

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-306998

(P2005-306998A)

(43) 公開日 平成17年11月4日(2005.11.4)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08G 73/02	C08G 73/02	3K007
C09K 11/06	C09K 11/06 660	4J043
H05B 33/14	C09K 11/06 690	
H05B 33/22	H05B 33/14 B	
	H05B 33/22 B	
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 22 頁)		

(21) 出願番号	特願2004-125577 (P2004-125577)	(71) 出願人	000004178
(22) 出願日	平成16年4月21日 (2004. 4. 21)		J S R株式会社
			東京都中央区築地五丁目6番10号
		(74) 代理人	100078754
			弁理士 大井 正彦
		(72) 発明者	安田 博幸
			東京都中央区築地五丁目6番10号 J S
			R株式会社内
		(72) 発明者	呉 賢植
			東京都中央区築地五丁目6番10号 J S
			R株式会社内
		(72) 発明者	白木 真司
			東京都中央区築地五丁目6番10号 J S
			R株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 電荷輸送性重合体およびその製造方法、並びに有機エレクトロルミネッセンス素子用重合体組成物および有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】 溶剤に対する溶解性に優れていて容易に薄膜を形成することができ、電子材料その他の樹脂材料として有用な新規な電荷輸送性重合体を提供すること、および溶剤に対する溶解性に優れ、容易に薄膜を形成することができ、電子材料その他の樹脂材料として有用な新規な電荷輸送性重合体を製造することができる方法を提供すること、並びに発光特性および耐久性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる有機エレクトロルミネッセンス素子用重合体組成物および有機エレクトロルミネッセンス素子を提供すること。

【解決手段】 電荷輸送性重合体は、特定の繰り返し単位よりなることを特徴とする。電荷輸送性重合体の製造方法は、特定の化合物と、特定のN - (4 - アミノフェニル) カルバゾール化合物とを反応させることを特徴とする。

【選択図】 なし

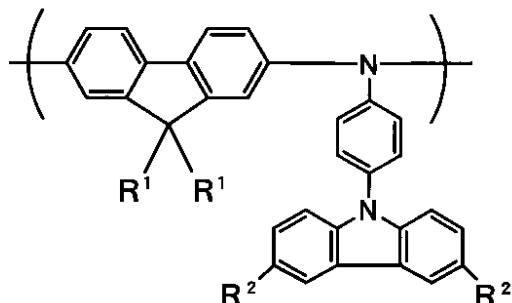
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表される繰り返し単位よりなることを特徴とする電荷輸送性重合体。

【化 1】

一般式（１）



10

〔式中、 R^1 は 1 価の有機基を示し、 R^2 は水素原子または 1 価の有機基を示す。また、2 つの R^1 は互いに結合して単環構造または多環構造を形成していてもよい。〕

【請求項 2】

ゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるポリスチレン換算重量平均分子量が 20000 ~ 100000 であることを特徴とする請求項 1 に記載の電荷輸送性重合体。

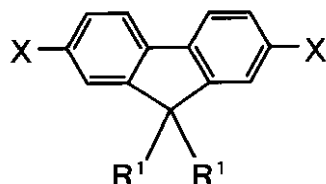
20

【請求項 3】

下記一般式（２）で表される化合物と、下記一般式（３）で表される N - (4 - アミノフェニル) カルバゾール化合物とを反応させることにより、請求項 1 または請求項 2 に記載の電荷輸送性重合体を得ることを特徴とする電荷輸送性重合体の製造方法。

【化 2】

一般式（２）

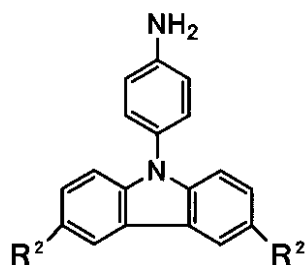


30

〔式中、X はハロゲン原子を示し、 R^1 は 1 価の有機基を示す。また、2 つの R^1 は互いに結合して単環構造または多環構造を形成していてもよい。〕

【化 3】

一般式（３）



40

〔式中、 R^2 は水素原子または 1 価の有機基を示す。〕

【請求項 4】

請求項 1 または請求項 2 に記載の電荷輸送性重合体よりなる重合体成分と、三重項発光性金属錯体化合物よりなる錯体成分とを含有してなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用重合体組成物。

【請求項 5】

50

請求項 4 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用重合体組成物により形成された発光層を有する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 6】

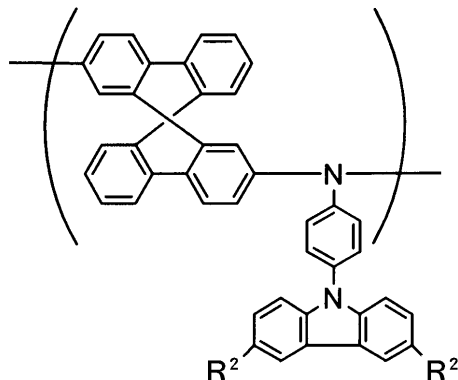
ホールブロック層を備えてなることを特徴とする請求項 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】

下記一般式 (4) で表される繰り返し単位よりなることを特徴とする電荷輸送性重合体。

【化 4】

一般式 (4)



10

20

〔式中、 R^2 は水素原子または 1 価の有機基を示す。〕

【請求項 8】

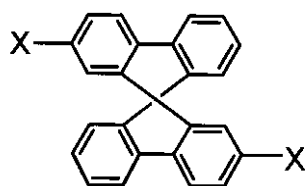
ゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるポリスチレン換算重量平均分子量が 2000 ~ 100000 であることを特徴とする請求項 7 に記載の電荷輸送性重合体。

【請求項 9】

下記一般式 (5) で表される化合物と、下記一般式 (3) で表される N-(4-アミノフェニル)カルバゾール化合物とを反応させることにより、請求項 7 または請求項 8 に記載の電荷輸送性重合体を得ることを特徴とする電荷輸送性重合体の製造方法。

【化 5】

一般式 (5)

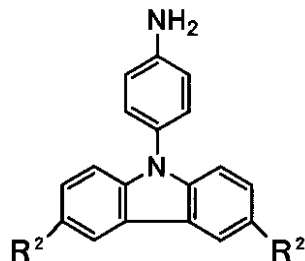


30

〔式中、X はハロゲン原子を示す。〕

【化 6】

一般式 (3)



40

〔式中、 R^2 は水素原子または 1 価の有機基を示す。〕

【請求項 10】

50

請求項 7 または請求項 8 に記載の電荷輸送性重合体よりなる重合体成分と、三重項発光性金属錯体化合物よりなる錯体成分とを含有してなることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用重合体組成物。

【請求項 1 1】

請求項 1 0 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用重合体組成物により形成された発光層を有する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 1 2】

ホールブロック層を備えてなることを特徴とする請求項 1 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料として有用な新規な電荷輸送性重合体およびその製造方法に関する。また、本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子用重合体組成物および有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機 E L 素子」ともいう。）は、直流電圧によって駆動することが可能であること、自己発光素子であるために視野角が広くて視認性が高いこと、応答速度が速いことなどの優れた特性を有することから、次世代の表示素子として期待されており、その研究が活発に行われている。

20

このような有機 E L 素子としては、陽極と陰極との間に有機材料よりなる発光層が形成された単層構造のもの、陽極と発光層との間に正孔輸送層を有する構造のもの、陰極と発光層との間に電子輸送層を有するものなどの多層構造のものが知られている。これらの有機 E L 素子は、いずれも、陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔とが、発光層において再結合することによって発光するものである。

【0 0 0 3】

かかる有機 E L 素子において、発光層、電子もしくは正孔などの電荷を輸送する電荷輸送層などの機能性有機材料層を形成する方法としては、有機材料を真空蒸着によって形成する乾式法、並びに、有機材料が溶解されてなる溶液を塗布して乾燥することによって形成する湿式法が知られている。これらのうち、乾式法は、工程が煩雑で大量生産に適用することが困難であり、また、面積の大きい層を形成するには限界がある。これに対して、湿式法においては、工程が比較的簡単で大量生産に対応することが可能であり、例えばインクジェット法により面積の大きい機能性有機材料層を容易に形成することができる。従って、湿式法は、以上の利点を有するため、乾式法に比較して有利である。

30

【0 0 0 4】

一方、有機 E L 素子の発光層は、高い発光効率を有するものであることが要求されている。そして最近においては、高い発光効率を実現するために、有機 E L 素子の発光に、励起状態である三重項状態の分子などのエネルギーを利用することが試みられている。

具体的には、このような構成を有する有機 E L 素子によれば、従来から有機 E L 素子の外部量子効率の限界値と考えられていた 5 % を超え、8 % の外部量子効率を得られることが報告されている（例えば、非特許文献 1 参照。）。

40

しかしながら、この有機 E L 素子は低分子量の材料で構成されており、また、例えば蒸着法などの乾式法によって形成されるものであることから、物理的耐久性および熱的耐久性が小さい、という問題がある。

【0 0 0 5】

また、三重項状態の分子などのエネルギーを利用した有機 E L 素子として、例えばイリジウム錯体化合物とポリビニルカルバゾールとからなる組成物を用い、湿式法によって発光層が形成されてなるものが提案されている（例えば、特許文献 1 参照。）。

しかしながら、この有機 E L 素子は、ポリビニルカルバゾールの構造中にビニル基が存

50

在することにより、電気化学的安定性に劣るものであり、長い使用寿命を得ることができない、という問題がある。

【 0 0 0 6 】

【非特許文献 1】「アプライドフィジックスレターズ (Applied Physics Letters)」, 1999 年, 第 75 巻, p. 4

【特許文献 1】特開 2001-257076 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、溶剤に対する溶解性に優れていて容易に薄膜を形成することができ、電子材料その他の樹脂材料として有用な新規な電荷輸送性重合体を提供することであって、特に、ポリビニルカルバゾールに代わる、三重項発光を利用した有機 EL 素子用材料として有用な新規な電荷輸送性重合体を提供することである。

10

本発明の他の目的は、溶剤に対する溶解性に優れ、容易に薄膜を形成することができ、電子材料その他の樹脂材料として有用な新規な電荷輸送性重合体を製造することができる方法を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、発光特性および耐久性に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる有機エレクトロルミネッセンス素子用重合体組成物および、有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

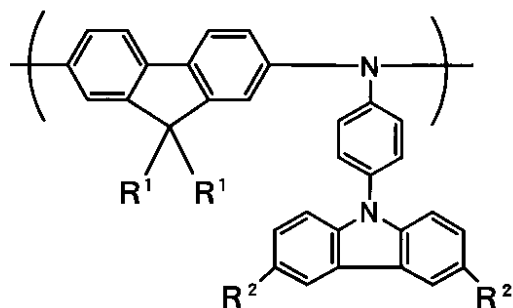
【 0 0 0 8 】

本発明の電荷輸送性重合体は、下記一般式 (1) で表される繰り返し単位よりなることを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

【化 1】

一般式 (1)



30

【 0 0 1 0 】

一般式 (1) において、 R^1 は 1 価の有機基を示し、 R^2 は水素原子または 1 価の有機基を示す。また、2 つの R^1 は互いに結合して単環構造または多環構造を形成していてもよい。

40

【 0 0 1 1 】

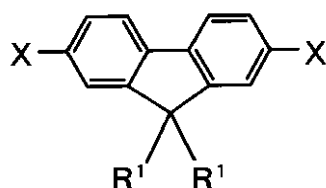
上記の電荷輸送性重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるポリスチレン換算重量平均分子量が 2000 ~ 1000000 であることが好ましい。

【 0 0 1 2 】

本発明の電荷輸送性重合体の製造方法は、下記一般式 (2) で表される化合物と、下記一般式 (3) で表される N - (4 - アミノフェニル) カルバゾール化合物とを反応させることにより、上記の電荷輸送性重合体を得ることを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

【化 2】
一般式 (2)

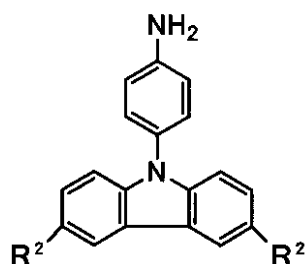


【0014】

一般式 (2) において、X はハロゲン原子を示し、R¹ は 1 価の有機基を示す。また、
2 つの R¹ は互いに結合して単環構造または多環構造を形成していてもよい。

【0015】

【化 3】
一般式 (3)



20

【0016】

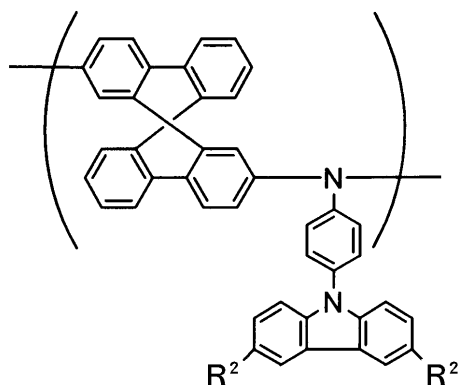
一般式 (3) において、R² は水素原子または 1 価の有機基を示す。

【0017】

本発明の電荷輸送性重合体は、下記一般式 (4) で表される繰り返し単位よりなることを特徴とする。

【0018】

【化 4】
一般式 (4)



30

40

【0019】

一般式 (4) において、R² は水素原子または 1 価の有機基を示す。

【0020】

上記の電荷輸送性重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるポリスチレン換算重量平均分子量が 2000 ~ 1000000 であることが好ましい。

【0021】

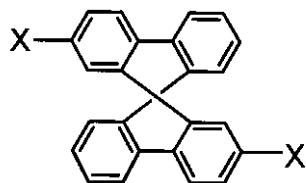
本発明の電荷輸送性重合体の製造方法は、下記一般式 (5) で表される化合物と、下記一般式 (3) で表される N - (4 - アミノフェニル) カルバゾール化合物とを反応させることにより、上記の電荷輸送性重合体を得ることを特徴とする。

50

【 0 0 2 2 】

【化 5】

一般式 (5)



【 0 0 2 3 】

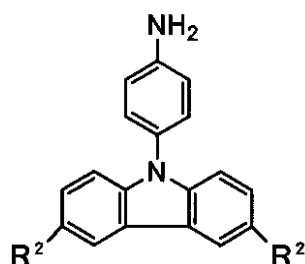
一般式 (5) において、X はハロゲン原子を示す。

10

【 0 0 2 4 】

【化 6】

一般式 (3)



20

【 0 0 2 5 】

一般式 (3) において、R² は水素原子または 1 価の有機基を示す。

【 0 0 2 6 】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用重合体組成物は、上記に記載の電荷輸送性重合体よりなる重合体成分と、三重項発光性金属錯体化合物よりなる錯体成分とを含有してなることを特徴とする。

【 0 0 2 7 】

また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、上記の有機エレクトロルミネッセンス素子用重合体組成物により形成された発光層を有することを特徴とする。

30

【 0 0 2 8 】

ここで、有機エレクトロルミネッセンス素子は、ホールブロック層を備えてなるものであることが好ましい。

【発明の効果】

【 0 0 2 9 】

本発明の電荷輸送性重合体は、溶剤に対する溶解性に優れていて容易に薄膜を形成することができると共に、当該重合体の特性に基づいた良好な電荷輸送性を有し、従って電子材料その他の樹脂材料として有用なものである。しかも、当該電荷輸送性重合体によれば、三重項発光による発光を高い効率をもって得ることができる。

40

本発明の電荷輸送性重合体の製造方法によれば、上記の電荷輸送性重合体を製造することができる。

【 0 0 3 0 】

また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用重合体組成物によれば、重合体成分として、本発明の電荷輸送性重合体を含有してなるものであるため、優れた発光特性および耐久性を有する有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる。

【 0 0 3 1 】

更に、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子によれば、上記有機エレクトロルミネッセンス素子用重合体組成物を用いることにより、三重項発光による優れた発光特性および耐久性を達成することができる。

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

〔第1の重合体〕

本発明の第1の重合体は、上記一般式(1)で表される繰り返し単位からなるものであって、上記一般式(2)で表される、ハロゲン原子よりなる置換基を2つ有する化合物(以下、「2官能性化合物」ともいう。)と、上記一般式(3)で表されるN-(4-アミノフェニル)カルバゾール化合物(以下、「特定のカルバゾール化合物」ともいう。)とを反応させることによって得られるものである。

【0033】

一般式(1)において、 R^1 は1価の有機基を示す。1価の有機基としては、具体的には、例えばアルキル基、アルコキシ基およびアリール基などを挙げることができるが、特に、例えば炭素原子数が4~14のアルキル基であることが好ましい。

また、2つの R^1 は互いに結合して、単環構造または、例えばスピロフルオレン構造などの多環構造を形成していてもよい。

【0034】

また、 R^2 は水素原子または1価の有機基を示す。1価の有機基としては、具体的には、アルキル基、アルコキシ基、アリール基およびアリールアミノ基などを挙げることができるが、特に、水素原子またはアリールアミノ基が好ましい。ここで、 R^2 が水素原子である場合には、無置換の状態であることを示す。

【0035】

基 R^2 のアリールアミノ基の具体例としては、ジフェニルアミノ基、4-ビフェニルフェニルアミノ基、3-トリルフェニルアミノ基、3,3'-ジメトキシジフェニルアミノ基、4,4'-ジメトキシジフェニルアミノ基、4-フルオロジフェニルアミノ基、4,4'-ジフルオロジフェニルアミノ基、デカフルオロジフェニルアミノ基などが挙げられる。

【0036】

一般式(2)で表される2官能性化合物は、2つの基Xがハロゲン原子であるフルオレン誘導体であり、その具体例としては、2,7-ジブロモフルオレン、2,7-ジクロロフルオレン、2,7-ジヨードフルオレンなどを挙げることができる。

【0037】

〔第2の重合体〕

本発明の第2の重合体は、上記一般式(4)で表される繰り返し単位からなるものであって、上述の特定のカルバゾール化合物(上記一般式(3)で表されるN-(4-アミノフェニル)カルバゾール化合物)と上記一般式(5)で表される、ハロゲン原子よりなる置換基を2つ有する化合物(以下、「2官能性化合物」ともいう。)とを反応させることによって得られるものである。

【0038】

一般式(5)で表される2官能性化合物は、2つの基Xがハロゲン原子であるスピロフルオレン誘導体であり、その具体例としては、2,2'-ジブロモスピロフルオレン、2,2'-ジクロロスピロフルオレン、2,2'-ジヨードスピロフルオレンなどを挙げることができる。

【0039】

本発明の第1の重合体または第2の重合体の平均分子量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、良好な機械的特性が得られる点で、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるポリスチレン換算重量平均分子量が、2000~100000であることが好ましく、特に良好な溶解性および加工特性が得られる点で、5000~50000であることが好ましい。

【0040】

上記の重合体は、第1の重合体および第2の重合体のいずれも、特定のカルバゾール化

10

20

30

40

50

合物と、2官能性化合物とを、適宜の重合溶媒中において触媒および塩基の存在下に反応させる方法により製造することができる。

【0041】

このような製造方法において、触媒としては、例えば酢酸パラジウムなどの2価のパラジウム化合物、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム、テトラキス（トリフェニルフォスフィン）パラジウムなどの0価のパラジウム化合物を用いられることが好ましい。

【0042】

このようなパラジウム化合物の使用量は、特に限定するものではないが、反応を確実に進行させることができることから、2官能性化合物におけるハロゲン原子1モルに対してパラジウム換算で0.00001～20.0モル%の範囲であることが好ましく、特に、パラジウム化合物が高価なものであるため経済性を考慮すると、2官能性化合物におけるハロゲン原子1モルに対してパラジウム換算で0.001～10モル%であることが好ましい。

10

【0043】

また、触媒としては、上記のパラジウム化合物と共にホスフィンを用いることが好ましい。

かかるホスフィンとしては、特に限定するものではなく、例えば、トリエチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリイソブチルホスフィン、トリ-sec-ブチルホスフィン、トリ-tert-ブチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類；

20

トリフェニルホスフィン、トリ(o-トリル)ホスフィン、トリ(m-トリル)ホスフィン、トリ(p-トリル)ホスフィン、2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル(BINAP)、トリメチルホスフィン、ジフェニルホスフィノエタン、ジフェニルホスフィノプロパン、ジフェニルホスフィノフェロセン等のアリールホスフィン類を挙げることができる。

これらの中では、高い反応活性を有する点で、トリ-tert-ブチルホスフィンが好ましい。

また、触媒として、パラジウム化合物およびホスフィンを用いる場合には、それぞれ別個に反応系に添加してもよいが、予めパラジウム化合物およびホスフィンの錯体を調製し、これを反応系に添加してもよい。

30

【0044】

触媒として、パラジウム化合物およびホスフィンを用いる場合において、ホスフィンの使用量は、パラジウム化合物1モルに対して0.01～10000モルの範囲であればよく、特に、ホスフィンが高価なものであるため経済性を考慮すると、パラジウム化合物1モルに対して0.1～10モルの範囲である。

【0045】

特定のカルバゾール化合物と2官能性化合物とを反応させるための塩基としては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの炭酸塩、アルカリ金属アルコキシドなどの無機塩基、3級アミン等の有機塩基などを用いることができ、好ましい塩基の具体例としては、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、リチウム-tert-ブトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシドなどのアルカリ金属アルコキシドが挙げられる。

40

これらの塩基は、反応系にそのまま添加してもよいが、アルカリ金属、水素化アルカリ金属または水酸化アルカリ金属と、アルコールとを反応系に添加し、両者を反応させることにより目的とする塩基を調製して反応に供してもよい。

【0046】

このような塩基の使用量は、特に限定するものではないが、2官能性化合物におけるハロゲン原子1モルに対して0.5モル以上であることが好ましい。塩基を過剰に加えた場合でも収率に影響することは少ないが、反応終了後における後処理操作が煩雑になること

50

から、塩基の使用量は、2官能性化合物におけるハロゲン原子1モルに対して1.0～5モルであることがより好ましい。

【0047】

重合溶媒としては、特定のカルバゾール化合物と2官能性化合物との反応を著しく阻害しない不活性溶媒であれば特に限定されないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル溶媒；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホトリアミドなどを好ましいものとして挙げることができる。これらの中では、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素溶媒が特に好ましい。

10

【0048】

本発明の製造方法において、特定のカルバゾール化合物と2官能性化合物との反応は、通常、常圧下で、窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行われるが、加圧下で行われてもよい。

具体的な反応条件としては、例えば、反応温度は好ましくは20～250、より好ましくは50～150の範囲から選択すればよく、反応時間は、好ましくは数分乃至24時間の範囲から選択すればよい。

また、当該製造方法においては、上記特定のカルバゾール化合物と、2官能性化合物との反応によって得られた反応生成物であるポリマーに対して、その末端を、任意の芳香族化合物により置換することが好ましく、これにより、発光効率および耐久性に優れた電荷

20

【0049】

本発明の電荷輸送性重合体によれば、溶剤に対して優れた溶解性が得られ、薄膜を形成するための塗布液を容易に調製することが可能であるため、当該塗布液によって容易に薄膜を形成することができる。従って、本発明の電荷輸送性重合体は、電子材料その他の樹脂材料として有用なものであり、特に、その化学構造から電荷輸送性能を有することから、電荷輸送材料として好適である。

【0050】

また、本発明の電荷輸送性重合体は、例えば燐光発光性を有する発光性材料と共に組み合わせられてなる組成物を、有機EL素子の発光層を形成する材料として好適に用いること

30

【0051】

<有機EL素子用重合体組成物>

本発明の有機EL素子用重合体組成物は、上記の電荷輸送性重合体よりなる重合体成分と、三重項発光性金属錯体化合物よりなる錯体成分とを含有してなるものである。

【0052】

錯体成分を構成する三重項発光性金属錯体化合物としては、例えばイリジウム錯体化合物、白金錯体化合物、パラジウム錯体化合物、ルビジウム錯体化合物、オスミウム錯体化合物、レニウム錯体化合物などが挙げられるが、これらの中ではイリジウム錯体化合物が好ましい。

40

【0053】

錯体成分を構成するイリジウム錯体化合物としては、イリジウムと、フェニルピリジン、フェニルピリミジン、ピピリジル、1-フェニルピラゾール、2-フェニルキノリン、2-フェニルベンゾチアゾール、2-フェニル-2-オキサゾリン、2,4-ジフェニル-1,3,4-オキサジアゾール、5-フェニル-2-(4-ピリジル)-1,3,4-オキサジアゾールまたはこれらの誘導体などの窒素原子含有芳香族化合物との錯体化合物を用いることができる。

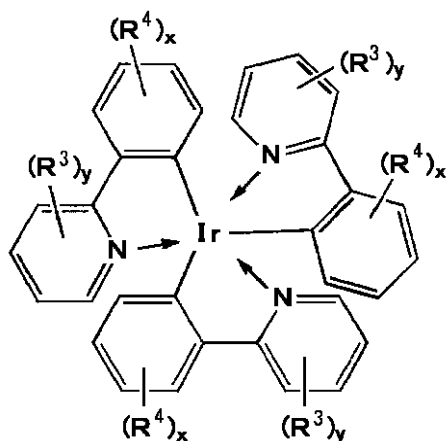
このようなイリジウム錯体化合物の具体例としては、例えば下記一般式(6)～下記一般式(8)で表される化合物を挙げることができる。

【0054】

50

【化 7】

一般式 (6)

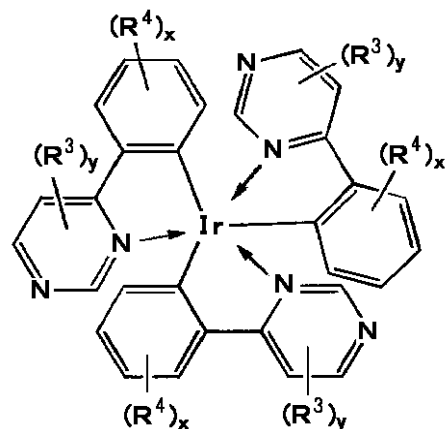


10

【 0 0 5 5 】

【化 8】

一般式 (7)

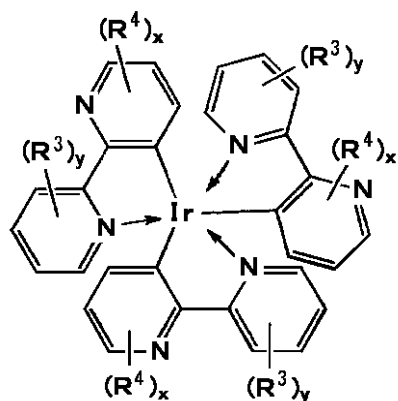


20

【 0 0 5 6 】

【化 9】

一般式 (8)



40

【 0 0 5 7 】

上記一般式 (6) 乃至一般式 (8) において、 R^3 および R^4 は、それぞれ、フッ素原子、アルキル基またはアリール基よりなる置換基を示し、互いに同一のものであっても異なるものであってもよい。 x は 0 ~ 4 の整数であり、 y は 0 ~ 4 の整数である。

【 0 0 5 8 】

以上において、置換基 R^3 および R^4 に係るアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、 t -ブチル基、 n -ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、

50

オクチル基などを挙げることができる。

アリール基の具体例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ビフェニル基、ナフチル基などを挙げることができる。

【 0 0 5 9 】

以上のうち、特に一般式 (6) で表されるイリジウム錯体化合物 (以下、「特定のイリジウム錯体化合物」ともいう。) を用いることが好ましい。

【 0 0 6 0 】

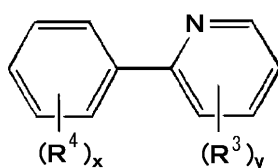
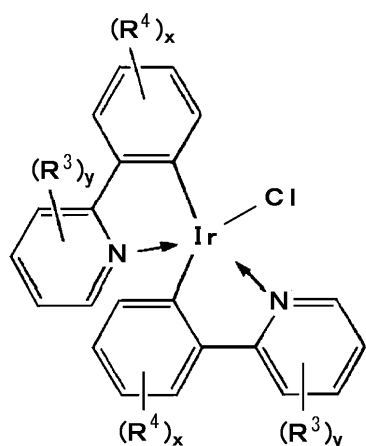
この特定のイリジウム錯体化合物は、通常、下記一般式 (9) で表される化合物と、下記一般式 (1 0) で表される化合物とを極性溶媒の存在下に反応させることにより合成することができるが、その場合に生ずる下記一般式 (1 1) で表される特定の不純物化合物の含有量が 1 0 0 0 p p m 以下であることが重要である。

【 0 0 6 1 】

【 化 1 0 】

一般式 (9)

一般式 (10)

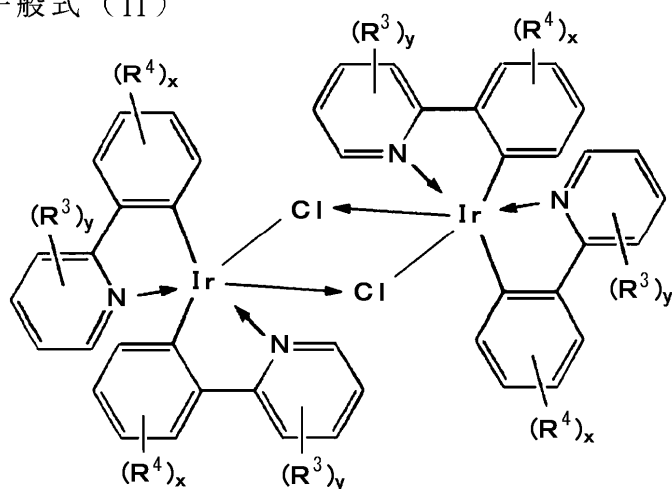


20

【 0 0 6 2 】

【 化 1 1 】

一般式 (11)



30

40

【 0 0 6 3 】

一般式 (9) 乃至一般式 (1 1) において、 R^3 および R^4 は、一般式 (6) と同じである。 x は 0 ~ 4 の整数であり、 y は 0 ~ 4 の整数である。

【 0 0 6 4 】

上記の特定の不純物化合物の含有量が 1 0 0 0 p p m 以下である特定のイリジウム錯体化合物は、上記の合成反応による反応生成物を精製することにより、得ることができる。

【 0 0 6 5 】

50

特定のイリジウム錯体化合物において、上記の特定の不純物化合物の含有量が1000 ppmを超える場合には、当該特定のイリジウム錯体化合物の有する発光性能が阻害されるため、発光輝度が高い有機EL素子を得ることが困難となる。

【0066】

本発明の有機EL素子用重合体組成物における錯体成分の含有割合は、重合体成分100質量部に対して0.1～30質量部であることが好ましく、より好ましくは0.5～10質量部である。錯体成分の含有割合が過小である場合には、十分な発光を得ることが困難となることがある。一方、錯体成分の割合が過大である場合には、発光の明るさが却って減少する濃度消光の現象が生じることがあるため、好ましくない。

【0067】

本発明の有機EL素子用重合体組成物には、必要に応じて、例えば電子輸送性低分子化合物などの任意の添加物を加えることができる。

【0068】

電子輸送性低分子化合物としては、トリス(8-ヒドロキシキノリノ)アルミニウム(A1q3)のような金属錯体、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)のようなオキサジアゾール化合物、1-フェニル-2-ビフェニル-5-tert-ブチルフェニル-1,3,4-トリアゾール(TAZ)のようなトリアゾール化合物が挙げられ、特に、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)のようなオキサジアゾール化合物を用いることが好ましい。

【0069】

電子輸送性低分子化合物の含有割合は、重合体成分と錯体成分との合計100質量部に対して10～40質量部であることが好ましい。

【0070】

本発明の有機EL素子用重合体組成物は、通常、上記の特定の重合体よりなる重合体成分と、上記の錯体成分とを適宜の有機溶剤に溶解させることによって組成物溶液として調製される。そして、この組成物溶液を、発光層を形成すべき基体の表面に塗布し、得られた塗膜に対して有機溶剤の除去処理を行うことにより、有機EL素子における発光層を形成することができる。

【0071】

ここで、組成物溶液を調製するための有機溶剤としては、用いられる重合体成分および錯体成分を溶解し得るものであれば特に限定されず、その具体例としては、クロロホルム、クロロベンゼン、テトラクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶剤、シクロヘキサノン、乳酸エチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、メチルアミルケトンなどが挙げられる。これらの有機溶剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

これらの中では、均一な厚みを有する薄膜が得られる点で、適当な蒸発速度を有するもの、具体的には沸点が70～200程度の有機溶剤を用いることが好ましい。

【0072】

有機溶剤の使用割合は、重合体成分および錯体成分の種類によって異なるが、通常、組成物溶液中の重合体成分および錯体成分の合計の濃度が0.5～10質量%となる割合である。

また、組成物溶液を塗布する手段としては、例えばスピンコート法、ディッピング法、ロールコート法、インクジェット法、印刷法などを利用することができる。

形成される発光層の厚みは、特に限定されるものではないが、通常、10～200 nm、好ましくは30～100 nmの範囲で選択される。

【0073】

このような有機EL素子用重合体組成物によれば、十分に高い発光輝度で発光する発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を得ることができ、しかも、当該発光層を

10

20

30

40

50

インクジェット法などの湿式法により容易に形成することができる。

【 0 0 7 4 】

< 有機 E L 素子 >

図 1 は、本発明の有機 E L 素子の構成の一例を示す説明用断面図である。

この例の有機 E L 素子は、透明基板 1 上に、正孔を供給する電極である陽極 2 が例えば透明導電膜により設けられ、この陽極 2 上に正孔注入輸送層 3 が設けられ、この正孔注入輸送層 3 上に発光層 4 が設けられ、この発光層 4 上にホールブロック層 8 が設けられ、このホールブロック層 8 上に電子注入層 5 が設けられ、この電子注入層 5 上に電子を供給する電極である陰極 6 が設けられている。そして、陽極 2 および陰極 6 は、直流電源 7 に電氣的に接続される。

10

【 0 0 7 5 】

この有機 E L 素子において、透明基板 1 としては、ガラス基板、透明性樹脂基板または石英ガラス基板などを用いることができる。

陽極 2 を構成する材料としては、好ましくは、仕事関数の大きい例えば 4 e V 以上の透明性材料が用いられる。ここで、仕事関数とは、固体から真空中に電子を取り出すのに要する最小限の仕事の大きさをいう。陽極 2 としては、例えば、ITO (I n d i u m T i n O x i d e) 膜、酸化スズ (S n O ₂) 膜、酸化銅 (C u O) 膜、酸化亜鉛 (Z n O) 膜などを用いることができる。

【 0 0 7 6 】

正孔注入輸送層 3 は、正孔を効率よく発光層 4 に供給するために設けられたものであって、陽極 2 から正孔 (ホール) を受け取って、発光層 4 に輸送する機能を有するものである。この正孔注入輸送層 3 を構成する材料としては、例えばポリ (3 , 4 - エチレンジオキシチオフェン) - ポリスチレンスルホネートなどの電荷注入輸送材料を好適に用いることができる。また、正孔注入輸送層 3 の厚みは、例えば 1 0 ~ 2 0 0 n m である。

20

【 0 0 7 7 】

発光層 4 は、電子とホールとを結合させ、その結合エネルギーを光として放射する機能を有するものであり、この発光層 4 は、上記の有機 E L 素子用重合体組成物によって形成されている。発光層 4 の厚みは、特に限定されるものではないが、通常、5 ~ 2 0 0 n m の範囲で選択される。

【 0 0 7 8 】

ホールブロック層 8 は、正孔注入輸送層 3 を介して発光層 4 に供給された正孔が電子注入層 5 に侵入することを抑制し、発光層 4 におけるホールと電子との再結合を促進させ、発光効率を向上させる機能を有するものである。

30

【 0 0 7 9 】

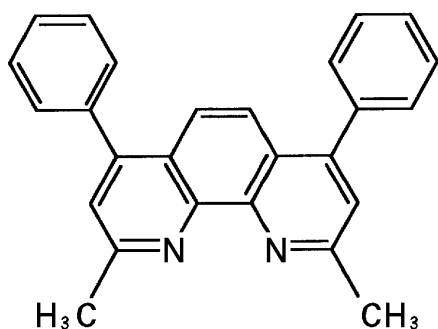
このホールブロック層 8 を構成する材料としては、例えば下記式 (1) で表される 2 , 9 - ジメチル - 4 , 7 - ジフェニル - 1 , 1 0 - フェナントロリン (バソクプロイン : B C P) 、下記式 (2) で表される 1 , 3 , 5 - トリ (フェニル - 2 - ベンゾイミダゾリル) ベンゼン (T P B I) などを好適に用いることができる。

また、ホールブロック層 8 の厚みは、例えば 1 0 ~ 3 0 n m である。

【 0 0 8 0 】

40

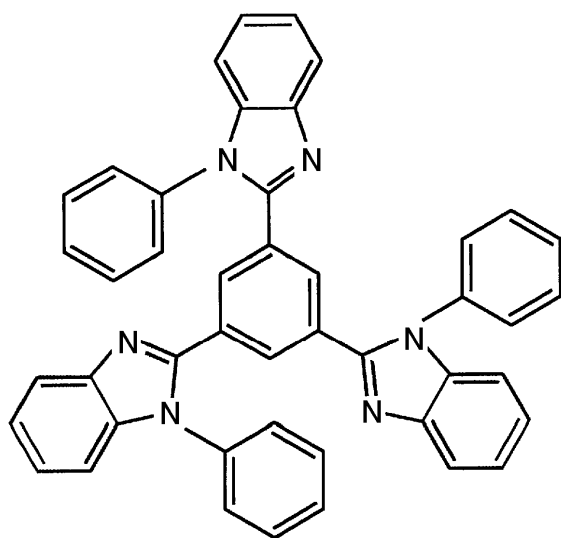
【化 1 2】
式 (1)



10

【 0 0 8 1】

【化 1 3】
式 (2)



20

【 0 0 8 2】

30

電子注入層 5 は、陰極 6 から受け取った電子をホールブロック層 8 を介して発光層 4 で輸送する機能を有するものである。この電子注入層 5 を構成する材料としては、バソフェナントロリン系材料とセシウムとの共蒸着系 (BPCs) を用いることが好ましく、その他の材料としては、アルカリ金属およびその化合物 (例えばフッ化リチウム、酸化リチウム) アルカリ土類金属およびその化合物 (例えばフッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム) などを用いることができる。この電子注入層 5 の厚みは、例えば 0.1 ~ 100 nm である。

【 0 0 8 3】

陰極 6 を構成する材料としては、仕事関数の小さい例えば 4 eV 以下のものが用いられる。陰極 6 の具体例としては、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、インジウムなどよりなる金属膜、またはこれらの金属の合金膜などを用いることができる。

40

陰極 6 の厚みは、材料の種類によって異なるが、通常、10 ~ 1,000 nm、好ましくは 50 ~ 200 nm である。

【 0 0 8 4】

本発明において、上記の有機 EL 素子は、例えば以下のようにして製造される。

先ず、透明基板 1 上に、陽極 2 を形成する。

陽極 2 を形成する方法としては、真空蒸着法またはスパッタ法などを利用することができる。また、ガラス基板などの透明基板の表面に例えば ITO 膜などの透明導電膜が形成されてなる市販の材料を用いることもできる。

【 0 0 8 5】

50

このようにして形成された陽極 2 上に、正孔注入輸送層 3 を形成する。

正孔注入輸送層 3 を形成する方法としては、具体的に、電荷注入輸送材料を適宜の溶剤に溶解することによって正孔注入輸送層形成液を調製し、この正孔注入輸送層形成液を、陽極 2 の表面に塗布し、得られた塗布膜に対して溶剤の除去処理を行うことによって正孔注入輸送層 3 を形成する手法を用いることができる。

【0086】

次いで、本発明の有機 EL 素子用重合体組成物を発光層形成液として用い、この発光層形成液を正孔注入輸送層 3 上に塗布し、得られた塗布膜を熱処理することにより、発光層 4 を形成する。

発光層形成液を塗布する方法としては、スピンコート法、ディップ法、インクジェット法、印刷法などを利用することができる。 10

【0087】

そして、このようにして形成された発光層 4 上に、ホールブロック層 8 を形成すると共に、このホールブロック層 8 の上に電子注入層 5 を形成し、更に、この電子注入層 5 の上に、陰極 6 を形成することにより、図 1 に示す構成を有する有機 EL 素子が得られる。

【0088】

以上において、ホールブロック層 8、電子注入層 5 および陰極 6 を形成する方法としては、真空蒸着法などの乾式法を利用することができる。

【0089】

上記の有機 EL 素子においては、直流電源 7 により、陽極 2 と陰極 6 との間に直流電圧が印加されると、発光層 4 が発光し、この光は、正孔注入輸送層 3、陽極 2 および透明基板 1 を介して外部に放射される。 20

このような構成の有機 EL 素子によれば、発光層 4 が上記の有機 EL 素子用重合体組成物によって形成されているため、高い発光輝度が得られる。

【0090】

また、ホールブロック層 8 が配設されていることにより、陽極 2 からの正孔と陰極 2 からの電子とにおける結合が高い効率をもって実現され、その結果、高い発光輝度および発光効率が得られる。

【実施例】

【0091】

以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。 30

【0092】

実施例 1

この実施例 1 は、第 1 の重合体を製造するものである。

【0093】

一般式 (2) において、 R^1 が炭素原子数 8 のアルキル基である 9, 9 - ジオクチル - 2, 7 - ジプロモフルオレンの 0.55 g (1 mmol) と、一般式 (3) において、基 R^2 がフェニル - m - トリルアミノ基である 3, 6 - ビス (フェニル - m - トリルアミノ) - N - (4 - アミノフェニル) カルバゾール 0.62 g (1 mmol) と、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム ($Pd_2(dba)_3$) 0.03 g (0.03 mmol) と、ジフェニルホスフィノフェロセン (DPPF) 0.05 g (0.09 mmol) と、t - ブトキシナトリウム 0.29 g (3 mmol) とをメシチレン 10 ml に溶解させて得られる溶液を 140 に加熱し、35 時間反応させた。 40

その後、同温度でジフェニルアミン 0.08 g (0.5 mmol) を加えて 4 時間反応させた後、プロモベンゼン 0.16 g (1 mmol) を加えて更に 4 時間反応させてポリマー末端を置換した。

得られた反応溶液にエチレンジアミン水溶液を加えてクロロホルムで分液抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧蒸留で有機溶媒を除去した後、アセトンによって再沈殿処理して、重合体 A1 を 0.34 g 得た。 50

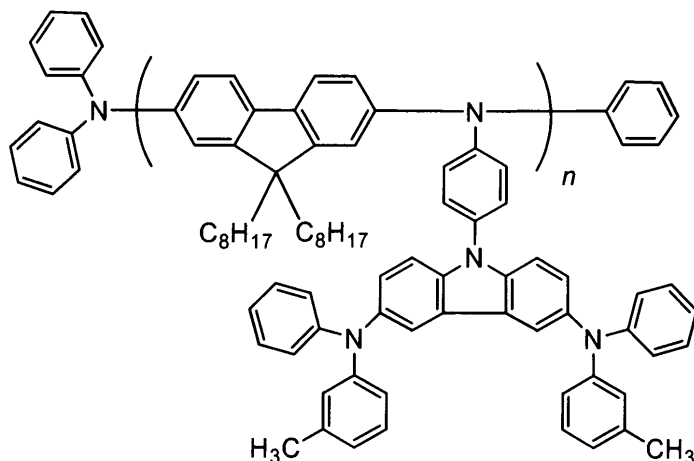
【 0 0 9 4 】

この重合体 A 1 は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるポリスチレン換算重量平均分子量が 17,000 のものであった。

また、重合体 A 1 は、NMR 分析により、図 2 に示すように、下記構造式 (1 A) で表される重合体であることが確認された。

【 0 0 9 5 】

【化 1 4】
構造式 (1 A)



10

20

【 0 0 9 6 】

実施例 2

この実施例 2 は、第 1 の重合体を製造するものである。

【 0 0 9 7 】

一般式 (2) において、基 R^1 が炭素原子数 8 のアルキル基である 9,9-ジオクチル-2,7-ジプロモフルオレンの 0.55 g (1 mmol) と、一般式 (3) において、 R^2 が水素原子である N-(4-アミノフェニル)カルバゾール 0.26 g (1 mmol) と、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム ($Pd_2(dba)_3$) 0.03 g (0.03 mmol) と、ジフェニルホスフィノフェロセン (DPPF) 0.05 g (0.09 mmol) と、t-ブトキシナトリウム 0.29 g (3 mmol) とをメシチレン 10 ml に溶解させて得られる溶液を 140 に加熱し、35 時間反応させた。

30

その後、同温度でジフェニルアミン 0.08 g (0.5 mmol) を加えて 4 時間反応させた後、プロモベンゼン 0.16 g (1 mmol) を加えて更に 4 時間反応させて末端封鎖を行った。

得られた反応溶液にエチレンジアミン水溶液を加えてクロロホルムで分液抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧蒸留で有機溶媒を除去した後、アセトンによって再沈殿処理して、重合体 A 2 を 0.34 g 得た。

【 0 0 9 8 】

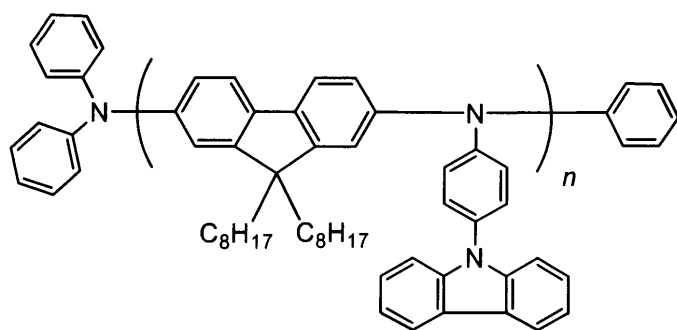
この重合体 A 2 は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるポリスチレン換算重量平均分子量が 17,000 のものであった。

40

また、重合体 A 2 は下記構造式 (2 A) で表される重合体であることが確認された。

【 0 0 9 9 】

【化 15】
構造式 (2A)



10

【0100】

実施例 3

この実施例 3 は、第 2 の重合体を製造するものである。

【0101】

一般式 (3) において、 R^2 がフェニル - m - トリルアミノ基である 3, 6 - ビス (フェニル - m - トリルアミノ) - N - (4 - アミノフェニル) カルバゾール 0.62 g (1 mmol) と、一般式 (5) において、X が臭素原子である 2, 2' - ジプロモスピロフルオレン 0.47 g (1 mmol) と、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム ($Pd_2(dba)_3$) 0.03 g (0.03 mmol) と、ジフェニルホスフィノフェ

20

ロセン (DPPF) 0.05 g (0.09 mmol) と、t - ブトキシナトリウム 0.29 g (3 mmol) とをメシチレン 10 ml に溶解させて得られる溶液を 140 に加熱し、35 時間反応させた。

その後、同温度でジフェニルアミン 0.08 g (0.5 mmol) を加えて 4 時間反応させた後、プロモベンゼン 0.16 g (1 mmol) を加えて更に 4 時間反応させて末端封鎖を行った。

得られた反応液にエチレンジアミン水溶液を加えてクロロホルムで分液抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧蒸留で有機溶媒を除去した後、アセトンによって再沈殿処理して、重合体 B1 を 0.54 g 得た。

【0102】

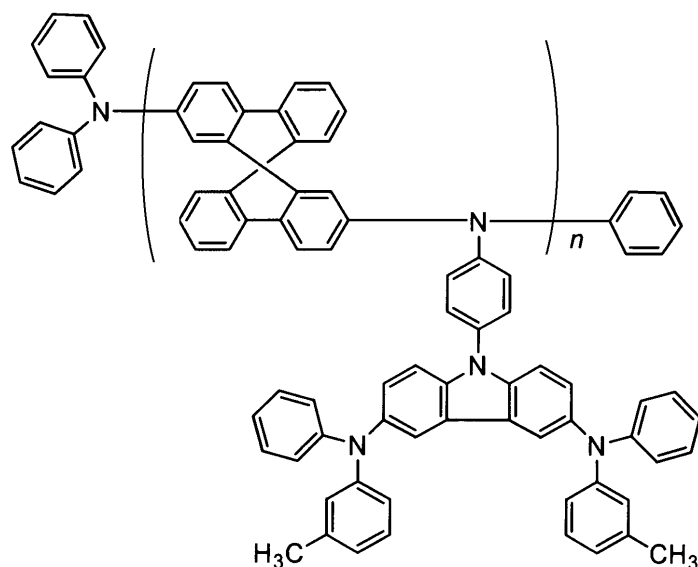
30

この重合体 B1 は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるポリスチレン換算重量平均分子量が 12,000 のものであった。

また、重合体 B1 は、NMR 分析により、図 3 に示すように、下記構造式 (1B) で表される重合体であることが確認された。

【0103】

【化 1 6】
構造式 (1 B)



10

【0 1 0 4】

20

実施例 4

(有機 EL 素子の作成)

透明基板上に ITO 膜が形成されてなる ITO 基板を用意し、この ITO 基板を、中性洗剤、超純水、イソプロピルアルコール、超純水、アセトンをこの順に用いて超音波洗浄した後、更に紫外線 - オゾン (UV/O₃) 洗浄した。

洗浄を行った ITO 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ネート (PEDOT/PSS) 溶液をスピンコート法によって塗布し、その後、得られた厚さ 65 nm の塗布膜を窒素雰囲気下において 250 °C で 30 分間乾燥することにより、正孔注入層を形成した。

【0 1 0 5】

30

次いで、得られた正孔注入層の表面に、発光層形成液としての重合体 1 B および上記一般式 (6) で示される特定のイリジウム錯体 6 mol % をヘキサノンに 3 wt % で溶解して得られた有機 EL 素子用重合体組成物溶液をスピンコート法によって塗布し、得られた厚さ 40 nm の塗布膜を窒素雰囲気下において 120 °C で 10 分間乾燥することにより、発光層を形成した。

次いで、ITO 基板上に正孔注入層および発光層がこの順に積層されてなる積層体を真空装置内に固定し、その後、当該真空装置内を 1×10^{-4} Pa 以下にまで減圧し、バソクプロイン 30 nm 蒸着し、正孔ブロック層を形成した。次いで、フッ化リチウム 0.5 nm、カルシウム 30 nm、アルミニウム 100 nm を、この順で蒸着することにより陰極を形成した。その後、ガラス材料によって封止することにより、有機 EL 素子を製造した。

40

【0 1 0 6】

得られた有機 EL 素子からは、特定のイリジウム錯体由来する波長 515 nm 付近の発光が得られた。

【図面の簡単な説明】

【0 1 0 7】

【図 1】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の一例における構成を示す説明用断面図である。

【図 2】実施例 1 に係る有機 EL 素子の NMR スペクトル図である。

【図 3】実施例 3 に係る有機 EL 素子の NMR スペクトル図である。

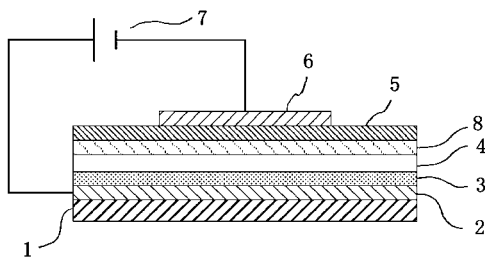
50

【符号の説明】

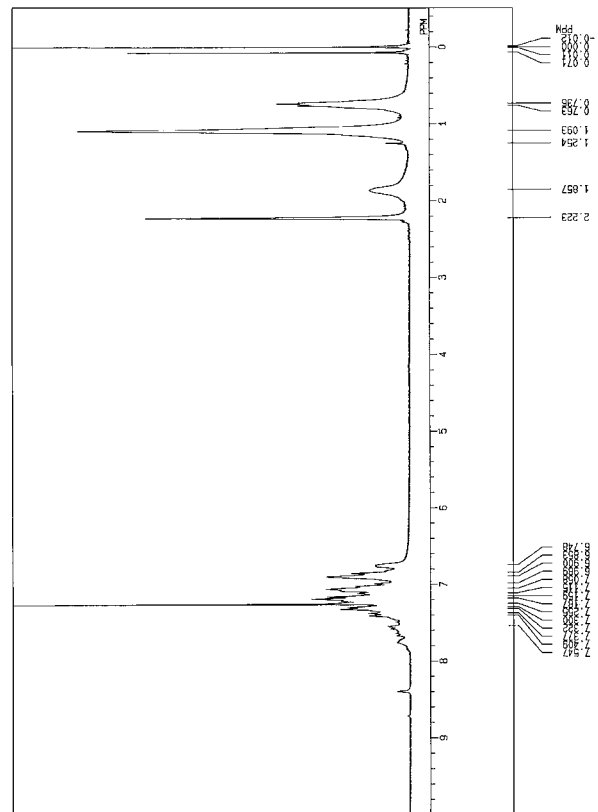
【0108】

- 1 透明基板
- 2 陽極
- 3 正孔注入輸送層
- 4 発光層
- 5 電子注入層
- 6 陰極
- 7 直流電源
- 8 ホールブロック層

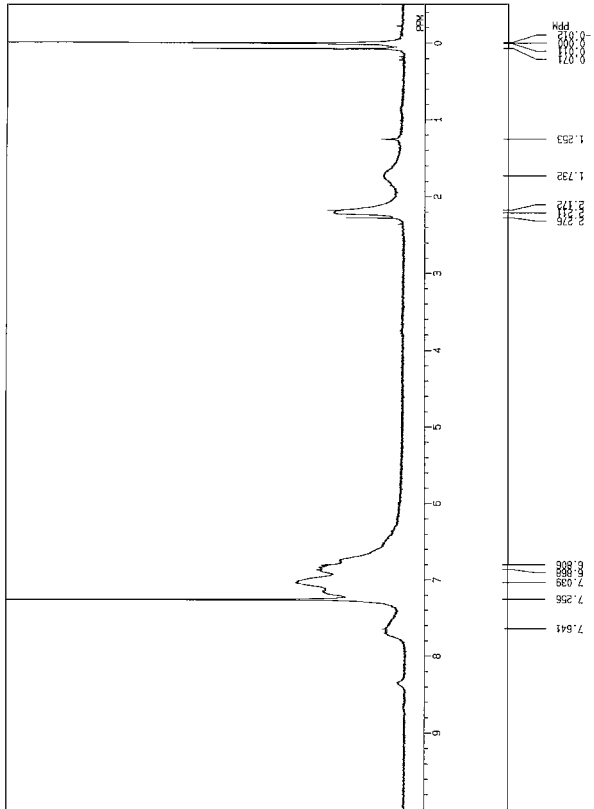
【図1】



【図2】



【図 3】



フロントページの続き

F ターム(参考) 3K007 AB01 AB03 AB11 AB18 DB03 FA01
4J043 PA01 PA04 PB07 PB23 QB15 QB51 RA02 SA02 SB01 TA43
TB01 UA22 UA232 UA791 XA03 XA14 XB22 ZA44 ZB60

专利名称(译)	电荷传输聚合物，其制备方法，以及用于有机电致发光元件和有机电致发光的聚合物组合物		
公开(公告)号	JP2005306998A	公开(公告)日	2005-11-04
申请号	JP2004125577	申请日	2004-04-21
[标]申请(专利权)人(译)	杰瑟股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	JSR株式会社		
[标]发明人	安田博幸 呉賢植 白木真司		
发明人	安田 博幸 呉 賢植 白木 真司		
IPC分类号	H01L51/50 C08G61/12 C08G73/02 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	C08G73/02 C08G61/12 C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/185 H01L51/0035 H01L51/0039 H01L51/0059 H01L51/0062 H01L51/5016 H01L51/5048 H05B33/14		
FI分类号	C08G73/02 C09K11/06.660 C09K11/06.690 H05B33/14.B H05B33/22.B		
F-TERM分类号	3K007/AB01 3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/AB18 3K007/DB03 3K007/FA01 4J043/PA01 4J043/PA04 4J043/PB07 4J043/PB23 4J043/QB15 4J043/QB51 4J043/RA02 4J043/SA02 4J043/SB01 4J043/TA43 4J043/TB01 4J043/UA22 4J043/UA232 4J043/UA791 4J043/XA03 4J043/XA14 4J043/XB22 4J043/ZA44 4J043/ZB60 3K107/AA01 3K107/CC01 3K107/CC21 3K107/CC45 3K107/DD60 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/DD74 3K107/DD79 3K107/DD80 3K107/FF18 3K107/GG06		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明公开了具有优异的溶剂溶解性可以很容易地形成薄膜，以提供有用的新的电荷输送聚合物作为电子材料等的树脂材料，并且具有优异的溶剂中的溶解性，容易薄膜可以形成，以提供能够产生有用的新的电荷传输性聚合物作为电子材料等树脂材料的方法，和发光特性和耐久性优异的有机电致发光的光用于有机电致发光元件的聚合物组合物和可以获得元素的有机电致发光元件。 溶液：电荷输送聚合物的特征在于由特定的重复单元组成。制备电荷输送聚合物的方法的特征在于使特定化合物与特定的N- (4-氨基苯基) 卟啉化合物反应。 【选择图】无

		特開2005- (P2005- (43) 公開日 平成17年11月4日 (20	
(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参	
C08G 73/02	C08G 73/02	3K007	
C09K 11/06	C09K 11/06 660	4J043	
H05B 33/14	C09K 11/06 690		
H05B 33/22	H05B 33/14 B		
	H05B 33/22 B		
		審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全	
(21) 出願番号	特願2004-125577 (P2004-125577)	(71) 出願人	000004178
(22) 出願日	平成16年4月21日 (2004. 4. 21)		J S R株式会社
		(74) 代理人	100078754
			弁理士 大井 正彦
		(72) 発明者	安田 博幸
			東京都中央区築地五丁目6番10号
			R株式会社内
		(72) 発明者	呉 賢植
			東京都中央区築地五丁目6番10号
			R株式会社内
		(72) 発明者	白木 真司
			東京都中央区築地五丁目6番10号
			R株式会社内