

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5611938号
(P5611938)

(45) 発行日 平成26年10月22日 (2014. 10. 22)

(24) 登録日 平成26年9月12日 (2014. 9. 12)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 5 B 33/14 B

H O 5 B 33/10 (2006. 01)

H O 5 B 33/10

H O 5 B 33/22 (2006. 01)

H O 5 B 33/22 B

C O 9 K 11/06 (2006. 01)

H O 5 B 33/22 D

C O 7 D 209/86 (2006. 01)

H O 5 B 33/22 Z

請求項の数 11 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-503773 (P2011-503773)

(86) (22) 出願日 平成22年3月1日 (2010. 3. 1)

(86) 国際出願番号 PCT/JP2010/053262

(87) 国際公開番号 W02010/103951

(87) 国際公開日 平成22年9月16日 (2010. 9. 16)

審査請求日 平成25年3月1日 (2013. 3. 1)

(31) 優先権主張番号 特願2009-55466 (P2009-55466)

(32) 優先日 平成21年3月9日 (2009. 3. 9)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(74) 代理人 110001070

特許業務法人 S S I N P A T

(72) 発明者 加藤 剛

千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和

電工株式会社 研究開発センター内

審査官 本田 博幸

最終頁に続く

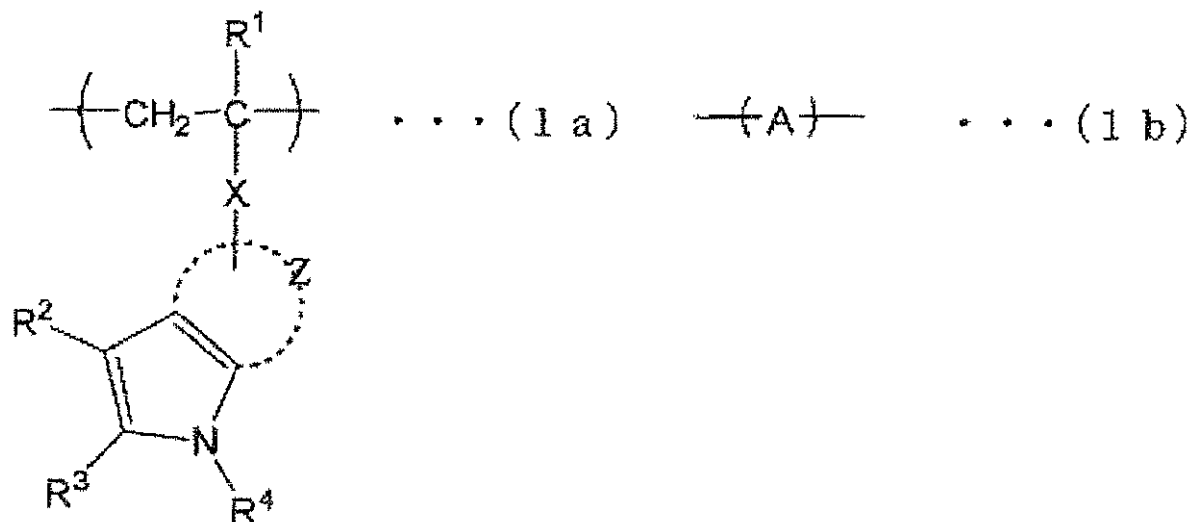
(54) 【発明の名称】 有機発光素子材料、ならびに有機発光素子およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式 (1 a) で表される構成単位を k モル% (ただし、 $0 < k < 100$ である。)、および下記一般式 (1 b) で表される構成単位を n モル% (ただし、 $0 < n < 100$ であり、 $k + n = 100$ である。) 含んでなる高分子化合物であることを特徴とする有機発光素子材料。

【化 1】



10

(式(1a)において、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表し互いに結合して環を形成してもよく、

R^4 は無置換のアルキル基又は無置換のアリール基を表し、

Zは芳香環を形成する原子団を表し、

20

Xはアリーレン基を表す。

式(1b)において、Aはビニルモノマーから誘導される共重合モノマー単位を表す。

)

【請求項 2】

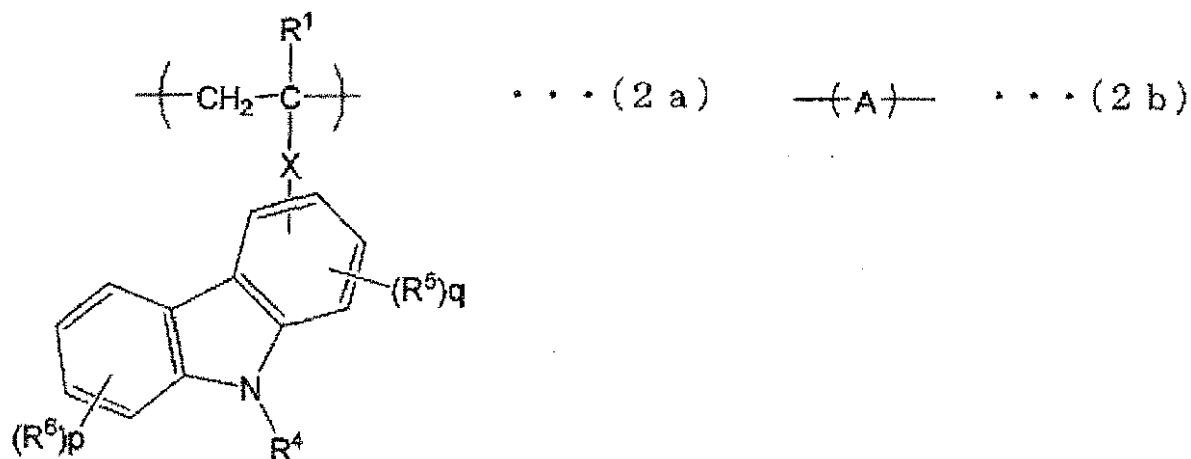
前記一般式(1a)において前記Zが形成する芳香環がベンゼン環であることを特徴とする請求項1に記載の有機発光素子材料。

【請求項 3】

下記一般式(2a)で表される構成単位をkモル%(ただし、 $0 < k < 100$ である。)、および下記一般式(2b)で表される構成単位をnモル%(ただし、 $0 < n < 100$ であり、 $k + n = 100$ である。)含んでなる高分子化合物であることを特徴とする請求項2に記載の有機発光素子材料。

30

【化 2】



40

(式(2a)において、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、

R^4 は無置換のアルキル基又は無置換のアリール基を表し、

R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に置換基を表し、

pは0~4の整数を表し、

qは0~3の整数を表し、

Xはアリーレン基を表す。

50

式(2b)において、Aはビニルモノマーから誘導される共重合モノマー単位を表す。
)

【請求項4】

一対の電極間に有機層を有する有機発光素子であって、前記有機層のうち少なくとも1層が請求項1～3のいずれかに記載の有機発光素子材料を含有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項5】

前記有機層のうち少なくとも1層が三重項励起子からの発光が可能な発光材料を含有することを特徴とする請求項4に記載の有機発光素子。

【請求項6】

正孔注入電極層、電子注入電極層、および正孔注入電極層と電子注入電極層との間に挿入された誘電体層を備え、

少なくともこれらの電極層の内の1つおよび前記誘電体層を通して延びる、正孔注入電極領域、電子注入電極領域および誘電体領域を備える内部キャビティー表面を有するキャビティーを備え、

請求項1～3のいずれかに記載の有機発光素子材料を含有し、前記内部キャビティー表面の前記正孔注入電極領域および前記電子注入電極領域と電氣的に接触している有機層を備えることを特徴とする有機発光素子。

【請求項7】

前記有機層が三重項励起子からの発光が可能な発光材料を含有することを特徴とする請求項6に記載の有機発光素子。

【請求項8】

一対の電極間に有機層を有する有機発光素子の製造方法であって、一方の前記電極上に、請求項1～3のいずれかに記載の有機発光素子材料を含む前記有機層を形成する工程、および前記有機層上に他方の前記電極を形成する工程を含むことを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【請求項9】

前記有機層を形成する工程において、一方の前記電極上に、少なくとも請求項1～3のいずれかに記載の有機発光素子材料を含む液を塗布して前記有機層を形成することを特徴とする請求項8に記載の有機発光素子の製造方法。

【請求項10】

正孔注入電極層、電子注入電極層、および正孔注入電極層と電子注入電極層との間に挿入された誘電体層を備え、少なくともこれらの電極層の内の1つおよび前記誘電体層を通して延びる、正孔注入電極領域、電子注入電極領域および誘電体領域を備える内部キャビティー表面を有するキャビティーを備える積層構造を形成する工程、ならびに

前記内部キャビティー表面の正孔注入電極領域および電子注入電極領域と電氣的に接触するように、請求項1～3のいずれかに記載の有機発光素子材料を含有する有機層を前記内部キャビティー表面に形成する工程を含むことを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【請求項11】

前記有機層が三重項励起子からの発光が可能な発光材料をさらに含有することを特徴とする請求項10に記載の有機発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機発光素子材料、ならびにそれを用いた有機発光素子およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

今日、種々の表示素子に関する研究開発が活発に行われている。中でも、有機発光素子

10

20

30

40

50

(以下「有機EL素子」ともいう。)は低電圧で高輝度の発光が可能であるため注目を集めており、例えば、有機化合物の蒸着により有機薄膜を形成した有機発光素子が知られている(Applied Physics Letters, 51, 913 (1987))。この有機発光素子は電子輸送材料と正孔輸送材料を積層した構造を有し、従来の単層型素子に比べて発光特性が大幅に向上している。正孔輸送材料としてはTPD(N,N'-ジ-m-トリル-N,N'-ジフェニルベンジジン)が用いられている。TPDを代表とするトリアリールアミン誘導体は最も有効な正孔輸送材料の1つである。しかしながら、トリアリールアミン誘導体は結晶性が高いため、これを用いた有機発光素子は保存性に問題がある。また、製造工程の簡略化、加工性の改善、素子の大面積化等の観点からは、有機発光素子を塗布法により作製するのが望ましいが、トリアリールアミン誘導体は有機溶剤に対する溶解度が低いため、塗布法には不適當である。

10

【0003】

トリアリールアミン誘導体に代わる正孔輸送材料として、カルバゾール誘導体等の含窒素ヘテロ環化合物が検討されている。例えば、応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会第6回講習会予稿(1997)には、低分子カルバゾール誘導体やポリ-N-ビニルカルバゾール誘導体を正孔輸送材料として使用する技術について、多くの検討例が記載されている。しかしながら、このような正孔輸送材料を用いた有機発光素子は駆動電圧が高く、発光効率が悪いという問題がある。

【0004】

特開2002-105445号公報(特許文献1)には、有機発光素子材料として、主鎖にカルバゾール誘導体等の特定のピロール誘導体が直接結合してなる高分子化合物が記載されているが、この材料を用いた有機発光素子の耐久性、及び輝度は不十分であった。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2002-105445号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、高輝度で発光し、高い外部量子効率を示し、且つ耐久性に優れた有機発光素子を得るために好適に使用できる有機発光素子材料、ならびにそれを用いた有機発光素子およびその製造方法を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、主鎖に連結基を介して特定のピロール誘導体が結合してなる高分子化合物を有機層に含有する有機発光素子が、高輝度で発光し、高い外部量子効率を示し、且つ耐久性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

本発明は、たとえば以下の[1]~[12]に関する。

【0009】

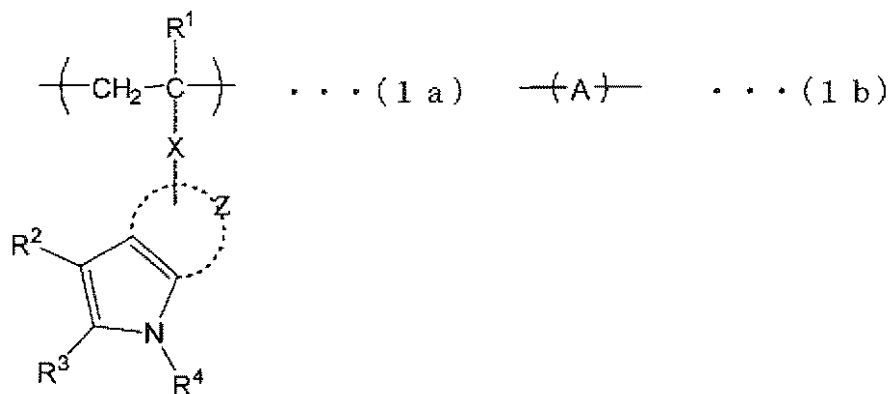
40

[1]

下記一般式(1a)で表される構成単位をkモル%(ただし、 $0 < k < 100$ である。)、および下記一般式(1b)で表される構成単位をnモル%(ただし、 $0 < n < 100$ であり、 $k + n = 100$ である。)含んでなる高分子化合物であることを特徴とする有機発光素子材料。

【0010】

【化 1】



10

【0011】

(式(1a)において、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、

R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表し互いに結合して環を形成してもよく、

R^4 は水素原子、或いは置換又は無置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基又はスルファモイル基を表し、

20

Zは芳香環を形成する原子団を表し、

Xは2価の結合基を表す。

【0012】

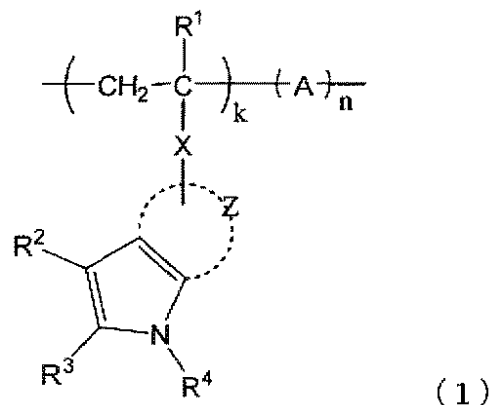
式(1b)において、Aはビニルモノマーから誘導される共重合モノマー単位を表す。

)

なお本明細書においては、この高分子化合物を、下記一般式(1)で表すことがある。

【0013】

【化 2】



30

【0014】

(R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、Z、X、A、kおよびnは上記のとおりである。)

40

ただし、この式(1)による表現は便宜上のものであり、この式(1)により表される高分子化合物は、kモル%の上記一般式(1a)で表される構成単位からなるブロック、およびnモル%の上記一般式(1b)で表される構成単位からなるブロックから構成されるブロック共重合体には限定されない。

【0015】

[2]

前記一般式(1a)において前記Xがアルキレン基、アリーレン基および二価の芳香族ヘテロ環基から選択されることを特徴とする前記[1]に記載の有機発光素子材料。

【0016】

50

[3]

前記一般式 (1 a) において前記 Z が形成する芳香環がベンゼン環であることを特徴とする前記 [1] または [2] に記載の有機発光素子材料。

【 0 0 1 7 】

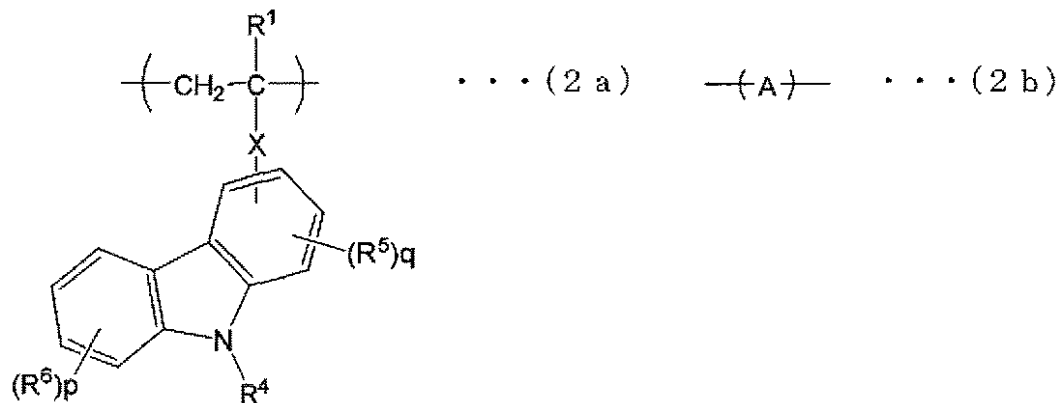
[4]

下記一般式 (2 a) で表される構成単位を k モル % (ただし、 $0 < k < 100$ である。)、および下記一般式 (2 b) で表される構成単位を n モル % (ただし、 $0 < n < 100$ であり、 $k + n = 100$ である。) 含んでなる高分子化合物であることを特徴とする前記 [3] に記載の有機発光素子材料。

【 0 0 1 8 】

10

【化 3】



20

【 0 0 1 9 】

(式 (2 a) において、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、

R^4 は水素原子、或いは置換又は無置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基又はスルファモイル基を表し、

R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に置換基を表し、

p は 0 ~ 4 の整数を表し、

30

q は 0 ~ 3 の整数を表し、

X は 2 価の結合基を表す。

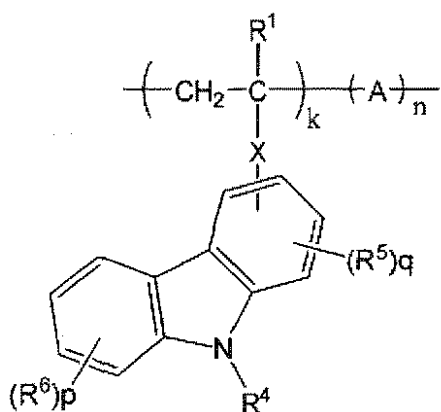
【 0 0 2 0 】

(式 (2 b) において、A はビニルモノマーから誘導される共重合モノマー単位を表す。)

なお本明細書においては、この高分子化合物を、下記一般式 (2) で表すことがある。

【 0 0 2 1 】

【化 4】



40

(2)

50

【 0 0 2 2 】

(R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 p 、 q 、 X 、 A 、 k および n は上記のとおりである。)

ただし、この式 (2) による表現は便宜上のものであり、この式 (2) により表される高分子化合物は、 k モル % の上記一般式 (2 a) で表される構成単位からなるブロック、および n モル % の上記一般式 (2 b) で表される構成単位からなるブロックから構成されるブロック共重合体には限定されない。

【 0 0 2 3 】

[5]

一対の電極間に有機層を有する有機発光素子であって、前記有機層のうち少なくとも 1 層が前記 [1] ~ [4] のいずれかに記載の有機発光素子材料を含有することを特徴とする有機発光素子。

10

【 0 0 2 4 】

[6]

前記有機層のうち少なくとも 1 層が三重項励起子からの発光が可能な発光材料を含有することを特徴とする前記 [5] に記載の有機発光素子。

【 0 0 2 5 】

[7]

正孔注入電極層、電子注入電極層、および正孔注入電極層と電子注入電極層との間に挿入された誘電体層を備え、

少なくともこれらの電極層の内の 1 つおよび前記誘電体層を通して延びる、正孔注入電極領域、電子注入電極領域および誘電体領域を備える内部キャビティー表面を有するキャビティーを備え、

20

前記 [1] ~ [4] のいずれかに記載の有機発光素子材料を含有し、前記内部キャビティー表面の前記正孔注入電極領域および前記電子注入電極領域と電気的に接触している有機層を備えることを特徴とする有機発光素子。

【 0 0 2 6 】

[8]

前記有機層が三重項励起子からの発光が可能な発光材料を含有することを特徴とする前記 [7] に記載の有機発光素子。

30

【 0 0 2 7 】

[9]

一対の電極間に有機層を有する有機発光素子の製造方法であって、一方の前記電極上に、前記 [1] ~ [4] のいずれかに記載の有機発光素子材料を含む前記有機層を形成する工程、および前記有機層上に他方の前記電極を形成する工程を含むことを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【 0 0 2 8 】

[1 0]

前記有機層を形成する工程において、一方の前記電極上に、少なくとも前記 [1] ~ [4] のいずれかに記載の有機発光素子材料を含む液を塗布して前記有機層を形成することを特徴とする前記 [9] に記載の有機発光素子の製造方法。

40

【 0 0 2 9 】

[1 1]

正孔注入電極層、電子注入電極層、および正孔注入電極層と電子注入電極層との間に挿入された誘電体層を備え、少なくともこれらの電極層の内の 1 つおよび前記誘電体層を通して延びる、正孔注入電極領域、電子注入電極領域および誘電体領域を備える内部キャビティー表面を有するキャビティーを備える積層構造を形成する工程、ならびに

前記内部キャビティー表面の正孔注入電極領域および電子注入電極領域と電気的に接触するように、前記 [1] ~ [4] のいずれかに記載の有機発光素子材料を含有する有機層を前記内部キャビティー表面に形成する工程

50

を含むことを特徴とする有機発光素子の製造方法。

【 0 0 3 0 】

[1 2]

前記有機層が三重項励起子からの発光が可能な発光材料をさらに含有することを特徴とする前記 [1 1] に記載の有機発光素子の製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 3 1 】

本発明の有機発光素子材料を含有する有機発光素子は、高輝度で発光し、高い外部量子効率を示し、且つ耐久性に優れている。

【図面の簡単な説明】

10

【 0 0 3 2 】

【図 1】図 1 は、本発明の有機発光素子の一態様の概略断面図である。

【図 2】図 2 は、本発明の有機発光素子の一態様（キャビティを備える有機発光素子）の概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 3 】

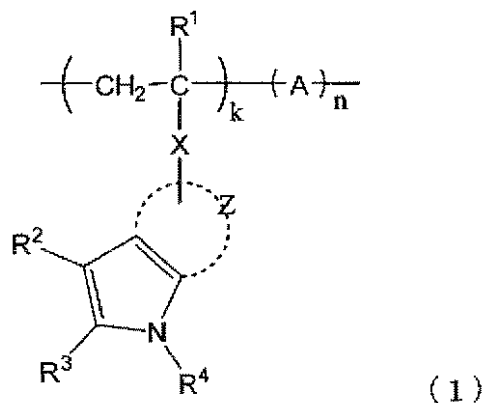
[1]有機発光素子材料

本発明の有機発光素子材料は、下記一般式（ 1 ）：

【 0 0 3 4 】

【化 5】

20



30

【 0 0 3 5 】

により表される高分子化合物である。

【 0 0 3 6 】

一般式（ 1 ）中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表す。また、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、互いに結合して環を形成してもよい。

【 0 0 3 7 】

R^2 及び R^3 が置換基である場合、その具体例としては、

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。）

40

シアノ基、

スルホ基（ $-SO_3H$ ）、

ホルミル基、

カルボキシ基、

アルキル基（好ましくは炭素原子数 1 ～ 30、より好ましくは炭素原子数 1 ～ 15であり、例えばメチル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。）

アルケニル基（好ましくは炭素原子数 2 ～ 30、より好ましくは炭素原子数 2 ～ 15であり、例えばビニル基、1-プロペニル基、1-ブテン-2-イル基、シクロヘキセン-1-イル基等が挙げられる。）

アルキニル基（好ましくは炭素原子数 2 ～ 30、より好ましくは炭素原子数 2 ～ 15であり

50

、例えばエチニル基、1-プロピニル基等が挙げられる。）、

アリール基（好ましくは炭素原子数 6 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 6 ~ 15であり、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ピフェニリル基、ピレニル基等が挙げられる。）、

ヘテロ環基（好ましくは炭素原子数 2 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 2 ~ 15であり、好ましくは 5 又は 6 員環構造を有し、他の環と縮合していてもよく、ヘテロ原子は窒素原子、酸素原子、硫黄原子等であってよく、例えばピリジル基、ピペリジル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、テトラヒドロフリル基、チエニル基等が挙げられる。）、

1 ~ 3 級アミノ基（好ましくは炭素原子数 1 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 16であり、アミノ基、モノアルキルアミノ基、モノアリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基、モノヘテロ環アミノ基、ビスヘテロ環アミノ基等であってよく、好ましくは 3 級アミノ基であり、例えばジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、フェニルナフチルアミノ基等が挙げられる。）、

イミノ基（好ましくは炭素原子数 1 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 15であり、 $-C R^{11} = N R^{12}$ 又は $-N = C R^{13} R^{14}$ ($R^{11} \sim R^{14}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリーロキシ基又は 1 ~ 3 級アミノ基) で表される基であってよい。）、

アルコキシ基（好ましくは炭素原子数 1 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 15であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。）、

アリーロキシ基（好ましくは炭素原子数 6 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 6 ~ 15であり、例えばフェノキシ基、1-ナフトキシ基、4-フェニルフェノキシ基等が挙げられる。）、

アルキルチオ基（好ましくは炭素原子数 1 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 15であり、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等が挙げられる。）、

アリールチオ基（好ましくは炭素原子数 6 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 6 ~ 15であり、例えばフェニルチオ基、トリルチオ基等が挙げられる。）、

カルボンアミド基（好ましくは炭素原子数 1 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 15であり、例えばアセトアミド基、ベンゾイルアミド基、N-メチルベンゾイルアミド基等が挙げられる。）、

スルホンアミド基（好ましくは炭素原子数 1 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 15であり、例えばメタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基等が挙げられる。）、

カルバモイル基（好ましくは炭素原子数 1 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 15であり、例えば無置換カルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、ジフェニルカルバモイル基、ジオクチルカルバモイル基等が挙げられる。）、

スルファモイル基（好ましくは炭素原子数 1 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 15であり、例えば無置換スルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基、ジフェニルスルファモイル基、ジオクチルスルファモイル基等が挙げられる。）、

アルキルカルボニル基（好ましくは炭素原子数 2 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 2 ~ 15であり、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基、ラウロイル基等が挙げられる。）、

アリールカルボニル基（好ましくは炭素原子数 6 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 6 ~ 15であり、例えばベンゾイル基、ナフトイル基等が挙げられる。）、

アルキルスルホニル基（好ましくは炭素原子数 1 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 15であり、例えばメタンスルホニル基、エタンスルホニル基等が挙げられる。）、

アリールスルホニル基（好ましくは炭素原子数 6 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 6 ~ 15であり、例えばベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、1-ナフタレンスルホニル基等が挙げられる。）、

10

20

30

40

50

アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素原子数 2 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 2 ~ 15であり、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等が挙げられる。）、

アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素原子数 6 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 6 ~ 15であり、例えばフェノキシカルボニル基、1-ナフトキシカルボニル基等が挙げられる。）、

アルキルカルボニルオキシ基（好ましくは炭素原子数 2 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 2 ~ 15であり、例えばアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチロイルオキシ基等が挙げられる。）、

アリールカルボニルオキシ基（好ましくは炭素原子数 6 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 6 ~ 15であり、例えばベンゾイルオキシ基、1-ナフトイルオキシ基等が挙げられる。）、

10

ウレタン基（好ましくは炭素原子数 1 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 15であり、例えばメトキシカルボナミド基、フェノキシカルボナミド基、メチルアミノカルボナミド基等が挙げられる。）、

ウレイド基（好ましくは炭素原子数 1 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 15であり、例えばメチルアミノカルボナミド基、ジメチルアミノカルボナミド基、ジフェニルアミノカルボナミド基等が挙げられる。）、

炭酸エステル基（好ましくは炭素原子数 1 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 15であり、例えばメトキシカルボニルオキシ基、フェノキシカルボニルオキシ基等が挙げられる。）、

20

シリル基（好ましくは炭素原子数 1 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 15であり、例えばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリエチルシリル基等が挙げられる。）、

等が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

中でも、 R^2 及び R^3 としてはそれぞれアルキル基が好ましい。或いは、 R^2 及び R^3 が結合して芳香環を形成することが好ましい。

【 0 0 3 9 】

一般式 (1) 中、 R^4 は水素原子、或いは置換又は無置換の

30

アルキル基（好ましくは炭素原子数 1 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 15であり、例えばメチル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。）、

アルケニル基（好ましくは炭素原子数 2 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 2 ~ 15であり、例えばビニル基、1-プロペニル基、1-ブテン-2-イル基、シクロヘキセン-1-イル基等が挙げられる。）、

アルキニル基（好ましくは炭素原子数 2 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 2 ~ 15であり、例えばエチニル基、1-プロピニル基等が挙げられる。）、

アリール基（好ましくは炭素原子数 6 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 6 ~ 15であり、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ピフェニル基、ピレニル基等が挙げられる。）、

40

ヘテロ環基（好ましくは炭素原子数 2 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 2 ~ 15であり、好ましくは 5 又は 6 員環構造を有し、他の環と縮合していてもよく、ヘテロ原子は窒素原子、酸素原子、硫黄原子等であってよく、例えばピリジル基、ピペリジル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、テトラヒドロフリル基、チエニル基等が挙げられる。）、

アルキルカルボニル基（好ましくは炭素原子数 2 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 2 ~ 15であり、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基、ラウロイル基等が挙げられる。）、

アリールカルボニル基（好ましくは炭素原子数 6 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 6 ~ 15であり、例えばベンゾイル基、ナフトイル基等が挙げられる。）、

アルキルスルホニル基（好ましくは炭素原子数 1 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 1 ~

50

15であり、例えばメタンスルホニル基、エタンスルホニル基等が挙げられる。）、

アリールスルホニル基（好ましくは炭素原子数 6 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 6 ~ 15であり、例えばベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、1-ナフタレンスルホニル基等が挙げられる。）、

アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素原子数 2 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 2 ~ 15であり、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等が挙げられる。）、

アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素原子数 6 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 6 ~ 15であり、例えばフェノキシカルボニル基、1-ナフトキシカルボニル基等が挙げられる。）、

10

カルバモイル基（好ましくは炭素原子数 1 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 15であり、例えば無置換カルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、ジフェニルカルバモイル基、ジオクチルカルバモイル基等が挙げられる。）又は

スルファモイル基（好ましくは炭素原子数 1 ~ 30、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 15であり、例えば無置換スルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基、ジフェニルスルファモイル基、ジオクチルスルファモイル基等が挙げられる。）

を表す。

【 0 0 4 0 】

20

一般式（ 1 ）中、Z は芳香環を形成する原子団を表す。Z が形成する芳香環はヘテロ原子を含んでいてもよい。Z が形成する芳香環としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピリジン環又はピラジン環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

【 0 0 4 1 】

R^2 及び R^3 、並びに Z は更に置換基を有してもよい。この置換基の具体例としては、前記の、 R^2 及び R^3 の具体例が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

一般式（ 1 ）中、X は 2 価の連結基を表す。X が存在することにより、高分子主鎖と特定のピロール誘導体構造との間に適度な距離がとれるため、式（ 1 ）で表される高分子化合物を有機層に含有する有機発光素子の最高輝度および外部量子効率が高く、耐久性も優

30

れると考えられる。

【 0 0 4 3 】

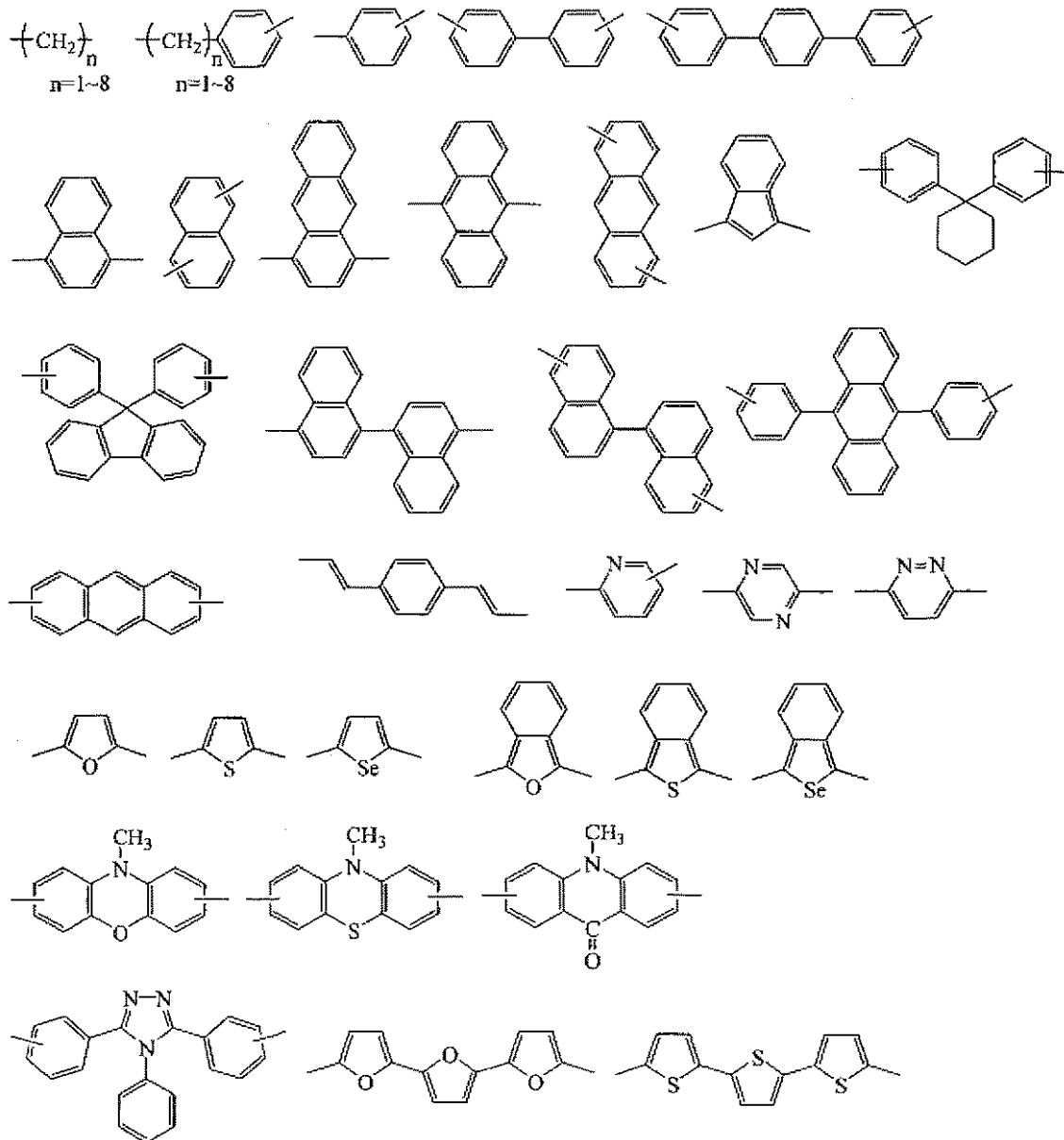
X は、好ましくはアルキレン基、アリーレン基または二価の芳香族ヘテロ環基であり、さらに好ましくはアリーレン基である。X がこれらの基であると、X が他の 2 価基（たとえば - C O O - 、 - C O N H - ）の場合と比べて、式（ 1 ）で表される高分子化合物を有機層に含有する有機発光素子の耐久性をより一層高めることができると考えられる。

【 0 0 4 4 】

X で表される連結基の具体例としては、例えば以下のものが挙げられる。

【 0 0 4 5 】

【化 6】



【 0 0 4 6 】

一般式(1)中、Aはビニルモノマーから誘導される共重合モノマー単位を表す。また、k(モル%)は $0 < k \leq 100$ 、好ましくは $10 \leq k \leq 100$ 、さらに好ましくは $30 \leq k \leq 100$ を満たす数を表し、n(モル%)は $0 \leq n < 100$ 、好ましくは $0 \leq n \leq 90$ 、さらに好ましくは $0 \leq n \leq 70$ を満たす数を表し、kとnとの和は100である。即ち、一般式(1)により表される高分子化合物である本発明の有機発光素子材料は、Aで表されるビニルモノマーから誘導される共重合モノマー単位を有するコポリマーであっても、それを有さないホモポリマーであってもよい。該コポリマーはランダム共重合体であってもよいし、ブロック共重合体であってもよい。Aで表される共重合モノマー単位を誘導するビニルモノマーとしては、種々のビニルモノマーが使用可能である。このモノマーは単独で使用しても複数併用してもよい。その具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ブタジエン、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、それらに各種官能基を連結したモノマー等が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

一般式(1)により表される高分子化合物においては、ピロール環、 R^2 、 R^3 及びZがカルバゾール環を形成することが非常に好ましい。即ち、本発明の有機発光素子材料であ

10

20

30

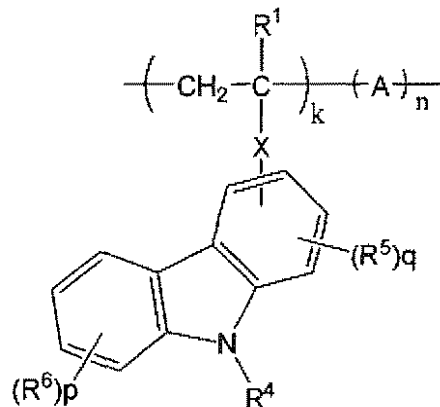
40

50

る高分子化合物は、好ましくは下記一般式（２）：

【００４８】

【化７】



(2)

10

【００４９】

により表される。

【００５０】

一般式（２）中の R^1 、 R^4 、 X 、 A 、 k 及び n は、上記一般式（１）中のそれらと同義であり、好ましい態様も同様である。 R^5 及び R^6 はそれぞれ独立に置換基を表し、その例としては上記 R^2 、 R^3 及び Z が有する置換基の例と同様のものが挙げられる。また、 p は 0 ～ 4 の整数を表し、 q は 0 ～ 3 の整数を表す。

20

【００５１】

本発明の有機発光素子材料である高分子化合物は、一般的なラジカル重合法又はイオン重合法により、前記高分子化合物中の各構成単位を誘導するビニルモノマーを重合することによって得ることができる。中でも、ラジカル重合法及びカチオン重合法が好ましく用いられる。これらの重合法については、「高分子合成の実験法」大津・木下共著、化学同人刊（1972）に詳細が記載されている。本発明の有機発光素子材料を構成する高分子化合物の重量平均分子量（ M_w ）は、通常 1,000 ～ 10,000,000 であり、好ましくは 2,000 ～ 1,000,000、特に好ましくは 5,000 ～ 500,000 である。

30

【００５２】

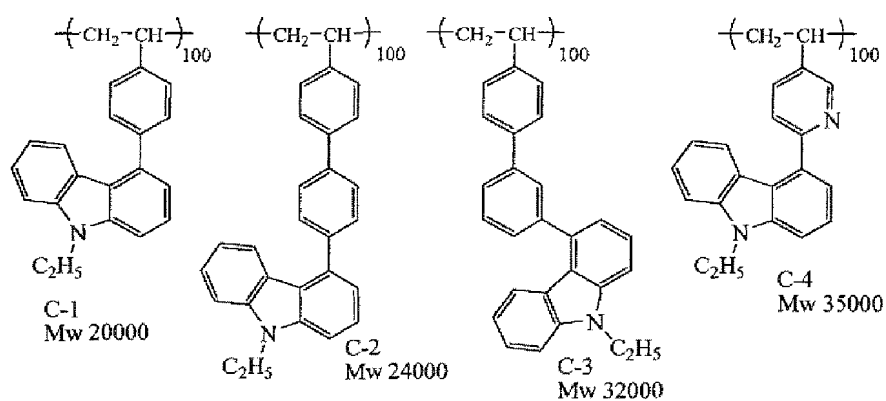
本発明の有機発光素子材料は、正孔注入材料、正孔輸送材料、発光材料、電子輸送材料及び電子注入材料のいずれとしても使用できるが、好ましくは正孔注入材料、正孔輸送材料又は発光材料として使用できる。本発明の有機発光素子材料は単独で使用しても、他の有機材料や無機材料と併用して使用してもよい。併用する有機材料は低分子有機材料であっても高分子有機材料であってもよい。この低分子有機材料としては、TPD（ N ， N' -ジメチル- N ， N' -(3-メチルフェニル)-1，1'-ビフェニル-4，4'-ジアミン）、 α -NPD（4，4'-ビス[N -(1-ナフチル)- N -フェニルアミノ]ビフェニル）、 m -MTDATA（4，4'，4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン)等のトリフェニルアミン誘導体、 N -フェニルカルバゾール、4，4'-カルバゾリルビフェニル等のカルバゾール誘導体、トリメシチルボラン等のトリフェニルボラン誘導体などが挙げられ、この高分子有機材料としては、上記トリフェニルアミン誘導体に重合成官能基を導入して重合した高分子化合物、ポリパラフェニレンビニリデン、ポリジアルキルフルオレン等の発光性高分子化合物などが挙げられ、この無機材料としては、 p 型-Si、 p 型-SiCなどが挙げられる。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である高分子化合物の具体例を示す。

40

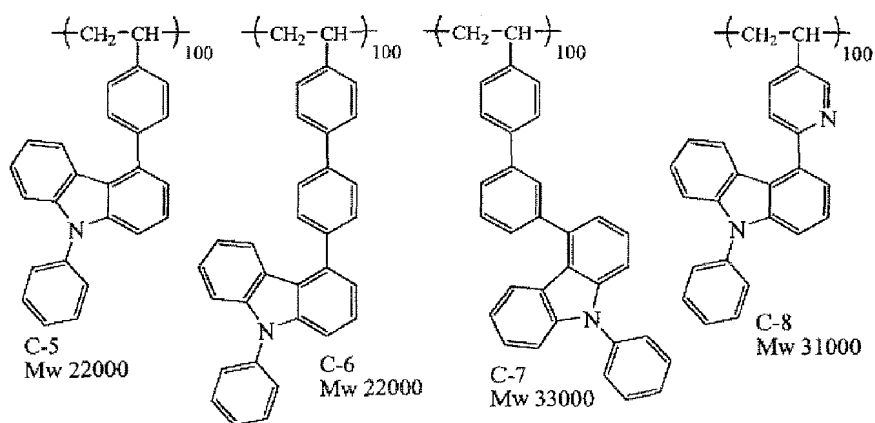
50

【 0 0 5 3 】

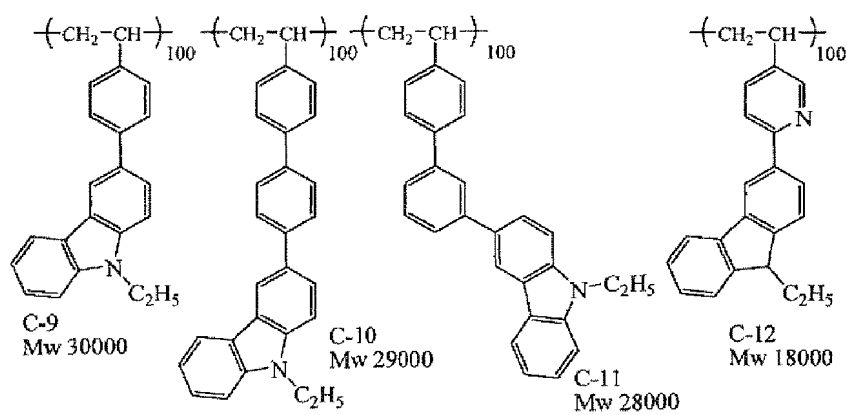
【 化 8 】



10



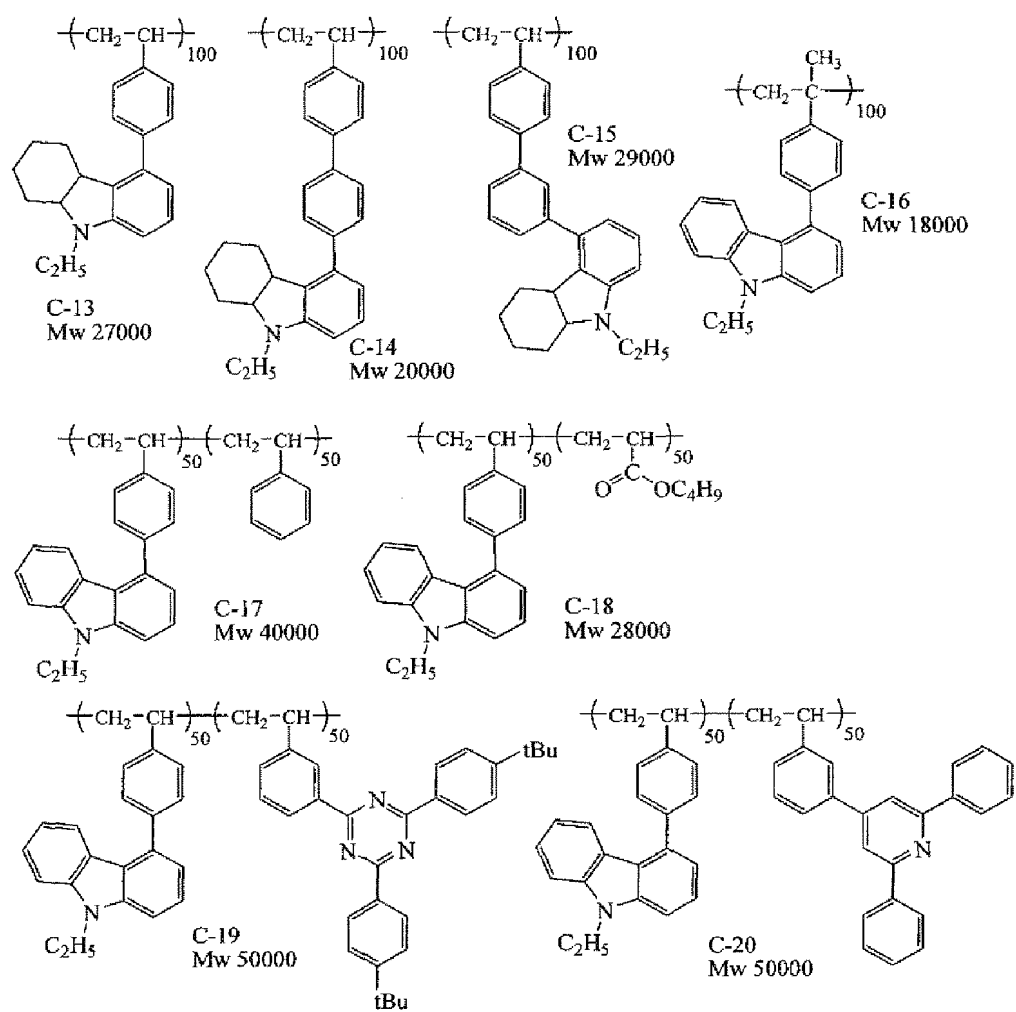
20



30

【 0 0 5 4 】

【化 9】



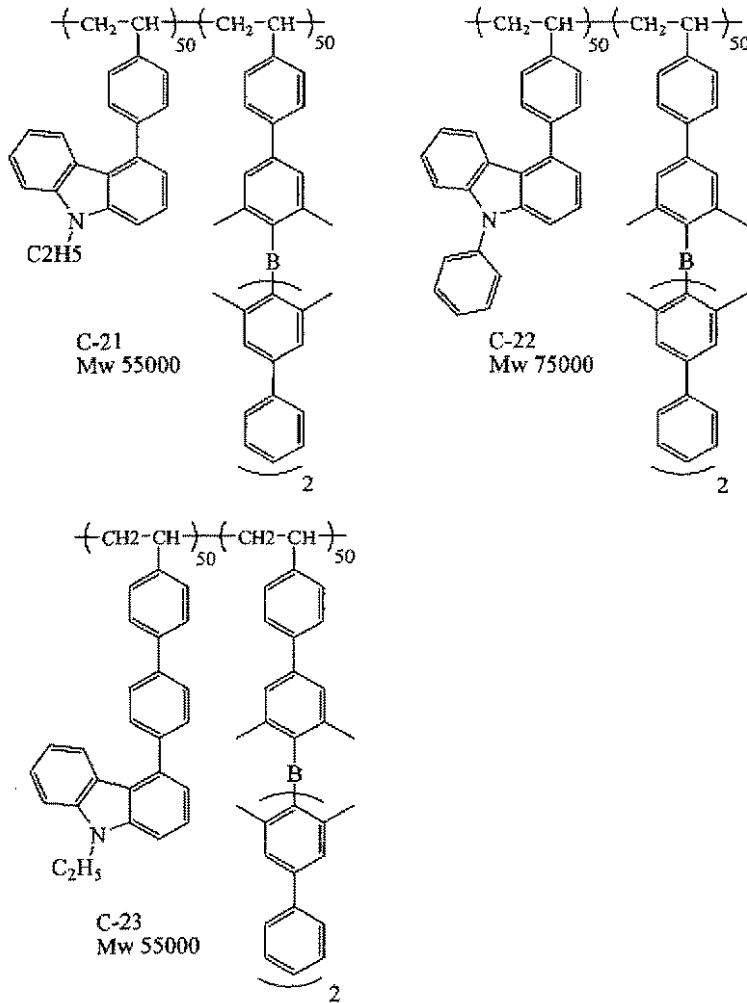
10

20

【 0 0 5 5 】

30

【化 10】



10

20

【0056】

[2]有機発光素子

本発明の有機発光素子としては、図1に示すような、一対の電極（陽極2及び陰極6）間に有機層を有する有機発光素子が挙げられる。有機層は発光層4、又は発光層4を含む複数の有機化合物薄膜層からなる。有機層のうち少なくとも1層は、前述の本発明の有機発光素子材料を含有する。

30

【0057】

また、本発明の有機発光素子としては、国際公開第01/065777号パンフレットに記載されているような有機発光素子、すなわち、図2に示すような、正孔注入電極層36、電子注入電極層40、および正孔注入電極層36と電子注入電極層40との間に挿入された誘電体層38を備え、少なくともこれらの電極層の内の1つおよび該誘電体層38を通して延びる、正孔注入電極領域42、電子注入電極領域46および誘電体領域44を備える内部キャビティー表面を有するキャビティー34を備える有機発光素子であって、前述の本発明の有機発光素子材料を含有する有機層50が、該内部キャビティー表面の正孔注入電極領域42および電子注入電極領域46と電気的に接触している有機発光素子（キャビティーを備える有機発光素子）も挙げられる。

40

【0058】

前者の有機発光素子の製造方法は、一対の電極間に有機層を有する有機発光素子の製造方法であって、一方の前記電極上に、本発明の有機発光素子材料を含む前記有機層を形成する工程、および前記有機層上に他方の前記電極を形成する工程を含んでいる。

【0059】

また、後者の有機発光素子は、国際公開第01/065777号パンフレットに記載され

50

ているような製造方法、すなわち、正孔注入電極層 36、電子注入電極層 40、および正孔注入電極層 36 と電子注入電極層 40 との間に挿入された誘電体層 38 を備え、少なくともこれらの電極層の内の 1 つおよび該誘電体層 38 を通って延びる、正孔注入電極領域 42、電子注入電極領域 46 および誘電体領域 44 を備える内部キャビティー表面を有するキャビティー 34 を備える積層構造を形成する工程、ならびに該内部キャビティー表面の正孔注入電極領域 42 および電子注入電極領域 46 と電氣的に接触するように、前述の本発明の有機発光素子材料を含有する有機層 50 を該内部キャビティー表面に形成する工程を含む製造方法により製造できる。

【0060】

本発明の有機発光素子材料を含有する有機層の形成方法としては、たとえば塗布法、インクジェット法等の方法が挙げられる。

10

【0061】

有機層は正孔注入層、電子注入層、保護層等を含んでいてもよく、これらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。前述の通り、本発明の有機発光素子材料はこれらの層のいずれに含まれていてもよく、好ましくは正孔注入層、正孔輸送層又は発光層に含まれる。有機層のうち少なくとも 1 層は塗布法により形成するのが好ましい。

【0062】

以下、前者の有機発光素子の場合を例に各層について詳述する。

【0063】

(有機発光素子の構成)

20

本発明の有機発光素子の構成の一例を図 1 に示すが、本発明の有機発光素子の構成は、これに制限されない。図 1 では、透明基板 1 上に設けた陽極 2 および陰極 6 の間に、正孔輸送層 3、発光層 4 および電子輸送層 5 を、この順で設けている。この有機発光素子では、たとえば、陽極 2 と陰極 6 の間に、1) 正孔輸送層 / 発光層、2) 発光層 / 電子輸送層のいずれかを設けてもよい。また、3) 正孔輸送材料、発光材料、電子輸送材料を含む層、4) 正孔輸送材料、発光材料を含む層、5) 発光材料、電子輸送材料を含む層、6) 前記発光層のいずれかの層を 1 層のみ設けてもよい。さらに、発光層を 2 層以上積層してもよい。また、陽極 2 と発光層 4 の間にホール注入層を設けてもよく、また、発光層 4 と陰極 6 の間に電子注入層を設けてもよい。

【0064】

30

(a)陽極

陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層等に正孔を供給する。陽極を形成する材料としては、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物等を用いることができ、好ましくは仕事関数が 4 eV 以上の材料を用いる。具体例としては、金属（金、銀、クロム、ニッケル等）、導電性金属酸化物（酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、ITO (Indium Tin Oxide) 等）、これら金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、無機導電性物質（ヨウ化銅、硫化銅等）、有機導電性材料（ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等）及びこれらと ITO との積層物等が挙げられる。陽極は導電性金属酸化物からなるのが好ましく、生産性、高導電性、透明性等の観点から ITO が特に好ましい。

【0065】

40

陽極の形成法は用いる材料に応じて適宜選択すればよく、例えば ITO の場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾル-ゲル法等）、酸化インジウムスズ分散物の塗布等の方法を用いることができる。陽極に洗浄等の処理を施すことにより、有機発光素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めたりすることも可能である。例えば ITO からなる陽極の場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理等が効果的である。陽極のシート抵抗は数百 $\Omega / \square$ 以下とするのが好ましい。陽極の膜厚は材料に応じて適宜選択可能であるが、通常 10 nm ~ 5 μm とするのが好ましく、50 nm ~ 1 μm とするのがより好ましく、100 nm ~ 500 nm とするのが特に好ましい。

【0066】

陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂等からなる基板上に形

50

成する。ガラス基板の場合、ガラスからの溶出イオンを低減するためには無アルカリガラスを用いるのが好ましい。ソーダライムガラスを用いる場合は、予めその表面にシリカ等のバリアコート処理を施すのが好ましい。基板の厚さは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラス基板の場合は通常0.2mm以上、好ましくは0.7mm以上とする。

【0067】

(b)陰極

陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層等に電子を供給する。陰極の材料としては、金属、合金、金属ハロゲン化物、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物等を用いることができ、発光層等の隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選択すればよい。具体例としては、アルカリ金属（Li、Na、K、Cs等）及びそのフッ化物、アルカリ土類金属（Mg、Ca等）及びそのフッ化物、金、銀、鉛、アルミニウムや、ナトリウム-カリウム合金、リチウム-アルミニウム合金、マグネシウム-銀合金及びこれらの混合金属、希土類金属（インジウム、イットリビウム等）等が挙げられる。陰極は仕事関数が4 eV以下の材料からなるのが好ましく、アルミニウム、リチウム-アルミニウム合金、マグネシウム-銀合金、又はそれらの混合金属からなるのがより好ましい。

【0068】

陰極は、上記のような材料からなる単層構造であっても、上記材料からなる層を含む積層構造であってもよい。陰極は電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法等により形成することができる。蒸着法の場合、材料を単独で蒸着することも、二種以上の材料を同時に蒸着することもできる。合金電極を形成する場合は、複数の金属を同時蒸着して形成することが可能であり、また予め調整した合金を蒸着させてもよい。陰極のシート抵抗は数百Ω/□以下とするのが好ましい。陰極の膜厚は材料に応じて適宜選択可能であるが、通常10nm～5 μmとするのが好ましく、50nm～1 μmとするのがより好ましく、100nm～1 μmとするのが特に好ましい。

【0069】

(c)正孔注入層及び正孔輸送層

正孔注入層及び正孔輸送層に用いる材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、及び陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマーやポリチオフェン等の導電性高分子等が挙げられる。

【0070】

正孔注入層及び正孔輸送層は1種又は2種以上の上記材料からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。正孔注入層及び正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法、LB法、インクジェット法、上記材料を溶媒中に溶解又は分散させて塗布する方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等）等が用いられる。塗布する方法の場合、上記材料を樹脂成分と共に溶解又は分散させて塗布液を調製してもよく、該樹脂成分としては、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、ポリ酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等が使用できる。正孔注入層及び正孔輸送層の膜厚は特に限定されないが、通常1 nm～5 μmとするのが好ましく、5 nm～1 μmとするのが

より好ましく、10nm～500nmとするのが特に好ましい。

【0071】

(d)発光層

有機発光素子に電界を印加すると、発光層において陽極、正孔注入層又は正孔輸送層から注入された正孔と、陰極、電子注入層又は電子輸送層から注入された電子とが再結合し、光を発する。発光層をなす材料としては、上記本発明の有機発光素子材料が好ましく使用でき、加えてベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタリイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリディン化合物、金属錯体（8-キノリノール誘導体の金属錯体、希土類錯体等）、高分子発光材料（ポリチオフエン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等）等が使用できる。

10

【0072】

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材料を発光層に用いる場合は、三重項励起子からの発光が可能な発光材料と組み合わせて使用すると、その効果が一層発揮され特に好ましい。三重項励起子からの発光が可能な発光材料としては、イリジウム錯体 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ （Tris-Ortho-Metalated Complex of Iridium (III) with 2-Phenylpyridine）が知られている。 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 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)）。発光層の形成方法は特に限定されず、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム法、スパッタリング法、分子積層法、塗布法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等）、LB法、インクジェット法等が使用可能である。中でも、抵抗加熱蒸着法及び塗布法が好ましい。発光層の膜厚は特に限定されず、通常1nm～5μmとするのが好ましく、5nm～1μmとするのがより好ましく、10nm～500nmとするのが特に好ましい。

20

【0073】

(e)電子注入層及び電子輸送層

電子注入層及び電子輸送層をなす材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、並びに陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれかを有しているものであればよい。その具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、金属錯体（8-キノリノール誘導体の金属錯体、メタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体等）等が挙げられる。

30

40

【0074】

電子注入層及び電子輸送層は1種又は2種以上の上記材料からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。電子注入層及び電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法、LB法、インクジェット法、上記材料を溶媒中に溶解又は分散させて塗布する方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等）等が用いられる。塗布する方法の場合、上記材料を樹脂成分と共に溶解又は分散させて塗布液を調製してもよい。該樹脂成分としては、前述した正孔注入層及び正孔輸送層の場合と同様のものが使用できる。電子注入層及び電子輸送層の膜厚は特に限定されず、それぞれ通常1nm～5μmとするのが好ましく、5nm～1μmとするのがより好ましく、10nm～500nmとするのが特に好ましい。

50

【 0 0 7 5 】

(f)保護層

保護層は水分、酸素等の素子劣化を促進する物質が素子内に入ることを抑止する機能を有する。保護層の材料としては、金属（In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等）、金属酸化物（MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等）、金属フッ化物（MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のコモノマーを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が使用できる。

10

【 0 0 7 6 】

保護層の形成方法は特に限定されず、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エピタキシ）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、塗布法、インクジェット法等が適用できる。

【 0 0 7 7 】

[3]用途

本発明の有機発光素子は、公知の方法で、マトリックス方式またはセグメント方式による画素として画像表示装置に好適に用いられる。また、上記有機発光素子は、画素を形成せずに、面発光光源としても好適に用いられる。

20

【 0 0 7 8 】

本発明の有機発光素子は、具体的には、コンピュータ、テレビ、携帯端末、携帯電話、カーナビゲーション、ビデオカメラのビューファインダー等の表示装置、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア、光通信システムなどに好適に用いられる。

【実施例】

【 0 0 7 9 】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

30

【 0 0 8 0 】

1. 有機発光素子材料の合成

下記表1の中の「ポリマーC-1」とは、上記式（C-1）で表される高分子化合物であり、他の材料についても同様である。ポリマーC-24～27の構造は後述のとおりである。

【 0 0 8 1 】

これらのポリマーは、原料モノマーを従来公知の方法で重合することにより製造した。以下、ポリマーC-5の合成を例にして、製造方法を詳述する。

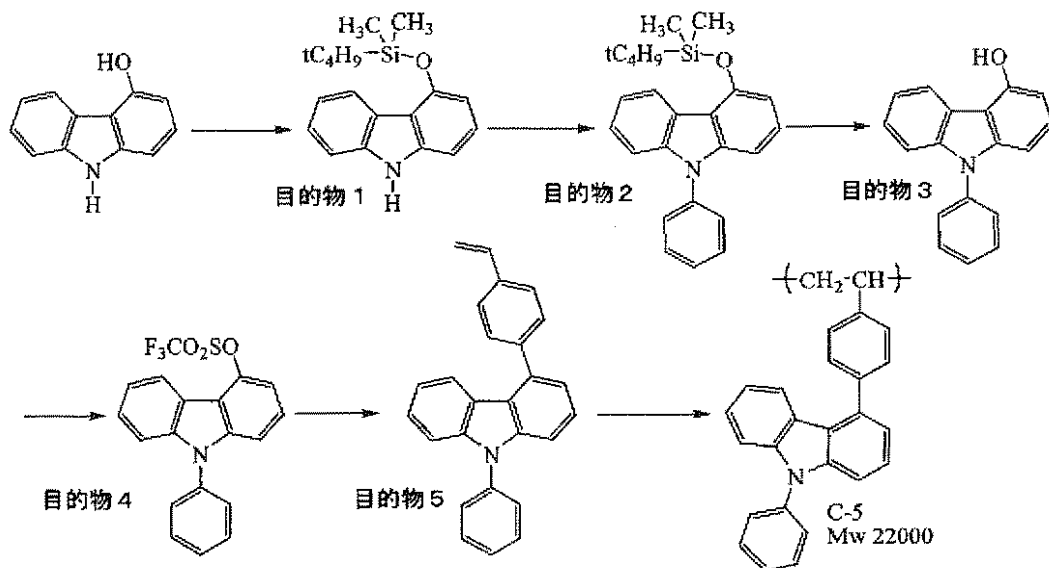
【 0 0 8 2 】

<ポリマーC-5の合成>

40

【 0 0 8 3 】

【化 1 1】



10

【 0 0 8 4 】

(目的物 1 の合成)

温度計及びリフラスココンデンサーを取り付けた500mlの三口フラスコに18.32g (0.1mol) の4-ヒドロキシカルバゾール、tert-ブチルジメチルクロロシラン15.80g(0.105mol)、100mlのジクロロメタン、10mLのN,N-ジメチルホルムアミドを入れ、窒素ガス気流をここに通じ、磁気攪拌子を用いて内容物を攪拌した。この混合物にイミダゾール7.15g(0.105mol)を徐々に加えた後、室温で2時間攪拌した。攪拌後、反応混合物をろ過し、不溶物をジクロロメタンで洗浄した。ろ液を濃縮し、酢酸エチル150mLと水100mLを加え分液操作を行い、有機層を抽出、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒:ヘキサン/ジクロロメタン=1/3)により精製し目的物1を得た。(25.2g)

20

(目的物 2 の合成)

冷却管を備えた500mL 3 口フラスコに目的物 1 25.2g(85mmol)、トルエン200mL、炭酸カリウム35.2g(255mmol)、ヨードベンゼン20.4g(100mmol)を加え、110 で30分間加熱攪拌した。この混合物に酢酸パラジウム763mg (3.4mmol)、トリtert-ブチルホスフィン2.0g(10mmol)を加え、110 で6時間攪拌した。反応後、不溶物をろ別し、ろ液に水100mLを加え、分液操作を行い、有機層を抽出、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒:ヘキサン/ジクロロメタン=3/1)により精製し目的物2を得た。(23.8g)

30

(目的物 3 の合成)

500mLナスフラスコに目的物 2 23.8g(64mmol)、テトラヒドロフラン200mLを加え、室温で攪拌した。この混合物にテトラブチルアンモニウムフルオライド水和物40.32g(128mmol)を加え、室温で1時間攪拌した。反応後、5%クエン酸水溶液200mLを加え、THFをエバポレーターにて留去した。残渣に酢酸エチルを加え、分液操作を行い、有機層を抽出、濃縮し目的物3を得た。(16.3g)

40

(目的物 4 の合成)

300mLナスフラスコに目的物 3 16.3g(63mmol)、ピリジン100mLを加え、氷冷下攪拌した。この混合物にトリフルオロメタンスルホン酸無水物 19.8g(70mmol)を加え、同温で2時間攪拌した。反応混合物を氷に注ぎ、10分攪拌した後、酢酸エチルを加え、分液操作を行い、有機層を抽出、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒:ヘキサン/ジクロロメタン=3/1)により精製し目的物4を得た。(22.2g)

(目的物 5 の合成)

温度計及びリフラスココンデンサーを取り付けた500mlの三口フラスコに、目的物 4 22.0g (56mmol)、p-ビニルフェニルホウ酸9.62g(65mmol)、炭酸カリウム23.2g(168mmo

50

l)、2,6-ジtertブチル-p-クレゾール100mg、トルエン100mL、水60mLを加え、窒素気流下110℃で1時間撹拌した。この反応混合物にテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 3.76g(3.25mmol)を加え、窒素気流下110℃で4時間撹拌した。反応後、不溶物をろ過し、ろ液を分液操作し、有機層を抽出、濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒:ヘキサン/ジクロロメタン=2/1)により精製し目的物5を得た。(14.5g)

(ポリマーC-5の合成)

温度計とリフラックスコンデンサーを取り付け、乾燥窒素気流を通じて内部を乾燥させた100mLの三口フラスコに、2gの目的物5と20mLのトルエンを入れ、磁気撹拌子により撹拌して目的物5を完全に溶解させ、さらに開始剤として2,2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド) 20mgを加えた。この混合物に窒素をバブリングさせ、溶存酸素を追い出した後、110℃で3時間還流撹拌させた。続いて、得られた混合物を1Lのアセトン中に滴下して固体を析出させ、これを濾別しアセトンで洗浄した後、デシケータ中で真空乾燥して1.8gのポリマーC-5を得た。得られたポリマーC-5の重量平均分子量(Mw)はポリスチレン換算で20,000であった。なお、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定した。

【0085】

2. 有機発光素子の製造及びその評価

[実施例1] 有機EL素子1の作製およびその評価

25mm×25mmのガラス基板の一方の面に、陽極となる幅4mmの2本のITO(酸化インジウム錫)電極がストライプ状に形成されたITO付き基板(ニッポ電機、Nippo Electric Co., LTD.)を用いて有機EL素子1を作製した。

【0086】

はじめに、上記ITO付き基板のITO(陽極)上に、ポリ(3,4-エチレンジオキシシチオフエン)・ポリスチレンスルホン酸(バイエル社製、商品名「バイترونP」)をスピンコート法により、回転数3,500rpm、塗布時間40秒の条件で塗布した後、真空乾燥器で減圧下、60℃で2時間乾燥を行い、陽極バッファ層を形成した。得られた陽極バッファ層の膜厚は約50nmであった。

【0087】

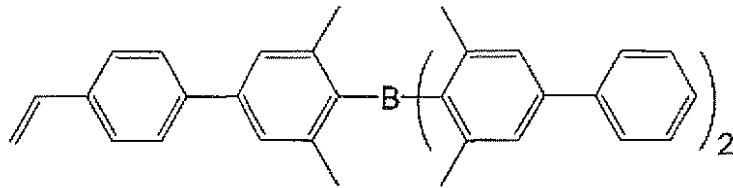
次に、発光性の化合物およびキャリア輸送性の化合物を含む層を形成するための塗布溶液を調製した。ポリマーC-1(45mg)と、下記式(E-2)で表される化合物(45mg)とイリジウム錯体Ir(ppy)₃(Tris-Ortho-Metalated Complex of Iridium(III) with 2-Phenylpyridine)(10mg)とをトルエン(和光純薬工業製、特級)(2,910mg)に溶解し、得られた溶液を孔径0.2μmのフィルターで濾過して塗布溶液とした。次に、陽極バッファ層上に、調製した塗布溶液をスピンコート法により、回転数3,000rpm、塗布時間30秒の条件で塗布し、室温(25℃)にて30分間乾燥することにより、発光層を形成した。得られた発光層の膜厚は約100nmであった。

【0088】

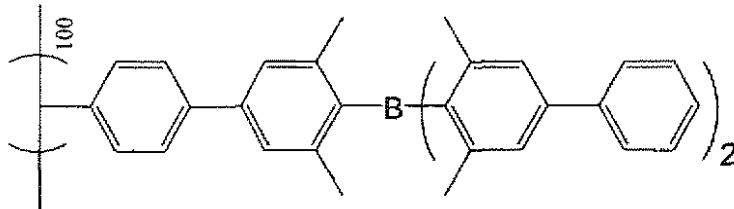
なお、E-2で表される化合物は、特開2005-200638記載の方法で合成した下記式E-1で表される化合物を、ポリマーC-5と同様な方法で重合することで合成した。このポリマーE-2の重量平均分子量(Mw)はポリスチレン換算で50,000であった。

【0089】

【化 1 2】



… (E-1)



… (E-2)

【0090】

次に発光層を形成した基板を蒸着装置内に載置し、セシウムを蒸着速度 0.01 nm/s で 2 nm の厚さに蒸着し（セシウム源としては、サエスゲッターズ社製アルカリメタルディスペンサーを使用）、続いて、陰極としてアルミニウムを蒸着速度 1 nm/s で 250 nm の厚さに蒸着した。セシウムとアルミニウムとの層は、陽極の延在方向に対して直交する2本の幅 3 mm のストライプ状に形成し、1枚のガラス基板当たり、縦 $4 \text{ mm} \times$ 横 3 mm の有機EL素子1を4個作製した。

【0091】

（株）アドバンテスト社製 プログラマブル直流電圧/電流源 TR6143を用いて上記有機EL素子1に電圧を印加し発光させ、その発光輝度を（株）トプコン社製 輝度計 BM-8を用いて測定した。その結果得られた発光開始電圧、最高輝度および 100 cd/m^2 点灯時の外部量子効率を表2に示す。なお、各値は、1枚の基板に形成された4個の有機EL素子1の平均値を表す。

【0092】

また有機EL素子1について、下記の条件の下、駆動寿命試験を行い、耐久性を評価した。

【0093】

温度：室温

駆動方式：直流駆動

初期輝度： 1000 cd/m^2

有機EL素子1を定電流で連続発光させ、その輝度が50%となるまでの時間（輝度半減時間）を測定し、この輝度半減時間を、後述する比較例1で作成した有機EL素子の輝度半減時間を1とした場合の相対時間として表した。

【0094】

〔実施例2～9〕有機EL素子2～9の作製およびその評価

表1に記載の有機発光素子材料およびその他の材料を用いたことを除いては実施例1と同様に有機EL素子2～9を作製し、発光輝度を測定した。その結果得られた発光開始電圧、最高輝度および 100 cd/m^2 点灯時の外部量子効率、ならびに実施例1と同様の方法による駆動寿命試験の結果（耐久性）を表2に示す。

【0095】

〔比較例1～4〕有機EL素子10～13の作製およびその評価

表1に記載の有機発光素子材料およびその他の材料を用いたことを除いては実施例1と同様に有機EL素子10～13を作製し、発光輝度を測定した。その結果得られた発光開始電圧、最高輝度および 100 cd/m^2 点灯時の外部量子効率、ならびに実施例1と同様の方法による駆動寿命試験の結果（耐久性）を表2に示す。

【 0 0 9 6 】

【 実施例 1 0 】 有機 E L 素子 1 4 の作製およびその評価

国際公開第 0 1 / 0 6 5 7 7 号パンフレットに記載されている実施例 1 と同様にして、深さ 0 . 2 ~ 0 . 4 μm 、直径 6 μm のキャビティを有する基板を作成した。

【 0 0 9 7 】

次に、表 3 に記載の有機発光素子材料およびその他の材料を用いたことを除いては実施例 1 と同様にして塗布溶液を調製した。続いて、この基板のキャビティを有する側の表面に、調製した塗布溶液を実施例 1 と同様にして塗布および乾燥することにより、発光層（図 2 における、有機層 5 0 ）を形成し、有機 E L 素子 1 4 を作成した。

【 0 0 9 8 】

この有機 E L 素子 1 4 について、実施例 1 と同様にして発光輝度を測定した。その結果得られた発光開始電圧、最高輝度および 1 0 0 cd/m^2 点灯時の外部量子効率を表 4 に示す。また、比較例 1 で作成した有機 E L 素子の輝度半減時間に代えて比較例 5 で作成した有機 E L 素子の輝度半減時間を 1 としたことを除いては実施例 1 と同様にして、有機 E L 素子 1 4 の耐久性を評価した。

【 0 0 9 9 】

【 実施例 1 1 ~ 1 3 】 有機 E L 素子 1 5 ~ 1 7 の作製およびその評価

表 3 に記載の有機発光素子材料およびその他の材料を用いたことを除いては実施例 1 0 と同様にして有機 E L 素子 1 5 ~ 1 7 を作製し、発光輝度を測定した。その結果得られた発光開始電圧、最高輝度および 1 0 0 cd/m^2 点灯時の外部量子効率、ならびに実施例 1 0 と同様の方法による駆動寿命試験の結果（耐久性）を表 4 に示す。

【 0 1 0 0 】

【 比較例 5 ~ 8 】 有機 E L 素子 1 8 ~ 2 1 の作製およびその評価

表 3 に記載の有機発光素子材料およびその他の材料を用いたことを除いては実施例 1 0 と同様にして有機 E L 素子 1 8 ~ 2 1 を作製し、発光輝度を測定した。その結果得られた発光開始電圧、最高輝度および 1 0 0 cd/m^2 点灯時の外部量子効率、ならびに実施例 1 0 と同様の方法による駆動寿命試験の結果（耐久性）を表 4 に示す。

【 0 1 0 1 】

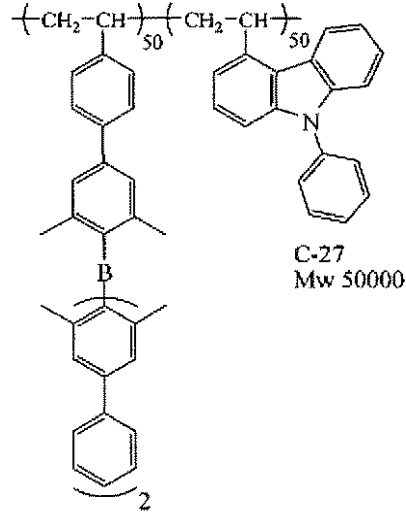
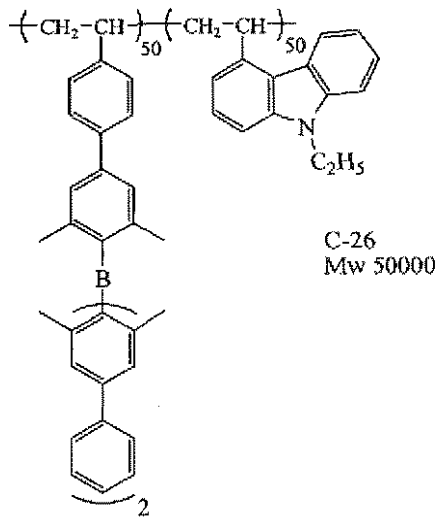
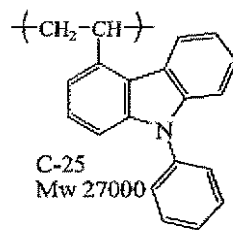
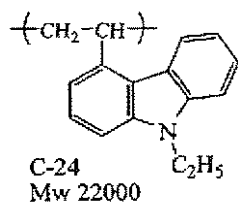
【 表 1 】

表 1

	有機 E L 素子	有機発光素子材料	その他の材料
実施例 1	1	ポリマー C-1 (45mg)	E-2 (45mg)、 Ir(ppy)3 (10mg)
実施例 2	2	ポリマー C-5 (45mg)	E-2 (45mg)、 Ir(ppy)3 (10mg)
実施例 3	3	ポリマー C-9 (45mg)	E-2 (45mg)、 Ir(ppy)3 (10mg)
実施例 4	4	ポリマー C-3 (45mg)	E-2 (45mg)、 Ir(ppy)3 (10mg)
実施例 5	5	ポリマー C-13 (45mg)	E-2 (45mg)、 Ir(ppy)3 (10mg)
実施例 6	6	ポリマー C-17 (45mg)	E-2 (45mg)、 Ir(ppy)3 (10mg)
実施例 7	7	ポリマー C-21 (90mg)	Ir(ppy)3 (10mg)
実施例 8	8	ポリマー C-22 (90mg)	Ir(ppy)3 (10mg)
実施例 9	9	ポリマー C-23 (90mg)	Ir(ppy)3 (10mg)
比較例 1	10	ポリマー C-24 (45mg)	E-2 (45mg)、 Ir(ppy)3 (10mg)
比較例 2	11	ポリマー C-25 (45mg)	E-2 (45mg)、 Ir(ppy)3 (10mg)
比較例 3	12	ポリマー C-26 (90mg)	Ir(ppy)3 (10mg)
比較例 4	13	ポリマー C-27 (90mg)	Ir(ppy)3 (10mg)

【 0 1 0 2 】

【 化 1 3 】



【 0 1 0 3 】

【 表 2 】

表 2

	有機EL素子	発光開始電圧 (V)	最高輝度 (cd/m ²)	外部量子効率 (%)	耐久性
実施例 1	1	2.8	64000	8.2	2.18
実施例 2	2	2.7	58000	7.2	2.00
実施例 3	3	2.8	71000	7.9	2.40
実施例 4	4	2.6	50000	6.1	2.20
実施例 5	5	2.7	79000	6.1	1.88
実施例 6	6	2.5	80000	6.6	3.60
実施例 7	7	2.4	99000	9.2	5.02
実施例 8	8	2.6	78000	8.5	4.55
実施例 9	9	2.5	89000	8.8	4.88
比較例 1	10	3.2	18000	3.9	1.00
比較例 2	11	3.4	21000	3.2	0.95
比較例 3	12	3.3	19000	3.7	1.30
比較例 4	13	3.3	20000	3.5	1.20

【 0 1 0 4 】

表 2 より、連結基 X を有さない高分子化合物である有機発光素子材料が用いられた有機発光素子 10 ~ 13 (比較例 1 ~ 4) と比較して、本発明の有機発光素子材料が用いられた有機発光素子 1 ~ 9 (実施例 1 ~ 9) においては、最高輝度が高く、外部量子効率が良いことがわかる。また耐久性も改善されることが明らかとなった。

【 0 1 0 5 】

【表 3】

表 3

	有機EL素子	有機発光素子材料	その他の材料
実施例 10	14	ポリマー C-1 (45mg)	E-2 (45mg)、 Ir(ppy)3 (10mg)
実施例 11	15	ポリマー C-5 (45mg)	E-2 (45mg)、 Ir(ppy)3 (10mg)
実施例 12	16	ポリマー C-21 (90mg)	Ir(ppy)3 (10mg)
実施例 13	17	ポリマー C-22 (90mg)	Ir(ppy)3 (10mg)
比較例 5	18	ポリマー C-24 (45mg)	E-2 (45mg)、 Ir(ppy)3 (10mg)
比較例 6	19	ポリマー C-25 (45mg)	E-2 (45mg)、 Ir(ppy)3 (10mg)
比較例 7	20	ポリマー C-26 (90mg)	Ir(ppy)3 (10mg)
比較例 8	21	ポリマー C-27 (90mg)	Ir(ppy)3 (10mg)

10

【0106】

【表 4】

表 4

	有機EL素子	発光開始電圧 (V)	最高輝度 (cd/m ²)	外部量子効率 (%)	耐久性
実施例 10	14	2.7	69000	12.2	2.88
実施例 11	15	2.7	68000	10.2	2.39
実施例 12	16	2.5	100000	13.2	4.99
実施例 13	17	2.7	98000	12.5	4.78
比較例 5	18	3.4	18000	4.6	1.00
比較例 6	19	3.5	21000	4.0	0.95
比較例 7	20	3.4	19000	4.6	1.30
比較例 8	21	3.6	20000	4.4	1.20

20

【0107】

表 4 より、連結基 X を有さない高分子化合物である有機発光素子材料が用いられた有機発光素子 18 ~ 21 (比較例 5 ~ 8) と比較して、本発明の有機発光素子材料が用いられた有機発光素子 14 ~ 17 (実施例 10 ~ 13) においては、最高輝度が高く、外部量子効率が良いことがわかる。また耐久性も改善されることが明らかとなった。

30

【符号の説明】

【0108】

- 1・・・基板
- 2・・・陽極
- 3・・・正孔輸送層
- 4・・・発光層
- 5・・・電子輸送層
- 6・・・陰極
- 30・・・有機発光素子
- 32・・・基板
- 34・・・キャビティー
- 36・・・正孔注入電極層
- 38・・・誘電体層
- 40・・・電子注入電極層
- 42・・・正孔注入電極領域
- 44・・・誘電領域
- 46・・・電子注入電極領域

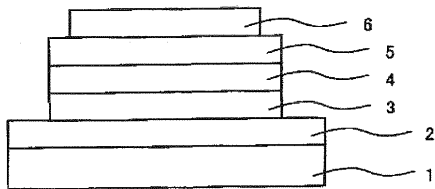
40

50

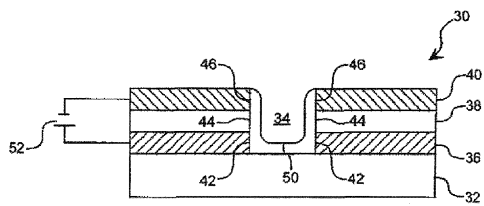
5 0 . . . 有機層

5 2 . . . 電源

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 K 11/06 6 8 0
C 0 7 D 209/86

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 1 0 5 4 4 5 (J P , A)
特表 2 0 0 3 - 5 2 2 3 7 1 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 1 4 9 7 6 6 (J P , A)
特表 2 0 0 5 - 5 1 9 4 2 9 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 5 / 0 2 2 9 6 1 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 0 7 / 1 1 4 2 4 4 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 0 8 / 0 2 9 7 2 9 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 L 5 1 / 5 0
H 0 5 B 3 3 / 1 0
H 0 5 B 3 3 / 2 2
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)

专利名称(译)	有机发光元件材料，有机发光元件及其制造方法		
公开(公告)号	JP5611938B2	公开(公告)日	2014-10-22
申请号	JP2011503773	申请日	2010-03-01
[标]申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
[标]发明人	加藤剛		
发明人	加藤 剛		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/10 H05B33/22 C09K11/06 C07D209/86		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1466 H01L51/004 H01L51/0043 H01L51/0072 H01L51/008 H01L51/5012		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/10 H05B33/22.B H05B33/22.D H05B33/22.Z C09K11/06.680 C07D209/86		
审查员(译)	本田博之		
优先权	2009055466 2009-03-09 JP		
其他公开文献	JPWO2010103951A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种有机发光元件材料，其可适用于获得发出高亮度光的有机发光元件，显示出高的外量子效率，并且具有优异的耐久性。[溶液是指]由下述通式（1a）表示的结构单元的k mol%（其中 $0 < k \leq 100$ ），和由下列通式（1b）表示的结构单元的n mol%（其中 $0 \leq n < 100$ 且 $k + n = 100$ ）包含高分子化合物的有机发光器件材料。在（式（1a）中，R¹表示氢原子或甲基，R²和R³可独立地彼此连接表示氢原子或取代基以形成环，R⁴为氢原子，或取代的或未取代的烷基，链烯基，炔基，芳基，杂环基，烷基羰基，芳基羰基，烷基磺酰基，芳基磺酰基，烷氧基羰基，芳氧基羰基，氨基甲酰基或氨基磺酰基Z表示形成芳香环的原子团，X表示二价连接基团。在式（1b）中，A表示衍生自乙烯基单体的共聚单体单元。

）、および下記一般式（2b）で表であり、 $k + n = 100$ である。）
項2に記載の有機発光素子材料。

【化2】

