

(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2005-44615

(P2005-44615A)

(43) 公開日 平成17年2月17日(2005.2.17)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/22	H05B 33/22	3K007
C09K 11/06	C09K 11/06	690
H05B 33/14	H05B 33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2003-206953 (P2003-206953)	(71) 出願人	000002369 セイコーエプソン株式会社
(22) 出願日	平成15年8月8日 (2003.8.8)		東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(31) 優先権主張番号	特願2003-153539 (P2003-153539)	(74) 代理人	100091292 弁理士 増田 達哉
(32) 優先日	平成15年5月29日 (2003.5.29)	(74) 代理人	100091627 弁理士 朝比 一夫
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	篠原 祐治 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
		(72) 発明者	石井 隆司 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

最終頁に続く

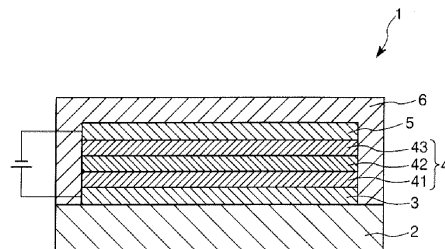
(54) 【発明の名称】 正孔輸送材料および正孔輸送材料の精製方法

(57) 【要約】

【課題】有機EL素子の発光輝度の減衰を抑制することができる正孔輸送材料および正孔輸送材料の精製方法を提供すること。

【解決手段】有機EL素子1では、陽極3と陰極5との間に通電（電圧を印加）すると、正孔輸送層41中を正孔が、また、電子輸送層43中を電子が移動し、発光層42において正孔と電子とが再結合する。そして、発光層42では、この再結合に際して放出されたエネルギーによりエキシトン（励起子）が生成し、このエキシトンが基底状態に戻る際にエネルギー（蛍光やりん光）を放出（発光）する。本発明の正孔輸送材料は、正孔輸送層41に用いられるものであり、カチオン性不純物の含有量やアニオン性不純物の含有量が低く抑えられている。これにより、有機EL素子1の発光輝度の減衰を抑制することができる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機エレクトロルミネッセンス素子が備える正孔を輸送する機能を有する層に用いられる正孔輸送材料であって、
該正孔輸送材料を用いて、前記正孔を輸送する機能を有する層を形成したとき、該層中の硫酸イオンの含有量が、1000 ppm以下であることを特徴とする正孔輸送材料。

【請求項 2】

有機エレクトロルミネッセンス素子が備える正孔を輸送する機能を有する層に用いられる正孔輸送材料であって、
該正孔輸送材料を用いて、前記正孔を輸送する機能を有する層を形成したとき、該層中に含まれる1種または2種以上の硫酸イオン以外のアニオン性不純物のうち最も多いものの含有量が、100 ppm以下であることを特徴とする正孔輸送材料。

10

【請求項 3】

前記層中の前記アニオン性不純物の総含有量が、500 ppm以下である請求項2に記載の正孔輸送材料。

【請求項 4】

有機エレクトロルミネッセンス素子が備える正孔を輸送する機能を有する層に用いられる正孔輸送材料であって、
該正孔輸送材料を用いて、前記正孔を輸送する機能を有する層を形成したとき、該層中に含まれる1種または2種以上のカチオン性不純物のうち最も多いものの含有量が、500 ppm以下であることを特徴とする正孔輸送材料。

20

【請求項 5】

前記層中の前記カチオン性不純物の総含有量が、1500 ppm以下である請求項4に記載の正孔輸送材料。

【請求項 6】

前記カチオン性不純物は、金属イオンである請求項4または5に記載の正孔輸送材料。

【請求項 7】

有機エレクトロルミネッセンス素子が備える正孔を輸送する機能を有する層に用いられる正孔輸送材料であって、
該正孔輸送材料を2.0 wt%となるよう液体に溶解または分散させたとき、該液体中の硫酸イオンの含有量が、20 ppm以下であることを特徴とする正孔輸送材料。

30

【請求項 8】

有機エレクトロルミネッセンス素子が備える正孔を輸送する機能を有する層に用いられる正孔輸送材料であって、
該正孔輸送材料を2.0 wt%となるよう液体に溶解または分散させたとき、該液体中に含まれる1種または2種以上の硫酸イオン以外のアニオン性不純物のうち最も多いものの含有量が、2 ppm以下であることを特徴とする正孔輸送材料。

【請求項 9】

前記液体中の前記アニオン性不純物の総含有量が、10 ppm以下である請求項8に記載の正孔輸送材料。

40

【請求項 10】

有機エレクトロルミネッセンス素子が備える正孔を輸送する機能を有する層に用いられる正孔輸送材料であって、
該正孔輸送材料を2.0 wt%となるよう液体に溶解または分散させたとき、該液体中に含まれる1種または2種以上のカチオン性不純物のうち最も多いものの含有量が、10 ppm以下であることを特徴とする正孔輸送材料。

【請求項 11】

前記カチオン性不純物は、金属イオンである請求項10に記載の正孔輸送材料。

【請求項 12】

体積抵抗率を測定した場合に、10¹⁰ Ω・cm以上である請求項1ないし11のいずれかに

50

記載の正孔輸送材料。

【請求項 1 3】

低分子の正孔輸送材料を含む請求項 1 ないし 1 2 のいずれかに記載の正孔輸送材料。

【請求項 1 4】

高分子の正孔輸送材料を含む請求項 1 ないし 1 3 のいずれかに記載の正孔輸送材料。

【請求項 1 5】

アリールシクロアルカン系化合物、アリールアミン系化合物、フェニレンジアミン系化合物、カルバゾール系化合物、スチルベン系化合物、オキサゾール系化合物、トリフェニルメタン系化合物、ピラゾリン系化合物、ベンジン系化合物、トリアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、オキサジアゾール系化合物、アントラセン系化合物、フルオレノン系化合物、アニリン系化合物、シラン系化合物、チオフェン系化合物、ピロール系化合物、フローレン系化合物、ポルフィリン系化合物、キナクリドン系化合物、フタロシアニン系化合物、ナフトロシアニン系化合物およびベンジジン系化合物よりなる群から選択される少なくとも 1 種である請求項 1 ないし 1 4 のいずれかに記載の正孔輸送材料。

10

【請求項 1 6】

請求項 1 ないし 1 5 のいずれかに記載の正孔輸送材料を得るための正孔輸送材料の精製方法であって、

前記正孔輸送材料の溶液または分散液中から、アニオン性不純物および/またはカチオン性不純物を分離または除去し得る除去手段により、アニオン性不純物および/またはカチオン性不純物を除去した後、溶媒または分散媒を除去して、前記正孔輸送材料の精製を行うことを特徴とする正孔輸送材料の精製方法。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子が備える正孔を輸送する機能を有する層に用いられる正孔輸送材料および正孔輸送材料の精製方法に関する。

少なくとも一層の発光性有機層（有機エレクトロルミネッセンス層）が陰極と陽極に挟まれている構造を特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機 EL 素子と称する。）は、無機 EL 素子に比べて印加電圧を大幅に低下させることができ、多彩な発光色の素子が作製可能である。

30

【0002】

現在、より高性能な有機 EL 素子を得るため、材料の開発・改良をはじめ、様々なデバイス構造が提案されており、活発な研究が行われている。

また、この有機 EL 素子については既に様々な発光色の素子、また高輝度、高効率の素子が開発されており、表示装置の画素としての利用や光源としての利用など多種多様な実用化用途が検討されている。

【0003】

しかしながら、実用化において、長期間の使用に伴う有機 EL 素子の発光輝度の減衰が問題となっており、対策技術の確立が望まれている。

有機 EL 素子の発光輝度の減衰を抑制する方法として、高純度の有機化合物を使用する方法が報告されている（例えば、特許文献 1 参照。）。この特許文献 1 に記載の有機 EL 素子では、素子を構成する材料中のハロゲン含有化合物（不純物）の含有量を、1000 ppm 未満に抑えることにより、素子の長期使用に伴う発光輝度の減衰を抑制しようというものである。

40

ところが、有機 EL 素子における発光輝度の減衰と、材料中に含まれる不純物の種類およびその含有量との関係については、明確な指針はできておらず、実用化に向けて、更なる検討がなされているのが現状である。

【0004】

【特許文献 1】

特開 2002 - 175885 号公報

50

【 0 0 0 5 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の目的は、有機EL素子の発光輝度の減衰を抑制することができる正孔輸送材料および正孔輸送材料の精製方法を提供することにある。

【 0 0 0 6 】

【 課題を解決するための手段 】

このような目的は、下記の本発明により達成される。

本発明の正孔輸送材料は、有機エレクトロルミネッセンス素子が備える正孔を輸送する機能を有する層に用いられる正孔輸送材料であって、

該正孔輸送材料を用いて、前記正孔を輸送する機能を有する層を形成したとき、該層中の硫酸イオンの含有量が、1000ppm以下であることを特徴とする。 10

これにより、有機EL素子の発光輝度の減衰を抑制することができる正孔輸送材料とすることができる。

【 0 0 0 7 】

本発明の正孔輸送材料は、有機エレクトロルミネッセンス素子が備える正孔を輸送する機能を有する層に用いられる正孔輸送材料であって、

該正孔輸送材料を用いて、前記正孔を輸送する機能を有する層を形成したとき、該層中に含まれる1種または2種以上の硫酸イオン以外のアニオン性不純物のうち最も多いものの含有量が、100ppm以下であることを特徴とする。

これにより、有機EL素子の発光輝度の減衰を抑制することができる正孔輸送材料とすることができる。 20

【 0 0 0 8 】

本発明の正孔輸送材料では、前記層中の前記アニオン性不純物の総含有量が、500ppm以下であることが好ましい。

これにより、有機EL素子の発光輝度の減衰を、より確実に抑制することができる。

本発明の正孔輸送材料では、前記アニオン性不純物は、ギ酸イオン、シュウ酸イオン、酢酸イオンのうちの少なくとも1種であることが好ましい。

これらのイオンは、いずれも、正孔輸送材料との反応性が極めて高く、正孔輸送材料を特に劣化させ易いので、かかるイオンを除去することにより、有機EL素子の発光輝度の減衰を、より確実に抑制することができる正孔輸送材料とすることができる。 30

本発明の正孔輸送材料では、前記層中の硫酸イオンの含有量が、1000ppm以下であることが好ましい。

これにより、有機EL素子の発光輝度の減衰を、より確実に抑制することができる。

【 0 0 0 9 】

本発明の正孔輸送材料では、前記層中に含まれる1種または2種以上のカチオン性不純物のうち最も多いものの含有量が、500ppm以下であることが好ましい。

これにより、有機EL素子の発光輝度の減衰を、より確実に抑制することができる。

【 0 0 1 0 】

本発明の正孔輸送材料は、有機エレクトロルミネッセンス素子が備える正孔を輸送する機能を有する層に用いられる正孔輸送材料であって、 40

該正孔輸送材料を用いて、前記正孔を輸送する機能を有する層を形成したとき、該層中に含まれる1種または2種以上のカチオン性不純物のうち最も多いものの含有量が、500ppm以下であることを特徴とする。

これにより、有機EL素子の発光輝度の減衰を抑制することができる正孔輸送材料とすることができる。

【 0 0 1 1 】

本発明の正孔輸送材料では、前記層中の前記カチオン性不純物の総含有量が、1500ppm以下であることが好ましい。

これにより、有機EL素子の発光輝度の減衰を、より確実に抑制することができる。

本発明の正孔輸送材料では、前記カチオン性不純物は、金属イオンであることが好ましい。 50

。金属イオンを除去することにより、有機EL素子の発光輝度の減衰を、より確実に抑制することができる正孔輸送材料とすることができる。

【0012】

本発明の正孔輸送材料では、前記金属イオンは、元素周期律表のI a族、II a族、V I a族、V I I a族、V I I I族およびI I b族に属する金属のうちの少なくとも1種のイオンであることが好ましい。

これらの金属イオンを除去することにより、有機EL素子の発光輝度の減衰を抑制する効果が、特に顕著に発揮される。

【0013】

本発明の正孔輸送材料は、有機エレクトロルミネッセンス素子が備える正孔を輸送する機能を有する層に用いられる正孔輸送材料であって、

該正孔輸送材料を2.0wt%となるよう液体に溶解または分散させたとき、該液体中の硫酸イオンの含有量が、20ppm以下であることを特徴とする。

これにより、有機EL素子の発光輝度の減衰を抑制することができる正孔輸送材料とすることができる。

10

【0014】

本発明の正孔輸送材料は、有機エレクトロルミネッセンス素子が備える正孔を輸送する機能を有する層に用いられる正孔輸送材料であって、

該正孔輸送材料を2.0wt%となるよう液体に溶解または分散させたとき、該液体中に含まれる1種または2種以上の硫酸イオン以外のアニオン性不純物のうち最も多いものの含有量が、2ppm以下であることを特徴とする。

これにより、有機EL素子の発光輝度の減衰を抑制することができる正孔輸送材料とすることができる。

20

【0015】

本発明の正孔輸送材料では、前記液体中の前記アニオン性不純物の総含有量が、10ppm以下であることが好ましい。

これにより、有機EL素子の発光輝度の減衰を、より確実に抑制することができる。

本発明の正孔輸送材料では、前記アニオン性不純物は、ギ酸イオン、シュウ酸イオン、酢酸イオンのうちの少なくとも1種であることが好ましい。

これらのイオンは、いずれも、正孔輸送材料との反応性が極めて高く、正孔輸送材料を特に劣化させ易いので、かかるイオンを除去することにより、有機EL素子の発光輝度の減衰を、より確実に抑制することができる正孔輸送材料とすることができる。

30

【0016】

本発明の正孔輸送材料では、前記液体中の硫酸イオンの含有量が、20ppm以下であることが好ましい。

これにより、有機EL素子の発光輝度の減衰を、より確実に抑制することができる。

本発明の正孔輸送材料では、前記液体中に含まれる1種または2種以上のカチオン性不純物のうち最も多いものの含有量が、10ppm以下であることが好ましい。

これにより、有機EL素子の発光輝度の減衰を、より確実に抑制することができる。

40

【0017】

本発明の正孔輸送材料は、有機エレクトロルミネッセンス素子が備える正孔を輸送する機能を有する層に用いられる正孔輸送材料であって、

該正孔輸送材料を2.0wt%となるよう液体に溶解または分散させたとき、該液体中に含まれる1種または2種以上のカチオン性不純物のうち最も多いものの含有量が、10ppm以下であることを特徴とする。

これにより、有機EL素子の発光輝度の減衰を抑制することができる正孔輸送材料とすることができる。

【0018】

本発明の正孔輸送材料では、前記液体中の前記カチオン性不純物の総含有量が、30pp

50

m以下であることが好ましい。

これにより、有機EL素子の発光輝度の減衰を、より確実に抑制することができる。

本発明の正孔輸送材料では、前記カチオン性不純物は、金属イオンであることが好ましい。

金属イオンを除去することにより、有機EL素子の発光輝度の減衰を、より確実に抑制することができる正孔輸送材料とすることができる。

【0019】

本発明の正孔輸送材料では、前記金属イオンは、元素周期律表のI a族、II a族、V I a族、V I I a族、V I I I族およびI I b族に属する金属のうちの少なくとも1種のイオンであることが好ましい。

10

これらの金属イオンを除去することにより、有機EL素子の発光輝度の減衰を抑制する効果が、特に顕著に発揮される。

【0020】

本発明の正孔輸送材料では、共役系の化合物であることが好ましい。

共役系の化合物は、その特有な電子の広がりによる性質上、極めて円滑に正孔を輸送できるため、正孔輸送能力に特に優れる。

本発明の正孔輸送材料では、常温で固形物、半固形物または液体であることが好ましい。

かかる形態の正孔輸送材料は、取り扱いが容易であるため、このような正孔輸送材料を用いることにより、正孔輸送層をより容易かつ確実に形成することができる。これにより、より高性能の有機EL素子が得られる。

20

【0021】

本発明の正孔輸送材料では、体積抵抗率を測定した場合に、 $10^4 \text{ } \cdot \text{ cm}$ 以上であることが好ましい。

これにより、発光効率のより高い有機EL素子を得ることができる。

本発明の正孔輸送材料では、低分子の正孔輸送材料を含むことが好ましい。

低分子の正孔輸送材料を用いることにより、緻密な正孔を輸送する機能を有する層が得られ、その正孔輸送能力が向上する。

本発明の正孔輸送材料では、高分子の正孔輸送材料を含むことが好ましい。

高分子の正孔輸送材料を用いることにより、比較的容易に溶剤へ溶解させることができるため、インクジェット印刷法等の各種塗布法による正孔を輸送する機能を有する層の形成を容易に行うことができる。

30

【0022】

本発明の正孔輸送材料では、アリールシクロアルカン系化合物、アリールアミン系化合物、フェニレンジアミン系化合物、カルバゾール系化合物、スチルベン系化合物、オキサゾール系化合物、トリフェニルメタン系化合物、ピラゾリン系化合物、ベンジン系化合物、トリアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、オキサジアゾール系化合物、アントラセン系化合物、フルオレノン系化合物、アニリン系化合物、シラン系化合物、チオフェン系化合物、ピロール系化合物、フローレン系化合物、ポルフィリン系化合物、キナクリドン系化合物、フタロシアニン系化合物、ナフトロシアニン系化合物およびベンジジン系化合物よりなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

40

これらのものは、いずれも、高い正孔輸送能力を有している。

【0023】

本発明の正孔輸送材料では、ポリ(チオフェン/スチレンスルホン酸)系化合物であることが好ましい。

このものは、高い正孔輸送能力を有している。

本発明の正孔輸送材料を用いて形成する前記正孔を輸送する機能を有する層の厚さ(平均)は、 $10 \sim 150 \text{ nm}$ であることが好ましい。

本発明の正孔輸送材料は、かかる比較的薄い正孔輸送層を形成する場合に、特に有用である。

【0024】

50

本発明の正孔輸送材料の精製方法は、本発明の正孔輸送材料を得るための正孔輸送材料の精製方法であって、

前記正孔輸送材料の溶液または分散液中から、アニオン性不純物および/またはカチオン性不純物を分離または除去し得る除去手段により、アニオン性不純物および/またはカチオン性不純物を除去した後、溶媒または分散媒を除去して、前記正孔輸送材料の精製を行うことを特徴とする。

かかる方法によれば、比較的容易かつ短時間で、正孔輸送材料中からアニオン性不純物および/またはカチオン性不純物の除去を行うことができる。また、用いる除去手段の種類を適宜選択するだけで、目的とするアニオン性不純物および/またはカチオン性不純物を効率よくかつ確実に除去することができる。

10

本発明では、前記正孔を輸送する機能を有する層は、前記正孔輸送材料の溶液または分散液を、塗布、乾燥することにより形成することが好ましい。

これにより、正孔輸送能力に優れる層を、容易かつ確実に形成し得る。

【0025】

【発明の実施の形態】

まず、本発明の正孔輸送材料および正孔輸送材料の精製方法について説明する前に、本発明の正孔輸送材料を用いて形成される正孔輸送層を備える有機EL素子（有機エレクトロルミネッセンス素子）の一例について説明する。

【0026】

<有機EL素子>

20

図1は、有機EL素子の一例を示した縦断面図である。

図1に示す有機EL素子1は、透明な基板2と、基板2上に設けられた陽極3と、陽極3上に設けられた有機EL層4と、有機EL層4上に設けられた陰極5と、各前記層3、4、5を覆うように設けられた保護層6とを備えている。

【0027】

基板2は、有機EL素子1の支持体となるものであり、この基板2上に各前記層が形成されている。

基板2の構成材料としては、透光性を有し、光学特性が良好な材料を用いることができる。

このような材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレン、シクロオレフィンポリマー、ポリアミド、ポリエーテルサルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリアリレートのような各種樹脂材料や、各種ガラス材料等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

30

【0028】

基板2の厚さ（平均）は、特に限定されないが、0.1~30mm程度であるのが好ましく、0.1~10mm程度であるのがより好ましい。

陽極3は、有機EL層4（後述する正孔輸送層41）に正孔を注入する電極である。また、この陽極3は、有機EL層4（後述する発光層42）からの発光を視認し得るように、実質的に透明（無色透明、有色透明、半透明）とされている。

40

【0029】

かかる観点から、陽極3の構成材料（陽極材料）としては、仕事関数が大きく、導電性に優れ、また、透光性を有する材料を用いるのが好ましい。

このような陽極材料としては、例えば、ITO（Indium Tin Oxide）、 SnO_2 、Sb含有 SnO_2 、Al含有 ZnO 等の酸化物、Au、Pt、Ag、Cuまたはこれらを含む合金等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0030】

陽極3の厚さ（平均）は、特に限定されないが、10~200nm程度であるのが好ましく、50~150nm程度であるのがより好ましい。陽極3の厚さが薄すぎると、陽極3

50

としての機能が十分に発揮されなくなるおそれがあり、一方、陽極3が厚過ぎると、陽極材料の種類等によっては、光の透過率が著しく低下し、実用に適さなくなるおそれがある。

なお、陽極材料には、例えば、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂材料を用いることもできる。

【0031】

一方、陰極5は、有機EL層4（後述する電子輸送層43）に電子を注入する電極である。

陰極5の構成材料（陰極材料）としては、仕事関数の小さい材料を用いるのが好ましい。このような陰極材料としては、Li、Mg、Ca、Sr、La、Ce、Er、Eu、Sc、Y、Yb、Ag、Cu、Al、Cs、Rbまたはこれらを含む合金等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

特に、陰極材料として合金を用いる場合には、Ag、Al、Cu等の安定な金属元素を含む合金、具体的には、MgAg、AlLi、CuLi等の合金を用いるのが好ましい。かかる合金を陰極材料として用いることにより、陰極5の電子注入効率および安定性の向上を図ることができる。

【0032】

陰極5の厚さ（平均）は、1nm～1μm程度であるのが好ましく、100～400nm程度であるのがより好ましい。陰極5の厚さが薄すぎると、陰極5としての機能が十分に発揮されなくなるおそれがあり、一方、陰極5が厚過ぎると、有機EL素子1の発光効率が低下するおそれがある。

陽極3と陰極5との間には、有機EL層4が設けられている。有機EL層4は、正孔輸送層41と、発光層42と、電子輸送層43とを備え、これらがこの順で陽極3上に形成されている。

【0033】

正孔輸送層41は、陽極3から注入された正孔を発光層42まで輸送する機能を有するものである。

正孔輸送層41の構成材料（正孔輸送材料）は、正孔輸送能力を有するものであれば、いかなるものであってもよいが、共役系の化合物であるのが好ましい。共役系の化合物は、その特有な電子雲の広がりによる性質上、極めて円滑に正孔を輸送できるため、正孔輸送能力に特に優れる。

【0034】

また、正孔輸送材料は、常温で固形物、半固形物または液体であるもののいずれも使用可能である。かかる形態の正孔輸送材料は、取り扱いが容易であるため、このような正孔輸送材料を用いることにより、正孔輸送層41をより容易かつ確実に形成することができる。これにより、より高性能の有機EL素子1が得られる。

【0035】

このような正孔輸送材料としては、例えば、1,1-ビス(4-ジ-パラ-トリアミノフェニル)シクロヘキサン、1,1'-ビス(4-ジ-パラ-トリルアミノフェニル)-4-フェニル-シクロヘキサンのようなアリールシクロアルカン系化合物、4,4',4'-トリメチルトリフェニルアミン、N,N,N',N'-テトラフェニル-1,1'-ピフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ピフェニル-4,4'-ジアミン(TPD1)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(4-メトキシフェニル)-1,1'-ピフェニル-4,4'-ジアミン(TPD2)、N,N,N',N'-テトラキス(4-メトキシフェニル)-1,1'-ピフェニル-4,4'-ジアミン(TPD3)、N,N'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニル-1,1'-ピフェニル-4,4'-ジアミン(-NPD)、TPTEのようなアリールアミン系化合物、N,N,N',N'-テトラフェニル-パラ-フェニレンジアミン、N,N,N',N'-テトラ(パラ-トリル)-パラ-フェニレンジアミン、N,N,N',N'-テトラ(メタ-トリル)-メタ-フェニレンジアミン

10

20

30

40

50

(PDA)のようなフェニレンジアミン系化合物、カルバゾール、N-イソプロピルカルバゾール、N-フェニルカルバゾールのようなカルバゾール系化合物、スチルベン、4-ジ-パラ-トリルアミノスチルベンのようなスチルベン系化合物、O_xZのようなオキサゾール系化合物、トリフェニルメタンm-MTDATAのようなトリフェニルメタン系化合物、1-フェニル-3-(パラ-ジメチルアミノフェニル)ピラゾリンのようなピラゾリン系化合物、ベンジン(シクロヘキサジエン)系化合物、トリアゾールのようなトリアゾール系化合物、イミダゾールのようなイミダゾール系化合物、1,3,4-オキサジアゾール、2,5-ジ(4-ジメチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールのようなオキサジアゾール系化合物、アントラセン、9-(4-ジエチルアミノスチリル)アントラセンのようなアントラセン系化合物、フルオレノン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,7-ビス(2-ヒドロキシ-3-(2-クロロフェニルカルバモイル)-1-ナフチルアゾ)フルオレノンのようなフルオレノン系化合物、ポリアニリンのようなアニリン系化合物、シラン系化合物、ポリチオフェン、ポリ(チオフェンピレン)のようなチオフェン系化合物、ポリ(2,2'-チエニルピロール)、1,4-ジチオケト-3,6-ジフェニル-ピロロ-(3,4-c)ピロロピロールのようなピロール系化合物、フローレンのようなフローレン系化合物、ポルフィリン、金属テトラフェニルポルフィリンのようなポルフィリン系化合物、キナクリドンのようなキナクリドン系化合物、フタロシアニン、銅フタロシアニン、テトラ(t-ブチル)銅フタロシアニン、鉄フタロシアニンのような金属または無金属のフタロシアニン系化合物、銅ナフタロシアニン、バナジルナフタロシアニン、モノクロロガリウムナフタロシアニンのような金属または無金属のナフタロシアニン系化合物、N,N'-ジ(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ジフェニル-ベンジジン、N,N,N',N'-テトラフェニルベンジジンのようなベンジジン系化合物等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせることができる。これらのものは、いずれも、高い正孔輸送能力を有している。これらの化合物は、モノマーやオリゴマー(低分子の正孔輸送材料)や、これらの化合物を主鎖または側鎖に有するプレポリマーやポリマー(高分子の正孔輸送材料)として用いることができる。

10

20

30

40

50

【0036】

その他の正孔輸送材料としては、例えば、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン/スチレンスルホン酸)(PEDOT/PSS)のようなポリ(チオフェン/スチレンスルホン酸)系化合物等の高分子の正孔輸送材料を用いることもできる。このものは、高い正孔輸送能力を有している。また、このものは、ポリスチレンスルホン酸に起因して、硫酸イオンが他の正孔輸送材料と比較して多く含まれるため、硫酸イオンを除去することが、特に有効である。

また、正孔輸送材料は、以上のような化合物のうちの1種または2種以上を組み合わせることができる。

【0037】

なお、低分子の正孔輸送材料を用いることにより、緻密な正孔輸送層41が得られ、その正孔輸送能力が向上する。また、高分子の正孔輸送材料を用いることにより、比較的容易に溶剤へ溶解させることができるため、インクジェット印刷法等の各種塗布法による正孔輸送層41の形成を容易に行うことができる。さらに、低分子の正孔輸送材料と高分子の正孔輸送材料とを組み合わせるにより、低分子の正孔輸送材料および高分子の正孔輸送材料を用いる効果を併有すること、すなわち、緻密かつ正孔輸送能力に優れる正孔輸送層41を、インクジェット印刷法等の各種塗布法により、容易に形成することができるという効果が得られる。

【0038】

正孔輸送層41の厚さ(平均)は、特に限定されないが、10~150nm程度であるのが好ましく、50~100nm程度であるのがより好ましい。正孔輸送層41の厚さが薄すぎると、ピンホールが生じるおそれがあり、一方、正孔輸送層41が厚過ぎると、正孔輸送層41の透過率が悪くなる原因となり、有機EL素子1の発光色の色度(色相)が変

化してしまうおそれがある。

また、本発明の正孔輸送材料は、かかる比較的薄い正孔輸送層 4 1 を形成する場合に、特に有用である。

【0039】

電子輸送層 4 3 は、陰極 5 から注入された電子を発光層 4 2 まで輸送する機能を有するものである。

電子輸送層 4 3 の構成材料（電子輸送材料）としては、例えば、1, 3, 5 - トリス〔(3 - フェニル - 6 - トリ - フルオロメチル)キノキサリン - 2 - イル〕ベンゼン (TPQ 1)、1, 3, 5 - トリス〔{3 - (4 - t - ブチルフェニル) - 6 - トリスフルオロメチル}キノキサリン - 2 - イル〕ベンゼン (TPQ 2) のようなベンゼン系化合物（スターバースト系化合物）、ナフタレンのようなナフタレン系化合物、フェナントレンのようなフェナントレン系化合物、クリセンのようなクリセン系化合物、ペリレンのようなペリレン系化合物、アントラセンのようなアントラセン系化合物、ピレンのようなピレン系化合物、アクリジンのようなアクリジン系化合物、スチルベンのようなスチルベン系化合物、BBOT のようなチオフェン系化合物、ブタジエンのようなブタジエン系化合物、クマリンのようなクマリン系化合物、キノリンのようなキノリン系化合物、ビスチリルのようなビスチリル系化合物、ピラジン、ジスチリルピラジンのようなピラジン系化合物、キノキサリンのようなキノキサリン系化合物、ベンゾキノロン、2, 5 - ジフェニル - パラ - ベンゾキノロンのようなベンゾキノロン系化合物、ナフトキノロンのようなナフトキノロン系化合物、アントラキノロンのようなアントラキノロン系化合物、オキサジアゾール、2 - (4 - ビフェニル) - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (PBD)、BMD、BND、BDD、BAPD のようなオキサジアゾール系化合物、トリアゾール、3, 4, 5 - トリフェニル - 1, 2, 4 - トリアゾールのようなトリアゾール系化合物、オキサゾール系化合物、アントロンのようなアントロン系化合物、フルオレノン、1, 3, 8 - トリニトロ - フルオレノン (TNF) のようなフルオレノン系化合物、ジフェノキノロン、MBDQ のようなジフェノキノロン系化合物、スチルベンキノロン、MBSQ のようなスチルベンキノロン系化合物、アントラキノジメタン系化合物、チオピランジオキソ系化合物、フルオレニリデンメタン系化合物、ジフェニルジシアノエチレン系化合物、フローレンのようなフローレン系化合物、フタロシアニン、銅フタロシアニン、鉄フタロシアニンのような金属または無金属のフタロシアニン系化合物、8 - ヒドロキシキノリンアルミニウム (Alq_3)、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする錯体のような各種金属錯体等が挙げられる。

また、電子輸送材料は、以上のような化合物のうちの 1 種または 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

【0040】

電子輸送層 4 3 の厚さ（平均）は、特に限定されないが、1 ~ 100 nm 程度であるのが好ましく、20 ~ 50 nm 程度であるのがより好ましい。電子輸送層 4 3 の厚さが薄すぎると、ピンホールが生じショートするおそれがあり、一方、電子輸送層 4 3 が厚過ぎると、抵抗値が高くなるおそれがある。

陽極 3 と陰極 5 との間に通電（電圧を印加）すると、正孔輸送層 4 1 中を正孔が、また、電子輸送層 4 3 中を電子が移動し、発光層 4 2 において正孔と電子とが再結合する。そして、発光層 4 2 では、この再結合に際して放出されたエネルギーによりエキシトン（励起子）が生成し、このエキシトンが基底状態に戻る際にエネルギー（蛍光やりん光）を放出（発光）する。

【0041】

この発光層 4 2 の構成材料（発光材料）としては、電圧印加時に陽極 3 側から正孔を、また、陰極 5 側から電子を注入することができ、正孔と電子が再結合する場を提供できるものであれば、いかなるものであってもよい。

このような発光材料には、以下に示すような、各種低分子の発光材料、各種高分子の発光材料があり、これらのうちの 1 種または任意の 2 種以上を組み合わせる用いることができ

る。

【0042】

なお、低分子の発光材料を用いることにより、緻密な発光層42が得られるため、発光層42の発光効率が向上する。また、高分子の発光材料を用いることにより、比較的容易に溶剤へ溶解させることができるため、インクジェット印刷法等の各種塗布法による発光層42の形成を容易に行うことができる。さらに、低分子の発光材料と高分子の発光材料とを組み合わせる用いることにより、低分子の発光材料および高分子の発光材料を用いる効果を併有すること、すなわち、緻密かつ発光効率に優れる発光層42を、インクジェット印刷法等の各種塗布法により、容易に形成することができるという効果が得られる。

【0043】

低分子の発光材料としては、例えば、ジスチリルベンゼン(DSB)、ジアミノジスチリルベンゼン(DADSB)のようなベンゼン系化合物、ナフタレン、ナイルレッドのようなナフタレン系化合物、フェナントレンのようなフェナントレン系化合物、クリセン、6-ニトロクリセンのようなクリセン系化合物、ペリレン、N,N'-ビス(2,5-ジ-t-ブチルフェニル)-3,4,9,10-ペリレン-ジ-カルボキシイミド(BPPC)のようなペリレン系化合物、コロネンのようなコロネン系化合物、アントラセン、ビスチリルアントラセンのようなアントラセン系化合物、ピレンのようなピレン系化合物、4-(ジ-シアノメチレン)-2-メチル-6-(パラ-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン(DCM)のようなピラン系化合物、アクリジンのようなアクリジン系化合物、スチルベンのようなスチルベン系化合物、2,5-ジベンゾオキサゾールチオフェンのようなチオフェン系化合物、ベンゾオキサゾールのようなベンゾオキサゾール系化合物、ベンゾイミダゾールのようなベンゾイミダゾール系化合物、2,2'-(パラ-フェニレンジピニレン)-ビスベンゾチアゾールのようなベンゾチアゾール系化合物、ビスチリル(1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン)、テトラフェニルブタジエンのようなブタジエン系化合物、ナフタルイミドのようなナフタルイミド系化合物、クマリンのようなクマリン系化合物、ペリノンのようなペリノン系化合物、オキサジアゾールのようなオキサジアゾール系化合物、アルダジン系化合物、1,2,3,4,5-ペンタフェニル-1,3-シクロペンタジエン(PPCP)のようなシクロペンタジエン系化合物、キナクリドン、キナクリドンレッドのようなキナクリドン系化合物、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジンのようなピリジン系化合物、2,2',7,7'-テトラフェニル-9,9'-スピロピフルオレンのようなスピロ化合物、フタロシアニン(H₂Pc)、銅フタロシアニンのような金属または無金属のフタロシアニン系化合物、フローレンのようなフローレン系化合物、8-ヒドロキシキノリン アルミニウム(Alq₃)、トリス(4-メチル-8キノリノレート) アルミニウム(III)(Almq₃)、8-ヒドロキシキノリン 亜鉛(Znq₂)、(1,10-フェナントロリン)-トリス-(4,4,4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-ブタン-1,3-ジオネート)ユーロピウム(III)(Eu(TTA)₃(phen))、ファクトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(Ir(ppy)₃)、2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H,23H-ポルフィン プラチナム(II)のような各種金属錯体等が挙げられる。

【0044】

高分子の発光材料としては、例えば、トランス型ポリアセチレン、シス型ポリアセチレン、ポリ(ジ-フェニルアセチレン)(PDPA)、ポリ(アルキル,フェニルアセチレン)(PAPA)のようなポリアセチレン系化合物、ポリ(パラ-フェンビニレン)(PPV)、ポリ(2,5-ジアルコキシ-パラ-フェニレンビニレン)(RO-PPV)、シアノ-置換-ポリ(パラ-フェンビニレン)(CN-PPV)、ポリ(2-ジメチルオクチルシリル-パラ-フェニレンビニレン)(DMOS-PPV)、ポリ(2-メトキシ,5-(2'-エチルヘキソキシ)-パラ-フェニレンビニレン)(MEH-PPV)のようなポリパラフェニレンビニレン系化合物、ポリ(3-アルキルチオフェン)(PAT)、ポリ(オキシプロピレン)トリオール(POPT)のようなポリチオフェン系化合物、ポリ(9,9-ジアルキルフルオレン)(PDAF)、
、
-ビス[N,N'-ジ(メ

10

20

30

40

50

チルフェニル)アミノフェニル]-ポリ[9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ジル](PF2/6am4)、ポリ(9,9-ジオクチル-2,7-ジピニレンフルオレニル-オルト-コ(アントラセン-9,10-ジイル)のようなポリフルオレン系化合物、ポリ(パラ-フェニレン)(PPP)、ポリ(1,5-ジアルコキシ-パラ-フェニレン)(RO-PPP)のようなポリパラフェニレン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)(PVK)のようなポリカルバゾール系化合物、ポリ(メチルフェニルシラン)(PMPS)、ポリ(ナフチルフェニルシラン)(PNPS)、ポリ(ピフェニルフェニルシラン)(PBPS)のようなポリシラン系化合物等が挙げられる。

発光層42の厚さ(平均)は、特に限定されないが、10~150nm程度であるのが好ましく、50~100nm程度であるのがより好ましい。発光層の厚さを前記範囲とすることにより、正孔と電子との再結合が効率よくなされ、発光層42の発光効率をより向上させることができる。

10

【0045】

なお、本実施形態では、発光層42は、正孔輸送層41および電子輸送層43と別個に設けられているが、正孔輸送層41と発光層42とを兼ねた正孔輸送性発光層や、電子輸送層43と発光層42とを兼ねた電子輸送性発光層とすることもできる。この場合、正孔輸送性発光層の電子輸送層43との界面付近が、また、電子輸送性発光層の正孔輸送層41との界面付近が、それぞれ、発光層42として機能する。

【0046】

また、正孔輸送性発光層を用いた場合には、陽極から正孔輸送性発光層に注入された正孔が電子輸送層によって閉じこめられ、また、電子輸送性発光層を用いた場合には、陰極から電子輸送性発光層に注入された電子が電子輸送性発光層に閉じこめられるため、いずれも、正孔と電子との再結合効率を向上させることができるという利点がある。

20

【0047】

また、各層3、4、5同士の間には、任意の目的の層が設けられていてもよい。例えば、正孔輸送層41と陽極3との間には正孔注入層を、また、電子輸送層43と陰極5との間には電子注入層等を設けることができる。このように、有機EL素子1に正孔注入層を設ける場合には、この正孔注入層に、本発明の正孔輸送材料を用いることもできる。また、有機EL素子1に電子注入層を設ける場合には、この電子注入層には、前述したような電子輸送材料の他、例えばLiFのようなアルカリハライド等を用いることができる。

30

【0048】

保護層6は、有機EL素子1を構成する各層3、4、5を覆うように設けられている。この保護層6は、有機EL素子1を構成する各層3、4、5を気密的に封止し、酸素や水分を遮断する機能を有する。保護層6を設けることにより、有機EL素子1の信頼性の向上や、変質・劣化の防止等の効果が得られる。

保護層6の構成材料としては、例えば、Al、Au、Cr、Nb、Ta、Tiまたはこれらを含む合金、酸化シリコン、各種樹脂材料等を挙げることができる。なお、保護層6の構成材料として導電性を有する材料を用いる場合には、短絡を防止するために、保護層6と各層3、4、5との間には、必要に応じて、絶縁膜を設けるのが好ましい。

【0049】

この有機EL素子1は、例えばディスプレイ用として用いることができるが、その他にも光源等としても使用可能であり、種々の光学的用途等に用いることが可能である。

40

また、有機EL素子1をディスプレイに適用する場合、その駆動方式としては、特に限定されず、アクティブマトリクス方式、パッシブマトリクス方式のいずれであってもよい。

【0050】

このような有機EL素子1は、例えば、次のようにして製造することができる。

[1] まず、基板2を用意し、この基板2上に陽極3を形成する。

陽極3は、例えば、プラズマCVD、熱CVD、レーザーCVDのような化学蒸着法(CVD)、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の乾式メッキ法、電解メッ

50

キ、浸漬メッキ、無電解メッキ等の湿式メッキ法、溶射法、ゾル・ゲル法、MOD法、金属箔の接合等を用いて形成することができる。

【0051】

[2] 次に、陽極3上に正孔輸送層41を形成する。

正孔輸送層41は、例えば、前述したような正孔輸送材料を溶媒に溶解または分散媒に分散してなる正孔輸送層材料(正孔輸送層形成用材料)を、陽極3上に塗布して形成することができる。

この塗布には、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法等の各種塗布法を用いることができる。かかる塗布法によれば、正孔輸送層41を比較的容易に形成することができる。

10

【0052】

正孔輸送材料を溶解する溶媒または分散する分散媒としては、例えば、硝酸、硫酸、アンモニア、過酸化水素、水、二硫化炭素、四塩化炭素、エチレンカーボネイト等の無機溶媒や、メチルエチルケトン(MEK)、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン(MIBK)、メチルイソプロピルケトン(MIPK)、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール(DEG)、グリセリン等のアルコール系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)、テトラヒドロピラン(THP)、アニソール、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム)、ジエチレングリコールエチルエーテル(カルピトール)等のエーテル系溶媒、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、フェニルセロソルブ等のセロソルブ系溶媒、ヘキサン、ペンタン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、ピリジン、ピラジン、フラン、ピロール、チオフェン、メチルピロリドン等の芳香族複素環化合物系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMA)等のアミド系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化合物系溶媒、酢酸エチル、酢酸メチル、ギ酸エチル等のエステル系溶媒、ジメチルスルホキシド(DMSO)、スルホラン等の硫黄化合物系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル等のニトリル系溶媒、ギ酸、酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸系溶媒のような各種有機溶媒、または、これらを含む混合溶媒等が挙げられる。

20

30

【0053】

得られた塗膜には、必要に応じて、例えば大気中、不活性雰囲気中、減圧(または真空)下等において熱処理を施すようにしてもよい。これにより、例えば、塗膜の乾燥(脱溶媒または脱分散媒)、正孔輸送材料の重合等を行うことができる。なお、塗膜は、熱処理によらず乾燥してもよい。

また、低分子の正孔輸送材料を用いる場合、正孔輸送層材料中には、必要に応じて、バインダー(高分子バインダー)を添加するようにしてもよい。

40

【0054】

バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害せず、かつ、可視光の吸収率が低いものを用いるのが好ましく、具体的には、ポリエチレンオキサイド、ポリビニリデンフロライド、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等のうちの1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。また、このバインダーには、前述したような高分子の正孔輸送材料を用いるようにしてもよい。

なお、低分子の正孔輸送材料を用いる場合、正孔輸送層41は、例えば真空蒸着法等を用いて形成することもできる。

【0055】

50

[3] 次に、正孔輸送層 4 1 上に発光層 4 2 を形成する。

発光層 4 2 は、正孔輸送層 4 1 と同様にして形成することができる。すなわち、発光層 4 2 は、前述したような発光材料を用いて、正孔輸送層 4 1 で説明したような方法により形成することができる。

[4] 次に、発光層 4 2 上に電子輸送層 4 3 を形成する。

電子輸送層 4 3 は、正孔輸送層 4 1 と同様にして形成することができる。すなわち、電子輸送層 4 3 は、前述したような電子輸送材料を用いて、正孔輸送層 4 1 で説明したような方法により形成することができる。

[5] 次に、電子輸送層 4 3 上に陰極 5 を形成する。

陰極 5 は、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、金属箔の接合等を用いて形成することができる。 10

【 0 0 5 6 】

[6] 次に、陽極 3、有機 E L 層 4 および陰極 5 を覆うように、保護層 6 を形成する。

保護層 6 は、例えば、前述したような材料で構成される箱状の保護カバーを、各種硬化性樹脂（接着剤）で接合すること等により形成する（設ける）ことができる。

硬化性樹脂には、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、反応性硬化樹脂、嫌気性硬化樹脂のいずれも使用可能である。

以上のような工程を経て、有機 E L 素子 1 が製造される。

【 0 0 5 7 】

次に、本発明の正孔輸送材料および正孔輸送材料の精製方法について説明する。 20

< 正孔輸送材料 >

本発明の正孔輸送材料は、前述したような有機 E L 素子 1 が備える正孔輸送層 4 1（正孔を輸送する機能を有する層）に用いられるものである。

本発明者は、有機 E L 素子 1 の発光輝度の減衰を抑制すべく、有機 E L 素子 1 を構成する各層の構成材料の中でも、特に、正孔輸送材料に着目して鋭意検討を重ねた。その結果、本発明者は、正孔輸送材料中に含まれる不純物、その中でも、アニオン性不純物やカチオン性不純物の含有量を所定量以下に抑えることにより、有機 E L 素子 1 の発光輝度の減衰を効果的に抑制し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 5 8 】

すなわち、本発明の正孔輸送材料は、A：これを用いて正孔輸送層 4 1（正孔を輸送する機能を有する層）を形成したとき、この正孔輸送層 4 1 中のアニオン性不純物やカチオン性不純物の含有量が、以下に示す範囲となるように、または、B：これを 2.0 w t % となるよう液体に溶解または分散させたとき、この液体中のアニオン性不純物やカチオン性不純物の含有量が、以下に示す範囲となるようにした。以下、A および B の場合について、それぞれ示す。 30

【 0 0 5 9 】

< A：正孔輸送層中の含有量 >

A - I：硫酸イオンの含有量が、1000 p p m 以下であるのが好ましく、750 p p m 以下であるのがより好ましく、500 p p m 以下であるのがさらに好ましい。

A - I I：1種または2種以上含まれるアニオン性不純物（硫酸イオン以外）のうち、最も多く含まれるアニオン性不純物の含有量が、100 p p m 以下であるのが好ましく、75 p p m 以下であるのがより好ましく、50 p p m 以下であるのがさらに好ましい。 40

A - I I I：1種または2種以上含まれるカチオン性不純物のうち、最も多く含まれるカチオン性不純物の含有量が、500 p p m 以下であるのが好ましく、250 p p m 以下であるのがより好ましく、50 p p m 以下であるのがさらに好ましい。

【 0 0 6 0 】

なお、このような条件 A - I ~ A - I I I は、これらのうちの1つを満足するのが好ましく、任意の2つを満足するのがより好ましく、3つを満足するのがさらに好ましい。

ここで、正孔輸送層 4 1 中の不純物量が多くなると、正孔輸送材料と不純物との反応が生じ易くなり、この反応により正孔輸送材料が劣化することが一要因となり、有機 E L 素子 50

1の発光輝度の低下が生じる。

【0061】

これに対して、正孔輸送層41の不純物含有量が前記範囲となるような正孔輸送材料を用いることにより、前記不都合が解消され、これにより、有機EL素子1の発光輝度の減衰を抑制することができる。その結果、有機EL素子1は、長期間に亘って良好な発光特性を維持することができるようになる。

また、正孔輸送材料が複数種のアニオン性不純物またはカチオン性不純物が含まれる場合、これらの正孔輸送層41中の総含有量は、それぞれ、アニオン性不純物では、500ppm以下であるのが好ましく、225ppm以下であるのがより好ましく、カチオン性不純物では、1500ppm以下であるのが好ましく、500ppm以下であるのがより好ましい。アニオン性不純物またはカチオン性不純物の総含有量を前記範囲とすることにより、有機EL素子1の発光輝度の減衰を、より確実に抑制することができる。

10

【0062】

< B : 2.0wt%液体中の含有量 >

B - I : 硫酸イオンの含有量が、20ppm以下であるのが好ましく、15ppm以下であるのがより好ましく、10ppm以下であるのがさらに好ましい。

B - II : 1種または2種以上含まれるアニオン性不純物(硫酸イオン以外)のうち、最も多く含まれるアニオン性不純物の含有量が、2ppm以下であるのが好ましく、1.5ppm以下であるのがより好ましく、1ppm以下であるのがさらに好ましい。

B - III : 1種または2種以上含まれるカチオン性不純物のうち、最も多く含まれるカチオン性不純物の含有量が、10ppm以下であるのが好ましく、5ppm以下であるのがより好ましく、1ppm以下であるのがさらに好ましい。

20

【0063】

なお、このような条件B - I ~ B - IIIは、これらのうちの1つを満足するのが好ましく、任意の2つを満足するのがより好ましく、3つを満足するのがさらに好ましい。これにより、前述したのと同様のことから、有機EL素子1の発光輝度の減衰を抑制することができる。その結果、有機EL素子1は、長期間に亘って良好な発光特性を維持することができるようになる。

【0064】

また、正孔輸送材料が複数種のアニオン性不純物またはカチオン性不純物を含有する場合、これらの2.0wt%液体中の総含有量は、それぞれ、アニオン性不純物では、10ppm以下であるのが好ましく、4.5ppm以下であるのがより好ましく、カチオン性不純物では、30ppm以下であるのが好ましく、10ppm以下であるのがより好ましい。アニオン性不純物またはカチオン性不純物の総含有量を前記下限値未満とすることにより、有機EL素子1の発光輝度の減衰を、より確実に抑制することができる。

30

【0065】

除去すべきアニオン性不純物(硫酸イオン以外)としては、各種のものが挙げられるが、特に、 HCO_2^- (ギ酸イオン)、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (シュウ酸イオン)、 CH_3CO_2^- (酢酸イオン)の少なくとも1種であるのが好ましい。これらのイオンは、いずれも、正孔輸送材料との反応性が極めて高く、正孔輸送材料を特に劣化させ易いので、かかるイオンを除去することにより、有機EL素子1の発光輝度の減衰を、より確実に抑制することができる正孔輸送材料とすることができる。

40

【0066】

また、除去すべきカチオン性不純物としても、各種のものが挙げられるが、特に、金属イオンであるのが好ましい。金属イオンも、正孔輸送材料との反応性が極めて高く、正孔輸送材料を特に劣化させ易いので、金属イオンを除去することにより、有機EL素子1の発光輝度の減衰を、より確実に抑制することができる正孔輸送材料とすることができる。

【0067】

金属イオンとしては、各種の金属のイオンが挙げられるが、特に、元素周期律表のIa族、IIa族、VIa族、VIIa族、VIII族およびI Ib族に属する金属のうちの少

50

なくとも1種のイオンであるのが好ましい。これらの金属イオンを除去することにより、有機EL素子1の発光輝度の減衰を抑制する効果が、特に顕著に発揮される。

【0068】

<正孔輸送材料の精製方法>

正孔輸送材料中から、アニオン性不純物（硫酸イオンを含む）およびカチオン性不純物（以下、これらを総称して、「イオン性不純物」と言う。）を除去する方法（除去方法）としては、低分子の正孔輸送材料の場合と、高分子の正孔輸送材料の場合とで、それぞれ、例えば、次のような方法を用いることができる。

すなわち、低分子の正孔輸送材料の場合、除去方法としては、例えば、電界分離法、中和法、昇華精製法、再結晶法、再沈精製法、アニオン性不純物および/またはカチオン性不純物を分離または除去し得る除去手段を用いる方法等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0069】

ここで、除去手段としては、例えば、フィルタ、カラム充填剤、透析膜（透析器）、密度勾配を形成した媒体等が挙げられる。すなわち、除去手段を用いる除去方法としては、例えば、フィルトレーション法、吸着クロマトグラフィー法、イオン交換クロマトグラフィー法、分配（順相または逆相）クロマトグラフィー法、分子ふるいクロマトグラフィー法（ゲルろ過法）、向流分配クロマトグラフィー法、液滴向流分配クロマトグラフィー法のような各種クロマトグラフィー法、密度勾配遠心分離法のような遠心分離法、限外ろ過法、透析法等が挙げられる。

【0070】

一方、高分子の正孔輸送材料の場合、除去方法には、フィルトレーション法、限外ろ過法、透析法等の除去手段を用いる除去方法が好適に用いられる。

これらの中でも、イオン不純物の除去方法としては、除去手段を用いる除去方法（本発明の正孔輸送材料の精製方法）を用いるのが好ましく、特に、フィルトレーション法を用いるのが好ましい。かかる方法によれば、比較的容易かつ短時間で、正孔輸送材料中からイオン性不純物の除去を行うことができる。また、用いるフィルタ（除去手段）の種類を適宜選択するだけで、目的とするイオン性不純物を効率よくかつ確実に除去することができる。

【0071】

以下、イオン性不純物の除去方法として、フィルトレーション法を用いる場合を代表に説明する。

フィルトレーション法では、正孔輸送材料を溶媒に溶解または分散媒に分散してなる精製用溶液または精製用分散液（以下、「精製用溶液」で代表する。）をフィルタに通し、精製用溶液中からフィルタによりイオン性不純物（アニオン性不純物および/またはカチオン性不純物）を分離、除去した後、溶媒（または分散媒）を除去して、正孔輸送材料の精製を行う。これにより、正孔輸送層41中または正孔輸送材料中におけるイオン性不純物の含有量を、前述したような範囲となるように調整する。

精製用溶液の調製には、有機EL素子1の製造方法（正孔輸送層41の形成工程）で挙げた溶媒（または分散媒）と同様のものを用いることができる。

【0072】

フィルトレーション法で用いるフィルタとしては、各種のものが使用可能であるが、カチオン性不純物の場合には、陽イオン交換樹脂を主材料としてなるものが好適であり、アニオン性不純物の場合には、陰イオン交換樹脂を主材料としてなるものが好適である。これにより、目的とするイオン性不純物を、正孔輸送材料中から効率よく除去することができる。

【0073】

陽イオン交換樹脂には、例えば、強酸性陽イオン交換樹脂、弱酸性陽イオン交換樹脂、重金属を選択的に除去し得るキレート樹脂等があり、これらは、例えば、スチレン系、メタクリル系、アクリル系等の各種ポリマーの主鎖に、 $-SO_3M$ 、 $-COOM$ 、 $-N=(C$

10

20

30

40

50

H₂COO)₂M等の各種の官能基が導入されてなるものを用いることができる。なお、官能基は、陽イオン交換樹脂の種類等に応じて、適宜選択される。

【0074】

一方、陰イオン交換樹脂には、例えば、最強塩基性陰イオン交換樹脂、強塩基性陰イオン交換樹脂、中塩基性陰イオン交換樹脂、弱塩基性陰イオン交換樹脂等があり、これらは、例えば、スチレン系、アクリル系等の各種ポリマーの主鎖に、第4級アンモニウム塩基、第3アミン等の各種の官能基が導入されてなるものを用いることができる。なお、官能基は、陰イオン交換樹脂の種類等に応じて、適宜選択される。

【0075】

精製用溶液をフィルタに通す際の速度（通液速度）は、特に限定されないが、1～1000 mL/min程度であるのが好ましく、50～100 mL/min程度であるのがより好ましい。精製用溶液の通液速度を前記範囲とすることにより、イオン性不純物の除去をより効率よく行うことができる。

また、精製用溶液の温度（溶液温度）も、特に限定されないが、イオン性不純物の除去操作に支障をきたさない範囲で高い方がよく、0～80程度であるのが好ましく、10～25程度であるのがより好ましい。溶液温度を前記範囲とすることにより、イオン性不純物の除去をより効率よく行うことができる。

【0076】

また、この場合、精製用溶液は、フィルタに1回だけ通すのではなく、複数回フィルタに通すようにしてもよいし、異なる種類の複数枚のフィルタに通すようにしてもよいし、これらを組み合わせるようにしてもよい。これにより、イオン性不純物をより効率よく除去することができる。

また、精製後の精製用溶液は、溶媒（または分散媒）を除去することなく、そのまま有機EL素子1の製造に供するようにしてもよい。

【0077】

このようにして得られる正孔輸送材料は、体積抵抗率を測定した場合に、10²・cm以上であるのが好ましく、10³・cm以上であるのがより好ましい。これにより、発光効率のより高い有機EL素子1を得ることができる。

以上、本発明の正孔輸送材料および正孔輸送材料の精製方法について説明したが、本発明は、これに限定されるものではない。

【0078】

【実施例】

次に、本発明の具体的実施例について説明する。

[正孔輸送材料の精製]

(実施例1)

精製用溶液として、正孔輸送材料であるポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン/スチレンスルホン酸)（バイエル社製、「バイトロンP」）の2.0wt%水溶液を用意した。

【0079】

次に、この精製用溶液を、6枚のフィルタを備えたカラム中に、溶液温度20、通液速度50 mL/minで通すことにより、アニオン性不純物を除去した。

なお、各フィルタには、いずれも、スチレン系第4級アンモニウム塩形の最強塩基性陰イオン交換樹脂製のものを用いた。

次に、フィルタを通過させた後の精製用溶液の溶媒を揮発、除去して、精製後の正孔輸送材料を得た。

【0080】

(実施例2)

6枚のフィルタとして、いずれも、スチレン系エタノールアミン（第4級アンモニウム塩）形の強塩基性陰イオン交換樹脂製のものを用いた以外は、前記実施例1と同様にして、正孔輸送材料の精製を行った。

(実施例 3)

6枚のフィルタとして、いずれも、アクリル系第4級アンモニウム塩形の中塩基性陰イオン交換樹脂製のものをを用いた以外は、前記実施例1と同様にして、正孔輸送材料の精製を行った。

【0081】

(実施例 4)

6枚のフィルタとして、いずれも、アクリル系第3級アミン形の弱塩基性陰イオン交換樹脂製のものをを用いた以外は、前記実施例1と同様にして、正孔輸送材料の精製を行った。

(実施例 5)

前記実施例1と同様のフィルタを3枚、前記実施例2と同様のフィルタを3枚用いた以外は、前記実施例1と同様にして、正孔輸送材料の精製を行った。 10

【0082】

(実施例 6)

前記実施例1と同様のフィルタを3枚、前記実施例3と同様のフィルタを3枚用いた以外は、前記実施例1と同様にして、正孔輸送材料の精製を行った。

(実施例 7)

前記実施例1と同様のフィルタを3枚、前記実施例4と同様のフィルタを3枚用いた以外は、前記実施例1と同様にして、正孔輸送材料の精製を行った。

【0083】

(実施例 8)

前記実施例2と同様のフィルタを3枚、前記実施例3と同様のフィルタを3枚用いた以外は、前記実施例1と同様にして、正孔輸送材料の精製を行った。 20

(実施例 9)

前記実施例2と同様のフィルタを3枚、前記実施例4と同様のフィルタを3枚用いた以外は、前記実施例1と同様にして、正孔輸送材料の精製を行った。

(実施例 10)

前記実施例3と同様のフィルタを3枚、前記実施例4と同様のフィルタを3枚用いた以外は、前記実施例1と同様にして、正孔輸送材料の精製を行った。

【0084】

(実施例 11 ~ 20)

正孔輸送材料として、前記実施例1と同様の正孔輸送材料と、ポリアニリン(重量平均分子量20000)とを、90:10(重量比)で混合した正孔輸送材料を用いた以外は、前記実施例1~10と同様にして、正孔輸送材料の精製を行った。なお、溶媒には、純水を用い、正孔輸送材料を2.0wt%となるように溶解した。 30

【0085】

(実施例 21 ~ 30)

正孔輸送材料として、前記実施例1と同様の正孔輸送材料と、N,N,N',N'-テトラフェニルベンジジンとを、90:10(重量比)で混合した正孔輸送材料を用いた以外は、前記実施例1~10と同様にして、正孔輸送材料の精製を行った。なお、溶媒には、純水とメタノールとの混合液を用い、正孔輸送材料を2.0wt%となるように溶解した 40

【0086】

(実施例 31 ~ 40)

正孔輸送材料として、前記実施例1と同様の正孔輸送材料と、N,N,N',N'-テトラフェニルベンジジンと、N,N'-ジ(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ジフェニル-ベンジジンとを、92:5:3(重量比)で混合した正孔輸送材料を用いた以外は、前記実施例1~10と同様にして、正孔輸送材料の精製を行った。なお、溶媒には、純水とメタノールとの混合液を用い、正孔輸送材料を2.0wt%となるように溶解した。

【0087】

(実施例 41)

前記実施例 1 と同様にして精製用溶液を調製した。

この精製用溶液を、6 枚のフィルタを備えたカラム中に、溶液温度 20、通液速度 50 mL/min で通すことにより、カチオン性不純物を除去した。

なお、各フィルタには、いずれも、スチレン系スルホン酸形の強酸性陽イオン交換樹脂製のものを用いた。

次に、フィルタを通過させた後の精製用溶液の溶媒を揮発、除去して、精製後の正孔輸送材料を得た。

【0088】

(実施例 42)

6 枚のフィルタとして、いずれも、メタクリル系カルボン酸形の弱酸性陽イオン交換樹脂製のものを用いた以外は、前記実施例 41 と同様にして、正孔輸送材料の精製を行った。 10

(実施例 43)

6 枚のフィルタとして、いずれも、アクリル系カルボン酸形の弱酸性陽イオン交換樹脂製のものを用いた以外は、前記実施例 41 と同様にして、正孔輸送材料の精製を行った。

【0089】

(実施例 44)

前記実施例 41 と同様のフィルタを 3 枚、前記実施例 42 と同様のフィルタを 3 枚用いた以外は、前記実施例 41 と同様にして、正孔輸送材料の精製を行った。

(実施例 45)

前記実施例 41 と同様のフィルタを 3 枚、前記実施例 43 と同様のフィルタを 3 枚用いた 20
以外は、前記実施例 41 と同様にして、正孔輸送材料の精製を行った。

【0090】

(実施例 46)

前記実施例 42 と同様のフィルタを 3 枚、前記実施例 43 と同様のフィルタを 3 枚用いた
以外は、前記実施例 41 と同様にして、正孔輸送材料の精製を行った。

(実施例 47)

前記実施例 41 と同様のフィルタを 2 枚、前記実施例 42 と同様のフィルタを 2 枚、およ
び、前記実施例 43 と同様のフィルタを 2 枚用いた以外は、前記実施例 41 と同様にして
、正孔輸送材料の精製を行った。

【0091】

(実施例 48)

前記実施例 41 と同様のフィルタを 2 枚、前記実施例 42 と同様のフィルタを 2 枚、およ
び、スチレン系イミノ二酢酸形のキレート樹脂製のフィルタを 2 枚用いた以外は、前記実
施例 41 と同様にして、正孔輸送材料の精製を行った。

(実施例 49)

前記実施例 41 と同様のフィルタを 2 枚、前記実施例 43 と同様のフィルタを 2 枚、およ
び、スチレン系イミノ二酢酸形のキレート樹脂製のフィルタを 2 枚用いた以外は、前記実
施例 41 と同様にして、正孔輸送材料の精製を行った。

【0092】

(実施例 50)

前記実施例 42 と同様のフィルタを 2 枚、前記実施例 43 と同様のフィルタを 2 枚、およ
び、スチレン系イミノ二酢酸形のキレート樹脂製のフィルタを 2 枚用いた以外は、前記実
施例 41 と同様にして、正孔輸送材料の精製を行った。 40

(実施例 51)

前記実施例 1 と同様にして精製用溶液を調製した。

この精製用溶液を、前記実施例 1 と前記実施例 41 とを組み合わせ、正孔輸送材料の精
製を行った。

【0093】

(比較例 1)

前記実施例 1 と同様にして精製用溶液を調製した。 50

この精製用溶液を、前記実施例 1 と同様のフィルタを 2 枚、前記実施例 2 と同様のフィルタを 1 枚用いた以外は、前記実施例 1 と同様にして、正孔輸送材料の精製を行った。

【0094】

(比較例 2)

前記実施例 1 と同様にして精製用溶液を調製した。

この精製用溶液を、前記実施例 2 と同様のフィルタを 2 枚、前記実施例 4 と同様のフィルタを 1 枚用いた以外は、前記実施例 1 と同様にして、正孔輸送材料の精製を行った。

【0095】

(比較例 3)

前記実施例 1 と同様の正孔輸送材料を用意したが、その精製を省略した。

10

(比較例 4)

前記実施例 1 1 と同様の正孔輸送材料を用意したが、その精製を省略した。

(比較例 5)

前記実施例 2 1 と同様の正孔輸送材料を用意したが、その精製を省略した。

【0096】

(比較例 6)

前記実施例 3 1 と同様の正孔輸送材料を用意したが、その精製を省略した。

(比較例 7)

前記実施例 1 と同様にして精製用溶液を調製した。

この精製用溶液を、前記実施例 4 1 と同様のフィルタを 2 枚用いた以外は、前記実施例 4 1 と同様にして、正孔輸送材料の精製を行った。

20

【0097】

(比較例 8)

前記実施例 1 と同様にして精製用溶液を調製した。

この精製用溶液を、前記実施例 4 1 と同様のフィルタを 1 枚、スチレン系イミノ二酢酸形のキレート樹脂製のフィルタを 1 枚用いた以外は、前記実施例 4 1 と同様にして、正孔輸送材料の精製を行った。

【0098】

[評価]

1 . イオン性不純物含有量の測定

30

1 - 1 . アニオン性不純物含有量の測定

各実施例 1 ~ 4 0 および 5 1 で得られた精製後の正孔輸送材料、および、比較例 1 ~ 6 の正孔輸送材料中のアニオン性不純物の含有量を、それぞれ、Ion Chromatography 法 (IC 法) を用いて測定した。

【0099】

具体的には、前記正孔輸送材料を、純水または純水とメタノールとの混合液に 2 . 0 w t % となるように溶解して溶液を得た。この溶液を IC 法により分析した。

なお、ここで用いた純水およびメタノール中に、アニオン性不純物は、検出されなかった。

また、後述する有機 EL 素子の正孔輸送層中のアニオン性不純物の含有量は、ここで得られた測定値から換算して求めた。

40

【0100】

1 - 2 . カチオン性不純物含有量の測定

各実施例 4 1 ~ 5 1 で得られた精製後の正孔輸送材料、および、比較例 3、7、8 の正孔輸送材料中のカチオン性不純物の含有量を、それぞれ、Inductively coupled plasma mass spectroscopy 法 (ICP - MS 法) を用いて測定した。

【0101】

具体的には、石英製のるつぼに、前記正孔輸送材料を、純水または純水とメタノールとの混合液に 2 . 0 w t % となるように溶解して得られた溶液を、0 . 5 g 秤量し、ホットブ

50

レートおよび電気炉にて、順次灰化処理を行った。次に、灰化物を硝酸で加熱分解した後、希硝酸で定容し、得られた定溶液を I C P - M S 法により分析した。

【 0 1 0 2 】

なお、ここで用いた純水およびメタノール中に、カチオン性不純物は、検出されなかった。

この分析結果は、カチオン性不純物の含有量に応じて、以下の 7 段階の基準に従って評価した。

また、後述する有機 E L 素子の正孔輸送層中のカチオン性不純物の含有量は、ここで得られた測定値から換算して求めた。

【 0 1 0 3 】

< 2 . 0 w t % 溶液中のカチオン性不純物の含有量 >

- : 0 . 1 p p m 以下
- + : 0 . 1 p p m 超、 1 p p m 以下
- 2 + : 1 p p m 超、 5 p p m 以下
- 3 + : 5 p p m 超、 1 0 p p m 以下
- 4 + : 1 0 p p m 超、 3 0 p p m 以下
- 5 + : 3 0 p p m 超、 5 0 0 p p m 以下
- 6 + : 5 0 0 p p m 超

10

【 0 1 0 4 】

< 正孔輸送層中のカチオン性不純物の含有量 >

- : 5 p p m 以下
- + : 5 p p m 超、 5 0 p p m 以下
- 2 + : 5 0 p p m 超、 2 5 0 p p m 以下
- 3 + : 2 5 0 p p m 超、 5 0 0 p p m 以下
- 4 + : 5 0 0 p p m 超、 1 5 0 0 p p m 以下
- 5 + : 1 5 0 0 p p m 超、 2 5 0 0 0 p p m 以下
- 6 + : 2 5 0 0 0 p p m 超

20

【 0 1 0 5 】

2 . 有機 E L 素子の発光輝度の減衰評価

各実施例 1 ~ 5 1 で得られた精製後の正孔輸送材料、および、比較例 1 ~ 8 の正孔輸送材料を用いて、それぞれ、次のようにして有機 E L 素子を製造した。

30

まず、平均厚さ 0 . 5 m m の透明なガラス基板を用意した。

次に、この基板の上に、真空蒸着法により、平均厚さ 1 0 0 n m の I T O 電極（陽極）を形成した。

【 0 1 0 6 】

次に、I T O 電極上に、前記正孔輸送材料を 2 . 0 w t % となるように、純水または純水とメタノールとの混合液に溶解した溶液を、スピンコート法により塗布した後、乾燥して、平均厚さ 5 0 n m の正孔輸送層を形成した。

次に、正孔輸送層上に、ポリ（ 9 , 9 - ジオクチル - 2 , 7 - ジビニレンフルオレニル - オルト - コ（アントラセン - 9 , 1 0 - ジイル）（重量平均分子量 2 0 0 0 0 0 ）の 1 . 7 w t % キシレン溶液を、スピンコート法により塗布した後、乾燥して、平均厚さ 5 0 n m の発光層を形成した。

40

【 0 1 0 7 】

次に、発光層上に、3 , 4 , 5 - トリフェニル - 1 , 2 , 4 - トリアゾールを真空蒸着し、平均厚さ 2 0 n m の電子輸送層を形成した。

次に、電子輸送層上に、真空蒸着法により、平均厚さ 3 0 0 n m の A l L i 電極（陰極）を形成した。

次に、形成した各層を覆うように、ポリカーボネート製の保護カバーを被せ、紫外線硬化性樹脂により固定、封止して、有機 E L 素子を完成した。

【 0 1 0 8 】

50

以上のようにして製造された各有機EL素子のITO電極とAlLi電極との間に6Vの電圧を印加し、それぞれ、発光輝度を測定し、発光輝度が初期値の半分になる時間(半減期)を測定した。

イオン性不純物含有量の測定結果、および、有機EL素子の発光輝度の減衰評価結果を、以下の表1～表6に示す。

【0109】

なお、各表1～表6において、それぞれ、A表には、2.0wt%溶液中の不純物の含有量を、B表には、正孔輸送層中の不純物の含有量を示した。

また、表1～表4および表6には、それぞれ、 SO_4^{2-} 、 HCO_2^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 CH_3CO_2^- の各アニオン性不純物の含有量およびアニオン性不純物の総含有量(SO_4^{2-} 以外)を示した。 10

【0110】

また、表5および表6には、それぞれ、各カチオン性不純物の含有量およびカチオン性不純物の総含有量を示した。

また、有機EL素子の発光輝度の減衰評価結果は、対応する未精製の比較例の正孔輸送材料を用いて製造された有機EL素子の発光輝度の半減期を「1」とし、各実施例および各比較例の正孔輸送材料を用いて製造された有機EL素子の発光輝度の半減期を、それぞれ相対値で示した。

【0111】

【表1】

表1 (A表)

<2.0wt%溶液中>

	アニオン性不純物含有量 [ppm]					発光輝度減衰評価 半減期 [相対値]
	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻ 以外				
		HCO ₂ ⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻	Total	
実施例1	8.5	0.9	0.3	0.4	1.8	1.74
実施例2	9.2	0.9	0.5	0.6	2.1	1.65
実施例3	9.5	1.0	0.6	0.7	3.2	1.67
実施例4	10.2	1.0	0.5	0.6	2.2	1.55
実施例5	14.5	1.3	0.7	0.8	2.9	1.46
実施例6	15.0	1.5	0.7	0.8	3.3	1.44
実施例7	14.8	1.4	0.8	0.9	3.1	1.42
実施例8	14.6	1.4	0.7	0.8	3.0	1.48
実施例9	19.8	1.9	1.0	1.1	4.0	1.21
実施例10	20.0	1.8	0.9	1.0	3.7	1.23
比較例1	24.9	2.4	1.1	1.2	11.4	1.02
比較例2	38.9	3.5	2.1	2.2	12.3	1.02
比較例3	59.5	5.2	4.3	4.4	16.5	1.00

10

20

表1 (B表)

<正孔輸送層中>

	アニオン性不純物含有量 [ppm]					発光輝度減衰評価 半減期 [相対値]
	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻ 以外				
		HCO ₂ ⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻	Total	
実施例1	425	45	15	20	90	1.74
実施例2	460	45	25	30	105	1.65
実施例3	475	50	30	35	160	1.67
実施例4	510	50	25	30	110	1.55
実施例5	725	65	35	40	145	1.46
実施例6	750	75	35	40	165	1.44
実施例7	740	70	40	45	155	1.42
実施例8	730	70	35	40	150	1.48
実施例9	990	95	50	55	200	1.21
実施例10	1000	90	45	50	185	1.23
比較例1	1245	120	55	60	570	1.02
比較例2	1945	175	105	110	615	1.02
比較例3	2975	260	215	220	825	1.00

30

40

【0112】

【表2】

表2 (A表)

<2.0wt%溶液中>

	アニオン性不純物含有量 [ppm]					発光輝度減衰評価 半減期 [相対値]
	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻ 以外				
		HCO ₂ ⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻	Total	
実施例 11	8.2	0.9	0.3	0.4	1.8	1.70
実施例 12	9.3	0.9	0.6	0.6	2.2	1.67
実施例 13	9.7	1.0	0.5	0.6	2.3	1.60
実施例 14	11.2	1.1	0.6	0.5	2.3	1.45
実施例 15	14.2	1.2	0.8	0.7	2.9	1.35
実施例 16	15.0	1.5	0.7	0.6	2.9	1.33
実施例 17	14.8	1.4	0.7	0.6	2.8	1.34
実施例 18	14.6	1.2	0.7	0.6	2.8	1.32
実施例 19	18.8	1.9	1.0	1.1	4.1	1.18
実施例 20	18.0	1.7	0.9	1.0	3.6	1.17
比較例 4	57.5	5.2	4.5	4.5	15.5	1.00

10

20

表2 (B表)

<正孔輸送層中>

	アニオン性不純物含有量 [ppm]					発光輝度減衰評価 半減期 [相対値]
	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻ 以外				
		HCO ₂ ⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻	Total	
実施例 11	410	45	15	20	90	1.70
実施例 12	465	45	30	30	110	1.67
実施例 13	485	50	25	30	115	1.60
実施例 14	560	55	30	25	115	1.45
実施例 15	710	60	40	35	145	1.35
実施例 16	750	75	35	30	145	1.33
実施例 17	740	70	35	30	140	1.34
実施例 18	730	60	35	30	140	1.32
実施例 19	940	95	50	55	205	1.18
実施例 20	900	85	45	50	180	1.17
比較例 4	2875	260	225	225	775	1.00

30

40

【 0 1 1 3 】

【 表 3 】

表3 (A表)

<2.0wt%溶液中>

	アニオン性不純物含有量 [ppm]					発光輝度減衰評価 半減期 [相対値]
	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻ 以外				
		HCO ₂ ⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻	Total	
実施例 21	8.1	0.9	0.3	0.2	1.6	1.73
実施例 22	9.4	0.9	0.6	0.2	1.8	1.68
実施例 23	9.5	1.0	0.5	0.4	2.1	1.53
実施例 24	10.2	1.1	0.6	0.4	2.2	1.39
実施例 25	14.2	1.1	0.8	0.8	2.8	1.31
実施例 26	15.0	1.5	0.7	0.7	3.2	1.33
実施例 27	15.8	1.3	0.8	0.7	2.8	1.34
実施例 28	15.6	1.1	0.7	0.7	2.6	1.35
実施例 29	18.4	1.9	1.0	1.0	4.0	1.15
実施例 30	18.3	1.7	0.9	1.0	3.9	1.17
比較例 5	54.5	5.6	4.4	4.4	16.9	1.00

10

20

表3 (B表)

<正孔輸送層中>

	アニオン性不純物含有量 [ppm]					発光輝度減衰評価 半減期 [相対値]
	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻ 以外				
		HCO ₂ ⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻	Total	
実施例 21	405	45	15	10	80	1.73
実施例 22	470	45	30	10	90	1.68
実施例 23	475	50	25	20	105	1.53
実施例 24	510	55	30	20	110	1.39
実施例 25	710	55	40	40	140	1.31
実施例 26	750	75	35	35	160	1.33
実施例 27	790	65	40	35	140	1.34
実施例 28	780	55	35	35	130	1.35
実施例 29	920	95	50	50	200	1.15
実施例 30	915	85	45	50	195	1.17
比較例 5	2725	280	220	220	845	1.00

30

40

【 0 1 1 4 】

【 表 4 】

表4 (A表)

<2.0wt%溶液中>

	アニオン性不純物含有量 [ppm]					発光輝度減衰評価 半減期 [相対値]
	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻ 以外				
		HCO ₂ ⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻	Total	
実施例 31	7.9	0.7	0.3	0.2	1.3	1.74
実施例 32	9.3	0.7	0.5	0.3	1.6	1.69
実施例 33	9.8	1.0	0.7	0.3	2.2	1.55
実施例 34	11.2	1.2	0.5	0.3	2.1	1.40
実施例 35	14.4	1.2	0.7	0.4	2.4	1.35
実施例 36	15.2	1.7	0.7	0.5	3.2	1.33
実施例 37	14.8	1.4	0.5	0.3	2.2	1.35
実施例 38	13.6	1.2	0.9	0.7	2.9	1.38
実施例 39	19.4	2.0	1.0	1.0	4.0	1.13
実施例 40	19.3	1.4	0.7	0.7	3.1	1.12
比較例 6	52.5	5.2	4.8	4.8	16.3	1.00

10

20

表4 (B表)

<正孔輸送層中>

	アニオン性不純物含有量 [ppm]					発光輝度減衰評価 半減期 [相対値]
	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻ 以外				
		HCO ₂ ⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻	Total	
実施例 31	395	35	15	10	65	1.74
実施例 32	465	35	25	15	80	1.69
実施例 33	490	50	35	15	110	1.55
実施例 34	560	60	25	15	105	1.40
実施例 35	720	60	35	20	120	1.35
実施例 36	760	85	35	25	160	1.33
実施例 37	740	70	25	15	110	1.35
実施例 38	680	60	45	35	145	1.38
実施例 39	970	100	50	50	200	1.13
実施例 40	965	70	35	35	155	1.12
比較例 6	2625	260	240	240	815	1.00

30

40

【 0 1 1 5 】

【 表 5 】

表6 (A表)

<2.0wt%溶液中>

	アニオン性不純物含有量 [ppm]				カチオン性不純物含有量								発光輝度減衰評価 半減期 [相対値]			
	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻ 以外			Na	Mg	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni		Zn	Sr	Total
		HCO ₃ ⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻												
実施例 1	8.5	0.9	0.3	0.4	1.8	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	1.74
実施例 41	測定せず				-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	1.79
実施例 51	7.9	0.7	0.2	0.1	1.3	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	1.99
比較例 3	59.5	5.2	4.3	4.4	16.5	6+	+	+	3+	+	3+	+	+	+	6+	1.00

- : 0.1 ppm以下
 3+ : 5 ppm超、10 ppm以下
 6+ : 500 ppm超
 + : 0.1 ppm超、1 ppm以下
 4+ : 10 ppm超、30 ppm以下
 2+ : 1 ppm超、5 ppm以下
 5+ : 30 ppm超、500 ppm以下

表6 (B表)

<正孔輸送層中>

	アニオン性不純物含有量 [ppm]				カチオン性不純物含有量								発光輝度減衰評価 半減期 [相対値]				
	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻ 以外			Na	Mg	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni		Zn	Sr	Total	
		HCO ₃ ⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻													Total
実施例 1	425	45	15	20	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.74	
実施例 41	測定せず				-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	2+	1.79
実施例 51	395	35	10	5	65	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	2+	1.99
比較例 3	2975	260	215	220	825	6+	+	+	3+	+	3+	+	+	+	6+	1.00	

- : 5 ppm以下
 3+ : 250 ppm超、500 ppm以下
 6+ : 2500 ppm超
 + : 5 ppm超、50 ppm以下
 4+ : 500 ppm超、1500 ppm以下
 2+ : 50 ppm超、250 ppm以下
 5+ : 1500 ppm超、2500 ppm以下

【0117】

表1～表4および表6に示すように、精製を行った各実施例の正孔輸送材料では、いずれも、アニオン性不純物が減少し、SO₄²⁻は、2.0wt%溶液中において20ppm以下（正孔輸送層中において1000ppm以下）に抑えられ、HCO₃⁻、C₂O₄²⁻、CH₃CO₂⁻は、いずれも、2.0wt%溶液中において2ppm以下（正孔輸送層中において100ppm以下）に抑えられていた。

【0118】

また、各実施例の正孔輸送材料では、表1～表4および表6には示していないが、SO₄

$^{2-}$ 、 HCO_2^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 CH_3CO_2^- 以外のアニオン性不純物についても、アニオン性不純物の含有量が、2.0 wt % 溶液中において 2 ppm 以下（正孔輸送層中において 100 ppm 以下）であった。

さらに、各実施例の正孔輸送材料では、いずれも、アニオン性不純物（ SO_4^{2-} 以外）の総含有量も、2.0 wt % 溶液中において 10 ppm 以下（特に 4.5 ppm 以下）、正孔輸送層中において 500 ppm 以下（特に 225 ppm 以下）に抑えられていた。

【0119】

これに対し、各比較例の正孔輸送材料では、 SO_4^{2-} の含有量が、2.0 wt % 溶液中において 20 ppm（正孔輸送層中において 1000 ppm）を上回り、また、 SO_4^{2-} 以外のアニオン性不純物のうち最も多く含まれるものの含有量が、2.0 wt % 溶液中において 2 ppm（正孔輸送層中において 100 ppm）を上回り、かつ、アニオン性不純物（ SO_4^{2-} 以外）の総含有量も、2.0 wt % 溶液中において 10 ppm（正孔輸送層中において 500 ppm）を上回っていた。

10

【0120】

一方、表5および表6に示すように、精製を行った各実施例の正孔輸送材料では、いずれも、カチオン性不純物が減少し、いずれのものについても、2.0 wt % 溶液中において 10 ppm 以下（正孔輸送層中において 500 ppm 以下）に抑えられていた。

また、各実施例の正孔輸送材料では、いずれも、カチオン性不純物の総含有量も、2.0 wt % 溶液中において 30 ppm 以下（正孔輸送層中において 1500 ppm 以下）に抑えられていた。

20

【0121】

これに対し、各比較例の正孔輸送材料では、カチオン性不純物のうち最も多く含まれるものの含有量が、2.0 wt % 溶液中において 10 ppm（正孔輸送層中において 500 ppm）を上回り、かつ、カチオン性不純物の総含有量も、2.0 wt % 溶液中において 500 ppm 超（正孔輸送層中において 25000 ppm 超）であり、2.0 wt % 溶液中において 30 ppm（正孔輸送層中において 1500 ppm）をはるかに上回っていた。なお、各実施例の正孔輸送材料の体積抵抗率は、いずれも、各比較例の正孔輸送材料の体積抵抗率より大きく、 $10^4 \cdot \text{cm}$ 以上であった。

【0122】

また、各実施例の正孔輸送材料を用いて作製した有機EL素子は、各比較例の正孔輸送材料を用いて作製した有機EL素子に比べ、有機EL素子の発光輝度の半減期が長くなり、発光輝度の減衰が抑制された。

30

また、各表に示すように、アニオン性不純物およびカチオン性不純物の含有量が少なくなるのにしたがって、有機EL素子の発光輝度の半減期が長くなる傾向を示した。

【0123】

さらに、表6に示すように、アニオン性不純物やカチオン性不純物の双方の除去を行った実施例51の正孔輸送材料を用いて作製した有機EL素子では、有機EL素子の発光輝度の半減期が顕著に長くなった。

以上より、アニオン性不純物やカチオン性不純物の含有量を所定量に抑えた本発明の正孔輸送材料を用いた有機EL素子は、発光輝度の減衰が抑えられ、長期間に亘って良好な発光特性を維持することができ、優れたものとなることがわかった。

40

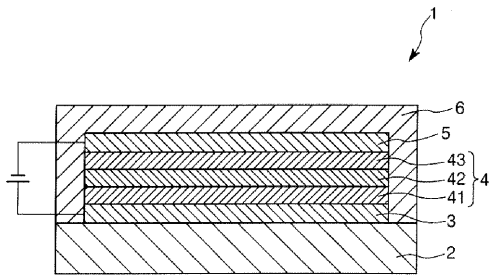
【図面の簡単な説明】

【図1】有機EL素子の一例を示した縦断面図である。

【符号の説明】

1 ... 有機EL素子 2 ... 基板 3 ... 陽極 4 ... 有機EL層 4 1 ... 正孔輸送層
4 2 ... 発光層 4 3 ... 電子輸送層 5 ... 陰極 6 ... 保護層

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 島津 雅光

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72)発明者 上原 正光

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB11 DB03 FA01

专利名称(译)	净化空穴传输材料和空穴传输材料的方法		
公开(公告)号	JP2005044615A	公开(公告)日	2005-02-17
申请号	JP2003206953	申请日	2003-08-08
[标]申请(专利权)人(译)	精工爱普生株式会社		
申请(专利权)人(译)	精工爱普生公司		
[标]发明人	篠原祐治 石井隆司 島津雅光 上原正光		
发明人	篠原 祐治 石井 隆司 島津 雅光 上原 正光		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/30 H01L51/40 H01L51/50 H05B33/22 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/0037 H01L51/0003 H01L51/5048		
FI分类号	H05B33/22.D C09K11/06.690 H05B33/14.A		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB11 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC02 3K107/CC22 3K107/DD71 3K107/DD78 3K107/EE47 3K107/EE48 3K107/EE49 3K107/FF04 3K107/FF14 3K107/GG51		
代理人(译)	增田达也		
优先权	2003153539 2003-05-29 JP		
其他公开文献	JP4281442B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供能够抑制有机EL元件的发光亮度衰减的空穴传输材料;并提供一种空穴传输材料的精制方法。ŹSOLUTION：在有机EL元件1中，当在正电极3和负电极5之间传送电流（施加电压）时，正空穴和电子在正传输层41和电子传输层43中移动。在发光层42中，正电子和电子彼此重新组合。在发光层42中，激子由重组中发射的能量产生，并且当激子返回时发射能量（荧光和磷光）。基础国家。空穴传输材料用于空穴传输层41，并且抑制阳离子杂质的含量和阴离子杂质的含量。由此，可以抑制EL元件1的发光亮度的衰减。Ź

