

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4932239号

(P4932239)

(45) 発行日 平成24年5月16日(2012.5.16)

(24) 登録日 平成24年2月24日(2012.2.24)

(51) Int.Cl.		F I	
CO9K	11/06	(2006.01)	CO9K 11/06 680
HO1L	51/50	(2006.01)	HO5B 33/14 B
CO8F	30/04	(2006.01)	CO8F 30/04

請求項の数 5 (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2005-346589 (P2005-346589)	(73) 特許権者	000002004
(22) 出願日	平成17年11月30日(2005.11.30)		昭和電工株式会社
(65) 公開番号	特開2007-153918 (P2007-153918A)		東京都港区芝大門1丁目13番9号
(43) 公開日	平成19年6月21日(2007.6.21)	(74) 代理人	100103218
審査請求日	平成20年11月5日(2008.11.5)		弁理士 牧村 浩次
		(74) 代理人	100107043
			弁理士 高畑 ちより
		(74) 代理人	100110917
			弁理士 鈴木 亨
		(72) 発明者	大坪 昭博
			東京都港区芝大門1-13-9 昭和電工株式会社内
		(72) 発明者	高橋 良明
			千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和電工株式会社 研究開発センター内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子発光材料、有機エレクトロルミネッセンス素子および表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

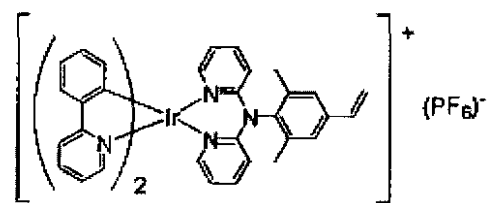
【請求項1】

下記式(K-1)で表されるイリジウム錯体、下記式(K-3)で表されるイリジウム錯体および下記式(K-7)で表されるイリジウム錯体から選択される少なくとも1種のイリジウム錯体から導かれる構造単位と、

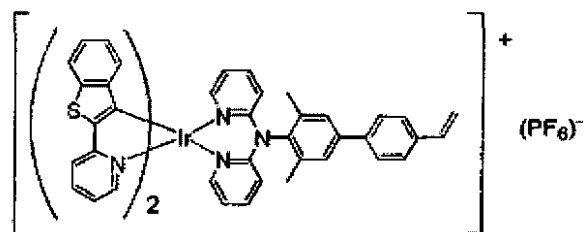
下記式(E1)～(E3)で表わされるホール輸送性の重合性化合物、および前記ホール輸送性の重合性化合物が有するビニル基を、下記式(A2)～(A12)で表わされる置換基に代えたホール輸送性の重合性化合物から選択される少なくとも1種のホール輸送性の重合性化合物から導かれる構造単位と、

下記式(E7)、(E12)～(E14)で表わされる電子輸送性の重合性化合物、および前記電子輸送性の重合性化合物が有するビニル基を、下記式(A2)～(A12)で表わされる置換基に代えた電子輸送性の重合性化合物から選択される少なくとも1種の電子輸送性の重合性化合物から導かれる構造単位とを含む重合体からなることを特徴とする高分子発光材料。

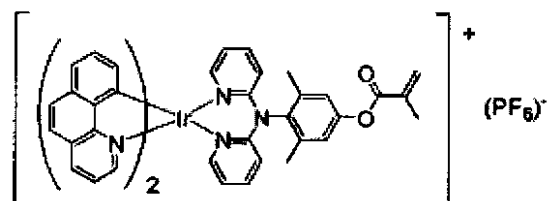
【化 1】



(K-1)

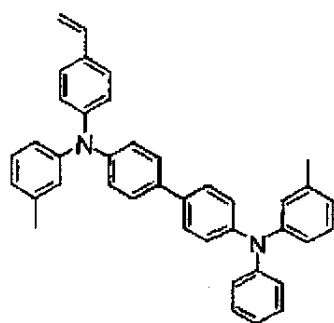


(K-7)

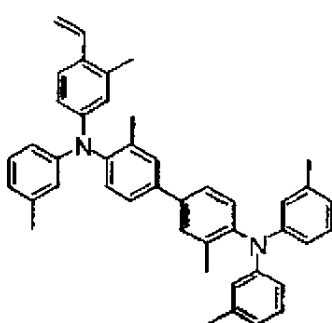


(K-3)

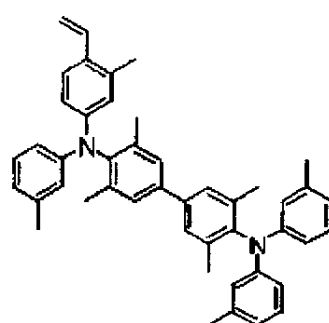
【化 2】



(E1)

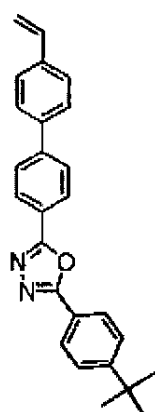


(E2)

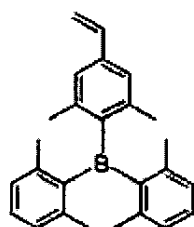


(E3)

10

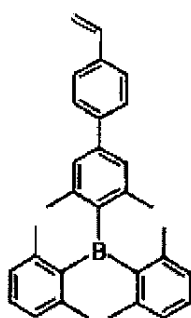


(E7)

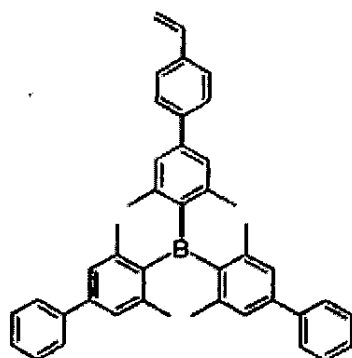


(E12)

20



(E13)

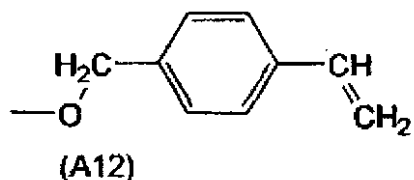
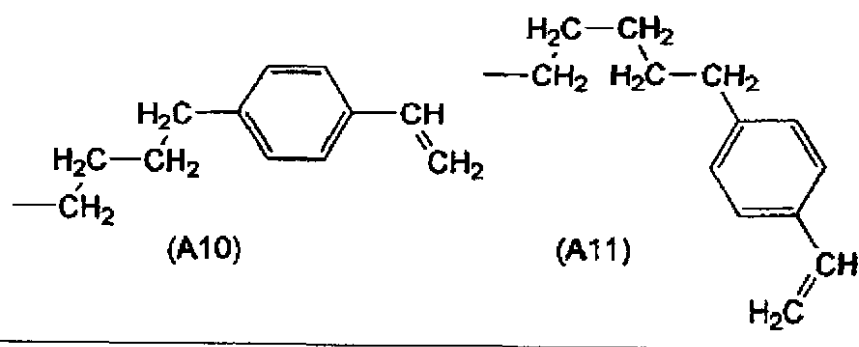
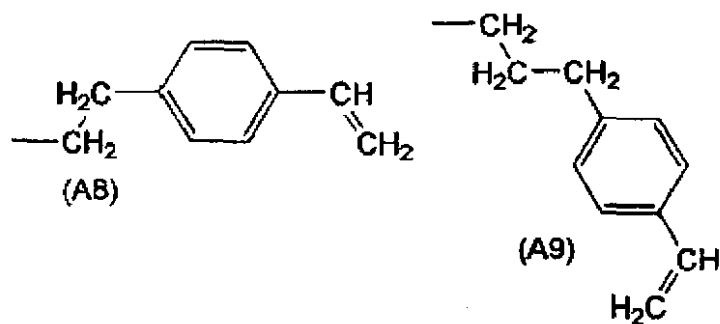
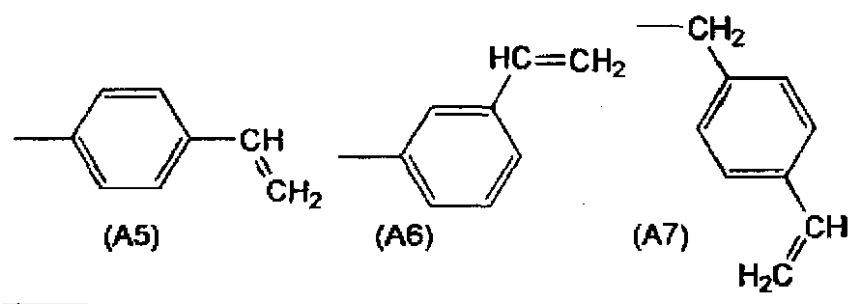
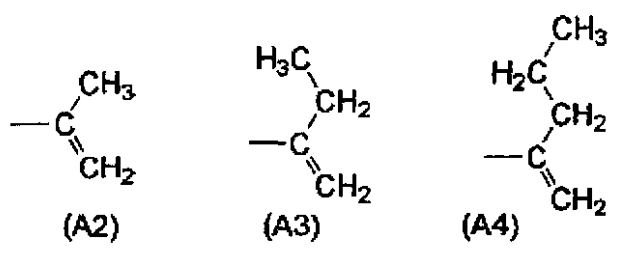


(E14)

30

40

【化 3】



【請求項 2】

- 前記式 (K-1) で表されるイリジウム錯体から導かれる構造単位と、
 前記式 (E 1) で表わされるホール輸送性の重合性化合物から導かれる構造単位と、
 前記式 (E 7) で表わされる電子輸送性の重合性化合物から導かれる構造単位とを含む
 重合体、
 前記式 (K-3) で表されるイリジウム錯体から導かれる構造単位と、
 前記式 (E 2) で表わされるホール輸送性の重合性化合物から導かれる構造単位と、
 前記式 (E 1 4) で表わされる電子輸送性の重合性化合物から導かれる構造単位とを含

10

20

30

40

50

む重合体または、

前記式 (K-7) で表されるイリジウム錯体から導かれる構造単位と、

前記式 (E1) で表わされるホール輸送性の重合性化合物から導かれる構造単位と、

前記式 (E7) で表わされる電子輸送性の重合性化合物から導かれる構造単位とを含む重合体からなることを特徴とする請求項1に記載の高分子発光材料。

【請求項3】

陽極と陰極とに挟まれた1層または2層以上の有機高分子層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機高分子層の少なくとも1層に、請求項1または2に記載の高分子発光材料を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】

請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いた画像表示装置。

【請求項5】

請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いた面発光光源。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高分子発光材料および有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。より詳しくは、本発明は、緑色から赤色に至る様々な色の発光を有し、駆動寿命の長い高分子発光材料、および製造工程が簡略化され、大面積化が実現できるとともに、耐久性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、有機エレクトロルミネッセンス素子（本明細書において、「有機EL素子」ともいう。）に用いる材料開発が活発に行われている。たとえば、フルカラー表示を実現するためには、光の3原色（RGB）（赤色、緑色および青色）の各単色光を発光する材料が必要であるが、これらに関しては、高い発光効率とともに、緑色から赤色に至る様々な色の発光を有し、駆動寿命の長い材料が求められている。

【0003】

最近、2-ジピリジルアミンないしその誘導体を配位子として含み、二つのピリジル基の窒素でイリジウムに配位したオルトメタル化イリジウム錯体が開示されている。（特許文献1）

なお、本明細書での「オルトメタル化」とは、一般式(1)での Z^1 、 Y^1 、 Q^1 からなる環において、配位原子を有する置換基の結合位置に対してオルト位のC-H結合が、分子内反応で金属-炭素結合を含むキレート環を生成する反応をいう。

【0004】

しかしながら、当該特許には発光波長の記載はあるものの、具体的な発光効率、および該錯体を用いた有機EL素子の製造に関しての具体的な記載も実施例もない。特に当該素子の寿命などの点では不十分であると考えられる。

【0005】

一般に、発光層を形成する際に、上記錯体のような低分子化合物では、真空蒸着法が用いられるが、この方法で得られる発光層の膜厚は不均一になりやすい。

一方、該錯体を高分子中に分散させたポリマー組成物、すなわちドーブ型発光材料で発光層を形成する場合は塗布法も利用できる可能性がある。しかし、ドーブ型発光材料は熱安定性に劣り、相分離または偏析を起こしやすいという欠点を有する。

【0006】

また、同特許文献1には、当該イリジウム錯体は、その部分構造に有する繰返し単位を含むポリマー化合物であってもよいとの記載があるが、具体的なポリマー化合物の製造方法および該化合物を用いた有機EL素子に関する具体的記載はない。

【特許文献1】特開2005-298483号公報

【発明の開示】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、緑色から赤色に至る様々な色の発光を有し、駆動寿命の長い高分子発光材料を提供することにある。また、本発明の別の目的は、製造工程が簡略化され、大面積化が実現できるとともに、耐久性に優れた有機EL素子および表示装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、特定のイリジウム錯体から導かれる構造単位を含む重合体からなる高分子発光材料が、緑色から赤色に至る様々な色の発光を有し、駆動寿命の長いことを見出し、本発明を完成するに至った。

10

すなわち、本発明は以下のとおりに要約される。

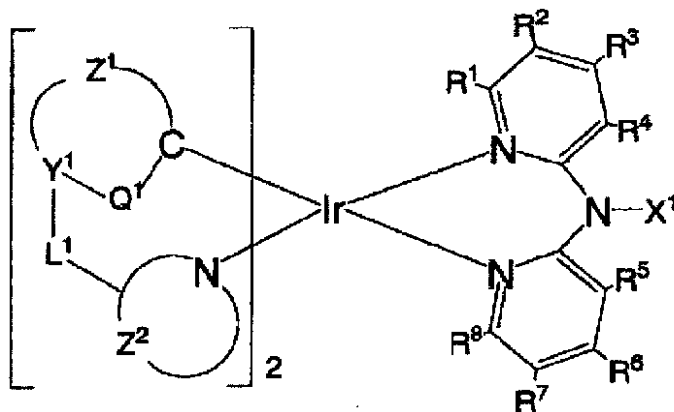
【0009】

(1) 下記一般式(1)で表されるイリジウム錯体から導かれる構造単位を含む重合体からなることを特徴とする高分子発光材料。

【0010】

【化1】

一般式(1)



20

30

【0011】

(一般式(1)中、 $R^1 \sim R^8$ は、各々独立に、水素原子または置換基を表し、 X^1 は水素原子、アリール基、置換アリール基、または、含窒素複素環基を表す。但し、 $R^1 \sim R^8$ および X^1 のうち少なくとも一つは重合性官能基を有する置換基を表す。

【0012】

Z^1 及び Y^1 は、それぞれ独立に五員もしくは六員の炭素環または複素環を完成するための原子群を表し、 Z^2 は五員または六員の含窒素複素環を完成するための原子群を表す。形成される環はさらに別の環と縮合環を形成しても良い。これらの環は、各々独立に、 $-OH$ 、 $-R^9$ 、 $-OR^{10}$ 、 $-SR^{11}$ 、 $-OCOR^{12}$ 、 $-COOR^{13}$ 、 $-SiR^{14}R^{15}R^{16}$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{17}$ 、および $-NR^{18}R^{19}$ （ここで、 $R^9 \sim R^{19}$ は炭素数1～22個の直鎖、環状もしくは分岐のアルキル基、炭素数6～21個のアリール基、炭素数2～20のヘテロアリール基、または、炭素数7～21のアラルキル基を表し、 $R^9 \sim R^{19}$ はそれぞれ同一であっても異なってもよい。）からなる群から選択される置換基を有していてもよい。

40

【0013】

L^1 は単結合または2価の基を表す。 Y^1 はそれぞれ窒素原子または炭素原子を表す。 Y^1 が窒素原子の時は、 Q^1 は単結合を表す。 Y^1 が炭素原子のときは、 Q^1 は2重結合を表す。）

【0014】

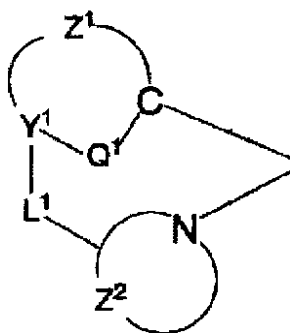
50

(2) 下記式(1-1)で表される配位子が、それぞれ置換基を有しても良い、2-フェニルピリジン誘導体、2-フェニルキノリン誘導体、1-フェニルイソキノリン誘導体、2-(2-ベンゾチオフェニル)ピリジン誘導体、2-チエニルピリジン誘導体、7,8-ベンゾキノリン誘導体、1-フェニルピラゾール誘導体、ジベンゾ[f,h]キノリン誘導体、ジベンゾ[f,h]キノキサリン誘導体、ベンゾ[c]アクリジン誘導体、ジベンゾ[a,c]フェナジン誘導体、および2,3-ジフェニルキノキサリン誘導体からなる群から選ばれることを特徴とする上記(1)に記載の高分子発光材料。

【0015】

【化2】

式(1-1)



【0016】

(3) 前記イリジウム錯体の Z^1 、 Y^1 、 Q^1 からなる五員もしくは六員の炭素環または複素環の置換基の少なくとも1つが、 $-R^9$ 、 $-OR^{10}$ および $-SR^{11}$ （ここで、 $R^9 \sim R^{11}$ は炭素数1～22個の直鎖、環状もしくは分岐のアルキル基、炭素数6～21個のアリール基、炭素数2～20のヘテロアリール基、または、炭素数7～21のアラルキル基を表し、 R^{10} 、 R^{11} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。）からなる群から選択される置換基であることを特徴とする上記(1)または(2)に記載の高分子発光材料。

【0017】

(4) 前記イリジウム錯体が、一般式(2)～一般式(4)のいずれかで表されることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の高分子発光材料。

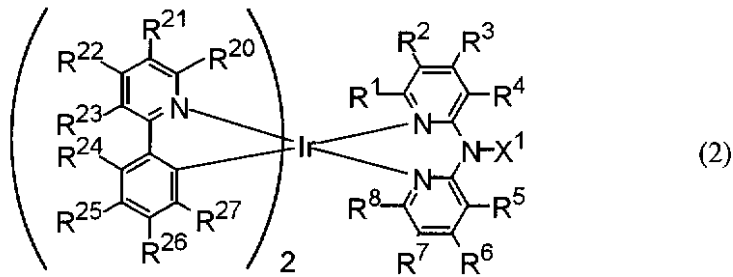
【0018】

10

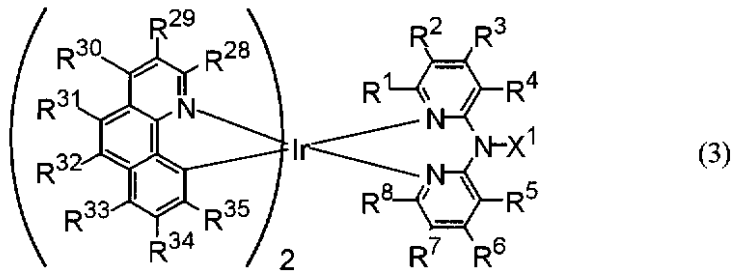
20

30

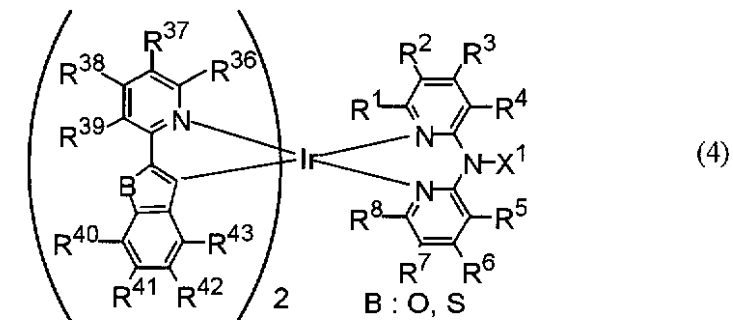
【化 3】



10



20



【0019】

(式中、 $R^1 \sim R^8$ は、各々独立に水素原子または置換基を表し、 X^1 は水素原子、アリアル基、置換アリアル基、または、含窒素複素環基を表す。但し、 $R^1 \sim R^8$ および X^1 のうち少なくとも一つは重合性官能基を有する置換基を表す。

【0020】

また、式中、 $R^{20} \sim R^{43}$ は、それぞれ独立に $-H$ 、 $-OH$ 、 $-R^9$ 、 $-OR^{10}$ 、 $-SR^{11}$ 、 $-OCOR^{12}$ 、 $-COOR^{13}$ 、 $-SiR^{14}R^{15}R^{16}$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{17}$ 、および $-NR^{18}R^{19}$ （ここで、 $R^9 \sim R^{19}$ は炭素数1～22個の直鎖、環状もしくは分岐のアルキル基、炭素数6～21個のアリアル基、炭素数2～20のヘテロアリアル基、または、炭素数7～21のアラルキル基を表し、 $R^9 \sim R^{19}$ はそれぞれ同一であっても異なってもよい。）からなる群から選択される置換基を表す。

【0021】

一般式(4)におけるBは、酸素又は硫黄を表す。）

【0022】

(5) 前記重合体が、さらに、ホール輸送性の重合性化合物および電子輸送性の重合性化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の重合性化合物から導かれる構造単位を含むことを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載の高分子発光材料。

【0023】

(6) 陽極と陰極とに挟まれた1層または2層以上の有機高分子層を含む有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機高分子層の少なくとも1層に、上記(1)～(5)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有機エレクトロルミネッ

30

40

50

センス素子。

【0024】

(7) 上記(6)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いた画像表示装置。

【0025】

(8) 上記(6)に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いた面発光光源。

【発明の効果】

【0026】

本発明によれば、緑色から赤色に至る様々な色の発光を有し、駆動寿命の長い高分子発光材料を提供することができる。中でも、素子の長寿命化に有効である。また、本発明によれば、製造工程が簡略化され、大面積化が実現できるとともに、耐久性に優れた有機EL素子および表示装置を提供することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

有機EL素子において、緑色から赤色に至るりん光発光を得るためには、最低励起状態のエネルギーレベルを変えることが重要である。また、一般に励起三重項状態の寿命が励起一重項の寿命に比べて長く、分子が高エネルギー状態に長く留まるため、周辺物質との反応、分子自体の構造変化、励起子同士の反応などが起こるため、これまでの金属配位化合物ではりん光発光素子の駆動寿命が短かったのではないかと考えられる。

【0028】

そこで、本発明者らは種々の検討を行い、特定のイリジウム錯体から導かれる構造単位を含む重合体からなることを特徴とする高分子発光材料が有効であることを見出した。

20

以下、本発明について具体的に説明する。

【0029】

1. 高分子発光材料

本発明に係る高分子発光材料は、特定のイリジウム錯体から導かれる構造単位を含む重合体からなる。このような材料では、イリジウム錯体の三重項励起状態からの発光が得られる。上記高分子発光材料は、さらに、ホール輸送性の重合性化合物および電子輸送性の重合性化合物からなる群から選択される少なくとも1種の重合性化合物から導かれる構造単位を含む重合体からなることが好ましい。

【0030】

30

<イリジウム錯体から導かれる構造単位を含む重合体>

本発明に用いられる重合体は、上記式(1)で表されるイリジウム錯体を含む単量体を重合して得られる。上記重合体において、上記イリジウム錯体の単量体は、1種単独で、または2種以上を組み合わせ用いてもよい。本明細書において、上記重合体には、上記錯体の単独重合体、および2種以上の該錯体の共重合体も含む。

【0031】

上記式(1)で表されるイリジウム錯体は、特定の少なくとも一つは重合性官能基を有する置換基を有する2-ジピリジルアミンないしその誘導体を配位子として含む。該錯体を用いた高分子発光材料は赤色光を発光する。また、この高分子発光材料によれば、優れた耐久性を有する有機EL素子を製造できる。

40

【0032】

上記一般式(1)～一般式(4)に記載した記号($R^1 \sim R^4$ 、 X^1 、 Z^1 、 Z^2 、 Y^1 、 Q^1 、 L^1 、 B)について以下により具体的に説明する。

式中、 $R^1 \sim R^8$ は、各々独立に、水素原子または置換基を表し、 X^1 は水素原子、アリール基、置換アリール基、または、含窒素複素環基を表す。但し、 $R^1 \sim R^8$ および X^1 のうち少なくとも一つは重合性官能基を有する置換基を表す。

【0033】

$R^1 \sim R^8$ のうち、重合性官能基を有さない置換基としては、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、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

50

、フェノキシ基、アリール基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、アルケニル基、アルキニル基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、スルホニル基、スルフィニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、及びシリル基等が挙げられる。また、これらの置換基は更に置換されてもよい。

【0034】

好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20の置換アルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20の置換アリール基、炭素数1～20のアルコキシ基および炭素数1～20の置換アルコキシ基であり、より好ましくは、水素原子、炭素数1～10のアルキル基および炭素数1～10の置換アルキル基であり、最も好ましくは水素原子である。

10

【0035】

また、 X^1 のうち、重合性官能基を有さない置換基としては、例えば水素原子、アリール基、置換アリール基、または、含窒素複素環基を表す。より具体的には水素原子、フェニル基、置換フェニル基、ピリジル基、置換ピリジル基、ナフチル基、置換ナフチル基を表す。

【0036】

好ましくは、水素原子、炭素原子数1～20の置換フェニル基である。特に好ましくは、水素原子、炭素原子数1～15の置換フェニル基である。

20

一方、 $R^1 \sim R^8$ および X^1 のうち重合性官能基を有する置換基としては、後述する重合性官能基そのもの、或いはそれらにより置換された炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、および炭素数1～20のアルコキシ基等が挙げられる。

【0037】

好ましくは、後述する重合性官能基そのもの、該重合性官能基を有する分岐を有してもよい炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、または他の置換基を有していてもよいフェニル基である。

【0038】

一般式(1)～一般式(4)における重合性官能基に特に制限はなく、該官能基は、ラジカル重合性、カチオン重合性、アニオン重合性、付加重合性、および縮合重合性の官能基のいずれであってもよい。これらのうちで、ラジカル重合性の官能基は、重合体の製造が容易であるため好ましい。

30

【0039】

上記重合性官能基としては、例えば、アリル基、アルケニル基、アクリレート基、メタクリレート基、メタクリロイルオキシエチルカルバメート基等のウレタン(メタ)アクリレート基、ビニルアミド基およびこれらの誘導体などを挙げることができる。これらのうちで、アルケニル基が好ましい。

【0040】

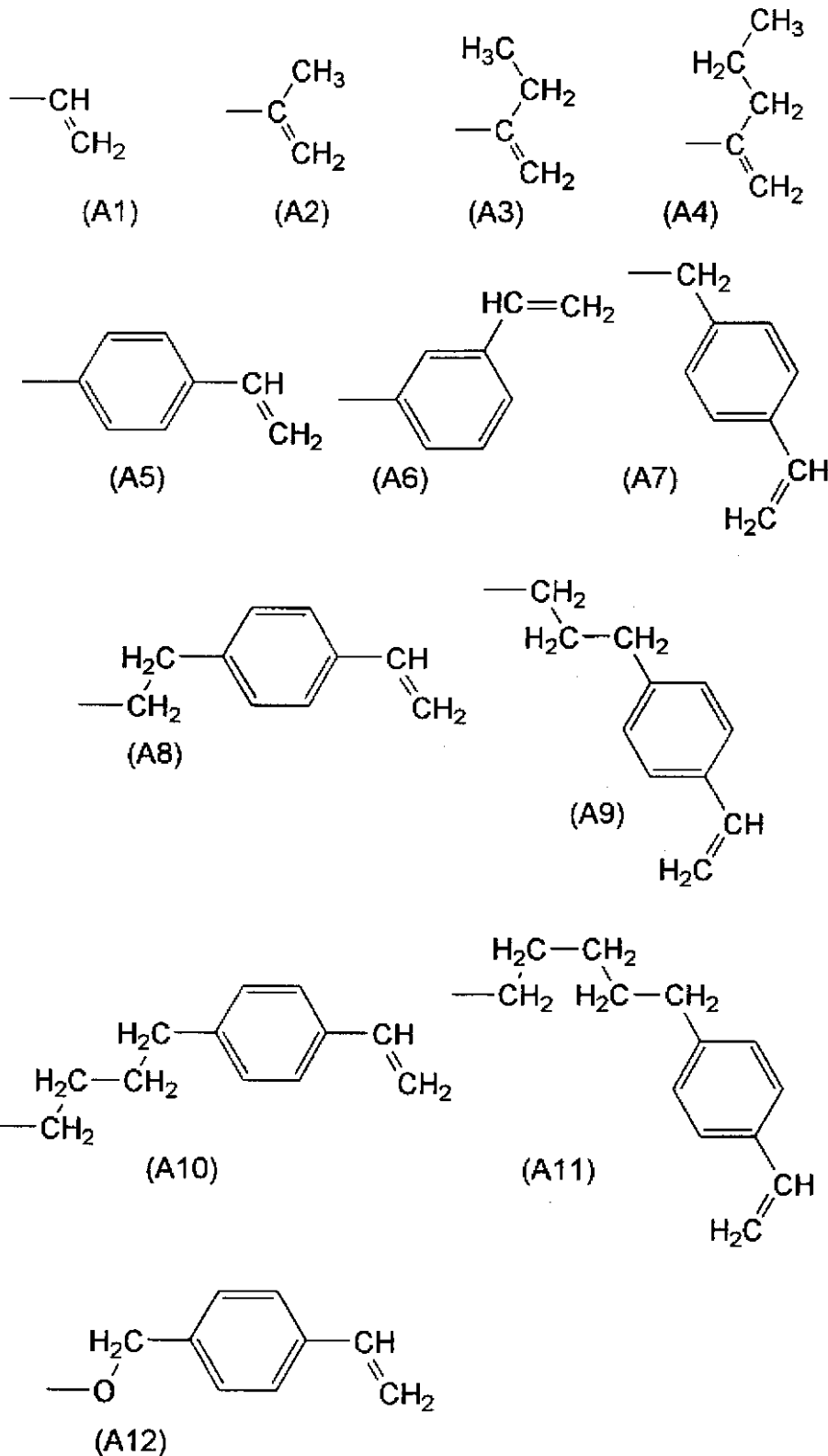
重合性官能基を有する置換基としては、下記一般式(A1)～(A12)で表される基を置換基として有することがより好ましい。

40

これらのうちで、下記式(A1)、(A5)、(A8)、(A12)で表される置換基は、イリジウム錯体に官能基が容易に導入できるためさらに好ましい。

【0041】

【化 4】



10

20

30

40

【0042】

一般式(2)～一般式(4)における $R^{20} \sim R^{43}$ は、各々独立に、 $-\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{R}^9$ 、 $-\text{OR}^{10}$ 、 $-\text{SR}^{11}$ 、 $-\text{OCOR}^{12}$ 、 $-\text{COOR}^{13}$ 、 $-\text{SiR}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{17}$ 、および $-\text{NR}^{18}\text{R}^{19}$ (ここで、 $R^9 \sim R^{19}$ は炭素数1～22個の直鎖、環状もしくは分岐のアルキル基、炭素数6～21個のアリール基、炭素数2～20のヘテロアリール基、または、炭素数7～21のアラルキル基を表し、 $R^9 \sim R^{19}$ はそれぞれ同一で

50

あっても異なっているいてもよい。) からなる群から選択される置換基を表す。

【0043】

一般式(2)における $R^{20} \sim R^{27}$ 、一般式(3)における $R^{28} \sim R^{35}$ 、あるいは一般式(4)における $R^{36} \sim R^{43}$ の少なくとも1つが、緑色から赤色までの発光色の制御が容易であるという観点から、 $-R^9$ 、 $-OR^{10}$ 、 $-SR^{11}$ (ここで $R^9 \sim R^{11}$ は炭素数1~22個の直鎖、環状もしくは分岐のアルキル基(水素原子の一部もしくは全部がハロゲン原子で置換されていてもよい。)、炭素数6~21個のアリール基、炭素数2~20のヘテロアリール基、または、炭素数7~21のアラルキル基を表し、 $R^9 \sim R^{11}$ はそれぞれ同一であっても異なっているいてもよい。)であることが好ましい。その場合、他は水素原子である場合が多いが、さらに他の置換基であってもよい。例えば、アルキル基、アリール基またはヘテロアリール基であることが好ましい。

10

【0044】

また、一般式(4)におけるBは、酸素又は硫黄を表す。好ましくは硫黄である。

Z^1 及び Y^1 は、それぞれ独立に五員もしくは六員の炭素環または複素環を完成するための原子群を表し、 Z^2 は五員または六員の含窒素複素環を完成するための原子群を表す。

【0045】

形成される環はさらに別の環と縮合環を形成しても良い。これらの環は、各々独立に、 $-OH$ 、 $-R^9$ 、 $-OR^{10}$ 、 $-SR^{11}$ 、 $-OCOR^{12}$ 、 $-COOR^{13}$ 、 $-SiR^{14}R^{15}R^{16}$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^{17}$ 、および $-NR^{18}R^{19}$ (ここで、 $R^9 \sim R^{19}$ は炭素数1~22個の直鎖、環状もしくは分岐のアルキル基(水素原子の一部もしくは全部がハロゲン原子で置換されていてもよい。)、炭素数6~21個のアリール基、炭素数2~20のヘテロアリール基、または、炭素数7~21のアラルキル基を表し、 $R^9 \sim R^{19}$ はそれぞれ同一であっても異なっているいてもよい。)からなる群から選択される置換基を有していてもよい。

20

【0046】

中でも、緑色から赤色までの発光色の制御が容易であるという観点から、 $-R^9$ 、 $-OR^{10}$ 、 $-SR^{11}$ (ここで $R^9 \sim R^{11}$ は炭素数1~22個の直鎖、環状もしくは分岐のアルキル基、炭素数6~21個のアリール基、炭素数2~20のヘテロアリール基、または、炭素数7~21のアラルキル基を表し、 $R^9 \sim R^{11}$ はそれぞれ同一であっても異なっているいてもよい。)であることが好ましい。その場合、他は水素原子である場合が多いが、さらに他の置換基であってもよい。例えば、アルキル基、アリール基またはヘテロアリール基であることが好ましい。

30

【0047】

Z^1 が形成する5員環、6員環としては、芳香族または複素芳香族環が好ましく、例えば、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピロール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、ピラゾール環、1,2,3-トリアゾール環、1,2,4-トリアゾール環、セレナゾール環、フラン環、チオフエン環、ベンゼン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環およびピリダジン環が挙げられる。これらのうち、チアゾール環、ピロール環、ベンゼン環およびピリジン環が好ましい。

【0048】

Z^2 が形成する5員環、6員環としては、複素芳香族環が好ましく、例えば、イミダゾール環、チアゾール環、1,2,3-トリアゾール環、1,2,4-トリアゾール環、セレナゾール環、オキサゾール環、ピロール環、ピラゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環およびピリダジン環が挙げられる。これらのうち、イミダゾール環、チアゾール環、1,2,3-トリアゾール環、1,2,4-トリアゾール環、オキサゾール環、ピロール環、ピラゾール環、ピリジン環およびピリミジン環が好ましく、ピラゾール環およびピリジン環がさらに好ましい。

40

【0049】

L^1 は単結合または2価の基を表す。2価の基としては、例えば、 $-C(R)(R')-$ 、 $-N(R)-$ 、 $-O-$ 、 $-P(R)-$ および $-S-$ が挙げられる。ここでRは、水素原子または置換基を表し、置換基としては、例えばハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、

50

シアノ基、ニトロ基等を表す。 L^1 として、好ましくは、単結合または $-C(R)(R')$ —、であり、さらに好ましくは、 $-C(R)(R')$ —であって、RおよびR'が水素原子、脂肪族基、または芳香族基の場合である。

【0050】

Y^1 はそれぞれ窒素原子または炭素原子を表す。 Y^1 が窒素原子の時は、 Q^1 は単結合を表す。 Y^1 が炭素原子のときは、 Q^1 は2重結合を表す。

【0051】

Z^1 、 Z^2 、 Y^1 、 Q^1 、 L^1 、炭素原子および窒素原子から構成される前記一般式(1)または(2)式に記載の配位子として、例えば、国際公開WO 02/15645、国際公開WO 01/041512、国際公開WO 02/002714、国際公開WO 02/044189、国際公開WO 02/045466、国際公開WO 02/064700、国際公開WO 02/068435、国際公開WO 02/081488、特開2002-105055、特開2002-117978、特開2002-226495、特開2002-235076、特開2002-338588、特開2003-342284、特開2003-059667、特開2003-109758、特開2003-133074、特開2004-59433、特開2004-067658、特開2004-107441、特開2004-131463、特開2004-131464、特開2005-002053、特開2005-002101、特開2005-023070などに記載の配位子が挙げられる。

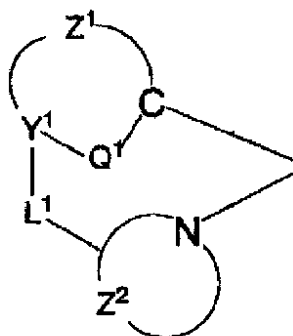
【0052】

好ましい例を表1および表2に示すが、本発明はこれに限定されるわけではない。表1および表2中の R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、水素原子、置換基（例えば、 $-R$ 、 $-OR$ 、 $-SR$ （Rはアルキル基等）等）を表す。この中でも下記式(1-1)で表される配位子として特に望ましいのは、2-フェニルピリジン誘導体、2-フェニルキノリン誘導体、1-フェニルイソキノリン誘導体、2-(2-ベンゾチオフェニル)ピリジン誘導体、2-チエニルピリジン誘導体、7,8-ベンゾキノリン誘導体、1-フェニルピラゾール誘導体、ジベンゾ[f,h]キノリン誘導体、ジベンゾ[f,h]キノキサリン誘導体、ベンゾ[c]アクリジン誘導体、ジベンゾ[a,c]フェナジン誘導体、および、2,3-ジフェニルキノキサリン誘導体である。

【0053】

【化5】

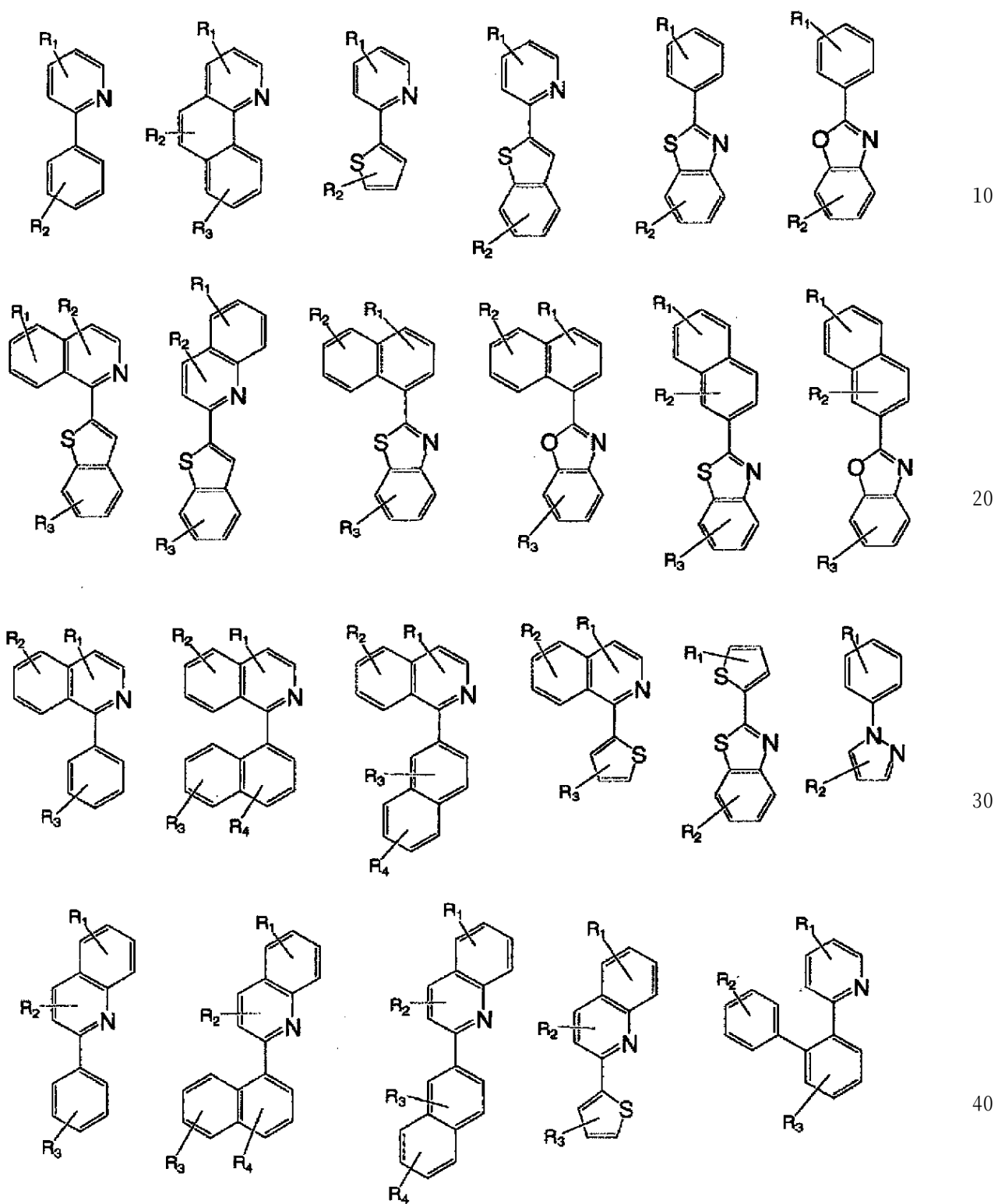
式(1-1)



【0054】

【化 6】

〔表 1〕



【 0 0 5 5 】

【 0 0 5 6 】



一方、一般式(1)～一般式(4)における少なくとも一つ以上の重合性官能基を置換基として有する2-ジピリジルアミンないしその誘導体、或いは重合性官能基を有する置換基を有する2-ジピリジルアミンないしその誘導体として示される配位子の代表例を表3に示す。

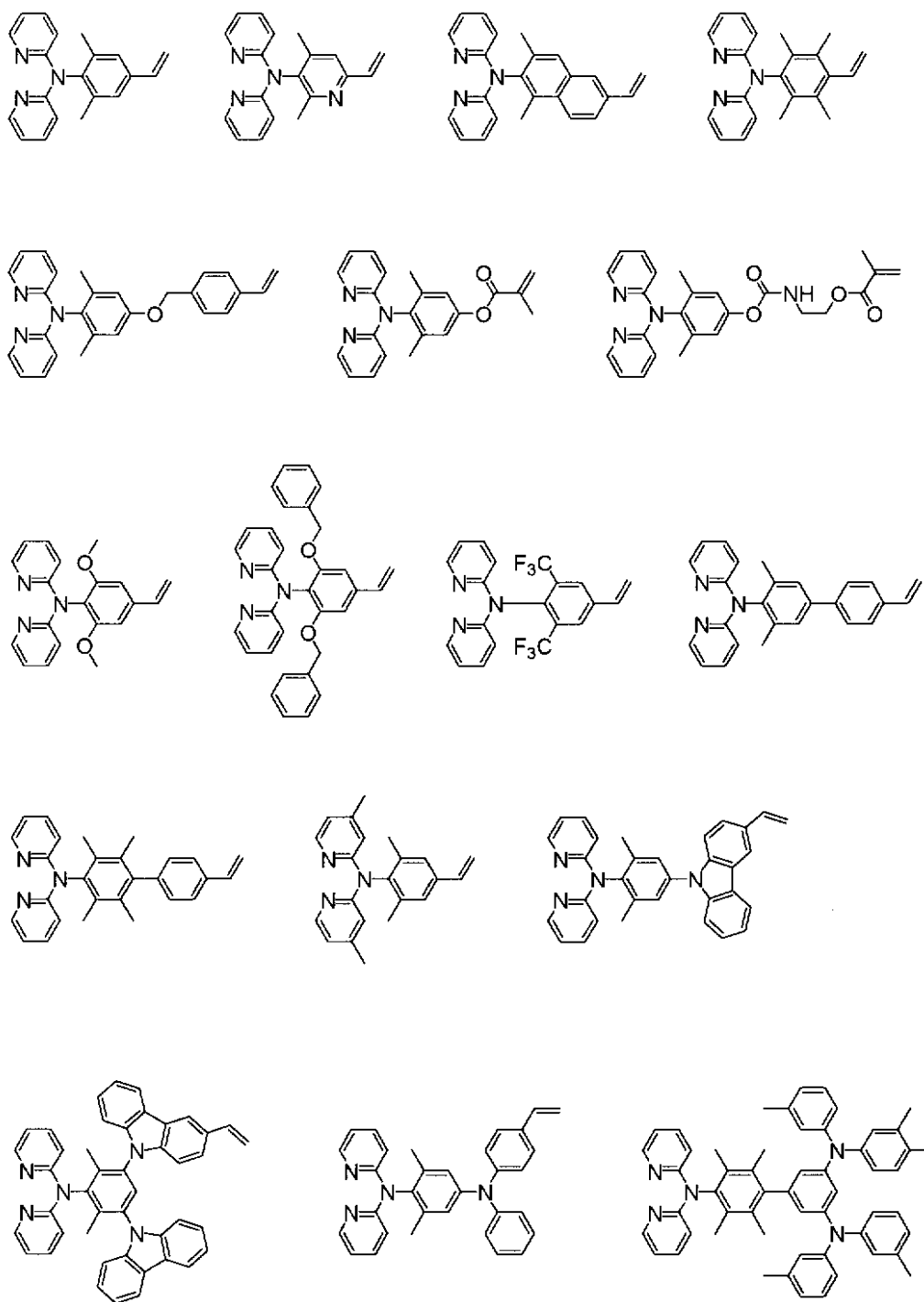
【0057】

2-ジピリジルアミンないしその誘導体としては具体的には、 X^1 および X^2 に重合性官能基を有する置換基を有するものが好ましい。その場合、重合性官能基を有するアリール基、或いは重合性官能基を有する含窒素複素環基が好ましい。特に、当該アリール基或いは含窒素複素環基が立体障害を有する場合は好ましい。具体的には、 X^1 および X^2 の窒素に結合する当該アリール基或いは含窒素複素環基の隣りの位置に置換基を有する場合は好ましい。

【0058】

【化 8】

【表 3】



10

20

30

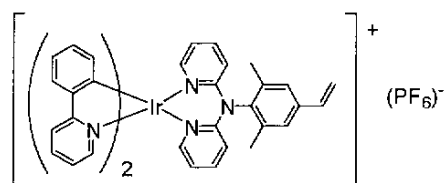
40

【0059】

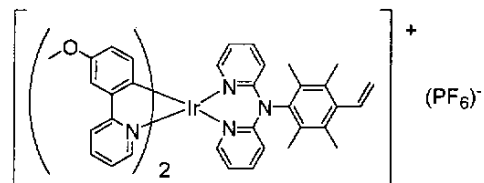
これらの配位子から、一般式（1）～一般式（4）のいずれかで表されるイリジウム錯体として、もっとも好ましくは以下のイリジウム錯体である。

【0060】

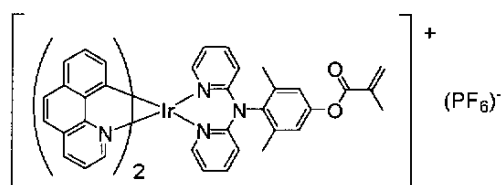
【化 9】



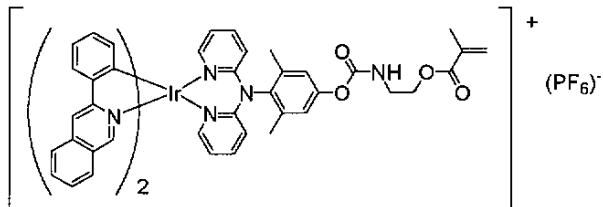
(K-1)



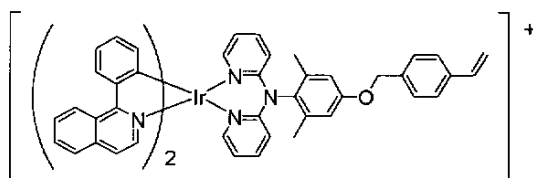
(K-2)



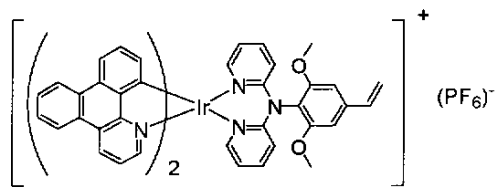
(K-3)



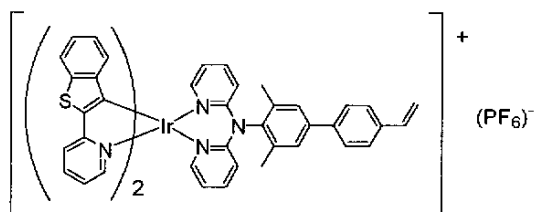
(K-4)



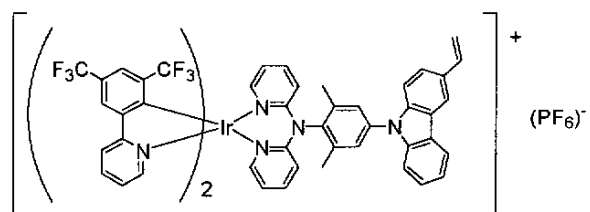
(K-5)



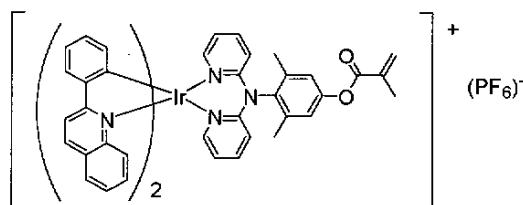
(K-6)



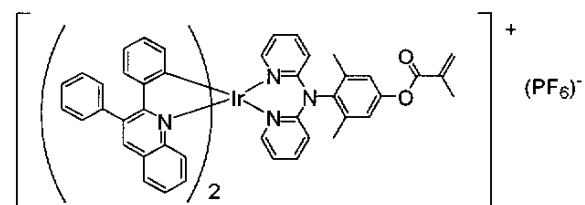
(K-7)



(K-8)



(K-9)



(K-10)

【0061】

上記一般式(1)～一般式(4)のいずれかで表されるイリジウム錯体は、例えば、以下のように製造される。まず、ジフェニルキノキサリン配位子と、塩化イリジウムなどのイリジウム化合物(0.5当量)とを、2-エトキシエタノールなどの溶媒中で反応させる。次いで、得られたイリジウム2核錯体と、少なくとも一つ以上の重合性官能基を置換基として有する2-ジピリジルアミンないしその誘導体、或いは重合性官能基を有する置

10

20

30

40

50

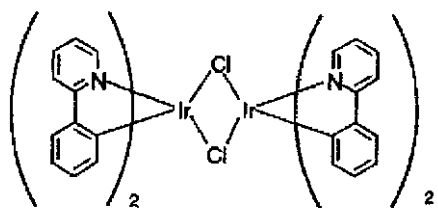
換基を有する 2-ジピリジルアミンないしその誘導体を、炭酸ナトリウムと共に、2-エトキシエタノールなどの溶媒中で加熱した後、精製して、上記式(1)で表されるイリジウム錯体を得る。

【0062】

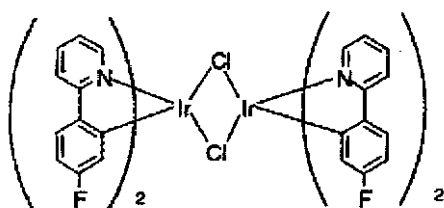
イリジウム2核錯体の合成法としては、例えば、*Inorganic Chemistry*, 2001年, 40巻, 1704頁に記載の方法が挙げられる。以下に、本発明で用いられるイリジウム2核錯体の代表例を示す。

【0063】

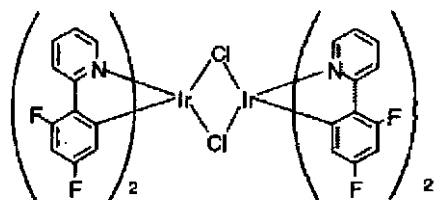
【化 10】



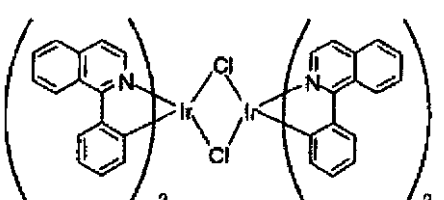
(D-1)



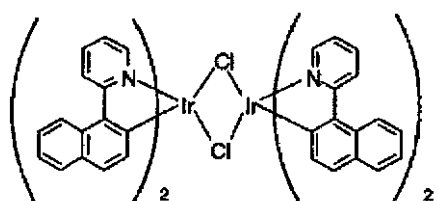
(D-2)



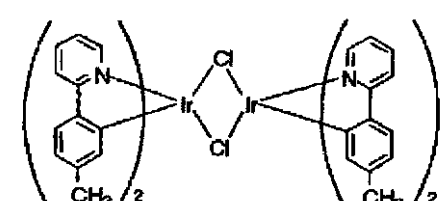
(D-3)



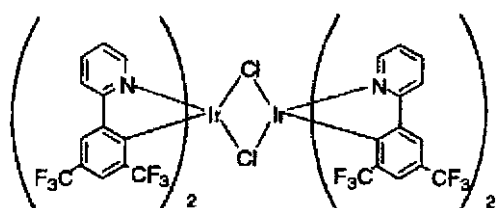
(D-4)



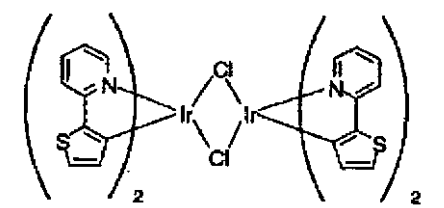
(D-5)



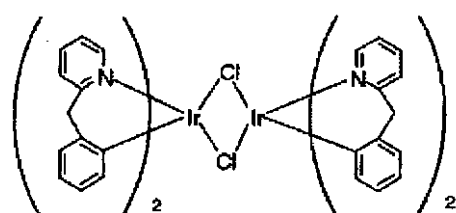
(D-6)



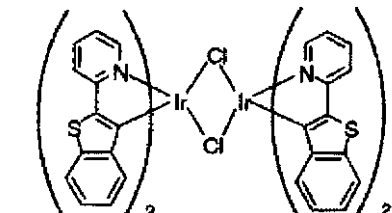
(D-7)



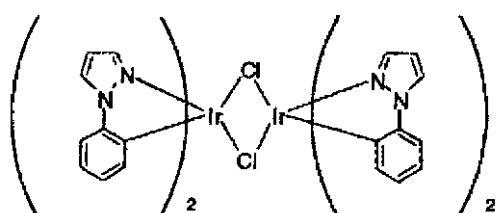
(D-8)



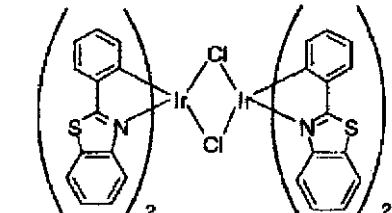
(D-9)



(D-10)



(D-11)



(D-12)

【 0 0 6 4 】

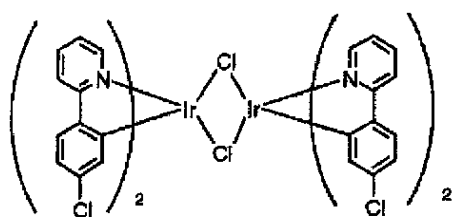
10

20

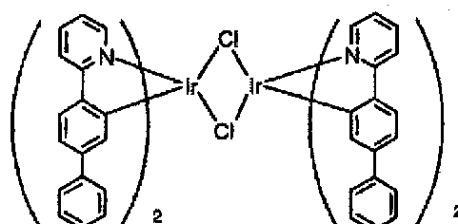
30

40

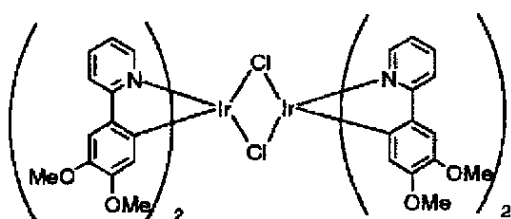
【化 1 1】



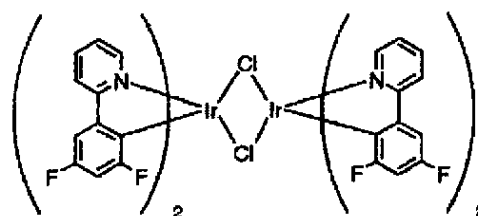
(D-13)



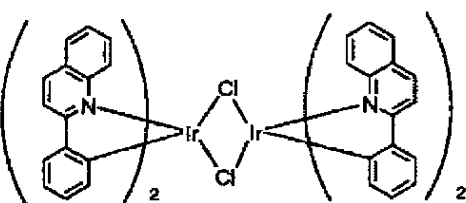
(D-14)



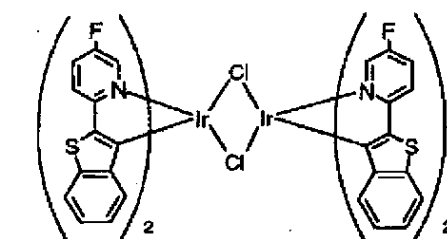
(D-15)



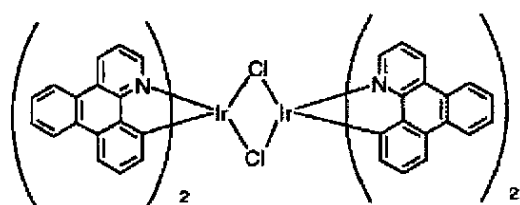
(D-16)



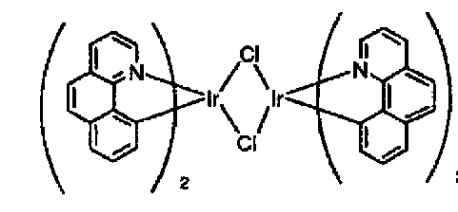
(D-17)



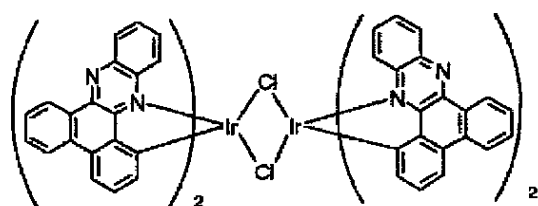
(D-18)



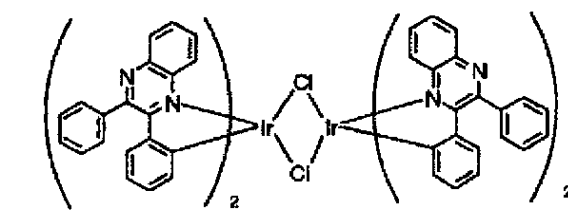
(D-19)



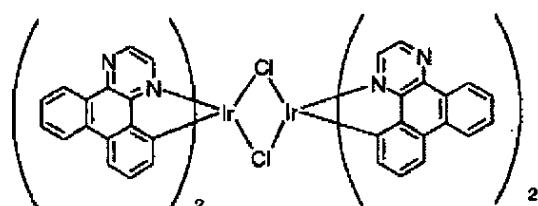
(D-20)



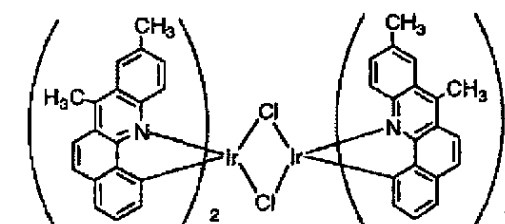
(D-21)



(D-22)



(D-23)



(D-24)

【 0 0 6 5】

また、少なくとも一つ以上の重合性官能基を置換基として有する 2-ジピリジルアミンないしその誘導体、或いは重合性官能基を有する置換基を有する 2-ジピリジルアミンないしその誘導体は、公知の方法によって得られる。

【0066】

一般式(1)～一般式(4)のいずれかで表されるイリジウム錯体から導かれる構造単位を含む重合体の重量平均分子量は、1,000～2,000,000であることが好ましく、5,000～1,000,000であることがより好ましい。本明細書における分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)法を用いて測定されるポリスチレン換算分子量をいう。上記分子量がこの範囲にあると、重合体が有機溶媒に可溶であり、均一な薄膜を得られるため好ましい。

10

【0067】

上記重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、および交互共重合体のいずれでもよい。

上記重合体の重合方法は、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合、および付加重合のいずれでもよいが、ラジカル重合が好ましい。

【0068】

<キャリア輸送性の重合性化合物から導かれる構造単位を有する重合体>

本発明に用いられる重合体は、1種または2種以上の上記イリジウム錯体の単量体と共に、ホール輸送性の重合性化合物および電子輸送性の重合性化合物からなる群より選択される少なくとも1種の重合性化合物を含む単量体を共重合して得られる重合体であることが好ましい。なお、本明細書において、ホール輸送性の重合性化合物および電子輸送性の重合性化合物を併せて、キャリア輸送性の重合性化合物ともいう。

20

【0069】

すなわち、上記高分子発光材料は、1種または2種以上の上記イリジウム錯体から導かれる構造単位と共に、1種または2種以上のホール輸送性の重合性化合物から導かれる構造単位、または1種または2種以上の電子輸送性の重合性化合物から導かれる構造単位を含む重合体からなることが好ましい。このような高分子発光材料では、上記イリジウム錯体から導かれる構造単位上で、ホールと電子とが効率よく再結合するため、高い発光効率が得られる。

【0070】

30

また、上記高分子発光材料は、1種または2種以上の上記イリジウム錯体から導かれる構造単位と共に、1種または2種以上のホール輸送性の重合性化合物から導かれる構造単位と、1種または2種以上の電子輸送性の重合性化合物から導かれる構造単位とを含む重合体からなることがより好ましい。このような高分子発光材料は、発光性、ホール輸送性および電子輸送性のすべての機能を備えているため、イリジウム錯体上で、ホールと電子とがさらに効率よく再結合するため、より高い発光効率が得られる。

【0071】

上記ホール輸送性の重合性化合物および上記電子輸送性の重合性化合物は、重合性官能基を有することのほか、特に制限されず、公知のキャリア輸送性の化合物が用いられる。

上記重合性官能基は、ラジカル重合性、カチオン重合性、アニオン重合性、付加重合性、および縮合重合性の官能基のいずれであってもよい。これらのうちで、ラジカル重合性の官能基は、重合体の製造が容易であるため好ましい。

40

【0072】

上記重合性官能基としては、一般式(1)または一般式(2)における $R^1 \sim R^8$ 、 $R^{15} \sim R^{22}$ 、 X^1 および X^2 での重合性官能基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

上記重合性化合物は、具体的には、上記官能基を、上記式(A1)～(A12)で表される置換基として有することがより好ましい。

【0073】

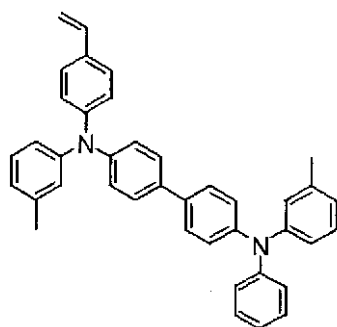
上記ホール輸送性の重合性化合物としては、具体的には、下記一般式(E1)～(E6)で表される化合物が好ましく、共重合体におけるキャリア移動度が高いため、下記式(

50

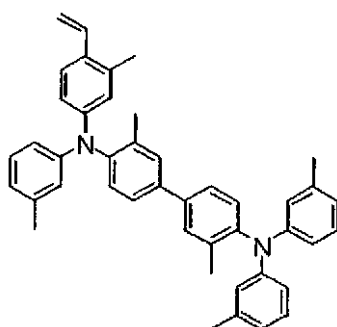
E 1) ~ (E 3) で表される化合物がより好ましい。

【0074】

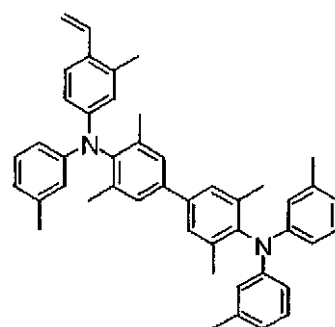
【化12】



(E1)

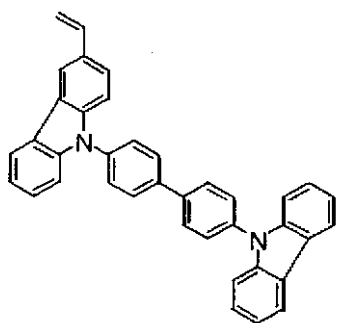


(E2)

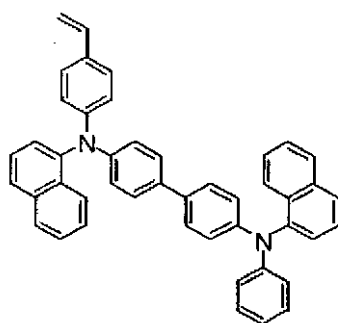


(E3)

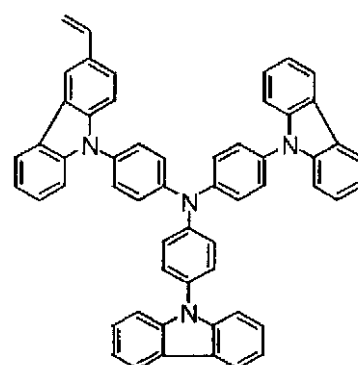
10



(E4)



(E5)



(E6)

20

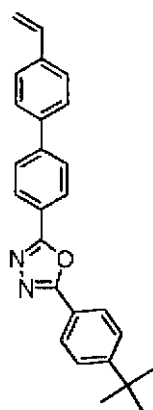
【0075】

上記電子輸送性の重合性化合物としては、具体的には、下記一般式 (E 7) ~ (E 1 5) で表される化合物が好ましく、共重合体におけるキャリア移動度が高いため、下記式 (E 7)、(E 1 2) ~ (E 1 4) で表される化合物がより好ましい。

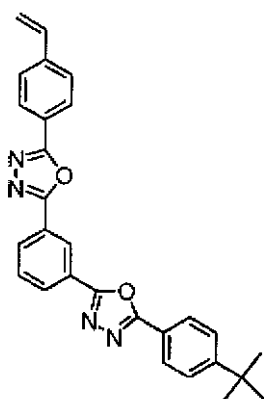
30

【0076】

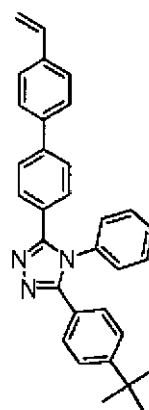
【化 1 3】



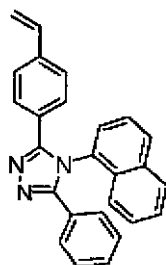
(E7)



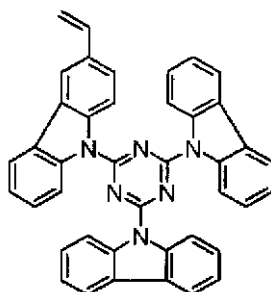
(E8)



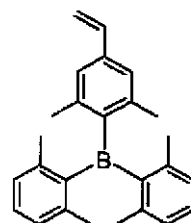
(E9)



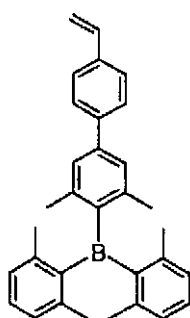
(E10)



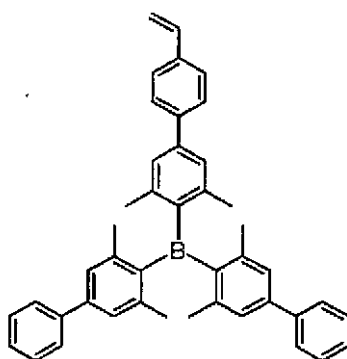
(E11)



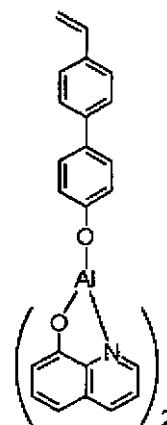
(E12)



(E13)



(E14)



(E15)

【0077】

なお、上記式 (E 1) ~ (E 1 5) において、上記式 (A 1) で表される置換基を、上記一般式 (A 2) ~ (A 1 2) で表される置換基に代えた化合物も好適に用いられるが、重合性化合物に官能基を容易に導入できるため、上記式 (A 1)、(A 5) で表される置換基を有する化合物が特に好ましい。

【0078】

これらのうちで、上記ホール輸送性の重合性化合物として、上記式 (E 1) ~ (E 3) のいずれかで表される化合物と、上記電子輸送性の重合性化合物として、上記式 (E 7)、(E 1 2) ~ (E 1 4) のいずれかで表される化合物とを、上記イリジウム錯体と組み合わせて共重合させることがより好ましい。このような高分子発光材料は、高い発光効率

10

20

30

40

50

および高い最高到達輝度を有し、耐久性にも優れる。

【0079】

この場合に、上記イリジウム錯体として、より長寿命化が図れるため上記式 (K-1)、(K-3)、(K-7) で表される錯体を用いることが特に好ましい。

上記式 (E1) ~ (E15) で表される重合性化合物は、公知の方法によって製造することができる。

【0080】

なお、上記重合体は、さらに、他の重合性化合物から導かれる構造単位を有していてもよい。上記他の重合性化合物としては、例えば、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、スチレンおよびその誘導体などのキャリア輸送性を有さない化合物が挙げられるが、何らこれらに制限されるものではない。

【0081】

また、上記重合体の重量平均分子量は、1,000~2,000,000であることが好ましく、5,000~1,000,000であることがより好ましい。上記分子量がこの範囲にあると、重合体が有機溶媒に可溶であり、均一な薄膜を得られるため好ましい。

【0082】

イリジウム錯体と、キャリア輸送性の重合性化合物(ホール輸送性および/または電子輸送性の重合性化合物)との比率を適宜設定すれば、所望の上記重合体を得られ、該重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、および交互共重合体のいずれでもよい。

【0083】

上記重合体における、上記イリジウム錯体から導かれる構造単位数を m とし、キャリア輸送性化合物から導かれる構造単位数(ホール輸送性の重合性化合物および/または電子輸送性の重合性化合物から導かれる構造単位の総数)を n としたとき(m 、 n は1以上の整数を示す)、全構造単位数に対する上記イリジウム錯体から導かれる構造単位数の割合、すなわち $m/(m+n)$ の値は、0.001~0.5の範囲にあることが好ましく、0.001~0.2の範囲にあることがより好ましい。 $m/(m+n)$ の値がこの範囲にあると、キャリア移動度が高く、濃度消光の影響が小さい、高い発光効率の有機EL素子を得られる。

【0084】

また、上記重合体が、ホール輸送性化合物から導かれる構造単位と電子輸送性化合物から導かれる構造単位とを含む場合、ホール輸送性化合物から導かれる構造単位数を x 、電子輸送性化合物から導かれる構造単位数を y とすると(x 、 y は1以上の整数を示す)、上記 n との間に、 $n=x+y$ の関係が成り立つ。キャリア輸送性化合物から導かれる構造単位数に対する、ホール輸送性化合物から導かれる構造単位数の割合 x/n 、および電子輸送性化合物から導かれる構造単位数の割合 y/n の最適値は、各構造単位の電荷輸送能、イリジウム錯体から導かれる構造単位の電荷輸送性、濃度などによって決まる。この重合体を有機EL素子の発光層を形成する唯一の化合物として用いる場合、 x/n および y/n の値は、それぞれ0.05~0.95の範囲にあることが好ましく、0.20~0.80の範囲にあることがより好ましい。なお、ここで、 $x/n+y/n=1$ が成り立つ。

【0085】

上記重合体の重合方法は、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合、および付加重合のいずれでもよいが、ラジカル重合が好ましい。

【0086】

2. 有機エレクトロルミネッセンス素子

本発明に係る高分子発光材料は、有機EL素子の材料として好適に用いられる。上記有機EL素子は、陽極と陰極とに挟まれた1層または2層以上の有機高分子層を含み、該有機高分子層の少なくとも1層に、上記高分子発光材料が含まれる。本発明に係る高分子発光材料は、簡便な塗布法で発光層を成膜でき、素子の大面積化が図れる。

【0087】

本発明に係る有機EL素子の構成の一例を図1に示すが、本発明に係る有機EL素子の

10

20

30

40

50

構成は、これに制限されない。図1では、透明基板(1)上に設けた陽極(2)および陰極(6)の間に、ホール輸送層(3)、発光層(4)および電子輸送層(5)を、この順で設けている。上記有機EL素子では、例えば、陽極(2)と陰極(6)の間に、1)ホール輸送層/発光層、2)発光層/電子輸送層のいずれかを設けてもよい。また、3)ホール輸送材料、発光材料、電子輸送材料を含む層、4)ホール輸送材料、発光材料を含む層、5)発光材料、電子輸送材料を含む層、6)発光材料の単独層のいずれかの層を1層のみ設けてもよい。さらに、発光層を2層以上積層してもよい。

【0088】

上記のような素子において、本発明に係る高分子発光材料が、上記イリジウム錯体から導かれる構造単位と、ホール輸送性の重合性化合物から導かれる構造単位と、電子輸送性の重合性化合物から導かれる構造単位とを含む重合体からなる場合は、該材料を含む上記有機高分子層は、ホール輸送性および電子輸送性を併せ持つ発光層として利用できる。このため、他の有機材料の層を設けない場合であっても、高い発光効率および耐久性を有する有機EL素子を作製できる。また、製造工程がさらに簡略化できる。

【0089】

上記の各層は、バインダとして高分子材料などを混合して、形成してもよい。上記高分子材料としては、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイドなどが挙げられる。

【0090】

また、上記の各層に用いられる発光材料、ホール輸送材料および電子輸送材料は、それぞれ単独で各層を形成しても、機能の異なる材料を混合して、各層を形成していてもよい。本発明に係る有機EL素子における発光層においても、本発明に係る高分子発光材料の他に、キャリア輸送性を補う目的で、さらに他のホール輸送材料および/または電子輸送材料が含まれていてもよい。このような輸送材料としては、低分子化合物であっても、高分子化合物であってもよい。

【0091】

上記ホール輸送層を形成するホール輸送材料、または発光層と混合させるホール輸送材料としては、例えば、TPD(N, N'-ジメチル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン); α -NPD(4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル); m-MTDATA(4, 4', 4'-トリリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン)等の低分子トリフェニルアミン誘導体; ポリビニルカルバゾール; 上記トリフェニルアミン誘導体に重合性官能基を導入して重合した高分子化合物; ポリパラフェニレンビニレン、ポリジアルキルフルオレン等の蛍光発光性高分子化合物などが挙げられる。上記高分子化合物としては、例えば、特開平8-157575号公報に開示されているトリフェニルアミン骨格の高分子化合物などが挙げられる。上記ホール輸送材料は、1種単独でも、2種以上を混合して用いてもよく、異なるホール輸送材料を積層して用いてもよい。ホール輸送層の厚さは、ホール輸送層の導電率などに依存するが、通常、好ましくは1nm~5 μ m、より好ましくは5nm~1 μ m、特に好ましくは10nm~500nmであることが望ましい。

【0092】

上記電子輸送層を形成する電子輸送材料、または発光層と混合させる電子輸送材料としては、例えば、Alq3(アルミニウムトリスキノリノレート)等のキノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリアジン誘導体、トリアリールボラン誘導体等の低分子化合物; 上記の低分子化合物に重合性置換基を導入して重合した高分子化合物を挙げることができる。上記高分子化合物としては、例えば、特開平10-1665号公報に開示されているポリPBDなどが挙げられる。上記電子輸送材料は、1種単独でも、2種以上を混合して用いてもよく、異なる電子輸送材料を積層して用いてもよい。電子輸送層の厚さは、電子輸送層の導電率などに依存するが、通常、好ましくは1nm~5 μ m、より好ましくは5nm~1 μ m、特に好ましくは10nm~500nmであることが望ましい。

10

20

30

40

50

【0093】

また、発光層の陰極側に隣接して、ホールが発光層を通過することを抑え、発光層内でホールと電子とを効率よく再結合させる目的で、ホール・ブロック層が設けられていてもよい。上記ホール・ブロック層の形成には、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体などの公知の材料が用いられる。

【0094】

陽極とホール輸送層との間、または陽極と陽極に隣接して積層される有機層との間に、ホール注入において注入障壁を緩和するために、バッファ層が設けられていてもよい。上記バッファ層を形成するためには、銅フタロシアニン、ポリエチレンジオキシチオフエン（PEDOT）とポリスチレンスルホン酸（PSS）との混合物などの公知の材料が用いられる。

10

【0095】

陰極と電子輸送層との間、または陰極と陰極に隣接して積層される有機層との間に、電子注入効率を向上するために、厚さ0.1～10nmの絶縁層が設けられていてもよい。上記絶縁層を形成するためには、フッ化リチウム、フッ化マグネシウム、酸化マグネシウム、アルミナなどの公知の材料が用いられる。

【0096】

本発明に係る有機EL素子に用いる陽極材料としては、例えば、ITO（酸化インジウムスズ）、酸化錫、酸化亜鉛、ポリチオフエン、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子など、公知の透明導電材料が好適に用いられる。この透明導電材料によって形成された電極の表面抵抗は、1～50Ω/□（オーム/スクエアー）であることが好ましい。陽極の厚さは50～300nmであることが好ましい。

20

【0097】

本発明に係る有機EL素子に用いる陰極材料としては、例えば、Li、Na、K、Cs等のアルカリ金属；Mg、Ca、Ba等のアルカリ土類金属；Al；MgAg合金；AlLi、AlCa等のAlとアルカリ金属との合金など、公知の陰極材料が好適に用いられる。陰極の厚さは、好ましくは10nm～1μm、より好ましくは50～500nmであることが望ましい。アルカリ金属、アルカリ土類金属などの活性の高い金属を使用する場合には、陰極の厚さは、好ましくは0.1～100nm、より好ましくは0.5～50nmであることが望ましい。また、この場合には、上記陰極金属を保護する目的で、この陰極上に、大気に対して安定な金属層が積層される。上記金属層を形成する金属として、例えば、Al、Ag、Au、Pt、Cu、Ni、Crなどが挙げられる。上記金属層の厚さは、好ましくは10nm～1μm、より好ましくは50～500nmであることが望ましい。

30

【0098】

本発明に係る有機EL素子の基板としては、上記発光材料の発光波長に対して透明な絶縁性基板が好適に用いられ、具体的には、ガラスのほか、PET（ポリエチレンテレフタレート）、ポリカーボネート等の透明プラスチックなどが用いられる。

【0099】

上記のホール輸送層、発光層および電子輸送層の成膜方法としては、例えば、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、インクジェット法、スピンコート法、印刷法、スプレー法、ディスペンサー法などを用いることができる。低分子化合物の場合は、抵抗加熱蒸着または電子ビーム蒸着が好適に用いられ、高分子材料の場合は、インクジェット法、スピンコート法、または印刷法が好適に用いられる。

40

【0100】

本発明に係る高分子発光材料を用いて発光層を成膜する場合は、インクジェット法、スピンコート法、ディップコート法または印刷法が好ましく用いられるため、製造工程が簡略化され、素子の大面積化も図れる。

【0101】

また、上記陽極材料の成膜方法としては、例えば、電子ビーム蒸着法、スパッタリング

50

法、化学反応法、コーティング法などが用いられ、上記陰極材料の成膜方法としては、例えば、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などが用いられる。

【0102】

3. 用途

本発明に係る有機EL素子は、公知の方法で、マトリックス方式またはセグメント方式による画素として画像表示装置に好適に用いられる。また、上記有機EL素子は、画素を形成せずに、面発光光源としても好適に用いられる。

【0103】

本発明に係る有機EL素子は、具体的には、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア、光通信などに好適に用いられる。

10

【0104】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0105】

[実施例]

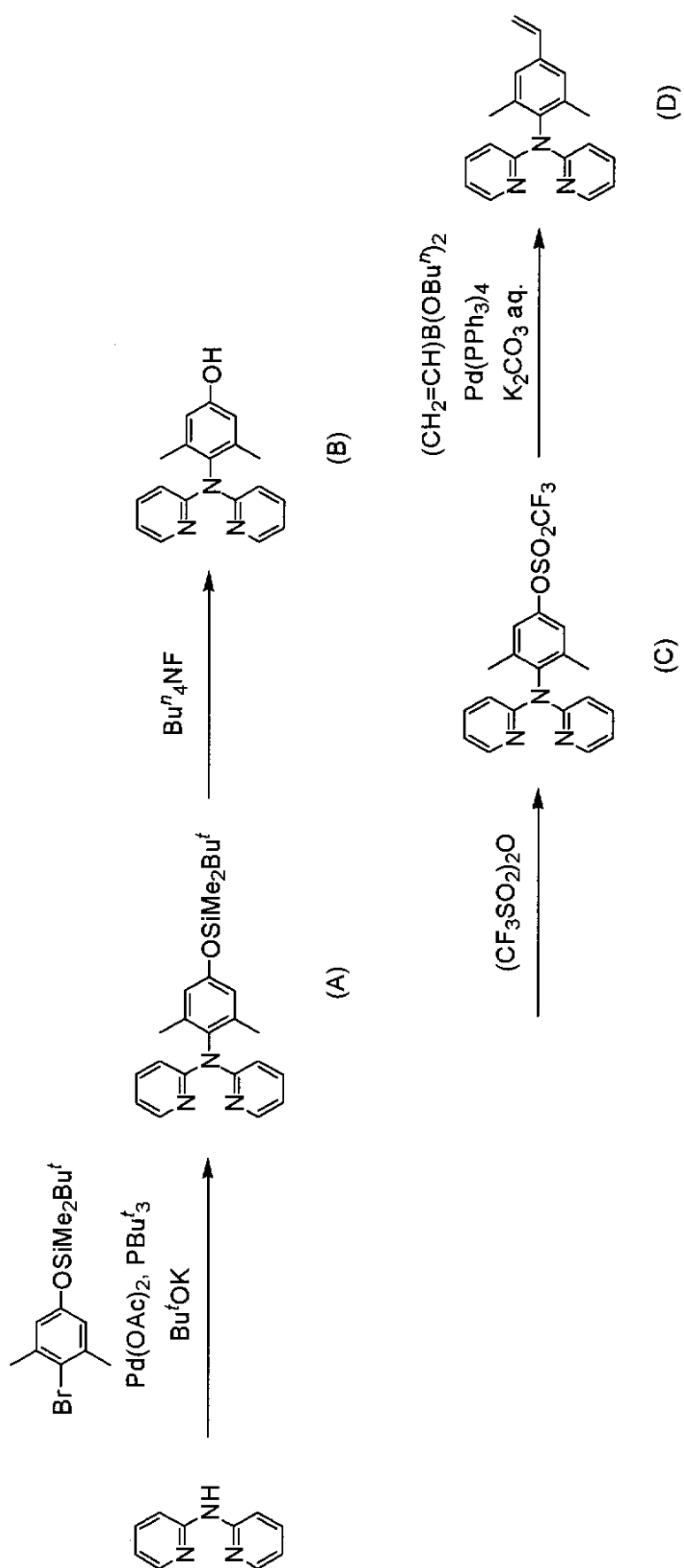
[合成例1] イリジウム錯体(K-1)の合成

(1-1)化合物(D)の合成

【0106】

20

【化 1 4】



【0107】

10

20

30

40

50

ジピリジルアミン 5.0 g (29 mmol)、酢酸パラジウム 0.10 g (0.45 mmol)、トリ (tert-ブチル) ホスフィン 0.30 g (1.5 mmol)、カリウム tert-ブトキシド 3.3 g (29 mmol) および 1-ブロモ-2,6-ジメチル-4-tert-ブチルジメチルシリルオキシベンゼン (特開 2005-200638 に記載された方法に従って合成した) 9.1 g (29 mmol) の混合物にトルエン 50 ml を加え、6 時間加熱還流した。得られた反応液をセライトでろ過し、減圧で溶媒を留去して化合物 (A) を得た。化合物 (A) の残渣をテトラヒドロフラン 30 ml に溶解し、フッ化テトラ n-ブチルアンモニウム 7.6 g (29 mmol) を加えて室温で 2 時間攪拌した。反応液に水を加えた後クロロホルムで抽出し、減圧で溶媒を留去して化合物 (B) を得た。次にピリジン 20 ml および無水トリフルオロメタンスルホン酸 8.2 g (29 mmol) を加えて室温で 5 時間攪拌し、得られた溶液に水を加えた後クロロホルムで抽出した。減圧で溶媒を留去し、ジ n-ブトキシ (ビニル) ボラン 5.3 g (29 mmol)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム 0.50 g (0.43 mmol)、炭酸カリウム 11 g (80 mmol) の 50 ml 水溶液および 1,2-ジメトキシエタン 50 ml を加えて 5 時間加熱還流した。有機層を分取して減圧で溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することによって、化合物 (D) 3.5 g (12 mmol) を得た。

10

【0108】

化合物 (D) の同定データは以下の通りである。

元素分析: 計算値 ($C_{20}H_{19}N_3$) C, 79.70%; H, 6.35%; N, 13.94% 20

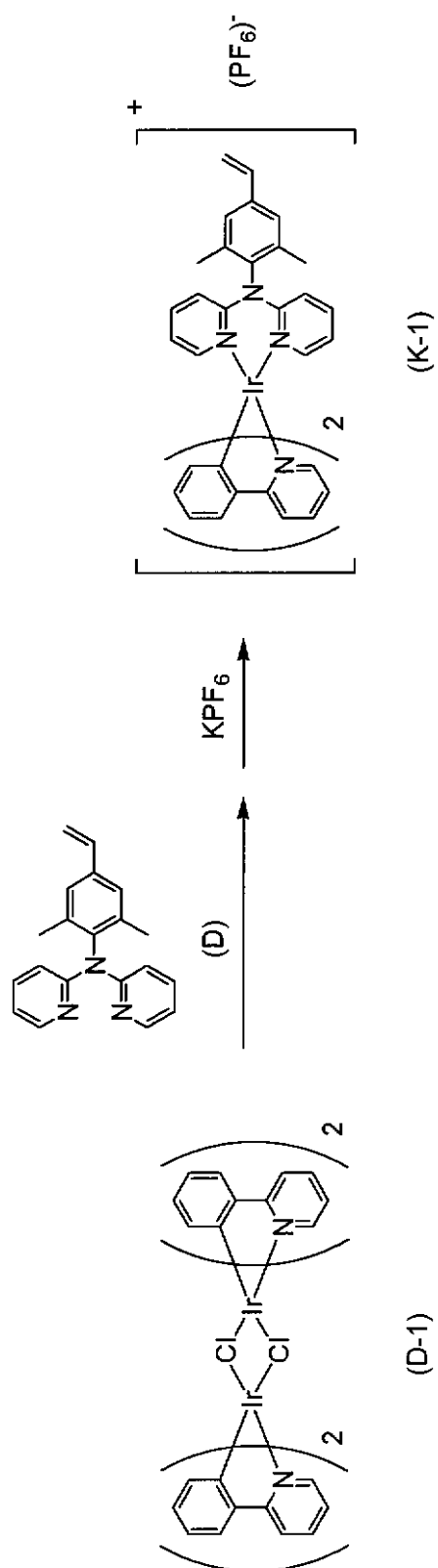
4. 測定値 C, 80.02%; H, 6.19%; N, 13.66%.

質量分析(EI): 301 (M^+).

(1-2) イリジウム錯体 (K-1) の合成

【0109】

【化 1 5】



【0110】

イリジウム錯体 (D-1) 0.50 g (0.47 mmol) および化合物 (D) 0.30 g (1.0 mmol) の混合物に 20 ml の 2-エトキシエタノールを加え、12 時間加熱還流した。減圧で溶媒を留去した後、残渣をエタノール-水混合溶媒中に溶解し、これにヘキサフルオロリン酸カリウムの飽和水溶液を滴下して、沈殿を得た。得られた沈殿

10

20

30

40

50

をジクロロメタン-ヘキサンで再結晶し、イリジウム錯体 (K-1) 0.45 g (0.48 mmol) を得た。

【0111】

イリジウム錯体 (K-1) の混合物の同定データは以下の通りである。

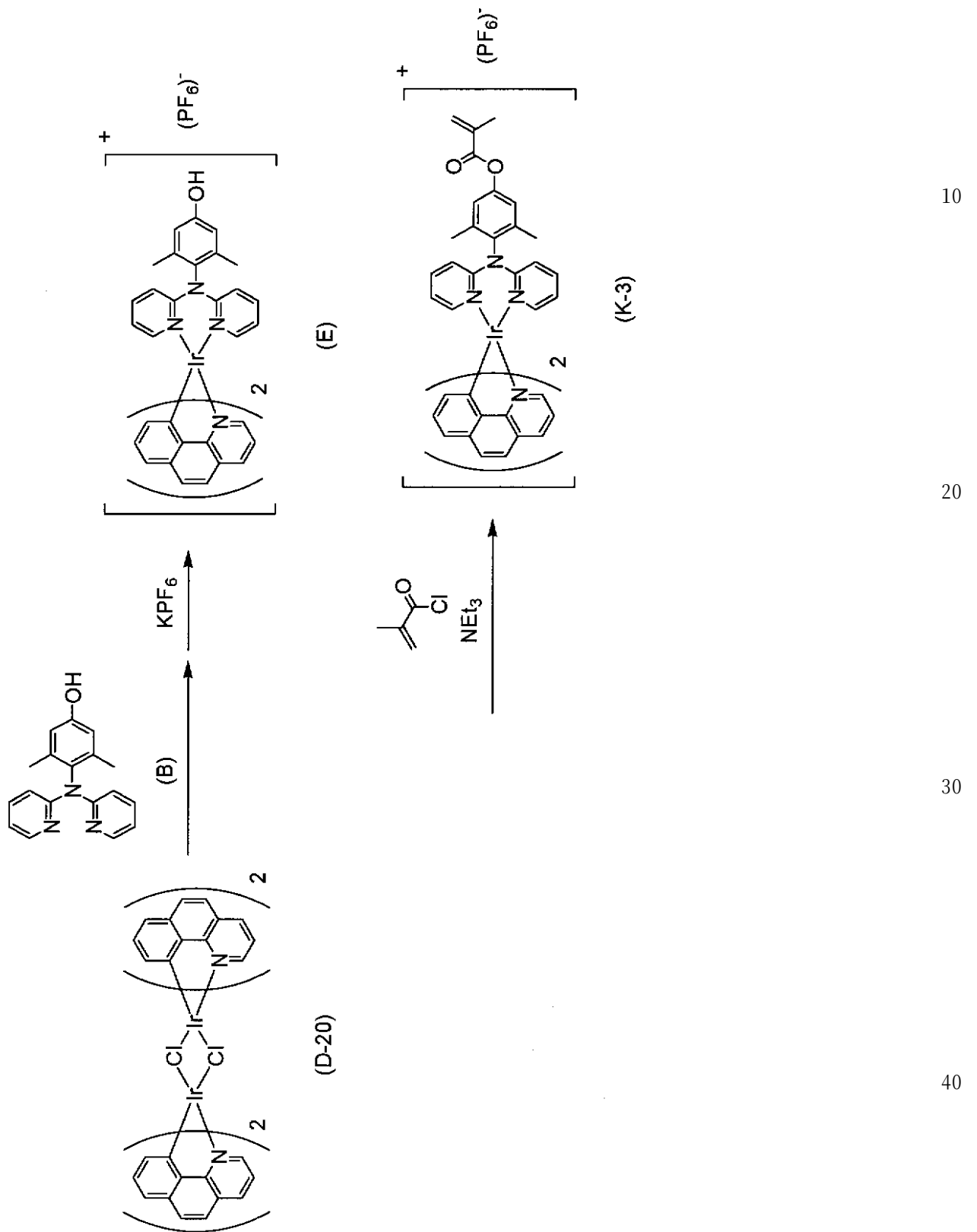
元素分析：計算値 ($C_{42}H_{35}F_6IrN_5P$) C, 53.27%; H, 3.73%; N, 7.40%. 測定値 C, 53.59%; H, 3.61%; N, 7.10%.

質量分析 (ESI+): 802 (M^+).

[合成例 2] イリジウム錯体 (K-3) の合成

【0112】

【化 1 6】



【0113】

イリジウム錯体 (D-20) 0.50 g (0.43 mmol) および化合物 (B) 0.30 g (1.0 mmol) の混合物に 20 ml の 2-エトキシエタノールを加え、12 時間加熱還流した。減圧で溶媒を留去した後、残渣をエタノール-水混合溶媒中に溶解し、

50

これにヘキサフルオロリン酸カリウムの飽和水溶液を滴下して、沈殿を得た。得られた沈殿をジクロロメタン-ヘキサンで再結晶し、イリジウム錯体 (E) を得た。得られたイリジウム錯体 (E) に 20 ml のジクロロメタン、塩化メタクリロイル 0.15 g (1.4 mmol) およびトリエチルアミン 0.15 g (1.5 mmol) を加えて室温で 24 時間攪拌した。減圧で溶媒を留去し、ジクロロメタン-ヘキサンで再結晶することで、イリジウム錯体 (K-3) 0.45 g (0.43 mmol) を得た。

【0114】

イリジウム錯体 (K-3) の同定データは以下の通りである。

元素分析 計算値 ($C_{48}H_{37}F_6IrN_5O_2P$) C, 54.75; H, 3.54%; N, 6.65. 測定値 C, 55.02; H, 3.27%; N, 6.51.

質量分析 (ESI⁺): 908 (M^+).

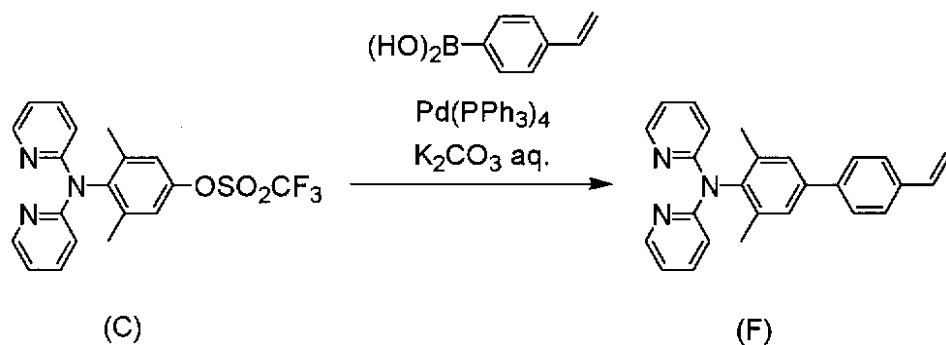
【0115】

[合成例 3] イリジウム錯体 (K-7) の合成

(3-1) 化合物 (F) の合成

【0116】

【化 17】



【0117】

化合物 (C) 3.0 g (7.1 mmol) 4-ビニルフェニルボロン酸 1.2 g (8.1 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 0.20 g (0.17 mmol)、炭酸カリウム 2.7 g (20 mmol) の 20 ml 水溶液および 1,2-ジメトキシエタン 30 ml を加えて 5 時間加熱還流した。有機層を分取して減圧で溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することによって、化合物 (F) 2.4 g (6.4 mmol) を得た。

【0118】

化合物 (F) の同定データは以下の通りである。

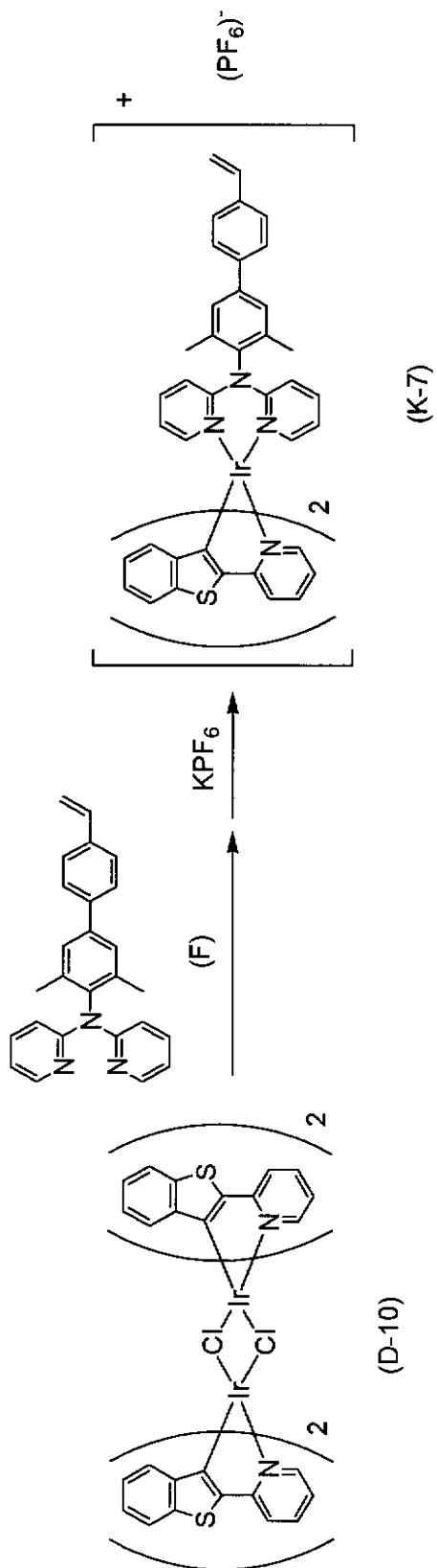
元素分析: 計算値 ($C_{26}H_{23}N_3$) C, 82.73; H, 6.14%; N, 11.13. 測定値 C, 82.56; H, 6.19%; N, 11.46.

質量分析 (EI): 377 (M^+).

(3-2) イリジウム錯体 (K-7) の合成

【0119】

【化 1 8】



【0120】

イリジウム錯体 (D-10) 0.50 g (0.39 mmol) および化合物 (F) 0.30 g (0.79 mmol) の混合物に 20 ml の 2-エトキシエタノールを加え、12 時間加熱還流した。減圧で溶媒を留去した後、残渣をエタノール-水混合溶媒中に溶解し、これにヘキサフルオロリン酸カリウムの飽和水溶液を滴下して、沈殿を得た。得られた

10

20

30

40

50

沈殿をジクロロメタン-ヘキサンで再結晶し、イリジウム錯体 (K-7) 0.35 g (0.31 mmol) を得た。

【0121】

イリジウム錯体 (K-1) の混合物の同定データは以下の通りである。

元素分析：計算値 ($C_{52}H_{39}F_6IrN_5PS_2$) C, 55.02; H, 3.46%; N, 6.17. 測定値 C, 54.79; H, 3.60%; N, 6.25.

質量分析 (ESI⁺): 990 (M^+).

【0122】

[実施例1] 共重合体 (I) の合成

密閉容器に、イリジウム錯体 (K-1) 80 mg、上記式 (E1) で表される化合物 460 mg、および上記式 (E7) で表される化合物 460 mg を入れ、脱水ジメチルホルムアミド (9.9 mL) を加えた。次いで、V-601 (和光純薬工業 (株) 製) のジメチルホルムアミド溶液 (0.1 M、198 μ L) を加え、凍結脱気操作を5回繰り返した。真空のまま密閉し、60°Cで60時間攪拌した。反応後、反応液をアセトン500 mL中に滴下し、沈殿を得た。さらにジメチルホルムアミド-アセトンでの再沈殿精製を2回繰り返した後、50°Cで一晩真空乾燥して、共重合体 (I) を得た。共重合体 (I) の重量平均分子量 (Mw) は38500、分子量分布指数 (Mw/Mn) は2.14であった。ICP元素分析および¹³C-NMR測定の結果から見積もった共重合体における $m/(m+n)$ の値は0.028であった。また、共重合体 (I) において、 x/n の値は、0.41であり、 y/n の値は、0.59であった。

【0123】

[実施例2] 共重合体 (II) の合成

イリジウム錯体 (K-1) の混合物の代わりにイリジウム錯体 (K-3) を、上記式 (E1) で表される化合物の代わりに上記式 (E2) で表される化合物を、上記式 (E7) で表される化合物の代わりに上記式 (E14) で表される化合物を用いた他は、実施例1と同様にして、共重合体 (II) を得た。共重合体 (II) の重量平均分子量 (Mw) は40700、分子量分布指数 (Mw/Mn) は2.31であった。ICP元素分析および¹³C-NMR測定の結果から見積もった共重合体における $m/(m+n)$ の値は0.031であった。また、共重合体 (II) において、 x/n の値は、0.49であり、 y/n の値は、0.51であった。

【0124】

[実施例3] 共重合体 (III) の合成

イリジウム錯体 (K-1) の混合物の代わりにイリジウム錯体 (K-7) を用いた他は、実施例1と同様にして、共重合体 (III) を得た。共重合体 (III) の重量平均分子量 (Mw) は42200、分子量分布指数 (Mw/Mn) は2.30であった。ICP元素分析および¹³C-NMR測定の結果から見積もった共重合体における $m/(m+n)$ の値は0.029であった。また、共重合体 (III) において、 x/n の値は、0.42であり、 y/n の値は、0.58であった。

【0125】

[実施例4] 有機EL素子の作製および発光特性の評価

ITO付き基板 (ニッポ電機 (株) 製) を用いた。これは、25 mm角のガラス基板の一方の面に、幅4 mmのITO (酸化インジウム錫) 電極 (陽極) が、ストライプ状に2本形成された基板であった。

【0126】

まず、上記ITO付き基板上に、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 (バイエル (株) 製、商品名「バイترونP」) を、回転数3500 rpm、塗布時間40秒の条件で、スピンコート法により塗布した。その後、真空乾燥器で減圧下、60°Cで2時間乾燥し、陽極バッファ層を形成した。得られた陽極バッファ層の膜厚は、約50 nmであった。次に、共重合体 (I) 90 mgをトルエン (和光純薬工業 (株) 製、特級) 2910 mgに溶解し、この溶液を孔径0.2 μ mのフィルターでろ

10

20

30

40

50

過し、塗布溶液を調製した。次いで、上記陽極バッファ層上に、上記塗布溶液を、回転数 3000 rpm、塗布時間 30 秒の条件で、スピコート法により塗布した。塗布後、室温 (25℃) で 30 分間乾燥し、発光層を形成した。得られた発光層の膜厚は、約 100 nm であった。

【0127】

次に、発光層を形成した基板を蒸着装置内に載置した。次いで、カルシウムおよびアルミニウムを重量比 1 : 10 で共蒸着し、陽極の延在方向に対して直交するように、幅 3 mm の陰極をストライプ状に 2 本形成した。得られた陰極の膜厚は、約 50 nm であった。

【0128】

最後に、アルゴン雰囲気中で、陽極と陰極とにリード線 (配線) を取り付けて、縦 4 mm × 横 3 mm の有機 EL 素子を 4 個作製した。上記有機 EL 素子に、プログラマブル直流電圧 / 電流源 (TR6143、(株) アドバンテスト社製) を用いて電圧を印加して発光させた。その発光輝度を、輝度計 (BM-8、(株) トプコン社製) を用いて測定した。

【0129】

作製した有機 EL 素子は、緑色の発光を示した。

得られた緑色光は、CIE 色度座標において $x = 0.27$ および $y = 0.63$ であった。最大発光外部量子効率 は 6.5%、最高輝度は 18000 cd/m^2 であった。また初期輝度 100 cd/m^2 で電流値を一定にして通電して連続発光し、強制劣化させた際、輝度が半減するまで、5000 時間であった。

【0130】

[実施例 5] 有機 EL 素子の作製および発光特性の評価

共重合体 (I) の代わりに共重合体 (II) を用いたほかは、実施例 4 と同様にして、有機 EL 素子を作製し、発光色などの測定を行った。

【0131】

作製した有機 EL 素子は、黄色の発光を示した。

得られた黄色光は、CIE 色度座標において $x = 0.51$ および $y = 0.49$ であった。最大発光外部量子効率 は 5.1%、最高輝度は 9000 cd/m^2 であった。また初期輝度 100 cd/m^2 で電流値を一定にして通電して連続発光し、強制劣化させた際、輝度が半減するまで、2900 時間であった。

【0132】

[実施例 6] 有機 EL 素子の作製および発光特性の評価

共重合体 (I) の代わりに共重合体 (III) を用いたほかは、実施例 4 と同様にして、有機 EL 素子を作製し、発光色などの測定を行った。

【0133】

作製した有機 EL 素子は、赤色の発光を示した。

得られた赤色光は、CIE 色度座標において $x = 0.63$ および $y = 0.33$ であった。最大発光外部量子効率 は 4.5%、最高輝度は 3500 cd/m^2 であった。また初期輝度 100 cd/m^2 で電流値を一定にして通電して連続発光し、強制劣化させた際、輝度が半減するまで、2500 時間であった。

【図面の簡単な説明】

【0134】

【図 1】 図 1 は、本発明に係る有機 EL 素子の例の断面図である。

【符号の説明】

【0135】

- 1 : ガラス基板
- 2 : 陽極
- 3 : ホール輸送層
- 4 : 発光層
- 5 : 電子輸送層
- 6 : 陰極

10

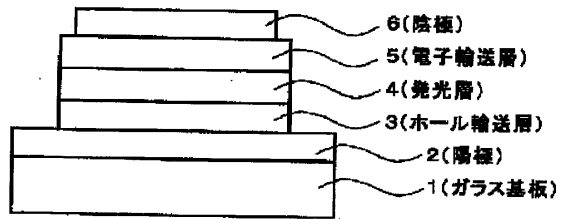
20

30

40

50

【図 1】



フロントページの続き

審査官 藤原 浩子

- (56)参考文献 特開2005-298483 (JP, A)
特開2003-342325 (JP, A)
特開2003-113246 (JP, A)
特開2003-147021 (JP, A)
特開2003-277444 (JP, A)
特開2007-153917 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09K 11/06
H01L 51/50
C08F 30/04

专利名称(译)	聚合物发光材料，有机电致发光元件和显示装置		
公开(公告)号	JP4932239B2	公开(公告)日	2012-05-16
申请号	JP2005346589	申请日	2005-11-30
[标]申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
[标]发明人	大坪昭博 高橋良明		
发明人	大坪 昭博 高橋 良明		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C08F30/04		
FI分类号	C09K11/06.680 H05B33/14.B C08F30/04 C08F12/26 C08F20/16		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB04 3K007/AB12 3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/CC06 3K107/CC21 3K107/CC42 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD63 3K107/DD64 3K107/DD67 4J100/AB02P 4J100/AB02Q 4J100/AL08P 4J100/AL08Q 4J100/BA38P 4J100/BA38Q 4J100/BC69P 4J100/BC69Q 4J100/BD04P 4J100/BD04Q 4J100/CA01 4J100/CA03 4J100/CA13 4J100/DA01 4J100/DA04 4J100/JA32		
代理人(译)	铃木 亨		
其他公开文献	JP2007153918A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：获得聚合物发光材料，其发出从绿色到红色的各种颜色的光，并且具有长的驱动寿命和通过简化的生产工艺生产的有机电致发光元件，实现了区域的扩大并且具有优异的耐久性并提供显示。

ŽSOLUTION：聚合物发光材料包含含有衍生自通式(1)表示的铱络合物的结构单元的聚合物(R1-R8各自独立地为氢原子或取代基；X1是氢原子等；R1-R8和X1是含有至少一个可聚合官能团的取代基。Ž

