

(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2011-146307

(P2011-146307A)

(43) 公開日 平成23年7月28日 (2011.7.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 5 B 33/26 (2006.01)	H O 5 B 33/26	Z 3 K 1 0 7
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14	A 4 J 0 3 2
C O 8 G 61/12 (2006.01)	H O 5 B 33/22	D
	C O 8 G 61/12	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2010-7301 (P2010-7301)	(71) 出願人	000002093
(22) 出願日	平成22年1月15日 (2010.1.15)		住友化学株式会社
			東京都中央区新川二丁目27番1号
		(74) 代理人	100081422
			弁理士 田中 光雄
		(74) 代理人	100101454
			弁理士 山田 卓二
		(74) 代理人	100122297
			弁理士 西下 正石
		(72) 発明者	山内 掌吾
			茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社
			内
		Fターム (参考)	3K107 AA01 BB01 CC02 CC12 DD29
			DD44Y DD45Y DD71 DD79 FF14
			4J032 BA02 BA12 BA20 BB01 BB03
			BB06 CA43 CG03

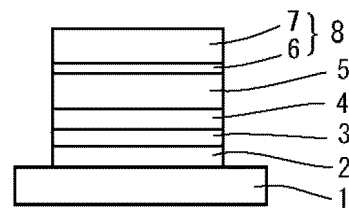
(54) 【発明の名称】 高分子発光素子

(57) 【要約】

【課題】 高分子発光素子について、低電圧で駆動した場合の輝度を向上させること。

【解決手段】 陰極と、陽極と、該陰極と該陽極との間に、高分子化合物を含む機能層及び有機高分子発光化合物を含む発光層とを有する高分子発光素子であって、該陰極が該発光層側から順に第1電極層及び第2電極層を有し、該第1電極層が、第1の材料と第2の材料とを含み、該第1の材料が、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、フッ化ルビジウム及びアルカリ金属の炭酸化物からなる群から選ばれる1種以上の化合物を含む材料であり、該第2の材料が、該第1の材料に対して還元作用を奏する物質である、高分子発光素子。

【選択図】 図1



【技術分野】

【0001】

本発明は、高分子発光素子に関し、特に低電圧で駆動した場合の輝度が高い高分子発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機発光素子は、陰極と、陽極と、該陰極及び該陽極の間に配置される有機発光化合物を含む層とを、有して構成される素子である。有機発光素子においては、有機発光化合物中で、陰極から供給される電子と陽極から供給される正孔とが結合し、該結合により発光が生ずる。そして、そのことにより発生するエネルギーは、光として素子の外部へ取り出される。

10

【0003】

有機発光素子の例として、上記有機発光化合物が有機高分子発光化合物から成るもの（以下、「高分子発光素子」と呼ぶ。）が知られている。高分子発光素子は、湿式塗布により簡便に発光層を形成することが出来るので、大面積化や低コスト化を図るために有利である。

【0004】

有機発光素子の分野では、駆動電圧を下げ、また輝度を向上させることが課題とされており、その課題を解決するためには、電子の注入効率を向上させることが有効である。

【0005】

20

従来から、電子を発光層に注入し易くすることを目的として、様々な陰極の構造が検討されている。例えば、特許文献1には、有機発光素子に用いる陰極を、金属化合物層及び金属層を有する2層構造にすることが記載されている。金属化合物としてはフッ化リチウムが用いられ、金属としてはアルミニウムが用いられている。

【0006】

また、特許文献2には、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の金属化合物と還元剤とが還元反応して形成された還元反応部と、該還元反応部上に設けられた透明導電膜とを、有する陰極が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0007】

【特許文献1】特開平10-74586号公報

【特許文献2】特開2004-311403

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、これら従来の陰極の構造を用いた高分子発光素子は、特に低電圧で駆動した場合の輝度が十分でないという問題がある。

【0009】

本発明の目的は、低電圧で駆動した場合に、高い輝度を示す高分子発光素子を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

即ち、本発明は、陰極と、陽極と、該陰極と該陽極との間に、高分子化合物を含む機能層及び有機高分子発光化合物を含む発光層とを有する高分子発光素子であって、

該陰極が該発光層側から順に第1電極層及び第2電極層を有し、

該第1電極層が、第1の材料と第2の材料とを含み、

該第1の材料が、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、フッ化ルビジウム及びアルカリ金属の炭酸化物からなる群から選ばれる1種以上の化合物を含む材料であり、

50

該第 2 の材料が、該第 1 の材料に対して還元作用を奏する物質である、高分子発光素子を提供する。

【 0 0 1 1 】

ある一形態においては、前記第 1 電極層が、第 1 の材料と第 2 の材料とからなる。

【 0 0 1 2 】

ある一形態においては、前記第 1 の材料がフッ化ナトリウム又はフッ化カリウムであり、前記第 2 の材料がマグネシウム、カルシウム又はアルミニウムである。

【 0 0 1 3 】

ある一形態においては、前記第 1 の材料がフッ化ナトリウムであり、前記第 2 の材料がマグネシウムである。

【 0 0 1 4 】

ある一形態においては、前記第 1 の材料が炭酸ナトリウム又は炭酸カリウムであり、前記第 2 の材料がマグネシウム、カルシウム又はアルミニウムである。

【 0 0 1 5 】

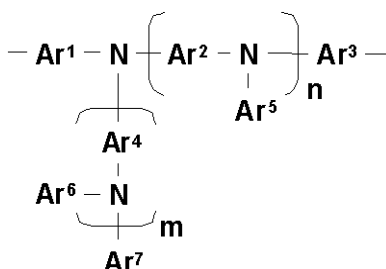
ある一形態においては、前記第 1 電極層中に含まれる全ての材料のモル数の合計に対する前記第 2 の材料のモル数の割合が、0.20 より大きく 0.60 以下である。

【 0 0 1 6 】

ある一形態においては、前記機能層が、式

【 0 0 1 7 】

【化 1】



(1)

【 0 0 1 8 】

(式中、Ar¹、Ar²、Ar³及びAr⁴は、同一又は相異なり、置換基を有していてもよいアリーレン基又は置換基を有していてもよい2価の複素環基を表し、Ar⁵、Ar⁶及びAr⁷は置換基を有していてもよいアリアル基又は置換基を有していてもよい1価の複素環基を表し、n及びmは、同一又は相異なり、0又は1を表す。nが0の場合、Ar¹に含まれる炭素原子とAr³に含まれる炭素原子とが、直接結合し、又は、酸素原子若しくは硫黄原子を介して結合してもよい。)

【 0 0 1 9 】

で示される繰り返し単位を有する高分子化合物を含む。

【 0 0 2 0 】

ある一形態においては、前記第2電極層が銀からなる。

【発明の効果】

【 0 0 2 1 】

本発明の高分子発光素子は、発光を開始する駆動電圧が低く、低電圧で駆動した場合にも高輝度で発光するため、工業的に極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 2 】

【図 1】本発明の一実施形態である有機エレクトロルミネッセンス素子（有機 EL 素子）の構造を示す模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 3 】

1. 素子の構造

本発明の高分子発光素子は、陰極と、陽極と、該陰極と該陽極との間に有機高分子発光化合物を含む発光層を有する。そして、該陰極と該陽極との間には少なくとも一つの機能層を更に有する。

【0024】

機能層としては、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、正孔ブロック層、インターレイヤー等があげられる。例えば、 1000 cd/m^2 の輝度で発光する際の駆動電圧を低くする観点、及び輝度半減寿命を長くする観点からは、高分子発光素子が、陽極と発光層との間に機能層を有することが好ましく、その機能層は正孔輸送層であることがより好ましい。その場合は、正孔輸送層に含まれる正孔輸送化合物は式(1)で示される繰り返し単位を有する有機高分子化合物であることが好ましい。

10

【0025】

本発明の高分子発光素子は、上記の通り、陰極および陽極を有し、それらの間に少なくとも機能層及び発光層を有するが、これらに加えて、さらに任意の構成要素を備える事が出来る。

【0026】

例えば、機能層が正孔輸送層で有る場合、陽極と正孔輸送層との間には任意に正孔注入層を有する事ができ、さらに、発光層と正孔注入層(正孔注入層が存在する場合)又は陽極(正孔注入層が存在しない場合)との間に任意にインターレイヤーを有する事ができる。

20

【0027】

一方、陰極と発光層との間には任意に電子注入層を有する事ができ、さらに、発光層と電子注入層(電子注入層が存在する場合)又は陰極(電子注入層が存在しない場合)との間に電子輸送層、正孔ブロック層のうちの1層以上を有する事ができる。

【0028】

ここで、陽極は、正孔注入層、正孔輸送層、インターレイヤー、発光層等に正孔を供給するものであり、陰極は、電子注入層、電子輸送層、正孔ブロック層、発光層等に電子を供給するものである。

【0029】

発光層とは、電界を印加した際に、陽極側に隣接する層より正孔を注入される事ができ、陰極側に隣接する層より電子を注入される事ができる機能、注入された電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる機能、電子と正孔の結合の場を提供し、これを発光につなげる機能を有する層をいう。

30

【0030】

電子注入層は陰極から電子を注入される機能を有する層をいう。電子輸送層は、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を堰き止める機能のいずれかを有する層をいう。また、正孔ブロック層とは、主に陽極から注入された正孔を堰き止める機能を有し、さらに必要に応じて陰極から電子を注入される機能、電子を輸送する機能のいずれかを有する層をいう。

【0031】

正孔注入層は陽極から正孔を注入される機能を有する層をいう。正孔輸送層は、正孔を輸送する機能、発光層へ正孔を供給する機能、陰極から注入された電子を堰き止める機能のいずれかを有する層をいう。また、インターレイヤー層とは、陽極から正孔を注入される機能、正孔を輸送する機能、発光層へ正孔を供給する機能、陰極から注入された電子を堰き止める機能の少なくとも1つ以上を有し、通常、発光層に隣接して配置され、発光層と陽極、又は発光層と正孔注入層若しくは正孔輸送層とを隔離する役割をもつ。

40

【0032】

なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。また、電子注入層と正孔注入層を総称して電荷注入層と呼ぶ。

【0033】

50

本発明の高分子発光素子は、通常任意の構成要素として基板をさらに有し、かかる基板の面上に前記陰極、陽極、機能層及び発光層、並びに必要なに応じてその他の任意の構成要素を設けた構成とすることができる。

【0034】

本発明の高分子発光素子の一様態としては、通常、基板上に陽極が設けられ、その上層として機能層及び発光層が積層され、さらにその上層として陰極が積層される。変形例としては、陰極を基板上に設け、陽極を機能層及び発光層の上層として設けてもよい。

【0035】

また、他の変形例としては、基板側から採光する所謂ボトムエミッションタイプ、基板と反対側から採光する所謂トップエミッションタイプ、または両面採光型のいずれのタイプの高分子発光素子であってもよい。さらに他の変形例としては、任意の保護膜、バッファ膜、反射層などの他の機能を有する層を設けてもよい。高分子発光素子はさらに封止膜、或いは、封止基板が覆い被せられ、高分子発光素子が外気と遮断された高分子発光装置が形成される。

【0036】

例えば、本発明の高分子発光素子は下記の層構成(a)を有する事ができ、または、層構成(a)から、正孔注入層、正孔輸送層、インターレイヤー、正孔ブロック層、電子輸送層、電子注入層の1層以上を省略した層構成を有する事もできる。また、本発明の高分子発光素子において、機能層は、正孔注入層、正孔輸送層、インターレイヤー、正孔ブロック層、電子輸送層又は電子注入層のうちのいずれか1層として機能する。

【0037】

(a) 陽極－正孔注入層－(正孔輸送層及び／又はインターレイヤー)－発光層－(正孔ブロック層及び／又は電子輸送層)－電子注入層－陰極

【0038】

ここで、符号「－」は各層が隣接して積層されている事を示す。

【0039】

「(正孔輸送層及び／又はインターレイヤー)」は、正孔輸送層のみからなる層、インターレイヤーのみからなる層、正孔輸送層－インターレイヤーの層構成、インターレイヤー－正孔輸送層の層構成、又はその他の、正孔輸送層及びインターレイヤーをそれぞれ1層以上含む任意の層構成を示す。

【0040】

「(正孔ブロック層及び／又は電子輸送層)」は、正孔ブロック層のみからなる層、電子輸送層のみからなる層、正孔ブロック層－電子輸送層の層構成、電子輸送層－正孔ブロック層の層構成、又はその他の、正孔ブロック層及び電子輸送層をそれぞれ1層以上含む任意の層構成を示す。以下の層構成の説明においても同様である。

【0041】

さらに、本発明の高分子発光素子は、1つの積層構造中に2層の発光層を有することができる。この場合、高分子発光素子は下記の層構成(b)を有する事ができ、または、層構成(b)から、正孔注入層、正孔輸送層、インターレイヤー、正孔ブロック層、電子輸送層、電子注入層、電極の1層以上を省略した層構成を有する事もできる。

【0042】

(b) 陽極－正孔注入層－(正孔輸送層及び／又はインターレイヤー)－発光層－(正孔ブロック層及び／又は電子輸送層)－電子注入層－電極－正孔注入層－(正孔輸送層及び／又はインターレイヤー)－発光層－(正孔ブロック層及び／又は電子輸送層)－電子注入層－陰極

【0043】

さらに、本発明の高分子発光素子は、1つの積層構造中に3層以上の発光層を有することができる。この場合、高分子発光素子は下記の層構成(c)を有する事ができ、または、層構成(c)から、正孔注入層、正孔輸送層、インターレイヤー、正孔ブロック層、電子輸送層、電子注入層、電極の1層以上を省略した層構成を有する事もできる。

【0044】

(c) 陽極－正孔注入層－(正孔輸送層及び／又はインターレイヤー)－発光層－(正孔ブロック層及び／又は電子輸送層)－電子注入層－繰返し単位A－繰返し単位A・・・陰極

【0045】

ここで、「繰返し単位A」は、電極－正孔注入層－(正孔輸送層及び／又はインターレイヤー)－発光層－(正孔ブロック層及び／又は電子輸送層)－電子注入層の層構成の単位を示す。

【0046】

本発明の高分子発光素子の層構成の好ましい具体例としては、下記のものが挙げられる。

(e) 陽極－正孔輸送層－発光層－陰極

(f) 陽極－発光層－電子輸送層－陰極

(g) 陽極－正孔輸送層－発光層－電子輸送層－陰極

【0047】

またこれら構造の各一について、発光層と陽極との間に、発光層に隣接してインターレイヤー層を設ける構造も例示される。すなわち、以下の(d')～(g')の構造が例示される。

(d') 陽極－インターレイヤー層－発光層－陰極

(e') 陽極－正孔輸送層－インターレイヤー層－発光層－陰極

(f') 陽極－インターレイヤー層－発光層－電子輸送層－陰極

(g') 陽極－正孔輸送層－インターレイヤー層－発光層－電子輸送層－陰極

【0048】

本発明において、電荷注入層(電子注入層、正孔注入層)を設けた高分子発光素子としては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた高分子発光素子、陽極に隣接して電荷注入層を設けた高分子発光素子が挙げられる。具体的には、例えば、以下の(h)～(s)の構造が挙げられる。

(h) 陽極－電荷注入層－発光層－陰極

(i) 陽極－発光層－電荷注入層－陰極

(j) 陽極－電荷注入層－発光層－電荷注入層－陰極

(k) 陽極－電荷注入層－正孔輸送層－発光層－陰極

(l) 陽極－正孔輸送層－発光層－電荷注入層－陰極

(m) 陽極－電荷注入層－正孔輸送層－発光層－電荷注入層－陰極

(n) 陽極－電荷注入層－発光層－電子輸送層－陰極

(o) 陽極－発光層－電子輸送層－電荷注入層－陰極

(p) 陽極－電荷注入層－発光層－電子輸送層－電荷注入層－陰極

(q) 陽極－電荷注入層－正孔輸送層－発光層－電子輸送層－陰極

(r) 陽極－正孔輸送層－発光層－電子輸送層－電荷注入層－陰極

(s) 陽極－電荷注入層－正孔輸送層－発光層－電子輸送層－電荷注入層－陰極

【0049】

また(d')～(g')に類似して、これら構造の各一について、発光層と陽極との間に、発光層に隣接してインターレイヤー層を設ける構造も例示される。なおこの場合、インターレイヤー層が正孔注入層及び／又は正孔輸送層を兼ねてもよい。

【0050】

本発明の高分子発光素子は、さらに電極との密着性向上や電極からの電荷(即ち正孔又は電子)の注入の改善のために、電極に隣接して絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層(即ち正孔輸送層又は電子輸送層)又は発光層の界面に薄いバッファー層を挿入してもよい。

【0051】

積層する層の順番や数、及び各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘案して適

10

20

30

40

50

宜用いる事ができる。

【0052】

2. 素子の各層を構成する材料

次に、本発明の高分子発光素子を構成する各層の材料及び形成方法について、より具体的に説明する。

【0053】

<陰極>

本発明において陰極は、前記発光層の上に直接、あるいは、任意の層を介して設けられる。前記陰極は少なくとも2層以上の複数層から構成される。本明細書において、発光層に近い側から順に、第1陰極層、第2陰極層、第3陰極層（3層以上含む場合）というこ

10

【0054】

本発明において、第1陰極層は、第1の材料と第2の材料とを含む。該第1の電極の材料は、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、フッ化ルビジウム又はアルカリ金属の炭酸化物であり、該第2の材料は該第1の材料に対して還元作用を奏する物質である。

【0055】

ここで、材料間の還元作用の有無及び程度は、例えば、化合物間の結合解離エネルギー（ ΔrH° ）から見積もることができる。即ち、第1陰極層に含まれる第1の材料と第1陰極層に含まれる第2の材料との還元反応において、 ΔrH° が正である場合、第2の材料が第1の材料に対して還元作用（還元能）を奏するといえる。 ΔrH° が負である場合でも、その絶対値が20kJ/molよりも小さい場合には、真空蒸着法などの陰極成膜プロセス中に熱活性となった第2の材料が第1の材料に対して還元作用（還元能）を奏し得る。結合解離エネルギーは、例えば、電気化学便覧第5版（丸善、2000）、熱力学データベースM A L T（科学技術社、1992）を参照し、求めることができる。

20

【0056】

第1陰極層に含まれるアルカリ金属フッ化物の具体例としては、フッ化ナトリウム（NaF）、フッ化カリウム（KF）、フッ化ルビジウム（RbF）、フッ化セシウム（CsF）、及びこれらの混合物からなる群より選択される材料が挙げられる。中でも、製造工程の安定性の観点からは、NaF、KFが好ましい。

30

【0057】

第1陰極層に含まれるアルカリ金属炭酸化物の具体例としては、炭酸ナトリウム（ Na_2CO_3 ）、炭酸カリウム（ K_2CO_3 ）、炭酸ルビジウム（ Rb_2CO_3 ）、炭酸セシウム（ Cs_2CO_3 ）、及びこれらの混合物からなる群より選択される材料が挙げられる。中でも、製造工程の安定性の観点からは、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 が好ましい。

【0058】

第1陰極層に含まれる還元作用を奏する物質の具体例としては、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、アルミニウム（Al）が挙げられる。中でも、製造工程の安定性の観点からは、好ましくはMgである。

【0059】

第1陰極層を構成する第1の材料と第2の材料の組み合わせとしては、NaF:Mg、NaF:Ca、NaF:Al、 Na_2CO_3 :Mg、 Na_2CO_3 :Ca、 Na_2CO_3 :Al、KF:Mg、KF:Ca、KF:Al、 K_2CO_3 :Mg、 K_2CO_3 :Ca、 K_2CO_3 :Alなどが挙げられる。これらの組み合わせにおいて、先に記載した材料が第1の材料であり、後に記載した材料が第2の材料である。また、記号「:」は、混合物であることを意味する。これらの組み合わせの中でも、製造工程の安定性の観点からは、好ましくはNaF:Mgである。

40

【0060】

第1の材料と第2の材料との混合比率は、第1の材料と第2の材料との合計を100モルとした場合、第2の材料のモル割合（Dr）が、駆動電圧の観点からは、式

50

【0061】

【数1】

$$20\% < D_r \leq 60\%$$

【0062】

を満たすことが好ましく、式

【0063】

【数2】

$$30\% \leq D_r \leq 40\%$$

10

【0064】

を満たすことがより好ましい。D_rがこの範囲を外れると、第1の材料の還元が不十分となり、低電圧で駆動した時に高輝度で発光しない場合がある。

【0065】

本発明の陰極において、前記第1陰極層の上には、導電性化合物を含む第2陰極層が積層される。第2陰極層上に、さらに導電性化合物を含む層を積層させてもよい。該導電性化合物の具体例としては、金、銀、銅、アルミニウム、クロム、スズ、鉛、ニッケル、チタン等の低抵抗金属及びこれらを含む合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（ITO）、酸化インジウム亜鉛（IZO）、酸化モリブデン等の導電性金属酸化物、さらにこれらの導電性金属酸化物と金属との混合物などが挙げられる。第2陰極層及び第2陰極層上に積層した層に含まれる導電性化合物は、光吸収率が低いことが好ましい。光吸収率が低い観点からは、第2陰極層及び第2陰極層上に積層した層に含まれる導電性化合物として、銀、ITOが好ましい。

20

【0066】

陰極の作製方法は、特に限定されず、公知の方法が利用できる。公知の方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法が例示される。陰極に金属、金属の酸化物、フッ化物、炭酸化物を用いる場合は真空蒸着法が多用され、陰極に高沸点の金属酸化物、金属複合酸化物や酸化インジウムスズ（ITO）等の導電性金属酸化物を用いる場合は、スパッタリング法、イオンプレーティング法が多用される。異種材料を混合した組成物を成膜して陰極を形成する場合には、共蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などが用いられる。特に、低分子有機物と、金属、金属の酸化物、金属のフッ化物又は金属の炭酸化物とを混合した組成物を成膜して陰極を形成する場合には共蒸着法が好ましく用いられる。

30

【0067】

本発明の高分子発光素子において、陰極を光透過性電極として用いる場合には、第2陰極層及び第2陰極層上に積層した層の可視光透過率が40%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましい。このような可視光透過率は、第2陰極層及び第2陰極層上に積層した層に含まれる導電性化合物として、酸化インジウムスズ（ITO）、酸化インジウム亜鉛（IZO）、酸化モリブデン等の透明な導電性金属酸化物を用いるか、或いは、金、銀、銅、アルミニウム、クロム、スズ、鉛等の低抵抗金属及びこれらを含む合金を用い、第2陰極層及び第2陰極層上に積層した層の膜厚を30nm以下にすることで達成される。

40

【0068】

また、陰極側の光透過率を向上させることを目的として、陰極の最外層上に反射防止層を設けることもできる。反射防止層に用いられる材料としては、屈折率（n）が、1.8～3.0程度の材料が好ましく、例えば、ZnS、ZnSe、WO₃が挙げられる。反射防止層の膜厚は、材料の組み合わせによって異なるが、通常、10nm～150nmの範囲である。

【0069】

<基板>

50

本発明の高分子発光素子を構成する基板の材料は、電極を形成し、有機物の層を形成する際に化学的に変化しないものであればよく、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、金属フィルム、シリコン基板、これらを積層したものなどが用いられる。前記基板としては、市販のものが入手可能であり、又は公知の方法により製造することができる。

【0070】

本発明の高分子発光素子がディスプレイ装置の画素を構成する際には、当該基板上に画素駆動用の回路が設けられていてもよいし、当該駆動回路上に平坦化膜が設けられていてもよい。平坦化膜が設けられる場合には、該平坦化膜の中心線平均粗さ（Ra）が、式

【0071】

【数3】

$$Ra < 10 \text{ nm}$$

10

【0072】

を満たすことが好ましい。

【0073】

Raは、日本工業規格JISのJIS-B0601-2001に基づいて、JIS-B0651からJIS-B0656及びJIS-B0671-1等を参考に計測できる。

【0074】

<陽極>

本発明の高分子発光素子を構成する陽極においては、正孔注入層、正孔輸送層、インターレイヤー、発光層等で用いられる有機半導体材料への正孔供給性の観点から、かかる陽極の発光層側表面の仕事関数が4.0 eV以上であることが好ましい。

20

【0075】

陽極の材料には、金属、合金、金属酸化物、金属硫化物などの電気伝導性化合物、又はこれらの混合物等を用いることが出来る。具体的には、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（ITO）、酸化インジウム亜鉛（IZO）、酸化モリブデン等の導電性金属酸化物、又は、金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの導電性金属酸化物と金属との混合物等が挙げられる。

【0076】

前記陽極は、これら材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。多層構造である場合は、仕事関数が4.0 eV以上である材料を発光層側の最表面層に用いることがより好ましい。

30

【0077】

陽極の作製方法としては、特に限定されず公知の方法が利用でき、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。

【0078】

陽極の膜厚は、通常10 nm～10 μmであり、好ましくは50 nm～500 nmである。また、短絡等の電氣的接続の不良を防止する観点から、陽極の発光層側表面の中心線平均粗さ（Ra）は、式

【0079】

【数4】

$$Ra < 10 \text{ nm}$$

40

【0080】

を満たすことが望ましく、式

【0081】

【数5】

$$Ra < 5 \text{ nm}$$

【0082】

50

を満たすことがより好ましい。

【0083】

さらに、該陽極は上記方法にて作製された後に、UVオゾン、シランカップリング剤、2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタンなどの電子受容性化合物を含む溶液、などで表面処理を施される場合がある。表面処理によって該陽極に接する有機層との電氣的接続が改善される。

【0084】

本発明の高分子発光素子において陽極を光反射電極として用いる場合には、かかる陽極が、高光反射性金属からなる光反射層と4.0eV以上の仕事関数を有する材料を含む高仕事関数材料層を組み合わせた多層構造が好ましい。

このような陽極の具体的な構成例としては、

(i) Ag-MoO₃

(ii) (Ag-Pd-Cu合金) - (ITO及び／又はIZO)

(iii) (Al-Nd合金) - (ITO及び／又はIZO)

(iv) (Mo-Cr合金) - (ITO及び／又はIZO)

(v) (Ag-Pd-Cu合金) - (ITO及び／又はIZO) - MoO₃

などが例示される。十分な光反射率を得る為に、Al、Ag、Al合金、Ag合金、Cr合金などの高光反射性金属層の膜厚は50nm以上であることが好ましく、より好ましくは80nm以上である。ITO、IZO、MoO₃などの高仕事関数材料層の膜厚は通常、5nm～500nmの範囲である。

【0085】

<正孔注入層>

本発明の高分子発光素子において、正孔注入層を形成する材料としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、スターバースト型アミン、フタロシアニン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、有機シラン誘導体、及びこれらを含む重合体が挙げられる。また、酸化バナジウム、酸化タンタル、酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化アルミニウム等の導電性金属酸化物、ポリアニリン、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子及びオリゴマー、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)・ポリスチレンスルホン酸、ポリピロール等の有機導電性材料及びこれらを含む重合体、アモルファスカーボンを挙げることができる。さらに、テトラシアノキノジメタン誘導体(例えば2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン)、1,4-ナフトキノン誘導体、ジフェノキノン誘導体、ポリニトロ化合物、などのアクセプター性有機化合物、オクタデシルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤も好適に使用できる。

【0086】

前記材料は単成分であってもあるいは複数の成分からなる組成物であってもよい。また、前記正孔注入層は、前記材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。また、正孔輸送層あるいはインターレイヤーで用いることができる材料として列記する材料も正孔注入層で用いることができる。

【0087】

正孔注入層の作製方法としては、特に限定されず公知の方法が利用できる。無機化合物材料の場合は、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等が挙げられ、低分子有機材料の場合は、真空蒸着法、レーザー転写や熱転写などの転写法、溶液からの成膜による方法(高分子バインダーとの混合溶液を用いてもよい)等が挙げられる。また

、高分子有機材料では、溶液からの成膜による方法が例示される。

【0088】

正孔注入材料が、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、等の低分子化合物の場合には、真空蒸着法を用いて正孔注入層を形成することができる。

【0089】

また、高分子化合物バインダーとこれら低分子正孔注入化合物を分散させた混合溶液を用いて正孔注入層を成膜することもできる。混合する高分子化合物バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。具体的には、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリアニリン若しくはその誘導体、ポリチオフエン若しくはその誘導体、ポリ（p-フェニレンビニレン）若しくはその誘導体、ポリ（2, 5-チエニレンビニレン）若しくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサンが例示される。

【0090】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔注入材料を溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、水、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0091】

溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スリットコート法、キャピラリーコート法、スプレーコート法、ノズルコート法などのコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、反転印刷法、インクジェットプリント法等の印刷法等の塗布法を用いることができる。パターン形成が容易であるという点で、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、反転印刷法、インクジェットプリント法等の印刷法やノズルコート法が好ましい。

【0092】

正孔注入層に続いて、正孔輸送層、インターレイヤー、発光層などの有機化合物層を形成する場合、特に、両方の層を塗布法によって形成する場合には、先に塗布した層が後から塗布する層の溶液に含まれる溶媒に溶解して積層構造を作製できなくなることがある。この場合には、下層を該溶媒に対して不溶にする方法を用いることができる。溶媒に対して不溶にする方法としては、高分子化合物自体に架橋基を付けて架橋させる方法、芳香族ビスアジドに代表される芳香環を有する架橋基を持った低分子化合物を架橋剤として混合して架橋させる方法、アクリレート基に代表される芳香環を有しない架橋基を持った低分子化合物を架橋剤として混合して架橋させる方法、下層を紫外光に感光させて上層作製に用いる有機溶媒に対して不溶化する方法、下層を加熱して上層作製に用いる有機溶媒に対して不溶化する方法、などが挙げられる。下層を加熱する場合の加熱の温度は通常100℃～300℃程度であり、時間は通常1分～1時間程度である。

また、架橋以外の方法で下層を溶解させずに積層するその他の方法として、隣り合った層に異なる極性の溶液を用いる方法があり、たとえば、下層に水溶性の高分子化合物を用い、上層に油溶性の高分子化合物を用いて、塗布しても下層が溶解しないようにする方法などがある。

【0093】

正孔注入層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔注入層の膜厚としては、例えば1nmから1μmであり、好ましくは2nm～500nm

mであり、さらに好ましくは10nm～100nmである。

【0094】

＜正孔輸送層又はインターレイヤー＞

本発明の高分子発光素子において、正孔輸送層又はインターレイヤーを構成する材料としては、例えば、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラズリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、有機シラン誘導体、およびこれらの構造を含む高分子化合物が挙げられる。また、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子およびオリゴマー、ポリピロール等の有機導電性材料も挙げることができる。

10

【0095】

前記材料は単成分であってもあるいは複数の成分からなる組成物であってもよい。また、前記正孔輸送層およびインターレイヤーは、前記材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。また、正孔注入層で用いることができる材料として列記する材料も正孔注入層で用いることができる。

20

【0096】

具体的には、特開昭63-70257、特開昭63-175860、特開平2-135359、特開平2-135361、特開平2-209988、特開平3-37992、特開平3-152184、特開平5-263073、特開平6-1972、W02005/52027、特開2006-295203、等に関示される化合物が正孔輸送層又はインターレイヤーの材料として使用できる。中でも、芳香族第三級アミン化合物の構造を含む繰返し単位を含む重合体が、好適に用いられる。

【0097】

本発明の構造を有する陰極と、芳香族第三級アミン化合物の構造を含む繰返し単位を含む高分子化合物を含む正孔輸送層とを組み合わせることにより、高分子発光素子は低電圧で駆動した場合にも特に高輝度で発光するからである。

30

【0098】

芳香族第三級アミン化合物の構造を含む繰返し単位としては、上記式(1)で表される繰返し単位があげられる。

【0099】

式(1)中、芳香環上の水素原子はハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリーラルキル基、アリーラルキルオキシ基、アリーラルキルチオ基、アルケニル基、アルキニル基、アリーラルケニル基、アリーラルキニル基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、酸イミド基、イミン残基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、置換シリルチオ基、置換シリルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、1価の複素環基、ヘテロアリールオキシ基、ヘテロアリールチオ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリーラルキルオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基及びカルボキシ基などから選ばれる置換基で置換されていてもよい。

40

また、置換基は、ビニル基、アセチレン基、ブテニル基、アクリル基、アクリレート基、アクリルアミド基、メタクリル基、メタクリレート基、メタクリルアミド基、ビニルエーテル基、ビニルアミノ基、シラノール基、小員環(たとえばシクロプロピル基、シクロブチル基、エポキシ基、オキセタン基、ジケテン基、エビスルフィド基等)を有する基、ラクトン基、ラクタム基、又はシロキサン誘導体の構造を含有する基等の架橋基であってもよい。また、上記の基の他に、エステル結合やアミド結合を形成可能な基の組み合わせ(例えばエステル基とアミノ基、エステル基とヒドロキシ基など)なども架橋基として利

50

用できる。

【0100】

さらに Ar^2 中の炭素原子と Ar^3 中の炭素原子とが直接結合し、または、 $-O-$ 、 $-S-$ 等の2価の基を介して結合していてもよい。

【0101】

アリーレン基としては、フェニレン基等があげられ、2価の複素環基としては、ピリジンジイル基、等があげられ、これらの基は置換基を有していてもよい。

【0102】

アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等があげられ、1価の複素環基としては、ピリジル基等があげられ、これらの基は置換基を有していてもよい。

10

【0103】

1価の複素環基としては、チエニル基、フリル基、ピリジル基等が挙げられる。

【0104】

アリーレン基、アリール基、2価の複素環基、1価の複素環基が有していてもよい置換基としては、高分子化合物の溶解性の観点からは、アルキル基、アルキルオキシ基、アリール基が好ましく、アルキル基がより好ましい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*s*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。アルキルオキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、*i*-プロピルオキシ基、ブチルオキシ基、*i*-ブチルオキシ基、*t*-ブチルオキシ基、*s*-ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等が挙げられる。

20

【0105】

$Ar^1 \sim Ar^4$ は、高分子発光素子の輝度半減寿命の観点からは、アリーレン基であることが好ましく、フェニレン基であることがより好ましい。 $Ar^5 \sim Ar^7$ は、高分子発光素子の輝度半減寿命の観点からは、アリール基であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。

【0106】

モノマーの合成の行いやすさの観点からは、*m*及び*n*が0であることが好ましい。

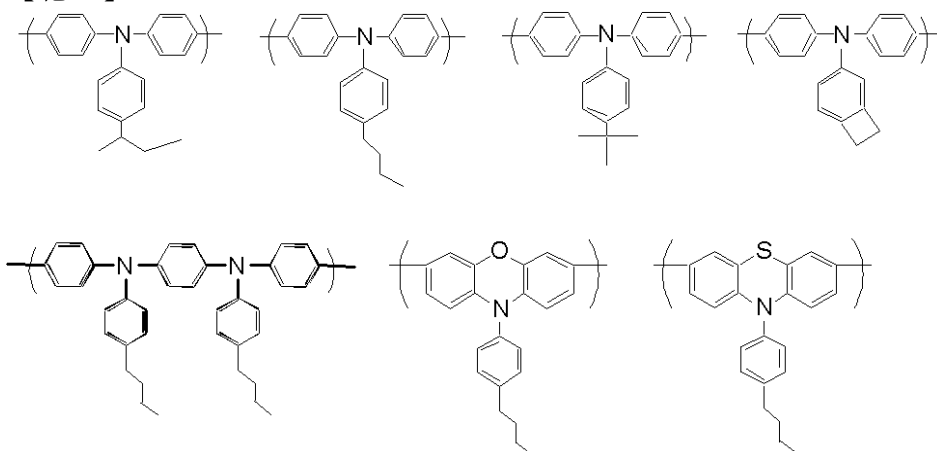
【0107】

式(1)で表される繰り返し単位的具体例としては、下記繰り返し単位等が挙げられる。

30

【0108】

【化2】



40

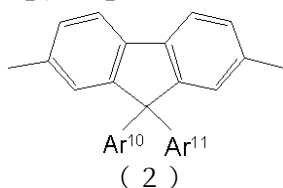
【0109】

芳香族第三級アミン化合物の式(1)で示される繰り返し単位を含む重合体は、さらに他の繰り返し単位を有していてもよい。他の繰り返し単位としては、フェニレン基、フルオレンジイル基等のアリーレン基が挙げられ、式

【0110】

50

【化 3】



【0111】

(式中、 Ar^{10} 及び Ar^{11} は、同一又は相異なり、アルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよい1価の複素環基を表す。)

【0112】

で表される繰返し単位がより好ましい。

【0113】

なお、式(1)で示される繰返し単位を有する高分子化合物の中では、架橋基を含んでいる高分子化合物がさらに好ましい。

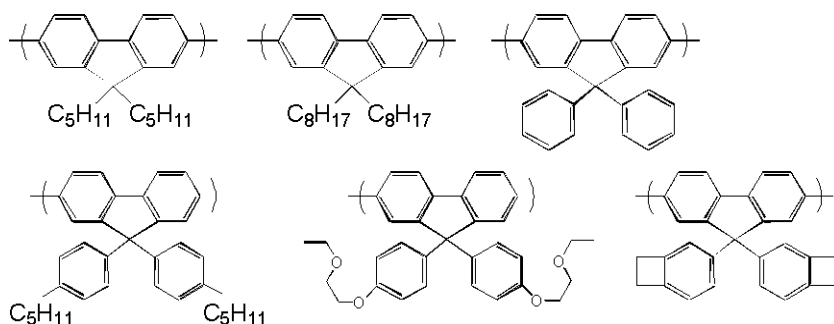
【0114】

式(2)中、アリール基、1価の複素環基が有していてもよい置換基としては、高分子化合物の溶解性の観点からは、アルキル基、アルキルオキシ基、アリール基が好ましく、アルキル基がより好ましい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*s*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。アルキルオキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、*i*-プロピルオキシ基、ブチルオキシ基、*i*-ブチルオキシ基、*t*-ブチルオキシ基、*s*-ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等があげられ、1価の複素環基としては、ピリジル基等があげられ、これらの基は置換基を有していてもよい。

【0115】

式(2)で表される繰返し単位的具体例としては、下記繰返し単位等が挙げられる。

【0116】



【0117】

正孔輸送層又はインターレイヤーの成膜方法に制限はなく、正孔注入層の成膜と同様の方法が挙げられる。溶液からの成膜方法としては、前記したスピコート法、キャスト法、バーコート法、スリットコート法、スプレーコート法、ノズルコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法及び印刷法が挙げられ、昇華性化合物材料を用いる場合には、真空蒸着法、転写法などが挙げられる。

【0118】

溶液からの成膜に用いる溶媒の例としては、正孔注入層の成膜方法で列記した溶媒が挙げられる。

【0119】

正孔輸送層又はインターレイヤーに続いて、発光層などの有機化合物層を塗布法にて形

成する際に、下層が後から塗布する層の溶液に含まれる溶媒に溶解する場合は、正孔注入層の成膜方法での例示と同様の方法で下層を該溶媒に対して不溶にすることができる。

【0120】

正孔輸送層又はインターレイヤーの膜厚は、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層およびインターレイヤーの膜厚としては、例えば1 nmから1 μmであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～100 nmである。

【0121】

<発光層>

本発明の高分子発光素子において、発光層は高分子発光材料から形成される。高分子発光材料としては、ポリフルオレン誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリチオフエン誘導体、ポリジアルキルフルオレン、ポリフルオレンベンゾチアジアゾール、ポリアルキルチオフエン等の共役系高分子化合物を好適に用いることができる。

【0122】

また、発光層は、ペリレン系色素、クマリン系色素、ローダミン系色素などの高分子系色素化合物や、ルブレン、ペリレン、9,10-ジフェニルアントラセン、テトラフェニルブタジエン、ナイルレッド、クマリン6、キナクリドン等の低分子色素化合物を含有してもよい。また、ナフタレン誘導体、アントラセン若しくはその誘導体、ペリレン若しくはその誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリン若しくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエン若しくはその誘導体、又はテトラフェニルブタジエン若しくはその誘導体、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウムなどの燐光を発光する金属錯体を含有してもよい。

【0123】

また、本発明の高分子発光素子が有する発光層は、非共役系高分子化合物〔例えば、ポリビニルカルバゾール、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂や、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、有機シラン誘導体を含む重合体〕と前記有機色素や金属錯体などの発光性有機化合物との混合組成物から構成されてもよい。

【0124】

このような高分子化合物の具体例としては、W097/09394、W098/27136、W099/54385、W000/22027、W001/19834、GB2340304A、GB2348316、US573636、US5741921、US5777070、EP0707020、特開平9-111233、特開平10-324870、特開平2000-80167、特開2001-123156、特開2004-168999、特開2007-162009、「有機EL素子の開発と構成材料」(シーエムシー出版、2006)に開示されているポリフルオレン、その誘導体及び共重合体、ポリアリーレン、その誘導体及び共重合体、ポリアリーレンビニレン、その誘導体及び共重合体、芳香族アミン及びその誘導体の(共)重合体が例示される。

【0125】

また、低分子化合物の具体例としては、特開昭 57-51781 号、有機薄膜仕事関数データ集[第 2 版]（シーエムシー出版、2006）、「有機 EL 素子の開発と構成材料」（シーエムシー出版、2006）に記載されている化合物が例示される。

【0126】

前記材料は単成分であってもあるいは複数の成分からなる組成物であってもよい。また、前記発光層は、前記材料の 1 種又は 2 種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

【0127】

発光層の成膜方法に制限はなく、正孔注入層の成膜と同様の方法が挙げられる。溶液からの成膜方法としては、スピンコート法、キャスト法、バーコート法、スリットコート法、スプレーコート法、ノズルコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、インクジェットプリント法等の前記塗布法及び印刷法が挙げられ、昇華性化合物材料を用いる場合には、真空蒸着法、転写法などが挙げられる。

【0128】

溶液からの成膜に用いる溶媒の例としては、正孔注入層の成膜方法で列記した溶媒が挙げられる。

【0129】

発光層に続いて、電子輸送層などの有機化合物層を塗布法にて形成する際に、下層が後から塗布する層の溶液に含まれる溶媒に溶解する場合は、正孔注入層の成膜方法での例示と同様の方法で下層を溶媒不溶にすることができる。

【0130】

発光層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、発光層の膜厚としては、例えば 5 nm から 1 μ m であり、好ましくは 10 nm ~ 500 nm であり、さらに好ましくは 30 nm ~ 200 nm である。

【0131】

<電子輸送層又は正孔ブロック層>

本発明の高分子発光素子において、電子輸送層又は正孔ブロック層を構成する材料としては、公知のものが使用でき、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フルオレノン誘導体、ベンゾキノロン若しくはその誘導体、ナフトキノロン若しくはその誘導体、アントラキノロン若しくはその誘導体、テトラシアノアントラキノジメタン若しくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン若しくはその誘導体、ジフェノキノロン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、有機シラン誘導体などが挙げられる。

【0132】

これらのうち、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノロン若しくはその誘導体、アントラキノロン若しくはその誘導体、又は 8-ヒドロキシキノリン若しくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリン若しくはその誘導体、ポリキノキサリン若しくはその誘導体、ポリフルオレン若しくはその誘導体が好ましい。

【0133】

前記材料は単成分であってもあるいは複数の成分からなる組成物であってもよい。また、前記電子輸送層及び正孔ブロック層は、前記材料の 1 種又は 2 種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。また、電子注入層で用いることができる材料として列記する材料も電子輸送層及び正孔ブロック層で用いることができる。

【0134】

電子輸送層又は正孔ブロック層の成膜方法に制限はなく、正孔注入層の成膜と同様の方法が挙げられる。溶液からの成膜方法としては、スピコート法、キャスト法、バーコート法、スリットコート法、スプレーコート法、ノズルコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、インクジェットプリント法等の前記塗布法及び印刷法が挙げられ、昇華性化合物材料を用いる場合には、真空蒸着法、転写法などが挙げられる。

【0135】

溶液からの成膜に用いる溶媒の例としては、正孔注入層の成膜方法で列記した溶媒が挙げられる。

10

【0136】

電子輸送層又は正孔ブロック層に続いて、電子注入層などの有機化合物層を塗布法にて形成する際に、下層が後から塗布する層の溶液に含まれる溶媒に溶解する場合は、正孔注入層の成膜方法での例示と同様の方法で下層を溶媒不溶にすることができる。

【0137】

電子輸送層又は正孔ブロック層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該電子輸送層又は正孔ブロック層の膜厚としては、例えば1 nmから1 μmであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～100 nmである。

20

【0138】

<電子注入層>

本発明の高分子発光素子において、電子注入層を構成する材料としては、公知のものが使用でき、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フルオレノン誘導体、ベンゾキノロン若しくはその誘導体、ナフトキノロン若しくはその誘導体、アントラキノロン若しくはその誘導体、テトラシアノアントラキノジメタン若しくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン若しくはその誘導体、ジフェノキノロン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、有機シラン誘導体、などが挙げられる。

30

【0139】

前記材料は単成分であってもあるいは複数の成分からなる組成物であってもよい。また、前記電子注入層は、前記材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。また、電子輸送層及び正孔ブロック層で用いることができる材料として列記する材料も電子注入層で用いることができる。

40

【0140】

電子注入層の成膜方法に制限はなく、正孔注入層の成膜と同様の方法が挙げられる。溶液からの成膜方法としては、スピコート法、キャスト法、バーコート法、スリットコート法、スプレーコート法、ノズルコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、インクジェットプリント法等の前記塗布法及び印刷法が挙げられ、昇華性化合物材料を用いる場合には、真空蒸着法、転写法などが挙げられる。

溶液からの成膜に用いる溶媒の例としては、正孔注入層の成膜方法で列記した溶媒が挙げられる。

【0141】

電子注入層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率

50

が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該電子注入層の膜厚としては、例えば1 nmから1 μmであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～100 nmである。

【0142】

<絶縁層>

本発明の高分子発光素子が任意に有しうる膜厚5 nm以下の絶縁層は、電極との密着性向上、電極からの電荷（即ち正孔又は電子）注入改善、隣接層との混合防止などの機能を有するものである。上記絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料（ポリメチルメタクリレートなど）、等が挙げられる。膜厚5 nm以下の絶縁層を設けた高分子発光素子としては、陰極に隣接して膜厚5 nm以下の絶縁層を設けたもの、陽極に隣接して膜厚5 nm以下の絶縁層を設けたものが挙げられる。

【0143】

3. 素子の製造方法

本発明の高分子発光素子の製造方法は、特に限定されず、基板上に各層を順次積層することにより製造することができる。具体的には、基板上に陽極を設け、その上に正孔注入層、正孔輸送層、インターレイヤー等の層を必要に応じて設け、その上に発光層を設け、その上に電子輸送層、電子注入層等の層を必要に応じて設け、さらにその上に、陰極を積層することにより製造することができる。

【0144】

4. ディスプレイ装置

本発明の高分子発光ディスプレイ装置は、前記本発明の高分子発光素子を1画素単位として備える。画素単位の配列の態様は、特に限定されず、テレビ等のディスプレイ装置で通常採られる配列とすることができ、多数の画素が共通の基板上に配列された態様とすることができ、本発明の装置において、基板上に配列される画素は、必要に応じて、バンクで規定される画素領域内に形成することができる。

【0145】

本発明の装置は、さらに必要に応じて、発光層等を挟んで基板と反対側に、封止部材を有することができる。また、さらに必要に応じて、カラーフィルター又は蛍光変換フィルター等のフィルター、画素の駆動に必要な回路及び配線等の、ディスプレイ装置を構成するための任意の構成要素を有することができる。

【実施例】

【0146】

以下において、本発明を実施例及び比較例を参照してより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0147】

実施例 1

図1は本発明の一実施形態である有機EL素子の構造を示す模式断面図である。

【0148】

(1-1: 正孔注入層の形成)

ITO陽極2が成膜されたガラス基板上1に、正孔注入層形成用組成物を塗布し、スピコート法によって膜厚60 nmの塗膜を得た。

【0149】

この塗膜を設けた基板を200℃で10分間加熱し、塗膜を不溶化させた後、室温まで自然冷却させ、正孔注入層3を得た。ここで正孔注入層形成用組成物にはスタルクヴィテック(株)より入手可能なPEDOT:PSS水溶液（ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン）・ポリスチレンスルホン酸、製品名「Baytron」）を用いた。

【0150】

(1-2: 正孔輸送層の形成)

正孔輸送性高分子化合物及びキシレンを正孔輸送性高分子化合物が0.7重量%となる

10

20

30

40

50

割合で混合し、正孔輸送層形成用組成物を得た。

【0151】

ここで正孔輸送性高分子化合物は、下記方法で合成した。即ち、還流冷却器及びオーバーヘッドスターを装備した1リットルの三つ口丸底フラスコに、2, 7-ビス(1, 3, 2-ジオキシボロール)-9, 9-ジ(1-オクチル)フルオレン(3. 863 g、7. 283 mmol)、N, N-ジ(p-ブロモフェニル)-N-(4-(ブタン-2-イル)フェニル)アミン(3. 177 g、6. 919 mmol)及びジ(4-ブロモフェニル)ベンゾシクロブタンアミン(156. 3 mg、0. 364 mmol)を添加した。次いで、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド(アルドリッチ製「Aliquat 336」(登録商標))(2. 29 g)、続いてトルエン50 mLを添加した。PdCl₂(PPh₃)₂触媒(4. 9 mg)を添加した後、混合物を、105℃の油浴中で15分間攪拌した。炭酸ナトリウム水溶液(2. 0 M、14 mL)を添加し、反応物を105℃の油浴中、16. 5時間攪拌した。次いで、フェニルボロン酸(0. 5 g)を添加し、反応物を7時間攪拌した。水層を除去し、有機層を水50 mLで洗浄した。有機層を反応フラスコに戻し、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム0. 75 g及び水50 mLを添加した。反応物を85℃の油浴中、16時間攪拌した。水層を除去し、有機層を100 mLの水で3回洗浄し、次いでシリカゲル及び塩基性アルミナのカラムに通した。次いで、ポリマーを含むトルエン溶液をメタノールに沈殿させる操作を2回繰り返し、ポリマーを60℃で真空乾燥し、正孔輸送性高分子化合物4. 2 gを得た。正孔輸送性高分子化合物のポリスチレン換算の重量平均分子量は124, 000であり、分散(Mw/Mn)は2. 8であった。

10

20

【0152】

上記(1-1)で得た正孔注入層の上に、正孔輸送層形成用組成物をスピンコート法により塗布し、膜厚20 nmの塗膜を得た。この塗膜を設けた基板を190℃で20分間加熱し、塗膜を不溶化させた後、室温まで自然冷却させ、正孔輸送層4を得た。

【0153】

(1-3: 発光層の形成)

発光性高分子化合物及びキシレンを発光性高分子化合物が1. 3重量%となる割合で混合し、発光層形成用組成物を得た。ここで発光性高分子化合物は、サメイション(株)製「Lumation BP361」(商品名)を用いた。

30

【0154】

上記(1-2)で得た、陽極、正孔注入層、及び正孔輸送層を有する基板の正孔輸送層の上に、発光層形成用組成物を塗布し、スピンコート法によって膜厚65 nmの塗膜を得た。この塗膜を設けた基板を130℃で20分間加熱し、溶媒を蒸発させた後、室温まで自然冷却させ、発光層5を得た。

【0155】

(1-4: 陰極の形成)

上記(1-3)で得た、陽極、正孔注入層、正孔輸送層及び発光層を有する基板の発光層の上に、真空蒸着法によって第1陰極層6を成膜した。第1陰極層の蒸着方法は共蒸着法であり、蒸着源に第1の材料であるNaFと第2の材料であるMgを用いた。第1陰極層の膜厚は4 nmであった。また、第1陰極層中のNaFとMgのモル比(混合モル比)は、NaF:Mg=8:2であった。続いて連続的に、第2陰極層7である膜厚80 nmのAg層を成膜し、陰極8を形成した。

40

【0156】

(1-5: 封止)

上記(1-4)で得た、積層を有する基板を真空蒸着装置より取り出し、窒素雰囲気下で、封止ガラス及び2液混合エポキシ樹脂にて封止し(非表示)、高分子発光素子1を作製した。

【0157】

(1-6: 評価)

50

上記（１－５）で得られた素子に、 $0\text{ V} \sim 12\text{ V}$ までの電圧を印加し、 4 V で駆動した際の輝度、及び、最大発光効率を測定した。さらに、初期輝度 2500 cd/m^2 となる電流で一定電流を通電の下、輝度半減寿命を測定した。結果を表１に示す。

【０１５８】

実施例 2

第１陰極層として、 NaF と Mg の混合モル比を、 $\text{NaF}:\text{Mg}=2:1$ とした他は、実施例１と同様に操作し、高分子発光素子２を作製し、 4 V で駆動した際の輝度、最大発光効率、輝度半減寿命を測定した。結果を表１に示す。

【０１５９】

実施例 3

第１陰極層として、 NaF と Mg の混合モル比を、 $\text{NaF}:\text{Mg}=4:6$ とした他は、実施例１と同様に操作し、高分子発光素子３を作製し、 4 V で駆動した際の輝度、最大発光効率、輝度半減寿命を測定した。結果を表１に示す。

【０１６０】

実施例 4

第１陰極層として、 NaF と Mg の混合モル比を、 $\text{NaF}:\text{Mg}=25:75$ とした他は、実施例１と同様に操作し、高分子発光素子４を作製し、 4 V で駆動した際の輝度、最大発光効率、輝度半減寿命を測定した。結果を表１に示す。

【０１６１】

実施例 5

第１陰極層として、蒸着源に第１の材料である Na_2CO_3 と第２の材料である Mg を用いて、膜厚及び混合モル比を、 4 nm 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Mg}=8:2$ とした他は、実施例１と同様に操作し、高分子発光素子５を作製し、 4 V で駆動した際の輝度、最大発光効率、輝度半減寿命を測定した。結果を表１に示す。

【０１６２】

比較例 1

第１陰極層として、蒸着源に LiF と Ca を用いて、膜厚及び混合モル比を、 4 nm 、 $\text{LiF}:\text{Ca}=2:1$ とした他は、実施例１と同様に操作し、高分子発光素子６を作製し、 4 V で駆動した際の輝度、最大発光効率、輝度半減寿命を測定した。結果を表１に示す。

【０１６３】

比較例 2

第１陰極層を混合層とせず、蒸着源に NaF のみを用いて、膜厚 4 nm の NaF のみからなる第１陰極層を成膜した他は、実施例１と同様に操作し、高分子発光素子７を作製し、 4 V で駆動した際の輝度、最大発光効率、輝度半減寿命を測定した。結果を表１に示す。

【０１６４】

10

20

30

【表 1】

	第 1 陰極層の材料		第 1 陰極層中の第 2 の材料の量 [mol%]	膜厚 [nm]	第 2 陰極層の材料	輝度 (4V) [cd/m ²]	最大効率 [cd/A]	輝度半減寿命[h]
	第 1 の材料	第 2 の材料						
実施例1	NaF	Mg	20	4	Ag	762	5.9	18
実施例2	NaF	Mg	33	4	Ag	1066	6.2	79
実施例3	NaF	Mg	60	4	Ag	624	5.5	63
実施例4	NaF	Mg	75	4	Ag	383	6.0	35
実施例5	Na ₂ CO ₃	Mg	20	4	Ag	6	3.2	4
比較例1	LiF	Ca	33	4	Ag	発光せず	—	—
比較例2	NaF		—	4	Ag	発光せず	—	—

10

20

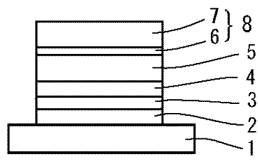
【符号の説明】

【0165】

- 1 … ガラス基板、
- 2 … ITO陽極、
- 3 … 正孔注入層、
- 4 … 正孔輸送層、
- 5 … 発光層、
- 6 … 第 1 陰極層、
- 7 … 第 2 陰極層、
- 8 … 陰極。

30

【図 1】



专利名称(译)	聚合物发光器件		
公开(公告)号	JP2011146307A	公开(公告)日	2011-07-28
申请号	JP2010007301	申请日	2010-01-15
[标]申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
[标]发明人	山内 掌吾		
发明人	山内 掌吾		
IPC分类号	H05B33/26 H01L51/50 C08G61/12		
CPC分类号	H01L51/5231 C08G61/12 C08G2261/3162 C08G2261/95 C09K11/06 C09K2211/1416 C09K2211/1425 C09K2211/1433 C09K2211/1475 C09K2211/1483 H05B33/26		
FI分类号	H05B33/26.Z H05B33/14.A H05B33/22.D C08G61/12		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC12 3K107/DD29 3K107/DD44Y 3K107/DD45Y 3K107/DD71 3K107/DD79 3K107/FF14 4J032/BA02 4J032/BA12 4J032/BA20 4J032/BB01 4J032/BB03 4J032/BB06 4J032/CA43 4J032/CG03		
代理人(译)	田中，三夫 山田卓司 西下 正石		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种能够在低电压驱动时提高亮度的聚合物发光元件。溶剂：在具有阴极，阳极和包含高分子化合物的功能层的聚合物发光元件中在阴极和阳极之间包含有机聚合物发光化合物的发光层，阴极从发光层侧依次具有第一电极层和第二电极层，并且第一电极层包括：第一种材料和第二种材料。第一材料是含有一种或多种选自氟化钠，氟化钾，氟化铯，氟化铷和碱金属碳酸盐的化合物的材料，第二种材料是能够实现还原作用的材料。第一材料。

