

(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2005-42004
(P2005-42004A)

(43) 公開日 平成17年2月17日(2005.2.17)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08G 63/685	C08G 63/685	3K007
C09K 11/06	C09K 11/06 690	4J029
H05B 33/14	H05B 33/14 A	
H05B 33/22	H05B 33/22 D	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2003-277732 (P2003-277732)	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22) 出願日	平成15年7月22日 (2003.7.22)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	石井 徹 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士 ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正孔輸送性高分子及びそれを用いた有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 発光強度が大きく、発光効率が高く、且つ製造が容易な有機電界発光素子の提供。

【解決手段】 少なくとも一方が透明又は半透明である一対の電極間に挟持された一つ又は複数の有機化合物層より構成される有機電界発光素子であって、前記有機化合物層の少なくとも一層は、正孔輸送性を有する単量体の繰り返し構造を含む正孔輸送性高分子であって、前記単量体は、塩化メチレン中において360nmよりも長波長側に光吸収の極大値を有し、かつ、前記単量体のカチオンラジカルを形成するのに必要なイオン化エネルギーの絶対値と、前記単量体のカチオンラジカルが中性分子になる際に発生する電子親和力の絶対値との差の絶対値は、0.6eV以下である正孔輸送性高分子を含有することを特徴とする有機電界発光素子。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正孔輸送性を有する単量体の繰り返し構造を含む正孔輸送性高分子であって、前記単量体は、塩化メチレン中において 360 nm よりも長波長側に光吸収の極大値を有し、かつ、前記単量体のカチオンラジカルを形成するのに必要なイオン化エネルギーの絶対値と、前記単量体のカチオンラジカルが中性分子になる際に発生する電子親和力の絶対値との差の絶対値は、0.6 eV 以下であることを特徴とする正孔輸送性高分子。

【請求項 2】

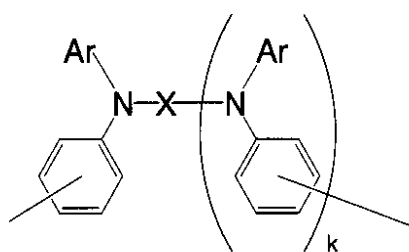
主鎖骨格に、三級芳香族アミン構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載の正孔輸送性高分子。

10

【請求項 3】

前記三級芳香族アミン構造は、下記一般式 (I) で表される構造であることを特徴とする請求項 2 に記載の正孔輸送性高分子。

【化 1】



式 (I)

20

(一般式 (I) 中、k は 0 または 1 の整数を表し、X は、置換又は未置換の 2 価の芳香族基若しくは複素環基を表し、Ar は、それぞれ独立に置換又は未置換の 1 価の芳香族基若しくは複素環基を表す。)

【請求項 4】

前記一般式 (I) の、X 及び Ar の少なくとも一つは、縮合若しくは多核の芳香族環構造又は、縮合若しくは多核の複素環構造を含むことを特徴とする請求項 3 に記載の正孔輸送性高分子。

30

【請求項 5】

少なくとも一方が透明又は半透明である一对の電極間に挟持された一つ又は複数の有機化合物層より構成される有機電界発光素子であって、

前記有機化合物層の少なくとも一層は、請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の正孔輸送性高分子を含有す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、有機電界発光素子材料等の有機電子デバイスに有用である電荷輸送性高分子に関するものである。さらに詳しくは、優れた電荷輸送能と良好な発光性を有する新規な正孔輸送性高分子及びそれを用いた有機電界発光素子に関するものである。

40

【背景技術】

【0002】

ポリビニルカルバゾール (PVK) に代表される電荷輸送性高分子は、電子写真感光体の光導電材料として有望なものである。また、有機電界発光素子 (以下、有機 EL 素子と称することがある。) の材料として有望なものである (例えば、非特許文献 1 参照。)。これは共に層を形成させ、電荷輸送材料として使用するが、電荷輸送材料としては、PVK に代表される電荷輸送性高分子と、電荷輸送性の低分子化合物を高分子中に分散した低

50

分子分散系のものがよく知られている。また、有機電界発光素子では低分子の電荷輸送材料を蒸着して用いるのが一般的である。しかし、有機電界発光素子の場合には、数 mA / cm² という高い電流密度で駆動されるために発生する大量のジュール熱により、低分子の電荷輸送材料の結晶化等によるモルフォロジー変化が起こりやすく、発光輝度の低下や絶縁破壊が生じるといった現象が見られ、その結果素子の寿命が低下するという欠点があった。

【0003】

これに対して、電荷輸送性高分子は上記の欠点を大きく改善できる可能性があるため、現在盛んに研究されている。例えば、特定のジヒドロキシアリアルアミンとビスクロロホルムレートとの重合によるポリカーボネートが開示されており（例えば、特許文献1参照。）、さらに、特定のジヒドロキシアリアルアミンとホスゲンとの重合によるポリカーボネートが開示されている（例えば、特許文献2参照。）。また、ビスヒドロキシアリアルアミンとビスクロロホルムレート或いはホスゲンとの重合によるポリカーボネートが開示されており（例えば、特許文献3参照。）、特定のジヒドロキシアリアルアミン或いはビスヒドロキシアリアルアミンとビスヒドロキシアリアルアミンとビスクロロホルムレートとの重合によるポリカーボネート、或いはビスアシルハライドとの重合によるポリエステルが開示されている（例えば、特許文献4又は5参照。）。さらに、特定のフルオレン骨格を有するアリアルアミンのポリカーボネート、或いはポリエステルが開示されており（例えば、特許文献6参照。）、また、特定のフルオレン骨格を有するポリウレタンが開示されている（特許文献7参照。）。さらにまた、特定のビススチリルビスアリアルアミンを主鎖としたポリエステルが開示されている（例えば、特許文献8参照。）。また、ヒドラゾンや、トリアリアルアミン等の電荷輸送性の置換基をペンダントとした高分子及び感光体も提案されている（例えば、特許文献9, 10, 11, 12, 13又は14参照。）。

【0004】

また、パラフェニレンビニレン（PPV）に代表される共役系高分子を用いた有機電界発光素子が提案されており（例えば、非特許文献2参照。）さらに、ポリフォスファゼンの側鎖にトリフェニルアミンを導入した高分子を用いた有機電界発光素子が提案されている（例えば、非特許文献3参照。）。

【特許文献1】米国特許第4,806,443号明細書

【特許文献2】米国特許第4,806,444号明細書

【特許文献3】米国特許第4,801,517号明細書

【特許文献4】米国特許第4,937,165号明細書

【特許文献5】米国特許第4,959,228号明細書

【特許文献6】米国特許第5,034,296号明細書

【特許文献7】米国特許第4,983,482号明細書

【特許文献8】特公昭59-28903号公報

【特許文献9】特開昭61-20953号公報

【特許文献10】特開平1-134456号公報

【特許文献11】特開平1-134457号公報

【特許文献12】特開平1-134462号公報

【特許文献13】特開平4-133065号公報

【特許文献14】特開平4-133066号公報

【非特許文献1】第37回応用物理学関係連合講演会予稿集31p-K-12(1990)

【非特許文献2】Nature, Vol. 357, 477(1992)

【非特許文献3】第42回高分子討論会予稿集20J21(1993)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、電界発光素子は、自発光性の全固体素子であり、視認性が高く衝撃にも強い
ため、広く応用が期待されている。現在は無機蛍光体を用いたものが主流であり広く使用
されているが、駆動に200V以上の交流電圧を必要とするためランニングコストが高く
、また輝度が不十分であるなどの問題点を有している。一方、有機化合物を用いた電界発
光素子研究は、最初アントラセン等の単結晶を用いて始まったが、膜厚が1mm程度と厚
く、100V以上の駆動電圧が必要であった。そのため蒸着法による薄膜化が試みられて
いる(Thin Solid Films, 94, 171(1982))。

これら素子の発光は、電極の一方から電子が注入され、もう一方の電極から正孔が注入
されることにより、素子中の発光材料が高いエネルギー準位に励起され、励起された発光
体が基底状態に戻る際の余分なエネルギーを光として放出する現象である。しかしながら
、駆動電圧が30Vと未だ高く、また、膜中における電子・正孔キャリアの密度が低く、
キャリアの再結合によるフォトンの生成確率が低いため十分な輝度が得られず、実用化に
は至らなかった。

10

【0006】

ところが、1997年にTangらにより透明基板上に正孔輸送性有機低分子化合物と
電子輸送能を持つ蛍光性有機低分子化合物を真空蒸着法により極めて薄い薄膜を順次積層
した機能分離型の有機電界発光素子で、10V程度の低電圧で1000cd/m²以上の
高輝度が得られるものが報告(Appl. Phys. Lett., 51, 913(19
87)、特開昭59-194393号報)され、以来、有機電界発光素子の研究・開発が
活発に行われており、正孔輸送性高分子を用いることで低分子の電荷輸送材料の結晶化等
によるモルフォロジー変化が起こりやすく、発光輝度の低下や絶縁破壊が生じることを抑
止することが提案されている。

20

しかし、これら、積層構造の電界発光素子では、有機発光体として8-キノリノールア
ルミニウム錯体やクマリン化合物など蛍光を発する低分子化合物を蒸着して用いられるた
め、低分子化合物を用いることによる欠点は解消されない。また、高分子化合物を塗布あ
るいは印刷法等のウェットプロセスで簡易に設けることができたとしても、ついで蒸着の
ための高真空を得る必要があるために、製造コスト等の点では不利となる可能性がある。

【0007】

無論、これらの問題の解決を目指し、単層構造の電界発光素子についても研究・開発が
進められ、ポリ(p-フェニレンビニレン)等の導電性高分子を用いたり(Nature
357, 477(1992)等)、正孔輸送性ポリビニルカルバゾール中に電子輸
送材料と蛍光色素を混入した(第38回応用物理学関係連合講演会予稿集31p-G-1
2(1991))素子が提案されているが、未だ輝度、発光効率等が有機低分子化合物を
用いた積層型電界発光素子には及ばず、正孔の輸送能に優れ、かつ、自発光あるいは色素ド
ーピング時の発光効率が高い材料が求められている。

30

【0008】

本発明は、前記従来技術における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題
とする。すなわち、溶剤や樹脂に対する溶解性及び相溶性に優れた可視光の発光が可能な
正孔輸送性高分子を提供することにある。

また、前記正孔輸送性高分子を用い、発光強度が大きく、発光効率が高く、且つ製造が
容易な有機電界発光素子を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

即ち、本発明は、

<1> 正孔輸送性を有する単量体の繰り返し構造を含む正孔輸送性高分子であって、
前記単量体は、塩化メチレン中において360nmよりも長波長側に光吸収の極大値を有
し、かつ、前記単量体のカチオンラジカルを形成するのに必要なイオン化エネルギーの絶
対値と、前記単量体のカチオンラジカルが中性分子になる際に発生する電子親和力の絶対
値との差の絶対値は、0.6eV以下であることを特徴とする正孔輸送性高分子である。

【0010】

50

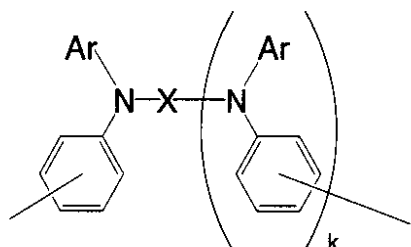
< 2 > 主鎖骨格に、三級芳香族アミン構造を有することを特徴とする < 1 > に記載の正孔輸送性高分子である。

【 0 0 1 1 】

< 3 > 前記三級芳香族アミン構造は、下記一般式 (I) で表される構造であることを特徴とする < 2 > に記載の正孔輸送性高分子である。

【 0 0 1 2 】

【 化 1 】



式 (I)

10

【 0 0 1 3 】

(一般式 (I) 中、 k は 0 または 1 の整数を表し、 X は、置換又は未置換の 2 価の芳香族基若しくは複素環基を表し、 A r は、それぞれ独立に置換又は未置換の 1 価の芳香族基若しくは複素環基を表す。)

20

【 0 0 1 4 】

< 4 > 前記一般式 (I) の X 及び A r の少なくとも一つは、縮合若しくは多核の芳香族環構造又は、縮合若しくは多核の複素環構造を含むことを特徴とする < 3 > に記載の正孔輸送性高分子である。

【 0 0 1 5 】

< 5 > 少なくとも一方が透明又は半透明である一对の電極間に挟持された一つ又は複数の有機化合物層より構成される有機電界発光素子であって、前記有機化合物層の少なくとも一層は、 < 1 > 乃至 < 4 > のいずれか一つに記載の正孔輸送性高分子を含有することを特徴とする有機電界発光素子である。

30

【 発明の効果 】

【 0 0 1 6 】

本発明の正孔輸送性高分子を用いた有機電界発光素子は、可視光による発光が可能で、発光強度が大きく、発光効率が高く、且つ製造が容易である。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 7 】

以下、本発明の正孔輸送性高分子及びそれを用いた有機電界発光素子について詳細に説明する。

< 正孔輸送性高分子 >

40

本発明の正孔輸送性高分子は、正孔輸送性を有する単量体の繰り返し構造を含む正孔輸送性高分子であって、前記単量体は、塩化メチレン中において 360 nm よりも長波長側に光吸収の極大値を有し、かつ、前記単量体のカチオンラジカルを形成するのに必要なイオン化エネルギーの絶対値と、前記単量体のカチオンラジカルが中性分子になる際に発生する電子親和力の絶対値との差の絶対値は、 0.6 eV 以下であることを特徴とする。

本発明の正孔輸送性高分子を有機電界発光素子の有機化合物層の少なくとも一層に用いることにより、正孔輸送能に優れた機能層が得られる。さらに、本発明の正孔輸送性高分子を用いた有機電界発光素子は、発光強度が大きく、発光効率が高く、素子寿命が長く、且つ製造が容易である。

【 0 0 1 8 】

50

前記単量体の塩化メチレン中における光吸収の極大値が紫外域であると、多くの場合、発光波長も紫外域に偏り、また色素をドーピングした場合でも、素子化した時の可視域での発光効率は低いものとなるため好ましくない。その理由として、おそらくは、紫外域に偏った単量体構造からの発光と、より長波長側である可視域での発光を目的としたドーピングされた色素の吸収スペクトルの重なりが小さくなるためと思われる。

よって、本発明においては、前記単量体の塩化メチレン中における光吸収の極大値は、360 nmよりも長波長側であることが必要である。前記単量体の塩化メチレン中における光吸収の極大値が360 nmよりも長波長側であると、色素ドーピングによる可視域での発光効率が向上し、また、単独で用いた場合には紫から青緑色の発光を効率よく得ることが可能となる。

10

【0019】

前記単量体のカチオンラジカルを形成するのに必要なイオン化エネルギーの絶対値と、前記単量体のカチオンラジカルが中性分子になる際に発生する電子親和力の絶対値との差は再配向エネルギーと呼ばれ、再配向エネルギーと正孔輸送能との関係については、「J. Phys. Chem. A 1999, 103, 5551-5556」に述べられているように、正孔輸送、すなわちカチオンラジカル-中性分子間の電子移動反応時の再配向エネルギーが小さいほど有利と考えられている。高分子化されて分子構造変化が制約を受ける場合、あるいは高次構造の多様性が考えられる場合であっても、おそらくは、本発明の正孔輸送性高分子については正孔輸送能を発現する機能部位の電子移動反応の再配向エネルギーが、正孔輸送能の優劣を決める重要な因子となっていると考えられる。

20

【0020】

再配向エネルギーの絶対値は、小さければ小さいほど正孔輸送能の向上に有利と考えられるが、高分子化するための重合官能基の導入や、単量体の吸収波長の長波長化のための芳香族環あるいは複素環の導入により、その値は大きくなる傾向にある。

本発明者らの検討によれば、再配向エネルギーの絶対値が0.6 eVを越える場合には必要な正孔輸送能を得ることができなくなるため、本発明においては再配向エネルギーの絶対値は0.6 eV以下である必要がある。より良好な正孔輸送能を得るには0.4 eV以下であることが好ましく、0.3 eV以下であることがより好ましい。

また、再配向エネルギーの絶対値の最小値は、定義によれば0.0 eVである。

【0021】

本発明において、再配向エネルギーとは、下記方法により得られたイオン化エネルギー及び電子親和力に基づいて求められた値をいう。

30

- イオン化エネルギー -

イオン化エネルギーは、富士通社製のWinMOPACを用い、AM1法により求めた計算値を、J. Phys. Chem. A, Vol. 105, No. 21, 2001, 5208頁のTable 1に掲載された8種類の三級芳香族アミン類のイオン化エネルギーの値を基に作製した下記の式を用いて補正することにより得た。

【0022】

イオン化エネルギー = $-0.089498 + 0.97434 X$ (計算値)

【0023】

更に詳しく手順を示すと、閉殻基底状態での分子構造をRAM1法で最適化して生成熱をRAM1法で求め、次にその構造でのカチオン状態での生成熱をRAM1法で計算して各々の差をとって補正前のイオン化エネルギーを求め、その値を上記式のXに代入することによりイオン化エネルギーを得た。

40

【0024】

- 電子親和力 -

UAM1法でカチオン状態での構造を最適化してROAM1法で生成熱をもとめ、次にその構造での中性状態での生成熱をRAM1法で求めて各々の値の差をとり、カチオンラジカルが中性分子となる時に発生する電子親和力を求めた。

【0025】

50

なお、各エネルギーは定義により符号がかわるが、本発明では各エネルギーの絶対値を用いることとし、また、再配向エネルギーの値についても定義によって符号が変わるため、その絶対値をとることとしている。また、本発明における各種エネルギーは、あくまでも上記方法で求めた結果をいうものであって、恣意的に異なる計算方法を用いて異なる値を求めることで本発明の範囲を逃れることはできない。

【0026】

次に、本発明の正孔輸送性高分子の具体的な構造について説明する。

本発明の正孔輸送性高分子に繰り返し構造として含まれる正孔輸送性を有する単量体は、特に限定されるものではないが、具体的には、パラフェニレンビニレン類、ビニルカルバゾール類、三級芳香族アミン類等が挙げられる。

10

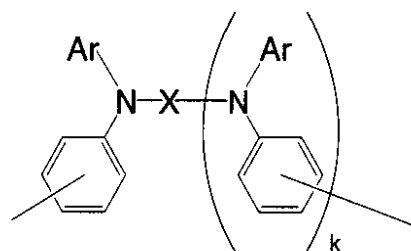
これら単量体の中でも、三級芳香族アミン類が好ましい。単量体として三級芳香族アミン類を用いた、三級芳香族アミン構造を主鎖骨格に有する正孔輸送性高分子は、成膜時の塗布、印刷適性、正孔輸送能が高い等の利点を有する。

【0027】

前記三級芳香族アミン構造は、下記一般式(I)で表される構造であることが好ましい。

【0028】

【化2】



式(I)

20

【0029】

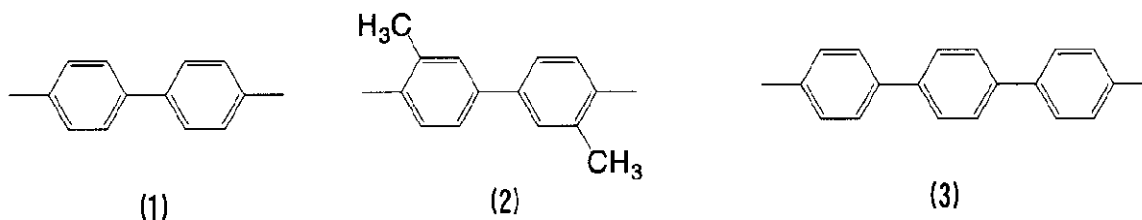
一般式(I)中、kは0または1の整数を表し、Xは、置換又は未置換の2価の芳香族基若しくは複素環基を表し、Arは、それぞれ独立に置換又は未置換の1価の芳香族基若しくは複素環基を表す。

30

一般式(I)中、Xとしては、例えば、下記構造(1)~(3)等の構造が正孔輸送能の点で優れているが、360nmよりも長波長側に光吸収の極大値を有するためには後述するArの構造に制約を受ける。

【0030】

【化3】



40

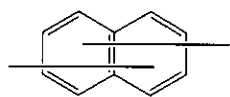
【0031】

Xについて、後述するArの制約の少ない例としては、下記構造(4)~(7)が挙げられる。

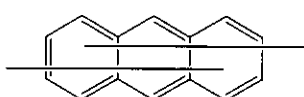
【0032】

50

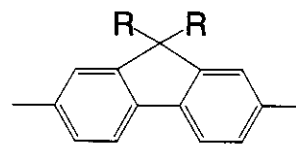
【化4】



(4)

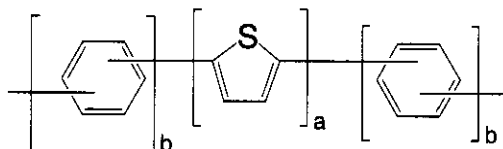


(5)



(6)

10



(7)

【0033】

構造(6)中、Rは、それぞれ独立に水素原子又はメチル基、エチル基等のアルキル基を表す。構造(7)中、aは0~5の整数を表し、bは、それぞれ独立に1~3の整数を表す。

20

【0034】

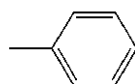
Xとしては、構造(5)及び(7)が好ましく、さらに好ましくは構造(7)である。

【0035】

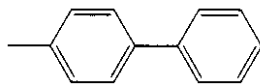
一般式(I)中、Arとしては、例えば、下記構造(8)及び(9)が挙げられる。

【0036】

【化5】



(8)



(9)

30

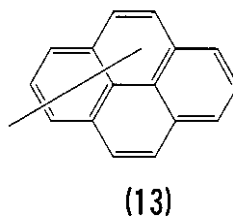
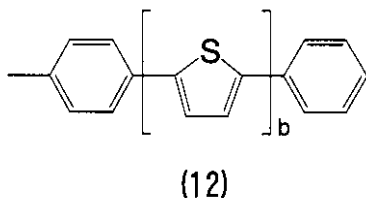
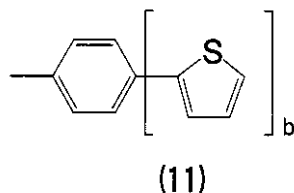
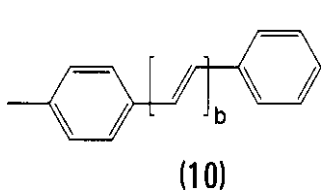
【0037】

Arが、構造(8)及び(9)である場合、360nmよりも長波長側に光吸収の極大値を有するためには、Xは縮環系、あるいは複素環系の構造であることが望ましい。これに対し、Arが下記構造(10)~(13)であると、より長波長側に光吸収の極大値を有する傾向にあり、Xの構造への制約は小さい。

【0038】

40

【化6】



10

【0039】

構造(10)、(11)及び(12)中、bは、1~3の整数を表す。

Arとしては、構造(10)~(12)が好ましく、さらに好ましくは構造(11)及び(12)である。

20

【0040】

上述のごとく、一般式(I)中のX及びArの具体例を挙げたが、X及びArは上記具体例に限定されるものではない。

【0041】

本発明において、前記一般式(I)のX及びArの少なくとも一つは、縮合若しくは多核の芳香族環構造又は、縮合若しくは多核の複素環構造を含むことがさらに好ましい。

ここで、縮合芳香族環(複素環)構造とは、二つ又はそれ以上の芳香族環(複素環)を有する構造であって、各々の環が二個又はそれ以上の原子を共有する構造をいう。また、多核芳香族環(複素環)構造とは、二つ又はそれ以上の芳香族環(複素環)を有する構造であって、各々の環が別々になっている構造をいう。

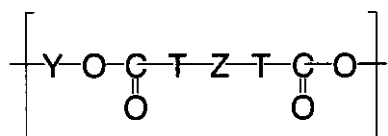
30

【0042】

本発明の正孔輸送性高分子の特に好ましい例としては、下記一般式(II)で表される繰り返し構造を含むポリエステル樹脂が挙げられる。前記ポリエステル樹脂は、再配向エネルギーが小さい単量体の正孔輸送能を引き継いだ良好な高分子化合物が得られることが多く、また、合成・重合の観点からも好適である。

【0043】

【化7】



式(II)

40

【0044】

一般式(II)中、Zは、一般式(I)を表し、Tは、飽和又は不飽和のアルキル基を表し、Yは、炭素数1~6の鎖状の飽和若しくは不飽和のアルキル基又はシクロヘキシル基を表す。

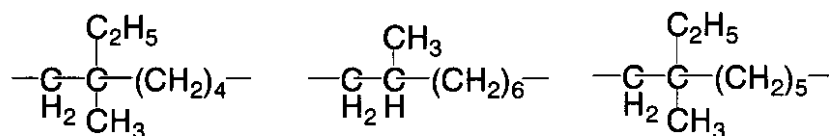
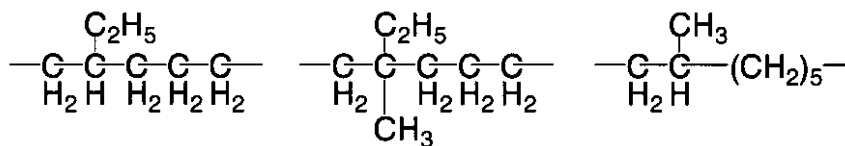
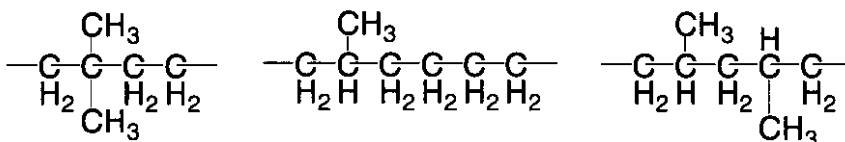
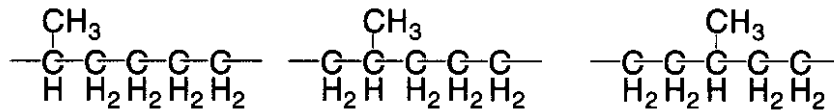
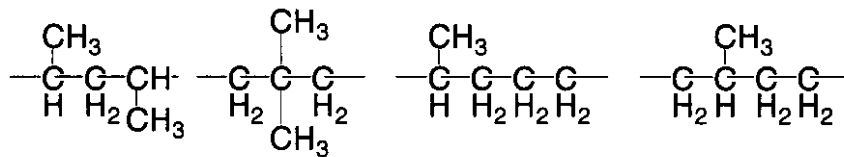
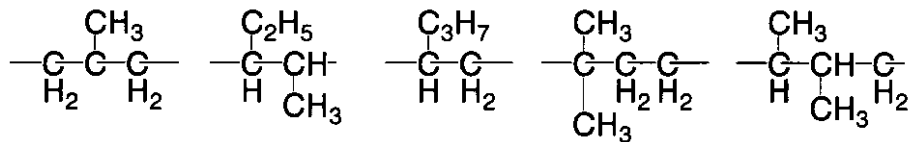
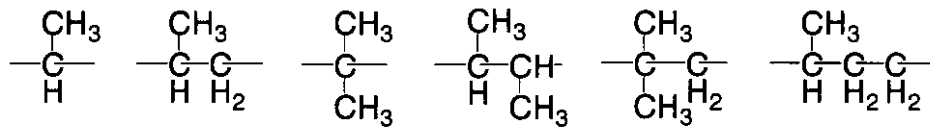
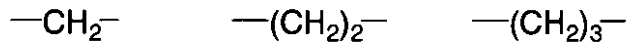
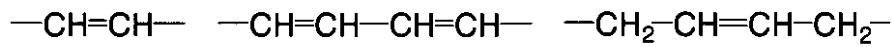
50

【 0 0 4 5 】

一般式 (I) 中、 T の具体例としては、下記構造が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

【 化 8 】



【 0 0 4 7 】

一般式 (I) 中、 Y としては、前記ポリエステル樹脂の合成の容易さから、ジメチレン基が好ましい。

【 0 0 4 8 】

前記ポリエステル樹脂は、例えば、下記方法により得ることができる。

すなわち、例えば、下記一般式 (I I I) で表される正孔輸送性を有する単量体に、 H O - (Y - O) - H で示される2価アルコール類を過剰に加え、硫酸、リン酸等の無機酸

10

20

30

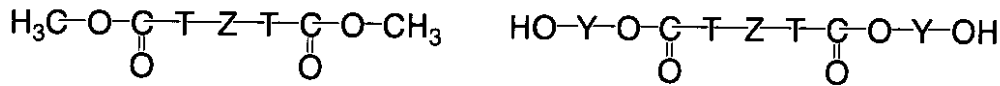
40

50

、チタンアルコキシド、カルシウムおよびコバルト等の酢酸塩或いは炭酸塩、亜鉛や鉛の酸化物を触媒に用いて加熱し、エステル交換反応により下記一般式(IV)を生成し、それを重合することにより合成できる。

【0049】

【化9】



式(III)

式(IV)

10

【0050】

一般式(III)及び(IV)において、T、Y及びZは、一般式(II)と同義である。

エステル交換反応に用いられる2価アルコール類は正孔輸送性を有する単量体1当量に対して、2~100当量、好ましくは3~50当量の範囲で用いられる。触媒は正孔輸送性を有する単量体1質量部に対して、1/10, 000~1質量部、好ましくは1/1, 000~1/2質量部の範囲で用いられる。反応は、反応温度200~300で行い、基-O-CH₃から基-O-(Y-O)-Hへのエステル交換終了後は、HO-(Y-O)-Hの脱離による重合を促進するため、減圧下で反応させることが好ましい。また、HO-(Y-O)-Hと共沸可能な1-クロロナフタレン等の高沸点溶剤を用いて、常圧下でHO-(Y-O)-Hを共沸で除きながら反応させることもできる。

20

【0051】

次に、本発明の有機EL素子について説明する。

本発明の有機EL素子は、少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極と、それら電極間に挟持された一つ又は複数の有機化合物層より構成され、前記有機化合物層の少なくとも一層は、本発明の正孔輸送性高分子を含有することを特徴とする。

本発明の有機EL素子においては、有機化合物層が1つの場合は、有機化合物層は正孔輸送能を持つ発光層を意味し、前記発光層が本発明の正孔輸送性高分子を含有する。キャリアの注入効率、正孔が対向電極に到達するのを防止するための正孔注入阻止層または正孔注入阻止能を有する電子輸送層を設けることも好ましい。また、有機化合物層が複数の場合は、その一つが正孔輸送能を持っていても持たなくてもよい発光層であり、他の有機化合物層は、少なくともキャリア輸送層、すなわち、正孔輸送層、電子輸送層、或いは正孔輸送層と電子輸送層より構成されるものを意味する。有機化合物層が複数の場合、正孔輸送層に本発明の正孔輸送性高分子が含有される。

30

図1及び2は、本発明の有機EL素子の層構成を説明するための模式的断面図であって、図1は、有機化合物層が1つの場合の例を示し、図2は、さらに正孔注入阻止層を備えた場合の例を示す。

図中、1は透明絶縁体基板、2は透明電極、3は正孔輸送能を持つ発光層、4は正孔注入阻止層、5は背面電極を表す。

40

【0052】

透明絶縁体基板1は、発光を取り出すため透明なものが好ましく、ガラス、プラスチックフィルム等が用いられる。

【0053】

透明電極2は、透明絶縁体基板1と同様に発光を取り出すため透明であって、かつ正孔の注入を行うため仕事関数の大きなものが好ましく、酸化スズインジウム(ITO)、酸化スズ(NESA)、酸化インジウム、酸化亜鉛等の酸化膜、および蒸着或いはスパッタされた金、白金、パラジウム等が用いられる。

【0054】

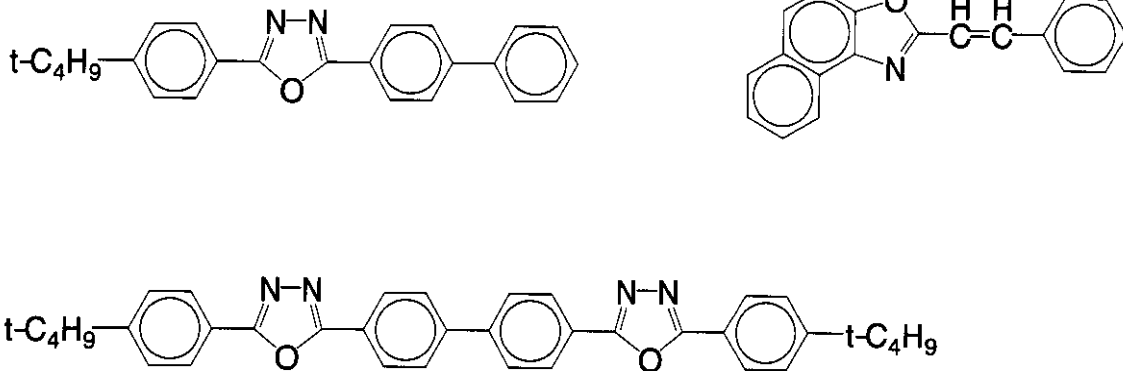
50

正孔輸送能を持つ発光層 3 は、本発明の正孔輸送性高分子を含有する。

正孔輸送能を持つ発光層 3 は、塗布法（スピンコート法、浸漬塗布法、ブレードコート法など）または印刷法（インクジェット法、スクリーン印刷法など）によって設けられる。印刷法によれば、正孔輸送能を持つ発光層 3 を所望の発光パターンで基板上に設けることが可能となるため、以下に示すような電子輸送化合物をパターンニングすることなく蒸着して電子輸送層を設けても有機 EL 素子を得ることができたため、製造コストの大幅な低減が期待できる。

【 0 0 5 5 】

【 化 1 0 】



10

20

【 0 0 5 6 】

また、正孔輸送能を持つ発光層 3 は、塗布法または印刷法によって設けられるため、発光性色素によるドーピングも、ドーパントを予め塗布液中に混合しておくことにより、所望の濃度で発光素子全体での濃度ばらつきを抑止して発光層を得ることが可能となる。

【 0 0 5 7 】

正孔注入阻止層 4 には、前述した電子輸送化合物を用いることができる。

【 0 0 5 8 】

背面電極 5 には、真空蒸着可能で、電子注入を行うため仕事関数の小さな金属が使用されるが、特に好ましくはマグネシウム、アルミニウム、銀、インジウムおよびこれらの合金である。また、有機 EL 素子の水分や酸素による劣化を防ぐために、背面電極 5 上に保護層を設けてもよい。具体的な保護層の材料としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al 等の金属、MgO、SiO₂、TiO₂ 等の金属酸化物、ポリエチレン樹脂、ポリウレア樹脂、ポリイミド樹脂等の樹脂が挙げられる。保護層の形成には、真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマ重合法、CVD 法、コーティング法が適用できる。

30

以上、本発明の有機 EL 素子について、図を用いて説明したが、本発明を適用し得る有機 EL 素子としては上記構造、形式に限定されるものではなく、本発明の構成を適用し得るものであれば、如何なる構造、形式であっても問題ない。

【 実施例 】

【 0 0 5 9 】

以下、実施例をもって本発明の効果をより詳細に説明するが、本発明は下記実施例により限定されるものではない。

40

[再配向エネルギー]

上述の方法により、再配向エネルギー（ H ）を得た。得られた再配向エネルギーの絶対値（ ABS（ H ））を表 1 に示す。

また、計算に用いた単量体の構造式は、各実施例及び比較例中に記した。

【 0 0 6 0 】

[吸収波長の求め方]

単量体を塩化メチレンに溶解し、光路長 1 c m の石英セルを用いて日立製作所社製の磁気式分光光度計（ U - 4 0 0 0 型 ）を用いて測定した。得られた結果を表 1 に示す。

50

【0061】

[正孔移動度の求め方]

I T Oガラス上に溶剤キャスト法で厚さが6 ~ 10 μmの高分子膜を設けて加熱乾燥した後、金電極をスパッタ法で設けたサンプルを用い、窒素レーザーを電荷発生用光源とした自作の過渡電流波形測定装置を用いて過渡電流波形を測定した。得られた過渡電流波形に基づいて正孔移動度を得た。なお、電界によって移動度の値が変化するため、30 V / μmの値を基準とした。得られた結果を表1に示す。

【0062】

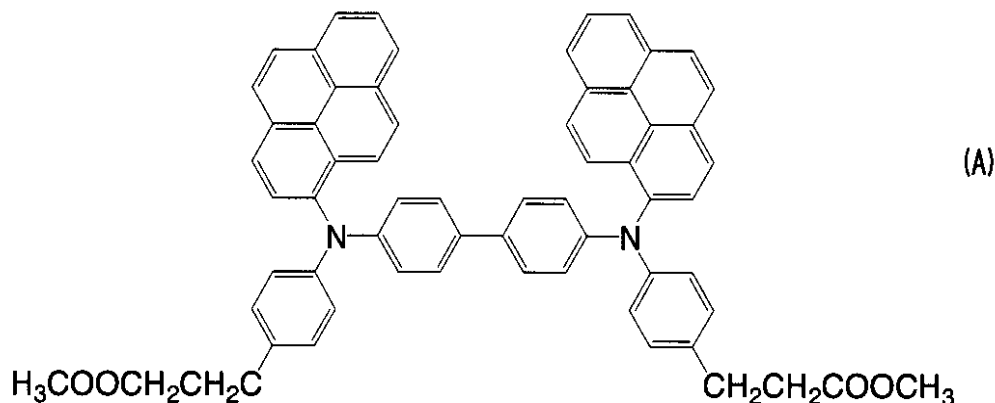
[合成例]

下記単量体(A) 2.0 g、エチレングリコール 8.0 g およびテトラブトキシチタン 0.1 gを50 mlのフラスコに入れ、窒素気流下、200 で3時間加熱攪拌した。単量体(A)が消費されたことを確認した後、0.5 mmHgに減圧してエチレングリコールを留去しながら200 に加熱し、4時間反応を続けた。その後、室温まで冷却し、トルエン50 mlに溶解して不溶物を0.1 μmのポリテトラフルオロエチレン(P T F E)フィルターにて濾過し、その濾液をメタノール250 mlを攪拌している中に滴下して高分子を析出させた。

得られた高分子を濾過し、十分にメタノールで洗浄した後、乾燥させ、1.8 gの正孔輸送性ポリエステル(化合物1)を得た。分子量はGPCにて測定した。化合物1は、 $M_w = 1.49 \times 10^5$ (スチレン換算)であり、単量体の分子量から求めた繰り返し数は約173であった。

【0063】

【化11】



【0064】

[実施例1]

前記合成例で得られた化合物1について、前記の方法で光吸収の極大値を与える波長と正孔移動度を測定した。ついで、化合物1をクロロベンゼンに2質量%溶解せしめた溶液をオゾン処理したI T Oガラス(I T Oは2 mm幅にエッチング済み)へスピンコートして厚さ50 μmの層を設け、大気中で135 90分間乾燥して正孔輸送層を作製した。この試料上に幅が2 mmに調整されたステンレス製のマスクを、I T O層に垂直になるように載せてM g - A g電極を蒸着で設け、発光素子を作製し、10 Vの電圧を印加して発光の様子を目視で観察したところ、蛍光灯による照明下、青色の発光を確認することができた。これらの結果を、表1及び図3に示した。

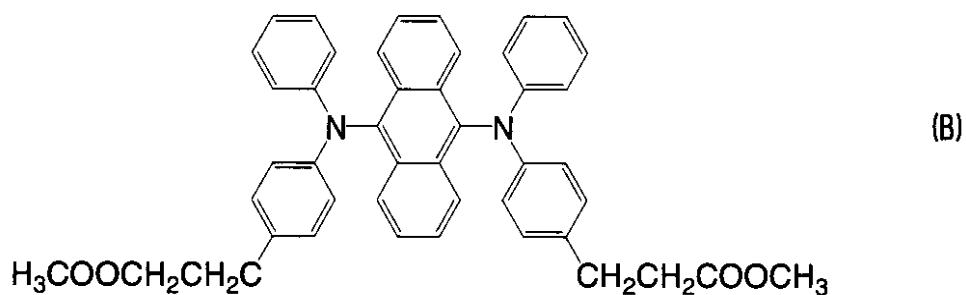
【0065】

[実施例2]

単量体(A)に替えて下記単量体(B)を用いて前記合成例と同様にして化合物2を得、実施例1と同様にして評価した。結果を表1及び図3に示す。

【0066】

【化 1 2】



10

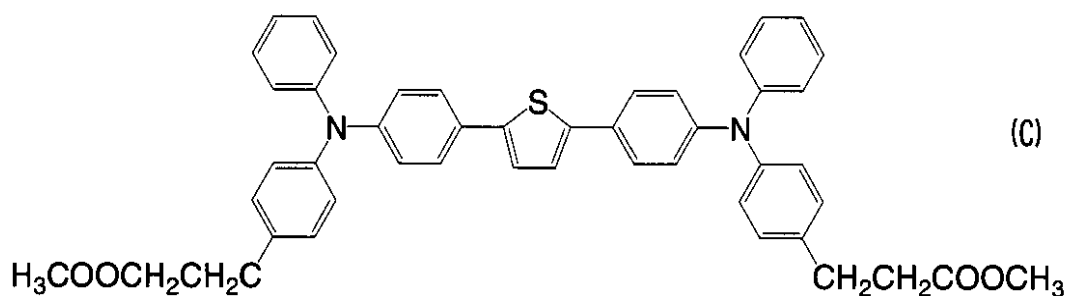
【 0 0 6 7 】

[実施例 3]

単量体 (A) に替えて下記単量体 (C) を用いて前記合成例と同様にして化合物 3 を得、実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 1 及び図 3 に示す。

【 0 0 6 8 】

【化 1 3】



20

【 0 0 6 9 】

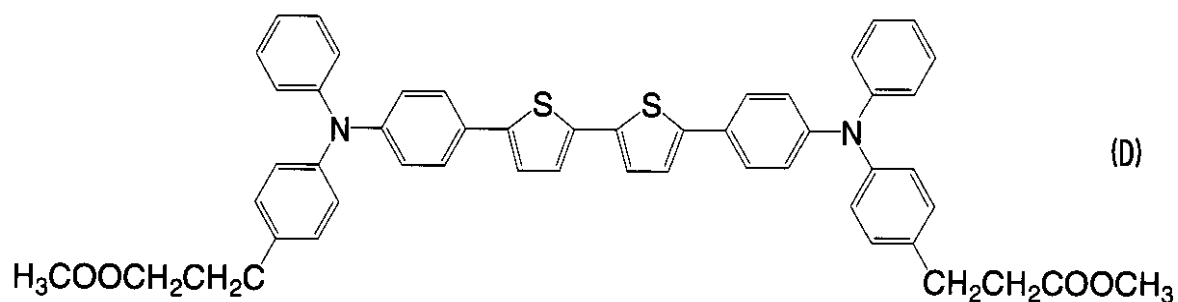
[実施例 4]

単量体 (A) に替えて下記単量体 (D) を用いて前記合成例と同様にして化合物 4 を得、実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 1 及び図 3 に示す。

30

【 0 0 7 0 】

【化 1 4】



40

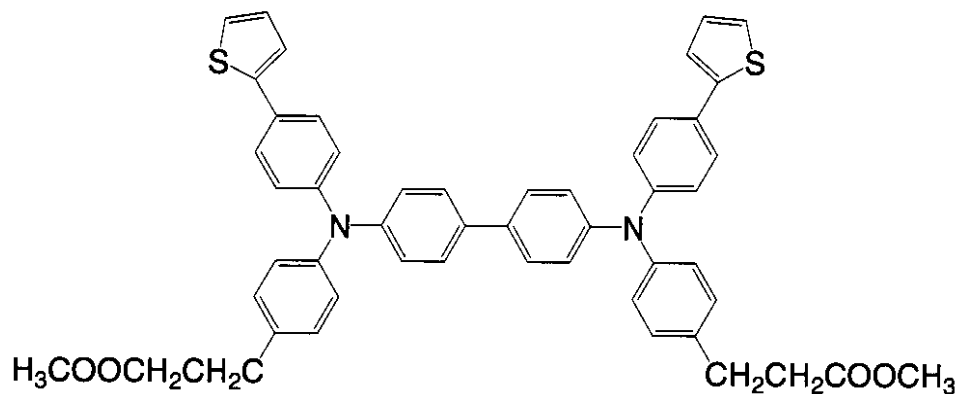
【 0 0 7 1 】

[実施例 5]

単量体 (A) に替えて下記単量体 (E) を用いて前記合成例と同様にして化合物 5 を得、実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 1 及び図 3 に示す。

【 0 0 7 2 】

【化 1 5】



10

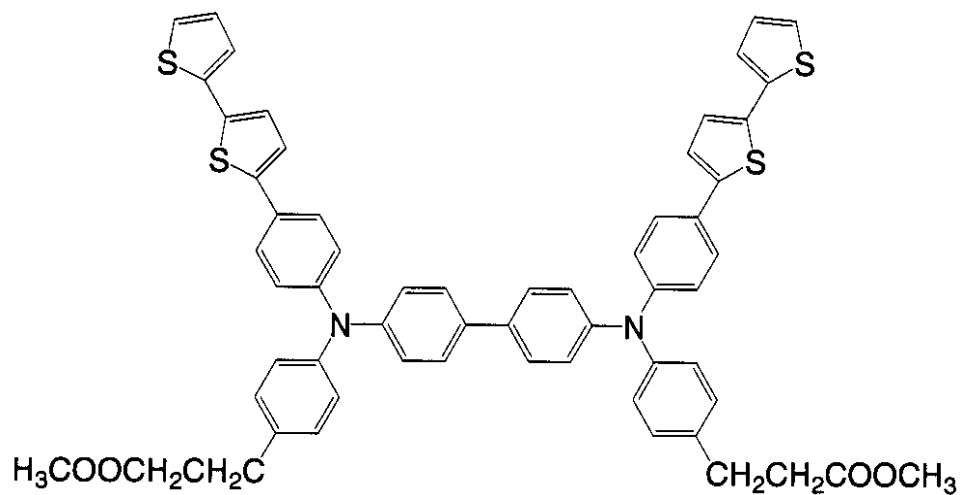
【 0 0 7 3】

[実施例 6]

単量体 (A) に替えて下記単量体 (F) を用いて前記合成例と同様にして化合物 6 を得、実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 1 及び図 3 に示す。

【 0 0 7 4】

【化 1 6】



20

30

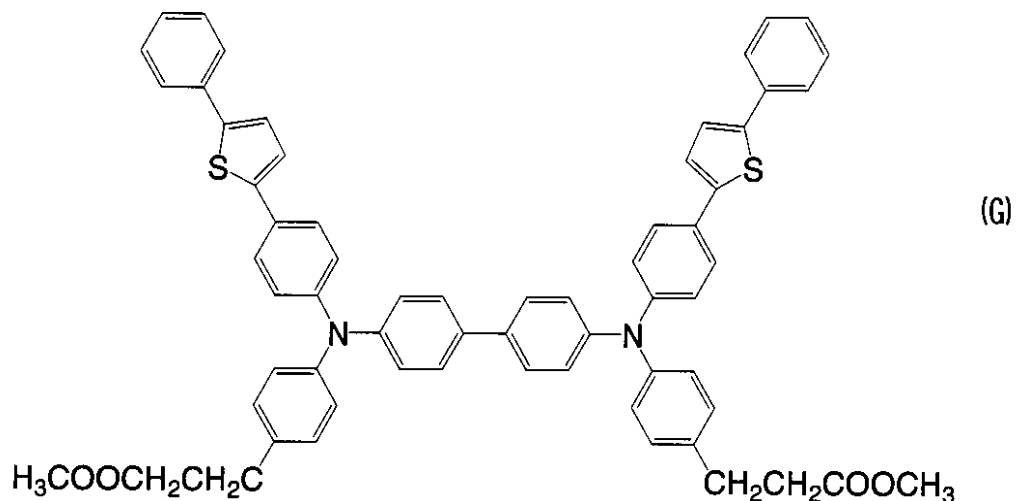
【 0 0 7 5】

[実施例 7]

単量体 (A) に替えて下記単量体 (G) を用いて前記合成例と同様にして化合物 7 を得、実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 1 及び図 3 に示す。

【 0 0 7 6】

【化 17】



10

【0077】

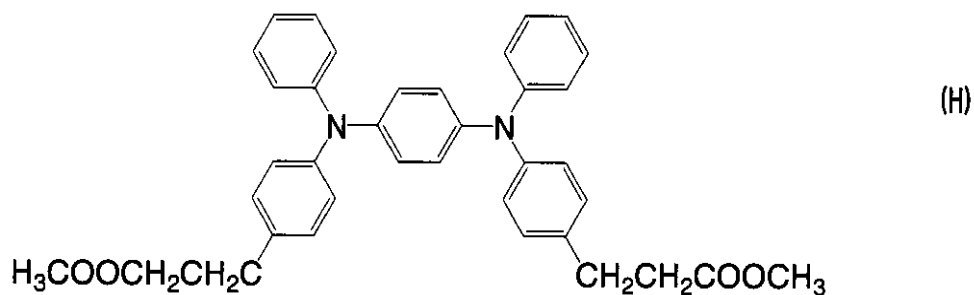
[比較例 1]

単量体 (A) に替えて下記単量体 (H) を用いて前記合成例と同様にして化合物 8 を得、実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 1 及び図 3 に示す。

20

【0078】

【化 18】



30

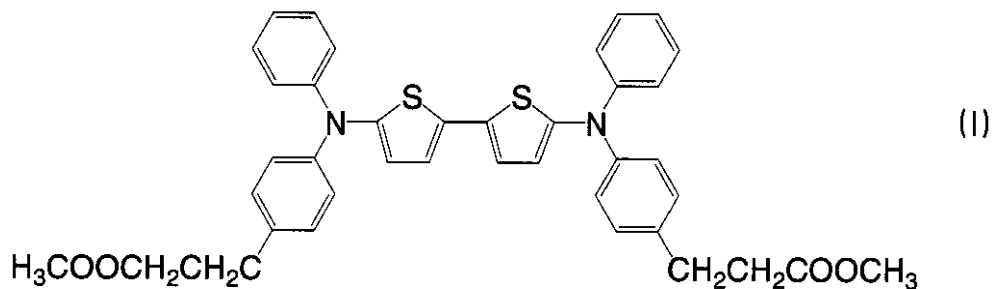
【0079】

[比較例 2]

単量体 (A) に替えて下記単量体 (I) を用いて前記合成例と同様にして化合物 9 を得、実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 1 及び図 3 に示す。

【0080】

【化 19】



40

【0081】

[比較例 3]

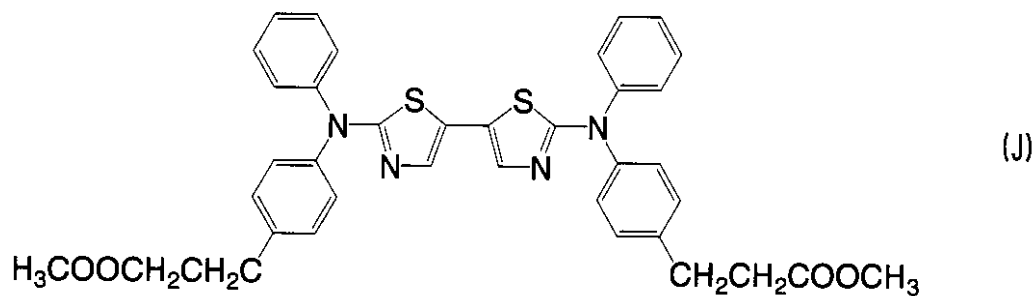
単量体 (A) に替えて下記単量体 (J) を用いて前記合成例と同様にして化合物 10 を

50

得、実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 1 及び図 3 に示す。

【 0 0 8 2 】

【 化 2 0 】



10

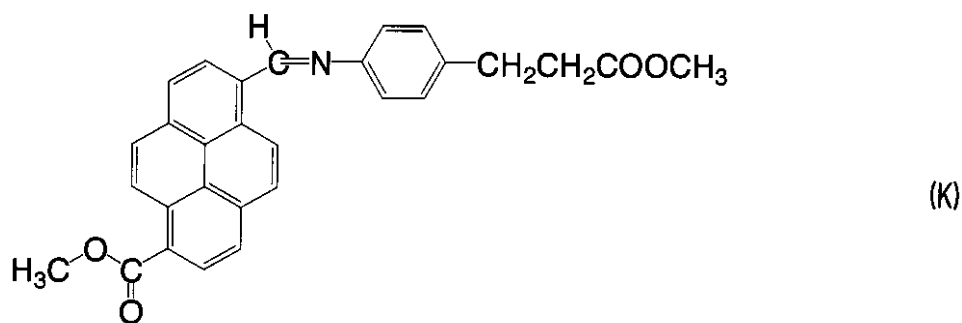
【 0 0 8 3 】

[比較例 4]

単量体 (A) に替えて下記単量体 (K) を用いて前記合成例と同様にして化合物 1 1 を得、実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 1 及び図 3 に示す。

【 0 0 8 4 】

【 化 2 1 】



20

【 0 0 8 5 】

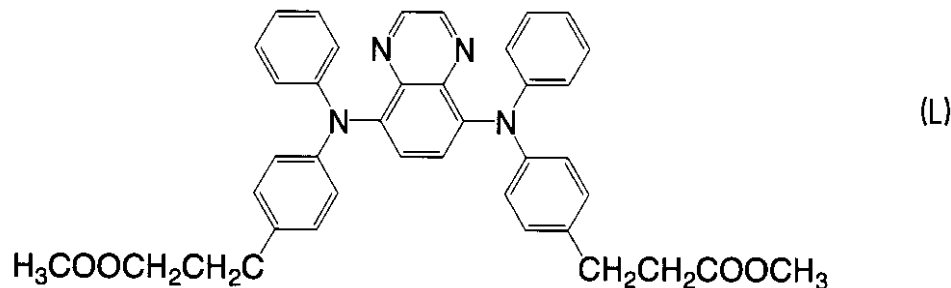
30

[比較例 5]

単量体 (A) に替えて下記単量体 (L) を用いて前記合成例と同様にして化合物 1 2 を得、実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 1 及び図 3 に示す。

【 0 0 8 6 】

【 化 2 2 】



40

【 0 0 8 7 】

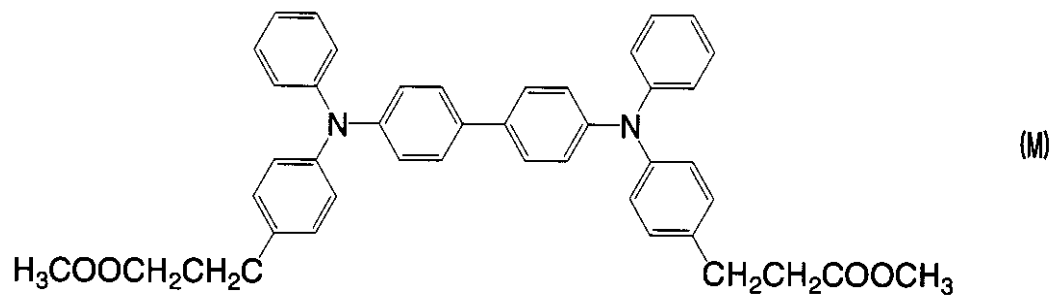
[比較例 6]

単量体 (A) に替えて下記単量体 (M) を用いて前記合成例と同様にして化合物 1 3 を得、実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 1 及び図 3 に示す。

【 0 0 8 8 】

50

【化 2 3】



10

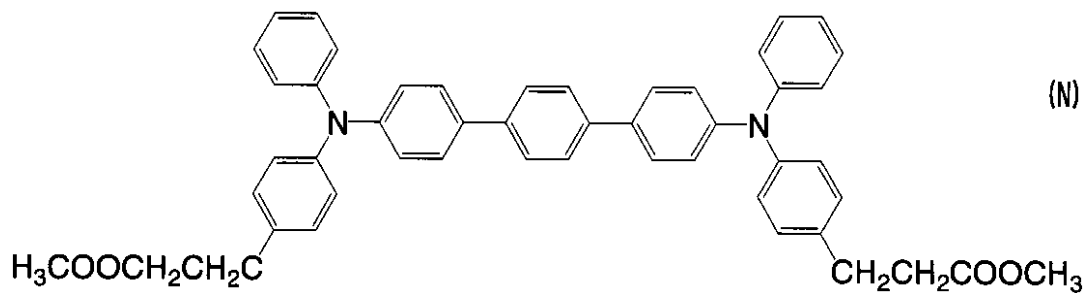
【 0 0 8 9 】

[比較例 7]

単量体 (A) に替えて下記単量体 (N) を用いて前記合成例と同様にして化合物 1 4 を得、実施例 1 と同様にして評価した。結果を表 1 及び図 3 に示す。

【 0 0 9 0 】

【化 2 4】



20

【 0 0 9 1 】

【表 1】

	化合物番号	ABS(ΔH) /eV	正孔移動度 /cm ² V ⁻¹ S ⁻¹	吸収極大波長 /nm	素子の 発光色	視認性
実施例1	1	0.45	8.0X10 ⁻⁵	375	青	照明下で明瞭
実施例2	2	0.57	2.8X10 ⁻⁵	450	緑	照明下で明瞭
実施例3	3	0.37	3.2X10 ⁻⁵	390	青緑	照明下で明瞭
実施例4	4	0.37	4.9X10 ⁻⁵	415	緑	照明下で明瞭
実施例5	5	0.30	5.0X10 ⁻⁵	362	青	照明下で明瞭
実施例6	6	0.30	6.2X10 ⁻⁵	395	青緑	照明下で明瞭
実施例7	7	0.30	5.8X10 ⁻⁵	380	青緑	照明下で明瞭
比較例1	8	0.67	7.0X10 ⁻⁶	340	-	暗所がかすかに 発光を確認
比較例2	9	1.43	8.0X10 ⁻⁸	380	-	暗所でも視認不能
比較例3	10	1.53	7.7X10 ⁻⁸	370	-	暗所でも視認不能
比較例4	11	0.72	2.4X10 ⁻⁷	360	青	暗所なら明瞭
比較例5	12	0.63	1.0X10 ⁻⁶	370	青	暗所なら明瞭
比較例6	13	0.37	8.2X10 ⁻⁵	340	-	暗所がかすかに 発光を確認
比較例7	14	0.20	1.2X10 ⁻⁴	355	-	暗所がかすかに 発光を確認

【0092】

表1の比較例1、6、7に示すように、光吸収の極大値が360nmよりも短波長側の場合には、良好な正孔輸送能が得られたとしても、暗所で発光が確認できるものの「色」を判別することはできない。また、比較例2、3に示すように、光吸収の極大値が360nmよりも長波長であっても、再配向エネルギーの絶対値が1eVを超えるものは発光を確認できない。比較例4、5に示すように、光吸収の極大値が360nmか又はそれよりも長波長側で、かつ再配向エネルギーの絶対値が0.6eV付近から発光を視認可能となり、実施例1乃至7に示すように、光吸収の極大値が360nmよりも長波長側で、かつ再配向エネルギーの絶対値が0.6eV以下の場合には良好な発光能を有する有機EL素子が提供される。

また、再配向エネルギーの絶対値と正孔移動度の関係を図3に示したが、図3から下記のことわかる。

すなわち、マーカー理論における同一化合物間における電子移動反応の活性化エネルギー項である再配向エネルギーとしては、電子数変化による分子構造変化に伴うエネルギー変化と、分子が置かれている媒質の静電分極による安定化によるエネルギー変化が考えられるが、類似した化学構造を有する媒体中では電子数変化による分子構造変化に伴うエネルギー変化が支配的であり、電子数変化による分子構造変化に伴うエネルギー変化が小さいことで電子移動反応の活性化エネルギーが小さくなり、良好な正孔輸送能を発現しているのである。

本発明の正孔輸送性高分子によれば、良好な正孔輸送能を有し、かつ、可視域の発光能を有する有機EL素子を提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0093】

【図1】本発明の有機EL素子の一例の模式的断面図である。

【図2】本発明の有機EL素子の他の一例の模式的断面図である。

【図3】実施例及び比較例に用いた単量体の再配向エネルギーの絶対値(ABS(H))

10

20

30

40

50

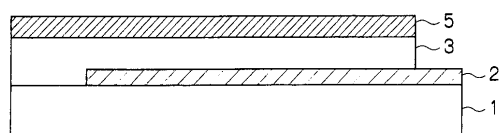
)と正孔移動度との関係を示す図である。

【符号の説明】

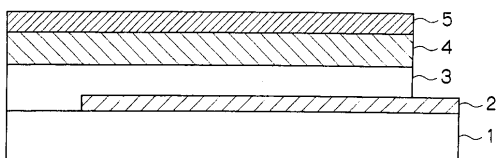
【0094】

- 1 : 透明絶縁体基板
- 2 : 透明電極
- 3 : 正孔輸送能を持つ発光層
- 4 : 正孔注入阻止層
- 5 : 背面電極

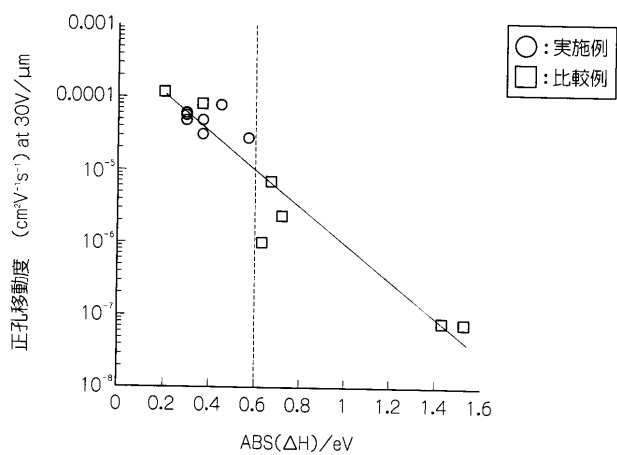
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

- (72)発明者 真下 清和
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 阿形 岳
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 森山 弘朗
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 尾崎 忠義
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 廣瀬 英一
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 奥田 大輔
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 米山 博人
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 関 三枝子
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 佐藤 克洋
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB18 DB03 FA01

4J029 AA03 AA07 AB01 AE04 AE18 BA02 BA03 CB09 CC09 DA06
DA09 JA191 JA251 JB131 JB171 JF141 JF321 JF571

专利名称(译)	空穴传输聚合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2005042004A	公开(公告)日	2005-02-17
申请号	JP2003277732	申请日	2003-07-22
[标]申请(专利权)人(译)	富士施乐株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士施乐株式会社		
[标]发明人	石井 徹 真下 清和 阿形 岳 森山 弘朗 尾崎 忠義 廣瀬 英一 奥田 大輔 米山 博人 関 三枝子 佐藤 克洋		
发明人	石井 徹 真下 清和 阿形 岳 森山 弘朗 尾崎 忠義 廣瀬 英一 奥田 大輔 米山 博人 関 三枝子 佐藤 克洋		
IPC分类号	H01L51/50 C08G63/685 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C08G63/685 C09K11/06.690 H05B33/14.A H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 4J029/AA03 4J029/AA07 4J029/AB01 4J029/AE04 4J029/AE18 4J029/BA02 4J029/BA03 4J029/CB09 4J029/CC09 4J029/DA06 4J029/DA09 4J029/JA191 4J029/JA251 4J029/JB131 4J029/JB171 4J029/JF141 4J029/JF321 4J029/JF571 3K107/AA01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC45 3K107/DD71 3K107/DD79 3K107/FF13 3K107/FF19		
代理人(译)	中岛 敦 福田 浩		
其他公开文献	JP4306357B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供发光强度高，发光效率高，易于制造的有机电致发光元件。ŽSOLUTION：在该有机电致发光元件中，包括夹在一对电极之间的一个或多个有机化合物层，其中至少一个电极是透明或半透明的，至少一个有机化合物层由含有重复结构的空穴传输聚合物制成。空穴传输单体。空穴传输聚合物中的空穴传输单体在二氯甲烷中在> 360nm的波长范围内显示出其最大光吸收值，以及形成阳离子自由基所需的电离能的绝对值之差的绝对值。单体和阳离子自由基转化为中性分子时产生的电子亲和力的绝对值≤0.6eV。Ž

(5) Int. Cl. 7	F I	テーマコード (参)
C08G 63/685	C08G 63/685	3K007
C09K 11/06	C09K 11/06 690	4J029
H05B 33/14	H05B 33/14	A
H05B 33/22	H05B 33/22	D

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全)

(21) 出願番号	特願2003-277732 (P2003-277732)	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社
(22) 出願日	平成15年7月22日 (2003. 7. 22)		東京都港区赤坂二丁目17番22号
		(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	石井 徹 神奈川県南足柄市竹松1600番地 ゼロックス株式会社内