

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4591652号
(P4591652)

(45) 発行日 平成22年12月1日 (2010. 12. 1)

(24) 登録日 平成22年9月24日 (2010. 9. 24)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 K 11/06 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 8 0

C O 8 F 12/14 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 6 0

C O 8 F 20/00 (2006. 01)

C O 8 F 12/14

C O 8 F 26/06 (2006. 01)

C O 8 F 20/00

C O 8 F 28/06 (2006. 01)

C O 8 F 26/06

請求項の数 4 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-286946 (P2003-286946)
 (22) 出願日 平成15年8月5日 (2003. 8. 5)
 (65) 公開番号 特開2005-54077 (P2005-54077A)
 (43) 公開日 平成17年3月3日 (2005. 3. 3)
 審査請求日 平成18年6月19日 (2006. 6. 19)

(73) 特許権者 000222118
 東洋インキ製造株式会社
 東京都中央区京橋2丁目3番13号
 (72) 発明者 玉野 美智子
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 インキ製造株式会社内
 (72) 発明者 成廣 治憲
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 インキ製造株式会社内

審査官 木村 伸也

(56) 参考文献 特開2002-319491 (JP, A
)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子用材料およびそれを用いた有機電界発光素子

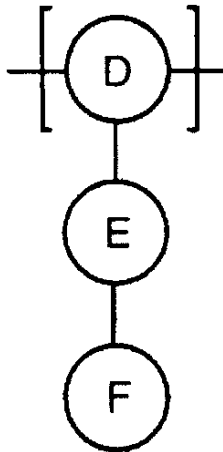
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

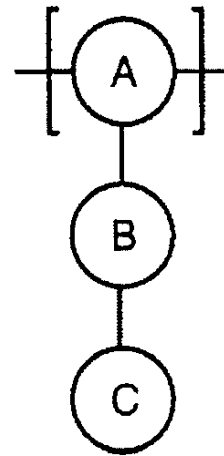
下記一般式 [1] で表されるユニットと下記一般式 [2] で表されるユニットとを含む非
 共役重合体からなる有機電界発光素子用材料。

【化 1】

一般式 [1]



一般式 [2]



10

20

[式中 A および D は下記 G - 1 を表し、

B は置換もしくは未置換のアリーレン基、および置換もしくは未置換のエテニル基からなる群より二つ以上選ばれてなる 2 価の有機残基を表し（ただし、二つ以上のエテニル基のみからなる場合を除く）、

C は下記一般式 [3] で表される一価の有機残基を表し、

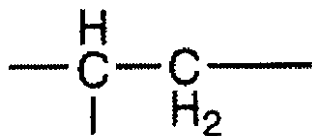
E は、置換もしくは未置換のアリーレン基および置換もしくは未置換のヘテロアリーレン基からなる群より選ばれてなる 2 価の有機残基、または直接結合を表し、

F は下記一般式 [4] で表される一価の有機残基を表す。]

30

G - 1

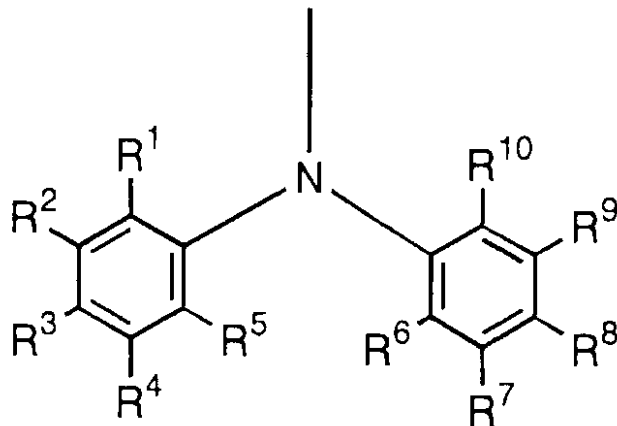
【化 5】



40

一般式 [3]

【化 2】



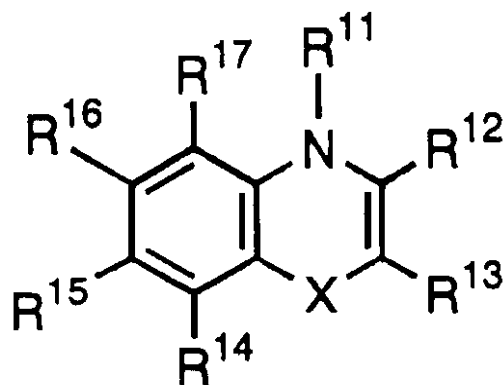
10

[式中 $R^1 \sim R^{10}$ は、水素原子もしくは置換基を表し、 $R^1 \sim R^{10}$ は互いに結合してアリール環を形成しても良く、さらにそのアリール環に置換基を有しても良い。]

20

一般式 [4]

【化 3】



30

[式中 $R^{11} \sim R^{17}$ は、それぞれ独立に結合部位、水素原子もしくは置換基を表し、 X は直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^8-$ (R^8 はアルキル基またはアリール基を表す。)、 $-S(=O)_2-$ 、 $-(CO)-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2-$ を示し、 $R^{11} \sim R^{17}$ は互いに結合してアリール環を形成しても良く、さらにそのアリール環に置換基を有しても良い。]

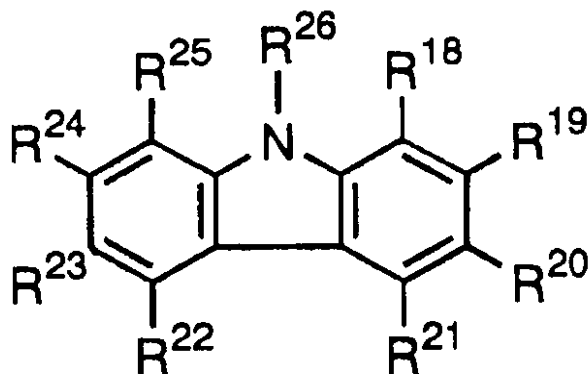
40

【請求項 2】

一般式 [4] が、下記一般式 [5] である請求項 1 記載の電界発光素子用材料。

一般式 [5]

【化 4】



10

【式中 $R^{18} \sim R^{26}$ は結合部位、水素原子もしくは置換基を表す。】

【請求項 3】

さらに、三重項励起子からの発光が可能な発光材料とを含む請求項 1 または 2 記載の有機発光素子用材料。

20

【請求項 4】

一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機電界発光素子において、少なくとも一層が、請求項 1 ~ 3 いずれか記載の有機電界発光素子用材料を含む有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子などに用いられる発光材料および高輝度の発光素子に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

有機物質を使用した電界発光素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般に有機電界発光素子は、発光層および該層をはさんだ一对の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入され、電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】

従来の有機電界発光素子は、無機 EL 素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。

40

【0004】

近年、10V 以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機電界発光素子が報告され、関心を集めている (非特許文献 1 参照)。この方法は、金属キレート錯体を発光層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6 ~ 7V の直流電圧で輝度は数 1000 cd/m² に達している。しかしながら、有機化合物の蒸着操作を伴う有機電界発光素子作成は、生産性に問題があり、製造工程の簡略化、大面積化の観点から塗布方式の素子作成が望ましい。

【0005】

生産性に有利な塗布方式の有機電界発光素子作成で使用される有機電界発光素子の発光

50

材料としては、ポリフェニレンビニレン系ポリマーが知られているが、（非特許文献 2、3 参照）、発光部をポリマー主鎖に持つため、発光材料の濃度制御が難しく、色調、発光強度の微妙な制御が難しい等の問題があった。同じく、塗布方式を用いる有機電界発光素子として、例えばポリビニルカルバゾール中に、低分子量色素等を分散する素子（特許文献 1 参照）があるが、性能に問題のある事がわかった。

【 0 0 0 6 】

リン光性発光材料を発光材料に使用した素子においては、非常に高い発光効率が報告（非特許文献 4 参照）が報告されているが、駆動電圧がポリフェニレンビニレン系の高分子発光材料を用いた有機電界発光素子（本特許比較例 4 を参照）にくらべて高い。これは、ポリフェニレンビニレン系の高分子発光材料に比べて、ポリビニルカルバゾールに代表される非共役ポリマーの正孔の移動度が低い為、有機電界発光素子内で電子と正孔のバランスが崩れ、駆動電圧が上昇したものと考えられる。低分子材料を用いたリン光発光有機電界素子では、低分子アミン材料を発光層中にドーブすることにより駆動電圧が低下するとの報告（非特許文献 5 参照）がなされているが、高分子材料を用いたリン光発光有機電界素子では、ホール輸送性モノマーと電子輸送性モノマーからなる共重合体を用いた有機電界発光素子が報告されている（特許文献 2、3）。しかし、これらの材料だけでは、この駆動電圧の上昇という問題を解決出来ない。

10

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】特開平 4 - 2 1 2 2 8 6 号公報

【非特許文献 1】アプライド・フィジクス・レターズ、5 1 巻、9 1 3 ページ、1 9 8 7 年

20

【非特許文献 2】アドバンスドマテリアルズ 2 巻、4 ページ 1 9 9 2 年

【非特許文献 3】アドバンスドマテリアルズ 9 巻、5 5 1 ページ 1 9 9 7 年

【特許文献 2】特開 2 0 0 3 - 2 0 8 9 8 7 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 1 - 1 0 4 5 8 0 号公報

【非特許文献 4】アプライド・フィジクス・レターズ、7 7 巻、2 2 8 0 ページ、2 0 0 0 年

【非特許文献 5】第 5 0 回応用物理学関連連合講演会 講演予稿集（2 0 0 3 . 3）、講演番号 2 8 p - A - 1、1 4 1 1 ページ、2 0 0 3 年

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

本発明は、発光輝度が高く、長い発光寿命を持つ電界発光素子用材料およびそれを用いた電界発光素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、一對の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機電界発光素子において、上記発光層中に、一般式 [1] で表されるユニットとカルバゾール骨格を含有する 1 価の有機残基を含む非共役重合体からなる有機電界発光素子用材料を用いることにより、電界発光素子の発光開始電圧および発光効率が向上することを見いだした。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明の目的は、下記材料およびそれを用いた発光素子によって達成された。

40

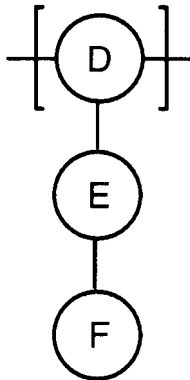
【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明は下記一般式 [1] で表されるユニットと下記一般式 [2] で表されるユニットとを含む非共役重合体からなる有機電界発光素子用材料に関する。

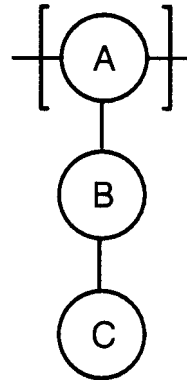
【 0 0 1 1 】

【化 1】

一般式 [1]



一般式 [2]



10

【 0 0 1 2 】

[式中 A および D は下記 G - 1 を表し、

B は置換もしくは未置換のアリーレン基、および置換もしくは未置換のエテニル基からなる群より二つ以上選ばれてなる 2 価の有機残基を表し（ただし、二つ以上のエテニル基のみからなる場合を除く）、

20

C は下記一般式 [3] で表される一価の有機残基を表し、

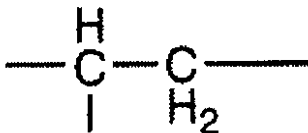
E は、置換もしくは未置換のアリーレン基および置換もしくは未置換のヘテロアリーレン基からなる群より選ばれてなる 2 価の有機残基、または直接結合を表し、

F は下記一般式 [4] で表される一価の有機残基を表す。]

G - 1

【化 1 2】

30

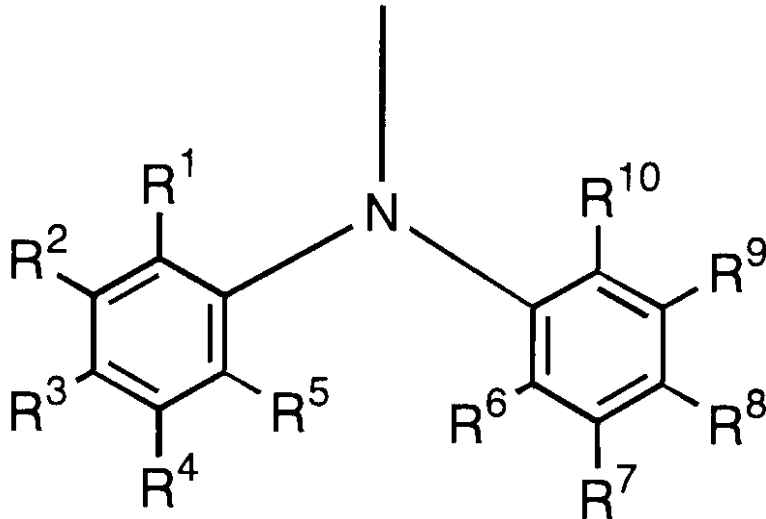


一般式 [3]

40

【 0 0 1 3 】

【化 2】



10

【 0 0 1 4 】

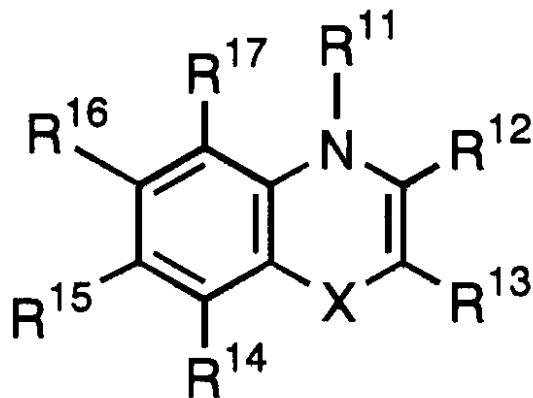
[式中 $R^1 \sim R^{10}$ は、水素原子もしくは置換基を表し、 $R^1 \sim R^{10}$ は互いに結合してアリール環を形成しても良く、さらにそのアリール環に置換基を有しても良い。]

20

一般式 [4]

【 0 0 1 5 】

【化 3】



30

【 0 0 1 6 】

[式中 $R^{11} \sim R^{17}$ は、それぞれ独立に結合部位、水素原子もしくは置換基を表し、Xは直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^8-$ (R^8 はアルキル基またはアリール基を表す。)、 $-S(=O)_2-$ 、 $-(CO)-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2-$ を示し、 $R^{11} \sim R^{17}$ は互いに結合してアリール環を形成しても良く、さらにそのアリール環に置換基を有しても良い。]

40

【 0 0 1 7 】

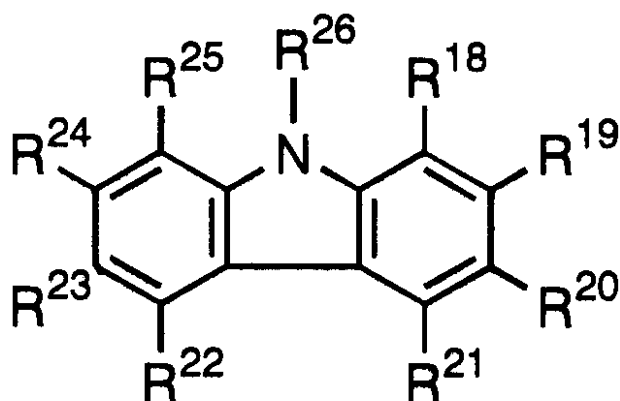
また、本発明は、

一般式 [4] が、下記一般式 [5] である請求項 1 記載の電界発光素子用材料に関する。

一般式 [5]

【 0 0 1 8 】

【化 4】



10

【 0 0 1 9 】

[式中 $R^{18} \sim R^{26}$ は結合部位、水素原子もしくは置換基を表す。]

また、本発明は、さらに、三重項励起子からの発光が可能な発光材料とを含む上記有機発光素子用材料に関する。

【 0 0 2 0 】

また、本発明は、一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機電界発光素子において、少なくとも一層が、上記有機電界発光素子用材料を含む有機電界発光素子に関する。

20

【発明の効果】

【 0 0 2 1 】

本発明により、従来に比べて駆動電圧が低く、高輝度であり、長寿命の有機 EL 素子を得ることができた。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 2 】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層中に、非共役ポリマーとリン光発光性化合物、およびアミン化合物を含有することを特徴とする。

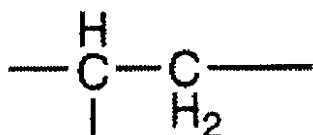
30

【 0 0 2 3 】

一般式 [1] および一般式 [2] において A および D は 下記 G - 1 を表す。

G - 1

【化 1 3】



40

【 0 0 2 5 】

ポリマーを形成する際の非共役主鎖骨格モノマーの重合様式はラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合などのビニル重合である。

【 0 0 2 6 】

また、一般式 [2] の B および / または C、一般式 [1] の E および / または F は非共

50

役主鎖骨格モノマーの段階で導入されていなくとも、非共役主鎖骨格が形成されたあと、導入・変性されてもよい。

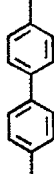
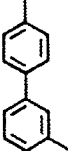
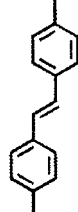
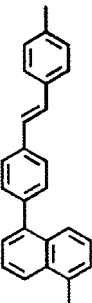
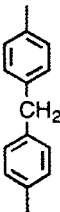
【 0 0 2 7 】

一般式 [2] において B は、置換もしくは未置換のアリーレン基、および置換もしくは未置換のエテニル基からなる群より二つ以上選ばれてなる 2 価の有機残基（ただし、二つ以上のエテニル基のみからなる場合を除く）である。2 価の、置換もしくは未置換のアリーレン基、および置換もしくは未置換のエテニル基、あるいは、これらの基の組み合わせの例を表 2 の B - 1 ~ B - 1 2 に示すがこれらに限定されるものではない。

表 2

【 0 0 2 8 】

【表 2】

B - 1	B - 2	B - 3
		
B - 4	B - 5	B - 6
		
B - 7	B - 8	
		
	B - 1 1	B - 1 2
		

【 0 0 3 0 】

一般式 [1] において E は、直接結合、2 価の、置換もしくは未置換のアリーレン基お

10

20

30

40

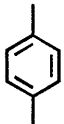
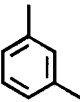
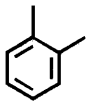
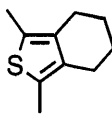
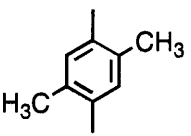
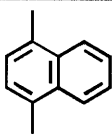
50

よび置換もしくは未置換のヘテロアリーレン基を表す。例を表 3 の E - 1 ~ E - 6 に示すがこれらに限定されるものではない。

表 3

【 0 0 3 1 】

【 表 3 】

E - 1	E - 2	E - 3
		
E - 4	E - 5	E - 6
		

10

20

【 0 0 3 2 】

一般式 [1] におけるアリーレン基として好ましくは炭素数 6 ~ 6 0 の単環または縮環のアリーレン基であり、より好ましくは炭素数 6 ~ 4 0 、更に好ましくは炭素数 6 ~ 3 0 のアリーレン基である。具体例としてはフェニレン、ピフェニレン、ナフタレンジイル、アントラセンジイル、フェナントロリンジイル、ピレンジイル、トリフェニレンジイル、ベンゾフェナントロリンジイル、ペリレンジイル、ペンタフェニレンジイル、ペンタセンジイルなどが挙げられ、これらの基に置換基を有しても良い。

【 0 0 3 3 】

一般式 [1] におけるヘテロアリーレン基としては好ましくは炭素数 4 ないし 6 0 の単環または縮環の芳香族ヘテロ環基であり、より好ましくは窒素原子、酸素原子または硫黄原子の少なくとも一つを含有する炭素数 4 ないし 6 0 の単環または縮環の芳香族ヘテロ環基であり、更に好ましくは炭素数 4 ないし 3 0 の 5 員または 6 員の芳香族ヘテロ環基である。芳香族ヘテロ環基の具体例としてはピロールジイル、フランジイル、チエニレン、ピリジンジイル、ピリダジンジイル、ピリミジンジイル、ピラジンジイル、キノリンジイル、イソキノリンジイル、シンノリンジイル、キナゾリンジイル、キノキサリンジイル、フタラジンジイル、プテリジンジイル、アクリジンジイル、フェナジンジイル、フェナントロリンジイルなどが挙げられ、これらの基に置換基を有しても良い。

30

本発明における化合物の置換基とはハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。）、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のチオアルコキシ基、シアノ基、アミノ基、モノもしくはジ置換アミノ基、水酸基、メルカプト基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のヘテロアリール基を表し、また置換基は、隣接した置換基同士で置換もしくは未置換の環を形成しても良い。

40

【 0 0 3 4 】

置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル基、ピフェニレニル基、トリフェニレニル基、テトラフェニレニル基、3 - ニトロフェニル基、4 - メチルチオフェニル基、3 , 5 - ジシアノフェニル基、o - , m - および p - トリル基、キシリル基、o - , m - および p - クメニル基、メシチル基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、アントラセニル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、アセナフチレニル基、フェナレニル基

50

、フルオレニル基、アントリル基、アントラキノニル基、3 - メチルアントリル基、フェナントリル基、ピレニル基、クリセニル基、2 - エチル - 1 - クリセニル基、ピセニル基、ペリレニル基、6 - クロロペリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルピセニル基、コロネニル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピラントレニル基、オバレニル基等がある。

【 0 0 3 5 】

置換もしくは未置換のヘテロアリール基としては、チオニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、フタラジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナジニル基、フルフリル基、イソチアゾリル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、2 - メチルピリジル基、3 - シアノピリジル基等がある。

【 0 0 3 6 】

モノまたはジ置換アミノ基としては、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビス(アセトオキシメチル)アミノ基、ビス(アセトオキシエチル)アミノ基、ビス(アセトオキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトオキシブチル)アミノ基、ジベンジルアミノ基等がある。

【 0 0 3 7 】

置換もしくは未置換のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、2 - エチルヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソオクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基、トリフロロメチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、1, 3 - シクロヘキサジエニル基、2 - シクロペンテン - 1 - イル基、2, 4 - シクロペンタジエン - 1 - イリデニル基などがある。

【 0 0 3 8 】

置換もしくは未置換のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n - ブトキシ基、sec - ブトキシ基、tert - ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、2 - エチルヘキシルオキシ基、ステアリルオキシ基、トリフロロメトキシ基等がある。

【 0 0 3 9 】

置換もしくは未置換のチオアルコキシ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、sec - ブチルチオ基、tert - ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基等がある。

【 0 0 4 0 】

置換もしくは未置換のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、p - tert - ブチルフェニキシ基、3 - フルオロフェニキシ基等がある。

【 0 0 4 1 】

置換もしくは未置換のアリールチオ基としては、フェニルチオ基、3 - フルオロフェニルチオ基等がある。

【 0 0 4 2 】

好ましい置換基としては、水素原子、炭素数が1 ~ 20のアルキル基、もしくはアルコキシ基である。また、隣接した置換基同士で5ないし7員環の酸素原子、窒素原子、硫黄原子等が含まれてもよい脂肪族、炭素環式芳香族、複素環式芳香族、複素環を形成してもよく、これらの環の任意の位置にさらに置換基を有してもよい。

【 0 0 4 3 】

なお、本発明の一般式[1]で表されるユニットと、一般式[2]で表されるユニットとを有するポリマーは、ランダム、ブロック、またはグラフト共重合体であってもよく、

10

20

30

40

50

それらの中間的な構造を有する高分子たとえばブロック性をもつランダム共重合体であってもよい。

【 0 0 4 4 】

一般式 [1] で表されるユニットと、一般式 [2] で表されるユニットとがビニル重合によるものであるときは、さらに、スチレンおよびその誘導体、アクリル酸およびその誘導体、マレイン酸およびその誘導体、有機酸ビニルエステルなどとの共重合体としてもよい。

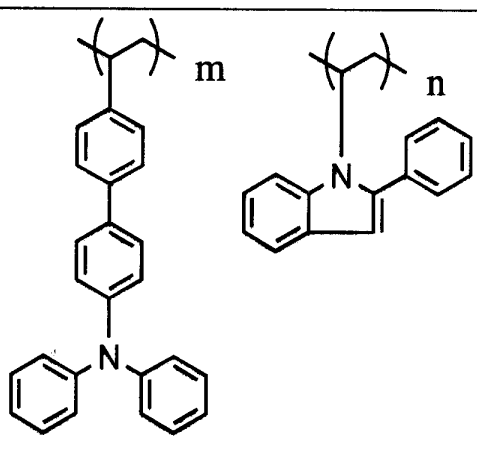
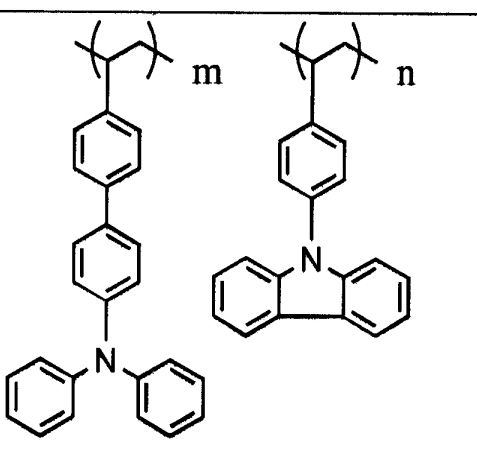
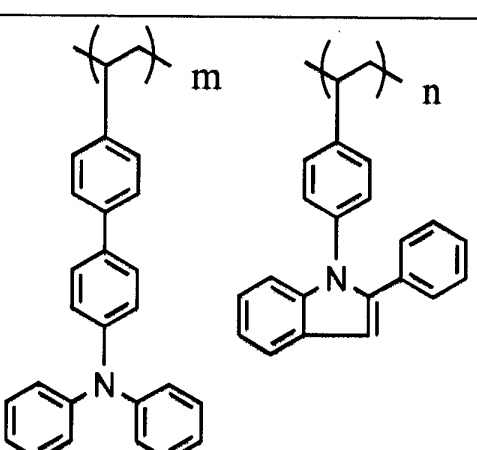
【 0 0 4 5 】

本発明の非共役ポリマーの代表例を表 4 に具体的に示すが、本発明の非共役ポリマーは以下の代表例に限定されるものではない。なお、例示のコポリマーであるが、各ユニットモノマーの構造を示すのみで、その重合形態を示したものではない。また、 n 、 m は自然数を表す。

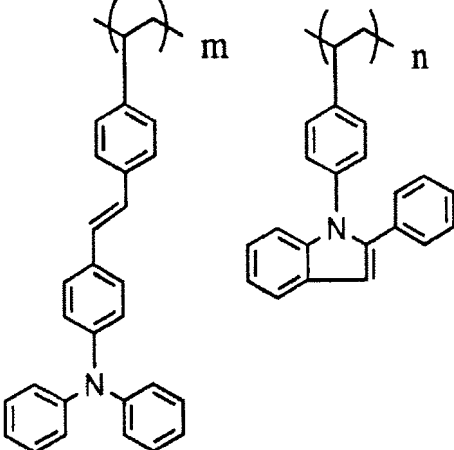
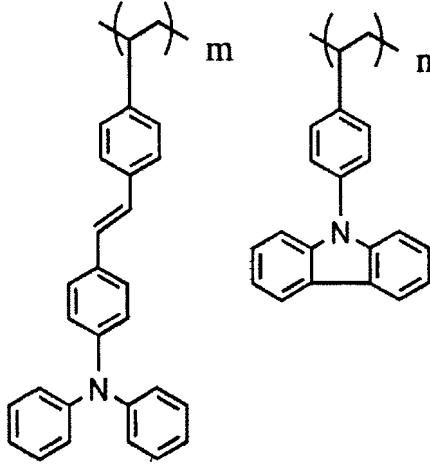
表 4

【 0 0 4 6 】

【表 4】

	化 学 構 造	
1		10
2		20
3		30 40

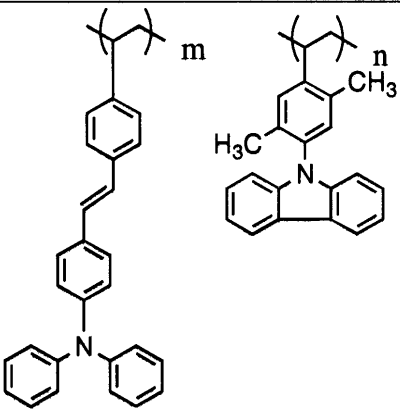
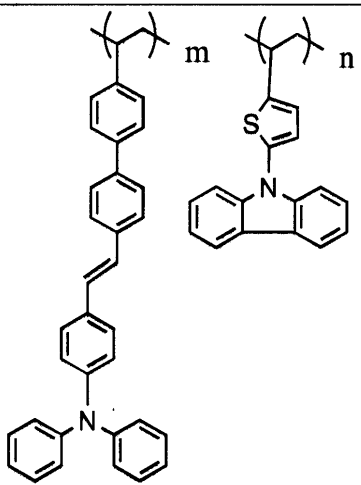
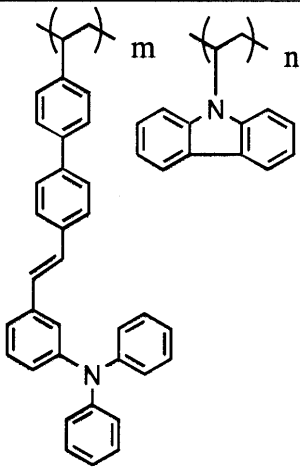
【表 4】

4	
5	

10

20

30

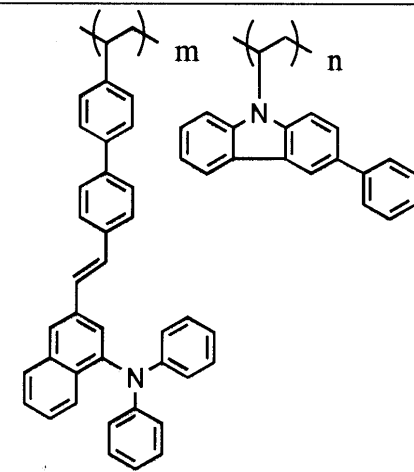
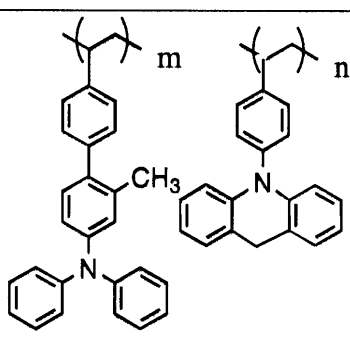
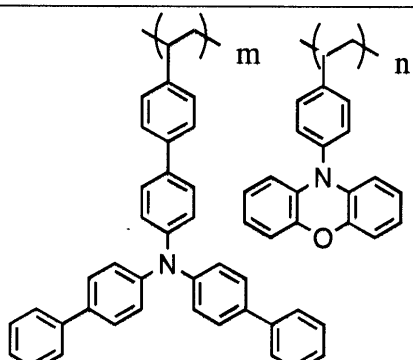
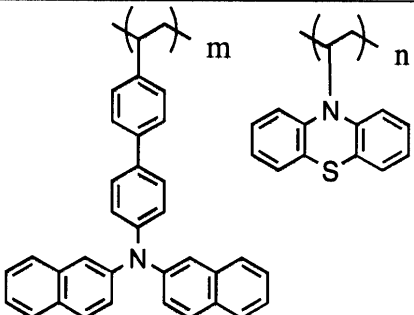
7	
8	
9	

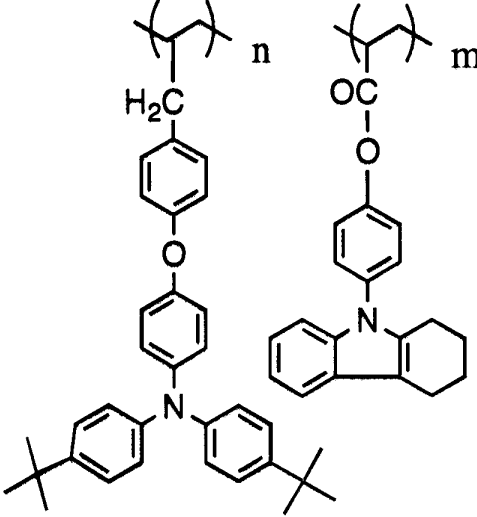
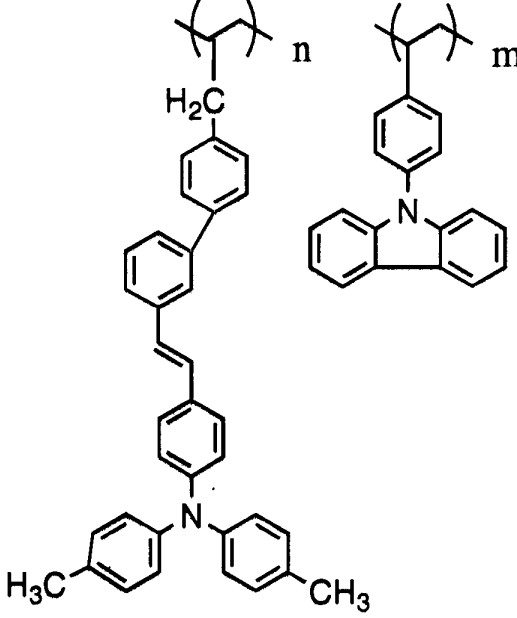
10

20

30

40

1 0		10
1 1		20
1 2		30
1 3		40

14		10
15		20 30

【 0 0 5 1 】

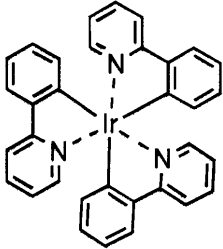
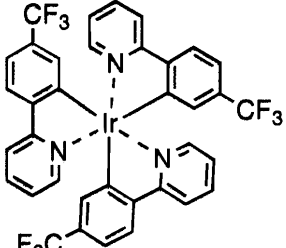
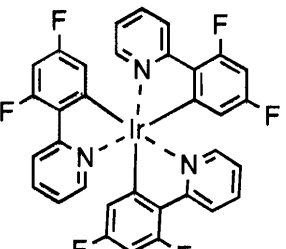
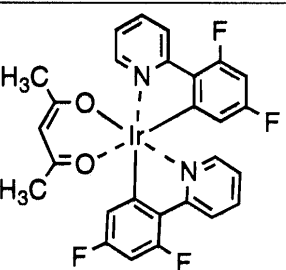
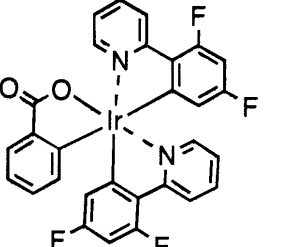
本発明で示されるリン光発光材料としては、特に三重項発光性の金属錯体が好ましく、三重項励起子からの発光が可能な発光材料としては、イリジウム錯体 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (Tris-Ortho-Metalated Complex of Iridium (III) with 2-Phenylpyridine) 等が知られている。また経験上、イリジウムの他に、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、レニウムの各金属配位化合物についても、全て6配位の重金属化合物であり、これらはスピン - 軌道相互作用が強い事が知られており、リン光発光が強い事が知られているので、本発明のリン光発光化合物の中心金属として特に好ましい。

本発明のリン光発光材料の代表例を表5に具体的に示す。

表5

【 0 0 5 2 】

【表 5】

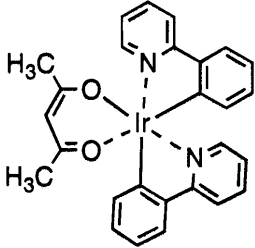
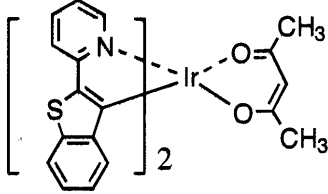
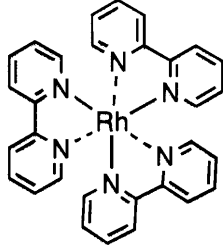
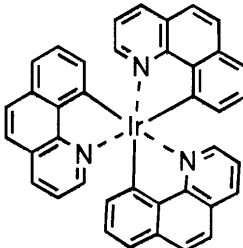
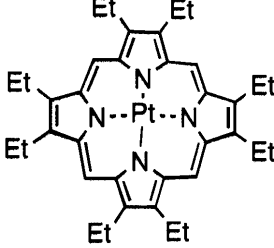
	化 学 構 造
1 6	
1 7	
1 8	
1 9	
2 0	

10

20

30

40

2 1	
2 2	
2 3	
2 4	
2 5	

10

20

30

40

【 0 0 5 4 】

また、この表 5 の化合物には、電氣的に中性でないものが含まれるが、この場合は、カウンタイオン（ハロゲンイオン、 PF_6^- 、 ClO_4^- ）で中和する事が出来る。
 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ を用いた緑色発光素子は 8 % の外部量子収率を達成しており、従来有機発光素子の限界といわれていた外部量子収率 5 % を凌駕した（Applied Physics Letters 75, 4(1999)）。その他 Ir 錯体化合物、金属配位ポリフィリン化合物が本発明の素子構成に使用可能であるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 5 5 】

本発明の電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの正孔注入効果

50

、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、発光層で生成した励起子の正孔注入帯域への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。例えば、

【 0 0 5 6 】

オキサゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェノキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、イミダゾール誘導体、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン誘導体、アントロン誘導体、フタロシアニン誘導体、金属錯体（8 - キノリノール誘導体の金属錯体、メタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体等）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【 0 0 5 7 】

本発明の高分子の成膜方法としては、塗布する方法（例えばインクジェット法、スプレイ法、印刷法、スピニング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法など）などを用いることが出来る。塗布方式で成膜する場合に用いる溶媒としては、ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルム、などの有機ハロゲン系溶媒、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒、またはこれらの混合溶媒であっても良い。高分子の構造、分子量によっても異なるが、通常溶媒の0.01から10重量%、好ましくは0.1から5重量%溶解した溶液を用いて成膜する。

20

【 0 0 5 8 】

有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有する。多層型は、（陽極／正孔注入帯域／発光層／陰極）、（陽極／発光層／電子注入帯域／陰極）、（陽極／正孔注入帯域／発光層／電子注入帯域／陰極）の多層構成で積層した有機EL素子がある。

【 0 0 5 9 】

有機EL素子の陽極に使用される導電性物質としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが好適であり、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NESEA基板と称される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。

30

【 0 0 6 0 】

陰極に使用される導電性物質としては、4.0 eVより小さな仕事関数を持つものが好適であり、マグネシウム、バリウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【 0 0 6 1 】

本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

40

【 実施例 1 】

【 0 0 6 2 】

以下、本発明を製造例、実施例に基づきさらに詳細に説明する。説明中、部は重量部、%は重量%を表す。

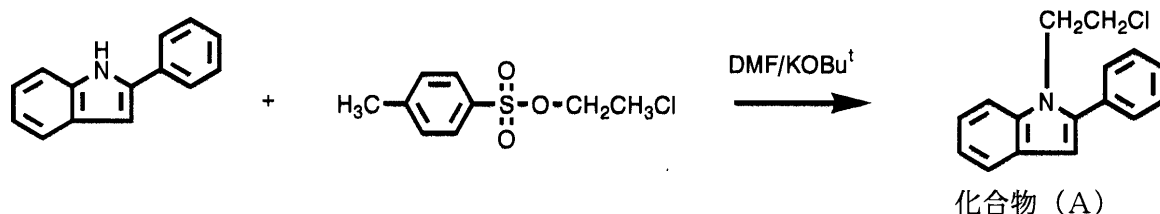
製造例 1

表 4 の化合物（1）の合成方法

【 0 0 6 3 】

50

【化5】



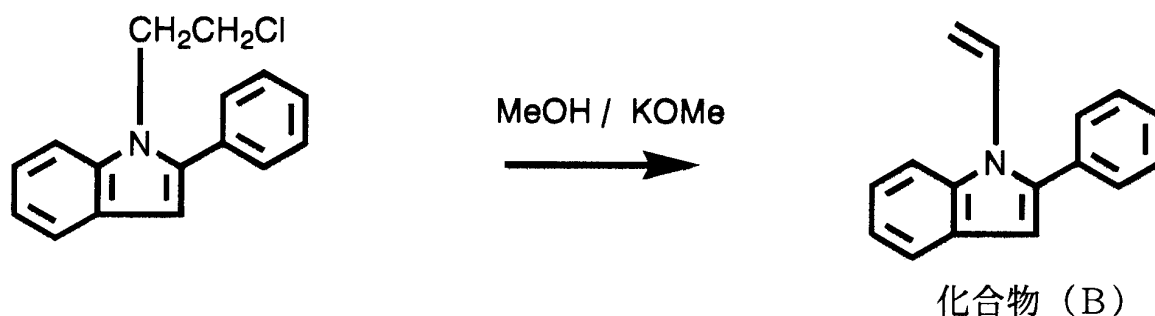
【0064】

乾燥窒素気流下、2-フェニルインドール (1.2 g 0.062 mmol)、KOBu^t (1.0 g、0.088 mmol) を、脱水DMF (150 ml) に加え、35℃にて1時間攪拌した。反応液は、透明な赤色となるので、この中に上記β-chloroethyl toluene-p-sulphonate (5.0 g、0.21 mol) をゆっくりと滴下すると、反応液の色が緑色に変わり、粘度が向上する。

この状態で、60℃にて3時間加熱攪拌を行う。反応終了後、水500 mlに注ぎ、析出物をろ過後、70℃で乾燥してクルード生成物を得た。のち、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて単離精製し、化合物(A)を得た。収率80%。

【0065】

【化6】

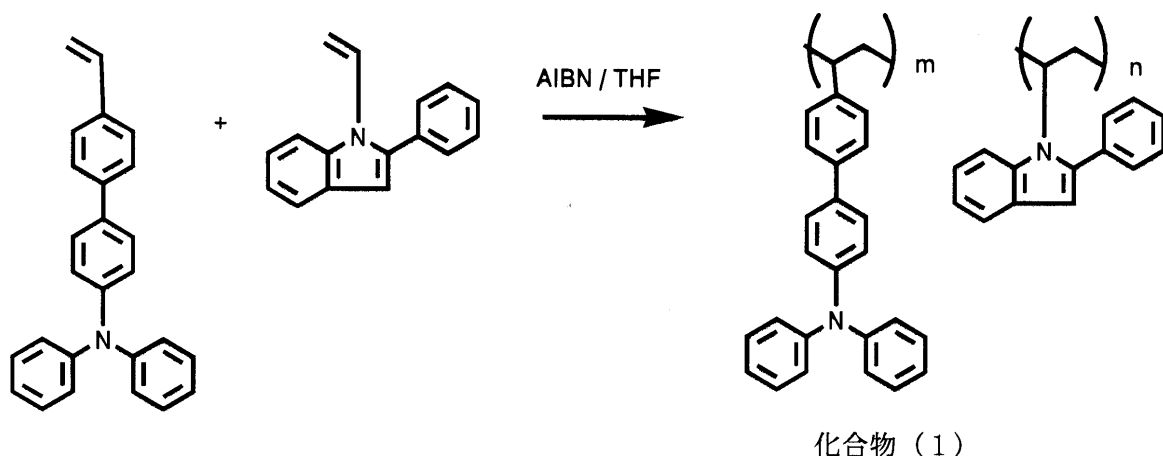


【0066】

四つ口フラスコに冷却管をつけ、化合物(A) (2.1 g, 8.2 mmol) を、脱水メタノール (40 ml) に溶解させ、これにKOMe (KOH (7.5 g) とMeOH (30 ml) から調整) を加えて、5時間の間、沸点にて加熱攪拌した。反応終了後、室温まで冷却し、氷水 (50 ml) を加え、析出した固体を濾別し、さらに、カラムクロマトグラフィーおよびメタノール再沈殿により精製し、化合物(B)を得た。収率は22%であった。

【0067】

【化7】



【0068】

10

20

30

40

50

シュレンク型フラスコに 4 - ビニル - ビフェニル - N , N ' - ジフェニルアミン (0 . 5 g) と、化合物 (B) を 0 . 5 g、入れて真空脱気を数回繰り返した。ここにアゾビスイソブチロニトリル (0 . 0 4 g)、THF (4 ml) を加え、70 で 8 時間撹拌した。反応液は粘度を帯びてきた。反応終了後、メタノール中に投入し、析出した白色固体を濾別し、メタノール再沈殿により精製を行い、化合物 (1) を得た。収率は 9 5 % であった。

【 0 0 6 9 】

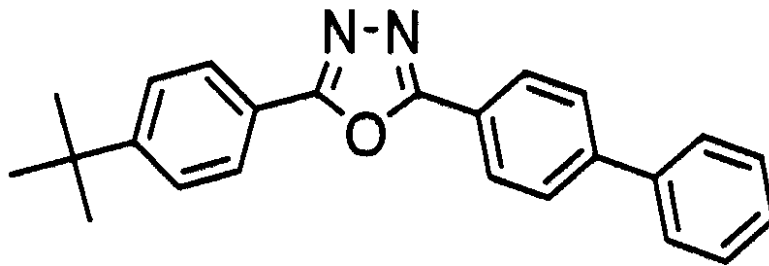
実施例 1

洗浄した I T O 電極付きガラス板上に、P E D O T をスピンコート法で 5 0 n m の膜厚に製膜し、1 0 0 にて真空乾燥した。さらに、表 4 記載の化合物 (1)、下記化合物 (2 6)、表 5 記載の化合物 (1 6) を重量 % で 6 0 : 3 7 : 3 の割合で混合し、0 . 7 5 w t % の濃度で 1 , 2 - ジクロロエタンに溶解させた溶液を、スピンコーティング法により、先に作成した P E D O T 層の上に 8 0 n m の膜厚の製膜して発光層を得た。この塗布基板に真空蒸着法により C a を 4 0 n m、A l を 1 2 0 n m の膜厚で電極を形成させ、有機 E L 素子 1 を作製した。

化合物 (2 6)

【 0 0 7 0 】

【化 8 】



【 0 0 7 1 】

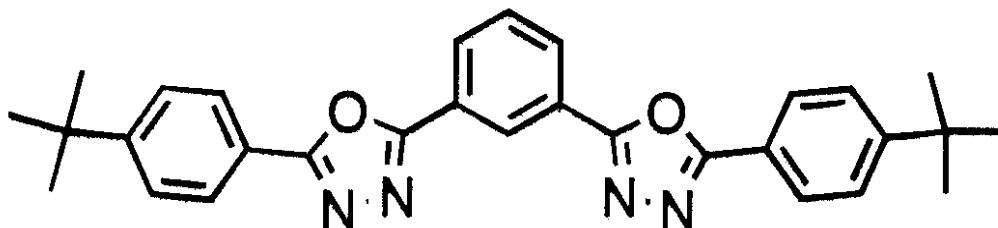
実施例 2

洗浄した I T O 電極付きガラス板上に、P E D O T をスピンコート法で 5 0 n m の膜厚に製膜し、1 0 0 にて真空乾燥した。さらに、表 4 記載の化合物 (2)、下記化合物 (2 7)、表 3 記載の化合物 (1 6) を重量 % で 6 0 : 3 7 : 3 の割合で混合し、0 . 7 5 w t % の濃度で 1 , 2 - ジクロロエタンに溶解させた溶液を、スピンコーティング法により、先に作成した P E D O T 層の上に 8 0 n m の膜厚の製膜して発光層を得た。この塗布基板に真空蒸着法により C a を 4 0 n m、A l を 1 2 0 n m の膜厚で電極を形成させ、有機 E L 素子 2 を作製した。

化合物 (2 7)

【 0 0 7 2 】

【化 9 】



【 0 0 7 3 】

実施例 3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、PEDOTをスピコート法で50nmの膜厚に製膜し、100℃にて真空乾燥した。さらに、表4記載の化合物(3)、化合物(27)、表5記載の化合物(22)を重量%で60:37:3の割合で混合し、0.75wt%の濃度で1,2-ジクロロエタンに溶解させた溶液を、スピコーティング法により、先に作成したPEDOT層の上に80nmの膜厚の製膜して発光層を得た。この塗布基板に真空蒸着法によりCaを40nm、Alを120nmの膜厚で電極を形成させ、有機EL素子3を作製した。

【0074】

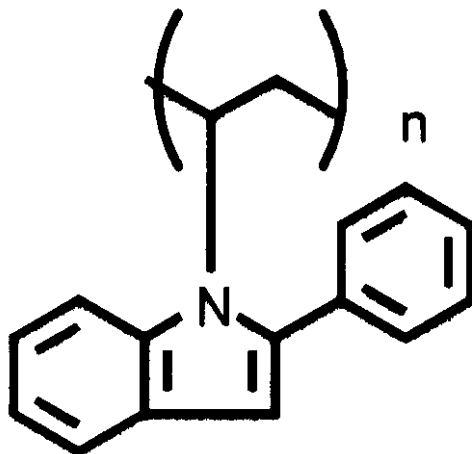
比較例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、PEDOTをスピコート法で50nmの膜厚に製膜し、100℃にて真空乾燥した。さらに、下記化合物(28)、上記化合物(26)、表5記載の化合物(16)を重量%で60:37:3の割合で混合し、0.75wt%の濃度で1,2-ジクロロエタンに溶解させた溶液を、スピコーティング法により、先に作成したPEDOT層の上に80nmの膜厚の製膜して発光層を得た。この塗布基板に真空蒸着法によりCaを40nm、Alを120nmの膜厚で電極を形成させ、有機EL素子4を作製した。

化合物(28)

【0075】

【化10】



【0076】

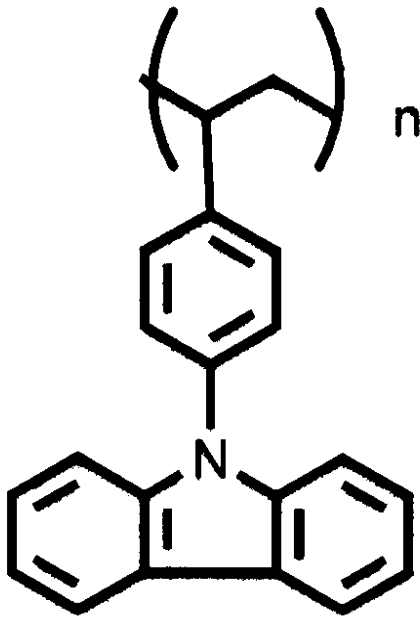
比較例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、PEDOTをスピコート法で50nmの膜厚に製膜し、100℃にて真空乾燥した。さらに、下記化合物(29)、化合物(26)、表3記載の化合物(16)を重量%で60:37:3の割合で混合し、0.75wt%の濃度で1,2-ジクロロエタンに溶解させた溶液を、スピコーティング法により、先に作成したPEDOT層の上に80nmの膜厚の製膜して発光層を得た。この塗布基板に真空蒸着法によりCaを40nm、Alを120nmの膜厚で電極を形成させ、有機EL素子5を作製した。

化合物(29)

【0077】

【化 1 1】



10

【 0 0 7 8 】

20

比較例 3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、PEDOTをスピンコート法で50nmの膜厚に製膜し、100℃にて真空乾燥した。さらに、上記化合物(29)、化合物(27)、表5記載の化合物(22)を重量%で60:37:3の割合で混合し、0.75wt%の濃度で1,2-ジクロロエタンに溶解させた溶液を、スピンコーティング法により、先に作成したPEDOT層の上に80nmの膜厚の製膜して発光層を得た。この塗布基板に真空蒸着法によりCaを40nm、Alを120nmの膜厚で電極を形成させ、有機EL素子6を作製した。

実施例1～3および比較例1～3のEL特性を表6に示す。

【 0 0 7 9 】

30

【表 6】

表 6

	素子 No.	発光層材料	輝度 (8V)	効率 (lm/W)
実施例 1	素子 1	化合物 (16)	250	4.9
比較例 1	素子 4	化合物 (16)	50	4.0
実施例 2	素子 2	化合物 (16)	100	7.5
比較例 2	素子 5	化合物 (16)	20	4.2
実施例 3	素子 3	化合物 (22)	150	2.0
比較例 3	素子 6	化合物 (22)	30	1.0

40

50

【 0 0 8 0 】

本発明の有機 E L 素子は低駆動電圧化、発光効率、発光輝度の向上を達成するものであり、併せて使用される発光物質、発光補助材料、正孔輸送材料、電子輸送材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

【 0 0 8 1 】

表 6 から明らかなように本発明の有機電界発光素子用材料を用いた電界発光素子（素子 1、素子 2、素子 3）と共重合体でない材料である化合物（28）および化合物（29）をもちいた電界発光素子（素子 4、素子 5、素子）を比較すると前者のほうが低駆動電圧、高効率発光であることが確認できる。

【 0 0 8 2 】

10

本実施例で示された全ての有機 E L 素子について、連続発光させたところ、1000 時間以上初期輝度の 50% 以上の輝度を観測出来たが、比較例 1 の素子を同様の条件で連続発光させたところ、20 時間で初期輝度の 50% 以下の輝度になり、ダークスポットの数も極めて多くなった。本発明の正孔輸送材料は高分子量化されているので、有機 E L 素子としての耐熱性が極めて向上している。本発明の全ての化合物のガラス転移温度や融点は、それぞれ 100 以上であり、本発明の発光材料が大きく改良されていることがわかる。

【 0 0 8 3 】

本発明の有機 E L 素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光物質、発光補助材料、正孔輸送材料、電子輸送材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 51/50 (2006.01) C 0 8 F 28/06
H 0 5 B 33/14 B

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 9 K 1 1 / 0 6 - 1 1 / 0 7
C 0 8 F 1 2 / 1 4 - 1 2 / 3 0
C 0 8 F 2 0 / 0 0 - 2 0 / 7 0
C 0 8 F 2 6 / 0 6 - 2 6 / 1 2
C 0 8 F 2 8 / 0 6
H 0 1 L 5 1 / 5 0 - 5 1 / 5 6
C A p l u s (S T N)
R E G I S T R Y (S T N)

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP4591652B2	公开(公告)日	2010-12-01
申请号	JP2003286946	申请日	2003-08-05
[标]申请(专利权)人(译)	东洋油墨制造株式会社		
申请(专利权)人(译)	东洋インキ制造株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	东洋インキ制造株式会社		
[标]发明人	玉野美智子 成廣治憲		
发明人	玉野 美智子 成廣 治憲		
IPC分类号	C09K11/06 C08F12/14 C08F20/00 C08F26/06 C08F28/06 H01L51/50 H05B33/14		
FI分类号	C09K11/06.680 C09K11/06.660 C08F12/14 C08F20/00 C08F26/06 C08F28/06 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB06 3K007/AB11 3K007/DB03 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/CC24 3K107/DD53 3K107/DD63 3K107/DD64 3K107/DD67 4J100/AB07P 4J100/AB07Q 4J100/AB15P 4J100/AL08Q 4J100/AQ25P 4J100/AQ25Q 4J100/AQ26Q 4J100/AQ28Q 4J100/BA02P 4J100/BA31P 4J100/BC43P 4J100/BC43Q 4J100/BC44P 4J100/BC49P 4J100/BC65P 4J100/BC65Q 4J100/BC79Q 4J100/CA01 4J100/CA04 4J100/DA61 4J100/JA32		
审查员(译)	木村慎也		
其他公开文献	JP2005054077A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

(经修改) 提供用于具有高发光亮度和长发光寿命的电致发光元件的材料和使用该材料的电致发光元件。 解决方案：在通过在一对电极之间形成包括发光层或发光层的多层有机化合物薄膜而获得的有机电致发光器件中，具有特定化学式的单元和唑唑骨架通过使用包含含有一价有机残基的非共轭聚合物的有机电致发光器件的材料来改善电致发光器件的发光起始电压和发光效率。 【选择图】无

