

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5014705号
(P5014705)

(45) 発行日 平成24年8月29日(2012.8.29)

(24) 登録日 平成24年6月15日(2012.6.15)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14 B

C O 8 F 212/14 (2006.01)

C O 8 F 212/14

C O 9 K 11/06 (2006.01)

C O 9 K 11/06 6 6 O

C O 9 K 11/06 6 9 O

請求項の数 7 (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2006-222368 (P2006-222368)
 (22) 出願日 平成18年8月17日(2006.8.17)
 (65) 公開番号 特開2007-81392 (P2007-81392A)
 (43) 公開日 平成19年3月29日(2007.3.29)
 審査請求日 平成21年5月14日(2009.5.14)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-236511 (P2005-236511)
 (32) 優先日 平成17年8月17日(2005.8.17)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000002004
 昭和電工株式会社
 東京都港区芝大門1丁目13番9号
 (74) 代理人 110001070
 特許業務法人 S S I N P A T
 (74) 代理人 100103218
 弁理士 牧村 浩次
 (74) 代理人 100107043
 弁理士 高畑 ちより
 (74) 代理人 100110917
 弁理士 鈴木 亨
 (72) 発明者 山口 哲彦
 千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和
 電工株式会社 研究開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燐光発光性化合物を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【特許請求の範囲】

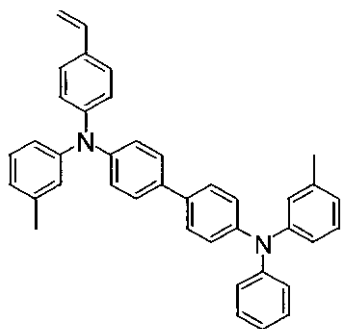
【請求項 1】

陽極と陰極とに挟まれた1層または2層以上の有機層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子において、

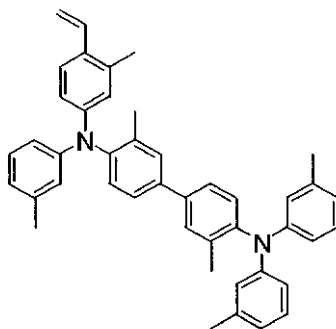
前記有機層の少なくとも1層に、燐光発光性化合物と高分子化合物とを含み、

前記高分子化合物が、下記式(B1)~(B6)のいずれかで表される単量体から導かれる構造単位と、2つ以上のヘテロ原子を含有するヘテロ環を有する単量体から導かれる構造単位と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。

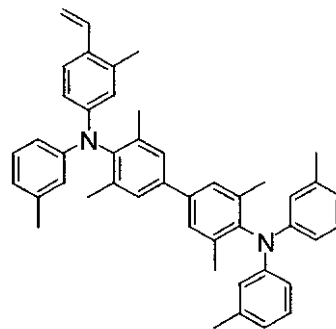
【化 1】



(B1)

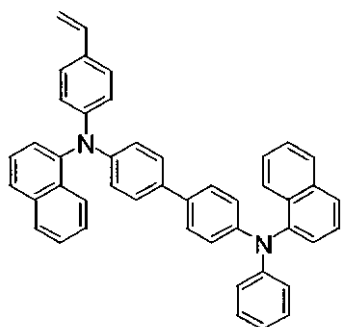


(B2)

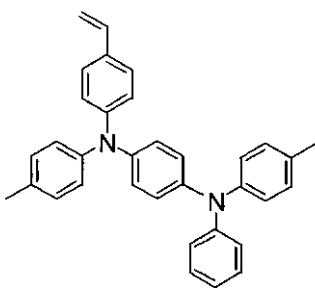


(B3)

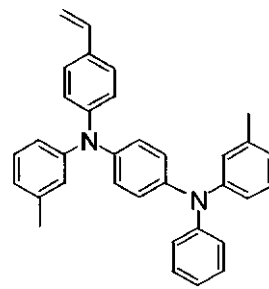
10



(B4)



(B5)



(B6)

20

【請求項 2】

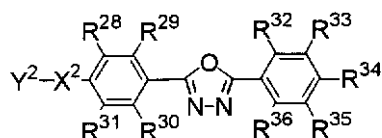
前記ヘテロ環を有する単量体が、オキサジアゾール誘導体またはトリアゾール誘導体であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】

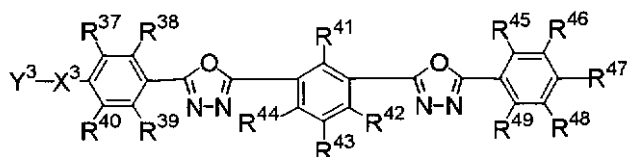
前記ヘテロ環を有する単量体が、下記式 (2) ~ (5) で表される単量体からなる群から選択されることを特徴とする請求項 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

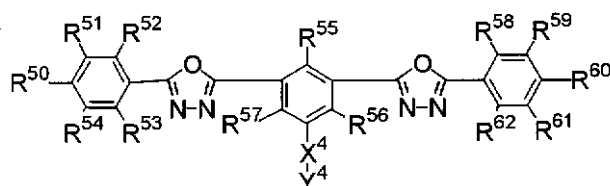
【化 2】



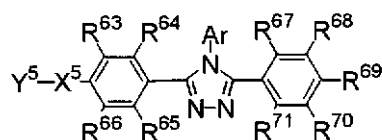
(2)



(3)



(4)



(5)

(式(2)～(5)中、 $R^{28} \sim R^{71}$ は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数1～10のアルキル基、または炭素数1～10のアルコキシ基を表し、 $R^{28} \sim R^{31}$ 、 $R^{32} \sim R^{36}$ 、 $R^{37} \sim R^{40}$ 、 $R^{42} \sim R^{44}$ 、 $R^{45} \sim R^{49}$ 、 $R^{50} \sim R^{54}$ 、 $R^{58} \sim R^{62}$ 、 $R^{63} \sim R^{66}$ 、および $R^{67} \sim R^{71}$ の、それぞれにおいて、ベンゼン環上に隣接する炭素原子に結合している2つの基は、互いに結合して縮合環を形成してもよく、 $X^2 \sim X^5$ は、それぞれ、単結合、酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、-SO-、-SO₂-、-NR- (Rは、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、またはフェニル基を表す。)、-CO-、または炭素数1～20の2価の有機基(該有機基は、酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、-SO-、-SO₂-、-NR- (Rは、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、またはフェニル基を表す。))および-CO-からなる群から選択される原子もしくは基によって置換されていてもよい。)を表し、 $Y^2 \sim Y^5$ は、それぞれ、重合性官能基を表す。前記式(5)中、Arは、フェニル基またはナフチル基を表す。)

【請求項 4】

前記ヘテロ環を有する単量体が、下記式(C1)～(C4)のいずれかで表されることを特徴とする請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

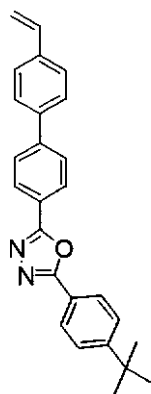
10

20

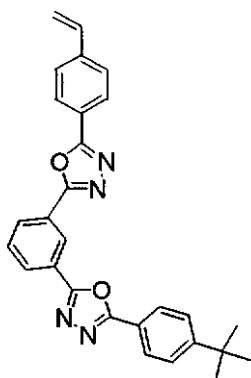
30

40

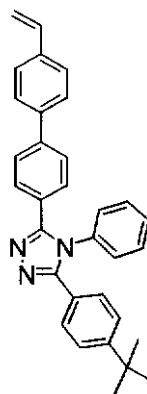
【化 3】



(C1)

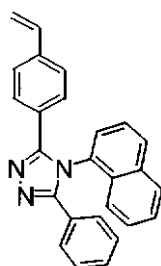


(C2)



(C3)

10



(C4)

20

【請求項 5】

前記燐光発光性化合物が、イリジウム錯体であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いた画像表示装置。

30

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いた面発光光源。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燐光発光性化合物を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。より詳しくは、本発明は、燐光発光性化合物と高分子化合物とを含有する有機層を含み、製造工程が簡略化され、大面積化が実現できるとともに、高い発光効率および高い耐久性が得られる有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、有機エレクトロルミネッセンス素子（本明細書において、有機 EL 素子ともいう）の用途を拡大するために、高い発光効率を有する燐光発光性化合物を用いた材料開発が活発に行われている。

【0003】

また、有機 EL 素子は、一般的に、陽極と陰極とに挟まれた 1 層または 2 層以上の有機層を含む構成をとる。これらの層を形成する材料として、高分子化合物を用いると、これを溶解した溶液を塗布して、簡便に成膜でき、素子の面積化および量産化が可能となる

50

。

【 0 0 0 4 】

例えば、特許文献 1 には、ホール輸送性のカルバゾール誘導体および電子輸送性のオキサジアゾール誘導体から導かれる構造単位を有する高分子化合物と、燐光発光性化合物とからなる層を有する有機 E L 素子が開示されている。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、高分子化合物に、カルバゾール誘導体から導かれる構造単位が含まれる場合は、高い発光効率が得られず、素子の耐久性も低いという問題があった。

これに対して、特許文献 2 では、高い発光効率を得るために、ホール輸送性化合物として、カルバゾール誘導体に代えてトリフェニルアミン誘導体を用いる試みがされている。具体的には、トリフェニルアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、および燐光発光性化合物から導かれる構造単位を有する高分子化合物が開示されている。

10

【 0 0 0 6 】

しかしながら、用いる単量体の組み合わせによっては、個々の化合物の重合性の相違のため、高分子化合物中で、各々の単量体から導かれる構造単位の分布が不均一となる場合があった。分布が不均一な高分子化合物を用いた有機 E L 素子では、高い発光効率は得られず、素子の耐久性も低いという問題があった。

【 0 0 0 7 】

このため、大面積化および量産化に適するとともに、高い発光効率および高い耐久性が得られる材料の開発が望まれていた。

20

【特許文献 1】特開 2 0 0 2 - 3 6 3 2 2 7 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 5 - 9 7 5 8 9 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

本発明の目的は、製造工程が簡略化され、大面積化が実現できるとともに、高い発光効率および高い耐久性が得られる有機 E L 素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、

30

燐光発光性化合物と、特定のトリフェニルアミン誘導体から導かれる構造単位および特定のヘテロ環誘導体から導かれる構造単位を含む高分子化合物とを用いることにより、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明は以下のとおりに要約される。

[1] 陽極と陰極とに挟まれた 1 層または 2 層以上の有機層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子において、

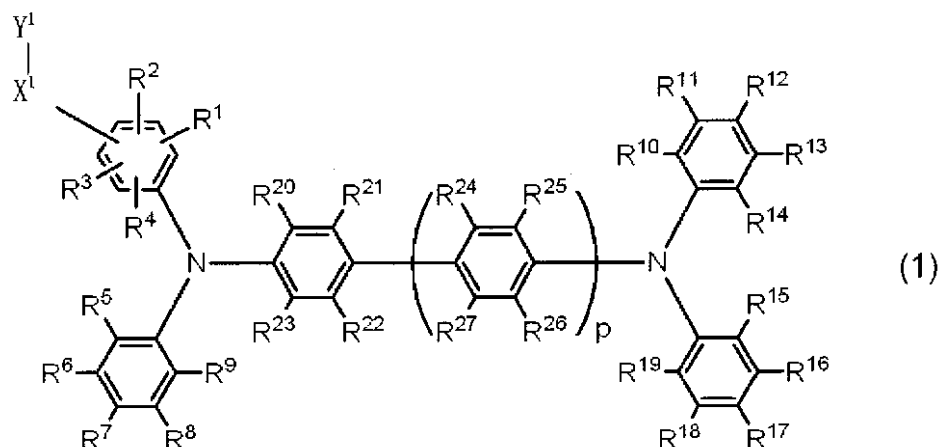
上記有機層の少なくとも 1 層に、燐光発光性化合物と高分子化合物とを含み、

上記高分子化合物が、下記式 (1) で表される単量体から導かれる構造単位と、2 つ以上のヘテロ原子を含有するヘテロ環を有する単量体から導かれる構造単位と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。

40

【 0 0 1 1 】

【化 1】



10

【 0 0 1 2 】

(式中、 $R^1 \sim R^{27}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数1～10のアルキル基、または炭素数1～10のアルコキシ基を表し、 $R^1 \sim R^4$ 、 $R^5 \sim R^9$ 、 $R^{10} \sim R^{14}$ 、および $R^{15} \sim R^{19}$ の、それぞれにおいて、ベンゼン環上に隣接する炭素原子に結合している2つの基は、互いに結合して縮合環を形成してもよい。 X^1 は、単結合、酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、-SO-、-SO₂-、-NR- (Rは、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、またはフェニル基を表す。)、-CO-、または炭素数1～20の2価の有機基(該有機基は、酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、-SO-、-SO₂-、-NR- (Rは、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、またはフェニル基を表す。))および-CO-からなる群から選択される原子もしくは基によって置換されていてもよい。)を表し、 Y^1 は、重合性官能基を表す。 p は、0または1を示す。)

20

〔2〕上記ヘテロ環を有する単量体が、オキサジアゾール誘導体またはトリアゾール誘導体であることを特徴とする上記〔1〕に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

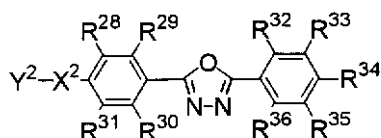
【 0 0 1 3 】

〔3〕上記ヘテロ環を有する単量体が、下記式(2)～(5)で表される単量体からなる群から選択されることを特徴とする上記〔2〕に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

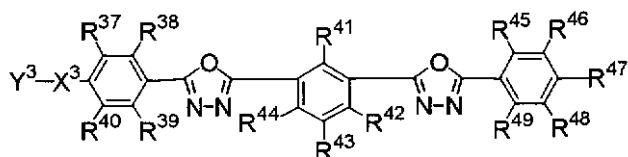
30

【 0 0 1 4 】

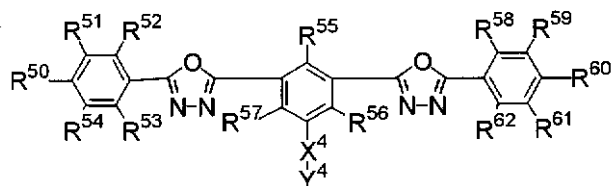
【化 2】



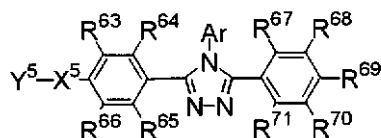
(2)



(3)



(4)



(5)

【 0 0 1 5 】

(式(2)～(5)中、 $R^{28} \sim R^{71}$ は、それぞれ、上記式(1)中の R^1 と同義であり、 $R^{28} \sim R^{31}$ 、 $R^{32} \sim R^{36}$ 、 $R^{37} \sim R^{40}$ 、 $R^{42} \sim R^{44}$ 、 $R^{45} \sim R^{49}$ 、 $R^{50} \sim R^{54}$ 、 $R^{58} \sim R^{62}$ 、 $R^{63} \sim R^{66}$ 、および $R^{67} \sim R^{71}$ の、それぞれにおいて、ベンゼン環上に隣接する炭素原子に結合している2つの基は、互いに結合して縮合環を形成してもよく、 $X^2 \sim X^5$ は、それぞれ、上記式(1)中の X^1 と同義であり、 $Y^2 \sim Y^5$ は、それぞれ、上記式(1)中の Y^1 と同義である。上記式(5)中、Arは、フェニル基またはナフチル基を表す。)

[4] 前記燐光発光性化合物が、イリジウム錯体であることを特徴とする上記[1]～[3]のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【 0 0 1 6 】

[5] 上記[1]～[4]のいずれかに記載の有機EL素子を用いた画像表示装置。

[6] 上記[1]～[4]のいずれかに記載の有機EL素子を用いた面発光光源。

【発明の効果】

【 0 0 1 7 】

本発明によれば、製造工程が簡略化され、大面積化が実現できるとともに、高い発光効率および高い耐久性が得られる有機EL素子を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 8 】

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明に係る有機EL素子は、陽極と陰極とに挟まれた1層または2層以上の有機層を含み、該有機層の少なくとも1層に、燐光発光性化合物と特定の高分子化合物とを含む。

【 0 0 1 9 】

1. 高分子化合物

10

20

30

40

50

本発明に用いられる高分子化合物は、上記式(1)で表される単量体と、特定のヘテロ環を有する単量体とを共重合して得られる。なお、上記高分子化合物の重合においては、1種または2種以上の上記式(1)で表される単量体と、1種または2種以上の上記ヘテロ環を有する単量体とを組み合わせ用いてもよい。

【0020】

上記式(1)で表される単量体は、ホール輸送性化合物であり、上記ヘテロ環を有する単量体は、電子輸送性化合物であるため、本発明に用いられる高分子化合物は、ホール輸送性部位と電子輸送性部位とを有する。このため、本発明に係る有機EL素子においては、上記高分子化合物と同一の有機層に含まれる燐光発光性化合物上で、ホールと電子とが効率よく再結合し、高い発光効率を得られる。

10

【0021】

上記式(1)で表される単量体は、トリフェニルアミン誘導体であり、この単量体から導かれる構造単位を含む高分子化合物を用いれば、燐光発光性化合物とともに有機層を形成したときに、高い発光効率および高い耐久性が得られる。

【0022】

上記式(1)中、 $R^1 \sim R^{27}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基、炭素数1~10のアルキル基、または炭素数1~10のアルコキシ基を表す。

【0023】

上記ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、およびヨウ素が挙げられる。

20

上記炭素数1~10のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、アミル基、ヘキシル基などが挙げられる。

【0024】

上記炭素数1~10のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、およびターシャルブトキシ基などが挙げられる。

【0025】

これらのうちで、 $R^1 \sim R^{27}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数1~8の直鎖アルキル基であることが好ましい。

30

$R^1 \sim R^4$ において、ベンゼン環上に隣接する炭素原子に結合している2つの基は、互いに結合して縮合環を形成してもよい。 $R^5 \sim R^9$ 、 $R^{10} \sim R^{14}$ 、および $R^{15} \sim R^{19}$ の、それぞれにおいても、 $R^1 \sim R^4$ と同様である。これらのうちで、 R^{10} と R^{11} とで、 R^8 と R^9 とで、互いに結合して縮合環を形成している単量体が好ましい。

【0026】

X^1 は、連結基であり、単結合、酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、-SO-、-SO₂-、-NR-(Rは、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、またはフェニル基を表す。)、-CO-、または炭素数1~20の2価の有機基(該有機基は、酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、-SO-、-SO₂-、-NR-(Rは、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、またはフェニル基を表す。))および-CO-からなる群から選択される原子もしくは基によって置換されていてもよい。)を表す。酸素原子(-O-)は、1つまたは2つ以上含まれていてもよく、硫黄原子(-S-)、-SO-、-SO₂-、-NR-、-CO-についても同様である。また、酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、-SO-、-SO₂-、-NR-および-CO-からなる群から選択される原子もしくは基を、2種以上含んでもよい。

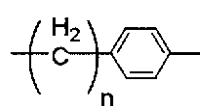
40

【0027】

これらのうちで、 X^1 は、単結合、酸素原子(-O-)、下記式(S1)~(S3)で表される連結基であることが好ましい。下記式(S1)中、nは、0~5の整数を示す。

【0028】

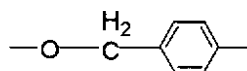
【化 3】



(S1)



(S2)



(S3)

【 0 0 2 9 】

また、 X^1 は、フェニル基に結合している窒素原子Nに対して、パラ位に結合していることが好ましい。

Y^1 は、重合性官能基を表し、該官能基は、ラジカル重合性、カチオン重合性、アニオン重合性、付加重合性、および縮合重合性の官能基のいずれであってもよい。これらのうちで、ラジカル重合性の官能基は、共重合体の製造が容易であるため好ましい。

【 0 0 3 0 】

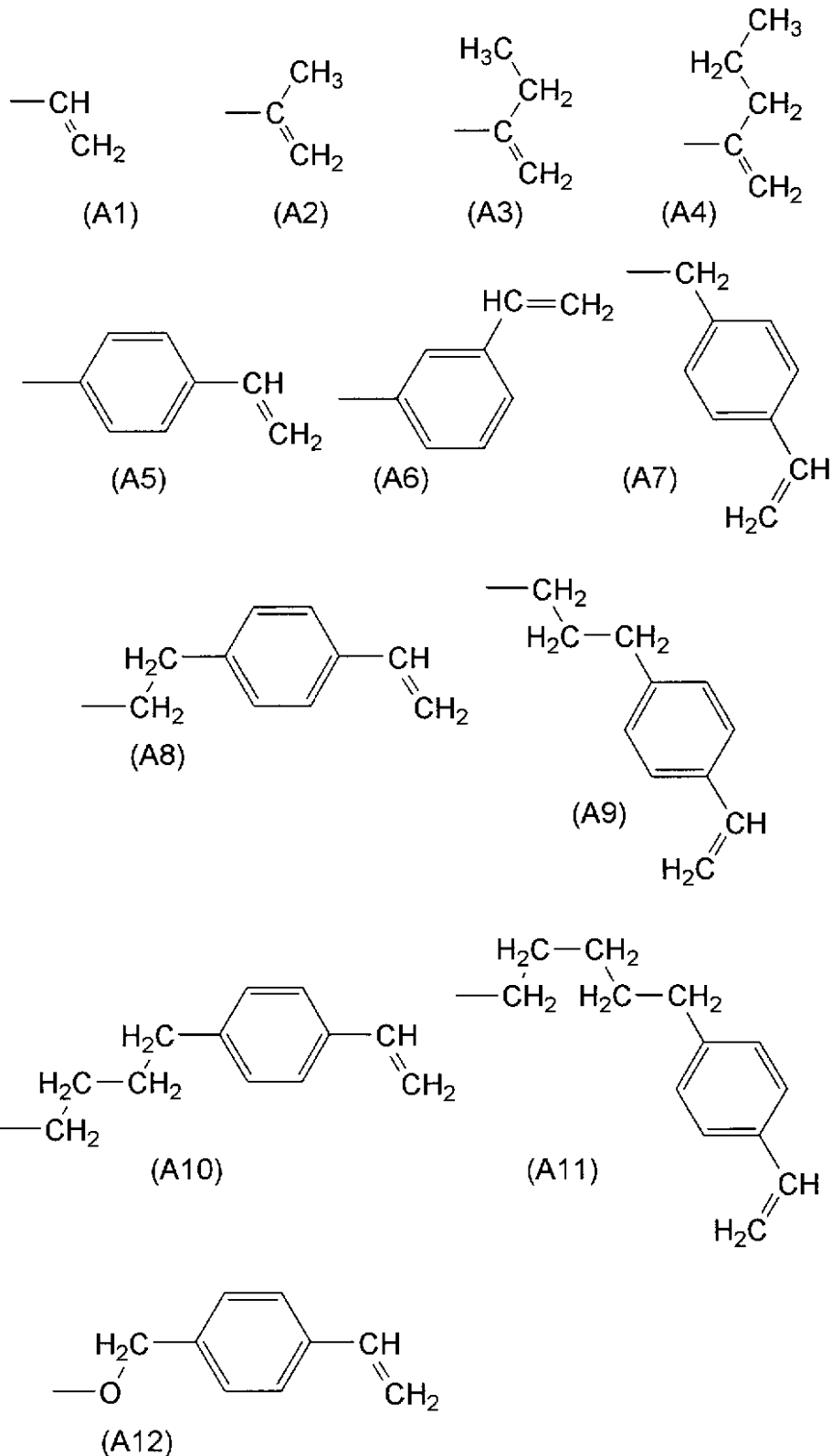
Y^1 としては、例えば、アリル基、アルケニル基、アクリレート基、メタクリレート基、メタクリロイルオキシエチルカルバメート基等のウレタン(メタ)アクリレート基、ビニルアミド基およびそれらの誘導体などを挙げることができる。これらのうちで、アルケニル基が好ましい。

【 0 0 3 1 】

X^1 および Y^1 で形成される部分構造としては、具体的には、下記式(A1)~(A12)で表される部分構造であることが好ましい。これらのうちで、下記式(A1)、(A5)、(A8)、(A12)で表される部分構造は、官能基が容易に導入できるためさらに好ましい。

【 0 0 3 2 】

【化 4】



10

20

30

40

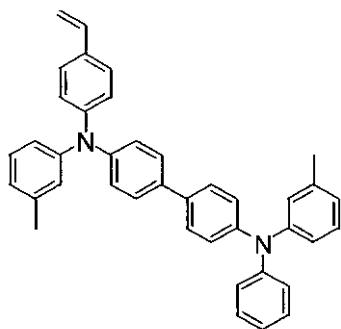
【 0 0 3 3 】

p は、0 または 1 を示す。

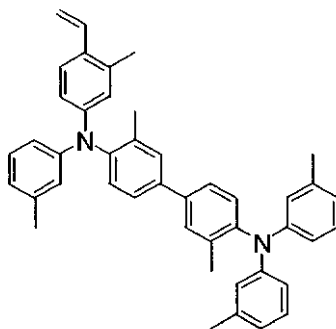
上記式 (1) で表される単量体としては、高分子化合物中でのキャリア移動度の観点から、具体的には、下記式 (B 1) ~ (B 6) で表される単量体が好適に用いられ、下記式 (B 1)、(B 2)、(B 5) で表される単量体がより好適に用いられる。

【 0 0 3 4 】

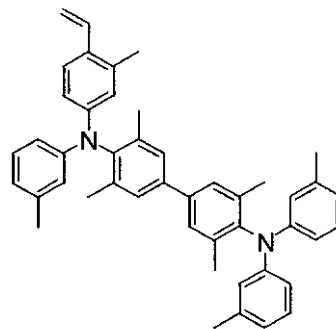
【化 5】



(B1)

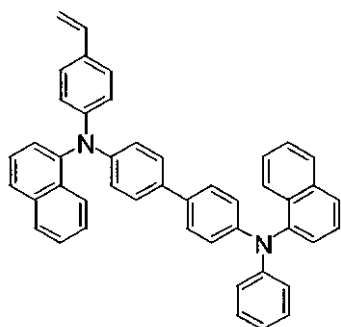


(B2)

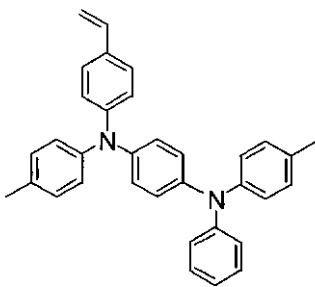


(B3)

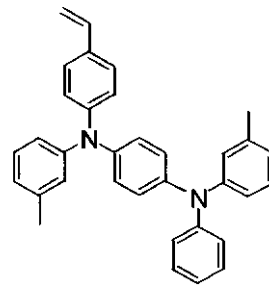
10



(B4)



(B5)



(B6)

20

【0035】

本発明に用いられるヘテロ環を有する単量体において、該ヘテロ環は、2つ以上のヘテロ原子を含む。上記単量体は、このようなヘテロ環を1つまたは2つ以上含んでもよい。上記単量体から導かれる構造単位を含む高分子化合物は、燐光発光性化合物とともに有機層を形成したときに、高い発光効率および高い耐久性が得られる。

30

【0036】

上記ヘテロ環としては、例えば、イミダゾール、ピラゾール、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、オキサジゾール、チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、トリアゾール、テトラゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、およびそれらの縮合環などが挙げられる。これらのうちで、オキサジアゾール、トリアゾールが好ましい。すなわち、上記ヘテロ環を有する単量体としては、オキサジアゾール誘導体およびトリアゾール誘導体が好ましい。

【0037】

上記ヘテロ環を有する単量体としては、上記式(2)~(5)で表される単量体がより好ましい。

40

上記式(2)~(5)において、 $R^{28} \sim R^{71}$ は、それぞれ、前記式(1)中の R^1 と同義である。これらのうちで、 $R^{28} \sim R^{71}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~8の直鎖アルキル基、ターシャリーブチル基であることが好ましい。上記式(2)においては、 R^{34} は、ターシャリーブチル基であることがより好ましく、上記式(3)においては、 R^{47} は、ターシャリーブチル基であることがより好ましい。

【0038】

$R^{28} \sim R^{31}$ において、ベンゼン環上に隣接する炭素原子に結合している2つの基は、互いに結合して縮合環を形成してもよく、 $R^{32} \sim R^{36}$ 、 $R^{37} \sim R^{40}$ 、 $R^{42} \sim R^{44}$ 、 $R^{45} \sim R^{49}$ 、 $R^{50} \sim R^{54}$ 、 $R^{58} \sim R^{62}$ 、 $R^{63} \sim R^{66}$ 、および $R^{67} \sim R^{71}$ の、それぞれにおいても、 $R^{28} \sim R^{31}$ と同様である。上記式(2)においては、 R^{28} と R^{29} とで、 R^{32} と R^{33} とで、

50

互いに結合して縮合環を形成している単量体が好ましい。

【 0 0 3 9 】

上記式 (5) において、Ar は、フェニル基またはナフチル基を表す。

X^2 は、上記式 (1) 中の X^1 と同義であり、好ましい範囲も同じである。 $X^3 \sim X^5$ についても、それぞれ、 X^2 と同様である。

【 0 0 4 0 】

Y^2 は、上記式 (1) 中の Y^1 と同義であり、好ましい範囲も同じである。 $Y^3 \sim Y^5$ についても、それぞれ、 Y^2 と同様である。

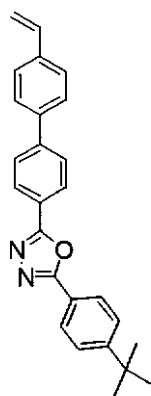
X^2 と Y^2 とで、 X^3 と Y^3 とで、 X^4 と Y^4 とで、および X^5 と Y^5 とで形成される部分構造としては、具体的には、それぞれ、上記式 (A 1) ~ (A 1 2) で表される部分構造であることが好ましい。これらのうちで、上記式 (A 1)、(A 5)、(A 8)、(A 1 2) で表される部分構造は、ヘテロ環を有する単量体に官能基が容易に導入できるためさらに好ましい。

【 0 0 4 1 】

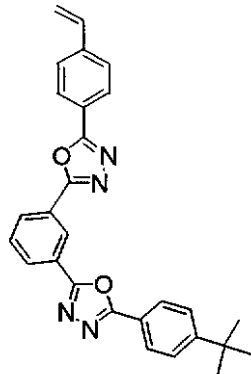
上記ヘテロ環を有する単量体としては、高分子化合物中でのキャリア移動度の観点から、具体的には、下記式 (C 1) ~ (C 4) で表される単量体が好適に用いられ、下記式 (C 1) ~ (C 3) で表される単量体がより好適に用いられる。

【 0 0 4 2 】

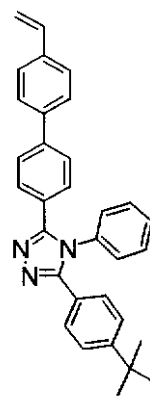
【化 6】



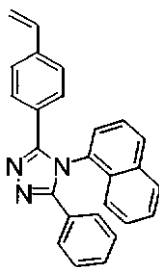
(C1)



(C2)



(C3)



(C4)

【 0 0 4 3 】

本発明に用いられる高分子化合物としては、具体的には、上記式 (B 2) および上記式 (C 1) から導かれる構造単位を含む高分子化合物、上記式 (B 5) および上記式 (C 2) から導かれる構造単位を含む高分子化合物、ならびに上記式 (B 1) および上記式 (C 3) から導かれる構造単位を含む高分子化合物が好適に用いられる。これらの高分子化合物を用いると、燐光発光性化合物上で、ホールと電子とがより効率よく再結合し、より高い発光効率が得られる。また、燐光発光性化合物とともに、均一な分布の有機層を形成で

き、耐久性に優れた有機 E L 素子が得られる。

【 0 0 4 4 】

なお、上記高分子化合物は、本願の目的に反しない範囲で、さらに、他の重合性化合物から導かれる構造単位を含んでいてもよい。このような重合性化合物としては、例えば、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル、スチレンおよびその誘導体などのキャリア輸送性を有しない化合物が挙げられるが、何らこれらに限定されるものではない。

【 0 0 4 5 】

また、本発明に用いられる高分子化合物の重量平均分子量は、1,000 ~ 2,000,000 であることが好ましく、5,000 ~ 1,000,000 であることがより好ましい。本明細書における分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）法を用いて測定されるポリスチレン換算分子量をいう。上記分子量がこの範囲にあると、重合体が有機溶媒に可溶であり、均一な薄膜を得られるため好ましい。

10

【 0 0 4 6 】

上記高分子化合物は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、および交互共重合体のいずれでもよい。

上記高分子化合物中、上記式（1）で表される単量体から導かれる構造単位の含有量は、好ましくは5 ~ 95 mol %、より好ましくは20 ~ 80 mol %であり、上記ヘテロ環を有する単量体から導かれる構造単位の含有量は、好ましくは5 ~ 95 mol %、より好ましくは20 ~ 80 mol %である（ここで、上記式（1）で表される単量体から導かれる構造単位の含有量および上記ヘテロ環を有する単量体から導かれる構造単位の含有量の合計は100 mol %である。）。

20

【 0 0 4 7 】

上記高分子化合物の重合方法は、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合、および付加重合のいずれでもよいが、ラジカル重合が好ましい。上記高分子化合物を、構造単位の含有量が上記範囲に入るように、上記単量体を用いて重合することが望ましい。

【 0 0 4 8 】

2. 燐光発光性化合物

本発明に用いる燐光発光性化合物は、室温で燐光を発光する低分子化合物であれば、特に制限されない。なお、本発明において、上記燐光発光性化合物は、1種単独で、または2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

【 0 0 4 9 】

本発明に係る有機 E L 素子に用いる、燐光発光性化合物と高分子化合物とを含む有機層においては、上記燐光発光性化合物が、高分子化合物で形成されるマトリックス中に分散した状態で含まれている。このため、通常は利用が困難な発光、すなわち燐光発光性化合物の三重項励起状態を経由する発光が得られる。したがって、上記有機層を用いる場合は、高い発光効率が得られる。

【 0 0 5 0 】

上記燐光発光性化合物としては、遷移金属錯体が好ましく用いられる。この遷移金属錯体に用いられる遷移金属とは、周期律表の第一遷移元素系列すなわち原子番号21のScから30のZnまで、第二遷移元素系列すなわち原子番号39のYから48のCdまで、第三遷移元素系列すなわち原子番号72のHfから80のHgまでのいずれかの金属原子である。これらうちで、上記遷移金属錯体としては、パラジウム錯体、オスミウム錯体、イリジウム錯体、プラチナ錯体、および金錯体が好ましく、イリジウム錯体およびプラチナ錯体がより好ましく、イリジウム錯体が最も好ましい。

40

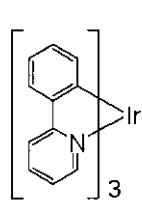
【 0 0 5 1 】

上記イリジウム錯体としては、具体的には、高い発光効率と共に、長寿命の有機 E L 素子が得られるため、下記式（E - 1） ~ （E - 34）で表される錯体が好ましく、下記式（E - 1）、（E - 2）、（E - 17）、（E - 32） ~ （E - 34）で表される錯体がより好ましい。

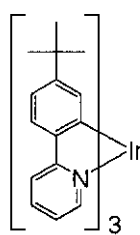
50

【 0 0 5 2 】

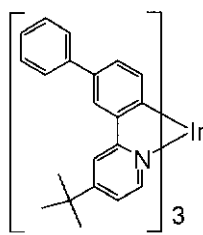
【 化 7 】



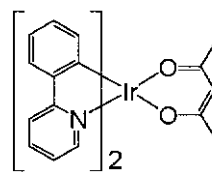
E-1



E-2

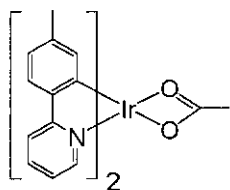


E-3

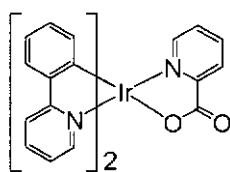


E-4

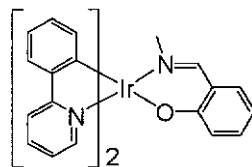
10



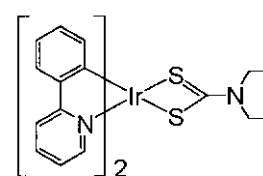
E-5



E-6

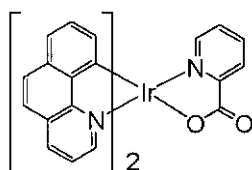


E-7

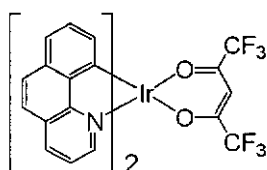


E-8

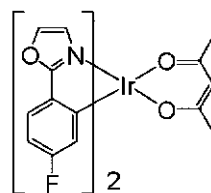
20



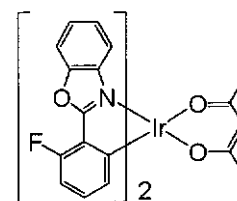
E-9



E-10



E-11

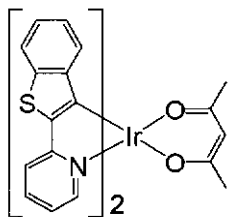


E-12

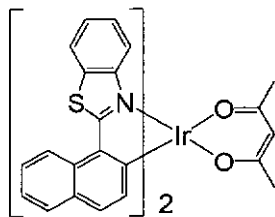
30

【 0 0 5 3 】

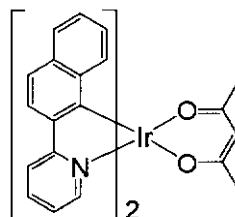
【化 8】



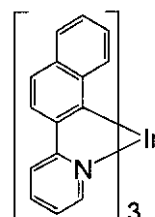
E-13



E-14

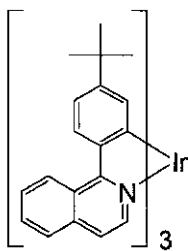


E-15

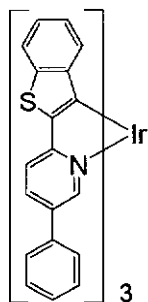


E-16

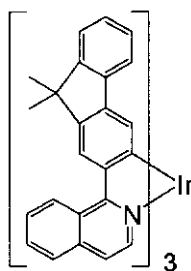
10



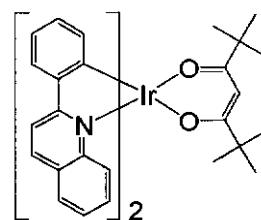
E-17



E-18



E-19

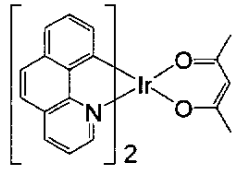


E-20

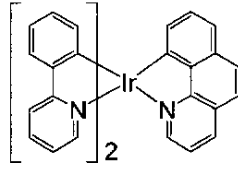
20

【 0 0 5 4 】

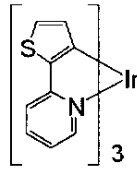
【化 9】



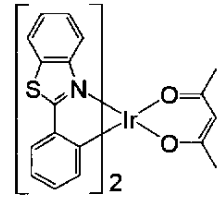
E-21



E-22

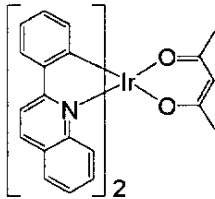


E-23

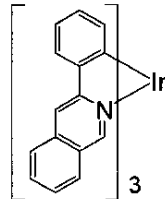


E-24

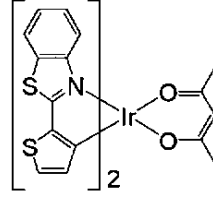
10



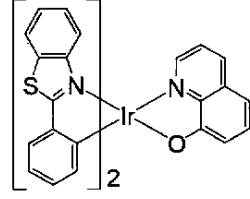
E-25



E-26

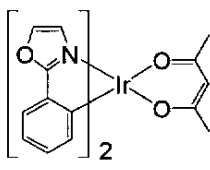


E-27

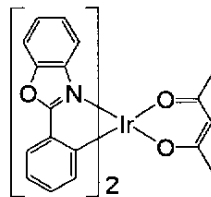


E-28

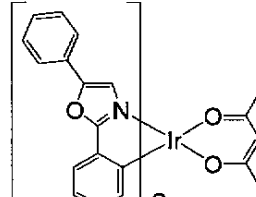
20



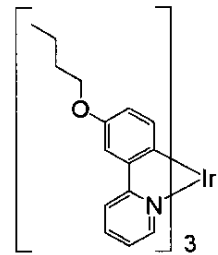
E-29



E-30



E-31

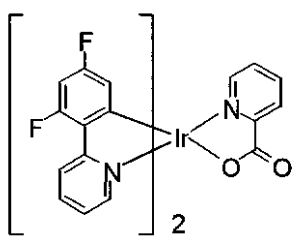


E-32

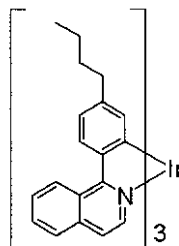
【 0 0 5 5 】

30

【化 1 0】



E-33



E-34

40

【 0 0 5 6 】

上記式 (E - 1) ~ (E - 3 4) で表されるイリジウム錯体は、公知の方法によって得られる。

3. 有機 E L 素子

< 発光性化合物と高分子化合物とを含む有機層 >

本発明に係る有機 E L 素子は、陽極と陰極とに挟まれた 1 層または 2 層以上の有機層を含み、該有機層の少なくとも 1 層に、上記発光性化合物と上記高分子化合物とを含む。

【 0 0 5 7 】

本発明に係る有機 E L 素子の構成の一例を図 1 に示すが、本発明に係る有機 E L 素子の

50

構成は、これに限定されない。図 1 では、透明基板 (1) 上に設けた陽極 (2) および陰極 (6) の間に、ホール輸送層 (3)、発光層 (4) および電子輸送層 (5) を、この順で設けている。上記有機 EL 素子では、例えば、陽極 (2) と陰極 (6) の間に、(1) ホール輸送層 / 発光層、(2) 発光層 / 電子輸送層、(3) 発光層のみのいずれかを設けてもよい。また、発光層を 2 層以上積層してもよい。

【 0 0 5 8 】

上記において、上記燐光発光性化合物と上記高分子化合物とを含む有機層は、ホール輸送性および電子輸送性を併せ持つ発光層として利用できる。このため、他の有機材料からなる層を設けなくても、高い発光効率を有する有機 EL 素子を作成できる利点がある。

【 0 0 5 9 】

上記有機層に含まれる化合物の組み合わせとしては、具体的には、上記式 (B 2) および上記式 (C 1) から導かれる構造単位を含む高分子化合物と、上記式 (E - 2) で表されるイリジウム錯体との組み合わせ、上記式 (B 5) および上記式 (C 2) から導かれる構造単位を含む高分子化合物と、上記式 (E - 3 3) で表されるイリジウム錯体との組み合わせ、上記式 (B 1) および上記式 (C 3) から導かれる構造単位を含む高分子化合物と、上記式 (E - 1 7) で表されるイリジウム錯体との組み合わせ、ならびに上記式 (B 1) および上記式 (C 3) から導かれる構造単位を含む高分子化合物と、上記式 (E - 3 4) で表されるイリジウム錯体との組み合わせが特に好ましい。これらの組み合わせによって、より均一な分布の有機層が得られ、優れた耐久性とともに、より高い発光効率を示す素子が得られる。

【 0 0 6 0 】

上記燐光発光性化合物と上記高分子化合物とを含む有機層は、上記高分子化合物 1 0 0 重量部に対して、上記燐光発光性化合物を好ましくは 0 . 1 ~ 5 0 重量部、より好ましくは 1 ~ 2 0 重量部含むことが望ましい。

【 0 0 6 1 】

上記有機層の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、以下のように製造することができる。まず、上記燐光発光性化合物と上記高分子化合物とを溶解した溶液を調製する。なお、上記溶液を、上記燐光発光性化合物の含有量が上記範囲となるように、上記燐光発光性化合物および上記高分子化合物を用いて調製することが好ましい。上記溶液の調製に用いる溶媒としては、特に限定されないが、例えば、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン、アニソール等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒などが用いられる。次いで、このように調製した溶液を、インクジェット法、スピンコート法、ディップコート法または印刷法などを用いて基板上に成膜する。上記溶液中、上記燐光発光性化合物および上記高分子化合物の濃度の合計は、用いる化合物および成膜条件などに依存するが、例えば、スピンコート法やディップコート法の場合には、0 . 1 ~ 1 0 w t % であることが好ましい。このように、上記有機層は簡便に成膜されるため、製造工程の簡略化が実現できるとともに、素子の大面積化が図れる。

< その他の材料 >

上記の各層は、バインダとして高分子材料を混合して、形成されていてもよい。上記高分子材料としては、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイドなどが挙げられる。

【 0 0 6 2 】

また、上記の各層に用いられる材料は、機能の異なる材料、例えば、発光材料、ホール輸送材料、電子輸送材料などを混合して、各層を形成していてもよい。上記燐光発光性化合物と上記高分子化合物とを含む有機層においても、キャリア輸送性を補う目的で、さらに他のホール輸送材料および / または電子輸送材料が含まれていてもよい。このような輸送材料としては、低分子化合物であっても、高分子化合物であってもよい。

【 0 0 6 3 】

上記ホール輸送層を形成するホール輸送材料、または発光層中に混合させるホール輸送材料としては、例えば、TPD(N, N'-ジメチル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン); α -NPD(4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル); m-MTDATA(4, 4', 4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン)等の低分子トリフェニルアミン誘導体; ポリビニルカルバゾール; 前記トリフェニルアミン誘導体に重合性置換基を導入して重合した高分子化合物; ポリパラフェニレンビニレン、ポリジアルキルフルオレン等の蛍光発光性高分子化合物などが挙げられる。上記高分子化合物としては、例えば、特開平8-157575号公報に開示されているトリフェニルアミン骨格の高分子化合物などが挙げられる。上記ホール輸送材料は、1種単独でも、2種以上を混合して用いてもよく、異なるホール輸送材料を積層して用いてもよい。ホール輸送層の厚さは、ホール輸送層の導電率などに依存するため、一概に限定できないが、好ましくは1 nm ~ 5 μ m、より好ましくは5 nm ~ 1 μ m、特に好ましくは10 nm ~ 500 nmであることが望ましい。

【0064】

上記電子輸送層を形成する電子輸送材料、または発光層中に混合させる電子輸送材料としては、例えば、Alq3(アルミニウムトリスキノリノレート)等のキノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリアジン誘導体、トリアリールボラン誘導体等の低分子化合物; 上記の低分子化合物に重合性置換基を導入して重合した高分子化合物などが挙げられる。上記高分子化合物としては、例えば、特開平10-1665号公報に開示されているポリPBDなどが挙げられる。上記電子輸送材料は、1種単独でも、2種以上を混合して用いてもよく、異なる電子輸送材料を積層して用いてもよい。電子輸送層の厚さは、電子輸送層の導電率などに依存するため、一概に限定できないが、好ましくは1 nm ~ 5 μ m、より好ましくは5 nm ~ 1 μ m、特に好ましくは10 nm ~ 500 nmであることが望ましい。

【0065】

また、発光層の陰極側に隣接して、ホールが発光層を通過することを抑え、発光層内でホールと電子とを効率よく再結合させる目的で、ホール・ブロック層が設けられていてもよい。上記ホール・ブロック層を形成するために、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体などの公知の材料が用いられる。

【0066】

陽極とホール輸送層との間、または陽極と陽極に隣接して積層される有機層との間に、ホール注入において注入障壁を緩和するために、バッファ層が設けられていてもよい。上記バッファ層を形成するために、銅フタロシアニン、ポリエチレンジオキシチオフエンとポリスチレンスルホン酸との混合物(PEDOT:PSS)などの公知の材料が用いられる。

【0067】

陰極と電子輸送層との間、または陰極と陰極に隣接して積層される有機層との間に、電子注入効率を向上するために、厚さ0.1 ~ 10 nmの絶縁層が設けられていてもよい。上記絶縁層を形成するために、フッ化リチウム、フッ化マグネシウム、酸化マグネシウム、アルミナなどの公知の材料が用いられる。

【0068】

上記陽極材料としては、例えば、ITO(酸化インジウムスズ)、酸化錫、酸化亜鉛、ポリチオフエン、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子など、公知の透明導電材料が用いられる。この透明導電材料によって形成された電極の表面抵抗は、1 ~ 50 $\Omega/\square$ (オーム/スクエアー)であることが好ましい。陽極の厚さは50 ~ 300 nmであることが好ましい。

【0069】

上記陰極材料としては、例えば、Li、Na、K、Cs等のアルカリ金属; Mg、Ca、Ba等のアルカリ土類金属; Al; MgAg合金; AlLi、AlCa等のAlとアル

10

20

30

40

50

カリ土類金属またはアルカリ金属との合金など、公知の陰極材料が用いられる。陰極の厚さは、好ましくは10 nm～1 μm、より好ましくは50～500 nmであることが望ましい。アルカリ金属、アルカリ土類金属などの活性の高い金属を陰極として使用するには、陰極の厚さは、好ましくは0.1～100 nm、より好ましくは0.5～50 nmであることが望ましい。また、この場合には、上記陰極金属を保護する目的で、この陰極上に、大気に対して安定な金属層が積層される。上記金属層を形成する金属として、例えば、Al、Ag、Au、Pt、Cu、Ni、Crなどが挙げられる。上記金属層の厚さは、好ましくは10 nm～1 μm、より好ましくは50～500 nmであることが望ましい。

【0070】

10

本発明に係る有機EL素子の基板としては、上記発光材料の発光波長に対して透明な絶縁性基板が使用され、ガラスのほか、PET（ポリエチレンテレフタレート）、ポリカーボネート等の透明プラスチックなどが用いられる。

【0071】

上記のホール輸送層、発光層および電子輸送層の成膜方法としては、例えば、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、インクジェット法、スピンコート法、印刷法、スプレー法、ディスペンサー法などが用いられる。低分子化合物の場合は、抵抗加熱蒸着または電子ビーム蒸着が好適に用いられ、高分子材料の場合は、インクジェット法、スピンコート法、または印刷法が好適に用いられる。

【0072】

20

また、上記陽極材料の成膜方法としては、例えば、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、化学反応法、コーティング法などが用いられ、上記陰極材料の成膜方法としては、例えば、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などが用いられる。

【0073】

4. 用途

本発明に係る有機EL素子は、公知の方法で、マトリックス方式またはセグメント方式による画素として画像表示装置に好適に用いられる。また、上記有機EL素子は、画素を形成せずに、面発光光源としても好適に用いられる。

【0074】

30

本発明に係る有機EL素子は、具体的には、コンピュータ、テレビ、携帯端末、携帯電話、カーナビゲーション、ビデオカメラのビューファインダー等の表示装置、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア、光通信などに好適に用いられる。

【0075】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[実施例]

[合成例 1] 高分子化合物 (I) の合成

密閉容器に、上記式 (B 2) で表される化合物 (特許文献 2 に記載の方法に従って合成した) 500 mg および上記式 (C 1) で表される化合物 (特開平 10 - 1665 号公報に記載の方法に従って合成した) 500 mg を入れ、脱水トルエン (9.9 mL) を加えた。次いで、V - 601 (和光純薬工業 (株) 製) のトルエン溶液 (0.1 M、198 μL) を加え、凍結脱気操作を 5 回繰り返した。真空のまま密閉し、60 で 60 時間撹拌した。反応後、反応液をアセトン 500 mL 中に滴下し、沈殿を得た。さらにトルエン - アセトンでの再沈殿精製を 2 回繰り返した後、50 で一晩真空乾燥して、高分子化合物 (I) を得た。

40

【0076】

高分子化合物 (I) の重量平均分子量 (Mw) は 68100、分子量分布指数 (Mw / Mn) 1.96 であった。¹³C - NMR 測定の結果から見積もった高分子化合物 (I) に

50

おける上記式 (B2) で表される化合物から導かれる構造単位の数 x と上記式 (C1) で表される化合物から導かれる構造単位の数 y との比 ($X:Y$) は 40:60 であった。

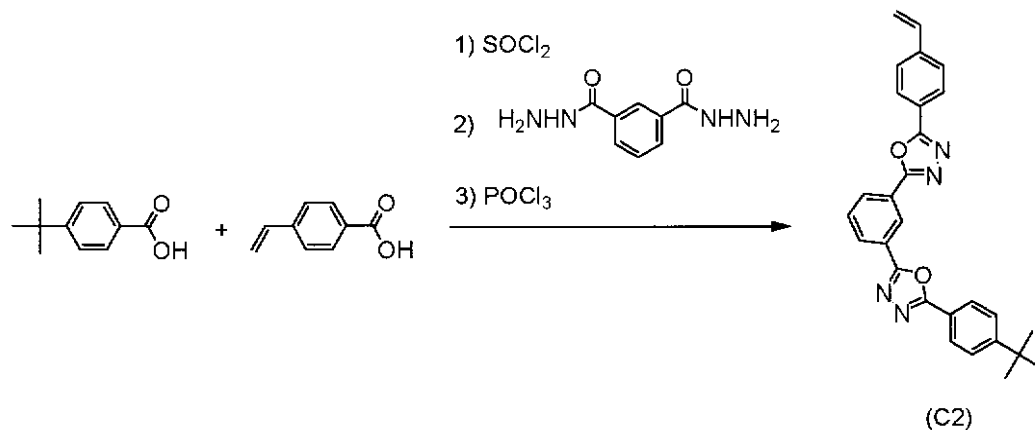
[合成例2] 高分子化合物 (II) の合成

(2-1) 上記式 (C2) で表される化合物の合成

【0077】

【化11】

スキーム (1)



【0078】

スキーム (1) のように合成した。4-tert-ブチル安息香酸 5.0 g (28 mmol) および 4-ビニル安息香酸 4.2 g (28 mmol) に 30 mL の塩化チオニルを加え、3 時間加熱還流した。得られた溶液を減圧乾固し、残渣に N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 20 mL およびピリジン 4.5 g (57 mmol) を加えて溶解し、イソフタル酸ジヒドラジド 5.4 g (28 mmol) を加えて室温で 5 時間撹拌した。反応液を 500 mL の水中に投入し、生じた沈殿を濾取して乾燥した。得られた固体にオキシ塩化リン 15 g およびクロロホルム 30 mL を加えて 3 時間加熱還流した。反応液を 500 mL の飽和炭酸ナトリウム水溶液に投入し、100 mL のクロロホルムを加えて、有機層を減圧濃縮した。これにメタノールを加えて -50 に冷却し、生じた固体を濾取して乾燥した。さらにシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、上記式 (C2) で表される化合物 1.1 g (2.5 mmol) を得た。

【0079】

化合物 (C2) の同定データは以下の通りである。

元素分析: 計算値 ($C_{28}H_{24}N_4O_2$) C, 74.98; H, 5.39; N, 12.49. 測定値 C, 75.30; H, 5.18; N, 12.26.

質量分析 (EI): 448 (M^+).

(2-2) 高分子化合物 (II) の合成

上記式 (B2) で表される化合物および上記式 (C1) で表される化合物の代わりに、上記式 (B5) で表される化合物 (特許文献 2 に記載の方法に従って合成した) および上記式 (C2) で表される化合物を用いたほかは、合成例 1 と同様にして、高分子化合物 (II) を得た。

【0080】

高分子化合物 (II) の重量平均分子量 (M_w) は 100500、分子量分布指数 (M_w/M_n) 2.33 であった。 ^{13}C -NMR 測定の結果から見積もった高分子化合物 (II) における上記式 (B5) で表される化合物から導かれる構造単位の数 x と上記式 (C2) で表される化合物から導かれる構造単位の数 y との比 ($X:Y$) は 48:52 であった。

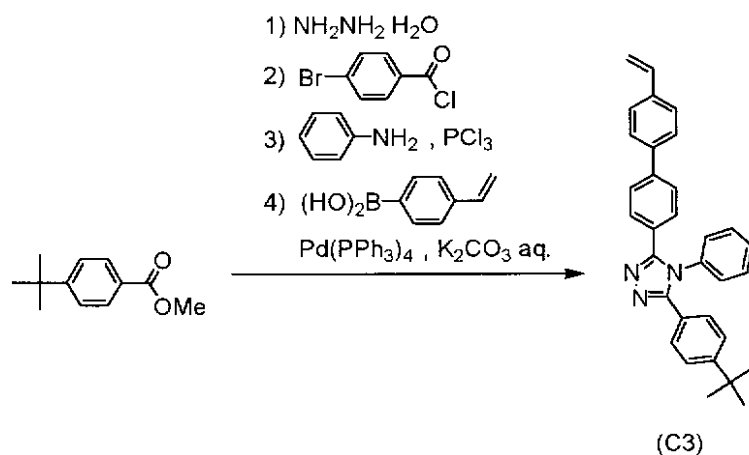
[合成例3] 高分子化合物 (III) の合成

(3-1) 上記式 (C3) で表される化合物の合成

【 0 0 8 1 】

【 化 1 2 】

スキーム (2)



10

【 0 0 8 2 】

スキーム (2) のように合成した。4 - tert - ブチル安息香酸メチル 3 . 5 g (1 8 m m o l) をエタノール 5 0 m L に溶解し、ヒドラジン水和物 2 . 0 g (4 0 m m o l) を加えて 1 0 時間加熱還流した。得られた反応混合物を 3 0 0 m L の水中に投入し、固体を濾取して乾燥した。この固体にピリジン 2 0 m L および 4 - プロモベンゾイルクロライド 4 . 4 g (2 0 m m o l) を加えて、室温で 5 時間攪拌した。得られた溶液を 3 0 0 m L の水中に投入し、固体を濾取して乾燥した。この固体に o - ジクロロベンゼン 2 0 m L 、アニリン 1 . 8 g (1 9 m m o l) および三塩化リン 6 . 5 g (4 7 m m o l) を加えて 3 時間加熱還流した。反応液を 3 0 0 m L の水中に投入してクロロホルムで有機物を抽出した。抽出液を減圧濃縮後、1 , 2 - ジメトキシエタン 5 0 m L 、4 - ビニルフェニルボロン酸 3 . 0 g (2 0 m m o l) 、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム 0 . 2 3 g (0 . 2 0 m m o l) および炭酸ナトリウム 6 . 3 g (5 9 m m o l) を含む水溶液 5 0 m L を加えて、3 時間加熱還流した。反応液を室温まで冷却後、有機層を減圧濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、上記式 (C 3) で表される化合物 2 . 8 g (6 . 1 m m o l) を得た。

20

30

【 0 0 8 3 】

化合物 (C 3) の同定データは以下の通りである。

元素分析： 計算値 (C₃₂H₂₉N₃) C , 8 4 . 3 6 ; H , 6 . 4 2 ; N , 9 . 2 2 .

測定値 C , 8 4 . 5 7 ; H , 6 . 3 3 ; N , 9 . 0 4 .

質量分析 (E I) : 4 5 5 (M⁺) .

(3 - 2) 高分子化合物 (I I I) の合成

上記式 (B 2) で表される化合物および上記式 (C 1) で表される化合物の代わりに、上記式 (B 1) で表される化合物 (特許文献 2 に記載の方法に従って合成した) および上記式 (C 3) で表される化合物を用いたほかは、合成例 1 と同様にして、高分子化合物 (I I I) を得た。

40

【 0 0 8 4 】

高分子化合物 (I I I) の重量平均分子量 (M_w) は 5 5 9 0 0 、分子量分布指数 (M_w / M_n) 2 . 0 4 であった。¹³C - N M R 測定の結果から見積もった高分子化合物 (I I I) における上記式 (B 1) で表される化合物から導かれる構造単位の数 x と上記式 (C 3) で表される化合物から導かれる構造単位の数 y との比 (X : Y) は 4 5 : 5 5 であった。

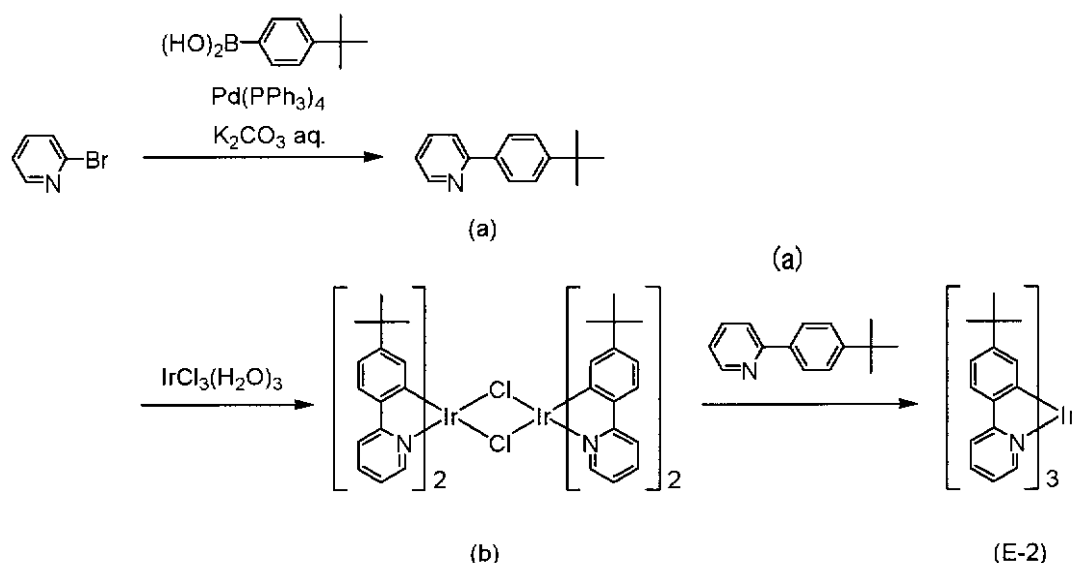
[合成例 4] イリジウム錯体 (E - 2) の合成

【 0 0 8 5 】

50

【化 1 3】

スキーム (3)



10

【0086】

(4-1) 化合物 (a) の合成

スキーム (3) のように合成した。2 - プロモピリジン 6 . 0 g (3 8 m m o l) 、 4 - *tert* - ブチルフェニルボロン酸 6 . 8 g (3 8 m m o l) 、 テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム 0 . 5 0 g (0 . 4 3 m m o l) 、 炭酸カリウム 1 4 g (1 0 0 m m o l) を含む水溶液 5 0 m L 、 および 1 , 2 - ジメトキシエタン 5 0 m L を混合し、 3 時間加熱還流した。反応液を室温まで冷却した後、酢酸エチルを加えて、有機層を分取し、減圧で溶媒を留去した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、化合物 (a) 7 . 5 g (3 5 m m o l) を得た。

20

(4-2) イリジウム錯体 (b) の合成

化合物 (a) 4 . 9 g (2 3 m m o l) および三塩化イリジウム三水和物 4 . 0 g (1 1 m m o l) の混合物に、 2 - エトキシエタノール 7 5 m L および水 2 5 m L を加え、 2 4 時間加熱還流した。生じた沈殿を濾取し、冷メタノールで洗浄した後、乾燥して、イリジウム錯体 (b) 7 . 0 g (5 . 4 m m o l) を得た。

30

(4-3) イリジウム錯体 (E-2) の合成

イリジウム錯体 (b) 3 . 0 g (2 . 3 m m o l) および化合物 (a) 3 . 0 g (1 4 m m o l) の混合物にグリセリン 2 0 m L を加え、 2 0 0 °C で 2 4 時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、水 2 0 0 m L を加え、沈殿を濾取し、乾燥した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、イリジウム錯体 (E - 2) 1 . 6 g (1 . 9 m m o l) を得た。

【0087】

イリジウム錯体 (E - 2) の同定データは以下の通りである。

40

元素分析： 計算値 ($\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{IrN}_3$) C , 6 5 . 6 6 ; H , 5 . 8 8 ; N , 5 . 1 1 . 測定値 C , 6 5 . 7 3 ; H , 5 . 8 2 ; N , 5 . 0 6 .

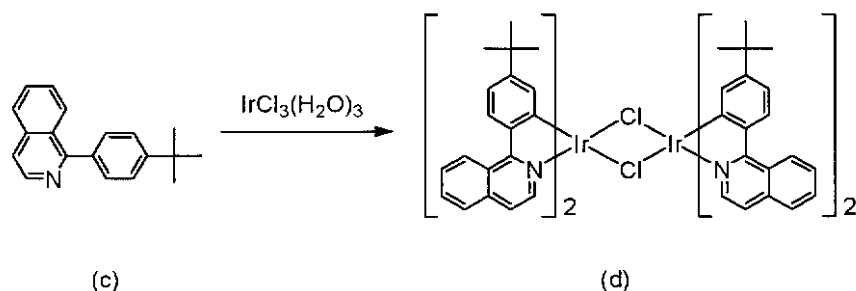
質量分析 (F A B) : 8 2 3 (M^+) .

[合成例 5] イリジウム錯体 (E - 1 7) の合成

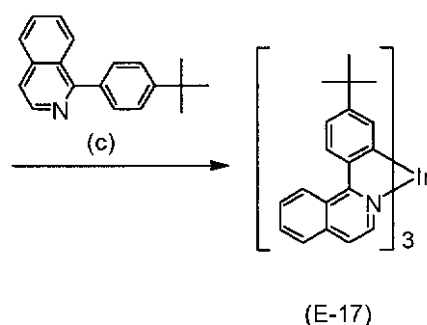
【0088】

【化 1 4】

スキーム (4)



10



20

【0089】

スキーム (4) のように合成した。2 - プロモピリジンの代わりに 1 - クロロイソキノリンを用いたほかは、化合物 (a) の合成と同様な方法で、化合物 (c) を合成した。次に、化合物 (a) の代わりに化合物 (c) を用いたほかは、イリジウム錯体 (b) の合成と同様な方法で、イリジウム錯体 (d) を合成した。イリジウム錯体 (d) 1.2 g (0.80 mmol) および化合物 (c) 1.0 g (3.8 mmol) の混合物にグリセリン 20 mL を加え、200 で 24 時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、水 200 mL を加え、沈殿を濾取し、乾燥した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、イリジウム錯体 (E - 17) 0.30 g (0.31 mmol) を得た。

30

【0090】

イリジウム錯体 (E - 17) の同定データは以下の通りである。

元素分析： 計算値 ($\text{C}_{57}\text{H}_{54}\text{IrN}_3$) C, 70.34; H, 5.59; N, 4.32. 測定値 C, 70.51; H, 5.50; N, 4.19.

質量分析 (FAB) : 973 (M^+).

【合成例 6】高分子化合物 (IV) の合成

上記式 (B2) で表される化合物の代わりに、N - ビニルカルバゾールを用いたほかは、合成例 1 と同様に、高分子化合物 (IV) を得た。

【0091】

高分子化合物 (IV) の重量平均分子量 (M_w) は 51000、分子量分布指数 (M_w/M_n) 2.31 であった。 ^{13}C - NMR 測定の結果から見積もった高分子化合物 (IV) における N - ビニルカルバゾールから導かれる構造単位の数 x と上記式 (C1) で表される化合物から導かれる構造単位の数 y との比 ($X:Y$) は 67:33 であった。

40

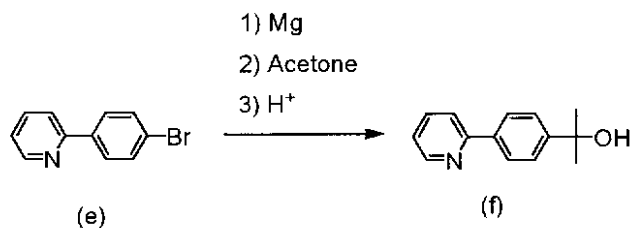
【合成例 7】高分子化合物 (V) の合成

(7 - 1) 化合物 (f) の合成

【0092】

【化 1 5】

スキーム (5)



10

【0093】

スキーム (5) のように合成した。4 - t e r t - ブチルフェニルボロン酸の代わりに 4 - プロモフェニルボロン酸を用いたほかは、化合物 (a) の合成と同様な方法で、化合物 (e) を合成した。マグネシウム 0.48 g (20 mmol) にテトラヒドロフラン (THF) 10 mL を加え、これに、化合物 (e) 4.0 g (17 mmol) の THF 溶液 40 mL を 1 時間かけて滴下した。滴下後さらに室温で 1 時間攪拌し、氷冷しながらアセトン 3.0 g (52 mmol) の THF 溶液 20 mL を滴下した。室温で 1 時間攪拌後、得られた反応液に水 500 mL を加えた。酢酸エチルで有機物を抽出し、水および飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。この溶液を減圧濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、化合物 (f) 2.1 g (9.8 mmol) を得た。

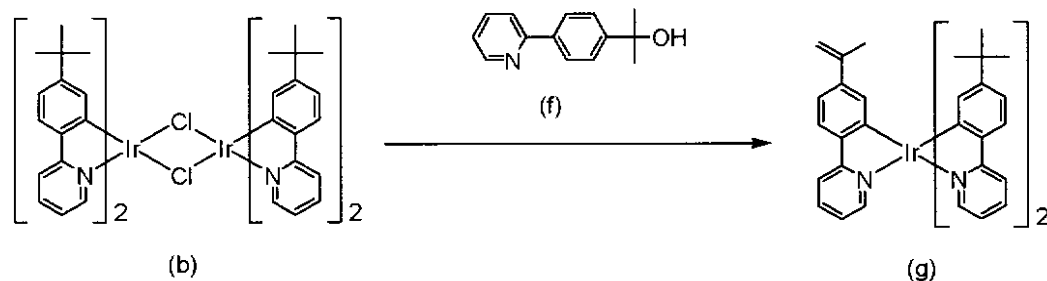
20

(7-2) イリジウム錯体 (g) の合成

【0094】

【化 1 6】

スキーム (6)



30

【0095】

スキーム (6) のように合成した。イリジウム錯体 (b) 0.50 g (0.30 mmol) および化合物 (f) 0.15 g (0.70 mmol) の混合物に、グリセリン 10 mL を加え、200 °C で 12 時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、100 mL の水を加え、沈殿を濾取し、乾燥した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、イリジウム錯体 (g) 0.22 g (0.27 mmol) を得た。

40

【0096】

イリジウム錯体 (g) の同定データは以下の通りである。

元素分析： 計算値 (C₄₄H₄₄IrN₃) C, 65.48; H, 5.50; N, 5.21. 測定値 C, 65.77; H, 5.36; N, 5.04.

質量分析 (FAB) : 807 (M⁺).

(7-3) 高分子化合物 (V) の合成

密閉容器に、イリジウム錯体 (g) 80 mg、上記式 (B2) で表される化合物 460 mg、および上記式 (C1) で表される化合物 460 mg を入れ、脱水トルエン (9.9 mL) を加えた。次いで、V-601 (和光純薬工業 (株) 製) のトルエン溶液 (0.1

50

M、198 μ L)を加え、凍結脱気操作を5回繰り返した。真空のまま密閉し、60 で60時間撹拌した。反応後、反応液をアセトン500 mL中に滴下し、沈殿を得た。さらにトルエン-アセトンでの再沈殿精製を2回繰り返した後、50 で一晩真空乾燥して、高分子化合物(V)を得た。

【0097】

高分子化合物(V)の重量平均分子量(Mw)は70500、分子量分布指数(Mw/Mn)1.86であった。ICP元素分析および ^{13}C -NMR測定の結果から見積もった高分子化合物(V)におけるイリジウム錯体(g)から導かれる構造単位の数z、上記式(B2)で表される化合物から導かれる構造単位の数xおよび上記式(C1)で表される化合物から導かれる構造単位の数yの比(Z:X:Y)は5:38:57であった。

10

[合成例8] 高分子化合物(VI)の合成

上記式(B2)で表される化合物および上記式(C1)で表される化合物の代わりに、9-エチル-3-ビニルカルバゾール(特許文献1に記載の方法に従って合成した)および上記式(C2)で表される化合物を用いたほかは、合成例1と同様にして、高分子化合物(VI)を得た。

【0098】

高分子化合物(VI)の重量平均分子量(Mw)は81500、分子量分布指数(Mw/Mn)2.31であった。 ^{13}C -NMR測定の結果から見積もった高分子化合物(VI)における9-エチル-3-ビニルカルバゾールから導かれる構造単位の数xと上記式(C2)で表される化合物から導かれる構造単位の数yとの比(X:Y)は70:30であった。

20

[合成例9] 高分子化合物(VII)の合成

イリジウム錯体(g)、上記式(B2)で表される化合物、および上記式(C1)で表される化合物の代わりに、下記式で表されるイリジウム錯体(h)(特開2003-206320号公報に記載の方法に従って合成した)、上記式(B5)で表される化合物、および上記式(C2)で表される化合物を用いたほかは、合成例7(7-3)と同様にして、高分子化合物(VII)を得た。

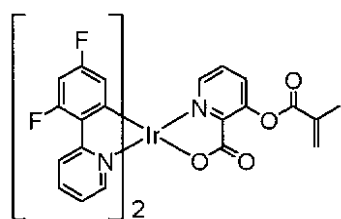
【0099】

高分子化合物(VII)の重量平均分子量(Mw)は94500、分子量分布指数(Mw/Mn)2.55であった。ICP元素分析および ^{13}C -NMR測定の結果から見積もった高分子化合物(VII)におけるイリジウム錯体(h)から導かれる構造単位の数z、上記式(B5)で表される化合物から導かれる構造単位の数xおよび上記式(C2)で表される化合物から導かれる構造単位の数yの比(Z:X:Y)は6:47:47であった。

30

【0100】

【化17】



(h)

40

【0101】

[合成例10] 高分子化合物(VIII)の合成

上記式(B2)で表される化合物および上記式(C1)で表される化合物の代わりに、N-ビニルカルバゾールおよび上記式(C3)で表される化合物を用いたほかは、合成例1と同様にして、高分子化合物(VIII)を得た。

【0102】

50

高分子化合物 (V I I I) の重量平均分子量 (M_w) は 5 1 0 0 0、分子量分布指数 (M_w / M_n) 2 . 2 5 であった。 ^{13}C - N M R 測定の結果から見積もった高分子化合物 (V I I I) における N - ビニルカルバゾールから導かれる構造単位の数 x と上記式 (C 3) で表される化合物から導かれる構造単位の数 y との比 ($X : Y$) は 6 8 : 3 2 であった。

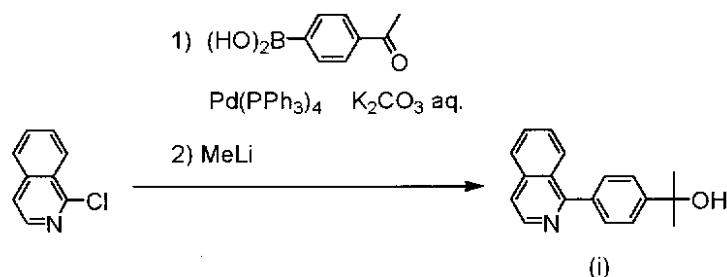
【合成例 1 1】高分子化合物 (I X) の合成

(1 1 - 1) 化合物 (i) の合成

【0 1 0 3】

【化 1 8】

スキーム (7)



【0 1 0 4】

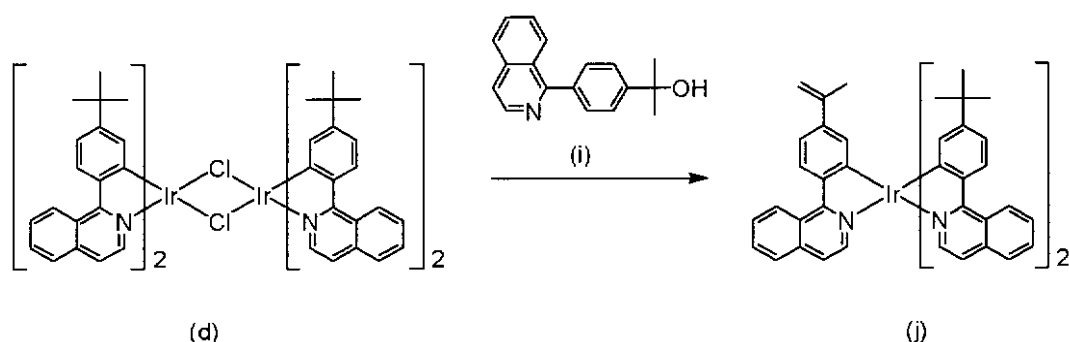
スキーム (7) のように合成した。1 - クロロイソキノリン 5 . 0 g (3 3 m m o l)、4 - アセチルフェニルボロン酸 5 . 5 g (3 4 m m o l) およびテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0 . 3 5 g (0 . 3 0 m m o l) を 1 , 2 - ジメトキシエタン 5 0 m L に溶解し、炭酸カリウム 1 2 . 3 g (8 9 m m o l) の水溶液 5 0 m L を加えて 3 時間加熱還流した。得られた反応液を室温まで放冷後、水 1 0 0 m L および酢酸エチル 1 0 0 m L を加え、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧下溶媒を留去し、残渣にジエチルエーテル 5 0 m L、およびメチルリチウムのジエチルエーテル溶液 (1 . 0 m o l / l) 3 5 m L (3 5 m m o l) を加えて、室温で 2 時間攪拌した。溶媒を留去して得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、化合物 (i) 4 . 8 g (1 9 m m o l) を得た。

(1 1 - 2) イリジウム錯体 (j) の合成

【0 1 0 5】

【化 1 9】

スキーム (8)



【0 1 0 6】

スキーム (8) のように合成した。イリジウム錯体 (d) 0 . 6 1 g (0 . 4 1 m m o l) と化合物 (i) 0 . 2 2 g (0 . 8 8 m m o l) の混合物にグリセリン 1 0 m L を加え、2 0 0 で 1 2 時間加熱攪拌した。反応液を室温にまで冷却した後、1 0 0 m L の水を加え、沈殿を濾取、乾燥した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、イリジウム錯体 (j) 0 . 1 6 g (0 . 1 7 m m o l) を得た。

【0 1 0 7】

イリジウム錯体 (j) の同定データは以下の通りである。

元素分析： 計算値 ($C_{56}H_{50}IrN_3$) C, 70.26; H, 5.26; N, 4.39.

測定値 C, 69.90; H, 5.38; N, 4.61.

質量分析 (FAB) : 957 (M^+).

(11-3) 高分子化合物 (IX) の合成

イリジウム錯体 (g)、上記式 (B2) で表される化合物、および上記式 (C1) で表される化合物の代わりに、イリジウム錯体 (j)、上記式 (B1) で表される化合物、および上記式 (C3) で表される化合物を用いたほかは、合成例 7 (7-3) と同様にして、高分子化合物 (IX) を得た。

【0108】

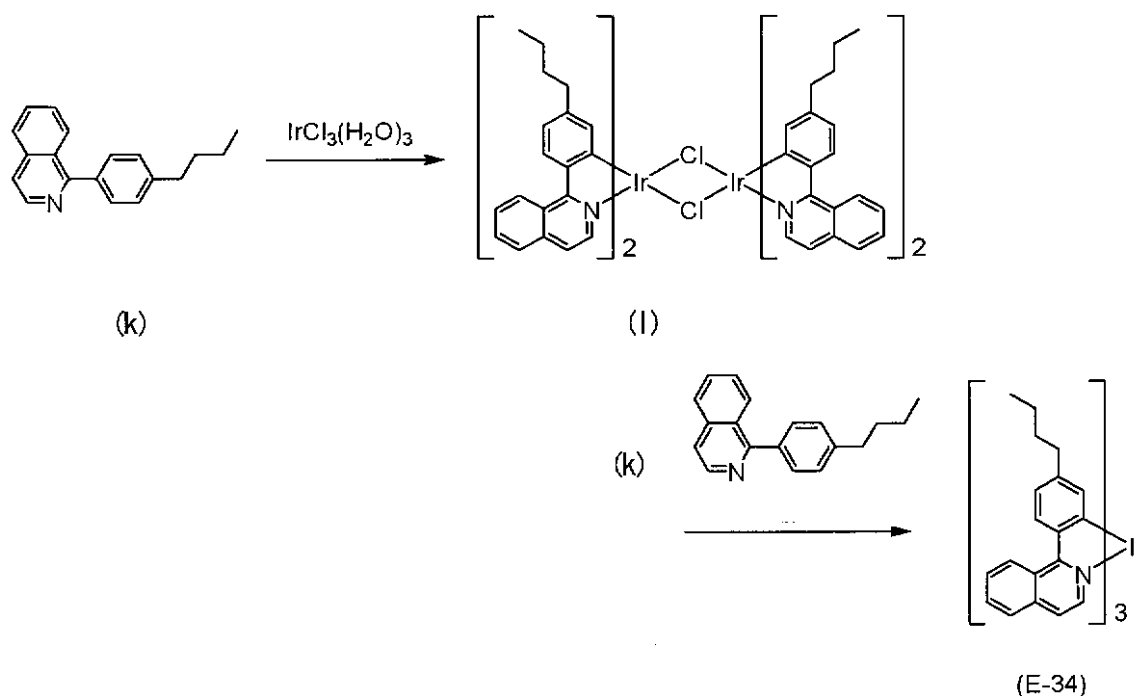
高分子化合物 (IX) の重量平均分子量 (M_w) は 61900、分子量分布指数 (M_w/M_n) 2.18 であった。ICP 元素分析および ^{13}C -NMR 測定の結果から見積もった高分子化合物 (IX) におけるイリジウム錯体 (j) から導かれる構造単位の数 z 、上記式 (B1) で表される化合物から導かれる構造単位の数 x および上記式 (C3) で表される化合物から導かれる構造単位の数 y の比 ($Z:X:Y$) は 5:43:52 であった。

[合成例 12] イリジウム錯体 (E-34) の合成

【0109】

【化 20】

スキーム (9)



【0110】

スキーム (9) のように合成した。4-tert-ブチルフェニルボロン酸の代わりに 4-n-ブチルフェニルボロン酸を用いたほかは、化合物 (c) の合成と同様な方法で、化合物 (k) を合成した。次に、化合物 (a) の代わりに化合物 (k) を用いたほかは、イリジウム錯体 (b) の合成と同様な方法で、イリジウム錯体 (l) を合成した。イリジウム錯体 (l) 2.4 g (1.6 mmol) および化合物 (k) 2.0 g (7.6 mmol) の混合物にグリセリン 20 mL を加え、200 で 24 時間加熱撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、水 200 mL を加え、沈殿を濾取し、乾燥した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、イリジウム錯体 (E-34) 0.60 g (0.62 mmol) を得た。

【0111】

イリジウム錯体 (E-34) の同定データは以下の通りである。

元素分析： 計算値 ($C_{57}H_{54}IrN_3$) C, 70.34; H, 5.59; N, 4.32. 測定値 C, 70.38; H, 5.61; N, 4.19.

質量分析 (FAB): 973 (M^+).

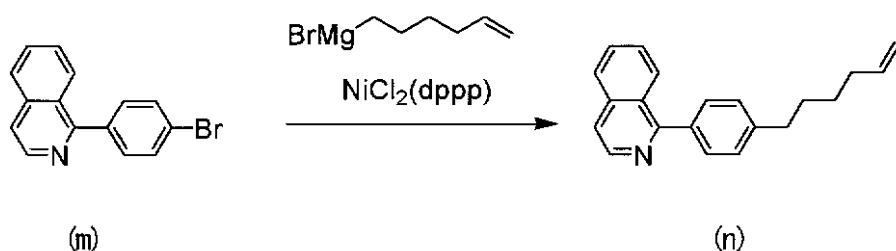
【合成例 13】高分子化合物 (X) の合成

(13-1) 化合物 (n) の合成

【0112】

【化21】

スキーム (10)



10

【0113】

スキーム (10) のように合成した。2-ブロモピリジンの代わりに1-クロロイソキノリンを用いたほかは、化合物 (e) の合成と同様な方法で、化合物 (m) を合成した。化合物 (m) 1.5 g (5.3 mmol) とジクロロ (ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン) ニッケル 0.10 g (0.18 mmol) を 20 ml の THF に溶解した。この溶液に氷冷しながら臭化 5-ヘキセニルマグネシウムの THF 溶液 (0.50 M) 15 ml (7.5 mmol) を滴下し、室温で 5 時間撹拌した。得られた反応液に 5 ml のメタノールを加えた後、減圧で溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することによって、化合物 (n) 0.90 g (3.1 mmol) を得た。

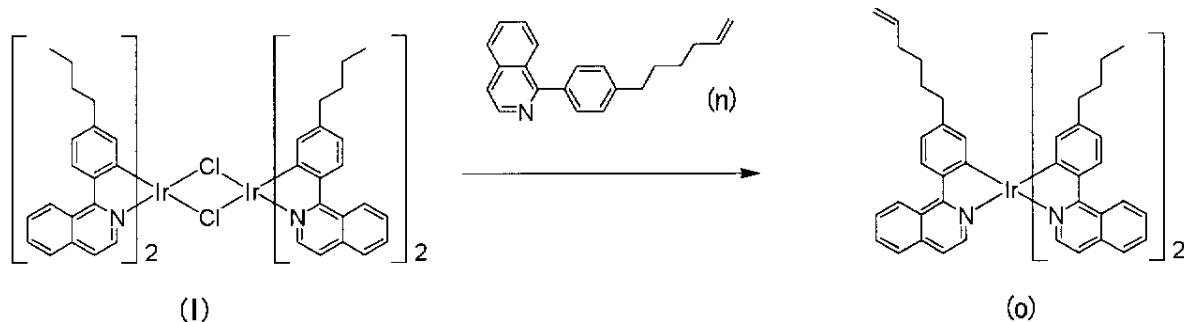
20

(13-2) イリジウム錯体 (o) の合成

【0114】

【化22】

スキーム (11)



30

【0115】

スキーム (11) のように合成した。イリジウム錯体 (1) 0.50 g (0.33 mmol) と化合物 (n) 0.20 g (0.70 mmol) の混合物にグリセリン 10 ml を加え、180 °C で 48 時間加熱撹拌した。反応液を室温にまで冷却した後、100 ml の水を加え、沈殿を濾取、乾燥した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、イリジウム錯体 (o) 0.10 g (0.10 mmol) を得た。

40

【0116】

イリジウム錯体 (o) の同定データは以下の通りである。

元素分析： 計算値 ($C_{59}H_{56}IrN_3$) C, 70.91; H, 5.65; N, 4.20. 測定値 C, 70.65; H, 5.82; N, 4.44.

質量分析 (FAB): 999 (M^+).

50

(1 3 - 3) 高分子化合物 (X) の合成

イリジウム錯体 (g)、上記式 (B 2) で表される化合物、および上記式 (C 1) で表される化合物の代わりに、イリジウム錯体 (o)、上記式 (B 1) で表される化合物、および上記式 (C 3) で表される化合物を用いたほかは、合成例 7 (7 - 3) と同様にして、高分子化合物 (X) を得た。

【 0 1 1 7 】

高分子化合物 (X) の重量平均分子量 (M w) は 6 1 9 0 0、分子量分布指数 (M w / M n) 2 . 5 0 であった。I C P 元素分析および¹³C - N M R 測定の結果から見積もった高分子化合物 (I X) におけるイリジウム錯体 (j) から導かれる構造単位の数 z、上記式 (B 1) で表される化合物から導かれる構造単位の数 x および上記式 (C 3) で表される化合物から導かれる構造単位の数 y の比 (Z : X : Y) は 4 : 4 5 : 5 1 であった。

10

[合成例 1 4] 塗布溶液 (I)

高分子化合物 (I) 9 2 m g およびイリジウム錯体 (E - 2) 8 m g をトルエン 2 9 0 0 m g に溶解し、この溶液を孔径 0 . 2 μ m のフィルターでろ過し、塗布溶液 (I) を調製した。

[合成例 1 5] 塗布溶液 (I I)

高分子化合物 (I) およびイリジウム錯体 (E - 2) の代わりに、高分子化合物 (I I) およびイリジウム錯体 (E - 3 3) (特表 2 0 0 4 - 5 0 6 3 0 5 号公報に記載の方法に従って合成した) を用いたほかは、合成例 1 4 と同様にして、塗布溶液 (I I) を調製した。

20

[合成例 1 6] 塗布溶液 (I I I)

高分子化合物 (I) およびイリジウム錯体 (E - 2) の代わりに、高分子化合物 (I I I) およびイリジウム錯体 (E - 1 7) を用いたほかは、合成例 1 4 と同様にして、塗布溶液 (I I I) を調製した。

[合成例 1 7] 塗布溶液 (I V)

高分子化合物 (I) およびイリジウム錯体 (E - 2) の代わりに、高分子化合物 (I V) およびイリジウム錯体 (E - 2) を用いたほかは、合成例 1 4 と同様にして、塗布溶液 (I V) を調製した。

[合成例 1 8] 塗布溶液 (V)

高分子化合物 (V) 1 0 0 m g をトルエン 2 9 0 0 m g に溶解し、この溶液を孔径 0 . 2 μ m のフィルターでろ過し、塗布溶液 (V) を調製した。

30

[合成例 1 9] 塗布溶液 (V I)

高分子化合物 (I) およびイリジウム錯体 (E - 2) の代わりに、高分子化合物 (V I) およびイリジウム錯体 (E - 3 3) を用いたほかは、合成例 1 4 と同様にして、塗布溶液 (V I) を調製した。

[合成例 2 0] 塗布溶液 (V I I)

高分子化合物 (V) の代わりに高分子化合物 (V I I) を用いたほかは、合成例 1 8 と同様にして、塗布溶液 (V I I) を調製した。

[合成例 2 1] 塗布溶液 (V I I I)

高分子化合物 (I) およびイリジウム錯体 (E - 2) の代わりに、高分子化合物 (V I I I) およびイリジウム錯体 (E - 1 7) を用いたほかは、合成例 1 4 と同様にして、塗布溶液 (V I I I) を調製した。

40

[合成例 2 2] 塗布溶液 (I X)

高分子化合物 (V) の代わりに高分子化合物 (I X) を用いたほかは、合成例 1 8 と同様にして、塗布溶液 (I X) を調製した。

[合成例 2 3] 塗布溶液 (X)

高分子化合物 (I) およびイリジウム錯体 (E - 2) の代わりに、高分子化合物 (I I I) およびイリジウム錯体 (E - 3 4) を用いたほかは、合成例 1 4 と同様にして、塗布溶液 (X) を調製した。

[合成例 2 4] 塗布溶液 (X I)

50

高分子化合物 (I) およびイリジウム錯体 (E - 2) の代わりに、高分子化合物 (V I I I) およびイリジウム錯体 (E - 3 4) を用いたほかは、合成例 1 4 と同様にして、塗布溶液 (X I) を調製した。

[合成例 2 5] 塗布溶液 (X I I)

高分子化合物 (V) の代わりに、高分子化合物 (X) を用いたほかは、合成例 1 8 と同様にして、塗布溶液 (X I I) を調製した。

[実施例 1] 有機 E L 素子の作製および発光特性の評価

I T O 付き基板 (ニッポ電機 (株) 製) を用いた。これは、2 5 m m 角のガラス基板の一方の面に、幅 4 m m の I T O (酸化インジウム錫) 電極 (陽極) が、ストライプ状に 2 本形成された基板であった。

10

【 0 1 1 8 】

まず、上記 I T O 付き基板上に、ポリ (3 , 4 - エチレンジオキシチオフェン) ・ポリスチレンスルホン酸 (バイエル (株) 製、商品名「バイトロン P」) を、回転数 3 5 0 0 r p m、塗布時間 4 0 秒の条件で、スピンコート法により塗布した。その後、真空乾燥器で減圧下、6 0 °C で 2 時間乾燥し、陽極バッファ層を形成した。得られた陽極バッファ層の膜厚は、約 5 0 n m であった。

【 0 1 1 9 】

次に、上記陽極バッファ層上に、塗布溶液 (I) を、回転数 3 0 0 0 r p m、塗布時間 3 0 秒の条件で、スピンコート法により塗布した。塗布後、室温 (2 5 °C) で 3 0 分間乾燥し、発光層を形成した。得られた発光層の膜厚は、約 1 0 0 n m であった。

20

【 0 1 2 0 】

次に、発光層を形成した基板を蒸着装置内に載置した。次いで、カルシウムおよびアルミニウムを重量比 1 : 1 0 で共蒸着し、陽極の延在方向に対して直交するように、幅 3 m m の陰極をストライプ状に 2 本形成した。得られた陰極の膜厚は、約 5 0 n m であった。

【 0 1 2 1 】

最後に、アルゴン雰囲気中で、陽極と陰極とにリード線 (配線) を取り付けて、縦 4 m m × 横 3 m m の有機 E L 素子を 4 個作製した。上記有機 E L 素子に、プログラマブル直流電圧 / 電流源 (T R 6 1 4 3、(株) アドバンテスト社製) を用いて電圧を印加して発光させた。その発光輝度を、輝度計 (B M - 8、(株) トプコン社製) を用いて測定した。作製した有機 E L 素子の発光色、最大発光外部量子効率、1 0 0 c d / m² 点灯時の輝度半減寿命を表 1 に示す。

30

[実施例 2 ~ 4 および比較例 1 ~ 8] 有機 E L 素子の作製および発光特性の評価

塗布溶液を表 1 に示す溶液に変更したほかは、実施例 1 と同様にして、有機 E L 素子を作製し、測定を行った。作製した有機 E L 素子の発光色、最大発光外部量子効率、1 0 0 c d / m² 点灯時の輝度半減寿命を表 1 に示す。

【 0 1 2 2 】

【表 1】

[表 1]

	塗布溶液	発光色	最大発光外部 量子効率 (%)	輝度半減寿命 (h) (100 cd/m ² 点灯時)
実施例1	(I)	緑色	7.5	5900
比較例1	(IV)	緑色	4.6	1200
比較例2	(V)	緑色	6.0	3100
実施例2	(II)	水色	6.1	2000
比較例3	(VI)	水色	3.8	300
比較例4	(VII)	水色	4.9	1100
実施例3	(III)	赤色	7.1	4700
比較例5	(VIII)	赤色	3.0	1900
比較例6	(IX)	赤色	5.9	3500
実施例4	(X)	赤色	7.0	4900
比較例7	(XI)	赤色	2.9	1600
比較例8	(XII)	赤色	4.0	2000

【図面の簡単な説明】

【0123】

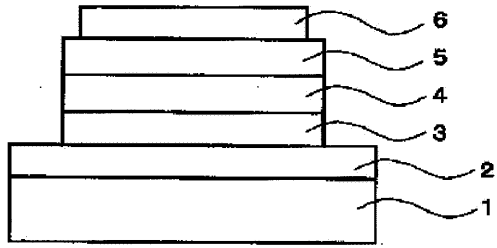
【図1】図1は、本発明に係る有機EL素子の例の断面図である。

【符号の説明】

【0124】

- 1 : ガラス基板
- 2 : 陽極
- 3 : ホール輸送層
- 4 : 発光層
- 5 : 電子輸送層
- 6 : 陰極

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 高橋 良明

千葉県千葉市緑区大野台 1 - 1 - 1 昭和電工株式会社 研究開発センター内

(72)発明者 小山 珠美

千葉県千葉市緑区大野台 1 - 1 - 1 昭和電工株式会社 研究開発センター内

審査官 川村 大輔

(56)参考文献 特開 2004 - 185967 (JP, A)

特開 2006 - 249283 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/50 - 51/56

C A p l u s (S T N)

R E G I S T R Y (S T N)

专利名称(译)	使用磷光化合物的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP5014705B2	公开(公告)日	2012-08-29
申请号	JP2006222368	申请日	2006-08-17
[标]申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
[标]发明人	山口哲彦 高橋良明 小山珠美		
发明人	山口 哲彦 高橋 良明 小山 珠美		
IPC分类号	H01L51/50 C08F212/14 C09K11/06		
FI分类号	H05B33/14.B C08F212/14 C09K11/06.660 C09K11/06.690		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/CC42 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD60 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/DD79 4J100/AB07P 4J100/AB07Q 4J100/BA27P 4J100/BC43P 4J100/BC43Q 4J100/BC49P 4J100/BC49Q 4J100/BC73Q 4J100/BC79Q 4J100/CA04 4J100/JA34		
代理人(译)	铃木 亨		
审查员(译)	河村大辅		
优先权	2005236511 2005-08-17 JP		
其他公开文献	JP2007081392A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：为了提供简化制造工艺的有机电致发光器件，可以实现面积扩大，并且还可以获得高发光效率和高耐久性。解决方案：有机电致发光器件包括由阳极和阴极夹在中间的一个或至少两个有机层。至少一个有机层包括磷光化合物和高聚合化合物。高聚合化合物含有衍生自特定三苯胺衍生物的结构单元和衍生自具有含两个或更多个杂原子的杂环的单体的结构单元。之

