

(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2018-203889

(P2018-203889A)

(43) 公開日 平成30年12月27日(2018.12.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 61/12 (2006.01)	CO8G 61/12	3K107
HO1L 51/50 (2006.01)	HO5B 33/14	A 4J032
	HO5B 33/22	D

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2017-111265 (P2017-111265)
 (22) 出願日 平成29年6月6日(2017.6.6)

(71) 出願人 000004455
 日立化成株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
 (74) 代理人 100098660
 弁理士 戸田 裕二
 (72) 発明者 佐野 彰洋
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株
 式会社 日立製作所内
 (72) 発明者 吉成 優規
 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日
 立化成株式会社内
 Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC21 DD73
 DD79 DD80 DD87 FF14 GG06

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性重合体、重合液、導電性膜及び有機発光素子

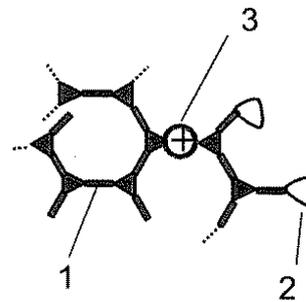
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 耐用寿命の向上した有機発光素子に用いられる硬化性重合体の提供。

【解決手段】 トリフェニルアミン、N-(4-ブチルフェニル)-N',N''-ジフェニルアミン、9,9-ジオクチル-9H-フルオレン、N-フェニル-9H-カルバゾール、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン及びN,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ビス(2-ナフチル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン等の共役性モノマを有し、側鎖に架橋基を有する高分子を含み、前記高分子に正孔がドーブされている硬化性重合体。好ましくは、アオン分子を含み、更にカチオン分子をアニオン分子濃度の0.1倍以下であることが望ましい硬化性重合体。

【選択図】 図1

【図1】



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

主鎖に共役性モノマを有し、側鎖に架橋基を有する高分子を含み、前記高分子に正孔がドーピングされていることを特徴とする硬化性重合体。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の硬化性重合体において、アニオン分子を含むことを特徴とする硬化性重合体。

【請求項 3】

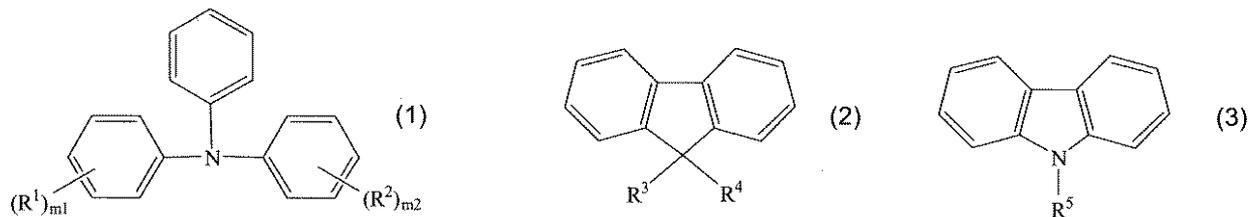
請求項 2 に記載の硬化性重合体において、カチオン分子を含み、前記カチオン分子のモル濃度は、前記アニオン分子のモル濃度の 0.1 倍以下であることを特徴とする硬化性重合体。

10

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の硬化性重合体において、前記共役性モノマは以下の式 (1) ~ 式 (3) の中の 1 つであることを特徴とする硬化性重合体。

【化 1】



20

(式中、

$R^1 \sim R^5$ は、互いに独立して、水素、ハロゲン、シアノ、ニトロ、炭素数 1 ~ 22 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル、炭素数 2 ~ 22 の直鎖状、分岐状又は環状のアルケニル、炭素数 2 ~ 22 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキニル、炭素数 6 ~ 21 のアリール、炭素数 12 ~ 20 のヘテロアリール、炭素数 7 ~ 21 のアラルキル及び炭素数 13 ~ 20 のヘテロアリールアルキルからなる群より選択され (上記の基は、非置換又は 1 若しくは複数のハロゲンで置換されている)、

30

$m1$ 及び $m2$ は、互いに独立して、0 ~ 5 の整数である)

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の硬化性重合体を含むことを特徴とする重合液。

【請求項 6】

請求項 5 記載の重合液において、アセチルアセトネート金属錯体を含むことを特徴とする重合液。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の硬化性重合体を含むことを特徴とする導電性膜。

40

【請求項 8】

請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の硬化性重合体を正孔輸送層に含むことを特徴とする有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は硬化性重合体に関する。

【背景技術】

【0002】

有機発光素子は、厚さ数十 nm の有機固体材料を用いることで、薄型、軽量、フレキシブ

50

ルな照明やディスプレイを提供する素子として注目されている。また、自発光であるため、高視野角が可能で、発光体自体の応答速度も高いので高速動画表示に適しているため、次世代のフラットパネルディスプレイやシートディスプレイとして期待されている。更に、大面積からの均一発光が可能であるため、次世代照明としても注目されている。

【0003】

有機発光素子では、陽極と陰極間に挟まれた有機膜に電圧を印可することで、陽極から正孔が、陰極から電子が、有機積層膜に注入され、発光層で、電子と正孔が再結合することで、発光する。

【0004】

有機発光素子は、陽極、陽極から発光層へ正孔を輸送するための正孔輸送層、発光層、陰極から発光層へ電子を輸送するための電子輸送層、陰極からなる。電子及び正孔を発光層に効率的に注入するために、正孔輸送層及び電子輸送層として、それぞれ複数の異なる膜を積層する場合もある。有機発光素子では、発光層のみでなく、正孔輸送層及び電子輸送層も有機固体を用いて積層する。

10

【0005】

有機発光素子の有機固体材料を積層する方法は、真空蒸着層と湿式プロセスに大別される。真空蒸着法と比較して、印刷法・インクジェット法に代表される湿式プロセスは、量産性、製造プロセスの低コスト化、大画面化の利点で、期待されている。湿式プロセスでは、有機膜を積層すると、新たな層を成膜する際に、既に成膜した層が溶ける問題がある。この対策として、有機分子に硬化性の架橋基を付加した有機分子を含む硬化性重合体を、溶媒に溶解し、湿式プロセスで塗布した後に、熱や光処理により、有機分子を硬化させる方法がある。硬化した膜は、溶媒に溶けにくい性質を持つので、湿式プロセスでの積層が容易になる。

20

【0006】

従来の有機発光素子において、有機分子を硬化させる技術として、以下が存在する。

【0007】

特許文献1では、主鎖にアルキレン基(4級炭素)を有し、かつ架橋性基を有する特定構造の重合体が、湿式成膜法により積層化が可能であり、架橋をさせて有機溶剤に不溶とした後も、一重項励起準位及び三重項励起準位が高く、高い正孔輸送能及び電気化学的安定性を有するとしている。更に、複数の正孔輸送層のうち、陽極と隣接する正孔注入層においては、酸化力を有し、正孔輸送性の化合物から一電子受容する能力を有する電子受容性化合物を含有することで、導電率が向上するとしている。

30

【0008】

特許文献2では、ブレンステッド酸等により導電化したドーブされたポリマー中に存在するプロトンまたは他のカチオン分子不純物が内在性の正孔をドーブするとしている。ドーブされたポリマーから、プロトンまたは他のカチオン分子不純物がその他の層に拡散し、電子デバイスの耐用寿命に関する制限要因となることを指摘し、導電性のドーブされたポリマーと有機半導体層との間に少なくとも1つの架橋可能なドーブされないポリマーバッファ層を設けることで、耐用寿命などの特性改善することができるとしている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】WO2011/099531A1

【特許文献2】特開2013-191867号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

特許文献1に示される正孔注入層の導電率を向上するポリマー、特許文献2に示されるドーブされたポリマーにおいては、電子受容性化合物やブレンステッド酸等の酸化力を有する化合物をポリマーに含有させて、正孔輸送層に正孔をドーブさせる。しかし、特許文

50

献 2 に示されるように、これらの酸化力を有する化合物が、成膜後の膜内に残留すると、耐用寿命の低下につながる。特許文献 2 では、バッファ層を設けることで、耐用寿命を改善可能としているが、バッファ層の分だけ、素子の膜厚が厚くなり、有機発光素子の駆動電圧が上昇する。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するため、本発明に係る硬化性重合体は主鎖に共役性モノマを有し、側鎖に架橋基を有する高分子を含み、前記高分子に正孔がドーブされている。

【発明の効果】

【0012】

本発明に係る硬化性重合体を用いて正孔輸送層を成膜した有機発光素子は、従来よりも耐用寿命特性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図 1】本実施形態に係る硬化性重合体の高分子の構造を示す第 1 の模式図である。

【図 2】本実施形態に係る硬化性重合体の高分子の構造を示す第 2 の模式図である。

【図 3】有機発光素子の構造例を示す。

【図 4】本実施形態に係る硬化性重合体の高分子の構造を示す第 3 の模式図である。

【図 5】正孔オンリー素子とインピーダンス測定系を表す図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明を実施するための最良の形態を説明する。

【0015】

< 硬化性重合体の定義 >

本実施形態において、「硬化性重合体」は、基板に塗布した後に、熱または光のような硬化処理によって、架橋基が側鎖に結合した高分子の架橋反応を開始させて、高分子間架橋または高分子内架橋を形成させることができる分子を意味し、硬化反応を生じせしめる前の状態の硬化性重合体を指す。

【0016】

図 1 は、本実施形態に係る硬化性重合体の高分子の構造を示す第 1 の模式図である。図 1 では、高分子の主鎖は、鎖状と分岐の共役モノマの繰り返しからなる共役性主鎖 1 からなる。高分子には、エポキシ、オキセタン、ベンゾシクロブテン、スチレン等の架橋基 2 が側鎖に付加される。更に、本実施形態の硬化性重合体の高分子には、後述する方法にて、共役性主鎖 1 に、正孔 3 が化学的にドーブされる。

【0017】

図 2 は、本実施形態に係る硬化性重合体の高分子の構造を示す第 2 の模式図である。図 2 に示すように、硬化後の樹脂の硬化性を損なわないものであれば、高分子の主鎖を鎖状の共役モノマからなる直鎖の共役性主鎖 1 で構成してもよい。高分子の側鎖には架橋基 2 が側鎖に付加される。高分子の共役性主鎖 1 には正孔 3 が化学的にドーブされる。また、硬化性重合体の高分子を図 1 の高分子と図 2 の高分子の混合物で構成してもよい。

【0018】

図 3 に有機発光素子の構造例を示す。有機発光素子 301 は、ガラス基板 31、陽極 32、正孔輸送層 33、発光層 34、電子輸送層 35、陰極 36、封止ガラス板 37 を積層した構造を有する。

【0019】

積層構造の形成において、下地の有機層の上に、別の有機層を湿式プロセスにより積層すると、下地の有機層が溶解してしまう。これに対して、下地の有機層に熱または光による硬化処理を施しておくことで、下地の有機層の上に、別の有機層を湿式プロセスにより積層しても、下地の有機層の溶解を避けられる。正孔輸送層 33 を複数設けても良いし、電子輸送層 35 を複数設けても良い。複数の正孔輸送層のうち、陽極と隣接する層を正孔

10

20

30

40

50

注入層、発光層と隣接する層を正孔輸送層と呼ぶ場合が多いが、本実施形態では、両方を総称して、正孔輸送層と呼ぶこととする。

【0020】

<硬化性重合体の高分子の主鎖>

本実施形態の硬化性重合体の高分子の主鎖に含まれる共役モノマは、例えば、有機発光素子の正孔輸送層、発光層、電子輸送層を形成する樹脂を製造するために使用される公知のモノマを用いることができる。この共役モノマは電荷輸送性または発光性を有する。

【0021】

共役モノマとしては、例えば、アリアルアミン、スチルベン、ヒドラゾン、カルバゾール、アニリン、オキサゾール、オキサジアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾオキサジアゾール、ベンゾキノリン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、チオフェン、ベンゾチオフェン、チアジアゾール、ベンゾジアゾール、ベンゾチアジアゾール、トリアゾール、ペリレン、キナクリドン、ピラゾリン、アントラセン、ルブレネン、クマリン、ナフタレン、ベンゼン、ピフェニル、ターフェニル、アントラセン、テトラセン、フルオレン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ピリジン、ピラジン、アクリジン、フェナントロリン、フラン及びピロール、並びにこれらの誘導体を骨格として有する化合物を挙げることができる。

10

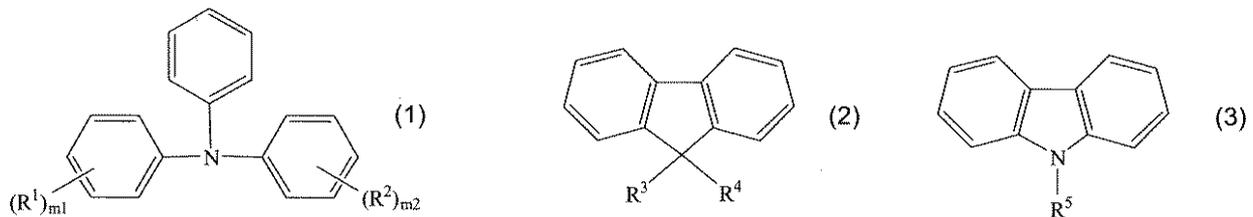
【0022】

さらに好ましくは、共役モノマは、式(1)~式(3)のいずれか1つである。

【0023】

20

【化1】



【0024】

で表される骨格を有する化合物を含む。

30

【0025】

式中、

$R^1 \sim R^5$ は、互いに独立して、水素、ハロゲン、シアノ、ニトロ、炭素数1~22の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル、炭素数2~22の直鎖状、分岐状又は環状のアルケニル、炭素数2~22の直鎖状、分岐状又は環状のアルキニル、炭素数6~21のアリール、炭素数12~20のヘテロアリール、炭素数7~21のアラルキル及び炭素数13~20のヘテロアリールアルキルからなる群より選択されることが好ましく、水素、ハロゲン、シアノ、ニトロ、炭素数1~22の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル、炭素数6~21のアリール、炭素数12~20のヘテロアリール及び炭素数7~21のアラルキルからなる群より選択されることがより好ましく、水素、ハロゲン、炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル及び炭素数6~10のアリールからなる群より選択されることがさらに好ましく、水素、臭素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル及びフェニルからなる群より選択されることが特に好ましい。

40

上記の基は、非置換又は1若しくは複数のハロゲンで置換されていることが好ましく、非置換であることがより好ましい。

【0026】

m_1 及び m_2 は、互いに独立して、0~5の整数であることが好ましく、0又は1であることがより好ましい。

【0027】

本実施形態において、「アラルキル」は、アルキルの水素原子の1個がアリールに置換

50

された基を意味する。好適なアラルキルは、限定するものではないが、例えばベンジル、1-フェネチル及び2-フェネチルが挙げられる。

【0028】

本実施形態において、「アリアルアルケニル」は、アルケニルの水素原子の1個がアリアルに置換された基を意味する。好適なアリアルアルケニルは、限定するものではないが、例えばスチリル等を挙げることが出来る。

【0029】

本実施形態において、「ヘテロアリアル」は、アリアルの1個以上の炭素原子が、それぞれ独立して窒素原子(N)、硫黄原子(S)及び酸素原子(O)から選択される複素原子に置換された基を意味する。例えば、「炭素数12~20のヘテロアリアル」及び「(環の)員数12~20のヘテロアリアル」は、少なくとも12個且つ多くても20個の炭素原子を含む芳香族基の1個以上の炭素原子が、それぞれ独立して上記の複素原子に置換された基を意味する。この場合において、N又はSによる置換は、それぞれN-オキシド又はSのオキシド若しくはジオキシドによる置換を包含する。好適なヘテロアリアルは、限定するものではないが、例えばフラニル、チエニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、チアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、オキサジアゾリル、チアジアゾリル、イソチアゾリル、ピリジル、ピリダジニル、ピラジニル、ピリミジニル、キノリニル、イソキノリニル及びインドリル等を挙げることができる。

10

【0030】

本実施形態において、「ヘテロアリアルアルキル」は、アルキルの水素原子の1個がヘテロアリアルに置換された基を意味する。本実施形態において、「ハロゲン」は、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素を意味する。

20

【0031】

特に好ましくは、共役性モノマは、トリフェニルアミン、N-(4-ブチルフェニル)-N',N'-ジフェニルアミン、9,9-ジオクチル-9H-フルオレン、N-フェニル-9H-カルバゾール、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン及びN,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ビス(2-ナフチル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン、並びにこれらの誘導体を骨格として有する化合物から選択される。

【0032】

正孔輸送層として、上記の骨格を有する共役性モノマの主鎖からなる高分子組成物を用いることで、発光層材料のイオン化エネルギーに応じて、正孔輸送層のイオン化エネルギーを適正值に調整することができる。通常は、陽極の仕事関数と発光層のイオン化エネルギーの間の値、もしくは発光層のイオン化エネルギーよりも大きな値が好適である。

30

【0033】

<硬化性重合体の架橋基>

本実施形態の硬化性重合体の側鎖に含まれる架橋基には、公知の架橋基を用いることができる。例えば、エポキシ基やオキセタン基に代表される環状エーテル基やディールス・アルダー型の架橋反応を進行する架橋基であればよく、これらを複数の架橋基の組合せても良い。ディールス・アルダー型の架橋反応を進行する架橋基としては、限定するものではないが、例えば、チオフェン、スチレン、ピロール及びベンゾシクロブテンを骨格として有する架橋基を挙げることができる。

40

【0034】

<正孔ドーパント>

硬化性重合体に正孔をドーパする典型的な正孔ドーパントとしては、架橋基をカチオン分子重合によって架橋するイオン重合開始剤としての役割を有するドーパントがある。架橋基をカチオン分子重合により架橋するイオン重合開始剤は、プラスに荷電したカチオン分子とマイナスに荷電した対アニオン分子の組合せからなる(以下、これらのイオンのうち、硬化後に硬化樹脂内に残存するイオンを含めて、イオン重合開始剤と呼ぶ)。カチオン分子は、加熱もしくは光照射処理によって、化学反応が活性化される。アニオン分子は、カチオン分子のプラス電荷を中性に保つために添加するもので、マイナスに荷電した状

50

態が安定な分子である。活性化されたカチオン分子が、硬化性重合体の高分子から一電子を受容する化学反応を生じさせ、高分子には、正孔が化学的にドーピングされる。

【0035】

図4は本実施形態に係る硬化性重合体の高分子の構造を示す第3の模式図である。架橋前のイオン重合開始剤に含まれるカチオン分子とアニオン分子は、モル濃度で100：100の割合で存在している。架橋後、正孔のドーピングに寄与したカチオン分子はカチオン分解物に変化し、正孔のドーピングに寄与しないカチオン分子はそのまま残留する。x molの正孔のドーピングに寄与したカチオン分子が残留したと仮定すると、カチオン分子とカチオン分解物とアニオン分子は、モル濃度でx：(100-x)：100の割合で存在している。

10

【0036】

以下の説明においては、イオン重合開始剤を正孔ドーパントとして用いるが、本実施形態における正孔ドーパントは、これらに限定されるものではなく、公知の電子受容性化合物、プレステッド酸等の酸化力を有する化合物であってもよい。以下の実施例、特に断らない限り、イオン重合開始剤のうち、酸化力を有する化合物は、カチオン分子を指す。イオン重合開始剤の正孔ドーパントとしては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩及びフェロセン誘導体を挙げることができる。

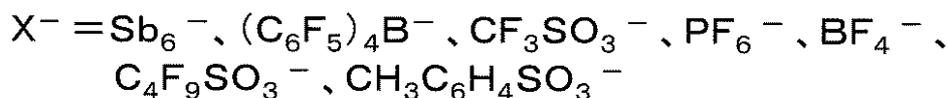
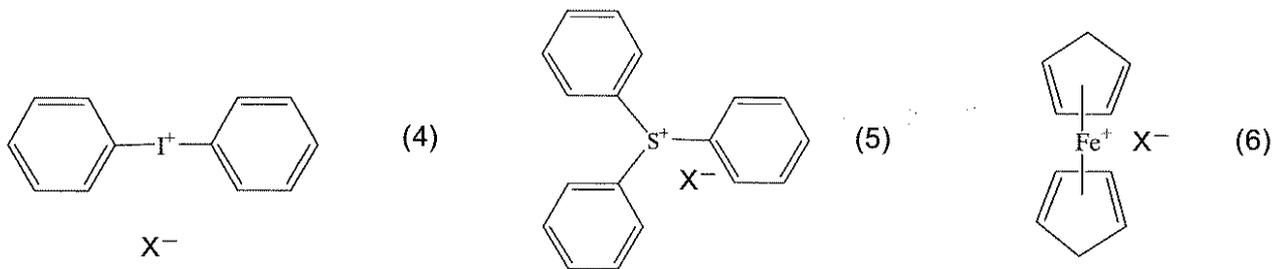
【0037】

特に好ましくは、イオン重合開始剤は、式(4)～(6)：

【0038】

20

【化2】



30

【0039】

で表される化合物から選択される。

【0040】

R11～R15は、互いに独立して、水素、ハロゲン、シアノ、ニトロ、炭素数1～22の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル、炭素数2～22の直鎖状、分岐状又は環状のアルケニル、炭素数2～22の直鎖状、分岐状又は環状のアルキニル、炭素数6～21のアリール、炭素数12～20のヘテロアリール、炭素数7～21のアラルキル及び炭素数13～20のヘテロアリールアルキルからなる群より選択されることが好ましく、水素、ハロゲン、シアノ、ニトロ、炭素数1～22の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル、炭素数6～21のアリール、炭素数12～20のヘテロアリール及び炭素数7～21のアラルキルからなる群より選択されることがより好ましく、水素であることがさらに好ましい。

40

s1、s2、t1、t2及びt3は、互いに独立して、0～5の整数であることが好ましい。

【0041】

<正孔がドーピングされた高分子>

本実施形態の硬化性重合体は、架橋前の硬化性重合体であって、主鎖に共役性モノマを有し、側鎖に架橋基を有する高分子を含み、上記高分子に正孔がドーピングされた硬化性重合体である。高分子は以下の2つの手順で作成される。

【0042】

50

<手順1．正孔ドーピング>

主鎖に共役性モノマを有し、側鎖に架橋基を有する高分子を含む溶液に、複数の正孔ドーパントを添加する（以下、この工程を「正孔ドーピング」という）。正孔ドーパントは酸化力のある化合物を含んでいる。正孔ドーピングとは、上記酸化力により発生する化学反応を指す。正孔ドーピングにおいて、架橋基の開環等の架橋反応は進行させないことが望ましい。

【0043】

<手順2．未反応の酸化力のある化合物の分離及び除去>

手順1において複数の正孔ドーパントを添加するが、その全ての正孔ドーパントが正孔ドーピングに寄与するわけではなく、一部の正孔ドーパントは未反応のまま残存する。正孔ドーピング後の硬化性重合体を溶媒（例えばトルエン）に溶解し、溶液を生成する。この溶液において、未反応のまま残存した正孔ドーパントに含まれる酸化力のある化合物成分を除去する。正孔ドーパントとしてイオン重合開始剤を用いた場合、酸化力のある化合物成分はカチオン分子である。

【0044】

上記化合物成分を除去する手段は、特に限定するものではないが、例えば、溶媒抽出法や遠心分離法がある。

【0045】

例えば、有機発光素子に使用する高分子材料は、トルエン等の非極性な有機溶媒に可溶であることが多い。これに対して、イオン重合開始剤のカチオン分子及びアニオン分子は、電荷を有するため、アセトン等の極性溶媒に溶ける傾向がある。手順1において、正孔ドーピング反応が進行した硬化性重合体を含む溶液から、溶媒（例えばトルエン）を揮発させる。残留成分を、再び別の溶媒（例えばアセトン）に溶解させる。カチオン分子及びアニオン分子は、溶媒に解け、正孔がドーピングされた高分子は、正孔がドーピングされない高分子と一緒に、沈殿する。この際、プラスに帯電した正孔がドーピングされた高分子の分子数と同量の分子数のアニオンが物理的に共沈殿する。

【0046】

この過程を繰り返すことで、未反応の酸化力のある化合物成分（カチオン分子）を高純度に分離及び除去できる。

【0047】

<架橋反応>

架橋反応の反応速度を速める手段として、イオン重合開始剤を添加すると、未反応の酸化力のある化合物成分であるカチオン分子が、そのまま残存する可能性がある。本実施形態においては、より高温で硬化処理を実施することが望ましい。別の架橋反応の反応速度を速める手段としては、中性の触媒を用いる手段がある。例えば、アセチルアセトネート系の金属錯体を、塩基性触媒として用いることが上げられる。触媒は、自らが分解物を生成する反応物ではないので、膜内に残存しても、耐用寿命に与える影響を抑制することができる。

【0048】

<正孔密度 n_0 の測定>

正孔がドーピングされた硬化性重合体を用いて成膜した層の正孔密度は、例えば、以下の方法で測定することができる。正孔輸送層を陽極ITOと陰極Alなどの電極で挟んだ構造の素子を正孔オンリー素子と呼ぶ。正孔輸送層の仕事関数（通常は、5eV以上）がAlの仕事関数（4.2eV）の違いにより、正孔輸送層とAlの界面において、正孔輸送層側で正孔密度の低い領域（空乏層と呼ぶ）が発生する。空乏層の厚さ d' は、以下で与えられる。

【0049】

10

20

30

40

【数 1】

$$d' = \left\{ \frac{2\varepsilon\varepsilon_0(\Delta\phi - V)}{en_0} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

【0050】

ここで、 $\Delta\phi$ は、正孔輸送層と A 1 の仕事関数の差であり、 V は陽極と陰極に加えた電圧である。 ε_0 は、真空の誘電率、 ε は、成膜層の比誘電率である。

【0051】

空乏層における静電容量 C' は、

【0052】

【数 2】

$$C' = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot S}{d'} \quad (8)$$

【0053】

で与えられる。ここで、 S は素子の面積である。陽極と陰極に電圧を印加し、静電容量を測定することで、正孔密度 n_0 が得られる。

【0054】

図 5 は正孔オンリー素子とインピーダンス測定系を表す図である。空乏層に由来する静電容量は、LCRメータ 402 を用いた正孔オンリー素子 401 のインピーダンスの周波数依存性測定することで、分離することができる。

【0055】

<有機発光素子>

図 3 は、本実施形態の有機発光素子の一実施形態を示す断面図である。本実施形態の有機発光素子 301 は、陽極 32 と、陰極 36 と、陽極 32 及び陰極 36 の間に配置された発光層 34 と、陽極 32 及び発光層 34 の間に配置された正孔輸送層 33 (「正孔注入層」と呼ばれる場合もある) とを備える。陽極 32 は、例えば、ガラス基板 31 上に酸化インジウムスズ (ITO) をパターニングすることによって形成される。陰極 36 は、例えば、ITO ガラス基板 11 の陽極 32 の上に、正孔輸送層 33 及び発光層 34 を順次形成させた後、発光層 34 の上にアルミニウム (Al) を蒸着させることによって形成される。本実施形態の有機発光素子 301 は、陽極 32、正孔輸送層 33、発光層 34、電子輸送層 35 及び陰極 36 を、ガラス基板 31 及び封止ガラス板 37 で挟持した後、ガラス基板 31 と封止ガラス板 37 とを、例えば光硬化性エポキシ樹脂のような硬化樹脂を用いて張り合わせるによって封止されることが好ましい。

【0056】

本実施形態の有機発光素子において、正孔輸送層は、架橋性重合体によって形成される樹脂を用いて製造される。正孔輸送層は、当該技術分野で慣用される手段を用いて製造することができる。例えば、ガラス基板上にパターニングされた陽極の上に、スピコート法、印刷法、インクジェット法等の湿式プロセスによって本実施形態の硬化性重合体を塗布した後、上記で説明した硬化処理により樹脂を形成させることによって製造すればよい。重合液によって形成される樹脂は、硬化性が高く、有機溶媒耐性に優れる。このため、上記樹脂を用いて製造された正孔輸送層の表面に、例えば上記の湿式プロセスによって発光層を積層させる場合、発光層の塗布溶液に含まれる有機溶媒によって正孔輸送層が溶解することを抑制することができる。例えば、本実施形態の硬化性重合体によって形成される樹脂を用いて製造される正孔輸送層は、通常、残膜率が 60 ~ 100 % の範囲であり、典型的には 80 ~ 99 % の範囲である。上記の残膜率で表される有機溶媒耐性を有する樹脂は硬化性が高い。それ故、本実施形態の樹脂を正孔輸送層に用いることにより、湿式プ

10

20

30

40

50

プロセスによる有機発光素子の生産性を向上させることが可能となる。

【0057】

なお、残膜率の評価は、例えば以下の手順で実施することができる。ITOガラス基板の陽極の上に、本実施形態の硬化性重合体及びイオン重合開始剤によって形成される樹脂を用いて正孔輸送層を作製する。正孔輸送層が形成されたITOガラス基板を、有機溶媒（例えばトルエン）に20～250、10～60秒間の条件で浸漬させる。その後、ITOガラス基板を有機溶媒中から取り出し、浸漬前後の薄膜の吸光度を測定した。吸光度の比より薄膜の残存率（残膜率）を求めた。吸光度は、膜厚に比例するので、吸光度の比（浸漬あり/浸漬なし）は、正孔輸送層の残膜率（浸漬あり浸漬なし）に一致する。残膜率が高い程、有機溶媒耐性が高いと評価される。

10

【実施例】

【0058】

以下、実施例を用いて本実施形態をさらに具体的に説明する。但し、本実施形態の技術的範囲はこれら実施例に限定されるものではない。

【0059】

<実施例1：正孔がドーブされた高分子を含む第1の硬化性重合体>

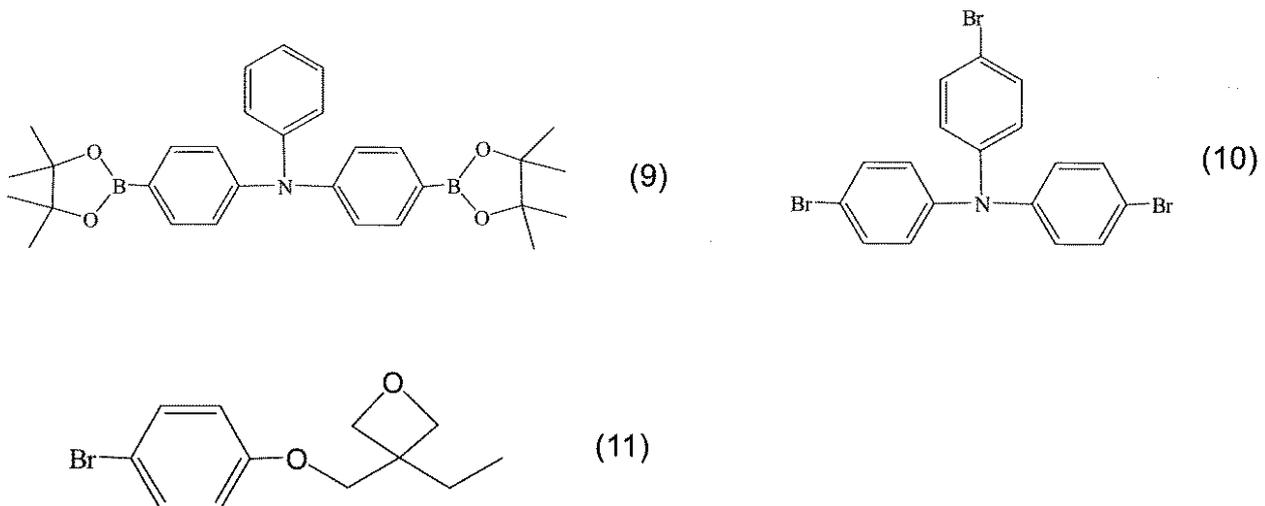
[架橋性重合体の高分子の合成]

直鎖状トリフェニルアミンモノマ(9)、分岐状トリフェニルアミンモノマ(10)、オキセタン架橋モノマ(11)を、鈴木反応で重合して、架橋性重合体を合成した。直鎖状トリフェニルアミンモノマ(9)は鈴木反応の反応点を2個有しており、重合によって主鎖を形成する。分岐トリフェニルアミンモノマ(10)は、鈴木反応の反応点を3個有しており、重合によって主鎖を形成する。オキセタン架橋モノマ(11)は、鈴木反応の反応点を1個有しており、重合によって側鎖を形成する。架橋性のオキセタン架橋モノマ(11)は、フェニレン及びオキシメチレンの組み合わせからなる二価の架橋基に、1-エチルオキセタン-1-イル基が結合した構造を有するモノマである。

20

【0060】

【化3】



30

40

【0061】

丸底フラスコに、4,4'-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-4''-n-ブチルトリフェニルアミン(9) (0.4 mmol)、4,4',4''-トリプロモトリフェニルアミン(10) (1.0 mmol)、3-(4-プロモフェノキシメチル)3-エチルオキセタン(11) (1.2 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0.008 mmol)、2 M炭酸カリウム水溶液 (5.3 mmol)、Aliquat (登録商標) 336 (0.4 mmol) 及びアニソール (4 ml) を入れ、窒素雰囲気下、90 で2時間攪拌した。

【0062】

50

上記の方法で、架橋性直鎖状トリフェニルアミンモノマ(9)：架橋性分岐トリフェニルアミンモノマ(10)：架橋性オキセタン架橋モノマ(11) = 20：50：40のモル比で合成したところ、分子量40 kDaの架橋基を有する高分子組成物Aを得た。分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて、ポリスチレン換算で測定したときの数平均で決定した。

【0063】

[正孔ドープ]

上記硬化性重合体4.2mgを、式(4)で表されるイオン重合開始剤(式中、カチオン分子のR11、R12はHであり、s1、s2 = 1、アニオンX = (C₆F₅)₄B⁻)を0.01mg、0.05mg(硬化性重合体に対して、それぞれ1、5wt%に対応する)のいずれかの濃度を1.2mlのトルエンに溶解させる。

10

【0064】

この溶液を、120℃、30分間加熱すると、溶液がわずかに、淡赤色となった。淡赤色は、正孔がドープされた高分子に由来すると推定される。沈殿物は見られないことから、架橋反応によって生じた高分子量の重合体の生成は進行していない。従って、架橋反応が進行していない架橋基を含む正孔がドープされた高分子が溶液中に生成されたと考えられる。

【0065】

[未反応の酸化力のある化合物の分離及び除去]

硬化性重合体を含む溶液を、ガラス基板上に、300回転/分の条件でスピンコートして、溶媒であるトルエンを揮発させた。ガラス上に残った淡赤色の固形物を、クロロホルム溶媒に、再度溶解させたところ、更に淡赤色となった凝集物が沈殿した。

20

【0066】

[溶媒残存成分の分析]

上記の溶液において、溶媒に溶けた成分の赤外吸収スペクトルを分析したところ、式(4)で表されるイオン重合開始剤中のヨードニウム化合物に由来する吸収ピークを確認した。一方、式(9)、(10)に示すトリフェニルアミンに由来する吸収ピークは検出されなかった。従って、沈殿した淡赤色の固形物がトリフェニルアミンを主鎖とする高分子のうち、正孔を含む高分子及び含まない高分子の混合物であることが判った。また、溶液にヨードニウム化合物が選択的に観測されたことから、未反応の酸化力のある化合物の分離及び除去できた。

30

【0067】

沈殿物を再び、クロロホルム溶液に溶解し、沈殿物を回収する工程を繰り返すと、未反応の酸化力のある化合物を高純度に、分離及び除去できる。

【0068】

[正孔がドープされた硬化性重合体]

上記の沈殿物を回収することで、本実施形態の正孔がドープされた高分子を含む硬化性重合体を得た。

【0069】

[重合液の調製]

上記で回収した正孔がドープされた高分子を含む硬化性重合体2.1mg、濃度を1.2mlのトルエンに溶解させる。

40

【0070】

[正孔がドープされた硬化性重合体を用いた導電性膜の生成]

酸化インジウムスズ(ITO、Indium Tin Oxide)を、1.6 mm幅でガラス基板上にパターンニングした。このITOガラス基板上に、上記の塗布液を300回転/分の条件でスピンコートした。その後、架橋性重合体をコートしたITOガラス基板を、ホットプレート上で、以下の異なる3つの条件(A：加熱なし、B：120℃で10分間の加熱、C：200℃で10分間の加熱)で加熱処理後の膜の特性を調べた。

【0071】

[残膜率の評価]

50

各加熱条件における膜をガラス板ごとトルエン中でリンスし、リンス前後の薄膜の吸光度を測定し、リンス前後の吸光度の比より薄膜の残存率（残膜率）を求めた。（A）及び（B）の膜の残膜率は、30%以下であったのに対して、（C）の膜の残膜率は90%以上だった。これは、正孔がドーブされた高分子を含む硬化性重合体が、少なくとも200以上の加熱により硬化性を発現する硬化性重合体であることを示す。残膜率の温度依存性は、比較例1に示す正孔がドーブされていない硬化性重合体の残膜率と同様であった。未反応の酸化力のある化合物の分離及び除去する工程において、微量に残存した開始剤により、架橋基の硬化が進んだと考える。

【0072】

[正孔オンリー素子の作成]

上記の（A）、（B）、（C）の膜の上に、更に、100 nmの膜厚のAl電極を蒸着させた。この素子を正孔オンリー素子と呼ぶ。

10

【0073】

[正孔密度 n_0 の測定]

図5に示すようにLCRメータ402（NF回路ブロックZM2376）を用いて、正孔オンリー素子の静電容量を測定した。いずれの素子においても、印加電圧0Vのもとでは、0.1~100Hzの範囲で、 $4 \pm 0.2 \times 10^{-9}$ [F]の静電容量成分を観測した。陽極をプラス、陰極をマイナスとして0から0.8Vの範囲で電圧を印加すると、静電容量は増加した。一方、陽極をマイナス、陰極をプラスとして0から2.5Vの範囲で電圧を印加すると、静電容量は減少した。このことから、導電性膜のA1側の界面に空乏層が形成されたことが判った。式(7)、(8)を用いて、正孔密度 n_0 を算出した。

20

【0074】

イオン重合開始剤の濃度を1wt%とした膜では、（A）（B）（C）のいずれの正孔オンリー素子においても、 $3 \pm 0.3 \times 10^{17}$ [個/cm³]であり、正孔がドーブされた導電性膜を得た。また、イオン重合開始剤の濃度を5wt%とした膜では、（A）（B）（C）のいずれの正孔オンリー素子においても、 $1.4 \pm 0.2 \times 10^{18}$ [個/cm³]であり、正孔がドーブされた導電性膜を得た。

【0075】

この結果は、正孔がドーブされた高分子を含む硬化性重合体が、200の加熱による硬化反応を伴わずに、予め、正孔がドーブされていたことを示す。加熱による正孔濃度の変化が少ないことから、未反応のカチオン分子が、十分に分離されていたと考える。

30

【0076】

有機発光素子の設計においては、正孔密度が少なくとも、10%以下の精度で制御されることが望ましい。未反応のまま、残存するカチオン分子が存在すると、駆動中にドーブさせた正孔を消失させる反応を誘起する可能性がある。未反応のカチオン分子1個あたり、1個の正孔を消失させると仮定すると、正孔密度が、10%以下の精度で、初期の密度を維持するためには、初期の正孔密度に対して、未反応のカチオン分子の個数密度が10%以下であることが望ましい。

【0077】

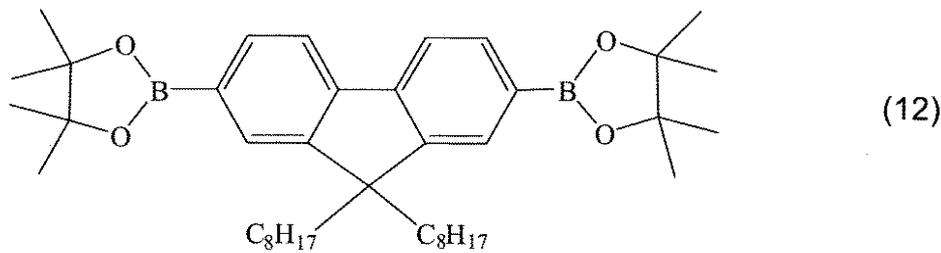
<実施例2：正孔がドーブされた第2の硬化性重合体>

40

実施例1で説明した手順において、架橋性直鎖状トリフェニルアミンモノマ(9)を、2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサポロラン-2-イル)-9,9-ジオクチル-9H-フルオレン(12)に変更した他は、実施例1と同様の手順で作成した硬化性重合体を作成した。これを第2の硬化性重合体と呼ぶ。

【0078】

【化4】



10

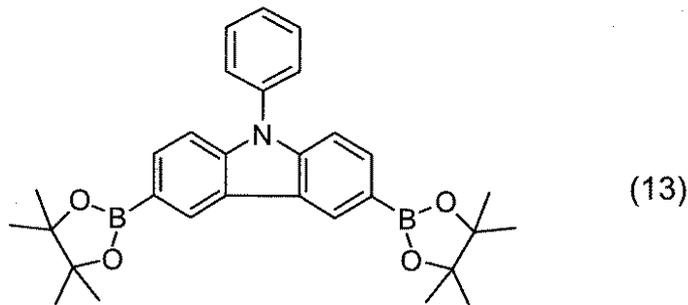
【0079】

<実施例3：正孔がドーピングされた高分子を含む第3の硬化性重合体>

実施例1で説明した手順において、架橋性直鎖状トリフェニルアミンモノマ(9)を、2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-N-フェニル-9H-カルバゾール(13)に変更した他は、実施例1と同様の手順で作成した硬化性重合体を作成した。これを第3の硬化性重合体と呼ぶ。

【0080】

【化5】



20

【0081】

実施例1と同様の手段により、第2の硬化性重合体、第3の硬化性重合体は、いずれも正孔がドーピングされた硬化性重合体であることを確認した。

30

【0082】

第2の硬化性重合体を用いて成膜した導電性膜では、イオン重合開始剤濃度が1.0wt%のとき正孔密度は $8 \pm 0.5 \times 10^{16}$ [個/cm³]であり、イオン重合開始剤濃度が5.0wt%のとき正孔密度は $4 \pm 0.4 \times 10^{17}$ [個/cm³]であった。

【0083】

第3の硬化性重合体を用いて成膜した導電性膜では、イオン重合開始剤濃度が1.0wt%のとき正孔密度は $1 \pm 0.1 \times 10^{17}$ [個/cm³]であり、イオン重合開始剤濃度が5.0wt%のとき正孔密度は $5 \pm 0.2 \times 10^{17}$ [個/cm³]であった。

【0084】

[仕事関数の評価]

光電子収量分光装置(理研計器製表面分析装置AC-1を用い、照射光量50nWとした)を用いて、硬化樹脂の仕事関数を決定した。

40

【0085】

第1の硬化性重合体を用いた膜の仕事関数は5.0eVであった。第2の硬化性重合体を用いた膜の仕事関数は5.2eVであった。第3の硬化性重合体を用いた膜の仕事関数は5.3eVであった。この結果から、硬化性重合体を合成する際に使用される共役性モノマの種類を変更することにより、発光層の仕事関数に応じて、所望の仕事関数を有する膜を作成することができるといえる。

【0086】

50

< 比較例 1 : 正孔がドーブされていない硬化性重合体 >

実施例 1 の [架橋性重合体の合成] において得られた硬化性重合体の高分子 4.2mg と、式 (XI) で表されるイオン重合開始剤 (式中、カチオン分子の R11、R12 は H であり、s1、s2 = 1、アニオン X = (C₆F₅)₄B) 0.04mg (硬化性重合体に対して、1wt% に対応する) を 1.2 ml のトルエンに溶解させる。この塗布液を、1.6 mm 幅の ITO 基板上に、300 回転/分の条件でスピコートした。

【0087】

ホットプレート上で、以下の異なる 3 つの条件 (D : 加熱なし、E : 120 で 10 分間の加熱、F : 200 で 10 分間の加熱) で加熱処理後の膜の特性を調べた。

【0088】

[残膜率]

(D) 及び (E) の膜の残膜率は、30% 以下であったのに対して、(F) の膜の残膜率は 90% 以上だった。開始剤の添加量を 0.1wt% と微量に添加した硬化性重合体においても、(D) 及び (E) の膜の残膜率は、30% 以下であったのに対して、(F) の膜の残膜率は 90% 以上だった。

【0089】

[正孔密度 n_0]

(D) の膜では正孔は観測されなかった。(E) の膜では 5×10^{17} [個/cm³]、(F) の膜では 1×10^{18} [個/cm³] を得た。正孔をドーブした硬化性重合体により成膜した導電性膜と異なり、高温になるほど、硬化反応とともに、正孔ドーブ反応が進行する。これは、スピコート後の膜内には、未反応のカチオン分子が存在することを示す。高温処理により、未反応のカチオン分子の全てが、反応を完了していない可能性が高い。

【0090】

< 実施例 4 >

< 正孔がドーブされた硬化性重合体を用いて成膜した正孔輸送層を含む有機発光素子 >

[有機発光素子の作製]

ITO を 1.6 mm 幅にパターンニングしたガラス基板上に、第 1 の正孔輸送層 (20 nm) として、実施例 1 に記載の条件においてイオン重合開始剤濃度を 5.0wt% として作成した第 1 の硬化性重合体をスピコートし、200、10 分加熱し、成膜した。

【0091】

次に、第 2 の正孔輸送層 (40 nm) として、実施例 3 に記載の条件においてイオン重合開始剤濃度を 5.0wt% として作成した第 3 の硬化性重合体をスピコートし、200、10 分加熱し、成膜した。更に、ガラス基板を真空蒸着機中に移し、CBP + Ir (piq) 3 (40 nm)、BA1q (10 nm)、Alq3 (30 nm)、LiF (膜厚 0.5 nm)、Al (膜厚 100 nm) の順に蒸着した。

【0092】

電極形成後、大気開放することなく、乾燥窒素環境中に基板を移動し、0.7 mm の無アルカリガラスに 0.4 mm のザグリを入れた封止ガラスと ITO 基板を、光硬化性エポキシ樹脂を用いて貼り合わせるにより封止を行い、多層構造高分子型の有機発光素子を作製した。

【0093】

< 比較例 2 >

< 正孔がドーブされていない硬化性重合体を用いて成膜した正孔輸送層を含む有機発光素子 >

実施例 4 で作成した有機発光素子に対する比較例として、正孔をドーブしない硬化性重合体を用いて正孔輸送層を成膜した有機発光素子を作成した。実施例 4 の有機発光素子において、第 1 の正孔輸送層 (20 nm)、第 2 の正孔輸送層 (40 nm) を、比較例 1 に示す方法で成膜した。

【0094】

硬化重合体に正孔ドーブがされていないこと、及びカチオン分子が分離除去されていな

10

20

30

40

50

いことを除いて、高分子の骨格及びイオン重合開始剤は、第1の正孔輸送層では実施例1に示す組み合わせと同じであり、第2の正孔輸送層では実施例3に示す組み合わせと同じである。イオン重合開始剤の濃度は、第1の正孔輸送層及び第2の正孔輸送層で、共に1wt%として、それぞれ層の正孔密度が実施例4と同一となるようにした。正孔輸送層以外の層は、実施例4と同様に積層した。

【0095】

<使用例：有機発光素子の性能評価>

実施例4の有機発光素子、比較例2の有機発光素子を大気中、室温(25℃)において評価した。3,000cd/m²の輝度に要する電圧は、実施例4の有機発光素子では6.0Vであったのに対して、比較例2の有機発光素子では6.1Vで、ほぼ同等の結果を得た。本実施形態による正孔をドーピングした硬化性重合体により形成した正孔輸送層を含む有機発光素子は、従来と同等の効率を維持することが示された。また、初期輝度3000cd/m²となる電流値一定の条件で、輝度の変化を測定したところ、輝度が1,500cd/m²となる時間は、実施例4の有機発光素子では108時間であったのに対して、比較例2の有機発光素子では70時間であった。以上から、正孔をドーピングした硬化性重合体により形成した正孔輸送層を含む有機発光素子は、従来よりも、耐用寿命が向上することを示した。

10

【符号の説明】

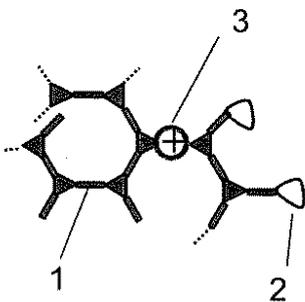
【0096】

- 1 ... 共役性主鎖、2 ... 架橋基、3 ... 正孔、301 ... 有機発光素子、
- 31 ... ガラス基板、32 ... 陽極、33 ... 正孔輸送層、34 ... 発光層、
- 35 ... 電子輸送層、36 ... 陰極、37 ... 封止ガラス板、
- 401 ... 正孔オンリー素子、402 ... LCRメータ

20

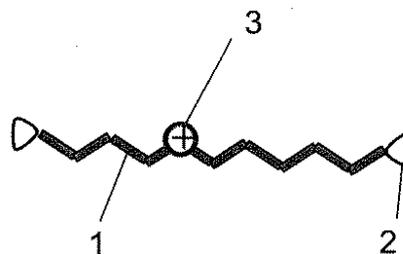
【図1】

【図1】



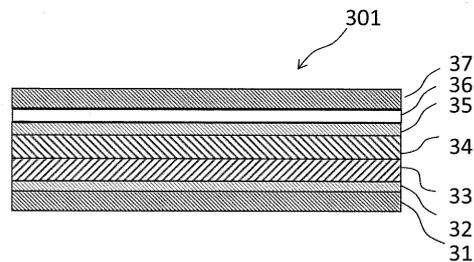
【図2】

【図2】

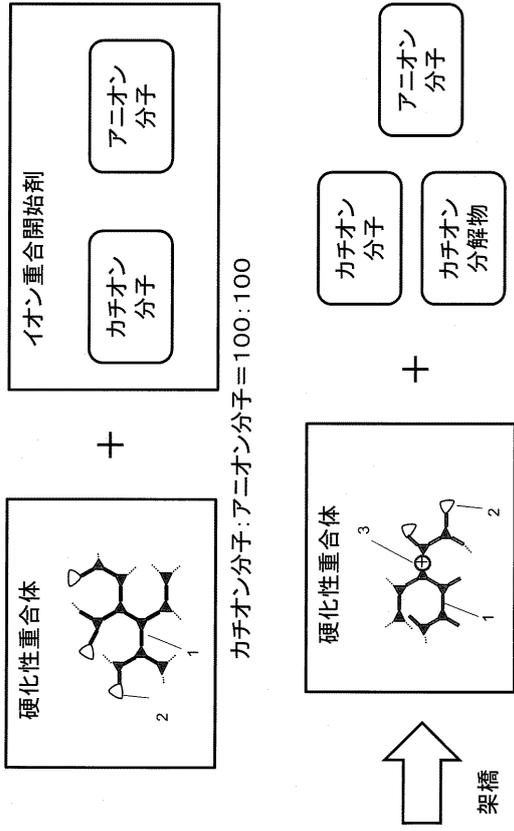


【図3】

【図3】

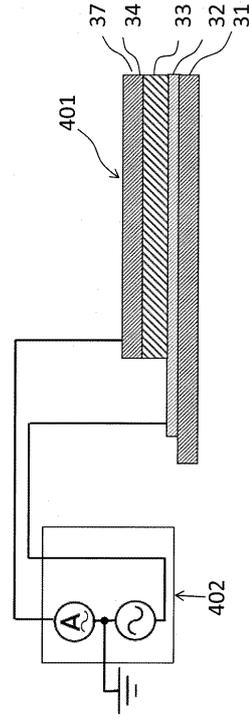


【図4】



カチオン分子:カチオン分解物:アニオン分子=x:(100-x):100

【図5】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J032 BA15 BA25 BB06 BC03 BD02 CA04 CA12 CA23 CB04 CB05
CC01 CD02 CE03 CF02 CG01 CG03