

(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2007-220772

(P2007-220772A)

(43) 公開日 平成19年8月30日(2007.8.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/22 D	3K007
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/14 A	4J032
C08G 61/12 (2006.01)	H05B 33/22 B	
C09K 11/06 (2006.01)	H05B 33/10	
	C08G 61/12	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2006-37511 (P2006-37511)	(71) 出願人	000183646
(22) 出願日	平成18年2月15日 (2006.2.15)		出光興産株式会社
			東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
		(74) 代理人	100086759
			弁理士 渡辺 喜平
		(72) 発明者	井上 哲也
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	近藤 浩史
			千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		Fターム(参考)	3K007 AB12 DB03 EA02
			4J032 BA20 CA04 CA12 CB04 CC01
			CD02 CF05 CG01

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス用高分子化合物及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】高分子化合物に含まれるハロゲン元素含有量を低減した有機EL素子用高分子化合物及びその製造方法を提供する。

【解決手段】ハロゲン元素量が50質量ppm以下である有機エレクトロルミネッセンス素子用高分子化合物。

【選択図】無し

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ハロゲン元素量が 50 質量 ppm 以下である有機エレクトロミネッセンス素子用高分子化合物。

【請求項 2】

ハロゲン含有モノマーを重合したものである請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用高分子化合物。

【請求項 3】

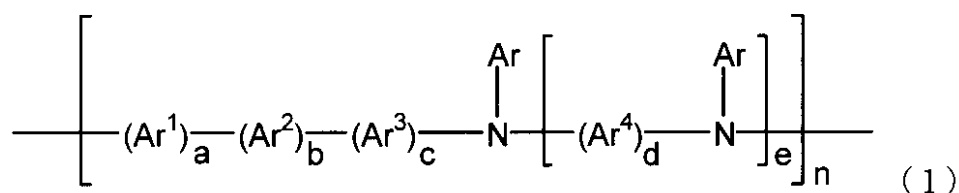
前記ハロゲンが沃素又は臭素である請求項 1 又は 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用高分子化合物。

10

【請求項 4】

ハロゲン元素量が 50 質量 ppm 以下である、式 (1) で表される高分子化合物。

【化 1】



20

(式中、Ar は、それぞれ独立に置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 40 のアリール基、又は置換もしくは無置換の炭素数 3 ~ 40 のヘテロアリール基である。

Ar¹ ~ Ar⁴ は、それぞれ独立に置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 40 の 2 価のアリーレン基である。a, b, c, d は、それぞれ独立に 1 ~ 2 の整数であり、e は 0 ~ 2 の整数である。n は 3 以上の整数である。)

【請求項 5】

ハロゲン含有モノマーを用いて、ハロゲン元素量が 500 質量 ppm 以上である高分子化合物を合成し、

前記高分子化合物を脱ハロゲン化剤で処理する請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用高分子化合物の製造方法。

30

【請求項 6】

前記脱ハロゲン化剤が、グリニャール試薬、有機リチウム化合物及びボロン酸誘導体から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用高分子化合物の製造方法。

【請求項 7】

前記グリニャール試薬が、フェニルマグネシウムブロミド、フェニルマグネシウムヨージド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムヨージドから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 6 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用高分子化合物の製造方法。

【請求項 8】

前記有機リチウム化合物が、n - ブチルリチウム及びフェニルリチウムから選ばれる少なくとも 1 種である請求項 6 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用高分子化合物の製造方法。

40

【請求項 9】

前記ボロン酸誘導体が、フェニルボロン酸又はその類縁体である請求項 6 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用高分子化合物の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の高分子化合物を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス用材料として有用な高分子化合物及びその製造方法に関し、詳しくはハロゲン元素の含有量が低減された高分子化合物及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と略記することがある。）は、一対の電極の間に少なくとも有機発光層を挟持してなる発光素子であり、陽極から注入された正孔と、陰極から注入された電子が有機発光層内で再結合することによって生じるエネルギーを発光として取り出している。

10

【0003】

有機EL素子は自発光素子であり、高効率発光・低コスト・軽量・薄型等の様々な特性を持つため、近年盛んに開発が行われている。有機EL素子の課題としては、駆動に伴い発光輝度が低下する現象が知られており、この輝度劣化を抑制するために様々な改良が試みられている。

【0004】

例えば有機EL素子に用いられる有機材料中のハロゲン不純物濃度を1,000質量ppm未満に制御することにより、有機EL素子の輝度劣化を抑制できることが開示されている（例えば、特許文献1参照）。

20

有機EL素子に用いる芳香族化合物を所望のハロゲン不純物濃度に制御する方法として、上記特許文献には昇華精製や再結晶といった精製技術を適宜組み合わせることが開示されている。しかし近年、さらにハロゲン不純物量を制御する技術が必要になってきており、有機EL素子用材料のハロゲン元素量をさらに低減することが可能な製造技術を開発する必要があった。

【0005】

通常、有機EL素子用材料は、ウルマン反応、グリニャール反応、鈴木カップリング反応等の、芳香族ハロゲン化合物を中間体とした合成方法により製造されている。有機EL素子は、用いられる材料中の不純物が素子性能（輝度劣化や初期効率）に大きな影響を与えることが知られており、通常、昇華精製やカラム精製、再結晶法のように、材料の物性の違いを利用した精製により高純度化がなされている。

30

【0006】

有機EL素子用材料の高純度化に焦点を絞った場合、特に有機EL素子用材料中の不純物であるハロゲン化合物の低減、中でも反応性が高い、臭素化物やヨウ素化物を低減することが重要であるが、従来の方法では臭素化物やヨウ素化物を十分に低減することができなかった。

さらに、有機EL素子用材料の中でも高分子材料は低分子材料と異なり、昇華精製やシリカゲルカラムによる精製、再結晶化といった高純度化ができなかった。そのために、高分子材料を用いた有機EL素子の寿命は低分子を用いた素子に比べて短く、実用性に乏しいものであった。

40

また、高分子材料は通常、有機溶媒に溶かし、スピンコート法やインクジェット法等の方法で成膜されて有機EL素子が作製されるが、使用する有機溶媒にもハロゲンを含んでいる可能性があるため、高分子材料中に含まれるハロゲン濃度を十分に低減させることが必要であった。

【特許文献1】W000/41443パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、高分子化合物に含まれるハロゲン元素含有量を低減した有機EL素子用高分子化合物及びその製造方法を提供することである。

50

【課題を解決するための手段】

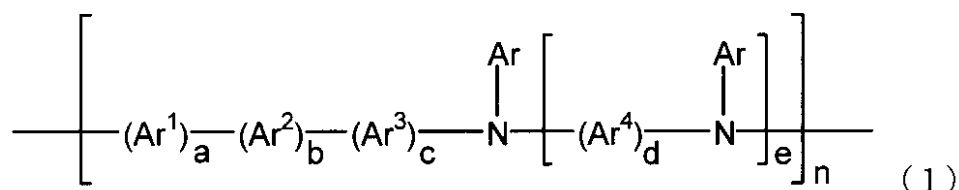
【0008】

本発明によれば、以下の有機EL素子用高分子化合物等が提供される。

- 1．ハロゲン元素量が50質量ppm以下である有機エレクトロミネッセンス素子用高分子化合物。
- 2．ハロゲン含有モノマーを重合したものである1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用高分子化合物。
- 3．前記ハロゲンが沃素又は臭素である1又は2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用高分子化合物。
- 4．ハロゲン元素量が50質量ppm以下である、式(1)で表される高分子化合物。

10

【化2】



(式中、Arは、それぞれ独立に置換もしくは無置換の炭素数6～40のアリール基、又は置換もしくは無置換の炭素数3～40のヘテロアリール基である。

20

Ar¹～Ar⁴は、それぞれ独立に置換もしくは無置換の炭素数6～40の2価のアリール基である。a, b, c, dは、それぞれ独立に1～2の整数であり、eは0～2の整数である。nは3以上の整数である。)

- 5．ハロゲン含有モノマーを用いて、ハロゲン元素量が500質量ppm以上である高分子化合物を合成し、

前記高分子化合物を脱ハロゲン化剤で処理する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用高分子化合物の製造方法。

- 6．前記脱ハロゲン化剤が、グリニャール試薬、有機リチウム化合物及びボロン酸誘導体から選ばれる少なくとも1種である5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用高分子化合物の製造方法。

30

- 7．前記グリニャール試薬が、フェニルマグネシウムブロミド、フェニルマグネシウムヨージド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムヨージドから選ばれる少なくとも1種である6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用高分子化合物の製造方法。

- 8．前記有機リチウム化合物が、n-ブチルリチウム及びフェニルリチウムから選ばれる少なくとも1種である6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用高分子化合物の製造方法。

- 9．前記ボロン酸誘導体が、フェニルボロン酸又はその類縁体である6に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用高分子化合物の製造方法。

- 10．1～4のいずれかに記載の高分子化合物を含む有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、ハロゲン含有量を低減した有機EL素子用高分子化合物及びその製造方法が提供できる。

また、本発明の有機EL素子用高分子化合物を使用することにより、有機EL素子の長寿命化が図れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の有機EL素子用高分子化合物はハロゲン元素量が50質量ppm以下である。

50

ハロゲン元素量を 50 質量 ppm 以下にすることにより、長寿命が可能となる。

ハロゲン元素量は好ましくは 20 質量 ppm 以下である。

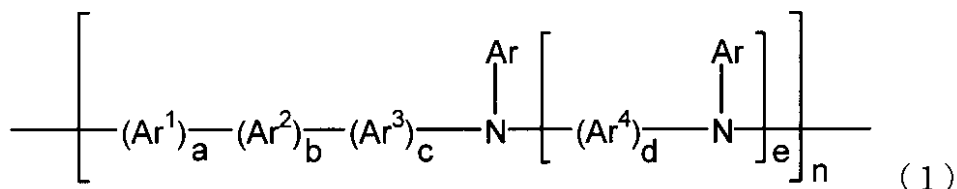
尚、高分子化合物のハロゲン元素量は、ICP-MS（燃焼法）測定によって得られる。

【0011】

本発明の有機 EL 素子用高分子化合物は、特にハロゲン含有モノマーを重合することによって得られる高分子化合物に関する。

本発明の高分子化合物は、好ましくは、下記式（1）で表される高分子化合物である。

【化3】



10

【0012】

式（1）において、Ar は、それぞれ独立に置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 40 のアリール基、又は置換もしくは無置換の炭素数 3 ~ 40 のヘテロアリール基である。

Ar¹ ~ Ar⁴ は、それぞれ独立に置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 40 の 2 価のアリール基である。 20

a, b, c, d は、それぞれ独立に 1 ~ 2 の整数であり、e は 0 ~ 2 の整数である。n は 3 以上の整数である。

【0013】

式（1）の高分子化合物は、正孔輸送層及び / 又は正孔注入層に好適に使用できる。

【0014】

式（1）において、Ar の核炭素数 6 ~ 40 のアリール基の例としては、フェニル基、2 - ビフェニル基、3 - ビフェニル基、4 - ビフェニル基、テルフェニル基、3, 5 - ジフェニルフェニル基、3, 5 - ジ（1 - ナフチル）フェニル基、3, 5 - ジ（2 - ナフチル）フェニル基、3, 4 - ジフェニルフェニル基、ペンタフェニルフェニル基、4 - （2, 2 - ジフェニルビニル）フェニル基、4 - （1, 2, 2 - トリフェニルビニル）フェニル基、フルオレニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、4 - （1 - ナフチル）フェニル基、4 - （2 - ナフチル）フェニル基、3 - （1 - ナフチル）フェニル基、3 - （2 - ナフチル）フェニル基、9 - アントリル基、2 - アントリル基、9 - フェナントリル基、1 - ピレニル基、クリセニル基、ナфтаセニル基、コロニル基、スピロピフルオレニル等が挙げられる。 30

【0015】

Ar の核炭素数 3 ~ 40 のヘテロアリール基の例としては、1 - ピロリル基、2 - ピロリル基、3 - ピロリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、2 - ピリジニル基、3 - ピリジニル基、4 - ピリジニル基、1 - インドリル基、2 - インドリル基、3 - インドリル基、4 - インドリル基、5 - インドリル基、6 - インドリル基、7 - インドリル基、1 - イソインドリル基、2 - イソインドリル基、3 - イソインドリル基、4 - イソインドリル基、5 - イソインドリル基、6 - イソインドリル基、7 - イソインドリル基、2 - フリル基、3 - フリル基、2 - ベンゾフラニル基、3 - ベンゾフラニル基、4 - ベンゾフラニル基、5 - ベンゾフラニル基、6 - ベンゾフラニル基、7 - ベンゾフラニル基、1 - イソベンゾフラニル基、3 - イソベンゾフラニル基、4 - イソベンゾフラニル基、5 - イソベンゾフラニル基、6 - イソベンゾフラニル基、7 - イソベンゾフラニル基、キノリル基、3 - キノリル基、4 - キノリル基、5 - キノリル基、6 - キノリル基、7 - キノリル基、8 - キノリル基、1 - イソキノリル基、3 - イソキノリル基、4 - イソキノリル基、5 - イソキノリル基、6 - イソキノリル基、7 - イソキノリル基、8 - イソキノリル 40 50

基、2 - キノキサリニル基、5 - キノキサリニル基、6 - キノキサリニル基、1 - フェナントリジニル基、2 - フェナントリジニル基、3 - フェナントリジニル基、4 - フェナントリジニル基、6 - フェナントリジニル基、7 - フェナントリジニル基、8 - フェナントリジニル基、9 - フェナントリジニル基、10 - フェナントリジニル基、1 - アクリジニル基、2 - アクリジニル基、3 - アクリジニル基、4 - アクリジニル基、9 - アクリジニル基、1, 7 - フェナントロリン - 2 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 3 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 4 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 5 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 6 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 8 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 9 - イル基、1, 7 - フェナントロリン - 10 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 2 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 3 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 4 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 5 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 6 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 7 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 9 - イル基、1, 8 - フェナントロリン - 10 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 2 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 3 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 4 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 5 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 6 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 7 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 8 - イル基、1, 9 - フェナントロリン - 10 - イル基、1, 10 - フェナントロリン - 2 - イル基、1, 10 - フェナントロリン - 3 - イル基、1, 10 - フェナントロリン - 4 - イル基、1, 10 - フェナントロリン - 5 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 1 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 3 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 4 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 5 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 6 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 7 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 8 - イル基、2, 9 - フェナントロリン - 10 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 1 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 3 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 4 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 5 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 6 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 7 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 9 - イル基、2, 8 - フェナントロリン - 10 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 1 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 3 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 4 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 5 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 6 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 8 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 9 - イル基、2, 7 - フェナントロリン - 10 - イル基、1 - フェナジニル基、2 - フェナジニル基、1 - フェノチアジニル基、2 - フェノチアジニル基、3 - フェノチアジニル基、4 - フェノチアジニル基、10 - フェノチアジニル基、1 - フェノキサジニル基、2 - フェノキサジニル基、3 - フェノキサジニル基、4 - フェノキサジニル基、10 - フェノキサジニル基、2 - オキサゾリル基、4 - オキサゾリル基、5 - オキサゾリル基、2 - オキサジアゾリル基、5 - オキサジアゾリル基、3 - フラザニル基、2 - チエニル基、3 - チエニル基、2 - メチルピロール - 1 - イル基、2 - メチルピロール - 3 - イル基、2 - メチルピロール - 4 - イル基、2 - メチルピロール - 5 - イル基、3 - メチルピロール - 1 - イル基、3 - メチルピロール - 2 - イル基、3 - メチルピロール - 4 - イル基、3 - メチルピロール - 5 - イル基、2 - t - ブチルピロール - 4 - イル基、3 - (2 - フェニルプロピル)ピロール - 1 - イル基、2 - メチル - 1 - インドリル基、4 - メチル - 1 - インドリル基、2 - メチル - 3 - インドリル基、4 - メチル - 3 - インドリル基、2 - t - ブチル - 1 - インドリル基、4 - t - ブチル - 1 - インドリル基、2 - t - ブチル - 3 - インドリル基、4 - t - ブチル - 3 - インドリル基等が挙げられる。

【0016】

式(1)において、置換もしくは無置換の炭素数6~40の2価のアリーレン基である $Ar^1 \sim Ar^4$ の例としては、前記Arの核炭素数6~40のアリール基の例からいずれかの水素原子を取り去った構造のものが挙げられる。

【0017】

式(1)において、Ar及び $Ar^1 \sim Ar^4$ であるアリール基、アリーレン基、ヘテロ

10

20

30

40

50

アリール基の置換基としては、例えば、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 12、特に好ましくは炭素数 1 ~ 8 であり、例えばメチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等が挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 12、特に好ましくは炭素数 2 ~ 8 であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル等が挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 12、特に好ましくは炭素数 2 ~ 8 であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニル等が挙げられる。）、アミノ基（好ましくは炭素数 0 ~ 20、より好ましくは炭素数 0 ~ 12、特に好ましくは炭素数 0 ~ 6 であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジフェニルアミノ、ジベンジルアミノ等が挙げられる。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 12、特に好ましくは炭素数 1 ~ 8 であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ等が挙げられる。）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数 6 ~ 20、より好ましくは炭素数 6 ~ 16、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニルオキシ、2-ナフチルオキシ等が挙げられる。）、アシル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等が挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素数 2 ~ 12 であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル等が挙げられる。）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数 7 ~ 20、より好ましくは炭素数 7 ~ 16、特に好ましくは炭素数 7 ~ 10 であり、例えばフェニルオキシカルボニル等が挙げられる。）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシ等が挙げられる。）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素数 2 ~ 10 であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等が挙げられる。）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 16、特に好ましくは炭素数 2 ~ 12 であり、例えばメトキシカルボニルアミノ等が挙げられる。）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数 7 ~ 20、より好ましくは炭素数 7 ~ 16、特に好ましくは炭素数 7 ~ 12 であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノ等が挙げられる。）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等が挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素数 0 ~ 20、より好ましくは炭素数 0 ~ 16、特に好ましくは炭素数 0 ~ 12 であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等が挙げられる。）、カルバモイル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイル等が挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメチルチオ、エチルチオ等が挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素数 6 ~ 20、より好ましくは炭素数 6 ~ 16、特に好ましくは炭素数 6 ~ 12 であり、例えばフェニルチオ等が挙げられる。）、スルホニル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメシル、トシル等が挙げられる。）、スルフィニル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル等が挙げられる。）、ウレイド基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイド等が挙げられる。）、リン酸アミド基（好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 16、特に好ましくは炭素数 1 ~ 12 であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミド等が挙げられる。）、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（

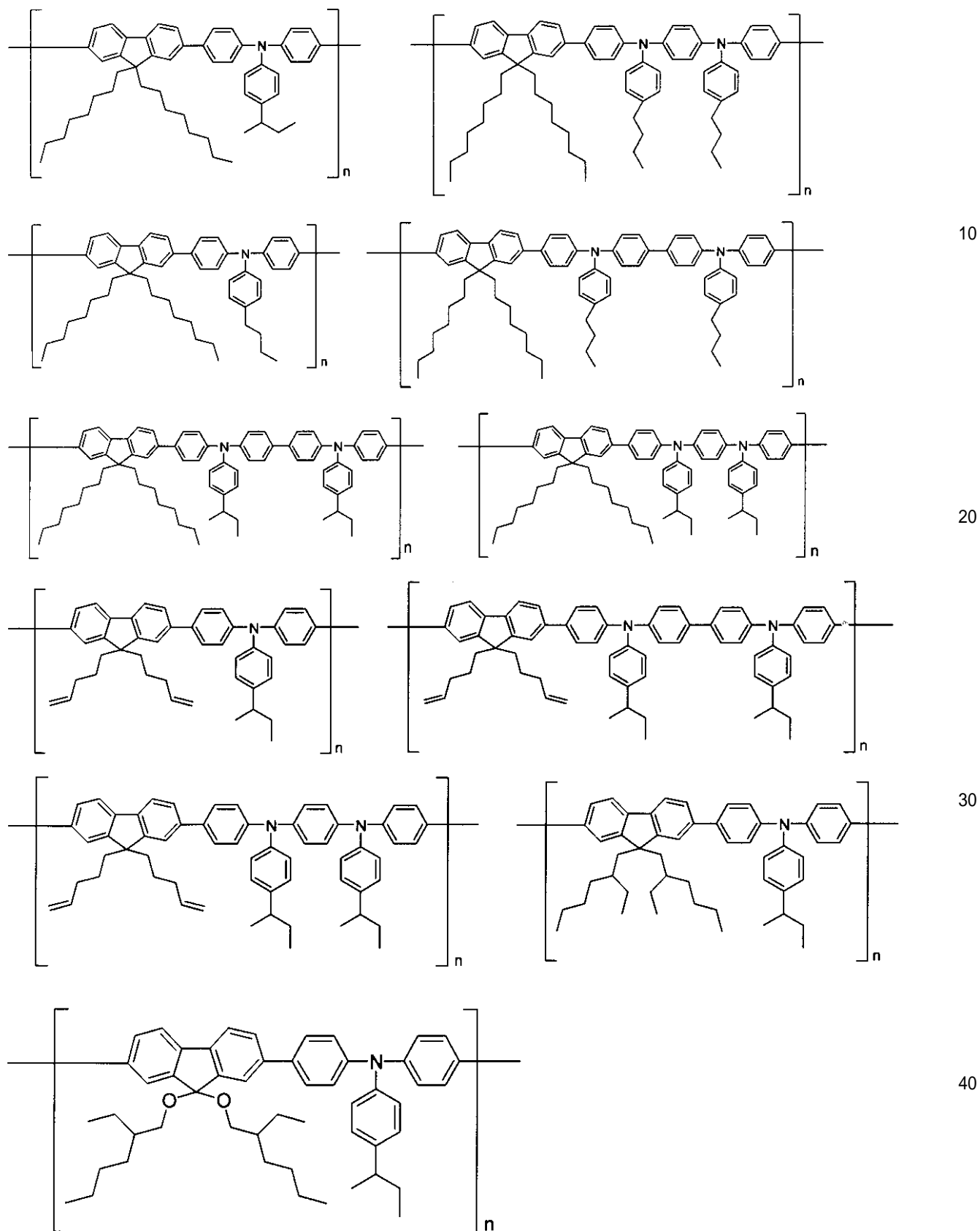
例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1~30、より好ましくは炭素数1~12であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含むものであり具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾチアゾリル、カルバゾリル等が挙げられる。)、シリル基(好ましくは炭素数3~40、より好ましくは炭素数3~30、特に好ましくは炭素数3~24であり、例えばトリメチルシリル、トリフェニルシリル等が挙げられる。)等が挙げられる。これらの置換基はさらに置換されても良い。また置換基が二つ以上ある場合は、同一でも異なっても良い。また、可能な場合には互いに連結して環を形成していてもよい。

10

【0018】

式(1)で表されるポリアリールアミンの好ましい具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。

【化 4】

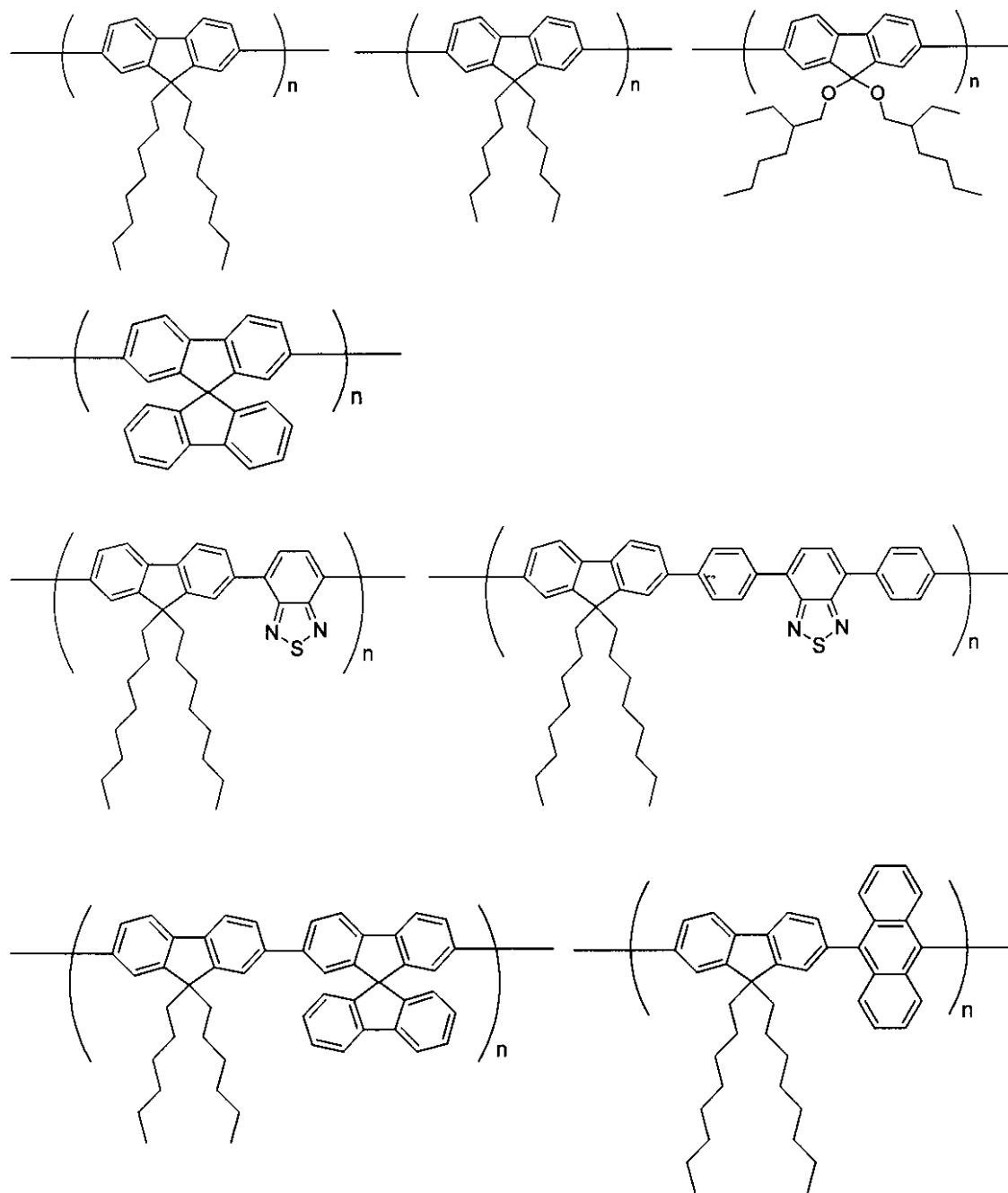


式中、 n は繰り返し数である。

【0019】

本発明の有機EL素子用高分子化合物として、以下に示す高分子化合物も例示できる。

【化 5】



10

20

30

式中、 n は繰り返し数である。

【0020】

本発明の高分子化合物は、ハロゲン含有モノマーを使用して高分子化合物を合成する工程と、脱ハロゲン化剤で処理する工程を経て製造できる。 40

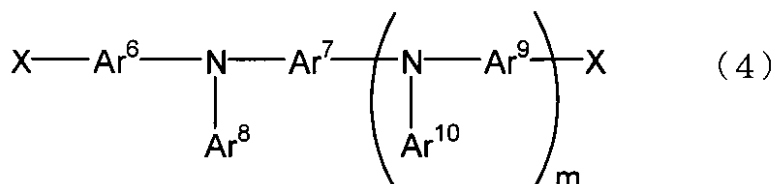
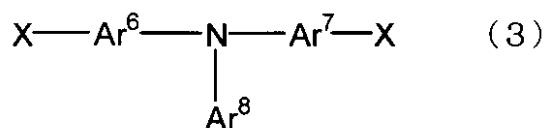
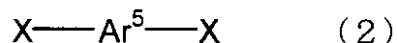
通常、高分子化合物を合成する工程を終えた段階で、高分子化合物のハロゲン元素量が500質量ppm以上であるが、脱ハロゲン化剤で処理することにより、ハロゲン元素含有量が50質量ppm以下である高純度の有機EL素子用高分子化合物を製造することができる。

【0021】

本発明の有機EL素子用高分子化合物は、例えば、下記式(2)～(4)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種を用いて合成される高分子化合物である。

【0022】

【化 6】



10

式中、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及び Ar^9 は、それぞれ置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 40 の 2 価のアリーレン基、又は炭素数 3 ~ 40 のヘテロアリーレン基であり、 Ar^8 及び Ar^{10} は、それぞれ置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 40 のアリール基、又は炭素数 3 ~ 40 のヘテロアリール基であり、 X は臭素又は沃素であり、 m は 1 ~ 3 の整数である。

20

【0023】

式 (2) ~ (4) において、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 及び Ar^9 を示す置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 40 の 2 価のアリーレン基は、式 (1) の Ar^3 、 Ar^4 と同様である。

【0024】

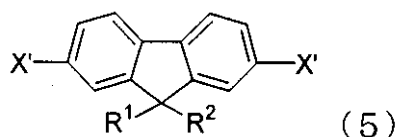
式 (2) ~ (4) において、 Ar^8 及び Ar^{10} を示す置換もしくは無置換の炭素数 6 ~ 40 のアリール基、炭素数 3 ~ 40 のヘテロアリール基は、式 (1) の Ar と同様である。

【0025】

さらに、式 (2) ~ (4) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種と共に、下記式 (5) で表される化合物から重合して得られる高分子化合物でもよい。

30

【化 7】



式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基、又は R^1 と R^2 が結合して環を形成してもよく、 X' は、ボロン酸基又はボロン酸エステル基である。

40

【0026】

式 (5) において、 R^1 及び R^2 を示す炭素数 1 ~ 12 のアルキル基として、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、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、 n -オクチル基、 n -デシル基等が挙げられる。

R^1 及び R^2 を示す炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基として、ビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基等が挙げられる。

R^1 及び R^2 を示す炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基として、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。

50

尚、 R^1 及び R^2 が結合して環状化合物を形成してもよい。

【0027】

式(5)において、 X' はボロン酸またはボロン酸エステル基であり、それぞれ $-B(OH)_2$ 、 $-B(OR')_2$ で表される。 R' としては、メチル、エチル、イソプロピル等が挙げられる。尚、 R' 同士が結合して環状化合物を形成してもよい。

【0028】

脱ハロゲン化剤で処理する工程において、高分子化合物に含まれる不純物のハロゲン化合物等のハロゲン残基を化学反応により別の置換基に変換し、無害化する。

ハロゲン残基を別の置換基に変換させる方法としては、脱ハロゲン化反応として公知の反応を採用することができる。その中でもグリニャール反応、有機リチウム化合物を用いる反応、ボロン酸誘導体を用いる反応(鈴木カップリング反応)は反応収率が高いので、特に好適である。

【0029】

グリニャール反応は、ハロゲン残基と、グリニャール試薬との反応により行うカップリング反応である。

グリニャール試薬として市販の試薬や、適宜調整して用いられるアリールマグネシウムブロミド、アリールマグネシウムヨージド、アルキルマグネシウムブロミド及びアルキルマグネシウムヨージド等を用いることができる。中でもフェニルマグネシウムブロミド、フェニルマグネシウムヨージド、エチルマグネシウムブロミド及びエチルマグネシウムヨージドを用いることが好ましい。

特に好適なのはフェニルマグネシウムブロミド及びフェニルマグネシウムヨージドである。

グリニャール試薬は、一種を単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0030】

反応溶媒としては一般的な溶媒を用いることができるが、具体的にはジメトキシエタンやテトラヒドロフランのようなエーテル系の溶媒が特に好適である。またこれらの混合溶媒を用いてもよい。反応溶媒は脱水処理されていることが望ましい。

反応温度は、通常 $-30 \sim 100$ の範囲で選択され、 $-10 \sim 80$ が好ましい。反応時間は、通常 $1 \sim 48$ 時間の範囲で選択され、 $2 \sim 8$ 時間が好ましい。反応はアルゴン気流下で行うことが好ましい。

【0031】

有機リチウム(Li)化合物を用いる反応は、具体的にはハロゲン残基と、有機リチウム試薬との反応により行うカップリング反応である。

有機リチウム化合物として市販の種々の試薬を用いることができるが、アリールリチウム及びアルキルリチウムが好ましい。特に好ましくは n -ブチルリチウム及びフェニルリチウムである。

有機リチウム化合物は、一種を単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0032】

反応溶媒としては一般的な溶媒を用いることができるが、シクロヘキサンやデカリン等の環状炭化水素系溶媒、ジメトキシエタンやテトラヒドロフラン等のエーテル系の溶媒が好適である。またこれらの混合溶媒を用いてもよい。

反応温度は、通常 $-100 \sim 50$ の範囲で選択され、 $-80 \sim 10$ が好ましい。反応時間は、通常 $1 \sim 48$ 時間の範囲で選択され、 $1 \sim 8$ 時間が好ましい。反応は窒素気流下又はアルゴン気流下で行うことが好ましい。

【0033】

ボロン酸誘導体を用いる反応は、鈴木カップリング反応とも言われ、ハロゲン残基と、ボロン酸誘導体の反応により行うカップリング反応である。

ボロン酸誘導体として市販の種々のボロン酸を用いることができるが、フェニルボロン酸やその誘導体を用いることが好ましい。ボロン酸誘導体は、一種を単独で又は二種以上

10

20

30

40

50

を組み合わせる用いることができる。

【0034】

鈴木カップリング反応を好ましく用いる理由は、ハロゲンとの反応性が高いだけでなく、ニトロ基やメトキシ基等の置換基を有する材料に対して脱ハロゲン化処理を行っても、これらの置換基と反応しないことも挙げられる。

反応溶媒としては一般的な溶媒を用いることができる。具体的には、トルエンやキシレン等の芳香族炭化水素系の溶媒、シクロヘキサンやデカリン等の環状炭化水素系溶媒、ジメトキシエタンやテトラヒドロフラン等のエーテル系の溶媒等が挙げられる。

これらの中で、トルエンやキシレン等の芳香族炭化水素系の溶媒、ジメトキシエタンやテトラヒドロフランのようなエーテル系の溶媒が特に好適である。またこれらの混合溶媒を用いてもよい。

10

【0035】

反応は、これらの溶媒と水との二層系の溶媒を攪拌しながら懸濁状態で行うことが好ましい。この反応には、通常塩基が用いられ、塩基としては、アルカリ金属やアルカリ土類金属の炭酸塩、リン酸塩及び水酸化物が挙げられ、特に好適なのは炭酸カリウム、炭酸セシウム及びリン酸カリウムである。

また、この反応においては、触媒として、通常、PdやNi等の遷移金属錯体を用いることができる。具体的にはPd(PPh₃)₄や酢酸パラジウムが好ましい。またPdやNi等の遷移金属錯体をリン系の配位子と併せて用いてもよい。例えばトリス(o-トリル)ホスフィン、トリ(t-ブチル)ホスフィン等が配位子として好ましく用いられる。

20

反応温度は、通常50～200の範囲で選択され、70～150が好ましい。反応時間は、通常4～48時間の範囲で選択され、8～16時間が好ましい。反応は窒素気流下又はアルゴン気流下で行うことが好ましい。

【0036】

高分子化合物の製造に際し、高分子化合物中に存在するハロゲン元素が500質量ppm以上含まれる粗生成物の段階で、上記のような化学反応処理を行うことにより、高分子化合物中のハロゲン元素含有量を著しく低減することができる。

また、上記粗生成物を通常の方法で精製してハロゲン元素含有量を100質量ppm以下に低減した高分子化合物に対して、上記化学反応処理を行うことによって、さらにハロゲン不純物濃度を低減させることができる。

30

脱ハロゲン処理方法によって、高分子化合物中のハロゲン元素含有量は、50質量ppm以下に低減される。

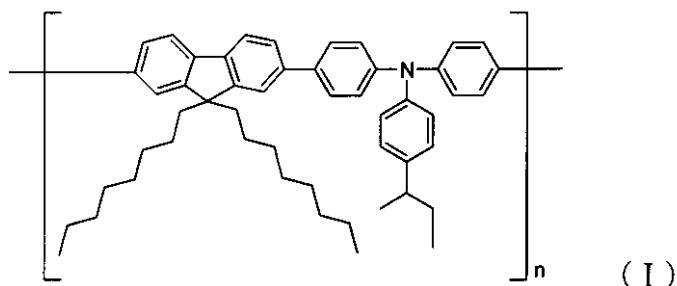
【実施例】

【0037】

合成例1

下記式(I)に示す高分子化合物を以下の方法により合成した。

【化8】



40

【0038】

アルゴン雰囲気下、9,9-ジオクチルフルオレン-2,7-ビス(トリメチレンボレート)(3.6g, 6.6mmol)、4-sec-ブチルフェニル-ジ(4'-プロモフェニル)アミン(3.0g, 6.6mmol)、Pd(PPh₃)₄(24mg, 2μ

50

m o l) を無水 T H F / トルエン (3 0 m L / 3 0 m L) に溶かし、2 0 w t % E t ₄ N O H (1 8 m L) を加えて2 時間攪拌した。その後、反応液にブロモベンゼン (0 . 6 g) を加えて1 時間攪拌し、ついでフェニルボロン酸 (0 . 6 g) を加えて1 時間攪拌した。

反応液をメタノール (1 L) にゆっくり滴下し、析出した固体をろ過することにより、式 (I) の高分子化合物を3 . 3 g 得た。この高分子の分子量は4 0 5 0 0 であり、分子量分布は3 . 3 5 であった。B r の含有量を I C P - M S (燃焼法) により測定したところ、5 8 0 質量 p p m であった。

【 0 0 3 9 】

合成例 2

合成例 1 で合成した高分子化合物をトルエンに溶かし、メタノールに加えて固形分を析出させ、固形分をろ過した。この方法を3 回繰り返して高分子化合物を精製した。得られた高分子の B r 含有量を I C P - M S (燃焼法) により測定したところ、7 2 質量 p p m であった。

【 0 0 4 0 】

実施例 1 (グリニャール試薬処理)

アルゴン雰囲気下、式 (I) の高分子化合物 1 g を無水テトラヒドロフラン 5 0 m l に溶かし、フェニルマグネシウムブロミドのテトラヒドロフラン溶液 (東京化成社製) 0 . 2 m l を氷冷下で徐々に滴下し、5 0 ~ 6 0 で3 0 分間攪拌した。希硫酸を加えて未反応物を分解し、有機層を分離し、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液次いで飽和食塩水で洗淨した後、減圧濃縮した。濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出溶媒 : 塩化メチレン) を用いて精製した。0 . 9 1 g の黄色繊維状固体を得た。

得られた高分子の B r 含有量を I C P - M S (燃焼法) により測定したところ、4 8 質量 p p m であった。

【 0 0 4 1 】

実施例 2 (有機リチウム試薬処理)

アルゴン雰囲気下、式 (I) の高分子化合物 1 g を無水テトラヒドロフラン 5 0 m l に溶かし、1 . 6 M の n - ブチルリチウムのヘキサン溶液 0 . 2 m l を氷冷下で徐々に滴下し、0 で6 0 分間攪拌した。反応液に水を加え、有機層を分離し、飽和塩化アンモニウム水溶液次いで飽和食塩水で洗淨した後、減圧濃縮した。濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出溶媒 : 塩化メチレン) を用いて精製した。0 . 8 9 g の黄色繊維状固体を得た。

得られた高分子の B r 含有量を I C P - M S (燃焼法) により測定したところ、2 0 質量 p p m であった。

【 0 0 4 2 】

実施例 3 (スズキカップリング反応処理)

アルゴン雰囲気下、式 (I) の高分子化合物 1 g を無水テトラヒドロフラン 5 0 m l に溶かし、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) 2 2 m g 、フェニルボロン酸 0 . 2 g 、2 M 炭酸ナトリウム水溶液 3 m l を加えて8 0 で8 時間攪拌した。反応液に水を加え、有機層を分離し、飽和食塩水で洗淨した後、減圧濃縮した。濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出溶媒 : 塩化メチレン) を用いて精製した。0 . 9 0 g の黄色繊維状固体を得た。

得られた高分子の B r 含有量を I C P - M S (燃焼法) により測定したところ、1 5 質量 p p m であった。

【 0 0 4 3 】

実施例 4

2 5 m m × 7 5 m m × 1 . 1 m m 厚の I T O (インジウム錫酸化物) 透明電極付きガラス基板 (ジオマティック社製) をイソプロピルアルコール中で超音波洗淨を5 分間行なった後、U V オゾン洗淨を3 0 分間行なった。

その基板の上に、正孔注入層として、ポリエチレンジオキシチオフェン / ポリスチレン

10

20

30

40

50

スルホン酸（PEDOT：PSS）を、スピンコート法により40nmの膜厚で成膜した。次いで、正孔輸送層として、実施例1で調製した高分子化合物のトルエン溶液を、PEDOT：PSSの上に塗布しスピンコート法により成膜した。この時の膜厚は20nmであった。

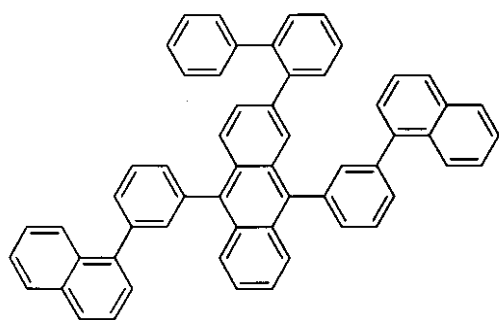
この上に、下記式に示す化合物Aを蒸着法により成膜した。この時の膜厚は40nmであった。同時に、発光分子として下記式に示すPAVBを、化合物AとPAVBの重量比が40：2になるように共蒸着させた。この層は発光層として機能する。

この膜上に膜厚10nmのトリス（8-キノリノール）アルミニウム膜（以下「Alq膜」と略記する。）を成膜した。このAlq膜は、電子輸送層として機能する。この後、還元性ドーパントであるLi（Li源：サエスゲッター社製）とAlqを二元蒸着させ、電子注入層（陰極）としてAlq：Li膜を形成した。このAlq：Li膜上に、金属Alを蒸着させ金属陰極を形成することにより有機EL素子を作製した。

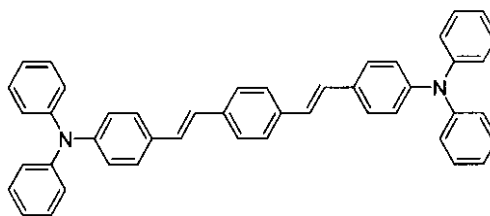
10

この素子の初期輝度1000cd/m²における輝度半減時間の結果を表1に示す。

【化9】



化合物A



PAVB

20

【0044】

実施例5

実施例4において、実施例1で合成した高分子化合物の代わりに、実施例2で調製した高分子化合物を用いた以外は、実施例4と同様に有機EL素子を作製した。この素子の初期輝度1000cd/m²における輝度半減時間の結果を表1に示す。

30

【0045】

実施例6

実施例4において、実施例1で合成した高分子化合物の代わりに、実施例3で調製した高分子化合物を用いた以外は、実施例4と同様に有機EL素子を作製した。この素子の初期輝度1000cd/m²における輝度半減時間の結果を表1に示す。

【0046】

比較例1

実施例4において、実施例1で調製した高分子化合物の代わりに、合成例1で合成した式(1)に示す高分子化合物をそのまま用いた以外は、実施例4と同様に有機EL素子を作製した。この素子の初期輝度1000cd/m²における輝度半減時間の結果を表1に示す。

40

【0047】

比較例2

実施例4において、実施例1で調製した高分子化合物の代わりに、合成例2で合成した式(1)に示す高分子化合物をそのまま用いた以外は、実施例4と同様に有機EL素子を作製した。この素子の初期輝度1000cd/m²における輝度半減時間の結果を表1に示す。

【0048】

【表 1】

	Br 含量 (質量 ppm)	輝度半減寿命 (h)
実施例 4	48	1060
実施例 5	20	1100
実施例 6	15	1200
比較例 1	580	420
比較例 2	72	700

10

以上の結果から、化学反応によるハロゲン化処理を行った高分子材料を有機 EL 素子に用いると著しく輝度半減寿命が改善することがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0049】

20

本発明の高分子化合物は、有機 EL 素子、有機半導体、電子写真感光体等用の材料として好適である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 K 11/06 6 9 0

专利名称(译)	用于有机电致发光的高分子化合物及其制备方法		
公开(公告)号	JP2007220772A	公开(公告)日	2007-08-30
申请号	JP2006037511	申请日	2006-02-15
[标]申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
[标]发明人	井上 哲也 近藤 浩史		
发明人	井上 哲也 近藤 浩史		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/10 C08G61/12 C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/0043 C08G61/12 C09K11/06 C09K2211/1416 C09K2211/1425 C09K2211/1433 C09K2211/1483 H01L51/0036 H01L51/0039 H01L51/5048		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.A H05B33/22.B H05B33/10 C08G61/12 C09K11/06.690		
F-TERM分类号	3K007/AB12 3K007/DB03 3K007/EA02 4J032/BA20 4J032/CA04 4J032/CA12 4J032/CB04 4J032/CC01 4J032/CD02 4J032/CF05 4J032/CG01 3K107/AA01 3K107/CC22 3K107/DD71 3K107/DD79 3K107/FF14		
代理人(译)	渡边 喜平		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供用于有机EL元件的高分子化合物，其中包含在分子化合物中的卤素元素含量降低，并提供其制造方法。ŽSOLUTION：用于有机电致发光元件的高分子化合物的卤素元素含量为50质量ppm以下。Ž

