

(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2004-59733

(P2004-59733A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 65/00
 C08K 5/3415
 H05B 33/14
 H05B 33/22
 //(C08L 65/00

F I

C08L 65/00
 C08K 5/3415
 H05B 33/14
 H05B 33/22
 C08L 65/00

テーマコード (参考)

3K007
 4J002

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-219944 (P2002-219944)

(22) 出願日 平成14年7月29日 (2002.7.29)

(71) 出願人 000004178

J S R 株式会社

東京都中央区築地五丁目6番10号

(74) 代理人 100078754

弁理士 大井 正彦

(72) 発明者 榊原 満彦

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジ
エイエスアル株式会社内

(72) 発明者 梁 涛

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジ
エイエスアル株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB11 DB03

4J002 BC10X CE00W EU02 EU06 FD11
 GP00

(54) 【発明の名称】 電荷注入輸送材料

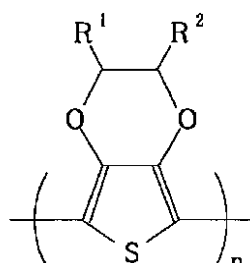
(57) 【要約】

【課題】発光輝度が高く、しかも、発光効率が高く、優れた耐久性を有する有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる電荷注入輸送材料を提供する。

【解決手段】上記の課題は、式(1)の化合物とポリスチレンスルホン酸と式(2)～式(3)の化合物とを含有する電荷注入輸送材料により解決される。

【化1】

式(1)



〔 R¹ および R² は水素原子、炭素数 1 ～ 18 のアルキル基またはアリール基。 〕

【化2】

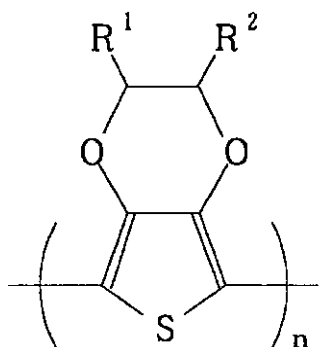
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式(1)で表されるポリチオフェン化合物よりなる(A)成分と、
ポリスチレンスルホン酸よりなる(B)成分と、
下記式(2)で表される化合物および下記式(3)で表される化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種のポルフィリン系化合物よりなる(C)成分と
が含有されてなることを特徴とする電荷注入輸送材料。

【化 1】

式(1)

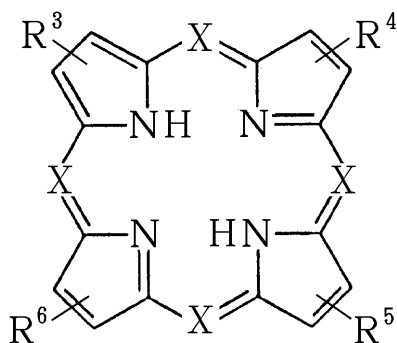


10

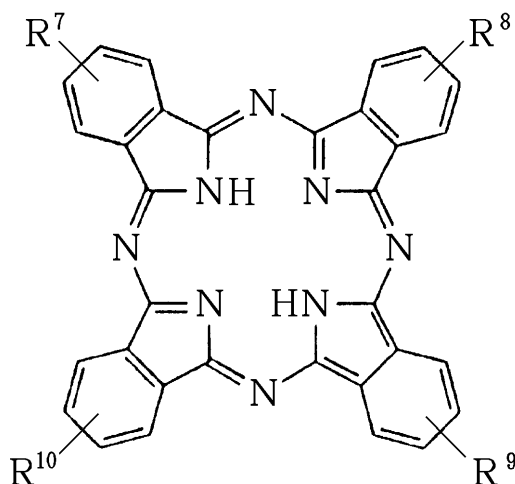
〔上記式(1)において、 R^1 および R^2 は、それぞれ水素原子または炭素数が1～18のアルキル基およびアリール基から選ばれた1価の基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。〕

【化 2】

式(2)



式(3)



30

〔上記式(2)において、 $R^3 \sim R^6$ は、水素原子、アルキル基、置換若しくは非置換のアミノ基、アリール基または複素環基を示し、Xは、C-R(但し、Rは、水素原子、フェニル基、ビニル基またはアルキル基を示す。)で表される基または窒素原子を示す。〕

上記式(3)において、 $R^7 \sim R^{10}$ は、水素原子、カルボキシル基、アルキル基、ビニル基、アリール基または複素環基を示す。〕

【請求項 2】

(A)成分と(B)成分との合計100質量部に対して、(C)成分が0.1～10質量部含有されていることを特徴とする請求項1に記載の電荷注入輸送材料。

【請求項 3】

(A)成分に対する(B)成分の割合が、モノマー換算のモル比で0.01～50であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の電荷注入輸送材料。

50

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えばエレクトロルミネッセンス素子等を構成するために用いられる電荷注入輸送材料に関し、更に詳細には、ポリチオフェン化合物を含有してなる電荷注入輸送材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機ＥＬ素子」ともいう。）は、薄型化が可能であること、直流電圧によって駆動することが可能であること、自己発光素子であるため視野角が広くて視認性が高いこと、応答速度が高いことなどの優れた特性を有することから、次世代の表示素子として期待されており、その研究が活発に行われている。

従来、有機ＥＬ素子としては、正孔を供給する電極であるアノード層と電子を供給する電極であるカソード層との間に、有機材料よりなる発光層が形成された単層構造のもの、アノード層とカソード層との間に、発光層と、その他の電荷注入輸送材料からなる層、例えば正孔注入輸送層、電子輸送層、電子注入層などの層とを有する多層構造のものが知られており、これらの有機ＥＬ素子は、いずれもアノード層から供給された正孔とカソード層から供給された電子とが、発光層において再結合することによって発光するものである。

【0003】

従来、電荷注入輸送性能を有する有機材料としては、ポリチオフェン化合物にポリスチレンスルホン酸がドーブされた高分子材料が知られている。このような高分子材料よりなる電荷注入輸送層例えば正孔注入輸送層は、一般に、当該正孔注入輸送層を形成すべき基体例えばアノード層の表面に、ポリチオフェン化合物およびポリスチレンスルホン酸が例えば水中に分散されてなる層形成液を塗布して塗布膜を形成し、その後、この塗布膜を熱処理することによって形成することができる。

そして、このような正孔注入輸送層を有する有機ＥＬ素子によれば、当該正孔注入輸送層を有しない有機ＥＬ素子に比較して、高い発光輝度が得られる。

【0004】

しかしながら、上記の正孔注入輸送層を有する有機ＥＬ素子は、発光効率が十分に高いものではなく、また、その使用初期の段階において発光輝度が著しく低下するため、耐久性の低いものであることが判明した。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、発光輝度が高く、しかも、発光効率高く、優れた耐久性を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることのできる電荷注入輸送材料を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の電荷注入輸送材料は、下記式（１）で表されるポリチオフェン化合物よりなる（Ａ）成分と、

ポリスチレンスルホン酸よりなる（Ｂ）成分と、

下記式（２）で表される化合物および下記式（３）で表される化合物からなる群から選ばれた少なくとも１種のポルフィリン系化合物よりなる（Ｃ）成分と

が含有されてなることを特徴とする。

【0007】

【化３】

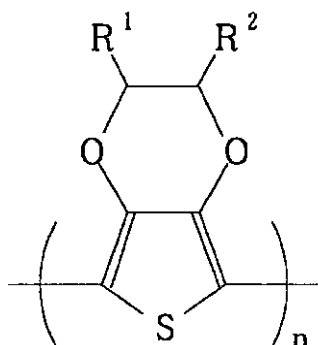
10

20

30

40

式(1)



10

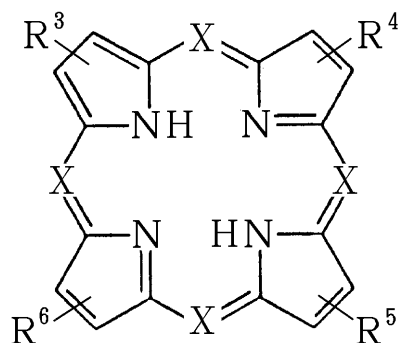
【0008】

〔上記式(1)において、 R^1 および R^2 は、それぞれ水素原子または炭素数が1～18のアルキル基およびアリール基から選ばれた1価の基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。〕

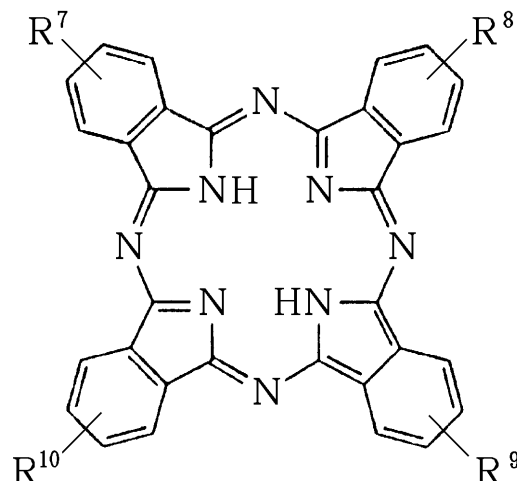
【0009】

【化4】

式(2)



式(3)



20

30

【0010】

〔上記式(2)において、 $R^3 \sim R^6$ は、水素原子、アルキル基、置換若しくは非置換のアミノ基、アリール基または複素環基を示し、Xは、C-R(但し、Rは、水素原子、フェニル基、ビニル基またはアルキル基を示す。)で表される基または窒素原子を示す。〕

上記式(3)において、 $R^7 \sim R^{10}$ は、水素原子、カルボキシル基、アルキル基、ビニル基、アリール基または複素環基を示す。〕

【0011】

本発明の電荷注入輸送材料においては、前記(A)成分と前記(B)成分との合計100質量部に対して、前記(C)成分が0.1～10質量部含有されていることが好ましい。また、前記(A)成分に対する前記(B)成分の割合が、モノマー換算のモル比で0.01～50であることが好ましい。

40

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の電荷注入輸送材料について詳細に説明する。

本発明の電荷注入輸送材料は、上記式(1)で表されるポリチオフェン化合物(以下、「特定のポリチオフェン化合物」という。)よりなる(A)成分と、ポリスチレンスルホン酸よりなる(B)成分と、上記式(2)で表される化合物および上記式(3)で表され

50

る化合物から選ばれた少なくとも一種のポルフィリン系化合物（以下、「特定のポルフィリン系化合物」という。）よりなる（Ｃ）成分とが含有されてなるものである。

【００１３】

<（Ａ）成分>

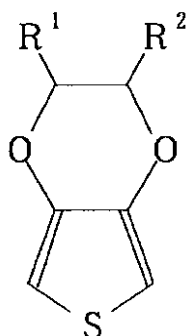
（Ａ）成分として用いられる特定のポリチオフェン化合物は、下記式（４）で表されるチオフェン誘導体（以下、「特定のチオフェン誘導体」という。）を、化学的酸化重合法または電解酸化重合法によって重合することにより得られる。

【００１４】

【化５】

式（４）

10



20

【００１５】

〔上記式（４）において、 R^1 および R^2 は、それぞれ水素原子または炭素数が１～１８のアルキル基およびアリール基から選ばれた１価の基を示し、互いに同一であっても異なってもよい。〕

【００１６】

化学的酸化重合法によって特定のポリチオフェン化合物を得る場合において、酸化重合触媒としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸アルカリ金属塩、過硫酸アンモニウム、過硫酸、パラトルエンスルホン酸等の過酸化物などの公知のものを用いることができ、これらの中では、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムが好ましい。

酸化重合触媒の使用割合は、特定のチオフェン誘導体１モルに対して０．１～１０モルであることが好ましい。

30

また、重合溶媒としては、水、アルコール類、 γ -ブチロラクトン、乳酸エチル等のエステル類、シクロヘキシルベンゾフェノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、テトラヒドロフランなどの環状エーテル類などの極性溶媒を用いることができる。これらの中では、水、アルコール類が好ましい。

また、反応温度は、例えば０～２００である。

【００１７】

電解酸化重合法によって特定のポリチオフェン化合物を得る場合において、電解質としては、塩酸、過塩素酸、ホウフッ化水素酸、フッ化水素酸、臭化水素酸、リン酸等の無機酸類、酢酸、シュウ酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸、オクタンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸等の有機酸類、これらの酸のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩などを用いることができる。

40

また、重合溶媒としては、水、アセトニトリル、ベンズニトリル、ニトロベンゼン、テトラヒドロフラン、ニトロメタン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、スルホラン、ジメトキシエタンなどを用いることができる。

電解質の使用割合は、重合溶媒に対して０．０００１～１モル／Ｌであることが好ましく、より好ましくは０．００１～０．５モル／Ｌである。

また、反応温度は、例えば－５０～１００である。

【００１８】

特定のポリチオフェン化合物は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるポリスチ

50

レン換算重量平均分子量が500~1,000,000、特に5,000~300,000であることが好ましい。この重量平均分子量が500未満である場合には、得られる電荷注入輸送材料は、耐熱性、薄膜状態における安定性および機械的強度が不十分なものとなることがある。一方、この重量平均分子量が1,000,000を超える場合には、得られる電荷注入輸送材料の溶液または分散液の粘度が著しく高いものとなりやすく、そのため、当該溶液または分散液のハンドリング性が低下し、また、得られる有機材料層に欠陥が生じやすくなるため、好ましくない。

【0019】

<(B)成分>

(B)成分として用いられるポリスチレンスルホン酸は、スチレンスルホン酸を公知の重合法によって重合することによって得られる。 10

ポリスチレンスルホン酸は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるポリスチレン換算重量平均分子量が2,000以上であることが好ましく、より好ましくは5,000~100,000である。この重量平均分子量が2,000未満である場合には、得られる電荷注入輸送材料は、耐熱性、薄膜状態における安定性および機械的強度が不十分なものとなることがある。

【0020】

<(C)成分>

(C)成分として用いられる特定のポルフィリン系化合物は、上記式(2)または上記式(3)で表されるものである。 20

上記一般式(2)において、 $R^3 \sim R^6$ は、水素原子、アルキル基、置換若しくは非置換のアミノ基、アリール基または複素環基であり、好ましくはアリール基または複素環基である。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭素数が1~4のアルキル基が好ましい。

置換アミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などが好ましい。

アリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基、ペリレニル基などが挙げられ、これらの中では、フェニル基が好ましい。

複素環基としては、ピリジル基が好ましい。 30

また、アリール基および複素環基としては、メタ体またはパラ体のものが好ましい。

上記式(2)において、Xは、C-Rで表される基または窒素原子である。

ここで、Rは、水素原子、フェニル基、ビニル基、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基など)である。

【0021】

上記式(2)で表される化合物の具体例としては、ポルフィリン、テトラ(4-ピリジル)ポルフィリン、テトラフェニルポルフィリンなどを挙げることができ、これらの中では、テトラ(4-ピリジル)ポルフィリン、テトラフェニルポルフィリンが好ましい。

【0022】

上記式(3)において、 $R^7 \sim R^{10}$ は、水素原子、カルボキシル基、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基など)、ビニル基、アリール基または複素環基であり、好ましくは水素原子、カルボキシル基、ビニル基である。 40

【0023】

上記式(3)で表される化合物の具体例としては、フタロシアニン、テトラカルボキシフタロシアニンなどを挙げることができる。

【0024】

<電荷注入輸送材料>

本発明の電荷注入輸送材料は、上記の(A)成分、(B)成分および(C)成分が含有されてなるものであるが、(A)成分と(B)成分との合計100質量部に対して、(C)成分が0.1~10質量部含有されてなるものであることが好ましく、より好ましくは0 50

． 5 ～ 10 質量部である。

(C) 成分の割合が過小である場合には、耐久性を向上させる効果が十分に得られないことがある。一方、(C) 成分の割合が過大である場合には、得られる膜はその表面が荒れたものとなることがある。

【0025】

また、本発明の電荷注入輸送材料においては、(A) 成分に対する (B) 成分の割合 [(B) 成分 / (A) 成分] は、モノマー換算のモル比で 0.01 ～ 50 であることが好ましく、より好ましくは 0.5 ～ 20 である。

(A) 成分の割合が過小である場合には、得られる材料は、正孔注入輸送性能が不十分なものとなり、高い発光効率が得られないことがある。一方、(A) 成分の割合が過大である場合には、得られる材料は、安定性が不十分なものとなり、高い発光効率が得られないことがある。 10

【0026】

本発明の電荷注入輸送材料は、通常、上記の (A) 成分、(B) 成分および (C) 成分が適宜の液状媒体中に溶解または分散され、必要に応じて濾過処理されることによって、調製される。

ここで、液状媒体としては、(A) 成分、(B) 成分および (C) 成分を容易に溶解または分散し得るものであれば種々のものを用いることができ、その具体例としては、水、アルコール等の親水性媒体、ジメチルフォルムアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶剤、乳酸エチル、ペグミア、エチルエトキシプロピオネート、メチルアミルケトンなどを挙げることができる。これらは、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。 20

これらの中では、均一な厚みを有する薄膜が得られる点で、適当な蒸発速度を有するもの、具体的には沸点が 70 ～ 150 程度の液状媒体を用いることが好ましい。

液状媒体の使用割合は、(A) 成分、(B) 成分および (C) 成分の合計の濃度が 0.1 ～ 10 質量%となる割合であることが好ましい。

液状媒体中に (A) 成分、(B) 成分および (C) 成分を溶解または分散させる手段としては、溶液または分散液の調製に通常使用されている攪拌機、超音波混合機などを用いることができる。

液状媒体中に (A) 成分、(B) 成分および (C) 成分を溶解または分散させる際の温度は、特に限定されないが、一般には液状媒体の沸点以下である。 30

【0027】

本発明の電荷注入輸送材料によれば、上記の (A) 成分、(B) 成分および (C) 成分が必須の成分として含有されているため、例えば正孔注入輸送層を形成するための材料として用いることにより、発光輝度が高く、しかも、発光効率が高く、優れた耐久性を有する有機EL素子を得ることができる。

【0028】

<有機EL素子>

図1は、本発明の電荷注入輸送材料を使用した有機EL素子の一例における構成を示す説明用断面図である。 40

この有機EL素子においては、透明基板1上に、正孔を供給する電極である透明性のアノード層2が設けられ、このアノード層2上には、正孔注入輸送層3が設けられ、この正孔注入輸送層3上には、発光層4が設けられ、この発光層4上には、電子注入層5が設けられ、この電子注入層5上には、電子を供給する電極であるカソード層6が設けられている。そして、アノード層2およびカソード層6は、直流電源7に電氣的に接続されている。

【0029】

上記の有機EL素子において、透明基板1としては、ガラス基板、透明性樹脂基板または石英ガラス基板等を用いることができる。

アノード層2を構成する材料としては、好ましくは、仕事関数の大きい例えば 4 eV 以上の透明性材料が用いられる。ここで、仕事関数とは、固体から真空中に電子を取り出すの 50

に要する最小限の仕事の大きさをいう。アノード層 2 としては、例えば、ITO (Indium Tin Oxide) 膜、酸化スズ (SnO_2) 膜、酸化銅 (CuO) 膜、酸化亜鉛 (ZnO) 膜等を用いることができる。

また、アノード層 2 の厚みは、材料の種類によって異なるが、通常、 $10 \sim 1,000 \text{ nm}$ 、好ましくは $50 \sim 200 \text{ nm}$ である。

【0030】

正孔注入輸送層 3 は、正孔を効率よく発光層 4 に供給するために設けられたものであって、アノード層 2 から正孔 (ホール) を受け取って、発光層 4 に輸送する機能を有するものであり、この正孔注入輸送層 3 は、本発明の電荷注入輸送材料によって形成されている。また、正孔注入輸送層 3 の厚みは、例えば $10 \sim 200 \text{ nm}$ である。

10

【0031】

発光層 4 は、電子とホールとを結合させ、その結合エネルギーを光として放射する機能を有するものである。

発光層 4 の厚みは、特に限定されるものではないが、通常、 $2 \sim 5,000 \text{ nm}$ の範囲で選択される。

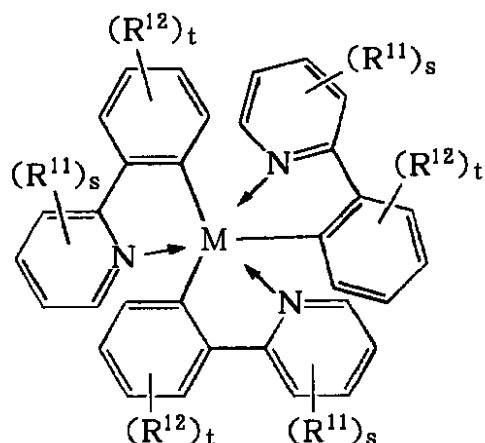
この発光層 4 を構成する材料としては、下記一般式 (a) で表される有機金属錯体よりなる燐光発光剤 (以下、「(a) 成分」ともいう。) と、正孔輸送材料 (以下、「(b) 成分」ともいう。) とからなるものを好適に用いることができる。

【0032】

【化 6】

20

一般式 (a)



30

【0033】

〔上記一般式 (a) において、M は、イリジウム、オスミウムまたは白金を示し、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ水素原子、フッ素原子、アルキル基またはアリール基を示し、互いに同一のものであっても異なるものであってもよい。s は $0 \sim 4$ の整数であり、t は $0 \sim 4$ の整数である。〕

【0034】

40

アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、n-ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基などを挙げることができる。

アリール基の具体例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ビフェニル基、ナフチル基などを挙げることができる。

【0035】

(a) 成分として用いられる有機金属錯体の好ましい具体例としては、トリス (2-フェニルピリジル) イリジウム、トリス (2-(4-メチルフェニル)ピリジル) イリジウム、トリス (2-フェニル-3-メチルピリジル) イリジウムなどを挙げることができる。

【0036】

(b) 成分としては、正孔輸送能を有する低分子化合物 (以下、「正孔輸送性低分子化合

50

物」という。)および正孔輸送能を有する高分子化合物(以下、「正孔輸送性高分子化合物」という。)のいずれか一方または両方よりなるものを用いることができる。

【0037】

正孔輸送性低分子化合物としては、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ(m - トリル)ベンジジン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジナフチルベンジジンなどのトリフェニルアミン誘導体、トリス(ジフェニルアミノフェニル)アミン、トリス(m - トリルフェニルアミノフェニル)アミン、トリス(フェニルナフチルアミノフェニル)アミンなどのスターバースト型アミン化合物などを用いることができる。

【0038】

正孔輸送性高分子化合物としては、下記(b - 1)成分または下記(b - 2)成分からなるものを用いることが好ましい。 10

(b - 1)成分：正孔輸送性モノマーに由来する構造単位および電子輸送性モノマーに由来する構造単位からなる共重合体よりなる重合体成分、

(b - 2)成分：正孔輸送性モノマーが重合されてなる正孔輸送性ポリマーおよび電子輸送性モノマーが重合されてなる電子輸送性ポリマーよりなる重合体成分

【0039】

(b - 1)成分は、正孔輸送性モノマーと電子輸送性モノマーとの共重合体よりなる重合体成分であり、この共重合体は、正孔輸送性モノマーと電子輸送性モノマーとのランダム共重合体、ブロック共重合体および交互共重合体のいずれであってもよい。

【0040】

正孔輸送性モノマーとしては、第三級芳香族アミン誘導体、特にカルバゾール誘導体を用いることが好ましく、その具体例としては、N - ビニルカルバゾール、3, 6 - ジメチル - 9 - ビニルカルバゾール、3, 6 - ジエチル - 9 - ビニルカルバゾール、3 - メチル - 9 - ビニルカルバゾール、3 - エチル - 9 - ビニルカルバゾールなどが挙げられる。これらの中では、N - ビニルカルバゾール、3, 6 - ジメチル - 9 - ビニルカルバゾールが好ましい。 20

【0041】

電子輸送性モノマーとしては、オキサジアゾール誘導体を用いることが好ましく、その具体例としては、2 - β - ナフチル - 5 - (4 - ビニルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - α - ナフチル - 5 - (4 - ビニルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - フェニル - 5 - (4 - ビニルフェニル) - オキサジアゾール、2 - フェニル - 5 - (4 - ビニル - p - ビフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - (p - ビフェニル) - 5 - (4 - ビニルフェニル) - オキサジアゾール、2 - (p - ビフェニル) - 5 - (4 - プロペニルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - t - ブトキシフェニル - 5 - (4 - (4 - ビニルフェニル) - p - ビフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾールまたはこれらのオキサジアゾール誘導体にアクリロイル基またはメタクリロイル基を置換したものなどが挙げられる。これらの中では、2 - β - ナフチル - 5 - (4 - ビニルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - (p - ビフェニル) - 5 - (4 - ビニルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - (p - ビフェニル) - 5 - (4 - プロペニルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾールが好ましい。 30 40

【0042】

(b - 1)成分として用いられる共重合体においては、正孔輸送性モノマーに由来する構造単位と電子輸送性モノマーに由来する構造単位との割合が、モル比で50 : 50 ~ 99 : 1であることが好ましく、より好ましくは65 : 35 ~ 95 : 5である。正孔輸送性モノマーに由来する構造単位の割合が過小である場合には、正孔注入量が低下するため、好ましくない。一方、正孔輸送性モノマーに由来する構造単位の割合が過大である場合には、正孔注入量が増大して電子との再結合におけるバランスが崩れるため、好ましくない。

【0043】

(b - 1)成分として用いられる共重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるポリスチレン換算重量平均分子量が2, 000 ~ 1, 500, 000、特に5, 00 50

0 ~ 500, 000 であることが好ましい。この重量平均分子量が 2, 000 未満である場合には、得られる共重合体は、耐熱性、薄膜状態における安定性および機械的強度が不十分なものとなりやすい。一方、この重量平均分子量が 1, 500, 000 を超える場合には、後述する有機 EL 素子の製造において、発光層形成液の粘度が著しく高いものとなりやすく、当該発光層形成液のハンドリング性が低下し、また、当該発光層形成液の系引き性が生じるため、好ましくない。

また、(b-1) 成分として用いられる共重合体中に含有される未反応の正孔輸送性モノマーおよび電子輸送性モノマーの合計の割合は、5 質量% 以下であることが好ましい。

【0044】

このような共重合体は、適宜の重合溶媒中において、カチオン重合触媒、ラジカル重合触媒またはアニオン重合触媒の存在下に、正孔輸送性モノマーおよび電子輸送性モノマーを共重合することによって得られる。

ここで、重合溶媒としては、メチレンクロライド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、アセトニトリル、ニトロベンゼン、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド等の高極性溶媒などを用いることができる。

カチオン重合触媒としては、 $\text{HI} - \text{ZnI}_2$ 、 I_2 、 $\text{I}_2 - \text{HI}$ などを用いることができる。

ラジカル重合触媒としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-1-アセトキシ-1-フェニルエタンなどを用いることができる。

アニオン重合触媒としては、アルキルリチウムなどを用いることができる。

重合触媒の使用割合は、正孔輸送性モノマーおよび電子輸送性モノマーの合計 1 モルに対して 0.0001 ~ 0.5 モルである。

また、反応温度は、カチオン重合触媒を用いる場合には例えば -150 ~ 50 であり、ラジカル重合触媒を用いる場合には例えば 60 ~ 200 であり、アニオン重合触媒を用いる場合には例えば 0 ~ 100 である。

【0045】

(b-2) 成分は、正孔輸送性モノマーが重合されてなる正孔輸送性ポリマーと電子輸送性モノマーが重合されてなる電子輸送性ポリマーとよりなる重合体成分である。

ここで、正孔輸送性ポリマーを得るための正孔輸送性モノマーおよび電子輸送性ポリマーを得るための電子輸送性モノマーの具体例としては、前述の (b-1) 成分として用いられる共重合体を得るためのモノマーと同様のものを挙げることができる。

【0046】

正孔輸送性ポリマーは、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるポリスチレン換算重量平均分子量が 5, 000 ~ 1, 000, 000、特に、10, 000 ~ 1, 000, 000 であることが好ましい。この重量平均分子量が 5, 000 未満である場合には、得られる重合体は、耐熱性、薄膜状態における安定性および機械的強度が不十分なものとなりやすい。一方、この重量平均分子量が 1, 000, 000 を超える場合には、後述する有機 EL 素子の製造において、発光層形成液の粘度が著しく高いものとなりやすく、当該発光層形成液のハンドリング性が低下し、また、当該発光層形成液の系引き性が生じるため、好ましくない。

【0047】

電子輸送性ポリマーは、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるポリスチレン換算重量平均分子量が 1, 000 ~ 1, 000, 000 であることが好ましい。この重量平均分子量が 1, 000 未満の場合には、得られる重合体は、耐熱性、安定性および機械的強度が不十分なものとなりやすく、一方、この重量平均分子量が 1, 000, 000 を超える場合には、後述する有機 EL 素子の製造において、発光層形成液の粘度が著しく高いものとなりやすく、当該発光層形成液のハンドリング性が低下し、また、当該発光層形成液の系引き性が生じるため、好ましくない。

10

20

30

40

50

【0048】

(b-2)成分における正孔輸送性ポリマーと電子輸送性モノマーとの割合は、モノマー換算でモル比が50:50~99:1であることが好ましく、より好ましくは70:30~99:1である。正孔輸送性ポリマーの割合が過小である場合には、正孔注入量が低下するため、好ましくない。一方、正孔輸送性ポリマーの割合が過大である場合には、正孔注入量が増大して電子との再結合におけるバランスが崩れるため、好ましくない。

【0049】

正孔輸送性ポリマーおよび電子輸送性ポリマーは、カチオン重合触媒、ラジカル重合触媒またはアニオン重合触媒の存在下に、正孔輸送性モノマーまたは電子輸送性モノマーを重合することによって得られる。正孔輸送性ポリマーおよび電子輸送性ポリマーを得るための重合触媒およびその割合、重合溶媒、並びに重合条件は、前述の(b-1)成分として用いられる共重合体の製造方法において示したものと同様の範囲から選択することができる。

10

【0050】

(a)成分と(b)成分との割合は、(b)成分100質量部に対して(a)成分が0.1~30質量部であることが好ましく、より好ましくは0.5~10質量部である。この割合が0.1質量部未満である場合には、十分な発光を得ることが困難となることがある。一方、この割合が30質量部を超える場合には、濃度消光を生じることがあるため、好ましくない。

【0051】

電子注入層5は、カソード層6から電子を受け取って発光層4まで輸送する機能を有するものである。この電子注入層5を構成する材料としては、バソフェナントロリン系材料(BPCs)を用いることが好ましく、その他の材料としては、フッ化リチウム、フッ化マグネシウム、酸化ストロンチウム、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレンテトラカルボン酸誘導体等も用いることができる。

20

また、電子注入層5の厚みは、例えば0.1~100nmである。

【0052】

カソード層6を構成する材料としては、仕事関数の小さい例えば4eV以下のものが用いられる。カソード層7の具体例としては、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、インジウム等よりなる金属膜、またはこれらの金属の合金膜等を用いることができる。

30

また、カソード6の厚みは、材料の種類によって異なるが、通常、10~1,000nm、好ましくは50~200nmである。

【0053】

本発明において、上記の有機EL素子は、例えば以下のようにして製造される。

まず、透明基板1上に、アノード層2を形成する。

アノード層2を形成する方法としては、真空蒸着法またはスパッタ法などを利用することができる。また、ガラス基板などの透明基板の表面に例えばITO膜が形成されてなる市販の材料を用いることもできる。

【0054】

次いで、本発明の電荷注入輸送材料を正孔注入輸送層形成液として用い、この正孔注入輸送層形成液をアノード層2上に塗布し、得られた塗布膜を熱処理することにより、正孔注入輸送層3を形成する。

40

正孔注入輸送層形成液を塗布する方法としては、スピンコート法、ディップ法、インクジェット法、印刷法などを利用することができる。

また、正孔注入輸送層形成液を塗布する前に、必要に応じてアノード層2の表面を洗浄処理することができる。

熱処理の温度は、通常、100~300、好ましくは120~250である。

熱処理における雰囲気は、大気であっても不活性ガス雰囲気であってもよいが、乾燥雰囲気であることが好ましく、特に水分が10ppm以下の雰囲気であることが好ましい。

50

熱処理の時間は、通常、0.5～240分間、好ましくは1～30分間である。

【0055】

このようにして形成された正孔注入輸送層3上に、発光層4を形成する。

発光層4を形成する方法としては、正孔輸送性化合物として正孔輸送性高分子化合物を用いる場合には、湿式法を利用することができる。

具体的には、燐光発光剤および正孔輸送性高分子化合物を適宜の有機溶剤に溶解することによって発光層形成液を調製し、この発光層形成液を、正孔注入輸送層3の表面に塗布し、得られた塗布膜に対して有機溶剤の除去処理を行うことにより、発光層4を形成することができる。

【0056】

以上において、発光層形成液を調製するための有機溶剤としては、用いられる燐光発光剤および正孔輸送性高分子化合物を溶解し得るものであれば特に限定されず、その具体例としては、クロロホルム、クロロベンゼン、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶剤、乳酸エチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、メチルアミルケトンなどが挙げられる。これらの有機溶剤は、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。

これらの中では、均一な厚みを有する薄膜が得られる点で、適当な蒸発速度を有するもの、具体的には沸点が70～200程度の有機溶剤を用いることが好ましい。

有機溶剤の使用割合は、正孔輸送性高分子化合物の種類などによって異なるが、通常、発光層形成液中の燐光発光剤および正孔輸送性高分子化合物の合計の濃度が0.1～10質量%となる割合である。

また、発光層形成液を塗布する手段としては、例えばスピンコート法、ディッピング法、ロールコート法、インクジェット法、印刷法などを利用することができる。

【0057】

そして、このようにして形成された発光層4上に、電子注入層5を形成し、この電子注入層5上に、カソード層6を形成することにより、図1に示す構成の有機EL素子が得られる。

以上において、電子注入層5を形成する方法としては、真空蒸着法などの乾式法、電子注入材料を適宜の溶剤に溶解した後、この溶液を、スピンコート法、ディップ法、インクジェット法、印刷法等により塗布して乾燥させる湿式法を利用することができる。

また、カソード層6を形成する方法としては、真空蒸着法、スパッタ法などの乾式法を利用することができる。

【0058】

上記の有機EL素子においては、直流電源7により、アノード層2とカソード層6との間に直流電圧が印加されると、発光層4が発光し、この光は、正孔注入輸送層3、アノード層2および透明基板1を介して外部に放射される。

このような構成の有機EL素子によれば、正孔注入輸送層3が本発明の電荷注入輸送材料によって形成されているため、高い発光輝度が得られ、しかも、高い発光効率を得られると共に、優れた耐久性が得られる。

【0059】

【実施例】

以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0060】

実施例1

(1)電荷注入輸送材料の調製：

バイエル社製の「バイトロンP8000」に、1,5,10,15-テトラ(4-ピリジル)ポルフィリンをその濃度が1.5質量%となるよう添加し、室温で30分間攪拌した後、1時間超音波混合し、これを0.2μmのフィルターによって濾過処理することによ

10

20

30

40

50

り、本発明の電荷注入輸送材料を調製した。

以上において、バイエル社製の「バイترون P 8 0 0 0」は、ポリ - 3 , 4 - エチレンジオキシチオフエンおよびポリスチレンスルホン酸の水分散体であり、ポリ - 3 , 4 - エチレンジオキシチオフエンとポリスチレンスルホン酸との割合がモノマー換算のモル比で 1 : 1 9 で、ポリ - 3 , 4 - エチレンジオキシチオフエンおよびポリスチレンスルホン酸の合計の濃度が 2 . 7 5 質量 % のものであり、得られた電荷注入輸送材料は、(A) 成分および (B) 成分の合計 1 0 0 質量部に対して (C) 成分が 1 . 5 質量部含有されてなり、(A) 成分、(B) 成分および (C) 成分の合計の濃度が、2 . 8 質量 % のものである。

【 0 0 6 1 】

(2) 有機 E L 素子の製造 :

10

表面に厚みが 1 9 0 n m の I T O 膜が形成された 5 c m 角のガラス基板を用意し、このガラス基板に形成された I T O 膜の表面上に、正孔注入輸送層形成液として上記の電荷注入輸送材料をスピンコーターによって塗布し、その後、得られた塗布膜を 1 5 0 ° で 3 0 分間熱処理することにより、厚みが 6 0 n m の正孔注入輸送層を形成した。

次いで、得られた正孔注入輸送層の表面に、スピンコーターによって発光層形成液を塗布し、その後、得られた塗布膜を 1 5 0 ° で 1 0 分間熱処理することにより、厚みが 7 5 n m の発光層を形成した。

次いで、発光層の表面に、真空蒸着法により、バソフェナントロリンおよびセシウムを質量比で 1 : 3 となる割合で共蒸着することにより、厚みが 2 5 n m の電子注入層を形成した。

20

そして、電子注入層の表面に、厚みが 1 0 0 n m の 5 m m 角のアルミニウム膜を形成し、その後、ガラス材料によって封止することにより、有機 E L 素子を製造した。

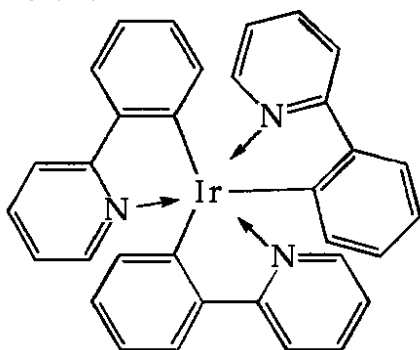
以上において、発光層形成液としては、下記式 (i) で表される有機金属錯体 (燐光発光剤) 0 . 0 5 質量部と、下記式 (i i) で表される構造単位 8 5 モル % および下記式 (i i i) で表される構造単位 1 5 モル % よりなる重量平均分子量が 4 3 , 0 0 0 の共重合体 (正孔輸送性高分子化合物) 0 . 9 5 質量部とが、シクロヘキサノン (有機溶媒) 2 5 質量部中に溶解されてなるものを用いた。

【 0 0 6 2 】

【 化 7 】

式 (i)

30

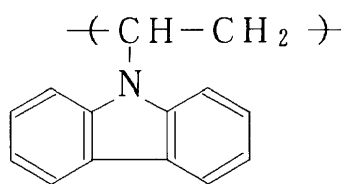


40

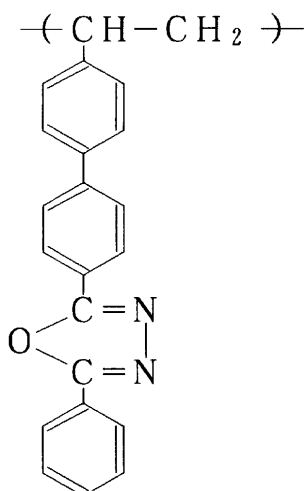
【 0 0 6 3 】

【 化 8 】

式 (ii)



式 (iii)



10

【 0 0 6 4 】

実施例 2

電荷注入輸送材料の調製において、1, 5, 10, 15 - テトラ (4 - ピリジル) ポルフィリンの代わりにフタロシアニンを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして電荷輸送材料を調製し、有機 EL 素子を製造した。

20

【 0 0 6 5 】

実施例 3

電荷注入輸送材料の調製において、1, 5, 10, 15 - テトラ (4 - ピリジル) ポルフィリンの代わりにテトラカルボキシフタロシアニンを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして電荷輸送材料を調製し、有機 EL 素子を製造した。

【 0 0 6 6 】

実施例 4

電荷注入輸送材料の調製において、1, 5, 10, 15 - テトラ (4 - ピリジル) ポルフィリンの代わりに 1, 5, 10, 15 - テトラフェニルポルフィリンを用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして電荷輸送材料を調製し、有機 EL 素子を製造した。

30

【 0 0 6 7 】

比較例 1

1, 5, 10, 15 - テトラ (4 - ピリジル) ポルフィリンを添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を製造した。

【 0 0 6 8 】

〔 有機 EL 素子の評価 〕

実施例 1 ~ 実施例 4 および比較例 1 で得られた有機 EL 素子について、下記の評価を行った。

(1) 発光輝度および発光効率 :

有機 EL 素子に対して、ITO 膜をアノード層とし、アルミニウム膜をカソード層として 9 V の直流電圧を印加することにより、当該有機 EL 素子における発光層を発光させ、その発光輝度および発光効率を測定した。

40

(2) 耐久性 :

有機 EL 素子に対し、低電流駆動によって初期の発光輝度が 600 cd/m² となる条件で発光層を連続発光させ、発光開始からその発光輝度が初期の発光輝度の 2 分の 1 となるまでの時間 (以下、「半減期」という。) を測定し、比較例 1 に係る有機 EL 素子の半減期の値を 100 としたときの指数 (以下、「半減期指数」という。) を求めた。

以上、結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 9 】

【 表 1 】

50

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
発光輝度 [cd/m^2]	3×10^4	1.5×10^4	3×10^4	2.5×10^4	1.8×10^4
発光効率 [lm/W]	9	4.5	5	8	3
半減期指数	30000	5000	8000	10000	100

【0070】

表 1 の結果から明らかなように、実施例 1 ~ 4 に係る有機 EL 素子によれば、正孔注入輸送層が、本発明の電荷注入輸送材料によって形成されているため、比較例 1 に係る有機 EL 素子に比較して、高い発光効率が得られると共に、優れた耐久性が得られることが確認された。

【0071】

【発明の効果】

本発明の電荷注入輸送材料によれば、発光輝度が高く、しかも、発光効率高く、優れた耐久性を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の電荷注入輸送材料を使用した有機エレクトロルミネッセンス素子の一例における構成を示す説明用断面図である。

【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 アノード層
- 3 正孔注入輸送層
- 4 発光層
- 5 電子注入層
- 6 カソード層
- 7 直流電源

10

20

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

C 0 8 L 25:18)

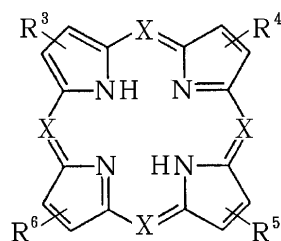
F I

C 0 8 L 25:18

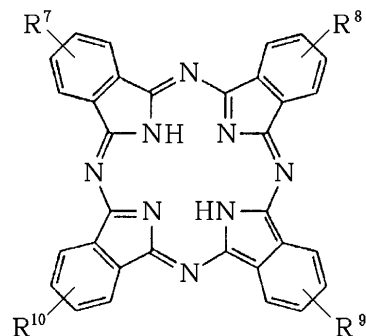
テーマコード(参考)

【要約の続き】

式(2)



式(3)



[R³ ~ R⁶ は水素原子、アルキル基、置換若しくは非置換のアミノ基、アリール基または複素環基。XはC - R (Rは、水素原子、フェニル基、ビニル基またはアルキル基) または窒素原子。R⁷ ~ R¹⁰ は水素原子、カルボキシル基、アルキル基、ビニル基、アリール基または複素環基。]

【選択図】 なし

专利名称(译)	电荷注入输送材料		
公开(公告)号	JP2004059733A	公开(公告)日	2004-02-26
申请号	JP2002219944	申请日	2002-07-29
[标]申请(专利权)人(译)	杰瑟股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	JSR株式会社		
[标]发明人	榊原满彦 梁涛		
发明人	榊原 满彦 梁 涛		
IPC分类号	H01L51/50 C08K5/3415 C08L65/00 H05B33/14 H05B33/22 C08L25/18		
FI分类号	C08L65/00 C08K5/3415 H05B33/14.A H05B33/22.D C08L25/18		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/DB03 4J002/BC10X 4J002/CE00W 4J002/EU02 4J002/EU06 4J002/FD11 4J002/GP00 3K107/AA01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/DD71 3K107/DD79		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种电荷注入/传输材料，其能够获得具有高发射亮度，高发射效率和优异的耐久性的有机电致发光器件。通过包含式(1)的化合物，聚苯乙烯磺酸和式(2)至(3)的化合物的电荷注入和输送材料解决了上述问题。[化学1] [R1和R2是氢原子，具有1至18个碳原子的烷基或芳基。][化学2] [R3至R6是氢原子，烷基，取代或未取代的氨基，芳基或杂环基。X为CR(R为氢原子，苯基，乙烯基或烷基)或氮原子。R7至R10是氢原子，羧基，烷基，乙烯基，芳基或杂环基。][选择图]无

