

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5508387号
(P5508387)

(45) 発行日 平成26年5月28日 (2014. 5. 28)

(24) 登録日 平成26年3月28日 (2014. 3. 28)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 K 11/06 (2006. 01)

C O 9 K 11/06 6 8 0

C O 8 F 8/42 (2006. 01)

C O 8 F 8/42

C O 8 F 8/30 (2006. 01)

C O 8 F 8/30

H O 1 L 51/50 (2006. 01)

H O 5 B 33/14 B

請求項の数 5 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2011-501640 (P2011-501640)
 (86) (22) 出願日 平成22年2月25日 (2010. 2. 25)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2010/052969
 (87) 国際公開番号 W02010/098387
 (87) 国際公開日 平成22年9月2日 (2010. 9. 2)
 審査請求日 平成24年8月27日 (2012. 8. 27)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-46474 (P2009-46474)
 (32) 優先日 平成21年2月27日 (2009. 2. 27)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

前置審査

(73) 特許権者 000006644
 新日鉄住金化学株式会社
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
 (74) 代理人 100132230
 弁理士 佐々木 一也
 (74) 代理人 100082739
 弁理士 成瀬 勝夫
 (74) 代理人 100087343
 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
 番地の80 新日鉄化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子発光材料、その製造方法及び有機電界発光素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

主鎖を構成する単位中に反応性の官能基を有する重量平均分子量が2,000~1,000,000の熱可塑性樹脂に、該官能基と反応して結合する反応基を有するロジウム、パラジウム、イリジウム、及び白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からなる金属含有りん光発光ドーパント化合物を、高分子反応を利用して熱可塑性樹脂の主鎖を構成する単位中に金属含有りん光発光ドーパント化合物から生じるりん光発光ドーパント部位を結合させることによって高分子発光材料を製造するに当たり、該熱可塑性樹脂と金属含有りん光発光ドーパント化合物を混合し、該官能基と該反応基との反応を生じさせることにより熱可塑性樹脂の主鎖を構成する単位中に金属含有りん光発光ドーパント化合物部位を結合させること、及び該熱可塑性樹脂がポリハロゲン化アルキル芳香族ビニル樹脂であり、該反応性官能基がハロゲン化アルキル基であり、該高分子発光材料中の金属含有量が0.001~20重量%であることを特徴とする有機電界発光素子用高分子発光材料の製造方法。

【請求項 2】

ポリハロゲン化アルキル芳香族ビニル樹脂が、ポリクロロメチルスチレン樹脂である請求項1記載の高分子発光材料の製造方法。

【請求項 3】

金属含有りん光発光ドーパント化合物が、イリジウムを含む有機金属錯体である請求項1又は2に記載の高分子発光材料の製造方法。

【請求項 4】

金属含有りん光発光ドーパント化合物の反応基が、ヒドロキシ基又はヒドロキシ基前駆体である請求項 1～3 のいずれかに記載の高分子発光材料の製造方法。

【請求項 5】

主鎖を構成する単位中に反応性の官能基を有する重量平均分子量が 2,000～1,000,000 の熱可塑性樹脂に、該官能基と反応して結合する反応基を有するロジウム、パラジウム、イリジウム、及び白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からなる金属含有りん光発光ドーパント化合物とキャリア輸送性化合物を、高分子反応を利用して熱可塑性樹脂の主鎖を構成する単位中に金属含有りん光発光ドーパント化合物から生じるりん光発光ドーパント部位とキャリア輸送性化合物から生じるキャリア輸送性化合物部位を結合させることによって高分子発光材料を製造するに当たり、該熱可塑性樹脂と金属含有りん光発光ドーパント化合物を混合し、該官能基と該反応基との反応を生じさせることにより熱可塑性樹脂の主鎖を構成する単位中に金属含有りん光発光ドーパント化合物部位を結合させること、次いで該官能基と反応して結合する反応基を有する正孔輸送性化合物及び反応基を有する電子輸送性化合物から選ばれるキャリア輸送性化合物を反応させることにより熱可塑性樹脂の主鎖を構成する単位中にキャリア輸送性化合物部位を結合させること、及び該熱可塑性樹脂がポリハロゲン化アルキル芳香族ビニル樹脂であり、該反応性官能基がハロゲン化アルキル基であり、該高分子発光材料中の金属含有量が 0.001～20 重量%であることを特徴とする有機電界発光素子用高分子発光材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機電界発光材料とその製造方法及びそれを用いた有機電界発光素子に関する。

【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。

【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】

有機電界発光素子の発光層に用いられる発光材料には、大きく分類すると低分子系発光材料と高分子系発光材料がある。

【0005】

低分子系発光材料を用いた発光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。

【0006】

また、低分子系発光材料を用いた発光層の製膜方法として、低分子系発光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。

【0007】

一方、高分子系発光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、スピンコート法、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、高分子系発光材料を用いた素子は、低分子系発光材料と比較すると、効率や寿命等の素子性能が劣っている。そこで、優れた発光性能と良好な製膜性を併せ持つ高分子系発光材料が求められていた。

【0008】

このような要求特性を発現させるための試みとして、例えば特許文献1、2や非特許文献1には、りん光発光を利用することにより、優れた発光効率を持った有機電界発光素子にできることが報告されている。しかしながら、これらの有機電界発光素子では、通常の蛍光型発光素子と同様に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。

10

【0009】

また、特許文献3や4には、有機電界発光素子の発光効率を高める手法として、 π 共役高分子のポリアリーレンの主鎖あるいは側鎖の一部に組み込まれた配位子部位を金属錯体化し、金属錯体部位をりん光発光性ドーパントとして含有する高分子発光材料及び発光素子が開示されている。しかし、りん光発光性ドーパントとして機能する金属錯体化が十分ではなく、かつ高分子の π 共役系に由来するりん光の発光量子効率が低いため、高効率な発光素子は得られない。また、 π 共役高分子は有機溶剤に対する溶解性が低く、溶液塗布法による製膜にも不適である。

20

【0010】

特許文献5には、溶剤溶解性が高く、且つりん光エネルギーが大きなポリエチレン主鎖の一部に組み込まれた配位子部位を金属錯体化し、金属錯体部位をりん光発光性ドーパントとして含有する高分子系発光材料が開示されている。しかし、ポリエチレン主鎖の導入により燐光発光効率の向上は期待できるものの、りん光発光性ドーパントとして機能する金属錯体化が十分ではなく、十分な性能が発揮されているとはいえない。

【0011】

また、特許文献6、7には、重合性を有するりん光発光性ドーパント化合物（イリジウム錯体）を重合又は共重合することによってポリエチレン主鎖にイリジウム錯体を結合した高分子系発光材料が開示されている。しかし、この合成法では、イリジウム錯体が重合時にブロック化し、局所的に発光励起子の濃度が多すぎる状態、いわゆる濃度消光又は濃度失活がおこり易くなり、発光効率の低下が起こるため、高濃度化が困難である。更に、イリジウム錯体が結合したビニル化合物は、重合反応溶媒への溶解性が低く、高分子中のイリジウム錯体濃度を上げることが難しいため、十分な濃度のイリジウム錯体を含有する膜とし難く、十分な発光性能が引き出せるとはいえない。

30

【0012】

【特許文献1】特開平8-319482公報

【特許文献2】特開平11-256148公報

【特許文献3】特開2003-73479公報

【特許文献4】特開2003-73480公報

40

【特許文献5】特開2002-293830公報

【特許文献6】特開2003-119179公報

【特許文献7】特開2006-008996公報

【非特許文献1】Appl. Phys. Lett., 77, 904 (2000)

【発明の概要】

【0013】

りん光発光性ドーパントを含有する高分子発光材料を有機電界発光素子に応用するためには、発光効率を改善し、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】

50

本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、高発光効率でウエットプロセスに適用可能な有機電界発光素子用の高分子発光材料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高分子発光材料を用いた有機電界発光素子並びにこの有機電界発光素子を用いた面発光体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、官能基を有する熱可塑性樹脂と、該官能基と反応性の反応基を有するりん光発光ドーパント化合物を、高分子反応を利用して高分子側鎖に導入することによって得られる高分子発光材料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。ここで高分子反応とは、反応性の官能基を有する樹脂（高分子）の官能基に対して、該官能基と反応性の反応基を有する低分子化合物を反応、結合させることによってその低分子化合物を高分子側鎖に導入することをいう。但し、本発明では予め形成された金属錯体を低分子化合物として用いるものであり、高分子反応によって錯体を形成する反応は含まない。

【0016】

すなわち本発明は、主鎖を構成する単位中に反応性の官能基を有する重量平均分子量が2,000～1,000,000の熱可塑性樹脂に、該官能基と反応して結合する反応基を有するロジウム、パラジウム、イリジウム、及び白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からなる金属含有りん光発光ドーパント化合物を、高分子反応を利用して熱可塑性樹脂の主鎖を構成する単位中に金属含有りん光発光ドーパント化合物から生じるりん光発光ドーパント部位を結合させることによって高分子発光材料を製造する方法であって、該熱可塑性樹脂と金属含有りん光発光ドーパント化合物を混合し、該官能基と該反応基との反応を生じさせることにより熱可塑性樹脂の主鎖を構成する単位中に金属含有りん光発光ドーパント化合物部位を結合させること、及び該熱可塑性樹脂がポリハロゲン化アルキル芳香族ビニル樹脂であり、該反応性官能基がハロゲン化アルキル基であり、該高分子発光材料中の金属含有量が0.001～20重量%であることを特徴とする有機電界発光素子用高分子発光材料の製造方法である。

【0017】

また本発明の別の態様は、主鎖を構成する単位中に反応性の官能基を有する重量平均分子量が2,000～1,000,000の熱可塑性樹脂と、該官能基と反応性の反応基を有する金属含有りん光発光ドーパント化合物を混合し、該官能基と該反応基との反応を生じさせることを特徴とする上記の有機電界発光素子用高分子発光材料を製造する方法に関する。

【0018】

更に本発明の別の態様は、主鎖を構成する単位中に反応性の官能基を有する重量平均分子量が2,000～1,000,000の熱可塑性樹脂に、該官能基と反応性の反応基を有する金属含有りん光発光ドーパント化合物とキャリア輸送性化合物を、高分子反応を利用して熱可塑性樹脂の主鎖を構成する単位中に金属含有りん光発光ドーパント化合物から生じるりん光発光ドーパント部位とキャリア輸送性化合物から生じるキャリア輸送性化合物部位を結合させることによって得られる高分子発光材料であって、該高分子発光材料中の金属含有量が0.001～20重量%であることを特徴とする有機電界発光素子用高分子発光材料に関する。

【0019】

また本発明の別の態様は、主鎖を構成する単位中に反応性の官能基を有する重量平均分子量が2000～1000000の熱可塑性樹脂に、該官能基と反応性の反応基を有する金属含有りん光発光ドーパント化合物を該官能基の一部に反応させ、次いで該官能基と反応性の反応基を有するキャリア輸送性化合物を反応させることを特徴とする上記の高分子発光材料の製造方法に関する。

【0020】

更に本発明の別の態様は、基板上に積層された陽極層及び陰極層の間に発光層を有する有機電界発光素子であって、該発光層に上記の高分子発光材料を含有することを特徴とす

10

20

30

40

50

る有機電界発光素子である。また、本発明の別の態様は上記の有機電界発光素子を含むことを特徴とする面発光体に関する。

【0021】

重量平均分子量が2,000~1,000,000の熱可塑性樹脂としては、ポリクロロメチルスチレン樹脂が好ましく例示される。反応基を有する金属含有りん光発光ドーパント化合物としては、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が好ましく例示される。反応基を有するりん光発光ドーパント化合物の反応基としては、ヒドロキシ基又はヒドロキシ基前駆体が好ましく例示される。

【発明を実施するための形態】

10

【0022】

本発明の高分子発光材料は、主鎖を構成する単位中に反応性の官能基を有する重量平均分子量が2,000~1,000,000の熱可塑性樹脂（以下、官能基を有する熱可塑性樹脂又は熱可塑性樹脂という）に、該官能基と反応性の反応基を有する金属含有りん光発光ドーパント化合物（以下、反応基を有するりん光発光ドーパント化合物又はりん光発光ドーパント化合物という）を反応させることにより得られる。

【0023】

本発明において使用される官能基を有する熱可塑性樹脂は、主鎖を構成する単位中に官能基を有する。ここで、主鎖を構成する単位は繰り返し単位を意味するが、この繰り返し単位は1種だけでなく、2種以上であってもよい。しかし、主鎖中の官能基の配列は可及的に等間隔であることが好ましく、このためには繰り返し単位は1種であることが有利である。ここで、繰り返し単位は、-(A)-又は-(A-B)-等で表わされ、少なくともAが上記官能基を有する。また、主鎖は高分子鎖の主鎖及び分岐高分子である場合は主鎖と分岐鎖を意味する。

20

【0024】

熱可塑性樹脂が有する官能基は、りん光発光ドーパント化合物が有する反応基と反応性の官能基を意味し、上記反応基と反応して主鎖を構成する単位中にりん光発光ドーパント化合物から生じるりん光発光ドーパント部位を結合させることができるものであれば制限はない。

【0025】

30

かかる結合の種類としては、エーテル結合、アルキル結合、エステル結合、スルフィド結合、アミド結合、イソシアナート結合などが挙げられる。しかし、キレート結合は含まない。

【0026】

官能基を有する熱可塑性樹脂としては、上記官能基を有するものであれば制限はなく、単独重合体であっても共重合体であってもよい。例えば、官能基を有するモノマーを用いて重合させて得られる熱可塑性樹脂が好ましいものとしてある。官能基を有するモノマーとしては、ビニル化合物等のオレフィン類や、ポリエステル原料となるジカルボン酸類とジオール類の組み合わせなどがある。後者の場合は、少なくとも1種が官能基を有する化合物であればよい。

40

【0027】

官能基を有する熱可塑性樹脂としては、ビニル化合物を用いて重合させて得られる熱可塑性樹脂が好ましいものとしてある。ここで、ビニル化合物は1種又は2種以上を使用してもよいが、2種以上使用する場合は、少なくとも1種が官能基を有するビニル化合物であればよい。

【0028】

官能基を有するビニル化合物としては、p-クロロメチルスチレン、p-ブromoメチルスチレン、p-ヨードメチルスチレン、o-クロロメチルスチレン、o-ブromoメチルスチレン、p-ヨードメチルスチレン、m-クロロメチルスチレン、m-ブromoメチルスチレン、m-ヨードメチルスチレン等のハロゲン化ビニル化合物やp-ヒドロキシスチレン

50

、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシメチルスチレン、メタクリル酸ヒドロキシルエチル等のヒドロキシ基含有ビニル化合物が例示される。好ましくは、ハロゲン化メチルスチレン等のハロゲン化アルキル芳香族ビニル化合物、ヒドロキシメチルスチレン等のヒドロキシアルキル芳香族ビニル化合物である。

【0029】

官能基を有する熱可塑性樹脂としては、コスト及び汎用的な観点からクロロメチルスチレンをモノマーとして用いて得られるポリクロロメチルスチレン樹脂が好ましい。より好ましくはポリ*p*-クロロメチルスチレン樹脂である。

【0030】

本発明の高分子発光材料は、熱可塑性樹脂の高分子鎖が、ドーパントに対するホストとして作用する。高い発光効率を得るには、十分なホスト機能を有する高分子鎖を持つ熱可塑性樹脂を選択することがよい。かかる熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン鎖やポリオレフィン鎖を持つ熱可塑性樹脂が適する。ホスト部位となる高分子鎖は、りん光発光ドーパント部位よりも高い三重項励起エネルギー準位（以下、 T_1 という）を持てばよく、かかる高分子鎖を持つ熱可塑性樹脂を選択することは容易である。すなわち、 T_1 値は、高分子鎖の分子構造を基に、化合物固有の値として算出される励起三重項の励起エネルギーの最も低い値として計算可能であるからである。

【0031】

官能基を有する熱可塑性樹脂は、公知の方法により官能基を有するモノマーを重合して製造することができる。この熱可塑性樹脂の重量平均分子量は、2,000~1,000,000であり、好ましくは10,000~300,000である。重量平均分子量が2,000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。

【0032】

官能基を有する熱可塑性樹脂と反応させるりん光発光ドーパント化合物は、上記官能基と反応性の反応基を有する。この反応基は上記官能基との組み合わせによって変化する。例えば、官能基がクロロメチル基である場合は、反応基がヒドロキシ基又はアルコキシ基であれば、脱水又は脱アルコール反応して、エーテル結合を生じて、カップリングが起こる。官能基がヒドロキシ基である場合は、反応基がクロロ基やクロロメチル基などのハロゲン含有基であれば、同様に反応してカップリングが起こる。また、一方が芳香族環を有し、他方がビニル基のような不飽和基を有すれば、アルキル化反応によりカップリングが起こる。

【0033】

したがって、反応基を有するりん光発光ドーパント化合物が有する反応基は、官能基を有する熱可塑性樹脂が有する官能基と同様な基が例示されるが、熱可塑性樹脂が有する官能基とりん光発光ドーパント化合物が有する反応基は相互に反応するものである必要があるため、同時に同じ基であることはない。反応基としては、例えば、ハロゲン、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルコキシド、フェノキシド、チオール基等が挙げられる。好ましい反応基は、ヒドロキシ基又はヒドロキシ基前駆体である。ここで、ヒドロキシ基前駆体はアルコキシド等の加水分解等により容易にヒドロキシ基となり得る基をいう。

【0034】

反応基を有するりん光発光ドーパント化合物としては、りん光発光ドーパントとしての機能を有する化合物であれば制限はないが、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がよい。かかる有機金属錯体は、前記特許文献等で公知の有機金属錯体から選択することが可能であるが、公知の有機金属錯体が反応基を有しない場合はこれに反応基を付した化合物となる。

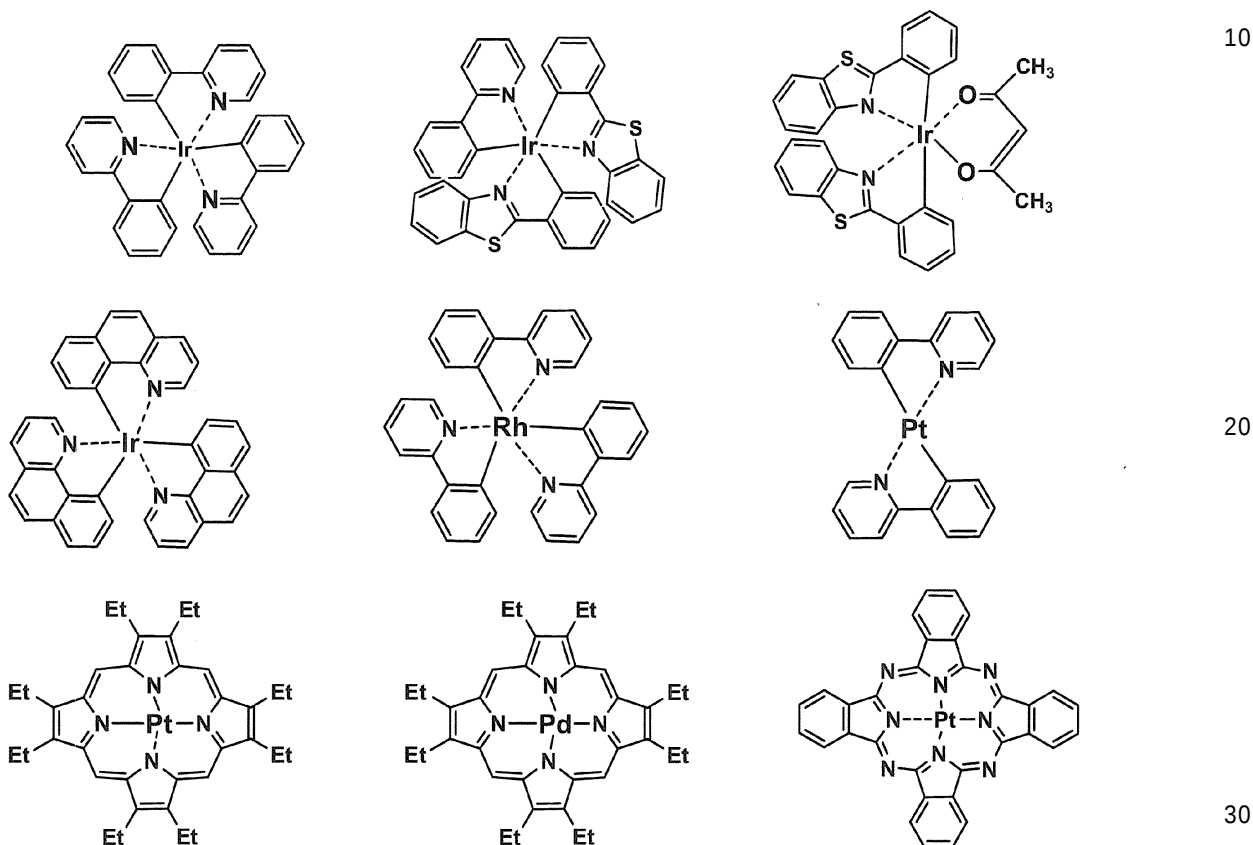
【0035】

高い発光効率を得るためには、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ や $\text{IrBt}_2\cdot\text{acac}$ 等のイリジウム錯体化合物に反応基を導入した化合物が好ましい。

【 0 0 3 6 】

以下に、りん光発光ドーパント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。なお、以下に例示するりん光発光ドーパント化合物は反応基を有しない状態の化合物である。反応基を有するりん光発光ドーパント化合物は、反応基を有しない状態の化合物が有するベンゼン環の一つにヒドロキシ基などの反応基を一つ導入するなどしたものであるから、かかる化合物は、以下に例示するりん光発光ドーパント化合物から容易に理解することができる。

【 0 0 3 7 】



【 0 0 3 8 】

りん光発光ドーパント化合物の種類を変えることによって様々な発光波長を持つ高分子発光材料とすることができる。

【 0 0 3 9 】

官能基を有する熱可塑性樹脂と反応基を有するりん光発光ドーパント化合物を、反応させて高分子発光材料を得るが、この反応は低分子のりん光発光ドーパント化合物と熱可塑性樹脂との高分子反応を利用する。ここで、高分子反応は、官能基を有する熱可塑性樹脂の官能基と反応基を有するりん光発光ドーパント化合物の反応基とが反応し、りん光発光ドーパント化合物から生じるりん光発光ドーパント部位が熱可塑性樹脂に結合する（カップリング）反応を意味する。この反応は付加反応であっても、脱水等が生じる縮合反応であっても、置換反応であってもよいが、縮合反応が適する。縮合反応の場合、りん光発光ドーパント部位は反応基を有するりん光発光ドーパント化合物から縮合反応で外れた基を除く部位を意味すると理解される。言い換えれば、高分子発光材料中のりん光発光ドーパント部位は、反応基を有するりん光発光ドーパント化合物に由来する部位（残基）と理解される。

【 0 0 4 0 】

官能基を有する熱可塑性樹脂と該官能基と反応基を有するりん光発光ドーパント化合物との反応は非プロトン性極性溶媒中で行うことが望ましく、溶媒としては、例えば、ジメ

10

20

30

40

50

チルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N - メチルピロリドン等が使用される。中でも、ジメチルホルムアミドが好ましい。反応温度は特に制限はないが、高置換率の樹脂を得るためには、40 以上が好ましいが、ゲル化を防止するには、70 以下が望ましく、反応時間は1 ~ 72 時間がよい。

【0041】

本発明の高分子発光材料中に存在する金属含有量は0.001 ~ 20 重量%、好ましくは0.1 ~ 20 重量%、より好ましくは1 ~ 15 重量%であることがよい。金属含有量が0.001 重量%より小さいと、発光物質の濃度が低くなり十分な発光性能が得られず、20 重量%より大きいと濃度消光により安定した発光性能が得られない。この金属含有量は、官能基を有する熱可塑性樹脂と反応基を有するりん光発光ドーパント化合物との反応比率等で適宜調整することが可能である。この金属含有量は、金属含有りん光発光ドーパント化合物から形成されるりん光発光ドーパント化合物部位に存在する該金属分を、金属に換算した量であるため、この金属含有量を測定することにより、高分子発光材料中に存在するりん光発光ドーパント化合物部位の含有量を計算することができる。

10

【0042】

官能基を有する熱可塑性樹脂と反応基を有するりん光発光ドーパント化合物と使用割合は、官能基を有する熱可塑性樹脂の官能基の少なくとも一部が、反応基を有するりん光発光ドーパント化合物と反応する割合であるが、官能基と反応する反応基の量を、理論量の0.01 ~ 1.0、好ましくは0.05 ~ 0.5 の範囲（理論モル比を1.0 としたとき）とすることが好ましい。熱可塑性樹脂の官能基が残存する場合であって、官能基が不安定な場合は、これを発光材料に対し不活性な化合物（例えば、官能基がハロメチル基の場合は、フェノール性化合物等）で官能基を安定な基とする安定化処理することが望ましい。

20

【0043】

また、本発明の高分子発光材料は、官能基を有する熱可塑性樹脂に、該官能基と反応性を有するりん光発光化合物、及び該官能基と反応性を有するキャリア輸送性化合物を高分子反応を利用して高分子鎖に導入することによって、より発光効率に優れ、濃度消光が少なく安定した発光材料が得られる。

【0044】

本発明の有機電界発光素子用高分子発光材料は、官能基を有する熱可塑性樹脂の官能基に反応性の反応基を有するりん光発光ドーパント化合物とキャリア輸送性化合物を、高分子反応を利用して熱可塑性樹脂の主鎖を構成する単位中にりん光発光ドーパント化合物から生じるりん光発光ドーパント部位とキャリア輸送性化合物から生じるキャリア輸送性化合物部位を結合させることによって得られる高分子発光材料を含む。

30

【0045】

ここで、官能基を有する熱可塑性樹脂と、反応基を有するりん光発光ドーパント化合物としては、上記と同様なものが使用される。官能基を有する熱可塑性樹脂の官能基と反応性の反応基を有するキャリア輸送性化合物（以下、反応基を有するキャリア輸送性化合物又はキャリア輸送性化合物という）には、反応基を有する正孔輸送性化合物と反応基を有する電子輸送性化合物がある。ここで、正孔輸送性化合物及び電子輸送性化合物が有する反応基は、反応基を有するりん光発光ドーパント化合物が有する反応基と同様なものが挙げられる。

40

【0046】

反応基を有する正孔輸送性化合物としては、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。反応基を有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。

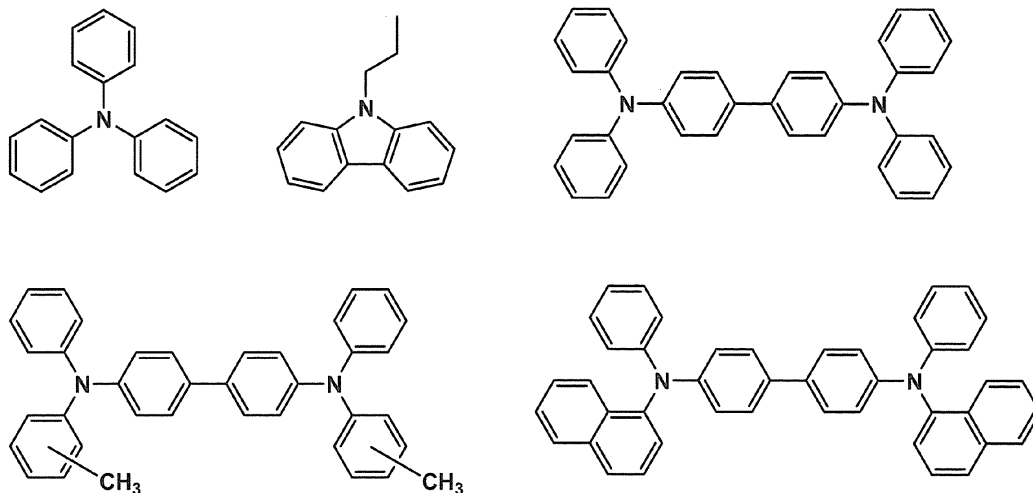
【0047】

以下に、反応基を有する正孔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。なお、以下に例示する正孔輸送性化合物は反応基を有しない状態の化合物である。反応基を有する正孔輸送性化合物は、反応基を有しない状態の化合物が有するべ

50

ンゼン環の一つにヒドロキシ基などの反応基を一つ導入するなどしたものであるから、かかる化合物は、以下に例示する正孔輸送性化合物から容易に理解することができる。

【 0 0 4 8 】



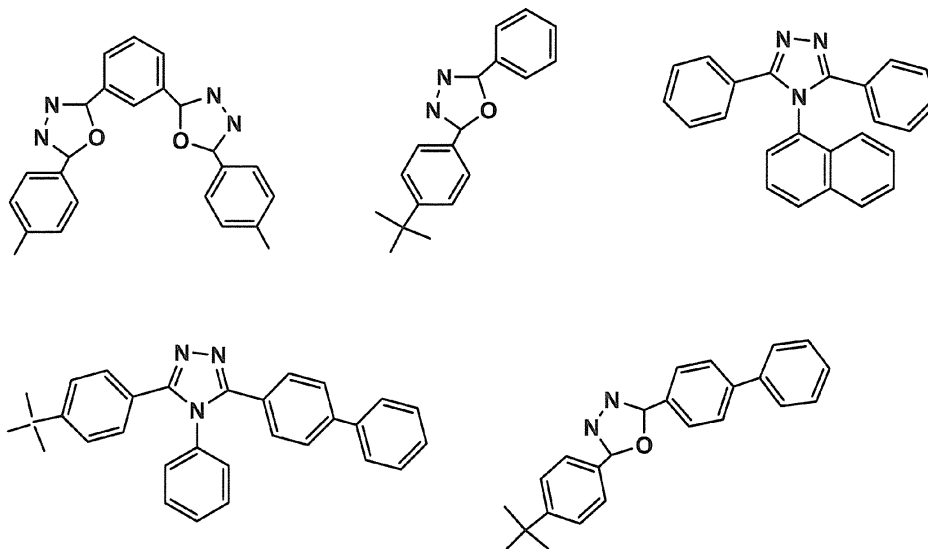
10

【 0 0 4 9 】

以下に、反応基を有する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。なお、以下に例示する電子輸送性化合物は反応基を有しない状態の化合物である。反応基を有する電子輸送性化合物は、反応基を有しない状態の化合物が有するベンゼン環の一つにヒドロキシ基などの反応基を一つ導入するなどしたものであるから、かかる化合物は、以下に例示する電子輸送性化合物から容易に理解することができる。

20

【 0 0 5 0 】



30

【 0 0 5 1 】

官能基を有する熱可塑性樹脂と反応基を有するキャリア輸送性化合物の反応は、官能基を有する熱可塑性樹脂と反応基を有するりん光発光ドーパント化合物の反応と同様に行うことができる。そして、キャリア輸送性化合物との高分子反応は、官能基を有する熱可塑性樹脂の官能基と反応基を有するキャリア輸送性化合物の反応基とが反応し、キャリア輸送性化合物から生じるキャリア輸送性化合物部位が熱可塑性樹脂に結合する（カップリング）反応を意味する。この反応は付加反応であっても、脱水等が生じる縮合反応であっても、置換反応であってもよいが、縮合反応が適する。縮合反応の場合、キャリア輸送性化合物部位は反応基を有するキャリア輸送性化合物から縮合反応で外れた基（反応基中の一部

40

50

の原子)を除く部位を意味すると理解される。言い換えれば、高分子発光材料中のキャリア輸送性化合物部位は、反応基を有するキャリア輸送性化合物に由来する部位(残基)と理解される。

【0052】

上記反応は、官能基を有する熱可塑性樹脂に、反応基を有するりん光発光ドーパント化合物を部分的に反応させ、次いで反応基を有するキャリア輸送性化合物を反応させても良いし、先に反応基を有するキャリア輸送性化合物を部分的に反応させても良いが、先に反応基を有するりん光発光ドーパント化合物を反応させる方法が好ましい。反応基を有するりん光発光ドーパント化合物とキャリア輸送性化合物の割合は、りん光発光ドーパント化合物1モルに対し、キャリア輸送性化合物0.1~20モルの範囲が好ましい。

10

【0053】

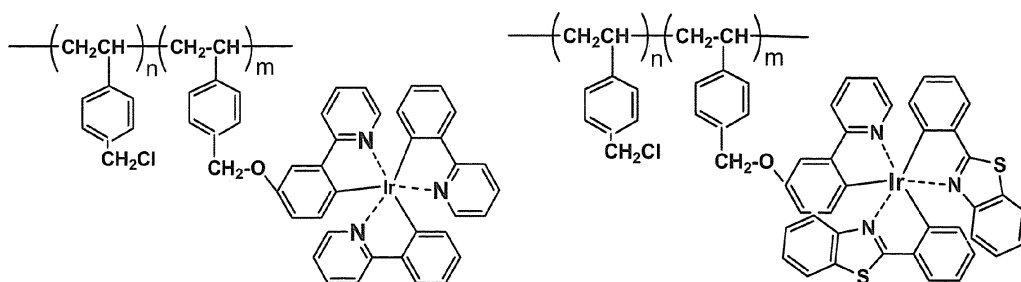
反応基を有するキャリア輸送性化合物と官能基を有する熱可塑性樹脂の反応溶媒としては、非プロトン性溶媒が好ましく、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等が使用される。中でもジメチルホルムアミドが好ましい。反応温度は特に制限はないが、高置換率の樹脂を得るためには、各々の反応において40℃以上が好ましいが、ゲル化を防止するには、70℃以下であるのが望ましく、反応時間は1~72時間が良い。

【0054】

以下に、本発明の高分子発光材料の一例を示すが、これらに限定されるものではない。まず、りん光発光ドーパント部位を有する有機電界発光素子用高分子発光材料を示し、次にりん光発光ドーパント部位とキャリア輸送性化合物部位を有する有機電界発光素子用高分子発光材料を示す。なお、官能基であるクロロメチル基は、いずれの高分子発光材料中に残存していてもよいし、必要であれば公知の方法で安定化处理してもよい。また、式中、nはクロロメチル基含有単位、mはドーパント部位含有単位及びqはキャリア輸送性基含有単位の各存在モル比を表わし、ブロックを意味するものではない。そして、ほぼ等間隔にりん光発光ドーパント部位、又はりん光発光ドーパント部位とキャリア輸送性化合物部位が結合する。

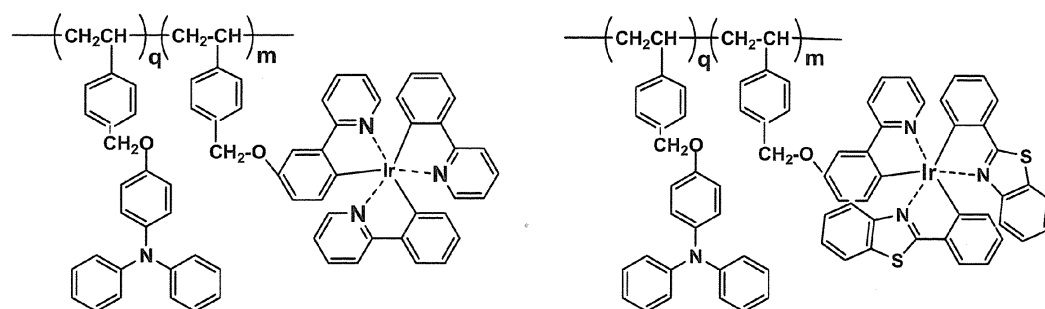
20

【0055】



30

【0056】



40

【0057】

本発明の高分子発光材料は、主鎖高分子がホスト機能を、結合させた金属錯体がドーパ

50

ントとして機能するためそのまま有機電界発光素子用の発光層材料として使用することができる。また、キャリア輸送性能が不足する場合にはキャリア輸送性基を高分子側鎖に導入することによってその機能を補完することができる。更に、必要に応じて、本発明の目的を損なわない範囲で、低分子正孔輸送性化合物または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。

【００５８】

次いで本発明の高分子発光材料を用いた有機電界発光素子について説明する。

【００５９】

本発明の高分子発光材料を用いた有機電界発光素子は、一対の陽極と陰極の間に複数の有機層を持ち、特に正孔輸送層／発光層兼電子輸送層、正孔輸送層兼発光層／電子輸送層、または正孔輸送層／発光層／電子輸送層からなることが好ましい。特に好ましくは、正孔輸送層／発光層／電子輸送層の層構造である。また、本発明の有機電界発光素子は、また各有機層を形成した後、それぞれに保護層を設けることもできる。更に、素子全体を水分や酸素から保護するために保護膜を設けてもよい。

10

【００６０】

正孔輸送層を形成する正孔輸送材料としては、トリフェニルアミン誘導体、PVK（ポリビニルカルバゾール）などが、また、電子輸送材料としてはアルミニウムオキシキノリン錯体（ AlQ_3 ）、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体などの既知材料が使用できる。

【００６１】

20

また、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２００nm以下、より好ましくは１００nm以下である。

【００６２】

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。

30

【００６３】

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。

【００６４】

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。

40

【００６５】

高分子発光材料、正孔輸送層用高分子材料又は電子輸送層用高分子材料などの高分子層の製膜法としては、一般的にスピコート法が用いられており、その他にも大面積の有機高分子層を製膜する手法として、インクジェット法、印刷法、スプレーコート法、ディスペンサー法などが挙げられるが、何らこれらに限定されるものではない。

【実施例】

【００６６】

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。

50

【 0 0 6 7 】

合成例及び実施例で合成した化合物は、 ^1H -NMR（溶媒：重クロロホルム、重THF、重DMF）、FD-MS、GPC、TGA、UV、PL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。

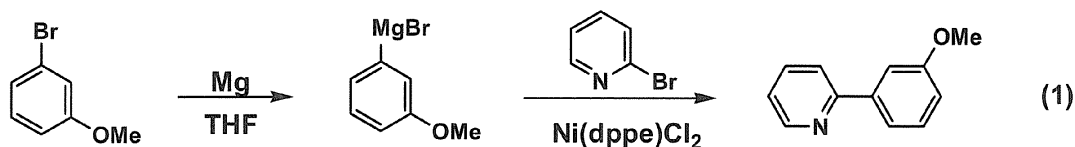
【 0 0 6 8 】

合成例 1

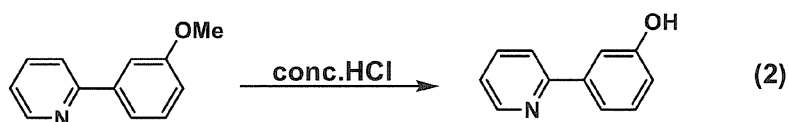
スキーム（1）に従い2-（3-メトキシフェニルピリジン）を合成する。次いで、スキーム（2）に従い2-（3-メトキシフェニルピリジン）を常法に従って加水分解し、2-（3-ヒドロキシフェニルピリジン）を合成する。

【 0 0 6 9 】

10



【 0 0 7 0 】

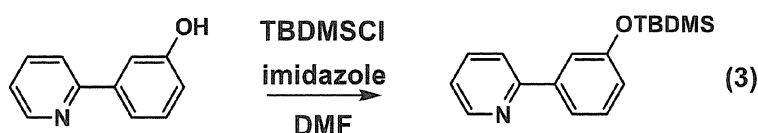


20

【 0 0 7 1 】

次いで、スキーム（3）に従い2-（3-ヒドロキシフェニルピリジン）をtert-ブチルジメチルシリルクロライド（TBDMSCl）を用いることにより、2-（3-ヒドロキシフェニルピリジン）のOH基をtert-ブチルジメチルシリル基で保護した2-（3-tert-ブチルジメチルシリルオキシフェニルピリジン）を合成する。

【 0 0 7 2 】



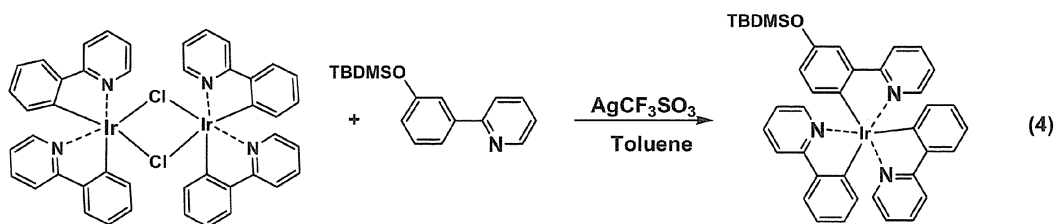
30

【 0 0 7 3 】

次いで、スキーム（4）に従いビス（μ-クロロ）テトラキス（2-フェニルピリジン）ジイリジウム（III）9.3 g（8.7 mmol）、2-（3-tert-ブチルジメチルシリルオキシフェニルピリジン）9.6 g（33.5 mmol）及びAgCF₃SO₃ 4.9 g（17.1 mmol）を脱水トルエン300 ml中、3時間還流させて反応を行う。反応液から不溶物をろ別し、濃縮後シリカゲルを充填したカラムクロマトグラフィーにかけ精製し、黄色粉末として2-（3-tert-ブチルジメチルシリルオキシフェニルピリジン）ビス（2-フェニルピリジン）イリジウム（III）を5.0 g、54%得た。

40

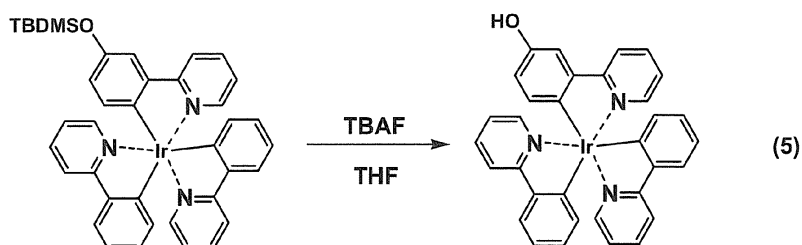
【 0 0 7 4 】



【 0 0 7 5 】

次いで、スキーム(5)に従い2-(3-tert-ブチルジメチルシリルオキシフェニルピリジン)ビス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III) 3.5 g (4.5 mmol)のTHF溶液にテトラ-n-ブチルアンモニウムフルオライド(TBAF)の1 M THF溶液 9 mlを加えて室温下1時間反応させた。反応液から不溶物をろ別し、濃縮後シリカゲルを充填したカラムクロマトグラフィーにかけ精製し、黄色粉末として2-(3-ヒドロキシフェニルピリジン)ビス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)を2.7 g、90%で得た。

【 0 0 7 6 】



【 0 0 7 7 】

合成例 2

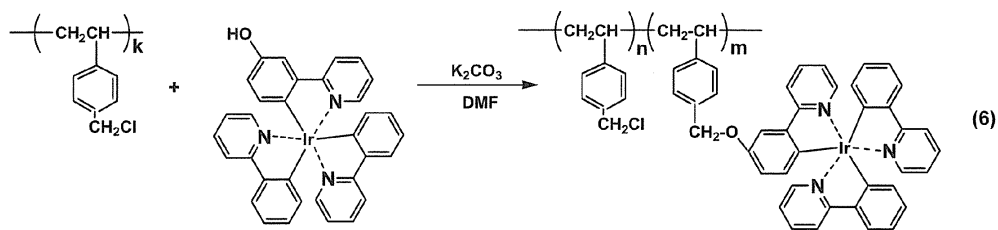
市販のp-クロロメチルスチレンを、アルミナを充填したカラム管を通して含有する重合禁止剤を除去する。このp-クロロメチルスチレン 13 gをエチルベンゼン 3.3 gに溶解し、窒素置換後120、4時間重合した。重合液を希釈後、メタノールを用いて再沈殿精製することにより、ポリクロロメチルスチレン 5.8 gを得た。重量平均分子量(Mw)はGPC(THF)のポリスチレン換算で97,000、分子量分布2.8であった。

【 0 0 7 8 】

実施例 1

合成例2で得たポリクロロメチルスチレン(以下、PCMSという)と、合成例1で得た2-(3-ヒドロキシフェニルピリジン)ビス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)(以下、Ir(ppy)₃という)を反応させてIr(ppy)₃含有PCMSを合成した。具体的にはスキーム(6)に示すように、Ir(ppy)₃ 0.11 g (0.17 mmol)をDMF 25 mlに溶解し、PCMS 0.5 g、触媒としてK₂CO₃ 0.27 gを添加し、窒素置換後50、44時間反応させた。反応液を希釈後、触媒をろ別し、水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、これをメタノールに投入して繰り返しリサラリーすることにより、Ir(ppy)₃含有PCMS(E-1)を0.68 gを得た。Ir(ppy)₃含有PCMSは、スキーム(6)の右端に示すポリマーである。得られたポリマーは、GPC、TGA及びIRで同定した。Mwは、GPC(クロロホルム)のポリスチレン換算で93,000、分子量分布2.6であった。また、導入したIr金属の含有量は、ポリマーに対し5.3重量%であった。なお、Ir金属の含有量は、TGA分析の残渣量から求めた。Ir金属の含有量はポリマー、すなわちIr(ppy)₃含有PCMS中に含まれるIrの量を金属Irとして測定したものである。

【 0 0 7 9 】



【 0 0 8 0 】

このポリマーの発光特性評価は、溶液中での P L 評価と有機電界発光素子を作製し素子としての発光特性から評価した。

10

【 0 0 8 1 】

実施例 2

実施例 1 で得たポリマーの P L 評価は、1 m g / m l のポリマー / D M F 溶液を調製し、U V 分光光度計で最大発光波長を確認、これを励起波長として、P L 分光光度計にて種々の濃度で測定し、その時の最大発光強度を求めた。最大発光強度は1650であった。表 1 にこれを 1 0 0 とした時の P L 相対強度を示した。

【 0 0 8 2 】

実施例 3

実施例 1 で得たポリマーの素子評価は、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) 製、商品名 : クレピオス 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 I r (p p y) ₃ 含有 P C M S (E - 1) をテトラクロロエタンに溶解して 2 w t % 溶液に調製し、スピンコート法により発光層として 7 0 n m を製膜した。次に、真空蒸着装置を用いて、A l q ₃ 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。

20

【 0 0 8 3 】

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、1 0 V の直流電圧を印加したところ、表 1 のような発光特性を有することが確認された。表 1 に示す輝度は、2 0 m A / c m ² での値である。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。

30

【 0 0 8 4 】

実施例 4

I r (p p y) ₃ の量を 0 . 2 2 g (0 . 3 4 m m o l) に変更した他は、実施例 1 と同様にして I r (p p y) ₃ 含有 P C M S (E - 2) を得た。このポリマーの M w は 9 2 , 0 0 0 、分子量分布 2 . 6 であった。また、導入した I r 金属の含有量は、9 . 2 重量%であった。

【 0 0 8 5 】

実施例 5

I r (p p y) ₃ の量を 0 . 6 6 g (1 . 0 2 m m o l) に変更した他は、実施例 1 と同様にして I r (p p y) ₃ 含有 P C M S (E - 3) を得た。このポリマーの M w は 9 0 , 0 0 0 、分子量分布 2 . 5 であった。また、導入した I r 金属の含有量は、1 5 . 9 重量%であった。

40

【 0 0 8 6 】

実施例 6

ポリクロロメチルスチレンを M w が 2 7 , 0 0 0 、分子量分布 1 . 8 のポリクロロメチルスチレンに変更した他は、と同様にして I r (p p y) ₃ 含有 P C M S (E - 4) を得た。このポリマーの M w は 2 9 , 0 0 0 、分子量分布 2 . 5 であった。また、導入した I r 金属の含有量は、8 . 8 重量%であった。

50

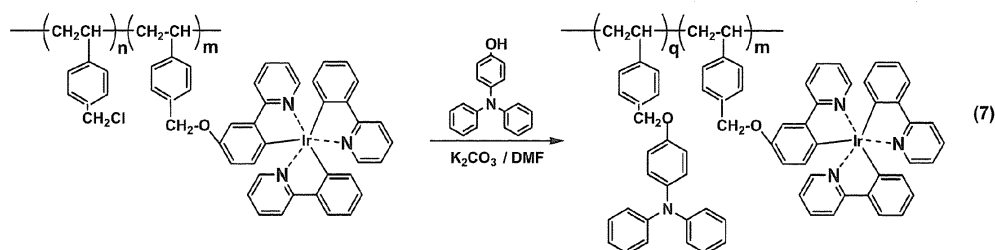
【 0 0 8 7 】

実施例 7

実施例 4 で得た $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 含有 PCMS (E-2) を用いて、残存クロロメチル基に正孔輸送性化合物であるヒドロキシトリフェニルアミン (HTPA) を導入した HTPA 変性 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 含有 PCMS を合成した。具体的には、スキーム (7) に示すように、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 含有 PCMS (E-2) 0.3 g を DMF 20 ml に溶解し、これに HTPA 0.92 g、触媒として K_2CO_3 0.29 g を添加し、窒素置換後 50℃、6 時間反応させた。反応液を希釈後、触媒をろ別し、水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、これをメタノールに投入して繰り返しリスラリーすることにより、HTPA 変性 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 含有 PCMS (E-5) を 0.39 g を得た。得られたポリマーは、GPC、TGA および IR で同定した。Mw は 94,000、分子量分布 2.5 であった。また、導入した Ir 金属の含有量は、4.8 重量% であった。更に、 $^1\text{H-NMR}$ から残存クロロメチル基のメチレンプロトンを追跡することにより、ほぼ定量的に HTPA が導入されていることを確認した。

10

【 0 0 8 8 】



20

【 0 0 8 9 】

実施例 8

HTPA と反応させる $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 含有 PCMS (E-2) を、実施例 1 で得た $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 含有 PCMS (E-1) に変更した他は、実施例 7 と同様の方法で HTPA 変性 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 含有 PCMS (E-6) を得た。得られたポリマーの Mw は 90,000、分子量分布 2.4 であった。また、導入した Ir 金属の含有量は、2.7 重量% であった。更に、ほぼ定量的に HTPA が導入されていることを確認した。

30

【 0 0 9 0 】

実施例 9

$\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 含有 PCMS の種類を変化させた他は、実施例 7 と同様にして HTPA 変性 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 含有 PCMS (E-7) ~ (E-9) を得た。

例 9-1

HTPA 変性 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 含有 PCMS (E-7) は、Ir 含有量：1.8 重量%、Mw 93,000、分子量分布 2.5 である。使用した $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 含有 PCMS は、Ir 金属の含有量：3.5 重量%、Mw 88,000、分子量分布 2.4 である。

例 9-2

HTPA 変性 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 含有 PCMS (E-8) は、Ir 含有量：7.8 重量%、Mw 94,000、分子量分布 2.6 である。使用した $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 含有 PCMS は、Ir 金属の含有量：12.9 重量%、Mw は 96,000、分子量分布 2.6 である。

40

例 9-3

HTPA 変性 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 含有 PCMS (E-9) は、Ir 含有量：9.8 重量%、Mw 91,000、分子量分布 2.5 である。使用した $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 含有 PCMS は、Ir 金属の含有量：16.2 重量%、Mw 90,000、分子量分布 2.5 である。

【 0 0 9 1 】

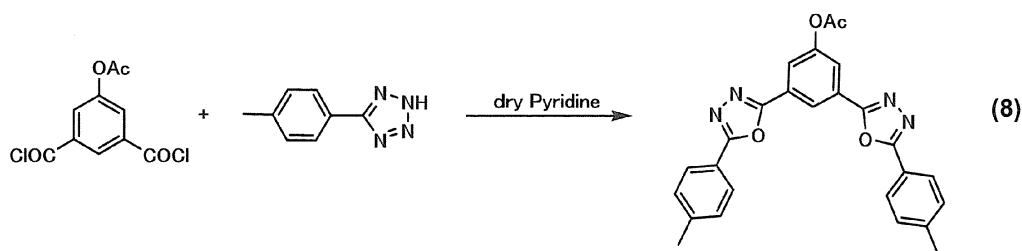
実施例 10

実施例 4 で合成した $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 含有 PCMS (E-2) を用いて、残存クロロメチル基に電子輸送性化合物であるオキサジアゾール (OXD) を導入した OXD 変性 $\text{Ir}(\text{p}$

50

ppy)₃ 含有 PCMS (E-10) を合成した。

【 0 0 9 2 】

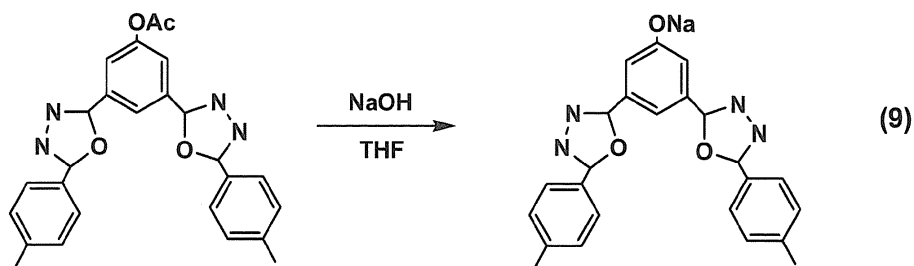


10

【 0 0 9 3 】

まず、スキーム (8) に従い 1 - アセトキシ - 3, 5 - ビス [5 - (p - トリル) - 2 - オキサジアゾイル] ベンゼンを合成した。即ち、5 - アセトキシイソフタル酸クロライド 0.58 g (2.2 mmol) と 5 - (p - トリル) - 1 H - テトラゾール 0.71 g (4.5 mmol) をピリジン中、90℃で 18 時間反応させた。反応液を塩酸水溶液に投入した後、ろ別乾燥し、1 - アセトキシ - 3, 5 - ビス [5 - (p - トリル) - 2 - オキサジアゾイル] ベンゼンを 0.91 g、91% で得た。

【 0 0 9 4 】



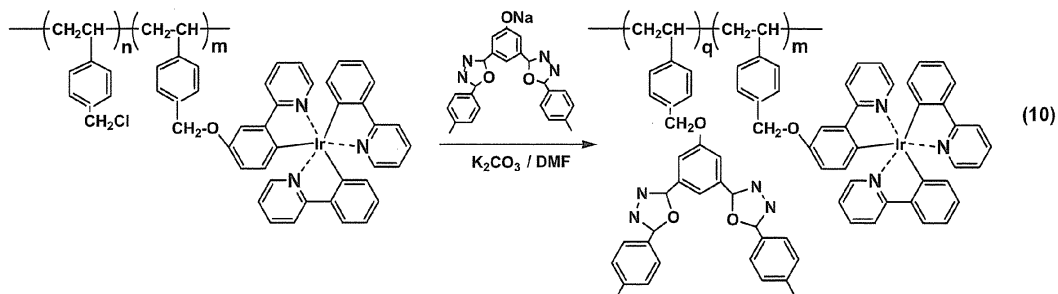
20

【 0 0 9 5 】

次に、スキーム (9) に従い 3, 5 - ビス [5 - (p - トリル) - 2 - オキサジアゾイル] フェノールのソジウム塩 (OXD - Na) を合成した。即ち、1 - アセトキシ - 3, 5 - ビス [5 - (p - トリル) - 2 - オキサジアゾイル] ベンゼン 0.1 g (0.22 mmol) と 400 g / l NaOH 水溶液 0.71 g (4.5 mmol) を THF 中、120℃で 2 時間反応させた後、ろ別、乾燥し 3, 5 - ビス [5 - (p - トリル) - 2 - オキサジアゾイル] フェノールのソジウム塩を 0.09 g (0.22 mmol) を得た。

30

【 0 0 9 6 】



40

【 0 0 9 7 】

次いで、スキーム (10) に示すように、Ir(ppy)₃ 含有 PCMS (E-2) 0.3 g を DMF 20 ml に溶解し、これに OXD - Na 塩 0.3 g、触媒として K₂CO₃ 0.1 g を添加し、窒素置換後 50℃、47 時間反応させた。反応液を希釈後、触媒をろ別し、水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、これをメタノールに投入して繰り返しリサイクルすることにより、OXD 変性 Ir(ppy)₃ 含有 PCMS

50

(E-10)を0.1 gを得た。得られたポリマーのMwは102,000、分子量分布3.0であった。また、導入したIr金属の含有量は、3.6重量%であった。

【0098】

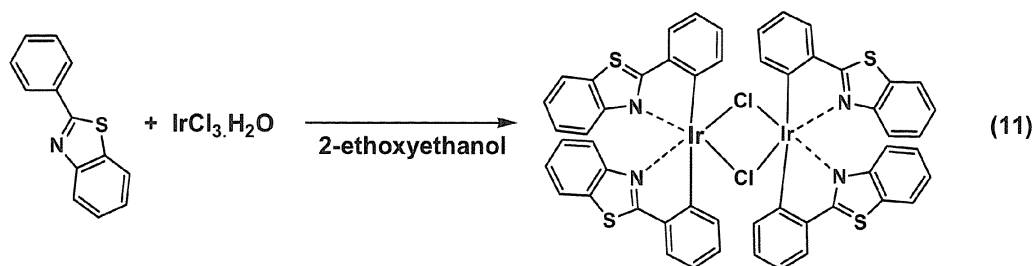
合成例3

2-(3-ヒドロキシフェニルピリジン)ビス(2-フェニルベンゾチアゾール)イリジウム(III)(以下、 $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ という)の合成

スキーム(11)に従って、塩化イリジウムn水和物8.8 g(14.9 mmol)を2-エトキシエタノール450 ml中に溶解させた後、窒素雰囲気下、2-フェニルベンゾチアゾール15.5 g(73.4 mmol)を添加して120℃、6時間反応させる。反応液を室温まで冷却し、ろ過、乾燥させ赤褐色粉末としてビス(μ -クロロ)テトラキス(2-フェニルベンゾチアゾール)ジイリジウム(III)を13.7 g、85%で得た。

10

【0099】



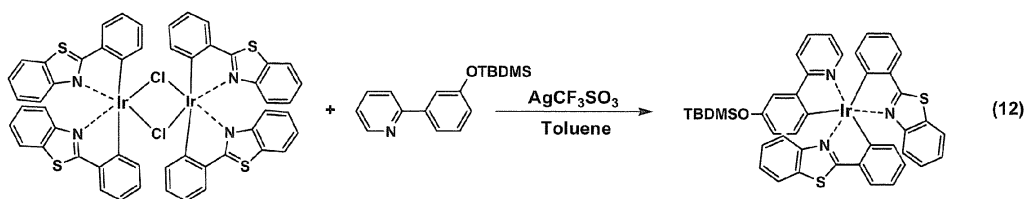
20

【0100】

次いで、スキーム(12)に従い上記で合成したビス(μ -クロロ)テトラキス(2-フェニルベンゾチアゾール)ジイリジウム(III)4.9 g(3.8 mmol)、2-(3-tert-ブチルジメチルシリルオキシフェニルピリジン)5.1 g(19.0 mmol)および AgCF_3SO_3 2.5 g(9.8 mmol)を脱水トルエン25 ml中、120℃、3時間還流させた。反応液から不溶物をろ別し、濃縮後シリカゲルを充填したカラムクロマトグラフィーにかけ精製を繰り返し、黄色粉末として2-(3-tert-ブチルジメチルシリルオキシフェニルピリジン)ビス(2-フェニルベンゾチアゾール)イリジウム(III)を2.5 gを得た。

30

【0101】

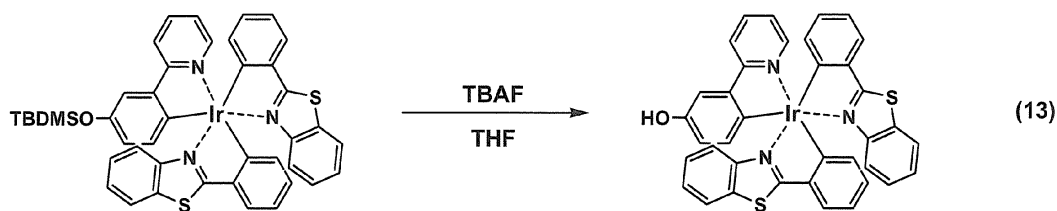


【0102】

次いで、スキーム(13)に従い2-(3-tert-ブチルジメチルシリルオキシフェニルピリジン)ビス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)0.5 g(0.56 mmol)のTHF溶液にテトラ-n-ブチルアンモニウムフルオライド(TBAF)の1 M THF溶液1.2 mlを加えて室温下1時間反応させた。反応液から不溶物をろ別し、濃縮後、シリカゲルを充填したカラムクロマトグラフィーにかけて精製し、黄色粉末として $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ を0.4 g、92%で得た。

【0103】

40



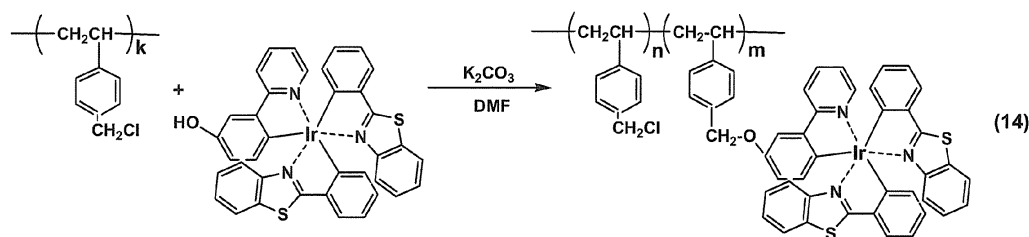
【 0 1 0 4 】

実施例 1 1

合成例 3 で得た $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ と合成例 2 で得たポリクロロメチルスチレンから $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 含有 PCMS (E-11) を合成する。

スキーム (14) に従い $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 0.26 g (0.33 mmol) を DMF 25 ml に溶解し、合成例 2 で得たポリクロロメチルスチレン 0.5 g、触媒として K_2CO_3 0.27 g を添加し、窒素置換後 50℃、21 時間反応させた。反応液を希釈後、触媒をろ別し、水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、これをメタノールに投入して繰り返しリスラリーすることにより、 $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 含有 PCMS (E-11) を 0.67 g を得た。得られたポリマーの Mw は 96,000、分子量分布 2.6 であった。また、導入した Ir 金属の含有量は、8.7 重量% であった。

【 0 1 0 5 】

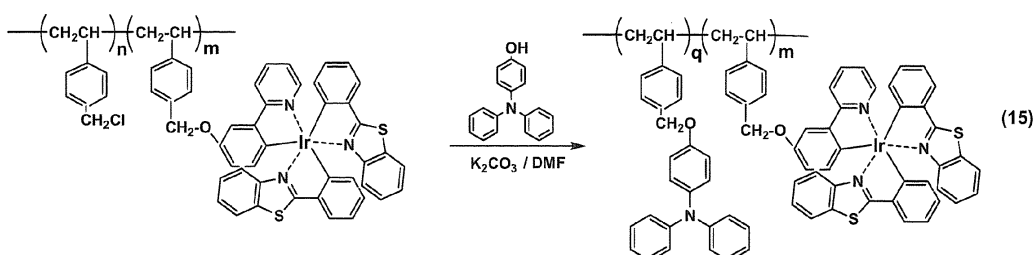


【 0 1 0 6 】

実施例 1 2

実施例 1 1 で得た $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 含有 PCMS (E-11) を用いて、残存クロロメチル基にヒドロキシトリフェニルアミン (HTPA) を導入した HTPA 変性 $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 含有 PCMS (E-12) を合成する。スキーム (15) に従い $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 含有 PCMS (E-11) 0.2 g を DMF 20 ml に溶解し、これに HTPA 0.62 g、触媒として K_2CO_3 0.2 g を添加し、窒素置換後 50℃、45 時間反応させた。反応液を希釈後、触媒をろ別し、水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、これをメタノールに投入して繰り返しリスラリーすることにより、HTPA 変性 $\text{Bt}_2\text{Ir}(\text{ppy})$ 含有 PCMS (E-12) を 0.38 g を得た。得られたポリマーの Mw は 10,100、分子量分布 2.8 であった。また、導入した Ir 金属の含有量は、4.1 重量% であった。更に、 $^1\text{H-NMR}$ から残存クロロメチル基のメチレンプロトンを追跡することにより、ほぼ定量的に HTPA が導入されていることを確認した。

【 0 1 0 7 】



【 0 1 0 8 】

実施例 13

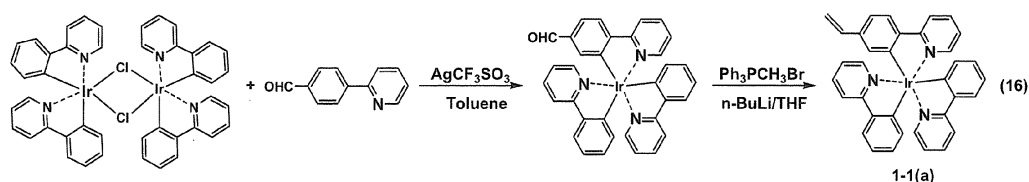
Bt₂Ir(pppy) 含有 PCMS (E-11) を、Bt₂Ir(pppy) 含有 PCMS (E-13) (Ir 金属含有量：5.8 重量%、Mw 92,000、分子量分布 2.5) に変更した他は、実施例 10 と同様の方法で HTPA 変性 Bt₂Ir(pppy) 含有 PCMS (E-14) を合成した。得られたポリマーの Mw は 95,000、分子量分布 2.6 であった。また、導入した Ir 金属の含有量は、2.1 重量% であった。

【0109】

比較例 1

Ir(pppy)₃ 含有 PCMS の合成法として共重合による手法を用いた。まず、特開 2006-8996 公報の実施例 1 に開示されたスキーム (16) に従って、イリジウム 10
錯体含有モノマー 1-1(a) を合成した。

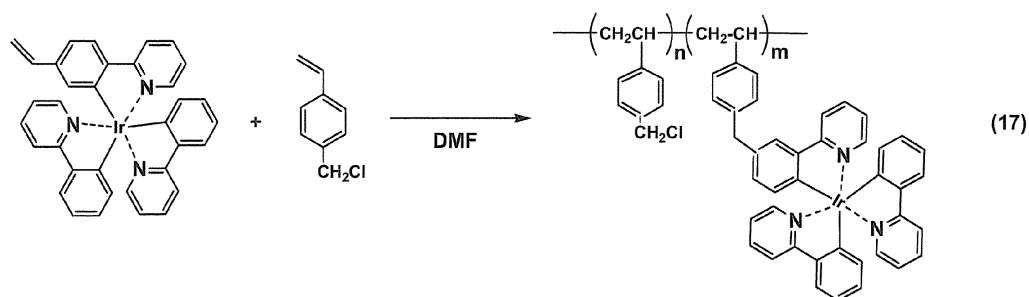
【0110】



【0111】

次に、スキーム (17) に従いイリジウム錯体含有モノマー 1-1(a) 0.4 g、重合禁止 20
剤を除去した p-クロロメチルスチレン 3.0 g を DMF 3.0 g に投入し、窒素置換後、120℃、6 hr 重合した。重合液を希釈後、メタノールを用いて再沈殿精製することにより、Ir(pppy)₃ 含有 PCMS (E-15) 1.4 g を得た。Mw は 36,000、分子量分布 2.6 であった。得られたポリマー中の Ir 金属の含有量は、5.2 重量% であった。

【0112】



【0113】

比較例 2

共重合するイリジウム錯体含有モノマー 1-1(a) と p-クロロメチルスチレンの仕込み組成を変えて Ir 金属の含有量 9 重量% 相当で比較例 1 と同様な方法で行ったが、イリジウム 40
錯体含有モノマー 1-1(a) の溶解性が非常に低く、不均一系となり所望の重合体を得られなかった。

【0114】

比較例 3

Ir(pppy)₃ 含有 PCMS (E-16) (Ir 金属の含有量：8.8 重量%、Mw 1,800、分子量分布 1.8) に変更した他は、実施例 7 と同様にして HTPA 変性 Ir(pppy)₃ 含有 PCMS (E-17) を合成した。得られたポリマー中の Ir 金属の含有量は、4.3 重量%、Mw は 1,700、分子量分布 1.8 であったが、膜は非常に脆く、素子作製時に均一な膜が形成できなかった。

【0115】

比較例 4

10

20

30

40

50

Ir(ppy)₃ 含有PCMS(E-18)(Ir金属含有量：8.6重量%、Mw1,150,000、分子量分布3.6)に変更した他は、実施例7と同様にしてHTPA変性Ir(ppy)₃ 含有PCMS(E-19)を合成した。得られたポリマー中のIr金属の含有量は、4.2重量%であったが、溶解性が非常に低く製膜できなかった。

【0116】

実施例及び比較例で合成したポリマーの特性評価結果を表1に示す。変性剤は、残存クロロメチル基の変性に使用した変性剤である。

【0117】

【表1】

実施例	Ir 錯体	変性剤	Mw ($\times 10^4$)	Ir 含有量 (wt%)	PL 相対強度	輝度 (cd/m ²)
1	Ir(ppy) ₃	なし	9.3	5.3	100	2200
4	Ir(ppy) ₃	なし	9.2	9.2	91	1900
5	Ir(ppy) ₃	なし	9.0	15.9	131	3400
6	Ir(ppy) ₃	なし	2.9	8.8	89	2000
7	Ir(ppy) ₃	HTPA	9.4	4.9	86	2400
8	Ir(ppy) ₃	HTPA	9.0	2.7	139	2500
9-1	Ir(ppy) ₃	HTPA	9.3	1.8	81	1800
9-2	Ir(ppy) ₃	HTPA	9.4	7.8	164	2500
9-3	Ir(ppy) ₃	HTPA	9.1	9.8	202	3500
10	Ir(ppy) ₃	OXD	10.2	3.6	97	2100
12	Bt ₂ Ir(ppy)	HTPA	10.1	4.1	241	4000
13	Bt ₂ Ir(ppy)	HTPA	9.5	2.1	151	3600
比較例						
1	Ir(ppy) ₃	なし	3.6	5.2	46	900
2	Ir(ppy) ₃	なし	—	—	—	—
3	Ir(ppy) ₃	HTPA	0.17	4.3	92	—
4	Ir(ppy) ₃	HTPA	115.0	4.2	—	—

【産業上の利用の可能性】

【0118】

本発明の高分子発光材料は、発光効率に優れ、製膜性に優れる。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。この高分子発光材料を使用した有機電界発光素子は発光効率に優れる。

フロントページの続き

- (72)発明者 石山 貴也
福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6 番地の8 0 新日鐵化学株式会社内
- (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4 6 番地の8 0 新日鐵化学株式会社内
- (72)発明者 浅利 徹
福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6 番地の8 0 新日鐵化学株式会社内
- (72)発明者 林田 広幸
福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜4 6 番地の8 0 新日鐵化学株式会社内
- (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4 6 番地の8 0 新日鐵化学株式会社内

審査官 内藤 康彰

- (56)参考文献 特表2 0 0 4 - 5 3 1 8 5 0 (J P , A)
特表2 0 0 6 - 5 0 3 1 2 6 (J P , A)
特開2 0 0 3 - 2 5 3 2 5 7 (J P , A)
特開2 0 0 3 - 0 7 3 4 8 0 (J P , A)
特開2 0 0 3 - 3 4 2 3 2 5 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 9 K 1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 9

专利名称(译)	聚合物发光材料，其制造方法和有机电致发光元件		
公开(公告)号	JP5508387B2	公开(公告)日	2014-05-28
申请号	JP2011501640	申请日	2010-02-25
[标]申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	新日铁化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	新日铁住金化学株式会社		
[标]发明人	田中博茂 石山貴也 白石和人 浅利徹 林田広幸 吉村和明		
发明人	田中 博茂 石山 貴也 白石 和人 浅利 徹 林田 広幸 吉村 和明		
IPC分类号	C09K11/06 C08F8/42 C08F8/30 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C08F8/42 C09K2211/1408 C09K2211/1425 C09K2211/185 H01L51/004 H01L51/0043 H01L51/0084 H01L51/0085 H01L51/5012 H01L51/5016		
FI分类号	C09K11/06.680 C08F8/42 C08F8/30 H05B33/14.B		
代理人(译)	佐佐木哉 佐野荣一		
优先权	2009046474 2009-02-27 JP		
其他公开文献	JPWO2010098387A1		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明公开了一种用于有机电致发光器件的聚合物发光材料，其具有优异的发光性能并且可应用于湿法工艺。用于该有机电致发光器件的聚合物发光材料是在Mw为2,000至1,000,000的热塑性树脂中具有官能团和反应性基团的含金属磷光掺杂剂，其在构成主链的单元中具有官能团。该化合物是通过在聚合物发光材料中使用聚合物反应将由含金属的磷光掺杂剂化合物产生的磷光掺杂剂位点结合到构成热塑性树脂主链的单元中而获得的。和0.001至20%重量的衍生自含金属的磷光掺杂剂化合物的金属。

