

(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2006-249283

(P2006-249283A)

(43) 公開日 平成18年9月21日(2006.9.21)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO9K 11/06 (2006.01)	CO9K 11/06 680	3K007
HO1L 51/50 (2006.01)	HO5B 33/14 B	4C204
CO8F 212/32 (2006.01)	HO5B 33/22 B	4J100
CO7D 209/86 (2006.01)	HO5B 33/22 D	
	CO8F 212/32	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 28 頁) 最終頁に続く		

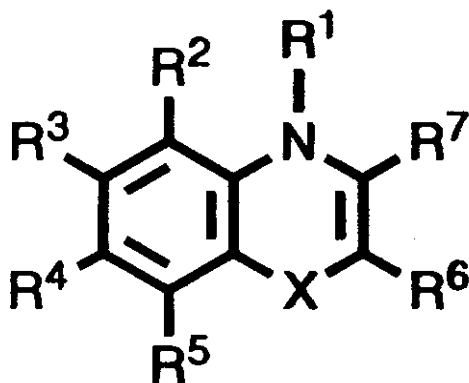
(21) 出願番号	特願2005-68754 (P2005-68754)	(71) 出願人	000222118
(22) 出願日	平成17年3月11日 (2005.3.11)		東洋インキ製造株式会社
			東京都中央区京橋2丁目3番13号
		(72) 発明者	玉野 美智子
			東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
			インキ製造株式会社内
		(72) 発明者	成廣 治憲
			東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
			インキ製造株式会社内
		(72) 発明者	對馬 希
			東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
			インキ製造株式会社内
		Fターム(参考)	3K007 AB03 AB06 AB12 AB18 DB03 FA01
		最終頁に続く	

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

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 低駆動電圧、高発光効率の電界発光素子用材料およびそれを用いた電界発光素子の提供。

【解決手段】 一般式〔2〕で表される基を有するユニットと、アミノ基を有するユニットと、電子輸送性基を有するユニットとの共重合体を含む有機電界発光素子用材料。一般式〔2〕



[式中R¹～R⁷は結合部位などを表し、Xは直接結合などを示す。]

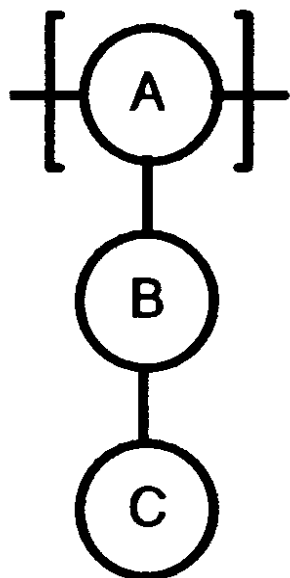
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式〔1〕で表されるユニットと、アミノ基を有するユニットと、下記一般式〔3〕以外の電子輸送性基を有するユニットとの共重合体を含んでなる有機電界発光素子用材料。

一般式〔1〕

【化 1】



10

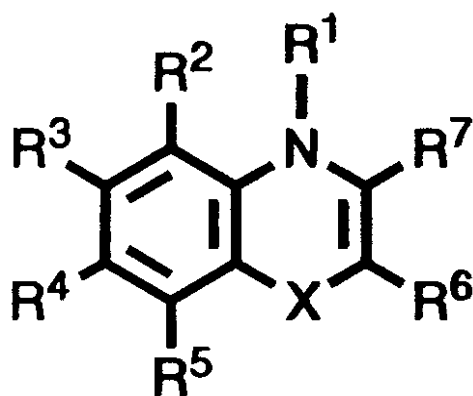
20

〔式中Aは非共役の3価の有機残基を表し、
Bは直接結合、または、置換もしくは未置換のアリーレン基、置換もしくは未置換のヘテロアリーレン基、および置換もしくは未置換のエテニレン基からなる群より一つ以上選ばれてなる2価の有機残基を表し、
Cは下記一般式〔2〕で表される一価の有機残基を表す。〕

一般式〔2〕

30

【化 2】

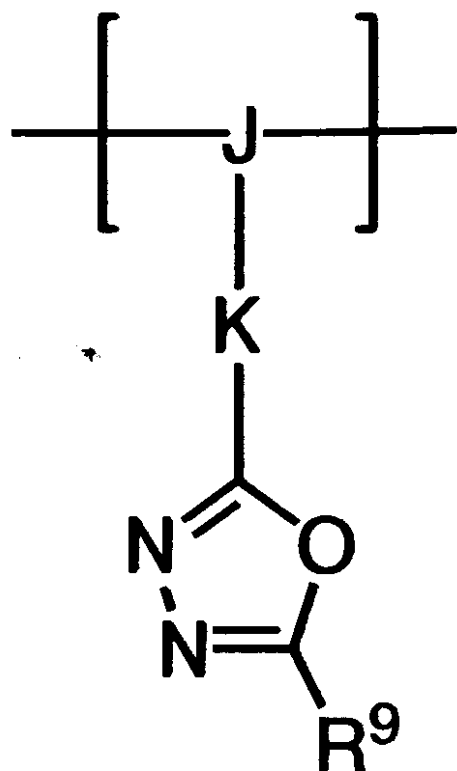


40

〔式中 $R^1 \sim R^7$ は結合部位、水素原子もしくは置換基を表し、
Xは直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^8-$ (R^8 はアルキル基またはアリール基を表す。)、 $-S(=O)_2-$ 、 $-(CO)-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2-$ を示し、
 $R^1 \sim R^7$ は互いに結合してアリール環を形成しても良く、さらにそのアリール環に置換基を有しても良い。〕

一般式〔3〕

【化 3】



10

20

30

40

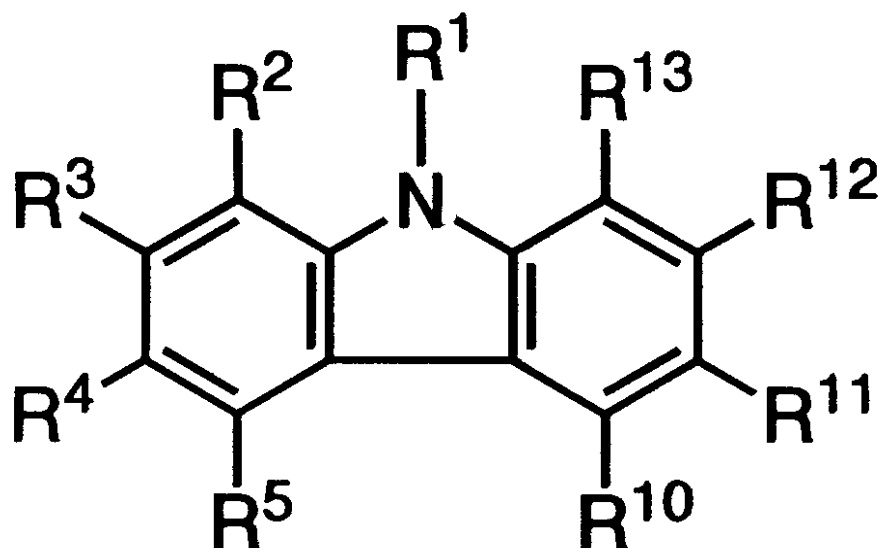
〔式中、Jは非共役の3価の有機残基を表し、Kは直接結合、置換もしくは未置換のヘテロアリーレンとからなる群より選ばれてなる2価の有機残基、または、置換、もしくは未置換のアリーレン基と置換もしくは未置換のヘテロアリーレン基と置換もしくは未置換のエテニレン基とからなる群より選ばれた二以上の基が結合して形成されてなる2価の有機残基を表す。ただし、置換もしくは未置換のエテニレン基が選ばれる場合は、該エテニレン基は、アリーレン基および／またはヘテロアリーレン基の間の基とされる。また、R⁹は、水素原子もしくは置換基を表す。〕

【請求項 2】

一般式〔2〕が、下記一般式〔4〕で表される一価の有機残基である請求項1記載の有機電界発光素子用材料。

一般式〔4〕

【化 4】



10

20

[式中 $R^1 \sim R^5$ および $R^{10} \sim R^{13}$ は結合部位、水素原子もしくは置換基を表す。]

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載の有機電界発光素子用材料と、三重項励起子からの発光が可能な発光材料とを含んでなる有機発光素子用材料。

【請求項 4】

一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機電界発光素子において、少なくとも一層が、請求項 1 ～ 3 いずれか記載の有機電界発光素子用材料を含む有機電界発光素子。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規の有機電界発光素子用材料およびそれを用いた高発光効率の有機電界発光（EL）素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機物質を使用した電界発光素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般に有機電界発光素子は、発光層および該層をはさんだ一対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。 40

【0003】

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

近年、10V 以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機電界発光素子が報告され、関心を集めている（非特許文献 1 参照）。この方法は、金属キレート錯体を発光層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝 50

度の緑色発光を得ており、6～7 Vの直流電圧で輝度は数1000 cd/m²に達している。しかしながら、有機化合物の蒸着操作を伴う有機電界発光素子作成は、生産性に問題があり、製造工程の簡略化、大面積化の観点から、塗布方式の素子作成が望ましい。

【0004】

生産性に有利な塗布方式の有機電界発光素子作成で使用する有機電界発光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、塗布方式を用いる有機電界発光素子として、色素分散系ポリマーがある。例えばポリビニルカルバゾール中に、低分子

10

【0005】

従来のポリビニルカルバゾールはガラス転移点が高いため比較的高い耐久性を有するが駆動電圧が高く、ホール移動度、製膜性も十分ではないため、発光効率が低く、実用上問題がある。このようなポリビニルカルバゾールの問題点を改善するため様々なカルバゾール誘導体ポリマー、コポリマーが提案されてきた。例えばカルバゾール誘導体とジアミン誘導体の共重合ポリマー（特許文献2および3参照）、カルバゾール誘導体とオキサジアゾール誘導体の共重合ポリマー（特許文献4～7参照）、その他特殊なカルバゾールユニ

20

【0006】

ポリビニルカルバゾールおよびその誘導体ポリマーを用いた色素分散型素子の駆動電圧は共役系のポリマー発光材料、たとえばポリフェニレンビニレン誘導体を用いた有機電界発光素子にくらべて高かった。これは、ポリフェニレンビニレン誘導体のポリマー発光材料に比べて、色素分散型素子に用いられる非共役ポリマー材料のキャリアの移動度が低い為であると考えられる。表示デバイスにおいて小消費電力につながるため、駆動電圧は注目される特性の一つであり、色素分散型素子に用いられる非共役ポリマー材料においても改善が望まれている。

30

【0007】

【特許文献1】特開平4-212286号公報

【特許文献2】特開2002-124390号公報

【特許文献3】特開2002-37817号公報

【特許文献4】特開平11-60660号公報

【特許文献5】特開平11-307253号公報

【特許文献6】特開2000-159846号公報

【特許文献7】特開2001-126875号公報

【特許文献8】特開2002-105445号公報

【特許文献9】特開2002-363227号公報

【特許文献10】特開2002-302516号公報

40

【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】Polymer Bulletin、38巻、167-176ページ、1997年

【非特許文献3】Macromolecules、32巻、1476-1481ページ、1999年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

塗布方式を用いる有機電界発光素子として、色素分散系ポリマーがある。これら電子輸送性、電子注入性、正孔輸送性、正孔注入性、発光性など種々の機能を有する材料を複数発光素子に混合して使用できる。しかしながら駆動電圧が高く、発光効率も低いという問

50

題点があった。

本発明の目的は、駆動電圧が低く、発光効率が高い電界発光素子用材料およびそれを用いた電界発光素子の提供することである。

本発明の目的は、さらに、有機電界発光素子の有機層を塗工、印刷などで形成する際の、製膜性に優れ、また、形成した層に耐久性をもたらす有機電界発光素子用材料をおよびそれを用いた電界発光素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

有機電界発光素子用材料に用いられるポリマーとして一般式〔5〕で表されるユニットと、アミノ基を有するユニットと、電子輸送性基を有するユニットとの共重合体を含んでなる材料を用いることで、上記目的は達成された。 10

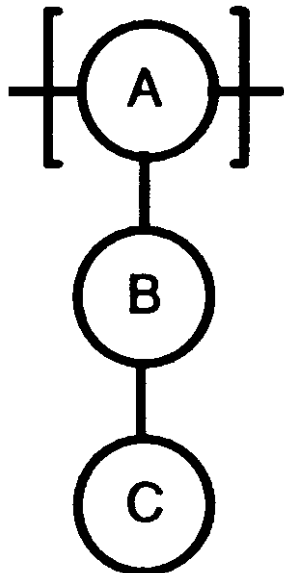
【0010】

すなわち本発明は、一般式〔1〕で表されるユニットと、アミノ基を有するユニットと、下記一般式〔3〕以外の電子輸送性基を有するユニットとの共重合体を含んでなる有機電界発光素子用材料に関する。

【0011】

一般式〔1〕

【化1】



20

30

【0012】

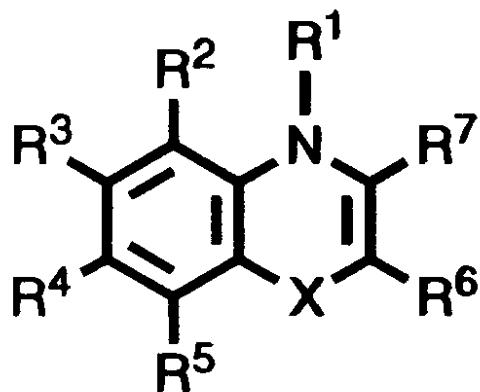
〔式中Aは非共役の3価の有機残基を表し、
Bは直接結合、または、置換もしくは未置換のアリーレン基、置換もしくは未置換のヘテロアリーレン基、および置換もしくは未置換のエテニレン基からなる群より一つ以上選ばれてなる2価の有機残基を表し、
Cは下記一般式〔2〕で表される一価の有機残基を表す。〕

40

【0013】

一般式〔2〕

【化 2】



10

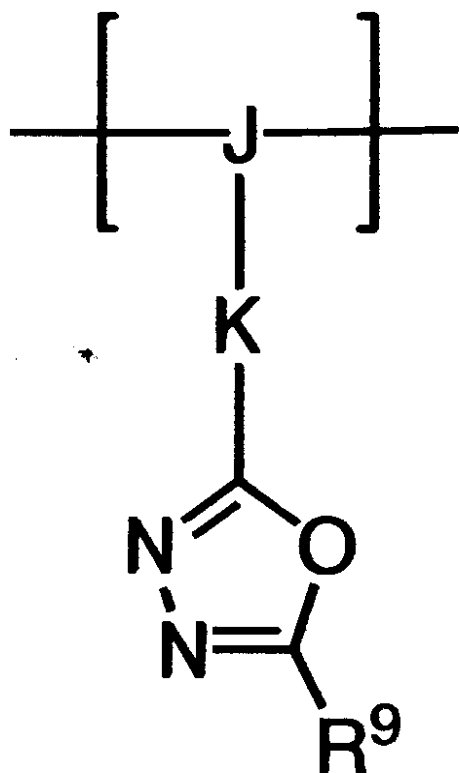
【0014】

[式中 $R^1 \sim R^7$ は結合部位、水素原子もしくは置換基を表し、
 X は直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^8-$ (R^8 はアルキル基またはアリール基を表す。)、 $-S(=O)_2-$ 、 $-(CO)-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2-$ を示し、
 $R^1 \sim R^7$ は互いに結合してアリール環を形成しても良く、さらにそのアリール環に置換基を有しても良い。]

一般式 [3]

20

【化 3】



30

40

【0015】

[式中、 J は非共役の3価の有機残基を表し、 K は直接結合、置換もしくは未置換のヘテロアリーレンとからなる群より選ばれてなる2価の有機残基、または、置換、もしくは未置換のアリーレン基と置換もしくは未置換のヘテロアリーレン基と置換もしくは未置換のエテニレン基とからなる群より選ばれた二以上の基が結合して形成されてなる2価の有機残基を表す。ただし、置換もしくは未置換のエテニレン基が選ばれる場合は、該エテニレン基は、アリーレン基および／またはヘテロアリーレン基の間の基とされる。また、 R^9 は

50

、水素原子もしくは置換基を表す。]

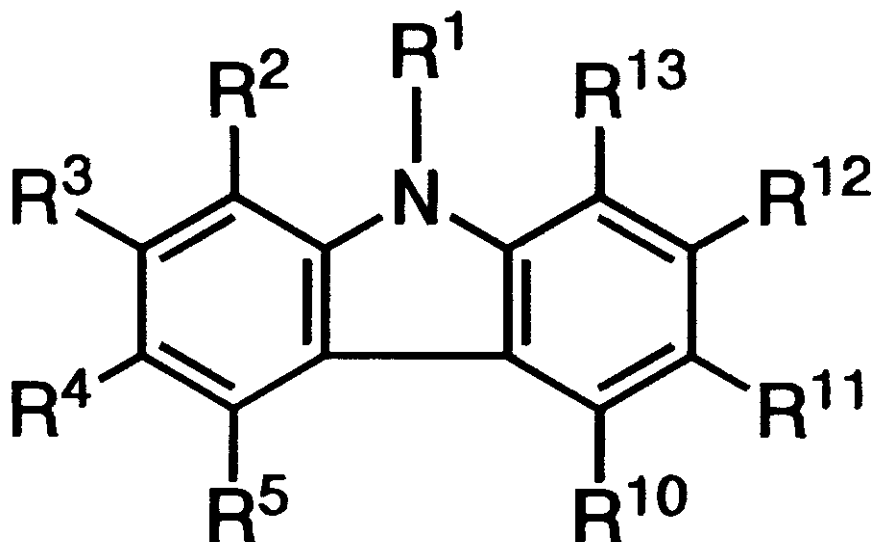
【0016】

また本発明は、一般式〔2〕が、下記一般式〔4〕で表される一価の有機残基である上記有機電界発光素子用材料に関する。

一般式〔4〕

【0017】

【化4】



10

20

〔式中 $R^1 \sim R^5$ および $R^{10} \sim R^{13}$ は結合部位、水素原子もしくは置換基を表す。〕

【0018】

また、本発明はさらに三重項励起子からの発光が可能な発光材料とを含んでなる上記有機発光素子用材料に関する。

【0019】

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

30

【発明の効果】

【0020】

本発明により、駆動電圧が低く、発光効率が高い電界発光素子用材料およびそれを用いた電界発光素子を提供することができた。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明は、下記一般式〔1〕で表されるユニットと、アミノ基を有するユニットと、電子輸送性基を有するユニットとの共重合体およびそれを用いた有機電界発光素子を用いることを特徴とする。

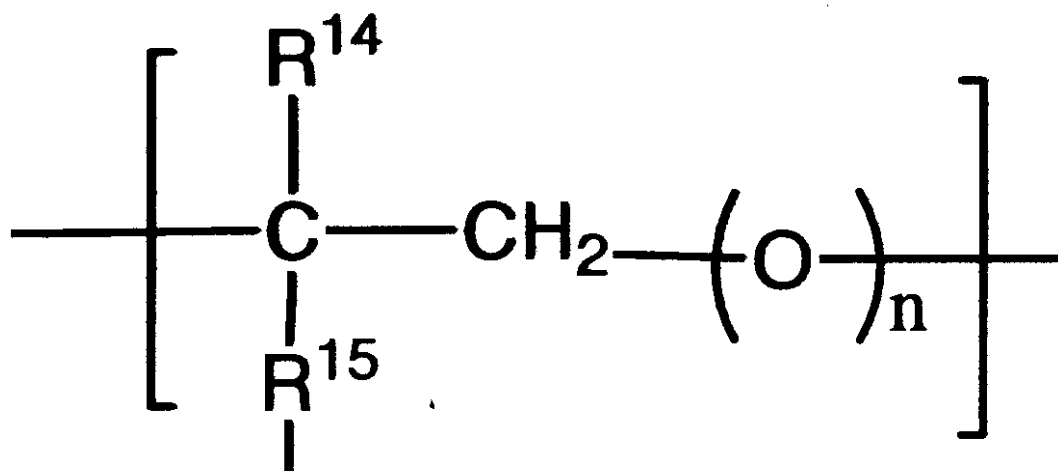
40

【0022】

一般式〔1〕においてAはB、Cを側鎖に有する、非共役主鎖骨格を形成することのできる任意の3価の有機残基を表す。Aは、共重合体の重合形態に大きく依存するが、例えば、ビニル重合の共重合体の場合は、下記一般式〔9〕で表される。

一般式〔9〕

【化 5】



10

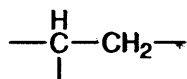
〔式中、 R^{14} は、水素原子、メチル基、または ---CN を表し、 R^{15} は、直接結合、 $\text{---CH}_2\text{---}$ 、 $\text{---CH}_2\text{O---}$ 、 ---O--- 、 ---COO--- 、または ---CONH--- を表す。〕

一般式〔9〕の具体例をE-1～E-12に示すがこれらに限定されるものではない。

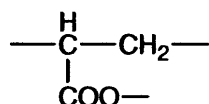
【0023】

【化 6】

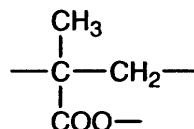
E-1



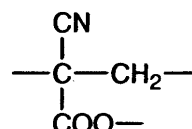
E-2



E-3

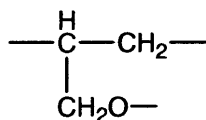


E-4

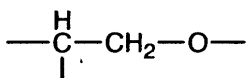


20

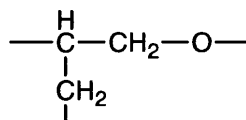
E-5



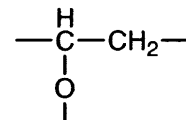
E-6



E-7

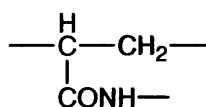


E-8

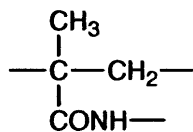


30

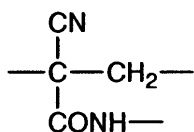
E-9



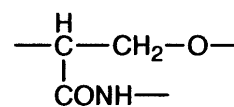
E-10



E-11



E-12



【0024】

本発明の一般式〔1〕のBは、直接結合であるか、置換もしくは未置換のアリーレン基であるか、置換もしくは未置換のヘテロアリーレン基であるか、置換もしくは未置換のエテニレン基であるか、あるいは、前記アリーレン基、ヘテロアリーレン基およびエテニレン基からなる群より2つ以上結合したものである。前記アリーレン基もしくはヘテロアリーレン基が置換基を有する場合、置換基同士が一体となって新たな環を形成することがあってもよい。

40

【0025】

本発明の一般式〔1〕のCは一般式〔2〕で表される一価の有機残基を表し、好ましくは、一般式〔4〕で表される基である。

【0026】

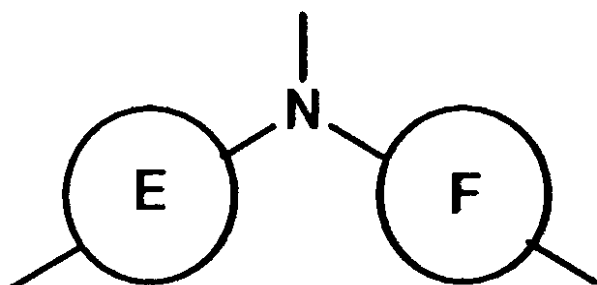
本発明の共重合体を構成するアミノ基を有するユニットの、アミノ基は、共重合体の主鎖または側鎖に存在する。好ましくは、下記一般式〔5〕で表される構造を有するユニットである。

50

【0027】

一般式 [5]

【化7】



10

【0028】

[式中E、およびFは、それぞれ独立に置換もしくは未置換のアリーレン基、置換もしくは未置換のヘテロアリーレン基、置換もしくは未置換のエテニレン基からなる群より1つ以上選ばれてなる2価の有機残基を表す（ただし、エテニレン基が選ばれる場合は、2つの、アリーレン基もしくはヘテロアリーレン基の間になる場合である。）。

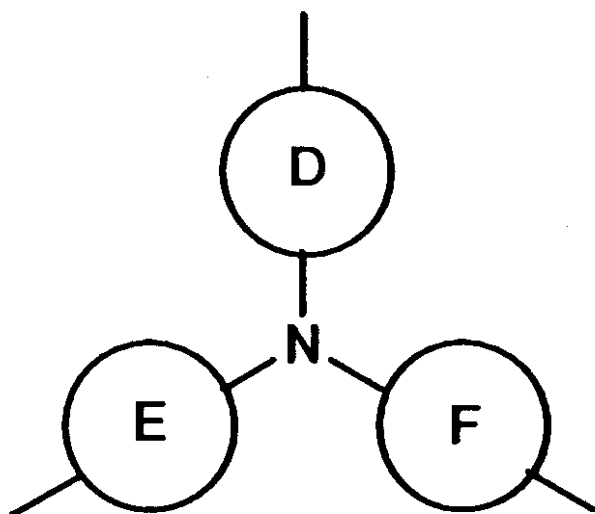
【0029】

また、好ましくは下記一般式[6]で表される構造を有するユニットである。

20

一般式 [6]

【化8】



30

【0030】

[式中D、E、Fは、それぞれ独立に置換もしくは未置換のアリーレン基、置換もしくは未置換のヘテロアリーレン基、置換もしくは未置換のエテニレン基からなる群より1つ以上選ばれてなる2価の有機残基を表す（ただし、エテニレン基が選ばれる場合は、2つの、アリーレン基もしくはヘテロアリーレン基の間になる場合である。）。

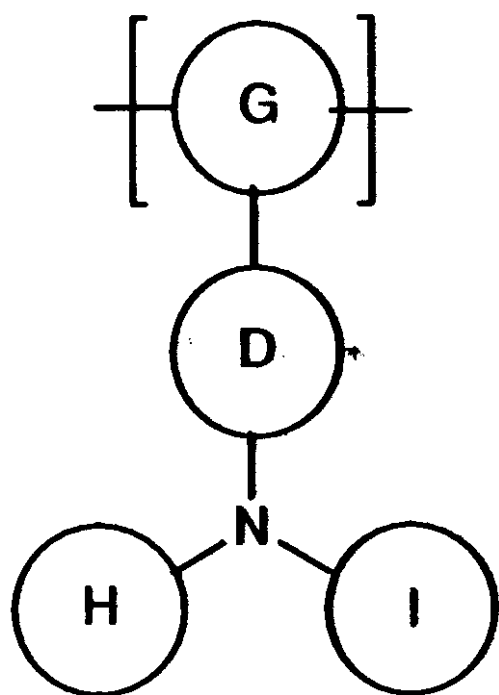
40

【0031】

アミノ基を有するユニットはさらに好ましくは下記一般式[7]で表される。

一般式 [7]

【化 9】



10

20

【0032】

〔式中Dは、置換もしくは未置換のアリーレン基、置換もしくは未置換のヘテロアリーレン基、置換もしくは未置換のエテニレン基からなる群より1つ以上選ばれてなる2価の有機残基を（ただし、エテニレン基が選ばれる場合は、2つの、アリーレン基もしくはヘテロアリーレン基の間になる場合である。）を表し、HおよびIは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群より1つまたは2つ選ばれてなる1価の有機残基を表し、Gは非共役の3価の有機残基を表す。〕

【0033】

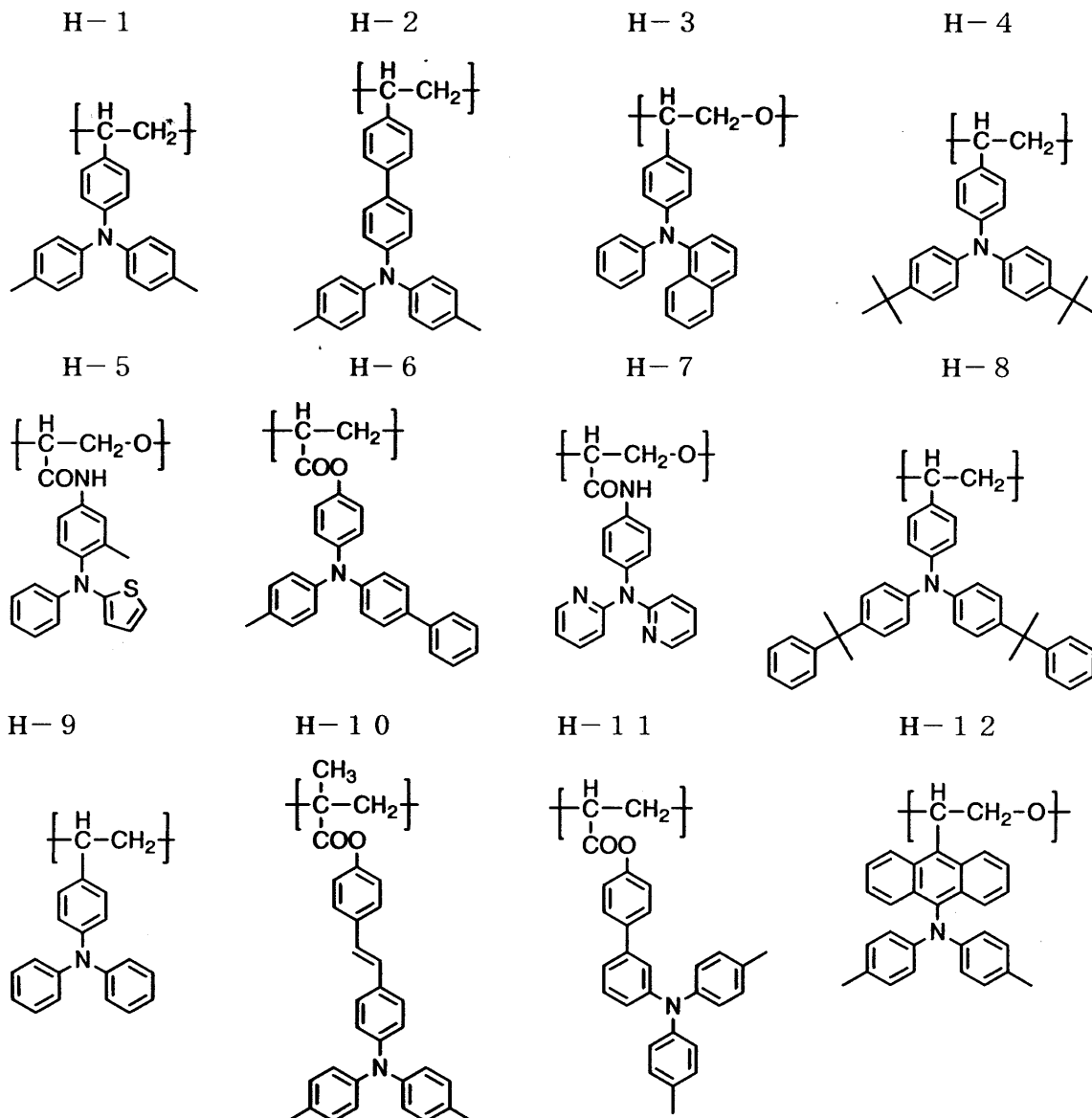
30

一般式〔7〕のGは、前述の一般式〔1〕のAの同様のものが例示できる。

さらに好ましくは以下、H-1からH-12に示す構造が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0034】

【化 10】



10

20

30

【0035】

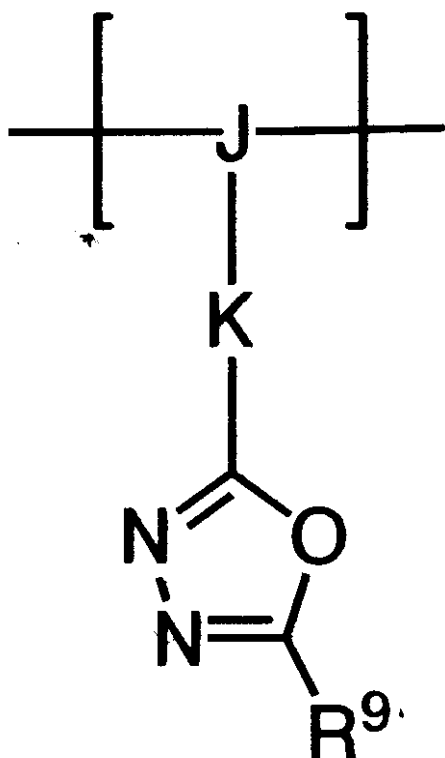
本発明の重合体を構成する電子輸送性基を有するユニットの、電子輸送性基とは、既存の電子輸送材料の有機残基が使用出来る。例えば、トリスアルミニウムキノリノールに代表されるキノリノール誘導体金属錯体、トリアゾール誘導体、キノキサリン誘導体、イミダゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ベンゾチアゾール誘導体などの窒素原子および／または硫黄原子を複素原子として含む複素環を含む基が挙げられる。ただし、一般式〔3〕で示されるものを除く。

【0036】

一般式〔3〕

40

【化 1 1】



10

20

【0037】

〔式中、Jは非共役の3価の有機残基を表し、Kは直接結合、置換もしくは未置換のヘテロアリーレンとからなる群より選ばれてなる2価の有機残基、または、置換、もしくは未置換のアリーレン基と置換もしくは未置換のヘテロアリーレン基と置換もしくは未置換のエテニレン基とからなる群より選ばれた二以上の基が結合して形成されてなる2価の有機残基を表す。ただし、置換もしくは未置換のエテニレン基が選ばれる場合は、該エテニレン基は、アリーレン基および／またはヘテロアリーレン基の間の基とされる。また、R⁹は、水素原子もしくは置換基を表す。〕

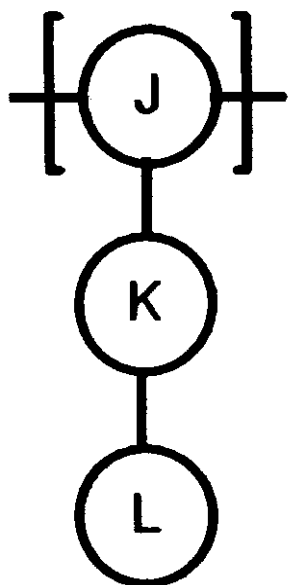
30

【0038】

電子輸送性基を有するユニットとしては、例えば、一般式〔8〕で表されるものが挙げられる。

一般式〔8〕

【化 1 2】



10

【0039】

〔式中、Jは非共役の3価の有機残基を表し、Kは直接結合、置換もしくは未置換のヘテロアリーレンとからなる群より選ばれてなる2価の有機残基、または、置換、もしくは未置換のアリーレン基と置換もしくは未置換のヘテロアリーレン基と置換もしくは未置換のエテニレン基とからなる群より選ばれた二以上の基が結合して形成されてなる2価の有機残基を表す。ただし、置換もしくは未置換のエテニレン基が選ばれる場合は、該エテニレン基は、アリーレン基および／またはヘテロアリーレン基の間の基とされる。Lは、電子輸送性基を表す。〕

20

【0040】

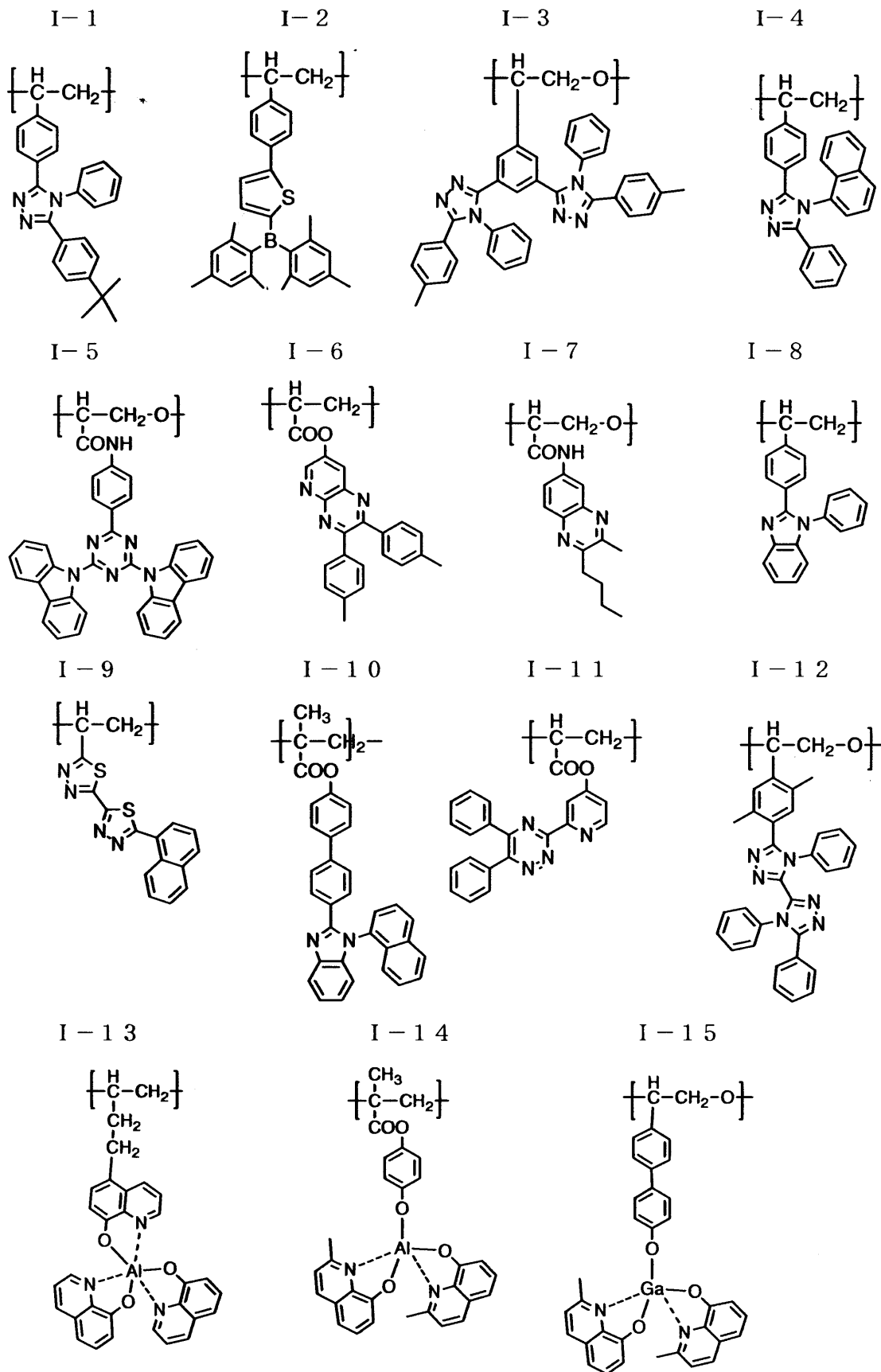
一般式〔8〕のJは、前述の一般式〔1〕のAと同様のものが例示できる。また、一般式〔8〕のKは、前述の一般式〔6〕のDと同様のものが例示できる。

さらに好ましくは以下のI-1からI-15に示す構造が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

30

【0041】

【化 1 2】



10

20

30

40

【0042】

一般式〔1〕、〔2〕、〔4〕～〔8〕におけるアリーレン基として好ましくは炭素数6～60の単環または縮合環のアリーレン基であり、より好ましくは炭素数6～40、

50

更に好ましくは炭素数 6 ～ 30 のアリーレン基である。具体例としてはフェニレン、ビフェニレン、ナフタレンジイル、アントラセンジイル、フェナントロリンジイル、ピレンジイル、トリフェニレンジイル、ベンゾフェナントロリンジイル、ペリレンジイル、ペンタフェニレンジイル、ペンタセンジイルなどが挙げられ、これらの基に置換基を有しても良い。

【0043】

一般式 [1]、[2]、[4] ～ [8] におけるヘテロアリーレン基としては好ましくは炭素数 4 ないし 60 の単環または縮合環の芳香族ヘテロ環基であり、より好ましくは窒素原子、酸素原子または硫黄原子の少なくとも一つを含有する炭素数 4 ないし 60 の単環または縮合環の芳香族ヘテロ環基であり、更に好ましくは炭素数 4 ないし 30 の 5 員または 6 員の芳香族ヘテロ環基である。芳香族ヘテロ環基の具体例としてはピロールジイル、フランジイル、チエニレン、ピリジンジイル、ピリダジンジイル、ピリミジンジイル、ピラジンジイル、キノリンジイル、イソキノリンジイル、シンノリンジイル、キナゾリンジイル、キノキサリンジイル、フタラジンジイル、プテリジンジイル、アクリジンジイル、フェナジンジイル、フェナントロリンジイルなどが挙げられ、これらの基に置換基を有しても良い。

10

【0044】

一般式 [1]、[2]、[4] ～ [8] におけるエテニレン基としては、エテニレン基、1-メチルエテニレン基、1-エチルエテニレン基などが挙げられる。

【0045】

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

20

【0046】

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、アントラセニル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、アセナフチレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントリル基、アントラキノニル基、3-メチルアントリル基、フェナントリル基、ピレニル基、クリセニル基、2-エチル-1-クリセニル基、ピセニル基、ペリレニル基、6-クロロペリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルビセニル基、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。

30

40

【0047】

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。

【0048】

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

50

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。

【0049】

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。

10

【0050】

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。

【0051】

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。

20

【0052】

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。

【0053】

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。

【0054】

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。

30

【0055】

共重合体を形成する際の非共役主鎖骨格モノマーの重合様式はラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合などのビニル重合、縮重合、開環重合、種々の重合反応による共重合体形成を行うことができ、重合方法は特に限定しないが、本発明では特にビニル重合モノマーの重合による共重合体形成反応が好ましい。

また、一般式〔1〕のCである一価の有機残基は、あるいは、アミノ基を有するユニットのアミノ基のアミノ基を含む有機残基は、あるいは、電子輸送性基を有するユニットの電子輸送性基は、非共役主鎖骨格モノマーの段階で導入されていなくとも、非共役主鎖骨格が形成されたあと、導入・変性されてもよい。

40

【0056】

なお、本発明の一般式〔1〕で表されるユニットとアミノ基を有するユニットと電子輸送性基を有するユニットとの共重合体は、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。

本発明の一般式〔1〕で表されるユニットとアミノ基を有するユニットと電子輸送性基を有するユニットとの共重合体はさらにスチレンおよびその誘導体、アクリル酸およびその誘導体、マレイン酸およびその誘導体、有機酸ビニルエステルなどと共重合体としてもよい。

【0057】

50

本発明の共重合体を含む有機電界発光素子用材料は耐熱性、薄膜状態の安定性を考えると重量平均分子量は特に限定しないが、たとえばゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定法によるポリスチレン換算で1000～1000000、特に3000～500000であることが好ましい。

ポリマーに用いられるユニットの構造例を表1に具体的に示すが、本発明のポリマーは以下の代表例に限定されるものではない。表1は、各ユニットモノマーの構造を示すのみで、その重合形態を示したものではない。また、表中の％は、重量％を表す。

【0058】

【表 1】
表 1

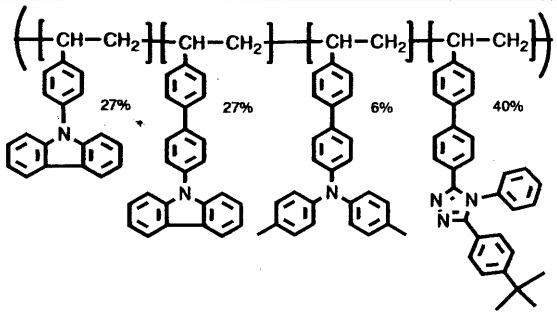
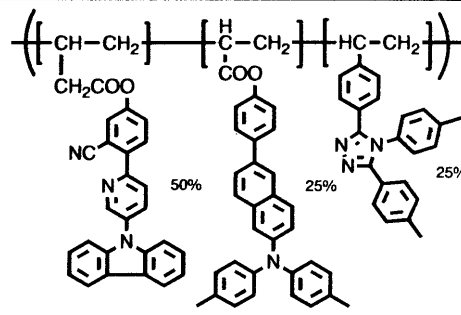
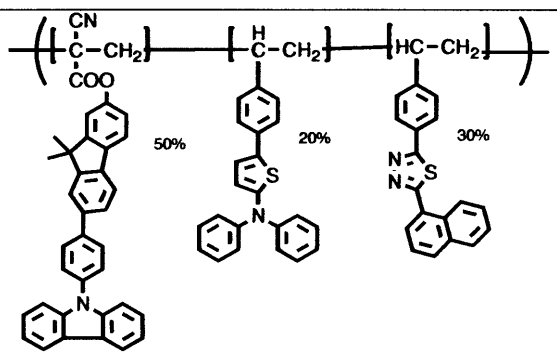
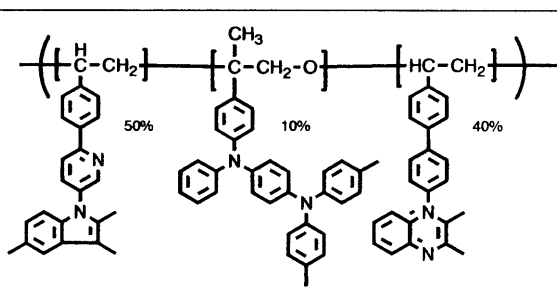
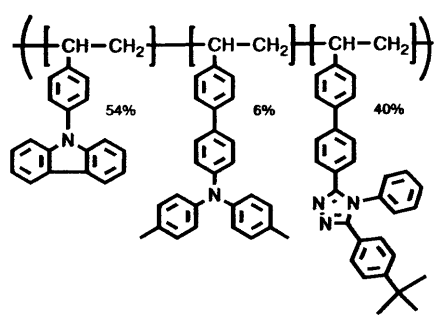
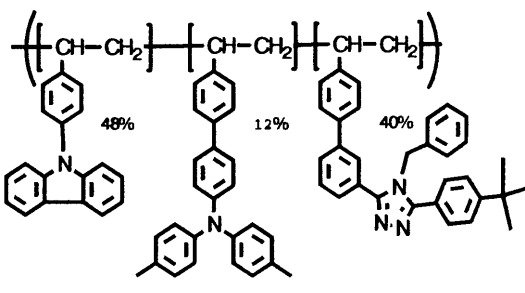
P-1	P-2
P-3	P-4
P-5	P-6

10

20

30

40

P-7 	P-8 
P-9 	P-10 
P-11 	P-12 

10

20

30

【 0 0 6 0 】

P-13	P-14
P-15	P-16

10

20

【0061】

本発明の有機発光素子用材料は、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。本発明のポリマーは発光性、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。

30

【0062】

本発明の有機発光素子用材料は、正孔注入材料、正孔輸送材料、発光材料、電子輸送材料及び電子注入材料のいずれとしても使用できる。本発明の有機発光素子用材料は単独で使用しても、他の有機材料や無機材料と併用して使用してもよい。併用する有機材料は低分子有機材料であっても高分子有機材料であってもよい。また、他の高分子有機材料と積層塗布して使用することも可能である。更には、低分子化合物と混合したり、積層したりして使用することも可能である。この場合、低分子化合物はポリマーバインダーと混合して塗布しても、真空蒸着、スパッタリング等の方法で積層してもよい。以下、本発明の有機発光素子材料の具体例を示すが、それらは本発明を限定するものではない。

40

【0063】

発光材料には一重項励起子から発光するもの、三重項励起子から発光するもの、並びにその両者から発光するものがあり、本発明の有機発光素子用材料においてはそれらのいずれの発光材料も使用可能である。本発明の有機発光素子用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

50

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。

【0064】

本発明の有機発光素子用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特に三重項励起子からの発光が可能な発光材料が好ましい。三重項励起子からの発光が可能な発光材料としては、三重項発光性の金属錯体があり、イリジウム錯体 Ir(ppy)_3 (Tris-Ortho-Metalated Complex of Iridium (III) with 2-Phenylpyridine) 等が知られている。 Ir(ppy)_3 を用いた緑色発光素子は8%の外部量子収率を達成しており、従来有機発光素子の限界といわれていた外部量子収率5%を凌駕した (Applied Physics Letters 75, 4(1999))。その他Ir錯体化合物、金属配位ポリフィリン化合物が本発明の有機発光素子用材料と共に使用可能であるがこれらに限定されるものではない。

10

【0065】

発光層には、必要があればさらに正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。有機電界発光素子は、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。

20

【0066】

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、ポリアリーラルカン、スチルベン、ブタジエン、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。

30

【0067】

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。

40

【0068】

本発明の有機発光素子用材料は、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、有機電界発光素子材料として使用した場合、高い発光輝度を示し

50

、長時間発光させる際にも有利である。

【0069】

本発明の有機発光素子用材料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、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法など）などを用いることが出来るが、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。 10

【0070】

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。 20

【0071】

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

陰極に使用される導電性物質としては、4.0 eVより小さな仕事関数を持つものが好適であり、マグネシウム、バリウム、カルシウム、セシウム、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。 30

【0072】

本発明の有機発光素子用材料を用いた有機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。

【実施例】

【0073】

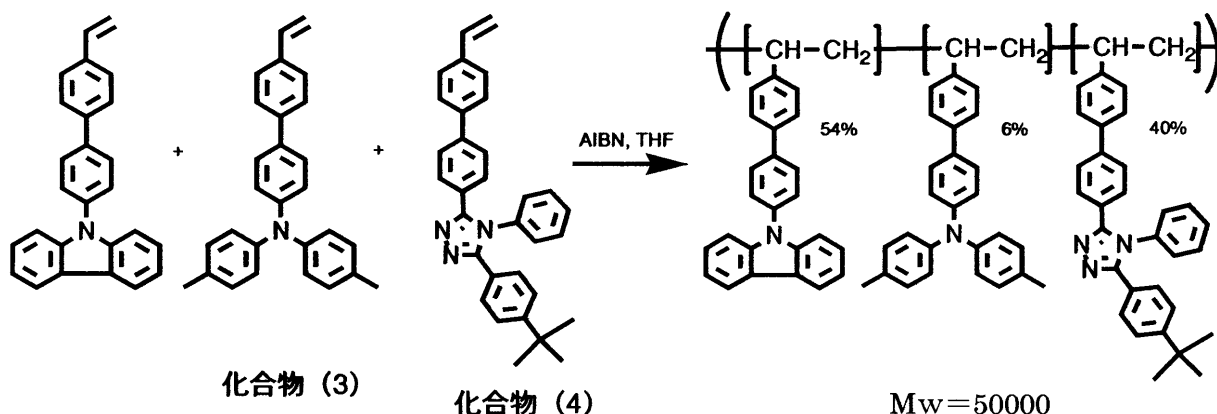
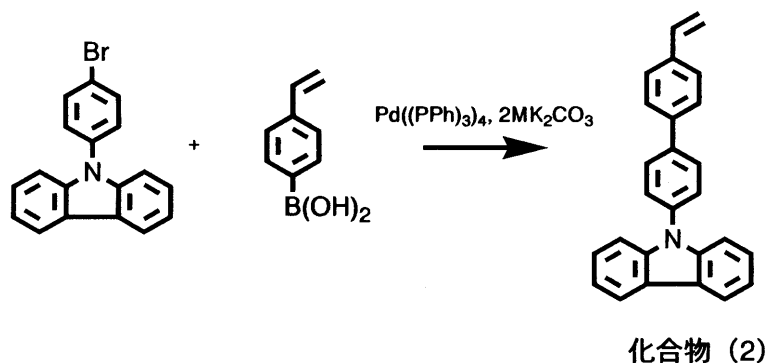
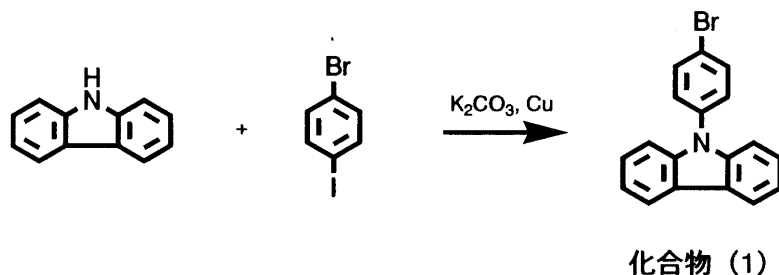
以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。説明中、部は重量部、%は重量%を表す。

製造例1

P-1の合成方法

【0074】

【化 1 3】



【0075】

乾燥窒素気流下、p-ブロモヨードベンゼン (15.4g、54.4mmol)、カルバゾール (10.0g、59.8mmol)、Cu粉末0.3g、K₂CO₃ (7.9g、57.0mmol) と溶媒として1,3-dimethylimidazolidinone 100ml加え、190℃にて18時間攪拌した。反応液を水700mlに注ぎ、析出物をろ過後、70℃で乾燥してクルード生成物を得た。のち、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて単離精製し、化合物 (1) を得た。収率55%。

四つ口フラスコに冷却管をつけ、化合物 (1) (2.5g、7.8mmol)、4-ビニルフェニルボロニックアシッド (1.72g、11.6mmol) にTHF (30ml) を加えて攪拌した。ここに2M K₂CO₃ aq (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(PPh₃)) (200mg、174mmol) およびTHF (10ml) を加え、80℃で24時間環留した。カラムクロマトグラフィーおよびメタノール再沈殿により精製し、化合物 (2) を得た。収率は62%であった。

シュレンク型フラスコに化合物 (2) および化合物 (3)、化合物 (4) をそれぞれ0.54g、0.06g、0.40g入れて真空脱気を数回繰り返した。ここにアゾビスイソブチロニトリル (0.02g)、THF (2.7ml) を加え、70℃で9時間攪拌した。反応液は粘度を帯びてきた。メタノール再沈殿により精製を行った。収率は95%であった。

【0076】

10

20

30

40

50

以下に本発明の有機発光素子用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。

実施例 1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、PEDOT/PSS（ポリ(3,4-エチレンジオキシ)-2,5-チオフェン/ポリスチレンスルホン酸）をスピンコート法で40nmの膜厚に製膜し、表1記載のP-1およびIr(ppy)₃（6%）を1.0wt%の濃度でジクロロエタンに溶解分散させ、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20nm、Alを200nmの膜厚で電極を形成させ、有機EL素子1を作製した。

【0077】

10

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40nmの膜厚に製膜し、表1記載のP-1およびIr(ppy)₃（3%）を1.0wt%の濃度でトルエンに溶解分散させ、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20nm、Alを200nmの膜厚で電極を形成させ、有機EL素子4を作製した。

【0078】

比較例 1～2

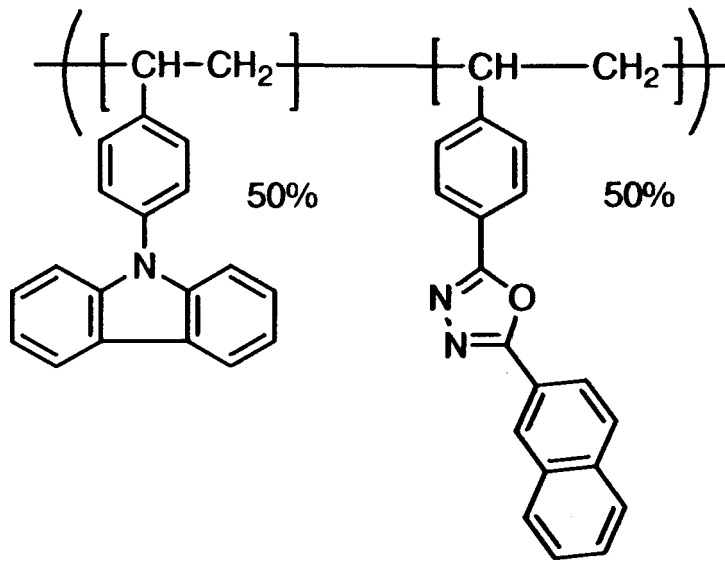
実施例1のP-1の代わりに特開平11-60660号公報記載の下記化合物（5）、および特開平11-307253号公報記載の下記化合物（6）を発光層に使用したものを素子2、3とした。また、実施例2のP-1の代わりに化合物（5）、および化合物（6）を発光層に使用したものを素子5、6とした。

20

【0079】

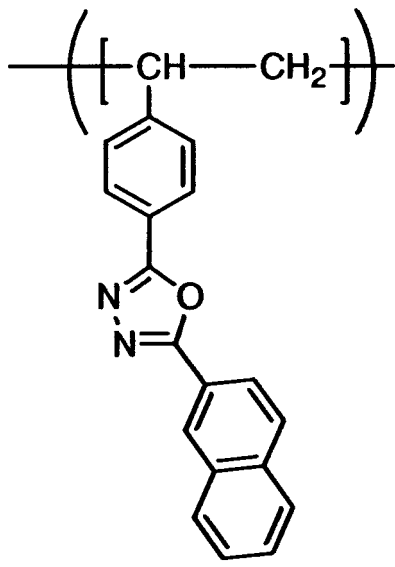
【化 1 4】

化合物 (5)



10

化合物 (6)



20

30

【 0 0 8 0 】

実施例 1、2 および比較例 1、2 の EL 特性を表 2 に示す。

【 0 0 8 1 】

【表 2】

表 2

	素子 No.	発光層材料	輝度 (8V)	効率 (lm/W)
実施例 1-1	素子 1	P-1	380	5.8
比較例 1-1	素子 2	化合物 (5)	100	3.0
比較例 1-2	素子 3	化合物 (6)	8	1.7
実施例 2-1	素子 4	P-1	550	10.3
比較例 2-1	素子 5	化合物 (5)	80	4.1
比較例 2-2	素子 6	化合物 (6)	15	3.7

10

20

【0082】

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

【0083】

表2から明らかなように本発明の有機電界発光素子用材料を用いた電界発光素子（素子1、素子4）と共重合体でない材料である化合物（6）および化合物（7）をもちいた電界発光素子（素子2、素子3、素子5、素子6）を比較すると前者のほうが低駆動電圧、高効率発光であることが確認できる。

【産業上の利用可能性】

30

【0084】

従来に比べて低駆動電圧、高発光効率の有機EL素子を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

C O 7 D 209/86

Fターム(参考) 4C204 AB01 BB05 BB09 CB25 DB01 EB01 FB08 GB01
4J100 AB07P AB07Q AB07R AL08P AL08Q AL08R AM21P AM21Q AM21R BA31Q
BA40P BC04R BC43P BC43Q BC43R BC44Q BC49P BC49Q BC49R BC65P
BC69P BC69R BC73R BC83P BC83Q CA05 DA01 JA43

【要約の続き】

【選択図】 なし

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2006249283A	公开(公告)日	2006-09-21
申请号	JP2005068754	申请日	2005-03-11
[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	玉野美智子 成廣治憲 對馬希		
发明人	玉野 美智子 成廣 治憲 對馬 希		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C08F212/32 C07D209/86		
FI分类号	C09K11/06.680 H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D C08F212/32 C07D209/86		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB06 3K007/AB12 3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 4C204/AB01 4C204/BB05 4C204/BB09 4C204/CB25 4C204/DB01 4C204/EB01 4C204/FB08 4C204/GB01 4J100/AB07P 4J100/AB07Q 4J100/AB07R 4J100/AL08P 4J100/AL08Q 4J100/AL08R 4J100/AM21P 4J100/AM21Q 4J100/AM21R 4J100/BA31Q 4J100/BA40P 4J100/BC04R 4J100/BC43P 4J100/BC43Q 4J100/BC43R 4J100/BC44Q 4J100/BC49P 4J100/BC49Q 4J100/BC49R 4J100/BC65P 4J100/BC69P 4J100/BC69R 4J100/BC73R 4J100/BC83P 4J100/BC83Q 4J100/CA05 4J100/DA01 4J100/JA43 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB04 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/DD53 3K107/DD63 3K107/DD67 3K107/DD68 3K107/DD69		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种用于驱动电压低且发光效率高的电致发光器件的材料以及使用该材料的电致发光器件。 解决方案：用于有机电致发光器件的材料包括具有通式[2]表示的基团的单元，具有氨基的单元和具有电子传输基团的单元的共聚物。 通用公式[2] [式中，R1～R7表示结合部位等，X表示直接键等。] [选择图]无

