

(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2007-154202

(P2007-154202A)

(43) 公開日 平成19年6月21日(2007.6.21)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
C09K 11/06	(2006.01)	C09K 11/06	680		3K107
H01L 51/50	(2006.01)	H05B 33/14	B		4J032
C08G 61/12	(2006.01)	C08G 61/12			

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2006-337705 (P2006-337705)	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社
(22) 出願日	平成18年12月15日 (2006.12.15)		東京都港区芝大門1丁目13番9号
(62) 分割の表示	特願2002-80456 (P2002-80456) の分割	(74) 代理人	100118740 弁理士 柿沼 伸司
原出願日	平成14年3月22日 (2002.3.22)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-186120 (P2001-186120)	(72) 発明者	武内 正隆 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社総合研究所内
(32) 優先日	平成13年6月20日 (2001.6.20)	(72) 発明者	内條 秀一 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社総合研究所内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	白根 浩朗 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合性化合物の中間体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子に用いられる発光材料として、高発光効率、高輝度で大面積化、量産化が可能である有機EL素子、およびそれに用いられる発光材料を提供すること

【解決手段】発光機構が電子エネルギー準位の励起三重項状態から基底状態への遷移あるいは励起三重項状態を経由しての基底状態への遷移によるものである、イリジウムなどの金属錯体が高分子の一部を成すかまたは高分子に結合している高分子系発光材料およびそれを使用した有機EL素子。

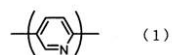
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

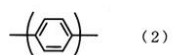
陽極と陰極の間に、発光層を含む少なくとも一層の有機高分子化合物からなる層を含む有機発光素子において、該発光層が下記式（１）で表される繰り返し単位および／又は下記式（２）で表される繰り返し単位、および下記式（３）で表される繰り返し単位の少なくとも一種からなる、分岐構造を含まない高分子発光体を包含することを特徴とする有機発光素子。

【化 1】



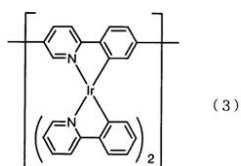
10

【化 2】



20

【化 3】



30

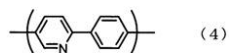
（上記式（１）～（３）の各繰り返し単位におけるピリジン環およびベンゼン環は置換基を有していてもよい。）

【請求項 2】

陽極と陰極の間に、発光層を含む少なくとも一層の有機高分子化合物からなる層を含む有機発光素子において、該発光層が、上記式（３）で表される繰り返し単位又は下記式（４）で表される繰り返し単位からなる、分岐構造を含まない高分子発光体を包含することを特徴とする有機発光素子。

40

【化 4】



10

(上記式(4)におけるピリジン環およびベンゼン環は置換基を有していてもよい。)

【請求項 3】

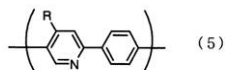
前記高分子発光体において、高分子の主鎖を形成するピリジン環が置換基として炭素数 1 ~ 10 のアルキル基または炭素数 1 ~ 10 のカルボキシレート基を有することを特徴とする、請求項 1 または 2 のいずれかに記載の有機発光素子。

20

【請求項 4】

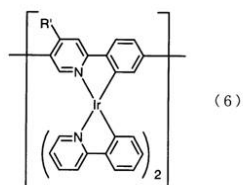
前記高分子発光体が、下記式(5)で表される繰り返し単位及び/又は下記式(6)で表される繰り返し単位からなることを特徴とする請求項 2 に記載の有機発光素子。

【化 5】



30

【化 6】



40

(上記式(5)又は(6)において、RおよびR'はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表す。)

【請求項 5】

上記式(5)で表される繰り返し単位又は上記式(6)で表される繰り返し単位からなる高分子発光体。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、平面表示パネルやこれに用いられるバックライト用の有機発光素子（OLED）に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機発光素子は、1987年にコダック社のC. W. Tangらにより高輝度の発光が示されて（Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年）以来、材料開発、素子構造の改良が急速に進み、最近になってカーオーディオや携帯電話用のディスプレイなどから実用化が始まった。この有機EL（エレクトロルミネッセント）素子の用途を更に拡大するために、発光効率向上、耐久性向上のための材料開発、フルカラー表示の開発などが現在活発に行われている。特に、中型パネルや大型パネル、あるいは照明用途への展開を考える上では発光効率の向上による更なる高輝度化が必要である。しかし、現在の発光材料で利用されているのは励起一重項状態からの発光、すなわち蛍光であり、月刊ディスプレイ, 1998年10月号別冊「有機ELディスプレイ」, 58頁によれば、電氣的励起における励起一重項状態と励起三重項状態の励起子の生成比が1:3であることから、有機ELにおける発光の内部量子効率は25%が上限とされてきた。

10

【0003】

これに対し、M. A. Baldoらは励起三重項状態から燐光発光するイリジウム錯体を用いることにより外部量子効率7.5%（外部取り出し効率を20%と仮定すると内部量子効率は37.5%）を得、従来上限値とされてきた外部量子効率5%という値を上回ることが可能なことを示した（Appl. Phys. Lett., 75巻, 4頁, 1999年, WO00/70655）。しかし、ここで用いられているイリジウム錯体のように常温で安定に燐光を発する材料は極めて稀であるため材料選択の自由度が狭く、また実際の使用に当たっては特定のホスト化合物にドーピングして使用する必要があるなど、ディスプレイの仕様を満たすための材料選定が極めて困難であるという欠点を有していた。

20

【0004】

これに対し、同じくM. A. Baldoらはイリジウム錯体を増感剤として使用し、この励起三重項状態から蛍光色素の励起一重項状態へエネルギーを移動させ、最終的には蛍光色素の励起一重項状態から蛍光を発光させることにより比較的良好な発光効率を得られることを示した（Nature, 403巻, 750頁, 2000年）。この方法は発光材料として数多い蛍光色素から目的に合うものを選定して使用できるという利点を有している。しかし、この方法においては、増感剤の励起三重項状態から蛍光色素の励起一重項状態へのエネルギー移動というスピン禁制の過程が含まれているため、原理的に発光量子効率が低いという大きな欠点があった。

30

【0005】

次に、パネルの量産方法に関しては、従来から真空蒸着法が用いられてきた。しかし、この方法は真空設備を必要とする点、大面積になるほど有機薄膜を均一の厚さに成膜することが困難になる点などの問題点を有しており、必ずしも大面積パネルの量産に適した方法とは言えない。

40

【0006】

これに対し、大面積化が容易な方法として高分子系発光材料を用いた製造方法、すなわちインクジェット法や印刷法が開発されている。特に、印刷法は連続して長尺の成膜が行え、大面積化と量産性に優れている。

【0007】

上記のように、発光効率が高くかつ大面積の有機発光素子を得るためには、燐光発光性の高分子材料が必要となる。このような燐光発光性の高分子材料としては、ルテニウム錯体を高分子の主鎖または側鎖に組み込んだものがある（Ng, P.K. et al., Polymer Preprints., 40(2), 1212 (1999)）。これらはイオン性化合物であり、電圧を印加した場合には電極での酸化還元反応による電気化学発光が起こる。この電気化学発光は応答速度が分オ

50

ーダーと極めて遅いため、通常のディスプレイパネルとしては適当でない。

【 0 0 0 8 】

また、厳密な意味では高分子材料とは言えないが、ポリ（N - ビニルカルバゾール）に燐光発光性の低分子化合物であるイリジウム錯体を混合、分散したものがある（P. J. Djurovich et al., Polymer Preprints, 41(1), 770 (2000)）。しかし、これは均質な高分子材料に較べて熱安定性が劣り、相分離や偏析を起こす可能性がある。

【 0 0 0 9 】

特開 2 0 0 1 - 1 8 1 6 1 6 号公報、特開 2 0 0 1 - 1 8 1 6 1 7 号公報、特開 2 0 0 1 - 2 4 7 8 5 9 号公報にはそれぞれ燐光発光性のオルトメタル化パラジウム錯体、オルトメタル化白金錯体、オルトメタル化イリジウム錯体からなる有機発光素子材料が開示されており、これらの錯体構造を繰り返し単位とする高分子化合物についても言及している。しかし、これらの公報には、これら公報中に示された繰り返し単位である錯体構造を結合して高分子を形成するために必要な構造および高分子の合成方法の具体的な例示がなく、実用的な燐光発光性の高分子化合物については開示がなされていない。

10

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

上記のように、発光効率がよくかつ大面積の有機発光素子を量産するために必要とされる実用的な高分子系発光材料は未だ存在しない。そこで、本発明は上記のような従来技術の問題点を解決し、蛍光発光の外部量子効率の限界である 5 % を越える高発光効率で、大面積化が可能であり、かつ量産可能な有機発光素子及びこれを得るための高分子系発光材料を提供することを課題とする。

20

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 1 】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく種々検討した結果、発光物質を高分子によって拘束することにより、励起三重項状態からの高効率発光が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 2 】

ここで言う高分子による拘束とは発光物質が高分子による何らかの作用で固定化されることを意味する。固定化の方法としては共有結合、配位結合、電荷移動錯体化、イオン結合、ファンデルワールス力、インターカレーション等のホストゲスト結合等の化学結合、物理的結合が挙げられるが特に限定されない。

30

【 0 0 1 3 】

また、本発明の発光物質はその構造の一部が発光物質を拘束する高分子の一部を形成してもよく、また、発光物質である錯体の配位子の一部が該高分子に組み込まれていてもよい。

【 0 0 1 4 】

すなわち、本発明は、以下の有機発光素子および発光材料に関する。

【 0 0 1 5 】

〔 1 〕

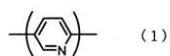
40

【 0 0 1 6 】

陽極と陰極の間に、発光層を含む少なくとも一層の有機高分子化合物からなる層を含む有機発光素子において、該発光層が下記式（1）で表される繰り返し単位および／又は下記式（2）で表される繰り返し単位、および下記式（3）で表される繰り返し単位の少なくとも一種からなる、分岐構造を含まない高分子発光体を包含することを特徴とする有機発光素子。

【 0 0 1 7 】

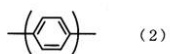
【化 7】



【 0 0 1 8 】

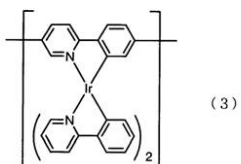
10

【化 8】



【 0 0 1 9 】

【化 9】



20

【 0 0 2 0 】

(上記式(1)～(3)の各繰り返し単位におけるピリジン環およびベンゼン環は置換基を有していてもよい。) 30

【 0 0 2 1 】

〔 2 〕

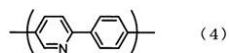
【 0 0 2 2 】

陽極と陰極の間に、発光層を含む少なくとも一層の有機高分子化合物からなる層を含む有機発光素子において、該発光層が、上記式(3)で表される繰り返し単位又は下記式(4)で表される繰り返し単位からなる、分岐構造を含まない高分子発光体を包含することを特徴とする有機発光素子。

【 0 0 2 3 】

40

【化 1 0】



10

【0 0 2 4】

(上記式(4)におけるピリジン環およびベンゼン環は置換基を有していてもよい。)

【0 0 2 5】

〔3〕

【0 0 2 6】

前記高分子発光体において、高分子の主鎖を形成するピリジン環が置換基として炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のカルボキシレート基を有することを特徴とする、請求項1または2のいずれかに記載の有機発光素子。

20

【0 0 2 7】

〔4〕

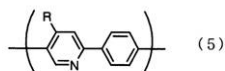
【0 0 2 8】

前記高分子発光体が、下記式(5)で表される繰り返し単位及び/又は下記式(6)で表される繰り返し単位からなることを特徴とする請求項2に記載の有機発光素子。

【0 0 2 9】

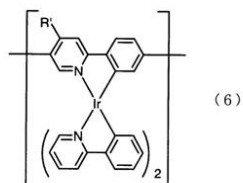
【化 1 1】

30



【0 0 3 0】

【化 1 2】



40

【0 0 3 1】

(上記式(5)又は(6)において、RおよびR'はそれぞれ独立して炭素数1～10のアルキル基を表す。)

50

【 0 0 3 2 】

〔 5 〕 上記式 (5) で表される繰り返し単位又は上記式 (6) で表される繰り返し単位からなる高分子発光体。

【 発明の効果 】

【 0 0 3 3 】

本発明の燐光性高分子発光材料を用いることにより、励起三重項状態のエネルギーを効率よく発光に変換することが可能となり、高輝度で耐久性のある有機発光素子を提供することが可能となる。

10

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 3 4 】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

【 0 0 3 5 】

図 1 は本発明の有機発光素子構成の一例を示す断面図であり、透明基板上に設けた陽極と陰極の間にホール輸送層、発光層、電子輸送層を順次設けたものである。また、本発明の有機発光素子構成は図 1 の例のみに限定されず、陽極と陰極の間に順次、1) ホール輸送層 / 発光層、2) 発光層 / 電子輸送層、のいずれかを設けたものでもよく、更には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、のいずれかの層を一層設けるだけでもよい。また、図 1 に示した発光層は 1 層であるが、2 つ以上の層が積層されていてもよい。

20

【 0 0 3 6 】

本発明において、発光性部分とは励起三重項状態から発光する分子構造を有する部分、すなわち燐光発光性の部分、あるいは励起三重項状態を経由して発光する分子構造を有する部分 (以下、励起三重項状態を経由して発光する部分という。) を意味し、それらの発光性部分が高分子の一部を成すかまたは高分子に結合していることを特徴とする。ここでいう励起三重項状態を経由して発光する部分とは、特開 2 0 0 2 - 0 5 0 4 8 3 に開示されている燐光発光性の第 1 の有機化合物に当たる部分の励起三重項状態から蛍光発光性の第 2 の有機化合物に当たる部分の励起三重項状態へのエネルギー移動が起こり、第 2 の有機化合物の部分から蛍光発光が起こるような 2 種類の部分から成るものを指す。

30

【 0 0 3 7 】

尚、本発明に係る有機発光素子が上記励起三重項状態を経由して発光する部分を含む場合には、この発光性部分に含まれる燐光発光性の部分と蛍光発光性の部分のうち少なくとも一方が高分子の一部を成すかまたは高分子に結合していることが好ましい。尚、この場合において、高分子の一部をなすかまたは高分子に結合している燐光発光性の部分または / および蛍光発光性の部分は、高分子の主鎖を形成していてもよく、また高分子の側鎖 (官能基等が主鎖からぶらさがった形のペンダント基を意味するが、長鎖分岐であってもよい。) を形成していてもよい。

40

【 0 0 3 8 】

上記燐光発光性の部分の励起三重項状態の量子効率の値としては 0 . 1 以上が好ましく、更に好ましくは 0 . 3 以上であり、より一層好ましくは 0 . 5 以上である。これらの燐光発光性の部分に適用できる励起三重項状態の量子効率が高い化合物としては金属錯体を例示することができるが、何らこれに限定されるものではない。上記金属錯体の具体的な例としてはイリジウム錯体や白金錯体等の遷移金属錯体及びこれらの誘導体等の遷移金属錯体を挙げることができる。これらは高温でも比較的安定な励起三重項状態を有する点で好ましい。また、後述のように配位能のある官能基を有する高分子を遷移金属原子に配位させることにより容易に錯体化が行える点からも好ましい。また、これらの燐光発光性の部分に適用できる励起三重項状態の量子効率が高い多くの化合物は、例えば “ H a n d b o o k o f P h o t o c h e m i s t r y , S e c o n d E d i t i o n (S t e v e n

50

L. Murovほか著, Marcel

Dekker Inc., 1993) などから選ぶことができる。

【0039】

上記の遷移金属錯体に使用される遷移金属としては、周期表において第1遷移元素系列は原子番号21のScから原子番号30のZnまでを、第2遷移元素系列は原子番号39のYから原子番号48のCdまでを、第3遷移元素系列は原子番号72のHfから原子番号80のHgまでを含める。

【0040】

また上記の励起三重項状態を経由して発光する金属錯体の別の具体的な例としては希土類金属錯体を例示することができるが、何らこれに限定されるものではない。この希土類金属錯体に使用される希土類金属としては、周期表において原子番号57のLaから原子番号71のLuまでを含める。

10

【0041】

本発明における発光材料とは発光物質そのものを意味する。本発明では発光性部分が金属錯体などであり、それが高分子に結合している。すなわち、本発明の発光性物質は発光性部分を有する高分子自体であり、それが発光材料でもある。ただし、説明の都合上、高分子に結合する発光性部分のことを発光物質と記述する場合もある。また、広義には、発光物質、バインダー、ホール輸送材料や電子輸送材料を含む発光層を構成している物質を合わせたものを発光材料という場合がある。

【0042】

本発明における発光性部分は非イオン性である。これは、発光性部分がイオン性である場合には、発光性部分を含む発光層に電圧を印加した場合には電気化学発光が起こり、この発光は応答速度が例えば分オーダーと極めて遅く、ディスプレイ用途には好ましくないためである。

20

【0043】

本発明において、「発光性部分が高分子の一部を成す」とは、発光性部分構造が高分子の繰り返し単位の少なくとも一種類を構成していることを意味する。当該高分子が共重合体である場合、構成モノマーの少なくとも一種が発光性部分構造を有することになる。また、発光性部分は高分子の主鎖をなしていてもよく、側鎖（ペンダント基等）であってもよい。「発光性部分が高分子に結合している」とは高分子化合物中に発光性部分がその程度、形態を問わず、結合していればよいことを意味する。この具体的な方法としては、発光性部分を高分子の主鎖として組み込む方法、または側鎖（ペンダント基を含む）として結合させる方法などを挙げることができるが、何らこれらに限定されるものではない。また、上記の遷移金属錯体および希土類金属錯体の場合には、錯体を形成する配位子のうち少なくとも1つの配位子を高分子の主鎖として組み込む方法、または側鎖として結合させる方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。

30

【0044】

また、上記の遷移金属錯体および希土類金属錯体に使用される配位子としては、アセチルアセトナト、2,2'-ビピリジン、4,4'-ジメチル-2,2'-ビピリジン、1,10-フェナントロリン、2-フェニルピリジン、ポルフィリン、フタロシアニン、ピリミジン、キノリン及び/またはこれらの誘導体などを例示することができるが、何らこれらに限定されるものではない。これらの配位子は、1つの錯体について1種類または複数種類が配位される。また、上記の錯体化合物として二核錯体あるいは多核錯体や、2種類以上の錯体の複錯体を使用することもできる。

40

【0045】

本発明の発光性部分において、金属錯体の中心金属となる金属原子は高分子の1つ以上の部位で拘束される。これを達成する方法は特に限定はされないが、上述したような配位結合による錯体化を始め、電荷移動による錯体化、イオン結合、共有結合等が挙げられる。これらの中で配位子を高分子に結合させて発光物質を錯体化させる方法が発光物質の電子状態の変化を小さくして高分子に固定化させることができるため好ましい。この場合、配

50

位子を高分子に結合させて錯体化させる方法が材料の設計及び合成が容易であり特に好ましい。また、中心金属となる金属原子がイオンの場合には、前述の理由により発光性部分を中性とする方法が採られ、例えば、配位結合と共にイオンの価数を中和するに足りる共有結合を有する有機金属化合物とする方法などが挙げられるが、何らこれに限定されるものではない。

【0046】

本発明における金属原子を拘束する高分子としては、特に限定はされないが、例えば配位能のあるピリジン基やビピリジル基、ピリミジン基、キノリン基等の複素環化合物を高分子の主鎖及び/または側鎖に結合させたものを用いることができる。このような高分子として、より具体的には、ポリピリジンジイル、ポリビピリジンジイル、ポリキノリンジイル等の、主鎖に配位子を含む高分子及び/またはこれらの誘導体、ポリビニルピリジン、ポリ(メタ)アクリルピリジン、ポリビニルキノリン等の、側鎖に配位子を有する高分子及び/またはこれらの誘導体、及び/または上記の構造を組み合わせた高分子等が挙げられる。

10

【0047】

また、本発明に用いられる高分子としては、発光性部分がその一部をなすかまたは結合しているモノマー単位と、発光性部分を有しないモノマー単位との共重合体を用いることもできる。ここで、発光性部分を有しないモノマー単位としては、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、スチレン及びその誘導体などを例示することができるが、何らこれらに限定されるものではない。

20

【0048】

上記のような発光性部分を有しないモノマー単位との共重合体を有機発光素子の発光層として用いることにより、加工性が向上し、成膜後の膜に柔軟性が付与される。このことは、高分子フィルム基板を用いたフレキシブルな発光素子を作製する場合に極めて有利な点となる。

【0049】

本発明に用いられる高分子の重合度は、5～10000が好ましく、10～5000が更に好ましい。

【0050】

高分子の分子量はその構成モノマーの分子量と重合度によって決まるため、本発明に用いられる高分子の分子量の好適な範囲を一概に定めることは困難である。しいて挙げるならば、本発明に用いられる高分子の分子量は、上記の重合度とは独立に重量平均分子量で1000～2000000が好ましく、5000～1000000が更に好ましい。

30

【0051】

ここで、分子量の測定方法としては、例えば、高分子学会編「高分子化学の基礎」(東京化学同人、1978年)に記載されている方法、即ちGPC法(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)、浸透圧による方法、光散乱法、超遠心法など挙げることができるが、何らこれらの方法に限定されるものではない。

【0052】

本発明に係る有機発光素子における発光のメカニズムは以下になる。すなわち、電氣的励起により最低励起一重項状態が25%、最低励起三重項状態が75%の割合で生成するが、発光物質が遷移金属錯体や希土類金属錯体の場合には重原子効果により最低励起一重項状態から最低励起三重項状態への項間交差が起こりやすくなるため、最低励起三重項状態の比率が75%以上に増加する。この最低励起三重項状態から燐光を発光する遷移金属錯体の場合には、燐光を発光する放射遷移と共に無輻射遷移が存在する。また、希土類金属錯体の場合には配位子の最低励起三重項状態の励起エネルギーが中心金属イオンへエネルギー移動し、中心金属イオンの励起準位から発光するが、この場合にも発光の放射遷移と共に無輻射遷移が存在する。これらの無輻射遷移は液体窒素温度程度の低温にしない限りこれを抑えることができず、通常上記のような化合物の常温における発光は極めて微弱である。

40

50

【0053】

しかし、本発明に係る有機発光素子では、発光物質を分子レベルで高分子に固定することにより分子の振動が抑えられるため、励起エネルギーが分子の振動となって失われることがなくなる。また、励起三重項状態は酸素により失活するが、本発明に係る有機発光素子では、発光物質を高分子内に閉じ込めることにより、酸素の進入を抑えることが可能である。

【0054】

本発明の有機発光素子の発光層は発光材料として高分子によって拘束された発光物質を含む層であるが、他の発光材料、ホール輸送材料、電子輸送材料などが含まれていてもよい。

10

【0055】

本発明に係る有機発光素子では発光層の両側または片側にホール輸送層、電子輸送層を形成させることにより、さらに発光効率及び/または耐久性の改善を達成できる。

【0056】

ホール輸送層を形成するホール輸送材料としては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)などのトリフェニルアミン誘導体、ポリビニルカルバゾールなどの既知のホール輸送材料が使用できるが、特にこれらに限定されることはない。これらのホール輸送材料は単独でも用いられるが、異なるホール輸送材料と混合または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にもよるので一概に限定はできないが、10 nm ~ 10 μ mが好ましく、10 nm ~ 1 μ mが更に好ましい。

20

【0057】

電子輸送層を形成する電子輸送材料としては、Alq₃(トリスアルミニウムキノリノール)など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などの既知の電子輸送材料が使用できるが、特にこれらに限定されることはない。これらの電子輸送材料は単独でも用いられるが、異なる電子輸送材料と混合または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にもよるので一概に限定はできないが、10 nm ~ 10 μ mが好ましく、10 nm ~ 1 μ mが更に好ましい。

30

【0058】

上記の発光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するほかに、高分子材料をバインダとして各層を形成することもできる。これに使用される高分子材料としては、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を例示できるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0059】

上記の発光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の成膜方法は、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、コーティング法などを用いることが可能で、これらに特に限定されることはないが、低分子化合物の場合は主として抵抗加熱蒸着および電子ビーム蒸着が用いられ、高分子材料の場合は主にコーティング法が用いられる。

40

【0060】

本発明に係る有機発光素子の陽極材料としては、ITO(酸化インジウムスズ)、酸化錫、酸化亜鉛、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性高分子などの既知の透明導電材料が使用できるが、特にこれらに限定されることはない。この透明導電材料による電極の表面抵抗は1 ~ 50 $\Omega/\square$ (オーム/スクエアー)であることが好ましい。これらの陽極材料の成膜方法としては、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、化学反応法、コーティング法などを用いることができるが、これらに特に限定されることはない。陽極の厚さは50 ~ 300 nmが好ましい。

50

【 0 0 6 1 】

また、陽極とホール輸送層または陽極に隣接して積層される有機層の間に、ホール注入に対する注入障壁を緩和する目的でバッファ層が挿入されていてもよい。これ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などの既知の材料が用いられるが、特にこれに限定されることはない。

【 0 0 6 2 】

本発明に係る有機発光素子の陰極材料としては、Al、MgAg合金、Caなどのアルカリ金属、AlCaなどのAlとアルカリ金属の合金などの既知の陰極材料が使用できるが、特にこれらに限定されることはない。これらの陰極材料の成膜方法としては、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を用いることができるが、これらに特に限定されることはない。陰極の厚さは10nm～1μmが好ましく、50～500nmが更に好ましい。

10

【 0 0 6 3 】

また、陰極と、電子輸送層または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させる目的で、厚さ0.1～10nmの絶縁層が挿入されていてもよい。この絶縁層としては、フッ化リチウム、フッ化マグネシウム、酸化マグネシウム、アルミナなどの既知の陰極材料が使用できるが、特にこれらに限定されることはない。

【 0 0 6 4 】

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、発光層内で電子と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。これにはトリアゾール誘導体やオキサジアゾール誘導体などの既知の材料が用いられるが、特にこれに限定されることはない。

20

【 0 0 6 5 】

本発明に係る有機発光素子の基板としては、発光材料の発光波長に対して透明な絶縁性基板が使用でき、ガラスのほか、PET（ポリエチレンテレフタレート）やポリカーボネートを始めとする透明プラスチックなどの既知の材料が使用できるが、特にこれらに限定されることはない。

【 0 0 6 6 】

本発明の有機発光素子は、既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を構成することができ、また、画素を形成せずにバックライトとして用いることもできる。

30

【 実施例 】

【 0 0 6 7 】

以下に本発明について代表的な例を示し、さらに具体的に説明する。なお、これらは説明の為の単なる例示であって、本発明はこれらに何ら制限されるものではない。

【 0 0 6 8 】

（実施例1）燐光性高分子モノマー：Ir(MPPy)(PrCOPPy)₂の合成常法に従いメトキシフェニルピリジン（MeOPPy）を合成した（スキーム(1)）。即ち、常法により3-ブロモアニソール8.98g（48mmol）を脱水THF（テトラヒドロフラン）60ml中でMgを用いて3-メトキシフェニルマグネシウムブロマイドを合成した。次に、2-ブロモピリジン6.32g（40mmol）、[1,2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン]ジクロロニッケル（0）（Ni(dppf)Cl₂）0.74gを脱水THF 40mlに溶解した溶液に、先に得られた3-メトキシフェニルマグネシウムブロマイドを添加し、室温で12時間反応させることにより無色透明の3-メトキシフェニルピリジン（MeOPPy）を6.03g（32.4mmol）得た。同定はC、H、N元素分析、NMR、IRで行った。

40

【 0 0 6 9 】

【 化 1 3 】



次いでこのMeOPPyとトリス（アセチルアセトナト）イリジウム（III）（Ir(acac)₃）を

50

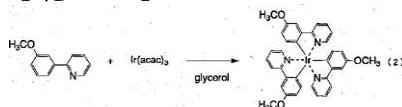
下記スキーム(2)で示す如く、高温で反応させ、トリス(3-メトキシフェニルピリジン)イリジウム(III)($\text{Ir}(\text{MeOPPy})_3$)を合成した。

【0070】

即ち、 MeOPPy 5.00 g (27.0 mmol)と $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 2.0 g (4.1 mmol)をグリセロール 200 ml 中、250℃で9時間反応させ、カラムで精製することにより、蛍光性黄色粉末として $\text{Ir}(\text{MeOPPy})_3$ を0.400 g (0.54 mmol)得た。同定はC、H、N及びIr元素分析、IRで行った。

【0071】

【化14】



10

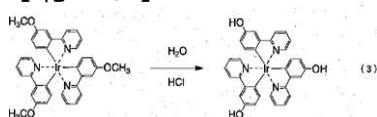
これらの操作を8回繰り返すことにより、合計3.20 g (4.32 mmol)の $\text{Ir}(\text{MeOPPy})_3$ を得た。

【0072】

この $\text{Ir}(\text{MeOPPy})_3$ を常法に従い、塩酸水溶液中でMeO基を加水分解させ、OH基にし、粉末としてトリス(3-ヒドロキシフェニルピリジン)イリジウム(III)($\text{Ir}(\text{HOPPy})_3$)を得た(スキーム(3))。

【0073】

【化15】



20

次いで $\text{Ir}(\text{HOPPy})_3$ を下記スキーム(4)に従い、メタクリル酸クロライドとモル比1:1で反応させることにより、OH基の一部をメタクリル化させ $\text{Ir}(\text{MPPy})(\text{HOPPy})_2$ が主成分となる錯体を合成した。次いで残りのOH基をプロピオン酸クロライド(PrCOCl)と反応させ、 $\text{Ir}(\text{MPPy})(\text{PrCOPPy})_2$ が主成分となる錯体を得た。

30

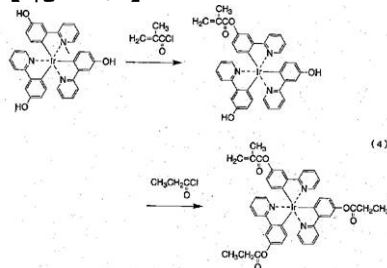
【0074】

即ち、反応容器に脱水THF 32 ml、 $\text{Ir}(\text{HOPPy})_3$ 3.224 g (4 mmol)、脱酸剤としてトリエチルアミン 2.40 g (23.6 mmol)を仕込んだ後、メタクリル酸クロライド 0.424 g (4 mmol)を脱水THF 16 mlに溶解した溶液を30分かけて滴下し、20℃で5時間反応させた。この反応溶液に更にプロピオン酸クロライド 2.680 g (16 mmol)を脱水THF 16 mlに溶解した溶液を30分かけて滴下し、20℃で5時間反応させることにより残りのOH基を反応させ、トリエチルアミンの塩酸塩を濾別した。濾液の溶媒を蒸発乾固し、得られた固形成分はクロロホルム/メタノール混合溶媒にて再結晶を2回行うことにより精製し、目的とする $\text{Ir}(\text{MPPy})(\text{PrCOPPy})_2$ 2.305 g (2.60 mmol)を粉末として得た。この同定はC、H、N及びIrの元素分析及びIRで行った。

40

【0075】

【化 16】



10

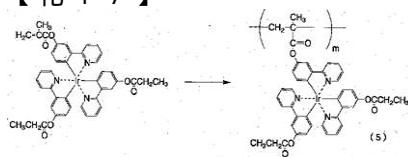
【0076】

(実施例2) 燐光性高分子: $\text{Ir}(\text{MPPy})(\text{PrCOPPy})_2$ 重合体の合成反応容器に実施例1で合成した $\text{Ir}(\text{MPPy})(\text{PrCOPPy})_2$ 錯体 2.22 g (2.5 mmol)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) (AIBN) 0.010 g (0.061 mmol)、酢酸ブチル 30 ml を入れて窒素置換を行った後、80 で10時間反応させた(スキーム(5))。反応後、アセトンに投入して再沈殿を行い、濾過によりポリマーを回収した。回収したポリマーのクロロホルム溶液をメタノール中に投入して再沈殿させることを更に2回行うことにより精製し、回収後真空乾燥して、目的とする $\text{Ir}(\text{MPPy})(\text{PrCOPPy})_2$ 重合体 1.85 g を粉末として得た。また、得られた重合体のC、H、N及びIrの元素分析は $\text{Ir}(\text{MPPy})(\text{PrCOPPy})_2$ と同じ組成であることを支持していた。また、この重合体の重量平均分子量はポリスチレン換算で8000 (HFIP (ヘキサフルオロイソプロパノール) を溶離液に用いたGPC測定による) であった。

20

【0077】

【化 17】



【0078】

(実施例3) 燐光性高分子モノマー: $\text{Ir}(\text{MiPPy})(\text{PrCOPPy})_2$ 実施例1と同様にして合成したモノマー中間体 $\text{Ir}(\text{HOPPy})_3$ を下記スキーム(6)で示す如く、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(MOI、昭和電工製)と1:1で反応させ、次いで残りのOH基を PrCOCl と反応させ、 $\text{Ir}(\text{MiPPy})(\text{PrCOPPy})_2$ が主成分となる錯体を得た。

30

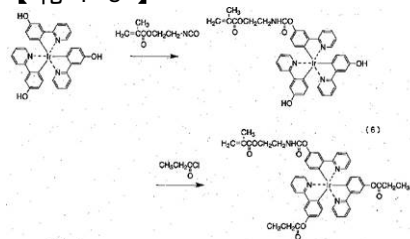
【0079】

即ち、反応容器に脱水THF 32 ml、 $\text{Ir}(\text{HOPPy})_3$ 0.706 g (1 mmol)、MOI 0.636 g (4 mmol) を仕込み、ジブチルチンジラウレートに触媒量添加し、20 で5時間反応させた。この反応溶液に脱酸剤としてトリエチルアミン 2.400 g (24.5 mmol) を加えた後、プロピオン酸クロライド 2.68 g (16 mmol) を脱水THF 16 ml に溶解させた溶液を30分かけて滴下し、更に20 で5時間反応させることにより残りのOH基を反応させ、トリエチルアミンの塩酸塩を濾別した。濾液の溶媒を蒸発乾固し、得られた固形成分はクロロホルム/メタノール混合溶媒にて再結晶を2回行うことにより精製し、目的とする $\text{Ir}(\text{MiPPy})(\text{PrCOPPy})_2$ 2.62 g (2.70 mmol) を粉末として得た。この同定はC、H、N及びIrの元素分析及びIRで行った。

40

【0080】

【化 18】



【0081】

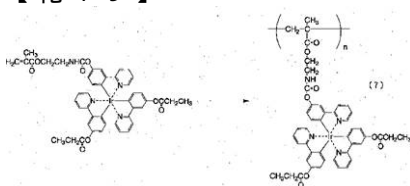
(実施例4) 燐光性高分子：Ir(MiPPy)(PrCOPPy)₂ 重合体の合成反応容器に実施例3で合成したIr(MiPPy)(PrCOPPy)₂ 錯体 2.43 g (2.5 mmol)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN) 0.10 g (0.061 mmol)、酢酸ブチル 30 ml を入れて窒素置換を行った後、80 で10時間反応させた(スキーム(7))。反応後、アセトンに投入して再沈殿を行い、濾過によりポリマーを回収した。回収したポリマーのクロロホルム溶液をメタノール中に投入して再沈殿させることを更に2回行うことにより精製し、回収後真空乾燥して、目的とするIr(MiPPy)(PrCOPPy)₂ 重合体 2.05 g を粉末として得た。また、得られた共重合体のC、H、N及びIrの元素分析はIr(MiPPy)(PrCOPPy)₂ とほぼ同様の組成であることを支持していた。また、この共重合体の重量平均分子量はポリスチレン換算で18000(HFIP(ヘキサフルオロイソプロパノール)を溶離液に用いたGPC測定による)であった。

10

20

【0082】

【化 19】



【0083】

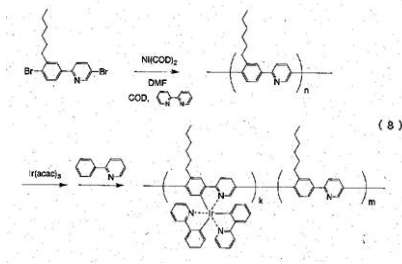
(実施例5) 燐光性高分子：(HPPy)重合体Ir/PPy錯体の合成スキーム(8)に示すように5-プロモ-2-(4-プロモ-3-ヘキシルフェニル)ピリジン(HPPyBr₂) 1.98 g (5.00 mmol)を常法に従い、ジメチルホルムアミド(DMF) 10 ml中でNi(0)(シクロオクタジエン：COD)₂、シクロオクタジエン(COD)、2,2'-ビピリジンを触媒として重合し、ヘキシルフェニルピリジン重合体(HPPy重合体)を合成した。ついで、このHPPy重合体 0.625 g (4 mmol)とIr(acac)₃ 0.099 g (0.2 mmol)をメタクレゾール中で溶解し、250 で10時間反応させた。さらにこの溶液にフェニルピリジン(PPy)を0.062 g (0.4 mmol)、250 で10時間反応させた。反応後、アセトンに投入して再沈殿を行い、濾過によりポリマーを回収した。回収したポリマーのDMF溶液をアセトン中に投入して再沈殿させることを更に2回行うことにより精製し、回収後真空乾燥して、目的とする(HPPy)重合体Ir/PPy錯体 0.564 g を粉末として得た。また、重合体のC、H、N、Irの元素分析は推定構造を支持していた。また、この重合体の重量平均分子量はポリスチレン換算で23000(HFIPを溶離液に用いたGPC測定による)であった。

30

40

【0084】

【化 20】



10

【0085】

(実施例 6、7、8) 有機発光素子の作製、評価実施例 2、4、5 で合成した 3 種の燐光性高分子: Ir(MPPy)(PrCOPPy)₂ 重合体、Ir(MiPPy)(PrCOPPy)₂ 重合体、(HPPy)重合体 Ir/PPy 錯体のそれぞれのヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)の 5 質量% 溶液をポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT、バイエル社製)が 500 の厚さで予め塗布成膜された ITO 陽極(ガラス基板上に ITO が塗布されたもの)上にスピンコート法により 5mm×5mm の大きさに塗布後、80 加熱真空乾燥を 10 時間行うことにより、厚さ約 1000 の各燐光性高分子層を PEDOT/ITO 陽極上に各 2 個ずつ成膜した。

【0086】

これら 3 種(各 2 個)の燐光性高分子/PEDOT/ITO 電極上に電子輸送層として PBD(2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol)を約 500 の厚さに真空蒸着により成膜した。ついで陰極として Ag/Mg を重量比 9/1 で約 1000 の厚さに成膜し、有機発光素子 6 個(各 2 個)を作製した。これら素子をアルゴン雰囲気グローブボックス中でリード線をつけガラス容器内にアルゴン雰囲気で密閉し、発光評価に用いた。

20

【0087】

発光輝度は電源として、(株)アドバンテスト社製 プログラマブル直流電圧/電流源 TR6143 を用い、実施例において得られた有機発光素子に電圧を印加し、発光輝度を(株)トプコン社製 輝度計 BM-8 を用いて測定した。

【0088】

上記発光素子に直流電源を引加したところ、発光開始電圧、10V での初期輝度、その後 10V で固定し連続発光させた場合の 240 時間後の輝度は表 1 の如くなった(各高分子系 2 個の平均)。

30

【0089】

(比較例 1、2) 有機発光素子の作成、評価実施例 6、7、8 で用いた 3 種の燐光性高分子の HFIP 5 質量% 溶液の代わりに、実施例 1 のスキーム(2)で合成したと同様の中間体錯体 Ir(MeOPPy)₃ と PMMA(ポリメタクリル酸メチル)を表 2 に示す比率でクロロホルムに溶かした 5 質量% 溶液を用いた以外は実施例 6、7、8 と同様にして有機発光素子 4 個(各 2 個)を作製した。これら素子に実施例 6、7、8 と同様にして直流電源を引加したところ、発光開始電圧各 10、11V で、12V での初期輝度、その後 12V で固定し連続発光させた場合の 240 時間後の輝度は表 2 の如くなった(各 2 個の平均)。

40

【0090】

【表 1】

実施例	燐光性高分子	発光開始電圧 (V)	10V 輝度(Cd/m ²)	
			初期	240 時間後
6	Ir(MPPy)(PrCOPPy) ₂ 重合体	5	1280	1180
7	Ir(MiPPy)(PrCOPPy) ₂ 重合体	6	1450	1250
8	Ir(HPPy)重合体/Ir/PPy 錯体	3	730	680

【表 2】

比較例	錯体 Ir(MeOPPy) ₃ /PMMA (質量比)	発光開始電圧 (V)	12V 輝度(Cd/m ²)	
			初期	240 時間後
1	1/5	10	150	70
2	1/2	11	120	50

50

【図面の簡単な説明】

【 0 0 9 1 】

【図 1】本発明の有機発光素子の断面図の例である。

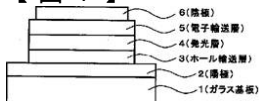
【符号の説明】

【 0 0 9 2 】

- 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

【図 1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 CC04 CC42 CC45 DD60
4J032 BA12 BB03 BC01 CA03 CG00

专利名称(译)	可聚合化合物的中间体及其制备方法		
公开(公告)号	JP2007154202A	公开(公告)日	2007-06-21
申请号	JP2006337705	申请日	2006-12-15
[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		
[标]发明人	武内正隆 内條秀一 白根浩朗		
发明人	武内 正隆 内條 秀一 白根 浩朗		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C08G61/12		
FI分类号	C09K11/06.680 H05B33/14.B C08G61/12		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/CC04 3K107/CC42 3K107/CC45 3K107/DD60 4J032/BA12 4J032/BB03 4J032/BC01 4J032/CA03 4J032/CG00		
代理人(译)	真嗣柿沼		
优先权	2001186120 2001-06-20 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种有机EL（电致发光）元件，其可以在高发光效率和高亮度下大面积生产，作为用于有机EL元件的发光材料，和提供用于其的发光材料。ŽSOLUTION：这种聚合物发光材料，其中诸如铱的金属络合物构成聚合物的一部分或与聚合物结合，并且其发光机制包括从退出的三重态到地的电子能级跃迁状态或通过退出的三重状态向基态过渡。使用其的有机EL元件。Ž

