

(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2004-176024

(P2004-176024A)

(43) 公開日 平成16年6月24日(2004.6.24)

|                           |                |             |
|---------------------------|----------------|-------------|
| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | F I            | テーマコード (参考) |
| <b>C08G 65/40</b>         | C08G 65/40     | 3K007       |
| <b>C08G 79/00</b>         | C08G 79/00     | 4J005       |
| <b>C09K 11/06</b>         | C09K 11/06 680 | 4J030       |
| <b>H05B 33/14</b>         | H05B 33/14 B   |             |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁)

|           |                              |          |                                |
|-----------|------------------------------|----------|--------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2002-347405 (P2002-347405) | (71) 出願人 | 000222118                      |
| (22) 出願日  | 平成14年11月29日 (2002.11.29)     |          | 東洋インキ製造株式会社                    |
|           |                              |          | 東京都中央区京橋2丁目3番13号               |
|           |                              | (72) 発明者 | 成廣 治憲                          |
|           |                              |          | 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋            |
|           |                              |          | インキ製造株式会社内                     |
|           |                              | (72) 発明者 | 玉野 美智子                         |
|           |                              |          | 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋            |
|           |                              |          | インキ製造株式会社内                     |
|           |                              | (72) 発明者 | 倉田 隆一郎                         |
|           |                              |          | 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋            |
|           |                              |          | インキ製造株式会社内                     |
|           |                              | Fターム(参考) | 3K007 AB02 AB03 AB11 DB03 FA01 |
|           |                              |          | 4J005 AA11 AA12 AA24 AA25 BA00 |
|           |                              |          | BB02                           |
|           |                              |          | 4J030 CA01 CC25 CE11 CG01 CG06 |

(54) 【発明の名称】 発光材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

## (57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、発光輝度が高く、長い発光寿命を持つ有機EL素子用発光材料およびそれを用いた有機EL素子の提供にある。

【解決手段】下記一般式〔1〕で表される発光材料。

一般式〔1〕 - (R<sup>1</sup> - R<sup>2</sup>)<sub>n</sub> -

[式中R<sup>1</sup>は一般式〔2〕を表し、R<sup>2</sup>は-O-、-S-、-Se-などを表し、nは1以上の整数をそれぞれ表す。]

一般式〔2〕 - Ar<sup>3</sup> - R<sup>3</sup> - R<sup>4</sup> - R<sup>5</sup> - Ar<sup>4</sup> -

[式中、Ar<sup>3</sup>およびAr<sup>4</sup>はそれぞれ独立に2価の、アリール基もしくはヘテロアリール基を表し、R<sup>4</sup>はビニル基、アリール基もしくはヘテロアリール基を含む重量平均分子量が1000~1000000の2価の共役有機残基を表し、R<sup>3</sup>およびR<sup>5</sup>はそれぞれ独立にアミノ基を表す。ビニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基は置換基が存在しても良い。]

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 [ 1 ] で表される発光材料。

一般式 [ 1 ]

【化 1】

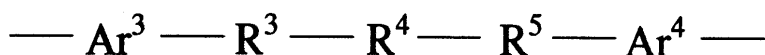


10

[ 式中  $R^1$  は下記一般式 [ 2 ] を表し、 $R^2$  は - O - 、 - S - 、 - Se - または一般式 [ 3 ] を表し、 $n$  は 1 以上の整数をそれぞれ表す。 ]

一般式 [ 2 ]

【化 2】



[ 式中、 $Ar^3$  および  $Ar^4$  はそれぞれ独立に 2 価の、アリール基もしくはヘテロアリール基を表し、 $R^4$  はビニル基、アリール基もしくはヘテロアリール基を含む重量平均分子量が 1000 ~ 100000 の 2 価の共役有機残基を表し、 $R^3$  および  $R^5$  はそれぞれ独立にアミノ基を表す。ビニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基は置換基が存在しても良い。 ]

20

一般式 [ 3 ]

【化 3】



30

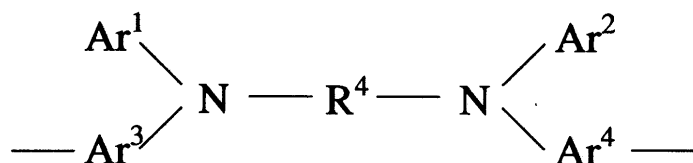
[ 式中、 $R^7$  は、直接結合、または、2 価の、置換もしくは未置換の炭化水素基、置換もしくは未置換のアリール基または置換もしくは未置換のヘテロアリール基を表し、 $R^6$  および  $R^8$  は、それぞれ独立に、直接結合、または、- O - 、 - S - 、 - Se - 、 - COO - もしくは - OCO - である。ただし、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  のすべてが直接結合となることはない。 ]

【請求項 2】

$R^1$  が下記一般式 [ 4 ] で表される請求項 1 記載の発光材料。

一般式 [ 4 ]

【化 4】



[ 式中  $Ar^1$  と  $Ar^2$  は置換もしくは未置換の、1 価の、アリール基もしくはヘテロアリール基を表し、 $Ar^3$  と  $Ar^4$  は置換もしくは未置換の、2 価の、アリール基もしくはヘテロアリール基を表し、 $R^4$  はビニル基、アリール基もしくはヘテロアリール基を含む重

50

量平均分子量が1000～1000000の2価の共役有機残基を表す。ビニル基、アリール基、ヘテロアリール基は置換基が存在しても良い。]

【請求項3】

ポリスチレン換算重量平均分子量が1000～1000000である請求項1または2記載の発光材料。

【請求項4】

ニッケル触媒存在下もしくはパラジウム触媒存在下、置換もしくは未置換アリール基、置換もしくは未置換ヘテロアリール基、置換もしくは未置換ビニル基間に炭素炭素結合を生成させることを特徴とする請求項1～3いずれか記載の発光材料の製造方法。

【請求項5】

一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネセンス素子において、発光層が請求項1～3いずれか記載の発光材料を単独もしくは混合物として含有することを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

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

【0002】

【従来の技術】

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

【0003】

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

近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている(非特許文献1参照)。この方法は、金属キレート錯体を発光層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6～7Vの直流電圧で輝度は数1000cd/m<sup>2</sup>に達している。しかしながら、有機化合物の蒸着操作を伴うEL素子作成は、生産性に問題があり、製造工程の簡略化、大面積化の観点から、塗布方式の素子作成が望ましい。

【0004】

生産性に有利な塗布方式のEL素子作成で使用されるEL素子の発光材料としては、ポリフェニレンビニレン系ポリマーが知られているが、(非特許文献2および3参照)、発光部をポリマー主鎖に持つため、発光材料の濃度制御が難しく、色調、発光強度の微妙な制御が難しい等の問題があった。同じく、塗布方式を用いるEL素子として、例えばポリビニルカルバゾール中に、低分子量色素を分散する素子(特許文献1参照)がある。色素種、色素濃度を任意に変更出来るので、色調、発光強度の調整が比較的容易であるが、駆動電圧が高く、連続駆動時の耐久性に問題がある。

【0005】

塗布方式に用いる有機発光素子材料として溶解性に優れた発光ポリマー(特許文献2～4参照)を、また塗布方式に用いる電荷輸送材料として電荷輸送性ポリエーテルの提案がある(特許文献5参照)。これらの材料は塗布による薄膜化が可能であり、エレクトロルミネセンス素子の発光が開示されている。しかしながら、発光特性に乏しく、耐久性にも問題があった。

【0006】

10

20

30

40

50

【非特許文献１】アプライド・フィジクス・レターズ、５１巻、９１３ページ、１９８７年

【非特許文献２】アドバンスドマテリアルズ ２巻、４ページ １９９２年

【非特許文献３】アドバンスドマテリアルズ ９巻、５５１ページ １９９７年

【特許文献１】特開平４－２１２２８６号公報

【特許文献２】特開平５－３２０６３５号公報

【特許文献３】特開平１０－３３５０６５号公報

【特許文献４】特開平８－２５９６７８号公報

【特許文献５】特開２００２－７５６５４号公報

【０００７】

10

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

本発明の目的は、発光輝度が高く、長い発光寿命を持つ有機ＥＬ素子用発光材料およびそれを用いた有機ＥＬ素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式〔１〕で示される特定の化学構造を有するポリマーを発光材料として使用する事により、有機ＥＬ素子は発光輝度および発光効率が飛躍的に向上することを見いだした。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

本発明は下記一般式〔１〕で表される発光材料。

一般式〔１〕

20

【化５】

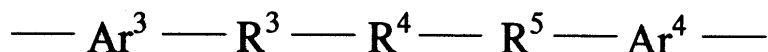


〔式中  $R^1$  は下記一般式〔２〕を表し、 $R^2$  は  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$  または一般式〔３〕を表し、 $n$  は１以上の整数をそれぞれ表す。〕

30

一般式〔２〕

【化６】



〔式中、 $Ar^3$  および  $Ar^4$  はそれぞれ独立に２価の、アリール基もしくはヘテロアリール基を表し、 $R^4$  はビニル基、アリール基もしくはヘテロアリール基を含む重量平均分子量が１０００～１００００００の２価の共役有機残基を表し、 $R^3$  および  $R^5$  はそれぞれ独立にアミノ基を表す。ビニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基は置換基が存在しても良い。〕

40

一般式〔３〕

【化７】



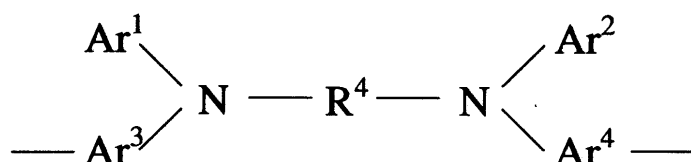
50

[ 式中、 $R^7$  は、直接結合、または、2 価の、置換もしくは未置換の炭化水素基、置換もしくは未置換のアリール基または置換もしくは未置換のヘテロアリール基を表し、 $R^6$  および  $R^8$  は、それぞれ独立に、直接結合、または、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-COO-$  もしくは  $-OCO-$  である。ただし、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  のすべてが直接結合となることはない。]

【0010】

また、本発明は、 $R^1$  が下記一般式 [ 4 ] で表される上記発光材料に関する。一般式 [ 4 ]

【化 8】



10

[ 式中  $Ar^1$  と  $Ar^2$  は置換もしくは未置換の、1 価の、アリール基もしくはヘテロアリール基を表し、 $Ar^3$  と  $Ar^4$  は置換もしくは未置換の、2 価の、アリール基もしくはヘテロアリール基を表し、 $R^4$  はビニル基、アリール基もしくはヘテロアリール基を含む重量平均分子量が 1000 ~ 1000000 の 2 価の共役有機残基を表す。ビニル基、アリール基、ヘテロアリール基は置換基が存在しても良い。]

20

【0011】

また、本発明は、ポリスチレン換算重量平均分子量が 1000 ~ 1000000 である上記発光材料に関する。

【0012】

また、本発明は、ニッケル触媒存在下もしくはパラジウム触媒存在下、置換もしくは未置換アリール基、置換もしくは未置換ヘテロアリール基、置換もしくは未置換ビニル基間に炭素炭素結合を生成させることを特徴とする上記発光材料の製造方法に関する。

【0013】

また、本発明は、一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネセンス素子において、発光層が上記発光材料を単独もしくは混合物として含有することを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子に関する。

30

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明は、有機エレクトロルミネセンス素子において、発光層に、一般式 [ 1 ] で示される高分子が新規な有機発光材料として含まれることを特徴とする。

【0015】

本発明における化合物の置換基とはハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のチオアルコキシ基、シアノ基、アミノ基、モノもしくはジ置換アミノ基、水酸基、メルカルト基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のヘテロアリール基が挙げられ、また置換基は、隣接した置換基同士で置換もしくは未置換の環を形成しても良い。

40

【0016】

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

50

ル基、ピセニル基、ペリレニル基、6 - クロロペリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルピセニル基、コロネニル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピラントレニル基、オバレニル基等がある。

【0017】

本発明において、置換もしくは未置換のヘテロアリール基としては、チオニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、フタラジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナジニル基、フルフリル基、イソチアゾリル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、2 - メチルピリジル基、3 - シアノピリジル基等があるが、上記置換基に具体的に限定されるものではない。

10

【0018】

本発明において、共役有機残基とは、化学式上において、ビニル基、アリール基、ヘテロアリール基が直接結合したものである。共役残基を構成するビニル基、アリール基、ヘテロアリール基は、単一であってもよいし、2種類以上からなってもよい。2種類以上のビニル基、アリール基、ヘテロアリール基の場合は、それらの配列は、規則的であっても、ランダムであってもよい。また、ビニル基、アリール基、ヘテロアリール基は置換基を有しても良く、置換基同士が結合して環を形成してもよい。ただし、共役有機残基の重量平均分子量は、1000 ~ 100万である。

20

【0019】

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

【0020】

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

30

【0021】

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

【0022】

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

40

【0023】

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

【0024】

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

【0025】

50

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

【0026】

一般式[3]の $R^7$ で示される炭化水素基としては、置換基を有してよい、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、オクチレン基、デシレン基、ラウリレン基、置換基を有してよい、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、3-メチルシクロヘキシル基、2-メチルシクロヘキシル基、2,4-ジメチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等がある。

10

【0027】

なお、本発明の高分子EL発光材料はランダム、ブロック、またはグラフト共重合体であってもよく、それらの中間的な構造を有する高分子たとえばブロック性をもつランダム共重合体であってもよい。発光効率の高い共重合体を得る観点からは完全なランダム共重合体よりもブロック性を帯びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましい。

【0028】

本発明の高分子EL発光材料は主鎖に剛直な共役部分と柔軟な連結部分を有するため基本的には溶剤に溶解させて製膜することは困難ではないがより溶解性に優れ製膜性のよい重合体を得るためにはポリマー1分子あたり少なくとも一つ一般式[3]で表されるユニットを含むことが好ましい。

20

【0029】

本発明の製造方法について述べる。本発明の化合物は種々の方法で合成が可能である。たとえばアリールハライドをニッケルまたは銅誘導体存在下ホモカップリングし、炭素炭素結合を生成する重合法、アリールハライド誘導体とビニルベンゼン誘導体をパラジウム触媒下反応させ炭素炭素結合を生成する重合法、ホウ酸誘導体またはホウ酸エステル誘導体とアリールハライド誘導体をパラジウム触媒存在下反応させて炭素炭素結合を生成する重合法、アリールスズ誘導体とアリールハライド誘導体をパラジウム触媒存在下反応させて炭素炭素結合を生成する重合法が挙げられるが、ホウ酸誘導体またはホウ酸エステル誘導体とアリールハライド誘導体をパラジウム触媒存在下反応させて炭素炭素結合を生成する重合法およびアリールハライドをニッケルまたは銅誘導体存在下ホモカップリングし、炭素炭素結合を生成する重合法が特に好ましい。

30

【0030】

ホウ酸誘導体としては置換または未置換アリールホウ素誘導体、置換または未置換ヘテロアリールホウ素誘導体があり、置換または未置換アリールホウ素誘導体としては1、4-フェニルジホウ酸、4、4'-ビフェニルジホウ酸等が挙げられ、置換または未置換ヘテロアリールホウ素誘導体としてはピリジルジホウ酸、チエニルジホウ酸等が挙げられる。ホウ酸エステル誘導体としては置換または未置換のアリールホウ酸エステル誘導体、置換または未置換のヘテロアリールホウ酸エステル誘導体があり、例えば置換または未置換のアリールホウ酸エステル誘導体ではフェニルジホウ酸ピナコールエステル、置換または未置換のヘテロアリールホウ酸エステル誘導体ではチエニルジホウ酸ピナコールエステル等が挙げられる。

40

【0031】

アリールハライド誘導体としてはハロゲン原子として塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子があり、好ましくは臭素原子である。アリールハライド誘導体としてはジプロモベンゼン誘導体、ジプロモフルオレン誘導体、ジプロモナフタレン誘導体等が挙げられ、ヘテロアリールハライド誘導体としてはジプロモチオフェン誘導体、ジプロモピリジン誘導体等が挙げられる。

50

## 【 0 0 3 2 】

本発明においてパラジウム触媒としてはテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム、パラジウムカーボン、パラジウムジクロライド 1, 1' - ビスジフェニルホスフィノフェロセン等が挙げられる。トリフェニルホスフィンなどの配位子を同時に添加してもよい。また、本反応は塩基を用いることが好ましい。塩基としては炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、酢酸ナトリウム、トリエチルアミン等が挙げられる。

## 【 0 0 3 3 】

本発明において、ニッケル触媒としてはビスシクロオクタジエンニッケル等があり、同時に 2 - 2' - ビピリジンやシクロオクタジエンなどの配位子を同時に添加してもよい。

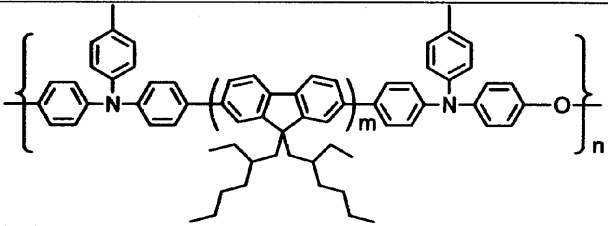
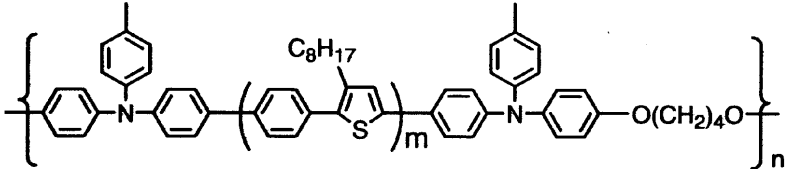
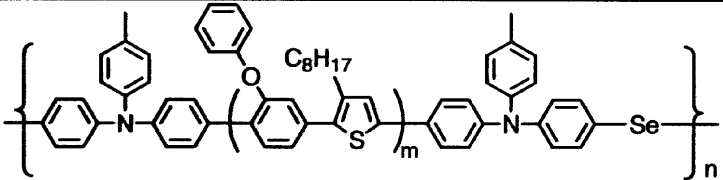
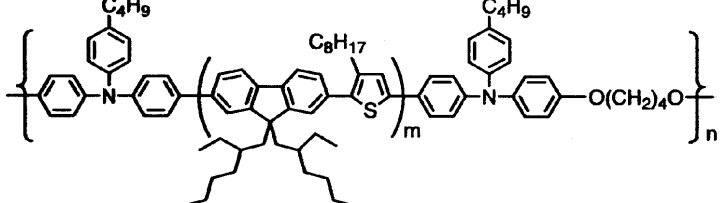
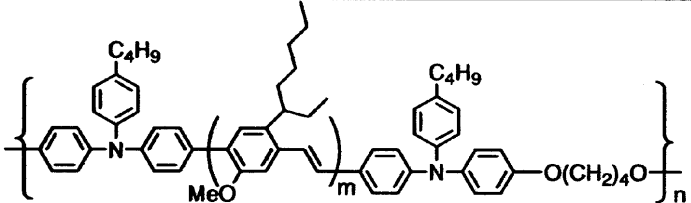
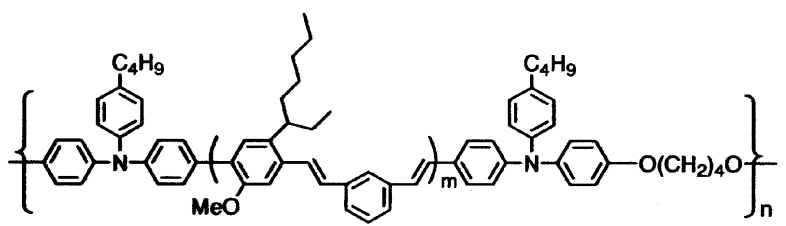
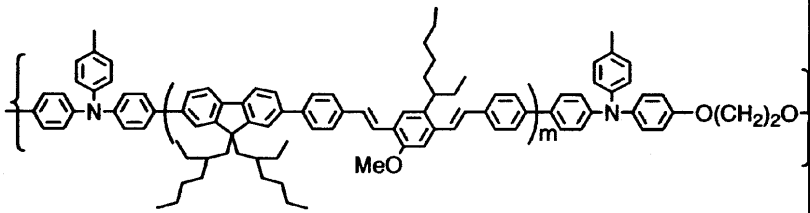
## 【 0 0 3 4 】

本発明の一般式 [ 1 ] の代表例を表 1 に具体的に示すが、一般式 [ 1 ] の化合物は以下の代表例に限定されるものではない。

## 【 0 0 3 5 】

## 【 表 1 】

表 1

| 化合物 | 構造式                                                                                  | 分子量(n)<br>(Mw) |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
|     |                                                                                      | 分子量(m)<br>(Mw) |
| 1   |    | 9 0 0 0 0      |
|     |                                                                                      | 2 0 0 0        |
| 2   |    | 1 0 0 0 0 0    |
|     |                                                                                      | 1 6 0 0        |
| 3   |    | 8 5 0 0 0      |
|     |                                                                                      | 1 2 0 0        |
| 4   |   | 6 0 0 0 0      |
|     |                                                                                      | 1 0 0 0        |
| 5   |  | 1 5 0 0 0 0    |
|     |                                                                                      | 4 0 0 0        |
| 6   |  | 6 0 0 0 0      |
|     |                                                                                      | 1 5 0 0        |
| 7   |  | 9 5 0 0 0      |
|     |                                                                                      | 2 3 0 0        |

10

20

30

40

|    |  |             |
|----|--|-------------|
| 8  |  | 1 1 0 0 0 0 |
|    |  | 1 8 0 0     |
| 9  |  | 5 0 0 0 0   |
|    |  | 1 7 0 0     |
| 10 |  | 8 5 0 0 0   |
|    |  | 2 1 0 0     |
| 11 |  | 7 0 0 0 0   |
|    |  | 1 5 0 0     |
| 12 |  | 6 5 0 0 0   |
|    |  | 3 0 0 0     |
| 13 |  | 3 0 0 0 0   |
|    |  | 1 0 0 0     |
| 14 |  | 5 5 0 0 0   |
|    |  | 1 3 0 0     |
| 15 |  | 9 0 0 0 0   |
|    |  | 2 1 0 0     |

10

20

30

40

|    |  |        |
|----|--|--------|
| 16 |  | 68000  |
|    |  | 1800   |
| 17 |  | 55000  |
|    |  | 1500   |
| 18 |  | 150000 |
|    |  | 5000   |
| 19 |  | 40000  |
|    |  | 1100   |
| 20 |  | 45000  |
|    |  | 1600   |
| 21 |  | 50000  |
|    |  | 2100   |

10

20

30

## 【0038】

本発明の発光材料は、同一層中で他の発光材料、正孔もしくは電子輸送性化合物と混合して使用してもさしつかえない。本発明の発光材料は発光性、正孔輸送性に優れているので、正孔輸送性発光材料としても有効に使用することができる。

## 【0039】

本発明の発光材料と共に発光層に使用できる発光材料またはドーパント材料としては、ポリアルキルフルオレン誘導体、およびポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、その他発光性高分子を使用できる。また、この他に、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレンおよび色素レーザー用や増感用の蛍光色素等があるが、これらに限定されるものではない。

40

## 【0040】

本発明の発光材料および共に発光層に使用できる上記の化合物の発光層中での存在比率はどれが主成分であってもよい。つまり、上記の化合物および本発明における化合物のそれ

50

ぞれの組み合わせにより、本発明における化合物は発光層を形成する主材料にも他の主材料中へのドーパント材料にも成り得る。

【0041】

発光層には、必要があれば、本発明の発光材料に加えて、さらなる正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、ドーパント材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせ使用することが出来る。また、ドーパント材料により、発光輝度や発光効率の向上、赤色や青色の発光を得ることもできる。また、正孔注入帯域、発光層、電子注入帯域は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。その際には、正孔注入帯域の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入帯域の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機層もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

10

【0042】

正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入帯域または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。具体的には、PEDOT、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、プタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

20

【0043】

電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入帯域への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより増感させることもできる。

30

【0044】

本発明の発光材料は、ガラス転移点や融点が高い為、電界発光時における有機層中、有機層間もしくは、有機層と金属電極間で発生するジュール熱に対する耐性（耐熱性）が向上するので、有機EL素子材料として使用した場合、高い発光輝度を示し、長時間発光させる際にも有利である。

40

【0045】

本発明の高分子の成膜方法としては、特に限定はなく、例えば粉末状態からの真空蒸着法、溶媒に溶解した後、塗布する方法（例えばインクジェット法、スプレー法、印刷法、スピンコーティング法、キャスト法、デッピング法、バーコート法、ロールコート法など）などを用いることが出来るが、素子製造工程の簡略化、加工性、大面積化の観点から塗布方式が好ましい。塗布方式で成膜する場合に用いる溶媒としては、ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルム、などの有機ハロゲン系溶媒、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒、またはこれらの混合溶媒であっても良い。高分子の構造、分

50

子量によっても異なるが、通常溶媒の 0.01 から 10 重量%、好ましくは 0.1 から 5 重量% 溶解した溶液を用いて成膜する。

【0046】

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

【0047】

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

陰極に使用される導電性物質としては、4 eV より小さな仕事関数を持つものが好適であり、マグネシウム、バリウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0048】

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

【0049】

【実施例】

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

製造例 1

化合物 1 の合成方法

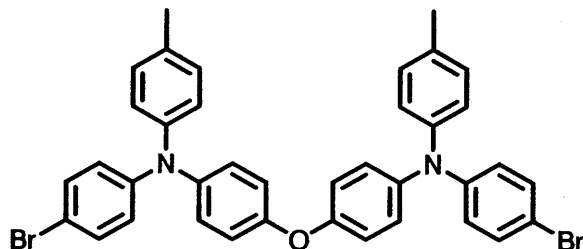
【0050】

反応モノマーとして以下の化合物 (22) を用いた。

化合物 (22)

【0051】

【化 9】



【0052】

四つ口フラスコに 2 ml の DMF と 2, 2' - ビピリジン (0.34 g, 2.16 mmol) と  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  (0.6 g, 2.16 mmol) を加え、攪拌した。 $\text{Ni}(\text{cod})_2$  (bpy) の生成に伴い、反応溶液は黄色から褐色に変化した。あらかじめ DMF に溶かしておいた 9, 9' - (2 - エチルヘキシル) ジブロモフルオレン (0.82 g, 1.5 mmol)、化合物 (21) (0.2 g, 0.3 mmol) を滴下した。滴下終了後、四つ口フラスコに冷却管を装着し、80 で 24 時間攪拌さ

10

20

30

40

50

せた。反応終了後、大過剰のメタノールに注ぎ、3時間洗浄した。沈殿物をろ過した後、沈殿物を少量のTHFに溶かし、再び大過剰のメタノールに注いだ。24時間攪拌した後、沈殿物をろ過し、真空乾燥して目的物を得た。生成物は元素分析、IRスペクトル、NMRにより目的物であることを確認した。収率は75%であった。

#### 化合物2の合成方法

【0053】

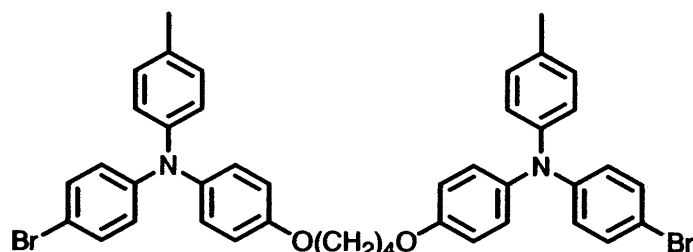
反応モノマーとして以下の化合物(23)を用いた。

化合物(23)

【0054】

【化10】

10



【0055】

四つ口フラスコに冷却管をつけ、化合物(22)(0.72g, 2.52mmol)、1,4-ベンゼンボロニックアシッド1,3-プロパンジオールジエステル(0.62g, 2.52mmol)および3-オクチル2,5-ジプロモチオフェンにTHF(30ml)を加えて攪拌した。ここにNaHCO<sub>3</sub>(3.17g, 37.8mmol)およびH<sub>2</sub>O(30ml)を加えた。テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)(Pd(PPh<sub>3</sub>))(43.7mg, 37.8mmol)およびTHF(60ml)を加え、80℃で72時間環留した。目的物をメタノールで洗浄した。収率は63%であった。

20

【0056】

以下に本発明の発光材料を用いた実施例を具体的に示すが、本発明はこれにより限定されるものではない。

30

#### 実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、PEDOTをスピンコート法で50nmの膜厚に製膜し、表1記載の化合物1~3を1.5wt%の濃度でトルエンもしくはキシレンに溶解分散させ、スピンコーティング法により50~100nmの膜厚の発光層を得た。この塗布基板に真空蒸着法によりCaを40nm、Alを80nmの膜厚で電極を形成させ、有機EL素子1~3作製した。

【0057】

#### 実施例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、PEDOTをスピンコート法で50nmの膜厚に製膜し、次に、表1記載の化合物1~3に対してを20wt%のTPDを加え、2%の濃度でトルエンに溶解させ、スピンコーティング法により100nmの膜厚の発光層を得た。その上に、Caを40nm、Alを80nmの膜厚の電極を形成して、有機EL素子4~6を得た。

40

【0058】

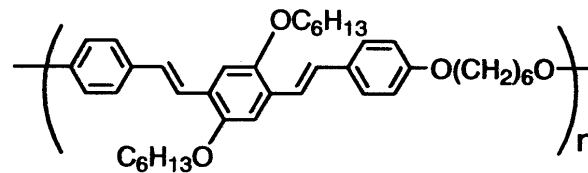
#### 比較例1

発光層に特開平10-335065号公報記載の化合物(24)、特開平8-259678号公報記載の化合物(25)を発光層に使用した実施例1の有機EL素子を作成した。

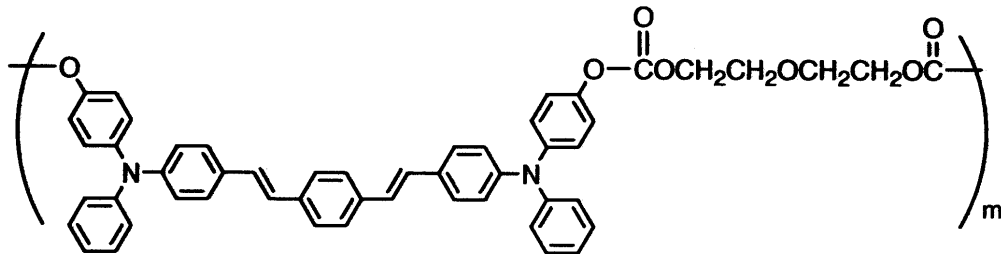
【0059】

【化11】

化合物 (24)



化合物 (25)



10

【0060】

化合物 1 ~ 3 の E L 特性を表 2 に示す。

表 2

【0061】

【表 2】

20

|         | 素子No. | 発光層.      | 発光開始電圧<br>(V) | 最高輝度<br>(cd/m <sup>2</sup> ) | 効率 (lm/W) |
|---------|-------|-----------|---------------|------------------------------|-----------|
| 実施例 1-1 | 素子 1  | 化合物 1     | 7             | 500                          | 0.15      |
| 実施例 1-2 | 素子 2  | 化合物 2     | 7             | 760                          | 0.21      |
| 実施例 1-3 | 素子 3  | 化合物 3     | 6             | 650                          | 0.17      |
| 実施例 2-1 | 素子 4  | 化合物 1+TPD | 5             | 1600                         | 0.62      |
| 実施例 2-2 | 素子 5  | 化合物 2+TPD | 4             | 2500                         | 0.95      |
| 実施例 2-3 | 素子 6  | 化合物 3+TPD | 3             | 2050                         | 0.50      |
| 比較例 1-1 | 素子 1  | 化合物 2 3   | 15            | 70                           | 0.03      |
| 比較例 1-2 | 素子 2  | 化合物 2 4   | 10            | 150                          | 0.05      |

30

40

【0062】

本実施例で示された全ての有機 EL 素子について、連続発光させたところ、1000 時間以上初期輝度の 50% 以上の輝度を観測出来たが、比較例 1 の素子を同様の条件で連続発光させたところ、10 時間で初期輝度の 50% 以下の輝度になり、ダークスポットの数も極めて多くなった。本発明の正孔輸送材料は高分子量化されているので、有機 EL 素子としての耐熱性が極めて向上している。本発明の全ての化合物のガラス転移温度や融点は、それぞれ 100 以上であり、本発明の発光材料が大きく改良されていることがわかる。本発明の有機 EL 素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光物質、発光補助材料、正孔輸送材料、電子輸送材料、増感剤、樹脂、

50

電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

【 0 0 6 3 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明により、従来に比べて高発光効率、高輝度であり、長寿命の有機 E L 素子を得ることができた。

|                |                                                                                                                                                                                                                                                   |         |            |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 发光材料和使用其的有机电致发光器件                                                                                                                                                                                                                                 |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">JP2004176024A</a>                                                                                                                                                                                                                     | 公开(公告)日 | 2004-06-24 |
| 申请号            | JP2002347405                                                                                                                                                                                                                                      | 申请日     | 2002-11-29 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 东洋油墨制造株式会社                                                                                                                                                                                                                                        |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 东洋インキ制造株式会社                                                                                                                                                                                                                                       |         |            |
| [标]发明人         | 成廣治憲<br>玉野美智子<br>倉田隆一郎                                                                                                                                                                                                                            |         |            |
| 发明人            | 成廣 治憲<br>玉野 美智子<br>倉田 隆一郎                                                                                                                                                                                                                         |         |            |
| IPC分类号         | H01L51/50 C08G65/40 C08G79/00 C09K11/06 H05B33/14                                                                                                                                                                                                 |         |            |
| FI分类号          | C08G65/40 C08G79/00 C09K11/06.680 H05B33/14.B                                                                                                                                                                                                     |         |            |
| F-TERM分类号      | 3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/DB03 3K007/FA01 4J005/AA11 4J005/AA12 4J005/AA24 4J005/AA25 4J005/BA00 4J005/BB02 4J030/CA01 4J030/CC25 4J030/CE11 4J030/CG01 4J030/CG06 3K107/AA01 3K107/CC02 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD62 3K107/FF18 |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                                                                                                                                                                                                         |         |            |

#### 摘要(译)

要解决的问题：获得用于具有高发光亮度和长发光寿命的有机EL元件的发光材料，以及使用其的有机EL元件。ŽSOLUTION：发光材料用公式[1]表示：(R<sup>1</sup>-R<sup>2</sup>)<sub>n</sub> [式[1]中，R<sup>1</sup>是公式[2]：Ar<sup>3</sup>-R<sup>3</sup>-R<sup>4</sup>-R<sup>5</sup>-Ar<sup>4</sup>；R<sup>2</sup>是O，S，Se等；(n)是至少为1的整数；(式[2]中，Ar<sup>3</sup>和Ar<sup>4</sup>各自独立地为二价芳基或杂芳基；R<sup>4</sup>为乙烯基或芳基-或杂芳基-含有重均分子量为1,000-1,000,000的共轭有机残基；R<sup>3</sup>和R<sup>5</sup>各自独立地为氨基；各自为乙烯基，芳基，杂芳基和氨基可以具有取代基)。Ž

