

(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2015-170641
(P2015-170641A)

(43) 公開日 平成27年9月28日 (2015.9.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/22 B	3 K 1 0 7
C O 8 G 61/02 (2006.01)	H O 5 B 33/14 A	4 J 0 3 2
	C O 8 G 61/02	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2014-42684 (P2014-42684)	(71) 出願人	000004628
(22) 出願日	平成26年3月5日 (2014.3.5)		株式会社日本触媒
		(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
		(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
		Fターム(参考)	3K107 AA01 BB01 BB02 CC12 CC21
			CC42 CC45 DD74 DD79 DD87
			FF18 GG06
			4J032 CA12 CA63 CB01 CD02 CE03
			CF03 CG01

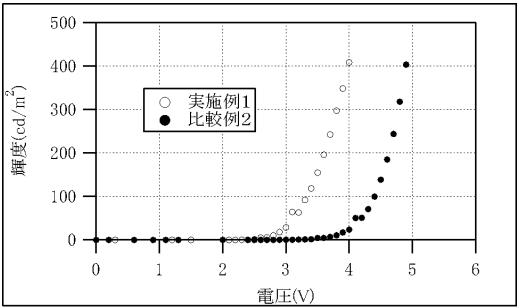
(54) 【発明の名称】 ポリアルキレンイミン構造を含む有機電界発光素子用重合体およびそれを用いた有機電界発光素子

(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、共役系構造を有する主鎖骨格と、重合度が3以上のポリアルキレンイミン構造とを含み、該ポリアルキレンイミン構造は、該共役系構造を有する主鎖骨格と直接および／または連結基を介して結合している、有機電界発光素子用重合体である。

【選択図】 図2



【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、共役系構造を有する主鎖骨格と、重合度が 3 以上のポリアルキレンイミン構造とを含み、該ポリアルキレンイミン構造は、該共役系構造を有する主鎖骨格と直接および / または連結基を介して結合している、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】

前記共役系構造を有する主鎖骨格がフルオレン構造を含む、請求項 1 または 2 に記載の有機電界発光素子用重合体。

【請求項 4】

前記ポリアルキレンイミン構造がポリエチレンイミン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。

20

【請求項 6】

共役系構造を有する主鎖骨格と、重合度が 3 以上のポリアルキレンイミン構造とを含み、該ポリアルキレンイミン構造は、該共役系構造を有する主鎖骨格と直接および / または他の連結基を介して結合している、有機電界発光素子用重合体。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ポリアルキレンイミン構造を含む有機電界発光素子用重合体、及び、それを用いた有機電界発光素子に関する。

【背景技術】

30

【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。

【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。

40

【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

50

易に多層化が可能のため、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き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。

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。

【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。

【0006】

その他にも、ポリマーにアミノ基を導入し、さらに酸を加え一部塩として溶解性を上げたもの、また、ポリマーに四級アンモニウム塩部を導入したものも提案されている（非特許文献4参照）。これら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、これら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】

【0007】

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

【非特許文献2】Yinhua 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)

10

20

30

40

50

【非特許文献4】Fei Hung et al., Chem. Mater., Vol. 16, 708 (2004)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

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、またはアミノ基、アンモニウム塩部を有するポリマー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。しかしながらこれらは室温（25℃）で液体であったり、溶解させるためにポリマーを塩の状態にしてあったり等の理由により、有機電界発光素子を長期安定的に駆動させる上で悪影響を与えてしまうという課題があった。

10

【0009】

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】

【0010】

本発明者らは、種々検討したところ、所定の構造を有する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。

20

【0011】

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、該重合体は、共役系構造を有する主鎖骨格と、重合度が3以上のポリアルキレンイミン構造とを含み、該ポリアルキレンイミン構造は、該共役系構造と直接および/または連結基を介して結合している、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ある。

30

【発明の効果】

【0012】

本発明の重合体は、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り、該重合体を用いて製造した有機電界発光素子は、低い駆動電圧、長期安定な素子性能を発現することが可能である。よって、本発明の重合体は、有機電界発光素子の材料として好ましく使用することができる。

本発明の有機電界発光素子は、上述のような構成であるので、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】

【0013】

【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、実施例1、及び比較例2で作製した有機電界発光素子の電圧-輝度特性を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

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。

50

【0015】

<本発明の重合体>

本発明の重合体は、共役系構造を有する主鎖骨格を有する。「共役系構造を有する主鎖骨格を有する」とは、重合体の主鎖が共役系でつながっていることを意味する。重合体の主鎖（主鎖骨格）は、必ずしも共役系のみで構成されている必要は無いが、重合体の主鎖100質量%に対して、80質量%以上、100%以下が共役系で構成されていることが好ましく、90質量%以上、100質量%以下が、共役系で構成されていることがより好ましい。なお、主鎖骨格とは、重合に関与した原子と、それらをつなぐ原子、およびそれらに直接結合する水素原子から構成されている部分を指し、環状構造で結合している場合は、環構造を形成する原子およびそれらに直接結合する水素原子も含まれる。一方、上記主鎖骨格の水素原子を置換している置換基は主鎖に含まない。

10

【0016】

共役系を構成する構造単位としては、例えばビニレン、フェニレン、チオフェン-ジイル、ピリジン-ジイル、フルオレン-ジイルなどが挙げられ、これらが複数種類含まれていても良い。

【0017】

本発明の重合体は、重合度が3以上のポリアルキレンイミン構造を含む。「ポリアルキレンイミン構造」とは、アルキレンイミンが重合して形成される構造である（ただし、後述するとおり、水素原子の一部又は全部が他の有機基（重合体の他の部分であっても良い）で置換されていてもよい。）。例えばポリエチレンイミン構造であれば、その構造単位は、 $-NH-CH_2-CH_2-$ 等で表すことができる。「重合度が3以上のポリアルキレンイミン構造」とは、アルキレンイミンが3分子以上重合して形成される構造、言い換えれば、アルキレンイミン構造単位が3つ以上連続している構造を含む（なお、例えば、アミノ基、アルコキシ基、水素原子等の末端構造を有していてもよい）。なお、ポリアルキレンイミン構造とは、アルキレンイミンが重合して形成される構造と同じ構造であればよく、実際にアルキレンイミンが重合して形成された構造以外の構造も、ポリアルキレンイミン構造に含まれる。例えば、ポリアルキルオキサゾリンを加水分解してポリアルキレンイミン構造を形成しても良い。ポリアルキレンイミン構造は、分岐状でも直鎖状でもよい。上記ポリアルキレンイミン構造には、1種類のアルキレンイミン構造単位のみが含まれていてもよく、2種以上のアルキレンイミン構造単位が含まれていても良い。

20

30

ポリアルキレンイミン構造は、炭素数2~4のアルキレンイミンが重合して形成される構造であることが好ましい。アルキレンイミンの重合は、求核剤を用いてもよく、該求核剤としては、例えば、水、アンモニア、炭素数1~20の有機アミン若しくはアルコール等が例示される。この場合も、炭素数2~4のアルキレンイミンを重合する以外の方法で得られた構造であっても良い。ポリアルキレンイミン構造は、ポリエチレンイミン構造であることが特に好ましい。

ポリアルキレンイミン構造は、重合度が3以上であるが、好ましくは5以上であり、より好ましくは7以上である。また、重合度は、好ましくは500以下であり、より好ましくは250以下である。上記範囲であることのより、本発明の重合体の水やアルコールへの溶解性が向上する傾向にある。

40

【0018】

本発明の重合体において、上記ポリアルキレンイミン構造は、上記共役系構造を有する主鎖骨格と直接および/または連結基を介して結合している。「直接結合している」とは、共役系構造を有する主鎖骨格を構成する原子の少なくとも一つと、ポリアルキレンイミン構造の窒素原子の少なくとも一つとが、直接結合していることをいう。「連結基を介して結合している」とは、連結基が、共役系構造を有する主鎖骨格とポリアルキレンイミン構造の両方に結合していることをいう。連結基とは、有機連結基または無機連結基を言う。本発明の重合体は、共役系構造を有する主鎖骨格とポリアルキレンイミン構造とが、直接結合している部分、有機連結基を介して結合している部分、無機連結基を介して結合している部分、を1種類だけ含んでいてもよく、2種以上含んでいても良い。2種以上含む

50

場合には、それぞれ任意の割合で含んでいても良い。また、有機連結基や無機連結基は、それぞれ複数種含まれていても良い。

上記有機連結基としては、特に制限は無いが、置換基を有していても良いアルキレン（アルカンジイル）基、置換基を有していても良いアリーレン基（アレーンジイル基）、置換基を有していても良いヘテロアリーレン基、カルボニル基、 $-P(=O)(-OR)-$ 、等が例示される（Rは、置換基を有していても良いアルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。）。上記置換基としては、ハロゲン、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基、 $-P(=O)(-OR)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、 $-P(=O)(-X)-$ 、等が例示される（Rは、置換基を有していても良いアルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、Xはハロゲン原子等の脱離基を表す。）。上記有機連結基としては、炭素数1～30の有機基が好ましく、炭素数1～20の有機基がより好ましい。

「無機連結基を介して結合している」とは、無機連結基が、共役系構造を有する主鎖骨格とポリアルキレンイミン構造の両方に結合していることをいう。上記無機連結基としては、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、 $-P(=O)(-X)-$ 、等が例示される（Xはハロゲン原子等の脱離基を表す）。

【0019】

上記共役系構造を有する主鎖骨格の水素原子の一部又は全部は、置換基、連結基、又は上記ポリアルキレンイミン構造で置換されていてもよい。上記置換基としては、他の置換基で置換されていてもよい炭素数1～30のアルキル基、他の置換基で置換されていてもよい炭素数1～30のアルコキシ基、他の置換基で置換されていてもよい炭素数1～30のポリエーテル基、他の置換基で置換されていてもよい炭素数6～30のアリール基、他の置換基で置換されていてもよい炭素数1～30のヘテロアリール基、ハロゲン、ヒドロキシ基、カルボキシル基、他の置換基で置換されていてもよい炭素数1～30のアミノ基、シアノ基等が例示される。

【0020】

上記ポリアルキレンイミン構造の水素原子の一部又は全部は、置換基、連結基、又は上記共役系構造を有する主鎖骨格で置換されていてもよい。上記置換基としては、上記共役系構造を有する主鎖骨格における置換基と同様のものが例示される。

【0021】

本発明の重合体は、共役系構造を有する主鎖骨格と、ポリアルキレンイミン構造とを所定の形態で含むが、これにより該重合体は、室温（25℃）において固体であり、さらにアルキレンイミン構造部分の効果によって塩の状態にせずとも水又は低級アルコールに対する良好な溶解性を達成できる。よって、本発明の重合体を使用して得られた有機電界発光素子は、本発明の重合体から形成される層がイオンの影響を受けず、長期安定に駆動できる効果を発現する。

本発明の重合体は、上記共役系構造を有する主鎖骨格を重合体100質量%に対して、10質量%以上、90質量%以下含むことが好ましい。より好ましくは、15質量%以上、70質量%以下であり、さらに好ましくは、20質量%以上、50質量%以下である。

本発明の重合体は、上記ポリアルキレンイミン構造を重合体を重合体100質量%に対して、10質量%以上、90質量%以下含むことが好ましい。より好ましくは、30質量%以上、70質量%以下であり、さらに好ましくは、40質量%以上、60質量%以下である。

上記範囲であることにより、重合体の融点を高く保持しつつ、水および/またはアルコールに対する溶解性をより良好にすることができる。

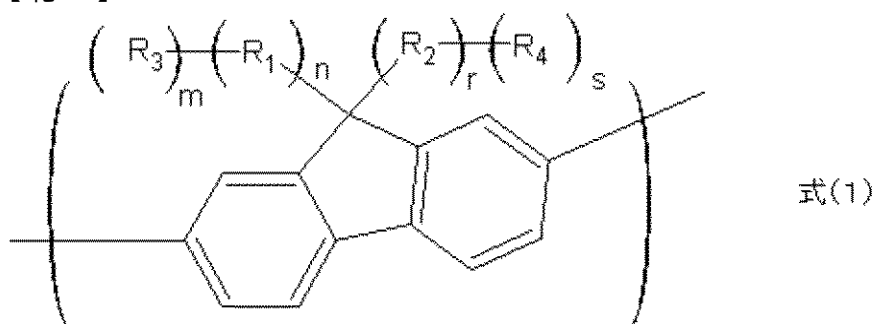
【0022】

本発明の重合体において、共役系構造を有する主鎖骨格が、フルオレン構造単位を含む形態は、好ましい形態の一つである。フルオレン構造単位とは、下記式（1）の構造単位、または下記式（1）の構造単位における1または2以上の水素原子が他の置換基で置換された構造単位である。上記置換基としては、上記共役系構造を有する主鎖骨格における

置換基と同様のものが例示される。

【0023】

【化1】



10

【0024】

式(1)において、 m 、 n 、 s 、 r はそれぞれ独立に、0又は1の数を表し、 R_3 、 R_4 は、ポリアルキレンイミン構造を表す(ただし、 m または s の少なくともいずれか一方は、1である。)。 m が0かつ n が1の場合の R_1 、 s が0かつ r が1の場合の R_2 は、置換又は無置換の炭素数1～30のアルキル基、置換又は無置換の炭素数1～30のアルコキシル基、置換又は無置換の炭素数1～30のポリエーテル基、置換又は無置換の炭素数6～30のアリール基、置換又は無置換の炭素数1～30のヘテロアリール基、ハロゲン、ヒドロキシ基、カルボキシル基、置換又は無置換の炭素数1～30のアミノ基、シアノ基、を表し、 m が1かつ n が1の場合の R_1 、 s が1かつ r が1の場合の R_2 は、置換又は無置換のアルキレン基、置換又は無置換のアリーレン基、置換又は無置換のヘテロアリーレン基、カルボニル基、 $-P(=O)(-OR)-$ 基(R は、置換又は無置換のアルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。)、 $-S(=O)_2-$ 基を表す。

20

上記「置換の」とは、例えば、「置換のアルキル基」であれば、アルキル基の水素原子の1つまたは2つ以上が、他の置換基で置換されている基をいう。上記置換基としては、アルキル基、アルコキシル基、ポリエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基、ハロゲン、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基等が例示される。

上記 m 、 n 、 s 、 r が0の場合とは、例えば、 m が0のときは、 R_3 は存在しないことを表す。

30

【0025】

本発明の重合体は、上記式(1)の構造単位および/または上記式(1)の構造単位における1または2以上の水素原子が他の置換基で置換された構造単位を、合計で重合体の質量100質量%に対して、30質量%以上、100質量%以下含むことが好ましく、50質量%以上、100質量%以下含むことがより好ましい。

【0026】

本発明の重合体は、重量平均分子量が500～100,000であることが好ましい。より好ましくは1,000～50,000であり、更に好ましくは5,000～30,000である。

【0027】

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。

40

【0028】

50

本発明の重合体は、公知の反応を種々組み合わせることによって製造可能であるが、例えばポリアルキレンイミンに対し反応性を有する置換基をもつ共役系単量体を重合した重合体に、ポリアルキレンイミンを反応させることで得られる。上記ポリアルキレンイミンに対し反応性を有する置換基をもつ共役系単量体を重合した重合体はホモポリマーであってもよいし、他のポリアルキレンイミンに対し反応性を有する置換基をもつ共役系単量体、ポリアルキレンイミンに対し反応性を有さない共役系単量体から選択される、1種または2種以上の単量体との共重合体であってもよい。共役系単量体と共重合可能な単量体を含め、共重合しても良い。

なお、共役系単量体とは、共役系構造を有する化合物である。共役系単量体の重合方法としては、公知の種々の方法が適用可能であり、特に制限はないが、例えば、James L. Hedrick, jeff W. Labadie 編、"Step-Growth Polymers for High-Performance Materials"、Volume 624、(米国)、American Chemical Society、1996年5月5日、Chapter 1 p. 2 - 56、に記載の方法を適用すること等が例示される。

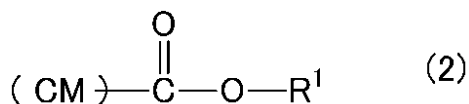
10

【0029】

上記ポリアルキレンイミンに対し反応性を有する置換基をもつ共役系単量体に含まれる反応性置換基としては、下記一般式(2)～(8)；

【0030】

【化2】



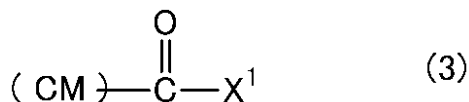
20

【0031】

(式中、 R^1 は、水素原子、または、置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、若しくはアシル基を表す。)

【0032】

【化3】



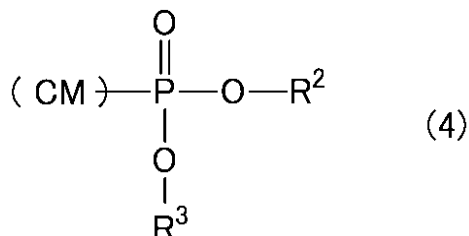
30

【0033】

(式中、 X^1 は、脱離能を有する置換基でハロゲン基を表す。)

【0034】

【化4】



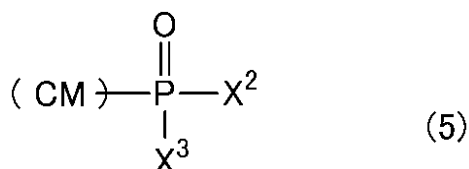
40

【0035】

(式中、 R^2 、 R^3 は、同一又は異なって、水素原子、または置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、若しくはヘテロアリール基を表す。)

【0036】

【化 5】



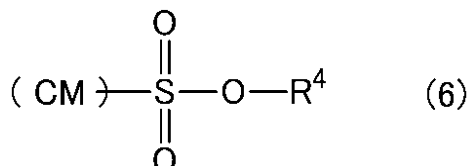
【0037】

(式中、 X^2 、 X^3 は、同一又は異なって、脱離能を有する置換基でハロゲン基を表す。)

【0038】

10

【化 6】



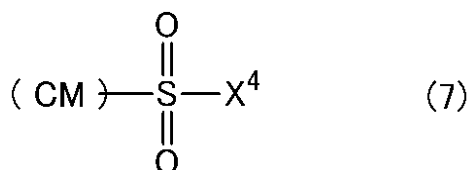
【0039】

(式中、 R^4 は、水素原子、または、置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロアリールスルホニル基、若しくはアシル基を表す。)

20

【0040】

【化 7】



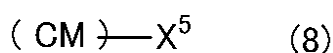
【0041】

(式中、 X^4 は、脱離能を有する置換基でハロゲン基を表す。)

【0042】

30

【化 8】



【0043】

(式中、 X^5 は、脱離能を有する置換基でハロゲン基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基を表す。) で表される置換基のいずれかが好ましい。

なお、上記一般式(2)～(8)における(CM)は、ポリアルキレンイミンに対し反応性を有する置換基をもつ共役系単量体の残部を表す。

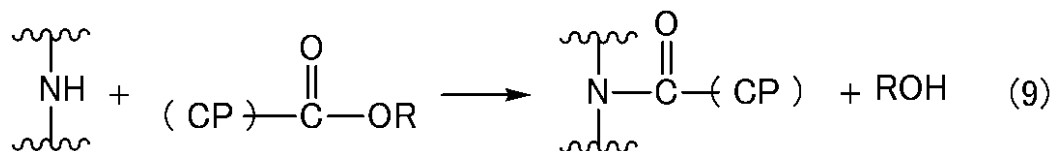
【0044】

上記ポリアルキレンイミンに対し反応性を有する置換基をもつ共役系単量体を重合した重合体が例えば、下記一般式(9)～(15)で表されるアミド化反応、 $\text{S}_{\text{N}}2$ 置換反応によって、該ポリアルキレンイミン中のアミノ基の一部または全部と、共役系構造を有する主鎖骨格の置換基に含まれる反応性置換基とを反応することにより、本発明の重合体を合成できる。

40

【0045】

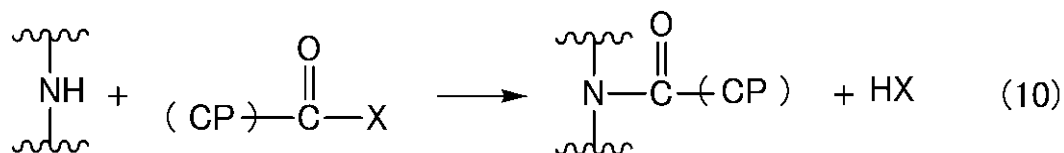
【化 9】



Polyalkylenimine

【 0 0 4 6 】

【化 1 0】

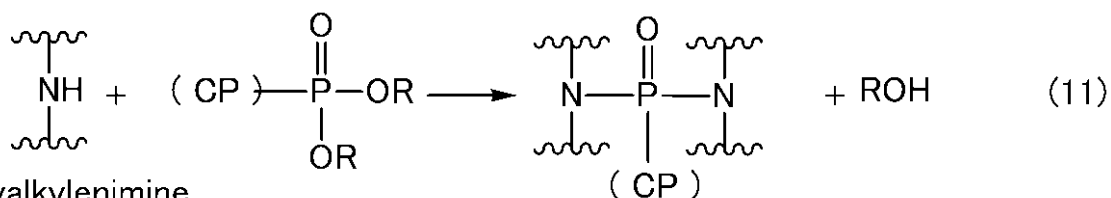


10

Polyalkylenimine

【 0 0 4 7 】

【化 1 1】

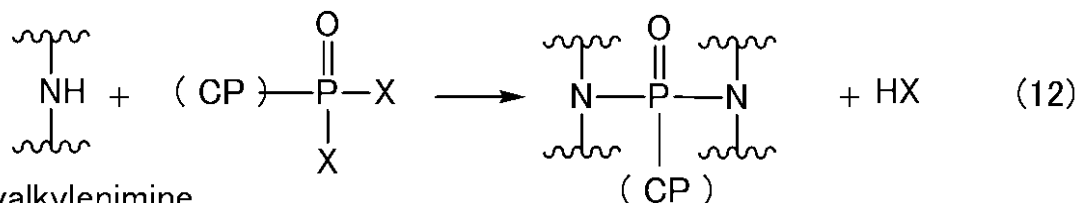


20

Polyalkylenimine

【 0 0 4 8 】

【化 1 2】

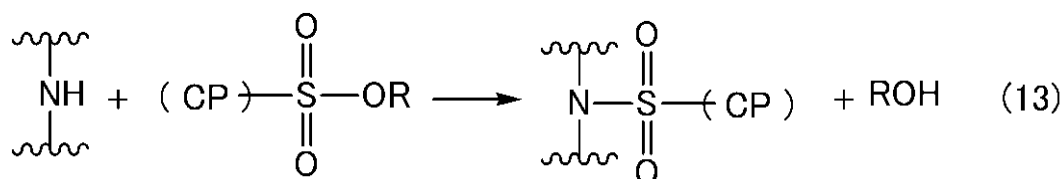


30

Polyalkylenimine

【 0 0 4 9 】

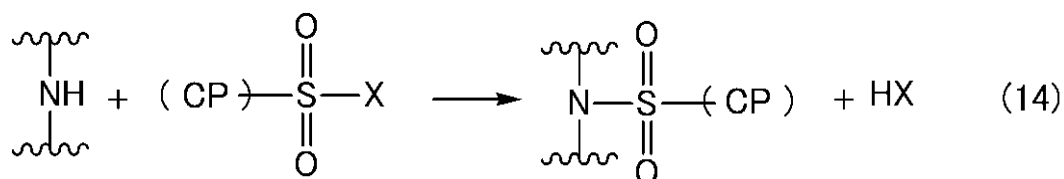
【化 1 3】



Polyalkylenimine

【 0 0 5 0 】

【化 1 4】

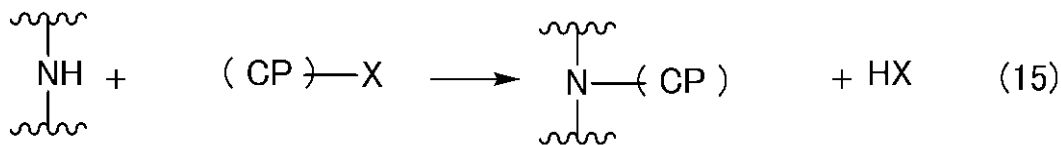


40

Polyalkylenimine

【 0 0 5 1 】

【化 15】



Polyalkylenimine

【0052】

上記式(9)～(15)において、(CP)は共役系構造を有する主鎖骨格を有する重合体の残部を表し、OR、Xは、脱離基を表す。Rとしては、例えば、アルキル基(この場合、ORはアルコキシ基となる)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。また、上記一般式(9)～(15)における波線は、ポリアルキレンイミン構造の残部を表す。

10

【0053】

本発明の重合体のポリアルキレンイミン構造(以下、「ポリアルキレンイミン鎖」ともいう)は、上記式(2)～(8)で表せるような様々な反応性置換基を持つ化合物(すなわち、上記式(2)～(8)において、(CM)が任意の有機基である化合物)と容易に反応する。これにより、さらなる機能性付加も可能となる。上記有機基としては、例えば、上記式(1)における、mが0かつnが1の場合のR₁、と同様の基が例示される。

20

【0054】

<本発明の重合体の用途>

本発明の重合体は、有機電界発光素子として好ましく使用することができる。その他、本発明の重合体は、有機太陽電池、有機トランジスタ等に使用することができる。

【0055】

本発明の重合体は、水および/または低級アルコールに可溶である。共役系構造を主鎖骨格に有した重合体単体は、一般的に単体では水又は低級アルコールに難溶であるが、ポリアルキレンイミン鎖を有することによって水又は低級アルコールに可溶となる。これにより、有機電界発光素子を製造する際に、本発明の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ることができる。

30

有機電界発光素子を製造する際に、本発明の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。

【0056】

本発明の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、溶質の割合は、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。

40

【0057】

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。

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。

【0058】

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

50

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。

【0059】

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。

【0060】

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、分光エリブソメトリーにより測定することができる。

【0061】

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。

【0062】

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。

【0063】

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）（PDPA）、ポリ（アルキルフェニルアセチレン）（PAPA）のようなポリアセチレン系化合物；ポリ（パラ－フェニレン）（PPV）、ポリ（2，5－ジアルコキシ－パラ－フェニレンビニレン）（RO－PPV）、シアノ－置換－ポリ（パラ－フェニレン）（CN－PPV）、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）（DMOS－PPV）、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）（MEH－PPV）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）（PAT）、ポリ（オキシプロピレン）トリオール（POPT）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）（PDAF）、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）（F8BT）、 α ， ω －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

10

20

30

40

50

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。

【 0064 】

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 q ₃) 、トリス (4 - メチル - 8 キノリノレート) アルミニウム (I I I) (A l m q ₃) 、8 - ヒドロキシキノリン 亜鉛 (Z n q ₂) 、(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 (I I I) (E u (T T A) ₃ (p h e n)) 、2 , 3 , 7 , 8 , 12 , 13 , 17 , 18 - オクタエチル - 21 H , 23 H - ポルフィン プラチナム (I I) 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) - 4 H - 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エンのようなチオフエン系化合物 ; 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 ; ナフタルイミドのようなナフタルイミド系化合物 ; クマリンのようなクマリン系化合物 ; 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' - スピロピフルオレンのようなスピロ化合物 ; フタロシアニン (H ₂ P c) 、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 号および特開 2012 - 151149 号に記載のホウ素化合物材料等が挙げられる。

【 0065 】

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

発光層の平均厚さは、触針式段差計、分光エリブ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。

【 0066 】

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

10

20

30

40

50

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、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。

【0067】

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、ポリヘキシルチオフェン、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。

【0068】

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 (α - 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 -MTDA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。

10

20

30

40

50

【0069】

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、分光エリブ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。

【0070】

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、これらを混合して用いてもよい。

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。

【0071】

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)、 In_3O_3 、 SnO_2 、Sb含有 SnO_2 、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。

【0072】

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、分光エリブソメトリーにより測定することができる。

【0073】

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。

【0074】

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。

【0075】

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、スピンコート法、キャストイング法、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コート法又はスリットコート法が好ましい。

【0076】

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)、シクロヘキサノ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(カルピトール)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。

【0077】

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。

【0078】

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

10

20

30

40

50

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。

【0079】

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、ポリエーテルサルホン、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。

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、樹脂材料で構成された基板等も用いることができる。

10

【0080】

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。

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。

【0081】

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。

20

【実施例】

【0082】

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。

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。

< ^1H -NMR >

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」；300MHz、Varian, Inc.社製）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； δ スケール）として記録し、テトラメチルシランの水素核（ $\delta 0.00$ ）を参照とした。

30

【0083】

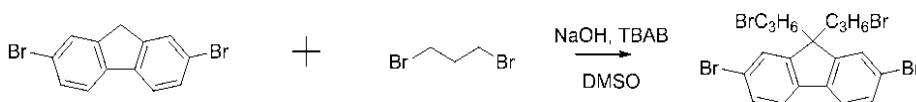
< 重合体の合成 >

合成例 1

以下の反応式により、ポリアルキレンイミンに対し反応性を有する置換基をもつ共役系単量体1（BrF3-Br2）を合成した。

【0084】

【化16】



40

【0085】

2,7-ジブロモフルオレン（東京化成工業株式会社、9.72g）、テトラブチルアンモニウムブロミド（和光純薬工業株式会社、TBAB、0.48g）、1,3-ジブロモプロパン（和光純薬工業株式会社、45ml）をDMSO（和光純薬工業株式会社、50ml）に溶解し、そこへNaOH水溶液（和光純薬工業株式会社、50重量%、5ml）を加え室温で18時間撹拌させた。反応後過剰量の1,3-ジブロモプロパンを減圧加熱留去し、残分をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製、BrF3-Br2を7g得た。

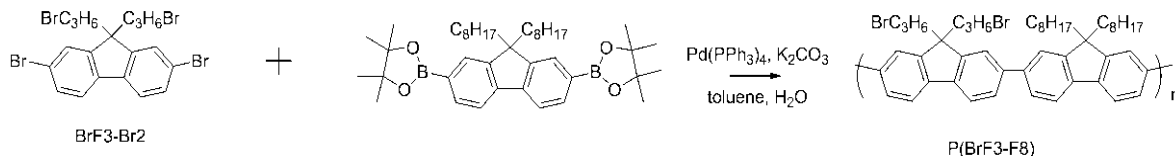
【0086】

50

以下の反応式により、重合体 P (Br F 3 - F 8) を合成した。

【 0 0 8 7 】

【 化 1 7 】



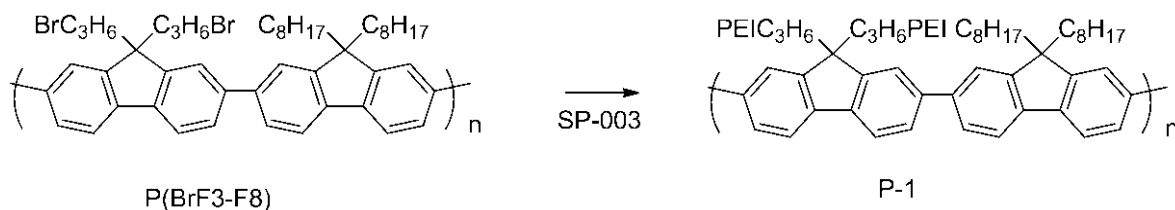
【 0 0 8 8 】

Br F 3 - Br 2 (0 . 9 0 6 g)、9 , 9 - ジオクチルフルオレン - 2 , 7 - ジボロン酸ビス (1 , 3 - プロパンジオール) エステル (Aldrich、0 . 8 9 3 g)、Pd (P Ph ₃) ₄ (東京化成工業株式会社、0 . 0 9 2 g) を脱水トルエン (和光純薬工業株式会社、1 9 . 2 m l) に溶解し、攪拌する。そこへ K ₂ C O ₃ (和光純薬工業株式会社、0 . 8 8 5 g) をイオン交換水 (3 m l) に溶解し先の溶液に加え、1 8 時間環流攪拌させた。反応後、反応液をクロロホルムで抽出、2 回イオン交換水で洗浄後、有機層を Na ₂ S O ₄ で乾燥後、濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製、P (Br F 3 - F 8) を 1 g 得た。(分子量 1 5 , 0 0 0)

以下の反応式により、重合体 P - 1 を合成した。

【 0 0 8 9 】

【 化 1 8 】



【 0 0 9 0 】

ポリエチレンジイミン (P E I、株式会社日本触媒製 S P - 0 0 3、重量平均分子量約 3 0 0) 1 0 m l、P (Br F 3 - F 8) 0 . 4 g をクロロホルム 1 5 m l に溶解させ、8 0 ° C で 2 4 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 (1 0 0 m l) 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 を淡黄色固体として得た。

【 0 0 9 1 】

< 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 . 7 m m の I T O 電極層付き透明ガラス基板を用意した。この時、基板の I T O 電極 (陽極) は幅 2 m m にパ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 1 0 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、窒素フローにより乾燥させ、UV オゾン洗浄を 2 0 分間行った。

[2] この基板をスピン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) (P E D O T / P S S) の水分散液を滴下し、毎分 1 , 8 0 0 回転で 6 0 秒間回転させ、さらに 1 5 0 ° C のホットプレートで 1 0 分間乾燥させて、陽極上に P E D O T / P S S 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 6 0 n m 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) (T F B) 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 T F B

- 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ンスすることで余剰な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)(F8BT)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F8BT-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F8BT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0.5%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)をアルミナルツポ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 4 mm^2 とした。

【0092】

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、PFN-DOF(0.5%、Luminescence Technology Corp.製)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。しかしながら、参考非特許文献4に既述のように酸を加えていないので、エタノールに対しての溶解性が非常に悪く、良好な膜が出来ず、発光する素子の作製は不可能であった。

【0093】

比較例2

工程[5]において、重合体P-1エタノール溶液に代えて、PFN-DOF(0.5%)エタノール-酢酸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(酢酸はエタノールに対し1重量%)。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。

【0094】

<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2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(2)を、アルゴン雰囲気下、電圧を印加し、輝度を測定したものを図2に示し、初期輝度を 100 cd/m^2 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。

【0095】

【表1】

	0時間(初期)	3時間	10時間
有機電界発光素子(1)	100%	92%	84%
比較有機電界発光素子(2)	100%	81%	56%

10

20

30

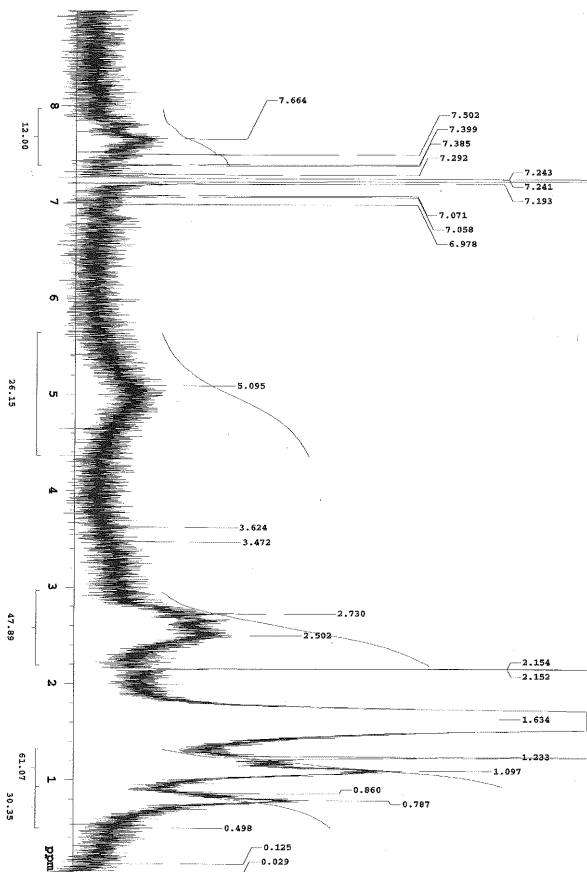
40

50

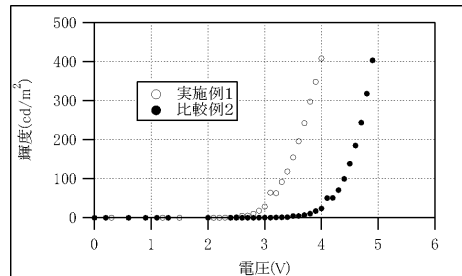
【 0 0 9 6 】

図 2、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、P F N - D O F を電子注入層に用いた比較例 2 に比べて、発光開始電圧（駆動電圧）が低く、駆動寿命が長く、より性能よく安定して発光できた。

【 図 1 】



【 図 2 】



专利名称(译)	用于具有聚亚烷基胺结构的有机电致发光器件的聚合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2015170641A	公开(公告)日	2015-09-28
申请号	JP2014042684	申请日	2014-03-05
[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	郷田 隼 有元 洋一		
发明人	郷田 隼 有元 洋一		
IPC分类号	H01L51/50 C08G61/02		
FI分类号	H05B33/22.B H05B33/14.A C08G61/02		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/CC42 3K107/CC45 3K107/DD74 3K107/DD79 3K107/DD87 3K107/FF18 3K107/GG06 4J032/CA12 4J032/CA63 4J032/CB01 4J032/CD02 4J032/CE03 4J032/CF03 4J032/CG01		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)	(21) 出願番号 (22) 出願日	特願2014-42684 (P2014-42684) 平成26年3月5日 (2014.3.5)	(71) 出願人 00004628 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 (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 (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 Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC12 CC21 CC42 CC45 DD74 DD79 DD87 FF18 GG06 4J032 CA12 CA63 CB01 CD02 CE03 CF03 CG01
-------	-----------------------	--	--

解决的问题：提供一种用于有机电致发光器件的聚合物，其在形成有机化合物层时可以在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。。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个层的结构，该聚合物包括具有共轭体系结构的主链骨架和聚合度为3以上的聚亚烷基胺结构，并且该聚亚烷基胺结构直接和/或具有具有共轭体系结构的主链骨架。它是用于有机电致发光器件的聚合物，它通过连接基团键合。
[选择图]图2