

(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2005-139359**(P2005-139359A)**(43) 公開日 **平成17年6月2日(2005. 6. 2)**

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09K 11/06	C09K 11/06 680	3K007
C08G 61/02	C08G 61/02	4J032
H05B 33/14	H05B 33/14 B	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2003-378821 (P2003-378821)	(71) 出願人	000003193
(22) 出願日	平成15年11月7日 (2003. 11. 7)		凸版印刷株式会社
			東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号
		(74) 代理人	100058479
			弁理士 鈴江 武彦
		(74) 代理人	100091351
			弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100108855
			弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司
		(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 高分子発光材料及び高分子 E L 素子

(57) 【要約】

【課題】 塗布又は印刷に好ましく用いることの出来る高分子発光材料及びそれを用いた高分子 E L 素子を提供することを目的とする。

【解決手段】 2つのハロゲン基を有するアリール化合物 A と、2つのビニル基を有するアリール化合物 B 又は2つのホウ酸基若しくはホウ酸エステル基を有するアリール化合物 C とを重合してなることを特徴とする高分子発光材料を提供する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

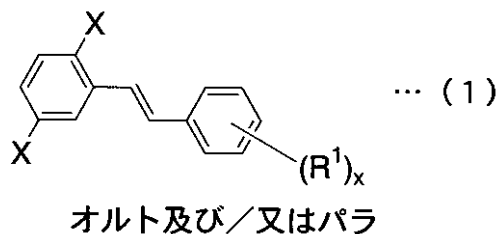
【請求項 1】

2つのハロゲン基を有するアリール化合物Aと、2つのビニル基を有するアリール化合物B又は2つのホウ酸基若しくはホウ酸エステル基を有するアリール化合物Cとを重合してなることを特徴とする高分子発光材料。

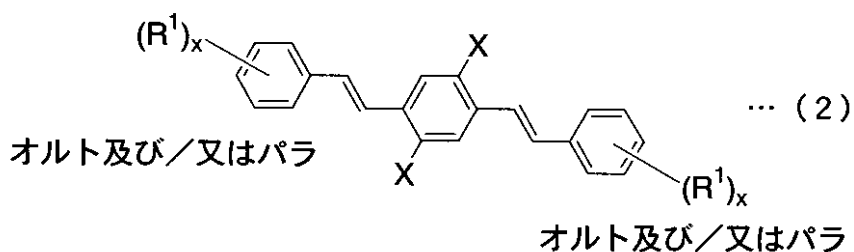
【請求項 2】

前記アリール化合物Aは、下記式(1)～(6)により表わされる化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の高分子発光材料。

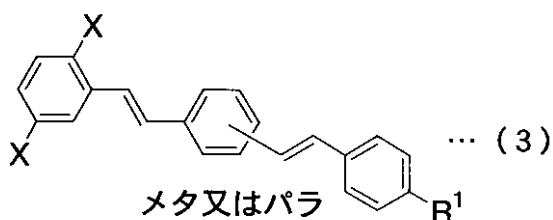
【化 1】



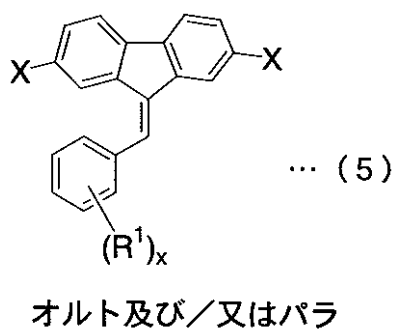
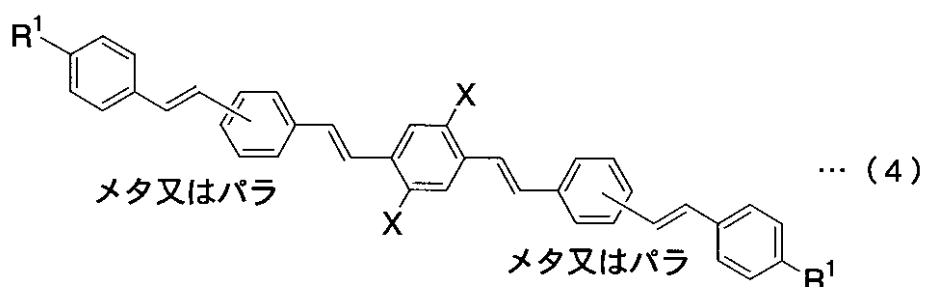
10



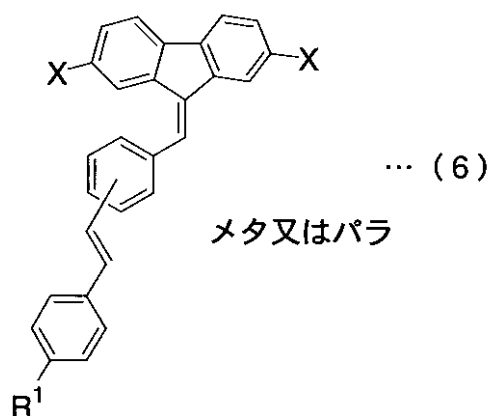
20



30



40



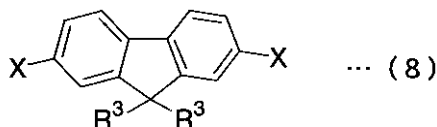
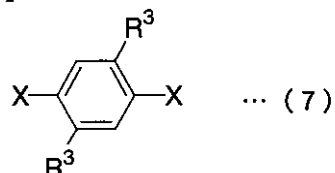
50

(式中、Xはハロゲン、 R^1 は、 $SO_3 Ar$ (Ar はアリール基)、 $SO_3^- Me^+$ (Me は金属、テトラアルキルアンモニウム、又はトリアリールアルキルアンモニウム)、 $SO_3^- N(R^2)_4^+$ (R^2 はアルキル基又はアリール基)、 x は自然数である。)

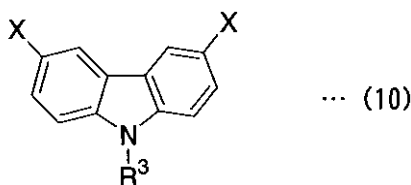
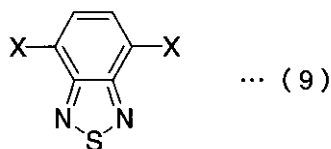
【請求項3】

前記アリール化合物Aに更に、下記式(7)～(12)により表わされる化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種のアリール化合物Dを加えて重合してなることを特徴とする請求項2に記載の高分子発光材料。

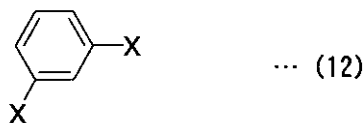
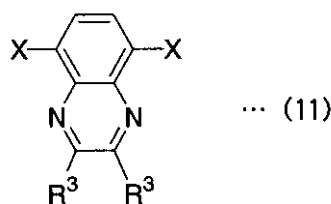
【化2】



10



20



(式中、 R^3 は、アルキル基又はアリール基である。)

30

【請求項4】

少なくとも基板、陽極層、発光層、及び陰極層からなる有機EL素子において、前記発光層に請求項1～3のいずれかに記載の高分子発光材料を含むことを特徴とする高分子EL素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高分子発光材料に係り、特に有機EL素子に好適に使用される高分子発光材料及びそれを用いた高分子EL素子に関する。

【背景技術】

40

【0002】

従来、有機発光材料を用いた発光素子、特に、有機発光材料の電界発光(EL:エレクトロルミネッセンス)を利用した有機EL素子が、自発光型の平面表示素子や平面光源として注目され、活発な研究開発が行われている。

【0003】

有機EL素子は、基板上に陽極、電荷輸送層、有機発光層、及び陰極を順次積層した構造を有する。このような有機EL素子における発光現象は、次のような機構による。即ち、陽極及び陰極間に直流電圧を印加すると、陽極から正孔、陰極から電子が有機発光層に注入され、印加された電界により有機発光層内を移動し、有機発光層内で再結合して、有機発光層内の有機発光材料が励起される。励起された有機発光材料が基底状態に戻る際に

50

、発光が生ずる。

【 0 0 0 4 】

最近、素子作成の効率化のために、有機発光層を塗布や印刷によって形成する方法が開発されるに至った（例えば、特許文献 1 参照）。

【 0 0 0 5 】

これに伴い、塗布や印刷による成膜、パターンニングが可能な高分子発光材料の開発が求められている。

【特許文献 1】特開 2 0 0 3 - 4 5 6 5 8 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【 0 0 0 6 】

本発明は、以上のような事情の下になされ、塗布、成膜性を決定するにおいて重要である溶媒の溶解性や、発光色の調整が可能である高分子発光材料及びそれを発光層に用いた高分子 E L 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】

【 0 0 0 7 】

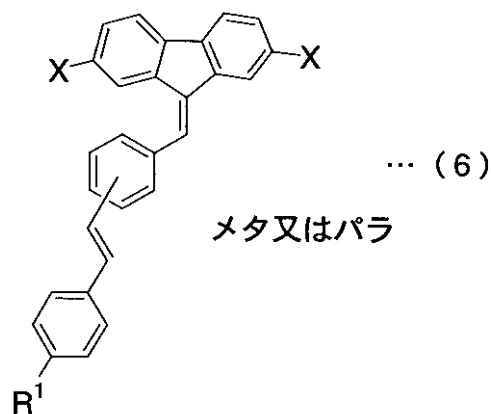
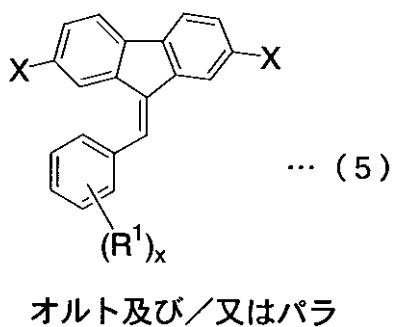
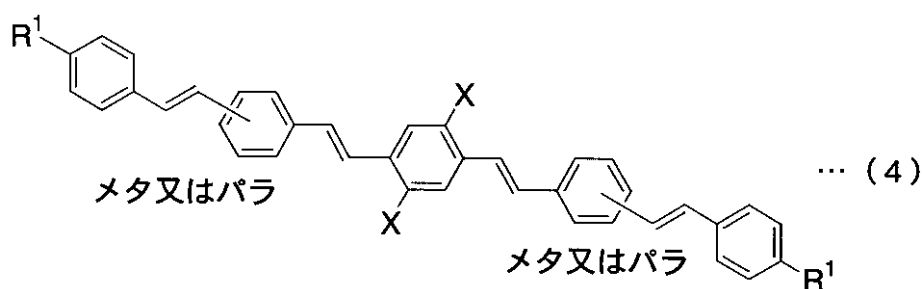
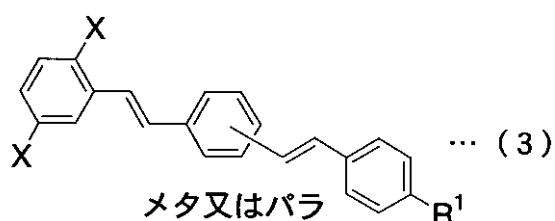
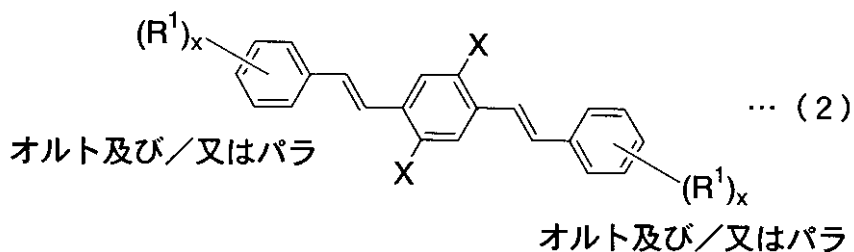
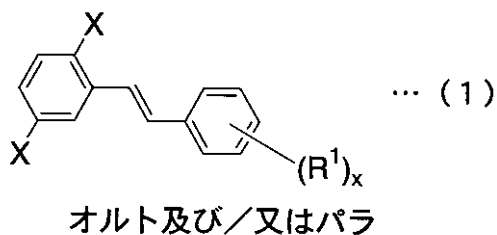
上記課題を解決するため、本発明は、2つのハロゲン基を有するアリール化合物 A と、2つのビニル基を有するアリール化合物 B 又は2つのホウ酸基若しくはホウ酸エステル基を有するアリール化合物 C とを重合してなることを特徴とする高分子発光材料を提供する。

20

【 0 0 0 8 】

かかる高分子発光材料において、アリール化合物 A として、下記式（1）～（6）により表わされる化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種を、好ましく用いることが出来る。

【化 3】



【0009】

(式中、Xはハロゲン、 R^1 は、 $SO_3 Ar$ (Arはアリール基)、 $SO_3^- Me^+$ (Meは金属、テトラアルキルアンモニウム、又はトリアリールアルキルアンモニウム)、 $SO_3^- N(R^2)_4^+$ (R^2 はアルキル基又はアリール基)である。)

また、上に列挙したアリール化合物Aに更に、下記式(7)～(12)により表わされる化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種のアリール化合物Dを加えて重合してもよい。

10

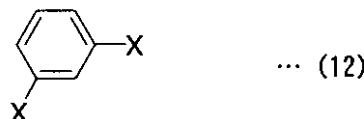
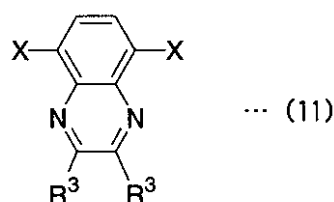
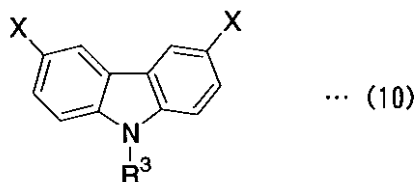
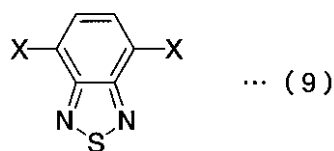
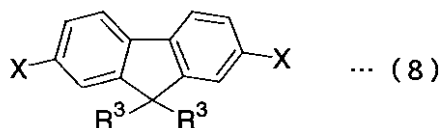
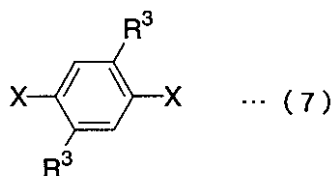
20

30

40

50

【化 4】



10

20

【 0 0 1 0 】

(式中、 R^3 は、アルキル基又はアリール基である。)

また、本発明は、少なくとも基板、陽極層、発光層、及び陰極層からなる有機 EL 素子において、前記発光層に以上説明した高分子発光材料を含むことを特徴とする高分子 EL 素子を提供する。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

以上のように構成される本発明に係る高分子発光材料は、塗布、成膜性を決定するにおいて重要である溶媒の溶解性や発光色の調整が可能であるため、有機 EL 素子等の発光素子の発光材料として、好適に用いることが可能である。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 2 】

以下、本発明を実施するための最良の形態について説明する。

【 0 0 1 3 】

本発明に係る高分子発光材料は、2つのハロゲン基を有するアリール化合物 A と、2つのビニル基を有するアリール化合物 B 又は2つのホウ酸基若しくはホウ酸エステル基を有するアリール化合物 C とを重合してなることを特徴とする。以下、モノマーであるアリール化合物 A、B、C について説明する。

【 0 0 1 4 】

A、アリール化合物 A

2つのハロゲン基を有するアリール化合物 A としては、上述した式 (1) ~ (6) により表わされる化合物を挙げることが出来る。この場合、ハロゲンとしては、Br、I が好ましく、特に Br が好ましい。また、Me で示される金属としては、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属が好ましく、特に Na が好ましい。

【 0 0 1 5 】

なお、上述した式 (1) ~ (6) により表わされる化合物に対し、電子輸送性、正孔輸送性を改善するため、発光色を制御するため、溶媒への溶解性を向上させるため等を目的として、上述した式 (7) ~ (12) により表わされるアリール化合物 D を加えることが可能である。この場合、アリール化合物 D のモル数とアリール化合物 A のモル数とを合わ

40

50

せたモル数が、2つのビニル基を有するアリール化合物 B 又は2つのホウ酸基若しくはホウ酸エステル基を有するアリール化合物 C のモル数と同一になるようにする。

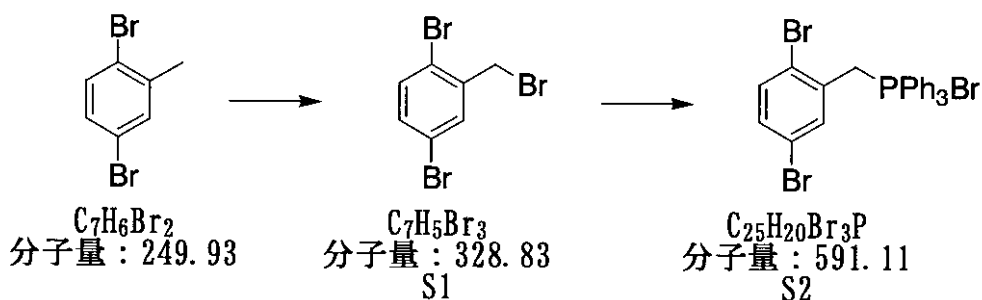
【0016】

上記式(1)により表わされる化合物の具体例として、下記反応式[1]、[2]に従って得られるアリール化合物 A 1、及び下記反応式[4]に従って得られるアリール化合物 A 3 があり、上記式(3)により表わされる化合物の具体例として、下記反応式[3]に従って得られるアリール化合物 A 2 があり、上記式(5)により表わされる化合物の具体例として、下記反応式[5]に従って得られるアリール化合物 A 4 があり、上記式(6)により表わされる化合物の具体例として、下記反応式[5]に従って得られるアリール化合物 A 5 がある。

10

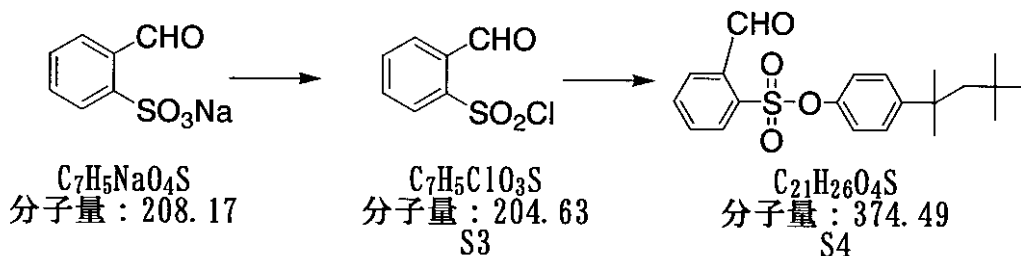
【化5】

反応式[1]

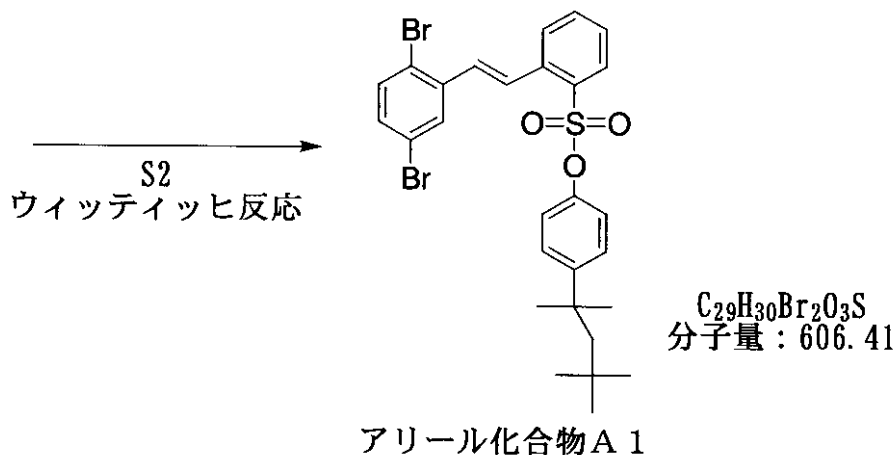


20

反応式[2]



30

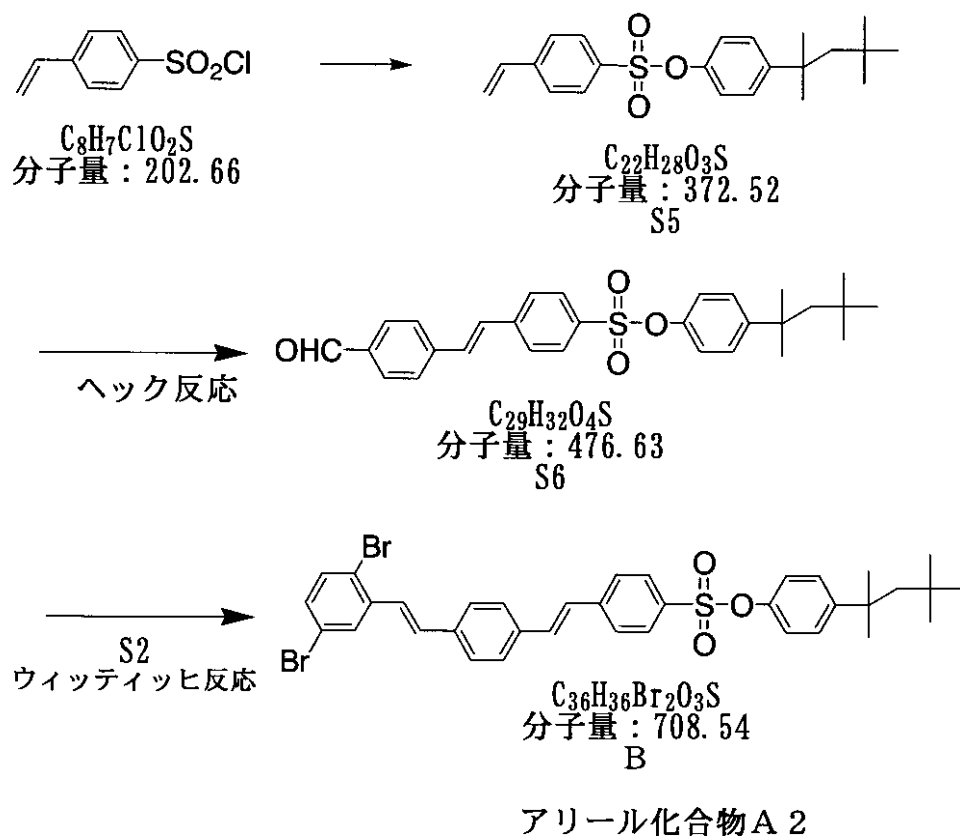


40

【0017】

【化 6】

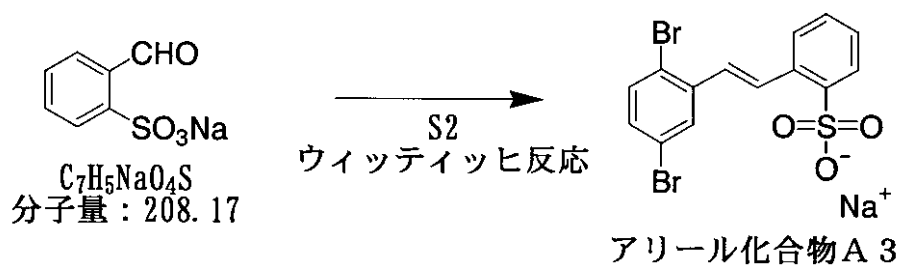
反応式〔3〕



10

20

反応式〔4〕

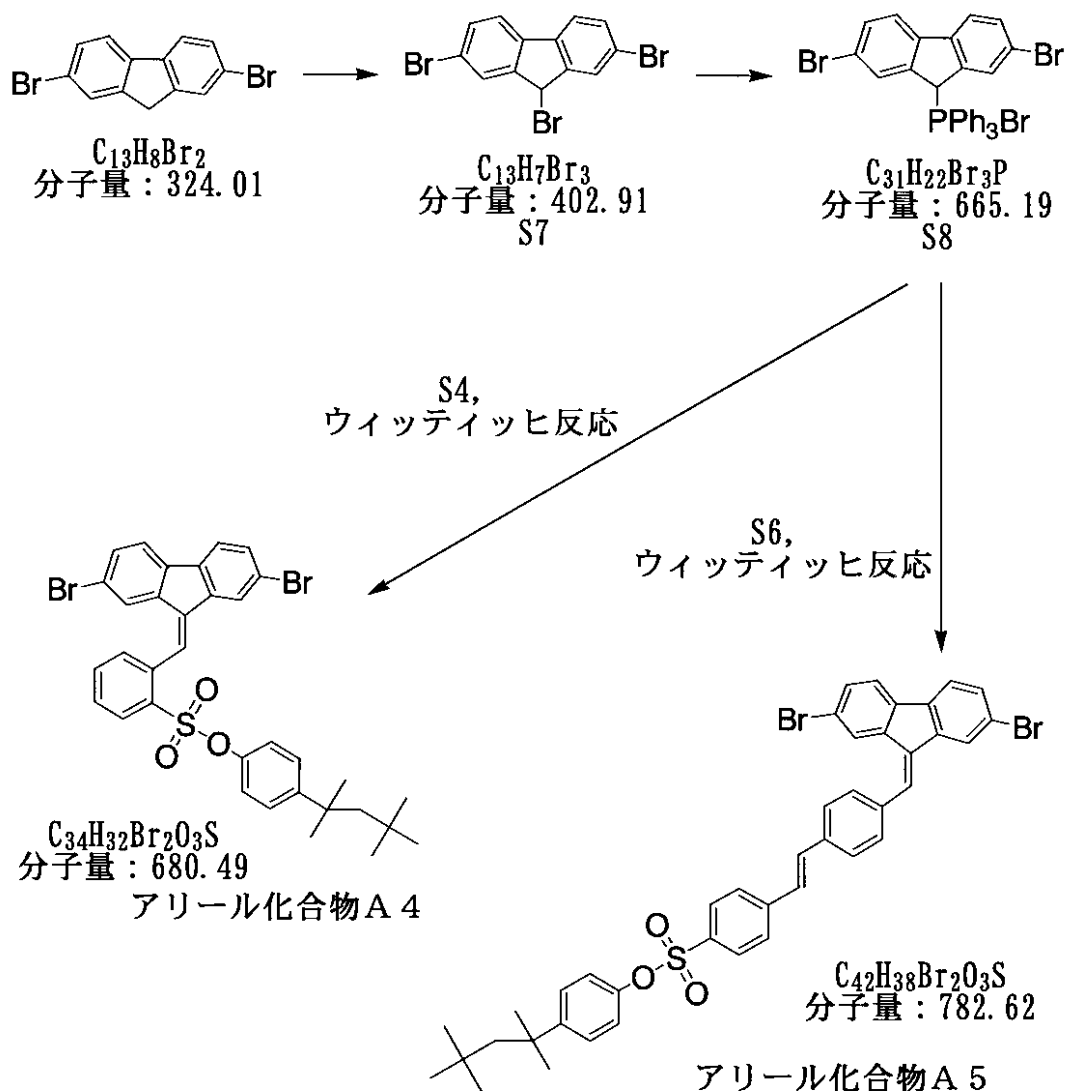


30

【 0 0 1 8 】

【化 7】

反応式〔5〕



10

20

30

【0019】

これらのうち、アリール化合物 A 1、A 2、A 4 の合成例を以下に示す。

【0020】

1. アリール化合物 A 1 の合成例

上記反応式〔1〕及び〔2〕に従って、以下のように、アリール化合物 A 1、即ち 4-(2,4,4-トリメチルペンタン-2-イル)フェニル 2-(2,5-ジブロモスチリル)ベンゼンスルホネートを合成した。

40

【0021】

(a) α -2,5-トリブロモトルエン (S1) の合成 (反応式〔1〕)

10 g (40.0 mmol) の 2,5-ジブロモトルエン、10 ml の乾燥四塩化炭素、71 mg (0.4 mmol) の AIBN、及び 7.12 g (40.0 mmol) の N-ブロモスクシンイミドを 100 ml のシュレンク管に収容した。この混合物を窒素雰囲気下で 6 時間、加熱還流した。常温に冷却した後、混合物を濾過し、溶媒を真空中で除去した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィー (100 g シリカ、n-ヘキサン) に供し、7.5 ~ 7.9 g (収率 57 - 60%) の α -2,5-トリブロモトルエン (S1) を得た。

【0022】

50

(b) 2, 5 - ジブロモベンジル - トリフェニルホスホニウムブロミド (S2) の合成 (反応式 [1])

7.50 g (22.8 mmol) の S1 及び 7.18 g (27.4 mmol) のトリフェニルホスフィンを還流下で 2 時間、100 ml の THF 中で攪拌した。約 4 に 1 時間冷却した後、析出物を濾過し、冷 THF で洗浄し、2, 5 - ジブロモベンジル - トリフェニルホスホニウムブロミド (S2) を得た。収率は 95 % であった。

【0023】

(c) 2 - ホルミルベンゼンスルホニルクロリド (S3) の合成 (反応式 [2])

20.0 g (96 mmol) の 2 - ホルミルスルホン酸ナトリウム塩、80 ml の塩化チオニル、及び 1.0 ml の DMF を 10 分間還流した。反応混合物を多量の氷に注いだ。水層に水を加え、400 ml とした。生成物をそれぞれ 200 ml のジクロロメタンにより 2 回抽出し、併せた有機層を 200 ml の水で 2 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥して、濾過した。溶媒を 60 で、最初に常圧、次いで真空中で除去した。粗生成物に 400 ml の n - ヘキサンを加え、混合物を常温で 15 分間攪拌し、濾過した。固形物を n - ヘキサンで 2 回洗浄し、併せたヘキサン層の溶媒を真空中で除去して、収率 64 - 69 % で、2 - ホルミルベンゼンスルホニルクロリド (S3) を得た。

【0024】

(d) 4 - (2, 4, 4 - トリメチルペンタン - 2 - イル) フェニル 2 - ホルミルベンゼンスルホネート (S4) の合成 (反応式 [2])

10.0 g (48.5 mmol) の 4 - (2, 4, 4 - トリメチルペンタン - 2 - イル) フェノールと 50 ml のトリエチルアミンを、温度計、CaCl₂ 管、及び滴下漏斗を備えた 300 ml の三口丸型フラスコに収容した。固形物を溶解した後、この混合物を 10 に冷却し、50 ml のジクロロメタン中に 10.0 g (48.9 mmol) の 2 - ホルミルベンゼンスルホン酸クロリドを含む溶液を滴下した。この混合物を常温で 6 時間攪拌した。得られた反応混合物を氷に注ぎ、120 ml の 4 N の HCl を加えた。生成物をそれぞれ 100 ml のジクロロメタンにより 2 回抽出し、併せた有機層を、一回は 100 ml の水で、一回は飽和 NaHCO₃ 溶液で (抽出後の NaHCO₃ 層の pH が 5 以上であるかどうかをチェックし、そうでない場合には第 2 の洗浄工程が必要である)、一回は再び 100 ml の水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥して、濾過した。溶媒を蒸発した後、粗生成物をカラムクロマトグラフィー (150 g シリカ、ヘキサン - クロロホルム 5 / 2 - 1 / 1) に供した。生じた淡黄色の液体をゆるやかに晶出し、真空中 60 で 3 時間乾燥した (収率 82 %)。得られた生成物は、NMR により、4 - (2, 4, 4 - トリメチルペンタン - 2 - イル) フェニル 2 - ホルミルベンゼンスルホネート (S4) であることが同定された。

【0025】

¹H NMR (CDCl₃, δ / ppm) : 0.63 (s, 9H), 1.30 (s, 6H), 1.67 (s, 2H), 6.85 - 6.90 (m, 2H), 7.25 - 7.29 (m, 2H), 7.64 - 7.69 (m, 1H), 7.76 - 7.81 (m, 1H), 7.88 - 7.91 (m, 1H), 8.14 - 8.16 (m, 1H), 10.765 - 10.767 (d, 1H)

(e) 4 - (2, 4, 4 - トリメチルペンタン - 2 - イル) フェニル 2 - (2, 5 - ジブロモスチリル) ベンゼンスルホネート (アリアル化合物 A1) の合成 (反応式 [2])

7.90 g (13.3 mmol) の S2 と 5.00 g (13.3 mmol) の S4 を 75 ml の THF に溶解した。1.65 g (14.7 mmol) の t - ブトキシリカリウムを 75 ml の t - ブタノールに溶解し、これを混合物に、15 分間にわたって滴下した。得られた混合物を、常温で 1.5 時間、還流下で 30 分間攪拌した。

【0026】

反応混合物を常温に冷却し、滴下漏斗に移し、50 ml のヘキサンを加えた。この混合物をそれぞれ 150 ml の 1 / 1 食塩水で 2 回洗浄し、100 ml の水で 1 回洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥して、濾過した。溶媒を真空中で蒸発し、アリアル化合物 A1 を得

10

20

30

40

50

た。収率：60%

10/1のヘキサン-トルエン系から粗生成物を再結晶した。得られた生成物は、NMRにより、4-(2,4,4-トリメチルペンタン-2-イル)フェニル2-(2,5-ジブロモスチリル)ベンゼンスルホネート(アリール化合物A1)であることが同定された。

【0027】

¹H NMR(CDCl₃, δ/ppm): 0.66(s, 9H), 1.31(s, 6H), 1.68(s, 2H), 6.79-6.83(d, 1H), 6.96-6.99(d, 2H), 7.07-7.08(d, 1H), 7.11-7.17(m, 2H), 7.25-7.37(m, 5H), 7.40-7.43(d, 1H), 7.84-7.87(m, 1H)。アルキレンプロトンの結合定数は、12.0 Hzである。

【0028】

2. アリール化合物A2の合成例

上記反応式[3]に従って、以下のように、アリール化合物A2、即ち4-(2,4,4-トリメチルペンタン-2-イル)フェニル4-(4-(2,5-ジブロモスチリル)スチリル)ベンゼンスルホネートを合成した。

【0029】

(a) 4-(2,4,4-トリメチルペンタン-2-イル)フェニル4-ビニルベンゼンスルホネート(S5)の合成

18 mlのトリエチルアミン中に3.75 g(18.2 mmol)の4-(2,4,4-トリメチルペンタン-2-イル)フェニルを含む溶液に、18 mlのジクロロメタン中に3.75 g(18.5 mmol)の4-ビニルベンゼンスルホニルクロリドを含む溶液を、約10℃で攪拌しつつ滴下した。この混合物を常温で5時間攪拌した。

【0030】

80 mlの6N-HClをゆっくり加え、更に10 mlのジクロロメタンを加えた。抽出して相分離した後、水層を60 mlのジクロロメタンで抽出した。併せた有機層を80 mlの6N-HClで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥して、濾過した。溶媒を蒸発した後、粗生成物をカラムクロマトグラフィー(150 gシリカ、ヘキサン-エチルアセート10/1)で精製した。収率：93%。

【0031】

得られた生成物は、NMRにより、4-(2,4,4-トリメチルペンタン-2-イル)フェニル4-ビニルベンゼンスルホネート(S5)であることが同定された。

【0032】

¹H NMR(CDCl₃, δ/ppm): 0.66(s, 9H), 1.31(s, 6H), 1.68(s, 2H), 5.44-5.47(d, 1H), 5.86-5.91(d, 1H), 6.69-6.77(m, 1H), 6.86-6.89(m, 2H), 7.24-7.27(m, 2H), 7.45-7.48(d, 2H), 7.70-7.73(d, 2H)。

【0033】

(b) 4-(2,4,4-トリメチルペンタン-2-イル)フェニル4-(4-ホルミルスチリル)ベンゼンスルホネート(S6)の合成

5.64 g(15.1 mmol)のS5、2.80 g(15.1 mmol)の4-プロモベンズアルデヒド、100 mg(0.44 mmol)の酢酸パラジウム、300 g(1.0 mmol)のトリ-*o*-トリホスフィン、及び100 mlのDMFをシュレンク管に収容した。10 mlのトリエチルアミンを加え、混合物を、窒素雰囲気下、100℃で20時間攪拌した。

【0034】

反応混合物を、ゆるやかに攪拌しつつ、300 mlのクロロホルム、300 mlの水、及び15 mlの濃HClの混合物に注いだ。有機層を300 mlの水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥して、濾過した。暗褐色の粘性液体が残るまで、真空中、40-80℃で

溶媒を除去した。粗生成物をカラムクロマトグラフィー（シリカ、トルエン）に供した。

収率：68%

得られた生成物は、NMRにより、4 - (2, 4, 4 - トリメチルペンタン - 2 - イル) フェニル 4 - (4 - ホルミルスチリル) ベンゼンスルホネート (S6) であることが同定された。

【0035】

¹H NMR (CDCl₃, δ/ppm): 0.67 (s, 9H), 1.32 (s, 6H), 1.69 (s, 2H), 6.88 - 6.91 (d, 2H), 7.26 - 7.28 (d, 4H), 7.60 - 7.62 (d, 2H), 7.68 - 7.70 (d, 2H), 7.76 - 7.78 (d, 2H), 7.89 - 7.91 (d, 2H), 10.02 (s, 1H) 10

【0036】

(c) 4 - (2, 4, 4 - トリメチルペンタン - 2 - イル) フェニル 4 - (4 - (2, 5 - ジブロモスチリル) スチリル) ベンゼンスルホネート (アリール化合物 A2) の合成 (反応式 [3])

S4の代わりに6.35g (13.3mmol) のS6を用いて、アリール化合物 A1 を合成したのと同様にして、反応を実施し、アリール化合物 A2 を得た。収率：89%

得られた生成物は、NMRにより、4 - (2, 4, 4 - トリメチルペンタン - 2 - イル) フェニル 4 - (4 - (2, 5 - ジブロモスチリル) スチリル) ベンゼンスルホネート (アリール化合物 A2) であることが同定された。 20

【0037】

¹H NMR (CDCl₃, δ/ppm): 0.67 (s, 9H), 1.32 (s, 6H), 1.69 (s, 2H), 6.52 - 6.55 (d, 1H), 6.67 - 6.70 (d, 1H), 6.87 - 6.91 (m, 2H), 7.02 - 7.57 (m, 13H), 7.72 - 7.77 (m, 2H)。

【0038】

3. アリール化合物 A3 の合成例

上記反応式 [5] に従って、アリール化合物 A3、即ち 2 - (2, 5 - ジブロモスチリル) ベンゼンスルホン酸ナトリウムを合成した。

【0039】

2.00g (6.08mmol) のS1、1.95g (7.43mmol) のトリフェニルホスフィン、及び50mlの99.5%エタノールを1時間、加熱還流した。この溶液に、1.14g (5.48mmol) のホルミルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩を加え、熱い状態で溶解させた。混合物を氷浴により5℃以下に冷却し、99.5%エタノールに溶解したナトリウムの溶液 (0.10mol/l、61ml) を、混合物の温度が5℃以下に維持されるような速度で、滴下漏斗により滴下した。5℃で2時間、常温で6時間、攪拌を続行した。 30

【0040】

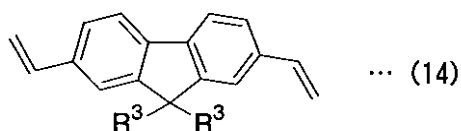
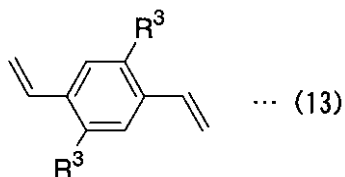
反応混合物に5.0gのシリカを加え、真空中で溶媒を除去した。このドライシリカに10mlの水を加えた。混合物を15分間揺らし、シリカを濾過し、水で1回洗浄し、乾燥した。カラム (55gのシリカ、クロロホルム - メタノール10/1) を調製し、生成物を含むドライシリカをカラムの頂部に充填した。トリフェニルホスフィンオキシドを溶出した後、クロロホルム - メタノール4/1により生成物の溶出を行い、アリール化合物 A3 を得た。収率は83%であった。 40

【0041】

B. アリール化合物 B

2つのビニル基を有するアリール化合物 Bとして、下記式 (13) 及び (14) により表わされる化合物を挙げることが出来る。

【化 8】



【0042】

(式中、 R^3 は、アルキル基又はアリール基である。)

アリール化合物 B の具体例として、以下の化合物を挙げることが出来る。

10

【0043】

2, 5 - ジアルキル - 1, 4 - ジビニルベンゼン

この化合物は、文献 (E. Thorn-Csanyi, P. Kraxner, Macromol. Rapid. Commun. 1995, 16, 147-153; E. Thorn-Csanyi, P. Kraxner, Macromol. Chem. Phys. 1997, 198, 3827-3843) に記載の方法により合成することが出来る。

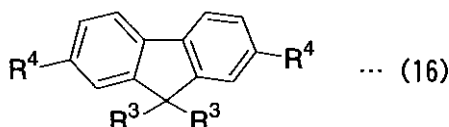
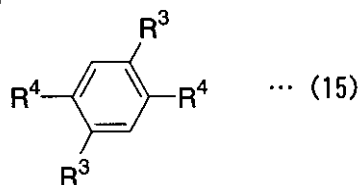
【0044】

C . アリール化合物 C

2つのホウ酸基若しくはホウ酸エステル基を有するアリール化合物 C として、下記式 (15) 及び (16) により表わされる化合物を挙げることが出来る。なお、ホウ酸エステル基には、ホウ酸環状エステル基も含まれる。

20

【化 9】



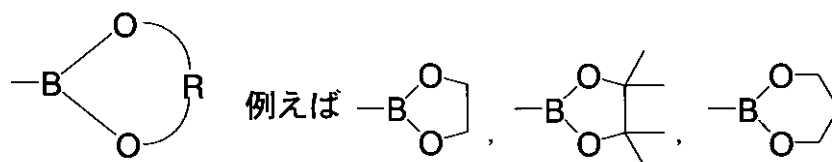
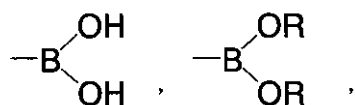
【0045】

(式中、 R^3 は、アルキル基又はアリール基、 R^4 は、下記式により表されるホウ酸基又はホウ酸エステル基である。)

30

【0046】

【化 10】



40

【0047】

(式中、R はそれぞれ任意のアルキル基である。)

アリール化合物 C の具体例として、以下の化合物を挙げることが出来る。

【0048】

2, 7 - ビス (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9, 9 - ジアルキルフルオレン

この化合物は、文献 (E. Lim, B. J. Jung, H. K. Shim, Macromolecules 2003, 36, 4288-4293; M. Ranger, D. Rondeau, M. Leclerc, Macromolecules 1997, 30, 7686-7691) に記載の方法により合成することが出来る。

50

【 0 0 4 9 】

D . アリール化合物 D

上記式 (1) ~ (6) により表されるアリール化合物 A に加えられる、上記式 (7) ~ (1 2) により表わされるアリール化合物 D の具体例として、以下の化合物を挙げることが出来る。

【 0 0 5 0 】

1 , 4 - ジブロモ - 2 , 5 - ジアルキルベンゼン

この化合物は、文献 (A. Pelter, I. Jenkins, D. E. Jones, Tetrahedron 1997, 53(30), 10357-10400; M. Rehahn, A. D. Schluter, W. J. Feast, Synthesis 1988, 386-388) に記載の方法により合成することが出来る。

10

【 0 0 5 1 】

2 , 7 - ジブロモ - 9 , 9 - ジアルキルフルオレン

この化合物は、文献 (E. Lim, B. J. Jung, H. K. Shim, Macromolecules 2003, 36, 4288-4293; M. Ranger, D. Rondeau, M. Leclerc, Macromolecules 1997, 30, 7686-7691) に記載の方法により合成することが出来る。

【 0 0 5 2 】

N - (4 - メチルフェニル) - 4 , 7 - ジブロモカルバゾール

この化合物は、文献 (J. M. Son, T. Mori, K. Ogino, H. Sano, Y. Ito, Macromolecules 1999, 32, 4849-4854) に記載の方法により合成することが出来る。

20

【 0 0 5 3 】

4 , 7 - ジブロモ - 2 , 1 , 3 - ベンゾチアジアゾール

この化合物は、文献 (K. Pilgram, M. Zupan, R. Skiles, J. Heterocycl. Chem. 1970, 7, 629-633) により合成することが出来る。

【 0 0 5 4 】

2 , 3 - ジヘキシル - 5 , 8 - ジブロモキノキサリン

この化合物は、文献 (T. Yaamamoto, K. Sugiyama, T. Kushida, T. Kanbara, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 3930-3937) により合成することが出来る。

【 0 0 5 5 】

次に、以上説明したアリール化合物 A、B、C、D を用いた重合反応について説明する。

30

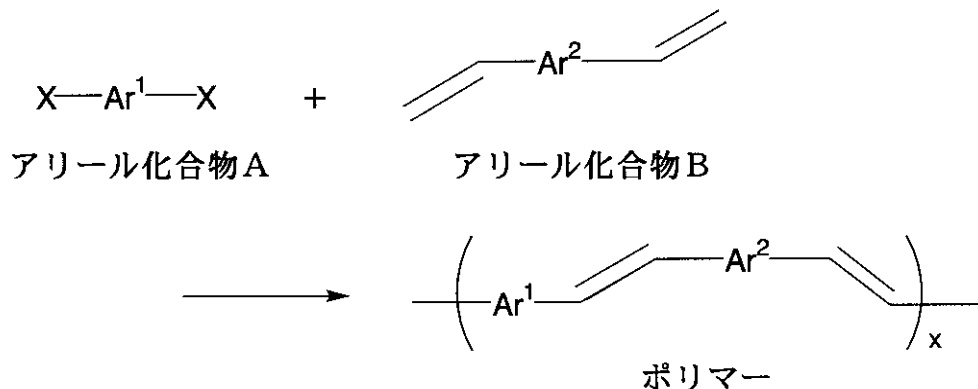
【 0 0 5 6 】

I . アリール化合物 A とアリール化合物 B との重合反応

2 つのハロゲン基を有するアリール化合物 A と 2 つのビニル基を有するアリール化合物 B との重合反応は、例えば、下記反応式 [6] に示すように、ヘック (H e c k) の反応に従って行うことが出来る。

【 化 1 1 】

反応式 [6]



40

【 0 0 5 7 】

50

(式中、Xはハロゲン基、 Ar^1 及び Ar^2 はアリール基、xは自然数を示す。)

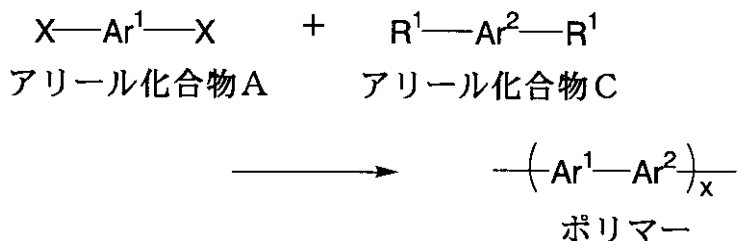
【0058】

II. アリール化合物Aとアリール化合物Cとの重合反応

2つのハロゲン基を有するアリール化合物Aと、2つのホウ酸基若しくはホウ酸エステル基を有するアリール化合物Cとの重合反応は、例えば、下記反応式〔7〕に示すように、スズキ(Suzuki)の反応に従って行うことが出来る。

【化12】

反応式〔7〕



10

【0059】

(式中、Xはハロゲン基、 Ar^1 及び Ar^2 はアルキル基、 R^4 は上で定義したホウ酸基又はホウ酸エステル基、xは自然数を示す。)

【0060】

20

III. アリール化合物A及びアリール化合物Dとアリール化合物B又はCとの重合反応

この反応において、アリール化合物Aのモル数をx、アリール化合物Dのモル数をy、アリール化合物B又はCのモル数をzとした場合、以下の式を満たすことが望ましい。

【0061】

$$x + y = z$$

$$0 < x$$

$$0 < y$$

以上説明した重合反応に従って行われたポリマーの合成例について説明する。

【0062】

ポリマーの合成例1

30

ヘック(Heck)の反応に従い、下記式(17)により表されるポリマー1を合成した。

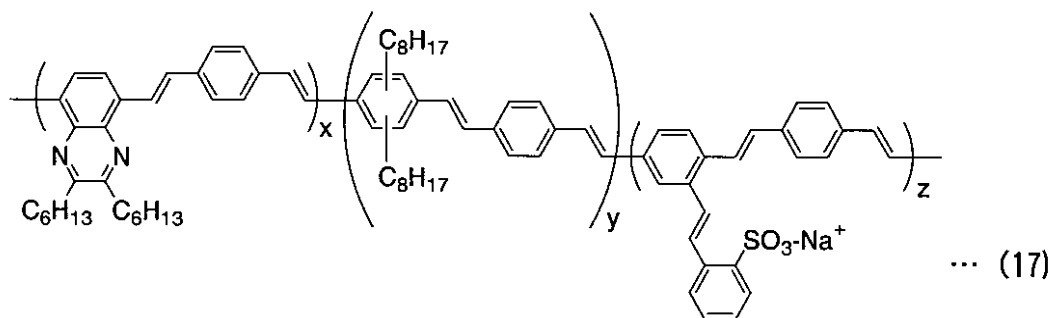
【0063】

ウィッティッヒ-ホルナー反応によりテレフタルアルデヒドから合成された1.302g(10.00mmol)のp-ジビニルベンゼン、4.093g(8.89mmol)の1,4-ジブロモ-2,5-ジアルキルベンゼン、0.359g(0.78mmol)の2,3-ジヘキシル-5,8-ジブロモキノキサリン、0.142g(0.32mmol)のアリール化合物A3、90mg(0.4mmol)の酢酸パラジウム、243mg(0.8mmol)のトリ-o-トリルホスフィン、及び100mlのDMFを、窒素雰囲気下で、200mlのシュレンク管に収容した。10mlのトリエチルアミンを加え、混合物を窒素雰囲気下、100℃で20時間攪拌した。1.0ml(10.2mmol)の2-プロモピリジンを加え、6時間、攪拌を続行した。攪拌しつつ、混合物をゆっくり500mlのメタノールに加えた。濾過によりポリマーを分離した。固形ポリマーをソックスレー抽出器により15時間、アセトンから抽出した。ポリマーの残りの不溶解部分を200mlのクロロホルム中で8時間攪拌し、濾過し、1000mlのメタノール中で再析出させた。濾過及び乾燥し、ポリマー1を収率78%で得た。

40

【化 1 3】

ポリマー 1



10

【0064】

(式中、x は自然数を示す。)

ポリマーの合成例 2

ヘック (H e c k) の反応に従い、下記式 (18) により表わされるポリマー 2 を合成した。

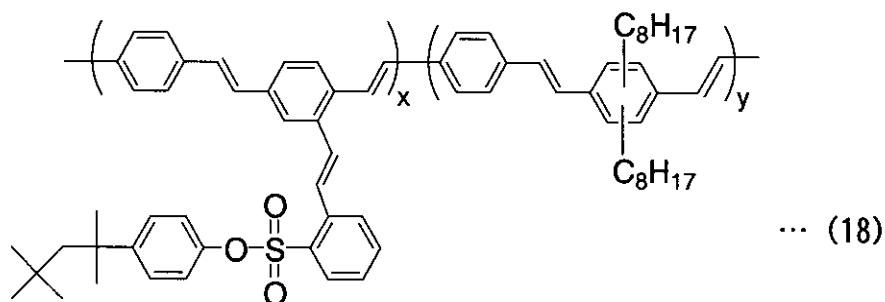
【0065】

1.302 g (10.00 mmol) の p - ジビニルベンゼン、3.070 g (6.67 mmol) の 1, 4 - ジブromo - 2, 5 - ジアルキルベンゼン、2.019 g (3.33 mmol) のアリール化合物 A 1、90 mg (0.4 mmol) の酢酸パラジウム、243 mg (0.8 mmol) のトリ - o - トリルホスフィン、及び 100 ml の DMF を、窒素雰囲気下で、200 ml のシュレンク管に収容した。10 ml のトリエチルアミンを加え、混合物を窒素雰囲気下、100 で 20 時間攪拌した。上述のポリマー 1 の合成と同様にして、2 - プロモピリジンによるエンドキャッピング等を行い、ポリマー 2 を収率 65 % で得た。

20

【化 1 4】

ポリマー 2



30

【0066】

(式中、x、y、z は自然数を示す。)

40

なお、スズキのカップリング反応により、上述した式 (1) ~ (6) により表わされるアリール化合物 A を重合することが出来る。例えば、上述したアリール化合物 A 1 と、2, 7 - ビス (4, 4, 5, 5 - テトラメチル - 1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9, 9 - ジアルキルフルオレンとを、THF 及び / 又はトルエン、及び相転移触媒 (A l i q u a t 336) と結合したカルボナート塩基水溶液を用いて共重合することにより、ブルーの蛍光を示すオリゴマー又はポリマーを得ることが出来る。

【0067】

以下、上述した合成例で作成したポリマーを用いて高分子 EL 素子を作成した実施例について説明する。

【0068】

50

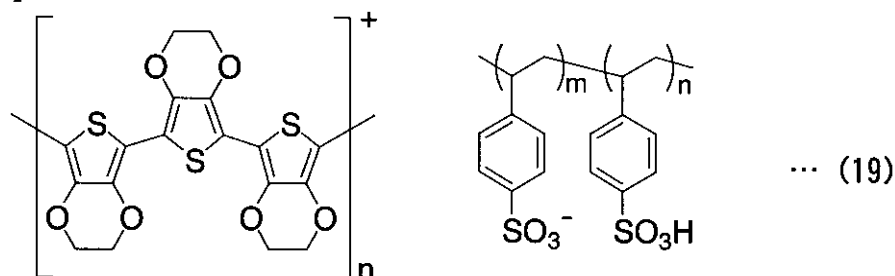
実施例 1

上述した合成例 1 で作成したポリマー 1 を用いて、以下の手順で、図 1 に示す高分子 E L 素子を作成した。

【0069】

まず、図 1 において、50 mm × 50 mm のパターンにパターニングされた I T O 付きガラス基板 1 上に、下記式 (19) により表わされるポリ (3, 1 - エチレンジオキシチオフェン) とポリスチレンスルホン酸の混合物 (以下、P E D O T / P S S と略す) を、スピンコート法により 0.1 μm の厚さに塗布し、余分な P E D O T / P S S を拭取り、正孔輸送層 2 を形成した。

【化 15】



10

【0070】

(式中、m 及び n は自然数を示す。)

20

次いで、上記式 (17) により表わされるポリマー 1 ($x = 2.4$ 、 $y = 27.4$ 、 $z = 1.0$) を、スピンコート法により 0.1 μm の厚さに塗布し、余分なポリマー 1 を拭取り、高分子発光層 3 を形成した。

【0071】

次に、高分子発光層 3 上に真空蒸着により、0.02 μm の厚さのカルシウム層と 0.2 μm の厚さの銀層を製膜し、陰極 4 を形成した。

【0072】

以上のように薄膜を積層した構造上にアルミニウム容器 6 を被せ、光硬化接着剤 7 により封止した。なお、アルミニウム容器 6 内には、乾燥剤として酸化バリウムを収容したポリエチレンの袋 5 を配置した。

30

【0073】

以上のようにして作成した高分子 E L 素子に 5 V の電圧を印加したところ、1000 cd/m² の均一な発光を得ることが出来た。発光波長は 550 nm、色度は C I E 表示で $x = 0.498$ 、 $y = 0.481$ m であり、黄色の発光であった。

【0074】

実施例 2

ポリマー 1 の代わりに、上述した合成例 2 で作成した、上記式 (18) により表わされるポリマー 2 ($x = 1$ 、 $y = 2$) を用いたことを除いて、実施例 1 と同様にして、高分子 E L 素子を作成した。

【0075】

以上のようにして作成した高分子 E L 素子に 5 V の電圧を印加したところ、1200 cd/m² の均一な発光を得ることが出来た。発光波長は 548 nm、色度は C I E 表示で $x = 0.429$ 、 $y = 0.543$ m であり、黄緑色の発光であった。

40

【0076】

なお、ポリマー 1 及びポリマー 2 について、それらの各特性を測定した結果を下記表 1 及び表 2 にまとめる。即ち、下記表 1 は、C I E ダイアグラムを示し、下記表 2 は吸収スペクトル及び発光スペクトルを示す。

【表 1】

CIEダイアグラム

	x	y
ポリマー1	0.4981	0.4821
ポリマー2	0.429	0.5434

【0077】

【表 2】

	ポリマー1	ポリマー2
最大吸収波長/nm	382	424
最大発光波長(PL スペクトル)/nm	547	541
最大発光波長(EL スペクトル)/nm	550	548

10

【0078】

上記表 1 及び 2 から、ポリマー 1 及びポリマー 2 は発光材料として優れた特性を有しており、有機 EL 素子の発光層に好適に用いることが出来ることがわかる。

20

【産業上の利用可能性】

【0079】

本発明に係る有機発光材料は、有機 EL 素子等の発光素子の発光層に好適に適用することが可能であり、その応用範囲は広い。

【図面の簡単な説明】

【0080】

【図 1】本発明の一実施例に係る有機 EL 素子の構成を示す断面図。

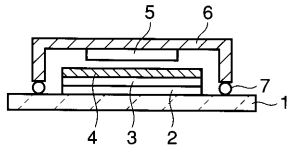
【符号の説明】

【0081】

1・・・ITO 付きガラス基板、2・・・正孔輸送層、3・・・高分子発光層、4・・・陰極、5・・・酸化バリウムを収容したポリエチレン袋、6・・・アルミニウム容器、7・・・光硬化接着剤。

30

【図 1】



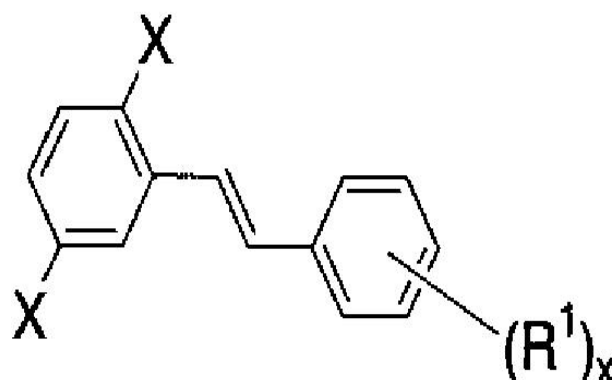
フロントページの続き

(74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
(74)代理人 100092196
弁理士 橋本 良郎
(72)発明者 清水 貴央
東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版印刷株式会社内
(72)発明者 ヴォルフガング・オーバーライトナ
埼玉県北葛飾郡杉戸町 2 - 1 4 - 3 の 2 0 6
F ターム(参考) 3K007 AB04 AB18 DB03 FA01
4J032 CA03 CA12 CA62

专利名称(译)	高分子発光材料及び高分子EL素子		
公开(公告)号	JP2005139359A	公开(公告)日	2005-06-02
申请号	JP2003378821	申请日	2003-11-07
[标]申请(专利权)人(译)	凸版印刷株式会社		
申请(专利权)人(译)	凸版印刷株式会社		
[标]发明人	清水貴央 ヴォルフガング・オーバーライトナ		
发明人	清水 貴央 ヴォルフガング・オーバーライトナ		
IPC分类号	H01L51/50 C08G61/02 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	C09K11/06.680 C08G61/02 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB04 3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 4J032/CA03 4J032/CA12 4J032/CA62 3K107/AA01 3K107/CC07 3K107/DD61 3K107/GG06		
代理人(译)	河野 哲 中村 誠		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供可适用于涂布或印刷的聚合物发光材料和使用该聚合物发光材料的聚合物EL元件。溶解：聚合物发光材料是通过使具有两个卤素基团的芳基化合物A与具有两个乙烯基的芳基化合物B或具有两个硼酸基团或硼酸酯基团的芳基化合物C聚合而得到的。Z



オルト及び／又はパラ