(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2004-2740
(P2004-2740A)
(43)公開日　平成16年1月8日(2004.1.8)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C08G 65/40	C08G 65/40		3K007
C07C 215/82	C07C 215/82		4H006
C08G 85/00	C08G 85/00		4J005
C09K 11/06	C09K 11/06	680	4J031
H05B 33/14	C09K 11/06	690	

審査請求 未請求　請求項の数 12　ＯＬ　（全 31 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2003-80597(P2003-80597)
(22)出願日　平成15年3月24日(2003.3.24)
(31)優先権主張番号　特願2002-81183(P2002-81183)
(32)優先日　平成14年3月22日(2002.3.22)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

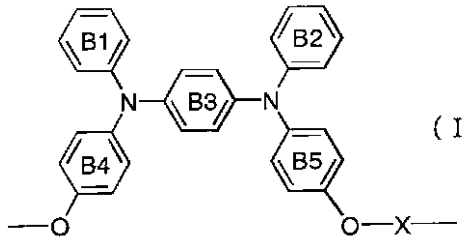
(71)出願人　000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目５番２号
(74)代理人　100086911
弁理士　重野　剛
(72)発明者　飯田　宏一朗
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地　三菱化学株式会社内
(72)発明者　緒方　朋行
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地　三菱化学株式会社内
(72)発明者　佐藤　佳晴
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地　三菱化学株式会社内

Ｆターム(参考)　3K007 AB03 AB06 AB14 DB03 FA01

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高分子化合物、１，４－フェニレンジアミン誘導体、電荷輸送材料、有機電界発光素子材料および有機電界発光素子

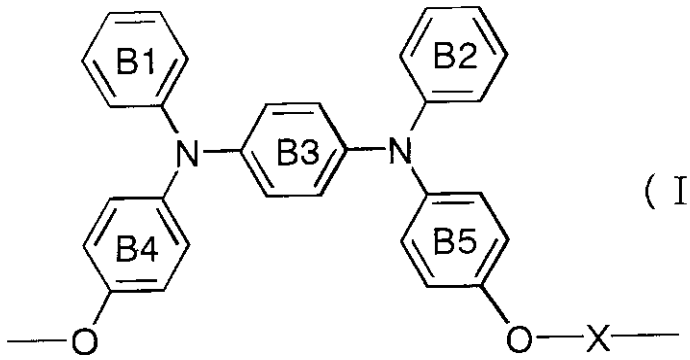
(57)【要約】
【課題】低電圧、高発光効率で駆動させることができ、かつ良好な耐熱性を有し、長期間にわたって安定な発光特性を維持することができる有機電界発光素子であって、陽極の表面粗さに起因する素子作製時の短絡欠陥を防止した有機電界発光素子を提供する。
【解決手段】下記一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物。この高分子化合物と電子受容性化合物とを含有する正孔注入層３を設けた有機電界発光素子。
【化２４】



（Ｉ）

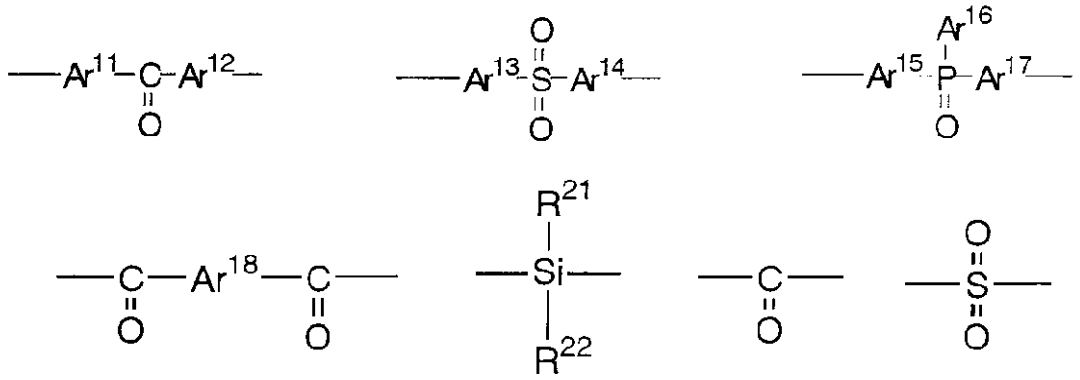
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする高分子化合物。
【化１】



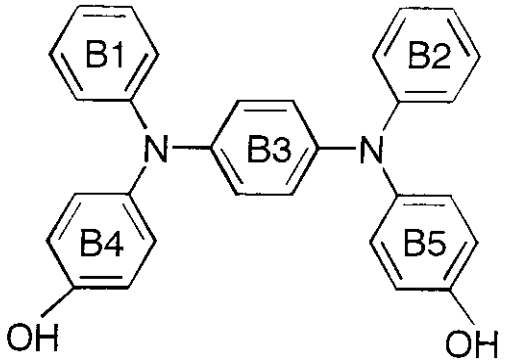
（Ｉ）

（式中、環Ｂ１，環Ｂ２，環Ｂ４および環Ｂ５は各々独立してベンゼン環を表し、このベンゼン環は、置換基を有していてもよいアシル基、および置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基よりなる群から選ばれる１種または２種以上の置換基で置換されていてもよい。
環Ｂ３は、置換基を有していてもよいアシル基で置換されていてもよいベンゼン環を表す。
Ｘは、２価の連結基を表す。）
【請求項２】
請求項１において、一般式（Ｉ）におけるＸが、下記構造式で表される部分構造から選ばれた２価の連結基であることを特徴とする高分子化合物。
【化２】



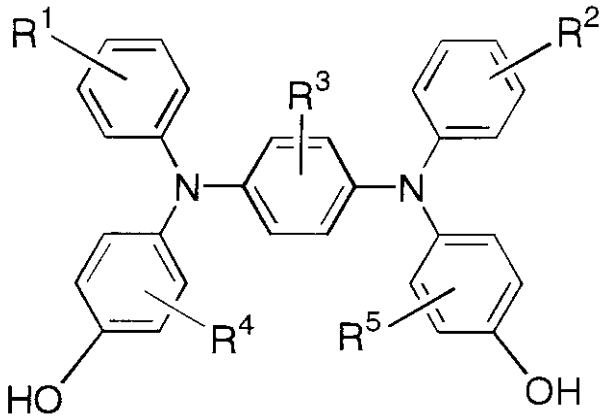
（式中、Ａｒ^{11}ないしＡｒ^{18}は各々独立して、置換基を有していてもよい芳香族環を表し、
Ｒ^{21}およびＲ^{22}は各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基、または、置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。）
【請求項３】
請求項１または２において、重量平均分子量が１，０００～１，０００，０００であることを特徴とする高分子化合物。

【請求項４】
請求項１ないし３のいずれか１項において、下記一般式（ＩＩ）で表される単量体を用いて合成されることを特徴とする高分子化合物。
【化３】



（II）

（式中、環Ｂ１ないし環Ｂ５は、前記式（Ｉ）におけると同義である。）
【請求項５】
下記一般式（ＩＩＩ）で表される１，４－フェニレンジアミン誘導体。
【化４】



（III）

（式中、R^1，R^2，R^4，R^5は、各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアシル基、または置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基を表し、
R^3は、水素原子、または置換基を有していてもよいアシル基を表す。）
【請求項６】
請求項１ないし４のいずれか１項に記載の高分子化合物を含む、電荷輸送材料。
【請求項７】
請求項１ないし４のいずれか１項に記載の高分子化合物を含む、有機電界発光素子材料。
【請求項８】
基板上に陽極、陰極、および該両極間に存在する発光層を有する有機電界発光素子において、請求項１ないし４のいずれか１項に記載の高分子化合物を含む層を有することを特徴とする有機電界発光素子。
【請求項９】
請求項８において、該発光層と陽極との間に、前記高分子化合物と電子受容性化合物とを含有する層が設けられていることを特徴とする有機電界発光素子。
【請求項１０】
請求項９において、前記高分子化合物のイオン化ポテンシャルから、前記電子受容性化合物の電子親和力を引いた値が　０．７ｅＶ以下であることを特徴とする有機電界発光素子

。

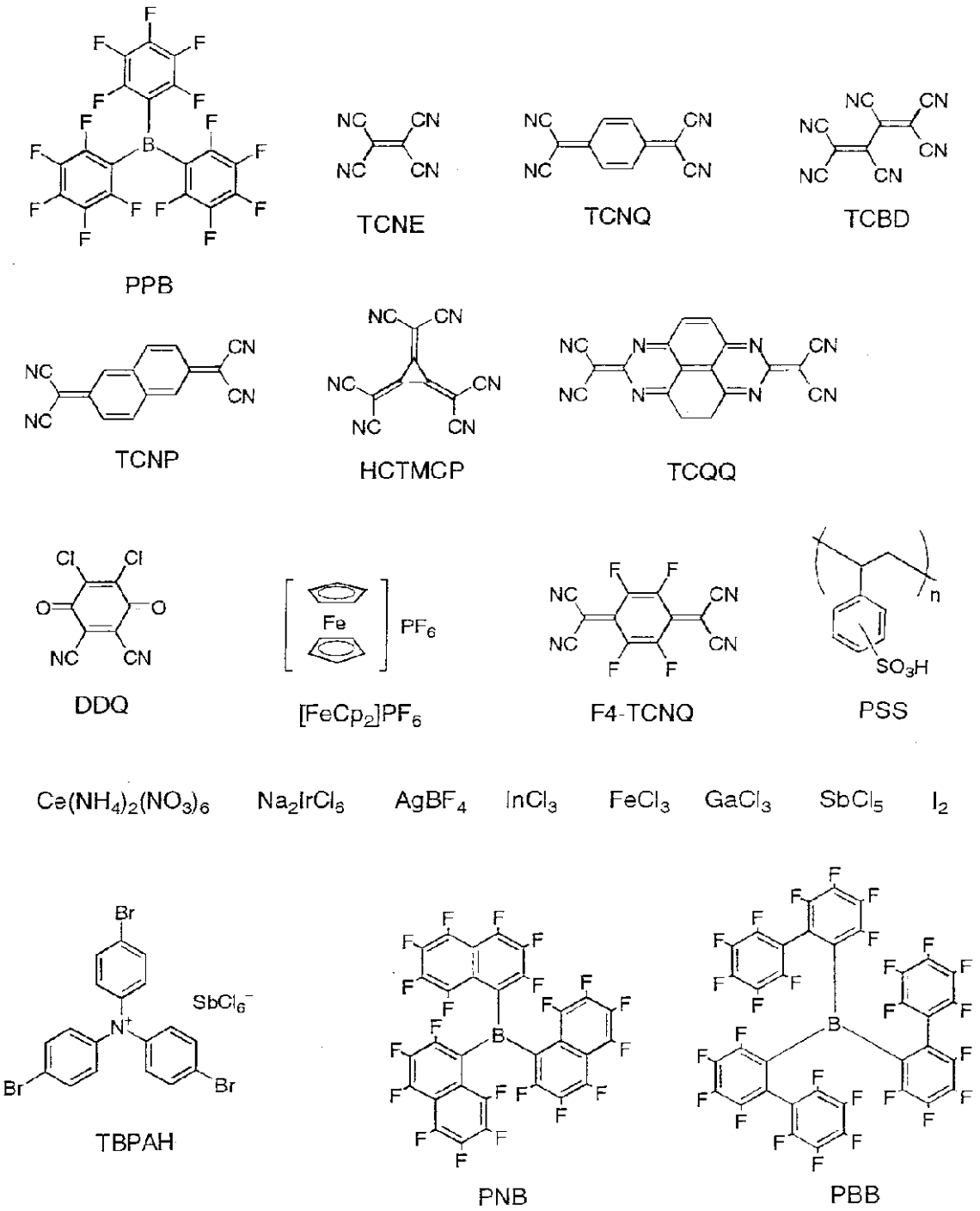
【請求項１１】

請求項９または１０において、前記高分子化合物と前記電子受容性化合物とを含有する層中における、前記電子受容性化合物の含有量が、前記高分子化合物に対して０．１～５０重量％の範囲であることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項１２】

請求項９ないし１１のいずれか１項において、前記電子受容性化合物が、下記化合物群から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする有機電界発光素子。

【化５】



【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】
本発明は、新規高分子化合物と、この高分子化合物の合体中間体としての新規１，４－フェニレンジアミン誘導体と、この高分子化合物を用いた電荷輸送材料、有機電界発光素子材料および有機電界発光素子、即ち、有機化合物から成る発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
従来、薄膜型の電界発光（ＥＬ）素子としては、無機材料のＩＩ－ＶＩ族化合物半導体であるＺｎＳ、ＣａＳ、ＳｒＳ等に、発光中心であるＭｎや希土類元素（Ｅｕ、Ｃｅ、Ｔｂ、Ｓｍ等）をドープしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したＥＬ素子は、
１）交流駆動が必要（５０～１０００Ｈｚ）、
２）駆動電圧が高い（～２００Ｖ）、
３）フルカラー化が困難、
４）周辺駆動回路のコストが高い、
という問題点を有している。
【０００３】
しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたＥＬ素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からのキャリアー注入の効率向上を目的として電極の種類の最適化を行い、芳香族ジアミンから成る正孔輸送層と８－ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る発光層とを設けた有機電界発光素子の開発（非特許文献１）により、従来のアントラセン等の単結晶を用いたＥＬ素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされ、実用特性に近づいている。
【０００４】
上記の様な低分子材料を用いた電界発光素子の他にも、発光層の材料として、ポリ（ｐ－フェニレンビニレン）、ポリ［２－メトキシ－５－（２－エチルヘキシルオキシ）－１，４－フェニレンビニレン］、ポリ（３－アルキルチオフェン）、ポリフルオレン等の高分子材料を用いた電界発光素子の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合分散した素子の開発も行われている。
【０００５】
ところで、有機電界発光素子の最大の課題は、駆動時の寿命である。駆動時の不安定性としては、発光輝度の低下、定電流駆動時の電圧上昇、非発光部分（ダークスポット）の発生等が挙げられる。これらの不安定性の原因はいくつか存在するが、有機層の薄膜形状の劣化が支配的である。この薄膜形状の劣化は、素子駆動時の発熱による有機非晶質膜の結晶化（または凝集）等に起因すると考えられている。特に、駆動電圧の上昇については陽極と正孔輸送層のコンタクトが重要である。
【０００６】
そこで、陽極と正孔輸送層のコンタクトを向上させるため両層の間に正孔注入層を設け、駆動電圧を低下させることが検討されている。正孔注入層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、すなわち、融点及びガラス転移温度（Ｔｇ）が高いこと、好ましくは　３００℃以上の融点と　１２０℃以上のガラス転移温度を有することが要求される。さらに、陽極からの正孔注入が容易であり、かつ、注入された正孔が効率よく正孔輸送層への移動されるような、適度なイオン化ポテンシャルを有していることが要求される。また、一連の正孔注入輸送過程において、正孔移動度が大きいことが要求される。正孔注入層の材料としても種々のものが検討されており、例えばポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物（特許文献１）、スターバースト型芳香族トリアミン（特許文献２）、スパッタ・カーボン膜や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物などが報告されている。
【０００７】
しかしながら、陽極と正孔輸送層の間に正孔注入層を挿入する方法において、ポルフィリ

ン誘導体やフタロシアニン化合物を正孔注入層として用いた場合、これらの膜自体による光吸収のためにスペクトルが変化する、外観上着色して透明でなくなるという問題がある。

【０００８】

スターバースト型芳香族トリアミンでは、適度なイオン化ポテンシャルを有し透明性がよいという利点はあるものの、ガラス転移点や融点が低いために耐熱性に難点がある。

【０００９】

また、共役・非共役の各種高分子化合物を含む正孔注入層も多数提案されている。通常、有機電界発光素子の陽極として用いられるインジウム・スズ酸化物（ＩＴＯ）は、１０ｎｍ程度の表面粗さ（Ｒａ）を有するのに加えて、局所的に突起を有することが多く、素子作製時に短絡欠陥を生じるという問題があったが、該陽極上に、高分子化合物を含む溶液を塗布して正孔注入層を設けることにより、該欠陥の低減するという効果も得られる。

【００１０】

このような正孔注入層材料として、例えば、ポリチエニレンビニレン、ポリチオフェン、ポリアニリン等の共役系ポリマーの使用が提案されている。しかし、これらは、溶剤への可溶性に問題があり、このため製造プロセス面での問題がある。

【００１１】

また、電子受容性化合物を混合していない非共役系ポリマーを、正孔輸送層として使用することが提案されている（特許文献３、特許文献４、特許文献５、特許文献６）が、このような素子は特許文献３中１７頁図４に記載されているように、６Ｖで２０ｃｄ／ｍ^{2}と駆動電圧が高く、その時の発光効率も１ｃｄ／Ａと低い。

【００１２】

更に、非共役系正孔輸送性ポリマーに電子受容性化合物を混合し、正孔注入層として使用することにより、素子の低電圧駆動が可能なことが開示されている（特許文献７）。しかし、特許文献７に開示されるポリマーはガラス転移温度Ｔｇが低く、耐熱性に難点がある。

【００１３】

上述の文献中に開示された非共役系ポリマーは、その殆どが、ビフェニレン基で結合された２個のジアリールアミノ構造を含み、該ポリマーの正孔輸送性は、通常、このビフェニレン－ジアリールアミノ構造部分に起因する。

【００１４】

しかし、該構造の元になるモノマー成分は人体に有害であること、また該構造は電荷移動における再配向エネルギーが大きいため、正孔注入・輸送のエネルギー障壁が大きく、このため、このようなポリマーを用いた正孔注入層をもつ有機電界発光素子は、駆動寿命が十分でないと予想される。

【００１５】

正孔輸送性部位として、再配向エネルギーが小さく、大きな正孔移動度をもつと予想される１，４－フェニレンジアミン部位を有する非共役系ポリマーに、電子受容性化合物を混合し正孔注入層として用いる例が、特許文献８に記載されている。しかし、例えば具体例（Ｉ－１０）や（Ｉ－２２）のように、電子供与性であるアルコキシ基やアルキル基が１，４－フェニレンジアミン部位に直接結合している化合物はイオン化ポテンシャルが低く、正孔輸送層への電荷の移動が効率よく行われない可能性がある。具体例（Ｉ－２）のように１，４－フェニレンジアミン部位間の連結基におけるＸが直接結合であるもの、また具体例（Ｉ－６）のように、１，４－フェニレンジアミン部位の一部にナフチル基を有するものは、溶剤への溶解性が低い傾向があり、該化合物の精製や、該化合物を含む層の塗布法による形成が困難になるおそれがある。

【００１６】

１，４－フェニレンジアミン部位を有する非共役系ポリマーを正孔輸送層として用いる例は、特許文献４にも開示されている。しかし、ここに開示されているポリマーも、電子供与性のアルキル基が１，４－フェニレンジアミン部位に直接結合しているためイオン化ポ

テンシャルが低く、該化合物と電子受容性化合物を正孔注入層に併用した場合、正孔輸送層への電荷の移動が効率よく行われないと予想される。さらに、ここに開示されているポリマーはアルキル基のために耐熱性も低いと考えられる。なお、電子受容性化合物共存下では、ポリマーから電子受容性化合物への電荷移動に伴う吸収帯が低エネルギー領域に存在し、光架橋は起こらない。従って、特許文献４に開示されているような不溶化技術は、電子受容性化合物の存在下では採用できない。

【００１７】

【特許文献１】

特開昭６３－２９５６９５号公報

【特許文献２】

特開平４－３０８６８８号公報

【特許文献３】

特開平９－１８８７５６号公報

【特許文献４】

特開平９－２５５７７４号公報

【特許文献５】

特開平１１－１３５２６２号公報

【特許文献６】

ＷＯ９７／３３１９３号公報

【特許文献７】

特開平１１－２８３７５０号公報

【特許文献８】

特開２０００－３６３９０号公報

【非特許文献１】

Ａｐｐｌ．　Ｐｈｙｓ．　Ｌｅｔｔ．，　５１巻，　９１３頁，１９８７年

【００１８】

【発明が解決しようとする課題】

このように有機電界発光素子の駆動時における電圧が高く、耐熱性を含めた安定性が低いことは、ファクシミリ、複写機、液晶ディスプレイのバックライト等の光源としては大きな問題であり、特にフルカラーフラットパネル・ディスプレイ等の表示素子としても望ましくない。

【００１９】

本発明は、上記従来の問題点を解決し、低電圧、高発光効率で駆動させることができ、かつ良好な耐熱性を有し、長期間にわたって安定な発光特性を維持することができる有機電界発光素子であって、前述の陽極の表面粗さに起因する素子作製時の短絡欠陥を防止した有機電界発光素子と、この有機電界発光素子の正孔注入層材料として好適な新規高分子化合物、この高分子化合物の合成中間体としての新規１，４－フェニレンジアミン誘導体、この高分子化合物を含む電荷輸送材料および有機電界発光素子材料を提供することを目的とする。

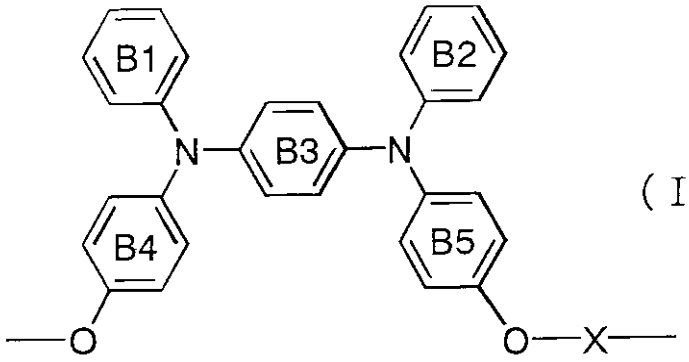
【００２０】

【課題を解決するための手段】

本発明の高分子化合物は、下記一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする。

【００２１】

【化６】



（Ｉ）

（式中、環Ｂ１，環Ｂ２，環Ｂ４および環Ｂ５は各々独立してベンゼン環を表し、このベンゼン環は、置換基を有していてもよいアシル基、および置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基よりなる群から選ばれる１種または２種以上の置換基で置換されていてもよい。
環Ｂ３は、置換基を有していてもよいアシル基で置換されていてもよいベンゼン環を表す。
Ｘは、２価の連結基を表す。）

【００２２】
本発明の電荷輸送材料は、このような本発明の高分子化合物を含むものである。

【００２３】
本発明の有機電界発光素子材料は、このような本発明の高分子化合物を含むものである。

【００２４】
本発明の有機電界発光素子は、基板上に陽極、陰極、および該両極間に存在する発光層を有する有機電界発光素子において、このような本発明の高分子化合物を含む層を有することを特徴とする。

【００２５】
即ち、本発明者らは、従来の問題点を解決し、高温において安定な発光特性を維持できる有機電界発光素子を提供するべく鋭意検討した結果、基板上に、陽極および陰極により挟持された発光層を有する有機電界発光素子において、陽極と発光層との間に、電子受容性化合物を含有し、かつ、高いＴｇを有する高分子化合物からなる層を設けることで、上記課題を解決することができることを知見し、上記一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物は、ガラス転移温度Ｔｇ≧　１２０℃を容易に達成することができ、このような高いＴｇを有する高分子化合物と電子受容性化合物を混合して用いることで、素子の発光特性と耐熱性を同時に改善することができることを見出し、本発明を完成させた。

【００２６】
本発明の高分子化合物は電子供与性であり、この高分子化合物に電子受容性化合物を混合することにより、電荷移動が起こり、結果としてフリーキャリアである正孔が生成し、この層の電気伝導度が高くなる。このような層を設けることで、発光層と陽極との電気的接合が改善され、駆動電圧が低下すると同時に連続駆動時の安定性も向上する。

【００２７】
しかも、このような高分子化合物を主成分とする層を、塗布プロセスにて陽極上に形成することにより、前述の陽極の表面粗さが緩和され、良好な表面平滑化効果が得られ、素子作製時の短絡欠陥が防止されるという効果も奏される。

【００２８】
なお、本発明に係る高分子化合物と電子受容性化合物を含む層は、正孔輸送性を示す層であり、陽極と発光層との間であればどこにあっても良く、後掲の図１～３に示す如く、陽極上に直接設けるものに何ら限定されないが、陽極（無機材料）との電気的接合が良く、

耐熱性が高いというこの層の長所を十分に生かすためには、陽極と接する位置に正孔注入層として形成するのが最も有利である。

【００２９】

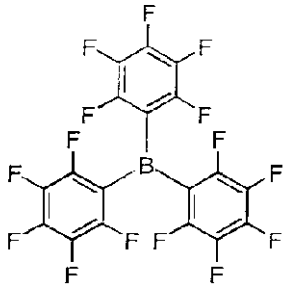
本発明の有機電界発光素子においては、この高分子化合物のイオン化ポテンシャルから電子受容性化合物の電子親和力を引いた値は０．７ｅＶ以下であることが好ましく、また、これらを含有する層中の電子受容性化合物の含有量は、この高分子化合物に対して０．１～５０重量％の範囲であることが好ましい。

【００３０】

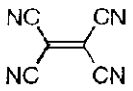
本発明の有機電界発光素子において、電子受容性化合物は、下記化合物群から選ばれる化合物の少なくとも１種であることが好ましい。

【００３１】

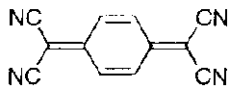
【化７】



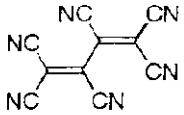
PPB



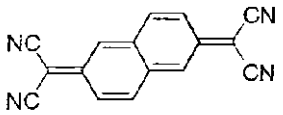
TCNE



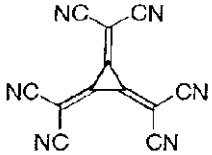
TCNQ



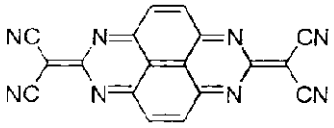
TCBD



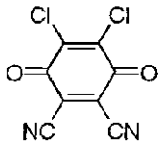
TCNP



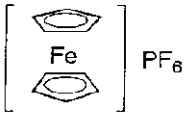
HCTMCP



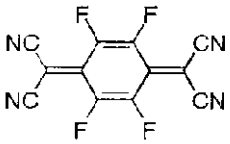
TCQQ



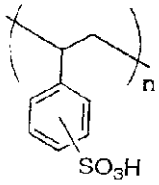
DDQ



$[FeCp_2]PF_6$

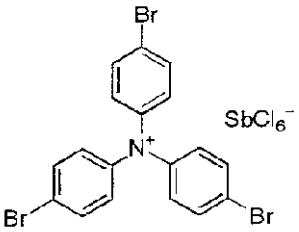


F4-TCNQ

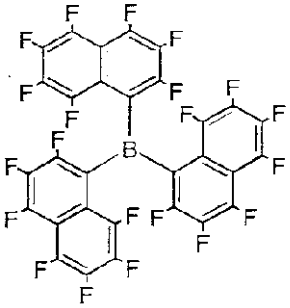


PSS

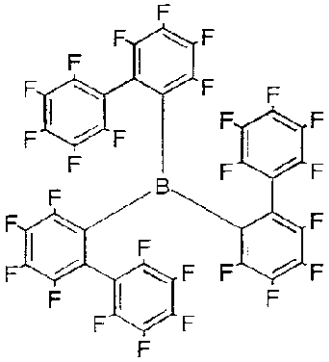
$Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ Na_2IrCl_6 $AgBF_4$ $InCl_3$ $FeCl_3$ $GaCl_3$ $SbCl_5$ I_2



TBPAH

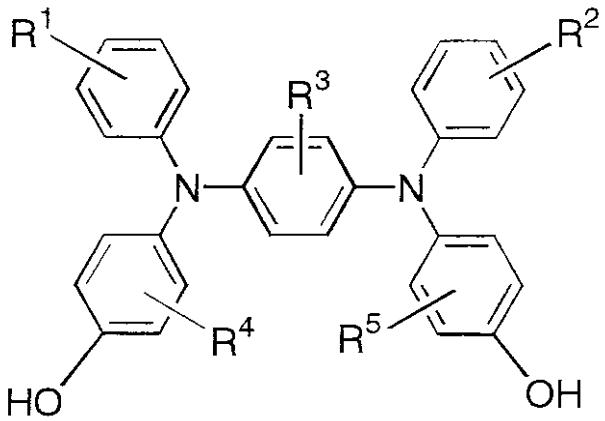


PNB



PBB

【００３２】
本発明の１，４－フェニレンジアミン誘導体は、本発明の高分子化合物の合成中間体として有用な単量体であり、下記一般式（ＩＩＩ）で表される。
【００３３】
【化８】



（Ⅲ）

（式中、R^1，R^2，R^4，R^5は、各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアシル基、または置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基を表し、
R^3は、水素原子、または置換基を有していてもよいアシル基を表す。）

【００３４】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

まず、本発明の高分子化合物について説明する。

本発明の高分子化合物は、前記一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位を有するものである。

【００３５】

前記一般式（Ｉ）中の環Ｂ１，環Ｂ２，環Ｂ４および環Ｂ５は各々独立して、置換されていてもよいベンゼン環である。このベンゼン環が有しうる置換基は、置換基を有していてもよいアシル基、および置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基よりなる群から選ばれる１種または２種以上であり、より具体的には、置換基を有していてもよい、アセチル基等の炭素数１～６のアシル基；置換基を有していてもよい、メトキシカルボニル基；メトキシカルボニル基等の炭素数２～７のアルコキシカルボニル基である。

【００３６】

これらの置換基が有していてもよい置換基としては、例えば、下記の置換基群Ｚの１種または２種以上が挙げられる。

［置換基群Ｚ］

メチル基、エチル基等の炭素数１～６のアルキル基；ビニル基等の炭素数１～６のアルケニル基；エチニル基等の炭素数１～６のアルキニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数２～７のアルコキシカルボニル基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の炭素数１～１０のジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、カルバゾリル基等のジアリールアミノ基；フェニルメチルアミノ基等のアリールアルキルアミノ基；アセチル基等の炭素数１～６のアシル基；フッ素原子等のハロゲン原子；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基等のアリールオキシ基；シアノ基；フェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素環基

【００３７】

環Ｂ１，Ｂ２，Ｂ４，Ｂ５の置換基としては、好ましくは水素原子（即ち、無置換）が挙げられる。

【００３８】

１つの繰り返し単位中に含まれる環Ｂ１，Ｂ２，Ｂ４，Ｂ５は各々同一であっても異なるものであってもよいが、高分子化合物の非晶質性の点からは互いに異なる方が好ましい。

【００３９】

前記一般式（Ｉ）中の環Ｂ３は、置換されていてもよいベンゼン環である。

【００４０】

環Ｂ３が有しうる置換基としては、置換基を有していてもよいアシル基が挙げられ、より具体的には、置換基を有していてもよい、アセチル基等の炭素数１～６のアシル基である。

【００４１】

これらの置換基が有していてもよい置換基としては、前述の置換基群Ｚの１種または２種以上が挙げられる。

【００４２】

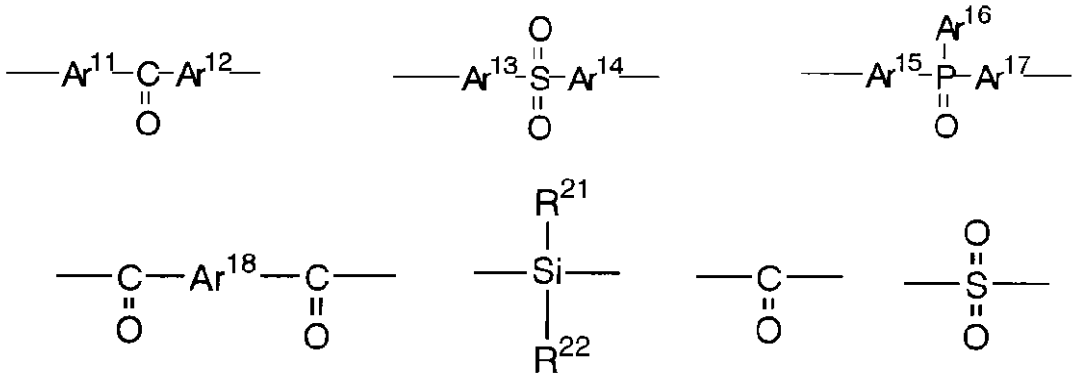
環Ｂ３の置換基としては、好ましくは水素原子（即ち、無置換）が挙げられる。

【００４３】

Ｘは２価の連結基、好ましくは下記構造式で表される部分構造から選ばれた２価の連結基が挙げられる。

【００４４】

【化９】



【００４５】

上記式中、Ar^{11}ないしAr^{18}は各々独立して、置換基を有していてもよい芳香族環、好ましくは置換基を有していてもよい、５または６員環の単独または２～３縮合環の、芳香族炭化水素環または芳香族複素環であり、具体的には、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、アントラセン環、ピリジン環、キノリン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、フラン環、ピロール環、インドール環、ベンゾフラン環、カルバゾール環が挙げられる。

【００４６】

このような芳香族環が有しうる置換基としては、以下にR^{21}，R^{22}として例示するものが挙げられる。

【００４７】

R^{21}およびR^{22}は各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリールオキシ基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基、または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表し、より具体的には、水素原子、メチル基、エチル基等の炭素数１～６のアルキル基；置換基を有していてもよい、ビニル基等の炭素数１～６のアルケニル基；置換基を有していてもよい、エチニル基等の炭素数１～６のアルキニル基；置換基を有していてもよい、ベンジル基等のアラルキル基；置換基を有していてもよい、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数１～６のアルコキシ基；置換基を有していてもよい、フェノキシ基、ベンジルオキシ基等のアリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基、例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の炭素数１～１０のジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、カルバゾリル基等のジアリールアミノ基；フェニルメチルアミノ基等のアリールアルキルアミノ基；置換基を有していてもよい、フェニル基、ナフチル基等の芳

香族炭化水素環基；置換基を有していてもよい、チエニル基等の芳香族複素環基である。

【００４８】

これらの置換基が有していてもよい置換基としては、前述の置換基群Ｚの１種または２種以上が挙げられる。

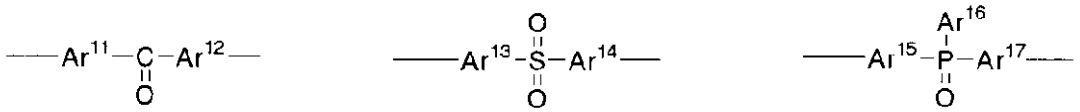
【００４９】

Ar^{11}～Ar^{18}の置換基、R^{21}，R^{22}として好ましいものは、水素原子（即ち、無置換）、メチル基、エチル基、メトキシ基である。

【００５０】

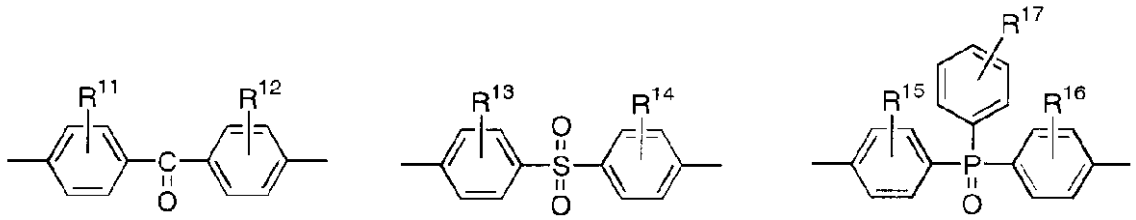
Ｘは、好ましくは

【化１０】



であり、特に、

【化１１】



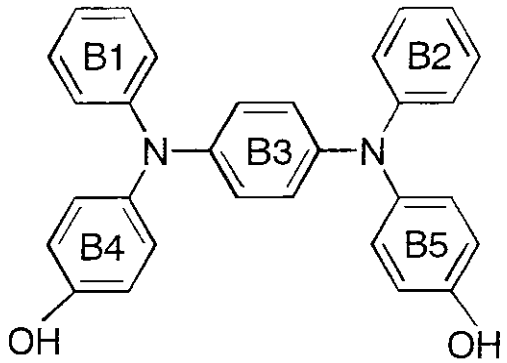
であることが好ましい。なお、R^{11}～R^{17}は、Ar^{11}～Ar^{18}が有しうる置換基として前述したものであり、好ましい基についても同様である。

【００５１】

このような本発明の高分子化合物は、好ましくは下記一般式（ＩＩ）で表される単量体、特に好ましくは、下記一般式（ＩＩＩ）で表される、本発明の１，４－フェニレンジアミン誘導体より合成される。

【００５２】

【化１２】

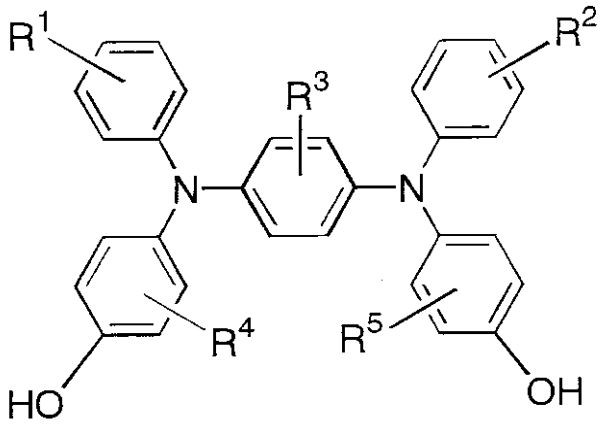


(II)

（上記式中、環Ｂ１ないし環Ｂ５は前記一般式（Ｉ）におけると同義である。）

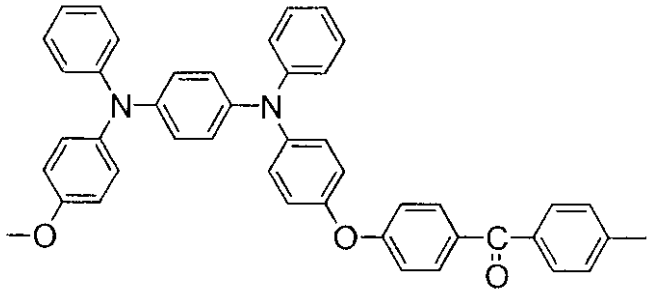
【００５３】

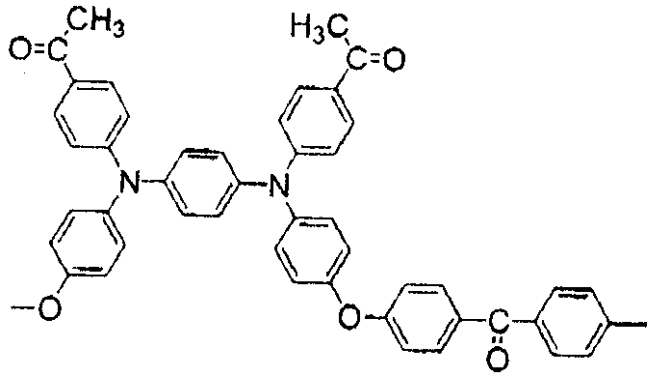
【化１３】

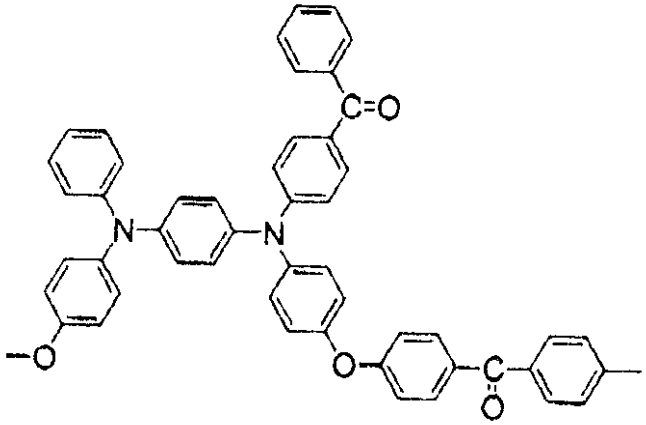


（Ⅲ）

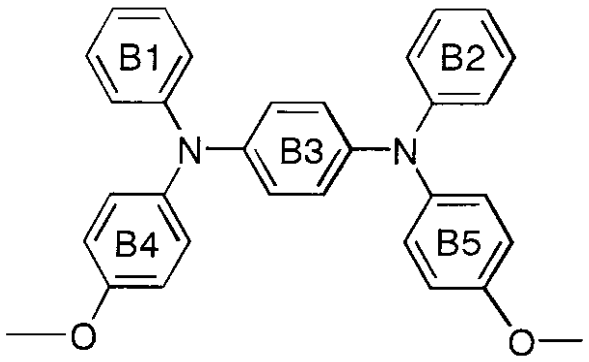
【００５４】
上記式中R^1，R^2，R^4，R^5は各々独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、より具体的には、置換基を有していてもよい、アセチル基等の炭素数１～６のアシル基；置換基を有していてもよい、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数２～７のアルコキシカルボニル基である。
【００５５】
また、R^3は、水素原子、置換基を有していてもよいアシル基であり、より具体的には、置換基を有していてもよい、アセチル基等の炭素数１～６のアシル基である。
【００５６】
これらの置換基が有していてもよい置換基としては、前述の置換基群Ｚの１種または２種以上が挙げられる。
【００５７】
R^1ないしR^5としては、好ましくは水素原子（即ち、無置換）、フェニル基、ｔ－ブチルフェニル基、スチリル基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基が挙げられる。
【００５８】
以下に本発明の高分子化合物の繰り返し単位の好ましい具体例を示すが、本発明は何らこれらに限定されるものではない。
【００５９】
【化１４】





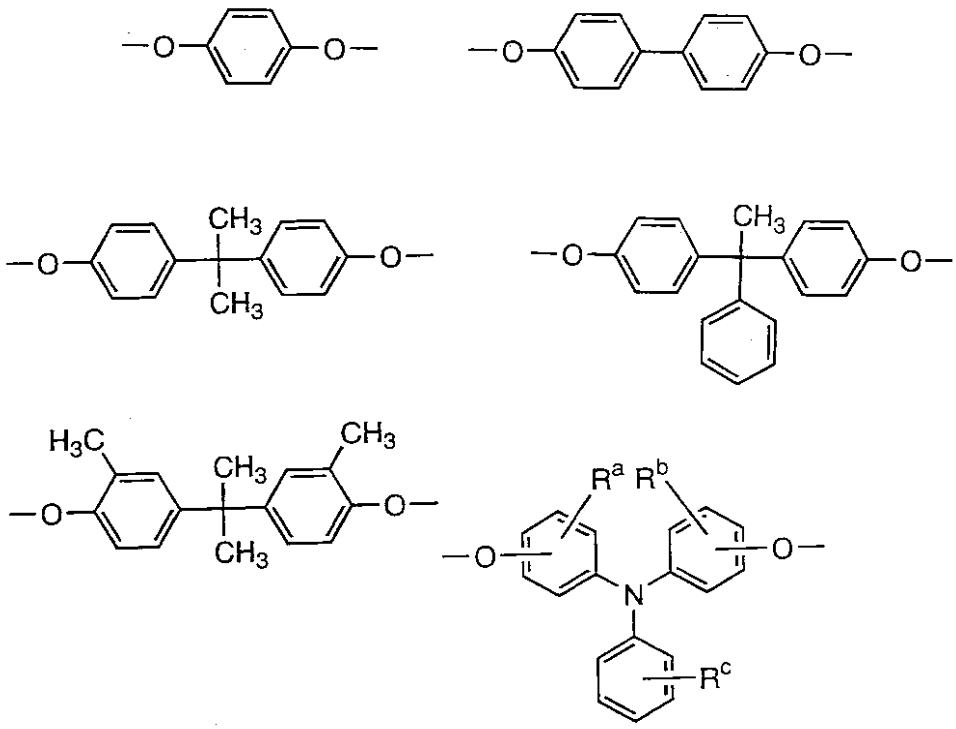


【００６０】
本発明の高分子化合物は、１種または２種以上の一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位からなる高分子化合物である。
【００６１】
更に、本発明の高分子化合物は、その性能を損なわない範囲で、他の種々のモノマー由来の繰り返し単位を含有していてもよい。他のモノマー由来の繰り返し単位としては、例えば前記一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位において、
【化１５】



の代わりに

【化１６】



とした繰り返し単位が挙げられるが、有機電界発光素子の製造に有用な化合物としては、前記一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位の含有量が、１分子あたり通常２０モル％以上、好ましくは５０モル％以上、さらに好ましくは８０モル％以上のものである。

【００６２】

なお、上記式中、R^a，R^b，R^cは、各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基、または置換基を有していてもよい芳香族複素環基であり、より具体的には、置換基を有していてもよい、メチル基、エチル基等の炭素数１～６のアルキル基；置換基を有していてもよい、ビニル基等の炭素数１～６のアルケニル基；置換基を有していてもよい、エチニル基等の炭素数１～６のアルキニル基；置換基を有していてもよい、ベンジル基等のアラルキル基；置換基を有していてもよい、アセチル基等の炭素数１～６のアシル基；置換基を有していてもよいアミノ基、例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の炭素数１～１０のジアルキルアミノ基；ジフェニルア

ミノ基、ジトリルアミノ基、カルバゾリル基等のジアリールアミノ基；フェニルメチルアミノ基等のアリールアルキルアミノ基；置換基を有していてもよい、メトキシカルボニル基；エトキシカルボニル基等の炭素数２～７のアルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい、フェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素環基；置換基を有していてもよい、チエニル基等の芳香族複素環基である。

【００６３】

これらの置換基が有していてもよい置換基としては、前述の置換基群Ｚの１種または２種以上が挙げられる。

【００６４】

これらの高分子化合物のうち、特に重量平均分子量が１，０００～１，０００，０００のものが有機電界発光素子の製造に有用である。また、この高分子化合物を含む層を、塗布法により形成する場合には、架橋度により差があるが、通常は、溶解性の点から重量平均分子量が１０，０００～２００，０００程度のものが好ましい。

【００６５】

本発明の高分子化合物は、例えば、先ずヒドロキシフェニル基を有する１，４－フェニレンジアミン誘導体を合成し、それと、４，４’－ジフルオロベンゾフェノン、ビス（４－フルオロフェニル）スルホン等の芳香族二フッ化物とを反応させることにより得られる。

【００６６】

本発明の高分子化合物は、高い電荷輸送性を有するため、電荷輸送材料として電子写真感光体、有機電界発光素子、光電変換素子、有機太陽電池、有機整流素子等に好適に使用できる。特に正孔輸送性に優れることから、正孔輸送材料として好適である。

【００６７】

また本発明の高分子化合物を用いることにより、耐熱性に優れ、長期間安定に駆動（発光）する有機電界発光素子が得られるため、有機電界発光素子材料として好適である。

【００６８】

次に、図面を参照して本発明の有機電界発光素子の実施の形態を詳細に説明する。

【００６９】

図１～３は本発明の有機電界発光素子の実施の形態を示す模式的な断面図であり、１は基板、２は陽極、３は正孔注入層、４は正孔輸送層、５は発光層、６は電子輸送層、７は陰極を各々表わす。

【００７０】

基板１は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が低すぎると、基板を通過する外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板のどちらか片側もしくは両側に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保してもよい。

【００７１】

基板１上には陽極２が設けられるが、陽極２は正孔注入層３への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極２は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウムおよび／またはスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック等により構成される。陽極２の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子等を適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板１上に塗布することにより陽極２を形成することもできる。陽極２は異なる物質で積層して形成することも可能である。陽極２の厚みは、必要とされる透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常、６０％以上、好ましくは８０％以上とすることが望ましく、この場合、陽極２の厚みは、通常、１０００ｎｍ以下、好ましくは　５００ｎｍ以下であり、下限は１０ｎｍ程度、好ましくは２０

ｎｍ程度である。不透明でよい場合には陽極２は基板１と同一でもよい。また、さらには上記の陽極２の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

【００７２】

本発明では、図１の素子構造においては、陽極２の上に正孔注入層３が設けられる。この正孔注入層３に用いられる材料に要求される条件としては、陽極２からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが挙げられる。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。上記の一般的要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子にはさらに１２０℃以上の耐熱性が要求される。

【００７３】

本発明の有機電界発光素子は、好ましくはこの正孔注入層３が前記一般式（Ｉ）で表わされる繰り返し単位を有する本発明の高分子化合物と、電子受容性化合物とを含有するものである。

【００７４】

本発明においては、通常、　１２０℃以上のＴｇを有する本発明の高分子化合物と電子受容性化合物を混合して用いることで、素子の発光特性と耐熱性を同時に改善することを可能とした。即ち、電子供与性の前記高分子化合物に電子受容性化合物を混合することにより、電荷移動が起こり、結果としてフリーキャリアである正孔が生成し、正孔注入層の電気電導度が高くなる。このため、発光層５と陽極２との電気的接合が、本発明による正孔注入層３を設けることで改善され、駆動電圧が低下すると同時に連続駆動時の安定性も向上する。また、

１２０℃以上のＴｇを有する高分子化合物を正孔注入層３の母体とすることにより、素子の耐熱性も大きく改善される。

【００７５】

しかも、このような本発明の高分子化合物を主成分とする正孔注入層３を、塗布プロセスにて陽極２上に形成することにより、前述の陽極２の表面粗さが緩和され、良好な表面平滑化効果が得られ、素子作製時の短絡欠陥が防止されるという効果も奏される。

【００７６】

正孔注入層３に、本発明の高分子化合物と組み合わせて用いる電子受容性化合物としては、該高分子化合物との間で電荷移動を起こすものであればよいが、本発明者らが鋭意検討した結果、正孔注入層３に用いる本発明の高分子化合物のイオン化ポテンシャル：ＩＰ（本発明の高分子化合物）、と電子受容性化合物（アクセプタ）の電子親和力：ＥＡ（アクセプタ）の２つの物性値が、

ＩＰ（本発明の高分子化合物）－ＥＡ（アクセプタ）≦０．７ｅＶ、

の関係式で表される時に、本発明の目的に特に有効であることを見出した。

【００７７】

このことを図４のエネルギー準位図を用いて説明する。一般に、イオン化ポテンシャルおよび電子親和力は真空準位を基準として決定される。イオン化ポテンシャルは物質のＨＯＭＯ（最高被占分子軌道）レベルにある電子を真空準位に放出するのに必要なエネルギーで定義され、電子親和力は真空準位にある電子が物質のＬＵＭＯ（最低空分子軌道）レベルに落ちて安定化するエネルギーで定義される。

【００７８】

図４に示す本発明の高分子化合物のＨＯＭＯレベルのイオン化ポテンシャルと、電子受容性化合物のＬＵＭＯレベルの電子親和力の差が　０．７ｅＶ以下であることが好ましい。イオン化ポテンシャルは光電子分光法で直接測定されるか、電気化学的に測定した酸化電位を基準電極に対して補正しても求められる。後者の方法の場合は、例えば、飽和甘コウ電極（ＳＣＥ）を基準電極として用いたとき、

イオン化ポテンシャル＝酸化電位（ｖｓ．ＳＣＥ）＋４．３ｅＶ、

で表される（“Ｍｏｌｅｃｕｌａｒ　Ｓｅｍｉｃｏｎｄｕｃｔｏｒｓ”，Ｓｐｒｉｎｇｅ

ｒ－Ｖｅｒｌａｇ，１９８５年、９８頁）。電子親和力は、上述のイオン化ポテンシャルから光学的バンドギャップを差し引いて求められるか、電気化学的な還元電位から上記の式で同様に求められる。

【００７９】

前記イオン化ポテンシャルと電子親和力の関係式は、酸化電位と還元電位を用いて、

（本発明の高分子化合物の酸化電位）－（アクセプタの還元電位）≦０．７Ｖ、と表現することもできる。

【００８０】

なお、後述する発光層や正孔輸送層など、隣接する有機層への効率よい正孔注入の観点からは、イオン化ポテンシャルがあまり低すぎない方が更に好ましく、－０．１ｅＶ≦｛ＩＰ（本発明の高分子化合物）－ＥＡ（アクセプタ）｝

すなわち

－０．１Ｖ≦｛ＩＰ（本発明の高分子化合物の酸化電位）－ＥＡ（アクセプタの還元電位）｝

であることが好ましい。

【００８１】

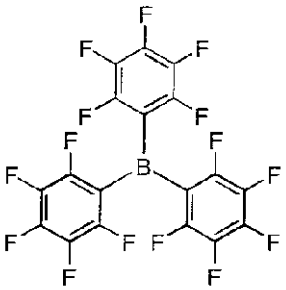
また、正孔注入層３中の電子受容性化合物の含有量は、本発明の高分子化合物に対して０．１～５０重量％の範囲にあることが好ましい。さらに好ましくは、１～３０重量％の濃度範囲が実用特性上望ましい。

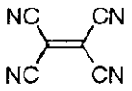
【００８２】

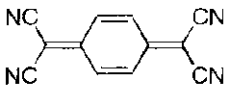
電子受容性化合物としては、前述の関係を満たすものであれば特に限定はされないが、好ましい例を、以下に省略名とともに示す。

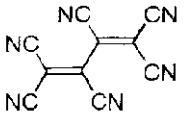
【００８３】

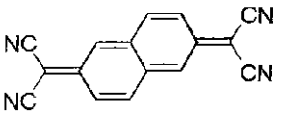
【化１７】

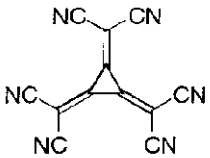

PPB

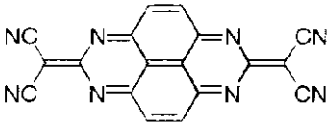

TCNE

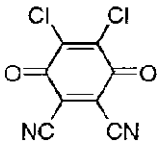

TCNQ

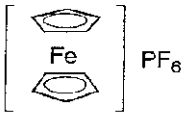

TCBD

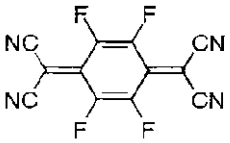

TCNP

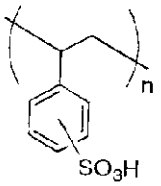

HCTMCP


TCQQ

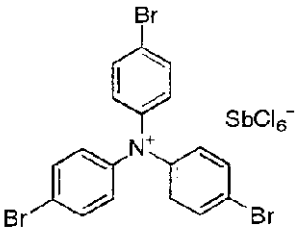

DDQ

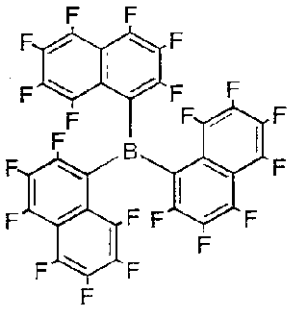

$[FeCp_2]PF_6$

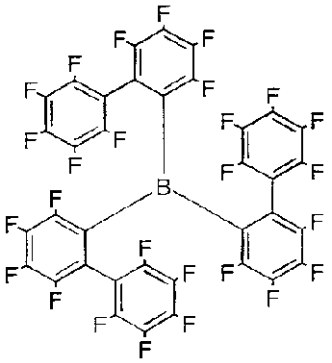

F4-TCNQ


PSS

$Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ Na_2IrCl_6 $AgBF_4$ $InCl_3$ $FeCl_3$ $GaCl_3$ $SbCl_5$ I_2


TBPAH


PNB


PBB

【００８４】
本発明の高分子化合物と電子受容性化合物を含有する正孔注入層３は塗布法により前記陽極２上に形成される。即ち、前記一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位を有する本発明の高分子化合物と電子受容性化合物の所定量に、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤を添加し、適当な溶媒に溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法、ディップコート法やインクジェット法などの方法により陽極２上に塗布し、乾燥して正孔注入層３を形成する。
【００８５】
正孔注入・輸送能の点から、正孔注入層３中の本発明の高分子化合物と電子受容性化合物との合計の含有量は２０重量％以上、特に５０重量％以上であることが好ましい。
【００８６】

正孔注入層３の膜厚の上限は、通常１０００ｎｍ、好ましくは５００　ｎｍであり、下限は、通常５　ｎｍ、好ましくは１０ｎｍである。

【００８７】

正孔注入層３の上には発光層５が設けられる。発光層５は、電界を与えられた電極間において陰極７からの注入された電子と正孔注入層３から輸送された正孔を効率よく再結合し、かつ、再結合により効率よく発光する材料から形成される。

【００８８】

このような条件を満たす材料としては、８－ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体（特開昭５９－１９４３９３号公報）、１０－ヒドロキシベンゾ〔ｈ〕キノリンの金属錯体（特開平６－３２２３６２号公報）、ビススチリルベンゼン誘導体（特開平１－２４５０８７号公報、同２－２２２４８４号公報）、ビススチリルアリーレン誘導体（特開平２－２４７２７８号公報）、（２－ヒドロキシフェニル）ベンゾチアゾールの金属錯体（特開平８－３１５９８３号公報）、シロール誘導体等が挙げられる。これらの発光層材料は、通常は真空蒸着法により正孔注入層３上に積層される。

【００８９】

素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、例えば、８－ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドープすること（Ｊ．　Ａｐｐｌ．　Ｐｈｙｓ．，　６５巻，　３６１０頁，　１９８９年）等が行われている。

【００９０】

素子の駆動寿命を改善する目的においても、前記発光層材料をホスト材料として、蛍光色素をドープすることは有効である。例えば、８－ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体をホスト材料として、ルブレンに代表されるナフタセン誘導体（特開平４－３３５０８７号公報）、キナクリドン誘導体（特開平５－７０７７３号公報）、ペリレン等の縮合多環芳香族炭化水素環（特開平５－１９８３７７号公報）を、ホスト材料に対して　０．１～１０重量％ドープすることにより、素子の発光特性、特に駆動安定性を大きく向上させることができる。発光層のホスト材料に上記ナフタセン誘導体、キナクリドン誘導体、ペリレン等の蛍光色素をドープする方法としては、共蒸着による方法と蒸着源を予め所定の濃度で混合しておく方法がある。

【００９１】

高分子系の発光層材料としては、先に挙げたポリ（ｐ－フェニレンビニレン）、ポリ［２－メトキシ－５－（２－エチルヘキシルオキシ）－１，４－フェニレンビニレン］、ポリ（３－アルキルチオフェン）等の高分子材料や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に発光材料と電子移動材料を混合した系等が挙げられる。これらの材料は正孔注入層３と同様にスピンコートやディップコート等の方法により正孔注入層３上に塗布して薄膜化される。

【００９２】

発光層５の膜厚の上限は、通常２００　ｎｍ、好ましくは１００　ｎｍであり、下限は通常１０ｎｍ、好ましくは３０ｎｍである。

【００９３】

素子の発光特性を向上させるために、図２に示す様に、正孔輸送層４を正孔注入層３と発光層５との間に設けたり、さらには、図３に示す様に電子輸送層６を発光層５と陰極７の間に設けるなどして機能分離型の有機電解発光素子とすることが行われる。

【００９４】

図２および図３の機能分離型素子において、正孔輸送層４の材料としては、正孔注入層３からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。また、発光層５と直接接する層であるために、発光を消光する物質が含まれていないことが望ましい。

【００９５】
このような正孔輸送材料としては、例えば、４，４’－ビス［Ｎ－（９－ナフチル）－Ｎ－フェニルアミノ］ビフェニルで代表される２個以上の３級アミンを含み２個以上の縮合芳香族炭化水素環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン（特開平５－２３４６８１号公報）、４，４’，４”－トリス（１－ナフチルフェニルアミノ）トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物（Ｊ．Ｌｕｍｉｎ．，７２－７４巻、９８５頁、１９９７年）、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物（Ｃｈｅｍ．Ｃｏｍｍｕｎ．，２１７５頁、１９９６年）、２，２’，７，７’－テトラキス－（ジフェニルアミノ）－９，９’－スピロビフルオレン等のスピロ化合物（Ｓｙｎｔｈ．Ｍｅｔａｌｓ，９１巻、２０９頁、１９９７年）等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて２種以上を混合して用いてもよい。
【００９６】
上記の化合物以外に、正孔輸送層４の材料として、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルトリフェニルアミン（特開平７－５３９５３号公報）、テトラフェニルベンジジンを含有するポリアリーレンエーテルサルホン（Ｐｏｌｙｍ．Ａｄｖ．Ｔｅｃｈ．，７巻、３３頁、１９９６年）等の高分子材料が挙げられる。
【００９７】
正孔輸送層４は、上記の正孔輸送材料を塗布法あるいは真空蒸着法により前記正孔注入層３上に積層することにより形成される。
【００９８】
塗布法の場合は、正孔輸送材料の１種または２種以上と、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤とを添加し、適当な溶媒に溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により陽極２上に塗布し、乾燥して正孔輸送層４を形成する。この場合、バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等を用いることができる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、正孔輸送層４中の割合で５０重量％以下が好ましい。
【００９９】
真空蒸着法の場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで10^{-4}Ｐａ程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた、正孔注入層３が形成された基板１上に正孔輸送層４を形成させる。
【０１００】
正孔輸送層４の膜厚の上限は、通常３００ｎｍ、好ましくは１００ｎｍであり、下限は通常１０ｎｍ、好ましくは３０ｎｍである。このように薄い膜を一様に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。
【０１０１】
有機電界発光素子の発光効率をさらに向上させる方法として、図３に示すように発光層４の上にさらに電子輸送層６を積層することもできる。この電子輸送層６に用いられる化合物には、陰極７からの電子注入が容易で、電子の輸送能力がさらに大きいことが要求される。この様な電子輸送材料としては、既に発光層材料として挙げた８－ヒドロキシキノリンのアルミ錯体、オキサジアゾール誘導体（Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．，５５巻，１４８９頁，１９８９年）やそれらをポリメタクリル酸メチル（ＰＭＭＡ）等の樹脂に分散した系、フェナントロリン誘導体（特開平５－３３１４５９号公報）、２－ｔ－ブチル－９，１０－Ｎ，Ｎ’－ジシアノアントラキノンジイミン、ｎ型水素化非晶質炭化シリコン、ｎ型硫化亜鉛、ｎ型セレン化亜鉛等が挙げられる。
【０１０２】
電子輸送層６の膜厚の上限は、通常２００ｎｍ、好ましくは１００ｎｍであり、下限は通常５ｎｍ、好ましくは１０ｎｍである。
【０１０３】

陰極７は、発光層５に電子を注入する役割を果たす。陰極７の形成材料としては、前記陽極２に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属またはそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、アルミニウム－リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。さらに、陰極７と発光層５または電子輸送層６の界面にＬｉＦ、MgF_2、Li_2O等の極薄絶縁膜（０．１～５ｎｍ）を挿入することも、素子の効率を向上させる有効な方法である（Ａｐｐｌ．　Ｐｈｙｓ．　Ｌｅｔｔ．，　７０巻，１５２頁，１９９７年；特開平１０－７４５８６号公報；ＩＥＥＥ　Ｔｒａｎｓ．　Ｅｌｅｃｔｒｏｎ．　Ｄｅｖｉｃｅｓ，４４巻，１２４５頁，１９９７年）。

【０１０４】

陰極７の膜厚は通常、陽極２と同様である。低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上にさらに、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

【０１０５】

図１～３は、本発明で採用される素子構造の一例であって、本発明は何ら図示のものに限定されるものではない。例えば、図１とは逆の構造、即ち、基板上に陰極７、発光層５、正孔注入層３、陽極２の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い２枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図２および図３に示した前記各層構成とは逆の構造に積層することも可能である。

【０１０６】

更に、本発明の有機電界発光素子の性能を損なわない限り、図１、図２および図３に示した各層間に任意の層を有していてもよい。

【０１０７】

このような本発明の有機電界発光素子は、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がＸ－Ｙマトリックス状に配置された構造のいずれにも適用することができる。

【０１０８】

【実施例】

次に、本発明を合成例、実験例、実施例および比較例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

【０１０９】

まず、一般式（Ｉ）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物の原料となる、本発明の１，４－フェニレンジアミン誘導体の合成例を示す。

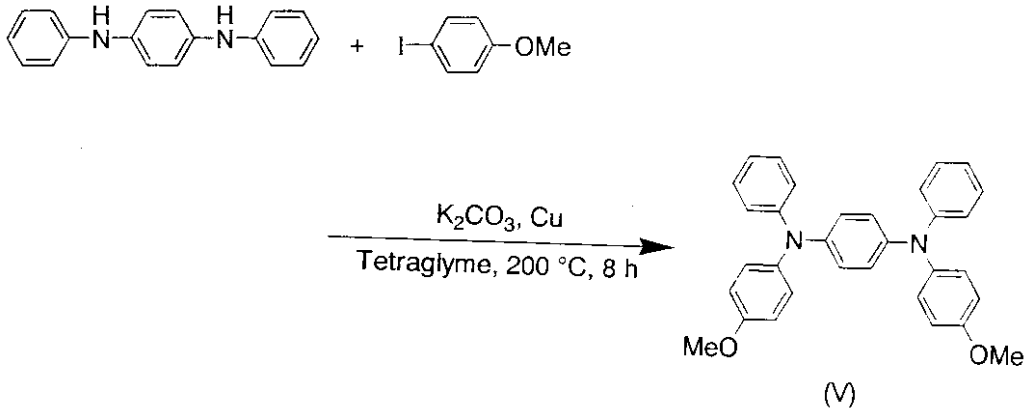
【０１１０】

合成例１

（１－１）Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ビス（４－メトキシフェニル）－１，４－フェニレンジアミン（ＢＭＰＰ）の合成

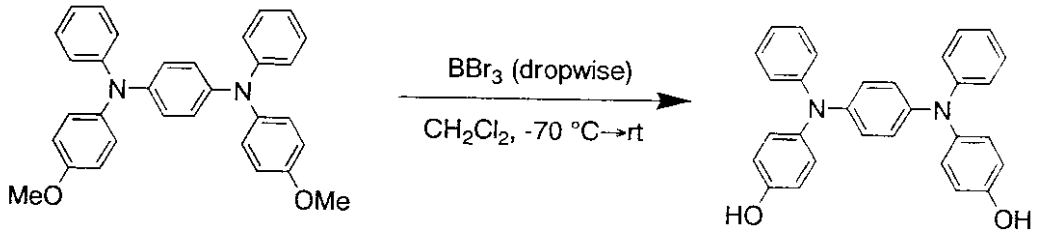
【０１１１】

【化１８】



(V)

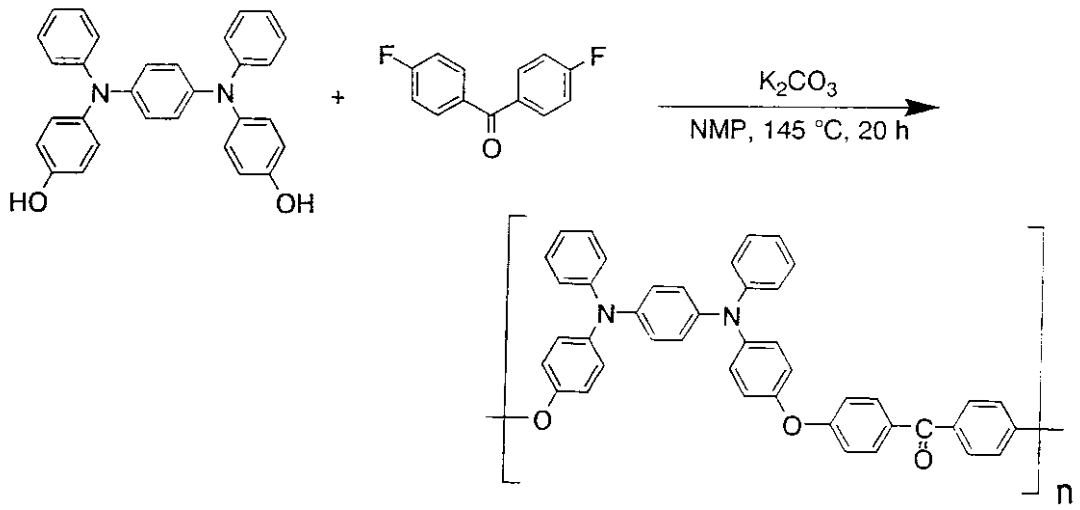
【０１１２】
Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－１，４－フェニレンジアミン（７７．０ミリモル）と４－ヨードアニソール（２３１ミリモル）とをテトラグライム１５０ミリリットルに溶かし、銅粉末（１５４ミリモル）および炭酸カリウム（１１２ミリモル）の存在下、窒素雰囲気中２００℃で８時間反応を行った。その結果、式（Ｖ）で示されるＢＭＰＰ（３４．８ｇ、収率９６％）を得た。
【０１１３】
（１－２）Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－（４－ヒドロキシフェニル）－１，４－フェニレンジアミン（ＢＨＰＰ）の合成
【０１１４】
【化１９】



(VI)

【０１１５】
ＢＭＰＰ（５０．０ミリモル）を３６０ミリリットルの塩化メチレンに溶かし、窒素雰囲気下、ドライアイス－エタノールバスで系内を－６５℃以下に冷やし、これに三臭化ほう素（１００ミリモル）の塩化メチレン溶液（１００ミリリットル）を滴下した。滴下終了後、冷媒バスを外し２時間撹拌した後、酢酸エチルで抽出し、シリカゲルカラムクロマトフラフィーによって精製した。その結果、式（ＶＩ）で示されるＢＨＰＰ（１６．２ｇ、収率７３％）を得た。
【０１１６】
以下に、ＢＨＰＰの^{1}Ｈ－ＮＭＲ（ＤＭＳＯ－d_6）データを示す。
９．３６１（２Ｈ，Ｓ）
７．１８９（４Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝６．７，６．６）
６．９３６（４Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝５．７，１．７）
６．８７５（４Ｈ，Ｓ）
６．８６５－６．８３７（６Ｈ，ｍ）
６．７５１（４Ｈ，ｄｄ，Ｊ＝５．７，１．７）
【０１１７】
次に本発明の高分子化合物の合成例を示す。
【０１１８】

合成例２
１，４－フェニレンジアミン含有高分子化合物（ＰＰＰＥＫ）の合成
【０１１９】
【化２０】



(IX)

【０１２０】
ＢＨＰＰ（２０．０ミリモル）と４，４’－ジフルオロベンゾフェノン（２０．０ミリモル）とを２００ミリリットルの１－メチル２－ピロリジノン（ＮＭＰ）に溶かし、炭酸カリウム（１２０ミリモル）の存在下、窒素雰囲気中１４５℃で２０時間、縮合反応させた。放冷後、酢酸１０ミリリットルを反応系に加え、メタノール中に放出し、得られたポリマーを水洗いし、無機塩を除いた。６０℃で減圧乾燥させた後、ポリマーを３００ミリリットルのクロロホルムに溶かし、メタノールに放出し再沈殿させた。最後に、４００ミリリットルのアセトンで懸洗することにより、低分子量成分を除き、繰り返し単位（ＩＸ）からなるホモポリマーＰＰＰＥＫ（収量１１．８ｇ、収率９５％）を得た。
【０１２１】
このポリマーのＴｇは１８３℃、窒素雰囲気下の熱分解温度は５５０℃以上であり、重量平均分子量（Ｍｗ）は４６，７００、数平均分子量（Ｍｎ）７，５２０であった。なお、分子量はクロロホルム中でＧＰＣ測定により、ポリスチレンを標準試料として求めた。
【０１２２】
次に、合成例２で得られた１，４－フェニレンジアミン含有高分子化合物のイオン化ポテンシャルを測定する実験例を示す。
【０１２３】
実験例１
ガラス基板をアセトンで超音波洗浄、純水で水洗した後、イソプロピルアルコールで超音波洗浄し、次いで乾燥窒素で乾燥後、紫外線／オゾン洗浄を行った後、合成例２にて得られた１，４－フェニレンジアミン含有高分子化合物（ＰＰＰＥＫ）を下記の条件で、上記ガラス基板上にスピンコートした：
溶媒　　：シクロヘキサノン
塗布液濃度　：５．０　ｍｇ／ｍｌ
スピナ回転数　：１５００　ｒｐｍ
スピナ回転時間：３０秒
乾燥条件　　：１２０℃で２時間
【０１２４】
上記のスピンコートにより２０ｎｍの膜厚の均一な薄膜が形成された。この薄膜試料のイ

オン化ポテンシャルを理研計器（株）製の紫外線電子分析装置（ＡＣ－１）を用いて測定したところ、５．１８ｅＶの値を示した。

【０１２５】

いくつかの電子受容性化合物について、還元電位が報告されているものについての電子親和力と、上記１，４－フェニレンジアミン含有高分子化合物（ＰＰＰＥＫ）のイオン化ポテンシャルとの差を表１に示す。

【０１２６】

【表１】

電子受容性化合物	還元電位 [V vs. SCE]	電子親和力 [eV]	イオン化ポテンシャル－電子親和力 [eV]
C_{60}	-0.44	3.86	1.32
p-クロラニル	-0.01	4.29	0.89
TCNQ	0.19	4.49	0.69
DDQ	0.51	4.81	0.47
TBPAH	1.06	5.36	-0.18

【０１２７】

以下に、合成された１，４－フェニレンジアミン含有高分子化合物を用いた有機電界発光素子の性能評価を行う実施例と比較例を挙げる。

【０１２８】

実施例１

図３に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

【０１２９】

ガラス基板１上にインジウム・スズ酸化物（ＩＴＯ）透明導電膜を　１２０ｎｍ堆積したもの（ジオマテック社製；電子ビーム成膜品；シート抵抗１５Ω／ｓｑ）を通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて２ｍｍ幅のストライプにパターニングして陽極２を形成した。パターン形成したＩＴＯ基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線／オゾン洗浄を行った。

【０１３０】

このＩＴＯガラス基板上に、１，４－フェニレンジアミン含有高分子化合物（ＰＰＰＥＫ）とＰＰＢの混合物を下記の条件でスピンコートした。

［スピンコート条件］

溶媒　　：シクロヘキサノン
ＰＰＰＥＫ　：５．０　ｍｇ／ｍｌ
ＰＰＢ　　：０．５　ｍｇ／ｍｌ
スピナ回転数　：１５００　ｒｐｍ
スピナ回転時間：３０秒
乾燥条件　　：１２０℃で２時間

【０１３１】

上記のスピンコートにより２０ｎｍの膜厚の均一な薄膜形状を有する正孔注入層３を形成

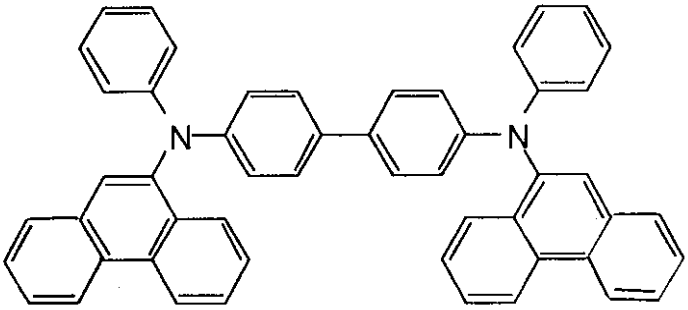
した。

【０１３２】

次に、上記正孔注入層３を塗布成膜した基板を真空蒸着装置内に設置した。この装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が２×１０$^{-6}$Ｔｏｒｒ（約２．７×１０$^{-4}$Ｐａ）以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。この装置内に配置されたセラミックるつぼに入れた以下に示す芳香族ジアミン化合物：４，４’－ビス［Ｎ－（９－フェナンチル）－Ｎ－フェニルアミノ］ビフェニルを加熱して蒸着を行った。蒸着時の真空度は１．３×１０$^{-6}$Ｔｏｒｒ（約１．７×１０$^{-4}$Ｐａ）、蒸着速度は０．３ｎｍ／秒で、膜厚２０ｎｍの膜を正孔注入層３の上に積層して正孔輸送層４を完成させた。

【０１３３】

【化２１】

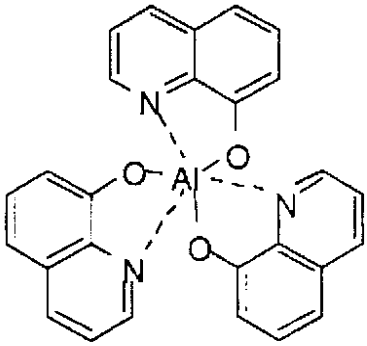


【０１３４】

引続き、発光層５の材料として、以下の構造式に示すアルミニウムの８－ヒドロキシキノリン錯体：Ａｌ（C_9H_6NO）$_3$、とルブレンとを同時に蒸着した。

【０１３５】

【化２２】



【０１３６】

アルミニウムの８－ヒドロキシキノリン錯体に対するルブレンの割合は２．５ｖｏｌ．％になるようにした。この時のアルミニウムの８－ヒドロキシキノリン錯体のるつぼ温度は２７５～２８５℃の範囲で制御し、蒸着時の真空度は１．２×１０$^{-6}$Ｔｏｒｒ（約１．６×１０$^{-4}$Ｐａ）、蒸着速度は０．４ｎｍ／秒であった。またルブレンのるつぼ温度は２４０～２５０℃の範囲で制御し、蒸着速度は０．０１ｎｍ／秒であった。このように蒸着された発光層５の膜厚は３０ｎｍであった。

【０１３７】

続いて、電子輸送層６としてアルミニウムの８－ヒドロキシキノリン錯体：Ａｌ（C_9H_6NO）$_3$を正孔輸送層４と同様にして蒸着を行った。この時のアルミニウムの８－ヒドロキシキノリン錯体のるつぼ温度は２７５～２８５℃の範囲で制御し、蒸着時の真空度は１．１×１０$^{-6}$Ｔｏｒｒ（約１．５×１０$^{-4}$Ｐａ）、蒸着速度は０．４ｎｍ／秒で、

蒸着された電子輸送層６の膜厚は４５ｎｍであった。

【０１３８】

なお、上記の正孔輸送層４および発光層５、電子輸送層６を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

【０１３９】

ここで、電子輸送層６までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして　２ｍｍ幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極２のＩＴＯストライプと直交するように素子に密着させた後、別の真空蒸着装置内に設置して、各有機層形成時と同様にして装置内の真空度が2×10^{-6}Ｔｏｒｒ（約2.7×10^{-4}Ｐａ）以下になるまで排気した。

【０１４０】

その後、陰極７として、先ず、フッ化リチウム（ＬｉＦ）をモリブデンボートを用いて、蒸着速度０．０２ｎｍ／秒、真空度7.0×10^{-6}Ｔｏｒｒ（約9.3×10^{-4}Ｐａ）で、０．５ｎｍの膜厚となるように電子輸送層６の上に成膜した。次に、アルミニウムを同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度０．５ｎｍ／秒、真空度1×10^{-5}Ｔｏｒｒ（約1.3×10^{-3}Ｐａ）で、膜厚８０ｎｍのアルミニウム層を形成して、陰極７を完成させた。以上の２層型陰極７の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【０１４１】

以上の様にして、２ｍｍ×２ｍｍのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表２に示す。表２において、発光輝度は２５０ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流密度での値、発光効率は１００ｃｄ／ｍ^{2}での値、輝度／電流は輝度－電流密度特性の傾きを、電圧は
１００ｃｄ／ｍ^{2}での値を各々示す。

【０１４２】

表２より、駆動電圧の低い、高輝度かつ高発光効率で発光する素子が得られたことが明らかである。

【０１４３】

【表２】

	発光輝度 [cd/m^2] @250mA/cm^2	発光効率 [lm / W] @100cd/cm^2	輝度 / 電流 [cd / A]	電圧 [V] @100cd/cm^2
実施例1	17570	6.2	8.7	4.5

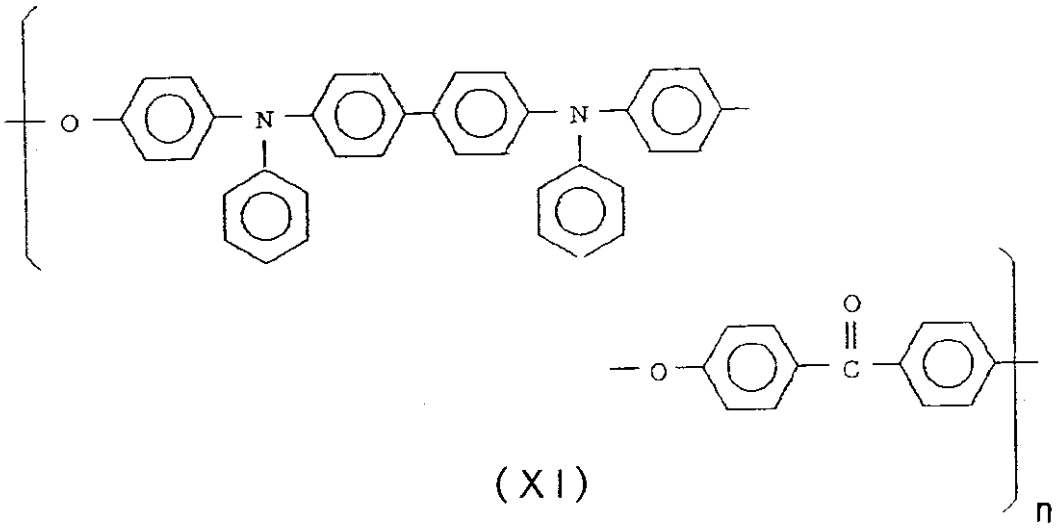
【０１４４】

比較例１

１，４－フェニレンジアミン含有高分子化合物（ＰＰＰＥＫ）の代わりに、特開平９－１８８７５６号公報中９頁に記載されている、下記の繰り返し単位（ＸＩ）のみからなるホモポリマー（重量平均分子量（Ｍｗ）７４７００，数平均分子量（Ｍｎ）１５０００）を用い、正孔注入層３を形成する際の、ＩＴＯガラス基板上へのスピンコートの条件を以下の通りとした他は、実施例１と同様に素子を作成した。

【０１４５】

【化２３】



(XI)

【０１４６】
［スピンコート条件］
溶媒　　：シクロヘキサノン
高分子化合物（ＸＩ）：５．０　ｍｇ／ｍｌ
ＰＰＢ　　：０．５　ｍｇ／ｍｌ
スピナ回転数　：１５００　ｒｐｍ
スピナ回転時間　：３０秒
乾燥条件　　：１２０℃で２時間
【０１４７】
比較例１にて得られた素子と、実施例１にて得られた素子について、駆動寿命を評価した。駆動寿命は、初期輝度３００ｃｄ／ｍ^2、８５℃で駆動した時の輝度半減時間で表した。結果を表３に示す。
【０１４８】
【表３】

	駆動寿命 [時間] @ 85℃
実施例1	700
比較例1	530

【０１４９】
表３より、本発明の有機電界発光素子は、駆動寿命が長く、耐熱性に優れることが示された。
【０１５０】
以上の結果から明らかなように、塗布プロセスに有利な、本発明の高分子化合物と電子受容性化合物を含有する正孔注入層を形成することにより、低電圧で駆動可能かつ耐熱性の向上した素子を得ることができる。
【０１５１】
【発明の効果】

以上詳述した通り、本発明の新規高分子化合物、好ましくは本発明の新規１，４－フェニレンジアミン誘導体より合成される高分子化合物を用いることにより、低電圧、高発光効率で駆動させることができ、かつ良好な耐熱性を有し、長期間にわたって安定な発光特性を維持することができる有機電界発光素子であって、陽極の表面粗さに起因する素子作製時の短絡欠陥を防止した有機電界発光素子が提供される。

【０１５２】

従って、本発明による有機電界発光素子は、フラットパネル・ディスプレイ（例えばＯＡコンピュータ用や壁掛けテレビ）や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、特に、高耐熱性が要求される車載用表示素子としては、その技術的価値は大きいものである。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の一例を示す模式的な断面図である。

【図２】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の他の例を示す模式的な断面図である。

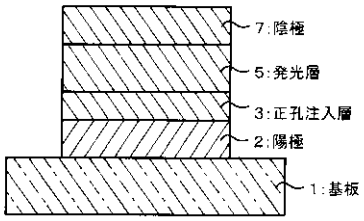
【図３】本発明の有機電界発光素子の実施の形態の別の例を示す模式的な断面図である。

【図４】本発明の高分子化合物のイオン化ポテンシャルと電子受容性化合物の電子親和力との関係を示したエネルギー準位図である。

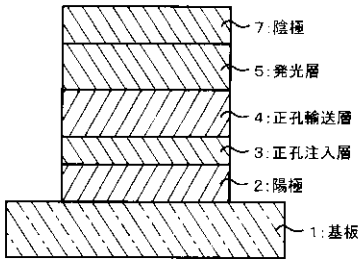
【符号の説明】

1　基板
2　陽極
3　正孔注入層
4　正孔輸送層
5　発光層
6　電子輸送層
7　陰極

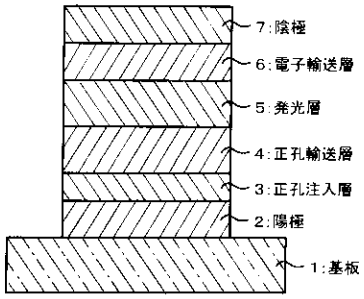
【図１】



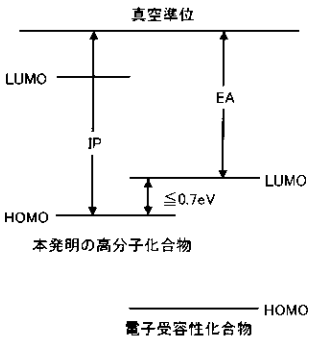
【図２】



【図３】



【図４】

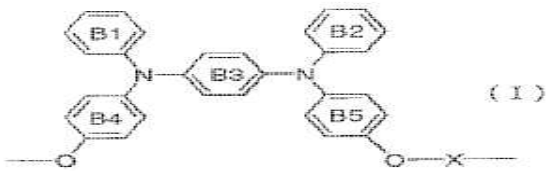


フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI		テーマコード（参考）
Ｈ０５Ｂ　33/22	Ｈ０５Ｂ　33/14	Ａ	
	Ｈ０５Ｂ　33/22	Ｄ	

Ｆターム(参考) 4H006 AA01 AA03 AB46 BJ50 BN30 BU46
4J005 AA24 BA00
4J031 BA08 BA12 BA15 BA18 BB01 BB02 BB03 BB04 BB05 BB06
BD23

专利名称(译)	高分子化合物，1,4-苯二胺衍生物，电荷输送材料，有机电致发光元件材料和有机电致发光元件		
公开(公告)号	JP2004002740A	公开(公告)日	2004-01-08
申请号	JP2003080597	申请日	2003-03-24
[标]申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
[标]发明人	飯田宏一朗 緒方朋行 佐藤佳晴		
发明人	飯田 宏一朗 緒方 朋行 佐藤 佳晴		
IPC分类号	H01L51/50 C07C215/82 C08G65/40 C08G85/00 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C08G65/40 C07C215/82 C08G85/00 C09K11/06.680 C09K11/06.690 H05B33/14.A H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB06 3K007/AB14 3K007/DB03 3K007/FA01 4H006/AA01 4H006/AA03 4H006/AB46 4H006/BJ50 4H006/BN30 4H006/BU46 4J005/AA24 4J005/BA00 4J031/BA08 4J031/BA12 4J031/BA15 4J031/BA18 4J031/BB01 4J031/BB02 4J031/BB03 4J031/BB04 4J031/BB05 4J031/BB06 4J031/BD23 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/CC24 3K107/CC27 3K107/CC29 3K107/DD73 3K107/DD78 3K107/DD79 3K107/FF14 3K107/FF18 3K107/FF19		
代理人(译)	重野刚		
优先权	2002081183 2002-03-22 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种有机电致发光器件，该器件可以在低压下驱动且具有高发光效率，具有良好的耐热性，可以长时间保持稳定的发光特性，并且其阳极表面粗糙。 提供了一种有机电致发光器件，其防止了由于上述原因导致的器件制造期间的短路缺陷。 具有由以下通式（I）表示的重复单元的高分子化合物。 一种有机电致发光装置，其具有包含该高分子化合物和电子接受性化合物的空穴注入层（3）。 [化学24] [选择图] 无