

(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 - 255934

(P2002 - 255934A)

(43)公開日 平成14年9月11日(2002.9.11)

(51) Int. Cl <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-トド* (参考)
C 0 7 D209/86		C 0 7 D209/86	3 K 0 0 7
271/10		271/10	4 C 0 5 6
471/04	112	471/04	112 T 4 C 0 6 5
C 0 8 F 36/04		C 0 8 F 36/04	4 C 2 0 4
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13数) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001 - 155912(P2001 - 155912)

(22)出願日 平成13年5月24日(2001.5.24)

(31)優先権主張番号 特願2000 - 392898(P2000 - 392898)

(32)優先日 平成12年12月25日(2000.12.25)

(33)優先権主張国 日本(JP)

(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

(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

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

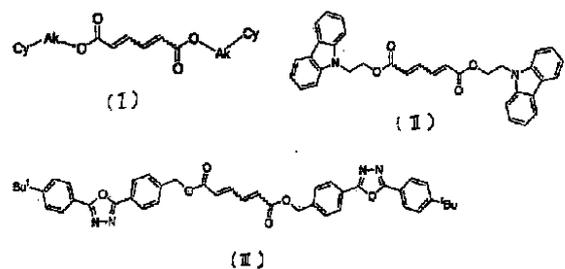
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 新規化合物、その重合体、それらを利用した発光素子材料およびその発光素子

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 高いキャリア移動度と高い最低励起三重項エネルギー準位を持ち、積層塗布が可能な材料、これにより良好なキャリアバランスを実現し、低電圧駆動、高輝度、高発光効率の特性を有し、かつ高温保存耐久性を有する新規な発光素子、更に電子デバイス材料として、ホール又は電子を選択的に高い移動度で注入・輸送し、作成が簡便な材料の提供。

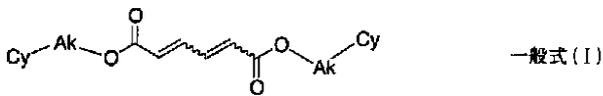
【解決手段】 下記一般式 ( I ) で表されるトポケミカルトポケミカル重合性を有する化合物 ( その代表的なものとしては下記式 ( I I ) ( I I I ) の化合物が例示される )、その重合体、それらを利用した発光素子材料、及び一対の電極間に発光層若しくは発光層を含む複数の有機化合物層を形成した発光素子において、少なくとも一層がトポケミカル重合性を有するモノマーを重合することにより生成した重合体を含有する発光素子。



〔 ( I ) 式中、 A k はアルキレン基を表し、 C y はヘテロ原子を一つ以上有する総原子数 6 以上の芳香族基を表す〕

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(Ⅰ)で表される化合物。



(式中、Akはアルキレン基を表し、Cyはヘテロ原子を一つ以上有する総原子数6以上の芳香族基を表す。)

【請求項2】 請求項1に記載の一般式(Ⅰ)で表される化合物を重合させて得られる重合体。

【請求項3】 請求項2に記載の重合体を少なくとも一種有することを特徴とする発光素子用材料。

【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、少なくとも一層がトポケミカル重合性を有するモノマーを重合することにより生成した重合体を含有することを特徴とする発光素子。

【請求項5】 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に記載の重合体を少なくとも一種含有す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、高いキャリア注入性、キャリア輸送性を有する重合体、それを生成するための単量体、半導体素子用材料、該重合体からなる電気エネルギーを光に変換して発光できる有機電界発光素子(以下、発光素子と称する)用材料および発光素子に関し、電子回路、トランジスタや表示素子、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、なかでも発光素子は、低電圧で高輝度の発光を得ることができるため、将来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が積層された発光素子(積層型素子)が知られている(アプライド フィジックス レターズ, 51巻, 913頁, 1987年)。積層型素子により発光効率を向上する方法が各種報告されているが、低分子有機化合物の蒸着による素子作製は、製造工程の複雑さ、加工性、大面積化の観点から生産性に問題がある。またポリマー系材料による塗布型素子の作成は、製造プロセスが簡便であるが、塗布積層型素子の作成は、各層素材の溶解性制御あるいは膜硬化の必要があり、実用に供するには多くの問題があった。

【0003】同じく、ポリ(N-ビニルカルバゾール)中に低分子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、キャリア移動度が低いため駆動電圧が高く、またホール移動度と電子移動度が異なるため良好なキャリアバランスが実現できないといった実用上重大な問題を有していた。また長時間経過後に駆動した場合や連続駆動時に、輝度の低下が起きやすいなど耐久性でも問題があった。

【0004】一方、発光素子の量子効率の向上手段として、アプライド フィジックス レターズ(75巻, 4項, 1999年)に報告されているイリジウム錯体からの発光を利用した緑色発光素子が知られている。この素子では、外部量子効率8%を達成しており、従来素子の限界と言われていた外部量子効率5%を凌駕しているが、多層構造で製造が複雑であるばかりでなく耐久性に問題がある。またこのイリジウム錯体を上記のポリ(N-ビニルカルバゾール)(PVK)中に分散した単層系素子も報告されているがPVKのキャリア移動度が低いため駆動電圧が高く、また単層系素子であるためホールの移動度と電子の移動度のバランスを取ることが困難であり高い発光効率を実現できないといった問題を有していた。

【0005】特に上記イリジウム錯体をポリマー中に分散した緑色発光素子においては、最低励起三重項エネルギー準位が発光性化合物より低い化合物を発光層中に含有すると、素子の発光性は低下する為、キャリア移動度が高く駆動電圧の低下が期待できるが最低励起三重項エネルギー準位が低い共役型ポリマーは使用できないという問題があった。従って高いキャリア移動度と高い最低励起三重項エネルギー準位を持ち、積層塗布が可能な材料が望まれていた。またこれらの素材を電子デバイス材料という観点でみた時には、ホールまたは電子を選択的に高い移動度で注入・輸送し、作成が簡便な材料がこれまで無かったことは明らかである。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、製造工程、加工性、大面積化に有利なポリマー系材料による塗布型素子の欠点である高い駆動電圧、低い発光効率および積層型素子作成の困難さを解決するべく高いキャリア移動度と高い最低励起三重項エネルギー準位を持ち、積層塗布が可能な材料を提供する事である。これにより良好なキャリアバランスを実現し、低電圧駆動、高輝度、高発光効率の特性を有し、かつ高温保存耐久性を有する新規な発光素子を提供する。また電子デバイス材料として、ホールまたは電子を選択的に高い移動度で注入・輸送し、作成が簡便な材料を提供する。

## 【0007】

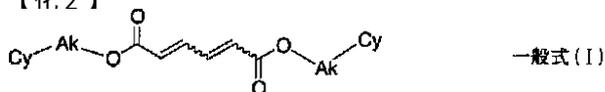
【課題を解決するための手段】高いキャリア移動度と高い最低励起三重項エネルギー準位を持ち、積層塗布が可能な材料を開発するため、本発明者は鋭意検討を重ねた結果、トポケミカル重合性を有するモノマーおよびトポ

ケミカル重合法を利用して、機能性部位が配列した高分子材料を生成させる方法に着目するに至った。上記課題は下記の本発明の手段により達成された。

(1) 下記一般式(I)で表される化合物。

【0008】

【化.2】



【0009】(式中、Akはアルキレン基を表し、Cyはヘテロ原子を一つ以上有する総原子数6以上の芳香族基を表す。)

(2) 上記(1)に記載の一般式(I)で表される化合物を重合させて得られる重合体。

(3) 上記(2)に記載の重合体を少なくとも一種有することを特徴とする発光素子材料。

(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、少なくとも一層がトポケミカル重合性を有するモノマーを重合することにより生成した重合体を含有することを特徴とする発光素子。

(5) 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、少なくとも一層が上記(3)に記載の発光素子材料を少なくとも一種含有することを特徴とする発光素子。

(6) トポケミカル重合性を有するモノマーを重合することにより生成した重合体を含有することを特徴とする半導体素子。

(7) 上記(2)に記載の重合体を少なくとも一種含有することを特徴とする半導体素子。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。なお、本明細書において「～」はその前後に記載される数値を、それぞれ最小値および最大値として含む範囲を示す。

【0011】トポケミカル重合とは、高分子加工36巻5号(1987年)9頁(217頁)や化学Vol.55、No.12(2000)22頁に紹介されているように、固相反応の内、反応経路や速度が結晶格子によって支配されるものをいい、結晶中で原子や分子が最小の動きを伴って反応が進行し、一般に結晶の対称性(空間群)は反応の前後で変化しないものを言う。生成物は一定の空間配向を有しているため、機能性部位が配列した構造をとり、キャリア輸送性に有利な構造をもつ。また、分子構造の規則性から生成物は不溶、不融の性質を示す場合がある。

【0012】本発明の主旨は、高いキャリア移動度と高い最低励起三重項エネルギー準位を持ち、積層塗布が可能な不溶性材料を開発することであるため、厳密なトポケミカル重合性は必須ではなく、生成物が殆どあるいは

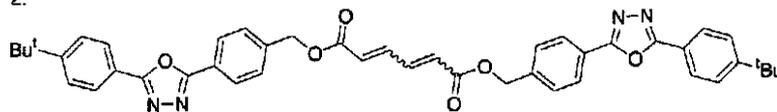
部分的に配列構造を有し、上記の特性を満足していればよく、部分的な配向性の乱れは本発明においては問題ではない。実際1,6-ジ(N-カルバゾリル)-2,4-ヘキサジン(DCHD)等の単結晶からのトポケミカル重合でも部分的に配向性に欠陥は生じることが報告されており、完全に配向性を制御することは実質的に困難である。(POLYMER, Vol.39, No.3, 1998, 591項)また、重合前にモノマーが単結晶の状態である必要も無く、アモルファス、あるいは熔融状態から重合を進行させても良い。実際、J.Mater.Res., Vol.7, No.11, Nov 1992, 3150項に紹介されているように、アモルファス支持体の上でDCHDのクロロホルム溶液を蒸発させた後、加熱することにより配向した高分子を生成することも可能である。

【0013】一般式(I)中、Akとしては炭素数2～15までの二価のアルキレン基が好ましく、炭素数2～10までの二価のアルキレン基がより好ましく、メチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン等の二価のアルキレン基が特に好ましい。

【0014】一般式(I)中、Cyとしては、ヘテロ原子を一つ以上有する総原子数6以上の芳香族基であり、具体的には、カルバゾール、ジフェニルオキサジアゾール、フェナンスロリン、トリフェニルアミン、ジフェニルアミン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、キナゾリン、ジピリジン、トリアゾロピリミジン、ナフチリジン、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、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、ベンズオキサゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアジン、ベンズチアゾール、フェナントリジン、チオフェン、フラン、ピロール、インドール、ベンゾアゼピン、プリンなどがより好ましく、カルバゾール、ジフェニルオキサジアゾール、トリフェニルアミン、ジフェニルアミン、ピリジン、ピラジン、キノリン、キノキサリン、トリアゾロピリミジン、フェナンスロリン、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、トリアジン、チエノピラジン、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアジン、ベンズチアゾール、チオフェン、フラン、ピロール、インドール、ベンゾアゼピン、プリンが更に好ましく、カルバゾール、ジフェニルオキサジアゾール、トリフェニルアミン、ジフェニルアミン、ピリジン、キノリン、キノキサリン、フェナンスロリン、イミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、トリアジン、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアジン、ベンズチアゾール、チオフェン、フラン、ピロール、ベンゾアゼピン、プリンが特に好ましい。

【0015】これらは一つ以上の置換基を有していてもよいし、同様のヘテロ環を伴って縮合環となってもよい。またヘテロ原子は芳香環内に位置していてもよいし、環外に位置していてもよい。またC yの芳香族基はA kの連結基と直接結合していてもよいし、環外に位置するヘテロ原子を介して結合していてもよいし、置換基を介して結合していてもよいし、縮合環部で結合していてもよい。一般式(I)で表される化合物のジエン部分の立体配置に関しては、(シス,シス体)、(シス,トランス体)、(トランス,トランス体)およびこれらの混合物のいずれでもよい。

【0016】置換基の例としては例えば、炭素数1~12のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数1~12の(チオ)アルコキシ基、炭素数6~20までの(チオ)アリールオキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、が好ましく、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、フルオロ基、\*

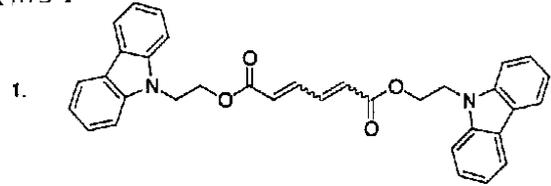


\*クロロ基、炭素数6~20のアリール基、ニトロ基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、トリフルオロメチル基、フルオロ基、クロロ基、ニトロ基が特に好ましい。

【0017】以下に本発明に用いられる一般式(I)で表される化合物のうち特に有効な代表的な化合物例を示す。

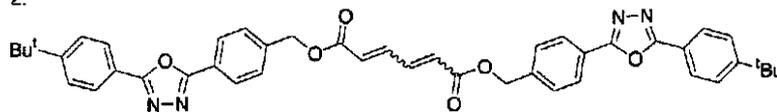
【0018】

【化3】



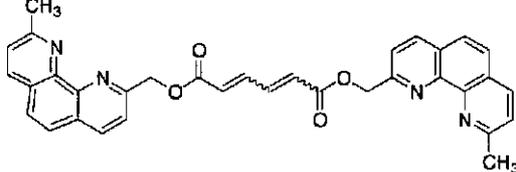
【0019】

【化4】



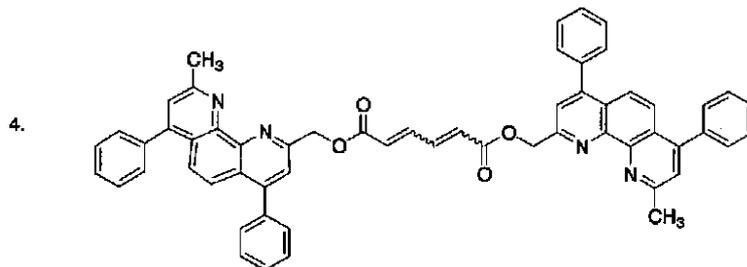
【0020】

【化5】



【0021】

【化6】



【0022】上記一般式(I)で表される化合物を重合させて得られる重合体について説明する。上述のように本発明では、生成したポリマーの状態および物性が重要であり、重合前のモノマーの状態は単結晶状態でもよいし、アモルファス状態でもよい。また、固体状態または熔融状態で重合させることも出来るし、溶液の状態でもよい。

【0023】重合条件も特に限定されないが、Macromolecules, 1996, 29, 423-432頁に報告されているように、アゾ系、過酸化系等のラジカル重合開始剤の存在下、必要なら加熱して重合を進行させることができるし、紫外線、電子線や放射線を照射して重合させることもできる。また支持体上に溶液を塗布して乾燥した後、加熱して重合させることもでき

るし、塗布して生成した膜に紫外線、電子線や放射線を照射して重合させることもできる。また開始剤とモノマーを含有した溶液を塗布して乾燥させて出来た膜を加熱して重合させてもよいし、乾燥させながら加熱して重合させてもよい。

【0024】重合度は時間と共に増加し、不溶性のポリマーあるいは特定の溶媒(例えばトリフルオロ酢酸やヘキサフルオロイソプロパノール等)にしか溶けないポリマーが生成する場合がある。開始剤の使用量も特に限定されないが、モノマーに対して0.01~100モル%が好ましく、0.01~70モル%がより好ましく、0.01~50モル%が特に好ましい。重合時の温度は、室温~300が好ましく、室温~200がより好ましく、室温~150が特に好ましい。ポリマーの

分子量も特に限定されないが、1000ダルトン以上が好ましく、2000ダルトン以上がより好ましく、5000ダルトン以上が特に好ましい。

【0025】トポケミカル重合性のモノマーを重合してできるポリマーは高分子量化すると不溶性となる場合があるため、ポリマーの分子量の上限は、明確に言及できない。また本発明の主旨の一部は、不溶性ポリマーを得ることであるため、分子量は大きいほど良い場合もある。また一般式(I)で表される化合物を重合させて得られる重合体の構造については、Macromolecules, 1996, 29, 423-432頁に報告されているように、1,2重合体、1,4重合体、2,1重合体およびこれらの混合物であってもよいし、単一の構造を有するものでもよい。またこれらの重合体はさらにシス体およびトランス体の立体異性体の混合物であってもよい。

【0026】一般式(I)で表される化合物を重合させて得られる重合体を少なくとも一種有することを特徴とする発光素子用材料について説明する。一般式(I)で表される化合物を重合させて得られる重合体は、発光素子用材料として好適に用いられる。本発明の発光素子用材料とは、発光性化合物単独の役割、又は電子注入性化合物、電子輸送性化合物、ホール注入性化合物、ホール輸送性化合物、およびホスト化合物といった複数の役割を担う材料であり、発光素子の作成に用いられる材料を意味する。また前記重合体は、半導体素子にも好適に用いられる。重合体は単一の成分からなるホモポリマーであっても良いし、多成分からなる共重合体であっても良い。また上述のように、特定の可溶溶媒中でモノマーを重合させて得られたポリマーをそのまま、あるいは必要に応じて精製したのちに使用しても良い。発光素子材料としてのポリマーの分子量も特に限定されないが、1000ダルトン以上が好ましく、2000ダルトン以上がより好ましく、5000ダルトン以上が特に好ましい。上述したように、トポケミカル重合性のモノマーを重合してできるポリマーは高分子量化すると不溶性となる場合があるため、ポリマーの分子量の上限は、明確に言及できない。またキャリア移動性の観点から一般式(I)を重合して得られた重合体が発光素子用材料として、発光性化合物、電子注入性化合物、電子輸送性化合物、ホール注入性化合物、ホール輸送性化合物、ホスト化合物およびこれらの複数の役割を担うことが好ましい。

【0027】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、少なくとも一層がトポケミカル重合性を有するモノマーを重合することにより生成した重合体を含む発光素子および少なくとも一層が上記の一般式(I)で表される化合物を重合させて得られる重合体を少なくとも一種含

\*有することを特徴とする発光素子について説明する。

【0028】トポケミカル重合性を有するモノマーとしては、DCHD等のジアセチレン化合物、ムコン酸、ソルビン酸およびこれらの誘導体(一般式(I)で表される化合物を含む)等のジエン系化合物、ジスチリルピラジン等のジスチリルアリーレン化合物、p-フェニレンジアクリル酸誘導体等のp-アリーレンアクリル酸誘導体、1,4-ジシナモイルベンゼン等の1,4-ジシナモイルアリーレン化合物、アルキレングリコールジシナメート化合物、および高分子加工36巻5号(1987年)9ページ(217ページ)に紹介されている様な上記の化合物例を組み合わせた非対称ジオレフィン化合物等が挙げられる。導電性、キャリア移動性等を向上させる用途には、生成したポリマーが共役系を有しているジアセチレン系化合物が好ましい。また、イリジウム錯体等からの発光を利用した燐光発光素子には、最低励起三重項エネルギー準位の観点で、ジエン系化合物等が好ましい。

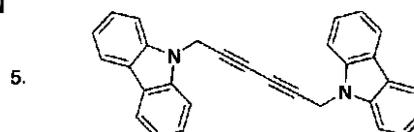
【0029】トポケミカル重合性を有するモノマーによる重合体の分子量も特に限定されないが、1000ダルトン以上が好ましく、2000ダルトン以上がより好ましく、5000ダルトン以上が特に好ましい。上述のように、トポケミカル重合性のモノマーを重合してできるポリマーは高分子量化すると不溶性となる場合があるため、ポリマーの分子量の上限は、明確に言及できない。また本発明の主旨の一部は、不溶性ポリマーを得ることであるため、分子量は大きいほど良い場合もある。

【0030】発光素子材料または半導体素子用材料としてのポリマーのキャリア移動性は、特に限定されないが、電界強度 $400 \sim 1000$  ( $(V/cm)^{1/2}$ )の範囲で、電子移動度およびホール移動度ともに $1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上の値が好ましく、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上の値がより好ましく、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上の値が特に好ましい。

【0031】以下に、本発明の発光素子に用いられる化合物のうち、一般式(I)で表される化合物を重合させて得られる重合体以外の、特に有効な代表的な化合物例を示すが、有効な化合物が以下の例に限定されるものではない。

【0032】

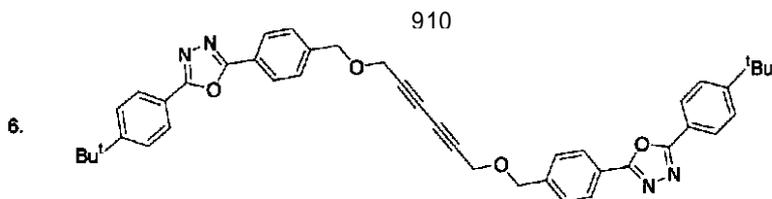
【化7】



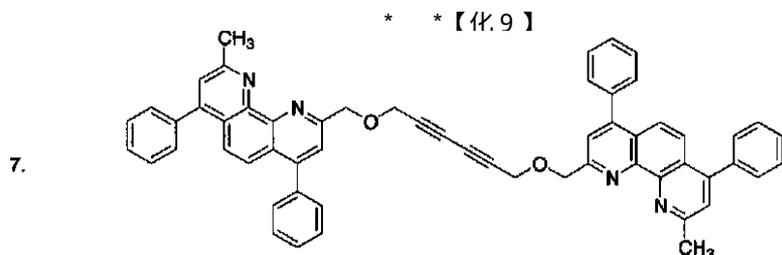
【0033】

【化8】

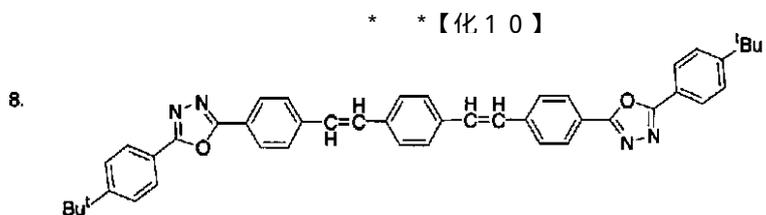
(6)



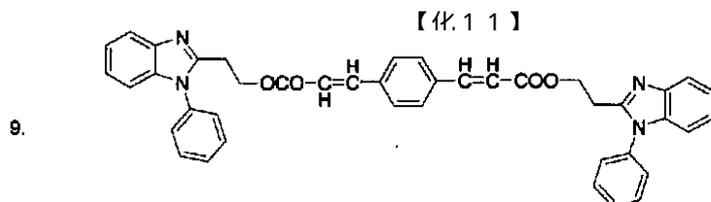
【0034】



【0035】

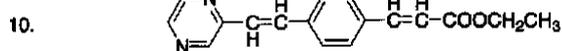


【0036】



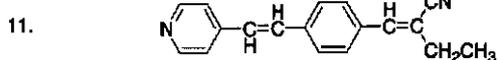
【0037】

【化.12】



【0038】

【化.13】



【0039】本発明の発光素子は、陽極と陰極の一対の電極間に、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構成であり、発光層のほか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よい。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。

【0040】有機化合物層は、電子注入性化合物、電子輸送性化合物、電子注入性および輸送性を兼ねる化合物（電子注入性兼輸送性化合物）、ホール注入性化合物、ホール輸送性化合物、ホール注入性およびホール輸送性を兼ねる化合物（ホール注入性兼輸送性化合物）、電子注入性兼輸送性とホール注入性兼輸送性のそれぞれを兼ねる化合物（電子注入性兼輸送性化合物兼ホール注入性兼輸送性化合物）、発光性化合物、ホスト化合物、電子供与性ドーパント、電子受容性ドーパント等から選択される幾つかの材料を含有して使用するものである。

【0041】本発明の有機化合物層は低分子化合物のみ

で構成されてもよいし、高分子化合物のみで構成されてもよいが、高分子化合物と低分子化合物の混合物で構成されている方が製造プロセスの簡便さ・素子の耐久性等の点で好ましい。

【0042】本発明に用いる発光性化合物は、蛍光またはりん光を発光する化合物（蛍光発光性化合物またはりん光発光性化合物）であり、発光効率という観点から、りん光発光性化合物が好ましく用いられる。

【0043】本発明のホスト化合物は、その励起状態から前記発光性化合物である蛍光発光性化合物またはりん光発光性化合物へのエネルギー移動により、その結果、蛍光発光性化合物またはりん光発光性化合物を発光させる機能を有する化合物（蛍光発光用ホスト化合物またはりん光発光用ホスト化合物）である。また上述のようにキャリア移動性の観点から一般式（I）を重合して得られた重合体が電子注入性化合物、電子輸送性化合物、ホール注入性化合物、ホール輸送性化合物、ホスト化合物およびこれらの複数の役割を担うことが好ましい。

【0044】本発明の発光素子に使用する有機化合物層中に含まれる、電子注入性化合物、電子輸送性化合物、電子注入性兼輸送性化合物、ホール注入性化合物、ホール輸送性化合物、ホール注入性兼輸送性化合物、電子注入性兼輸送性化合物兼ホール注入性兼輸送性化合物、発光性化合物、ホスト化合物、電子供与性ドーパント、電子受容性ドーパントなどのこれらの化合物は、幾つかの

機能を担う性質、部分が一つの分子中に含有されていてもよい。またそれぞれの機能が、別々の分子に分かれていてもよい。

【0045】ホスト化合物が電子注入性および電子輸送性の両方の性質を兼ねる化合物（電子注入性兼輸送性化合物）であってもよい。電子注入性兼輸送性化合物が担う電子注入性および電子輸送性の寄与の割合は、化合物により異なる値をとり得る。またホスト化合物が、ホール注入性およびホール輸送性両方の性質を兼ねる化合物（ホール注入性兼輸送性化合物）であってもよい。ホール注入性兼輸送性化合物が担うホール注入性およびホール輸送性の寄与の割合は、化合物により異なる値をとり得る。このほかに、ホスト化合物が、電子注入および電子輸送、並びにホール注入およびホール輸送、それぞれ兼ねる化合物（電子注入性兼輸送性化合物兼ホール注入性兼輸送性化合物）であってもよい。電子注入性兼輸送性化合物兼ホール注入性兼輸送性化合物が担う電子注入性および輸送性、ホール注入性および輸送性の寄与の割合は化合物により異なる値をとり得る。

【0046】本発明の有機化合物層の電子移動度は駆動電圧の観点から、電界強度 $400 \sim 1000$  ( $(V/cm)^{1/2}$ ) の範囲で、 $3 \times 10^{-5} cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$  以上の値を有することが好ましく、 $1 \times 10^{-4} cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$  以上の値がより好ましく、 $5 \times 10^{-3} cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$  以上の値が更に好ましい。

【0047】有機化合物層の電子移動度は、電子注入性化合物、電子輸送性化合物、電子注入性兼輸送性化合物、ホール注入性化合物、ホール輸送性化合物、ホール注入性兼輸送性化合物、電子注入性兼輸送性化合物兼ホール注入性兼輸送性化合物の該層を構成するそれぞれの化合物自身もつ電子移動度により規定されるが、これら化合物同士の混合量によっても電子移動度が規定される。該電子移動度の値を有する化合物としては、主にヘテロ原子含有有機化合物、電子輸送性有機化合物、有機化合物錯体、有機金属錯体、有機金属化合物、電荷移動錯体、およびこれらの重合体、共役系ポリマー、導電性ポリマー等が知られているが、上記電子移動度の値を満たすものであれば特に限定されることはなく、適宜選択して使用できる。上記の例の中で、含窒素有機化合物、含酸素有機化合物、含硫黄有機化合物、含硼素有機化合物、含珪素有機化合物、含磷有機化合物、液晶性有機化合物、結晶性有機化合物、有機化合物錯体、有機金属錯体、有機金属化合物、電荷移動錯体、共役系ポリマー等が好ましく、中でもヘテロ原子含有芳香族有機化合物、ヘテロ原子含有芳香族有機化合物の電荷移動錯体、有機金属化合物、電荷移動錯体、液晶性有機化合物、結晶性有機化合物およびこれらの重合体、共役系ポリマー等がより好ましい。

【0048】本発明における電子移動度の測定は、タイム オブ フライト（以下、TOFと称する）法により

測定した。TOF法については、シンセティック メタルズ (Synth. Met.) 111/112, (2000) 331ページの記載を参照できる。

【0049】有機化合物層に用いられる発光性化合物以外の化合物の最低励起三重項エネルギー準位は、発光性化合物の最低励起三重項エネルギー準位と同等かより大きいことが好ましい。

【0050】有機化合物層に用いられるりん光発光性化合物以外の化合物の最低励起三重項エネルギー準位は、該層中に含まれる最低励起三重項エネルギー準位が最も低い化合物により決まる。最低励起三重項エネルギー準位が発光性化合物より低い化合物を該層中に含有すると、素子の発光性は低下する。

【0051】特に発光性化合物としてりん光発光性化合物を用いた場合、有機化合物層に用いられるりん光発光性化合物以外の化合物の最低励起三重項エネルギー準位は、りん光の発光色によって適宜選択されるべきであるが、 $40 kcal/mol$ 以上 $90 kcal/mol$ 以下が好ましく、 $45 kcal/mol$ 以上 $90 kcal/mol$ 以下がより好ましく、 $50 kcal/mol$ 以上 $90 kcal/mol$ 以下が更に好ましい。

【0052】本発明の有機化合物層に用いられる化合物のイオン化ポテンシャルは、通常は最小値をもつ化合物により決まる。該化合物のイオン化ポテンシャルはホール注入性の観点で $4.7 eV$ 以上 $10.0 eV$ 以下であることが好ましく、 $4.8 eV$ 以上 $10.0 eV$ 以下であることがより好ましく、 $4.9 eV$ 以上 $10.0 eV$ 以下であることが更に好ましい。本発明の有機化合物層に用いられるアリアルアミン誘導体のイオン化ポテンシャルも同様にホール注入性の観点で $5.0 eV$ 以上 $10.0 eV$ 以下であることが好ましく、 $5.1 eV$ 以上 $10.0 eV$ 以下であることがより好ましく、 $5.2 eV$ 以上 $10.0 eV$ 以下であることが更に好ましい。

【0053】本発明の有機化合物層を使用する場合にはPEDOT-PPS膜（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）のような水系塗布した薄膜の上に本発明の有機化合物層を設けてもよい。本発明の有機化合物層を設ける場合には、低分子蒸着プロセスでもよいし、塗布プロセスでもよい。塗布プロセスの場合、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、エチレングリコール、プロピレングリコール、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およ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お

よびこれらの混合溶媒がより好ましい。

【0054】陽極はホール注入性化合物、ホール輸送性化合物、ホール注入性兼輸送性化合物、ホスト化合物などにホール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でき、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、錫ドープ酸化インジウム(I TO)等の導電性金属酸化物、もしくは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、およびこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物、または無機導電性物質(積層物、沃化銅、硫化銅など)、有機導電性材料(ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなど)、およびこれらとI TO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、有機導電性材料、またはこれらの積層物であり、生産性、高導電性、透明性等の点からI TOまたはI TO/PEDOT- PSS積層物がより好ましい。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、更に好ましくは100 nm~500 nmである。

【0055】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ことが好ましい。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I TO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)、I TO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て発光効率を高めることも可能である。例えばI TOの場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。

【0056】陰極は電子注入性化合物、電子輸送性化合物、電子注入性兼輸送性化合物、ホスト化合物などに電子を供給するものであり、これらの化合物やマトリクス化合物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択される。陰極の材料としては金属、合金、金属ハロゲン化合物、金属酸化物、電気伝導性化合物、有機金属塩またはこれらの混合物または積層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)およびそのフッ化物または酸化物、アルカリ土類金属(例えばMg、Ca等)およびそのフッ化物または酸化物、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、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の有機化合物塩等が挙げられ、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、有機リチウム塩等である。

【0057】陰極は、上記化合物および混合物の単層構造だけでなく、上記化合物およ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 μmの範囲が好ましく、より好ましくは50 nm~1 μmであり、更に好ましくは100 nm~1 μm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。また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。また、陰極単独または有機化合物層と積層した状態で転写法により作製しても良い。陽極および陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、15 / 以下が好ましい。

【0058】発光性化合物は、電界印加時に陽極またはホール注入層、ホール輸送層からホール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、ホール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ものであれば何でもよく、一重項励起子または三重項励起子のいずれから発光するものでもよい。発光性化合物として好ましくは共役系不飽和化合物またはオルトメタル化金属錯体またはポルフィリン金属錯体が挙げられるが、他の発光材料を併用して用いてもよい。発光材料は重合体を用いても低分子材料を用いてもよい。具体的には下記に挙げる化合物等を用いることができる。

【0059】(a)ベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、スチリルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルプタジエン、テトラフェニルプタジエン、ナフタルイミド、クマリン、ペリレン、ペリノン、オキサジアゾール、アルダジン、シクロペンタジエン、ビススチリルアントラセン、キナクリドン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、シクロペンタジエン、スチリルアミン、芳香族ジメチリデン化合物、ピレン、およびこれらの誘導体など。

(b)8-キノリノールおよびその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など。

(c)ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフルオレン、ポリフェニレンビニレン、およびこれらの置換されたポリマー化合物など

(d) オルトメタル化金属錯体またはポルフィリン金属錯体など。

【0060】前記化合物の中でも、好ましく用いられる化合物は以下のとおりである。スチリルベンゼン、ポリフェニル、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、ペリレン、オキサジアゾール、ビススチリルアントラセン、キナクリドン、シクロペンタジエン、スチリルアミン、芳香族ジメチリデン化合物、ピレン、およびこれらの誘導体など；8-キノリノールおよびその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など；ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフルオレン、ポリフェニレンピニレン、およびこれらの置換されたポリマー化合物など；オルトメタル化金属錯体またはポルフィリン金属錯体など；

【0061】前記化合物の中でも、更に好ましく用いられる化合物は以下のとおりである。スチリルベンゼン、ポリフェニル、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、ペリレン、オキサジアゾール、ビススチリルアントラセン、スチリルアミン、芳香族ジメチリデン化合物、ピレン、およびこれらの誘導体など；8-キノリノールおよびその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など；ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフルオレン、ポリフェニレンピニレンおよびこれらの置換されたポリマー化合物など；オルトメタル化金属錯体またはポルフィリン金属錯体など；

【0062】本発明で用いられる発光性化合物は、りん光発光性化合物であるオルトメタル化金属錯体およびポルフィリン金属錯体の少なくとも一つが好ましく用いられ、オルトメタル化金属錯体がより好ましく用いられる。

【0063】本発明で用いられるオルトメタル化金属錯体について説明する。オルトメタル化金属錯体とは、例えば「有機金属化学 - 基礎と応用 - 」p150, 232 裳華房社 山本明夫著 1982年発行、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」p71-77, p135-146 Springer-Verlag社 H.Yersin著 1987年発行等に記載されている化合物群の総称である。前記金属錯体の中心金属としては、遷移金属であればいずれも使用可能であるが、本発明では、中でもロジウム、白金、金、イリジウム、ルテニウム、パラジウム等を好ましく用いることができる。この中でより好ましいものはイリジウムである。前記オルトメタル化金属錯体の具体的な記載および化合物例は、特願2000-254171号公報の段落番号0152から0180までに記載されている。

【0064】オルトメタル化金属錯体の金属の価数は特に限定しないが、イリジウムを用いる場合には3価が好ましい。オルトメタル化金属錯体の配位子は、オルトメタル化金属錯体を形成しうるものであれば特に問わな

い。例えば、アリール基置換含窒素芳香族ヘテロ環誘導体（アリール基の置換位置は含窒素芳香族ヘテロ環窒素原子の隣接炭素上であり、アリール基としては例えばフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ビレニル基などが挙げられ、含窒素芳香族ヘテロ環としては、例えば、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、キナゾリン、ナフチリジン、シンノリン、ペリミジン、フェナントロリン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、フェナントリジンなどが挙げられる）、ヘテロアリール基置換含窒素芳香族ヘテロ環誘導体（ヘテロアリール基の置換位置は含窒素芳香族ヘテロ環窒素原子の隣接炭素上であり、ヘテロアリール基としては例えば前記の含窒素芳香族ヘテロ環誘導体を含む基、チオフェニル基、フリル基などが挙げられる）、7, 8-ベンゾキノリン誘導体、ホスフィノアリール誘導体、ホスフィノヘテロアリール誘導体、ホスフィノキシアリール誘導体、ホスフィノキシヘテロアリール誘導体、アミノメチルアリール誘導体、アミノメチルヘテロアリール誘導体等が挙げられる。このうちアリール基置換含窒素芳香族ヘテロ環誘導体、ヘテロアリール基置換含窒素芳香族ヘテロ環誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体が好ましく、フェニルピリジン誘導体、チオフェニルピリジン誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体がより好ましく、チオフェニルピリジン誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体が更に好ましい。

【0065】本発明に用いるポルフィリン金属錯体として好ましくは白金錯体であり、より好ましくは二価の白金錯体である。

【0066】有機化合物層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm~5μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは5nm~1μmであり、更に好ましくは10nm~500nmである。

【0067】有機化合物層の形成方法は、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、転写法、LB（ラングミュア プロジェクト）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、インクジェット法、印刷法、転写法である。コーティング法、インクジェット法、印刷法、転写法の場合、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。

【0068】ホール注入性、ホール輸送性化合物は、陽極からホールを注入する機能、ホールを輸送する機能、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、重合体を用いても低分子化合物を用いてもよい。その具体例としては、カルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ポリアリールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、およびこれらの誘導体、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、ポ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、チオフェン化合物、ポリチオフェン、置換および無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、またこれらの混合物であってもよい。とりわけカルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、フェニレンジアミン、アリールアミン、フルオレノン、スチルベン、シラザン、およびこれらの誘導体、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、アニリン系共重合体、チオフェン化合物、ポリチオフェン、置換および無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より好ましい。この中でも、ホール輸送機能、最低励起三重項エネルギー準位の点でカルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、フェニレンジアミン、アリールアミン、フルオレノン、シラザン、およびこれらの誘導体、芳香族第三級アミン化合物、チオフェン化合物、置換および無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更に好ましい。

【0069】電子注入性化合物、電子輸送性化合物、電子注入性兼輸送性化合物の材料は、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ホール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。具体例としては、ピリジン、ピラジン、キノリン、キノキサリン、フェナンスロリン、トリアジン、チエノピラジン、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンゾトリアゾール、フェナントリジン、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノ、チオピランジオキソド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、フタロシアニン、およびこれらの誘導体、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、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各種金属錯体等が挙げられる。混合物またはポリマーとして使用してもよい。とりわけピリジン、ピラジン、キノリン、キノキサリン、フェナンスロリン、トリアジン、フェナントリジン、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、フタロシアニン、およびこれらの誘導体、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、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各種金属錯体等およびこれらのポリマーがより好ましい。この中でもピリジン、ピラジン、キノリン、キノキサリン、フェナンスロリン、トリアジン、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、フタロシアニン、およびこれらの誘導体、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およびこれらのポリマーが更に好ましい。

【0070】ホスト化合物としては、励起子エネルギーを発光性化合物にエネルギー移動できる化合物ならば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。具体的には、カルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ポリアリールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノ、チオピランジオキソド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、フタロシアニン、およびこれらの誘導体、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、ポルフィリン系化合物、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、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各種金属錯体、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、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンピニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。前記ホスト化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。とりわけ最低励起三重項エネルギー準位の観点で、カルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ポリアリールアルカン、アリールアミン、フルオレノン、スチルベン、シラザン、アントラキノジメタン、ジフェニルキノ、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、およびこれらの誘導体、芳香族第三級アミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、アニリン系共重合体、チオフェン化合物等がより好ましい。この中でもカルバゾール、トリアゾール、オキサゾール

ル、オキサジアゾ-ル、イミダゾ-ル、アリ-ルアミン、フルオレノン、スチルベン、シラザン、アントラキノジメタン、ジフェニルキノ、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、およびこれらの誘導体、芳香族ジメチリデン系化合物、アニリン系共重合体、チオフェン化合物等が更に好ましい。

【0071】本発明における有機化合物層に含有されるアリールアミンおよびその誘導体は、通常はホール注入性およびホール輸送性化合物、ホスト化合物として作用するが、高分子になると電子輸送性化合物としても作用することが知られている。アリールアミンおよびその誘導体は、具体的にはトリアリールアミンおよびその誘導体、N-フェニルカルバゾールおよびその誘導体が好ましく、中でもN-フェニルカルバゾールおよびその誘導体がより好ましく用いられる。これらは低分子化合物であっても高分子化合物であってもよい。

【0072】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へ侵入するのを防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、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>等の金属酸化物、SiN、SiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (x=0.01~99.99%、y=99.99~0.01%)、MgF<sub>2</sub>、LiF、AlF<sub>3</sub>、CaF<sub>2</sub>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。

【0073】保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば化学蒸着法(CVD法)、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシ(MBE)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、転写法を適用できる。

【0074】

【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。重量平均分子量は、ゲル濾過法を用いてテトラヒドロフランを溶離液としてポリスチレン換算したものである。イオン化ポテンシャルは理研計器社製の紫外線光電子分析装置AC-1により測定した。エネルギーギャップは、溶

液吸収の長波端の波数をエネルギーに換算して求めた。電子親和力はイオン化ポテンシャルの値からエネルギーギャップの値を差して求めた。溶液の吸収・発光は、クロロホルム中、 $1 \times 10^{-7}$  mol/lの濃度のときのものである。膜の吸収極大波長、発光極大波長は、ポリマー20mgをクロロホルム2mlに溶かした溶液をガラス基板上に5000rpm×20秒の条件にてスピコート塗布し、真空乾燥して得られた膜を用いて測定したものである(発光は255nmの光で励起した時の波長)。ガラス転位温度はDSCを用いて通常の方法により測定した。

【0075】実施例1(例示化合物1の合成)

200mlの三口フラスコに窒素気流下、シス、シス-ムコン酸0.5g(3.52mmol)、テトラヒドロフラン(THF)20mlを加え、室温で攪拌して溶解した。その溶液にオキザリルクロライド4.5g(3.1ml、35.5mmol)のTHF溶液23mlを室温で10分間かけて滴下し、その後室温で2時間、次いで45℃で30分攪拌した。次いで溶媒のTHFおよび過剰のオキザリルクロライドを減圧で留去し、ビス酸クロライド中間体をオイル状物質として得た。別の200mlの三口フラスコに、N-ヒドロキシエチルカルバゾール1.56g(7.39mmol)、ジクロロエタン25ml、ピリジン0.8mlを加え溶解した。次いで内温を0℃に冷却した後、水素化ナトリウムの60%ミネラルオイル分散物0.3g(水素化ナトリウムとして7.5mmol)を徐々に加え0℃で10分間攪拌した。次いで、前述の方法で合成したビス酸クロライド中間体のジクロロエタン溶液20mlをこの混合物に0℃で10分間かけて滴下し(反応溶液の色は濃橙色~赤に変化した。)、更に0℃で20分、次いで室温で一晩攪拌した。反応混合物を氷水にかけ、300mlのクロロホルムで3回抽出した後、クロロホルム層を塩化カルシウムで乾燥した。クロロホルムを減圧下で留去した後、残渣をクロロホルムを展開溶媒としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、例示化合物1の立体異性体2種を得た。

シス-トランス異性体:

0.585g、収率32%。

<sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>) 8.29(d, 1H), 8.09(dd, 4H), 7.46(m, 8H), 7.24(m, 4H), 6.54(t, 1H), 5.99(d, 1H), 5.85(d, 1H), 4.58(dt, 8H)。

融点95~105℃、Tg85.9℃。最低励起三重項エネルギー準位(T1=71kcal/mol)。

トランス-トランス異性体:

0.12g、収率6.4%。

<sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>) 8.12(d, 4H), 7.47(m, 8H), 7.25(m, 4H), 6.92(d, 2H), 5.91(d, 2

H), 4.65 (t, 4H), 4.59 (t, 4H)。融点219、Tg88.1。最低励起三重項エネルギー準位(T1=71 kcal/mol)。

【0076】実施例2(例示化合物2の合成)

実施例1のN-ヒドロキシエチルカルバゾールを、2-(4-t-ブチルフェニル)-5-(4-ヒドロキシメチルフェニル)1,3,4-オキサジアゾールに変えた他は実施例1と同様にして合成し、目的物を得た。

トランス-トランス異性体:

<sup>1</sup>H NMR(300MHz, CDCl<sub>3</sub>) 8.12 (d, 4H), 8.07 (d, 4H), 7.56 (m, 8H), 4.81 (s, 4H), 1.38 (s, 18H), 6.92 (d, 2H), 5.91 (d, 2H)。

【0077】実施例3(例示化合物1の重合体の合成)

50mlの三口フラスコに実施例1で得られた例示化合物1のシス-トランス異性体0.1g(0.189mmol)、ジターシャリーブチルパーオキシド6mg、ベンゼン5mlを入れ、窒素下で20時間加熱還流した。次いでジターシャリーブチルパーオキシド10mgを添加し、更に6時間加熱還流した。反応混合物をベンゼン/ヘキサン=1:1の混合溶媒中に滴下して、再沈殿精製した後、濾過、減圧乾燥して目的物を得た。収量0.53g。収率53%。Mw=130000g/mol、Mn=64000g/mol、Mw/Mn=2.082。最低励起三重項エネルギー準位(T1=71 kcal/mol)。溶液吸収極大波長=241nm、溶液発光極大波長=350nm、膜吸収極大波長=241nm、膜発光極大波長=409nm。イオン化ポテンシャル=6.07eV、エネルギーギャップ=3.51eV、電子親和力=2.56eV。

【0078】実施例4

洗浄したITO基板上に、例示化合物5の0.01%クロロホルム溶液を1000rpm、60秒でスピコートした後、150で4時間真空乾燥し、ホール注入性有機導電性材料の不溶性膜を作成した。この上に、ポリピニルカルバゾール40mg、りん光発光性化合物としてfac tris(2-phenylpyridine)iridium(以下、Ir(ppy)<sub>3</sub>と称する)を1mg、電子注入性化合物として2-(4-ピフェニルイル)-6-(4-t-ブチルフェニル)1,3,4-オキサジアゾールを6mgそれぞれを、クロロホルム5mlに溶かし、その溶液をスピコート(1000rpm、20秒)した(総膜厚約150nm)。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を膜厚250nmで共蒸着した後、銀を膜厚300nmで蒸着した(1.0×10<sup>-3</sup>Pa~1.3×10<sup>-3</sup>Pa)。発光特性は以下のように測定した。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、マグネシウム:

銀を陰極として直流定電圧を発光素子に印加し発光させ、輝度をトプコン社の輝度計BM-8、発光波長を浜松フオトニクス社製スペクトルアナライザーPMA-11により測定した。また、高温保存時の耐久性を評価するために、作製した素子を60、20%相対湿度の条件下で3時間放置後に発光させて相対輝度(駆動電圧10Vで、素子作製直後の輝度を100とし、経時後輝度を相対値として表示)を測定した。測定結果は以下のとおりである。最低駆動電圧(発光が観測される最低の電圧)は9Vで、18Vにおいて150mA/cm<sup>2</sup>の電流密度を示し、18020cd/m<sup>2</sup>の輝度で緑色発光を示した。最大発光波長maxは515nmで、最大外部量子効率2.2%であった。経時後の相対輝度は85であった。

【0079】実施例5

洗浄したITO基板上に、Baytron P(PEDOT/PSS溶液(ポリ(3,4)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1000rpm、30秒でスピコートした後、150で1.5時間真空乾燥し、ホール注入/輸送性膜を作成した(膜厚約100nm)。この上に例示化合物1の重合体(実施例3で合成)40mg、りん光発光性化合物としてIr(ppy)<sub>3</sub>を1mg、電子注入性化合物として2-(4-ピフェニルイル)-6-(4-t-ブチルフェニル)1,3,4-オキサジアゾールを6mgそれぞれを、クロロホルム5mlに溶かし、その溶液をスピコート(1000rpm、20秒)した(総膜厚約150nm)。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を膜厚250nmで共蒸着した後、銀を膜厚300nmで蒸着した(1.0×10<sup>-3</sup>Pa~1.3×10<sup>-3</sup>Pa)。発光特性および耐久性は実施例4と同様に測定した。測定結果は以下のとおりである。最低駆動電圧(発光が観測される最低の電圧)は5Vで、15Vにおいて105mA/cm<sup>2</sup>の電流密度を示し、22800cd/m<sup>2</sup>の輝度で緑色発光を示した。最大発光波長maxは515nmで、最大外部量子効率は6.3%であった。経時後の相対輝度は87であった。

【0080】比較例1

実施例4の例示化合物5から作成したホール注入性有機導電性材料の膜を使用しない以外は実施例1と同様にして素子を作成した(総膜厚約150nm)。発光特性および耐久性は実施例4と同様に測定した。その結果、最低駆動電圧は11Vで本発明と比較して高電圧になり、21Vにおいて18mA/cm<sup>2</sup>の電流密度と、1880cd/m<sup>2</sup>の最高輝度を示したに過ぎなかった。最大発光波長maxは513nmで、最大外部量子効率は1.7%に過ぎなかった。経時後の相対輝度は60であ

った。

【0081】比較例2

実施例5の例示化合物1をポリビニルカルバゾールに変えた以外は実施例5と同様にして素子を作成した(総膜厚約150nm)。発光特性および耐久性は実施例4と同様に測定した。その結果、最低駆動電圧は1.1Vで本発明と比較して高電圧になり、2.8Vにおいて1.8mA/cm<sup>2</sup>の電流密度と、1439cd/m<sup>2</sup>の最高輝度を示したに過ぎなかった。最大発光波長maxは513nmで、最大外部量子効率率は2.2%に過ぎなかった。10経時後の相対輝度は6.3であった。

\*【0082】上記の結果より、本発明の化合物を用いた素子は、最低駆動電圧が低く、高輝度、高発光効率を示した。更に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。

【0083】

【発明の効果】本発明の化合物を使用することで、最低駆動電圧が低く、高輝度、高発光効率の単層型素子を作成できることが明らかになった。更に、高温保管後の輝度低下が小さく耐久性に優れた素子を提供できる。また塗布プロセスによる積層型素子の作成が実現でき、実用上有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H05B 33/22

識別記号

F I

H05B 33/22

テ-マコ-ド(参考)

B

D

Fターム(参考) 3K007 AA01 AA02 AB02 AB03 AB06  
DA02 EB00 FA01  
4C056 AA01 AB02 AC07 AD01 AE03  
BA08 BB01 BC01 FA04 FA08  
FB01 FC01  
4C065 AA04 AA19 BB09 CC09 DD02  
EE02 HH04 JJ01 KK02 LL01  
PP03  
4C204 BB05 CB25 DB01 EB01 FB17  
GB01  
4J100 AS06P BA15P BC43P BC65P  
BC69P BC73P CA01 CA04  
JA32 JA37

专利名称(译)	新型化合物，其聚合物，利用其的发光元件材料及其发光元件		
公开(公告)号	<a href="#">JP2002255934A</a>	公开(公告)日	2002-09-11
申请号	JP2001155912	申请日	2001-05-24
[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 C07D209/86 C07D271/10 C07D471/04 C08F36/04 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C07D209/86 C07D271/10 C07D471/04.112.T C08F36/04 H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D C07D271/107		
F-TERM分类号	3K007/AA01 3K007/AA02 3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB06 3K007/DA02 3K007/EB00 3K007/FA01 4C056/AA01 4C056/AB02 4C056/AC07 4C056/AD01 4C056/AE03 4C056/BA08 4C056/BB01 4C056/BC01 4C056/FA04 4C056/FA08 4C056/FB01 4C056/FC01 4C065/AA04 4C065/AA19 4C065/BB09 4C065/CC09 4C065/DD02 4C065/EE02 4C065/HH04 4C065/JJ01 4C065/KK02 4C065/LL01 4C065/PP03 4C204/BB05 4C204/CB25 4C204/DB01 4C204/EB01 4C204/FB17 4C204/GB01 4J100/AS06P 4J100/BA15P 4J100/BC43P 4J100/BC65P 4J100/BC69P 4J100/BC73P 4J100/CA01 4J100/CA04 4J100/JA32 4J100/JA37 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/BB04 3K107/BB06 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/CC24 3K107/CC45 3K107/DD60 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD79		
优先权	2000392898 2000-12-25 JP		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

(带更正) 具有高载流子迁移率和高最低激发三重态能级的材料，可以层压和涂覆，并实现良好的载流子平衡，并具有低电压驱动，高亮度和高发光效率的特性。另外，提供了具有高温保存耐久性的新颖的发光元件，以及可以通过选择性地注入和输送具有高迁移率的空穴或电子而容易地制造的材料作为电子器件材料。解决方案：具有以下通式(I)表示的拓扑化学拓扑化学可聚合性的化合物(其代表性实例包括以下通式(II)和(III)的化合物)及其聚合物：，使用它们的发光器件材料以及具有发光层或包括在一对电极之间形成的发光层的多个有机化合物层的发光器件，其中至少一个是通过聚合具有拓扑化学聚合性质的单体而制成的。包含聚合物的发光器件。(I)在式中，Ak表示亚烷基，Cy表示具有总共6个或更多个具有至少一个杂原子的原子的芳族基团)

