が正孔注入層であることが好ましい（請求項 15）。

【0026】

本発明の別の要旨は、上記の有機電界発光素子を集合させ、画像を表示することを特徴とする画像表示デバイスに存する（請求項 16）。

【発明の効果】

【0027】

機能材料を基材上にパターン塗布をする際に、界面活性剤を含有した外縁規定膜形成用組成物をパターン境界外部に塗布しておくことで、塗布パターン外縁部でのにじみが抑制され、安定したパターン形状が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

以下、本発明を詳細に説明するが、本発明は以下に説明する例示物などに限定されるものではなく、その要旨の範囲内において種々に変更して実施することができる。

【0029】

本発明は、機能膜に隣接して形成され、該機能膜の外縁を規定する外縁規定膜を形成する組成物であって、界面活性剤と溶剤とを含有することを特徴とする、外縁規定膜形成用組成物に関する。また、該外縁規定膜形成用組成物を用いた機能膜の製造方法、有機電界発光素子及びその製造方法、並びに画像表示デバイスに関する。

【0030】

本発明の外縁規定膜形成用組成物を用いることによって、上記の機能膜のパターン外縁部の位置精度を良好にすることができる。以下、該外縁規定膜形成用組成物について説明した後、それを用いて形成した機能膜及びその形成方法、並びに該機能膜を有する有機電界発光素子、及び画像表示デバイスについて説明する。

【0031】

なお、本発明において「基材」とは、外縁規定膜及び機能膜を形成する対象物のことをいう。一方「基板」とは、有機電界発光素子を形成するのに土台となる部品のことをいう。例えば、本発明の有機電界発光素子の製造方法において、基材として基板を選択してもよいし、基板上の構造体を選択してもよい。後者の場合、該外縁規定膜と該機能膜とは、該構造体の上に形成されることになる。有機電界発光素子につき詳しくは後述する。

【0032】

また、本発明において「パターン」とは、機能膜を形成するように設計された領域のことである。この領域の外側を「パターン外部」といい、パターンとパターン外部との境界を「パターン境界」という。

「パターン外縁部」とは、パターンのパターン境界に近傍の部分をいい、特にパターン境界に接する部分を指す。

「パターン境界外部」とは、パターン境界に近傍のパターン外部をいい、特にパターン境界に接する部分を指す。

これらを図5に図示して説明すると、機能膜を実線で囲まれた領域に形成するように設計したとすると、「パターン」とは実線で囲まれた部分の符合100で表わされた領域であり、「パターン外部」とは実線で囲まれた部分100の外部の符合103で表わされた領域であり、「パターン境界」とは実線で書かれた境界線を指す。また、「パターン外縁部」とはパターン100のうち特に符合101で表わされる部分をいい、「パターン境界外部」とはパターン外部103のうち特に符合102で表わされる部分をいう。

【0033】

[1. 外縁規定膜形成用組成物]

外縁規定膜とは、機能膜に隣接して設けることで、機能膜の外縁部のにじみ（パターン外部に塗れ広がり）を防止し、機能膜外縁部の位置を規定する膜のことをいう。

機能膜を単に塗布形成した場合には、塗布後、乾燥の経過にあわせてにじみが発生する傾向にある。このにじみによって、パターン形状の精度は低下する。さらににじみの部分は、本来のパターン内に形成された部分に比較して厚さが一定ではなくなり、パターンエッジ付近で膜厚のムラが発生する傾向にある。膜厚のムラが発生すると、例えば機能膜が導電体であった場合には導電率が異なったり、機能膜が有機電界発光素子の発光層であった場合には発光の強度が異なったりするため、機能膜の品質が低下する傾向にある。

【0034】

本発明の外縁規定膜形成用組成物は、界面活性剤と溶剤とを含有した組成物であり、機能膜を形成する前に、そのパターン外縁部に該組成物を塗布して外縁規定膜を形成することによって、機能膜のにじみを防止することができる。以下、外縁規定膜形成用組成物について説明する。

【0035】

(界面活性剤)

本発明の外縁規定膜形成用組成物は界面活性剤を含有する。本発明に言う界面活性剤とは、親油基(低極性)と親水基(高極性)とを備えた分子のことをいう。

【0036】

界面活性剤は、上記の定義に沿った化合物であれば公知の何れの界面活性剤を用いることもできる。具体例としては、親油基がフッ化炭素基のフッ素系界面活性剤、親油基がシロキサン鎖のシリコーン系界面活性剤、親油基がアルキル基の界面活性剤等が挙げられる。中でもフッ素系界面活性剤(中でもパーフルオロアルキル基を含有するもの)、及びシリコーン系界面活性剤(中でもシロキサン結合を含有するもの)が好ましく、フッ素系界面活性剤(中でもパーフルオロアルキル基を含有するもの)が特に好ましい。

これらの界面活性剤の親水基は、例えば、水酸基、カルボニル基、カルボキシル基等が好ましい。またポリエーテル、ポリグリセリン等も好ましい。

これらの界面活性剤は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。

【0037】

(溶剤)

外縁規定膜形成用組成物に含有される溶剤は、上述の界面活性剤を溶解できれば制限はない。中でも、外縁規定膜形成用組成物を塗布するときの作業性の観点から、揮発速度が極端に速かったり、遅かったりしない方が好ましい。また、基材、及びその表面に形成される構造物を腐食しないことが好ましい。

【0038】

そのような溶剤としては、例えば、炭化水素、アルコール、エーテル、ケトン、エステル等が挙げられる。

【0039】

炭化水素としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、テトラリン、ブチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン等が挙げられる。

【0040】

アルコールとしては、例えば、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ペンチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール等が挙げられる。

【0041】

エーテルとしては、例えば、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アニソール、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、メチルアニソール、エチルベンジルエーテル、ジフェニルエーテル、ジメトキシベンゼン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等が挙げられる。

【0042】

ケトンとしては、例えば、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、ジエチルケトン、ブチルメチルケトン、メチルペンチルケトン、ジプロピルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン、メチルフェニルケトン等が挙げられる。

【0043】

エステルとしては、例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸ペンチル、メトキシブチルアセタート、エチルブチルアセタート、酢酸ベンジル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息

10

20

30

40

50

香酸プロピル、安息香酸ブチル、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセタート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセタート等が挙げられる。

【0044】

また、外縁規定膜形成用組成物に使用される溶剤の少なくとも一種は、機能膜を形成するのに使用される溶剤のうち少なくとも一種と同じものであることが好ましい。機能膜の形成方式と同じ方法で外縁規定膜を形成することができ、機能膜を乾燥するプロセスにて同時に外縁規定膜も乾燥することができるためである。

【0045】

また、これらの溶剤は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。

【0046】

溶剤の沸点は、通常60以上、好ましくは80以上、さらに好ましくは100以上、また、通常300以下、好ましくは250以下、さらに好ましくは200以下である。この範囲を下回ると、揮発性が高いため塗布形成の作業性が低下する可能性がある。また、この範囲を上回ると、乾燥のために高い温度にする必要があり、機能膜が変性しやすくなる傾向にある。

【0047】

(その他の含有物)

本発明の外縁規定膜形成用組成物は、本発明の効果を著しく損なわない限り、上記の界面活性剤や溶剤の他に、他の化合物を含有していてもよい。例えば、機能膜に含有される材料等を含有させてもよい。これにより、機能膜を塗布形成する時に外縁規定膜形成用組成物と接触し混合した場合でも、機能膜外縁部の組成の変化を低減させ、機能膜の品質を維持できるためである。機能膜に含有される材料は、以下機能膜の材料として例示するものである。

【0048】

また、外縁規定膜の形成を確認しやすくするために、色素などを含有していてもよい。

【0049】

(外縁規定膜形成用組成物の物性)

外縁規定膜形成用組成物の界面活性剤の含有量は、通常0.001重量%以上、好ましくは0.002重量%以上、さらに好ましくは0.005重量%以上、また、通常0.1重量%以下、好ましくは0.05重量%以下、さらに好ましくは0.02重量%以下である。

この範囲を外れると、外縁規定膜表面の界面活性剤の量が過剰となったり不足したりするために、外縁規定膜形成用組成物のにじみが発生する傾向にある。ゆえに外縁規定膜の位置精度が低下し、それにより機能膜の位置精度も低下する可能性がある。

【0050】

外縁規定膜形成用組成物のガラス基材における接触角は、通常18°以上、好ましくは25°以上、さらに好ましくは30°以上、また、通常60°以下である。この値が高いほど、外縁規定膜形成用組成物を塗布するときの位置精度が向上し、それにより機能膜のにじみが低下する。

【0051】

ここでガラス基材への接触角とは、ガラス基材(ホウケイ酸(クラウン)ガラスの板ガラス)に、外縁規定膜形成用組成物0.3 μ Lをアプライし、該組成物とガラス基材との接触角を接触角測定装置(協和界面科学株式会社製(CA-DT型))を用いて測定した値である。

【0052】

[2. 機能膜]

本発明に係る機能膜とは、例えば、エネルギー変換膜(光電変換膜、電界発光膜)、電

10

20

30

40

50

荷伝導・絶縁膜（電極、正孔輸送層、電荷注入層、電気絶縁膜、電気抵抗膜）、光学膜（偏向フィルター膜、カラーフィルター膜、光遮断膜（マスク））、保護膜、平滑化膜、接着膜等、特定の機能を発現することを目的とする膜のことをいう。

【0053】

本発明に係る機能膜は、本発明の外縁規定膜形成用組成物を用いて外縁規定膜を形成した後、該外縁規定膜に隣接して形成されることを特徴とする。従って、機能膜の材料は、目的の機能を発現するための材料もしくは機能膜の形状を保持するための材料であって、有機溶剤もしくは水等に容易に溶解もしくは分散する材料であれば、制限はない。

以下、機能膜について説明する。

【0054】

（材料）

本発明に係る機能膜は、上述のように様々な機能を有する膜の総称である。従って、その材料としては、その目的に従って、電荷輸送材料、電荷発生材料、電界発光材料、電気絶縁材料、偏光材料、及びバインダー材料などが挙げられる。

また、材料の形態で分類すると、有機高分子材料、有機低分子材料、有機顔料、無機顔料、有機染料、無機染料、及び無機粒子などが挙げられる。

【0055】

これらの中でも、本発明に係る機能膜は有機電界発光素子の有機層であることが好ましい。中でも正孔注入層であることが好ましい。有機電界発光素子の有機層の材料等については後述する。

【0056】

（溶剤）

上述のように、機能膜の材料は、溶剤（有機溶剤もしくは水）に容易に溶解若しくは分散する材料である。

ここで、有機溶剤としては、[1. 外縁規定膜形成用組成物]の（溶剤）で説明した溶剤が好ましい。また、機能膜を形成するのに使用される溶剤のうち少なくとも一種は、外縁規定膜形成用組成物に使用される溶剤の少なくとも一種と同じものであることが好ましい。

これらの溶剤は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。

【0057】

（その他の含有物）

本発明に係る機能膜は、本発明の効果を著しく損なわない限り、任意の化合物を含有していてもよい。例えば、酸化防止剤や分散助剤等を混合することができる。機能膜を形成する材料の安定性を保持できる。

これらの化合物の混合方法には制限はなく、機能膜を塗布形成後に該機能膜に含浸させてもよいし、塗布形成するための機能膜材料の溶液若しくは分散液に含有させてもよい。

【0058】

（機能膜の材料の含有率）

機能膜の材料の溶液若しくは分散液（以下、適宜「機能膜形成用組成物」ということがある。）において、機能膜の材料の含有率は、所望の機能膜の厚さに依存する。例えば、機能膜の厚さが1 μm 以下の薄膜である場合は、通常20重量%以下、好ましくは15重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下である。機能膜の所望の厚さが大きくなるほど、該含有率が大きいほど効率のよい膜形成が可能となる。また、該含有率の上限は、通常70重量%以下、好ましくは50重量%以下、さらに好ましくは30重量%以下である。機能膜の材料の溶剤への溶解度や、塗布形成の方法の種類に適した含有率の範囲によって決定すればよい。

【0059】

（機能膜形成用組成物の物性）

本発明に係る機能膜形成用組成物は、外縁規定膜形成用組成物と混合し難いことが好ま

10

20

30

40

50

しい。具体的には、ガラス基材上に機能膜形成用組成物 0.5 μL (マイクロリットル) と外縁規定膜形成用組成物 0.5 μL とを 2 mm の間隔で滴下塗布した場合に、互いの組成物の混合しない時間が、通常 1 分以上、好ましくは 3 分以上、特に好ましくは 10 分以上であり、中でも全く混合しないことが好ましい。容易に混合すると、機能膜の外縁部において外縁規定膜形成用組成物との混合による組成の変化が生じ、均質な機能膜が得にくくなる傾向にあるためである。

【0060】

[3. 機能膜の製造方法]

本発明の機能膜の形成方法は、基材上に、本発明の外縁規定膜形成用組成物を用いて外縁規定膜を形成した後、該外縁規定膜に隣接して機能膜を形成することを特徴とする。また、このとき機能膜が有機層であることも好ましい。

10

以下、本発明の機能膜の製造方法について説明する。

【0061】

(外縁規定膜の形成)

外縁規定膜は、機能層のパターン外部において、パターンに隣接するように外縁規定膜形成用組成物を塗布して形成する。

該塗布方法は、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、スプレーコート法、インクジェット法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、ノズルプリンティング法、オフセット印刷法、エアロゾル法、エアロゾルジェット法等、パターンニングができれば接触塗布、非接触塗布のいずれでもよい。

20

また、これらの方法のうち 1 種類を単独で行なってもよく、また 2 種類以上を任意の組み合わせで行なってもよい。2 種類以上の場合には、同時に行なってもよいし、順次行なってもよい。

【0062】

外縁規定膜形成用組成物の塗布後、機能膜の形成前に乾燥を行なってもよい。

乾燥の方法としては、例えば、真空乾燥、熱風乾燥、赤外線乾燥、ホットプレート乾燥等が挙げられる。

また、これらの方法のうち 1 種類を単独で行なってもよく、また 2 種類以上を任意の組み合わせで行なってもよい。2 種類以上の場合には、同時に行なってもよいし、順次行なってもよい。

30

【0063】

機能材料を形成する際の、外縁規定膜形成用組成物の乾燥の状態は、完全に乾燥していてもよいし、乾燥が未完了の状態でもよいし、乾燥を行なっていない状態でもよい。ただし、界面活性剤の種類によっては、乾燥が未完了の状態、若しくは乾燥を行なっていない状態だと、外縁規定膜形成用組成物の安定性が低下する可能性がある。従って、外縁規定膜形成用組成物の組成によって、適宜、乾燥の状態を選択すればよい。

【0064】

乾燥が未完了の場合、若しくは乾燥を行なわない場合、外縁規定膜の厚さは、通常 1 μm 以上、好ましくは 5 μm 以上、また、通常 500 μm 以下、好ましくは 200 μm 以下である。この範囲を下回ると、外縁規定膜が不連続化する可能性がある。また、この範囲を上回ると、外縁規定膜の面積が増大して他の機能膜の配置に障害となる可能性がある。

40

また、完全に乾燥させた外縁規定膜の厚さは、通常 100 μm 以下、好ましくは 20 μm 以下である。この範囲を上回ると、機能膜を含む素子の厚みを増大させてしまう可能性がある。

【0065】

(機能膜の形成)

外縁規定膜を形成した後、外縁規定膜で縁取られたパターンに、機能膜を形成する。有機膜を形成する場合には、前記した機能膜の材料のうち有機膜の材料を用いて形成する。

機能膜の形成は塗布法で行なうことが好ましく、スプレーコート法、インクジェット法、ノズルプリンティング法、エアロゾル法、エアロゾルジェット法等の基材と非接触塗布

50

によって形成することが好ましい。中でもインクジェット法、ノズルプリンティング法、エアロゾルジェット法が好ましい。マスクを用いることなく位置決めを行って塗布パターンを形成することができるためである。

また、これらの方法のうち１種類を単独で行なってもよく、また２種類以上を任意の組み合わせで行なってもよい。２種類以上の場合には、同時に行なってもよいし、順次行なってもよい。

【００６６】

機能膜の形成を塗布法で行なった場合には、乾燥を行なうことが好ましい。乾燥の方法としては、真空乾燥、熱風乾燥、赤外線乾燥、ホットプレート乾燥等が挙げられる。

また、これらの方法のうち１種類を単独で行なってもよく、また２種類以上を任意の組み合わせで行なってもよい。２種類以上の場合には、同時に行なってもよいし、順次行なってもよい。

【００６７】

ただし、形成した機能膜の種類によっては、乾燥をするときの温度で変成する場合がある。このときは、上記乾燥方法のうち非加熱で行なうものを選択したり、自然乾燥を選択したり、又は変成しない温度で乾燥することが好ましい。

【００６８】

[４．有機電界発光素子及びその製造方法]

本発明の有機電界発光素子は、基材上に、界面活性剤を含有する外縁規定膜、及び該外縁規定膜に隣接して形成された有機層を有することを特徴とする。このとき該外縁規定膜が、本発明の外縁規定膜形成用組成物を用いて形成されることが好ましい。

【００６９】

本発明の有機電界発光素子は、上記の特徴を有していれば、本発明の効果を著しく損なわない限り制限はなく、その構造、層構成、及び大きさ等は、公知の何れの形態を有してもよい。即ち、有機電界発光素子として、少なくとも２つの電極の間に発光層を有している構成であればよく、有機電界発光素子の設計によって正孔注入層等の他の層を有していてもよい。また、２つ以上の有機電界発光素子が一部の層を共有するような構成（例えば、１つの基板、電極、正孔注入層の積層体の上に、有機電界発光素子の区画ごとに発光層等形成するような構成）を有していてもよい。

【００７０】

本発明においては、上述の有機電界発光素子の一例として、図１～図４の模式図を用いて、該図面に表現されている有機電界発光素子について説明する。

【００７１】

図１は、上記実施形態におけ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。図１に示す有機電界発光素子１０ａ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、及び陰極６を有する。

本発明の有機電界発光素子の有する有機層は、公知の有機電界発光素子が有する有機層であれば何れの層であってもよいが、中でも正孔注入層であることが好ましい。

以下、まず本発明の有機電界発光素子の製造方法につき説明した上で、上記各層について説明する。

【００７２】

<４－１．本発明の有機電界発光素子の製造方法>

本発明の有機電界発光素子の製造方法は、基材上に、本発明の外縁規定膜形成用組成物を用いて外縁規定膜を形成した後、該外縁規定膜に隣接して有機層を形成することを特徴とする。該有機層は、少なくとも有機電界発光素子の有機層のうち、何れか１層であればよく、２層以上であってもよく、全ての有機層であってもよい。ただし、中でも該有機層が正孔注入層であることが好ましい。正孔注入層は、複数の有機電界発光素子を含めた領域をその形成パターンとすることが多く、したがってパターン境界の形状が単純でその長さも基板外周長と同等オーダーで大きくないため、外縁規定膜の形成が容易であるにもかかわらず十分な効果を得ることができるためである。

【 0 0 7 3 】

例えば、該有機層が、図 1 の有機電界発光素子の正孔注入層 3 である場合だと、基材（即ち、陽極 2）上の、正孔注入層 3 のパターン境界外部に、本発明の外縁規定膜形成用組成物を塗布し、外縁規定膜を形成する。

【 0 0 7 4 】

（外縁規定膜の形成）

外縁規定膜形成用組成物の塗布方法としては、[3 . 機能膜の製造方法] で説明した何れの方法を用いて行なってもよい。ただし、有機電界発光素子の製造するときには、インクジェット法、オフセット印刷法、エアロゾルジェット法が好ましい。塗布方法としては、1 種類を単独で行なってもよく、また 2 種類以上を任意の組み合わせで行なってもよい。2 種類以上の場合には、同時に行なってもよいし、順次行なってもよい。

10

【 0 0 7 5 】

外縁規定膜形成用組成物の塗布後、有機層（上述の例なら、正孔注入層 3）の形成前に乾燥を行なってもよい。

乾燥の方法としては、[3 . 機能膜の製造方法] で説明した何れの方法を用いて行なってもよい。

塗布方法としては、1 種類を単独で行なってもよく、また 2 種類以上を任意の組み合わせで行なってもよい。2 種類以上の場合には、同時に行なってもよいし、順次行なってもよい。

【 0 0 7 6 】

有機層（上述の例なら、正孔注入層 3）を形成する際の、外縁規定膜形成用組成物の乾燥の状態は、完全に乾燥していてもよいし、乾燥が未完了の状態でもよいし、乾燥を行っていないだけでもよい。中でも、外縁規定膜が乾燥する前に、有機層を形成することが好ましい。したがって、外縁規定膜の塗布後、乾燥プロセスを経ることなく、ただちに有機層を塗布することができ、これにより製造プロセスの簡素化が可能となる。また、有機層を塗布するプロセス中に外縁規定膜の一部が乾燥しても効果が得られるため、外縁規定膜の乾燥速度を制御する特別な手段は用いなくてもよい。

20

【 0 0 7 7 】

乾燥が未完了の場合、若しくは乾燥を行わない場合、外縁規定膜の厚さは、通常 1 μ m 以上、好ましくは 5 μ m 以上、また、通常 500 μ m 以下、好ましくは 200 μ m 以下である。この範囲を下回ると、外縁規定膜が不連続化する可能性がある。また、この範囲を上回ると、外縁規定膜の面積が増大し他の有機膜の配置に障害となる可能性がある。

30

また、完全に乾燥させた外縁規定膜の厚さは、通常 20 μ m 以下、好ましくは 5 μ m 以下である。この範囲を上回ると、有機電界発光デバイスの他の構造体（電極など）の配置に障害となる可能性がある。

【 0 0 7 8 】

（有機層の形成）

外縁規定膜で縁取られたパターンに、有機層（上述の例なら、正孔注入層 3）を形成する。機能膜の形成は塗布法で行なうことが好ましく、具体的には、[3 . 機能膜の製造方法] で説明した何れの方法を用いて行なってもよい。ただし、有機電界発光素子の製造するときには、インクジェット法、ノズルプリンティング法、エアロゾルジェット法が好ましい。塗布方法としては、1 種類を単独で行なってもよく、また 2 種類以上を任意の組み合わせで行なってもよい。2 種類以上の場合には、同時に行なってもよいし、順次行なってもよい。

40

【 0 0 7 9 】

機能膜の形成を塗布法で行なった場合には、乾燥を行なうことが好ましい。乾燥の方法としては、[3 . 機能膜の製造方法] で説明した何れの方法を用いて行なってもよい。

乾燥方法としては、1 種類を単独で行なってもよく、また 2 種類以上を任意の組み合わせで行なってもよい。2 種類以上の場合には、同時に行なってもよいし、順次行なってもよい。

50

【0080】

ただし、形成した機能膜の種類によっては、乾燥をするときの温度で変成する場合がある。このときは、上記乾燥方法のうち非加熱で行なうものを選択したり、自然乾燥を選択したり、又は変成しない温度で乾燥することが好ましい。

【0081】

< 4 - 2 . 基板 >

基板 1 は有機電界発光素子 10 a 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。

10

【0082】

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、若しくは貼り合わせてもよい。

20

【0083】

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 a 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。

【0084】

< 4 - 3 . 陽極 >

基板 1 上には、例えば陽極 2 が設けられる。陽極 2 は、発光層 5 側への正孔注入の役割を果たすものである。

30

この陽極 2 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；インジウム及び / 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、或いは、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。

【0085】

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 (App1. Phys. Lett., 60 巻, 2711 頁, 1992 年)。

40

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。

【0086】

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 5 nm 以上、中でも 10 nm 以上が好ましく、また、通常 1000 n

50

m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。

【0087】

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、正孔注入層3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。

10

【0088】

<4-4. 正孔注入層>

正孔注入層3は、陽極2から発光層5側へ正孔を輸送する層である。以下、まず正孔注入層3に含有される成分を説明し、次に正孔注入層3の形成方法について説明する。

【0089】

[4-4-1. 正孔注入層の材料]

正孔注入層3の材料は、正孔を注入可能なものであれば特に制限はない。正孔注入層3を湿式成膜法で形成する場合は、本発明の外縁規定膜形成用組成物を用いて外縁規定膜を形成した後、該外縁規定膜に隣接して、正孔注入層の材料を含有する正孔注入層用の塗布用組成物(以下、適宜「正孔注入層用組成物」ということがある。)を用いて形成することが好ましい。この正孔注入層の材料は、正孔注入層3を形成しうるものであれば特に制限は無い。通常は、正孔注入層3の材料として、高分子化合物(以下、適宜ポリマーともいう)及び電子受容性化合物を用いる。さらに、正孔注入層3の材料として、それ以外の成分を用いてもよい。以下、これらの正孔注入層3の材料について説明する。

20

【0090】

(4-4-1-1. ポリマー)

正孔注入層3の材料として用いられるポリマーの種類は、本発明の効果を著しく損わない限り任意である。ただし、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、この観点から、4.5eV~5.5eV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HOMO(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参加電位を基準電極に対して補正して求められる。後者の方法の場合は、例えば、飽和甘コウ電極(SCE)を基準電極として用いたとき、下記式で表される("Molecular Semiconductors", Springer-Verlag, 1985年, pp. 98)。

30

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

【0091】

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、オリゴチオフエ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。

40

【0092】

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。

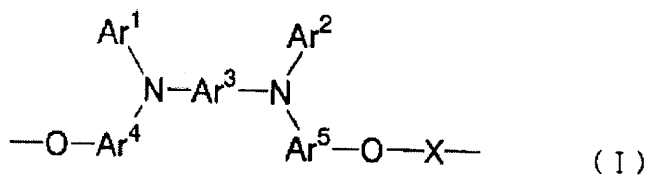
芳香族三級アミン化合物の種類は特に制限されないが、表面平滑化効果の点から、重量平均分子量が1000以上、100万以下の高分子化合物が更に好ましい。

【0093】

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。

50

【化 2】



【0094】

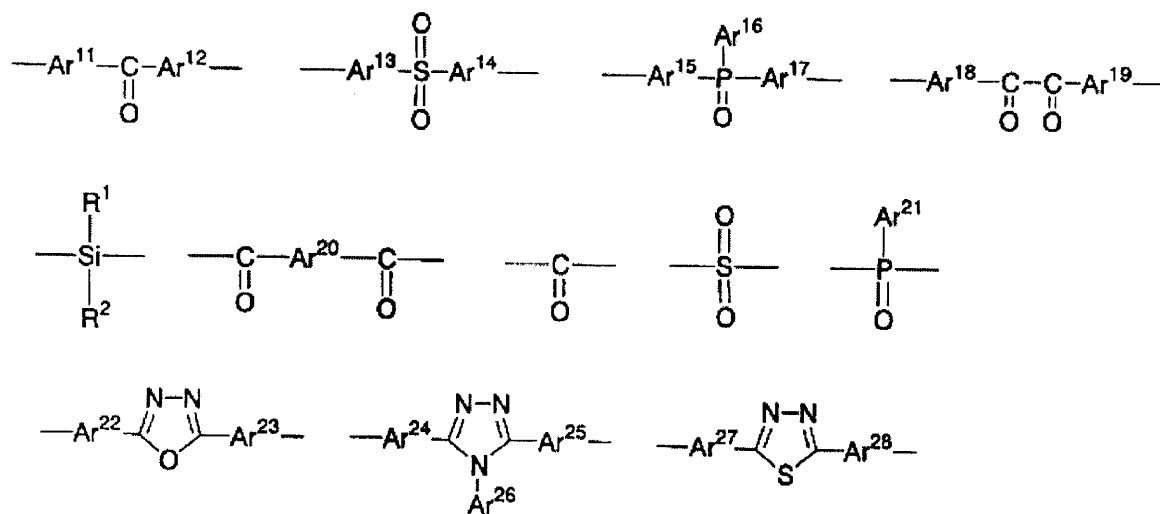
(式(I)中、 Ar^1 及び Ar^2 は各々独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、又は、置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表わす。 $\text{Ar}^3 \sim \text{Ar}^5$ は各々独立して、置換基を有していてもよい2価の芳香族炭化水素基、又は、置換基を有していてもよい2価の芳香族複素環基を表わす。 X は、下記の連結基群 $\text{X}1$ の中から選ばれる連結基を表わす。)

10

【0095】

・連結基群 $\text{X}1$ ：

【化 3】



20

【0096】

(式中、 $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{28}$ 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。 R^1 及び R^2 は各々独立して、水素原子又は任意の置換基を表わす。)

30

【0097】

前記式(I)において、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^5$ 及び $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{28}$ 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、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^{16} 、 Ar^{21} 及び Ar^{26} は、それぞれ1価の基が適用可能であり、 $\text{Ar}^3 \sim \text{Ar}^5$ 、 $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{15}$ 、 $\text{Ar}^{17} \sim \text{Ar}^{20}$ 、 $\text{Ar}^{22} \sim \text{Ar}^{25}$ 、 Ar^{27} 及び Ar^{28} 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。

40

【0098】

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。

【0099】

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

50

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。

【0100】

また、 $Ar^3 \sim Ar^5$ 、 $Ar^{11} \sim Ar^{15}$ 、 $Ar^{17} \sim Ar^{20}$ 、 $Ar^{22} \sim Ar^{25}$ 、 Ar^{27} 、 Ar^{28} 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。

【0101】

さらに、 $Ar^1 \sim Ar^5$ 及び $Ar^{11} \sim Ar^{28}$ の芳香族炭化水素環及び/又は芳香族複素環由来の基は、本発明の趣旨に反しない限りにおいて、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、通常400以下、中でも250以下程度が好ましい。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。

【0102】

[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。

【0103】

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。

【0104】

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

10

20

30

40

50

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。

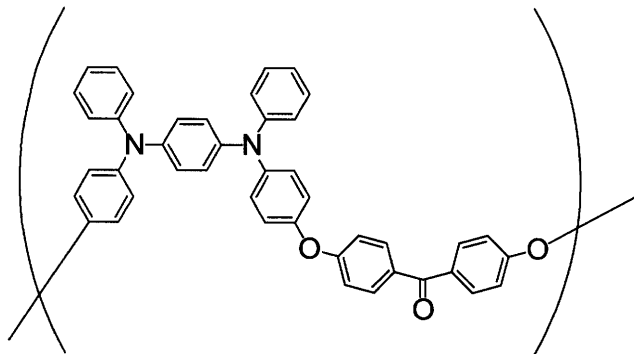
【０１０５】

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。置換基の種類は、本発明の趣旨に反しない限り特に制限されないが、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。

【０１０６】

上記のポリマーの中でも、下記式（１）で表わされる繰り返し単位を含むポリマーが好ましい。

【化４】



(1)

【０１０７】

正孔注入層３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１０００以上、好ましくは２０００以上、より好ましくは３０００以上、また、通常５０万以下、好ましくは２０万以下、より好ましくは１０万以下である。

【０１０８】

正孔注入層３中のポリマーの割合は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、正孔注入層３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。なお、２種以上の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。

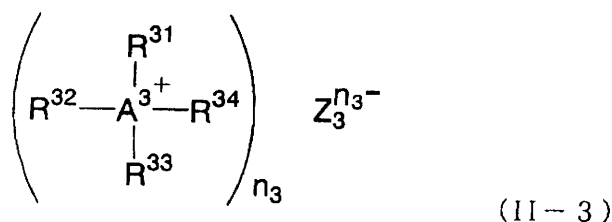
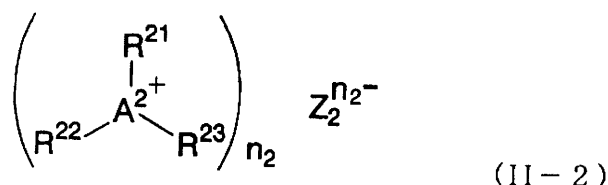
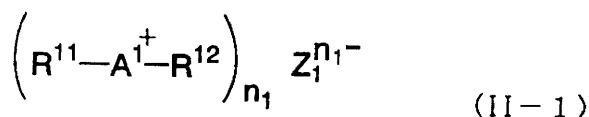
【０１０９】

（４－４－１－２．電子受容性化合物）

正孔注入層３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。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特に好ましい。

【０１１０】

【化 5】



10

【0111】

(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

【0112】

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、本発明の趣旨に反しない限り、その種類は特に制限されない。

30

【0113】

R^{11} 、 R^{21} 及び R^{31} 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。

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。

【0114】

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

【0115】

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。

【0116】

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。

【0117】

50

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。

【0118】

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。

10

【0119】

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、本発明の趣旨に反しない限り特に制限されない。

20

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。

【0120】

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、アリアルアミノ基、アシルアミノ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリア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、アリアルチオ基、スルホニル基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、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。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。

30

【0121】

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、芳香族複素環基としては、 R^{11} 、 R^{21} 及び R^{31} について先に説明したものと同様のものが挙げられる。

【0122】

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、本発明の趣旨に反しない限りにおいて、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。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、アリアルオキシ基、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。

40

【0123】

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。

【0124】

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

50

6 周期) の元素であって、 A^1 は、長周期型周期表の第 17 族に属する元素を表わし、 A^2 は、第 16 族に属する元素を表わし、 A^3 は、第 15 族に属する元素を表わす。

【0125】

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。

【0126】

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。

10

【0127】

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。

【0128】

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。

20

【0129】

$Z_1^{n1-} \sim Z_3^{n3-}$ 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、シアニ化物イオン、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、イソシアニ酸イオン、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。

30

【0130】

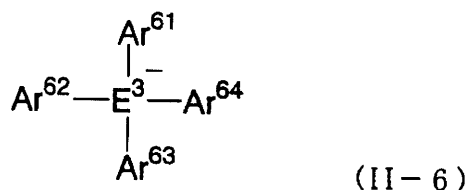
特に、対アニオン $Z_1^{n1-} \sim Z_3^{n3-}$ としては、化合物の安定性、溶剤への溶解性の点で、下記式(II-4) ~ (II-6) で表わされる錯イオンが好ましく、サイズが大きいという点で、負電荷が非局在化し、それに伴い正電荷も非局在化して電子受容能が大きくなるため、下記式(II-6) で表わされる錯イオンが更に好ましい。

【0131】

【化6】



40



【0132】

式(II-4) 及び(II-6) 中、 E^1 及び E^3 は、各々独立に、長周期型周期表の第

50

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。

【0133】

式(II-5)中、 E^2 は、長周期型周期表の第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。

【0134】

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。

10

【0135】

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2~4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。

【0136】

$Ar^{61} \sim Ar^{64}$ として例示した芳香族炭化水素基、芳香族複素環基は、本発明の趣旨に反しない限りにおいて、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。

20

【0137】

$Ar^{61} \sim Ar^{64}$ が有してもよい置換基として好ましい電子吸引性の基を例示するならば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；シアノ基；チオシアノ基；ニトロ基；メシル基等のアルキルスルホニル基；トシル基等のアリールスルホニル基；ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等の、炭素数が通常1以上、通常12以下、好ましくは6以下のアシル基；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10以下、好ましくは7以下のアルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基、ピリジルオキシカルボニル基等の、炭素数が通常3以上、好ましくは4以上、通常25以下、好ましくは15以下の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を有するアリールオキシカルボニル基；アミノカルボニル基；アミノスルホニル基；トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等の、炭素数が通常1以上、通常10以下、好ましくは6以下の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基にフッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子が置換したハロアルキル基、などが挙げられる。

30

【0138】

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。

【0139】

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

50

と、該化合物自体が電荷輸送の妨げとなる場合がある。

【0140】

正孔注入層3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。

【0141】

正孔注入層3及び正孔注入層用組成物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、ポリマー及び後述の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は多い方が不溶化しやすいため好ましく、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。

10

【0142】

なお、正孔注入層3の形成時或いは形成後に、上記の正孔輸送性を有するポリマー或いは下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3中では、正孔輸送性ポリマー或い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。

20

【0143】

(4-4-1-3. 低分子量の正孔輸送性化合物)

正孔注入層3の材料としては、必要に応じて低分子量の正孔輸送性化合物を用いることが好ましい。

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・輸送性の薄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、溶剤溶解性の高いものが好ましい。

【0144】

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。

30

【0145】

なお、低分子量の正孔輸送性化合物の分子量は、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200以上、好ましくは400以上、より好ましくは600以上、また、通常5000以下、好ましくは3000以下、より好ましくは2000以下、更に好ましくは1700以下、特に好ましくは1400以下の範囲である。分子量が小さ過ぎると耐熱性が低くなる傾向がある一方で、低分子量の正孔輸送性化合物の分子量が大き過ぎると合成及び精製が困難となる傾向がある。

【0146】

なお、低分子量の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。

40

【0147】

(4-4-1-4. その他の成分)

正孔注入層3の材料としては、本発明の効果を著しく損なわない限り、上述したポリマー、電子受容性化合物及び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良い。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、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。

【0148】

(4-4-2. 正孔注入層の形成)

正孔注入層3の形成方法は特に限定されるものではなく、上述の材料に応じて適宜選択

50

することができる。例えば湿式成膜法により正孔注入層 3 を形成する場合は、正孔注入層用組成物を用いて < 4 - 1 . 本発明の有機電界発光素子の製造方法 > で説明した手順で形成することが好ましい。すなわち、形成する有機層が正孔注入層である場合における本発明の有機電界発光素子の製造方法を用いることが好ましい。

以下、特に湿式成膜法により正孔注入層 3 を形成する方法について説明するが、外縁規定膜を形成する手順までは同様なので、有機層である正孔注入層 3 を形成する部分のみ説明する。

【 0 1 4 9 】

正孔注入層用組成物に含有させる正孔注入層用溶剤としては、正孔注入層 3 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、前述のポリマー、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。具体的な溶解性としては、常温・常圧下で、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。

10

【 0 1 5 0 】

また、正孔注入層用溶剤としては、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溶剤が好ましい。

20

【 0 1 5 1 】

正孔注入層用溶剤としては、本発明の効果を著しく損なわない限り制限はないが、例えば、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 5 2 】

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 5 3 】

エステル系溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸 n - ブチル、乳酸エチル、乳酸 n - ブチル等の脂肪族エステル；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 5 4 】

芳香族炭化水素系溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、等が挙げられる。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。

40

【 0 1 5 5 】

ただし、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤は、酸化剤とポリマーを溶解する能力が低いため、エーテル系溶剤及びエステル系溶剤と混合して用いることが好ましい。

【 0 1 5 6 】

正孔注入層用組成物に対する正孔注入層用溶剤の比率は、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 0 重量 % 以上、好ましくは 3 0 重量 % 以上、より好ましくは 5 0 % 重量以上、また、通常 9 9 . 9 9 9 重量 % 以下、好ましくは 9 9 . 9 9 重量 % 以下、更に好ましくは 9 9 . 9 重量 % 以下の範囲である。なお、正孔注入層用溶剤として 2

50

種以上の溶剤を混合して用いる場合には、これらの溶剤の合計がこの範囲を満たすようにする。

【0157】

正孔注入層用組成物の塗布・成膜後、得られた塗膜を乾燥し、正孔注入層用溶剤を除去することにより、正孔注入層3が形成される。成膜の方式は、バターニングが可能な方法であれば、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、スプレーコート法、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、ノズルブリンティング法、オフセット印刷法、エアロゾル法、エアロゾルジェット法等の湿式成膜法が挙げられる。

【0158】

これらの成膜方法の中でも、インクジェット法、ノズルブリンティング法、エアロゾルジェット法が好ましい。これらの成膜方法は版材を使用しないため、正孔注入層用組成物中の正孔注入層用溶剤に版材成分が溶解し、結果的に版材成分が膜中に混入する等の問題が起こらない利点がある。

【0159】

なお、乾燥の手法は例えば、プレート（ホットプレート）上に基板を搭載しそのプレートを介して塗布膜を加熱させるホットプレート方式、前記基板の上面側及び／又は下面側にヒーターを配置し、ヒーターから電磁波（例えば赤外線）を照射して、薄膜を加熱する方式、等を用いることができる。加熱手段は1つでもよく、また2つ以上を任意の組み合わせ及び比率で用いてもよい。

【0160】

なお、正孔注入層3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5nm以上、好ましくは10nm以上、また、通常1000nm以下、好ましくは500nm以下の範囲である。

【0161】

< 4 - 5 . 正孔輸送層 >

正孔輸送層4は、正孔注入層3側から発光層5側へ正孔を輸送する層である。正孔輸送層4を形成する材料としては、上記正孔注入層3に混合して用いてもよい正孔輸送化合物として例示した化合物と同様なものが挙げられる。

【0162】

また、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、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等の高分子材料も用いることができる。なお、正孔輸送層4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。

【0163】

また正孔輸送層4は、その他の層（特に、正孔輸送層4に直接積層する層）の形成に使用する溶剤に溶解しないことが好ましい。

このため、架橋基を有する正孔輸送性化合物を用いたり、架橋基を有する添加物を含有させ、正孔輸送層4の形成後に熱、光などの活性エネルギー線照射により不溶化させたりすることが好ましい。

【0164】

架橋基を有する正孔輸送性化合物は、モノマー、オリゴマー或いはポリマーのいずれであってもよい。架橋基としては、オキセタン、エポキシなどの環状エーテル；ビニル基、トリフルオロビニル基、スチリル基、アクリル基、メタクリロイル、シンナモイル等の不飽和二重結合；ベンゾシクロブタンなどが挙げられる。

架橋基を有する正孔輸送性化合物は、上記の架橋基を、1種のみを有していてもよく、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。

架橋基を有する正孔輸送性化合物の例を挙げると、ピリジン誘導体、ピラジン誘導体、ピリミジン誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、フェナントロリン誘導体、カルバゾール誘導体、フタロシアニン誘導体、ボルフィリン誘導体等の含窒素芳香族化合物誘

10

20

30

40

50

導体；トリフェニルアミン誘導体；シロール誘導体；オリゴチオフェン誘導体、縮合多環芳香族誘導体、金属錯体などが挙げられる。その中でも、ピリジン誘導体、ピラジン誘導体、ピリミジン誘導体、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、フェナントロリン誘導体、カルバゾール誘導体等の含窒素芳香族誘導体；トリフェニルアミン誘導体、シロール誘導体、縮合多環芳香族誘導体、金属錯体などが好ましく、特に、トリフェニルアミン誘導体がより好ましい。

なお、ここで「誘導体」とは当該用語を付された化合物を排除するものではなく、例えば「トリフェニルアミン誘導体」は、トリフェニルアミンと、トリフェニルアミンから誘導して得られる化合物との両方を含むものとする。

【0165】

正孔輸送層4の形成方法は特に限定されるものではなく、上述の材料に応じて適宜選択することができる。例えば湿式成膜法により正孔輸送層4を形成する場合は、上述の材料を適切な溶剤に溶解させた正孔輸送層用組成物を用いて<4-1、本発明の有機電界発光素子の製造方法>で説明した手順で形成することが好ましい。すなわち、形成する有機層が正孔輸送層である場合における本発明の有機電界発光素子の製造方法を用いることが好ましい。

以下、特に湿式成膜法により正孔輸送層4を形成する方法について説明するが、これらの詳細は、先の〔4-4-2、正孔注入層の形成〕の欄で説明した内容と同様である。以下、特に違いがある部分について説明する。

【0166】

湿式成膜法により正孔輸送層4を形成する場合は、上述の材料を適切な溶剤に溶解させて塗布用組成物を調製し、それを用いて成膜工程、乾燥工程を経ることにより形成する。これらの詳細は、先の〔4-4-2、正孔注入層の形成〕の欄で説明した内容と同様である。以下、特に湿式成膜法について説明する。

【0167】

正孔輸送層4を製造するための塗布用組成物に含有させる正孔輸送層用溶剤としては、正孔輸送層4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、前述の正孔輸送性化合物や高分子材料を溶解することが可能なものが好ましい。また、正孔注入層3を溶解しない溶剤を用いることがより好ましい。

【0168】

また、正孔輸送層用溶剤としては、ポリマー、電子受容性化合物、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溶剤が好ましい。

【0169】

正孔輸送層4を製造するための塗布用組成物の塗布・成膜後、得られた塗膜を乾燥し、正孔輸送層用溶剤を除去することにより、正孔輸送層4が形成される。湿式成膜の方式は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されず、〔4-4-2、正孔注入層の形成〕の欄で説明した、いかなる方式も用いることができる。

【0170】

なお、乾燥の手法は、〔4-4-2、正孔注入層の形成〕の欄で説明した手法と同様であれば、他に制限はない。

【0171】

なお、正孔輸送層4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10nm以上、好ましくは30nm以上、また、通常300nm以下、好ましくは100nm以下である。

【0172】

<4-6、発光層>

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6から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。

10

20

30

40

50

【 0 1 7 3 】

〔 4 - 6 - 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。発光材料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。なお、本発明においては、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 6 0 0 0 以下、好ましくは 5 0 0 0 以下、より好ましくは 1 5 0 0 以下の化合物をいう。

10

【 0 1 7 4 】

〔 4 - 6 - 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、或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。

【 0 1 7 5 】

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。

20

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、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。

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。

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。

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、ベンゾチオキサントン誘導体、アザベンゾチオキサントン等が挙げられる。

30

【 0 1 7 6 】

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。

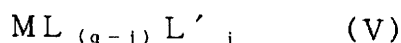
【 0 1 7 7 】

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。

40

【 0 1 7 8 】

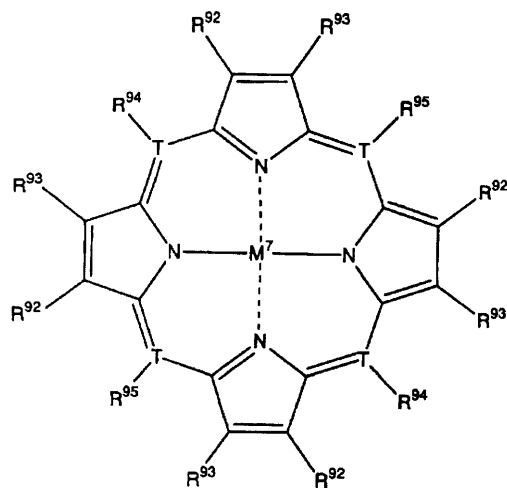
【 化 7 】



{ 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。 }

【 0 1 7 9 】

【化 8】



(VI)

10

{ 式 (V I) 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。 }

【 0 1 8 0 】

以下、まず、式 (V) で表わされる化合物について説明する。

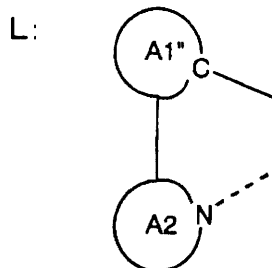
20

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 1 8 1 】

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 9】



30

上記 L の部分構造において、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す。

【 0 1 8 2 】

環 $A1''$ 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。

40

【 0 1 8 3 】

環 $A1''$ 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、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

50

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。

【0184】

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。

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。

10

【0185】

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

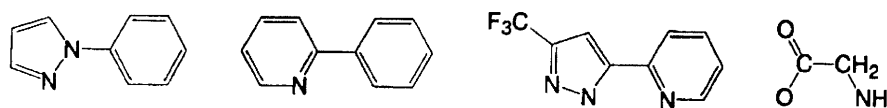
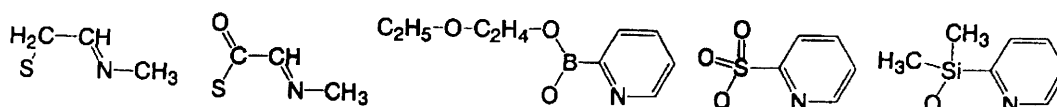
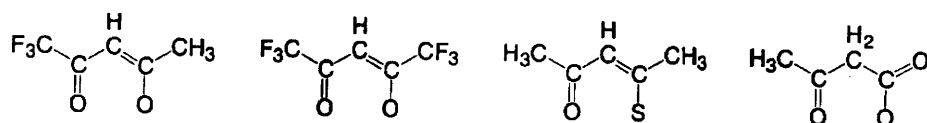
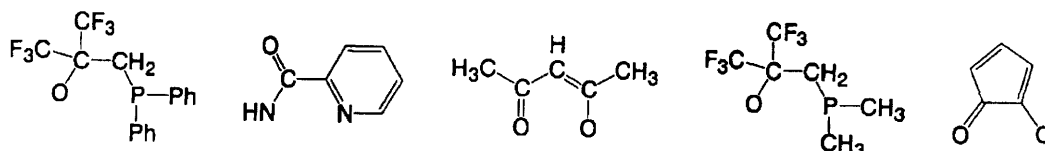
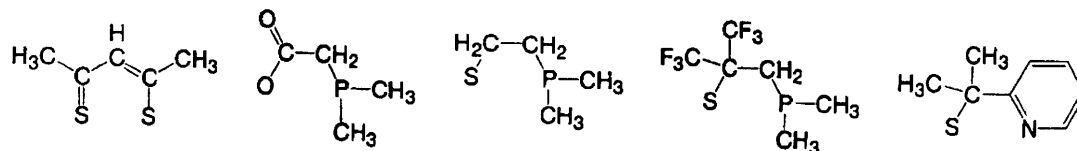
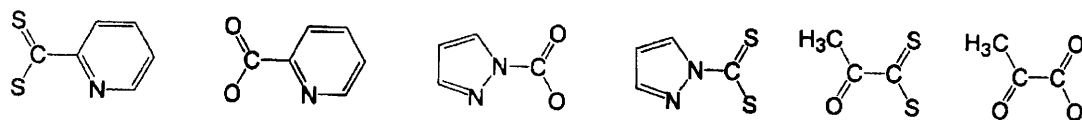
なお、前記置換基は、1 個のみが置換していてもよく、2 個以上が任意の組み合わせ及び比率で置換していてもよい。

【0186】

また、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 0】

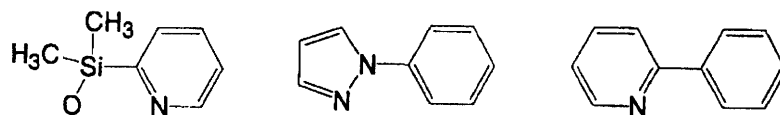
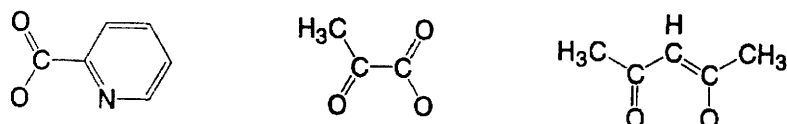
L' :



【 0 1 8 7 】

中でも、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。

【化 1 1】

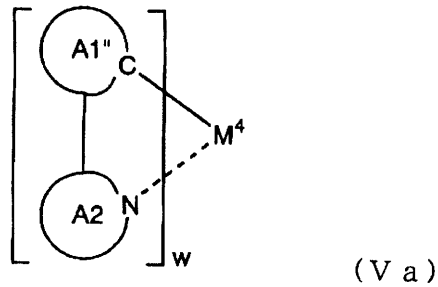


【 0 1 8 8 】

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 1 8 9 】

【化 1 2】



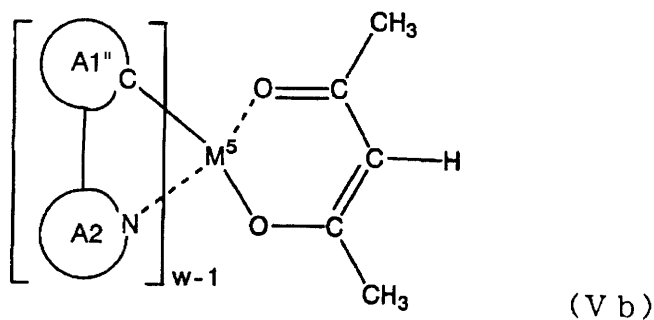
【 0 1 9 0】

10

{ 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 1 9 1】

【化 1 3】



20

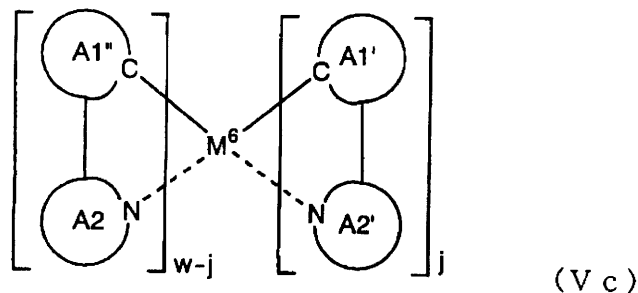
【 0 1 9 2】

{ 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 1 9 3】

【化 1 4】

30



【 0 1 9 4】

40

{ 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 1 9 5】

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 1 9 6】

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

50

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。

【0197】

上記式 (V a)、(V b) 及び (V c) 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

【0198】

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。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は、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。

20

【0199】

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 A 1'' が有する置換基と環 A 2 が有する置換基とが結合するか、又は、環 A 1' が有する置換基と環 A 2' が有する置換基とが結合するかして、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。

【0200】

上述した置換基の中でも、環 A 1''、環 A 1'、環 A 2 及び環 A 2' 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 A 1''、環 A 1'、環 A 2 及び環 A 2' 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。

30

【0201】

また、式 (V a)、(V b) 及び (V c) における $M^4 \sim M^6$ 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。

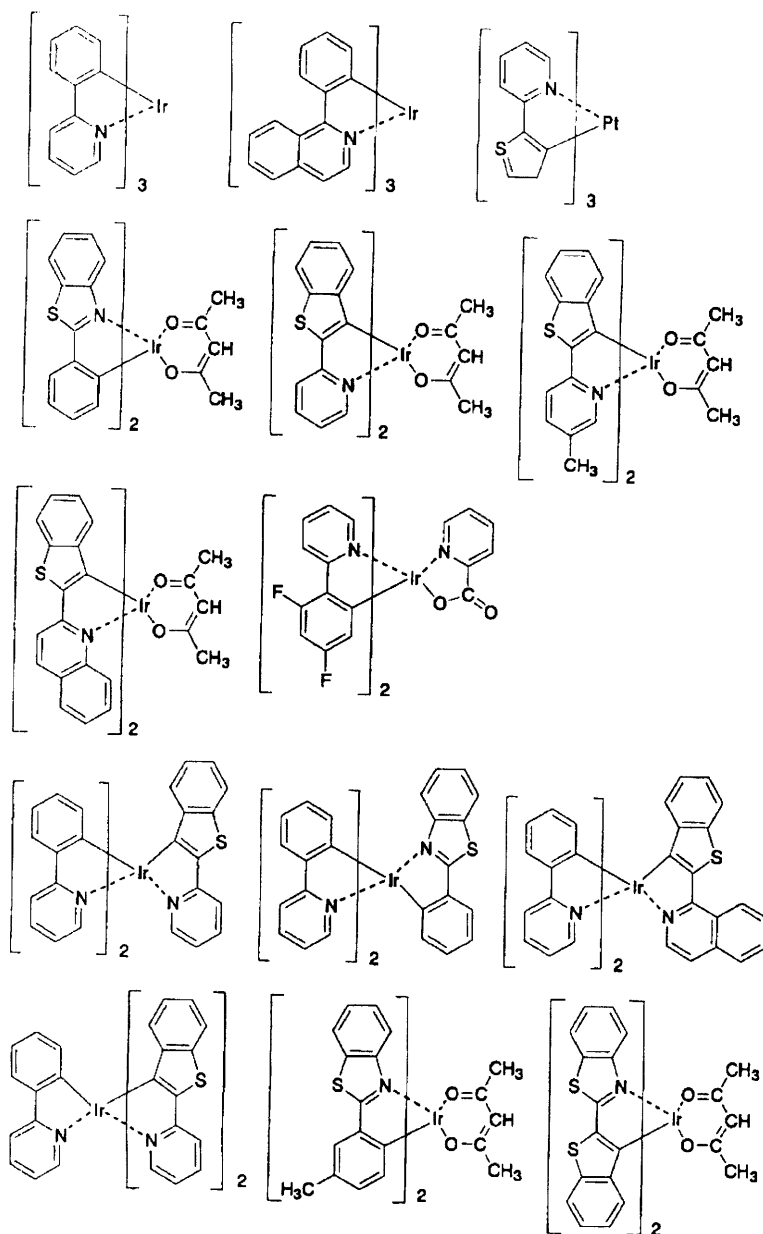
【0202】

上記式 (V)、(V a)、(V b) 及び (V c) 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。

40

【0203】

【化 1 5】



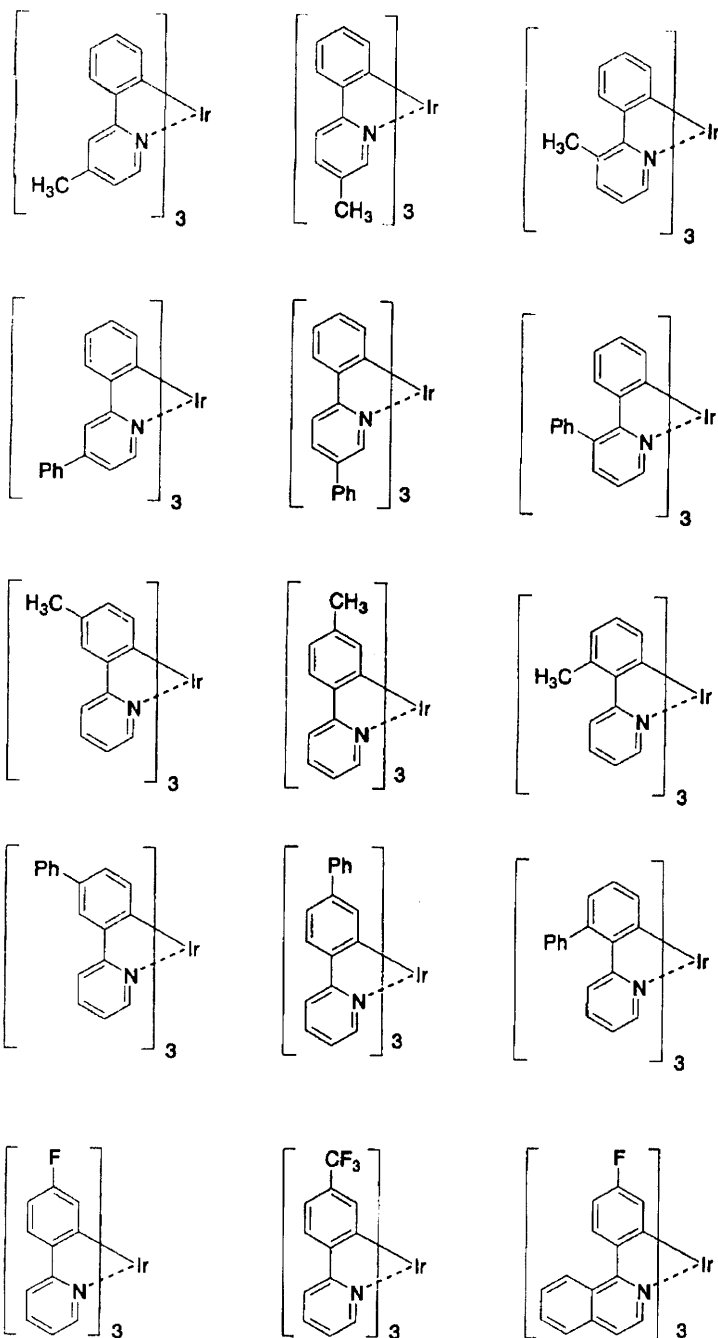
10

20

30

【 0 2 0 4】

【化 16】



10

20

30

【0205】

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

【0206】

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。

【0207】

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、特に好ましくは、白金、パラジウム等の2価の金属が挙げられる。

50

【0208】

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良い。

【0209】

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良い。

10

【0210】

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。

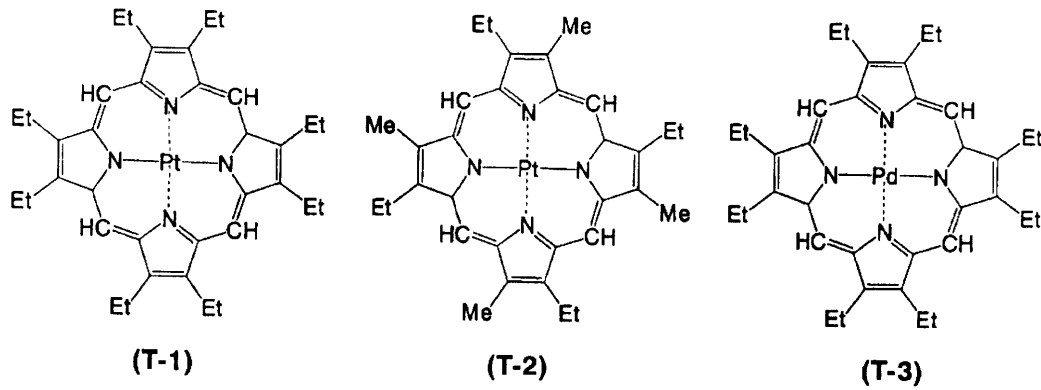
【0211】

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。

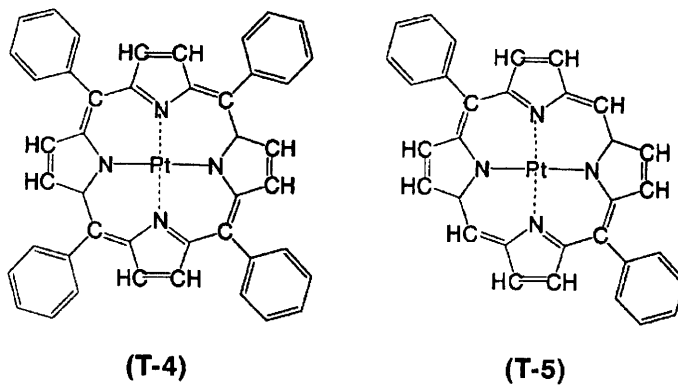
20

【0212】

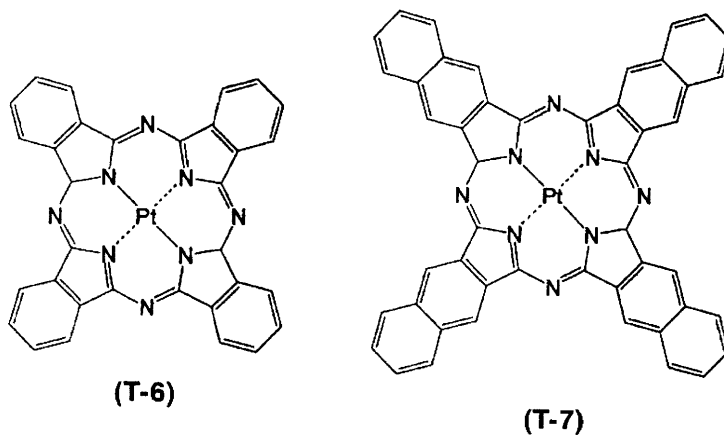
【化 1 7】



10



20



30

【 0 2 1 3 】

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、或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。

40

【 0 2 1 4 】

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合わせ及び比率で併用してもよい。

【 0 2 1 5 】

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

50

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。

【0216】

(4-6-1-2. 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〔4-4-1-3. 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'-スピロピ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。

10

20

【0217】

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。

【0218】

(4-6-1-3. 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。

30

40

【0219】

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。

【0220】

(4-6-2. 発光層の形成)

上記発光層 5 の形成方法は特に限定されるものではなく、上述の材料に応じて適宜選択

50

することができ、例えば湿式成膜法、真空蒸着法が挙げられる。湿式成膜法により発光層 5 を形成する場合は、上述の材料を適切な溶剤に溶解させた発光層用組成物を用いて < 4 - 1 . 本発明の有機電界発光素子の製造方法 > で説明した手順で形成することが好ましい。すなわち、形成する有機層が発光層である場合における本発明の有機電界発光素子の製造方法を用いることが好ましい。

以下、特に湿式成膜法により発光層 5 を形成する方法について説明するが、外縁規定膜を形成する手順までは同様なので、有機層である発光層 5 を形成する部分のみ説明する。

【 0 2 2 1 】

発光層 5 を製造するための塗布用組成物に含有させる発光層用溶剤としては、発光層 5 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、前述の発光材料、正孔輸送性化合物、及び、電子輸送性化合物を溶解することが可能なものが好ましい。具体的な溶解性としては、常温・常圧下で、発光材料、正孔輸送性化合物、あるいは電子輸送性化合物を、通常 0 . 0 1 重量 % 以上、中でも 0 . 0 5 重量 % 以上、特に 0 . 1 重量 % 以上溶解することが好ましい。発光層用溶剤の好適な例は、上述した〔 4 - 4 - 2 . 正孔注入層の形成〕の欄で説明した溶剤と同様である。

10

【 0 2 2 2 】

発光層 5 を製造するための塗布用組成物に対する発光層用溶剤の比率は、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 . 0 1 重量 % 以上、好ましくは 0 . 1 重量 % 以上、より好ましくは 0 . 5 重量 % 以上、また、通常 7 0 重量 % 以下、好ましくは 6 0 重量 % 以下、更に好ましくは 5 0 重量 % 以下の範囲である。なお、発光層用溶剤として 2 種以上の溶剤を混合して用いる場合には、これらの溶剤の合計がこの範囲を満たすようにする。

20

【 0 2 2 3 】

発光層 5 を製造するための湿式成膜法の方式は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されず、例えば上記〔 4 - 4 - 2 . 正孔注入層の形成〕の欄で説明した、いかなる方式も用いることができる。なお、乾燥の手法についても、〔 4 - 4 - 2 . 正孔注入層の形成〕の欄で説明した手法と同様とすることができ、他に制限はない。

【 0 2 2 4 】

なお、発光層 5 は単一の層からなる構成としてもよいが、複数の層が積層された構成としてもよい。後者の場合、複数の層は同一の材料からなる層であってもよいが、異なる材料からなる層であってもよい。

30

【 0 2 2 5 】

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 3 n m 以上、好ましくは 5 n m 以上、また、通常 2 0 0 n m 以下、好ましくは 1 0 0 n m 以下の範囲である。発光層 5 の膜厚が、薄すぎると発光層に欠陥が生じる可能性があり、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。

【 0 2 2 6 】

< 4 - 7 . 陰極 >

陰極 6 は、発光層 5 側の層に電子を注入する役割を果たすものである。陰極 6 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 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。

40

【 0 2 2 7 】

陰極 6 の膜厚は、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 6 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、素子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

50

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。

【０２２８】

< ４ - ８ . その他の層 >

以上、図１に示す層構成の有機電界発光素子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、陽極２と陰極６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。

【０２２９】

例えば図２に示すように、有機電界発光素子１０ｂとして、発光層５と陰極６との間に電子注入層７及び電子輸送層８を有する構成等とすることもできる。なお、図２においては、図１と同様の構成要素について同一の符号を付して表わし、その説明は省略する。また、例えば図３に示すように、有機電界発光素子１０ｃとして、第１電荷輸送層を正孔注入層３とし、第２電荷輸送層を電子阻止層９とした構成等も可能である。なお、図３においては、図１及び図２と同様の構成要素について同一の符号を付して表わし、その説明は省略する。

10

【０２３０】

また例えば基板の上の層の天地を逆転させ、陰極から積層してもよい。この場合、例えば図４に示すように、有機電界発光素子１０ｄは、基板１の上に、陰極６、電子注入層７、電子輸送層８、発光層５、及び陽極２を有する構成等とすることができる。なお、図４においては、図１～図３と同様の構成要素について同一の符号を付して表わし、その説明は省略する。

20

【０２３１】

〔４ - ８ - １ . 電子輸送層〕

電子輸送層８は、素子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６から注入された電子を効率よく発光層５の方向に輸送することができる化合物より形成される。

【０２３２】

電子輸送層８に用いられる電子輸送性化合物としては、通常、陰極６又は後述する電子注入層７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。

30

40

【０２３３】

電子輸送層８の形成方法に制限はなく、例えば湿式成膜法（電子輸送層用の材料を溶剤に溶解した組成物を用いて< ４ - １ . 本発明の有機電界発光素子の製造方法 > で説明した手順）により形成してもよいが、真空蒸着法により形成することが特に好ましい。

電子輸送層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。

【０２３４】

〔４ - ８ - ２ . 電子阻止層〕

50

電子阻止層 9 は、発光層 5 から移動してくる電子が正孔注入層 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、正孔注入層 3 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。

【0235】

電子阻止層 9 に求められる特性としては、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、本発明において、発光層 5 を湿式成膜法で作製する場合には、電子阻止層 9 に湿式成膜の適合性があることが好ましい。このような電子阻止層 9 に用いられる材料として、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 号公報記載）等が挙げられる。なお、電子阻止層 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。

10

【0236】

電子阻止層 9 の形成方法に制限はない。例えば湿式成膜法（電子阻止層用の材料を溶剤に溶解した組成物を用いて<4-1. 本発明の有機電界発光素子の製造方法>で説明した手順）により形成してもよく、またその他の方法で正孔注入層 3 等の上に積層することにより形成してもよい。

20

【0237】

〔4-8-3. 電子注入層〕

電子注入層 7 は、陰極 6 から注入された電子を効率良く発光層 5 へ注入する役割を果たす。電子注入を効率よく行なうため、電子注入層 7 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。

【0238】

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ブする（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。

30

なお、電子注入層 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。

【0239】

電子注入層 7 の形成方法に制限はない。例えば湿式成膜法（電子注入層用の材料を溶剤に溶解した組成物を用いて<4-1. 本発明の有機電界発光素子の製造方法>で説明した手順）により形成してもよく、またその他の方法で発光層 5 上に積層することにより形成することができる。

40

【0240】

〔4-8-4. 正孔阻止層〕

また、例えば、発光層 5 と電子輸送層 8 との間に、正孔阻止層を設けてもよい。正孔阻止層は、発光層 5 の上に、発光層 5 の陰極 6 側の界面に接するように積層される層である。この正孔阻止層は、陽極 2 から移動してくる正孔が陰極 6 に到達するのを阻止する役割と、陰極 6 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。

【0241】

正孔阻止層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

50

位 (T 1) 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 1 1 - 2 4 2 9 9 6 号公報) 、 3 - (4 - ビフェニルイル) - 4 - フェニル - 5 (4 - t e r t - 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 - 4 1 7 5 9 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 1 0 - 7 9 2 9 7 号公報) などが挙げられる。更に、国際公開第 2 0 0 5 - 0 2 2 9 6 2 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、正孔阻止層の材料として好ましい。なお、正孔阻止層の材料は、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。

10

【 0 2 4 2 】

正孔阻止層の形成方法に制限はなく、例えば湿式成膜法 (正孔阻止層用の材料を溶剤に溶解した組成物を用いて < 4 - 1 . 本発明の有機電界発光素子の製造方法 > で説明した手順) により形成してもよいが、真空蒸着法で形成することが特に好ましい。

正孔阻止層の膜厚は、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 0 . 3 nm 以上、好ましくは 0 . 5 nm 以上、また、通常 1 0 0 nm 以下、好ましくは 5 0 nm 以下である。

20

【 0 2 4 3 】

[4 - 8 - 5 . その他]

陰極 6 と発光層 5 又は電子輸送層 8 との界面に、例えばフッ化リチウム (L i F) 、フッ化マグネシウム (M g F ₂) 、酸化リチウム (L i ₂ O) 、炭酸セシウム (I I) (C s C O ₃) 等で形成された極薄絶縁膜 (0 . 1 ~ 5 nm) を挿入することも、素子の効率を向上させる有効な方法である (A p p l i e d P h y s i c s L e t t e r s , 1 9 9 7 年 , V o l . 7 0 , p p . 1 5 2 ; 特開平 1 0 - 7 4 5 8 6 号公報 ; I E E E T r a n s a c t i o n s o n E l e c t r o n D e v i c e s , 1 9 9 7 年 , V o l . 4 4 , p p . 1 2 4 5 ; S I D 0 4 D i g e s t , p p . 1 5 4 等参照) 。

30

【 0 2 4 4 】

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。

【 0 2 4 5 】

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 I T O 、陰極が A l 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 (V ₂ O ₅) 等からなる電荷発生層 (C a r r i e r G e n e r a t i o n L a y e r : C G L) 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。

40

【 0 2 4 6 】

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。

【 0 2 4 7 】

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良い。

【 0 2 4 8 】

[5 . 画像表示デバイス]

本発明の画像表示装置は、本発明の有機電界発光素子を集合させ、画像を表示すること

50

を特徴とする。上記有機電界発光素子を用いていることから、色ムラ等がなく、発光領域及び非発光領域の境界が明瞭な画像表示装置とすることができるという利点を有する。

中でも、本発明の有機電界発光素子の製造方法において、形成される有機層が正孔注入層である場合、外縁規定膜の形成が容易であるにもかかわらず十分な効果を得ることができるため、特に好ましく画像表示デバイスがえられる。

【0249】

このような有機電界発光素子を備えた画像表示デバイスとしては、例えばパッシブマトリクス駆動有機電界発光ディスプレイ及び／またはアクティブマトリクス駆動有機電界発光ディスプレイを用いたテレビ、携帯電話用モニタ、携帯端末用モニタ、PC用モニタ、公衆向け情報表示装置等とすることができる。

10

【0250】

[6. 機能膜がにじみなく得られるメカニズム]

本発明の機能膜の製造方法に依れば、機能膜の材料を基材上にパターン塗布をする際に、本発明の外縁規定膜形成用組成物をパターン境界外部に塗布しておくことで、塗布パターン外縁部でのにじみが抑制され、安定したパターン形状が得られる。なぜ、斯かる効果が得られるかは、以下のように推測される。

【0251】

界面活性剤を含有していない溶液を塗布した場合、液膜の乾燥の進行とともに膜表面に発生する表面張力の不均一に起因するマランゴニ流が発生し、それが主たる原因となって流動が誘発され、塗布した領域から塗れ広がりが起こると考えられている。

20

通常、液膜はパターン外縁部から乾燥が進行するため、パターン内部に正確に塗布しても、パターンの外部に塗れ広がりという課題を有していた。

【0252】

一方、界面活性剤を含有する溶液を塗布した場合、液膜の外縁部において界面活性剤が基材に付着することで、液膜の基材への接触角が増大し、塗れ広がりが抑制されと考えられる。

本発明の外縁規定膜形成用組成物は、界面活性剤を含有するため、パターンの境界外部に塗布すると、パターンを縁取るように安定した外縁部を有する外縁規定膜を形成することができる。

【0253】

30

さらには、パターン内部に機能膜形成用組成物（界面活性剤を含有しない溶液）を塗布すると、パターン境界外部には安定した外縁部を有する界面活性剤を含有した外縁規定膜が存在するため、パターン外縁部における機能膜形成用組成物の基材への接触角が増大し、塗れ広がりが抑制され、にじみのない機能膜（安定したパターン外縁部を有する機能膜）を得ることができると考えられる。

【0254】

また、この効果は外縁規定膜の乾燥の状態には大きく依存せず、何れも効果が得られる。寧ろ、外縁規定膜がパターン境界外部に安定した外縁部を有するほど、高い効果が得られるものと考えられる。

【0255】

40

従って、斯かる外縁規定膜を形成すればその形成方法に制限はないが、中でも界面活性剤の濃度が0.001重量%以上0.1重量%以下の溶液を塗布することによって外縁規定膜を形成することが好ましい。

塗布法はコスト面でも有利であるし、また、上記濃度範囲だと基材に対する接触角が高く、安定した外縁部を有する外縁規定膜が得られるためである。

【0256】

ここで、機能膜をにじみなく形成するために、機能膜形成用組成物に界面活性剤を含有させることも考えられる。しかし、機能膜はその性質上、なるべく不純物を含有しない方が好ましい。本発明の機能膜の製造方法は、このような高純度な機能膜が要求される場合には、特に好ましく適用できる。

50

【 0 2 5 7 】

[7 . 本発明の利点]

本発明の外縁規定膜形成用組成物、及びそれを用いた機能膜の製造方法によれば、基材上に塗布された機能膜のパターン外縁部での塗れ広がり（にじみ）が抑制され、安定したパターン形状を得ることができる。本発明は、機能膜に界面活性剤が含有しないほうが好ましいときに、特に有効である。

【 0 2 5 8 】

また本発明を、有機電界発光素子を構成する有機層の形成に適用すれば、複雑で高コストなプロセスを用いることなく、ムラが少ない均一な発光パターンが実現できる。

【実施例】

10

【 0 2 5 9 】

以下、実施例を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。なお、以下の実施例は本発明を詳細に説明するために示すものであり、本発明はその趣旨に反しない限り以下の実施例に制限されるものではない。

【 0 2 6 0 】

[実施例 1]

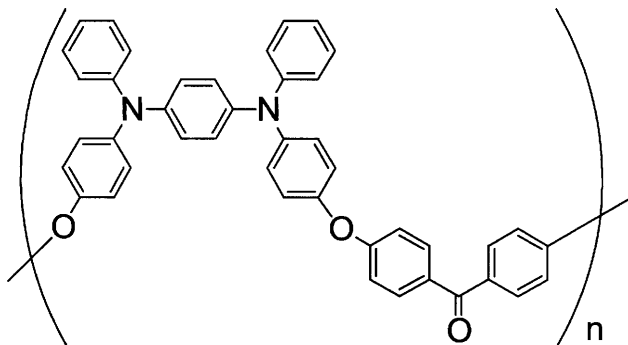
(機能膜形成用組成物)

機能膜形成用塗布液として、下記式 (2) の芳香族アミノ基を有する高分子化合物を、固形分濃度 2 重量 % となるように安息香酸エチルに溶解させた。次いで、下記式 (3) の電子受容性化合物を、固形分濃度 0 . 8 重量 % となるように上述の溶液に溶解させ、孔径 0 . 2 μm の P T F E (テフロン (登録商標)) 製フィルタでろ過を行い、得られた溶液を使用した。

20

【 0 2 6 1 】

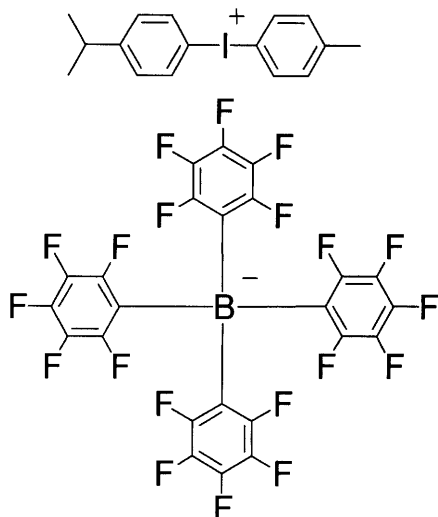
【 化 1 8 】



(2)

30

【 化 1 9 】



(3)

40

【 0 2 6 2 】

50

(外縁規定膜形成用組成物)

機能膜の外縁規定膜形成用組成物として、パーフルオロ基含有界面活性剤(AGCセイミケミカル製 S-393)を、濃度0.1重量%となるように安息香酸エチルに溶解させた。

洗浄したガラス基材上での外縁規定膜形成用組成物の接触角を測定したところ、36.8°であり、液滴の外縁部はほとんど流動せず安定していた。

【0263】

(境界形成テスト)

次に、洗浄したガラス基材上に、上記の外縁規定膜形成用組成物0.5μL(マイクロリットル)を孔径約500μmのノズルから吐出して塗布し、続けて上記の機能膜形成用塗布液0.5μLを外縁規定膜に隣接して同様に塗布して、塗布後1分の時点での両塗布液膜の境界の状態を確認した。各液膜の中心点間距離は約2mmとした。

5組の塗布膜についての観察の結果、4組については、塗布膜が混合せず、外縁規定膜に接触した機能膜の外縁部は安定して保たれていた。一方で、外縁規定膜に接触していない機能膜の外縁部は、ノズルを用いて塗布を行った時点から流動してにじんだ。

【0264】

[実施例2]

外縁規定膜形成用組成物が含有する界面活性剤の濃度を0.01重量%とした以外は、実施例1と同様にして、接触角の測定と境界形成テストを行った。

外縁規定膜形成用組成物のガラス基材に対する接触角は、45.0°であり、液滴の外縁部はほとんど流動せず安定していた。

5組の塗布膜についての境界形成テストの結果、混合は1組も見られず、外縁規定膜に接触した機能膜の外縁部は安定して保たれていた。

【0265】

[実施例3]

外縁規定膜形成用組成物が含有する界面活性剤の濃度を0.005重量%とした以外は、実施例1と同様にして、接触角の測定と境界形成テストを行った。

外縁規定膜形成用組成物のガラス基材に対する接触角は、36.8°であり、液滴の外縁部はほとんど流動せず安定していた。

5組の塗布膜についての境界形成テストの結果、混合は1組も見られず、外縁規定膜に接触した機能膜の外縁部は安定して保たれていた。

【0266】

[実施例4]

外縁規定膜形成用組成物が含有する界面活性剤の濃度を0.001重量%とした以外は、実施例1と同様にして、接触角の測定と境界形成テストを行った。

外縁規定膜形成用組成物のガラス基材に対する接触角は、27.0°であり、液滴の外縁部はほとんど流動せず安定していた。

5組の塗布膜についての境界形成テストの結果、混合は1組も見られず、外縁規定膜に接触した機能膜の外縁部は安定して保たれていた。

【0267】

[実施例5]

外縁規定膜形成用組成物が含有する界面活性剤を、ポリシロキサン構造をもつ界面活性剤(ビックミー・ジャパン製 BYK(登録商標)-333)とし、濃度を0.1重量%とした以外は、実施例1と同様にして、接触角測定と境界形成テストを行った。

外縁規定膜形成用組成物のガラス基材に対する接触角は、27.4°であり、液滴の外縁部はほとんど流動せず安定していた。

5組の塗布膜についての境界形成テストの結果、3組が混合を起こさず、これらの組においては、外縁規定膜に接触した機能膜の外縁部は安定して保たれていた。

【0268】

[実施例6]

10

20

30

40

50

外縁規定膜形成用組成物が含有する界面活性剤の濃度を0.01重量%とした以外は、実施例5と同様にして、接触角の測定と境界形成テストを行った。

外縁規定膜形成用組成物のガラス基材に対する接触角は、27.7°であり、液滴の外縁部はほとんど流動せず安定していた。

5組の塗布膜についての境界形成テストの結果、混合は1組も見られず、外縁規定膜に接触した機能膜の外縁部は安定して保たれていた。

【0269】

[実施例7]

外縁規定膜形成用組成物が含有する界面活性剤の濃度を0.005重量%とした以外は、実施例5と同様にして、接触角の測定と境界形成テストを行った。

外縁規定膜形成用組成物のガラス基材に対する接触角は、26.2°であり、液滴の外縁部はほとんど流動せず安定していた。

5組の塗布膜についての境界形成テストの結果、混合は1組も見られず、外縁規定膜に接触した機能膜の外縁部は安定して保たれていた。

【0270】

[実施例8]

外縁規定膜形成用組成物が含有する界面活性剤の濃度を0.001重量%とした以外は、実施例5と同様にして、接触角の測定と境界形成テストを行った。

外縁規定膜形成用組成物のガラス基材に対する接触角は、18.0°であり、液滴の外縁部はほとんど流動せず安定していた。

5組の塗布膜についての境界形成テストの結果、混合は1組も見られず、外縁規定膜に接触した機能膜の外縁部は安定して保たれていた。

【0271】

[比較例1]

界面活性剤を含有しない安息香酸エチルを外縁規定膜形成用組成物として用いたこと以外は、実施例1と同様にして、接触角の測定と機能膜との境界形成テストを行った。

外縁規定膜形成用組成物のガラス基材に対する接触角は4.0°であった。接触角が小さいために、塗れ広がりが起こり、外縁規定膜の外縁部自体が安定しなかった。

5組の塗布膜についての境界形成テストの結果、全ての組において混合が発生し、機能膜の外縁部形状の安定化が見られなかった。

【0272】

[結果]

これらの実施例、比較例の結果を下記表にまとめる。

【表1】

・表1

	界面活性剤	界面活性剤濃度 [重量%]	接触角 [deg]	5組中、機能膜との境界が 安定・保持された組の数
実施例1	S-393	0.1	36.8	4
実施例2	S-393	0.01	45.0	5
実施例3	S-393	0.005	36.8	5
実施例4	S-393	0.001	27.0	5
実施例5	BYK-333	0.1	27.4	3
実施例6	BYK-333	0.01	27.7	5
実施例7	BYK-333	0.005	26.2	5
実施例8	BYK-333	0.001	18.0	5
比較例1	なし	—	4.0	0

【産業上の利用可能性】

【0273】

本発明は、機能膜を用いる分野に広く応用することができ、具体的には、エネルギー変換膜（光電変換膜、電界発光膜）、電荷伝導・絶縁膜（電極、正孔輸送層、電荷注入層、電気絶縁膜、電気抵抗膜）、光学膜（偏向フィルター膜、カラーフィルター膜、光遮断膜（マスク））、保護膜、平滑化膜、接着膜等、特定の機能を発現することを目的とする膜を用いる技術分野に広く用いることができる。中でも、有機電界発光素子を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、複写機的光源、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】

10

【0274】

【図1】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2】本発明の有機電界発光素子の構造の別の例を模式的に示す断面図である。

【図3】本発明の有機電界発光素子の構造の更に別の例を模式的に示す断面図である。

【図4】本発明の有機電界発光素子の構造の更に別の例を模式的に示す断面図である。

【図5】パターン、パターン外縁部、パターン境界、パターン境界外部、及びパターン外部を説明するための模式的な平面図である。

【符号の説明】

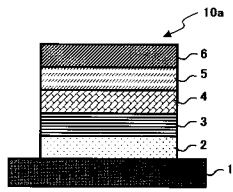
【0275】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 陰極
- 7 電子注入層
- 8 電子輸送層
- 9 電子阻止層
- 10a ~ 10d 有機電界発光素子
- 100 パターン
- 101 パターン外縁部
- 102 パターン境界外部
- 103 パターン外部

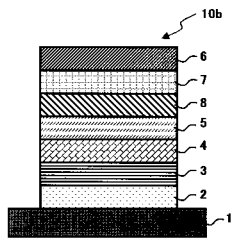
20

30

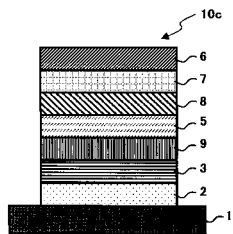
【図 1】



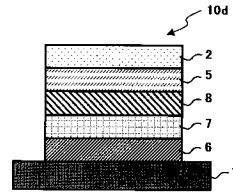
【図 2】



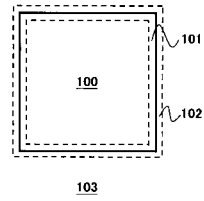
【図 3】



【図 4】



【図 5】



要解决的问题：提供一种材料和工艺，用于消除图案化功能膜上的复杂和受约束的工艺，并且以简单的配置以低成本指定图案化功能膜中的外边缘的位置，并且进一步使用这些材料以低成本提供高性能的有机电致发光元件。解决方案：用于形成外边缘指定膜的组合物形成在功能膜的邻接位置，以构成功能膜的外边缘，其中该组合物包括表面活性剂和溶剂。Z