

(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2003 - 313240

(P2003 - 313240A)

(43)公開日 平成15年11月6日(2003.11.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
C 0 8 F 12/26		C 0 8 F 12/26	3 K 0 0 7
C 0 7 C211/54		C 0 7 C211/54	4 H 0 0 6
C 0 9 K 11/06	690	C 0 9 K 11/06	4 J 1 0 0
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 6 O L (全 15数)			

(21)出願番号 特願2003 - 42575(P2003 - 42575)

(22)出願日 平成15年2月20日(2003.2.20)

(31)優先権主張番号 特願2002 - 47990(P2002 - 47990)

(32)優先日 平成14年2月25日(2002.2.25)

(33)優先権主張国 日本(JP)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成13年8月28日
社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集 50巻
13号」に発表

(71)出願人 592212283

城田 靖彦

大阪府豊中市大黒町3丁目5番7号

(71)出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72)発明者 城田 靖彦

大阪府豊中市大黒町3 - 5 - 7

(72)発明者 大背戸 豊

札幌市中央区北六条西十丁目5 - 29 - 601

(74)代理人 100090686

弁理士 鎌田 充生

最終頁に続く

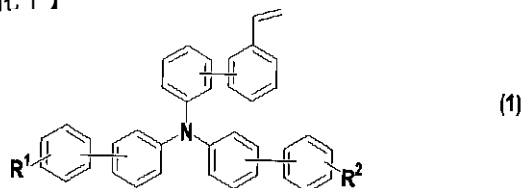
(54)【発明の名称】 ビニルポリマー及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【課題】 有機エレクトロルミネッセンス素子の耐熱性を改善する。

【解決手段】 有機エレクトロルミネッセンス (E L) 素子において、一対の電極間の少なくとも1つの有機層 (特に正孔輸送層)を、下記式 (1) で表わされるビニル化合物の重合体で構成する。この重合体のガラス転移温度は200 ~ 250 程度であり、耐熱性が高い。

【化1】

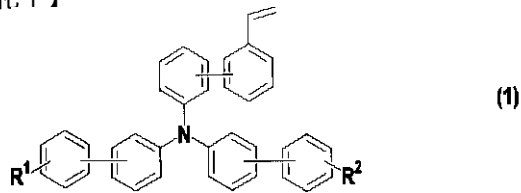


(式中、R¹及びR²は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を示す)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記式 (1) で表わされるビニル化合物。

【化 1】

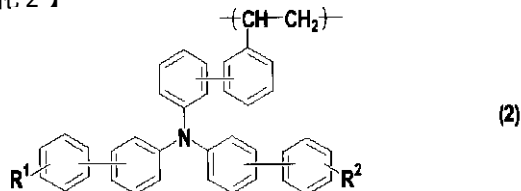


(式中、 R^1 及び R^2 は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を示す)

【請求項 2】 R^1 及び R^2 が、水素原子、ハロゲン原子、直鎖又は分岐鎖 C_{1-6} アルキル基、又は C_{1-6} アルコキシ基である請求項 1 記載のビニル化合物。

【請求項 3】 下記式 (2) で表わされるユニットを有するビニルポリマー。

【化 2】



(式中、 R^1 及び R^2 は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を示す)

【請求項 4】 ガラス転移温度が 200 ~ 250 である請求項 3 記載のビニルポリマー。

【請求項 5】 一对の電極間に、請求項 3 記載のビニルポリマーを含む少なくとも 1 つの有機層を有する有機エ 30 レクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】 有機層がビニルポリマーを含むホール輸送層で構成されている請求項 5 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐熱性に優れる有

機エレクトロルミネッセンス素子を形成するのに有用なビニルポリマー、このビニルポリマーの原料として有用なビニル化合物、及び前記ビニルポリマーを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 ディスプレイ装置には、有機エレクトロルミネッセンス素子 (以下、「有機 EL 素子」と称する場合がある) が利用されている。この有機 EL 素子には、高輝度、高発光、フルカラー表示性、耐久性などの性質に加えて、駆動に伴って、大量の熱を発生するため、耐熱性が必要となる。特に、有機 EL 素子を屋内照明用途などにおいて用いる場合には、大量のジュール熱が発生することが予測される。また、車載ディスプレイ用途などでは、周辺環境が高温になる虞があるため耐熱性が重要な要素となる。このように、有機 EL 素子の用途の拡大に伴って、実用的には有機 EL 素子の耐熱性の向上は重要である。

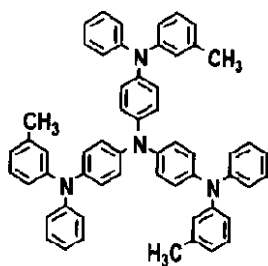
【0003】 有機 EL 素子に用いる有機薄膜は、通常、成形加工性の観点からアモルファスガラス状態にある。

また、高い耐熱性を有する素子を作製するためには、高いガラス転移温度を有する有機材料を薄膜形成に用いる必要がある。

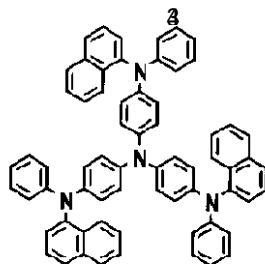
【0004】 有機 EL 素子用材料に関して、これまでにアモルファスガラスを形成する材料が数種報告されている。しかし、アモルファス材料のガラス転移温度 (T_g) は、ほとんどが 150 以下又は 150 近辺と低い。例えば、ホール輸送材料としては、 T_g が 75 ~ 151 の下記式 (2a) ~ (2f) で表わされる化合物などが提案され、電子輸送材料としては、 T_g が 107 ~ 136 の下記式 (3a) ~ (3c) で表わされる化合物などが提案されている。また、発光材料としては、 T_g が 84 ~ 132 の下記式 (4a) ~ (4c) で表わされる化合物などが挙げられる。なお、化合物 (2a) ~ (2f)、(3a) ~ (3c)、及び (4a) ~ (4c) は本発明者らが見出した化合物である。

【0005】

【化 3】

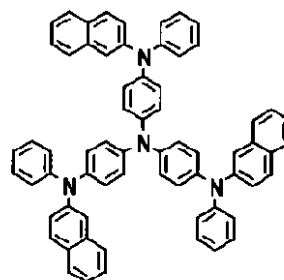


(2a)
m-MTDATA
T_g=75°C
Chem.Lett.,1989,1145.
Appl.Phys.Lett.,65,807(1994).

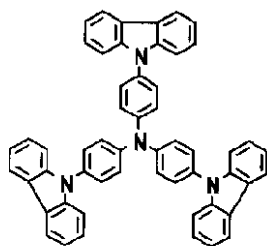


(2b)
1-TNATA
T_g=113°C

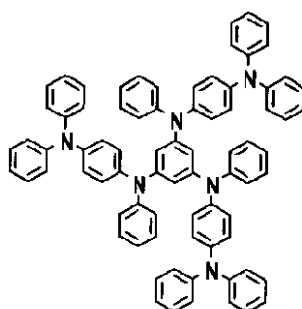
J.Lumin.,72-74,985(1997).



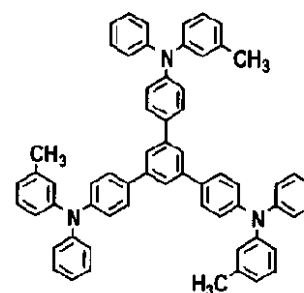
(2c)
2-TNATA
T_g=110°C



(2d)
TCTA
T_g=151°C
Adv.Mater.,6,677(1994).



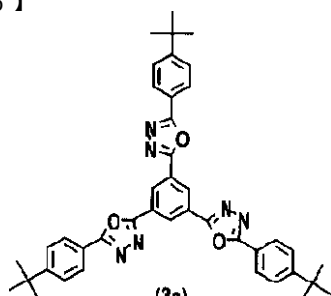
(2e)
p-DPA-TDAB
T_g=108°C
Adv.Mater.,5,559(1993).
IEEE Trans.Electron.Devices,44,1218(1997).



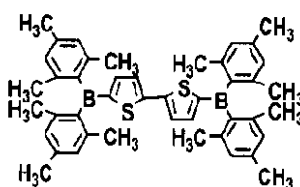
(2f)
m-MTDAPB
T_g=105°C
J.Mater.Chem.,3,319(1993).
Mol.Cryst.Liq.Cryst.,280,331(1996).

【 0 0 0 6 】

* * 【 化 4 】

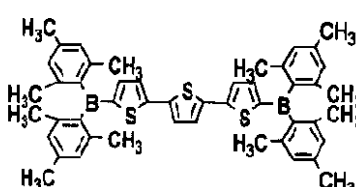


(3a)
TPOB
T_g=136°C
J.Lumin.,72-74,985(1997).



(3b)
EMB-2T
T_g=107°C

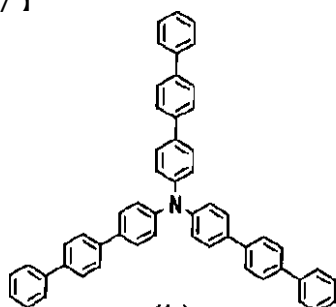
J.Am.Chem.Soc.,120,9714(1999).



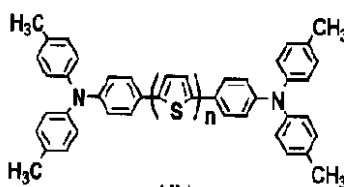
(3c)
BMB-3T
T_g=115°C

【 0 0 0 7 】

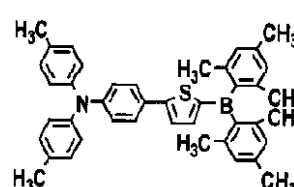
【 化 5 】



(4a)
p-TTA
T_g=132°C
Synth.Met.,91,243(1997).



(4b)
BMA-nT (n=1-4)
T_g=86-98°C
Appl.Phys.Lett.,70,699(1997).
Adv.Mater.,9,720(1997).
J.Mater.Chem.,9,2177(1999).



(4c)
BMB-3T
T_g=115°C
J.Am.Chem.Soc.,122,11021(2000).

【 0 0 0 8 】 このような材料では、ガラス転移温度が低い
ため、有機 EL 素子の耐熱性を向上させることが困難

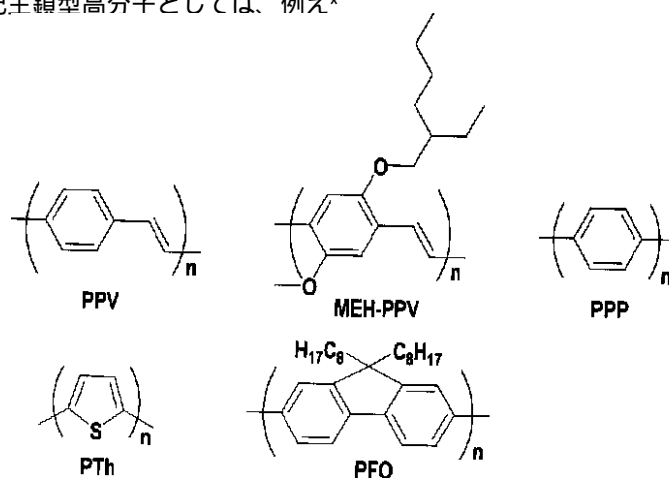
である。また、これらの材料は成形加工性も十分でない。

【0009】高分子系有機EL素子用材料としては、 π 電子系を主鎖とする主鎖型高分子や側鎖として有する側鎖型高分子が知られている。これらの材料は、成形加工性の点で優れている。前記主鎖型高分子としては、例え*

*ば、下記式で表わされる材料などが挙げられる。

【0010】

【化6】



【0011】一方、側鎖型高分子は、側鎖である π 電子系クロモホアの選択が多様であるとともに、化学的安定性にも優れており、さらに、主鎖を非共役系構造とすることも容易であるため、成形加工性も容易に付与できる。また、光伝導性にも優れ、標準酸化還元電位がドーピング率によらず一定であるなどの利点も有している。本発明者らは、このような側鎖型高分子として、カルバゾール、フェロセン、トリフェニルアミン、ピレン、ペリレン、及びオリゴチオフェン類などを π 電子系側鎖基として有する高分子をこれまでに報告しており、これらの高分子が、二次電池の正極材料、光電変換素子用p型半導体材料、及びエレクトロクロミック材料などに応用できることを明らかにしてきた (Synth. Met., 41-43, 303 1(1991)及びこの文献に記載されている文献、例えば、Macromolecules, 28, 723(1995), Synth. Met., 81, 157(1996), Macromolecules, 30, 380(1997), Synth. Met., 103, 969(1999), 並びにElectrochim. Acta, 45, 1543(2000))。しかし、これらの文献に記載されている高分子材料でも、ガラス転移温度が低く、耐熱性を改善するのが困難である。

【0012】このように、有機EL素子の耐熱性及び成形加工性を改善するために、高いガラス転移温度を有する高分子材料が必要とされている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、耐熱性及び成形加工性に優れ、有機EL素子用材料として有用なビニルポリマー、このビニルポリマーを得るのに有用なビニル化合物を提供することにある。

【0014】本発明の他の目的は、耐熱性に優れた有機EL素子を提供することにある。

【0015】

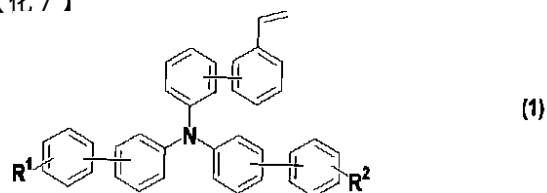
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討の結果、 π 電子系側鎖基として*

*トリス(ビフェニリル)アミン骨格を有する新規ビニル化合物から得られるビニルポリマーが、有機EL素子用のホール輸送材料として有用であり、かつ高い耐熱性を有することを見だし、本発明を完成した。

【0016】すなわち、本発明のビニル化合物は、下記式(1)で表わされる。

【0017】

【化7】



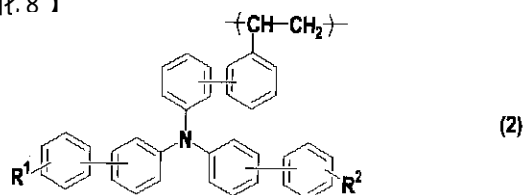
【0018】(式中、R¹及びR²は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を示す)

前記式において、R¹及びR²は、水素原子、ハロゲン原子、直鎖又は分岐鎖C₁₋₆アルキル基、又はC₁₋₆アルコキシ基などであってもよい。

【0019】本発明のビニルポリマーは、下記式(2)で表わされるユニットを有する。

【0020】

【化8】



【0021】(式中、R¹及びR²は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を示す)

前記ビニルポリマーのガラス転移温度は、200～250 程度であってもよい。

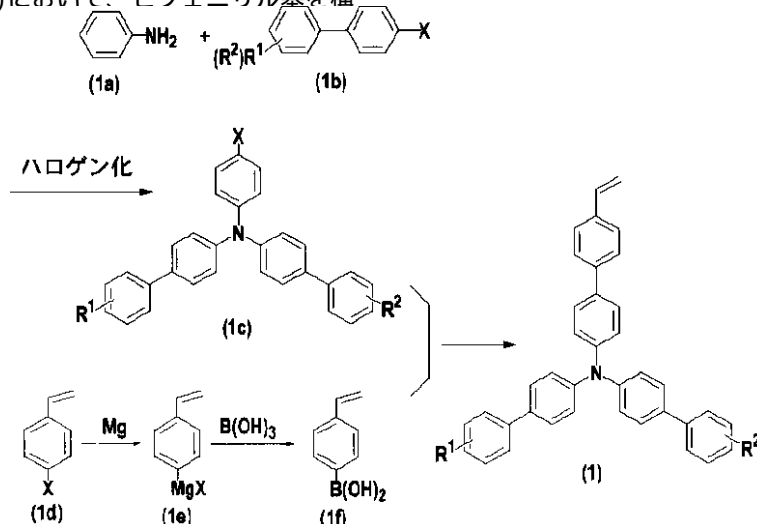
【0022】本発明には、一対の電極間に前記ビニルポリマーを含む少なくとも1つの有機層を有する有機エレクトロミネッセンス素子も含まれる。前記有機層は、前記ビニルポリマーを含むホール輸送層で構成してもよい。

【0023】

【発明の実施の形態】〔ビニル化合物〕前記式(1)で表わされるビニル化合物(ビニルモノマー)は、新規化合物である。前記式(1)において、 R^1 及び R^2 で表わされるハロゲン原子には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が含まれる。アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*sec*-プロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基などの直鎖又は分岐鎖 C_{1-6} アルキル基(好ましくは C_{1-4} アルキル基)などが挙げられる。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、ブトキシ基、*t*-ブトキシ基などの C_{1-6} アルコキシ基(好ましくは C_{1-4} アルコキシ基、特に C_{1-2} アルコキシ基)などが挙げられる。

【0024】 R^1 及び R^2 の置換位置は、特に制限されず、*o*-、*m*-、*p*-位のいずれであってもよいが、通常、*p*-位である。ビニル基の置換位置も特に制限されず、フェニル基の*o*-、*m*-、*p*-位のいずれであってもよいが、通常、*m*-又は*p*-位である。

【0025】前記式(1)において、ビフェニリル基を横*



【0029】(式中、Xはハロゲン原子を示す。 R^1 及び R^2 は前記に同じ)

Xで表わされるハロゲン原子には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が含まれ、臭素原子及びヨウ素原子(特に臭素原子)が好ましい。

【0030】アニリン(1a)とハロゲン化ビフェニル化合物(1b)との反応は、塩基の存在下、必要により触媒を用いて行うことができる。ハロゲン化ビフェニル化合物(1b)の使用量は、通常、アニリン(1a) 1モルに対して 50

*成する2つのベンゼン環の結合部位は特に制限されず、窒素原子に結合するベンゼン環に対して他のベンゼン環は*o*-、*m*-、*p*-位のいずれであってもよく、通常、*p*-位である。すなわち、好ましいビフェニリル基は、4-フェニルフェニル基である。

【0026】前記ビニルモノマーは、例えば、トリアルールアミンの製造方法(例えば、Tetrahedron Lett., 39 (1998) 2367)と芳香族カップリング反応(例えば、Chem. Rev., 95 (1995) 2457)とを組み合わせることにより製造できる。

【0027】より具体的には、ビフェニリル基が4-フェニルフェニル基であるビニル化合物(1)は、例えば、下記反応工程式に従って、式(1a)で表されるアニリンと式(1b)で表されるハロゲン化ビフェニル化合物との反応及びハロゲン化反応により式(1c)で表されるビス(ビフェニリル)ハロゲン化フェニルアミンを生成させ、得られたビス(ビフェニリル)ハロゲン化フェニルアミン(1c)と、式(1f)で表される*p*-(ジヒドロキシボロ)スチレンとを反応させることにより得ることができる。なお、式(1f)で表される*p*-(ジヒドロキシボロ)スチレンは、ハロスチレン(1d)から対応するグリニャール試薬(1e)を調製し、ホウ酸と反応させることにより得ることができる。

【0028】

【化9】

1.5～2.5モル、好ましくは1.8～2.2モル程度である。

【0031】塩基としては、無機塩基、例えば、アルカリ金属アルコキシドなどが使用できる。アルカリ金属アルコキシドとしては、例えば、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウム*t*-ブトキシドなどのアルカリ金属 C_{1-6} アルコキシド(特にナトリウム C_{1-4} アルコキシドなど)などが挙げられる。アルカリ金属アルコキシドの割合は、アニリン1モルに対して、

0.5 ~ 10 モル、好ましくは 1 ~ 5 モル、さらに好ましくは 2 ~ 3 モル程度である。

【0032】反応は、触媒の存在下で行ってもよい。触媒としては、ビス（ジベンザルアセトン）パラジウム $[Pd(dba)_2]$ などのパラジウム触媒などが使用できる。なお、パラジウム触媒は、例えば、1,1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン（DPPF）などのリン配位子と組み合わせる用いるのが望ましい。パラジウム触媒の使用量は、アニリン 1 モルに対して 0.001 ~ 1 モル、好ましくは 0.001 ~ 0.5 モル程度の範囲から選択できる。パラジウム触媒とリン配位子とを組み合わせる用いる場合、パラジウム触媒とリン配位子との割合は、前者/後者（モル比）= 1/10 ~ 5/1、好ましくは 1/5 ~ 2/1、さらに好ましくは 1/3 ~ 1/1 程度である。

【0033】前記反応は、反応に不活性な溶媒、例えば、脂肪族炭化水素類（ヘキサンなど）、脂環族炭化水素類（シクロヘキサンなど）、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエンなど）、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなど）、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなど）、エーテル類（ジオキサン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなど）、ニトリル類（アセトニトリル、ベンゾニトリルなど）、スルホキシド類（ジメチルスルホキシドなど）などの存在下で行うことができる。反応溶媒としては、通常、炭化水素類、例えば、トルエンなどの芳香族炭化水素類などが使用される。

【0034】前記アニリン（1a）とハロゲン化ビフェニル化合物（1b）との反応により生成したビフェニルアミン化合物をハロゲン化することにより、式（1c）で表される化合物を生成できる。アニリン（1a）とハロゲン化ビフェニル化合物（1b）との反応により生成したビフェニルアミン化合物は、反応混合物から分離精製してハロゲン化反応に供してもよく、分離精製することなくハロゲン化反応に供してもよい。ハロゲン化反応は慣用の方法で行うことができ、例えば、N-ハロジカルボン酸イミド〔特に N-プロモコハク酸イミド（NBS）〕を用いて行うことができる。N-ハロジカルボン酸イミドの使用量は、例えば、アニリン（1a）又はビフェニル化合物（1c）1 モルに対して 0.5 ~ 5 モル、好ましくは 0.7 ~ 2 モル、特に 1 ~ 2 モル程度である。必要であれば、反応は、ラジカル発生剤（例えば、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、過酸化ベンゾイルなどの有機過酸化化合物など）の存在下で行ってもよい。さらに、反応は溶媒の存在下で行ってもよい。このような溶媒には、前記例示の溶媒の他、アミド類（ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミドなど）、ハロゲン化炭化水素類（クロロホルムなど）などが含まれる。好ましい溶媒は、ハロゲン化炭化水素類である。

【0035】前記アニリン（1a）とハロゲン化ビフェニル化合物（1b）との反応およびハロゲン化反応において、反応温度は、溶媒を用いる場合、0 ~ 還流温度の範囲から選択でき、例えば、50 ~ 120、好ましくは 60 ~ 100 程度である。反応は常圧、減圧又は加圧下で行なうことができる。また、反応は、不活性ガス（例えば、窒素、アルゴン、ヘリウムなど）の雰囲気下で行ってもよい。

【0036】生成したビス（ビフェニル）ハロゲン化フェニルアミン（1c）は、必要により、慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組合せた分離手段により分離精製して、p-（ジヒドロキシボロ）スチレン（1f）との反応に供してもよい。

【0037】生成したビス（ビフェニル）ハロゲン化フェニルアミン（1c）と、p-（ジヒドロキシボロ）スチレン（1f）との反応は、通常、塩基（水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩などの無機塩基、有機塩基）の存在下で行うことができる。この反応は、必要により触媒の存在下で行ってもよい。触媒としては、パラジウムテトラキス（トリフェニルホスフィン）などのパラジウム触媒などが使用できる。塩基の割合は、ビス（ビフェニル）ハロゲン化フェニルアミン 1 モルに対して、0.5 ~ 3 モル、好ましくは 0.8 ~ 2 モル、さらに好ましくは 1 ~ 1.5 モル程度である。触媒の割合は、ビス（ビフェニル）ハロゲン化フェニルアミン 1 モルに対して、0.0001 ~ 0.5 モル、好ましくは 0.001 ~ 0.1 モル程度である。

【0038】反応は、溶媒、例えば、前記例示の反応溶媒の存在下で行ってもよい。反応温度は、前記反応温度の範囲から選択でき、反応は常圧、減圧又は加圧下で行なうことができる。反応は、不活性ガス（例えば、窒素、アルゴン、ヘリウムなど）の雰囲気下で行ってもよい。

【0039】また、式（1f）で表される p-（ジヒドロキシボロ）スチレンは、ハロスチレン（1d）から対応するグリニャール試薬（1e）を調製し、ホウ酸と反応させることにより得ることができる。例えば、p-（ジヒドロキシボロ）スチレン（1f）は、例えば、p-ハロスチレン（p-プロモスチレン、p-ヨードスチレンなど）と、金属マグネシウムとをエーテル（ジエチルエーテルなどの非環状エーテル、テトラヒドロフランなどの環状エーテルなど）中で反応させて、グリニャール試薬（p-ビニルフェニルマグネシウムハライド）（1e）を生成させ、このグリニャール試薬をオルトホウ酸と水とで順次処理することにより p-（ジヒドロキシボロ）スチレン（1f）を得ることができる。反応溶媒であるエーテルとしては、水やアルコールを実質的に含まないものを用いる

のが好ましい。

【0040】化合物(1d)とマグネシウムとの反応において、金属マグネシウムの割合は、p-ハロスチレン1モルに対して過剰量、例えば、1～10モル程度の範囲から選択できる。グリニャール試薬(1e)を得るための反応温度は、特に制限されず、例えば、-20～50、好ましくは-10～30程度である。

【0041】グリニャール試薬(1e)に対するオルトホウ酸の割合は、グリニャール試薬(1e)1モルに対して1～10モル程度である。水の割合は、グリニャール試薬(1e)1モルに対して過剰モル、例えば、0.5～50モル程度の範囲から選択できる。

【0042】これらの反応は減圧又は加圧下で行なってもよいが、通常、常圧下で行なわれる。また、反応は、不活性ガス(例えば、窒素、アルゴン、ヘリウムなど)の雰囲気下で行ってもよい。

【0043】生成したビニル化合物(1)は、反応終了後、慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組合せた分離手段により容易に分離精製できる。

【0044】前記式(1)で表されるビニル化合物としては、例えば、4-[ビス(ビフェニル-4-イル)アミノ]-4'-ビニルビフェニル；4-[ビス(4-ハロビフェニル-4-イル)アミノ]-4'-ビニルビフェニル、例えば、4-[ビス(4-クロロビフェニル-4-イル)アミノ]-4'-ビニルビフェニル、4-[ビス(4-ブロモビフェニル-4-イル)アミノ]-4'-ビニルビフェニル、4-[ビス(4-フルオロビフェニル-4-イル)アミノ]-4'-ビニルビフェニルなど；4-[ビス(4-C₁₋₆アルキルビフェニル-4-イル)アミノ]-4'-ビニルビフェニル、例えば、4-[ビス(4-メチルビフェニル-4-イル)アミノ]-4'-ビニルビフェニル、4-[ビス(4-エチルビフェニル-4-イル)アミノ]-4'-ビニルビフェニル、4-[ビス(4-イソプロピルビフェニル-4-イル)アミノ]-4'-ビニルビフェニル、4-[ビス(4-t-ブチルビフェニル-4-イル)アミノ]-4'-ビニルビフェニルなど；4-[ビス(4-C₁₋₆アルコキシビフェニル-4-イル)アミノ]-4'-ビニルビフェニル、例えば、4-[ビス(4-メトキシビフェニル-4-イル)アミノ]-4'-ビニルビフェニル、4-[ビス(4-エトキシビフェニル-4-イル)アミノ]-4'-ビニルビフェニル、4-[ビス(4-t-ブトキシビフェニル-4-イル)アミノ]-4'-ビニルビフェニルなどが例示でき、これらに対応し、かつ置換位置の異なる化合物、例えば、4-[ビス(ビフェニル-4-イル)アミノ]-4'-ビニルビフェニル；4-[ビス(3-ハロビフェニル-4-イル)アミノ]-4'-ビニルビフェニル；4-[ビス(3-C

₁₋₆アルキルビフェニル-4-イル)アミノ]-4'-ビニルビフェニル；4-[ビス(3-C₁₋₆アルコキシビフェニル-4-イル)アミノ]-4'-ビニルビフェニルなども含まれる。

【0045】このようにして得られるビニル化合物(1)は、優れたホール輸送能を示すポリマーを生成させるのに有用である。

【0046】[ビニルポリマー]本発明のビニルポリマーは、前記式(2)で表わされるユニットを有しており、ラジカル開始剤の存在下、少なくとも前記ビニル化合物(1)を重合させることにより得ることができる。前記ビニル化合物(1)は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。すなわち、ユニット(2)を有するビニルポリマーは前記ビニル化合物(1)の単独又は共重合体であってもよく、ビニル化合物(1)と他の共重合性モノマーとの共重合体であってもよい。このようなビニルポリマーは、π電子系側鎖を有しており、優れたホール輸送機能に加えて、成形加工性及び化学的安定性が高く、特に、極めて高いガラス転移温度を有するため耐熱性を大きく改善できる。

【0047】前記共重合性モノマーとしては、芳香族ビニル単量体(スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレンなどのスチレン又はその置換体など)、シアン化ビニル系単量体(例えば、アクリロニトリルなど)、不飽和多価カルボン酸又はその酸無水物(例えば、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸又はその酸無水物等)、イミド系単量体[例えば、マレイミド、N-アルキルマレイミド(例えば、N-C₁₋₄アルキルマレイミド等)、N-シクロアルキルマレイミド(例えば、N-シクロヘキシルマレイミドなど)、N-アリールマレイミド(例えば、N-フェニルマレイミドなど)]、アクリル系単量体[例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチルなどの(メタ)アクリル酸C₁₋₂₀アルキルエステルなど]、ビニルカルバゾール類(N-ビニルカルバゾール、ジプロモ-N-ビニルカルバゾール、N-ビニルカルバゾリルエチルビニルエーテルなど)、ビニルフェロセン類、N,N-ジアリールアミノアリールC₂₋₄アルキル(メタ)アクリレート類(N,N-ジフェニルアミノフェニルエチル(メタ)アクリレートなど)、縮合環式ビニル化合物(ビニルピレン、ビニルペリレン、ペリレンエチル(メタ)アクリレートなど)などが例示できる。これらの共重合性モノマーは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。全単量体中の共重合性モノマーの使用量は、通常、0.1～30重量%、好ましくは1～20重量%、さらに好ましくは1～10重量%程度の範囲から選択できる。

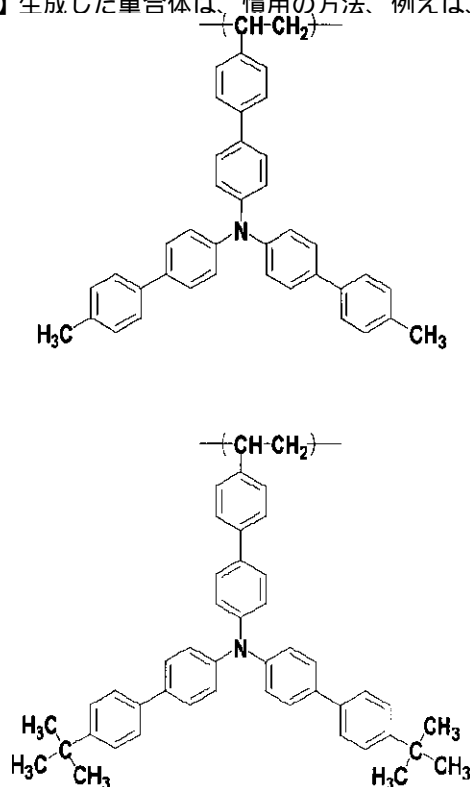
【0048】ラジカル開始剤としては、慣用のラジカル開始剤、例えば、アゾ系化合物[アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、ジメチルアゾイソブチレート、ベンゼンジアゾニウムクロライドなど]や、過酸化物(ペ

ンゾイルパーオキシド、ジ - t - ブチルパーオキシド、t - ブチルパーベンゾエート、過酸化水素など）などが挙げられる。ラジカル開始剤の割合は、特に制限されず、ビニル単量体の総量 100 重量部に対して、0.01 ~ 20 重量部、好ましくは 0.1 ~ 10 重量部、さらに好ましくは 1 ~ 5 重量部程度である。

【0049】重合は、慣用の方法、例えば、溶液重合法、懸濁重合法などで行うことができ、通常、溶液重合法が利用される。溶液重合の溶媒としては、生成するポリマーを可溶な種々の溶媒、例えば、炭化水素類、エステル類、ケトン類、エーテル類などが使用できるが、通常、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素などが使用される。

【0050】重合温度は、特に制限されず、0 ~ 200 程度の広い範囲から選択できる。溶液重合法では、通常、溶媒の還流温度以下、例えば、室温（20 ~ 30 程度）~ 100、好ましくは 50 ~ 100 程度である。重合時間は、特に制限されず、0.5 ~ 72 時間、好ましくは 5 ~ 48 時間程度の範囲から選択できる。重合は、通常、不活性ガス雰囲気中で行われる。不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴンガスなどが例示できる。

【0051】生成した重合体は、慣用の方法、例えば、*



【0056】このようなビニルポリマー（2）は、種々の被膜形成法、例えば、スピンコーティング、キャストリングなどの種々のコーティング法で、均一かつ透明なアモルファスガラスを容易に形成可能である。

【0057】〔有機 EL 素子〕本発明の有機 EL 素子

*可溶化溶媒と貧溶媒とを利用する沈殿法、カラムクロマトグラフィなどの方法を利用して分離精製できる。

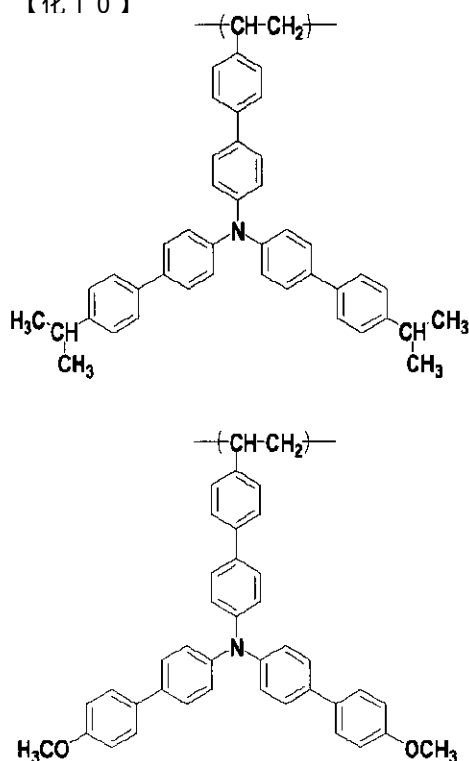
【0052】ビニルポリマー（2）のガラス転移温度は、例えば、160 ~ 280（例えば、180 ~ 280）、好ましくは 200 ~ 270（例えば、200 ~ 250）、さらに好ましくは 210 ~ 250 程度と、非常に高い。このような高い Tg を有するビニルポリマーを有機 EL 素子用材料として用いると、極めて高い耐熱性を有する有機 EL 素子を得ることができる。

【0053】ビニルポリマー（2）の重量平均分子量 Mw（ポリスチレン換算）は、5,000 ~ 500,000、好ましくは 5,000 ~ 100,000、好ましくは 10,000 ~ 50,000 程度である。数平均分子量 Mn は、5,000 ~ 500,000、好ましくは 5,000 ~ 100,000、さらに好ましくは 10,000 ~ 40,000 程度である。また、ビニルポリマー（2）の分子量分布 Mw / Mn は、例えば、1 ~ 3、好ましくは 1 ~ 2（特に 1 ~ 1.7）程度である。

【0054】このようなビニルポリマーの具体例としては、例えば、下記式で表わされるユニットを有するポリマーなどが例示できる。

【0055】

【化 10】



は、一対の電極と、この電極間に介在する有機層とで構成されており、前記有機層は少なくとも前記式(2)のユニットを有するビニルポリマーを含んでいる。前記有機層はビニルポリマーを含む少なくとも 1 つの層で構成すればよい。代表的な例では、前記有機層は、正孔輸送層

と発光層と電子輸送層とで構成でき、正孔輸送層と発光性電子輸送層とで構成してもよい。

【0058】前記ビニルポリマーで構成された有機層は、通常、正孔（ホール）輸送機能を有しており、ホール輸送層を構成する。また、ビニルポリマー(2)は、発光性ドーパント色素のホスト層として用いることもできる。前記ドーパント色素としては、特に制限されず、後述する発光性化合物、例えば、置換基（ハロゲン原子、 C_{1-4} アルキル基、 C_{1-4} アルコキシ基、カルボニル基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、シアノ基など）を有し 10 ていてもよい縮合多環式炭化水素類（ルブレン、ピレン、クリセン、ペリレン、コロネンなど）、置換基（ハロゲン原子、 C_{1-4} アルキル基、 C_{1-4} アルコキシ基、カルボニル基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、シアノ基など）を有していてもよい縮合複素環化合物（キナクリドン類（ジメチルキナクリドン、ジエチルキナクリドンなど）、クマリン-6など）などが挙げられる。

【0059】図1は、本発明の有機EL素子の一例を示す概略断面図である。この例では、有機EL素子は、透明基板（ガラス基板など）1に形成された透明電極（陽 20 極）2と、この透明電極上に形成され、かつ前記ビニルポリマーを含む正孔輸送層5と、この正孔輸送層上に形成された発光層4と、この発光層上に形成された電子輸送層6と、この電子輸送層上に形成された陰極3とで構成された積層構造を有しており、前記陽極2及び陰極3には、それぞれリード線9a及び9bが接続されている。

【0060】図2は本発明の有機EL素子の他の例を示す概略断面図である。図2に示す有機EL素子では、図1に示す素子において、前記透明電極2と正孔輸送層5 30 との間に、陽極バッファ層（正孔注入層）7を介在させている。さらに、本発明の有機EL素子のさらに他の例を示す図3において、透明電極（陽極）2上に形成され、かつビニルポリマーで構成された正孔輸送層5と、この正孔輸送層の上に形成された発光性電子輸送層8と、この発光性電子輸送層8上に形成された陰極3とで構成された積層構造の有機EL素子が示されている。さらには、図4に示す有機EL素子では、図3に示す素子において、透明電極（陽極）2と正孔輸送層5との間に陽極バッファ層（正孔注入層）7を介在させている。 40

【0061】なお、前記ユニット(2)を有するビニルポリマーで構成された正孔輸送層には、発光機能を付与するためには、発光機能を有する有機化合物又は高分子を添加してもよく、正孔輸送層には、発光機能を有する有機化合物又は高分子で構成された発光層を積層してもよい。また、電子輸送層は、電子輸送機能を有する有機化合物又は高分子で構成することができ、発光機能と電子輸送機能とを併せ持つ発光性電子輸送層として形成してもよい。

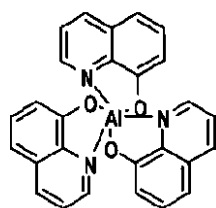
【0062】正孔輸送層は、前記ユニット(2)を有する 50

ビニルポリマー単独で構成してもよく、ホール輸送化合物と併用してもよい。前記ホール輸送機能を有する有機化合物としては、例えば、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(1-ナフチル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(NPD)、1,1'-ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラ(3-メチルフェニル)-1,3-ジアミノベンゼン(PDA)、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(m-MTDATA)、4,4',4''-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(1-TNATA)、4,4',4''-トリス(2-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(2-TNATA)、4,4',4''-トリ(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン(TCTA)、1,3,5-トリス[4-(3-メチルフェニルフェニルアミノ)フェニル]ベンゼン(m-MTDAPB)、トリフェニルアミンなどの芳香族第3級アミン類；フタロシアニン類などが挙げられる。これらのホール輸送化合物は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0063】前記発光機能を有する有機化合物又は高分子（発光性化合物）としては、電子及び/又はホール（正孔）によって励起されて発光する化合物が使用できる。発光中心形成化合物としては、例えば、2,5-ビス(5-tert-ブチル-2-ベンゾオキサゾリル)-チオフェンなどのビス(C_{1-6} アルキル-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、前記式(4b)で表されるBMA-nT (n=1~4)、前記式(4c)で表されるPhAMB-1T、ナイルレッド、クマリン6、クマリン7などのクマリン類、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピランなどの4-(ジシアノ C_{1-4} アルキレン)-2- C_{1-4} アルキル-6-(p-ジ C_{1-4} アルキルアミノスチリル)-4H-ピラン、キナクリドン類（ジメチルキナクリドン、ジエチルキナクリドンなど）などの酸素原子、窒素原子及び硫黄原子から選択された少なくとも1種のヘテロ原子を含む複素環化合物（置換基（ハロゲン原子、 C_{1-4} アルキル基、 C_{1-4} アルコキシ基、カルボニル基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、シアノ基など）を有していてもよい）；ルブレン、ピレン、クリセン、ペリレン、コロネンなどの縮合多環式炭化水素類；1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン(TPB)などのテトラ C_{6-12} アリール-1,3-ブタジエン；1,4-ビス(2-(4-エチルフェニル)エチニル)ベンゼンなどのビス(2-(4- C_{1-4} アルキルフェニル) C_{2-4} アルキニル)ベンゼン；4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニル)ビフェニルなどのビス(2,2'-ジ C_{6-12} アリールビニル)ビフェニル；前記前記式(4a)で表

されるN, N, N - トリス(ターフェニルアミン)(p-TTA)などが挙げられる。これらの発光性化合物は単独で又は2種以上組み合わせる使用できる。

【0064】前記電子輸送機能を有する有機化合物としては、例えば、オキサジアゾール誘導体[例えば、2-(4-ピフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール(BND)、1,3-ビス[5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾリル]ベンゼン(BPOB)、1,3,5-トリス[5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾリル]ベンゼン(前記式(3a)で表わされる化合物: TP OB)、1,3,5-トリス[5-(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾリル]ベンゼン(TNOB)などの置換基を有していてもよいC₆₋₂₀アリール基を有するオキサジアゾール誘導体];ジフェノキノン類[例えば、3,5,3',5'-テトラキス-tert-ブチルジフェノキノンなどの置換基(C₁₋₁₀アルキル基など)を有していてもよいジフェノキノン類;1,2,3,4,5-ペンタフェニル-1,3-シクロペンタジエン(PPCP);トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Ala)、ピ*

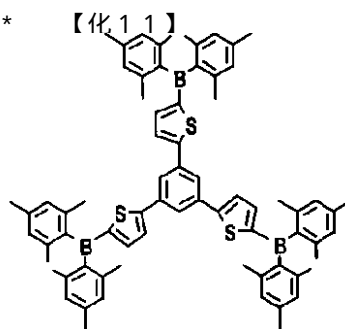


(3d)

【0066】前記電子輸送機能及び/又はホール輸送機能を有する有機高分子としては、例えば、主鎖又は側鎖にホール輸送機能基及び/又は電子輸送機能基を有するビニル系重合体、例えば、ポリフェニレンビニレン類[例えば、ポリフェニレンビニレン、ポリ(2,5-ジメトキシフェニレンビニレン)、ポリナフタレンビニレンなどの置換基(C₁₋₁₀アルコキシ基など)を有していてもよいC₆₋₁₂アリーレンビニレンの単独又は共重合体];ポリフェニレン類(特に、ポリパラフェニレン類)[例えば、ポリパラフェニレン、ポリ2,5-ジメトキシパラフェニレンなどの置換基(C₁₋₁₀アルコキシ基など)を有していてもよいフェニレンの単独又は共重合体];ポリチオフェン類[ポリ(3-アルキルチオフェン)などのポリC₁₋₂₀アルキルチオフェン類、ポリ(3-シクロヘキシルチオフェン)などのポリC₃₋₂₀シクロアルキルチオフェン類、ポリ(3-(4-n-ヘキシルフェニル)チオフェン)などの置換基(C₁₋₁₀アルキル基)を有していてもよいC₆₋₂₀アリーールチオフェン

*ス(ベンゾキノリノラト)ベリリウム錯体、トリス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノラト)ベリリウム錯体などのキノリノラト錯体;1,3,5-トリス[5-(ジメシチルボリル)-2-チエニル]ベンゼン、5,5'-ビス(ジメシチルボリル)-2,2'-ピチオフェン(前記式(3b)で表わされる化合物: BMB-2T)、5,5''-ビス(ジメシチルボリル)-2,2':5',2''-ターチオフェン(前記式(3c)で表わされる化合物: BMB-3T)などのチオフェン類が挙げられる。これらのうち、TP OBなどのオキサジアゾール類;Alq₃などのキノリノラト錯体;1,3,5-トリス[5-(ジメシチルボリル)-2-チエニル]ベンゼン、BMB-2T及びBMB-3Tなどのチオフェン類などが好ましい。前記電子輸送機能を有する化合物は、単独で又は二種以上組み合わせる使用してもよい。なお、前記Alq₃及び1,3,5-トリス[5-(ジメシチルボリル)-2-チエニル]ベンゼンは、それぞれ下記式(3d)及び(3e)で表わされ、化合物(3e)は本発明者らの報文Chem. Lett., 2001, 614頁に報告されている。

【0065】

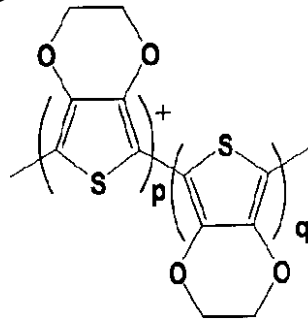


(3e)

類などのチオフェン類の単独又は共重合体];ポリC₁₋₂₀アルキルフルオレンなどのポリフルオレン類;ポリビニルカルバゾール(例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾール(PVK)など);ポリスチレン類(例えば、ポリ-4-N,N-ジフェニルアミノスチレン、ポリ-4-(5-ナフチル-1,3,4-オキサジアゾール)スチレン);ポリ(メタ)アクリルアミド(例えば、ポリ(N-(p-ジフェニルアミノ)フェニルメタクリルアミド)、ポリ(N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ピフェニル-4,4'-ジアミノメタクリルアミド)(PTPDMA))などの主鎖又は側鎖にホール輸送機能基及び/又は電子輸送機能基を有するビニル系重合体;ポリメチルフェニルシランなどのポリC₁₋₄アルキルフェニルシラン;芳香族アミン誘導体を側鎖または主鎖に有する重合体;またはこれらの共重合体などが挙げられる。これらの電子輸送機能及び/又はホール輸送機能を有する有機高分子は単独で又は二種以上組み合わせる使用してもよい。

19

【0067】陽極バッファ層（ホール注入層）を構成する材料としては、慣用の陽極バッファ層用材料、例えば、下記式（5a）で表わされるポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT）などが挙げられる。PEDOTは、単独で用いてもよいが、下記式（5b）で表わされるポリスチレンスルホネート（PSS）*



(5a)

【0069】（式中、p及びqは1以上の整数を示す）有機EL素子を構成する層（正孔輸送層、発光層、電子輸送層、発光性電子輸送層など）の厚みは、特に制限されず、それぞれ5nm～1μm、好ましくは10～800nm、さらに好ましくは30～500nm、特に50～300nm程度である。

【0070】有機EL素子の陽極には、透明導電膜（例えば、インジウム-スズ-酸化物（ITO）膜、酸化スズ膜、酸化亜鉛膜、アルミニウム膜など）などが使用され、陰極としては、仕事関数の小さい高導電性金属（例えば、マグネシウム、リチウム、アルミニウム又は銀など）、カルシウムなどが使用される。陰極としてマグネシウムを使用する場合には、有機EL素子用フィルムとの接着性を向上させるために、少量（例えば、1～10重量%）の銀と共蒸着させてもよい。好ましい陰極としては、マグネシウム-銀合金電極、アルミニウム電極、カルシウム電極、リチウム/アルミニウム積層電極、弗化リチウム/アルミニウム積層電極などが挙げられる。

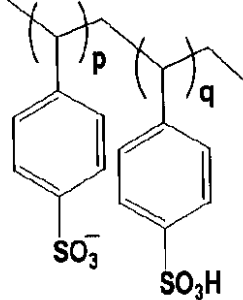
【0071】前記有機EL素子を構成する層（正孔輸送層、発光層、電子輸送層、発光性電子輸送層など）は、慣用の方法、例えば、蒸着（真空蒸着法など）、塗布又は流延（スピンコート法など）などにより形成できる。また、ホール輸送化合物（ホール輸送成分）、発光性化合物（発光性成分）や電子輸送化合物（電子輸送成分）などの各機能層の成分が成膜性に劣る場合、必要により、前記ホール輸送機能、発光性、電子輸送機能を阻害しない範囲でバインダー樹脂と併用してもよい。前記バインダー樹脂としては、各種熱可塑性樹脂〔ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂；ポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン（HIPS）などのスチレン系樹脂；アクリル系樹脂（ポリメチル（メタ）アクリレートなど）；ポリビニルアルコールなどのビニルアルコール系重合体；ポリ塩化ビニルなどのビニル系樹脂；

20

*で化学的にドーピングして用いてもよい。PSSでドーピングしたPEDOTは、水/メタノール溶液の状態で、（株）バイエルなどより「BAYTRON PAI 4083」などとして入手可能である。

【0068】

【化12】



(5b)

6-ナイロンなどのポリアミド系樹脂；ポリエステル樹脂〔ポリアルキレンテレフタレート（ポリエチレンテレフタレートなど）などのアルキレンアリレート系樹脂など〕；フッ素系樹脂；ポリカーボネート；ポリアセタール；ポリフェニレンエーテル；ポリフェニレンスルフィド；ポリエーテルスルホン；ポリエーテルケトン；熱可塑性ポリイミド；熱可塑性ポリウレタン；ノルボルネン系ポリマーなど〕、熱硬化性樹脂〔フェノール樹脂、アミノ樹脂（尿素樹脂、メラミン樹脂など）、熱硬化性アクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂など〕などが使用できる。これらのバインダー樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。バインダー樹脂としては、通常、被膜形成能を有し、かつ溶媒可溶性の樹脂が使用される。

【0072】正孔輸送層、発光層、電子輸送層、発光性電子輸送層におけるバインダー樹脂の割合は、例えば、1～70重量%、好ましくは5～50重量%、さらに好ましくは10～30重量%程度であってもよい。

【0073】本発明の有機EL素子は、慣用の方法、例えば、透明基板上に前記透明電極を形成し、この透明電極上に、蒸着、塗布液のコーティング（例えば、スピンコーティングなど）を利用して前記有機層（正孔輸送層、発光層、電子輸送層や発光性電子輸送層、陽極バッファ層（ホール注入層））を順次形成し、有機層上に陰極を形成することにより有機EL素子を製造できる。

【0074】なお、基板としては、例えば、透明基板（例えば、ソーダガラス、無アルカリガラス、石英ガラスなどのガラス板など、あるいはポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどの高分子シートまたはフィルムなど）が使用でき、フレキシブルな有機EL素子を作製する場合には、高分子フィルムが利用できる。

【0075】本発明の有機EL素子は、種々のディスプレイ装置、例えば、携帯電話などの携帯情報通信装置、パーソナルコンピュータなどのデータ又は画像処理装置（コンピュータシステム）、テレビジョンシステムなどの表示装置として利用するのに有用である。

【0076】

【発明の効果】特定の新規なビニル化合物(1)から得られる重合体は、成形加工性に優れ、高いガラス転移温度を有し耐熱性に優れるとともに、ホール輸送機能に優れる。そのため、ビニル化合物(1)およびそのポリマーは、有機EL素子用材料として有用であり、有機EL素子の耐熱性を大幅に向上できる。

【0077】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0078】実施例1

(1) ビニル化合物：4-[ビス(4'-t-ブチルピフェニル-4-イル)アミノ]-4'-ビニルピフェニル(VBAB)の合成

(a) ビス(4'-t-ブチルピフェニル)-4-ブロモフェニルアミンの合成

アニリン21ミリモルと4-t-ブチル-4'-プロモピフェニル41ミリモルとをトルエン120mlに溶解し、この溶液に、ナトリウムt-ブトキシド52ミリモル、及びPd(dba)₂0.2ミリモルとDPPF0.3ミリモルとの混合物(Pd(dba)₂/DPPF)を添加し、不活性ガス(窒素ガス)雰囲気中、温度90で15時間反応させた。次いで、反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離して、クロロホルム100mlに溶解し、N-プロモコハク酸イミド(NBS)10ミリモルを添加し、不活性ガス(窒素ガス)雰囲気中、温度25で1時間反応させた。反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、N,N-ビス(4-t-ブチルピフェニル)-N-(4-ブロモフェニル)アミンを得た。

【0079】(b) 4-(ジヒドロキシボロ)スチレンの合成

4-ブロモスチレン16ミリモルと金属マグネシウム16ミリモルとをテトラヒドロフラン50ml中、不活性雰囲気(窒素ガス)中、温度25で1時間反応させ、式(1e)で表されるグリニャール試薬を調製し、反応混合物にオルトホウ酸29ミリモルを添加し、不活性雰囲気(窒素ガス)中、温度0で1時間反応させた後、水1モルを添加し、温度80で24時間撹拌することにより、式(1f)で表されるp-(ジヒドロキシボロ)スチレンを得た。

【0080】(c) 4-[ビス(4'-t-ブチルピフェニル-4-イル)アミノ]-4'-ビニルピフェニル(VBAB)の合成

前記ステップ(a)で得られたN,N-ビス(4-t-ブチルピフェニル)-N-(4-ブロモフェニル)アミン7.6ミリモルと前記ステップ(b)で得られたp-(ジヒドロキシボロ)スチレン7.6ミリモルとをトルエン100mlに溶解し、パラジウムテトラキス(トリフェニルホスフィン)0.15ミリモルおよび炭酸ナトリウム100ミリモルの存在下、不活性雰囲気(窒素ガス)中、温度80で24時間反応させ、VBABを得た。

【0081】なお、得られたVBABについて、各種スペクトル測定、並びに元素分析を行った。スペクトルの測定は、下記の方法により行った。

【0082】¹H-NMRスペクトル及び¹³C-NMRスペクトルは、ジューテロクロロホルム(CDCl₃)又はジューテロジメチルスルホキシド(d₆-DMSO)中、内部標準としてテトラメチルシラン(TMS)を用いて、Varian Unity-plus 300NMR分光計により測定した。マスマスペクトルは、GCMS-QP5000分光計(島津製作所(株)製)を用いて測定した。UV/可視スペクトル及び蛍光スペクトルは、試料をクロロホルム中に、1.5×10⁻⁵mol/Lの割合で溶解させて、それぞれ、U-2010分光計(日立(株)製)及びF-4500蛍光分光計(日立(株)製)を用いて測定した。

【0083】NMR(CDCl₃)(ppm): 1.36(s, 18H), 5.25(d, 1H), 5.78(d, 1H), 6.71(dd, 1H), 7.28(dd, 2H), 7.44(d, 4H), 7.47(d, 4H), 7.51(d, 4H)

マスマスペクトル(m/e): 611.5

吸収スペクトル(uv)のピーク波長: λ_{max}352nm(吸光係数ε_{max}60250)

蛍光スペクトルのピーク波長: F_{max}436nm

元素分析(C H N):

計算値: C=90.30%; H=7.41%; N=2.29%

測定値: C=90.29%; H=7.43%; N=2.33%

(2) ポリVBAB(PVBAB)の合成

ラジカル開始剤としての2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、及び前記ステップ(1)で得られたビニル化合物VBABをそれぞれ0.01mol/ml及び1.0mol/mlの濃度で含有するベンゼン溶液を、脱気下、65で、36時間加熱振盪して重合した後、ベンゼン及びメタノールを用いて3回再沈殿することにより精製し、黄白色粉末状のPVBABを得た(VBAB換算の収率40%)。

【0084】(a) PVBABの同定

得られたPVBABについて、上記VBABと同様の方法で、各種スペクトル測定及び元素分析を行った。

【0085】NMR (CDCl₃) (ppm): 1.22 - 1.42 (m, 21H), 7.58 - 8.91 (m, 24H)

吸収スペクトル (uv) のピーク波長: $\lambda_{\max}$ 346 nm (吸光係数 $\epsilon_{\max}$ 55000)

蛍光スペクトルのピーク波長: $F_{\max}$ 408 nm

(b) 分子量

また、GPCよりポリスチレン換算の数平均分子量 M_n は21,000、重量平均分子量 M_w は39,000であった。

【0086】(c) 溶解性

温度25℃の条件で、PVBA Bの溶解性について評価したところ、PVBA Bは、ベンゼン、THF、トルエン、クロロホルムの有機溶媒に易溶であった。

【0087】(d) 電子吸収スペクトルの測定

PVBA Bのベンゼン溶液 (1×10^{-5} mol/ml) を用いて、基板上にスピンコート法により厚さ70 nm (700 Å) の薄膜を形成した。この薄膜を用いて電子吸収スペクトルを測定した。結果を図5に示す。図5より明らかなように、PVBA B薄膜は、均一で透明であ

った。また、Optical Band Gapは3.2 eVであり、LUMOのエネルギーレベルは-2.4 eVであった。

【0088】(e) ガラス転移温度 (T_g) の測定

昇温速度5℃/分の条件で示差走査熱量測定を行い、PVBA Bのガラス転移温度 (T_g) を測定した。PVBA BのDSC曲線を図6に示す。図6のDSC曲線よりPVBA BのT_gは229℃であり、200℃を越える非常に高いガラス転移温度を示した。

【0089】(f) サイクリックボルタンモグラム

PVBA B (1×10^{-3} mol/ml) 及び支持電解質としてのBu₄ClO₄ (1×10^{-4} mol/ml) を含有するジクロロメタン溶液を用い、掃引速度100 mV/s⁻¹でサイクリックボルタンモグラム測定を行った。結果を図7に示す。電位掃引を繰り返しても、新たな酸化波及び還元波は認められず、酸化波と還元波のピーク間の電位差 $E_{pa} - E_{pc}$ は0.062 V、Nicholsonの式における i_{pc} / i_{pa} は1で、PVBA Bの陽極酸化過程は電気化学的に可逆であり、ラジカルカチオン種が安定に存在することが分かった。Ag/Ag + 参照電極に対するPVBA Bの酸化電位 $E_{1/2}$ は、0.58 v.s. Ag/Ag⁺ (0.01 mol/ml) であった。このようにPVBA Bは低い酸化電位を示し、有機EL素子のホール輸送層として適していることが分かる。

【0090】(3) PVBA Bをホール輸送層として用いた有機EL素子の作製

図4に示す有機EL素子を下記の手順に従って作製した。すなわち、ガラス基板1上にITO (インジウム - スズ - 酸化物) 電極2が形成されたITO基板に、前記式(5a)で表わされるポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT) に前記式(5b)で表わ

されるポリスチレンスルホネート (PSS) が化学的にドーピングされた材料 [BAYTRON P AI 4083, (株) バイエル製] を、スピンコート法によりコーティングし、厚さ100 nm (1000 Å) の陽極バッファ層 (正孔注入層) 7を形成した。

【0091】次いで、PVBA Bのテトラヒドロフラン溶液をスピンコート法により前記陽極バッファ層上に塗布し、厚さ70 nmの正孔輸送層を形成した。さらに、この正孔輸送層上に前記式(3d)で表わされるトリス(8-キノリノラート)アルミニウム (Alq₃) を真空蒸着し、厚さ30 nmの発光性電子輸送層を形成し、この発光性電子輸送層上に、マグネシウムと銀との合金 (体積比10:1) で構成された背面電極 (面積4 mm²) (MgAg電極) を蒸着して有機EL素子を得た。

【0092】(4) 有機EL素子の評価

(a) 発光特性

作製した有機EL素子のITO電極とMgAg電極との間に3ボルト以上の電圧を印加したところ、緑色の発光が得られた。有機EL素子のELスペクトルをAlq₃蒸着膜の蛍光スペクトルとともに図8に示す。図8から明らかなように有機EL素子のELスペクトルは、Alq₃蒸着膜の蛍光スペクトルとよく一致することから、有機EL素子の発光種はAlq₃であると考えられる。

【0093】なお、前記EL素子に関して、最高輝度は12 Vで11,500 cd・m⁻²、輝度が100 cd・m⁻²のときの発光効率は2.0 lm・W⁻¹、量子収率は1.0%であり、高輝度かつ高効率の緑色発光が得られた。

【0094】(b) 耐熱性

0.1 Torrの減圧下、温度を変化させつつ有機EL素子を定電流駆動させ、各温度における素子の輝度を測定することにより耐熱性を評価した。温度と輝度との関係を図9に示す。なお、図9では、温度上昇に伴って輝度が減衰しているが、この減衰は発光材料の蛍光量子収率の低下や正孔と電子とのバランスの低下に基づくものであり、用いた有機材料の劣化に基づくものではない。このことは、一度加熱した素子を室温に戻すと再び加熱前と同じ輝度に回復することから確認した。このように、実施例の有機EL素子は、150℃前後の高温域でも安定に駆動させることができる。

【0095】実施例2

実施例1の有機ELの作製において、陽極バッファ層をPEDOTで形成するとともに、Alq₃層の厚みを80 nmとする以外は実施例1と同様に有機EL素子を作製した。

【0096】得られた有機EL素子は、3.0 Vの電圧印加により、実施例1と同様にAlq₃の発光に基づく緑色の発光を示した。図10に素子の印加電圧と発光輝度及び電流密度との関係を示す。得られた素子の最高輝度は11,500 cd・m⁻² (12 V)、輝度が300

$\text{cd} \cdot \text{m}^{-2}$ のときの発光効率は $2.01 \text{ m} \cdot \text{W}^{-1}$ であり、良好な正孔輸送能を示した。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の有機EL素子の一例を示す概略断面図である。

【図2】図2は本発明の有機EL素子の他の例を示す概略断面図である。

【図3】図3は本発明の有機EL素子のさらに他の例を示す概略断面図である。

【図4】図4は本発明の有機EL素子の別の例を示す概略断面図である。

【図5】図5は実施例1で得られたPVBA薄膜の電子吸収スペクトルである。

【図6】図6は実施例1で得られたPVBAのDSC曲線である。

【図7】図7は実施例1で得られたPVBAのサイクリックボルタンモグラムである。

【図8】図8は実施例1で得られた有機EL素子のEL*

*スペクトル及びAlq₃蒸着膜の蛍光スペクトルである。

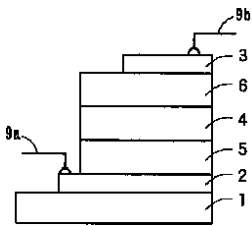
【図9】図9は実施例1で得られた有機EL素子の温度変化に伴う発光輝度の変化を示すグラフである。

【図10】図10は実施例2で得られた有機EL素子の印加電圧と発光輝度及び電流密度との関係を示すグラフである。

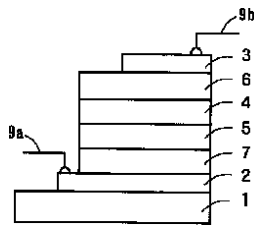
【符号の説明】

- 1...ガラス基板
- 2...陽極
- 3...陰極
- 4...発光層
- 5...正孔輸送層
- 6...電子輸送層
- 7...陽極バッファ層
- 8...発光性電子輸送層
- 9a, 9b...リード線

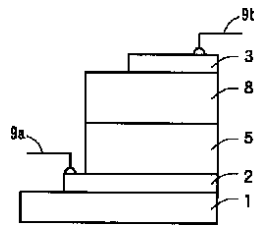
【図1】



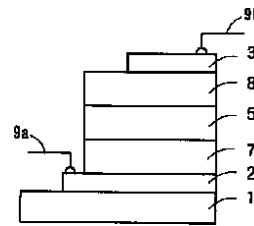
【図2】



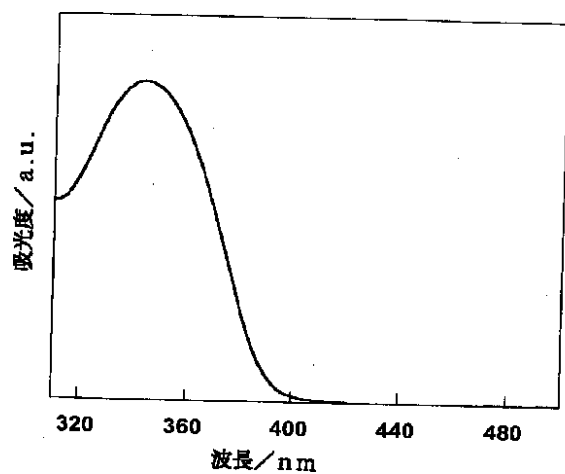
【図3】



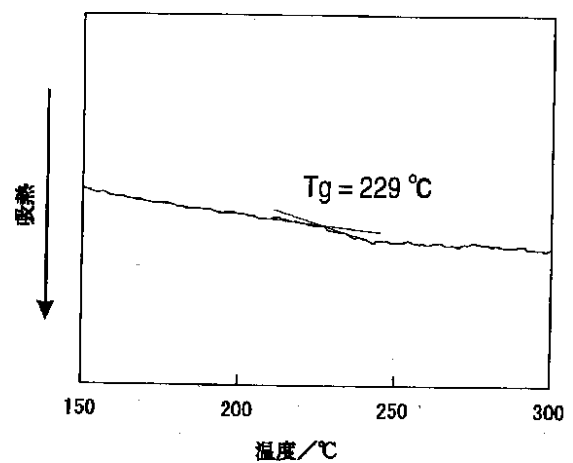
【図4】



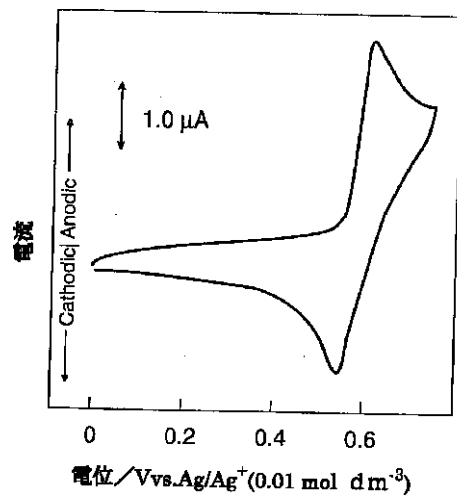
【図5】



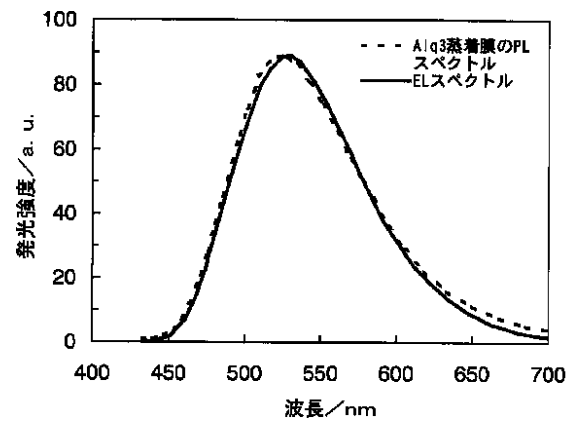
【図6】



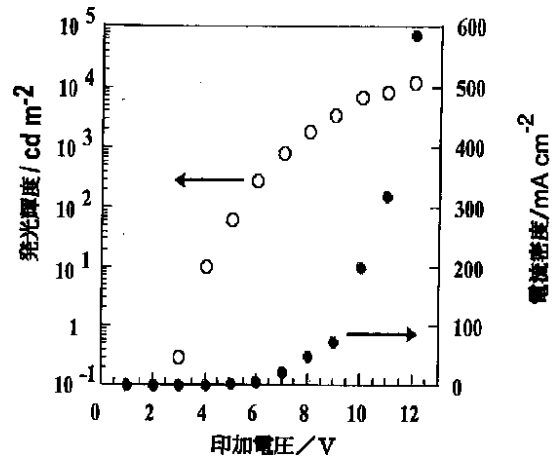
【図7】



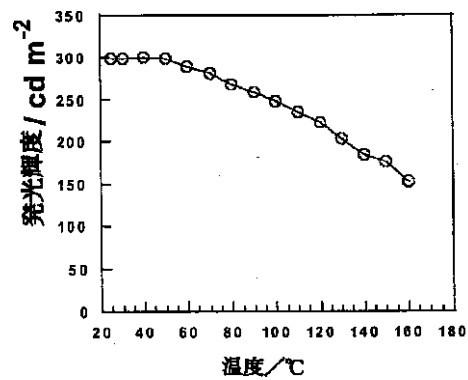
【図8】



【図10】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 森脇 和之
大阪府箕面市小野原東 3 - 13 - 13 - 306
(72)発明者 奥本 健二
大阪府豊中市宮山町 4 - 1 - 32

F ターム(参考) 3K007 AB14 AB18 CB04 DB03
4H006 AA01 AB46 AB92
4J100 AB07P BA04P BA05P BA28P
BB00P BC43P CA01 DA25
DA61 JA32 JA43

专利名称(译)	乙烯基聚合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2003313240A	公开(公告)日	2003-11-06
申请号	JP2003042575	申请日	2003-02-20
[标]申请(专利权)人(译)	大赛璐股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	城田 靖彦 大赛璐化学工业有限公司		
[标]发明人	城田靖彦 大背戸豊 森脇和之 奥本健二		
发明人	城田 靖彦 大背戸 豊 森脇 和之 奥本 健二		
IPC分类号	H01L51/50 C07C211/54 C08F12/26 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	C09B57/00 C09B23/14 C09B57/008 C09B69/109		
FI分类号	C08F12/26 C07C211/54 C09K11/06.690 H05B33/14.B H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB14 3K007/AB18 3K007/CB04 3K007/DB03 4H006/AA01 4H006/AB46 4H006/AB92 4J100/AB07P 4J100/BA04P 4J100/BA05P 4J100/BA28P 4J100/BB00P 4J100/BC43P 4J100/CA01 4J100/DA25 4J100/DA61 4J100/JA32 4J100/JA43 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB08 3K107/CC24 3K107/DD71 3K107/DD79		
优先权	2002047990 2002-02-25 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

为了提高有机电致发光元件的耐热性。在有机电致发光(EL)装置中,一对电极之间的至少一个有机层(特别是空穴传输层)由下式(1)表示的乙烯基化合物的聚合物构成。该聚合物的玻璃化转变温度为约200至250°C,并且耐热性高。[化学1](式中,R¹和R²相同或不同,表示氢原子,卤素原子,烷基或烷氧基)

【化1】

