

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3817528号

(P3817528)

(45) 発行日 平成18年9月6日(2006.9.6)

(24) 登録日 平成18年6月16日(2006.6.16)

(51) Int.Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

F I

H05B 33/22

D

H05B 33/14

A

請求項の数 1 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2003-114192 (P2003-114192)  
 (22) 出願日 平成15年4月18日(2003.4.18)  
 (65) 公開番号 特開2004-6321 (P2004-6321A)  
 (43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)  
 審査請求日 平成15年4月18日(2003.4.18)  
 (31) 優先権主張番号 10/124236  
 (32) 優先日 平成14年4月18日(2002.4.18)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 000001007  
 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 (74) 代理人 100076428  
 弁理士 大塚 康德  
 (74) 代理人 100112508  
 弁理士 高柳 司郎  
 (74) 代理人 100115071  
 弁理士 大塚 康弘  
 (74) 代理人 100116894  
 弁理士 木村 秀二

最終頁に続く

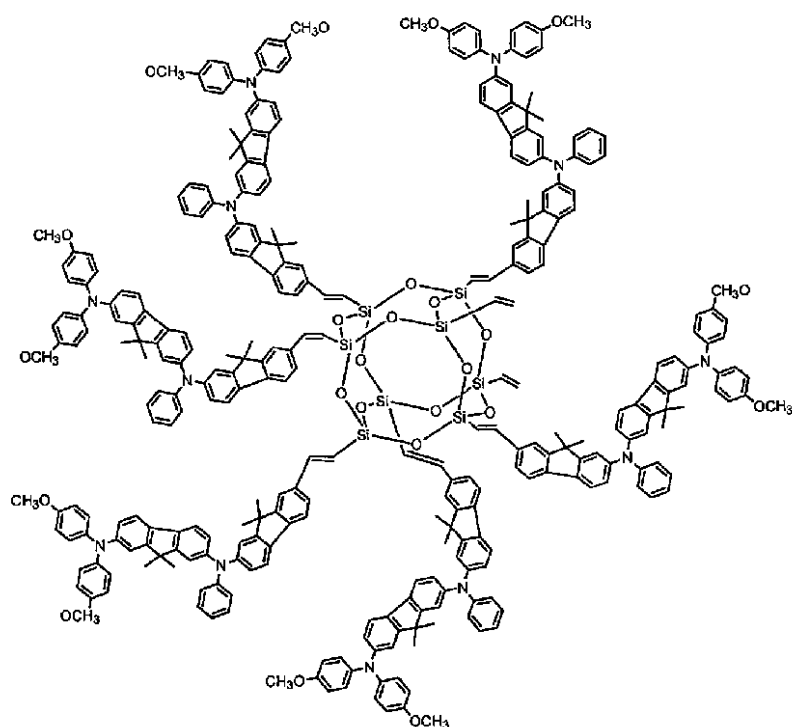
(54) 【発明の名称】 有機発光素子の半導体正孔注入材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ITOであるアノードと、前記アノード上に配置された酸化輸送層と、前記酸化輸送層上に配置された電子放出層と、A1であるカソードとからなる有機発光素子であって、前記酸化輸送層は、下記式とSbF<sub>6</sub>とからなる層であることを特徴とする有機発光素子。

## 【化 1】



## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子バインダーを使用せずに有機発光素子に安定した正孔注入層を形成可能な酸化電荷輸送材料に関するものである。

## 【 0 0 0 2】

## 【従来の技術】

有機発光素子（以下、O L E D）は、一般に、アノードとカソードの間に電子放出材料の層を備える。バイアスが電極の両端に印加される場合、正電荷（正孔）及び負電荷（電子）は、アノード及びカソードから電子放出層にそれぞれ注入される。正孔及び電子は、電子放出層において励起子(excitons)を形成して光を放射する。

## 【 0 0 0 3】

電極は、電荷の注入を容易にするために選択される。酸化インジウムスズ(indium-tin-oxide: I T O)のアノードは比較的高い仕事関数を有しており、そのため、正孔注入電極としての使用に適している。一方、A l、M g 及びC a等の低い仕事関数の金属は、電子の注入に適している。

## 【 0 0 0 4】

O L E Dの出力効率を向上させるために、通常、電極界面において電荷注入を強化することが望ましい。近年、O L E Dで酸化電荷輸送(oxidized charge transport: O C T)ポリマーを正孔注入層として使用することによって、アノード界面での正孔注入が容易となることが明らかとなった。

## 【 0 0 0 5】

ポリビニルカルバゾール等の電荷輸送ポリマーに酸化体(oxidant)を加えると半導体の電荷輸送ポリマーが形成されることは、1960年代に初めて実証された。これらの材料による薄膜は、「酸化輸送層」(oxidized transport layers: O T L)として参照されてきた。従来のO T Lは、一般に、電荷輸送分子、酸化電荷輸送分子、及び高分子バインダー

10

20

30

40

50

の3成分のコーティングを有している。異なる酸化体と電荷輸送分子/ポリマーとの組み合わせが、広範囲のアプリケーションに関して研究開発されてきた。例えば、本明細書に参考として取り入れられる米国特許第5,853,906号は、酸化アリールアミンを含む酸化オリゴマー塩、電荷輸送成分、及び高分子バインダーより成り、本来は電子写真アプリケーションで使用するための導電性ポリマー組成物を開示する。近年、OTLは、OLEDアプリケーションにおけるアノード上の接触変性層(contact modification layer)として研究されてきている。

#### 【0006】

また、 $I_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $SbCl_5$ 、及びトリス(4-ブロモフェニル)アミニウムヘキサクロロアンチモネート(TBAHA)等の酸化試薬を添加したN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)から形成される、正孔注入層を有する有機EL素子も開示されている。

#### 【0007】

##### 【発明の解決しようとする課題】

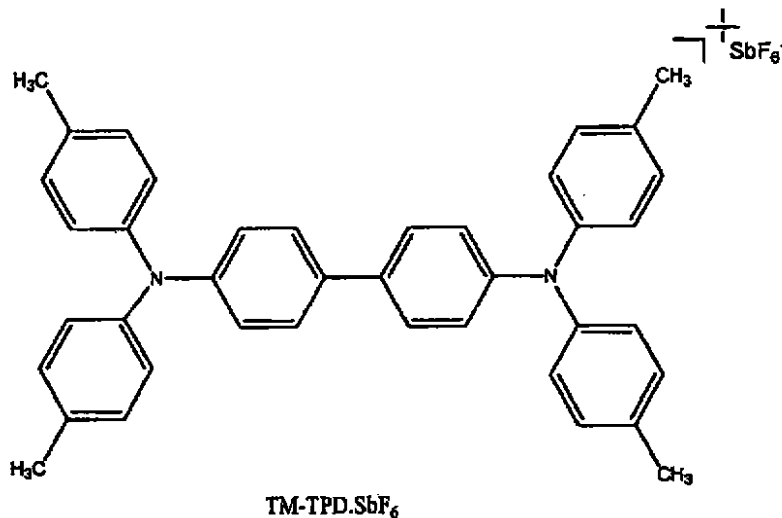
既知のOTL系の問題点は、この系が不安定であり、高分子バインダーを使用することなく簡単に素子内に組み込むことができないことである。

#### 【0008】

今日知られている最も安定したOTLは、以下の構造を有するN,N,N',N'-テトラ-p-トリル-4,4'-ビフェニルジアミン(TM-TPD・ $SbF_6^-$ )のカチオンラジカル塩に基づいている。

#### 【0009】

##### 【化9】



#### 【0010】

より安定した性質を示す正孔注入材料が、当該技術において常に必要とされている。種々のトリアリールアミン電荷担体によって製造されたOTLが、当該技術において必要とされる。また、スピンコート法等の溶媒法によって沈着可能なより厚く堅固な正孔注入層を形成するため、高分子バインダーなしに配合することができるOTLも常に必要とされる。

#### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段】

1つの態様において、本発明は、実質的に高分子バインダーを使用せずに形成され、OLEDにおける正孔注入層としての使用に適している酸化輸送材料において、3つ以上のトリアリールアミン基を有する電荷輸送化合物、又は少なくとも1つのトリアリールアミン

10

20

30

40

50

基及び少なくとも1つのフルオレン基を有する電荷輸送化合物と、該電荷輸送化合物と錯体を形成する酸化体とから成り、前記電荷輸送化合物の一部が前記酸化体と錯体を形成していない酸化電荷輸送材料である。

【0012】

前記酸化体は、酸化電荷輸送材料において0.2重量%から20重量%の割合で存在することが望ましい。

【0013】

特定の電荷輸送化合物を含む酸化輸送材料は、高分子バインダーを使用することなくスピコート法等の溶解法によって、有機発光素子における薄層として製造されることが好ましい。このような層は、通常、約50 から約50,000、好ましくは約100 から約2,000 の厚さを有する。本発明に従ったオリゴマー電荷輸送化合物の高分子量は、高分子バインダーが必要なくなるよう、これらの化合物に良好な成膜特性を提供すると考えられている。

10

【0014】

他の態様において、本発明は、間に配置された電子放出層を有するアノード及びカソードと、アノードと電子放出層との間に、3つ以上のトリアリアルアミン基を含み、又は少なくとも1つのトリアリアルアミン基及び少なくとも1つのフルオレン基を含み、酸化体と錯体を形成する電荷輸送化合物を実質的に含む正孔注入層とを具備し、前記電荷輸送化合物の一部が前記酸化体と錯体を形成していない有機発光素子である。

【0015】

この簡単な要約は、本発明の性質が速やかに理解されるように提供されている。本発明のより完全な理解は、添付の図面と関連した以下の本発明の好ましい実施形態の詳細な説明を参照することによって得ることができるであろう。

20

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明による素子は、テレビ画面、コンピュータ画面、デジタルコピー機用の画像パー部品、及びプリンタ用の画像パー部品等の表示アプリケーションにおいて使用できるが、本発明はこれらの使用に限定されない。

【0017】

図1は、透明基板1と、基板に隣接するアノード2と、本発明のOTLを備え且つアノードに隣接する正孔注入層3と、電子放出層4と、電子放出層に隣接するオプションとしての電子輸送層5と、カソード6とを含むOLEDを概略的に示す図である。これらの各層は、類似の組成又は機能を有する材料の複数の層をそれぞれ備えても良い。また当該技術で知られているように、不図示の電荷ブロッキング層が使用されても良い。また、複数の機能層は組み合わせられても良い。例えば、電子放出層は電子輸送特性を示すために適応されても良い。オプションとしての機能層は、本発明の範囲から逸脱することなく、1から6のうちのいずれか2つの機能層の間に配置することができる。例えば、バッファ層が電極とそれに隣接する電荷輸送層との間に設けられ、漏れ電流を抑制することもできる。

30

【0018】

本発明に従うOLEDは、アノードと正孔注入層界面において約0.01mA/cm<sup>2</sup>から約1,000mA/cm<sup>2</sup>の範囲の電流密度を発生させる、0.1Vから100V、好ましくは1Vから15Vの駆動電圧を有して良い。

40

【0019】

基板1に適した材料は、ガラスと、石英等と、(限定はされないが、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、及びポリスルホンを含む)ポリマーとを含む。基板の厚さは重要ではなく、例えば、素子の構造的な必要性によって、約25μから1,000μ以上までの範囲であることが可能である。

【0020】

基板1に隣接するアノード2は、約4.0eV以上の仕事関数を有する金属、合金、導電性化合物又はその混合物から成ることができる。アノード2の具体的な例としては、酸化

50

インジウムスズ（ITO）、酸化スズ、酸化亜鉛、金、白金、導電性炭素、及び、例えばポリアニリンやポリピロールといった共役ポリマー等の正孔注入電極を含む。ITOは可視光中で良好な透明性を有するため好ましい。アノード2は、約10nmから1μmの範囲であれば任意の厚さで良い。

【0021】

OTLは、スピンコート法等の溶媒法又は真空蒸着によってアノード2に隣接して蒸着されることができる。好ましい方法は、スピンコート法である。従って、好ましい電荷輸送化合物は、望ましい厚さにスピンコートされるように良好な成膜特性を有する。

【0022】

電荷輸送化合物は、トリアリールアミン電荷輸送化合物から選択されることができる。化学式（I）に示すように、好ましいトリアリールアミン化合物は、少なくとも3つのトリアリールアミン基が組み込まれたオリゴマーである。

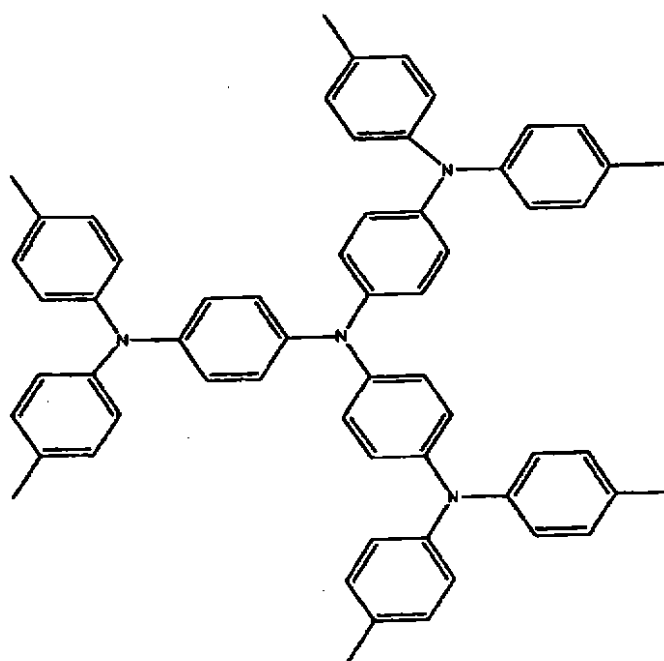
10

【0023】

（I）

【0024】

【化10】



(I)

20

30

一方、オリゴマートリアリールアミン電荷輸送化合物は、1つ以上のフルオレン基が組み込まれても良く、化学式（II）及び化学式（III）から選択されても良いが、これには限定されない。

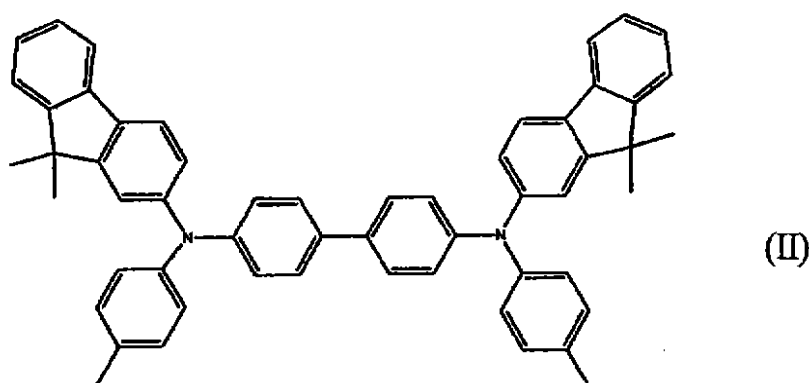
40

【0025】

（II）

【0026】

【化11】



(II)

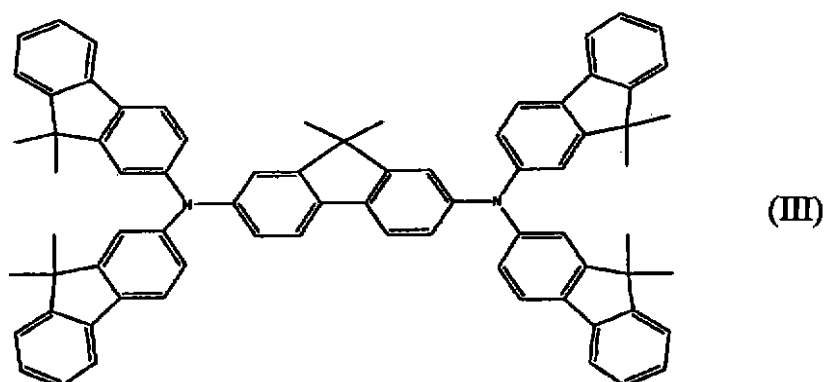
10

(III)

【 0 0 2 7 】

【 化 1 2 】

20



(III)

30

更に他の好ましい実施形態において、2 から 8 の正孔輸送芳香族アミン基が、ポリヘドラルシルセスキオキサンコア部分に組み込まれても良い。以下の化学式 (IV) 及び化学式 (V) は、このような実施形態の例である。

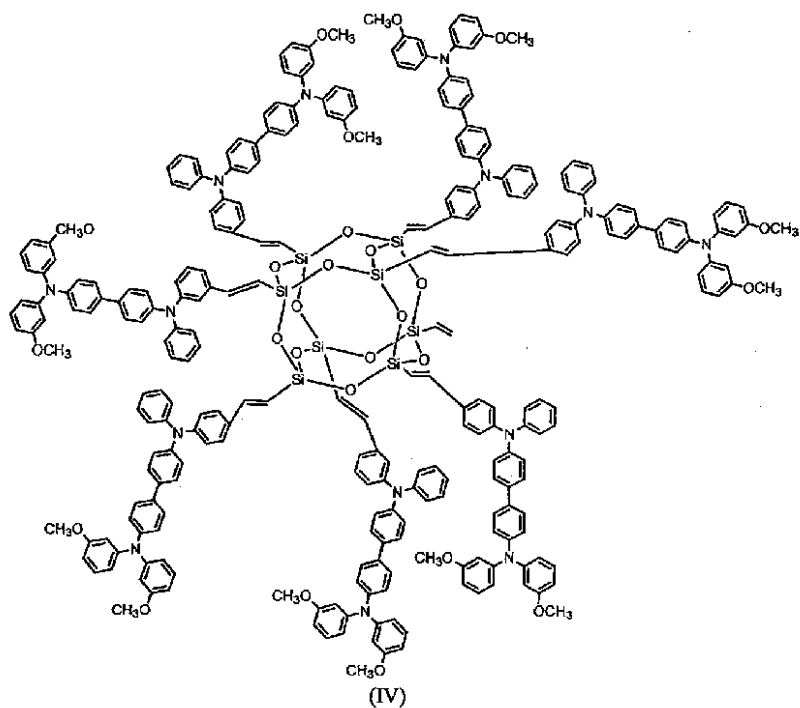
【 0 0 2 8 】

(IV)

【 0 0 2 9 】

【 化 1 3 】

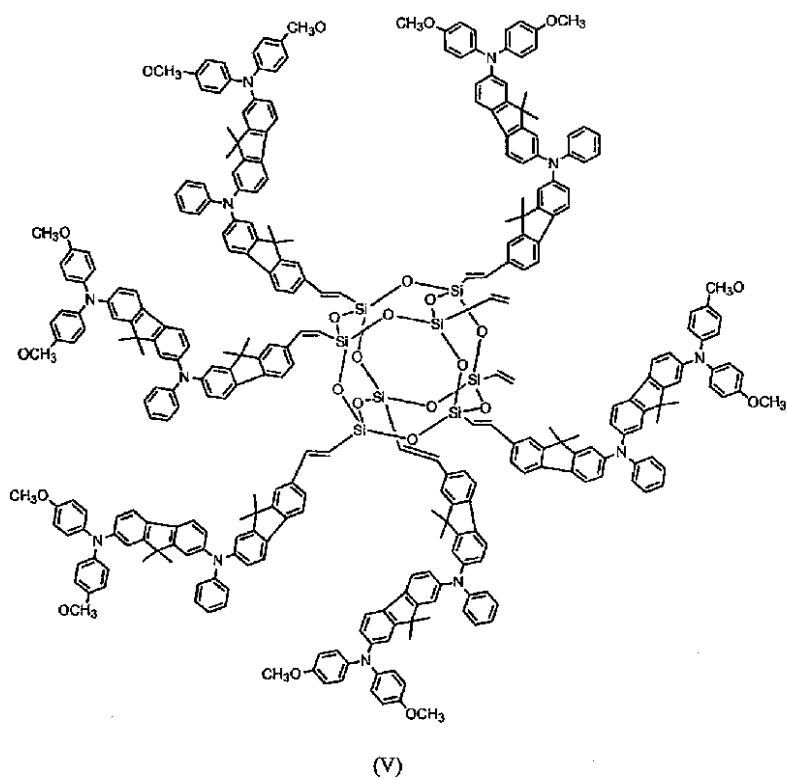
40



(V)

【 0 0 3 0 】

【 化 1 4 】



本発明の範囲内における更に他の電荷輸送化合物は、O L E Dの薄膜として形成可能であり且つ正孔輸送特性を有する化合物から選択され、これらの化合物は、オリゴチオフェン、テトラセレノテトラセン、モノテトラチアフルバレン、オリゴテトラチアフルバレン、オリゴテトラセレノテトラセン、及びオリゴメタロセンを含む。酸化することによって本

発明の薄層酸化電荷輸送材料を形成して良い他の適切な電荷輸送化合物が、上述の米国特許第5,853,906号で開示された中から選択することができる。

【0031】

電荷輸送化合物と錯体を形成して酸化電荷輸送化合物を形成する酸化体が、電荷輸送化合物に対して添加される。

【0032】

概して、いずれの適切な酸化体も、 $I_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $TBAHA$ 、過フルオロ酸、有機スルホン酸、及びルイス酸を含んで使用されて良いが、これには限定されない。特にルイス酸が好ましい。より好ましい実施形態において、酸化体は、 $M$ が $As$ 、 $Sb$ 、 $Au$ 、 $Bi$ 、及び $P$ から選択された金属であり、 $X$ が $F$ 、 $Cl$ 、及び $Br$ から選択されたハロゲンであり、 $m$ 及び $n$ が金属及びハロゲンの原子価にそれぞれ一致する整数である $M_mX_n$ から選択される。最も好ましい酸化体種は、 $SbF_6^-$ 、 $AuCl_4^-$ 及び $AsF_6^-$ である。

10

【0033】

ここで使用されるような酸化体は、電荷輸送化合物を酸化するのに使用されるルイス酸等の酸化体種と、電荷輸送化合物と錯体を形成する電荷種との双方を含む。

【0034】

電荷輸送材料における酸化体の重量比は、通常、電荷輸送材料に対して約0.2重量%から約20重量% (wt/wt)、好ましくは、約0.5重量%から約10.0重量%である。

【0035】

本発明の利点は、高分子バインダーなしに適切な厚さと堅固さを有する正孔注入層を製造できることである。 $OTL$ の厚さは、約50 から約50,000、好ましくは、約100 から約2,000 の範囲である。約50 未満の非常に薄い膜の正孔注入層は、素子駆動電圧を低下させるために使用されてきた。しかしながら、この非常に薄い膜にはピンホールが発生しやすく、それによって素子が不安定となる可能性がある。一方、厚すぎる膜は駆動電圧を高くすることがある。

20

【0036】

$OLED$ で従来使用されたどのタイプの電子放出層も、本発明に従った新しい $OTL$ と共に採用することができる。本発明に従って $OLED$ で使用されるのに適した発光材料は、アントラセン、テトラセン、及びペンタセン等の縮合ベンゼン環を有する共役有機活性化剤と組み合わされた、1,4-ジフェニルブタジエン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ベンゾピレン、クリセン、ピセン、カルバゾール、フルオレン、ビフェニル、テルフェニル、クォーターフェニル、酸化トリフェニル、ジハロビフェニル、及びトランススチルベン等の共役有機ホスト材料から形成されたものを含む。また、ポリスチレンのテトラフェニルブタジエン及び4,4'-ビス(5,7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-スチルベン等の組み合わされた電子輸送/発光層も、本発明に従って $OLED$ の発光層として使用されても良い。また、 $SbCl_5$ 等の強い酸化剤を有するポリマー(N-ビニルカルバゾール)(poly(N-vinyl carbazole:  $PVCz$ ))の反応生成物は、発光特性及び半導体特性を示すことが実証されており、本発明に従って膜として形成され、 $OLED$ で使用されても良い。 $OLED$ の電子放出層としての使用に適している他の既知の材料は、アルミニウムキノリノール錯体( $AlQ_3$ )を含む。また、本明細書に参考として取り入れた米国特許第5,925,472号に開示されるようなヘテロ芳香族配位子を有する他の金属錯体も、本発明に従って $OLED$ で発光層を形成するために使用されても良い。当業者によって理解される通り、ここに挙げた潜在的発光層の例が全てではなく、他の多くの代替発光層と、現在利用可能であり且つ開発中である正孔輸送/発光層及び電子輸送/発光層とを本発明に従って $OLED$ で使用する事ができる。

30

40

【0037】

印加されたバイアスによる場合も、そうでない場合も、ここで使用される用語「電子放出(emissive)」は、電子の放出を意味し、「発光」は可視光の放射を意味する。 $OLED$ のコンテキストにおいて、電子放出層及び発光層は交換可能に使用される。従って、電子放出層は正孔輸送/電子放出層及び電子輸送/電子放出層を含むことが理解される。

50

## 【 0 0 3 8 】

ＯＬＥＤ製造において役立つことが知られている、電子注入層、電子輸送層、電子輸送／発光層、正孔輸送／発光層、電荷ブロッキング層、又はバッファ層は、いずれも本発明に従うＯＬＥＤで採用されることができる。

## 【 0 0 3 9 】

本発明の重要な態様は、ＯＬＥＤでの使用に適している正孔注入材料の薄膜が、高分子バインダーをほぼ使用せずに形成され得ることである。「実質的に高分子バインダーを使用せずに(substantially without polymeric binder)」とは、不活性の非導電性ポリマーを使用することなしに安定した薄膜層が形成されうることを意味する。ＯＬＥＤでの薄膜形成を容易にするために使用されるポリマー樹脂の例は、本明細書に参考として取り入れた 10  
米国特許第 4 , 3 3 8 , 2 2 2 号に開示される。このような不活性の非導電性樹脂の例は、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリレート、及びポリメタクリレートを含む。「実質的に使用せずに(substantially without)」とは、正孔注入層における前述の不活性の非導電性ポリマーが少量である場合を除外しない。「実質的に使用せずに」とは、単に、高分子バインダーの量が、ＯＬＥＤに安定した薄膜を蒸着しない材料に対して成膜特性を与えるために必要な量よりも少ないことを意味する。

## 【 0 0 4 0 】

好ましい実施形態において、正孔注入層にはどんなポリマー（又は 1 0 のリピートユニットを有するどんな化合物）も含まれない。しかしながら、ＯＬＥＤの他の層はポリマーを 20  
含んでも良い。

## 【 0 0 4 1 】

## 【 実施例 】

## &lt; 実施例 1 &gt;

ＯＴＬ材料を形成するために、ＴＰＤ構造（ＤＦ－ＴＰＤ）に組み込まれるフルオレンユニットを持ち化学式 Ｉ Ｉ に示される構造を有する 1 k g の化合物と、5 0 g の A g S b F<sub>6</sub> とを、1 L のジクロロメタンに溶解し、2 時間攪拌した。黒色の溶液は濾過されて、A g 分子が除去された。その後、濾液は減圧下で乾燥され、黒色粉末 D F - T P D ・ S b F<sub>6</sub> を 9 5 % の歩留まりで形成した。

## 【 0 0 4 2 】

## &lt; 実施例 2 &gt;

ポリヘドラルシルセスキオキサン（" s t a r - c u b e " ）コアに基づいて ＯＴＬ材料を形成するために、化学式（Ｖ）に示される構造を有する s t a r - c u b e 電荷輸送化合物（1 k g ）と、A g S b F<sub>6</sub>（5 0 g ）とを、ジクロロメタン（1 L ）に溶解し、4 時間攪拌した。黒色の溶液は濾過されて、A g 分子が除去された。その後、濾液は減圧下で乾燥され、黒色粉末 s t a r - c u b e ・ S b F<sub>6</sub> を 9 2 % の歩留まりで形成した。

## 【 0 0 4 3 】

## &lt; 実施例 3 &gt;

上記 s t a r - c u b e ・ S b F<sub>6</sub> 材料を使用して、1 , 2 - ジクロロベンゼン（2 0 m l ）に 2 0 0 m g の s t a r - c u b e ・ S b F<sub>6</sub> を溶解することによって溶液を製造し 40  
、その後、この溶液を 1 . 0 μ m より小さい孔を有するフィルタで濾過することによって、発明材料が準備された。この溶液は、清浄な ＩＴＯガラス基板上において 4 , 0 0 0 r p m のスピンの速度でスピンコートされ、5 0 n m の薄い ＯＴＬコーティングを得た。その後、（8 0 n m の厚さの）A l Q<sub>3</sub> の電子放出層を ＯＴＬ層上に蒸着した。A l Q<sub>3</sub> の電子放出層の上には、（5 n m の）L i 薄層を沈着し、その後（1 8 0 n m の）A l 層をカソードとして沈着した。この素子は、3 . 0 V のバイアス電圧下で明緑色の発光を示す。このプロセスに従って製造された素子は、4 . 5 V のターンオン電圧を示す酸化ドーパントとしての S b F<sub>6</sub> なしに、s t a r - c u b e 正孔輸送層を使用する他の類似の素子よりもターンオン電圧を低下させる。

## 【 0 0 4 4 】

10

20

30

40

50

上述の実施例は例示することが目的であり、請求の範囲によって規定された本発明を限定するものではない。

【 0 0 4 5 】

【発明の効果】

本発明により、より安定した性質を示す正孔注入材料が提供できる。本発明の 2 から 8 の正孔輸送芳香族アミン基が、ポリヘドラルシルセスキオキサンコア部分に組み込まれ、S b F<sub>6</sub> と配位結合するトリアリールアミン電荷担体によって製造された O T L (酸化輸送層) は、高分子バインダーなしに配合することができ、スピンコート法等の溶媒法によって形成可能な、より厚く堅固な正孔注入層を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

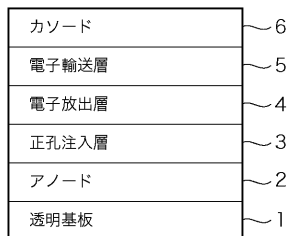
10

【図 1】 本実施形態の E L 素子の概略断面の模式図である。

【符号の説明】

- 1 ... 透過基板
- 2 ... アノード
- 3 ... 正孔注入層
- 4 ... 電子放出層
- 5 ... 電子輸送層
- 6 ... カソード

【図 1】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 ビン アール. シェ  
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 92612, アーバイン, イノベーション ドライブ  
110 キヤノン デベロップメント アメリカス, インコーポレイテッド 内
- (72)発明者 シャオ チャング チャールズ リ  
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 92612, アーバイン, イノベーション ドライブ  
110 キヤノン デベロップメント アメリカス, インコーポレイテッド 内
- (72)発明者 アラン セリンジャー  
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 92612, アーバイン, イノベーション ドライブ  
110 キヤノン デベロップメント アメリカス, インコーポレイテッド 内

審査官 本田 博幸

- (56)参考文献 特開平04-308688(JP,A)  
特開平11-035532(JP,A)  
特開2000-196140(JP,A)  
特開2002-056985(JP,A)  
特開2003-272860(JP,A)  
特表2004-506050(JP,A)

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

专利名称(译)	半导体空穴注入材料的有机发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">JP3817528B2</a>	公开(公告)日	2006-09-06
申请号	JP2003114192	申请日	2003-04-18
[标]申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
申请(专利权)人(译)	佳能公司		
当前申请(专利权)人(译)	佳能公司		
[标]发明人	ビンアールシェ シャオチャングチャールズリ アランセリンジャー		
发明人	ビン アール. シェ シャオ チャング チャールズ リ アラン セリンジャー		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30		
CPC分类号	H01L51/0095 H01L51/002 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0094 H01L51/5048 H01L51/5088 Y10S428/917 Y10T428/26		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K007/AB11 3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC22 3K107/CC45 3K107/DD72 3K107/DD73 3K107/DD75 3K107/DD78 3K107/DD80 3K107/DD87 3K107/FF14 3K107/FF15 3K107/GG06		
代理人(译)	大冢康弘		
审查员(译)	本田博之		
优先权	10/124236 2002-04-18 US		
其他公开文献	JP2004006321A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

# 摘要(译)

要解决的问题：提供可用聚合物粘合剂分配的氧化物电荷输送材料，并用于形成通过诸如旋涂法的溶剂方法可形成的厚且牢固的空穴注入层。

解决方案：本发明涉及在有机发光器件（OLED）中具有空穴传输能力的氧化物电荷传输材料。含有三个或更多个三芳基胺基团或至少一个三芳基胺基团和至少一个苄基团的电荷传输化合物5部分地形成络合物，优选具有0.0-20重量%的氧化剂如路易斯酸。由此得到的电荷输送材料显示出优异的空穴传输特性和成膜特性。 Z

