

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5395447号
(P5395447)

(45) 発行日 平成26年1月22日 (2014. 1. 22)

(24) 登録日 平成25年10月25日 (2013. 10. 25)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 K 11/06 (2006. 01)

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 5 B 33/26 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 9 0

H O 5 B 33/14 A

H O 5 B 33/26 Z

H O 5 B 33/22 A

H O 5 B 33/22 B

請求項の数 10 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2009-12284 (P2009-12284)
 (22) 出願日 平成21年1月22日 (2009. 1. 22)
 (65) 公開番号 特開2010-168471 (P2010-168471A)
 (43) 公開日 平成22年8月5日 (2010. 8. 5)
 審査請求日 平成23年12月28日 (2011. 12. 28)

(73) 特許権者 000164438
 九州電力株式会社
 福岡県福岡市中央区渡辺通2丁目1番82号
 (73) 特許権者 000207089
 大電株式会社
 福岡県久留米市南二丁目15番1号
 (74) 代理人 100065248
 弁理士 野河 信太郎
 (72) 発明者 後藤 康之
 福岡県福岡市中央区渡辺通2丁目1番82号 九州電力株式会社内
 (72) 発明者 納戸 光治
 福岡県久留米市南二丁目15番1号 大電株式会社内

最終頁に続く

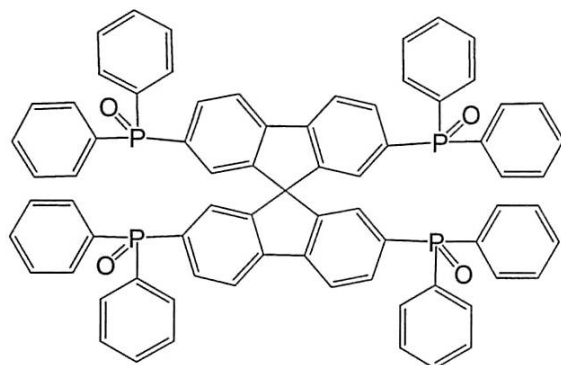
(54) 【発明の名称】 有機無機複合半導体材料層形成用塗液および有機EL素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1)：

【化1】



(1)

10

で表わされる有機化合物と、溶剤中でアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンおよび希土類金属イオンから選択される少なくとも1種の金属イオンを放出し得る金属化合物と、該金属化合物を常温で溶解し得る有機溶剤とを含むことを特徴とする有機無機複合半導体材料層形成用塗液。

【請求項2】

20

前記金属化合物が、アルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類金属から選択される少なくとも1種の金属の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、アセチル酢酸塩、ハロゲン化物、アルコキシドおよび錯体から選択される請求項1に記載の有機無機複合半導体材料層形成用塗液。

【請求項3】

前記金属化合物が、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の、ハロゲン化物またはアルコキシドである請求項2に記載の有機無機複合半導体材料層形成用塗液。

【請求項4】

前記金属化合物が、塩化リチウム、ヨウ化リチウム、臭化セシウム、臭化カルシウム、臭化バリウム、ヨウ化バリウム；メトキシリチウム、エトキシリチウム、n-ブトキシリチウムまたはtert-ブトキシリチウムである請求項3に記載の有機無機複合半導体材料層形成用塗液。

10

【請求項5】

前記有機無機複合半導体材料層形成用塗液が、前記有機化合物を濃度0.1～50g/Lで含み、かつ前記金属化合物を前記有機化合物の1重量部に対して0.001～10重量部の割合で含む請求項1～4のいずれか1つに記載の有機無機複合半導体材料層形成用塗液。

【請求項6】

前記有機溶剤が、プロトン性極性溶剤である請求項1～5のいずれか1つに記載の有機無機複合半導体材料層形成用塗液。

20

【請求項7】

前記プロトン性極性溶剤が、炭素数1～7の一価アルコールである請求項6に記載の有機無機複合半導体材料層形成用塗液。

【請求項8】

前記一価アルコールが、1-ブタノール、2-ブタノールまたは3-メチル-1-ブタノールである請求項7に記載の有機無機複合半導体材料層形成用塗液。

【請求項9】

陽極上に少なくとも発光層、電子輸送層および陰極がこの順で積層されてなり、前記電子輸送層が、請求項1～8のいずれか1つに記載の有機無機複合半導体材料層形成用塗液を用いた湿式法で形成されてなることを特徴とする有機EL素子。

30

【請求項10】

前記陰極が、アルミニウムからなる請求項9に記載の有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機無機複合半導体材料層形成用塗液およびそれを用いて形成された電子輸送層を有する有機EL素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機半導体層または有機無機複合半導体層を有する有機半導体素子としては、有機EL素子、有機トランジスタ、有機太陽電池などがある。

40

有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子は、有機発光層（有機エレクトロルミネッセンス層）を挟持する陰極と陽極との間に電圧を印加することにより、両極から注入される電子と正孔（ホール）が有機発光層で再結合し、そのエネルギーが発光中心を励起することにより発光する。

有機化合物を発光材料とする有機EL素子は、金属化合物を発光材料とする無機EL素子に比べて、発光効率に劣るものの、低電圧駆動が可能であること、多彩な発光色が得られること、薄型に加工できることなどの利点を有し、近年活発な研究が行なわれている。

【0003】

例えば、より高性能な有機EL素子を得るために、陰極と発光層との間や、陽極と発光

50

層との間に、電子や正孔の輸送や注入を促進する種々の層を設けるデバイス構造が提案されている。

また、これらの層の性能は、デバイス特性を大きく左右するため、その改良が急がれている。

【0004】

特開平11-162646号公報（特許文献1）には、正孔注入電極（陽極）と有機層との間および電子注入電極（陰極）と有機層の間に、それぞれハロゲン化アルカリ金属やハロゲン化アルカリ土類金属からなる誘電体薄膜層を設けた有機EL素子が開示されている。しかしながら、その誘電体薄膜層の形成方法は、抵抗加熱蒸着法、エレクトロンビーム蒸着法、スパッタ法などの乾式法であり、簡便に層形成が可能な印刷などの湿式法での作製ができず、製造上のメリットが小さい。

10

【0005】

特開2007-141917号公報（特許文献2）には、陰極と有機層との間に炭酸セシウムの分解物を含む有機化合物層を設けた有機EL素子が開示されている。しかしながら、その有機化合物層は抵抗加熱法で形成され、蒸着時に700℃以上の高温に曝されることから、下地となる有機層が熱により破壊する可能性があり、有機EL素子の製造プロセスとして好ましくない。

【0006】

特開2006-190995号公報（特許文献3）には、陰極の直下の有機層に電子供与性の金属化合物を含有させた有機EL素子が開示されている。しかしながら、その製造工程において、電子供与性の金属化合物を水蒸気処理や加水分解などにより電子輸送性を高めているため、有機層への水分の残存による有機EL素子の劣化が促進されるという問題がある。

20

【0007】

特開2007-281039号公報（特許文献4）には、陽極、正孔注入層、有機発光層、電子輸送層および陰極の順に積層され、電子輸送層が特定のリン化合物と、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンおよび希土類金属イオンのうちの少なくとも1種の金属イオンとを含む材料を主材料として構成された有機EL素子が開示されている。この有機EL素子では、特定のリン化合物のリン酸基と金属イオンとの相互作用により、有機EL素子の低電圧駆動を意図している。

30

【0008】

特開2007-273978号公報（特許文献5）には、電子輸送層が電子輸送材料である少なくとも1つのマトリクス材料と少なくとも1つのドーピング材料からなる層である有機EL素子が開示されている。しかしながら、その製造工程において、真空蒸着法のみしか使用できない材料の組み合わせであり、大面積の有機EL素子を作製する製造プロセスとして不向きである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開平11-162646号公報

40

【特許文献2】特開2007-141917号公報

【特許文献3】特開2006-190995号公報

【特許文献4】特開2007-281039号公報

【特許文献5】特開2007-273978号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、数少ない材料を用いて、大掛かりな装置や素子に悪影響を与える高温での熱処理を必要としない簡便な方法で、低電圧駆動が可能な有機無機複合半導体材料層を形成し得る塗液およびそれを用いて形成された電子輸送層を有する有機EL素子を提供するこ

50

とを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

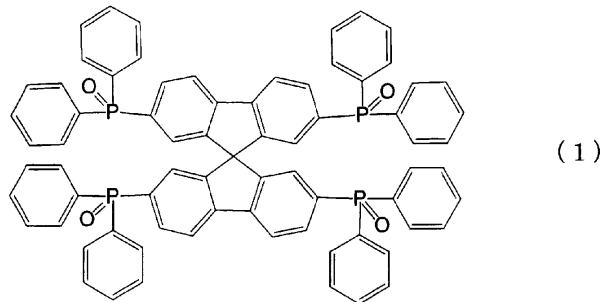
本発明の発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、特定の金属化合物をドーピングした有機化合物（有機半導体材料）と有機溶剤とを含む有機無機複合半導体材料層形成用塗液により、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

かくして、本発明によれば、式（１）：

【0013】

【化１】



【0014】

で表わされる有機化合物と、溶剤中でアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンおよび希土類金属イオンから選択される少なくとも１種の金属イオンを放出し得る金属化合物と、該金属化合物を常温で溶解し得る有機溶剤とを含むことを特徴とする有機無機複合半導体材料層形成用塗液が提供される。

【0015】

また、本発明によれば、陽極上に少なくとも発光層、電子輸送層および陰極がこの順で積層されてなり、前記電子輸送層が、上記の有機無機複合半導体材料層形成用塗液を用いた湿式法で形成されてなることを特徴とする有機ＥＬ素子が提供される。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、数少ない材料を用いて、大掛かりな装置や素子に悪影響を与える高温での熱処理を必要としない簡便な方法で、低電圧駆動が可能な有機無機複合半導体材料層を形成し得る塗液およびそれを用いて形成された電子輸送層を有する有機ＥＬ素子を提供することができる。

また、本発明の有機ＥＬ素子は、電子輸送層の効率が高く、安定なアルミニウムなどの仕事関数の高い金属を陰極材料として用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図１】本発明の有機ＥＬ素子の一例を示す模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明の有機無機複合半導体材料層形成用塗液は、式（１）で表わされる有機化合物（以下「化合物１」という）と、溶剤中でアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンおよび希土類金属イオンから選択される少なくとも１種の金属イオンを放出し得る金属化合物と、該金属化合物を常温で溶解し得る有機溶剤とを含むことを特徴とする。

本発明の有機無機複合半導体材料層形成用塗液は、有機ＥＬ素子、有機トランジスタ、有機太陽電池、有機半導体レーザー素子などのデバイスの層形成に適用できる。

以下、有機ＥＬ素子の態様について説明するが、この説明は例示であって、これにより本発明は限定されない。

【0019】

本発明の有機無機複合半導体材料層形成用塗液に含まれる有機半導体材料としての化合物 1 は、2,2',7,7'-テトラキス（ジフェニルホスフィニル）-9,9'-スピロフルオレンである。

化合物 1 は、公知の化合物であり、例えば、国際公開第 2 0 0 5 / 1 0 4 6 2 8 号パンフレットに記載されているような公知の方法により得ることができる。

【0020】

本発明の有機無機複合半導体材料層形成用塗液に含まれる金属化合物は、溶剤（該塗液）中でアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンおよび希土類金属イオンから選択される少なくとも 1 種の金属イオンを放出し得る金属化合物である。

アルカリ金属イオンとしては、リチウム（L i）、ナトリウム（N a）、カリウム（K）、ルビジウム（R b）、セシウム（C s）などのイオンが挙げられる。

アルカリ土類金属イオンとしては、ベリリウム（B e）、マグネシウム（M g）、カルシウム（C a）、ストロンチウム（S r）、バリウム（B a）などのイオンが挙げられる。

希土類金属イオンとしては、スカンジウム（S c）、イットリウム（Y）、イッテルビウム（Y b）、サマリウム（S m）、ユーロピウム（E u）などのイオンが挙げられる。

【0021】

このような金属化合物としては、例えば、上記の金属の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などの無機酸塩；酢酸塩、アセチル酢酸塩などの有機酸塩および塩化物、臭化物、ヨウ化物のようなハロゲン化物などの金属塩；メトキシド、エトキシドのようなアルコキシド；アセチルアセトネートのような脱離し易い配位子を有する錯体などが挙げられる。

これらの中でも、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の、ハロゲン化物またはアルコキシドが好ましい。

【0022】

具体的には、炭酸セシウム、酢酸セシウム、塩化セシウム、臭化セシウム、ヨウ化セシウム、セシウムアセチルアセトネート；炭酸リチウム、酢酸リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、リチウムアセチルアセトネート、メトキシリチウム、tert-ブトキシリチウム、ジエトキシバリウム；炭酸カルシウム、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム、カルシウムアセチルアセトネート；炭酸バリウム、酢酸バリウム、塩化バリウム、臭化バリウム、ヨウ化バリウム、バリウムアセチルアセトネート；炭酸イッテルビウム、酢酸イッテルビウム、塩化イッテルビウム、イッテルビウムアセチルアセトネートなどが挙げられる。

【0023】

これらの中でも、大気中において比較的安定であり、かつ取り扱いが容易である、塩化リチウム、ヨウ化リチウム、臭化セシウム、臭化カルシウム、臭化バリウム、ヨウ化バリウム；メトキシリチウム、エトキシリチウム、n-ブトキシリチウムおよびtert-ブトキシリチウムが特に好ましい。

【0024】

金属化合物を常温で溶解し得る有機溶剤は、有機無機複合半導体材料層を形成する下地層を膨潤または溶解し難く、実質的に水を含有しないものが好ましい。これにより、発光層に含まれる発光材料の変質、劣化や溶解による減少を防止し、有機 E L 素子の発光効率などのデバイスの効率の低下を防止することができる。

上記の点を考慮した場合、溶剤としては、プロトン性極性溶剤が特に好ましい。

【0025】

プロトン性極性溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどの一価アルコールおよびエチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコールのようなアルコール類；酢酸、ギ酸、（メタ）アクリル酸のようなカルボン酸類；エチレンジアミン、ジエチルアミンのようなアミン類；ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミドのようなアミド類；フェノール、p-ブチルフェノールのようなフェノール類；アセチルアセトン、マ

ロン酸ジエチルのような活性メチレン化合物などが挙げられる。本発明においては、これらの１種を単独でまたは２種以上を組み合わせる用いることができる。

【００２６】

これらの中でも、金属化合物の溶解性が高く、塗液の調製が容易であることから、アルコール類が好ましく、水は残存による有機ＥＬ素子の劣化が想定されることから、アルコール類、特に炭素数１～７の一価アルコールが好ましい。

炭素数１～７の一価アルコールとしては、メタノール、エタノール、１-プロパノール、２-プロパノール、１-ブタノール、イソブタノール、２-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、イソペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノールなどが挙げられる。

これらの中でも、製膜性を向上させる上で比較的沸点の高い溶媒が好ましく、１-ブタノール、２-ブタノール、３-メチル-１-ブタノールが特に好ましい。

10

【００２７】

有機無機複合半導体材料層形成用塗液は、有機溶剤に金属化合物を加えて溶解させ、さらに有機半導体材料としての化合物１を加えることにより調製することができる。

混合溶剤を用いる場合には、用いる有機溶剤のうちで金属化合物をより溶解し易い有機溶剤に金属化合物を溶解した後に、他の有機溶剤を加えて、有機無機複合半導体材料層形成用塗液を調製するのが好ましい。

【００２８】

有機無機複合半導体材料層形成用塗液中の有機化合物の濃度は、塗膜や塗布工程に悪影響を与えない限り特に限定されないが、０．１～５０ｇ／Ｌであるのが好ましく、１～２０ｇ／Ｌが特に好ましい。

20

また、有機半導体材料としての化合物１の１重量部に対して、金属化合物のは０．００１～１０重量部の割合で含むのが好ましく、０．０１～１重量部の割合で含むのが更に好ましく、０．０１～０．５重量部の割合が特に好ましい。

【００２９】

本発明の有機無機複合半導体材料層形成用塗液は、本発明の効果を阻害しない範囲で、他の添加剤を含んでいてもよい。

【００３０】

電子輸送層は、公知の塗布法により、例えば、有機ＥＬ素子の発光層上に電子輸送層形成用塗液として本発明の有機無機複合半導体材料層形成用塗液を塗布し、その溶剤を乾燥する湿式法により形成することができる。

30

公知の塗布法としては、例えば、スピコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法などが挙げられる。

【００３１】

塗布条件は、金属化合物や溶剤の種類、金属化合物の濃度などにより適宜設定すればよく、例えば、スピコート法の場合、回転数は１００～５０００回転／分程度、時間は１０～３００秒程度である。

乾燥（脱溶剤）は、真空定温乾燥機などの公知の装置を用いて行うことができる。乾燥条件は、成膜した層が変化しない程度であればよく、例えば、温度は室温～２００℃程度、時間は０．１～２時間程度である。

40

【００３２】

本発明の有機ＥＬ素子は、陽極上に少なくとも発光層、電子輸送層および陰極がこの順で積層されてなり、前記電子輸送層が、上記の有機無機複合半導体材料層形成用塗液を用いた湿式法で形成されてなることを特徴とする。

図１を用いて、本発明の有機ＥＬ素子について説明するが、この説明は例示であって、これにより本発明は限定されない。

【００３３】

図１は、本発明の有機ＥＬ素子の一例を示す模式断面図である。

50

この有機EL素子1は、基板（ガラス基板）2上に、透明電極（陽極）3、正孔注入層4、発光層5、電子輸送層6、陰極7がこの順で積層されてなる。図番8は駆動用の電源であり、電源8を介して透明電極（陽極）3と陰極7とが接続されている。

【0034】

本発明において用いられる基板2は、透明電極、陰極および各層の支持体となり、それらを形成する際に変化しないものであれば特に限定されず、そのような材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレン、シクロオレフィンポリマー、ポリアミド、ポリエーテルサルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリアリレートのような樹脂材料；石英ガラス、ソーダガラスのようなガラス材料；およびこれらの複合材料が挙げられる。

10

【0035】

図1の有機EL素子では、基板2側から光を取り出す構成（ボトムエミッション型）であるため、基板2は実質的に透明（無色透明、着色透明または半透明）である。

一方、基板2と反対側から光を取り出す構成（トップエミッション型）の場合には、基板2は透明基板および不透明基板のいずれであってもよい。

不透明基板としては、例えば、アルミナのようなセラミックス材料で構成された基板、ステンレス鋼のような金属基板の表面に酸化膜（絶縁膜）を形成したもの、樹脂材料で構成された基板などが挙げられる。

基板の厚さは、例えば0.1～30mm程度、好ましくは0.1～10mm程度である。

20

【0036】

透明電極（陽極）3は、後述する正孔注入層4または発光層5に正孔を注入する機能を有する。

透明電極（陽極）を構成する材料としては、例えば、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズおよびこれらの複合体であるインジウム・スズ・オキシド（酸化錫インジウム：ITO）、インジウム・亜鉛・オキシドなどの金属酸化物、Au（金）、Pt（白金）、Ag（銀）、Cu（銅）などの金属、ポリアニリン、ポリチオフェンおよびそれらの誘導体などの有機導電体などが挙げられる。これらの中でもITOが好適に用いられる。また、基板と一体化しされて市販されているITO透明電極付きガラス基板を用いることもできる。

30

【0037】

透明電極は、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法などの公知の方法により、基板上に形成することができる。

その膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して適宜選択することができ、10～200nm程度、好ましくは50～150nm程度である。

【0038】

陰極7は、後述する電子輸送層6に電子を注入する機能を有する。

陰極7を構成する材料としては、仕事関数の小さい材料、例えば、金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、チタン、タングステンなどの金属材料およびこれらの合金が挙げられる。陰極を透明、不透明のいずれにするかは、有機EL素子の形態により決定すればよい。

40

【0039】

陰極は、真空蒸着法、スパッタリング法、金属薄膜を熱圧着するラミネート法などの公知の方法により形成することができる。

陰極は2層以上の積層構造であってもよく、その膜厚は、50～10000nm程度、好ましくは80～500nm程度である。

【0040】

本発明の有機EL素子では、特定の電子輸送層形成用塗液を用いた湿式法で形成された電子輸送層を有するので、化学的に安定で、かつ有機層に電子を注入し難い金属を陰極材料として用いることができ、このような観点で陰極材料としてはアルミニウムが好ましい。

50

。

【0041】

本発明の有機EL素子は、正孔注入層4を備えていてもよい。

正孔注入層は、透明電極（陽極）3から注入された正孔を、発光層4に注入する機能を有する。

正孔注入層を構成する材料（正孔輸送材料）としては、例えば、フタロシアニン、銅フタロシアニン（CuPc）、鉄フタロシアニンのような金属または無金属のフタロシアニン系化合物、ポリアリールアミン、フルオレンーアリールアミン共重合体、フルオレンービチオフェン共重合体、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ポリチオフェン、ポリアルキルチオフェン、ポリヘキシルチオフェン、ポリ（p-フェニレンビニレン）、ポリチニレンビニレン、ピレンホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾールホルムアルデヒド樹脂またはその誘導体等が挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

また、前記化合物は、他の化合物との混合物として用いることもできる。一例として、ポリチオフェンを含有する混合物としては、ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン／スチレンスルホン酸）（PEDOT／PSS）などが挙げられる。

【0042】

正孔注入層は、公知の方法、例えば、正孔輸送材料を公知の溶剤に溶解または分散した正孔注入層形成用塗布液を公知の塗布法により塗布し、溶剤を乾燥（脱溶剤）することにより形成することができる。

正孔注入層の膜厚は、5～150nm程度、好ましくは10～80nm程度である。

【0043】

発光層5では、透明電極（陽極）3または正孔注入層4から供給（注入）される正孔と、電子輸送層6から供給（注入）される電子とが再結合し、その再結合に際して放出されたエネルギーによりエキシトン（励起子）が生成し、エキシトンが基底状態に戻る際にエネルギー（蛍光やりん光）が放出（発光）される。

【0044】

発光層5を構成する材料（発光材料）としては、例えば、1,3,5-トリス〔（3-フェニル-6-トリフルオロメチル）キノキサリン-2-イル〕ベンゼン（TPQ1）、1,3,5-〔{3-（4-tert-ブチルフェニル）-6-トリフルオロメチル}キノキサリン-2-イル〕ベンゼン（TPQ2）のようなベンゼン系化合物、トリス（8-ヒドロキシキノリノレート）アルミニウム（Alq₃）、ファクトリス（2-フェニルピリジン）イリジウム（Ir（ppy）₃）のような低分子系のものや、オキサジアゾール系高分子、トリアゾール系高分子、カルバゾール系高分子、ポリフルオレン系高分子、ポリパラフェニレンビニレン系高分子のような高分子系のものが挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0045】

発光層は、公知の方法、例えば、発光材料を公知の溶剤に溶解または分散した発光層形成用塗布液を公知の塗布法により塗布し、溶剤を乾燥（脱溶剤）することにより形成することができる。

発光層の膜厚は、10～150nm程度、好ましくは20～100nm程度である。

【0046】

電子輸送層6は、陰極7から注入された電子を発光層5まで輸送する機能を有する。

電子輸送層は、上記の有機無機複合半導体材料層形成用塗液を用いた湿式法で形成する。

電子輸送層の膜厚は、0.1～100nm程度、好ましくは5～50nm程度である。

【0047】

本発明の有機EL素子は、透明電極（陽極）3、正孔注入層4、発光層5、電子輸送層6および陰極7などを覆う封止部材（図示せず）を備えていてもよい。

封止部材は、有機EL素子の電極や構成層を気密的に封止し、酸素や水分を遮断して、

10

20

30

40

50

それらの変質や劣化を防止して有機EL素子の特性低下を防止する機能を有する。

封止部材を構成する材料としては、例えば、アルミニウム（Al）、金（Au）、クロム（Cr）、ニオブ（Nb）、タンタル（Ta）、チタン（Ti）またはこれらを含む合金、酸化シリコン、各種樹脂材料などが挙げられる。なお、封止部材自体が導電性を有する場合には、短絡を防止するために、必要に応じて、絶縁膜を設けてもよい。

【実施例】

【0048】

本発明を以下の実施例および比較例により具体的に説明するが、これらの実施例は本発明の範囲を限定するものではない。

【0049】

10

（実施例1）

図1の有機EL素子1を作製し、それを評価した。

酸化錫インジウム（ITO）透明電極付きガラス基板（三容真空工業株式会社製、基板：50mm×50mm×厚さ0.7mm、電極：膜厚80nm、幅3mmのライン状）を、アルカリ洗浄液（関東化学株式会社製、製品名：クレア635N）およびアセトン中で順次5分間超音波洗浄した。次いで、ガラス基板をイソプロピルアルコール中で5分間煮沸洗浄し、紫外線ーオゾン洗浄器でさらに15分間UVオゾン洗浄した。

【0050】

次に、洗浄済みのガラス基板2の透明電極（陽極）3上に、導電性高分子としてのポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT）と高分子電解質としてのポリスチレンスルホン酸（PSS）を含む溶液（ポリチオフェン系導電性ポリマー、エイチ・シー・スタルク株式会社製、商品名：クレビオス（CLEVIOS：登録商標）PVPCH8000）を0.45μmシリンジフィルターに通して滴下し、2000回転／分、30秒間の条件でスピンコート法により塗布した。次いで、得られた基板を105℃の条件に設定した乾燥機で1時間乾燥させ、膜厚50nmの正孔注入層4を得た。

20

【0051】

次に、正孔注入層4上に、黄色発光体をトルエンに溶解させた溶液（メルク株式会社製、商品名：PDY132）を0.45μmシリンジフィルターに通して滴下し、1200回転／分、30秒間の条件でスピンコート法により塗布した。次いで、得られた基板を130℃の条件に設定した乾燥機で1時間乾燥させ、膜厚80nmの発光層5を得た。

30

【0052】

次に、1-ブタノール10mLに、金属化合物としてn-ブトキシリチウム3mgを溶解させ、さらに有機化合物として2,2',7,7'-テトラキス（ジフェニルホスフィニル）-9,9'-スピロフルオレン（化合物1）30mgを加えて電子輸送層形成用塗液を得た。

次いで、発光層5上に、得られた電子輸送層形成用塗液を0.45μmシリンジフィルターに通して滴下し、5000回転／分、30秒間の条件でスピンコート法により塗布した。次いで、得られた基板を130℃の条件に設定した乾燥機で1時間乾燥させ、膜厚10nmの電子輸送層6を得た。

【0053】

最後に、電子輸送層6上に、真空蒸着装置（九州計測器株式会社製）を用いて、圧力4×10⁻⁵Pa、蒸着速度2Å／秒の条件で抵抗加熱法により、アルミニウムを蒸着し、透明電極（陽極）2のラインに直交する膜厚100nm、幅3mmのライン状の陰極7を得て、有機EL素子1を完成した。

40

【0054】

得られた有機EL素子に通電し駆動させたところ、発光層5の発光体PDY132に由来する黄色発光が得られた。また、輝度500cd／m²における駆動電圧は3.2V、電流効率は13.8cd／Aであった。

得られた結果を、電子輸送層の金属化合物の材料、それに対する有機化合物の重量比および陰極の材料と共に表1に示す。

【0055】

50

(比較例 1)

電子輸送層 6 を形成しなかったこと以外は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製し、それを評価した。

得られた有機 EL 素子に通電し駆動させたところ、発光層 5 の発光体 PDY 1 3 2 に由来する黄色発光が得られた。また、輝度 500 cd/m^2 における駆動電圧は 11.5 V 、電流効率は 0.13 cd/A であった。

得られた結果を、陰極の材料と共に表 1 に示す。

【0056】

(比較例 2)

電子輸送層 6 を形成せず、発光層 5 上に真空蒸着装置（株式会社ブイテック製）を用いて、圧力 $4 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 、蒸着速度 0.2 Å/秒 の条件で抵抗加熱法により膜厚 8 nm のバリウムを蒸着し、さらに圧力 $4 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 、蒸着速度 2 Å/秒 の条件で抵抗加熱法により膜厚 100 nm のアルミニウムを蒸着して陰極 7 を得たこと以外は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製し、それを評価した。

得られた有機 EL 素子に通電し駆動させたところ、発光層 5 の発光体 PDY 1 3 2 に由来する黄色発光が得られた。また、輝度 500 cd/m^2 における駆動電圧は 4.0 V 、電流効率は 9.8 cd/A であった。

得られた結果を、陰極の材料と共に表 1 に示す。

【0057】

(比較例 3)

電子輸送層 6 に金属化合物として n-ブトキシリチウムをドープしなかったこと以外は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製し、それを評価した。

得られた有機 EL 素子に通電し駆動させたところ、発光層 5 の発光体 PDY 1 3 2 に由来する黄色発光が得られた。また、輝度 500 cd/m^2 における駆動電圧は 6.4 V 、電流効率は 2.0 cd/A であった。

得られた結果を、陰極の材料と共に表 1 に示す。

【0058】

(比較例 4)

電子輸送層 6 に金属化合物として n-ブトキシリチウムをドープせず、電子輸送層 6 上に真空蒸着装置（株式会社ブイテック製）を用いて、圧力 $4 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 、蒸着速度 0.2 Å/秒 の条件で抵抗加熱法により膜厚 0.6 nm のフッ化リチウムを蒸着し、さらに圧力 $4 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 、蒸着速度 2 Å/秒 の条件で抵抗加熱法により膜厚 100 nm のアルミニウムを蒸着して陰極 7 を得たこと以外は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製し、それを評価した。

得られた有機 EL 素子に通電し駆動させたところ、発光層 5 の発光体 PDY 1 3 2 に由来する黄色発光が得られた。また、輝度 500 cd/m^2 における駆動電圧は 3.5 V 、電流効率は 12.3 cd/A であった。

得られた結果を、陰極の材料と共に表 1 に示す。

【0059】

(実施例 2～23)

表 1 に示すように電子輸送層 6 の金属化合物の種類および金属化合物と化合物 1 との重量比を変化させたこと以外は実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製し、それら进行评估した。

得られた有機 EL 素子に通電し駆動させたところ、発光層 5 の発光体 PDY 1 3 2 に由来する黄色発光が得られた。また、輝度 500 cd/m^2 における駆動電圧および電流効率を測定した。

得られた結果を、電子輸送層の金属化合物の材料、それに対する有機化合物の重量比および陰極の材料と共に表 1 に示す。

【0060】

10

20

30

40

【表 1】

	電子輸送層		陰極	輝度500cd/m ² での	
	金属化合物	対化合物1 の重量部		駆動電圧 (V)	電流効率 (cd/A)
実施例 1	n-ブトキシLi	0.10	Al	3.2	13.8
実施例 2	n-ブトキシLi	0.05	Al	3.2	11.5
実施例 3	n-ブトキシLi	0.15	Al	3.1	13.1
実施例 4	n-ブトキシLi	0.20	Al	3.2	12.6
実施例 5	tert-ブトキシLi	0.05	Al	3.8	13.6
実施例 6	tert-ブトキシLi	0.10	Al	3.7	14.7
実施例 7	tert-ブトキシLi	0.15	Al	3.7	15.5
実施例 8	tert-ブトキシLi	0.20	Al	3.7	13.7
実施例 9	メトキシLi	0.025	Al	3.7	14.7
実施例 10	メトキシLi	0.05	Al	3.5	15.2
実施例 11	メトキシLi	0.075	Al	3.7	13.1
実施例 12	メトキシLi	0.10	Al	3.7	14.4
実施例 13	エトキシLi	0.035	Al	3.4	13.7
実施例 14	エトキシLi	0.07	Al	3.4	14.6
実施例 15	エトキシLi	0.105	Al	3.4	14.0
実施例 16	エトキシLi	0.14	Al	3.4	13.7
実施例 17	Liアセチル アセトネート	0.10	Al	3.7	10.3
実施例 18	塩化Li	0.10	Al	3.1	13.8
実施例 19	臭化Li	0.10	Al	3.2	13.8
実施例 20	ヨウ化Li	0.10	Al	3.3	10.3
実施例 21	塩化Li	0.10	Al	3.2	13.7
実施例 22	臭化Li	0.10	Al	3.3	13.8
実施例 23	ヨウ化Li	0.10	Al	3.6	12.4
比較例 1	(形成せず)		Al	11.5	0.13
比較例 2	(形成せず)		Ba/Al	4.0	9.8
比較例 3	(有機化合物のみ添加)		Al	6.4	2.0
比較例 4	(有機化合物のみ添加)		LiF/Al	3.5	12.3

Li：リチウム、Al：アルミニウム、Ba：バリウム、LiF：フッ化リチウム

【0061】

表1の結果から次のことがわかる。

(1) 本発明の電子輸送層を設けた有機EL素子(実施例1～23)は、電子輸送層を設けない有機EL素子(比較例1)に比べて、低い駆動電圧で高い効率を示すこと

(2) 本発明の電子輸送層を設けた有機EL素子(実施例1～23)は、電子輸送層を設けずバリウム/アルミニウム電極を用いた有機EL素子(比較例2)に比べて、低い駆動電圧で高い効率を示すこと

(3) 本発明の電子輸送層を設けた有機EL素子(実施例1～23)は、本発明の電子輸送層を構成する無機属化合物を添加しない有機EL素子(比較例3)に比べて、駆動電圧の低下効果が得られること

(4) 本発明の電子輸送層を設けた有機EL素子(実施例1～23)は、本発明の電子輸送層を構成する無機属化合物を添加せず、かつフッ化リチウム/アルミニウム電極を用いた有機EL素子(比較例4)に比べ、同程度若しくは低い駆動電圧で高い効率を示すが、前者はアルミニウム電極のみでその効果が得られること

【0062】

(実施例24)

1-ブタノール10mLに、金属化合物としてn-ブトキシリチウム10mgを溶解させ、さらに有機化合物として2,2',7,7'-テトラキス(ジフェニルホスフィニル)-9,9'-スピロフルオレン(化合物1)100mgを加えて電子輸送層形成用塗液を得、膜厚30nm

mの電子輸送層6を得たこと以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、それを評価した。

得られた有機EL素子に通電し駆動させたところ、発光層5の発光体PDY132に由来する黄色発光が得られた。また、輝度 500 cd/m^2 における駆動電圧は 3.8 V 、駆動電流は 3.9 mA/cm^2 、電流効率は 12.6 cd/A であった。

【0063】

(比較例5)

電子輸送層6に有機化合物として化合物1の代わりに4,4',4''-トリス(ジフェニルホスフィニル)-トリフェニルホスフィンオキシド(TPPO-Burst)を用いたこと以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製し、それを評価した。

10

得られた有機EL素子に通電し駆動させたところ、発光層5の発光体PDY132に由来する黄色発光が得られた。また、輝度 500 cd/m^2 における駆動電圧は 4.5 V 、駆動電流は 4.5 mA/cm^2 、電流効率は 11.5 cd/A であった。

【0064】

上記の結果から、本発明の電子輸送層を設けた有機EL素子(実施例24)は、公知のリン化合物を用いて電子輸送層を設けた有機EL素子(比較例5)に比べて、低い駆動電圧で高い効率を示すことがわかる。

【符号の説明】

【0065】

- 1 有機EL素子
- 2 基板(ガラス基板)
- 3 透明電極(陽極)
- 4 正孔注入層
- 5 発光層
- 6 電子輸送層
- 7 陰極
- 8 電源

20

フロントページの続き

審査官 後藤 慎平

(56)参考文献 特開2007-281039 (JP, A)
国際公開第2005/104628 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H05B 33/00-33/28
H01L 51/50

专利名称(译)	用于形成有机 - 无机复合半导体材料层和有机EL元件的涂布溶液		
公开(公告)号	JP5395447B2	公开(公告)日	2014-01-22
申请号	JP2009012284	申请日	2009-01-22
[标]申请(专利权)人(译)	九州电力株式会社 大电株式会社		
申请(专利权)人(译)	九州电力有限公司 大电株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	九州电力有限公司 大电株式会社		
[标]发明人	後藤康之 納戸光治		
发明人	後藤 康之 納戸 光治		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 H05B33/26		
FI分类号	C09K11/06.690 H05B33/14.A H05B33/26.Z H05B33/22.A H05B33/22.B		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC12 3K107/CC45 3K107/DD26 3K107/DD44Y 3K107/DD76 3K107/DD78 3K107/DD84 3K107/GG06		
审查员(译)	後藤 慎平		
其他公开文献	JP2010168471A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：通过使用少量材料的简单方法提供用于形成能够制造有机EL元件的电子传输层的涂布液，该电子传输层可以用低电压驱动在高温下不需要这种热处理，因为它对大型设备和元件有不利影响；和具有通过使用其形成的电子传输层的有机EL元件。ŽSOLUTION：该涂料流体用于形成有机EL元件的电子传输层，该电子传输层以至少一个发光层，电子传输层和阴极的顺序层压在阳极上，包括预定的有机物作为有机半导体材料的化合物，能够向该涂布液中释放选自碱金属离子，碱土金属离子和稀土金属离子中的至少一种金属离子的金属化合物，以及能够溶解的有机溶剂常温下的金属化合物。 Ž

