

(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2013-179293

(P2013-179293A)

(43) 公開日 平成25年9月9日(2013.9.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 51/50 (2006.01)	HO 5 B 33/22 A	3 K 1 0 7
HO 5 B 33/10 (2006.01)	HO 5 B 33/10	
HO 5 B 33/12 (2006.01)	HO 5 B 33/14 A	
	HO 5 B 33/22 B	
	HO 5 B 33/12 C	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2013-21923 (P2013-21923)
 (22) 出願日 平成25年2月7日(2013.2.7)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-25952 (P2012-25952)
 (32) 優先日 平成24年2月9日(2012.2.9)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(出願人による申告)平成22年度よりの、独立行政法人科学技術振興機構、産学イノベーション加速事業「戦略イノベーション創出推進」に係る委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 304036754
 国立大学法人山形大学
 山形県山形市小白川町1丁目4-12
 (74) 代理人 100101878
 弁理士 木下 茂
 (74) 代理人 100113561
 弁理士 石村 理恵
 (72) 発明者 夫 勇進
 山形県米沢市城南四丁目3-16 国立大学法人山形大学大学院理工学研究科内
 (72) 発明者 千葉 貴之
 山形県米沢市城南四丁目3-16 国立大学法人山形大学大学院理工学研究科内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機電子デバイス及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】金属酸化物を用いた塗布型電子注入層又は電子輸送層において、組成分布の均一性や安定性及び隣接する他の構成層との密着性の向上を図り、成膜性が改善されることにより、効率を向上させた有機電子デバイス及びその製造方法を提供する。

【解決手段】基板上に1対の電極を備え、前記電極間に少なくとも1層の有機層を備えた有機電子デバイスにおいて、アルカリ金属塩及び有機ポリマーバインダーをアルコールに溶解させた液体材料を塗布することにより、電子注入層又は電子輸送層を形成する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に 1 対の電極を備え、前記電極間に少なくとも 1 層の有機層を備えた有機電子デバイスであって、アルカリ金属塩及び有機ポリマーバインダーの塗布膜からなる電子注入層又は電子輸送層を備えていることを特徴とする有機電子デバイス。

【請求項 2】

前記有機ポリマーバインダーがピリジン含有ポリマーであることを特徴とする請求項 1 記載の有機電子デバイス。

【請求項 3】

前記有機ポリマーバインダーが、ポリ(4-ビニルピリジン)、ポリ(2-ビニルピリジン)、ポリ[2-(4-ビニルフェニル)ピリジン]、ポリ[5-ビニル-2,2'-ビピリジン]、ポリ[3-(4-ビニルフェニル)ピリジン]及びポリ[4-(4-ビニルフェニル)ピリジン]のうちのいずれかであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の有機電子デバイス。

10

【請求項 4】

前記アルカリ金属塩が、炭酸セシウム、8-キノリノラトナトリウム、又は、8-キノリノラトリチウム、リチウム 2-(2-ピリジル)フェノレート及びリチウム 2-(2',2''-ビピリジン-6'-イル)フェノレートのうちのいずれかのリチウムフェノレート塩であることを特徴とする請求項 1~3 のいずれか 1 項に記載の有機電子デバイス。

【請求項 5】

前記塗布膜が厚さ 1~30nm であることを特徴とする請求項 1~4 のいずれか 1 項に記載の有機電子デバイス。

20

【請求項 6】

前記有機層は、複数の活性層が直列的に積層されたスタック型構造を含むものであることを特徴とする請求項 1~5 のいずれか 1 項に記載の有機電子デバイス。

【請求項 7】

前記有機電子デバイスが有機エレクトロルミネッセンス素子であり、前記有機層は、複数の発光層が直列的に積層されたマルチフォトン構造を含むものであることを特徴とする請求項 1~5 のいずれか 1 項に記載の有機電子デバイス。

【請求項 8】

請求項 1~7 のいずれか 1 項に記載の有機電子デバイスの製造方法において、電子注入層又は電子輸送層の形成が、アルコールに溶解させた液体材料を塗布することにより行われることを特徴とする有機電子デバイスの製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、有機 EL 素子と略称する)や有機トランジスタ、有機薄膜太陽電池等の有機電子デバイスにおいて、成膜性が改善された塗布型有機電子デバイス及びその製造方法に関する。

【背景技術】

40

【0002】

有機 EL 素子を始めとする有機電子デバイスの作製における有機層等の各構成層の形成方法は、蒸着法等を用いたドライプロセスと、有機材料を有機溶媒に溶解した溶液を用いた塗布法によるウェットプロセスとに大別される。

ドライプロセスにおいては、通常 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ Pa の高真空下で有機層及び金属を成膜するため、水分や酸素、不純物の混入等がほとんどなく、所望の膜厚での均一な成膜が可能であるという利点を有している。また、有機層、金属酸化物及び金属を連続して成膜することができるため、各層に分離した機能を持たせることによって、素子の高効率化や素子構造の最適化を図ることが容易である。その一方で、大面積での均一な成膜が困難であること、材料の利用効率が低いこと、高コストであること等の課題を有している。

50

【0003】

これに対して、ウェットプロセスは、成膜工程が比較的簡便であり、低コストで、大面積、フレキシブルな成膜が可能であることから、近年注目されており、有機EL素子に限らず、有機トランジスタや有機薄膜太陽電池等の有機電子デバイスの研究開発においても利用されている。

具体的な手法としては、スピンコート法、キャスト法、スプレー法等による塗布法の他に、ディップ法、自己組織化法、LB法等の浸漬法、また、インクジェット、スクリーンプリント、ロールトゥロール法等による印刷法が挙げられる。

スピンコート法による塗布法では、有機材料を各種溶媒に溶解させ、大気下又はグローブボックス等内の不活性ガス雰囲気下で、溶液の滴下量や濃度、スピンコートの回転数等を制御することにより、所望の膜厚での成膜を行う。

【0004】

上記のような塗布型有機電子デバイスにおいては、通常成膜材料は有機溶媒に可溶であるため、塗布膜を積層する際、下層の再溶解による上層との混合が懸念される。

そのため、有機EL素子においては、例えば、ITO基板上に、有機溶媒に不溶、かつ水溶性であるポリチオフェン-ポリスチレンスルホン酸(PEDOT: PSS)を成膜し、その上の発光層は、芳香族系高分子等の有機溶媒溶液を塗布することにより成膜する等、異なる溶媒を用いて積層する方法が採用されている。

【0005】

また、塗布型有機電子デバイスにおいて用いられる有機材料は、基本的に、ユニポーラ性、すなわち、ホール又は電子のいずれか一方の電荷輸送性を有する場合が多い。このため、電極への電荷の突き抜けにより、電荷再結合に寄与しない電荷が存在することになり、このような低いキャリアバランスによる有機電子デバイスの低効率化も課題となっている。

【0006】

また、従来、塗布型有機電子デバイスにおける電子注入層には、水溶性又はアルコール可溶性であり、仕事関数の低い金属であるBaやCa等が、Alと組み合わせて用いられているが、これらの金属は非常に活性が高いため、大気中の水分や酸素の影響を受けやすい。

【0007】

したがって、塗布型有機電子デバイスの高効率化を図るためには、積層構造による電荷の突き抜けを阻止することができ、しかも、大気下で安定かつ塗布可能である電子注入層又は電子輸送層が求められている。

【0008】

これに対しては、例えば、特許文献1に、PO基を有するアリアル化合物と、アルコールに溶解して得られたアルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンを含む液体材料を塗布して電子輸送層を形成することにより、電子注入性及び電子輸送性を高めることができることが記載されている。

一方、特許文献2には、ZnO粒子とPO基を有するアリアル化合物とを複合化させた有機・無機複合材料を用いることにより、アルカリ金属、アルカリ土類金属及びその化合物を用いずに、電子注入性及び電子輸送性を高めることができることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特許4273132号公報

【特許文献2】特開2009-212238号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上記特許文献1, 2に記載された方法においては、電子注入材料又は電子輸送

10

20

30

40

50

性材料のアルカリ金属やアルカリ土類金属又はZnOを、PO基を有する所定のアリアル化合物との複合材料としてアルコールに可溶化させて適用している。

【0011】

しかしながら、これらの材料によって電子注入層を形成した場合、その上に真空蒸着法等で電極を形成する際、電極膜の付着性が十分に得られず、また、電子注入層内における前記電子注入材料の濃度分布が不均一になりやすいという課題を有していた。

また、有機EL素子において複数の発光層が直列的に積層されたマルチフォトン構造を構成する場合等は、前記材料による電子注入層又は電子輸送層の上に、有機層を形成する必要があるが、使用される溶媒によって電子注入層又は電子輸送層の表面が溶解して荒れたり、その上に形成される有機層が剥離しやすくなったりすることがあり、膜の密着性や安定性が十分であるとは言えなかった。

10

【0012】

したがって、塗布型有機電子デバイスにおいては、組成分布の均一性に優れた膜を形成することができ、また、隣接する他の構成層との密着性及び安定性に優れていることが求められる。

【0013】

本発明は、上記技術課題を解決するためになされたものであり、アルカリ金属塩を用いた塗布型電子注入層又は電子輸送層において、組成分布の均一性及び安定性及び隣接する他の構成層との密着性の向上を図り、成膜性が改善されることにより、効率を向上させた有機電子デバイス及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

20

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明に係る有機電子デバイスは、基板上に1対の電極を備え、前記電極間に少なくとも1層の有機層を備えた有機電子デバイスであって、アルカリ金属塩及び有機ポリマーバインダーの塗布膜からなる電子注入層又は電子輸送層を備えていることを特徴とする。

電子注入層又は電子輸送層を上記のような塗布膜で形成することにより、塗布型有機電子デバイスにおける成膜性の改善を図ることができ、これにより、デバイス効率の向上を図ることができる。

【0015】

前記有機ポリマーバインダーは、アルコールに対する溶解性、アルカリ金属塩の分散性及び成膜性等の観点から、ピリジン含有ポリマーであることが好ましい。特に、ポリ(4-ビニルピリジン)、ポリ(2-ビニルピリジン)、ポリ[2-(4-ビニルフェニル)ピリジン]、ポリ[5-ビニル-2,2'-ビピリジン]、ポリ[3-(4-ビニルフェニル)ピリジン]及びポリ[4-(4-ビニルフェニル)ピリジン]のうちのいずれかが好適に用いられる。

30

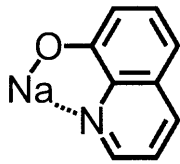
【0016】

また、前記アルカリ金属塩には、nドープとして機能し、電子注入特性に優れていることから、炭酸セシウム(Cs_2CO_3)、また、下記(化1)に示す8-キノリノラトナトリウム(以下、Naqと略称する)、8-キノリノラトリチウム(以下、Li qと略称する)、リチウム2-(2-ピリジル)フェノラート(以下、Lippと略称する)及びリチウム2-(2',2''-ビピリジン-6'-イル)フェノラート(以下、Libppと略称する)のうちのいずれかのリチウムフェノラート塩が好適に用いられる。

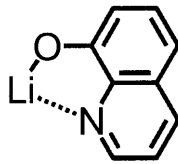
40

【0017】

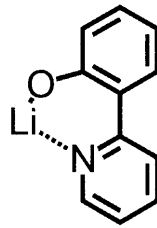
【化 1】



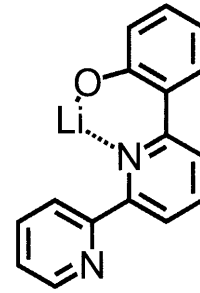
Naq



Liq



Lipp



Libpp

10

【0018】

前記塗布膜は、厚さ1～30nmであることが好ましい。

上記範囲内の厚さであれば、十分な電子注入特性又は電子輸送特性が得られ、デバイスを安定的に駆動させることができる。

【0019】

また、前記有機電子デバイスは、前記有機層が、複数の活性層が直列的に積層されたスタック型構造を含むものであることが好ましい。

上記のような電子注入層又は電子輸送層により、これらの膜の均質性を保持しつつ、隣接する層との密着性が向上し、安定した成膜が可能となるため、スタック型有機電子デバイスにおいても、効果的に効率の向上を図ることができる。

20

【0020】

特に、前記有機電子デバイスが有機EL素子であり、前記有機層が、複数の発光層が直列的に積層されたマルチフォトン構造を含むものであることが好ましい。

【0021】

また、本発明に係る有機電子デバイスの製造方法は、上記のような有機電子デバイスの製造方法において、電子注入層又は電子輸送層の形成が、アルコールに溶解させた液体材料を塗布することにより行われることを特徴とする。

このような塗布法によれば、上記のような有機電子デバイスを好適に得ることができる。

30

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、アルカリ金属塩を用いた塗布型電子注入層又は電子輸送層において、組成分布の均一性及び安定性及び隣接する他の構成層との密着性の向上を図り、成膜性を改善することができる。これにより、効率が向上した有機電子デバイスを構成することができる。また、本発明は、蒸着/塗布及び有機/無機を組み合わせたハイブリッド積層構造やスタック型、マルチフォトン構造のデバイス構成にも好適に適用することができる。

また、本発明に係る製造方法によれば、上記のような本発明に係る有機電子デバイスを好適に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

40

【0023】

【図1】実施例の各試料の有機EL素子の層構造を模式的に示した概略断面図である。

【図2】実施例の試料1～6の有機EL素子の電流効率-電流密度曲線を示したグラフである。

【図3】実施例の試料7～10の有機EL素子の電流効率-電流密度曲線を示したグラフである。

【図4】実施例の試料11～14の有機EL素子の電流効率-電流密度曲線を示したグラフである。

【図5】実施例の試料15～18の有機EL素子の電流効率-電流密度曲線を示したグラフである。

50

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明について、より詳細に説明する。

本発明に係る有機電子デバイスは、基板上に1対の電極を備え、前記電極間に少なくとも1層の有機層を備えており、アルカリ金属塩及び有機ポリマーバインダーの塗布膜からなる電子注入層又は電子輸送層を備えていることを特徴とするものである。

本発明でいう有機電子デバイスとは、有機層を含む積層構造を備えた電子デバイスであり、有機EL素子、有機トランジスタ、有機薄膜太陽電池等の総称として用いる。

塗布型有機電子デバイスにおいて、電子注入層又は電子輸送層を上記のような塗布膜で形成することにより、成膜性の改善を図ることができる。具体的には、塗布膜又は蒸着膜を積層した場合においても、該電子注入層又は電子輸送層の組成分布の均一性、すなわち均質性を保持することができ、また、これらの層及び隣接する層の安定性及び密着性の向上を図ることができる。これにより、結果的に、デバイス効率の向上を図ることができる。

【0025】

上記のような電子注入層又は電子輸送層を備えた本発明に係る有機電子デバイスの層構造は、基板上に1対の電極を備え、前記電極間に少なくとも1層の有機層を備えた構造からなる。有機EL素子を例として、これらの層構造を具体的に示すと、陽極/発光層/電子注入層/陰極、陽極/ホール輸送層/発光層/電子輸送層/陰極、陽極/ホール注入層/ホール輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極、陽極/ホール注入層/ホール輸送層/発光層/ホール阻止層/電子輸送層/電子注入層/陰極等の構造が挙げられる。さらに、ホール輸送発光層、電子輸送発光層等をも含む公知の積層構造であってもよい。

【0026】

本発明に係る有機電子デバイスにおける電子注入層又は電子輸送層は、上述したような成膜性の向上を図ることができる塗布膜であり、塗布型電子注入材料又は電子輸送材料であるアルカリ金属塩及び有機ポリマーバインダーをアルコールに溶解させた液体材料を塗布することにより形成することが好ましい。

このように、塗布膜を形成するためのアルコール溶液の液体材料中に、バインダーとして有機ポリマーを添加しておくことにより、アルカリ金属塩が均質に溶解した安定な膜を適度な膜厚で形成することが可能となり、これにより、有機電子デバイスの高効率化を図ることができる。

【0027】

前記有機ポリマーバインダーは、塗布する液体材料の溶媒であるアルコールに可溶であることが好ましく、ピリジン含有ポリマーが好適に用いられ、具体的には、下記(化2)に示すポリ(4-ビニルピリジン)(以下、PVPyと略称する)、ポリ(2-ビニルピリジン)、ポリ[4-(4-ビニルフェニル)ピリジン](以下、PVPh4Pyと略称する)、ポリ[5-ビニル-2,2'-ビピリジン](以下、PVBiPyと略称する)、ポリ[2-(4-ビニルフェニル)ピリジン](以下、PVPh2Pyと略称する)及びポリ[3-(4-ビニルフェニル)ピリジン](以下、PVPh3Pyと略称する)等が挙げられる。

【0028】

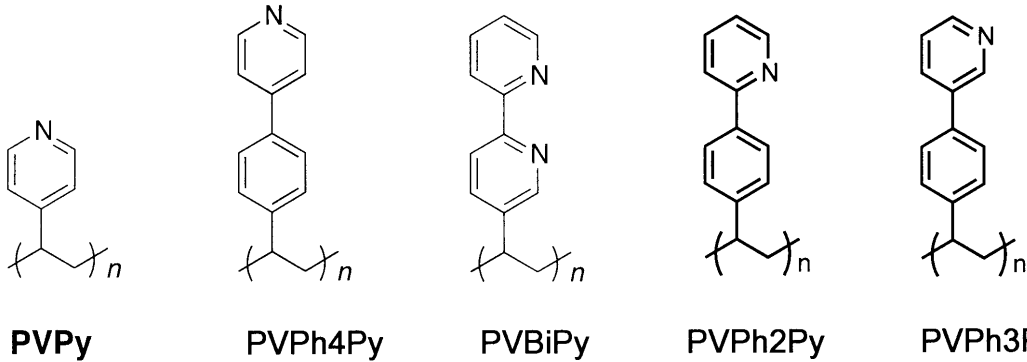
10

20

30

40

【化2】



10

【0029】

上記のような有機ポリマーバインダーを用いることにより、均質で安定的な膜を適度な膜厚で形成することが可能となる。

なお、前記有機ポリマーバインダーの分子量は、アルコールに対する溶解性、アルカリ金属塩の分散性や成膜性等の観点から、分子量が10,000～100,000程度のものであることが好ましい。

また、前記有機ポリマーバインダーの添加量は、アルカリ金属塩の分散性や成膜性を向上させることが可能な範囲で足り、前記アルカリ金属塩に対して5～30wt%の範囲で添加することが好ましい。

20

【0030】

前記液体材料の溶媒として用いられるアルコールの種類は、特に限定されるものではないが、アルカリ金属塩及び前記有機ポリマーバインダーが可溶である必要があり、また、比較的揮発性が高く、乾燥後、表面が平滑で良好な膜を形成可能なアルコールを選択して用いることが好ましい。具体的には、メタノール、エタノール、2-エトキシエタノール、イソプロピルアルコール等が挙げられ、特に、2-エトキシエタノールが好適に用いられる。

【0031】

前記アルカリ金属塩としては、 Cs_2CO_3 、 Rb_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 CsF 、 RbF 、 KF 、 NaF 、 LiF 等が挙げられるが、特に、 Cs_2CO_3 が好ましい。

30

Cs_2CO_3 は、アルコール系溶媒の効果によってCs金属が遊離し、nドープとして機能するため、電子注入障壁が低減し、良好な電子注入特性を示すことから、好適な塗布型電子注入材料又は電子輸送材料である。

また、前記アルカリ金属塩としては、アルカリ金属錯体のうちアルカリ金属フェノレート塩、特に、ナトリウムフェノレート塩であるNaq、あるいはまた、リチウムフェノレート塩であるLi q、Li p p、Li b p pも好適に用いることができる。 Cs_2CO_3 が、潮解性を有し、大気下で不安定であるのに対して、前記アルカリ金属フェノレート塩は、塗布成膜性に優れるのみならず、大気下でも安定であり、素子作製が容易となるという利点を有している。

40

【0032】

前記アルカリ金属塩及び有機ポリマーバインダーの塗布膜は、厚さが1～30nmであることが好ましい。

前記厚さが1nm未満でも電子注入特性又は電子輸送特性は得られるが、極薄膜ではプロセスや再現性に難があるため、好ましくは、10nm以上である。また、30nmを超えても、それに見合ったデバイス効率の向上は認められず、コスト高となるだけである。

【0033】

また、上記のような電子注入層又は電子輸送層の構成は、有機層が、複数の活性層が直列的に積層された構造を含む有機電子デバイス、いわゆるスタック型有機電子デバイスに好適に適用することができる。具体的には、マルチフォトン有機EL素子、タンデム型有

50

機薄膜太陽電池等が挙げられる。

上記のような積層構造を有する有機電子デバイスは、多くの場合、金属又は金属酸化物材料等を蒸着法で成膜し、有機層を塗布法により成膜する必要があり、このような蒸着/塗布及び無機/有機が組み合わせられたハイブリッド有機電子デバイスにおいては、下層と上層の密着性が重要となる。このような場合にも、上記のような電子注入層又は電子輸送層を形成すれば、これらの膜の均質性を保持しつつ、隣接する層との密着性を向上させることができ、安定した成膜が可能となり、これにより、デバイス効率の向上を図ることができる。

【0034】

なお、前記有機電子デバイスの構成層のうち、本発明に係る電子注入層又は電子輸送層以外の層に用いられる成膜材料は、特に限定されるものではなく、公知のものから適宜選択して用いることができ、低分子系又は高分子系のいずれであってもよい。

前記各層の膜厚は、各層同士の適応性や求められる全体の層厚さ等を考慮して、適宜状況に応じて定められるが、通常、5 nm ~ 5 μmの範囲内であることが好ましい。

【0035】

上記各層の形成方法は、蒸着法、スパッタリング法等などのドライプロセスでも、インクジェット法、キャスト法、ディップコート法、バーコート法、ブレードコート法、ロールコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スプレーコート法等のウェットプロセスであってもよい。

【0036】

また、電極は、各デバイスにおいて公知の材料及び構成でよく、特に限定されるものではない。例えば、有機EL素子の場合には、ガラスやポリマーからなる透明基板上に透明導電性薄膜が形成されたものが用いられ、ガラス基板に陽極として酸化インジウム錫 (ITO) 電極が形成された、いわゆるITO基板が一般的である。一方、陰極は、Al等の仕事関数の小さい (4 eV以下) 金属や合金、導電性化合物により構成される。

【実施例】

【0037】

以下、本発明を実施例に基づいて、さらに具体的に説明する。下記においては、有機電子デバイスのうち、有機EL素子及び電子注入層に関して例示するが、本発明は、これに限定されるものではない。

【0038】

(有機ポリマーバインダーの合成)

前記電子注入層の塗布膜に用いる有機ポリマーバインダーであるPVPhPy及びPVBiPyを合成した。以下、これらの化合物の合成法を示す。

【0039】

1. PVPh4Pyの合成

1-1. 4-(4-ビニルフェニル)ピリジン (VPh4Py) の合成

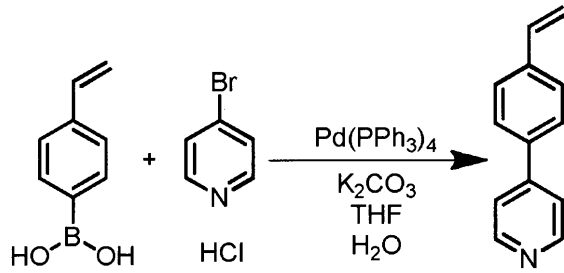
50 ml 四口フラスコに、4-プロモピリジン塩酸塩 (1.56 g、8.00 mmol)、4-ビニルフェニルボロン酸 (1.00 g、6.76 mmol)、THF (12.5 ml)、K₂CO₃ aq (3.13 g + 6.33 ml)、H₂O (12.5 ml) を加えて攪拌し、30分間N₂バブリングした後、Pd(PPh₃)₄ (11.1 mg、9.61 μmol) を加えて、N₂雰囲気下、64 ~ 66 °C で加熱攪拌した。

30時間後、薄層クロマトグラフィー (TLC) 上に濃いスポットが確認されたため、室温に冷却し、分液ロートを用いてCH₂Cl₂で抽出し、さらに、H₂O、食塩水で洗浄した。MgSO₄を用いて乾燥後、エバポレータで、20 °C、140 mmHg以下で減圧濃縮した。

シリカゲルクロマトグラフィーにより展開溶媒 (酢酸エチル : ヘキサン = 3 : 2) にて精製し、エバポレータで減圧濃縮して、白色の固体を得た。これを減圧乾燥後、¹H-NMRで同定した結果、VPh4Pyであることが確認された。

【0040】

【化3】



【0041】

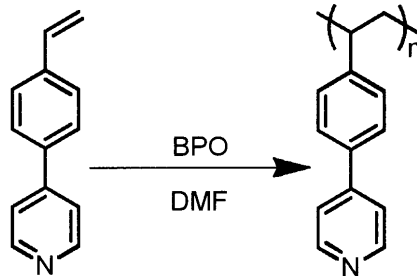
10

1-2. PVP h 4 Py の合成

封止管にVPh4Py (400 mg、2.21 mmol)、DMF (1.5 ml) を入れ、BPO (4.8 mg、19.81 μmol) を加え、凍結脱気した後、減圧状態で80 で加熱撹拌した。48時間後、DMFを留去して、クロロホルムを加え、300 ml のヘキサンに再沈殿させ、白色の固体を得た。ひだ折りろ紙にてろ過し、減圧乾燥後、¹H-NMRで同定した結果、PVP h 4 Pyであることが確認された。

【0042】

【化4】



20

【0043】

2. PVB i Py の合成

2-1. 5-ブロモ-2,2'-ピピリジン (BrBiPy) の合成

以下に示す2通りのカップリング法により、BrBiPyを合成した。

30

(1) 右田・小杉・スティルカップリング

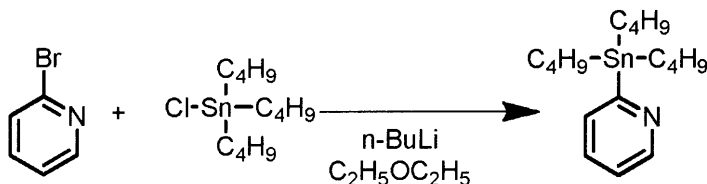
100 ml 四口フラスコに、2-ブロモピリジン (4.25 g、26.9 mmol) を加え、30分間N₂置換した。ジエチルエーテルを、シリンジで50 ml 加え、撹拌しながら、-70 まで冷却した。滴下ロートを用いて、1.6 M n-BuLi (21 ml、33.6 mmol) を滴下したところ、反応液の色が透明から赤色、そして黒色になった。

次に、塩化トリブチルスズ (9.12 ml、33.60 mmol) を滴下したところ、反応液の色は、黒色から黄色に変化した。その後、室温に戻して12時間撹拌した後、析出物をろ紙でろ過し、ろ液 (2-(トリブチルスズ)ピリジン) を減圧乾燥し、次の反応に用いた。

40

【0044】

【化5】



【0045】

N₂置換した50 ml 四口フラスコに、2-(トリブチルスズ)ピリジン (1 g、2.

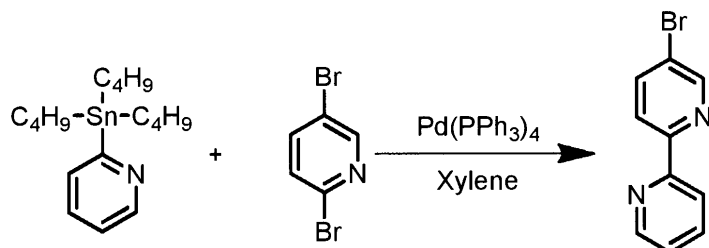
50

7 mmol)、2,5-ジブロモピリジン(0.79 g、3.37 mmol)、Pd(PPh₃)₄(78 mg、67.2 μmol)を加え、N₂置換した。

次に、N₂バブリングしたキシレン(20 ml)を加え、120 で14時間加熱撹拌した後、2 M NaOHを加え、トルエンで抽出を行った。シリカゲルクロマトグラフィーにより展開溶媒(酢酸エチル:ヘキサン=1:4)にて精製し、減圧乾燥後、¹H-NMRで同定した結果、BrBiPyであることが確認された。

【0046】

【化6】



10

【0047】

(2) 鈴木・宮浦カップリング

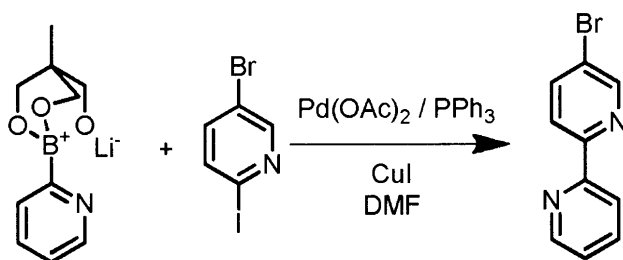
25 ml三口フラスコに、5-ブromo-2-ヨードピリジン(334 mg、1.175 mmol)、CuI(90 mg、0.47 mmol)、(2-ピリジン)環状トリオールポレートリチウム(500 mg、2.35 mmol)、DMF 10 mlを加え、30分間N₂バブリングした後、Pd(OAc)₂(7.9 mg、35.25 μmol)、PPh₃(20 mg、77.55 μmol)を加え、80 で22時間加熱撹拌した。

20

TLCで生成物のスポットを確認し、アンモニア水でクエンチした後、クロロホルムで抽出した。シリカゲルクロマトグラフィーにより展開溶媒(酢酸エチル:ヘキサン=1:4)にて精製し、減圧乾燥後、¹H-NMRで同定した結果、BrBiPyであることが確認された。

【0048】

【化7】



30

【0049】

2-2. VBiPyの合成

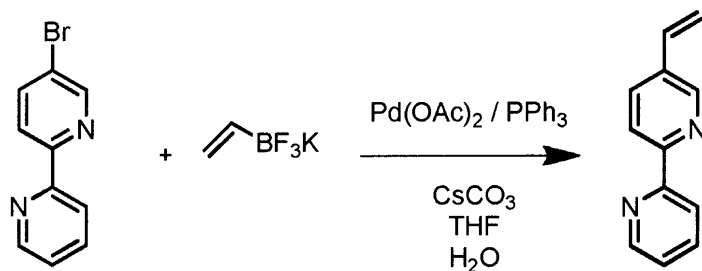
封管反応容器に、BrBiPy(100 mg、0.43 mmol)、ビニルトリフルオロホウ酸カリウム(114 mg、0.85 mmol)、CsCO₃(416 mg、1.28 mmol)、THF/H₂O(4.8 ml/0.2 ml)を加え、凍結脱気した後、Pd(OAc)₂(1.9 mg、8.5 μmol)、PPh₃(7 mg、30 μmol)を加え、85 で48時間加熱撹拌した。

40

H₂O(5 ml)を加えて希釈し、CH₂Cl₂で抽出した後、NaCl水溶液で洗浄し、Na₂SO₄を用いて乾燥させた。これをろ過し、ろ液をエバポレータで濃縮した後、シリカゲルクロマトグラフィーにより展開溶媒(酢酸エチル:ヘキサン=2:3)にて精製し、減圧乾燥後、¹H-NMRで同定した結果、VBiPyであることが確認された。

【0050】

【化 8】



【0051】

10

2-3. PVBiPy の合成

上記 1-2. の VPhPy から PVPhPy へのポリマー合成と同様にして、VBiPy から PVBiPy へのポリマー合成を行うことができる。

【0052】

3. PVPh2Py の合成

3-1. 2-(4-ビニルフェニル)ピリジン (VPh2Py) の合成

50 ml 四口フラスコに、2-ブロモピリジン (1.95 g、10 mmol)、4-ビニルフェニルボロン酸 (1.27 g、8.58 mmol)、THF (12.5 ml)、 K_2CO_3 aq (1.75 g + 6.33 ml)、 H_2O (12.5 ml) を加えて攪拌し、30 分間 N_2 バブリングした後、 $Pd(PPh_3)_4$ (7.9 mg、6.84 μ mol) を加えて、 N_2 雰囲気下、64 ~ 66 °C で加熱攪拌した。

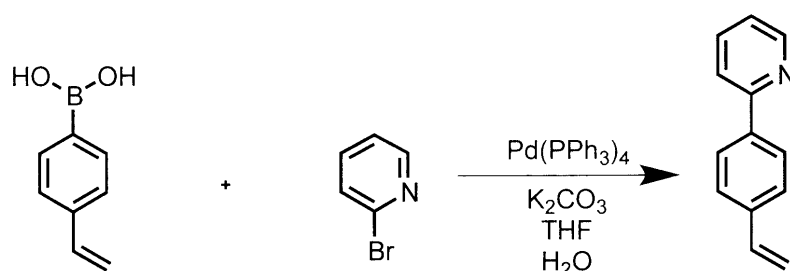
20

30 時間後、分液ロートを用いて CH_2Cl_2 で抽出し、さらに、 H_2O 、食塩水で洗浄した。 $MgSO_4$ を用いて乾燥後、エバポレータで、20 °C、140 mmHg 以下で減圧濃縮した。

シリカゲルクロマトグラフィーにより展開溶媒 (酢酸エチル : ヘキサン = 1 : 4) にて精製し、エバポレータで減圧濃縮し、減圧乾燥後、 ^1H-NMR で同定した結果、VPh2Py であることが確認された (収量 832 mg)。

【0053】

【化 9】



30

【0054】

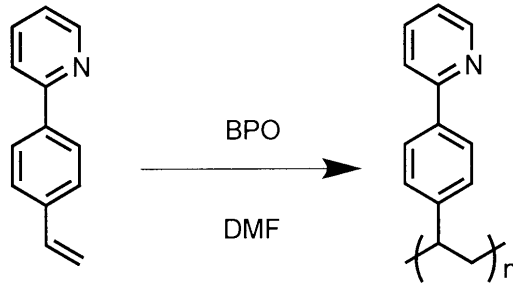
3-2. PVPh2Py の合成

封止管に VPh2Py (400 mg、2.21 mmol)、DMF (1.5 ml) を入れ、0.74 mol% BPO (4.0 mg、16.51 μ mol) を加え、凍結脱気した後、減圧状態で 80 °C で加熱攪拌した。48 時間後、DMF を留去して、クロロホルムを加え、ヘキサンでの再沈殿法により精製し、得られた固体について、 ^1H-NMR で同定した結果、PVPh2Py であることが確認された (収量 80 mg)。

40

【0055】

【化10】



【0056】

4. PVPh3Pyの合成

4-1. 3-(4-ビニルフェニル)ピリジン (VPh3Py)の合成

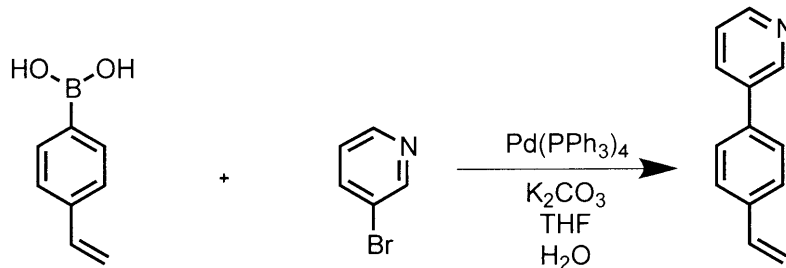
50 ml 四口フラスコに、3-ブロモピリジン (1.95 g、10 mmol)、4-ビニルフェニルボロン酸 (1.27 g、8.58 mmol)、THF (12.5 ml)、 K_2CO_3 aq (1.75 g + 6.33 ml)、 H_2O (12.5 ml) を加えて攪拌し、30 分間 N_2 バブリングした後、 $Pd(PPh_3)_4$ (7.9 mg、6.84 μ mol) を加えて、 N_2 雰囲気下、64~66 で加熱攪拌した。

20 時間後、分液ロートを用いて CH_2Cl_2 で抽出し、さらに、 H_2O 、食塩水で洗浄した。 $MgSO_4$ を用いて乾燥後、エバポレータで、20、140 mmHg 以下で減圧濃縮した。

シリカゲルクロマトグラフィーにより展開溶媒 (酢酸エチル : ヘキサン = 2 : 3) にて精製し、エバポレータで減圧濃縮し、減圧乾燥後、 ^1H-NMR で同定した結果、VPh3Py であることが確認された (収量 724 mg)。

【0057】

【化11】



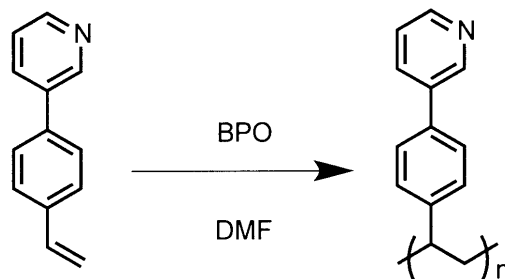
【0058】

4-2. PVPh3Pyの合成

封止管に VPh3Py (400 mg、2.21 mmol)、DMF (1.0 ml) を入れ、0.74 mol% BPO (4.0 mg、16.51 μ mol) を加え、凍結脱気した後、減圧状態で 80 で加熱攪拌した。48 時間後、DMF を留去して、クロロホルムを加え、ヘキサンでの再沈殿法により精製し、得られた固体について、 ^1H-NMR で同定した結果、PVPh3Py であることが確認された (収量 50 mg)。

【0059】

【化12】



10

20

30

40

50

【0060】

(有機EL素子の作製)

電子注入層の塗布膜の有機ポリマーバインダーとして、PVPy、上記において作製したPVPh4Py、PVPh2Py及びPVPh3Pyを用いて、以下に示すような各緑色発光有機EL素子の試料を作製した。

【0061】

[試料1]

アルカリ金属塩としてLi q、有機ポリマーバインダーとしてPVPy(重量平均分子量Mw:約50000)を用いた塗布膜による電子注入層を備えた、図1に示すような層構造を有する有機EL素子を作製した。

まず、パターンニング済みのITO基板1(ITO膜厚110nm、素子面積10×10mm²、発光面積2×4mm²)をアセトン超音波洗浄20分間、アルカリ洗剤によるスクラブ、アルカリ洗剤超音波洗浄20分間、アセトン超音波洗浄20分間、イソプロピルアルコール(IPA)超音波洗浄20分間、UVオゾン洗浄20分間の順で洗浄した。

洗浄後のITO基板の上に、プラスチックシリンジでPVDF0.45μmフィルターを通してPEDOT:PSSを5滴滴下し、2500rpmで30秒間スピコートし、120で10分間乾燥し、膜厚40nmのホール注入層2を形成した。

次に、緑色発光高分子材料としてフルオレン系ポリマー(G・EL)30mgを無水パラキシレン2.5mlに添加して70で1時間攪拌し、1.2wt%(12mg/ml)の溶液を調製した。これを、0.2μlPTFEフィルターを通してろ過し、マイクロシリンジで100μlを前記ホール注入層(PEDOT:PSS)上に滴下し、3000rpmで30秒間スピコートし、130で10分間乾燥し、膜厚80nmの発光層3を形成した。

次に、Li q及び有機ポリマーバインダーの0.5wt%(5mg/ml)の2-エトキシエタノール溶液をそれぞれ調製し、各溶液を等量で混合した。この溶液を前記発光層(G・EL)の上にマイクロピペッターで80μl滴下し、4000rpmで40秒間スピコートし、膜厚10nmの電子注入層4を形成した。

そして、前記電子注入層の上に、真空度 5×10^{-6} Torr以下で抵抗加熱方式により蒸着速度5/sでAlを蒸着し、膜厚100nmの陰極5を形成した。

上記のようにして作製した有機EL素子の層構成を簡略化して表すと、ITO(110nm)/PEDOT(40nm)/G・EL(80nm)/PVPy:50wt%Li q(10nm)/Al(100nm)である。

【0062】

[試料2]

試料1において、有機ポリマーバインダーとして、PVPyに代えて、上記において作製したPVPh4Py(重量平均分子量Mw:約46000)を用い、それ以外については、試料1と同様にして有機EL素子を作製した。

【0063】

[試料3,4]

比較試料として、試料1,2において、電子注入層を、Li qを用いずに、有機ポリマーバインダーのみの膜厚10nmの塗布膜として形成し、それ以外については、試料1,2と同様にして有機EL素子をそれぞれ作製した。

【0064】

[試料5,6]

比較試料として、電子注入層を、Li q(膜厚<1nm)(試料5)、また、Ca(膜厚10nm)(試料6)で形成し、それ以外については、試料1と同様にして有機EL素子をそれぞれ作製した。

【0065】

[試料7~10]

試料1~4において、電子注入層の膜厚を1nm未満の極薄膜とし、それ以外について

10

20

30

40

50

は、試料 1 ~ 4 と同様にして有機 E L 素子をそれぞれ作製した。

【 0 0 6 6 】

[試料 1 1 ~ 1 4]

試料 7 , 8 , 1 , 2 において、用いるアルカリ金属塩を L i q から N a q に変えて、それ以外については、試料 7 , 8 , 1 , 2 と同様にして有機 E L 素子をそれぞれ作製した。

【 0 0 6 7 】

[試料 1 5 , 1 6]

試料 1 において、有機ポリマーバインダーとして、P V P y に代えて、上記において作製した P V P h 2 P y (重量平均分子量 M w : 約 2 3 0 0 0) (試料 1 5)、P V P h 3 P y (重量平均分子量 M w : 約 1 2 0 0 0) (試料 1 6) を用いた。

10

なお、電子注入層 4 の形成において、L i q 及び有機ポリマーバインダーの 0 . 5 w t % (5 m g / m l) の 2 - エトキシエタノール溶液を等量で混合した溶液を前記発光層 (G ・ E L) の上にマイクロピペッターで 1 0 0 μ l 滴下し、4 0 0 0 r p m で 3 0 秒間スピンコートした後、1 2 0 $^{\circ}$ C で 1 0 分間乾燥する条件に変更し、それ以外については、試料 1 と同様にして有機 E L 素子を作製した。

【 0 0 6 8 】

[試料 1 7 , 1 8]

試料 1 5 , 1 6 において、電子注入層の膜厚を 1 n m 未満の極薄膜とし、それ以外については、試料 1 7 , 1 8 と同様にして有機 E L 素子をそれぞれ作製した。

【 0 0 6 9 】

20

(素子特性評価)

上記各試料の素子は、試料 9 , 1 0 以外は、いずれも発光が認められた。各素子について、発光輝度 1 0 0 c d / m²、1 0 0 0 c d / m² のときの駆動電圧、電力効率、電流効率、外部量子効率の測定を行った。

これらの測定結果をまとめて表 1 に示す。

また、図 2 に試料 1 ~ 6 について、図 3 に試料 7 ~ 1 0 について、図 4 に試料 1 1 ~ 1 4 について、図 5 に試料 1 5 ~ 1 8 についての各有機 E L 素子の電流効率 - 電流密度曲線を示す。

【 0 0 7 0 】

【表 1】

試料 No.	電子注入層	100cd/m ²				1000cd/m ²			
		駆動電圧 (v)	電力効率 (lm/W)	電流効率 (cd/A)	外部量子効率 (%)	駆動電圧 (v)	電力効率 (lm/W)	電流効率 (cd/A)	外部量子効率 (%)
1	PVPy:50wt%Li _q (10nm)	5.45	1.32	2.30	0.67	6.94	1.91	4.23	1.22
2	PVPh4Py:50wt%Li _q (10nm)	2.95	8.60	8.09	2.33	3.71	10.62	12.52	3.58
3	PVPy(10nm)	10.73	0.24	0.80	0.23	13.18	0.31	1.30	0.37
4	PVPh4Py(10nm)	7.13	0.10	0.23	0.06	9.52	0.16	0.47	0.13
5	Li _q (<1nm)	3.10	5.87	5.81	1.65	4.05	8.33	10.76	3.05
6	Ca(10nm)	3.90	2.26	2.82	1.05	4.89	3.79	5.91	2.13
7	PVPy:50wt%Li _q (<1nm)	3.49	6.53	7.25	2.06	4.57	7.24	10.54	2.97
8	PVPh4Py:50wt%Li _q (<1nm)	3.10	7.97	7.90	2.26	3.92	10.16	12.67	3.60
9	PVPy(<1nm)	7.58	0.10	0.24	0.07	0	0	0	0
10	PVPh4Py(<1nm)	8.72	0.04	0.12	0.03	0	0	0	0
11	PVPy:50wt%Na _q (<1nm)	3.17	8.80	8.89	2.52	4.30	7.83	10.70	3.02
12	PVPh4Py:50wt%Na _q (<1nm)	3.25	6.32	6.54	1.85	4.41	5.70	8.01	2.25
13	PVPy:50wt%Na _q (10nm)	6.37	0.63	1.27	0.36	12.87	0.13	0.53	0.15
14	PVPh4Py:50wt%Na _q (10nm)	3.73	2.89	3.43	0.97	5.30	2.78	4.69	1.31
15	PVPh2Py:50wt%Li _q (10nm)	5.77	1.52	2.79	0.82	7.37	1.91	4.47	1.29
16	PVPh3Py:50wt%Li _q (10nm)	4.64	3.37	4.98	1.45	6.04	3.75	7.21	2.08
17	PVPh2Py:50wt%Li _q (<1nm)	2.97	7.77	7.35	2.13	3.99	9.47	12.02	3.48
18	PVPh3Py:50wt%Li _q (<1nm)	2.88	8.55	7.86	2.27	3.76	10.11	12.09	3.46

10

20

30

【0071】

40

上記表 1 及び図 2 ~ 5 のグラフに示した評価結果から分かるように、電子注入層を Li_q 又は Na_q と有機ポリマーバインダーの塗布膜とした場合、駆動電圧が低減化され、極薄膜であっても電流効率が向上することが認められた。

また、有機ポリマーバインダーとしては、PVPy よりも、PVPh4Py、PVPh3Py の方が、より低電圧駆動を示し、高い電流効率を示すことが認められた。これは、有機ポリマーバインダーの分子構造において、共役系の拡大により電子輸送性が向上したためであると考えられる。

【符号の説明】

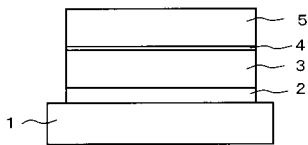
【0072】

1 陽極

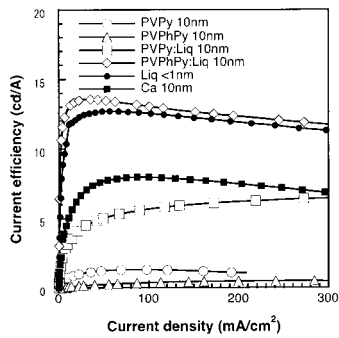
50

- 2 ホール注入層
- 3 発光層
- 4 電子注入層
- 5 陰極

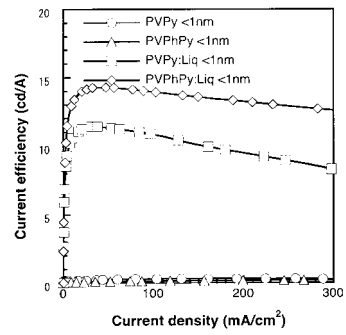
【 図 1 】



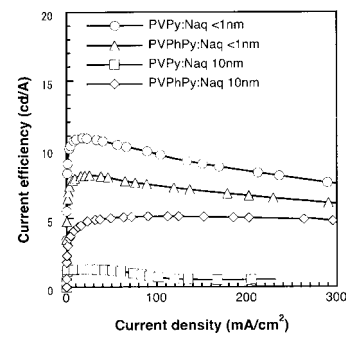
【 図 2 】



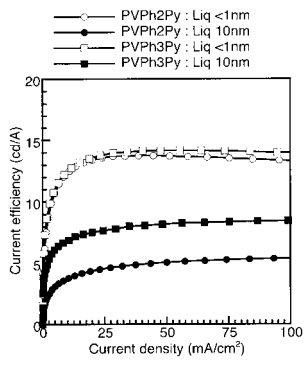
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 城戸 淳二

山形県米沢市城南四丁目3-16 国立大学法人山形大学大学院理工学研究科内

(72)発明者 高橋 省吾

山形県米沢市城南四丁目3-16 国立大学法人山形大学 工学部 機能高分子工学科内

Fターム(参考) 3K107 AA01 CC03 CC33 CC45 DD52 DD76 DD79 DD80 DD84 FF15

GG06