

(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2008-305995

(P2008-305995A)

(43) 公開日 平成20年12月18日(2008.12.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/22 D	3 K 1 0 7
C O 9 K 11/06 (2006.01)	H O 5 B 33/22 B	4 J 0 3 4
C O 8 G 18/38 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B	
	C O 9 K 11/06 6 9 0	
	C O 8 G 18/38 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 53 頁)		

(21) 出願番号 特願2007-151982 (P2007-151982)
 (22) 出願日 平成19年6月7日(2007.6.7)

(71) 出願人 000005496
 富士ゼロックス株式会社
 東京都港区赤坂九丁目7番3号
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (74) 代理人 100085279
 弁理士 西元 勝一
 (74) 代理人 100099025
 弁理士 福田 浩志
 (72) 発明者 奥田 大輔
 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
 ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子及び表示装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】高い輝度を有し、安定性及び耐久性に優れ、大面積化が可能で製造容易な上に、更に製造上の欠陥の発生が少なく且つ素子性能の経時的劣化が小さい有機電界発光素子を提供。

【解決手段】有機化合物層がバッファ層及び発光層を少なくとも含む2以上の層からなり、有機化合物層の少なくとも一層が電荷輸送性ポリウレタンの少なくとも1種を含み、バッファ層が陽極と接して設けられ、且つ置換ケイ素基を有する電荷注入材料の少なくとも1種を用いて形成される架橋化合物を含む有機電界発光素子である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一方が透明又は半透明である一対の陽極及び陰極と、前記陽極及び陰極の電極間に挟まれた有機化合物層と、を有し、

前記有機化合物層が、バッファ層及び発光層を少なくとも含む 2 以上の層からなり、

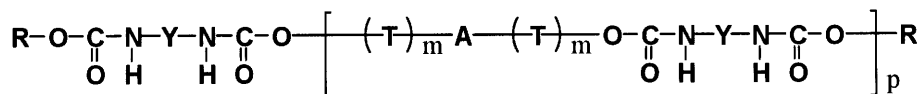
前記有機化合物層の少なくとも一層が、下記一般式 (I - 1) 及び (I - 2) で示される電荷輸送性ポリウレタンの少なくとも 1 種を含み、

前記バッファ層が、前記陽極と接して設けられ、且つ下記一般式 (I I I) で示される置換ケイ素基を有する電荷注入材料の少なくとも 1 種を用いて形成される架橋化合物を含む、

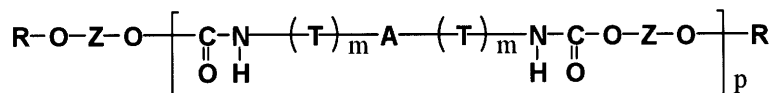
ことを特徴とする有機電界発光素子。

10

【化 1】



(I - 1)



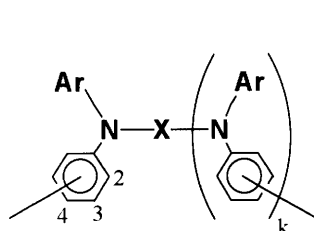
(I - 2)

20

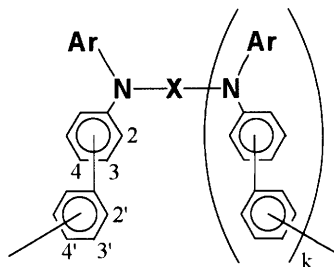
(一般式 (I - 1) 及び (I - 2) 中、A は下記一般式 (I I - 1) 及び (I I - 2) で示される構造から選択される少なくとも 1 種を表し、R は水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、又は、置換もしくは未置換のアラルキル基を表し、T は炭素数 1 乃至 6 の 2 価の直鎖状炭化水素又は炭素数 2 乃至 10 の分枝状炭化水素を表し、Y は 2 価のジイソシアネート残基または 2 価のアミン残基を表し、Z は 2 価アルコール残基または 2 価のビスクロロホルメート残基を表し、m は 0 または 1 を表し、p は 5 乃至 500 の整数を表す。ここで示す残基とは、連結化合物の反応性基を除いた部分のことをいう。)

30

【化 2】



(I I - 1)

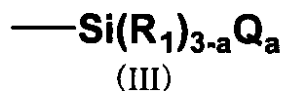


(I I - 2)

40

(一般式 (I I - 1) 及び (I I - 2) 中、Ar は置換もしくは未置換の 1 価の芳香族基を表し、X は置換もしくは未置換の 2 価の芳香族基を表し、k は 0 又は 1 を表す。)

【化 3】



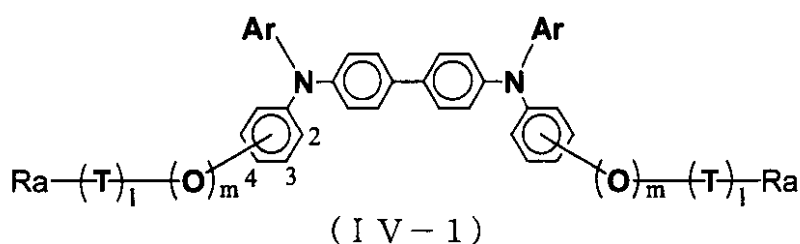
(一般式 (III) 中、 R_1 は水素、アルキル基、又は置換もしくは未置換のアリール基を示す。 Q は加水分解性基を示す。 a は 1 乃至 3 の整数を示す。)

【請求項 2】

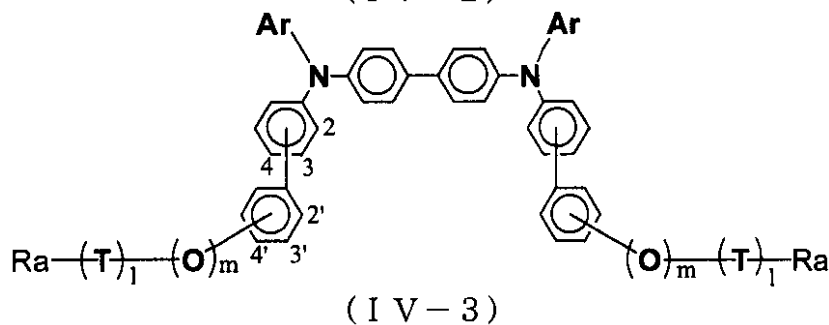
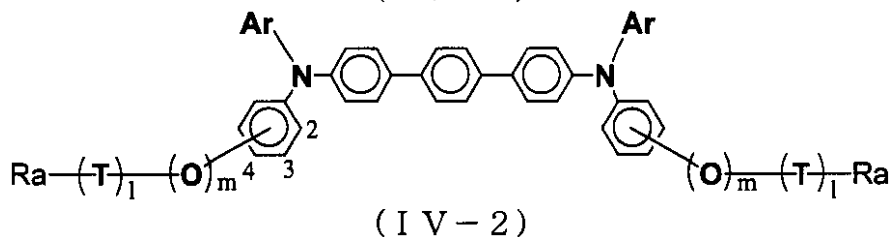
10

前記電荷注入材料が、下記一般式 (IV-1) 乃至 (IV-4) で示される芳香族アミン化合物の少なくとも 1 種である、ことを特徴とする請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

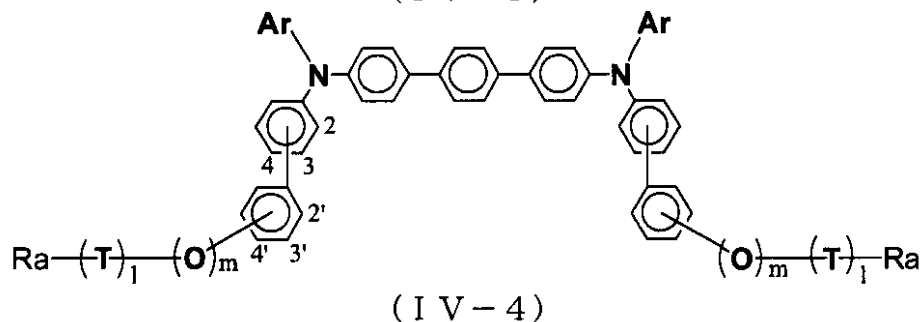
【化 4】



20



30



40

(一般式 (IV-1) 乃至 (IV-4) 中、 Ar は置換もしくは未置換の 1 価の芳香族基を表し、 Ra は前記一般式 (III) で表される置換ケイ素基の少なくとも 1 種を表し、 m 、 l は 0 又は 1 を表し、 T は炭素数 1 乃至 6 の 2 価の直鎖状炭化水素又は炭素数 2 乃至 10 の分枝状炭化水素を表す。)

50

【請求項 3】

前記有機化合物層が、少なくともバッファ層、発光層、及び電子輸送層を前記陽極側からこの順に積層して構成され、

前記発光層及び前記電子輸送層の少なくとも 1 層が、前記一般式 (I - 1) 及び (I - 2) で示される電荷輸送性ポリウレタンの少なくとも 1 種含有する、

ことを特徴とする請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 4】

前記発光層が、前記電荷輸送性ポリウレタン以外の電荷輸送性材料を含むことを特徴とする請求項 3 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 5】

10

前記有機化合物層が、少なくともバッファ層、正孔輸送層、発光層、及び電子輸送層を前記陽極側からこの順に積層して構成され、

前記正孔輸送層、前記発光層及び前記電子輸送層の少なくとも 1 層が、前記一般式 (I - 1) 及び (I - 2) で示される電荷輸送性ポリウレタンの少なくとも 1 種含有する、

ことを特徴とする請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 6】

前記発光層が、前記電荷輸送性ポリウレタン以外の電荷輸送性材料を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 7】

前記有機化合物層が、少なくともバッファ層、正孔輸送層、及び発光層を前記陽極側からこの順に積層して構成され、

20

前記正孔輸送層及び前記発光層の少なくとも 1 層が、前記一般式 (I - 1) 及び (I - 2) で示される電荷輸送性ポリウレタンの少なくとも 1 種含有する、

ことを特徴とする請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 8】

前記発光層が、前記電荷輸送性ポリウレタン以外の電荷輸送性材料を含むことを特徴とする請求項 7 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 9】

前記有機化合物層が、少なくともバッファ層、及び電荷輸送能を有する発光層をこの順に積層して構成され、

30

前記電荷輸送能を有する発光層が、前記一般式 (I - 1) 及び (I - 2) で示される電荷輸送性ポリウレタンを少なくとも 1 種含有する

ことを特徴とする請求項 1 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 10】

前記電荷輸送能を有する発光層が、前記電荷輸送性ポリウレタン以外の電荷輸送性材料を含むことを特徴とする請求項 9 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 11】

マトリックス状に配置された有機電界発光素子と、前記有機電界発光素子を駆動させるための駆動手段と、を有し、

40

前記有機電界発光素子が、少なくとも一方が透明又は半透明である一対の陽極及び陰極と、前記陽極及び陰極の電極間に挟まれた有機化合物層と、を有し、

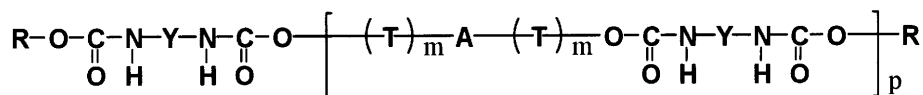
前記有機化合物層が、バッファ層及び発光層を少なくとも含む 2 以上の層からなり、

前記有機化合物層の少なくとも一層が、下記一般式 (I - 1) 及び (I - 2) で示される電荷輸送性ポリウレタンの少なくとも 1 種を含み、

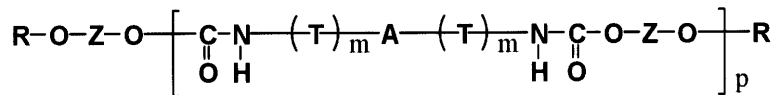
前記バッファ層が、前記陽極と接して設けられ、且つ下記一般式 (I I I) で示される置換ケイ素基を有する電荷注入材料の少なくとも 1 種を用いて形成される架橋化合物を含む、

ことを特徴とする表示装置。

【化 5】



(I-1)



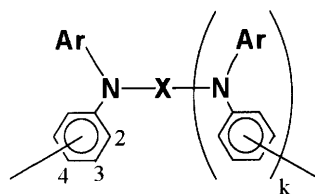
(I-2)

10

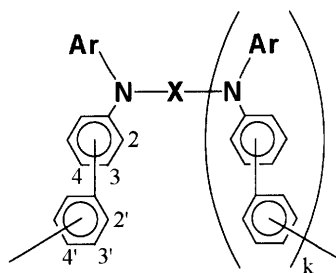
(一般式 (I-1) 及び (I-2) 中、A は下記一般式 (II-1) 及び (II-2) で示される構造から選択される少なくとも 1 種を表し、R は水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、又は、置換もしくは未置換のアラルキル基を表し、T は炭素数 1 乃至 6 の 2 価の直鎖状炭化水素又は炭素数 2 乃至 10 の分枝状炭化水素を表し、Y は 2 価のジソシアネート残基または 2 価のアミン残基を表し、Z は 2 価アルコール残基または 2 価のビスクロロホルメート残基を表し、m は 0 または 1 を表し、p は 5 乃至 500 の整数を表す。ここで示す残基とは、連結化合物の反応性基を除いた部分のことをいう。)

20

【化 6】



(II-1)

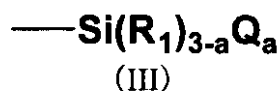


(II-2)

30

(一般式 (II-1) 及び (II-2) 中、Ar は置換もしくは未置換の 1 価の芳香族基を表し、X は置換もしくは未置換の 2 価の芳香族基を表し、k は 0 又は 1 を表す。)

【化 7】



40

(一般式 (III) 中、R₁ は水素、アルキル基、又は置換もしくは未置換のアリール基を示す。Q は加水分解性基を示す。a は 1 乃至 3 の整数を示す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電界発光素子及び表示装置に関する。

50

【背景技術】

【0002】

電界発光素子は、自発光性の全固体素子であり、視認性が高く衝撃にも強いいため、広く応用が期待されている。

【0003】

有機化合物を用いた電界発光素子研究は、最初アントラセン等の単結晶を用いて始まったが、単結晶の場合、膜厚が1mm程度と厚く100V以上の駆動電圧が必要であった。そのため蒸着法による薄膜化が試みられている（非特許文献1参照）。

【0004】

近年、正孔輸送性有機低分子化合物と電子輸送能を持つ蛍光性有機低分子化合物の薄膜を真空蒸着法により順次積層した機能分離型の電界発光素子において、10V程度の低電圧で1000cd/m²以上の高輝度が得られるものが報告されている（非特許文献2参照）。この研究報告以来、積層型の電界発光素子の研究・開発が活発に行われている。

【0005】

これら積層型の素子は、電極から電荷輸送性の有機化合物からなる電荷輸送層を介して正孔と電子のキャリアバランスを保ちながら蛍光性有機化合物からなる発光層に注入され、発光層中に閉じ込められた正孔と電子が再結合することにより高輝度の発光を実現している。

【0006】

ところで、正孔輸送材料として安定なアモルファスガラス状態が得られるスターバーストアミンを用いたり（例えば、非特許文献3等参照）、ポリフォスファゼンの側鎖にトリフェニルアミンを導入したポリマーを用いたり（非特許文献4参照）した電界発光素子が報告されている。

【0007】

また、工程を短縮できる単層構造の有機電界発光素子について研究・開発が進められ、ポリ(p-フェニレンビニレン)等の導電性高分子を用いた素子（例えば、非特許文献5等参照）や、正孔輸送性ポリビニルカルバゾール中に電子輸送材料と蛍光色素を混入した（非特許文献6参照）素子が提案されている。

【0008】

さらに、作製法という観点から、製造の簡略化、加工性、大面積化、コスト等の観点から湿式による塗布方式が検討されており、キャストリング法によっても素子が得られることが報告されている（非特許文献7, 8参照）。

【0009】

また、有機電界発光素子を用いた表示デバイスは、液晶等の他の表示デバイスと比較するとより小型化・薄型化に適しているため、内部電源で駆動する携帯型デバイスへの利用が期待されている。このような携帯型デバイスを実現する上では、より少ない消費電力で長時間駆動できることが重要である。

【0010】

一方、有機電界発光素子の基本的な層構成は、ITOからなる透明電極（陽極）上に正孔輸送層（あるいは電荷輸送能を有する発光層）が設けられ、更に他の層が必要に応じて設けられた構成を有する。ここで、上述した用途への対応や、より一層の省エネ化を図る方法としては、透明電極と正孔輸送層（あるいは電荷輸送能を有する発光層）との間にバッファ層を設け、正孔輸送層（あるいは電荷輸送能を有する発光層）への電荷（正孔）注入効率を向上させる方法が知られており、これにより駆動電圧を下げるができる。このバッファ層を構成する代表的な材料としては、例えば、PEDOT（ポリエチレン・ジオキシチオフエン）、スターバーストアミン、CuPc（銅フタロシアニン）等が知られている。

【非特許文献1】Thin Solid Films, Vol. 94, 171 (1982)

【非特許文献2】Applied Physics Letter, Vol. 51, 9

10

20

30

40

50

1 3 (1 9 8 7)

【非特許文献3】第40回応用物理学関係連合講演会予稿集30a - SZK - 14 (1 9 9 3)

【非特許文献4】第42回高分子討論会予稿集20J21 (1 9 9 3)

【非特許文献5】Nature, Vol. 357, 477 (1 9 9 2)

【非特許文献6】第38回応用物理学関係連合講演会予稿集31p - g - 12 (1 9 9 1)

【非特許文献7】第50回応用物理学会学術講演予稿集, 29p - ZP - 5 (1 9 8 9)

【非特許文献8】第51回応用物理学会学術講演予稿集, 28a - PB - 7 (1 9 9 0)

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の課題は、高い輝度を有し、安定性及び耐久性に優れ、大面積化が可能で製造容易な上に、更に製造上の欠陥の発生が少なく且つ素子性能の経時的劣化が小さい有機電界発光素子及び表示装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記課題は、以下の手段により解決される。即ち、本発明は、請求項1に係る発明は、

少なくとも一方が透明又は半透明である一対の陽極及び陰極と、前記陽極及び陰極の電極間に挟まれたバッファ層及び有機化合物層と、を有し、

20

前記有機化合物層が、バッファ層及び発光層を少なくとも含む2以上の層からなり、

前記有機化合物層の少なくとも一層が、下記一般式(I-1)及び(I-2)で示される電荷輸送性ポリウレタンの少なくとも1種を含み、

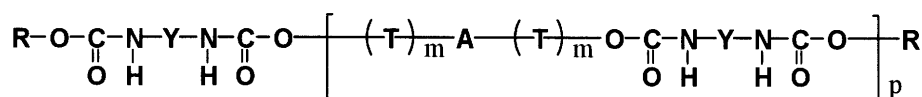
前記バッファ層が、前記陽極と接して設けられ、且つ下記一般式(III)で示される置換ケイ素基を有する電荷注入材料の少なくとも1種を用いて形成される架橋化合物を含む、

ことを特徴とする有機電界発光素子である。

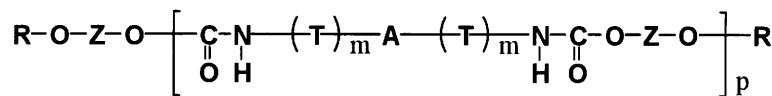
【0013】

【化1】

30



(I-1)



(I-2)

40

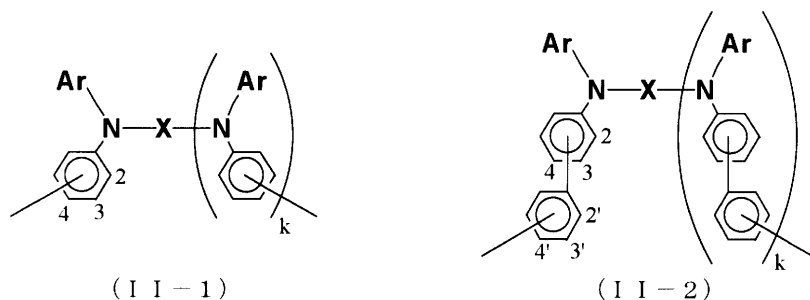
【0014】

(一般式(I-1)及び(I-2)中、Aは下記一般式(III-1)及び(III-2)で示される構造から選択される少なくとも1種を表し、Rは水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、又は、置換もしくは未置換のアラルキル基を表し、Tは炭素数1乃至6の2価の直鎖状炭化水素又は炭素数2乃至10の分枝状炭化水素を表し、Yは2価のジイソシアネート残基または2価のアミン残基を表し、Zは2価アルコール残基または2価のビスクロロホルメート残基を表し、mは0または1を表し、pは5乃至5000の整数を表す。ここで示す残基とは、連結化合物の反応性基を除いた部分のことをいう。)

50

【 0 0 1 5 】

【 化 2 】



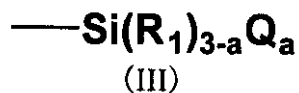
10

【 0 0 1 6 】

(一般式 (I I - 1) 及び (I I - 2) 中、Ar は置換もしくは未置換の 1 価の芳香族基を表し、X は置換もしくは未置換の 2 価の芳香族基を表し、k は 0 又は 1 を表す。)

【 0 0 1 7 】

【 化 3 】



20

(一般式 (I I I) 中、R₁ は水素、アルキル基、又は置換もしくは未置換のアリール基を示す。Q は加水分解性基を示す。a は 1 乃至 3 の整数を示す。)

【 0 0 1 8 】

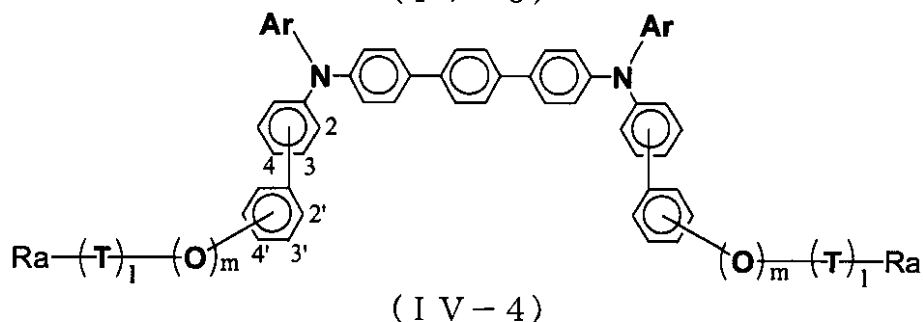
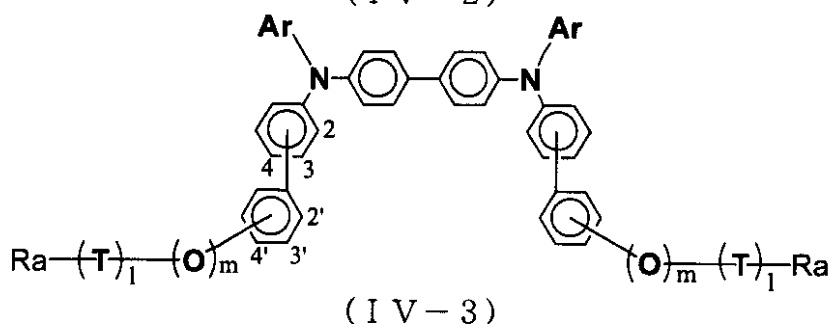
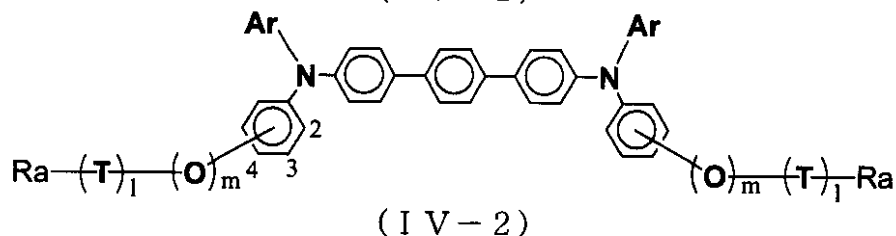
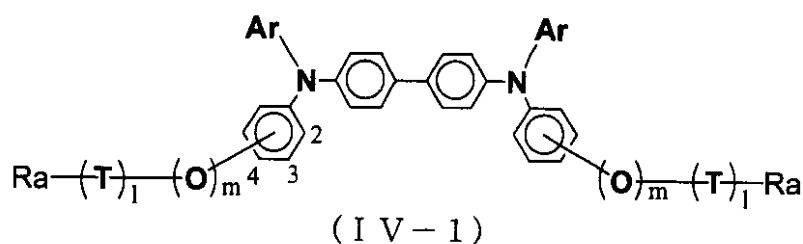
請求項 2 に係る発明は、

前記電荷注入材料が、下記一般式 (I V - 1) 乃至 (I V - 4) で示される芳香族アミン化合物の少なくとも 1 種である、ことを特徴とする請求項 1 に記載の有機電界発光素子である。

30

【 0 0 1 9 】

【化 4】



10

20

30

【0020】

(一般式(IV-1)乃至(IV-4)中、Arは置換もしくは未置換の1価の芳香族基を表し、Raは前記一般式(III)で表される置換ケイ素基の少なくとも1種を表し、m、lは0又は1を表し、Tは炭素数1乃至6の2価の直鎖状炭化水素又は炭素数2乃至10の分枝状炭化水素を表す。)

【0021】

請求項3に係る発明は、

前記有機化合物層が、少なくともバッファ層、発光層、及び電子輸送層を前記陽極側からこの順に積層して構成され、

前記発光層及び前記電子輸送層の少なくとも1層が、前記一般式(I-1)及び(I-2)で示される電荷輸送性ポリウレタンの少なくとも1種含有する、

ことを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子である。

40

【0022】

請求項4に係る発明は、

前記発光層が、前記電荷輸送性ポリウレタン以外の電荷輸送性材料を含むことを特徴とする請求項3に記載の有機電界発光素子である。

【0023】

請求項5に係る発明は、

50

前記有機化合物層が、少なくともバッファ層、正孔輸送層、発光層、及び電子輸送層を前記陽極側からこの順に積層して構成され、

前記正孔輸送層、前期発光層及び前記電子輸送層の少なくとも１層が、前記一般式（Ⅰ－１）及び（Ⅰ－２）で示される電荷輸送性ポリウレタンの少なくとも１種含有する、ことを特徴とする請求項１に記載の有機電界発光素子である。

【００２４】

請求項６に係る発明は、

前記発光層が、前記電荷輸送性ポリウレタン以外の電荷輸送性材料を含むことを特徴とする請求項５に記載の有機電界発光素子である。

【００２５】

請求項７に係る発明は、

前記有機化合物層が、少なくともバッファ層、正孔輸送層、及び発光層を前記陽極側からこの順に積層して構成され、

前記正孔輸送層及び前記発光層の少なくとも１層が、前記一般式（Ⅰ－１）及び（Ⅰ－２）で示される電荷輸送性ポリウレタンの少なくとも１種含有する、ことを特徴とする請求項１に記載の有機電界発光素子である。

【００２６】

請求項８に係る発明は、

前記発光層が、前記電荷輸送性ポリウレタン以外の電荷輸送性材料を含むことを特徴とする請求項７に記載の有機電界発光素子である。

【００２７】

請求項９に係る発明は、

前記有機化合物層が、少なくともバッファ層、及び電荷輸送能を有する発光層をこの順に積層して構成され、

前記電荷輸送能を有する発光層が、前記一般式（Ⅰ－１）及び（Ⅰ－２）で示される電荷輸送性ポリウレタンを少なくとも１種含有する、ことを特徴とする請求項１に記載の有機電界発光素子である。

【００２８】

請求項１０に係る発明は、

前記電荷輸送能を有する発光層が、前記電荷輸送性ポリウレタン以外の電荷輸送性材料を含むことを特徴とする請求項９に記載の有機電界発光素子である。

【００２９】

請求項１１に係る発明は、

マトリックス状に配置された有機電界発光素子と、前記有機電界発光素子を駆動させるための駆動手段と、を有し、

前記有機電界発光素子が、少なくとも一方が透明又は半透明である一対の陽極及び陰極と、前記陽極及び陰極の電極間に挟まれた有機化合物層と、を有し、

前記有機化合物層が、バッファ層及び発光層を少なくとも含む２以上の層からなり、

前記有機化合物層の少なくとも一層が、下記一般式（Ⅰ－１）及び（Ⅰ－２）で示される電荷輸送性ポリウレタンの少なくとも１種を含み、

前記バッファ層が、前記陽極と接して設けられ、且つ下記一般式（ⅠⅠⅠ）で示される置換ケイ素基を有する電荷注入材料の少なくとも１種を用いて形成される架橋化合物を含む、

ことを特徴とする表示装置である。

【００３０】

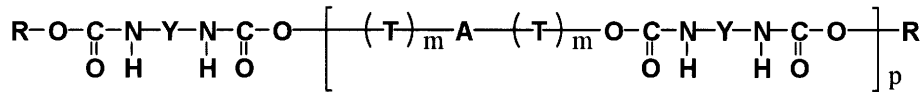
10

20

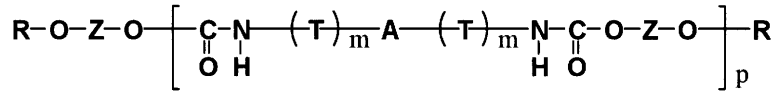
30

40

【化 5】



(I-1)



(I-2)

10

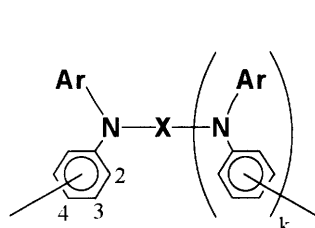
【0031】

(一般式(I-1)及び(I-2)中、Aは下記一般式(II-1)及び(II-2)で示される構造から選択される少なくとも1種を表し、Rは水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、又は、置換もしくは未置換のアラルキル基を表し、Tは炭素数1乃至6の2価の直鎖状炭化水素又は炭素数2乃至10の分枝状炭化水素を表し、Yは2価のジイソシアネート残基または2価のアミン残基を表し、Zは2価アルコール残基または2価のビスクロロホルメート残基を表し、mは0または1を表し、pは5乃至500の整数を表す。ここで示す残基とは、連結化合物の反応性基を除いた部分のことをいう。)

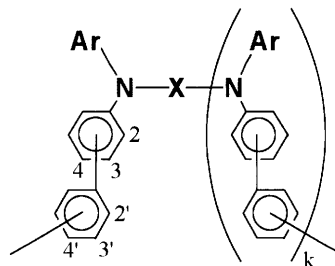
20

【0032】

【化 6】



(II-1)



(II-2)

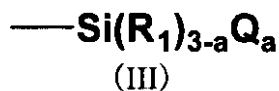
30

【0033】

(一般式(II-1)及び(II-2)中、Arは置換もしくは未置換の1価の芳香族基を表し、Xは置換もしくは未置換の2価の芳香族基を表し、kは0又は1を表す。)

【0034】

【化 7】



40

【0035】

(一般式(III)中、R₁は水素、アルキル基、又は置換もしくは未置換のアリール基を示す。Qは加水分解性基を示す。aは1乃至3の整数を示す。)

【発明の効果】

【0036】

本発明によれば、高い輝度を有し、安定性及び耐久性に優れ、大面積化が可能で製造容易な上に、更に製造上の欠陥の発生が少なく且つ素子性能の経時的劣化が小さい有機電界発光素子を提供できる、といった効果を奏する。

50

【発明を実施するための最良の形態】**【0037】**

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

【0038】

本実施の形態に係る有機電界発光素子は、

少なくとも一方が透明又は半透明（ここで、透明又は半透明とは、可視光の透過率が50%以上を意味する。以下、同様である。）である一対の陽極及び陰極と、前記陽極及び陰極の電極間に挟まれたバッファ層及び有機化合物層と、を有し、

前記有機化合物層が、バッファ層及び発光層を少なくとも含む2以上の層からなり、

前記有機化合物層の少なくとも一層が、下記一般式（I-1）及び（I-2）で示される電荷輸送性ポリウレタンの少なくとも1種を含み、

前記バッファ層が、前記陽極と接して設けられ、且つ下記一般式（III）で示される置換ケイ素基を有する電荷注入材料の少なくとも1種を用いて形成される架橋化合物を含む、

ことを特徴としている。

【0039】

本実施の形態に係る有機電界発光素子は、上記構成とすることで、高い輝度を有し、安定性及び耐久性に優れ、大面積化が可能で製造容易な上に、更に製造上の欠陥の発生が少なく且つ素子性能の経時的劣化が小さくなる。これは、以下のように検討した結果によるものである。

【0040】

まず、バッファ層を設けた有機電界発光素子を作製した場合に、製造上での各種欠陥の発生や、素子性能の経時的劣化が起こる原因について鋭意検討した。そして、陽極上に形成されたバッファ層表面に、高分子系の電荷輸送性材料を用いて正孔輸送層あるいは電荷輸送能を有する発光層（以下、バッファ層上に直接あるいは他の層を介して間接的に形成される層を「隣接層」と略す場合がある）を形成しようとした場合の問題点について調査した。

【0041】

その結果、使用する電荷輸送性高分子がビニル系骨格（例えば、PTPDMA（高分子論文集，Vol. 52，216（1995）参照）やポリカーボネート系骨格（例えば、Et-TPAPEK（第43回応用物理学関係連合講演会予稿集27a-SY-19，pp. 1126（1996）参照）等の場合ものでは、バッファ層と隣接層との密着性が不十分となり剥離欠陥が発生したり、また、ピンホールが生成したり凝集が発生する場合があることを確認した。この欠陥の原因としては、バッファ層と隣接層との界面でのなじみの悪さや、隣接層を構成する高分子の柔軟性の欠如が考えられる。

【0042】

従って、これらの成膜上の欠陥防止という観点では、隣接層の形成に使用する電荷輸送性高分子としては、柔軟性の高い分子構造を有する材料を使用したり、あるいは、上述した柔軟性が低い分子構造を有する材料であっても分子自体のサイズを小さくする（分子量を小さくする）ことによって、分子の柔軟性を向上させたり、隣接層中での分子間の再配列を容易にすることで対応できると考えた。

【0043】

また、素子性能の経時的劣化が発生する原因についても調査した。その結果、使用する電荷輸送性高分子が上述した場合と同様にビニル系骨格やポリカーボネート系骨格の場合、時間と共に駆動電圧が上昇し消費電力を増加させ、更には発光特性自体の低下を招いてしまう場合があることがわかった。

【0044】

この原因について調査したところ、バッファ層に含まれる低分子成分（例えば、スターバーストアミンやCuPc（銅フタロシアニン）、あるいは、PEDOT（ポリエチレン・ジオキシチオフェン）と併用されるイオン性物質の対イオン）が、素子への電界印加時

10

20

30

40

50

に生じるジュール熱又は電場によって時間と共に隣接層へとブリード（染み出し）することにより、隣接層本来の機能が発揮できなくなっていることがわかった。また、ブリードの発生は、バッファ層中の低分子成分がビニル系骨格やポリカーボネート系骨格の電荷輸送性高分子を用いて形成された隣接層内へと浸透し易いこと、言い換えれば、隣接層中の電荷輸送性高分子間の隙間が大きい、あるいは容易に形成されやすいことを意味している。

【 0 0 4 5 】

それゆえ、ブリードを抑制するためには、低分子成分の隣接層へのブリードが防止できるように、緻密で耐熱性の高い隣接層を形成することが重要であると考えた。この場合、低分子成分のブリードを促進する分子間の隙間を隣接層の形成時に隙間無く埋められること、及び、一旦形成された隣接層内において、熱により分子間の相対的な移動が発生し分子間の隙間を発生させないことがブリードの防止には重要である。

10

【 0 0 4 6 】

従って、ブリード抑制の観点から、隣接層を形成する電荷輸送性高分子としては、高分子量で、かつ、狭い分子量分布により、均一性に優れた膜を容易に形成し、かつ、緻密な二次構造を形成することが求められる。

【 0 0 4 7 】

また、抜本的なブリード抑制の為に、バッファ層に用いる電荷注入材料やその併用成分として、ブリードの原因となる低分子成分を含まない材料を利用することも考えられる。

20

【 0 0 4 8 】

加えて、電荷輸送性高分子は、有機電界発光素子の重要な発光特性を左右する電荷移動度を確保するために、分子中に電荷移動を担うホッピングサイトのある一定数以上有している必要がある。すなわち、言い換えれば、必然的にある程度以上の分子サイズ（分子量）が必要である。

【 0 0 4 9 】

それゆえ、バッファ層を設けた有機電界発光素子を得る上で発光特性という基本的特性の確保に加えて製造性や長期の使用に耐えうる実用性をも考慮した場合には、隣接層の形成に用いる電荷輸送性高分子としては、バッファ層としてブリードの原因となる材料を用いる場合には、均一性に優れた緻密な膜を形成することに加え、十分な電荷移動度を有しているのみならず、バッファ層との密着性を兼ね備えた材料を用いることが重要であると考えた。

30

【 0 0 5 0 】

この点、前記電荷輸送性ポリウレタンは下記に示す特徴を有する。

（１）機能部位間を連結するウレタン結合が強固な結合でかつ変形に対して耐性を有する。

（２）極性基を結合部位に有するものの主鎖型であることから、ポリマー中に占める機能部位の割合が多いため電荷輸送に対する影響が側鎖型に比べ小さい。さらに、スペーサーを介在させることで更に極性基の影響を抑制出来る。

（３）エステル結合の極性基により隣接層（特に、バッファ層）間との密着性に優れている。

40

（４）温和な条件の下でポリマー合成を行うため反応条件を制御しやすい。このため、高分子量化が容易でなおかつ分子量分布が比較的揃ったポリマーを合成可能である。

以上に示す点から、機能部位を主鎖中に取り入れたポリウレタンを電荷輸送性高分子として用いることは好適である。

【 0 0 5 1 】

更に、抜本的にブリードを抑制するためには、バッファ層をブリードの原因となる低分子成分の利用が基本的に必要の無い成分を用いて形成することが必要であると考え、例えば、電荷注入材料が低分子を含んだ状態で形成されるのではなく強固な結合により網状構造（ネットワーク）を形成させる材料を用いることが考えられる。

50

【0052】

網状構造（ネットワーク）を形成させる材料として、三次元架橋性材料が挙げられるが、電荷注入材料に取り入れた具体的な例としては、例えば、

（A）特定の繰り返し構造を有し末端に水酸基もしくはカルボキシ基を有する電荷輸送性ポリウレタン、又は、ポリカーボネート等を1分子中に3官能以上のイソシアネート基もしくはエポキシ基等を有する架橋剤を用いて架橋させたタイプ（特開平8-176293号広報、特開平8-208820号公報、特開平8-253568号公報、特開平9-110974号）公報等参照）

（B）末端に熱もしくは光硬化性の官能基を有する電荷輸送剤を架橋させたタイプ（特開2000-147804号公報、特開2000-147813号公報等参照）

（C）オキセタンを有する電荷輸送材を光架橋させたタイプ（Macromol. Rapid Commun., 20, pp224-228（1999）参照）

（D）末端にアルコキシシリル基を有する電荷輸送材を加熱架橋させたタイプ（Adv. Mater., Vol. 11, No. 2, pp107-112（1999）、Adv. Mater., Vol. 11, No. 9, pp730-734（1999）、特開平9-124665号公報、特開平11-38656号公報等参照）、

等種々のものが挙げられる。

【0053】

この点、前記置換ケイ素基を有する電荷注入材料を用いて、三次元架橋処理して形成されるバッファ層は、後述する一般式（III）で示される置換ケイ素基を有することで互いに架橋反応を起こし、3次元-Si-O-Si-結合、即ち効果的な無機ガラス質網状構造（ネットワーク）を形成可能であり、併せて無機材料を主体とする基板との接着性に優れる。即ち、三次元架橋により強固な結合を形成しかつ無機材料を主体に形成される陽極との密着性に優れていることから、有機電界発光素子の特性を向上させることができる観点からよいと考えられる。加えて、後述する一般式（IV-1）乃至（IV-4）で示される電荷注入材料を用いると、これによる三次元架橋構造中に芳香族アミン構造単位を形成・導入され、電子受容性材料を併用することによるドーピングの効果を利用した導電性の向上を必要とせず中性状態で良好な注入性を示すことから、併用成分として電子受容性材料を混合する場合と異なり、隣接する有機化合物層へのブリードを解消できる。

【0054】

即ち、前記バッファ層を用いることにより電荷注入材料が隣接層にブリードせず陽極との密着性に優れ、併せて前記電荷輸送性ポリウレタンを用いて隣接する有機層を形成することにより有機EL素子として求められる十分な電荷移動度を確保できるだけで無くピンホールや凝集等の欠陥が少ない上にバッファ層との密着性に優れ、その結果長寿命かつ高性能な有機EL素子を構築できる。

【0055】

そして、素子作製プロセスにおいて、有機化合物層を構成する材料全てに高分子化合物を使用することにより、有機化合物層形成を全て湿式による塗布方式で行うことが出来、製造の簡略化、加工性、大面積化、コスト等の観点から極めて有利となるが、前記電荷輸送性ポリウレタンでは、発光層として用いる発光材料の種類に関わらず安定した素子特性を発現できる。

【0056】

以上の結果、本実施の形態に係る有機EL素子は、高い輝度を有し、安定性及び耐久性に優れ、大面積化が可能で製造容易な上に、更に製造上の欠陥の発生が少なく且つ素子性能の経時的劣化が小さくなる。

【0057】

以下、一般式（I-1）及び（I-2）で示される電荷輸送性エステルについて説明する。

【0058】

なお、電荷輸送性ポリウレタンは、他種のポリマーに比べ合成が容易であり、分子量及

10

20

30

40

50

び分子量分布の制御が容易であることから、薄膜形成能に優れ、かつ湿式による製膜プロセスを取ることが容易であることに加え、緻密で均一な膜を形成することが可能な材料である。

加えて、電荷輸送性ポリウレタンは、多種のポリマーに比べ合成が容易なことから、合成時における不純物の混入が少ないため、電気特性の劣化を抑制しやすい材料である。

【 0 0 5 9 】

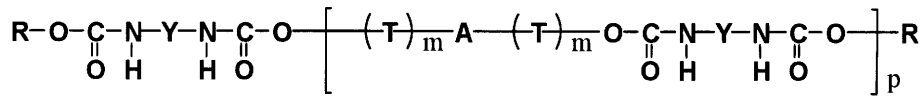
また、電荷輸送性ポリウレタンは、後述するように、その分子構造を適宜選択することで、正孔輸送能、電子輸送能のいずれの機能をも付与することができる。このため、目的に応じて正孔輸送層、発光層、電荷輸送層等のいずれの層にも用いることができる。

【 0 0 6 0 】

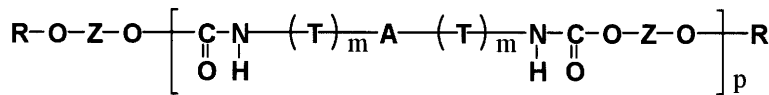
電荷輸送性ポリウレタンにおいて特に好適なものは正孔輸送性を有するポリウレタン（正孔輸送性ポリウレタン）である。

【 0 0 6 1 】

【 化 8 】



(I - 1)



(I - 2)

【 0 0 6 2 】

但し、一般式（ I - 1 ）及び（ I - 2 ）中、Aは下記一般式（ I I - 1 ）及び（ I I - 2 ）で示される構造から選択される少なくとも1種を表し、Rは水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、又は、置換もしくは未置換のアラルキル基を表し、Tは炭素数1乃至6の2価の直鎖状炭化水素又は炭素数2乃至10の分枝状炭化水素を表し、Yは2価のジイソシアネート残基または2価のアミン残基を表し、Zは2価アルコール残基または2価のビスクロロホルメート残基を表し、mは0または1を表し、pは5乃至5000の整数を表す。ここで示す残基とは、連結化合物の反応性基を除いた部分のことをいう。

【 0 0 6 3 】

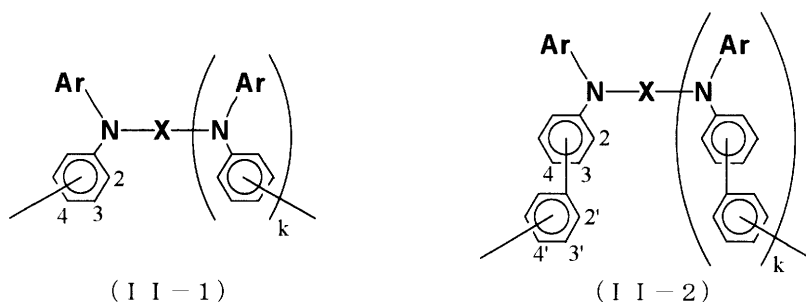
一般式（ I - 1 ）又は（ I - 2 ）中、Aは下記一般式（ I I - 1 ）及び（ I I - 2 ）で示される構造から選択された少なくとも1種を表し、一つのポリマー中に2種類以上の構造Aが含まれてもよい。

【 0 0 6 4 】

まず、下記一般式（ I I - 1 ）及び（ I I - 2 ）で示される構造について詳細に説明する。

【 0 0 6 5 】

【化 9】



10

【0066】

但し、一般式 (II-1) 及び (II-2) 中、Ar は置換もしくは未置換の 1 価の芳香族基を表し、X は置換もしくは未置換の 2 価の芳香族基を表し、k は 0 又は 1 を表す。

【0067】

一般式 (II-1) 及び (II-2) 中、Ar は置換もしくは未置換の 1 価の芳香族基を表す。

具体的には、Ar は、置換もしくは未置換のフェニル基、置換もしくは未置換の芳香族数 2 乃至 10 の 1 価の多核芳香族炭化水素、置換もしくは未置換の芳香族数 2 乃至 10 の 1 価の縮合環芳香族炭化水素、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環、又は、少なくとも 1 種の芳香族複素環を含む置換もしくは未置換の 1 価の芳香族基を表す。

20

【0068】

ここで、一般式 (II-1) 及び (II-2) 中において、Ar を表す構造として選択される多核芳香族炭化水素及び縮合環芳香族炭化水素を構成する芳香環数は特に限定されないが、芳香環数が 2 乃至 5 のものが望ましく、縮合環芳香族炭化水素においては、全縮合環芳香族炭化水素が望ましい。なお、当該多核芳香族炭化水素及び縮合環芳香族炭化水素とは、本実施の形態においては、具体的には以下に定義される多環式芳香族のことを意味する。

【0069】

即ち、「多核芳香族炭化水素」とは、炭素と水素とから構成される芳香環が 2 個以上存在し、これらの芳香環同士が、炭素-炭素の単結合によって結合している炭化水素化合物を表す。具体例としては、ビフェニル、ターフェニル等が挙げられる。

30

【0070】

また、「縮合環芳香族炭化水素」とは、炭素と水素とから構成される芳香環が 2 個以上存在し、これらの芳香環同士が、1 対の隣接して結合する 2 以上の炭素原子を共有している炭化水素化合物を表す。具体例としては、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、フルオレン等が挙げられる。

【0071】

また、「芳香族複素環」とは、炭素と水素以外の元素も含む芳香環を表す。その環骨格を構成する原子数 (Nr) は、Nr = 5 及び / 又は 6 が望ましく用いられる。また、環骨格を構成する C 以外の元素 (異種元素) の種類及び数は特に限定されないが、例えば、S、N、O 等が望ましく用いられ、前記環骨格中には 2 種類以上及び / 又は 2 個以上の異種原子が含まれていてもよい。特に 5 員環構造を持つ複素環としては、チオフェン、チオフィン及びフランもしくはこれらの 3 位及び 4 位の炭素をさらに窒素で置換した複素環、ピロールもしくはこれらの 3 位及び 4 位の炭素をさらに窒素で置換した複素環が望ましく用いられ、6 員環構造をもつ複素環として、ピリジンが望ましく用いられる。

40

【0072】

「芳香族複素環を含む芳香族基」とは、骨格を構成する原子団中に、少なくとも 1 種の前記芳香族複素環を含む結合基を表す。これらは、すべてが共役系で構成されたもの、もしくは少なくとも一部が非共役系で構成されたもののいずれでもよいが、電荷輸送性や発光効率の点で、すべてが共役系で構成されたものが望ましい。

50

【 0 0 7 3 】

フェニル基、多核芳香族炭化水素、縮合環芳香族炭化水素、芳香族複素環、又は、芳香族複素環を含む芳香族基の置換基としては、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、アリール基、アラルキル基、置換アミノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

【 0 0 7 4 】

アルキル基としては、炭素数 1 乃至 10 のものが望ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。アルコキシル基としては、炭素数 1 乃至 10 のものが望ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられる。アリール基としては、炭素数 6 乃至 20 のものが望ましく、例えば、フェニル基、トルイル基等が挙げられる。アラルキル基としては、炭素数 7 乃至 20 のものが望ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。置換アミノ基の置換基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられ、具体例は前述の通りである。

10

【 0 0 7 5 】

一般式 (I I - 1) 及び (I I - 2) 中、X は置換もしくは未置換の 2 価の芳香族基を表す。具体的には、X は、置換もしくは未置換のフェニレン基、又は置換もしくは未置換の芳香族数 2 乃至 10 の 2 価の多核芳香族炭化水素、又は置換もしくは未置換の芳香族数 2 乃至 10 の 2 価の縮合環芳香族炭化水素、又は置換もしくは未置換の 2 価の芳香族複素環、又は少なくとも 1 種の芳香族複素環を含む置換もしくは未置換の 2 価の芳香族基を表す。

20

【 0 0 7 6 】

ここで、「多核芳香族炭化水素」「縮合環芳香族炭化水素」「芳香族複素環」「芳香族複素環を含む芳香族基」については前述に示す通りである。

【 0 0 7 7 】

また、一般式 (I I - 1) 及び (I I - 2) 中、k は 0 又は 1 を示す。

【 0 0 7 8 】

次に、一般式 (I - 1) 及び (I - 2) に示す電荷輸送性ポリウレタンについて詳細に説明する。

【 0 0 7 9 】

一般式 (I - 1) 又は (I - 2) 中、R は水素原子、アルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、又は置換もしくは未置換のアラルキル基を表す。

30

【 0 0 8 0 】

アルキル基としては、炭素数 1 乃至 10 のものが望ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。アリール基としては、炭素数 6 乃至 20 のものが望ましく、例えば、フェニル基、トルイル基等が挙げられる。アラルキル基としては、炭素数 7 乃至 20 のものが望ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。また、置換アリール基、置換アラルキル基の置換基としては、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、置換アミノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

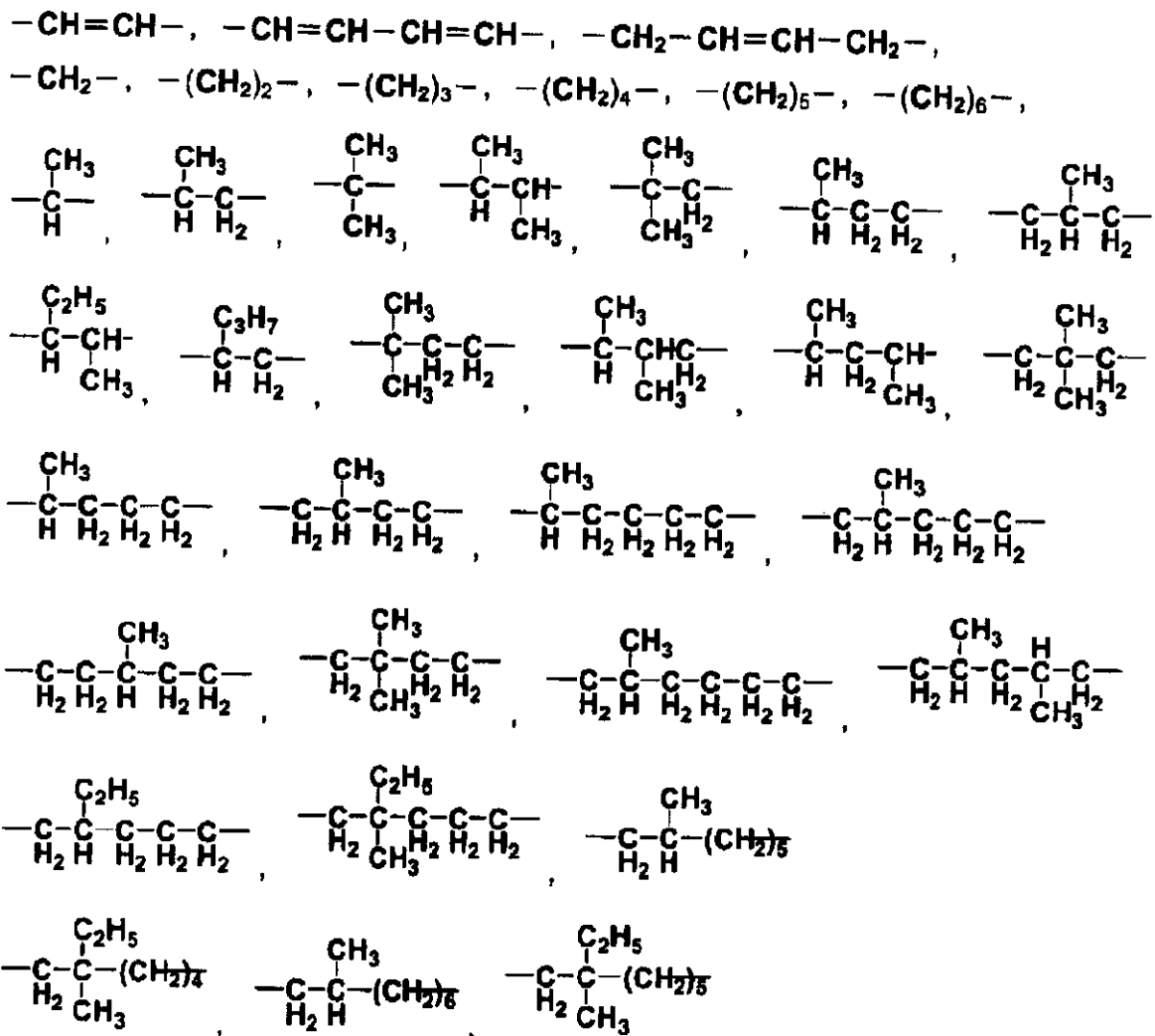
【 0 0 8 1 】

一般式 (I - 1) 及び (I - 2) 中、T は炭素数 1 乃至 6 の 2 価の直鎖状炭化水素、又は、炭素数 2 乃至 10 の 2 価の分枝鎖状炭化水素基を示し、望ましくは炭素数が 2 乃至 6 の 2 価の直鎖状炭化水素基、及び、炭素数 3 乃至 7 の 2 価の分枝鎖状炭化水素より選択される。T の具体的な構造を以下に示す。

40

【 0 0 8 2 】

【化 1 0】



10

20

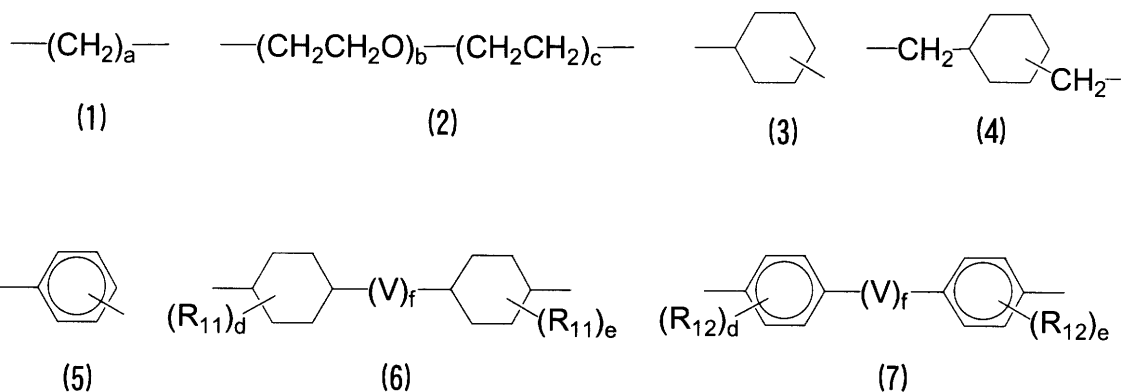
30

【0083】

一般式 (I - 1) 又は (I - 2) 中、Y は 2 価のジソシアネート残基または 2 価のアミン残基を表し、Z は 2 価アルコール残基または 2 価のビスクロロホルメート残基を表す。Y 及び Z は、具体的には下記の式 (1) 乃至 (7) から選択された基が挙げられる。

【0084】

【化 1 1】



40

【0085】

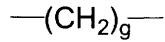
但し、式 (1) 乃至 (7) 中、R₁₁ 及び R₁₂ は、それぞれ水素原子、炭素数 1 乃至

50

4 のアルキル基、炭素数 1 乃至 4 のアルコキシ基、置換もしくは未置換のフェニル基、置換もしくは未置換のアラルキル基、又はハロゲン原子を表し、a、b、c はそれぞれ 1 乃至 10 の整数を意味し、d 及び e は、それぞれ 0、1 又は 2 の整数を意味し、f はそれぞれ 0 又は 1 を意味し、V は下記の式 (8) 乃至 (18) から選択された基を表す。

【0086】

【化12】



(8)



(9)

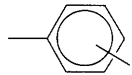


(10)



(11)

10



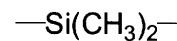
(12)



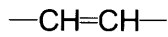
(13)



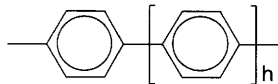
(14)



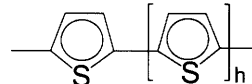
(15)



(16)



(17)



(18)

20

【0087】

式 (8) 乃至 (18) 中、g はそれぞれ 1 乃至 10 の整数を意味し、h は、それぞれ 0 乃至 10 の整数を意味する。

【0088】

一般式 (I - 1) 又は (I - 2) 中、m は 0 又は 1 を表し、重合度を表わす p は 5 乃至 5,000 の範囲であるが、望ましくは 10 乃至 1,000 の範囲である。

【0089】

また、電荷輸送性ポリウレタンの重量平均分子量 M_w は 5,000 乃至 1,000,000 の範囲であることが望ましく、10,000 乃至 300,000 の範囲にあることがより望ましい。

30

【0090】

なお、上記重量平均分子量 M_w は以下の方法により測定することができる。

重量平均分子量の測定は、まず、電荷輸送性ポリウレタンの 1.0 質量% THF (テトラヒドロフラン) 溶液を調製し、示差屈折率検出器 (RI、TOSOH 社製、商品名: UV-8020) を用いて、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により、標準サンプルとしてスチレンポリマーを用いて行った。

【0091】

以上説明した一般式 (I - 1) 及び (I - 2) 並びに一般式 (II - 1) 及び (II - 2) において、合成容易性と素子特性を充足させることの出来る基礎物性を備える点から、一般式 (I - 1) 及び (I - 2) においては、R はメチル基、エチル基を表し、Y は 2 価のジイソシアネート残基または 2 価のアミン残基を表し、Z は 2 価アルコール残基または 2 価のビスクロロホルメート残基を表し、m は 1 を表し、p は 10 乃至 1,000 の整数を表し、T はメチレン基又はジメチレン基を表し、

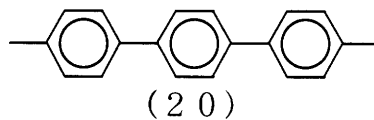
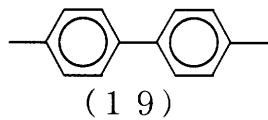
40

A が表す一般式 (II - 1) 及び (II - 2) においては、Ar はフェニル、ビフェニル、ナフタレン、9,9'-ジメチルフルオレンを表し (芳香環の置換基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、メトキシ基が望ましい。)、X は下記式 (19) 乃至 (20)

【0092】

50

【化 1 3】



【0093】

を表し、k は 1 を表す、ことが好適である。

【0094】

ここで、一般式 (I - 1) 及び (I - 2) の電荷輸送性ポリウレタンの具体例としては、例えば特開 2002 - 117982、特開 2002 - 117983 などに開示されているものが挙げられる。

【0095】

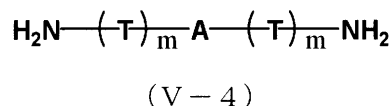
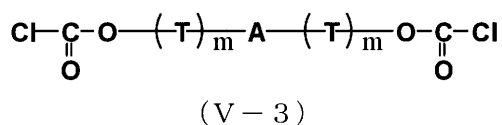
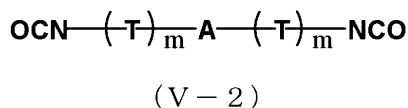
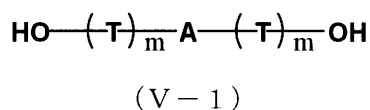
次に、電荷輸送性ポリウレタンの合成方法について説明する。電荷輸送性ポリウレタンは、下記構造式 (V - 1) 乃至 (V - 4) で示される電荷輸送性モノマーを、例えば、第 4 版実験化学講座第 28 巻 (丸善、1992) 等に記載された公知の方法で重合させることによって合成することができる。

【0096】

なお、構造式 (V - 1) 乃至 (V - 4) 中、A、T、m は、前記一般式 (I - 1) 及び (I - 2) における A、T、m と同様である。

【0097】

【化 1 4】



【0098】

すなわち、一般式 (I - 1) 及び一般式 (I - 2) で示される電荷輸送性ポリウレタンは、例えば、次のようにして合成することができる。

【0099】

電荷輸送性モノマーとして上記一般式 (V - 1) で示される 2 価アルコール類を用いる場合は、電荷輸送性モノマー 1 当量と「OCN - Y - NCO で示されるジイソシアネート類」1 当量とを混合し、重付加反応を行うことにより、上記一般式 (I - 1) で示される電荷輸送性ポリウレタンを合成することができる。

【0100】

一方、電荷輸送性モノマーとして上記一般式(V-2)で示されるジイソシアネート類を用いる場合は、電荷輸送性モノマー1当量と「HO-Z-OHで示される2価アルコール類」1当量とを混合し、重付加反応を行うことにより、上記一般式(I-2)で示される電荷輸送性ポリウレタンを合成することができる。

【0101】

上記重付加反応に用いる触媒としては、例えば、ジラウリル酸ジブチルスズ(II)、二酢酸ジブチルスズ(II)、ナフテン酸鉛等の有機金属化合物等が挙げられ、通常、重付加によるポリウレタン合成反応に用いる公知の触媒が使用できる。

【0102】

ジイソシアネート類として芳香族系のジイソシアネート類を用いる場合は、触媒として、トリエチレンジアミン等の第三アミンを用いる事ができる。上記有機金属化合物と第三アミンは、混合して用いてもよい。

【0103】

触媒の量は、電荷輸送性モノマー1重量部に対して、望ましくは1/10, 000重量部以上1/10重量部以下、より望ましくは1/1, 000重量部以上1/50重量部以下の範囲で用いられる。

【0104】

溶剤は、重付加反応に用いる原料(一般式(V-1)で示される電荷輸送性モノマーと「OCN-Y-NCOで示されるジイソシアネート類」、又は、一般式(V-2)で示される電荷輸送性モノマーと「HO-Z-OHで示される2価アルコール類」)を溶解するものであれば、特に限定されないが、反応性の点から極性の低い溶剤やアルコールとの水素結合を生じない溶剤を用いることが望ましい。望ましい溶剤としては例えば、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、1-クロロナフタレン等が挙げられる。

用いる溶剤の量は、電荷輸送性モノマー1重量部に対して、望ましくは1重量部以上100重量部以下、より望ましくは2重量部以上50重量部以下の範囲で用いられる。

反応温度は特に限定されず、任意に設定できる。

【0105】

反応終了後には、反応溶液をそのまま、電荷輸送性ポリウレタンが溶解しにくい貧溶剤(具体的には例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン等)の中に滴下し、電荷輸送性ポリウレタンを析出させて分離した後、水や有機溶剤で十分洗浄し、乾燥させる。

【0106】

更に、必要であれば再沈殿処理(具体的には、有機溶剤に溶解させ、貧溶剤中に滴下し、電荷輸送性ポリウレタンを析出させる処理)を繰り返してもよい。

再沈殿処理の際には、メカニカルスターラー等で、効率よく攪拌しながら行うことが好ましい。

【0107】

再沈殿処理の際に電荷輸送性ポリウレタンを溶解させる溶剤は、電荷輸送性ポリウレタン1重量部に対して、望ましくは1重量部以上100重量部以下、より望ましくは2重量部以上50重量部以下の範囲で用いられる。また、貧溶剤は電荷輸送性ポリウレタン1重量部に対して、望ましくは1重量部以上1,000重量部以下、より望ましくは10重量部以上500重量部以下の範囲で用いられる。

【0108】

電荷輸送性モノマーとして上記一般式(V-3)で示されるビスクロロホルメート類を用いる場合は、電荷輸送性モノマー1当量と「H₂N-Y-NH₂で示されるジアミン類」1当量とを混合し、重縮合反応を行うことにより、上記一般式(I-1)で示される電荷輸送性ポリウレタンを合成することができる。

【0109】

一方、電荷輸送性モノマーとして上記一般式(V-4)で示されるジアミン類を用いる

10

20

30

40

50

場合は、電荷輸送性モノマー 1 当量と「 $\text{ClCOO}-\text{Z}-\text{OCOCl}$ 」で示されるビスクロロホルレート類」1 当量とを混合し、重縮合反応を行うことにより、上記一般式 (I - 2) で示される電荷輸送性ポリウレタンを合成することができる。

【0110】

上記重縮合反応に用いる溶剤としては、例えば、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラヒドロフラン (THF)、トルエン、クロロベンゼン、1-クロロナフタレン等が望ましく用いられる。溶剤は、電荷輸送性モノマー 1 重量部に対して、望ましくは 1 重量部以上 100 重量部以下、より望ましくは 2 重量部以上 50 重量部以下の範囲で用いられる。

反応温度は特に限定されず、任意に設定できる。

10

【0111】

重合反応終了後には、前述のように再沈殿処理により精製する。

【0112】

また、電荷輸送性モノマーとして上記一般式 (V - 3) で示されるビスクロロホルレート類を用いる場合において、「 $\text{H}_2\text{N}-\text{Y}-\text{NH}_2$ 」で示されるジアミン類」として塩基性の高い化合物を用いる場合には、界面重合法も用いることができる。

【0113】

具体的には例えば、上記ジアミン類を水に加え、ジアミン類 1 当量に対し 1 当量の酸 (例えば、テレフタル酸クロライド等) を加えて溶解させた後、激しく攪拌しながら、上記ジアミン類 1 当量に対し 1 当量の「一般式 (V - 3) で示される電荷輸送性モノマー」を加えることによって、重合することもできる。

20

【0114】

用いる水の量は、ジアミン類 1 重量部に対して、望ましくは 1 重量部以上 1,000 重量部以下、より望ましくは 10 重量部以上 500 重量部以下の範囲で用いられる。

電荷輸送性モノマーを溶解させる溶剤としては、例えば、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トルエン、クロロベンゼン、1-クロロナフタレン等が望ましく用いられる。

反応温度は特に限定されず、任意に設定できる。

【0115】

上記界面重合反応を促進するため、アンモニウム塩、スルホニウム塩等の相間移動触媒を用いることが望ましい。相間移動触媒は、電荷輸送性モノマー 1 重量部に対して、望ましくは 0.1 重量部以上 10 重量部以下、より望ましくは 0.2 重量部以上 5 重量部以下の範囲で用いられる。

30

【0116】

以下、一般式 (III) で示される置換ケイ素基を有する電荷注入材料について説明する。

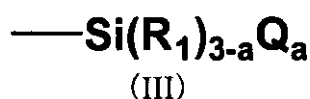
【0117】

一般式 (III) で示される置換ケイ素基を有する電荷注入材料は、例えば、置換ケイ素基が加水分解性基を含むことから、互いに架橋反応を起こし、3次元-Si-O-Si-結合、即ち無機ガラス質網状構造 (ネットワーク) を形成する三次元架橋性材料である。

40

【0118】

【化15】



【0119】

但し、一般式 (III) 中、 R_1 は水素、アルキル基、又は置換もしくは未置換のアリ

50

ール基を示す。Qは加水分解性基を示す。aは1乃至3の整数を示す。

【0120】

一般式(III)中、R₁で示されるアルキル基としては、例えば、炭素数1乃至10のものが望ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。

【0121】

一般式(III)中、R₁で示されるアリール基としては、炭素数6乃至20のものが望ましく、例えば、フェニル基、トルイル基等が挙げられる。アリール基の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、アリール基、アラルキル基、置換アミノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

10

【0122】

ここで、アリール基の置換基としてのアルキル基としては、炭素数1乃至10のものが望ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、炭素数1乃至10のものが望ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられる。アリール基としては、炭素数6乃至20のものが望ましく、例えば、フェニル基、トルイル基等が挙げられる。アラルキル基としては、炭素数7乃至20のものが望ましく、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。置換アミノ基の置換基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられ、具体例は前述の通りである(一般式(I-1)及び(I-2)参照)。

20

【0123】

Qで示される加水分解性基としては、例えば、アルコキシ基、メチルエチルケトオキシム基、ジエチルアミノ基、アセトキシ基、プロペノキシ基、ハロゲン等が挙げられる。アルコキシ基としては、炭素数1乃至10のものが望ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられる。

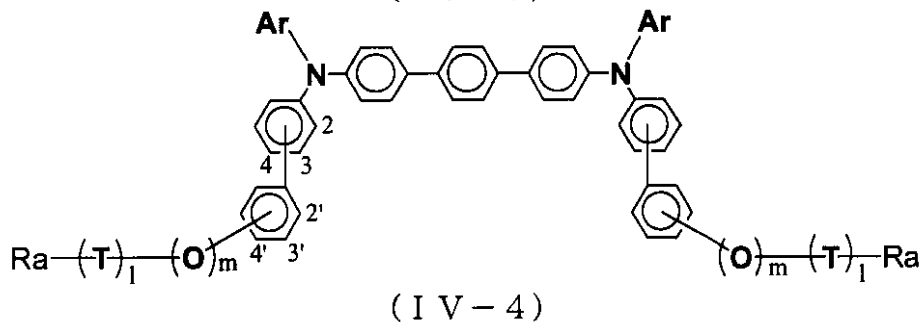
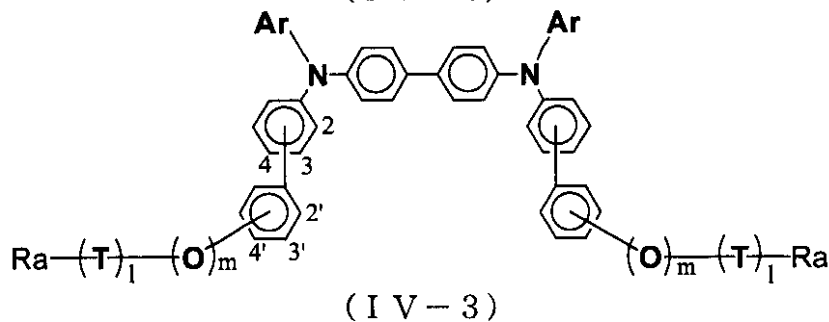
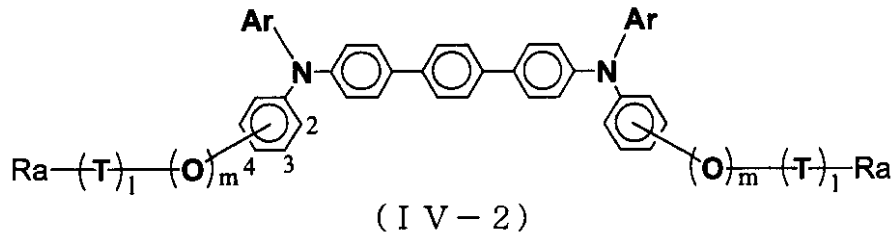
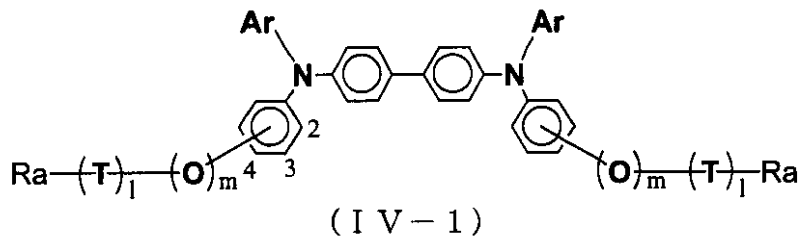
【0124】

一般式(III)で示される置換ケイ素基を有する電荷注入材料として具体的には、テトラフェニレンジアミン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、カルバゾール誘導体、スチルベン誘導体、アリールヒドラゾン誘導体などの芳香族化合物が挙げられる。これらの中でも、下記一般式(IV-1)乃至(IV-4)で示される芳香族アミン化合物が好適である。

30

【0125】

【化 1 6】



【0 1 2 6】

但し、一般式 (I V - 1) 乃至 (I V - 4) 中、Ar は置換もしくは未置換の 1 価の芳香族基を表し、Ra は前記一般式 (I I I) で表される置換ケイ素基の少なくとも 1 種を表し、m、l は 0 又は 1 を表し、T は炭素数 1 乃至 6 の 2 価の直鎖状炭化水素又は炭素数 2 乃至 10 の分枝状炭化水素を表す。

【0 1 2 7】

一般式 (I V - 1) 乃至 (I V - 4) 中、Ar は置換もしくは未置換の 1 価の芳香族基を表す。具体的には、Ar は、置換もしくは未置換のフェニル基、置換もしくは未置換の芳香族数 2 乃至 10 の 1 価の多核芳香族炭化水素、置換もしくは未置換の芳香族数 2 乃至 10 の 1 価の縮合環芳香族炭化水素、置換もしくは未置換の 1 価の芳香族複素環、又は、少なくとも 1 種の芳香族複素環を含む置換もしくは未置換の 1 価の芳香族基を表す。

【0 1 2 8】

ここで、「多核芳香族炭化水素」「縮合環芳香族炭化水素」「芳香族複素環」「芳香族複素環を含む芳香族基」については前述に示す通りである。

【0 1 2 9】

一般式 (I V - 1) 乃至 (I V - 4) 中、l、m は 0 又は 1 を示し、T は炭素数 1 乃至

10

20

30

40

50

6の2価の直鎖状炭化水素、又は、炭素数2乃至10の2価の分枝鎖状炭化水素基を示し、望ましくは炭素数が2乃至6の2価の直鎖状炭化水素基、及び、炭素数3乃至7の2価の分枝鎖状炭化水素より選択される。Tの具体的な構造としては上記と同様である。

【0130】

以上説明した一般式(IV-1)乃至(IV-4)で示される芳香族アミン化合物は、共有結合を介し一般式(III)で示される置換ケイ素基を末端に有してなるものあり、芳香族アミン構造単位を有する三次元架橋物を形成し得る三次元架橋性電荷輸送材料である。

【0131】

なお、一般式(IV-1)及び(IV-2)における芳香族アミン構造は、一般式(II-1)で示される構造のXで示される部分をビフェニルあるいはターフェニルとしたものであり、一般式(IV-3)及び(IV-4)における芳香族アミン構造は、一般式(II-2)で示される構造のXで示される部分をビフェニルあるいはターフェニルとしたものである。

10

【0132】

ここで、一般式(IV-1)乃至(IV-4)で示される芳香族アミン化合物において、Arはフェニル、ビフェニル、ナフタレン、9,9'-ジメチルフルオレンを表し、(芳香環の置換基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、メトキシ基が望ましい。)

mは0、1は1を表し、

20

Tはメチレン基、ジメチレン基を表し、

Raは-Si(OCH₃)₃、-SiH(OCH₃)₂を表す、

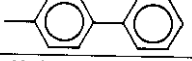
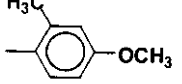
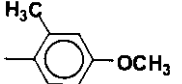
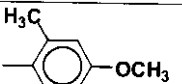
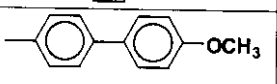
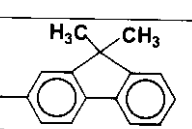
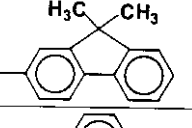
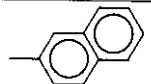
ことが好適である。

【0133】

一般式(IV-1)乃至(IV-2)で示される芳香族アミン化合物の具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0134】

【表 1】

No.	Ar	i	m	T	Ra	結合位置
1		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4
2		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	3
3		1	1	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4
4		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-SiH(OCH_3)_2$	4
5		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4
6		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4
7		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-SiH(OCH_3)_2$	4
8		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OC_2H_5)_3$	4
9		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4
10		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4
11		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-SiH(OCH_3)_2$	4
12		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4
13		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4

10

20

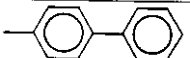
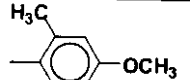
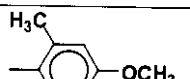
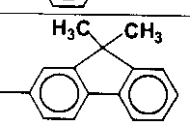
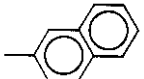
30

【0135】

一般式(IV-3)乃至(IV-4)で示される芳香族アミン化合物の具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0136】

【表 2】

No.	Ar	l	m	T	Ra	結合位置
1		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4,4'
2		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4,4'
3		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4,4'
4		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OC_2H_5)_3$	4,4'
5		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4,4'
6		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4,4'
7		1	0	$-(CH_2)_2-$	$-Si(OCH_3)_3$	4,4'

10

20

【0137】

次に、本実施の形態に係る有機電界発光素子の層構成について詳記する。

本実施の形態に係る有機電界発光素子は、少なくとも一方が透明又は半透明である一対の陽極及び陰極からなる電極と、この一対の電極間に挟持された発光層及びバッファ層を含む2層以上からなる有機化合物層と、を含む層構成を持つ。そして、バッファ層は1種以上の電荷注入材料を含み、陽極と接して設けられる。また、有機化合物層の少なくとも一層は、少なくとも1種の前記電荷輸送性ポリウレタンを含む。

【0138】

加えて、前記電荷輸送性ポリウレタンを含有する有機化合物層の中で最も陽極に近い側に位置する有機化合物層の膜厚を、20nm以上100nm以下の範囲（この望ましくは、20nm以上80nm以下、より望ましくは20nm以上50nm以下）内とする。この有機化合物層は、有機化合物層が単層型の場合、電荷輸送能を有する発光層であり、機能分離型（積層型）の場合、正孔輸送層であることがよい。

【0139】

本実施の形態に係る有機電界発光素子においては、有機化合物層がバッファ層及び発光層のみから構成される場合には、この発光層は電荷輸送能を有する発光層を意味し、この電荷輸送能を有する発光層が前記電荷輸送性ポリウレタンを含有してなる。

【0140】

また、有機化合物層が、バッファ層及び発光層に加え、更に1層以上の他の層を有する場合（3層以上の機能分離型の場合）は、バッファ層及び発光層を除くその他の層は、キャリア輸送層、すなわち、正孔輸送層、電子輸送層、又は、正孔輸送層及び電子輸送層よりなるものを意味し、これらの少なくとも一層に前記電荷輸送性ポリウレタンが含まれる。

【0141】

具体的には、有機化合物層は、例えば、少なくともバッファ層、発光層及び電子輸送層を含む構成、少なくともバッファ層、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層を含む構成、もしくは、少なくともバッファ層、正孔輸送層及び発光層を含む構成であってもよい。この場合、これらの少なくとも一層（正孔輸送層、電子輸送層、発光層）に前記電荷輸送性が

30

40

50

リウレタンが含まれていることが望ましいが、好適には正孔輸送性材料として前記電荷輸送性ポリウレタンが含まれていることが望ましい。そして、特に、少なくともバッファ層を接する発光層、正孔輸送層に前記電荷輸送性ポリウレタンを含むことが好適である。

【0142】

なお、バッファ層及び発光層のみから構成される場合、バッファ層は陽極と発光層との間に設けられる。また、少なくともバッファ層、発光層及び電子輸送層を含む構成の場合、バッファ層は陽極と発光層との間に設けられる。また、少なくともバッファ層、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層を含む構成の場合、バッファ層は陽極と正孔輸送層との間に設けられる。また、少なくともバッファ層、正孔輸送層及び発光層を含む構成の場合、バッファ層は陽極と正孔輸送層との間に設けられる。

10

【0143】

ここで、バッファ層、発光層及び電子輸送層を含む構成では、他の層構成に比べ、製造容易性と発光効率との両立が図られる。これは、全て機能分離した層構成に比べ層数が少ない一方で、一般に正孔に比較して移動度が低い電子の注入効率を補い、発光層での電荷の均衡が図られるためであると考えられる。

【0144】

バッファ層、正孔輸送層、発光層及び電子輸送層を含む構成では、他の層構成の素子に比べ、発光効率に優れ、低電圧駆動が可能となる。これは、全て機能分離することで、他の層構成に比べ、電荷の注入効率が最も高くなり、発光層で電荷が再結合可能であるためであると考えられる。

20

【0145】

バッファ層、正孔輸送層及び発光層を含む構成では、他の構成に比べ、製造容易性と耐久性との両立が図れる。これは、全て機能分離した層構成に比べ層数が少ない一方で、発光層への正孔の注入効率が向上し、発光層で過剰な電子の注入が抑制されるためであると考えられる。

【0146】

バッファ層及び発光層のみから構成される場合では、他の層構成に比べ、素子の大面積化及び製造が容易である。これは、層数が少なく、例えば湿式塗布等により作製できるためである。

【0147】

さらに、本実施の形態に係る有機電界発光素子においては、発光層が、電荷輸送性材料（前記電荷輸送性ポリウレタン以外の正孔輸送性材料、電子輸送性材料）を含有してもよく、このような電荷輸送性材料の詳細については後述する。

30

【0148】

以下、図面を参照しつつ、本実施の形態に係る有機電界発光素子についてより詳細に説明するが、これらに限定されるものではない。

図1乃至図4は、本実施の形態に係る有機電界発光素子の層構成を説明するための模式断面図であって、図1、図2、図3の場合は、有機化合物層が3層又は4層構成の場合の一例であり、図4の場合は、有機化合物層が2層構成の場合の例を示す。なお、図1乃至図4において、同様の機能を有するものは同じ符号を付して説明する。

40

【0149】

図1に示す有機電界発光素子10は、透明絶縁体基板1上に、透明電極2、バッファ層3、発光層5、電子輸送層6及び背面電極8を順次積層してなる。

図2に示す有機電界発光素子10は、透明絶縁体基板1上に、透明電極2、バッファ層3、正孔輸送層4、発光層5、電子輸送層6及び背面電極8を順次積層してなる。

図3に示す有機電界発光素子10は、透明絶縁体基板1上に、透明電極2、バッファ層3、正孔輸送層4、発光層5及び背面電極8を順次積層してなる。

図4に示す有機電界発光素子10は、透明絶縁体基板1上に、透明電極2、バッファ層3、電荷輸送能を持つ発光層7及び背面電極8を順次積層してなる。

【0150】

50

なお、図 1 乃至 4 中、透明電極 2 が陽極を意味し、背面電極 8 が陰極を意味する。以下、各々を詳しく説明する。

【0151】

また、前記電荷輸送性ポリウレタンが含まれる層は、その構造によっては、図 1 に示される有機電界発光素子 10 の層構成の場合、発光層 5、電子輸送層 6 としていずれも作用することができ、図 2 に示される有機電界発光素子 10 の層構成の場合、正孔輸送層 4、発光層 5、電子輸送層 6 としていずれも作用することができ、図 3 に示される有機電界発光素子 10 の層構成の場合、正孔輸送層 4、発光層 5 としていずれも作用することができ、図 4 に示される有機電界発光素子 10 の層構成の場合、電荷輸送能を有する発光層 7 として作用することができる。特に、好適には正孔輸送材料として作用することができる。

10

【0152】

透明絶縁体基板 1 は、発光を取り出すため透明なものが望ましく、ガラス、プラスチックフィルム等が用いられるがこれに限られるものではない。また、透明電極 2 は、透明絶縁体基板と同様に発光を取り出すため透明であって、かつ正孔の注入を行うため仕事関数（イオン化ポテンシャル）の大きなものが望ましく、酸化スズインジウム（ITO）、酸化スズ（NESA）、酸化インジウム、酸化亜鉛等の酸化膜、及び蒸着もしくはスパッタされた金、白金、パラジウム等が用いられるがこれに限られるものではない。

【0153】

またバッファ層 3 は陽極（透明電極 2）と接して形成され、1 種以上の電荷注入材料を含有する。そして、電荷注入材料として、前記置換ケイ素基を有する電荷注入材料を用いて形成される。具体的には、例えば、バッファ層 3 は、前記置換ケイ素基を有する電荷注入材料によって形成される三次元架橋物を含んで構成されている。

20

【0154】

また、電荷注入材料は、バッファ層 3 の陽極が設けられた側と反対側の面に接して設けられる層（すなわち、図 1 では発光層 5、図 2 及び 3 では正孔輸送層 4、図 4 では電荷輸送能を有する発光層 7）への電荷の注入性を向上させるため、そのイオン化ポテンシャルは 5.4 eV 以下であることが望ましく、5.1 eV 以下であることがより望ましい。また、バッファ層 3 の層数についても特に制限はないが、1 層又は 2 層であることが望ましく、より望ましくは 1 層である。

【0155】

なお、バッファ層 3 を構成する材料は、上記剤朗の他、さらにバインダー樹脂等、他の電荷注入性を有さない材料も必要に応じて用いることができる。

30

【0156】

電子輸送層 6 は、目的に応じて機能（電子輸送能）が付与された前記電荷輸送性ポリウレタン単独で形成されていてもよいが、電気的特性をさらに改善する等の目的で、電子移動度を調節するために、電荷輸送性ポリウレタン以外の電子輸送材料を 1 重量%ないし 50 重量%の範囲で混合分散して形成されていてもよい。

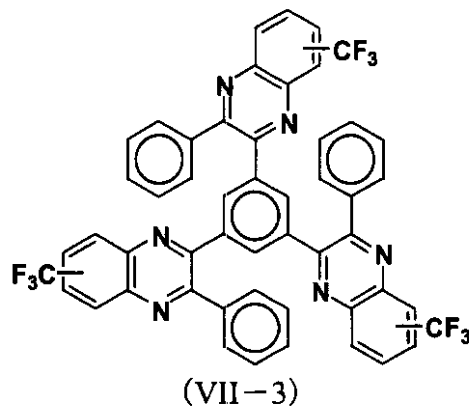
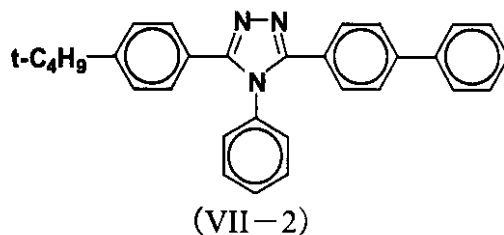
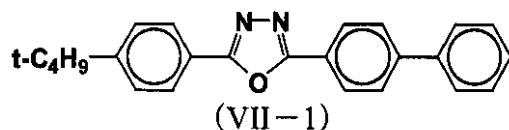
【0157】

このような電子輸送材料としては、好適にはオキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェニルキノキサリン誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、ジフェノキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体等が挙げられる。好適な具体例として、下記化合物（VII-1）乃至（VII-3）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお、前記電荷輸送性ポリウレタンを用いずに電子輸送層 6 を形成する場合、電子輸送層 6 は、これら電子輸送性材料を用いて形成される。

40

【0158】

【化 17】



10

【0159】

20

正孔輸送層 4 は、目的に応じて機能（正孔輸送能）が付与された電荷輸送性ポリウレタン単独で形成されていてもよいが、正孔移動度を調節するために電荷輸送性ポリウレタン以外の正孔輸送材料を 1 重量 % ないし 50 重量 % の範囲で混合分散して形成されていてもよい。

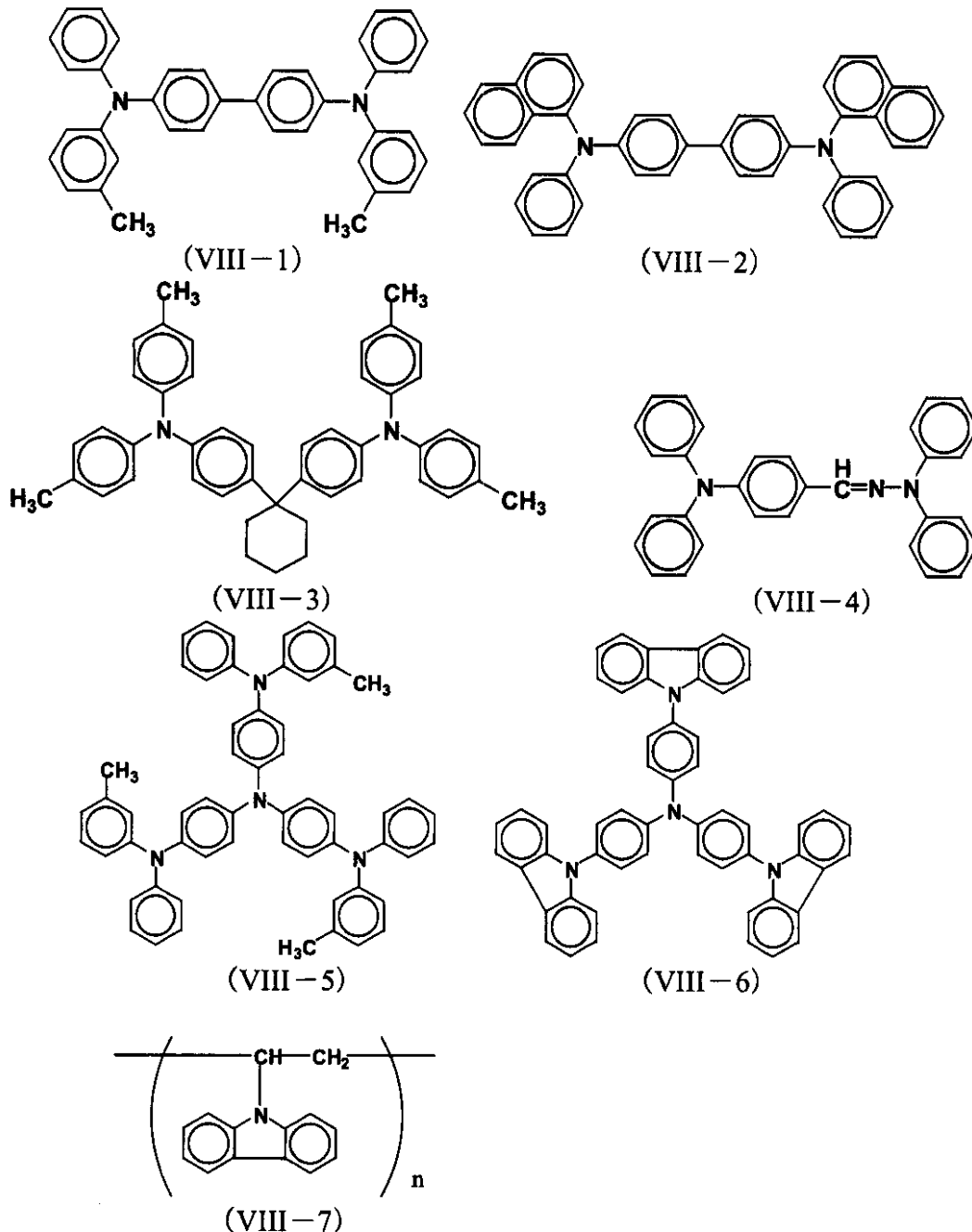
【0160】

この正孔輸送材料としては、テトラフェニレンジアミン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、カルバゾール誘導体、スチルベン誘導体、アリアルヒドラゾン誘導体、ボルフィリン系化合物等、特に好適な具体例として下記化合物（VII-1）乃至（VII-7）が挙げられるが、電荷輸送性ポリウレタンとの相容性が良いことから、テトラフェニレンジアミン誘導体が望ましい。また、他の汎用の樹脂等との混合して用いてもよい。なお、前記電荷輸送性ポリエーテルを用いずに正孔輸送層 4 を形成する場合には、正孔輸送層 4 はこれら正孔輸送性材料を用いて形成されるが、正孔輸送層 4 はバッファ層 3 と接することから、少なくとも 1 種の電荷輸送性ポリエーテルを用いて形成されることが望ましい。なお、化合物（VII-7）において、 n （整数値）は 10 乃至 100000 の範囲内であることが望ましく、1000 乃至 50000 の範囲内であることがより望ましい。

30

【0161】

【化 18】



10

20

30

40

50

【0162】

発光層5は、他種と比べ、固体状態で高い蛍光量子収率を示す化合物が発光材料として用いられる。発光材料が有機低分子の場合、真空蒸着法もしくは低分子と結着樹脂を含む溶液又は分散液を塗布・乾燥することにより良好な薄膜形成が可能であることが条件である。また、高分子の場合、それ自身を含む溶液又は分散液を塗布・乾燥することにより良好な薄膜形成が可能であることが条件である。

【0163】

好適には、有機低分子の場合、キレート型有機金属錯体、多核又は縮合芳香環化合物、ペリレン誘導体、クマリン誘導体、スチリルアリーレン誘導体、シロール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサチアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体等が、高分子の場合、ポリパラフェニレン誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリアセチレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等が挙げられる。好適な具体例として、下記の化合物(IX-1)乃至(IX-17)が用いられるが、これらに限定されるもの

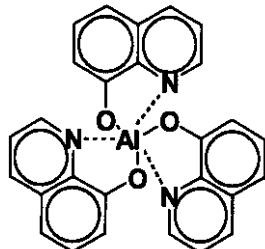
ではない。

【 0 1 6 4 】

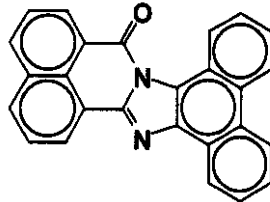
なお、下記構造式 (IX-13) 乃至 (IX-17) 中、Ar、Xは、一般式 (II-1) 及び (II-2) 中に示すAr、Xと同様の構造を有する一価基あるいは二価基を意味し、n及びxは1以上の整数を、yは0又は1を示す。

【 0 1 6 5 】

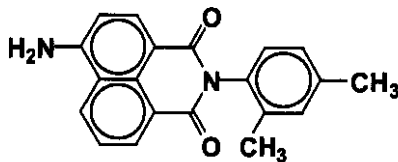
【 化 1 9 】



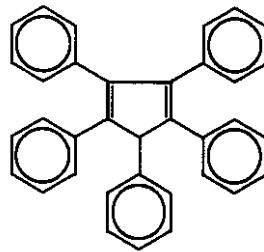
(IX-1)



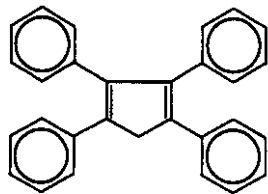
(IX-2)



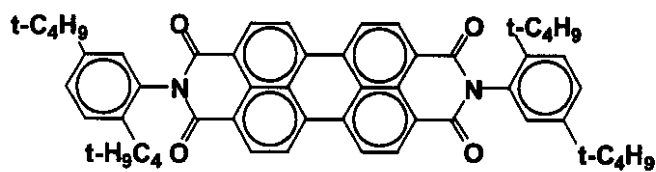
(IX-3)



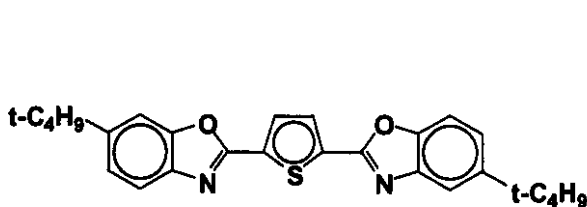
(IX-4)



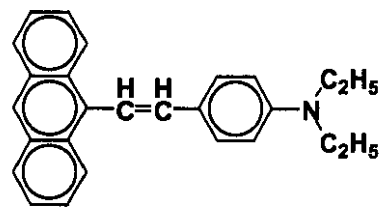
(IX-5)



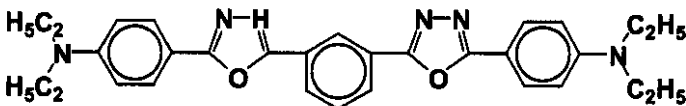
(IX-6)



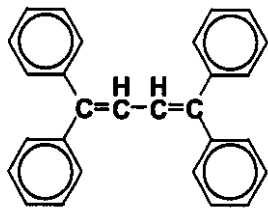
(IX-7)



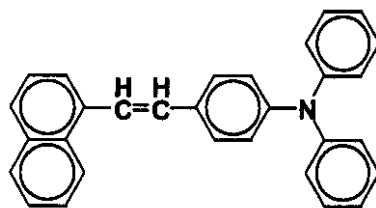
(IX-8)



(IX-9)



(IX-10)



(IX-11)

10

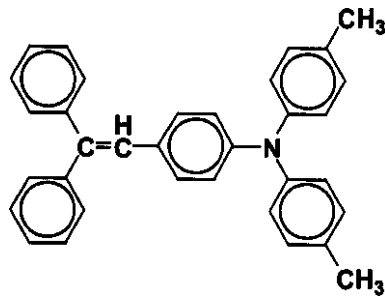
20

30

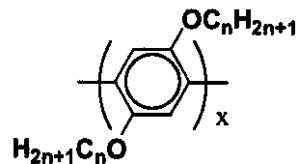
40

【 0 1 6 6 】

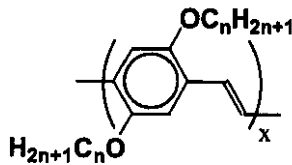
【化 2 0】



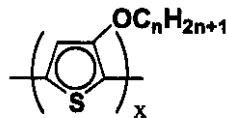
(IX-12)



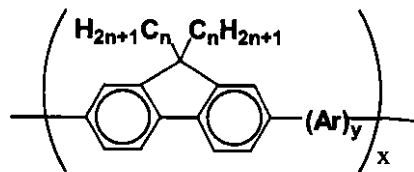
(IX-13)



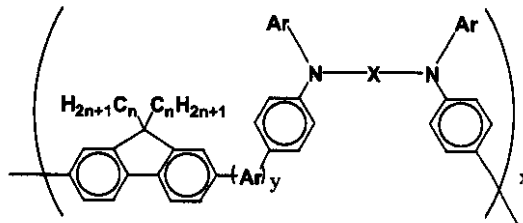
(IX-14)



(IX-15)



(IX-16)



(IX-17)

10

20

【0167】

また、有機電界発光素子 10 の耐久性向上もしくは発光効率の向上を目的として、上記の発光材料中にゲスト材料として発光材料と異なる色素化合物をドーピングしてもよい。真空蒸着によって発光層を形成する場合、共蒸着によってドーピングを行い、溶液又は分散液を塗布・乾燥することで発光層を形成する場合、溶液又は分散液中に混合することでドーピングを行う。発光層中における色素化合物のドーピングの割合としては 0.001 重量%乃至 40 重量%程度、望ましくは 0.01 重量%乃至 10 重量%程度である。

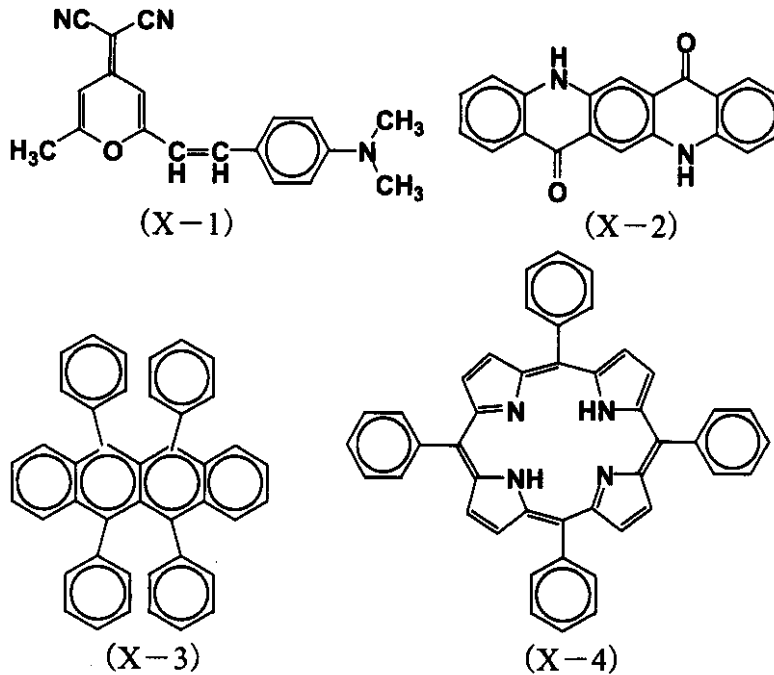
30

【0168】

このドーピングに用いられる色素化合物としては、発光材料との相容性が良く、かつ発光層の良好な薄膜形成を妨げない有機化合物が用いられ、好適には DCM 誘導体、キナクリドン誘導体、ルブレン誘導体、ポルフィリン系化合物等が挙げられる。好適な具体例として、下記の化合物 (X-1) 乃至 (X-4) が用いられるが、これらに限定されるものではない。

【0169】

【化 2 1】



10

20

【0170】

また、発光層 5 は、前記発光性材料単独で形成されていてもよいが、電気特性及び発光特性をさらに改善する等の目的で、前記発光材料に前記電荷輸送性ポリウレタンを 1 重量 % ないし 50 重量 % の範囲で混合分散して形成、もしくは前記発光性高分子中に前記電荷輸送性ポリウレタン以外の電荷輸送材料を 1 重量 % ないし 50 重量 % の範囲で混合分散して形成させてもよい。

【0171】

また、前記電荷輸送性高分子が発光特性も兼ね備えたものである場合、発光材料として用いても良く、その場合、電気特性及び発光特性をさらに改善する等の目的で、前記発光材料に前記電荷輸送性ポリウレタン以外の電荷輸送材料を 1 重量 % ないし 50 重量 % の範囲で混合分散して形成させてもよい。

30

【0172】

電荷輸送能を有する発光層 7 は、例えば、目的に応じて機能（正孔輸送能、もしくは電子輸送能）が付与された前記電荷輸送性ポリウレタン中に、発光材料として前記発光材料（IX-1）乃至（IX-17）を 50 重量 % 以下分散させた材料を含むものであることが望ましい。この場合、有機電界発光素子 10 に注入される正孔と電子とのバランスを調節するために前記電荷輸送性ポリウレタン以外の電荷輸送材料を 10 重量 % 乃至 50 重量 % 分散させてもよい。

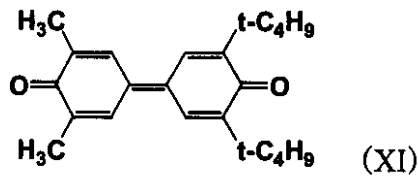
【0173】

この電荷輸送材料としては、電子移動度を調節する場合、電子輸送材料として好適にはオキサジアゾール誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、ジフェノキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体等が挙げられる。好適な具体例として、前記化合物（VII-1）乃至（VII-3）が挙げられる。また、前記電荷輸送性ポリウレタンと強い電子相互作用を示さない有機化合物が用いられることが望ましく、より望ましくは下記化合物（XI）が用いられるが、これに限定されるものではない。

40

【0174】

【化 2 2】



【 0 1 7 5 】

10

同様に正孔移動度を調節する場合、正孔輸送材料として好適にはテトラフェニレンジアミン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、カルバゾール誘導、スチルベン誘導体、アリールヒドラゾン誘導体、ポルフィリン系化合物等、特に好適な具体例として上記化合物（V I I I - 1）乃至（V I I I - 7）が挙げられるが、電荷輸送性ポリウレタンとの相容性が良いことから、テトラフェニレンジアミン誘導体が望ましい。

【 0 1 7 6 】

背面電極 8 には、真空蒸着可能で、電子注入を行うため仕事関数の小さな金属元素が使用されるが、特に望ましくはマグネシウム、アルミニウム、銀、インジウム及びこれらの合金、もしくはフッ化リチウムや酸化リチウム等の金属ハロゲン化合物や金属酸化物が挙げられる。

20

【 0 1 7 7 】

また、背面電極 7 上には、さらに素子の水分や酸素による劣化を防ぐために保護層を設けてもよい。具体的な保護層の材料としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Alなどの金属、MgO、SiO₂、TiO₂等の金属酸化物、ポリエチレン樹脂、ポリウレタ樹脂、ポリイミド樹脂等の樹脂が挙げられる。保護層の形成には、真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマ重合法、CVD法、コーティング法等が適用できる。

【 0 1 7 8 】

これら図 1 乃至図 4 に示される有機電界発光素子 10 の作製は、以下の手順で行われる。まず、透明絶縁体基板 1 上に予め形成された透明電極 2 の上にバッファ層 3 を形成する。具体的には例えば、バッファ層 3 を構成する材料を、溶媒中に溶解もしくは分散させて所定の濃度とし、得られた塗布液を用いて透明電極 2 上にスピンコーティング法、ディップ法等を用いて成膜する。そして必要に応じて、加熱などにより硬化させてバッファ層 3 を形成する。

30

【 0 1 7 9 】

バッファ層 3 を構成する材料としては、例えば、上記電荷注入材料に加えて、前述のように、必要により正孔のトラップにならない程度のバインダー樹脂や塗布性改良剤を併せて用いることができる。また、種々の目的で、他のシランカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、チタネートカップリング剤などを添加することもできる。

【 0 1 8 0 】

次に、各有機電界発光素子 10 の層構成に応じて、バッファ層 3 上に、正孔輸送層 4、発光層 5、電子輸送層 6、及び電荷輸送能を有する発光層 7 を順次形成する。

40

【 0 1 8 1 】

また、正孔輸送層 4、発光層 5、電子輸送層 6 及び電荷輸送能を有する発光層 7 は、上述したようにこれら各層を構成する材料を真空蒸着法により用いて形成する。あるいは、この材料を有機溶媒中に溶解もしくは分散させて得られた塗布液を用いてスピンコーティング法、ディップ法等を用いて成膜することによって形成される。

【 0 1 8 2 】

また、電荷輸送材料、発光材料として高分子を用いる場合、各層形成は塗布液を用いた製膜法により行うことが望ましいが、インクジェット法を利用して製膜により行ってもよい。

50

【 0 1 8 3 】

また、形成されるバッファ層の膜厚は、1 nm以上200 nm以下で、特に10乃至150 nmの範囲であることが望ましい。

【 0 1 8 4 】

また、正孔輸送層4、発光層5及び電子輸送層6の膜厚は、それぞれ望ましくは20 nm以上100 nm以下であり、特に30乃至80 nmの範囲であることがより望ましい。また、電荷輸送能を有する発光層7の膜厚は、望ましくは20 nm以上200 nm以下であり、30 nm以上200 nm以下がより望ましい。

ただし、バッファ層3と接する有機化合物層（正孔輸送層4、発光層5、又は、電荷輸送能を有する発光層7）が電荷輸送性ポリエーテルを含有する場合は、バッファ層3と接する有機化合物層の膜厚は、20 nm以上100 nm以下であることが望ましく、30 nm以上60 nm以下であることがより望ましい。

10

【 0 1 8 5 】

上記各材料（前記電荷輸送性ポリウレタン、発光材料等）を有機溶媒中に分散させて塗布液を作製する場合、塗布液中における上記各材料の分散状態は分子分散状態でも粒子分散状態でも構わない。塗布液を用いた成膜法の場合、分子分散状態とするためには、分散溶媒は上記各材料の共通溶媒を用いる必要があり、粒子分散状態とするために分散溶媒は上記各材料の分散性及び溶解性を考慮して選択する必要がある。粒子状に分散するためには、ボールミル、サンドミル、ペイントシェイカー、アトライター、ホモジェナイザー、超音波法等が利用できる。

20

【 0 1 8 6 】

そして、最後に、発光層5、電子輸送層6又は電荷輸送能を有する発光層7の上に背面電極8を真空蒸着法により形成することにより図1乃至4に示す有機電界発光素子10を得ることができる。

【 0 1 8 7 】

- 表示装置 -

本実施の形態の表示装置は、上記本実施の形態の有機電界発光素子と、有機電界発光素子を駆動するための駆動手段と、を有する。

表示装置として具体的には例えば、図1乃至4に示すように、有機電界発光素子10の一对の電極（透明電極2、背面電極8）に連結され、当該一对の電極間に直流電圧を印加するための電圧印加装置9を、駆動手段として備えたものが挙げられる。

30

電圧印加装置9を用いた有機電界発光素子10の駆動方法としては、例えば、一对の電極間に、4乃至20 Vで、電流密度1乃至200 mA / cm²の直流電圧を印加することによって有機電界発光素子10を発光させることができる。

【 0 1 8 8 】

また、本実施の形態の有機電界発光素子は、最小単位（1画素単位）の構成について説明したが、例えば、当該1画素単位（有機電界発光素子）をマトリクス状に配置した表示装置に適用される。無論、電極対をマトリクス状に配置してもよい。

また、表示装置の駆動方式としては、従来公知の技術、例えば複数の行電極及び列電極を配し、行電極を走査駆動しながら各行電極に対応する画像情報に応じて列電極を一括して駆動させる単純マトリクス駆動や、各画素毎に配された画素電極によるアクティブマトリクス駆動等を利用することができる。

40

【 実施例 】

【 0 1 8 9 】

以下、本発明を、実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、これら各実施例は、本発明を制限するものではない。

【 0 1 9 0 】

—電荷輸送性ポリウレタンの合成—

（合成例1）

下記化合物（XII-1）2.0 g、クロロベンゼン30 mlを50 mlのフラスコに

50

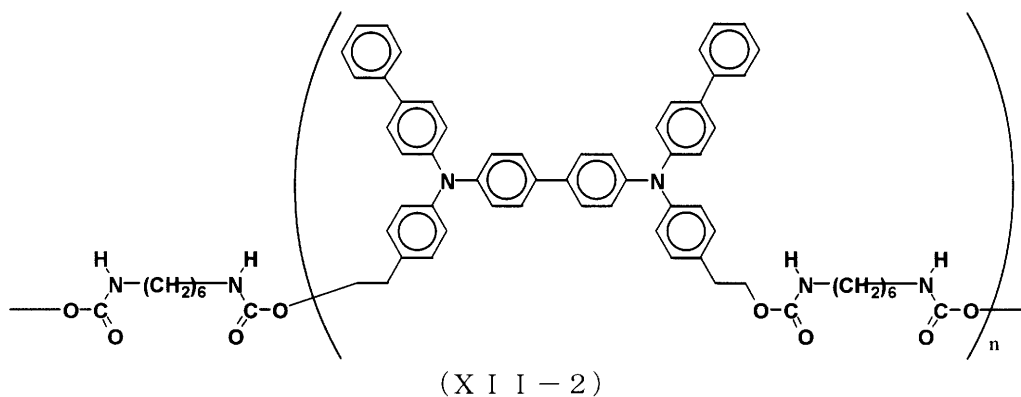
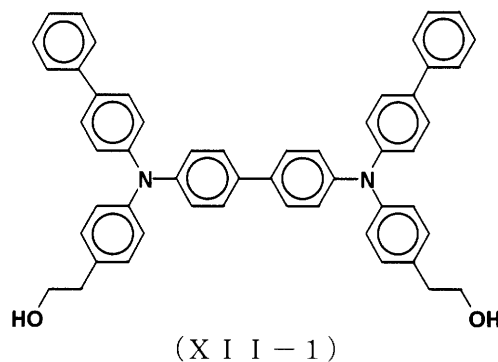
入れ、窒素気流下、攪拌溶解させた。次いで、フラスコ中に、ヘキサメチレンジイソシアネート 0.54 g をクロロベンゼン 10 ml に溶解させたものを、30 分かけて滴下し、150 に加熱して2時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、テトラヒドロフラン (THF) 50 ml に溶解して、不溶物を 0.2 μm のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルターにて濾過した。その濾液をメタノール 500 ml 中に攪拌しながら滴下する再沈殿処理を、3 回行うことでポリマーを洗浄析出させた。

得られたポリマーを濾過し、十分にメタノールで洗浄した後乾燥させ、1.9 g の電荷輸送性ポリウレタン (XII-2) を得た。

電荷輸送性ポリウレタン (XII-2) の分子量分布を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) にて測定したところ、重量平均分子量 $M_w = 8.67 \times 10^4$ (スチレン換算) であり、数平均分子量 M_n と重量平均分子量 M_w との比 (M_w / M_n) = 1.44 であった。

【0191】

【化23】



【0192】

(合成例2)

下記化合物 (XIII-1) 2.0 g、クロロベンゼン 30 ml を 50 ml のフラスコに入れ、窒素気流下、攪拌溶解させた。次いで、フラスコ中に、ヘキサメチレンジイソシアネート 0.54 g をクロロベンゼン 10 ml に溶解させたものを、30 分かけて滴下し、150 に加熱して2時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、テトラヒドロフラン (THF) 50 ml に溶解して、不溶物を 0.2 μm のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルターにて濾過した。その濾液をメタノール 500 ml 中に攪拌しながら滴下する再沈殿処理を、3 回行うことでポリマーを洗浄析出させた。

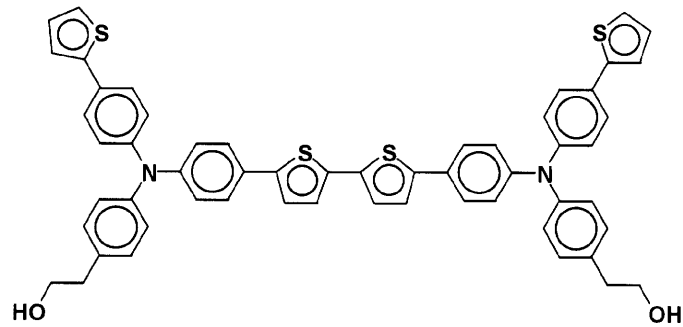
得られたポリマーを濾過し、十分にメタノールで洗浄した後乾燥させ、1.8 g の電荷輸送性ポリウレタン (XIII-2) を得た。

電荷輸送性ポリウレタン (XIII-2) の分子量分布を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) にて測定したところ、重量平均分子量 $M_w = 1.23 \times 10^5$ (スチレン換算) であり、数平均分子量 M_n と重量平均分子量 M_w との比 (M_w / M_n)

= 2.01であった。

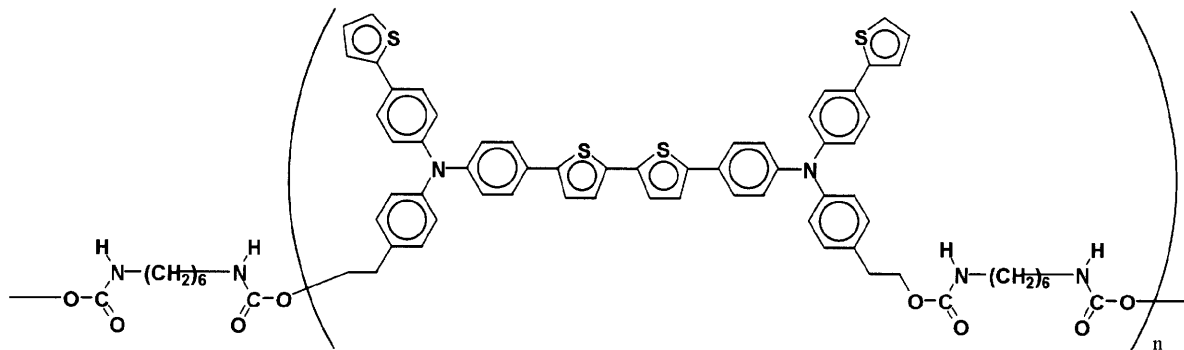
【0193】

【化24】



(XIII-1)

10



(XIII-2)

20

【0194】

(合成例3)

下記化合物(XIV-1)2.0g、クロロベンゼン30mlを50mlのフラスコに入れ、窒素気流下、攪拌溶解させた。次いで、フラスコ中に、ヘキサメチレンジイソシアネート0.54gをクロロベンゼン10mlに溶解させたものを、30分かけて滴下し、150℃に加熱して2時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、テトラヒドロフラン(THF)50mlに溶解して、不溶物を0.2μmのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)フィルターにて濾過した。その濾液をメタノール500ml中に攪拌しながら滴下する再沈殿処理を、3回行うことでポリマーを洗浄析出させた。

30

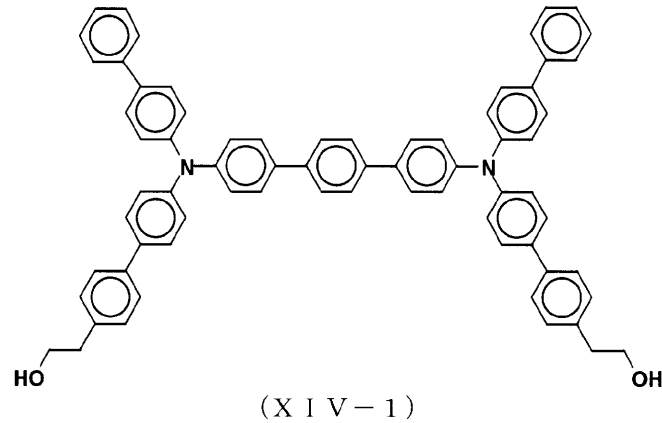
得られたポリマーを濾過し、十分にメタノールで洗浄した後乾燥させ、1.9gの電荷輸送性ポリウレタン(XIV-2)を得た。

電荷輸送性ポリウレタン(XIV-2)の分子量分布を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)にて測定したところ、重量平均分子量 $M_w = 1.17 \times 10^5$ (スチレン換算)であり、数平均分子量 M_n と重量平均分子量 M_w との比(M_w / M_n) = 1.51であった。

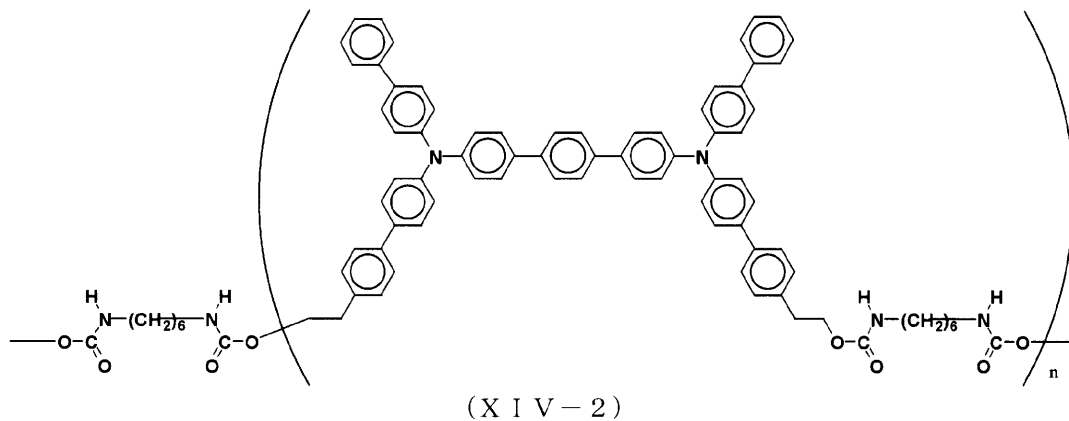
40

【0195】

【化 2 5】



10



20

【0196】

(合成例4)

下記化合物(XV-1) 2.0 g、クロロベンゼン 30 ml を 50 ml のフラスコに入れ、窒素気流下、攪拌溶解させた。次いで、フラスコ中に、ヘキサメチレンジイソシアネート 0.54 g をクロロベンゼン 10 ml に溶解させたものを、30 分かけて滴下し、150 に加熱して 2 時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、テトラヒドロフラン (THF) 50 ml に溶解して、不溶物を 0.2 μm のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルターにて濾過した。その濾液をメタノール 500 ml 中に攪拌しながら滴下する再沈殿処理を、3 回行うことでポリマーを洗浄析出させた。

30

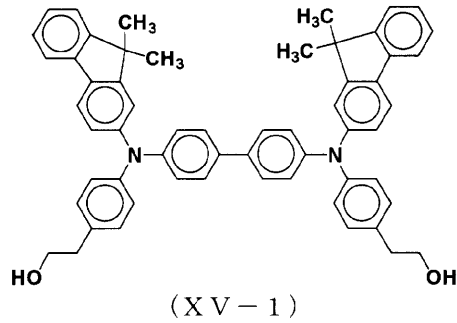
得られたポリマーを濾過し、十分にメタノールで洗浄した後乾燥させ、1.8 g の電荷輸送性ポリウレタン (XV-2) を得た。

電荷輸送性ポリウレタン (XV-2) の分子量分布を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) にて測定したところ、重量平均分子量 $M_w = 1.20 \times 10^5$ (スチレン換算) であり、数平均分子量 M_n と重量平均分子量 M_w との比 (M_w / M_n) = 2.2 であった。

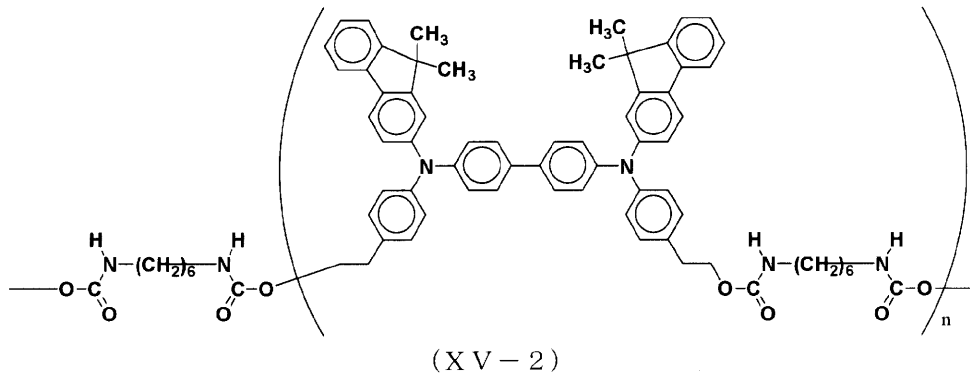
40

【0197】

【化 2 6】



10



20

6

【0198】

(合成例5)

下記化合物 (XVI-1) 2.0 g、クロロベンゼン 30 ml を 50 ml のフラスコに入れ、窒素気流下、攪拌溶解させた。次いで、フラスコ中に、ヘキサメチレンジイソシアネート 0.54 g をクロロベンゼン 10 ml に溶解させたものを、30 分かけて滴下し、150 に加熱して2時間攪拌した。その後、室温まで冷却し、テトラヒドロフラン (THF) 50 ml に溶解して、不溶物を 0.2 μm のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルターにて濾過した。その濾液をメタノール 500 ml 中に攪拌しながら滴下する再沈殿処理を、3 回行うことでポリマーを洗浄析出させた。

30

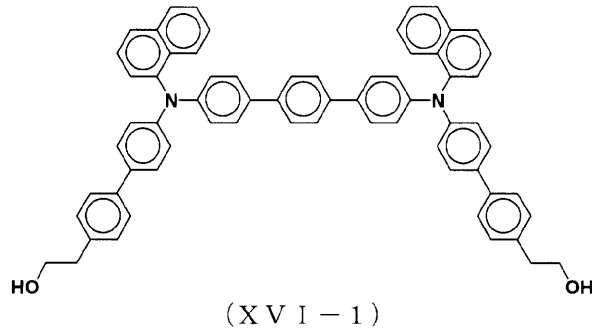
得られたポリマーを濾過し、十分にメタノールで洗浄した後乾燥させ、1.7 g の電荷輸送性ポリウレタン (XVI-2) を得た。

電荷輸送性ポリウレタン (XVI-2) の分子量分布を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) にて測定したところ、重量平均分子量 $M_w = 1.12 \times 10^5$ (スチレン換算) であり、数平均分子量 M_n と重量平均分子量 M_w との比 (M_w / M_n) = 1.9 であった。

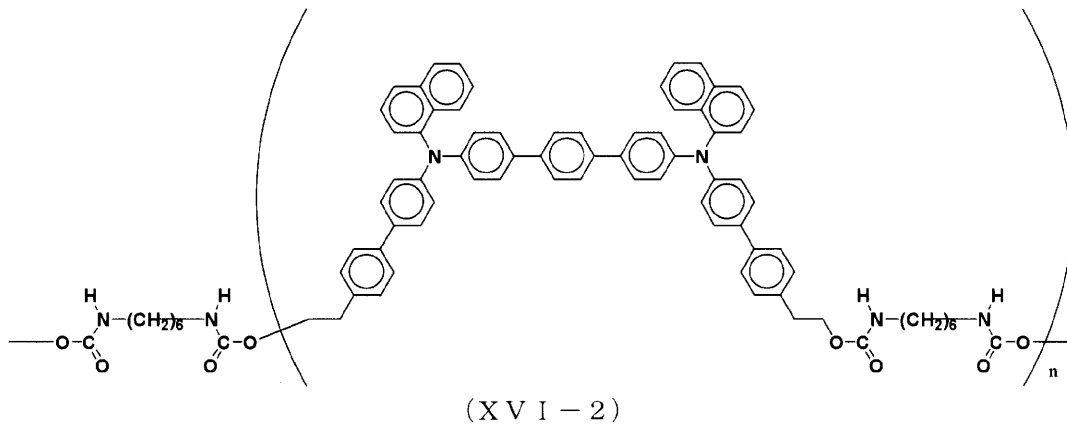
【0199】

40

【化 2 7】



10



20

【0200】

- 有機電界発光素子の作製 -

次に、上記のようにして合成した電荷輸送性ポリウレタンを使用し、以下のようにして有機電界発光素子を作製した。

【0201】

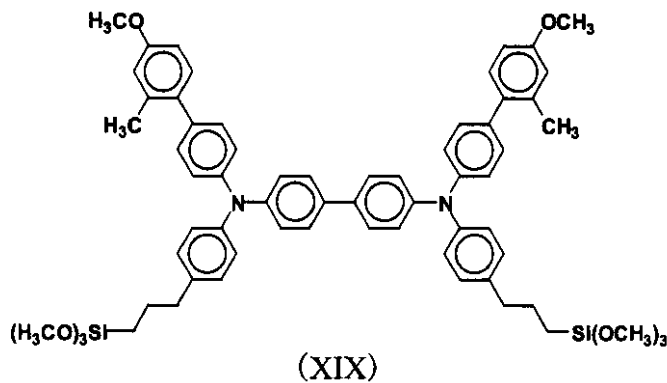
(実施例1)

バッファ層形成用の溶液として置換ケイ素基を有する電荷注入材料〔下記構造式(XIX)、イオン化ポテンシャル = 5.0 eV〕500 mg と塩酸(1 N) 2 mg をブタノール 1 ml に溶解して溶液を調製した。

30

【0202】

【化 2 8】



40

【0203】

また、透明電極付基板として、2 mm 幅の短冊型ITO電極をエッチングにより形成した基板(以下、「ITO電極付ガラス基板」と略す)を準備した。

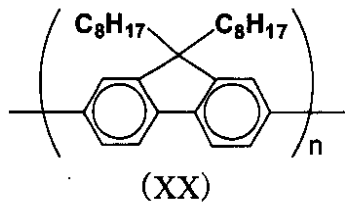
50

【0204】

次に、上記溶液を用いて、洗浄後乾燥させたITO電極付ガラス基板のITO電極が設けられた側の面上に、スピンコート法により塗布して、120℃で1時間加熱し硬化することにより十分乾燥させた後、膜厚10nmのバッファ層を形成した。

次に、発光材料として発光性高分子〔下記化合物(XX)、ポリフルオレン系、 M_w 10^5 〕を5重量%、及び電気特性及び発光特性をさらに改善する等の目的で正孔輸送性材料として前記電荷輸送性ポリウレタン〔化合物(XII-2) ($M_w = 8.67 \times 10^4$)〕を1重量%併せて溶解させたクロロベンゼン溶液を目開き0.1μmのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)フィルターで濾過して得られた溶液を、バッファ層上にスピンコート法により塗布して膜厚30nmの発光層を形成した。

【化29】



【0205】

形成された発光層を十分乾燥させた後、電子輸送性材料として電荷輸送性ポリウレタン〔化合物(XIII-2) ($M_w = 1.23 \times 10^5$)〕を5重量%溶解させたジクロロエタン溶液を目開き0.1μmのPTFEフィルターで濾過した後に、この溶液を発光層上にスピンコート法により塗布し、膜厚30nmの電子輸送層を形成した。

最後にMg-Ag合金を共蒸着により蒸着して、2mm幅、150nm厚の背面電極をITO電極と交差するように形成した。形成された有機EL素子の有効面積は0.04cm²であった。

【0206】

(実施例2)

実施例1と同様に洗浄したITO電極付ガラス基板上に、前記構造式(XIX)〔イオン化ポテンシャル=5.0eV〕で示される置換ケイ素基を有する電荷注入材料によりバッファ層を形成した後、正孔輸送性材料として前記電荷輸送性ポリウレタン〔化合物(XII-2) ($M_w = 8.67 \times 10^4$)〕を5重量%溶解させたクロロベンゼン溶液を目開き0.1μmのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)フィルターで濾過して得られた溶液を、バッファ層上にスピンコート法により塗布して膜厚30nmの正孔輸送層を形成した。

十分乾燥させた後、発光材料として発光性高分子〔前記化合物(XX)、ポリフルオレン系、 M_w 10^5 〕を5重量%溶解させたクロロベンゼン溶液を目開き0.1μmのPTFEフィルターで濾過して得られた溶液を、正孔輸送層上にスピンコート法により塗布して膜厚50nmの発光層を形成した。

【0207】

さらに電子輸送性材料として電荷輸送性ポリウレタン〔化合物(XIII-2) ($M_w = 1.23 \times 10^5$)〕を5重量%溶解させたジクロロエタン溶液を目開き0.1μmのPTFEフィルターで濾過して得られた溶液を、発光層上にスピンコート法により塗布し、膜厚30nmの電子輸送層を形成した。

最後にMg-Ag合金を共蒸着により蒸着して、2mm幅、150nm厚の背面電極をITO電極と交差するように形成した。形成された有機EL素子の有効面積は0.04cm²であった。

【0208】

(実施例3)

10

20

30

40

50

実施例 1 と同様に洗浄した I T O 電極付ガラス基板上に、前記構造式 (X I X) [イオン化ポテンシャル = 5 . 0 e V] で示される置換ケイ素基を有する電荷注入材料によりバッファ層を形成した後、正孔輸送性材料として前記電荷輸送性ポリウレタン [化合物 (X I I - 2) (M w = 8 . 6 7 × 1 0 ⁴)] を 5 重量 % 溶解させたクロロベンゼン溶液を目開き 0 . 1 μ m のポリテトラフルオロエチレン (P T F E) フィルターで濾過して得られた溶液を、バッファ層上にスピンコート法により塗布して膜厚 3 0 n m の正孔輸送層を形成した。

十分乾燥させた後、発光材料として発光性高分子 [前記化合物 (X X) 、ポリフルオレン系、M w 1 0 ⁵] を 5 重量 % 溶解させたクロロベンゼン溶液を目開き 0 . 1 μ m の P T F E フィルターで濾過して得られた溶液を、正孔輸送層上にスピンコート法により塗布して膜厚 5 0 n m の発光層を形成した。

最後に M g - A g 合金を共蒸着により蒸着して、2 m m 幅、1 5 0 n m 厚の背面電極を I T O 電極と交差するように形成した。形成された有機 E L 素子の有効面積は 0 . 0 4 c m ² であった。

【 0 2 0 9 】

(実施例 4)

実施例 1 と同様に洗浄した I T O 電極付ガラス基板上に、前記構造式 (X I X) [イオン化ポテンシャル = 5 . 0 e V] で示される置換ケイ素基を有する電荷注入材料によりバッファ層を形成した後、正孔輸送性材料として電荷輸送性ポリウレタン [化合物 (X I I - 2) (M w = 8 . 6 7 × 1 0 ⁴)] : 0 . 5 重量部と発光材料として発光性高分子 [化合物 (X X) 、ポリフルオレン系、M w 1 0 ⁵] : 0 . 1 重量部とを混合し、これらの混合物を 1 0 重量 % 溶解させたクロロベンゼン溶液を目開き 0 . 1 μ m のポリテトラフルオロエチレン (P T F E) フィルターで濾過することにより発光層形成用の溶液を準備した。

【 0 2 1 0 】

この溶液を用いて、バッファ層上にスピンコート法により塗布して膜厚 5 0 n m の電荷輸送能を持つ発光層を形成し、最後に M g - A g 合金を共蒸着により蒸着して、2 m m 幅、1 5 0 n m 厚の背面電極を I T O 電極と交差するように形成した。形成された有機 E L 素子の有効面積は 0 . 0 4 c m ² であった。

【 0 2 1 1 】

(実施例 5)

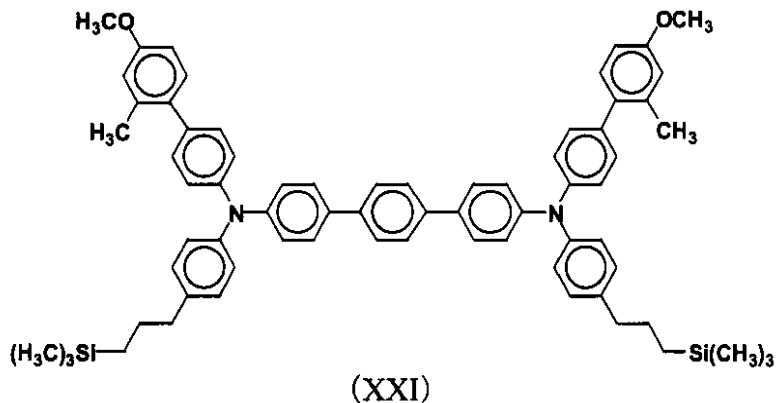
バッファ層形成用の置換ケイ素基を有する電荷注入材料として下記構造式 (X X I) 、 [イオン化ポテンシャル = 5 . 4 e V] に示す材料を用い、電荷輸送材料 5 0 0 m g と塩酸 (1 N) 2 m g をブタノール 1 m l に溶解して調製した溶液をスピンコート法により塗布して、1 2 0 ° で 1 時間加熱し硬化することにより十分乾燥させた後、膜厚 1 0 n m のバッファ層を形成した以外は、実施例 1 と同様にして有機 E L 素子を作製した。

10

20

30

【化 3 0】



10

【 0 2 1 2】

(実施例 6)

バッファ層形成用の置換ケイ素基を有する電荷注入材料として前記構造式 (XXI)、〔イオン化ポテンシャル = 5.4 eV〕に示す材料を用い、電荷輸送材料 500 mg と塩酸 (1 N) 2 mg をブタノール 1 ml に溶解して調製した溶液をスピンコート法により塗布して、120℃で1時間加熱し硬化することにより十分乾燥させた後、膜厚 10 nm のバッファ層を形成した以外は、実施例 2 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

20

【 0 2 1 3】

(実施例 7)

バッファ層形成用の置換ケイ素基を有する電荷注入材料として前記構造式 (XXI)、〔イオン化ポテンシャル = 5.4 eV〕に示す材料を用い、電荷輸送材料 500 mg と塩酸 (1 N) 2 mg をブタノール 1 ml に溶解して調製した溶液をスピンコート法により塗布して、120℃で1時間加熱し硬化することにより十分乾燥させた後、膜厚 10 nm のバッファ層を形成した以外は、実施例 3 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

30

【 0 2 1 4】

(実施例 8)

バッファ層形成用の加水分解性基を含む置換ケイ素基を有する電荷注入材料として前記構造式 (XXI)、〔イオン化ポテンシャル = 5.4 eV〕に示す材料を用い、電荷輸送材料 500 mg と塩酸 (1 N) 2 mg をブタノール 1 ml に溶解して調製した溶液をスピンコート法により塗布して、120℃で1時間加熱し硬化することにより十分乾燥させた後、膜厚 10 nm のバッファ層を形成した以外は、実施例 4 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

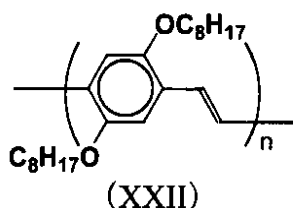
【 0 2 1 5】

(実施例 9)

発光材料として発光性高分子〔下記化合物 (XXII)、ポリパラフェニレンビニレン (PPV) 系、 $M_w = 10^5$ 〕を 5 重量% 溶解させたクロロベンゼン溶液を目開き 0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルターで濾過して得られた溶液を、バッファ層上にスピンコート法により塗布して膜厚 30 nm の発光層を形成した以外は、実施例 1 と同様にして有機 EL 素子を作製した。

40

【化 3 1】



【 0 2 1 6 】

10

(実施例 1 0)

発光材料として発光性高分子〔化合物 (X X I I)、P P V系、 $M_w = 1.0 \times 10^5$ 〕を5重量%溶解させたクロロベンゼン溶液を目開き0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン (P T F E) フィルターで濾過して得られた溶液を、正孔輸送層上にスピンコート法により塗布して膜厚30 nmの発光層を形成した以外は、実施例2と同様にして有機E L素子を作製した。

【 0 2 1 7 】

(実施例 1 1)

発光材料として発光性高分子〔化合物 (X X I I)、P P V系、 $M_w = 1.0 \times 10^5$ 〕を5重量%溶解させたクロロベンゼン溶液を目開き0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン (P T F E) フィルターで濾過して得られた溶液を、正孔輸送層上にスピンコート法により塗布して膜厚30 nmの発光層を形成した以外は、実施例3と同様にして有機E L素子を作製した。

20

【 0 2 1 8 】

(実施例 1 2)

正孔輸送性材料として電荷輸送性ポリウレタン〔化合物 (X I I - 2) ($M_w = 8.67 \times 10^4$)〕: 0.5重量部と発光材料として発光性高分子 (X X I I)、P P V系、 $M_w = 1.0 \times 10^5$: 0.1重量部とを混合し、これらの混合物を10重量%溶解させたクロロベンゼン溶液を目開き0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン (P T F E) フィルターで濾過することにより発光層形成用の溶液を調整した。

30

【 0 2 1 9 】

この溶液を用いて、バッファ層上にスピンコート法により塗布して膜厚50 nmの電荷輸送能を持つ発光層を形成した以外は、実施例4と同様にして有機E L素子を作製した。

【 0 2 2 0 】

(実施例 1 3)

バッファ層形成用の置換ケイ素基を有する電荷輸送材料として前記構造式 (X X I)、〔イオン化ポテンシャル = 5.4 eV〕に示す材料を用い、電荷輸送材料500 mgと塩酸 (1 N) 2 mgをブタノール1 mlに溶解して調製した溶液をスピンコート法により塗布して、120℃で1時間加熱し硬化することにより十分乾燥させた後、膜厚10 nmのバッファ層を形成した以外は、実施例11と同様にして有機E L素子を作製した。

40

【 0 2 2 1 】

(実施例 1 4)

正孔輸送性材料として前記電荷輸送性ポリウレタン〔化合物 (X I V - 2) ($M_w = 1.17 \times 10^5$)〕を5重量%溶解させたクロロベンゼン溶液を目開き0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン (P T F E) フィルターで濾過して得られた溶液を、バッファ層上にスピンコート法により塗布して膜厚30 nmの正孔輸送層を形成した以外は、実施例11と同様にして有機E L素子を作製した。

【 0 2 2 2 】

(実施例 1 5)

実施例1と同様に洗浄したI T O電極付ガラス基板上に、前記構造式 (X X I) 〔イオ

50

ン化ポテンシャル = 5.4 eV] で示される置換ケイ素基を有する電荷輸送材料によりバッファ層を形成した後、正孔輸送性材料として前記電荷輸送性ポリウレタン〔化合物 (XII-2) ($M_w = 8.67 \times 10^4$) 〕を5重量%溶解させたクロロベンゼン溶液を目開き $0.1 \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルターで濾過して得られた溶液を、バッファ層上にスピンコート法により塗布して膜厚 30 nm の正孔輸送層を形成した。

十分乾燥させた後、十分乾燥させた後、発光材料として昇華精製した Alq_3 (化合物 (IX-1)) をタングステンボードに入れ、真空蒸着法により蒸着して、正孔輸送層上に膜厚 50 nm の発光層を形成した。この時の真空度は 10^{-5} Torr 、ポート温度は 300°C であった。

最後に Mg-Ag 合金を共蒸着により蒸着して、 2 mm 幅、 150 nm 厚の背面電極をITO電極と交差するように形成した。形成された有機EL素子の有効面積は 0.04 cm^2 であった。

【0223】

(実施例16)

バッファ層形成用の置換ケイ素基を有する電荷輸送材料として前記構造式 (XXI)、〔イオン化ポテンシャル = 5.4 eV 〕に示す材料を用い、電荷輸送材料 500 mg と塩酸 (1 N) 2 mg をブタノール 1 mL に溶解して調製した溶液をスピンコート法により塗布して、 120°C で1時間加熱し硬化することにより十分乾燥させた後、膜厚 10 nm のバッファ層を形成した以外は、実施例14と同様にして有機EL素子を作製した。

【0224】

(実施例17)

正孔輸送性材料として前記電荷輸送性ポリウレタン〔化合物 (XV-2) ($M_w = 1.20 \times 10^5$) 〕を5重量%溶解させたクロロベンゼン溶液を目開き $0.1 \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルターで濾過して得られた溶液を、バッファ層上にスピンコート法により塗布して膜厚 30 nm の正孔輸送層を形成した以外は、実施例11と同様にして有機EL素子を作製した。

【0225】

(実施例18)

正孔輸送性材料として前記電荷輸送性ポリウレタン〔化合物 (XVI-2) ($M_w = 1.12 \times 10^5$) 〕を5重量%溶解させたクロロベンゼン溶液を目開き $0.1 \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルターで濾過して得られた溶液を、バッファ層上にスピンコート法により塗布して膜厚 30 nm の正孔輸送層を形成した以外は、実施例11と同様にして有機EL素子を作製した。

【0226】

(実施例19)

バッファ層形成用の置換ケイ素基を有する電荷注入材料として下記構造式 (XXIII)、〔イオン化ポテンシャル = 5.1 eV 〕に示す材料を用い、電荷輸送材料 500 mg と塩酸 (1 N) 2 mg をブタノール 1 mL に溶解して調製した溶液をスピンコート法により塗布して、 120°C で1時間加熱し硬化することにより十分乾燥させた後、膜厚 10 nm のバッファ層を形成した以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。

【0227】

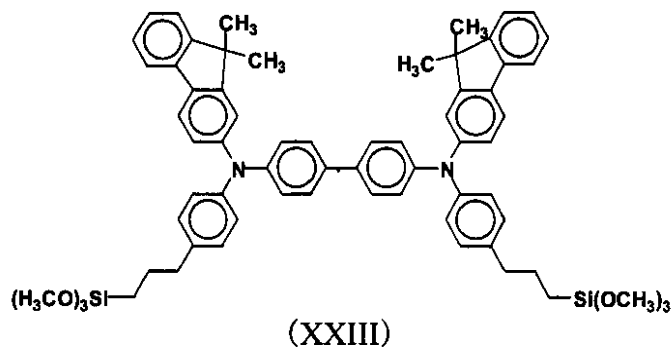
10

20

30

40

【化 3 2】



10

【 0 2 2 8 】

(比較例 1)

I T O 電極付ガラス基板の I T O 電極が設けられた側の面上に、置換ケイ素基を有する電荷輸送材料を用いてバッファ層を形成することなく直接発光層からの形成を行った以外は、実施例 1 と同様にして有機 E L 素子を作製した。

【 0 2 2 9 】

(比較例 2)

I T O 電極付ガラス基板の I T O 電極が設けられた側の面上に、置換ケイ素基を有する電荷輸送材料を用いてバッファ層を形成することなく直接正孔輸送層からの形成を行った以外は、実施例 2 と同様にして有機 E L 素子を作製した。

20

【 0 2 3 0 】

(比較例 3)

I T O 電極付ガラス基板の I T O 電極が設けられた側の面上に、置換ケイ素基を有する電荷輸送材料を用いてバッファ層を形成することなく直接正孔輸送層からの形成を行った以外は、実施例 3 と同様にして有機 E L 素子を作製した。

【 0 2 3 1 】

(比較例 4)

I T O 電極付ガラス基板の I T O 電極が設けられた側の面上に、置換ケイ素基を有する電荷輸送材料を用いてバッファ層を形成することなく直接発光層からの形成を行った以外は、実施例 4 と同様にして有機 E L 素子を作製した。

30

【 0 2 3 2 】

(比較例 5)

I T O 電極付ガラス基板の I T O 電極が設けられた側の面上に、置換ケイ素基を有する電荷輸送材料を用いてバッファ層を形成することなく直接正孔輸送層からの形成を行った以外は、実施例 1 1 と同様にして有機 E L 素子を作製した。

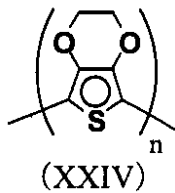
【 0 2 3 3 】

(比較例 6)

バッファ層形成用の電荷注入材料として、バイترون (B a y t r o n) P (P E D O T ・ P S S 、 バイエル株式会社製：ポリエチレンジオキサジチオフェン〔下記化合物 (X X I V) 、 イオン化ポテンシャル = 5 . 1 乃至 5 . 2 e V 〕とポリスチレンスルホン酸とを含む混合水分散液)を用い、この溶液を洗浄後乾燥させた I T O 電極付ガラス基板の I T O 電極が設けられた側の面上に、スピンコート法により塗布して、200 で 10 分加熱し硬化することにより十分乾燥させた後、膜厚 10 n m のバッファ層を形成した以外は、実施例 3 と同様にして有機 E L 素子を作製した。

40

【化 3 3】



【 0 2 3 4 】

10

(比較例 7)

バッファ層形成用の電荷注入材料として、バイトロン (Baytron) P (PEDOT・PSS、バイエル株式会社製：ポリエチレンジオキサイドチオフェン〔前記化合物 (XXIV)〕、イオン化ポテンシャル = 5.1 乃至 5.2 eV) とポリスチレンスルホン酸とを含む混合水分散液) を用い、この溶液を洗浄後乾燥させたITO電極付ガラス基板のITO電極が設けられた側の面上に、スピンコート法により塗布して、200℃で10分加熱し硬化することにより十分乾燥させた後、膜厚10nmのバッファ層を形成した以外は、実施例11と同様にして有機EL素子を作製した。

【 0 2 3 5 】

20

(比較例 8)

バッファ層形成用の電荷注入材料として、低分子系注入材料：スターバースト系〔前記化合物 (VII-5)、MTDATA (4, 4', 4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン)、イオン化ポテンシャル = 5.1 eV〕を5重量%溶解させたクロロベンゼン溶液を目開き0.1μmのPTFEフィルターで濾過することにより調整した溶液を用い、この溶液を洗浄後乾燥させたITO電極付ガラス基板のITO電極が設けられた側の面上に、スピンコート法により塗布して十分乾燥させた後、膜厚10nmのバッファ層を形成した以外は、実施例3と同様にして有機EL素子を作製した。

【 0 2 3 6 】

30

(比較例 9)

バッファ層形成用の電荷注入材料として、低分子系注入材料：スターバースト系〔前記化合物 (VII-5)、MTDATA、イオン化ポテンシャル = 5.1 eV〕を5重量%溶解させたクロロベンゼン溶液を目開き0.1μmのPTFEフィルターで濾過することにより調整した溶液を用い、この溶液を洗浄後乾燥させたITO電極付ガラス基板のITO電極が設けられた側の面上に、スピンコート法により塗布して十分乾燥させた後、膜厚10nmのバッファ層を形成した以外は、実施例11と同様にして有機EL素子を作製した。

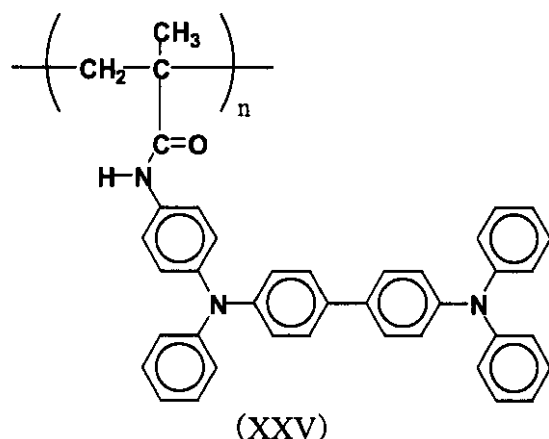
【 0 2 3 7 】

40

(比較例 10)

正孔輸送性材料として電荷輸送性ポリウレタン〔化合物 (XII-2)〕の代わりに、ビニル骨格を有する電荷輸送性高分子〔下記化合物 (XXV)、 $M_w = 5.46 \times 10^4$ (スチレン換算)〕を用いた以外は、実施例3と同様にして素子を作製した。

【化 3 4】



10

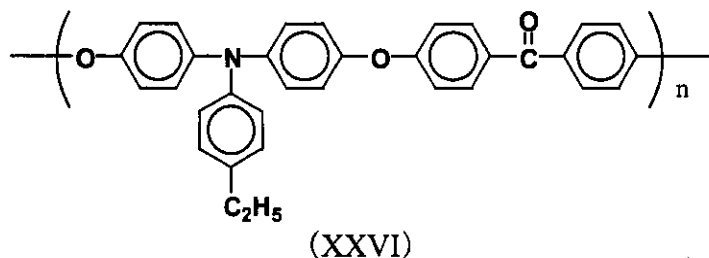
【 0 2 3 8】

(比較例 1 1)

正孔輸送性材料として電荷輸送性ポリウレタン〔化合物 (X I I - 2)〕の代わりに、ポリカーボネート骨格を有する電荷輸送性高分子〔下記化合物 (X X V I)、 $M_w = 7.83 \times 10^4$ (スチレン換算)〕を用いた以外は、実施例 3 と同様に素子を作製した。

20

【化 3 5】



30

【 0 2 3 9】

(比較例 1 2)

正孔輸送性材料として電荷輸送性ポリウレタン〔化合物 (X I I - 2)〕の代わりに、ビニル骨格を有する電荷輸送性高分子〔前記化合物 (X X V)、 $M_w = 5.46 \times 10^4$ (スチレン換算)〕を用いた以外は、実施例 1 1 と同様に素子を作製した。

40

【 0 2 4 0】

(比較例 1 3)

正孔輸送性材料として電荷輸送性ポリウレタン〔化合物 (X I I - 2)〕の代わりに、ポリカーボネート骨格を有する電荷輸送性高分子〔前記化合物 (X X V I)、 $M_w = 7.83 \times 10^4$ (スチレン換算)〕を用いた以外は、実施例 1 1 と同様に素子を作製した。

【 0 2 4 1】

- 評価 -

以上のように作製した有機 E L 素子を、真空中 ($133.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ (10^{-5} Torr)) で I T O 電極側をプラス、M g - A g 背面電極をマイナスとして直流電圧を印加して発光させた際の立ち上がり電圧 (駆動電圧)、最高輝度、及び、最高輝度時の駆

50

動電流密度を評価した。それらの結果を表 3 に示す。

また、乾燥窒素中で有機 EL 素子の素子寿命の測定を行った。素子寿命の評価は、初期輝度が 50 cd/m^2 となるように電流値を設定し、定電流駆動により輝度が初期値から半減するまでの時間を素子寿命 (hour) とした。この時の素子寿命も表 3 に示す。

【 0 2 4 2 】

【 表 3 】

	立ち上がり電圧 (V)	最高輝度 (cd/m^2)	駆動電流密度 (mA/cm^2)	素子寿命 (hour)
実施例1	2.8	8,220	270	48
実施例2	2.5	12,300	320	65
実施例3	2.3	12,000	310	60
実施例4	3.1	5,600	290	44
実施例5	2.4	9,500	280	45
実施例6	2.0	12,000	325	59
実施例7	1.9	11,400	280	61
実施例8	3.7	7,400	230	39
実施例9	2.2	11,500	315	45
実施例10	2.0	13,400	340	60
実施例11	1.9	11,500	320	57
実施例12	3.6	6,400	380	43
実施例13	2.0	11,400	290	68
実施例14	1.9	12,300	300	48
実施例15	2.0	10,400	305	47
実施例16	2.0	11,000	305	51
実施例17	2.1	10,000	290	55
実施例18	1.9	12,500	295	53
実施例19	1.8	13,000	300	58
比較例1	5.5	5,900	180	29
比較例2	6.1	4,200	140	21
比較例3	5.7	3,630	170	15
比較例4	4.5	4,000	150	19
比較例5	4.8	5,600	80	25
比較例6	2.3	10,020	310	39
比較例7	2.4	9,200	300	40
比較例8	2.8	7,700	290	25
比較例9	2.9	8,400	315	23
比較例10	2.8	4,700	300	38
比較例11	2.9	4,400	255	25
比較例12	2.5	6,000	300	20
比較例13	2.9	5,400	270	24

【 0 2 4 3 】

表 3 からわかるように、実施例 1 乃至 19 に示す有機 EL 素子は、電荷注入材料が加水分解性基を含む置換ケイ素基を有することを特徴とする材料より構成され、硬化して隣接層にブリードせず陽極 (ITO 電極) との密着性に優れかつ電荷注入性に優れたバッファ層を形成することにより電荷の注入性や電荷バランスが改善され、バッファ層を設けなかった比較例 1 乃至 5 の有機 EL 素子よりもより安定的で高輝度、高効率な特性を示すことがわかった。

【 0 2 4 4 】

また、実施例 3 及び 11 と、比較例 6 乃至 9 との比較からわかるように、ブリードの原因となる低分子成分を含有する可能性のあるバッファ層に置き換えた場合においても、バ

ッファ層として本実施の形態で用いられる電荷注入材料を用いた実施例 3 及び 11の方が、素子寿命が優れていることがわかった。

【0245】

さらに、実施例 3 及び 11 と、比較例 10 乃至 13 とのとの比較からわかるように、本実施の形態で用いられる電荷輸送性ポリウレタンを用いた実施例 3 及び 11の方が、より素子寿命や発光輝度が優れていることがわかった。これは、バッファ層との密着性や電荷輸送性が本実施の形態における電荷輸送性ポリウレタンの向上しているためと考えられる。

【0246】

加えて、いずれの実施例においても成膜時のピンホールや剥離欠陥も発生しないことがわかった。また、その作製に際してスピンコーティング法やディップ法等を用いて良好な薄膜を形成することができるため、ピンホール等の不良も少なく、大面積化容易であり、優れた耐久性と発光特性とを得ることができることがわかった。

【図面の簡単な説明】

【0247】

【図 1】本実施の形態に係る表示装置の層構成の一例を示す模式的断面図である。

【図 2】本実施の形態に係る表示装置の層構成の一例を示す模式的断面図である。

【図 3】本実施の形態に係る表示装置の層構成の一例を示す模式的断面図である。

【図 4】本実施の形態に係る表示装置の層構成の一例を示す模式的断面図である。

【符号の説明】

【0248】

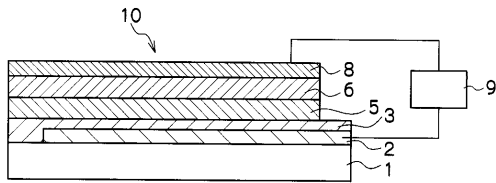
- 1 透明絶縁体基板
- 2 透明電極
- 3 バッファ層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 電子輸送層
- 7 電荷輸送能を持つ発光層
- 8 背面電極
- 9 電圧印加装置
- 10 有機電界発光素子

10

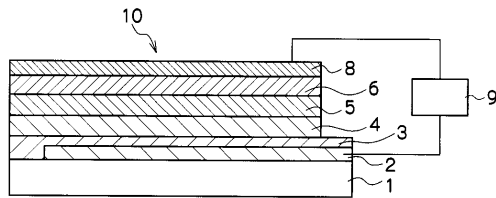
20

30

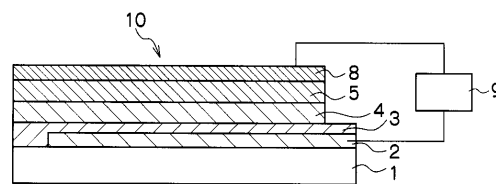
【図 1】



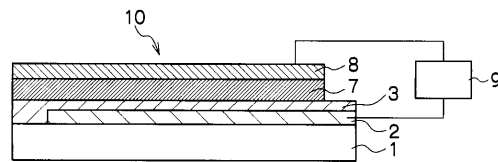
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 佐藤 克洋
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 真下 清和
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 阿形 岳
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 石井 徹
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 今井 彰
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 尾崎 忠義
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 廣瀬 英一
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 米山 博人
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 関 三枝子
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 西野 洋平
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 堀場 幸治
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 CC02 CC21 CC42 CC45 DD53 DD62 DD71 DD73
DD74 DD76 DD79
4J034 BA02 CA04 CB03 CB07 CC12 CC28 CC39 CC69 CD01 HA01
HA07 HC03 RA14 RA16

专利名称(译)	有机电致发光器件和显示器件		
公开(公告)号	JP2008305995A	公开(公告)日	2008-12-18
申请号	JP2007151982	申请日	2007-06-07
[标]申请(专利权)人(译)	富士施乐株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士施乐株式会社		
[标]发明人	奥田大輔 佐藤克洋 真下清和 阿形岳 石井徹 今井彰 尾崎忠義 廣瀬英一 米山博人 関三枝子 西野洋平 堀場幸治		
发明人	奥田 大輔 佐藤 克洋 真下 清和 阿形 岳 石井 徹 今井 彰 尾崎 忠義 廣瀬 英一 米山 博人 関 三枝子 西野 洋平 堀場 幸治		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C08G18/38		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/22.B H05B33/14.B C09K11/06.690 C08G18/38.Z C08G18/38.019 C08G18/78.050		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC21 3K107/CC42 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD62 3K107/DD71 3K107/DD73 3K107/DD74 3K107/DD76 3K107/DD79 4J034/BA02 4J034/CA04 4J034/CB03 4J034/CB07 4J034/CC12 4J034/CC28 4J034/CC39 4J034/CC69 4J034/CD01 4J034/HA01 4J034/HA07 4J034/HC03 4J034/RA14 4J034/RA16		
代理人(译)	中岛敦 福田浩		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种有机电致发光器件，该器件具有高亮度，优异的稳定性和耐用性，能够具有大面积，易于制造，不易引起制造缺陷并且随着时间的推移几乎没有元件性能劣化。提供元素。解决方案：有机化合物层由两层或更多层组成，包括至少一个缓冲层和一个发光层，至少一个有机化合物层包含至少一种电荷传输聚氨酯，并且该缓冲层与阳极接触。以及一种有机电致发光器件，其包含通过使用至少一种具有取代的硅基的电荷注入材料形成的交联化合物。[选择图]无

