

(51) Int.Cl ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	D 3 K 0 0 7
C 0 8 F 38/00		C 0 8 F 38/00	4 J 1 0 0
C 0 9 K 11/06	635	C 0 9 K 11/06	635
	660		660
	690		690
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 8 数) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2001 - 336675(P2001 - 336675)	(71)出願人	000226057 日亜化学工業株式会社 徳島県阿南市上中町岡491番地100
(22)出願日	平成13年11月1日(2001.11.1)	(72)発明者	田畑 昌祥 北海道札幌市北区十三条西八丁目 北海道 大学内
特許法第30条第 1 項適用申請有り 平成13年 5 月 7 日 社 団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集 50巻 2号」に発表		(72)発明者	曽根 岳之 北海道札幌市北区十三条西八丁目 北海道 大学内
		(72)発明者	福島 隆史 北海道札幌市北区十三条西八丁目 北海道 大学内
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 正孔輸送材およびそれを用いた有機電界発光素子

(57)【要約】

【目的】 有機電界発光素子等に使われる薄膜層、特に高分子正孔輸送剤を簡単に大面積の製造ができ、しかも発光効率の高い高品質な有機電界発光素子を提供する。

【構成】 正孔輸送能を具備するカルバゾール基及び／又はカルバゾール誘導体基を置換基に有する１種以上のアセチレン系モノマーが重合又は共重合してなる高分子を含むことを特徴とする正孔輸送材。前記カルバゾール基及び／又はカルバゾール誘導体基を有するアセチレン系モノマーは、前記高分子全体の構成モノマーに対し、５０モル％以上であることが好ましい。前記高分子の分子量は、５００乃至１０００万の範囲であることが好ましい。対向する陽極と陰極との間に、少なくとも発光層を有する１層以上の有機薄膜からなる層を具備する有機電界発光素子であって、該発光層及び／又は該発光層に接する有機薄膜は、前記正孔輸送材を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正孔輸送能を具備する置換基を有する 1 種以上のアセチレン系モノマーが重合又は共重合してなる高分子を含むことを特徴とする正孔輸送材。

【請求項 2】 前記正孔輸送能を具備する置換基は、カルバゾール基及び／又はカルバゾール誘導体基であることを特徴とする請求項 1 に記載の正孔輸送材。

【請求項 3】 前記カルバゾール基及び／又はカルバゾール誘導体基を有するアセチレン系モノマーは、前記高分子全体の構成モノマーに対し、50 モル％以上であることを特徴とする請求項 2 に記載の正孔輸送材。

【請求項 4】 前記高分子の分子量は、500 乃至 1000 万の範囲であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 に記載の正孔輸送材。

【請求項 5】 前記カルバゾール誘導体基を有するアセチレン系モノマーは、3-エチニルカルバゾール、9-エチル-3-エチニルカルバゾール、9-プロピル-3-エチニルカルバゾール、9-ブチル-3-エチニルカルバゾール、9-ヘキシル-3-エチニルカルバゾール、9-オクチル-3-エチニルカルバゾール、9-デシル-3-エチニルカルバゾール、9-ドデシル-3-エチニルカルバゾール、少なくとも一方のベンゼン環に炭素数が 1～8 個の炭化水素残基で置換されたカルバゾール基を有するアセチレン系モノマー、及び少なくとも一方のベンゼン環にアルコキシ基及び／又はハロゲンで置換されたカルバゾール基を有するアセチレン系モノマー、の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請求項 3 に記載の正孔輸送材。

【請求項 6】 対向する陽極と陰極との間に、少なくとも発光層を有する 1 層以上の有機薄膜からなる層を具備する有機電界発光素子であって、該発光層及び／又は該発光層に接する有機薄膜は、請求項 1 乃至 5 に記載の正孔輸送材を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 7】 対向する陽極と陰極との間に、有機薄膜からなる正孔輸送層及び発光層を具備する有機電界発光素子において、該正孔輸送層は、請求項 1 乃至 5 に記載の正孔輸送材からなる薄膜を光反応により溶媒不溶化されたものであることを特徴とする請求項 6 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 8】 前記正孔輸送層は、所定の開口パターンを有するマスクで覆われ光照射により選択的に溶媒不溶化された部分と、光照射されなかった溶媒不溶化されない部分が形成され、該溶媒不溶化されない部分を溶剤によりエッチング除去された結果、該マスクの開口パターン形状が形成されてなることを特徴とする請求項 7 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 9】 前記発光層は、請求項 1 乃至 5 に記載の正孔輸送材に有機蛍光剤がドーブされていることを特徴とする請求項 6 乃至 8 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 10】 前記発光層は、請求項 1 乃至 5 に記載の正孔輸送材に励起三重項発光化合物がドーブされてい

ることを特徴とする請求項 6 乃至 9 に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、溶媒可溶性ポリアセチレンからなる正孔輸送材とそれを用いた有機電界発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】電界発光素子には、無機材料からなる無機電界発光素子と、有機材料からなる有機電界発光素子がある。近年、低電圧で高輝度の発光が得られるという理由から有機電界発光素子が注目を集めている。

【0003】一般に有機電界発光素子は、インジウムスズ酸化物 (ITO) 等の陽極材料の薄膜を蒸着したガラス板上に、正孔輸送層、発光層等の有機薄膜層を形成し、さらにその上に陰極材料の薄膜を形成して作られる。発光層に使用する発光材料は、低分子材料と高分子材料に大別される。低分子材料と高分子材料の違いは、その製膜方法による。アルミニウムトリスキノリノール (以下 Alq3 と略す) に代表される低分子発光材料を用いた場合、薄膜を作製するには真空蒸着が必要であり作業効率が悪い。

【0004】高分子発光材料としては、ポリフェニレンビニレンの様な長い共役系を持つ重合体がよく知られている。しかしながら、高分子材料の中でもポリフェニレンビニレンは溶媒に不溶であるため、そのまま塗布することができない。そのため溶媒可溶性前駆体を合成し、スピコート法等で薄膜にしてから加熱処理により目的物へ変換することにより製造しなければならず、作業工程が複雑になる。

【0005】その点、溶媒可溶性の高分子材料を用いた場合、その溶液からスピコート法、バーコート法、ディップコート法、フローコート法、スクリーン印刷法、インクジェットプリンティング法などの簡便な塗布方式で製膜できる。さらに、このような塗布方式による製膜方法は、真空蒸着法に対し、大面積化、生産コストの低下、加工性などの点で非常に有利である。

【0006】高分子の素子材料が種々研究され発表されている。たとえば正孔輸送材としてはトリフェニルアミンの誘導体で高分子化した材料 (K. Ogino, H. Sato, et al, Macromol. Rapid Commun. 20, 103-106 (1999)) などが、高分子発光材としては、ポリフルオレン系のポリマー (M. Inbasekaran, E. Woo, et al, Synth. metals, 111-112, 397 (2000), I. S. Millard, ibid. 111-112, 119 (2000)) などが知られている。またポリビニルカルバゾールは正孔輸送材、発光材の両方に研究されている (J. Kido, et al, Appl. Phys. Lett. 63, 26

27, (1993))。しかし、まだ満足できる高分子材料までには至っていない。

【0007】また、ポリアセチレンは共役系が無限に延びた高分子で、有機電界発光素子材料として期待されるが、有機溶媒に不溶なため利用されていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、薄膜化が容易な有機電界発光素子用に高分子材料の研究が盛んになされているが、満足なものは得られていない。従って本発明は、溶媒に可溶性であり、その結果として簡便な塗布方式を採用でき、薄膜化が容易に行える長共役系の高分子正孔輸送材を開発することを目的とする。そして、本発明のもう一つの課題は、該正孔輸送材を塗布方式により容易でしかも経済的に有機薄膜を形成することで、高品質な有機電界発光素子を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、置換基を有するアセチレンモノマーの新規な重合触媒を開発し、特定の置換基を有するポリアセチレンは溶媒溶解性が高く、また有機発光素子の正孔輸送材として有効に働くことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明の正孔輸送材は、

(1) 請求項1に記載するように、正孔輸送能を具備する置換基を有する1種以上のアセチレン系モノマーが重合又は共重合してなる高分子を含むことを特徴とする。

(2) 請求項2に記載するように、(1)において正孔輸送能を具備する置換基は、カルバゾール基及び/又はカルバゾール誘導体基であることが好ましい。

(3) 請求項3に記載するように、(2)において、カルバゾール基及び/又はカルバゾール誘導体基を有するアセチレン系モノマーは、前記高分子全体の構成モノマーに対し、50モル%以上であることが好ましい。

(4) 請求項4に記載するように、(1)乃至(3)において、高分子の分子量は、500乃至1000万の範囲であることが好ましい。

(5) 請求項5に記載するように、(3)において、カルバゾール誘導体基を有するアセチレン系モノマーは、9-エチル-3-エチニルカルバゾール、9-プロピル-3-エチニルカルバゾール、9-ブチル-3-エチニルカルバゾール、9-ヘキシル-3-エチニルカルバゾール、9-オクチル-3-エチニルカルバゾール、9-デシル-3-エチニルカルバゾール、9-ドデシル-3-エチニルカルバゾール、少なくとも一方のベンゼン環に炭素数が1~8個の炭化水素残基で置換されたカルバゾール基を有するアセチレン系モノマー、及び少なくとも一方のベンゼン環にエーテル及び/又はハロゲンで置換されたカルバゾール基を有するアセチレン系モノマー、の群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0011】また、本発明の有機電界発光素子は、

(6) 請求項6に記載するように、対向する陽極と陰極との間に、少なくとも発光層を有する1層以上の有機薄膜からなる層を具備する有機電界発光素子であって、該発光層及び/又は該発光層に接する有機薄膜は、(1)乃至(5)に記載の正孔輸送材を含むことを特徴とする。

(7) 請求項7に記載するように、(6)において、対向する陽極と陰極との間に、有機薄膜からなる正孔輸送層及び発光層を具備する有機電界発光素子において、該正孔輸送層は、(1)乃至(5)に記載の正孔輸送材からなる薄膜を光反応により溶媒不溶化されることが好ましい。

(8) 請求項8に記載するように、(7)において、正孔輸送層は、所定の開口パターンを有するマスクで覆われ光照射により選択的に溶媒不溶化された部分と、光照射されなかった溶媒不溶化されない部分が形成され、該溶媒不溶化されない部分を溶剤によりエッチング除去された結果、該マスクの開口パターン形状が形成されてなることが好ましい。

(9) 請求項9に記載するように、(6)乃至(8)において、前記発光層は、(1)乃至(5)に記載の正孔輸送材に有機蛍光剤がドーピングされていることが好ましい。

(10) 請求項10に記載するように、(6)乃至(9)において、前記発光層は、(1)乃至(5)に記載の正孔輸送材に励起三重項発光化合物がドーピングされていることが好ましい。

【0012】このように構成することにより、本発明に係る有機電界発光素子は、その材料の製膜時に真空蒸着法を使用することなく、スピンコート法、ディップコート法、インクジェットプリンティング法などの簡便な塗布方式で製膜することができる。

【0013】また、本発明の正孔輸送材に有機蛍光材料、有機リン光材料を添加して形成される発光層は、発光剤の選択により発光色を青色から赤色の広い範囲から任意に選択することができ、さらには容易に白色発光やフルカラー表示を実現することができる。さらに、前記高分子材料に光重合開始材を添加して各種塗布方法により形成された薄膜は、紫外線等の光照射により容易に硬化または溶媒不溶化できるため、上記の簡便な製膜方法にて有機薄膜を積層できる特長を有する。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の有機電界発光素子は、正孔輸送能を具備する置換基を有するポリアセチレンから成る薄膜層を有することを特徴とする。

【0015】本発明の正孔輸送能を具備する置換基を有するポリアセチレンは正孔輸送能を具備する置換基を有するアセチレン系モノマーをロジウム錯体触媒を用いて有機溶媒中で重合し得られる。正孔輸送能を具備する置

換基を有するアセチレン系モノマーとしては、カルバゾール基またはその誘導体基を有するアセチレン系モノマーであり、これらのモノマー単位で表される繰り返し単位を50%以上含む重合体または共重合体である。

【0016】置換アセチレン系モノマーの具体例としては、3-エチニルカルバゾール、9-エチル-3-エチニルカルバゾール、9-プロピル-3-エチニルカルバゾール、9-ブチル-3-エチニルカルバゾール、9-ヘキシル-3-エチニルカルバゾール、9-オクチル-3-エチニルカルバゾール、9-デシル-3-エチニルカルバゾール、9-ドデシル-3-エチニルカルバゾールを挙げることができる。

【0017】置換アセチレン系モノマーの他の例として、少なくとも一方のベンゼン環に炭素数が1~8個の炭化水素残基で置換されたカルバゾール基を有するアセチレン系モノマー、及び少なくとも一方のベンゼン環にエーテル及び/又はハロゲンで置換されたカルバゾール基を有するアセチレン系モノマーを挙げることができる。

【0018】上記した置換アセチレンモノマーは、単独モノマーの重合体でも、これらの置換モノマーの群から選択される複数モノマーの共重合体としても使用することができる。重合体、共重合体の分子量は500~100万の範囲であり好ましくは1000~50万の範囲である。

【0019】上記モノマーの重合触媒としては、ロジウム錯体触媒と、助触媒としてアミンおよび/またはアルコールが使用できる。ロジウム錯体触媒として、具体的には[Rh(ノルボルナジエン)Cl]₂、[Rh(ノルボルナジエン)Br]₂、[Rh(ノルボルナジエン)I]₂などのロジウム錯体が挙げられる。助触媒として、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、環状アミン、DBUのスーパー塩基などのアミン化合物、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクタノールなどのアルコール化合物が挙げられる。但し、ロジウム錯体とアミン類及び/又はアルコール類である限り、これらの化合物に限定されるものではない。使用されるロジウム錯体に対する助触媒の組成比は10~100,000(モル比)の範囲で行われ、好ましくは50~10,000(モル比)の範囲である。

【0020】重合は有機溶媒中での溶液重合形態で行うことができる。使用できる溶媒はメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクタノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、クラウンエーテルなどのエーテル類、酢酸、プロピオン酸、酪酸、2-エキルヘキサン酸などのカルボン酸類、酢酸エチル、酢酸ブチル、2-エチルヘキサン酸エチルなどのエステル類、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ジ

エチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジシクロヘキシルアミンなどのアミン類、エタノールアミン類、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素など、およびそれらの含水溶媒が挙げられる。2種以上の溶媒を混合して使用することもできる。

【0021】本重合触媒の特長は、上記のような極性溶媒中でも重合できることであり、従来の遷移金属系の重合触媒との大きな相異点であり特長である。これらの溶媒は使用するモノマーの溶解度、および生成するポリマーの分子量、構造による溶解度を考慮して選択する必要がある。

【0022】重合温度は、-20 から使用する溶媒の沸点まで可能であり特に限定されないが、好ましくは0~100の範囲の温度である。重合圧力も特に限定されるものではなく、常圧から100kg/cm₂程度の範囲で行われる。重合時間は使用するモノマーの重合速度により異なるが通常5秒から50時間の範囲で行われる。

【0023】ポリビニルカルバゾールを用いて有機電界発光素子を作製する場合、正孔輸送材料および発光層材料に用いられているように、本発明の正孔輸送能を具備する置換基を有するポリアセチレンも正孔輸送材料又は発光層材料として使用することができる。発光層材料として用いられるときには公知の有機蛍光剤を添加することができる。有機蛍光剤の代表例としては、緑色蛍光剤としてクマリン-6、キナクリドンなど、青色蛍光剤としてはペリレン、ルブレンなど、赤色蛍光剤としてはユロピウムのジケトン錯体などが用いられるが、これらの化合物に限定されるものではない。これらの有機蛍光材料の使用量は化合物によって異なるが、本発明のポリマーに対し、0.01~5%の範囲である。この範囲より少なくなると発光効率は低く、多くなると濃度消光により発光効率は低下する。従って、好ましくは0.05~3%の範囲である。

【0024】本発明の正孔輸送能を具備する置換基を有するポリアセチレンをホスト材とし、これに三重項発光材料をドーピングすることができる。三重項発光材料としてはたとえばイリジウム錯体、白金錯体などが用いられる。配位子にフェニルピリジン、チオフェニルピリジンおよびその誘導体を配位子としたイリジウム錯体または白金錯体またはポルフィリンの白金錯体などが用いられるが、特にこれらの化合物に限定されるものではない。これらの三重項発光材料の使用量は化合物によって異なるが、本発明のポリマーに対し、0.1~10%の範囲

である。この範囲より少なくなると発光効率は低く、多くなると濃度消光により発光効率は低下する。

【0025】本発明の正孔輸送能を具備する置換基を有するポリアセチレンは、溶媒溶解性が高く種々の溶媒に溶解し、その溶液からスピンコート法、バーコート法、ディップコート法、フローコート法、スクリーン印刷法、インクジェットプリンティング法などの簡便な塗布方式で容易に薄膜を作製することができる。溶媒としては前記重合溶媒と同じ有機溶媒が使用できる。これらの溶媒を混合して使用することも可能である。本発明の高分子の溶媒に対する溶解度は、高分子の種類及び分子量によって異なるため使用する高分子に最良の溶媒を選択する必要がある。具体的に好ましい例を挙げるならば、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドに代表されるアミド化合物などを挙げるができる。これらの最適な溶媒を選択し、溶解した後、上記方法で薄膜を作製し、室温または加熱下に常圧または減圧下に乾燥し任意の膜厚の薄膜を生成することができる。

【0026】本発明の正孔輸送能を具備する置換基を有するポリアセチレンの薄膜を生成し、その上にさらに薄膜の積層を試みる場合、上述の方法だと先に生成した薄膜が後から製膜しようとするポリマー溶液の溶媒に溶解し、きれいな多層の積層薄膜ができない。

【0027】この問題を解決するため、本発明の正孔輸送能を具備する置換基を有するポリアセチレンの溶液に光重合開始剤を加えて製膜した薄膜に光照射することにより、硬化して溶媒に不溶化することができる。この方法により高品質の多層膜の積層化を達成できる。こ

【0028】この方法により多層の薄膜の積層化が容易にできることを見いだした。またフォトリソマスクを使用して光照射した後、上記の溶媒で洗浄し、エッチングすることにより容易にパターン化できることも見だした。

【0029】また、所定の開口パターンを有するフォトリソマスクを作製した薄膜の上方に覆い光照射することにより選択的に溶媒不溶化された部分と、光照射されなかった溶媒可溶の部分が形成され、該溶媒可溶の部分を溶剤によりエッチング除去することにより、該マスクの開口パターン形状が形成できる。

【0030】本発明において使用できる光重合開始剤としては、カルボニル化合物としてベンゾフェノン、チオキサントン等の芳香族ケトン類、アセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ベンゾインエーテル等のアセトフェノン類、ベンジル、メチルベンゾイルホルメート等のジケトン類、2,4,6-トリメチルベンゾイルホスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシド類などが

挙げられる。他にも、テトラメチルチウラムジスルフィド等の硫黄化合物、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が挙げられる。

【0031】光重合開始剤を使用する際、光重合開始剤は光を吸収してラジカルを発生するので、光源と化合物の吸収領域がよく適合すること、硬化速度が大きいこと。ポリマー溶液との相溶性がよいこと、安価なことなどを考慮して選択する必要がある。光重合開始剤の使用量はポリマーに対し0.5～30%の範囲、好ましくは1～20%の範囲である。

【0032】硬化速度を速め、基板との付着力を高めるため、架橋助剤を使用することができる。架橋助剤としては不飽和炭化水素残基、アジド基、アゾ基、ニトリル基、ケイ皮酸基などを有する多官能モノマーなどが用いられる。具体的には、二官能スチレン誘導体、多官能ビニルエーテル、多官能アクリレート、芳香族ジビニル化合物、芳香族ビスジアジド、ジアゾナフトキノンなどが挙げられる。好ましくは、ジビニルベンゼン、フタル酸ジアリル、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、3,3'-ジアジドフェニルスルフォラン、4,4'-ジアジド-2,2'-ジメトキシビフェニル等である。

【0033】次に、本発明の有機電界発光素子の構造について述べる。本発明の有機電界発光素子は、陽極と陰極との間に発光層を含む1層または複数層の有機薄膜層を積層した構造である。例えば、基板/陽極/発光層/陰極が順に積層された構造、基板/陽極/正孔輸送層/発光層/陰極が順に積層された構造、基板/陽極/緩衝層/発光層/陰極が順に積層された構造、基板/陽極/正孔輸送層/緩衝層/発光層/陰極が順に積層された構造などが挙げられる。

【0034】陽極は正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、ガラスなどの基板上に形成される。本発明に用いられる陽極材料は特に限定されず、具体例としては酸化インジウム錫(ITO)、酸化錫などの導電性金属酸化物や金、銀、白金などの金属が挙げられる。また、市販のITO付ガラスを使用することもできる。市販のITO付きガラスは通常、洗剤、溶剤で洗浄、またはUVオゾン照射装置またはプラズマ照射装置により洗浄され、使用される。

【0035】陰極は発光層に電子を供給するものであり、本発明に用いられる陰極材料としては特に限定されず、一般に使用されているものであれば何を使用してもよい。具体例としては、Mg、Ag、Ca、Al等の金属やそれらの合金、たとえばMg-Ag合金、Mg-Al合金などが挙げられる。

【0036】

【実施例】次に、本発明を実施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越えない限り、以下の

実施例の記載に限定されるものではない。

【0037】[合成例1] 9-n-オクチル-3-エチニルカルバゾールの重合

回転子を入れた100mlのフラスコに9-n-オクチル-3-エチニルカルバゾールの1g(3.5mmol)を加えて充分窒素置換し、窒素雰囲気下に溶媒として50mlのクロロホルムと、触媒として[Rh(ノルボルナジエン)Cl]₂の10.6mg(0.023mmol)および助触媒としてトリエチルアミン232mg(2.3mmol)を加え、30℃で2時間撹拌し重合した。重合終了後、500mlのメタノール中に注ぎ、粉末状ポリマーを得た。濾過し、メタノールで洗浄後、50℃で3時間真空乾燥し、0.85gのオレンジ色のポリマーを得た。重合収率は85%であった。分子量は160,000であった。

【0038】[合成例2] 9-n-(2-エチルヘキシル)-3-エチニルカルバゾールの重合

回転子を入れた100mlのフラスコに9-n-(2-エチルヘキシル)-3-エチニルカルバゾールの1g(3.5mmol)を加えて充分窒素置換し、窒素雰囲気下に溶媒として50mlのクロロホルムと触媒として[Rh(ノルボルナジエン)Cl]₂の10.6mg(0.023mmol)および助触媒としてトリエチルアミン232mg(2.3mmol)を加え、30℃で2時間撹拌し重合した。重合終了後、500mlのメタノール中に注ぎ、粉末状ポリマーを得た。濾過し、メタノールで洗浄後、50℃で3時間真空乾燥し、0.94gのオレンジ色のポリマーを得た。重合収率は94%であった。分子量は135,000であった。

【0039】[合成例3] 9-n-デシル-3-エチニルカルバゾールの重合

回転子を入れた100mlのフラスコに9-n-デシル-3-エチニルカルバゾールの1g(3.15mmol)を加えて充分窒素置換し、窒素雰囲気下に溶媒として50mlのジメチルホルムアミドと、触媒として[Rh(ノルボルナジエン)Cl]₂の10mg(0.022mmol)および助触媒としてトリエチルアミン222mg(2.2mmol)を加え、30℃で2時間撹拌し重合した。重合終了後、500mlのメタノール中に注ぎ、粉末状ポリマーを得た。濾過し、メタノールで洗浄後、50℃で3時間真空乾燥し、0.9gのオレンジ色のポリマーを得た。重合収率は90%であった。分子量は154,000であった。

【0040】[合成例4] N-ビニルカルバゾールとメタクリル酸ビニルの共重合体の合成

300mlのフラスコにN-ビニルカルバゾールの12g(63mmol)とメタクリル酸ビニル2.7g(24mmol)アゾビスイソブチロニトリル0.5gを加え、トルエン240mlを加えて溶解した。密栓した後、60℃の雰囲気下に48時間静置し共重合した。

1000mlのメタノール中に注ぎ濾過し、メタノールで洗浄後、50℃で真空乾燥して14.4g(収率98%)の白色粉末を得た。分析の結果、N-ビニルカルバゾールのビニル基とメタクリル酸ビニルのメタクリル基が重合し、メタクリル酸ビニルのビニル基が側鎖として存在するポリマーであることがわかった。分子量は15,000であった。

【0041】[合成例5] 高分子金属錯体(PAA・Sal)Alq₂の合成

回転子を入れた1000mlのフラスコにサリチルアルデヒド21gを精秤し、メタノール500mlを加えた。これに、ポリアリルアミン(日東紡製、PAA-10C、分子量約1万、10wt%水溶液)100mlをゆっくりと添加したところ、添加開始と同時に黄色の結晶が生成した。添加終了後約1時間撹拌し、析出した結晶を濾過、メタノールで洗浄、乾燥して28gの黄色結晶を得た。以後、得られた高分子重合体をPAA・Salと略す。次に、500mlのフラスコに上記で製造したPAA・Salの2.8g、(17.5mmol)をN,N-ジメチルアセトアミドの100mlに溶解し、この溶液にAl(NO₃)₃・9H₂O(6.5g, 17.5mmol)を加え、更に8-キノリノール(5.0g, 35mmol)をN,N-ジメチルアセトアミド50mlに溶解して加えた。すると均一で澄明な淡黄色の溶液が得られた。この系に25%のアンモニア水をゆっくりと加えると、淡黄色の均一溶液が生成した。さらにpH9までアンモニア水を加えて、1時間撹拌した後、1000mlの蒸留水中に注ぐと黄色の粉末が生成した。生成した沈殿を濾過し、水洗後、乾燥して8.1gの高分子金属錯体を得た。

【0042】[実施例1] 有機電界発光素子を次のように作製した。市販のITO付ガラス(15Ω/□以下; セントラル硝子製)の上に、合成例1で合成した9-n-オクチル-3-エチニルカルバゾールの重合体100mg(0.35mmol)をクロロホルム5mlに溶解した。この溶液に2,5-ビス-ナフチル-1,3,4-オキサジアゾール32mg(0.1mmol)、クマリン6の2.6mg(0.0075mmol)を加えて溶解した。この溶液をスピンコート法で塗布し、膜厚約120nmの薄膜を形成した。減圧下で乾燥後、陰極として、Mg:Ag=20:1を共蒸着により200nmの膜厚で製膜した。こうして作製した発光素子を減圧でできる測定治具中にセットし、減圧しながら直流電圧を印加し発光輝度を測定したところ、12Vの駆動電圧で3030cd/m²の輝度が得られた。

【0043】[実施例2] 有機電界発光素子を次のように作製した。市販のITO付ガラス(15Ω/□以下; セントラル硝子製)の上に、合成例2で合成した9-n-(2-エチルヘキシル)-3-エチニルカルバゾールの重合体100mg(0.35mmol)をクロロホルム

ム 5 ml に溶解した。この溶液に 2, 5 - ビス - ナフチル - 1, 3, 4 - オキサジアゾール 32 mg (0.1 mmol)、クマリン 6 の 2.6 mg (0.0075 mmol) を加えて溶解した。この溶液をスピンコート法で塗布し、膜厚約 130 nm の薄膜を形成した。減圧下で乾燥後、陰極として、Mg : Ag = 20 : 1 を共蒸着により 200 nm の膜厚で製膜した。こうして作製した発光素子を減圧できる測定治具中にセットし、減圧しながら直流電圧を印加し発光輝度を測定したところ、12 V の駆動電圧で 3500 cd/m² の輝度が得られた。

【0044】[実施例 3] 有機電界発光素子を次のように作製した。市販の ITO 付ガラス (15 Ω/□以下; セントラル硝子製) の上に、合成例 3 で合成した 9 - n - デシル - 3 - エチニルカルバゾールの重合体 100 mg (0.32 mmol) をテトラヒドロフラン 5 ml に溶解した。この溶液に 2, 5 - ビス - ナフチル - 1, 3, 4 - オキサジアゾール 32 mg (0.1 mmol)、クマリン 6 の 2.6 mg (0.0075 mmol) を加えて溶解した。この溶液をスピンコート法で塗布し、膜厚約 150 nm の薄膜を形成した。減圧下で乾燥後、陰極として、Mg : Ag = 20 : 1 を共蒸着により 200 nm の膜厚で製膜した。こうして作製した発光素子を減圧できる測定治具中にセットし、減圧しながら直流電圧を印加し発光輝度を測定したところ、12 V の駆動電圧で 3400 cd/m² の輝度が得られた。

【0045】[実施例 4] 有機電界発光素子を次のように作製した。合成例 3 で合成した 9 - n - オクチル - 3 - エチニルカルバゾールの重合体の 200 mg をトルエン 5 ml に溶解し、光重合開始剤として 2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノンを 10 mg 加えて溶解し、市販の ITO 付ガラス (15 Ω/□以下; セントラル硝子製) の上にスピンコートして薄膜を作製し減圧下に乾燥した。フォトマスクをつけて、254 ~ 365 nm に主波長を有する紫外線を照射し得られた薄膜をフォトマスクの所定のパターン状に硬化し、溶媒不溶化した。次に部分硬化した薄膜をトルエン溶媒中に浸漬してエッチングし、膜厚 50 nm のマスクパターン状の正孔輸送材層を得た。合成例 5 で試作した高分子金属錯体 (PAA・Sal) Alq₂ の 100 mg (0.21 mmol) をクロロホルム 5 ml に溶解した。この溶液を正孔輸送材層の上にスピンコート法により塗布して乾燥し、膜厚 110 nm の薄膜を作製した。次に、真空状着装置を用いて陰極として Mg : Ag = 20 : 1 を共蒸着により 200 nm の膜厚で製膜した。こうして作製した発光素子を減圧できる測定治具中にセットし、減圧しながら直流電圧を印加し発光輝度を測定したところ、12 V で 2800 cd/m² の輝度を得た。

【0046】[実施例 5] 有機電界発光素子を次のように作製した。合成例 4 で合成したビニルカルバゾールと

メタクリル酸ビニルの共重合体の 200 mg をトルエン 5 ml に溶解し、光重合開始剤として 2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノンを 10 mg 加えて溶解し、市販の ITO 付ガラス (15 Ω/□以下; セントラル硝子製) の上にスピンコートして薄膜を作製し減圧下に乾燥した。フォトマスクをつけて、254 ~ 365 nm に主波長を有する紫外線を照射し得られた薄膜をフォトマスクの所定のパターン状に硬化し、溶媒不溶化した。次に部分硬化した薄膜をトルエン溶媒中に浸漬してエッチングし、膜厚 50 nm の正孔輸送材薄膜を得た。合成例 3 に示した 9 - n - デシル - 3 - エチニルカルバゾールの重合体 100 mg (0.32 mmol) をテトラヒドロフラン 5 ml に溶解した。この溶液にトリス (2 - フェニルピリジン) イリジウム錯体 8 mg (0.1 mmol) を加え溶解した溶液を正孔輸送材層の上にスピンコート法により膜厚 25 nm の薄膜を作製した。次に、真空状着装置を用いて、バクソプロインを 10 nm、Alq₃ を 23 nm および陰極として Mg : Ag = 20 : 1 を共蒸着により 200 nm の膜厚で製膜した。こうして作製した発光素子を減圧できる測定治具中にセットし、減圧しながら直流電圧を印加し発光輝度を測定したところ、12 V の駆動電圧で 7500 cd/m² の輝度を得た。

【0047】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の正孔輸送材は溶媒溶解性の高い新規な長共役高分子であり、有機電界発光素子の構成層、特に、発光層あるいは正孔輸送層に適用することで、発光効率の高い有機電界発光素子が作製できる。また、本発明によると、スピンコート法、バーコート法、ディップコート法、フローコート法、スクリーン印刷法、インクジェットプリンティング法などの経済性の高い、しかも簡便な塗布方式により有機薄膜を形成することが可能となる。このような塗布方式による製膜方法は、真空蒸着法に対し、大面積化、生産コストの低下、加工性などの点で非常に有利である。また、本発明の正孔輸送材を用いて下地の薄膜を作製し、光照射により硬化、溶媒不溶化することにより、上から塗布される有機薄膜層の溶媒による下地の溶解劣化の問題が皆無となった。従って、同じ方法を繰り返し適用することにより、有機薄膜の積層を容易に行うことができる。さらに、本発明により得られる有機薄膜を所定の開口パターンを有するフォトマスクを使用して光照射した後、上記の溶媒で洗浄し、エッチングすることにより、フォトマスクの開口パターン形状の薄膜層が得られ、正孔輸送材薄膜層に適用することにより、特定の発光部のパターンを有する有機電界発光素子が得られる。さらにまた、本発明は有機電界発光素子のみならず、有機薄膜を多層に積層するような用途全てに適用できることはいふまでもない。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト ⁸ (参考)
H 0 5 B	33/10	H 0 5 B	33/10
	33/14		33/14
			B

(72)発明者	貞広 嘉和	(72)発明者	牧野 健哉
	北海道札幌市北区十三条西八丁目 北海道		徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化
	大学内		学工業株式会社内

F タ-ム (参考)	3K007 AB18 CC00 DB03 FA01
	4J100 AT05P BC65P CA01 CA04
	JA32 JA43

专利名称(译)	空穴传输材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2003142273A	公开(公告)日	2003-05-16
申请号	JP2001336675	申请日	2001-11-01
申请(专利权)人(译)	日亜化学工业株式会社		
[标]发明人	田畑昌祥 曾根岳之 福島隆史 貞広嘉和 牧野健哉		
发明人	田畑 昌祥 曾根 岳之 福島 隆史 貞広 嘉和 牧野 健哉		
IPC分类号	H01L51/50 C08F38/00 C09K11/06 H05B33/10 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	H05B33/22.D C08F38/00 C09K11/06.635 C09K11/06.660 C09K11/06.690 H05B33/10 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB18 3K007/CC00 3K007/DB03 3K007/FA01 4J100/AT05P 4J100/BC65P 4J100/CA01 4J100/CA04 4J100/JA32 4J100/JA43 3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/CC42 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD62 3K107/DD66 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69 3K107/DD71 3K107/DD79 3K107/FF14 3K107/FF18 3K107/GG06 3K107/GG11 3K107/GG12		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

[问题]提供一种高质量的有机电致发光器件，其能够容易地大面积地制造用于有机电致发光器件等中的薄膜层，特别是聚合物空穴传输材料，并具有高的发光效率。[结构]空穴传输，其特征在于，包含通过使具有空穴传输能力的具有咔唑基和/或咔唑衍生物基的至少一种乙炔系单体聚合或共聚而得到的聚合物。材料。相对于全部聚合物的构成单体，具有咔唑基和/或咔唑衍生物基的乙炔系单体优选为50摩尔%以上。聚合物的分子量优选在5至10,000,000的范围内。在面对的阳极和阴极之间，有机电致发光元件包括由至少一个具有发光层的有机薄膜组成的层，该有机薄膜与发光层和/或发光层接触，一种有机电致发光器件，包括空穴传输材料。