

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6099036号
(P6099036)

(45) 発行日 平成29年3月22日(2017.3.22)

(24) 登録日 平成29年3月3日(2017.3.3)

(51) Int.Cl.		F I		
H01L 51/50	(2006.01)	H05B	33/22	A
C07C 211/04	(2006.01)	H05B	33/14	A
C07F 7/22	(2006.01)	H05B	33/22	C
		C07C	211/04	
		C07F	7/22	U

請求項の数 6 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2012-229948 (P2012-229948)	(73) 特許権者	504345953
(22) 出願日	平成24年10月17日(2012.10.17)		ペクセル・テクノロジーズ株式会社
(65) 公開番号	特開2014-82377 (P2014-82377A)		神奈川県横浜市青葉区鉄町1614
(43) 公開日	平成26年5月8日(2014.5.8)	(74) 代理人	100167645
審査請求日	平成27年9月11日(2015.9.11)		弁理士 下田 一弘
		(72) 発明者	小島 陽広
			神奈川県横浜市青葉区鉄町1614 ペクセル・テクノロジーズ株式会社内
		(72) 発明者	岸本 伸三
			神奈川県横浜市青葉区鉄町1614 ペクセル・テクノロジーズ株式会社内
		(72) 発明者	椋木 康雄
			神奈川県横浜市青葉区鉄町1614 ペクセル・テクノロジーズ株式会社内

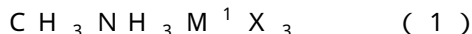
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ペロブスカイト化合物を用いた有機EL素子

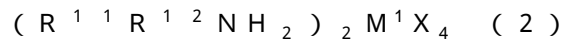
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

対向する陽極と陰極との間に、正孔輸送層、発光層、電子輸送層をこの順に有する有機EL素子であって、前記電子輸送層が下記一般式(1)または(2)のいずれかに示す有機無機混成ペロブスカイト化合物Aからなる被膜であることを特徴とする有機EL素子。



(式中、M¹は、2価の金属イオンであり、Xは、F、Cl、Br、Iである。)



(式中、R¹¹は炭素数2以上のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、複素環基または芳香族複素環基であり、R¹²はHまたはメチル基であり、M¹は、2

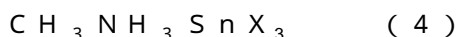
10

【請求項2】

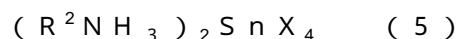
前記正孔輸送層が、下記一般式(3)に示す無機ペロブスカイト化合物Bおよび/または下記一般式(4)若しくは(5)に示す有機無機混成ペロブスカイト化合物Cからなる被膜であることを特徴とする請求項1に記載した有機EL素子。



(式中、M²は、2価の金属イオンであり、Xは、F、Cl、Br、Iである。)



(式中、Xは、F、Cl、Br、Iである。)



20

【請求項 3】

前記電子輸送層が上記一般式(1)または(2)のいずれかに示す有機無機混成ペロブスカイト化合物Aからなる被膜であり、かつ前記正孔輸送層が、上記一般式(3)に示す無機ペロブスカイト化合物Bおよび/または上記一般式(4)若しくは(5)に示す有機無機混成ペロブスカイト化合物Cからなる被膜であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載した有機EL素子。

【請求項 4】

前記有機無機混成ペロブスカイト化合物AおよびC、前記無機ペロブスカイト化合物Bからなる被膜は、有機無機混成ペロブスカイト化合物AおよびC、無機ペロブスカイト化合物Bを構成し得る前駆体を含む溶液を用いて形成されたものであることを特徴とする請求項1及至請求項3に記載した有機EL素子。

10

【請求項 5】

前記前駆体を含む溶液が、界面活性剤または高分子バインダーをさらに含むことを特徴とする請求項4に記載した有機EL素子。

【請求項 6】

前記陽極、前記陰極の少なくとも一方が透明電極であることを特徴とする請求項1及至請求項5に記載した有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願発明は、電子輸送層、正孔輸送層に有機無機混成ペロブスカイト化合物および/または無機ペロブスカイト化合物を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子(以下「有機EL素子」という。)に関する。

20

【背景技術】

【0002】

有機EL素子は、高精細、高コントラスト、応答速度が速いという特徴から液晶ディスプレイ、各種インテリア用照明、車載用表示装置などへの応用が期待されている。この有機EL素子は、発光層、電荷輸送層等の有機層を有する。有機EL素子は、低分子有機材料を用いて得られる場合と、高分子有機材料を用いて得られる場合とがある。高分子有機材料を使用する場合、インクジェットプリント法及びスピンコート法等の塗布法を使用した均一な膜を容易に形成することができるため、大型の有機ELディスプレイの作製に有利である。低分子有機材料を用いる場合は蒸着、スパッタ等の真空製造装置を使用する必要があるため、製造コストが高い欠点がある。

30

【0003】

有機EL素子の素子構造は、陰極/有機層/陽極から構成される。この有機層は、初期の有機EL素子においては発光層/正孔注入層とからなる2層構造であったが、現在では、高い発光効率と長駆動寿命を得るために、電子注入層/電子輸送層/発光層/正孔輸送層/正孔注入層とからなる5層構造など、様々な多層構造が提案されている。これら電子注入層、電子輸送層、正孔輸送層、正孔注入層などの発光層以外の層には、電荷を発光層へ注入・輸送しやすくする効果、あるいはブロックすることにより電子電流と正孔電流の

40

【0004】

電荷輸送能力および電荷注入能力の向上を目的として、有機材料及び無機材料が電子輸送層、正孔輸送層として使用することが提案されている。正孔輸送層に関しては、正孔輸送層の効率を高めるため電子受容性化合物としては、トリフェニルアミン誘導体と六フッ化アンチモン酸の対アニオンを含む化合物(特許文献1)、化合物半導体である五酸化バナジウム、三酸化モリブデン等金属酸化物(特許文献2~5)を用いることが開示されている。また、注入特性や電荷移動特性が良い正孔注入層を得ることを目的として、例えば五酸化バナジウムや三酸化モリブデンなどの金属酸化物を用いて蒸着法で薄膜を形成し、

50

あるいはモリブデン酸化物とアミン系の低分子化合物との共蒸着により混合膜を形成している（特許文献2～5）。三酸化モリブデンの塗膜形成する手段として、三酸化モリブデンを物理的に粉碎して作製した微粒子を溶液に分散させてスラリーを作製し、それを塗工して正孔注入層を形成して長寿命な有機EL素子を作製することが記載されている（特許文献6）。

【0005】

電子輸送層に関しては、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリチエニレンビニレン等の電解重合により得られた導電性高分子の溶液より形成した層が開示され（特許文献7）、有機多核金属錯化合物の4, 4, 8, 8-テトラキス（1-H-ピラゾール-1-イル）ピラザボールを蒸着して製膜する方法が開示され（特許文献8）、酸化アルミニウムと可溶性チタン前駆体を含む溶媒をスピコートして製膜する方法が開示されている（特許文献9）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2000-036390号公報

【特許文献2】特開2006-155978号公報

【特許文献3】特開2007-287586号公報

【特許文献4】特開2006-114521号公報

【特許文献5】特開平9-063771号公報

【特許文献6】特開2008-041894号公報

【特許文献7】特開2004-047493号公報

【特許文献8】特開平5-013171号公報

【特許文献9】特開2007-201474号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上述した先行技術文献の公知例でも明らかなように、正孔輸送層、電子輸送層に無機材料を使用する場合は、蒸着法など製造コストに問題があり、強引に粉碎微粒子を溶液中に分散して塗膜にする場合には、塗膜の均一性に問題がある。本願発明者は、有機溶剤に可溶で且つ乾燥時に自己組織化により無機物被膜、又は有機無機混合被膜を形成する特殊な機能を有するペロブスカイト化合物が電子輸送層、正孔輸送層として電荷輸送能力が極めて高いことを見出した。本願発明のペロブスカイト化合物を使用することにより電子輸送層、正孔輸送層が溶剤塗布で作製可能となり、塗膜の均一性と製造コストの大幅な低減が図れる有機EL素子を提供することを目的とする。

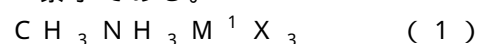
【課題を解決するための手段】

【0008】

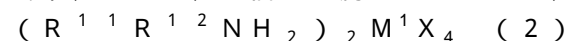
本願発明の課題は、以下の態様により解決することができる。

【0009】

（態様1） 対向する陽極と陰極との間に、正孔輸送層、発光層、電子輸送層をこの順に有する有機EL素子であって、前記電子輸送層が下記一般式（1）または（2）のいずれかに示す有機無機混成ペロブスカイト化合物Aからなる被膜であることを特徴とする有機EL素子である。



（式中、 M^1 は、2価の金属イオンであり、 X は、 F 、 Cl 、 Br 、 I である。）



（式中、 R^1 は炭素数2以上のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、複素環基または芳香族複素環基であり、 R^2 はHまたはメチル基であり、 M^1 は、2価の金属イオンであり、 X は、 F 、 Cl 、 Br 、 I である。）

【0010】

10

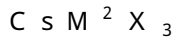
20

30

40

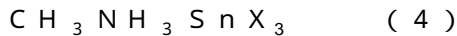
50

(態様2) 前記正孔輸送層が、下記一般式(3)に示す無機ペロブスカイト化合物Bおよび/または下記一般式(4)若しくは(5)に示す有機無機混成ペロブスカイト化合物Cからなる被膜であることを特徴とする前記(態様1)に記載した有機EL素子である。

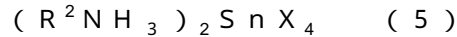


(3)

(式中、 M^2 は、2価の金属イオンであり、 X は、 F, Cl, Br, I である。)



(式中、 X は、 F, Cl, Br, I である。)



【0011】

(態様3) 前記電子輸送層が上記一般式(1)または(2)のいずれかに示す有機無機混成ペロブスカイト化合物Aからなる被膜であり、かつ前記正孔輸送層が、上記一般式(3)に示す無機ペロブスカイト化合物Bおよび/または上記一般式(4)若しくは(5)に示す有機無機混成ペロブスカイト化合物Cからなる被膜であることを特徴とする前記(態様1)または(態様2)に記載した有機EL素子である。

【0012】

(態様4) 前記有機無機混成ペロブスカイト化合物AおよびC、前記無機ペロブスカイト化合物Bからなる被膜は、有機無機混成ペロブスカイト化合物AおよびC、無機ペロブスカイト化合物Bを構成し得る前駆体を含む溶液を用いて形成されたものであることを特徴とする前記(態様1)及至(態様3)に記載した有機EL素子である。

【0013】

(態様5) 前記前駆体を含む溶液が、界面活性剤または高分子バインダーをさらに含むことを特徴とする前記(態様4)に記載した有機EL素子である。

【0014】

(態様6) 前記陽極、前記陰極の少なくとも一方が透明電極であることを特徴とする前記(態様1)及至(態様5)に記載した有機EL素子である。

【発明の効果】

【0015】

本願発明によって、製造工程が簡易で、製造コストを大幅に低下できる有機EL素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本願発明の有機EL素子の1例の構造を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下に、本願発明の有機EL素子について詳細に記述する。

【0018】

1. 有機EL素子の構造

図1は、本願発明の有機EL素子の構造の1例を示す断面図である。有機EL素子1は、透明電極基板7と透明導電層6からなる陽極8と陰極2と、両電極の間に設けられた正孔輸送層5、発光層4、電子輸送層3から構成されている。ここで、発光層4とは、発光する機能を有する層であり、正孔輸送層5とは、正孔を輸送する機能を有する層であり、電子輸送層3とは、電子を輸送する機能を有する層である。正孔輸送層と電子輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。以下、発光層4、電子輸送層3、正孔輸送層5、陽極8、陰極2の順で説明する。

【0019】

[1] 発光層

本願発明の発光層に用いる発光材料としては、好ましくは、「有機ELディスプレイ」(時任静士、安達千波矢、村田英幸共著、株式会社オーム社、平成16年8月20日第1版第1刷発行)17~48頁、83~99頁又は101~120頁に記載の低分子蛍光材

10

20

30

40

50

料、高分子蛍光材料又は三重項発光材料が利用できる。低分子蛍光材料（低分子蛍光体）としては、例えば、ペリレン及びその誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系若しくはシアニン系等の色素類、8-ヒドロキシキノリンの金属錯体、8-ヒドロキシキノリン誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエン及びその誘導体、並びに、テトラフェニルブタジエン及びその誘導体等が挙げられ、より具体的には、特開昭57-51781号公報、特開昭59-194393号公報に記載されているもの等が使用されうる。その他にも、上記発光材料としては、例えば、国際公開第99/13692号パンフレット、国際公開第99/48160号パンフレット、独国特許出願公開第2340304号明細書、国際公開第00/53656号パンフレット、国際公開第01/19834号パンフレット、国際公開第00/55927号パンフレット、独国特許出願公開第2348316号明細書、国際公開第00/46321号パンフレット、国際公開第00/06665号パンフレット、国際公開第99/54943号パンフレット、国際公開第99/54385号パンフレット、米国特許第5777070号明細書、国際公開第98/06773号パンフレット、国際公開第97/05184号パンフレット、国際公開第00/35987号パンフレット、国際公開第00/53655号パンフレット、国際公開第01/34722号パンフレット、国際公開第99/24526号パンフレット、国際公開第00/22027号パンフレット、国際公開第00/22026号パンフレット、国際公開第98/27136号パンフレット、米国特許第573636号明細書、国際公開第98/21262号パンフレット、米国特許第5741921号明細書、国際公開第97/09394号パンフレット、国際公開第96/29356号パンフレット、国際公開第96/10617号パンフレット、欧州特許出願公開第0707020号明細書、国際公開第95/07955号パンフレット、特開2001-181618号公報、特開2001-123156号公報、特開2001-3045号公報、特開2000-351967号公報、特開2000-303066号公報、特開2000-299189号公報、特開2000-252065号公報、特開2000-136379号公報、特開2000-104057号公報、特開2000-80167号公報、特開平10-324870号公報、特開平10-114891号公報、特開平9-111233号公報若しくは特開平9-45478号公報等に開示されているポリフルオレン、その誘導体の共重合体、ポリアリーレン、その誘導体の共重合体、ポリアリーレンビニレン、その誘導体の共重合体、芳香族アミン及びその誘導体の（共）重合体が例示されるがこれらに限定されるものではない。

【0020】

本願発明の発光層の厚さは、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、通常、1nm~1μmであり、好ましくは2nm~500nmであり、さらに好ましくは5nm~200nmである。

【0021】

[2] 電子輸送層

本願発明の電子輸送層に用いる電子輸送材料としては、以下に詳細に記載する有機無機混成ペロブスカイト化合物Aである。

【0022】

(1) 有機無機混成ペロブスカイト化合物A

有機無機混成ペロブスカイト化合物とは、単一の分子スケール・コンポジット内に有機・無機両成分に特徴的な望ましい物理特性を組み合わせた（有機無機混成の）ペロブスカイト化合物をいう。ペロブスカイトの基本的構造形態は、 ABX_3 構造であり、頂点共有 BX_6 八面体の三次元ネットワークを有する。 ABX_3 構造のB成分は、 X アニオンの八面体配位をとることができる金属カチオンである。Aカチオンは、 BX_6 八面体間の12の配位孔に位置し、一般に無機カチオンである。Aを無機カチオンから有機カチオンに置換することにより、有機無機混成ペロブスカイト化合物を形成する。

【0023】

本願発明の有機無機混成ペロブスカイト化合物Aは、下記一般式(1)または(2)の

10

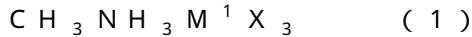
20

30

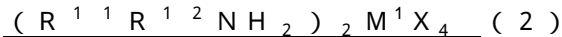
40

50

いずれかに示す化合物である。



(式中、 M^1 は、2価の金属イオンであり、 X は、 F 、 Cl 、 Br 、 I である。)



(式中、 R^{11} は炭素数2以上のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、複素環基または芳香族複素環基であり、 R^{12} はHまたはメチル基であり、 M^1 は、2価の金属イオンであり、 X は、 F 、 Cl 、 Br 、 I である。)

【0024】

本願発明の有機無機混成ペロブスカイト化合物Aにおける無機枠組みは、頂点を共有する金属ハロゲン化物八面体の層を有する。陽イオン性有機層からの正の電荷と平衡をとるため、陰イオン性金属ハロゲン化物層(例えば、 $\text{M}^1\text{X}_3^{2-}$ 、 $\text{M}^1\text{X}_4^{2-}$)は一般に2価の金属である。本願発明の有機無機混成ペロブスカイト化合物Aの陰イオン性金属ハロゲン化物層を構成する金属は、具体的には、 M^1 (例、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Eu^{2+})である。

10

【0025】

本願発明の有機無機混成ペロブスカイト化合物Aの陰イオン性金属ハロゲン化物層を構成するハロゲン化物は、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、またはこれらの組合せである。このハロゲン化物は、臭化物、ヨウ化物が好ましい。

【0026】

本願発明の上記一般式(2)の R^1 としては、炭素数2~40の置換または未置換のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルキル鎖(好ましくは炭素数2~30であり、より好ましくは炭素数2~20であり、炭素数2~18がもっとも好ましい)。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、ノニル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基、イコサニル基、ドコサニル基、トリアコンタニル基、テトラアコンタニル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

20

【0027】

炭素数2~40の置換または未置換のアラルキル基としては、アリール基で置換されている低級アルキル基を意味し、アルキル部が直鎖状または分岐鎖状で、好ましい炭素数が1~5、より好ましくは1であり、アリール部が好ましい炭素数が6~10、より好ましくは6~8である。具体的には、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等が挙げられる。

30

【0028】

アルケニル基は、好ましくは炭素数3~30であり、より好ましくは炭素数3~20であり、炭素数3~12が最も好ましい。例えば、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-ブテニル基、オレイル基、アリル基等が挙げられる。アルキニル基としては、アセチレニル、プロパルギル基、3-ペンチニル基、2-ヘキシルニル、2-デカニルを挙げることが出来る。

【0029】

アリール基としては、好ましくは炭素数6~30の単環または二環のアリール基(例えばフェニル、ナフチル等が挙げられる。)であり、より好ましくは炭素数6~20のフェニル基または炭素数10~24のナフチル基であり、更に好ましくは炭素数6~12のフェニル基または炭素数10~16のナフチル基である。例えばフェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ピフェニル基等が挙げられる。これらの基は更に置換基を有していてもよい。一般式(1)において、複素環基としては、例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホルリル基、オキサゾリジル基等が挙げられる。これらの基は更に置換基を有していてもよい。

40

50

【0030】

芳香族複素環基としては、例えばフリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基（前記カルボリニル基のカルボリン環を構成する任意の炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す）、フタラジニル基等が挙げられる。これらの基は更に置換基を有していてもよい。

【0031】

本願発明の有機無機混成ペロブスカイト化合物Aの具体例としては、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 、 $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ [$n = 5 \sim 8$]、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{PbBr}_4$ がある。

10

【0032】

本願発明の有機無機混成ペロブスカイト化合物Aは、溶液を用いた自己組織化反応により合成することができる。

【0033】

本願発明の有機無機混成ペロブスカイト化合物Aの被膜は、ペロブスカイト化合物Aを有機溶剤に溶解した後、グラビア塗布法、バー塗布法、印刷法、スプレー法、スピニング法、ディップ法、ダイコート法等の塗布方法によって形成できる。

【0034】

[3] 正孔輸送層

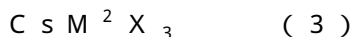
本願発明の正孔輸送層に用いる正孔輸送材料としては、以下に詳細に記載する無機ペロブスカイト化合物Bおよび/または有機無機混成ペロブスカイト化合物Cである。

20

【0035】

(1) 無機ペロブスカイト化合物B

本願発明の無機ペロブスカイト化合物Bは、下記一般式(3)に示されるものである。



(式中、 M^2 は、2価の金属イオンであり、Xは、F、Cl、Br、Iである。)

【0036】

本願発明の無機ペロブスカイト化合物Bの陰イオン性金属ハロゲン化物層を構成する金属は、具体的には、 M^2 (例、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Ge^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Eu^{2+}) である。

30

【0037】

本願発明の無機ペロブスカイト化合物Bの陰イオン性金属ハロゲン化物層を構成するハロゲン化物は、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、またはこれらの組合せである。このハロゲン化物は、臭化物、ヨウ化物が好ましい。

【0038】

本願発明の無機ペロブスカイト化合物Bの具体例としては、 CsSnI_3 、 CsSnBr_3 がある。

【0039】

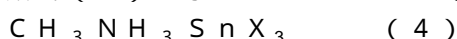
本願発明の無機ペロブスカイト化合物Bは、溶液を用いた自己組織化反応により合成することができる。ペロブスカイト化合物Bを有機溶剤に溶解した後、グラビア塗布法、バー塗布法、印刷法、スプレー法、スピニング法、ディップ法、ダイコート法等の塗布方法によって形成できる。

40

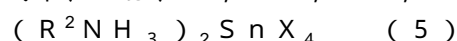
【0040】

(2) 有機無機混成ペロブスカイト化合物C

本願発明の有機無機混成ペロブスカイト化合物Cは、下記一般式(4)および/または一般式(5)に示されるものである。



(式中、Xは、F、Cl、Br、Iである。)



50

(式中、 R^2 は炭素数2以上のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、複素環基または芳香族複素環基であり、Xは、F, Cl, Br, Iである。)

【0041】

本願発明の有機無機混成ペロブスカイト化合物Cにおける無機枠組みは、頂点を共有する金属ハロゲン化物八面体の層を有する。陽イオン性有機層からの正の電荷と平衡をとるため、陰イオン性金属ハロゲン化物層(例えば、 $M^1X_3^{2-}$, $M^1X_4^{2-}$)は2価の金属(Sn^{2+})である。

【0042】

本願発明の有機無機混成ペロブスカイト化合物Cの陰イオン性金属ハロゲン化物層を構成するハロゲン化物は、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、またはこれらの組合せである。このハロゲン化物は、臭化物、ヨウ化物が好ましい。

10

【0043】

本願発明の上記一般式(5)の R^2 としては、炭素数2~40の置換または未置換のアルキル基、直鎖、分岐または環状のアルキル鎖(好ましくは炭素数2~30であり、より好ましくは炭素数2~20であり、炭素数2~18がもっとも好ましい)。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、ノニル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基、イコサニル基、ドコサニル基、トリアコンタニル基、テトラアコンタニル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

20

【0044】

炭素数2~40の置換または未置換のアラルキル基としては、アリール基で置換されている低級アルキル基を意味し、アルキル部が直鎖状または分岐鎖状で、好ましい炭素数が1~5、より好ましくは1であり、アリール部が好ましい炭素数が6~10、より好ましくは6~8である。具体的には、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等が挙げられる。

【0045】

アルケニル基は、好ましくは炭素数3~30であり、より好ましくは炭素数3~20であり、炭素数3~12が最も好ましい。例えば、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-ブテニル基、オレイル基、アリル基等が挙げられる。アルキニル基としては、アセチレニル、プロパルギル基、3-ペンチニル基、2-ヘキシルニル、2-デカニルを挙げることが出来る。

30

【0046】

アリール基としては、好ましくは炭素数6~30の単環または二環のアリール基(例えばフェニル、ナフチル等が挙げられる。)であり、より好ましくは炭素数6~20のフェニル基または炭素数10~24のナフチル基であり、更に好ましくは炭素数6~12のフェニル基または炭素数10~16のナフチル基である。例えばフェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、インデニル基、ピレニル基、ピフェニル基等が挙げられる。これらの基は更に置換基を有していてもよい。一般式(1)において、複素環基としては、例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基等が挙げられる。これらの基は更に置換基を有していてもよい。

40

【0047】

芳香族複素環基としては、例えばフリル基、チエニル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基(前記カルボリニル基のカルボリン環を構成する任意の炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す)、フタラジニル基等が挙げられる。これらの基は更に置換基を有していてもよい。

50

【0048】

本願発明の有機無機混成ペロブスカイト化合物Cの具体例としては、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ がある。

【0049】

本願発明の有機無機混成ペロブスカイト化合物Cは、前駆体溶液を用いた自己組織化反応により合成することができる。本願発明の第2半導体層は、ペロブスカイト化合物Cを有機溶剤に溶解した後、グラビア塗布法、バー塗布法、印刷法、スプレー法、スピニング法、ディップ法、ダイコート法等の塗布方法によって形成できる。

【0050】

(3) 有機無機混成ペロブスカイト化合物A、Cおよび無機ペロブスカイト化合物Bに用いる溶剤

本願発明に用いる有機無機混成ペロブスカイト化合物A、C溶液および無機ペロブスカイト化合物B溶液を調製するための溶剤としては、有機無機混成ペロブスカイトA、Cおよび無機ペロブスカイト化合物Bを溶解できるものであれば特に限定するものではない。エステル類(例、メチルホルメート、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテート、ペンチルアセテート等)、ケトン類(例、 γ -ブチロラクトン、Nメチル-2-ピロリドン、アセトン、ジメチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等)、エーテル類(例、ジエチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、アニソール、フェネトール等)、アルコール類(例、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、1-ペンタノール、2-メチル-2-ブタノール、メトキシプロパノール、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノール、2-フルオロエタノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール等)、グリコールエーテル(セロソルブ)類(例、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールジメチルエーテル等)、アミド系溶剤(例、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等)、ニトリル系溶剤(例、アセトニトリル、イソブチロニトリル、プロピオニトリル、メトキシアセトニトリル等)、カーボート系剤(例、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等)、ハロゲン化炭化水素(例、塩化メチレン、ジクロロメタン、クロロホルム等)、炭化水素(例、n-ペンタン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等)、ジメチルスルホキシドがある。これらは分岐構造若しくは環状構造を有していてもよい。エステル類、ケトン類、エーテル類およびアルコール類の官能基(即ち、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OH}$)のいずれかを二つ以上有していてもよい。エステル類、ケトン類、エーテル類およびアルコール類の炭化水素部分における水素原子は、ハロゲン原子(特に、フッ素原子)で置換されていてもよい。

【0051】

(4) その他の素材

正孔輸送材料に本願発明のペロブスカイト化合物を使用しない場合は、一般に知られている。例えばアリアルアミン誘導体、アントラセン誘導体、カルバゾール誘導体、チオフェン誘導体、フルオレン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、スピロ化合物等を挙げることができる。アリアルアミン誘導体の具体例としては、N,N'-ビス-(3-メチルフェニル)-N,N'-ビス-(フェニル)-ベンジジン(TPD)、ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニル)ベンジジン(-NPD)、4,4',4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(MTDATA)、4,4',4''-トリス(N-(2-ナフチル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(2-TNATA)など、カルバゾール誘導体としては4,4'-N,N'-ジカルバゾール-ビフェニ

10

20

30

40

50

ル(CBP)など、フルオレン誘導体としては、N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-N, N'-ビス(フェニル)-9, 9-ジメチルフルオレン(DMFL-TPD)など、ジスチリルベンゼン誘導体としては、4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン(DPAVB)など、スピロ化合物としては、2, 7-ビス(N-ナフタレン-1-イル-N-フェニルアミノ)-9, 9-スピロピフルオレン(Spiro-NPB)、2, 2', 7, 7'-テトラキス(N, N-ジフェニルアミノ)-9, 9'-スピロピフルオレン(Spiro-TAD)などが挙げられる。

また、正孔輸送性高分子化合物としては、例えばアリアルアミン誘導体、アントラセン誘導体、カルバゾール誘導体、チオフェン誘導体、フルオレン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、スピロ化合物等を繰り返し単位に含む重合体等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。これらの正孔輸送性化合物は単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。正孔輸送層の厚さは、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、正孔輸送層の厚さは、通常、1 nm ~ 1 μmであり、好ましくは2 nm ~ 500 nmであり、さらに好ましくは5 nm ~ 200 nmである。

【0052】

電子輸送材料に本願発明のペロブスカイト化合物を使用しない場合は、一般に知られている。例えばオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン及びその誘導体、ベンゾキノロン及びその誘導体、ナフトキノロン及びその誘導体、アントラキノロン及びその誘導体、テトラシアノアントラキノジメタン及びその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン及びその誘導体、ジフェノキノロン誘導体、8-ヒドロキシキノリン及びその誘導体の金属錯体、ポリキノリン及びその誘導体、ポリキノキサリン及びその誘導体、並びに、ポリフルオレン及びその誘導体等が挙げられる。その他にも、特開昭63-70257号公報、特開昭63-175860号公報、特開平2-135359号公報、特開平2-135361号公報、特開平2-209988号公報、特開平3-37992号公報、又は特開平3-152184号公報に記載された電子輸送材料が例示されるがこれらに限定されるものではない。これらの電子輸送性化合物は単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。電子輸送層の厚さは、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、電子輸送層の厚さは、通常、1 nm ~ 1 μmであり、好ましくは2 nm ~ 500 nmであり、さらに好ましくは5 nm ~ 200 nmである。

【0053】

また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷注入層(正孔注入層、電子注入層)と呼ぶ。さらに、電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して上記の電荷注入層又は絶縁層を設けてもよく、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファ層を挿入してもよい。積層する層の順番や数、及び各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘案して選択すればよい。

【0054】

電荷注入層が導電性高分子を含む層である場合、該導電性高分子の電気伝導度は、10 - 5 S/cm ~ 10³ S/cmであることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、10 - 5 S/cm ~ 10² S/cmであることがより好ましく、10 - 5 S/cm ~ 10¹ S/cmであることがさらに好ましい。かかる範囲を満たすために、導電性高分子に適量のイオンをドーブしてもよい。ドーブするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。アニオンとしては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脳スルホン酸イオン等が挙げられ、カチオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テト

10

20

30

40

50

ラブチルアンモニウムイオン等が挙げられる。電荷注入層の厚さは、例えば、1 ~ 100 nmであり、2 ~ 50 nmが好ましい。

【0055】

電荷注入層に用いる材料としては、電極や隣接する層の材料との関係で選択すればよく、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリフェニレンビニレン及びその誘導体、ポリチエニレンビニレン及びその誘導体、ポリキノリン及びその誘導体、ポリキノキサリン及びその誘導体、芳香族アミン構造を主鎖又は側鎖に含む重合体等の導電性高分子、金属フタロシアニン（銅フタロシアニン等）、並びに、カーボン等が挙げられる。

【0056】

(5) 分散剤

本願発明のペロブスカイト化合物には、界面活性剤等の分散剤、分散媒を含有させてもよい。

【0057】

上記界面活性剤としては、イオン性界面活性剤のものと非イオン性界面活性剤のものに分けられるが、本願発明ではいずれの界面活性剤を用いることも可能である。イオン性界面活性剤としては、例えば以下のような界面活性剤があげられる。かかる界面活性剤は単独でもしくは2種以上を混合して用いることができる。

【0058】

イオン性界面活性剤は、陽イオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤および陰イオン性界面活性剤にわけられる。陽イオン性界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第四級アンモニウム塩などがあげられる。両イオン性界面活性剤としては、アルキルベタイン系界面活性剤、アミノオキサイド系界面活性剤がある。陰イオン性界面活性剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、ドデシルフェニルエーテルスルホン酸塩等の芳香族スルホン酸系界面活性剤、モノソープ系アニオン性界面活性剤、エーテルサルフェート系界面活性剤、フォスフェート系界面活性剤、カルボン酸系界面活性剤であり、中でも、分散能、分散安定能、高濃度化に優れることから、芳香環を含むもの、すなわち芳香族系イオン性界面活性剤が好ましく、特にアルキルベンゼンスルホン酸塩、ドデシルフェニルエーテルスルホン塩等の芳香族スルホン酸系界面活性剤等の芳香族系イオン性界面活性剤が好ましい。

【0059】

非イオン性界面活性剤としては、例えば以下のような界面活性剤をあげられる。かかる界面活性剤は単独でもしくは2種以上を混合して用いることができる。

【0060】

非イオン性界面活性剤の例としては、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどの糖エステル系界面活性剤、ポリオキシエチレン樹脂酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸ジエチルなどの脂肪酸エステル系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン・ポリプロピレングリコールなどのエーテル系界面活性剤、ポリオキシアルキレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシアルキルジブチルフェニルエーテル、ポリオキシアルキルスチリルフェニルエーテル、ポリオキシアルキルベンジルフェニルエーテル、ポリオキシアルキルビスフェニルエーテル、ポリオキシアルキルクミルフェニルエーテル等の芳香族系非イオン性界面活性剤があげられる。中でも、分散能、分散安定能、高濃度化に優れることから、芳香族系非イオン性界面活性剤が好ましく、中でもポリオキシエチレンフェニルエーテルが好ましい。

【0061】

界面活性剤以外にも各種高分子材料も分散剤として用いることができる。例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸アンモニウム塩、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム塩等の水溶性ポリマー、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩（Na-CMC）、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、アミロ

10

20

30

40

50

ース、シクロアミロース、キトサン等の糖類ポリマー、ポリチオフェン、ポリエチレンジオキシチオフェン、ポリイソチアナフテン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセチレン等の導電性ポリマーおよびそれらの誘導体を使用できる。

【0062】

(6) バインダー

本願発明のペロブスカイト化合物には、バインダーを含有させてもよい。バインダーとしては、導電性塗料に使用されている各種の有機および無機バインダー、すなわち透明な有機または無機ポリマーまたはその前駆体を使用できる。

【0063】

有機バインダーは熱可塑性、熱硬化性、あるいは紫外線、電子線などの放射線硬化性のいずれであってもよい。適当な有機バインダーの例としては、ポリオレフィン系（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、ポリアミド系（ナイロン6、ナイロン11、ナイロン66、ナイロン6、10等）、ポリエステル系（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等）、シリコン系ポリマー、ビニル系樹脂（ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、ポリスチレン誘導体、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール等）、ポリケトン、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリアセタール、フッ素樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラニン樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン、セルロース系ポリマー、蛋白質類（ゼラチン、カゼイン等）、キチン、ポリペプチド、多糖類、ポリヌクレオチドなど有機ポリマー、ならびこれらのポリマーの前駆体（モノマー、オリゴマー）がある。これらは単に溶剤の蒸発により、あるいは熱硬化または光もしくは放射線照射による硬化により有機ポリマー系透明被膜（マトリックス）を形成することができる。

【0064】

有機ポリマー系バインダーとして好ましいのは、放射線もしくは光によりラジカル重合硬化可能な不飽和結合を有する化合物であり、これはビニル基ないしビニリデン基を有するモノマー、オリゴマー、あるいはポリマーである。この種のモノマーとしてはスチレン誘導体（スチレン、メチルスチレン等）、アクリル酸もしくはメタクリル酸またはそれらの誘導体（アルキルアクリレートもしくはメタクリレート、アリルアクリレートもしくはメタクリレート等）、酢酸ビニル、アクリロニトリル、イタコン酸等がある。オリゴマーあるいはポリマーは、主鎖に二重結合を有する化合物または直鎖の両末端にアクリロイルもしくはメタクリロイル基を有する化合物が好ましい。この種のラジカル重合硬化性バインダーは、高硬度で耐擦過性に優れ、透明度の高い導電フィルム膜を形成することができる。

【0065】

無機ポリマー系バインダーの例としては、シリカ、酸化錫、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム等の金属酸化物のゾル、あるいは無機ポリマーの前駆体となる加水分解または熱分解性の有機リン化合物および有機ボロン化合物、ならびに有機シラン化合物、有機チタン化合物、有機ジルコニウム化合物、有機鉛化合物、有機アルカリ土類金属化合物などの有機金属化合物がある。加水分解性または熱分解性の有機金属化合物の具体的例は、アルコキシドまたはその部分加水分解物、酢酸塩などの低級カルボン酸塩、アセチルアセトンなどの金属錯体である。

【0066】

これらの1種もしくは2種以上の無機ポリマー系バインダーを焼成すると、酸化物または複合酸化物からなるガラス質の無機ポリマー系透明被膜（マトリックス）を形成することができる。無機ポリマー系マトリックスは、一般にガラス質であり、高硬度で耐擦過性に優れ、透明性も高い。

【0067】

[4] 陽極

本願発明の陽極は、透明電極基板と透明導電層からなる。以下に説明する

10

20

30

40

50

【 0 0 6 8 】

(1) 透明電極基板

本願発明の導電性電極基板は、ガラスまたは透明プラスチック基板からなる透明基板上に透明導電層を有する構成である。プラスチック基板材料としては、無着色で透明性が高く、耐熱性が高く、耐薬品性及びガス遮断性に優れ、かつ低コストの材料が好適である。好適な材料としては、例えば、ポリエステル類（例、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）など）、スチレン類（例、シンジオタクチックポリスチレン（SPS）など）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリカーボネート（PC）、ポリアリレート（PAR）、ポリスルホン（PSF）、ポリエステルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド（PEI）、透明ポリイミド（PI）、シクロオレフィンコポリマー（商品名アトロンなど）及び脂環式ポリオレフィン（商品名ゼオノアなど）などが用いられる。なかでも、化学的安定性とコストの点で、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、脂環式ポリオレフィンが特に好ましい。なお、これらのプラスチック基板の構造やその組成においては特に限定されず、本願発明の有機EL素子を構成するに値するものであれば、利用することができる。

10

【 0 0 6 9 】

プラスチック基板の耐熱性は、ガラス転移温度（ T_g ）が100以上、及び、線膨張係数が40ppm/以下少なくともいずれかの物性を満たすことが好ましい。なお、プラスチック基板の T_g 及び線膨張係数は、JIS K 7121に記載のプラスチックの転移温度測定方法、及び、JIS K 7197に記載のプラスチックの熱機械分析による線膨張率試験方法により測定する。プラスチックフィルムの T_g や線膨張係数は、添加剤などによって調整することができる。このような耐熱性に優れる熱可塑性樹脂として、例えば、ポリエチレンナフタレート（PEN：120）、ポリカーボネート（PC：140）、脂環式ポリオレフィン（例えば日本ゼオン（株）製ゼオノア1600：160）、ポリアリレート（PAR：210）、ポリエーテルスルホン（PES：220）、ポリスルホン（PSF：190）、シクロオレフィンコポリマー（COC：特開2001-150584号公報の化合物：162）、フルオレン環変性ポリカーボネート（BCF-PC：特開2000-227603号公報の化合物：225）、脂環変性ポリカーボネート（IP-PC：特開2000-227603号公報の化合物：205）、アクリロイル化合物（特開2002-80616号公報の化合物：300以上）、ポリイミド等が挙げられ（括弧内は T_g を示す）、これらは本願発明における基材として好適である。なかでも、特に透明性が求められる用途には、脂環式ポリオレフィンを使用することが好ましい。

20

30

【 0 0 7 0 】

(2) 透明導電層

本願発明の電極基板に付与する透明導電層の素材としては、導電性金属類（例、白金、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、チタン）、導電性炭素（カーボンブラック、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ）、導電性金属酸化物（例、酸化スズ、酸化亜鉛）または導電性複合金属酸化物（例、インジウムスズ酸化物、インジウム-亜鉛酸化物）がある。高い光学的透明性を有するという点で、導電性金属酸化物、導電性複合金属酸化物が好ましく、耐熱性と化学安定性に優れるという点で、インジウムスズ複合酸化物（ITO）やインジウム亜鉛酸化物（IZO）が特に好ましい。その素材においては、組成内容は他の素材との混合でもよく、また形態なども限定されるものではない。また導電性層の形成においても、その方法は限定されるものではなく、スパッタ法、蒸着法さらには分散物を塗布する方法などが選定できる。透明基板上に透明電極層を設けた電極基板の光透過率（測定波長：500nm）は、60%以上が好ましく、75%以上であることがさらに好ましく、80%以上が最も好ましく、特に85%以上が好ましい。前記電極基板の導電性と透明性は、透明導電層の形成方法を最適化することで、例えば、蒸着時間、分散液塗布量などを最適化することで、両立させることができる。

40

【 0 0 7 1 】

50

本願発明においては、低い表面抵抗値を達成するために、導電層に金属を用いることができる。金属メッシュ構造からなる透明導電性層を形成することにより高い透明性も達成できる。低抵抗の金属材料（例、銅、銀、アルミニウム、白金、金、チタン、ニッケルなど）を用いて金属メッシュ構造からなる透明導電性層を形成することが好ましい。この場合には、導電層には集電のための補助リードをパターンングなどにより配置させることができる。補助リードも導電層と同様に低抵抗の金属材料（例、銅、銀、アルミニウム、白金、金、チタン、ニッケルなど）によって形成される。補助リードを含めた表面の抵抗値は本願発明の目的に有ったものであれば特に限定されない。ここで補助リードのパターンは透明基板に蒸着、スパッタリングなどにより形成し、さらにその上に酸化スズ、ITO膜、IZO膜などからなる透明導電層を設けることも好ましい。

10

【0072】

本願発明の陽極の厚さは、光の透過性と電気伝導度とを考慮して選択することができるが、通常、10nm～10μmであり、好ましくは20nm～1μmであり、さらに好ましくは40nm～500nmである。

【0073】

[5] 陰極

本願発明の陰極は、導電性のある任意の材料を選択できる。陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましく、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、若しくはイッテルビウム等の金属、それらのうち2種以上の合金、又はそれらのうち1種以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン及び錫のうち1種以上との合金、或いはグラファイト若しくはグラファイト層間化合物等が用いられる。

20

【0074】

陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が用いられる。

【0075】

陰極の厚さは、電気伝導度や耐久性を考慮して選択することができるが、通常、10nm～10μmであり、好ましくは20nm～1μmであり、さらに好ましくは50nm～500nmである。

30

【実施例】

【0076】

次に本願発明を実施するための形態を実施例として、以下に示す。

【0077】

<実施例1>

(1) 有機無機混成ペロブスカイト化合物A-1〔CH₃NH₃PbBr₃〕の合成

三口フラスコ内に、メチルアミン〔CH₃NH₂〕1gと脱水メタノール〔CH₃OH〕100mlを入れ、窒素バブリングを行いながら臭化水素酸〔HBr〕を加えてpHを3～4程度に調整した後、マグネチックスターラーにより1時間攪拌した。この溶液をエバポレーターで蒸留した後、40℃で乾燥し、再精製することにより臭化メチルアミン〔CH₃NH₃Br〕を合成した。次に合成した臭化メチルアミン〔CH₃NH₃Br〕と臭化鉛〔PbBr₂〕をモル比1：1の割合で、ジメチルホルムアミド〔(CH₃)₂NCHO〕に10重量%濃度となるように混合して溶解し、有機無機混成ペロブスカイト化合物〔CH₃NH₃PbBr₃〕のジメチルホルムアミド〔(CH₃)₂NCHO〕溶液を調製した。

40

【0078】

(2) 無機ペロブスカイト化合物B〔CsSnI₃〕の合成

ヨウ化セシウム〔CsI〕とヨウ化錫〔SnI₂〕をモル比1：1の割合で、ジメチルホルムアミド〔(CH₃)₂NCHO〕に10重量%濃度となるように溶解し、無機ペロブス

50

カイト化合物〔 C_sSnI_3 〕のジメチルホルムアミド〔 $(CH_3)_2NCHO$ 〕溶液を調製した。

【0079】

(3) 有機無機混成ペロブスカイト化合物C〔 $CH_3NH_3SnBr_3$ 〕の合成
三口フラスコ内に、メチルアミン〔 CH_3NH_2 〕1gとメタノール〔 CH_3OH 〕100mlを入れ、窒素バブリングを行いながら臭化水素酸〔 HBr 〕を加えてpHを3~4程度に調整した後、マグネチックスターラーにより1時間撹拌した。この溶液をエバポレーターで蒸留した後、40℃で乾燥し、再精製することにより臭化メチルアミン〔 CH_3NH_3Br 〕を合成した。次に合成した臭化メチルアミン〔 CH_3NH_3Br 〕と臭化錫〔 $SnBr_2$ 〕をモル比1:1の割合で、アセトニトリル〔 CH_3CN 〕に10重量%濃度となるように溶解し、有機無機混成ペロブスカイト化合物〔 $CH_3NH_3SnBr_3$ 〕のアセトニトリル〔 CH_3CN 〕溶液を調製した。

10

【0080】

(4) 有機無機混成ペロブスカイト化合物A-2〔 $[C_6H_{11}(CH_3)NH_2]_2PbBr_4$ 〕の合成

三口フラスコ内に、光活性アミン〔 $C_6H_{11}(CH_3)NH_2$ 〕1mlと脱水メタノール〔 CH_3OH 〕100mlを入れ、窒素バブリングを行いながら臭化水素酸〔 HBr 〕を加えてpHを4~5程度に調整した後、マグネチックスターラーにより1時間撹拌した。この溶液をエバポレーターで蒸留した後、40℃で乾燥し、再精製することにより光活性アミンの臭化物〔 $C_6H_{11}(CH_3)NH_3Br$ 〕を合成した。次に合成した〔 $C_6H_{11}(CH_3)NH_3Br$ 〕と臭化鉛〔 $PbBr_2$ 〕をモル比2:1の割合で、テトラヒドロフラン〔 THF 〕に5重量%濃度となるように溶解し、有機無機混成ペロブスカイト化合物〔 $[C_6H_{11}(CH_3)NH_2]_2PbBr_4$ 〕のテトラヒドロフラン〔 THF 〕溶液を調製した。

20

【0081】

(5) 有機EL素子の製造と評価

コーニング社製のITOガラス基板(抵抗値: $15 \Omega / cm^2$, 厚さ: 150nm)を、50mm×50mm×0.7mmのサイズに切断して、イソプロピルアルコールと純水との混合溶媒(体積比1:1)、純水、およびイソプロピルアルコールを用いて順次に超音波洗浄した後、不活性ガスを用いて乾燥させた。次に、前記有機無機混成ペロブスカイト化合物Bを0.2μmフィルター付きのシリンジで前記ITOガラス基板上に所定量滴下し、60℃の熱風循環式オープン中で10分間加熱乾燥して正孔輸送層を作製した。次に、発光物質(緑色発光物質)であるgreen223(Dow社製)を10質量%の濃度でトルエンに溶かし、70nmの厚さを有する発光層を形成させた。次に、前記発光層の上部に前記有機無機混成ペロブスカイト化合物A-1を0.2μmフィルター付きのシリンジで前記ITOガラス基板上に所定量滴下し、60℃の熱風循環式オープン中で10分間加熱乾燥して電子輸送層を作製した。次に、Alを1nm/secの速度で蒸着させて、厚さ200nmのアノードを形成し、その後封止することで有機EL素子を完成させた。本実施例で作成した有機EL素子に、陽極を正極、陰極を負極として、室温で、10Vの電圧を印加した結果、緑色発光が得られ、効率4.0cd/Aで、継続的に光り続けた。

30

40

【0082】

<実施例2>

コーニング社製のITOガラス基板(抵抗値: $15 \Omega / cm^2$, 厚さ: 150nm)を、50mm×50mm×0.7mmのサイズに切断して、イソプロピルアルコールと純水との混合溶媒(体積比1:1)、純水、およびイソプロピルアルコールを用いて順次に超音波洗浄した後、不活性ガスを用いて乾燥させた。次に、前記無機ペロブスカイト化合物Bを0.2μmフィルター付きのシリンジで前記ITOガラス基板上に所定量滴下し、60℃の熱風循環式オープン中で10分間加熱乾燥して正孔輸送層を作製した。次に、発光物質(緑色発光物質)であるgreen223(Dow社製)を10質量%の濃度でトル

50

エンに溶かし、70 nmの厚さを有する発光層を形成させた。次に、前記発光層の上部にチタン酸テトライソプロピル2 g、イソプロピルアルコール1 g、およびAl₂O₃（商品名PURALOX（登録商標）/CATALOX（登録商標）SCFa）0.2 gを混合した溶液を、2000 rpmで2分間スピコートした後、100 で3分間乾燥させて、電子輸送層を形成させた。次に、Alを1 nm/secの速度で蒸着させて、厚さ200 nmのアノードを形成し、その後封止することで有機EL素子を完成させた。本実施例で作成した有機EL素子に、陽極を正極、陰極を負極として、室温で、10 Vの電圧を印加した結果、緑色発光が得られ、効率3.0 cd/Aで、継続的に光り続けた。

【0083】

<実施例3>

コーニング社製のITOガラス基板（抵抗値：15 /cm²，厚さ：150 nm）を、50 mm×50 mm×0.7 mmのサイズに切断して、イソプロピルアルコールと純水との混合溶媒（体積比1：1）、純水、およびイソプロピルアルコールを用いて順次に超音波洗浄した後、不活性ガスを用いて乾燥させた。次に、正孔注入物質であるPEDOT（poly（3,4-ethylenedioxythiophene）：ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン））/PSS（poly（styrene sulfonate）：ポリスチレンスルホン酸）（商品名：BAYTRON（登録商標）PVP AI 4083、Bayer社製）から形成された高分子溶液を、50 nmの厚さにスピコートして正孔輸送層を形成させた。次に、前記発光層の上部に前記有機無機混成ペロブスカイト化合物A-2を0.2 μmフィルター付きのシリンジで前記ITOガラス基板上に所定量滴下し、60 の熱風循環式オープン中で10分間加熱乾燥して電子輸送層を作製した。次に、Alを1 nm/secの速度で蒸着させて、厚さ200 nmのアノードを形成し、その後封止することで有機EL素子を完成させた。本実施例で作成した有機EL素子に、陽極を正極、陰極を負極として、室温で、10 Vの電圧を印加した結果、緑色発光が得られ、効率2.0 cd/Aで、継続的に光り続けた。

【0084】

<実施例4>

実施例2の正孔輸送層として、実施例1の無機ペロブスカイト化合物B〔CsSnI₃〕10重量%濃度のジメチルホルムアミド〔(CH₃)₂NCHO〕溶液に、DIC社製のアクリル樹脂であるアクリディックA166を0.1重量%溶解させたアクリル樹脂と無機ペロブスカイト化合物B〔CsSnI₃〕含むジメチルホルムアミド〔(CH₃)₂NCHO〕溶液を使用する以外、実施例2と全く同様の方法で有機EL素子を作製した。本実施例で作成した有機EL素子に、陽極を正極、陰極を負極として、室温で、10 Vの電圧を印加した結果、緑色発光が得られ、効率3.5 cd/Aで、継続的に光り続けた。

【産業上の利用可能性】

【0085】

本願発明により、製造方法が簡易で、かつ発光効率の高い有機EL素子を得ることが出来る。

【符号の説明】

【0086】

- 1 有機EL素子
- 2 陰極
- 3 電子輸送層
- 4 発光層
- 5 正孔輸送層
- 6 透明導電層
- 7 透明基板
- 8 陽極

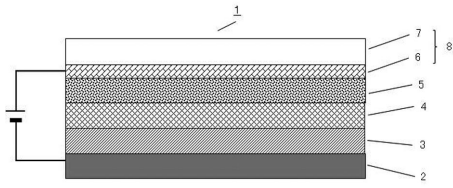
10

20

30

40

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 木暮 英雄
神奈川県横浜市青葉区鉄町1614 ベクセル・テクノロジーズ株式会社内
- (72)発明者 手島 健次郎
神奈川県横浜市青葉区鉄町1614 ベクセル・テクノロジーズ株式会社内
- (72)発明者 池上 和志
神奈川県横浜市青葉区鉄町1614 ベクセル・テクノロジーズ株式会社内

審査官 横川 美穂

- (56)参考文献 国際公開第2009/104595(WO, A1)
特開2002-299063(JP, A)
特開2008-227330(JP, A)
特開2001-060497(JP, A)
米国特許第06420056(US, B1)
特表2015-535390(JP, A)
国際公開第2014/045021(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50
H05B 33/00 - 33/38

专利名称(译)	使用钙钛矿化合物的有机EL元件		
公开(公告)号	JP6099036B2	公开(公告)日	2017-03-22
申请号	JP2012229948	申请日	2012-10-17
申请(专利权)人(译)	Peccell Technologies公司		
当前申请(专利权)人(译)	Peccell Technologies公司		
[标]发明人	小島陽広 岸本伸三 椋木康雄 木暮英雄 手島健次郎 池上和志		
发明人	小島 陽広 岸本 伸三 椋木 康雄 木暮 英雄 手島 健次郎 池上 和志		
IPC分类号	H01L51/50 C07C211/04 C07F7/22		
CPC分类号	H05B33/22 H01L51/5056 H01L51/5072		
FI分类号	H05B33/22.A H05B33/14.A H05B33/22.C C07C211/04 C07F7/22.U		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB06 3K107/BB08 3K107/CC33 3K107/CC42 3K107/CC45 3K107/DD73 3K107/DD76 3K107/DD78 3K107/DD84 3K107/DD87 4H006/AA03 4H006/AB92 4H049/VN03 4H049/VP01 4H049/VQ35 4H049/VR33 4H049/VU29		
代理人(译)	下田和弘		
其他公开文献	JP2014082377A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)
摘要：要解决的问题：提供一种有机EL元件，其允许通过溶剂涂覆形成电子传输层和空穴传输层，同时确保涂膜的均匀性并显著降低制造成本。解决方案：在具有空穴传输层，发光层和电子传输层的有机EL元件中，依次形成在彼此面对的阳极和阴极之间，电子传输层和空穴传输层是由有机无机杂化钙钛矿化合物。使用含有能够构成有机无机杂化钙钛矿化合物的前体的溶液，形成由有机无机杂化钙钛矿化合物构成的涂层。

(19) 日本国特許庁(JP)	(12) 特許公報(B2)	(11) 特許番号 特許第6099036号 (P6099036)
(45) 発行日 平成29年3月22日(2017.3.22)		(24) 登録日 平成29年3月3日(2017.3.3)
(51) Int. Cl.	F I	
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22	A
C07C 211/04 (2006.01)	H05B 33/14	A
C07F 7/22 (2006.01)	H05B 33/22	C
	C07C 211/04	
	C07F 7/22	U
		請求項の数 6 (全 18 頁)
(21) 出願番号 特願2012-229948 (P2012-229948)	(73) 特許権者 504345953	
(22) 出願日 平成24年10月17日(2012.10.17)	ベクセル・テクノロジーズ株式会社	
(65) 公開番号 特開2014-82377 (P2014-82377A)	神奈川県横浜市青葉区鉄町 1 6 1 4	
(43) 公開日 平成26年5月8日(2014.5.8)	100167645	
審査請求日 平成27年9月11日(2015.9.11)	(74) 代理人 弁理士 下田 一弘	
	小島 陽広	
	神奈川県横浜市青葉区鉄町 1 6 1 4	
	ベクセル・テクノロジーズ株式会社内	
	(72) 発明者 岸本 伸三	
	神奈川県横浜市青葉区鉄町 1 6 1 4	
	ベクセル・テクノロジーズ株式会社内	
	(72) 発明者 椋木 康雄	
	神奈川県横浜市青葉区鉄町 1 6 1 4	
	ベクセル・テクノロジーズ株式会社内	

(54) 【発明の名称】ペロブスカイト化合物を用いた有機EL素子

最終頁に続く