

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

**特開2015-115405
(P2015-115405A)**

(43) 公開日 平成27年6月22日(2015.6.22)

(51) Int.Cl.

**H01L 51/50 (2006.01)
C08G 73/04 (2006.01)**

F 1

H05B 33/22
H05B 33/14
C08G 73/04B
A

テーマコード(参考)

3K107
4J043

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号

特願2013-255263 (P2013-255263)

(22) 出願日

平成25年12月10日 (2013.12.10)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒
大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(74) 代理人 110000914

特許業務法人 安富国際特許事務所

(72) 発明者 有元 洋一

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内

(72) 発明者 長谷川 宗弘

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内

(72) 発明者 郷田 隼

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機電界発光素子用重合体、及び、有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】有機化合物層を形成する際に下層を溶解することなく塗布が可能であり、かつ、有機電界発光素子の駆動電圧の上昇を抑えることが可能な有機電界発光素子用重合体、及び、該有機電界発光素子用重合体を用いて形成される、長期安定な素子性能を有する有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】陰極と、基板上に形成された陽極との間に複数の層が積層された構造を有する有機電界発光素子の形成に用いられる重合体であって、該重合体は、ポリアルキレンイミン構造を主鎖骨格に有し、該ポリアルキレンイミン構造中の窒素原子に結合した水素原子の一部又は全部が、共役系置換基によって置換された構造を有する、25で固体の有機電界発光素子用重合体、および、上記有機電界発光素子用重合体を用いて形成される有機電界発光素子である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陰極と、基板上に形成された陽極との間に複数の層が積層された構造を有する有機電界発光素子の形成に用いられる重合体であって、

該重合体は、ポリアルキレンイミン構造を主鎖骨格に有し、該ポarialキレンイミン構造中の窒素原子に結合した水素原子の一部又は全部が、共役系置換基によって置換された構造を有する、25で固体の有機電界発光素子用重合体。

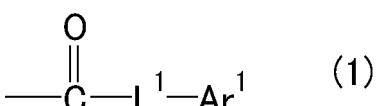
【請求項 2】

前記有機電界発光素子用重合体は、陰極と陽極との間の複数の層のうち少なくとも1つの層が塗布により形成される有機電界発光素子に用いられることを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子用重合体。 10

【請求項 3】

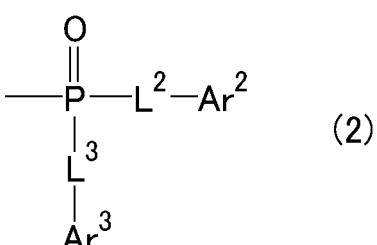
前記共役系置換基は、下記一般式(1)、(2)又は(3)；

【化1】



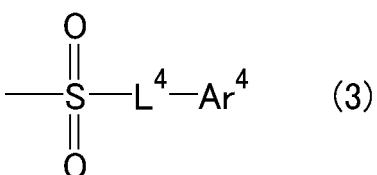
(式中、Ar¹は、置換基を有していてもよいアリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリール基、又は、ヘテロアリールオキシ基を表す。L¹は、直接結合又は2価の連結基を表す。) 20

【化2】



(式中、Ar²、Ar³は、同一又は異なって、置換基を有していてもよいアリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリール基、又は、ヘテロアリールオキシ基を表す。L²、L³は、同一又は異なって、直接結合又は2価の連結基を表す。) 30

【化3】



(式中、Ar⁴は、置換基を有していてもよいアリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリール基、又は、ヘテロアリールオキシ基を表す。L⁴は、直接結合又は2価の連結基を表す。) 40

で表される置換基のいずれかであることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機電界発光素子用重合体。

【請求項 4】

前記ポarialキレンイミン構造は、炭素数2～4のアルキレンイミンにより形成された構造であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の有機電界発光素子用重合体。

【請求項 5】

請求項1～4のいずれかに記載の有機電界発光素子用重合体を用いて形成されることを特徴とする有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電界発光素子用重合体、及び、有機電界発光素子に関する。

【背景技術】**【0002】**

有機電界発光素子は面発光する自発光型の素子であり、照明装置として用いた場合には現在主流となっている白熱灯や蛍光灯に比べ、低消費電力化が可能となり、省エネルギーに寄与できる次世代照明としての利用が期待されている素子である。さらに、素子自体が非常に薄く、軽く、柔軟でフレキシブルであるという特徴を有し、天井全体や曲面に設置するなど、従来困難であった場所での使用方法についても検討され、デザイン性にも優れた照明装置として実用化が期待されている。

10

【0003】

有機電界発光素子は陽極と陰極との間に発光性有機化合物を含んで形成される発光層を含む1種または複数種の層を挟んだ構造を持ち、陽極から注入されたホールと陰極から注入された電子が、再結合する時のエネルギーを利用して発光性有機化合物を励起させ、発光を得るものである。最も基礎的な構造の有機電界発光素子は、陽極と陰極との間に発光層を挟んだ構造をしているが、さらに低駆動電圧化や長寿命化等の性能向上を図るために、必要に応じて正孔注入層、正孔輸送層、電子阻止層、インターレイヤー層、正孔阻止層、電子輸送層、電子注入層を設ける場合があり、さらに電荷発生層を介して2つ以上の有機電界発光素子構造を重ねて作りこんだマルチフォトンエミッション方式の有機電界発光素子も提案されている。

20

【0004】

有機化合物層を形成する成膜方法には、蒸着と塗布の2種類がある。現在、製品化されている有機電界発光素子の多くは、有機化合物層が蒸着により成膜されている。蒸着は容易に多層化が可能なため、層によって機能分離を図り、高効率化、長寿命化が達成されている。その一方で、蒸着によって有機電界発光素子を作製するためには複数の有機化合物を連続的に蒸着する為の大掛かりな製造装置が必要となり、莫大な初期投資が必要になると考えられている。

他方、塗布による成膜は、大掛かりな製造装置を必要とせず、ロール・トゥー・ロールによる製造が可能であるなど、製造コストや処理時間の観点から大画面化に有利とされるが、インク溶媒の種類によっては上層塗布時に下層が溶解するという問題があり、低駆動電圧化や長寿命化等のための多層化が困難であるという問題点があった。一つの例としては、基板上に形成された陽極上に有機化合物層と陰極とが積層された順構造の有機電界発光素子の場合、発光層の上に有機溶媒を含む溶液を塗布して電子輸送層や電子注入層を形成しようとすると発光層が溶解してしまうため、発光層の上に有機溶媒を含む溶液の塗布により層を形成することは困難であった。

30

非常に一般的な塗布型有機電界発光素子の作製方法として、例えば、基板上に形成されたITO(インジウム酸化錫)からなる陽極上に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン/スチレンスルホン酸)(PEDOT/PSS)からなる正孔注入/正孔輸送層(バッファ層)を水分散液からの塗布で形成し、ポリ(ジオクチルフルオレン-アルト-N-(4-ブチルフェニル)ジフェニルアミン)(TFB)からなるインターレイヤー層をトルエン溶液からの塗布で形成した後、加熱による(架橋反応等に由来すると考えられる)不溶化処理を施し、さらに、ポリ(ジオクチルフルオレン)等からなる発光層をトルエン溶液からの塗布で形成した後、陰極としてフッ化リチウム(LiF)/カルシウム(Ca)/アルミニウム(Al)を真空蒸着にて製膜する方法が挙げられる(非特許文献1)。このように、発光層を形成する有機化合物層はトルエンやキシレンといった非極性溶媒に可溶な化合物を利用することが多いため、発光層と陰極の間に有機化合物層塗布製膜することは非常に例が少なかった。

40

【0005】

このような中、発光層と陰極の間に、有機化合物含有溶液を塗布することにより層を形成した有機電界発光素子としていくつか提案されており、その中に、ポリエチレンイミン又

50

はエトキシ化ポリエチレンイミンからなる層を形成した有機電界発光素子が報告されている（非特許文献2及び3参照）。ポリエチレンイミン又はエトキシ化ポリエチレンイミンは、水又は低級アルコール系溶媒にも溶解が可能であるため、ポリエチレンイミン又はエトキシ化ポリエチレンイミンを水又は低級アルコール系溶媒に溶解させたものを用いて層を形成すれば、水又は低級アルコール系溶媒に溶解しない化合物により形成された層（例えば発光層）の上に塗布により層を形成することが可能である。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】Stelios A. Chouliis et al., Advanced Functional Materials, Vol. 16, 1075 (2006)

【非特許文献2】Yinhuai Zhuo et al., Science, Vol. 336, 327 (2012)

【非特許文献3】Tzung-Fang Guo et al., Applied Physics Letters, Vol. 87, 013504 (2005)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記のように、有機電界発光素子を構成する層の材料として、ポリエチレンイミン又はエトキシ化ポリエチレンイミンを用いることが提案されており、これらを用いれば、水又は低級アルコール系溶媒に溶解しない化合物により形成された層を溶解させることなく、その上に塗布により層を形成することは可能である。しかしながら、ポリエチレンイミン又はエトキシ化ポリエチレンイミンを用いて塗布により層を形成した場合、以下のような課題があった。すなわち、ポリエチレンイミン又はエトキシ化ポリエチレンイミンは室温で粘性液体であり、固体素子である有機電界発光素子の構成部材として使用した場合には長期間同じ膜質を維持することが難しく、素子性能の長期安定性が得られないという課題があった。

【0008】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、有機化合物層を形成する際に下層を溶解することなく塗布が可能であり、かつ、有機電界発光素子の駆動電圧の上昇を抑えることが可能な有機電界発光素子用重合体、及び、該有機電界発光素子用重合体を用いて形成される、長期安定な素子性能を有する有機電界発光素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、下層を溶解させずに、塗布により有機化合物層を形成することができ、かつ、得られる有機電界発光素子の駆動電圧の上昇も抑えることができる材料について種々検討したところ、ポリアルキレンイミン構造を主鎖骨格に有し、該ポリアルキレンイミン構造中の窒素原子に結合した水素原子の一部又は全部が、共役系置換基によって置換された構造を有する重合体が、室温(25)で固体であり、この重合体を用いた時に、塗布により層を形成する際に下層を溶解することなく層形成が可能であって、かつ、得られる有機電界発光素子が長期安定な素子性能を有することが可能となることを見出し、本発明に到達したものである。

【0010】

すなわち本発明は、陰極と、基板上に形成された陽極との間に複数の層が積層された構造を有する有機電界発光素子の形成に用いられる重合体であって、上記重合体は、ポリアルキレンイミン構造を主鎖骨格に有し、該ポリアルキレンイミン構造中の窒素原子に結合した水素原子の一部又は全部が、共役系置換基によって置換された構造を有する、25で固体の有機電界発光素子用重合体である。

本発明はまた、上記有機電界発光素子用重合体を用いて形成される有機電界発光素子でも

10

20

30

40

50

ある。

以下に本発明を詳述する。

なお、以下において記載する本発明の個々の好ましい形態を2つ以上組み合わせたものもまた、本発明の好ましい形態である。

【0011】

本発明の有機電界発光素子用重合体は、ポリアルキレンイミン構造を主鎖骨格に有し、該ポarialキレンイミン構造中の窒素原子に結合した水素原子の一部又は全部が、共役系置換基によって置換された構造を有し、25で固体の重合体である。ポarialキレンイミン構造を主鎖骨格に有する重合体に、立体的に嵩高い共役系置換基が結合することで、本発明の有機電界発光素子用重合体から形成される層が固体として長期安定的に存在でき、かつ導電性を向上させることができる。その結果、有機電界発光素子の駆動電圧の上昇を抑える効果が長期安定的に持続する。

10

【0012】

上記ポarialキレンイミン構造を主鎖骨格に有する重合体のポarialキレンイミン構造は、炭素数2～4のアルキレンイミンにより形成された構造であることが好ましい。このような炭素数のアルキレンイミンにより形成された構造の重合体は、水又は低級アルコールに溶けやすく、かつ安価に入手可能である。より好ましくは、炭素数2又は3のアルキレンイミンにより形成された構造である。

【0013】

上記ポarialキレンイミン構造を主鎖骨格に有する重合体は、主鎖骨格にポarialキレンイミン構造を有するものであればよく、主鎖骨格にポarialキレンイミン構造以外の構造を有する共重合体であってもよい。

20

【0014】

上記ポarialキレンイミン構造を主鎖骨格に有する重合体がポarialキレンイミン構造以外の構造を有する場合、ポarialキレンイミン構造以外の構造の原料となる単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、アセチレン、アクリル酸、スチレン、又は、ビニルカルバゾール等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。また、これらの単量体の炭素原子に結合した水素原子が他の有機基に置換された構造のものも好適に用いることができる。水素原子と置換する他の有機基としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子からなる群より選択される少なくとも1種の原子を含んでいてもよい炭素数1～10の炭化水素基等が挙げられる。

30

【0015】

上記ポarialキレンイミン構造を主鎖骨格に有する重合体は、重合体の主鎖骨格を形成する単量体成分100質量%のうち、ポarialキレンイミン構造を形成する単量体が30質量%以上であることが好ましい。より好ましくは、50質量%以上であり、更に好ましくは、80質量%以上である。最も好ましくは、ポarialキレンイミン構造を形成する単量体が100質量%であること、すなわち、ポarialキレンイミン構造を主鎖骨格に有する重合体がポarialキレンイミンのホモポリマーであることである。

【0016】

上記ポarialキレンイミン構造を主鎖骨格に有する重合体は、重量平均分子量が100～100,000であることが好ましい。より好ましくは、500～50,000であり、更に好ましくは、1,000～30,000である。

40

重量平均分子量は、以下の条件でGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)測定により求めることができる。

測定機器：HLC-8120GPC(商品名、東ソー社製)

分子量カラム：TSK-GEL GMHXL-Lと、TSK-GEL G5000HXL(いずれも東ソー社製)とを直列に接続して使用

溶離液：テトラヒドロフラン(THF)

検量線用標準物質：ポリスチレン(東ソー社製)

測定方法：測定対象物を固形分が約0.2質量%となるようにTHFに溶解し、フィルタ

50

ーにてろ過した物を測定サンプルとして分子量を測定する。

【0017】

上記ポリアルキレンイミン構造を主鎖骨格に有する重合体においては、該ポリアルキレンイミン構造中の窒素原子に結合した水素原子の一部又は全部が、共役系置換基によって置換されている。中でも、該ポリアルキレンイミン構造中の窒素原子に結合した水素原子の10%～70%が共役系置換基によって置換されていることが好ましい。このような割合で共役系置換基に置換されることで、有機電界発光素子用材料を塗布して形成される層が良好な導電性を有するものとなり、有機電界発光素子の駆動電圧の上昇をより効果的に抑制することができる。より好ましくは、該ポリアルキレンイミン構造中の窒素原子に結合した水素原子の20%～60%が共役系置換基によって置換されていることである。

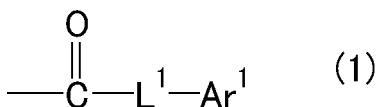
10

【0018】

上記共役系置換基としては、下記一般式(1)、(2)又は(3)；

【0019】

【化1】



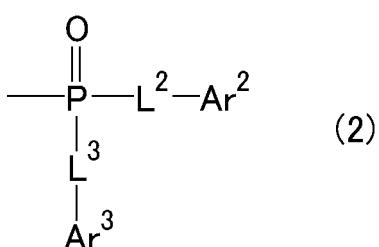
【0020】

(式中、Ar¹は、置換基を有していてもよいアリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリール基、又は、ヘテロアリールオキシ基を表す。L¹は、直接結合又は2価の連結基を表す。)

20

【0021】

【化2】



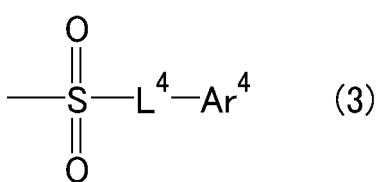
30

【0022】

(式中、Ar²、Ar³は、同一又は異なって、置換基を有していてもよいアリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリール基、又は、ヘテロアリールオキシ基を表す。L²、L³は、同一又は異なって、直接結合又は2価の連結基を表す。)

【0023】

【化3】



40

【0024】

(式中、Ar⁴は、置換基を有していてもよいアリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリール基、又は、ヘテロアリールオキシ基を表す。L⁴は、直接結合又は2価の連結基を表す。)で表される置換基のいずれかが好ましい。

【0025】

上記一般式(1)～(3)におけるアリール基、アリールオキシ基を構成する芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等が挙げられる。

上記一般式(1)～(3)におけるヘテロアリール基、ヘテロアリールオキシ基を構成す

50

る複素芳香環としては、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、キノリン環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、フラン環、チオフェン環等が挙げられる。

上記一般式(1)～(3)におけるアリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリール基、ヘテロアリールオキシ基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、炭素数1～20の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。

【0026】

上記一般式(1)中のAr¹、一般式(2)中のAr²、Ar³、及び、一般式(3)中のAr⁴は、アリール基またはヘテロアリール基であることが好ましい。

このような、ポリアルキレンイミン構造を主鎖骨格に有し、該ポarialキレンイミン構造中の窒素原子に結合した水素原子の一部又は全部が、上記一般式(1)～(3)のいずれかで表される共役系置換基によって置換された構造を有することを特徴とする重合体もまた、本発明の1つである。

【0027】

上記一般式(1)中のL¹、一般式(2)中のL²、L³、及び、一般式(3)中のL⁴の2価の連結基の具体例としては、置換又は無置換のアルキレン基、アルケニレン基、アルキレン基、アリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、ホスホリル基、オキシ基、チオ基などが挙げられる。

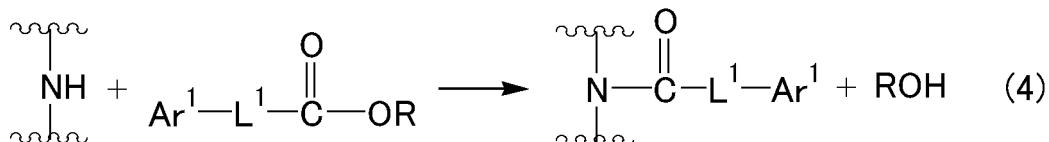
また、L¹が直接結合であるとは、前記一般式(1)において、-C(=O)-L¹-Arが、-C(=O)-Arであることを表す。L²～L⁴についても同様である。

【0028】

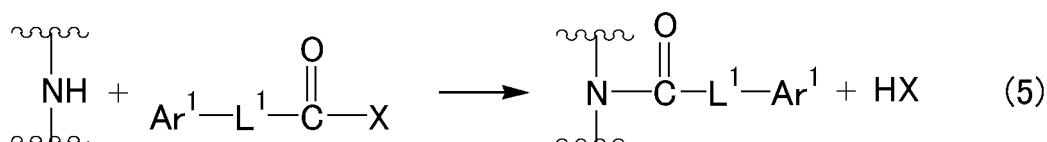
上記ポarialキレンイミン構造を主鎖骨格に有する重合体においては、例えば、下記一般式(4)～(9)；

【0029】

【化4】



Polyalkylenimine



Polyalkylenimine

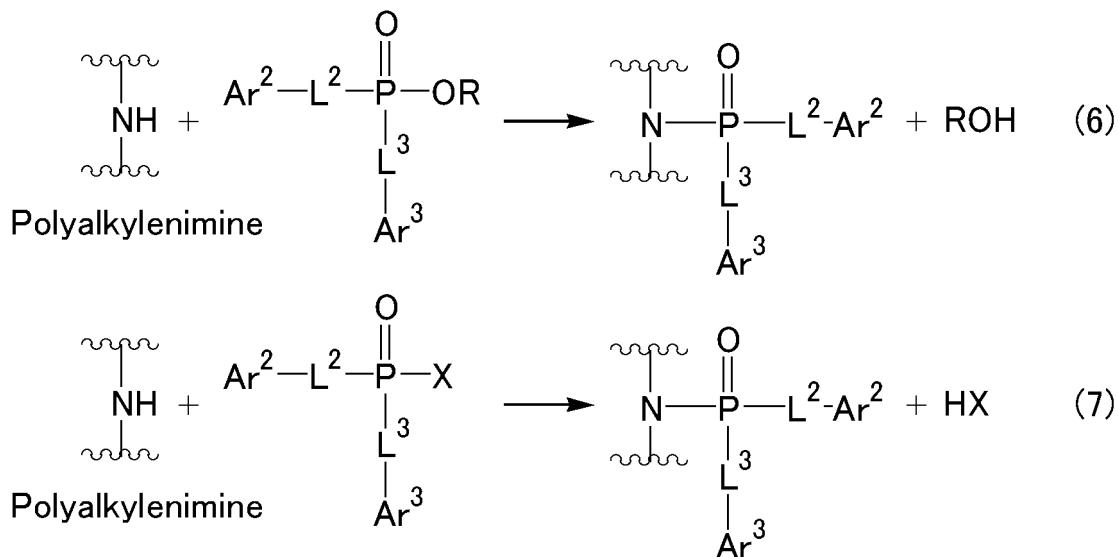
【0030】

10

20

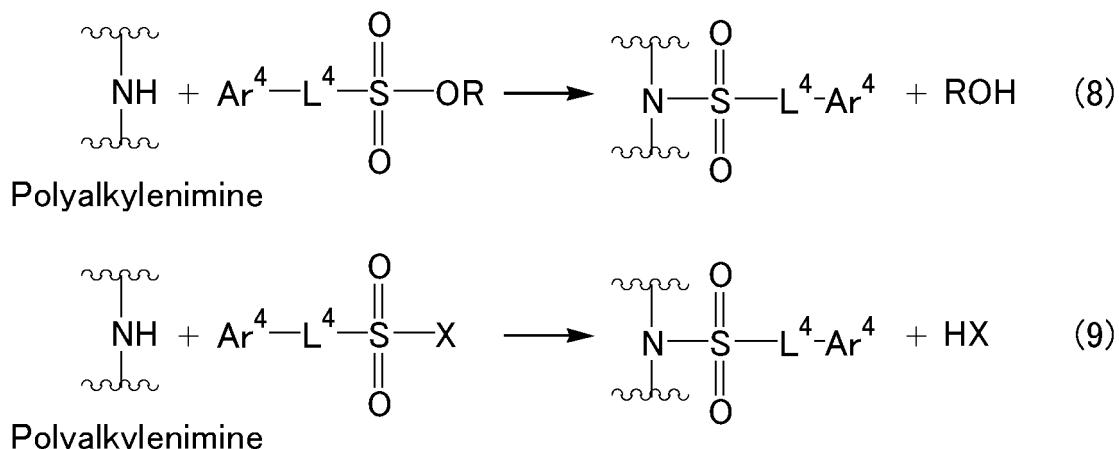
30

【化5】



【0 0 3 1】

【化6】



【0 0 3 2】

で表されるアミド化反応によって、該ポリアルキレンイミン構造中の窒素原子に結合した水素原子の一部又は全部を、共役系置換基によって置換することができる。なお、上記一般式(4)～(9)におけるR及びXは、上記反応が進行する限り特に制限されないが、Rとしては、例えば、アルキル基等が挙げられる。Xとしては、例えば、ハロゲン原子等が挙げられる。

【0 0 3 3】

上記ポリアルキレンイミン構造を主鎖骨格に有する重合体は、水又は低級アルコールに可溶である。また、上記電子共役系置換基は、単体では水又は低級アルコールに難溶であるが、上記ポリアルキレンイミン構造を主鎖骨格に有する重合体に上記電子共役系置換基が修飾した重合体は、水又は低級アルコールに可溶である。これにより、本発明の有機電界発光素子用重合体を溶解する溶媒としては、水又は低級アルコールを用いることができる。

本発明の有機電界発光素子用重合体を溶解する溶媒として水又は低級アルコールを用いれば、水又は低級アルコールに溶解しない化合物により形成された層を溶解させることなく、その上に塗布により層を形成することが可能である。

上記低級アルコールとしては特に限定されず、炭素数1～8のアルコールが好ましく、より好ましくは、炭素数1～3のアルコールである。

低級アルコールとしてはメタノール、エタノール、1-プロパノール、又は、2-プロパノールを好適に用いることができ、これらの中でも、メタノール、又は、エタノールがよ

り好ましい。

【0034】

本発明の有機電界発光素子用重合体を含む材料を用いて有機電界発光素子を構成する層を形成する場合、該材料における、溶媒の割合は、有機電界発光素子用材料100質量%に対して0.05~5質量%であることが好ましい。より好ましくは、0.1~2質量%である。

【0035】

本発明の有機電界発光素子用重合体は、陰極と、基板上に形成された陽極との間に複数の層が積層された構造を有する有機電界発光素子の形成に用いられることが好ましい。すなわち、本発明の有機電界発光素子用重合体は、陰極と陽極との間の複数の層のうち少なくとも1つの層が塗布により形成される有機電界発光素子に用いられることが好ましい。以下、有機電界発光素子について詳述する。

このような、本発明の有機電界発光素子用重合体を用いて形成されることを特徴とする有機電界発光素子もまた、本発明の1つである。

【0036】

本発明の有機電界発光素子は、陰極と、基板上に形成された陽極との間に複数の層が積層された順構造の素子であり、陰極と陽極との間に積層された各層は、主として有機化合物、又は、有機金属化合物で形成される。

陰極と陽極との間に積層された層のうち、1層は発光層であり、陰極と発光層との間に電子注入層と、必要に応じて電子輸送層とを有し、陽極と発光層との間に正孔輸送層及び/又は正孔注入層を有する構成の素子であることが好ましい。また本発明の有機電界発光素子は、これらの各層の間に他の層を有していてもよいが、これらの各層のみから構成される素子であることが好ましい。すなわち、基板上に陽極、正孔注入層及び/又は正孔輸送層、発光層、必要に応じて電子輸送層、電子注入層、陰極の各層がこの順に隣接して積層された素子であることが好ましい。なお、これらの各層は、1層からなるものであってもよく、2層以上からなるものであってもよい。

上記構成の有機電界素子において、素子が電子輸送層を有さない場合は、電子注入層と発光層とが隣接することになる。また、素子が正孔輸送層、正孔注入層のいずれか一方のみを有する場合には、当該一方の層が発光層と陽極とに隣接して積層されることになり、素子が正孔輸送層と正孔注入層の両方を有する場合には、陽極、正孔注入層、正孔輸送層、発光層の順にこれらの層が隣接して積層されることになる。

【0037】

本発明の有機電界発光素子用重合体は、電子注入層を形成するために用いられることが好ましい。本発明の有機電界発光素子用重合体を用いて電子注入層を形成すると、有機溶媒に溶解した材料を塗布して発光層又は電子輸送層を形成した場合でも、下層の発光層又は電子輸送層を溶解することなく電子輸送層をその上に塗布して形成することが可能になる。

【0038】

本発明の有機電界発光素子用重合体を用いた電子注入層の平均厚さは、1~30nmであることが好ましい。より好ましくは、1~10nmである。

電子注入層の平均厚さは、触針式段差計、分光エリプソメトリーにより測定することができる。

【0039】

本発明の有機電界発光素子用重合体は、電子輸送層として用いることも本発明の好ましい実施形態の一つである。本発明の本発明の有機電界発光素子用重合体を用いて電子輸送層を形成する場合は、別途電子注入層を設けることになる。別途電子注入層として使用可能な化合物としては、フッ化リチウム、フッ化セシウム、炭酸リチウム、又は、炭酸セシウム等が挙げられる。

【0040】

本発明の有機電界発光素子において、発光層を形成する材料としては、発光層の材料とし

10

20

30

40

50

て通常用いることができるいずれの化合物も用いるができ、低分子化合物であっても高分子化合物であってもよく、これらを混合して用いてもよい。

なお、本発明において低分子材料とは、高分子材料（重合体）ではない材料を意味し、分子量が低い有機化合物を必ずしも意味するものではない。

【0041】

上記発光層を形成する高分子材料としては、例えば、トランス型ポリアセチレン、シス型ポリアセチレン、ポリ(ジ-フェニルアセチレン)(P D P A)、ポリ(アルキルフェニルアセチレン)(P A P A)のようなポリアセチレン系化合物；ポリ(パラ-フェニレンビニレン)(P P V)、ポリ(2,5-ジアルコキシ-パラ-フェニレンビニレン)(R O - P P V)、シアノ-置換-ポリ(パラ-フェニレンビニレン)(C N - P P V)、ポリ(2-ジメチルオクチルシリル-パラ-フェニレンビニレン)(D M O S - P P V)、ポリ(2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキソキシ)-パラ-フェニレンビニレン)(M E H - P P V)のようなポリパラフェニレンビニレン系化合物；ポリ(3-アルキルチオフェン)(P A T)、ポリ(オキシプロピレン)トリオール(P O P T)のようなポリチオフェン系化合物；ポリ(9,9-ジアルキルフルオレン)(P D A F)、ポリ(ジオクチルフルオレン-アルト-ベンゾチアジアゾール)(F 8 B T)、, , -ビス[N, N'-ジ(メチルフェニル)アミノフェニル]-ポリ[9,9-ビス(2-エチルヘキシル)フルオレン-2,7-ジル](P F 2 / 6 a m 4)、ポリ(9,9-ジオクチル-2,7-ジビニレンフルオレニル-オルト-コ(アントラセン-9,10-ジイル)のようなポリフルオレン系化合物；ポリ(パラ-フェニレン)(P P P)、ポリ(1,5-ジアルコキシ-パラ-フェニレン)(R O - P P P)のようなポリパラフェニレン系化合物；ポリ(N-ビニルカルバゾール)(P V K)のようなポリカルバゾール系化合物；ポリ(メチルフェニルシラン)(P M P S)、ポリ(ナフチルフェニルシラン)(P N P S)、ポリ(ビフェニリルフェニルシラン)(P B P S)のようなポリシラン系化合物；更には特願2010-230995号、特願2011-6457号に記載のホウ素化合物系高分子材料等が挙げられる。

【0042】

上記発光層を形成する低分子材料としては、例えば、配位子に2,2'-ビピリジン-4,4'-ジカルボン酸を持つ、3配位のイリジウム錯体、ファクトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(I r (p p y)₃)、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム(A l q₃)、トリス(4-メチル-8キノリノレート)アルミニウム(III)(A l m q₃)、8-ヒドロキシキノリン亜鉛(Z n q₂)、(1,10-フェナントロリン)-トリス-(4,4,4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-ブタン-1,3-ジオネート)ユーロピウム(III)(E u (T T A)₃(p h e n))、2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H,23H-ポルフィンプラチナム(II)のような各種金属錯体；ジスチリルベンゼン(D S B)、ジアミノジスチリルベンゼン(D A D S B)のようなベンゼン系化合物；ナフタレン、ナイルレッドのようなナフタレン系化合物；フェナントレンのようなフェナントレン系化合物；クリセン、6-ニトロクリセンのようなクリセン系化合物；ペリレン、N,N'-ビス(2,5-ジ-t-ブチルフェニル)-3,4,9,10-ペリレン-ジ-カルボキシイミド(B P P C)のようなペリレン系化合物；コロネンのようなコロネン系化合物；アントラセン、ビススチリルアントラセンのようなアントラセン系化合物；ピレンのようなピレン系化合物；4-(ジ-シアノメチレン)-2-メチル-6-(パラ-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン(D C M)のようなピラン系化合物；アクリジンのようなアクリジン系化合物；スチルベンのようなスチルベン系化合物；2,5-ジベンゾオキサゾールチオフェンのようなチオフェン系化合物；ベンゾオキサゾールのようなベンゾオキサゾール系化合物；ベンゾイミダゾールのようなベンゾイミダゾール系化合物；2,2'-(パラ-フェニレンジビニレン)-ビスベンゾチアゾールのようなベンゾチアゾール系化合物；ビスチリル(1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエン)、テトラフェニルブタジエンのようなブタジエン系化合物；ナフトルイミドのようなナフトルイミド系化合物；クマリンのようなクマリン系化合物

10

20

20

30

40

50

; ペリノンのようなペリノン系化合物；オキサジアゾールのようなオキサジアゾール系化合物；アルダジン系化合物；1，2，3，4，5-ペンタフェニル-1，3-シクロペンタジエン（P P C P）のようなシクロペンタジエン系化合物；キナクリドン、キナクリドンレッドのようなキナクリドン系化合物；ピロロピリジン、チアジアゾロピリジンのようなピリジン系化合物；2，2'，7，7'-テトラフェニル-9，9'-スピロビフルオレンのようなスピロ化合物；フタロシアニン（H₂Pc）、銅フタロシアニンのような金属または無金属のフタロシアニン系化合物；更には特開2009-155325号公報、特開2011-184430号公報および特願2011-6458号に記載のホウ素化合物材料等が挙げられる。

【0043】

10

上記発光層の平均厚さは、特に限定されないが、10～150nmであることが好ましい。より好ましくは、20～100nmである。

発光層の平均厚さは、触針式段差計、分光エリプソメトリーにより測定することができる。発光層を真空蒸着法で形成する場合は水晶振動子膜厚計により成膜時に測定することができる。

【0044】

20

本発明の有機電界発光素子は、発光層の上に電子注入層が直接形成されていることが好ましいが、発光層と電子注入層との間に電子輸送層が形成されていてもよい。電子輸送層が形成されている場合、その材料としては、電子輸送層の材料として通常用いることができるいずれの化合物も用いるができる、これらを混合して用いてもよい。

電子輸送層の材料として用いることができる化合物の例としては、トリス-1，3，5-(3'-(ピリジン-3'')-イル)フェニル)ベンゼン(TmPyPhB)のようなピリジン誘導体、(2-(3-(9-カルバゾリル)フェニル)キノリン(mCQ))のようなキノリン誘導体、2-フェニル-4，6-ビス(3，5-ジピリジルフェニル)ピリミジン(BPyPPM)のようなピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、バソフェナントロリン(BPhen)のようなフェナントロリン誘導体、2，4-ビス(4-ビフェニル)-6-(4'-(2-ピリジニル)-4-ビフェニル)-[1，3，5]トリアジン(MPT)のようなトリアジン誘導体、3-フェニル-4-(1'-ナフチル)-5-フェニル-1，2，4-トリアゾール(TAZ)のようなトリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、2-(4-ビフェニリル)-5-(4-tert-ブチルフェニル-1，3，4-オキサジアゾール)(PBD)のようなオキサジアゾール誘導体、2，2'，2'''-(1，3，5-ベントリイル)-トリス(1-フェニル-1-H-ベンズイミダゾール)(TPBI)のようなイミダゾール誘導体、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、ビス[2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾラト]亜鉛(Zn(BTZ)₂)、トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム(Alq3)などに代表される各種金属錯体、2，5-ビス(6'-(2'，2'''-ビピリジル))-1，1-ジメチル-3，4-ジフェニルシロール(PyPySPyPy)等のシロール誘導体に代表される有機シラン誘導体等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

これらの中でも、Alq₃のような金属錯体、TmPyPhBのようなピリジン誘導体が好ましい。

40

【0045】

本発明の有機電界発光素子が、正孔輸送層を有する場合、正孔輸送層として用いる正孔輸送性有機材料には、各種p型の高分子材料や、各種p型の低分子材料を単独または組み合わせて用いることができる。

p型の高分子材料(有機ポリマー)としては、例えば、ポリアリールアミン、フルオレン-アリールアミン共重合体、フルオレン-ビチオフェン共重合体、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリビニルピレン、ポリビニルアントラセン、ポリチオフェン、ポリアルキルチオフェン、ポリヘキシリチオフェン、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリチニレンビニレン、ピレンホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾールホルムアルデヒド樹脂ま

50

たはその誘導体等が挙げられる。

またこれらの化合物は、他の化合物との混合物として用いることもできる。一例として、ポリチオフェンを含有する混合物としては、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン/スチレンスルホン酸)(PEDOT/PSS)等が挙げられる。

【0046】

上記p型の低分子材料としては、例えば、1,1'-ビス(4-ジ-パラ-トリアミノフェニル)シクロヘキサン、1,1'-ビス(4-ジ-パラ-トリルアミノフェニル)-4-フェニル-シクロヘキサンのようなアリールシクロアルカン系化合物；4,4',4''-トリメチルトリフェニルアミン、N,N,N',N'-テトラフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、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(TPD1)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(4-メトキシフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD2)、N,N,N',N'-テトラキス(4-メトキシフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD3)、N,N'-ジ(1-ナフチル)-N,N'-ジフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(-NPD)、TPTEのようなアリールアミン系化合物；N,N,N',N'-テトラフェニル-パラ-フェニレンジアミン、N,N,N',N'-テトラ(パラ-トリル)-パラ-フェニレンジアミン、N,N,N',N'-テトラ(メタ-トリル)-メタ-フェニレンジアミン(PDA)のようなフェニレンジアミン系化合物；カルバゾール、N-イソプロピルカルバゾール、N-フェニルカルバゾールのようなカルバゾール系化合物；スチルベン、4-ジ-パラ-トリルアミノスチルベンのようなスチルベン系化合物；O_xZのようなオキサゾール系化合物；トリフェニルメタン、m-MTDTAのようなトリフェニルメタン系化合物；1-フェニル-3-(パラ-ジメチルアミノフェニル)ピラゾリンのようなピラゾリン系化合物；ベンジン(シクロヘキサジエン)系化合物、トリアゾールのようなトリアゾール系化合物；イミダゾールのようなイミダゾール系化合物、1,3,4-オキサジアゾール、2,5-ジ(4-ジメチルアミノフェニル)-1,3,4,-オキサジアゾールのようなオキサジアゾール系化合物；アントラセン、9-(4-ジエチルアミノスチリル)アントラセンのようなアントラセン系化合物；フルオレノン、2,4,7,-トリニトロ-9-フルオレノン、2,7-ビス(2-ヒドロキシ-3-(2-クロロフェニルカルバモイル)-1-ナフチルアゾ)フルオレノンのようなフルオレノン系化合物；ポリアニリンのようなアニリン系化合物；シラン系化合物；1,4-ジチオケト-3,6-ジフェニル-ピロロ-(3,4-c)ピロロピロールのようなピロール系化合物；フローレンのようなフローレン系化合物；ポルフィリン、金属テトラフェニルポルフィリンのようなポルフィリン系化合物；キナクリドンのようなキナクリドン系化合物；フタロシアニン、銅フタロシアニン、テトラ(t-ブチル)銅フタロシアニン、鉄フタロシアニンのような金属または無金属のフタロシアニン系化合物；銅ナフタロシアニン、バナジルナフタロシアニン、モノクロロガリウムナフタロシアニンのような金属または無金属のナフタロシアニン系化合物；N,N'-ジ(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ジフェニル-ベンジジン、N,N,N',N'-テトラフェニルベンジジンのようなベンジジン系化合物等が挙げられる。

【0047】

本発明の有機電界発光素子が、電子輸送層や正孔輸送層を有する場合、これらの層の平均厚さは、特に限定されないが、10~150nmであることが好ましい。より好ましくは、20~100nmである。

電子輸送層や正孔輸送層の平均厚さは、触針式段差計、分光エリプソメトリーにより測定することができる。各層を真空蒸着法で形成する場合は水晶振動子膜厚計により成膜時に測定することができる。

【0048】

本発明の有機電界発光素子が、正孔注入層を有する場合、その材料としては、正孔注入層の材料として通常用いることができるいずれの有機化合物も用いるができる、これらを混合

10

20

30

40

50

して用いてもよい。

正孔注入層の材料として用いることができる有機化合物の例としては、上記正孔輸送層の材料として挙げた化合物等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0049】

本発明の有機電界発光素子において、基板上に形成された陽極としては、ITO(インジウム酸化錫)、IZO(インジウム酸化亜鉛)、FTO(フッ素酸化錫)、In₂O₃、SnO₂、Sb含有SnO₂、Al含有ZnO等の酸化物等が挙げられる。この中でも、ITO、IZO、FTOが好ましい。

【0050】

上記陽極の平均厚さは、特に制限されないが、10~500nmであることが好ましい。より好ましくは、100~200nmである。陽極の平均厚さは、触針式段差計、分光干渉計により測定することができる。

【0051】

本発明の有機電界発光素子において、陰極としては、Mg、Ca、Sr、Ba、Li、Al、Au、又は、これらを含む合金等が挙げられる。この中でも、Mg、Ca、又は、Alが好ましい。

【0052】

上記陰極の平均厚さは、特に限定されないが、10~1000nmであることが好ましい。より好ましくは、30~150nmである。また、不透過な材料を用いる場合でも、例えれば平均厚さを10~30nm程度にすることで、トップエミッション型及び透明型の陰極として使用することができる。

陰極の平均厚さは、水晶振動子膜厚計により成膜時に測定することができる。

【0053】

本発明の有機電界発光素子は、陰極と陽極との間の複数の層のうち少なくとも隣り合う2つの層が塗布により形成されることが好ましく、発光層の上に電子注入層が直接形成されている場合に発光層及び電子注入層が塗布により形成されることがより好ましい。

塗布による成膜方法としては、スピンドルコート法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法、スリットコート法等が挙げられる。このうち、膜厚をより制御しやすいという点でスピンドルコート法又はスリットコート法が好ましい。

【0054】

上記有機化合物層を、有機化合物溶液を塗布して形成する場合、本発明の有機電界発光素子用重合体を塗布してなる層以外の有機化合物層を塗布製膜するための溶媒としては、例えば、二硫化炭素、四塩化炭素、エチレンカーボネイト等の無機溶媒や、メチルエチルケトン(MEK)、アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン(MIBK)、メチルイソプロピルケトン(MIPK)、シクロヘキサン等のケトン系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン(THF)、テトラヒドロピラン(THP)、アニソール、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム)、ジエチレングリコールエチルエーテル(カルビトール)等のエーテル系溶媒、ヘキサン、ペンタン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、ピリジン、ピラジン、フラン、ピロール、チオフェン、メチルピロリドン等の芳香族複素環化合物系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMA)等のアミド系溶媒、クロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化合物系溶媒、酢酸エチル、酢酸メチル、ギ酸エチル等のエステル系溶媒、ジメチルスルホキシド(DMSO)、スルホラン等の硫黄化合物系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル等のニトリル系溶媒、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸系溶媒のような各種有機溶媒、または、こ

10

20

30

40

50

これらを含む混合溶媒等が挙げられる。

これらの中でも、溶媒としては、非極性溶媒が好適であり、例えば、キシレン、トルエン、シクロヘキシルベンゼン、ジハイドロベンゾフラン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、ピリジン、ピラジン、フラン、ピロール、チオフェン、メチルピロリドン等の芳香族複素環化合物系溶媒、ヘキサン、ペンタン、ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒等が挙げられ、これらを単独または混合して用いることができる。

【0055】

本発明の有機電界発光素子は、封止することが好ましい。封止工程としては、通常の方法を適宜使用できる。例えば、不活性ガス中で封止容器を接着する方法や、有機電界発光素子の上に直接封止膜を形成する方法などが挙げられる。これらに加えて、水分吸収材を封入する方法を併用してもよい。

10

【0056】

本発明の有機電界発光素子は、基板上に有機電界発光素子を構成する各層が積層されたものであってもよい。基板上に各層が積層されたものである場合、基板上に形成された電極上に、各層が形成されたものであることが好ましい。この場合、本発明の有機電界発光素子は、基板がある側とは反対側に光を取り出すトップエミッション型のものであってもよく、基板がある側に光を取り出すボトムエミッション型のものであってもよい。

【0057】

上記基板の材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレン、シクロオレフィンポリマー、ポリアミド、ポリエーテルサルファン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリアリレートのような樹脂材料や、石英ガラス、ソーダガラスのようなガラス材料等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

20

また、トップエミッション型の場合には、不透明基板も用いることができ、例えば、アルミナのようなセラミックス材料で構成された基板、ステンレス鋼のような金属基板の表面に酸化膜（絶縁膜）を形成したものの、樹脂材料で構成された基板等も用いることができる。

【0058】

上記基板の平均厚さは、0.1～30mmであることが好ましい。より好ましくは、0.1～10mmである。

30

基板の平均厚さはデジタルマルチメーター、ノギスにより測定することができる。

【0059】

本発明の有機電界発光素子は、有機化合物層の材料を適宜選択することによって発光色を変化させることができるし、カラーフィルター等を併用して所望の発光色を得ることもできる。そのため、表示装置の発光部位や照明装置として好適に用いることができる。

【発明の効果】

【0060】

本発明の有機電界発光素子は、上述のような構成があるので、有機化合物層を形成する際に下層を溶解することなく塗布が可能であり、かつ、有機電界発光素子の駆動電圧の上昇を抑えることが可能である。このような本発明の有機電界発光素子は、照明装置や表示装置の発光部位等として好適に用いることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0061】

【図1】図1は、合成例1で得られた重合体P-1の¹H-NMRチャートである。

【図2】図2は、合成例2で得られた重合体P-2の¹H-NMRチャートである。

【図3】図3は、合成例3で得られた重合体P-3の¹H-NMRチャートである。

【図4】図4は、合成例4で得られた重合体P-4の¹H-NMRチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0062】

50

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「重量部」を、「%」は「質量 %」を意味するものとする。

〔 0 0 6 3 〕

以下の実施例において、¹H-NMRは以下のようにして測定した。

< 1 H - N M R >

得られたホウ素含有化合物を、重水素化クロロホルムの溶液とし、高分解能核磁気共鳴装置（製品名「Gemini 2000」；300 MHz、Varian, Inc. 製）を用いて測定した。化学シフトは、テトラメチルシランから低磁場側における100万分の1（ppm；スケール）として記録し、テトラメチルシランの水素核（0.00）を参照とした。

(0 0 6 4)

＜重合体の合成＞

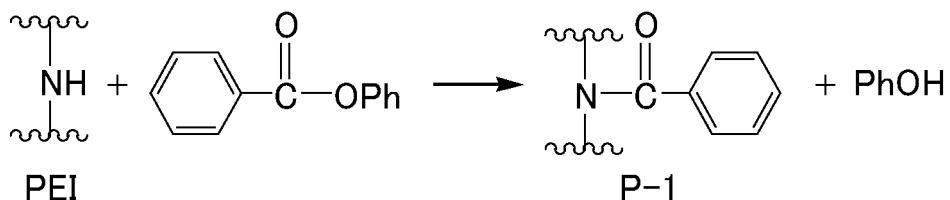
(0 0 6 5)

合成例 1

以下の反応式により、重合体 P - 1 を合成した。

[0 0 6 6]

【化7】



(0 0 6 7)

ポリエチレンイミン（日本触媒社製 SP-012、重量平均分子量約1200）1.0g、安息香酸フェニル0.92gをエタノール10mLに溶解させ、80℃で24時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却し、ジエチルエーテル（100mL）へ注加したところ、粘調性オイル状物質が底に沈殿した。上澄み液を除去後、残差を真空ポンプで乾燥させ、クロロホルムに溶解させた。この溶液を再度ジエチルエーテルに注加し、上澄み液を除去後、底に沈殿する粘調性オイル状物質を真空ポンプで乾燥させ、重合体P-1を白色固体として得た。

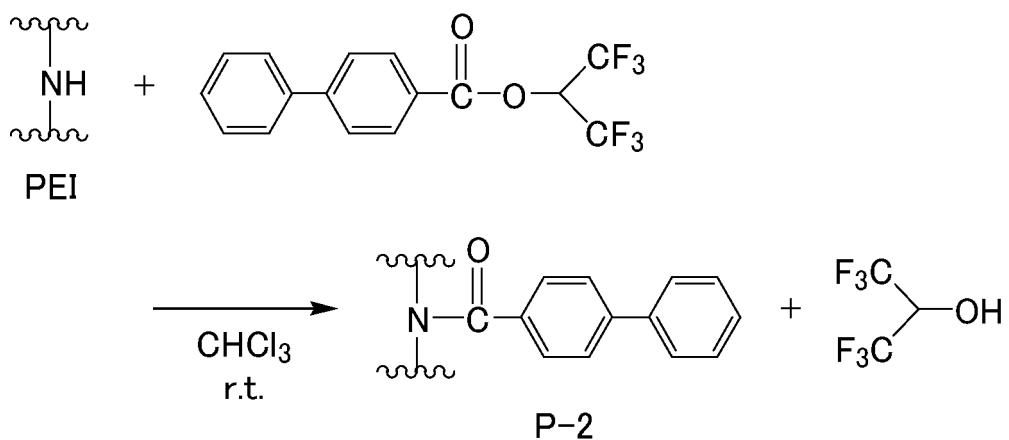
(0 0 6 8)

合成例 2

以下の反応式により、重合体 P - 2 を合成した。

[0 0 6 9]

【化 8 】



〔 0 0 7 0 〕

攪拌装置、冷却管および窒素導入管を備えた反応釜に、ポリエチレンイミン（日本触媒社製 SP - 200、Mw = 10,000）1.0 g、4-フェニル安息香酸ヘキサフルオロイソプロピルエステル（アルドリッヂ社製）1.62 g を 10 mL のクロロホルムに溶解させ、室温で 24 時間攪拌した。この反応溶液をジエチルエーテル（100 mL）へ注加したところ、粘調性オイル状物質が底に沈殿した。上澄み液を除去後、残差を真空ポンプで乾燥させ、クロロホルムに溶解させた。この溶液を再度ジエチルエーテルに注加し、上澄み液を除去後、底に沈殿する粘調性オイル状物質を真空ポンプで乾燥させ重合体 P - 2 を白色固体として得た。

【0071】

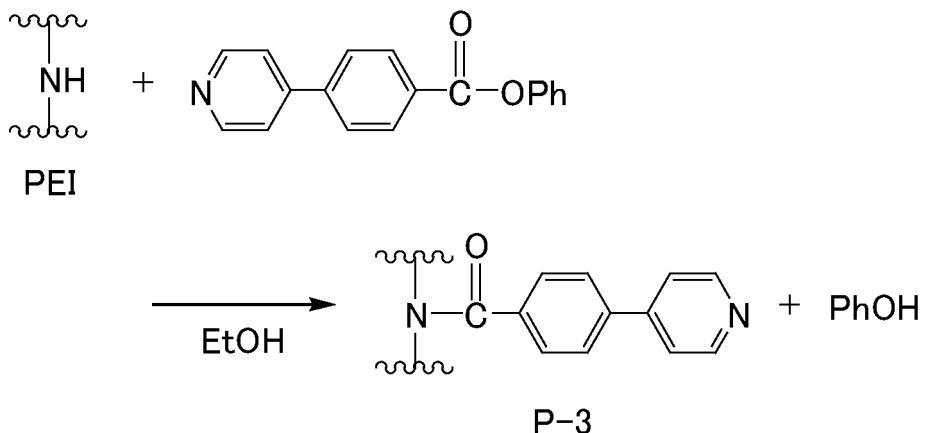
合成例 3

10

以下の反応式により、重合体 P - 3 を合成した。

【0072】

【化9】



20

【0073】

攪拌装置、冷却管および窒素導入管を備えた反応釜に、ポリエチレンイミン（日本触媒製 SP - 200、Mw = 10,000）0.7 g、4-ピリジル安息香酸フェニル（アルドリッヂ製）0.89 g を 10 mL のエタノールに溶解させ、80°で 24 時間攪拌した。この反応溶液を室温まで冷却し、ジエチルエーテル（100 mL）へ注加したところ、粘調性オイル状物質が底に沈殿した。上澄み液を除去後、残差を真空ポンプで乾燥させ、クロロホルムに溶解させた。この溶液を再度ジエチルエーテルに注加し、上澄み液を除去後、底に沈殿する粘調性オイル状物質を真空ポンプで乾燥させ重合体 P - 3 を白色固体として得た。

30

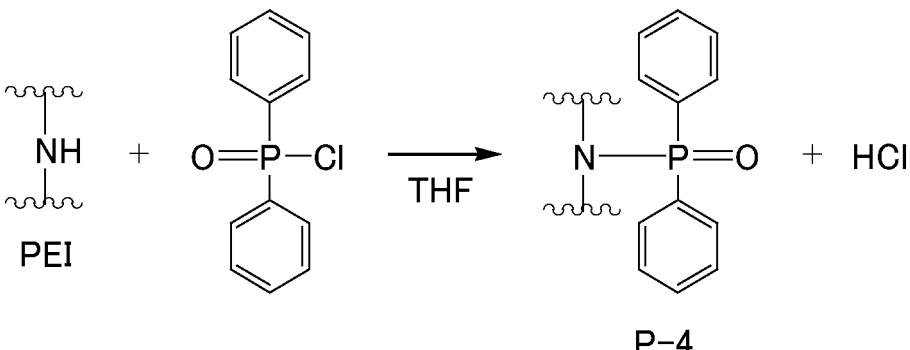
【0074】

合成例 4

以下の反応式により、重合体 P - 4 を合成した。

【0075】

【化10】



40

【0076】

50

攪拌装置、冷却管および窒素導入管を備えた反応釜に、ポリエチレンイミン(PEI：日本触媒社製SP-200、Mw=10,000)1gを200m1のテトラヒドロフランに懸濁させたのち0まで冷却した。そこへジフェニルホスフィン酸クロリド(東京化成工業社製)3.8gを滴下して加え、これに窒素を通じつつ、60まで昇温させ、4時間反応させた。次に、得られた重合体溶液の揮発分をエバボレータで脱揮して粗製の重合体P-4を得た。この粗製物をクロロホルム200m1に溶解し、アンモニア水溶液で2回洗浄し、有機層を回収し硫酸ナトリウムで脱水したのち、溶液を濾過し再びエバボレータで揮発分を脱揮した。残分をクロロホルム-アセトンから2回再沈澱を行い、精製の重合体P-4(1.0g)を白色固体として得た。

【0077】

10

<有機電界発光素子の作製>

実施例1

[1] 市販されている平均厚さ0.7mmのITO電極層付き透明ガラス基板を用意した。この時、基板のITO電極(陽極)は幅2mmにバターニングされているものを用いた。この基板をアセトン中、イソプロパノール中でそれぞれ10分間超音波洗浄後、イソプロパノール中で5分間煮沸した。この基板をイソプロパノール中から取り出し、窒素プローパにより乾燥させ、UVオゾン洗浄を20分間行った。

[2] この基板をスピンドルコーターにセットし、市販のポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン/スチレンスルホン酸)(PEDOT/PSS)の水分散液を滴下し、毎分1,800回転で60秒間回転させ、さらに150のホットプレートで10分間乾燥させて、陽極上にPEDOT/PSSからなる正孔注入層を形成した。正孔注入層の平均厚さは60nmであった。正孔注入層の平均厚さは、触針式段差計により測定した。

[3] 市販のポリ(ジオクチルフルオレン-アルト-N-(4-ブチルフェニル)ジフェニルアミン)(TFB)の0.2%キシレン溶液を作製した。上記工程[2]で作製した基板をスピンドルコーターにセットした。上記工程[2]で形成した正孔注入層の上にTFB-キシレン溶液を滴下し、毎分1000回転で30秒間回転させ、これをアルゴン雰囲気下200のホットプレートで60分間乾燥させ、さらに余剰なキシレンでリーンすることで余剰なTFBを除去して、正孔注入層の上にTFBからなるインターレイヤー層を形成した。インターレイヤー層の平均厚さは1nmであった。インターレイヤー層の平均厚さは、触針式段差計により測定した。

[4] 市販のポリ(ジオクチルフルオレン-アルト-ベンゾチアジアゾール)(FBT)の1%キシレン溶液を作製した。上記工程[3]で作製した基板をスピンドルコーターにセットした。上記工程[3]で形成したインターレイヤー層の上にFBT-キシレン溶液を滴下し、毎分2,000回転で30秒間回転させ、インターレイヤー層の上にFBTからなる発光層を形成した。発光層の平均厚さは40nmであった。発光層の平均厚さは、触針式段差計により測定した。

[5] 合成例1で合成した重合体P-1の1%エタノール溶液を作製した。上記工程[4]で作製した基板をスピンドルコーターにセットした。上記工程[4]で形成した発光層の上に重合体P-1エタノール溶液を滴下し、毎分2,000回転で30秒間回転させ、発光層の上に電子注入層を形成した。電子注入層の平均厚さは10nmであった。電子注入層の平均厚さは、触針式段差計により測定した。

[6] 上記工程[5]で作製した基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。アルミニウムワイヤー(A1)をアルミナルツボに入れて蒸着源にセットした。真空蒸着装置内を約 1×10^{-4} Paまで減圧し、電子注入層の上にA1(陰極)を平均厚さが100nmとなるように蒸着し、有機電界発光素子(1)を作製した。陰極の平均厚さは、水晶振動子膜厚計により成膜時に測定した。なお、陰極を蒸着する時、ステンレス製の蒸着マスクを用いて蒸着面が幅2mmの帯状になるようにした。すなわち、作製した有機電界発光素子の発光面積は4mm²とした。

【0078】

20

30

40

50

比較例1

工程 [5]において、重合体P-1エタノール溶液に代えて、ポリエチレンイミン(1%)エタノール溶液を用いた以外は実施例1と同様にして、比較有機電界発光素子(1)を作製した。電子注入層の平均厚さは10nmであった。電子注入層の平均厚さは、触針式段差計により測定した。

【0079】

<有機電界発光素子の発光特性測定>

ケースレー社製の「2400型ソースメーター」により、素子への電圧印加と、電流測定を行った。コニカミノルタ社製の「LS-100」により、発光輝度を測定した。

実施例1、比較例1で作製した有機電界発光素子(1)及び比較有機電界発光素子(1)を、アルゴン雰囲気下、初期輝度を100cd/m²として一定直流電流にて連続駆動させたときの相対輝度を表1に示す。

【0080】

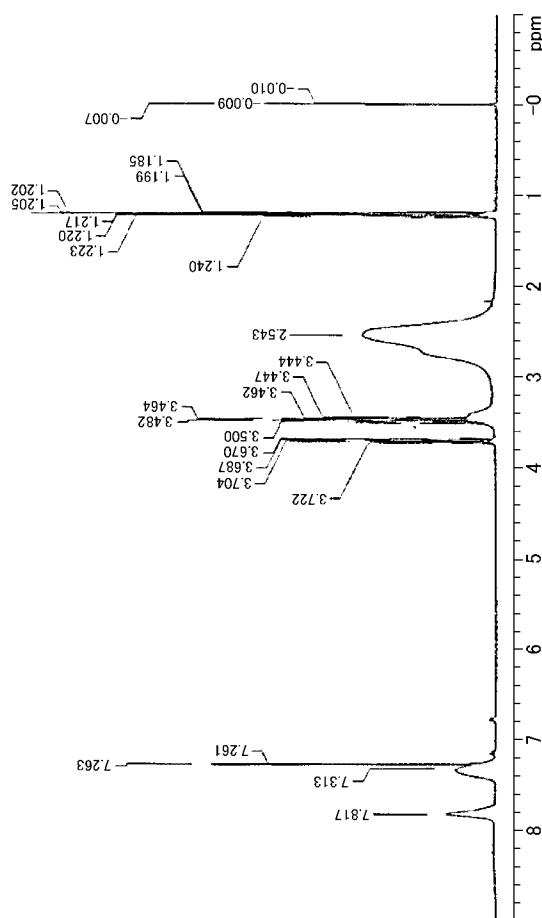
【表1】

	0時間 (初期)	3時間	10時間
有機電界発光素子(1)	100%	94%	89%
比較有機電界発光素子(1)	100%	82%	68%

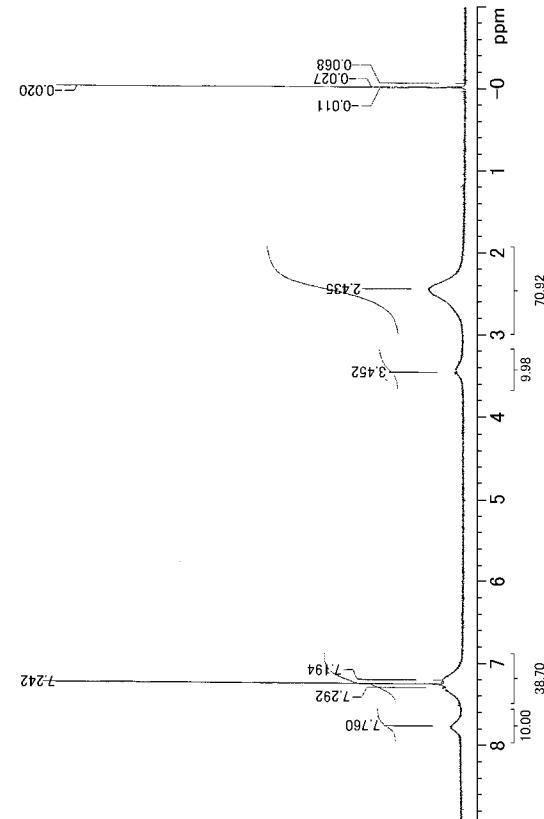
【0081】

表1から明らかなように、本発明の重合体P-1を電子注入層に用いた実施例1では、ポリエチレンイミンを電子注入層に用いた比較例1に比べて、駆動寿命が長く、安定して発光できた。

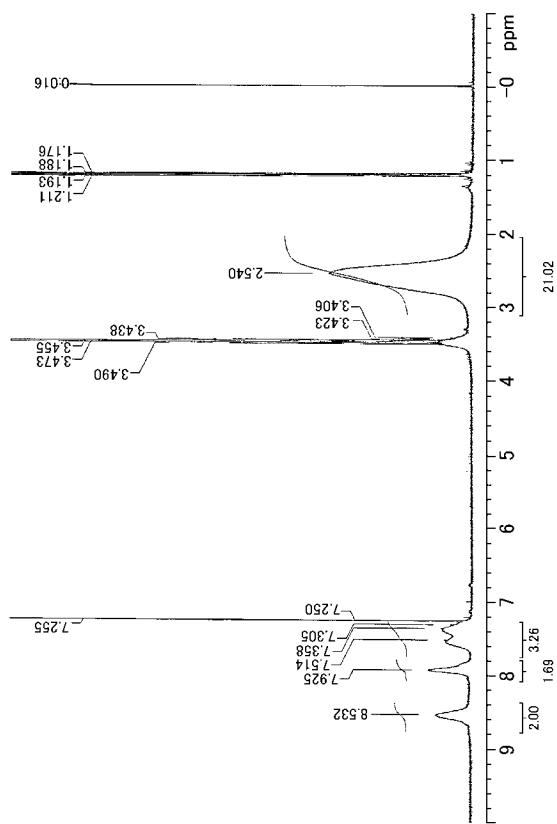
【図1】



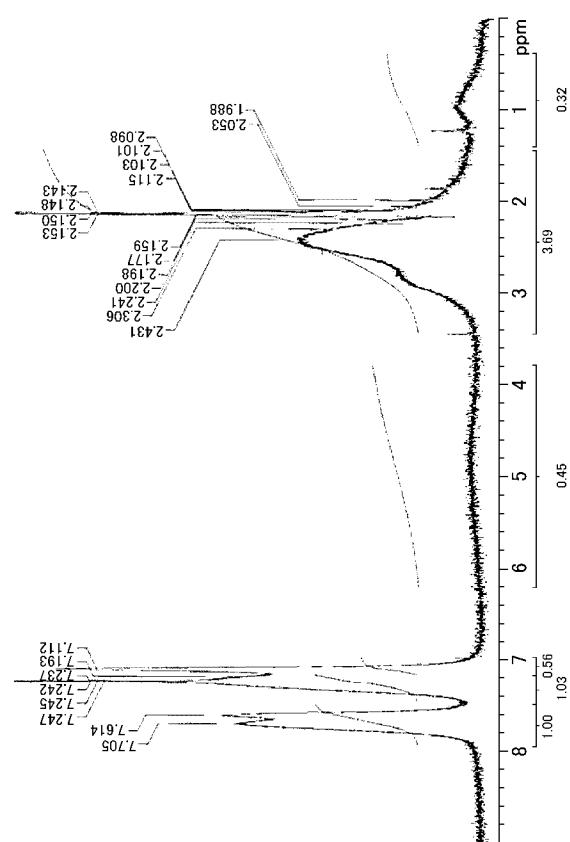
【図2】



【図3】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 森井 克行

大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

F ターク(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC12 CC45 DD74 DD79 GG06

4J043 PA02 QA04 RA02 SA33 SB01 UA331 YB21 YB35 YB42 ZB21

ZB47

专利名称(译)	用于有机电致发光元件和有机电致发光元件的聚合物		
公开(公告)号	JP2015115405A	公开(公告)日	2015-06-22
申请号	JP2013255263	申请日	2013-12-10
[标]申请(专利权)人(译)	日本触媒株式会社		
申请(专利权)人(译)	日本触媒株式会社		
[标]发明人	有元洋一 長谷川宗弘 郷田隼 森井克行		
发明人	有元 洋一 長谷川 宗弘 郷田 隼 森井 克行		
IPC分类号	H01L51/50 C08G73/04		
FI分类号	H05B33/22.B H05B33/14.A C08G73/04		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC12 3K107/CC45 3K107/DD74 3K107/DD79 3K107/GG06 4J043/PA02 4J043/QA04 4J043/RA02 4J043/SA33 4J043/SB01 4J043/UA331 4J043/YB21 4J043/YB35 4J043/YB42 4J043/ZB21 4J043/ZB47		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种用于有机电致发光器件的聚合物，该聚合物可以在形成有机化合物层时不溶解下层的情况下被施加，并且可以抑制有机电致发光器件的驱动电压的增加，以及提供了一种有机电致发光器件，其是通过使用用于有机电致发光器件的聚合物形成的，并且具有长期稳定的器件性能。一种用于形成有机电致发光器件的聚合物，该聚合物具有在基板上形成的阴极和阳极之间层叠有多层的结构，该聚合物是聚亚烷基。在主链骨架中具有亚胺结构，并具有以下结构：在25°C的温度下，有机分子中的部分或全部与聚亚烷基亚胺结构中的氮原子键合的氢原子被π共轭取代基取代 电致发光器件聚合物和使用该有机电致发光器件聚合物形成的有机电致发光器件。[选择图]无

