

(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2008-124156

(P2008-124156A)

(43) 公開日 平成20年5月29日(2008.5.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	3K107
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/10	
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06 690	
	C09K 11/06 620	
	C09K 11/06 645	
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 43 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2006-304627 (P2006-304627)	(71) 出願人	000183646
(22) 出願日	平成18年11月9日 (2006.11.9)		出光興産株式会社
			東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
		(74) 代理人	110000637
			特許業務法人樹之下知的財産事務所
		(74) 代理人	100079083
			弁理士 木下 實三
		(74) 代理人	100094075
			弁理士 中山 寛二
		(74) 代理人	100106390
			弁理士 石崎 剛
		(72) 発明者	井上 哲也
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	舟橋 正和
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 有機EL材料含有溶液、有機EL材料の薄膜形成方法、有機EL材料の薄膜、有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】塗布法に適用できる有機EL材料含有溶液を提供する。

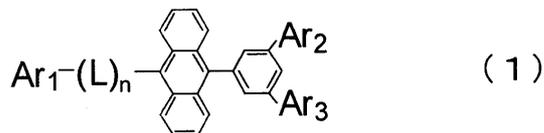
【解決手段】有機EL材料含有溶液は、有機EL材料と溶媒と粘度調整液を含有する。

有機EL材料は、ホストとドーパントとを含む。

ホストは、下記(1)式に示され、溶媒に対して2wt%以上の溶解度を有する。

溶媒は、芳香族系溶媒とし、粘度調整液は、アルコール系溶液または炭素数4以上のアルキル置換芳香族系溶液とする

【化1】



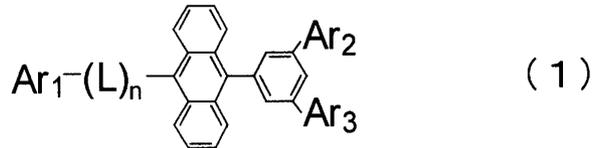
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機 E L 材料と溶媒と粘度調整液とを含有する有機 E L 材料含有溶液であって、前記有機 E L 材料は、ホストとドーパントとを含み、前記ホストは、下記 (1) 式に示される化合物であり、前記ホストは前記溶媒に対して 2 w t % 以上の溶解度を有することを特徴とする有機 E L 材料含有溶液。

【化 1】



10

(ここで、 $Ar_1 \sim Ar_3$ は、置換または無置換の核原子数 5 ~ 50 のアリール基またはヘテロアリール基、炭素数 10 ~ 30 の縮合芳香族基を示す。

L は単結合、または、2 価の連結基としての置換または無置換の核原子数 5 ~ 50 のアリーレン基またはヘテロアリーレン基を示す。

n は 1 ~ 4 までの整数を示す。)

【請求項 2】

請求項 1 に記載の有機 E L 材料含有溶液において、前記 $Ar_1 \sim Ar_3$ は、置換または無置換の核原子数 5 ~ 50 のアリール基であることを特徴とする有機 E L 材料含有溶液。

20

【請求項 3】

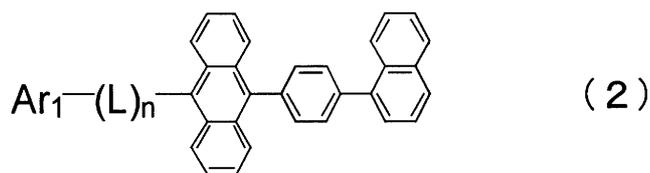
請求項 1 に記載の有機 E L 材料含有溶液において、前記 $Ar_1 \sim Ar_3$ は、置換または無置換のフェニル基またはナフチル基であることを特徴とする有機 E L 材料含有溶液。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の有機 E L 材料含有溶液において、前記化合物に代えて下記 (2) 式に示される化合物をホストとすることを特徴とする有機 E L 材料含有溶液。

30

【化 2】



(ここで、 Ar_1 は置換または無置換の核原子数 5 ~ 50 のアリール基またはヘテロアリール基を示す。

L は単結合、または、2 価の連結基としての置換または無置換の核原子数 5 ~ 50 のアリーレン基またはヘテロアリーレン基、炭素数 10 ~ 30 の縮合芳香族基を示す。

n は 1 ~ 4 までの整数を示す。)

40

【請求項 5】

請求項 4 に記載の有機 E L 材料含有溶液において、前記 Ar_1 は置換または無置換の核原子数 5 ~ 50 のアリール基であることを特徴とする有機 E L 材料含有溶液。

【請求項 6】

請求項 4 に記載の有機 E L 材料含有溶液において、前記 Ar_1 は、置換または無置換のフェニル基またはナフチル基であることを特徴とする有機 E L 材料含有溶液。

【請求項 7】

50

請求項 1 から請求項 6 のいずれかに記載の有機 E L 材料含有溶液において、
前記 n は、1 または 2 である
ことを特徴とする有機 E L 材料含有溶液。

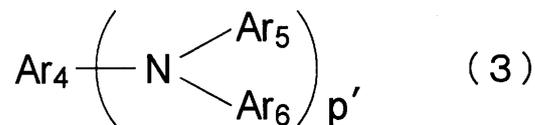
【請求項 8】

請求項 1 から請求項 7 のいずれかに記載の有機 E L 材料含有溶液において、
前記ドーパントは、
下記 (3) 式に示されるスチリルアミン誘導体であり、かつ、炭素数 2 ~ 6 で直鎖、ま
たは分岐構造を有するアルキル基または炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキル基である置換基
を有し、

前記ドーパント材料は前記溶媒に対して 0.5 wt % 以上の溶解度を有する
ことを特徴とする有機 E L 材料含有溶液。

10

【化 3】



(ここで、Ar₄ から Ar₆ のうち少なくとも一つはスチリル基を含む。P' は 1 ~ 4 の
整数である。)

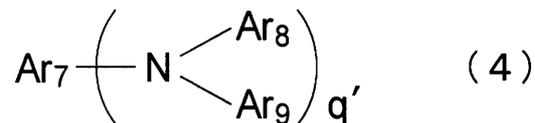
【請求項 9】

20

請求項 8 に記載の有機 E L 材料含有溶液において、
前記 (3) 式に示されるスチリルアミン誘導体に代えて、下記 (4) 式に示されるアリ
ールアミンの置換誘導体であって炭素数 2 ~ 6 で直鎖、または分岐構造を有するアルキル
基または炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキル基を置換基に有する化合物を前記ドーパント材
料とする

ことを特徴とする有機 E L 材料含有溶液。

【化 4】



30

(ここで、Ar₇ ~ Ar₉ は、置換または無置換の核炭素数 5 ~ 40 のアリール基である。
q' は、1 ~ 4 の整数である。)

【請求項 10】

請求項 1 から請求項 9 のいずれかに記載の有機 E L 材料含有溶液において、
前記溶媒は、芳香族系溶媒、ハロゲン系溶媒およびエーテル系溶媒のうちから選択され
、

前記粘度調整液は、アルコール系溶液、ケトン系溶液、パラフィン系溶液、炭素数 4 以
上のアルキル置換芳香族系溶液のうちから選択される

40

ことを特徴とする有機 E L 材料含有溶液。

【請求項 11】

請求項 1 から請求項 10 のいずれかに記載の有機 E L 材料含有溶液において、
前記溶媒は、前記芳香族系溶媒とし、

前記粘度調整液は、アルコール系溶液または炭素数 4 以上のアルキル置換芳香族系溶液
とする

ことを特徴とする有機 E L 材料含有溶液。

【請求項 12】

請求項 1 から請求項 11 のいずれかに記載の有機 E L 材料含有溶液を被成膜領域に滴下
する滴下工程と、

50

前記滴下工程にて滴下された有機 E L 材料含有溶液から前記溶媒を蒸発させて前記有機 E L 材料を成膜する成膜工程を備える

ことを特徴とする有機 E L 材料の薄膜形成方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 2 に記載の有機 E L 材料の薄膜形成方法により形成された有機 E L 材料の薄膜。

【請求項 1 4】

請求項 1 3 に記載の有機 E L 材料の薄膜を含んだ有機 E L 素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、有機 E L 材料含有溶液、有機 E L 薄膜形成方法、有機 E L 薄膜、有機 E L 素子に関する。具体的には、有機 E L 素子を構成する有機薄膜を塗布法で形成するにあたって用いられる有機 E L 材料含有溶液に関する。

【背景技術】

【0002】

有機化合物の発光を利用した有機 E L 素子が知られている。

この有機 E L 素子は、陽極と陰極との間で積層された複数の有機薄膜を有する。

有機 E L 材料としては、高分子材料と低分子材料が知られている。そして、合成経路の簡易さや高純度精製が可能であることから、低分子有機 E L 材料の開発が進められ、低分子有機 E L 材料のなかから効率、寿命、色純度の点で非常に優れた有機 E L 材料が報告され、実用化が進んでいる。

20

低分子有機 E L 材料を薄膜に成膜するにあたっては、真空蒸着法が採用され、良好な熱的安定性を持って昇華させて基板上に蒸着させることにより、高性能の有機 E L 素子が得られている（特許文献 1、WO2004/018587）。

【0003】

しかしながら、蒸着法にあっては、高真空の設備や複雑な製造工程が必要になるという問題があった。

これに対し、有機 E L 材料の成膜法として塗布法が知られている。

塗布法は一般に高分子有機 E L 材料の成膜に用いられており、溶媒に溶解された有機 E L 材料を使用して有機 E L 材料の薄膜を形成することが行われている。この塗布法によれば、有機 E L 材料の薄膜を簡易に成膜することができるという利点がある。塗布法にて有機 E L 材料の薄膜を成膜するにあたっては、有機 E L 材料を溶液に溶解させる必要があるところ、高分子有機 E L 材料を溶媒に溶解させた塗布用組成物が一般に知られている。

30

溶媒としては、トルエン、キシレン、テトラリン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン、イソプロピルピフェニルなどが用いられる。（特許文献 2、3、4、WO2005/059267、特開2002-313561、特開2004-119351）

【0004】

低分子有機 E L 材料を塗布法で成膜するにあたり、任意の低分子有機 E L 材料を上記の溶媒に溶解させようとする、低分子有機 E L 材料は難溶性であるという問題がある。

40

所定量以上（例えば 0.5 wt % 以上）の溶解度がないと、塗布法を適用できないところ、低分子有機 E L 材料の溶解度は一般的に 0.1 wt % ~ 0.2 wt % であり、このような低い溶解度であるため低分子有機 E L 材料を塗布法で成膜することができなかった。

最近では、低分子系材料でも塗布成膜ができることをみいだしているが（特開2006-190759、特許文献 5）、溶解度が不十分である。また有機 E L 素子を実際に製造した場合に性能（発光効率、寿命）が不十分である。

【0005】

一方、低分子有機 E L 材料を溶媒に溶解させた場合、その溶液粘度が低いため、プロセス適性が低いという問題がある。

塗布法で成膜する場合、例えば、インクジェット法やノズルプリント法が知られている

50

が、ノズルプリント法で1 c p以上、インクジェット法でも1.5 c p以上の粘度が必要である。

この点、高分子有機EL材料であれば、溶媒にEL材料を溶解させると粘度を大きくすることができる。

これに対し、低分子有機EL材料は、溶媒に溶解させてもそれだけでは粘度を高くすることができない。たとえば、低分子有機EL材料をトルエンやキシレンなどの溶媒に溶かしても、その溶液粘度は1 c P未満である。したがって、別途粘度を高くするための増粘手段を添加する必要がある。

増粘手段としては例えばアルコール系溶液が知られているが、アルコール系溶液は低分子有機EL材料に対しては貧溶媒であるという問題がある。

このように増粘手段として貧溶媒を添加するため、ますます溶解度が低くなるという問題があった。

【0006】

さらに、低分子有機EL材料にあっては、時間が経過すると固体成分が析出してくるという問題があることが新たに明らかとなった。

単純に溶解度や粘度を調整した場合でも、時間が経過すると固体が析出するため塗布法で成膜すると、クラスターになって均一な薄膜が形成できず、また、例えばインクジェット法により薄膜を形成させる場合にはそのヘッドノズルが詰まるという問題が生じてしまう。

このような状態ではポットライフが極めて短く、溶液を調整してからユーザーが使用するまでの時間を極めて短くしなければならず、プロセス適応性に課題がのこる。

特開2005-259523(特許文献6)には良溶媒と貧溶媒の混合溶媒を用いたインクが開示されているが、上記の点で実用的に十分ではなかった。

【0007】

【特許文献1】WO2004/018587

【特許文献2】WO2005/059267

【特許文献3】特開2002-313561

【特許文献4】特開2004-119351

【特許文献5】特開2006-190759

【特許文献6】特開2005-259523

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上記のような問題のため、低分子有機EL材料で、発光効率、長寿命、色純度の点で非常に優れた材料を塗布法により簡易で低コストに成膜することができず、有機EL材料の本格的実用化にとって大きな障害となっている。

【0009】

本発明の目的は、上記問題を解消し、塗布法に適用できる有機EL材料含有溶液を提供することにある。

あわせて、本発明は、有機EL材料の薄膜形成方法、有機EL材料の薄膜、有機EL素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の有機EL材料含有溶液は、有機EL材料と溶媒と粘度調整液とを含有する有機EL材料含有溶液であって、前記有機EL材料は、ホストとドーパントとを含み、前記ホストは、下記(1)式に示される化合物であり、前記ホストは前記溶媒に対して2 w t %以上の溶解度を有することを特徴とする有機EL材料含有溶液である。

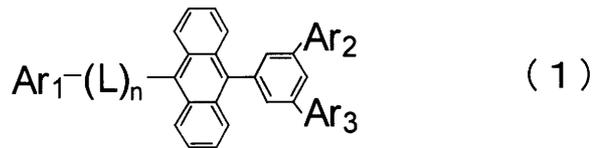
10

20

30

40

【化1】



【0011】

(ここで、 $Ar_1 \sim Ar_3$ は、置換または無置換の核原子数5~50のアリール基またはヘテロアリール基、炭素数10~30の縮合芳香族基を示す。Lは単結合、または、2価の連結基としての置換または無置換の核原子数5~50のアリーレン基またはヘテロアリーレン基を示す。nは1~4までの整数を示す。)

10

【0012】

この(1)式に示すように、アントラセン中心骨格に結合したフェニル基に対して置換基をメタ位につけることにより溶媒に対する溶解度を高くすることができる。また、このような材料は有機EL材料としての性能も高い。よって、塗布成膜に適した有機EL材料含有溶液とすることができる。

また、このような化合物は有機EL材料としての性能も高い。

本発明ではアントラセン中心骨格の9位、10位に置換基をつけることとしているが、従来は、可溶化させるために、1~4位および5~8位に置換基をつけていた。そのため、有機EL材料としての性能がでず、発光性能、寿命の点で不十分であった。

20

この点、本発明の化合物によれば、溶媒に対する溶解度が高く、さらに、有機EL材料としての性能も高い。

また、このようにホスト材料の溶解度を十分に高くできるので、塗布プロセスに必要なとされる粘度の調整を行うための粘度調整用の溶液を加えることができる。このような粘度調整液は貧溶媒であることが多いが、このような貧溶媒であってもホストの溶解度が十分に高いので、必要な溶解量を確保したうえで粘度調整用の溶液を加えることができる。

したがって、塗布成膜に適した有機EL材料含有溶液とすることができる。

【0013】

ここで、ホスト材料とドーパント材料について説明する。

有機EL素子は、例えば、正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層、等の各機能を有する層の積層によって構成される。そして、発光層はホスト材料とドーパント材料とで構成され、ホスト材料からドーパント材料にエネルギー移動等が生じ、ドーパント材料が発光機能を担う。

30

ホスト材料に対してドーパント材料が添加(ドープ)されており、その比はドーパント材料/ホスト材料は0.01~20wt%とすることが一例として挙げられる。ホスト材料は、例えば30nm~100nmの発光層の大部分(例えば80%以上)を構成することになるので、塗布プロセスにて発光層を成膜するには、有機EL材料含有溶液に所定量のホスト材料が溶解していなければならない。

この点、本発明によれば、塗布成膜に適した有機EL材料含有溶液とすることができる。

40

【0014】

なお、Lは単結合、または、2価の連結基であり、置換または無置換の核原子数5~50のアリーレン基またはヘテロアリーレン基であり、好ましくは炭素数10~30の縮合芳香族基である。

【0015】

本発明では、前記 $Ar_1 \sim Ar_3$ は、置換または無置換の核原子数5~50のアリール基であることが好ましい。

【0016】

本発明では、前記 $Ar_1 \sim Ar_3$ は、置換または無置換のフェニル基またはナフチル基であることが好ましい。

50

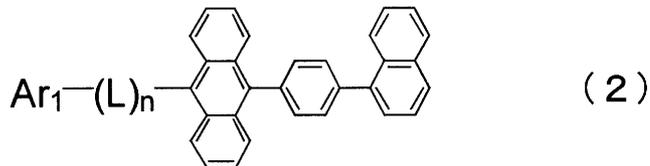
【0017】

Ar₁からAr₃について、フェニル基やナフチル基とすれば、ホスト材料としての性能、寿命ともに向上させることができる。したがって、可溶性およびEL性能の両面で優れたものとなる。

【0018】

本発明では、前記化合物に代えて下記(2)式に示される化合物をホストとすることを特徴とする有機EL材料含有溶液。

【化2】



10

【0019】

(ここで、Ar₁は置換または無置換の核原子数5~50のアリール基またはヘテロアリール基、を示す。Lは単結合、または、2価の連結基としての置換または無置換の核原子数5~50のアリーレン基またはヘテロアリーレン基、炭素数10~30の縮合芳香族基を示す。nは1~4までの整数を示す。

【0020】

前記(2)式に示すように、アントラセン中心骨格にフェニル基を挟んでパラ位でナフチル基を繋ぐことにより溶解度を高くすることができる。

20

また、このような化合物は有機EL材料としての性能も高い。

したがって、塗布成膜に適した有機EL材料含有溶液とすることができる。

【0021】

本発明では、前記Ar₁は置換または無置換の核原子数5~50のアリール基であることが好ましい。

【0022】

本発明では、前記Ar₁は、置換または無置換のフェニル基またはナフチル基であることが好ましい。

【0023】

可溶化については上記式の右側の構造で達成することとし、上記式において左側については有機EL材料としての性能を高める置換基を選択することができる。例えば、フェニル基やナフチル基とすれば、ホスト材料としての性能、寿命ともに向上させることができる。

30

したがって、可溶性およびEL性能の両面で優れたものとなる。

【0024】

本発明では、前記nは、1または2であることが好ましい。

【0025】

nが大きすぎる場合、有機EL材料としての性能が十分に発現されないところ、nを1または2とすることにより、発光性能および寿命の面で優れた材料とできる。そして、このような材料は溶解性も高いので、塗布成膜用に好適な有機EL材料含有溶液とすることができる。

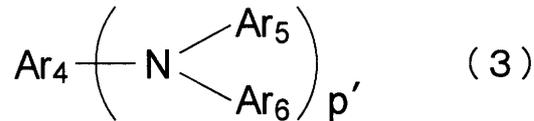
40

【0026】

本発明では、前記ドーパントは、下記(3)式に示されるスチリルアミン誘導体であり、かつ、炭素数2~6で直鎖、または分岐構造を有するアルキル基または炭素数5~10のシクロアルキル基である置換基を有し、前記ドーパント材料は前記溶媒に対して0.5wt%以上の溶解度を有することが好ましい。

【0027】

【化3】



【0028】

(ここで、 $\text{Ar}_4 \sim \text{Ar}_6$ のうち少なくとも一つはスチリル基を含む。また、好ましくは、 Ar_4 は、フェニル、ビフェニル、テルフェニル、スチルベン、ジスチリルアリールから選ばれる基であり、 Ar_5 及び Ar_6 は、それぞれ水素原子又は炭素数が6～20の芳香族基であり、 p' は、1～4の整数である。)

10

【0029】

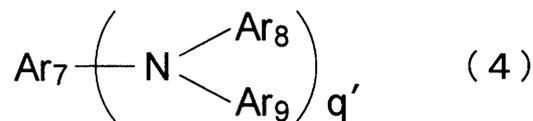
ここで、炭素数が6～20の芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、テルフェニル基等が好ましい。

【0030】

本発明では、前記(3)式に示されるスチリルアミン誘導体に代えて、下記(4)式に示されるアリールアミンの置換誘導体であって炭素数2～6で直鎖、または分岐構造を有するアルキル基または炭素数5～10のシクロアルキル基を置換基に有する化合物を前記ドーパント材料とすることが好ましい。

【0031】

【化4】



20

【0032】

(ここで、 $\text{Ar}_7 \sim \text{Ar}_9$ は置換または無置換の核炭素数5～40のアリール基である。 q' は、1～4の整数である。)

【0033】

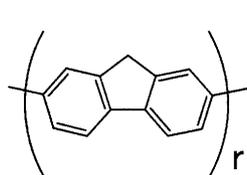
ここで、核原子数が5～40のアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ピレニル、クリセニル、コロニル、ビフェニル、テルフェニル、ピローリル、フラニル、チオフェニル、ベンゾチオフェニル、オキサジアゾリル、ジフェニルアントラセニル、インドリル、カルバゾリル、ピリジル、ベンゾキノリル、フルオレニル、フルオランテニル、アセナフトフルオランテニル、スチルベン、又は、下記一般式(A)、(B)で示される基等が好ましい。

30

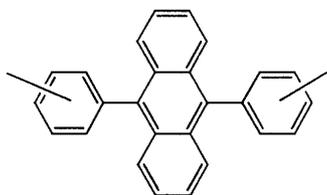
一般式(A)において r は1～3の整数である。

【0034】

【化5】



(A)



(B)

40

【0035】

なお、核原子数が5～40のアリール基は、さらに置換基により置換されていてもよく、好ましい置換基としては、炭素数2～6のアルキル基(エチル基、メチル基、イソプロピル基、 n -プロピル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)が挙げられる。

50

【0036】

このような組成の溶液において、低分子有機EL材料にあっては溶媒に対して溶解度が稼げないところ、置換基として炭素数2～6の直鎖または分岐構造のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基を有することにより溶解度が所定量以上であり、低分子有機EL材料のなかでも溶解度を大きくすることができる。

そして、このように十分な溶解度を有する材料を溶質とするので、この材料を溶質として溶解させたうえでさらに粘度調整用の増粘剤として粘度調整液を添加することができる。

これにより、例えば1cp以上の粘度を有し、0.5wt%以上の溶解量を有する有機EL材料含有溶液とすることができる。

一般に低分子有機EL材料は難溶性であり、また、溶解しても粘度が大きくなるため、低分子有機EL材料を溶解させ、かつ、十分な粘度を持つための溶媒を選択することは困難である。

この点、低分子有機EL材料を溶解させるための溶媒と、粘度を調製するための粘度調整液とを別々に選択することにより、十分な溶解度と十分な粘度を両立させることができる。

【0037】

ここで、低分子有機EL材料は一般に難溶性であるが、単純に塗布用に必要な溶解度程度に溶媒に溶解する材料を選ぶだけでは不十分である。

低分子ELにあっては、高分子EL材料と異なり、溶液に粘度がないため、増粘手段が必要となる。

その増粘手段としては、増粘材となる粘度調整液を添加剤として加えるが、粘度調整液は一般には低分子有機EL材料に対して貧溶媒である。

よって、粘度を十分に持つ程度に粘度調整液を加えたうえで、塗布用に十分な溶解量を有する必要があるため、溶媒に対する溶解度としては単に塗布用溶液に必要とされる溶解度よりも大きい値が必要となる。

この点、本発明では、実験に基づいて、溶媒に可溶性化合物のなかでも所定値以上の溶解度を示すものを特に選択した。すなわち、特定の化合物を選定することにより溶解度が所定量以上であるものとしている。これにより、粘度調整を十分に行ったうえでも、低分子材料が均一に溶解している有機EL材料含有溶液とすることができ、塗布用に好適である。

【0038】

さらに、低分子有機EL材料を溶媒に溶解させた場合でも、時間が経過すると比較的短時間（例えば、数時間～数日）で析出してくるという問題が生じる。高分子の有機EL材料であれば溶媒に溶解したのち再び析出してくることは通常ではないところ、低分子有機EL材料を塗布用として扱う場合の新たな課題である。

この点、本発明では、実験により、溶解後に時間の経過をおって析出物の有無を確認し、溶媒に所定量以上可溶であって、さらに、析出までの時間が所定時間以上であるものを選択することとし、それらは特定の構造を有するホスト材料と特定の置換基を有するドーパント材料としている。

これにより、有機EL材料含有溶液のポットライフを十分に長くし、有機EL材料含有溶液を実用に資するものとする。

【0039】

なお、炭素数2～6で分岐構造を有するアルキル基または炭素数5～10のシクロアルキル基を置換基に有する」とは、分子構造の末端にこのような置換基を有することをいい、つまり、Ar₄～Ar₉のうち分子の末端にくるものが前記の置換基を有することをいう。

【0040】

本発明では、前記溶媒は、芳香族系溶媒、ハロゲン系溶媒およびエーテル系溶媒のうちから選択され、前記粘度調整液は、アルコール系溶液、ケトン系溶液、パラフィン系溶液

10

20

30

40

50

および炭素数 4 以上のアルキル置換芳香族系溶液のうちから選択されることが好ましい。

【0041】

このように溶媒として、芳香族系溶媒、ハロゲン系溶媒およびエーテル系溶媒のうちから選択すれば低分子有機 EL 材料を必要量（例えば、2 wt %）以上溶解させることができる。

また、粘度調整液としてアルコール系溶液、ケトン系溶液およびパラフィン系溶液のうちから選択すれば粘度を増加させて各種の塗布手段（インクジェット、ノズルプリンタ、スピコート）に適した粘度に調整することができる。

なお、溶媒は、芳香族系溶媒、ハロゲン系溶媒およびエーテル系溶媒のうちから選択される少なくとも一つであり、2つ以上を混合してもよいことはもちろんである。

同様に、粘度調整液も、アルコール系溶液、ケトン系溶液およびパラフィン系溶液、アルキル置換芳香族系溶液、炭素数 4 以上のアルキル置換芳香族系溶液のうちから選択される少なくとも一つであり、2つ以上を混合してもよいことはもちろんである。

【0042】

なお、炭素数 4 以上のアルキル置換芳香族系溶液とは、すなわち、芳香族であって炭素数 4 以上のアルキル置換基を有するものをいう。アルキル置換基の炭素数の上限については特に定めるものではないが、例えば 50 程度を上限にすることが一例として挙げられる。

【0043】

本発明では、前記溶媒は前記芳香族系溶媒とし、前記粘度調整液は前記アルコール系溶液または炭素数 4 以上のアルキル置換芳香族系溶液とすることが好ましい。

【0044】

ここで、粘度調整液としてアルコール系溶液とするとアルコール系は水を吸いやすいことから溶液の保存管理に注意を要するところ、粘度調整液として炭素数 4 以上のアルキル置換芳香族系溶液とすると疎水性であるので保管が簡便であるという利点がある。

また、炭素数 4 以上のアルキル置換芳香族系溶液であれば、アルキル基の構造を変化させる（例えばアルキル鎖を長くする）ことにより粘度調整が可能であるという利点がある。

また、アルコール系溶液は粘度が高いので、高い溶液粘度を必要とする成膜プロセス（例えばインクジェット法）に適した溶液を調整する際に好適である。

また、アルコール系溶液の方が沸点が高いという点でも塗布プロセス適性を調整するのに好適である。

【0045】

なお、粘度調整液の種類や混合量等は、各種の成膜プロセスに必要な粘度に応じて適宜選択されうる。

【0046】

本発明の有機 EL 材料の薄膜形成方法は、前記有機 EL 材料含有溶液を被成膜領域に滴下する滴下工程と、前記滴下工程にて滴下された有機 EL 材料含有溶液から前記溶媒を蒸発させて前記有機 EL 材料を成膜する成膜工程と、を備えることを特徴とする。

【0047】

本発明の有機 EL 材料の薄膜は、前記有機 EL 材料の薄膜形成方法により形成されたことを特徴とする。

【0048】

本発明の有機 EL 素子は、前記有機 EL 材料の薄膜を含んだことを特徴とする。

【0049】

なお、本発明の有機 EL 材料含有溶液をそのまま塗布用の溶液として利用してもよく、この有機 EL 材料含有溶液に対してその他の添加剤を添加して塗布手段に応じた粘度や沸点、濃度に調整してもよいことはもちろんである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0050】

10

20

30

40

50

以下、本発明について具体的に説明する。

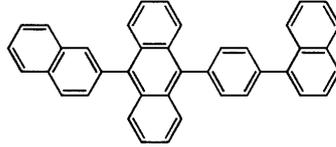
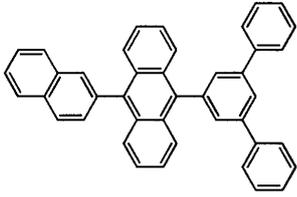
本発明の有機EL材料含有溶液は、有機EL材料が溶媒に溶解されたものである。

有機EL材料含有溶液は、ホストとドーパントを含む。

ホストとしては、例えば、下記に示すアントラセン化合物があげられる。

【0051】

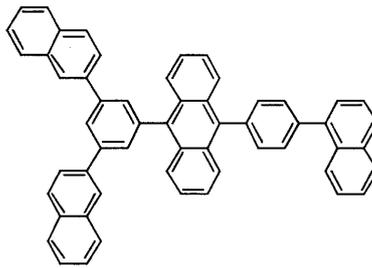
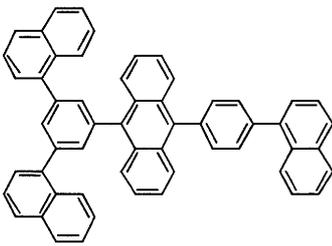
【化6】



10

【0052】

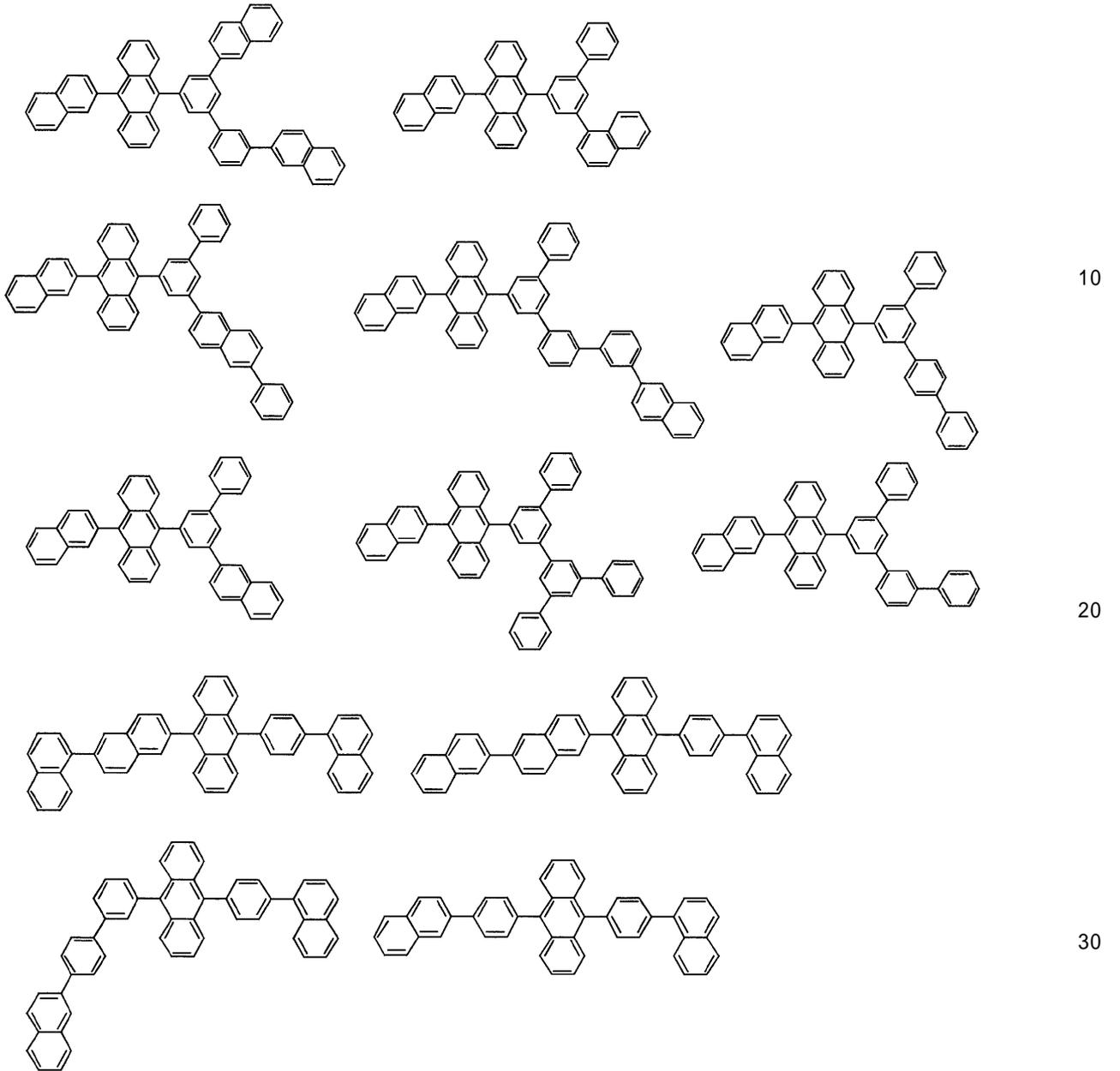
【化7】



20

【0053】

【化 8】

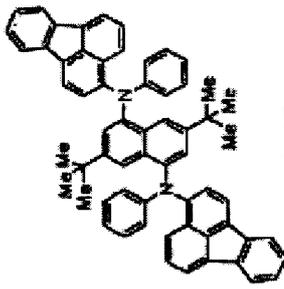


【0054】

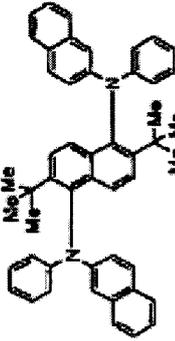
ドーパント材料としては、例えば下記に示す縮合芳香族アミンまたはスチリルアミンが挙げられる。

【0055】

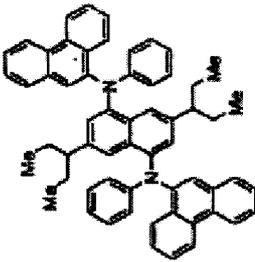
【化 9】



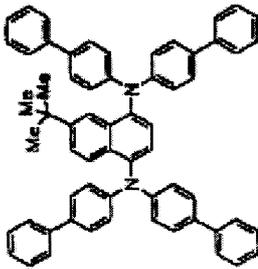
EM129



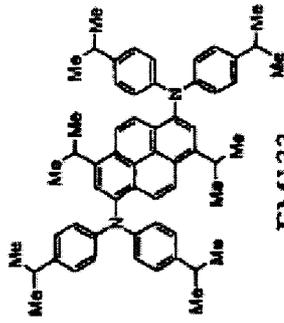
EM128



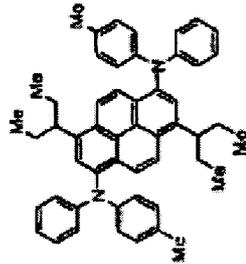
EM127



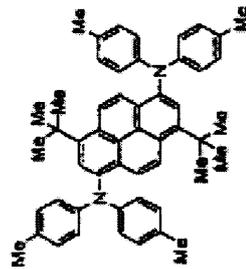
EM126



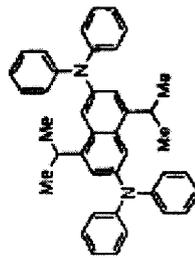
EM133



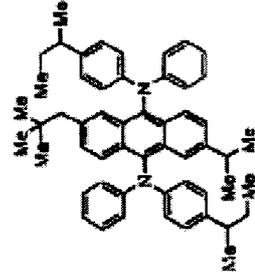
EM132



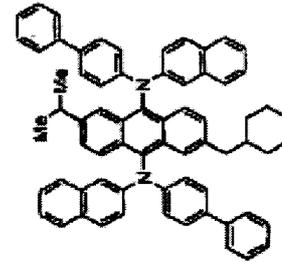
EM131



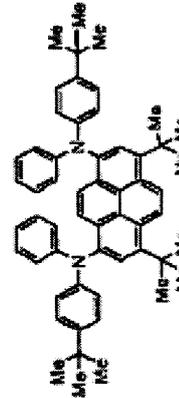
EM130



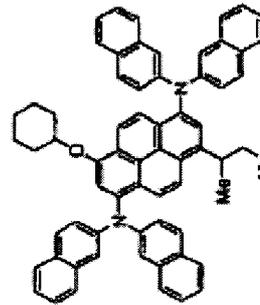
EM137



EM136



EM135



EM134

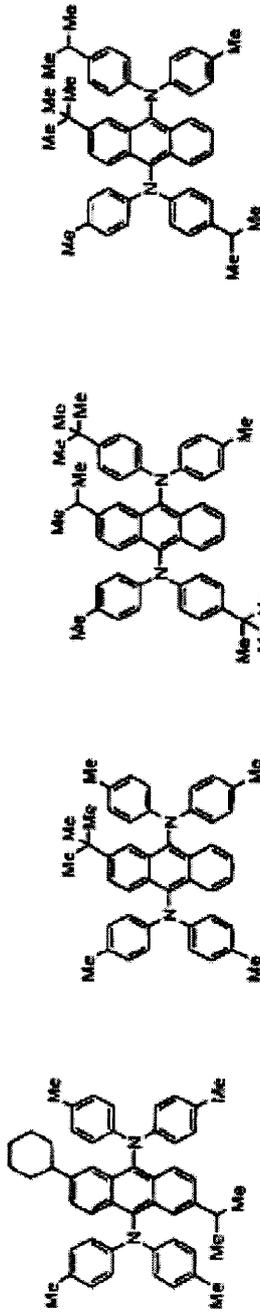
【 0 0 5 6 】

10

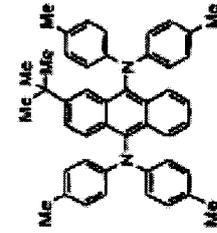
20

30

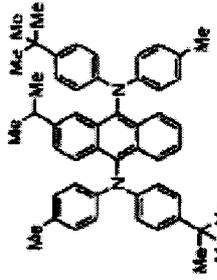
[化 1 0]



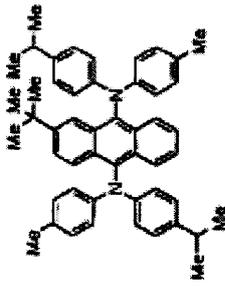
EM138



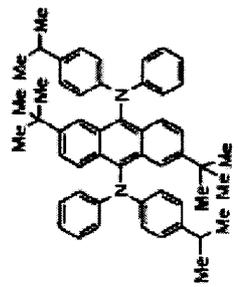
EM139



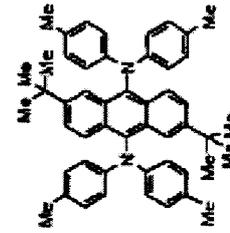
EM140



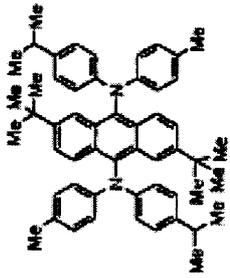
EM141



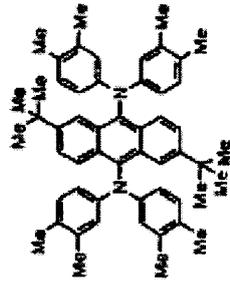
EM142



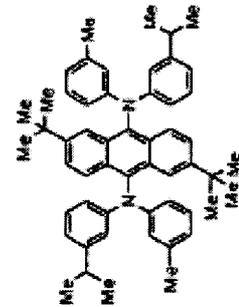
EM143



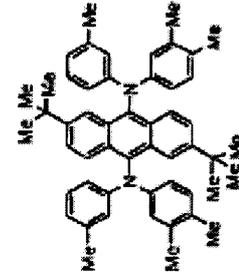
EM144



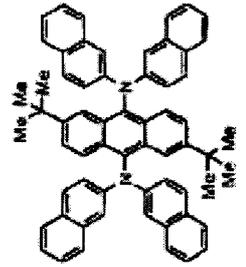
EM145



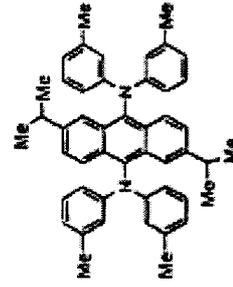
EM146



EM147



EM148



EM149

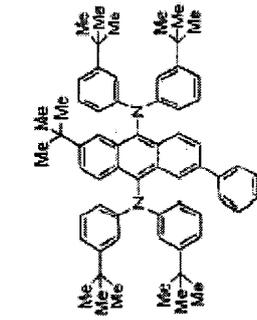
[0 0 5 7]

10

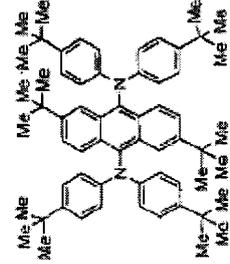
20

30

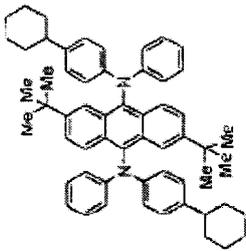
【化 1 1】



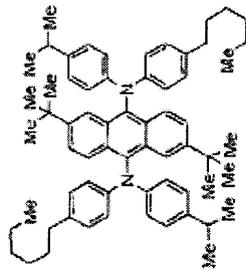
EM153



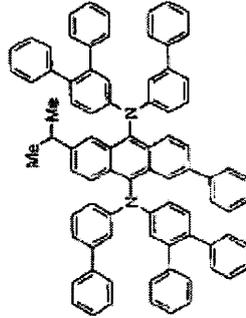
EM152



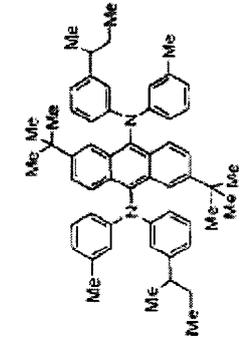
EM151



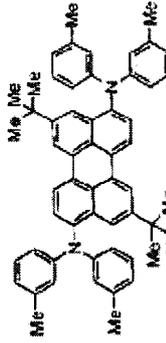
EM150



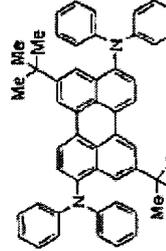
EM155



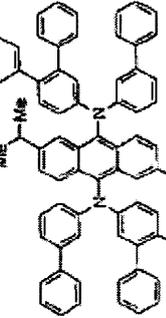
EM154



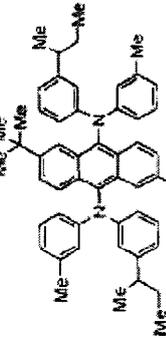
EM157



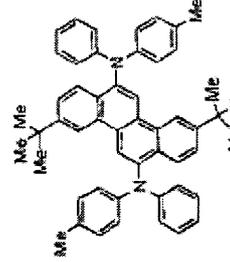
EM156



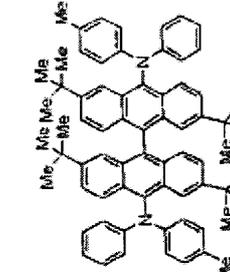
EM155



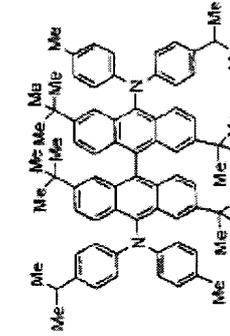
EM154



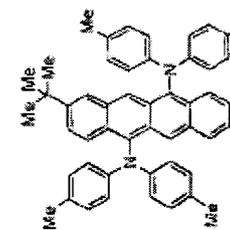
EM161



EM160



EM159



EM158

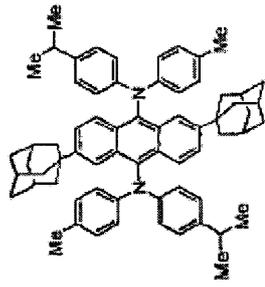
10

20

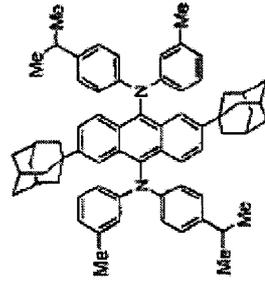
30

【 0 0 5 8 】

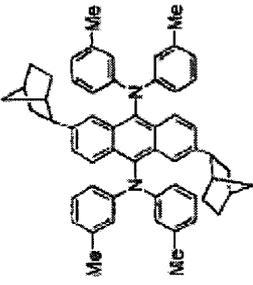
【化 1 2】



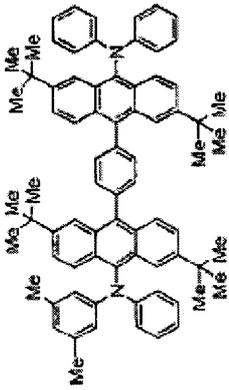
EMI165



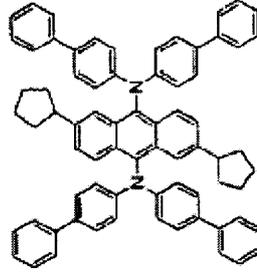
EMI164



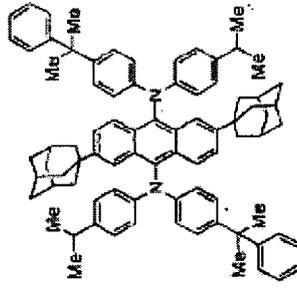
EMI163



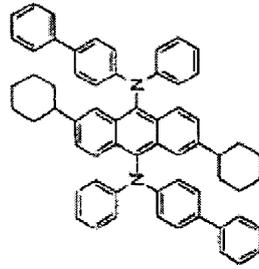
EMI162



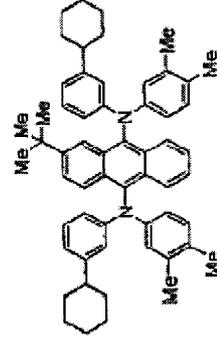
EMI168



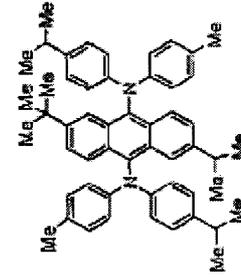
EMI167



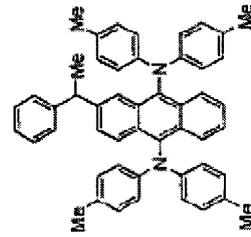
EMI166



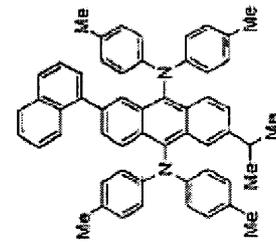
EMI172



EMI171



EMI170



EMI169

【 0 0 5 9 】

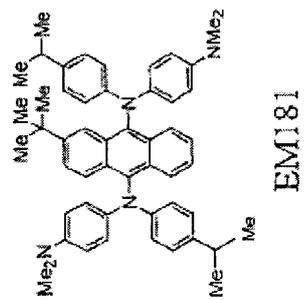
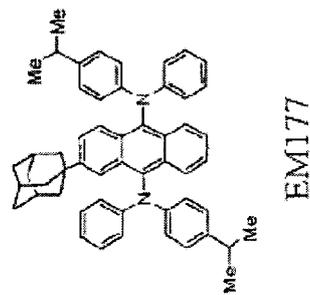
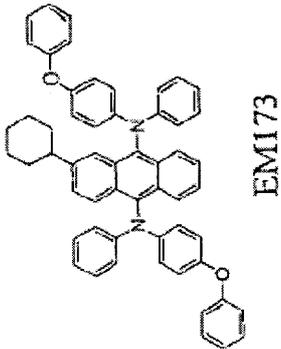
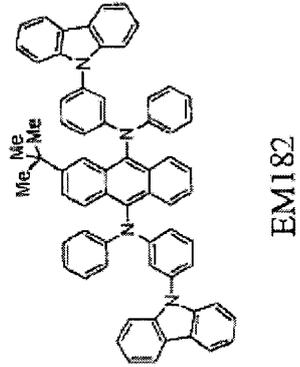
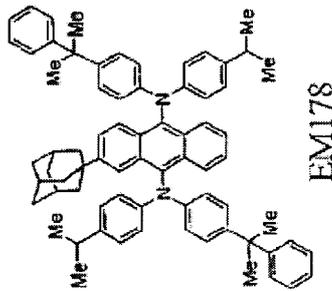
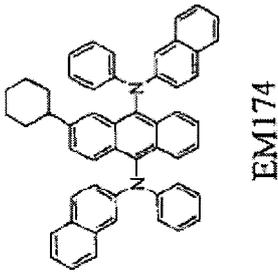
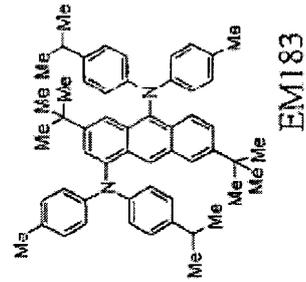
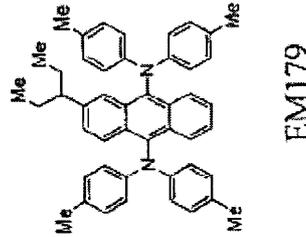
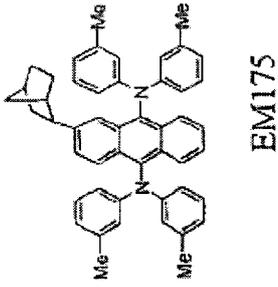
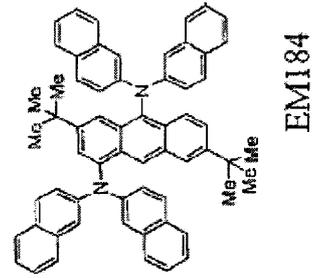
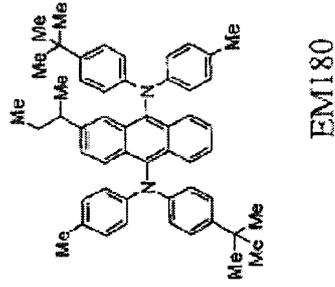
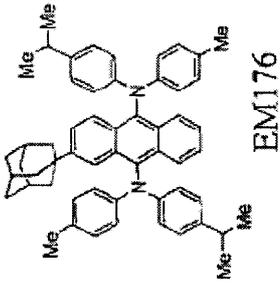
10

20

30

40

【化 1 3】



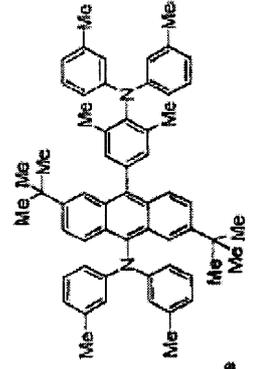
【 0 0 6 0 】

10

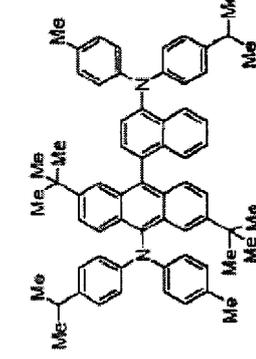
20

30

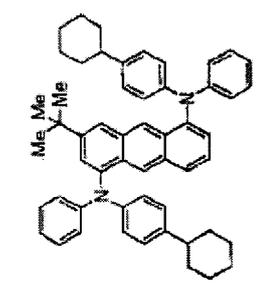
【化 1 4】



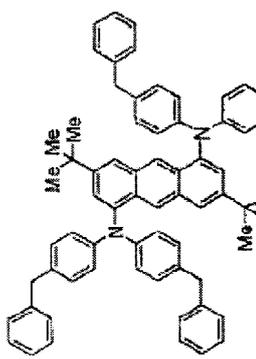
EM188



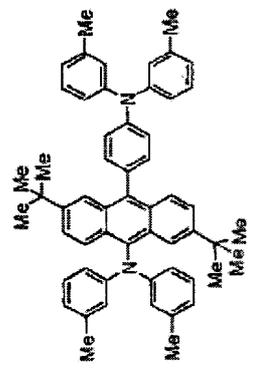
EM187



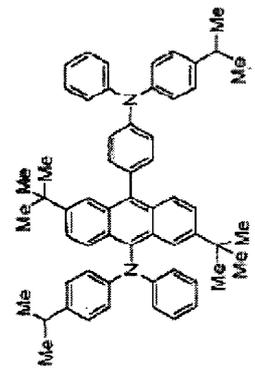
EM186



EM185



EM190



EM189

10

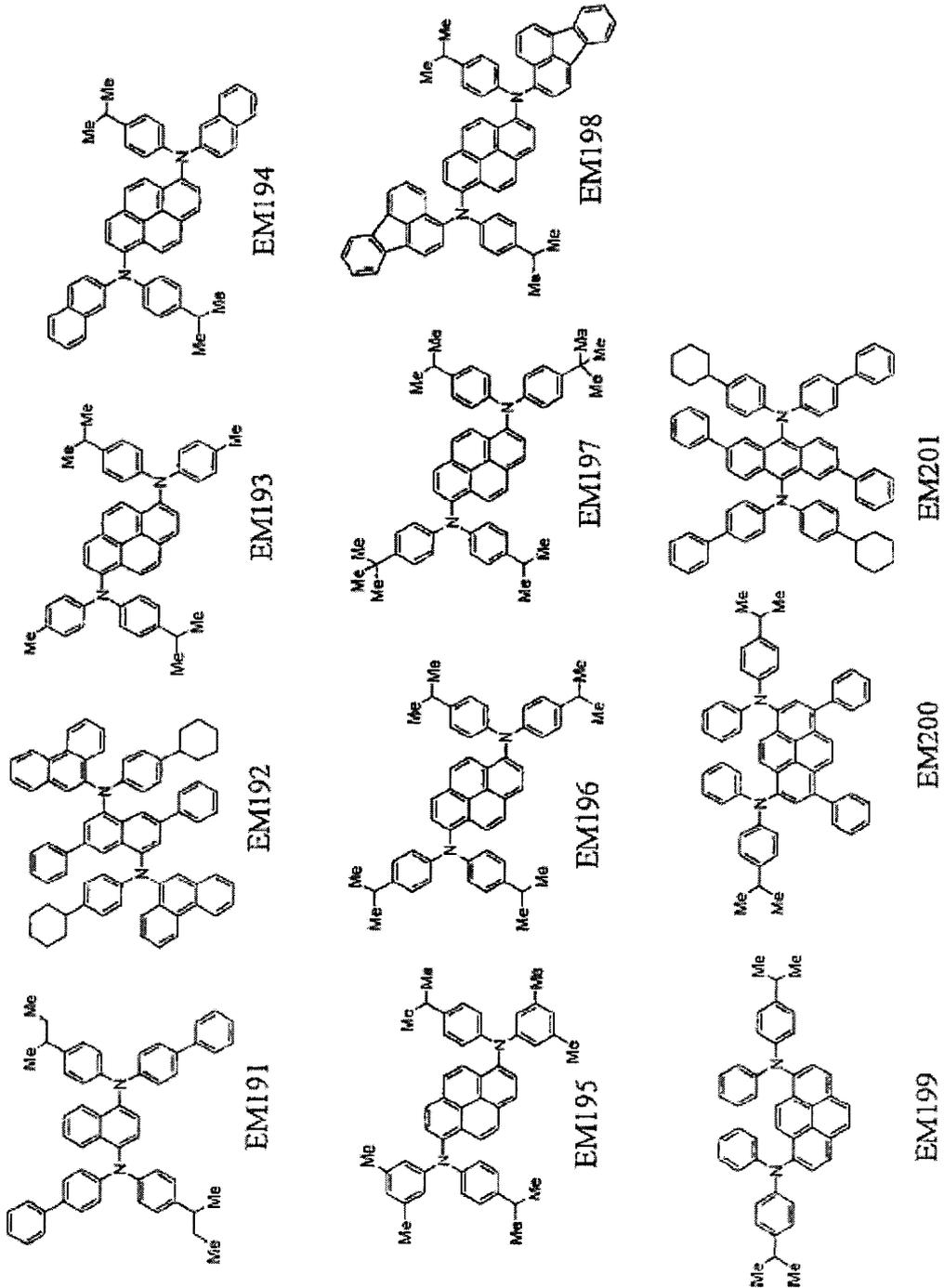
20

30

40

【 0 0 6 1 】

【化 1 5】



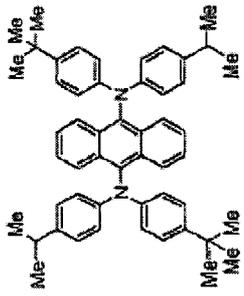
10

20

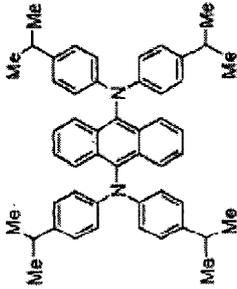
30

【 0 0 6 2 】

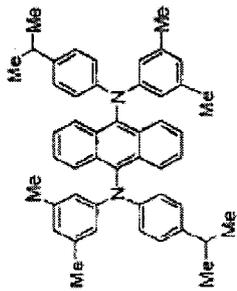
【化 1 6】



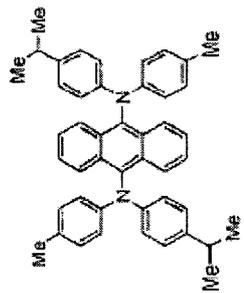
EM205



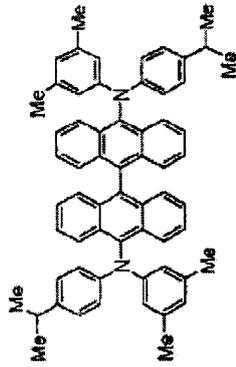
EM204



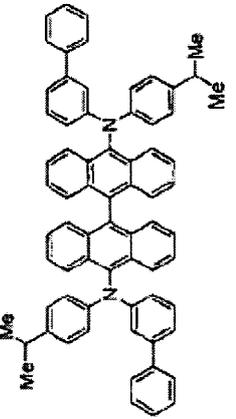
EM203



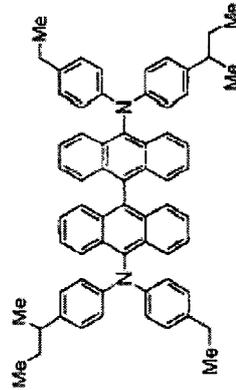
EM202



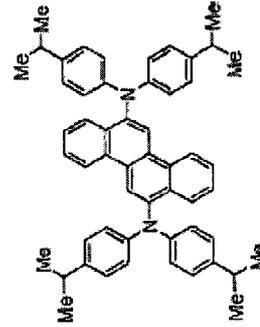
EM208



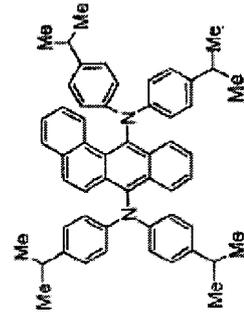
EM207



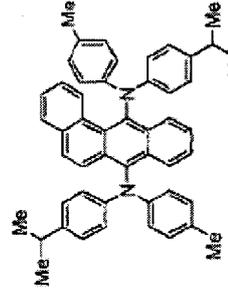
EM206



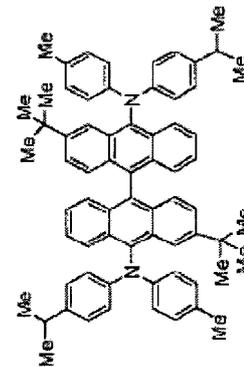
EM212



EM211



EM210



EM209

10

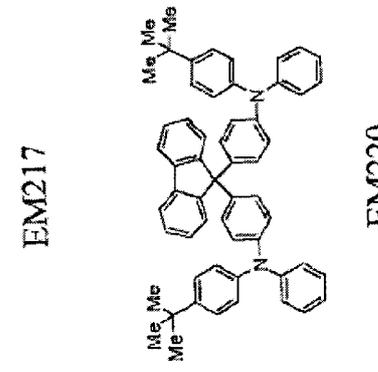
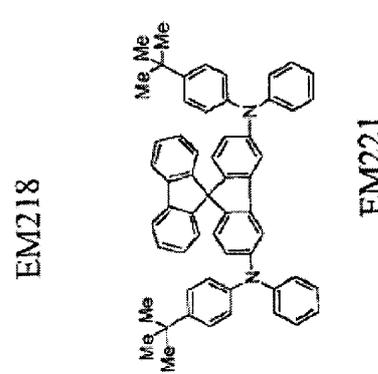
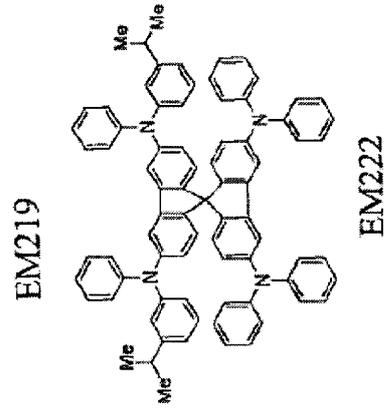
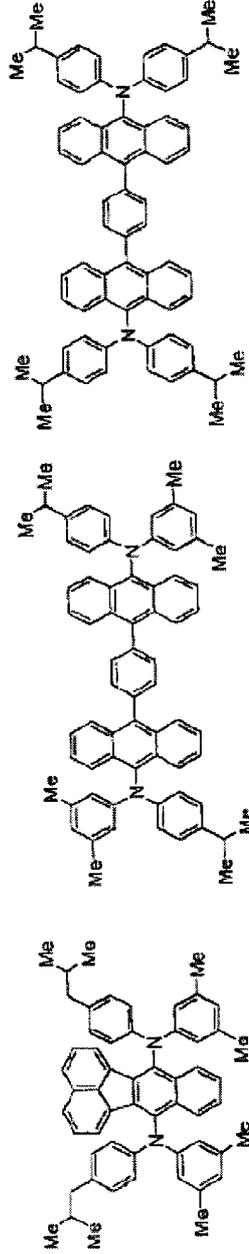
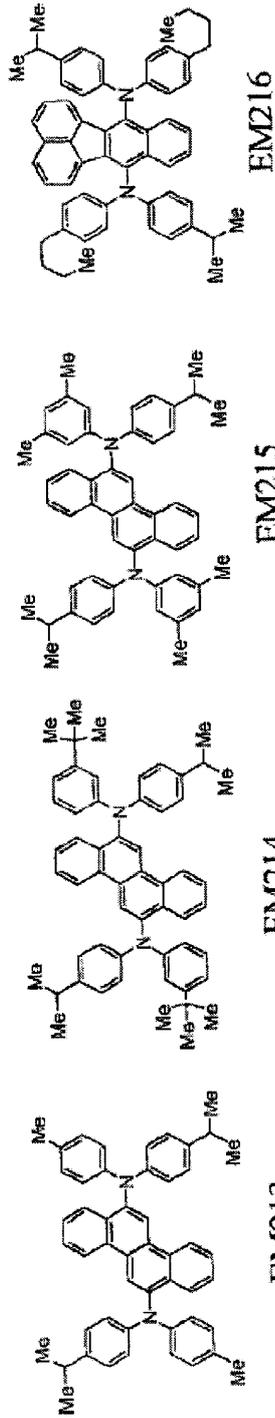
20

30

【 0 0 6 3 】

40

【化 17】



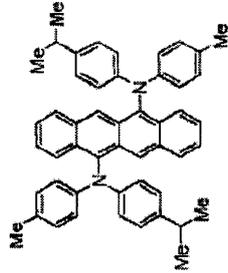
10

20

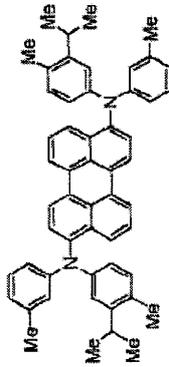
30

【 0 0 6 4 】

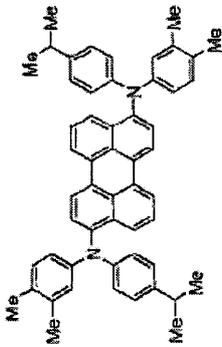
【化 1 8】



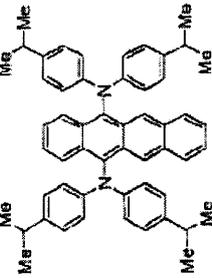
EM225



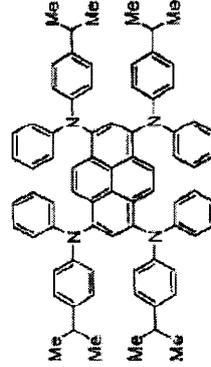
EM224



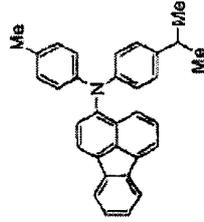
EM223



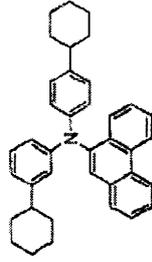
EM226



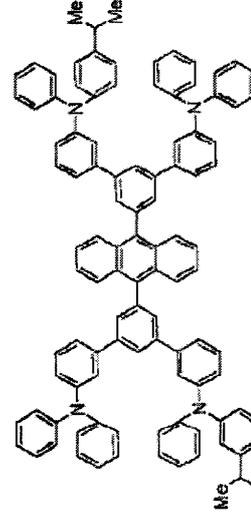
EM227



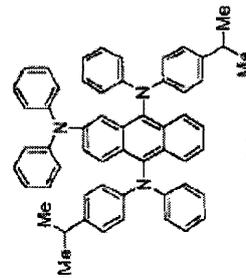
EM228



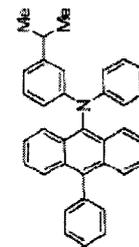
EM229



EM232



EM231



EM230

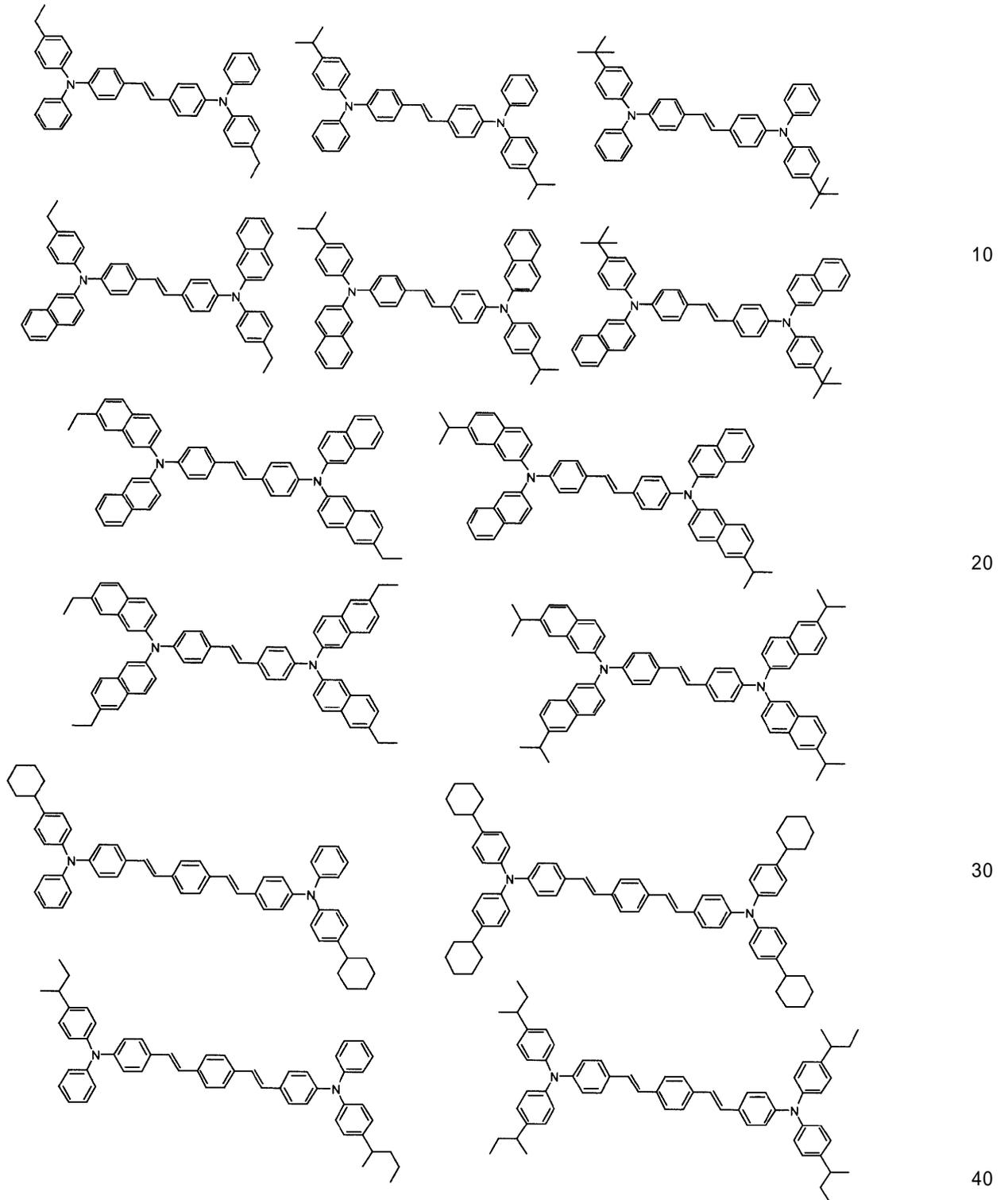
10

20

30

【 0 0 6 5 】

【化19】



【0066】

溶媒は、溶媒と粘度調整液との混合溶液である。溶媒としては、芳香族系溶媒、ハロゲン系溶媒およびエーテル系溶媒のうちから選択される。粘度調整液は、アルコール系溶液、ケトン系溶液、パラフィン系溶液および炭素数4以上のアルキル置換芳香族系溶液のうちから選択される。

【0067】

好ましくは、溶媒は芳香族系溶媒であり、粘度調整液はアルコール系溶液または炭素数4以上のアルキル置換芳香族系溶液である。

【0068】

更に好ましくは、溶媒である芳香族系溶媒はトルエン、キシレン、メシチレン、およびクロルベンゼンである。

また、粘度調整液であるアルコール系溶液は炭素数1~20の直鎖または分岐アルコールであり、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール等やベンジルアルコール誘導体、ヒドロキアルキルベンゼン誘導体。

炭素数4以上のアルキル置換芳香族系溶液としては、炭素数4以上のアルキルベンゼン誘導体が挙げられ、直鎖または分岐のブチルベンゼン、ドデシルベンゼン、テトラリン、シクロヘキシルベンゼンなどが挙げられる。

【0069】

10

なお、ハロゲン系炭化水素系溶媒（ハロゲン系溶媒）としては、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエンが例として挙げられる。

エーテル系溶媒としては、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソールが例として挙げられる。

【0070】

本発明の実施例、比較例について説明する。

【0071】

(溶解度評価)

溶解度評価について説明する。

20

【0072】

(溶解度評価1)

まず、溶解度評価1としてホスト材料として用いられる化合物の溶解度評価の例を示す。

化合物H1から化合物H9について溶解度評価を行った。

溶解度評価1の方法としては次のようにした。

すなわち、化合物100mgをサンプル瓶にとり、化合物が溶解するまで溶媒であるトルエンを加え、加えたトルエンの量から、トルエンに対する溶解度を計算した。

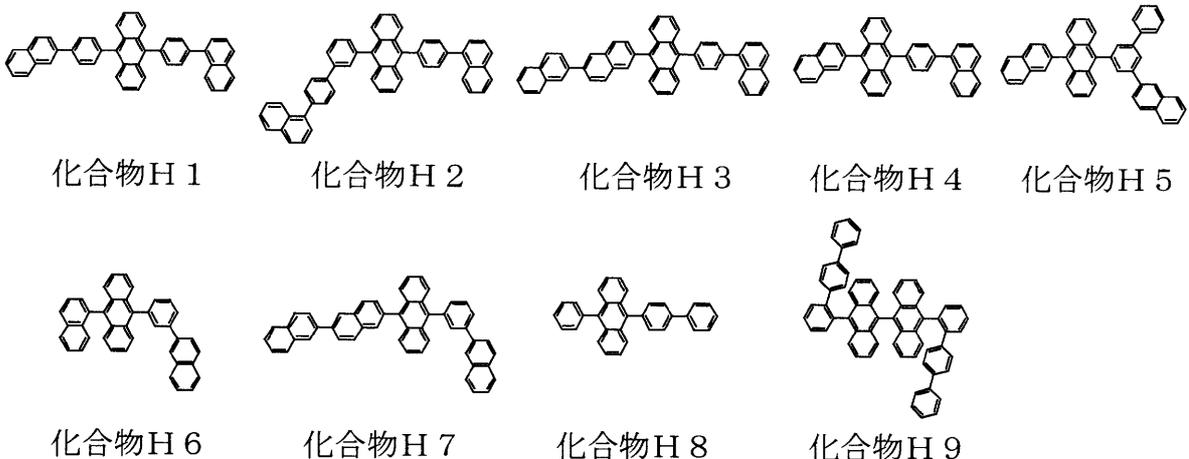
溶解度評価1の対象とした化合物は下に示す化合物H1から化合物H9である。

溶解度評価1の結果を表1に示す。

30

【0073】

【化20】



40

【0074】

【表 1】

	化合物 H 1	化合物 H 2	化合物 H 3	化合物 H 4	化合物 H 5	化合物 H 6	化合物 H 7	化合物 H 8	化合物 H 9
溶解度(%)	2.0	2.0	2.0	5.0	5.0	0.25	0.25	0.2	1.4

【0075】

化合物 H1 から化合物 H 5 は、トルエンに対して高い溶解度を示した。

その一方、化合物 H 6 ~ H 8 は 0.5wt% 以下の低い溶解度であった。

0.5wt% 以下の溶解度では湿式成膜における膜厚調整が困難となるため、化合物 H 6、H 7、H 8 は湿式成膜用としては不適である。

一方、化合物 H 9 は湿式成膜における膜厚調整が可能な溶解度を有している。

ここで、溶解度が 0.5wt% 以上の化合物は混合溶液インクにおける評価を行うこととする。

10

【0076】

溶解度評価 1 により、アントラセン化合物の溶解性を高くするには特定の置換基が必要であることがわかった。

化合物 H 1 から化合物 H 4 の結果から、アントラセン中心骨格にフェニル基を挟んでパラ位でナフチル基を繋げば溶解度を高くすることができ、(2) 式により溶解度が高くなることが示された。

また、化合物 H 5 の結果から、アントラセン中心骨格に結合したフェニル基に対して置換基が 2 つつくことが好ましいことが示された。

20

ここで、さらに、前記フェニル基につく置換基は 2 つともメタ位につくことが好ましく(1) 式により溶解度が高くなることが示された。

【0077】

(溶解度評価 2)

次に、溶解度評価 2 として、ドーパント材料として用いられる化合物の溶解度評価の例を示す。

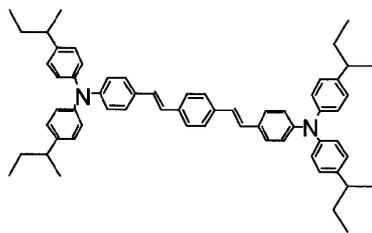
対象とした化合物は前述のドーパントの化合物例と下記化合物 D 1 から化合物 D 4 である。

下記化合物を用いた以外は前記溶解度評価 1 と同様に溶解度を計算した。

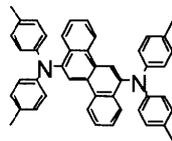
30

結果を表 2、3、4 に示す。

【化 2 1】



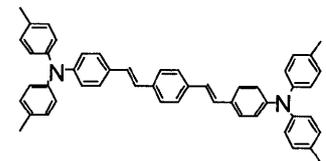
化合物 D 1



化合物 D 2



化合物 D 3



化合物 D 4

40

【0078】

【表 2】

化合物	溶解度 (%)
EM136	0.5
EM137	1
EM138	0.5
EM139	0.5
EM140	0.5
EM141	0.5
EM142	0.5
EM143	0.5
EM144	0.5
EM145	0.5
EM146	0.5
EM147	1
EM148	0.5
EM149	0.5
EM150	0.5
EM151	0.5
EM152	1
EM153	0.5
EM154	0.5
EM155	0.5
EM174	0.5
EM175	0.5
EM176	0.5
EM177	0.5
EM178	0.5

10

20

【 0 0 7 9 】

【表 3】

化合物	溶解度 (%)
EM191	1
EM192	1
EM193	0.5
EM194	1
EM195	0.5
EM196	1
EM197	1
EM198	0.5
EM199	0.5
EM200	0.5
EM201	0.5
EM202	0.5
EM203	0.5
EM204	0.5
EM205	0.5
EM206	0.5
EM207	0.5
EM208	1
EM209	0.5
EM210	1
EM211	1
EM212	1
EM213	0.5
EM214	1
EM215	1

10

20

【 0 0 8 0 】

【表 4】

化合物	溶解度 (%)
EM175	0.5
EM176	0.5
EM177	0.5
EM178	0.5
EM179	0.5
EM180	1.0
EM181	0.5
EM182	0.5
EM183	0.5
EM184	0.5
化合物D1	0.5
化合物D2	< 0.1
化合物D3	< 0.1
化合物D4	< 0.1

30

40

【 0 0 8 1 】

化合物 D 2 ~ D 4 に比べて、特定の置換基を有する化合物はトルエンに対して溶解性が高いことがわかった。

つまり、炭素数 2 ~ 6 で分岐構造を有するアルキル基または炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキル基を置換基として有することが好ましい。

【 0 0 8 2 】

50

(実施例)

次に、有機 E L 材料含有溶液としてのインクを実際に調製した例を示す。

【0083】

(実施例 1 ~ 46)

インクの調製 (インク 1 ~ 46) としては次のように行った。

すなわち、サンプル瓶にホスト化合物とドーパント化合物を 20 : 1 の重量比で混ぜ合わせ、溶媒および粘度調整液を加えた。

表 5、6 に結果をまとめる。

表 5、6 において、溶媒種と固形分濃度 (重量%)、溶解性 (: 目視で不溶物なし、x : 目視で不溶物あり)、粘度、1 週間後の溶液状態を示す。

実施例 1 ~ 46 においては、ホストおよびドーパントは本発明の好ましい化合物であり、溶媒としてはトルエン (芳香族系溶媒) とし、粘度調整液はアルコール系溶液とした。この実施例 1 ~ 46 においては溶解性、粘度、ポットライフともに良好である。

【0084】

(比較例 1)

溶媒としてトルエンだけを用いてインクを調製した。

結果を表 6 (インク 47) に示す。

いずれも不溶成分はみられなかったが、粘度は 0.65 cp であり塗布プロセスとしては粘度が不足している。

【0085】

(比較例 2)

ホスト材料に化合物 H 9 を用い、ドーパントを加えずにトルエンと 1-オクチルアルコール (混合比 = 1 : 1) の混合溶液で固形分濃度 0.5 wt % インクを調製しようとした (インク 48)。

しかし、完全に固体が溶けきれず、均一な溶液状態にならなかったことを目視で確認した。

ホスト材料としてトルエンにある程度の溶解度 (0.5 wt %) があっても、粘度調整液 (アルコール系溶液等) を加えると、インクとしては十分な溶解度を確保できないことが示された。

【0086】

(比較例 3 ~ 5)

ホスト化合物 H 4 とドーパント化合物 D 2、D 3、D 4 を用いて、トルエンと 1-オクチルアルコール (混合比 = 1 : 3) の混合溶液に溶かしてインクを調製した。結果を表 6 に示す (インク 49 ~ 51)。

このときに、いずれも不溶成分はみられず、粘度は 3 ~ 3.1 cp であった。

しかし、1 週間以内に固体の析出がみられた。

すなわち、ドーパントとしても所定の溶解度をもっていないと、ポットライフが十分に確保できないことがわかった。

【0087】

10

20

30

【表5】

インク	ホスト	ドーパント	溶媒(混合比)	固形分 濃度(wt%)	溶解性	粘度 (cP)	1週間後の 溶液状態
インク1	化合物H1	EM-138	トルエン/1-オクチルアルコール(1:1)	0.5	○	1.6	変化なし
インク2	化合物H2	EM-140	トルエン/1-オクチルアルコール(1:1)	0.5	○	1.5	変化なし
インク3	化合物H3	EM-148	トルエン/1-オクチルアルコール(1:1)	0.5	○	1.5	変化なし
インク4	化合物H4	EM-151	トルエン/1-オクチルアルコール(1:1)	0.5	○	1.5	変化なし
インク5	化合物H5	EM-154	トルエン/1-オクチルアルコール(1:1)	0.5	○	1.5	変化なし
インク6	化合物H1	EM-174	トルエン/1-オクチルアルコール(1:1)	0.5	○	1.5	変化なし
インク7	化合物H1	EM-180	トルエン/1-オクチルアルコール(1:1)	0.5	○	1.5	変化なし
インク8	化合物H1	EM-181	トルエン/1-オクチルアルコール(1:1)	0.5	○	1.5	変化なし
インク9	化合物H1	EM-184	トルエン/1-オクチルアルコール(1:1)	0.5	○	1.6	変化なし
インク10	化合物H1	EM-212	トルエン/1-オクチルアルコール(1:1)	0.5	○	1.5	変化なし
インク11	化合物H1	EM-213	トルエン/1-オクチルアルコール(1:1)	0.5	○	1.5	変化なし
インク12	化合物H1	EM-214	トルエン/1-オクチルアルコール(1:1)	0.5	○	1.5	変化なし
インク13	化合物H1	EM-138	トルエン/2-エチルヘキシルアルコール(1:1)	0.5	○	1.5	変化なし
インク14	化合物H1	EM-141	トルエン/2-エチルヘキシルアルコール(1:1)	0.5	○	1.5	変化なし
インク15	化合物H1	EM-142	トルエン/2-エチルヘキシルアルコール(1:1)	0.5	○	1.5	変化なし
インク16	化合物H1	EM-143	トルエン/2-エチルヘキシルアルコール(1:1)	0.5	○	1.5	変化なし
インク17	化合物H4	EM-144	トルエン/2-エチルヘキシルアルコール(1:1)	0.5	○	1.5	変化なし
インク18	化合物H4	EM-145	トルエン/2-エチルヘキシルアルコール(1:1)	0.5	○	1.5	変化なし
インク19	化合物H4	EM-146	トルエン/2-エチルヘキシルアルコール(1:1)	0.5	○	1.5	変化なし
インク20	化合物H4	EM-147	トルエン/2-エチルヘキシルアルコール(1:1)	0.5	○	1.5	変化なし
インク21	化合物H4	EM-154	トルエン/2-エチルヘキシルアルコール(1:1)	0.5	○	1.5	変化なし
インク22	化合物H4	EM-180	トルエン/2-エチルヘキシルアルコール(1:1)	0.5	○	1.5	変化なし
インク23	化合物H4	EM-213	トルエン/2-エチルヘキシルアルコール(1:1)	0.5	○	1.5	変化なし
インク24	化合物H4	EM-214	トルエン/2-エチルヘキシルアルコール(1:1)	0.5	○	1.5	変化なし
インク25	化合物H4	EM-215	トルエン/2-エチルヘキシルアルコール(1:1)	0.5	○	1.5	変化なし

10

20

【0088】

【表 6】

インク	ホスト	ドーパント	溶媒	固形分濃度 (wt%)	溶解性	粘度 (cP)	1週間後の溶液状態
インク26	化合物H4	EM-191	トルエン/1-オクチルアルコール(1:1)	1	○	1.6	変化なし
インク27	化合物H4	EM-192	トルエン/1-オクチルアルコール(1:1)	1	○	1.5	変化なし
インク28	化合物H4	EM-193	トルエン/1-オクチルアルコール(1:1)	1	○	1.5	変化なし
インク29	化合物H4	EM-194	トルエン/1-オクチルアルコール(1:1)	1	○	1.5	変化なし
インク30	化合物H4	EM-195	トルエン/1-オクチルアルコール(1:1)	1	○	1.5	変化なし
インク31	化合物H4	EM-196	トルエン/1-オクチルアルコール(1:1)	1	○	1.6	変化なし
インク32	化合物H4	EM-197	トルエン/1-オクチルアルコール(1:1)	1	○	1.5	変化なし
インク33	化合物H4	EM-198	トルエン/1-オクチルアルコール(1:1)	1	○	1.5	変化なし
インク34	化合物H4	EM-199	トルエン/1-オクチルアルコール(1:1)	1	○	1.6	変化なし
インク35	化合物H4	EM-200	トルエン/1-オクチルアルコール(1:1)	1	○	1.5	変化なし
インク36	化合物H4	EM-213	トルエン/1-オクチルアルコール(1:3)	0.5	○	3.0	変化なし
インク37	化合物H4	EM-139	トルエン/1-オクチルアルコール(1:3)	0.5	○	3.0	変化なし
インク38	化合物H4	EM-151	トルエン/2-エチルヘキシルアルコール(1:3)	0.5	○	2.6	変化なし
インク39	化合物H4	EM-170	トルエン/2-エチルヘキシルアルコール(1:3)	0.5	○	2.7	変化なし
インク40	化合物H4	EM-171	トルエン/2-エチルヘキシルアルコール(1:3)	0.5	○	2.6	変化なし
インク41	化合物H4	EM-172	トルエン/2-エチルヘキシルアルコール(1:3)	0.5	○	2.6	変化なし
インク42	化合物H4	EM-173	トルエン/2-エチルヘキシルアルコール(1:3)	0.5	○	2.6	変化なし
インク43	化合物H4	EM-190	トルエン/2-エチルヘキシルアルコール(1:3)	0.5	○	2.7	変化なし
インク44	化合物H4	EM-191	トルエン/2-エチルヘキシルアルコール(1:3)	0.5	○	2.6	変化なし
インク45	化合物H4	EM-201	トルエン/2-エチルヘキシルアルコール(1:3)	0.5	○	2.6	変化なし
インク46	化合物H4	EM-203	トルエン/2-エチルヘキシルアルコール(1:3)	0.5	○	2.6	変化なし
インク47	化合物H4	EM-138	トルエン	0.5	○	0.65	変化なし
インク48	化合物H9	/	トルエン/1-オクチルアルコール(1:1)	0.5	×	/	/
インク49	化合物H4	化合物D2	トルエン/1-オクチルアルコール(1:3)	0.5	○	3.0	固体析出
インク50	化合物H4	化合物D3	トルエン/1-オクチルアルコール(1:3)	0.5	○	3.0	固体析出
インク51	化合物H4	化合物D4	トルエン/1-オクチルアルコール(1:3)	0.5	○	3.1	固体析出

10

20

30

40

50

【0089】

以上の結果より次のことが示された。

(1) プロセス適性に優れた溶液粘度の高いインクを調製するにはトルエンのような溶媒にアルコール系溶液などの粘度調整液を加える必要がある。

(2) ホストは混合溶液(溶媒+粘度調整液)でも溶解可能な高い溶解性が必要となり、そのためにホストは特定の構造を有する必要がある。

(3) ポットライフが長いインクを調製するにはドーパントとして用いるアミン化合物にも特定の置換基を有する必要がある。

すなわち、プロセス適性に優れた有機EL用インクは特定の構造を有するアントラセン化合物と特定の置換基を有するアミン化合物、特定の混合溶液との組み合わせにより調製されることがわかった。

【0090】

(有機EL素子)

次に、有機EL素子について説明する。

【0091】

(有機EL素子の構成)

以下、有機EL素子の素子構成について説明する。

(1) 有機EL素子の構成

有機EL素子の代表的な素子構成としては、

- (1) 陽極 / 発光層 / 陰極
- (2) 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 陰極
- (3) 陽極 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極
- (4) 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極
- (5) 陽極 / 有機半導体層 / 発光層 / 陰極

- (6) 陽極 / 有機半導体層 / 電子障壁層 / 発光層 / 陰極
 - (7) 陽極 / 有機半導体層 / 発光層 / 付着改善層 / 陰極
 - (8) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極
 - (9) 陽極 / 絶縁層 / 発光層 / 絶縁層 / 陰極
 - (10) 陽極 / 無機半導体層 / 絶縁層 / 発光層 / 絶縁層 / 陰極
 - (11) 陽極 / 有機半導体層 / 絶縁層 / 発光層 / 絶縁層 / 陰極
 - (12) 陽極 / 絶縁層 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 絶縁層 / 陰極
 - (13) 陽極 / 絶縁層 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極
- などの構造を挙げることができる。

これらの中で通常(8)の構成が好ましく用いられる。

10

【0092】

(2) 透光性基板

有機EL素子は、透光性の基板上に作製する。ここでいう透光性基板は有機EL素子を支持する基板であり、400~700nmの可視領域の光の透過率が50%以上で平滑な基板が好ましい。

具体的には、ガラス板、ポリマー板等が挙げられる。

ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等が挙げられる。

またポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリサルフォン等を挙げることができる。

20

【0093】

(3) 陽極

有機EL素子の陽極は、正孔を正孔輸送層又は発光層に注入する役割を担うものであり、4.5eV以上の仕事関数を有することが効果的である。陽極材料の具体例としては、酸化インジウム錫合金(ITO)、酸化錫(NESA)、酸化インジウム亜鉛酸化物(IZO)、金、銀、白金、銅等が適用できる。また、陽極としては、電子輸送層又は発光層に電子を注入する目的で、仕事関数の小さい材料が好ましい。

陽極はこれらの電極物質を蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることにより作製することができる。

30

このように発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率が10%より大きくすることが好ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百Ω以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10nm~1μm、好ましくは10~200nmの範囲で選択される。

【0094】

(4) 発光層

有機EL素子の発光層は以下の機能を併せ持つものである。

すなわち、

(1) 注入機能；電界印加時に陽極又は正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極又は電子注入層より電子を注入することができる機能、

40

(2) 輸送機能；注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる機能、

(3) 発光機能；電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能、がある。

ただし、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあってもよく、また、正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

この発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。

発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。

ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状

50

態又は液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜（分子累積膜）とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。

また、特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。

さらに、発光層の膜厚は、好ましくは5~50nm、より好ましくは7~50nm、最も好ましくは10~50nmである。5nm未満では発光層形成が困難となり、色度の調整が困難となる恐れがあり、50nmを超えると駆動電圧が上昇する恐れがある。

【0095】

(5) 正孔注入・輸送層（正孔輸送帯域）

正孔注入・輸送層は発光層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常5.5eV以下と小さい。このような正孔注入・輸送層としては、より低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6$ V/cmの電界印加時に、少なくとも 10^{-4} cm²/V・秒であれば好ましい。

【0096】

具体例としては、トリアゾール誘導体（米国特許3,112,197号明細書等参照）、オキサジアゾール誘導体（米国特許3,189,447号明細書等参照）、イミダゾール誘導体（特公昭37-16096号公報等参照）、ポリアリールアルカン誘導体（米国特許3,615,402号明細書、同第3,820,989号明細書、同第3,542,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報等参照）、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体（米国特許第3,180,729号明細書、同第4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報等参照）、フェニレンジアミン誘導体（米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報等参照）、アリアルアミン誘導体（米国特許第3,567,450号明細書、同第3,180,703号明細書、同第3,240,597号明細書、同第3,658,520号明細書、同第4,232,103号明細書、同第4,175,961号明細書、同第4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書等参照）、アミノ置換カルコン誘導体（米国特許第3,526,501号明細書等参照）、オキサゾール誘導体（米国特許第3,257,203号明細書等に開示のもの）、スチリルアントラセン誘導体（特開昭56-46234号公報等参照）、フルオレノン誘導体（特開昭54-110837号公報等参照）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報、特開平2-311591号公報等参照）、スチルベン誘導体（特開昭61-210363号公報、同第61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-93455号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報等参照）、シラザン誘導体（米国特許第4,950,950号明細書）、ポリシラン系（特開平2-204996号公報）、アニリン系共重合体（特開平2-282

10

20

30

40

50

263号公報)、特開平1-211399号公報に開示されている導電性高分子オリゴマー(特にチオフェンオリゴマー)等を挙げることができる。

【0097】

正孔注入・輸送層の材料としては上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物(特開昭63-2956965号公報等)に開示のもの)、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物(米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報等参照)、特に芳香族第三級アミン化合物、を用いることが好ましい。

10

また、米国特許第5,061,569号に記載されている2個の縮合芳香族環を分子内に有する、例えば、4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ピフェニル(以下NPDと略記する)、また特開平4-308688号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4,4',4"-トリス(N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(以下MTDATAと略記する)等を挙げることができる。

【0098】

また発光層の材料として示した前述の芳香族ジメチリデン系化合物の他、p型Si、p型SiC等の無機化合物も正孔注入層の材料として使用することができる。

20

【0099】

正孔注入・輸送層は上述した化合物を、例えば、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。

正孔注入・輸送層としての膜厚は特に制限はないが、通常は5nm~5μmである。

【0100】

(6)電子注入・輸送層(電子輸送帯域)

有機発光層と陰極の間には電子注入・輸送層をさらに積層していても良い。電子注入・輸送層は発光層への電子の注入を助ける層であって、電子移動度が大きい。

有機ELは発光した光が電極(この場合は陰極)により反射するため、直接陽極から取り出される発光と、電極による反射を経由して取り出される発光とが干渉することが知られている。この干渉効果を効率的に利用するため、電子輸送層は数nm~数μmの膜厚で適宜選ばれるが、特に膜厚が厚いとき、電圧上昇を避けるために、 $10^4 \sim 10^6$ V/cmの電界印加時に電子移動度が少なくとも 10^{-5} cm²/Vs以上であることが望ましい。

30

電子注入・輸送層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体が好適である。

上記8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシニン(一般に8-キノリノールまたは8-ヒドロキシキノリン)のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物が挙げられる。例えば中心金属としてAlを有するAlqを電子注入・輸送層として用いることができる。

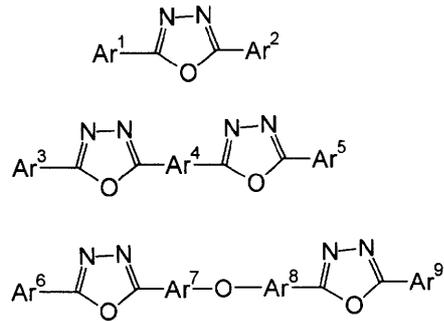
【0101】

下記式で示されるオキサジアゾール誘導体も電子注入(輸送)材として好適である。

40

【0102】

【化 2 2】



10

【0103】

(式中 Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁵, Ar⁶, Ar⁹ はそれぞれ置換または無置換のアリール基を示し、それぞれ互いに同一であっても異なってもよい。また Ar⁴, Ar⁷, Ar⁸ は置換または無置換のアリーレン基を示し、それぞれ同一であっても異なってもよい)

【0104】

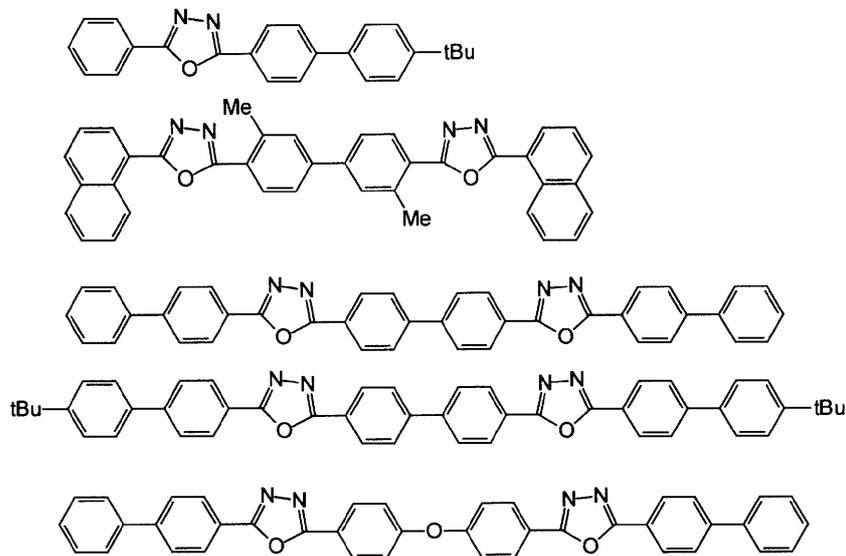
ここでアリール基としてはフェニル基、ピフェニル基、アントラニル基、ペリレニル基、ピレニル基が挙げられる。またアリーレン基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、アントラニレン基、ペリレニレン基、ピレニレン基などが挙げられる。また置換基としては炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基またはシアノ基等が挙げられる。この電子伝達化合物は薄膜形成性のものが好ましい。

20

上記電子伝達性化合物の具体例としては下記のもの挙げることができる。

【0105】

【化 2 3】



30

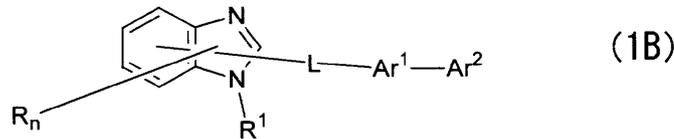
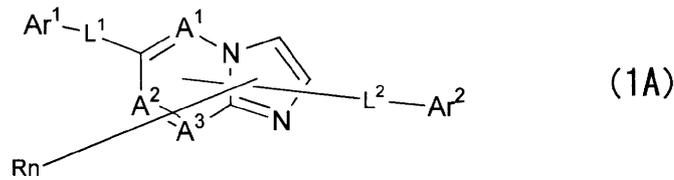
【0106】

下記式で示される含窒素複素環誘導体も電子注入(輸送)材として好適である。

40

【0107】

【化24】



10

【0108】

(式中、A¹~A³は、窒素原子または炭素原子であり、

Rは、置換基を有していてもよい炭素数6~60のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数3~60のヘテロアリール基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のハロアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基であり、

nは0から5の整数であり、nが2以上の整数であるとき、複数のRは互いに同一又は異なってもよい。

また、隣接する複数のR基同士で互いに結合して、置換または未置換の炭素環式脂肪族環、あるいは、置換または未置換の炭素環式芳香族環を形成していてもよい。

20

Ar¹は、置換基を有していてもよい炭素数6~60のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数3~60のヘテロアリール基であり、

Ar²は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のハロアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6~60のアリール基、置換基を有していてもよい炭素数3~60のヘテロアリール基であり(ただし、Ar¹、Ar²のいずれか一方は置換基を有していてもよい炭素数10~60の縮合環基、置換基を有していてもよい炭素数3~60のヘテロ縮合環基である)、

L¹、L²は、それぞれ単結合、置換基を有していてもよい炭素数6~60の縮合環、置換基を有していてもよい炭素数3~60のヘテロ縮合環または置換基を有していてもよいフルオレニレン基である。)

30

【0109】

【化25】



【0110】

(式中、HArは、置換基を有していてもよい炭素数3~40の含窒素複素環であり、

L¹は、単結合、置換基を有していてもよい炭素数6~60のアリーレン基、置換基を有していてもよい炭素数3~60のヘテロアリーレン基または置換基を有していてもよいフルオレニレン基であり、

Ar¹は、置換基を有していてもよい炭素数6~60の2価の芳香族炭化水素基であり、

40

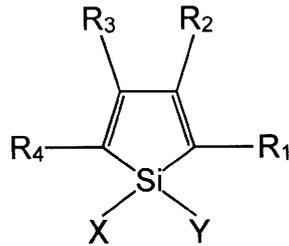
Ar²は、置換基を有していてもよい炭素数6~60のアリール基または置換基を有していてもよい炭素数3~60のヘテロアリール基である。

【0111】

また、次のシラシクロペンタジエン誘導体も電子注入(輸送)材に好適である。

【0112】

【化 2 6】



【 0 1 1 3 】

(式中、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和若しくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、ヒドロキシ基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のヘテロ環又はXとYが結合して飽和又は不飽和の環を形成した構造であり、

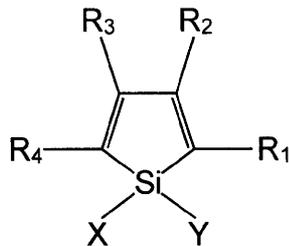
R₁ ~ R₄ は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基もしくはシアノ基又は隣接した場合には置換若しくは無置換の環が縮合した構造である。)

【 0 1 1 4 】

下記式で表されるシラシクロペンタジエン誘導体も電子注入(輸送)材として好適である。

【 0 1 1 5 】

【化 2 7】



【 0 1 1 6 】

(式中、X及びYは、それぞれ独立に炭素数1から6までの飽和もしくは不飽和の炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環又はXとYが結合して飽和もしくは不飽和の環を形成した構造であり、

R₁ ~ R₄ は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、置換もしくは無置換の炭素数1から6までのアルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アゾ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、スルフィニル基、スルフォニル基、スルファニル基、シリル基、カルバモイル基、アリール基、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、ニトロ基、ホルミル基、ニトロソ基、ホルミルオキシ基、イソシアノ基、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、もしくはシアノ基または隣接した場合には置換もしくは無置換の環が縮合した構造である。

但し、 R_1 及び R_4 がフェニル基の場合、 X 及び Y は、アルキル基及びフェニル基ではなく、

R_1 及び R_4 がチエニル基の場合、 X 及び Y は、一価炭化水素基を、 R_2 及び R_3 は、アルキル基、アリール基、アルケニル基又は R_2 と R_3 が結合して環を形成する脂肪族基を同時に満たさない構造であり、

R_1 及び R_4 がシリル基の場合、 R_2 、 R_3 、 X 及び Y は、それぞれ独立に、炭素数 1 から 6 の一価炭化水素基又は水素原子でなく、

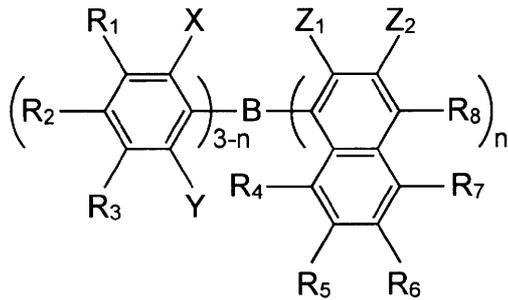
R_1 及び R_2 でベンゼン環が縮合した構造の場合、 X および Y は、アルキル基及びフェニル基ではない。

【0117】

次式で表されるボラン誘導体も電子注入（輸送）材として好適である。

【0118】

【化28】



10

20

【0119】

式中、 $R_1 \sim R_8$ および Z_2 は、それぞれ独立に、水素原子、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、置換ボリル基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を示し、

X 、 Y および Z_1 は、それぞれ独立に、飽和もしくは不飽和の炭化水素基、芳香族基、ヘテロ環基、置換アミノ基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を示し、

Z_1 と Z_2 の置換基は相互に結合して縮合環を形成してもよく、 n は 1 ~ 3 の整数を示し、 n が 2 以上の場合、 Z_1 は異なってもよい。

30

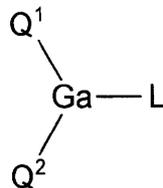
但し、 n が 1、 X 、 Y および R_2 がメチル基であって、 R_8 が水素原子または置換ボリル基の場合、および、 n が 3 で Z_1 がメチル基の場合を含まない。）

【0120】

また、次式で示されるガリウム錯体も電子注入（輸送）材に好適である。

【0121】

【化29】



40

【0122】

式中、 Q^1 および Q^2 は、それぞれ独立に、下記式で示される配位子を表し、

L は、ハロゲン原子、

置換もしくは未置換のアルキル基、

置換もしくは未置換のシクロアルキル基、

置換もしくは未置換のアリール基、

置換もしくは未置換の複素環基、

- OR^1 (R^1 は、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換

50

のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基である。)

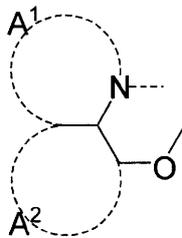
または O Ga - Q^3 (Q^4) (Q^3 および Q^4 は、 Q^1 および Q^2 と同じ意味を表す。) で示される配位子を表す。

【0123】

式中、 $Q^1 \sim Q^4$ は次式で表される残基で、8-ヒドロキシキノリン、2-メチル-8-ヒドロキシキノリン等のキノリン残基があるが、これらに限られるものではない。

【0124】

【化30】



10

【0125】

環 A^1 および A^2 は、互いに結合した置換もしくは未置換のアリール環もしくは複素環構造である。

【0126】

上記金属錯体は n 型半導体としての性質が強く、電子注入能力が大きい。さらには、錯体形成時の生成エネルギーも低いために、形成した金属錯体の金属と配位子との結合性も強固になり、発光材料としての蛍光量子効率も大きくなっている。

20

【0127】

ここで、上記式の配位子を形成する環 A^1 および A^2 の置換基の具体的な例を挙げると、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、トリクロロメチル基等の置換もしくは未置換のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、3-メチルフェニル基、3-メトキシフェニル基、3-フルオロフェニル基、3-トリクロロメチルフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、3-ニトロフェニル基等の置換もしくは未置換のアリール基、メトキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、6-(パーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等の置換もしくは未置換のアルコキシ基、フェノキシ基、*p*-ニトロフェノキシ基、*p*-*tert*-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等の置換もしくは未置換のアリールオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、*tert*-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等の置換もしくは未置換のアルキルチオ基、フェニルチオ基、*p*-ニトロフェニルチオ基、*p*-*tert*-ブチルフェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等の置換もしくは未置換のアリールチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のモノまたはジ置換アミノ基、ビス(アセトキシメチル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基、ビスアセトキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトキシブチル)アミノ基等のアシルアミノ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等のカルバモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、イミド基、シクロペンタン基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル

30

40

50

基、アントラニル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等のアリール基、ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、インドリニル基、キノリニル基、アクリジニル基、ピロリジニル基、ジオキサニル基、ピペリジニル基、モルフォリジニル基、ピペラジニル基、トリアチニル基、カルバゾリル基、フラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、トリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、プラニル基等の複素環基等がある。また、以上の置換基同士が結合してさらなる6員アリール環もしくは複素環を形成しても良い。

【0128】

有機EL素子の好ましい形態に、電子を輸送する領域又は陰極と有機層の界面領域に、還元性ドーパントを含有する素子がある。ここで、還元性ドーパントとは、電子輸送性化合物を還元ができる物質と定義される。したがって、一定の還元性を有するものであれば、様々なものが用いられ、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物または希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体、希土類金属の有機錯体からなる群から選択される少なくとも一つの物質を好適に使用することができる。

【0129】

また、より具体的に、好ましい還元性ドーパントとしては、Li（仕事関数：2.9eV）、Na（仕事関数：2.36eV）、K（仕事関数：2.28eV）、Rb（仕事関数：2.16eV）およびCs（仕事関数：1.95eV）からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属や、Ca（仕事関数：2.9eV）、Sr（仕事関数：2.0~2.5eV）、およびBa（仕事関数：2.52eV）からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ土類金属が挙げられる仕事関数が2.9eV以下のものが特に好ましい。これらのうち、より好ましい還元性ドーパントは、K、RbおよびCsからなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属であり、さらに好ましくは、RbまたはCsであり、最も好ましいのは、Csである。これらのアルカリ金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。また、仕事関数が2.9eV以下の還元性ドーパントとして、これら2種以上のアルカリ金属の組み合わせも好ましく、特に、Csを含んだ組み合わせ、例えば、CsとNa、CsとK、CsとRbあるいはCsとNaとKとの組み合わせであることが好ましい。Csを組み合わせることで、還元能力を効率的に発揮することができ、電子注入域への添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

【0130】

陰極と有機層の間に絶縁体や半導体で構成される電子注入層をさらに設けても良い。この時、電流のリークを有効に防止して、電子注入性を向上させることができる。このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲニド、アルカリ土類金属カルコゲニド、アルカリ金属のハロゲン化物およびアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの金属化合物を使用するのが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲニド等で構成されていれば、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。具体的に、好ましいアルカリ金属カルコゲニドとしては、例えば、 Li_2O 、 K_2O 、 Na_2S 、 Na_2Se および Na_2O が挙げられ、好ましいアルカリ土類金属カルコゲニドとしては、例えば、 CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BaS 、および $CaSe$ が挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、 LiF 、 NaF 、 KF 、 $LiCl$ 、 KCl および $NaCl$ 等が挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 および BeF_2 といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

また、電子輸送層を構成する半導体としては、Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、SbおよびZnの少なくとも一つの元素を含む酸化物、窒化物または酸化窒化物等の1種単独または2種以上の組み合わせが挙げら

10

20

30

40

50

れる。また、電子輸送層を構成する無機化合物が、微結晶または非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子輸送層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダークスポット等の画素欠陥を減少させることができる。なお、このような無機化合物としては、上述したアルカリ金属カルコゲニド、アルカリ土類金属カルコゲニド、アルカリ金属のハロゲン化物およびアルカリ土類金属のハロゲン化物等が挙げられる。

【0131】

(7) 陰極

陰極としては、電子注入・輸送層又は発光層に電子を注入するため、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム・カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム/酸化アルミニウム、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属などが挙げられる。

この陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。

ここで発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。

また、陰極としてのシート抵抗は数百 / 以下が好ましく、膜厚は通常10nm ~ 1 μm、好ましくは50 ~ 200nmである。

【0132】

(8) 絶縁層

有機EL素子は超薄膜に電界を印可するために、リークやショートによる画素欠陥が生じやすい。これを防止するために、一对の電極間に絶縁性の薄膜層を挿入することが好ましい。

絶縁層に用いられる材料としては例えば酸化アルミニウム、弗化リチウム、酸化リチウム、弗化セシウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、弗化マグネシウム、酸化カルシウム、弗化カルシウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、酸化珪素、酸化ゲルマニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム等が挙げられる。

これらの混合物や積層物を用いてもよい。

【0133】

(9) 有機EL素子の製造方法

以上例示した材料及び形成方法により陽極、発光層、必要に応じて正孔注入層、及び必要に応じて電子注入層を形成し、さらに陰極を形成することにより有機EL素子を作製することができる。また陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機EL素子を作製することもできる。

【0134】

以下、透光性基板上に陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極が順次設けられた構成の有機EL素子の作製例を記載する。

【0135】

まず適当な透光性基板上に陽極材料からなる薄膜を1 μm以下、好ましくは10 ~ 200nmの範囲の膜厚になるように蒸着やスパッタリング等の方法により形成して陽極を作製する。

次にこの陽極上に正孔注入層を設ける。

正孔注入層の形成は、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の方法により行うことができる。膜厚5 nm ~ 5 μmの範囲で適宜選択することが好ましい。

【0136】

次に、正孔注入層上に設ける発光層の形成は、所望の有機発光材料を用いて真空蒸着法に代表されるドライプロセスや、スピンコート法、キャスト法等のウエットプロセスにより有機発光材料を薄膜化することにより形成できるが、大画面化、低コスト、製造プロセスの簡便さからウエットプロセスが好ましい。

10

20

30

40

50

【0137】

次に、この発光層上に電子注入層を設ける。
真空蒸着法により形成することが例として挙げられる。

【0138】

最後に陰極を積層して有機EL素子を得ることができる。
陰極は金属から構成されるもので、蒸着法、スパッタリングを用いることができる。
しかし下地の有機物層を製膜時の損傷から守るためには真空蒸着法が好ましい。

【0139】

有機EL素子の各層の形成方法は特に限定されない。
従来公知の真空蒸着法、スピンコーティング法等による形成方法を用いることができ、
すなわち、有機薄膜層は、真空蒸着法、分子線蒸着法(MBE法)あるいは溶媒に解かした
溶液のディッピング法、スピンコーティング法、キャスト法、バーコート法、ロー
ールコート法、インクジェット法等の塗布法による公知の方法で形成することができる。
有機EL素子の各有機層の膜厚は特に制限されないが、一般に膜厚が薄すぎるとピンホ
ール等の欠陥が生じやすく、逆に厚すぎると高い印加電圧が必要となり効率が悪くなるた
め、通常は数nmから1 μ mの範囲が好ましい。

なお、有機EL素子に直流電圧を印加する場合、陽極を+、陰極を-の極性にして、5
~40Vの電圧を印加すると発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流
は流れず、発光は全く生じない。さらに交流電圧を印加した場合には陽極が+、陰極が-
の極性になった時のみ均一な発光が観測される。印加する交流の波形は任意でよい。

【0140】

(実施例47)

実施例47として、有機EL素子の作製を行った例を示す。

【0141】

25mm \times 75mm \times 1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板(ジオマティック
社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を
30分間行なった。

その基板の上に、スピンコート法で正孔注入層に用いるポリエチレンジオキシチオフェ
ン・ポリスチレンスルホン酸(PEDOT:PSS)を100nmの膜厚で成膜した。

ついで、下記ポリマー1(Mw:145000)のトルエン溶液(0.6wt%)をスピンコート法で
20nmの膜厚で成膜し、170 $^{\circ}$ Cで30分間乾燥した。

ついで、上記実施例のインク28を用いて発光層をスピンコート法で成膜した。この時
の膜厚は50nmであった。

この膜上に膜厚10nmのトリス(8-キノリノール)アルミニウム膜(以下「Alq
膜」と略記する。)を成膜した。

このAlq膜は、電子輸送層として機能する。この後還元性ドーパントであるLi(L
i源:サエスゲッター社製)とAlqを二元蒸着させ、電子注入層(陰極)としてAlq
:Li膜を形成した。

このAlq:Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL発光素子を形成
した。

この素子は青色発光し、発光面は均一であった。

このときの発光効率は5.5cd/Aであり、初期輝度1000cd/m²のときの輝度半減時間は1600
時間であった。

【0142】

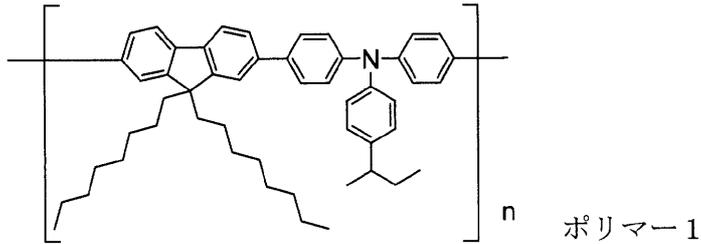
10

20

30

40

【化31】



【0143】

(比較例6)

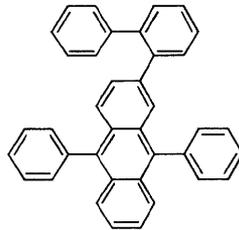
10

実施例28において、ホスト化合物H4のかわりに、化合物H10(トルエンに対する溶解性: 5wt%)を用いた。インクは固形分が残らずに溶解しており、1週間後の析出も確認されなかった。

このインクを用いて、実施例47と同様に素子を作成したが、発光効率は4.1cd/Aであり、初期輝度1000cd/m²のときの輝度半減時間は460時間であった。

【0144】

【化32】



化合物H10

20

【0145】

以上の結果から、アントラセンの2位の位置に置換基を導入し溶媒に対する溶解性を高くしても、一方で素子の発光性能を犠牲にしてしまう。すなわち、アントラセンの9,10位に特定の構造を置換させることが溶解性と素子性能の面で重要であり、本発明ではそれらの両面を兼ね備えた化合物を見出した。

30

【0146】

本発明は上記実施例等に限定されるものではなく、本発明の趣旨の範囲内で適宜変更されうる。

【産業上の利用可能性】

【0147】

本発明は、有機ELディスプレイの製造に利用できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 9 K 11/06 6 2 5

(72)発明者 窪田 峰行
千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

(72)発明者 伊藤 光則
千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

(72)発明者 細川 地潮
千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

Fターム(参考) 3K107 AA01 CC04 CC07 CC21 CC45 DD53 DD59 DD68 DD69 DD70
FF00 GG06 GG08

专利名称(译)	有机EL材料含有溶液、有机EL材料の薄膜形成方法、有机EL材料の薄膜、有机EL素子		
公开(公告)号	JP2008124156A	公开(公告)日	2008-05-29
申请号	JP2006304627	申请日	2006-11-09
[标]申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
[标]发明人	井上哲也 舟橋正和 窪田峰行 伊藤光則 細川地潮		
发明人	井上 哲也 舟橋 正和 窪田 峰行 伊藤 光則 細川 地潮		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/10 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/0058 C07C15/28 C07C2601/08 C07C2601/14 C07C2602/42 C07C2603/74 C09B1/00 C09B23/148 C09B57/001 C09B57/008 H01L51/0007 H01L51/0052 H01L51/0054 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/5012		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/10 C09K11/06.690 C09K11/06.620 C09K11/06.645 C09K11/06.625		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC21 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD70 3K107/FF00 3K107/GG06 3K107/GG08		
代理人(译)	刚石崎		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供适用于涂布方法的含有机EL材料的溶液。

ŽSOLUTION：含有机EL材料的溶液含有有机EL材料，溶剂和粘度调节剂。有机EL材料含有主体和掺杂剂。主体由式(1)表示，并且在溶剂中具有不小于2重量%的溶解度。溶剂由芳族溶剂组成，粘度调节剂是醇溶液或具有4个或更多个碳原子的烷基取代的芳族化合物的溶液。Ž

