

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6768240号  
(P6768240)

(45) 発行日 令和2年10月14日(2020.10.14)

(24) 登録日 令和2年9月25日(2020.9.25)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>HO 1 L 51/50</b>	<b>(2006.01)</b>	H O 5 B 33/22	D
<b>HO 5 B 33/10</b>	<b>(2006.01)</b>	H O 5 B 33/14	A
<b>CO 8 G 65/34</b>	<b>(2006.01)</b>	H O 5 B 33/10	
<b>CO 9 D 7/63</b>	<b>(2018.01)</b>	CO 8 G 65/34	
<b>CO 9 D 201/06</b>	<b>(2006.01)</b>	CO 9 D 7/63	

請求項の数 12 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2019-532911 (P2019-532911)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成29年11月7日(2017.11.7)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2019-534579 (P2019-534579A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(43) 公表日	令和1年11月28日(2019.11.28)		ンポーグ, ヨイーデロ 128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2017/012520	(74) 代理人	100110364
(87) 国際公開番号	W02018/084681		弁理士 実広 信哉
(87) 国際公開日	平成30年5月11日(2018.5.11)	(74) 代理人	100122161
審査請求日	平成31年2月27日(2019.2.27)		弁理士 渡部 崇
(31) 優先権主張番号	10-2016-0147558	(72) 発明者	ソクヒ・エン
(32) 優先日	平成28年11月7日(2016.11.7)		大韓民国・テジョン・34122・ユソン
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		ーグ・ムンジーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング組成物、これを用いた有機電界発光素子の製造方法およびこれにより製造された有機電界発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

遷移金属の有機金属錯体；

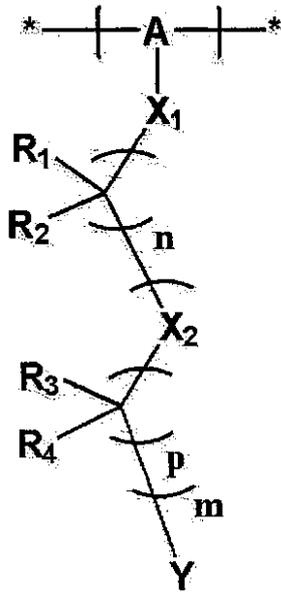
下記化学式1の単位を含む高分子；および

下記化学式5で表される溶媒を含有する有機溶媒を含む有機電界発光素子の正孔注入または輸送層コーティング組成物であって、

前記コーティング組成物中の遷移金属の有機金属錯体の含有量が、0.01～50重量%である、コーティング組成物。

【化1】

[化学式1]



化学式1において、

Aは、置換もしくは非置換のアルキレン基であり、アルキレン鎖のCのうち少なくとも1つの代わりに、芳香族炭化水素環、ヘテロ環、O、S、C(=O)、S(=O)、またはS(=O)<sub>2</sub>が位置してもよいし、

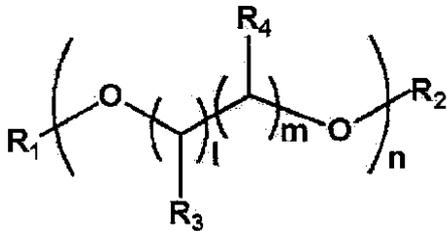
X<sub>1</sub>は、OまたはSであり、X<sub>2</sub>は、CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>、O、またはSであり、nは、1～10の整数であり、pは、1～10の整数であり、mは、0～10の整数であり、

Yは、SO<sub>3</sub>H、SO<sub>3</sub>Li、SO<sub>3</sub>Na、SO<sub>3</sub>K、SO<sub>3</sub>Rb、またはSO<sub>3</sub>Csであり、

R<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>は、それぞれ独立に、水素、フッ素、アルキル基、またはフルオロアルキル基であり、ただし、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>の少なくとも1つは、フッ素である；

【化2】

[化学式5]



前記化学式5において、nは、1から20までの整数であり、lとmは、それぞれあるいは同時に0から5までの整数であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、それぞれあるいは同時に水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～40のアリール基、炭素数2～40のヘテロアリール基、または炭素数1～20のエステル基である。

【請求項2】

前記遷移金属の有機金属錯体の遷移金属は、3族～11族の遷移金属である、請求項1に記載の有機電界発光素子の正孔注入または輸送層コーティング組成物。

【請求項3】

前記遷移金属の有機金属錯体の遷移金属は、Mo、W、V、Re、Mn、またはRhである、請求項1に記載の有機電界発光素子の正孔注入または輸送層コーティング組成物。

【請求項4】

10

20

30

40

50

前記化学式 1 の単位を含む高分子は、重量平均分子量 2,000 以上のものである、請求項 1 に記載の有機電界発光素子の正孔注入または輸送層コーティング組成物。

【請求項 5】

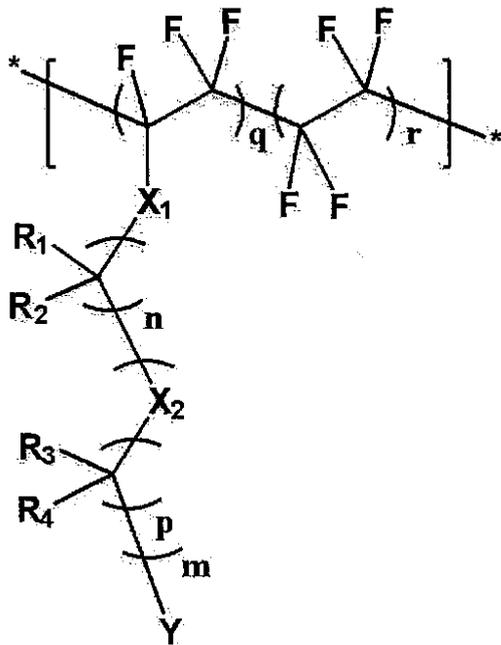
前記化学式 1 の前記 A は、アルキレン基を構成する少なくとも 1 つの炭素がフッ素で置換されたものである、請求項 1 に記載の有機電界発光素子の正孔注入または輸送層コーティング組成物。

【請求項 6】

前記化学式 1 は、下記化学式 1 - 1 または 1 - 2 で表されるものである、請求項 1 に記載の有機電界発光素子の正孔注入または輸送層コーティング組成物：

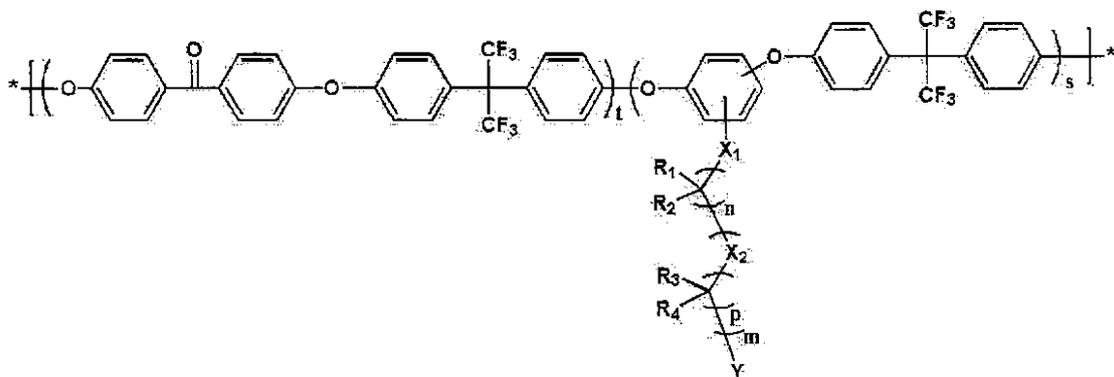
【化 3】

[化学式 1 - 1]



【化 4】

[化学式 1 - 2]



前記化学式 1 - 1 および 1 - 2 において、q、r、s および t は、各括弧内のモル数を意味し、1 ~ 500 の整数であり、残りの置換基は、化学式 1 で定義した通りである。

【請求項 7】

前記高分子の含有量は、コーティング組成物全体に対して 0.01 ~ 50 重量%である、請求項 1 に記載の有機電界発光素子の正孔注入または輸送層コーティング組成物。

【請求項 8】

前記有機溶媒は、エチレングリコール、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プロピルエーテル、エチレン

10

20

30

40

50

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ペンチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジペンチルエーテル、エチレングリコールジヘキシルエーテル、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、PEG600、およびトリエチレングリコールのうち少なくとも1つを含むものである、請求項1に記載の有機電界発光素子の正孔注入または輸送層コーティング組成物。

10

【請求項9】

基板を準備するステップと、

前記基板上に第1電極を形成するステップと、

前記第1電極上に1層以上の有機物層を形成するステップと、

前記有機物層上に第2電極を形成するステップとを含み、

前記第1電極と有機物層との間、または前記第2電極と有機物層との間に、請求項1～8のいずれか1項に記載のコーティング組成物を用いて正孔注入または輸送層をコーティング方法で形成するステップをさらに含む有機電界発光素子の製造方法。

20

【請求項10】

前記コーティング組成物を用いて形成された正孔注入または輸送層の厚さは、1nm～1,000nmである、請求項9に記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項11】

前記コーティング組成物を用いて形成された正孔注入または輸送層を形成した後、アニリングするステップをさらに含む、請求項9に記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項12】

第1電極と、第2電極と、前記第1電極と前記第2電極との間に備えられる1層以上の有機物層とを含む有機電界発光素子であって、

30

前記第1電極と有機物層との間、または前記第2電極と有機物層との間に備えられ、請求項1～8のいずれか1項に記載のコーティング組成物を用いて形成された正孔注入または輸送層をさらに含む有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本明細書は、2016年11月7日付の韓国特許庁に提出された韓国特許出願第10-2016-0147558号の出願日の利益を主張し、その内容のすべては本明細書に組み込まれる。

【0002】

40

本明細書は、コーティング組成物、有機電界発光素子の製造方法およびこれにより製造された有機電界発光素子に関する。

【背景技術】

【0003】

有機発光現象は、特定の有機分子の内部プロセスによって電流が可視光に変換される例の一つである。有機発光現象の原理は次の通りである。アノードとカソードとの間に有機物層を位置させた時、2つの電極の間に電流をかけると、カソードとアノードからそれぞれ電子と正孔が有機物層に注入される。有機物層に注入された電子と正孔は再結合してエキシトン(exciton)を形成し、このエキシトンが再び基底状態に落ちながら光を発する。このような原理を利用する有機電界発光素子は、一般的に、カソードとアノード

50

、およびその間に位置した有機物層、例えば、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層を含む有機物層から構成される。

【0004】

真空工程を用いて有機電界発光素子を製造する場合には、高い設備投資費用および工程費用に対する負担が非常に大きく、均一に大面積化するのに限界があり、蒸着時、基板に蒸着されずに捨てられる比率が高くて材料使用率が低いという欠点がある。反面、溶液工程を用いて有機電界発光素子を作製する場合、高価な蒸着装置を排除して生産単価を低減することができ、大面積化が容易であるという利点がある。しかし、蒸着工程とは異なり、溶液工程により有機電界発光素子を構成する層を積層する場合、上部層を形成する工程によって下部層が損傷する可能性が高い。すなわち、溶液工程に使用される溶媒またはインクによって下部層の物質が再び溶解して上部層と混合が起こったり、物理的に薄膜が損傷する現象が発生しうる。このような現象を防止するために、各層に使用される溶媒を互いに対する溶解度がないように製造したり、下部層に対する後処理により上部層の形成時に下部層が溶けないようにする工程が追加されたりする。

10

【0005】

このような溶液工程方式により製造する有機電界発光素子において、最も多く使用される正孔注入層物質は、導電性高分子である。これらは、自体の溶解度が高くない方であり、主に水溶液形態であるので、上部層に使用される有機溶媒との溶媒特性が異なって工程性がある程度保障される。また、これらを使用した場合、比較的低い駆動電圧を示すことが分かる。しかし、これらは、主にpHが低い酸性のドーパント物質を使用することにより、下部層の電極物質を損傷させる特徴があり、これによって寿命特性が低下するという欠点がある。一方、他の形態の正孔注入層の形成方法としては、アリアルアミン系物質にイオン性物質やTCNQのようなn型物質をドーピングして形成する方法が知られている。しかし、この方法の場合には、先に言及したように、後工程の溶媒またはインクに対する耐性の問題が依然として存在する。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本明細書は、有機電界発光素子を溶液工程によって作製する時に使用可能な正孔注入または輸送層コーティング用組成物、これを用いた有機電界発光素子の製造方法、これにより製造された有機電界発光素子を提供しようとする。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本明細書の一実施態様は、

遷移金属の有機金属錯体；

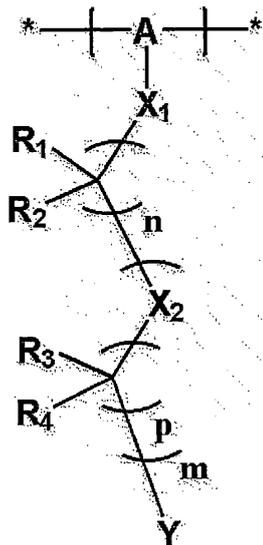
下記化学式1の単位を含む高分子；および

有機溶媒を含む有機電界発光素子の正孔注入または輸送層コーティング組成物を提供する；

【0008】

## 【化 1】

【化学式 1】



10

## 【0009】

化学式 1 において、

A は、置換もしくは非置換のアルキレン基であり、アルキレン鎖の C のうち少なくとも 1 つの代わりに、芳香族炭化水素環、ヘテロ環、O、S、C(=O)、S(=O)、または S(=O)<sub>2</sub> が位置してもよいし、

X<sub>1</sub> は、O または S であり、X<sub>2</sub> は、CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>、O、または S であり、n は、1 ~ 10 の整数であり、p は、1 ~ 10 の整数であり、m は、0 ~ 10 の整数であり、

Y は、SO<sub>3</sub>H、SO<sub>3</sub>Li、SO<sub>3</sub>Na、SO<sub>3</sub>K、SO<sub>3</sub>Rb、または SO<sub>3</sub>Cs であり、

R<sub>1</sub> ~ R<sub>6</sub> は、それぞれ独立に、水素、フッ素、アルキル基、またはフルオロアルキル基であり、ただし、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> の少なくとも 1 つは、フッ素である。

20

## 【0010】

本明細書のもう一つの実施態様は、

基板を準備するステップと、

前記基板上に第 1 電極を形成するステップと、

前記第 1 電極上に 1 層以上の有機物層を形成するステップと、

前記有機物層上に第 2 電極を形成するステップとを含み、

前記第 1 電極と有機物層との間、または前記第 2 電極と有機物層との間に、前述した実施態様に係るコーティング組成物を用いて正孔注入または輸送層をコーティング方法で形成するステップをさらに含む有機電界発光素子の製造方法を提供する。

30

## 【0011】

本明細書のもう一つの実施態様は、

第 1 電極と、第 2 電極と、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に備えられる 1 層以上の有機物層とを含む有機電界発光素子であって、

前記第 1 電極と有機物層との間、または前記第 2 電極と有機物層との間に備えられ、前述した実施態様に係るコーティング組成物を用いて形成された正孔注入または輸送層をさらに含む有機電界発光素子を提供する。

40

## 【0012】

本明細書のもう一つの実施態様は、

第 1 電極と、第 2 電極と、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に備えられる 1 層以上の有機物層とを含む有機電界発光素子であって、

前記第 1 電極と有機物層との間、または前記第 2 電極と有機物層との間に備えられ、遷

50

移金属酸化物および前記化学式 1 の単位を含む高分子を含む正孔注入または輸送層をさらに含む有機電界発光素子を提供する。

【発明の効果】

【0013】

本明細書では、有機電界発光素子の正孔注入または輸送層の形成のために、遷移金属の有機金属錯体とともに、スルホン酸またはスルホン酸塩およびフッ素基をすべて有する有機高分子を使用する。前記スルホン酸は酸化力を有するので、酸化剤として作用する。したがって、前記スルホン酸によって、有機金属錯体の有機物リガンドが窒素のような不活性雰囲気下でも容易に除去されて金属酸化物への変換がうまく行われ、前記有機高分子によってコーティング性が改善され上部層との界面が改善されて、より安定した正孔注入または輸送層を形成することができ、これによって素子の長寿命化を達成することができる。また、前記有機高分子がスルホン酸またはスルホン酸塩とフッ素基を有しかつ、 $\text{MoO}_3$  のような遷移金属酸化物の高い仕事関数を維持することにより、正孔の円滑な注入特性を維持して、電圧の上昇および効率の減少なく素子の長寿命化を達成することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本明細書の一実施態様に係る有機電界発光素子の例を示すものである。

【図2】本発明の一実施態様に係るコーティング組成物を用いた薄膜形成の際、 $\text{Mo}-\text{Mo}$  結合を確認できる XPS 結果を示すものである。

【発明を実施するための形態】

20

【0015】

以下、本明細書を詳細に説明する。

【0016】

本明細書において、ある部材が他の部材の「上に」位置しているとする時、これは、ある部材が他の部材に接している場合のみならず、2つの部材の間にさらに他の部材が存在する場合も含む。

【0017】

本明細書において、ある部分がある構成要素を「含む」とする時、これは、特に反対の記載がない限り、他の構成要素を除くのではなく、他の構成要素をさらに包含できることを意味する。

30

【0018】

本明細書において、前記「\*」は、結合する位置を意味する。

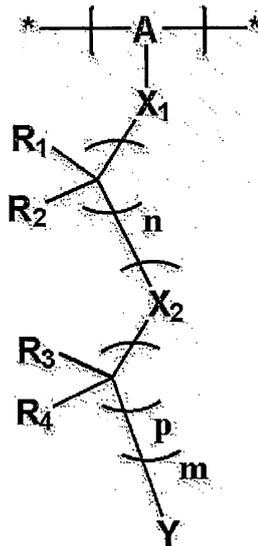
【0019】

本明細書の一実施態様は、遷移金属の有機金属錯体；下記化学式 1 の単位を含む高分子；および有機溶媒を含む有機電界発光素子の正孔注入または輸送層コーティング組成物を提供する。

【0020】

## 【化2】

【化学式1】



10

## 【0021】

化学式1において、

Aは、置換もしくは非置換のアルキレン基であり、アルキレン鎖のCのうち少なくとも1つの代わりに、芳香族炭化水素環、ヘテロ環、O、S、C(=O)、S(=O)、またはS(=O)<sub>2</sub>が位置してもよいし、

X<sub>1</sub>は、OまたはSであり、X<sub>2</sub>は、CR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>、O、またはSであり、nは、1～10の整数であり、pは、1～10の整数であり、mは、0～10の整数であり、

Yは、SO<sub>3</sub>H、SO<sub>3</sub>Li、SO<sub>3</sub>Na、SO<sub>3</sub>K、SO<sub>3</sub>Rb、またはSO<sub>3</sub>Csであり、

R<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>は、それぞれ独立に、水素、フッ素、アルキル基、またはフルオロアルキル基であり、ただし、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>の少なくとも1つは、フッ素である。

## 【0022】

一実施態様によれば、前記遷移金属の有機金属錯体の遷移金属は、3族～11族の遷移金属である。

## 【0023】

一実施態様によれば、前記遷移金属の有機金属錯体の遷移金属は、Mo、W、V、Re、Mn、またはRhである。

## 【0024】

もう一つの実施態様によれば、前記コーティング組成物中の遷移金属の有機金属錯体の含有量は、0.01～50重量%であることが好ましい。また、前記コーティング組成物中の遷移金属の有機金属錯体は、スルホン酸またはスルホン酸塩を含むフッ素系高分子の含有量を基準として10%以上の含有量で存在することが好ましい。前記スルホン酸またはスルホン酸塩を含むフッ素系高分子のみを用いる場合には、正孔注入または輸送層の役割を果たせず駆動電圧が非常に増加する特性を示したが、遷移金属の有機金属錯体を含む場合には、低い駆動電圧で長寿命の素子特性を示すことを確認することができた。

40

## 【0025】

前記実施態様において、前記有機金属錯体は、酸化数-2～+6までの錯体であってもよい。前記有機金属錯体は、前述した金属に結合した有機リガンドを含む。有機リガンドは特に限定されるものではないが、溶剤溶解性や隣接する有機物層との界面特性などを考慮して選択される。例えば、有機リガンドとしては、カルボニル、アセチル基、アセチルアセトネート基、メチルアセトアセテート基、エチルアセトアセテート基、チオアセテート、イソシアネート、シアネート、イソシアネート、ハロゲン原子などが挙げられる。ま

50

た、有機リガンドは、芳香族環および/またはヘテロ環を含む構造であってもよいし、例えば、ベンゼン、トリフェニルアミン、フルオレン、ビフェニル、ピレン、アントラセン、カルバゾール、フェニルピリジン、トリチオフェン、フェニルオキサジアゾール、フェニルトリアゾール、ベンゾイミダゾール、フェニルトリアジン、ベンゾジアチアジン、フェニルキノキサリン、フェニレンピニレン、フェニルシロール、またはこれら構造の組み合わせであってもよい。前記芳香族環またはヘテロ環は置換基を有してもよいし、例えば、置換基は、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基などであってもよい。前記アルキル基およびアルコキシ基は、例えば、炭素数1~12であってもよい。

【0026】

10

具体的には、有機リガンドの例としては、 $acac(acetylacetonate)$ 、エチルアセトアセテート( $ethylacetoacetate$ )、メチルアセトアセテート( $methylacetoacetate$ )、OPh、カルボニル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ基、イソプロポキシ、ブトキシ、 $sec$ -ブトキシ、 $tert$ -ブトキシ、ペントキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、エチルヘキシルオキシなどのアルコキシまたはアセテート系であってもよいが、これにのみ限定されたものではない。また、これらとハロゲン基と一緒に存在する形態のリガンドであってもよい。前記有機金属錯体は、2つ以上の異なるリガンドが結合した形態であってもよい。

【0027】

例えば、有機金属錯体としては、 $W(CO)_6$ 、 $Mo(CO)_6$ 、 $WO_2Cl_2$ 、 $MoO_2(acac)_2$ 、 $VO(acac)_2$ 、 $V(acac)_3$ 、 $W(acac)_3$ 、 $WO_2(acac)_2$ 、 $MoO_2Cl_2$ 、 $ReCl(CO)_5$ などであってもよい。

20

【0028】

一実施態様において、前記化学式1の単位を含む高分子は、重量平均分子量2,000以上のものが好ましい。

【0029】

本明細書の一実施態様において、前記Aは、置換もしくは非置換の直鎖または分枝鎖のアルキレン基であり、アルキレン鎖のCのうち少なくとも1つの代わりに、芳香族炭化水素環、ヘテロ環、O、S、 $C(=O)$ 、 $S(=O)$ 、または $S(=O)_2$ が位置してもよい。

30

【0030】

もう一つの実施態様によれば、前記Aは、ハロゲン基で置換もしくは非置換の直鎖または分枝鎖のアルキレン基であり、アルキレン鎖のCのうち少なくとも1つの代わりに、炭素数6~60の芳香族炭化水素環、炭素数2~60のヘテロ環、O、S、 $C(=O)$ 、 $S(=O)$ 、または $S(=O)_2$ が位置してもよい。

【0031】

もう一つの実施態様によれば、前記Aは、ハロゲン基で置換もしくは非置換の直鎖または分枝鎖のアルキレン基であり、アルキレン鎖のCのうち少なくとも1つの代わりに、炭素数6~30の芳香族炭化水素環、炭素数2~30のヘテロ環、O、S、 $C(=O)$ 、 $S(=O)$ 、または $S(=O)_2$ が位置してもよい。

40

【0032】

もう一つの実施態様によれば、前記Aは、フッ素で置換もしくは非置換の直鎖または分枝鎖のアルキレン基であり、アルキレン鎖のCのうち少なくとも1つの代わりに、炭素数6~30の芳香族炭化水素環、炭素数2~30のヘテロ環、O、S、 $C(=O)$ 、 $S(=O)$ 、または $S(=O)_2$ が位置してもよい。

【0033】

もう一つの実施態様において、前記Aは、フッ素で置換もしくは非置換の直鎖または分枝鎖のアルキレン基であり、アルキレン鎖のCのうち少なくとも1つの代わりに、炭素数6~30の芳香族炭化水素環、O、または $C(=O)$ が位置してもよい。

【0034】

50

もう一つの実施態様において、前記Aは、フッ素で置換もしくは非置換の直鎖もしくは分枝鎖のアルキレン基であり、アルキレン鎖のCのうち少なくとも1つの代わりに、ベンゼン、O、またはC(=O)が位置してもよい。

【0035】

本発明の一実施態様において、前記Aのアルキレン鎖のCのうち少なくとも1つの代わりに、ベンゼンが位置する場合、2価のフェニル基形態で結合し、Oが位置する場合、-O-形態で結合し、C(=O)が位置する場合、-C(=O)-形態で結合する。

【0036】

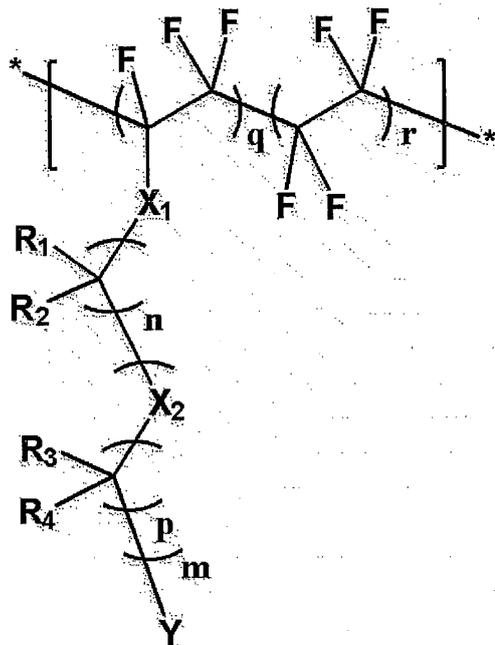
もう一つの実施態様によれば、前記Aは、アルキレン基を構成する少なくとも1つの炭素がフッ素で置換される。もう一つの実施態様によれば、前記化学式1は、下記化学式1-1または1-2で表されてもよい。

10

【0037】

【化3】

[化学式1-1]



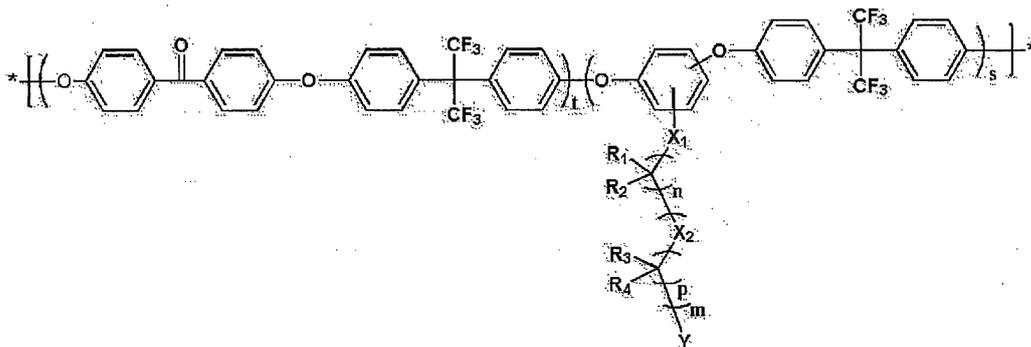
20

30

【0038】

【化4】

[化学式1-2]



40

【0039】

前記化学式1-1および1-2において、q、r、sおよびtは、各括弧内のモル数を意味し、1~500の整数であり、残りの置換基は、化学式1で定義した通りである。

50

## 【 0 0 4 0 】

一例によれば、前記化学式 1、1 - 1 および 1 - 2 において、 $R_1$  および  $R_2$  は、それぞれ独立に、フッ素またはフルオロアルキル基である。

## 【 0 0 4 1 】

もう一つの例によれば、前記化学式 1、1 - 1 および 1 - 2 において、 $R_1$  および  $R_2$  は、それぞれ独立に、フッ素または  $CF_3$  である。

## 【 0 0 4 2 】

もう一つの例によれば、前記化学式 1、1 - 1 および 1 - 2 において、 $X_1$  は、O または S である。

## 【 0 0 4 3 】

もう一つの例によれば、前記化学式 1、1 - 1 および 1 - 2 において、 $X_2$  は、O または  $CR_5R_6$  である。

## 【 0 0 4 4 】

もう一つの例において、前記化学式 1、1 - 1 および 1 - 2 において、前記  $R_5$  および  $R_6$  は、フッ素である。

## 【 0 0 4 5 】

もう一つの例によれば、前記化学式 1、1 - 1 および 1 - 2 において、 $X_2$  は、O または  $CF_2$  である。

## 【 0 0 4 6 】

もう一つの例において、前記化学式 1、1 - 1 および 1 - 2 において、 $R_3$  および  $R_4$  は、それぞれ独立に、フッ素である。

## 【 0 0 4 7 】

もう一つの例によれば、前記化学式 1、1 - 1 および 1 - 2 において、 $n$  および  $p$  は、2 であり、 $m$  は、0 または 1 であり、 $n$  および  $p$  がそれぞれ 2 の場合、括弧内の構造は、互いに同一または異なる。

## 【 0 0 4 8 】

一例によれば、前記化学式 1、1 - 1 および 1 - 2 において、 $Y$  は、 $SO_3H$  または  $SO_3K$  である。

## 【 0 0 4 9 】

本発明は、有機電界発光素子の正孔注入または輸送層を形成するためのコーティング組成物として、有機金属錯体、スルホン酸、またはスルホン酸塩を含むフッ素系高分子、および有機溶媒を含むことにより、均一な薄膜を形成して、低い駆動電圧、高い効率および優れた寿命特性を有する素子を作製することができる。一方、高い仕事関数値を有する  $MoO_3$ 、 $WO_3$  などのナノ粒子を分散して製造したコーティング組成物を用いて正孔注入輸送層を形成する方法も考えられるが、ナノ粒子の場合、合成後精製する過程で粒子同士で凝集する現象が多く発生するので、均一で安定的に分散しているコーティング組成物を製造しにくいという欠点がある。

## 【 0 0 5 0 】

また、ナノ粒子を含むコーティング組成物が均一に分散したとしても、コーティング後乾燥過程で粒子が再凝集する現象が発生し、これによって均一なコーティング膜を得にくい。一方、ナノ粒子の使用時、分散性を改善するために、炭素数約 8 ~ 20 の長鎖状アルキル基を有するアミンやカルボン酸を添加して粒子の凝集を防止することができるが、この場合、アミン、カルボン酸などの添加剤が粒子の間で絶縁体として作用して素子の駆動電圧が高くなることを確認することができた。

## 【 0 0 5 1 】

反面、本発明のコーティング組成物の場合、有機金属錯体；およびスルホン酸またはスルホン酸塩を含むフッ素系高分子が分散液ではない溶媒に完全に溶けて、コーティング膜の形成時に凝集問題が発生せず均一な薄膜を得ることができる。

## 【 0 0 5 2 】

一実施態様において、前記化学式 1 の単位を含む高分子の重量平均分子量は、2,000

10

20

30

40

50

0以上2,000,000以下であることが好ましい。前記物質が分子量2,000より低い場合には、コーティング時に薄膜形成が不安定で素子特性の改善効果が少なく、2,000,000超過の場合には、物質の粘度が高すぎて円滑なコーティング膜を形成しにくい問題がある。

【0053】

一実施態様において、前記高分子の含有量は、コーティング組成物全体に対して0.01~50重量%であることが好ましい。前記高分子がコーティング組成物に含まれない場合は、薄膜のコーティング性の改善と素子寿命の長寿命化の面で好ましくなく、50重量%超過の場合には、高すぎる濃度によって有機電界発光素子用薄膜を形成するコーティング工程に好適でない。

10

【0054】

一実施態様において、前記有機溶媒は特に限定されないが、エーテル系、アルコール系、ケトン系、およびエステル系溶媒のうちの1種以上を含む。

【0055】

一実施態様において、前記有機溶媒は、アルコール系溶媒を含む。

【0056】

もう一つの実施態様において、前記有機溶媒は、エステル系溶媒を含む。

【0057】

もう一つの実施態様において、前記有機溶媒は、エーテル系溶媒を含む。

【0058】

もう一つの実施態様において、前記有機溶媒は、ケトン系溶媒を含む。

20

【0059】

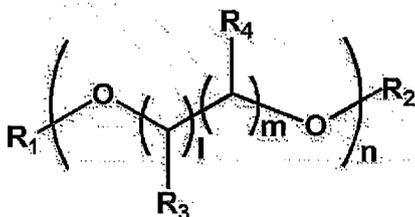
本明細書において、有機溶媒としては、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、イソホロン(isophorone)、アセチルアセトン、テトラロン(tetralone)、エチルベンゾエート、メチルベンゾエート、ブチルベンゾエート、エチルアセテート、エチルアセトアセテート、ジエチルアセトアセテート、メチルベンゾエート、エチルベンゾエート、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ペンタノール、シクロペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ヘプタノール、およびオクタノールのうちの1つを含むことができ、下記化学式5で表される溶媒であってもよい。

30

【0060】

【化5】

【化学式5】



40

【0061】

前記化学式5において、nは、1から20までの整数であり、lとmは、それぞれあるいは同時に0から5までの整数であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、それぞれあるいは同時に水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~40のアリール基、炭素数2~40のヘテロアリール基、または炭素数1~20のエステル基である。

【0062】

一実施態様によれば、前記有機溶媒は、好ましくは、沸点が350以下である。具体例としては、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレング

50

リコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、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ペンチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジペンチルエーテル、エチレングリコールジヘキシルエーテル、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、PEG 600、トリエチレングリコールなどが使用できる。

10

## 【0063】

前記化学式5で表される溶媒の場合、特に、遷移金属酸化物の前駆体として用いる有機金属錯体と化学的に強い結合をしない一方で、前駆体が他の酸化状態や物質に容易に変化しないようにすることで、素子の作製後に有機物が残らない酸化物薄膜を作ることができるという利点がある。

## 【0064】

前記コーティング組成物には、コーティング性および粘度などの特性を改善するために、有機金属錯体のほか、添加剤をさらに含んでもよい。例えば、前記添加剤は、分散剤、界面活性剤、重合体、結合剤、架橋結合剤、乳化剤、消泡剤、乾燥剤、充填剤、増量剤、増粘化剤、フィルム条件化剤、抗酸化剤、流動剤、平滑性添加剤、および腐食抑制剤からなる群より選択されるいずれか1つ以上を含むことができる。

20

## 【0065】

本明細書のもう一つの実施態様は、有機電界発光素子の製造方法に関し、基板を準備するステップと、前記基板上に第1電極を形成するステップと、前記第1電極上に1層以上の有機物層を形成するステップと、前記有機物層上に第2電極を形成するステップとを含み、前記第1電極と有機物層との間、または前記第2電極と有機物層との間に、前述した実施態様に係るコーティング組成物を用いて正孔注入または輸送層をコーティング方法で形成するステップをさらに含む。

30

## 【0066】

前記正孔注入または輸送層を形成するコーティング方法としては、例えば、スピニング方式、インクジェット方式、ノズルプリンティング、湿式コーティング、噴霧コーティング、ドクターブレードコーティング、接触プリンティング、上部フィードリバースプリンティング、下部フィードリバースプリンティング、ノズルフィードリバースプリンティング、グラビアプリンティング、マイクログラビアプリンティング、リバースマイクログラビアプリンティング、ロールコーティング、スロットダイコーティング、毛細管コーティング、ジェット沈着、噴霧沈着からなる群より選択されるいずれか1つであってもよいし、好ましくは、スピニング、インクジェットコーティング、ノズルプリンティングなどであってもよい。

40

## 【0067】

前記コーティング方法は、前述した組成物を第1電極または第2電極上にコーティングした後、乾燥することにより行われる。乾燥および熱処理または乾燥後熱処理は、窒素あるいは大気中で可能であるが、大気中で行うのが、溶媒および有機物リガンドを除去するのに有利であり、有機金属錯体を酸化物に変換するのに有利である。また、熱処理は、使用する有機金属錯体に応じて処理温度が異なるが、150以上、好ましくは200以上で進行させることが好ましい。

## 【0068】

50

一実施態様によれば、前記コーティング組成物を用いて形成された正孔注入または輸送層の厚さは、1 nm ~ 1,000 nmである。一般的に、有機電界発光素子では、キャビティ効果によって素子全体の厚さを最適化することが必要であり、厚さの最適化時、上部層の材料に応じて数 nm から 1 マイクロメートルまでも厚さを変化させる必要がある。この時、素子特性の低下なく電荷注入または輸送層の厚さを多様化できる場合、上層の素子構造および厚さの変化に対する制約が減少して最適化された素子特性を提供するのに有利である。本発明で提供する正孔注入または輸送層は、厚さに応じた電圧上昇がほとんどない。

#### 【0069】

もう一つの実施態様によれば、前記製造方法は、前記コーティング組成物を用いて形成された正孔注入または輸送層を形成した後、アニーリングするステップをさらに含む。前記アニーリングは、温度 150 ~ 250 °C で行うことができる。本発明において、アニーリングは、有機金属錯体の有機物リガンドをアニーリング過程で除去し、金属酸化物に変化させることを目的とするので、有機金属錯体のリガンドが分解できる程度の高温であることが好ましく、酸化物への変化のために、酸素のある雰囲気であることが好ましい。

#### 【0070】

本明細書に記載の実施態様のように、スルホン酸またはスルホン酸塩とフッ素を含む高分子を混合する場合、スルホン酸またはスルホン酸塩の酸化促進作用によって、窒素雰囲気中で熱処理する場合にも、低い駆動電圧と長寿命の素子を実現できるという利点を提供する。

#### 【0071】

前記実施態様において、正孔注入または輸送層を、前述した実施態様に係るコーティング組成物を用いて形成することを除けば、残りの電極および有機物層の材料および製造方法は、当技術分野で知られているものを用いることができる。

#### 【0072】

一例によれば、第1電極は、アノードであり、第2電極は、カソードである。

#### 【0073】

もう一つの例によれば、第2電極は、アノードであり、第1電極は、カソードである。

#### 【0074】

一例によれば、前記有機物層は、発光層を含む。

#### 【0075】

もう一つの例によれば、前記有機物層は、多層構造からなってもよいし、例えば、発光層と、正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層、電子阻止層、および正孔阻止層のうち少なくとも1層とを含む。例えば、本明細書の一実施態様に係る有機電界発光素子の構造は、図1に例示されている。

#### 【0076】

前記有機電界発光素子が複数の有機物層を含む場合、前記有機物層は、同一の物質または異なる物質で形成される。

#### 【0077】

例えば、本明細書の有機電界発光素子は、基板上にアノード、有機物層、およびカソードを順次に積層させることにより製造することができる。この時、スパッタリング法 (sputtering) や電子ビーム蒸発法 (e-beam evaporation) のような PVD (Physical Vapor Deposition) 方法を利用して、基板上に金属または導電性を有する金属酸化物またはこれらの合金を蒸着させてアノードを形成し、その上に正孔注入層、正孔輸送層、発光層、および電子輸送層を含む有機物層を形成した後、その上にカソードとして使用可能な物質を蒸着させることにより製造される。このような方法以外にも、基板上に、カソード物質から有機物層、アノード物質を順に蒸着させて有機電界発光素子を作ることができる。この時、アノードとカソードとの間に位置する層のうち少なくとも1層または全部は、溶液工程を利用して形成することができる。溶液工程としては、印刷法、例えば、インクジェットプリンティング、ノズルブ

10

20

30

40

50

リンティング、オフセットプリンティング、転写プリンティング、またはスクリーンプリンティングなどがあるが、これらに限定されない。溶液工程を用いる時、素子の製造時に時間および費用的に経済的な効果がある。前記有機物層を溶液工程で行う場合、必要に応じて、追加的に熱処理または光処理を行ってもよい。ここで、熱処理温度および時間は、工程条件や使用される材料に応じて選択されてもよいし、例えば、85 ~ 300 で1分 ~ 1時間行われる。

【0078】

前記アノード物質としては、通常、有機物層への正孔注入が円滑となるように仕事関数の大きい物質が好ましい。本発明で使用可能なアノード物質の具体例としては、バナジウム、クロム、銅、亜鉛、金のような金属、またはこれらの合金；亜鉛酸化物、インジウム酸化物、インジウムスズ酸化物（ITO）、インジウムガリウム亜鉛酸化物（IGZO）、フッ素ドーピングされたスズ酸化物（FTO）、インジウム亜鉛酸化物（IZO）のような金属酸化物；ZnO：AlまたはSnO<sub>2</sub>：Sbのような金属と酸化物との組み合わせ；ポリ（3-メチルチオフェン）、ポリ〔3,4-（エチレン-1,2-ジオキシ）チオフェン〕（PEDOT）、ポリピロールおよびポリアニリンのような導電性高分子などがあるが、これらにのみ限定されるものではない。

10

【0079】

前記カソード物質としては、通常、有機物層への電子注入が容易となるように仕事関数の小さい物質であることが好ましい。カソード物質の具体例としては、マグネシウム、カルシウム、ナトリウム、カリウム、チタン、インジウム、イットリウム、リチウム、ガドリニウム、アルミニウム、銀、スズおよび鉛のような金属、またはこれらの合金；LiF/AlまたはLiO<sub>2</sub>/Alのような多層構造の物質などがあるが、これらにのみ限定されるものではない。

20

【0080】

前述した有機金属錯体を含むコーティング組成物を用いて形成する正孔注入または輸送層のほか、追加の正孔注入層を形成する場合、前記正孔注入層物質としては、正孔を輸送する能力を有し、アノードからの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成された励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、また、薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。正孔注入物質のHOMO（highest occupied molecular orbital）がアノード物質の仕事関数と周辺有機物層のHOMOとの間であることが好ましい。正孔注入物質の具体例としては、金属ポルフィリン（porphyrin）、オリゴチオフェン、アリアルアミン系の有機物、ヘキサニトリルヘキサアザトリフェニレン系の有機物、キナクリドン（quinacridone）系の有機物、ペリレン（perylene）系の有機物、アントラキノンおよびポリアニリンとポリチオフェン系の導電性高分子などがあるが、これらにのみ限定されるものではない。

30

【0081】

前記正孔輸送層は、正孔注入層から正孔を受け取って発光層まで正孔を輸送する層で、正孔輸送物質としては、アノードや正孔注入層から正孔輸送を受けて発光層に移しうる物質で、正孔に対する移動性の大きい物質が好適である。具体例としては、アリアルアミン系の有機物、導電性高分子、および共役部分と非共役部分が共にあるブロック共重合体などがあるが、これらにのみ限定されるものではない。

40

【0082】

前記発光層物質としては、正孔輸送層と電子輸送層から正孔と電子の輸送をそれぞれ受けて結合させることにより可視光線領域の光を発しうる物質であって、蛍光や燐光に対する量子効率の良い物質が好ましい。具体例としては、8-ヒドロキシ-キノリンアルミニウム錯体（Alq<sub>3</sub>）；カルバゾール系化合物；二量体化スチリル（dimerized styryl）化合物；BALq；10-ヒドロキシベンゾキノリン-金属化合物；ベンゾキサゾール、ベンズチアゾールおよびベンズイミダゾール系の化合物；ポリ（p-フェニレンビニレン）（PPV）系の高分子；スピロ（spiro）化合物；ポリフルオレ

50

ン、ルブレンなどがあるが、これらにのみ限定されるものではない。

【0083】

前記発光層は、ホスト材料およびドーパント材料を含むことができる。ホスト材料は、縮合芳香族環誘導体またはヘテロ環含有化合物などがある。具体的には、縮合芳香族環誘導体としては、アントラセン誘導体、ピレン誘導体、ナフタレン誘導体、ペンタセン誘導体、フェナントレン化合物、フルオランテン化合物などがあり、ヘテロ環含有化合物としては、カルバゾール誘導体、ジベンゾフラン誘導体、ラダー型フラン化合物、ピリミジン誘導体などがあるが、これらに限定されない。

【0084】

ドーパント材料としては、芳香族アミン誘導体、スチリルアミン化合物、ホウ素錯体、フルオランテン化合物、金属錯体などがある。具体的には、芳香族アミン誘導体としては、置換もしくは非置換のアリールアミノ基を有する縮合芳香族環誘導体であって、アリールアミノ基を有するピレン、アントラセン、クリセン、ペリフランテンなどがあり、スチリルアミン化合物としては、置換もしくは非置換のアリールアミンに少なくとも1個のアリールビニル基が置換されている化合物で、アリール基、シリル基、アルキル基、シクロアルキル基、およびアリールアミノ基からなる群より1または2以上選択される置換基が置換もしくは非置換である。具体的には、スチリルアミン、スチリルジアミン、スチリルトリアミン、スチリルテトラアミンなどがあるが、これらに限定されない。また、金属錯体としては、イリジウム錯体、白金錯体などがあるが、これらに限定されない。

【0085】

前記電子輸送層は、電子注入層から電子を受け取って発光層まで電子を輸送する層で、電子輸送物質としては、カソードから電子注入をよく受けて発光層に移しうる物質であって、電子に対する移動性の大きい物質が好適である。具体例としては、8-ヒドロキシキノリンのAl錯体；Alq<sub>3</sub>を含む錯体；有機ラジカル化合物；ヒドロキシフラボン-金属錯体などがあるが、これらにのみ限定されるものではない。電子輸送層は、従来技術により使用されているような、任意の所望するカソード物質とともに使用可能である。特に、適切なカソード物質の例は、低い仕事関数を有し、アルミニウム層またはシルバー層が後に続く通常の物質である。具体的には、セシウム、バリウム、カルシウム、イッテルビウム、およびサマリウムであり、各場合、アルミニウム層またはシルバー層が後に続く。

【0086】

前記電子注入層は、電極から電子を注入する層で、電子を輸送する能力を有し、カソードからの電子注入効果、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成された励起子の正孔注入層への移動を防止し、また、薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントロンなどとそれらの誘導体、金属錯体化合物、および含窒素5員環誘導体などがあるが、これらに限定されない。

【0087】

前記金属錯体化合物としては、8-ヒドロキシキノリナトリウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナト)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナト)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナト)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナト)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナト)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナト)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナト)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)(2-ナフトラート)ガリウムなどがあるが、これらに限定されない。

【0088】

前記正孔阻止層は、正孔のカソード到達を阻止する層で、一般的に、正孔注入層と同じ

10

20

30

40

50

条件で形成される。具体的には、オキサジアゾール誘導体やトリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、BCP、アルミニウム錯体(aluminum complex)などがあるが、これらに限定されない。

【0089】

本明細書のもう一つの実施態様は、第1電極と、第2電極と、前記第1電極と前記第2電極との間に備えられる1層以上の有機物層とを含む有機電界発光素子であって、前記第1電極と有機物層との間、または前記第2電極と有機物層との間に備えられ、前述した実施態様に係るコーティング組成物を用いて形成された正孔注入または輸送層をさらに含む有機電界発光素子を提供する。

【0090】

前記コーティング組成物を用いて形成された正孔注入または輸送層は、遷移金属酸化物、および前述した化学式1の単位を含む高分子を含む。前記のようなスルホン酸またはスルホン酸塩を含むフッ素系高分子を含むことにより、低分子量の遷移金属有機錯体のコーティング膜の安定性および均一性を改善させることができる。特に、本明細書に記載の高分子とともに含むことにより、有機発光素子の寿命減少に致命的な役割をする水分や酸素を素子内に最小化できるという利点も提供可能である。また、本明細書に記載のスルホン酸またはスルホン酸塩を含むフッ素系高分子を用いる場合には、遷移金属酸化物が作用する原理である高い仕事関数を維持し、上部層の有機物層との界面特性を改善できるという利点を提供する。

【0091】

前記コーティング組成物を用いて形成された正孔注入または輸送層は、仕事関数が5.5 eV以上である。

【0092】

一例によれば、前記コーティング組成物を用いて形成された正孔注入または輸送層の厚さは、1 nm ~ 1,000 nmである。

【0093】

もう一つの例によれば、前記コーティング組成物を用いて形成された正孔注入または輸送層は、アニーリングされたものである。例えば、前記正孔注入または輸送層は、温度150 ~ 250 でアニーリングされたものである。

【0094】

本出願のもう一つの実施態様によれば、前記正孔注入または輸送層は、M-O結合とM-M結合を含むか、MO<sub>3</sub>およびM<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含むか、第1電極および第2電極のうち接する電極との界面とM-O-X結合を形成し、ここで、Mは、遷移金属であり、Xは、第1電極および第2電極のうち接する電極を構成する元素の1つである。例えば、MoO<sub>3</sub>の場合、溶液工程によってMo-Mo結合が起こると、+6価以外にも+5価の酸化数を有するが、溶液工程により得られた薄膜をXPSにより分析した結果、図2に示すように、低い酸化数である+5価のMoピークが検出されることを確認することができる。ここで、5価の酸化数を有するMoの量は、0より大きければ特に限定されない。もう一つの例として、前記正孔注入または輸送層は、ITOからなる第1電極と接し、第1電極との界面でM-O-InまたはM-O-Sn結合を形成する。

【0095】

例えば、電極と正孔注入層薄膜との間の、前記のようなM-O-X結合が形成される場合、接着力が向上し、正孔注入層自体の機械的強度が増加できる。

【0096】

有機電界発光素子のその他の構成は、前述した説明および当技術分野で知られているものが適用可能である。

【0097】

本明細書に係る有機電界発光素子は、使用される材料によって、前面発光型、後面発光型、または両面発光型であってもよい。

【実施例】

10

20

30

40

50

## 【0098】

以下、本明細書を具体的に説明するために実施例を挙げて詳細に説明する。しかし、本明細書に係る実施例は種々の異なる形態に変形可能であり、本明細書の範囲が以下に記述する実施例に限定されると解釈されない。本明細書の実施例は、当業界における通常の知識を有する者に本明細書をより完全に説明するために提供されるものである。

## 【0099】

実施例1.

I T Oコーティングされたガラス基板を水、イソプロパノールで順次に洗浄した後、 $M o O_2 (a c a c)_2$ とN a f i o n (下記構造式A)を9 : 1の比率で混合してエチレングリコールモノメチルエーテルに溶かした溶液を、I T Oが蒸着された基材上に3000rpmで30秒間スピコーティングした。得られた薄膜を、酸素雰囲気下、200で15分間熱処理して、非常に均一な30nmの厚さの正孔注入層を形成した。

10

## 【0100】

前記正孔注入層の上部に、下記化学式Bで表される正孔輸送材料をトルエンに溶かして、スピコーティング方法で400の厚さの正孔輸送層を形成した。

## 【0101】

前記正孔輸送層上に、青色蛍光ホストのB Hに青色ドーパントのB Dを重量比95 : 5でドーピングして300の厚さの発光層を形成した。

## 【0102】

次に、前記発光層の上部に、下記化学式Cの材料を蒸着した後、L i Fを蒸着して電子輸送層および電子注入層を形成した。

20

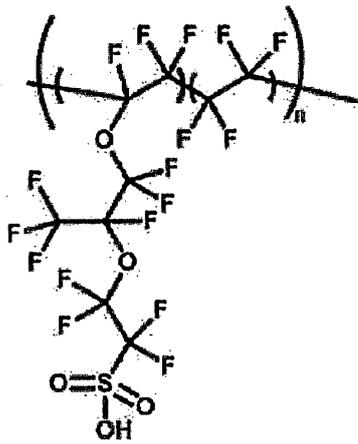
## 【0103】

最終的に、前記L i F層上にA lを800の厚さに蒸着して、有機電界発光素子を製造した。この素子の特性を表1に示した。

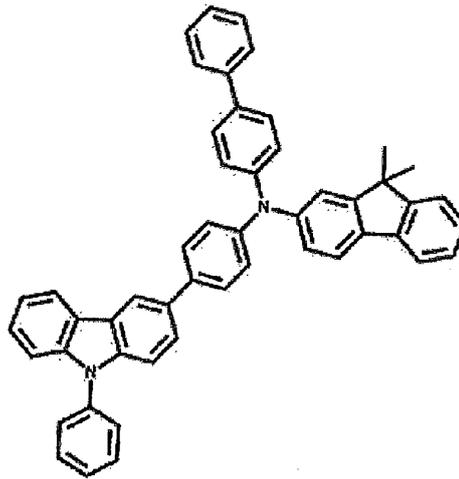
## 【0104】

【化6】

化学式 A

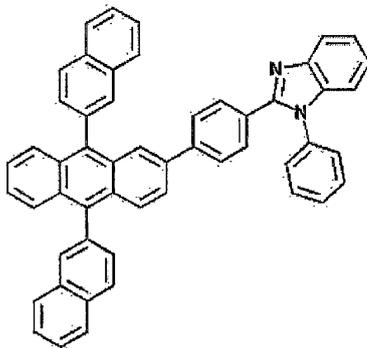


化学式 B



10

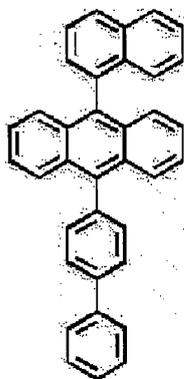
化学式 C



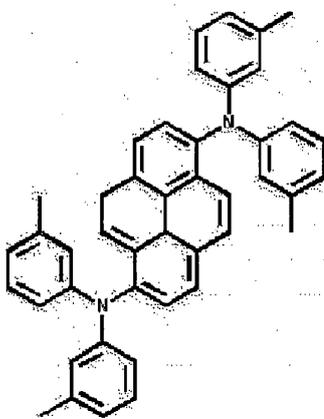
20

【化7】

BH



BD



30

40

【0105】

実施例 2 .

前記実施例 1 において、薄膜を窒素雰囲気中で処理したことを除けば、同様の方法で素子を作製した。

【0106】

実施例 3 .

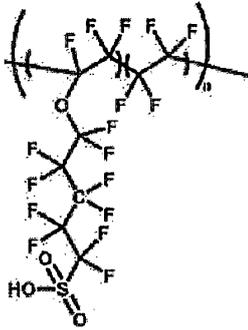
50

前記実施例 1 において、N a f i o n に代えて、3 M 社の E W 8 2 5 ( 下記化学式 D ) を用いたことを除けば、同様の方法で素子を作製した。

【 0 1 0 7 】

【 化 8 】

化学式 D



10

【 0 1 0 8 】

実施例 4 .

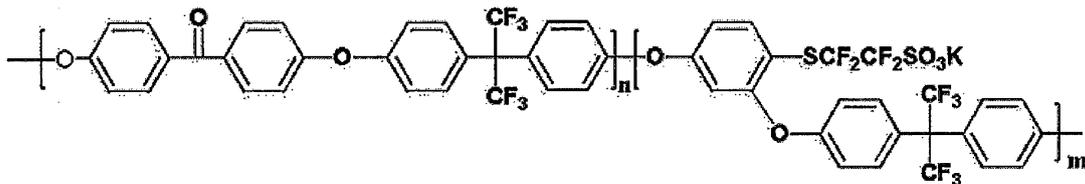
前記実施例 1 において、N a f i o n に代えて、下記の化合物 E ( M w = 1 , 0 0 0 , 0 0 0 ) を用いたことを除けば、同様の方法で作製した。下記の化合物 E における n : m の比率は 2 : 8 であった。

20

【 0 1 0 9 】

【 化 9 】

化合物 E



30

【 0 1 1 0 】

実施例 5 .

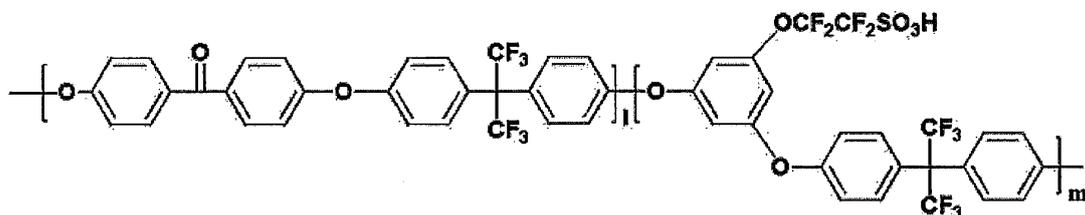
前記実施例 1 において、N a f i o n に代えて、下記の化合物 F ( M w = 5 0 0 , 0 0 0 ) を用いたことを除けば、同様の方法で作製した。下記の化合物 F における l : m の比率は 1 : 9 であった。

【 0 1 1 1 】

【 化 1 0 】

40

化合物 F



【 0 1 1 2 】

50

## 比較例 1 .

前記実施例 1 において、添加剤なしに  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  のみを用いて正孔注入層を形成したことを除けば、同様の方法で素子を作製した。この実験では、素子の寿命特性が低下することを確認することができた。

【0113】

## 比較例 2 .

前記実施例 1 において、 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  を用いず、Nafion のみを用いて正孔注入層を形成したことを除けば、同様の方法で素子を作製した。 $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  のような有機金属錯体を含まず、Nafion のみを用いて形成された層は絶縁特性を示す。したがって、製造された素子の電圧特性が低下し、効率特性および寿命特性も低下することを確認することができた。

10

【0114】

## 比較例 3 .

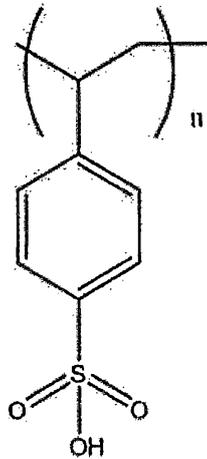
前記実施例 1 において、Nafion に代えて、ポリスチレンスルホン酸 (polystyrene sulfonic acid、分子量  $M_w = 75,000$ ) (下記化学式 G) を混合したことを除けば、同様の方法で素子を作製した。

【0115】

【化11】

化学式 G

20



30

【0116】

この実験では、スルホン酸を有するにもかかわらず、電圧特性が低下し、寿命特性も低下することを確認することができた。

【0117】

## 比較例 4 .

前記実施例 1 において、Nafion に代えて、ポリビニルフェノール (polyvinyl phenol) を用いたことを除けば、同様の方法で素子を作製した。この実験では、効率特性および寿命特性が低下することを確認することができた。

40

【0118】

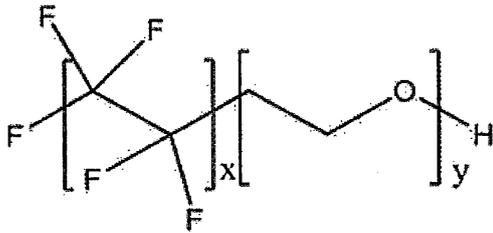
## 比較例 5 .

前記実施例 1 において、Nafion に代えて、デュポン社の Zonyl FSN-100 (下記化学式 H、分子量 =  $\sim 950$ ) をアルドリッチ社から購入して用いたことを除けば、同様の方法で素子を作製した。

【0119】

## 【化 1 2】

化学式 H



10

## 【0 1 2 0】

この実験では、フッ素基を多量含む材料を添加したにもかかわらず、コーティングおよび素子特性の改善を得ることができなかった。

## 【0 1 2 1】

比較例 6 .

前記実施例 1 において、スルホン基を含む N a f i o n の代わりに、アミン基を含む単分子のドデシルアミンを 9 : 1 の比率で添加することを除けば、同様の方法で素子を作製した。この実験では、コーティング特性が相対的に不均一な現象が観察され、駆動電圧が増加する現象が観察された。

20

## 【0 1 2 2】

前述した実施例および比較例で作製した素子の駆動電圧、効率および寿命特性を下記表 1 に示した。

## 【0 1 2 3】

【表 1】

	電圧 (V)	効率 (EQE)	LT80
実施例 1	4.45	5.05	10
実施例 2	4.30	4.95	13
実施例 3	4.71	4.32	11
実施例 4	4.73	4.5	7
実施例 5	4.81	4.53	7.5
比較例 1	4.32	4.74	5
比較例 2	16.32	3.78	< 0.1
比較例 3	6.51	4.38	1
比較例 4	4.83	4.08	1
比較例 5	X	X	X
比較例 6	6.98	4.46	< 1

30

40

## 【0 1 2 4】

前記表 1 の測定値は、 $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  で測定した結果である。寿命特性を示す LT 80 は、初期輝度に対して 80 % になるまでにかかる時間を示すものである。

## 【符号の説明】

## 【0 1 2 5】

1 0 1 : 基板

50

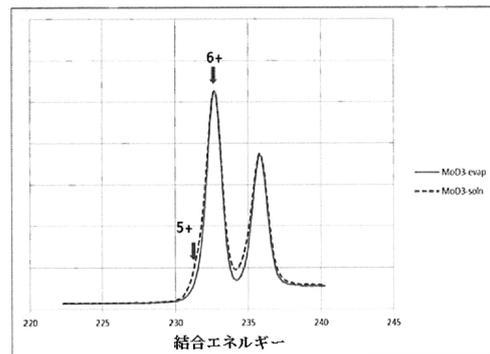
- 2 0 1 : アノード
- 3 0 1 : 正孔注入層
- 4 0 1 : 正孔輸送層
- 5 0 1 : 発光層
- 6 0 1 : 電子輸送層
- 7 0 1 : カソード

【図1】

[図1]

701
601
501
401
301
201
101

【図2】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I
C 0 9 D 201/04	(2006.01)	C 0 9 D 201/06
C 0 9 D 127/18	(2006.01)	C 0 9 D 201/04
C 0 9 D 171/00	(2006.01)	C 0 9 D 127/18
C 0 9 D 7/20	(2018.01)	C 0 9 D 171/00
C 0 9 D 5/24	(2006.01)	C 0 9 D 7/20
		C 0 9 D 5/24

- (72)発明者 ジェチョル・イ  
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 ジンソク・キム  
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 ドング・イ  
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 ファギョン・キム  
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 ジェ・ハク・チョン  
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 ジョン・シン  
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 デホ・キム  
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 酒井 康博

- (56)参考文献 特開2011-049547(JP, A)  
特表2012-520381(JP, A)  
特開2016-181355(JP, A)  
特開2011-096733(JP, A)  
韓国公開特許第10-2014-0108483(KR, A)  
特開2010-021422(JP, A)  
米国特許出願公開第2010/0213446(US, A1)  
韓国登録特許第10-1397256(KR, B1)  
QIU, Weiming, et al., Nafion-Modified MoOx as Effective Room-Temperature Hole Injection Layer for Stable, High-Performance Inverted Organic Solar Cells, ACS Appl. Mater. Interfaces, 米国, American Chemical Society, 2015年 1月28日, Vol. 7, 3581-3589

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |         |           |
|---------|-----------|
| H 0 1 L | 5 1 / 5 0 |
| H 0 5 B | 3 3 / 1 0 |
| C 0 8 G | 6 5 / 3 4 |

C09D 5/24

C09D 7/20

C09D 7/63

C09D 127/18

C09D 171/00

C09D 201/04

C09D 201/06

CAplus/REGISTRY(STN)