

| (51)Int.Cl <sup>7</sup> | 識別記号 | F I           | テ-マコード <sup>*</sup> ( 参考 ) |
|-------------------------|------|---------------|----------------------------|
| H 0 5 B 33/14           |      | H 0 5 B 33/14 | B 3 K 0 0 7                |
| C 0 9 K 11/06           | 610  | C 0 9 K 11/06 | 610                        |
|                         | 630  |               | 630                        |
|                         | 680  |               | 680                        |

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 23数)

|          |                             |         |                                           |
|----------|-----------------------------|---------|-------------------------------------------|
| (21)出願番号 | 特願2000－240880(P2000－240880) | (71)出願人 | 000001270<br>コニカ株式会社<br>東京都新宿区西新宿1丁目26番2号 |
| (22)出願日  | 平成12年8月9日(2000.8.9)         | (72)発明者 | 大久保 康<br>東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内            |
|          |                             | (72)発明者 | 中村 和明<br>東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内            |
|          |                             | (72)発明者 | 植田 則子<br>東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内            |
|          |                             | 最終頁に続く  |                                           |

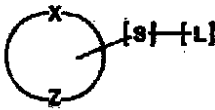
(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子、重合性環状構造を有する化合物又はその重合体ならびに蛍光性薄膜

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 発光特性、加工安定性に優れた重合体を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 互いに対向する陽極と陰極間に、単層又は複数層の有機化合物薄膜により成る発光層を挟持した有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも1層が、一般式(1)で表される重合性環状構造を有する化合物、又はその重合体を少なくとも1種含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式(1)



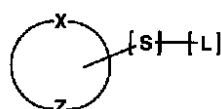
1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 互いに対向する陽極と陰極間に、単層又は複数層の有機化合物薄膜により成る発光層を挟持した有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも1層が、下記一般式(1)で表される重合性環状構造を有する化合物、又はその重合体を少なくとも1種含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【化1】

一般式(1)

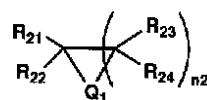


〔式中、Xは2価の反応性基を表し、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONR-$ 、 $-CR=CR-$ 、 $-O-CR=N-$ 又は $-O-CR=CR-$ を示す。Rは水素原子又は置換基を表す。Zは置換基を有してよい脂肪族炭化水素鎖であり、Xと共に環構造を形成する。〔L〕は1価の発光性化合物残基を表し、〔S〕はXとZで形成される環と〔L〕を連結する連結基を表す。〕

【請求項2】 互いに対向する陽極と陰極間に、単層又は複数層の有機化合物薄膜により成る発光層を挟持した有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも1層が、下記一般式(2)で表される重合性環状構造を有する化合物、又はその重合体を少なくとも1種含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【化2】

一般式(2)

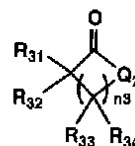


〔式中、 $Q_1$ は $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR_{25}-$ を表し、 $n_2$ は1～5の整数を表す。 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 及び $R_{25}$ は各々、水素原子又は置換基を表すが、いずれか一つは $-[S]-[L]$ である。又、 $R_{21} \sim R_{25}$ は互いに連結して環構造を形成してもよい。〔L〕及び〔S〕は、それぞれ一般式(1)における〔L〕及び〔S〕と同義である。〕

【請求項3】 互いに対向する陽極と陰極間に、単層又は複数層の有機化合物薄膜により成る発光層を挟持した有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも1層が、下記一般式(3)で表される重合性環状構造を有する化合物、又はその重合体を少なくとも1種含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【化3】

一般式(3)

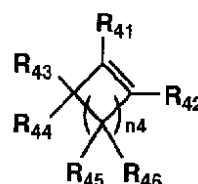


〔式中、 $Q_2$ は $-O-$ 又は $-NR_{35}-$ を表し、 $n_3$ は1～6の整数を表す。 $R_{31}$ 、 $R_{32}$ 、 $R_{33}$ 、 $R_{34}$ 及び $R_{35}$ は各々、水素原子又は置換基を表すが、いずれか一つは $-[S]-[L]$ である。又、 $R_{31} \sim R_{35}$ は互いに連結して環構造を形成してもよい。〔L〕及び〔S〕は、それぞれ一般式(1)における〔L〕及び〔S〕と同義である。〕

【請求項4】 互いに対向する陽極と陰極間に、単層又は複数層の有機化合物薄膜により成る発光層を挟持した有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも1層が、下記一般式(4)で表される重合性環状構造を有する化合物、又はその重合体を少なくとも1種含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【化4】

一般式(4)

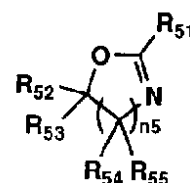


〔式中、 $n_4$ は1～5の整数を表し、 $R_{41}$ 、 $R_{42}$ 、 $R_{43}$ 、 $R_{44}$ 、 $R_{45}$ 及び $R_{46}$ は各々、水素原子又は置換基を表すが、いずれか一つは $-[S]-[L]$ である。又、 $R_{41} \sim R_{46}$ は互いに連結して環構造を形成してもよい。〔L〕及び〔S〕は、それぞれ一般式(1)における〔L〕及び〔S〕と同義である。〕

【請求項5】 互いに対向する陽極と陰極間に、単層又は複数層の有機化合物薄膜により成る発光層を挟持した有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも1層が、下記一般式(5)で表される重合性環状構造を有する化合物、又はその重合体を少なくとも1種含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【化5】

一般式(5)



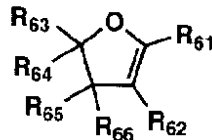
〔式中、 $n_5$ は1又は2の整数を表し、 $R_{51}$ 、 $R_{52}$ 、 $R_{53}$ 、 $R_{54}$ 、 $R_{55}$ は各々、水素原子又は置換基を表すが、いずれか一つは $-[S]-[L]$ である。又、 $R_{51} \sim R_{55}$ は互いに連結して環構造を形成してもよい。〔L〕及び〔S〕は、それぞれ一般式(1)における〔L〕及び〔S〕と同義である。〕

$R_{53}$ ,  $R_{54}$  及び  $R_{55}$  は各々、水素原子又は置換基を表すが、いずれか一つは  $-\text{[S]}-\text{[L]}$  である。又、 $R_{51} \sim R_{55}$  は互いに連結して環構造を形成してもよい。

$[\text{L}]$  及び  $[\text{S}]$  は、それぞれ一般式 (1) における  $[\text{L}]$  及び  $[\text{S}]$  と同義である。]

【請求項 6】 互いに対向する陽極と陰極間に、単層又は複数層の有機化合物薄膜によりなる発光層を挟持した有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも 1 層が、下記一般式 (6) で表される重合性環状構造を有する化合物、又はその重合体

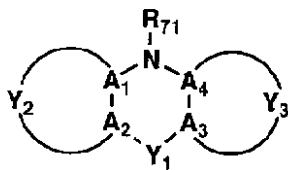
【化 6】 一般式(6)



〔式中、 $R_{61}$ ,  $R_{62}$ ,  $R_{63}$ ,  $R_{64}$ ,  $R_{65}$  及び  $R_{66}$  は各々、水素原子又は置換基を表すが、いずれか一つは  $-\text{[S]}-\text{[L]}$  である。又、 $R_{61} \sim R_{66}$  は互いに連結して環構造を形成してもよい。  $[\text{L}]$  及び  $[\text{S}]$  は、それぞれ一般式 (1) における  $[\text{L}]$  及び  $[\text{S}]$  と同義である。]

【請求項 7】 発光性化合物残基  $[\text{L}]$  が下記一般式 (7) で表される蛍光性化合物から導かれる 1 価の置換基であることを特徴とする前記一般式 (1) ~ (6) のいずれか一つで表される重合性環状構造を有する化合物又はその重合体。

【化 7】 一般式(7)

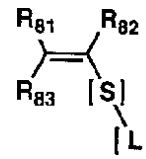


〔式中、 $R_{71}$  は水素原子又は置換基を表し、 $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  及び  $A_4$  は各々、C, N, O, S, P のいずれかを表すが、 $A_1 \sim A_4$  が全て C になることはない。  $Y_1$  は連結基又は結合手を表し、 $Y_2$  は  $A_1$ ,  $A_2$  と共に 4 ~ 8 員環を形成する基を表し、 $Y_3$  は  $A_3$ ,  $A_4$  と共に 4 ~ 8 員環を形成する基を表す。]

【請求項 8】 互いに対向する陽極と陰極間に、単層又は複数層の有機化合物薄膜により成る発光層を挟持した有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも 1 層が、前記一般式 (7) の蛍光性化合物残基を有する下記一般式 (8) で表される化合物、又はその重合体を少なくとも 1 種含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化 8】

一般式(8)



〔式中、 $R_{81}$ ,  $R_{82}$  及び  $R_{83}$  は各々、水素原子又は置換基を表す。  $[\text{L}]$  及び  $[\text{S}]$  は、それぞれ一般式 (1) における  $[\text{L}]$  及び  $[\text{S}]$  と同義である。]

【請求項 9】 請求項 1 ~ 6 及び 8 の一般式 (1) ~ (6) 及び (8) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物をモノマーとして含む共重合体を少なくとも 1 種含有する有機化合物薄膜を少なくとも 1 層有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 10】 請求項 1 ~ 8 の一般式 (1) ~ (8) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種の化合物と、反応性基を有する高分子とを付加反応、縮合反応あるいはグラフト重合させて得られた高分子化合物を少なくとも 1 種含有する有機化合物薄膜を少なくとも 1 層有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 11】 請求項 1 の一般式 (1) で表される化合物又はその重合体、付加反応体、縮合反応体を少なくとも 1 種含有してなる蛍光性薄膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は有機エレクトロルミネッセンス (以下、有機 EL とも記す) 素子に関し、更に詳しくは、発光輝度に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子材料、及び該材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、無機エレクトロルミネッセンス (以下、無機 EL とも記す) 素子は平面型光源として使用されてきたが、該発光素子を駆動させるためには交流の高電圧が必要である。最近、開発された有機 EL 素子は、蛍光性有機化合物を含む薄膜を陰極と陽極で挟持した構成を有し、前記薄膜に電子及び正孔を注入して再結合させることにより励起子 (エキシトン) を生成させ、このエキシトンが失活する際の光の放出 (蛍光・燐光) を利用して発光する素子であり、直流の数 V ~ 数十 V 程度の低電圧で発光が可能であり、自己発光型であるために視野角依存性に富み、視認性が高く、薄膜型の完全固体素子であるので、省スペース、携帯性等の観点から注目されている。

【0003】 これ迄、様々な有機 EL 素子が報告されている。例えば、Appl. Phys. Lett., Vol. 51, 913 頁、又は特開昭 59-194393 号に

記載の正孔注入層と有機発光体層とを組み合わせたもの、特開昭63-295695号に記載の正孔注入層と電子注入輸送層とを組み合わせたもの、Jpn. Journal of Applied Physics, vol. 127, No. 2, 269~271頁に記載の正孔移動層と発光層と電子移動層とを組み合わせたものが、それぞれ開示されている。

【0004】しかしながら、より高輝度な素子が求められており、エネルギー変換効率、発光量子効率の更なる向上が期待されている。又、発光寿命が短い問題点が指摘されている。こうした経時での輝度劣化の要因は完全には解明されていないが、発光中のエレクトロルミネセンス素子は、自ら発する光、及びその時に発生する熱などによって薄膜を構成する有機化合物自体の分解、又、素子に印加される高電界が引き起こす薄膜中の有機化合物の分子内移動、凝集、配向、結晶化等、有機EL素子材料である有機化合物に由来する劣化要因も指摘されている。

【0005】又、有機化合物の蒸着操作を伴うEL素子は生産性に問題があり、製造工程の簡略化、加工性、大面積化の観点から、塗布方式の素子作製が望ましい。

【0006】このように生産性に有利な塗布方式のEL素子作製で使用するEL素子材料としては、例えばポリビニルカルバゾール中に低分子量色素を分散した素子（特開平4-212286号）がある。色素種、色素濃度を任意に変更できるため、色調、発光強度の調整が比較的容易であるが、これらの素子は、ポリマー中に低分子化合物を分散しているため、前述の通り高電界印加による色素凝集、層分離が起こり易く、均質な発光が得難いため、発光特性に優れない問題があった。

【0007】同じく塗布方式を用いるEL素子材料として、例えばパラフェニレンビニレン系ポリマーが知られているが（アドバンスドマテリアルズ、4項、1992年）、発光部をポリマー主鎖に有するため、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という問題があった。

【0008】同様に塗布方式を用いるEL素子材料には、他に、例えばテトラフェニルベンジジンのような蛍光性残基を含む2官能性モノマーとホスゲンを反応させて得られたポリカーボネート（特開平5-247459号）等があるが、このような重縮合により得られたポリマーでは、脱離する酸などが残留し易く、残留した不純物はトラップ準位となってダークスポットの発生のような素子劣化の原因となり易く、均質な発光が得難く、発光特性に優れない問題があった。

【0009】更に、例えばトリフェニルアミンのような蛍光性残基とビニル基を連結したモノマーをラジカル開始剤等により付加重合した重合体などがあるが（特開平7-53953号等）、共有結合により強固かつ密接に連結された蛍光性残基は、励起状態で互いに相互作用し

てエキサイプレックスを形成して安定化し、発光が長波長化し、発光効率も低いエキサイマー発光を起こし易くなるため、色調、発光強度の制御は難しい。

【0010】このようなエキサイマー発光を避けるには、分子内で蛍光性残基が相互作用を及ぼし合わないよう、蛍光性残基を分子内で希釈・分散させる必要がある。その一つ的手段として、蛍光性残基を含むモノマーと、該蛍光性残基と相互作用を起こし難い構造を有するモノマーとを共重合をするという手段が考えられる。例えば、ビニルアントラセンのような蛍光性モノマーと、ビニルカルバゾールのような電荷輸送性モノマーを共重合した有機EL素子材料が開示されている（特開平8-48726号等）。このような手法では、重合前のモノマーの混合比により希釈率を自由に選択できるという利点があるが、重合時にブロック性の共重合を起こす可能性もあり、蛍光性残基が、期待したように希釈・分散するとは限らない。

【0011】こうした蛍光性残基同士の相互作用は、蛍光性残基が高分子主鎖近傍に結び付けられ、もともと互いに近くにいるために起こりやすいとも考えられる。そのため、重合基であるビニル基と、蛍光性残基とを結び連結基の長さを調節することで、蛍光性残基同士の相互作用によるエキサイマー発光を防ぐという方法も考えられ、例えばメタクリロイル基と蛍光性化合物であるクマリンをモノー（又はジー）エチレンオキシドで連結し、重合性基と蛍光性残基の距離を長くとしている有機EL素子材料も開示されている（特開平8-157815号）。しかし、このように連結基を長くすると、蛍光性残基の移動自由度が高くなり、印加される高電界により、矢張り蛍光性残基の配向、凝集が起こり易くなるという問題がある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、発光特性、加工安定性に優れた重合体を含有する有機ルミネセンス素子を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題について検討を行った結果、本発明は、蛍光性残基の分子内分散を図るには、高分子主鎖の繰返し単位を長くすることが効果的であることを見い出して完成されたものである。即ち、ビニル基の重合体では蛍光性残基は高分子主鎖に対して二つおきに存在することになるが、重合性基が環状構造のものである場合、三つ、四つ、五つなど、2以上の任意の繰返し単位ごとに正確に蛍光性残基を持った高分子材料を得ることができ、これにより蛍光性残基の自由度を限定したまま、任意の濃度で蛍光性残基を高分子内に分散させることができるようになり、蛍光性残基間の相互作用に基づくエキサイマー発光の発生を防ぎ、発光特性、安定性、加工特性に優れた有機EL素子材料を得ることができる。又、重合性環状構造と、蛍光性残基

の間に任意の連結基を導入すること、又、このような重合性モノマーと、適当な電荷輸送性基を有するモノマーを共重合すること、又、このような高分子にドーパントを適当な濃度で混入すること、あるいは反応性高分子に付加、縮合、グラフト重合させることにより、更に自由な範囲での有機EL素子材料の設計が可能である。

【0014】上記本発明の目的は、互いに対向する陽極と陰極間に、単層又は複数層の有機化合物薄膜により成る発光層を挟持した有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機化合物薄膜の少なくとも1層が、前記一般式(1)「化1」で表される重合性環状構造を有する化合物、又はその重合体を少なくとも1種含有する有機エレクトロルミネッセンス素子によって達成される。

【0015】尚、上記一般式(1)で表される重合性環状構造を有する化合物、又はその重合体に代えて、一般式(2)～(6)「化2」～「化6」のいずれか一つで表される重合性環状構造を有する化合物、又はその重合体を含有してもよい。又、発光性化合物残基[L]が、一般式(7)「化7」で表される蛍光性化合物から導かれる1価の置換基である一般式(1)～(6)の化合物又はその重合体も好ましい。更に、一般式(8)で表される「化8」のような、一般式(7)の発光性化合物残基[L]を有する化合物又はその重合体、一般式(1)～(6)又は(8)の化合物同士、又はそれ以外のモノマーとの共重合体、一般式(1)～(8)の化合物と反応性基を有する高分子との付加反応、縮合反応あるいはグラフト重合で得られる高分子化合物を少なくとも1種含有する有機化合物薄膜を少なくとも1層含有する有機エレクトロルミネッセンス素子も本発明の好ましい1態様である。

【0016】更に、一般式(1)で表される化合物又はその重合体、付加反応体、縮合反応体を少なくとも1種含有してなる蛍光性薄膜も本発明の一態様である。

【0017】これらの構成によって、蛍光性残基を高分子主鎖に対して2～7の任意の原子おきに自由度を制限された状態で適度に分散することができ、発光特性、安定性、加工特性の何れもが良い有機EL素子材料を得ることができる。

【0018】以下、本発明について詳細に説明する。まず、一般式(1)～(8)で表される化合物又は置換基について説明する。

【0019】一般式(1)において、Xは、重合開始剤であるラジカル、カチオン、アニオン、金属錯体などに反応し、新たに反応の活性点となることのできる2価の官能基で、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONR-$ 、 $-CR=CR-$ 、 $-O-CR=N-$ 又は $-O-CR=CR-$ (Rは水素原子又は置換基)を示す。Zで表される置換基を有してもよい脂肪族炭化水素鎖は、好ましくは炭素数2～6であって、Xと共に環構造を形成する。

【0020】[S]はXとZで形成される環構造と1価の発光性化合物残基[L]を連結する2価の連結基で、例えばフェニレン、エチレン、 $-O-$ 、 $-NR-$ 、 $-CO-$ (Rは水素原子又は置換基)等、2価の基、又はこれらが複数連結したものである。[L]は1価の発光性化合物残基であり、室温下で発光を示す化合物の任意の位置から水素原子又は置換基を一つ取り除いたものを表す。該室温下で発光を示す化合物の「発光」は蛍光発光でも燐光発光でもよい。

【0021】発光性化合物残基と成り得る発光性化合物としては、レーザー色素のように可視領域に吸収を有する蛍光色素でも、蛍光増白剤のように紫外領域に吸収を有する蛍光化合物でも、更にポルフィリンのプラチナ錯体やピアセチル体のような燐光発光化合物でもよく、具体的には、八木國夫、吉田善一、太田利一共著「蛍光—理論・測定・応用—」(南江堂)の99～122頁に記載される有機蛍光物質、同書251～270頁に記載の蛍光増白剤、更に同書274～287頁に記載の蛍光色素が、代表例として挙げられる。

【0022】中でも好ましくは、トリフェニレンやペリレン等に代表される縮合環式芳香族炭化水素環化合物；p-ターフェニルやクオ-ターフェニル等に代表される線状共役多環式炭化水素化合物；アクリジン、キノリン、カルバゾール、カルバゾン、フルオレン、キサントロン、アロキサジン、アクリドン、フラボン、クマリン、ナフトイミダゾール、ベンゾオキサゾール及びジベンゾフェナジン等に代表される縮合環式芳香族複素環化合物；チアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール及びトリアゾール等に代表される芳香族複素環化合物；アミノクロロマレイックイミド、メチルアミノシトラコニックメチルイミド、デカペンタエンカルボン酸及びデカペンタエンジカルボン酸等に代表される共役系脂肪族化合物；メチレンブルー、フルオロセイン、エオシン、ローダミン及びベンソフラビン等に代表される蛍光色素化合物；オキサカルボシアニン、カルボシアニン、チアカルボシアニン及び2-(アニリノポリエチニル)ベンゾチアゾール等の感光色素化合物；ポルフィリン、クロロフィル及びリボフラビン等に代表される天然色素化合物；ジアミノスチルベン、ジスチルベンゼン、ベンジジン、ジアミノカルバゾール、トリアゾール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、イミダゾロン、ジヒドロピリジン、クマリン、カルボスチリル、ジアミノジベンゾチオフェンオキシド、シアミノフルオレン、オキサシアニン、アミノナフタルイミド、ピラゾリン及びオキサジアゾール系の蛍光増白剤等が挙げられ、更にこれらは置換基を有してもよく、更に縮合環を形成してもよい。

【0023】ここで言う置換基としては、アルキル基(メチル、エチル、i-プロピル、ヒドロキシエチル、メトキシメチル、トリフルオロメチル、t-ブチル

等)、シクロアルキル基(シクロペンチル、シクロヘキシル等)、アラルキル基(ベンジル、2-フェネチル等)、アリール基(フェニル、ナフチル、p-トリル、p-クロロフェニル等)、アルコキシ基(メトキシ、エトキシ、i-プロポキシ、ブトキシ等)、アリールオキシ基(フェノキシ、ナフトキシ等)等が挙げられる。これらの基は更に置換されていてよく、置換基として、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、ジアルキルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジアリールアミノ基等が挙げられる。

【0024】一般式(2)の化合物は3~6員の環状エーテル( $Q_1=O$ )、環状スルフィド( $Q_1=S$ )、環状イミン( $Q_1=NR_{25}$ )の誘導体である。式中、n2は1~5で、 $R_{21} \sim R_{25}$ は水素原子又は置換基を表すが、これらのうち一つは-[S]-[L]である。又、これらは互いに連結して環構造を形成してもよい。

【0025】一般式(3)の化合物は4~7員のラクトン( $Q_2=O$ )又はラクタム( $Q_2=NR_{35}$ )の誘導体である。式中、n3は1~6で、 $R_{31} \sim R_{35}$ は水素原子又は置換基を表すが、これらのうち一つは-[S]-[L]である。又、これらは互いに連結して環構造を形成してもよい。

【0026】一般式(4)の化合物は4~7員のシクロアルケン誘導体である。式中、n4は1~5で、 $R_{41} \sim R_{46}$ は水素原子又は置換基を表すが、これらのうち一つは-[S]-[L]である。又、これらは互いに連結して環構造を形成してもよい。

【0027】一般式(5)の化合物はオキサゾリン誘導体(n=1)又はジヒドロオキサジン誘導体(n=2)である。式中、n5は1又は2で、 $R_{51} \sim R_{55}$ は水素原子又は置換基を表すが、これらのうち一つは-[S]-[L]である。又、これらは互いに連結して環構造を形成してもよい。

【0028】一般式(6)の化合物はジヒドロフラン誘導体である。 $R_{61} \sim R_{66}$ は水素原子又は置換基を表すが、これらのうち一つは-[S]-[L]である。又、これらは互いに連結して環構造を形成してもよい。

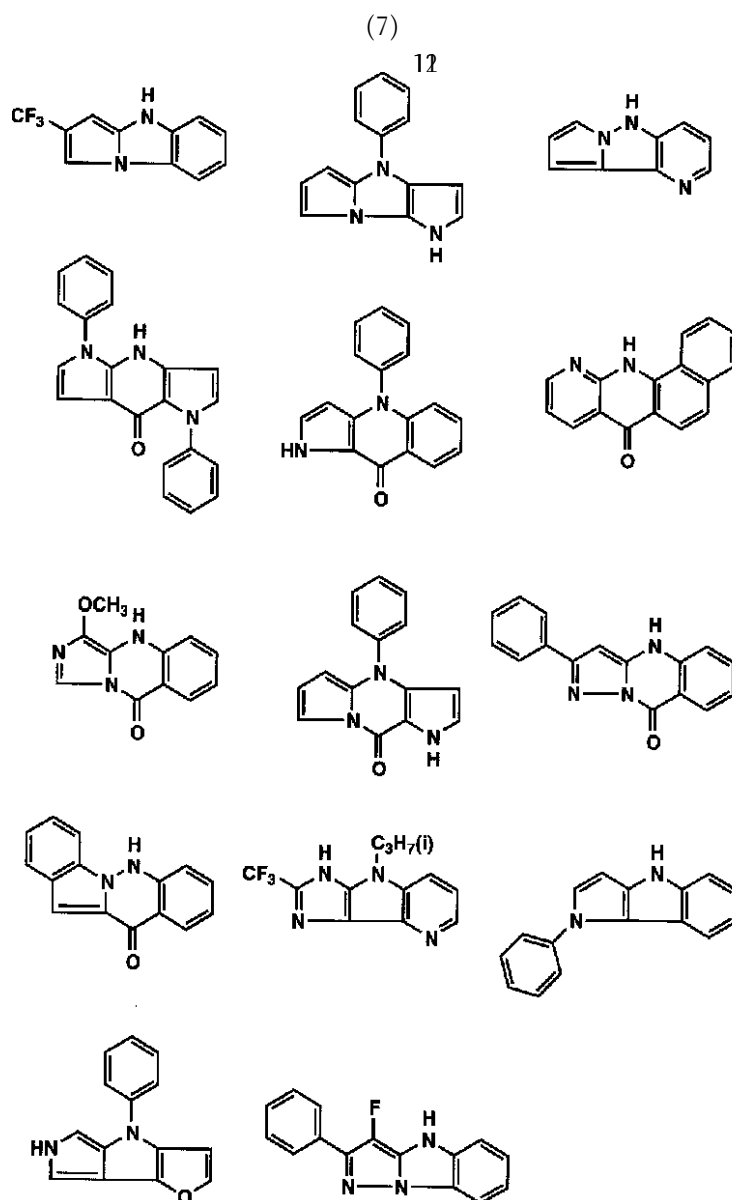
【0029】特に好ましい[L]成分を表す一般式(7)の構造は、置換基を有してもよい縮合複素芳香環である。式中、 $A_1 \sim A_4$ はC、N、O、S、Pの何れかを表すが、 $A_1 \sim A_4$ が全てCになることはない。 $Y_1$ は $-CR_{72}-$ 、 $-N-$ 、 $-CO-$ のような連結基又は結合手で、 $Y_2$ は $A_1$ 、 $A_2$ と共に、 $Y_3$ は $A_2$ 、 $A_3$ と共に、それぞれ4~8員環を形成する。該4~8員環としては、置換基を有してもよい芳香族炭化水素環又は芳香族複素環が挙げられ、例えばベンゼン、ナフタレン、アントラセン、アズレン、フェナントレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ペリレン、ペンタセン、ヘキサセン、コロネン、トリナフチレン、フラン、チオフェン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、1,2,4-トリアゾール、1,2,3-トリアゾール、オキサゾール、チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、フラザン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドリジン、キノリン、イソインドール、インドール、イソキノリン、フタラジン、プリン、ナフチリジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、カルバゾール、フェナントリジン、アクリジン、ペリミジン、フェナントロリン、フェナジン等である。

【0030】これらは、任意の置換基を複数個それぞれ独立に有してもよく、その複数の置換基が互いに縮合して更に環を形成してもよい。これらの環は置換基を有してもよい。又、 $R_{71}$ 及び $R_{72}$ は各々、水素原子又は置換基である。

【0031】一般式(7)で表される縮合複素芳香環の代表例を以下に挙げるが、これらに限定されない。

【0032】

【化9】



【0033】一般式(8)の化合物はエチレン誘導体である。 $R_{81} \sim R_{83}$ は各々、水素原子又は置換基を表すが、これらのうち一つは—[S]—[L]であり、

[L]は一般式(7)で示される複素芳香環である。

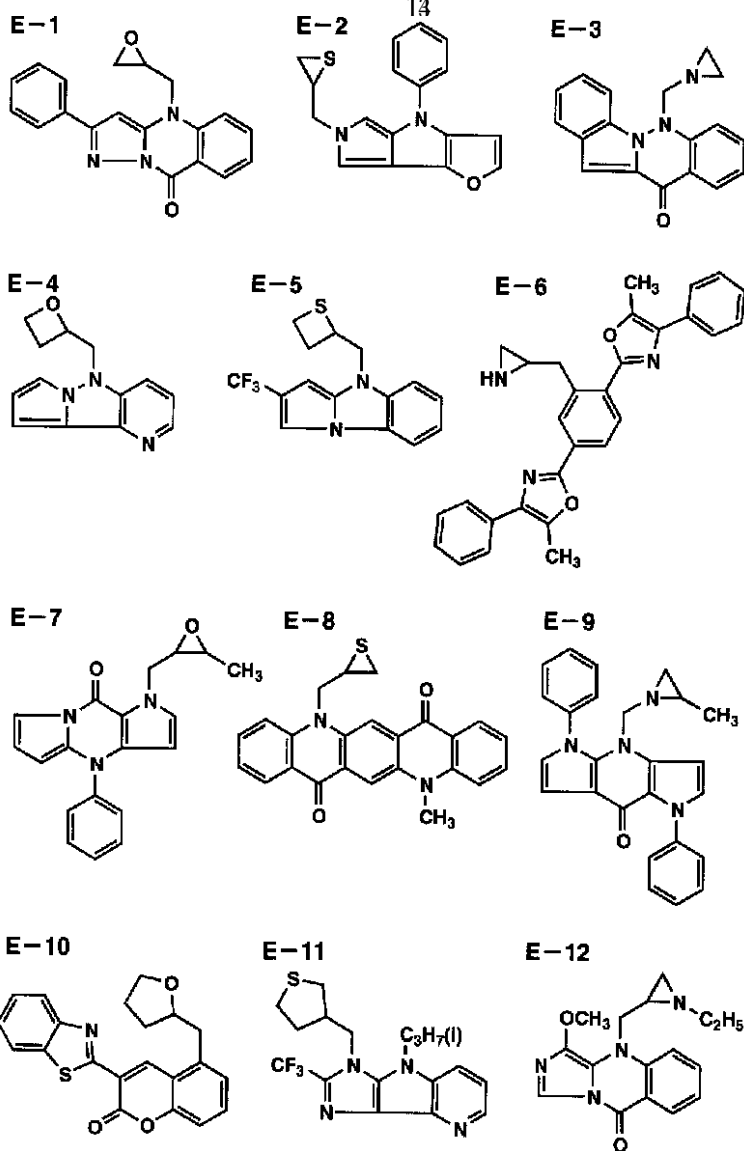
【0034】一般式(1), (2), (3), (4), (5), (6)及び(8)に共通な連結基[S]としては、フェニレン(o, p, m)、メチレン、—O—、—N(R)—(Rは水素原子又は置換基)、—CO—等が挙げられるが、これらの複合系も含まれる。

【0035】以下に、本発明における一般式(1)～ 10

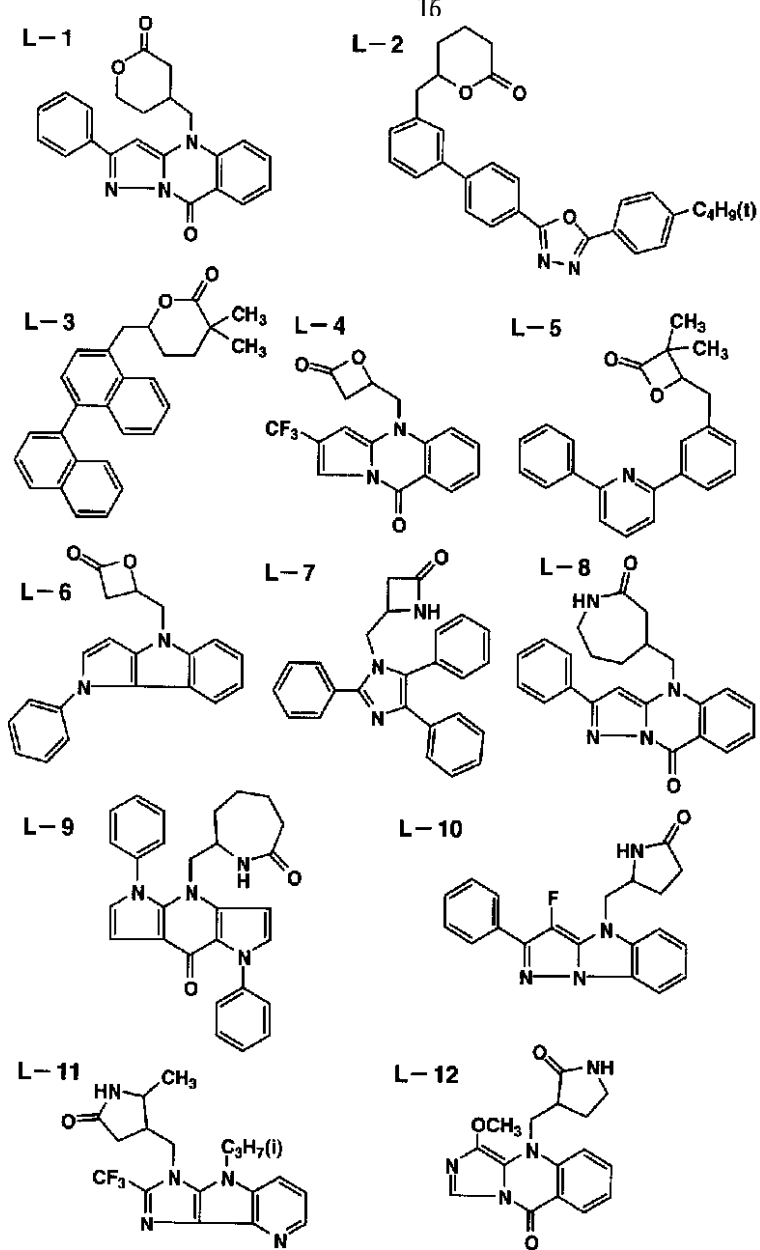
(8)で表わされる化合物の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。尚、化合物E-1～E-12は一般式(2)の、L-1～L-12は一般式(3)の、N-1～N-12は一般式(4)の、X-1～X-6は一般式(5)の、F-1～F-6は一般式(6)の、V-1～V-12は一般式(8)の、それぞれ代表例である。

【0036】

【化10】

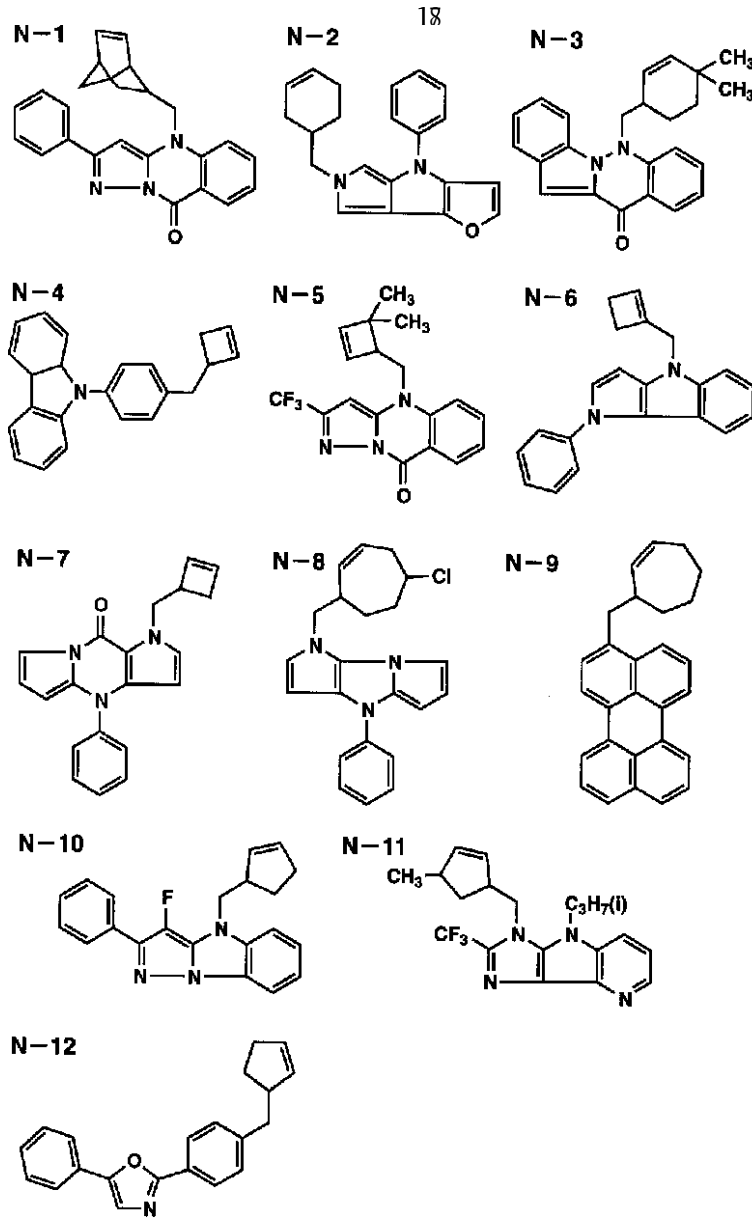


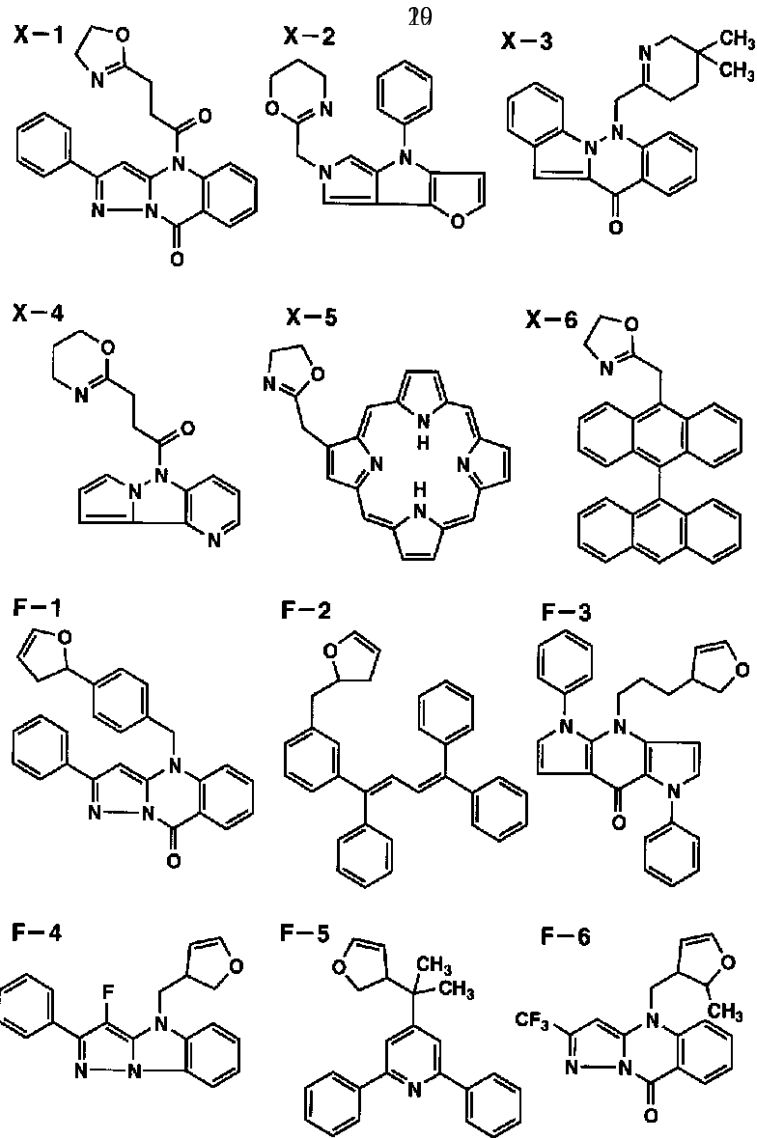




【0038】

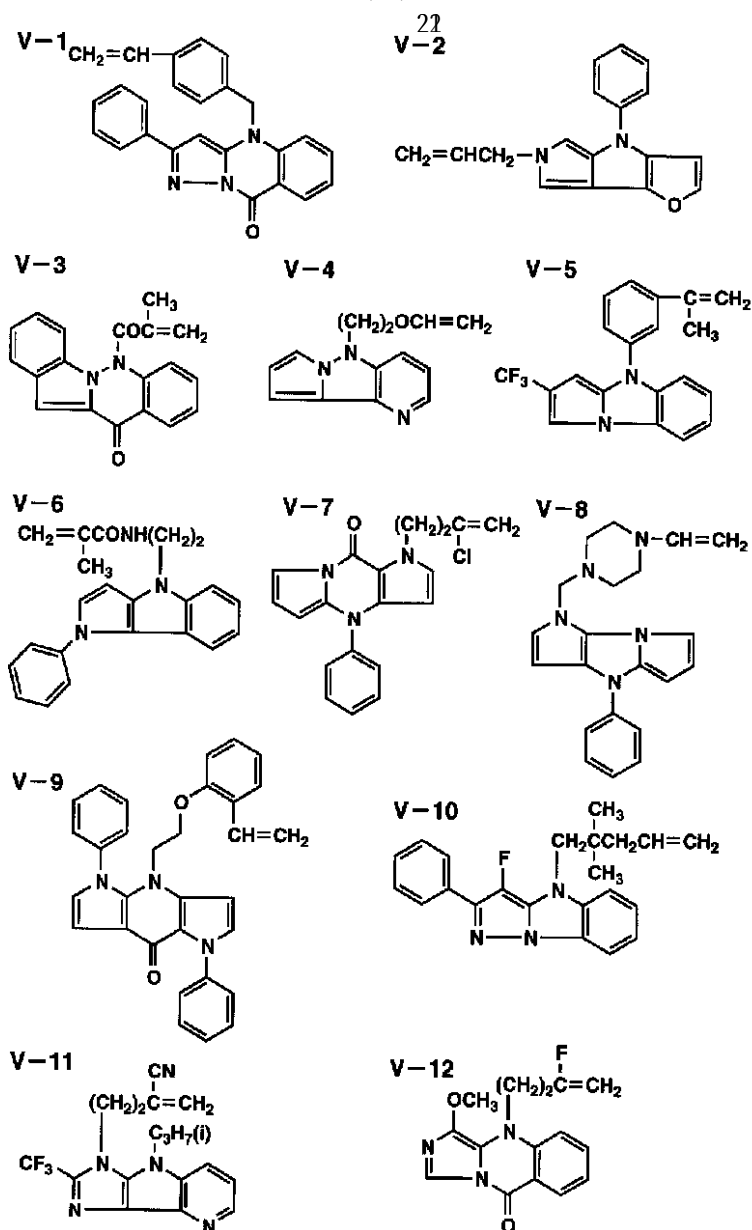
【化12】





【0040】

【化14】

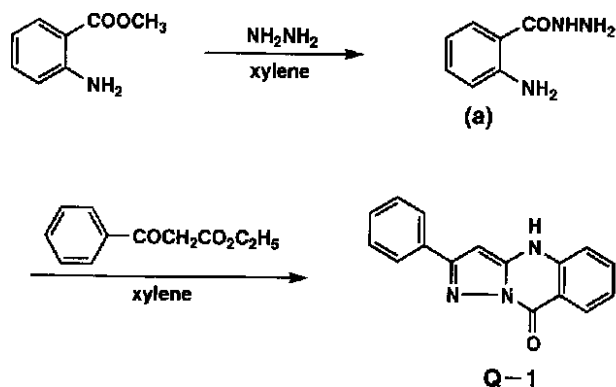


【0041】以下に、例示化合物の代表的合成例を示す。

合成例 1

【0042】

【化15】



【0043】（化合物Q-1の合成）アントラニル酸メチルエステル90.6gをキシレン中、含水ヒドラジン54mlと共に加熱・還流下9.5時間反応させた。そ

の後、溶媒を減圧・溜去し、少量のエタノールを加えて粗結晶を得た。更にエタノールで再結晶すると中間体(a)が64.9g（収率72%）で得られた。

【0044】次に15.0gの中間体aと21.0gのエチルベンゾイルアセテートをキシレン中120℃で一時間反応させ、その後、更に還流下8時間反応させた。この際、生成する水とエタノールを溜去した。放冷後、析出した結晶を濾取した。この結晶をN,N-ジメチルホルムアミド（以下、DMFと略称）とメタノールの混合溶媒で再結晶することにより化合物（O-1）が1 \*

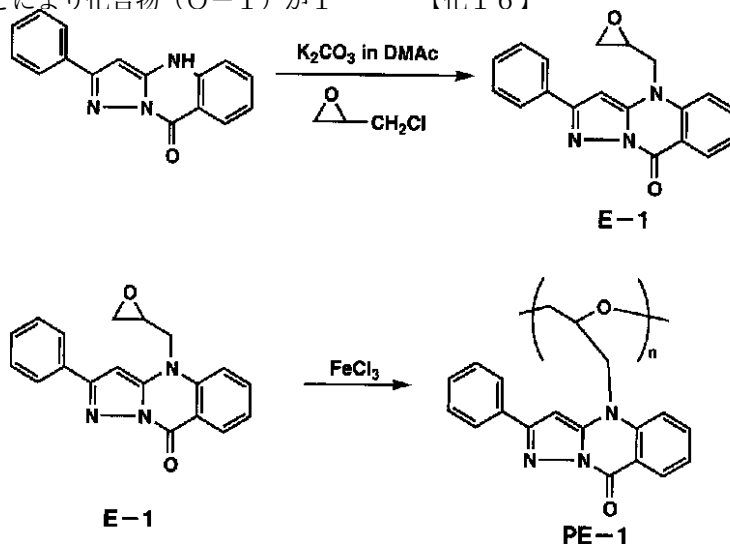
\*4.7g（収率56%）得られた。

【0045】NMR及びマスペクトルにより、Q-1であることを確認した。又、この化合物Q-1にUVライトを照射したところ、青紫色の蛍光を発した。

【0046】合成例2

【0047】

【化16】



【0048】（化合物E-1の合成）化合物（Q-1）1.31g（5.0mmol）を、ジメチルアセトアミド中炭酸カリウム1.48g（14mmol）及びエピクロルヒドリン0.43ml（5.5mmol）と共に3時間50℃で反応させた。その後、水中にあげ1mol/L塩酸で中和した。生成物を濾取し、アセトニトリルで再結晶することで化合物（E-1）が0.92g（収率58%）得られた。

【0049】NMR及びマスペクトルにより、E-1であることを確認した。又、この化合物E-1にUVライトを照射したところ、青紫色の蛍光を発した。

【0050】（E-1の重合）重合開始剤として無水塩化鉄（III）100mgを三つ口フラスコに入れ、減圧下で加熱して完全に脱水した後、乾燥窒素ガスを封入す

る。窒素気流下でE-1の0.63g（2mmol）と、脱水DMF10mlを添加し、3時間100℃で反応させた。その後、反応溶媒を大過剰のメタノールに注いで淡黄色沈澱を得た。この沈澱を少量のテトラヒドロフラン（以下THFと略称）に溶解させ、大過剰のヘキサンに注いで、0.38g（収率60%）の白色沈澱（PE-1）を得た。

30 【0051】この沈澱物をGPCにより測定したところ、数平均分子量約4,500程度のポリマーであることを確認した。又、この重合体PE-1にUVライトを照射したところ、青紫色の蛍光を発した。

【0052】合成例3

【0053】

【化17】



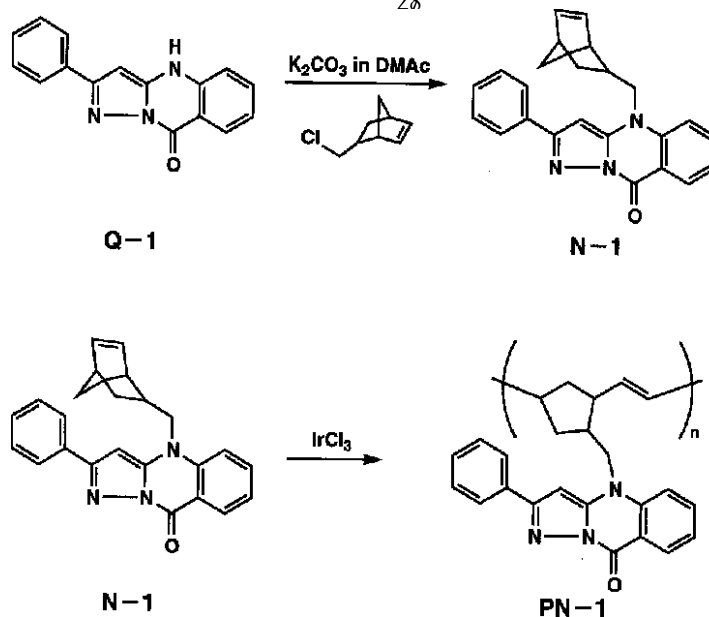
(2. 5mmol)を滴下した。滴下終了後、5時間室温で攪拌した後、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチルを留去して得た組成物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、3. 3g (収率55%)の3-γ-ブチロラクトン(L-0)を得た。

【0056】NMR及びマスペクトルにより、目的化合物であることを確認した。又、この化合物L-1にU 20 Vライトを照射したところ、青紫色の蛍光を発した。

【0058】この沈殿物をGPCにより測定したところ、数平均分子量約5400程度のポリマーであることを確認した。又、この重合体PL-1にUVライトを照射したところ、青紫色の蛍光を発した。

【0 0 6 0】

【化 18】



【0061】（化合物N-1の合成）化合物Q-1の1.31g（5.0mmol）をジメチルアセトアミド中、炭酸カリウム1.48g（14mmol）及び4-クロロメチルノルボルネン0.78g（5.5mmol）と共に3時間50℃で反応させた。その後、水中にあけ、1mol/L塩酸で中和した。生成物を濾取し、アセトニトリルで再結晶することで、化合物（N-1）が0.85g（収率46%）得られた。

【0062】NMR及びマススペクトルにより、化合物N-1であることを確認した。又、この化合物N-1に10 UVライトを照射したところ、青紫色の蛍光を発した。

【0063】（N-1の重合）化合物N-1の0.74g（2.0mmol）と、塩化イリジウム（III）3水和物71mg（0.02mmol, 1.0mol%）を

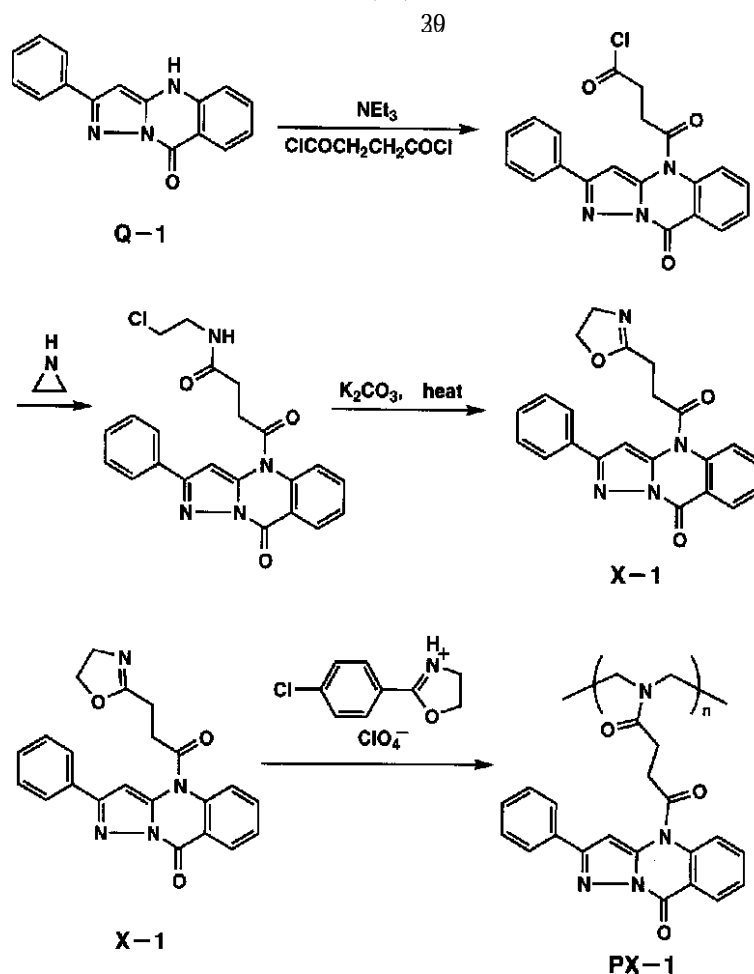
20mlのi-プロパノールに溶解させ、8時間還流を行ったところ、不溶物として灰色の不溶物が析出した。この組成物を濾別し、アセトンで洗浄後、熱トルエンに溶解させ、大過剰のメタノールで再沈澱を行い、0.43g（収率58%）の淡灰色の重合体（PN-1）を得た。

【0064】この重合体をGPCにより測定したところ、数平均分子量約5400程度のポリマーであることを確認した。又、この重合体PN-1にUVライトを照射したところ、青紫色の蛍光を発した。

【0065】合成例5

【0066】

【化19】



【0067】(化合物X-1の合成) 化合物Q-1の1.31g(5.0mmol)を、ジメチルアセトアミド中で二塩化スクシニル0.78g(5.0mmol)、トリエチルアミン1.5ml(11mmol)と共に3時間室温で反応させた。放冷後、エチレンイミン0.3ml(5.5mmol)のジエチルエーテル溶液(3ml)を添加し、50℃で5時間反応させた。放冷後、沈澱したトリエチルアミンの塩酸塩を濾別し、溶液に炭酸カリウム1.48g(14mmol)を添加し、3時間50℃で反応させた。その後、水中にかけ、1mol/L塩酸で中和した。生成物を濾取し、アセトニトリルで再結晶することで、化合物(X-1)が1.20g(収率61%)得られた。

【0068】NMR及びマスマスペクトルにより、X-1であることを確認した。又、この化合物X-1にUVライトを照射したところ、青紫色の蛍光を発した。

【0069】(X-1の重合) 重合開始剤として、p-

クロロフェニルオキサゾリニウム過塩素酸塩の2%アセトニトリル溶液を調整しておく。化合物X-1の0.77g(2.0mmol)をジメチルアセトアミド10mlに溶解させ、窒素雰囲気下で0.1mlを加え、120℃で18時間反応させた。反応終了後、溶液を大過剰のメタノールに注ぎ、白色の沈澱物を得た。この白色固体を再びTHFに溶解させ、大過剰のジエチルエーテルに再沈澱を行い、白色固体(PX-1)を0.59g(77%)得た。

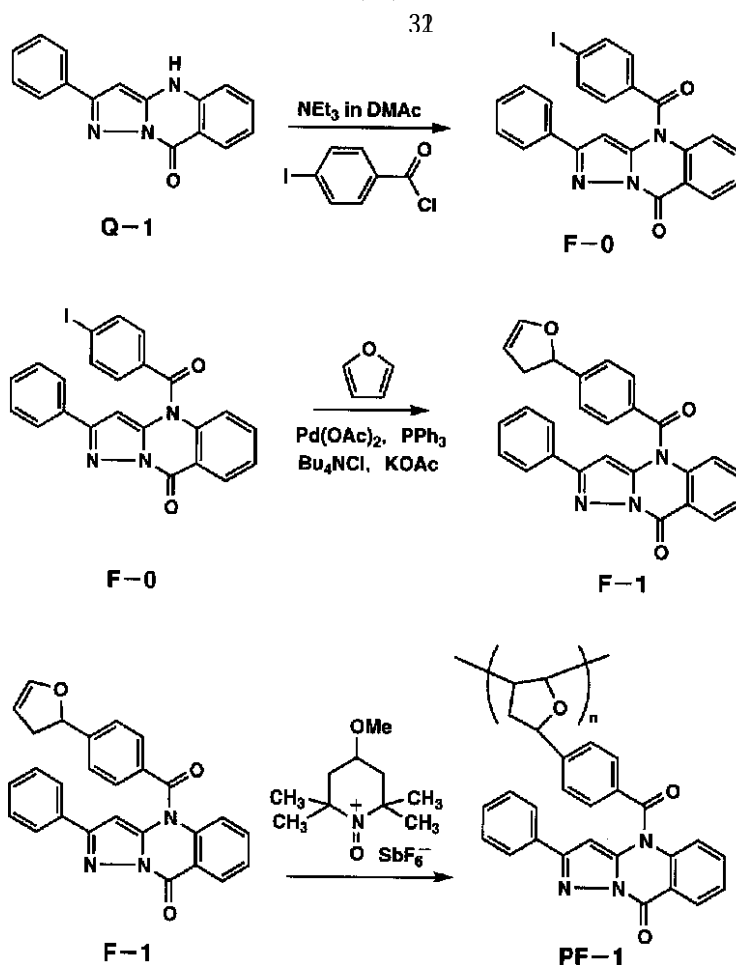
【0070】この重合体をGPCにより測定したところ、数平均分子量約6600程度のポリマーであることを確認した。又、この重合体PX-1にUVライトを照射したところ、青紫色の蛍光を発した。

【0071】合成例6

【0072】

【化20】





【0073】（化合物F-0の合成）化合物Q-1の1.31g（5.0mmol）を、ジメチルアセトアミド中で4-ヨード安息香酸クロリド1.47g（5.5mmol）、トリエチルアミン0.8ml（6.0mmol）と共に3時間室温で反応させた。放冷後、沈澱したトリエチルアミンの塩酸塩を濾別後、溶液を酢酸エチルで分液し、有機層を硫酸ナトリウムで脱水し、溶媒を溜去して粗成物を得た。アセトニトリルで再結晶することで、白色固体（F-0）が2.26g（収率91%）得られた。

【0074】NMR及びマススペクトルにより、F-0であることを確認した。又、この化合物F-0にUVライトを照射したが、蛍光の発光は観測されなかった。

【0075】（化合物F-1の合成）上記化合物F-0の1.96g（4.0mmol）を、ジメチルホルムアミド中で酢酸パラジウム(II)22.4mg（0.01mmol、2.5mol%）、トリフェニルホスフィン26.2mg（0.01mmol、2.5mol%）、塩化ブチルアンモニウム0.43g（4.0mmol）及び酢酸カリウム1.18g（12mmol）と共に24時間80℃で反応させた。放冷後、溶液を酢酸エチルで分液し、有機層を硫酸ナトリウムで脱水し、溶媒を溜

去して白色粗成物を得た。組成物をアセトニトリルで再結晶することで、化合物（F-1）が1.26g（収率73%）得られた。

【0076】NMR及びマススペクトルにより、F-1であることを確認した。又、この化合物F-1にUVライトを照射したところ、青紫色の蛍光を発した。

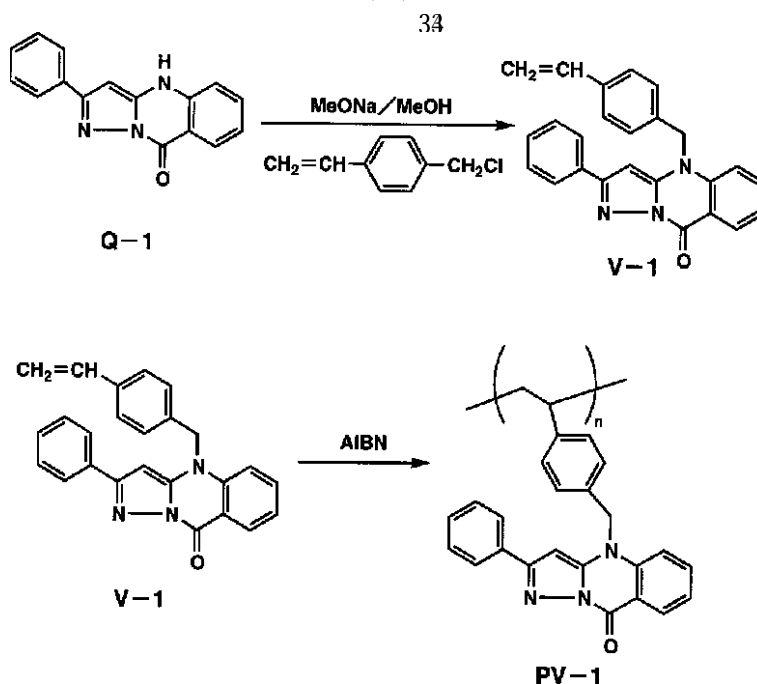
【0077】（F-1の重合）化合物F-1の0.86g（2.0mmol）を、ジメチルアセトアミド中へキサフルオロアンチモン酸・4-メトキシ-2-オキソ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジニウム8.4mg（0.02mmol、1.0%）を窒素下で添加し、室温で4時間反応させた。得られた反応溶液を大過剰のメタノールに再沈澱させ、白色固体（PF-1）0.61g（収率71%）を得た。

【0078】この重合体をGPCにより測定したところ、数平均分子量約5300程度のポリマーであることを確認した。又、この重合体PF-1にUVライトを照射したところ、青紫色の蛍光を発した。

【0079】合成例7

【0080】

【化21】



【0081】（化合物V-1の合成）化合物Q-1の1.31g（5.0mmol）のメタノール溶液をメタノール／ナトリウムメトキシド28%溶液中に滴下し、室温で3時間反応させた後、溶媒を溜去した。得られた灰色の固形物を再びメタノール30ml中に溶解させ、0℃で0.8ml（5.5mmol）の4-クロロメチルスチレンを溶解させたTHF溶液5mlを滴下した。3時間攪拌後、溶媒を溜去して、白色の固体を1.48g（140mmol）及びエピクロルヒドリン0.51gと共に3時間100℃で反応させた。その後、水中に10あけ、1mol/L塩酸で中和した。生成物を濾取し、アセトニトリルで再結晶することで、化合物（V-1）が1.73g（収率92%）得られた。

【0082】NMR及びマスペクトルにより、V-1であることを確認した。又、この化合物V-1にUVラ\*

\*イトを照射したところ、青紫色の蛍光を発した。

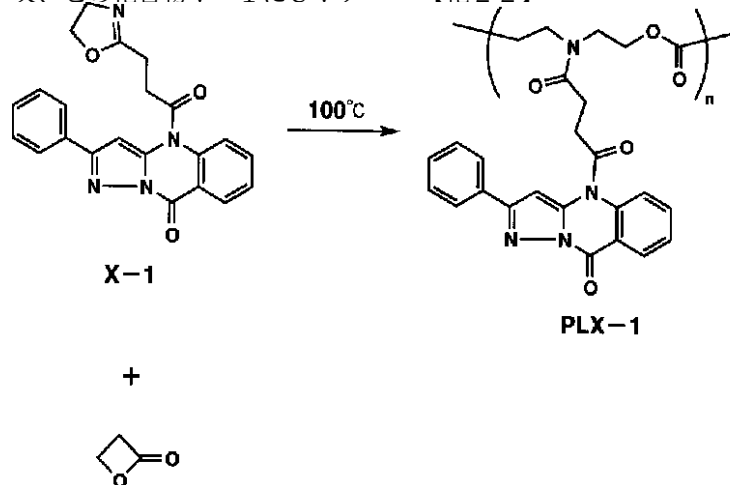
【0083】（V-1の重合）上記化合物V-1の0.75g（2.0mmol）をTHF中に溶解させ、窒素雰囲気下でアゾビスイソブチロニトリル（AIBN、0.1mmol、5mol%）を0℃で添加した後、10時間還流を行った。放冷後、反応溶液を大過剰のメタノール中に沈澱させて白色固体（PV-1）を0.66g（収率88%）得た。

【0084】この重合体をGPCにより測定したところ、数平均分子量約7300程度のポリマーであることを確認した。又、この重合体PV-1にUVライトを照射したところ、青紫色の蛍光を発した。

【0085】合成例8

【0086】

【化22】



【0087】（X-1とγ-プロピオラクトンとの共重 30 合）前記化合物X-1の0.39g（1.0mmol）をDMF中に溶解させ、窒素雰囲気下でγ-プロピオラクトンの1.0%DMF溶液6.3ml（1.0mmol）を0℃で添加した後、10時間100℃で反応を行った。放冷後、反応溶液を大過剰のメタノール中に沈澱

させて白色固体 (PLX-1) を0.40 g (収率87%) 得た。

【0088】この重合体をGPCにより測定したところ、数平均分子量約6100程度のポリマーであることを確認した。又、この重合体PLX-1にUVライトを照射したところ、青紫色の蛍光を発した。

#### 【0089】合成例9

(L-1のグラフト共重合) J. Polymer Sci. 34, 309 (1959) に従って、スチレンとメタクリロイルカプロラクタムをAIBNにより重合し、ポリ(メタクリロイルカプロラクタム)とポリ(スチレン)の共重合体(PMS)を得た(収率27%)。この重合体をGPCにより測定したところ、数平均分子量約13万程度のポリマーであることを確認した。この重合体1.0gと前記化合物L-1の1.0gを、トルエン中、95℃にて重合開始剤にカプロラクトンナトリウムを用いてグラフト重合を行った。反応中にゲル化が起ったので、放冷後、濾過、洗浄し、乾燥することで白色固体PGL-1を1.42 g (収率71%) 得た。

【0090】この重合体をGPCにより測定したところ、数平均分子量約17万程度のポリマーであることを確認した。又、この重合体PGL-1にUVライトを照射したところ、青紫色の蛍光を発した。

【0091】本発明の有機EL素子は、基本的には一對の電極の間に発光層を挟持し、必要に応じ正孔注入層や電子注入層を介在させた構造を有する。具体的には、

(i) 陽極/発光層/陰極、(ii) 陽極/正孔注入層/発光層/陰極、(iii) 陽極/発光層/電子注入層/陰極、(iv) 陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極などの構造がある。

【0092】上記発光層は、(1) 電界印加時に陽極又は正孔注入層により正孔を注入することができ、かつ陰極又は電子注入層より電子を注入することができる注入機能、(2) 注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる輸送機能、(3) 電子と正孔の再結合の場を発光層内部に提供し、これを発光に繋げる発光機能などを有している。ただし、正孔の注入され易さと電子の注入され易さに違いがあってもよく、又、正孔と電子の移動度で表される輸送機能に大小があってもよいが、少なくともどちらか一方の電荷を移動させる機能を有するものが好ましい。

【0093】この発光層に用いられる発光材料の種類については特に制限はなく、従来、有機EL素子における発光材料として公知のものをを用いることができる。このような発光材料は主に有機化合物であり、所望の色調により、例えば、Macromol. Symp. 125巻、17~26頁に記載の化合物が挙げられる。

【0094】上記材料を用いて発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、キャスト法、LB法などの公知の方法により薄膜化することにより形成することができ

るが、生産性を考えると、発光材料を溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピコート法などにより薄膜化して形成することが好ましい。このようにして形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常は5nm~5μmの範囲である。

【0095】EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、CuI、インジウムチンオキサイド(ITO)、SnO<sub>2</sub>、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させ、フォトリソグラフィ法で所望の形状のパターンを形成してもよく、又はパターン精度を余り必要としない場合は(100μm以上程度)、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。この陽極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、又、陽極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。更に、膜厚は材料にもよるが、通常10nm~1μm、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

【0096】一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属(電子注入性金属と称する)、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属などが挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化などに対する耐久性の点から、電子注入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第2金属との混合物、例えばマグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)混合物、リチウム/アルミニウム混合物などが好適である。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。又、陰極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10nm~1μm、好ましくは50~200nmの範囲で選ばれる。尚、発光を透過させるため、有機EL素子の陽極又は陰極の何れか一方が、透明又は半透明であれば発光効率が向上し好都合である。

【0097】次に、必要に応じて設けられる正孔注入層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層を陽極と発光層の間に介在させる

ことにより、より低い電界強度で多くの正孔が発光層に注入され、その上、発光層に陰極又は電子注入層より注入された電子は、発光層と正孔注入層の界面に存在する電子の障壁により、発光層内の界面に累積され発光効率が向上するなど発光性能の優れた素子となる。この正孔注入層の材料（以下、正孔注入材料と言う）については、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0098】上記正孔注入材料は、正孔の注入、電子の障壁性の何れかを有するものであり、有機物、無機物の何れであってもよい。この正孔注入材料としては、例えばトリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、又、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。正孔注入材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0099】上記芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル、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(TPD)、2, 2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラ-p-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル、1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン、ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)フェニルメタン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル、N, N, N-トリ(p-トリル)アミン、4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-[4-(ジ-p-トリルアミノ)スチリル]スチルベン、4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン、3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベンゼン、N-フェニルカルバゾール、更には、米国特許5, 061, 569号に記載され

る2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)、特開平4-308688号に記載されるトリフェニルアミンユニットが三つスターバースト型に連結された4, 4', 4"-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(m-TDATA)等が挙げられる。

【0100】又、p型-Si、p型-SiC等の無機化合物も正孔注入材料として使用することができる。この正孔注入層は、上記正孔注入材料を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法などの公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。正孔注入層の膜厚については特に制限はないが、通常は5nm~5μm程度である。この正孔注入層は、上記材料の1種又は2種以上から成る1層構造であってもよく、同一組成又は異種組成の複数層から成る積層構造であってもよい。更に、必要に応じて用いられる電子注入層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

【0101】この電子注入層に用いられる材料（以下、電子注入材料と言う）の例としては、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物；カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体などが挙げられる。又、特開昭59-194393号に記載される一連の電子伝達性化合物は、該公報では発光層を形成する材料として開示されているが、本発明者らが検討の結果、電子注入材料として用い得ることが判った。更に、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子注入材料として用いることができる。

【0102】又、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えばトリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq)、トリス(5, 7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5, 7-ジブromo-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛(Znq)等、及びこれらの金属錯体の中心金属がIn, Mg, Cu, Ca, Sn, Ga又はPbに置き替わった金属錯体も、電子注入材料として用いることができる。その他、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニン、又はそれらの末端がアルキル基やスルホン酸基な

どで置換されているものも、電子注入材料として好ましく用いることができる。又、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子注入材料として用いることができるし、正孔注入層と同様に、 $n$ 型-Si、 $n$ 型-SiC等の無機半導体も電子注入材料として用いることができる。

【0103】この電子注入層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法などの公知の薄膜化法により製膜して形成することができる。電子注入層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は5nm～5 $\mu$ mの範囲で選ばれる。この電子注入層は、これらの電子注入材料1種又は2種以上から成る1層構造であってもよいし、あるいは、同一組成又は異種組成の複数層から成る積層構造であってもよい。

【0104】次に、該有機EL素子を作製する好適な例を説明する。例として、前記の陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極から成るEL素子の作製法について説明すると、まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質から成る薄膜を、1 $\mu$ m以下、好ましくは10～200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陽極を作製する。次に、この上に、素子材料である正孔注入層、発光層、電子注入層、陰極層の材料から成る薄膜を順次形成させる。

【0105】この薄膜化の方法には、スピコート法、キャスト法、蒸着法などがある。生産性を考えると、前記の如くスピコート法が良いが、スピコート法では低分子化合物、金属電極などは、現状では製膜することができない。これらの薄膜層の形成には、化合物均質な膜が得られ易く、かつピンホールが生成し難い等の点から真空蒸着法が好ましい。この薄膜化に、この蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般に、ボート加熱温度50～450℃、真空度 $10^{-6}$ ～ $10^{-3}$ Pa、蒸着速度0.01～50nm/秒、基板温度-50～300℃、膜厚5nm～5 $\mu$ mの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

【0106】このようにして得られたEL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を＋、陰極を－の極性として電圧3～40V程度を印加すると、発光が観測できる。又、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。更に、交流電圧を印加する場合には、陽極が＋、陰極が－の状態になった時のみ発光する。尚、印加する交流の波形は任意でよい。

【0107】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0108】実施例1

(有機EL素子の作製) 陽極として、ガラス上にITO(前出)を150nm成膜した基板(NHテクノグラス\*50

\*社製：NA-45)にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をi-プロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。この透明支持基板上に、ポリマーPE-1の20mgをTHF 3mlに溶解させ、1000rpm、3secの条件下スピコートした。精製した有機薄膜の膜厚は、約100nmであった。

【0109】この基板を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した後、真空槽を $4 \times 10^{-4}$ Paまで減圧した後、Alq3の入った前記加熱ボートに通電して250℃まで加熱し、蒸着速度0.1nm/secで前記発光層の上に蒸着して膜厚20nmの電子注入層を設けた。尚、蒸着時の基板温度は室温であった。更にその上に、リチウムとアルミニウムを異なる蒸着源から、蒸着速度1.5～2.0nm/secで質量比6：1で共蒸着して、前記リチウムとアルミニウムとの混合物から成る対向電極とすることにより、本発明の有機EL素子DE-1を作製した。

【0110】実施例2～8

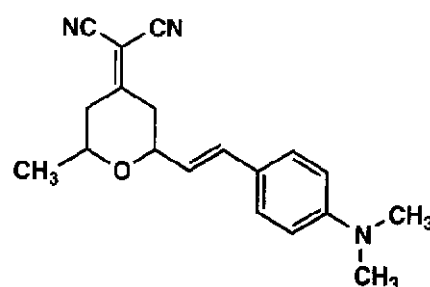
実施例1において、PE-1の代わりに、それぞれPL-1、PN-1、PX-1、PF-1、PV-1、PLX-1及びPGL-1を用いて100nmの厚さにスピコートし発光層とした以外は実施例1と全く同じ方法で、有機EL素子DL-1、DN-1、DX-1、DF-1、DV-1、DLX-1及びDGL-1を作製した。

【0111】実施例9

実施例1において、スピコートするポリマーPE-1の20mg、THF 3ml溶液に、4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-(4-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン(DCM1)0.2mgを溶解させ、1000rpm、3secの条件下でスピコートした以外は全く同じ方法で、有機EL素子DD-1を作製した。

【0112】

【化23】  
DCM1



【0113】比較例1

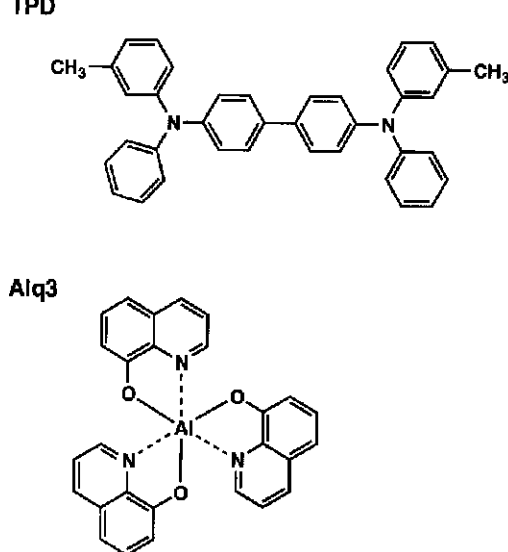
陽極としてガラス上にITOを150nm成膜した基板(NA-45：前出)にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けた透明支持基板をi-プロピルア

ルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UV  
オゾン洗浄を5分間行った。

【0114】この透明支持基板を、市販の真空蒸着装置  
の基板ホルダーに固定した後、真空槽を $4 \times 10^{-4}$  Pa  
まで減圧した後、4, 4', 4"-トリス(-N-(m-  
トリル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン  
(m-TDATA)を蒸着速度 $0.2 \text{ nm/sec}$ で4  
0 nmの厚さに蒸着し、正孔注入層とし、次いでN,  
N'-ジフェニル-N, N'-ジ(m-トリル)-4,  
4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル(TPD)を蒸  
着速度 $0.2 \text{ nm/sec}$ で35 nmの厚さに蒸着し、  
正孔輸送層兼発光層とした。更に減圧を保ったまま、ト  
リス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq3)を  
蒸着速度 $0.2 \text{ nm/sec}$ で50 nmの厚さに蒸着  
し、電子輸送層とした。次いで減圧を保ったまま、リチ  
ウムとアルミニウムを異なる蒸着源から、蒸着速度1.  
5~2.0 nm/secで質量比6:1で共蒸着して、  
前記リチウムとアルミニウムとの混合物から成る対向電  
極とすることにより、比較の有機EL素子DT-1を作  
製した。

【0115】

【化2.4】



\*【0116】比較例2

比較例1において、TPDの代わりに化合物Q-1を用  
いて正孔輸送層兼発光層とした以外は実施例1と全く同  
じ方法で、有機EL素子DQ-1を作製した。

【0117】(EL素子の特性評価)東陽テクニカ社製  
ソースメジャーユニット2400型を用いて、本発明の  
有機EL素子DE-1、DL-1、DN-1、DX-  
1、DF-1、DV-1、DLX-1、DGL-1、D  
D-1及び比較用の有機EL素子DT-1、DQ-1に  
素子のITO電極を陽極、リチウムとアルミニウムから  
なる対向電極を陰極として直流10Vを印加し発光さ  
せ、その輝度をトプコン社製の輝度計BM-8、発光波  
長を浜松フォトリクス社製スペクトルアナライザーPM  
A-11を用いて測定した。

【0118】まず比較例DT-1では、青色に均一に面  
発光し、初期状態ではダークスポットの発生が認められ  
なかったが、1時間駆動後には直径100 μm以下のダ  
ークスポットが10~15個確認された。

【0119】次に比較例DQ-1では、青白色に均一に  
面発光し、初期状態ではダークスポットの発生が認めら  
れないことを確認したが、1時間駆動後には直径100  
μm以下のダークスポットが1~4個確認された。又、  
電界発光スペクトルを測定すると、424 nmと454  
nmに発光ピークがあり、m-TDATA層界面、Al  
q3層界面、又は発光層内で何らかの相互作用を起こして  
2色性のスペクトルになっていることが判った。

【0120】一方、本発明による実施例DE-1では、  
青紫色に均一に面発光し、初期状態では勿論、1時間駆  
動後もダークスポットの発生は確認されなかった。

又、電界発光スペクトルを測定すると、DQ-1では確  
認された454 nmの発光ピークが消失し、425 nm  
の発光波長のみのスペクトルが観測された。この素子  
と、他の実施例による素子、DL-1、DN-1、DX  
-1、DF-1、DV-1、DLX-1、DGL-1、  
DD-1の結果について纏めて表1示す。

【0121】

【表1】

| 有機EL素子     | 発光色 | 発光波長<br>(nm) | 最高到達<br>輝度* | DS数<br>(1hr 駆動後) |
|------------|-----|--------------|-------------|------------------|
| DT-1(比較例)  | 青   | 460          | 1.0         | 10~15            |
| DQ-1(比較例)  | 青白  | 424, 454     | 6.7         | 3~7              |
| DE-1(本発明)  | 青紫  | 425          | 6.3         | 1~3              |
| DL-1(本発明)  | 青紫  | 425          | 6.9         | 0~2              |
| DN-1(本発明)  | 青紫  | 425          | 5.5         | 2~4              |
| DX-1(本発明)  | 青紫  | 425          | 6.8         | 0~1              |
| DF-1(本発明)  | 青紫  | 425          | 5.9         | 1~4              |
| DV-1(本発明)  | 青紫  | 425          | 5.1         | 2~5              |
| DLX-1(本発明) | 青紫  | 425          | 7.3         | 0~1              |
| DGL-1(本発明) | 青紫  | 425          | 5.5         | 0~1              |
| DD-1(本発明)  | 赤橙  | 583          | 4.1         | 0~1              |

\*DT-1の感度を1とした時の相対輝度

43

【0 1 2 2】  
【発明の効果】表 1 に示される通り、発光性化合物を高  
分子化することにより、高い熱安定性、経時安定性と生  
産性を得ることができた。又、発光特性においても、低

分子発光性化合物の輝度を低下させることなく、エキシ  
マー発光の発生を抑え、色純度の良い素子を得ることが  
できる。

フロントページの続き

(72)発明者 北 弘志  
東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会  
社内

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB04 AB11 AB14 AB18  
CA01 CB01 DA01 DB03 EB00

|                |                                                                                                                                                                                                                             |         |            |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 有机电致发光器件，具有可聚合环状结构的化合物或其聚合物，和荧光薄膜                                                                                                                                                                                           |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">JP2002056975A</a>                                                                                                                                                                                               | 公开(公告)日 | 2002-02-22 |
| 申请号            | JP2000240880                                                                                                                                                                                                                | 申请日     | 2000-08-09 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 柯尼卡株式会社                                                                                                                                                                                                                     |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 柯尼卡公司                                                                                                                                                                                                                       |         |            |
| [标]发明人         | 大久保康<br>中村和明<br>植田則子<br>北弘志                                                                                                                                                                                                 |         |            |
| 发明人            | 大久保 康<br>中村 和明<br>植田 則子<br>北 弘志                                                                                                                                                                                             |         |            |
| IPC分类号         | H01L51/50 C09K11/06 H05B33/14                                                                                                                                                                                               |         |            |
| FI分类号          | H05B33/14.B C09K11/06.610 C09K11/06.630 C09K11/06.680                                                                                                                                                                       |         |            |
| F-TERM分类号      | 3K007/AB02 3K007/AB04 3K007/AB11 3K007/AB14 3K007/AB18 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EB00 3K107/AA01 3K107/BB02 3K107/CC01 3K107/CC07 3K107/CC21 3K107/CC24 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD59 3K107/DD60 |         |            |
| 其他公开文献         | JP3972565B2                                                                                                                                                                                                                 |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                                                                                                                                                                                   |         |            |

#### 摘要(译)

(带更正) 解决的问题: 提供一种有机电致发光器件, 该器件包含发光特性和加工稳定性优异的聚合物。在具有由单层或多层有机化合物薄膜夹在彼此面对的阳极和阴极之间构成的发光层的有机电致发光器件中, 至少一层有机化合物薄膜具有通式(1)。一种有机电致发光器件, 其包含至少一种具有以表示的可聚合环状结构的化合物或其聚合物。

一般式(1)

