

(19)日本国特許庁（J P）

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002－151256  
(P2002－151256A)

(43)公開日 平成14年5月24日(2002.5.24)

|                         |      |               |                 |
|-------------------------|------|---------------|-----------------|
| (51)Int.Cl <sup>7</sup> | 識別記号 | F I           | テ-マコード* ( 参 考 ) |
| H 0 5 B 33/10           |      | H 0 5 B 33/10 | 3 K 0 0 7       |
| C 0 9 K 11/06           | 680  | C 0 9 K 11/06 | 680             |
| H 0 5 B 33/14           |      | H 0 5 B 33/14 | B               |
| 33/22                   |      | 33/22         | D               |

審査請求 未請求 請求項の数 26 O L (全 10数)

|          |                             |            |                                                            |
|----------|-----------------------------|------------|------------------------------------------------------------|
| (21)出願番号 | 特願2000－345739(P2000－345739) | (71)出願人    | 000006747<br>株式会社リコー<br>東京都大田区中馬込1丁目3番6号                   |
| (22)出願日  | 平成12年11月13日(2000.11.13)     | (72)発明者    | 木村 興利<br>東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社<br>リコー内                     |
|          |                             | (74)代理人    | 100094466<br>弁理士 友松 英爾                                     |
|          |                             | F タ-ム (参考) | 3K007 AB11 AB14 AB15 AB18 CA01<br>CB01 DA01 DB03 EB00 FA01 |

(54)【発明の名称】 有機電界発光素子、その製造方法、及びこれを用いた表示素子

(57)【要約】

【課題】 電解重合の利点を損なうことなく均質な膜が生成できる電解重合法の開発、及びその方法によって得られる重合体を用いて熱安定性の優れた電界発光素子を提供すること。

【解決手段】 1) 分子内に2個以上の窒素原子を有し、該窒素原子のうち少なくとも2個の窒素原子上に各々1個の水素原子が結合している含窒素芳香族化合物を単量体として、電解反応を行う事により形成される重合体を一對の電極間に有することを特徴とする有機電界発光素子。

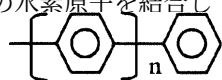
2) 分子内に3個以上の窒素原子を有し、該窒素原子のうち少なくとも3個の窒素原子上に各々1個以上の水素原子を結合しており、かつ、少なくとも1個の窒素原子上には2個の水素原子を結合している含窒素芳香族化合物を単量体として、電解反応を行う事により形成される重合体を一對の電極間に有することを特徴とする有機電界発光素子。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内に2個以上の窒素原子を有し、該窒素原子のうち少なくとも2個の窒素原子上に各々1個の水素原子が結合している含窒素芳香族化合物を単量体として、電解反応を行う事により形成される重合体を一對の電極間に有することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】 分子内に3個以上の窒素原子を有し、該窒素原子に結合する水素原子は1個以下であり、かつ1個の水素原子と結合している窒素原子が3個以上存在する化合物を単量体として、電解反応を行う事により形成される重合体を一對の電極間に有することを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子。

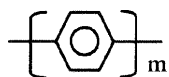
【請求項3】 分子内に3個以上の窒素原子を有し、該窒素原子のうち少なくとも3個の窒素原子上に各々1個以上の水素原子を結合しており、かつ、少なくとも1個の窒素原子上には2個の水素原子を結合している含窒素\*



n は0又は正の整数

(2)

## 【化3】

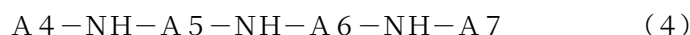


m は自然数

(3)

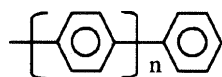
【請求項7】 A1、A3のnが奇数の場合には、A2のmは奇数であり、同じくnが0又は偶数の場合には、mは偶数であることを特徴とする請求項6記載の有機電界発光素子。

【請求項8】 A1、A3が共にフェニル基であること\*



(式中、A4は水素原子又は置換／未置換の芳香族基であり、A5、A6は縮合環以外の置換／未置換の芳香族基であり、A7は置換／未置換の芳香族基である。)

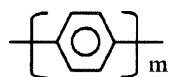
【請求項10】 A4、A7が縮合環以外の置換／未置換の芳香族基であることを特徴とする請求項9記載の有機電界発光素子。



n は0又は正の整数

(5)

## 【化6】



m は自然数

(6)

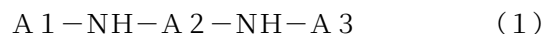
【請求項12】 A4、A7のnが奇数の場合には、A5、A6のmは偶数であり、同じくnが0又は偶数の場合には、mは奇数であることを特徴とする請求項11記載の有機電界発光素子。

【請求項13】 A4、A7が共にフェニル基であることを特徴とする請求項11又は12記載の有機電界発光

\*芳香族化合物を単量体として、電解反応を行う事により形成される重合体を一對の電極間に有することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項4】 前記単量体が次の(1)で表される化合物であることを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子。

## 【化1】



(式中、A1～A3は置換／未置換の芳香族基である。)

【請求項5】 A1～A3が縮合環以外の置換／未置換の芳香族基であることを特徴とする請求項4記載の有機電界発光素子。

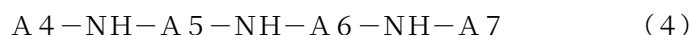
【請求項6】 A1、A3が共に次の(2)に示す構造の基であり、A2が次の(3)に示す構造の基であることを特徴とする請求項5記載の有機電界発光素子。

## 【化2】

\*を特徴とする請求項6又は7記載の有機電界発光素子。

【請求項9】 前記単量体が次の(4)で表される化合物であることを特徴とする請求項2又は3記載の有機電界発光素子。

## 【化4】



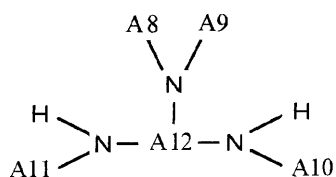
【請求項11】 A4、A7は共に次の(5)に示す構造の基であり、A5、A6は共に次の(6)に示す構造の基であることを特徴とする請求項10記載の有機電界発光素子。

## 【化5】

素子。

【請求項14】 前記単量体が次の(7)で表される化合物であることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の有機電界発光素子。

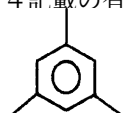
## 【化7】



(7)

(式中、A8～A12は置換／未置換の芳香族基であり、A8、A9は水素原子でもよい。)

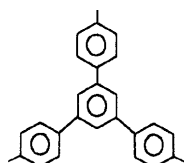
【請求項15】 A8～A12が芳香族基である場合に、縮合環以外の置換／未置換の芳香族基であることを特徴とする請求項14記載の有機電界発光素子。 \*



(8)

【化9】

10

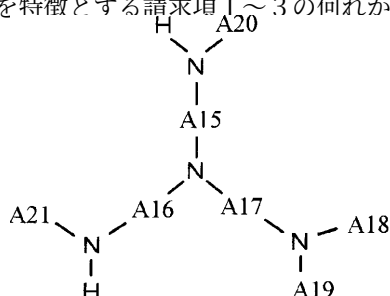


(9)

【請求項17】 前記単量体が次の(10)で表される化合物であることを特徴とする請求項1～3の何れかに\*

\*記載の有機電界発光素子。

【化10】



(10)

(式中、A15～A21は置換／未置換の芳香族基であり、A18、A19は水素原子でもよい。)

【請求項18】 前記芳香族基が縮合環以外の置換／未置換の芳香族基であることを特徴とする請求項17記載の有機電界発光素子。

【請求項19】 A15～A17がパラフェニレン基であり、A20、A21が置換／未置換のフェニル基であることを特徴とする請求項18記載の有機電界発光素子。

【請求項20】 前記重合体が、電解反応を水素受容体の存在下で行う事によって作成されたものであることを特徴とする請求項1～19の何れかに記載の有機電界発光素子。

【請求項21】 発光層に前記重合体を含むことを特徴とする請求項1～20の何れかに記載の有機電界発光素子。 40

【請求項22】 ホール注入輸送層に前記重合体を含むことを特徴とする請求項1～20の何れかに記載の有機電界発光素子。

【請求項23】 導電性透明基板上に前記重合体が形成されていることを特徴とする請求項1～20の何れかに記載の有機電界発光素子。

【請求項24】 前記電解反応が、透明電極上で行われる陽極酸化反応であることを特徴とする請求項23記載の有機電界発光素子。

【請求項25】 前記重合体の電解反応を、透明電極上で陽極酸化反応により行うことを特徴とする請求項23記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項26】 請求項1～24の何れかに記載の有機電界発光素子を用いたことを特徴とする表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機電界発光素子、その製造方法、及びこれを用いた表示素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年の電子機器の小型化、薄型化、軽量化に関する進歩は目覚ましいものがあり、とりわけOA

分野においては、デスクトップ型からラップトップ型、ノートブック型へと小型軽量化している。加えて、電子手帳、翻訳機等の新しい小型電子機器の分野も出現し、更には従来の設置型電話の多機能化、小型化に加えて、小型通信機器である、携帯電話、PHS、PDAの開発も進められており、このような電子機器の小型化、薄型化、軽量化の波の中で、マンインターフェイスを支える表示装置にも高性能化が要求されてきている。そこで、このような要望に応えるため、薄型であること、自発光であること、カラー化が可能であること等の特徴を有する電界発光素子を用いた表示装置が、CRT、液晶に代わる小型、中型電子機器向けの表示装置として開発が進められてきた。

【0003】薄膜電界発光素子は、無機化合物を利用するもの、有機化合物を利用するもの何れも存在するが、無機薄膜電界発光素子としては、硝子透明電極（例えばITO）、絶縁層（例えば窒化珪素）、発光層（例えばZnS:Mn）、絶縁層（例えば窒化珪素）、金属電極（例えばAl）の各層が順次積層されているものが一般的である。このような無機薄膜電界発光素子は、発光輝度は高いが駆動電圧も高い（～200V）ことから専用の駆動ICが必要になったり、発光材料の色選択が必ずしも自由にできないという問題点を抱えている。これに対して近年有機薄膜を積層した電界発光素子の作製が盛んに試みられるようになった。古くは特開昭57-51781号公報に、発光体となるべき有機薄膜層を電子及び／またはホールを選択的に輸送する材料の薄膜で挟持し、その両側に電極を設けたものが開示されている。この有機薄膜電界発光素子は、無機薄膜電界発光素子と比較して駆動電圧が低く（～20V）、発光材料の選択幅も広いと、本質的にフルカラー表示素子を作製するのに適している。

【0004】有機薄膜電界発光素子は数種の有機薄膜積層体を電極で挟んだ構造を有しているが、有機薄膜の作製方法としてはいくつかの方法が提案されている。一般的方法を挙げると、（イ）蒸着による方法、（ロ）塗布による方法がある。（イ）の方法は、低分子量有機物に一般的に適用される方法であり、薄膜領域（～3000Å）で緻密な膜厚制御が可能のため信頼性のある薄膜が得やすい反面、装置が大掛かりとなり、総合的な素子作製時間が長くなる。また、低分子量有機物は蒸着温度において必ずしも安定ではないので材料に制限がある。

（ロ）の方法は、高分子量有機物（ポリマー、オリゴマー）に一般的に適用される方法で、生産性に優れた方法であり、本質的に蒸着できない有機物（蒸着温度で分解してしまうもの）に対して有効な方法であるが、蒸着法と比較すると緻密な膜厚制御は難しく、絶縁性に劣る場合がある。我々は（ロ）の方法が生産性に優れ好ましい方法とみて検討したが、この方法では、本質的に不溶不融の材料が扱えないことや、電界発光素子用材料の塗布

溶液を作製する手間がかかるという問題がある。

【0005】本発明で用いる方法はこの欠点を克服するものであり、一般に電解重合法と呼ばれる薄膜形成方法である。電解重合法は電解反応を利用するため、基本的に電極上にしか薄膜が形成されず、ITO等とのアライメントが不必要な点や、塗布で扱うことができない本質的に不溶不融な材料でも電解合成を利用して電極上に膜を作製することができるという利点を有する。また、電界発光素子用の膜質は均質かつ緻密でなければならないが、導電体上で重合反応（この場合の重合反応とは2量化、3量化も含む。また、ここで扱う電解重合法とは、電解により生成した物が電極上に堆積することを意味し、必ずしも電解生成物が高分子とは限らない。）により形成される膜の膜質は電解条件の詳細検討〔単量体種、溶媒種、電解質種、電解条件（定電圧電解、定電流電解、定電位電解等）、添加剤〕を行うことにより塗布法に比較して遥かに優れた膜ができるとともに、蒸着法に匹敵する膜質を得ることも可能である。更に、このような条件下で作製される膜は、電解反応の性質上（電極上の無数の反応点からほぼ同時に重合が進行する）、アモルファス性の強いものが得られ易いという利点を有する。

【0006】電解重合法を有機薄膜電界発光素子の作製に利用する試みは、特開平2-195681号、特開平5-13171号、特開平8-45667号各公報に記載されているが、特開平2-195681号公報に記載の技術では、有機物単量体を電極上に蒸着したのち電解反応に供しており、電解膜を得る工程の前段階に蒸着を用いているため工程が煩雑になり電解重合の利点を一部失っている。特開平5-13171号公報に記載の技術は、電子輸送層を電解重合法により作製するものであるが、電解重合により得られた高分子を溶媒に溶解し、塗布により電子輸送層を形成しているため、やはり工程が多く電解重合の利点を充分生かしていない。特開平8-45667号公報記載の技術では、電極として高分子被覆電極を用いて電解重合を行っており、そのため被覆電極を作製する工程が増えると共に、能動的に機能する重合体濃度が減ってしまうため（被覆した高分子中で機能材料が成長するため）、材料が本来持っている電子又はホール輸送能力や発光能力を十分に生かし切ることができない。

【0007】また、一般的に薄膜電界発光素子用材料への要求特性として材料のアモルファス性が挙げられている。これは電界発光素子の劣化原因の一つとして材料の結晶化による非発光部の発生があるためであり、この材料の結晶化を防ぐこと、即ちアモルファス性を高めることが、素子の寿命を伸ばす手段の一つとなっている。具体的にはアモルファス材料の熱安定性を高めること、即ちガラス転移点及び結晶化温度を高める分子設計が行われてきたが、未だ充分な領域には達していないのが現状

である。

# 【0008】

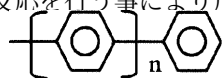
【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述した電解重合の利点を損なうことなく均質な膜が生成できる電解重合法を開発し、その方法によって得られる重合体を用いて熱安定性の優れた電界発光素子を提供することを目的とする。

# 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、電解重合に際し、特定の構造を持つ単量体を使用することにより上記課題が達成できることを見出した。即ち、上記課題は、次の1)～26)の発明(以下、本発明1～26という)によって解決される。

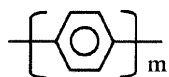
1) 分子内に2個以上の窒素原子を有し、該窒素原子のうち少なくとも2個の窒素原子上に各々1個の水素原子が結合している含窒素芳香族化合物を単量体として、電解反応を行う事により形成される重合体を一對の電極間に有することを特徴とする有機電界発光素子。

2) 分子内に3個以上の窒素原子を有し、該窒素原子に結合する水素原子は1個以下であり、かつ1個の水素原子と結合している窒素原子が3個以上存在する化合物を単量体として、電解反応を行う事により形成される重\*



nは0又は正の整数 (2)

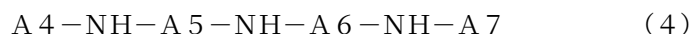
# 【化13】



mは自然数 (3)

7) A1、A3のnが奇数の場合には、A2のmは奇数であり、同じくnが0又は偶数の場合には、mは偶数であることを特徴とする6)記載の有機電界発光素子。

8) A1、A3が共にフェニル基であることを特徴とする6)又は7)記載の有機電界発光素子。\*



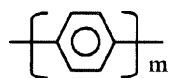
(式中、A4は水素原子又は置換/未置換の芳香族基であり、A5、A6は縮合環以外の置換/未置換の芳香族基であり、A7は置換/未置換の芳香族基である。)

10) A4、A7が縮合環以外の置換/未置換の芳香族基であることを特徴とする9)記載の有機電界発光素子



nは0又は正の整数 (5)

# 【化16】



mは自然数 (6)

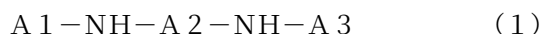
12) A4、A7のnが奇数の場合には、A5、A6のmは偶数であり、同じくnが0又は偶数の場合には、mは奇数であることを特徴とする11)記載の有機電界

\*合体を一對の電極間に有することを特徴とする1)記載の有機電界発光素子。

3) 分子内に3個以上の窒素原子を有し、該窒素原子のうち少なくとも3個の窒素原子上に各々1個以上の水素原子を結合しており、かつ、少なくとも1個の窒素原子上には2個の水素原子を結合している含窒素芳香族化合物を単量体として、電解反応を行う事により形成される重合体を一對の電極間に有することを特徴とする有機電界発光素子。

4) 前記単量体が次の(1)で表される化合物であることを特徴とする1)記載の有機電界発光素子。

# 【化11】



(式中、A1～A3は置換/未置換の芳香族基である。)

5) A1～A3が縮合環以外の置換/未置換の芳香族基であることを特徴とする4)記載の有機電界発光素子。

6) A1、A3が共に次の(2)に示す構造の基であり、A2が次の(3)に示す構造の基であることを特徴とする5)記載の有機電界発光素子。

# 【化12】

\*9) 前記単量体が次の(4)で表される化合物であることを特徴とする2)又は3)記載の有機電界発光素子。

# 【化14】



(式中、A4、A7は共に次の(5)に示す構造の基であり、A5、A6は共に次の(6)に示す構造の基であることを特徴とする10)記載の有機電界発光素子。

# 【化15】



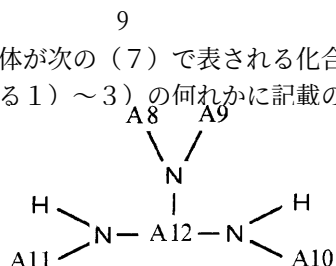
nは0又は正の整数 (5)

発光素子。

13) A4、A7が共にフェニル基であることを特徴とする11)又は12)記載の有機電界発光素子。

14) 前記単量体が次の(7)で表される化合物であることを特徴とする1)～3)の何れかに記載の有機電\*

\*界発光素子。  
【化17】

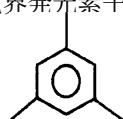


(7)

(式中、A8～A12は置換／未置換の芳香族基であり、A8、A9は水素原子でもよい。)

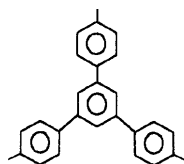
15) A8～A12が芳香族基である場合に、縮合環以外の置換／未置換の芳香族基であることを特徴とする14)記載の有機電界発光素子。\*

\*16) A8～A11は置換／未置換のフェニル基であり、A12は次の(8)(9)に示す構造の基であることを特徴とする15)記載の有機電界発光素子。  
【化18】



(8)

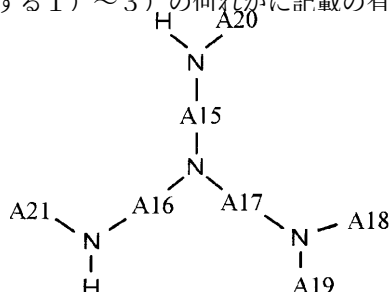
【化19】



(9)

17) 前記単量体が次の(10)で表される化合物であることを特徴とする1)～3)の何れかに記載の有機

電界発光素子。  
【化20】



(10)

(式中、A15～A21は置換／未置換の芳香族基であり、A18、A19は水素原子でもよい。)

18) 前記芳香族基が縮合環以外の置換／未置換の芳香族基であることを特徴とする17)記載の有機電界発光素子。

19) A15～A17がパラフェニレン基であり、A20、A21が置換／未置換のフェニル基であることを特徴とする18)記載の有機電界発光素子。40

20) 前記重合体が、電解反応を水素受容体の存在下で行う事によって作成されたものであることを特徴とする1)～19)の何れかに記載の有機電界発光素子。

21) 発光層に前記重合体を含むことを特徴とする1)～20)の何れかに記載の有機電界発光素子。

22) ホール注入輸送層に前記重合体を含むことを特徴とする1)～20)の何れかに記載の有機電界発光素子。

23) 導電性透明基板上に前記重合体が形成されてい 50

ることを特徴とする1)～20)の何れかに記載の有機電界発光素子。

24) 前記電解反応が、透明電極上で行われる陽極酸化反応であることを特徴とする23)記載の有機電界発光素子。

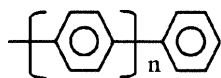
25) 前記重合体の電解反応を、透明電極上で陽極酸化反応により行うことを特徴とする23)記載の有機電界発光素子の製造方法。

26) 1)～24)の何れかに記載の有機電界発光素子を用いたことを特徴とする表示素子。

【0010】以下、上記本発明について詳しく説明する。本発明で用いる電解重合法は、例えば「化学工業」1986年6月号、43頁、「高分子」第35巻2月号(1986)124頁等に記載されているが、単量体と電解質とを溶媒に溶かした溶液を所定の電解槽に入れ、一対の電極を浸漬し、電流を通して陽極酸化あるいは陰極還元による重合反応を起こさせ、陰極又は陽極上に有

機物の薄膜を形成する方法である。電解質としては、例えば、アニオンとして、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、芳香族スルホン酸イオン、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 等のハロゲンアニオンが、また、カチオンとして、 $\text{H}^+$ 、4級アンモニウムカチオン、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属カチオンが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、単量体および所望する膜質により適宜選択し得るものである。また、濃度についても適宜設定できるが、0.01～1M（モル）程度が好ましい。

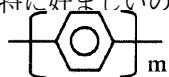
【0011】溶媒としては、例えば、アセトニトリル、ベンズニトリル、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジクロルメタン、ジオキサン、ジメチルフォルムアミド、ニトロメタン、ニトロプロパン、ニトロベンゼンなどが挙げられ、これらを二種以上混合して用いてもよい。しかし、特にこれらの例示した化合物に限られる訳ではなく、単量体及び所望する膜質により適宜選択し得るものである。電解重合は、定電圧電解、定電流電解、定電位電解、電位あるいは電圧の振幅による電解などの何れを用いてもよいが、定電流電解、定電圧電解が量産上は好ましい。



nは0又は正の整数

(2)

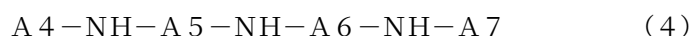
A2については、より好ましくは縮合環以外の置換／未置換の芳香族基であり、特に好ましいのは次の(3)に\*



mは自然数

(3)

更に、上記A1、A3のnが奇数の場合には、A2のmは奇数が好ましく、nが0又は偶数の場合には、mは偶数が好ましい。



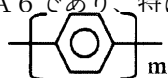
式(4)において、A4は水素原子又は置換／未置換の芳香族基であり、A7は置換／未置換の芳香族基であり、好ましくはA4=A7である。また、より好ましくはA4、A7は縮合環以外の置換／未置換の芳香族基で



nは0又は正の整数

(5)

A5、A6は縮合環以外の置換／未置換の芳香族基であり、好ましくはA5=A6であり、特に好ましいのはA



mは自然数

(6)

更に、上記A4、A7のnが奇数の場合には、A5、A6のmは偶数が好ましく、nが0又は偶数の場合には、mは奇数が好ましい。

\*【0012】本発明に使用する単量体としては分子内に2つ以上の窒素原子を有し、該窒素原子の少なくとも2つの窒素原子上に各々一つの水素原子が結合している含窒素芳香族化合物が使用される。このような単量体を使用し電解重合を行うことにより、不溶不融かつ熱安定性の高いアモルファスな有機物をアライメント無しに一段階で電極上に形成することができる。また、熱安定性の面では好ましくは分子内に3つ以上の窒素原子を有し、該窒素原子の少なくとも3つの窒素原子上に各々一つの水素原子を結合している含窒素芳香族化合物が使用される。代表的な単量体は、以下に示す式(1)～(4)

(7)～(10)で表される化合物である。

【0013】

【化21】



式(1)において、A1～A3は置換／未置換の芳香族基であり、好ましくはA1=A3である。また、A1、A3については、より好ましくは縮合環以外の置換／未置換の芳香族基であり、特にA1、A3共に次の(2)に示す構造の基であることが好ましく、その中でも最も好ましいのはフェニル基（即ちn=0）である。

【化22】

\*示す構造の基である。

【化23】

【0014】

【化24】

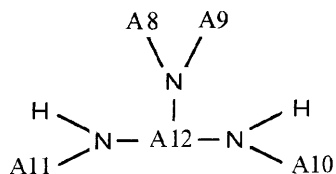
あり、特に好ましいのはA4、A7共に次の(5)に示す構造の基のものであり、その中でも最も好ましいのはフェニル基（即ちn=0）である。

【化25】

5、A6共に次の(6)に示す構造の基のものである。

【0015】

【化27】

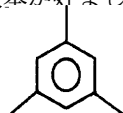


(7)

式(7)において、A8～A12は置換／未置換の芳香族基であり、A8、A9は水素原子でもよい。また、A8～A12が芳香族基である場合には、縮合環以外の置換／未置換の芳香族基が好ましく、A8～A11につい\*

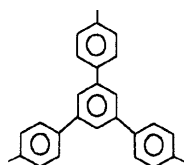
\*て最も好ましいのは置換／未置換のフェニル基であり、A12について最も好ましいのは次の(8)(9)に示す構造の基である。

【化28】



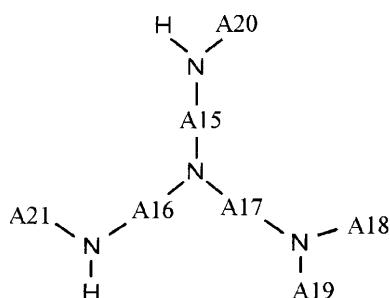
(8)

【化29】



(9)

【0016】



(10)

式(10)において、A15～A21は置換／未置換の芳香族基であり、A18、A19は水素原子でもよい。また、A15～A17は、好ましくは縮合環以外の置換／未置換の芳香族基であり、より好ましくはA15=A16=A17であり、その中でも最も好ましいのはパラフェニレン基である。更にA18～A21が芳香族基の場合には縮合環以外の置換／未置換の芳香族基が好まし

【化30】

く、その中でも最も好ましいのは置換／未置換のフェニル基である。

【0017】これらのものを単量体とする電解反応は水素受容体の存在下で行う事が好ましい。水素受容体の存在下で作成された反応物は、窒素原子上及び／又は芳香族炭素原子上の水素原子が引き抜かれて反応が進行していくため、最終的に作成される重合体中の窒素原子上／芳香族炭素原子上に水素原子を含まない(水素原子が少ない)反応生成物を得る事ができる。N-H結合、芳香族C-H結合の振動エネルギーレベルは3000 cm<sup>-1</sup>以上にあることが一般的で、有機結合の振動エネルギーレベルとしては高い部類に属する。このような結合を多く有する有機物を電界発光素子用材料とした場合、励起状態(エネルギーを得た状態)になった有機物のエ

ネルギーが有効に発光エネルギーに使用されないで、あるいは他の分子に有効にエネルギーを移動しないで、分子内の振動エネルギーとして一部使用される確率が増えてしまうことになりエネルギー効率を下げる結果となる(振動エネルギー準位が高いため励起エネルギーの一部が振動エネルギーとして使用されてしまう；エネルギー失活)。

【0018】本発明に使用される水素受容体としては、ブレンステッド塩基、ルイス塩基が挙げられる。使用する物質が酸として働くか塩基として働くかは、その反応液(重合溶液)の酸塩基平衡によって決まるので、一概にこの物質とは決められないが(反応系により適宜選択されるべきもの)、ルイス塩基の概念に相当するもの、即ち電子対供与体として機能する物質が好ましい。より具体的には、電解重合条件下において安定であり、不対電子対を分子内に有する(例えば酸素、窒素、硫黄、リン原子を持つような物質)ものが使用でき、ピロール、ジアゾール、チアゾール、オキサゾール、ピラゾリジン、ピペリジン、オキサジン、チアジン、トリアゾール、ピリジン、ピリミジン、トリアジン等が使用できる。



【0019】本発明に使用する導電性基板は公知のものが使用でき、たとえば $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{Sn}$ 、 $\text{SnO}_2-\text{Sb}$ などの酸化物薄膜、 $\text{Au}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Pt}$ などの金属薄膜、 $\text{TiN}$ 、 $\text{ZrN}$ などの導電性窒化物薄膜をガラス、プラスチック等の基板にパターンニングした電極を使用できるが、与える電界の下で安定である素材を選択する必要がある。好ましくは発光素子である点から光が外部に出てくるもの、すなわち透明電極が使用され、最も好ましいのは薄膜で導電性が高く可視光に対して透明であるITO電極である。

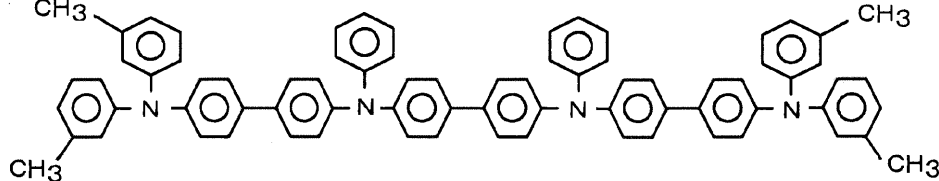
【0020】本発明の電解重合は陽極酸化反応又は陰極還元反応のどちらの方法も使用できるが、電極の安定性や合成される重合体の電界発光素子用材料としての性能で判断されるべきものである。透明電極（ITO等）を反応電極とする場合、これらの電極は還元反応に弱いため（溶けてしまうため）陽極酸化反応を用いて電解反応を実施することが好ましい。また、本発明に使用される単量体は電解還元に対して必ずしも安定な重合体を与えないため、この点からも電解酸化反応が好ましく用いられる。

#### 【0021】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

#### 【0022】実施例1

単量体としてN, N'-ジフェニルベンジジン5mM（ミリモル）、電解質としてテトラ-n-ブチルアンモニウムテトラフルオロボレート0.1M（モル）、水素受容体として2,6-メチルチジン50mMをプロピレンカ\*30

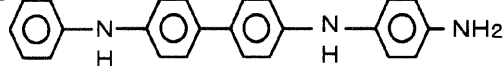


この素子に $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の電界を与えたところ発光が観測された。続いて素子を $70^\circ\text{C}$ に維持し電界を与えたところ発光は変わらず観測された。更に続いて素子を $150^\circ\text{C}$ に維持し電界を与えたところ発光することはなかった。これは、上記電界発光物質のガラス転移点や結晶化温度よりも設定温度が高かったために素子特性が失われたものと思われる。

#### 【0025】実施例2

次の化合物を単量体とし、水素受容体を使用しない点を除き、実施例1と同様にして電界発光素子を作製した。

#### 【化32】



\*ーボネートに溶解して電解重合溶液を作製した。作用極としてITO硝子電極、対極に白金、参照極にSCEを使用して、 $2.0\text{V}$ 以下の電位で重合を行った。ITO電極を取り出し洗浄後、テトラ-n-ブチルアンモニウムp-トルエンスルホネートを50mM含むプロピレンカーボネート溶液に移し、 $-0.7\text{V}$ 対SCEの電圧を印加した後、電圧を印加したまま電極を溶液から取り出し、洗浄、処理後乾燥してITOとの複合電極を得た。この複合電極上に8-キノリノールアルミ錯体（ $\text{Alq}_3$ ）を蒸着し、続いてマグネシウムと銀を共蒸着した。得られた電界発光素子に $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の電界を与えたところ発光が観測された。続いて素子を $70^\circ\text{C}$ に維持し電界を与えたところ発光は変わらず観測された。更に続いて素子を $150^\circ\text{C}$ に維持し電界を与えたところ発光は変わらず観測された。

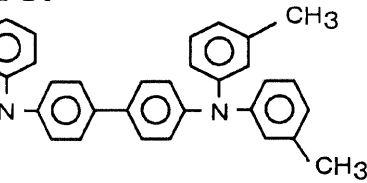
#### 【0023】比較例1

実施例1におけるN, N'-ジフェニルベンジジン重合体に代えて、m, m'-ジメチルテトラフェニルベンジジン（TPD）をITO電極上に蒸着により形成した点を除き、実施例1と同様にして電界発光素子を作製した。この素子に $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の電界を与えたところ発光が観測された。続いてこのようにして作製した電界発光素子を $70^\circ\text{C}$ に維持し電界を与えたところ発光することはなかった。これは、TPDのガラス転移点や結晶化温度より設定温度が高かったために素子特性が失われたものと思われる。

#### 【0024】比較例2

TPDの代わりに次の化合物を使用する点を除き、比較例1と同様にして電界発光素子を作製した。

#### 【化31】

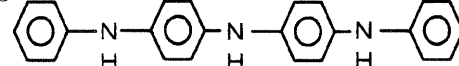


この素子に $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の電界を与えたところ発光が観測された。続いて素子を $70^\circ\text{C}$ に維持し電界を与えたところ発光は変わらず観測された。

#### 【0026】実施例3

次の化合物を単量体として用いた点を除き、実施例1と同様にして電界発光素子を作製した。

#### 【化33】



この素子に $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の電界を与えたところ発光が観測された。続いて電界発光素子を $70^\circ\text{C}$ に維持し電界を与えたところ発光は変わらず観測された。

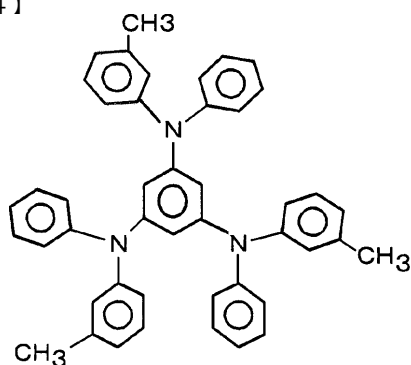
#### 50 【0027】実施例4

単量体として、式(7)における、A8が水素、A9～A11がフェニル基、A12が(8)に示す基の化合物を用いた点を除き、実施例1と同様にして電界発光素子を作製した。この素子に $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の電界を与えたところ発光が観測された。続いて素子を $70^\circ\text{C}$ に維持し電界を与えたところ発光は変わらず観測された。更に続いて素子を $100^\circ\text{C}$ に維持し電界を与えたところ発光は変わらず観測された。

#### 【0028】比較例3

TPDの代わりに次の化合物を用いた点を除き、比較例1と同様にして電界発光素子を作製した。

#### 【化34】



この素子に $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の電界を与えたところ発光が観測された。続いて素子を $70^\circ\text{C}$ に維持し電界を与えたところ発光は変わらず観測された。更に続いて素子を $100^\circ\text{C}$ に維持し電界を与えたところ発光は失われた。これは、上記電界発光物質のガラス転移点や結晶化温度よりも設定温度が高かったために素子特性が失われたものと思われる。

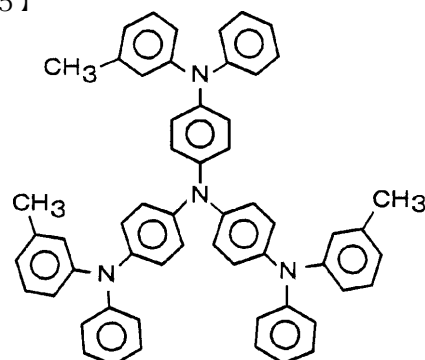
#### 【0029】実施例5

単量体として、式(10)における、A15、A16、A17がパラフェニレン基、A18が水素、A19～A21がフェニル基の化合物を使用した点を除き、実施例1と同様にして電界発光素子を作製した。この素子に $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の電界を与えたところ発光が観測された。続いて素子を $70^\circ\text{C}$ に維持し電界を与えたところ発光は変わらず観測された。更に続いて素子を $160^\circ\text{C}$ に維持し電界を与えたところ発光は変わらず観測された。

#### 【0030】比較例3

TPDの代わりに、次の化合物を用いた点を除き、比較例1と同様にして電界発光素子を作製した。

#### 【化35】



この素子に $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の電界を与えたところ発光が観測された。続いて素子を $70^\circ\text{C}$ に維持し電界を与えたところ発光は変わらず観測された。更に続いて素子を $160^\circ\text{C}$ に維持し電界を与えたところ発光は失われた。

20 これは、上記電界発光物質のガラス転移点や結晶化温度よりも設定温度が高かったために素子特性が失われたものと思われる。

#### 【0031】

【発明の効果】本発明1～19、21～22によれば、電極上にアライメント無しで一段階で熱安定性に優れた薄膜を作製でき、該薄膜を使用することにより熱安定性に優れた有機電界発光素子を提供できる。本発明20によれば、水素受容体を重合系に用いることにより、より熱安定性の優れた有機電界発光素子を提供できる。本発明23によれば、可視光に対して透明である電極を用いることにより面状に光を取り出せる有機電界発光素子を提供できる。本発明24～25によれば、陽極酸化反応を用いることにより透明電極の特性を損なうことなく熱安定性の良い薄膜を作製でき、該薄膜を使用した熱安定性に優れ、面上に光を取り出せる有機電界発光素子を提供できる。本発明26によれば、面上発光が可能な有機電界発光素子を用いることにより熱安定性に優れた表示素子を提供できる。

30

|                |                                                                                                                                                                                                                                        |         |            |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译)        | 有机电致发光器件，其制造方法，使用其的显示装置                                                                                                                                                                                                                |         |            |
| 公开(公告)号        | <a href="#">JP2002151256A</a>                                                                                                                                                                                                          | 公开(公告)日 | 2002-05-24 |
| 申请号            | JP2000345739                                                                                                                                                                                                                           | 申请日     | 2000-11-13 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 株式会社理光                                                                                                                                                                                                                                 |         |            |
| 申请(专利权)人(译)    | 理光株式会社                                                                                                                                                                                                                                 |         |            |
| [标]发明人         | 木村 興利                                                                                                                                                                                                                                  |         |            |
| 发明人            | 木村 興利                                                                                                                                                                                                                                  |         |            |
| IPC分类号         | H05B33/10 C09K11/06 H01L51/50 H05B33/14 H05B33/22                                                                                                                                                                                      |         |            |
| FI分类号          | H05B33/10 C09K11/06.680 H05B33/14.B H05B33/22.D                                                                                                                                                                                        |         |            |
| F-TERM分类号      | 3K007/AB11 3K007/AB14 3K007/AB15 3K007/AB18 3K007/CA01 3K007/CB01 3K007/DA01 3K007/DB03 3K007/EB00 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC24 3K107/CC45 3K107/DD22 3K107/DD62 3K107/DD71 3K107/DD79 3K107/GG06 3K107/GG23 3K107/GG28 |         |            |
| 外部链接           | <a href="#">Espacenet</a>                                                                                                                                                                                                              |         |            |

#### 摘要(译)

解决的问题：开发能够在不损害电聚合的优点的情况下形成均质膜的电聚合方法，并通过使用通过该方法获得的聚合物来提供具有优异的热稳定性的电致发光器件。 解决方案：1) 一种单一的含氮芳族化合物，其分子中具有两个或多个氮原子，并且一个氢原子与氮原子中的至少两个氮原子各自键合。 一种有机电致发光器件，其包括通过进行电解反应而形成的聚合物作为一对电极之间的单体。 2) 分子中具有3个以上的氮原子，其中键合有1个以上的氢原子的氮原子中的至少3个氮原子，和至少1个氮原子；有机电致发光器件的特征在于，其通过在—对电极之间与具有两个作为单体键合的氢原子的含氮芳族化合物进行电解反应而形成的聚合物。。

