

(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2004-18844

(P2004-18844A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C08G 85/00

C09K 11/06

H05B 33/14

F I

C08G 85/00

C09K 11/06 680

H05B 33/14 B

テーマコード (参考)

3K007

4J031

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願2002-180633 (P2002-180633)

(22) 出願日

平成14年6月20日 (2002.6.20)

(71) 出願人

000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(74) 代理人

100083806

弁理士 三好 秀和

(74) 代理人

100068342

弁理士 三好 保男

(74) 代理人

100100712

弁理士 岩▲崎▼ 幸邦

(74) 代理人

100087365

弁理士 栗原 彰

(74) 代理人

100100929

弁理士 川又 澄雄

(74) 代理人

100095500

弁理士 伊藤 正和

最終頁に続く

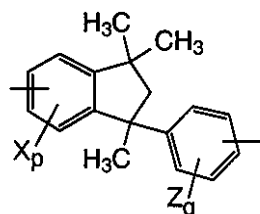
(54) 【発明の名称】 トリメチルフェニルインダンポリマーおよびこれを用いた有機エレクトロルミネセンス素子

(57) 【要約】

【課題】本発明は、色純度、安定性に優れた青色発光ポリマー材料を提供するとともに、これを用いた発光寿命に優れた有機エレクトロルミネセンス素子を提供することを目的とする。

【解決手段】本発明は、式 (I) :

【化 1】



(I)

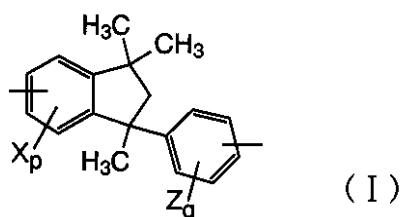
(式中、複数個の X および Z は、各々独立に - R<sup>1</sup>、- OR<sup>2</sup>、- SR<sup>3</sup>、- OCOR<sup>4</sup>、- COOR<sup>5</sup> または - SiR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>R<sup>8</sup> からなる群から選択され、p は 0 ~ 3 の整数を表し、q は 0 ~ 4 の整数を表す) で表されるトリメチルフェニルインダンモノマー単位と

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

式 (I) :

## 【化 1】



10

(式中、複数個の X および Z は、各々独立に  $-R^1$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^3$ 、 $-OCOR^4$ 、 $-COOR^5$  または  $-SiR^6R^7R^8$  (ただし、 $R^1 \sim R^8$  は、炭素数 1 ~ 22 個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または、炭素数 2 ~ 20 個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表す) からなる群から選択される置換基であって、それぞれは同一であっても異なってもよく、トリメチルフェニルインダン骨格の置換可能な位置に結合した置換基であり、p は 0 ~ 3 の整数を表し、q は 0 ~ 4 の整数を表す)

で表されるトリメチルフェニルインダンモノマー単位と、  
置換または非置換であってもよいアリールアミンモノマー単位と、  
を含む共重合体であって、

20

前記各モノマー単位を結合する基として、式 (II) :

## 【化 2】



(式中、D は  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR-$ 、 $-CR_2-$ 、 $-SiR_2-$ 、 $-SiR_2-O-$ 、 $-SiR_2-O-SiR_2-O-SiR_2-O-$  (ここで、R は、炭素数 1 ~ 22 個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または、炭素数 2 ~ 20 個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表す) からなる群から選択される 2 価の基であり、a は 0 ~ 1 の整数を表す)

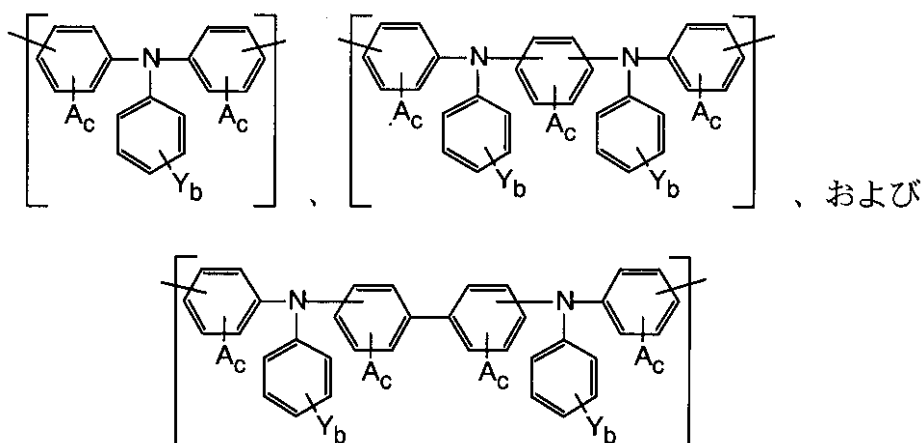
30

で表される結合基が主成分であるトリメチルフェニルインダンポリマー。

## 【請求項 2】

置換または非置換であってもよいアリールアミンモノマー単位が、下記：

## 【化 3】



10

(式中、複数個の Y は、各々独立に  $-R^1$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^3$ 、 $-OCOR^4$ 、 $-COOR^5$  または  $-SiR^6R^7R^8$  (ただし、 $R^1 \sim R^8$  は、炭素数 1 ~ 22 個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または、炭素数 2 ~ 20 個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表す) からなる群から選択される置換基であって、それぞれは同一であっても異なってもよい、アリールアミン残基中のフェニル基の置換可能な位置に結合した置換基であり、複数個の A は、各々独立に  $-R^1$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^3$ 、 $-OCOR^4$ 、 $-COOR^5$  または  $-SiR^6R^7R^8$  (ただし、 $R^1 \sim R^8$  は、炭素数 1 ~ 22 個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または、炭素数 2 ~ 20 個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表す) からなる群から選択された置換基であって、それぞれは同一であっても異なってもよい、アリールアミン残基中のフェニレン基の置換可能な位置に結合した置換基であり、b は各々独立に 0 ~ 5 の整数であり、c は各々独立に 0 ~ 4 の整数である)

20

からなる群から選択される請求項 1 記載のトリメチルフェニルインダンポリマー。

30

## 【請求項 3】

前記式 (I) の X および Z が各々独立に  $-R^1$  (ただし、 $R^1$  は、炭素数 1 ~ 22 個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または、炭素数 2 ~ 20 個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表す) であるか、あるいは存在しないものである請求項 1 または請求項 2 に記載のトリメチルフェニルインダンポリマー。

## 【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のトリメチルフェニルインダンポリマーを用いて作製された有機エレクトロルミネセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

40

本発明は、トリメチルフェニルインダンポリマーおよびそれを用いた有機エレクトロルミネセンス (EL) 素子に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

エレクトロルミネセンス素子は、例えば、白熱ランプ、ガス充填ランプの代替えとして、大面積ソリッドステート光源用途に注目されている。一方で、フラットパネルディスプレイ (FPD) 分野における液晶ディスプレイを置き換えることのできる最有力の自発光ディスプレイとしても注目されている。特に、素子材料が有機材料によって構成されている有機エレクトロルミネセンス (EL) 素子は、低消費電力型のフルカラー FPD として製品化が進んでいる。中でも、有機材料が高分子材料により構成されている高分子型の有機

50

ＥＬ素子は、真空系での成膜が必要な低分子型の有機ＥＬ素子と比較して、印刷やインクジェットなどの簡易成膜が可能なため、今後の大画面有機ＥＬディスプレイには、不可欠な素子である。

【０００３】

これまで、高分子型有機ＥＬ素子には、共役ポリマー、例えば、ポリ（ｐ－フェニレン－ビニレン）（例えば、ＷＯ－Ａ 第９０／１３１４８号参照）および非－共役ポリマー（例えば、Ｉ．Ｓｏｋｏｌｉｋら．，Ｊ．Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．１９９３．７４，３５８４参照）のいずれかのポリマー材料が使用されてきた。しかしながら、素子としての発光寿命、特に、青色発光材料の寿命が極めて低く、フルカラーディスプレイを構築する上で、障害となっていた。

10

【０００４】

これらの問題点を解決する目的で、近年、種々のポリ（ｐ－フェニレン）型の共役ポリマーを用いる高分子型有機ＥＬ素子が提案されているが、これらも色純度、安定性の面では、満足いくものは見出されていない。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記した従来の問題に鑑み、色純度、安定性に優れた青色発光ポリマー材料を提供することを目的とする。本発明は、さらに、優れた発光寿命を満足できる有機ＥＬ素子を提供することを目的とする。

【０００６】

20

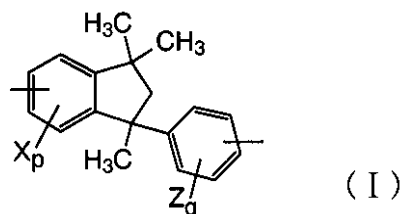
【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討した結果、トリメチルフェニルインダン誘導体およびアリールアミン誘導体を含む共重合体が色純度、安定性に優れた青色発光ポリマーとして優れた材料であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【０００７】

すなわち、本発明によれば、以下の式（Ｉ）：

【化４】



30

（式中、複数個のＸおよびＺは、各々独立に－Ｒ<sup>１</sup>、－ＯＲ<sup>２</sup>、－ＳＲ<sup>３</sup>、－ＯＣＯＲ<sup>４</sup>、－ＣＯＯＲ<sup>５</sup>または－ＳｉＲ<sup>６</sup>Ｒ<sup>７</sup>Ｒ<sup>８</sup>（ただし、Ｒ<sup>１</sup>～Ｒ<sup>８</sup>は、炭素数１～２２個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または、炭素数２～２０個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表す）からなる群から選択される置換基であって、それぞれは同一であっても異なってもよく、トリメチルフェニルインダン骨格の置換可能な位置に結合した置換基であり、ｐは０～３の整数を表し、ｑは０～４の整数を表す）

40

で表されるトリメチルフェニルインダンモノマー単位と、置換または非置換であってもよいアリールアミンモノマー単位とを含む共重合体であって、前記各モノマー単位を結合する基は、式（ＩＩ）：

【化５】



(式中、Dは - O - 、 - S - 、 - N R - 、 - C R<sub>2</sub> - 、 - S i R<sub>2</sub> - 、 - S i R<sub>2</sub> - O - S i R<sub>2</sub> - 、および - S i R<sub>2</sub> - O - S i R<sub>2</sub> - O - S i R<sub>2</sub> - (ここで、Rは、炭素数1～22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または、炭素数2～20個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表す) からなる群から選択される2価の基であり、aは0～1の整数を表す)

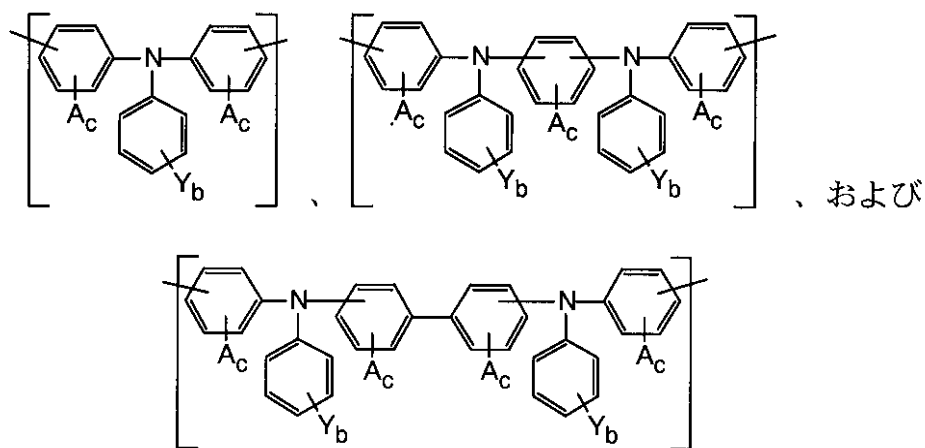
10

で表される結合基が主成分となるトリメチルフェニルインダンポリマーが提供される。

【0008】

また、本発明は、上記のトリメチルフェニルインダンポリマーの構成モノマー単位の一つである、置換または非置換であってもよいアリールアミンモノマー単位が、下記：

【化6】



20

30

(式中、複数個のYは、各々独立に - R<sup>1</sup>、 - O R<sup>2</sup>、 - S R<sup>3</sup>、 - O C O R<sup>4</sup>、 - C O O R<sup>5</sup> または - S i R<sup>6</sup> R<sup>7</sup> R<sup>8</sup> (ただし、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は、炭素数1～22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または、炭素数2～20個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表す) からなる群から選択される置換基であって、それぞれは同一であっても異なっても良く、アリールアミン残基中のフェニル基の置換可能な位置に結合した置換基であり、複数個のAは、各々独立に - R<sup>1</sup>、 - O R<sup>2</sup>、 - S R<sup>3</sup>、 - O C O R<sup>4</sup>、 - C O O R<sup>5</sup> または - S i R<sup>6</sup> R<sup>7</sup> R<sup>8</sup> (ただし、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は、炭素数1～22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または、炭素数2～20個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表す) からなる群から選択された置換基であって、それぞれは同一であっても異なっても良く、アリールアミン残基中のフェニレン基の置換可能な位置に結合した置換基であり、bは各々独立に0～5の整数であり、cは各々独立に0～4の整数である)

40

からなる群から選択されるアリールアミンモノマー単位であるトリメチルフェニルインダンポリマーを提供するものである。

【0009】

そして、さらに本発明によれば、上記のトリメチルフェニルインダンポリマーを用いたエレクトロルミネセンス素子が提供され、このエレクトロルミネセンス素子は、一対の電極と、前記電極間に形成された一層以上の有機層を含むものであって、該有機層のうち少なくとも1層が、本発明に係るトリメチルフェニルインダンポリマーを含む層であるエレクト

50

トロルミネセンス素子である。

【 0 0 1 0 】

【 発 明 の 実 施 の 形 態 】

本発明のトリメチルフェニルインダンポリマーは、式 ( I ) で表されるトリメチルフェニルインダンモノマー単位と、置換または非置換であってもよいアリールアミンモノマー単位とを少なくとも含有する共重合体であり、各モノマー単位を結合する基が、式 ( I I ) :

【 化 7 】



10

( 式中、D は - O - 、 - S - 、 - N R - 、 - C R<sub>2</sub> - 、 - S i R<sub>2</sub> - 、 - S i R<sub>2</sub> - O - S i R<sub>2</sub> - 、および - S i R<sub>2</sub> - O - S i R<sub>2</sub> - O - S i R<sub>2</sub> - ( ここで、R は、炭素数 1 ~ 2 2 個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または、炭素数 2 ~ 2 0 個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表す ) からなる群から選択される 2 価の基であり、a は 0 ~ 1 の整数である )

で表される結合基を主成分として含む共重合体である。

【 0 0 1 1 】

20

本発明のトリメチルフェニルインダンポリマーは、上記の各モノマー成分を少なくとも含んでいればよく、各モノマー単位は、いわゆるランダムコポリマーのように共重合体中にランダムに含まれていてもよいし、あるいはブロックコポリマーやグラフトコポリマーのように一部の特定のモノマー単位が局在して存在するような共重合体であってもよい。なお、上記の共重合体を構成する 2 種の各モノマー単位は、それぞれ一種類のモノマーであっても、2 種類以上のモノマーが組み合わされたものであってもよい。

【 0 0 1 2 】

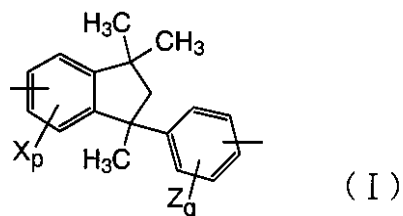
また、上記の式 ( I I ) において、a が 0 の場合は単結合を意味している。これらのうち結合基としては、- O - が合成の簡便性の点で好ましい。- N R - 、- C R<sub>2</sub> - 、- S i R<sub>2</sub> - 、- S i R<sub>2</sub> - O - S i R<sub>2</sub> - 、または - S i R<sub>2</sub> - O - S i R<sub>2</sub> - O - S i R<sub>2</sub> - における R としては、炭素数 1 ~ 2 2 の直鎖、環状または分岐アルキル基が溶解性付与の観点から好ましく、炭素数 1 ~ 6 の直鎖アルキル基が重合反応性の点で特に好ましいものである。

30

【 0 0 1 3 】

本発明で用いられる、式 ( I ) :

【 化 8 】



40

で表されるトリメチルフェニルインダンモノマー単位は、単独で、または 2 種類以上を組み合わせて用いることができる。

【 0 0 1 4 】

本発明の式 ( I ) のトリメチルフェニルインダンモノマー単位中、X および Z は - R<sup>1</sup> 、 - O R<sup>2</sup> 、 - S R<sup>3</sup> 、 - O C O R<sup>4</sup> 、 - C O O R<sup>5</sup> または - S i R<sup>6</sup> R<sup>7</sup> R<sup>8</sup> で表され、X および Z はそれぞれ同一であっても、異なるものであってもよく、また、置換基 X が複

50

数個置換している場合、および置換基 Z が複数個置換している場合においては、これらの X および Z はそれぞれ同一の置換基であっても異なる種類の置換基であってもよい。

【0015】

一方、置換基 X および Z における  $R^1 \sim R^8$  としては、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 22 個の直鎖アルキル基、環状アルキル基もしくは分岐アルキル基、または、炭素数 2 ~ 20 個のアリール基もしくはヘテロアリール基である。このような基としては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、シクロプロピル基、ブチル基、イソブチル基、シクロブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、シクロヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などの炭素数 1 ~ 22 個の直鎖アルキル基、環状アルキル基もしくは分岐アルキル基、また、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピフェニル残基、ターフェニル残基、フラン残基、チオフェン残基、ピロール残基、オキサゾール残基、チアゾール残基、イミダゾール残基、ピリジン残基、ピリミジン残基、ピラジン残基、トリアジン残基、キノリン残基、キノキサリン残基などの炭素数 2 ~ 20 個のアリール基もしくはヘテロアリール基があげられる。

10

【0016】

本発明の式 (I) のトリメチルフェニルインダンモノマー単位中、X および Z としては、未置換のもの、すなわち水素原子であるか、あるいは  $-R^1$  で表されるアルキル基が直接置換したものが、重合反応性の点で最も好ましく、さらに、アルキル基としては、メチル基が好ましいものである。

20

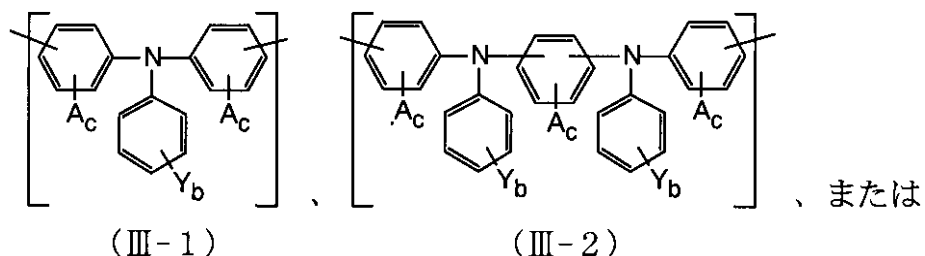
【0017】

一方、置換基の数としては、未置換の場合が重合反応性の点で好ましいものである。

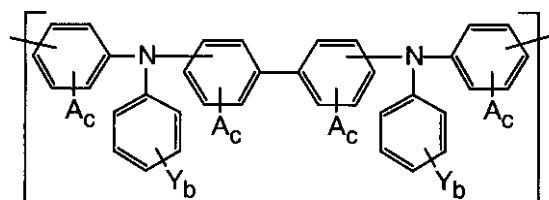
【0018】

また、本発明で使用する置換または非置換であってもよいアリールアミンモノマー単位としては、式 (III-1) ~ (III-3) :

【化9】



30



(III-3)

40

で表されるアリールアミンが好ましく、これらのアリールアミンモノマー単位は、単独であるいは2種以上を組み合わせる使用することができる。

【0019】

これらのアリールアミンモノマー単位の式 (III) における、置換基 Y および A は、前記式 (I) で示されたトリメチルフェニルインダンモノマー単位における X および Z と同様に、各々独立に  $-R^1$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^3$ 、 $-OCOR^4$ 、 $-COOR^5$  または  $-S$

50

$i R^6 R^7 R^8$  から選択され、 $R^1 \sim R^8$  が、炭素数 1 ~ 22 個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または、炭素数 2 ~ 20 個のアリール基もしくはヘテロアリール基で示されるものである。この置換基 Y はアリールアミン残基中のフェニル基の置換可能な位置に結合した置換基であり、置換基の数 b は 0 ~ 5 の整数である。一方、置換基 A はアリールアミン残基中のフェニレン基の置換可能な位置に結合した置換基であり、置換基の数 c は 0 ~ 4 の整数である。これらの置換基 Y および A は、それぞれ同一であっても異なっても良く、さらに、複数個の置換基を有する場合、それぞれの置換基 Y および A は、同一の種類の置換基であっても異なる種類の置換基であってもよい。

#### 【0020】

これらの置換基のうち、Y および A としては、それぞれ独立して、未置換のもの、すなわち水素原子であるか、あるいは  $-R^1$  で表されるアルキル基が直接置換したものが溶解性の点から好ましいものである。また、置換基数は、未置換の場合を含めて、b が 1、c が 0 であるものが、重合反応性の点で好ましいものである。

10

#### 【0021】

また、これらのアリールアミンモノマー単位のうち、特に、式 ( I I I - 1 ) で表されるアリールアミンが重合反応性の点で好ましいものである。

#### 【0022】

本発明のトリメチルフェニルインダンポリマーは、上記の 2 成分のモノマー単位を少なくとも含むものであるが、必要に応じて、これら以外のモノマー単位を「共重合モノマー単位」として、置換または非置換の芳香族性のモノマー単位を含有させることができる。このような芳香族性のモノマー単位としては、ベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセン、テトラセン、フェナントレン、クリセン、ピリジン、ピラジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントロリン、フラン、ピロール、チオフェンなどが、あげられる。なお、これらの芳香属性の環に置換可能な基としては、炭素数 1 ~ 22 のアルキル基などがあげられる。

20

#### 【0023】

本発明のトリメチルフェニルインダンポリマー中の全モノマー単位総数中のトリメチルフェニルインダンモノマー単位の占めるモル分率は、1 から 99 % が好ましく、3 から 97 % がより好ましく、5 から 95 % が最も好ましい。トリメチルフェニルインダンモノマー単位が、1 % 未満であると有機溶媒に対する溶解性が低く、かつ、発光色度が劣化しやすい傾向にあり、99 % を超えると発光輝度が低くなる傾向にある。

30

#### 【0024】

本発明のトリメチルフェニルインダンポリマー中の全モノマー単位総数中のアリールアミンモノマー単位の占めるモル分率は、1 から 99 % が好ましく、3 から 97 % がより好ましく、5 から 95 % が最も好ましい。アリールアミンモノマー単位が、1 % 未満であると発光輝度が低くなる傾向にあり、99 % を超えると発光色度が劣化しやすい傾向にある。

#### 【0025】

なお、本発明のトリメチルフェニルインダンポリマーに共重合させることのできる芳香族性のモノマー単位は、ポリマーの全モノマー単位総数中のモル分率で、0 から 30 % であることが好ましい。

40

#### 【0026】

本発明のトリメチルフェニルインダンポリマーは、種々の当業者公知の合成法により製造できる。例えば、各モノマー単位を結合する基が無い場合には、ヤマモト ( T . Yamamoto ) らの Bull . Chem . Soc . Jap . 、51 巻、7 号、2091 頁 ( 1978 ) およびゼンバヤシ ( M . Zembayashi ) らの Tet . Lett . 、47 巻 4089 頁 ( 1977 ) に記載されている方法を用いることができるが、Suzuki により Synthetic Communications , Vol . 11 , No . 7 , p . 513 ( 1981 ) において報告されている方法が共重合体の製造には、一般的である。この反応は、芳香族ボロン酸 ( boronic acid ) 誘導体と芳香族ハロゲン化物の間で Pd 触媒化クロスカップリング反応 ( 通常、 $\text{鈴木反}$

50



応」と呼ばれる)を起こさしめるものであり、対応する芳香族環同士を結合する反応に用いることにより、本発明のトリメチルフェニルインダンポリマーを製造することができる。

#### 【0027】

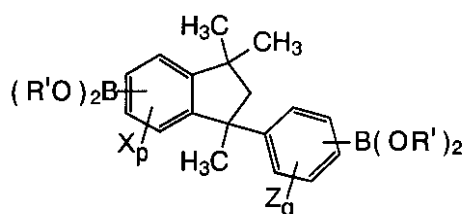
また、この反応はPd(II)塩もしくはPd(0)錯体の形態の可溶性Pd化合物を必要とする。芳香族反応体を基準として0.01~5モルパーセントのPd(PH<sub>3</sub>P)<sub>4</sub>および3級ホスフィンリガンドとのPd(OAc)<sub>2</sub>錯体が一般に好ましいPd源である。この反応は塩基も必要とし、水性アルカリカーボネートもしくはバイカーボネートが最も好ましい。また、相間移動触媒を用いて、非極性溶媒中で反応を促進することもできる。

10

#### 【0028】

本発明のポリマーの場合には、具体的に、次式

#### 【化10】



20

(式中、R はメチル基、エチル基、プロピル基などの低級アルキル基、あるいは2個のR が互いに結合して環を形成するエチレン基、プロピレン基などの低級アルキレン基であり、XおよびZ、pおよびqは前述のとおりのものである)で表されるトリメチルフェニルインダンのジボロンエステルと、ジブロモアリールアミンとを、パラジウム(0)触媒存在下、水溶性塩基により共重合させて製造することができる。

#### 【0029】

本発明のトリメチルフェニルインダンポリマーは、エレクトロルミネセンス素子の活性層材料として使用できる。活性層とは、層が電界の適用時に発光し得るもの(発光層)か、および/または、正および/または負の電荷の注入および/またはそれらの移動を改良するもの(電荷注入層または電荷移動層)を意味する。

30

#### 【0030】

本発明のポリマーをエレクトロルミネセンス素子の活性層材料として使用するためには、溶液から、フィルムで基体に、当業者に公知の方法、例えば、インクジェット、キャスト、浸漬、印刷またはスピンコーティングなどを用いて積層することにより達成することができる。このような積層方法は、通常、-20~+300の温度範囲、好ましくは10~100、特に好ましくは15~50で実施することができる。

#### 【0031】

本発明のポリマーからなる本発明のエレクトロルミネセンス素子の一般構造は、米国特許第4,539,507号および米国特許第5,151,629号に記載されている。また、ポリマー含有のエレクトロルミネセンス素子については、例えば、国際公開WO第90/13148号または欧州特許公開第0443861号に記載されている。

40

#### 【0032】

これらは通常、電極の少なくとも1つが透明であるカソードとアノードとの間に、エレクトロルミネセント層(発光層)を含むものである。さらに、1つ以上の電子注入層および/または電子移動層が、エレクトロルミネセント層(発光層)とカソードとの間に挿入され得るもので、および/または、1つ以上の正孔注入層および/または正孔移動相が、エレクトロルミネセント層(発光層)とアノードとの間に挿入され得るものである。カソード材料としては、例えば、Li、Ca、Mg、Al、In、Cs、Mg/Agなどの金属

50

または金属合金であるのが好ましい。アノードとしては、透明基体（例えば、ガラスまたは透明ポリマー）上に、金属（例えば、Au）または金属導電率を有する他の材料、例えば、酸化物（例えば、ITO：酸化インジウム／酸化錫）を使用することもできる。

#### 【0033】

本発明を以下の実施例により説明するが、これらに限定されるものではない。

#### 【0034】

##### 【実施例】

##### 実施例1 トリメチルフェニルインダン ジボロン酸エステルの合成

マグネシウム（1.9g、80mmol）のTHF混合物中に、ジブロモトリメチルフェニルインダン（33mmol）のTHF溶液を、アルゴン気流下に、よく攪拌しながら徐々に加え、グリニヤール試薬を調製した。得られたグリニヤール試薬を、トリメチルホウ酸エステル（330mmol）のTHF溶液に-78℃でよく攪拌しながら、2時間かけて徐々に滴下した後、2日間室温で攪拌した。反応混合物を粉碎した氷を含有する5%希硫酸中に注ぎ、攪拌した。得られた水溶液をエーテルで抽出し、抽出物を濃縮したところ、無色の固体が得られた。得られた固体をヘキサン／アセトン（1/2）から再結晶することにより、無色結晶としてトリメチルフェニルインダン ジボロン酸が得られた（44%）。得られたトリメチルフェニルインダン ジボロン酸（15mmol）と1,2-エタンジオール（33mmol）をトルエン中で10時間還流した後、ヘキサンから再結晶したところ、トリメチルフェニルインダン ジボロン酸エステルが無色結晶として得られた（73%）。

10

20

##### 実施例2 トリメチルフェニルインダンとトリフェニルアミンとの共重合体の合成

4,4'-ジブロモトリフェニルアミン（10mmol）と、実施例1で合成したトリメチルフェニルインダン ジボロン酸エステル（10mmol）と、Pd(0)（PPh<sub>3</sub>）<sub>4</sub>（0.2mmol）とのトルエン溶液に、アルゴン気流下、2MのK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液を加え、激しく攪拌しながら、48時間還流した。反応混合物を室温まで冷却した後、大量のメタノール中に注ぎ、固体を沈殿させた。析出した固体を吸引濾過し、メタノールで洗浄することにより、固体を得た。濾取した固体を2時間希塩酸と沸騰させ、放冷後、氷-水浴で冷却しながら、塩基性を示すまで、アンモニア水を加え、1時間攪拌を続けた。沈殿を再び吸引濾過し、塩基性を示さなくなるまで水洗した。さらに、得られた固体をソックスレー抽出器中でアセトンにより、24時間抽出・洗浄してポリマーを得た。

30

#### 【0035】

##### 実施例3 有機EL素子の作製

実施例2で得たトリメチルフェニルインダンとトリフェニルアミンとの共重合体のトルエン溶液（1.0wt%）を、ITO（酸化インジウム錫）を2mm幅にパターンニングしたガラス基板上に、乾燥窒素環境下でスピン塗布してポリマ発光層（膜厚70nm）を形成した。得られたガラス基板を真空蒸着機中に移し、上記発光層上にCa（膜厚50nm）、Al（膜厚100nm）の順に電極を形成した。得られたITO／ポリマー発光層／Ca／Al素子を電源に接続し、ITOを正極、Caを陰極にして電圧を印加したところ、約10Vで青色発光（λ = 433nm）が観測された。この青色発光における色調の変化は、25℃で、500時間経過後も認められなかった。

40

#### 【0036】

##### 比較例1

トリメチルフェニルインダンとトリフェニルアミンとの共重合体の代わりにポリジオクチルフルオレンを用いた以外は、実施例3と同様にしてITO／ポリマー発光層／Ca／Al素子を作製した。得られたITO／ポリマー発光層／Ca／Al素子を電源に接続し、ITOを正極、Caを陰極にして電圧を印加したところ、約10Vで青色発光（λ = 430nm）が観測されたが、時間と共に発光色が青色から黄緑色に変化した。

#### 【0037】

##### 【発明の効果】

本発明のトリメチルフェニルインダンポリマーは、例えば、有機EL素子用材料として好

50

適である。これらは、中でも、発光の色純度、良好なフィルム形成能および高い溶解性を示す。

## フロントページの続き

(74)代理人 100101247

弁理士 高橋 俊一

(74)代理人 100098327

弁理士 高松 俊雄

(72)発明者 田井 誠司

茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 森下 芳伊

茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 野村 理行

茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社総合研究所内

(72)発明者 津田 義博

茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社総合研究所内

F ターム(参考) 3K007 AB04 AB11 DB03 FA01

4J031 BA04 BA06 BA11 BA12 BA15 BA19 BB01 BB02 BB03 BB04

BB05 BC15 BD21 BD26

## 【要約の続き】

、置換または非置換であってもよいアリールアミンモノマー単位とを含む共重合体であって、前記各モノマー単位を結合する基が、式(Ⅱ)：

## 【化 2】



(式中、Dは-O-、-S-、-NR<sub>2</sub>-、-CR<sub>2</sub>-、-SiR<sub>2</sub>-、-SiR<sub>2</sub>-O-SiR<sub>2</sub>-、および-SiR<sub>2</sub>-O-SiR<sub>2</sub>-O-SiR<sub>2</sub>-からなる群から選択される2価の基であり、aは0～1の整数を表す)で表される結合基を主成分とするトリメチルフェニルインダンポリマーである。

【選択図】 なし

专利名称(译)	三甲基苯基茚满聚合物和使用其的有机电致发光元件		
公开(公告)号	<a href="#">JP2004018844A</a>	公开(公告)日	2004-01-22
申请号	JP2002180633	申请日	2002-06-20
[标]申请(专利权)人(译)	日立化成工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	日立化成工业株式会社		
[标]发明人	田井誠司 森下芳伊 野村理行 津田義博		
发明人	田井 誠司 森下 芳伊 野村 理行 津田 義博		
IPC分类号	H01L51/50 C08G85/00 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	C08G85/00 C09K11/06.680 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB04 3K007/AB11 3K007/DB03 3K007/FA01 4J031/BA04 4J031/BA06 4J031/BA11 4J031/BA12 4J031/BA15 4J031/BA19 4J031/BB01 4J031/BB02 4J031/BB03 4J031/BB04 4J031/BB05 4J031/BC15 4J031/BD21 4J031/BD26 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC06 3K107/CC07 3K107/CC22 3K107/DD62		
代理人(译)	三好秀 三好康夫 伊藤雅一 高桥俊 高松俊夫		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

## 摘要(译)

本发明的目的是提供具有优异的色纯度和稳定性的蓝色发光聚合物材料，并提供使用该材料的有机电致发光器件，该有机电致发光器件具有优异的发光寿命。 本发明提供式 ( I ) : [化学1] ( 在公式中，复数X和Z独立为-R1，-OR2，-SR3，-OCOR4，-COOR5或-SiR6 ) R7R8，其中p表示0至3的整数，q表示0至4的整数 )，以及取代或未取代的三甲基苯基茚满单体单元 包含芳基胺单体单元的共聚物，该芳基胺单体单元可以是，其中与每个单体单元键合的基团具有式 ( II ) : [化学2] ( 在公式中，D为-O-，-S-，-NR-，-CR2-，-SiR2-，-SiR2-O-SiR2-和-SiR2-O-SiR2-O-SiR2-是选自自由以下组成的组的二价基团，并且a表示0至1的整数。 和三甲基苯基茚满聚合物。 [选择图]无

