

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-176326

(P2011-176326A)

(43) 公開日 平成23年9月8日(2011.9.8)

(51) Int.Cl.	F 1		テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22	D	3K107
C09K 11/06 (2006.01)	H05B 33/14	A	4C048
C08G 65/22 (2006.01)	C09K 11/06	690	4C063
C08F 216/16 (2006.01)	C08G 65/22		4F071
C08J 5/18 (2006.01)	C08F 216/16		4H006

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 99 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-63551 (P2011-63551)	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都港区芝4丁目14番1号
(22) 出願日	平成23年3月23日 (2011.3.23)	(74) 代理人	100086911 弁理士 重野 剛
(62) 分割の表示	特願2011-13831 (P2011-13831) の分割	(72) 発明者	岡部 一毅 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
原出願日	平成20年3月6日 (2008.3.6)	(72) 発明者	緒方 朋行 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
(31) 優先権主張番号	特願2007-57363 (P2007-57363)		
(32) 優先日	平成19年3月7日 (2007.3.7)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機デバイス用組成物、高分子膜および有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】有機電界発光素子などの有機デバイスにおいて、駆動安定性の高いデバイスを得るために有用な有機デバイス用組成物と、この組成物を用いた駆動安定性の高い有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】2種以上の架橋性化合物を含有する有機デバイス用組成物であって、該架橋性化合物のうち、少なくとも2種は、架橋基の数が異なることを特徴とする有機デバイス用組成物。この有機デバイス用組成物を成膜後、該架橋性化合物を重合させて得られる高分子膜。基板上に、陽極および陰極と、該陽極および陰極の間に配置された有機層とを有する有機電界発光素子において、該有機層の少なくとも1層が、この有機デバイス用組成物を成膜後、架橋性化合物を重合させて得られる層である有機電界発光素子。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

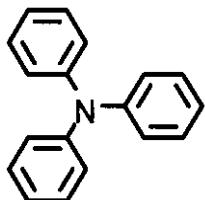
【請求項 1】

2種以上の架橋性化合物を含有する有機デバイス用組成物であって、該架橋性化合物のうち、少なくとも2種は、架橋基の数が異なり、少なくとも2種の架橋基の数が異なる架橋性化合物が、正孔輸送部位を有し、单一の分子量を有する化合物、および、正孔輸送部位を有し、繰り返し単位を有する重合体であることを特徴とする、有機デバイス用組成物。

【請求項 2】

架橋性化合物が、下記式で表される部分構造を有する化合物であることを特徴とする、
請求項1に記載の有機デバイス用組成物。 10

【化1】



【請求項 3】

有機電界発光素子用であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の有機デバイス用組成物。 20

【請求項 4】

請求項1又は2に記載の有機デバイス用組成物を成膜後、該架橋性化合物を重合させて得られることを特徴とする、高分子膜。

【請求項 5】

基板上に、陽極および陰極と、該陽極および陰極の間に配置された有機層とを有する有機電界発光素子において、該有機層の少なくとも1層が、請求項3に記載の有機デバイス用組成物を成膜後、該架橋性化合物を重合させて得られる層であることを特徴とする、有機電界発光素子。 30

【請求項 6】

該有機層として、正孔輸送層および発光層を含み、該正孔輸送層が、請求項3に記載の有機デバイス用組成物を成膜後、該架橋性化合物を重合させて得られる層であり、

該発光層が、湿式成膜法により形成された、分子量10000以下の低分子系発光材料を含有する層であることを特徴とする、請求項5に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電界発光素子などの有機デバイスの有機層を形成するために用いられる、有機デバイス用組成物に関する。 40

本発明はまた、この有機デバイス用組成物よりなる高分子膜と、この有機デバイス用組成物を用いて形成された有機層を有する、駆動安定性の高い有機電界発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、有機薄膜を用いた電界発光素子（有機電界発光素子）の開発が行われている。有機電界発光素子における有機薄膜の形成方法としては、真空蒸着法と湿式成膜法が挙げられる。

【0003】

このうち、真空蒸着法は積層化が可能であるため、陽極および／または陰極からの電荷 50

注入の改善、励起子の発光層封じ込めが容易であるという利点を有する。

【0004】

一方、湿式成膜法は真空プロセスが要らず、大面積化が容易で、1つの層（塗布液）に様々な機能をもった複数の材料を混合して入れることが容易である等の利点がある。

しかしながら、湿式成膜法は積層化が困難であるため、真空蒸着法による素子に比べて駆動安定性に劣り、一部を除いて実用レベルに至っていないのが現状である。

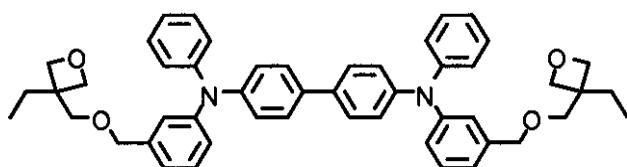
湿式成膜法での積層化の方法として、有機溶媒に不溶な高分子と水系溶媒を用いて一層目を成膜し、その上に有機溶媒を用いて二層目を成膜することが行われているが、三層以上の積層化は困難であった。

【0005】

上記問題を解決するために、特許文献1には、下記のような架橋基を有する化合物を塗布後に重合反応させて不溶化された膜を用いる方法が記載されている。

【0006】

【化1】



10

20

【0007】

しかしながら、上記の方法では、駆動安定性が高い有機電界発光素子は得られていなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2004-199935号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、有機電界発光素子などの有機デバイスにおいて、駆動安定性の高いデバイスを得るために有用な組成物を提供することを課題とする。

本発明はまた、この有機デバイス用組成物を用いた、駆動安定性の高い有機電界発光素子を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らが鋭意検討した結果、架橋基の数が異なる2種以上の架橋性化合物を併用することにより、上記課題が解決できることがわかり、本発明に到達した。

【0011】

すなわち、本発明は、

2種以上の架橋性化合物を含有する有機デバイス用組成物であって、該架橋性化合物のうち、少なくとも2種は、架橋基の数が異なり、少なくとも2種の架橋基の数が異なる架橋性化合物が、正孔輸送部位を有し、単一の分子量を有する化合物、および、正孔輸送部位を有し、繰り返し単位を有する重合体であることを特徴とする有機デバイス用組成物、

該有機デバイス用組成物を成膜後、該架橋性化合物を重合させて得られることを特徴とする高分子膜、

ならびに

基板上に、陽極および陰極と、該陽極および陰極の間に配置された有機層とを有する有機電界発光素子において、該有機層の少なくとも1層が、該有機デバイス用組成物を成膜後、該架橋性化合物を重合させて得られる層であることを特徴とする有機電界発光素子、

30

40

50

に存する。

【発明の効果】

【0012】

本発明の有機デバイス用組成物によれば、安定性の高い高分子膜を得ることができるために、本発明の有機デバイス用組成物を成膜後、該架橋性化合物を重合させて得られる層を有する有機電界発光素子は、駆動安定性が高い。

従って、本発明の有機デバイス用組成物を用いて形成された層を有する有機電界発光素子は、フラットパネル・ディスプレイ（例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ）や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用を考えら、その技術的価値は高いものである。10

また、本発明の有機デバイス用組成物は、安定性の高い高分子膜を得ることができることから、有機電界発光素子に限らず、その他、電子写真感光体、光電変換素子、有機太陽電池、有機整流素子等の有機デバイスにも有效地に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の有機電界発光素子の構造の一例を模式的に示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下に本発明の有機デバイス用組成物、高分子膜、および有機電界発光素子の実施の形態を詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、本発明はその要旨を超えない限り、これら的内容に特定されない。20

【0015】

なお、本発明において「有機デバイス」とは、外部から供給されたエネルギーを、他のエネルギーおよび／または有効な仕事に変換する機能をもつ構造体であり、主たる機能を発現する部分が有機物により構成されてなるものをいう。

有機デバイスの例としては、有機電界発光素子、有機トランジスタ、有機太陽電池、有機発光トランジスタ、有機磁性デバイス、有機ダイオード、電子写真感光体、有機整流素子、有機アクチュエーター（モーター等）、有機センサー（圧力、温度、湿度センサー等）等が挙げられる。30

本発明の有機デバイス用組成物は、安定性の高い高分子膜を得ることができることから、これらの有機デバイスに有效地に適用することができる。本発明の有機デバイス用組成物は、特に有機電界発光素子に適用されることが好ましい。

【0016】

[1] 有機デバイス用組成物

本発明の有機デバイス用組成物は、2種以上の架橋性化合物を含有する有機デバイス用組成物であって、該架橋性化合物のうち、少なくとも2種は、架橋基の数が異なることを特徴とするものであって、特に、有機電界発光素子用組成物として使用されることが好ましい。

【0017】

従来、本発明のような架橋性化合物を重合させて得られる膜を有機層として使用する有機デバイスの場合、前述の通り、駆動安定性が高い有機デバイスが得られていなかった。

本発明者らの検討によると、これは、架橋性化合物を1種類しか用いていないため、架橋基数の制御ができない、重合後、未反応の架橋基が多く残存し、この未反応の架橋基が駆動安定性低下の原因となっているものと考えられた。

そこで、本発明では、架橋基の数が異なる架橋性化合物を2種以上用いることにより、架橋基の数を制御することを試みたところ、駆動安定性の向上を図ることができた。これは架橋基の数の制御によって、未反応架橋基の数を減らすことができたためであると推測される。

【0018】

10

20

30

40

50

本発明の有機デバイス用組成物は、2種以上の架橋性化合物を含有するが、通常は架橋性化合物を10種以下、好ましくは5種以下、さらに好ましくは3種以下、特に好ましくは2種含有している。この架橋性化合物のうち、少なくとも2種は、架橋基の数が異なる化合物であることを特徴とする。

【0019】

本発明の有機デバイス用組成物は、通常、架橋性化合物と、溶媒と、必要に応じて添加される各種の添加剤とを含む。

【0020】

[架橋性化合物]

本発明における架橋性化合物とは、架橋基を1以上有する化合物である。また、架橋性化合物の例としては、架橋基を有するモノマー（単一の分子量を有する化合物）、架橋基を有するオリゴマー（繰り返し単位を有する低分子量重合体）、または架橋基を有するポリマー（繰り返し単位を有する高分子量重合体）が挙げられる。10

即ち、本発明の有機デバイス用組成物は、架橋性化合物として、下記(1)～(3)を含む場合がある。

- (1) 単一の分子量を有する化合物（モノマー）を2種以上含む
- (2) 繰り返し単位を有する重合体（オリゴマーおよび／またはポリマー）を2種以上含む
- (3) 単一の分子量を有する化合物（モノマー）の1種以上と繰り返し単位を有する重合体（オリゴマーおよび／またはポリマー）の1種以上とを含む

【0021】

架橋性化合物としては、高純度化が容易な点、安定した性能を得られる点で、単一の分子量を有する化合物が好ましく、また、成膜性が優れる点で、オリゴマー・やポリマーのような繰り返し単位を有する重合体であることが好ましい。20

【0022】

なお、本発明の有機デバイス用組成物に含まれる架橋性化合物は、単一の分子量を有する化合物であっても繰り返し単位を有する重合体であっても、正孔輸送部位を有する架橋性化合物であることが好ましい。

【0023】

上記(1)～(3)のいずれの態様においても、本発明の有機デバイス用組成物中に含まれる架橋性化合物が、架橋基を2個以上有する場合、架橋性化合物中に複数ある架橋基は互いに同一であってもよく、異なるものであってもよい。30

また、有機デバイス用組成物中に含まれる2種以上の架橋性化合物についても、各々の架橋性化合物が有する架橋基は同一であっても異なるものであってもよい。

【0024】

{架橋性化合物として、単一の分子量を有する化合物を含む有機デバイス用組成物}

本発明において、単一の分子量を有する化合物とは、繰り返し単位を有する重合体のように分子量分布を持たない化合物であり、化合物の構造から一義的に分子量が特定できるものをいう。

【0025】

本発明の有機デバイス用組成物に含まれる架橋性化合物としての単一の分子量を有する化合物は、分子量が通常5000以下、好ましくは2500以下であり、また好ましくは300以上、さらに好ましくは500以上である。

分子量がこの上限を超えると、不純物の高分子量化によって精製が困難となる場合があり、また分子量がこの下限を下回ると、ガラス転移温度および、融点、気化温度などが低下するため、耐熱性が著しく損なわれる場合がある。

【0026】

単一の分子量を有する架橋性化合物が、一分子中に有する架橋基の数は1以上、好ましくは8以下、さらに好ましくは4以下である。

【0027】

10

20

30

40

50

本発明の有機デバイス用組成物において、単一の分子量を有する架橋性化合物を用いる場合、重合後の未反応架橋基を低減させるための架橋基数の制御を容易に行うためには、有機デバイス用組成物中に、架橋基を1つ有する架橋性化合物および架橋基を2つ以上有する架橋性化合物を含有することが好ましく、特に、架橋基を1つ有する架橋性化合物と架橋基を2つ有する架橋性化合物とを含有することが好ましい。

【0028】

また、本発明の有機デバイス用組成物中の架橋基の数が異なる架橋性化合物のそれぞれの含有比は適宜選択できるが、単一の分子量を有する架橋性化合物を用いる場合、架橋基の数の少ない架橋性化合物を、架橋基の数の多い架橋性化合物よりもモル比で多く含有することが、重合後の未反応架橋基をより低減できるため、好ましい。特に、有機デバイス用組成物中に架橋基の数が異なる架橋性化合物を2種のみ含有する場合、各架橋性化合物の含有割合は、モル比で、(架橋基の数の少ない架橋性化合物) : (架橋基の数の多い架橋性化合物) が 60 : 40 ~ 99 : 1 であることが好ましく、70 : 30 ~ 95 : 5 であることがより好ましい。

また、有機デバイス用組成物中に架橋基の数が異なる架橋性化合物を3種以上含有する場合は、少なくとも1種は架橋基を1つ有する架橋性化合物であることが好ましい。この場合、有機デバイス用組成物中の各架橋性化合物の含有割合は、モル比で(架橋基を1つ有する架橋性化合物の合計) : (架橋基を2つ以上有する架橋性化合物の合計) が、60 : 40 ~ 99 : 1 であることが好ましく、70 : 30 ~ 95 : 5 であることがより好ましい。

【0029】

{架橋性化合物として、繰り返し単位を有する重合体を含む有機デバイス用組成物}

本発明の有機デバイス用組成物が、架橋性化合物として、繰り返し単位を有する重合体を2種以上含有する場合、該架橋性化合物は、繰り返し単位当たりの平均架橋基数、及び/又は繰り返し単位以外にある架橋基の数が異なる2種以上であればよい。

本発明の有機デバイス用組成物に含まれる、架橋性化合物としての繰り返し単位を有する重合体(以下、単に「重合体」と称す場合がある。なお、本発明において、重合体とは、共重合体を包含する広義の重合体を意味する。)が有する架橋基は、繰り返し単位中であってもよく、また、繰り返し単位以外の部分(例えば重合体分子末端)にあってもよい。

【0030】

繰り返し単位を有する重合体は、単一の分子量を有する化合物とは異なり、分子量分布を有するため、重合体分子(繰り返し単位で構成される重合体の一単位)に含まれる架橋基の数や、重合体の分子量当たりの架橋基の数や、1重合体分子中の繰り返し単位の数は、通常、重合体の平均分子量のように平均値で表される。本発明においては、「平均架橋基数」と「繰り返し単位当たりの平均架橋基数」で重合体の架橋基数を評価する。

【0031】

<平均架橋基数>

平均架橋基数とは、1つの重合体分子が有する架橋基の数の平均値である。この平均架橋基数は、当該重合体の合成時の仕込みモノマー比と、合成された重合体の重量平均分子量とから決定される重合体分子の構造式から求めることができる。

【0032】

例えば、後掲の合成例9で合成した目的物29(実施例8で用いた架橋性化合物(H9))は、重量平均分子量が144000で、合成時の仕込みモノマー比から、以下の構造式で表されるため、1重合体分子中の架橋基を2個有する繰り返し単位(以下の構造式において右側の繰り返し単位)の数の平均値は26.81個であるので、平均架橋基数は53.62と算出される。

【0033】

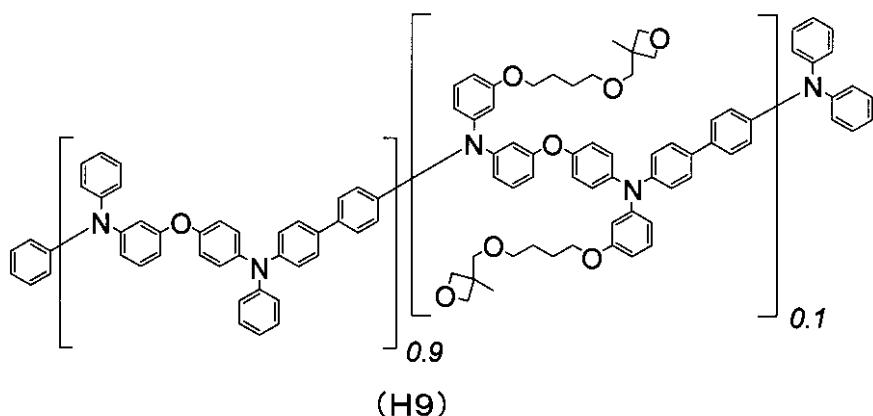
10

20

30

40

【化2】



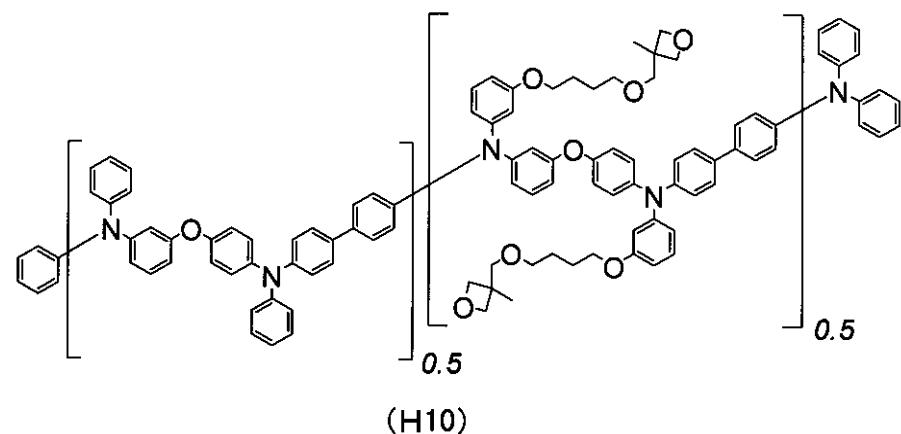
【0034】

同様に、後掲の合成例10で合成した目的物30（実施例8で用いた架橋性化合物（H10））は、重量平均分子量が92400で、合成時の仕込みモノマー比から、以下の構造式で表されるため、1重合体分子中の架橋基を2個有する繰り返し単位（以下の構造式において右側の繰り返し単位）の数の平均値は68.46個であるので、平均架橋基数は136.92と算出される。

20

【0035】

【化3】



【0036】

なお、繰り返し単位中ではなく、重合体分子の末端に架橋基を有する場合には、当該架橋基の数が平均架橋基数と等しくなる。

30

【0037】

このように、本発明の有機デバイス用組成物が架橋性化合物として、繰り返し単位を有する重合体を含む場合、この重合体である架橋性化合物が有する架橋基の数は、繰り返し単位当たりの平均架橋基数を指すものとする。

40

【0038】

<繰り返し単位当たりの平均架橋基数>

上述のようにして求められた平均架橋基数を、1つの重合体分子の平均的な繰り返し単位の総数で除した値を、繰り返し単位当たりの平均架橋基数とする。

例えば、前述の化合物（H9）は、その重量平均分子量と合成時の仕込みモノマー比から求められた構造式から、全繰り返し単位数の平均値は268.13であるため、前述の平均架橋基数53.62を268.13で除した値0.2が、繰り返し単位当たりの平均架橋基数となる。

50

【0039】

同様に、前述の化合物（H10）は、その重量平均分子量と合成時の仕込みモノマー比から求められた構造式から、全繰り返し単位数の平均値は136.92であるため、前述の平均架橋基数136.92を136.92で除した値1.0が、繰り返し単位当たりの平均架橋基数となる。

【0040】

なお、重合体の重量平均分子量の測定方法については後述の通りである。

【0041】

本発明において、架橋性化合物としての重合体の平均架橋基数は、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、また、好ましくは200以下、より好ましくは100以下である。10 重合体の平均架橋基数がこの下限を下回ると不溶化が十分でなく湿式成膜法による積層成膜ができないおそれがあり、この上限を上回るとクラッキングによって平坦な膜が得られないおそれがある。

【0042】

また、架橋基が重合体の繰り返し単位以外の部分にある場合、重合体の繰り返し単位以外の部分にある架橋基の数は、通常3以下、好ましくは2以下である。この上限値を上回ると、局所的に架橋密度が上がるため、膜質が低下するおそれがある。

【0043】

また、重合体の繰り返し単位当たりの平均架橋基数は、好ましくは0.005以上、より好ましくは0.01以上、また、好ましくは3.0以下、より好ましくは2.0以下、更に好ましくは1.0以下である。重合体の繰り返し単位当たりの平均架橋基数がこの下限を下回ると不溶化が十分でなく、湿式成膜法による成膜ができないおそれがあり、この上限を上回るとクラッキングによって平坦な膜が得られないおそれがある。20

【0044】

また、該重合体の重量平均分子量は、通常3,000,000以下、好ましくは1,000,000以下、より好ましくは500,000以下であり、また通常1,000以上、好ましくは2,500以上、より好ましくは5,000以上である。

また、該重合体の数平均分子量は、通常2,500,000以下、好ましくは750,000以下、より好ましくは400,000以下であり、また通常500以上、好ましくは1,500以上、より好ましくは3,000以上である。30

該重合体の分子量がこの上限を超えると、不純物の高分子量化によって精製が困難となるおそれがある。また、該重合体の分子量がこの下限を下回ると、成膜性が低下するおそれがあり、ガラス転移温度、融点および気化温度が低下するため、耐熱性が著しく損なわれるおそれがある。

【0045】

また、該重合体の分散度 M_w/M_n （ M_w ：重量平均分子量、 M_n ：数平均分子量）は、通常3.0以下、好ましくは2.5以下、より好ましくは2.0以下であり、好ましくは1.0以上、さらに好ましくは1.1以上、特に好ましくは1.2以上である。該重合体の分散度がこの上限を上回ると、精製が困難となる、溶媒溶解性が低下する、電荷輸送性が低下するといった不具合の恐れがある。40

【0046】

該重合体の重量平均分子量および数平均分子量は、通常SEC（サイズ排除クロマトグラフィー）測定により決定される。SEC測定では高分子量成分ほど溶出時間が短く、低分子量成分ほど溶出時間が長くなるが、分子量既知のポリスチレン（標準試料）の溶出時間から算出した校正曲線を用いて、サンプルの溶出時間を分子量に換算することによって、重量平均分子量および数平均分子量が算出される。

【0047】

本発明の有機デバイス用組成物は、材料設計や組成比を調整することでより良好な膜物性をもつ膜を得られやすい点で、架橋性化合物として、繰り返し単位当たりの平均架橋基数及び／又は、繰り返し単位以外にある架橋基数が異なる重合体を2種以上含むことが好50

ましい。より好ましくは、本発明の有機デバイス用組成物が、架橋基の数が異なる2種の架橋性化合物として、いずれも繰り返し単位を有する重合体を含む場合、異なる2種の架橋性化合物を架橋性化合物(A)および架橋性化合物(B)とすると、架橋性化合物(A)の繰り返し単位当たりの平均架橋基数LAと架橋性化合物(B)の繰り返し単位当たりの平均架橋基数LBは、下記式(I)および(II)を満たすことが好ましい。

$$LA > LB \quad \dots (I)$$

$$(LA - LB) / LB \leq 0.05 \quad \dots (II)$$

【0048】

(LA - LB) / LBの値は、通常0.05以上、好ましくは0.1以上である。(LA - LB) / LBがこの下限を下回ると未反応架橋基の数が増える恐れがある。(LA - LB) / LBの上限に関しては、不溶性が担保されている限りは特に制限はないが、通常は100以下である。10

【0049】

本発明の有機デバイス用組成物に該重合体が3種以上含まれている場合は、少なくとも2種の重合体が上記式(I)および(II)を満たせばよい。

【0050】

本発明の有機デバイス用組成物に含まれる架橋性化合物が重合体である場合も、架橋性化合物として単一の分子量を有する化合物を有する場合と同様に、有機デバイス用組成物中の架橋基の数が異なる架橋性化合物の含有比は適宜選択できるが、繰り返し単位当たりの平均架橋基数が少ない架橋性化合物を、繰り返し単位当たりの平均架橋基数が多い架橋性化合物に対して、重量比で同量以上含有することが、重合後の未反応架橋基をより低減できるため好ましい。20

【0051】

特に、上述の式(I), (II)を満たす架橋性化合物(A) : 架橋性化合物(B)が、有機デバイス用組成物中に、重量比で、1 : 1 ~ 1 : 20の含有割合で含まれることが好ましく、1 : 2 ~ 1 : 10の含有割合で含まれることがより好ましい。

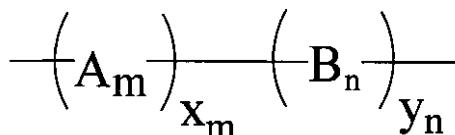
【0052】

また、上述の式(I), (II)を満たす架橋性化合物(A) : 架橋性化合物(B)が、有機デバイス用組成物中に、繰り返し単位モル比で1 : 1 ~ 1 : 20の含有割合で含まれることが好ましく、1 : 2 ~ 1 : 10の含有割合で含まれることがより好ましい。30

ここで、繰り返し単位モル比は以下の様に定義される。

【0053】

【化4】



【0054】

(m, nは、各々独立して、0以上の整数を表し、40

A_mは、架橋基を有さない繰り返し単位、B_nは架橋基を有する繰り返し単位を表す。また、x_m、y_nはそれぞれA_m及びB_nにおける繰り返し単位の数の比を表す)における、繰り返し単位のモル比は、

繰り返し単位のモル比 = 繰り返し単位を有する重合体の重量(g) / 繰り返し単位の平均分子量M

で表される。また、繰り返し単位の平均分子量は、共重合体の繰り返し単位が何種あっても以下の式で示される。

【0055】

【数1】

$$M = (\sum_m MA_m \times x_m + \sum_n MB_n \times y_n) / (\sum_m x_m + \sum_n y_n)$$

(MA_mは繰り返し単位A_mの分子量、MB_nは繰り返し単位B_nの分子量を表す)

【0056】

また、該重合体は、該重合体を構成する繰り返し単位として、架橋基を有する繰り返し単位のみからなるものであってもよい。また該重合体を構成する繰り返し単位として、架橋基を有さない繰り返し単位のみからなるものであってもよいが、その場合は重合体中ににおいて繰り返し単位としてカウントされない部位に架橋基を有するものである。特に、該重合体は、架橋基を有する繰り返し単位と、架橋基を有さない繰り返し単位との共重合体であることが好ましい。尚、架橋基を有する繰り返し単位は、1つの繰り返し単位中に架橋基を3以下有することが好ましく、2以下有することがさらに好ましい。

10

【0057】

架橋性化合物としての共重合体は、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体がのいずれでもよいが、溶解性の点から、ランダム共重合体であることが好ましい。

20

【0058】

本発明の有機デバイス用組成物において、架橋基の数が異なる少なくとも2種の架橋性化合物が、それぞれ共重合体である場合、該2種の共重合体は、それぞれを構成する繰り返し単位が、同一であっても、異なるものであってもよい。

20

それぞれを構成する繰り返し単位が同一とは、該2種の共重合体がいずれも、例えば、繰り返し単位Xと繰り返し単位Yとから構成される共重合体である場合などを意味する。この場合、共重合体中における繰り返し単位Xと繰り返し単位Yとの存在割合が異なることにより、繰り返し単位当たりの平均架橋基数が異なる2種の共重合体となる。

10

【0059】

本発明の有機デバイス用組成物において、架橋基の数が異なる少なくとも2種の架橋性化合物は、それぞれ共重合体であって、該少なくとも2種の共重合体はそれを構成する繰り返し単位が同一であることが好ましい。

30

【0060】

特に、該少なくとも2種の共重合体は、それぞれ、繰り返し単位として、架橋基をx個有する繰り返し単位Xおよび架橋基をy個有する繰り返し単位Yとからなる共重合体であり、共重合体中の繰り返し単位Xおよび繰り返し単位Yの存在割合が異なることが好ましい。

30

ここで、xおよびyはそれぞれ整数を表し、xとyは0であってもよい異なる整数である。xおよびyは、それぞれ、3以下が好ましく、2以下がさらに好ましい。

【0061】

前述の通り、本発明の有機デバイス用組成物は、架橋性化合物として、架橋基を有する繰り返し単位と、架橋基を有さない繰り返し単位との共重合体を用いることが好ましい。

40

この場合、共重合体中において、架橋基を有さない繰り返し単位：架橋基を有する繰り返し単位 = 99.9 : 0.1 ~ 1 : 1 であることが好ましい。

【0062】

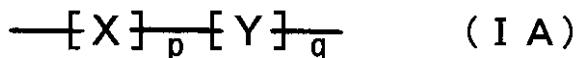
即ち、本発明の有機デバイス用組成物が、架橋性化合物として重合体のみを有する場合、この重合体として、下記式(I A), (I B)で表されるように、架橋基をx個有する繰り返し単位Xと架橋基をy個有する繰り返し単位Yとからなり、繰り返し単位Xと繰り返し単位Yの存在割合が異なる2種の共重合体を含み、xが0であり、yが3以下、特に2以下の正数(即ち、2または1)であることが好ましい。また、p : q = 50 : 50 ~ 99 : 1 であり、r : s = 50 : 50 ~ 99 : 1 であり、q : s は q : s = 1 : 1 ~ 50 : 1 であることが好ましい。

40

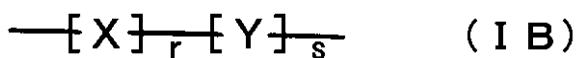
50

【0063】

【化5】



(I A)



(I B)

【0064】

{架橋性化合物として、単一の分子量を有する化合物と繰り返し単位を有する重合体を含む有機デバイス用組成物} 10

本発明の有機デバイス用組成物は、架橋基の数が異なる少なくとも2種の架橋性化合物として、繰り返し単位を有する重合体の1種または2種以上と、単一の分子量を有する化合物の1種または2種以上とを含有する組成物であってもよい。

【0065】

この場合、単一の分子量を有する化合物、繰り返し単位を有する重合体としては、それぞれ{架橋性化合物として、単一の分子量を有する化合物を含む有機デバイス用組成物}、{架橋性化合物として、繰り返し単位を有する重合体を含む有機デバイス用組成物}の項で説明したもの用いることができる。

【0066】

特に、本発明の有機デバイス用組成物は、架橋基の数が異なる2種の架橋性化合物として、単一の分子量を有する化合物の1種と繰り返し単位を有する重合体の1種とを含み、単一の分子量を有する化合物が有する架橋基の数と繰り返し単位を有する重合体が有する繰り返し単位当たりの平均架橋基数とが異なることが好ましい。

【0067】

単一の分子量を有する化合物の架橋基数と繰り返し単位を有する重合体の繰り返し単位当たりの平均架橋基数とはいずれが多く、いずれが少なくてもよいが、単一の分子量を有する化合物の架橋基数よりも繰り返し単位を有する重合体の繰り返し単位当たりの平均架橋基数が少ないことが好ましい。

【0068】

また、有機デバイス用組成物中に、単一の分子量を有する化合物の架橋基数と繰り返し単位を有する重合体の平均架橋基数とで、架橋基数(重合体の場合は繰り返し単位当たりの平均架橋基数)が少ない方の架橋性化合物を、架橋基数(重合体の場合は繰り返し単位当たりの平均架橋基数)が多い架橋性化合物に対して同重量以上含むことが好ましく、特に架橋基数(重合体の場合は繰り返し単位当たりの平均架橋基数)が多い架橋性化合物：架橋基数(重合体の場合は繰り返し単位当たりの平均架橋基数)が少ない架橋性化合物=1:1~1:10の重量比で含むことが好ましい。

【0069】

{架橋基}

本発明において、架橋基とは、熱および/または活性エネルギー線の照射により、近傍に位置する他の分子の同一または異なる基と反応して、新しい化学結合を生成する基を含む基をいう。尚、活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、赤外線、マイクロ波などが挙げられる。

【0070】

具体的に架橋基としては、特に制限されるものではないが、不飽和二重結合、環状エーテル、ベンゾシクロブタン等を含む基が好ましい。中でも、下記の架橋基群Tから選ばれる基を含む基であることが好ましい。

【0071】

<架橋基群T>

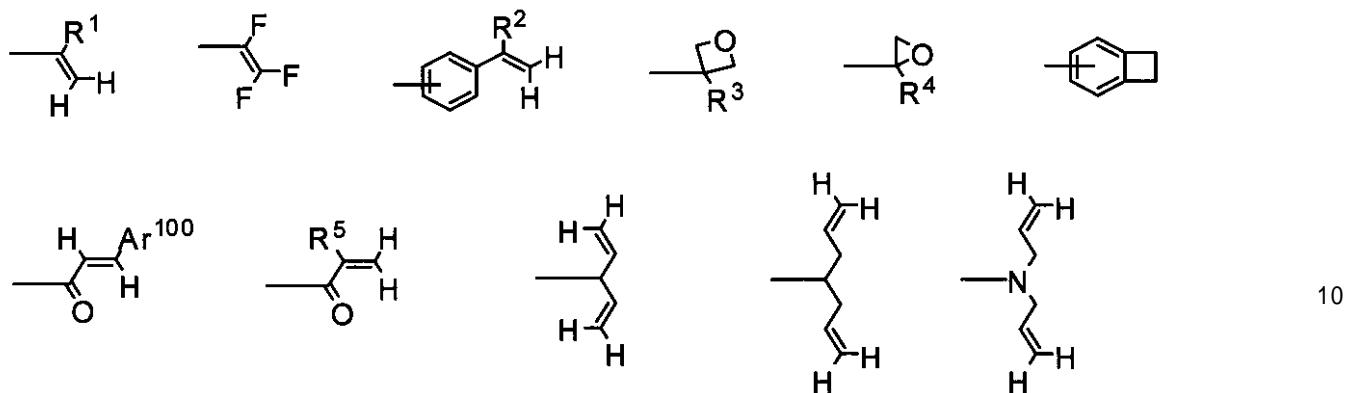
10

20

30

40

【化6】



【0072】

(式中、 $R^1 \sim R^5$ は、各々独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 Ar^{100} は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。)

【0073】

$R^1 \sim R^5$ のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 20 のものが挙げられ、特に、好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。

20

【0074】

Ar^{100} の芳香族炭化水素基を例示するならば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、アセナフテン環、フルオランテン環などの、6員環の単環または 2 ~ 5 縮合環由来の 1 倍の基が挙げられる。

30

【0075】

Ar^{100} の芳香族複素環基を例示するならば、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環などの、5 または 6 員環の単環または 2 ~ 4 縮合環由来の 1 倍の基が挙げられる。

30

【0076】

電気化学的安定性および / または反応性 (架橋のしやすさ) の点から、 Ar^{100} は、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、チオフェン環、フラン環、およびピリジン環からなる群より選ばれる環由来の 1 倍の基が好ましく、無置換のフェニル基、1 または 2 置換のフェニル基がさらに好ましい。

40

【0077】

Ar^{100} の芳香族炭化水素基または芳香族複素環基が有していてもよい置換基としては、例えば、下記置換基群 Z から選ばれる 1 種または 2 種以上が挙げられる。

【0078】

<置換基群 Z >

メチル基、エチル基等の好ましくは炭素数 1 ~ 24、更に好ましくは炭素数 1 ~ 12 のアルキル基；

ビニル基等の好ましくは炭素数 2 ~ 24、更に好ましくは炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基；

エチニル基等の好ましくは炭素数 2 ~ 24、更に好ましくは炭素数 2 ~ 12 のアルキニ

50

ル基；

メトキシ基、エトキシ基等の好ましくは炭素数1～24、更に好ましくは炭素数1～12のアルコキシ基；

フェノキシ基、ナフトキシ基、ピリジルオキシ基等の好ましくは炭素数4～36、更に好ましくは炭素数5～24のアリールオキシ基；

メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の好ましくは炭素数2～24、更に好ましくは炭素数2～12のアルコキシカルボニル基；

ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の好ましくは炭素数2～24、更に好ましくは炭素数2～12のジアルキルアミノ基；

ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、N-カルバゾリル基等の好ましくは炭素数10～36、更に好ましくは炭素数12～24のジアリールアミノ基；

フェニルメチルアミノ基等の好ましくは炭素数6～36、更に好ましくは炭素数7～24のアリールアルキルアミノ基；

アセチル基、ベンゾイル基等の好ましくは炭素数2～24、更に好ましくは炭素数2～12のアシル基；

フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；

トリフルオロメチル基等の好ましくは炭素数1～12、更に好ましくは炭素数1～6のハロアルキル基；

メチルチオ基、エチルチオ基等の好ましくは炭素数1～24、更に好ましくは炭素数1～12のアルキルチオ基；

フェニルチオ基、ナフチルチオ基、ピリジルチオ基等の好ましくは炭素数4～36、更に好ましくは炭素数5～24のアリールチオ基；

トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基等の好ましくは炭素数2～36、更に好ましくは炭素数3～24のシリル基；

トリメチルシロキシ基、トリフェニルシロキシ基等の好ましくは炭素数2～36、更に好ましくは炭素数3～24のシロキシ基；

シアノ基；

フェニル基、ナフチル基等の好ましくは炭素数6～36、更に好ましくは炭素数6～24の芳香族炭化水素環基；

チエニル基、ピリジル基等の好ましくは炭素数3～36、更に好ましくは炭素数4～24の芳香族複素環基

【0079】

上記各置換基は、さらに置換基を有していてもよく、その例としては前記置換基群Zに例示した基が挙げられる。

【0080】

溶解性の点から、Ar¹⁰⁰が有していてもよい置換基としては、各々独立に、炭素数1～12のアルキル基および炭素数1～12のアルコキシ基が好ましい。

【0081】

本発明に係る架橋性化合物は、分子内に芳香族炭化水素基および/または芳香族複素環基を有することが好ましい。この場合、分子内において、架橋基は分子内の芳香族炭化水素基または芳香族複素環基に直接結合してもよいが、-O-基、-C(=O)-基または(置換基を有していてもよい)-CH₂-基から選ばれる基を任意の順番で1～30個連結してなる2価の基を介して、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基に結合することが好ましい。

これら2価の基を介する架橋基、すなわち、架橋基を含む基の具体例は以下の通り(T-1～T-84)であるが、これらに限定されるものではない。

尚、架橋基を含む基の分子量は、通常25以上、通常400以下、好ましくは200以下である。

【0082】

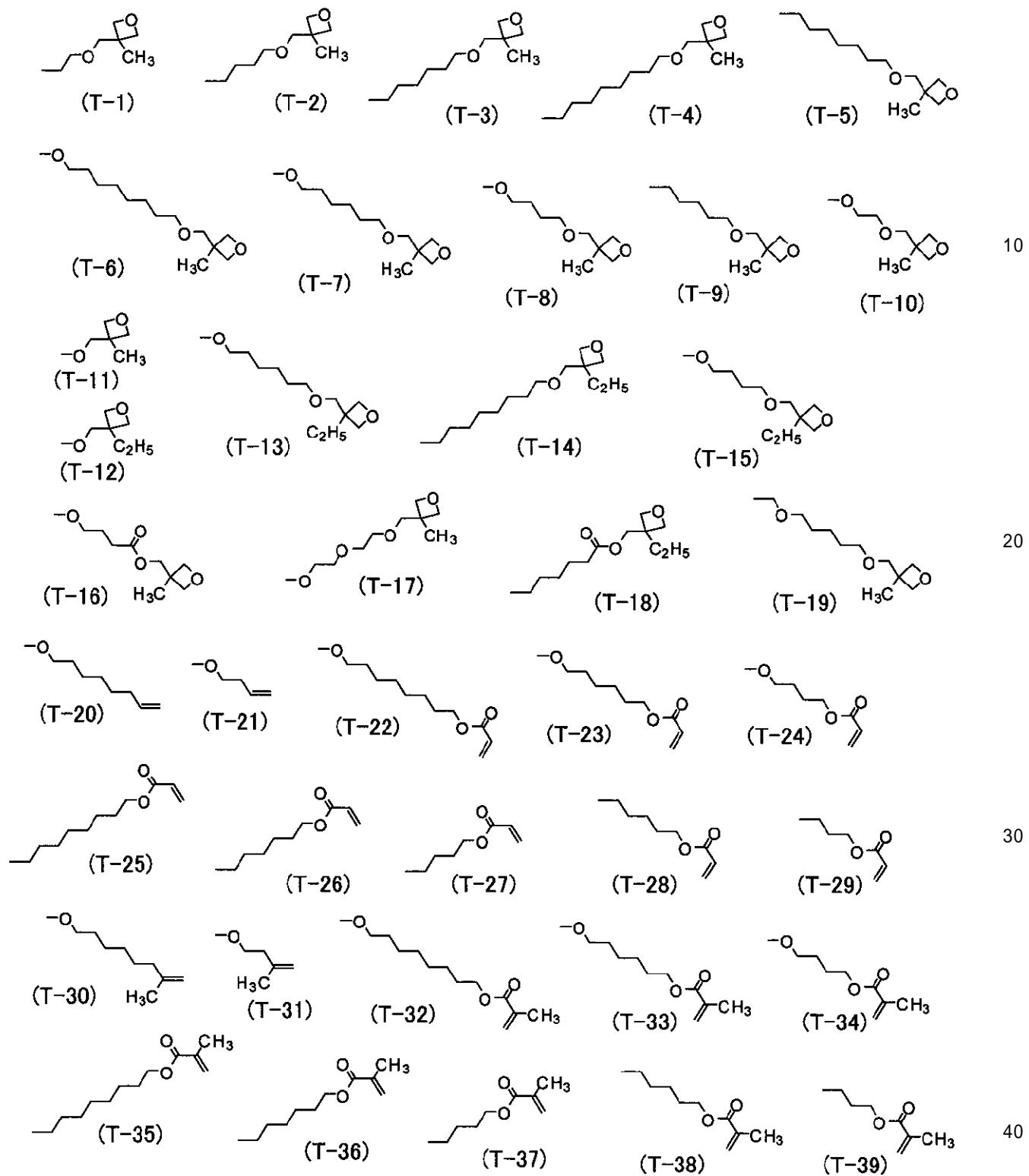
10

20

30

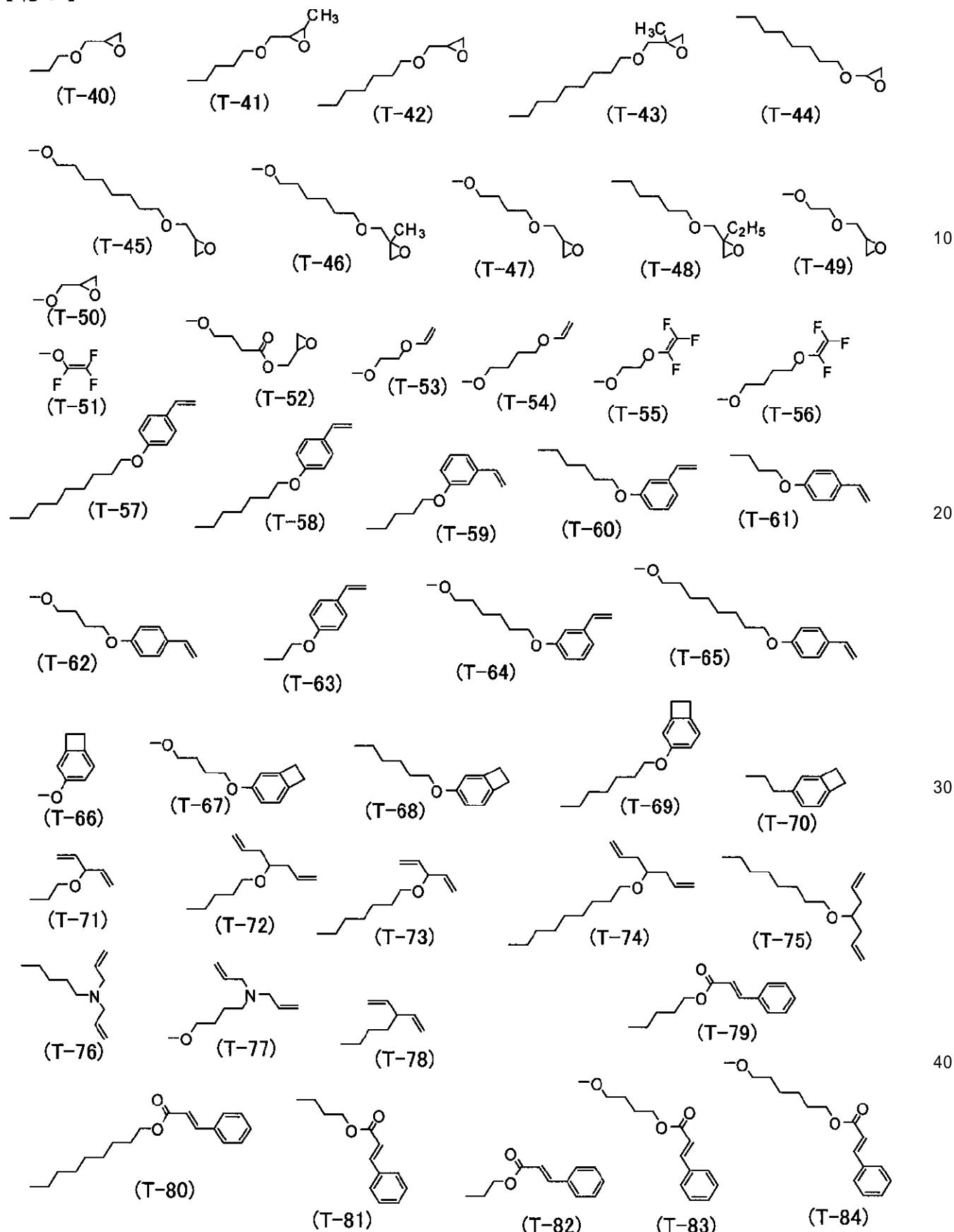
40

【化7】



【0083】

【化 8】



【0084】

{架橋性化合物の例}

架橋性化合物の具体例としては、トリアリールアミン誘導体、カルバゾール誘導体、フ

ルオレン誘導体、2, 4, 6 - トリフェニルピリジン誘導体、C60誘導体、オリゴチオフェン誘導体、フタロシアニン誘導体、縮合多環芳香族誘導体、金属錯体誘導体などが挙げられるが、トリアリールアミン誘導体であることが好ましい。

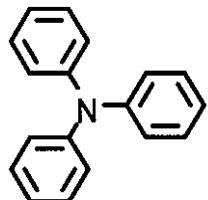
【0085】

該架橋性化合物は分子内に電荷輸送部位、発光部位または正孔輸送部位を有することが好ましいが、正孔輸送性の層を形成する場合、該架橋性化合物は分子内に正孔輸送部位を有することが好ましい。特に、架橋性化合物は分子内に、下記式で表される部分構造を有することが好ましい。

【0086】

【化9】

10



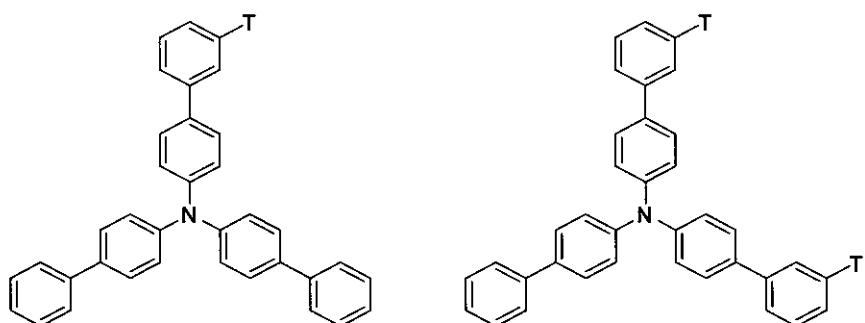
【0087】

該架橋性化合物の具体例は以下の通りであるが、これらに限定されるものではない。尚、以下において、Tは架橋基を表すが、一分子内に複数のTが存在する場合、複数のTは同一であっても異なっていてもよい。

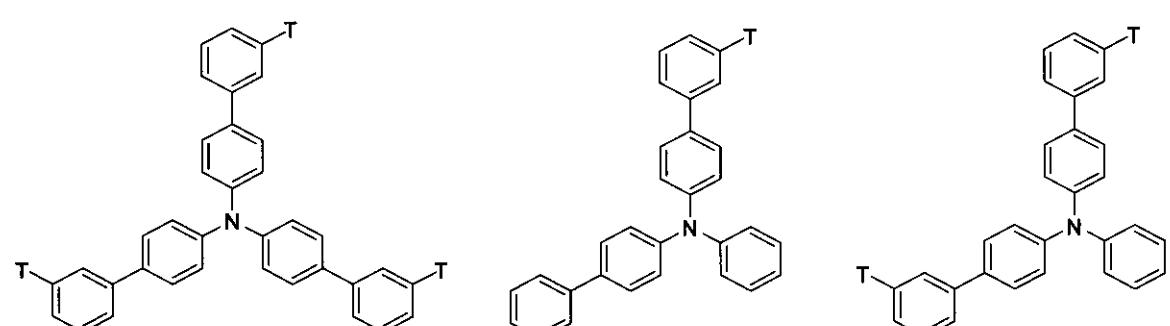
20

【0088】

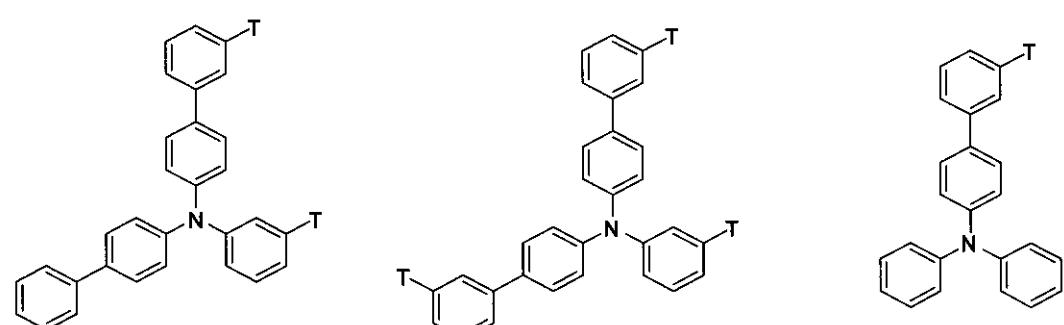
【化 10】



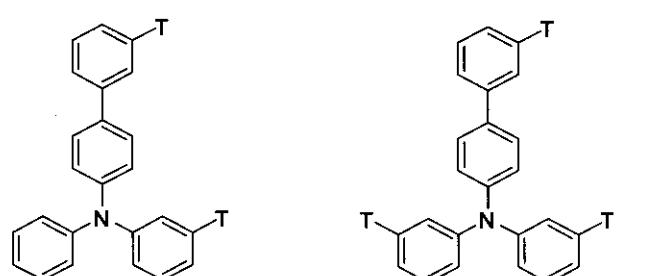
10



20



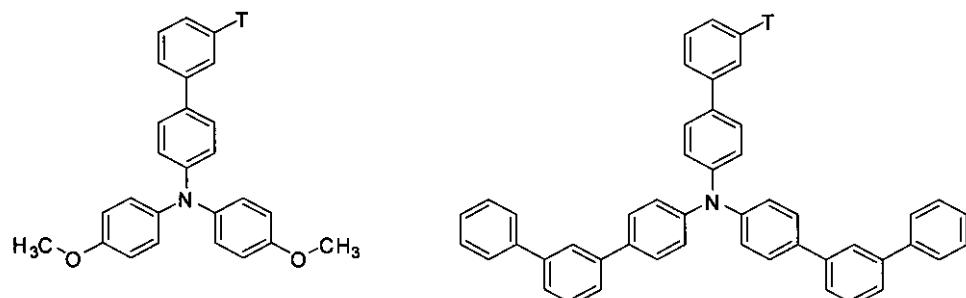
30



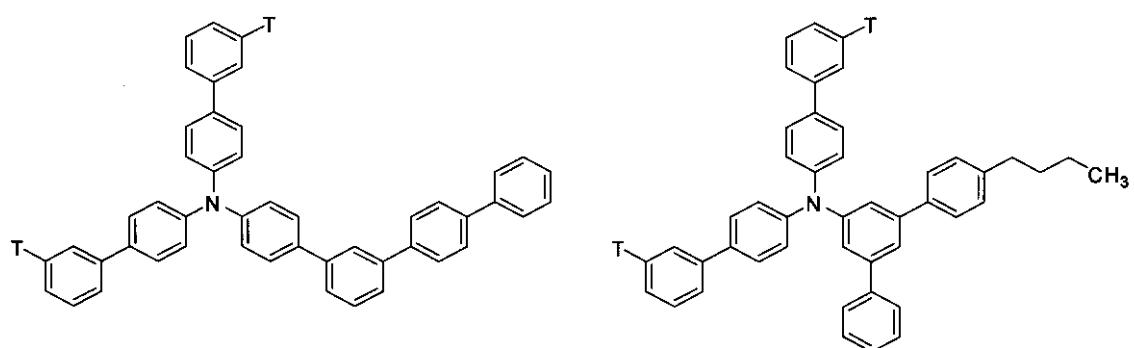
40

【0089】

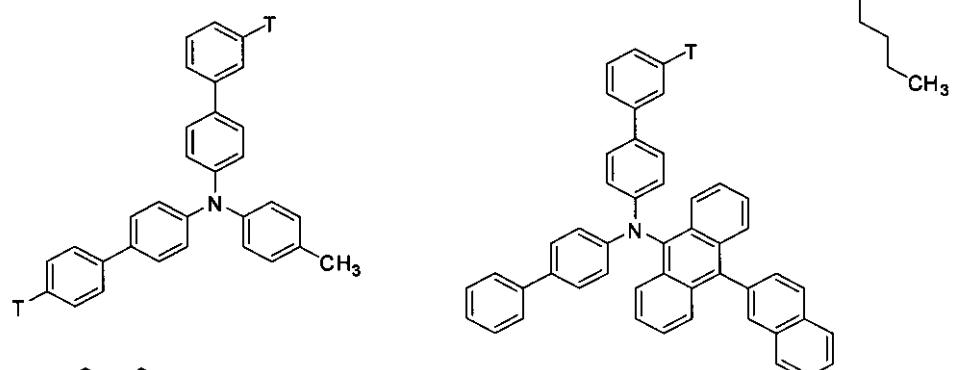
【化 11】



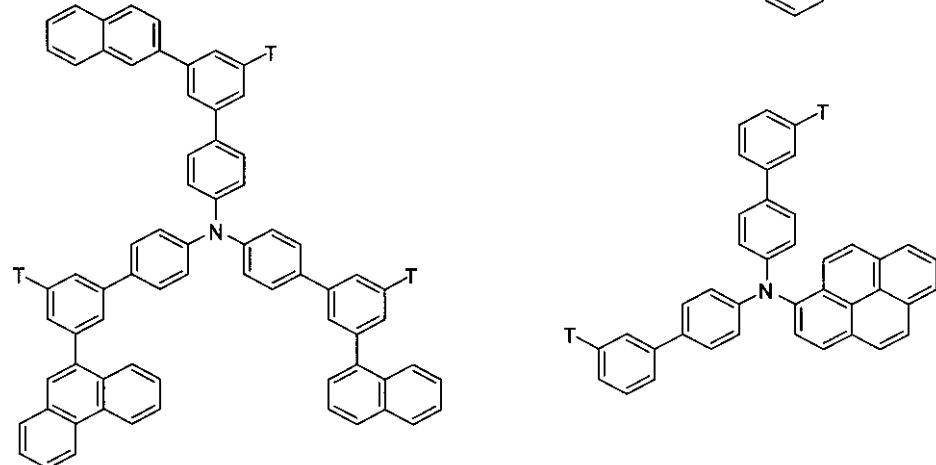
10



20



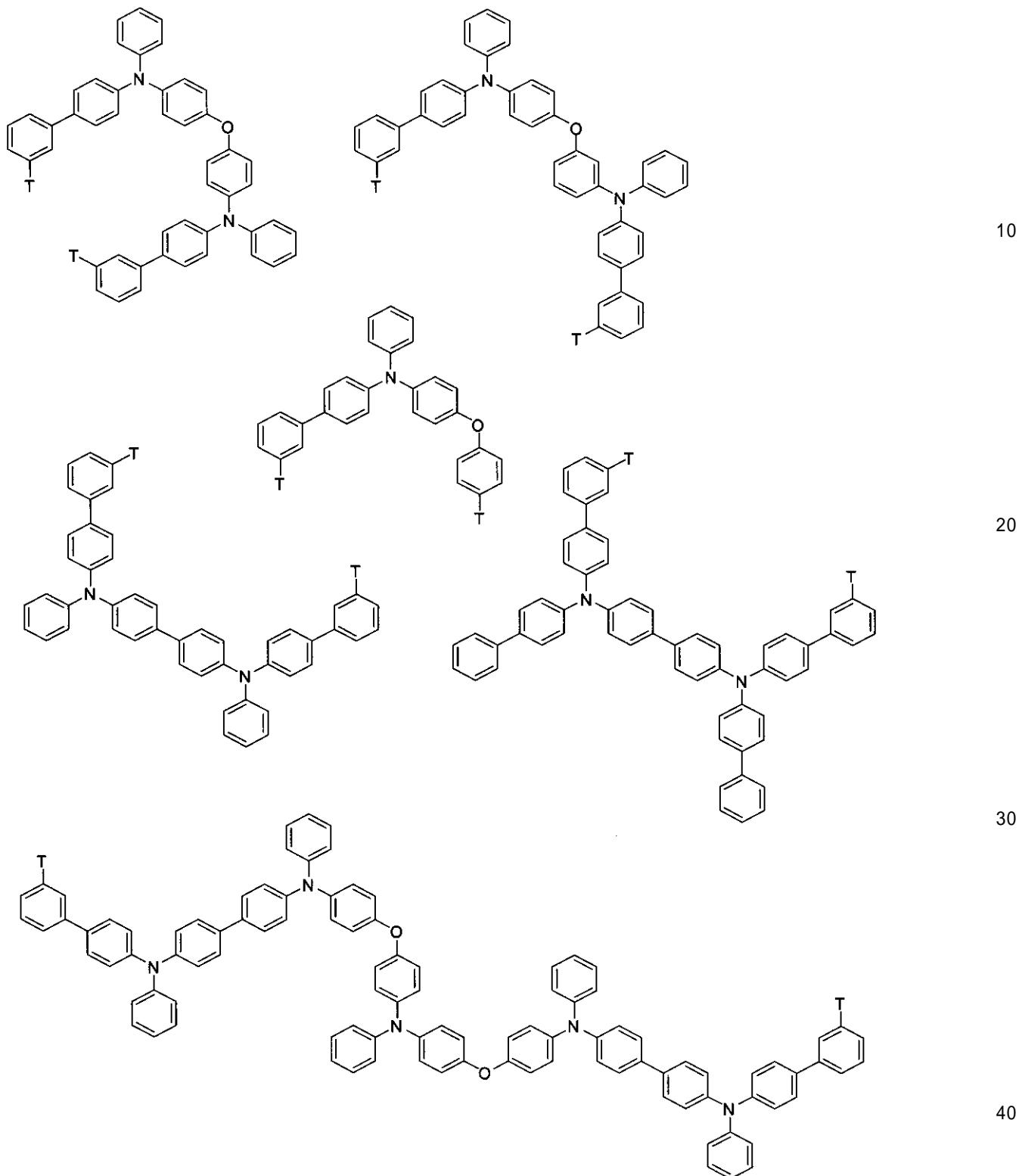
30



40

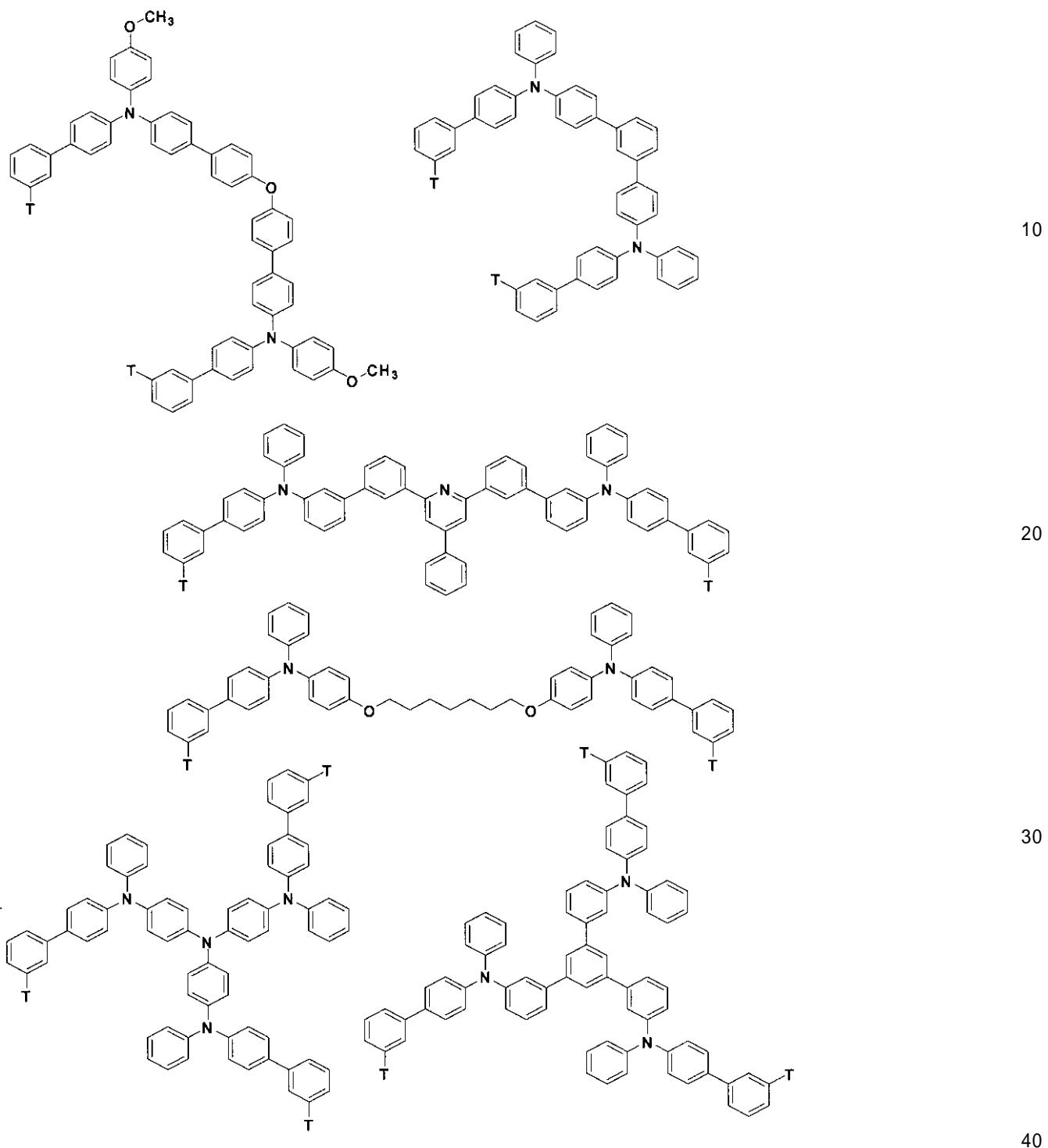
【0090】

【化 1 2】



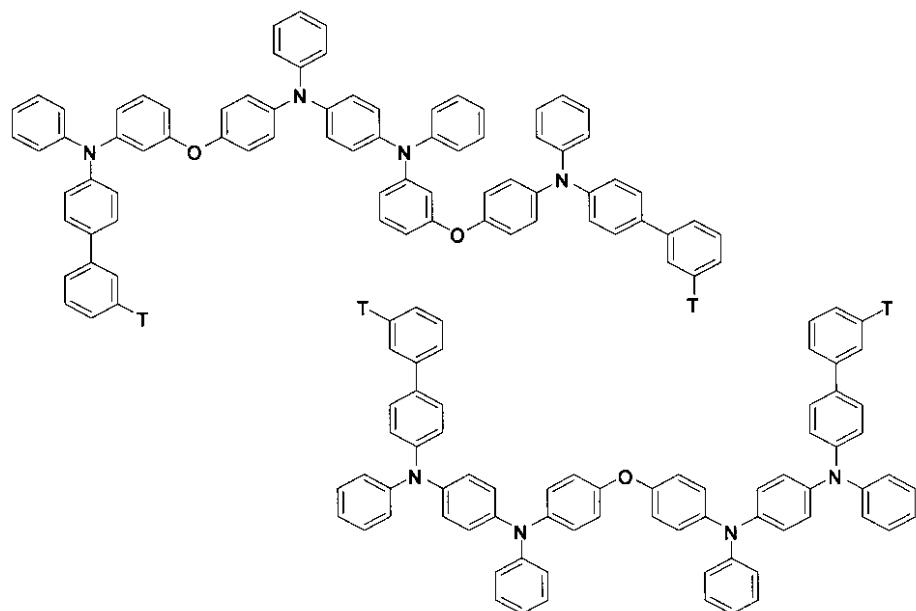
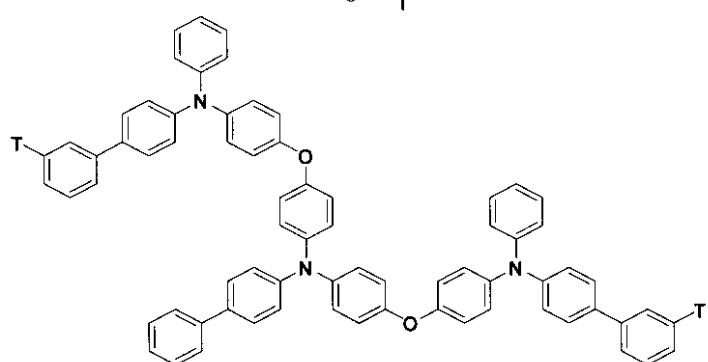
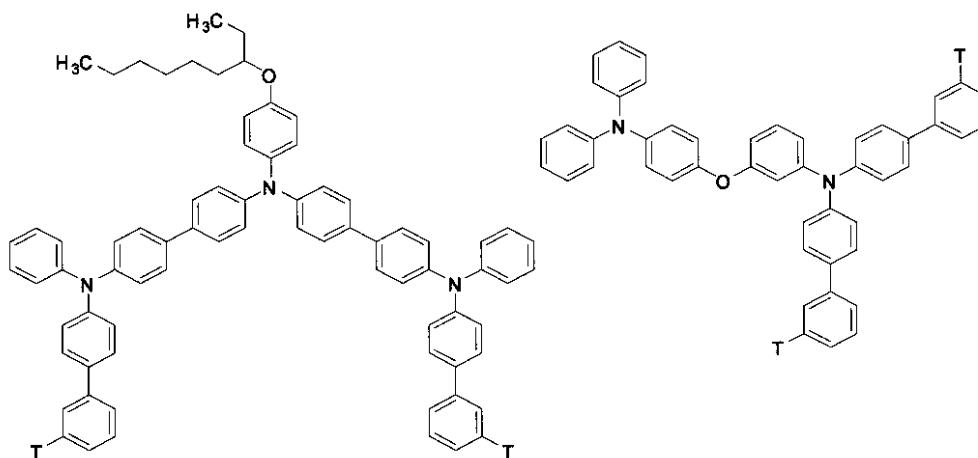
【 0 0 9 1 】

【化 1 3】



【 0 0 9 2 】

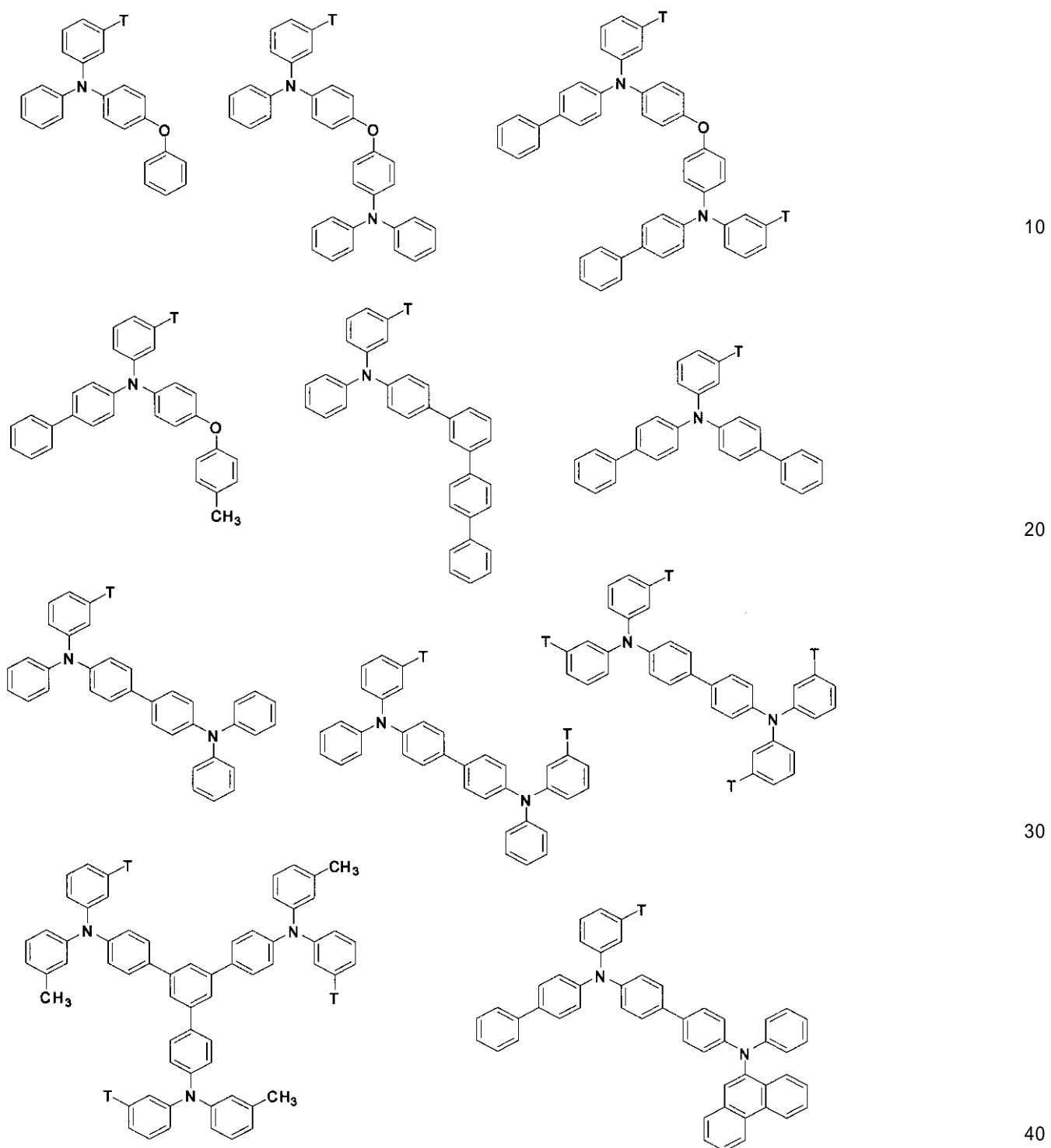
【化 1 4】



40

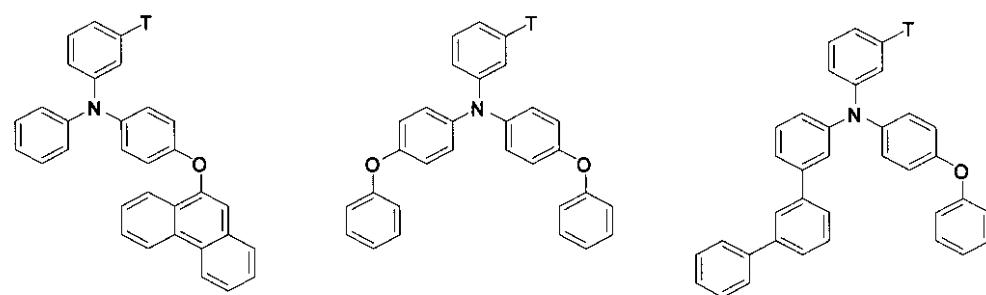
【0 0 9 3】

【化 1 5】

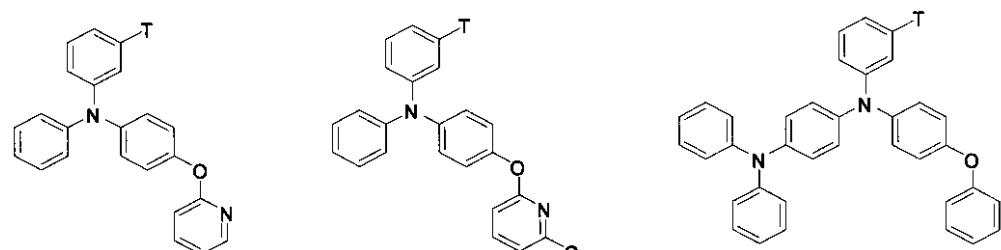


【 0 0 9 4 】

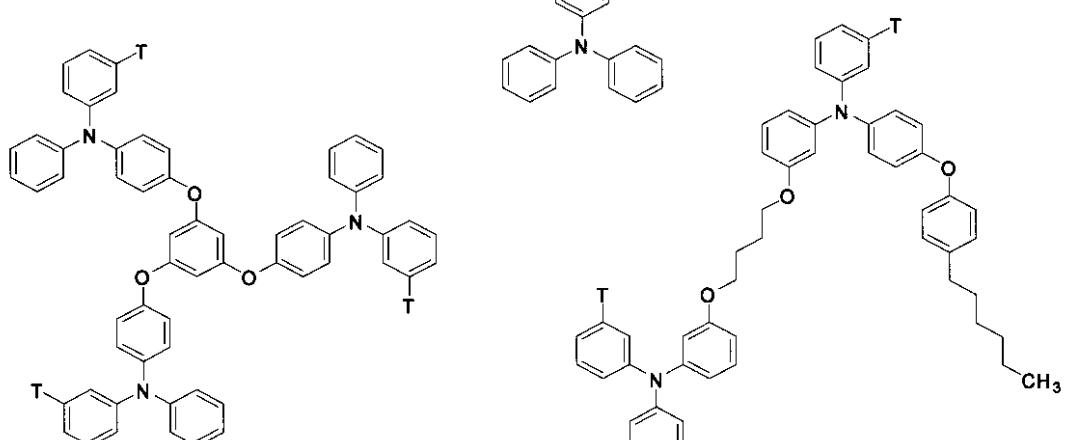
【化 16】



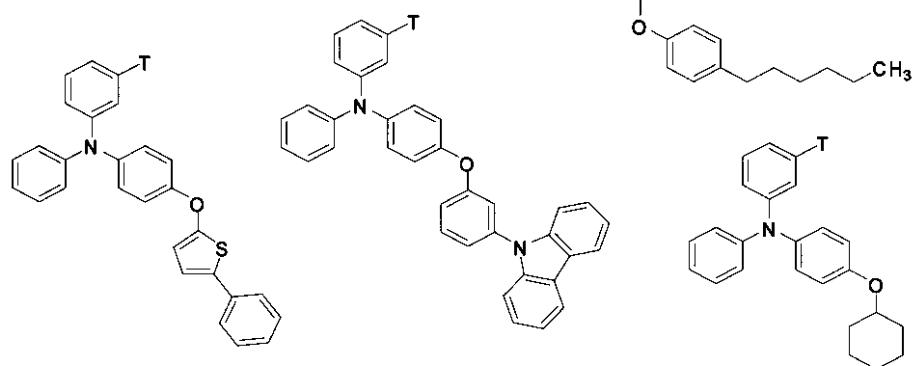
10



20



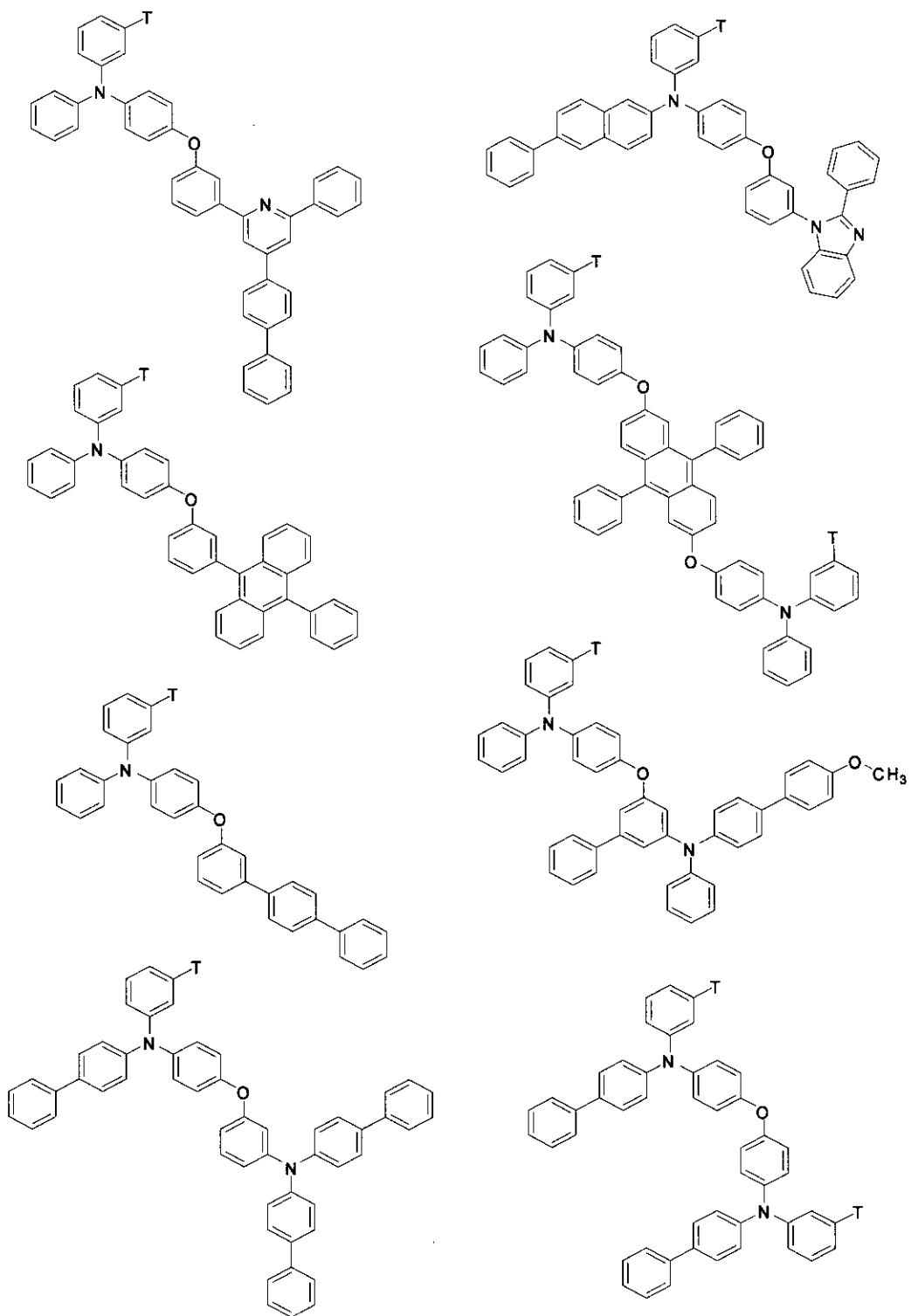
30



40

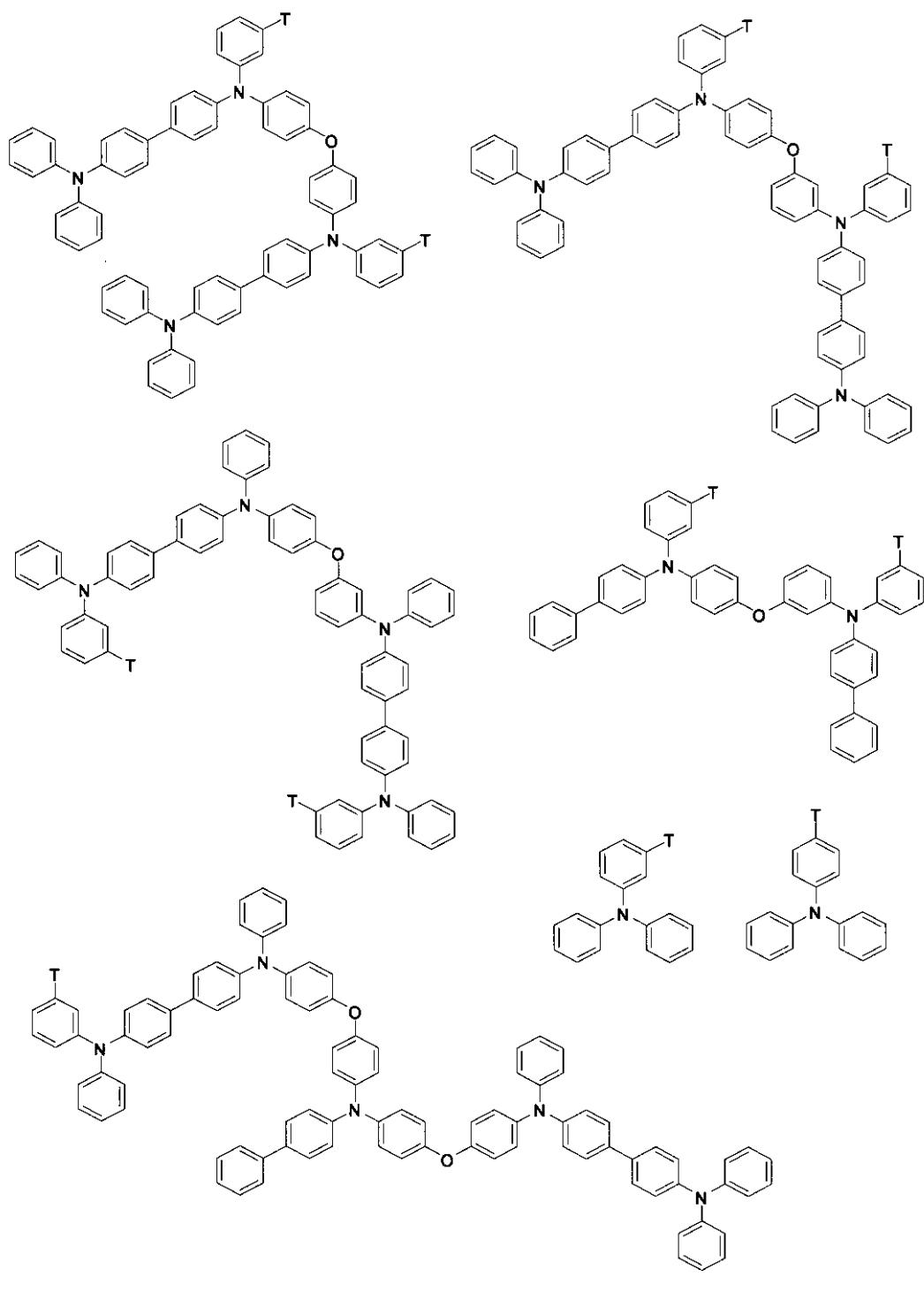
【 0 0 9 5 】

【化 1 7】



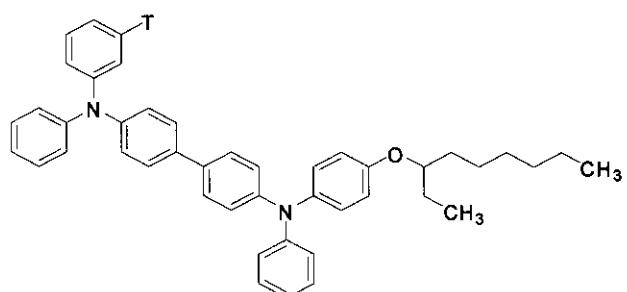
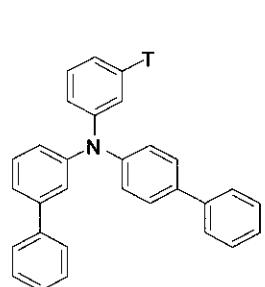
【 0 0 9 6 】

【化 18】

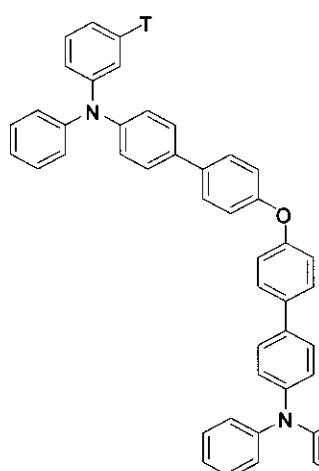
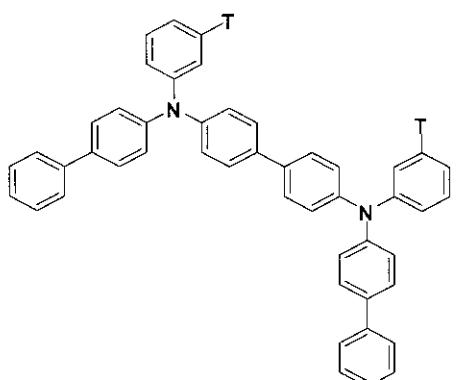


【0097】

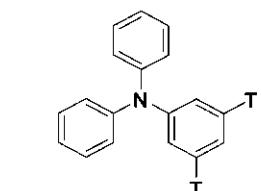
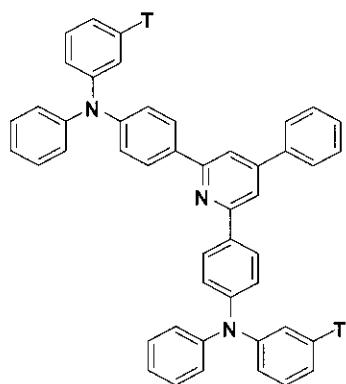
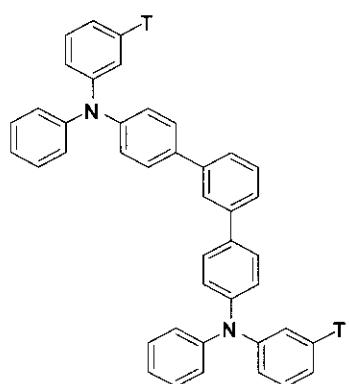
【化19】



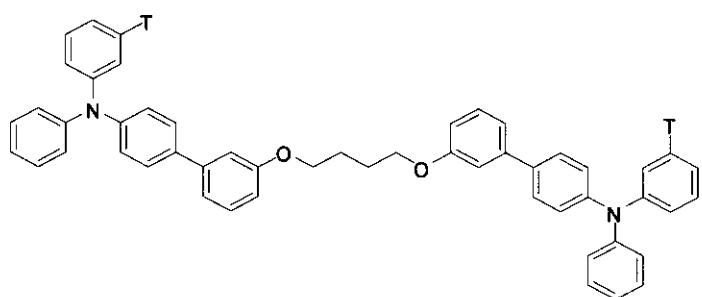
10



20



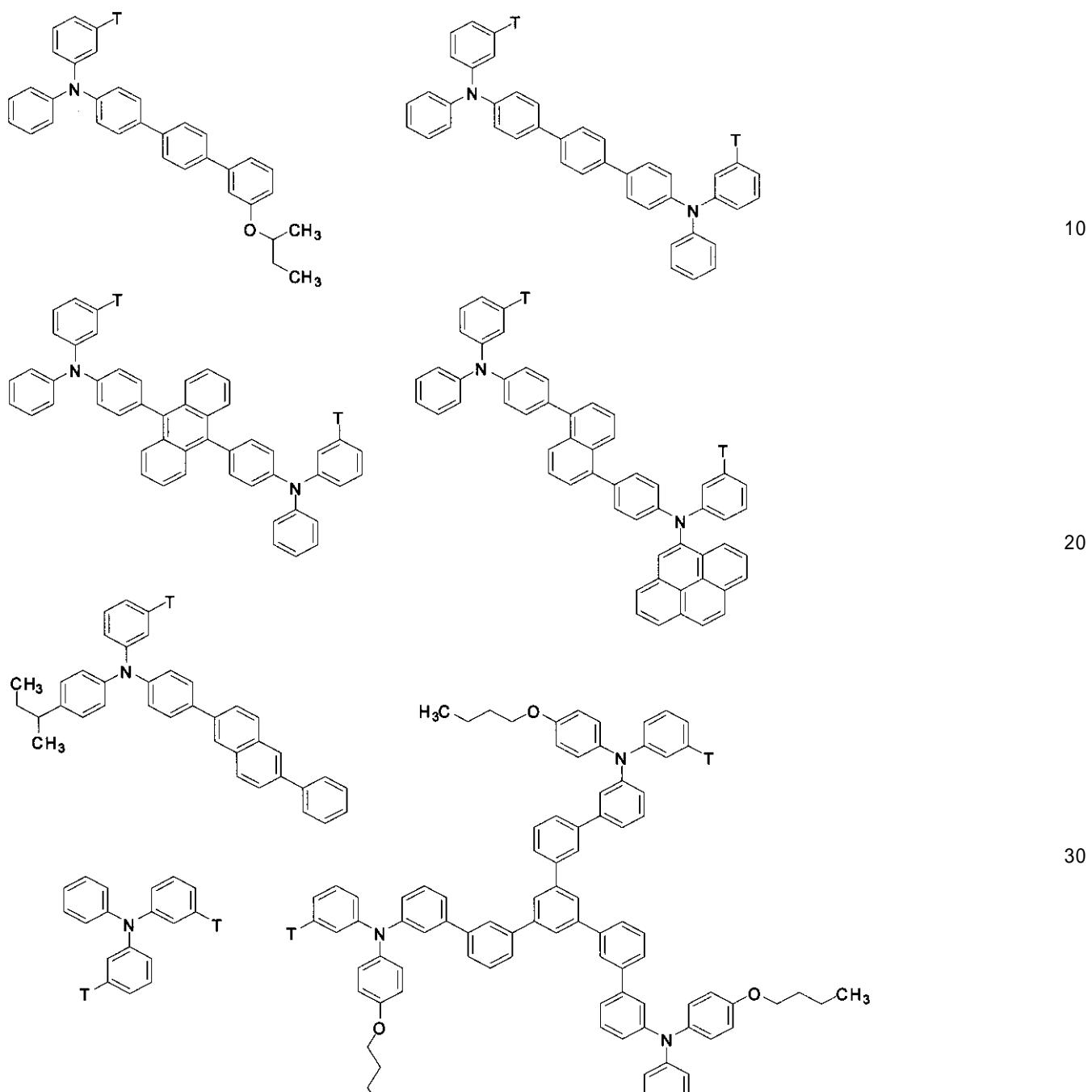
30



40

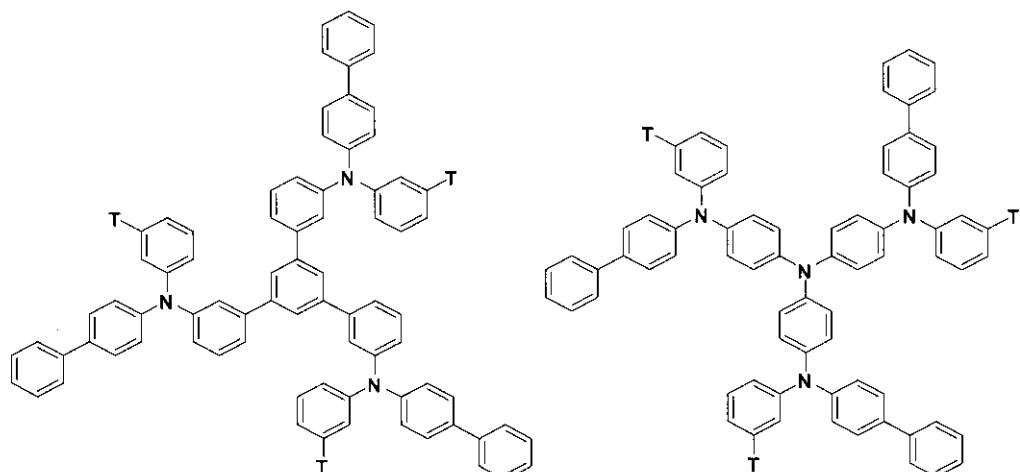
【0098】

【化 2 0】

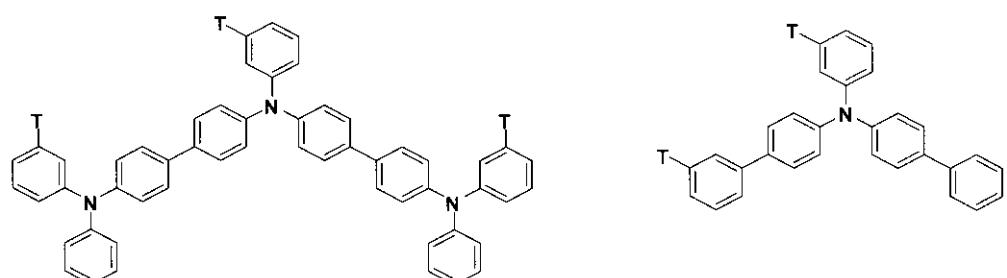


【 0 0 9 9 】

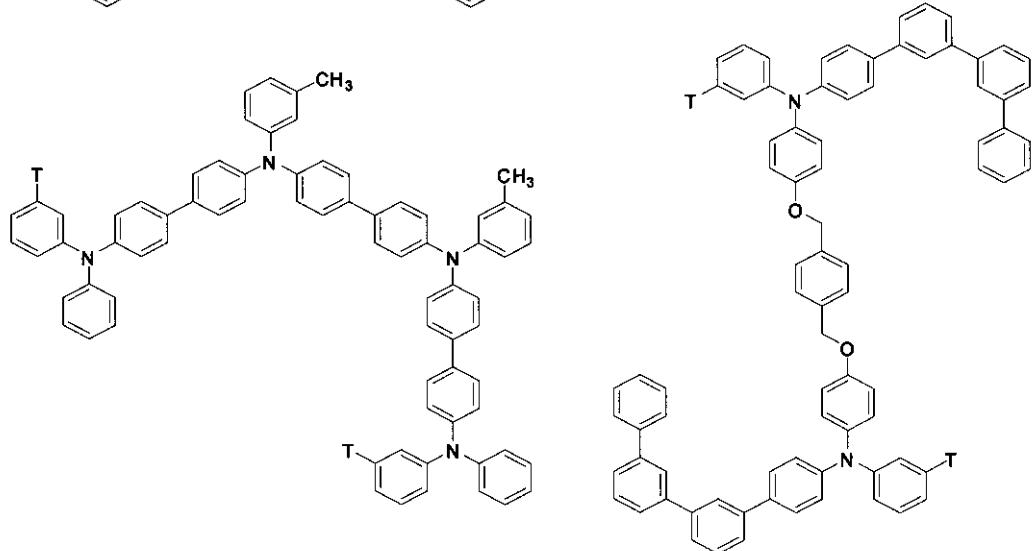
【化 2 1】



10



20

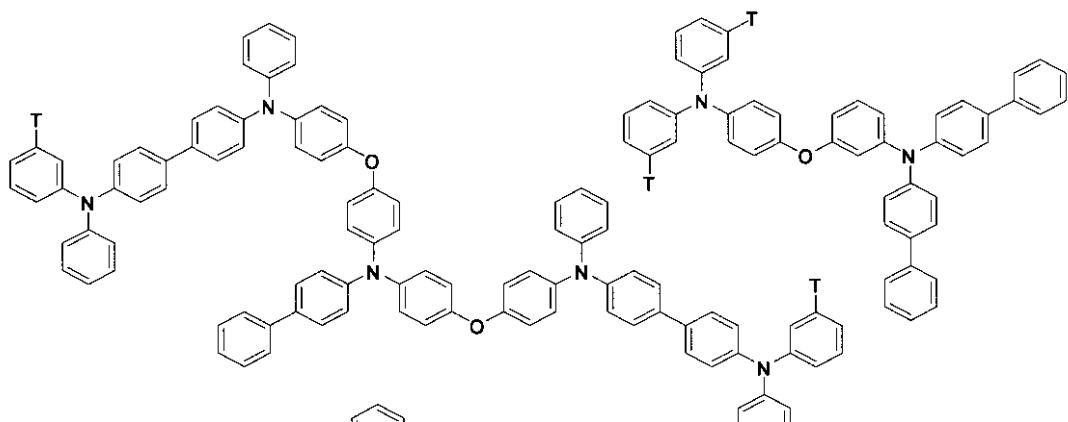


30

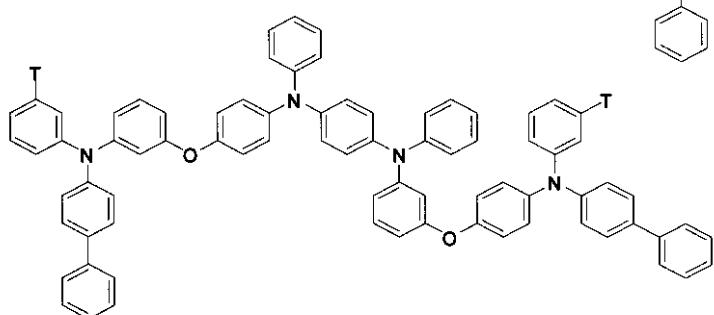
40

【 0 1 0 0 】

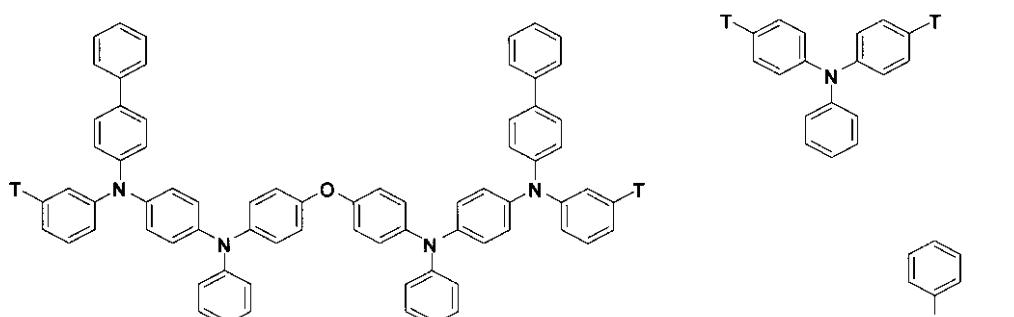
【化 2 2】



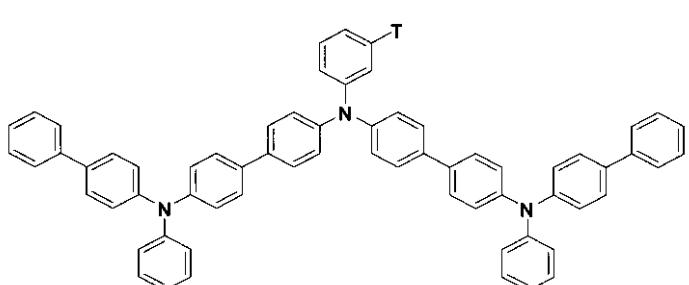
10



20



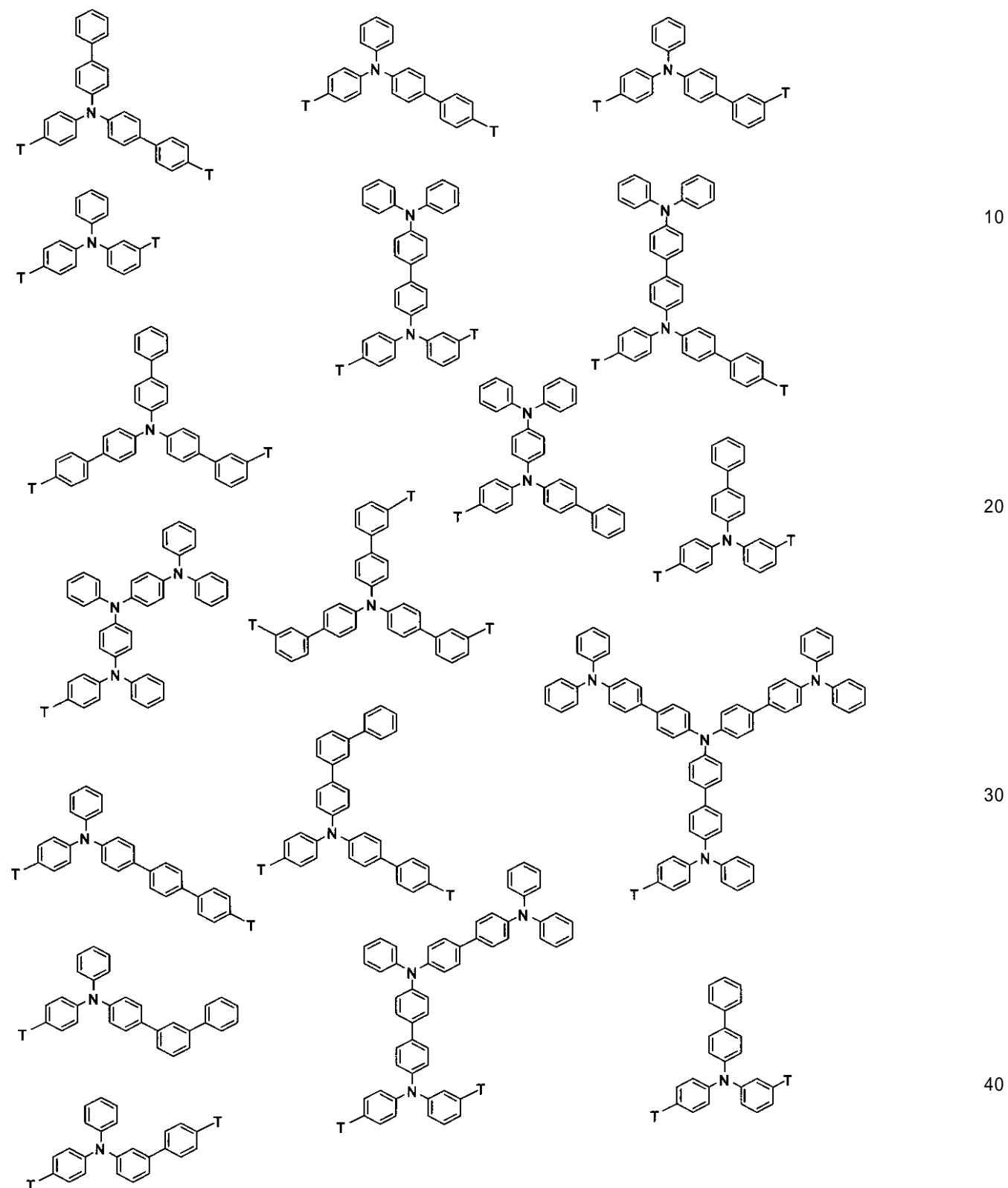
30



40

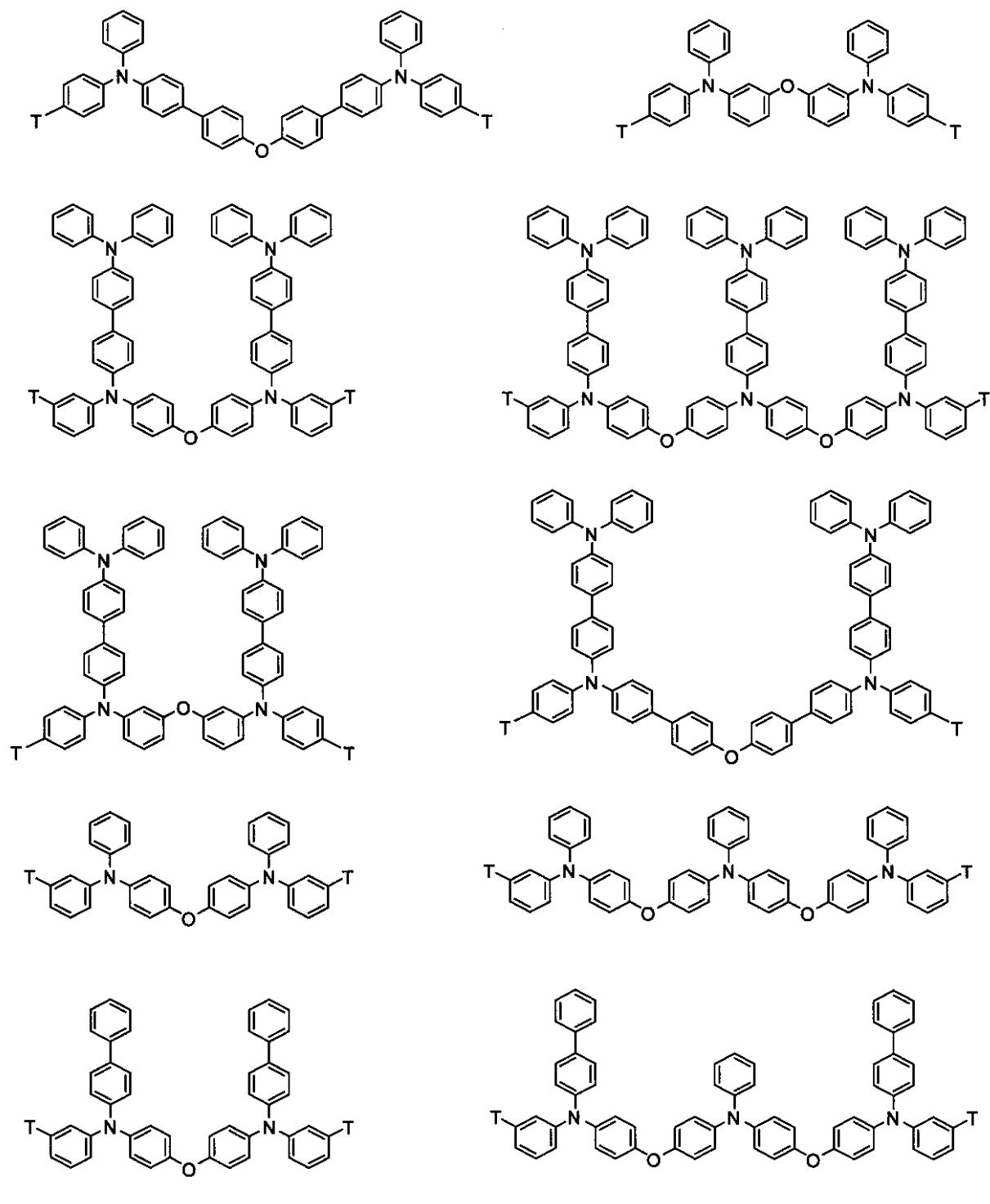
[0 1 0 1]

【化 2 3】



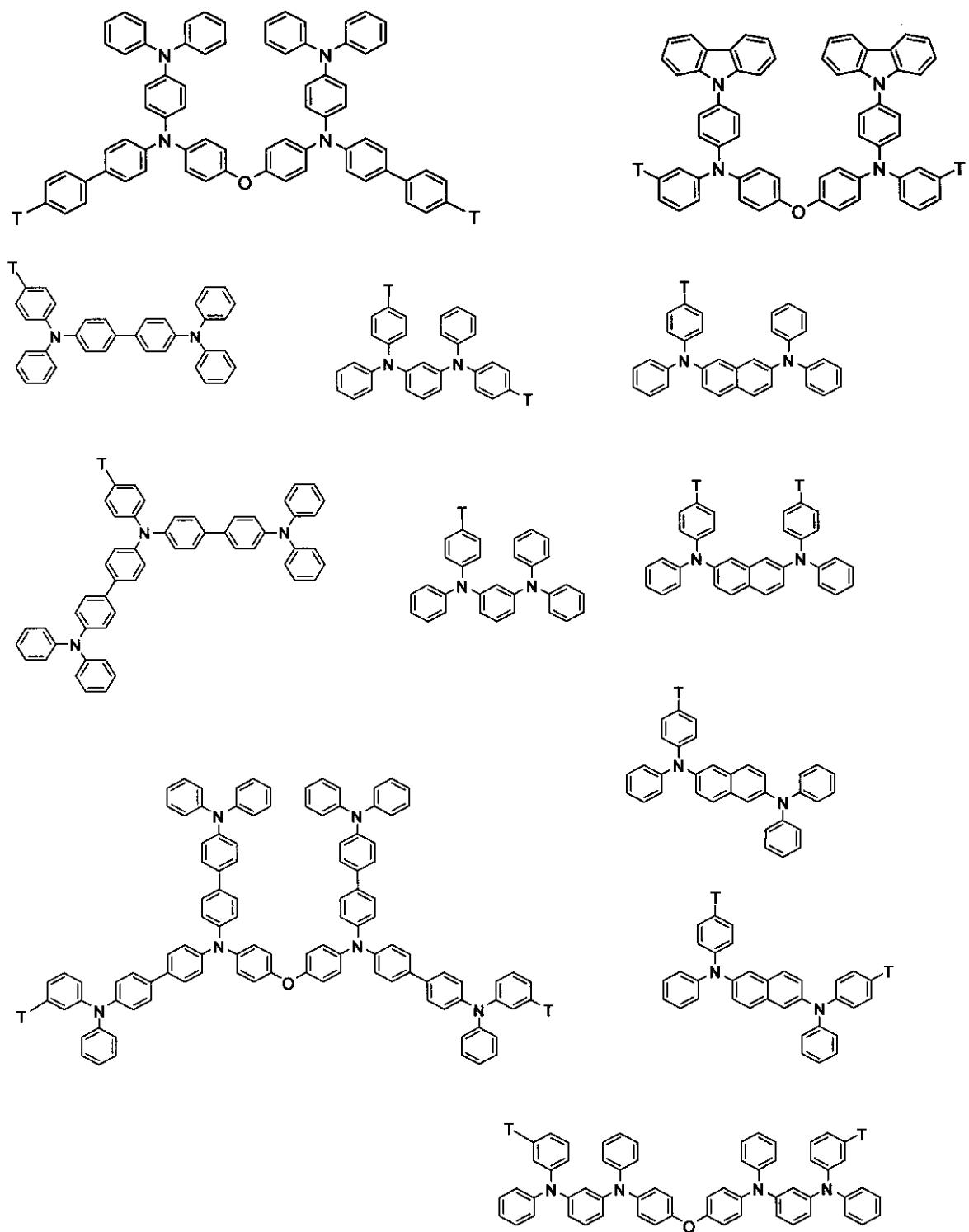
【 0 1 0 2 】

【化 2 4】



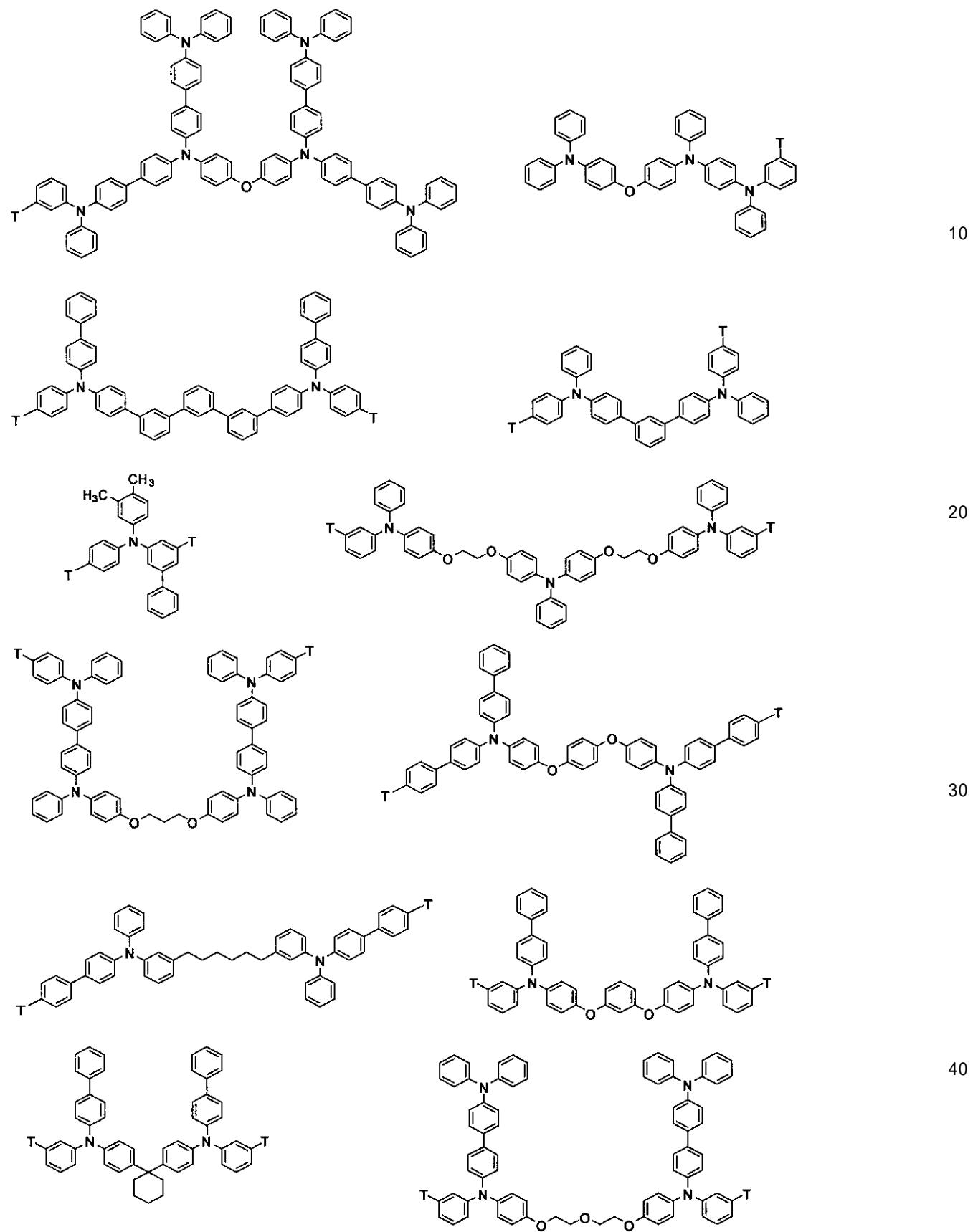
【 0 1 0 3 】

【化 2 5】



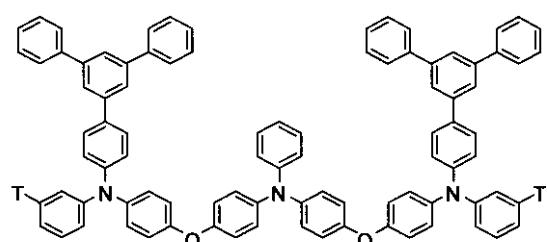
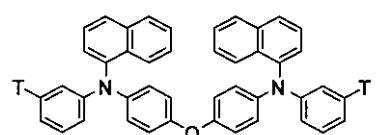
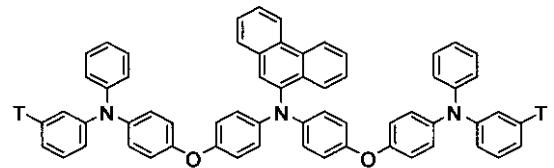
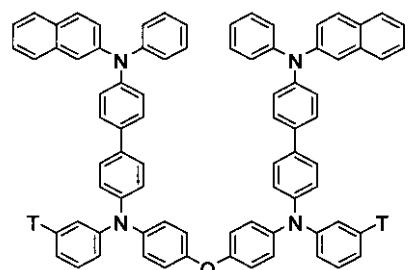
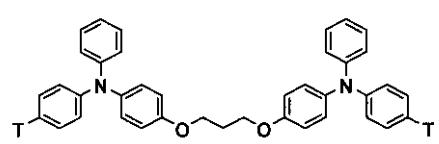
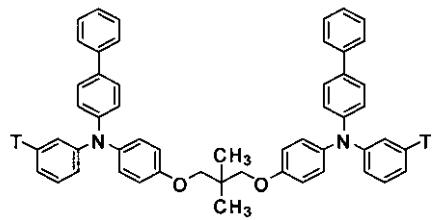
【0 1 0 4】

【化 2 6】



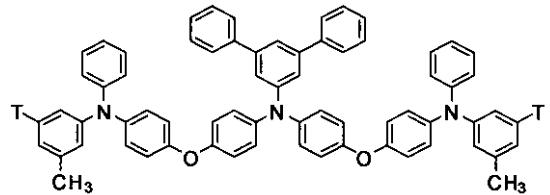
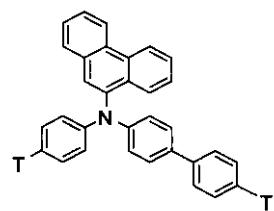
【0 1 0 5】

【化 2 7】

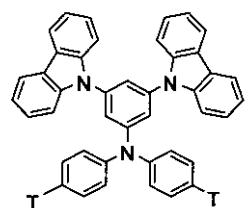
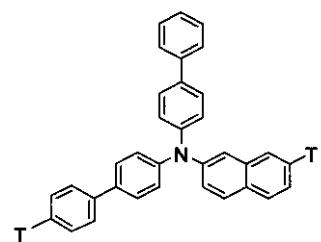
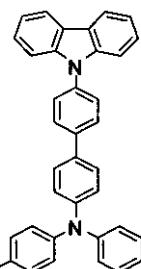
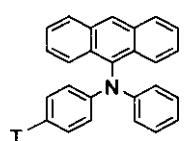
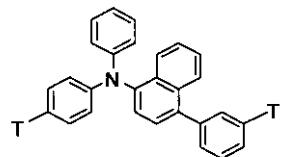


10

20



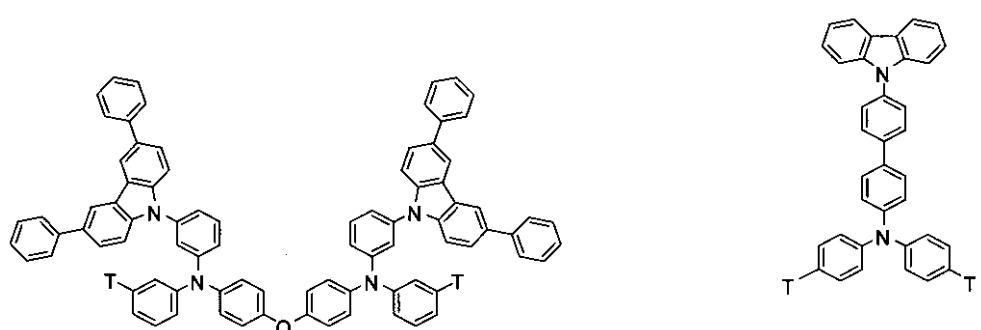
30



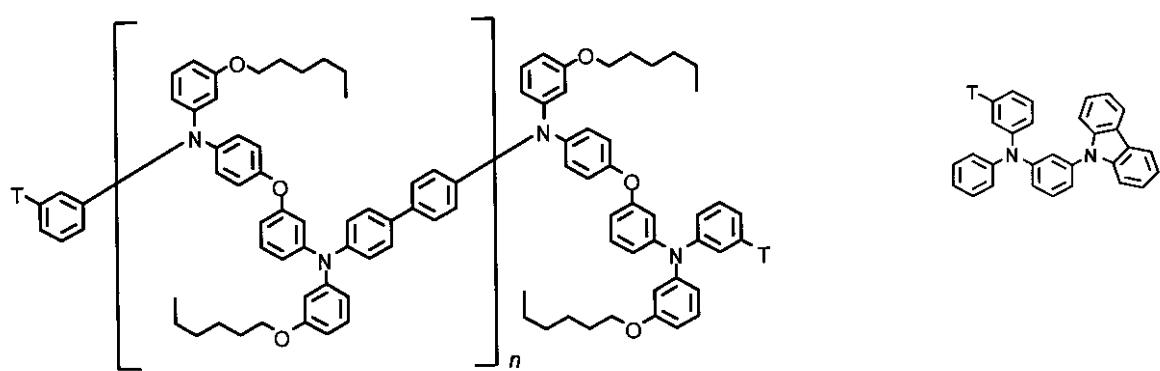
40

【 0 1 0 6 】

【化 2 8】



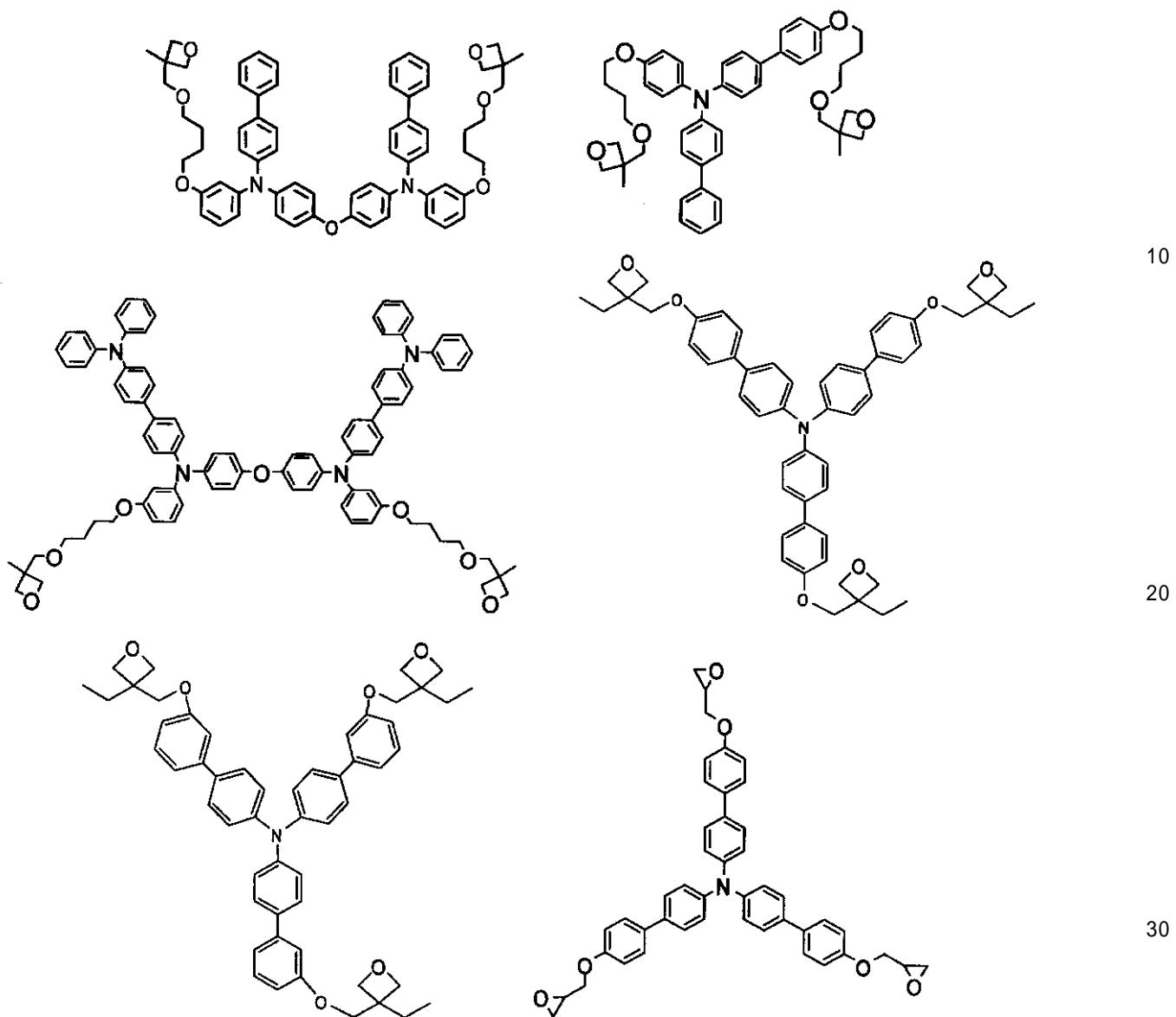
10



20

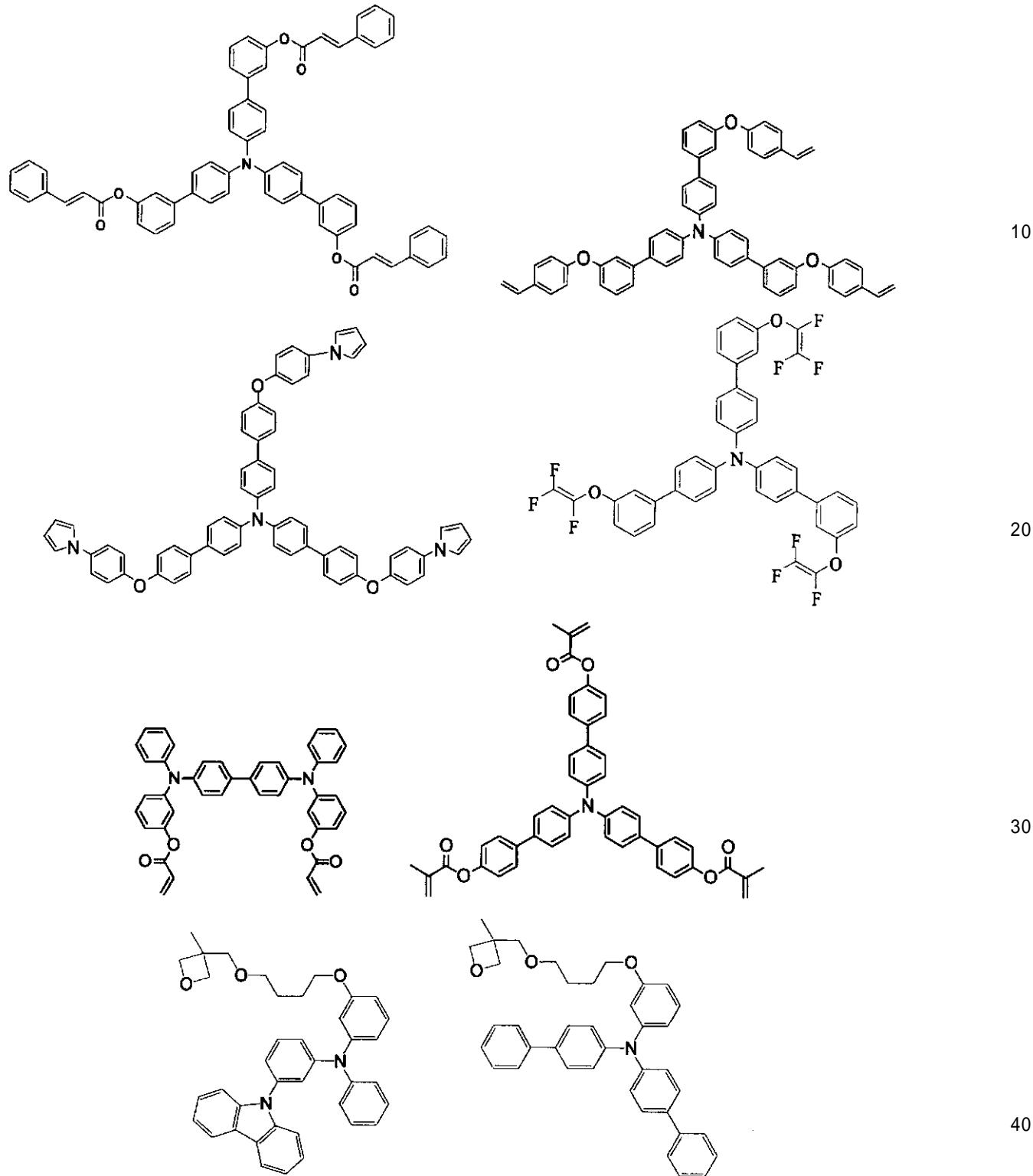
【0 1 0 7】

【化 2 9】



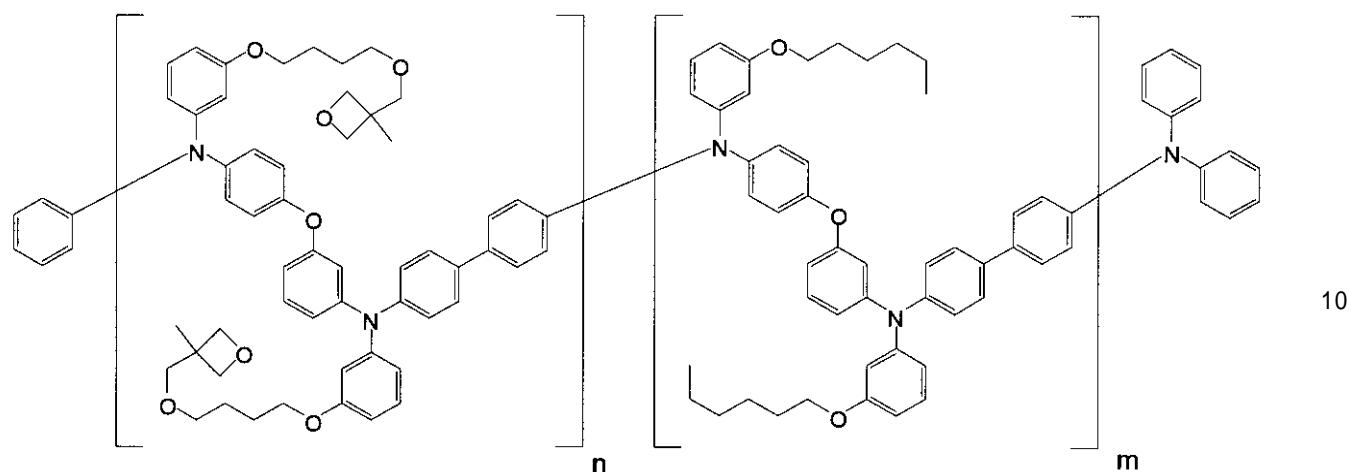
【 0 1 0 8 】

【化 3 0】



【0 1 0 9】

【化31】



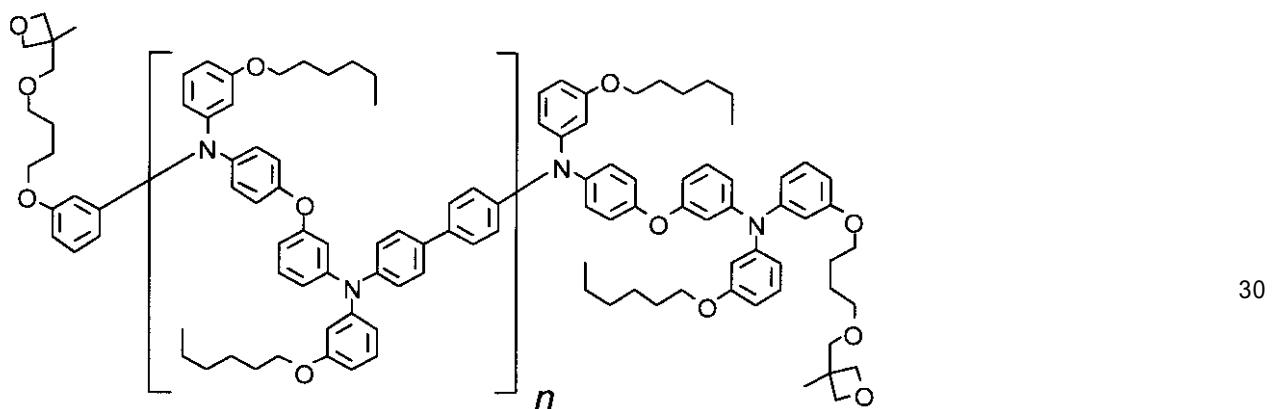
10

(上記式において、例えば $n=0.9$, $m=0.1$ のものが挙げられる。)

【0110】

20

【化32】

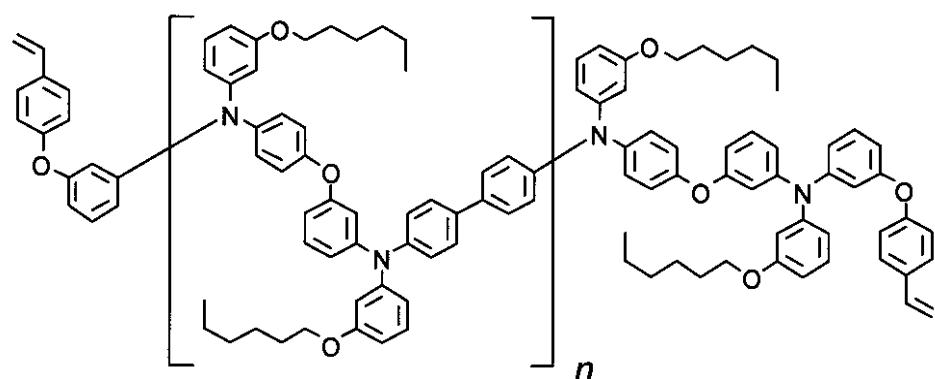


30

(上記式において、例えば n が約3のものが挙げられる。)

【0111】

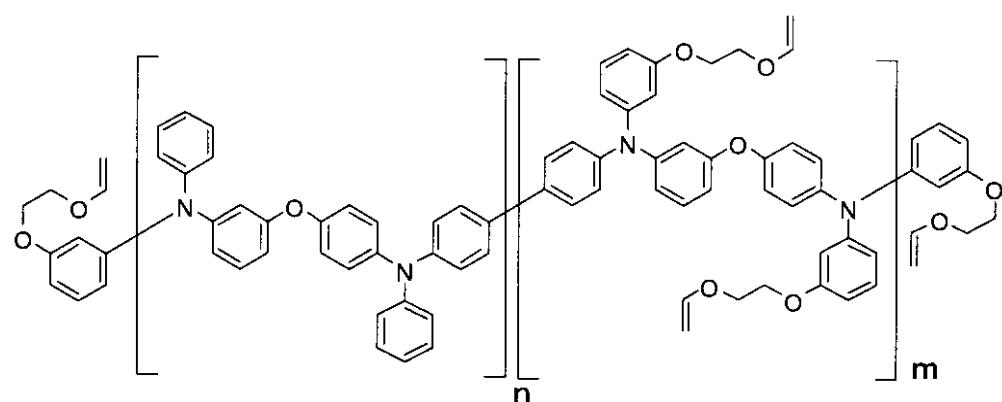
【化33】

(上記式において、例えば $n=4$ のものが挙げられる。)

10

【0 1 1 2】

【化34】

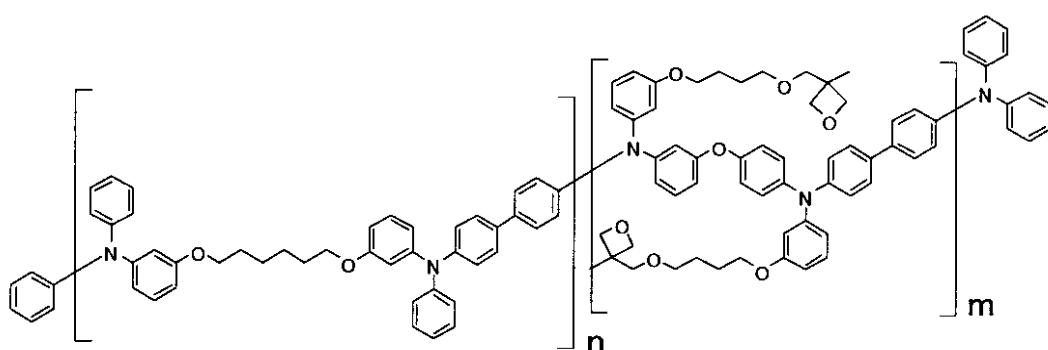
(上記式において、例えば $n=0.94$, $m=0.06$ のものが挙げられる。)

20

30

【0 1 1 3】

【化35】

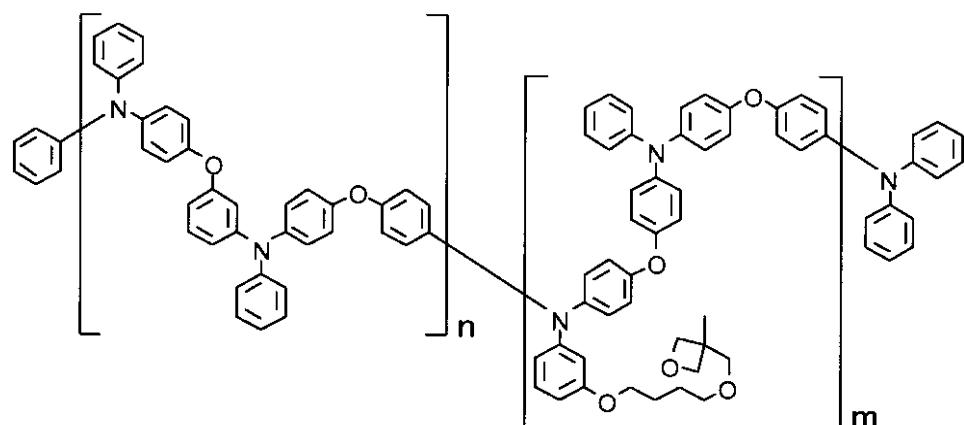


40

(上記式において、例えば $n=0.9$, $m=0.1$ のものが挙げられる。)

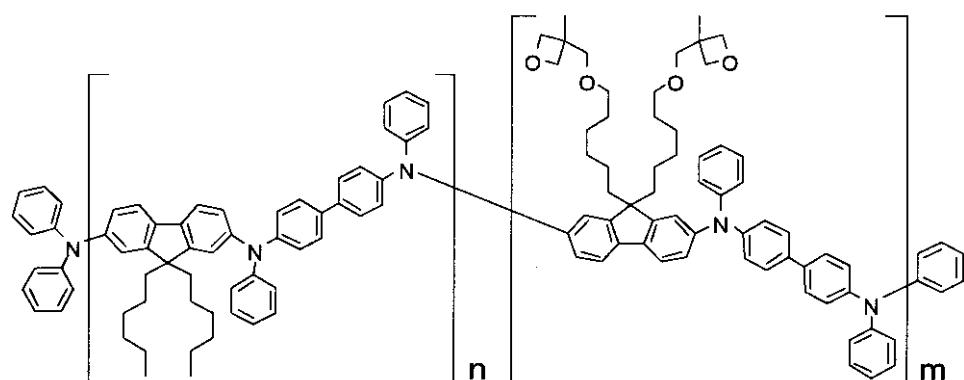
【0 1 1 4】

【化36】

(上記式において、例えば $n=0.9$, $m=0.1$ のものが挙げられる。)

【0115】

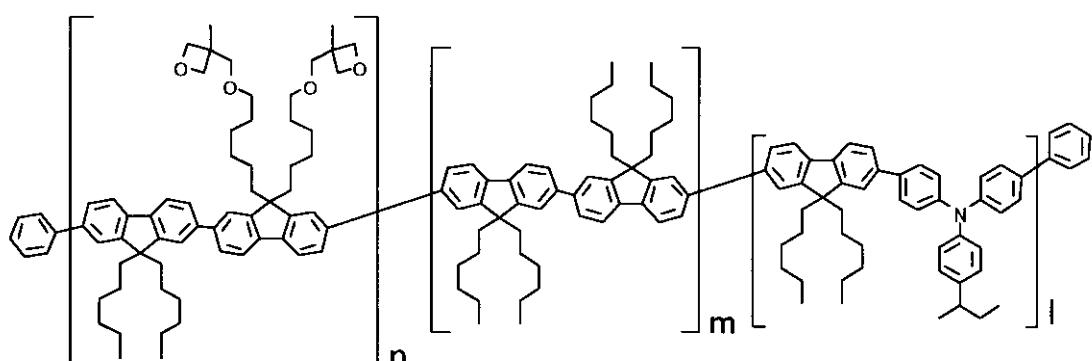
【化37】

(上記式において、例えば $n=0.9$, $m=0.1$ のものが挙げられる。)

30

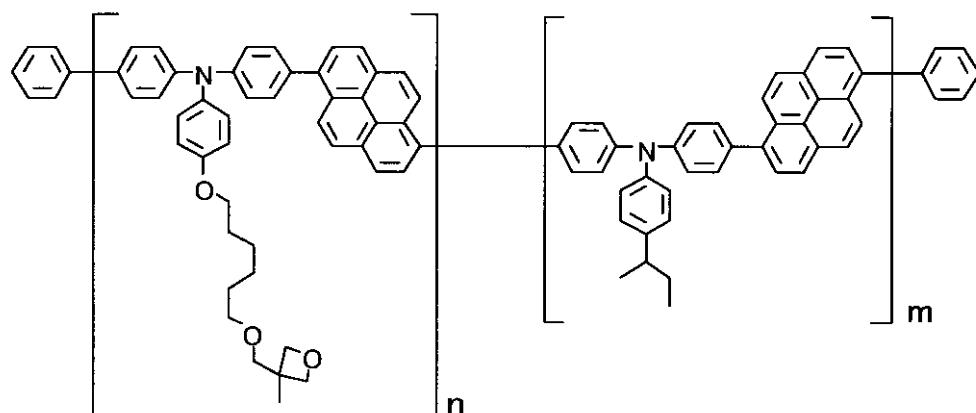
【0116】

【化38】

(上記式において、例えば $n=0.1$, $m=0.6$, $l=0.3$ のものが挙げられる。)

【0117】

【化39】

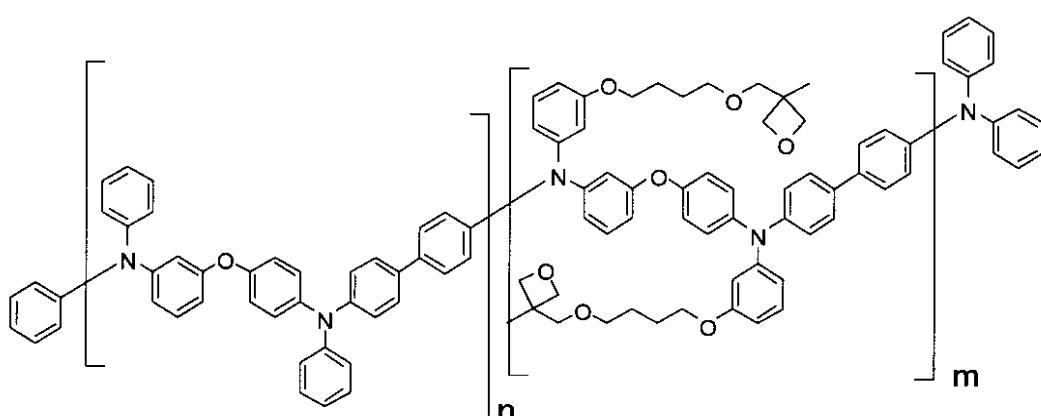


10

(上記式において、例えば $n=0.1$, $m=0.9$ のものが挙げられる。)

【0118】

【化40】



20

30

(上記式において、例えば $p=0.9$, $n=0.1$ のものが挙げられる。)

【0119】

{架橋性化合物の含有量}

本発明の有機デバイス用組成物には、架橋性化合物を合計で、通常0.01重量%以上、好ましくは0.05重量%以上、さらに好ましくは0.1重量%以上、通常50重量%以下、好ましくは20重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下含有する。

【0120】

[溶媒]

本発明の有機デバイス用組成物は、通常さらに溶媒を含有する。該溶媒は、架橋性化合物を溶解するものが好ましく、通常、架橋性化合物を0.01重量%以上、好ましくは0.05重量%以上、さらに好ましくは0.1重量%以上溶解する溶媒である。

【0121】

溶媒として具体的には、特に制限されるものではないが、架橋性化合物を溶解させる必要があることから、好ましくは、トルエン、キシレン、メチシレン、シクロヘキシリベンゼン、ペンタフルオロメトキシベンゼン、エチル(ペンタフルオロベンゾエート)等の芳香族化合物；1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン等の含ハロゲン溶媒；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテルアセタート(PGMEA)等の脂肪

40

50

族エーテル、1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、アニソール、フェネトール、2-メトキシトルエン、3-メトキシトルエン、4-メトキシトルエン、トリフルオロメトキシアニソール、3-(トリフルオロメチル)アニソール、2,3-ジメチルアニソール、2,4-ジメチルアニソール等の芳香族エーテル等のエーテル系溶媒；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル等の脂肪族エステル；酢酸フェニル、プロピオン酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸イソプロピル、安息香酸プロピル、安息香酸n-ブチル等のエステル系溶媒等の有機溶媒が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0122】

なお、有機デバイス用組成物に含有される溶媒として、前述した溶媒以外にも、必要に応じて、各種の他の溶媒を含んでいてもよい。このような他の溶媒としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等がある。

【0123】

本発明の有機デバイス用組成物に含有される溶媒の組成物中の濃度は、通常10重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは80重量%以上である。

【0124】

なお、水分は有機電界発光素子の性能劣化、中でも特に連続駆動時の輝度低下を促進する可能性があることが広く知られており、塗膜中に残留する水分をできる限り低減するために、これらの溶媒の中でも、25における水の溶解度が1重量%以下であるものが好ましく、0.1重量%以下である溶媒がより好ましい。また、溶媒として、20における表面張力が40dyn/cm未満、好ましくは36dyn/cm以下、より好ましくは33dyn/cm以下である溶媒が挙げられる。溶媒としてはまた、25における蒸気圧が10mmHg以下、好ましくは5mmHg以下で、通常0.1mmHg以上の溶媒が挙げられる。このような溶媒を使用することにより、有機電界発光素子を湿式成膜法により製造するプロセスに好適な、また、架橋性化合物の性質に適した組成物を調製することができる。

【0125】

本発明の有機デバイス用組成物に含有される溶媒として、25における蒸気圧が2mmHg以上、好ましくは3mmHg以上、より好ましくは4mmHg以上(但し、上限は好ましくは10mmHg以下である。)である溶媒と、25における蒸気圧が2mmHg未満、好ましくは1mmHg以下、より好ましくは0.5mmHg以下である溶媒との混合溶媒が挙げられる。

【0126】

[添加剤]

また、本発明の有機デバイス用組成物は、必要に応じ、電子受容性化合物や、レベリング剤や消泡剤等の塗布性改良剤などの各種添加剤、後述の有機電界発光素子の正孔輸送層の溶解性を低下させ、正孔輸送層上へ他の層を塗布することを可能とする架橋反応を促進するための添加物等の添加剤を含んでいてもよい。この場合は、溶媒としては、架橋性化合物と添加剤の双方を0.05重量%以上、好ましくは0.5重量%以上、さらに好ましくは1重量%以上溶解する溶媒を使用することが好ましい。

【0127】

本発明の有機デバイス用組成物に用いられる架橋反応を促進する添加物としては、アルキルフェノン化合物、アシルホスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシムエステル化合物、アゾ化合物、オニウム塩などの重合開始剤や重合促進剤、縮合多環炭化水素、ポルフィリン化合物、ジアリールケトン化合物などの光増感剤等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また、電子受容性化合物としては、下記詳述する有機電界発光素子の正孔注入層に含有される電子受容性化合物として後述したものの1種または2種以上を使用することができる。

10

20

30

40

50

【0128】

[未反応架橋基量]

本発明の有機デバイス用組成物は、前述の如く、架橋基の数が異なる架橋性化合物を少なくとも2種用いて架橋基の数を制御することによって、重合後の未反応架橋基の数を減らし、これにより駆動安定性の向上を図る。

本発明の有機デバイス用組成物は、このような架橋基数の制御により、この有機デバイス用組成物をガラス基板に乾燥後の厚さが20nmとなるように塗布し、200で60分間加熱処理して架橋性化合物を重合させて得られる膜について、以下の条件下でIR法により測定した未反応架橋基に由来する反射吸収スペクトルのピーク値が0.01以下である程度にまで、未反応架橋基数を低減することができる。10

【0129】

<IR測定方法>

IR測定はアクセサリとしてスペクトラテック社製FT85を装備したサーモエレクトロン社製NEXUS670FTIRを用いて測定を行う。試料面法線から85度の角度から赤外線を入射し、水銀カドミウムテルル検出器(MCT検出器；液体窒素冷却)によって反射吸収スペクトルを得る。分解能は 4 cm^{-1} 、積算回数は1024回とする。試料の反射吸収スペクトルは、試料の基板として用いるITO基板について測定し、これをバックグラウンドとして試料の測定データを除することで試料の反射吸収スペクトルを得る。20

【0130】

[II]高分子膜

本発明の有機デバイス用組成物を成膜後、架橋性化合物を重合させることにより高分子膜が得られる。

通常、本発明の有機デバイス用組成物は溶媒を含有する塗布液として、基板や他の層の上などに湿式成膜法により成膜される。成膜法としては、下地となる基板や他の層の性質によって、スピンドルコート法、スプレー法などの塗布法や、インクジェット法、スクリーン法などの印刷法等、公知の湿式成膜法が採用できる。30

【0131】

湿式成膜法を用いる場合、架橋性化合物および必要に応じて用いられるその他の成分(電子受容性化合物、架橋反応を促進する添加物や塗布性改良剤等)を、適切な溶媒に溶解させ、上記有機デバイス用組成物を調製する。この組成物を、上記の成膜法により、形成する層の下層に該当する層上に成膜、乾燥して層を形成する。成膜後、加熱および/または活性エネルギー線の照射により、架橋性化合物が重合反応(架橋反応)を起こし、高分子膜が得られる。30

【0132】

加熱の手法は特に限定されないが、例としては、加熱乾燥、減圧乾燥等が挙げられる。加熱乾燥の場合の条件としては、通常120以上、好ましくは400以下に成膜された層を加熱する。加熱時間としては、通常1分以上、好ましくは24時間以下である。加熱手段としては特に限定されないが、形成された層を有する基板あるいは積層体をホットプレート上にのせたり、オーブン内で加熱するなどの手段が用いられる。例えば、ホットプレート上で120以上、1分間以上加熱する等の条件を用いることができる。40

【0133】

活性エネルギー線の照射による場合には、超高压水銀ランプ、高压水銀ランプ、ハロゲンランプ、赤外ランプ等の紫外・可視・赤外光源を直接用いて照射する方法、あるいは前述の光源を内蔵するマスクアライナ、コンベア型光照射装置を用いて照射する方法などが挙げられる。また、例えばマグネットロンにより発生させたマイクロ波を照射する装置、いわゆる電子レンジを用いて照射する方法が挙げられる。照射時間としては、膜の溶解性を低下させるために必要な条件を設定することが好ましいが、通常、0.1秒以上、好ましくは10時間以下照射される。

【0134】

10

20

30

40

50

加熱および／または活性エネルギー線の照射は、それぞれ単独、あるいは組み合わせて行ってもよい。組み合わせる場合、実施する順序は特に限定されない。

【0135】

加熱および／または活性エネルギー線の照射は、実施後に層に含有する水分および／または表面に吸着する水分の量を低減するために、窒素ガス雰囲気等の水分を含まない雰囲気で行なうことが好ましい。同様の目的で加熱および／または活性エネルギー線の照射を組み合わせて行なう場合には、少なくとも上の層の形成直前の工程を窒素ガス雰囲気等の水分を含まない雰囲気で行なうことが特に好ましい。

【0136】

このようにして形成される本発明の高分子膜の膜厚には特に制限はなく、その用途に応じて適宜決定される。

【0137】

[III] 有機電界発光素子

本発明の有機電界発光素子は、基板上に、陽極、陰極、および該陽極と該陰極の間に配置された1層または2層以上の有機層を有する有機電界発光素子において、該有機層の少なくとも1層が、本発明の有機電界発光素子用組成物である有機デバイス用組成物を成膜後、組成物中の架橋性化合物を重合させて形成された本発明の高分子膜よりなる層であることを特徴とする。

【0138】

本発明の高分子膜よりなる層は、下記詳述する正孔輸送層であることが好ましく、該正孔輸送層は、前記本発明の有機電界発光素子用組成物である有機デバイス用組成物を湿式成膜法により成膜して形成されることが好ましい。

【0139】

また、該正孔輸送層の陰極側には、湿式成膜法で形成される発光層を有することが好ましく、さらに、該正孔輸送層の陽極側には、湿式成膜法で形成される正孔注入層を有することが好ましい。

すなわち、本発明の有機電界発光素子は、正孔注入層、正孔輸送層および発光層の全てが湿式成膜法で形成されることが好ましく、特にこの湿式成膜法で形成される発光層は分子量10000以下の低分子系発光材料を含む層であることが好ましい。

【0140】

図1は、本発明の有機電界発光素子の構造の一例を模式的に示す断面図である。図1に示す有機電界発光素子は、基板1の上に、陽極2、正孔注入層3、正孔輸送層4、有機発光層5、正孔阻止層6、電子輸送層7、電子注入層8および陰極9を、この順に積層して構成される。この構成の場合、通常は正孔輸送層4が上述の本発明の有機デバイス用組成物を成膜後、重合して得られる層に該当することになる。

【0141】

[1] 基板

基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエチレン、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎると、基板を通過した外気により有機電界発光素子が劣化があるので好ましくない。このため、合成樹脂基板の少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

【0142】

[2] 陽極

陽極2は、後述する有機発光層側の層（正孔注入層3または有機発光層5など）への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極2は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウムおよび／またはスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、或いは、ポリ(3-メチルチオ

10

20

30

40

50

フェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。陽極2の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などの場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板1上に塗布することにより陽極2を形成することもできる。更に、導電性高分子の場合は、電解重合により直接基板1上に薄膜を形成したり、基板1上に導電性高分子を塗布して陽極2を形成することもできる(Applied Physics Letters, 1992年, Vol.60, pp.2711参照)。陽極2は異なる物質で積層して形成することも可能である。

【0143】

陽極2の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常5nm以上、好ましくは10nm以上、また、通常1000nm以下、好ましくは500nm以下の範囲である。不透明で良い場合、陽極2は基板1と同一でもよい。また、更には上記の陽極2の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

10

【0144】

なお、陽極に付着した不純物を除去し、イオン化ポテンシャルを調整して正孔注入性を向上させることを目的として、陽極表面を紫外線(UV)／オゾン処理したり、酸素プラズマ、アルゴンプラズマ処理することが好ましい。また、正孔注入の効率を更に向上させ、かつ、有機層全体の陽極への付着力を改善させる目的で、正孔注入層3と陽極2との間に公知の陽極バッファ層を挿入してもよい。

20

【0145】

[3] 正孔注入層

正孔注入層3は、陽極2から有機発光層5へ正孔を輸送する層である。通常はこの正孔注入層3が、陽極2上に形成される。よって、正孔注入層3は、好ましくは正孔注入性化合物および電子受容性化合物を含有して構成されることになる。更に、正孔注入層3は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、その他の成分を含有していてもよい。

【0146】

正孔注入層3を陽極2上に形成する手法としては、湿式成膜法、真空蒸着法が挙げられるが、上述したように、均質で欠陥がない薄膜を容易に得られる点や、形成のための時間が短くて済む点から、湿式成膜法が好ましい。また、陽極2として一般的に用いられるITO(インジウム・スズ酸化物)は、その表面が10nm程度の表面粗さ(Ra)を有するのに加えて、局所的に突起を有するが多く、短絡欠陥を生じ易いという課題があった。陽極2の上の正孔注入層3を湿式成膜法により形成することは、真空蒸着法で形成する場合と比較して、陽極2表面の凹凸に起因する素子の欠陥の発生を低減するという利点をも有する。

30

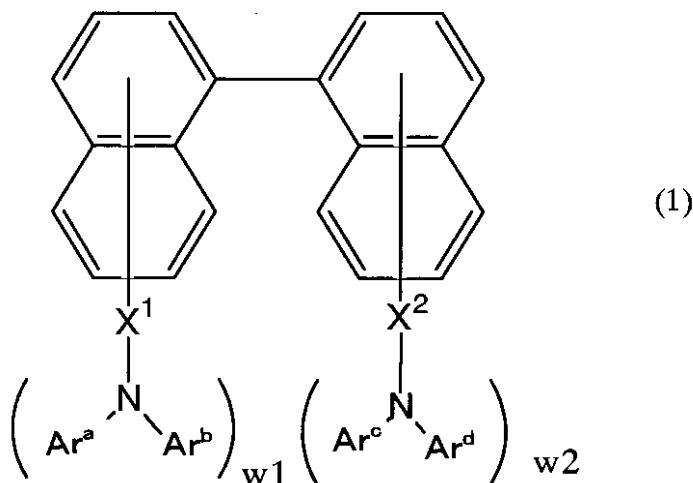
【0147】

正孔注入性化合物としての芳香族アミン化合物としては、トリアリールアミン構造を含む化合物が好ましく、従来有機電界発光素子における正孔注入層の形成材料として利用されてきた化合物の中から適宜選択してもよい。芳香族アミン化合物として、例えば、下記一般式(1)で表されるビナフチル系化合物が挙げられる。

40

【0148】

【化41】



【0149】

一般式(1)中、 $\text{Ar}^a \sim \text{Ar}^d$ は各々独立に、置換基を有していてもよい⁵または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環の単環基または縮合環基であり、 Ar^a と Ar^b 、 Ar^c と Ar^d は、各々結合して環を形成していてもよい。W1およびW2は各々0～4の整数を表し、 $W_1 + W_2 = 1$ である。 X^1 および X^2 は各々独立に、直接結合または2価の連結基を表す。また、一般式(1)中のナフタレン環は、 $-(X^1 \text{N} \text{Ar}^a \text{Ar}^b)$ および $-(X^2 \text{N} \text{Ar}^c \text{Ar}^d)$ に加えて、任意の置換基を有していてもよい。

20

【0150】

一般式(1)中、 $\text{Ar}^a \sim \text{Ar}^d$ の置換基を有していてもよい⁵または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環の単環基または縮合環基としては、各々独立に、例えば5または6員環の単環または2～3縮合環であり、具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等の芳香族炭化水素環由来の基；ピリジル基、チエニル基等の芳香族複素環由来の基が挙げられる。これらはいずれも置換基を有していてもよい。

30

【0151】

$\text{Ar}^a \sim \text{Ar}^d$ の有することがある置換基としては、 $\text{Ar}^e \sim \text{Ar}^l$ が有することがある置換基として後述するもの、および、アリールアミノ基（即ち、後述の $-(\text{N} \text{Ar}^e \text{Ar}^f)$ 、 $-(\text{N} \text{Ar}^g \text{Ar}^h)$ に相当する）が挙げられる。

【0152】

また、 Ar^a と Ar^b 、および／または、 Ar^c と Ar^d は、各々結合して環を形成していてもよい。この場合、形成する環の具体例としては、それぞれ、置換基を有することがあるカルバゾール環、フェノキサジン環、イミノスチルベン環、フェノチアジン環、アクリドン環、アクリジン環、イミノジベンジル環等が挙げられる。中でもカルバゾール環が好ましい。

40

【0153】

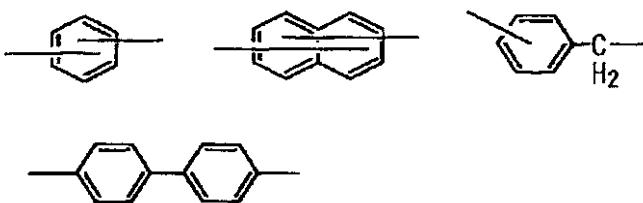
一般式(1)において、W1およびW2は各々0～4の整数を表し、 $W_1 + W_2 = 1$ である。特に好ましいものは、 $W_1 = 1$ かつ $W_2 = 1$ である。なお、W1および／またはW2が2以上の場合のアリールアミノ基は、各々同一であっても異なっていても良い。

【0154】

X^1 および X^2 は各々独立に直接結合または2価の連結基を表す。2価の連結基としては特に制限はないが、例えば、下記に示すもの等が挙げられる。 X^1 および X^2 として、直接結合が特に好ましい。

【0155】

【化42】



【0156】

一般式(1)におけるナフタレン環は、 $- (X^1 N Ar^a Ar^b)$ および $- (X^2 N Ar^c Ar^d)$ に加えて、任意の位置に任意の置換基を1個または2個以上有していてもよい。このような置換基として好ましいものは、ハロゲン原子、水酸基、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルコキカルボニル基よりなる群から選ばれる1種または2種以上の置換基である。これらのうち、アルキル基が特に好ましい。

10

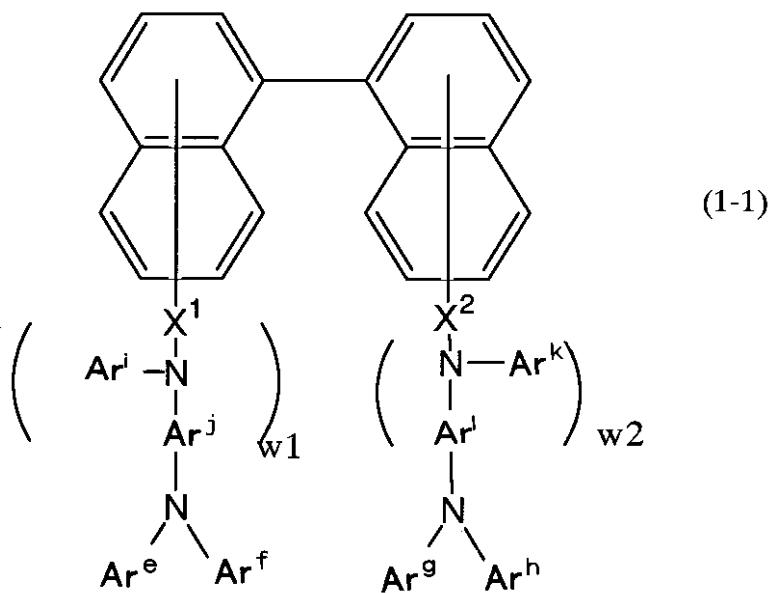
【0157】

一般式(1)で表されるビナフチル系化合物として、下記一般式(1-1)で表されるように、 Ar^a および Ar^c が、更にそれぞれアリールアミノ基で置換されたビナフチル系化合物が好ましい。

20

【0158】

【化43】



30

(一般式(1-1)中、 $Ar^e \sim Ar^l$ は各々独立に、置換基を有していてもよい5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環の单環基または縮合環基を表し、 Ar^e と Ar^f 、 Ar^g と Ar^h は各々結合して環を形成していてもよい。W1 および W2 は一般式(1)におけるのと同義である。X¹ および X² は一般式(1)におけるのと同義である。)

40

【0159】

一般式(1-1)中のナフタレン環は、ナフタレン環にそれぞれ結合したアリールアミノ基を含む置換基 $- (X^1 N Ar^i Ar^j N Ar^f Ar^e)$ および $- (X^2 N Ar^k Ar^l N Ar^g Ar^h)$ に加えて、任意の置換基を有していてもよい。また、これらの置換基 $- (X^1 N Ar^i Ar^j N Ar^f Ar^e)$ および $- (X^2 N Ar^k Ar^l N Ar^g Ar^h)$ は、ナフタレン環のいずれの置換位置に置換基を有していてもよい。中でも、一般式(1-1)におけるナフタレン環の、各々4'-位、4''-位に置換したビナフチル系化合物

50

がより好ましい。

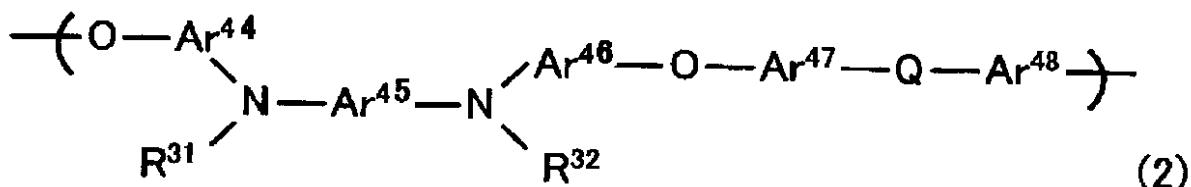
【0160】

また、正孔注入性化合物として使用する、分子中に正孔輸送部位を有する高分子化合物としては、例えば芳香族三級アミノ基を構成単位として主骨格に含む高分子化合物が挙げられる。具体例として、以下の一般式(2)で表される構造を繰り返し単位として有する正孔注入性化合物が挙げられる。

【0161】

【化44】

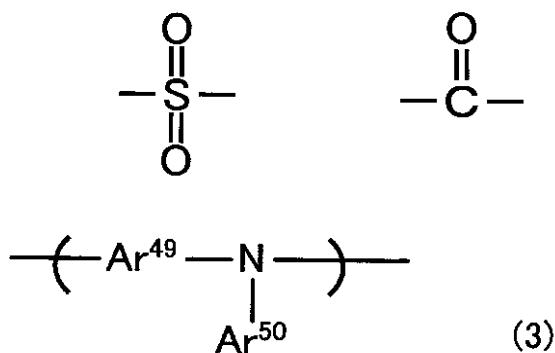
10



(式(2)中、 $\text{Ar}^{44} \sim \text{Ar}^{48}$ は、各々独立して置換基を有していてもよい2価の芳香族環基を示し、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{32}$ は、各々独立して置換基を有していてもよい1価の芳香族環基を示し、Qは直接結合、または下記の連結基から選ばれる。なお、「芳香族環基」とは、「芳香族炭化水素環由来の基」および「芳香族複素環由来の基」の両方を含む。)

20

【化45】



30

(式(3)中、 Ar^{49} は置換基を有していてもよい2価の芳香族環基を示し、 Ar^{50} は置換基を有していてもよい1価の芳香族環基を示す。)

【0162】

一般式(2)において、 $\text{Ar}^{44} \sim \text{Ar}^{48}$ は、好ましくは、各々独立して置換基を有していてもよい2価のベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環由来の基またはビフェニル基であり、好ましくはベンゼン環由来の基である。前記置換基としてはハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～7の直鎖または分岐のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6の直鎖または分岐のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などの炭素数6～12のアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等の、炭素数1～6のアルキル鎖を有するジアルキルアミノ基、などが挙げられる。これらのうち、好ましくは炭素数1～3のアルキル基が挙げられ、特に好ましくはメチル基が挙げられる。 $\text{Ar}^{44} \sim \text{Ar}^{48}$ がいずれも無置換の芳香族環基である場合が、最も好ましい。

40

【0163】

R^{31} および R^{32} として好ましくは、各々独立して、置換基を有することがあるフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピリジル基、トリアジル基、ピラジル基、キノキサリル基、チエニル基、またはビフェニル基であり、好ましくはフェニル基、ナフチル基ま

50

たはビフェニル基であり、より好ましくはフェニル基である。該置換基としては、 $A r^{4^4} \sim A r^{4^8}$ における芳香族環が有しうる基として、前述した基と同様の基が挙げられる。

【0164】

一般式(3)において、 $A r^{4^9}$ は、置換基を有していてもよい2価の芳香族環基、好ましくは正孔輸送性の面からは芳香族炭化水素環基であり、具体的には置換基を有していてもよい2価のベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環由来の基、ビフェニレン基、およびターフェニレン基等が挙げられる。また、該置換基としては、 $A r^{4^4} \sim A r^{4^8}$ における芳香族環が有しうる基として、前述した基と同様の基が挙げられる。これらのうち、好ましくは炭素数1～3のアルキル基が挙げられ、特に好ましくはメチル基が挙げられる。

【0165】

$A r^{5^0}$ は、置換基を有していてもよい芳香族環基、好ましくは正孔輸送性の面からは芳香族炭化水素環基であり、具体的には、置換基を有することがあるフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピリジル基、トリアジル基、ピラジル基、キノキサリル基、チエニル基、およびビフェニル基等が挙げられる。該置換基としては、一般式(2)の $A r^{4^4} \sim A r^{4^8}$ における芳香族環が有しうる基として、前述した基と同様の基が挙げられる。

【0166】

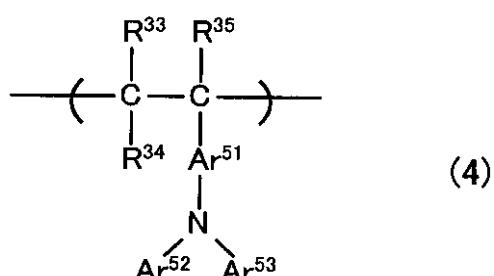
一般式(3)において、 $A r^{4^9}$ および $A r^{5^0}$ がいずれも無置換の芳香族環基である場合が、最も好ましい。

【0167】

芳香族三級アミノ基を側鎖として含む正孔注入性化合物としては、例えば、以下の一般式(4)および(5)で表される構造を有する繰り返し単位として有する化合物が挙げられる。

【0168】

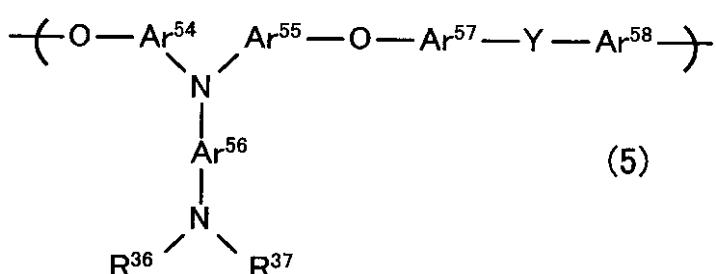
【化46】



(式(4)中、 $A r^{5^1}$ は置換基を有していてもよい2価の芳香族環基を示し、 $A r^{5^2} \sim A r^{5^3}$ は、各々独立して置換基を有していてもよい1価の芳香族環基を示し、 $R^{3^3} \sim R^{3^5}$ は、各々独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、置換基を有していてもよい1価の芳香族環基を示す。)

【0169】

【化47】



10

20

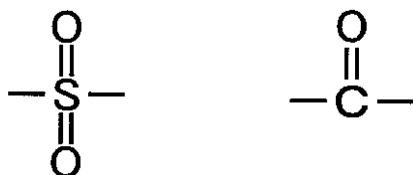
30

40

50

(式(5)中、 $\text{Ar}^{5\sim 4}$ ～ $\text{Ar}^{5\sim 8}$ は、各々独立して置換基を有していてもよい2価の芳香族環基を示し、 $\text{R}^{3\sim 6}$ および $\text{R}^{3\sim 7}$ は、各々独立して置換基を有していてもよい芳香族環基を示し、Yは直接結合、または下記の連結基から選ばれる。)

【化48】



10

【0170】

一般式(4)において、 $\text{Ar}^{5\sim 1}$ は、好ましくは、各々置換基を有していてもよい2価のベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環由来の基、ビフェニレン基であり、また、置換基としては、例えば、前述した一般式(2)の $\text{Ar}^{4\sim 4}$ ～ $\text{Ar}^{4\sim 8}$ における芳香族環が有しうる基として、前述した基と同様の基が挙げられ、好ましい基も同様である。

【0171】

$\text{Ar}^{5\sim 2}$ および $\text{Ar}^{5\sim 3}$ として、好ましくは、各々独立してフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピリジル基、トリアジル基、ピラジル基、キノキサリル基、チエニル基、およびビフェニル基が挙げられ、これらは置換基を有することがある。該置換基としては例えば、一般式(2)の $\text{Ar}^{4\sim 4}$ ～ $\text{Ar}^{4\sim 8}$ における芳香族環が有しうる基として、前述した基と同様の基が挙げられ、好ましい基も同様である。

20

【0172】

$\text{R}^{3\sim 3}$ ～ $\text{R}^{3\sim 5}$ は、好ましくは、各々独立して、水素原子；ハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6の直鎖または分岐のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6の直鎖または分岐のアルコキシ基；フェニル基；またはトリル基である。

【0173】

一般式(5)において、 $\text{Ar}^{5\sim 4}$ ～ $\text{Ar}^{5\sim 8}$ は、好ましくは、各々独立して置換基を有することがある2価のベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環由来の基、ビフェニレン基であり、好ましくはベンゼン環由来の基である。該置換基としては、一般式(2)の $\text{Ar}^{4\sim 4}$ ～ $\text{Ar}^{4\sim 8}$ における芳香族環が有しうる基として、前述した基と同様の基が挙げられ、好ましい基も同様である。

30

【0174】

$\text{R}^{3\sim 6}$ および $\text{R}^{3\sim 7}$ は、好ましくは、各々独立して置換基を有することがあるフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピリジル基、トリアジル基、ピラジル基、キノキサリル基、チエニル基、またはビフェニル基である。該置換基としては、一般式(2)の $\text{Ar}^{4\sim 4}$ ～ $\text{Ar}^{4\sim 8}$ における芳香族環が有しうる基として、前述した基と同様の基が挙げられ、好ましい基も同様である。

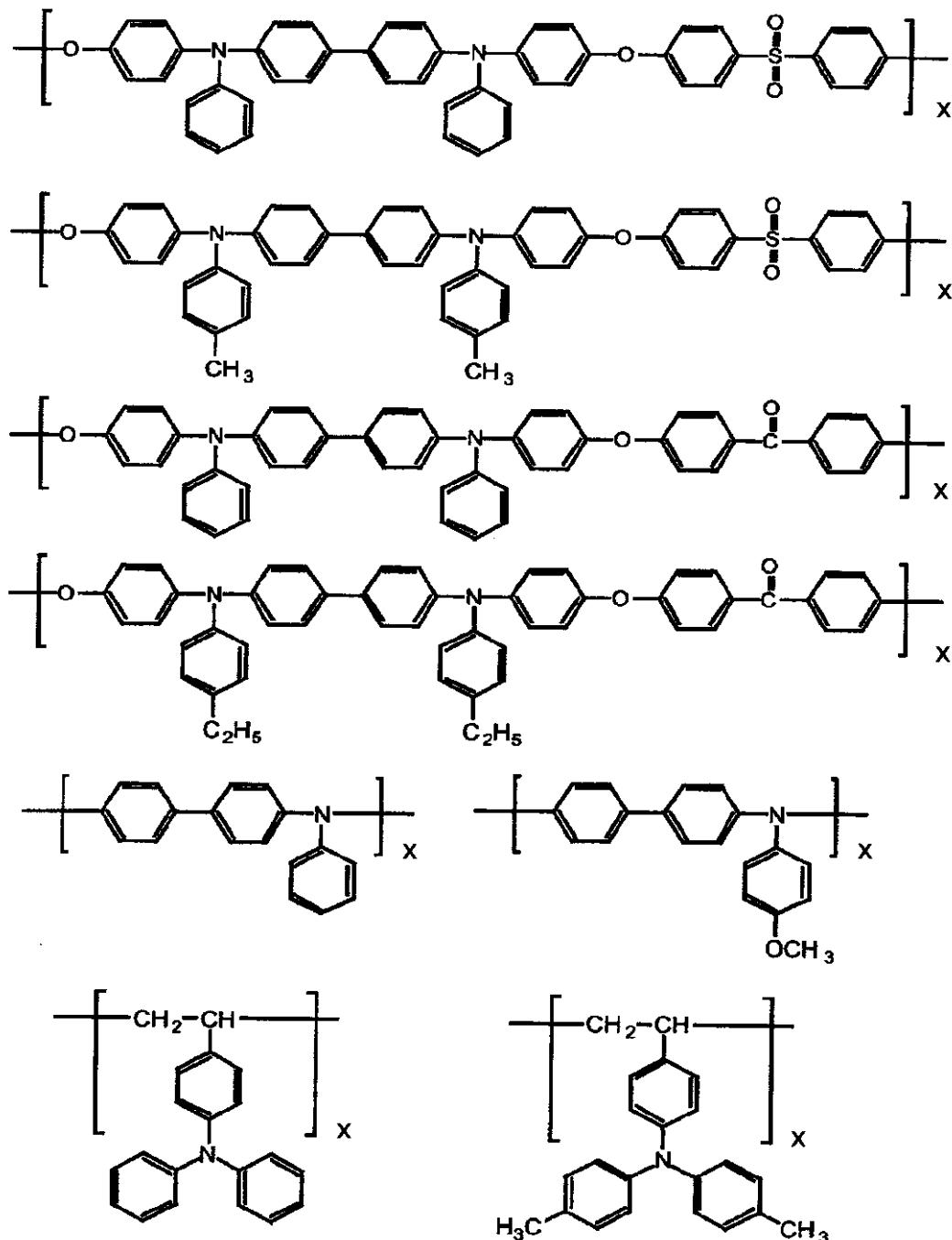
【0175】

一般式(2)～(5)で示される構造のうち好ましい例を以下に示すが、何らこれらに限定されない。

40

【0176】

【化49】



【0177】

分子中に正孔輸送部位を有する高分子化合物である正孔注入性化合物は、一般式(2)～(5)のいずれかで表される構造のホモポリマーであることが最も好ましいが、他の任意のモノマーとの共重合体(コポリマー)であってもよい。共重合体である場合、一般式(2)～(5)で表される構成単位を50モル%以上、特に70モル%以上含有することが好ましい。なお、高分子化合物である正孔注入性材料は、一化合物中に、一般式(2)～(5)で表される構造を複数種含有していてもよい。また、一般式(2)～(5)で表される構造を含む化合物を、複数種併用して用いてもよい。一般式(2)～(5)のうち、特に好ましくは、一般式(2)で表される繰り返し単位からなるホモポリマーである。

【0178】

高分子化合物からなる正孔注入性材料としては、さらに、共役系高分子が挙げられる。この目的のために、ポリフルオレン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポ

10

20

30

40

50

リパラフェニレンビニレンが好適である。

【0179】

次に、電子受容性化合物について説明する。

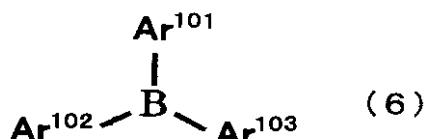
正孔注入層に含有される電子受容性化合物としては、例えば、トリアリールホウ素化合物、ハロゲン化金属、ルイス酸、有機酸、オニウム塩、アリールアミンとハロゲン化金属との塩、アリールアミンとルイス酸との塩よりなる群から選ばれる1種または2種以上の化合物等が挙げられる。これらの電子受容性化合物は、正孔注入性材料と混合して用いられ、正孔注入性材料を酸化することにより正孔注入層の導電率を向上させることができる。

【0180】

電子受容性化合物として、トリアリールホウ素化合物としては、下記一般式(6)に示したホウ素化合物が挙げられる。一般式(6)で表されるホウ素化合物は、ルイス酸であることが好ましい。また、このホウ素化合物の電子親和力は、通常4eV以上、好ましく、5eV以上である。

【0181】

【化50】



10

20

30

40

【0182】

一般式(6)において、好ましくは、Ar¹⁰¹～Ar¹⁰³は、各々独立に、置換基を有することがあるフェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基等の5または6員環の单環、またはこれらが2～3個縮合および/または直接結合してなる芳香族炭化水素環基；或いは置換基を有することがあるチエニル基、ピリジル基、トリアジル基、ピラジル基、キノキサリル基等の5または6員環の单環、またはこれらが2～3個縮合および/または直接結合してなる芳香族複素環基を表す。

【0183】

Ar¹⁰¹～Ar¹⁰³が有することがある置換基としては、例えば、ハロゲン原子；アルキル基；アルケニル基；アルコキシカルボニル基；アルコキシ基；アリールオキシ基；アシリル基；ハロアルキル基；シアノ基等が挙げられる。

【0184】

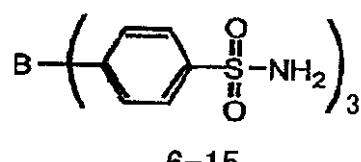
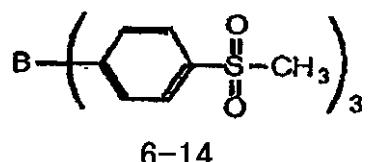
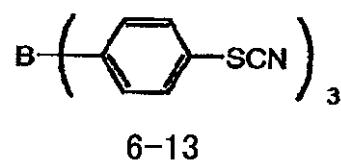
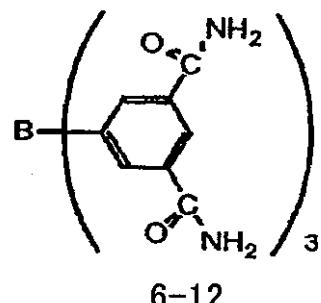
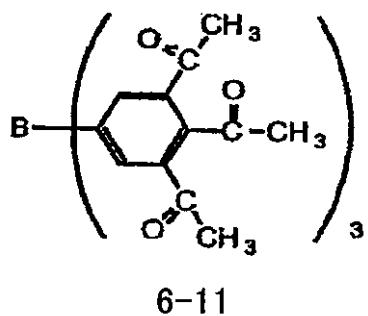
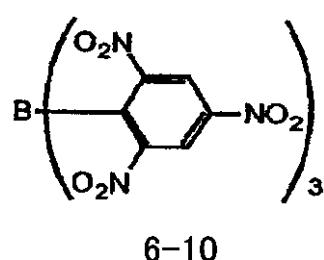
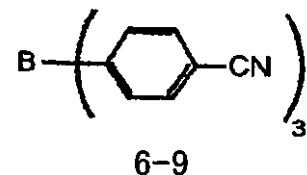
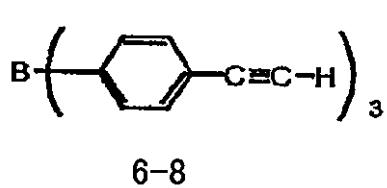
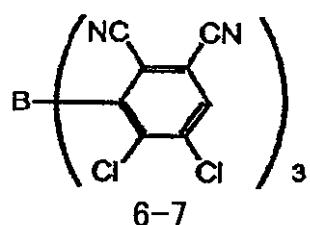
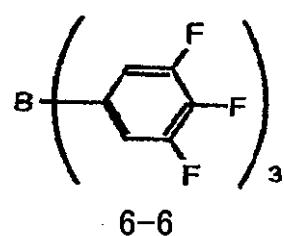
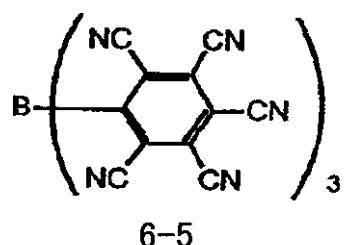
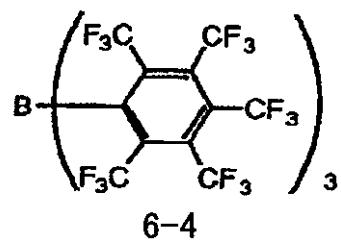
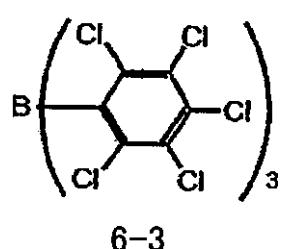
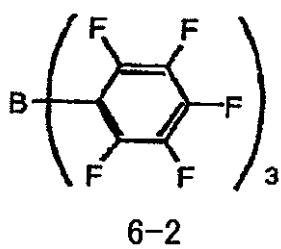
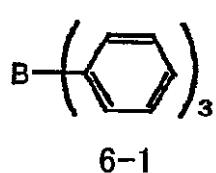
特に、Ar¹⁰¹～Ar¹⁰³の少なくとも1つが、ハメット定数(σ_m および/ σ_p)が正の値を示す置換基であることが好ましく、Ar¹⁰¹～Ar¹⁰³が、いずれもハメット定数(σ_m および/ σ_p)が正の値を示す置換基であることが特に好ましい。このような、電子吸引性の置換基を有することにより、これらの化合物の電子受容性が向上する。また、Ar¹⁰¹～Ar¹⁰³がいずれも、ハロゲン原子で置換された芳香族炭化水素基または芳香族複素環基であることがさらに好ましい。

【0185】

一般式(6)で表されるホウ素化合物の好ましい具体例を以下の6-1～6-17に示すが、これらに限定するものではない。

【0186】

【化 5 1】



10

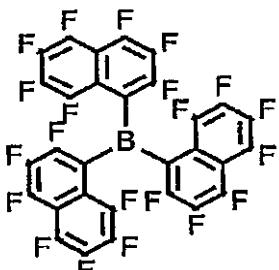
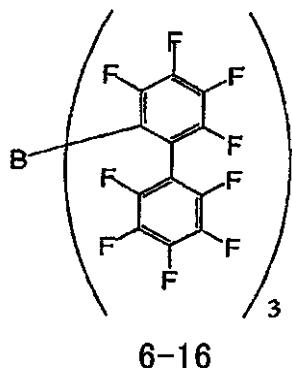
20

30

【0 1 8 7】

40

【化52】



10

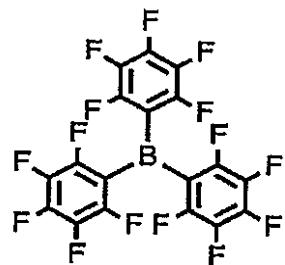
6-17

【0188】

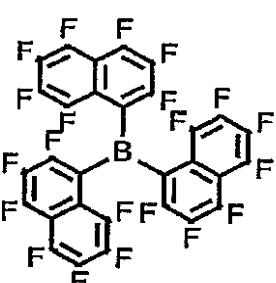
これらの中で、以下に示す化合物が特に好ましい。

【0189】

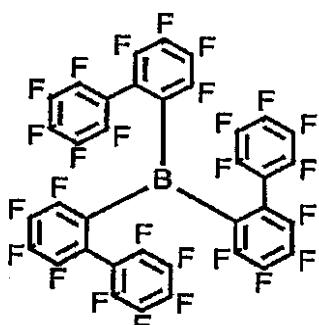
【化53】



PPB



PNB



PBB

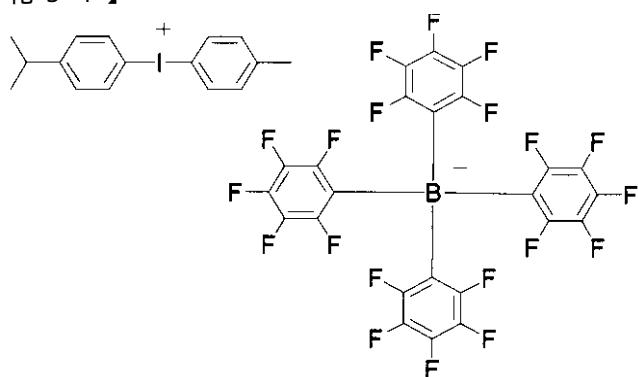
20

【0190】

電子受容性化合物として、オニウム塩としては、WO 2005 / 089024号公報に記載のものが挙げられ、その好適例も同様であるが、特に好ましくは以下の化合物である。

【0191】

【化54】



30

【0192】

正孔注入層3の膜厚は、通常5nm以上、好ましくは10nm以上、また、通常1000nm以下、好ましくは500nm以下の範囲である。

【0193】

40

50

なお、正孔注入層3における電子受容性化合物の正孔注入性化合物に対する含有量は、通常0.1モル%以上、好ましくは1モル%以上である。但し、通常100モル%以下、好ましくは40モル%以下である。

【0194】

[4] 正孔輸送層

正孔輸送層4は、陽極2、正孔注入層3の順に注入された正孔を有機発光層5に注入する機能を有すると共に、発光層5から電子が陽極2側に注入されることによる発光効率の低下を抑制する機能を有する。

【0195】

この機能を発現するため、正孔輸送層4は、本発明の有機電界発光素子用組成物である有機デバイス用組成物により形成された層であることが好ましい。すなわち、本発明の高分子膜は正孔輸送層として使用されることが好ましい。

【0196】

正孔輸送層は、前記本発明の高分子膜の説明に記載された方法で形成される。

その膜厚は、通常5nm以上、好ましくは10nm以上、また、通常1000nm以下、好ましくは500nm以下の範囲である。

【0197】

[5] 有機発光層

正孔輸送層4の上には、通常有機発光層5が設けられる。有機発光層5は、電界を与えた電極間ににおいて、陽極2から正孔注入層3および正孔輸送層4を通じて注入された正孔と、陰極9から電子注入層7、正孔阻止層6を通じて注入された電子との再結合により励起されて、主たる発光源となる層である。

【0198】

有機発光層5は、少なくとも、発光の性質を有する材料(発光材料)を含有するとともに、好ましくは、正孔輸送の性質を有する材料(正孔輸送性化合物)、或いは、電子輸送の性質を有する材料(電子輸送性化合物)とを含有する。更に、有機発光層5は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、その他の成分を含有していてもよい。これらの材料としては、後述のように湿式成膜法で有機発光層5を形成する観点から、何れも低分子系の材料を使用することが好ましい。

【0199】

発光材料としては、任意の公知の材料を適用可能である。例えば、蛍光発光材料であってもよく、燐光発光材料であってもよいが、内部量子効率の観点から、好ましくは燐光発光材料である。

【0200】

なお、溶剤への溶解性を向上させる目的で、発光材料の分子の対称性や剛性を低下させたり、或いはアルキル基などの親油性置換基を導入したりすることも、重要である。

【0201】

青色発光を与える蛍光色素としては、ペリレン、ピレン、アントラセン、クマリン、p-ビス(2-フェニルエテニル)ベンゼンおよびそれらの誘導体等が挙げられる。緑色蛍光色素としては、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体等が挙げられる。黄色蛍光色素としては、ルブレン、ペリミドン誘導体等が挙げられる。赤色蛍光色素としては、DCM(4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran)系化合物、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサンテン誘導体、アザベンゾチオキサンテン等が挙げられる。

【0202】

燐光発光材料としては、例えば、長周期型周期表(以下、特に断り書きの無い限り「周期表」という場合には、長周期型周期表を指すものとする。)第7~11族から選ばれる金属を含む有機金属錯体が挙げられる。

【0203】

燐光性有機金属錯体に含まれる、周期表第7~11族から選ばれる金属として、好まし

10

20

30

40

50

くは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金等が挙げられる。これらの有機金属錯体として、好ましくは下記式(III)または式(IV)で表される化合物が挙げられる。

【0204】

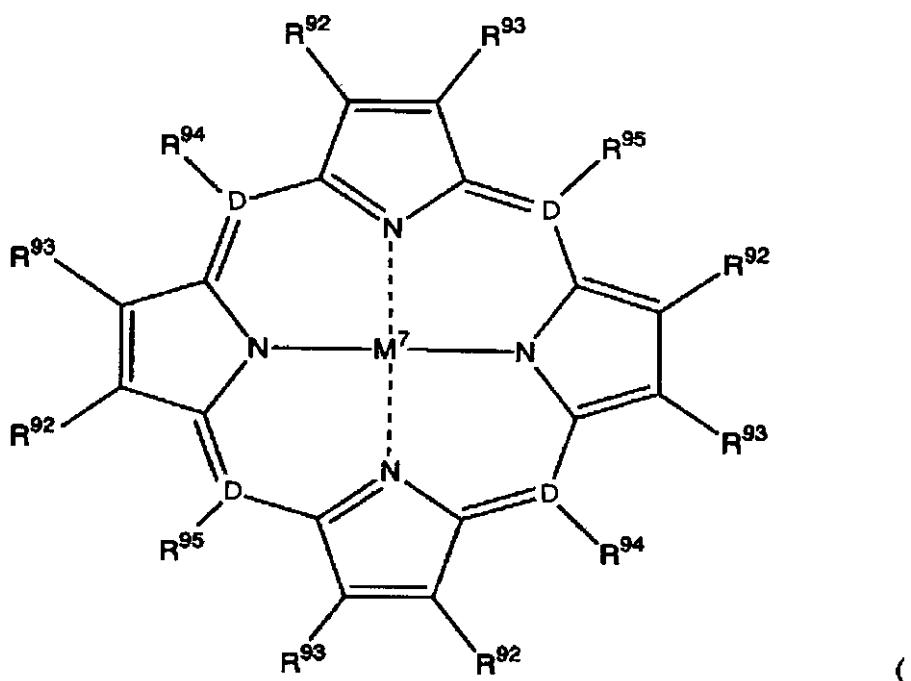


(式(III)中、Mは金属を表し、qは上記金属の価数を表す。また、LおよびL_jは二座配位子を表す。jは0、1または2の数を表す。)

【0205】

【化55】

10



20

(式(IV)中、M⁷は金属を表し、Dは炭素原子または窒素原子を表す。R⁹²～R⁹⁵は、それぞれ独立に置換基を表す。但し、Dが窒素原子の場合は、R⁹⁴およびR⁹⁵はない。)

30

【0206】

以下、まず、式(III)で表される化合物について説明する。

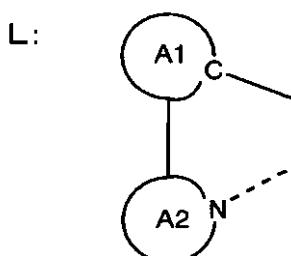
式(III)中、Mは任意の金属を表し、好ましいものの具体例としては、周期表第7～11族から選ばれる金属として前述した金属が挙げられる。

【0207】

また、式(III)中、二座配位子L_jは、以下の部分構造を有する配位子を示す。

【化56】

40



(上記Lの部分構造において、環A1は、置換基を有していてもよい、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。)

【0208】

50

該芳香族炭化水素基としては、5または6員環の単環または2～5縮合環が挙げられる。具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、アセナフテン環、フルオランテン環、フルオレン環由来の1価の基などが挙げられる。

【0209】

該芳香族複素環基としては、5または6員環の単環または2～4縮合環が挙げられる。具体例としては、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環由来の1価の基などが挙げられる。

10

【0210】

また、上記Lの部分構造において、環A2は、置換基を有していてもよい、含窒素芳香族複素環基を表す。

【0211】

該含窒素芳香族複素環基としては、5または6員環の単環または2～4縮合環由来の基が挙げられる。具体例としては、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、フロピロール環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環由来の1価の基などが挙げられる。

20

【0212】

環A1または環A2がそれぞれ有していてもよい置換基の例としては、ハロゲン原子；アルキル基；アルケニル基；アルコキシカルボニル基；アルコキシ基；アリールオキシ基；ジアルキルアミノ基；ジアリールアミノ基；カルバゾリル基；アシル基；ハロアルキル基；シアノ基；芳香族炭化水素基等が挙げられる。

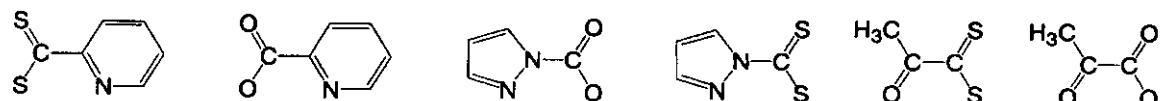
30

【0213】

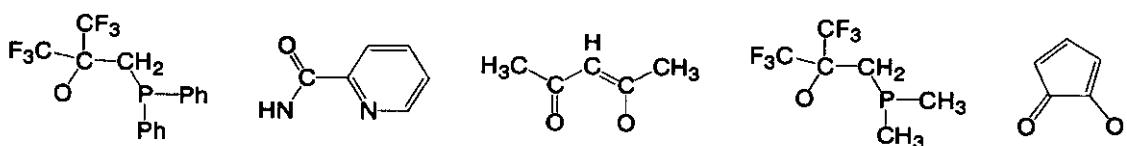
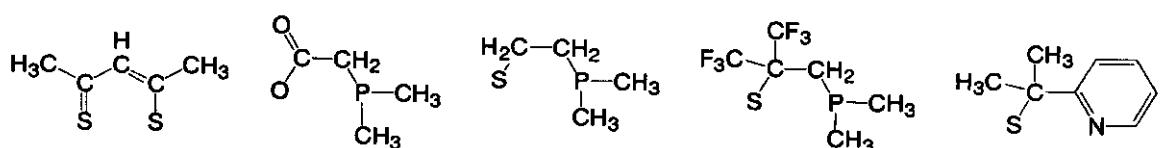
また、式(III)中、二座配位子Lは、以下の部分構造を有する配位子を示す。但し、以下の式において、「Ph」はフェニル基を表す。

【0214】

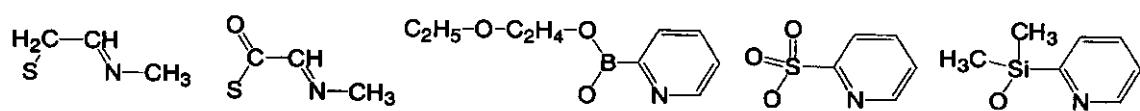
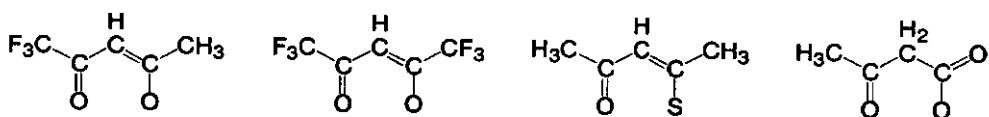
【化57】

 L' :

10



20



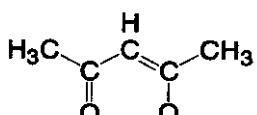
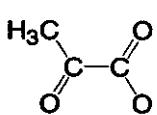
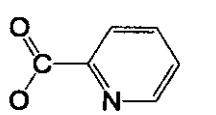
30

【0215】

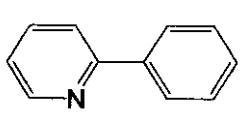
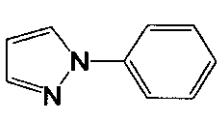
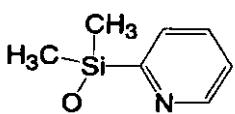
中でも、 L' としては、錯体の安定性の観点から、以下に挙げる配位子が好ましい。

【0216】

【化58】



40

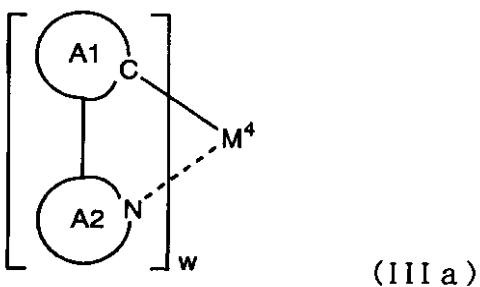


【0217】

式(III)で表される化合物として、更に好ましくは、下記式(IIIa), (IIIb), (IIIc)で表される化合物が挙げられる。

【0218】

【化59】

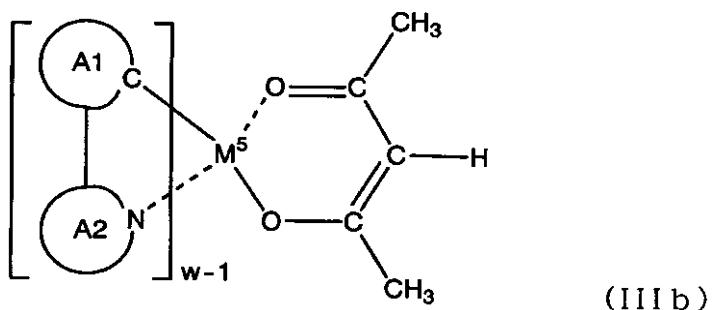


10

(式(III a)中、 M^4 は、Mと同様の金属を表し、wは、上記金属の価数を表し、環A1は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を表し、環A2は、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を表す。)

【0219】

【化60】



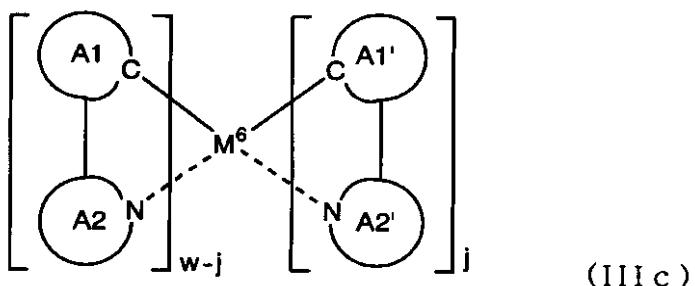
20

(式(III b)中、 M^5 は、Mと同様の金属を表し、wは、上記金属の価数を表し、環A1は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、環A2は、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を表す。)

【0220】

30

【化61】



40

(式(III c)中、 M^6 は、Mと同様の金属を表し、wは、上記金属の価数を表し、jは、0、1または2を表し、環A1および環A1'は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表し、環A2および環A2'は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい含窒素芳香族複素環基を表す。)

【0221】

上記式(III a), (III b), (III c)において、環A1および環A1'の好ましい例としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、チエニル基、フリル基、ベンゾチエニル基、ベンゾフリル基、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基、カルバゾリル基等が挙げられる。

【0222】

50

上記式(IIIa)～(IIIc)において、環A2および環A2の好ましい例としては、ピリジル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアジル基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾイミダゾール基、キノリル基、イソキノリル基、キノキサリル基、フェナントリジル基等が挙げられる。

【0223】

上記式(IIIa)～(IIIc)で表される化合物が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子；アルキル基；アルケニル基；アルコキシカルボニル基；アルコキシ基；アリールオキシ基；ジアルキルアミノ基；ジアリールアミノ基；カルバゾリル基；アシリル基；ハロアルキル基；シアノ基等が挙げられる。

【0224】

なお、これら置換基は互いに連結して環を形成してもよい。具体例としては、環A1が有する置換基と環A2が有する置換基とが結合するか、または、環A1が有する置換基と環A2が有する置換基とが結合するかして、一つの縮合環を形成してもよい。このような縮合環としては、7,8-ベンゾキノリン基等が挙げられる。

【0225】

中でも、環A1、環A1、環A2および環A2の置換基として、より好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、芳香族炭化水素基、シアノ基、ハロゲン原子、ハロアルキル基、ジアリールアミノ基、カルバゾリル基が挙げられる。

【0226】

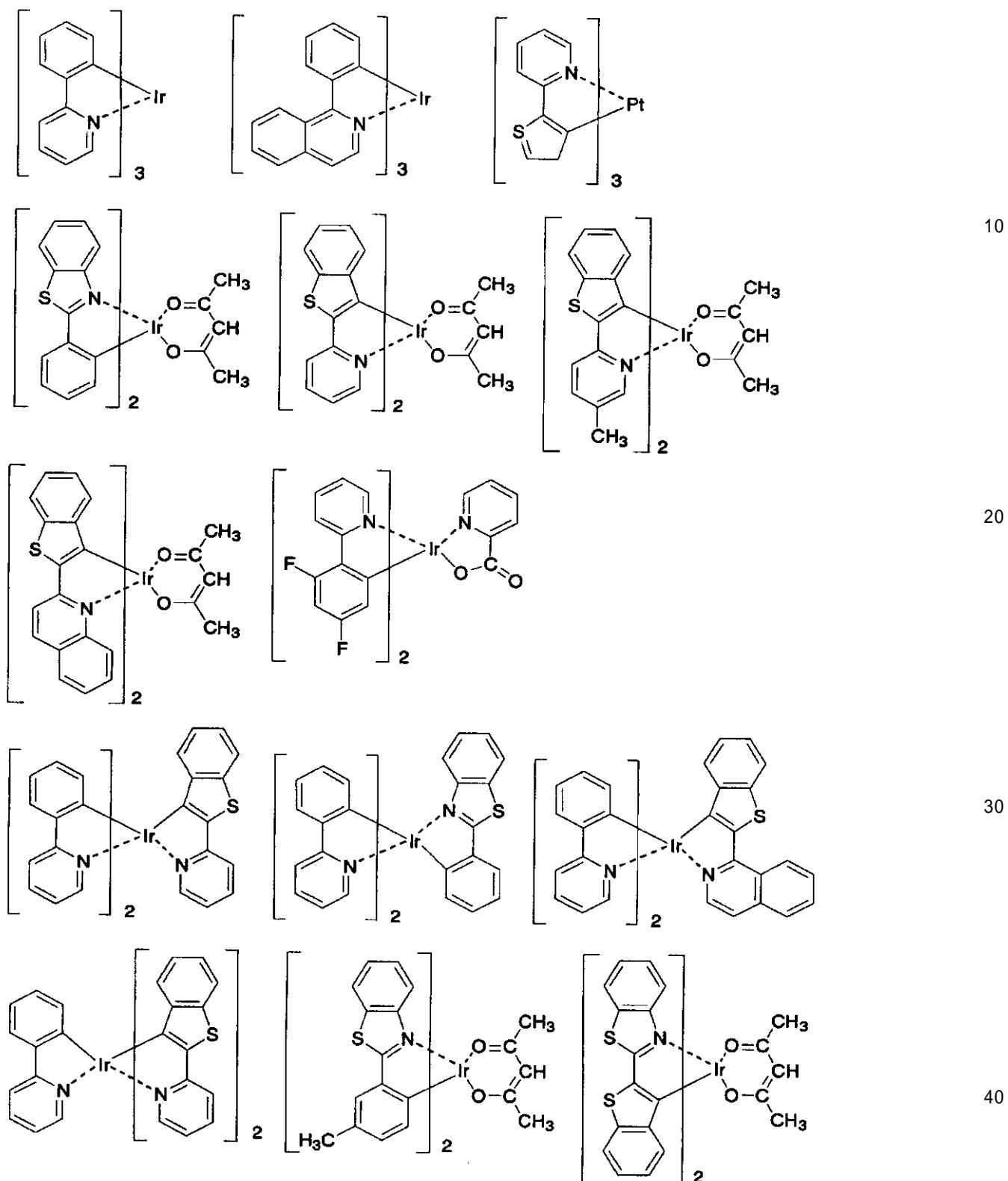
また、式(IIIa)～(IIIc)におけるM⁴～M⁶の好ましい例としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金または金が挙げられる。

【0227】

上記式(III)および(IIIa)～(IIIc)で示される有機金属錯体の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されるものではない。

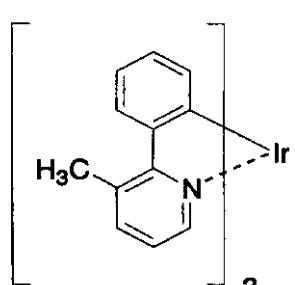
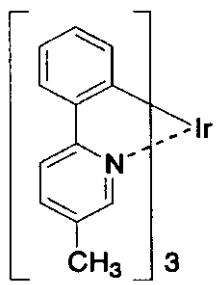
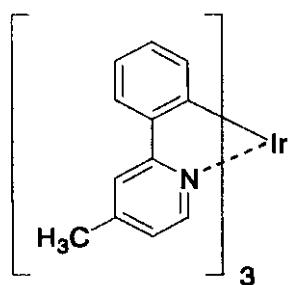
【0228】

【化 6 2】

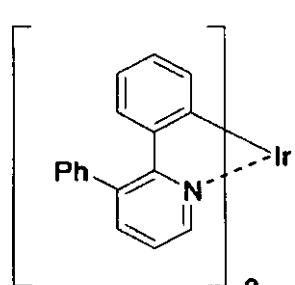
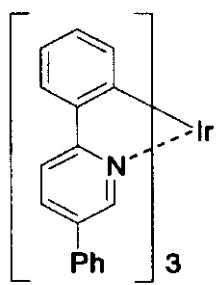
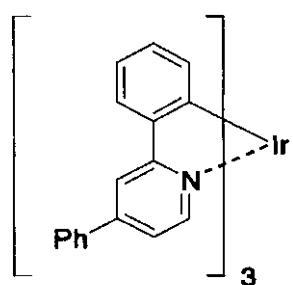


【0 2 2 9】

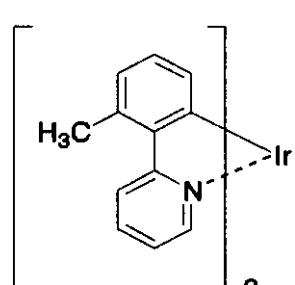
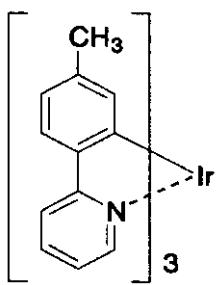
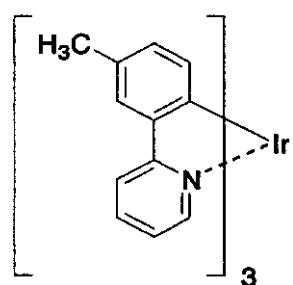
【化 6 3】



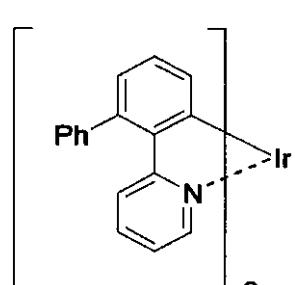
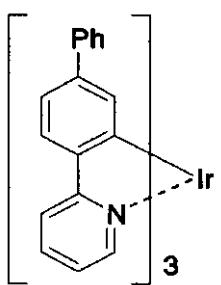
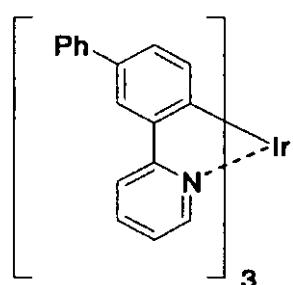
10



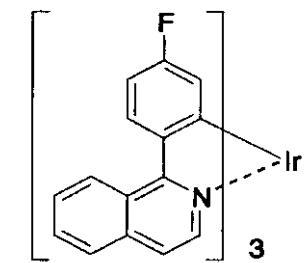
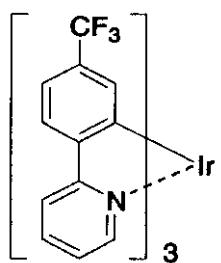
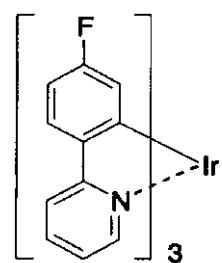
20



30

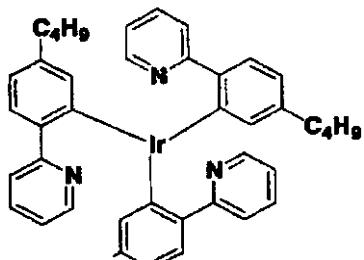


40



【 0 2 3 0 】

【化64】



(C3)

10

【0231】

上記式(III)で表される有機金属錯体の中でも、特に、配位子Lおよび/またはLとして2-アリールピリジン系配位子、即ち、2-アリールピリジン、これに任意の置換基が結合したもの、および、これに任意の基が縮合してなるもの有する化合物が好ましい。

【0232】

また、国際特許公開第2005/019373号明細書に記載の化合物も、発光材料として使用することが可能である。

【0233】

次に、式(IV)で表される化合物について説明する。

式(IV)中、M⁷は金属を表す。具体例としては、周期表第7~11族から選ばれる金属として前述した金属が挙げられる。中でも好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金または金が挙げられ、特に好ましくは、白金、パラジウム等の2価の金属が挙げられる。

【0234】

また、式(IV)において、R⁹⁻²およびR⁹⁻³は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキカルボニル基、カルボキシリル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、アリールオキシ基、芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を表す。

【0235】

更に、Dが炭素原子の場合、R⁹⁻⁴およびR⁹⁻⁵は、それぞれ独立に、R⁹⁻²およびR⁹⁻³と同様の例示物で表される置換基を表す。また、Dが窒素原子の場合は、R⁹⁻⁴およびR⁹⁻⁵は無い。

【0236】

また、R⁹⁻²~R⁹⁻⁵は、更に置換基を有していてもよい。置換基を有する場合、その種類に特に制限はなく、任意の基を置換基とすることができます。

更に、R⁹⁻²~R⁹⁻⁵のうち任意の2つ以上の基が互いに連結して環を形成してもよい。

【0237】

式(IV)で表される有機金属錯体の具体例(D-1~D-7)を以下に示すが、下記の例示物に限定されるものではない。また、以下の化学式において、Meはメチル基を表し、Etはエチル基を表す。

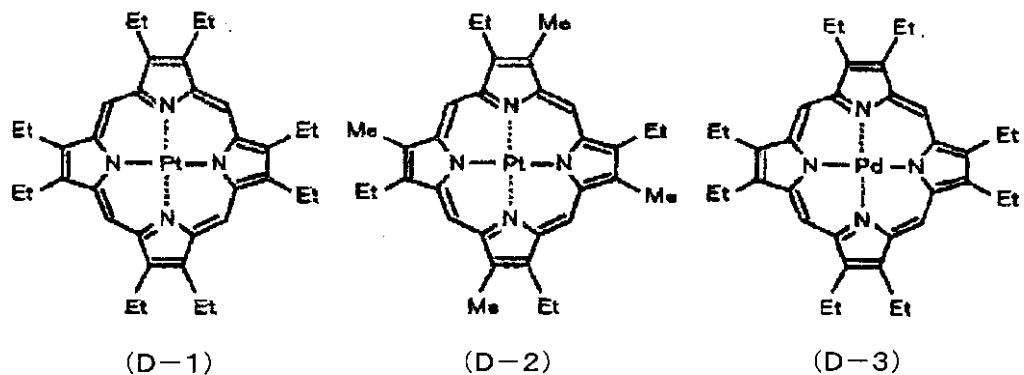
【0238】

20

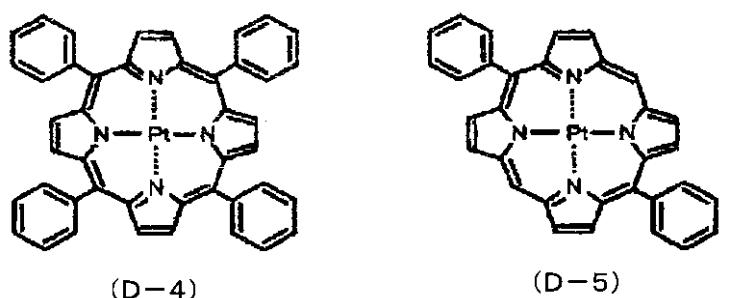
30

40

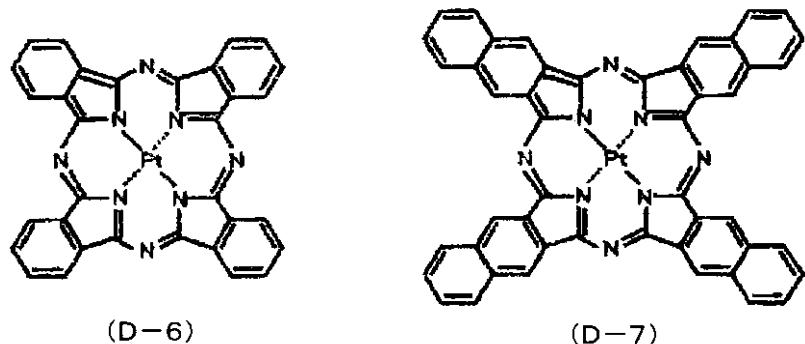
【化 6 5】



10



20



30

【0 2 3 9】

本発明において、発光材料として用いる化合物の分子量は、通常 10000 以下、好ましくは 5000 以下、より好ましくは 4000 以下、更に好ましくは 3000 以下、また、通常 100 以上、好ましくは 200 以上、より好ましくは 300 以上、更に好ましくは 400 以上の範囲である。分子量が 100 未満であると、耐熱性が著しく低下したり、ガス発生の原因となったり、膜を形成した際の膜質の低下を招いたり、或いはマイグレーションなどによる有機電界発光素子のモルフォロジー変化を来したりするため、好ましくない。分子量が 10000 を超えると、有機化合物の精製が困難となったり、溶媒に溶解させる際に時間を要する可能性が高いため、好ましくない。

40

【0 2 4 0】

なお、発光層は、上に説明した各種の発光材料のうち、何れか一種を単独で含有してもよく、二種以上を任意の組み合わせおよび比率で併有していてもよい。

【0 2 4 1】

低分子系の正孔輸送性化合物の例としては、前述の正孔輸送層の正孔輸送性化合物として例示した各種の化合物の他、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルに代表される、2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン（特開平5-234681号公報）、4,4',4"-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン等のスター・バースト構造を

50

有する芳香族アミン化合物 (Journal of Luminescence, 1997年, Vol.72-74, pp.985)、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物 (Chemical Communications, 1996年, pp.2175)、2, 2', 7, 7' - テトラキス - (ジフェニルアミノ) - 9, 9' - スピロビフルオレン等のスピロ化合物 (Synthetic Metals, 1997年, Vol.91, pp.209) 等が挙げられる。

【0242】

低分子系の電子輸送性化合物の例としては、2, 5 - ビス (1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (BND) や、2, 5 - ビス (6' - (2', 2") - ピピリジル) - 1, 1 - ジメチル - 3, 4 - ジフェニルシロール (PyPySPyPy) や、バソフェナントロリン (BPhen) や、2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン (BCP、バソクプロイン)、2 - (4 - ピフェニル) - 5 - (p - ターシャルブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (tBu-PBD) や、4, 4' - ビス (9 - カルバゾール) - ピフェニル (CBP) 等がある。

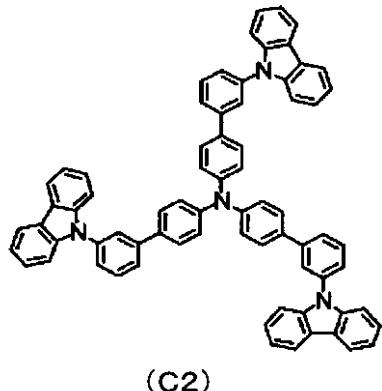
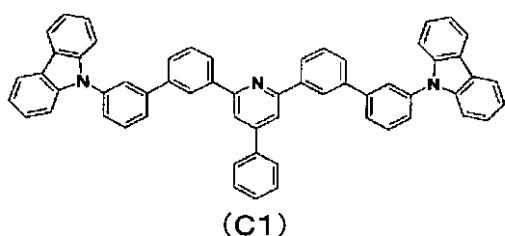
【0243】

これら正孔輸送性化合物や電子輸送性化合物は発光層においてホスト材料として使用されることが好ましいが、ホスト材料として具体的には以下のような化合物を使用することができる。

【0244】

【化66】

10



20

30

【0245】

有機発光層5の形成法としては、湿式成膜法、真空蒸着法が挙げられるが、上述したように、均質で欠陥がない薄膜を容易に得られる点や、形成のための時間が短くて済む点、更には、本発明の有機デバイス用組成物による正孔輸送層4の不溶化の効果を享受できる点から、湿式成膜法が好ましい。湿式成膜法により有機発光層5を形成する場合、上述の材料を適切な溶剤に溶解させて塗布溶液を調製し、それを上述の形成後の正孔輸送層4の上に塗布・成膜し、乾燥して溶剤を除去することにより形成する。その形成方法としては、前記正孔輸送層の形成方法と同様である。

40

【0246】

有機発光層5の膜厚は、通常3nm以上、好ましくは5nm以上、また、通常200nm以下、好ましくは100nm以下の範囲である。

【0247】

50

[6] 正孔阻止層

図1では、有機発光層5と電子輸送層7の間に、正孔阻止層6が設けられているが、正孔阻止層6はこれを省略してもよい。

正孔阻止層6は、有機発光層5の上に、有機発光層5の陰極9側の界面に接するように積層されるが、陽極2から移動してくる正孔が陰極9に到達するのを阻止する役割と、陰極9から注入された電子を効率よく有機発光層5の方向に輸送することができる化合物により形成される。

【 0 2 4 8 】

正孔阻止層6を構成する材料に求められる物性としては、電子移動度が高く正孔移動度が低いこと、エネルギーギャップ(HOMO、LUMOの差)が大きいこと、励起三重項準位(T1)が高いことが挙げられる。

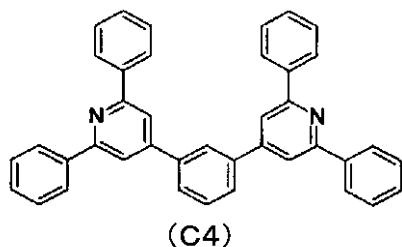
【 0 2 4 9 】

このような条件を満たす正孔阻止材料としては、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)、(フェノラト)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)、(トリフェニルシラノラト)アルミニウム等の混合配位子錯体、ビス(2-メチル-8-キノラト)アルミニウム- μ -オキソ-ビス-(2-メチル-8-キノリラト)アルミニウム二核金属錯体等の金属錯体、ジスチリルフェニル誘導体等のスチリル化合物(特開平11-242996号公報)、3-(4-ビフェニルイル)-4-フェニル-5(4-tert-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール等のトリアゾール誘導体(特開平7-41759号公報)、バソクプロイン等のフェナントロリン誘導体(特開平10-79297号公報)が挙げられる。更に、国際公開第2005-022962号公報に記載の2,4,6位が置換されたピリジン環を少なくとも1個有する化合物も、正孔阻止材料として好ましい。

【 0 2 5 0 】

具体的には以下に記載の化合物が挙げられる。

【化67】



【 0 2 5 1 】

正孔阻止層6も、正孔注入層3や有機発光層5と同様、湿式成膜法を用いて形成することができるが、通常は真空蒸着法により形成される。真空蒸着法の手順の詳細は、後述の電子注入層8の場合と同様である。

【 0 2 5 2 】

正孔阻止層6の膜厚は、通常0.5nm以上、好ましくは1nm以上、また、通常100nm以下、好ましくは50nm以下である。

【 0 2 5 3 】

[7] 電子輸送層

電子輸送層7は素子の発光効率をさらに向上させることを目的として、発光層5と電子注入層8との間に設けられる。

電子輸送層7は、電界を与えられた電極間において陰極9から注入された電子を効率よく発光層5の方向に輸送することができる化合物により形成される。電子輸送層7に用いられる電子輸送性化合物としては、陰極9または電子注入層8からの電子注入効率が高く、かつ、高い電子移動度を有し注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。

10

20

30

40

50

【0254】

このような条件を満たす材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体（特開昭59-194393号公報）、10-ヒドロキシベンゾ[*h*]キノリンの金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルビフェニル誘導体、シロール誘導体、3-または5-ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンズオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスペンズイミダゾリルベンゼン（米国特許第5,645,948号）、キノキサリン化合物（特開平6-207169号公報）、フェナントロリン誘導体（特開平5-331459号公報）、2-t-ブチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラキノンジイミン、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛などが挙げられる。

10

【0255】

電子輸送層7の膜厚は、通常下限は1nm、好ましくは5nm程度であり、上限は通常300nm、好ましくは100nm程度である。

【0256】

電子輸送層7は、前記と同様にして湿式成膜法、或いは真空蒸着法により正孔阻止層6上に積層することにより形成されるが、通常は、真空蒸着法が用いられる。

【0257】

[8] 電子注入層

電子注入層8は、陰極9から注入された電子を効率良く、電子輸送層7または有機発光層5へ注入する役割を果たす。

20

電子注入を効率よく行うには、電子注入層8を形成する材料は、仕事関数の低い金属が好ましい。例としては、ナトリウムやセシウム等のアルカリ金属、バリウムやカルシウムなどのアルカリ土類金属等が用いられる。その膜厚は通常0.1nm以上、5nm以下が好ましい。

【0258】

更に、後述するパソフェナントロリン等の含窒素複素環化合物や8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体に代表される有機電子輸送材料に、ナトリウム、カリウム、セシウム、リチウム、ルビジウム等のアルカリ金属をドープする（特開平10-270171号公報、特開2002-100478号公報、特開2002-100482号公報などに記載）ことにより、電子注入・輸送性が向上し優れた膜質を両立させることが可能となるため好ましい。この場合の膜厚は通常、5nm以上、好ましくは10nm以上、また、通常200nm以下、好ましくは100nm以下の範囲である。

30

【0259】

電子注入層8は、湿式成膜法或いは真空蒸着法により、有機発光層5またはその上の正孔阻止層6上に積層することにより形成される。

【0260】

湿式成膜法の場合の詳細は、正孔注入層3および有機発光層5の場合と同様である。

一方、真空蒸着法の場合には、真空容器内に設置されたるつぼまたは金属ポートに蒸着源を入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度にまで排気した後、るつぼまたは金属ポートを加熱して蒸発させ、るつぼまたは金属ポートと向き合って置かれた基板上の有機発光層5、正孔阻止層6または電子輸送層7上に電子注入層8を形成する。

40

【0261】

電子注入層としてのアルカリ金属の蒸着は、クロム酸アルカリ金属と還元剤をニクロムに充填したアルカリ金属ディスペンサーを用いて行う。このディスペンサーを真空容器内で加熱することにより、クロム酸アルカリ金属が還元されてアルカリ金属が蒸発される。有機電子輸送材料とアルカリ金属とを共蒸着する場合は、有機電子輸送材料を真空容器内に設置されたるつぼに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度にまで排気した後、各々のるつぼおよびディスペンサーを同時に加熱して蒸発させ、るつぼおよびディスペンサーと向き合って置かれた基板上に電子注入層8を形成する。

このとき、電子注入層8の膜厚方向において均一に共蒸着されるが、膜厚方向において

50

濃度分布があつても構わない。

【0262】

[9] 陰極

陰極9は、有機発光層5側の層（電子注入層8または有機発光層5など）に電子を注入する役割を果たす。陰極9の材料としては、前記の陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率良く電子注入を行うには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属またはそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。

【0263】

陰極9の膜厚は通常、陽極2と同様である。

【0264】

低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上に更に、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層すると、素子の安定性が増すので好ましい。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

【0265】

[10] その他

以上、図1に示す層構成の有機電界発光素子を中心に説明してきたが、本発明の有機電界発光素子は、その趣旨を逸脱しない範囲において、別の構成を有していてもよい。例えば、その性能を損なわない限り、陽極2と陰極9との間に、上記説明にある層の他に任意の層を有していてもよく、また、任意の層が省略されていてもよい。

【0266】

なお、本発明においては、正孔輸送層4に本発明の有機デバイス用組成物を使用することにより、正孔注入層3、正孔輸送層4および有機発光層5を全て湿式成膜法により積層形成することができる。これにより、大面積のディスプレイを製造することが可能となる。

【0267】

なお、図1とは逆の構造、即ち、基板1上に陰極、電子注入層、電子輸送層、正孔阻止層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。

さらには、図1に示す層構成を複数段重ねた構造（発光ユニットを複数積層させた構造）とすることも可能である。その際には段間（発光ユニット間）の界面層（陽極がITO、陰極がAlの場合はその2層）の代わりに、例えばV₂O₅等を電荷発生層（CGL）として用いると段間の障壁が少なくなり、発光効率・駆動電圧の観点からより好ましい。

【0268】

本発明は、有機電界発光素子が、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。

【実施例】

【0269】

次に、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

【0270】

[合成例]

以下に架橋性化合物の合成例を示す。

(合成例1)

目的物1の合成

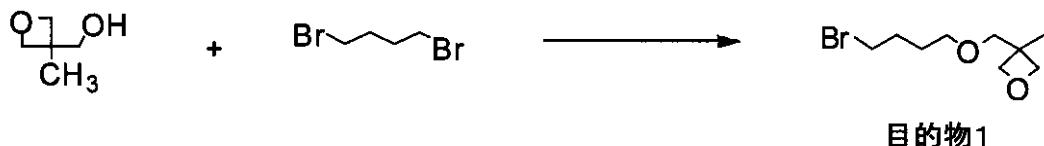
10

20

30

40

【化68】



【0271】

DCスター、滴下漏斗、冷却管を装備した4口フラスコに50重量%NaOH水溶液(300g)とヘキサン(250mL)の混合溶液を加え、テトラn-ブチルアンモニウムプロマイド(TBABr)(4.98g, 15.5mmol)を添加した。混合物を5まで冷却後、オキセタン(31g)とジブロモブタン(200g)の混合物を激しく攪拌しながら滴下した。滴下終了後、室温で15分間攪拌し、さらに還流下15分間攪拌し、室温まで放冷しながら15分間攪拌した。有機層を分離し、有機層を水洗して硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を減圧下に除去し、減圧蒸留(0.42mmHg, 72)にて目的物1(52.2g)を得た。

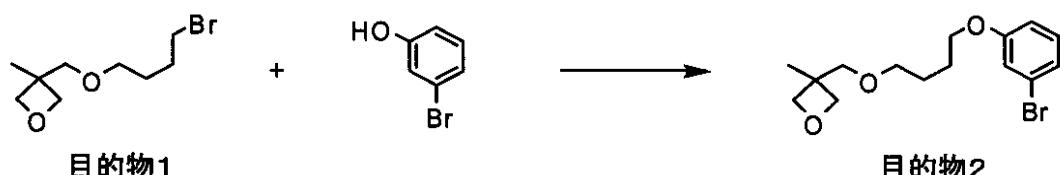
10

【0272】

目的物2の合成

【化69】

20



【0273】

窒素気流中、ジメチルスルホキシド(50mL)の溶液に粉碎した水酸化カリウム(8.98g)、を加え、m-ブロモフェノール(6.92g)を加えて30分間攪拌後、目的物1(12.33g)を加えて室温で6時間攪拌した。析出物を濾取した後、塩化メチレンで抽出してオイル層を濃縮し、ヘキサン：塩化メチレン=2:1でカラム精製することにより、目的物2(11.4g)を得た。

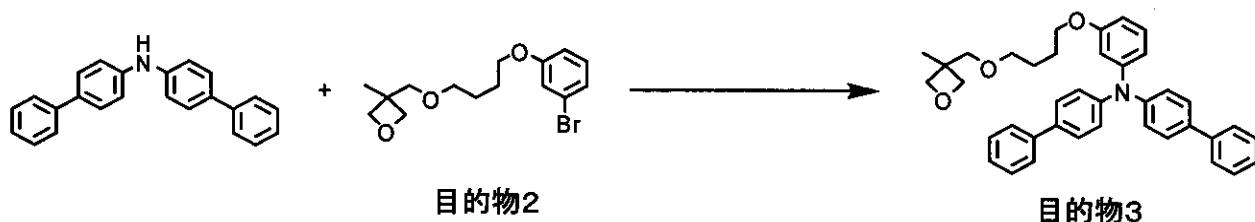
30

【0274】

目的物3の合成

【化70】

30



40

【0275】

窒素気流中、N,N'-ビス(4-ビフェニル)アミン(4.69g)、目的物2(4.00g)、tert-ブトキシナトリウム(1.63g)、およびトルエン(90mL)の溶液に、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)クロロホルム錯体(0.063g)、トリ-tert-ブチルfosfin(0.098g)、およびトルエン(10mL)を窒素雰囲気下、60で15分間攪拌して調製した溶液を加えて、85に加熱下、4時間攪拌した。放冷後、トルエンおよび活性白土を加え、室温で15分間攪拌した

50

後、不溶物を濾別、濾液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（塩化メチレン溶媒）で精製し、トルエン溶媒で活性白土処理を行うことにより、目的物3（2.61g）を得た。

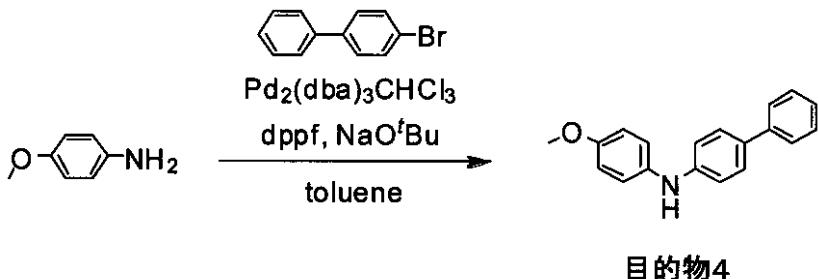
D E I - M S ($m/z = 569 (M^+)$)により目的物3であることを確認した。

【0276】

(合成例2)

目的物4の合成

【化71】



【0277】

窒素気流中、p-アニシジン（5.42g）、4-ブロモビフェニル（9.32g）、tert-ブトキシナトリウム（5.38g）、およびトルエン（80ml）の溶液に、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（0）クロロホルム錯体（0.104g）、ビス（トリフェニルfosfino）フェロセン（0.222g）、およびトルエン（5ml）を窒素雰囲気下、60°Cで15分間攪拌して調製した溶液を加えて、加熱還流下、10時間攪拌した。放冷後、活性白土およびトルエン（100ml）を加え、加熱還流下、15分間攪拌した。放冷後、不溶物を濾別し、濾液に活性白土を加え、加熱還流下、15分間攪拌した。放冷後、不溶物を濾別、濃縮し、得られた析出物をトルエンで再結晶することにより、目的物1（6.59g）を得た。

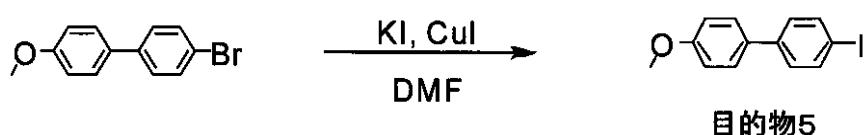
【0278】

目的物5の合成

【化72】

20

30



【0279】

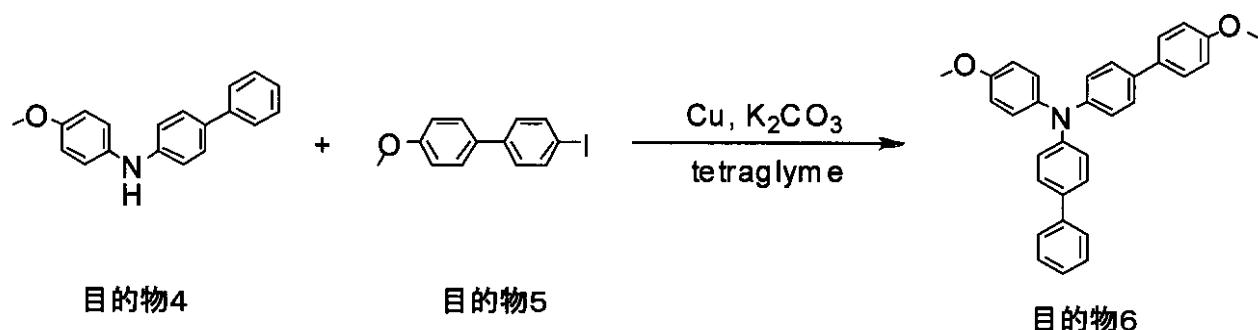
窒素気流中、4-ブロモ-4'-メトキシビフェニル（10.0g）、よう化カリウム（63.1g）、よう化銅（I）（36.2g）、ジメチルホルムアミド（DMF）（64ml）を、加熱還流下、8時間攪拌した。反応混合物を0.1N塩酸（360ml）に加えて、攪拌した後、沈殿を濾別し、エタノールで洗浄した。得られた固形分に、クロロホルム（150ml）を加え、加熱還流下、1時間攪拌し、可溶成分を溶解させた後、溶液成分を濾別して、濃縮した。得られた固形分をメタノールでからの再結晶により精製し、目的物5（9.56g）を得た。

40

【0280】

目的物6の合成

【化73】



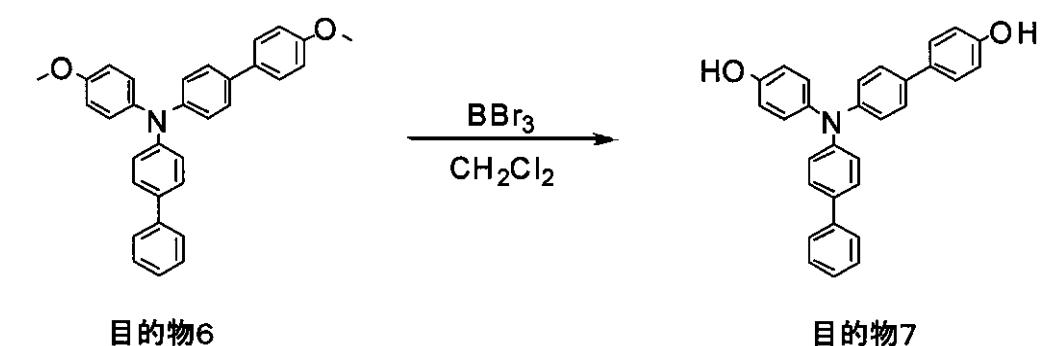
【0281】

窒素気流中、目的物4(5.78g)、目的物5(7.16g)、銅(1.87g)、炭酸カリウム(5.80g)、テトラグライム(15ml)を、200に加熱下、10時間攪拌した。放冷後、クロロホルム(200ml)を加えて、攪拌した後、不溶物を濾別し、濾液を濃縮した。得られた固形分をエタノールで懸濁洗浄し、目的物6(7.10g)を得た。

【0282】

目的物7の合成

【化74】



【0283】

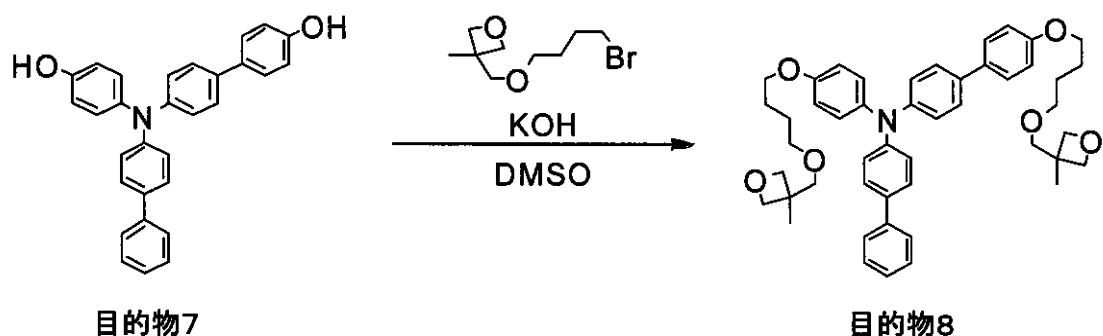
窒素気流中、目的物6(6.86g)、ジクロロメタン(100ml)を、0に冷却し、三臭化ホウ素の1M塩化メチレン溶液(35ml)を滴下した。室温まで昇温し、2時間攪拌した。重曹水を加えた後、酢酸エチルで抽出し、有機層を濃縮して、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル=1/1)によって精製し、目的物7(3.68g)を得た。

E I - M S (m/z = 429 (M⁺))により、目的物7であることを確認した。

【0284】

40

【化75】



目的物7

目的物8

【0285】

窒素気流中、水酸化カリウム（3.25g）、ジメチルスルホキシド（100ml）を、室温で15分攪拌し、目的物7（5.00g）を加え、室温で15分攪拌し、3-(4-ブロモブトキシメチル)-3-メチルオキセタン（6.90g）を加え、室温で8時間攪拌した。塩化メチレン（200ml）および水（200ml）を加えて、攪拌した後、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィー（ヘキサン/酢酸エチル混合液）で精製することにより、目的物8（4.2g）を得た。

DEI-MS ($m/z=741 (M^+)$)により目的物8であることを確認した。

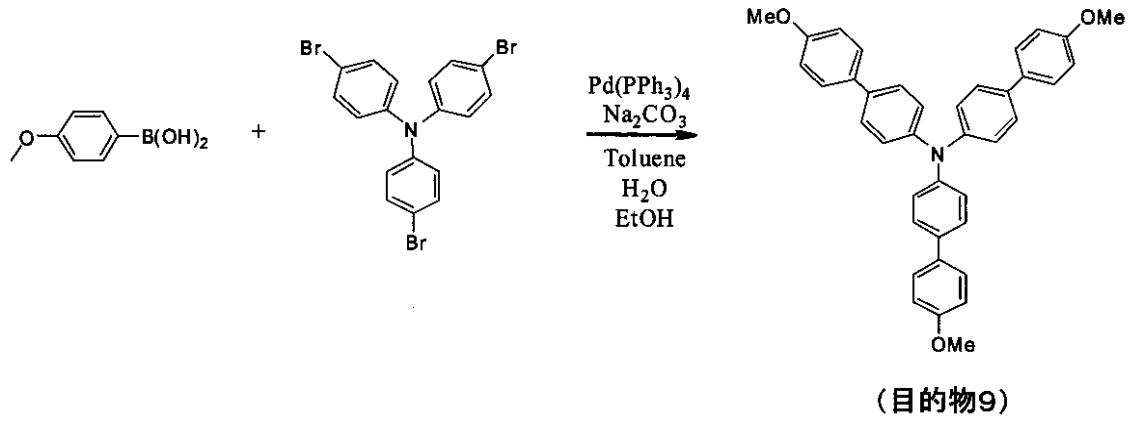
20

【0286】

(合成例3)

目的物9の合成

【化76】



【0287】

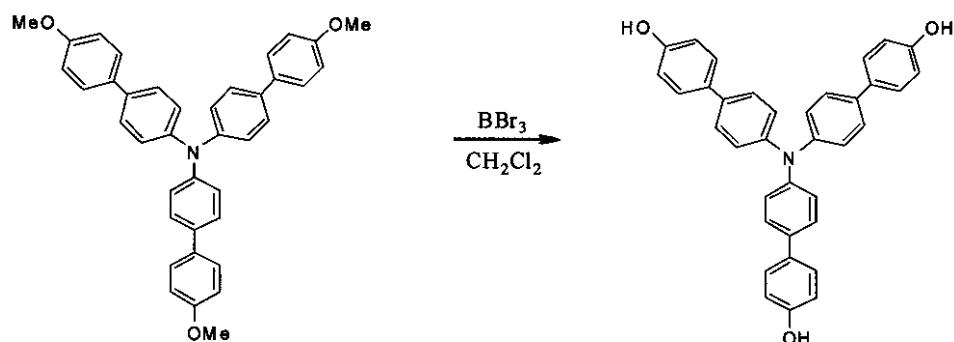
窒素気流中、p-メトキシフェニルボロン酸（20.51g）、トリス（4-ブロモフェニル）アミン（14.46g）、炭酸ナトリウム（28.62g）、トルエン（200ml）、エタノール（50ml）、脱塩水（100ml）を入れ、窒素でバブリングして系内を窒素で置換した。テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム3.12gを加えた後、オイルバス中、80°で5時間30分、窒素気流下で加熱攪拌を行った。放冷後、得られた沈殿を濾取し、水・メタノール懸洗にて無機物を除去し、白色結晶の目的物9（14.12g）を得た。

40

【0288】

目的物10の合成

【化77】



(目的物10)

【0289】

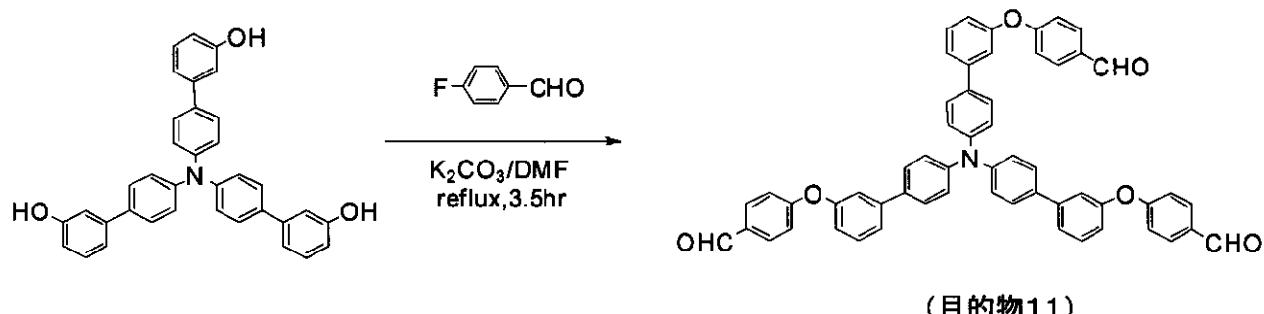
窒素気流中、目的物9(13.53g)と塩化メチレン(200ml)の混合物を攪拌し、氷浴により0℃に冷却した。ここに、三臭化ホウ素(1mol/1ジクロロメタン溶液100ml)を滴下し、滴下終了後は室温で攪拌して一晩反応させた。氷水100mlを入れたビーカーにこれを添加し、析出する沈殿を濾取した。得られた固体分はシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン：酢酸エチル)で精製し、酢酸エチル、ヘキサンで再沈殿することにより、目的物10(9.6g)を得た。

20

【0290】

目的物11の合成

【化78】



【0291】

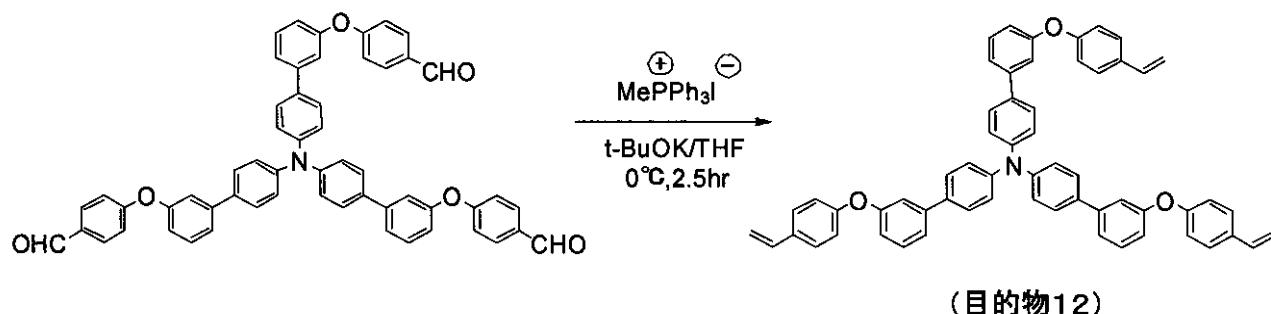
窒素気流中、目的物10(5.0g)、p-フルオロベンズアルデヒド(3.69g)、炭酸カリウム(3.98g)、N,N-ジメチルホルムアミド(50ml)を、3.5時間、加熱還流し、室温まで放冷した。反応混合物に20重量%メタノール水溶液を加え、不溶物を濾別した。得られた粗結晶を80重量%メタノール水溶液で懸洗し、目的物11(7.53g)を得た。

40

【0292】

目的物12の合成

【化79】



【0293】

窒素気流中、目的物11（8.45g）、メチルトリフェニルfosفينヨーダイド（12.7g）、脱水テトラヒドロフラン（170ml）に、氷冷下、tert-ブトキシカリウム（3.53g）を少しづつ加えた。その温度で2.5時間攪拌した後、反応混合物に水を加え、酢酸エチルで抽出した。有機層を水洗し、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン／酢酸エチル、2回目はトルエン）にて精製し、メタノールで洗浄することにより、目的物12（3.09g）を得た。

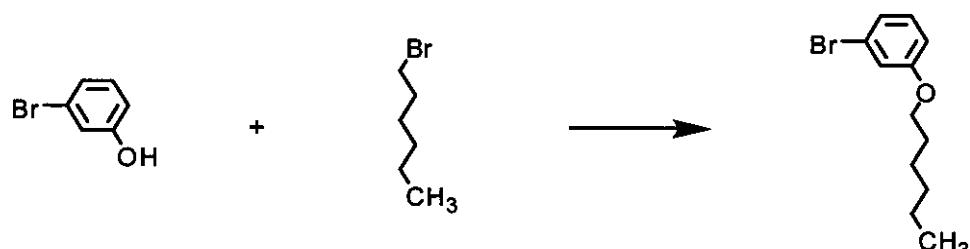
D E I - M S ($m/z = 828 (M^+)$) により目的物12であることを確認した。

【0294】

（合成例4）

目的物13の合成

【化80】



【0295】

窒素気流中、水酸化カリウム（49.4g）、ジメチルスルホキシド（220ml）の混合溶液に、1-ブロモヘキサン（28.1ml）、3-ブロモフェノール（36.3g）を順次投入し、室温で8時間攪拌した。反応溶液に水350mlを加えて得られた溶液から、塩化メチレン（450ml）で抽出し、抽出液を食塩水で2回洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン）で精製し、無色の液体として、目的物13（44.3g）を得た。

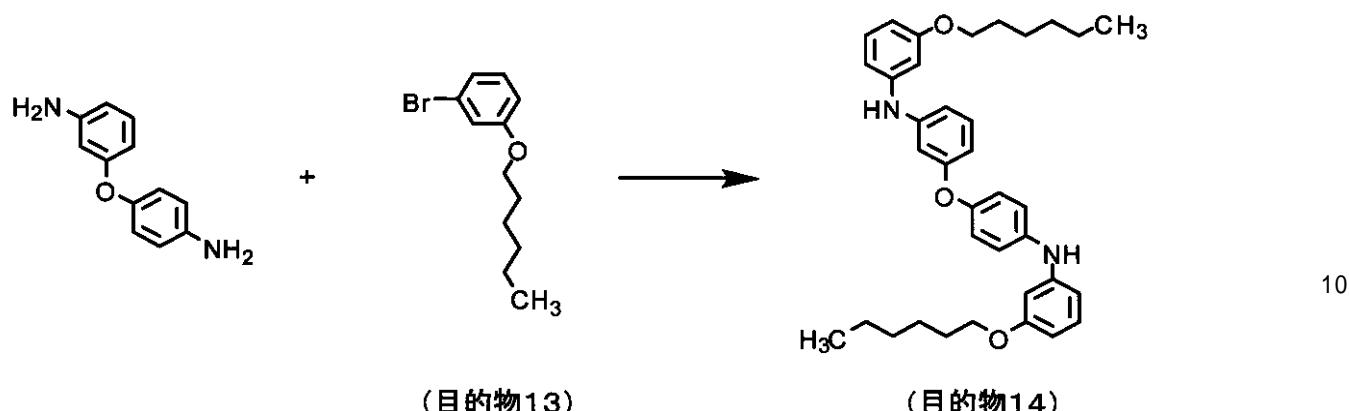
【0296】

目的物14の合成

30

40

【化 8 1】



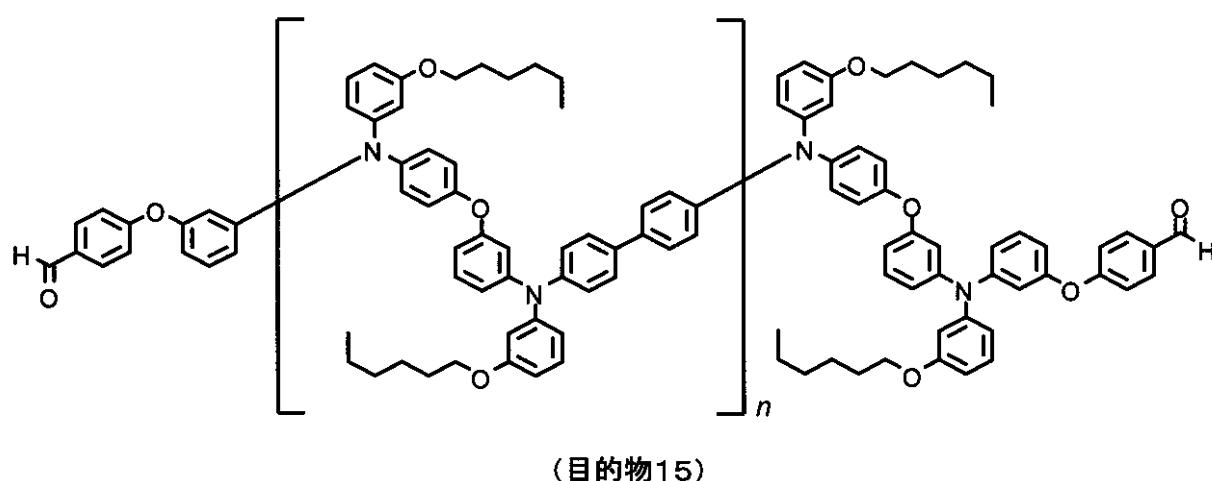
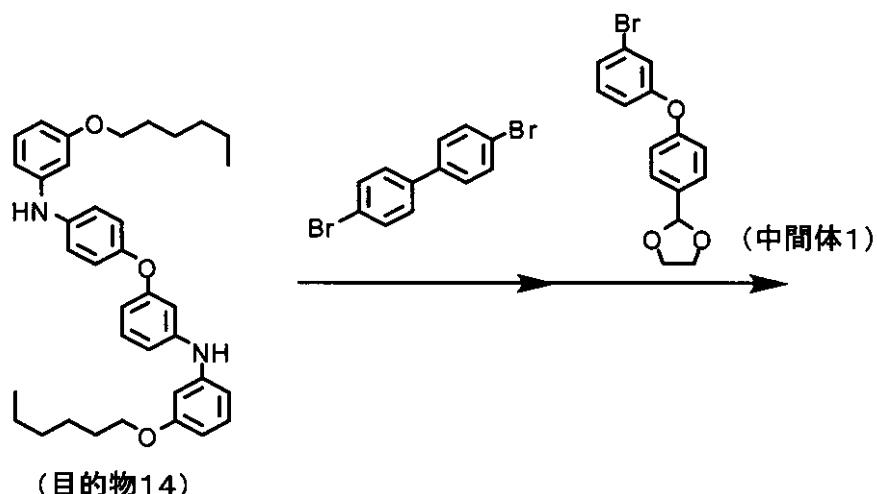
〔 0 2 9 7 〕

窒素気流中、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)クロロホルム錯体(0.673g)、ビス(トリフェニルfosfino)フェロセン(0.708g)、およびトルエン(455ml)を、室温で10分間攪拌して得た溶液に、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル(13.02g)、目的物13(33.10g)、tert-ブトキシナトリウム(14.99g)を順次投入し、90の油浴中、6時間攪拌した。放冷後、酢酸エチル1リットルと食塩水500mlを加え、振り混ぜた後、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/塩化メチレン混合液)および塩化メチレン/メタノールからの再結晶により精製し、目的物14の白色結晶(21.44g)を得た。

【 0 2 9 8 】

目的物 15 の合成

【化 8 2】



【0299】

トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)クロロホルム錯体(0.046g)、ビス(トリフェニルfosfino)フェロセン(0.048g)、およびトルエン(10ml)を窒素雰囲気下、室温で30分間攪拌して得た溶液を、目的物14(3.663g)、4',4'-ジプロモビフェニル(1.378g)、tert-ブトキシナトリウム(1.02g)の混合溶液に投入し、加熱還流下、4.5時間攪拌した。ここに、中間体1(0.922g)、tert-ブトキシナトリウム(1.02g)を投入して4時間後、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)クロロホルム錯体(0.065g)、ビス(トリフェニルfosfino)フェロセン(0.072g)、およびトルエン(7ml)を窒素雰囲気下、室温で15分間攪拌して得た溶液を加え、1時間攪拌後、さらに中間体1(3g)を投入し、1.5時間攪拌し、ここに、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)クロロホルム錯体(0.100g)、ビス(トリフェニルfosfino)フェロセン(0.115g)、およびトルエン(8ml)を窒素雰囲気下、50度15分間攪拌して得た溶液を加え、1.5時間攪拌した。放冷後、活性白土を加えてよく攪拌した後、濾過し、濾液を2規定塩酸水溶液、次いで食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(塩化メチレン/ヘキサンおよび塩化メチレン/酢酸エチル)で精製後、トルエンに溶解させた溶液に、活性白土を加え、よく攪拌後、濾過し、濾液を濃縮、減圧下、加熱乾燥して、目的物15(4.44g)を得た。

【0300】

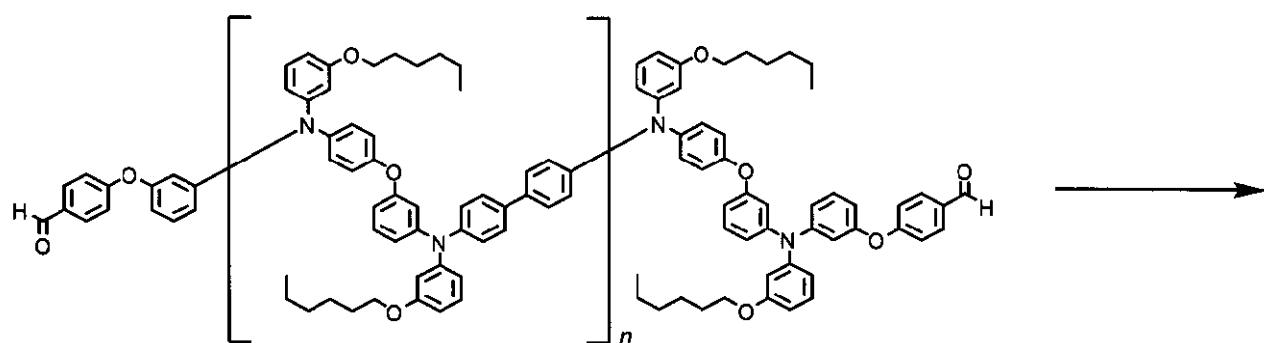
目的物16の合成

30

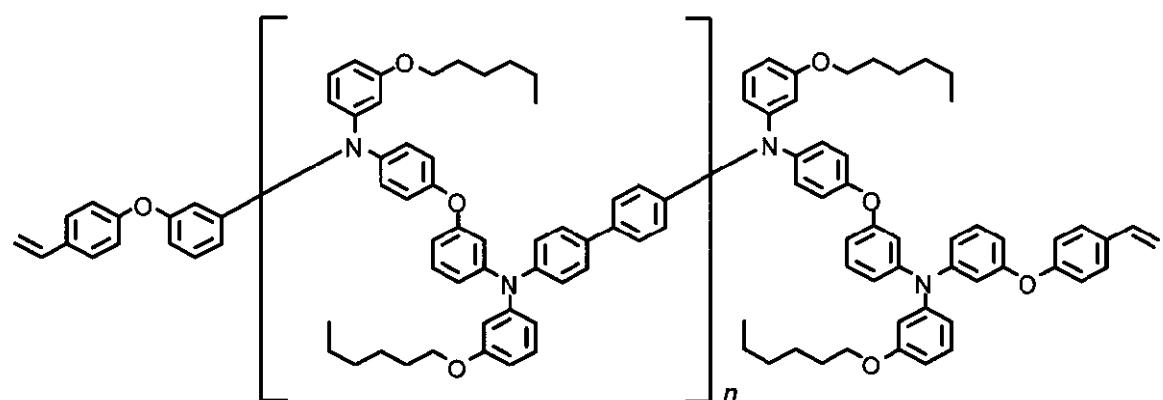
40

50

【化 8 3】



(目的物15)



(目的物16)

【0301】

窒素気流中、メチルトリフェニルfosfoniumアイオダイド (2.292 g)、テトラヒドロフラン (10 ml) の溶液に、氷冷下、tert-ブトキシカリウム (0.668 g) のテトラヒドロフラン溶液 (10 ml) を、10分間かけて滴下した後、15分間攪拌して得た溶液を、氷冷下で、目的物15 (4.44 g) のテトラヒドロフラン溶液 (20 ml) に投入し、1時間攪拌後、室温下でさらに1時間攪拌した。得られた溶液に氷水および食塩を投入後、塩化メチレンで抽出し、抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（塩化メチレン / ヘキサン）で精製後、トルエンに溶解させた溶液に、活性白土を加えてよく攪拌後、不溶分を除去した後、濃縮した。これを再びシリカゲルカラムクロマトグラフィー（塩化メチレン / ヘキサン）で精製し、得られた固体を減圧下、70 °C で加熱乾燥し、目的物16 (1.40 g) (n = 0 ~ 4)を得た。

【0302】

(合成例5)

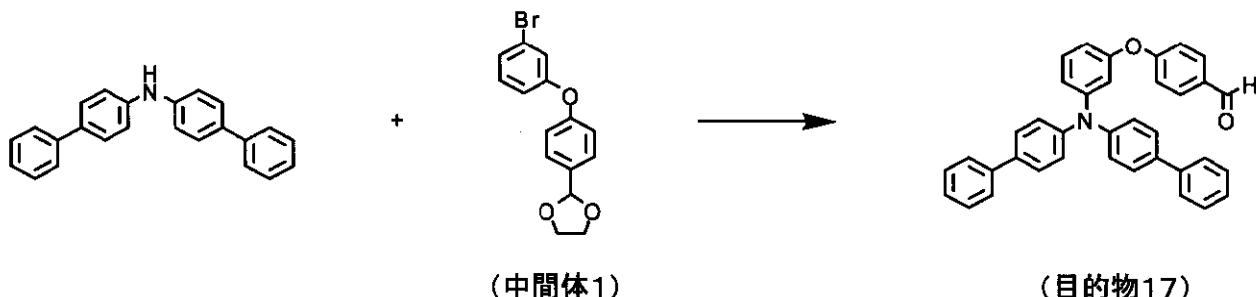
目的物17の合成

30

40

10

【化 8 4】



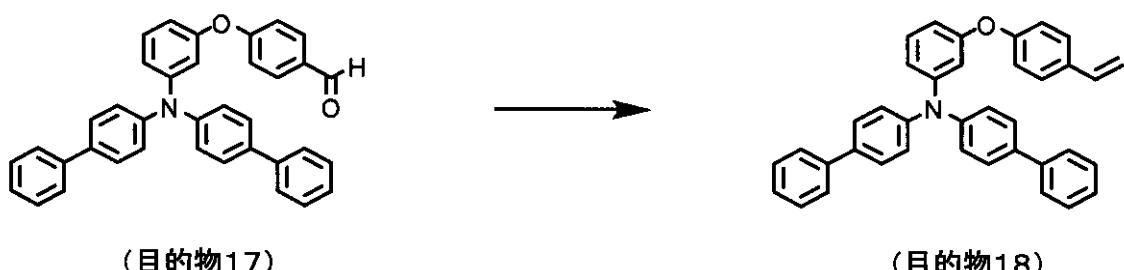
[0 3 0 3]

窒素気流中、N,N'-ビス(4-ビフェニル)アミン(4.82g)、中間体1(5.06g)、tert-ブトキシナトリウム(2.02g)、およびトルエン(90ml)の溶液に、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)クロロホルム錯体(0.078g)、トリ-tert-ブチルフォスフィン(0.121g)、およびトルエン(10ml)を窒素雰囲気下、60°で15分間攪拌して調製した溶液を加えて、85°に加热下、4時間攪拌した。放冷後、トルエンおよび活性白土を加え、室温で15分間攪拌した後、不溶物を濾別し、濾液を濃縮して、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(塩化メチレン溶媒)で精製後、塩化メチレン(200ml)に溶解させた溶液を1規定塩酸水溶液、次いで食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。得られた溶液を50mlまで濃縮した後、メタノールに再沈殿させることにより、目的物17(6.50g)を得た。

[0 3 0 4]

目的物 18 の合成

【化 8 5】



[0 3 0 5]

窒素気流中、目的物17(5.00g)、メチルトリフェニルfosfinヨーダイド(4.23g)、脱水テトラヒドロフラン(80ml)に、氷冷下、tert-ブトキシカリウム(1.19g)の脱水テトラヒドロフラン溶液(20ml)を少しづつ加えた。その温度で50分間攪拌した後、反応混合物に水およびトルエンを加え、攪拌した。有機層を食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムおよび活性白土と加え攪拌した後、不溶物を濾別し、濾液を濃縮して、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/トルエン)にて精製し、塩化メチレン/メタノールで再沈殿、酢酸エチル/エタノールで再結晶することにより、目的物18(2.83g)を得た。

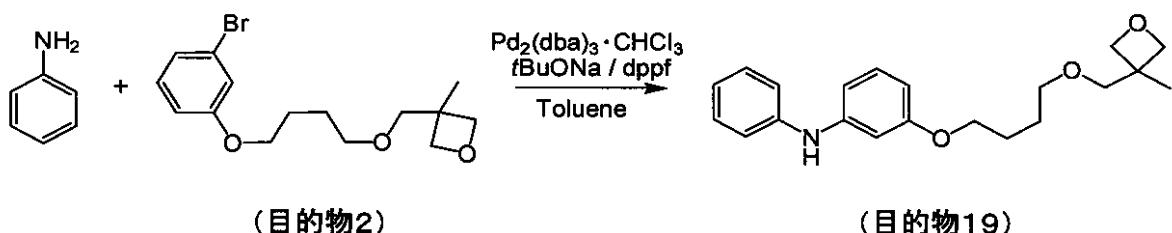
D E I - M S (m/z = 515 (M⁺))により目的物18であることを確認した。

【 0 3 0 6 】

(合成例 6)

目的物 19 の合成

【化 8 6】



[0 3 0 7]

10

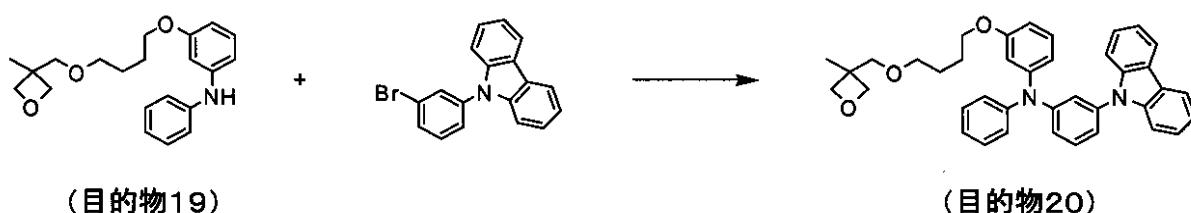
トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)クロロホルム錯体(0.185g)、ビス(トリフェニルfosフィノ)フェロセン(0.198g)、トルエン(200mL)を窒素雰囲気下、室温で10分間攪拌後、アニリン(7.15g)、目的物2(8.425g)、tert-ブトキシナトリウム(2.951g)を加え、100の加熱下で9時間攪拌した。放冷後に吸引濾過し、濾液を濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/塩化メチレン=1/10から塩化メチレン/酢酸エチル=10/1)で精製し、目的物19(8.28g)を得た。

[0 3 0 8]

目的物 20 の合成

【化 8 7】

20



【 0 3 0 9 】

窒素気流中、目的物 19 (2.67 g)、N-(3-プロモフェニル)カルバゾール(3.28 g)、tert-ブトキシナトリウム(0.82 g)、およびトルエン(50 ml)の溶液に、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)クロロホルム錯体(0.10 g)、トリ-tert-ブチルfosfin(0.11 g)、およびトルエン(7 ml)を窒素雰囲気下、50°で15分間攪拌して調製した溶液を加えて、100°で2時間攪拌した。放冷後、反応液を水で洗浄し、油層を硫酸ナトリウムで乾燥させた後、濃縮した。得られた油状成分をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(塩化メチレン:酢酸エチル=20:1)で精製し、濃縮した。トルエンおよび活性白土を加え30分間攪拌した後、不溶物を濾別し、濾液を濃縮して、目的物 20 (4.04 g)を得た。

このもののガラス転移温度は35.7、窒素気流下での重量減少開始温度は452であった。

D E I - M S (m/z = 7 2 2 (M⁺))により目的物20であることを確認した。

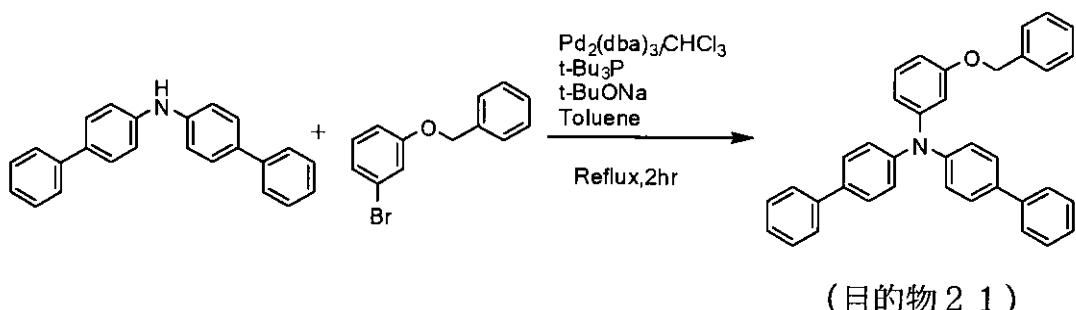
[0 3 1 0]

(合成例 7)

目的物 21 の合成

40

【化 8 8】



10

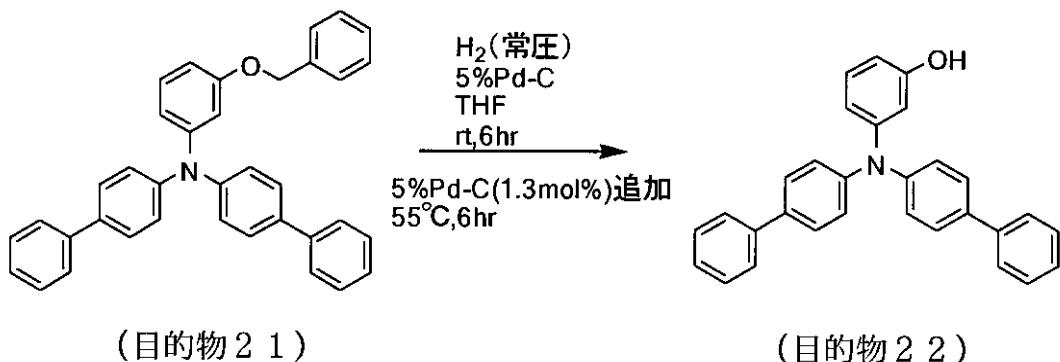
[0 3 1 1]

N,N'-ビス(4-ビフェニル)アミン(16.5 g)、1-ベンジロキシ-3-ブロモベンゼン(14.86 g)、t-ブトキシナトリウム(10.85 g)、トルエン(220 mL)を反応器に加え、系内を窒素置換して、60まで加温した(溶液A)。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体(1.06 g)のトルエン20 mL溶液に、トリ-t-ブチルホスフィン(1.25 g)を加え、60まで加温した(溶液B)。窒素気流中、溶液Aに溶液Bを添加し、3.5時間、加熱還流した。室温まで放冷し、不溶物を濾別して、濾液を濃縮した。得られた粗生成物を、ヘキサン/塩化メチレン(1/1)溶液で2回懸洗し、さらにメタノールで懸洗し、目的物21(18.4 g)を得た。

[0 3 1 2]

目的物 22 の合成

【化 8 9】



30

[0 3 1 3]

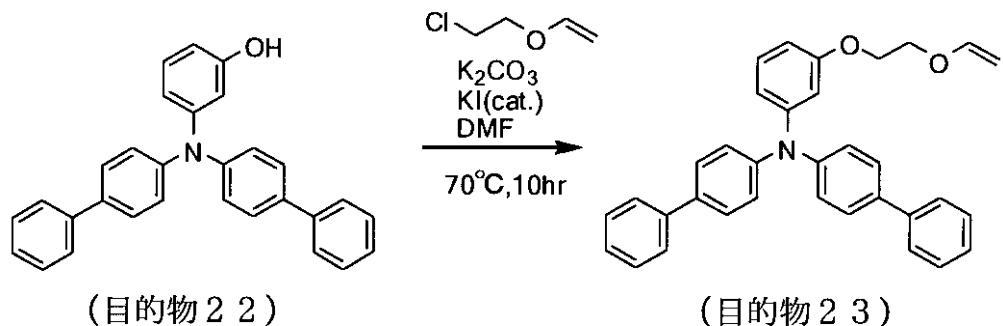
目的物21(18g)をテトラヒドロフラン(120ml)に溶解し、5%Pd/C(2.52g)を加え、水素置換し、55°で6時間還元反応を行った。反応終了後、系内を窒素置換し、触媒を濾別し、濾液を濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/塩化メチレン)にて精製し、目的物22(14.33g)を得た。

40

[0 3 1 4]

目的物 2 3 の合成

【化 9 0】



10

[0 3 1 5]

目的物22(3.06g)、2-クロロエチルビニルエーテル(0.9g)、炭酸カリウム(2.05g)、およびN,N-ジメチルホルムアミド(30ml)を反応器に加え、少量のヨウ化カリウムを加え、70°で10時間加熱反応した。放冷後、反応液に水を加え、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を2回水洗し、さらに飽和食塩水で洗浄した。有機層に硫酸ナトリウムを加え脱水乾燥し、濃縮した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/塩化メチレン)にて精製し、目的物23(1.46g)を得た。

20

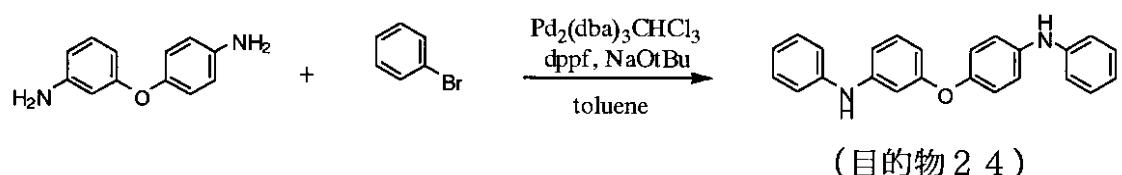
D E I - M S (m/z = 4 8 3 (M⁺))により目的物23であることを確認した。

[0 3 1 6]

(合成例 8)

目的物 2-4 の合成

【化 9 1】



30

[0 3 1 7]

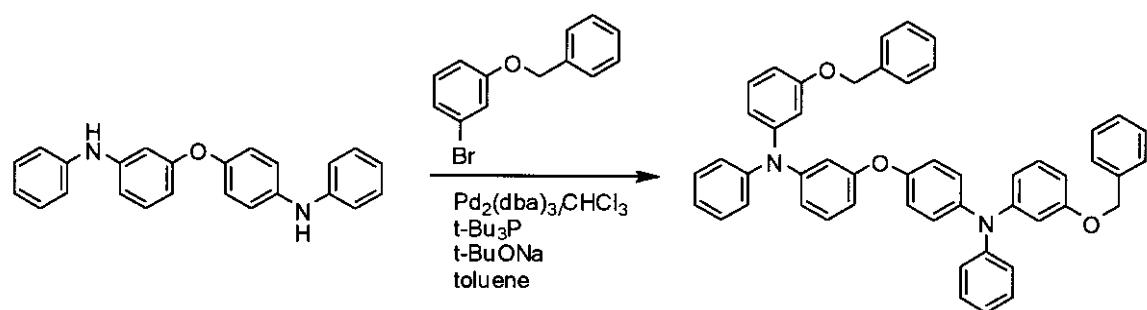
3,4'-ジフェニルアミノエーテル(24.03g)、プロモベンゼン(37.68g)、tert-ブトキシナトリウム(25.37g)、およびトルエン(190mL)を反応器に加え、系内を十分に窒素置換して、50°Cまで加温した(溶液A)。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体(0.62g)のトルエン10mL溶液に、ビス(トリフェニルfosfino)フェロセン(1.35g)を加え、50°Cまで加温した(溶液B)。窒素気流中、溶液Aに溶液Bを添加し、100°Cで6時間半、加熱反応した。放冷後、吸引濾過をして濾液を濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/塩化メチレン=1:1)にて精製し、化合物24(23.60g)を得た。

40

【 0 3 1 8 】

目的物 25 の合成

【化92】



目的物24

目的物25

【0319】

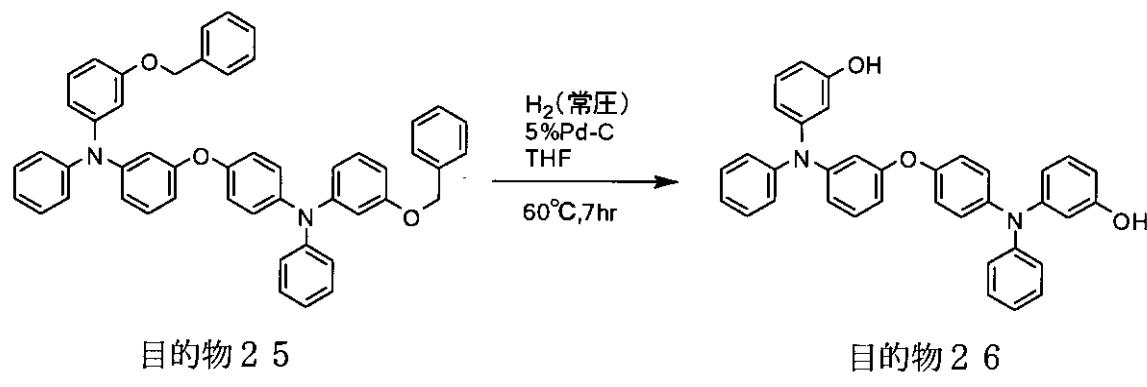
目的物24(7.8g)、1-ベンジロキシ-3-プロモベンゼン(12.88g)、
t-ブトキシナトリウム(9.36g)、およびトルエン(190ml)を反応器に加え、
系内を十分に窒素置換して、60まで加温した(溶液A)。トリス(ジベンジリデン
アセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体(0.92g)のトルエン15ml溶液に、
トリ-t-ブチルホスフィン(1.1g)を加え、60まで加温した(溶液B)。窒素気流中、
溶液Aに溶液Bを添加し、5時間、加熱還流した。室温まで放冷し、不溶物を濾別し、
濾液を濃縮した。得られた粗生成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキ
サン/塩化メチレン)にて精製し、目的物25(14.8g)を得た。

20

【0320】

目的物26の合成

【化93】



目的物25

目的物26

【0321】

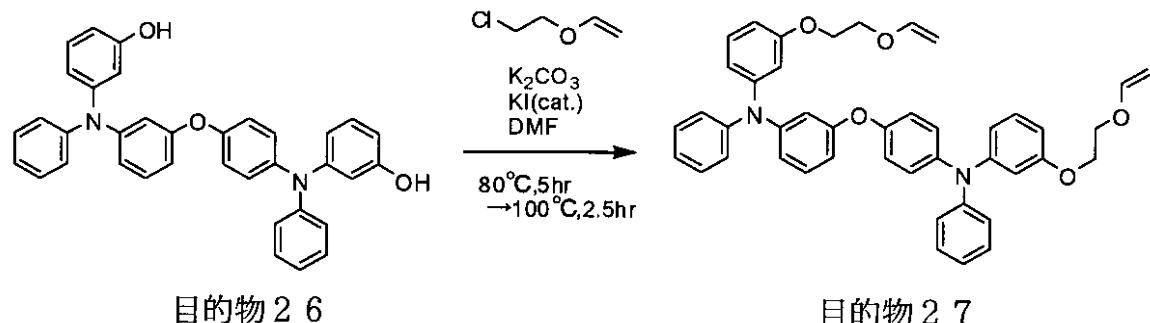
目的物25(14.8g)をテトラヒドロフラン(100ml)に溶解し、5%Pd/C(2.20g)を加え、系内を水素置換した。60で7時間還元させた。反応終了後、系内を窒素置換し、触媒を濾別し、濾液を濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラ
フィー(ヘキサン/塩化メチレン)にて精製し、目的物26(10.00g)を得た。

40

【0322】

目的物27の合成

【化 9 4】



10

[0 3 2 3]

目的物26(3.05g)、2-クロロエチルビニルエーテル(2.42g)、炭酸カリウム(3.53g)、およびN,N-ジメチルホルムアミド(25ml)を反応器に加え、少量のヨウ化カリウムを加え、80°で5時間、さらに100°で2.5時間、加熱攪拌した。反応終了後、反応液に水を加え、酢酸エチルで抽出した。得られた有機層を2回水洗し、さらに飽和食塩水で洗浄した。有機層に硫酸ナトリウムを加えて脱水乾燥し、その後濃縮した。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/塩化メチレン、2回目はヘキサン/酢酸エチル)にて精製し、目的物27(1.91g)を得た。

D E I - M S (m/z = 6 7 6 (M⁺))により目的物27であることを確認した。

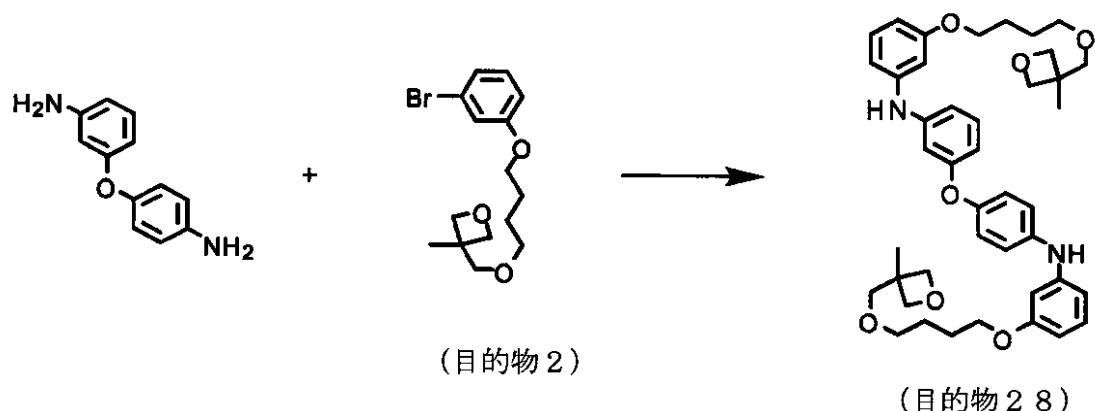
20

[0 3 2 4]

(合成例 9)

目的物 28 の合成

〔化 9 5 〕



30

[0 3 2 5]

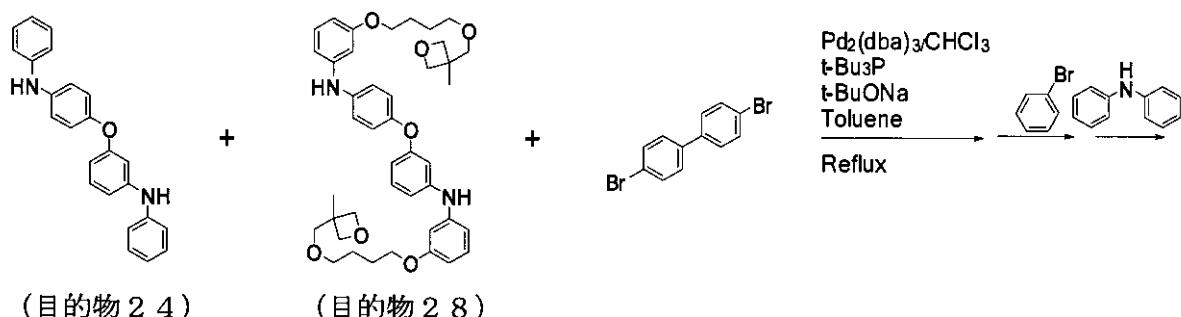
窒素気流中、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル(2.74g)、目的物2(9.00g)、tert-ブトキシナトリウム(3.69g)、およびトルエン(50ml)の溶液に、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)クロロホルム錯体(0.071g)、ビス(トリフェニルfosフィノ)フェロセン(0.152g)、およびトルエン(5ml)を窒素雰囲気下、60°で15分間攪拌して調製した溶液を加えて、85°に加熱下、2時間攪拌した。放冷後、トルエンおよび活性白土を加え15分間攪拌した後、不溶物を濾別、濾液を濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィー(酢酸エチル/塩化メチレン混合液)で精製することにより、目的物28(6.52g)を得た。

40

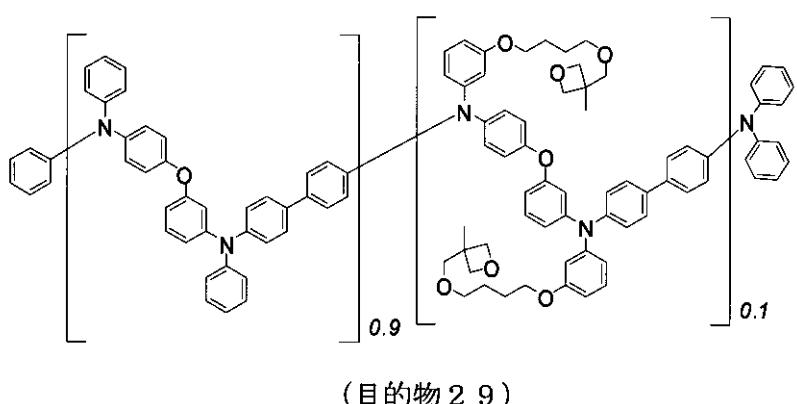
【 0 3 2 6 】

目的物 29 の合成

【化 9 6】



10



20

[0 3 2 7]

窒素気流中、目的物24(3.06g)、目的物28(0.659g)、4',4'-ジプロモビフェニル(2.95g)、tert-ブトキシナトリウム(2.91g)、およびトルエン(30ml)の溶液に、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)クロロホルム錯体(0.098g)、トリ-tert-ブチルフォスフィン(0.153g)、およびトルエン(10ml)を窒素雰囲気下、60℃で15分間攪拌して調製した溶液を加えて、加熱還流下、1時間攪拌した。続いて、4',4'-ジプロモビフェニル(0.030g)を加え、加熱還流下、1時間攪拌し、続いて、4',4'-ジプロモビフェニル(0.029g)およびトルエン(10ml)を加え、加熱還流下、1時間攪拌した。続いて、プロモベンゼン(0.149g)を加え、加熱還流下、1時間攪拌した。続いて、ジフェニルアミン(0.320g)及びトルエン(5ml)を加え、さらに、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)クロロホルム錯体(0.049g)、トリ-tert-ブチルフォスフィン(0.077g)、およびトルエン(5ml)を窒素雰囲気下、60℃で15分間攪拌して調製した溶液を加えて、加熱還流下、3.5時間攪拌した。放冷後、メタノールに反応液を添加し、析出した固体をメタノール/水混合液で懸洗した後、濾取した。得られた固体をトルエンに溶解させて吸引ろ過し、濾液をアセトンに再沈殿させた。析出した固体を濾取し、トルエンに溶解させてアセトンに再沈殿させた。析出した固体を濾取し、トルエンに溶解させてメタノールに再沈殿させ、目的物29(3.09g)を得た。

30

【 0 3 2 8 】

この高分子化合物の重量平均分子量 (M_w) は 144000、数平均分子量 (M_n) は 31100 であった。

また、目的物 29 の繰り返し単位当たりの平均架橋基数は 0.2 である。

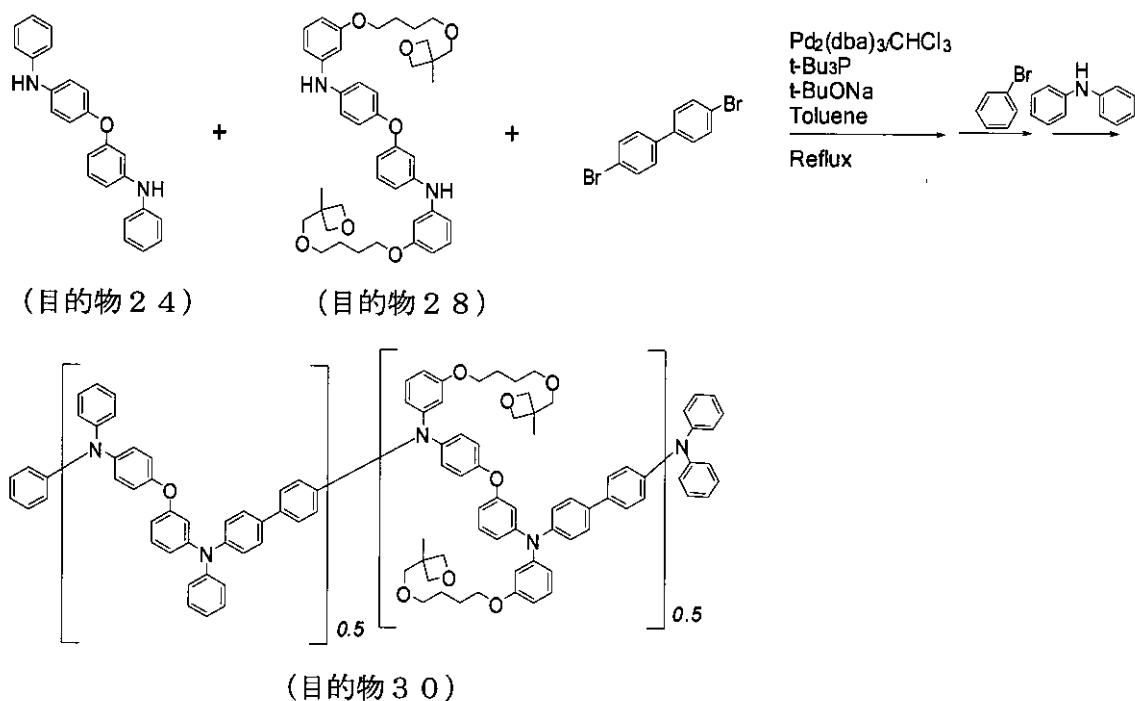
40

【 0 3 2 9 】

(合成例 10)

目的物 30 の合成

【化 9 7】



〔 0 3 3 0 〕

目的物 24 (3.00 g)、目的物 28 (5.93 g)、4,4'-ジプロモビフェニル (5.02)、tert-ブトキシナトリウム (4.49 g)、およびトルエン (35 mL) を仕込み、系内を十分に窒素置換して、50 ℃まで加温した (溶液 A)。トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウムクロロホルム錯体 (0.20 g) のトルエン 5 mL 溶液に、トリ-t-ブチルホスフィン (0.31 g) を加え、50 ℃まで加温した (溶液 B)。窒素気流中、溶液 A に溶液 B を添加し、2 時間、加熱還流反応した。反応液を放冷して、反応液をメタノール / エタノール 200 mL 中に滴下し、粗ポリマーを晶出させた。

(0 3 3 1)

得られた粗ポリマーをトルエン 240 ml に溶解させ、プロモベンゼン (0.53 g) 、tert-ブトキシナトリウム (0.82 g) を仕込み、系内を十分に窒素置換して、60 まで加温した（溶液 C）。トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム (0) クロロホルム錯体 (0.088 g) のトルエン 10 ml 溶液に、トリ-tert-ブチルフォスフィン (0.138 g) を加え、60 まで加温した（溶液 D）。窒素気流中、溶液 C に溶液 D を添加し、1 時間、加熱還流反応した。この反応液に、N,N-ジフェニルアミン (0.85 g) を添加し、さらに、2 時間、加熱還流反応した。反応液を放冷し、エタノールに滴下し、粗ポリマーを得た。この粗ポリマーをトルエンに溶解し、アセトンに再沈殿し、析出したポリマーを濾別した。得られたポリマーをトルエンに溶解させ、希塩酸にて洗浄し、アンモニア含有エタノールにて再沈殿した。濾取したポリマーをカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的物 30 (4.36 g) を得た。

【 0 3 3 2 】

この高分子化合物の重量平均分子量 (M_w) は 92400、数平均分子量 (M_n) は 39800 であった。

また、目的物 30 の繰り返し単位当たりの平均架橋基數は 1.0 である。

【 0 3 3 3 】

「有機電界発光素子の作製」

(実施例1)

図 1 に示す有機電界発光素子を作製した。

10

20

30

40

50

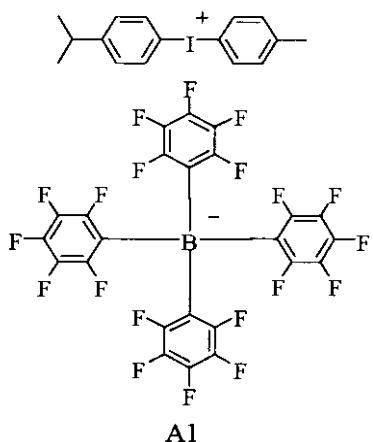
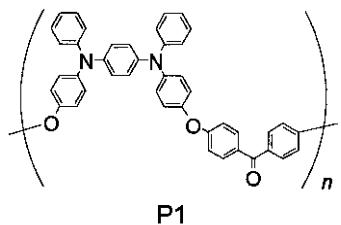
ガラス基板1上に、インジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜を120nmの厚さに堆積したもの(三容真空社製、スパッタ成膜品)を、通常のフォトリソグラフィー技術と塩酸エッチングを用いて2mm幅のストライプにパターニングして陽極2を形成した。パターン形成したITO基板を、界面活性剤水溶液による超音波洗浄、超純水による水洗、超純水による超音波洗浄、超純水による水洗の順で洗浄後、圧縮空気で乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。

【0334】

まず、下の構造式(P1)に示す繰り返し構造を有する正孔輸送性高分子材料(重量平均分子量:26500, 数平均分子量:12000)、構造式(A1)に示す4-イソブロピル-4'-メチルジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラートおよび安息香酸エチルを含有する、下記組成の正孔注入層形成用塗布液を調製した。この塗布液を下記条件で陽極2上にスピノコートにより成膜して、膜厚30nmの正孔注入層3を得た。

【0335】

【化98】



【0336】

<正孔注入層形成用塗布液組成>

溶媒	安息香酸エチル
塗布液濃度	P1 : 2.0 重量% A1 : 0.8 重量%

【0337】

<正孔注入層の成膜条件>

スピナ回転数	1500 rpm
スピナ回転時間	30秒
スピノコート雰囲気	大気中
加熱条件	大気中 230 3時間

【0338】

引き続き、以下の構造式に示す、架橋基を1つ有する架橋性化合物(H1)(合成例1で合成した目的物3)、架橋基を2つ有する架橋性化合物(H2)(合成例2で合成した目的物8)およびキシレンを含有する下記組成の有機デバイス用組成物を用い、下記の条件

10

20

30

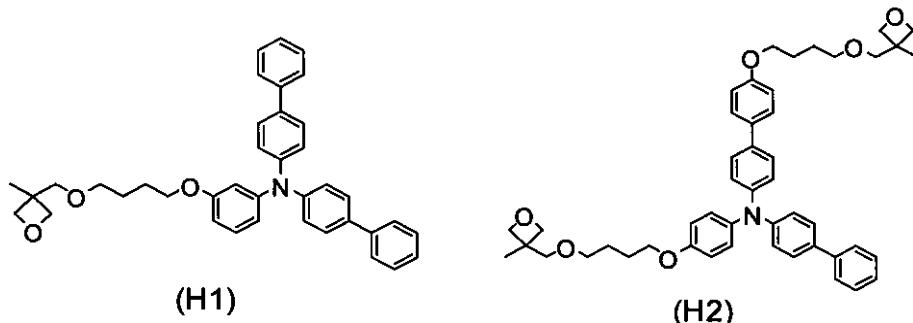
40

50

件でスピニコートにより成膜した後、加熱により重合させることにより膜厚 16 nm の正孔輸送層 4 を形成した。

【0339】

【化99】



10

20

20

30

40

【0340】

<有機デバイス用組成物組成>

溶媒 キシレン

固形分濃度 1.0 重量 %

固形分組成 (H1) : (H2) = 90 : 10 (モル比)

【0341】

<正孔輸送層の成膜条件>

スピナ回転数 1500 rpm

スピナ回転時間 30 秒

スピニコート雰囲気 窒素中

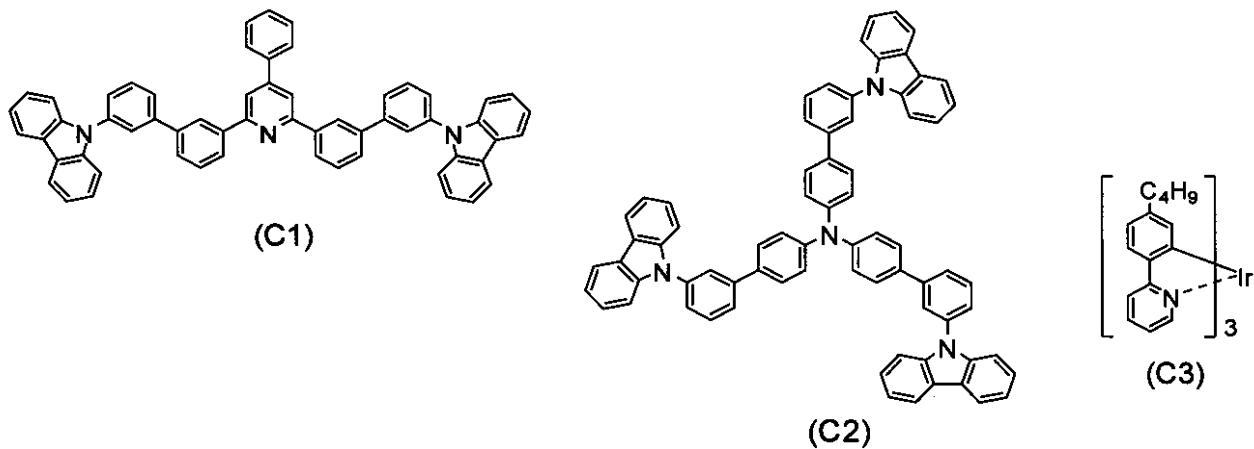
加熱条件 窒素中、200、1 時間

【0342】

次に、以下の構造式に示す化合物 (C1)、(C2)、(C3) およびキシレンを含有する、下記組成の発光層形成用塗布液を調製した。この塗布液を下記の条件でスピニコートにより成膜することにより膜厚 40 nm の発光層 5 を形成した。

【0343】

【化100】



【0344】

<発光層形成用塗布液組成>

溶媒 キシレン

塗布液濃度 C1 : 1.0 重量 %

50

C 2 : 1 . 0 重量 %

C 3 : 0 . 1 重量 %

【0345】

<発光層の成膜条件>

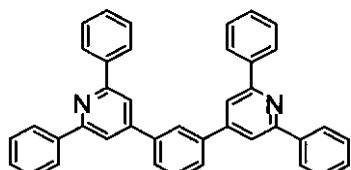
スピナ回転数	1 5 0 0 r p m
スピナ回転時間	3 0 秒
スピノコート雰囲気	窒素中
ベーク条件	真空中 1 3 0 1 時間

【0346】

次に、正孔注入層3、正孔輸送層4および発光層5を成膜した基板をグローブボックスに連結されたマルチチャンバー型真空蒸着装置内に大気に曝すことなく搬入し、油回転ポンプにより装置の粗排気を行った後、装置内の真空度が 5.3×10^{-5} Pa以下になるまでクライオポンプを用いて排気し、下記構造式(C4)で表される化合物を真空蒸着法によって積層して正孔阻止層6を得た。蒸着時の真空度は $3.1 \sim 4.8 \times 10^{-5}$ Pa、蒸着速度は $0.6 \sim 1.1$ /秒の範囲で制御し、発光層5の上に積層して膜厚5nmの膜の正孔阻止層6を形成した。10

【0347】

【化101】



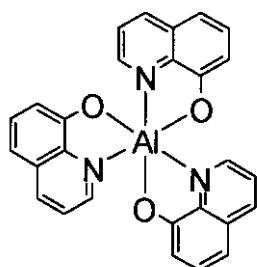
(C4)

【0348】

次いで、下記構造式(C5)に示すトリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム(A1q3)を加熱して蒸着を行い、電子輸送層7を成膜した。蒸着時の真空度は $2.9 \sim 4.9 \times 10^{-5}$ Pa、蒸着速度は $0.7 \sim 1.3$ /秒の範囲で制御し、膜厚30nmの膜を正孔阻止層6の上に積層して電子輸送層7を形成した。30

【0349】

【化102】



(C5)

【0350】

ここで、電子輸送層7までの蒸着を行った素子を、電子輸送層までを蒸着した有機層蒸着チャンバーから金属蒸着チャンバーへと真空中で搬送し、陰極蒸着用のマスクとして2mm幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極2のITOストライプと直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して、有機層蒸着時と同様にして装置内の真空度が 8.7×10^{-5} Pa以下になるまで排気した。

電子注入層8として、先ずフッ化リチウム(LiF)を、モリブデンポートを用いて、50

蒸着速度 $0.07 \sim 0.15$ /秒、真空度 $4.7 \sim 10.0 \times 10^{-5}$ Paで制御し、 0.5 nm の膜厚で電子輸送層7の上に成膜した。次に、陰極9としてアルミニウムを同様にモリブデンポートにより加熱して、蒸着速度 $0.6 \sim 16.0$ /秒、真空度 $2.0 \sim 13.0 \times 10^{-5}$ Paで制御して膜厚 80 nm のアルミニウム層を形成した。以上の2層の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0351】

引き続き、素子が保管中に大気中の水分等で劣化することを防ぐため、以下に記載の方法で封止処理を行った。

真空蒸着装置に連結された窒素グローブボックス中で、 $23\text{ mm} \times 23\text{ mm}$ サイズのガラス板の外周部に、約 1 mm の幅で光硬化性樹脂（株式会社スリー・ボンド製30Y-437）を塗布し、中央部に水分ゲッターシート（ダイニック株式会社製）を設置した。この上に、陰極形成を終了した基板を、蒸着された面が乾燥剤シートと対向するように貼り合わせた。その後、光硬化性樹脂が塗布された領域のみに紫外光を照射し、樹脂を硬化させた。

以上の様にして、 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ のサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子を得られた。

【0352】

得られた有機電界発光素子の初期輝度を 2500 cd/m^2 とした際の規格化駆動寿命を表1に示す。

表1に示す如く、本発明の有機デバイス用組成物を用いることで、長寿命な素子が得られた。

【0353】

（実施例2）

実施例1において、正孔輸送層4を形成するための有機デバイス用組成物中における、架橋性化合物（H1）および（H2）の組成比を以下の通りに変更して、膜厚 21 nm の正孔輸送層4を形成した以外は、実施例1と同様にして図1に示す有機電界発光素子を作製した。

【0354】

<有機デバイス用組成物組成>

溶媒	キシレン	30
固形分濃度	1.0重量%	
固形分組成	(H1) : (H2) = 70 : 30 (モル比)	

【0355】

<正孔輸送層の成膜条件>

スピナ回転数	1500 rpm	40
スピナ回転時間	30秒	
スピントコート雰囲気	窒素中	
加熱条件	窒素中 200 1時間	

【0356】

得られた有機電界発光素子の初期輝度を 2500 cd/m^2 とした際の規格化駆動寿命を表1に示す。

表1に示す如く、本発明の有機デバイス用組成物を用いることで、長寿命な素子が得られた。

【0357】

（実施例3）

実施例1において、正孔輸送層4を形成するための有機デバイス用組成物中における、架橋性化合物（H1）および（H2）の組成比を以下の通りに変更して、膜厚 14 nm の正孔輸送層4を形成した以外は、実施例1と同様にして図1に示す有機電界発光素子を作製した。

【0358】

10

20

30

40

50

<有機デバイス用組成物組成>

溶媒 キシレン

固形分濃度 1.0重量%

固形分組成 (H1) : (H2) = 95 : 5 (モル比)

【0359】

得られた有機電界発光素子の初期輝度を $2500\text{cd}/\text{m}^2$ とした際の規格化駆動寿命を表1に示す。

表1に示す如く、本発明の有機デバイス用組成物を用いることで、長寿命な素子が得られた。

【0360】

(実施例4)

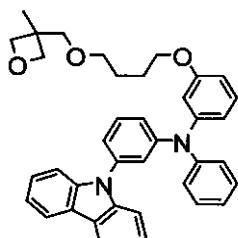
正孔輸送層4を形成するための有機デバイス用組成物として、前述の架橋性化合物(H1)、(H2)、下記に示す構造の架橋性化合物(H3)(合成例5で合成した目的物20)およびキシレンを含有する、下記組成の組成物を用いて、以下の条件でスピンドットにより成膜した後、加熱により重合させ、重合後の膜を、キシレンリーンスすることにより膜厚17nmの正孔輸送層4を形成したこと、および、発光層5を形成するための発光層形成用塗布液を以下の組成のものに変更したこと以外は、実施例1と同様にして図1に示す有機電界発光素子を作製した。

【0361】

【化103】

10

20



(H3)

30

【0362】

<有機デバイス用組成物組成>

溶媒 キシレン

固形分濃度 1.0重量%

固形分組成 (H1) : (H2) : (H3) = 50 : 40 : 10 (モル比)

【0363】

<正孔輸送層の成膜条件>

スピナ回転数 1500 rpm

スピナ回転時間 30秒

スピンドット雰囲気 窒素中

加熱条件 窒素中 200 1時間

40

【0364】

<発光層形成用塗布液組成>

溶媒 キシレン

塗布液濃度 C1 : 1.8重量%

C2 : 0.2重量%

C3 : 0.1重量%

【0365】

得られた有機電界発光素子の初期輝度を $5000\text{cd}/\text{m}^2$ とした際の規格化駆動寿命を表1に示す。

50

表1に示す如く、本発明の有機デバイス用組成物を用いることで、長寿命な素子が得られた。

【0366】

(比較例1)

実施例1において、正孔輸送層4を形成するための有機デバイス用組成物の架橋性化合物として、前述の架橋性化合物(H2)のみを以下の組成で用いて、以下の条件でスピンドルにより成膜して、加熱により重合させ、膜厚18nmの正孔輸送層4を形成した以外は、実施例1と同様にして図1に示す有機電界発光素子を作製した。

【0367】

<有機デバイス用組成物組成>

溶媒	キシレン
固形分濃度	0.8重量%
固形分組成	(H2)

10

【0368】

<正孔輸送層の成膜条件>

スピナ回転数	1500 rpm
スピナ回転時間	30秒
スピンドル雰囲気	窒素中
加熱条件	真空中 130 1時間

20

【0369】

得られた有機電界発光素子の初期輝度を2500cd/m²とした際の規格化駆動寿命を表1に示す。

【0370】

【表1】

	正孔輸送層を形成する 有機デバイス用組成物 の架橋性化合物組成 (モル比)	比較例1を1とした時 の規格化駆動寿命	駆動試験時 の初期輝度 (cd/m ²)
実施例1	(H1):(H2)=90:10	5.55	2500
実施例2	(H1):(H2)=70:30	2.90	2500
実施例3	(H1):(H2)=95:5	5.85	2500
実施例4	(H1):(H2):(H3)= 50:10:40	0.95	5000
比較例1	(H2)のみ	1	2500

30

【0371】

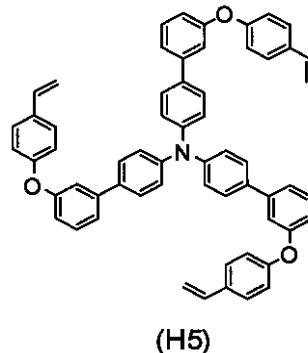
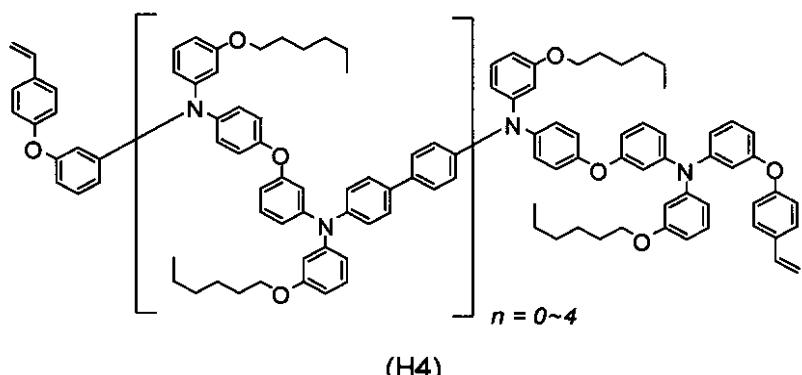
(実施例5)

実施例1において、正孔輸送層4を形成するための有機デバイス用組成物として、下記に示す構造の架橋性化合物(H4)(合成例4で合成した目的物16)、(H5)(合成例3で合成した目的物12)およびトルエンを含有する、下記組成の組成物を用いて、膜厚24nmの正孔輸送層4を形成したこと、および、発光層5を形成するための発光層形成用塗布液組成を以下の条件のものに変更したこと以外は、実施例1と同様にして図1に示す有機電界発光素子を作製した。

40

【0372】

【化104】



10

20

30

40

50

【0373】

<有機デバイス用組成物組成>

溶媒	トルエン
固形分濃度	0.5重量%
固形分組成	(H4) : (H5) = 95 : 5 (モル比)

【0374】

<発光層形成用塗布液組成>

溶媒	キシレン
塗布液濃度	C1 : 1.8重量%
	C2 : 0.2重量%
	C3 : 0.1重量%

【0375】

得られた有機電界発光素子の初期輝度を2500cd/m²とした際の規格化駆動寿命を表2に示す。

表2に示す如く、本発明の有機デバイス用組成物を用いることで、長寿命な素子が得られた。

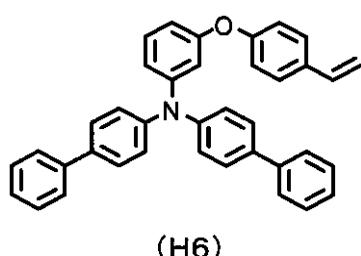
【0376】

(実施例6)

実施例5において、正孔輸送層4を、前述の架橋性化合物(H4)、下記に示す構造を有する架橋性化合物(H6)(合成例5で合成した目的物18)およびキシレンを含有する下記組成の有機デバイス用組成物を用いて、以下の条件でスピンドロートにより成膜した後、紫外線照射後加熱して重合させ、膜厚22nmの正孔輸送層4を形成した以外は、実施例5と同様にして図1に示す有機電界発光素子を作製した。

【0377】

【化105】



【0378】

<有機デバイス用組成物組成>

溶媒	キシレン
固形分濃度	1.0重量%

固形分組成 (H4) : (H6) = 95 : 5 (モル比)

【0379】

<正孔輸送層の成膜条件>

スピナ回転数	1500 rpm
スピナ回転時間	30秒
スピントロニコート雰囲気	窒素中
UV露光条件	窒素中 5 J / cm ²
加熱条件	窒素中 200 1時間

【0380】

得られた有機電界発光素子の初期輝度を 2500 cd / m²とした際の規格化駆動寿命 10 を表2に示す。

表2に示す如く、本発明の有機デバイス用組成物を用いることで、長寿命な素子が得られた。

【0381】

(比較例2)

実施例5において、正孔輸送層4を形成するための有機デバイス用組成物の架橋性化合物として、前述の架橋性化合物(H4)のみを以下の組成で用いて、膜厚22nmの正孔輸送層4を形成した以外は、実施例5と同様にして図1に示す有機電界発光素子を作製した。

【0382】

<有機デバイス用組成物組成>

溶媒	キシレン
固形分濃度	1.0重量%
固形分組成	(H4)

【0383】

得られた有機電界発光素子の初期輝度を 2500 cd / m²とした際の規格化駆動寿命を表2に示す。

【0384】

【表2】

20

30

	正孔輸送層を形成する 有機デバイス用組成物 の架橋性化合物組成 (モル比)	比較例1を1とした時 の規格化駆動寿命	駆動試験時 の初期輝度 (cd/m ²)
実施例5	(H4):(H5)=95:5	1.61	2500
実施例6	(H4):(H6)=90:10	1.06	2500
比較例2	(H4)のみ	1	2500

40

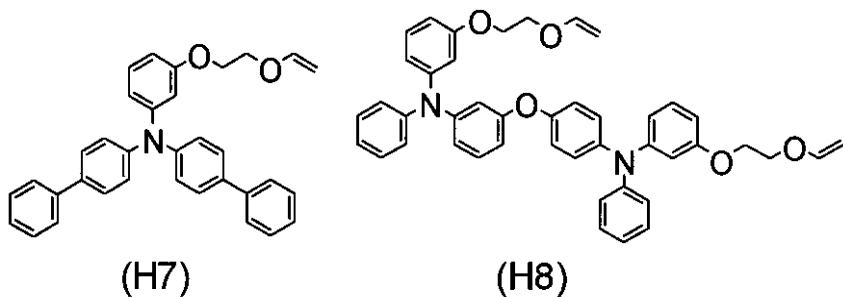
【0385】

(実施例7)

正孔輸送層4を形成するための有機デバイス用組成物として、下記に示す構造の架橋性化合物(H7)(合成例7で合成した目的物23)、(H8)(合成例8で合成した目的物27)、およびキシレンを含有する組成物を用いて、膜厚19nmの正孔輸送層4を形成したこと、および、発光層5を形成するための発光層形成用塗布液を以下の条件のものに変更したこと以外は、実施例1と同様にして有機電界発光素子を作製した。

【0386】

【化 1 0 6】



10

【 0 3 8 7 】

＜有機デバイス用組成物組成＞

溶媒 キシレン
 固形分濃度 1.0 重量 %
 固形分組成 (H7) : (H8) = 70 : 30 (モル比)

[0 3 8 8]

< 発光層形成用塗布液組成 >

溶媒 キシレン
 塗布液濃度 C 1 : 1 . 8 重量 %
 C 2 : 0 . 2 重量 %
 C 3 : 0 1 重量 %

20

[0 3 8 9]

得られた有機電界発光素子を初期輝度 2500 cd/m^2 として直流電流駆動を行い、輝度が初期輝度の 90 % となった時間を比較例 3 の値で規格化した値を表 3 に示す。表 3 に示すが如く、本発明の有機デバイス用組成物を用いることで、長寿命な素子が得られた

【 0 3 9 0 】

(比較例 3)

実施例 7において、正孔輸送層4を形成するための有機デバイス用組成物の架橋性化合物として、前述の架橋性化合物(H8)のみを用いて、膜厚16nmの正孔輸送層4を形成した以外は、実施例7と同様にして有機電界発光素子を作製した。

30

【 0 3 9 1 】

＜有機デバイス用組成物組成＞

溶媒 キシレン
 固形分濃度 0.7重量%
 固形分組成 (H8)のみ

【 0 3 9 2 】

得られた有機電界発光素子を初期輝度 2500 cd/m^2 として直流電流駆動を行い、輝度が初期輝度の 90 % となった時間を比較例 3 の値で規格化した値を表 3 に示す。

40

【表3】

	正孔輸送層を形成する 有機デバイス用組成物 の架橋性化合物組成 (モル比)	比較例3を1とした時の 輝度が90%に減少する までの規格化駆動寿命	駆動試験時 の初期輝度 (cd/m ²)
実施例7	(H7) : (H8) = 70 : 30	2.15	2500
比較例3	(H8)のみ	1	2500

10

【0394】

(実施例8)

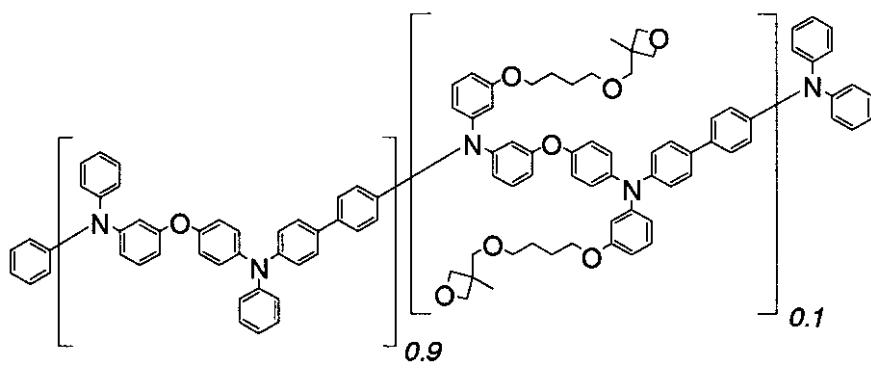
図1に示す有機電界発光素子を作製した。

正孔注入層3の形成までは、実施例1と同様にして行った後、正孔輸送層4を形成するための有機デバイス用組成物として、下記に示す構造の架橋性化合物(H9)(合成例9で合成した目的物29)、(H10)(合成例10で合成した目的物30)、およびトルエンを含有する、下記組成の組成物を用いて、以下の条件でスピンドロートにより成膜した後、加熱により重合させることにより膜厚20nmの正孔輸送層4を形成した。

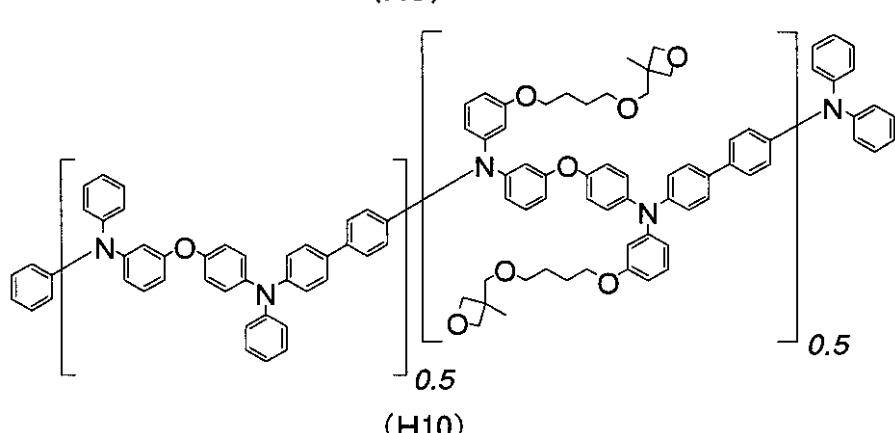
【0395】

【化107】

20



30



40

【0396】

<有機デバイス用組成物組成>

溶媒

トルエン

塗布液濃度

H9:0.2重量%

H10:0.2重量%

【0397】

50

< 正孔輸送層の成膜条件 >

スピナ回転数	1 5 0 0 r p m
スピナ回転時間	3 0 秒
スピントロニコート雰囲気	窒素中
加熱条件	窒素中 1 8 0 1 5 分

【 0 3 9 8 】

次に、実施例 1 で用いた化合物 (C1)、(C2) および (C3) を用いて下記に示す組成の発光層形成用塗布液を調製し、この塗布液を以下に示す条件で正孔輸送層 4 上にスピントロニコートにより成膜することにより膜厚 60 nm の発光層 5 を形成した。

【 0 3 9 9 】

< 発光層形成用塗布液組成 >

溶媒	キシレン
塗布液濃度	C1 : 1 . 8 重量 %
	C2 : 0 . 2 重量 %
	C1 : 0 . 1 重量 %

【 0 4 0 0 】

< 発光層の成膜条件 >

スピナ回転数	1 5 0 0 r p m
スピナ回転時間	3 0 秒
スピントロニコート雰囲気	窒素中
ベーク条件	真空中 1 3 0 1 時間

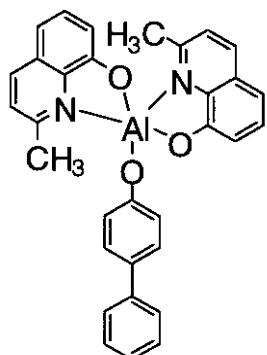
【 0 4 0 1 】

ここで、発光層 5 までを成膜した基板を真空蒸着装置内に移し、油回転ポンプにより装置の粗排気を行った後、装置内の真空度が $2 . 4 \times 10^{-4}$ Pa 以下になるまでクライオポンプを用いて排気した後、下記構造の化合物 (C6) を真空蒸着法によって積層して正孔阻止層 6 を得た。このとき、蒸着速度を 0 . 7 ~ 0 . 8 / 秒の範囲で制御し、発光層 5 の上に積層して膜厚 10 nm の膜の正孔阻止層 6 を形成した。蒸着時の真空度は $2 . 4 \sim 2 . 7 \times 10^{-4}$ Pa であった。

【 0 4 0 2 】

【 化 1 0 8 】

30



(C6)

40

【 0 4 0 3 】

続いて、実施例 1 で用いたトリス (8 - ヒドロキシキノリナート) アルミニウム (A1q3) を加熱して蒸着を行い、電子輸送層 7 を成膜した。蒸着時の真空度は $0 . 4 \sim 1 . 6 \times 10^{-4}$ Pa、蒸着速度は $1 . 0 \sim 1 . 5$ / 秒の範囲で制御し、膜厚 10 nm の膜を正孔阻止層 6 の上に積層して電子輸送層 7 を形成した。

【 0 4 0 4 】

ここで、電子輸送層 7 までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に

50

取り出して、陰極蒸着用のマスクとして2mm幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極2のITOストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層蒸着時と同様にして装置内の真空中度が 6.4×10^{-4} Pa以下になるまで排気した。

【0405】

電子注入層8として、先ずフッ化リチウム(LiF)を、モリブデンポートを用いて、蒸着速度 $0.1 \sim 0.4$ /秒、真空中度 $3.2 \sim 6.7 \times 10^{-4}$ Paで制御し、 0.5 nmの膜厚で電子輸送層7の上に成膜した。次に、陰極9としてアルミニウムを同様にモリブデンポートにより加熱して、蒸着速度 $0.7 \sim 5.3$ /秒、真空中度 $2.8 \sim 11.1 \times 10^{-4}$ Paで制御して膜厚 80 nmのアルミニウム層を形成した。以上の2層の蒸着時の基板温度は室温に保持した。10

【0406】

引き続き、素子が保管中に大気中の水分等で劣化することを防ぐため、実施例1と同様にして封止処理を行った。

以上のようにして、 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ のサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。得られた素子の特性(素子を初期輝度 $2500\text{cd}/\text{m}^2$ として直流電流駆動を行い、輝度が初期輝度の半分となった時間を比較例4の値で規格化した規格化半減駆動寿命と、 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 時の電流効率)を表4に示す。

【0407】

(比較例4)

実施例8において、正孔輸送層4を形成するための有機デバイス用組成物の架橋性化合物として、前述の架橋性化合物(H10)のみを以下の組成で用いて、膜厚 20 nmの正孔輸送層4を形成した以外は、実施例8と同様にして図1に示す有機電界発光素子を作製した。得られた素子の特性を表4に示す。20

【0408】

<有機デバイス用組成物組成>

溶媒	トルエン
塗布液濃度	H10 : 0.4重量%

【0409】

【表4】

	正孔輸送層を形成する有機デバイス用組成物の架橋性化合物組成(重量比)	比較例4を1とした時の規格化輝度半減寿命	100cd/m ² 時の電流効率[cd/A]
実施例8	(H9):(H10)=50:50	3.5	26.0
比較例4	(H10)のみ	1	21.9

【0410】

以上の結果から明らかなように、架橋基数の異なる2種以上の架橋性化合物を含む組成物を用いて正孔輸送層を形成した実施例の有機電界発光素子は、単一の架橋性化合物を含有する組成物を用いて正孔輸送層を形成した比較例の素子と比較して、効率が高く、駆動時における輝度低下が小さく、より安定な素子が得られていることが分かる。40

【産業上の利用可能性】

【0411】

本発明は、有機電界発光素子が使用される各種の分野、例えば、フラットパネル・ディスプレイ(例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ)や面発光体としての特徴を生かした光源(例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源)、表示板、標識灯等の分野において、好適に使用することが出来る。50

【符号の説明】

【0 4 1 2】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 正孔阻止層
- 7 電子輸送層
- 8 電子注入層
- 9 陰極

10

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 217/80 (2006.01)	C 0 8 J 5/18 C E T	4 J 0 0 5
C 0 7 C 217/92 (2006.01)	C 0 8 J 5/18 C E Z	4 J 1 0 0
C 0 7 D 305/06 (2006.01)	C 0 7 C 217/80	
C 0 7 D 405/12 (2006.01)	C 0 7 C 217/92 C 0 7 D 305/06 C 0 7 D 405/12	

(72)発明者 飯田 宏一朗

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 BB04 BB06 CC11 CC21 DD71 DD79

FF18 GG06

4C048 TT02 UU10 XX01

4C063 AA01 BB07 CC72 DD08 EE10

4F071 AA22 AA51 AF37 AH12 BA02 BB02 BB12 BC02 BC17

4H006 AA03 AB92 BJ50 BP10 BP30 BP60 BU46

4J005 AA09 BA00

4J100 AE09P AE76Q BA02P BA02Q BA27P BA27Q BC43P BC43Q BC44P CA04

DA56 FA17 JA45

专利名称(译)	用于有机器件，聚合物膜和有机电致发光元件的组合物		
公开(公告)号	JP2011176326A	公开(公告)日	2011-09-08
申请号	JP2011063551	申请日	2011-03-23
[标]申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
[标]发明人	岡部一毅 緒方朋行 飯田宏一朗		
发明人	岡部一毅 緒方朋行 飯田宏一朗		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 C08G65/22 C08F216/16 C08J5/18 C07C217/80 C07C217/92 C07D305/06 C07D405/12		
CPC分类号	C08G65/18 C08G65/22 C08G65/4012 C08G75/23 C08G2261/222 C08G2261/226 C08G2261/312 C08G2261/3162 C08G2261/41 C08G2261/512 C08G2261/76 C09K11/06 C09K2211/1433 H01L51 /0035 H01L51/0043 H01L51/0052 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0068 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/008 H01L51/0087 H01L51/5048 H01L51/5088 H05B33/14 H01L51/5056 H01L51/0003 H01L51 /5012 H01L51/56		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.A C09K11/06.690 C08G65/22 C08F216/16 C08J5/18.CET C08J5/18.CEZ C07C217/80 C07C217/92 C07D305/06 C07D405/12		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB04 3K107/BB06 3K107/CC11 3K107 /CC21 3K107/DD71 3K107/DD79 3K107/FF18 3K107/GG06 4C048/TT02 4C048/UU10 4C048/XX01 4C063/AA01 4C063/BB07 4C063/CC72 4C063/DD08 4C063/EE10 4F071/AA22 4F071/AA51 4F071 /AF37 4F071/AH12 4F071/BA02 4F071/BB02 4F071/BB12 4F071/BC02 4F071/BC17 4H006/AA03 4H006/AB92 4H006/BJ50 4H006/BP10 4H006/BP30 4H006/BP60 4H006/BU46 4J005/AA09 4J005 /BA00 4J100/AE09P 4J100/AE76Q 4J100/BA02P 4J100/BA02Q 4J100/BA27P 4J100/BA27Q 4J100 /BC43P 4J100/BC43Q 4J100/BC44P 4J100/CA04 4J100/DA56 4J100/FA17 4J100/JA45		
代理人(译)	重野刚		
优先权	2007057363 2007-03-07 JP		
其他公开文献	JP4947219B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供用于有机器件的组合物，其用于制造在诸如有机电致发光元件的有机器件中具有高驱动稳定性的器件，并且提供具有高驱动稳定性的有机电致发光元件，其容纳组合物。SOLUTION：用于有机器件的组合物含有两种或更多种类型的交联化合物，其中至少两种类型具有不同数量的交联基团。在形成用于有机器件的组合物的膜之后，通过聚合交联化合物形成聚合物膜。有机电致发光元件包括在基板上的阳极和阴极以及设置在阳极和阴极之间的有机层，其中至少一个有机层是通过聚合交联化合物形成的层，在形成膜之后有机装置的组成。

