

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4004635号
(P4004635)

(45) 発行日 平成19年11月7日(2007. 11. 7)

(24) 登録日 平成19年8月31日(2007. 8. 31)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 K 11/06 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 8 0

C O 8 F 12/32 (2006. 01)

C O 8 F 12/32

C O 7 C 211/54 (2006. 01)

C O 7 C 211/54

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 5 B 33/14 A

H O 5 B 33/22 D

請求項の数 1 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-117841
 (22) 出願日 平成10年4月13日(1998. 4. 13)
 (65) 公開番号 特開平11-292829
 (43) 公開日 平成11年10月26日(1999. 10. 26)
 審査請求日 平成17年4月1日(2005. 4. 1)

(73) 特許権者 394013644
 ケミプロ化成株式会社
 兵庫県神戸市中央区京町8 3 番地
 (74) 代理人 100094466
 弁理士 友松 英爾
 (74) 代理人 100100664
 弁理士 川島 利和
 (72) 発明者 城戸 淳二
 奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3

審査官 天野 宏樹

(56) 参考文献 特開平11-144773 (JP, A)

最終頁に続く

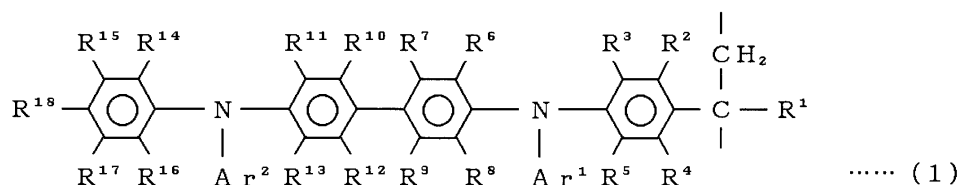
(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセント素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)

【化1】



(式中、 $R^1 \sim R^{18}$ は、水素原子、アルキル基、アミノ基、アルコキシ基および置換基を有してもよいアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基を示し、 Ar^1 と Ar^2 は置換基を有してもよいアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基を示し、前記いずれの置換基も、フェニル基、ジメチルアミノフェニル基、ジフェニルアミノフェニル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である。)

で示される繰り返し単位を含有する数平均分子量 1,000 ~ 1,000,000 のアリールアミン含有ビニルポリマーを用いたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なアリールアミン含有ビニルモノマーの重合物を用いた平面光源や表示素子に利用可能な有機エレクトロルミネッセント素子に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

発光層が有機薄膜から構成される有機EL素子は低電圧駆動の大面积表示素子を実現するものとして注目されている。素子の高効率化にはキャリア輸送性の異なる有機層を積層する素子構造が有効であり、正孔輸送層に低分子芳香族アミン、電子輸送性発光層にアルミキレート錯体を用いた素子が報告されている〔C. W. Tang, Appl. Phys. Lett., 51, p. 913 (1987)〕。この素子では10V以下の印加電圧で1000cd/m²の実用化に十分な高輝度を得ている。

10

【 0 0 0 3 】

しかし、従来検討されてきた低分子芳香族アミンの正孔輸送層では材料のガラス転移温度が60～100程度と低く、再結晶化や凝集による素子構造の破壊や、高い環境温度での保存における素子劣化が問題になっている。そのため、初期特性がよい素子でも長時間の使用には向かず、駆動素子寿命が数千時間程度と既存の無機系の発光素子たとえば発光ダイオードに比べると短いという欠点を有している。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

20

そこで、本発明は、従来のこのような問題点を解決するため、発光効率、発光輝度ならびに安定性に優れた有機エレクトロルミネッセント素子を提供することを目的としている。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

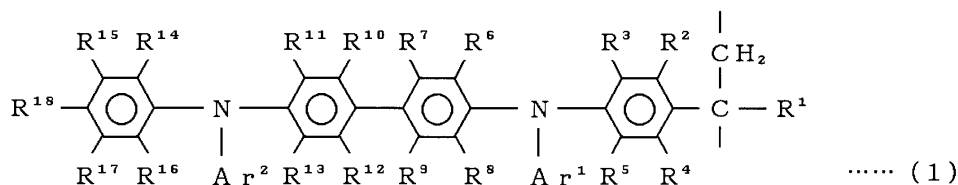
前記課題を解決するため、本発明者は、結晶化や凝集を起こしにくく膜安定性の高い高分子材料に着目し、正孔輸送性のアリールアミン誘導体を高分子化することを検討した。そして、これらの高分子材料が低分子モデル化合物よりはるかに高いガラス転移温度(140以上)を示し、膜の安定性が優れているうえ、正孔輸送層として良好に機能し、高い発光効率、発光輝度を示すとともに素子の安定性の向上に大いに有効であることを見だし本発明を完成するに至った。

30

【 0 0 0 6 】

すなわち、本発明は、一般式(1)

【化2】



40

(式中、R¹～R¹⁸は、水素原子、アルキル基、アミノ基、アルコキシ基および置換基を有してもよいアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基を示し、Ar¹とAr²は置換基を有してもよいアリール基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基を示し、前記いずれの置換基も、フェニル基、ジメチルアミノフェニル基、ジフェニルアミノフェニル基よりなる群からそれぞれ独立して選ばれた基である。)

で示される繰り返し単位を含有する数平均分子量1,000～1,000,000のアリールアミン含有ビニルポリマーを用いたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子に関する。

【 0 0 0 7 】

50

前記 $R^1 \sim R^{18}$ における前記アルキル基またはアルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状または分岐状のものを挙げることができ、とくに炭素数 1 ~ 3 のものが好ましい。また、アリール基としては、フェニル基、ナフタレン基、ビフェニール基などを挙げることができる。

【0008】

前記、アリール基の置換基としては正孔特性を阻害しない基であればよく、例えばフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、ジフェニルアミノフェニル基などを挙げることができる。

【0009】

前記 $Ar^1 \sim Ar^2$ におけるアリール基としては、フェニル基、ナフタレン基、ビフェニール基などを挙げることができる。

【0010】

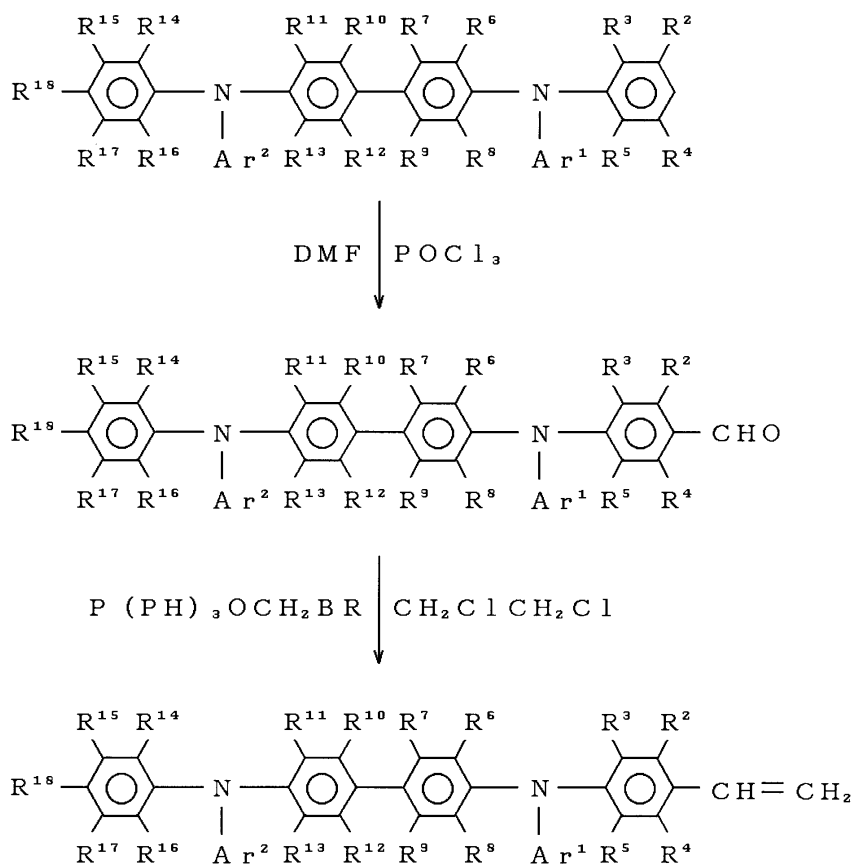
前記、アリール基の置換基としては正孔特性を阻害しない基であればよく、例えばフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、ジフェニルアミノフェニル基などを挙げることができる。

【0011】

本発明のアリールアミン含有ビニルポリマーを形成するためのアリールアミン含有ビニルモノマーは例えばつぎのようにして合成することができる。

【0012】

【化3】



【0013】

本発明の高分子化合物を得るための重合または共重合はたとえばラジカル重合触媒の存在下、塊重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合など任意の重合方法を採用することができる。

【0014】

前記アリールアミン含有ビニルモノマーには、任意のビニルモノマーを共重合させるこ

10

20

30

40

50

とができるが、本発明の有機エレクトロルミネッセント素子に有用なアリールアミン含有ビニルポリマーを得るためには、一般式

【化 4】



(式中、 R^{19} は水素またはメチル基であり、 R^{20} は水素、メチル基、フェニル基、カルボキシレート基、カルバゾール基よりなる群から選ばれた基である。)

で示されるモノマーを使用することができる。この代表的モノマーとしては、エチレン、プロピレン、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、N-ビニルカルバゾールなどを挙げることができる。

10

【0015】

また、本発明の有機エレクトロルミネッセント素子を製造するのに適したポリマーを得るためには、アリールアミン含有ビニル単量体が主成分となることが好ましい。そのためには前記一般式(2)のモノマーは全モノマー中50重量%、とくに30重量%を下まわる量で使用する事が好ましい。

【0016】

本発明の有機エレクトロルミネッセント素子は、前記高分子材料からなる有機層を備えていれば、素子構造は特に限定されず、有機層一層からなる単層型でも二層以上の多層型であってもよい。要するに前記高分子材料を備えた種々の素子構造に適用することができる。

20

【0017】

本発明で用いられる高分子は平均分子量が1,000~1,000,000、とくに3,000~100,000のものが好ましい。また、この高分子層を含む素子を構成する各層の膜厚については、本発明においては特に限定されない。高分子層は高分子を適当な溶媒に溶解した溶液からの塗布法のほかにもインクジェット法、ラングミュア-ブロッコット法によっても形成される。他の有機層に関しては真空蒸着法などの気相成長法や溶液塗布法によって形成することができる。

【0018】

〔作用〕

30

有機エレクトロルミネッセント素子では大きな仕事関数を有する陽極すなわち正孔注入電極から正孔が有機層へ注入され、小さな仕事関数を有する陰極電極から電子が有機層へ注入される。正孔輸送層と電子輸送性発光層からなる二層型素子の場合、注入された正孔は正孔輸送層を通り発光層との界面付近において、発光層に注入されてきた電子と再結合し発光層中で励起子を生ずる。この結果、発光層より発光が生じる。このとき、高い発光効率、輝度を得るには、各層の電荷の輸送特性の向上ばかりでなく電極からの電荷の注入効率を上げることが重要である。また、通電によるジュール熱による有機層の再結晶化、凝集の促進、すなわち素子劣化を防ぐためにもガラス転移点の高い材料を選択する必要がある。

【0019】

40

本発明においては、正孔輸送層に高い正孔輸送特性を有する高分子を用いることにより、電極との密着性を高め電荷の注入特性を上げる。また、アミノ結合を有し、高いガラス転移点を有する高分子を使用するため、結晶化や凝集による素子劣化が抑制され、良好な特性を有する有機エレクトロルミネッセント素子を得ることができる。

【0020】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明は、これにより何等限定されるものではない。

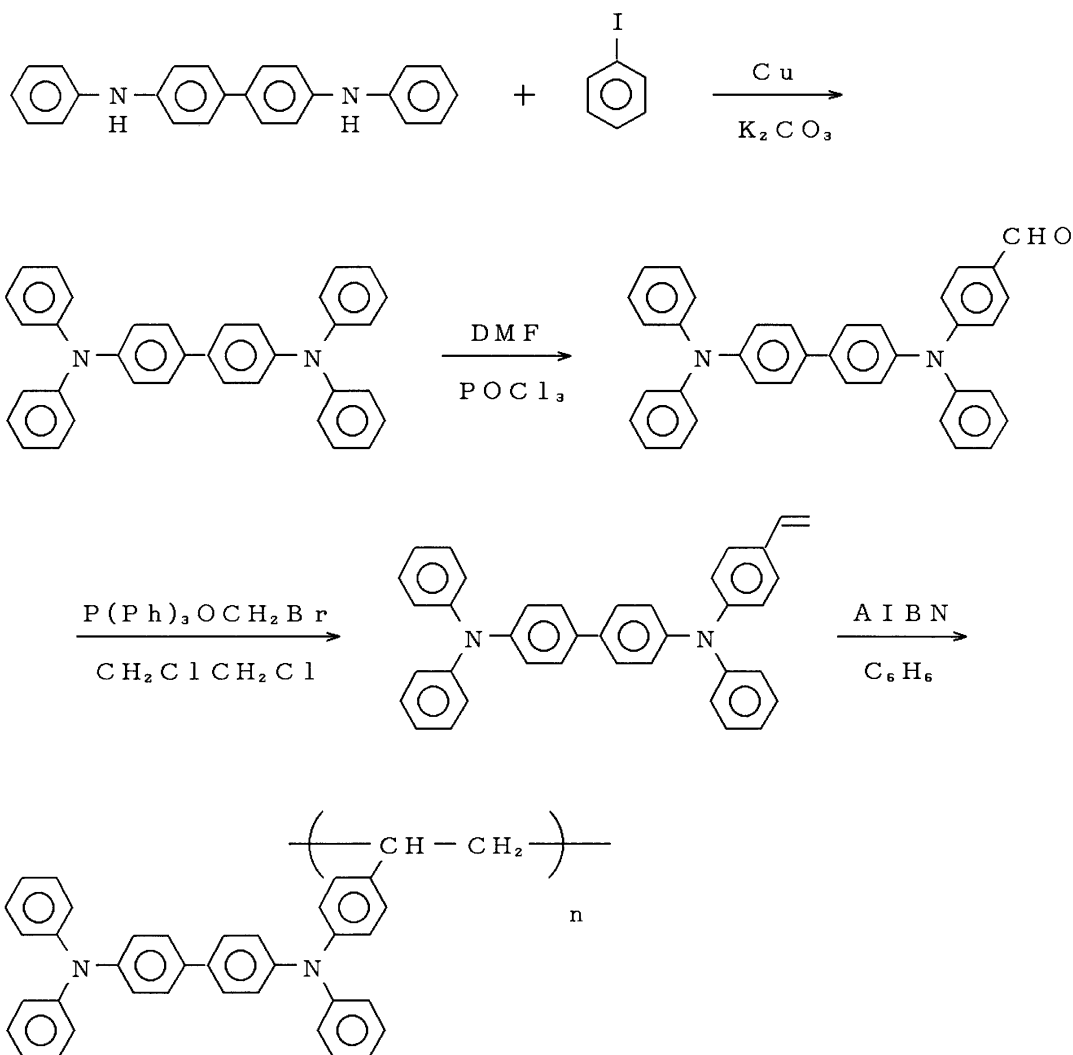
【0021】

実施例1(テトラフェニルジアミン含有ビニルポリマーの合成)

50

合成は下記の反応式によった。

【化 5】



【 0 0 2 2 】

[ジフェニルのテトラフェニルジアミンの合成 (TPDD)]

ジフェニルベンジジン 14.7 g (43 mmol)、ヨードベンゼン 32.1 g (160 mmol)、活性銅 8.82 g (140 mmol)、水酸化ナトリウム 4.3 g (11 mmol) を加え、230 で 24 時間反応させた。反応後テトラヒドロフラン (THF) で希釈し濾過することにより銅と水酸化ナトリウムを除去した。濾液を回収しエバポレーターで濃縮することにより赤黒い固体を回収した。これにアセトン 300 ml を加えて攪拌洗浄を行い沈殿物を吸引濾過により回収するとクリーム色の粗結晶が得られた。これは溶媒への溶解性が悪く、カラム精製が困難であるためにさらにアセトンで洗浄を行った。

40

収率：76.94% (18.8 g)

【 0 0 2 3 】

構造確認のためにこれを少量昇華精製した。構造確認は IR スペクトル、¹H-NMR スペクトルと元素分析により行い、それぞれのスペクトルを図 1 および図 2 に示した。元素分析値も下記のように理論値と分析値がよく一致した。

融点：235.6 ~ 236.9

FT-IR (KBr) : 1260 cm⁻¹ [(Ar)₃N]

¹H-NMR (270 MHz, DMSO, TMS) : (ppm) = 7.0 ~ 7.8 (m, 14H, Ar)

元素分析値 (C₃₆H₂₈N₂) : 理論値 C 88.49%、H 5.73%、N 5.78%、分

50

析値 C 88.74%、H 5.78%、N 5.88%

【0024】

[ジフェニルのテトラフェニルジアミンのアルデヒド化(TPDA)]

前記反応により得られたジフェニルのテトラフェニルジアミン(TPDD) 7.2 g (0.014 mol) を 50 のジクロロエタン 300 ml に溶かし、ジメチルホルムアミド(DMF) 30 ml 中に塩化ホスホニル 5.4 g (0.035 mol) を加えた溶液を滴下した。滴下後、反応は水浴中で 1 時間行い、そこから反応温度を 40 ~ 45 に設定して一昼夜行った。反応終了後、分液した後、油層を抽出し粘体を得た。得たものは、黒色のタール物質であった。得られたタール物質をクロロホルム：ヘキサン = 2 : 1 の混合液を用いてカラム精製をしたところ黄色の粗結晶を得た。収率：38.0%

10

【0025】

少量を昇華精製し、構造確認を行った。構造確認は IR スペクトル、¹H-NMR スペクトルと元素分析により行い、それぞれのスペクトルを図 3、図 4 に示した。元素分析値も下記のように理論値と分析値がよく一致した。

融点：95.9 ~ 97.2

元素分析値 (C₃₇H₂₈N₂O₁)：理論値 C 86.02%、H 5.46%、N 5.42%、分析値 C 86.00%、H 5.54%、N 5.41%

【0026】

[ジフェニルのテトラフェニルジアミンのビニル化(TPDV)]

前記反応により得られたジフェニルテトラフェニルジアミンのアルデヒド誘導体(TPDA) 5.75 g (21 mmol) をベンゼン 50 ml に溶かし、TPDA 溶液とする。トリフェニルホスフィンプロマイド 7.33 g (21 mmol) をベンゼン 50 ml と THF 10 ml の混合溶液に加え、懸濁溶液とし、これにブチルリウム・ヘキサン溶液 (1.63 mol/l) 14 ml を滴下して、ホスホランを作りその溶液を TPDA 溶液に滴下した。反応温度を室温にして、3 時間攪拌して反応を行った。反応終了後、ジエチルエーテルで希釈し、塩酸水溶液で洗浄後、有機層を回収した。エバポレーターで濃縮することにより黄色い粘体を得た。この粘体をトルエン：ヘキサン = 1 : 3 の混合液を用いてカラム精製をしたところ目的物の白い粗結晶をえた。収率：39.0% (2.23 g)

20

【0027】

構造確認は IR スペクトル、¹H-NMR スペクトルと元素分析により行い、それぞれのスペクトルを図 5、図 6 に示した。元素分析値も下記のように理論値と分析値がよく一致した。

30

融点：86.9 ~ 88.3

FT-IR (KBr, cm⁻¹)：1500, 1600, 3000 (Ar)

¹H-NMR (270 MHz, DMSO, TMS)：(ppm) = 47.0 ~ 7.8 (m, 14H, Ar)

元素分析値 (C₃₈H₃₀N₂)：理論値 C 88.68%、H 5.88%、N 5.44%、分析値 C 88.34%、H 6.19%、N 5.15%

【0028】

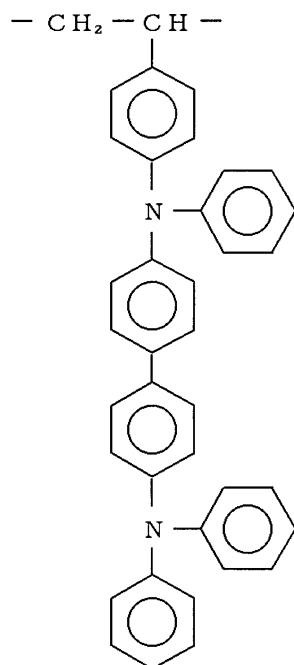
[テトラフェニルジアミン含有ビニルポリマーの合成(PTPD)]

40

コック付き重合管中で前記工程で得られたテトラフェニルジアミン含有ビニルモノマー(TPAV) 0.76 g (mol) と開始剤であるアゾイソブチロニトリル(AIBN) 0.007 g (mol) を溶媒のベンゼン 6.0 ml に溶かし、凍結脱気後、60 で 24 時間反応を行った。反応終了後、メタノール 1000 ml に注ぎポリマーを沈殿させた。精製は 3 回再沈精製(クロロホルム/メタノール)を行い、下記の繰り返し単位をもつテトラフェニルジアミン含有ビニルポリマーを得た。重量平均分子量は 24000 であった。収率：93.2%、ガラス転移点 143、分解温度 413 であった。

【0029】

【化 6】



10

【0030】

20

このポリマーは、示差走査熱量計（パーキンエルマー社製 DSC7）で測定したガラス転移温度は 143 であり、熱重量計（パーキンエルマー社製 TGA7）で測定した窒素ガス中での分解温度も 416 と高く、高い熱安定性を示した。理研計器社製表面分析装置（AC-1）で測定したイオン化ポテンシャルは 5.6 eV であり、ホール輸送性材料としては十分に小さいイオン化ポテンシャルを有することがわかった。

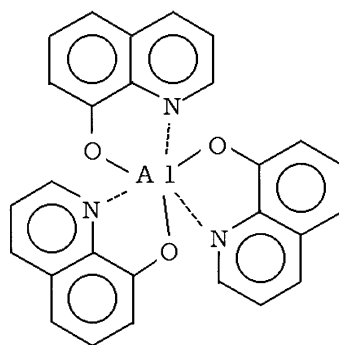
【0031】

（EL 素子の作製）

図 7 は本発明の一実施例の断面図である。1 はガラス基板で、その上にシート抵抗 15 / の ITO（インジウム - チン - オキサイド）2 がコートされている。その上に正孔輸送性高分子層 3 として、前記方法で得られたテトラフェニルジアミン含有ビニルポリマーをクロロホルム溶液からディップコーティング法により 400 の膜厚に形成した。その上から、発光層 4 として下記式

30

【化 7】



40

で示される電子輸送性のトリス（8 - ヒドロキシキノリノラト）アルミニウム錯体を 7.0×10^{-5} Torr の真空下で蒸着して形成した。最後に陰極電極として Mg と Ag（10 : 1）を同じ真空度で 2000 共蒸着した。発光領域の領域は縦 0.5 cm、横 0.5 cm の正形状とした。

【0032】

前記の有機エレクトロルミネッセント素子において ITO を陽極、Mg : Ag を陰極とし

50

て、直流電圧を印加してガラス基板を通して発光を観察した。輝度はトプコン輝度計BM-8により測定した。この素子からは直流電圧の印加により緑色の発光が得られ、発光スペクトルから発光層のトリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体が発光していることを確認した(図8参照)。輝度は9Vで2000cd/m²と高い値を示した。また、作製後3カ月間、室温にて乾燥窒素雰囲気中で保存した素子においても初期特性とほとんど変わらず、素子の保存安定性は極めて良好であることを確認した。さらに、乾燥窒素雰囲気中で100の条件で100時間保存した素子においてもおおきな劣化は見られず、この素子が高い耐熱性を有することが確認された。また、一定電流値で連続駆動を行った場合においても、3カ月後に輝度の大幅な低下は見られなかった。

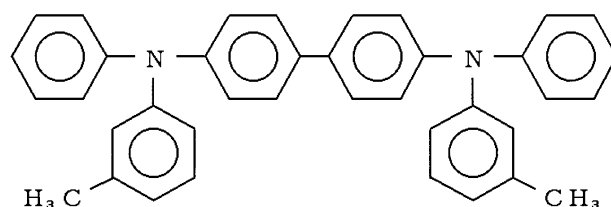
【0033】

10

比較例1

低分子モデル化合物である下記式

【化8】



20

で示されるアリールアミン蒸着膜を正孔輸送層に用いた同様の素子では輝度半減時間がわずかに25時間であった。

【0034】

実施例1と比較例1から明らかなように本発明の新規高分子は高いガラス転移温度をもつことにより有機層の安定性が大幅に改善されていることがわかる。

なお、本発明の素子は発光層がトリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体以外の有機材料を用いた時でも同様に安定性の向上が認められた。

【0035】

【発明の効果】

以上、説明したとおり、本発明によれば新規なポリマーを用いて発光特性および安定性に優れた有機エレクトロルミネッセント素子を提供することができた。そして、本発明の有機エレクトロルミネッセント素子は実用化に十分な信頼性を有し、表示、照明の分野で広く利用できる。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のジフェニルのテトラフェニルジアミン(TPDD)のIRスペクトル図である。

【図2】実施例1のジフェニルのテトラフェニルジアミン(TPDD)の¹H-NMRスペクトル図である。

【図3】実施例1のジフェニルのテトラフェニルジアミンのアルデヒド誘導体のIRスペクトル図である。

40

【図4】実施例1のジフェニルのテトラフェニルジアミンのアルデヒド誘導体の¹H-NMRスペクトル図である。

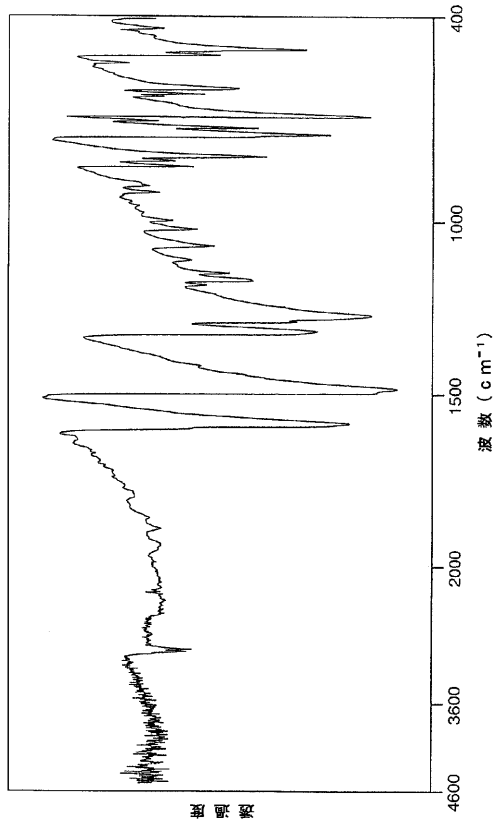
【図5】実施例1のジフェニルのテトラフェニルジアミンのビニル誘導体のIRスペクトル図である。

【図6】実施例1のジフェニルのテトラフェニルジアミンのビニル誘導体の¹H-NMRスペクトル図である。

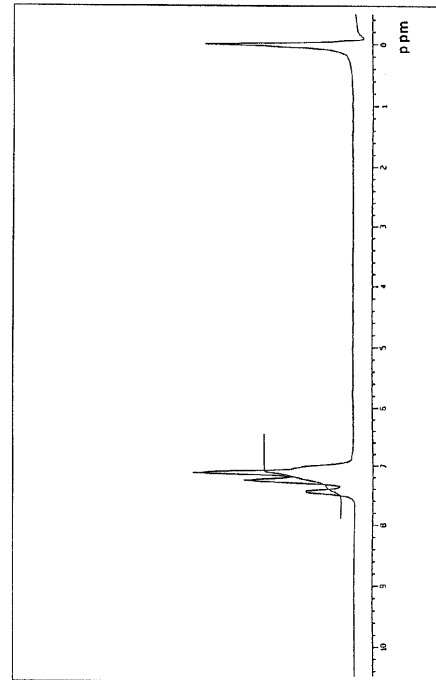
【図7】実施例1の有機エレクトロルミネッセント素子の断面図である。

【図8】実施例1の発光スペクトル図である。

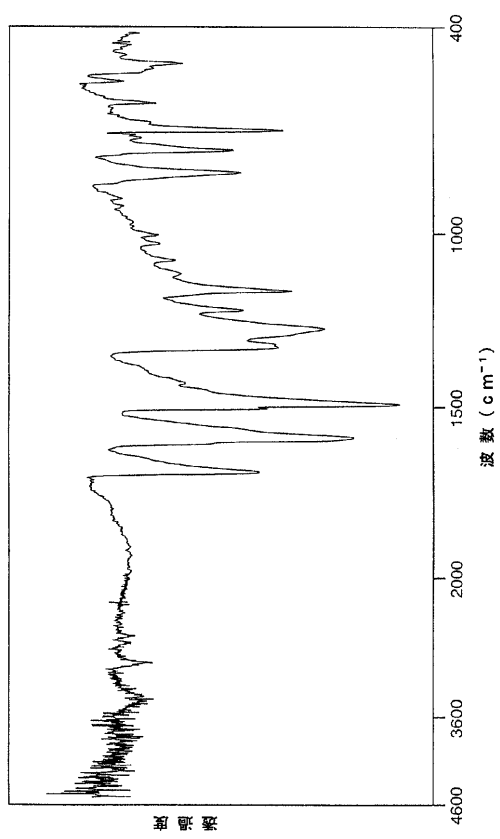
【 図 1 】



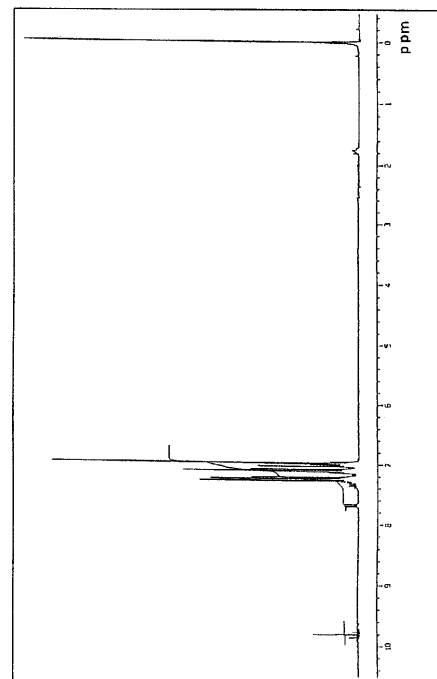
【 図 2 】



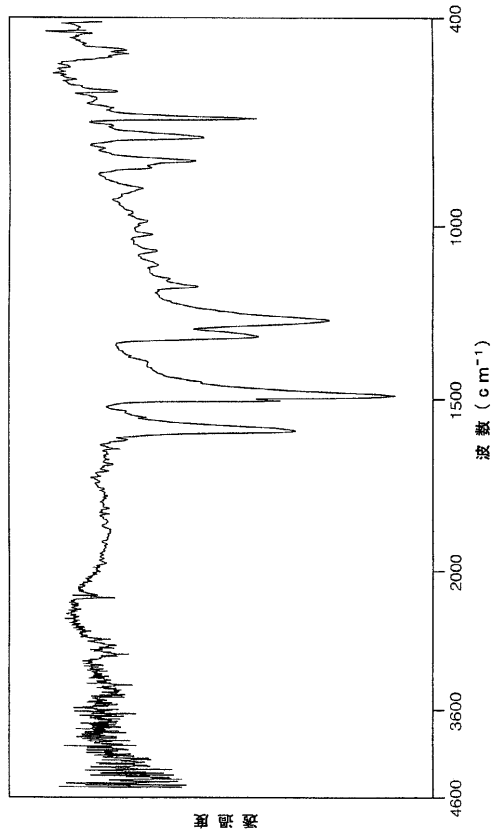
【 図 3 】



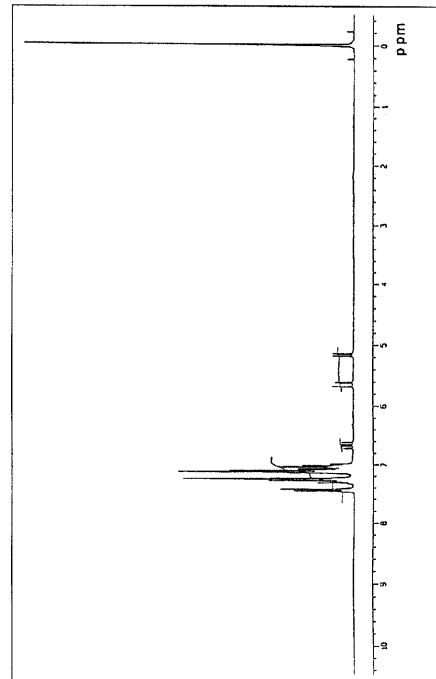
【 図 4 】



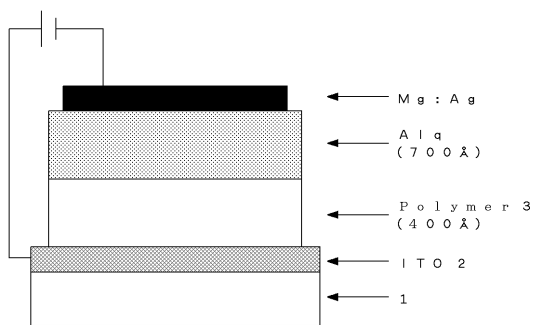
【図 5】



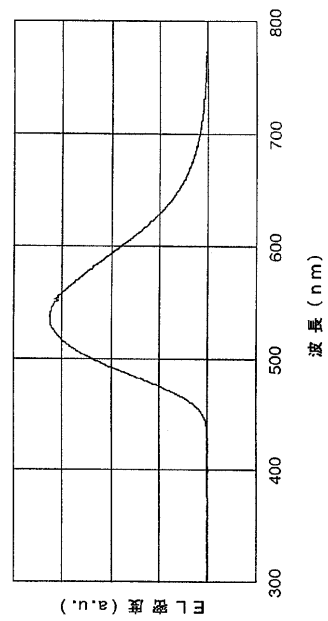
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09K 11/06

C07C 211/54

C08F 12/32

CA(STN)

REGISTRY(STN)