

(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2005-54079

(P2005-54079A)

(43) 公開日 平成17年3月3日(2005.3.3)

(51) Int.Cl.⁷

C09K 11/06

C08F 16/28

C08F 20/34

C08F 20/58

C08G 65/06

F I

C09K 11/06 680

C09K 11/06 690

C08F 16/28

C08F 20/34

C08F 20/58

テーマコード (参考)

3K007

4J005

4J100

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-286949 (P2003-286949)

(22) 出願日 平成15年8月5日 (2003.8.5)

(71) 出願人 000222118

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

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB11 AB18 DB03

FA01

4J005 AA02 BA00

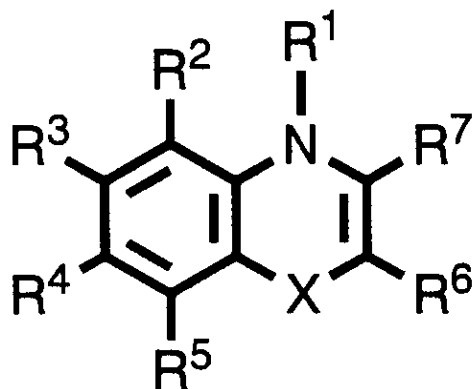
最終頁に続く

(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】 発光効率が高く、長い発光寿命を持つ電界発光素子用材料の提供。

【解決手段】 非共役の3価の有機残基からなるA基に、置換基を有するアリーレン基などからなるB基が結合し、B基にさらに、下記一般式で表される一価の有機残基からなるC基が結合したユニットを有するポリマーを含んでなる有機電界発光素子用材料。



【選択図】 なし

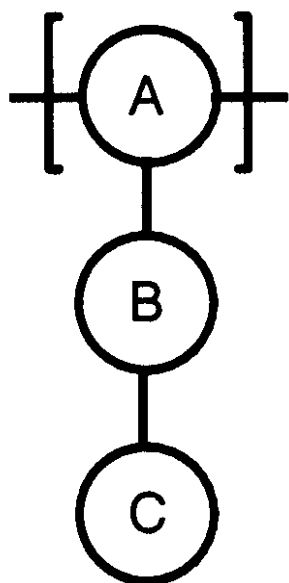
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 [1] で表されるユニットを有するポリマー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

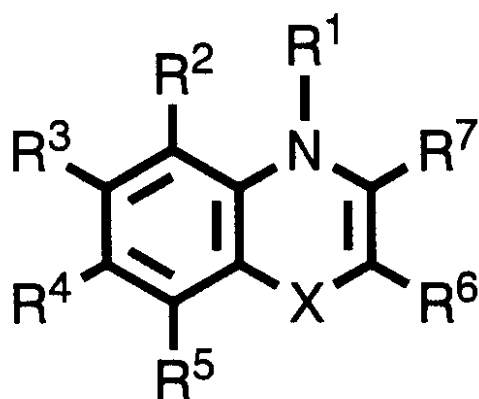
[式中 A は非共役の 3 価の有機残基、

B はアリーレン基およびヘテロアリーレン基からなる群から一つまたは二つ以上選ばれてなり、かつ少なくとも一つの置換基を有する 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]

【化 2】



30

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。]

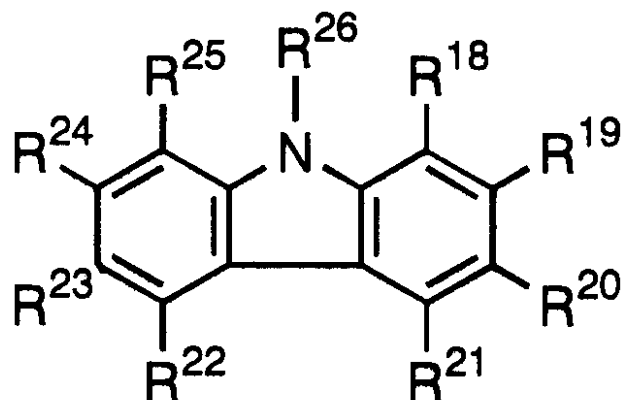
【請求項 2】

一般式 [2] が、下記一般式 [3] 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 [3]

50

【化 3】



10

[式中 $R^{18} \sim R^{26}$ は結合部位、水素原子もしくは置換基を表す。]

【請求項 3】

一般式 [1] における B が、置換フェニレン基もしくは置換ビフェニレン基であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の有機電界発光素子用材料。

【請求項 4】

さらに、三重項励起子からの発光が可能な発光材料を含む 1 ~ 3 いずれか記載の有機発光素子用材料。

20

【請求項 5】

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 ~ 4 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。

【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。

30

【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。

【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。

40

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 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 お

50

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、低分子量色素等を分散する素子(特許文献 1 参照)であり、これらは電子輸送性、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。

【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。これら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 ~ 6 参照)、その他特殊なカルバゾールユニットを有するポリマー(特許文献 7 および 8 参照)であるが、いずれも発光輝度、発光効率が低く、寿命も短い。

10

【0006】

【特許文献 1】特開平 4 - 2 1 2 2 8 6 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 2 - 1 2 4 3 9 0 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 2 - 3 7 8 1 7 号公報

【特許文献 4】特開平 1 1 - 6 0 6 6 0 号公報

【特許文献 5】特開平 1 1 - 3 0 7 2 5 3 号公報

20

【特許文献 6】特開 2 0 0 0 - 1 5 9 8 4 6 号公報

【特許文献 7】特開 2 0 0 2 - 1 0 5 4 4 5 号公報

【特許文献 8】特開 2 0 0 2 - 3 0 2 5 1 6 号公報

【非特許文献 1】アブライド・フィジクス・レターズ、5 1 巻、9 1 3 ページ、1 9 8 7 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 1 9 9 2 年

【非特許文献 3】アドバンスドマテリアルズ 9 巻、5 5 1 ページ 1 9 9 7 年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

30

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。しかしながら寿命が短く、発光効率も低いという問題点がある。

【0008】

本発明の目的は、発光効率が高く、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。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の目的は一般式 [1] で表されるユニットを有する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。

40

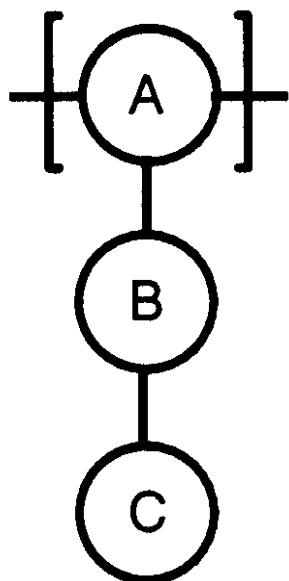
【0010】

すなわち本発明は、下記一般式 [1] で表されるユニットを有するポリマーを含んでなる有機電界発光素子用材料に関する。

一般式 [1]

【0011】

【化 1】



10

【 0 0 1 2 】

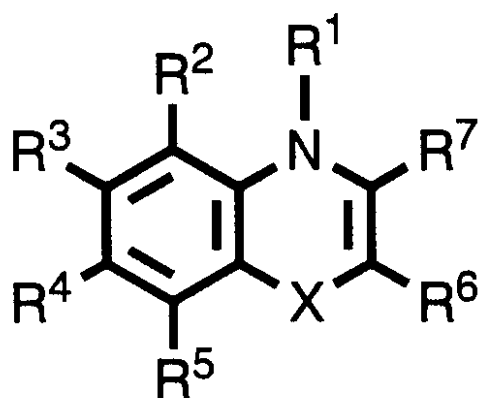
20

[式中Aは非共役の3価の有機残基、
Bはアリーレン基およびヘテロアリーレン基からなる群から一つまたは二つ以上選ばれて
なり、かつ少なくとも一つの置換基を有する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]

【 0 0 1 3 】

【化 2】



30

【 0 0 1 4 】

40

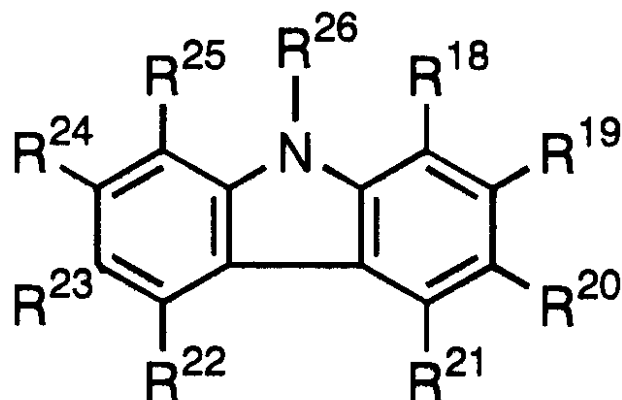
[式中R¹ ~ R⁷は結合部位、水素原子もしくは置換基を表し、
Xは直接結合、-O-、-S-、-Se-、-NH-、-NR⁸- (R⁸はアルキル基またはアリー
ル基を表す。)、-S(=O)₂-、-(CO)-、-COO-、-OCO-、-CH₂-を示し
R¹ ~ R⁷は互いに結合してアリール環を形成しても良く、さらにそのアリール環に置換基を
有しても良い。]

また、本発明は、一般式[2]が、下記一般式[3]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[3]

【 0 0 1 5 】

【化 3】



10

【0016】

[式中 $R^{18} \sim R^{26}$ は結合部位、水素原子もしくは置換基を表す。]

また、本発明は、一般式 [1] における B が、置換フェニレン基もしくは置換ビフェニレン基であることを特徴とする上記有機電界発光素子用材料に関する。

【0017】

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を含む上記有機発光素子用材料に関する。

20

【0018】

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。

【発明の効果】

【0019】

本発明により、発光効率が高く、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することができた。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0020】

本発明は、一般式 [1] で示される新規なポリマー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。

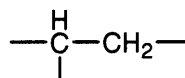
【0021】

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。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。

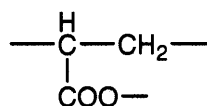
【0022】

【化 4】

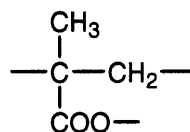
E-1



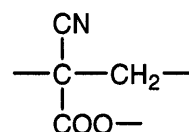
E-2



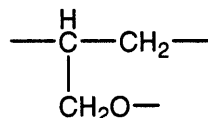
E-3



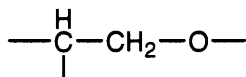
E-4



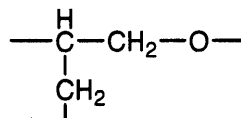
E-5



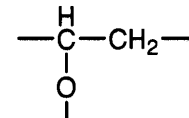
E-6



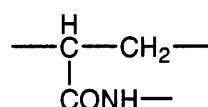
E-7



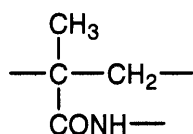
E-8



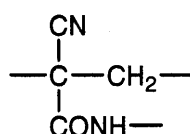
E-9



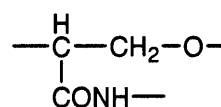
E-10



E-11



E-12



10

【0023】

ポリマー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が、本発明では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。

20

【0024】

また、一般式〔1〕のBおよび/またはC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。

【0025】

本発明の有機電界発光素子用材料は一般式〔1〕におけるBがアリーレン基もしくはヘテロアリーレン基からなる群から一つまたは二つ以上選ばれてなる2価の有機残基を表し、かつBは少なくとも一つの置換基を有することを特徴とする。これにより溶解性、製膜性、膜安定性が向上し結果として特性向上につながる。さらに発光材料としてリン光性発光材料を用いた有機電界発光素子では本発明の材料は置換基による分子骨格のねじれによって励起時のトリプレット準位は適度に上がり、リン光性発光材料への励起エネルギー移動、発光がスムーズになり、高発光効率、長寿命を実現できる。

30

【0026】

一般式〔1〕～〔3〕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、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、ピフェニレン、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。

40

【0027】

一般式〔1〕～〔3〕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

50

、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。

【0028】

本発明における化合物の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。

【0029】

置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル基、ピフェニレニル基、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。

【0030】

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。

【0031】

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。

【0032】

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。

【0033】

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。

【0034】

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

10

20

30

40

50

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。

【0035】

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 - t e r t - ブチルフェニキシ基、3 - フルオロフェニキシ基等がある。

【0036】

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。

【0037】

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。

10

【0038】

なお、本発明の一般式[1]で表されるユニットを有するポリマーは、ホモポリマーであっても、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。

【0039】

一般式[1]で表されるユニットがビニル重合によるものであるときは、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の共重合体としてもよい。

20

【0040】

本発明の一般式[1]のBは、置換もしくは未置換のアリーレン基、または、置換もしくは未置換のヘテロアリーレン基であるか、前記アリーレン基もしくはヘテロアリーレン基が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のうち、少なくとも1つは置換基を有し、また、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。

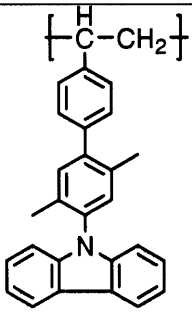
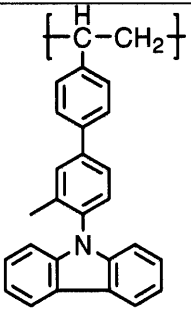
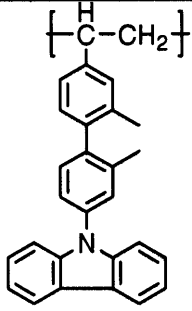
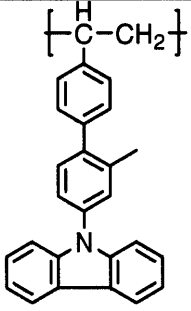
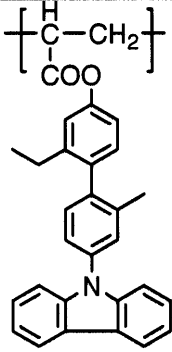
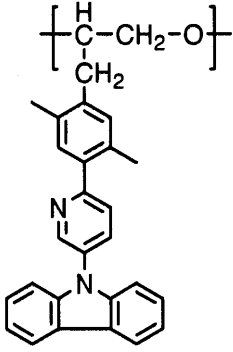
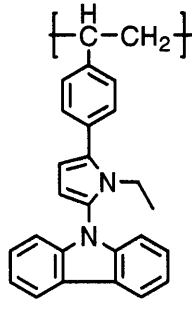
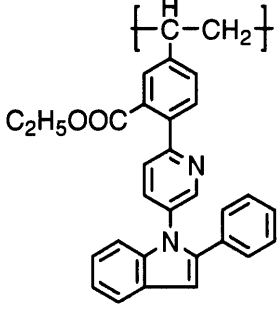
【0041】

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。

【0042】

30

【表 1】
表 1

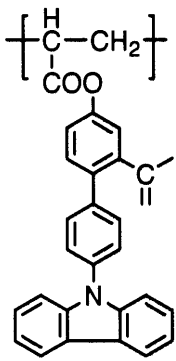
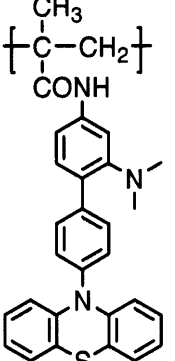
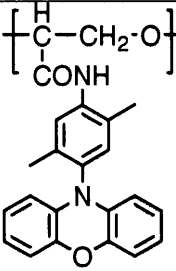
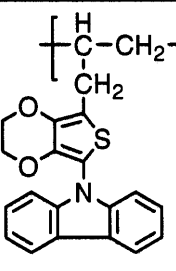
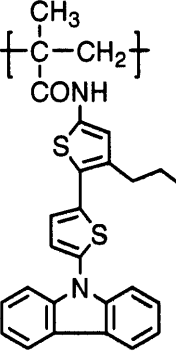
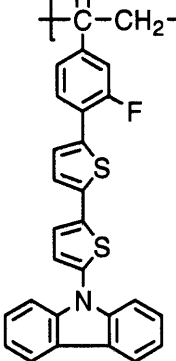
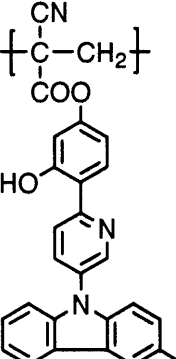
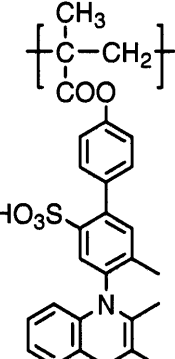
P-1	P-2
	
P-3	P-4
	
P-5	P-6
	
P-7	P-8
	

10

20

30

40

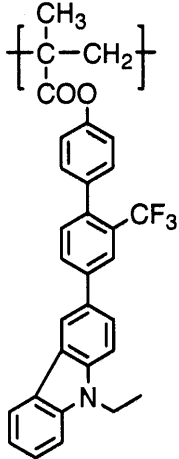
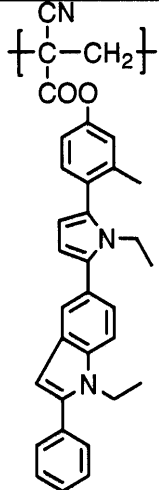
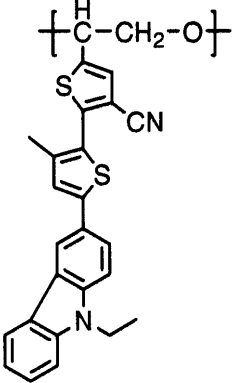
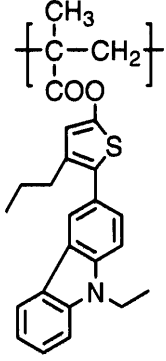
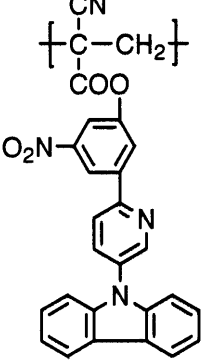
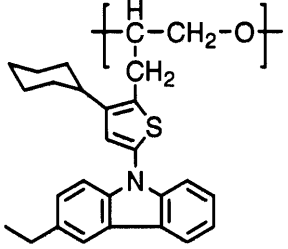
P-9	P-10
	
P-11	P-12
	
P-13	P-14
	
P-15	P-16
	

10

20

30

40

P-17 	P-18 
P-19 	P-20 
P-21 	P-22 

10

20

30

【 0 0 4 5 】

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。

40

【 0 0 4 6 】

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

50

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。

【0047】

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。

10

【0048】

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 Ir(ppy)_3 (Tris-Ortho-Met alated 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。

20

【0049】

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。

30

【0050】

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、ピラズロン、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。

40

【0051】

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

50

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。

【0052】

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、長時間発光させる際にも有利である。

10

【0053】

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。

20

【0054】

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。

30

【0055】

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。

【0056】

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。

40

【0057】

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1】

【0058】

50

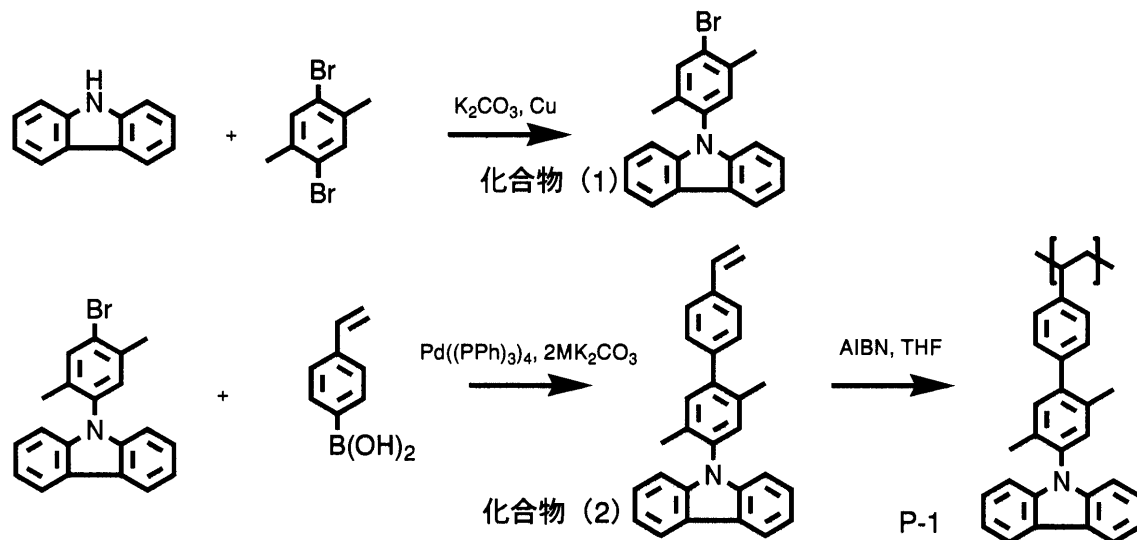
以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。説明中、部は重量部、%は重量%を表す。

製造例 1

P-1の合成方法

【0059】

【化5】



【0060】

乾燥窒素気流下、1,4-ジブロモ2,5-ジメチルベンゼン (14.4g、54.4mmol)、カルバゾール (10.0g、59.8mmol)、Cu粉末0.3g、 K_2CO_3 (7.9g、57.0mmol) と溶媒として1,3-dimethylimidazolidinone 100ml加え、190 にて18時間撹拌した。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40%。

【0061】

四つ口フラスコに冷却管をつけ、化合物(1) (2.73g、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) を加えて撹拌した。ここに2M K_2CO_3 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) ($Pd(PPh_3)_4$) (200mg、174 μ mol) 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65%であった。

【0062】

シュレンク型フラスコに化合物(2)を1.0g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8時間撹拌した。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88%であった。

製造例 2

P-1とスチレンのコポリマーの合成方法

【0063】

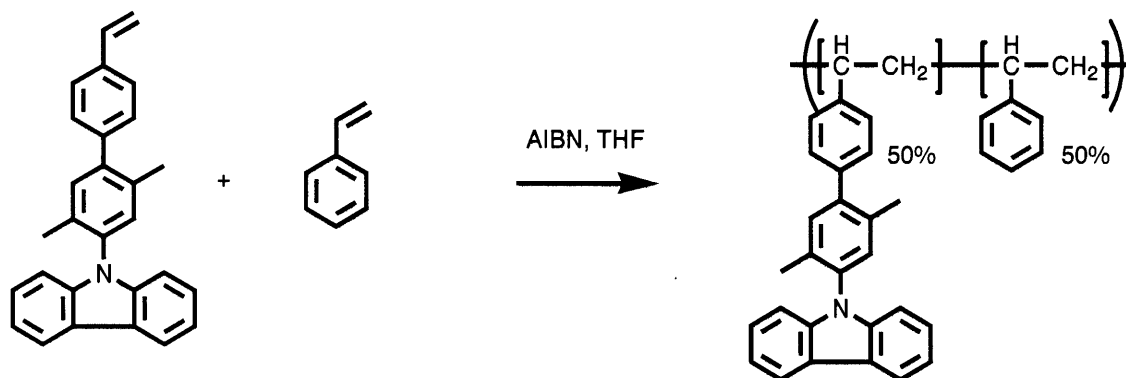
10

20

30

40

【化 6】



10

【0064】

シュレンク型フラスコに化合物(2)を0.5g、スチレン0.5g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91%であった。

【0065】

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。

20

【0066】

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(3%)および電子輸送材料(化合物(3))(35%)をを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。

【0067】

実施例 2

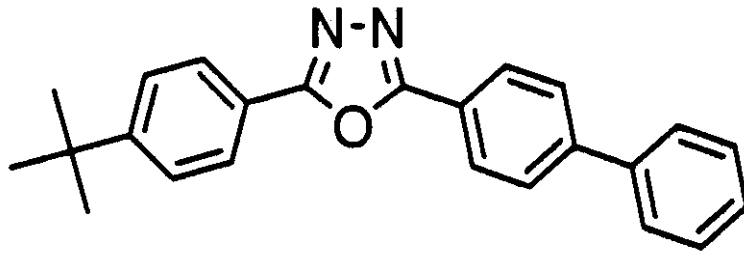
洗浄したITO電極付きガラス板上に、PEDOTをスピンコート法で40nmの膜厚に製膜し、表1記載のP-1およびIr(ppy)₃(3%)および電子輸送材料(化合物(4))(35%)を1.0wt%の濃度でトルエンもしくはキシレンに溶解分散させ、スピンコーティング法により50~100nmの膜厚の発光層を得た。この塗布基板に真空蒸着法によりCaを20nm、Alを200nmの膜厚で電極を形成させ、有機EL素子4を作製した。

30

【0068】

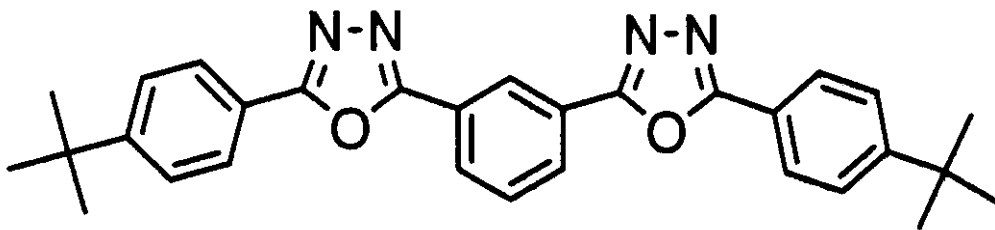
【化 7】

化合物（3）



10

化合物（4）



20

【 0 0 6 9 】

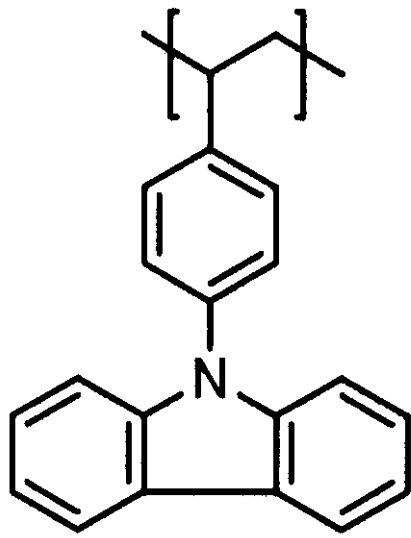
比較例 1 ~ 2

実施例 1 の P - 1 の代わりに下記化合物（5）、および下記化合物（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。

【 0 0 7 0 】

【化 8】

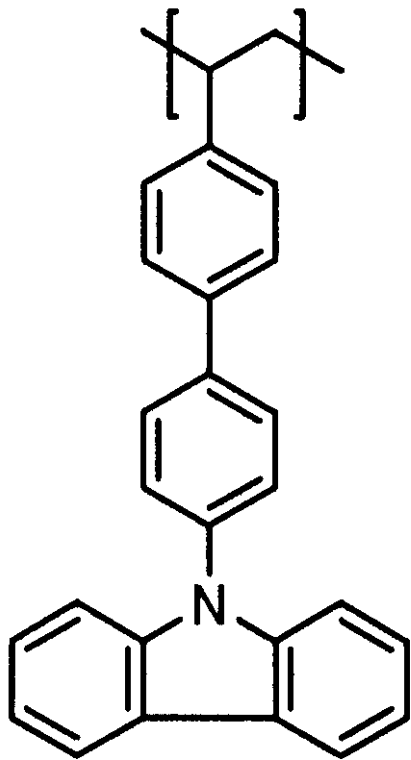
化合物 (5)

 $M_w = 300000$

10

20

化合物 (6)

 $M_w = 60000$

30

40

【 0 0 7 1 】

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 7 2 】

【表 2】

表 2

	素子 No.	発光層材料	発光効率(cd/A)	最高輝度 (cd/m ²)
実施例 1-1	素子 1	P-1	25	18000
比較例 1-1	素子 2	化合物 (5)	19	9000
比較例 1-2	素子 3	化合物 (6)	20	10000
実施例 2-1	素子 4	P-1	27	22000
比較例 2-1	素子 5	化合物 (5)	21	11000
比較例 2-2	素子 6	化合物 (6)	20	10000

10

20

【0073】

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1-1～2-2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。本発明の有機電界発光素子用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。本発明の化合物のガラス転移温度は、100以上のものが多く、本発明の有機電界発光素子用材料が大きく改良されていることがわかる。

【0074】

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、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。

【産業上の利用可能性】

【0075】

従来に比べて高発光効率、高輝度であり、長寿命の有機EL素子を得ることができる。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
H 0 5 B 33/14	C 0 8 G 65/06	
	H 0 5 B 33/14	B

F ターム(参考) 4J100 AB02Q AB07P AB07Q AL08P AL24P AM21P BA03P BA20P BA29P BA40P
BA56P BA56Q BB18P BC43P BC44P BC65P BC69P BC83P CA01 CA04
DA01 DA61 JA32

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	JP2005054079A	公开(公告)日	2005-03-03
申请号	JP2003286949	申请日	2003-08-05
[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		
发明人	成廣 治憲 玉野 美智子		
IPC分类号	H01L51/50 C08F16/28 C08F20/34 C08F20/58 C08G65/06 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	C09K11/06.680 C09K11/06.690 C08F16/28 C08F20/34 C08F20/58 C08G65/06 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 4J005/AA02 4J005/BA00 4J100/AB02Q 4J100/AB07P 4J100/AB07Q 4J100/AL08P 4J100/AL24P 4J100/AM21P 4J100/BA03P 4J100/BA20P 4J100/BA29P 4J100/BA40P 4J100/BA56P 4J100/BA56Q 4J100/BB18P 4J100/BC43P 4J100/BC44P 4J100/BC65P 4J100/BC69P 4J100/BC83P 4J100/CA01 4J100/CA04 4J100/DA01 4J100/DA61 4J100/JA32 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB04 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD63 3K107/DD67		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种具有高发光效率和长发射寿命的用于电致发光器件的材料。 解决方案：由非共轭三价有机残基组成的基团与由具有取代基的亚芳基组成的B基团结合，并且该B基团进一步与以下通式表示的单价有机基团结合。 用于有机电致发光器件的材料，其包括具有键合有由残基组成的C基团的单元的聚合物。 [选择图]无

