

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6031030号
(P6031030)

(45) 発行日 平成28年11月24日 (2016.11.24)

(24) 登録日 平成28年10月28日 (2016.10.28)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/22 D
C O 8 G 61/12 (2006.01)	H O 5 B 33/14 B
	C O 8 G 61/12

請求項の数 9 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2013-522759 (P2013-522759)	(73) 特許権者	000006644
(86) (22) 出願日	平成24年6月18日 (2012.6.18)		新日鉄住金化学株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/065489		東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(87) 国際公開番号	W02013/002053	(74) 代理人	100132230
(87) 国際公開日	平成25年1月3日 (2013.1.3)		弁理士 佐々木 一也
審査請求日	平成27年3月27日 (2015.3.27)	(74) 代理人	100082739
(31) 優先権主張番号	特願2011-141640 (P2011-141640)		弁理士 成瀬 勝夫
(32) 優先日	平成23年6月27日 (2011.6.27)	(74) 代理人	100087343
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 中村 智廣
		(74) 代理人	100088203
			弁理士 佐野 英一
		(72) 発明者	田中 博茂
			福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46
			-80 新日鉄住金化学株式会社内

最終頁に続く

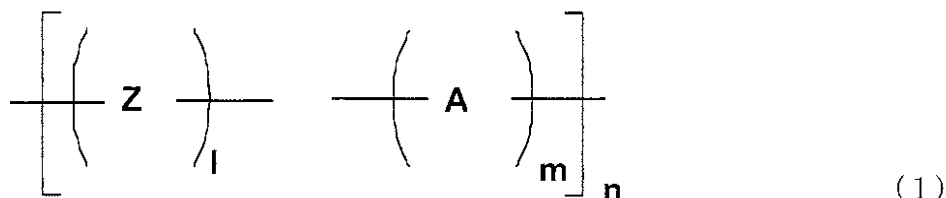
(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子用重合体及びそれを用いた有機電界発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

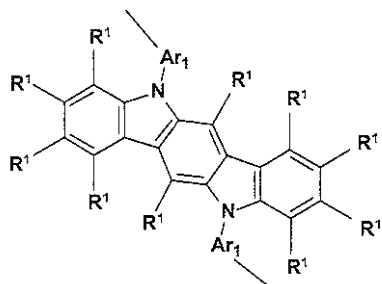
主鎖を構成する繰り返し単位中に、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有することを特徴とする有機電界発光素子用重合体。

【化1】

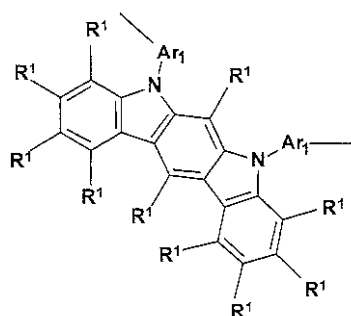


ここで、Zは下記式(1a)～(1e)で表わされるインドロカルバゾールから誘導される基から選択される1種又は2種以上の繰り返し単位であり、Aは下記式(3)で表わされるZとは異なる1種又は2種以上の繰り返し単位である。l及びmは存在モル比を表わし、全繰り返し単位を100モル%としたとき、lは5～100モル%、mは0～95モル%である。nは平均の繰り返し数を表わし、5～1000である。

【化 2】

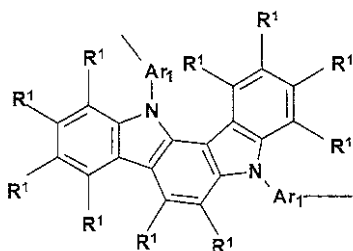


(1 a)

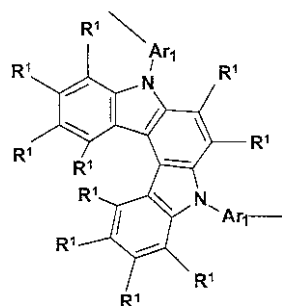


(1 b)

10

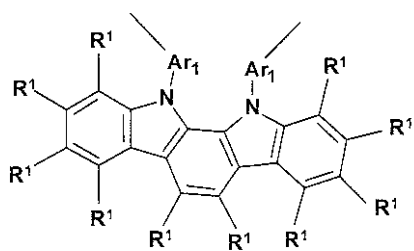


(1 c)



(1 d)

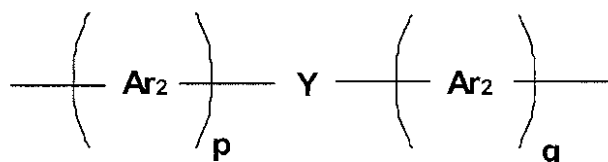
20



(1 e)

式(1a)～(1e)中、 Ar_1 は独立に置換もしくは未置換の $C_6\sim C_{18}$ のアリーレン基、または置換もしくは未置換の $C_3\sim C_{18}$ のヘテロアリーレン基である。 R^1 はそれぞれ独立に、水素、 $C_1\sim C_{12}$ のアルキル基、 $C_1\sim C_{12}$ のアルコキシ基、 $C_6\sim C_{18}$ のアリール基、 $C_6\sim C_{18}$ のアリールオキシ基、 $C_7\sim C_{30}$ のアリールアルキル基、 $C_7\sim C_{30}$ のアリールアルキルオキシ基、 $C_3\sim C_{18}$ のヘテロアリール基、 $C_3\sim C_{18}$ のヘテロアリールオキシ基、又は $C_3\sim C_{18}$ のシクロアルキル基である。

【化 3】



(3)

30

40

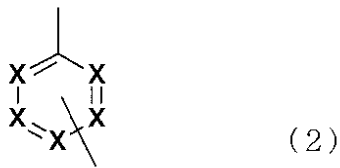
ここで、 Ar_2 は独立に置換もしくは未置換の $C_6\sim C_{18}$ のアリーレン基、または置換もしくは未置換の $C_3\sim C_{18}$ のヘテロアリーレン基である。 Y は $C_1\sim C_{12}$ のアルキレン基、 O 、 S 、 NR^2 、 CO 、 CO_2 、 SO 、 SO_2 、 SCO 、 NR^2CO 、 $CONR^2CO$ もしくは単結合である。 p および q は0～3の整数を表わし、 p および q の少なくとも1方は1以上の整数であり、 p 又は q が0の場合は、 Y は単結合である。ここで、 R^2 は水素原子、 $C_1\sim C_{12}$ のアルキル基、 $C_3\sim C_{18}$ のシクロアルキル基、 $C_6\sim C_{18}$ のアリール基、 $C_7\sim C_{30}$ のアリールアルキル基、 $C_3\sim C_{18}$ のヘテロアリール基、又は $C_4\sim C_{30}$ のヘテロアリールアルキル基である。

50

【請求項 2】

式 (1 a) ~ (1 e) において、 Ar_1 が独立に下記式 (2) で表される基である請求項 1 記載の有機電界発光素子用重合体。

【化 4】



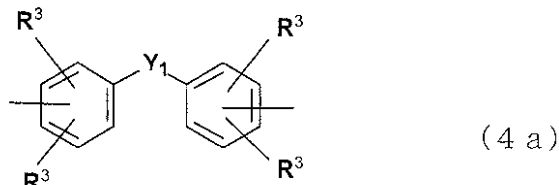
10

ここで、X は各々独立に N 又は C-L の何れかである。L は独立に水素原子、 $C_6 \sim C_{18}$ のアリール基、 $C_3 \sim C_{18}$ のヘテロアリール基、 $C_{12} \sim C_{36}$ のジアリールアミノ基又は結合手を表し、L のうち 1 つは結合手である。

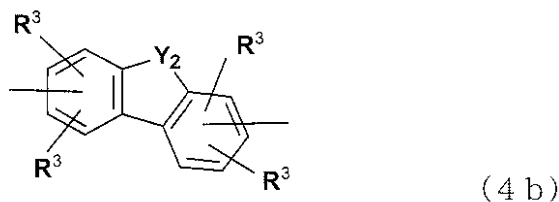
【請求項 3】

一般式 (1) において、A が下記式 (4 a) 又は (4 b) で表わされる繰り返し単位である請求項 1 又は 2 に記載の有機電界発光素子用重合体。

【化 5】



20



30

ここで、 Y_1 は置換もしくは未置換の $C_1 \sim C_6$ のアルキレン基、 $N-R^4$ 基、O、S 又は単結合であり、 Y_2 は $C(R^4)_2$ 基、 $N-R^4$ 基、O、又は S である。 R^3 はそれぞれ独立に、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルコキシ基、 $C_6 \sim C_{18}$ のアリール基、 $C_6 \sim C_{18}$ のアリールオキシ基、 $C_7 \sim C_{30}$ のアリールアルキル基、 $C_7 \sim C_{30}$ のアリールアルキルオキシ基、 $C_3 \sim C_{18}$ のヘテロアリール基、 $C_3 \sim C_{18}$ のヘテロアリールオキシ基、又は $C_3 \sim C_{18}$ のシクロアルキル基である。 R^4 は、水素原子、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、 $C_3 \sim C_{18}$ のシクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{18}$ のアリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ のアリールアルキル基、 $C_3 \sim C_{18}$ のヘテロアリール基、又は $C_4 \sim C_{30}$ のヘテロアリールアルキル基である。

【請求項 4】

40

重量平均分子量が 1,000 ~ 1,000,000 である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の有機電界発光素子用重合体。

【請求項 5】

一般式 (1) において、存在モル比を表す m が 10 ~ 90 モル % である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の有機電界発光素子用重合体。

【請求項 6】

一般式 (1) において、繰り返し単位である A 及び Z が交互に結合した交互共重合体である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の有機電界発光素子用重合体。

【請求項 7】

基板上に積層された陽極層及び陰極層の間に少なくとも正孔輸送層と発光層及び電子輸

50

送層を含む有機層を有する有機電界発光素子であって、該有機層の少なくとも一層に請求項 1～6 のいずれかに記載の有機電界発光素子用重合体を含有することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項 8】

有機電界発光素子用重合体を含有する有機層が正孔輸送層である請求項 7 に記載の有機電界発光素子。

【請求項 9】

発光層が、ゲスト材料とホスト材料とを含む発光層であり、正孔輸送層に含有される有機電界発光素子用重合体の HOMO エネルギーと、発光層に含有されるホスト材料の HOMO エネルギーの差が $\pm 0.5 \text{ eV}$ 以内であることを特徴とする請求項 8 に記載の有機電

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、主鎖にインドロカルバゾール単位が含まれた構造を有する有機電界発光素子用重合体、及びそれを用いた有機電界発光素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般的に電界発光素子には、発光素子に無機化合物を用いる無機電界発光素子と、有機化合物を用いる有機電界発光素子があり、近年、低電圧で且つ高輝度の発光が得られるという特徴から有機電界発光素子の実用化研究が積極的に行われている。

20

【0003】

有機電界発光素子の構造は、インジウム-スズ酸化物 (ITO) 等の陽極材料の薄膜を蒸着したガラス板上に正孔注入層、更に発光層等の有機薄膜層を形成し、さらにその上に陰極材料の薄膜を形成して作られるものが基本であり、この基本構造に正孔輸送層や電子輸送層が適宜設けられた素子がある。有機電界発光素子の層構成は、例えば、陽極/正孔注入層/発光層/電子輸送層/陰極や、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極などである。

【0004】

近年、発光層と陽極の間に正孔注入層及び正孔輸送層等の電荷輸送層を組み込むことにより、発光層への正孔注入性が改善されること、電荷のバランスを最適化する緩衝層として作用し、素子の発光効率や寿命が大きく改善されることがわかっている。

30

【0005】

有機電界発光素子の正孔輸送層に用いられる正孔輸送材料には、大きく分類すると低分子系正孔輸送材料と高分子系正孔輸送材料がある。

【0006】

低分子系正孔輸送材料を用いた正孔輸送層の製膜方法としては、主に真空蒸着法が用いられており、その特徴として、異なる機能を持った種々の材料を容易に多層化でき、高性能な有機電界発光素子を形成できる反面、パネルの大画面化、高精細化に伴う膜厚の均一制御や塗り分けが難しく、さらには大掛かりな真空装置を必要とするため、製造コストが高くなるという問題がある。

40

【0007】

また、低分子系正孔輸送材料を用いた正孔輸送層の製膜方法として、低分子系正孔輸送材料の溶液塗布による製膜法についても実用化研究がなされているが、この手法では低分子化合物の結晶化に伴う偏析や相分離が観察され、実用化には改善が必要である。

【0008】

一方、高分子系正孔輸送材料の製膜方法としては、真空蒸着法では蒸着できない材料が殆どであるため、スピコート法、印刷法やインクジェット法等の溶液塗布法が用いられる。この方法は、大画面化が容易であり、量産化に優れている反面、塗膜の積層化が困難で、不純物が混入し易いという問題点がある。そのため、高分子系正孔輸送材料を用いた

50

素子は、低分子系正孔輸送材料と比較すると、素子効率や寿命等の素子性能が劣っている。そこで、優れた正孔輸送性能と良好な製膜性を併せ持つ高分子系正孔輸送材料が求められていた。

【0009】

このような要求特性を発現させるための試みとして、例えば非特許文献1には、ポリビニルカルバゾールやポリシランが、特許文献2や非特許文献2にはビニルトリフェニルアミンやトリフェニルアミンがメチレンで連結した構造を有する高分子が報告されている。しかしながら、これらを用いた有機電界発光素子では、発光効率と素子の安定性が悪く、十分な改善には至っていない。

【0010】

また、有機電界発光素子の発光効率を高める手法として、 π 共役高分子の主鎖にインドロカルバゾール単位が組み込まれた高分子材料及び発光素子が開示されている。すなわち、特許文献3では、インドロカルバゾールのペリフェラル位で結合した共役系高分子が、また特許文献4では、インドロカルバゾール単位がポリアリレン主鎖に導入された共役系高分子が開示されている。しかし、これらはいずれもインドロカルバゾール骨格がペリフェラル位で結合した π 共役高分子であり、これらは電荷移動性はよくなるもののHOMOエネルギーレベルが浅く、ホスト材料のエネルギーレベルとの差が大きくなり、結果として正孔注入性が悪くなり、発光効率が十分改善されているとはいえない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開平5-205377公報

【特許文献2】特開平11-256148公報

【特許文献3】特開2006-193729公報

【特許文献4】特許4019042号公報

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】Appl. Phys. Lett., 59, 2760 (1995)

【非特許文献2】Synthetic Metals, 55-57, 4163, (1993)

【発明の概要】

【0013】

重合体を有機電界発光素子に応用するためには、素子の発光効率を改善し、且つ膜の安定性、溶剤に対する溶解性や製膜性を向上させる必要がある。

【0014】

本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、高発光効率でウェットプロセスに適用可能な有機電界発光素子用の重合体を提供することを目的とする。また本発明は、照明装置、画像表示装置、表示装置用バックライト等に用いられる前記重合体を用いた有機電界発光素子を提供することを目的とする。

【0015】

本発明者は、鋭意検討した結果、インドロカルバゾール骨格のN位で結合した共役及び非共役系重合体を用いることにより、発光性能が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

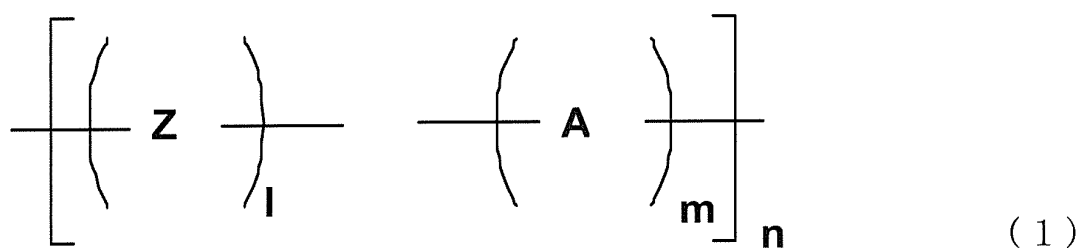
【0016】

本発明は、インドロカルバゾール骨格を高分子主鎖に含有する有機電界発光素子用重合体、及び基板上に積層された陽極層と陰極層の間に有機層を有する有機電界発光素子において、該有機層のうち少なくとも一層が該重合体を含有する層である有機電界発光素子に関する。

【0017】

本発明は、主鎖を構成する繰り返し単位中に、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有することを特徴とする有機電界発光素子用重合体に関する。

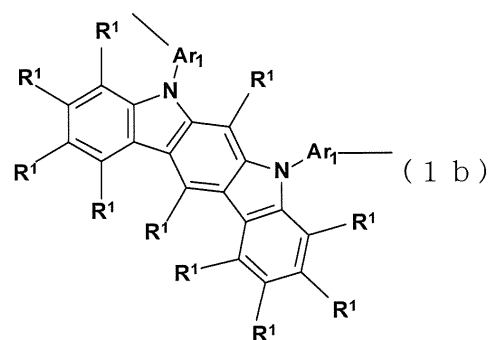
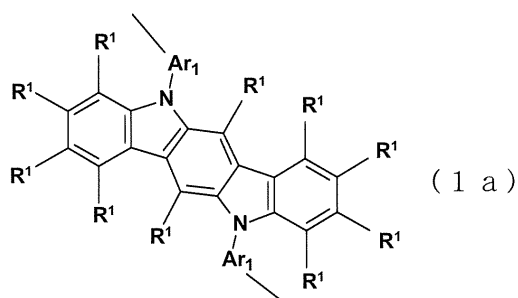
【0018】



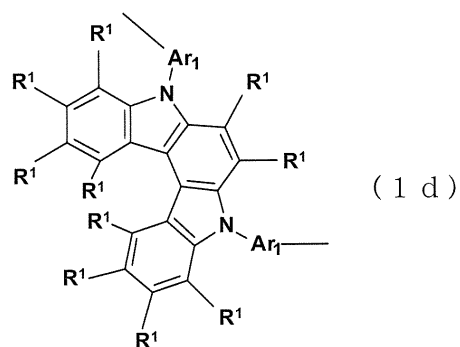
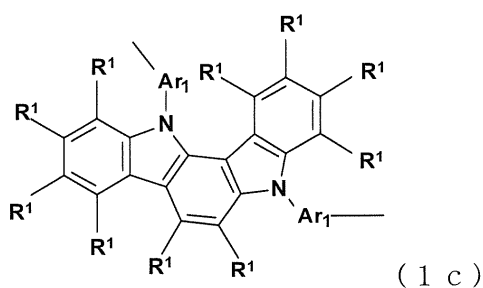
10

一般式(1)中、Zは下記式(1a)～(1e)で表わされるインドロカルバゾールから誘導される基から選択される1種又は2種以上の繰り返し単位であり、AはZとは異なる繰り返し単位である。l及びmは存在モル比を表わし、全繰り返し単位を100モル%としたとき、lは5～100モル%、mは0～95モル%である。nは平均の繰り返し数を表わし、2～10000である。

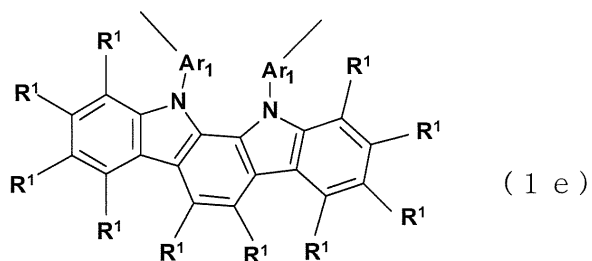
【0019】



20



30



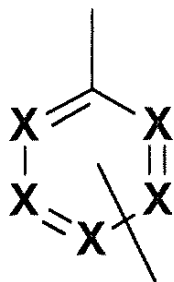
40

式(1a)～(1e)中、Ar₁は独立に置換もしくは未置換のC₆～C₁₈のアリーレン基、または置換もしくは未置換のC₃～C₁₈のヘテロアリーレン基である。R¹はそれぞれ独立に、水素、C₁～C₁₂のアルキル基、C₁～C₁₂のアルコキシ基、C₆～C₁₈のアリール基、C₆～C₁₈のアリールオキシ基、C₇～C₃₀のアリールアルキル基、C₇～C₃₀のアリールアルキルオキシ基、C₃～C₁₈のヘテロアリール基、C₃～C₁₈のヘテロアリールオキシ基、又はC₃～C₁₈のシクロアルキル基である。

50

【0020】

本発明は、前記一般式(1)において、上記式(1a)～(1e)中、 Ar_1 が独立に下記式(2)で表される基である有機電界発光素子用重合体に関する。



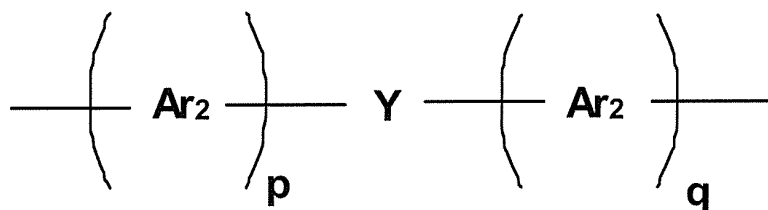
(2)

10

式(2)中、Xは各々独立にN又はC-Lの何れかである。Lは独立に水素原子、 $C_6 \sim C_{18}$ のアリール基、 $C_3 \sim C_{18}$ のヘテロアリール基、 $C_{12} \sim C_{36}$ のジアリールアミノ基又は結合手を表し、Lのうち1つは結合手である。

【0021】

また、本発明は、一般式(1)において、Aが下記式(3)で表わされる繰り返し単位である有機電界発光素子用重合体に関する。



(3)

20

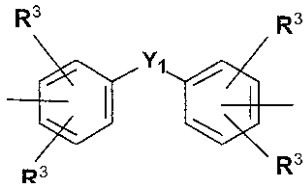
ここで、 Ar_2 は独立に置換もしくは未置換の $C_6 \sim C_{18}$ のアリーレン基、または置換もしくは未置換の $C_3 \sim C_{18}$ のヘテロアリーレン基である。また、Yは $C_1 \sim C_{12}$ のアルキレン基、O、S、 NR^2 、CO、 CO_2 、SO、 SO_2 、SCO、 NR^2CO 、 $CONR^2C$ O又は単結合である。pおよびqは0～3の整数を表わし、pおよびqの少なくとも1方は1以上の整数であり、pおよびqの1方が0の場合、Yは単結合である。ここで、 R^2 は、水素原子、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、 $C_3 \sim C_{18}$ のシクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{18}$ のアリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ のアリールアルキル基、 $C_3 \sim C_{18}$ のヘテロアリール基、又は $C_4 \sim C_{30}$ のヘテロアリールアルキル基である。

30

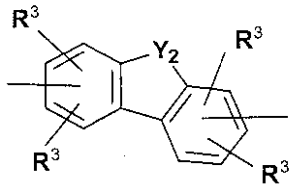
【0022】

本発明は、一般式(1)において、Aが下記式(4a)又は(4b)で表わされる繰り返し単位である有機電界発光素子用重合体に関する。

【化 5】



(4 a)



(4 b)

ここで、 Y_1 は置換もしくは未置換の $C_1 \sim C_6$ のアルキレン基、 $N-R^4$ 基、 O 、 S 又は単結合であり、 Y_2 は $C(R^4)_2$ 基、 $N-R^4$ 基、 O 、又は S である。 R^3 はそれぞれ独立に、水素原子、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルコキシ基、 $C_6 \sim C_{18}$ のアリール基、 $C_6 \sim C_{18}$ のアリールオキシ基、 $C_7 \sim C_{30}$ のアリールアルキル基、 $C_7 \sim C_{30}$ のアリールアルキルオキシ基、 $C_3 \sim C_{18}$ のヘテロアリール基、 $C_3 \sim C_{18}$ のヘテロアリールオキシ基、又は $C_3 \sim C_{18}$ のシクロアルキル基である。 R^4 は、水素原子、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、 $C_3 \sim C_{18}$ のシクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{18}$ のアリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ のアリールアルキル基、 $C_3 \sim C_{18}$ のヘテロアリール基、又は $C_4 \sim C_{30}$ のヘテロアリールアルキル基である。

【0023】

本発明は、一般式(1)において、重量平均分子量が $1000 \sim 1000000$ である有機電界発光素子用重合体に関する。また、本発明は、一般式(1)において、存在モル比を表す m が $10 \sim 90$ モル%である有機電界発光素子用重合体に関する。更に、本発明は、一般式(1)において、繰り返し単位である A 及び Z が交互に結合した交互共重合体である有機電界発光素子用重合体に関する。

【0024】

本発明は、基板上に積層された陽極層及び陰極層の間に有機層を有する有機電界発光素子であって、該有機層の少なくとも一層に上記の有機電界発光素子用重合体を含有することを特徴とする有機電界発光素子に関する。前記有機電界発光素子用重合体を含有する有機層としては、正孔輸送層が挙げられる。正孔輸送層に含有される有機電界発光素子用重合体のHOMOエネルギーとゲスト材とホスト材を含む発光層に含有されるホスト材料のHOMOエネルギーの差が ± 0.5 eV以内である有機電界発光素子であることが好ましい。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】有機EL素子の構造例を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。本発明の有機電界発光素子用重合体は、一般式(1)で表されるオリゴマー又は高分子である。ここで、本発明の有機電界発光素子用重合体は単独重合体であることも、共重合体であることもできる。

【0027】

本発明の有機電界発光素子用重合体は、優れた電荷輸送能力、特に正孔輸送能力を付与できるインドロカルバゾール骨格を、主鎖を構成する繰り返し単位中に有している。ここで、主鎖を構成する繰り返し単位は1種だけでなく、2種以上であってもよい。そして、必須の繰り返し単位として Z を含み、任意の繰り返し単位として A を含む。

【0028】

一般式(1)において、 n は繰り返し数であり、重量平均分子量によって定まるが、平均(数平均)の繰り返し数としては2~10000、好ましくは5~1000である。 l 及び m は、繰り返し単位として Z 及び A の存在割合を示し、 Z の存在割合を示す l は、全繰り返し単位を100モル%とするとき、5~100モル%であり、 m は0~95モル%である。好ましくは、10~90モル%、より好ましくは30~80モル%である。なお、 l は100モル%であることも好ましい。 m は、好ましくは10~90モル%、より好ましくは20~70モル%である。

【0029】

また、本発明の有機電界発光素子用重合体は、一般式(1)に表われる繰り返し単位 Z 及び A 以外の末端基を含んでもよい。繰り返し単位 A は、繰り返し単位 Z 以外の繰り返し単位であり、1種であっても2種以上の繰り返し単位からなるものであってもよい。

10

【0030】

一般式(1)において、 Z は、上記式(1a)~(1e)で表わされるインドロカルバゾールから誘導される基から選択される1種又は2種以上の繰り返し単位であり、これはインドロカルバゾール環の2つの N に結合する2つの Ar_1 からの結合手を有する2価の基である。以下、この2価の基を N 位で結合するインドロカルバゾリル基ともいう。また、この N 位で結合するインドロカルバゾリル基は、インドロカルバゾール環を構成する炭素に置換基を有することができる。

【0031】

この N 位で結合するインドロカルバゾリル基は、インドール環とカルバゾール環との縮合可能な位置が複数存在するため、上記式(1a)~(1e)の5種類の構造異性体の基をとり得るが、いずれの構造異性体であってもよい。

20

【0032】

一般式(1)中の Z で表される N 位で結合するインドロカルバゾリル基としては、上記式(1a)~(1e)に示す構造からなる群より選択されるいずれか1つ、もしくは2つ以上のインドロカルバゾリル基である。2つ以上である場合は、一般式(1)中の Z は、2種類以上のインドロカルバゾリル基からなることになる。

【0033】

前記式(1a)~(1e)において、 Ar_1 は置換もしくは未置換の $C_6\sim C_{18}$ のアリーレン基、または置換もしくは未置換の $C_3\sim C_{18}$ のヘテロアリーレン基である。ここで、 $C_3\sim C_{18}$ のヘテロアリーレン基等における $C_3\sim C_{18}$ は、炭素数が3~18であることを意味する。同様に、 C_n (n は正の整数)と記載されている場合は、別段の意味を有することが明らかなきときを除き、炭素数が n であることを意味する。

30

【0034】

上記未置換のアリーレン基及びヘテロアリーレン基の具体例としては、ベンゼン、ベンタレン、インデン、ナフタレン、アズレン、ヘプタレン、オクタレン、インダセン、アセナフチレン、フェナレン、フェナンスレン、アントラセン、トリンデン、フルオランテン、アセフェナントリレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、テトラフェン、テトラセン、プレイアデン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、テトラフェニレン、コラントリレン、ヘリセン、ヘキサフェン、ルビセン、コロネン、トリナフチレン、ヘプタフェン、ピラントレン、オバレン、コラヌレン、フルミネン、アントラントレン、ゼトレン、テリレン、ナフタセノナフタセン、トルキセン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、キサントレン、オキサントレン、ジベンゾフラン、ペリキサントレン、チオフェン、チオキサントレン、チアントレン、フェノキサチイン、チオナフテン、イソチアナフテン、チオフテン、チオフアントレン、ジベンゾチオフェン、ピロ

40

50

ール、ピラゾール、テルラゾール、セレナゾール、チアゾール、イソチアゾール、オキサゾール、フラザン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、インドリジン、インドール、イソインドール、インダゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、カルバゾール、イミダゾール、ナフチリジン、フタラジン、キナゾリン、ベンゾジアゼピン、キノキサリン、シンノリン、キノリン、プテリジン、フェナントリジン、アクリジン、ペリミジン、フェナントロリン、フェナジン、カルボリン、フェノテルラジン、フェノセレナジン、フェノチアジン、フェノキサジン、アンチリジン、テベニジン、キンドリリン、キニンドリリン、アクリンドリン、フタロペリン、トリフェノジチアジン、トリフェノジオキサジン、フェナントラジン、アントラジン、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、又はベンゾイソチアゾールから選ばれる芳香族化合物の芳香環から2つの水素を除いて生じる2価の基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましくは、ベンゼン、ナフタレン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、インドール、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェンから選ばれる芳香族化合物の芳香環から2つの水素を除いて生じる2価の基が挙げられる。

10

【0035】

また、前記アリーレン基又はヘテロアリーレン基は、置換基を有していてもよい。置換のアリーレン基又はヘテロアリーレン基の場合、置換基の総数は1~10、好ましくは1~6であり、より好ましくは1~4である。置換基は限定されるものではないが、 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖、分岐、環状のアルキル基、 $C_6 \sim C_{12}$ のアリール基または $C_3 \sim C_{12}$ のヘテロアリール基等が好ましく挙げられる。置換基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、キノリル基、インドリル基、フラニル基、ピローリル基、チオフエニル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジニル基、カルバゾリル基、ベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基、ベンゾチオフエニル基、ジベンゾチオフエニル基等があげられ、置換基がアリール基またはヘテロアリール基の場合は、更に同様な置換基を有しても良い。置換基を2つ以上有する場合は、同一であっても異なっても良い。なお、 Ar_1 は、2価の基であるが、芳香環を複数有する場合の2つの結合手は、同一の環又は同一の縮合環から生じる。

20

【0036】

また、前記式(1a)~(1e)において、 Ar_1 は上記式(2)で表される2価の基であることがより好ましい。式(2)において、Xは各々独立にN又はC-Lの何れかである。好ましくはXの0~3個がNである。Lは独立に水素原子、 $C_6 \sim C_{18}$ のアリール基、 $C_3 \sim C_{18}$ のヘテロアリール基、 $C_{12} \sim C_{36}$ のジアリールアミノ基又は結合手を表し、Lのうち1つは結合手である。この結合手は、式(2)中に現れる2つの結合手の内の1つである。

30

【0037】

ここで、好ましいアリール基、ヘテロアリール基、又はジアリールアミノ基のアリール基としては、ベンゼン、ペンタレン、インデン、ナフタレン、アズレン、ヘプタレン、オクタレン、インダセン、アセナフチレン、フェナレン、フェナンスレン、アントラセン、トリンデン、フルオランテン、アセフェナントリレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、テトラフェン、テトラセン、プレイアデン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、テトラフェニレン、コラントリレン、ヘリセン、ヘキサフェン、ルビセン、コロネン、トリナフチレン、ヘプタフェン、ピラントレン、オバレン、コラヌレン、フルミネン、アンタントレン、ゼトレン、テリレン、ナフタセノナフタセン、トルキセン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、キサントレン、オキサトレン、ジベンゾフラン、ペリキサントキノキサントレン、チオフェン、チオキサントレン、チアントレン、フェノキサチイン、チオナフテン、イソチアナフテン、チオフテン、チオフアントレン、ジベンゾチオフェン、ピロール、ピラゾール、テルラゾール、セレナゾール、チアゾール、イソチアゾール、オキサゾール、フラザン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリ

40

50

ダジン、トリアジン、インドリジン、インドール、イソインドール、インダゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、カルバゾール、イミダゾール、ナフチリジン、フタラジン、キナゾリン、ベンゾジアゼピン、キノキサリン、シンノリン、キノリン、プテリジン、フェナントリジン、アクリジン、ペリミジン、フェナントロリン、フェナジン、カルボリン、フェノテルラジン、フェノセレナジン、フェノチアジン、フェノキサジン、アンチリジン、テベニジン、キンドリン、キニンドリン、アクリンドリン、フタロペリン、トリフェノジチアジン、トリフェノジオキサジン、フェナントラジン、アントラジン、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、又はベンゾイソチアゾールから水素を除いて生じる基、ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基等が挙げられる。より好ましくはベンゼン、ナフタレン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、インドール、カルバゾール、ジベンゾフラン、又はジベンゾチオフェンから水素を除いて生じる基、ジフェニルアミノ基が挙げられる。

10

【0038】

また、前記アリール基、ヘテロアリール基、又はジアリールアミノ基のアリール基は、置換基を有していてもよく、置換基を有する場合、置換基の総数は1～10、好ましくは1～6であり、より好ましくは1～4である。その置換基としては、性能を阻害するものでなければ特に限定するものではないが、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、 $C_5 \sim C_{10}$ のシクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{12}$ のアリール基又は $C_3 \sim C_{12}$ のヘテロアリール基が好ましく、具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、キノリル基、インドリル基、フラニル基、ピローリル基、チオフェニル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジニル基、カルバゾリル基、ベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾチオフェニル基等があげられ、置換基がアリール基またはヘテロアリール基の場合は、更に同様な置換基を有しても良い。

20

【0039】

また、前記式(1a)～(1e)において、 R^1 は独立に、水素原子、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルコキシ基、 $C_6 \sim C_{18}$ のアリール基、 $C_6 \sim C_{18}$ のアリールオキシ基、 $C_7 \sim C_{30}$ のアリールアルキル基、 $C_7 \sim C_{30}$ のアリールアルキルオキシ基、 $C_3 \sim C_{18}$ のヘテロアリール基、 $C_3 \sim C_{18}$ のヘテロアリールオキシ基、又は $C_3 \sim C_{18}$ のシクロアルキル基であり、同一であっても異なってもよい。これらの基に炭化水素鎖が含まれる場合は、直鎖であっても分岐鎖であってもよく、Cl、F等のハロゲンが置換していても構わない。好ましくは、水素原子、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルコキシ基、 $C_6 \sim C_{12}$ のアリール基、 $C_6 \sim C_{12}$ のアリールオキシ基、 $C_7 \sim C_{22}$ のアリールアルキル基、 $C_7 \sim C_{22}$ のアリールアルキルオキシ基、 $C_3 \sim C_{12}$ のヘテロアリール基、 $C_3 \sim C_{12}$ のヘテロアリールオキシ基、又は $C_3 \sim C_{12}$ のシクロアルキル基であり、より好ましくは、水素原子、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、 $C_6 \sim C_{12}$ のアリール基、又は $C_3 \sim C_{12}$ のヘテロアリール基である。また、これらの基はさらに置換基を有していても良い。その置換基としては、性能を阻害するものでなければ特に限定するものではないが、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、 $C_5 \sim C_{10}$ のシクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{12}$ のアリール基又は $C_3 \sim C_{12}$ のヘテロアリール基が好ましく、具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、キノリル基、インドリル基、フラニル基、ピローリル基、チオフェニル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジニル基、カルバゾリル基、ベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾチオフェニル基等があげられ、置換基がアリール基またはヘテロアリール基の場合は、更に同様な置換基を有しても良い。

30

40

【0040】

一般式(1)において、AはZとは異なる繰り返し単位であり、Aは二価の基からなるものであれば特に限定されるものではないが、電荷輸送性の基であることが好ましく、好ましいAとして、前記式(3)で表される二価の基がある。

【0041】

50

式(3)において、Yは $C_1 \sim C_{12}$ のアルキレン基、O、S、 NR^2 、CO、 CO_2 、S
O、 SO_2 、SCO、 NR^2CO 、 $CONR^2CO$ 、又は単結合であり、好ましくは、 $C_1 \sim$
 C_{12} のアルキレン基、O、S、 NR^2 、又は単結合である。これらの基に炭化水素鎖が含ま
れる場合は、直鎖であっても分岐鎖であってもよく、Cl、F等のハロゲンが置換して
いても構わない。また、 R^2 は水素原子、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、 $C_6 \sim C_{12}$ のアリール基
又は $C_3 \sim C_{12}$ のヘテロアリール基が好ましく、具体例としては、メチル基、エチル基、n
-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、フェニル基、ナフチル基、キノ
リル基、インドリル基、フラニル基、ピローリル基、チオフェニル基、ピリジル基、ピリ
ミジル基、トリアジニル基、カルバゾリル基、ベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基、
ベンゾチオフェニル基、ジベンゾチオフェニル基等があげられ、置換基がアリール基また
はヘテロアリール基の場合は、更に同様な置換基を有しても良い。また、pおよびqは0
～3の整数を表し、好ましくは0～2である。但し、pおよびqの1方が0の場合、Yは
単結合である。

10

【0042】

また、式(3)において、 Ar_2 はそれぞれ独立に置換もしくは未置換の $C_6 \sim C_{18}$ の
アリーレン基、または置換もしくは未置換の $C_3 \sim C_{18}$ のヘテロアリーレン基である。好
ましい Ar_2 は前記式(1a)～(1e)中の Ar_1 で説明したアリーレン基、またはヘ
テロアリーレン基と同様である。また、アリーレン基、またはヘテロアリーレン基が置換
基を有する場合も前記式(1a)～(1e)中の Ar_1 で説明したアリーレン基、または
ヘテロアリーレン基の置換基の説明と同様である。

20

【0043】

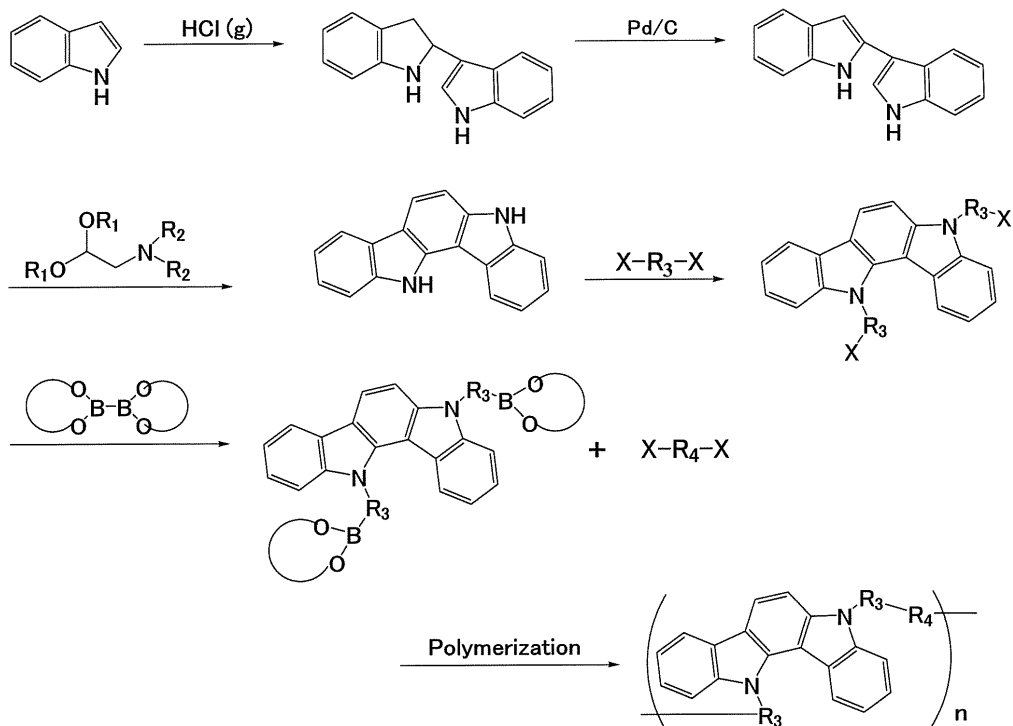
式(3)で表される二価の基としては、前記式(4a)及び(4b)で表される基がよ
り好ましい。 Y_1 は置換もしくは未置換の $C_1 \sim C_6$ のアルキレン基、 $N-R^4$ 基、O、S又
は単結合であり、 Y_2 は $C-(R^4)_2$ 基、 $N-R^4$ 基、O、又はSである。 R^3 は前記式(
1a)～(1e)中で説明した R^1 と同様である。 R^4 は前記式(3)中で説明した R^2 と
同様である。 Y_1 は鎖長が長くなるほど繰り返し単位中の電荷輸送能力が低下すると共に
熱的にも不安定性になるため、 $C_1 \sim C_3$ のアルキレン基、もしくはO、S又は単結合であ
ることが好ましく、 Y_2 は $C-(R^4)_2$ 基、O、又はSであることが好ましい。

【0044】

本発明のインドロカルバゾール環を主鎖に有する有機電界発光素子用重合体は、繰り返
し単位Z、又はZとAを与えるモノマーを製造し、このモノマーを公知の方法で重合するこ
とにより容易に製造することができる。例えば、以下の反応式により製造することができ
る。重合方法は、重縮合、付加重合のいずれでもよいが、汎用的観点からスズキカップリ
ング反応による重縮合が望ましい。

30

【0045】



【0046】

上記反応例は、一般式（1）において、繰り返し単位Zがインドロカルバゾールの2つのNにR₃が置換した2価の基で、AがR₄であって、Z-Aが交互に結合し繰り返し単位となる例であるが、重合反応のハロゲン化合物の種類やモル比を制御することにより、一般式（1）中の存在割合のl、mを制御することが可能である。なお、上記反応例中のXはハロゲンを意味する。

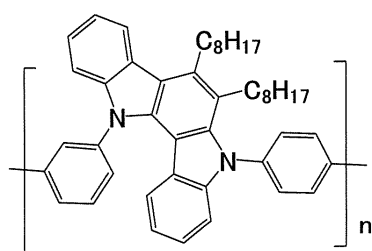
【0047】

本発明のインドロカルバゾール系重合体の重量平均分子量M_wは、1,000～1,000,000であり、好ましくは2,000～300,000である。M_wが1,000未満であると均一な膜を形成することが困難となり、1,000,000より大きくなると有機溶剤に対する溶解性が極端に悪くなり溶液塗布が困難となる。

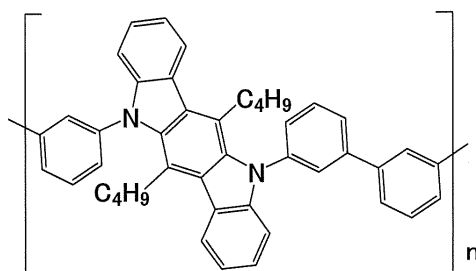
【0048】

以下に、本発明のインドロカルバゾール骨格を有する重合体の一例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0049】

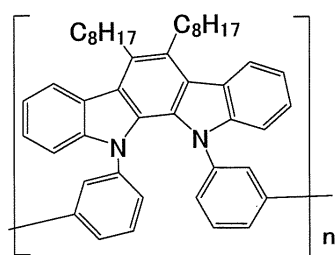


P-1

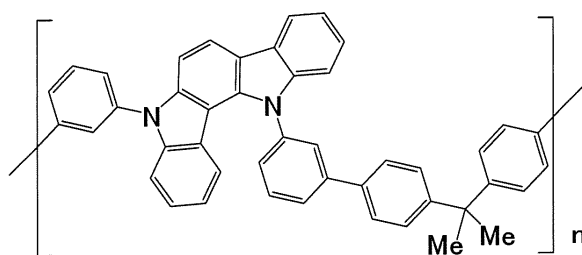


P-2

10

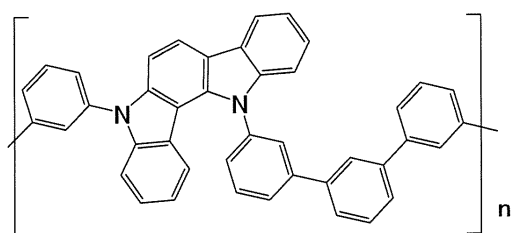


P-3

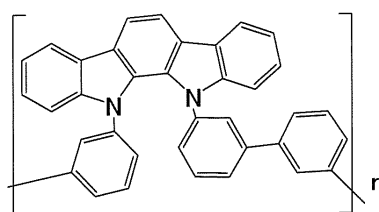


P-4

20

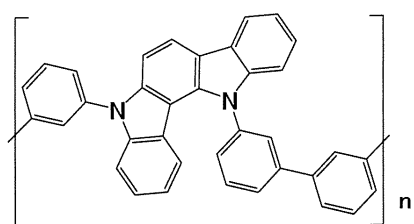


P-5

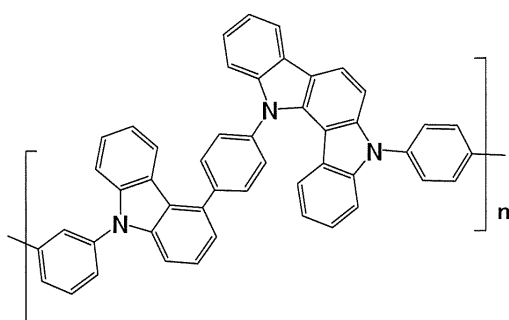


P-6

30

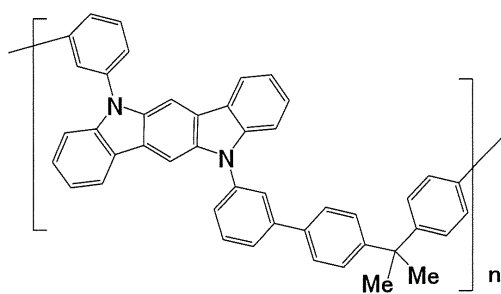


P-7

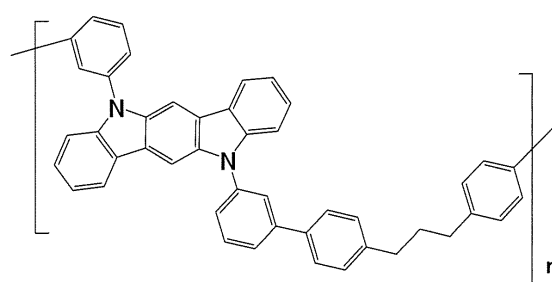


P-8

40

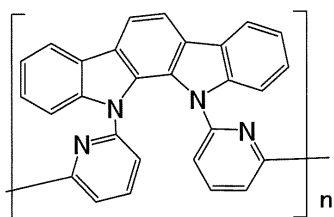


P-9

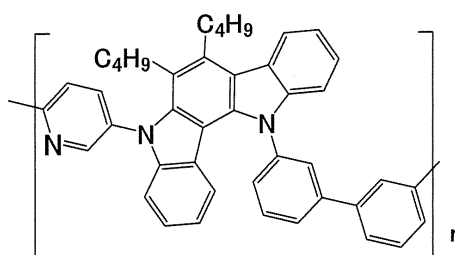


P-10

10

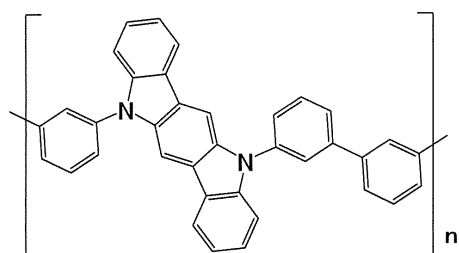


P-11

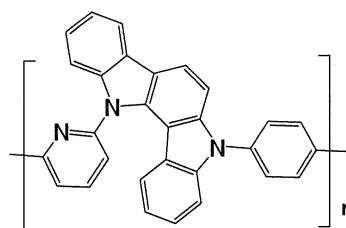


P-12

20

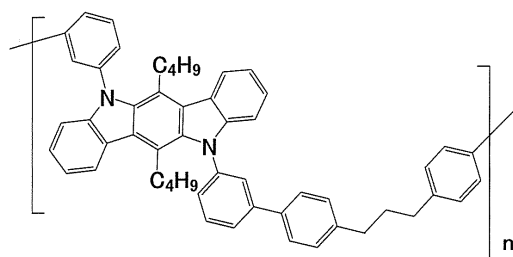


P-13

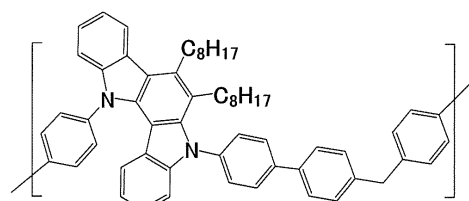


P-14

30

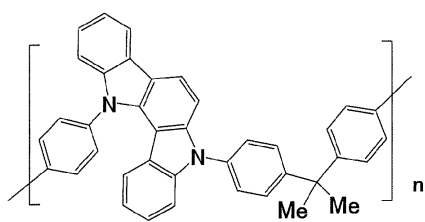


P-15

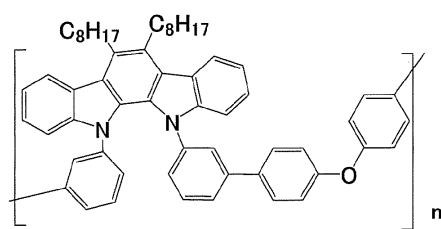


P-16

40

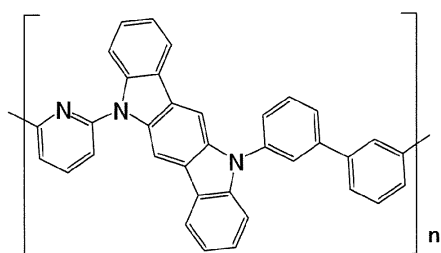


P-17

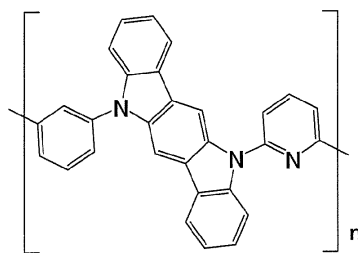


P-18

10

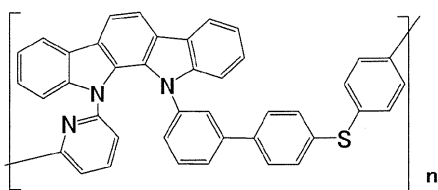


P-19

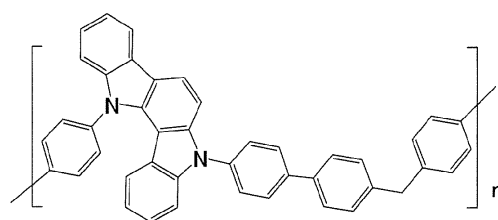


P-20

20

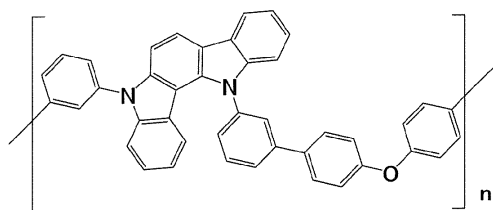


P-21

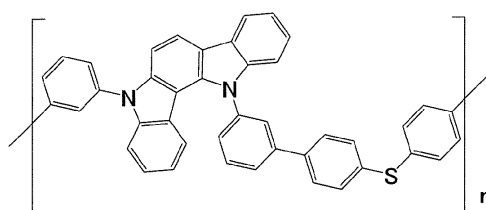


P-22

30

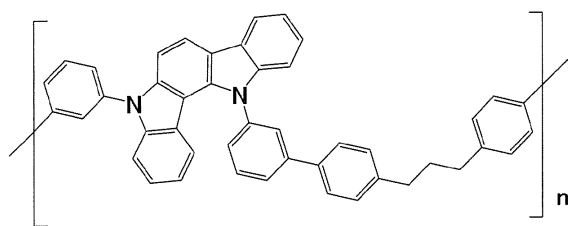


P-23

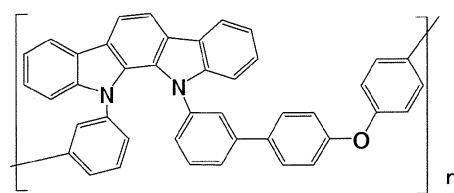


P-24

40

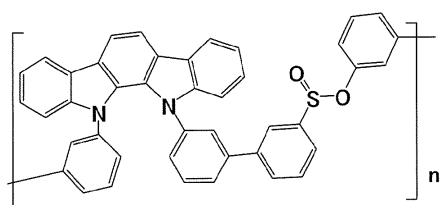


P-25

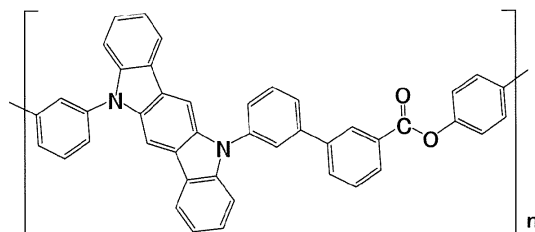


P-26

10

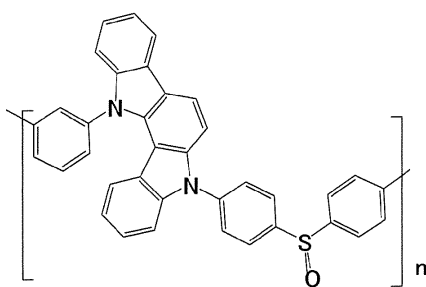


P-27

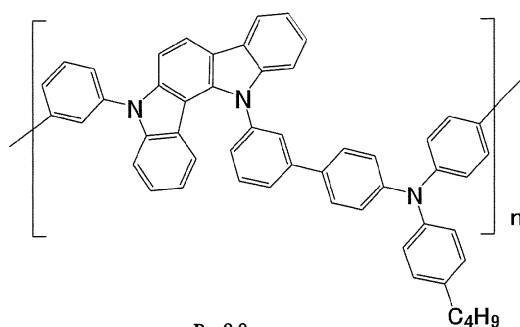


P-28

20

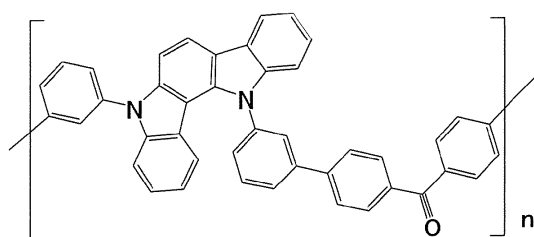


P-29

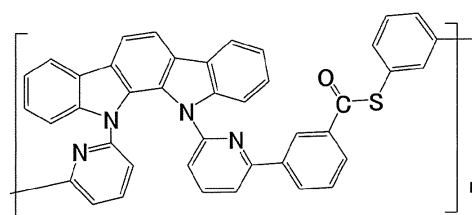


P-30

30

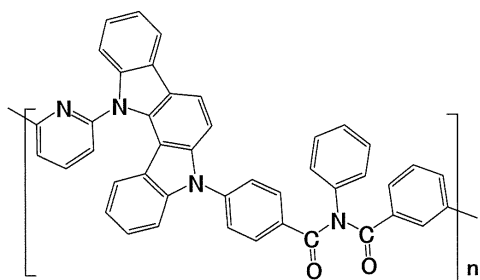


P-31

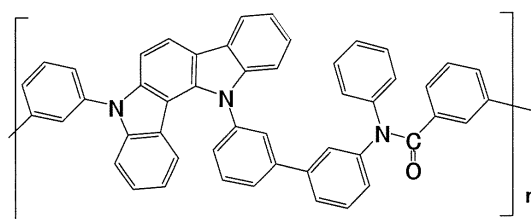


P-32

40

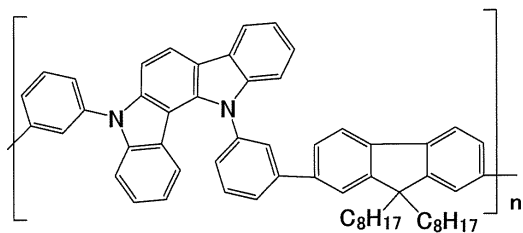


P-33

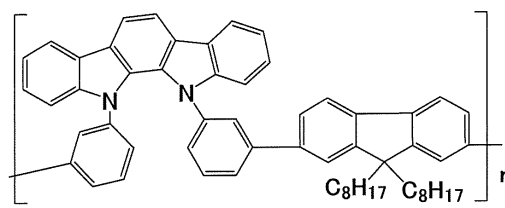


P-34

10

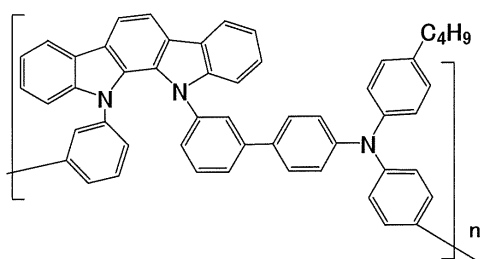


P-35

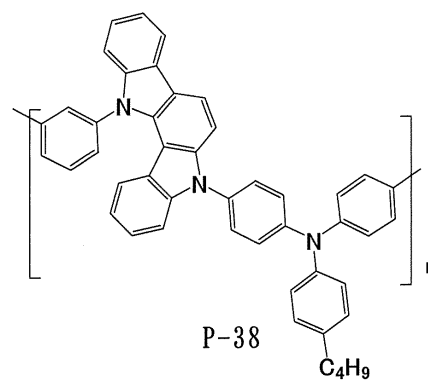


P-36

20

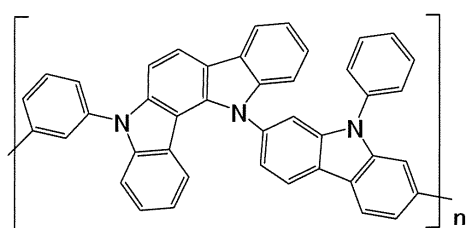


P-37

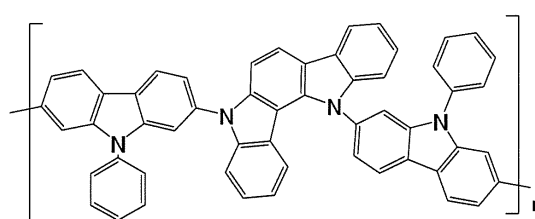


P-38

30

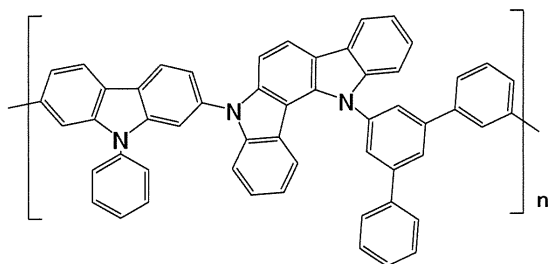


P-39

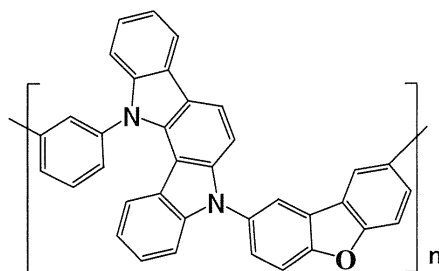


P-40

40

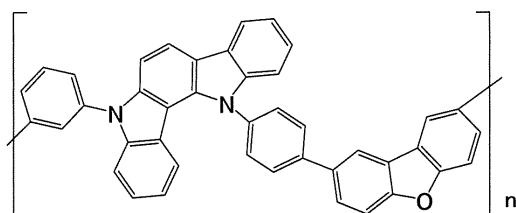


P-41

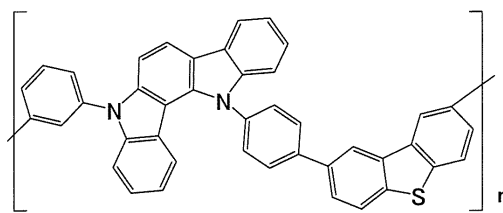


P-42

10



P-43



P-44

20

【0050】

なお、本発明の有機電界発光素子用重合体は、単独重合体であっても、共重合体であってもよい。共重合体の場合の重合形式はランダムであっても、ブロックであっても、交互であっても差し支えないが、好ましくは上記式に示すように交互に重合した形式がよい。

【0051】

また、本発明の有機電界発光素子用重合体は、有機EL素子の有機層に含有させることにより、優れた有機電界発光素子を与える。好ましくは、発光層、正孔輸送層、電子輸送層及び正孔阻止層から選ばれる少なくとも一つの有機層に含有させることがよい。更に好ましくは、正孔輸送層として含有させることがよい。発光層はホスト材料とゲスト材料を含む蛍光又は燐光発光型の発光層であることがよく、燐光発光型の発光層であることがより好ましい。

30

【0052】

本発明の有機電界発光素子用重合体のHOMOエネルギーは、正孔輸送層にこれが含有される場合、正孔輸送層と隣接する発光層に含有されるホスト材料のHOMOエネルギーとの差が小さいことが好ましい。また、隣接する発光層が複数の化合物を含む場合は、その主成分となる化合物との差が小さいことが好ましい。有機電界発光素子用重合体のHOMOエネルギーと、発光層に含まれる化合物（ホスト材料とゲスト材料を含む場合は主成分であるホスト材料となる化合物をいう）のHOMOエネルギーの差が、 $\pm 0.5 \text{ eV}$ 以下、好ましくは $\pm 0.3 \text{ eV}$ 以下であることがよい。有機電界発光素子用重合体のHOMOエネルギーと、発光層に含まれる化合物のHOMOエネルギーの差が、 $\pm 0.5 \text{ eV}$ を越えると正孔注入性が悪くなり、発光効率が低下する。

40

【0053】

なお、本明細書でいうLUMOエネルギー及びHOMOエネルギーの値は、米国Gaussian社製の分子軌道計算用ソフトウェアであるGaussian 03を用いて求めた値であり、B3LYP/6-31G*レベルの構造最適化計算により算出した値と定義する。重合体については3量体以上同様な値となるため、3量体での計算により算出した。

【0054】

次に、本発明の有機EL素子の構造について、図面を参照しながら説明するが、本発明

50

の有機EL素子の構造は何ら図示のものに限定されるものではない。

【0055】

図1は本発明に用いられる一般的な有機EL素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は電子及び／又は励起子阻止層（EB層）、6は発光層、7は電子輸送層、8は陰極を各々表わす。本発明の有機EL素子では、必須の層として、陽極、正孔輸送層、発光層及び陰極を有する。好ましくは、陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層及び陰極を有する。

【0056】

また、本発明の有機EL素子は必須の層以外の層に、電子輸送層、電子注入層、EB層、正孔阻止層を有することもできる。更に、正孔輸送層は正孔注入機能を有した正孔注入輸送層でもよく、電子輸送層は電子注入機能を有した電子注入輸送層でもよい。

10

【0057】

なお、本発明の有機EL素子は、図1とは逆の構造、すなわち、基板1上に陰極8、電子輸送層7、発光層6、EB層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、この場合も、必要により層を追加したり、省略したりすることが可能である。

【0058】

以下に、各部材及び各層について説明する。

【0059】

－基板－

本発明の有機EL素子は、基板に支持されていることが好ましい。この基板については、特に制限はなく、従来から有機EL素子に慣用されているものであればよく、例えば、ガラス、透明プラスチック、石英などからなるものを用いることができる。

20

【0060】

－発光層－

発光層は、発光材料を含有する層であり、蛍光発光層、燐光発光層のいずれでも良いが、燐光発光層であることが好ましい。

【0061】

発光層が蛍光発光層である場合、蛍光発光材料は少なくとも1種の蛍光発光材料を単独で使用しても構わないが、蛍光発光材料を蛍光発光ドーパントとして使用し、ホスト材料を含むことが好ましい。

30

【0062】

発光層における蛍光発光材料としては、一般式(1)で表される有機電界発光素子用重合体を用いることができるが、該化合物を他の何れかの有機層に使用する場合は、多数の特許文献等により知られているので、それらから選択することもできる。例えばベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、縮合芳香族化合物、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサジン誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン誘導体、ジケトピロロピロール誘導体、芳香族ジメチリジン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体やピロメテン誘導体の金属錯体、希土類錯体、遷移金属錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シラン誘導体等が挙げられる。好ましくは縮合芳香族化合物、スチリル化合物、ジケトピロロピロール化合物、オキサジン化合物、ピロメテン金属錯体、遷移金属錯体、ランタノイド錯体が挙げられ、より好ましくは、ナフタセン、ピレン、クリセン、トリフェニレン、ベンゾ[c]フェナントレン、ベンゾ[a]アントラセン、ベンタセン、ペリレン、フルオランテン、アセナフソフルオランテン、ジベンゾ[a, j]アントラセン、ジベンゾ[a, h]アントラセン、ベンゾ[a]ナフタセン、ヘキサセン、アンタントレン、ナフト[2, 1-f]イソキノリン、 α -ナフタフェナントリジン、フェナント

40

50

ロオキサゾール、キノリノ[6, 5-f]キノリン、ベンゾチオファントレンなどが挙げられる。これらは置換基としてアリール基、ヘテロアリール基、ジアリールアミノ基、アルキル基を有していてもよい。

【0063】

前記蛍光発光材料を蛍光発光ドーパントとして使用し、ホスト材料を含む場合、蛍光発光ドーパントが発光層中に含有される量は、0.01～20重量%、好ましくは0.1～10重量%の範囲にあることがよい。

【0064】

通常、有機EL素子は、陽極、陰極の両電極より発光物質に電荷を注入し、励起状態の発光物質を生成し、発光させる。電荷注入型の有機EL素子の場合、生成した励起子のうち、励起一重項状態に励起されるのは25%であり、残り75%は励起三重項状態に励起されると言われている。Applied Physics Letters 98, 83302(2011)に示されているように、特定の蛍光発光物質は、系間交差等により励起三重項状態へとエネルギーが遷移した後、三重項―三重項消滅あるいは熱エネルギーの吸収により、励起一重項状態に逆系間交差され蛍光を放射し、熱活性遅延蛍光を発現することが知られている。本発明の化合物を用いた有機EL素子でも遅延蛍光を発現することができる。この場合、蛍光発光及び遅延蛍光発光の両方を含むこともできる。但し、発光の一部或いは部分的にホスト材料からの発光があっても良い。

10

【0065】

一方、燐光発光材料としては、燐光発光ドーパントとホスト材料を含む。燐光発光ドーパント材料としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金及び金から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有するものがよい。かかる有機金属錯体は、多数の特許文献等で公知であり、これらが選択されて使用可能である。

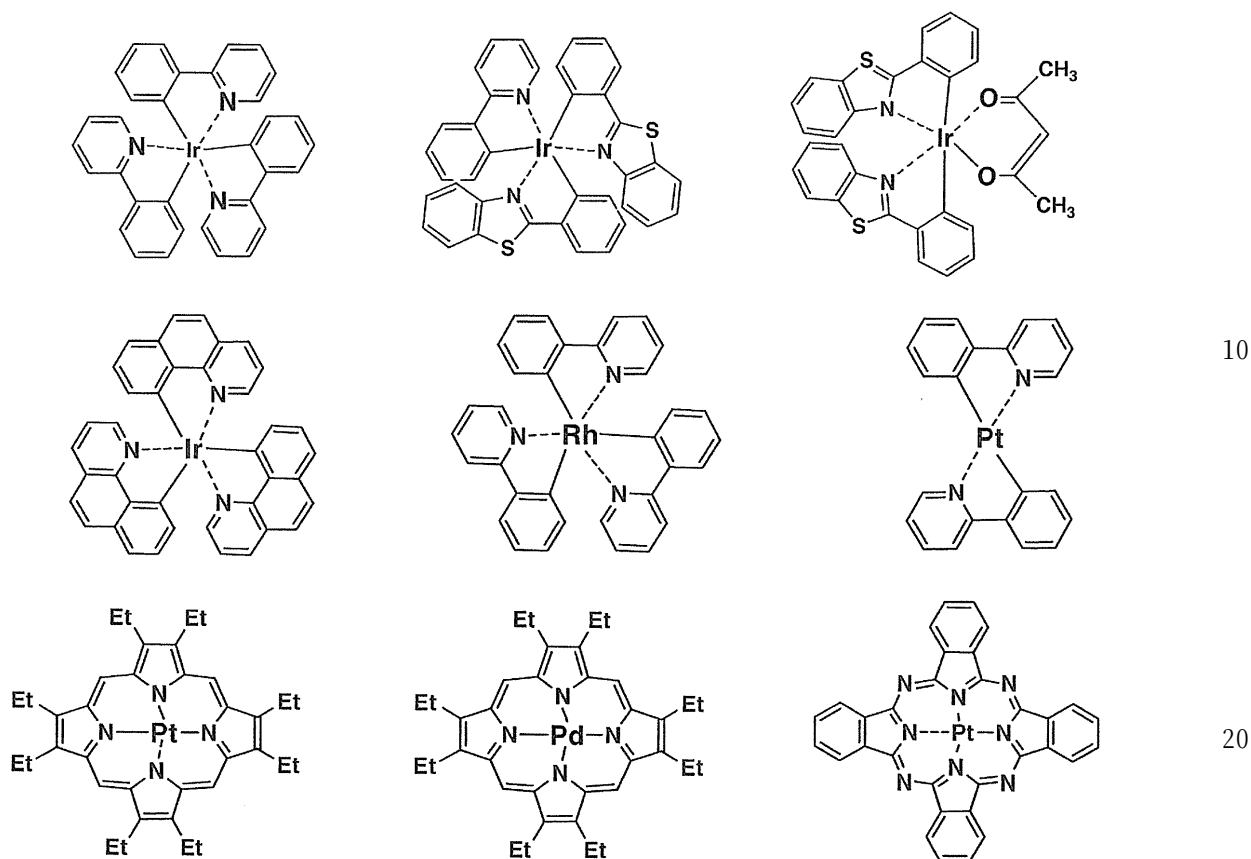
20

【0066】

高い発光効率を得るための燐光発光材料としては、Ir等の貴金属元素を中心金属として有するIr(ppy)₃等の錯体類、Ir(bt)₂・acac₃等の錯体類、PtOEt₃等の錯体類が挙げられる。以下に、燐光発光材料を具体的に例示するが、これらに限定されるものではない。

【0067】

30



【0068】

発光材料の種類を変えることによって様々な発光波長を持つ有機電界発光素子とすることができる。

【0069】

前記発光材料をドーパントとして使用する場合、発光層中に含有される量は、1～50重量%の範囲にあることが好ましい。より好ましくは5～30重量%である。

【0070】

発光層におけるホスト材料としては、公知のホスト材料が使用可能で有り、本発明の重合体をホスト材料として用いることもできる。また、本発明の重合体と他のホスト材料を併用してもよい。

【0071】

使用できる公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有し、かつ発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高いガラス転移温度を有する化合物であることが好ましい。

【0072】

このような他のホスト材料は、多数の特許文献等により知られているので、それらから選択することができる。ホスト材料の具体例としては、特に限定されるものではないが、インドール誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾール

10

20

30

40

50

誘導体の金属錯体に代表される各種金属錯体、ポリシラン系化合物、ポリ（N-ビニルカルバゾール）誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。

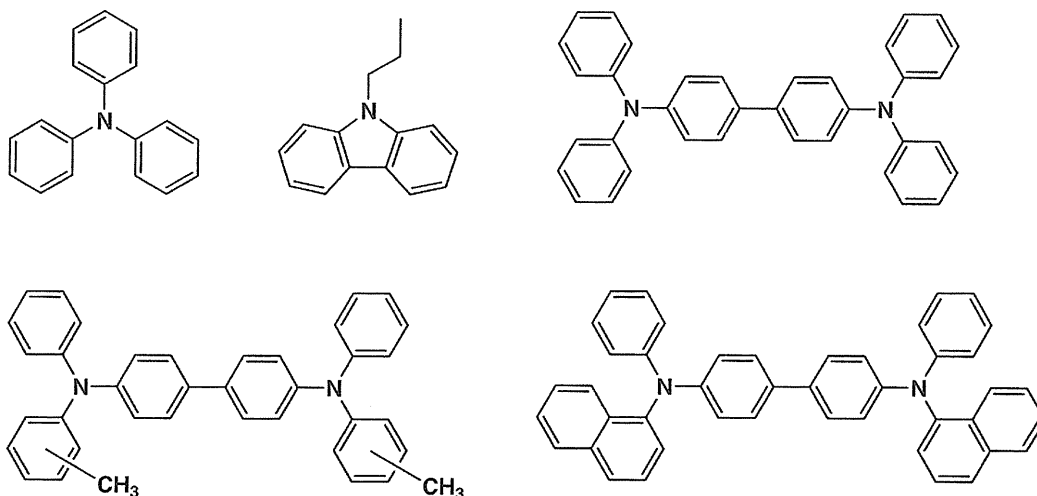
【0073】

－正孔輸送層－

正孔輸送層を形成する正孔輸送性化合物としては、本発明の有機電界発光素子用重合体が有利に使用される。必要に応じて、本発明の目的を損なわない範囲で、第3級アミンのトリフェニルアミン誘導体、カルバゾール誘導体などが例示される。低分子正孔輸送性化合物などを添加剤として1種又は2種以上配合し、組成物として用いてもよい。以下に、

10

【0074】



20

【0075】

－電子阻止層－

電子阻止層は正孔を輸送しつつ、電子が正孔輸送層へ到達することを阻止する役割があり、これにより発光層中での電子と正孔が再結合する確率を向上させることができる。電子阻止層の材料としては、が挙げられる。

30

【0076】

－励起子阻止層－

励起子阻止層とは、発光層内で正孔と電子が再結合することにより生じた励起子が電荷輸送層に拡散することを阻止するための層であり、本層の挿入により励起子を効率的に発光層内に閉じ込めることが可能となり、素子の発光効率を向上させることができる。励起子阻止層は発光層に隣接して陽極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。すなわち、励起子阻止層を陽極側に有する場合、正孔輸送層と発光層の間に、発光層に隣接して該層を挿入することができ、陰極側に挿入する場合、発光層と陰極との間に、発光層に隣接して該層を挿入することができる。また、陽極と、発光層の陽極側に隣接する励起子阻止層との間には、正孔注入層や電子阻止層などを有することができ、陰極と、発光層の陰極側に隣接する励起子阻止層との間には、電子注入層、電子輸送層、正孔阻止層などを有することができる。

40

【0077】

使用できる公知の励起子阻止層の材料としては、例えば、1, 3-ジカルバゾリルベンゼン（mCP）や、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）-4-フェニルフェノラトアルミニウム（III）（BALq）が挙げられる。

50

【0078】

－電子及び／又は励起子阻止層（EB層）－

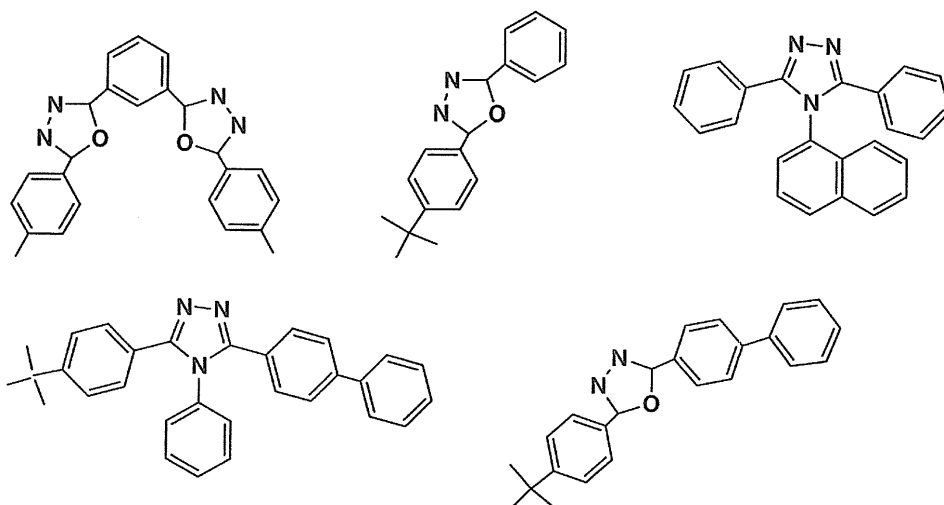
EB層は、電子阻止層、励起子阻止層又は両者の機能を有する層であり、EB層を形成する材料としては、1, 3-ジカルバゾリルベンゼン（MCP）等が挙げられる。

【0079】

－電子輸送層－

電子輸送層を形成する電子輸送性化合物としては、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリアゾール誘導体などが例示される。必要に応じて、本発明の目的を損なわない範囲で、低分子電子輸送性化合物などを添加剤として1種又は2種以上配合し、組成物として用いてもよい。以下に、電子輸送性化合物を具体的に例示するが、これらに限定されるものではない。

【0080】



【0081】

－正孔注入層－

陽極からの正孔注入効率を向上させるために陽極と正孔輸送層又は発光層の間に正孔注入層を入れてもよい。正孔注入層を形成する正孔注入材料としては、ポリチオフェン誘導体、ポリピロール誘導体などの導電性高分子が使用できる。中でも、ポリチオフェン誘導体のポリ（3, 4-エチレンジオキシチオフェン）/ポリスチレンスルホン酸（PEDOT/ PSS）が正孔注入効率の点から好ましい。正孔注入層を使用する場合、その厚さは好ましくは200 nm以下、より好ましくは100 nm以下である。

【0082】

－陽極－

陽極は、正孔注入層、正孔輸送層または発光層などに正孔を供給するものであり、一般的にガラス基板上に形成される。本発明に用いられる陽極材料は特に限定されないが、具体的にはインジウム-スズ酸化物（ITO）、スズ酸化物などの導電性金属酸化物や金、銀、白金などの金属が挙げられる。また、市販のITO付ガラスを使用することもできる。市販のITO付ガラスは、通常、洗浄剤水溶液、溶剤洗浄後、UVオゾン照射装置又はプラズマ照射装置により清浄して使用される。

【0083】

－陰極－

陰極は、電子輸送層または発光層に電子を供給するものであり、本発明に用いられる陽極材料は特に限定されないが、具体的にはLi、Mg、Ca、Alなどの金属やそれらの合金、例えばMg-Ag合金、Mg-Al合金などが挙げられる。

【0084】

陰極及び陽極は公知の方法、つまり真空蒸着法やスパッタリング法によって形成できる。陰極の厚さは、好ましくは300nm以下、より好ましくは200nm以下であり、一方、陽極の厚さは、好ましくは200nm以下、より好ましくは100nm以下である。

【実施例】

【0085】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0086】

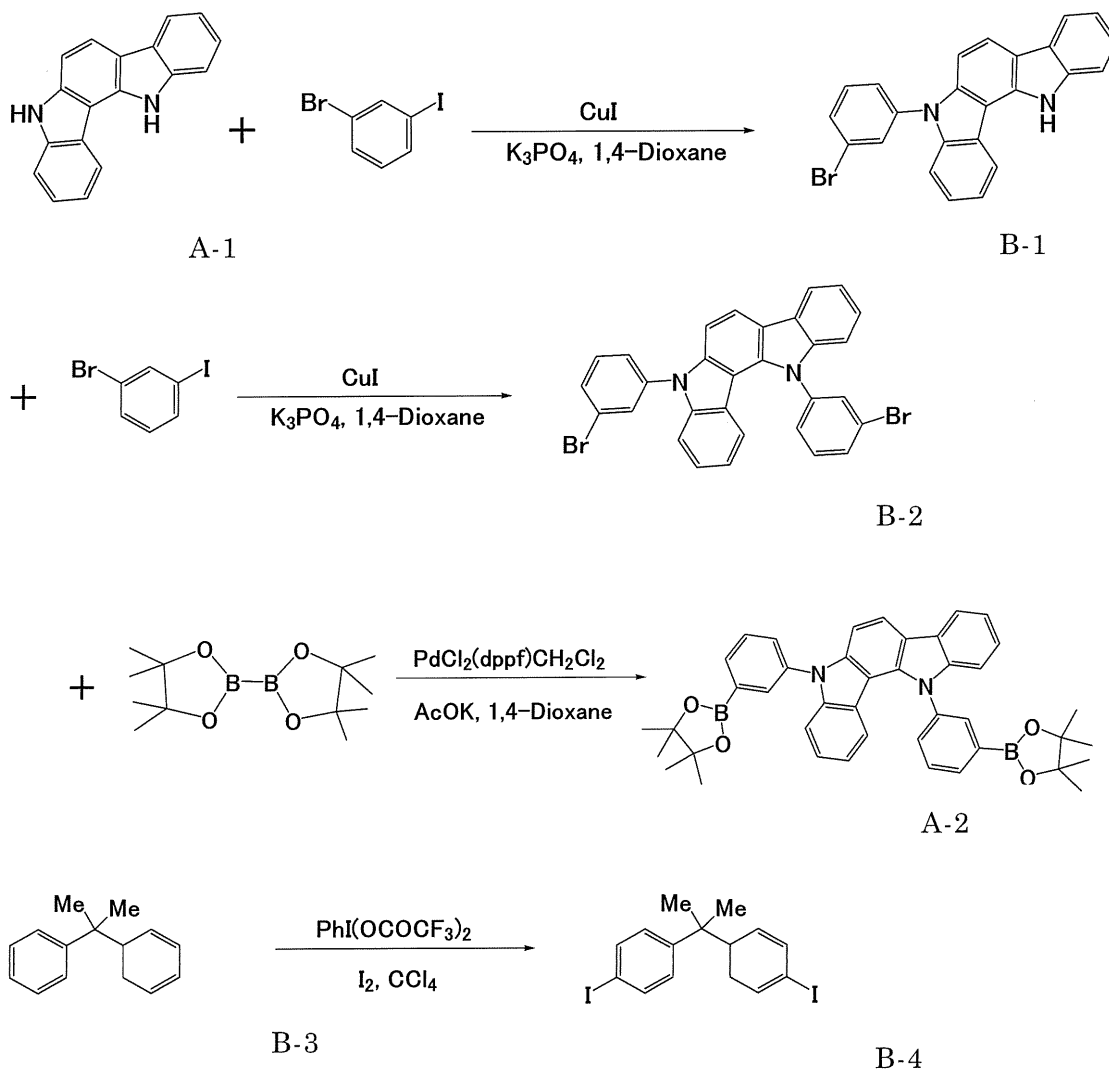
実施例で合成した化合物は、 $^1\text{H-NMR}$ （溶媒：重クロロホルム）、FD-MS、GPC、TGA、DSC、UV及びIR分析から選ばれる1種類以上の分析法により同定した。

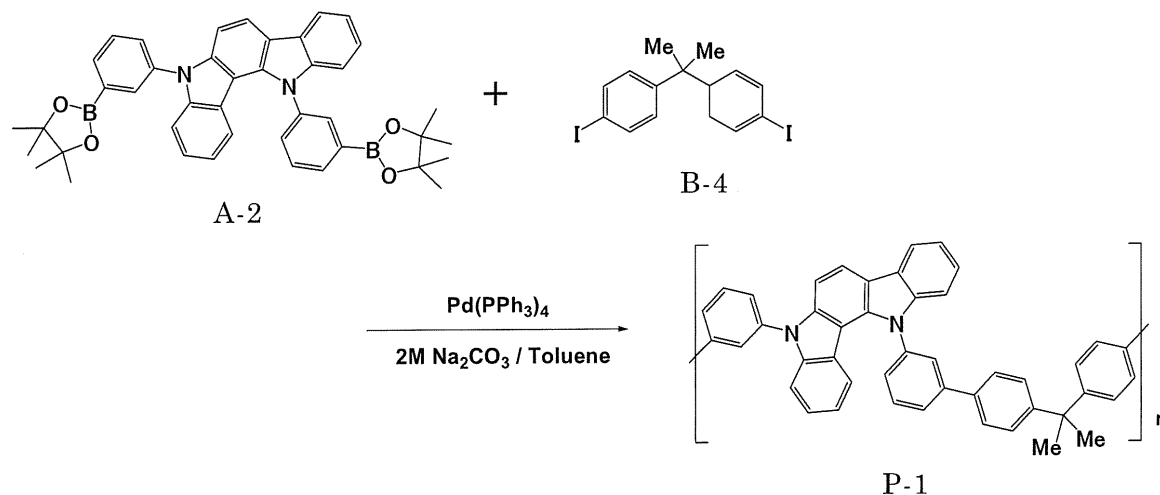
【0087】

実施例1

下記スキームに従い、化合物（A-2）及び化合物（B-4）を合成し、次いで重合体（P-1）を合成する。

【0088】





10

【0089】

窒素雰囲気下、500mlナスフラスコに、化合物（A-1）を10.00g（39.1mmol）、1-ブロモ-3-ヨードベンゼン12.2g（42.9mmol）、ヨウ化銅0.24g（1.2mmol）とリン酸三カリウム33.2g（156.3mmol）、1,4-ジオキサン200mlを加え、室温にて攪拌・溶解した。この後トランス-1,2-シクロヘキサジアミン1.34g（11.7mmol）を加えてバス温120℃で2.5時間加熱攪拌した。室温まで降温した後、固形分をろ別し、ろ液を減圧留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して白色粉末の化合物（B-1）を14.6g（収率91%）得た。

20

【0090】

次いで、窒素雰囲気下、ジムロートを具備した200mlナスフラスコに、化合物（B-1）を6.00g（14.6mmol）、1-ブロモ-3-ヨードベンゼン176g（623mmol）、ヨウ化銅5.57g（29.2mmol）と炭酸カリウム8.1g（58.6mmol）を加え、室温にて攪拌・溶解した。この後7.5時間、バス温190℃にて加熱攪拌した。室温まで降温後、固形分をろ別し、過剰の1-ブロモ-3-ヨードベンゼンを減圧留去し、粗生成物15.1gを得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製後、ジクロロメタン／ヘキサンにて2回再結晶を行い、化合物（B-2）を3.0g（収率83%）得た。

30

【0091】

得られた化合物（B-2）2.87g（5.07mmol）を窒素雰囲気下、200mlナスフラスコに入れ、次いでビスピナコラートジボロン3.1g（12.21mmol）、酢酸カリウム1.50g（15.27mmol）、1,4-ジオキサン100mlを入れてバス温60℃で30分攪拌した。（1,1'-ビス（ジフェニルフォスフィノフェロセン））ジクロロパラジウム（II）ジクロロメタン錯体0.25g（0.31mmol）を投入しバス温80℃で6.5時間加熱攪拌した。さらにビスピナコラートジボロン1.55g（6.1mmol）、（1,1'-ビス（ジフェニルフォスフィノフェロセン））ジクロロパラジウム（II）ジクロロメタン錯体0.25g（0.31mmol）を2回追加添加して40時間加熱攪拌した。室温まで降温後、固形分をろ別し、1,4-ジオキサンを減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製後、化合物（A-2）を3.00g（収率90%）得た。

40

【0092】

化合物（A-2）の¹H-NMR及びFD-MSスペクトルを以下に示す。

¹H-NMR（400MHz、CDCl₃）：δ（ppm）；8.12-8.17（3H、m）、8.077（1H、dt、J=8,2Hz）、8.002（1H、br d、J=2Hz）、7.949（1H、ddd、J=1,2,7Hz）、7.63-7.67（4H、m）、7.19-7.33（6H、m）、6.766（1H、ddd、J=2,7,8

50

H z)、5. 9 3 5 (1 H、d、J = 8 H z)、1. 3 5 2 (1 2 H、s)、1. 2 6 1 (1 2 H、s)

F D-M S スペクトル：6 6 0 (M⁺、b a s e)

【0 0 9 3】

一方、化合物 (B-3) 3 2. 4 g (0. 3 1 m m o l) を窒素雰囲気下、2 0 0 0 m l ナスフラスコに入れ、さらにビス (トリフルオロ酢酸) フェニルヨウ素 7 5. 3 g (1 7 5 m m o l)、ヨウ素 4 1. 9 g (1 6 5 m m o l) および四塩化炭素 6 0 0 m l を加えてバス温 5 0 °C で 2 時間加熱攪拌した。室温まで降温後、四塩化炭素を減圧留去し、E t O H を加えると固体が析出、ろ別した。これを E t O H を用いて 2 回再結晶することにより乾燥することにより化合物 (B-4) を 3 5. 8 g (収率 4 8 %) 得た。

10

【0 0 9 4】

化合物 (A-2) と化合物 (B-4) を重合させて重合体 (P-1) を合成した。具体的には、化合物 (A-2) 0. 6 6 g (1. 0 m m o l) と化合物 (B-4) 0. 4 4 g (1. 0 0 m m o l) をトルエン 2 0 m l に溶解した、触媒としてテトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム (0) 1 0 m g、2 M N a₂ C O₃ 水溶液 1 0 m l を添加し、窒素置換後 7 0 °C、3 時間半反応させた。室温まで降温後、反応液から水層分離後、フェニルボロン酸 2 4 3 m g (2 m m o l)、ブロモベンゼン 3 1 4 m g (2 m m o l) 及びテトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム (0) 1 0 m g を投入し、バス温 9 0 °C で 2 0 時間反応させて末端封止した。室温まで降温後、M e O H を用いて再沈殿精製させた。精製したポリマー分を回収し、これを再度 M e O H に投入して繰り返しリスラリーすることにより、重合体 (P-1) を 0. 4 0 g を得た。得られたポリマーは、G P C、T G A 及び D S C で同定した。M w は、G P C (テトラヒドロフラン：T H F) のポリスチレン換算で 4, 7 0 0、分子量分布 1. 8 であった。

20

【0 0 9 5】

実施例 2

実施例 1 で得た重合体 (P-1) の素子評価を行った。まず、溶媒洗浄、U V オゾン処理した膜厚 1 5 0 n m からなる I T O 付ガラス基板に、正孔注入層としてポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフェン) / ポリスチレンスルホン酸 (P E D O T / P S S) : (エイチ・シー・シュタルク株式会社製、商品名：クレビオス P C H 8 0 0 0) を膜厚 2 5 n m で製膜した。次に、合成した重合体 (P-1) を T H F に溶解して 0. 4 w t % 溶液に調製し、スピンコート法により正孔輸送層として 2 0 n m を製膜した。次に、真空蒸着装置を用いて、発光層ドーパントとしてトリス (2- (p-トリル) ピリジン) イリジウム (III) を、発光層ホストとして 4, 4'-ビス (9 H-カルバゾルー 9-イル) ビフェニルを用い、ドーパント濃度が 0. 6 w t % となるように共蒸着し、4 0 n m 発光層を製膜した。その後、真空蒸着装置を用いて、トリス (8-ヒドロキシキノリネート) アルミニウム (A l q₃) を 3 5 n m、陰極として L i F / A l を膜厚 1 7 0 n m で製膜し、この素子をグローブボックス内で封止することにより有機電界発光素子を作製した。

30

【0 0 9 6】

こうして得られた有機電界発光素子に外部電源を接続し、0 ~ 1 0 V の直流電圧を印加した時に、表 1 のような発光特性を有することが確認された。ここで輝度、電圧及び発光効率、2 0 m A / c m²での駆動時の値を示した。なお、素子発光スペクトルの極大波長は 5 5 0 n m であり、イリジウム錯体由来の緑色発光が観測された。

40

【0 0 9 7】

実施例 3

化合物 (A-2) と化合物 (B-4) を重合させる際、化合物 (A-2) 0. 6 6 g (1. 0 m m o l) と化合物 (B-4) 0. 4 0 g (0. 9 m m o l) を使用した以外は、実施例 1 と同様にして重合体 (P-2) を得た。このポリマーの M w は 2, 5 0 0、分子量分布 1. 5 であった。また素子評価は、実施例 2 と同様に行った。

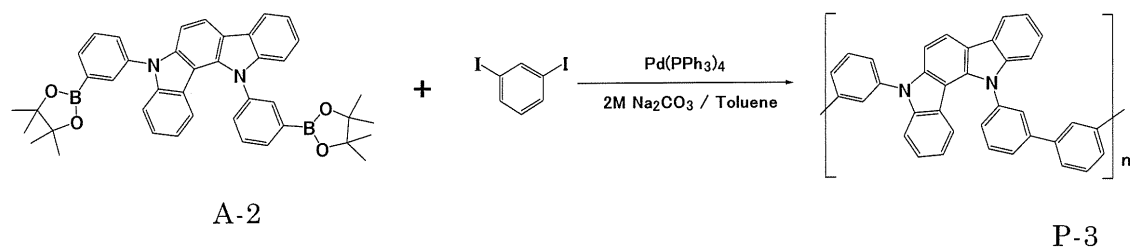
【0 0 9 8】

実施例 4

50

下記スキームに従い化合物 (A-2) と 1,3-ジヨードベンゼンから重合体 (P-3) を合成する。

【0099】



10

【0100】

具体的には、化合物 (A-2) を 0.66 g (1.0 mmol) と 1,3-ジヨードベンゼン 0.33 g (1.0 mmol) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして重合体 (P-3) を得た。このポリマーの Mw は 7,500、分子量分布 2.2 であった。また素子評価は、実施例 2 と同様に行った。

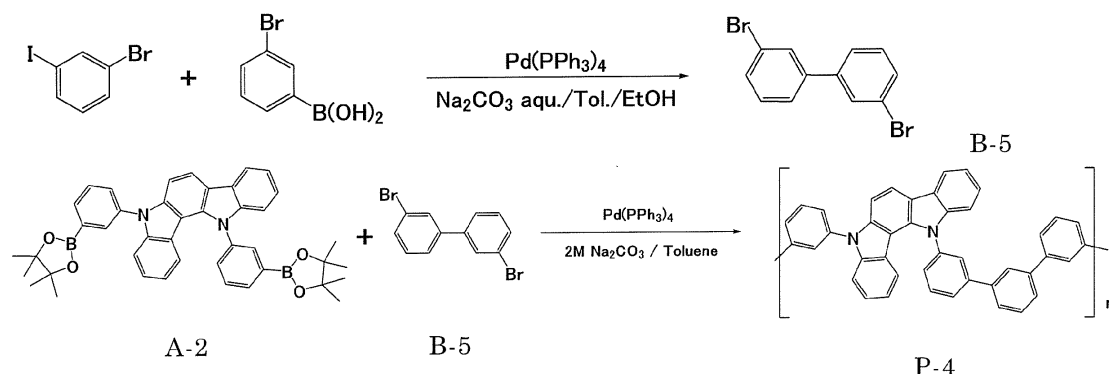
【0101】

実施例 5

20

下記スキームに従い化合物 (B-5) を合成し、次いで化合物 (A-2) と化合物 (B-5) から重合体 (P-4) を合成する。

【0102】



30

【0103】

温度計、還流管、窒素導入管を備えた 2 L 四つ口ナスフラスコに、1-ブロモ-3-ヨードベンゼンを 50.0 g (177 mmol)、m-ブロモフェニルボロン酸 35.5 g (177 mmol)、トリフェニルホスフィンパラジウム (0) 3.37 g (2.92 mmol)、トルエン 600 ml、EtOH 225 ml を入れて溶解した。窒素置換後、これに炭酸ナトリウム 112.4 g (1.06 mol) および純水 300 ml を加えて、バス温 100 °C 6 時間加熱攪拌した。室温まで降温後、分液漏斗に移して油水分離した。有機層を洗浄後、無水硫酸マグネシウムで脱水し、溶媒を減圧留去し粗生成物 62.1 g を得た。これを減圧蒸留することにより、化合物 (B-5) を 44.8 g (収率 81%) 得た。

40

【0104】

次いで、化合物 (A-2) を 0.66 g (1.0 mmol) と化合物 (B-5) 0.31 g (1.0 mmol) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして重合体 (P-4) を得た。このポリマーの Mw は 3,500、分子量分布 1.7 であった。また、素子評価は、

50

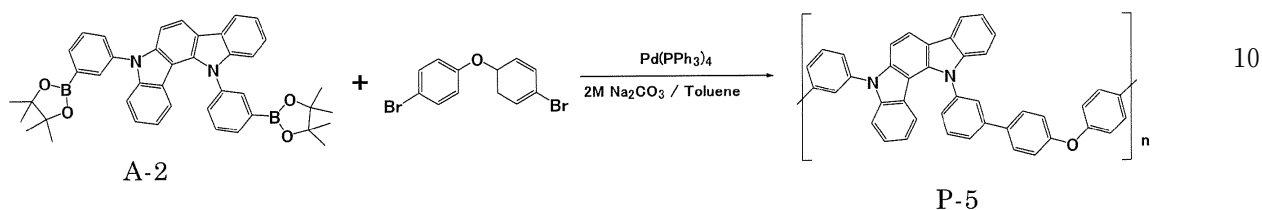
実施例 2 と同様に行った。

【0105】

実施例 6

下記スキームに従い化合物 (A-2) とビス (4-ブロモフェニル) エーテルから重合体 (P-5) を合成する。

【0106】



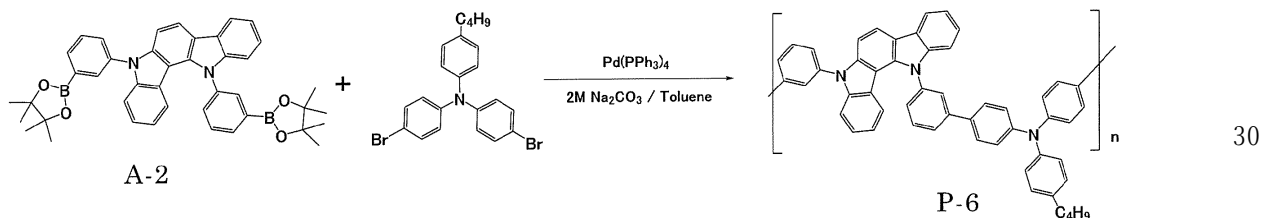
化合物 (A-2) 0.66 g (1.0 mmol) とビス (4-ブロモフェニル) エーテル 0.33 g (1.0 mmol) を使用した以外は実施例 1 と同様に重合及び後処理して重合体 (P-5) 0.10 g を得た。このポリマーの Mw は 5,200、分子量分布 1.9 であった。また素子評価は、実施例 2 と同様に行った。

【0107】

実施例 7

下記スキームに従い化合物 (A-2) と N-ブチルフェニル-N, N'-ビスジプロモジフェニルアミンから重合体 (P-6) を合成する。

【0108】



【0109】

化合物 (A-2) 0.66 g (1.0 mmol) と N-ブチルフェニル-N, N'-ビスジプロモジフェニルアミン 0.46 g (1.0 mmol) を使用した以外は実施例 1 と同様に重合及び後処理して重合体 (P-6) 0.33 g を得た。このポリマーの Mw は 15,000、分子量分布 1.9 であった。また素子評価は、実施例 2 と同様に行った。

【0110】

実施例 8

下記スキームに従い化合物 (A-3) と化合物 (B-4) から重合体 (P-7) を合成する。

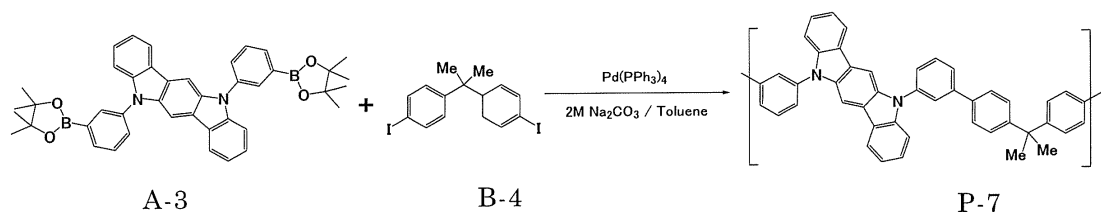
【0111】

10

20

30

40



【0112】

10

化合物(A-1)を、化合物(A-3)0.66g(1.0mmol)に変更した以外は実施例1と同様に重合及び後処理して重合体(P-7)0.32gを得た。このポリマーのMwは5,200、分子量分布1.8であった。また素子評価は、実施例2と同様に行った。

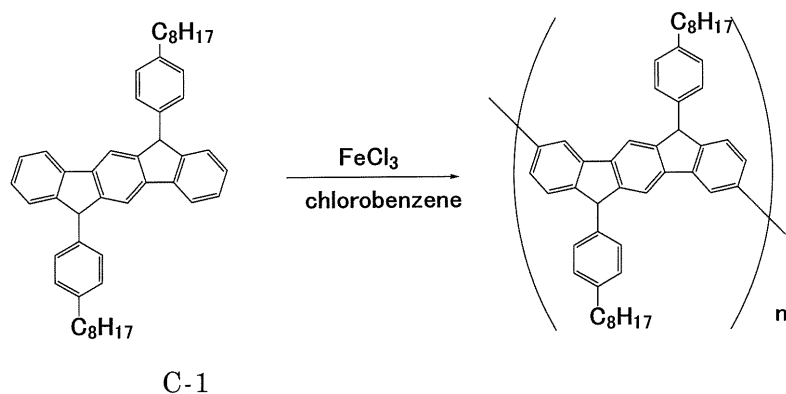
【0113】

例9(比較)

下記スキームに従い化合物(B-5)を用いて重合体(EP-1)を合成する。

【0114】

20



30

【0115】

50mlナス型フラスコに、塩化鉄(III)0.7g(4.3mmol)、モノクロロベンゼン20mlを入れ窒素置換後、予め溶解した化合物(C-1)0.7g(1.1mmol)のモノクロロベンゼン10ml溶液を加えてバス温50℃で44時間重合した。重合液をメタノールを用いて再沈殿精製させた。精製したポリマー分を回収し、これをナス型フラスコに移し、5%アンモニア水20mlを投入して攪拌し沈殿物をろ過し、純水50mlで2回、MeOH50mlで3回繰り返し洗浄し乾燥することにより、重合体(EP-1)0.67gを得た。このポリマーのMwは4,200、分子量分布1.5であった。また素子評価は、実施例2と同様に行った。

40

【0116】

Gaussian03を用い、B3LYP/6-31G*レベルの構造最適化計算により、ホスト材料としての4,4'-ビス(9H-カルバゾルー9-イル)ビフェニルのHOMOエネルギー値と、重合体P-1、P-3、P-6、EP-1の三量体単位のHOMOエネルギー値を算出し、ホスト材料と各重合体の差を計算し各々表1に示した。

【0117】

【表 1】

	HOMOエネルギーの差 (eV)
P-1	0.36
P-3	0.31
P-6	0.40
EP-1	0.84

10

【0118】

素子評価に使用した重合体と評価結果を表2に示す。重合体はいずれも正孔輸送層に使用したものである。なお、素子発光スペクトルの極大波長は550nmであり、イリジウム錯体由来の緑色発光が観測された。

20

【0119】

【表 2】

	重合体	Mw ($\times 10^4$)	輝度 (cd/m ²)	電圧 (V)	発光効率 (lm/W)
実施例2	P-1	4,700	5,200	8.1	10.1
実施例3	P-2	2,500	4,900	8.3	9.3
実施例4	P-3	7,500	5,000	7.9	9.9
実施例5	P-4	3,500	4,800	8.0	9.4
実施例6	P-5	5,200	4,500	8.1	8.7
実施例7	P-6	15,000	5,500	8.0	10.8
実施例8	P-7	5,200	5,400	8.4	10.1
例9	EP-1	4,200	3,600	9.1	6.2

30

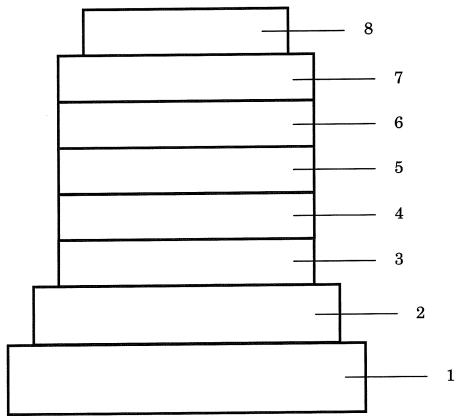
【産業上の利用の可能性】

40

【0120】

本発明の有機電界発光素子用重合体を用いることにより、有機電界発光素子の正孔注入性が改善され、発光効率に優れるものとなる。また、塗布成膜法等による大面積素子が容易に作製可能となる。

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 浅利 徹
福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鉄住金化学株式会社内
- (72)発明者 白石 和人
福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鉄住金化学株式会社内
- (72)発明者 坂井 満
福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鉄住金化学株式会社内
- (72)発明者 新名 将司
福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鉄住金化学株式会社内
- (72)発明者 吉村 和明
福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鉄住金化学株式会社内

審査官 池田 博一

- (56)参考文献 国際公開第2010/098246 (WO, A1)
国際公開第2007/063754 (WO, A1)
国際公開第2012/087955 (WO, A1)
国際公開第2011/136755 (WO, A1)
特開2011-71460 (JP, A)
特開2011-77032 (JP, A)
特開平5-205377 (JP, A)
特開平11-256148 (JP, A)
特開2006-193729 (JP, A)
特開2004-204234 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 51/50
C08G 61/12
CAplus/REGISTRY (STN)

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的聚合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP6031030B2	公开(公告)日	2016-11-24
申请号	JP2013522759	申请日	2012-06-18
[标]申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	新日鉄住金化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	新日鉄住金化学株式会社		
[标]发明人	田中博茂 浅利徹 白石和人 坂井満 新名将司 吉村和明		
发明人	田中 博茂 浅利 徹 白石 和人 坂井 満 新名 将司 吉村 和明		
IPC分类号	H01L51/50 C08G61/12		
CPC分类号	H01L51/0035 C08G61/124 C08G2261/312 C08G2261/3162 C08G2261/3241 C08G2261/3424 C08G2261/344 C08G2261/364 C08G2261/411 C08G2261/512 C08G2261/95 C09K11/06 C09K2211 /1466 H01L51/5012 H01L51/5056 H05B33/22		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.B C08G61/12		
代理人(译)	佐佐木哉 佐野荣一		
审查员(译)	池田弘		
优先权	2011141640 2011-06-27 JP		
其他公开文献	JPWO2013002053A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明提供一种有机电致发光元件用聚合物及其制造方法，该聚合物具有提高的发光效率，适用于湿式工艺。有机场致发光元件用聚合物在构成主链的重复单元中具有由 $[-(Z)-1-(A)_m-]_n$ 表示的重复单元。另外，有机电致发光元件在层叠在基板上的阳极和阴极之间包括包含空穴传输层和发光层的有机层，其中至少一个有机层包含用于有机的聚合物电致发光元件。在重复单元中，Z表示N-吡啶并咪唑基，A表示与Z不同的重复单元，l和m各自表示丰度摩尔比，l为5—100摩尔%，m为0—95摩尔%，n为2—10,000。

