

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3894216号  
(P3894216)

(45) 発行日 平成19年3月14日(2007.3.14)

(24) 登録日 平成18年12月22日(2006.12.22)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>CO9K</b>	<b>11/06</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO9K 11/06 680</b>
<b>CO8G</b>	<b>61/02</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO8G 61/02</b>
<b>HO1L</b>	<b>51/50</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>HO5B 33/14 B</b>

請求項の数 6 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2005-20960 (P2005-20960)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成17年1月28日 (2005.1.28)		住友化学株式会社
(62) 分割の表示	特願平6-177956の分割		東京都中央区新川二丁目27番1号
原出願日	平成6年7月29日 (1994.7.29)	(74) 代理人	100093285
(65) 公開番号	特開2005-139464 (P2005-139464A)		弁理士 久保山 隆
(43) 公開日	平成17年6月2日 (2005.6.2)	(74) 代理人	100113000
審査請求日	平成17年1月31日 (2005.1.31)		弁理士 中山 亨
(31) 優先権主張番号	特願平6-40016	(74) 代理人	100119471
(32) 優先日	平成6年3月10日 (1994.3.10)		弁理士 榎本 雅之
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	大西 敏博
			茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社内
		(72) 発明者	野口 公信
			茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社内
			最終頁に続く

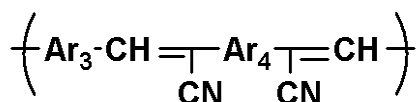
(54) 【発明の名称】 高分子蛍光体および有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

溶媒に可溶で、固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が  $10^3 \sim 10^7$  であり、下記化3

【化3】



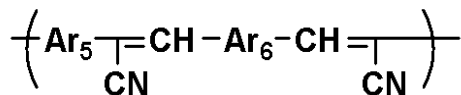
〔ただし、 $\text{Ar}_3$ は、隣接する2つのビニレン基と炭素-炭素結合を形成する二官能の基であり、共役結合に関与する炭素原子数が6個以上22個以下からなる芳香族化合物基またはヘテロ原子を含有する炭素数4個以上20個以下からなる五員環以上の複素環化合物基から選ばれ、これらの基の化学構造式において隣接する2つのビニレン基と結合した2つの炭素原子の間に最短の経路に連続して存在する炭素原子および窒素原子の個数の合計が偶数であるものを示す。 $\text{Ar}_4$ は、隣接した2つのビニレン基と炭素-炭素結合を形成する二官能の基であり、共役結合に関与する炭素原子数が6個以上22個以下からなる芳香族化合物基またはヘテロ原子を含有する炭素数4個以上20個以下からなる六員環以上の複素環化合物基から選ばれ、これらの基の化学構造式において隣接する2つのビニレン基と結合した2つの炭素原子の間に最短の経路に連続して存在する原子の個数が1、3ま

たは5のいずれかであるものを示す。)で示される繰り返し単位からなることを特徴とする高分子蛍光体。

【請求項2】

溶媒に可溶で、固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^7$ であり、下記化4、

【化4】



10

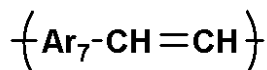
〔ただし、 $\text{Ar}_5$ は、隣接する2つのビニレン基と炭素-炭素結合を形成する二官能の基であり、共役結合に関与する炭素原子数が6個以上22個以下からなる芳香族化合物基またはヘテロ原子を含有する炭素数4個以上20個以下からなる五員環以上の複素環化合物基から選ばれ、これらの基の化学構造式において隣接する2つのビニレン基と結合した2つの炭素原子の間に最短の経路に連続して存在する炭素原子および窒素原子の個数の合計が偶数であるものを示す。 $\text{Ar}_6$ は、隣接する2つのビニレン基と炭素-炭素結合を形成する二官能の基であり、共役結合に関与する炭素原子数が6個以上22個以下からなる芳香族化合物基またはヘテロ原子を含有する炭素数4個以上20個以下からなる六員環以上の複素環化合物基から選ばれ、これらの基の化学構造式において隣接する2つのビニレン基と結合した2つの炭素原子の間に連続して存在する原子の個数が1、3または5のいずれかであるものを示す。〕で示される繰り返し単位からなることを特徴とする高分子蛍光体。

20

【請求項3】

溶媒に可溶で、固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^7$ であり、請求項1の化3および下記化5、

【化5】



30

〔ただし、 $\text{Ar}_7$ は、隣接する2つのビニレン基と炭素-炭素結合を形成する二官能の基であり、共役結合に関与する炭素原子数が6個以上22個以下からなる芳香族化合物基またはヘテロ原子を含有する炭素数4個以上20個以下からなる五員環以上の複素環化合物基から選ばれ、これらの基の化学構造式において隣接する2つのビニレン基と結合した2つの炭素原子の間に最短の経路に連続して存在する炭素原子および窒素原子の個数の合計が偶数であるものを示す。〕で示される繰り返し単位からなる共重合体で、化3の繰り返し単位が全繰り返し単位の5モル%以上含まれることを特徴とする高分子蛍光体。

【請求項4】

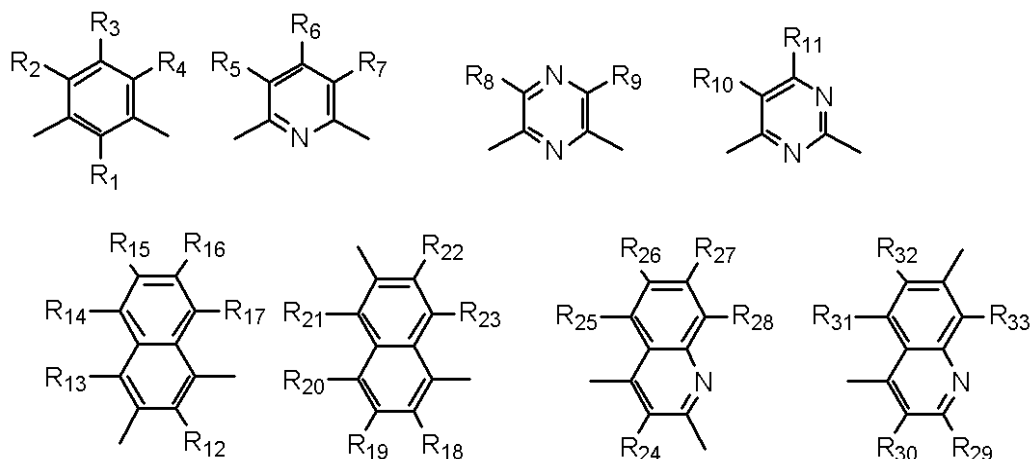
溶媒に可溶で、固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^7$ であり、請求項2の化4および請求項3の化5で示される繰り返し単位からなる共重合体で、化4の繰り返し単位が全繰り返し単位の5モル%以上含まれることを特徴とする高分子蛍光体。

40

【請求項5】

請求項1の化3の $\text{Ar}_4$ または請求項2の化4の $\text{Ar}_6$ が下記化6

## 【化 6】



10

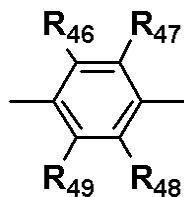
〔ここで  $R_1 \sim R_{33}$  は、それぞれ独立に、水素、シアノ基、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数 6 ～ 18 のアリール基およびアリールオキシ基；ならびに炭素数 4 ～ 14 の複素環化合物基からなる群から選ばれた基である。〕で表わされる構造を含む繰り返し単位から選ばれることを特徴とする請求項 1、2、3 または 4 記載の高分子蛍光体。

20

## 【請求項 6】

高分子蛍光体に含まれる化 3 の  $Ar_3$ 、化 4 の  $Ar_5$  または化 5 の  $Ar_7$  が下記化 9、

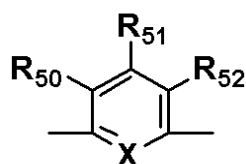
## 【化 9】



30

化 3 の  $Ar_4$  または化 4 の  $Ar_6$  が下記化 10、

## 【化 10】



〔ここで X は、C -  $R_{53}$ 、N から選ばれた基、 $R_{46} \sim R_{53}$  は、それぞれ独立に、水素、シアノ基、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数 6 ～ 18 のアリール基およびアリールオキシ基；ならびに炭素数 4 ～ 14 の複素環化合物基からなる群から選ばれた基である。〕で表わされる繰り返し単位からなる共重合体であることを特徴とする請求項 1、2、3、4 または 5 記載の高分子蛍光体。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、高分子蛍光体を用いて作成された有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機 EL 素子ということがある。）および高分子蛍光体に関する。詳しくは、強い蛍光を有する溶媒可溶性の高分子蛍光体を用いて作成された高発光効率の有機 EL 素子および強い蛍光を有する溶媒可溶性の高分子蛍光体に関する。

50

## 【背景技術】

## 【0002】

無機蛍光体を発光材料として用いた無機エレクトロルミネッセンス素子（以下、無機EL素子ということがある。）は、例えばバックライトとしての面状光源やフラットパネルディスプレイ等の表示装置に用いられているが発光させるのに高電圧の交流が必要であった。

近年、T a n gらは有機蛍光色素を発光層とし、これと電子写真の感光体等に用いられている有機電荷輸送化合物とを積層した二層構造を有する有機EL素子を作製し、低電圧駆動、高効率、高輝度の有機EL素子を実現させた（特開昭59-194393号公報）。有機EL素子は、無機EL素子に比べ、低電圧駆動、高輝度に加えて多数の色の発光が容易に得られるという特長があることから素子構造や有機蛍光色素、有機電荷輸送化合物について多くの試みが報告されている〔ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス（J p n . J . A p p l . P h y s . ）第27巻、L269頁（1988年）〕、〔ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス（J . A p p l . P h y s . ）第65巻、3610頁（1989年）〕。

10

## 【0003】

これまでに、発光層に用いる材料としては、低分子量の有機蛍光色素が一般に用いられており、高分子量の発光材料としては、WO9013148号公開明細書、特開平3-244630号公報、アプライド・フィジックス・レターズ（A p p l . P h y s . L e t t . ）第58巻、1982頁（1991年）などで提案されていた。WO9013148号公開明細書の実施例には、可溶性前駆体を電極上に成膜し、熱処理を行なうことにより共役系高分子に変換されたポリ-p-フェニレンビニレン薄膜が得られ、それを用いたEL素子が開示されている。

20

また、特開平3-244630号公報には、それ自身が溶媒に可溶であり、熱処理が不要であるという特長を有する共役系高分子が例示されている。アプライド・フィジックス・レターズ（A p p l . P h y s . L e t t . ）第58巻、1982頁（1991年）にも溶媒に可溶な高分子発光材料およびそれを用いて作成した有機EL素子が記載されている。しかし、これらの材料を用いて作成された有機EL素子は、発光効率が必ずしも十分に高くはなかった。

## 【0004】

30

高分子発光材料の蛍光の量子収率を高める試みもすでに報告されている〔ネイチャー（N a t u r e ）第356巻、47頁（1992年）〕。可溶性中間体共重合体から熱分解により共役構造を生成する過程において、非共役構造を残存させることにより共役構造と非共役構造を有する高分子が得られ、強い蛍光を示す。ここでは、5-ジメトキシ-p-フェニレン-メトキシ-エチレンは熱処理のみでは分解しにくいいため、熱処理で共重合体全体が共役系高分子に転換することを抑制することに利用されている。

一方、強い蛍光を有する共役系低分子と脂肪族炭化水素をエーテル結合で連結した高分子は、共役鎖長が短いために青色の蛍光を示し、これを用いて青色発光有機EL素子が作成できることが報告されている〔マクロモレキュールズ（M a c r o m o l e c u l e s ）第26巻、1188頁（1993年）〕。

40

また、無置換のp-フェニレンビニレンとm-フェニレンビニレンの交互共重合体が緑青色の蛍光を有することが報告されている〔V y s o k o m o l e k u l . S o e d i n . 、第5巻、805頁（1963年）〕が、蛍光の量子収率やEL特性については知られていなかった。

有機EL素子の発光効率という観点からは、ビニレン基にシアノ基を導入したポリ-p-フェニレンビニレン誘導体が、電子親和性が高く、電子注入が容易になるために、これを用いると赤色発光有機EL素子が作成でき、これは、電子1個あたりに放出されるフォトンの割合が高い値を示すことが報告されている。〔ネイチャー（N a t u r e ）第365巻、628頁（1993年）〕。

## 【発明の開示】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

しかしながら、これまで報告された高分子を用いた有機EL素子では可溶性中間体を薄膜に成形したのち、高温の熱処理により共役系高分子構造に変換する必要がある、素子作成上、関連部材、例えば基板の材質に制限があった。また、前駆体高分子から熱処理により共役系高分子とする場合、高分子内の非共役部分の存在比率の制御は、熱処理条件等で行なうため、有機EL素子に用いた場合に、長時間の連続駆動下で素子の発熱などにより構造変化の恐れがあった。

また、共役系低分子を非共役の脂肪族炭化水素とエーテル結合で連結した高分子を用いた場合には、電荷輸送に寄与すると考えられる共役鎖長が短いため、電荷の移動が困難となることが予想される。

可溶性の共役系高分子では薄膜成形後の高温の熱処理は不要であるが、蛍光の量子収率や有機EL素子の発光効率が十分でなく、これらがより高い材料が求められている。

これまで知られているビニレン基にシアノ基を導入したポリ-p-フェニレンビニレン誘導体は、必ずしも高分子自身の蛍光の量子収率が向上した訳ではない。

溶媒への溶解性が優れ、しかも蛍光の量子収率が高く、電気伝導特性も優れた高分子蛍光体、および高分子蛍光体を用いて塗布法により容易に作成できる高輝度の有機EL素子が要望されていた。

## 【0006】

本発明の目的は、蛍光の量子収率が高く、溶媒への溶解性が優れ、電荷輸送性も優れた高分子蛍光体、および高分子蛍光体を用いて塗布法により容易に作成できる高輝度、高発光効率の有機EL素子を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

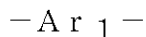
本発明者等は、このような事情をみて、高分子蛍光体を発光層として用いた有機EL素子の発光効率を向上させるために鋭意検討した結果、高分子蛍光体として主鎖として共役結合を有し、特定の構造を有する繰り返し単位を含む高分子蛍光体を用いることにより、塗布法で容易に有機EL素子が作成でき、しかもこの有機EL素子は高発光効率を示すこと、および主鎖として共役結合を有し、特定の構造を有する繰り返し単位を含む高分子蛍光体が高い蛍光の量子収率を示すことを見い出し、本発明に至った。

## 【0008】

すなわち本発明は次に記す発明である。

(1) 少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が下記化1および化2、

## 【化1】



〔ただし、 $Ar_1$ は、隣接する基と炭素-炭素結合を形成する二官能の基であり、共役結合に関与する炭素原子数が6個以上22個以下からなる芳香族化合物基、ヘテロ原子を含有する炭素数4個以上20個以下からなる六員環以上の複素環化合物基、または該芳香族化合物基もしくは複素環化合物基とビニレン基が結合した基から選ばれ、これらの基の化学構造式において隣接する2つの基と結合した2つの炭素原子の間で最短の経路に連続して存在する原子の個数が1、3または5のいずれかであるものを示す。〕

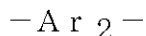
10

20

30

40

## 【化 2】



〔ただし、 $Ar_2$ は、共役結合に関与する炭素原子数が6個以上22個以下からなる芳香族化合物基、ヘテロ原子を含有する炭素数4個以上20個以下からなる五員環以上の複素環化合物基、または該芳香族化合物基もしくは複素環化合物基とビニレン基が結合した基から選ばれ、これらの基の化学構造式において隣接する2つの基と結合した2つの炭素原子の間に最短の経路に連続して存在する炭素原子および窒素原子の個数の合計が偶数であるものを示す。〕

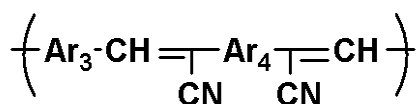
10

で表わされる繰り返し単位をそれぞれ1種類以上含み、化1で示される繰り返し単位が、繰り返し単位数で全体の2～50%含まれ、かつ固体状態で蛍光を有し、溶媒可溶性である高分子蛍光体を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【0009】

(2) 溶媒に可溶で、固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^7$ であり、下記化3

## 【化 3】



20

〔ただし、 $Ar_3$ は、隣接する2つのビニレン基と炭素-炭素結合を形成する二官能の基であり、共役結合に関与する炭素原子数が6個以上22個以下からなる芳香族化合物基またはヘテロ原子を含有する炭素数4個以上20個以下からなる五員環以上の複素環化合物基から選ばれ、これらの基の化学構造式において隣接する2つのビニレン基と結合した2つの炭素原子の間に最短の経路に連続して存在する炭素原子および窒素原子の個数の合計が偶数であるものを示す。 $Ar_4$ は、隣接した2つのビニレン基と炭素-炭素結合を形成する二官能の基であり、共役結合に関与する炭素原子数が6個以上22個以下からなる芳香族化合物基またはヘテロ原子を含有する炭素数4個以上20個以下からなる六員環以上の複素環化合物基から選ばれ、これらの基の化学構造式において隣接する2つのビニレン基と結合した2つの炭素原子の間に最短の経路に連続して存在する原子の個数が1、3または5のいずれかであることを示す。〕

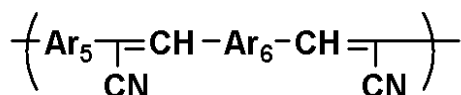
30

で示される繰り返し単位からなることを特徴とする高分子蛍光体。

## 【0010】

(3) 溶媒に可溶で、固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^7$ であり、下記化4、

## 【化 4】



40

〔ただし、 $Ar_5$ は、隣接する2つのビニレン基と炭素-炭素結合を形成する二官能の基であり、共役結合に関与する炭素原子数が6個以上22個以下からなる芳香族化合物基またはヘテロ原子を含有する炭素数4個以上20個以下からなる五員環以上の複素環化合物基から選ばれ、これらの基の化学構造式において隣接する2つのビニレン基と結合した2つの炭素原子の間に最短の経路に連続して存在する炭素原子および窒素原子の個数の合計が偶数であるものを示す。 $Ar_6$ は、隣接する2つのビニレン基と炭素-炭素結合を形成する二官能の基であり、共役結合に関与する炭素原子数が6個以上22個以下からなる芳香族化合物基またはヘテロ原子を含有する炭素数4個以上20個以下からなる六員環以上の複素環化合物基から選ばれ、これらの基の化学構造式において隣接する2つのビニレン基と結合した2つの炭素原子の間に連続して存在する原子の個数が1、3または5のいずれ

50

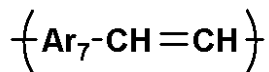
れかであるものを示す。]

で示される繰り返し単位からなることを特徴とする高分子蛍光体。

【0011】

(4) 溶媒に可溶で、固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が  $10^3 \sim 10^7$  であり、上記化3および下記化5、

【化5】



〔ただし、 $\text{Ar}_7$ は、隣接する2つのビニレン基と炭素-炭素結合を形成する二官能の基であり、共役結合に関与する炭素原子数が6個以上22個以下からなる芳香族化合物基またはヘテロ原子を含有する炭素数4個以上20個以下からなる五員環以上の複素環化合物基から選ばれ、これらの基の化学構造式において隣接する2つのビニレン基と結合した2つの炭素原子の間で最短の経路に連続して存在する炭素原子および窒素原子の個数の合計が偶数であるものを示す。〕

で示される繰り返し単位からなる共重合体で、化3の繰り返し単位が全繰り返し単位の5モル%以上含まれることを特徴とする高分子蛍光体。

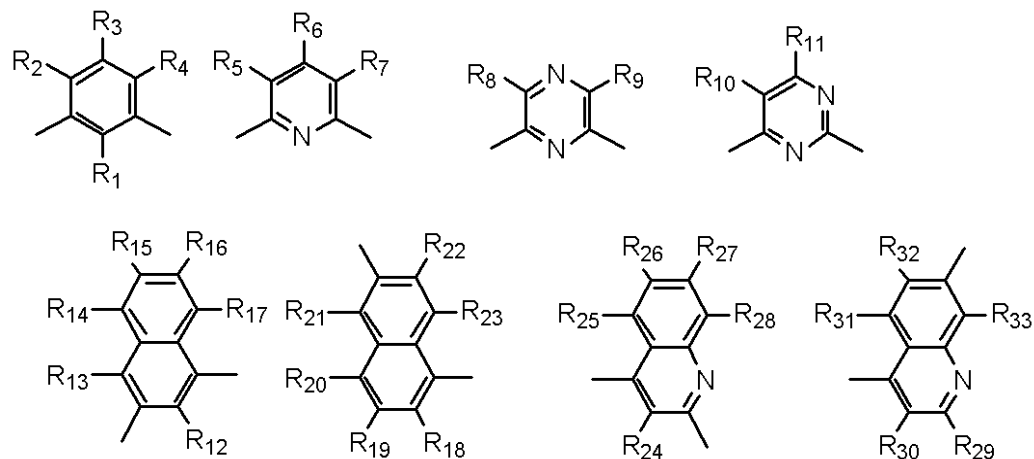
【0012】

(5) 溶媒に可溶で、固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が  $10^3 \sim 10^7$  であり、上記化4および上記化5で示される繰り返し単位からなる共重合体で、化4の繰り返し単位が全繰り返し単位の5モル%以上含まれることを特徴とする高分子蛍光体。

【0013】

(6) 化1で表わされる繰り返し単位が下記化6、

【化6】



〔ここで  $R_1 \sim R_{33}$  は、それぞれ独立に、水素、シアノ基、炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数6~18のアリール基およびアリールオキシ基；ならびに炭素数4~14の複素環化合物基からなる群から選ばれた基である。〕  
 に示す構造の少なくとも1つを含む繰り返し単位から選ばれることを特徴とする(1)記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0014】

(7) 高分子蛍光体に含まれる化3の  $\text{Ar}_4$  または化4の  $\text{Ar}_6$  が上記化6で表わされる構造を含む繰り返し単位から選ばれることを特徴とする(2)、(3)、(4)または(5)記載の高分子蛍光体。

【0015】

(8) 高分子蛍光体が、下記化7および化8、

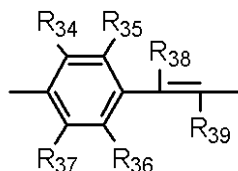
10

20

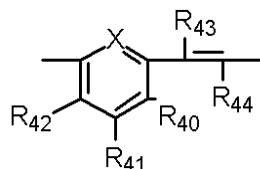
30

40

## 【化 7】



## 【化 8】



10

〔ここで X は、C - R<sub>45</sub>、N から選ばれた基、R<sub>34</sub> ~ R<sub>45</sub> は、それぞれ独立に、水素、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数 6 ~ 18 のアリール基およびアリールオキシ基；ならびに炭素数 4 ~ 14 の複素環化合物基からなる群から選ばれた基である。〕

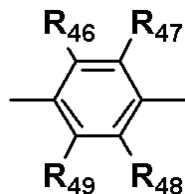
で表わされる繰り返し単位からなる共重合体であることを特徴とする (1) または (6) 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【0016】

(9) 高分子蛍光体に含まれる化 3 の Ar<sub>3</sub>、化 4 の Ar<sub>5</sub> または化 5 の Ar<sub>7</sub> が下記化 9

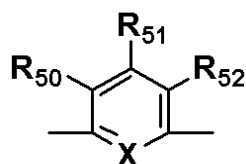
20

## 【化 9】



化 3 の Ar<sub>4</sub> または化 4 の Ar<sub>6</sub> が下記化 10、

## 【化 10】



30

〔ここで X は、C - R<sub>53</sub>、N から選ばれた基、R<sub>46</sub> ~ R<sub>53</sub> は、それぞれ独立に、水素、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数 6 ~ 18 のアリール基およびアリールオキシ基；ならびに炭素数 4 ~ 14 の複素環化合物基からなる群から選ばれた基である。〕

で表わされる繰り返し単位からなる共重合体であることを特徴とする (2)、(3)、(4)、(5) または (7) 記載の高分子蛍光体。

40

## 【0017】

(10) 陰極と発光層との間に、該発光層に隣接して電子輸送性化合物からなる層を設けたことを特徴とする (1)、(6) または (8) 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(11) 陽極と発光層との間に、該発光層に隣接して正孔輸送性化合物からなる層を設けたことを特徴とする (1)、(6) または (8) 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【0018】

(12) 陰極と発光層との間に、該発光層に隣接して電子輸送性化合物からなる層および陽極と該発光層との間に、該発光層に隣接して正孔輸送性化合物からなる層を設けたこと

50



を特徴とする(1)、(6)または(8)記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(13)少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が(2)、(3)、(4)、(5)、(7)または(9)記載の高分子蛍光体を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

#### 【0019】

(14)発光層が(2)、(3)、(4)、(5)、(7)または(9)記載の高分子蛍光体を含み、かつ陰極と該発光層との間に、該発光層に隣接して電子輸送性化合物からなる層を設けたことを特徴とする(13)記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

(15)発光層が(2)、(3)、(4)、(5)、(7)または(9)記載の高分子蛍光体を含み、かつ陽極と該発光層との間に、該発光層に隣接して正孔輸送性化合物からなる層を設けたことを特徴とする(13)記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

#### 【0020】

(16)発光層が(2)、(3)、(4)、(5)、(7)または(9)記載の高分子蛍光体を含み、かつ陰極と該発光層との間に、該発光層に隣接して電子輸送性化合物からなる層および陽極と該発光層との間に、該発光層に隣接して正孔輸送性化合物からなる層とを設けたことを特徴とする(13)記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

#### 【発明の効果】

#### 【0021】

本発明の高分子蛍光体を用いた有機EL素子は、作成が容易で、また優れた発光特性を示すので、バックライトとしての面状光源、フラットパネルディスプレイ等の装置として好ましく使用できる。本発明の高分子蛍光体は、強い蛍光を有している上、有機溶媒に可溶であり、有機EL素子の発光材料、色素レーザー用の色素等として用いることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0022】

以下、本発明の高分子蛍光体および有機EL素子に用いられる高分子蛍光体について詳細に説明する。

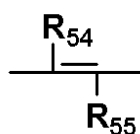
#### 【0023】

該高分子蛍光体は、化1、化2で示される繰り返し単位をそれぞれ1種類以上含み、化1で示される繰り返し単位が繰り返し単位数で2～50%含まれる共重合体である。繰り返し単位の構造にもよるが、化1で示される繰り返し単位が繰り返し単位数で5～30%であることがより好ましい。

#### 【0024】

該高分子蛍光体において化1のAr<sub>1</sub>としては、隣接する基と炭素-炭素結合を形成する二官能の基であり、共役結合に関与する炭素原子数が6個以上22個以下からなる芳香族化合物基、ヘテロ原子を含有する炭素数4個以上20個以下からなる六員環以上の複素環化合物基、または該芳香族化合物基あるいは複素環化合物基とビニレン基が結合した基から選ばれ、化学構造式において隣接する2つの基と結合した2つの炭素原子の間に最短の経路に連続して存在する原子の個数が1、3または5のいずれかであるものである。具体的には、化6に示す2価の芳香族化合物基またはその誘導体基、およびこれらの基と下記化11に示すビニレン基または置換ビニレン基とが結合したアリーレンビニレン基などが例示される。

#### 【化11】



(R<sub>54</sub>、R<sub>55</sub>は、それぞれ独立に、水素、シアノ基、炭素数1～20のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数6～18のアリール基およびアリールオキシ基；ならびに炭素数4～14の複素環化合物基からなる群から選ばれた基である。)

10

20

30

40

50

これらのなかで 1, 3 - フェニレン基、ナフタレン - 1, 3 - ジイル基、ピリジン - 2, 6 - ジイル基、キノリン - 2, 4 - ジイル基、ならびにそれらがビニレン基と結合したアリーレンビニレン基、およびそれらに置換基のついた基が好ましい。

さらに好ましくは、1, 3 - フェニレン基、ピリジン - 2, 6 - ジイル基、ならびにそれらがビニレン基と結合したアリーレンビニレン基、およびそれらに置換基のついた基である。

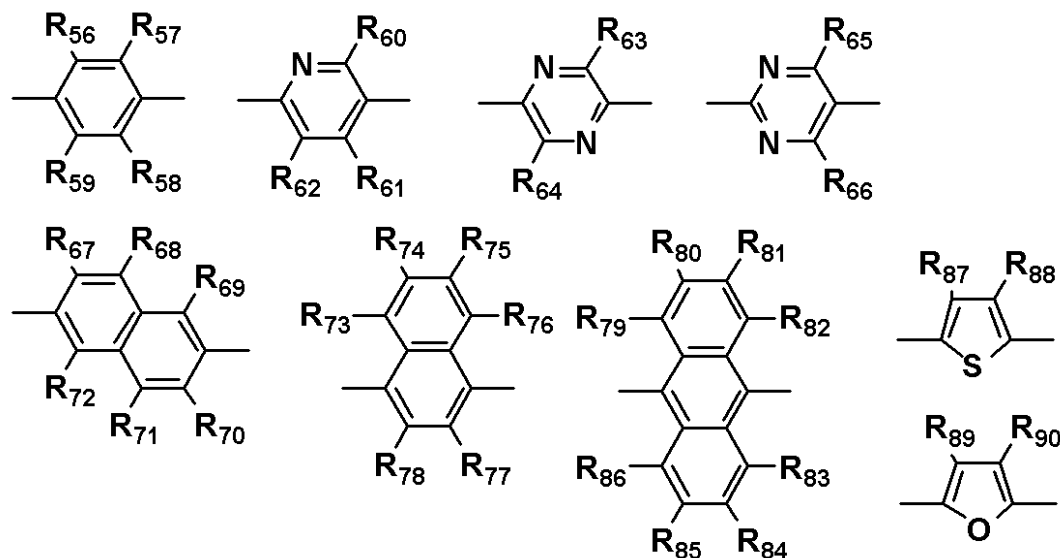
#### 【0025】

また、化 2 の  $A r_2$  としては、共役結合に関与する炭素原子数が 6 個以上 22 個以下からなる芳香族化合物基、ヘテロ原子を含有する炭素数 4 個以上 20 個以下からなる五員環以上の複素環化合物基、または該芳香族化合物基あるいは複素環化合物基とビニレン基が結合した基から選ばれ、化学構造式において隣接する 2 つの基と結合した 2 つの炭素原子の間で最短の経路に連続して存在する炭素原子および窒素原子の個数の合計が偶数であるものである。

具体的には、下記化 12 に示す 2 価の芳香族化合物基またはその誘導体基、およびこれらの基と化 11 に示すビニレン基あるいは置換ビニレン基とが結合したアリーレンビニレン基などが例示される。

#### 【0026】

#### 【化 12】



( $R_{56} \sim R_{90}$  は、それぞれ独立に、水素、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数 6 ~ 18 のアリール基およびアリールオキシ基；ならびに炭素数 4 ~ 14 の複素環化合物基からなる群から選ばれた基である。)

#### 【0027】

これらのなかで 1, 4 - フェニレン基、ナフタレン - 2, 6 - ジイル基、アントラセン - 9, 10 - ジイル基、ピリジン - 2, 5 - ジイル基、2, 5 - チエニレン基、ならびにそれらがビニレン基と結合したアリーレンビニレン基およびそれらに置換基のついた基が好ましい。

さらに好ましくは、1, 4 - フェニレン基、ピリジン - 2, 5 - ジイル基、2, 5 - チエニレン基、ならびにそれらがビニレン基と結合したアリーレンビニレン基、およびそれらに置換基のついた基である。

なお、上記の繰り返し単位を組み合わせることにより、より大きな繰り返し単位となる。例えば、1, 4 - フェニレン基と 1, 4 - フェニレンビニレン基を組み合わせると、4, 4' - ビフェニレンビニレン基となる。

#### 【0028】

ここで、置換基について述べると、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、

10

20

30

40

50

デシル基、ラウリル基などが挙げられ、メチル基、エチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が好ましい。

また、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ラウリルオキシ基などが挙げられ、メトキシ基、エトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基が好ましい。

アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、デシルチオ基、ラウリルチオ基などが挙げられ、メチルチオ基、エチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基が好ましい。

10

アリール基としては、フェニル基、4 - C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルコキシフェニル基 (C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> は炭素数 1 ~ 12 であることを示す。)、4 - C<sub>1</sub> ~ C<sub>12</sub> アルキルフェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基などが例示される。

アリールオキシ基としては、フェノキシ基が例示される。

複素環化合物基としては 2 - チエニル基、2 - ピロリル基、2 - フリル基、2 - 、3 - または 4 - ピリジル基などが例示される。

#### 【0029】

本発明の有機 EL 素子に用いられる高分子蛍光体は、化 1 で示される繰り返し単位が、繰り返し単位数で 2 ~ 50 % 含まれるものである。該高分子蛍光体は、実質的な共役鎖長が適度な大きさになり、蛍光の量子収率が高くなる。さらに好ましくは化 1 で示される繰り返し単位が、繰り返し単位数で全体の 5 ~ 30 % 含まれるものが挙げられる。

20

#### 【0030】

次に本発明の高分子蛍光体について説明する。

本発明の高分子蛍光体は、溶媒に可溶な高分子であって、該高分子の数平均分子量は  $10^3 \sim 10^7$  であり、該高分子は前記化 3 で示される繰り返し単位または化 4 で示される繰り返し単位からなることを特徴とする高分子蛍光体、化 3 で示される繰り返し単位と化 5 で示される繰り返し単位との共重合体で化 3 で示される繰り返し単位が全繰り返し単位の 5 モル % 以上含まれることを特徴とする高分子蛍光体、あるいは化 4 で示される繰り返し単位と化 5 で示される繰り返し単位との共重合体で化 4 で示される繰り返し単位が全繰り返し単位の 5 モル % 以上含まれることを特徴とする高分子蛍光体である。ここで、数平均分子量はクロロホルムを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により求めたポリスチレン換算の数平均分子量である。

30

#### 【0031】

繰り返し単位の構造にもよるが、化 3 または化 4 で示される繰り返し単位が全繰り返し単位の 10 モル % 以上であることがより好ましい。溶媒可溶性の観点からは、化 3、で示される繰り返し単位の Ar<sub>3</sub>、Ar<sub>4</sub>、化 4 で示される繰り返し単位の Ar<sub>5</sub>、Ar<sub>6</sub>、あるいは化 5 で示される繰り返し単位の Ar<sub>7</sub> のうち 1 つ以上が、1 つ以上の炭素数 4 ~ 20 のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基、炭素数 6 ~ 18 のアリール基およびアリールオキシ基ならびに炭素数 4 ~ 14 の複素環化合物基から選ばれた基を有していることが好ましい。

40

#### 【0032】

これらの置換基としては以下のものが例示される。炭素数 4 ~ 20 のアルキル基としては、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が好ましい。

また、炭素数 4 ~ 20 のアルコキシ基としては、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ラウリルオキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基が好ましい。

アルキルチオ基としては、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチル

50

チオ基、オクチルチオ基、デシロキシ基、ラウリルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基が好ましい。

アリール基としては、フェニル基、4 -  $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニル基 ( $C_1 \sim C_{12}$  は炭素数が 1 ~ 12 のいずれかの数であることを示す。)、4 -  $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基などが例示される。

アリールオキシ基としては、フェノキシ基が例示される。複素環化合物基としては 2 - チエニル基、2 - ピロリル基、2 - フリル基、2 - 、3 - または 4 - ピリジル基などが例示される。

#### 【0033】

本発明の高分子蛍光体は、蛍光の量子収率が高い高分子蛍光体を得る観点から、前記の化3または化4で示される繰り返し単位を含むことが必要である。また、前記化3で示される繰り返し単位と化5で示される繰り返し単位との比、あるいは前記化4で示される繰り返し単位と化5で示される繰り返し単位との比に対応して、蛍光のピーク波長も変化するので、蛍光色を選択することができるという点で有利である。

#### 【0034】

なお、本発明の高分子蛍光体および本発明の有機EL素子に用いる高分子蛍光体は、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。蛍光の量子収率の高い共重合体を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帯びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましい。

また本発明の有機EL素子は、薄膜からの発光を利用するので該高分子蛍光体は、固体状態で蛍光を有するものが用いられる。

#### 【0035】

本発明の高分子蛍光体および本発明の有機EL素子に用いる高分子蛍光体は、主鎖に折れ曲がった部分を有するので、基本的には溶剤に溶解させて成膜することが困難ではないが、より溶解性に優れ、成膜性のよい重合体を得るためには、1つの共役部分あたりに少なくとも1つ、炭素数4 ~ 20のアルキル基、アルコキシ基もしくはアルキルチオ基；炭素数6 ~ 18のアリール基もしくはアリールオキシ基；または炭素数4 ~ 14の複素環化合物基を置換基として1個以上核置換されたアリール基または複素環化合物基が含まれることがより好ましい。

#### 【0036】

これらの置換基としては以下のものが例示される。炭素数4 ~ 20のアルキル基としては、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が好ましい。

また、炭素数4 ~ 20のアルコキシ基としては、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシロキシ基、ラウリルオキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基が好ましい。

アルキルチオ基としては、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、デシロキシ基、ラウリルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基が好ましい。

アリール基としては、フェニル基、4 -  $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニル基 ( $C_1 \sim C_{12}$  は炭素数が 1 ~ 12 のいずれかの数であることを示す。)、4 -  $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基などが例示される。

アリールオキシ基としては、フェノキシ基が例示される。複素環化合物基としては 2 - チエニル基、2 - ピロリル基、2 - フリル基、2 - 、3 - または 4 - ピリジル基などが例示される。

#### 【0037】

これら置換基の数は、高分子の分子量と繰り返し単位の構成によっても異なるが、溶解性の高い共重合体を得る観点から、これらの置換基が分子量600当たり1つ以上である

10

20

30

40

50

ことがより好ましい。

該高分子蛍光体に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレンなどが例示される。高分子蛍光体の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1wt%以上溶解させることができる。

#### 【0038】

本発明の高分子蛍光体および本発明の有機EL素子に用いる高分子蛍光体の重合度は、分子量がポリスチレン換算で $10^3 \sim 10^7$ であれば特に限定されず、繰り返し構造やその割合によっても変わる。成膜性の点から一般には繰り返し構造の合計数で好ましくは4~10000、さらに好ましくは5~3000、特に好ましくは10~2000である。

#### 【0039】

有機EL素子作成の際に、これらの有機溶媒可溶性の高分子蛍光体を用いることにより、溶液から成膜する場合、この溶液を塗布後乾燥により溶媒を除去するだけでよく、また後述する電荷輸送材料を混合した場合においても同様な手法が適用でき、製造上非常に有利である。

#### 【0040】

本発明の有機EL素子に用いる高分子蛍光体の合成法としては特に限定されないが、例えば、化1で示される繰り返し単位にアルデヒド基が2つ結合したジアルデヒド化合物と、化2で示される繰り返し単位にハロゲン化メチル基が2つ結合した化合物とトリフェニルホスフィンとから得られるジホスホニウム塩からのWittig反応が例示される。

ここで、ジアルデヒド化合物とジホスホニウム塩はそれぞれお互いに隣接して結合することができるが、それぞれ同じ構造の化合物どおしは隣接して結合することはない。よって、更に化2で示される繰り返し単位にアルデヒド基が2つ結合したジアルデヒド化合物を加え、その存在割合を変えることにより、生成する高分子蛍光体の実質的な共役鎖長を自由に調節できる。

また、他の合成法としては、化1で示される繰り返し単位を含む芳香族オリゴマーの両端にハロゲン化メチル基が結合した化合物と化2で示される繰り返し単位にハロゲン化メチル基が2つ結合した化合物からの脱ハロゲン化水素法が例示される。

更に、化1で示される繰り返し単位を含む芳香族オリゴマーの両端がスルホニウム塩となった化合物をアルカリで重合して得られる中間体から熱処理により該高分子蛍光体を得るスルホニウム塩分解法が例示される。

これらのうち、Wittig反応による方法が、反応の制御や収率の点で好ましい。

#### 【0041】

また、本発明の高分子蛍光体の合成法としては特に限定されないが、例えばジャーナル・オブ・オルガニック・ケミストリー(J. Org. Chem.)第25巻、813頁(1959年)、マクロモレキュラー・ケミー(Makromol. Chem.)第74巻71頁(1964)等に記載されている方法と同様な方法を用いて共重合体を得ることができる。

すなわち、例えば相当するジアセトニトリル化合物、より具体的には、例えば、m-フェニレンジアセトニトリルと、相当するジアルデヒド化合物、より具体的には、例えば、2,5-ジオクチルオキシテレフタルアルデヒドを、例えばエチルアルコール/クロロホルム混合溶媒中、ナトリウムメトキシドを用いて重合させるKnoevenagel反応を挙げることができる。共重合体を得るために2種類以上のジアセトニトリルおよび/または2種類以上のジアルデヒド化合物を反応させてもよい。

さらに、Wittig反応とKnoevenagel反応は、どちらもリチウムエトキシド等を用いて行なうことができるので、ジアルデヒド化合物、ジホスホニウム塩化合物およびジアセトニトリル化合物を相当量ずつ混合して反応させれば、これらすべての共重合体を得られる。

#### 【0042】

より具体的に、本発明の有機EL素子に用いられる高分子蛍光体の1つの例であるアリーレンビニレン系共重合体の合成法を説明する。

例えば、Wittig 反応によりアリーレンビニレン系共重合体を得る場合は、例えばまず、ビス（ハロゲン化メチル）化合物、より具体的には、例えば、2,5-ジオクチルオキシ-p-キシリレンジプロミドをN,N-ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩を合成し、これと化1の構造を含むジアルデヒド化合物、より具体的には、例えば、イソフタルアルデヒドとを、例えばエチルアルコール中、リチウムエトキシドを用いて縮合させるWittig 反応により、1,3-フェニレン基を含むアリーレンビニレン系共重合体を得られる。この時、化2の構造を含むジアルデヒド化合物、具体的にはテレフタルアルデヒドを添加すれば、より長い共役鎖長を有する共重合体を得られる。共重合体を得るために2種類以上のジホスホニウム塩および/または2種類以上のジアルデヒド化合物を反応させてもよい。

10

また、これらの重合体を有機EL素子の発光材料として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、合成後、再沈精製、クロマトグラフによる分別等の純化処理をすることが望ましい。

#### 【0043】

本発明の発光材料を用いて作成される有機EL素子の構造については、少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に設ける発光層中に前述の重合体からなる発光材料が用いられておれば、特に制限はなく、公知の構造が採用される。

例えば、該高分子蛍光体からなる発光層、もしくは該高分子蛍光体と電荷輸送材料（電子輸送材料と正孔輸送材料の総称を意味する）との混合物からなる発光層の両面に一対の電極を有する構造のもの、さらに発光層と陰極の間に電子輸送材料を含有する電子輸送層および/または発光層と陽極の間に正孔輸送材料を含む正孔輸送層を積層したものが例示される。

20

また、発光層や電荷輸送層は1層の場合と複数の層を組み合わせる場合も本発明に含まれる。さらに、発光層に例えば下記に述べる該高分子蛍光体以外の発光材料を混合使用してもよい。また、該高分子蛍光体および/または電荷輸送材料を高分子化合物に分散させた層とすることもできる。

#### 【0044】

本発明の重合体とともに使用される電荷輸送材料、すなわち、電子輸送材料または正孔輸送材料としては公知のものが使用でき、特に限定されないが、正孔輸送材料としてはピラゾリン誘導体、アリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体等が、電子輸送材料としてはオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンおよびその誘導体、ベンゾキノンおよびその誘導体、ナフトキノンおよびその誘導体、アントラキノンおよびその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンおよびその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンおよびその誘導体、ジフェノキノン誘導体、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体の金属錯体等が例示される。

30

#### 【0045】

具体的には、特開昭63-70257号、同63-175860号公報、特開平2-135359号、同2-135361号、同2-209988号、同3-37992号、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。正孔輸送材料としてはトリフェニルジアミン誘導体、電子輸送材料としてはオキサジアゾール誘導体、ベンゾキノンおよびその誘導体、アントラキノンおよびその誘導体、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体の金属錯体が好ましく、特に、正孔輸送材料としては4,4'-ビス（N（3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）ビフェニル、電子輸送材料としては2-（4-ビフェニリル）-5-（4-t-ブチルフェニル）-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノン、トリス（8-キノリノール）アルミニウムが好ましい。これらのうち、電子輸送性の化合物と正孔輸送性の化合物のいずれか一方、または両方を同時に使用すればよい。これらは単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

40

#### 【0046】

発光層と電極の間に電荷輸送層を設ける場合、これらの電荷輸送材料を使用して電荷輸

50

送層を形成すればよい。

また、電荷輸送材料を発光層に混合して使用する場合、電荷輸送材料の使用量は使用する化合物の種類等によっても異なるので、十分な成膜性と発光特性を阻害しない量範囲でそれらを考慮して適宜決めればよい。通常、発光材料に対して1～40重量%であり、より好ましくは2～30重量%である。

#### 【0047】

本発明の高分子蛍光体と共に使用できる既知の発光材料としては特に限定されないが、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンおよびその誘導体、ペリレンおよびその誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンおよびその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンおよびその誘導体、テトラフェニルプタジエンおよびその誘導体などを用いることができる。具体的には、例えば特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

10

#### 【0048】

次に、本発明の発光材料を用いた有機EL素子の代表的な作製方法について述べる。陽極および陰極からなる一对の電極で、透明または半透明な電極としては、ガラス、透明プラスチック等の透明基板の上に、透明または半透明の電極を形成したものが用いられる。

陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的にはインジウム・スズ・オキサイド(ITO)、酸化スズ等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜(NESAなど)、Au、Pt、Ag、Cu等が用いられる。作製方法としては真空蒸着法、スパッタリング法、メッキ法などが用いられる。

20

#### 【0049】

次いで、この陽極上に発光材料として上記重合体、または該重合体と電荷輸送材料を含む発光層を形成する。形成方法としてはこれら材料の溶解液、溶液または混合液を使用してスピンコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法が例示されるが、溶液または混合液をスピンコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法により成膜するのが特に好ましい。

#### 【0050】

発光層の膜厚としては0.5nm～10μm、好ましくは1nm～1μmである。電流密度を上げて発光効率を上げるためには10～500nmの範囲が好ましい。

30

なお、塗布法により薄膜化した場合には、溶媒を除去するため、減圧下あるいは不活性雰囲気下、30～300、好ましくは60～200の温度で加熱乾燥することが望ましい。

#### 【0051】

また、該発光層と電荷輸送層(正孔輸送層および電子輸送層の総称を意味する。)とを積層する場合には、上記の成膜方法で発光層を設ける前に陽極の上に正孔輸送層を形成する、および/または発光層を設けた後にその上に電子輸送層を形成することが好ましい。

#### 【0052】

電荷輸送層の成膜方法としては、特に限定されないが、粉末状態からの真空蒸着法、あるいは溶液に溶かした後のスピンコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法、あるいは高分子化合物と電荷輸送材料とを溶液状態または熔融状態で混合し分散させた後のスピンコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法を用いることができる。混合する高分子化合物としては、特に限定されないが、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また、可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。

40

電荷輸送性の高分子化合物であれば、低分子電荷輸送材料と混合しなくても電荷輸送層に用いることができる。

#### 【0053】

高分子化合物としては例えば、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリアニリン及びそ

50

の誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)及びその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)及びその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサンなどが例示される。成膜が容易に行なえるという点では、塗布法を用いることが好ましい。

#### 【0054】

電荷輸送層の膜厚は、少なくともピンホールが発生しないような厚みが必要であるが、あまり厚いと、素子の抵抗が増加し、高い駆動電圧が必要となり好ましくない。したがって、電荷輸送層の膜厚は0.5nm~10μm、好ましくは1nm~1μm、さらに好ましくは5~200nmである。

10

#### 【0055】

次いで、発光層または電子輸送層の上に電極を設ける。この電極は電子注入陰極となる。その材料としては、特に限定されないが、イオン化エネルギーの小さい材料が好ましい。例えば、Al、In、Mg、Ca、Li、Mg-Ag合金、In-Ag合金、Mg-In合金、Mg-Al合金、Mg-Li合金、Al-Li合金、グラファイト薄膜等が用いられる。陰極の作製方法としては真空蒸着法、スパッタリング法等が用いられる。

#### 【作用】

#### 【0056】

本発明において、該高分子蛍光体が発光材料として優れているのは、融点や分解温度が比較的高いので熱的に安定で、蛍光の量子収率が高いものと考えられる。また塗布法により容易に均一性に優れた発光層を形成できることから、非常に容易に高発光効率の有機EL素子を作製することができる。

20

#### 【実施例】

#### 【0057】

以下本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

ここで、数平均分子量については、クロロホルムを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレン換算の数平均分子量を求めた。

#### 実施例1

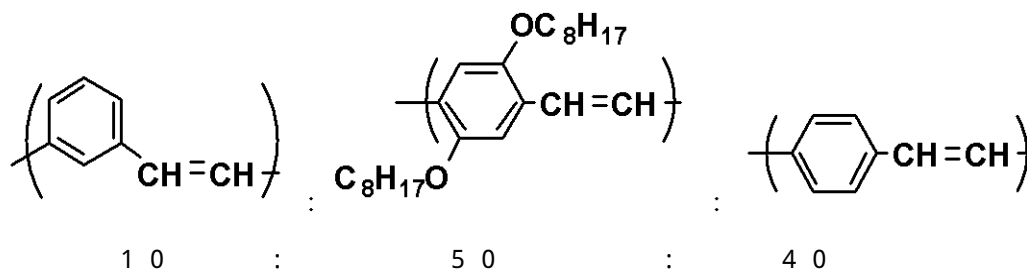
##### <高分子蛍光体1の合成>

2,5-ジオクチルオキシ-p-キシリレンジブロミドをN,N-ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩を合成した。得られたホスホニウム塩9.56重量部、イソフタルアルデヒド0.268重量部、およびテレフタルアルデヒド1.07重量部を、エチルアルコールに溶解させた。1.56重量部のリチウムエトキシドを含むエチルアルコール溶液をホスホニウム塩とジアルデヒドのエチルアルコール溶液に滴下し、室温で3時間重合させた。一夜室温で放置した後、沈殿を濾別し、エチルアルコールで洗浄後、クロロホルムに溶解、これにエタノールを加え再沈生成した。これを減圧乾燥して、重合体3.64重量部を得た。これを高分子蛍光体1という。モノマーの仕込み比から計算される高分子蛍光体1の繰り返し単位とそのモル比を下記に示す。

30

#### 【化13】

40



該高分子蛍光体1のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $9.8 \times 10^3$ であった。該高分子蛍光体1の構造については赤外吸収スペクトル、NMRで確認した。

50



## 【 0 0 5 8 】

< 吸収スペクトル、蛍光スペクトルの測定と蛍光の量子収率の評価 >

高分子蛍光体 1 重合体は、クロロホルムに容易に溶解させることができた。その 0 . 0 5 % クロロホルム溶液を石英板上にスピンコートして重合体の薄膜を作成した。この薄膜の紫外可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルをそれぞれ島津製作所製自記分光光度計 UV 3 6 5 および日立製作所製蛍光分光光度計 8 5 0 を用いて測定した。蛍光の量子収率の算出には 4 1 0 nm で励起した時の蛍光スペクトルを用いた。蛍光強度は、横軸に波数をとってプロットした蛍光スペクトルの面積を、4 1 0 nm での吸光度で割ることにより相対値として求めた。この高分子蛍光体 1 の蛍光強度（蛍光の量子収率の相対的な大きさ）は、表 1 に示すとおり、強かった。

10

## 【 0 0 5 9 】

< 素子の作成および評価 >

スパッタリングによって、4 0 nm の厚みで I T O 膜を付けたガラス基板に、実施例 1 で合成した高分子蛍光体 1 の 1 . 0 w t % クロロホルム溶液を用いて、ディッピングにより 5 0 nm の厚みで成膜した。次いで、これを減圧下 8 0 度で 1 時間乾燥した後、電子輸送層として、トリス（8 - キノリノール）アルミニウム（A l q<sub>3</sub>）を 0 . 1 ~ 0 . 2 nm / s の速度で 7 0 nm 蒸着した。最後に、その上に陰極としてマグネシウム - 銀合金（M g : A g = 9 : 1 重量比）を 1 5 0 nm 蒸着して有機 E L 素子を作製した。蒸着のときの真空度はすべて  $8 \times 10^{-6}$  Torr 以下であった。

この素子に電圧 1 0 . 5 V を印加したところ、電流密度 1 2 6 m A / c m<sup>2</sup> の電流が流れ、輝度 1 0 3 7 c d / m<sup>2</sup> の黄緑色の E L 発光が観察された。この時の発光効率は、0 . 8 2 c d / A であった。輝度はほぼ電流密度に比例していた。更に電流密度を増すと最高輝度 1 0 5 7 8 c d / m<sup>2</sup> に達した。また、E L ピーク波長は 5 3 8 nm で、高分子蛍光体 1 の薄膜の蛍光ピーク波長とほぼ一致しており高分子蛍光体 1 よりの E L 発光が確認された。

20

## 【 0 0 6 0 】

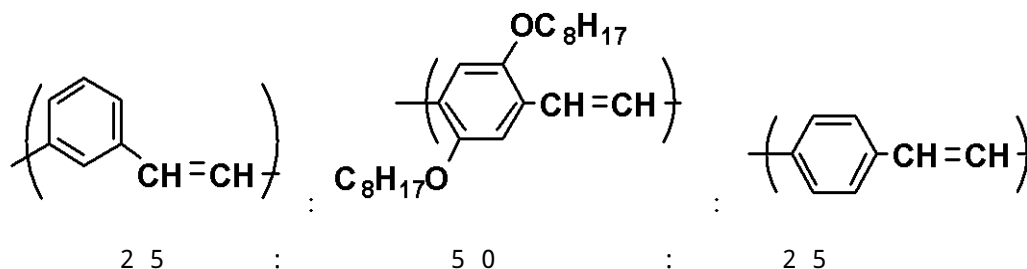
## 実施例 2

< 高分子蛍光体 2 の合成 >

イソフタルアルデヒド 0 . 6 7 1 重量部、およびテレフタルアルデヒド 0 . 6 7 1 重量部を用いた以外は実施例 1 と同じ方法で合成、洗浄、再沈を行ない、重合体 3 . 4 9 重量部を得た。これを高分子蛍光体 2 という。モノマーの仕込み比から計算される高分子蛍光体 2 の繰り返し単位とそのモル比を下記に示す。

30

## 【 化 1 4 】



40

該高分子蛍光体 2 のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $9.8 \times 10^3$  であった。該高分子蛍光体 2 の構造については赤外吸収スペクトル、NMR で確認した。

< 吸収、蛍光スペクトルの測定、蛍光の量子収率の評価 >

実施例 1 と同じ方法で蛍光強度、吸収スペクトルと蛍光スペクトルのピーク波長を求めた。高分子蛍光体 2 の蛍光強度は、表 1 に示すとおり、強かった。

< 素子の作成および評価 >

高分子蛍光体 1 の代わりに高分子蛍光体 2 を用いた以外は、実施例 1 と同じ方法で素子を作成した。この素子に電圧 1 2 . 3 V を印加したところ、電流密度 0 . 7 8 9 m A / c m<sup>2</sup> の電流が流れ、輝度 1 4 . 4 c d / m<sup>2</sup> の緑色の E L 発光が観察された。この時の発光

50

効率は、 $1.83 \text{ cd/A}$ であった。輝度はほぼ電流密度に比例していた。また、ELピーク波長は $530 \text{ nm}$ で、高分子蛍光体2の薄膜の蛍光ピーク波長とほぼ一致しており高分子蛍光体2よりのEL発光が確認された。

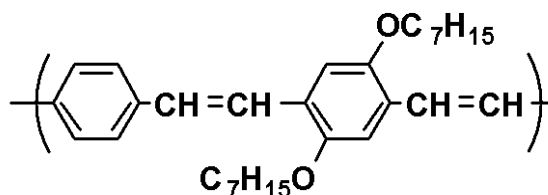
#### 【0061】

##### 比較例1

##### <高分子蛍光体3の合成>

2,5-ジヘプチルオキシ-p-キシリレンジブロミドを、N,N-ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩を合成した。このホスホニウム塩7.4重量部と、テレフタルアルデヒド1重量部とをエチルアルコールに溶解させた。0.9重量部のリチウムエトキシドを含むエチルアルコール溶液をホスホニウム塩とジアルデヒドのエチルアルコール溶液に滴下し、室温で3時間重合させた。一夜室温で放置した後、沈殿を濾別し、エチルアルコールで洗浄後、クロロホルムに溶解、これにエタノールを加え再沈生成した。これを減圧乾燥して、重合体1.5重量部を得た。これを高分子蛍光体3という。モノマーの仕込み比から計算される高分子蛍光体3の繰り返し単位とそのモル比を下記に示す。

#### 【化15】



50 : 50

該高分子蛍光体3のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $1.0 \times 10^4$ であった。

#### 【0062】

##### <吸収、蛍光スペクトルの測定、蛍光の量子収率の評価>

実施例1と同じ方法で蛍光強度、吸収スペクトルと蛍光スペクトルのピーク波長を求めた。高分子蛍光体3の蛍光強度は、表1に示すとおり、実施例1の高分子蛍光体1よりも弱かった。

##### <素子の作成および評価>

高分子蛍光体1の代わりに高分子蛍光体3を用いた以外は、実施例1と同じ方法で素子を作成した。この素子に電圧 $10.5 \text{ V}$ を印加したところ、電流密度 $20.5 \text{ mA/cm}^2$ の電流が流れ、輝度 $98.0 \text{ cd/m}^2$ の黄緑色のEL発光が観察された。この時の発光効率は、 $0.48 \text{ cd/A}$ であった。輝度はほぼ電流密度に比例していた。更に電流密度を増すと最高輝度 $2770 \text{ cd/m}^2$ に達した。また、ELピーク波長はほぼ $550 \text{ nm}$ で、高分子蛍光体3の薄膜の蛍光ピーク波長とほぼ一致しており高分子蛍光体3よりのEL発光が確認された。

#### 【0063】

【表 1】  
表 1

	E L 特性				E L ピーク 波長 (nm)	蛍光の 量子効率 (任意 単位)
	電圧 (V)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	発光効率 (cd/A)		
実施例 1	10.5	126.0	1037	0.82	536	9.2
実施例 2	12.8	0.789	14.4	1.83	530	20.9
比較例 1	10.5	20.5	98.0	0.48	550	7.5

このように、実施例 1 の高分子蛍光体 1 および実施例 2 の高分子蛍光体 2 を用いて作成した有機 E L 素子は、比較例 1 の有機 E L 素子よりも、非常に高い発光効率を有するなど、優れた E L 特性を示した。

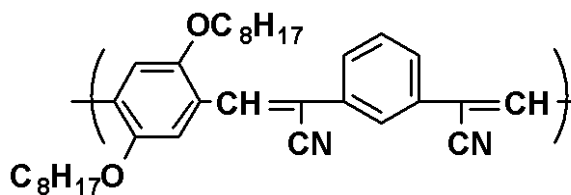
## 【0064】

## 実施例 3

## &lt; 高分子蛍光体 4 の合成 &gt;

2, 5 - ジオクチルオキシテレフタルアルデヒド 1.95 重量部と m - フェニレンジアセトニトリル 0.78 重量部とを、エチルアルコール 100 重量部 / クロロホルム 100 重量部の混合溶媒に溶解させた。これに 0.3 重量部の 28% ナトリウムメトキシド / メタノール溶液を加え、室温で 6 時間攪拌した後、エチルアルコール 200 重量部を加え、室温で一晩放置した。次に、生成した沈殿を濾別し、エチルアルコールで洗浄後、エチルアルコール / 水混合溶媒、更にエチルアルコールで洗浄、これを減圧乾燥して、重合体 0.5 重量部を得た。これを高分子蛍光体 4 という。モノマーの仕込み比から計算される高分子蛍光体 4 の繰り返し単位を下記に示す。

## 【化 16】



該高分子蛍光体 4 のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $5 \times 10^3$  であった。  
該高分子蛍光体 4 の構造については赤外吸収スペクトル及び  $^1\text{H}$  - NMR で確認した。

## 【0065】

## &lt; 吸収、蛍光スペクトルの測定と蛍光の量子収率の評価 &gt;

実施例 1 と同じ方法で蛍光強度、吸収スペクトルと蛍光スペクトルのピーク波長を求めた。高分子蛍光体 4 の薄膜の蛍光強度は、表 2 に示すとおり強かった。

## 【0066】

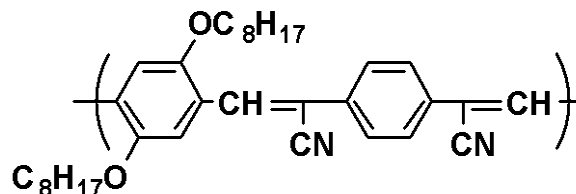
## 比較例 2

## &lt; 高分子蛍光体 5 の合成 &gt;

2, 5 - ジオクチルオキシテレフタルアルデヒド 1.95 重量部と p - フェニレンジアセトニトリル 0.78 重量部とを、エチルアルコール 100 重量部 / クロロホルム 100 重量部の混合溶媒に溶解させた。これに 0.3 重量部の 28% ナトリウムメトキシド / メタ

ノール溶液を加え、室温で6時間攪拌した後、エチルアルコール200重量部を加え、室温で一夜放置した。次に、生成した沈殿を濾別し、エチルアルコールで洗浄後、エチルアルコール/水混合溶媒、更にエチルアルコールで洗浄、これを減圧乾燥して、重合体0.5重量部を得た。これを高分子蛍光体5という。モノマーの仕込み比から計算される高分子蛍光体5の繰り返し単位を下記に示す。

【化17】



10

該高分子蛍光体5のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $7 \times 10^3$ であった。  
該高分子蛍光体5の構造については赤外吸収スペクトル及び $^1\text{H}$ -NMRで確認した。

【0067】

<吸収、蛍光スペクトルの測定、蛍光の量子収率の評価>

実施例1と同じ方法で蛍光強度、吸収スペクトルと蛍光スペクトルのピーク波長を求めた。高分子蛍光体5の蛍光強度は、表2に示すとおり弱かった。

【表2】

表2

20

	蛍光のピーク波長 (nm)	蛍光の量子収率 (任意単位)
実施例3	570	13.8
比較例2	640	3.3

30

このように、実施例3の高分子蛍光体4は、比較例2の高分子蛍光体5よりも、薄膜状態で高い蛍光の量子効率を有するなど、優れた蛍光特性を示した。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 土居 秀二  
茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社内  
(72)発明者 石飛 昌光  
茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社内

審査官 藤原 浩子

- (56)参考文献 特開平07-300580(JP,A)  
特開平04-275268(JP,A)  
特開平05-135878(JP,A)  
N.C.Greenham, Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities, Nature, 1993年10月14日, vol365, p628-630
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09K11/00-11/89、CA(STN)、REGISTRY(STN)

专利名称(译)	聚合物荧光物质和有机电致发光元件		
公开(公告)号	<a href="#">JP3894216B2</a>	公开(公告)日	2007-03-14
申请号	JP2005020960	申请日	2005-01-28
[标]申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
[标]发明人	大西敏博 野口公信 土居秀二 石飛昌光		
发明人	大西 敏博 野口 公信 土居 秀二 石飛 昌光		
IPC分类号	C09K11/06 C08G61/02 H01L51/50 H05B33/14		
FI分类号	C09K11/06.680 C08G61/02 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB05 3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB03 3K107/BB05 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC45 3K107/DD42 3K107/DD44 3K107/DD46 3K107/DD61 3K107/DD66 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/FF14 3K107/FF18 3K107/GG06 4J032/CA04 4J032/CA12 4J032/CA14 4J032/CB01 4J032/CB05 4J032/CB12 4J032/CG03		
代理人(译)	中山 亨 榎本正幸		
优先权	1994040016 1994-03-10 JP		
其他公开文献	JP2005139464A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

要解决的问题：提供一种聚合物荧光粉，其具有高荧光量子产率，在溶剂中的优异溶解性，以及优异的电荷转移性。溶液：聚合物磷光体，其可溶于溶剂并具有固态荧光，其聚苯乙烯换算的数均分子量为10<sup>3</sup> SP 10至10<sup>7</sup> SP / s。由式(1)中所示的重复单元组成。Ar<sub>3</sub>是形成具有相邻的两个亚乙烯基的CC键的双官能团，并且选自参与形成共轭键的6-22个碳原子组成的芳族化合物组，或由以下组成的5元或更多元环的杂环化合物基团。4-20C含有杂原子，前提是在与相邻的两个亚乙烯基键合的两个碳原子之间的最短路线中连续存在的碳原子和氮原子的总数在这些基团的化学结构式中是偶数的；Ar<sub>4</sub>是与相邻的两个亚乙烯基形成CC键的双官能团，选自参与形成共轭键的6-22个碳原子组成的芳族化合物基团，或由6个或更多个元素的环构成的杂环化合物基团含有杂原子的4-20C，条件是在与这些相邻的两个亚乙烯基键合的两个碳原子之间的最短过程中连续存在的原子总数在这些化学结构式中为1,3或5组。

化 3 の A r<sub>4</sub> または  
【 化 1 0 】

