

(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2004-269696

(P2004-269696A)

(43) 公開日 平成16年9月30日(2004.9.30)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08F 12/32	C08F 12/32	3K007
C08F 26/06	C08F 26/06	4J032
C08G 61/12	C08G 61/12	4J100
C09K 11/06	C09K 11/06 680	
H05B 33/14	H05B 33/14 B	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-62618 (P2003-62618)	(71) 出願人	000222118
(22) 出願日	平成15年3月10日 (2003.3.10)		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
			4J032 BA12 BB01 BB03 BB04 BB06
			CG03
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機発光素子材料およびそれを用いた電界発光素子

(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〔2〕で表される化合物の2価の有機残基を有するポリマー。

一般式〔1〕

—(A)_n—

[式中Aは下記一般式〔2〕で表される化合物の2価の有機残基を表す。nは2以上の整数を表す。]

一般式〔2〕

【化1】

【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を少なくとも 1 つ有するポリマー。

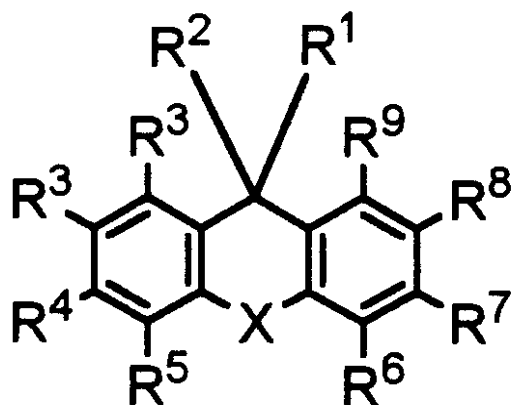
一般式 [1]

— (A)_n—

[式中 A は下記一般式 [2] で表される化合物の 2 価の有機残基を表す。 n は 2 以上の整数を表す。]

一般式 [2]

【化 1】



10

20

[式中 X は、直接結合、C 1 ~ C 10 のアルキル基、O、S、または N を表す。

R¹ ~ R⁹ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表すが、少なくとも一つはヘテロ原子を 1 個以上有するヘテロ芳香族縮合環を含む置換基を表す。]

【請求項 2】

X が直接結合である請求項 1 記載のポリマー。

【請求項 3】

R¹ ~ R⁹ が、置換もしくは未置換のヘテロ芳香族縮合環である請求項 1 または 2 記載のポリマー。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 いずれか記載のポリマーを含んでなる有機電界発光素子材料。

30

【請求項 5】

請求項 1 ~ 3 いずれか記載のポリマーを含んでなる有機電界発光素子における発光層形成用材料。

【請求項 6】

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、少なくとも一層が請求項 4 または 5 記載の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電界発光素子。

【請求項 7】

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、発光層が請求項 4 または 5 記載の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電界発光素子。

40

【請求項 8】

発光層が燐光発光材料を含むことを特徴とする請求項 7 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】

本発明は平面光源や表示に使用される有機電界発光素子用材料および高輝度の発光素子に関するものである。

【0002】

50

【従来の技術】

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、高輝度の緑色発光を得ており、6～7Vの直流電圧で輝度は数1000cd/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され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、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、例えばポリビニルカルバゾール中に、低分子量色素等を分散する素子（特許文献1参照）がある。しかしながら、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する場合、有機高分子材料では、混合時に相分離などが起きることが多く、性能に問題のあることがわかった。また、低分子化合物をポリマー材料と混合して使用した場合でも、耐久性の面で問題があることがわかってきた。

【0005】

【特許文献1】

特開平4-212286号公報

【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

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、発光輝度が高く、長い発光寿命を持つ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にある。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式[1]、[2]で示される特定のユニットを有するポリマーを電界発光素子に使用する事により、電界発光素子の発光輝度および発光効率が向上することを見いだした。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は下記記載のポリマーおよびそれを用いた発光素子によって達成された。

本発明は、下記一般式[1]で表されるユニットを少なくとも1つ有するポリマーに関する。

一般式[1]

—(A)_n—

10

20

30

40

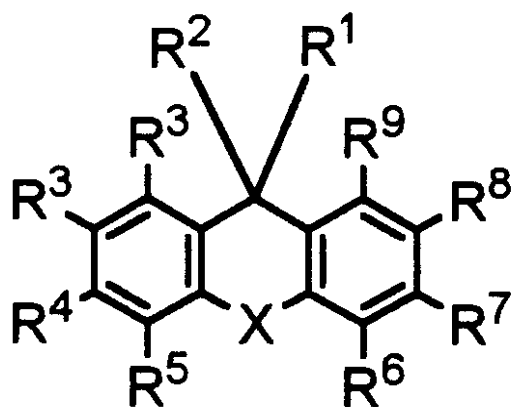
50

[式中 A は下記一般式 [2] で表される化合物の 2 価の有機残基を表す。 n は 2 以上の整数を表す。]

一般式 [2]

【 0 0 0 9 】

【 化 2 】



10

【 0 0 1 0 】

[式中 X は、直接結合、C 1 ~ C 1 0 のアルキル基、O、S、または N を表す。

R¹ ~ R⁹ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表すが、少なくとも一つはヘテロ原子を 1 個以上有するヘテロ芳香族縮合環を含む置換基を表す。] 20

【 0 0 1 1 】

また、本発明は、X が直接結合である上記ポリマーに関する。

【 0 0 1 2 】

また、本発明は、R¹ ~ R⁹ が、置換もしくは未置換のヘテロ芳香族縮合環である上記ポリマーに関する。

【 0 0 1 3 】

また、本発明は、上記ポリマーを含んでなる有機電界発光素子材料に関する。

【 0 0 1 4 】

また、本発明は、上記ポリマーを含んでなる有機電界発光素子における発光層形成用材料 30 に関する。

【 0 0 1 5 】

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電界発光素子に関する。

【 0 0 1 6 】

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、発光層が上記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電界発光素子に関する。

【 0 0 1 7 】

また、本発明は、発光層が燐光発光材料を含むことを特徴とする上記有機電界発光素子に関する。

40

【 0 0 1 8 】

【 発明の実施の形態 】

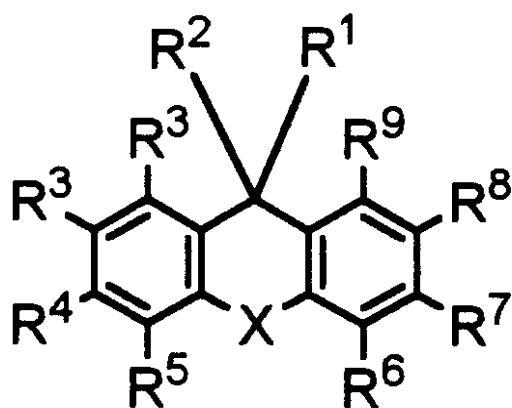
本発明は、同一ユニット内に下記一般式 [2] で表される化合物の 2 価の有機残基を含むモノマーユニットとして含むポリマーであって、新規な有機電界発光素子用材料として使用することを特徴とする。

一般式 [2]

【 0 0 1 9 】

【 化 3 】

50



10

【0020】

[式中Xは、直接結合、C 1 ~ C 10のアルキル基、O、S、またはNを表す。

R¹ ~ R⁹ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表すが、少なくとも一つはヘテロ原子を1個以上有するヘテロ芳香族縮合環を含む置換基を表す。]

【0021】

一般式[2]で表される化合物はヘテロ芳香族縮合環を含む置換基を有する。本発明において、ヘテロ芳香族縮合環は例えばピロール、チオフェン、フランはπ電子過剰ヘテロ芳香族環と称される一群の構造に属する化合物群であり、該誘導体としては、まずピロール、チオフェン、フランのベンゾ縮合体(例えばインドール、カルバゾール、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ジベンゾフラン等)を挙げることができる。その他にも、インドリジン、チエノチオフェン、チエノピロール、イソインドールなどを挙げることができる。これらの中でも、本発明ではピロール誘導体を含むモノマーユニットが好ましく、特にカルバゾールもしくはインドールが好ましく使用される。

20

これらのヘテロ芳香族縮合環は、一般式[2]の基本骨格に直接結合してもよく、アルキル基、アリール基、ヘテロ芳香族基などを介して結合していてもよい。

【0022】

そのほか、一般式[2]の基本骨格が有してもよい置換基として、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芳香族基が挙げられ、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。

30

【0023】

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、フェナントリル基、トリフェニレニル基、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。

40

【0024】

置換もしくは未置換のヘテロ芳香族基としては、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

50

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。

【0025】

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。

10

【0026】

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、ヘブチル基、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。

【0027】

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。

20

【0028】

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、ヘブチルチオ基、オクチルチオ基等がある。

【0029】

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。

30

【0030】

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。

【0031】

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、これらの環で任意の位置にさらに置換基を有してもよい。

【0032】

上記モノマーは、ビニル重合、縮重合、開環重合等、種々の重合反応によるポリマー形成を行うことができ、重合方法は特に限定しない。

40

ビニル重合するためには、一般式[2]の基本骨格が、付加重合可能な不飽和結合を有する置換基を有していればよい。ポリマーとなったとき、不飽和結合二重結合ならば飽和結合となり、一般式[2]の置換基としては、アルキル基を含む置換基となる。

縮重合するためには、一般式[2]の基本骨格が、縮重合可能な置換基を有していればよい。縮重合可能な置換基としては、ハロゲン化アリールなどが挙げられる。(ハロゲン化アリールのときは、アリールカップリング重合となる。)

開環重合するためには、一般式[2]の基本骨格が、開環重合可能な置換基を有していればよい。開環重合可能な置換基としては、エチレンオキサイド基などが挙げられる。

【0033】

50

本発明のポリマーは、上記モノマーユニットのホモポリマーでもよいが、一般式〔１〕のユニットＡと、１つの環系に２つ以上のヘテロ原子を含有するヘテロ環誘導体を含むモノマーユニットと共重合したものでよい。このようなヘテロ環としては、イミダゾール、ピラゾール、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、オキサゾール、チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、トリアゾール、テトラゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール等、およびその縮合環を挙げることができる。本発明ではこの中でも特に１，３，４－オキサジアゾール誘導体が好ましく使用される。この共重合では、アニオン重合、カチオン重合、またはラジカル重合反応でポリマー形成される。

【００３４】

またＡは一重項もしくは三重項発光モノマーと共重合しても良い。この場合特にビニル重合モノマーの重合によるポリマー形成反応が好ましい。 10

【００３５】

またＡはその他のモノマーと共重合しても良い。モノマーユニットとしても、ビニル重合モノマー（例えばスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニルエーテル、置換アシル等）やジハロゲン置換モノマー（ジアルキル置換ジプロモベンゼン、アルキル置換ジプロモチオフェンなど）が好ましい。

【００３６】

なお、本発明の電界発光素子用ポリマーはランダム、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。 20

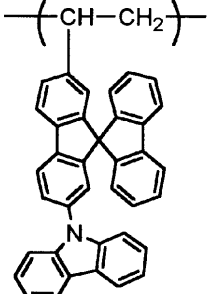
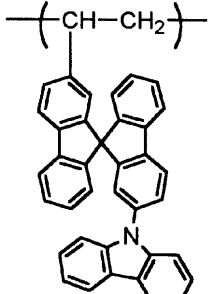
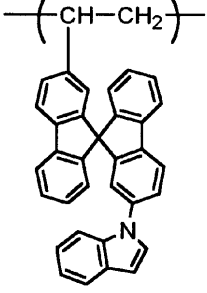
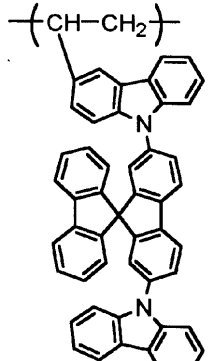
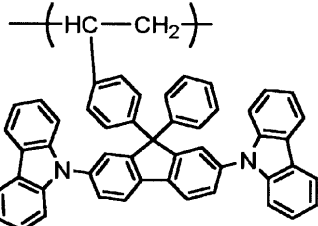
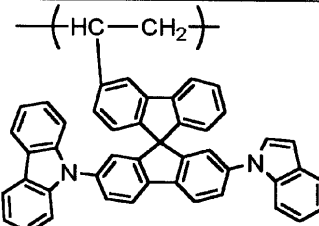
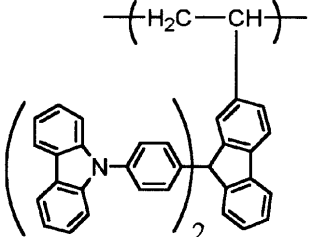
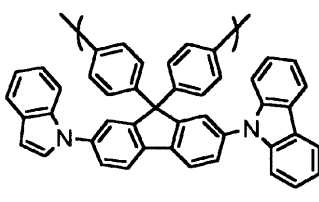
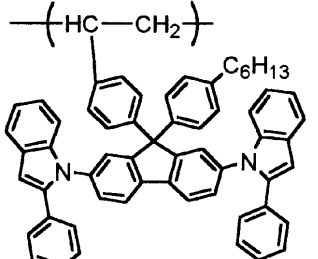
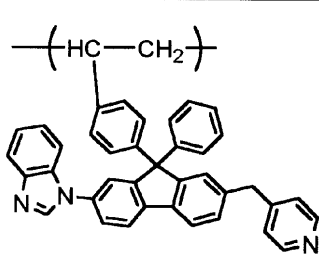
【００３７】

本発明のポリマーの代表例を表１に具体的に示す。表では、一般式〔１〕で示されるユニットを１つ有するホモポリマー、または２つ有するコポリマーの例を示している。ただし、コポリマーはブロック重合体ではなく、構成のモル比を示している。

【００３８】

【表１】

表 1

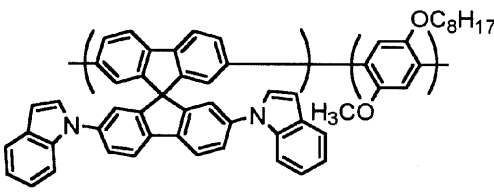
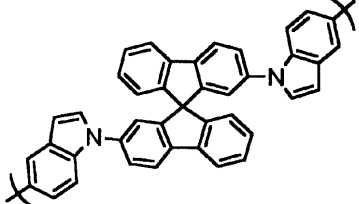
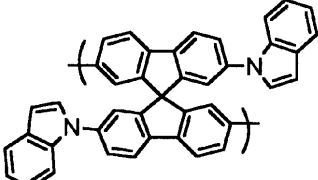
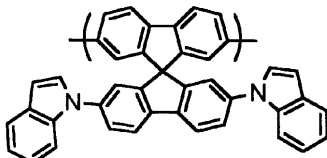
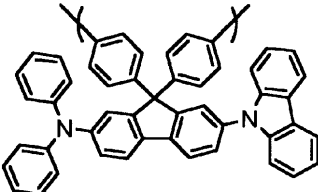
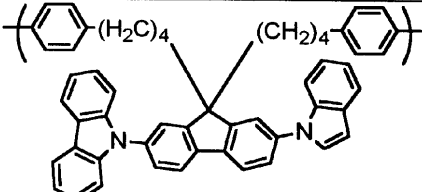
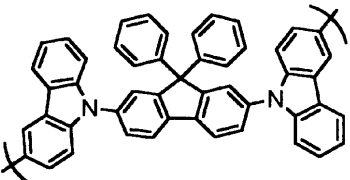
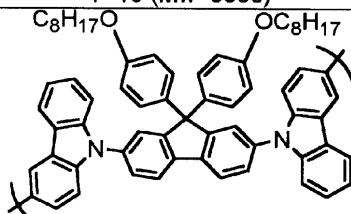
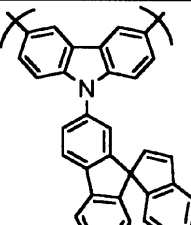
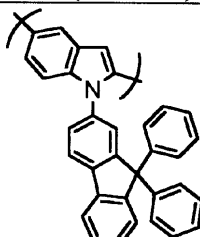
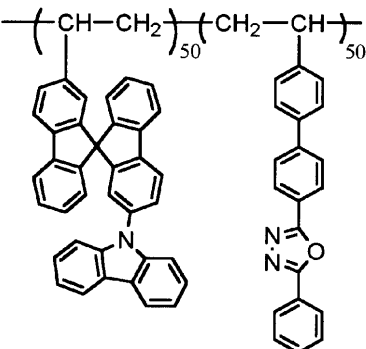
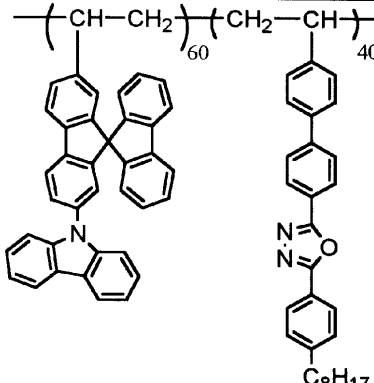
P-1 (Mw=20000) 	P-2 (Mw=16000) 
P-3 (Mw=15000) 	P-4 (Mw=18000) 
P-5 (Mw=11000) 	P-6 (Mw=24000) 
P-7 (Mw=19000) 	P-8 (Mw=7000) 
P-9 (Mw=15000) 	P-10 (Mw=21000) 

10

20

30

40

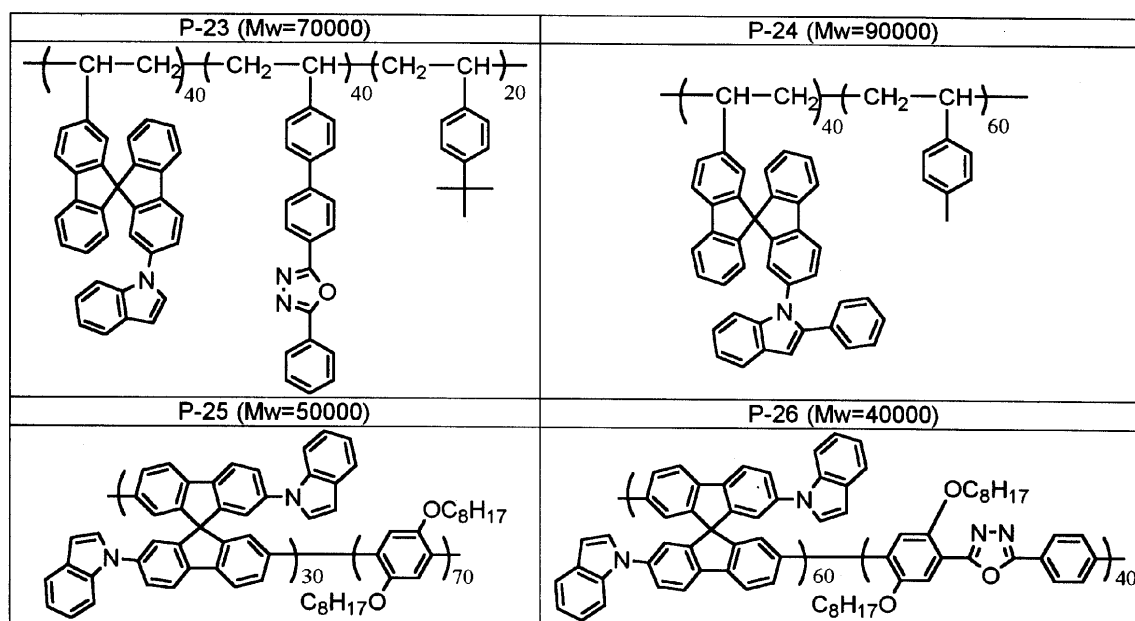
P-11 (Mw=22000) 	P-12 (Mw=11000) 
P-13 (Mw=9000) 	P-14 (Mw=8000) 
P-15 (Mw=11000) 	P-16 (Mw=26000) 
P-17 (Mw=7000) 	P-18 (Mw=8000) 
P-19 (Mw=10000) 	P-20 (Mw=9000) 
P-21 (Mw=35000) 	P-22 (Mw=50000) 

10

20

30

40



10

【 0 0 4 1 】

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。本発明の高分子材料は発光性、正孔輸送性にも優れているので、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。

20

【 0 0 4 2 】

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。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。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。

【 0 0 4 3 】

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。本発明のポリマー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、ポリチオフエン誘導体、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。

30

40

【 0 0 4 4 】

本発明のポリマー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発光性の金属錯体が好ましい。三重項発光性の金属錯体としては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) 等が知られている。 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ を用い

50

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ポリマー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。

【0045】

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。

10

【0046】

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、ボルフィリン誘導体、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。

20

【0047】

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

【0048】

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、長時間発光させる際にも有利である。

40

【0049】

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

50

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。

【0050】

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。

10

【0051】

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、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。

20

【0052】

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。

【0053】

【実施例】

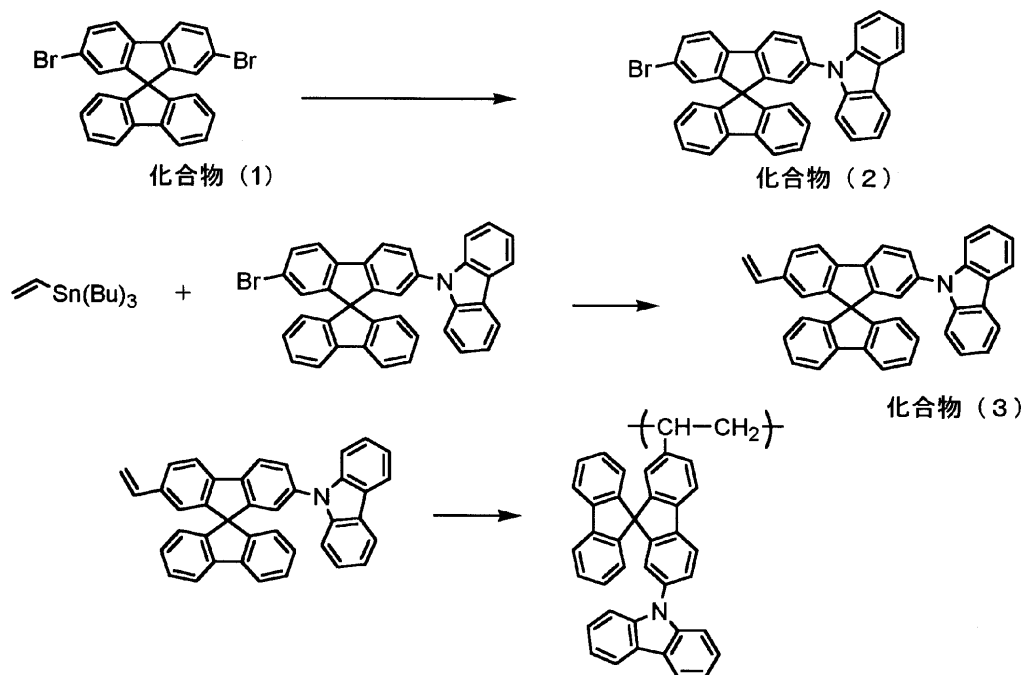
以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。説明中、部は重量部、% は重量%を表す。

製造例 1

30

P - 1 の合成方法

【化 4】



10

【 0 0 5 4 】

20

乾燥窒素気流下、ジブロモスピロフルオレン (5 g、10.6 mmol)、カルバゾール (4.2 g、25.4 mmol)、Cu 粉末 0.3 g、 K_2CO_3 (3.5 g、25.4 mmol) と溶媒として 1,3-dimethylimidazolidinone 50 ml 加え、190 にて 18 時間攪拌した。反応液を水 700 ml 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 (2) を得た。

$tris(dibenzylideneacetone) dipalladium(0)$ [$Pd_2(dba)_3$] (11 mg、1.2 mmol) および $tri-2-furylphosphine$ [$P(furyl)_3$] (11 mg、0.048 mmol) を四つ口フラスコに入れ、脱気、アルゴン置換を行い、DMF 3 ml 加えたのち化合物 (2) (0.7 g、1.2 mmol)、トリブチルビニルチン (0.5 g、1.2 mmol) を加えた。70 で 12 時間攪拌し、化合物 (3) を得た。

30

化合物 (3) を THF 溶媒中、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を開始剤として重合を行い、P - 1 を得た。

【 0 0 5 5 】

以下に本発明の高分子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 をスピンコート法で 50 nm の膜厚に製膜し、表 1 記載の化合物 1 ~ 3 および $Ir(ppy)_3$ (1 %) を 1.5 wt % 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 ~ 100 nm 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 40 nm、Al を 120 nm の膜厚で電極を形成させ、有機 EL 素子 1 ~ 3 作製した。

40

【 0 0 5 6 】

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 50 nm の膜厚に製膜し、表 1 記載の化合物 1、2 および $Ir(ppy)_3$ (1 %) およびオキサジアゾール誘導体 (化合物) (40 %) を 1.5 wt % 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 ~ 100 nm 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 40 nm、Al を 120 nm の膜厚で電極を形成させ、

50

有機 E L 素子 1 ~ 3 作製した。

【 0 0 5 7 】

比較例 1

洗浄した I T O 電極付きガラス板上に、P E D O T をスピンコート法で 5 0 n m の膜厚に製膜し、ポリビニルカルバゾール（化合物（ 1 ））および I r (p p y) ₃ （ 1 % ）を 1 . 5 w t % 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 5 0 ~ 1 0 0 n m 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 C a を 4 0 n m 、 A l を 1 2 0 n m の膜厚で電極を形成させ、有機 E L 素子 1 ~ 3 作製した。

【 0 0 5 8 】

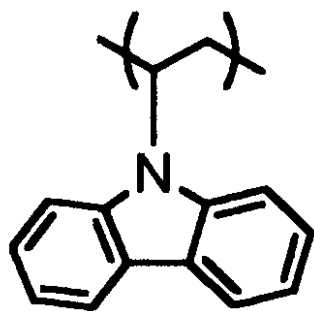
比較例 2

洗浄した I T O 電極付きガラス板上に、P E D O T をスピンコート法で 5 0 n m の膜厚に製膜し、ポリビニルカルバゾールおよび I r (p p y) ₃ （ 1 % ）およびオキサジアゾール誘導体（化合物（ 1 ））（ 4 0 % ）を 1 . 5 w t % 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 5 0 ~ 1 0 0 n m 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 C a を 4 0 n m 、 A l を 1 2 0 n m の膜厚で電極を形成させ、有機 E L 素子 1 ~ 3 作製した。

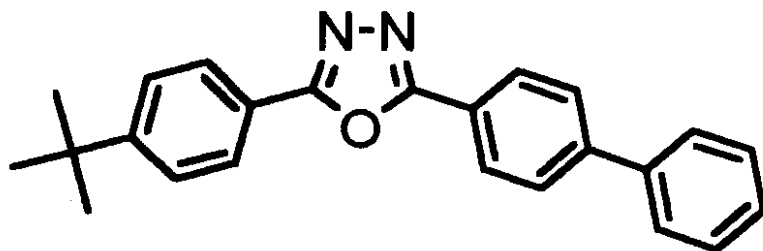
【 0 0 5 9 】

【 化 5 】

化合物（ 4 ）



化合物（ 5 ）



【 0 0 6 0 】

化合物 1 ~ 3 の E L 特性を表 2 に示す。

【 表 2 】

	素子 No.	発光層	発光開始電圧 (V)	輝度 (10V) (cd/m ²)	最高輝度 (cd/m ²)
実施例 1	素子 1	P-1	6	4000	10000
実施例 1	素子 2	P-2	6	4500	12000
実施例 1	素子 3	P-3	5	5000	15000
実施例 2	素子 4	P-1+化合物 (2)	5	7000	20000
実施例 2	素子 5	P-2+化合物 (2)	5	8000	22000
実施例 2	素子 6	P-3+化合物 (2)	4	7500	23000
比較例 1	素子 1	化合物 (4)	5	1200	6000
比較例 2	素子 2	化合物 (4)+化合物 (5)	4	3000	10000

10

20

【 0 0 6 1 】

本実施例で示された全ての有機 E L 素子について、連続発光させたところ、1 0 0 0 時間以上初期輝度の 5 0 % 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、2 0 時間で初期輝度の 5 0 % 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 E L 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 1 0 0 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 E L 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、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。

30

【 0 0 6 2 】

【 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。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

H 0 5 B 33/22

F I

H 0 5 B 33/22

B

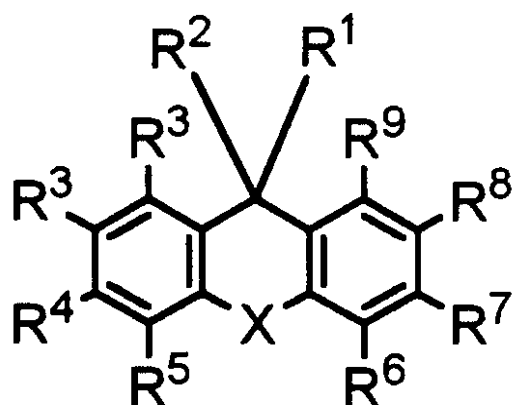
H 0 5 B 33/22

D

テーマコード (参考)

F ターム (参考) 4J100 AB07R AQ15Q AQ25P AQ26P BC43P BC48P CA04 CA05 DA61 JA43

【要約の続き】



[式中Xは、直接結合、C 1 ~ C 1 0のアルキル基、O、S、またはNを表す。

R¹ ~ R⁹ はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表すが、少なくとも一つはヘテロ原子を1個以上有するヘテロ芳香族縮合環を含む置換基を表す。]

化合物 (3)

化合物 (2)

化合物 (1)

专利名称(译)	有机发光器件材料和使用其的电致发光器件		
公开(公告)号	JP2004269696A	公开(公告)日	2004-09-30
申请号	JP2003062618	申请日	2003-03-10
[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 玉野美智子 倉田隆一郎		
发明人	成廣 治憲 玉野 美智子 倉田 隆一郎		
IPC分类号	H01L51/50 C08F12/32 C08F26/06 C08G61/12 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C08F12/32 C08F26/06 C08G61/12 C09K11/06.680 H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/DB03 4J032/BA12 4J032/BB01 4J032/BB03 4J032/BB04 4J032/BB06 4J032/CG03 4J100/AB07R 4J100/AQ15Q 4J100/AQ25P 4J100/AQ26P 4J100/BC43P 4J100/BC48P 4J100/CA04 4J100/CA05 4J100/DA61 4J100/JA43 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD62 3K107/DD63 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/DD69		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

种类：A1本发明的目的是提供一种用于具有高发光亮度和长寿命的有机EL器件的发光材料，以及使用该发光材料的有机EL器件。一种聚合物，其具有下述通式[2]所示化合物的二价有机残基。通式[1] - (A) n - [式中，A表示下述通式[2]表示的化合物的二价有机残基。n表示2或更大的整数。] 通式[2] 嵌入图片 [其中X代表直接键，C1至C10烷基，O，S或N。R1至R9独立地表示氢原子或取代基，其中至少一个含有具有一个或多个杂原子的杂芳族稠合环。代表取代基。] 化合物 (3) 化合物 (2) 化合物 (1)

