

(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2001 - 302793
(P2001 - 302793A)

(43)公開日 平成13年10月31日(2001.10.31)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
C 0 8 G 73/06		C 0 8 G 73/06	3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	680	C 0 9 K 11/06	4 J 0 4 3
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12数)

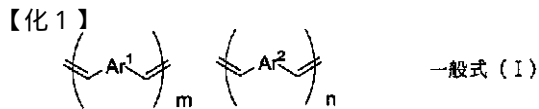
(21)出願番号	特願2000 - 392896(P2000 - 392896)	(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成12年12月25日(2000.12.25)	(72)発明者	荒木 勝己 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フ ィルム株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2000 - 39703(P2000 - 39703)	(74)代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平 (外 4 名)
(32)優先日	平成12年2月17日(2000.2.17)	F ターム (参考)	3K007 AB01 CB01 CB03 DB03 FA01 4J043 PA01 QB66 RA32 RA41 SA14 SA47 SA52 SA53 SA72 SA75 SA81 SB01 SB02 UA121 UA241 UA331 UA381 UA391 UA411 UA421
(33)優先権主張国	日本(JP)		

(54)【発明の名称】 新規重合体、発光素子材料およびそれを使用した発光素子

(57)【要約】

【課題】 電界発光素子において電子注入性、電子輸送性の高い含窒素ヘテロ芳香族化合物を含有する重合体を提供する。

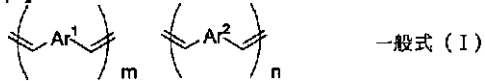
【解決手段】 下記一般式（ I ）で表される部分構造を少なくとも一つ有する重合体であることを特徴とする発光素子材料。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式（I）で表される部分構造を有する重合体。

【化1】



（式中、 Ar^1 は窒素原子を2個以上有するヘテロアリーレン基を表す。 Ar^2 は共役不飽和基を表す。 m および n はポリマー中のモル百分率を表し、 $m+n=100$ で、 n は0以上100未満の数値を表す。ただし、 Ar^1 が2,2'-ジピリジル-5,5'-ジイル基、または2,5-ピラジンジイル基の場合、 n が0および50の値をとることはない。）

【請求項2】 下記一般式（I）で表される部分構造を少なくとも一つ有する重合体であることを特徴とする発光素子材料。

【化2】



（式中、 Ar^1 は窒素原子を2個以上有するヘテロアリーレン基を表す。 Ar^2 は共役不飽和基を表す。 m および n はポリマー中のモル百分率を表し、 $m+n=100$ で、 n は0以上100未満の数値を表す。ただし、 Ar^1 が2,2'-ジピリジル-5,5'-ジイル基、または2,5-ピラジンジイル基の場合、 n が0および50の値をとることはない。）

【請求項3】 一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物層を形成した発光素子において、少なくとも一層が請求項2記載の重合体を少なくとも一つ含有することを特徴とする発光素子。

【請求項4】 一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物層を形成した発光素子において、少なくとも一層が請求項2記載の重合体を少なくとも一つ塗布することにより成膜した層であることを特徴とする発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高い電子親和力を有するポリマーおよび電気エネルギーを光に変換して発光できる発光素子用材料および発光素子に関し、表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア等の分野に好適に使用できる発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】今日、種々の表示素子に関する研究開発が活発であり、中でも有機発光素子は、低電圧で高輝度の発光を得ることができるため、有望な表示素子として注目されている。例えば、有機化合物の蒸着により有機

薄膜を形成する発光素子が知られている（アブライドフィックス レターズ、51巻、913頁、1987年）。しかしながら、有機化合物の蒸着操作を伴う発光素子作製は、生産性に問題があり、製造工程の簡略化、加工性、大面積化の観点から、塗布方式の素子作製が望ましい。

【0003】生産性に有利な塗布方式の発光素子作製で使用される発光素子材料としては、例えばポリパラフェニレンビニレン（PPV）に代表される π 共役系ポリマーが知られているが、色調、発光強度、耐久性等、実用に供するには多くの問題があった。同じく、塗布方式を用いる発光素子として、例えば、ポリ（N-ビニルカルバゾール）中に低分子量蛍光性化合物を分散する素子（特開平4-212286号等）がある。この方式では蛍光性化合物種を任意に変更できるため、色調、発光強度の調整が比較的容易であるが、駆動電圧が高く、また長時間経時した後駆動した場合や連続駆動した場合に、輝度の低下が起きやすいなど耐久性面でも問題があった。

【0004】これらの問題は一つには陰極からの電子注入性、電子輸送性が乏しいことに原因があると考えられており、種々の電子注入性、電子輸送性ポリマーの開発が試みられているが、未だ満足な物性、性能を示していない。例えば、電子輸送性（導電性）ポリマーで有名なポリアセチレン等は溶解性、製膜性に問題があり、塗布プロセスによる素子作成に適していない。また、J. Phys.: Condens. Matter 10(1998)5171-5178に報告されているようなポリ（2,5-ピリジンジイル）や、Synthetic Metals 85(1997)1179-1182に報告されているようなポリ（p-ピリジルビニレン）等のポリマーでは、電子輸送材料としてバンドギャップが狭く青色発光素子、緑色発光素子に使用できない、電子親和力（電子注入性）が足りない、導電性に乏しい、汎用の有機溶媒に難溶性で蟻酸等の特殊な溶媒にしか溶けない等、従来の問題を解決するまでには至らなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、新規な共役系高分子を提供する事にある。また本発明のもう一つの目的は該共役系高分子を用いる事により、良好な電子輸送性を有し、塗布プロセスによる発光素子作成に適し、低電圧駆動が可能かつ発光特性が良好であり、広範な波長領域に適応が可能で、また繰り返し使用時での安定性に優れた発光素子用材料および発光素子を提供する事にある。

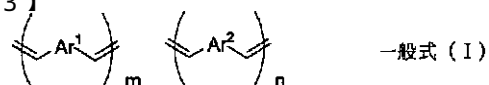
【0006】

【課題を解決するための手段】この課題は下記手段によって達成された。

[1] 下記一般式（I）で表される部分構造を有する重合体。

【0007】

【化3】

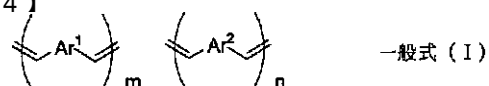


【0008】式中、 Ar^1 は窒素原子を2個以上有するヘテロアリーレン基を表す。 Ar^2 は共役不飽和基を表す。 m および n はポリマー中のモル百分率を表し、 $m+n=100$ で、 n は0以上100未満の数値を表す。ただし、 Ar^1 が2, 2'-ジピリジル-5, 5'-ジイル基、2, 5-ピラジンジイル基の場合、 n が0および50の値をとることはない。該重合体は新規な高分子である。

【2】下記一般式(I)で表される部分構造を少なくとも一つ有する重合体であることを特徴とする発光素子材料。

【0009】

【化4】



【0010】(式中、 Ar^1 は窒素原子を2個以上有するヘテロアリーレン基を表す。 Ar^2 は共役不飽和基を表す。 m および n はポリマー中のモル百分率を表し、 $m+n=100$ で、 n は0以上100未満の数値を表す。ただし、 Ar^1 が2, 2'-ジピリジル-5, 5'-ジイル基、2, 5-ピラジンジイル基の場合、 n が0および50の値をとることはない。)

【3】一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物層を形成した発光素子において、少なくとも一層が上記【2】記載の重合体を少なくとも一つ含有することを特徴とする発光素子。

【4】一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物層を形成した発光素子において、少なくとも一層が上記【2】記載の重合体を少なくとも一つ塗布することにより成膜した層であることを特徴とする発光素子。

【0011】

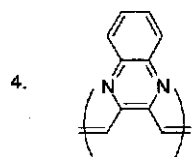
【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の重合体は、一般式(I)で表される繰返し単位を少なくとも一つ含む化合物であり、好ましくは一般式(I)で表される構造をポリマー主鎖および/または側鎖に有したものである。一般式(I)で表される部分構造を有する重合体は高い電子親和力、水、有機溶媒に対する良好な溶解性を有し、電子注入、電子輸送、塗布プロセスによる発光素子作成に対して極めて有効である。

【0012】一般式(I)中、 Ar^1 および Ar^2 はその共役系に二重結合、三重結合、および/または芳香環を有していてもよく、ポリマー化した際の各種の物性によ

って選択される。また Ar^1 および Ar^2 は2種類以上の骨格を有していてもよく、ポリマー全体として多元共重合体であってもよい。また、 Ar^1 および Ar^2 は酸素原子、硫黄原子等の他の原子を複数個含有していてもよい。特に Ar^1 で定義される窒素原子を2個以上有するヘテロアリーレン基は、2個のビニレン基の間にあって、2個以上の窒素原子は共役系を形成する単環または縮合環中にあってもよく、また共役系を構成する含窒素ヘテロ環が直接または間接に連結したもののの中にあってもよい。 Ar^1 としては、ピラジン、ジシアノピラジン、ピリミジン、キノキサリン、ジピリジン、トリアゾロピリミジン、フェナンスロリン、ナフチリジン、イミダゾール、ピラゾール、ピリダジン、インダゾール、プリン、フタラジン、キナゾリン、シンノリン、プテリジン、カルボリン、ペリミジン、フェナジン、フラザン、オキサジアゾール、チアジアジン、トリアジン、チエノピラジン、チアジアゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾチアジアゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアジン等の含窒素ヘテロ環が好ましく、この中で、ピラジン、ジシアノピラジン、ピリミジン、キノキサリン、ジピリジン、トリアゾロピリミジン、フェナンスロリン、ナフチリジン、イミダゾール、ピラゾール、オキサジアゾール、トリアジン、チエノピラジン、ベンズイミダゾール、ベンゾチアジアゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアジンが好ましく、ピラジン、ジシアノピラジン、ピリミジン、キノキサリン、ジピリジン、トリアゾロピリミジン、フェナンスロリン、ナフチリジン、オキサジアゾール、トリアジン、チエノピラジン、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアジンが特に好ましく、これらは一つ以上の置換基を有していてもよいし、縮合環となってもよい。新規重合体の Ar^1 としてはピラジン、キノキサリン、ジピリジン、トリアゾロピリミジン、フェナンスロリン又は1, 8-ナフチリジン等である場合が好ましい。この置換基の例としては、炭素数11までのアルキル基、炭素数20までのアリール基、炭素数20までのアラルキル基、炭素数11までの(チオ)アルコキシ基、炭素数20までの(チオ)アリールオキシ基、シアノ基、フルオロ基、クロロ基、炭素数11までのアルコキシカルボニル基、炭素数20までのアリールオキシカルボニル基、ポリアルキレンオキシ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基が好ましく、この中で、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、ポリアルキレンオキシ基、シアノ基、フルオロ基が特に好ましく、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、シアノ基、フルオロ基が更に好ましい。 Ar^2 としては、置換または無置換の総原子数20までのアリーレン基、窒素原子を2個以上有することのない置換または無置換の総原子数20までのヘテロアリーレン基、および3級アリールアミンが好ましく、この中で、フェニレン、ピフェニレン、ターフェニレン、ナ

【0015】一般式(Ⅰ)中、mおよびnは任意の値をとることが可能で、mおよびnの値を変化させる事で自由に本発明のポリマーの極性および溶媒に対する溶解性*50

【化8】

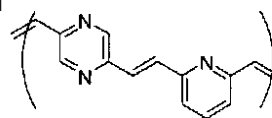


(Mw=4300)

* 【0025】

【化12】

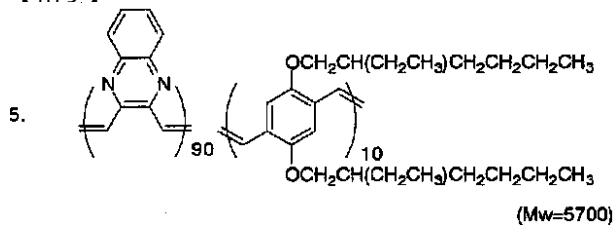
8.



(Mw=2800)

【0022】

【化9】



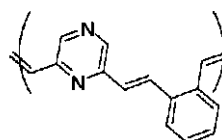
(Mw=5700)

【0026】

【化13】

10

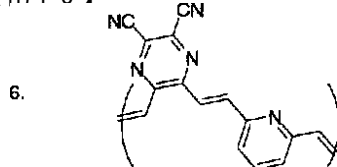
9.



(Mw=5500)

【0023】

【化10】

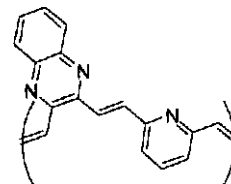


(Mw=6500)

【0027】

【化14】

10.

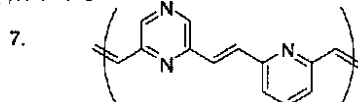


(Mw=5200)

20

【0024】

【化11】

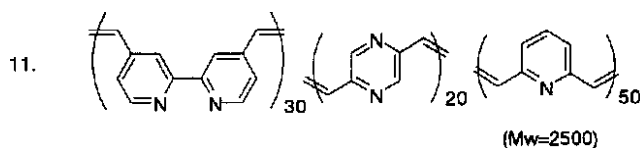


(Mw=2500)

【0028】

*

【化15】



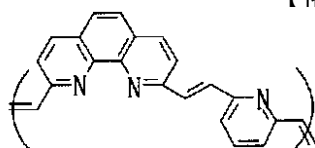
(Mw=2500)

【0029】

12.

*

* 【化16】

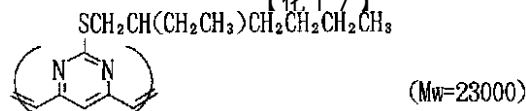


(Mw=1500)

【0030】

13.

【化17】

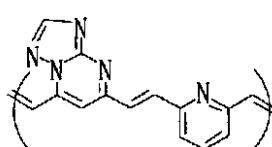


(Mw=23000)

【0031】

14.

【化18】

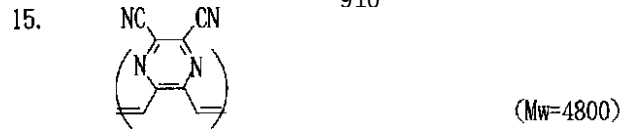


(Mw=2700)

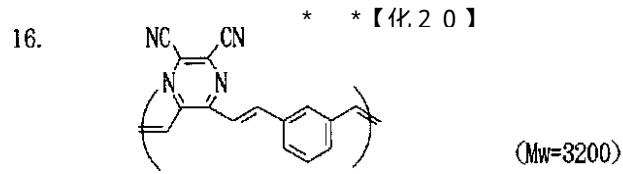
【0032】

50

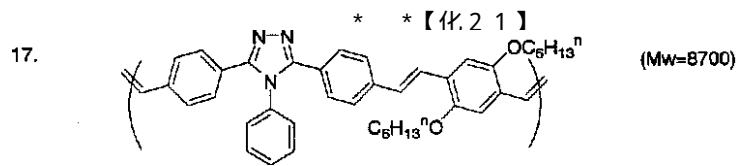
【化19】



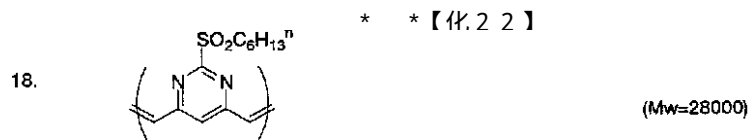
【0033】



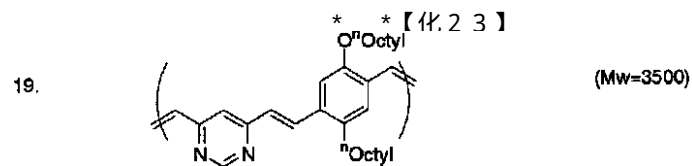
【0034】



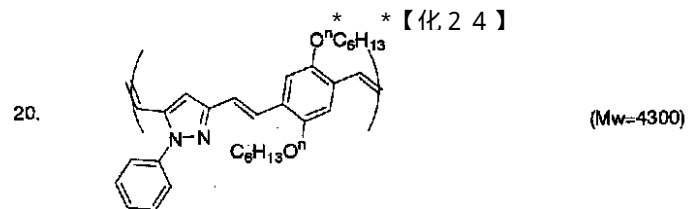
【0035】



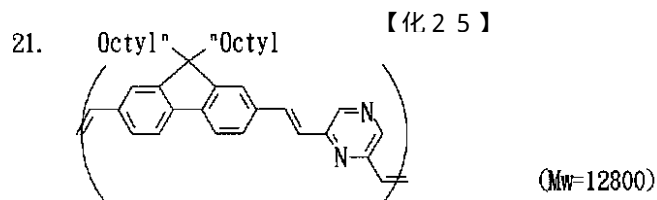
【0036】



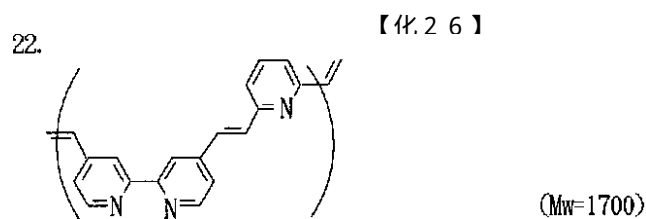
【0037】



【0038】



【0039】



【0040】本発明の重合体の重合法は問わないが、例えばビスハロメチルアリーの塩基存在化での反応、

ジメチルアリーのジホルミルアリーの縮合反応、Wittig反応、スズキカップリング、ヘック反

応等が挙げられる。重合例として例えば、WO94/20589の方法、Polymer, 1994, vol. 35, No. 2, p391の方法、特開平7-300580の方法等が挙げられる。これらの重合法を用いる場合は、ラジカル重合と異なり、数百から数千の比較的低分子量の重合体を得られることがある。

【0041】重合溶媒は特に問わないが、例えば芳香族炭化水素系（例えばベンゼン、トルエンなど）、ハロゲン化炭化水素系（例えばジクロロエタン、クロロホルムなど）、エーテル系（例えばテトラヒドロフラン、ジオキサンなど）、アミド系（例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど）、エステル系（例えば酢酸エチルなど）、アルコール系（例えばメタノールなど）、ケトン系（例えばアセトン、シクロヘキサノンなど）、ニトロメタン、水、および二相系溶媒を含むこれらの混合溶媒などが挙げられる。溶媒の選択により、均一系で重合する溶液重合、生成したポリマーが沈殿する沈殿重合を行うこともできる。本発明の重合体を溶解する溶媒および塗布溶媒は、重合体の構造により自由に選択することが可能である。例えば例示化合物1の様な高極性のポリマーの場合には水、メタノールおよび他のアルコール類、蟻酸、酢酸、セロソルブ系溶媒、グリコール系溶媒、ジオキサン等の種々の高極性溶媒およびこれらの混合溶媒に溶解させることが出来る。一方、例示化合物2の様な低極性のポリマーの場合だと、テトラヒドロフラン、ハロゲン系炭化水素溶媒、芳香族系炭化水素系溶媒等の種々の低極性溶媒に溶解させる事が出来る。この利点を生かし、例えば（置換）フェニレンビニレン系（コ）ポリマー、（置換）フルオレン系（コ）ポリマー、（置換）フェニレン系（コ）ポリマー等の低極性発30光ポリマーの上に高極性溶媒に溶解した本発明の重合体を層間の混合なく、塗布プロセスのみにより積層することが可能である。また、PEDOT-PPS膜（ポリエチレンジオキシシチオフェン-ポリスチレンスルホン酸ドープ体）の様な水系塗布した薄膜の上にクロロホルム等に溶解した本発明の重合体を層間の混合なく、塗布プロセスのみにより積層することも同様に可能である。好ましい塗布溶媒としては水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、蟻酸、酢酸、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレンジオキシグリコール、プロピレンジオキシグリコール、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン及びこれらの混合溶媒が好ましく、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、酢酸、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレンジオキシグリコール、ジオキサン、トルエン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン及びこれらの混合溶媒が特に好ましい。

【0042】本発明の発光素子は陽極、陰極の一対の電50

極間に発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物薄膜を形成した素子であり、発光層のほか正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、保護層などを有してもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであっても良い。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることができる。

【0043】陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層などに正孔を供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、導電性化合物、またこれらの混合物などを用いることが出来、好ましくは仕事関数が4 eV以上の材料である。具体例としては酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（ITO）等の導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、沃化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物であり、特に生産性、高導電性、透明性等の点からITOが好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは、50 nm～1 μmであり、さらに好ましくは100 nm～500 nmである。

【0044】陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施したものを使用する事が好ましい。基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常0.2 mm以上、好ましくは0.7 mm以上のものを用いる。陽極の作成には材料によって種々の方法が用いられるが、例えばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾル-ゲル法など）、酸化インジウムスズの分散物の塗布などの方法で膜形成される。陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。

【0045】陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層などに電子を供給するものであり、電子注入層、電子輸送層、発光層などの負極と隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選ばれる。陰極の材料としては金属、合金、金属ハロゲン化物、金属酸化物、電気伝導性化合物、またはこれらの混合物を用いることができ、具体例としてはアルカリ金属（例えばLi、Na、K等）及びそのフッ化物、アルカリ土類金属（例えばMg、Ca等）及びそのフッ化物、金、銀、

鉛、アルニウム、ナトリウム - カリウム合金またはそれらの混合金属、リチウム - アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム - 銀合金またはそれらの混合金属、インジウム、イッテリビウム等の希土類金属等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4 eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム - アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム - 銀合金またはそれらの混合金属等である。陰極は、上記化合物及び混合物の単層構造だけでなく、上記化合物及び混合物を含む積層構造を取ることもできる。陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm ~ 5 μ mの範囲のものが好ましく、より好ましくは50 nm ~ 1 μ mであり、更に好ましくは100 nm ~ 1 μ mである。陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などの方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。さらに、複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させてもよい。陽極及び陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、15 Ω /□以下が好ましい。

【0046】発光層の材料は、電界印加時に陽極または正孔注入層、正孔輸送層から正孔を注入することができると共に陰極または電子注入層、電子輸送層から電子を注入することができる機能や、注入された電荷を移動させる機能、正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することができるものであれば何でもよい。好ましくは発光層に共役系不飽和化合物を含有するものであるが、本発明の重合体を用いても他の発光材料を用いてもよい。例えばベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタリイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリデン化合物、8 -キノリノール誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体等、(置換)ポリチオフェン、(置換)ポリフェニレン、(置換)ポリフルオレン、(置換)ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物等が挙げられる。発光層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm ~ 5 μ mの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm ~ 1 μ mであり、更に好ましくは10 nm ~ 500 nmである。

【0047】発光層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリン

グ、分子積層法、コーティング法(スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など)、インクジェット法、印刷法、LB法などの方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱蒸着、コーティング法である。

【0048】正孔注入層、正孔輸送層の材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれか有しているものであればよく、本発明の重合体を用いても他の材料を用いてもよい。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ボルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N - ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン、(置換)ポリチオフェン - ポリスチレンスルホン酸混合物等の導電性高分子オリゴマー等が挙げられる。正孔注入層、正孔輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm ~ 5 μ mの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm ~ 1 μ mであり、更に好ましくは10 nm ~ 500 nmである。正孔注入層、正孔輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

【0049】正孔注入層、正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、インクジェット法、印刷法、前記正孔注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法(スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など)が用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ(N - ビニルカルバゾール)、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0050】電子注入層、電子輸送層の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。その具体例としては、本発明の化合物またはトリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキ

ノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノ誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルビジミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体等が挙げられる。電子注入層、電子輸送層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1 nm~5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5 nm~1 μmであり、更に好ましくは10 nm~500 nmである。電子注入層、電子輸送層は上述した材料の1種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

【0051】電子注入層、電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法やLB法、インクジェット法、印刷法、前記電子注入輸送剤を溶媒に溶解または分散させてコーティングする方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）などが用いられる。コーティング法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、正孔注入輸送層の場合に例示したものが適用できる。

【0052】保護層の材料としては水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有しているものであればよい。その具体例としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等の金属酸化物、MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。

【0053】保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エピタキシー）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、インクジェット法、印刷法、コーティング法を適用できる。

【0054】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明

するが、本発明はこれにより限定されるものではない。
実施例1（例示化合物3の合成）

200 mlのフラスコに窒素気流下、乾燥したテトラヒドロフラン（THF）60 ml、tBuOK 2.20 g（19.60 mmol）を入れ攪拌して溶解した。次いで2,5-ビス（クロロメチル）-1-（2-エチルヘキシルオキシ）-4-メトキシベンゼン 0.237 g（0.71 mmol）と2,5-ビス（クロロメチル）ピラジン 0.377 g（2.13 mmol）のTHF溶液（10 ml）を20分かけて滴下した。その後、室温で20時間攪拌した。次いで反応混合物をメタノールに滴下した。生じた沈殿を濾別し真空乾燥して例示化合物3のポリマー 0.23 gを得た。このポリマーの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した結果（ポリスチレンスタンダード換算；THFエルーション）、重量平均分子量4500、数平均分子量3800であった。またこのポリマーはクロロホルムに可溶であった。

【0055】実施例2（例示化合物4の合成）

200 mlのフラスコに窒素気流下、乾燥したテトラヒドロフラン（THF）60 ml、tBuOK 1.25 g（11.1 mmol）を入れ攪拌して溶解した。次いで2,3-ビス（ブromoメチル）キノキサリン 0.5056 g（1.6 mmol）のTHF溶液（10 ml）を20分かけて滴下した。その後、室温で20時間攪拌すると、黒色のポリマーの沈殿が生成した。生じた沈殿を濾別し真空乾燥して例示化合物4のポリマー 0.35 gを得た。このポリマーの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した結果（ポリスチレンスタンダード換算；展開溶媒THF）、重量平均分子量4300、数平均分子量3900であった。またこのポリマーは水、MeOH、酢酸に可溶であった。

【0056】実施例3（例示化合物5の合成）

2,3-ビス（ブromoメチル）キノキサリンのTHF溶液を2,3-ビス（ブromoメチル）キノキサリン 0.4551 g（1.44 mmol）と1,4-ビス（ブromoメチル）-2,5-ビス（2-エチルヘキシルオキシ）ベンゼン 0.0833 g（0.16 mmol）のTHF混合溶液（10 ml）に変えた他は、すべて実施例1と同様にして例示化合物5のポリマー 0.10 gを得た。このポリマーの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した結果（ポリスチレンスタンダード換算；展開溶媒MeOH/水）、重量平均分子量5700、数平均分子量5100であった。またこのポリマーはMeOH、酢酸に可溶であった。

【0057】実施例4

洗浄したITO基板上に、PPVプレカーサー溶液（ケンブリッジディスプレイテクノロジー社製）をスピンコートした後、150℃で2時間真空乾燥し、PPV膜を作成した（膜厚約100 nm）。この上に、例示化合物

1のポリマー20mgをメタノール2mlに溶かした溶液をスピコート(5000rpm、20秒)した(膜厚約20nm)。次いでこの有機薄膜上にパターニングしたマスク(発光面積が5mm×5mmとなるマスク)を設置し、蒸着装置内でマグネシウム：銀=10：1を250nm共蒸着した後、銀300nmを蒸着し(1.0×10⁻³Pa~1.3×10⁻³Pa)EL素子を作成した。発光特性は次の通り測定した。東陽テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、ITOを陽極、Mg：Agを陰極として直流定電圧をEL素子に印加し発光させ、その輝度をトプコン社の輝度計BM-8、発光波長を浜松フォトニクス社製スペクトルアナライザーPMA-11を用いて測定した。また、作製した素子を60、20%RHの条件下に3時間放置後発光させた相対輝度(素子作製直後の輝度を100とした場合の経時後の輝度を相対値で表した値(駆動電圧10V))を評価した。その結果、5Vから発光が観測され、9Vで1000mA/cm²の電流密度を示し、390cd/m²の緑色発光を示した。最大発光波長λ_{max}は500nmであった。経時後の相対輝度は87であった。

【0058】実施例5

実施例4と同様にしてITO/PPV(100nm)/例示化合物6(10nm)/Mg-Agの発光素子を作成した。発光特性は実施例4と同様に測定した。その結果、16Vで380mA/cm²の電流密度を示し、357cd/m²の発光を示した。最大発光波長λ_{max}は500nmであった。経時後の相対輝度は77であった。

【0059】実施例6

洗浄したITO基板上に、Baytron P(PEDOT-PSS溶液(ポリエチレンジオキシチオフェン-ポリスチレンスルホン酸ドープ体)/バイエル社製)を2000rpm、60秒でスピコートした後、100で1時間真空乾燥し、ホール輸送性膜を作成した(膜厚約100nm)。この上にポリ(2,7-(9,9-ジオクチルフルオレン))20mgをクロロホルム2mlに溶かした溶液をスピコート(1000rpm、20秒)した(膜厚約70nm)。この上に、例示化合物4のポリマー20mgをメタノール2mlに溶かした溶液をスピコート(5000rpm、20秒)した(膜厚約10nm)。次いでこの有機薄膜上にパターニングしたマスク(発光面積が5mm×5mmとなるマスク)を設置し、蒸着装置内でアルミニウムを400nm蒸着し発光素子を作製した。発光特性は実施例4と同様に測定した。その結果、10Vで825mA/cm²の電流密度を示し、670cd/m²の青色発光を示した。最大発光波長λ_{max}は430nmであった。経時後の相対輝度は85であった。

【0060】実施例7

実施例6と同様にしてITO/ポリ(2,7-(9,9-ジオクチルフルオレン))(100nm)/例示化合物15(30nm)/Alの発光素子を作成した。発光特性は実施例4と同様に測定した。その結果、7Vで260mA/cm²の電流密度を示し、826cd/m²の青色発光を示した。最大発光波長λ_{max}は431nmであった。経時後の相対輝度は91であった。

実施例8(例示化合物14の合成)

100mlのフラスコに窒素気流下、ジメチルアニリン6ml、ジメチルホルムアミド6ml、2,6-ピリジンジカルボキサアルデヒド0.500g(3.7mmol)、5,7-ジメチルトリアゾロピリミジン0.548g(3.7mmol)、塩化亜鉛(II)0.3gを入れ150で12時間攪拌した。反応混合物をメタノールで再沈殿した後濾過して、例示化合物14のポリマー0.95gを得た。このポリマーの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した結果(ポリスチレンスタンダード換算;THFエルーション)、重量平均分子量2700、数平均分子量2500であった。またこのポリマーはクロロホルムに可溶であった。

【0061】実施例9(例示化合物12の合成)

実施例8の5,7-ジメチルトリアゾロピリミジン0.548gをネオクプロインハイドレート0.804gに変えた他は、すべて実施例8と同様にして例示化合物12のポリマー1.20gを得た。このポリマーの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した結果(ポリスチレンスタンダード換算;THFエルーション)、重量平均分子量1500であった。またこのポリマーはクロロホルムに可溶であった。

30 【0062】実施例10(例示化合物22の合成)

実施例8の5,7-ジメチルトリアゾロピリミジン0.548gを4,4'-ジメチル-2,2'-ジピリジル0.682gに変えた他は、すべて実施例8と同様にして例示化合物22のポリマー0.92gを得た。このポリマーの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した結果(ポリスチレンスタンダード換算;THFエルーション)、重量平均分子量1700であった。またこのポリマーはクロロホルムに可溶であった。

40 【0063】実施例11(例示化合物10の合成)

実施例8の5,7-ジメチルトリアゾロピリミジン0.548gを2,3-ジメチルキノキサリン0.585gに変え、酢酸エチルで再沈殿し、メタノール洗浄して精製した他は、すべて実施例8と同様にして例示化合物10のポリマー0.78gを得た。このポリマーの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した結果(ポリスチレンスタンダード換算;THFエルーション)、重量平均分子量5200であった。またこのポリマーはクロロホルムに可溶であった。

50 【0064】実施例12(例示化合物8の合成)

実施例8の5, 7-ジメチルトリアゾロピリミジン0.548gを2, 5-ジメチルピラジン0.40gに変え、酢酸エチルで再沈殿し、メタノール洗浄して精製した他は、すべて実施例8と同様にして例示化合物8のポリマー0.68gを得た。このポリマーの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した結果(ポリスチレンスタンダード換算; THFエルーション)、重量平均分子量2800であった。またこのポリマーはクロロホルムに可溶であった。

【0065】実施例13(例示化合物7の合成)

実施例8の5, 7-ジメチルトリアゾロピリミジン0.548gを3, 5-ジメチルピラジン0.40gに変え、酢酸エチルで再沈殿し、メタノール洗浄して精製した他は、すべて実施例8と同様にして例示化合物7のポリマー0.65gを得た。このポリマーの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した結果(ポリスチレンスタンダード換算; THFエルーション)、重量平均分子量2500であった。またこのポリマーはクロロホルムに可溶であった。

【0066】実施例14(例示化合物6の合成)

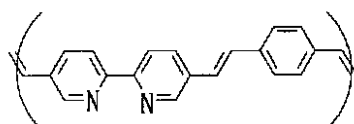
実施例8の5, 7-ジメチルトリアゾロピリミジン0.548gを5, 6-ジメチル-2, 3-ピラジンジカルボニトリル0.585gに変え、酢酸エチルで再沈殿し、メタノール洗浄して精製した他は、すべて実施例8と同様にして例示化合物6のポリマー0.76gを得た。このポリマーの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した結果(ポリスチレンスタンダード換算; THFエルーション)、重量平均分子量6500であった。またこのポリマーはクロロホルムに可溶であった。

【0067】実施例15(例示化合物1の合成)

100mlのフラスコに窒素気流下、ジメチルアニリン6ml、2, 6-ピリジンジカルボキサールデヒド0.427g(3.16mmol)、2, 7-ジメチルナフチリジン0.50g(3.16mmol)、塩化亜鉛(II)0.25gを入れ150℃で12時間攪拌した。反応混合物をヘキサンで再沈殿した後濾過して水で洗浄し、例示化合物1のポリマー0.55gを得た。このポリマーの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した結果(ポリスチレンスタンダード換算; THFエルーション)、重量平均分子量3000であった。またこのポリマーはクロロホルムに可溶であった。

【0068】実施例16(例示化合物2の合成)

比較化合物1



(Mw=4000)

*100mlのフラスコに窒素気流下、ジメチルアニリン6ml、2, 5-ビス(ノルマルヘキシルオキシ)-1, 4-ベンゼンジカルボキサールデヒド0.529g(1.58mmol)、2, 7-ジメチルナフチリジン0.25g(1.58mmol)、塩化亜鉛(II)0.215gを入れ150℃で12時間攪拌した。反応混合物をヘキサンで再沈殿した後濾過して水で洗浄し、例示化合物2のポリマー0.55gを得た。このポリマーの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した結果(ポリスチレンスタンダード換算; THFエルーション)、重量平均分子量4000であった。またこのポリマーはクロロホルムに可溶であった。

【0069】比較例1

実施例4と同様にして、ITO/PPV(50nm)/Mg-Agの発光素子を作成し、発光特性を測定した。その結果、4Vから発光が観測され、9Vの電圧をかけたところ、2025mA/cm²の電流値を示し、120cd/m²の輝度を示したに過ぎなかった。最大発光波長λ_{max}は500nmであった。経時後の相対輝度は28であった。

【0070】比較例2

実施例5と同様にして、ITO/PPV(50nm)/ポリ(2, 5-ピリジンジイル)(30nm)/Mg-Agの発光素子を作成し、発光特性を測定した。その結果、8Vの電圧をかけたところ、25mA/cm²の電流値を示し、135cd/m²の輝度を示したに過ぎなかった。最大発光波長λ_{max}は540nmであり、PPVからの発光は得られなかった。経時後の相対輝度は28であった。

【0071】比較例3

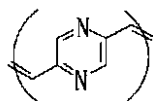
実施例6と同様にしてITO/ポリ(2, 7-(9, 9-ジオクチルフルオレン))(100nm)/比較化合物1(30nm)/Alの発光素子を作成しようとしたが、比較化合物1は、MeOH、酢酸等の溶媒に対する溶解性が低いため、塗布適性がなく、十分な厚みの膜が得られなかった。また低溶解度のまま塗布してできた膜も面状が粗く、均質な連続膜にならず積層構成の発光素子が作成出来なかった。また、この粗悪な膜質の素子の発光特性を上記実施例と同様に測定したが、全く発光しなかった。

【0072】

【化27】

- ジオクチルフルオレン)) (100 nm) / 比較化合物 2 (30 nm) / A1 の発光素子を作成しようとしたが、比較化合物 2 は MeOH、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、水等、種々の溶媒に対し溶解性を示さ *

比較化合物 2



* ず、積層構成の素子が作成出来なかった。

【0074】

【化28】

insoluble

(不溶性により測定不可)

【0075】これらの結果より、本発明の化合物を用いた発光素子では緑色発光および青色発光どちらの場合にも電子輸送材料として機能できるばかりでなく、それ自身発光材料としても有用であることが判る。また、ポリマーの極性の差異を利用して塗布プロセスのみで積層膜を形成することが可能である。更に最低駆動電圧が低く、かつ高輝度発光が可能であり、高温保管後の輝度低下が小さく耐久性に優れていることがわかる。

【0076】

【発明の効果】本発明により、電子親和力の高いポリマーを提供する事ができる。また塗布プロセスのみで低極性発光ポリマーの上に層混合することなく電子輸送層を積層し、高輝度発光が可能で耐久性良好な有機発光素子を得る事ができる。特に通常輝度の低い塗布方式でも良好な発光特性が得られ、製造コスト面等で有利な素子作製が可能である。

【手続補正書】

【提出日】平成13年4月18日(2001.4.18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正内容】

【0056】実施例3(例示化合物5の合成)

2,3-ビス(プロモメチル)キノキサリンのTHF溶液を2,3-ビス(プロモメチル)キノキサリン0.4551g(1.44mmol)と1,4-ビス(プロモメチル)-2,5-ビス(2-エチルヘキシルオキシ)ベンゼン0.0833g(0.16mmol)のTHF混合溶液(10ml)に変えた他は、すべて実施例2と同様にして例示化合物5のポリマー0.10gを得た。このポリマーの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した結果(ポリスチレンスタンダード換算;展開溶媒MeOH/水)、重量平

均分子量5700、数平均分子量5100であった。またこのポリマーはMeOH、酢酸に可溶であった。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正内容】

【0065】実施例13(例示化合物7の合成)

実施例8の5,7-ジメチルトリアゾロピリミジン0.548gを2,6-ジメチルピラジン0.40gに変え、酢酸エチルで再沈殿し、メタノール洗浄して精製した他は、すべて実施例8と同様にして例示化合物7のポリマー0.65gを得た。このポリマーの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した結果(ポリスチレンスタンダード換算;THFエリューション)、重量平均分子量2500であった。またこのポリマーはクロロホルムに可溶であった。

专利名称(译)	新型聚合物，发光器件材料和使用其的发光器件		
公开(公告)号	JP2001302793A	公开(公告)日	2001-10-31
申请号	JP2000392896	申请日	2000-12-25
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	荒木 勝己		
发明人	荒木 勝己		
IPC分类号	H01L51/50 C08G73/06 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	C08G73/06 C09K11/06.680 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB01 3K007/CB01 3K007/CB03 3K007/DB03 3K007/FA01 4J043/PA01 4J043/QB66 4J043/RA32 4J043/RA41 4J043/SA14 4J043/SA47 4J043/SA52 4J043/SA53 4J043/SA72 4J043/SA75 4J043/SA81 4J043/SB01 4J043/SB02 4J043/UA121 4J043/UA241 4J043/UA331 4J043/UA381 4J043/UA391 4J043/UA411 4J043/UA421 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB04 3K107/BB06 3K107/CC02 3K107/CC12 3K107/CC22 3K107/CC42 3K107/CC45 3K107/DD61 3K107/DD70 3K107/DD74 3K107/DD79 3K107/DD87 3K107/FF14 3K107/FF18 3K107/GG06		
优先权	2000039703 2000-02-17 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种在电致发光器件中包含具有高电子注入性质和电子传输性质的含氮杂芳族化合物的聚合物。 解决方案：发光器件材料是具有至少一个由以下通式 (I) 表示的部分结构的聚合物。 [化学1] (式中，Ar¹表示具有两个以上氮原子的杂亚芳基。Ar²表示共轭不饱和基团。M和n表示聚合物中的摩尔百分比，m + n = 在100中，n表示从0到小于100的值。但是，当Ar¹为2,2'-二吡啶基-5,5'-二烷基或2,5-吡嗪二基时，n为0或50。 它不取值。)

