

(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2017-139342

(P2017-139342A)

(43) 公開日 平成29年8月10日(2017.8.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO1L 51/50 (2006.01)	HO5B 33/22	D 3K107
CO8G 61/00 (2006.01)	HO5B 33/14	A 4J032
	CO8G 61/00	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2016-19476 (P2016-19476)
 (22) 出願日 平成28年2月4日(2016.2.4)

(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 110000350
 ポレール特許業務法人
 (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 上田 俊輔
 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
 (72) 発明者 舟生 重昭
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機発光素子

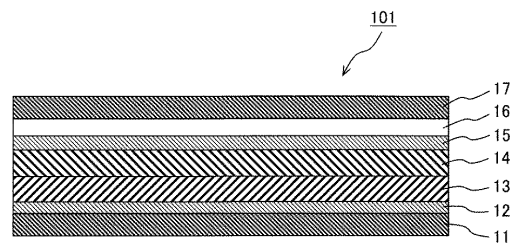
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 発光効率が高く、かつ、寿命特性が向上した有機発光素子を提供する。

【解決手段】 陽極12と、正孔輸送層13と、発光層14と、陰極16と、を備え、正孔輸送層は、陽極と発光層との間に配置され、正孔輸送層は、イオン重合開始剤と、硬化樹脂と、を含み、硬化樹脂は、イオン重合開始剤により化学ドーブされて生じた正孔キャリアを有し、正孔輸送層は、オーミック伝導性を示す、有機発光素子101。

【選択図】 図1

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極と、正孔輸送層と、発光層と、陰極と、を備え、
 前記正孔輸送層は、前記陽極と前記発光層との間に配置され、
 前記正孔輸送層は、イオン重合開始剤と、硬化樹脂と、を含み、
 前記硬化樹脂は、前記イオン重合開始剤により化学ドーブされて生じた正孔キャリアを有し、
 前記正孔輸送層は、オーミック伝導性を示す、有機発光素子。

【請求項 2】

請求項 1 記載の有機発光素子において、
 前記正孔輸送層の電流密度 j (A / m^2) は、下記不等式 (1) を満たすことを特徴とする有機発光素子。

10

【数 1】

$$\frac{j\epsilon\epsilon_0}{\mu(en_0)^2} < \frac{d}{20} \quad \dots (1)$$

(式中、 ϵ は前記正孔輸送層の比誘電率であり、 ϵ_0 は真空の誘電率 8.85×10^{-12} [F / m] であり、 μ は前記正孔輸送層の正孔の移動度 ($m^2 / V / sec$) であり、 e は電気素量であり、 n_0 は前記正孔輸送層の正孔密度 ($個 / m^3$) であり、 d は前記正孔輸送層の膜厚 (m) である。)

20

【請求項 3】

請求項 2 記載の有機発光素子において、
 前記正孔輸送層の電流密度 j (A / m^2) は、下記不等式 (2) を満たすことを特徴とする有機発光素子。

【数 2】

$$\frac{j\epsilon\epsilon_0}{\mu(en_0)^2} < 1A \quad \dots (2)$$

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の有機発光素子において、
 有機発光素子の静電容量が正孔輸送層を除いた有機層の幾何容量で与えられることを特徴とする有機発光素子。

30

【請求項 5】

請求項 2 記載の有機発光素子において、
 前記正孔輸送層は、前記陽極又は前記発光層と接する界面の面積の 90% 以上の領域で前記不等式 (1) を満たすことを特徴とする有機発光素子。

【請求項 6】

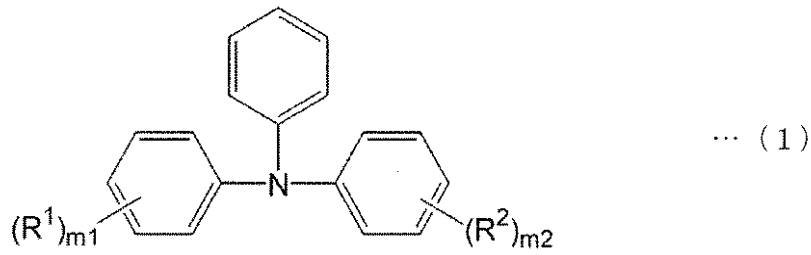
請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の有機発光素子において、
 前記陽極と前記陰極との間に + 0.5 V から - 0.5 V までの範囲の電圧を印加した条件における前記有機発光素子の静電容量がほぼ一定であることを特徴とする有機発光素子。

40

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の有機発光素子において、
 前記硬化樹脂は、下記構造式 (1) ~ (3) のいずれか 1 種類のモノマを重合して形成されたものを含むことを特徴とする有機発光素子。

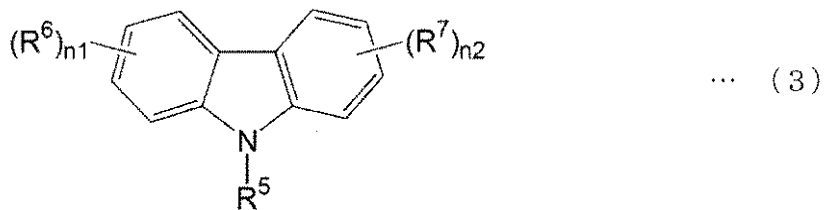
【化 1】



【化 2】



【化 3】



(式中、 $R^1 \sim R^7$ は、互いに独立して、水素、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、炭素数 1 ~ 22 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数 2 ~ 22 の直鎖状、分岐状又は環状のアルケニル基、炭素数 2 ~ 22 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキニル基、炭素数 6 ~ 21 のアリール基、炭素数 12 ~ 20 のヘテロアリール基、炭素数 7 ~ 21 のアラルキル基及び炭素数 13 ~ 20 のヘテロアリールアルキル基からなる群より選択された官能基であり(これらの官能基は、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。)、 m_1 及び m_2 は、互いに独立して、0 ~ 5 の整数であり、 n_1 及び n_2 は、互いに独立して、0 ~ 4 の整数である。)

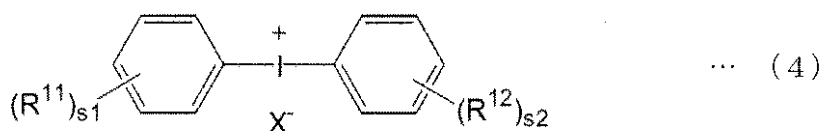
30

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の有機発光素子において、

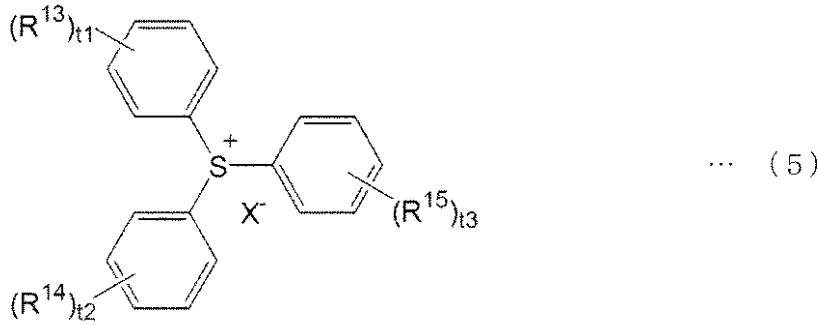
前記イオン重合開始剤は、下記構造式 (4) ~ (6) のいずれか 1 種類の化合物であることを特徴とする有機発光素子。

【化 4】



40

【化 5】



10

【化 6】



20

(式中、 X^- は、 Sb_6^- 、 $(C_6F_5)_4B^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 $C_4F_9SO_3^-$ 又は $CH_3C_6H_4SO_3^-$ であり、 $R^{11} \sim R^{15}$ は、互いに独立して、水素、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～22の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数2～22の直鎖状、分岐状又は環状のアルケニル基、炭素数2～22の直鎖状、分岐状又は環状のアルキニル基、炭素数6～21のアリール基、炭素数12～20のヘテロアリール基、炭素数7～21のアラルキル基及び炭素数13～20のヘテロアリールアルキル基からなる群より選択された官能基であり、 s_1 、 s_2 、 t_1 、 t_2 及び t_3 は、互いに独立して、0～5の整数である。)

30

【請求項 9】

請求項1～8のいずれか一項に記載の有機発光素子において、

前記イオン重合開始剤と前記硬化樹脂との質量比は、10：100以上であることを特徴とする有機発光素子。

【請求項 10】

請求項1～9のいずれか一項に記載の有機発光素子において、

前記イオン重合開始剤と前記硬化樹脂との質量比は、10：100以上かつ10000：100以下である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、有機発光素子に関する。

40

【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く、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、陽極と陰極との間に挟まれた有機積層膜に電圧を印加することで、

50

陽極から正孔が、陰極から電子が、有機積層膜に導入され、電子と正孔とが発光層で再結合することにより、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、及び陰極からなる。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。

【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とに大別される。真空蒸着法と比較して、塗布印刷法及び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、及び大画面化の利点で期待されている。

10

【0006】

湿式プロセスでは、有機膜を積層すると、新たな層を製膜する際に、既に製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主剤を含む硬化性溶液を、湿式プロセスで塗布した後に、熱や光処理により、高分子を硬化させる方法がある。硬化した膜（硬化樹脂）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。

【0007】

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。

【0008】

特許文献1には、正孔輸送層用組成物を正孔注入層上に成膜した後、重合性化合物を重合させ、正孔輸送層を形成することにより、反応後の正孔輸送層の溶解性が低下すること、これにより正孔輸送層の上に更に有機発光層を形成した場合にも正孔輸送層4が有機発光層用組成物に溶解しないことなどが記載されている。

20

【0009】

特許文献2には、有機エレクトロルミネッセンス素子において、正孔輸送層は、重合開始剤の存在下、開環重合性基を含有する重合性化合物が開環重合することにより得られた樹脂硬化物により形成されていること、正孔輸送層の上面における最大山高さ R_p および最大谷深さ R_v は、いずれも14nm以下であることにより、優れた量産性及び高い発光効率を実現できることが記載されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2008-227483号公報

【特許文献2】国際公開第2014/038071号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

塗布プロセスで形成した膜厚は、真空蒸着法と比較して、不均一となりやすい。従来の有機発光素子においては、正孔輸送層を通電する電流は、空間電荷制限電流機構による。空間電荷制限電流は、陽極から、正孔輸送層に注入された電流であり、注入された電流は、正孔輸送層内で空間電荷を形成する。このため、空間電荷制限電流は、膜厚の3乗に反比例することが知られている。従って、膜厚の不均一に対して、正孔輸送層の電流分布は更に不均一となり、効率の低下につながる。更に、電流が集中する部位での劣化の進行を招く。

40

【0012】

上記のように、正孔輸送層などの有機層に架橋基を含む有機分子で形成した有機発光素子が知られている。

【0013】

特許文献1に記載されている有機層は、塗布プロセスにとって課題である均一な膜厚を

50

提供するものではなく、かつ、膜厚の不均一による電流分布の不均一を低減するものではない。

【0014】

特許文献2に記載の方法では、正孔輸送層の最大山高さ R_p と谷深さ R_v を14nm以下としているが、正孔輸送層の膜厚は数十nmであることから、不均一性は大きく、電流は不均一である。

【0015】

本発明は、有機発光素子の発光効率を高め、かつ、寿命特性を向上することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

10

【0016】

上記課題を解決するため、陽極と、正孔輸送層と、発光層と、陰極と、を備え、正孔輸送層は、陽極と発光層との間に配置され、正孔輸送層は、イオン重合開始剤と、硬化樹脂と、を含み、硬化樹脂は、イオン重合開始剤により化学ドーブされて生じた正孔キャリアを有し、正孔輸送層は、オーミック伝導性を示す、有機発光素子を用いる。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、有機発光素子の発光効率を高め、かつ、寿命特性を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

20

【0018】

【図1】有機発光素子の構造を示す模式断面図である。

【図2】空間電荷制限電流による電流密度分布とオーミック電流による電流密度分布とを対比して表す模式図である。

【図3】 E_n と x_n との関係を示すグラフである。

【図4】特性長さ D と正孔密度との関係を示すグラフである。

【図5A】正孔輸送層における電流密度と電圧との関係を示すグラフである。

【図5B】正孔密度 n_0 と電圧との関係を示すグラフである。

【図6A】イオン開始剤の混合比率をパラメータとした場合の正孔輸送層に印加した電圧と電流密度との関係を示すグラフである。

30

【図6B】図6Aの電流密度の電圧に関する微分値を算出した結果を示すグラフである。

【図7】ホールオンリー素子及びインピーダンス測定系を示す模式構成図である。

【図8】有機発光素子及びインピーダンス測定系を示す模式構成図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明は、イオン開始剤を混合した硬化樹脂を用い、正孔輸送層をオーミック伝導性とした有機発光素子に関する。

【0020】

以下、本発明の実施形態について説明する。

【0021】

40

<イオン開始剤を含有する硬化樹脂を正孔輸送層として用いた有機発光素子>

本明細書において、「硬化性重合体」は、基板に塗布した後に、熱又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、高分子間及び/又は高分子内架橋を形成させることにより、硬化した樹脂(以下「硬化樹脂」とも記載する。)を意味する。以下の実施例では、高分子を架橋基で架橋した硬化性重合体を例に説明するが、低分子有機物を架橋基で架橋した構成であってもよい。

【0022】

有機発光素子の作製において、下地の有機層の上に、次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、硬化性重合体を湿式プロセスで、塗布したのち、熱もしくは光硬化処理によって、硬化させた層は、次の層を湿式

50

プロセスで塗布しても溶解せずに残る。

【0023】

更に、カチオン重合性の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、硬化処理によって活性化され、架橋基の架橋反応を促進する化合物である。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態が安定な分子である。

【0024】

本発明の硬化性重合体の高分子組成物の主鎖に含まれる電荷輸送性もしくは発光性モノマは、有機素子の製造、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であればよい。前記モノマとしては、限定するものではないが、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

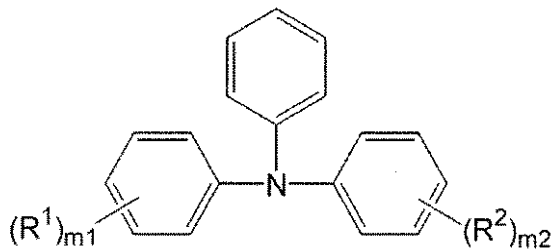
20

【0025】

好ましくは、直鎖状及び分岐状共役モノマは、下記構造式(1)～(3)で表される骨格を有する化合物から選択される。

【0026】

【化1】

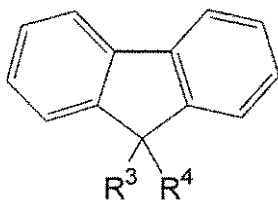


... (1)

30

【0027】

【化2】

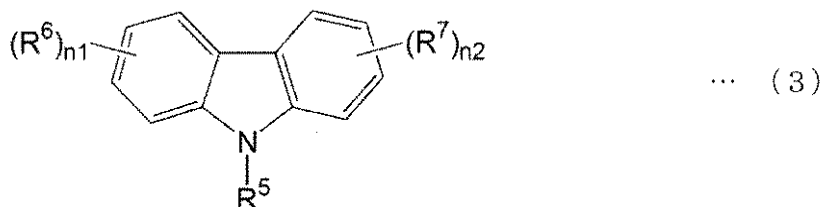


... (2)

40

【0028】

【化 3】



【0029】

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

10

20

【0030】

上記の官能基は、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。

【0031】

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。

【0032】

n_1 及び n_2 は、互いに独立して、0 ~ 4 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。

30

【0033】

本明細書において、「アラルキル基」は、アルキル基の水素原子の 1 個がアリール基に置換された官能基を意味する。好適なアラルキル基は、限定するものではないが、例えばベンジル基、1 - フェネチル基、2 - フェネチル基等を挙げることが出来る。

【0034】

本明細書において、「アリールアルケニル基」は、アルケニル基の水素原子の 1 個が前記アリール基に置換された基を意味する。好適なアリールアルケニル基は、限定するものではないが、例えばスチリル基等を挙げることが出来る。

【0035】

本明細書において、「ヘテロアリール基」は、アリール基の 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 のヘテロアリール基」及び「(環の)員数 12 ~ 20 のヘテロアリール基」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。

40

【0036】

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。好適なヘテロアリール基は、限定するものではないが、例えばフラニル基、チエニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、

50

トリアゾリル基、テトラゾリル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、イソチアゾリル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、キノリニル基、イソキノリニル基及びインドリル基等を挙げることが出来る。

【0037】

本明細書において、「ヘテロアリールアルキル基」は、アルキルの水素原子の1個が前記ヘテロアリール基に置換された基を意味する。

【0038】

本明細書において、「ハロゲン」は、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素を意味する。

【0039】

特に好ましくは、電荷輸送性もしくは発光性モノマは、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。

【0040】

正孔輸送層として、上記の骨格を有する電荷輸送性もしくは発光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。

【0041】

本発明の有機発光素子は、陽極と発光層の間に、正孔輸送層を、発光層と陰極の間に電子輸送層を、それぞれ、少なくとも一層を含む。発光層からの電子の通過を防ぐために、電子ブロッキング層を設けてもよいが、本明細書では、電子ブロッキング層等、陽極と発光層との間に設けた層を「正孔輸送層」と呼ぶこととする。同様に、電子輸送層は、正孔ブロッキング層も含むこととする。

【0042】

更に、上記の硬化処理は、架橋重合体とイオン重合開始剤とを混合した混合物に対して実施する。本発明において、イオン重合開始剤の正孔輸送層の硬化樹脂に、正孔キャリアを化学ドーピングする。また、イオン重合開始剤は、上記の硬化処理によって活性化され、架橋基の架橋反応を促進する機能を有する。

【0043】

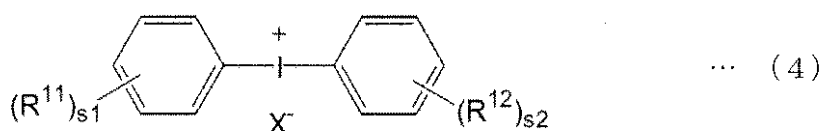
本発明の硬化性重合体の硬化処理に適用される架橋開始剤としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩及びフェロセン誘導体を挙げることができる。上記の架橋開始剤は、反応性が高いことから好ましい。

【0044】

特に好ましくは、イオン重合開始剤は、下記構造式(4)~(6)で表される化合物から選択される。

【0045】

【化4】



【0046】

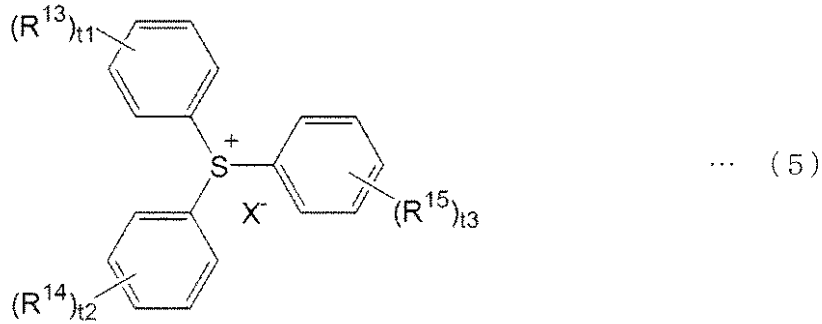
10

20

30

40

【化5】



10

【0047】

【化6】



20

【0048】

これらの構造式において、 X^- は、 Sb_6^- 、 $(C_6F_5)_4B^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 $C_4F_9SO_3^-$ 又は $CH_3C_6H_4SO_3^-$ であり、 $R^{11} \sim R^{15}$ は、互いに独立して、水素、ハロゲン、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～22の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数2～22の直鎖状、分岐状又は環状のアルケニル基、炭素数2～22の直鎖状、分岐状又は環状のアルキニル基、炭素数6～21のアリール基、炭素数12～20のヘテロアリール基、炭素数7～21のアラルキル基及び炭素数13～20のヘテロアリールアルキル基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、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～22の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～21のアリール基、炭素数12～20のヘテロアリール基及び炭素数7～21のアラルキル基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。

30

【0049】

s_1 、 s_2 、 t_1 、 t_2 及び t_3 は、互いに独立して、0～5の整数であることが好ましい。

【0050】

特に好ましくは、本発明の硬化性重合体と上記で説明した架橋開始剤とを混合した混合物を加熱処理することによって架橋基を反応させて、分子間及び/又は分子内架橋を形成させる。この場合、加熱処理の温度は、100～250の範囲であることが好ましい。また、加熱処理の時間は、10～180分の範囲であることが好ましい。

40

【0051】

本発明において、正孔輸送層の硬化樹脂は、イオン重合開始剤により化学ドーブされた正孔キャリアにより、伝導特性をオーミック伝導性とする。

【0052】

図2は、空間電荷制限電流による電流密度分布とオーミック電流による電流密度分布との比較を表す概略図である。

【0053】

本図においては、有機発光素子の断面を模式的に示し、正孔キャリア27及び電子キャ

50

リア 28 の微視的な分布を表現している。

【0054】

空間電荷制限電流を想定した場合、有機発光素子は、ガラス基板 21、陽極 22、正孔輸送層 23 a (空間電荷制限伝導性の硬化樹脂)、正孔輸送層 23 b (空間電荷制限伝導性の硬化樹脂)、発光層 24、電子輸送層 25 及び陰極 26 をこの順に積層した構造を有する。電圧印加なしの状態においては、正孔輸送層 23 a 及び正孔輸送層 23 b に正孔キャリア 27 が偏りなく分布している。一方、電圧印加をした状態においては、陰極 26 に電子キャリア 28 が発生し、正孔輸送層 23 b に向かって移動する。このとき、正孔キャリア 27 は、一様でなくなり、その密度が高い領域と低い領域とが生じる。

【0055】

これに対して、オーミック電流を想定した場合、有機発光素子は、ガラス基板 21、陽極 22、正孔輸送層 23 c (オーミック伝導性の硬化樹脂)、正孔輸送層 23 d (オーミック伝導性の硬化樹脂)、発光層 24、電子輸送層 25 及び陰極 26 をこの順に積層した構造を有する。電圧印加なしの状態においては、正孔キャリア 27 は、正孔輸送層 23 c 及び正孔輸送層 23 d に偏りなく、空間電荷制限電流の場合に比べて密に分布している。そして、電圧印加をした状態においては、電子キャリア 28 は空間電荷制限電流の場合と同様であるが、正孔キャリア 27 は一様に分布した状態を保ち、電流密度も一様となる。

【0056】

このような違いが生じる理由は、次のとおりである。

【0057】

正孔輸送層を塗布プロセスで形成すると、膜厚が不均一となりやすい。また、陽極である ITO がパターニングされている場合、ITO とガラス基板の段差において、膜厚が薄くなる。

【0058】

膜厚不均一が存在すると、空間電荷制限電流による電流密度は、膜厚の 3 乗に反比例するため、薄膜部に電流が集中する。これに対して、オーミック電流による電流密度は、膜厚の 1 乗に反比例するため、空間電荷制限電流と比較して、電流の不均一性は緩和される。

【0059】

このように、電流密度分布の不均一が緩和されると、発光効率が向上する。更に、薄膜での電流集中を緩和することで、薄膜部における劣化が抑制され、寿命が向上する。

【0060】

<塗布液の調整>

本発明の有機発光素子の正孔輸送層として用いられる硬化樹脂に含まれるイオン重合開始剤は、架橋反応を進行させるだけでなく、正孔キャリアを化学ドーピングすることでオーミック伝導性を実現する。通常よりも添加量の多いイオン重合開始剤を塗布液に溶解させる必要がある場合がある。

【0061】

溶解方法としては、硬化性重合体とイオン重合開始剤を異なる溶媒に溶解し、混合する方法がある。混合前の各溶媒中の硬化重合体とイオン開始剤の濃度は、混合後の硬化重合体とイオン重合開始剤の比率が所定の値となるように調整する。もしくは、イオン重合開始剤として、溶媒との親和性の高い分子構造を有する開始剤を選択する方法がある。

【0062】

<空間電荷制限電流>

以下に示す数式モデルにおける単位系は S I 単位であり、電流密度の単位として [A / m²]、移動度の単位として [m² / V / sec]、密度の単位として [個 / m³]、膜厚の単位として [m] を用いる。実験条件として以下に具体的に示す数値は、慣例に従って、電流密度の単位として、[mA / cm²]、移動度の単位として、[cm² / V / sec]、密度の単位として、[個 / cm³]、膜厚の単位として、[nm] の単位を用いるが、数式モデルで評価する際には、S I 単位に換算する。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 3 】

有機発光素子の正孔輸送層に用いられる従来の有機固体は、数 μm 以上の膜厚とした場合、良好な絶縁特性を示す。すなわち、電圧を印加していない状態では、有機固体中で自由に伝導できる正孔は存在していない。100 nm 以下の薄膜とした有機固体に電圧を印加すると、陽極から正孔が注入され、通電する。注入された正孔は、有機固体中で空間電荷を形成する。空間電荷は、樹脂の内部で、電界を生じさせる。樹脂に注入され空間電荷を形成した電子や正孔による通電機構を「空間電荷制限電流」と呼ぶ。

【 0 0 6 4 】

以下、空間電荷制限電流に基づき、電流と電圧との関係について説明する。

【 0 0 6 5 】

電流の通電方向を x 軸とし、 $x = 0$ を陽極と正孔輸送層の界面、 $x = d$ を正孔輸送層の膜厚とし、膜厚は均一であるとする。陽極から注入され空間電荷を形成する正孔密度を $n_{ij}(x)$ とすると、正孔輸送層に通電する定常電流を j は、下記式 (1) で与えられる。

【 0 0 6 6 】

【 数 1 】

$$j = e \cdot n_{ij}(x) \cdot \mu \cdot E(x) \quad \dots (1)$$

【 0 0 6 7 】

ここで、 e は電気素量 ($= 1.6 \times 10^{-19} [\text{C}]$) であり、 μ は正孔の移動度であり、 $E(x)$ は電界である。

【 0 0 6 8 】

空間電荷 n_{ij} と樹脂内で電界 E との関係は、下記式 (2) で表されるポワソン方程式で与えられる。

【 0 0 6 9 】

【 数 2 】

$$\frac{dE}{dx} = \frac{e \cdot n_{ij}(x)}{\epsilon \epsilon_0} \quad \dots (2)$$

【 0 0 7 0 】

ここで、 ϵ は比誘電率であり、 ϵ_0 は真空の誘電率 ($= 8.85 \times 10^{-12} [\text{F/m}]$) である。

【 0 0 7 1 】

上記式 (2) を上記式 (1) に代入すると、下記式 (3) で表される空間電荷制限電流式が得られる。

【 0 0 7 2 】

【 数 3 】

$$j = \mu \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{dE}{dx} \cdot E(x) \quad \dots (3)$$

【 0 0 7 3 】

定常状態においては、 j は、座標に依らずに一定である。電界 E を $x = 0$ から膜厚 d の範囲で積分することにより、下記式 (4) が得られる。

【 0 0 7 4 】

【 数 4 】

$$j = \frac{9\mu \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0}{8d^3} \cdot V^2 \quad \dots (4)$$

【 0 0 7 5 】

境界条件として、 $x = 0$ において、 $E = 0$ とする。電流は、正孔輸送層に印加された電

10

20

30

40

50

圧の 2 乗に比例し、膜厚 d の 3 乗に反比例する。従って、膜厚の不均一な場合には、電流密度の不均一性は大きくなる。特に、薄膜部位における電流が大きくなる。

【0076】

<オーミック電流>

図 2 の右上欄に示すように、本発明の硬化樹脂を正孔輸送層とした有機発光素子の場合、硬化樹脂は、イオン重合開始剤を含み、かつ、電圧を印加していない状態でも、正孔キャリアが硬化樹脂中に予めドーブされている。

【0077】

予めドーブされた正孔密度を n_0 とすると、電流密度は、下記式 (5) で与えられる。

【0078】

【数 5】

$$j = e \cdot n_0 \cdot \mu \cdot E(x) \quad \dots (5)$$

【0079】

電流は、正孔輸送層に印加された電圧に比例し、膜厚 d の 1 乗に反比例する。従って、空間電荷制限電流機構に基づく通電と比較して、膜厚の不均一に対する電流密度の不均一性は緩和される。

【0080】

<オーミック電流条件>

本発明者は、イオン開始剤を添加し、予め正孔をドーブした硬化樹脂であっても、通電機構がオーミック電流とはならないことを見出した。更に、正孔輸送層における通電機構が、空間電荷制限電流であるか、オーミック電流となるかを決定する評価モデルを考案した。

【0081】

以下に、評価モデルを示す。

【0082】

電流密度 j の算出は、空間電荷制限電流式 (3) 及びオーミック電流式 (5) の項を結合したものをを用いる。これにより、両方の現象が反映された形式となる。

【0083】

【数 6】

$$j = \mu \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{dE}{dx} \cdot E(x) + e \cdot n_0 \cdot \mu \cdot E(x) \quad \dots (6)$$

【0084】

上記式 (5) においては、電界 E は座標に依らなかった。これに対して、上記式 (6) の右辺第 2 項のオーミック電流由来の式には、空間電荷の存在による座標依存性を考慮している。両辺を x で積分すると、下記式 (7) が与えられる。

【0085】

【数 7】

$$-E_n - \log(1 - E_n) = x_n \quad \dots (7)$$

【0086】

ここで、 E_n は、電界 E に比例する規格化された無次元の電界であり、 x_n は、規格化された無次元の座標である。これらは、下記式 (8) 及び (9) で表される。

【0087】

【数 8】

$$E_n = \frac{E(x)}{j / (e \cdot \mu \cdot n_0)} \quad \dots (8)$$

10

20

30

40

50

【 0 0 8 8 】

【 数 9 】

$$x_n = \frac{x}{\left(\frac{j\epsilon\epsilon_0\mu}{(e \cdot \mu \cdot n_0)^2} \right)} \quad \dots (9)$$

【 0 0 8 9 】

図 3 は、 E_n と x_n との関係プロットしたものである。横軸に規格化座標 x_n をとり、縦軸に規格化電界 E_n をとっている。

10

【 0 0 9 0 】

本図に示すように、 x_n が 1 よりも十分大きいと、 E_n は 1 となる。 $E_n = 1$ に近い領域では、オーミック電流が主成分となる。一方、 x_n が 1 よりも十分小さいと、電流は空間電荷制限電流となる。従って、 x_n の分母で与えられる特性長さ D と膜厚の関係によって、空間電荷制限電流かオーミック電流であるかが決まる。特性長さ D は、下記式 (10) で定義する。

【 0 0 9 1 】

【 数 1 0 】

$$D = \frac{j\epsilon\epsilon_0\mu}{(e \cdot \mu \cdot n_0)^2} \quad \dots (10)$$

20

【 0 0 9 2 】

正孔輸送層の特性として典型的な値として、正孔移動度 = 10^{-5} [$\text{cm}^2 / \text{V} / \text{sec}$]、比誘電率 = 3.2 の場合を例にとり、特性長さ D と正孔密度との関係を説明する。

【 0 0 9 3 】

図 4 は、有機発光素子の動作電流密度を $j = 100 \text{ mA} / \text{cm}^2$ におけるとした場合の D と正孔密度 n_0 との関係を示したものである。ここで、有機発光素子は、陽極、正孔輸送層、発光層及び陰極が直列に接続された構成を有するため、有機発光素子の動作電流密度は、定常状態においては、正孔輸送層の電流密度と等しくなる。

【 0 0 9 4 】

30

正孔密度 $n_0 < 10^{18}$ [$\text{個} / \text{cm}^3$] では、 $D > 20 \text{ nm}$ であり、通常の有機発光素子で用いられる各有機層の膜厚と同程度である。従って、オーミック電流とはならない。一方、 $n_0 > 10^{19}$ [$\text{個} / \text{cm}^3$] 以上では、 $D < 1$ である。1 は、空間制限電流制限に由来する電流は、原子一層分のみであり、膜全体がオーミック領域となり、オーミック電流である。

【 0 0 9 5 】

上記式 (7) に関して、電界 E を $x = 0$ から膜厚 d まで積分することで、電流密度 j と正孔輸送層に印加される電圧を計算した。 j は、 $0 \sim 1000 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の範囲とし、移動度及び比誘電率は、図 4 の条件と同一とし、膜厚は 40 nm とした。

【 0 0 9 6 】

40

図 5 A に結果を示す。上記式 (4) に基づいて、空間電荷制限電流密度もプロットした。

【 0 0 9 7 】

本図に示すように、正孔密度 $n_0 < 10^{18}$ [$\text{個} / \text{cm}^3$] の範囲では、電流は電圧の二乗に比例し、空間電荷制限電流となる。これに対して、正孔密度 $n_0 > 10^{18}$ [$\text{個} / \text{cm}^3$] では、電流は電圧の 1 乗に比例し、直線となる。すなわち、いわゆるオーミック電流となる。

【 0 0 9 8 】

図 5 B に、横軸を正孔密度 n_0 、縦軸に電流密度 $500 \text{ mA} / \text{cm}^2$ における電圧をプロットする。計算条件は、図 5 A と同一であり、上記式 (7) に関して、電界 E を $x = 0$

50

から膜厚 d まで積分することで、電流密度 j と正孔輸送層に印加される電圧を計算した。また、オーミック伝導である場合には、上記式 (5) において、電界 E は、座標 x に依存せずに、 $E = V / d$ (V は印加電圧、 d は膜厚) で与えられる。従って、オーミック電流の場合の電圧 V と正孔密度 n_0 の関係は、下記式 (11) で与えられる。

【0099】

【数11】

$$V = \frac{j \cdot d}{e \cdot \mu \cdot n_0} \quad \dots (11)$$

【0100】

図5Bには、上記式 (11) で与えられる正孔密度と電流密度 $500 \text{ mA} / \text{cm}^2$ における電圧の関係もプロットした。正孔密度 $n_0 > 10^{18} [\text{個} / \text{cm}^3]$ では、上記式 (7) から算出した曲線と上記式 (10) から算出した曲線とが一致する。一方、 $n_0 < 10^{18} [\text{個} / \text{cm}^3]$ では、一致せずに、電圧は、 n_0 によらず一定となる。これは、 $n_0 < 10^{18} [\text{個} / \text{cm}^3]$ では、電極から注入される正孔による空間電荷制限電流となるためである。従って、正孔密度 $n_0 > 10^{18} [\text{個} / \text{cm}^3]$ で、オーミック伝導性を示すことが判る。

10

【0101】

このようなオーミック電流となる正孔輸送層は、イオン重合開始剤と、オーミック伝導性の硬化樹脂と、を含むものである。「オーミック伝導性の硬化樹脂」は、イオン重合開始剤により化学ドーブされた正孔キャリアの密度が高いため、いわゆるオーミック電流となる。

20

【0102】

まとめると、有機発光素子において、正孔輸送層を構成する硬化樹脂は、イオン重合開始剤により化学ドーブされて生じた正孔キャリアを有し、正孔輸送層は、オーミック伝導性を示す。

【0103】

オーミック電流を与える D の範囲としては、膜厚 d の90%以上がオーミック電流領域となっていることが望ましい。図3において、規格化電界が0.9を超える規格化座標は、2.0である。規格化座標2.0以下の領域では、オーミック伝導性がない。全体の膜厚が、規格化座標 $2.0 \times 10 = 20$ 以上に相当する膜厚（「規格化膜厚」と定義する。）となる条件においては、オーミック伝導性のない領域が10%以下となり、全膜厚の90%以上がオーミック電流領域となる。従って、規格化膜厚 = 膜厚 d / 特性長さ $D > 20$ 、すなわち、特性長さ D が膜厚の $1/20$ 未満の場合にオーミック電流を実現することがわかる。この状態においては、下記式 (12) が満たされる。

30

【0104】

【数12】

$$\frac{j \varepsilon \varepsilon_0}{\mu (en_0)^2} < \frac{d}{20} \quad \dots (12)$$

40

【0105】

上記式 (12) によると、膜厚 d が薄い場合、オーミック電流を実現するための不等式の上限が小さくなる。正孔輸送層の膜厚が不均一である場合には、正孔輸送層の膜厚の最小値、すなわち、正孔輸送層は、陽極又は発光層と接する界面の面積の90%以上の領域で上記不等式 (12) を満たすことが望ましい。

【0106】

上述の図4の説明のとおり、 $n_0 > 10^{19} [\text{個} / \text{cm}^3]$ では、 $D < 1$ であり、膜全体がオーミック領域となる。この望ましい状態を一般化すると、下記式 (13) が得られる。

【0107】

50

【数 1 3】

$$\frac{j\epsilon\epsilon_0}{\mu(en_0)^2} < 1\text{\AA} \quad \dots (13)$$

【0 1 0 8】

< 正孔密度の上限値 >

有機発光素子において、陽極から光を取り出す場合には、正孔輸送層で、発光層からの光を反射することは望ましくない。一般に、銅やアルミニウムなどの金属では、金属内の電子の密度 n に応じて下記式 (14) で与えられるプラズマ周波数 ω_p よりもエネルギーの小さい光を反射し、金属特有の光沢を示す。

10

【0 1 0 9】

【数 1 4】

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon\epsilon_0 m} \quad \dots (14)$$

【0 1 1 0】

ここで、 ϵ は材料の比誘電率、 ϵ_0 は真空の誘電率、 m は電子もしくは正孔の有効質量である。銅やアルミニウムの電子密度は、 10^{22} [個/cm³] 以上である。正孔輸送層における光の反射を防ぐためには、正孔密度は 10^{22} [個/cm³] 以下であることが望ましい。

20

【0 1 1 1】

< 正孔密度 n_0 の測定原理 >

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「ホールオンリー素子」と呼ぶ。正孔輸送層の仕事関数 (5 eV 以上) が Al の仕事関数 (4.2 eV) の違いにより、正孔輸送層と Al との界面において、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、下記式 (15) で与えられる。

【0 1 1 2】

【数 1 5】

$$d' = \left\{ \frac{2\epsilon\epsilon_0(\Delta\phi - V)}{en_0} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad \dots (15)$$

30

【0 1 1 3】

ここで、 $\Delta\phi$ は、正孔輸送層と Al との仕事関数の差であり、 V は、陽極と陰極との間に加えた電圧である。

【0 1 1 4】

空乏層における静電容量 C' は、下記式 (16) で与えられる。

【0 1 1 5】

【数 1 6】

$$C' = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot S}{d'} \quad \dots (16)$$

40

【0 1 1 6】

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

【0 1 1 7】

空乏層に由来する静電容量は、LCRメータを用いたホールオンリー素子のインピーダンスの周波数依存性を測定することで、分離することができる。

【0 1 1 8】

< 有機発光素子 >

50

図 1 は、本発明の有機発光素子の一実施形態を示す模式断面図である。

【 0 1 1 9 】

本図において、有機発光素子 1 0 1 は、ガラス基板 1 1 と、陽極 1 2 と、正孔輸送層 1 3 (「正孔注入層」と呼ばれる場合もある。)と、発光層 1 4 と、電子輸送層 1 5 と、陰極 1 6 と、封止ガラス板 1 7 と、を有し、これらをこの順に積層した構成を有する。

【 0 1 2 0 】

陽極 1 2 は、例えば、ガラス基板 1 1 上に酸化インジウムスズ (I T O) をパターニングすることによって形成される。以下、ガラス基板 1 1 上に陽極 1 2 として I T O をパターニングしたものを「 I T O ガラス基板」という。

【 0 1 2 1 】

陰極 1 6 は、例えば、 I T O ガラス基板である陽極 1 2 付きのガラス基板 1 1 に、正孔輸送層 1 3 及び発光層 1 4 を順次形成した後、発光層 1 4 の上にアルミニウム (A l) を蒸着することによって形成される。さらに、陰極 1 6 の上に封止ガラス板 1 7 を重ね、ガラス基板 1 1 と封止ガラス板 1 7 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貼り合わせることによって封止されることが好ましい。

【 0 1 2 2 】

本発明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、スピンコート法、印刷法、インクジェット法等の湿式プロセスによって本発明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。

【 0 1 2 3 】

重合性塗布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、前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、本発明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 6 0 ~ 1 0 0 % の範囲であり、典型的には 8 0 ~ 9 9 % 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、本発明の樹脂を正孔輸送層に用いることにより、湿式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。

【 0 1 2 4 】

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。 I T O ガラス基板の陽極の上に、本発明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 I T O ガラス基板を、有機溶媒 (例えばトルエン) に 2 0 ~ 2 5 0 、 1 0 ~ 6 0 秒間の条件で浸漬させる。その後、 I T O 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。

【 0 1 2 5 】

以下、実施例を用いて本発明を更に具体的に説明する。但し、本発明の技術的範囲は、これらの実施例に限定されるものではない。

【実施例 1】

【 0 1 2 6 】

オーミック伝導性の正孔輸送層に用いる硬化樹脂について説明する。

【 0 1 2 7 】

[架橋性重合体の合成]

直鎖状トリフェニルアミンモノマ (1) 、分岐状トリフェニルアミンモノマ (2) 、オキセタン架橋モノマ (3) を、鈴木反応で重合して、架橋性重合体を合成した。架橋性の直鎖状トリフェニルアミンモノマ (1) 及び分岐トリフェニルアミンモノマ (2) は、鈴

10

20

30

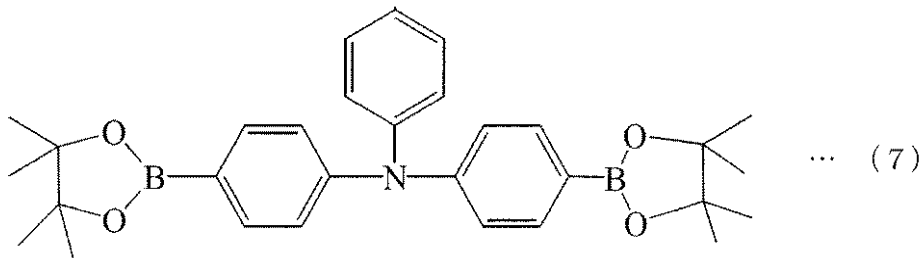
40

50

木反応の反応点を、それぞれ、2個及び3個有しており、重合によって主鎖を形成する。架橋性のオキセタン架橋モノマ(3)は、いずれも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(3)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。

【0128】

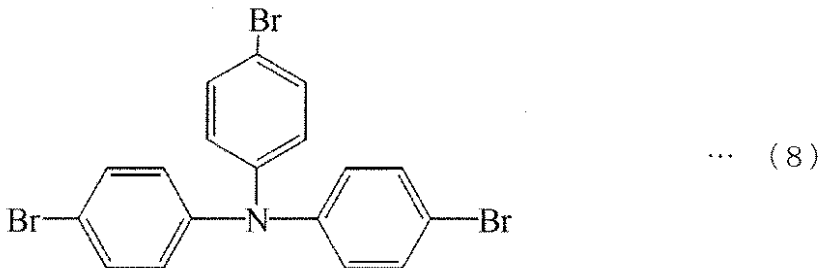
【化7】



10

【0129】

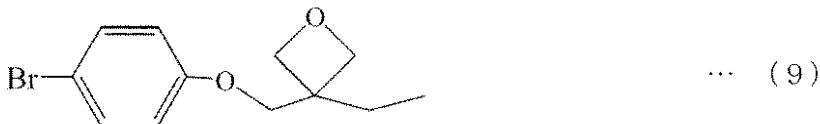
【化8】



20

【0130】

【化9】



30

【0131】

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(1)(0.4mmol)、4,4',4"-トリブロモトリフェニルアミン(2)(1.0mmol)、3-(4-プロモフェノキシメチル)3-エチルオキセタン(3)(1.2mmol)、2-プロモ-3-n-オクチルチオフェン(4)(5.3mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0.008mmol)、2M炭酸カリウム水溶液(5.3mmol)、Aliquat(登録商標)336(0.4mmol)及びアニソール(4ml)を入れ、窒素雰囲気下、90で2時間撹拌した。

40

【0132】

上記の方法で、架橋性直鎖状トリフェニルアミンモノマ(1)：架橋性分岐トリフェニルアミンモノマ(2)：架橋性オキセタン架橋モノマ(3)=20：50：40のモル比で合成したところ、分子量40kDa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。

【0133】

[塗布液の調製]

上記硬化性重合体(オリゴマ)を(4.2mg)、上記構造式(4)で表されるイオン

50

開始剤（式中、カチオンの R^{11} 、 R^{12} は H であり、 s_1 、 $s_2 = 1$ 、アニオン $X = (C_6F_5)_4B$ ）を 0.02、0.04、0.42 mg（100 質量部の硬化性重合体に対して、それぞれ、 $z = 0.5$ 、 1.0 、 10 質量部に対応する。）のいずれかの濃度として 1.2 ml のトルエンに溶解する。

【0134】

イオン開始剤の濃度が 0.42 mg の場合には、イオン開始剤が高濃度であるため、溶液に濁りが発生した。硬化性重合体 4.2 mg を 0.6 ml のトルエンに、イオン重合開始剤 0.42 mg を 0.6 ml のトルエンに分けて溶解し、混合したところ、濁りは消失した。

【0135】

10

[架橋性重合体を用いた樹脂の形成]

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 180℃、7 分間加熱することで硬化処理して、硬化性重合体を加熱重合させて、樹脂を形成させた。本樹脂を、樹脂 A (z) ($z = 0.5$, 1.0 , 10 質量部) とする。

【0136】

[残膜率の評価]

樹脂 A (z) ($z = 0.5$, 1.0 , 10 質量部) の薄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。樹脂 A' 及び A'' の樹脂は、残膜率は 90% 以上だった。

20

【0137】

[ホールオンリー素子の評価]

上記の樹脂 A (z) ($z = 0.5$, 1.0 , 10 質量部) の試料の上に 100 nm の膜厚の Al 電極を蒸着させた。この素子を「ホールオンリー素子」と呼ぶ。本実施例では、上記の [架橋性重合体を用いた樹脂の形成] にて説明した方法で樹脂を形成した後に、1.6 mm 幅の Al (膜厚 100 nm) 層をパターンニングした。ITO パターンと Al パターンが交差する面が発光素子となり、素子の面積は $1.6 \times 1.6 \text{ mm}^2$ で与えられる。

30

【0138】

図 6 A は、各試料の電圧と電流密度との関係を示すグラフである。図 6 B は、図 6 A の電流密度の電圧に関する微分値を算出して示したものである。いずれの試料においても、平均膜厚は 40 nm であった。静電容量を測定し、比誘電率は 3.2 が得られた。

【0139】

これらの図から、 $z = 0.5$ 、 1.0 質量部の試料では空間電荷制限電流となっている。これに対して、 $z = 10$ 質量部の試料ではオーミック電流となっていることがわかる。

【0140】

$z = 0.5$ 、 1.0 質量部の電流密度の微分値は、電圧とともに増大した。電流密度の微分値の傾きを線形と仮定すると、空間電荷制限電流式 (4) を用いて、正孔の移動度 $10^{-5} [\text{cm}^2 / \text{V s e c}]$ を得た。

40

【0141】

これに対して、 $z = 10$ 質量部では、印加電圧 0 の状態から、大きな微分値を有する。これは、 $z = 10$ 質量部では、オーミック伝導であることを示す。

【0142】

よって、硬化樹脂とイオン重合開始剤との質量比は、100 : 10 以上であることが望ましい。

【0143】

[正孔密度 n_0 の測定]

図 7 は、ホールオンリー素子及びインピーダンス測定系を示す模式構成図である。

50

【0144】

本図において、ホールオンリー素子501は、ガラス基板11と、陽極12と、正孔輸送層13と、陰極16と、を有し、これらをこの順に積層した構成を有する。ホールオンリー素子501の陽極12及び陰極16には、LCRメータ502が接続されている。LCRメータ502としては、NF回路ブロックZM2376を用いた。

【0145】

このような構成により、ホールオンリー素子501の静電容量を測定した。印加電圧0Vのもとでは、0.1~100Hzの範囲で、0.5質量部の樹脂で 4×10^{-9} [F]、1.0質量部の樹脂で 1×10^{-9} [F]、1.0質量部の樹脂で 3×10^{-10} [F]の静電容量成分を計測した。陽極をプラス、陰極をマイナスとして0Vから0.8Vまで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0Vから2.5Vまでの範囲で電圧を印加すると、静電容量は減少した。そして、上記式(13)及び(14)を用いて、正孔密度 n_0 を算出した。

10

【0146】

ホールオンリー素子の直流特性が空間電荷制限電流を示した $z = 0.5$ 質量部の素子では、正孔密度は 10^{18} [個/cm³]以下、 $z = 1.0$ 質量部の素子では、正孔密度は 10^{18} [個/cm³]程度であった。一方、オーミック電流を示した $z = 1.0$ 質量部の素子では、正孔密度が 2×10^{19} [個/cm³]であった。

【0147】

また、イオン重合開始剤の質量部が大きいほど、正孔密度が大きい。これは、正孔がイオン重合開始剤により化学ドーブされるためである。

20

【0148】

正孔密度が 10^{22} [個/cm³]まで増加すると、金属光沢を示すことが懸念される。

【0149】

ここで、正孔密度がイオン重合開始剤の質量部に比例すると仮定し、イオン重合開始剤の10質量部における正孔密度を 10^{19} [個/cm³]のオーダーとすると、 10^{22} [個/cm³] / 10^{19} [個/cm³] = 1000、すなわち、イオン重合開始剤の質量部は、上記の10質量部の1000倍である10000質量部以下であることが望ましいことになる。

30

【0150】

以上をまとめると、100質量部の硬化性重合体(硬化樹脂)に対して、イオン重合開始剤は、10質量部以上10000質量部以下であることが望ましい。

【実施例2】

【0151】

有機発光素子の作製及びその静電容量の測定について説明する。

【0152】

[有機発光素子の作製]

ITOを1.6mm幅にパターンニングしたガラス基板上に、正孔輸送層(40nm)として、実施例1に記載の方法で、樹脂A(z)($z = 0.5, 1.0$ 質量部)からなる積層した。次に、得られたガラス基板を真空蒸着装置中に移し、CBP+Ir(piq)3(40nm)、BAIq(10nm)、Alq3(30nm)、LiF(膜厚0.5nm)の順に蒸着した。最後に1.6mm幅のAl(膜厚100nm)層をパターンニングした。ITOパターンとAlパターンが交差する面が発光素子となり、素子の面積は 1.6×1.6 mm²である。

40

【0153】

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、0.7mmの無アルカリガラスに0.4mm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、多層構造の高分子型有機EL素子を作製した。

50

【0154】

<測定例：有機発光素子の静電容量>

図8は、有機発光素子及びインピーダンス測定系を示す模式構成図である。

【0155】

本図において、有機発光素子101は、ガラス基板11と、陽極12と、正孔輸送層13と、発光層14と、電子輸送層15と、陰極16と、封止ガラス板17と、を有し、これらをこの順に積層した構成を有する。有機発光素子101の陽極12及び陰極16には、LCRメータ502が接続されている。LCRメータ502としては、NF回路ブロックZM2376を用いた。

【0156】

このような構成により、有機発光素子101の静電容量を測定した。

【0157】

オーミック伝導性を示す硬化樹脂を正孔輸送層として用いた有機EL素子A(z)(z=10質量部)では、電圧を印加していない状態の静電容量は、 9×10^{-9} [F]であった。この静電容量は、本実施例で用いた有機層のうち、発光層(CBP+Ir(piq)3(40nm))、電子輸送層(BAlq(10nm)、Alq3(30nm)、LiF(膜厚0.5nm))において、各層の誘電率を3.2とし、発光層及び電子輸送層厚さの合計 $W = 80.5$ nm、素子の面積 $S = 1.6 \times 1.6$ mm²から、下記式(17)で定義される幾何容量C(厚さ及び面積の幾何学構造で決定される静電容量)と一致する。

【0158】

【数17】

$$C = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot S}{W} \quad \dots (17)$$

【0159】

すなわち、静電容量は、有機層のうち、正孔輸送層の寄与を除いた層の幾何容量で与えられる。更に、陰極と陽極との間に電圧を-0.5Vから0.5Vまで印加した場合にも、静電容量の変化は見られなかった。これは、オーミック伝導性を示す硬化樹脂である正孔輸送層の静電容量が無視でき、抵抗体として機能していることを示す。

【0160】

一方、空間電荷制限電流を示す硬化樹脂を正孔輸送層として用いた有機EL素子A(z)(z=1質量部)では、電圧を印加していない状態の静電容量は、 7×10^{-9} [F]と低下した。これは、有機EL素子A(z)(z=10質量部)にて観測した発光層及び電子輸送層厚さに相当する幾何容量と、空間電荷制限電流を示す硬化樹脂の静電容量からなる合成容量が低下したためである。更に、陰極と陽極間に電圧を0Vから0.5Vまで印加すると、静電容量は増加した。更に、電圧を5V以上印加すると、有機EL素子A(z)(z=10質量部)にて観測した発光層及び電子輸送層厚さに相当する幾何容量 9×10^{-9} [F]の一定値となった。一方、陰極と陽極間に電圧を0Vから-0.5Vまで印加すると、静電容量は減少した。これは、正孔密度が低い空間電荷制限電流を示す硬化樹脂では、正孔輸送層と発光層との間に空乏層が発現するためである。

【0161】

<使用例：有機発光素子の性能評価>

実施例2の有機EL素子A(z)(z=0.5, 10質量部)の性能評価は、大気中、室温(25)において評価した。

【0162】

3000 cd/m²の輝度を維持するための電圧は、有機発光素子A(z=0.5質量部)においては、5.8Vであったのに対して、発光素子A(z=10質量部)では、5.0Vであった。また、初期輝度3000 cd/m²となる電圧一定の条件で、輝度の変化を測定したところ、輝度が1500 cd/m²となる時間は、有機発光素子A(z=0

10

20

30

40

50

． 5 質量部) では、 5 5 時間であったのに対して、有機発光素子 A (z = 1 0 質量部) では、 8 0 時間に向上した。

【産業上の利用可能性】

【0163】

本発明の有機発光素子は、高効率化と長寿命化とを両立できる。

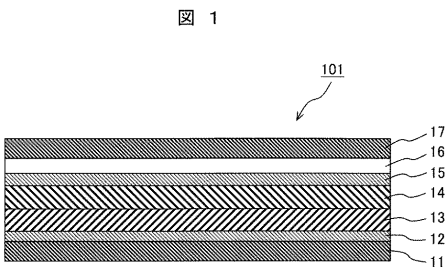
【符号の説明】

【0164】

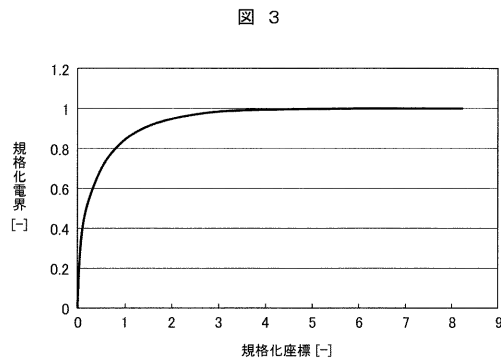
101：有機EL素子、11：ガラス基板、12：陽極、13：正孔輸送層（オーミック伝導性の硬化樹脂）、14：発光層、15：電子輸送層、16：陰極、17：封止ガラス板、21：ガラス基板、22：陽極、23a：正孔輸送層（空間電荷制限伝導性の硬化樹脂）、23b：正孔輸送層（空間電荷制限伝導性の硬化樹脂）、23c：正孔輸送層（オーミック伝導性の硬化樹脂）、23d：正孔輸送層（オーミック伝導性の硬化樹脂）、24：発光層、25：電子輸送層、26：陰極、27：正孔キャリア、28：電子キャリア。

10

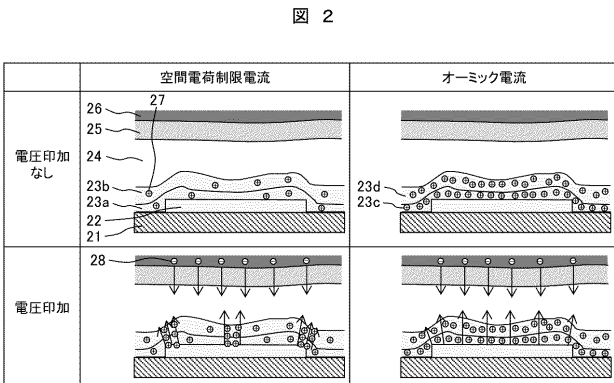
【図1】



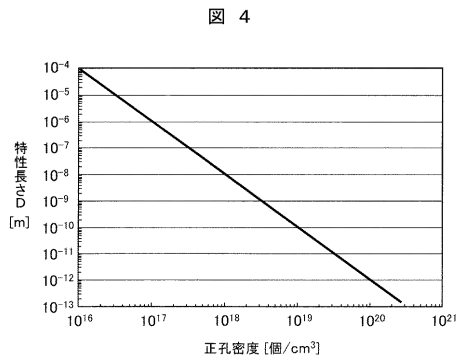
【図3】



【図2】

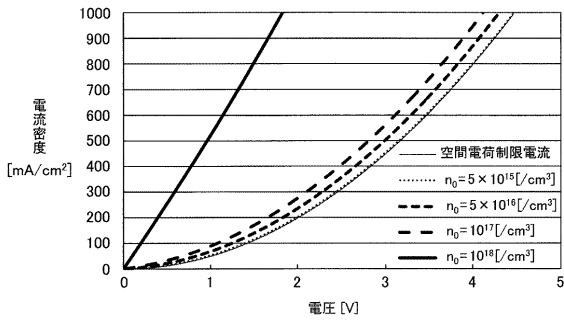


【図4】



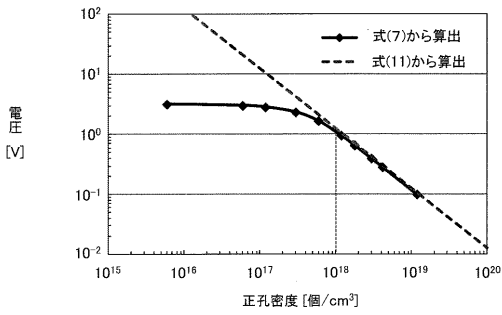
【 図 5 A 】

図 5A



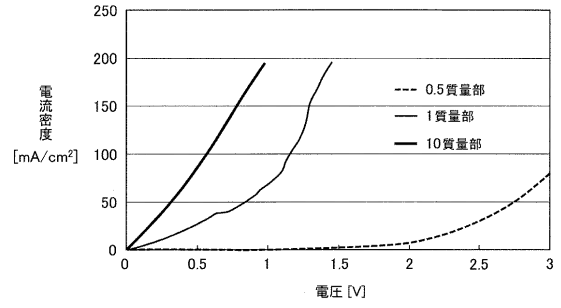
【 図 5 B 】

図 5B



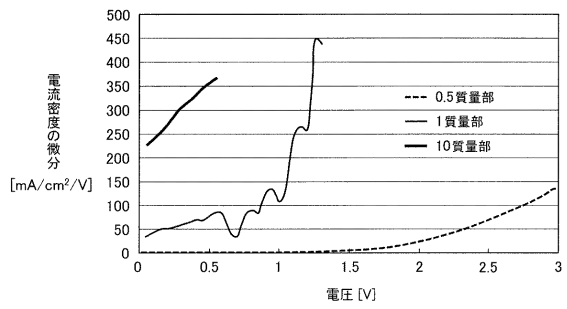
【 図 6 A 】

図 6A



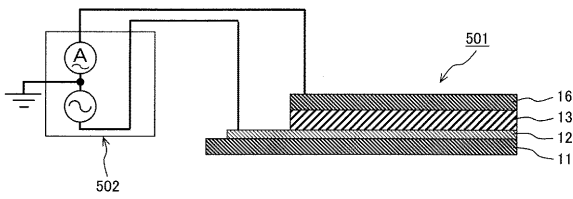
【 図 6 B 】

図 6B



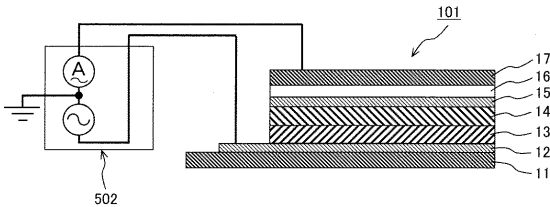
【 図 7 】

図 7



【 図 8 】

図 8



フロントページの続き

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC04 CC22 CC33 DD73 DD78 DD79 FF04
FF14 FF15 GG06
4J032 BA12 BB01 BB04 BB06 BC02 BC03 CA12 CB01 CB04 CC01
CD02 CD07 CE03 CG01