

(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2015-12189

(P2015-12189A)

(43) 公開日 平成27年1月19日(2015.1.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22 B	3K107
C07C 219/32 (2006.01)	C07C 219/32	4C065
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/10	4C204
C09K 11/06 (2006.01)	H05B 33/14 B	4H006
C07D 209/86 (2006.01)	H05B 33/22 D	

審査請求 未請求 請求項の数 21 O L (全 77 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-137375 (P2013-137375)
 (22) 出願日 平成25年6月28日 (2013.6.28)

(71) 出願人 504145342
 国立大学法人九州大学
 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
 (71) 出願人 000006747
 株式会社リコー
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 (74) 代理人 110000109
 特許業務法人特許事務所サイクス
 (72) 発明者 後藤 大輔
 東京都大田区中馬込一丁目3番6号 株式会社リコー内
 (72) 発明者 毛利 匡貴
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

最終頁に続く

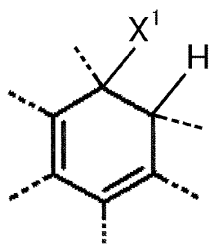
(54) 【発明の名称】 パターン化した有機半導体化合物含有層の形成剤、パターン化した有機半導体化合物含有層、および有機発光素子

(57) 【要約】

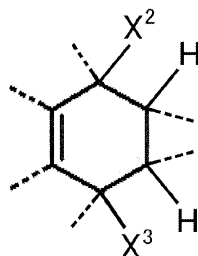
【課題】マスクやバンクを用いることなく、簡便な方法で安価にパターン化した有機半導体化合物含有層を形成することができる形成剤を提供すること。

【解決手段】ジアリールアミノ基を有する有機半導体化合物を構成する少なくとも1つのベンゼン環が下記一般式(1)~(3)のいずれかで表される環構造に置換された前駆体化合物からなる、パターン化した有機半導体化合物含有層の形成剤 [X¹~X⁵は、各々独立に脱離性置換基]。

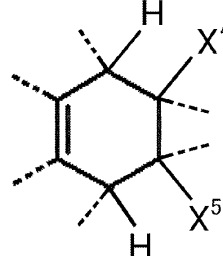
一般式(1)



一般式(2)



一般式(3)



【選択図】なし

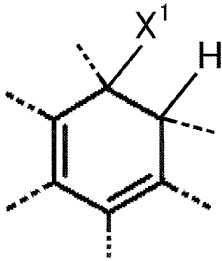
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジアリールアミノ基を有する有機半導体化合物を構成する少なくとも1つのベンゼン環が下記一般式(1)~(3)のいずれかで表される環構造に置換された前駆体化合物からなることを特徴とする、パターン化した有機半導体化合物含有層の形成剤。

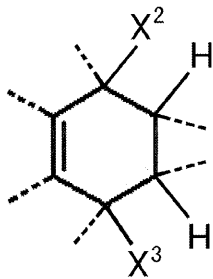
【化 1】

一般式(1)



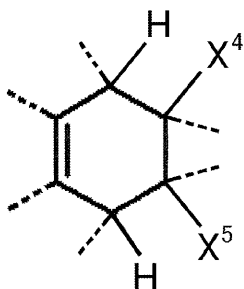
10

一般式(2)



20

一般式(3)



30

[一般式(1)~(3)において、 $X^1 \sim X^5$ は、各々独立に脱離性置換基を表す。]

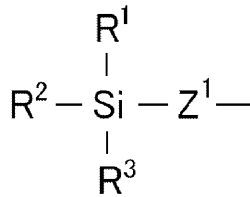
【請求項 2】

前記一般式(1)~(3)における $X^1 \sim X^5$ が、各々独立に置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアルキルチオ基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のアリールチオ基、置換もしくは無置換のスルホニルオキシ基、置換もしくは無置換のスルホニルチオ基、下記一般式(4)で表される基、または下記一般式(5)で表される基であることを特徴とする、請求項1に記載のパターン化した有機半導体化合物含有層の形成剤。

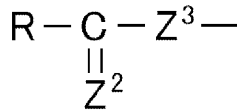
40

【化 2】

一般式 (4)



一般式 (5)



10

[一般式 (4) および (5) において、 $Z^1 \sim Z^3$ は各々独立に酸素原子または硫黄原子を表す。 $R^1 \sim R^3$ は、各々独立に置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表す。R は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアルキニル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のアシル基、または置換もしくは無置換のチオアシル基を表す。]

【請求項 3】

20

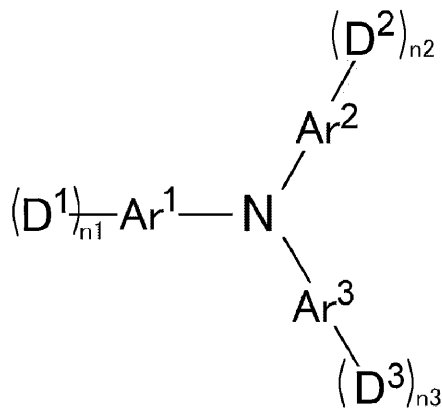
前記有機半導体化合物がトリアリールアミン構造を含むことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のパターン化した有機半導体化合物含有層の形成剤。

【請求項 4】

前記有機半導体化合物が下記一般式 (6) で表されることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のパターン化した有機半導体化合物含有層の形成剤。

【化 3】

一般式 (6)



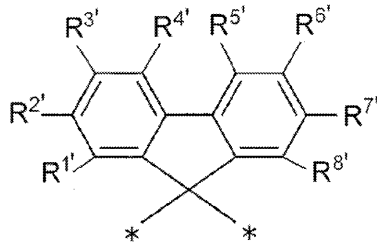
30

[一般式 (6) において、 $Ar^1 \sim Ar^3$ は、各々独立に置換もしくは無置換のアリーレン基、2 以上の置換もしくは無置換のアリーレン基が直接または以下のいずれかの基を介して連結した連結基を表し、

40

【化 4】

—CO—、—SO₂—、



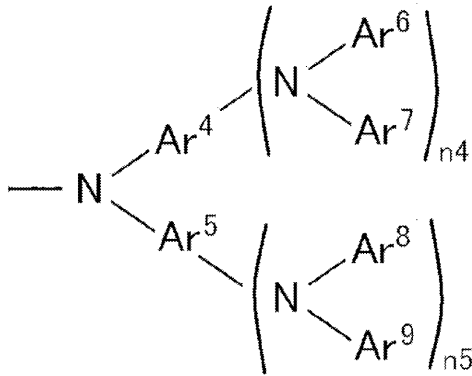
(R^{1'} ~ R^{8'} は水素原子または置換基を表し、*は連結部位を示す。)

10

A r¹とA r²、A r²とA r³、A r¹とA r³は互いに連結して環状構造を形成していてもよく、n₁ ~ n₃は各々独立に0 ~ 4のいずれかの整数を表し、D¹ ~ D³は、各々独立に下記的一般式(7)で表される基を表す。

【化 5】

一般式(7)

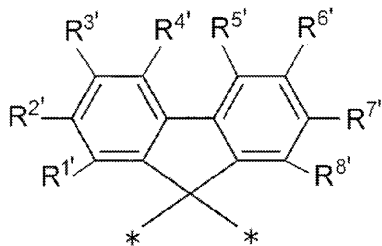


20

一般式(7)において、A r⁴およびA r⁵は、各々独立に置換もしくは無置換のアリーレン基、2以上の置換もしくは無置換のアリーレン基が直接または以下のいずれかの基を介して連結した連結基を表し、

【化 6】

—CO—、—SO₂—、



(R^{1'} ~ R^{8'} は水素原子または置換基を表し、*は連結部位を示す。)

30

40

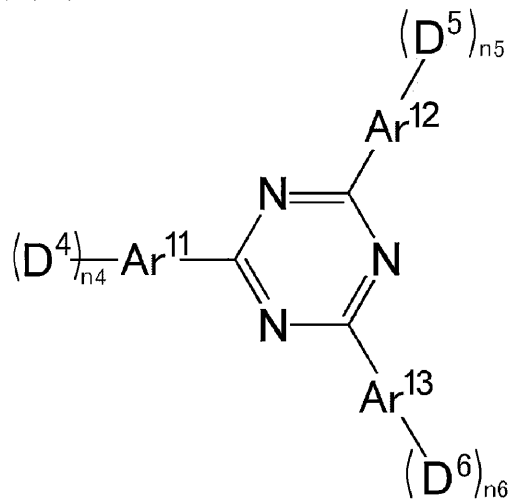
A r⁴とA r⁵は互いに連結して環状構造を形成していてもよい。A r⁶ ~ A r⁹は各々独立に置換もしくは無置換のアリーレン基を表し、A r⁶とA r⁷、A r⁸とA r⁹は互いに連結して環状構造を形成していてもよい。n₄およびn₅は各々独立に0 ~ 4のいずれかの整数を表す。]

【請求項 5】

前記有機半導体化合物が下記一般式(8)で表されることを特徴とする、請求項1 ~ 3のいずれか1項に記載のパターン化した有機半導体化合物含有層の形成剤。

【化 7】

一般式 (8)



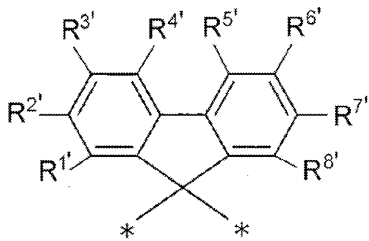
10

【一般式 (8) において、 $Ar^{11} \sim Ar^{13}$ は、各々独立に置換もしくは無置換のアリーレン基、2 以上の置換もしくは無置換のアリーレン基が直接または以下のいずれかの基を介して連結した連結基を表し、

【化 8】

—CO—、—SO₂—、

20



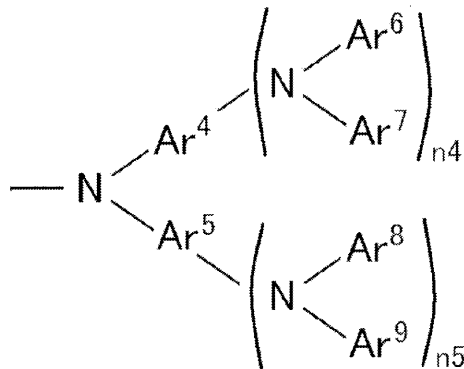
($R^{1'} \sim R^{8'}$ は水素原子または置換基を表し、* は連結部位を示す。)

Ar^{11} と Ar^{12} 、 Ar^{12} と Ar^{13} 、 Ar^{11} と Ar^{13} は互いに連結して環状構造を形成してもよい。 $n_4 \sim n_6$ は各々独立に 0 ~ 4 のいずれかの整数を表すが、少なくとも 1 つは 1 ~ 4 のいずれかの整数である。 $D^4 \sim D^6$ は、各々独立に下記一般式 (7) で表される基を表す。

30

【化 9】

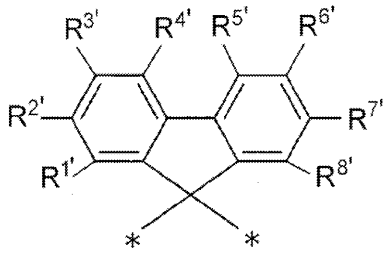
一般式 (7)



40

一般式 (7) において、 Ar^4 および Ar^5 は、各々独立に置換もしくは無置換のアリーレン基、2 以上の置換もしくは無置換のアリーレン基が直接または以下のいずれかの基を介して連結した連結基を表し、

【化 1 0】



($R^{1'}$ ~ $R^{8'}$ は水素原子または置換基を表し、*は連結部位を示す。)

10

$A r^4$ と $A r^5$ は互いに連結して環状構造を形成していてもよい。 $A r^5$ ~ $A r^9$ は各々独立に置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $A r^6$ と $A r^7$ 、 $A r^8$ と $A r^9$ は互いに連結して環状構造を形成していてもよい。 n_4 および n_5 は各々独立に0 ~ 4のいずれかの整数を表す。]

【請求項 6】

前記有機半導体化合物が電子輸送性を示すことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のパターン化した有機半導体化合物含有層の形成剤。

【請求項 7】

前記有機半導体化合物が正孔輸送性を示すことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のパターン化した有機半導体化合物含有層の形成剤。

20

【請求項 8】

前記有機半導体化合物が発光材料であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のパターン化した有機半導体化合物含有層の形成剤。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の形成剤を溶剤に溶解したことを特徴とする塗布液

【請求項 1 0】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の形成剤を含むことを特徴とする有機層。

30

【請求項 1 1】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の形成剤を構成する前駆体化合物を含む領域と前記前駆体化合物が加熱により変換した有機半導体化合物を含むパターン領域を有することを特徴とする、パターン化した有機半導体化合物含有層。

【請求項 1 2】

前記有機半導体化合物を含むパターン領域が、互いに10 ~ 1000 μm の間隔で隔られている2つ以上の小領域を含むことを特徴とする、請求項 1 1 に記載のパターン化した有機半導体化合物含有層。

【請求項 1 3】

1 nm ~ 1000 nmの範囲内の厚みを有することを特徴とする、請求項 1 1 または 1 2 に記載のパターン化した有機半導体化合物含有層。

40

【請求項 1 4】

前記パターン領域が、形成剤を含む有機層をパターン状に加熱して前記前駆体化合物を有機半導体化合物に変換することにより形成されたことを特徴とする、請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載のパターン化した有機半導体化合物含有層。

【請求項 1 5】

前記パターン状の加熱がサーマルヘッドにより行われたことを特徴とする、請求項 1 4 に記載のパターン化した有機半導体化合物含有層。

【請求項 1 6】

前記パターン状の加熱がレーザーにより行われたことを特徴とする、請求項 1 4 に記載

50

のパターン化した有機半導体化合物含有層。

【請求項 17】

前記前駆体化合物を含む領域が除去されていることを特徴とする、請求項 11 ~ 16 のいずれか 1 項に記載のパターン化した有機半導体化合物含有層。

【請求項 18】

前記除去が、前記前駆体化合物を溶解し且つ前記前駆体化合物を加熱することにより変換した有機半導体化合物を溶解しない溶剤と接触させることにより行われたことを特徴とする、請求項 17 に記載のパターン化した有機半導体化合物含有層。

【請求項 19】

前記溶剤との接触を、前記有機層を溶剤の中に浸漬することにより行われたことを特徴とする、請求項 18 に記載のパターン化した有機半導体化合物含有層。

10

【請求項 20】

請求項 11 ~ 19 のいずれか 1 項に記載のパターン化した有機半導体化合物含有層を有する有機発光素子。

【請求項 21】

請求項 11 ~ 19 のいずれか 1 項に記載のパターン化した有機半導体化合物含有層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、パターン化した有機半導体化合物含有層を形成するために用いる形成剤に関する。また本発明は、その形成剤を用いた塗布液と有機層、およびその形成剤を用いて有機層をパターン化した有機半導体層にも関する。さらに本発明は、パターン化された有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子などの有機発光素子にも関する。

20

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス素子（有機 EL 素子）などの有機発光素子は、所望の部位で発光させることができるようにするために通常は画素がパターン化されている。

画素をパターン化するための代表的な方法として、蒸着法が知られている。この方法は、低分子の有機半導体化合物をパターン化されたマスクを介して蒸着する方法である。蒸着法は広く普及している方法であるが、低分子化合物にしか適用することができないという問題がある。このため、蒸着法を利用できない高分子化合物については、バンクを介してインクジェットで選択的に塗布するインクジェット法が用いられている。また、これら以外の方法として、UV 照射によって発光素子化合物へ変換する前駆体化合物を含む有機層を形成しておき、UV でパターン露光した後に露光部を現像液で除去する方法も提案されている（特許文献 1 参照）。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】W O 2 0 1 0 / 1 1 3 8 3 1 号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上記の蒸着法では、パターン化されたマスクを作製して、マスクの設置位置を精密に制御したうえで高価な蒸着装置を使用する必要があるため、工程が煩雑でコストもかかるという問題がある。また、蒸着に用いる有機半導体化合物の材料使用効率が低いという問題もある。さらに蒸着法には、大面積の発光素子を製造することが困難であるという問題もある。一方、上記のインクジェット法は、所望の画素の位置に必要な量だけの材料を塗布することが可能であるため、材料使用効率という点では優れている。しかしながら、インク溢れを防止するためのバンクを予め形成しておく必要があるため、塗布前に精密な準備

50

工程が必要であるという問題がある。また、インクジェット法に使用する高分子化合物の分子量が一定ではなく、その高純度化にも問題がある。さらに、特許文献1に記載される方法は、UVパターン露光装置が高価であり、前駆体化合物の合成が容易ではないという問題がある。

これらの従来技術の問題点を考慮して、本発明者らは、マスクやバンクを用いることなく、簡便な方法で安価にパターン化した有機半導体化合物含有層を形成することができる形成剤を提供することを課題として鋭意検討を進めた。

【課題を解決するための手段】

【0005】

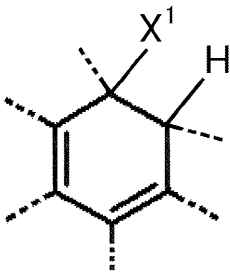
鋭意検討を進めた結果、本発明者らは、加熱することによって有機半導体化合物へ変換する前駆体化合物を含む有機層を形成しておき、パターン状に加熱することにより前駆体化合物を有機半導体化合物へ変換すれば、高精細なパターンニングを安価に実現できることを見出した。本発明者らは、この知見に基づいて、上記の課題を解決する手段として、以下の本発明を提供するに至った。

【0006】

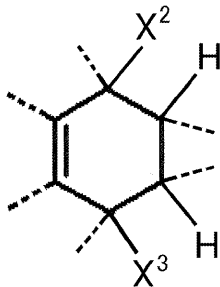
[1] ジアリールアミノ基を有する有機半導体化合物を構成する少なくとも1つのベンゼン環が下記一般式(1)~(3)のいずれかで表される環構造に置換された前駆体化合物からなることを特徴とする、パターン化した有機半導体層の形成剤。

【化1】

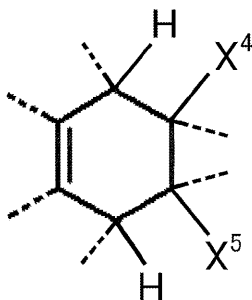
一般式(1)



一般式(2)



一般式(3)



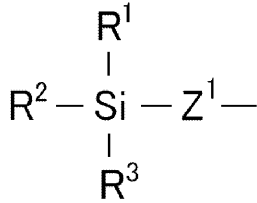
[一般式(1)~(3)において、 $X^1 \sim X^5$ は、各々独立に脱離性置換基を表す。]

[2] 前記一般式(1)~(3)における $X^1 \sim X^5$ が、各々独立に置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアルキルチオ基、置換もしくは無置換のアリール

オキシ基、置換もしくは無置換のアリールチオ基、置換もしくは無置換のスルホニルオキシ基、置換もしくは無置換のスルホニルチオ基、下記一般式(4)で表される基、または下記一般式(5)で表される基であることを特徴とする、[1]に記載のパターン化した有機半導体層の形成剤。

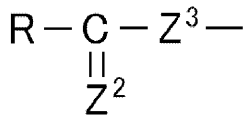
【化2】

一般式(4)



10

一般式(5)



[一般式(4)および(5)において、 $\text{Z}^1 \sim \text{Z}^3$ は各々独立に酸素原子または硫黄原子を表す。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、各々独立に置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表す。Rは、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアルキニル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のアシル基、または置換もしくは無置換のチオアシル基を表す。]

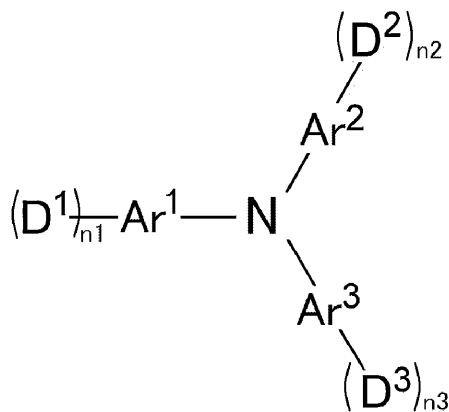
20

[3] 前記有機半導体化合物がトリアリールアミン構造を含むことを特徴とする、[1]または[2]に記載のパターン化した有機半導体層の形成剤。

[4] 前記有機半導体化合物が下記一般式(6)で表されることを特徴とする、[1]~[3]のいずれか1項に記載のパターン化した有機半導体層の形成剤。

【化3】

一般式(6)



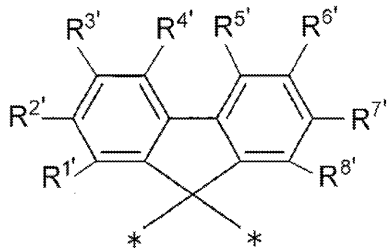
30

40

[一般式(6)において、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ は、各々独立に置換もしくは無置換のアリーレン基、2以上の置換もしくは無置換のアリーレン基が直接または以下のいずれかの基を介して連結した連結基を表し、

【化 4】

—CO—、—SO₂—、



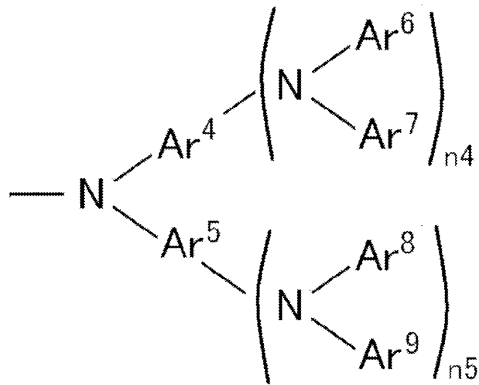
(R^{1'} ~ R^{8'} は水素原子または置換基を表し、*は連結部位を示す。)

10

Ar¹とAr²、Ar²とAr³、Ar¹とAr³は互いに連結して環状構造を形成していてもよく、n₁ ~ n₃は各々独立に0 ~ 4のいずれかの整数を表し、D¹ ~ D³は、各々独立に下記の一般式(7)で表される基を表す。

【化 5】

一般式(7)



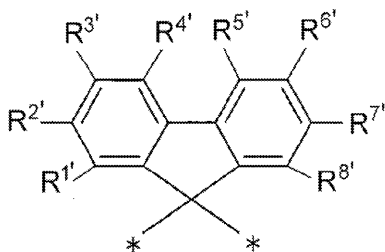
20

一般式(7)において、Ar⁴およびAr⁵は、各々独立に置換もしくは無置換のアリーレン基、2以上の置換もしくは無置換のアリーレン基が直接または以下のいずれかの基を介して連結した連結基を表し、

30

【化 6】

—CO—、—SO₂—、



(R^{1'} ~ R^{8'} は水素原子または置換基を表し、*は連結部位を示す。)

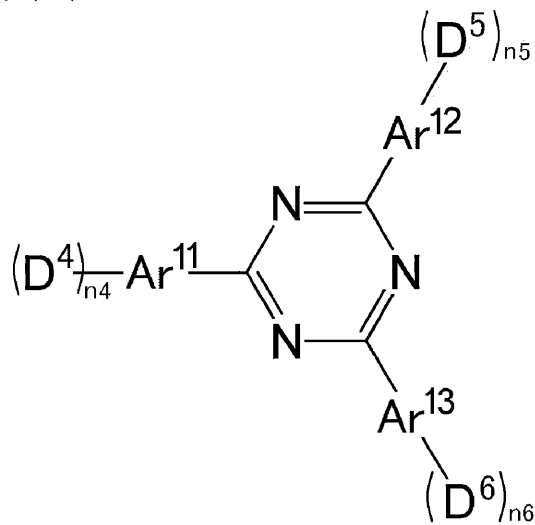
40

Ar⁴とAr⁵は互いに連結して環状構造を形成していてもよい。Ar⁶ ~ Ar⁹は各々独立に置換もしくは無置換のアリール基を表し、Ar⁶とAr⁷、Ar⁸とAr⁹は互いに連結して環状構造を形成していてもよい。n₄およびn₅は各々独立に0 ~ 4のいずれかの整数を表す。]

[5] 前記有機半導体化合物が下記一般式(8)で表されることを特徴とする、[1] ~ [3]のいずれか1項に記載のパターン化した有機半導体層の形成剤。

【化 7】

一般式 (8)



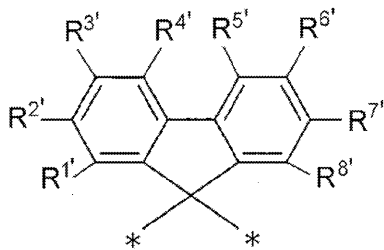
10

[一般式(8)において、 $Ar^{11} \sim Ar^{13}$ は、各々独立に置換もしくは無置換のアリーレン基、2以上の置換もしくは無置換のアリーレン基が直接または以下のいずれかの基を介して連結した連結基を表し、

【化 8】

—CO—、—SO₂—、

20



($R^{1'} \sim R^{8'}$ は水素原子または置換基を表し、*は連結部位を示す。)

30

Ar^{11} と Ar^{12} 、 Ar^{12} と Ar^{13} 、 Ar^{11} と Ar^{13} は互いに連結して環状構造を形成していてもよく、 $n_4 \sim n_6$ は各々独立に0~4のいずれかの整数を表し、 $D^4 \sim D^6$ は、各々独立に上記一般式(7)で表される基を表す。]

[6] 前記有機半導体化合物が電子輸送性を示すことを特徴とする、[1]~[5]のいずれか1項に記載のパターン化した有機半導体層の形成剤。

[7] 前記有機半導体化合物が正孔輸送性を示すことを特徴とする、[1]~[5]のいずれか1項に記載のパターン化した有機半導体層の形成剤。

[8] 前記有機半導体化合物が発光材料であることを特徴とする、[1]~[5]のいずれか1項に記載のパターン化した有機半導体層の形成剤。

[9] [1]~[8]のいずれか1項に記載の形成剤を溶剤に溶解したことを特徴とする塗布液。

40

[10] [1]~[8]のいずれか1項に記載の形成剤を含むことを特徴とする有機層。

[11] [1]~[8]のいずれか1項に記載の形成剤を構成する前駆体化合物を含む領域と前記前駆体化合物が加熱により変換した有機半導体化合物を含むパターン領域を有することを特徴とする、パターン化された有機半導体層。

[12] 前記有機半導体化合物を含むパターン領域が、互いに10~1000 μ mの間隔で隔てられている2つ以上の小領域を含むことを特徴とする、[11]に記載のパターン化された有機半導体層。

[13] 1nm~1000nmの範囲内の厚みを有することを特徴とする、[11]ま

50

たは [1 2] に記載のパターン化された有機半導体層。

[1 4] 前記パターン領域が、形成剤を含む有機層をパターン状に加熱して前記前駆体化合物を有機半導体化合物に変換することにより形成されたことを特徴とする、[1 1] ~ [1 3] のいずれか 1 項に記載のパターン化された有機半導体層。

[1 5] 前記パターン状の加熱がサーマルヘッドにより行われたことを特徴とする、[1 4] に記載のパターン化された有機半導体層。

[1 6] 前記パターン状の加熱がレーザーにより行われたことを特徴とする、[1 4] に記載のパターン化された有機半導体層。

[1 7] 前記前駆体化合物を含む領域が除去されていることを特徴とする、[1 1] ~ [1 6] のいずれか 1 項に記載のパターン化された有機半導体層。

[1 8] 前記除去が、前記前駆体化合物を溶解し且つ前記前駆体化合物を加熱することにより変換した有機半導体化合物を溶解しない溶剤と接触させることにより行われたことを特徴とする、[1 7] に記載のパターン化された有機半導体層。

[1 9] 前記溶剤との接触を、前記有機層を溶剤の中に浸漬することにより行われたことを特徴とする、[1 8] に記載のパターン化された有機半導体層。

[2 0] [1 1] ~ [1 9] のいずれか 1 項に記載のパターン化した有機半導体化合物含有層を有する有機発光素子。

[2 1] [1 1] ~ [1 9] のいずれか 1 項に記載のパターン化した有機半導体化合物含有層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の効果】

【0007】

本発明の形成剤を用いれば、マスクやバンクを用いることなく、高精細にパターン化した有機半導体化合物含有層を簡便かつ安価に製造することができる。また本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子などの有機発光素子は、本発明の形成剤を用いて簡便かつ安価に製造できるうえ、蒸着法で製造したときと同等の発光性能を示す。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】3色の発光体をパターンニングする態様を説明した断面図である。

【図2】有機エレクトロルミネッセンス素子の層構成例を示す概略断面図である。

【図3】化合物1の昇温による質量変化を示すグラフである。

【図4】化合物1の加熱前後のIRスペクトルである。

【図5】実施例1のパターンニング結果を示す光学顕微鏡写真である。

【図6】実施例1のフォトルミネッセンス素子のフォトルミネッセンス像を示す写真である。

【図7】実施例2のパターンニング結果を示す光学顕微鏡写真である。

【図8】実施例2のフォトルミネッセンス素子のフォトルミネッセンス像を示す写真である。

【図9】実施例3の有機エレクトロルミネッセンス素子のエレクトロルミネッセンス像を示す写真である。

【図10】実施例3の有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧 - 電流密度特性を示すグラフである。

【図11】実施例3の有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度 - 発光強度特性を示すグラフである。

【図12】実施例3の有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度 - 外部量子効率特性を示すグラフである。

【図13】実施例4の有機エレクトロルミネッセンス素子のエレクトロルミネッセンス像を示す写真である。

【図14】実施例4の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルである。

【図15】実施例4の有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧 - 電流密度特性を示すグラフである。

10

20

30

40

50

【図 16】実施例 4 の有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度 - 発光強度特性を示すグラフである。

【図 17】実施例 4 の有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度 - 外部量子効率特性を示すグラフである。

【図 18】実施例 5 と参考例 1 の各有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧 - 電流密度 - 発光強度特性を示すグラフである。

【図 19】実施例 5 と参考例 1 の各有機エレクトロルミネッセンス素子の電流密度 - 外部量子効率特性を示すグラフである。

【図 20】実施例 6 のパターンニング結果を示す光学顕微鏡写真である。

【図 21】実施例 7 のパターンニング結果を示す光学顕微鏡写真である。

【図 22】実施例 8 の一態様のパターンニング結果を示す光学顕微鏡写真である。

【図 23】実施例 8 の別の態様のパターンニング結果を示す光学顕微鏡写真である。

【図 24】実施例 9 のパターンニング後の表面プロファイルである。

【図 25】実施例 10 の一態様のパターンニング結果を示す光学顕微鏡写真である。

【図 26】実施例 11 の積層体の蛍光顕微鏡写真である。

【図 27】実施例 11 の有機エレクトロルミネッセンス素子の発光状態を示す顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下において、本発明の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様や具体例に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

【0010】

[パターン化した有機半導体層の形成剤]

本発明のパターン化した有機半導体層の形成剤（本明細書において単に「形成剤」という呼ぶこともある）は、ジアリールアミノ基を有する有機半導体化合物を構成する少なくとも 1 つのベンゼン環が下記一般式（1）～（3）のいずれかで表される環構造に置換された前駆体化合物からなるものである。

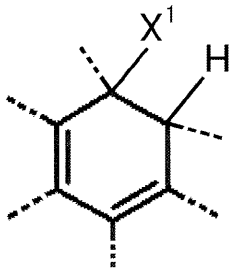
10

20

30

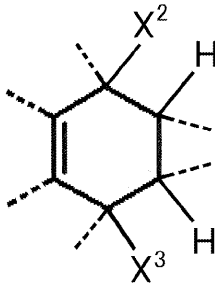
【化 9】

一般式 (1)



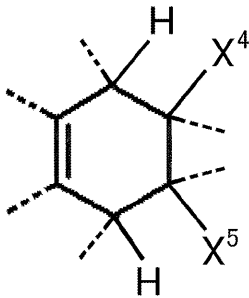
10

一般式 (2)



20

一般式 (3)



【0011】

30

一般式 (1) ~ (3) において、 $X^1 \sim X^5$ は、各々独立に脱離性置換基を表す。脱離性置換基は、 $X^1 \sim X^5$ が結合している炭素原子の隣の炭素原子に結合している水素原子とともに脱離することにより、当該炭素原子間に二重結合を形成しうる基である。脱離性置換基は、熱によって脱離する置換基であることが好ましい。例えば、50 以上で脱離する置換基、100 以上で脱離する置換基、150 以上で脱離する置換基、180 以上で脱離する置換基を採用することが可能である。上限値については、230 以下で脱離する置換基が好ましく、200 以下で脱離する置換基を採用することも可能である。

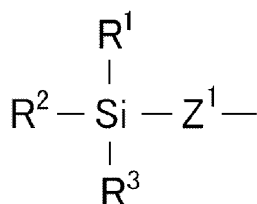
【0012】

$X^1 \sim X^5$ がとりうる脱離性置換基として、好ましくは、各々独立に置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアルキルチオ基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のアリールチオ基、置換もしくは無置換のスルホニルオキシ基、置換もしくは無置換のスルホニルチオ基、下記一般式 (4) で表される基、または下記一般式 (5) で表される基を挙げることができる。

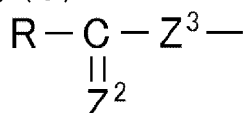
40

【化 1 0】

一般式 (4)



一般式 (5)



10

【0 0 1 3】

$X^1 \sim X^5$ がとりうるアルコキシ基やアルキルチオ基を構成するアルキル基部分は、直鎖であっても分枝状であっても環状であってもよい。アルキル部分の炭素数は1～30が好ましく、1～20がより好ましく、1～10がさらに好ましい。具体例としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、n-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデカン基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、3,7-ジメチルオクチル基、2-エチルヘキシル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロオクチル基、トリフルオロドデシル基、トリフルオロオクタデシル基、2-シアノエチル基、シクロペンチル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、ペンタフルオロシクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基を挙げることができる。

20

【0 0 1 4】

$X^1 \sim X^5$ がとりうるアリーロキシ基やアリールチオ基を構成するアリール基部分は、単環構造を有するものであっても、縮合環構造を有するものであってもよい。縮合環構造を有するものである場合は、環構造のすべてが芳香環である必要はなく、一部は非芳香族環であってもよい。また、本願明細書においてアリール基には、環構造の1以上がヘテロ芳香環であるヘテロアリール基も包含される。好ましいのは、アリール基を構成する環構造のすべてがベンゼン環または脂環である場合である。具体例としてベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン環を挙げることができる。アリール基の環骨格構成原子数は6～40であることが好ましく、6～20であることがより好ましく、6～14であることがさらに好ましい。アリール基の具体例として、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-クロロフェニル基、p-フルオロフェニル基、p-トリフルオロフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、2-フリル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-チエノチエニル基、2-ベンゾチエニル基、2-ピリミジル基を挙げることができる。

30

40

【0 0 1 5】

一般式(1)～(3)の $X^1 \sim X^5$ がとりうるスルホニルオキシ基として、直鎖または環状の脂肪族スルホン酸や炭素数4以上の芳香族スルホン酸等の、スルホン酸由来のスルホニルオキシ基が挙げられる。具体例として、メチルスルホニルオキシ基、エチルスルホニルオキシ基、イソプロピルスルホニルオキシ基、ピバロイルスルホニルオキシ基、ペンタノイルスルホニルオキシ基、ヘキサノイルスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、3,3,3-トリフルオロプロピオニルスルホニルオキシ基、フェニルスルホニルオキシ基、p-トルエンスルホニルオキシ基等が挙げられる。

$X^1 \sim X^5$ がとりうるスルホニルチオ基として、直鎖または環状の脂肪族スルホン酸や炭素数4以上の芳香族スルホン酸等の、スルホン酸由来のスルホニルチオ基が挙げられる。

50

具体例として、メチルスルホニルチオ基、エチルスルホニルチオ基、イソプロピルスルホニルチオ基、ピバロイルスルホニルチオ基、ペンタノイルスルホニルチオ基、ヘキサノイルスルホニルチオ基、トリフルオロメタンスルホニルチオ基、3, 3, 3 - トリフルオロプロピオニルスルホニルチオ基、フェニルスルホニルチオ基、p - トルエンスルホニルチオ基等が挙げられる。

【0016】

一般式(4)において、 Z^1 は酸素原子または硫黄原子を表す。 $R^1 \sim R^3$ は、各々独立に置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表す。ここでいうアルキル基とアリール基の説明と好ましい範囲については、上記の $X^1 \sim X^5$ の対応する記載を参照することができる。 $R^1 \sim R^3$ のアルキル基の炭素数は1~6であることがより好ましく、1~4であることがさらに好ましい。また、 $R^1 \sim R^3$ のアリール基の炭素数は6~10であることがより好ましく、6であることがさらに好ましい。一般式(4)で表される基の具体例としては、トリメチルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、トリイソプロピルシリルオキシ基、ジメチル - tert - ブチルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、ジフェニル - tert - ブチルシリルオキシ基、トリメチルシリルチオ基、トリエチルシリルチオ基、トリイソプロピルシリルチオ基、ジメチル - tert - ブチルシリルチオ基、トリフェニルシリルチオ基、ジフェニル - tert - ブチルシリルチオ基を挙げることができる。

10

【0017】

一般式(5)において、 Z^2 および Z^3 は、各々独立に酸素原子または硫黄原子を表す。 R は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアルキニル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリールオキシ基、置換もしくは無置換のアシル基、置換もしくは無置換のチオアシル基を表す。

20

【0018】

一般式(5)で表される基は、 Z^2 および Z^3 がともに酸素原子であっても、 Z^2 および Z^3 がともに硫黄原子であっても、 Z^2 が酸素原子であって Z^3 が硫黄原子であっても、 Z^2 が硫黄原子であって Z^3 が酸素原子であってもよいが、これらの中では Z^2 および Z^3 がともに酸素原子であるものが合成が容易である点で好ましい。一般式(5)の R がとりうるアルキル基、アリール基、アルコキシ基を構成するアルキル基、アリールオキシ基を構成するアリール基の説明と好ましい範囲については、上記の $R^1 \sim R^3$ の対応する説明を参照することができる。一般式(5)の R がとりうるアルケニル基は、直鎖であっても分枝状であっても環状であってもよい。また、立体異性体が存在する場合は、トランス(E)体、シス(Z)体、それらの混合物のいずれであってもよい。アルケニル基の炭素数は1~30が好ましく、1~20がより好ましく、1~10がさらに好ましい。具体例としてエテニル基(ビニル基)、プロペニル基(アリル基)、1 - ブテニル基、2 - ブテニル基、2 - メチル - 2 - ブテニル基、1 - ペンテニル基、2 - ペンテニル基、3 - ペンテニル基、1 - ヘキセニル基、2 - ヘキセニル基、3 - ヘキセニル基、1 - ヘプテニル基、2 - ヘプテニル基、3 - ヘプテニル基、4 - ヘプテニル基、1 - オクテニル基、2 - オクテニル基、3 - オクテニル基、4 - オクテニル基、1, 1, 1 - トリフルオロ - 2 - ブテニル基、1 - シクロアリル基、1 - シクロブテニル基、1 - シクロペンテニル基、2 - シクロペンテニル基、3 - シクロペンテニル基、1 - シクロヘキセニル基、2 - シクロヘキセニル基、3 - シクロヘキセニル基、1 - シクロヘプテニル基、2 - シクロヘプテニル基、3 - シクロヘプテニル基、4 - シクロヘプテニル基、3 - フルオロ - 1 - シクロヘキセニル基等が挙げられる。一般式(4)の R がとりうるアルキニル基は、直鎖であっても分枝状であっても環状であってもよく、アルキニル基の炭素数は1~30が好ましく、1~20がより好ましく、1~10がさらに好ましい。具体例としてエチニル基、プロパギル基、トリメチルシリルエチニル基、トリイソプロピルシリルエチニル基を挙げることができる。

30

40

【0019】

一般式(5)の R がとりうるアシル基を構成するカルボニル基には、置換もしくは無置

50

換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基が結合する。また、一般式(5)のRがとりうるチオアシル基を構成するチオカルボニル基にも、置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基が結合する。これらのアシル基やチオアシル基を構成するアルキル基やアリール基の説明と好ましい範囲についても、上記の $R^1 \sim R^3$ の対応する説明を参照することができる。一般式(5)のRがとりうるアシル基の具体例として、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、シクロヘキシルカルボニル基を挙げることができる。一般式(5)のRがとりうるチオアシル基の具体例としては、上記アシル基の具体例におけるカルボニル基をチオカルボニル基に置換した具体例を挙げることができる。

【0020】

$X^1 \sim X^5$ がとりうるアルコキシ基を構成するアルキル基と、 $X^1 \sim X^5$ がとりうるアリールオキシ基を構成するアリール基の説明と好ましい範囲については、上記の $R^1 \sim R^3$ の対応する説明を参照することができる。

【0021】

一般式(3)の $X^1 \sim X^5$ がとりうるアルコキシ基やアリールオキシ基の置換基、一般式(4)の $R^1 \sim R^3$ がとりうるアルキル基やアリール基の置換基、一般式(5)のRがとりうるアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、チオアシル基がとりうる置換基としては、例えばヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアルキルチオ基、アミノ基、炭素数0~20の置換アミノ基、炭素数2~20のアシル基、炭素数2~20のチオアシル基、炭素数2~20のアシルオキシ基、炭素数2~20のチオアシルオキシ基、炭素数6~40のアリール基、炭素数6~40のアリールオキシ基、炭素数6~40のアリールチオ基、炭素数12~40のジアリールアミノ基、炭素数12~40の置換もしくは無置換のカルバゾリル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のアルキニル基、炭素数2~10のアルコキシカルボニル基、炭素数2~10のアルコキシチオカルボニル基、炭素数7~40のアリールオキシカルボニル基、ヒドロキシカルボニル基、ヒドロキシチオカルボニル基、炭素数1~10のアルキルスルホニル基、炭素数1~10のハロアルキル基、アミド基、炭素数2~10のアルキルアミド基、炭素数3~20のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のトリアルキルシリルアルキル基、炭素数5~20のトリアルキルシリルアルケニル基、炭素数5~20のトリアルキルシリルアルキニル基、ニトロ基等が挙げられる。これらの具体例のうち、さらに置換基により置換可能なものは置換されていてもよい。

より好ましい置換基として、ヒドロキシ基、ハロゲン原子(特にフッ素原子、塩素原子、臭素原子)、シアノ基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアルキルチオ基、アミノ基、炭素数2~40のジアルキルアミノ基、炭素数12~40のジアリールアミノ基、炭素数0~20の置換アミノ基、炭素数2~20のアシル基、炭素数2~20のチオアシル基、炭素数2~20のアシルオキシ基、炭素数2~20のチオアシルオキシ基、炭素数6~40のアリール基、炭素数6~40のアリールオキシ基、炭素数6~40のアリールチオ基、炭素数12~40の置換もしくは無置換のカルバゾリル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のアルキニル基、炭素数2~10のアルコキシカルボニル基、炭素数2~10のアルコキシチオカルボニル基、炭素数7~40のアリールオキシカルボニル基、ヒドロキシカルボニル基、ヒドロキシチオカルボニル基、炭素数1~10のハロアルキル基、炭素数3~20のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のトリアルキルシリルアルキル基、ニトロ基が挙げられる。

【0022】

以下に、一般式(1)~(3)の $X^1 \sim X^5$ の具体例を列挙する。ただし、一般式(1)~(3)の $X^1 \sim X^5$ として採用しうる基はこれらの具体例によって限定的に解釈されることはない。なお、以下の具体例におけるEtはエチル基、Meはメチル基、Phはフェニル基を表す。

【0023】

10

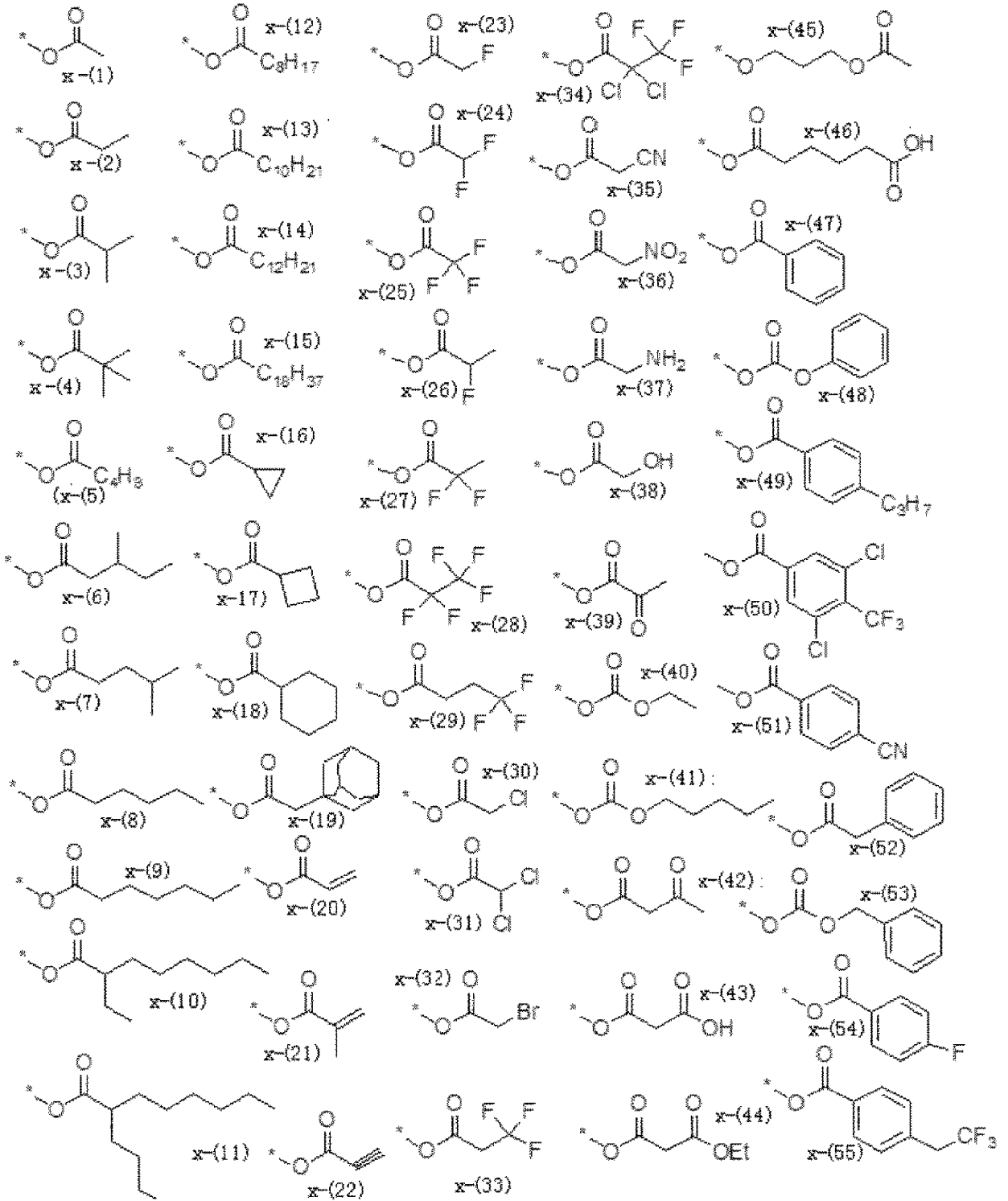
20

30

40

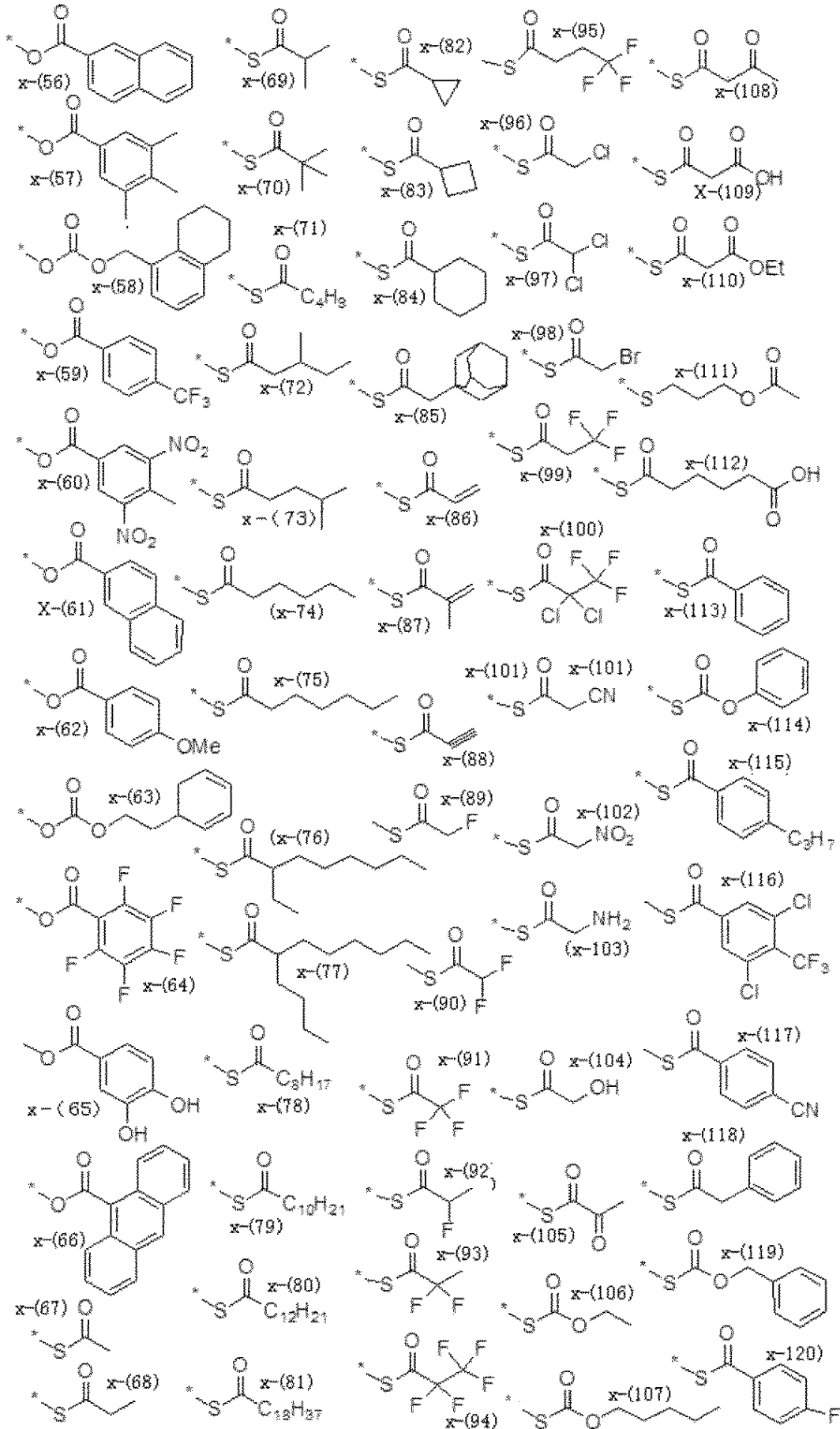
50

【化 1 1】



【 0 0 2 4 】

【化 1 2】



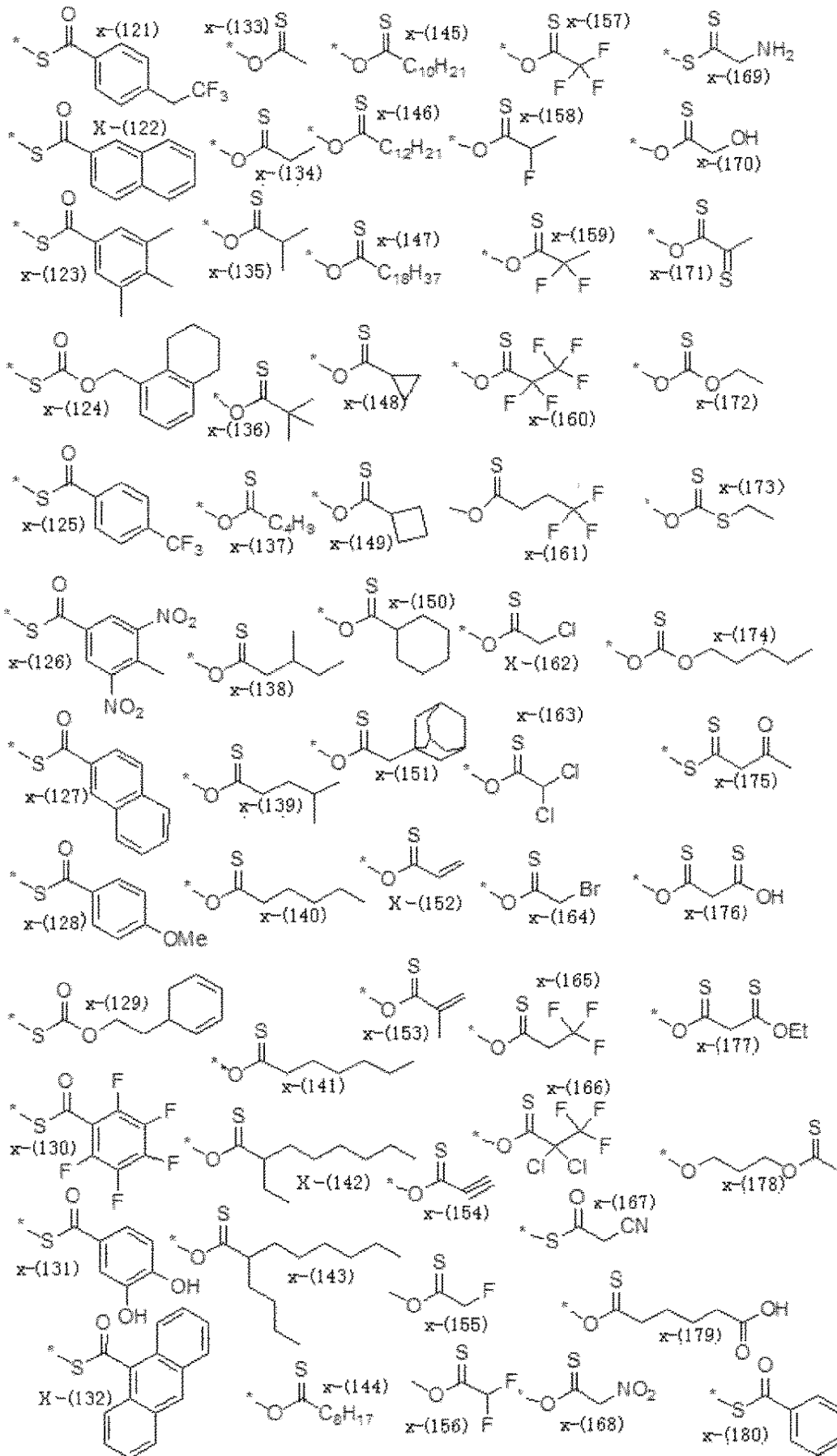
10

20

30

40

【化 1 3】



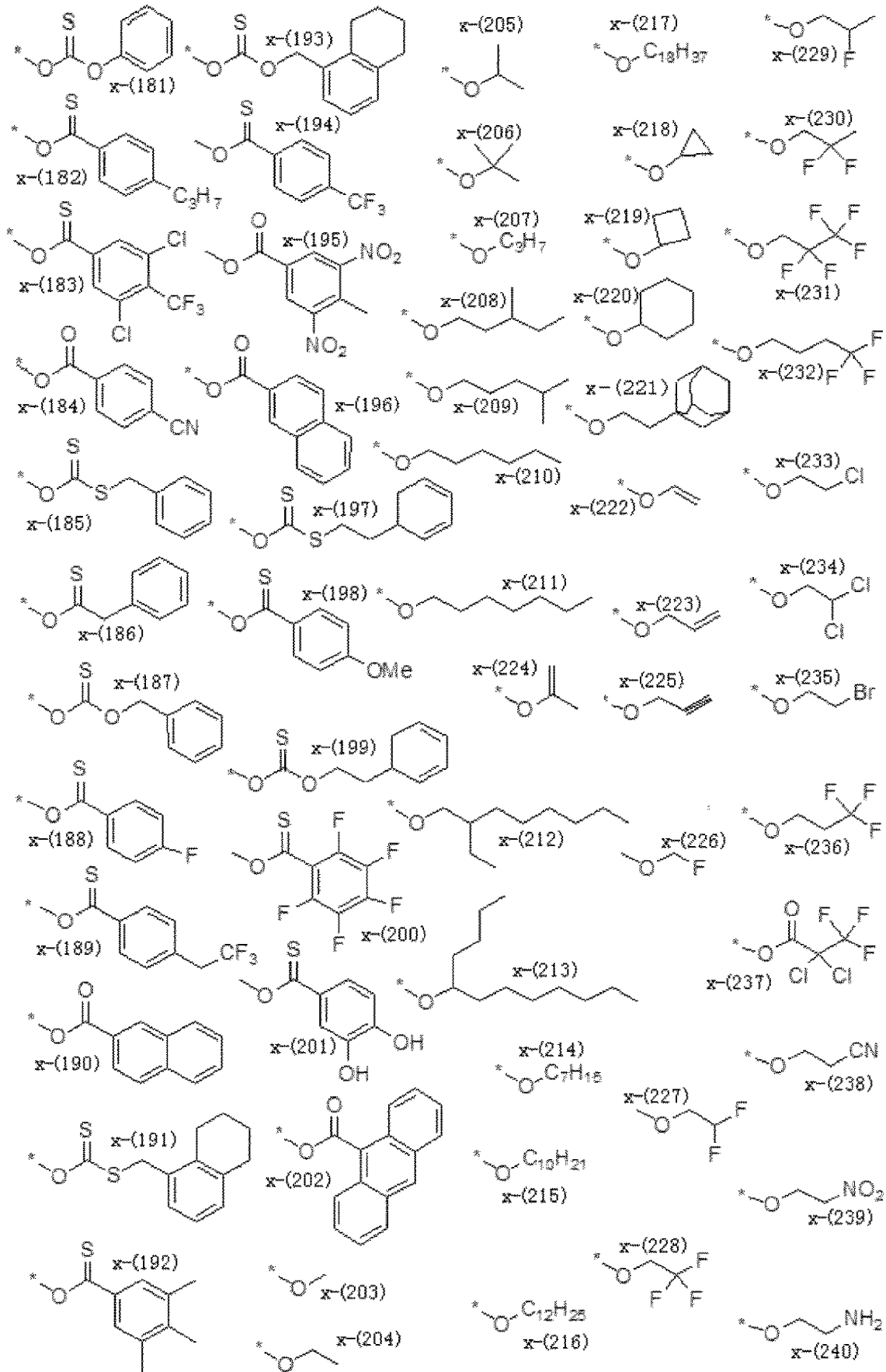
10

20

30

40

【化 1 4】



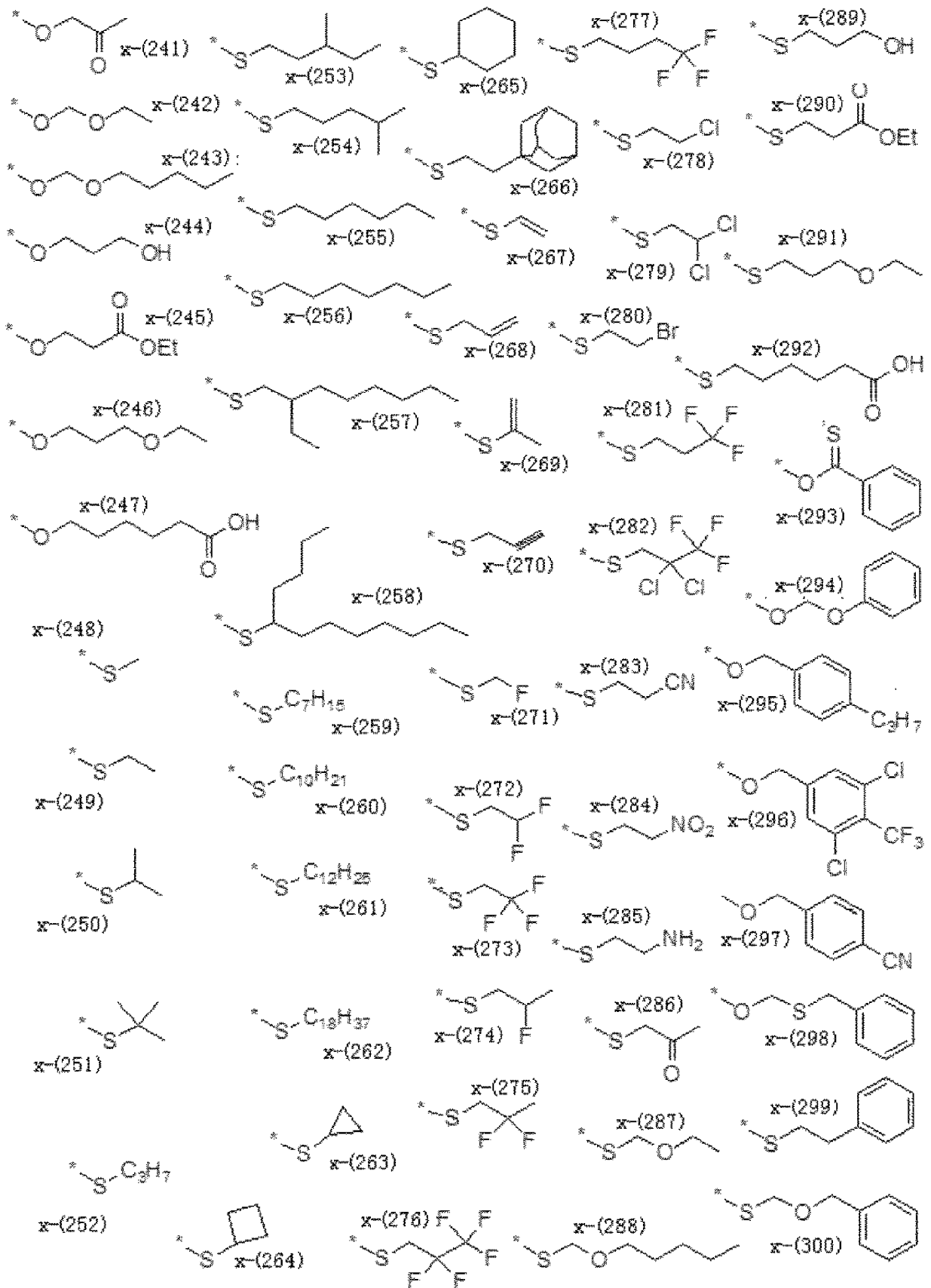
10

20

30

40

【化 1 5】



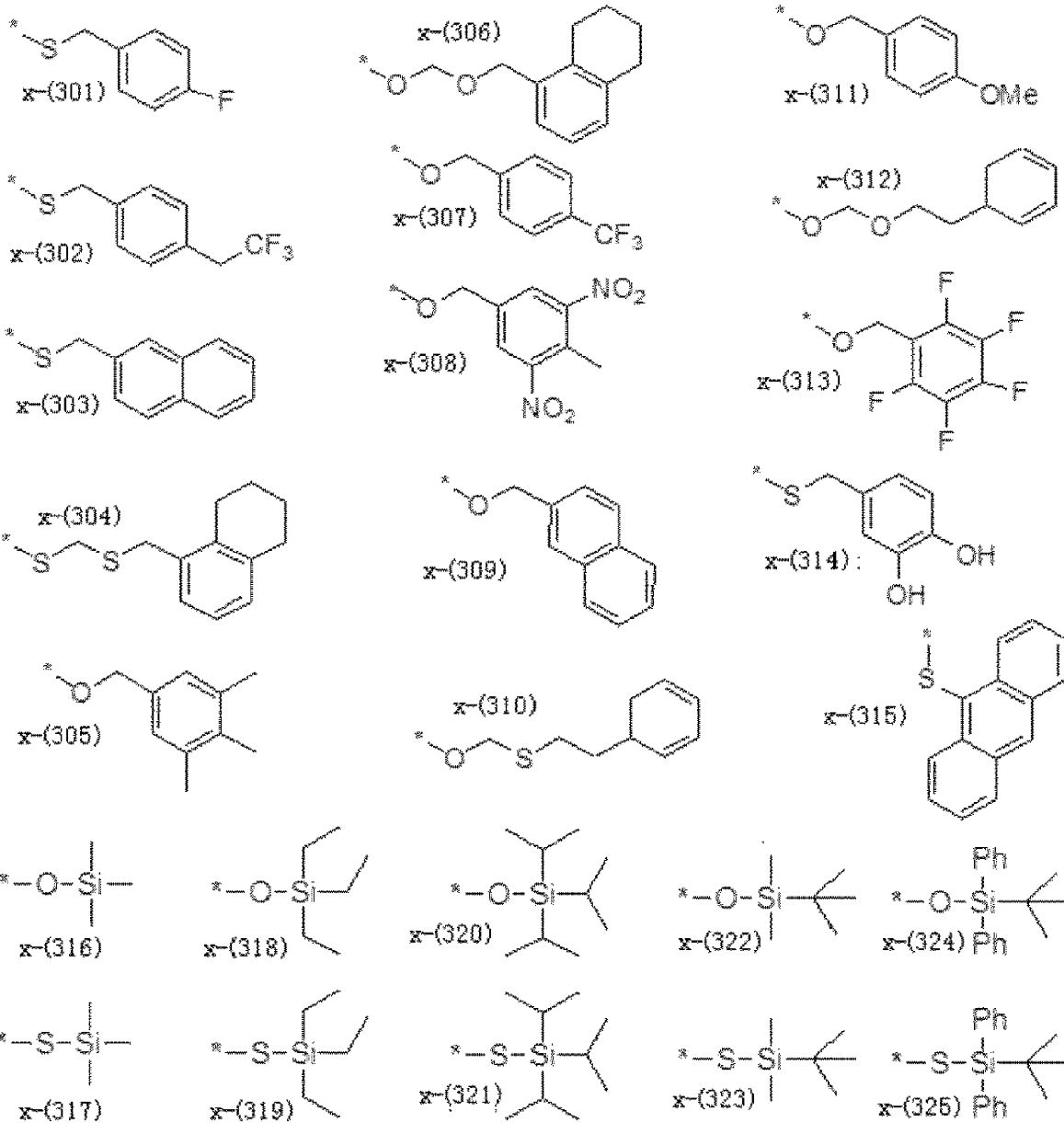
10

20

30

40

【化 16】



10

20

30

40

50

【0029】

一般式(1)~(3)において破線で示されている結合手には、水素原子または置換基が結合する。ただし、一般式(3)における X^4 および X^5 が結合している炭素原子には、水素原子は結合しないことが好ましい。

一般式(1)~(3)において破線で示されている結合手の中には、ジアリールアミノ基を含む原子団が結合しているものが少なくとも1つ含まれる。一般式(1)~(3)において破線で示されている結合手が直接ジアリールアミノ基に結合していてもよい。ここでいうジアリールアミノ基を構成する各アリール基は、置換されていてもいなくてもよい。そのような置換もしくは無置換のアリール基の説明と好ましい範囲については、上記の X^1 ~ X^5 における対応する記載を参照することができる。また、ジアリールアミノ基を構成する2つのアリール基は互いに結合して環構造を形成していてもよい。環構造を形成しているジアリールアミノ基の例としてカルバゾリル基を挙げることができる。置換アリール基の置換基の具体例には、上記の X^1 ~ X^5 がとりうるアルコキシ基やアリールオキシ基の置換基として例示したものが含まれるが、ジアリールアミノ基やカルバゾリル基を好ましい置換基として挙げることができる。例えば、置換もしくは無置換のジフェニルアミノ基、置換もしくは無置換のナフチルフェニルアミノ基、置換もしくは無置換のジナフチル

アミノ基、置換もしくは無置換のカルバゾール - 9 - イル基、置換もしくは無置換のカルバゾール - 3 - イル基を挙げることができる。

一般式(1)~(3)において破線で示されている結合手の中には、隣合う結合手どうしが一緒になって環状構造を形成しているものが含まれていることが好ましい。一般式(1)~(3)において破線で示されている結合手どうしが一緒になって形成する環状構造は、芳香環であっても、脂環であっても、芳香環と脂環の縮合環であってもよい。好ましいのは、少なくとも1つの芳香環を含む環状構造である。例えばベンゼン環、ナフタレン環、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン環を例示することができる。

【0030】

一般式(1)~(3)で表される部分構造を有する化合物は、一般式(1)~(3)から $X^1 \sim X^5$ が位の水素原子とともに脱離することにより炭素-炭素二重結合を形成して、ジアリールアミノ基を有する有機半導体化合物に変換する化合物である。このため、一般式(1)~(3)で表される部分構造を有する化合物は、ジアリールアミノ基を有する有機半導体化合物中に存在するベンゼン環の1つが一般式(1)~(3)で表される部分構造に置き換わった構造を有する。ここでいうジアリールアミノ基を有する有機半導体化合物は、電子輸送性を示す化合物であっても、正孔輸送性を示す化合物であっても、発光材料であってもよい。

10

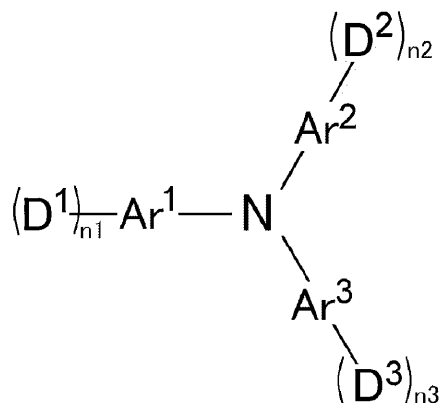
【0031】

一般式(1)~(3)で表される部分構造を有する化合物の例として、下記一般式(6)で表される構造に含まれている1つ以上のベンゼン環が一般式(1)~(3)で表される部分構造に置き換わった化合物を好ましく例示することができる。

20

【化17】

一般式(6)



30

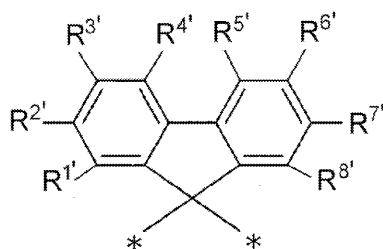
【0032】

一般式(6)において、 $Ar^1 \sim Ar^3$ は、各々独立に置換もしくは無置換のアリーレン基、2以上の置換もしくは無置換のアリーレン基が直接または以下のいずれかの基を介して連結した連結基を表し、

【化18】

-CO-, -SO₂-、

40

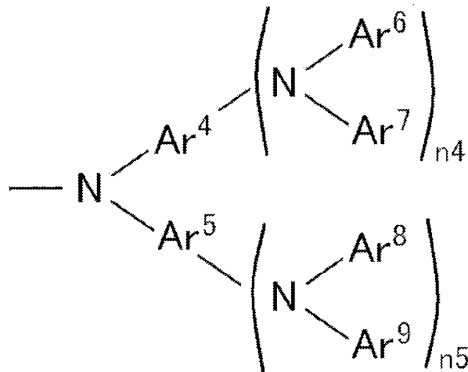


($R^{1'} \sim R^{8'}$ は水素原子または置換基を表し、* は連結部位を示す。)

50

【化 19】

一般式 (7)

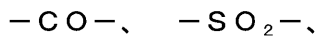


10

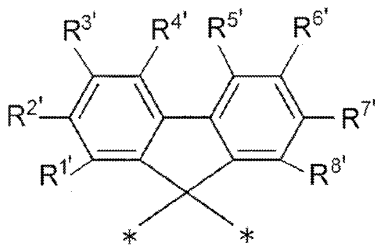
【0033】

一般式 (7) において、 Ar^4 および Ar^5 は、各々独立に置換もしくは無置換のアリーレン基、2 以上の置換もしくは無置換のアリーレン基が直接または以下のいずれかの基を介して連結した連結基を表し、

【化 20】



20



($R^{1'} \sim R^{8'}$ は水素原子または置換基を表し、* は連結部位を示す。)

Ar^4 と Ar^5 は互いに連結して環状構造を形成していてもよい。 $Ar^6 \sim Ar^9$ は各々独立に置換もしくは無置換のアリーレン基を表し、 Ar^6 と Ar^7 、 Ar^8 と Ar^9 は互いに連結して環状構造を形成していてもよい。 n_4 および n_5 は各々独立に 0 ~ 4 のいずれかの整数を表す。

30

【0034】

$Ar^1 \sim Ar^5$ が表すアリーレン基は、単環構造を有するものであっても、縮合環構造を有するものであってもよい。縮合環構造を有するものである場合は、環構造のすべてが芳香環である必要はなく、一部は非芳香族環であってもよい。また、アリーレン基には、環構造の 1 以上がヘテロ芳香環であるヘテロアリーレン基も包含される。好ましいのは、アリーレン基を構成する環構造のすべてがベンゼン環または脂環である場合である。具体例としてベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン環を挙げることができる。アリーレン基の環骨格構成原子数は 6 ~ 40 であることが好ましく、6 ~ 20 であることがより好ましく、6 ~ 14 であることがさらに好ましい。アリーレン基の具体例として、フェニレン基、トリレン基、クロロフェニレン基、フルオロフェニレン基、トリフルオロフェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基、フリレン基、チエニレン基、チエノチエニレン基、ベンゾチエニレン基、ピリミジレン基を挙げることができる。好ましいものとして、1, 4-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 2-フェニレン基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-5, 8-ナフチレン基を挙げることができる。なお、 $Ar^1 \sim Ar^5$ が 2 以上の置換もしくは無置換のアリーレン基が結合した連結基を表すとき、各アリーレン基は同一であっても異なってもよい。

40

【0035】

$Ar^6 \sim Ar^9$ が表すアリーレン基は、上記の $Ar^1 \sim Ar^5$ が表すアリーレン基の説明にお

50

いて、一方の結合手に水素原子が結合したものと読み替えて理解することができる。

Ar^1 と Ar^2 、 Ar^2 と Ar^3 、 Ar^1 と Ar^3 、 Ar^4 と Ar^5 、 Ar^6 と Ar^7 、 Ar^8 と Ar^9 は互いに連結して環状構造を形成してもよいが、このとき形成される環状構造はカルバゾール骨格を有するものであることが好ましい。

【0036】

一般式(6)における $n_1 \sim n_3$ の合計($n_1 + n_2 + n_3$)は0~10であることが好ましく、0~6であることがより好ましい。例えば0~3の中で選択することもできる。

一般式(7)における n_4 と n_5 の合計($n_4 + n_5$)は0~6であることが好ましく、0~4であることがより好ましい。

一般式(6)で表される構造中に存在するジアリールアミノ基の数(一般式(6)の中央の窒素原子を含むジアリールアミノ基はカウントしない)は、1~10であることが好ましく、1~8であることがより好ましく、1~6であることがさらに好ましい。

【0037】

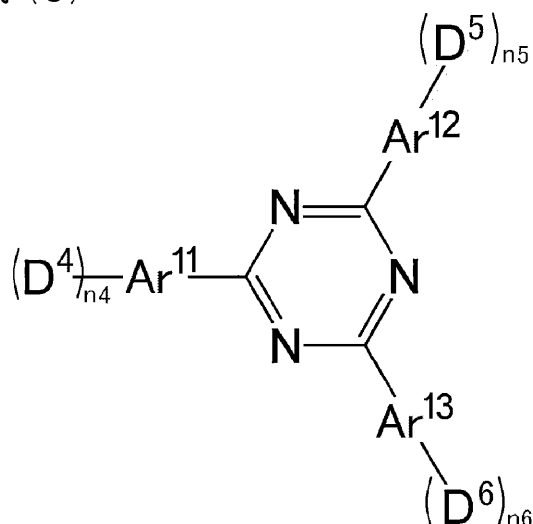
一般式(1)~(3)で表される部分構造は、一般式(6)で表される構造のいずれの位置に存在していても構わないが、末端または末端付近に存在していることが好ましく、末端に存在していることがより好ましい。また、一般式(1)~(3)で表される部分構造は、一般式(6)で表される構造の中に複数含まれていてもよい。一般式(1)~(3)で表される部分構造の数は1~10個であることが好ましく、1~6個であることがより好ましく、1~3個であることがさらに好ましい。脱離性置換基が脱離した後に生成する化合物が低沸点であるなどの理由により、容易に除去可能であれば一般式(1)~(3)で表される部分構造の数は多めであっても構わない。

【0038】

一般式(1)~(3)で表される部分構造を有する化合物として、下記一般式(8)で表される構造に含まれている1つ以上のベンゼン環が一般式(1)~(3)で表される部分構造に置き換わった化合物も好ましい例として挙げるができる。

【化21】

一般式(8)

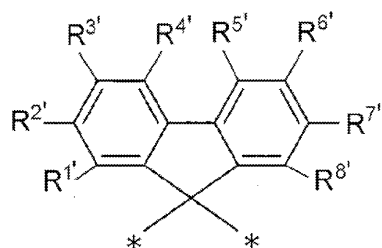


【0039】

一般式(8)において、 $Ar^{11} \sim Ar^{13}$ は、各々独立に置換もしくは無置換のアリーレン基、2以上の置換もしくは無置換のアリーレン基が直接または以下のいずれかの基を介して連結した連結基を表し、

【化 2 2】

—CO—、—SO₂—、



(R^{1'} ~ R^{8'} は水素原子または置換基を表し、*は連結部位を示す。)

10

Ar¹¹とAr¹²、Ar¹²とAr¹³、Ar¹¹とAr¹³は互いに連結して環状構造を形成していてもよい。n₄ ~ n₆は各々独立に0 ~ 4のいずれかの整数を表すが、少なくとも1つは1 ~ 4のいずれかの整数である。D⁴ ~ D⁶は、各々独立に上記の一般式(7)で表される基を表す。

一般式(8)におけるAr¹¹ ~ Ar¹³、D⁴ ~ D⁶、n₄ ~ n₆の説明と好ましい範囲については、一般式(6)におけるAr¹ ~ Ar³、D¹ ~ D³、n₁ ~ n₃の説明と好ましい範囲を参照することができる。ただし、一般式(8)におけるn₄ ~ n₆の合計(n₄ + n₅ + n₆)は1 ~ 10であることが好ましく、1 ~ 6であることがより好ましい。例え

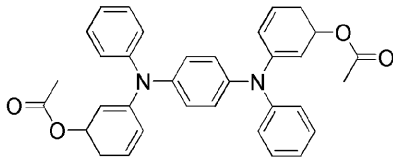
20

【0040】

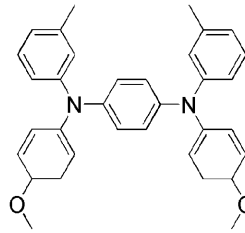
以下に、一般式(6)または一般式(8)で表される構造中のベンゼン環が、一般式(1) ~ (3)のいずれかで表される構造で置き換わった化合物の具体例を挙げる。これらの例示化合物は、脱離性置換基が脱離することによって、一般式(6)または一般式(8)で表される化合物に変換される。なお、本発明の形成剤として用いることができる化合物は、以下の具体例によって限定的に解釈されることはない。

【0041】

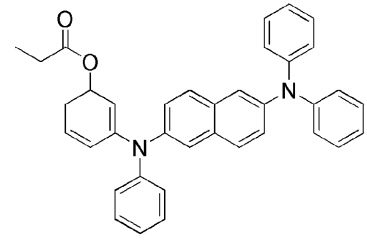
【化 2 3】



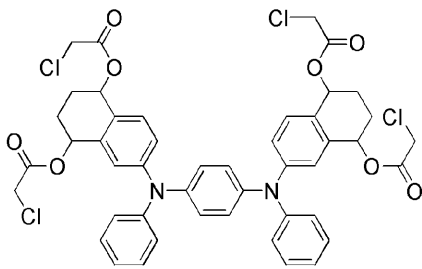
HTL1



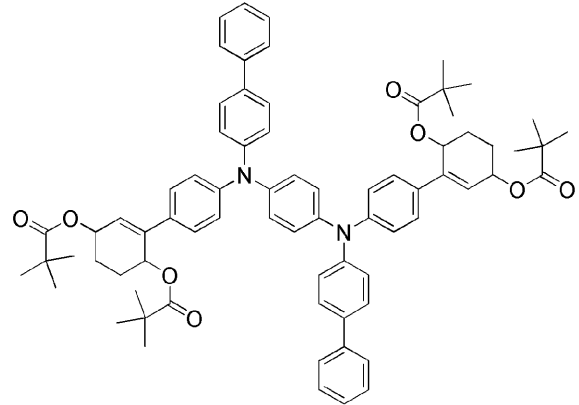
HTL2



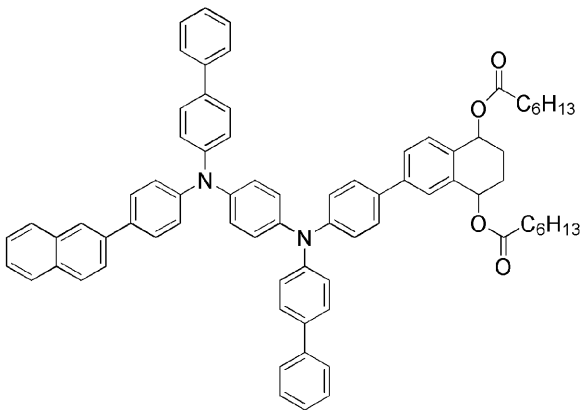
HTL3



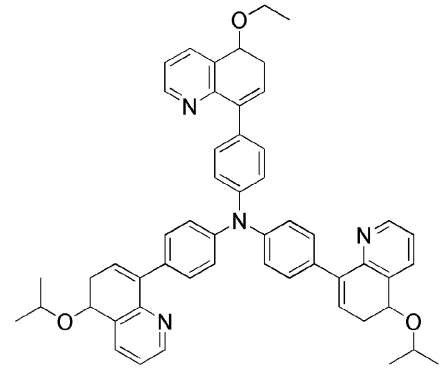
HTL4



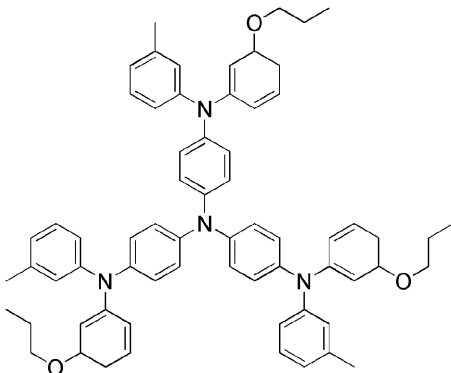
HTL5



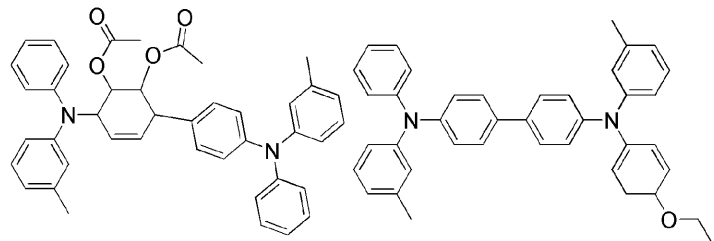
HTL6



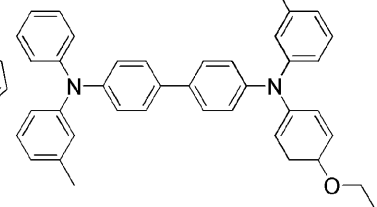
HTL7



HTL8



HTL9



HTL10

【 0 0 4 2 】

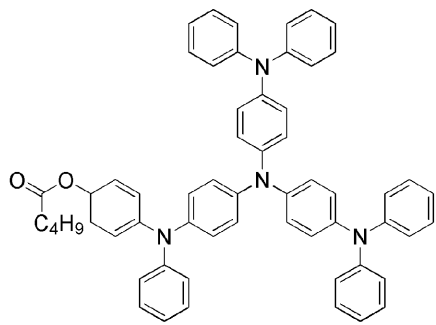
10

20

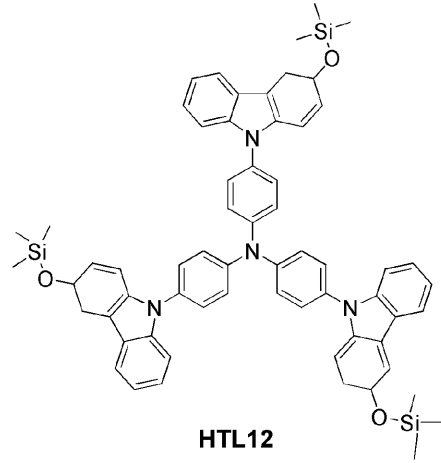
30

40

【化 2 4】

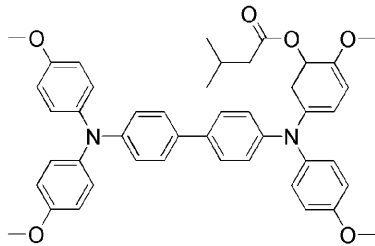


HTL11

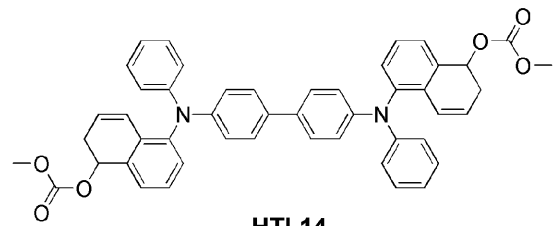


HTL12

10

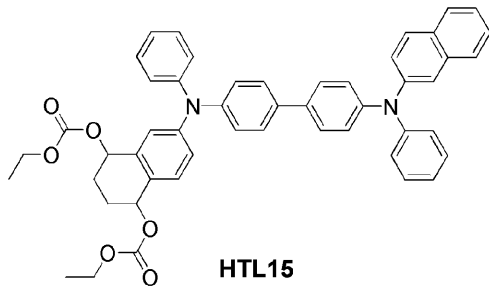


HTL13

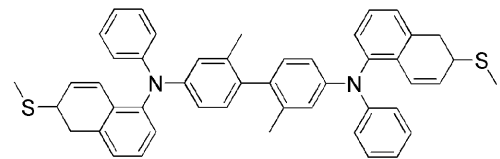


HTL14

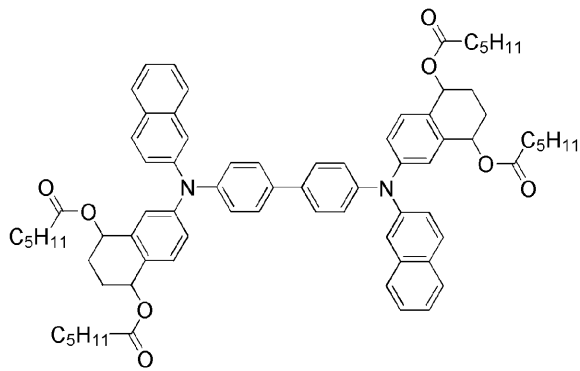
20



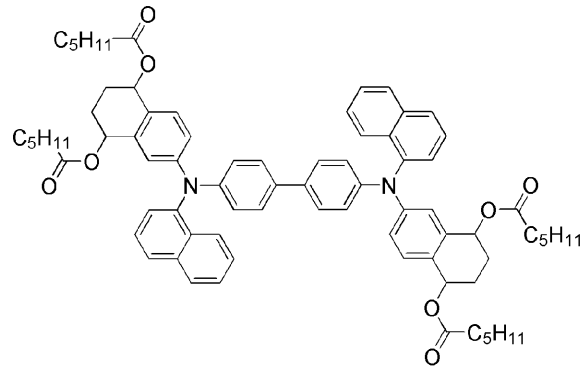
HTL15



HTL16



HTL17



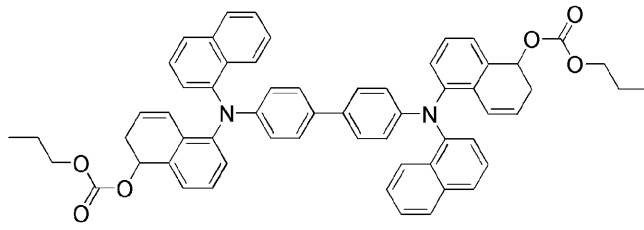
HTL18

30

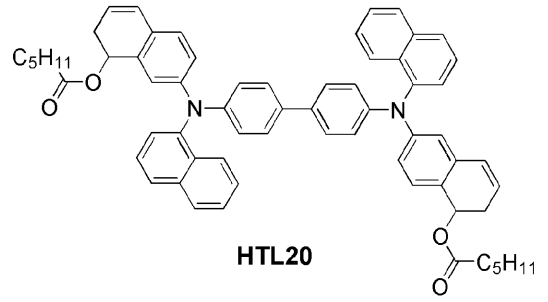
40

【 0 0 4 3 】

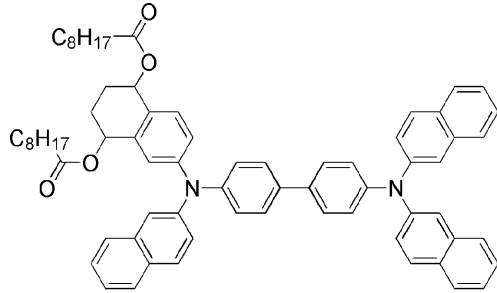
【化 2 5】



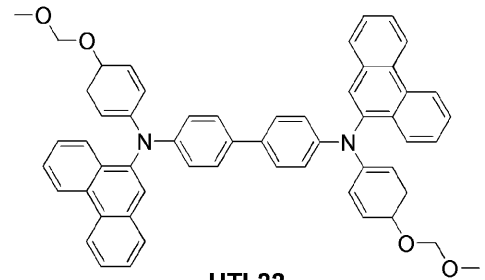
HTL19



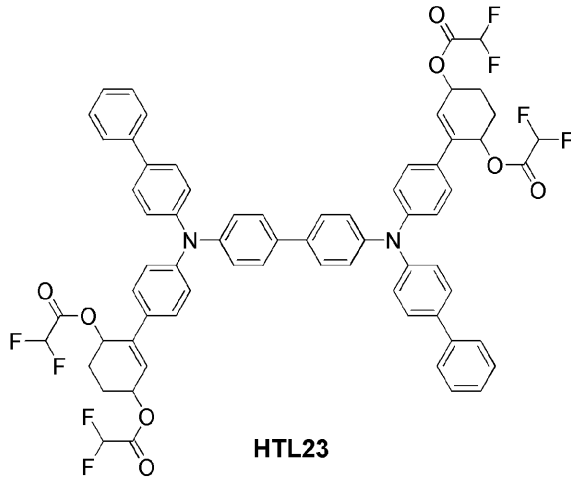
HTL20



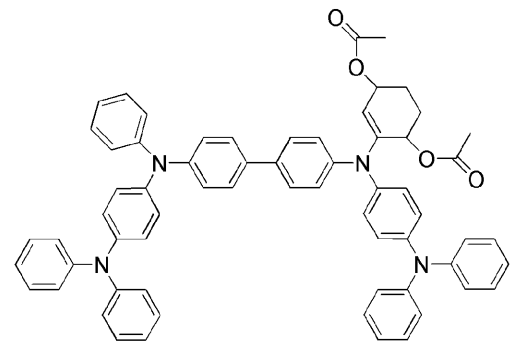
HTL21



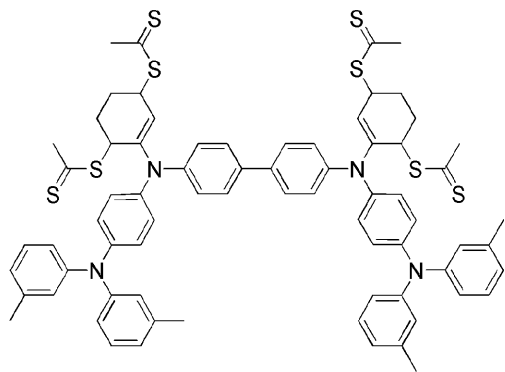
HTL22



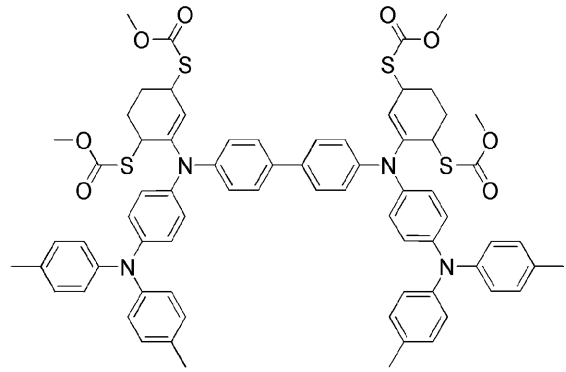
HTL23



HTL24



HTL25



HTL26

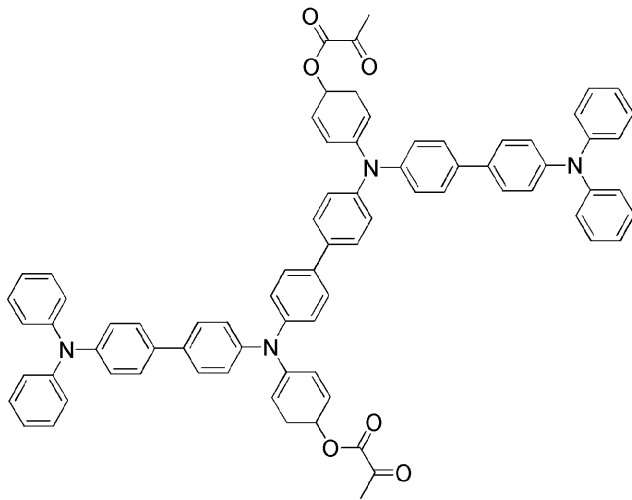
10

20

30

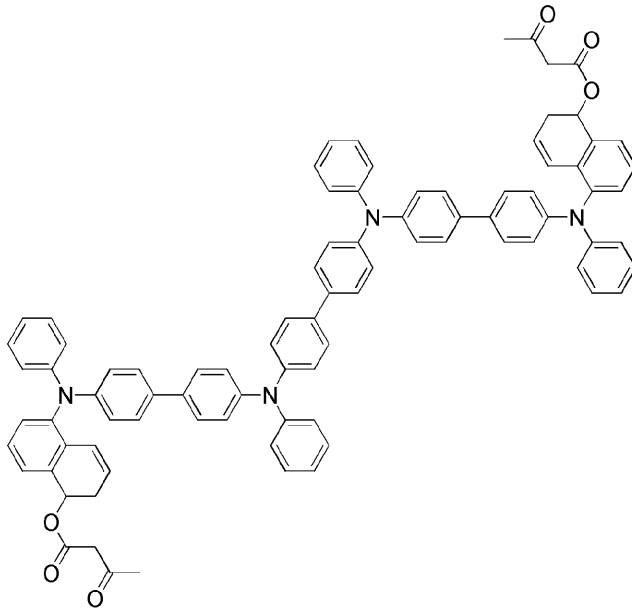
40

【化 2 6】



10

HTL27



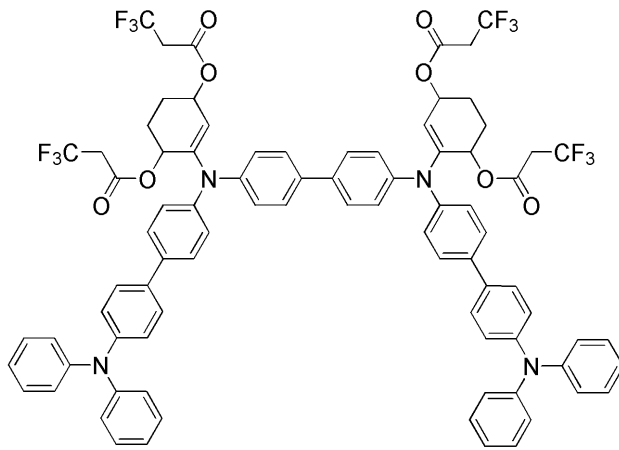
20

30

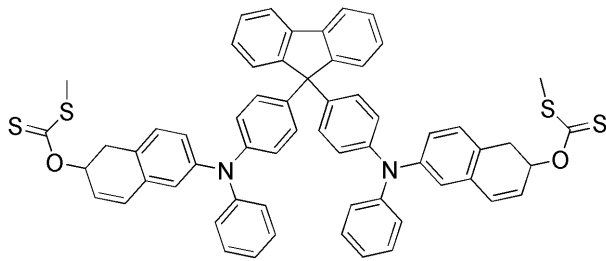
HTL28

【 0 0 4 5 】

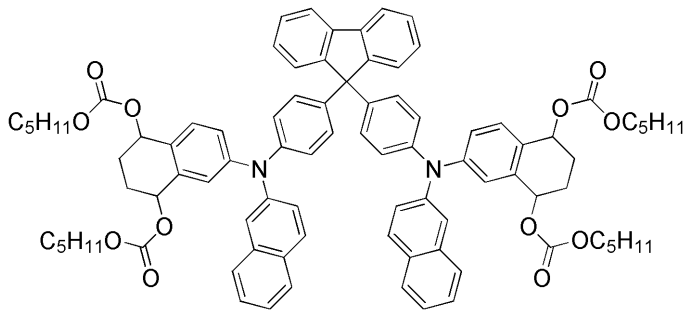
【化 2 7】

**HTL29**

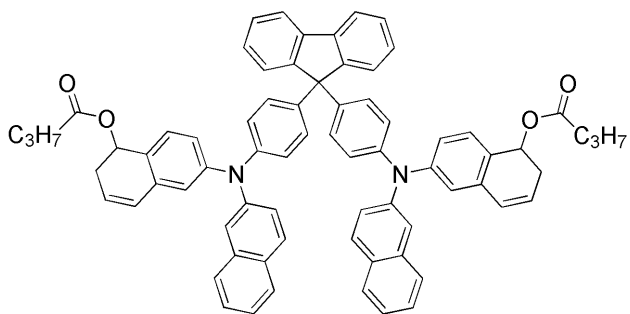
10

**HTL30**

20

**HTL31**

30

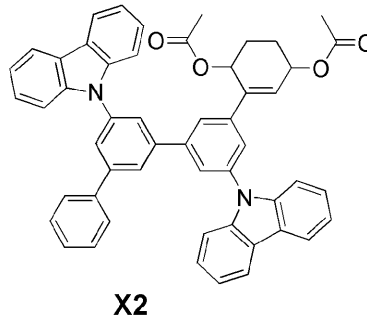
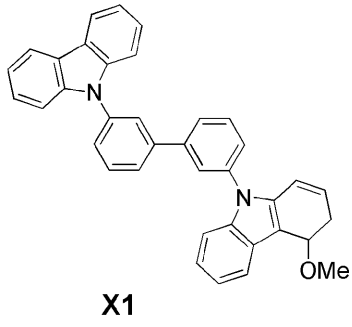
**HTL32**

40

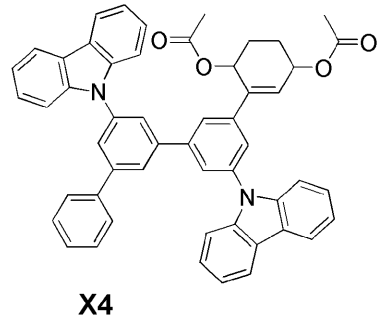
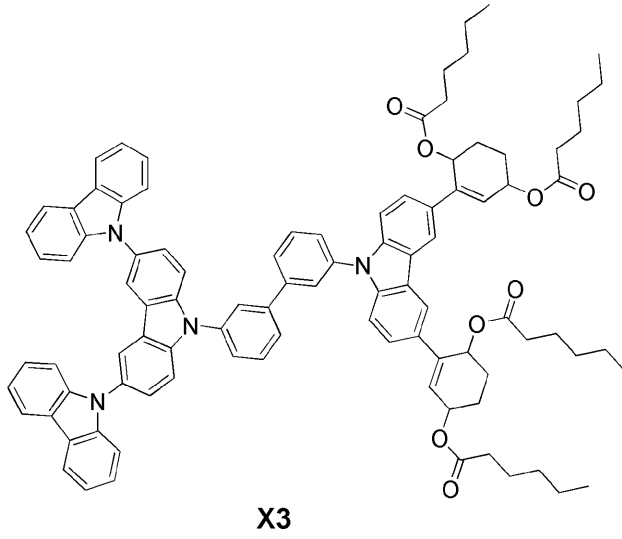
【 0 0 4 6 】

50

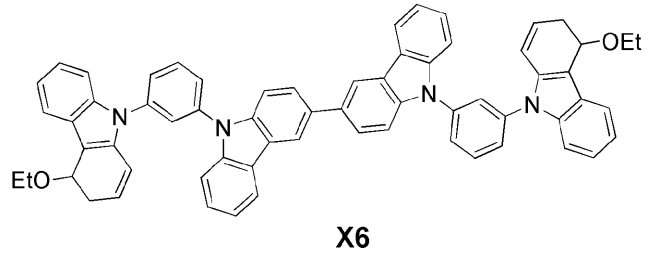
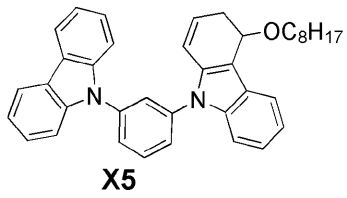
【化 2 8】



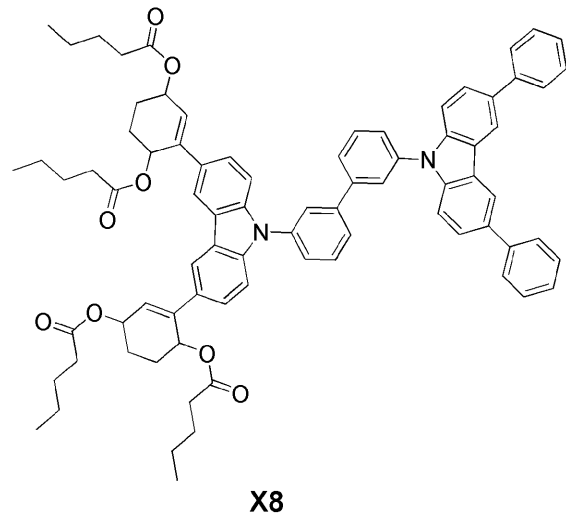
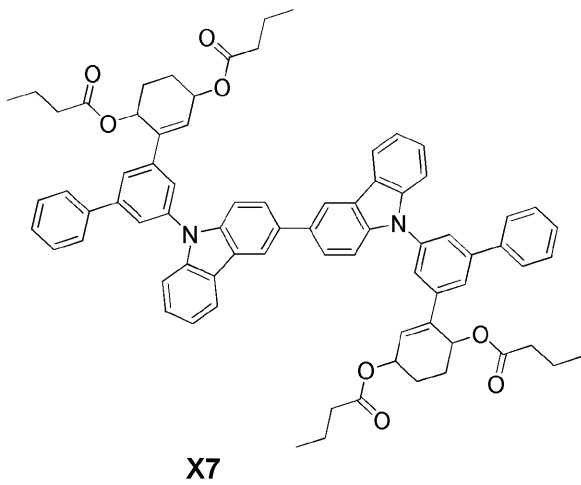
10



20

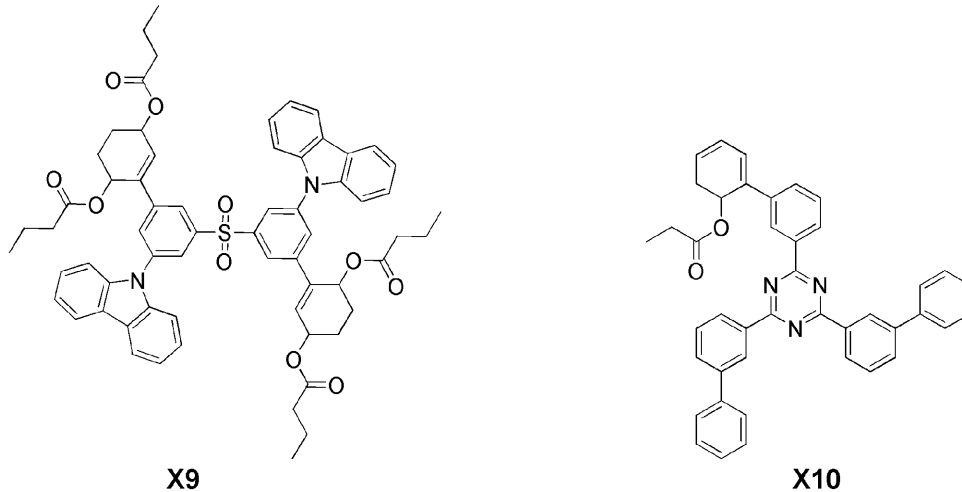


30



40

【化 2 9】



10

20

30

40

50

【0048】

本発明で用いる前駆体化合物を合成する方法は特に制限されない。例えば、脱離性置換基を導入したい環骨格構成原子にハロゲン原子やヒドロキシル基を結合させた化合物を合成しておいて、公知の脱離性置換基導入反応により脱離性置換基に置換する反応を採用することができる。具体的には、後述の合成例に記載される方法を参照することができ、その他の前駆体化合物も合成例の方法は公知の方法を応用することにより合成することができる。

【0049】

本発明の形成剤を構成する前駆体化合物は、加熱することにより供給される熱エネルギーによって不可逆的に有機半導体化合物へ変換する。ここでいう不可逆的とは、加熱することによって有機半導体化合物へ変換した後は、室温へ冷却しても元の前駆体化合物へ戻ることが殆どないか皆無であることを意味する。このため、熱によって変換した有機半導体化合物は、その大半か全てがそのまま有機層内にとどまる。前駆体化合物は、本発明で行う加熱によって全量が残らず有機半導体化合物へ変換することは必ずしも必要とされず、使用目的や使用態様に応じて目的にかなう量が有機半導体化合物へ変換するものであればよい。加熱を行った領域（有機半導体化合物へ変換を意図する領域）では、通常は前駆体化合物の50重量%以上、好ましくは80重量%以上、より好ましくは90重量%以上、さらに好ましくは95重量%以上、特に好ましくは100重量%が有機半導体化合物へ変換する。

【0050】

加熱により有機半導体化合物へ変換する前駆体化合物は、通常は室温では有機半導体化合物へ変換しないが、加熱するに伴って有機半導体化合物への変換速度が急激に大きくなる。変換速度が急激に大きくなる温度にまで加熱すると、有機半導体化合物へ変換される前駆体化合物の量が一気に増大する。このような変換速度が急激に大きくなる温度は、室温より高くして本発明で採用する加熱温度よりも低い温度であることが好ましい。通常は、80℃以上であることが好ましく、130℃以上であることがより好ましく、170℃以上であることがさらに好ましい。また、上限値は本発明で採用する加熱温度以下であることが好ましく、加熱温度より5℃以上低い温度であることがより好ましく、加熱温度より10℃以上低い温度であることがさらに好ましい。加熱温度は、例えばサーマルヘッドを用いて加熱する場合は、有機層に接触するサーマルヘッドの発熱体の温度を意味する。

【0051】

本発明で用いる前駆体化合物は、加熱により脱離する脱離性置換基（一般式（1）～（3）の $X^1 \sim X^5$ ）を有する化合物である。脱離性置換基は、脱離性置換基からみて 1 位に結合している水素原子とともに脱離して 2 位の原子と 3 位の原子との間に二重結合を形成しうる。このため、一般式（1）～（3）の構造は加熱によりベンゼン環に変換される。

【 0 0 5 2 】

[形成剤を含む有機層]

本発明の形成剤は、本発明の形成剤を含む有機層を形成した後に、パターン状に加熱することによりパターンングすることが好ましい。

本発明の形成剤を含む有機層は、公知の有機層形成方法にしたがって形成することが可能である。通常は有機層を支持する基板などの支持体の上に、有機層を形成する。基板は、最終製品の使用目的や使用態様に応じて適宜選択することができる。例えば、樹脂やガラスなどでできた平滑な表面を有する基板であってもよいし、ITOなどのパターン化された部材が形成された凹凸のある表面を有する基板であってもよいし、有機半導体化合物含有層などがすでに形成された表面を有する基板であってもよい。

10

【 0 0 5 3 】

典型的な有機層の形成法は、形成剤を構成する前駆体化合物を溶解する溶剤を用いて塗布液を調製し、塗布法により有機層を形成する方法である。採用する溶剤は、前駆体化合物を溶解することができて、塗布後に除去しやすいものであれば特に制限されない。溶剤を除去する際には加熱をしてもよいが、前駆体化合物が有機半導体化合物へ変換しないように加熱温度を制御する必要がある。溶剤としては、例えば、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、キシレンなどを挙げることができるが、本発明で採用することができる溶剤はこれらに制限されるものではない。

【 0 0 5 4 】

形成する有機層の厚みは、最終製品の使用目的や使用態様に応じて適宜選択することができる。例えば、有機エレクトロルミネッセンス素子などの有機発光素子へ応用する場合は、1 nm以上にすることが好ましく、例えば5 nm以上、10 nm以上にすることもできる。また、上限については、例えば1 mm以下、1000 nm以下、200 nm以下、100 nm以下に設定することもできる。

20

【 0 0 5 5 】

[パターン状の加熱]

本発明の形成剤を含有する有機層を形成した後に、有機層をパターン状に加熱することによりパターンングすることができる。具体的なパターン形状は、最終製品の種類、使用態様や使用目的に応じて適宜決定することができる。パターン状の加熱は、発熱体を有機層の表面に直接接触させることにより行ってもよいし、熱風を有機層の表面に吹き付けることにより非接触で行ってもよい。いずれの場合であっても、形成したいパターンに対応する特定の領域だけを加熱することが必要とされる。発熱体を有機層の表面に直接接触させる場合は、パターン状に加工された発熱体を接触させてもよいし、特定の形状を有する発熱体を移動させながら複数回有機層に接触させることによりパターン状に加熱してもよい。パターン状に加熱する領域は、互いに10 ~ 1000 μm の間隔で隔てられている2つ以上の加熱小領域を含むことが好ましい。例えば、特定の間隔を隔てた複数のライン状に加熱をする場合は、加熱するライン状の領域どうしが互いに10 ~ 1000 μm の間隔で隔てられている部分が存在していることが好ましい。本発明では、これ以上の大きな間隔で隔てられている領域の加熱にも適用することができるが、本発明の形成剤を用いればより高精細なパターンングを実現することができる。このため、本発明の特徴を活かすためには、10 ~ 1000 μm の間隔で隔てられている領域が含まれていることが好ましい。加熱領域の幅については、例えば1 μm 以上とすることができ、上限については特に制限されない。なお、ここでいう複数のラインは、例えば端部で互いに接続していてもよく、必ずしも平行に形成されなくても構わない。

30

40

【 0 0 5 6 】

高精細のパターンを形成したい場合は、パターン状の加熱をサーマルヘッドを用いて行うことが好ましい。本発明で用いるサーマルヘッドは、有機層の表面へ接触させて有機層の所望の領域を加熱することができる発熱体を備えているものであれば、発熱体の構造の詳細などは特に制限されない。通常は微少な発熱体が整列配置されていて、通電によりそ

50

の全部または一部を選択的に発熱させることができるようになっている。電極を形成し、抵抗体を印刷塗布して焼成し、保護膜を形成する厚膜プロセスで製造されたいわゆる厚膜ヘッドであっても、抵抗体と電極をそれぞれ薄膜成膜し、パターニングしてから保護膜を形成する薄膜プロセスで製造されたいわゆる薄膜ヘッドであっても、本発明では採用可能である。本発明によって、高精細なパターンを実現したい場合は特に薄膜ヘッドを採用することが好ましい。サーマルヘッドのドット密度は100 dpi (dot/inch) 以上であるものを採用することが好ましく、200 dpi (dot/inch) 以上であるものを採用することがより好ましい。サーマルヘッドを用いる場合は、サーマルヘッドを構成する複数の発熱体の一部をパターン形状に対応するように発熱させることにより行う方法や、有機層に対するサーマルヘッドの接触位置をパターン状に移動させる方法などを適宜組み合わせることができる。

10

【0057】

有機層表面の加熱時間は、有機層の厚みや熱伝導率、前駆体化合物の変換反応速度、形成したい有機半導体化合物含有層のパターンや構造などを考慮して適宜決定する。例えばサーマルヘッドと有機層表面の接触時間は、通常は0.1秒以上であり、0.5秒以上が好ましく、1秒以上に設定することもできる。上限は、通常は30秒以内であり、20秒以内が好ましく、10秒以内に設定することもできる。

有機層表面の加熱温度も、有機層の厚みや熱伝導率、前駆体化合物の変換反応速度、形成したい有機半導体化合物含有層のパターンや構造などを考慮して適宜決定する。例えばサーマルヘッドの発熱体の発熱温度であれば100～250の範囲内で選択することができ、180～230の範囲内で選択することが好ましい。使用する前駆体化合物が有機半導体化合物へ変換する速度が急激に速まる温度より高い温度に設定することが好ましく、5以上高い温度に設定することがより好ましい。

20

【0058】

本発明では、パターン状の加熱をレーザーを用いて行うことも好ましい。特にガラス等の基板上に有機層を形成した積層体をパターン状に加熱する場合はレーザーを好ましく用いることができる。

レーザーを照射する場合は、積層体を構成する部材の一部または全部の温度を直接的に上昇させることができる発振波長を有するレーザーを使用する。レーザーの発振波長に吸収を有する部材であれば、レーザー照射によって直接的に温度を上昇させることができる。本発明では、支持体を構成する部材がレーザー照射によって直接的に温度上昇するものであることが好ましい。例えば、CO₂レーザーとそれによって直接的に加熱されるガラス基板を組み合わせ採用することができる。レーザーの照射は積層体の有機層側から行うことが望ましい。照射したレーザーは、有機層を通過して支持体に到達し、照射領域の支持体の温度を上昇させる。温度上昇による熱エネルギーは有機層に移動し、有機層内の前駆体化合物を有機半導体化合物へ変換する。レーザーをパターン状に照射すれば、レーザーを照射した領域に対応する有機層の部分に存在する前駆体化合物が選択的に有機半導体化合物へ変換する。こうして、有機半導体化合物から構成されるパターンが形成される。このように、支持体を加熱することにより有機層を間接的に加熱すれば、有機層に意図せぬアブレーションが生じる危険性を大幅に低減することができ、より確実に高精細なパターンを形成することができる。

30

40

【0059】

レーザー照射のパターンの具体的な態様は特に制限されない。レーザー照射の態様を工夫することにより、様々なパターンを形成することが可能である。例えば、線状にレーザー照射を行うことによりライン状のパターンを形成することが可能になり、点状のレーザー照射を行うことによりスポット状のパターンを形成することが可能になる。これらを組み合わせることによって、様々なパターニングを実現することが可能である。レーザー照射時間は一箇所あたり30秒以内に設定することが可能であり、20秒以内に設定することが好ましく、10秒以内、5秒以内、さらには1秒以内であっても高精細なパターニングを実現することが可能である。

50

【0060】

サーマルヘッドやレーザーによる加熱時間を長くしたり、温度を高くしたりすることにより、加熱領域の近傍のより広い範囲にわたって前駆体化合物を有機半導体化合物へ変換することができる。このため、パターン化した有機半導体化合物含有層の幅をより広くすることが可能になる。また、加熱時間を短くしたり、温度を低くしたりすることにより、パターン化した有機半導体化合物含有層の高さを低めに調整することが可能である。種々の条件を変更してパターンングを試行することにより、所望の形状の有機半導体化合物含有層を形成することができる。

【0061】

前駆体化合物を加熱すると、前駆体化合物の脱離性置換基が脱離することにより脱離成分が生成する。この脱離成分は、固体であっても、液体であっても、気体であっても構わないが、脱離成分の有機層外への除去しやすさを考慮すると、液体または気体であることが好ましく、気体であることがより好ましく、常温で気体であることがさらに好ましい。脱離成分の沸点は、常圧(1013 hPa)において500以下であることが好ましく、400以下であることがより好ましく、300以下であることがさらに好ましい。このような条件を満たすように、本発明で用いる前駆体化合物の脱離性置換基を選択することが好ましい。なお、本発明では、脱離成分を有機層から除去するために、パターン状の加熱を行った後に、さらに加熱を行ってもよい。そのような加熱は、下記の前駆体化合物を含有する層の除去を実施した後に行うことが好ましい。加熱温度は、例えば100以上や150以上や200以上としてもよく、上限としては例えば250以下の温度を採用してもよい。また加熱時間は、例えば30秒以上や3分以上や6分以上にしてもよく、1時間以内や30分以内にしてもよい。

10

20

【0062】

[前駆体化合物を含有する層の除去]

パターン状の加熱を行うことにより、加熱された領域に存在している前駆体化合物が有機半導体化合物へ変換される。それによって、有機半導体化合物を含有する有機半導体パターン領域と、有機半導体化合物を実質的に含まない前駆体化合物含有領域が形成される。本発明では、このような2種類の領域を有する有機層をそのまま使用しても構わない。例えば、そのような有機層を用いて有機発光素子を製造した場合であっても、発光させることは原理的に可能である。ただ通常は、有機半導体化合物を実質的に含まない前駆体化合物含有領域は、除去することが好ましい。

30

【0063】

前駆体化合物含有領域の除去は、溶剤を用いて行うことが好ましい。溶剤は、前駆体化合物を溶解することができ、且つ、前駆体化合物が変換することにより生成した有機半導体化合物を溶解しないものを用いる。溶剤による前駆体化合物含有領域の除去は、容器内に入れられた溶剤中に有機層を浸漬する方法や、有機層に溶剤を流し込む方法などを挙げることができる。有機層の浸漬は、有機層が形成されている基板とともに全体を浸漬させることにより行うことができる。浸漬時には、攪拌しても構わない。溶剤の種類や温度等の条件は、採用する除去法を実施したときに、前駆体化合物含有領域が満足できる程度に除去し、有機半導体パターン領域が満足できる程度に残存するように適宜調整することができる。溶剤としては、例えば、アルコールなどの極性溶剤を使用することができ、具体的にはメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールなどを挙げることができるが、本発明で用いることができる溶剤はこれらに限定されるものではない。

40

このようにして前駆体化合物含有領域が除去された後のパターン化した有機半導体化合物層は、従来法とは異なる断面構造を有するものである。すなわち本発明は、有機層表面に適用された熱エネルギーが層内に拡散することにより、前駆体化合物が有機半導体化合物へ変換されるものであるため、パターン化した有機半導体化合物層の断面構造は熱拡散の状況による影響を受ける。このため、例えばUV光などの活性エネルギー線を照射したり、マスクを用いた蒸着を実施したりすることにより形成される有機半導体化合物層の断面構造とは、異なる断面構造が形成される。

50

【 0 0 6 4 】

[2 種以上の前駆体化合物を用いる態様]

本発明は、2種以上の前駆体化合物（形成剤）を用いて実施することも可能である。すなわち、加熱により有機半導体化合物へ変換する前駆体化合物を2種以上含む有機層を、パターン状に加熱することにより、パターン化した有機半導体化合物含有層を形成してもよい。ここでは、単一の有機層に2種以上の前駆体化合物が混在している状況でパターン状に加熱する態様と、別々の有機層に2種以上の前駆体化合物をそれぞれ含有する状況で、それぞれの有機層をパターン状に加熱する態様の両方が包含される。

【 0 0 6 5 】

単一の有機層に2種以上の前駆体化合物が混在している状況でパターン状に加熱する態様は、2種以上の有機半導体化合物を含有する有機半導体化合物含有層を形成したいときに実施することができる。例えば、有機半導体化合物であるホストと有機半導体化合物であるドーパントを含む有機半導体化合物含有層を形成したい場合に実施することができる。このときは、それぞれの有機半導体化合物に対応する前駆体化合物を所望の量比で使用すればよい。本発明によれば、2種類の前駆体化合物を溶解させた塗布液を塗布することにより有機層を形成することができるため、ドーパントに相当する有機半導体化合物がホストに相当する有機半導体化合物中に均質に分散した良好な有機半導体化合物含有層を形成することができる。

【 0 0 6 6 】

別々の有機層に2種以上の前駆体化合物をそれぞれ含有する状況で、それぞれの有機層をパターン状に加熱する態様は、幅広い用途に利用することができる。例えば、加熱により有機半導体化合物へ変換する前駆体化合物を含む有機層を形成してパターン状に加熱する工程を、前駆体化合物の種類を変えて複数回行うことにより、有機半導体化合物の種類によって異なるパターンを有する素子を製造することができる。例えば、前駆体化合物として、加熱によりそれぞれ互いに発光色が異なる有機半導体発光材料に変換する前駆体化合物を用いることも可能である。具体例として、赤色発光体である有機半導体発光材料に変換する前駆体化合物（ R_{PRE} ）と、緑色発光体である有機半導体発光材料に変換する前駆体化合物（ G_{PRE} ）と、青色発光体である有機半導体発光材料に変換する前駆体化合物（ B_{PRE} ）を用いたパターンニングについて、以下において図面を参照しながら説明する。

【 0 0 6 7 】

図1の[Step 1]は、基板上に赤色発光体である有機半導体発光材料に変換する前駆体化合物（ R_{PRE} ）を含有する有機層を形成した状態を示す断面図である。この有機層の左端領域に熱エネルギー（ H ）を供給する（Step 2）。これによって、加熱された左端領域の前駆体化合物（ R_{PRE} ）は対応する赤色発光体である有機半導体発光材料（ R ）へ変換される。その後、前駆体化合物（ R_{PRE} ）を溶解するが赤色発光体である有機半導体発光材料（ R ）は溶解しない溶剤を用いて、前駆体化合物（ R_{PRE} ）の中央から右端にかけての領域を除去する（Step 3）。

次に、緑色発光体である有機半導体発光材料に変換する前駆体化合物（ G_{PRE} ）を溶剤に溶解した塗布液をコーティングして前駆体化合物（ G_{PRE} ）の有機層を形成する（Step 4）。このとき、塗布液に使用する溶剤は左端領域の有機半導体発光材料（ R ）を溶解しない。次いで、中央領域に熱エネルギー（ H ）を供給する（Step 5）。これによって、加熱された中央領域の前駆体化合物（ G_{PRE} ）は対応する緑色発光体である有機半導体発光材料（ G ）へ変換される。その後、前駆体化合物（ G_{PRE} ）を溶解するが緑色発光体である有機半導体発光材料（ G ）は溶解しない溶剤を用いて、前駆体化合物（ G_{PRE} ）の左端領域と右端領域を除去する（Step 6）。

続けて、青色発光体である有機半導体発光材料に変換する前駆体化合物（ B_{PRE} ）を溶剤に溶解した塗布液をコーティングして前駆体化合物（ B_{PRE} ）の有機層を形成する（Step 7）。このとき、塗布液に使用する溶剤は左端領域の有機半導体発光材料（ R ）や中央領域の有機半導体発光材料（ G ）を溶解しない。次いで、右端領域に熱エネルギー（ H ）を供給する（Step 8）。これによって、加熱された右端領域の前駆体化合物（ B_{PRE} ）は

対応する青色発光体である有機半導体発光材料(B)へ変換される。その後、前駆体化合物(B_{PRE})を溶解するが青色発光体である有機半導体発光材料(B)は溶解しない溶剤を用いて、前駆体化合物(B_{PRE})の左端から中央にかけての領域を除去する(Step 9)。これによって、3色の発光体が互いに混ざり合うことなく、簡単に安価に3色の発光体でパターンニングされた有機発光層を形成することができる。

【0068】

[有機発光素子の製造]

本発明を利用して、パターン化した有機半導体化合物含有層を有する有機フォトルミネッセンス素子(有機PL素子)や有機エレクトロルミネッセンス素子(有機EL素子)などの有機発光素子を提供することができる。有機フォトルミネッセンス素子は、基板上に少なくとも発光層を形成した構造を有する。また、有機エレクトロルミネッセンス素子は、少なくとも陽極、陰極、および陽極と陰極の間に有機層を形成した構造を有する。有機層は、少なくとも発光層を含むものであり、発光層のみからなるものであってもよいし、発光層の他に1層以上の有機層を有するものであってもよい。そのような他の有機層として、正孔輸送層、正孔注入層、電子阻止層、正孔阻止層、電子注入層、電子輸送層、励起子阻止層などを挙げることができる。正孔輸送層は正孔注入機能を有した正孔注入輸送層でもよく、電子輸送層は電子注入機能を有した電子注入輸送層でもよい。具体的な有機エレクトロルミネッセンス素子の構造例を図2に示す。図2において、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を表わす。

以下において、有機エレクトロルミネッセンス素子の各部材および各層について説明する。なお、基板と発光層の説明は有機フォトルミネッセンス素子の基板と発光層にも該当する。本発明の形成剤は、素子のいずれかの層をパターンニングして形成する際に利用することができる。

【0069】

(基板)

有機エレクトロルミネッセンス素子は、基板に支持されていることが好ましい。この基板については、特に制限はなく、従来から有機エレクトロルミネッセンス素子に慣用されているものであればよく、例えば、ガラス、透明プラスチック、石英、シリコンなどからなるものを用いることができる。

【0070】

(陽極)

有機エレクトロルミネッセンス素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4 eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極材料とするものが好ましく用いられる。このような電極材料の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド(ITO)、 SnO_2 、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。また、IDIXO($In_2O_3 - ZnO$)等非晶質で透明導電膜を作製可能な材料を用いてもよい。陽極はこれらの電極材料を蒸着やスパッタリング等の方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、あるいはパターン精度をあまり必要としない場合は(100 μm 以上程度)、上記電極材料の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。あるいは、有機導電性化合物のように塗布可能な材料を用いる場合には、印刷方式、コーティング方式等湿式成膜法を用いることもできる。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また陽極としてのシート抵抗は数百 Ω 以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10~1000 nm、好ましくは10~200 nmの範囲で選ばれる。

【0071】

(陰極)

一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極材料とするものが用いられる。このような電極材料の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネ

シウム、リチウム、マグネシウム / 銅混合物、マグネシウム / 銀混合物、マグネシウム / アルミニウム混合物、マグネシウム / インジウム混合物、アルミニウム / 酸化アルミニウム (Al_2O_3) 混合物、インジウム、リチウム / アルミニウム混合物、希土類金属等が挙げられる。これらの中で、電子注入性および酸化等に対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば、マグネシウム / 銀混合物、マグネシウム / アルミニウム混合物、マグネシウム / インジウム混合物、アルミニウム / 酸化アルミニウム (Al_2O_3) 混合物、リチウム / アルミニウム混合物、アルミニウム等が好適である。陰極はこれらの電極材料を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、陰極としてのシート抵抗は数百 Ω / \square 以下が好ましく、膜厚は通常 $10\text{ nm} \sim 5\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $50 \sim 200\text{ nm}$ の範囲で選ばれる。なお、発光した光を透過させるため、有機エレクトロルミネッセンス素子の陽極または陰極のいずれか一方が、透明または半透明であれば発光輝度が向上し好都合である。

10

また、陽極の説明で挙げた導電性透明材料を陰極に用いることで、透明または半透明の陰極を作製することができ、これを応用することで陽極と陰極の両方が透過性を有する素子を作製することができる。

【0072】

(発光層)

発光層は、陽極および陰極のそれぞれから注入された正孔および電子が再結合することにより励起子が生成した後、発光する層であり、発光材料を単独で発光層に使用しても良いが、好ましくは発光材料とホスト材料を含む。有機エレクトロルミネッセンス素子および有機フォトルミネッセンス素子が高い発光効率を発現するためには、発光材料に生成した一重項励起子および三重項励起子を、発光材料中に閉じ込めることが重要である。従って、発光層中に発光材料に加えてホスト材料を用いることが好ましい。ホスト材料としては、励起一重項エネルギー、励起三重項エネルギーの少なくとも何れか一方が発光材料よりも高い値を有する有機化合物を用いることができる。その結果、発光材料に生成した一重項励起子および三重項励起子を、発光材料の分子中に閉じ込めることが可能となり、その発光効率を十分に引き出すことが可能となる。もっとも、一重項励起子および三重項励起子を十分に閉じ込めることができなくても、高い発光効率を得ることが可能な場合もあるため、高い発光効率を実現しうるホスト材料であれば特に制約なく本発明に用いることができる。有機発光素子または有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光は発光層に含まれる発光材料から生じる。この発光は蛍光発光および遅延蛍光発光の少なくとも一方を含む。但し、発光の一部或いは部分的にホスト材料からの発光があってもかまわない。

20

30

ホスト材料を用いる場合、発光層中における発光材料の含有量は 0.1 重量%以上であることが好ましく、 1 重量%以上であることがより好ましく、また、 50 重量%以下であることが好ましく、 20 重量%以下であることがより好ましく、 10 重量%以下であることがさらに好ましい。

発光層におけるホスト材料としては、正孔輸送能、電子輸送能を有し、かつ発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高いガラス転移温度を有する有機化合物であることが好ましい。

40

【0073】

(注入層)

注入層とは、駆動電圧低下や発光輝度向上のために電極と有機層間に設けられる層のことで、正孔注入層と電子注入層があり、陽極と発光層または正孔輸送層の間、および陰極と発光層または電子輸送層との間に存在させてもよい。注入層は必要に応じて設けることができる。

【0074】

(阻止層)

阻止層は、発光層中に存在する電荷 (電子もしくは正孔) および / または励起子の発光層外への拡散を阻止することができる層である。電子阻止層は、発光層および正孔輸送層

50

の間に配置されることができ、電子が正孔輸送層の方に向かって発光層を通過することを阻止する。同様に、正孔阻止層は発光層および電子輸送層の間に配置されることができ、正孔が電子輸送層の方に向かって発光層を通過することを阻止する。阻止層はまた、励起子が発光層の外側に拡散することを阻止するために用いることができる。すなわち電子阻止層、正孔阻止層はそれぞれ励起子阻止層としての機能も兼ね備えることができる。本明細書でいう電子阻止層または励起子阻止層は、一つの層で電子阻止層および励起子阻止層の機能を有する層を含む意味で使用される。

【0075】

(正孔阻止層)

正孔阻止層とは広い意味では電子輸送層の機能を有する。正孔阻止層は電子を輸送しつつ、正孔が電子輸送層へ到達することを阻止する役割があり、これにより発光層中での電子と正孔の再結合確率を向上させることができる。正孔阻止層の材料としては、後述する電子輸送層の材料を必要に応じて用いることができる。

10

【0076】

(電子阻止層)

電子阻止層とは、広い意味では正孔を輸送する機能を有する。電子阻止層は正孔を輸送しつつ、電子が正孔輸送層へ到達することを阻止する役割があり、これにより発光層中での電子と正孔が再結合する確率を向上させることができる。

【0077】

(励起子阻止層)

励起子阻止層とは、発光層内で正孔と電子が再結合することにより生じた励起子が電荷輸送層に拡散することを阻止するための層であり、本層の挿入により励起子を効率的に発光層内に閉じ込めることが可能となり、素子の発光効率を向上させることができる。励起子阻止層は発光層に隣接して陽極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。すなわち、励起子阻止層を陽極側に有する場合、正孔輸送層と発光層の間に、発光層に隣接して該層を挿入することができ、陰極側に挿入する場合、発光層と陰極との間に、発光層に隣接して該層を挿入することができる。また、陽極と、発光層の陽極側に隣接する励起子阻止層との間には、正孔注入層や電子阻止層などを有することができ、陰極と、発光層の陰極側に隣接する励起子阻止層との間には、電子注入層、電子輸送層、正孔阻止層などを有することができる。阻止層を配置する場合、阻止層として用いる材料の励起一重項エネルギーおよび励起三重項エネルギーの少なくともいずれか一方は、発光材料の励起一重項エネルギーおよび励起三重項エネルギーよりも高いことが好ましい。

20

30

【0078】

(正孔輸送層)

正孔輸送層とは正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料からなり、正孔輸送層は単層または複数層設けることができる。

正孔輸送材料としては、正孔の注入または輸送、電子の障壁性のいずれかを有するものであり、有機物、無機物のいずれであってもよい。使用できる公知の正孔輸送材料としては例えば、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、カルバゾール誘導体、インドロカルバゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体およびピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、また導電性高分子オリゴマー、特にチオフエンオリゴマー等が挙げられるが、ポルフィリン化合物、芳香族第3級アミン化合物およびスチリルアミン化合物を用いることが好ましく、芳香族第3級アミン化合物を用いることがより好ましい。

40

【0079】

(電子輸送層)

電子輸送層とは電子を輸送する機能を有する材料からなり、電子輸送層は単層または複

50

数層設けることができる。

電子輸送材料（正孔阻止材料を兼ねる場合もある）としては、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよい。使用できる電子輸送層としては例えば、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタンおよびアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

10

【0080】

有機エレクトロルミネッセンス素子を作製する際には、本発明の形成剤をいずれの有機半導体化合物層を形成する際に用いてもよい。例えば、上記の注入層、阻止層、正孔阻止層、電子阻止層、励起子阻止層、正孔輸送層、電子輸送層などを本発明の形成剤を用いて形成することが可能である。

【0081】

以下に、有機エレクトロルミネッセンス素子に用いることができる好ましい材料を具体的に例示する。ただし、本発明において用いることができる材料は、以下の例示化合物によって限定的に解釈されることはない。また、特定の機能を有する材料として例示した化合物であっても、その他の機能を有する材料として転用することも可能である。なお、以下の例示化合物の構造式におけるR、 $R_1 \sim R_{10}$ は、各々独立に水素原子または置換基を表す。nは3～5の整数を表す。

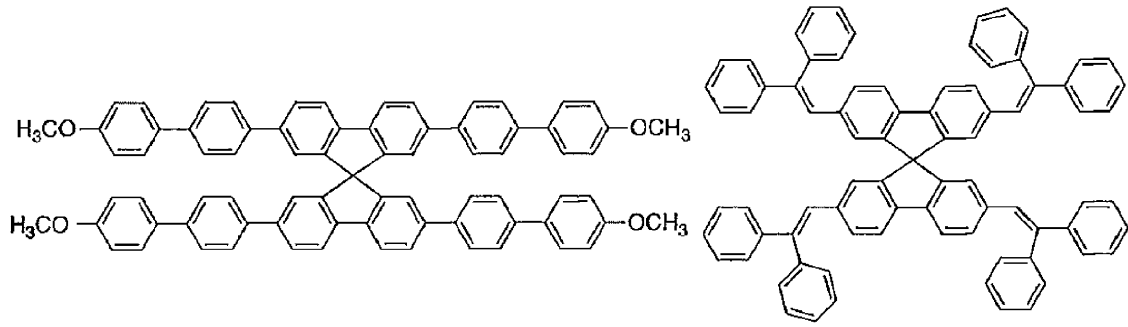
20

【0082】

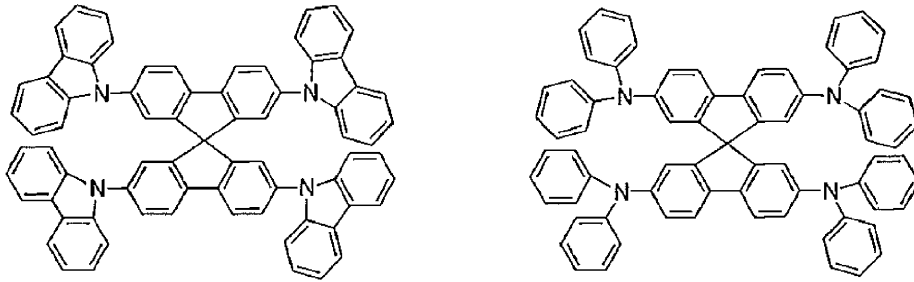
まず、発光層のホスト材料としても用いることができる好ましい化合物を挙げる。

【0083】

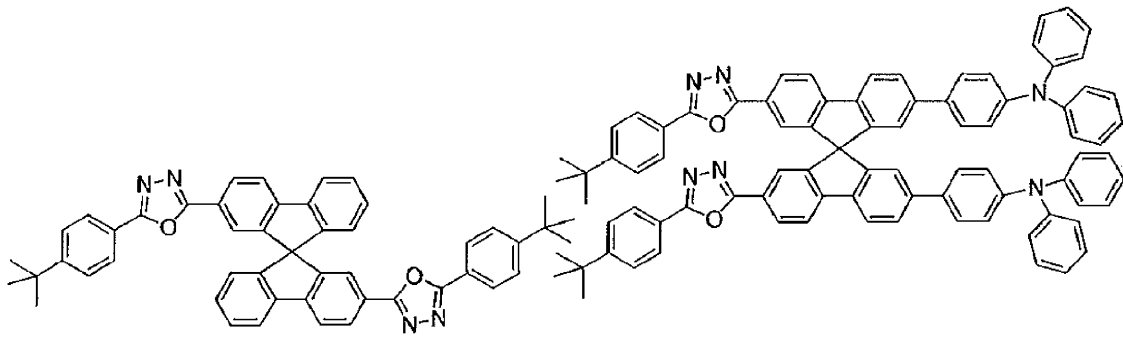
【化 3 0】



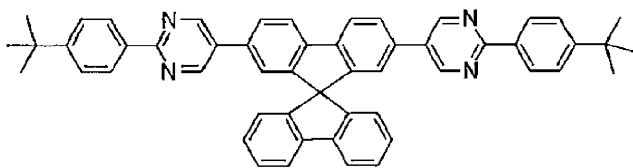
10



20

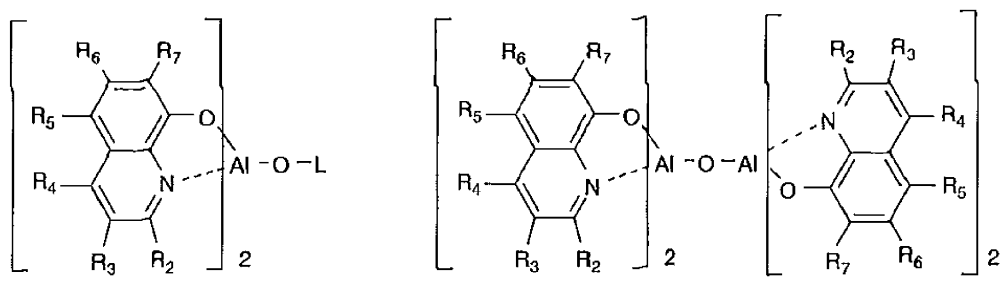
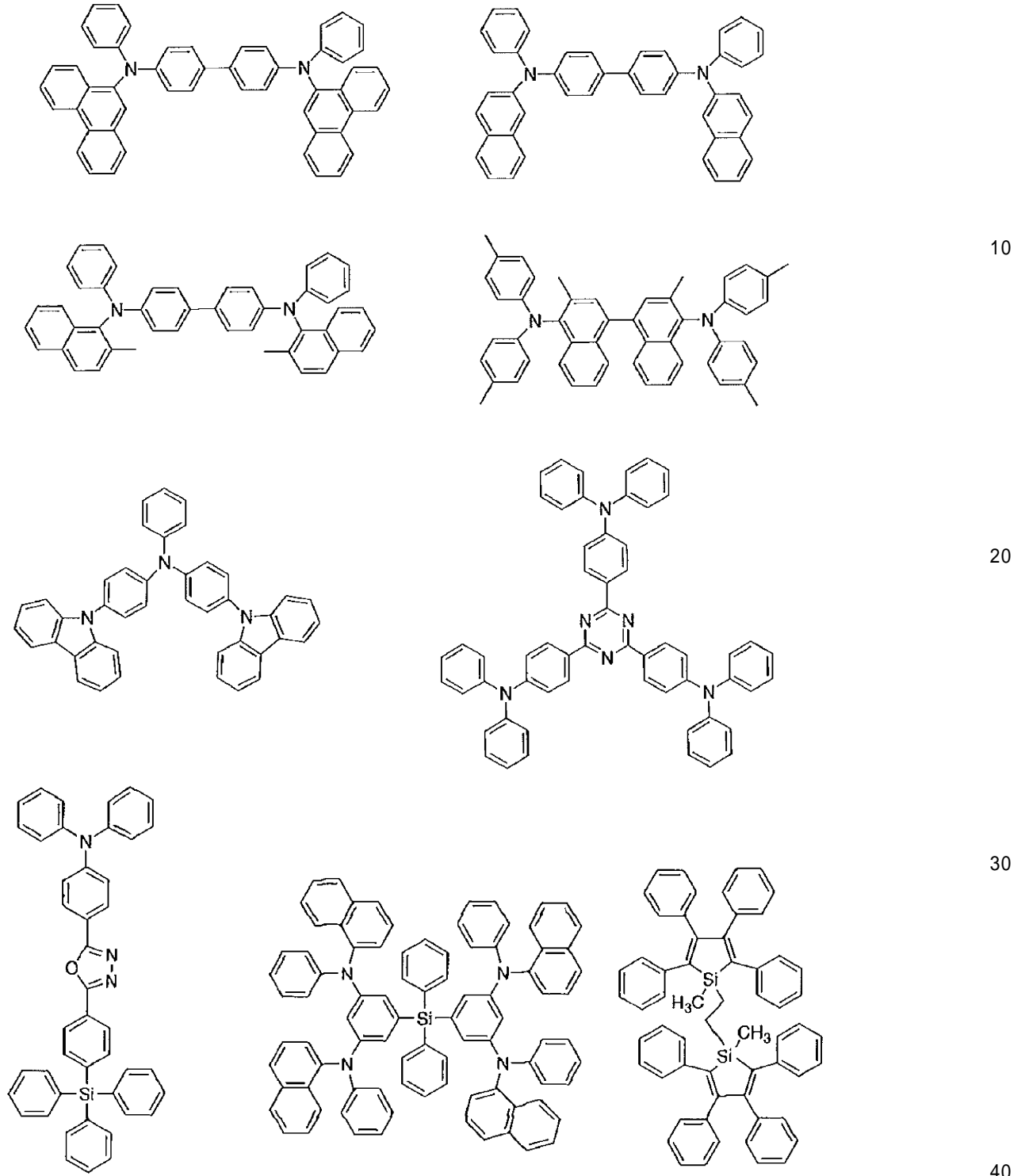


30

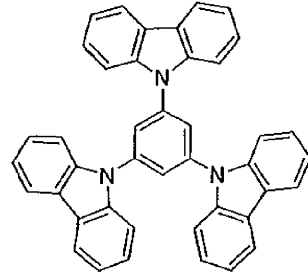
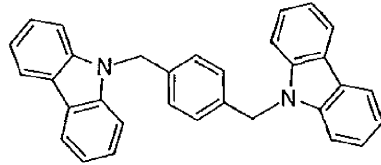
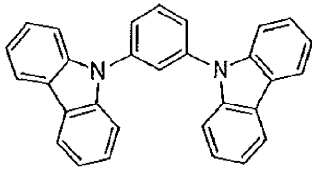
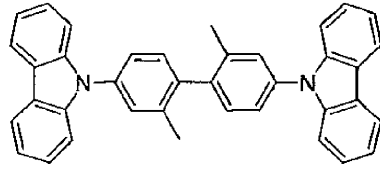
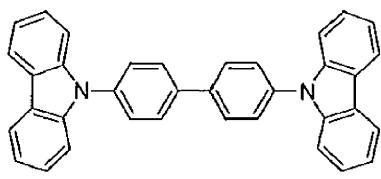


【 0 0 8 4】

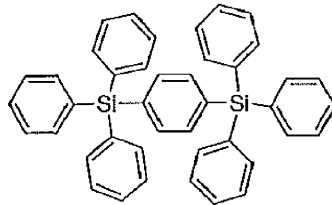
【化 3 1】



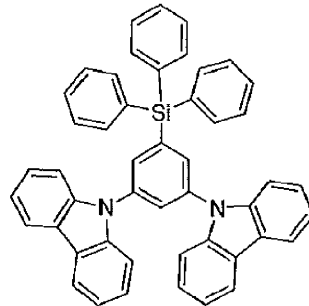
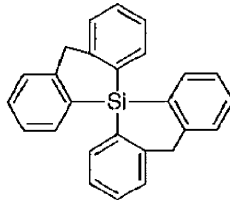
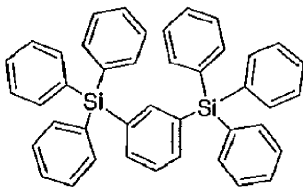
【化 3 2】



10



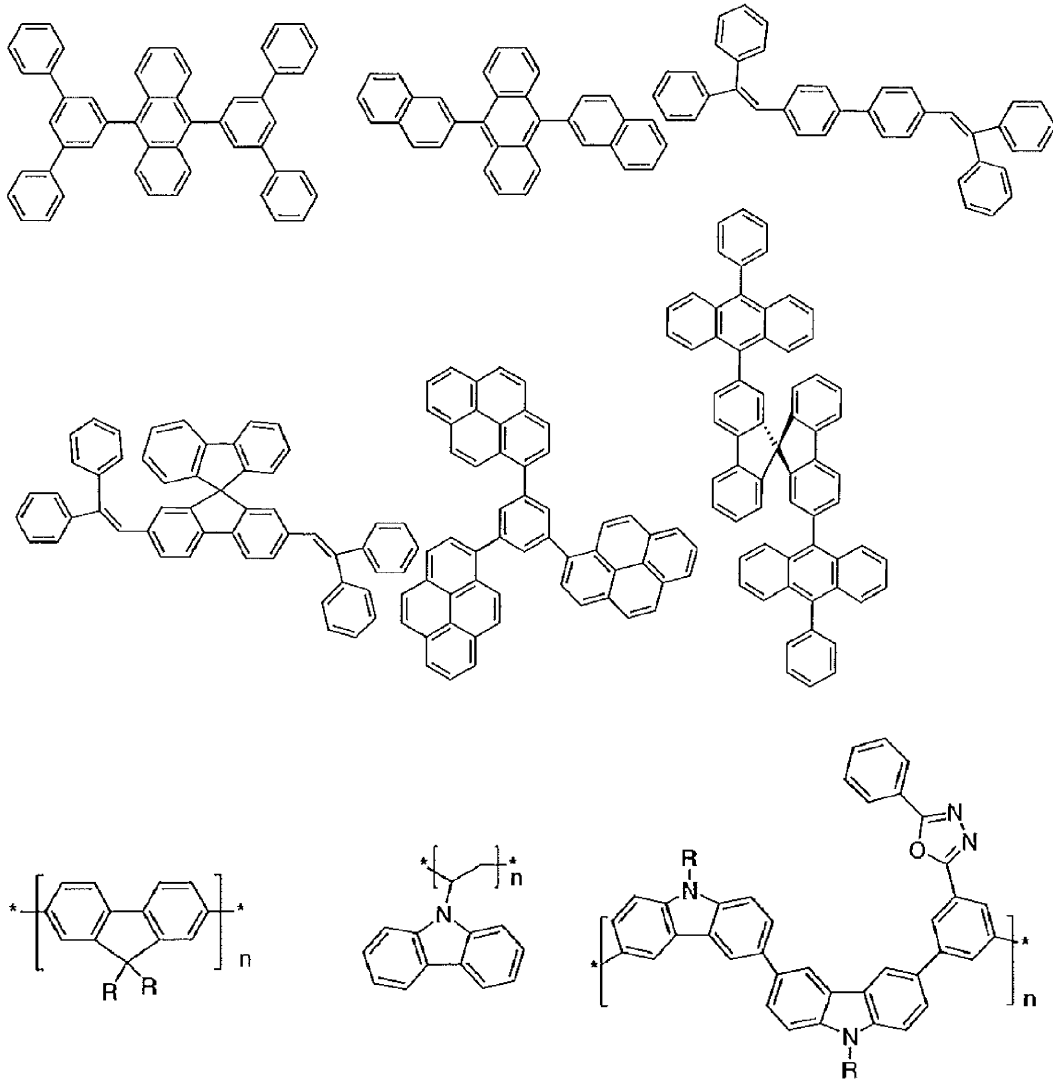
20



30

【 0 0 8 6 】

【化 3 3】



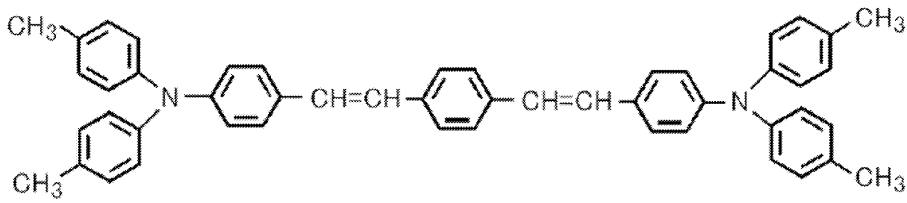
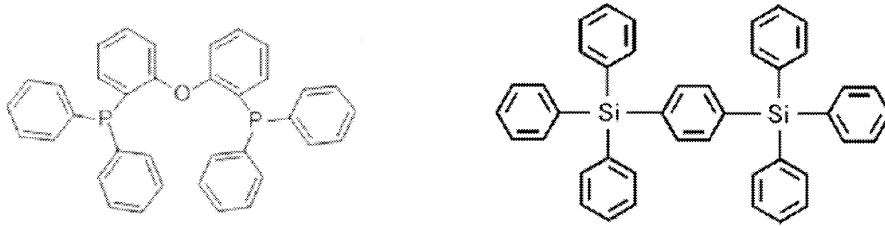
10

20

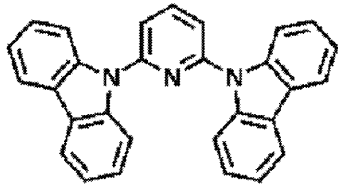
30

【 0 0 8 7 】

【化 3 4】



10



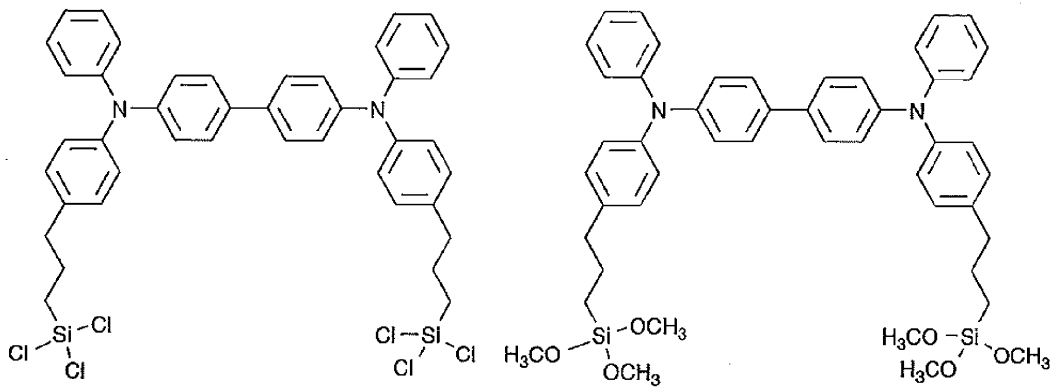
20

【 0 0 8 8 】

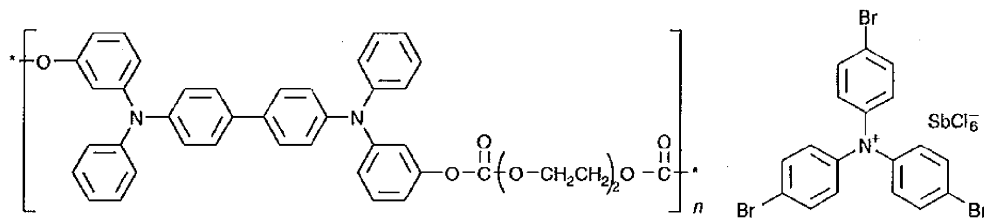
次に、正孔注入材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【 0 0 8 9 】

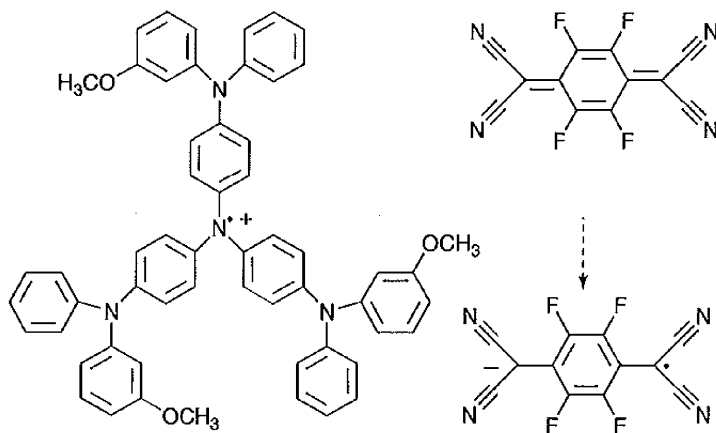
【化 3 5】



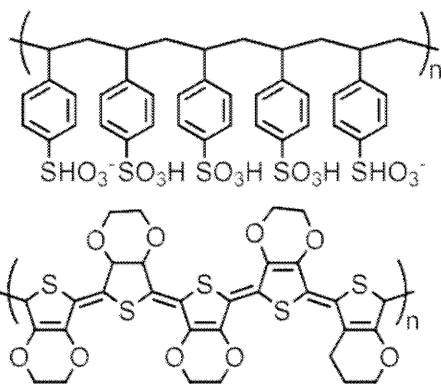
10



20



30



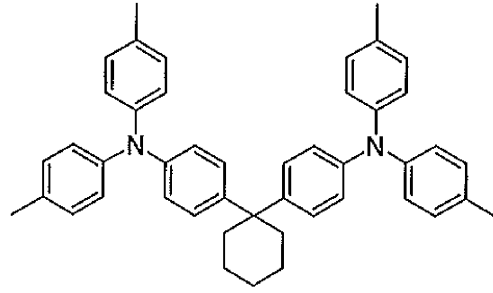
40

【0090】

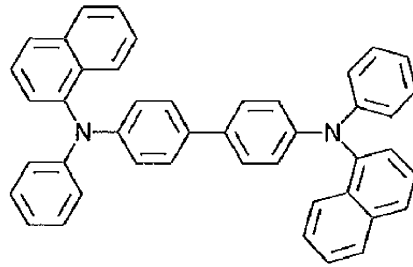
次に、正孔輸送材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【0091】

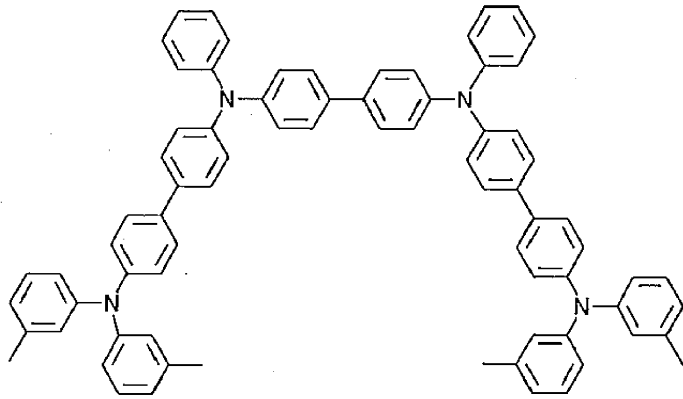
【化 3 6】



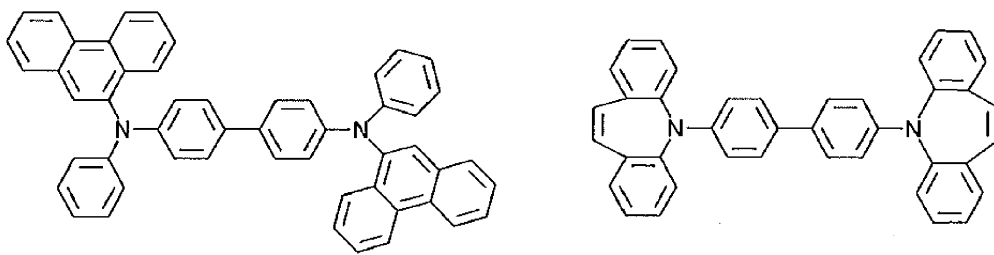
10



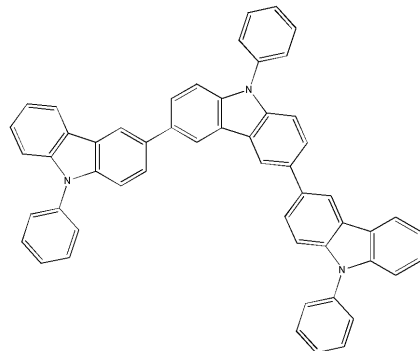
20



30



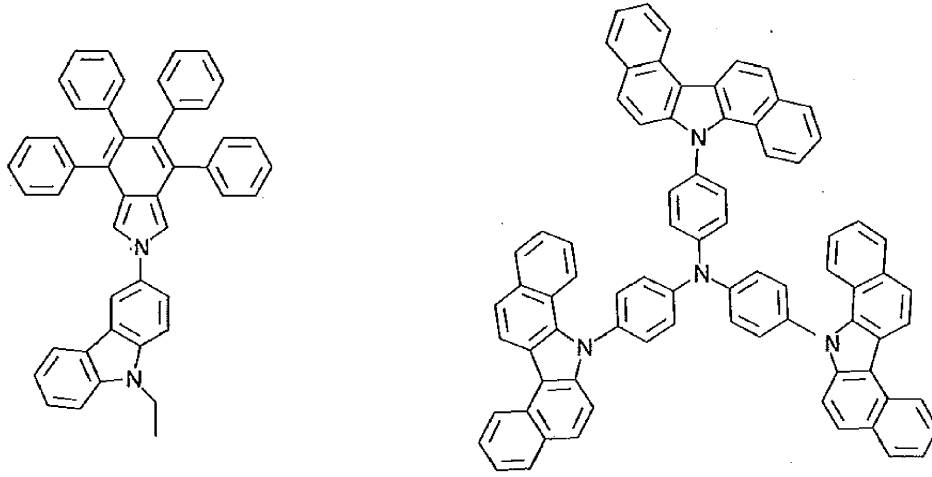
40



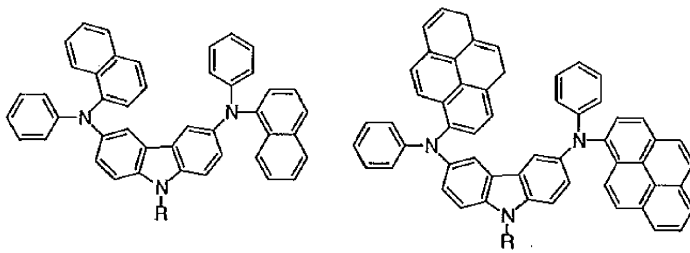
【 0 0 9 2 】

50

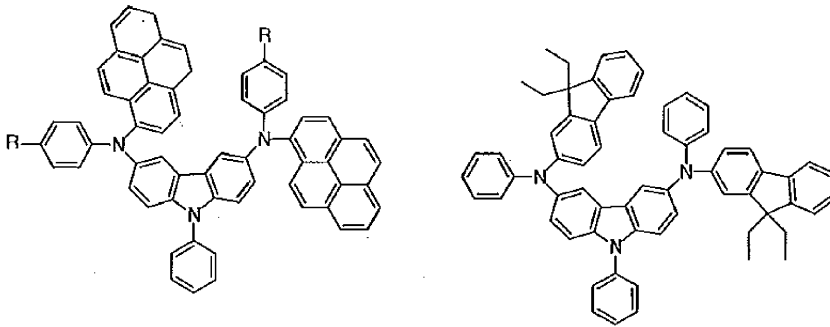
【化 3 7】



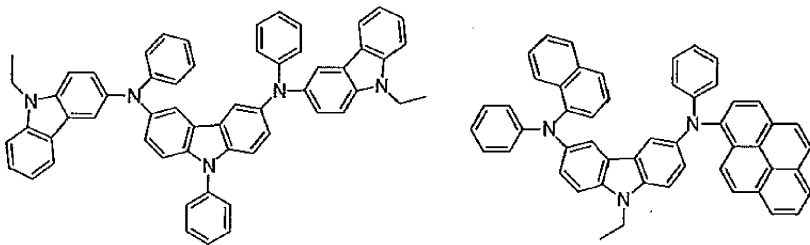
10



20



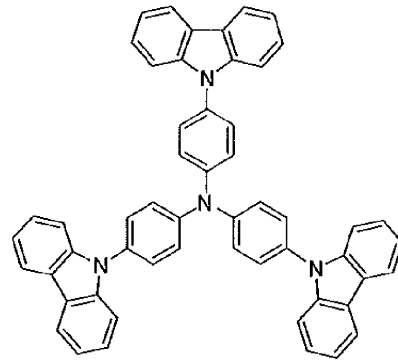
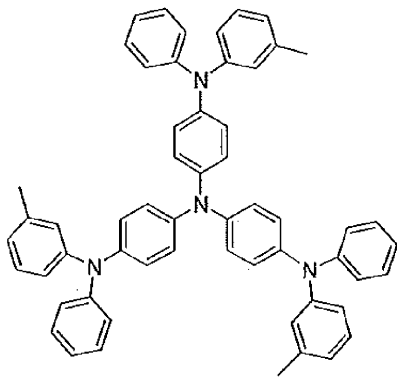
30



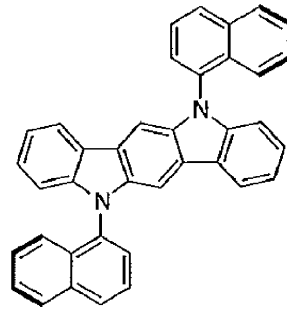
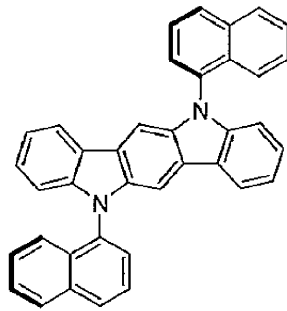
40

【 0 0 9 3 】

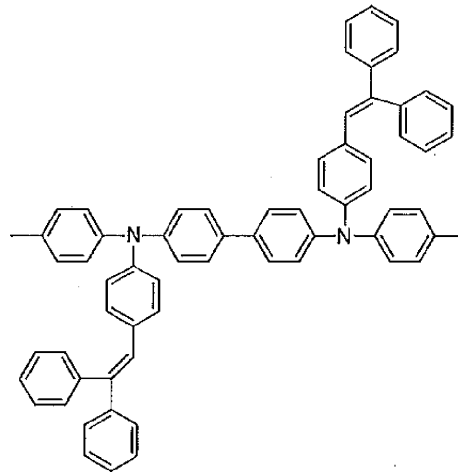
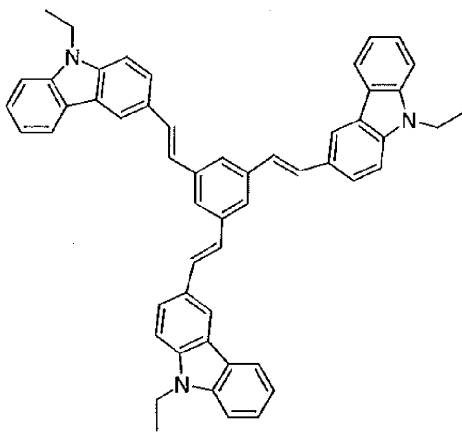
【化 3 8】



10



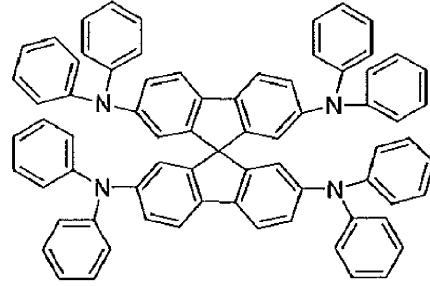
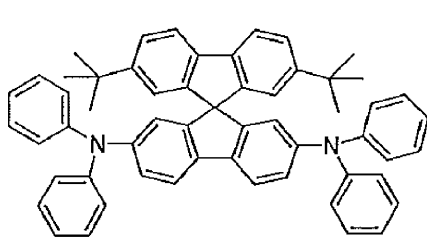
20



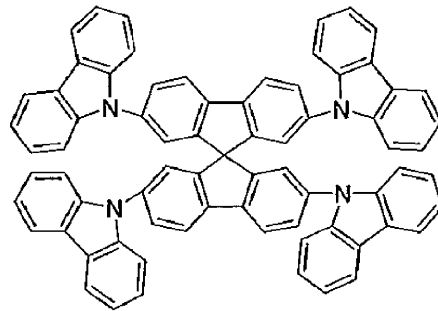
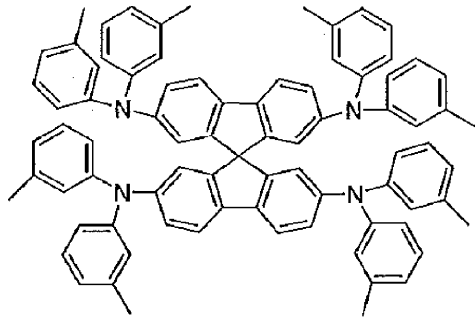
30

【 0 0 9 4 】

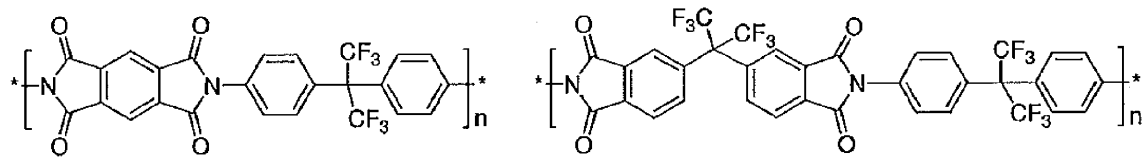
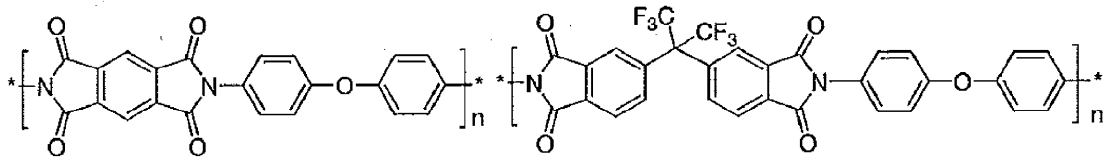
【化 3 9】



10



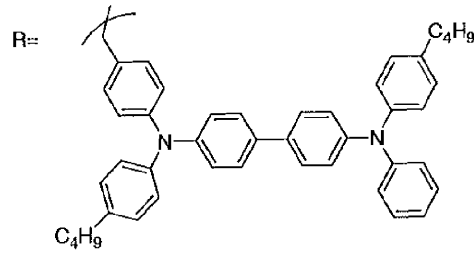
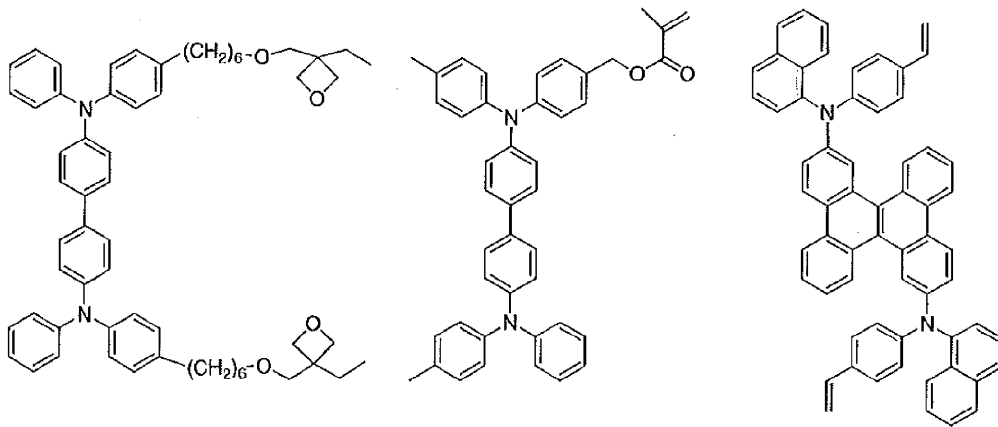
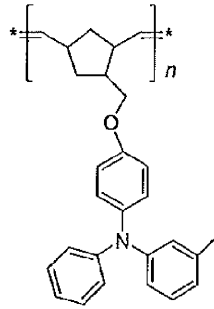
20



30

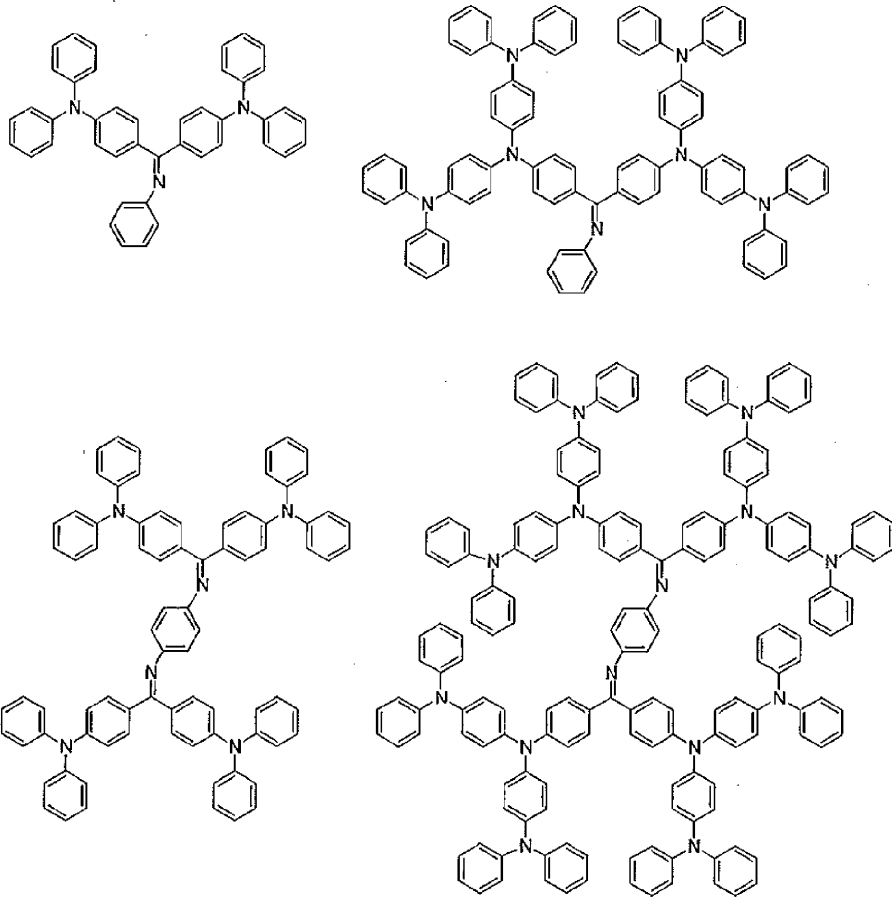
【 0 0 9 5】

【化 4 0】



【 0 0 9 6 】

【化 4 1】



10

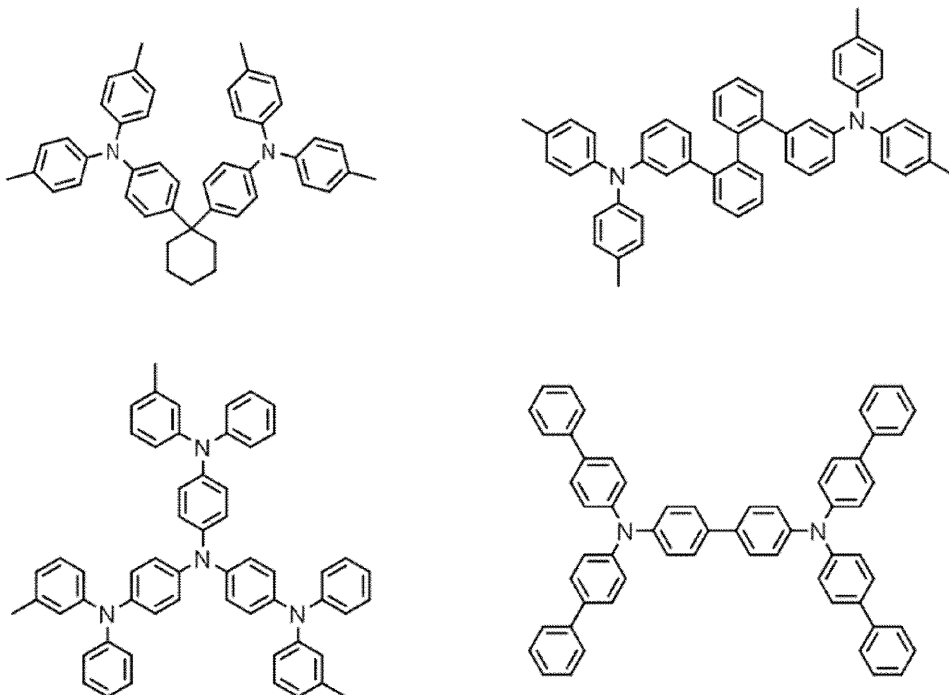
20

【0097】

次に、電子阻止材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【0098】

【化 4 2】



30

40

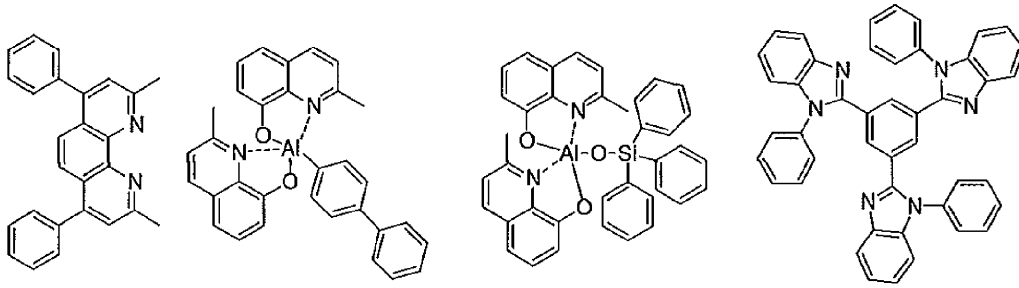
【0099】

次に、正孔阻止材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

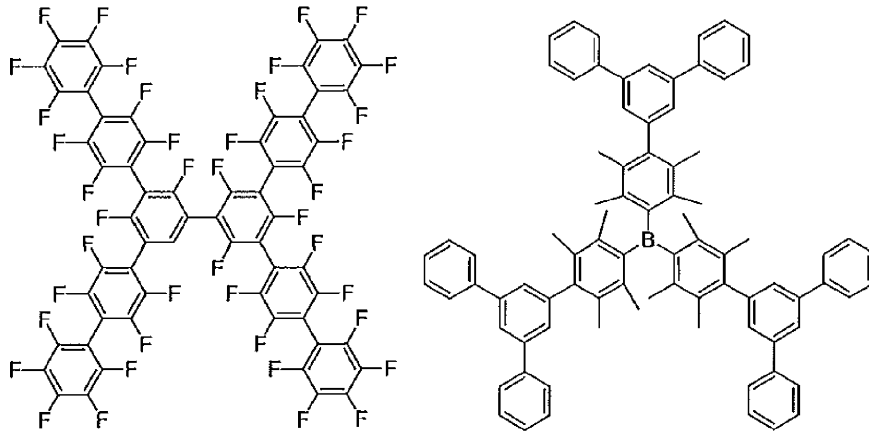
50

【 0 1 0 0 】

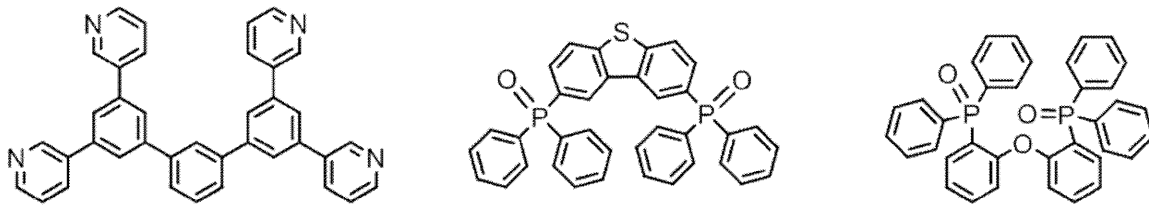
【 化 4 3 】



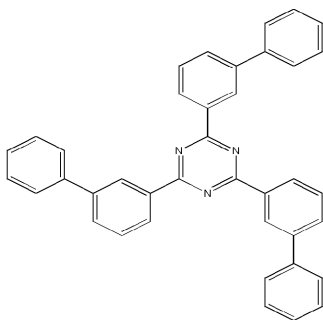
10



20



30



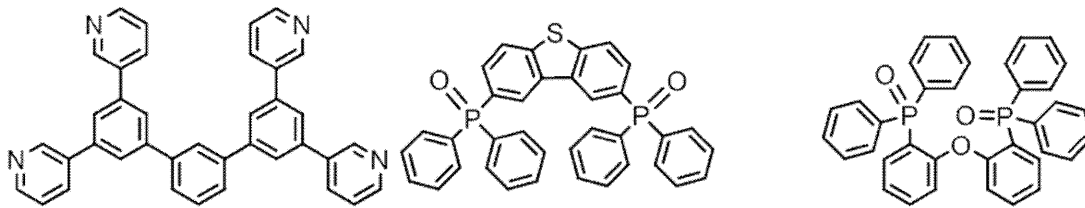
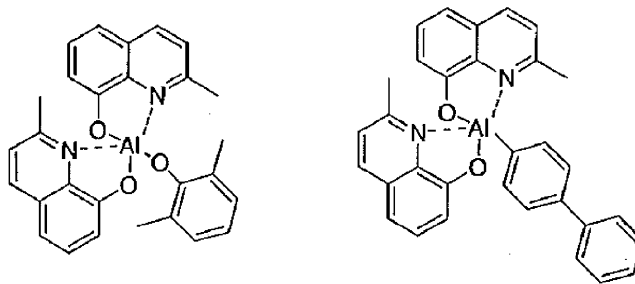
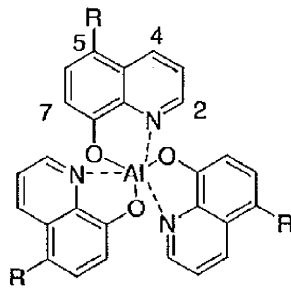
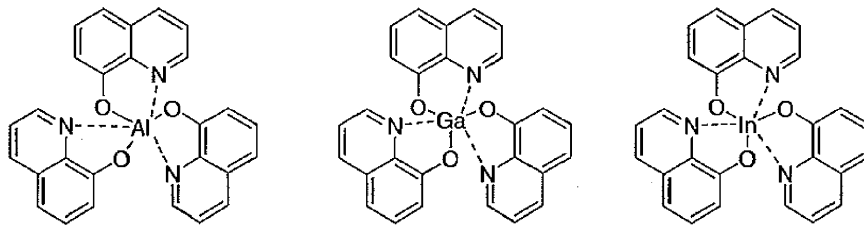
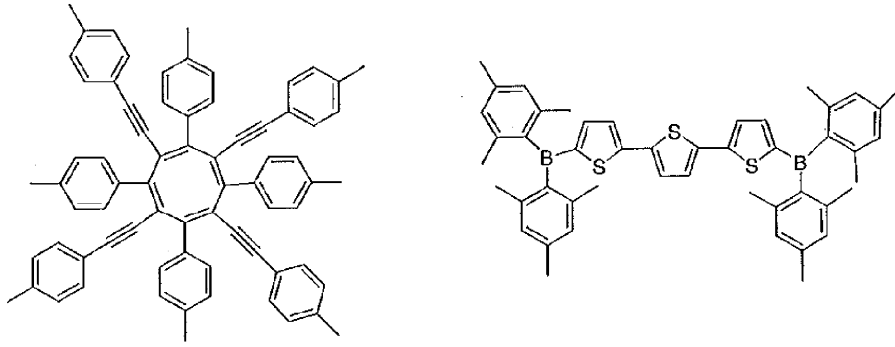
40

【 0 1 0 1 】

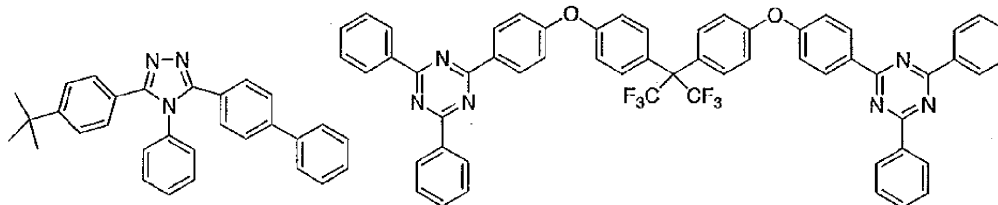
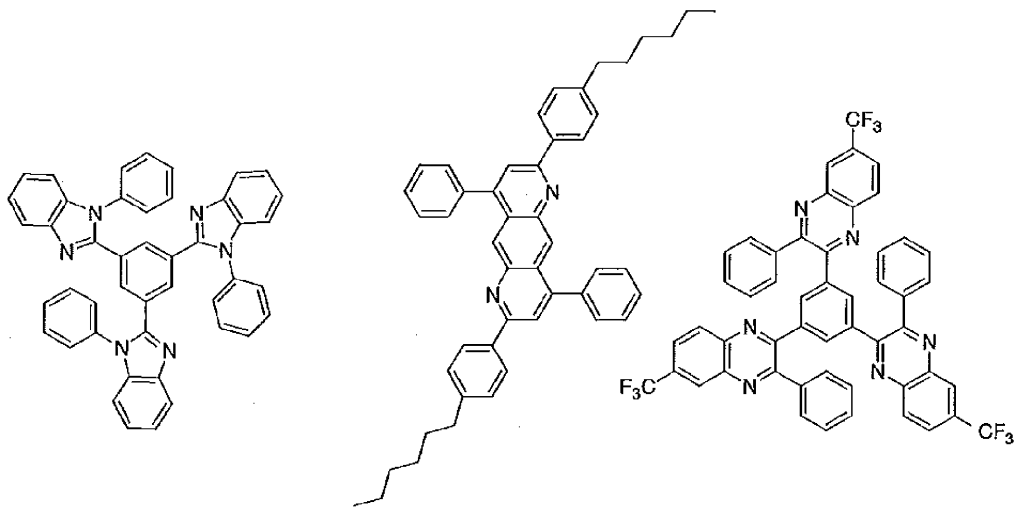
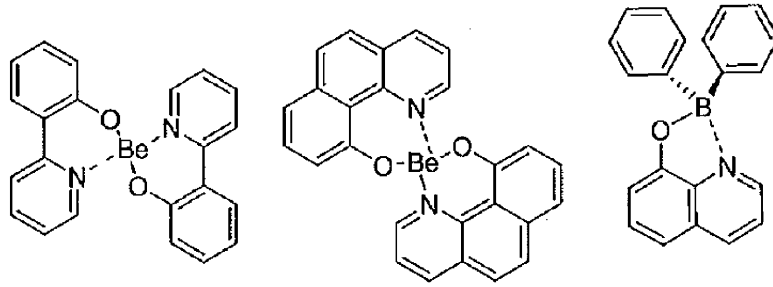
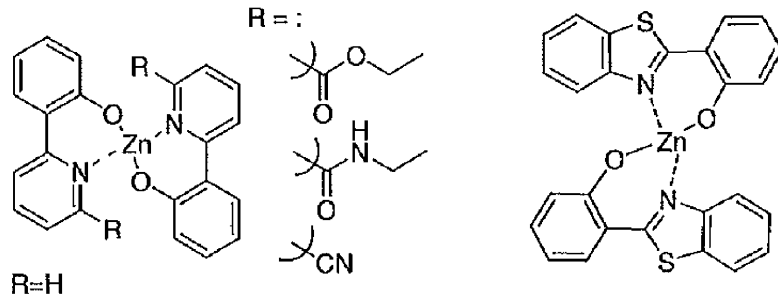
次に、電子輸送材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【 0 1 0 2 】

【化 4 4】

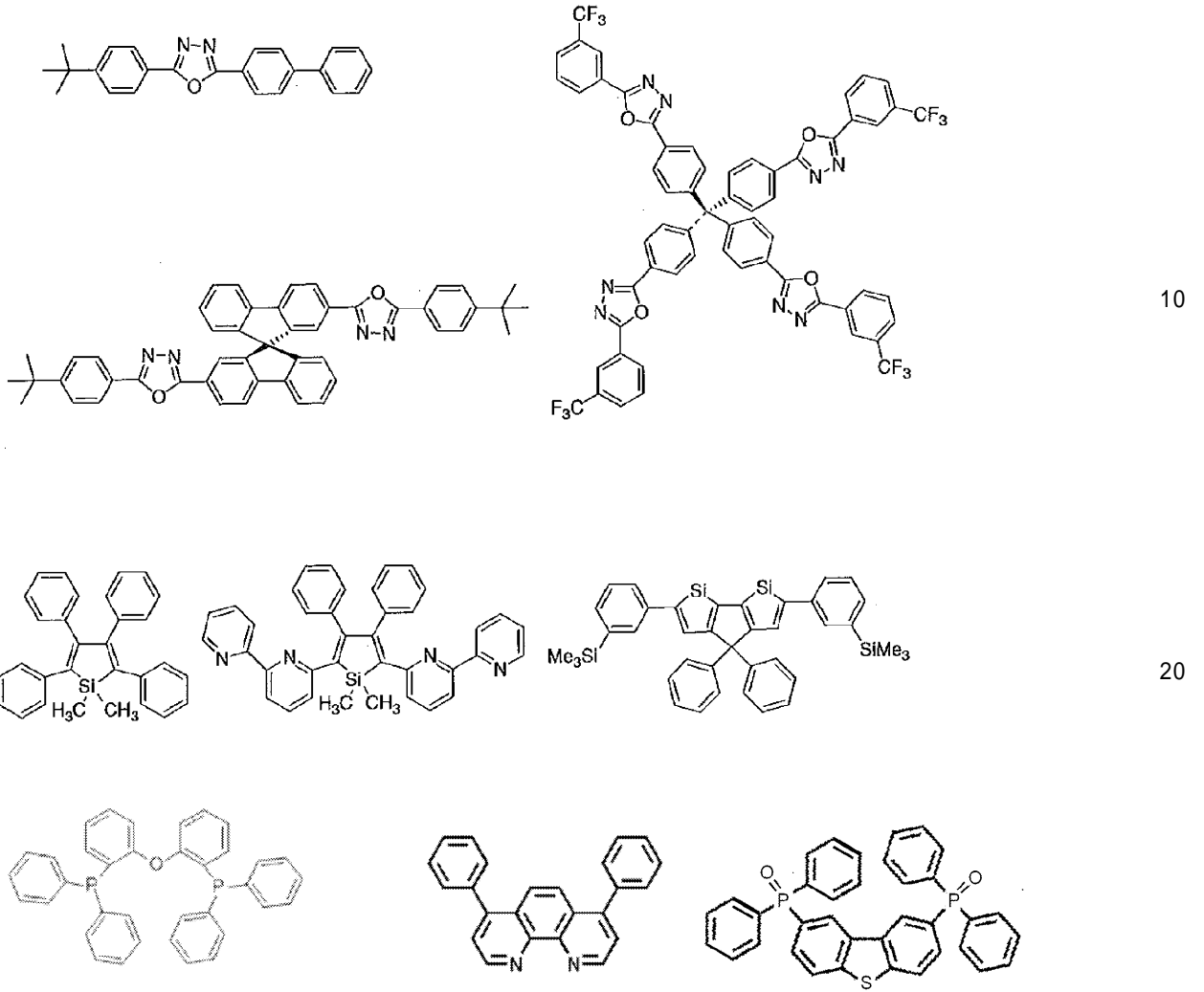


【化 4 5】



【 0 1 0 4 】

【化46】



10

20

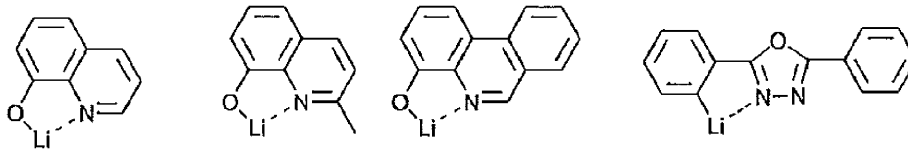
30

【0105】

次に、電子注入材料として用いることができる好ましい化合物例を挙げる。

【0106】

【化47】



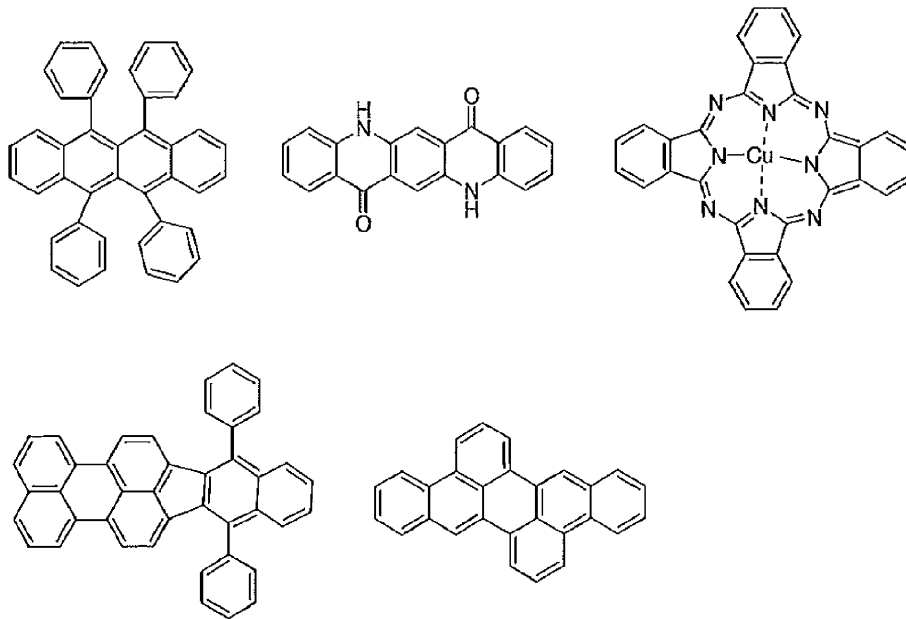
【0107】

さらに添加可能な材料として好ましい化合物例を挙げる。例えば、安定化材料として添加すること等が考えられる。

【0108】

40

【化 4 8】



10

【0109】

上述の方法により作製された有機エレクトロルミネッセンス素子は、得られた素子の陽極と陰極の間に電界を印加することにより発光する。このとき、励起一重項エネルギーによる発光であれば、そのエネルギーレベルに応じた波長の光が、蛍光発光および遅延蛍光発光として確認される。また、励起三重項エネルギーによる発光であれば、そのエネルギーレベルに応じた波長が、りん光として確認される。通常の蛍光は、遅延蛍光発光よりも蛍光寿命が短いため、発光寿命は蛍光と遅延蛍光で区別できる。

20

一方、りん光については、通常の有機化合物では、励起三重項エネルギーは不安定で熱等に変換され、寿命が短く直ちに失活するため、室温では殆ど観測できない。通常の有機化合物の励起三重項エネルギーを測定するためには、極低温の条件での発光を観測することにより測定可能である。

【0110】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、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。本発明の形成剤を利用して製造した有機エレクトロルミネッセンス素子は、通常の蒸着法で製造した場合と同等の発光性能を示す。その一方で、本発明の形成剤を利用すればマスクを準備する必要がないため、極めて簡便かつ安価に製造することができる。また、本発明によればサーマルヘッド等を用いることにより加熱態様を速やかに変更することができるため、パターンニングの態様の変更を極めて容易に行うことができるという利点もある。したがって、本発明の形成剤を利用するメリットは極めて大きい。

30

【0111】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子などの有機発光素子は、さらに様々な用途へ応用することが可能である。例えば、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いて、有機エレクトロルミネッセンス表示装置を製造することが可能であり、詳細については、時任静士、安達千波矢、村田英幸共著「有機ELディスプレイ」(オーム社)を参照することができる。また、特に本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、需要が大きい有機エレクトロルミネッセンス照明やバックライトに応用することもできる。

40

【実施例】

【0112】

以下に合成例および実施例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下に示す材料、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することがで

50

きる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。なお、発光特性の評価は、ソースメータ（ケースレー社製：2400シリーズ）、半導体パラメータ・アナライザ（アジレント・テクノロジー社製：E5273A）、光パワーメータ測定装置（ニューポート社製：1930C）、光学分光器（オーシャンオプティクス社製：USB2000）、分光放射計（トプコン社製：SR-3）を用いて行った。

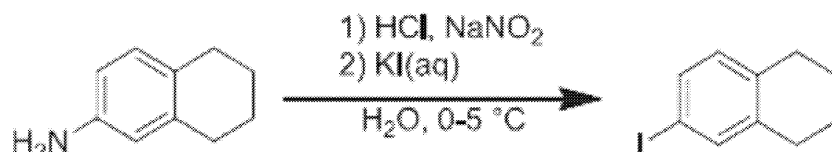
【0113】

（合成例1）

化合物1を以下の手順にしたがって合成した。

【0114】

【化49】



【0115】

5 未満の温度で攪拌中の1,2,3,4-テトラヒドロ-6-アミノナフタレン（10.0g、65.3mmol）と15%塩酸（60ml）溶液中に、NaNO₂（5.40g、78.4mmol）の水（23ml）溶液を滴下した。得られた混合溶液にヨウ化ナトリウム（13.0g、78.4mmol）の水（50ml）溶液を添加して、室温で3時間攪拌した後、窒素が発生しなくなるまで60で1時間加熱した。混合物を室温まで冷却して、ジエチルエーテルで3回抽出した。有機相を5%チオ硫酸ナトリウム溶液と食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥して減圧濃縮した。得られた油状物をヘキサンでフラッシュクロマトグラフィーを行うことにより目的物である6-ヨード-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレンを無色油状物として12.0g得た（収率71.2%）。

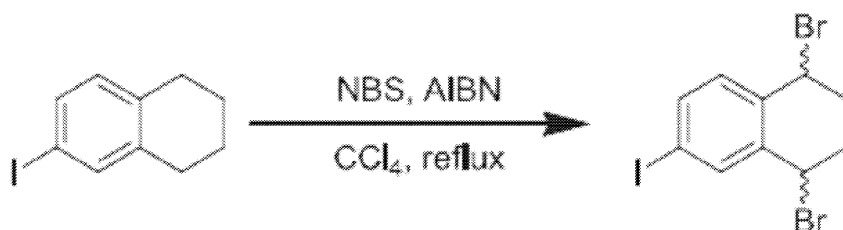
【数1】

¹H NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ): 1.73-1.81 (m, 4H), 2.70 (quin, 4H, J=4.85Hz), 6.80 (d, 1H, J=8.0Hz), 7.38 (dd, 1H, J₁=8.0Hz J₂=1.75Hz), 7.41 (s, 1H)

MS: m/z = 258 [M]⁺

【0116】

【化50】



【0117】

6-ヨード-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン（3.10g、12.0mmol）、NBS（4.70g、26.4mmol）、AIBN（59mg、0.36mmol）のCCl₄（50ml）溶液を1時間還流した。溶液を室温に冷却して、不溶物をろ過することにより除去した。ろ液を濃縮することにより、目的物である1,4-ジブromo-6-ヨード-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレンを淡黄色固体として4.99g得た（収率100%）

10

20

30

40

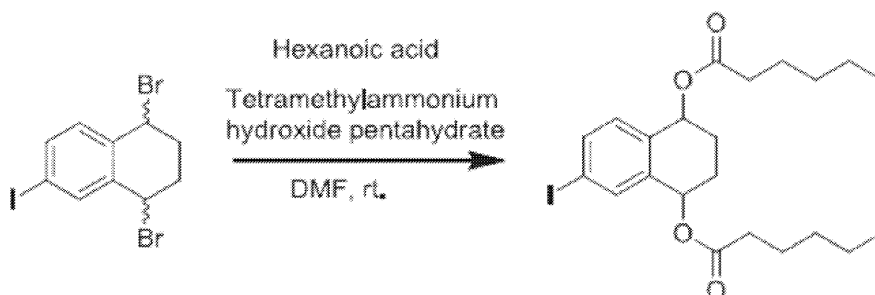
【数 2】

$^1\text{H NMR}$ (500MHz, CDCl_3 , TMS, δ): 2.31-2.41 (m, 2H), 2.70-2.79 (m, 2H), 5.65 (t, 2H, $J=2.0\text{Hz}$), 7.24-7.28 (m, 2H), 7.31-7.34 (m, 2H)

MS: $m/z = 415.92$ (100%), 413.93(52%), 417.96(48 %) $[\text{M}]^+$

【0118】

【化51】



10

【0119】

テトラメチルアンモニウムヒドロキシドペンタハイドレート (3.60 g、20.0 mmol)、ヘキサン酸 (2.51 ml、20.0 mmol) および DMF (30 ml) をフラスコ内に入れ、アルゴン置換して室温で 2.5 時間攪拌した。フラスコ中に、1,4-ジブromo-6-ヨード-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン (4.16 g、10.0 mmol) を添加して、室温で 16 時間攪拌した。得られた溶液を 100 ml の酢酸エチルで希釈して、200 ml の純水を添加することにより有機相を分離した。水相を酢酸エチル 30 ml で 4 回抽出した後、有機相を飽和重炭酸ナトリウム溶液と飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮することにより油状物を得た。トルエンから酢酸エチル/トルエン (体積比 5/95) へ溶出液を変えながらフラッシュクロマトグラフィーを行うことにより、dl 体とメソ体の混合物であるジヘキサン酸 6-ヨード-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-1,4-ジイルを無色油状物として 2.44 g 得た (収率 50.2%)。

20

【数 3】

30

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS, δ): 0.870-0.900 (m, 6H), 1.24-1.35 (m, 8H), 1.59-1.67 (m, 4H), 1.90-1.95 (m, 2H), 2.21-2.35 (m, 6H), 5.98 (d, 2H, $J=3.5\text{Hz}$), 7.06 (d, 2H, $J=8.0\text{Hz}$), 7.63-7.66 (m, 2H)

$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , TMS, δ): 173.33, 173.26, 138.33, 137.82, 137.45, 134.93, 131.26, 94.31, 68.18, 67.90, 34.58, 31.25, 24.72, 24.70, 24.57, 22.31, 22.27, 13.94, 13.89

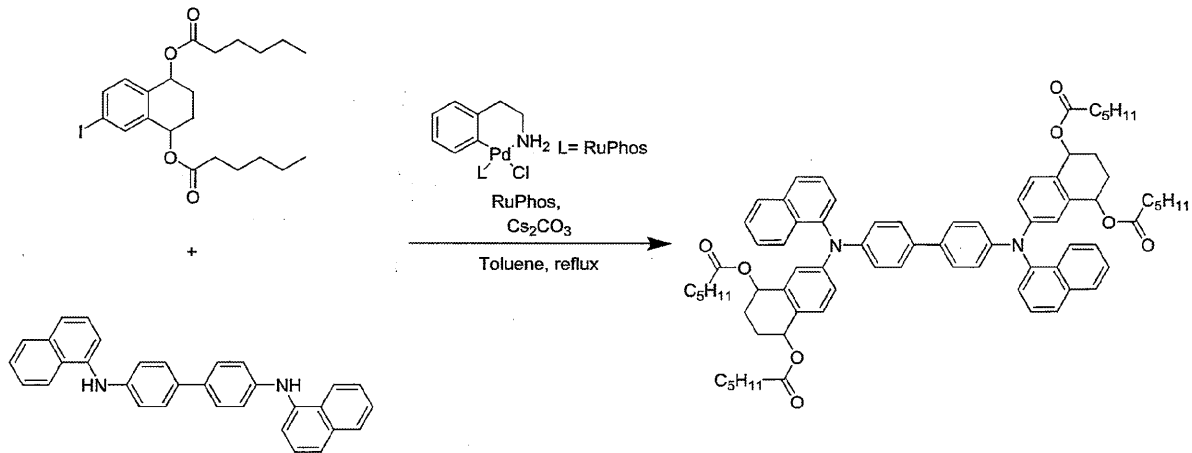
Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{IO}_4$: C, 54.33; H, 6.42%; Found C, 54.48; H, 6.49%.

MS $m/z = 486.23$ $[\text{M}]^+$

40

【0120】

【化52】



10

【0121】

ジヘキサン酸 6 - ヨード - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 1, 4 - ジイル (5.84 g、12 mmol)、 $N^4, N^{4'}$ - ジ - ナフタレン - 1 - イル - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン (2.21 g、5.00 mmol)、 Cs_2CO_3 (3.90 g、12.0 mmol)、2 - ジシクロヘキシルホスフィノ - 2', 6' - ジイソプロポキシピフェニル (1 mol %、56.0 mg)、クロロ - (2 - ジシクロヘキシルホスフィノ - 2', 6' - ジイソプロピル - 1, 1' - ビフェニル) [2 - (2 - アミノエチル) フェニル] パラジウム (II) - メチル - *t* - ブチルエーテル付加物 (1 mol %、98.0 mg) を乾燥フラスコに入れ、脱気してアルゴン置換した後に乾燥トルエンを添加した。混合溶液をジアミンが完全に消費されるまで還流した後、室温まで冷却して水中に注ぎ、トルエンで2回抽出した。有機相をセライトでろ過し、ろ液を水と食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒除去後に得られた粗生成物をGPCで精製した後にTHF/メタノールで再結晶することにより、目的物である化合物1を黄色固体として1.50 g得た (収率26.0%)。

20

【数4】

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, TMS, δ): 0.802-0.894 (m, 12H), 1.15-1.32 (m, 12H), 1.42-1.48 (m, 4H), 1.58-1.65 (m, 4H), 1.87-1.91 (m, 4H), 2.03-2.23 (m, 8H), 2.25-2.35 (m, 4H), 5.72-5.97 (m, 2H), 6.87 (d, 2H, $J=2.5$ Hz), 6.96 (d, 2H, $J_1=9.0$ Hz, $J_2=2.5$ Hz), 7.06 (d, 4H, $J=8.5$ Hz), 7.12 (d, 2H, $J=9.0$ Hz), 7.32-7.37 (m, 8H), 7.46 (q, 4H, $J=7.5$ Hz), 7.79 (d, 2H, $J=8.0$ Hz), 7.88 (d, 2H, $J=9.0$ Hz)

30

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$, TMS, δ): 173.61, 173.55, 173.37, 173.18, 148.49, 148.36, 146.65, 142.85, 136.79, 136.13, 135.32, 134.45, 134.37, 131.21, 131.17, 130.42, 129.73, 128.48, 128.14, 127.89, 127.34, 127.25, 127.22, 126.94, 126.56, 126.53, 126.33, 126.19, 124.09, 122.42, 122.37, 121.50, 121.20, 121.03, 119.74, 69.72, 69.08, 68.94, 68.73, 34.71, 34.52, 31.31, 31.27, 31.21, 25.98, 25.21, 24.87, 24.77, 24.67, 24.60, 24.56, 22.29, 22.21, 22.16, 13.91

40

Anal. Calcd for $C_{76}H_{84}N_2O_8$: C, 79.14; H, 7.34; N, 2.43%. Found: C, 78.85, H, 7.34, N, 2.45%.

MS (MALDI-TOF): m/z : 1152 [M] $^+$, 920 [$M-2C_5H_{11}COOH$] $^+$, 688 [$M-4C_5H_{11}COOH$] $^+$

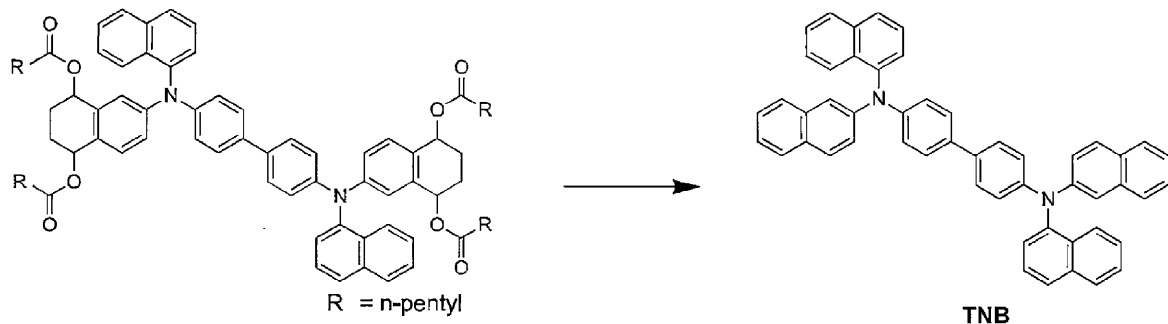
【0122】

合成した化合物1を窒素雰囲気下で5 / 分の速度で昇温したときの質量変化を測定した結果を図3に示す。また、ヘキサン酸に溶解してスピンコートした後のIRスペクトル

50

と、180 または235 で5～60分加熱した後のIRスペクトルを図4に示す。化合物1は180 以上に加熱することにより有機半導体材料であるTNBへ変換し始め、十分に加熱することによりTNBへ完全に変換することが確認された。

【化53】



10

【0123】

(実施例1)

ITO電極を備えたガラス基板上にPEDOT/PSS(ポリ-3,4-エチレンジオキシチオフェンのポリスチレンスルホネートディスパージョン)を塗布し、ホットプレート上で焼成して35nm厚の層を形成した。続けて本発明の形成剤である化合物1のクロロホルム溶液(1重量%)をスピコートして乾燥させることにより、20nm厚の前駆体膜を得た。この膜に対して、加熱部分の幅が125μmのサーマルヘッド(解像度200dpi、加熱部温度230)を5秒間接触させた。この操作を200μmの間隔をおいて5回繰り返した。その後、基板を2-プロパノール溶液に10秒間浸し、基板を引き上げた。200 のホットプレート上で7分間加熱し、基板を乾燥させた。作製したサンプルを前駆体膜の上面から光学顕微鏡で観察した結果を図5に示す。サーマルヘッドで加熱した領域に幅が約150μmのラインと幅が約175μmのスペースが形成されており、それ以外の領域は2-プロパノール溶液で洗い流されていることが確認された。また、作製したサンプルをUVランプ(365nm)を照射して励起したところ、TNBに基づくスカイブルーの発光が見られた(図6)。

20

【0124】

(実施例2)

実施例1において、化合物1のクロロホルム溶液を化合物1およびBSB-OMe(1,4-ジメトキシ-2,5-ビス((N,N'-ジ(p-トリル)アミノ)スチリル)ベンゼン(溶質濃度1重量%、化合物1に対してBSB-OMeを3重量%)のクロロホルム溶液に変更し、サーマルヘッドによる加熱部分の幅を155μmにし、間隔を425μmに変更した以外は同様にして加熱及び洗浄を行った。

30

作製したサンプルを光学顕微鏡で観察した結果を図7に示す。サーマルヘッドで加熱した領域に幅が約180μmのラインと幅が約400μmのスペースが形成されており、それ以外の領域は2-プロパノール溶液で洗い流されていることが確認された。また、作製したサンプルをUVランプ(365nm)を照射して励起したところ、BSB-OMeに基づく緑色の発光が見られた(図8)。フォトルミネッセンス量子収率は70.6%であった。

40

【0125】

(実施例3)

実施例1で作製したサンプルのパターン上にTPBiを10nm蒸着し、Alq₃を30nm蒸着した。さらに、陰極としてLiFを0.5nm蒸着し、MgAgを100nm蒸着し、Agを10nm蒸着した。作製した有機エレクトロルミネッセンス素子に電圧をかけたところ、4V付近からTNBに基づくスカイブルーのEL発光が観測された(図9)。作製した有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧-電流密度特性を図10に示し、電流密度-発光強度特性を図11に示し、電流密度-外部量子効率特性を図12に示す。

50

【 0 1 2 6 】

(実施例 4)

実施例 2 で作製したサンプルのパターン上に、実施例 3 と同じ手順にしたがって T P B i、A l q₃、L i F、M g A g 及び A g を形成して、有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。作製した有機エレクトロルミネッセンス素子に電圧をかけたところ、4 V 付近から B S B - O M e に基づく緑色の E L 発光が観測された (図 1 3)。作製した有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルを図 1 4 に示し、電圧 - 電流密度特性を図 1 5 に示し、電流密度 - 発光強度特性を図 1 6 に示し、電流密度 - 外部量子効率特性を図 1 7 に示す。

【 0 1 2 7 】

(実施例 5)

I T O 電極を備えたガラス基板上に M o O₃ を 1 n m 蒸着し、化合物 1 のクロロホルム溶液 (1 重量 %) をスピコートした。実施例 3 と同じ手順にしたがってパターンングした後、パターン上に A l q₃ を 6 5 n m 蒸着し、M g A g を 1 5 0 n m 蒸着し、A g を 2 0 n m 蒸着した。作製した有機エレクトロルミネッセンス素子に電圧をかけたところ、4 V 付近から T N B に基づくスカイブルーの E L 発光が観測された

【 0 1 2 8 】

(参考例 1)

実施例 5 と同じ層構成を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を真空蒸着法にて作製した。すなわち、化合物 1 のクロロホルム溶液 (1 重量 %) をスピコートするかわりに、真空蒸着法により厚さ 6 0 n m の T N B 層を形成した。

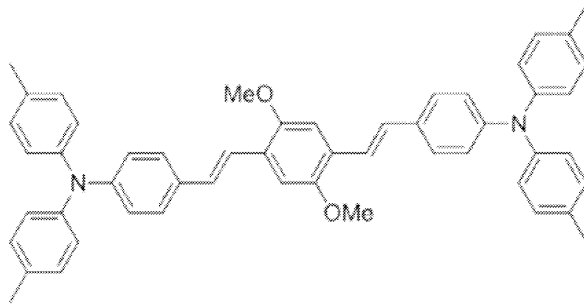
実施例 5 (熱変換法) と参考例 1 (真空蒸着法) の各有機エレクトロルミネッセンス素子の電圧 - 電流密度 - 発光強度特性を図 1 8 に示し、電流密度 - 外部量子効率特性を図 1 9 に示す。本発明の形成剤を用いて作製した有機エレクトロルミネッセンス素子は、真空蒸着法で作製した有機エレクトロルミネッセンス素子とほぼ同じ性能を示すことが確認された。

【 0 1 2 9 】

10

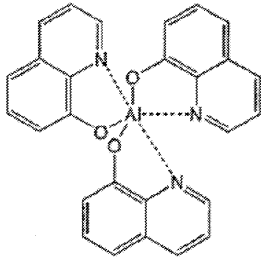
20

【化 5 4】

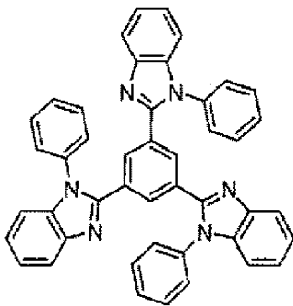


BSB-OMe

10

Alq₃

20



TPBi

30

(実施例 6)

厚み 0.8 mm のガラス基板の上に厚み 150 μm のITO 電極を形成した支持体を用意した。その ITO 電極上に、化合物 1 (溶液中の濃度: 0.5 重量%) と蛍光色素 BSB-OMe (化合物 1 に対して 1.0 重量%) のクロロホルム溶液をスピコートして乾燥させることにより、50 nm 厚の有機層を形成した。

こうして得られた積層体をホットプレート上に設置した。このとき、ガラス基板側がホットプレートと接触するようにし、有機層が上を向くように設置した。ホットプレートの温度を 120 °C に調整し、ガラス基板側から積層体を加温した。積層体が十分に加温された後に、積層体の有機層側から CO₂ レーザー (株式会社日本レーザー製) をパターン状に 10 秒間照射した。使用した CO₂ レーザーは、波長 9.3 ~ 10.7 μm の CW 発振レーザーであり、本実施例で用いた化合物 1 はこの波長領域に吸収がない。シリンドリカルレンズでビームは約 500 μm の線状に加工してあり、出力は 5 W になるように調整した。レーザー照射後に、積層体をホットプレートから取り出し、室温 (25 °C) まで放冷した。得られた積層体を有機層の上面から紫外線照射して観察した顕微鏡写真を図 20 (a) に示す。

40

その後、積層体を 2-プロパノール溶液に 10 秒間浸し、積層体を引き上げた。200 °C のホットプレート上で 7 分間加熱し、基板を乾燥させた。作製したサンプルを有機層の上面から光学顕微鏡で観察した結果を図 20 (b) に示す。図 20 (a) および図 20 (

50

b) から明らかなように、 $12\ \mu\text{m}$ のラインが形成されていることが確認された。

【0130】

(実施例7)

実施例6におけるレーザー照射を、シャッターによるレーザーのオン・オフの切り替えとステップモータ上にホットプレートを設置してステージ移動を繰り返しながら行うように変更し、その他は実施例6と同じ手順にしたがってパターン化を行った。2-プロパノール溶液でリンスした後の状態を光学顕微鏡で観察した結果を図21に示す。線幅 $20\ \mu\text{m}$ のラインが約 $85\ \mu\text{m}$ のピッチで繰り返し形成されていることが確認された。これは $1200\ \text{dpi}$ 相当の解像度に相当し、本発明の製造方法が高精細なラインパターンの形成に有効であることが実証された。

10

【0131】

(実施例8)

厚み $0.8\ \text{mm}$ のガラス基板上に形成するITO電極の厚みと形成法を変えて、4種類の支持体を製造した。すなわち、成膜温度を 20 から 200 に設定し、膜厚を $10\ \text{nm}$ から $1\ \mu\text{m}$ に設定することにより、成膜温度と膜厚の組み合わせで4種類の支持体を製造した。成膜温度 20 で厚み $10\ \text{nm}$ に形成したITO電極の表面粗さ(Ra)は $1.12\ \text{nm}$ 、成膜温度 200 で厚み $10\ \text{nm}$ に形成したITO電極の表面粗さは $0.337\ \text{nm}$ 、成膜温度 20 で厚み $1\ \mu\text{m}$ に形成したITO電極の表面粗さは $2.25\ \text{nm}$ 、成膜温度 200 で厚み $1\ \mu\text{m}$ に形成したITO電極の表面粗さは $9.85\ \text{nm}$ であった。

これら4種類の各支持体上に、実施例6と同じ方法により有機層を形成し、得られた積層体をホットプレート上で加温しながらパターン状にレーザー照射して、2-プロパノール溶液でリンスした。その結果、4種類のいずれの支持体を用いた場合であっても、レーザー照射時間を調整することにより、リンス前後のいずれにおいてもラインが形成されることが確認された。例えば、成膜温度 20 でITO電極の厚みを $10\ \text{nm}$ にした支持体を用いた積層体に対して、レーザー照射時間1秒にして得たサンプルのリンス前の電子顕微鏡写真を図22(a)に示し、リンス後の電子顕微鏡写真を図22(b)に示す。また、成膜温度 200 でITO電極の厚みを $1\ \mu\text{m}$ にした支持体を用いた積層体に対して、レーザー照射時間20秒にして得たサンプルのリンス前の電子顕微鏡写真を図23(a)に示し、リンス後の電子顕微鏡写真を図23(b)に示す。いずれも明確なパターンが確認できている。

20

30

【0132】

(実施例9)

基板上に形成した有機層の厚みを約 $90\ \text{nm}$ に変更し、その他は実施例6と同じ手順にしたがってパターン化を行った。2-プロパノール溶液によるリンス前後の各積層体について、有機層側の表面の凹凸を触針法で計測した。図24(a)にリンス前の積層体の表面プロファイルを示し、図24(b)にリンス後の積層体の表面プロファイルを示す。図24から明らかなように、レーザー照射によって照射部に突起が形成され、その突起の高さはリンス前で約 $400\ \text{nm}$ 、リンス後で約 $500\ \text{nm}$ であることが確認された。

有機層の厚みを約 $50\ \text{nm}$ に変更して実施した場合も、パターンの隆起が認められた。

【0133】

40

(実施例10)

実施例9で用いた基板表面のITO電極の上に、部分的にPVK[ポリ(N-ビニルカルバゾール)]を形成した。部分的にPVKを形成した基板表面に実施例4と同様にして有機層を形成し、リンスすることにより積層体を得た。図25(a)は、PVKを形成した領域とITOが露出している領域にまたがって形成した有機層のパターニング結果を示す電子顕微鏡写真である。図25(b)および図25(c)は左側のPVKを形成した領域上に設けた有機層のパターニング結果を示す拡大電子顕微鏡写真であり、図25(b)はリンス前、図25(c)はリンス後を示す。PVKを形成した領域上では、レーザー照射部の有機層の厚みが約40%減少した。この厚み減少分は、前駆体化合物から脱離した脱離基分に相当する。一方、ITO上では実施例9と同様に有機層の厚みが増加した。

50

【 0 1 3 4 】

(実施例 1 1)

厚み 0.8 mm のガラス基板上に厚み 150 μm のITO電極を形成した支持体を用意した。そのITO電極上に、スピンコート法によりPEDOT:PSS [ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン):ポリ(スチレンスルフォネート)]を成膜して110で熱処理し、厚み25 nmの正孔輸送層を形成した。正孔輸送層の上に、化合物1(溶液中の濃度:1重量%)と蛍光色素BSB-OMe(化合物1に対して1.0重量%)のクロロホルム溶液をスピンコートして乾燥させることにより、20 nm厚の有機層を形成した。

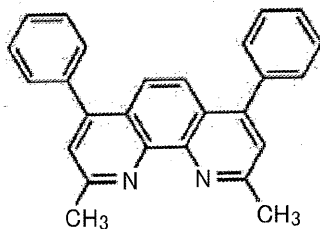
得られた積層体に対して、実施例7と同じ方法にしたがって85 μmピッチでCO₂レーザーによるパターニングを行った。パターニング後の積層体に対して蛍光顕微鏡観察を行ったところ、図26に示すようにレーザー非照射領域が強く発光することが確認された。これはレーザー照射領域の前駆体化合物の大半がアブレーションにより失われたためであると考えられる。

積層体に対して2-プロパノール溶液によるリンスを行うことなく、そのままホットプレート上にて230で10分間のアニール処理を行った。このようにしてパターニングした有機層の上に、さらに蒸着法により厚み100 nmのBCPを形成し、さらにLiFとAlを逐次形成して有機エレクトロルミネッセンス素子を製造した。

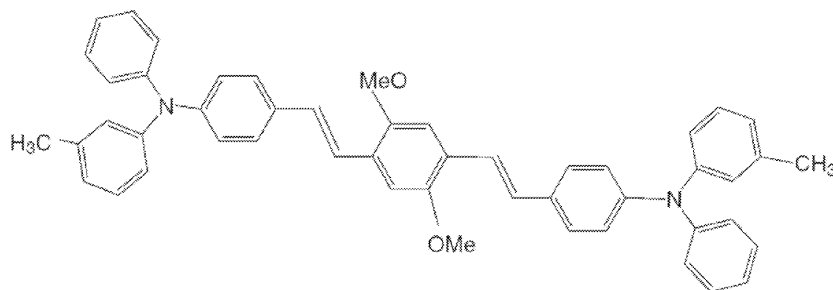
製造した有機エレクトロルミネッセンス素子を発光させた顕微鏡写真を図27に示す。レーザー照射部に相当する発光線幅が約20 μmのラインが約85 μmのピッチで繰り返し形成されていることが確認された。これは1200 dpiの解像度に相当し、本発明の製造方法によって高精細なパターニングが実現できることを示している。このような発光が実現できたのは、レーザーアブレーション時に昇華せずに残存した前駆体化合物に由来する薄膜領域(レーザー照射領域)にその周囲の厚膜領域(レーザー未照射領域)よりも優先的に電荷注入したためであると考えられる。

【 0 1 3 5 】

【 化 5 5 】



BCP



BSB-OMe

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 3 6 】

本発明の形成剤を用いれば、マスクやバンクを用いることなく、高精細にパターン化した有機半導体化合物含有層を簡便かつ安価に製造することができる。また本発明の形成剤

を用いれば、蒸着法で製造したときと同等の発光性能を示す有機エレクトロルミネッセンス素子などの有機発光素子を簡便かつ安価に製造することができる。このため、本発明は産業上の利用可能性が高い。

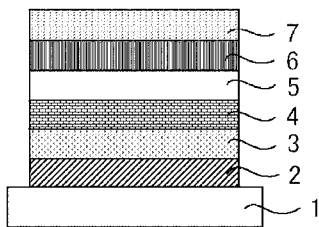
【符号の説明】

【0137】

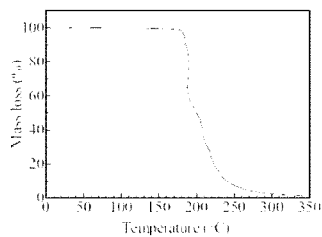
- H 熱エネルギー
- R 赤色発光体である有機半導体発光材料
- G 緑色発光体である有機半導体発光材料
- B 青色発光体である有機半導体発光材料
- R_{PRE} 赤色発光体である有機半導体発光材料に変換する前駆体化合物
- G_{PRE} 緑色発光体である有機半導体発光材料に変換する前駆体化合物
- B_{PRE} 青色発光体である有機半導体発光材料に変換する前駆体化合物
- 1 基板
- 2 陽極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 電子輸送層
- 7 陰極

10

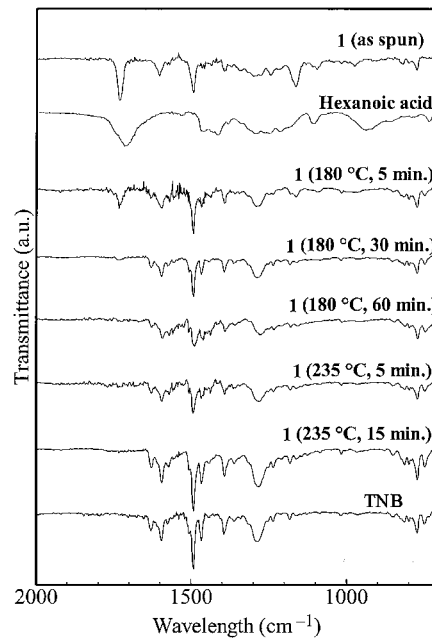
【図2】



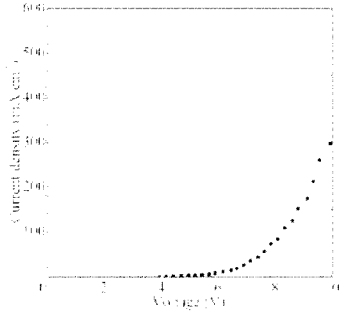
【図3】



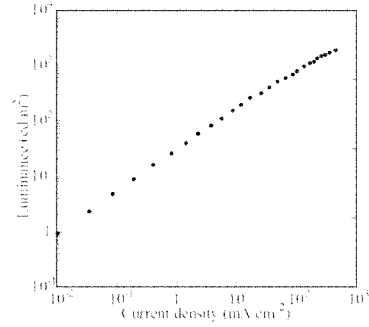
【図4】



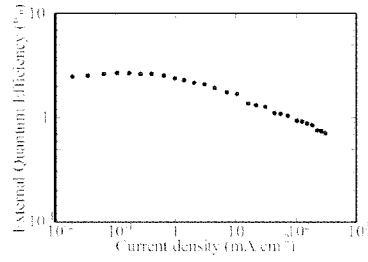
【 図 1 0 】



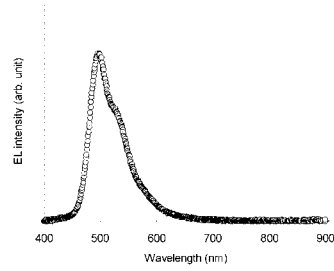
【 図 1 1 】



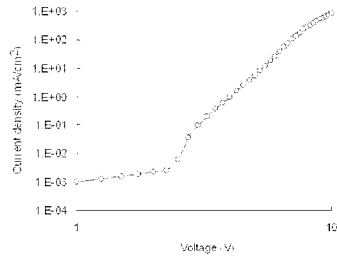
【 図 1 2 】



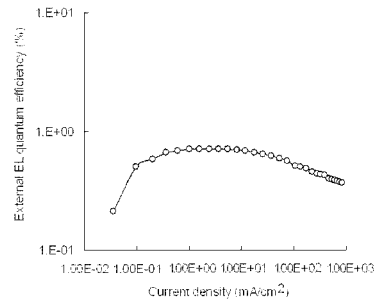
【 図 1 4 】



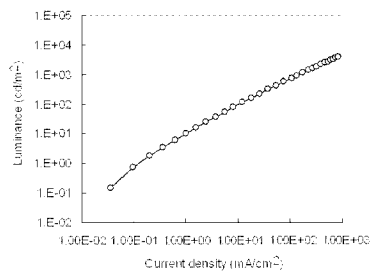
【 図 1 5 】



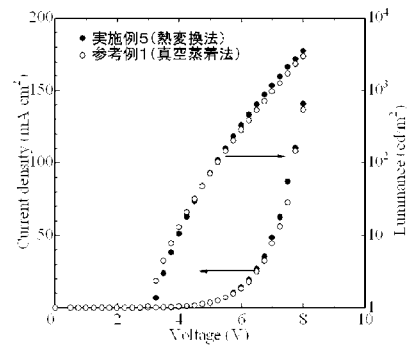
【 図 1 7 】



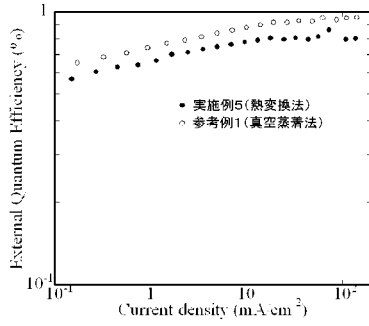
【 図 1 6 】



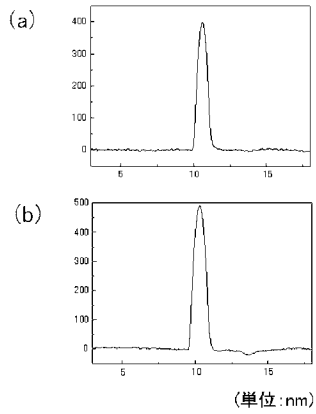
【 図 1 8 】



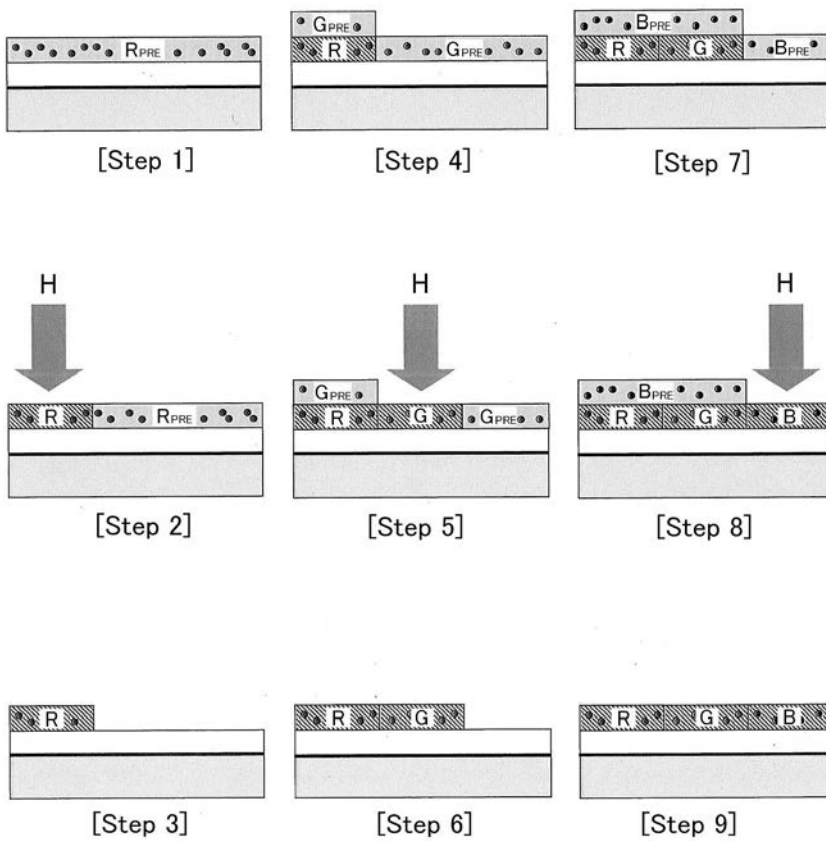
【 図 1 9 】



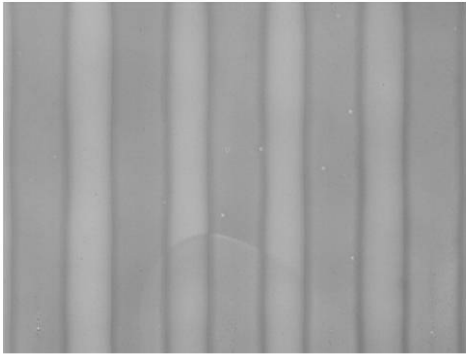
【 図 2 4 】



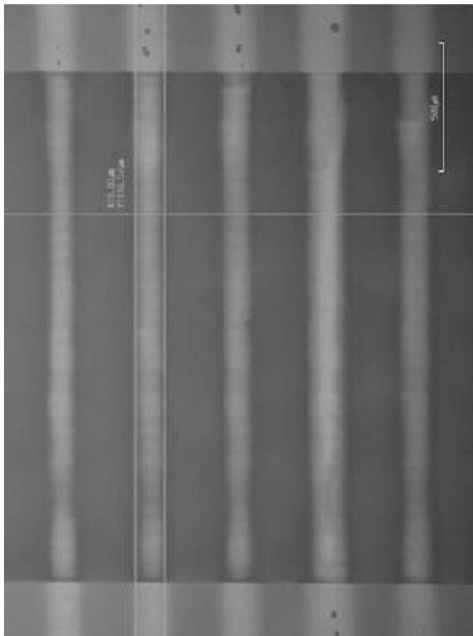
【 図 1 】



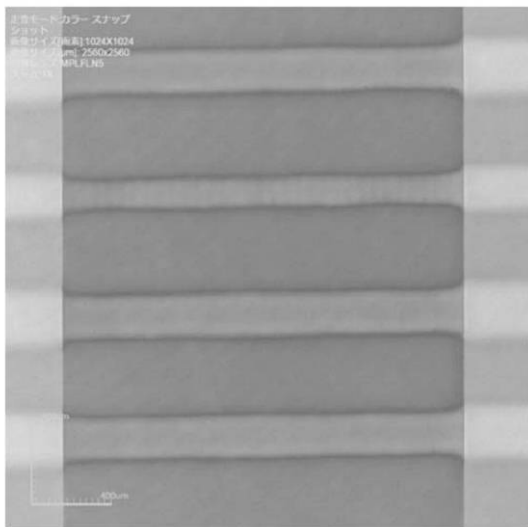
【 図 5 】



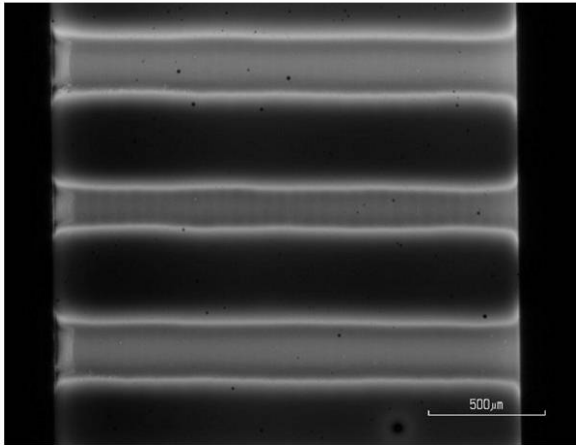
【 図 6 】



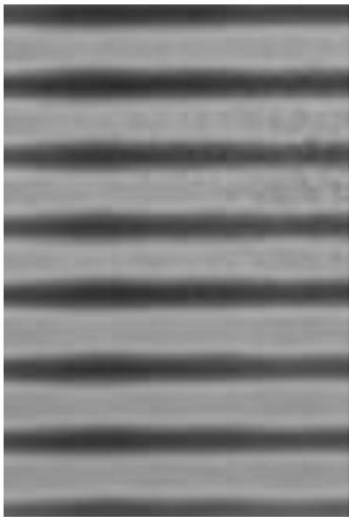
【 図 7 】



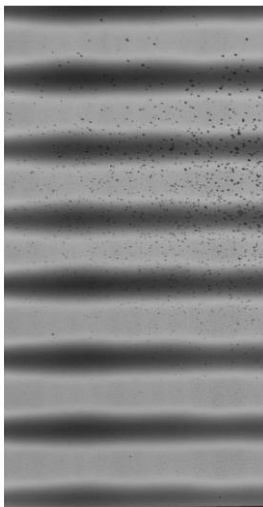
【 図 8 】



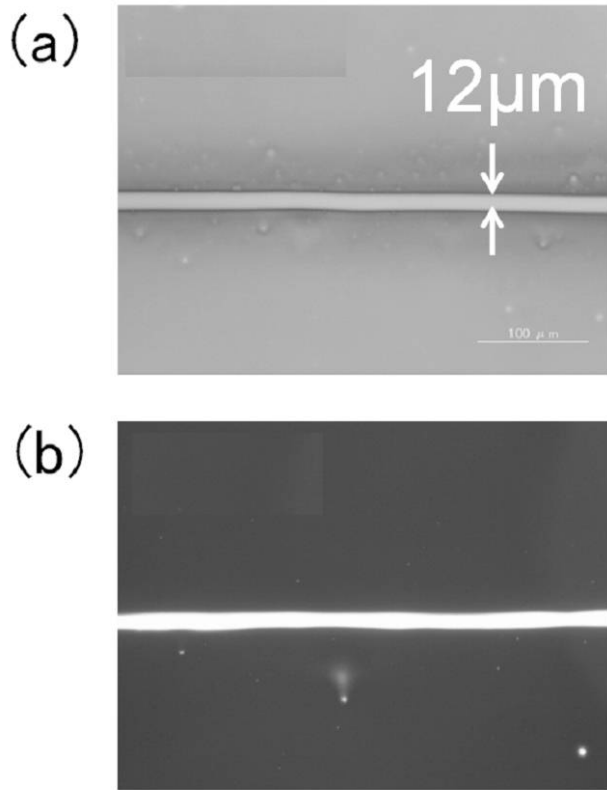
【 図 9 】



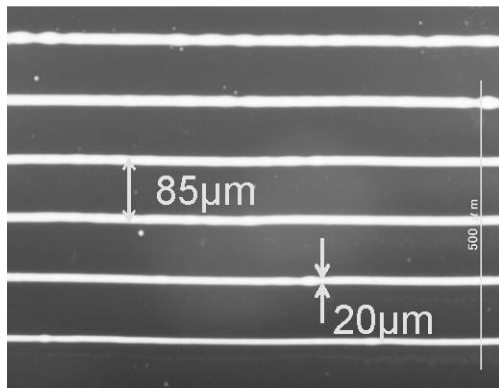
【 図 13 】



【 図 2 0 】

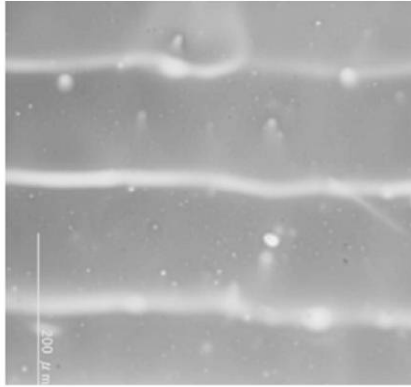


【 図 2 1 】

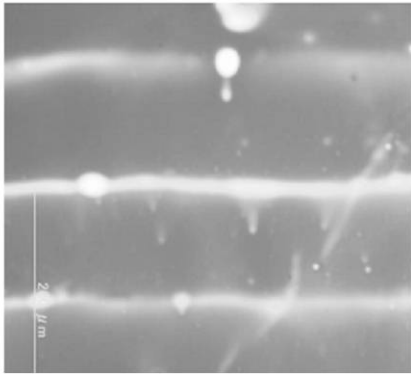


【 図 2 2 】

(a)



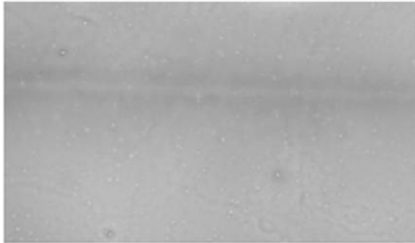
(b)



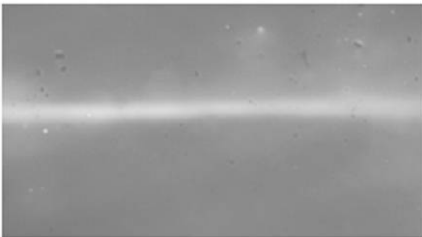
100μm

【 図 2 3 】

(a)

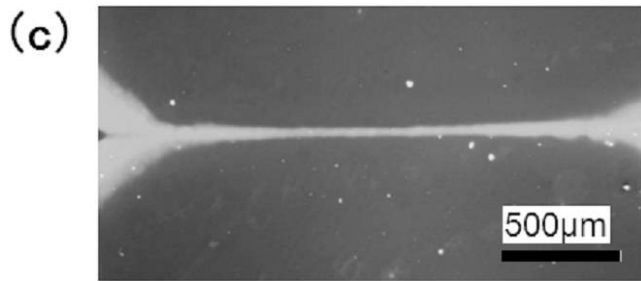
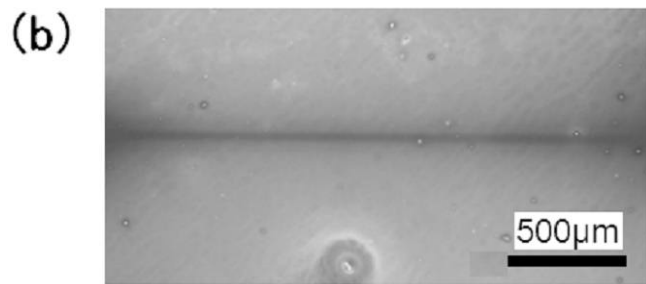
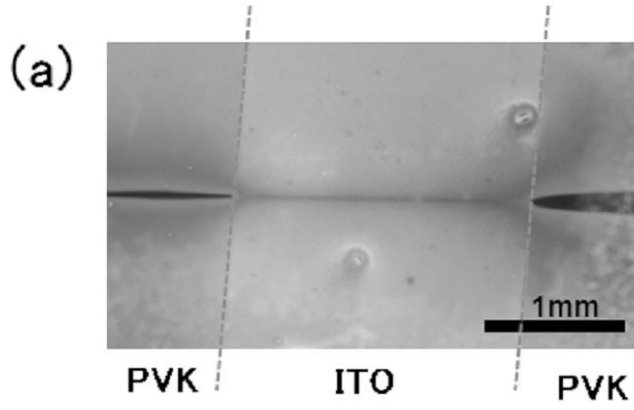


(b)

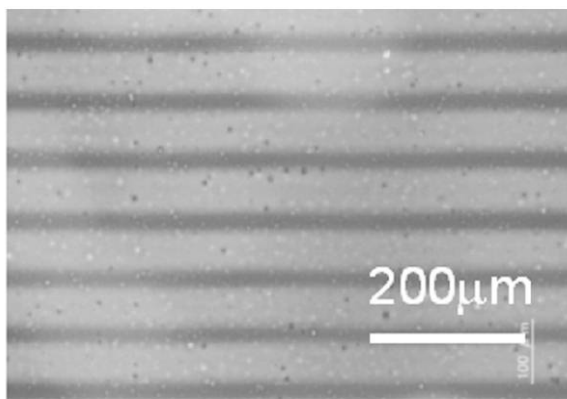


500μm

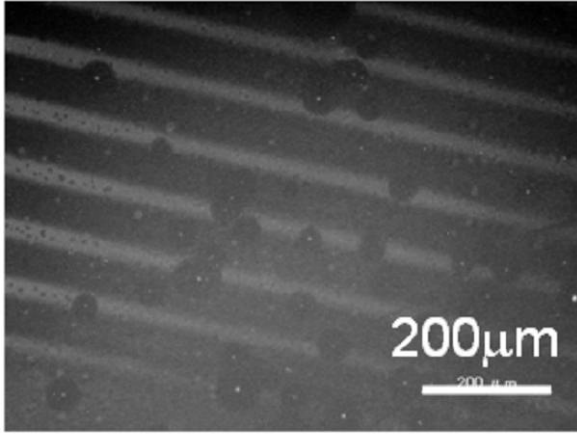
【 図 2 5 】



【 図 2 6 】



【 図 27 】



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 D 209/88	(2006.01)	C 0 9 K 11/06	6 9 0
C 0 7 D 251/24	(2006.01)	C 0 9 K 11/06	6 2 0
C 0 7 D 235/18	(2006.01)	C 0 7 D 209/86	
C 0 7 D 471/04	(2006.01)	C 0 7 D 209/88	
		C 0 7 D 251/24	
		C 0 7 D 235/18	
		C 0 7 D 471/04	1 1 2 T

(72)発明者 上田 裕清
兵庫県神戸市灘区六甲台町1番1号 国立大学法人神戸大学内

(72)発明者 三崎 雅裕
兵庫県神戸市灘区六甲台町1番1号 国立大学法人神戸大学内

(72)発明者 鳥羽 亜沙美
兵庫県神戸市灘区六甲台町1番1号 国立大学法人神戸大学内

(72)発明者 森本 京
福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内

(72)発明者 安達 千波矢
福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC01 CC35 CC45 DD59 DD66 DD70 DD71
DD74 DD78 DD87 FF15 GG06 GG11 GG14 GG26 GG28
4C065 AA01 AA19 BB09 DD02 EE02 HH02 JJ01 KK02 LL01 PP03
4C204 BB05 CB25 EB01 FB16 FB17 GB32
4H006 AA01 AB84 AB92 BJ50 BT14 BU46

专利名称(译)	用于形成图案化的含有机半导体化合物的层，图案化的含有机半导体化合物的层和有机发光元件的试剂		
公开(公告)号	JP2015012189A	公开(公告)日	2015-01-19
申请号	JP2013137375	申请日	2013-06-28
[标]申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学 株式会社理光		
申请(专利权)人(译)	国立大学法人九州大学 理光株式会社		
[标]发明人	後藤大輔 毛利匡貴 上田裕清 三崎雅裕 鳥羽亜沙美 森本京 安達千波矢		
发明人	後藤 大輔 毛利 匡貴 上田 裕清 三崎 雅裕 鳥羽 亜沙美 森本 京 安達 千波矢		
IPC分类号	H01L51/50 C07C219/32 H05B33/10 C09K11/06 C07D209/86 C07D209/88 C07D251/24 C07D235/18 C07D471/04		
FI分类号	H05B33/22.B C07C219/32 H05B33/10 H05B33/14.B H05B33/22.D C09K11/06.690 C09K11/06.620 C07D209/86 C07D209/88 C07D251/24 C07D235/18 C07D471/04.112.T		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC01 3K107/CC35 3K107/CC45 3K107/DD59 3K107/DD66 3K107/DD70 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD78 3K107/DD87 3K107/FF15 3K107/GG06 3K107/GG11 3K107/GG14 3K107/GG26 3K107/GG28 4C065/AA01 4C065/AA19 4C065/BB09 4C065/DD02 4C065/EE02 4C065/HH02 4C065/JJ01 4C065/KK02 4C065/LL01 4C065/PP03 4C204/BB05 4C204/CB25 4C204/EB01 4C204/FB16 4C204/FB17 4C204/GB32 4H006/AA01 4H006/AB84 4H006/AB92 4H006/BJ50 4H006/BT14 4H006/BU46		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种能够通过简单的方法而不使用掩模或堤岸而以低成本形成包含图案化的包含有机半导体化合物的层的形成剂。 解决方案：前体化合物，其中至少一个构成具有二芳基氨基的有机半导体化合物的苯环被下列通式(1)至(3)中任何一个表示的环结构取代，包含图案化的有机半导体化合物的层的形成剂[X1至X5独立地为离去基团]。 [选择图]无

