

(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2008-195930
(P2008-195930A)

(43) 公開日 平成20年8月28日(2008.8.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO9K 11/06 (2006.01)	CO9K 11/06 680	3K107
HO1L 51/50 (2006.01)	HO5B 33/14 B	4J032
CO8G 61/00 (2006.01)	CO8G 61/00	

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 51 頁)

(21) 出願番号 特願2008-8303 (P2008-8303)
 (22) 出願日 平成20年1月17日 (2008.1.17)
 (31) 優先権主張番号 10-2007-0005439
 (32) 優先日 平成19年1月17日 (2007.1.17)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 590002817
 三星エスディアイ株式会社
 大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞5
 75番地
 (74) 代理人 110000671
 八田国際特許業務法人
 (72) 発明者 孫 準 模
 大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山14
 -1番地 三星綜合技術院内
 (72) 発明者 邊 ▲えい▼ 勳
 大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山14
 -1番地 三星綜合技術院内
 (72) 発明者 金 有 珍
 大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山14
 -1番地 三星綜合技術院内
 最終頁に続く

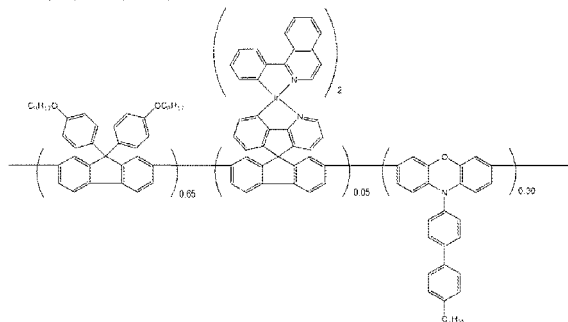
(54) 【発明の名称】 燐光単位および蛍光単位を含む発光高分子ならびにこれを含む有機発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 燐光単位および蛍光単位を含む発光高分子ならびにこれを含む有機発光素子を提供する。

【解決手段】 例えば下記構造式で例示される燐光単位および蛍光単位を含むことを特徴とする発光高分子、および該高分子を用いる有機発光素子が例示される。

化学式 (14)



高分子 2

40
30
20
10

【選択図】 図1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

燐光単位および蛍光単位を含むことを特徴とする発光高分子。

【請求項 2】

前記燐光単位が赤色光もしくは緑色光を発光するか、または赤色光および緑色光を同時に発光し、前記蛍光単位が青色光を発光することを特徴とする、請求項 1 に記載の発光高分子。

【請求項 3】

白色発光することを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の発光高分子。

【請求項 4】

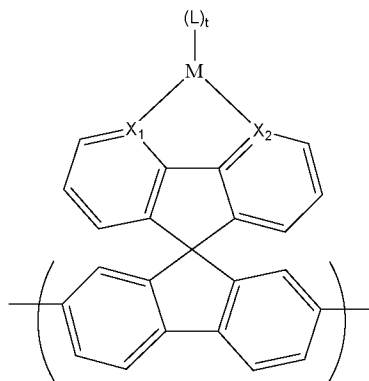
前記燐光単位は、芳香環含有金属錯体またはヘテロ芳香環含有金属錯体であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の発光高分子。

【請求項 5】

前記燐光単位は下記化学式 (1 A) で表される繰り返し単位を含み、前記蛍光単位は置換されているかもしくは非置換の炭素数 6 ~ 30 のアリーレン基、または置換されているかもしくは非置換の炭素数 4 ~ 20 のヘテロアリーレン基を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の発光高分子；

【化 1】

化学式 (1 A)



前記化学式 (1 A) 中、

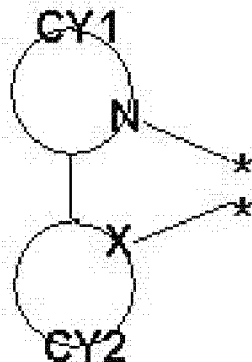
X₁ および X₂ は、それぞれ独立して、窒素原子または炭素原子であり、X₁ および X₂ の少なくとも一方は窒素原子であり、

M は、2 価 ~ 4 価の金属原子であり、

L は、下記化学式 (1 B) で表される配位子であり、

【化 2】

化学式 (1 B)



前記化学式 (1 B) 中、

CY1 は前記化学式 (1 A) 中の M と結合する窒素原子を有する芳香環または脂肪族環であり、

10

20

30

40

50

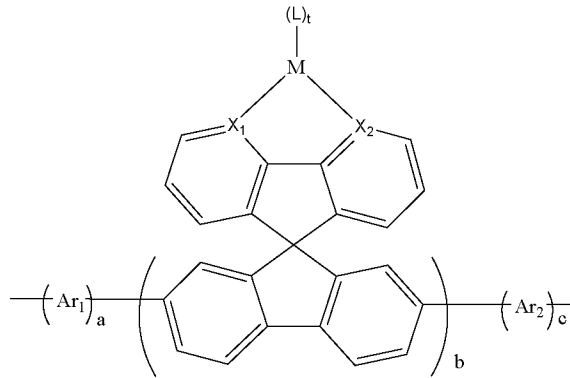
C Y 2 は、前記化学式 (1 A) 中の M と結合する炭素原子、硫黄原子、酸素原子、もしくは窒素原子を有する置換されているかまたは非置換の芳香環あるいは脂肪族環であり、* は、M との結合部位を示す。

【請求項 6】

下記化学式 (2) で表される構造を有することを特徴とする、発光高分子；

【化 3】

化学式 (2)



10

前記化学式 (2) 中、

X₁ および X₂ は、それぞれ独立して、窒素原子または炭素原子であり、X₁ および X₂ の少なくとも一方は窒素原子であり、

20

M は、2 価 ~ 4 価の金属原子であり、

L は、有機配位子であり、

t は、1 または 2 であり、

Ar₁ および Ar₂ は、それぞれ独立して、置換されているかもしくは非置換の炭素数 6 ~ 30 のアリーレン基または置換されているかもしくは非置換の炭素数 4 ~ 20 のヘテロアリーレン基であり、

a および b は、それぞれ独立して、0.01 ~ 0.99 の実数であり、c は 0 ~ 0.99 の実数 (ただし、a + b + c = 1) である。

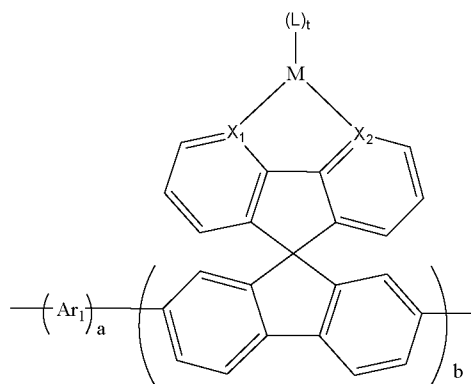
【請求項 7】

30

下記化学式 (2 A) で表される高分子であることを特徴とする、請求項 6 に記載の発光高分子；

【化 4】

化学式 (2 A)



40

X₁ および X₂ は、それぞれ独立して窒素原子または炭素原子であり、X₁ および X₂ の少なくとも一方は窒素原子であり、

M は 2 価 ~ 4 価の金属原子であり、

L は有機配位子であり、

t は 1 または 2 であり、

50

Ar_1 および Ar_2 は、それぞれ独立して、置換されているかもしくは非置換の炭素数 6 ~ 30 のアリーレン基、または置換されているかもしくは非置換の炭素数 4 ~ 20 のヘテロアリーレン基であり、

a および b は、それぞれ独立して 0.01 ~ 0.99 の実数である (ただし、 $a + b = 1$) である。

【請求項 8】

前記化学式 (2) 中および前記化学式 (2A) 中の M は、それぞれ独立して、イリジウム、白金、ロジウム、パラジウム、オスミウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ユウロピウム、テルビウム、およびツリウムからなる群より選択される金属原子であることを特徴とする、請求項 6 または 7 に記載の発光高分子。

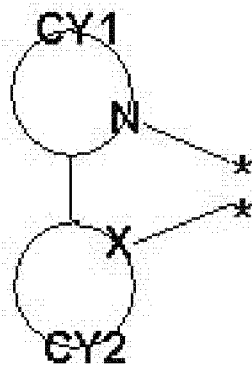
10

【請求項 9】

前記化学式 (2) 中および前記化学式 (2A) 中の L は、それぞれ独立して、下記化学式 (1B) で表される配位子であることを特徴とする、請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の発光高分子；

【化 5】

化学式 (1B)



20

前記化学式 (1B) 中、

$CY1$ は、前記化学式 (2) 中の M と結合する窒素原子を有する置換されているかもしくは非置換の芳香環または脂肪族環であり、

$CY2$ は、前記化学式 (2) 中の M と結合する炭素原子、硫黄原子、酸素原子、または窒素原子を有する置換されているかもしくは非置換の芳香環または脂肪族環であり、

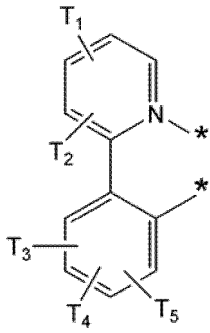
30

* は、 M との結合部位を表す。

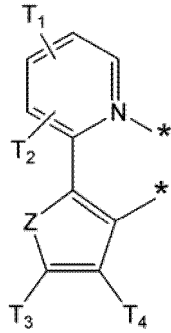
【請求項 10】

前記化学式 (2) 中および前記化学式 (2A) 中の L は、それぞれ独立して、下記化学式 (3A) ~ (3X) で表される配位子からなる群より選択される少なくとも 1 種の配位子であることを特徴とする、請求項 6 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の発光高分子；

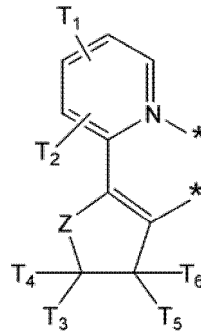
【化 6 - 1】



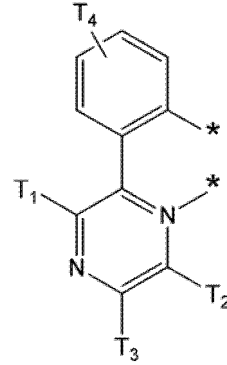
化学式 (3 A)



化学式 (3 B)

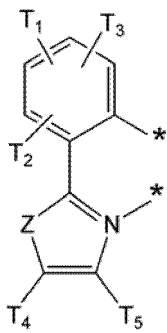


化学式 (3 C)

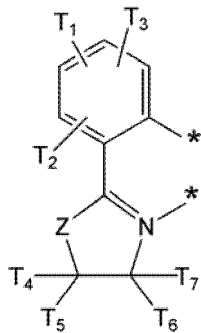


化学式 (3 D)

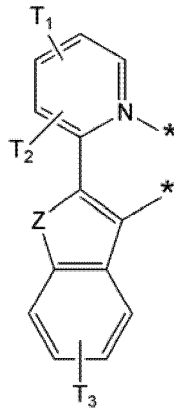
10



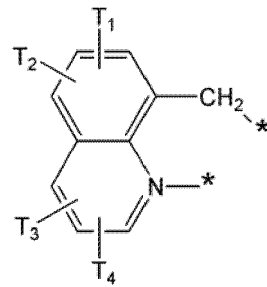
化学式 (3 E)



化学式 (3 F)

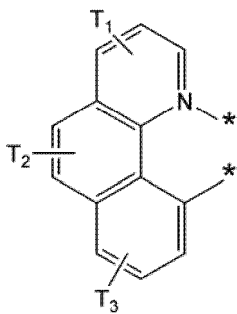


化学式 (3 G)

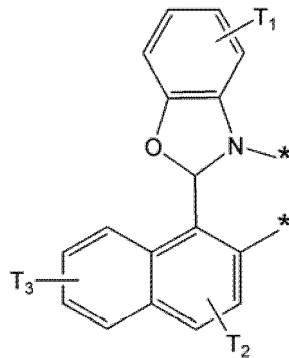


化学式 (3 H)

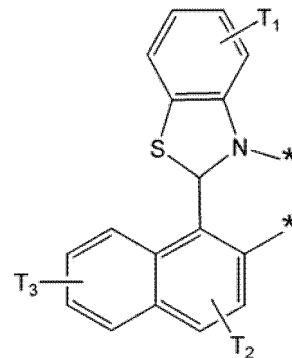
20



化学式 (3 I)



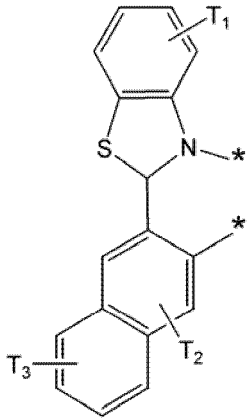
化学式 (3 J)



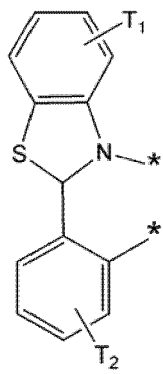
化学式 (3 K)

30

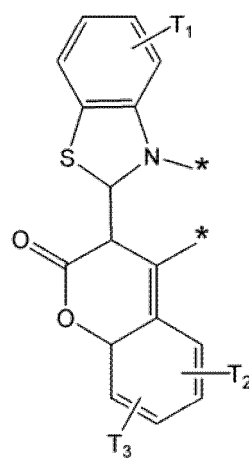
【化 6 - 2】



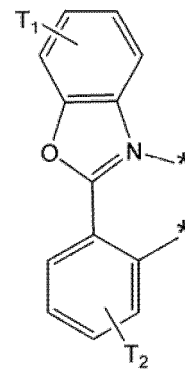
化学式 (3 L)



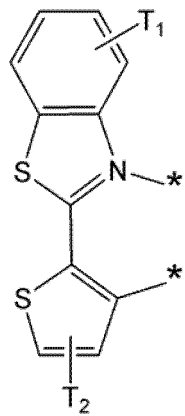
化学式 (3 M)



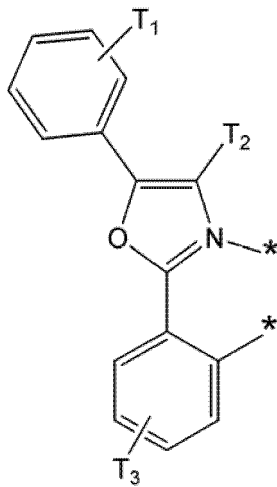
化学式 (3 N)



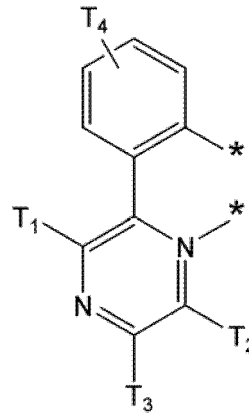
化学式 (3 O)



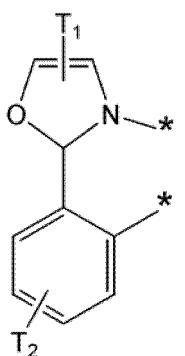
化学式 (3 P)



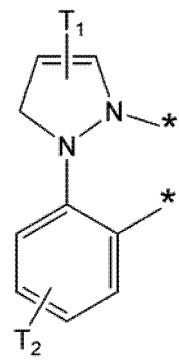
化学式 (3 Q)



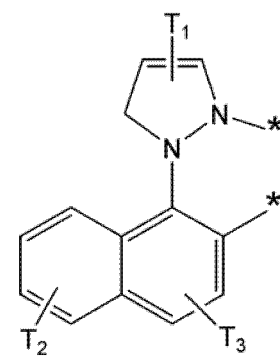
化学式 (3 R)



化学式 (3 S)



化学式 (3 T)



化学式 (3 U)

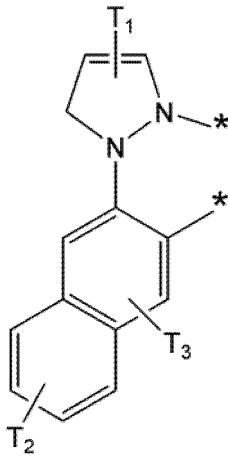
10

20

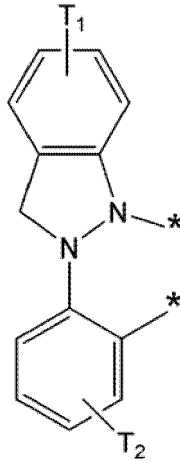
30

40

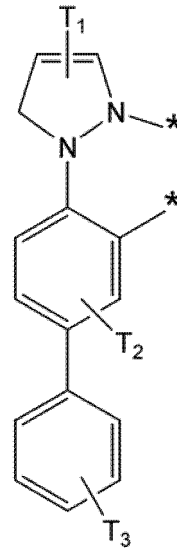
【化 6 - 3】



化学式 (3 V)



化学式 (3 W)



化学式 (3 X)

10

前記化学式 (3 A) ~ (3 X) 中、

Z はそれぞれ独立して、硫黄原子、酸素原子、または - N - T₈ で表される基であり、
 T₁、T₂、T₃、T₄、T₅、T₆、T₇ および T₈ は、それぞれ独立して、水素原子、
 ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、- Si (A₁) (A₂) (A₃)
 で表される基、置換されているかもしくは非置換の炭素数 1 ~ 12 の直鎖状もしくは分岐
 状のアルキル基、置換されているかもしくは非置換の炭素数 2 ~ 12 の直鎖状もしくは分
 岐状のアルケニル基、置換されているかもしくは非置換の炭素数 6 ~ 20 のアリール基、
 置換されているかもしくは非置換の炭素数 1 ~ 12 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ
 基、置換されているかもしくは非置換の炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基、またはアミ
 ノ基であり、この際、T₁、T₂、T₃、T₄、T₅、T₆、T₇ および T₈ のうち 2 つ
 以上は互いに結合して、5 員環 ~ 7 員環の脂肪族環または芳香環を形成していてもよく、
 この際、A₁、A₂、および A₃ は、それぞれ独立して、水素原子、置換されているか
 もしくは非置換の炭素数 1 ~ 12 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換されている
 かもしくは非置換の炭素数 2 ~ 12 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、または置換
 されているかもしくは非置換の炭素数 1 ~ 12 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基で
 あり、

20

30

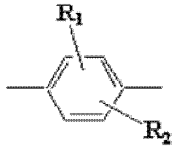
* は、M との結合部位を表す。

【請求項 11】

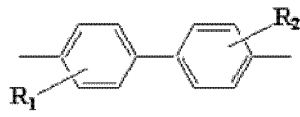
前記化学式 (2) 中の、Ar₁ および Ar₂ が、それぞれ独立して、下記化学式 (5 A)
) ~ (5 S) で表される基および下記化学式 (6) で表される基からなる群より選択され
 る少なくとも 1 種の基であることを特徴とする、請求項 6 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の
 発光高分子；

40

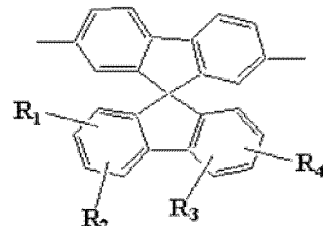
【化7】



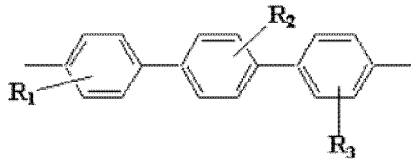
化学式 (5A)



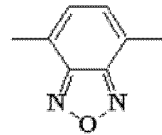
化学式 (5B)



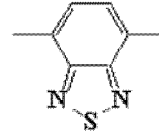
化学式 (5C)



化学式 (5D)

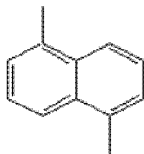


化学式 (5E)

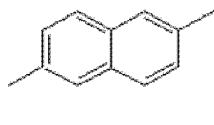


化学式 (5F)

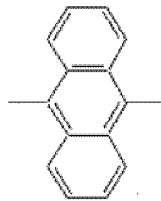
10



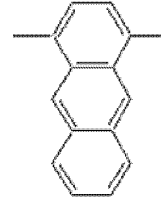
化学式 (5G)



化学式 (5H)

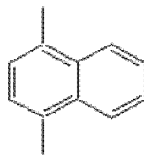


化学式 (5I)

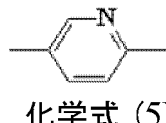


化学式 (5J)

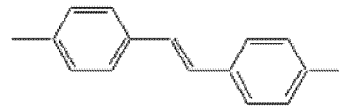
20



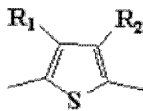
化学式 (5K)



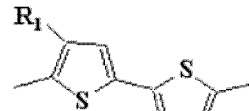
化学式 (5L)



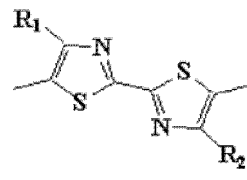
化学式 (5M)



化学式 (5N)

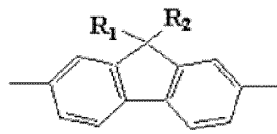


化学式 (5O)

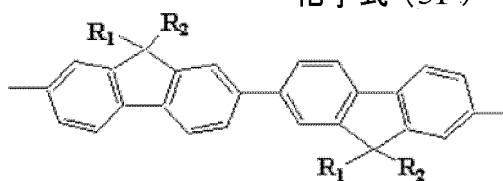


化学式 (5P)

30

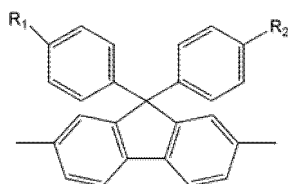


化学式 (5Q)

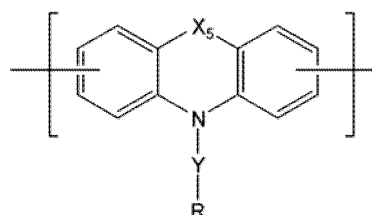


化学式 (5R)

40



化学式 (5S)



化学式 (6)

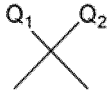
前記化学式(5A)~(5S)中、および前記化学式(6)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_4 は、それぞれ独立して、水素原子、置換されているかもしくは非置換の炭素数1

50

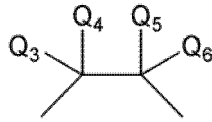
～ 12 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換されているかもしくは非置換の炭素数 1 ～ 12 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、または置換されているかもしくは非置換の炭素数 6 ～ 20 のアリール基であり、

X_5 は、酸素原子、硫黄原子、または下記化学式 (7A) ～ (7D) で表される基のいずれか 1 つの基であり、

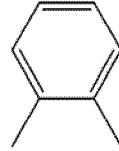
【化 8】



化学式 (7A)



化学式 (7B)



化学式 (7C)



化学式 (7D)

10

この際、前記化学式 (7A) ～ (7B) 中の Q_1 、 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 、 Q_5 および Q_6 は、それぞれ独立して、水素原子、置換されているかもしくは非置換の炭素数 1 ～ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または置換されているかもしくは非置換の炭素数 1 ～ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基であり、

Y は、置換されているかまたは非置換の炭素数 6 ～ 20 のアリーレン基であり、

R は、水素原子、置換されているかもしくは非置換の炭素数 1 ～ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換されているかもしくは非置換の炭素数 1 ～ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、置換されているかもしくは非置換の炭素数 3 ～ 20 のシクロアルキル基、置換されているかもしくは非置換の炭素数 6 ～ 30 のアリール基、または置換されているかもしくは非置換の炭素数 2 ～ 30 のヘテロアリール基である。

20

【請求項 12】

重量平均分子量が 10,000 ～ 500,000 であることを特徴とする、請求項 6 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の発光高分子。

【請求項 13】

分子量分布が 1.5 ～ 5 であることを特徴とする、請求項 6 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の発光高分子。

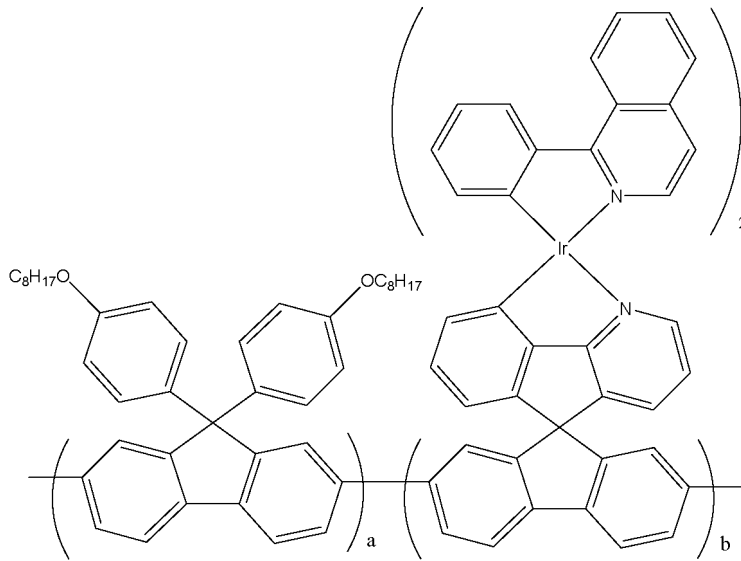
【請求項 14】

下記化学式 (8) で表される高分子、下記化学式 (9) で表される高分子、および下記化学式 (10) で表される高分子からなる群より選択される少なくとも 1 種の高分子であることを特徴とする、請求項 6 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の発光高分子；

30

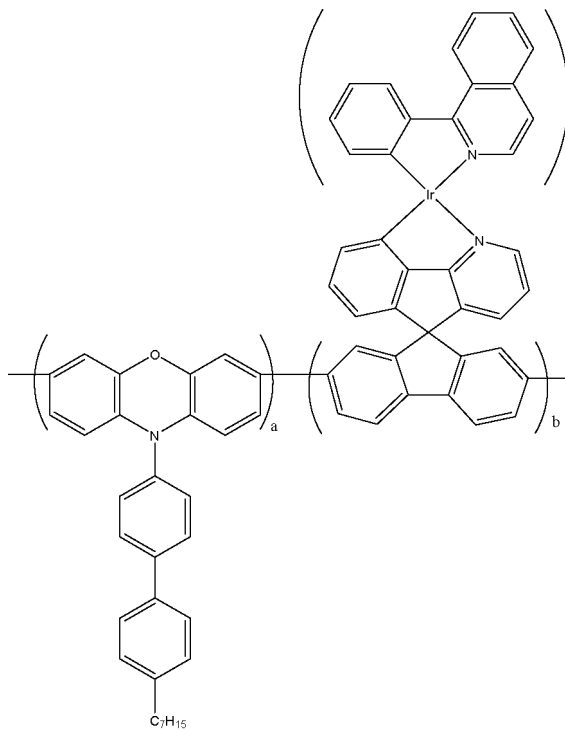
【化 9】

化学式 (8)



10

化学式 (9)



20

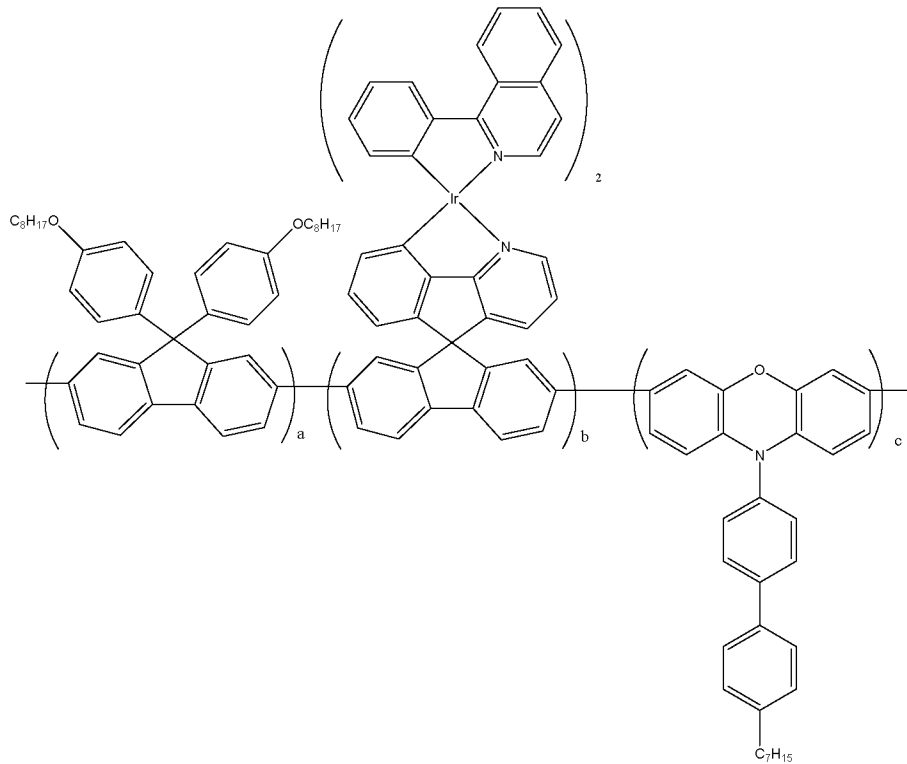
30

40

前記化学式 (8) および (9) 中、a および b は、それぞれ独立して、0.01 ~ 0.99 の実数 (ただし、a + b = 1) であり、

【化 10】

化学式 (10)



10

20

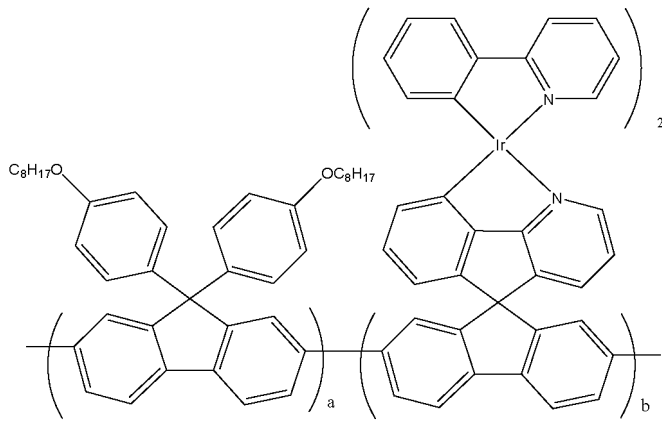
前記化学式 (10) 中、a、b および c は、それぞれ独立して、0.01 ~ 0.99 の実数 (ただし、 $a + b + c = 1$) である。

【請求項 15】

下記化学式 (11) で表される高分子、下記化学式 (12) で表される高分子、および下記化学式 (13) で表される高分子からなる群より選択される少なくとも 1 種の高分子であることを特徴とする、請求項 6 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の発光高分子；

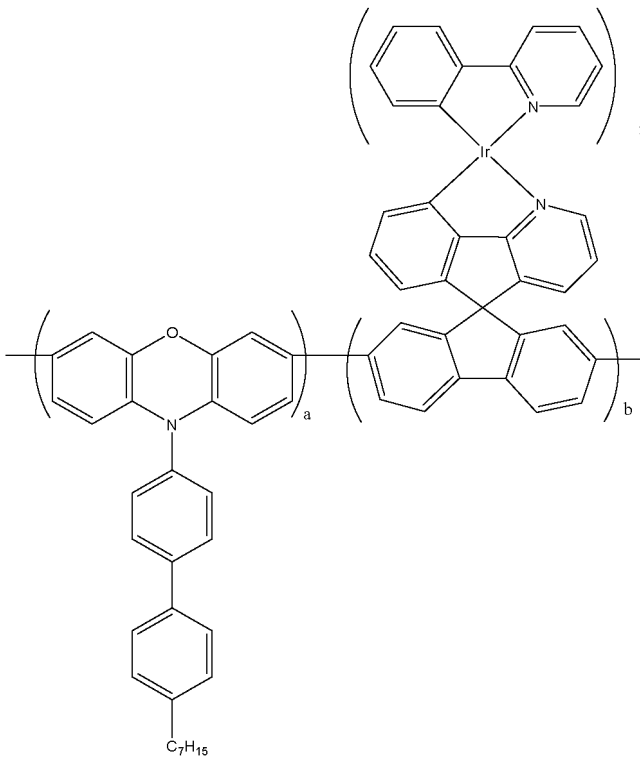
【化 1 1】

化学式 (1 1)



10

化学式 (1 2)



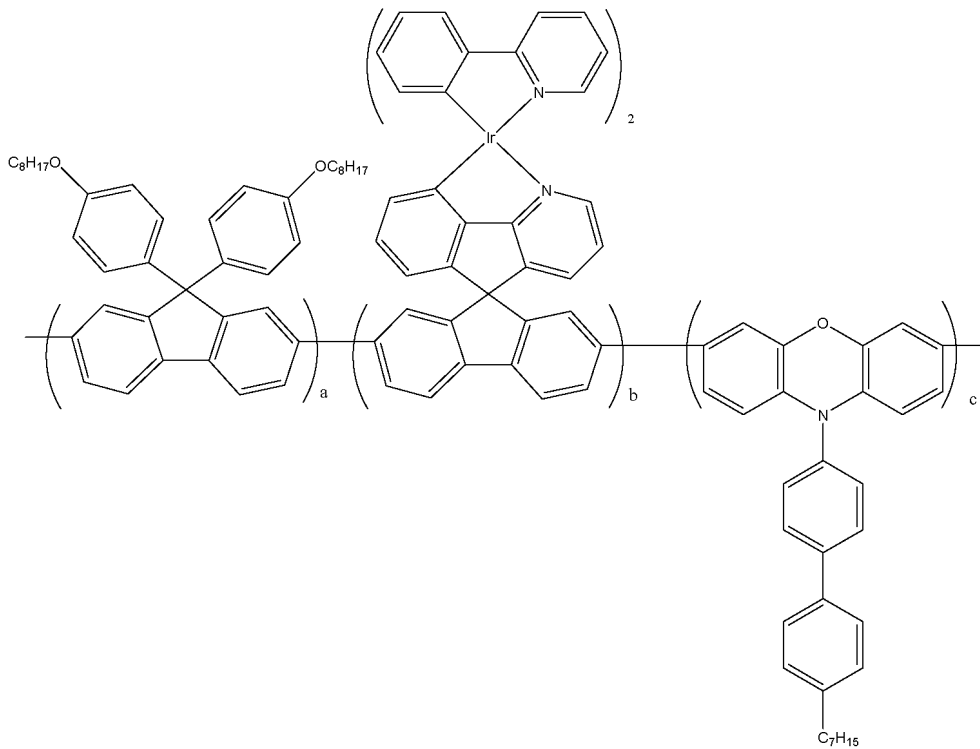
20

30

前記化学式 (1 1) および (1 2) 中、a および b は、それぞれ独立して 0.01 ~ 0.99 の実数 (ただし、 $a + b = 1$) であり、

【化 1 2】

化学式 (1 3)



10

20

前記化学式 (1 3) 中、a、b および c は、それぞれ独立して、0.01 ~ 0.99 の実数 (ただし、 $a + b + c = 1$) である。

【請求項 1 6】

1 対の電極と、

前記 1 対の電極間に発光高分子を含む有機層と、
を備え、前記発光高分子は燐光単位および蛍光単位を含むことを特徴とする、有機発光素子。

30

【請求項 1 7】

前記発光高分子を含む有機層がホストをさらに含むことを特徴とする、請求項 1 6 に記載の有機発光素子。

【請求項 1 8】

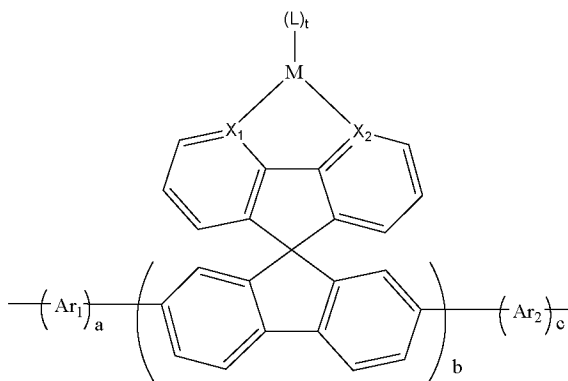
白色発光することを特徴とする、請求項 1 6 または 1 7 に記載の有機発光素子。

【請求項 1 9】

前記発光高分子は、下記化学式 (2) で表される構造を有することを特徴とする、請求項 1 6 ~ 1 8 のいずれか 1 項に記載の有機発光素子；

【化 1 3】

化学式 (2)



10

前記化学式 (2) 中、

X₁ および X₂ は、それぞれ独立して、窒素原子または炭素原子であり、X₁ および X₂ の少なくとも一方は窒素原子であり、

M は、2 価 ~ 4 価の金属原子であり、

L は、有機配位子であり、

t は、1 または 2 であり、

Ar₁ および Ar₂ は、それぞれ独立して、置換されているかもしくは非置換の炭素数 6 ~ 30 のアリーレン基、または置換されているかもしくは非置換の炭素数 4 ~ 20 のヘテロアリーレン基であり、

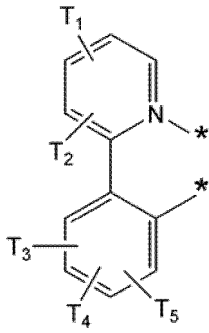
a および b は、それぞれ独立して、0.01 ~ 0.99 の実数であり、c は、0 ~ 0.99 の実数 (ただし、a + b + c = 1) である。

20

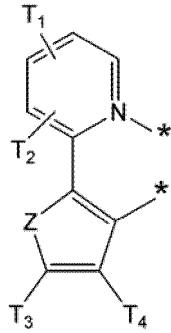
【請求項 20】

前記化学式 (2) 中の L は、下記化学式 (3A) ~ (3X) で表される配位子から群より選択される少なくとも 1 種の配位子であることを特徴とする、請求項 19 に記載の有機発光素子；

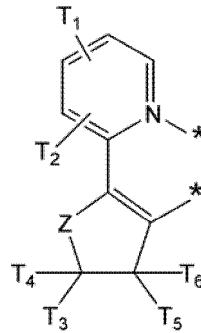
【化 1 4 - 1】



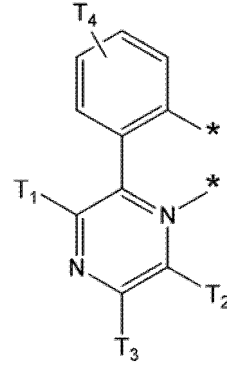
化学式 (3 A)



化学式 (3 B)

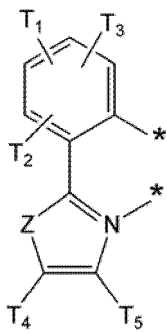


化学式 (3 C)

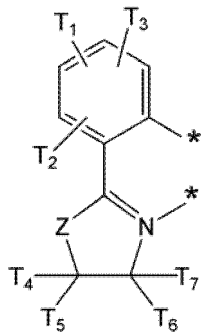


化学式 (3 D)

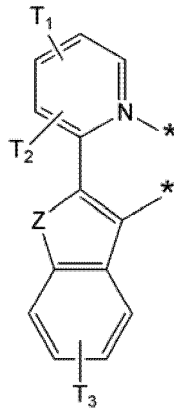
10



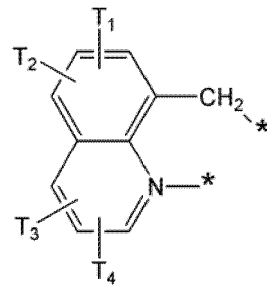
化学式 (3 E)



化学式 (3 F)

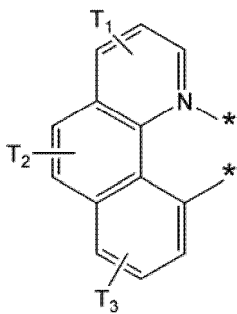


化学式 (3 G)

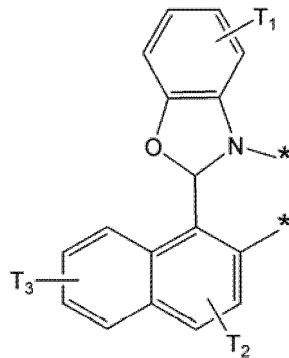


化学式 (3 H)

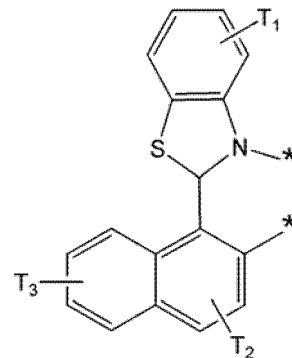
20



化学式 (3 I)



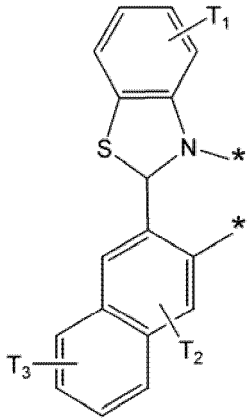
化学式 (3 J)



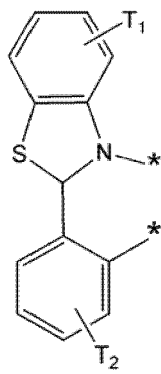
化学式 (3 K)

30

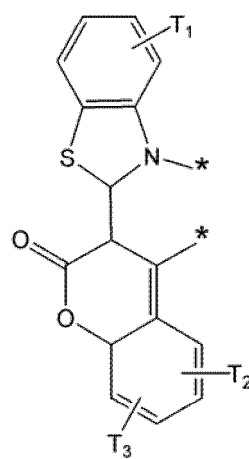
【化 1 4 - 2】



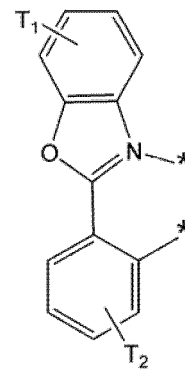
化学式 (3 L)



化学式 (3 M)

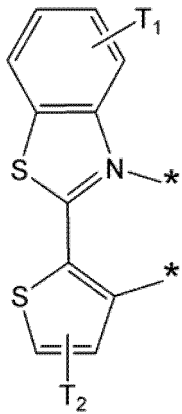


化学式 (3 N)

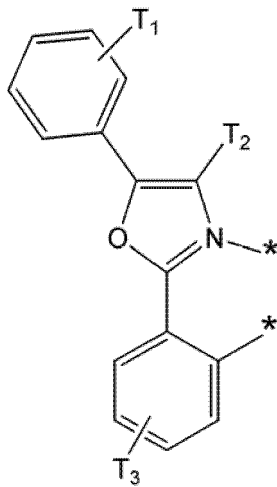


化学式 (3 O)

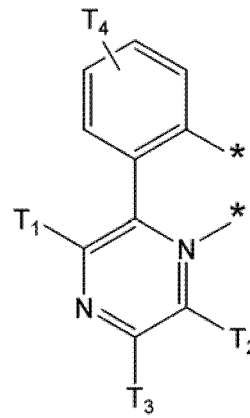
10



化学式 (3 P)

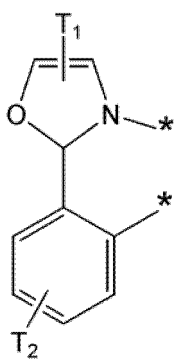


化学式 (3 Q)

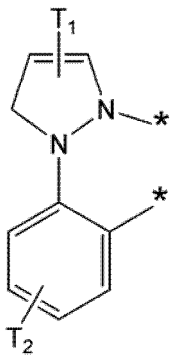


化学式 (3 R)

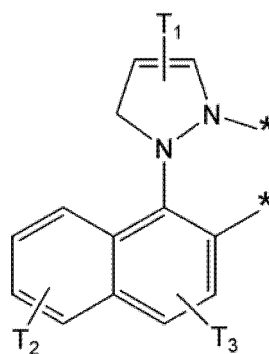
20



化学式 (3 S)



化学式 (3 T)

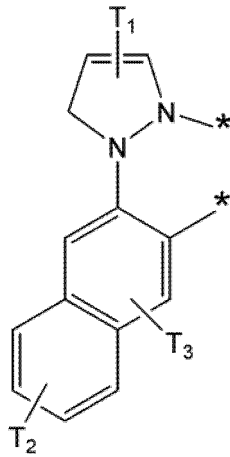


化学式 (3 U)

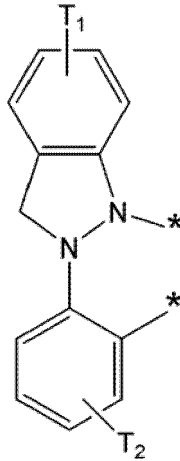
30

40

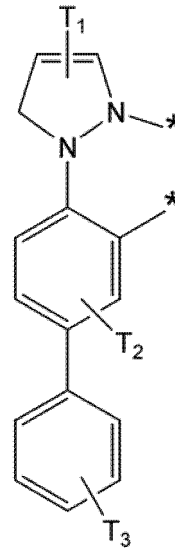
【化 1 4 - 3】



化学式 (3 V)



化学式 (3 W)



化学式 (3 X)

10

前記化学式 (3 A) ~ (3 X) 中、

Z は、それぞれ独立して、硫黄原子、酸素原子、または - N - T₈ で表される基であり

20

T₁、T₂、T₃、T₄、T₅、T₆、T₇ および T₈ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、- Si (A₁) (A₂) (A₃) で表される基、置換されているかもしくは非置換の炭素数 1 ~ 12 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換されているかもしくは非置換の炭素数 2 ~ 12 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換されているかもしくは非置換の炭素数 6 ~ 20 のアリール基、置換されているかもしくは非置換の炭素数 1 ~ 12 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、置換されているかもしくは非置換の炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基、またはアミノ基であり、T₁、T₂、T₃、T₄、T₅、T₆、T₇ および T₈ のうち 2 つ以上は互いに結合して、5 員環 ~ 7 員環の脂肪族環または芳香族環を形成していてもよく、

この際、A₁、A₂ および A₃ は、それぞれ独立して、水素原子、置換されているかもしくは非置換の炭素数 1 ~ 12 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換されているかもしくは非置換の炭素数 2 ~ 12 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、または置換されているかもしくは非置換の炭素数 1 ~ 12 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基であり、

30

* は、M との結合部位を表す。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、発光高分子および有機発光素子に関し、より詳細には、燐光単位および蛍光単位を含む発光高分子ならびにこれを含む有機発光素子に関する。

40

【背景技術】

【0002】

1 対の電極および前記電極の間に挿入された有機層を備える有機発光素子は、電流が前記電極に印加されると、有機層中の電子と正孔とが再結合して発光する自己発光型素子である。このような有機発光素子は軽量であり、部品が簡素で製作工程が簡単であり、高画質で広視野角であるという長所を有する。また、前記有機発光素子は、高画質の動画および高色純度を具現でき、低消費電力、低電圧駆動などの携帯用電子機器に適した電気的特性を有する。

【0003】

一般的に、有機発光素子は、基板の上部に形成されたアノード、前記アノードの上部に

50

有機層として正孔輸送層、発光層、電子輸送層などを備え、前記有機層の上部にカソードが形成されている構造を有する。

【0004】

前記アノードと前記カソードとの間に電流が印加されると、アノードから注入された正孔は、正孔輸送層を經由して発光層に移動し、カソードから注入された電子は、電子輸送層を經由して発光層に移動する。このように移動した正孔および電子は、発光層で再結合して励起子を形成する。この励起子の放射減衰により、励起子のバンドギャップに相当する波長の光が放出される。

【0005】

前記有機発光素子の発光層形成物質は、その発光メカニズムによって、一重項状態の励起子を利用する蛍光物質と、三重項状態の励起子を利用する燐光物質とに大別される。前記発光層は、前記蛍光物質または前記燐光物質を用いて、または適したホストに前記蛍光物質または前記燐光物質をドーピングすることによって形成される。発光層がホストと共に前記蛍光物質または前記燐光物質を用いて形成されると、電子励起の結果として、ホストに一重項励起子および三重項励起子が形成される。この時、一重項励起子と三重項励起子との理論的な生成比率は1：3である。

10

【0006】

前記有機発光素子中の発光層の形成に蛍光物質が用いられると、ホストで生成した三重項励起子が無駄になるという不利な点を有する一方で、発光層の形成に燐光物質が用いられると、一重項励起子および三重項励起子の両方が用いられ、内部量子効率が100%に達するという長所を有している（非特許文献1参照）。したがって、燐光物質を用いて形成された発光層は、蛍光物質を用いて形成された発光層よりも、高い発光効率を有する。

20

【0007】

このような燐光物質の例としては、有機分子にIr、Pt、Rh、Pdなどの重金属が錯化された有機錯体を挙げることができる。有機分子に重金属が導入されると、重金属原子効果により生ずるスピン-軌道カップリングによって、三重項励起子と一重項励起子とが混合される。これにより、禁止遷移が起こり、常温でも効果的に燐光が起こる。このような燐光物質の例は、例えば、特許文献1に開示されている。

【特許文献1】大韓民国特許公開第2004-0059304号明細書

【非特許文献1】Baldo, et al., Nature, Vol. 395, 151-154, 1998

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

このような燐光を利用した高効率の発光材料として、Ir、Ptなどの遷移金属を含む遷移金属化合物をいろいろな用いた様々な物質が報告されている。しかしながら、寿命および発光効率などの特性は、高効率のフルカラーディスプレイや低消費電力である白色発光への応用には未だ不十分である。特に、青色発光物質の色純度および寿命は、緑色発光物質や赤色発光物質に比べて改善が必要とされている。

40

【0009】

そこで本発明は、優れた色純度、優れた輝度、優れた発光効率などの特性を有する発光高分子を提供することを目的とする。また、前記発光高分子を含む有機発光素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、燐光単位および蛍光単位を含む発光高分子を提供する。

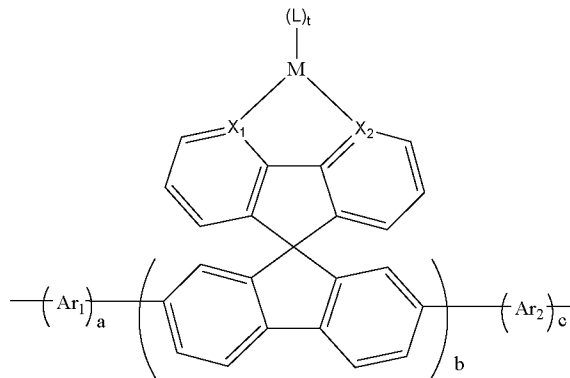
【0011】

また、本発明は、下記化学式(2)で表される構造を有する発光高分子を提供する。

【0012】

【化 1】

化学式 (2)



10

【0013】

前記化学式(2)中、X₁およびX₂は、それぞれ独立して、窒素原子または炭素原子であり、X₁およびX₂の少なくとも一方は窒素原子であり、Mは2価～4価の金属原子であり、Lは有機配位子であり、tは1または2であり、Ar₁およびAr₂は、それぞれ独立して、置換されているかもしくは非置換の炭素数6～30のアリーレン基、または置換されているかもしくは非置換の炭素数4～20のヘテロアリーレン基であり、aおよびbは、それぞれ独立して、0.01～0.99の実数であり、cは0～0.99の実数(ただし、a+b+c=1)である。

20

【0014】

さらに本発明は、1対の電極と、前記1対の電極間に発光高分子を含む有機層と、を備え、前記発光高分子は、燐光単位および蛍光単位を含むことを特徴とする有機発光素子を提供する。

【発明の効果】

【0015】

本発明の発光高分子は、燐光メカニズムおよび蛍光メカニズムによって2つ以上の色の発光ができ、このような発光高分子を含む有機層を備えた有機発光素子は、長寿命、優れた効率、および優れた輝度特性などを有し、白色発光が可能である。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0017】

本発明の一実施形態による発光高分子は、燐光単位および蛍光単位を含む。

【0018】

前記燐光単位は、燐光メカニズムによって発光できる部分である。すなわち、前記燐光単位において三重項状態の励起子が形成され、この三重項励起子を用いて発光することができる。前記蛍光単位は、蛍光メカニズムによって発光できる部分である。このように、本発明の一実施形態による発光高分子は、一つの高分子の中で、燐光および蛍光が同時に起こり高い内部量子効率を達成することができるため、優れた輝度、優れた効率、および長い寿命特性などの特性を有しうる。

40

【0019】

また、本発明の発光高分子は、燐光単位および蛍光単位を含むため、少なくとも2つの色を同時に具現できる。例えば、燐光単位は、赤色光もしくは緑色光を発光しうるが、または、赤色光と緑色光とが同時に発光することができる。また、蛍光単位は青色光が発光しうるが、色はこれに限定されるものではない。

【0020】

上述したように、本発明の発光高分子は、少なくとも2つの色を同時に具現できるが、前記の少なくとも2つの色の組み合わせによって白色発光も可能である。

50

【0021】

前記燐光単位は、芳香環含有金属錯体またはヘテロ芳香環含有金属錯体であることが好ましい。前記芳香環含有金属錯体または前記ヘテロ芳香環含有金属錯体に含まれる金属は、重金属原子効果により発生するスピン-軌道カップリングを経て、三重項励起子および一重項励起子を同時に発生しうるイリジウム(Ir)、白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、オスミウム(Os)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、ユウロピウム(Eu)、テルビウム(Tb)、およびツリウム(Tm)からなる群より選択される金属原子であることが好ましい。

【0022】

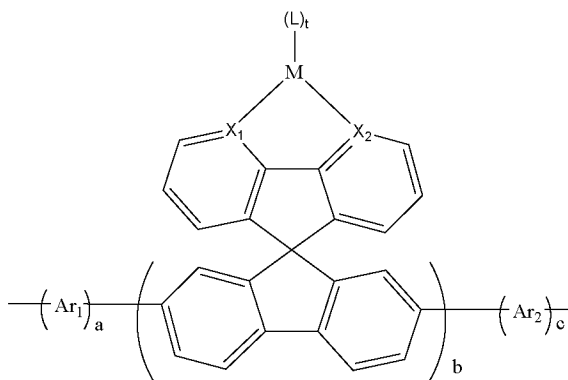
本発明の一実施形態による発光高分子は、下記の化学式(2)で表される構造を有することが好ましい。

10

【0023】

【化2】

化学式(2)



20

【0024】

前記化学式(2)中、X₁およびX₂は、それぞれ独立して、窒素原子または炭素原子であり、X₁およびX₂の少なくとも一方は窒素原子であり、Mは2価~4価の金属原子であり、Lは有機配位子であり、tは1または2であり、Ar₁およびAr₂は、それぞれ独立して、置換されているかまたは非置換の炭素数6~30のアリーレン基、または置換されているかもしくは非置換の炭素数4~20のヘテロアリーレン基であり、aおよびbは、それぞれ独立して、0.01~0.99の実数であり、cは0~0.99の実数(ただし、a+b+c=1)である。

30

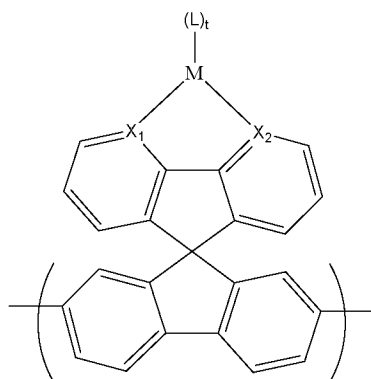
【0025】

前記化学式(2)中の、下記化学式(1A)で表される繰り返し単位は、赤色光または緑色光を発光する燐光単位でありうる。

【0026】

【化3】

化学式(1A)



40

50

【0027】

前記化学式(1A)中、 X_1 および X_2 は、それぞれ独立して、窒素原子または炭素原子であり、 X_1 および X_2 の少なくとも一方は窒素原子であり、Mは2価～4価の金属原子であり、Lは有機配位子であり、tは1または2である。

【0028】

また、前記化学式(2)中の、 Ar_1 および Ar_2 で表される単位は、青色光を発光する蛍光単位でありうる。

【0029】

したがって、前記化学式(2)で表される構造を有する発光高分子は、赤色光と青色光とを同時に発光することができるか、または緑色光と青色光とを同時に発光することができる。これにより、前記化学式(2)で表される発光高分子は、白色発光が可能となる。

10

【0030】

前記化学式(2)中の、 X_1 および X_2 は、それぞれ独立して窒素原子または炭素原子である。この際、 X_1 および X_2 の少なくとも一方は、窒素原子である。

【0031】

前記化学式(2)中の、Mは、2価～4価の金属原子である。さらに具体的には、前記Mは、イリジウム(Ir)、白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、オスmium(Os)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、ユウロピウム(Eu)、テルビウム(Tb)、およびツリウム(Tm)からなる群より選択される金属原子が好ましい。しかし、これらに限定されるものではない。

20

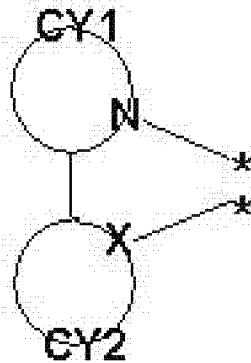
【0032】

前記化学式(2)中の、Lは有機配位子である。前記Lは、前述のMと配位結合できる配位子であり、下記化学式(1B)で表される配位子であることが好ましい。

【0033】

【化4】

化学式(1B)



30

【0034】

前記化学式(1B)中、CY1は前記化学式(1A)中のMと結合する窒素原子を有する芳香環または脂肪族環であり、CY2は、前記化学式(1A)中のMと結合する炭素原子、硫黄原子、酸素原子、もしくは窒素原子を有する芳香環または脂肪族環であり、*は、Mとの結合部位を表す。前記CY1および前記CY2は、単結合により結合していてもよいし、縮合していてもよい。

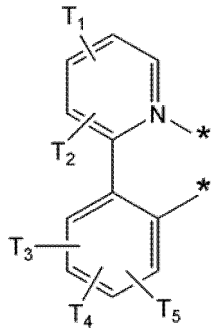
40

【0035】

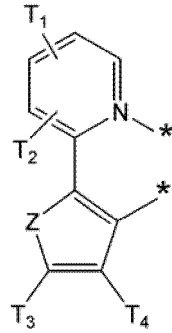
さらに具体的には、前記化学式(2)中のLは、下記化学式(3A)～(3X)で表される配位子からなる群より選択される少なくとも1種の配位子であることが好ましい。

【0036】

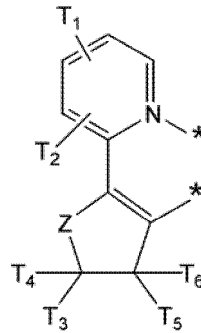
【化 5 - 1】



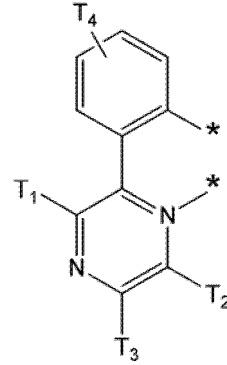
化学式 (3 A)



化学式 (3 B)

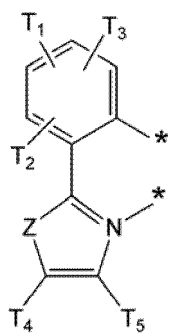


化学式 (3 C)

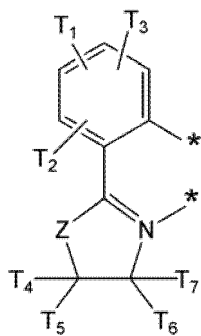


化学式 (3 D)

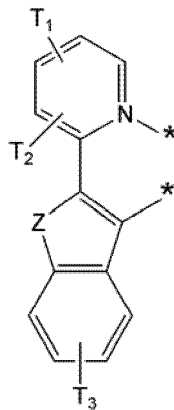
10



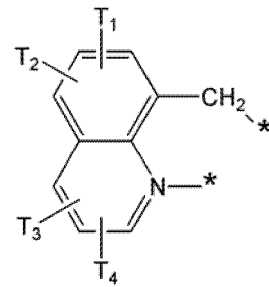
化学式 (3 E)



化学式 (3 F)

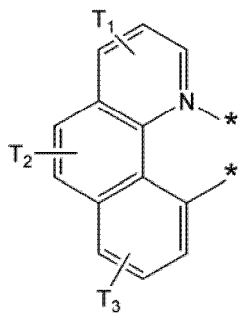


化学式 (3 G)

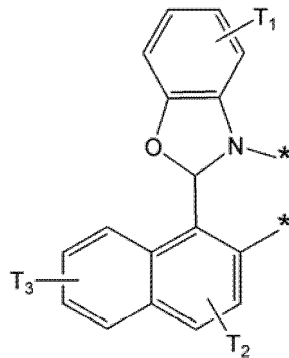


化学式 (3 H)

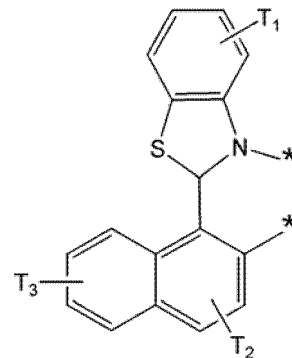
20



化学式 (3 I)



化学式 (3 J)



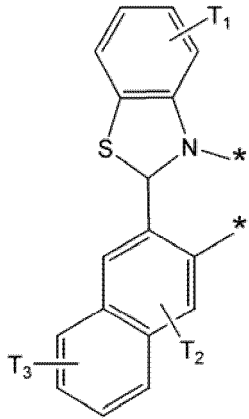
化学式 (3 K)

30

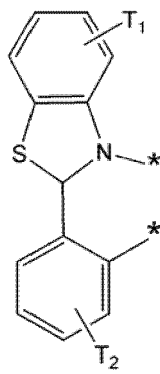
【 0 0 3 7 】

40

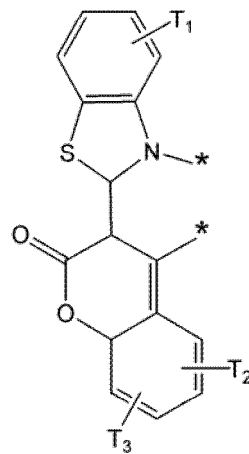
【化 5 - 2】



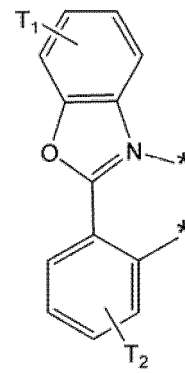
化学式 (3 L)



化学式 (3 M)

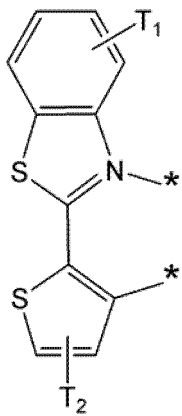


化学式 (3 N)

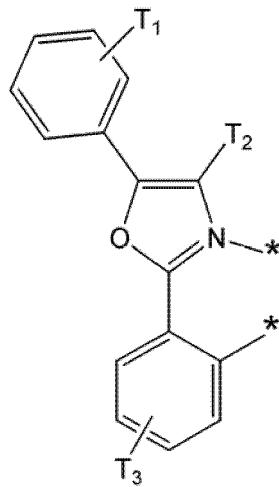


化学式 (3 O)

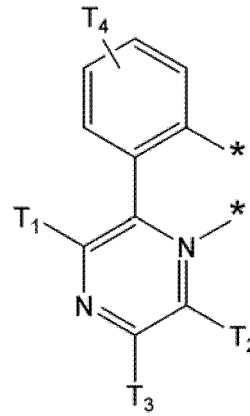
10



化学式 (3 P)

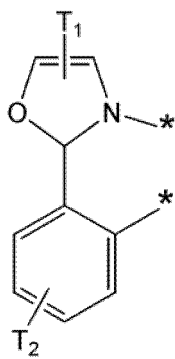


化学式 (3 Q)

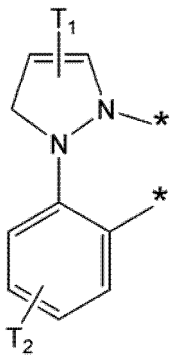


化学式 (3 R)

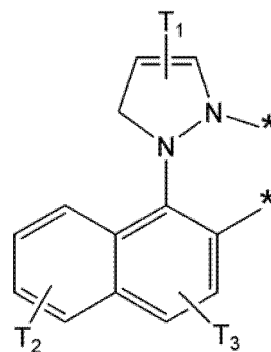
20



化学式 (3 S)



化学式 (3 T)



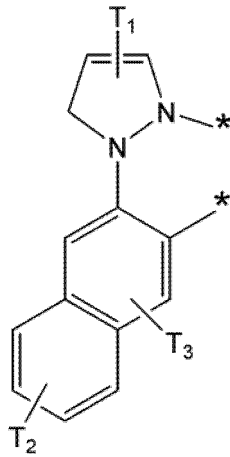
化学式 (3 U)

30

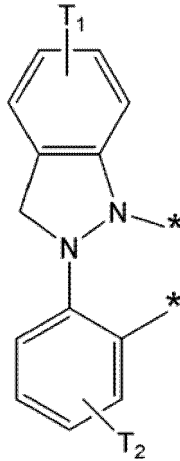
40

【 0 0 3 8 】

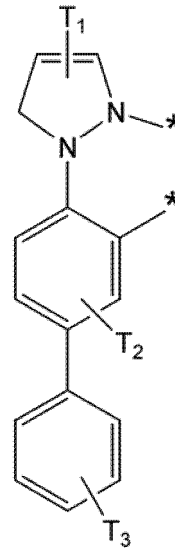
【化5-3】



化学式(3V)



化学式(3W)



化学式(3X)

10

【0039】

前記化学式(3A)~(3X)中、Zは、それぞれ独立して、硫黄原子、酸素原子、または-N-T₈で表される基であり、T₁、T₂、T₃、T₄、T₅、T₆、T₇およびT₈は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、-Si(A₁)(A₂)(A₃)で表される基、置換されているかもしくは非置換の炭素数1~12の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換されているかもしくは非置換の炭素数2~12の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換されているかもしくは非置換の炭素数6~20のアリール基、置換されているかもしくは非置換の炭素数1~12の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、置換されているかもしくは非置換の炭素数6~20のアリールオキシ基、またはアミノ基であり、この際、T₁、T₂、T₃、T₄、T₅、T₆、T₇およびT₈のうち2つ以上は互いに結合して、5員環~7員環の脂肪族環または芳香環を形成していてもよく、この際、A₁、A₂およびA₃は、それぞれ独立して、水素原子、置換されているかもしくは非置換の炭素数1~12の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換されているかもしくは非置換の炭素数2~12の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、または置換されているかもしくは非置換の炭素数1~12の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基であり、*は、Mとの結合部位を表す。

20

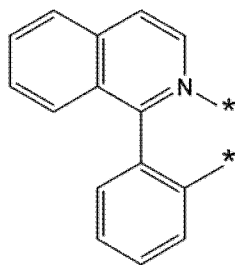
30

【0040】

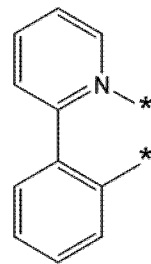
本発明の一実施形態によれば、前記化学式(2)中のLは、下記化学式(4A)で表される配位子および下記化学式(4B)で表される配位子の少なくとも一方であることがより好ましいが、これらに限定されるものではない。

【0041】

【化6】



化学式(4A)



化学式(4B)

40

【0042】

前記化学式(4A)および(4B)中の、*は、Mとの結合部位を表す。

50

【 0 0 4 3 】

前記化学式 (2) 中の、 t は 1 または 2 である。

【 0 0 4 4 】

前記化学式 (2) 中の、 $A r_1$ および $A r_2$ は、それぞれ独立して、置換されているかもしくは非置換の炭素数 6 ~ 30 のアリーレン基、または置換されているかもしくは非置換の炭素数 4 ~ 20 のヘテロアリーレン基でありうる。

【 0 0 4 5 】

前記アリーレン基および前記ヘテロアリーレン基の一つ以上の水素原子は、シアノ基、ヒドロキシ基、チオール基、ニトロ基、ハロゲン原子、置換されているかもしくは非置換の炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換されているかもしくは非置換の炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、置換されているかもしくは非置換の炭素数 2 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、置換されているかもしくは非置換の炭素数 6 ~ 30 のアリール基、置換されているかもしくは非置換の炭素数 6 ~ 30 のアリールオキシ基、置換されているかもしくは非置換の炭素数 2 ~ 30 のヘテロアリール基、置換されているかもしくは非置換の炭素数 2 ~ 30 のヘテロアリールオキシ基、置換されているかもしくは非置換の炭素数 5 ~ 30 のシクロアルキル基、置換されているかもしくは非置換の炭素数 2 ~ 30 のヘテロシクロアルキル基、または $-N(Z_1)$ (Z_2) で表される基 (この際、 Z_1 および Z_2 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ~ 12 のアルキル基である) で置換されうる。

10

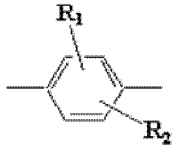
【 0 0 4 6 】

より具体的には、前記化学式 (2) 中の $A r_1$ または $A r_2$ は、下記化学式 (5 A) ~ (5 S) で表される基および下記化学式 (6) で表される基からなる群より選択される少なくとも 1 種の基であることが好ましい。

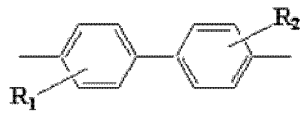
20

【 0 0 4 7 】

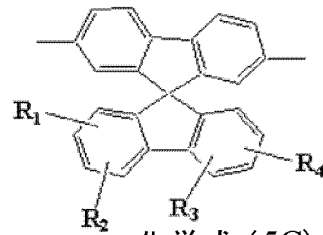
【化7】



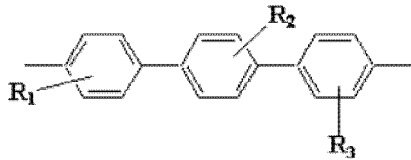
化学式 (5A)



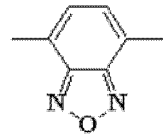
化学式 (5B)



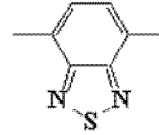
化学式 (5C)



化学式 (5D)

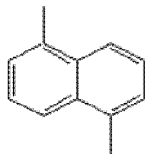


化学式 (5E)

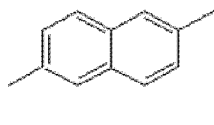


化学式 (5F)

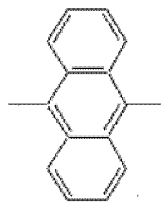
10



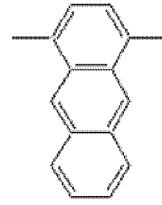
化学式 (5G)



化学式 (5H)

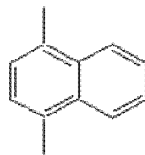


化学式 (5I)

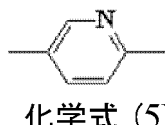


化学式 (5J)

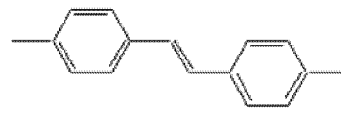
20



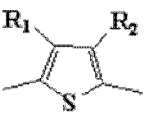
化学式 (5K)



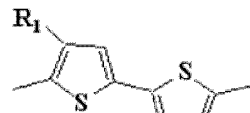
化学式 (5L)



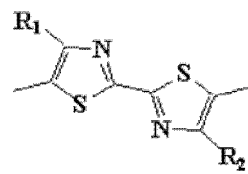
化学式 (5M)



化学式 (5N)

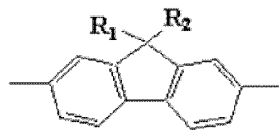


化学式 (5O)

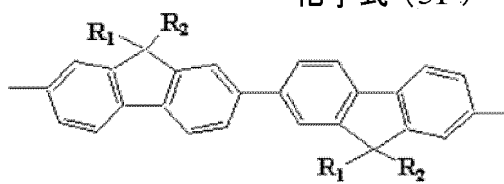


化学式 (5P)

30

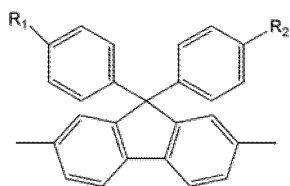


化学式 (5Q)

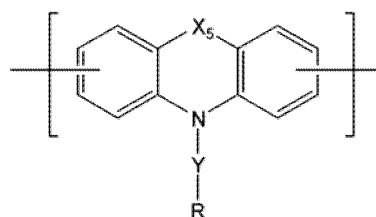


化学式 (5R)

40



化学式 (5S)



化学式 (6)

【0048】

前記化学式(5A)~(5S)および前記化学式(6)中、R₁、R₂、R₃、および

50

R₄ は、それぞれ独立して、水素原子、置換されているかもしくは非置換の炭素数 1 ~ 12 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、置換されているかもしくは非置換の炭素数 1 ~ 12 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、または置換されているかもしくは非置換の炭素数 6 ~ 20 のアリール基である。このうち、前記炭素数 6 ~ 20 のアリール基の一つ以上の水素原子は、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、または -N(Z₁)(Z₂) で表される基(この際、Z₁ および Z₂ は、それぞれ独立して水素原子または炭素数 1 ~ 12 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基である)で置換されうる。

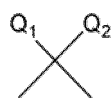
【0049】

また、前記化学式(6)中の X₅ は、酸素原子、硫黄原子、または下記化学式(7A) ~ (7D) で表されるいずれか 1 つの基である。

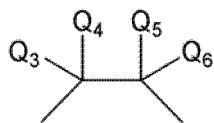
10

【0050】

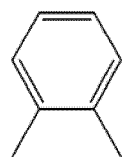
【化8】



化学式(7A)



化学式(7B)



化学式(7C)



化学式(7D)

【0051】

20

前記化学式(7A) ~ (7B)中の Q₁、Q₂、Q₃、Q₄、Q₅ および Q₆ は、それぞれ独立して、水素原子、置換されているかもしくは非置換の炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基(好ましくは、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基)、または炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基(好ましくは、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基)である。

【0052】

前記化学式(6)中の Y は、置換されているかまたは非置換の炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基である。前記アリーレン基の具体的な例としては、例えば、前記 Y は、フェニレン基、ナフタレニレン基、またはアントラセニレン基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

【0053】

前記化学式(6)中の、R は、水素原子、置換されているかもしくは非置換の炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基(好ましくは、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基)、置換されているかもしくは非置換の炭素数 1 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基(好ましくは、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基)、置換されているかもしくは非置換の炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基(好ましくは、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基)、置換されているかもしくは非置換の炭素数 6 ~ 30 のアリール基(好ましくは、炭素数 6 ~ 14 のアリール基)、または置換されているかもしくは非置換の炭素数 2 ~ 30 のヘテロアリール基(好ましくは、炭素数 2 ~ 14 のヘテロアリール基)である。この際、前記アリール基および前記ヘテロアリール基の一つ以上の水素原子は、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、または -N(Z₁)(Z₂) で表される基(この際、Z₁ および Z₂ は、それぞれ独立して、水素原子もしくは炭素数 1 ~ 12 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基である)で置換されうる。

40

【0054】

前記化学式(2)中の、a および b は、それぞれ独立して、0.01 ~ 0.99 の実数、c は 0 ~ 0.99 の実数(ただし、a + b + c = 1)である。

【0055】

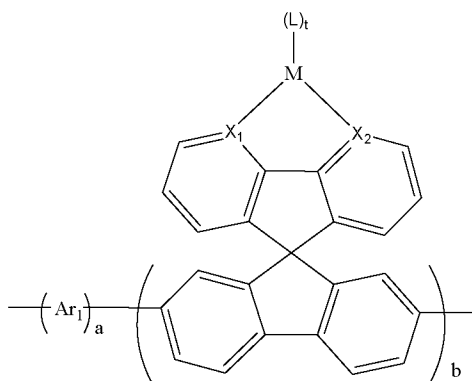
c が 0 である場合、前記化学式(2)の高分子は、下記化学式(2A)で表される高分子となる。

50

【 0 0 5 6 】

【 化 9 】

化学式 (2 A)



10

【 0 0 5 7 】

前記化学式 (2 A) 中、 a および b は、それぞれ独立して、 0 . 0 1 ~ 0 . 9 9 の実数 (ただし、 a + b = 1)、好ましくは a および b は、それぞれ独立して、 0 . 5 ~ 0 . 9 5 の実数 (ただし、 a + b = 1) である。

【 0 0 5 8 】

前述したような発光高分子の重量平均分子量は、好ましくは 1 0 , 0 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0、より好ましくは 2 0 0 , 0 0 0 ~ 4 0 0 , 0 0 0 である。前述の重量平均分子量の範囲内であれば、本発明の発光高分子を含む有機発光素子は、長寿命および優れた輝度などの特性を有しうる。なお、本発明において、前記重量平均分子量は、ポリスチレンを標準物質としたゲル浸透クロマトグラフィ (G P C) により測定した値を採用するものとする。

20

【 0 0 5 9 】

本発明の発光高分子の分子量分布は、好ましくは 1 . 5 ~ 5、さらに好ましくは 2 ~ 3 である。前述の分子量分布の範囲内であれば、本発明の発光高分子を含む有機発光素子の有機層は、長寿命および優れた輝度などの特性を有しうる。なお、本発明において、前記分子量分布は、ポリスチレンを標準物質とした G P C により測定した値を採用するものとする。

30

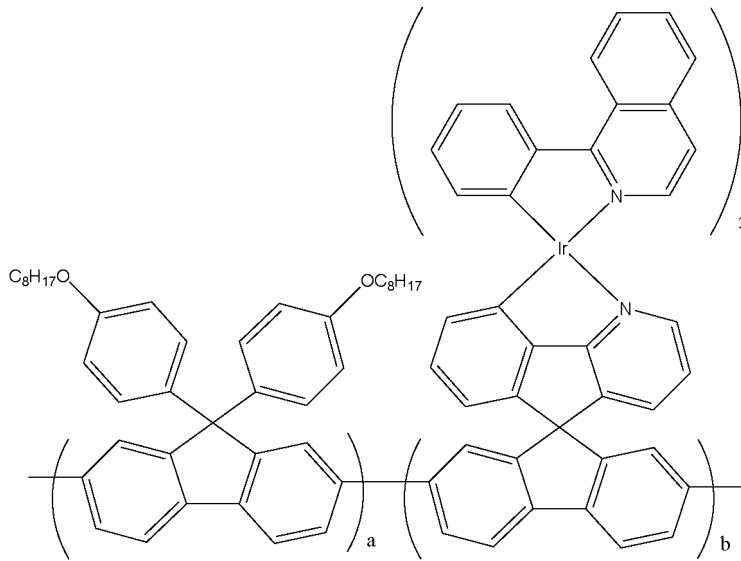
【 0 0 6 0 】

本発明の一実施形態によれば、前記発光高分子は、下記化学式 (8) で表される高分子、下記化学式 (9) で表される高分子、または下記化学式 (1 0) で表される高分子であることが好ましいが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 6 1 】

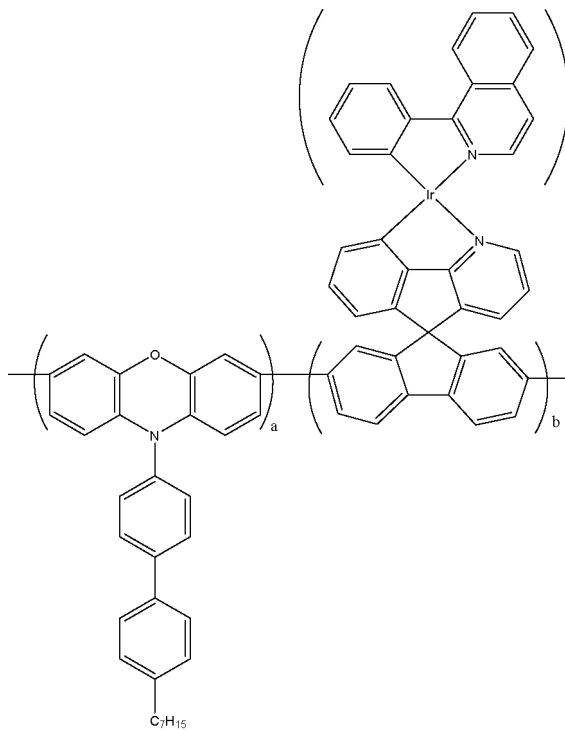
【化 1 0】

化学式 (8)



10

化学式 (9)



20

30

40

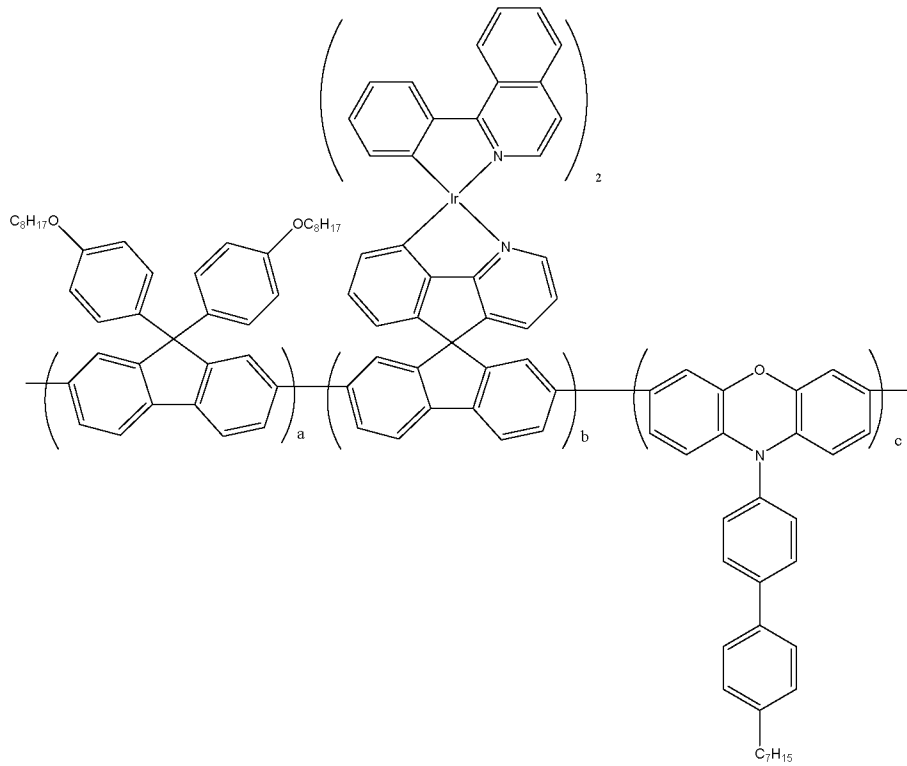
【0062】

前記化学式(8)および(9)中、aおよびbは、それぞれ独立して、0.01~0.99の実数(ただし、 $a + b = 1$)であり、

【0063】

【化 1 1】

化学式 (10)



10

20

【0064】

前記化学式(10)中、a、bおよびcは、それぞれ独立して、0.01~0.99の実数(ただし、 $a + b + c = 1$)である。

【0065】

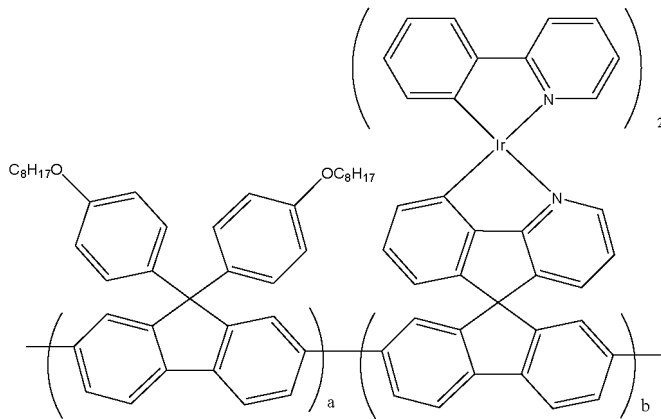
本発明のさらに他の実施形態によれば、前記発光高分子は、下記化学式(11)で表される高分子、下記化学式(12)で表される高分子、または下記化学式(12)で表される高分子であることが好ましいが、これらに限定されるものではない。

30

【0066】

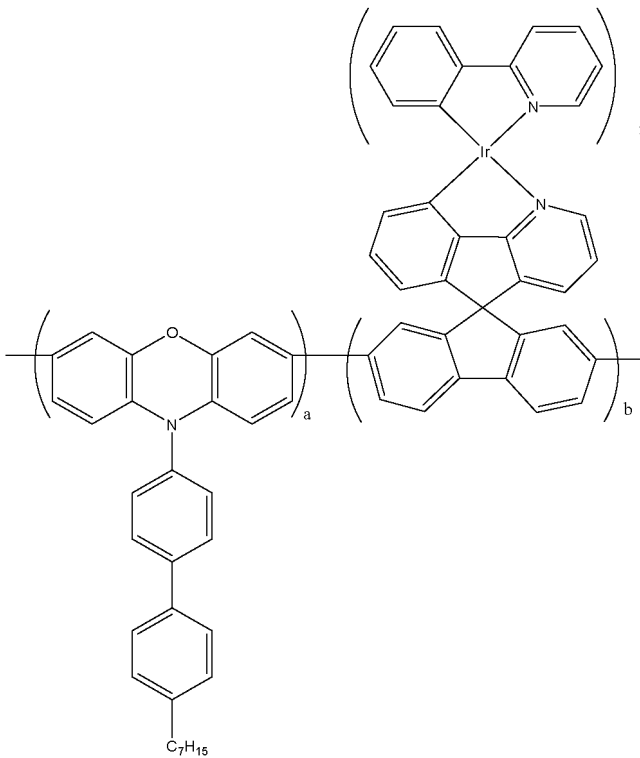
【化 1 2】

化学式 (1 1)



10

化学式 (1 2)



20

30

【0067】

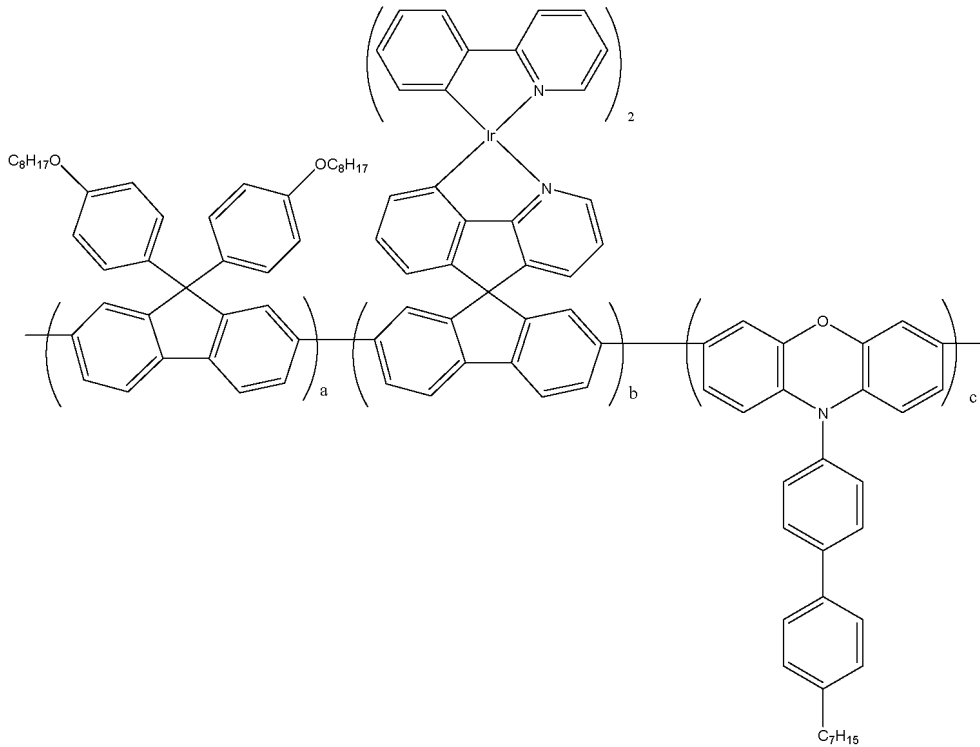
前記化学式(11)および(12)中、aおよびbは、それぞれ独立して、0.01~0.99の実数(ただし、a+b=1)であり、

40

【0068】

【化 1 3】

化学式 (1 3)



10

20

【0069】

前記化学式(13)中、a、bおよびcは、それぞれ独立して、0.01~0.99の実数(ただし、 $a + b + c = 1$)である。

【0070】

前記化学式(2)中のAr₁およびAr₂、ならびに前記化学式(2A)中のAr₁で用いられうる、炭素数6~30のアリーレン基の具体的な例としては、例えば、フェニレン基、インデニレン基、ナフチレン基、ファナントリレン基、アントラセニレン基、ピレニレン基、フルオレニレン基、またはスピロフルオレニレン基などが挙げられる。前記アリーレン基中の1つ以上の水素原子は、ハロゲン原子、炭素数1~30の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1~30の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数1~10のアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、アミジノ基、ヒドラジン基、ヒドラゾン基、カルボキシル基、スルホン酸基、または燐酸基などの置換基で置換されうる。

30

【0071】

前記化学式(2)中のAr₁およびAr₂、ならびに前記化学式(2A)中のAr₁で用いられうる、炭素数4~20のヘテロアリーレン基は、窒素原子、酸素原子、リン原子、および硫黄原子からなる群より選択される少なくとも1個のヘテロ原子を含む単環複素環または縮合複素環を有する基である。前記ヘテロアリーレン基の具体的な例としては、例えば、フリレン基、ピラニレン基、ベンゾフラニレン基、イソベンゾフラニレン基、クロメニレン基、イソクロメニレン基、チエニレン基、ベンゾチエニレン基、チオピラニレン基、チオクロメニレン基、イソチオクロメニレン基、チオキサントニレン基、チアントレニレン基、フェノキサチエニレン基、ピロリレン基、ピリジニレン基、ピラジニレン基、ピリミジニレン基、ピリダジニレン基、インドリジニレン基、イソインドリレン基、インドリレン基、インダゾリレン基、プリニレン基、キノリジニレン基、キノリニレン基、ナフチジニレン基、フタラジニレン基、キノキサリニレン基、シンノリニレン基、プテリジニレン基、カルバゾリレン基、フェナントリジニレン基、アクリジニレン基、ペリミジニレン基、フェナントロリニレン基、フェナジニレン基、フェノテルラジニレン基、フェ

40

50

ノセレナジニレン基、フェノチアジニレン基、フェノキサジニレン基、アンチリジニレン基、ホスフィンドリニジレン基、2H-イソホスフィンドリレン基、ホスフィンドリジレン基、2H-ホスフィノリジニレン基、イソホスフィノリニレン基、またはホスフィノリニレン基などが挙げられる。前記ヘテロアリーレン基中の1つ以上の水素原子は、前記アリーレン基の場合と同様の置換基で置換されうる。前記化学式(3A)~(3X)中のT₁、T₂、T₃、T₄、T₅、T₆、T₇、およびT₈、ならびに前記化学式(5A)~(5S)中のR₁、R₂、R₃、およびR₄で用いられうる、炭素数1~12の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基の具体的な例としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、iso-アミル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、3-メチルペンタン-2-イル基、3-メチルペンタン-3-イル基、4-メチルペンチル基、4-メチルペンタン-2-イル基、1,3-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブタン-2-イル基、n-ヘブチル基、1-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、1-エチルペンチル基、1-(n-プロピル)ブチル基、1,1-ジメチルペンチル基、1,4-ジメチルペンチル基、1,1-ジエチルプロピル基、1,3,3-トリメチルブチル基、1-エチル-2,2-ジメチルプロピル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキサン-2-イル基、2,4-ジメチルペンタン-3-イル基、1,1-ジメチルペンタン-1-イル基、2,2-ジメチルヘキサン-3-イル基、2,3-ジメチルヘキサン-2-イル基、2,5-ジメチルヘキサン-2-イル基、2,5-ジメチルヘキサン-3-イル基、3,4-ジメチルヘキサン-3-イル基、3,5-ジメチルヘキサン-3-イル基、1-メチルヘブチル基、2-メチルヘブチル基、5-メチルヘブチル基、2-メチルヘブタン-2-イル基、3-メチルヘブタン-3-イル基、4-メチルヘブタン-3-イル基、4-メチルヘブタン-4-イル基、1-エチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、1-プロピルペンチル基、2-プロピルペンチル基、1,1-ジメチルヘキシル基、1,4-ジメチルヘキシル基、1,5-ジメチルヘキシル基、1-エチル-1-メチルペンチル基、1-エチル-4-メチルペンチル基、1,1,4-トリメチルペンチル基、2,4,4-トリメチルペンチル基、1-イソプロピル-1,2-ジメチルプロピル基、1,1,3,3-テトラメチルブチル基、n-ノニル基、1-メチルオクチル基、6-メチルオクチル基、1-エチルヘブチル基、1-(n-ブチル)ペンチル基、4-メチル-1-(n-プロピル)ペンチル基、1,5,5-トリメチルヘキシル基、1,1,5-トリメチルヘキシル基、2-メチルオクタン-3-イル基、n-デシル基、1-メチルノニル基、1-エチルオクチル基、1-(n-ブチル)ヘキシル基、1,1-ジメチルオクチル基、3,7-ジメチルオクチル基、n-ウンデシル基、1-メチルデシル基、1-エチルノニル基、またはn-ドデシル基などが挙げられる。前記アルキル基中の1つ以上の水素原子は、前記アリーレン基の場合と同様の置換基で置換されうる。

10

20

30

【0072】

前記化学式(6)中のR、ならびに前記化学式(7A)~(7B)中のQ₁、Q₂、Q₃、Q₄、Q₅、およびQ₆で用いられうる炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基の具体的な例としては、上記の炭素数1~12のアルキル基に加えて、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、1-メチルトリデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、n-ノナデシル基、またはn-エイコシル基などが挙げられる。このアルキル基中の1つ以上の水素原子は、前記アリーレン基の場合と同様の置換基で置換されうる。

40

【0073】

前記化学式(3A)~(3X)中のT₁、T₂、T₃、T₄、T₅、T₆、T₇、およびT₈で用いられうる、炭素数2~12の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基の具体的な例としては、例えば、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、ノルボルネニル基、シクロヘキセニルエチル基、ノルボルネ

50

ニルエチル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、またはドデセニル基などが挙げられる。前記アルケニル基中の1つ以上の水素原子は、前記アリーレン基の場合と同様の置換基で置換されうる。

【0074】

前記化学式(3A)~(3X)中の T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 、 T_5 、 T_6 、 T_7 、および T_8 、ならびに前記化学式(5A)~(5S)中の R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_4 で用いられうる、炭素数1~12の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基の具体的な例としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、1,2-ジメチル-プロポキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、3-メチルペンタン-2-イルオキシ基、3-メチルペンタン-3-イルオキシ基、4-メチルペンチルオキシ基、4-メチルペンタン-2-イルオキシ基、1,3-ジメチルブチルオキシ基、3,3-ジメチルブチルオキシ基、3,3-ジメチルブタン-2-イルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、1-メチルヘキシルオキシ基、3-メチルヘキシルオキシ基、4-メチルヘキシルオキシ基、5-メチルヘキシルオキシ基、1-エチルペンチルオキシ基、1-(*n*-プロピル)ブチルオキシ基、1,1-ジメチルペンチルオキシ基、1,4-ジメチルペンチルオキシ基、1,1-ジエチルプロピルオキシ基、1,3,3-トリメチルブチルオキシ基、1-エチル-2,2-ジメチルプロピルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、2-メチルヘキサン-2-イルオキシ基、2,4-ジメチルペンタン-3-イルオキシ基、1,1-ジメチルペンタン-1-イルオキシ基、2,2-ジメチルヘキサン-3-イルオキシ基、2,3-ジメチルヘキサン-2-イルオキシ基、2,5-ジメチルヘキサン-2-イルオキシ基、2,5-ジメチルヘキサン-3-イルオキシ基、3,4-ジメチルヘキサン-3-イルオキシ基、3,5-ジメチルヘキサン-3-イルオキシ基、1-メチルヘプチルオキシ基、2-メチルヘプチルオキシ基、5-メチルヘプチルオキシ基、2-メチルヘプタン-2-イルオキシ基、3-メチルヘプタン-3-イルオキシ基、4-メチルヘプタン-3-イルオキシ基、4-メチルヘプタン-4-イルオキシ基、1-エチルヘキシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、1-プロピルペンチルオキシ基、2-プロピルペンチルオキシ基、1,1-ジメチルヘキシルオキシ基、1,4-ジメチルヘキシルオキシ基、1,5-ジメチルヘキシルオキシ基、1-エチル-1-メチルペンチルオキシ基、1-エチル-4-メチルペンチルオキシ基、1,1,4-トリメチルペンチルオキシ基、2,4,4-トリメチルペンチルオキシ基、1-イソプロピル-1,2-ジメチルプロピルオキシ基、1,1,3,3-テトラメチルブチルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、1-メチルオクチルオキシ基、6-メチルオクチルオキシ基、1-エチルヘプチルオキシ基、1-(*n*-ブチル)ペンチルオキシ基、4-メチル-1-(*n*-プロピル)ペンチルオキシ基、1,5,5-トリメチルヘキシルオキシ基、1,1,5-トリメチルヘキシルオキシ基、2-メチルオクタン-3-イルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、1-メチルノニルオキシ基、1-エチルオクチルオキシ基、1-(*n*-ブチル)ヘキシルオキシ基、1,1-ジメチルオクチルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基、*n*-ウンデシルオキシ基、1-メチルデシルオキシ基、1-エチルノニルオキシ基、*n*-ドデシルオキシ基、または1-メチルウンデシルオキシ基などが挙げられる。前記アルコキシ基中の1つ以上の水素原子は、前記アリーレン基の場合と同様の置換基で置換されうる。

【0075】

前記化学式(6)中の R 、ならびに前記化学式(7A)~(7B)中の Q_1 、 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 、 Q_5 、および Q_6 で用いられうる炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基の具体的な例としては、上記の炭素数1~12のアルコキシ基に加えて、*n*-トリデシルオキシ基、*n*-テトラデシルオキシ基、1-メチルトリデシルオキシ基、*n*-ペンタデシルオキシ基、*n*-ヘキサデシルオキシ基、*n*-ヘプタデシルオキシ基、*n*-オクタデシルオキシ基、*n*-ノナデシルオキシ基、または*n*-エイコシルオキシ基などが挙げられる。このアルコキシ基中の1つ以上の水素原子は、前記アリーレン基の場合と同様

10

20

30

40

50

の置換基で置換されうる。

【 0 0 7 6 】

前記化学式 (3 A) ~ (3 X) 中の T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 、 T_5 、 T_6 、 T_7 、および T_8 、ならびに前記化学式 (5 A) ~ (5 S) 中の R_1 、 R_2 、 R_3 、および R_4 で用いられうるアリール基は、炭素数 6 ~ 20 の芳香族単環または芳香族縮合環を有する基である。前記アリール基の具体的な例としては、例えば、フェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、テトラヒドロナフチル基、1 - アントリル基、2 - アントリル基、9 - アントリル基、1 - フェナントリル基、2 - フェナントリル基、3 - フェナントリル基、4 - フェナントリル基、または 9 - フェナントリル基などが挙げられる。前記アリール基中の 1 つ以上の水素原子は、前記アリーレン基の場合と同様の置換基で置換されうる。

10

【 0 0 7 7 】

前記化学式 (6) 中の R、ならびに前記化学式 (7 A) ~ (7 B) 中の Q_1 、 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 、 Q_5 、および Q_6 で用いられうる炭素数 6 ~ 30 のアリール基の具体的な例は、上記と同様である。

【 0 0 7 8 】

前記化学式 (3 A) ~ (3 X) 中の T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 、 T_5 、 T_6 、 T_7 、および T_8 で用いられうる、炭素数 6 ~ 20 のアリールオキシ基の例としては、例えば、フェニルオキシ基、1 - ナフチルオキシ基、2 - ナフチルオキシ基、テトラヒドロナフチルオキシ基、1 - アントリルオキシ基、2 - アントリルオキシ基、9 - アントリルオキシ基、1 - フェナントリルオキシ基、2 - フェナントリルオキシ基、3 - フェナントリルオキシ基、4 - フェナントリルオキシ基、または 9 - フェナントリルオキシ基などが挙げられる。前記アリールオキシ基中の 1 つ以上の水素原子は、前記アリーレン基の場合と同様の置換基で置換されうる。

20

【 0 0 7 9 】

前記化学式 (6) 中の R で用いられうる、炭素数 2 ~ 30 のヘテロアリール基は、窒素原子、酸素原子、リン原子、および硫黄原子からなる群より選択される少なくとも 1 個のヘテロ原子を含む単環複素環または縮合複素環を有する基である。前記ヘテロアリール基の具体的な例としては、例えば、フリル基、ピラニル基、ベンゾフラニル基、イソベンゾフラニル基、クロメニル基、イソクロメニル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、チオピラニル基、チオクロメニル基、イソチオクロメニル基、チオキサントニル基、チアントレニル基、フェノキサチイニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、トリアジニル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、フラザニル基、ピリジニル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリジニル基、イソインドリル基、インドリル基、インダゾリル基、プリニル基、キノリジニル基、キノリニル基、ナフチジニル基、フタラジニル基、キノキサリニル基、シンノリニル基、プテリジニル基、カルバゾリル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、ペリミジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェノテルラジニル基、フェノセレナジニル基、フェノチアジニル基、フェノキサジニル基、アンチリジニル基、ホスフィンドリニル基、2H - イソホスフィンドリル基、ホスフィンドリル基、2H - ホスフィンオリジニル基、イソホスフィンオリニル基、またはホスフィンオリニル基などが挙げられる。前記ヘテロアリール基中の 1 つ以上の水素原子は、前記アリーレン基の場合と同様の置換基で置換されうる。

30

40

【 0 0 8 0 】

前記化学式 (6) 中の R で用いられうる、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基の具体的な例としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、シクロトリデシル基、シクロテトラデシル基、シクロペンタデシル基、シクロヘキサデシル基、シクロヘプタデシル基、シクロオクタデシル基、シクロノナデシル基、またはシクロエイコシル基などが挙げられる。前記シクロアルキル基中の 1 つ以上の水素原子は、前記アリーレン基の場合と同様の置換基で置換さ

50

れうる。

【0081】

前記化学式(2)中の Ar_1 および Ar_2 、ならびに前記化学式(2A)中の Ar_1 で用いられうる、炭素数6~30のアリーレン基または炭素数4~30のヘテロアリーレン基中の水素原子を置換しうるヘテロシクロアルキル基は、窒素原子、酸素原子、リン原子、および硫黄原子からなる群より選択される少なくとも1個のヘテロ原子を含む飽和環を有する炭素数2~30の基である。その具体的な例としては、例えば、オキシラニル基、ピロリジニル基、イミダゾリジニル基、ピラゾリジニル基、オキサゾリジニル基、イソオキサゾリジニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリニル基、チオモルホニル基、テトラヒドロピラニル基、またはテトラヒドロフラニル基などが挙げられる。前記ヘテロシクロアルキル基中の1つ以上の水素原子は、前記アリーレン基の場合と同様の置換基で置換されうる。

10

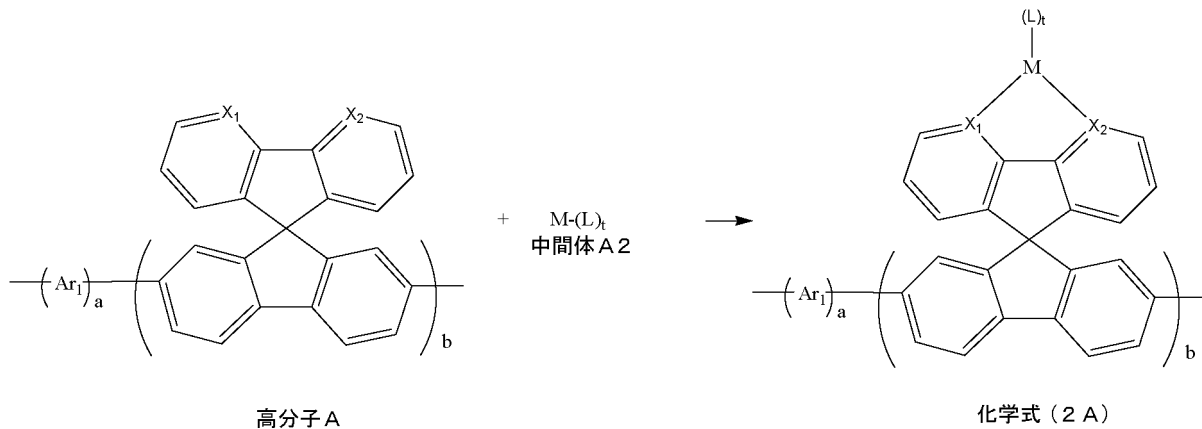
【0082】

前記化学式(2A)で表される発光高分子は、下記反応式(1)の経路で合成されうる。

【0083】

【化14】

反応式(1)



20

30

【0084】

前記反応式(1)中、 Ar 、 X_1 、 X_2 、 M 、 L 、 t 、 a および b の定義は、前記化学式(2A)と同様であるので、ここでは説明を省略する。

【0085】

前記反応式(1)によれば、まず、蛍光単位を含む高分子Aを合成した後、前記高分子A1を金属Mおよび配位子Lを含む中間体A2と反応させて、燐光単位および蛍光単位を有する、前記化学式(2A)で表される発光高分子を合成することができる。他の合成工程は特に制限されず、一般的な有機合成の工程によるため、ここでは詳細な説明は省略する。

40

【0086】

前述したような発光高分子は、有機発光素子の有機層に含まれうる。したがって、本発明による有機発光素子は、1対の電極と前記電極間に挿入された有機層とを含む。前記有機層は、前述したような発光高分子を含むことが好ましく、前記発光高分子を含む有機層は、発光層でありうる。

【0087】

前記発光高分子は単独で用いられてもよいし、従来公知のホストと混合して用いられもよい。前記ホストの例としては、CBP(4,4'-N,N'-ジカルバゾール-ピフェニル)、またはPVK(ポリ(n-ビニルカルバゾール))などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

50

【0088】

前記発光高分子がホストと共に用いられる場合、ホストの濃度は特に制限されないが、通常は、発光高分子100質量部を基準として約10～30質量部であることが好ましい。

【0089】

前述したような発光高分子を含む有機層を備えた有機発光素子は、長寿命、優れた輝度、および優れた効率などを有する。また、本発明の有機発光素子は、2つ以上の色を発光できるので、色の適切な組み合わせにより白色発光が可能となる。

【0090】

図1は、本発明による有機発光素子の一実施形態の概略図である。有機発光素子は、基板10、第1電極20、有機層として本発明による発光高分子を含む発光層30、および第2電極40を備える。これを参照して、本発明による有機発光素子およびその製造方法を説明すれば、次の通りである。

10

【0091】

まず、基板10の上部に、高い仕事関数を有する物質を用いて、蒸着法またはスパッタ法などにより第1電極20が形成される。前記第1電極20は、アノードでありうる。ここで、前記基板10としては、一般的な有機発光素子で用いられる基板10を使用することができるが、機械的強度、熱安定性、透明性、表面平滑性、取扱容易性、および防水性に優れたガラス基板または透明プラスチック基板を用いることが好ましい。第1電極の形成に用いられる物質の例としては、透明で導電性に優れたインジウムスズ酸化物(ITO)、インジウム亜鉛酸化物(IZO)、酸化スズ(SnO₂)、酸化亜鉛(ZnO)などが挙げられる。

20

【0092】

次いで、図1には図示されていないが、必要に応じて、第1電極の上部に正孔注入層(Hole Injection Layer: HIL)および正孔輸送層(Hole Transport Layer: HTL)の少なくとも一方が形成される。

【0093】

前記正孔注入層(HIL)は、真空蒸着法、スピンコーティング法、キャスト法、LB(Langmuir Blodgett)法などの多様な方法を利用して形成される。

【0094】

真空蒸着法によって正孔注入層を形成する場合、その蒸着条件は、正孔注入層の材料として使用する化合物、目的とする正孔注入層の構造および熱的特性によって異なる。しかしながら、一般的には、蒸着温度は100～500が好ましく、真空度は1.33×10⁻⁶～0.133Pa(10⁻⁸～10⁻³torr)が好ましく、蒸着速度は0.1～10nm/sec(0.01～100/sec)が好ましく、膜厚は1nm～5μm(10～5μm)が好ましい。

30

【0095】

スピンコーティング法によって正孔注入層を形成する場合、そのコーティング条件は、正孔注入層の材料として使用する化合物、目的とする正孔注入層の構造および熱的特性によって異なる。しかしながら、一般的には、2000～5000rpmのコーティング速度が好ましく、コーティング後の溶媒除去のための熱処理温度は、80～200であることが好ましい。

40

【0096】

前記正孔注入層の形成に用いられる物質は、特に制限されず、従来公知のいかなる正孔注入層用の物質を用いることができる。例えば、米国特許第4,356,429号明細書に開示されている銅フタロシアニンなどのフタロシアニン化合物、またはAdvanced Material, 6, p. 677(1994)に記載されているスターバースト型アミン誘導体であるTCTA(4,4',4"-トリス(N-カルバゾリル)-トリフェニルアミン)、m-MTDATA(4,4',4"-トリス(N-フェニル-N-(m-トリル)アミノ)トリフェニルアミン)、m-MTDAPB、溶解性を有する導電性高分

50

子である Pani / DBSA (ポリアニリン / ドデシルベンゼンスルホン酸)、PEDOT / PSS (ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン) / ポリ(4-スチレンスルホン酸塩))、Pani / CSA (ポリアニリン / 10-カンファースルホン酸) または PANI / PSS (ポリアニリン) / ポリ(4-スチレンスルホン酸塩)) などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0097】

前記正孔注入層の厚さは好ましくは10~1000nm(100~10000)、より好ましくは10~100nm(100~1000)である。前記正孔注入層の厚さが10nm(100)未満である場合、正孔注入特性が低下する場合があります、前記正孔注入層の厚さが1000nm(10000)を超える場合、駆動電圧が上昇する虞がある。

10

【0098】

前記正孔注入層の上部に、真空蒸着法、スピンコーティング法、キャスト法、LB法などの多様な方法を利用して、正孔輸送層(HTL)を形成することができる。真空蒸着法およびスピンコーティング法によって正孔輸送層を形成する場合、その蒸着条件およびコーティング条件は、使用する化合物によって異なるが、一般的に正孔注入層の形成の場合と同様の条件である。

【0099】

前記正孔輸送層の形成に用いられる物質としては、特に制限されず、従来公知のいかなる正孔輸送層用の物質を用いることができる。例えば、N-フェニルカルバゾール、ポリビニルカルバゾールなどのカルバゾール誘導体、N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-ジフェニル-[1,1-ピフェニル]-4,4'-ジアミン(TPD)、N,N'-ジ(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ジフェニルベンジジン(-NPD)などの縮合環を有する一般的なアミン誘導体などが挙げられる。

20

【0100】

前記正孔輸送層の厚さは、好ましくは5~100nm(50~1000)、より好ましくは10~60nm(100~600)である。前記正孔輸送層の厚さが5nm(50)未満である場合、正孔輸送特性が低下する場合があります、前記正孔輸送層の厚さが100nm(1000)を超える場合、駆動電圧が上昇する虞がある。

【0101】

次いで、発光層30が、スピンコーティング法、キャスト法、LB法などの方法を利用して形成される。スピンコーティング法により発光層が形成される場合、その条件は使用する化合物によって異なるが、一般的に正孔注入層の形成の場合と同様の条件である。

30

【0102】

前記発光層30は、前述したように本発明の発光高分子を含み、必要に応じてホストをさらに含んでもよい。

【0103】

前記発光層30の厚さは好ましくは10~100nm(100~1000)、より好ましくは、20~60nm(200~600)である。前記発光層の厚さが10nm(100)未満である場合、発光特性が低下する場合があります、前記発光層の厚さが100nm(1000)を超える場合、駆動電圧が上昇する虞がある。

40

【0104】

図1には図示されていないが、必要に応じて、発光層30と第2電極40との間に、正孔阻止層(Hole Blocking Layer: HBL)、電子輸送層(Electron Transport Layer: ETL)、および電子注入層(Electron Injection Layer: EIL)からなる群より選択される少なくとも1種の層がさらに形成されうる。

【0105】

正孔阻止層(HBL)は、発光層の三重項励起子または正孔が、第2電極などへ広がる現象を防止しうる。前記正孔阻止層は、真空蒸着法、スピンコーティング法、キャスト法

50

、LB法などの方法を利用して形成される。真空蒸着法およびスピニング法により正孔阻止層が形成される場合、その条件は使用する化合物によって異なるが、一般的に正孔注入層の形成の場合と同様の条件である。前記正孔阻止層の形成に用いられる物質としては、例えば、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、またはBCPなどを挙げることができる。

【0106】

前記正孔阻止層の厚さは好ましくは5~100nm(50~1000)、より好ましくは10~30nm(100~300)である。前記正孔阻止層の厚さが5nm(50)未満である場合、正孔阻止特性が低下する場合があります、前記正孔阻止層の厚さが100nm(1000)を超過する場合、駆動電圧が上昇する虞がある。

10

【0107】

次いで、電子輸送層(ETL)が、真空蒸着法、スピニング法、キャスト法などの多様な方法を利用して形成される。真空蒸着法およびスピニング法により電子輸送層を形成する場合、その条件は使用する化合物によって異なるが、一般的に正孔注入層の形成の場合と同様の条件である。前記電子輸送層の形成に用いられる物質は、カソードから注入された電子を安定的に輸送することができるキノリン誘導体、特に、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム(Alq3)、3-(4-ピフェニル)-4-フェニル-5-ターシャルブチルフェニル-1,2,4-トリアゾール(TAZ)、ビス(2-メチル-8-キノラート)(p-フェニル-フェノラート)アルミニウム(Balq3)など従来公知の物質である。

20

【0108】

前記電子輸送層の厚さは好ましくは10~100nm(100~1000)、より好ましくは20~50nm(200~500)である。前記電子輸送層の厚さが10nm(100)未満である場合、電子輸送特性が低下する場合があります、前記電子輸送層の厚さが100nm(1000)を超える場合、駆動電圧が上昇する虞がある。

【0109】

また、電子輸送層の上部に、カソードから電子の注入を容易にする物質から形成される電子注入層(EIL)が形成されうる。前記電子注入層の形成に用いられる物質は、特に制限されない。

【0110】

前記電子注入層の形成に用いられる物質の例としては、LiF、NaCl、CsF、Li₂O、BaOなどの従来公知の物質が挙げられる。前記電子注入層の蒸着条件は、使用する化合物によって異なるが、一般的に正孔注入層の形成の場合と同様の条件である。

30

【0111】

前記電子注入層の厚さは好ましくは0.1~10nm(1~100)、より好ましくは0.5~5nm(5~50)である。前記電子注入層の厚さが0.1nm(1)未満である場合、電子注入特性が低下する場合があります、前記電子注入層の厚さが10nm(100)を超える場合、駆動電圧が上昇する虞がある。

【0112】

最後に前記電子注入層の上部に、真空蒸着法やスパッタ法などの方法を利用して第2電極40が形成される。前記第2電極は、カソードとして用いられうる。前記第2電極40の形成に用いられる金属としては、低い仕事関数を有する金属、合金、導電性化合物、またはこれらの混合物が挙げられる。具体的な例としては、例えば、リチウム(Li)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、アルミニウム-リチウム(Al-Li)、カルシウム(Ca)、マグネシウム-インジウム(Mg-In)、マグネシウム-銀(Mg-Ag)などが挙げられる。また、前面発光素子を得るために、ITO、IZOなどから形成された透過型カソードを使用してもよい。

40

【実施例】**【0113】**

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に制限さ

50

れるものではない。

【0114】

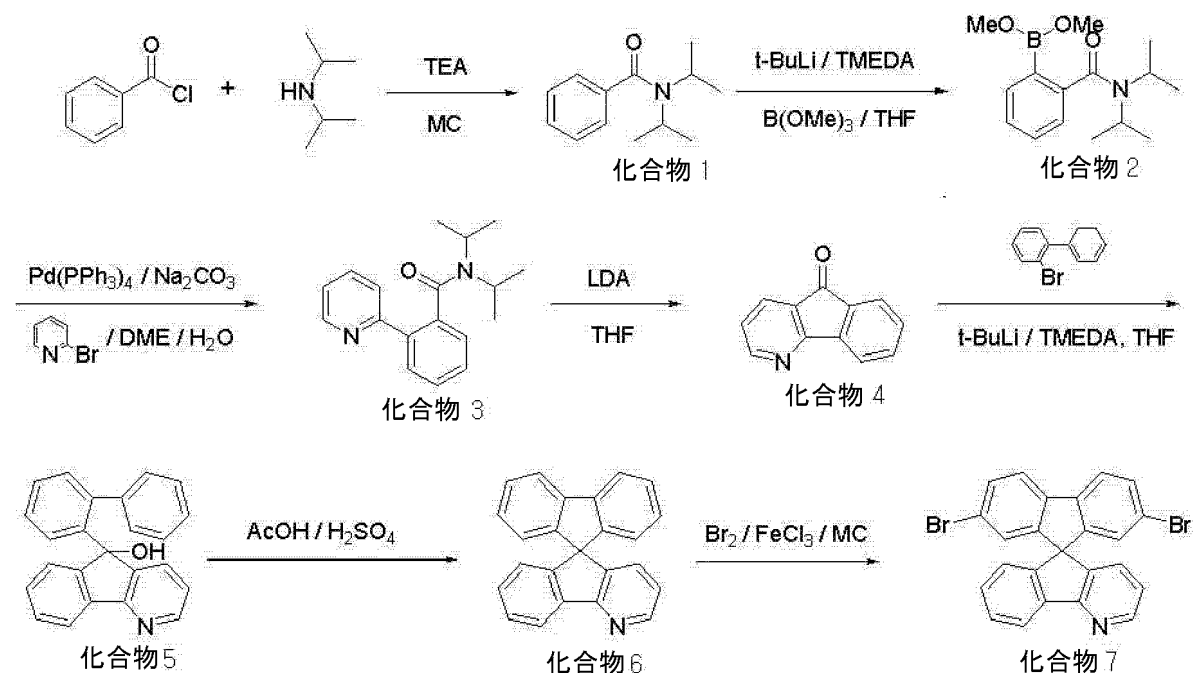
(合成例1: 4-アザ-2',7'-ジプロモ-9,9'-スピロバイフルオレンモノマー(化合物7)の合成)

下記反応式(2)に示す合成ルートに従って、4-アザ-2',7'-ジプロモ-9,9'-スピロバイフルオレンモノマー(下記反応式(2)中の化合物7)を合成した。

【0115】

【化15】

反応式(2)



10

20

【0116】

[化合物1の合成]

1,000 mlのフラスコ中で、N,N-ジイソプロピルアミン81 ml(0.58 mol)、およびTEA(トリエチルアミン)108 ml(0.78 mol)を塩化メチレン(MC)500 mlに溶かした後、0 に冷却した。0 で塩化ベンゾイル55 g(0.39 mol)を滴下した後、常温(25)で2.5時間攪拌した。これにより得られた反応物を、2N HCl溶液、NaHCO₃溶液、および食塩水で洗浄した後、MgSO₄で乾燥しろ過した。これにより得られたろ液の溶媒を、減圧下で除去し、81.56 g(収率:99%)の化合物1を得た。化合物1の構造をNMRで確認した結果は、下記表1の通りである。

30

【0117】

【表1】

¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) δ: 7.35~7.56 (m, 5H), 3.6 (d, 2H), 1.1~1.5 (m, 12H)

40

【0118】

[化合物2の合成]

3,000 mlの三口フラスコ中で、上記で得られた化合物1を70 g(0.341 mol)、およびテトラメチルエチレンジアミン(TMEDA)56.7 ml(0.375 mol)をテトラヒドロフラン(THF)1,300 mlに溶解した後、-78 に冷却した。次いで、1.7Mの濃度である*t*-ブチルリチウム(*t*-BuLi)溶液441 ml(0.7497 mol)を滴下して1時間攪拌した後、ホウ酸トリメチル116.2 m

50

1 (1 . 0 2 3 m o l) を滴下し、常温 (2 5) で一晩放置した。得られた反応物に、飽和 NH_4Cl 溶液 2 1 0 m l および水 4 2 0 m l を添加して攪拌した。結果物を酢酸エチルで抽出し、 MgSO_4 で乾燥し、ろ過、溶媒除去、真空乾燥を行い、9 6 . 4 4 g (収率 : 1 0 0 %) の化合物 2 を得た。

【 0 1 1 9 】

[化合物 3 の合成]

2 L の 1 口フラスコに、上記で得られた化合物 2 を 9 6 . 4 4 g (9 4 . 5 g 0 . 3 4 1 m o l)、2 - プロモピリジン を 2 9 . 7 m l (0 . 3 1 0 m o l)、 Na_2CO_3 を 1 3 1 . 6 g (1 . 2 4 2 m o l)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ を 7 . 2 g (2 m o l e %)、ジメチルエーテル (D M E) を 1 , 0 0 0 m l、および水 3 0 0 m l を添加し、1 8 時間還流させた後に冷却して、セライトを用いてろ過した。得られたろ液の溶媒を減圧除去した後、塩化メチレンで抽出した。得られた結果物を、水および食塩水で洗浄した後、 MgSO_4 で乾燥し、ろ過、減圧濃縮した。これにより得られた結果物を、ヘキサン 1 L に加えてスラリー化し、ろ過、乾燥させた後、酢酸エチル : ヘキサン = 1 : 3 (体積比) の混合溶媒を用いたカラムクロマトグラフィーによって精製し、7 2 . 3 8 g (収率 : 8 2 . 6 4 %) の化合物 3 を得た。化合物 3 の構造を N M R で確認した結果は、下記表 2 の通りである。

【 0 1 2 0 】

【表 2】

$^1\text{H-NMR}$ (3 0 0 M H z , CDCl_3) δ : 8 . 7 (d , 1 H) , 7 . 8 (m , 3 H) , 7 . 4 5 (m , 2 H) , 7 . 3 0 (m , 2 H) , 3 . 5 (t , 1 H) , 3 . 3 (t , 1 H) , 1 . 5 2 (d , 3 H) , 1 . 3 3 (d , 3 H) , 0 . 9 3 (d , 3 H) , 0 . 5 2 (d , 3 H)

【 0 1 2 1 】

[化合物 4 の合成]

3 L の 3 口フラスコ中で、ジイソプロピルアミン 1 0 6 . 5 m l (0 . 7 5 9 7 m o l) を T H F 7 0 0 m l に溶解させた後、- 7 8 に冷却した。その後、2 . 5 M の濃度である *n* - B u L i 2 9 4 . 1 m l (0 . 7 3 5 2 m o l) を滴下して 1 時間攪拌しリチウムイソプロピルアミド (L D A) をフラスコ中で生成させた。その後、上記で得られた化合物 3 6 9 . 2 g (0 . 2 4 5 1 m o l) を T H F 6 0 0 m l に溶かしたものをフラスコ内に滴下した。パスを取り除いた後、常温 (2 5) になるまで攪拌した。常温 (2 5) で水を 1 L 添加した。得られた結果物を、酢酸エチルで抽出し、水および食塩水で洗浄し、 MgSO_4 で乾燥した後にろ過、減圧濃縮した。酢酸エチル : ヘキサン = 1 : 3 (体積比) の混合溶媒を用いたカラムクロマトグラフィーで精製して、2 5 . 7 4 g (収率 : 6 3 . 7 %) の化合物 4 を得た。化合物 4 の構造を N M R で確認した結果は、下記表 3 の通りである。

【 0 1 2 2 】

【表 3】

$^1\text{H-NMR}$ (3 0 0 M H z , CDCl_3) δ : 8 . 6 (d , 1 H) , 7 . 8 9 5 (t , 2 H) , 7 . 7 4 (d , 1 H) , 7 . 6 0 (t , 1 H) , 7 . 4 5 (t , 1 H) , 7 . 2 3 (m , 1 H)

【 0 1 2 3 】

[化合物 5 の合成]

2 L の 3 口フラスコ中で、2 - プロモピフェニル 2 1 g (0 . 1 7 3 9 m o l) を T M E D A 2 9 . 8 2 m l (0 . 1 9 7 0 m o l) および T H F 2 1 0 m l に溶解させた後に - 7 8 に冷却した。次いで、1 . 7 M の濃度である *t* - B u L i 溶液 2 0 5 m l (0 . 3 4 7 7 m o l) を滴下した後、2 時間攪拌した。上記で得られた化合物 4 2 1 g (0 . 1 1 5 9 m o l) を T H F 2 1 0 m l に溶解させて、フラスコ内に滴下した

。バスを取り除いた後、常温（25℃）になるまで攪拌して1日間還流した。水400mlを添加し常温（25℃）まで冷却した。得られた反応物を、酢酸エチルで抽出し、水および食塩水で洗浄し、MgSO₄で乾燥した後にろ過、減圧濃縮した。その後、ヘキサン300mlで加熱してスラリー化した後、冷凍庫に保管した。その後、ろ過および乾燥を行って、30.9g（収率：79.5%）の化合物5を得た。化合物5の構造をNMRで確認した結果は、下記表4の通りである。

【0124】

【表4】

¹H-NMR（300MHz, CDCl₃） δ：8.48（d, 1H）, 8.00（d, 1H）, 7.53（t, 1H）, 7.38（t, 1H）, 7.2（m, 5H）, 6.84（m, 3H）, 6.57（t, 2H）, 5.89（d, 2H）, 3.5（s, 1H）

10

【0125】

〔化合物6の合成〕

3Lの3口フラスコに、化合物5 30.9g（92.1288mmol）、および酢酸2,000mlを添加した後、H₂SO₄ 31mlを添加して、1日間還流および熱処理した。得られた反応物を常温（25℃）まで冷却した後、水13Lに添加して攪拌した。得られた結果物をろ過し、塩化メチレンに溶解させた後、MgSO₄で乾燥した。その後、ろ過、減圧濃縮して26.37g（収率：90.2%）の化合物6を得た。化合物6

20

【0126】

【表5】

¹H-NMR（300MHz, CDCl₃） δ：8.55（d, 1H）, 8.16（d, 1H）, 7.80（t, 2H）, 7.45~7.28（m, 3H）, 7.22~6.92（m, 5H）, 6.7（m, 3H）

【0127】

〔化合物7の合成〕

500mlの2口フラスコに、化合物6 26g（81.92mmol）、FeCl₃ 27.9g（172.03mmol）、および塩化メチレン 200mlを添加した後、攪拌しながら0℃に冷却した。Br₂ 8.73ml（170.4mmol）を塩化メチレン 50~100mlに溶解して滴下した後、1日間攪拌し、10質量%Na₂S₂O₃溶液を用いてクエンチした。水および食塩水で洗浄後、MgSO₄で乾燥し、ろ過、減圧濃縮して、酢酸エチル：ヘキサン=1：9（体積比）、および酢酸エチル：ヘキサン=1：6（体積比）を用いたカラムクロマトグラフィーにより精製して、27.35gの化合物7とおよび12gの化合物7の粗生成物を順次得た。化合物7の構造をNMRで確認した結果は、下記表6の通りである。

30

【0128】

【表6】

¹H-NMR（300MHz, CDCl₃） δ：8.63（d, 1H）, 8.50（d, 1H）, 8.14（d, 1H）, 7.69（t, 1H）, 7.53（m, 2H）, 7.28（m, 2H）, 7.06（d, 2H）, 6.79（t, 3H）

40

【0129】

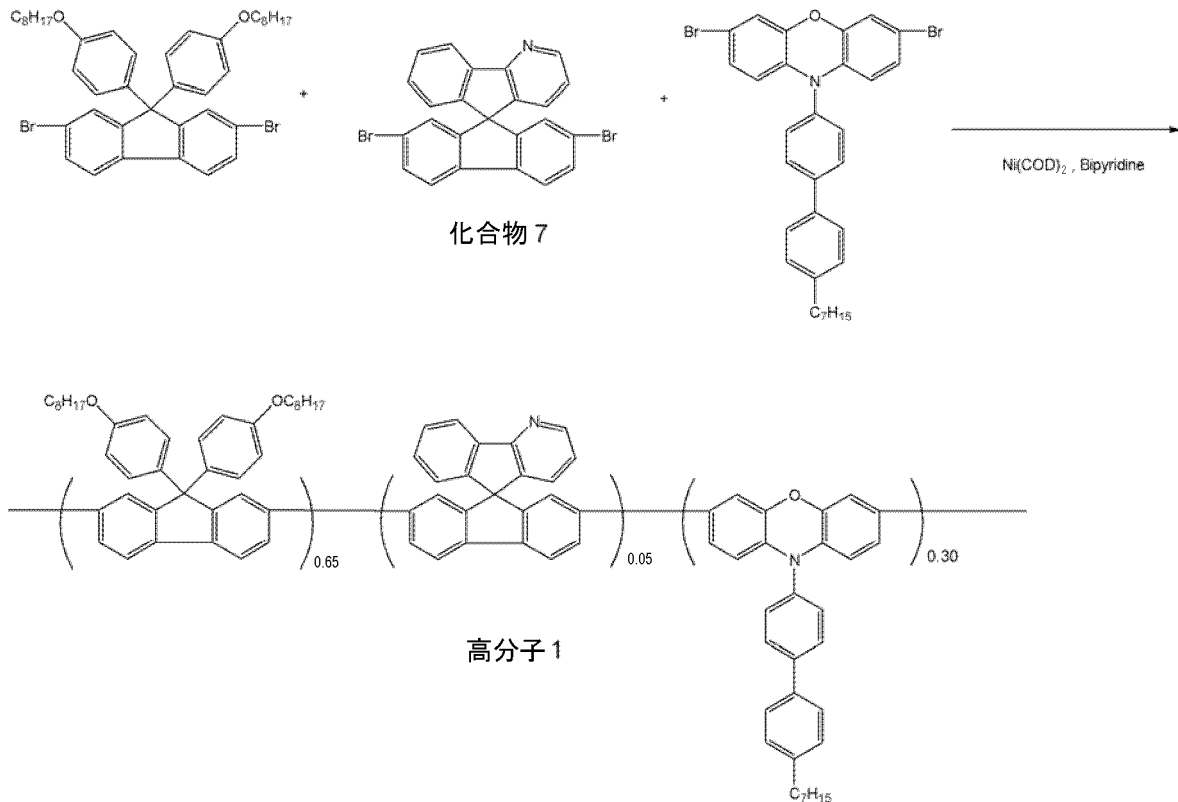
（合成例2：高分子1の合成）

下記反応式（3）の合成ルートに従って高分子1を合成した。

【0130】

【化 1 6】

反応式 (3)



10

20

【 0 1 3 1】

シュレンクフラスコの内部を数回真空化し、窒素還流して水分を完全に除去した後、Ni(COD)₂ 549 mg (1.9 mmol) とピリジン 312 mg (1.9 mmol) とをシュレンクフラスコ内へ投入し、再び数回シュレンクフラスコの内部を真空化し、窒素還流した。次いで、窒素気流下で、無水ジメチルホルムアミド (DMF) 5 ml、1, 5 - シクロオクタジエン (COD) 0.13 ml (1.2 mmol)、および無水トルエン 5 ml をシュレンクフラスコへ添加した。得られた混合物を 80 °C で 30 分間攪拌した後、上記の合成例 1 で得られた化合物 7 を 24 mg (0.05 mmol)、9, 9 - ジ (4 - オクチルオキシフェニル) - 2, 7 - ジプロモフルオレン 476 mg (0.65 mmol)、および N - (4 - ヘプチルピフェニル) - 2, 6 - ジプロモフェノキサジン 177 mg (0.30 mmol) をトルエン 10 ml に希釈して混合物に添加し攪拌した。20 分後、プロモペンタフルオロベンゼン 0.1 ml を添加して 80 °C で 1 日間攪拌した。

30

【 0 1 3 2】

反応終了後、反応混合物を 60 °C まで冷却し、HCl : アセトン : メタノール = 1 : 1 : 2 (体積比) 溶液に注いで沈殿を析出させた。得られた沈殿をクロロホルムに溶解した後、メタノールで再び沈殿を析出させ、ソックスレー抽出器を用いて処理し、高分子 1 を 0.42 mg (収率 : 60%) 得た。高分子 1 を GPC で分析した結果、重量平均分子量 (Mw) は 156,000 であり、分子量分布 (MWD) は 2.3 であった。

40

【 0 1 3 3】

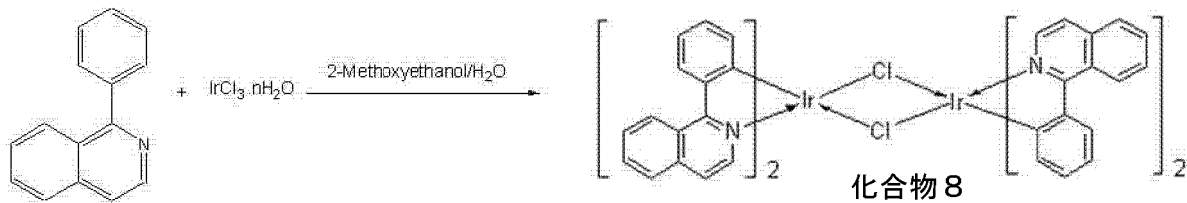
(合成例 3 : 高分子 2 の合成)

下記反応式 (4) に従って、イリジウム錯体 (下記反応式 (4) 中の化合物 8) を合成した。

【 0 1 3 4】

【化 17】

反応式 (4)



【0135】

10

2-フェニルイソキノリンと $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ とを用いて、赤色粉末であるイリジウム錯体 ($[\text{Ir}(\text{Piq})_2\text{Cl}]_2$) (前記反応式 (4) 中の化合物 8) を合成した。この時、合成法は、*J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 6647-6653 に記載の方法を参照して行ったが、この参考文献は、参照として本発明に組み込まれる。

【0136】

次いで、温度計、メカニカルスターラー、および還流冷却器が装着された 250 ml の 2 口フラスコに、窒素雰囲気下で、上記の合成例 2 で合成された高分子 1 200 mg を 30 mL のトルエンに溶かし、30 mg の K_2CO_3 を含むメタノールスラリー 10 mL をフラスコ内に添加した。得られた混合物に、上述の $[\text{Ir}(\text{Piq})_2\text{Cl}]_2$ 50 mg を含む 30 mL の 2-メトキシエタノールスラリーを添加し、攪拌しながら 110 °C で 18 時間反応させた。反応終了後、常温 (25 °C) まで冷却し、減圧蒸留で反応溶媒を除去し、生成物をトルエンに溶解させてメタノールで沈殿を析出させる工程を 2 回繰り返して、下記化学式 (14) で表される高分子 2 を 160 mg 得た。高分子 2 を GPC で分析した結果、重量平均分子量 (Mw) は 156,000 であり、分子量分布 (MWD) は 2.3 であった。

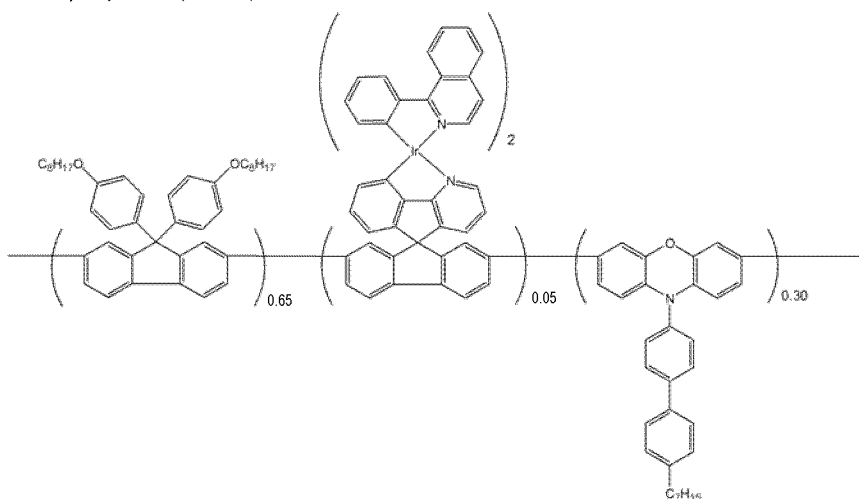
20

【0137】

【化 18】

化学式 (14)

30



40

高分子 2

【0138】

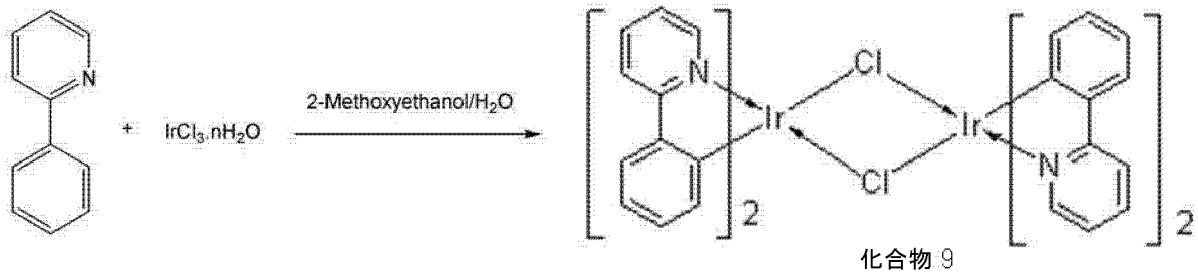
(合成例 4 : 高分子 3 の合成)

下記反応式 (5) に従って、イリジウム錯体 (下記反応式 (5) 中の化合物 9) を合成した。

【0139】

【化 19】

反応式 (5)



10

【0140】

フェニルピリジンと $\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ とを用いて、黄色粉末であるイリジウム錯体 ($[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$) (上記反応式 (5) 中の化合物 9) を合成した。この際、合成法は、*J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 6647 - 6653 に記載の方法を参考にした。

【0141】

次いで、温度計、メカニカルスターラー、および還流冷却器が装着された 250 ml の 2 口フラスコに、窒素雰囲気下で、上記の合成例 2 で合成された高分子 1 100 mg を 30 mL のトルエンに溶解させ、30 mg の K_2CO_3 を含むメタノールスラリー 10 mL をフラスコ内に添加した。得られた混合物に、上述の $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ (上記反応式 (5) 中の化合物 9) 30 mg を含む 30 mL の 2 - メトキシエタノールスラリーを添加し、攪拌しながら 110 で 18 時間反応させた。反応終了後、常温 (25) まで冷却し、減圧蒸留で反応溶媒を除去した後、得られた生成物をトルエンに溶解させてメタノールで沈殿を析出させる工程を 2 回繰り返して、下記化学式 (15) で表される高分子 3 を 96 mg 得た。高分子 3 を GPC で分析した結果、重量平均分子量 (Mw) は 156,000 であり、分子量分布 (MWD) は 2.3 であった。

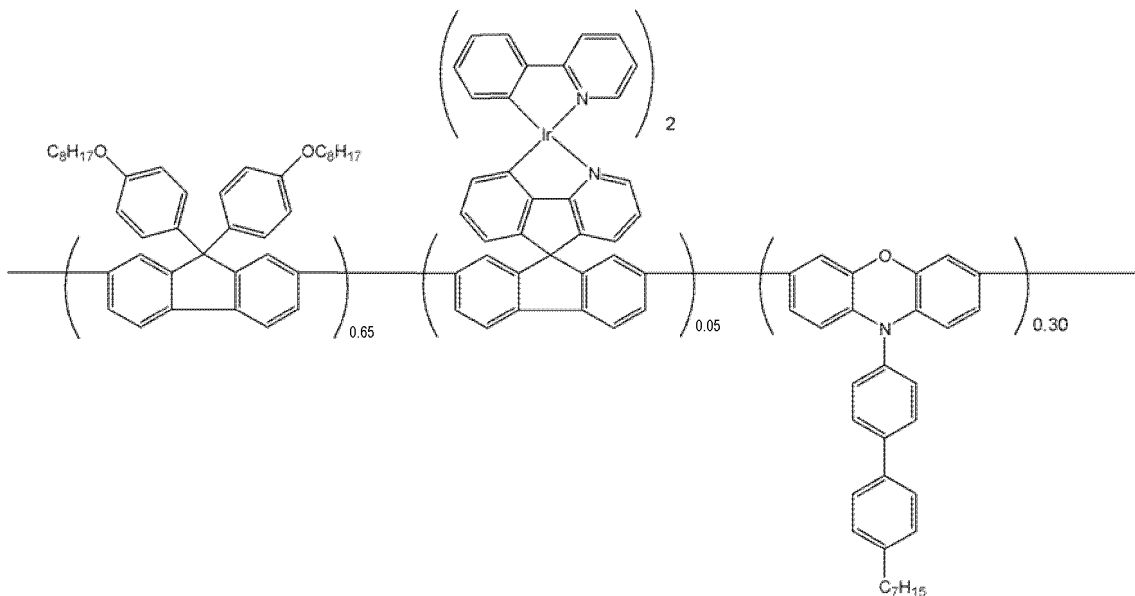
20

【0142】

【化 20】

化学式 (15)

30



40

高分子 3

【0143】

(評価例 1)

50

上記の高分子 1 および上記の高分子 2 の PL (photoluminescence) スペクトルを評価した。まず、高分子 1 をトルエンに 1 . 2 mol % の濃度で希釈して薄膜を形成した後に、キセノンランプが装着されている ISC PC 1 スペクトロフルオロメーターを用いて、PL スペクトルを測定した。この工程を高分子 2 についても行い、その結果を図 2 に示した。図 2 によれば、高分子 2 は、青色蛍光および赤色燐光を同時に発光できるということが確認できる。

【 0 1 4 4 】

一方、図 3 は、合成例 3 によって得られた高分子 2 の経時的な PL スペクトルの変化を示す図である。図 3 によれば、高分子 2 は、経時的な (0 分、20 分、115 分経過) PL スペクトルの変化がほとんどなく、色の变化もほとんどないという色安定性を有するということが分かる。

10

【 0 1 4 5 】

(実施例)

まず、ITO がガラス基板の上にコーティングされた透明電極基板をきれいに洗浄した後、ITO を、感光性樹脂とエッチング液とを用いて所望の形態にパターンニングし、再度きれいに洗浄した。ITO の上部に、PEDOT (Bayer 社製、Baytron (登録商標) P 4 0 8 3) を 8 0 nm (8 0 0) の厚さにコーティングした後、180 で約 1 時間ベーキングして正孔注入層を形成した。前記正孔注入層の上部に、トルエン (9 9 質量部) に高分子 2 (1 質量部) を溶解させて形成した発光層形成用組成物をスピコートし、ベーク処理後に真空オープン内で溶媒を完全に除去して発光層を形成した。この際、前記発光層形成用組成物は、スピコート前に 0 . 2 mm フィルタでろ過した。前記発光層の厚さは、前記発光層形成用組成物の濃度およびスピコートの速度を調節することによって、80 nm とした。

20

【 0 1 4 6 】

次いで、前記発光層の上部に、真空蒸着機を用いて真空度を (4×10^{-6} torr) 以下に維持しながら、電子輸送層として B A l q 3、電子注入層として Li F、および第 2 電極として Al を順次に蒸着した。各層の厚さはおよび層形成の速度は、クリスタルセンサーを用いて調節した。

【 0 1 4 7 】

(評価例 2)

前記実施例で得られた有機発光素子に対して、PR 6 5 0 (Spectroscan) Source Measurement Unit . を用いて、電流密度、色純度、輝度、および効率をそれぞれ評価した。その結果、実施例の有機発光素子の C I E 色座標 (x , y) は、(0 . 3 2 , 0 . 4 2) であり、実施例の有機発光素子が白色発光できることが確認できた。また、実施例の有機発光素子の効率は 2 . 9 cd / A であり、最大輝度は 6 0 0 0 cd / m² であることを確認した。さらに詳細に、実施例の有機発光素子の電圧 - 電流密度グラフおよび電圧 - 輝度グラフは図 4 A に、実施例の有機発光素子の色純度ダイヤグラムは図 4 B にそれぞれ示す。図 4 B の色純度ダイヤグラムは、図 4 A 中で、円で表された条件下での色純度ダイヤグラムを表す。これにより、実施例の有機発光素子は白色に発光し、優れた効率および優れた輝度を有するということが分かる。

30

40

【 0 1 4 8 】

一方、実施例の有機発光素子に対して、4 mA および 7 0 0 cd / m² の条件下で、経時的 (0 分、25 分、55 分、85 分、115 分) な EL スペクトルを評価し、その結果を図 5 に示した。図 5 によれば、実施例の有機発光素子は、時間が経過しても EL スペクトルがほとんど変化せず、安定的に白色発光することが確認できる。

【 0 1 4 9 】

以上、本発明を、実施例を用いて詳細に説明したが、本発明の技術的思想の範囲内で、多様な変形が可能であるということは、当業者に明らかであろう。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 5 0 】

50

本発明の発光高分子および有機発光素子は、有機発光素子関連の分野に好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【0151】

【図1】本発明による有機発光素子の一実施形態を示す概略図である。

【図2】合成例3で得られた高分子2のPLスペクトルを示す図である。

【図3】合成例3で得られた高分子2の経時的なPLスペクトルの変化を示す図である。

【図4A】実施例で得られた有機発光素子の電圧-電流密度グラフを示す図である。

【図4B】実施例1で得られた有機発光素子の色純度ダイヤグラムを示す図である。

【図5】実施例1で得られた有機発光素子の経時的なELスペクトルの変化を示す図である。

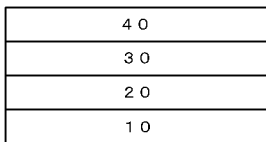
10

【符号の説明】

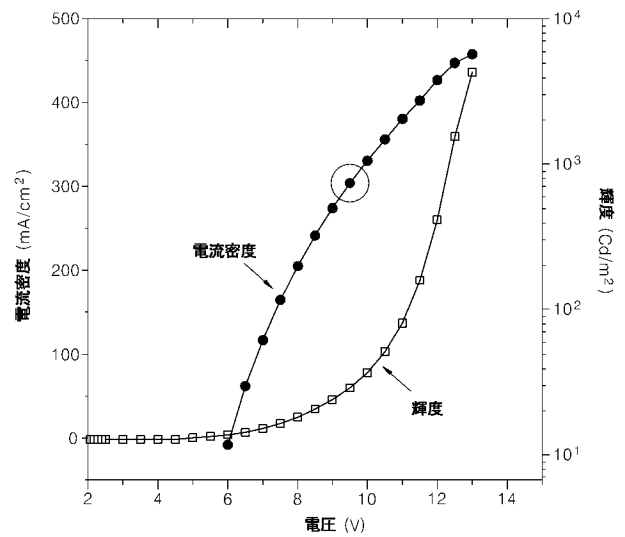
【0152】

- 10 基板、
- 20 第1電極、
- 30 発光層、
- 40 第2電極。

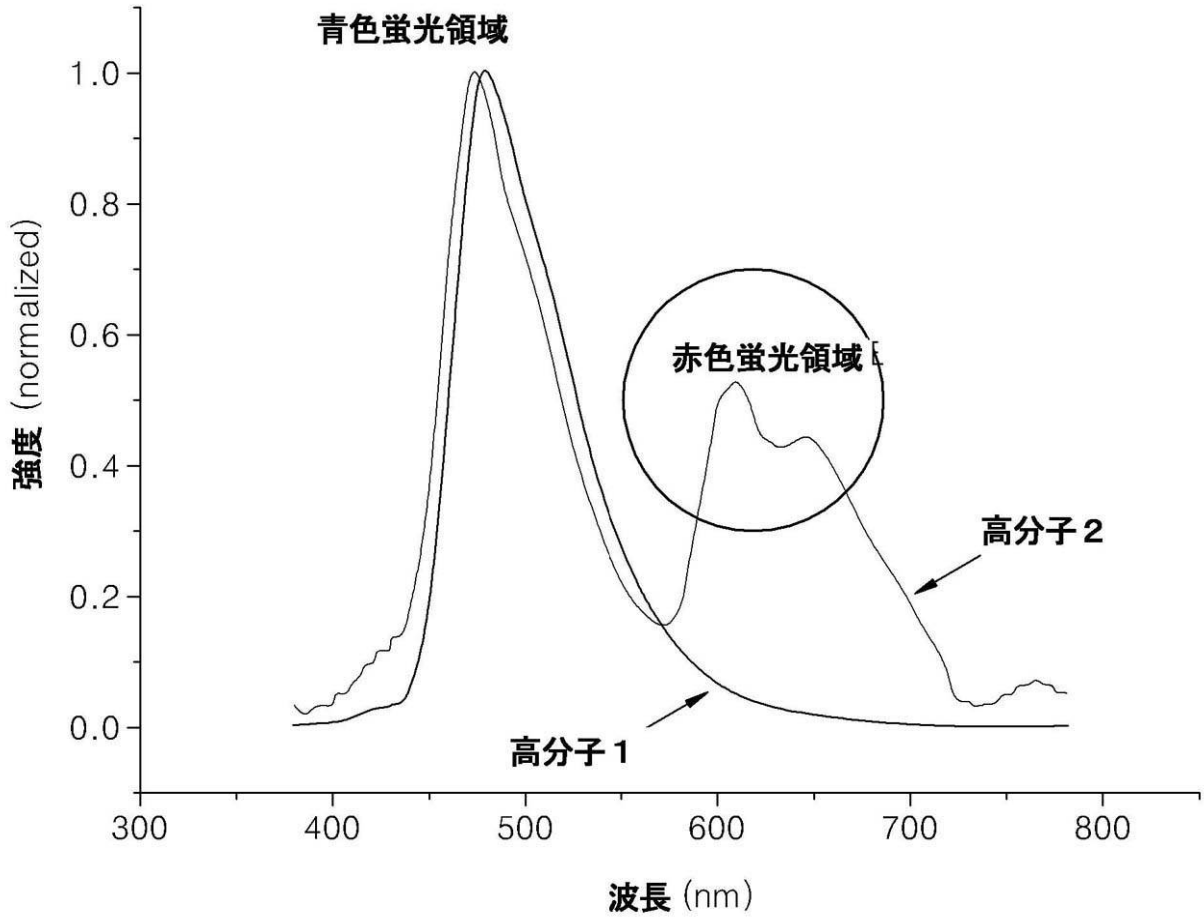
【図1】



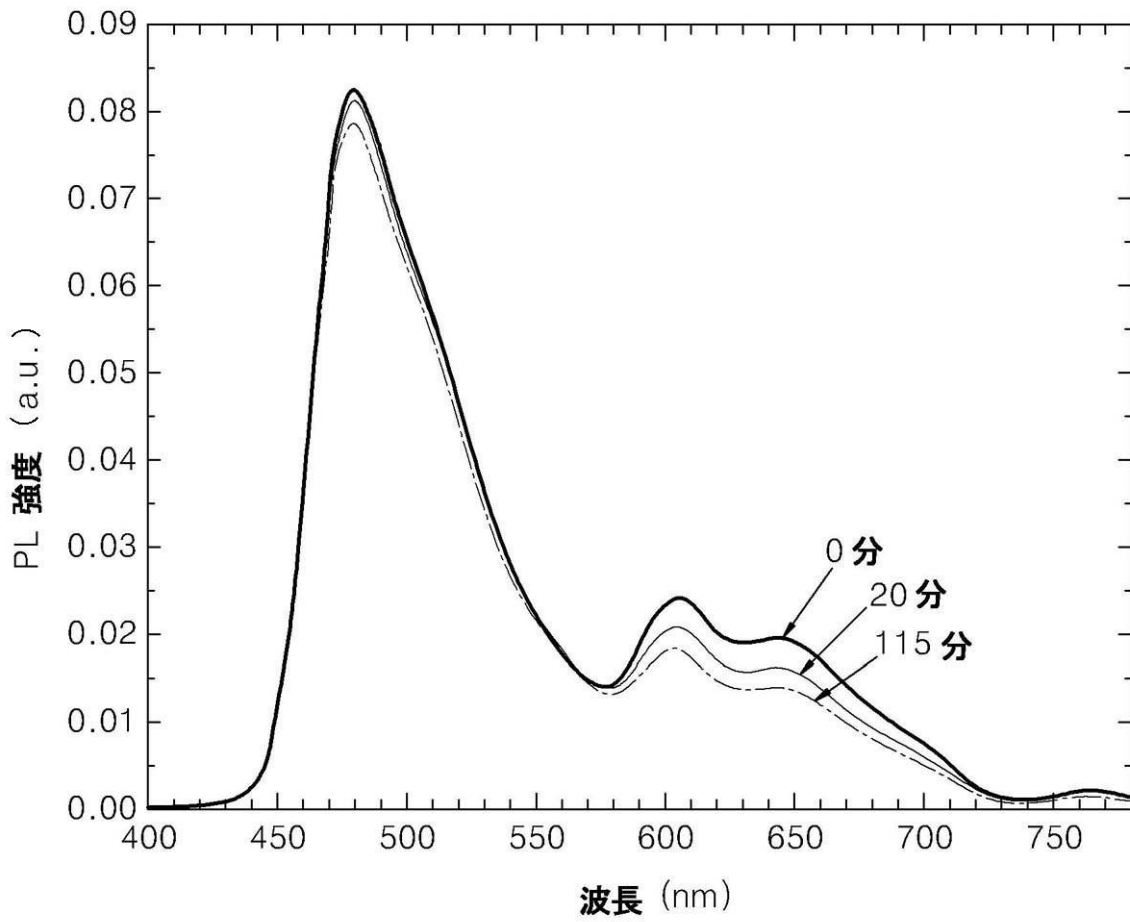
【図4A】



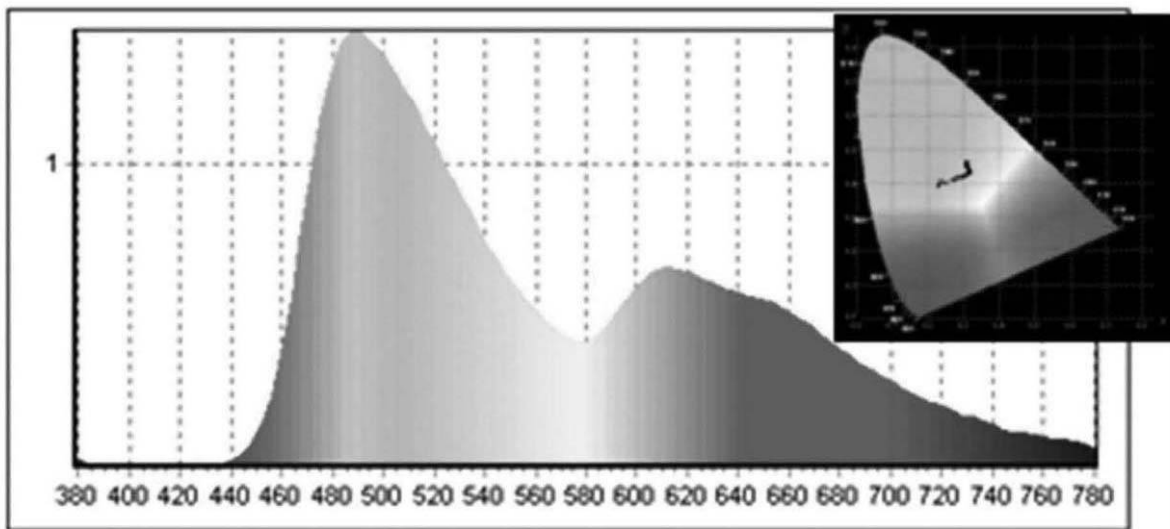
【 図 2 】



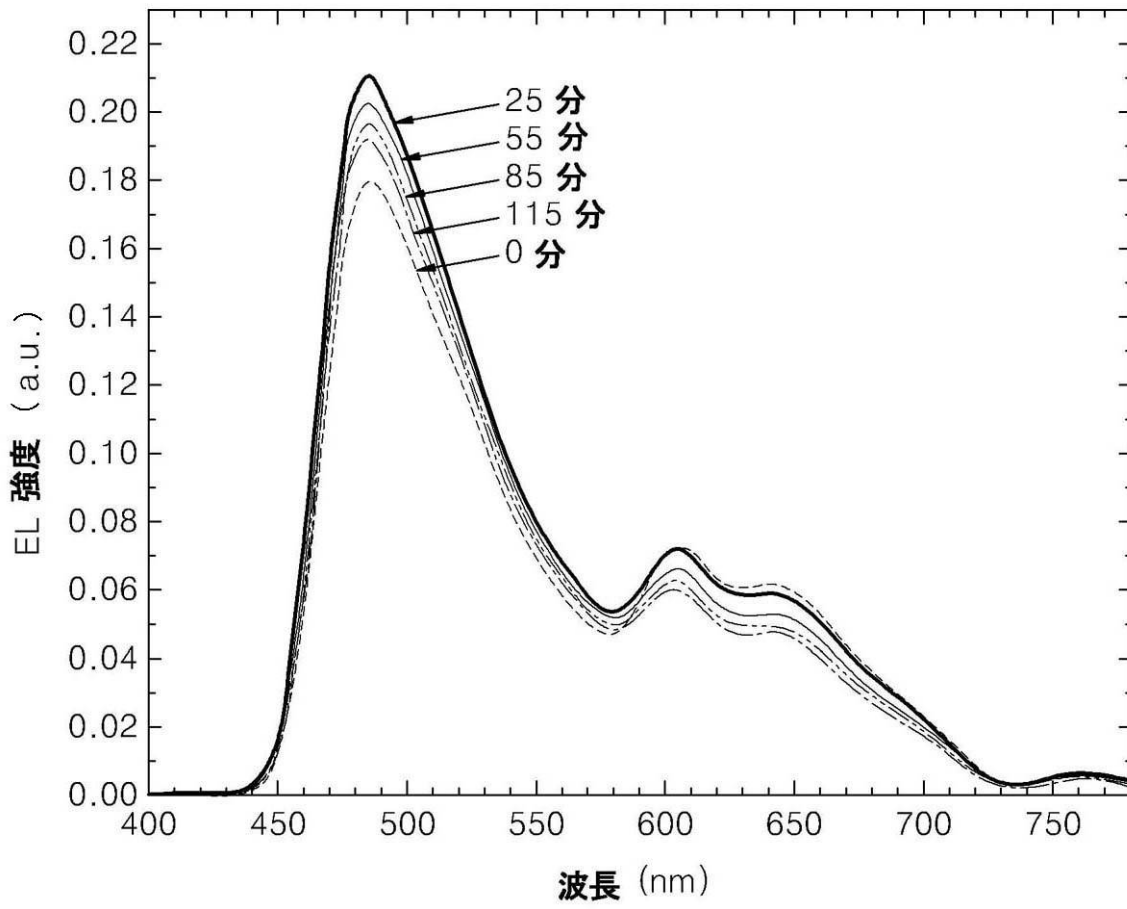
【 図 3 】



【 図 4 B 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 権 五 げん

大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山14-1番地 三星綜合技術院内

(72)発明者 孫 永 睦

大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞山14-1番地 三星綜合技術院内

Fターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 CC04 CC07 CC09 CC21 DD53 DD62 DD64
DD66 DD67 DD69
4J032 CA12 CB04 CC01 CD02 CE03 CE22 CG03

专利名称(译)	含有磷光单元和荧光单元的发光聚合物		
公开(公告)号	JP2008195930A	公开(公告)日	2008-08-28
申请号	JP2008008303	申请日	2008-01-17
[标]申请(专利权)人(译)	三星斯笛爱股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星エスディアイ株式会社		
[标]发明人	孫準模 邊えい勳 金有珍 權五げん 孫永睦		
发明人	孫準模 邊▲えい▼勳 金有珍 權五▲げん▼ 孫永睦		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C08G61/00		
CPC分类号	C08G61/02 C08G61/122 C08G2261/148 C08G2261/149 C08G2261/1526 C08G2261/3142 C08G2261/3245 C08G2261/412 C08G2261/52 C08L99/00 H01L51/0037 H01L51/0039 H01L51/0043 H01L51/0071 H01L51/0081 H01L51/0085 H01L51/5016 H01L51/5036 C21C7/0075 C21C2200/00		
FI分类号	C09K11/06.680 H05B33/14.B C08G61/00 C08G61/12		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC04 3K107/CC07 3K107/CC09 3K107/CC21 3K107/DD53 3K107/DD62 3K107/DD64 3K107/DD66 3K107/DD67 3K107/DD69 4J032/CA12 4J032/CB04 4J032/CC01 4J032/CD02 4J032/CE03 4J032/CE22 4J032/CG03		
优先权	1020070005439 2007-01-17 KR		
其他公开文献	JP5557984B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

提供一种包括磷光单元和荧光单元的发光聚合物，以及包括该发光聚合物的有机发光器件。例如，示例了包括由以下结构式表示的磷光单元和荧光单元的发光聚合物和使用该聚合物的有机发光装置。[选型图]图1

40
30
20
10

