

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
C 0 9 K 11/06	680	C 0 9 K 11/06	3 K 0 0 7
C 0 7 D239/74		C 0 7 D239/74	4 C 0 3 6
249/02		249/02	4 C 0 5 6
263/56		263/56	4 J 1 0 0
271/10		271/10	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 29数) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2000 - 300715(P2000 - 300715)	(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成12年9月29日(2000.9.29)	(72)発明者	田口 敏樹 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内
		(72)発明者	伊勢 俊大 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内
		(74)代理人	100080012 弁理士 高石 橋馬
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 ヘテロ芳香族環含有ビニルモノマーの合成方法、並びにそのモノマーを用いた有機発光素子材料及び有機発光素子

(57)【要約】

【課題】 特定のヘテロ芳香族環含有ポリマーに誘導可能なヘテロ芳香族環含有ビニルモノマーの簡便な合成方法を提供する。また、そのポリマーからなり、高輝度発光が可能な有機発光素子を得るために好適に使用できる有機発光素子材料、及びそれを用いた有機発光素子を提供する。

【解決手段】 本発明のヘテロ芳香族環含有ビニルモノマーの合成方法においては、特定のハロゲン化合物とホウ素化合物とを反応させてヘテロ芳香族環含有ビニルモノマーを合成する。また、本発明の有機発光素子材料は上記ヘテロ芳香族環含有ビニルモノマーに由来するモノマー単位を含むポリマーからなり、本発明の有機発光素子是一对の電極間に有機層を有し、該有機層のうち少なくとも1層が該有機発光素子材料を含有する。

【特許請求の範囲】

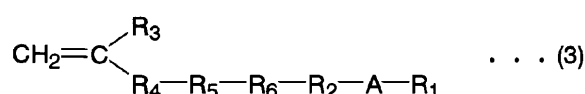
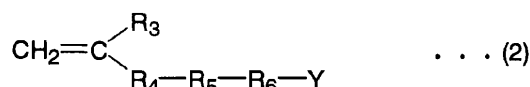
【請求項1】 下記一般式(1)により表される化合物と

下記一般式(2)により表される化合物の反応によって、

下記一般式(3)により表されるヘテロ芳香族環含有ビニルモノマー

*ルモノマーを合成することを特徴とするヘテロ芳香族環含有ビニルモノマーの合成方法。

【化1】



一般式(1)～(3)中、Aは含窒素ヘテロアリーレン基を表し、R₁は水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、R₂はアリーレン基、ヘテロアリーレン基又は結合を表し、R₃は水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、R₄は-O-、-S-、-OCO-、-CO-、-COO-、-CONR₉-、-NR₉-、-NR₉CO-、-OCOO-、-OCONR₉-、-NR₉COO-、-NR₉CONR₁₀-、-SO₂-、-NR₉SO₂-、-SO₂NR₉-及び-NR₉SO₂NR₁₀- (R₉及びR₁₀はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。)からなる群から選ばれる2価結合基又は結合を表し、R₅は2価結合基又は結合を表し、R₆はアリーレン基又はヘテロアリーレン基を表す。X及びYは一方がハロゲン原子であり、もう一方が下記一般式(4)：

【化2】

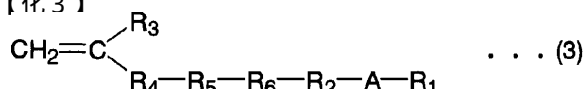


(R₇及びR₈はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、互いに結合して環を形成してもよい。)により表されるホウ素含有基である。

【請求項2】 請求項1に記載のヘテロ芳香族環含有ビニルモノマーの合成方法において、前記一般式(1)により表される化合物と一般式(2)により表される化合物の反応が、パラジウム触媒を用いたカップリング反応であることを特徴とするヘテロ芳香族環含有ビニルモノマーの合成方法。

【請求項3】 下記一般式(3)により表されるヘテロ芳香族環含有ビニルモノマーに由来するモノマー単位を含むポリマーからなることを特徴とする有機発光素子材料。

【化3】



一般式(3)中、Aは含窒素ヘテロアリーレン基を表し、R₁は水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、R₂はアリーレン基、ヘテロアリーレン基又は結合を表し、R₃は水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、R₄は-O-、-S-、-OCO-、-CO-、-COO-、-CONR₉-、-NR₉-、-NR₉CO-、-OCOO-、-OCONR₉-、-NR₉COO-、-NR₉CONR₁₀-、-SO₂-、-NR₉SO₂-、-SO₂NR₉-及び-NR₉SO₂NR₁₀- (R₉及びR₁₀はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。)からなる群から選ばれる2価結合基又は結合を表し、R₅は2価結合基又は結合を表し、R₆はアリーレン基又はヘテロアリーレン基を表す。

【請求項4】 一对の電極間に有機層を有する有機発光素子において、前記有機層のうち少なくとも1層が請求項3に記載の有機発光素子材料を含有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項5】 請求項4に記載の有機発光素子において、前記有機層のうち少なくとも1層が塗布法により形成されることを特徴とする有機発光素子。

【請求項6】 請求項4又は5に記載の有機発光素子において、三重項励起子からの発光が可能な発光材料を含有することを特徴とする有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

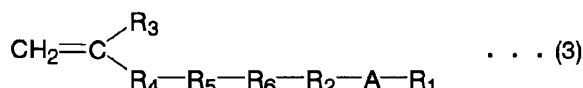
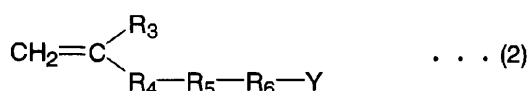
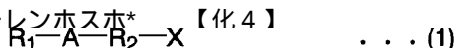
【発明の属する技術分野】本発明は、特定のヘテロ芳香族環含有ポリマーに誘導可能なヘテロ芳香族環含有ビニルモノマーの合成方法、並びにそのポリマーからなる有機発光素子材料及びそれを用いた有機発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】今日、種々の表示素子に関する研究開発が活発に行われている。中でも、有機発光素子(有機EL素子)は低電圧で高輝度の発光が可能であるため注目を集めており、例えば、有機化合物の蒸着により有機薄膜

を形成した有機発光素子が知られている (Applied Physics Letters, 51, 913 (1987))。この有機発光素子は電子輸送材料と正孔輸送材料を積層した構造を有し、従来の単層型素子に比べて発光特性が大幅に向上している。電子輸送材料としてはAlq (ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体) が用いられている。Alqは最も有効な電子輸送材料の1つであるが、その蛍光は緑色であるため、青色発光素子や白色発光素子を作製するには不適当である。また、製造工程の簡略化、加工性の改善、素子の大面積化等の観点からは有機発光素子を塗布法により作製するのが望ましいが、Alqは有機溶剤に対する溶解度が極端に低いため塗布法には不適当である。

【0003】Alqに代わる電子輸送材料として、ヘテロ芳香族環含有化合物が検討されている。例えば、応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会第6回講習会予稿集11~19頁、31~41頁及び53~61頁(1997)には、1,3,4-オキサジアゾール化合物や1,3,4-トリアゾール化合物を電子輸送材料として使用する技術について、多くの検討例が記載されている。また、これら化合物と同様の環構造を有するヘテロ芳香族環含有ポリマーを塗布型有機発光素子の電子輸送材料として使用する技術についても、数多く報告されている。このヘテロ芳香族環含有ポリマーは、上記ヘテロ芳香族環含有化合物にビニル基等の重合性基を導入し、重合して得ることができる。ビニル基を導入する際には、通常、ハロゲンメチル基から誘導されるホスホニウム塩又はメチレンホスホニウム塩*を用いる。



一般式(1)~(3)中、Aは含窒素ヘテロアリーレン基を表し、R₁は水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、R₂はアリーレン基、ヘテロアリーレン基又は結合を表し、R₃は水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、R₄は-O-、-S-、-OCO-、-CO-、-COO-、-CONR₉-、-NR₉-、-NR₉CO-、-OCOO-、-OCONR₉-、-NR₉COO-、-NR₉CONR₁₀-、-SO₂-、-NR₉SO₂-、-SO₂NR₉-及び-NR₉SO₂NR₁₀- (R₉及びR₁₀はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。) からなる群から選ばれる2価結合基又は結合を表し、R₅は2価結合基又は結合を表し、R₆はアリーレン基又はヘテロアリーレン基を表す。X及びYは一方がハロゲン原子

*ン酸エステルとホルミル基とのWittig反応や、ハロゲンエチル基のKOHによる脱ハロゲン化水素反応等を用いる。しかしながら、電子輸送性ヘテロ芳香族環含有化合物は電子欠損性が大きいヘテロ環構造を有するため、ホルミル基の導入が不可能であったり、反応時に環が分解してしまうことが多く、ビニル基の導入が困難である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、特定のヘテロ芳香族環含有ポリマーに誘導可能なヘテロ芳香族環含有ビニルモノマーの簡便な合成方法を提供することである。また、本発明の更なる目的は、そのポリマーからなり、高輝度発光が可能な有機発光素子を得るために好適に使用できる有機発光素子材料、及びそれを用いた有機発光素子を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、特定のハロゲン化合物とホウ素化合物とを反応させることにより、ヘテロ芳香族環含有ビニルモノマーを簡便に合成できることを発見し、本発明に想到した。

【0006】即ち、本発明のヘテロ芳香族環含有ビニルモノマーの合成方法は、下記一般式(1)により表される化合物と下記一般式(2)により表される化合物の反応によって、下記一般式(3)により表されるヘテロ芳香族環含有ビニルモノマーを合成することを特徴とする。



であり、もう一方が下記一般式(4)：

【化5】

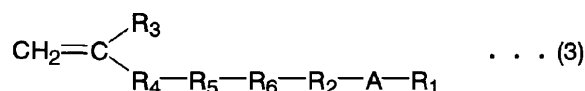
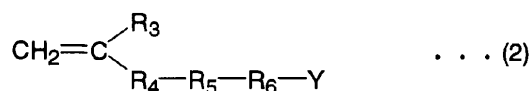
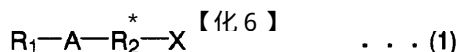


(R₇及びR₈はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、互いに結合して環を形成してもよい。)により表されるホウ素含有基である。

【0007】本発明の合成方法において、一般式(1)により表される化合物と一般式(2)により表される化合物の反応は、パラジウム触媒を用いたカップリング反応であるのが好ましい。

【0008】本発明の有機発光素子材料は上記一般式(3)により表されるヘテロ芳香族環含有ビニルモノマーに由来するモノマー単位を含むポリマーからなる。

【0009】また、本発明の有機発光素子は一对の電極間に有機層を有し、該有機層のうち少なくとも1層が本発明の有機発光素子材料を含有する。有機層のうち少なくとも1層は塗布法により形成するのが好ましい。本発明の有機発光素子は三重項励起子からの発光が可能な発光材料を含有するのが好ましい。



【0011】一般式(1)及び(3)中、Aは含窒素ヘテロアリーレン基を表す。この基が有するヘテロアリーレン環は5又は6員環であるのが好ましい。また、5又は6員環に他の芳香族環が縮合してなる環も好ましい。このヘテロアリーレン環の例としては、1,3,4-オキサジアゾール環、1,2,4-オキサジアゾール環、1,2,5-オキサジアゾール環、1,3,4-チアジアゾール環、1,2,4-チアジアゾール環、1,2,5-チアジアゾール環、1,2,3-トリアゾール環、1,2,4-トリアゾール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、これらの縮合環等が挙げられる。中でも、1,3,4-オキサジアゾール環、1,2,4-オキサジアゾール環、1,2,5-オキサジアゾール環、1,3,4-チアジアゾール環、1,2,4-チアジアゾール環、1,2,5-チアジアゾール環、1,2,3-トリアゾール環、1,2,4-トリアゾール環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環及びこれらの縮合環が好ましい。

【0012】一般式(1)及び(3)中、 R_1 は水素原子、アルキル基、アリーレン基又はヘテロ環基を表す。 R_1 は炭素原子数6~40のアリーレン基(例えばフェニル基、トリル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基等)又は炭素原子数4~40のヘテロ環基(例えばピリジル基、キノリル基等)であるのが好ましい。

【0013】一般式(1)及び(3)中、 R_2 はアリーレン基(好ましくは炭素原子数6~40であり、例えばフェニレン基、ピフェニレン基、ナフチレン基等)、ヘテロアリーレン基(好ましくは炭素原子数4~40であり、例えばピリジレン基、キノリレン基等)又は結合を表す。

*【0010】

【発明の実施の形態】[1]ヘテロ芳香族環含有ビニルモノマーの合成方法

本発明のヘテロ芳香族環含有ビニルモノマーの合成方法においては、下記一般式(1)により表される化合物と下記一般式(2)により表される化合物の反応によって、下記一般式(3)により表されるヘテロ芳香族環含有ビニルモノマーを合成する。



【0014】一般式(2)及び(3)中、 R_3 は水素原子、アルキル基(好ましくは炭素原子数1~40であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基等)、アリーレン基(好ましくは炭素原子数6~40であり、例えばフェニル基、トリル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基等)又はヘテロ環基(好ましくは炭素原子数3~40であり、例えばピリジル基、キノリル基等)を表す。 R_3 は特に好ましくは水素原子又はメチル基である。

【0015】一般式(2)及び(3)中、 R_4 は-O-、-S-、-OCO-、-CO-、-COO-、-CONR₉-、-NR₉-、-NR₉CO-、-OCOO-、-OCONR₉-、-NR₉COO-、-NR₉CONR₁₀-、-SO₂-、-NR₉SO₂-、-SO₂NR₉-及び-NR₉SO₂NR₁₀-からなる群から選ばれる2価結合基又は結合を表す。ここで、 R_9 及び R_{10} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基(好ましくは炭素原子数1~40であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基等)、アリーレン基(好ましくは炭素原子数6~40であり、例えばフェニル基、トリル基、ピフェニル基、ナフチル基、アントリル基等)又はヘテロ環基(好ましくは炭素原子数3~40であり、例えばピリジル基、キノリル基等)を表す。

【0016】一般式(2)及び(3)中、 R_5 は2価結合基又は結合を表す。2価結合基はヘテロ原子を含んでもよく、その例としてはメチレン基、オキシエチレン基、オキシアリーレン基等が挙げられる。

【0017】一般式(2)及び(3)中、 R_6 はアリーレン基(好ましくは炭素原子数6~40であり、例えばフェニレン基、ピフェニレン基、ナフチレン基等)又はヘテロアリーレン基(好ましくは炭素原子数3~40であり、例え

ばピリジレン基、キノリレン基等)を表す。

【0018】一般式(1)及び(2)中、X及びYは一方がハロゲン原子であり、もう一方が下記一般式(4)：

【化7】



により表されるホウ素含有基である。ハロゲン原子は塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子であるのが好ましく、臭素原子又はヨウ素原子であるのがより好ましい。一般式(4)中の R_7 及び R_8 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、好ましくは水素原子又はアルキル基である。アルキル基の場合、その炭素原子数は1~40であるのが好ましく、1~20であるのがより好ましい。また、 R_7 及び R_8 は互いに結合して環を形成してもよい。 R_7 及び R_8 が共にアルキル基であり、それらが互いに結合して環を形成するのが好ましい。中でも、ピナコール型の環を形成するのが特に好ましい。

【0019】上記A及び $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ は置換基を有していてもよい。この置換基は、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。)、シアノ基、ニトロ基、スルホ基、ホルミル基、アルキル基(好ましくは炭素原子数1~30、より好ましくは炭素原子数1~15であり、置換基を有していてもよく、例えばメチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素原子数2~30、より好ましくは炭素原子数2~15であり、例えばビニル基、1-プロペニル基、1-ブテン-2-イル基、シクロヘキセン-1-イル基等が挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素原子数2~30、より好ましくは炭素原子数2~15であり、例えばエチニル基、1-プロピニル基等が挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素原子数6~30、より好ましくは炭素原子数6~15であり、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ピフェニル基、ピレニル基等が挙げられる。)、ヘテロ環基(好ましくは炭素原子数2~30、より好ましくは炭素原子数2~15であり、好ましくは5又は6員環構造を有し、他の環と縮合していてもよく、ヘテロ原子は窒素原子、酸素原子、硫黄原子等であってよく、例えばピリジル基、ピペリジル基、オキサゾリル基、オキサジアゾリル基、テトラヒドロフリル基、チエニル基等が挙げられる。)、1~3級アミノ基(好ましくは炭素原子数1~30、より好ましくは炭素原子数1~16であり、アミノ基、モノアルキルアミノ基、モノアリールアミノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基、モノヘテロ環アミノ基、ビスヘテロ環アミノ基等であってよく、好ましくは3級アミノ基であり、例えばジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、フェニルナフチルアミノ基等が挙げられる。)、イミノ基(好ましくは炭素原子数1~30、より

好ましくは炭素原子数1~15であり、 $-\text{CR}_{11}=\text{NR}_{12}$ 又は $-\text{N}=\text{CR}_{13}\text{R}_{14}$ ($\text{R}_{11} \sim \text{R}_{14}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基又は1~3級アミノ基)で表される基であってよい。)、アルコキシ基(好ましくは炭素原子数1~30、より好ましくは炭素原子数1~15であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素原子数6~30、より好ましくは炭素原子数6~15であり、例えばフェノキシ基、1-ナフトキシ基、4-フェニルフェノキシ基等が挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素原子数1~30、より好ましくは炭素原子数1~15であり、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等が挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素原子数6~30、より好ましくは炭素原子数6~15であり、例えばフェニルチオ基、トリルチオ基等が挙げられる。)、カルボンアミド基(好ましくは炭素原子数1~30、より好ましくは炭素原子数1~15であり、例えばアセトアミド基、ベンゾイルアミド基、N-メチルベンゾイルアミド基等が挙げられる。)、スルホンアミド基(好ましくは炭素原子数1~30、より好ましくは炭素原子数1~15であり、例えばメタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基等が挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素原子数1~30、より好ましくは炭素原子数1~15であり、例えば無置換カルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、ジフェニルカルバモイル基、ジオクチルカルバモイル基等が挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素原子数1~30、より好ましくは炭素原子数1~15であり、例えば無置換スルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基、ジフェニルスルファモイル基、ジオクチルスルファモイル基等が挙げられる。)、アルキルカルボニル基(好ましくは炭素原子数2~30、より好ましくは炭素原子数2~15であり、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチロイル基、ラウロイル基等が挙げられる。)、アリールカルボニル基(好ましくは炭素原子数6~30、より好ましくは炭素原子数6~15であり、例えばベンゾイル基、ナフトイル基等が挙げられる。)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素原子数1~30、より好ましくは炭素原子数1~15であり、例えばメタンスルホニル基、エタンスルホニル基等が挙げられる。)、アリールスルホニル基(好ましくは炭素原子数6~30、より好ましくは炭素原子数6~15であり、例えばベンゼンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、1-ナフタレンスルホニル基等が挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素原子数2~30、より好ましくは炭素原子数2~15であり、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル

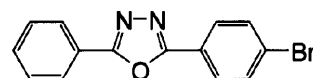
基等が挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素原子数6~30、より好ましくは炭素原子数6~15であり、例えばフェノキシカルボニル基、1-ナフトキシカルボニル基等が挙げられる。)、アルキルカルボニルオキシ基(好ましくは炭素原子数2~30、より好ましくは炭素原子数2~15であり、例えばアセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチロイルオキシ基等が挙げられる。)、アリールカルボニルオキシ基(好ましくは炭素原子数6~30、より好ましくは炭素原子数6~15であり、例えばベンゾイルオキシ基、1-ナフトイルオキシ基等が挙げられる。)、ウレタン基(好ましくは炭素原子数1~30、より好ましくは炭素原子数1~15であり、例えばメトキシカルボンアミド基、フェノキシカルボンアミド基、メチルアミノカルボンアミド基等が挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素原子数1~30、より好ましくは炭素原子数1~15であり、例えばメチルアミノカルボンアミド基、ジメチルアミノカルボンアミド基、ジフェニルアミノカルボンアミド基等が挙げられる。)、炭酸エステル基(好ましくは炭素原子数1~30、より好ましくは炭素原子数1~15であり、例えばメトキシカルボニルオキシ基、フェノキシカルボニルオキシ基等が挙げられる。)、シリル基(好ましくは炭素原子数1~30、より好ましくは炭素原子数1~15であり、例えばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリエチルシリル基等が挙げられる。)等であってよい。

【0020】一般式(1)により表される化合物と一般式(2)により表される化合物との反応は、X及びYを反応活性基としたアリールカップリング反応である。反応を行う際には適当な触媒を用いてよい。触媒としてはパラジウム触媒が好ましく使用できる。特に、イオン性パラジウム塩をリン系有機化合物と共に用いるのが好ましい。この場合、イオン性パラジウム塩とリン系有機化合物との反応によりパラジウム-ホスフィン錯体を予め合成して使用してもよいし、活性炭に担持したパラジウム金属と有機ホスフィン化合物を反応系に加えてもよい。後者の方法は反応後の触媒の分離が簡便であり、好ましい。本発明の合成方法で行う反応は公知のSuzuki-Coupling反応と同様又は類似の反応であってよい。Suzuki-Coupling反応によれば、弱塩基性条件下、適当なPd-リン系触媒を用いることにより、穏和な条件でカップリングが可能となる。Suzuki-Coupling反応については、Pure & Appl.Chem. 57, (12), 1749-1758 (1985)、ibid, 63, (3), 419-422, (1991)、及びibid, 66, (2), 213-222, (1994)にその詳細がレビューされている。

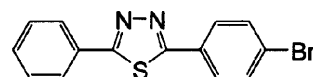
【0021】以下、一般式(1)により表される化合物の具体例H-1~H-55、一般式(2)により表される化合物の具体例DB-1~DB-12、並びに一般式(3)により表されるヘテロ芳香族環含有ビニルモノマーの具体例M-1~M-15を示すが、それらは本発明を限定するものではない。

*【0022】

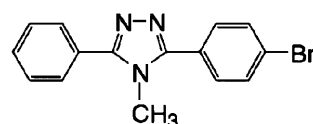
【化8】
H-1



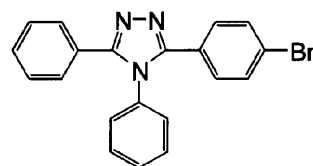
H-2



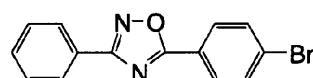
H-3



H-4



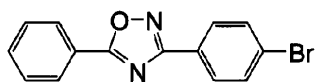
H-5



【0023】

【化9】

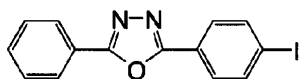
H-6



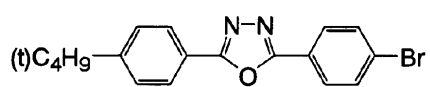
【 0 0 2 4 】

【化10】

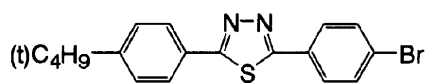
H-7



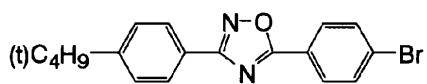
H-8



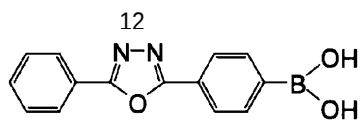
H-9



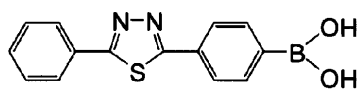
H-10



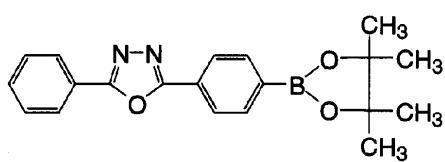
H-11



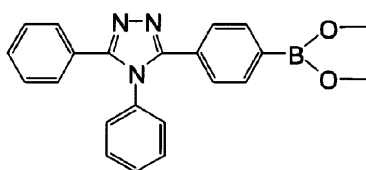
H-12



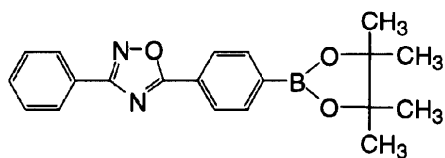
H-13



H-14



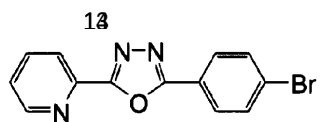
H-15



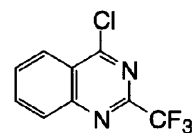
【 0 0 2 5 】

【化11】

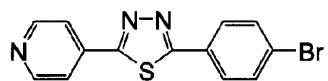
H-16



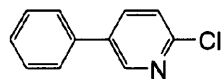
H-21



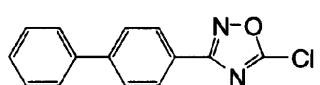
H-17



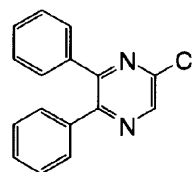
H-22



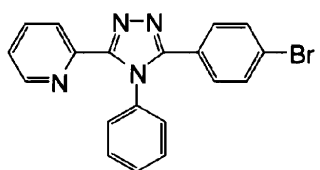
H-18



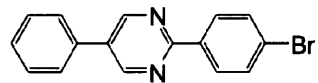
H-23



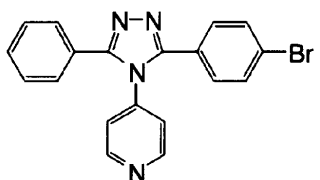
H-19



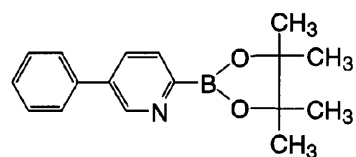
H-24



H-20



H-25



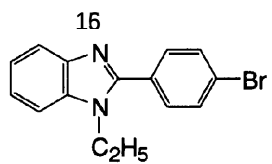
【 0 0 2 6 】

【化12】

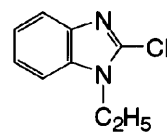
【 0 0 2 7 】

【化13】

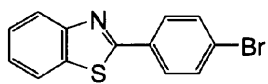
H-26



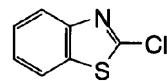
H-31



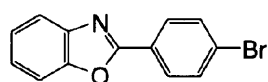
H-27



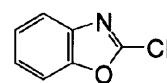
H-32



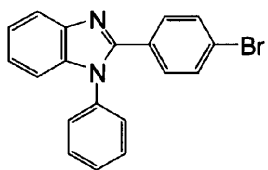
H-28



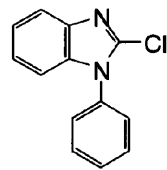
H-33



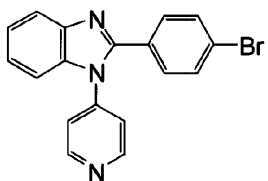
H-29



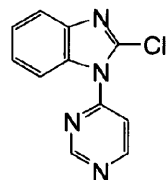
H-34



H-30



H-35



【0028】

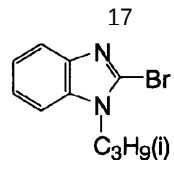
【化14】

【0029】

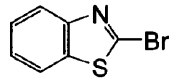
【化15】

(11)

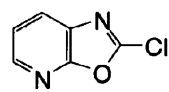
H-36



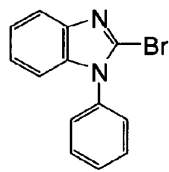
H-37



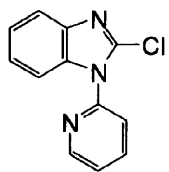
H-38



H-39



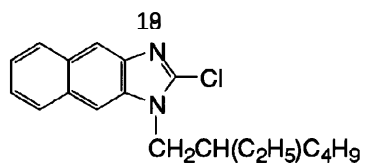
H-40



【0030】

【化16】

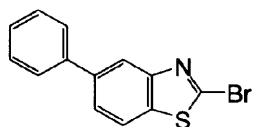
H-41



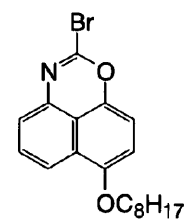
H-46



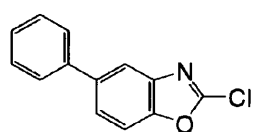
H-42



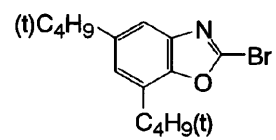
H-47



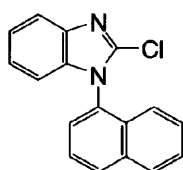
H-43



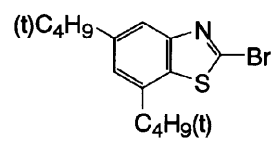
H-48



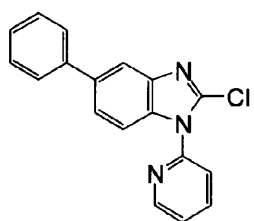
H-44



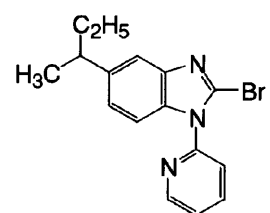
H-49



H-45



H-50



【0031】

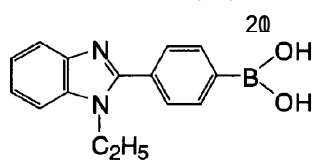
【化17】

【0032】

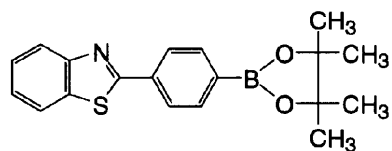
【化18】

(13)

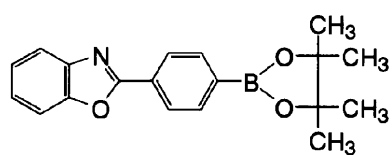
H-51



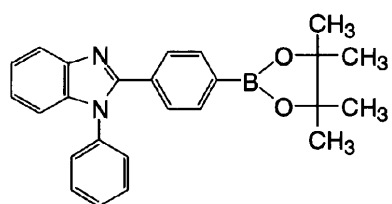
H-52



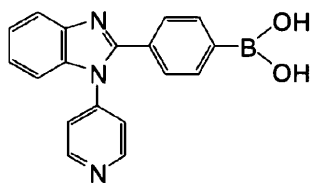
H-53



H-54



H-55

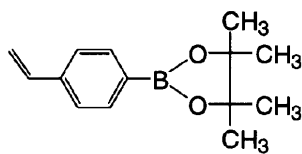


【 0 0 3 3 】

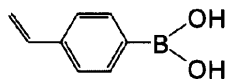
【化19】

22

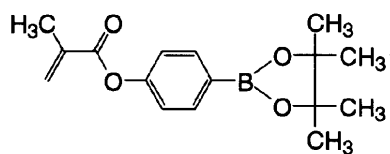
DB-1



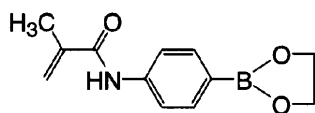
DB-2



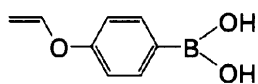
DB-3



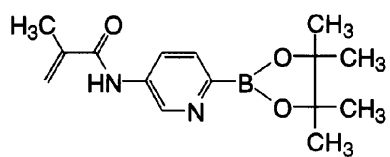
DB-4



DB-5



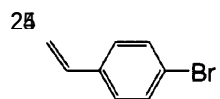
DB-6



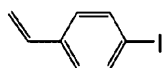
(15)

特開2002-105444

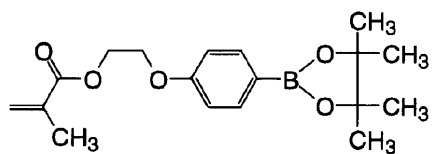
DB-7



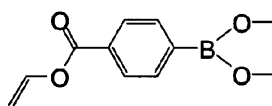
DB-8



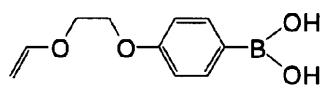
DB-9



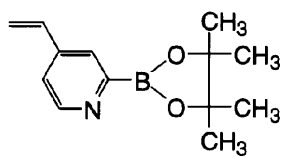
DB-10



DB-11

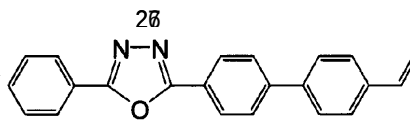
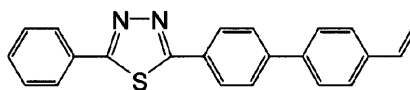
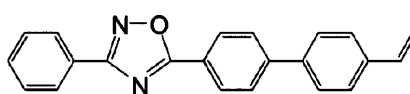
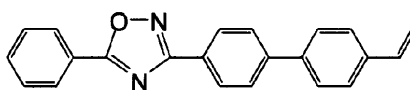
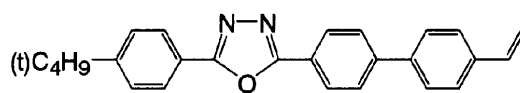


DB-12



【0035】

【化21】

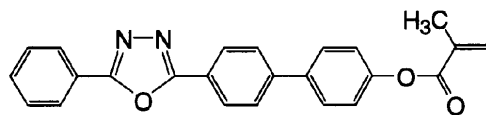
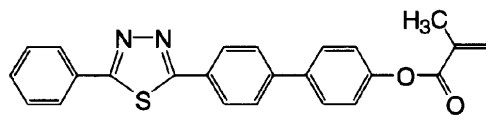
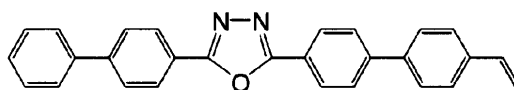
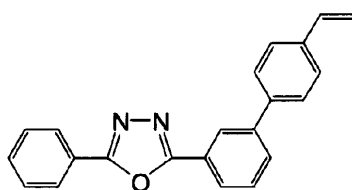
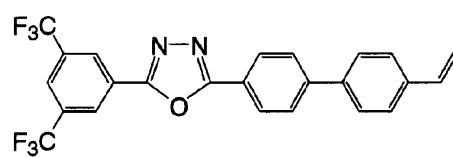
M-1**M-2****M-3****M-4****M-5**

【0036】

【化22】

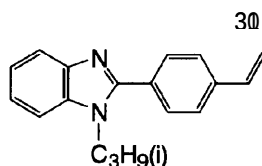
M-6

28

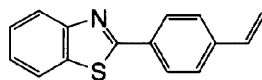
**M-7****M-8****M-9****M-10**

(18)

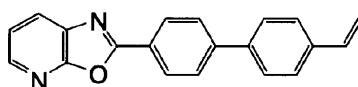
M-11



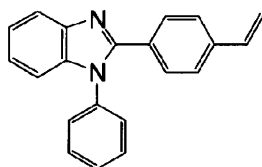
M-12



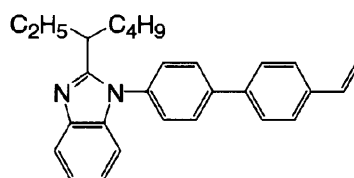
M-13



M-14



M-15



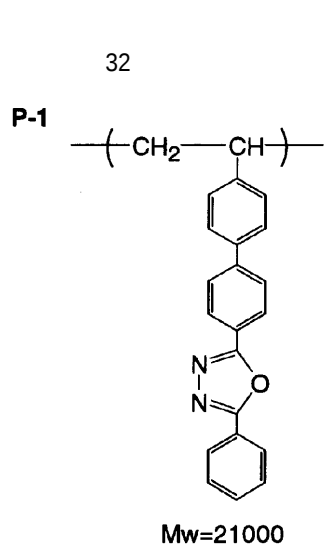
【0038】[2]有機発光素子材料

本発明の有機発光素子材料は、上記一般式(3)により表されるヘテロ芳香族環含有ビニルモノマーに由来するモノマー単位を含むポリマーからなる。このポリマーは上記ヘテロ芳香族環含有ビニルモノマーのみからなるホモポリマーであっても、他のモノマー単位を含むコポリマーであってもよい。該コポリマーはランダム共重合体であってもよいし、ブロック共重合体であってもよい。本発明の有機発光素子材料は一般的なラジカル重合法又はイオン重合法によりモノマーを重合することによって得ることができる。中でも、ラジカル重合法及びカチオン重合法が好ましく用いられる。これらの重合法については、「高分子合成の実験法」大津・木下共著、化学同人刊(1972)に詳細が記載されている。有機発光素子材料の重量平均分子量(Mw)は通常1000~10000000であり、好ましくは2000~1000000、特に好ましくは5000~50000

0である。

【0039】本発明の有機発光素子材料は、正孔注入材料、正孔輸送材料、発光材料、電子輸送材料及び電子注入材料のいずれとしても使用可能であるが、好ましくは発光材料、電子輸送材料又は電子注入材料として使用する。本発明の有機発光素子材料は単独で使用しても、他の有機材料や無機材料と併用して使用してもよい。併用する有機材料は低分子有機材料であっても高分子有機材料であってもよい。また、他のポリマーと積層塗布して使用することも可能である。更には、低分子化合物と混合したり積層したりして使用することも可能である。この場合、低分子化合物はポリマーバインダーと混合して塗布しても、真空蒸着、スパッタリング等の方法で積層してもよい。以下、本発明の有機発光素子材料の具体例P-1~P-20を示すが、それらは本発明を限定するものではない。

【 0 0 4 0 】

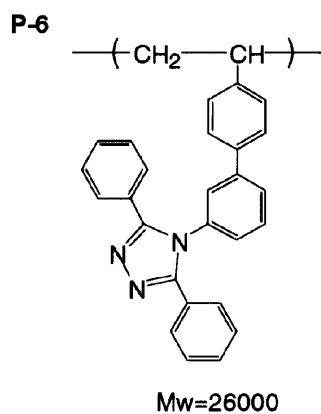
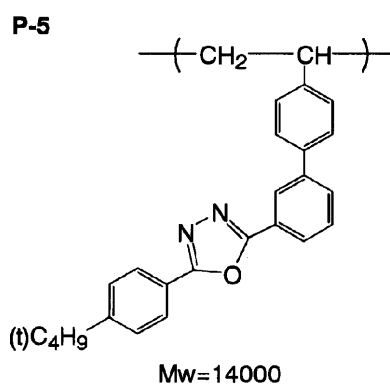
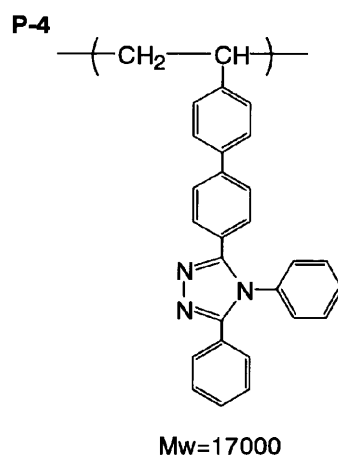
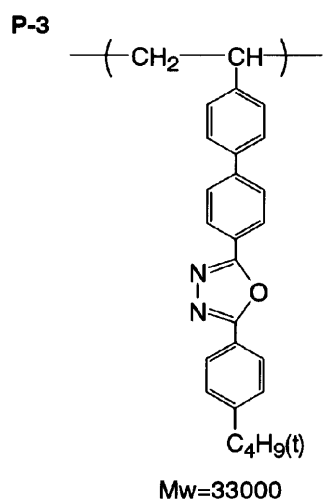
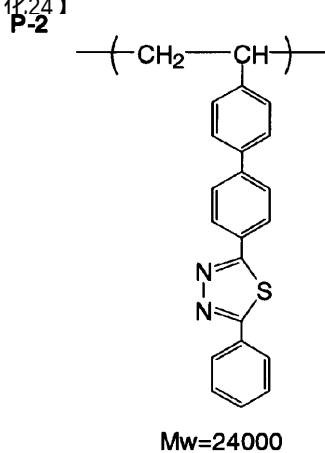


(19)

特開 2 0 0 2 - 1 0 5 4 4 4

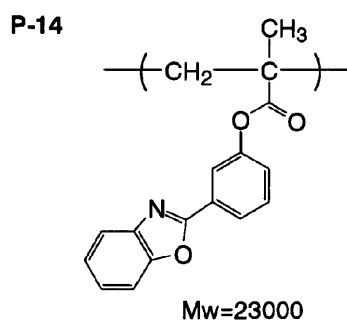
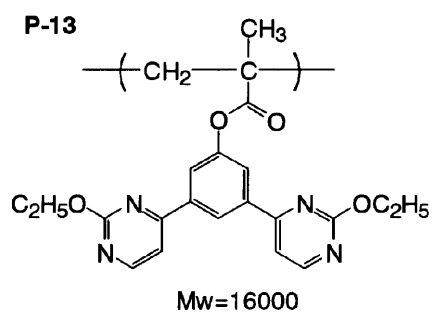
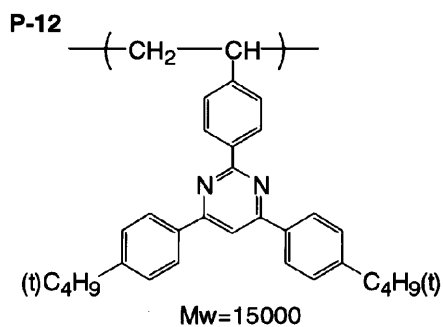
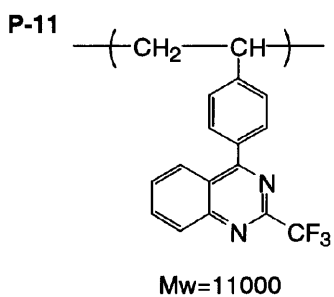
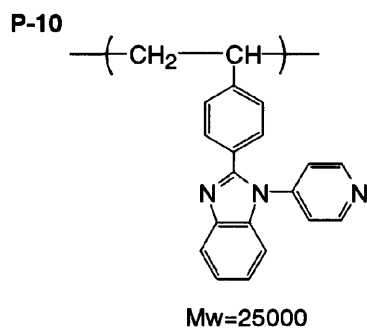
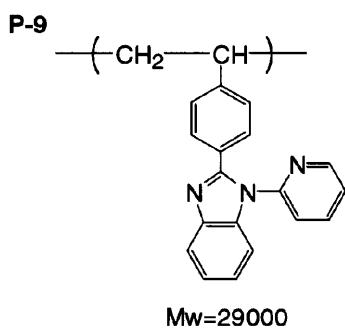
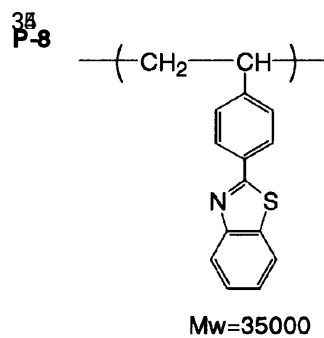
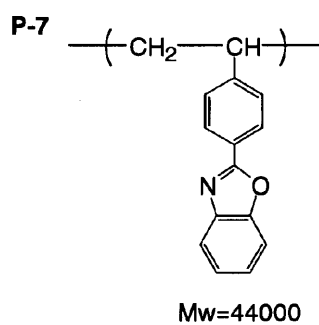
33

* * 【化24】

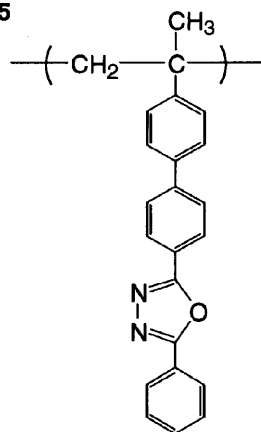


【 0 0 4 1 】

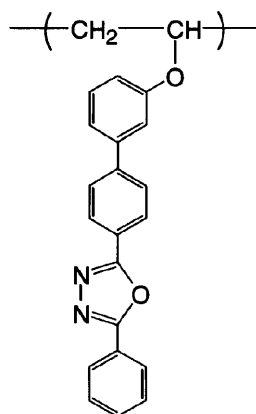
【化25】



P-15

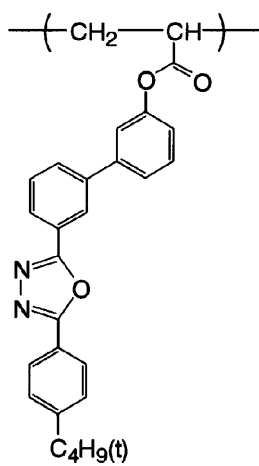


Mw=12000

P-16³⁶

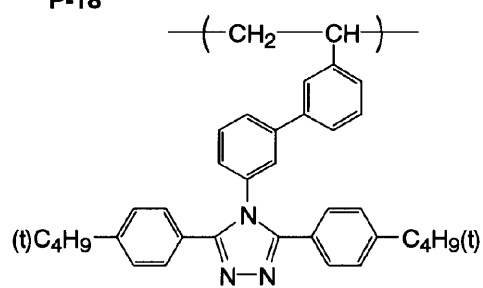
Mw=22000

P-17



Mw=46000

P-18



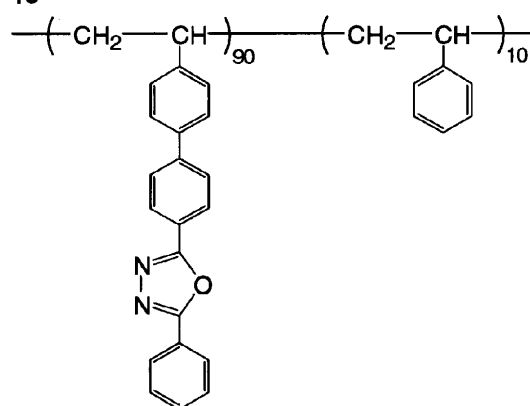
Mw=27000

【0043】

【化27】

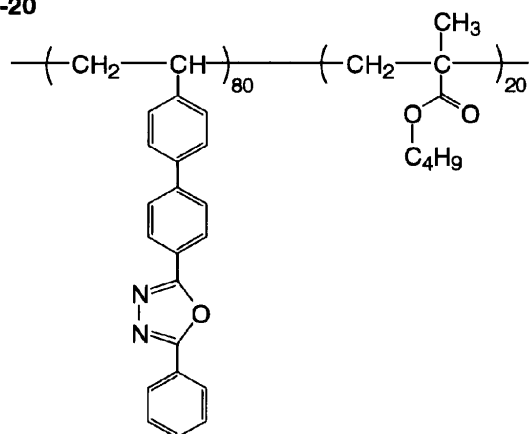
P-19

37



Mw=28000

P-20



Mw=37000

【0044】[3]有機発光素子

本発明の有機発光素子は、一対の電極（陽極及び陰極）間に有機層を有する。有機層は発光層、又は発光層を含む複数の有機化合物薄膜層からなる。有機層のうち少なくとも1層は、前述の本発明の有機発光素子材料を含有する。本発明の有機発光素子材料を含有する有機層の形成方法は特に限定されず、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム法、スパッタリング法、分子積層法、塗布法、インクジェット法等の方法が使用可能である。中でも、素子の特性及び製造面から抵抗加熱蒸着及び塗布法が好ましい。

【0045】有機層は正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子注入層、電子輸送層、保護層等を含んでいてもよく、これらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。前述の通り、本発明の有機発光素子材料はこれらの層のいずれに含まれていてもよく、好ましくは発光層、電子輸送層又は電子注入層に含まれる。有機層のうち少なくとも1層は塗布法により形成するのが好ましい。以下、各層について詳述する。

【0046】(a)陽極

陽極は正孔注入層、正孔輸送層、発光層等に正孔を供給するものである。陽極を形成する材料としては、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物

38

等を用いることができ、好ましくは仕事関数が4 eV以上の材料を用いる。具体例としては、金属（金、銀、クロム、ニッケル等）、導電性金属酸化物（酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、ITO（Indium Tin Oxide）等）、これら金属と導電性金属酸化物との混合物又は積層物、無機導電性物質（ヨウ化銅、硫化銅等）、有機導電性材料（ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等）及びこれらとITOとの積層物等が挙げられる。

- 陽極は導電性金属酸化物からなるのが好ましく、生産性、高導電性、透明性等の観点からITOが特に好ましい。陽極の形成法は用いる材料に応じて適宜選択すればよく、例えばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾル-ゲル法等）、酸化インジウムスズ分散物の塗布等の方法を用いることができる。陽極に洗浄等の処理を施すことにより、有機発光素子の駆動電圧を下げたり、発光効率を高めたりすることも可能である。例えばITOからなる陽極の場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理等が効果的である。陽極のシート抵抗は数百Ω/□以下とするのが好ましい。陽極の膜厚は材料に応じて適宜選択可能であるが、通常10nm～5μmとするのが好ましく、50nm～1μmとするのがより好ましく、100nm～500nmとするのが特に好ましい。陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂等からなる基板上に形成する。ガラス基板の場合、ガラスからの溶出イオンを低減するためには無アルカリガラスを用いるのが好ましい。ソーダライムガラスを用いる場合は、予めその表面にシリカ等のバリアコート処理を施すのが好ましい。基板の厚さは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラス基板の場合は通常0.2mm以上、好ましくは0.7mm以上とする。

【0047】(b)陰極

陰極は電子注入層、電子輸送層、発光層等に電子を供給するものである。陰極の材料としては、金属、合金、金属ハロゲン化物、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物等を用いることができ、発光層等の隣接する層との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選択すればよい。具体例としては、アルカリ金属（Li、Na、K、Cs等）及びそのフッ化物、アルカリ土類金属（Mg、Ca等）及びそのフッ化物、金、銀、鉛、アルミニウムや、ナトリウム-カリウム合金、リチウム-アルミニウム合金、マグネシウム-銀合金及びそれらの混合金属、希土類金属（インジウム、イットリビウム等）等が挙げられる。陰極は仕事関数が4 eV以下の材料からなるのが好ましく、アルミニウム、リチウム-アルミニウム合金、マグネシウム-銀合金、又はそれらの混合金属からなるのがより好ましい。陰極は、上記のような材料からなる単層構造であっても、上記材料からなる層を含む積層構造であってもよい。陰極は電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法等により形成することができる。蒸着法の場合、材料を単独で

蒸着することも、二種以上の材料を同時に蒸着することもできる。合金電極を形成する場合は、複数の金属を同時蒸着して形成することが可能であり、また予め調整した合金を蒸着させてもよい。陰極のシート抵抗は数百 $\Omega/\square$ 以下とするのが好ましい。陰極の膜厚は材料に応じて適宜選択可能であるが、通常10nm～5 μm とするのが好ましく、50nm～1 μm とするのがより好ましく、100nm～1 μm とするのが特に好ましい。

【0048】(c)正孔注入層及び正孔輸送層

正孔注入層及び正孔輸送層に用いる材料は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、及び陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有しているものであればよい。その具体例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマーやポリチオフェン等の導電性高分子等が挙げられる。正孔注入層及び正孔輸送層は1種又は2種以上の上記材料からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。正孔注入層及び正孔輸送層の形成方法としては、真空蒸着法、LB法、インクジェット法、上記材料を溶媒中に溶解又は分散させて塗布する方法(スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等)等が用いられる。塗布する方法の場合、上記材料を樹脂成分と共に溶解又は分散させて塗布液を調製してもよく、該樹脂成分としては、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、ポリ酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等が使用できる。正孔注入層及び正孔輸送層の膜厚は特に限定されないが、通常1nm～5 μm とするのが好ましく、5nm～1 μm とするのがより好ましく、10nm～500nmとするのが特に好ましい。

【0049】(d)発光層

有機発光素子に電界を印加すると、発光層において陽極、正孔注入層又は正孔輸送層から注入された正孔と、陰極、電子注入層又は電子輸送層から注入された電子とが再結合し、光を発する。発光層をなす材料は、電界印

加時に陽極等から正孔を受け取る機能、陰極等から電子を受け取る機能、電荷を移動させる機能、及び正孔と電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有する層を形成することができるものであれば特に限定されない。発光層の材料としては、上記本発明の有機発光素子材料が好ましく使用でき、加えてベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリデン化合物、金属錯体(8-キノリノール誘導体の金属錯体、希土類錯体等)、高分子発光材料(ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等)等が使用できる。発光材料には一重項励起子から発光するもの、三重項励起子から発光するもの、並びにその両者から発光するものがあり、本発明の有機発光素子においてはそれらのいずれの発光材料も使用可能である。本発明の有機発光素子材料を発光層に用いる場合は、三重項励起子からの発光が可能な発光材料と組み合わせて使用すると、その効果が一層発揮され特に好ましい。三重項励起子からの発光が可能な発光材料としては、イリジウム錯体 Ir(ppy)_3 (Tris-Ortho-Metalated Complex of Iridium (III) with 2-Phenylpyridine)が知られている。 Ir(ppy)_3 を用いた緑色発光素子は8%の外部量子収率を達成しており、従来有機発光素子の限界といわれていた外部量子収率5%を凌駕した(Applied Physics Letters 75, 4(1999))。発光層の形成方法は特に限定されず、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム法、スパッタリング法、分子積層法、塗布法(スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等)、LB法、インクジェット法等が使用可能である。中でも、抵抗加熱蒸着法及び塗布法が好ましい。発光層の膜厚は特に限定されず、通常1nm～5 μm とするのが好ましく、5nm～1 μm とするのがより好ましく、10nm～500nmとするのが特に好ましい。

【0050】(e)電子注入層及び電子輸送層

電子注入層及び電子輸送層をなす材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、並びに陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれかを有しているものであればよい。本発明の有機発光素子材料はこのような材料として好適に利用できる。他の具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノ誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピ

ラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、金属錯体（8-キノリノール誘導体の金属錯体、メタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体等）等が挙げられる。電子注入層及び電子輸送層は1種又は2種以上の上記材料からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。電子注入層及び電子輸送層の形成方法としては、真空蒸着法、LB法、インクジェット法、上記材料を溶媒中に溶解又は分散させて塗布する方法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法等）等が用いられる。塗布する方法の場合、上記材料を樹脂成分と共に溶解又は分散させて塗布液を調製してもよい。該樹脂成分としては、前述した正孔注入層及び正孔輸送層の場合と同様のものが使用できる。電子注入層及び電子輸送層の膜厚は特に限定されず、通常1nm～5μmとするのが好ましく、5nm～1μmとするのがより好ましく、10nm～500nmとするのが特に好ましい。

【0051】(f)保護層

保護層は水分、酸素等の素子劣化を促進するものが素子内に入ることを抑止する機能を有する。保護層の材料としては、金属（In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等）、金属酸化物（MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等）、金属フッ化物（MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーとを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が使用できる。保護層の形成方法は特に限定されず、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、MBE（分子線エピタキシー）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、塗布法、インクジェット法等が適用できる。

【0052】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0053】1.ヘテロ芳香族環含有ビニルモノマーの合成

ヘテロ芳香族環含有ビニルモノマーM-1を、(a)本発明の合成方法、(b)従来法I、及び(c)従来法IIによりそれぞれ合成した。

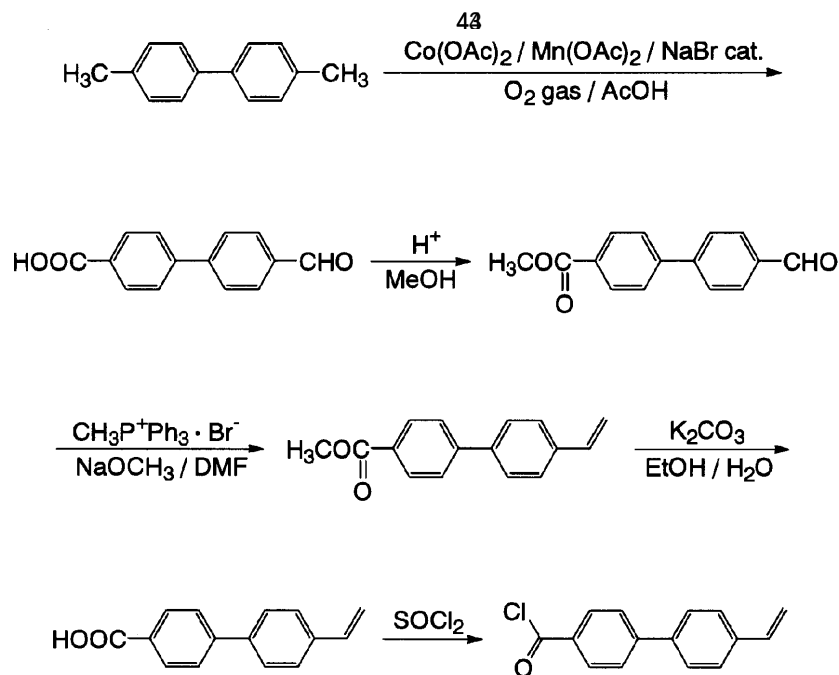
【0054】(a)本発明の合成方法

温度計とリフラックスコンデンサーを取り付けた500mlの三口フラスコに、14.6g（0.1mol）の5-フェニルテトラゾール及び150mlのピリジンを仕込み、磁気攪拌子を用いて内容物を攪拌しながら氷浴により内温を5℃まで下げた。ここに43g（0.2mol）の4-プロムベンゾイルクロリドを内温が25℃を越えないように徐々に添加した。そのまま30分間攪拌を続け、冷却浴をはずしオイルバスを取り付け、内温を100℃まで上昇させたところ、50℃を越えた辺りから激しい窒素ガスの発泡が認められた。100℃で1時間反応させた後、反応混合物を3Lの冷水に注ぎ入ると結晶が析出した。この結晶をアセトニトリルから再結晶して精製し、H-1（2-(4-プロモフェニル)-5-フェニル-1,3,4-オキサジアゾール）の結晶22gを得た。続いて、温度計とリフラックスコンデンサーを取り付けた300mlの三口フラスコに、15.5g（0.05mol）のH-1、8g（0.053mol）の4-ビニルフェニルボロン酸、11gの炭酸ナトリウム、120mlのジエチレングリコールジメチルエーテル及び10mlの水を仕込み、ここに触媒として1gの10%Pd-Cと0.1gのトリフェニルホスフィンを加え、オイルバスにより加熱しながら攪拌還流条件下、5時間反応させた。反応終了後、反応混合物をセライトを用いて熱時濾過し、触媒を分離した。この混合物を大量の水に注ぐと結晶が析出した。この結晶を乾燥し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィー（溶出溶媒：ヘキサン/酢酸エチル=5/1）により精製した。所望の生成物を含む流出成分から溶媒を留去し、得られたオイルをメタノールを用いて晶析して、モノマーM-1の結晶9gを得た。

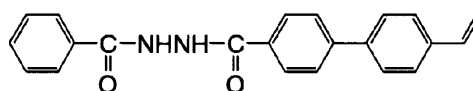
【0055】(b)従来法I

まず、下記合成ルートに従って化合物1を合成した。

【化28】



1



2

次に、温度計とリフラスクスコンデンサーを取り付けた500mlの3つ口フラスコに、14.6g (0.1mol) の5-フェニルテトラゾール及び200mlのピリジンを仕込み、磁気攪拌子を用いて内容物を攪拌しながら氷浴により内温を5℃まで下げた。ここに48g (0.2mol) の化合物1を内温が25℃を越えないように徐々に添加した。そのまま30分間攪拌を続け、冷却浴をはずしオイルバスを取り付け、内温を100℃まで上昇させたところ、50℃を越えた辺りから激しい窒素ガスの発泡が認められた。100℃で1時間反応させた後、反応混合物を3Lの冷水に注ぎ入れると粘稠なオイルが沈殿した。デカンテーションを行い、更にオイル成分を塩酸水及び水で繰り返し洗浄し、酢酸エチルに溶解させた。この溶液を無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥し、減圧濃縮した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒：n-ヘキサン/酢酸エチル=3/1）により精製し、4.2gのM-1を得た。

【0056】(c)従来法II

温度計とリフラスクスコンデンサーを取り付けた500mlの3つ口フラスコに、13.6g (0.1mol) のベンズヒドラジド及び150mlのN,N-ジメチルアセトアミドを仕込み、磁気攪拌子を用いて内容物を攪拌しながら氷浴により内温を5℃まで下げた。ここに24g (0.1mol) の化合物1を内温が40℃を越えないように徐々に添加した。そのまま攪拌を続けると結晶が析出した。30分間攪拌した後、析出した結晶をヌッチェを用いて濾別し、アセトニトリル及び水を用いて洗浄し、乾燥して以下に示す化合物2の結晶27gを得た。

【化29】

次に、温度計とリフラスクスコンデンサーを取り付けた500mlの3つ口フラスコに17g (0.05mol) の化合物2及び100gのオキシ塩化リンを仕込んだ。磁気攪拌子を用いて内容物を攪拌しながらオイルバスにより内温を100℃まで上昇させたところ、激しくガスを発生させながら反応が進行した。ガスの発生が止まるまで反応させ、過剰のオキシ塩化リンを減圧蒸留によって除去した。反応混合物を3Lの冷水に注ぎ入れると粘稠なオイル成分が沈殿した。このオイル成分を薄層クロマトグラフィーにより調べたところ、M-1の生成は認められたものの、系中のほとんどが重合生成物であった。

【0057】以上のように、従来法によるM-1の合成は、多段階の反応を必要とするばかりでなく、収率が低かったり、モノマーが重合してしまう等の問題があることがわかった。

【0058】2. 有機発光素子材料の合成

本発明の有機発光素子材料は、一般的なラジカル重合法又はイオン重合法により、上記のように得られるモノマーを重合させて容易に合成することができる。以下、有機発光素子材料P-1の合成について詳述する。温度計とリフラスクスコンデンサーを取り付け、乾燥窒素気流を通じて内部を乾燥させた300mlの三つ口フラスコに、乾燥窒素気流を通じたまま10gのM-1及び100mlの合成用脱水テトラヒドロフラン（THF）を入れ、磁気攪拌子により攪拌してM-1を完全に溶解させた。次に、得られた溶液をドライアイス浴により冷却して内温を-20℃に低下

させ、n-ブチルリチウムのヘキサン溶液をn-ブチルリチウムの溶液中含量が0.2～0.5mmolとなるように添加した。添加後、直ちに重合が開始し、内温が-10℃まで上昇し、溶液の粘度が上昇した。ドライアイス浴を取り付けた状態で20分程度重合反応を行った後、水を1ml加えて重合を停止し、溶液温度を室温まで戻した。続いて、得られた混合物を2Lのメタノール中に攪拌しながら滴下して固体を析出させ、これを濾別しメタノール洗浄した後、デシケータ中で真空乾燥して9.4gのP-1を得た。得られたP-1の重量平均分子量はポリスチレン換算で $M_w = 10$ 21000であった。なお、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定した。

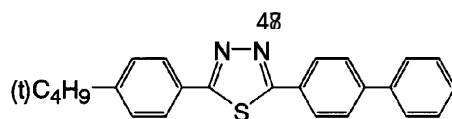
【0059】3. 有機発光素子の製造及び輝度の測定
実施例1～8及び比較例1～6

25mm×25mm×0.7mmのガラス基板上に厚さ150nmのITO陽極を製膜した透明支持基板（東京三容真空（株）製）をエッチングし、洗浄した。この透明支持基板の陽極上にポリ[(3,4-エチレンジオキシ)-2,5-チオフェン]・ポリスチレンスルホン酸分散物（Bayer社製「Baytron P」、

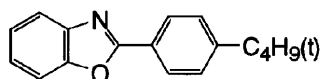
固形分：1.3%）をスピンコートし、150℃で2時間真空乾燥して膜厚100nmの塗布層を形成した。更に、この上に40mgのポリ(N-ビニルカルバゾール)（PVK）、12mgの2-(4'-t-ブチルフェニル)-5-(4''-(フェニル)フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール（PBD）及び10mgのクマリン-6を3mlの1,2-ジクロロエタンに溶解してなる溶液をスピンコートし、膜厚が約120nmの塗布層を形成した。最後にこの層の上に、発光面積が5mm×5mmとなるようにパターンニングしたマスクを設置し、蒸着装置内でマグネシウム及び銀（マグネシウム/銀=10/1）を共蒸着して膜厚250nmの陰極を形成し、更に銀を蒸着して膜厚300nmの保護層を形成して、比較例1の有機発光素子を製造した。PBDに換えて、以下に示す公知の有機発光素子材料D-1～D-5、並びに本発明の有機発光素子材料P-1、P-2、P-5、P-7、P-10、P-11、P-15及びP-20のいずれかを電子輸送材料として用いたこと以外は前述した比較例1の有機発光素子と同様に、比較例2～6及び実施例1～8の有機発光素子をそれぞれ作製した。

【化30】

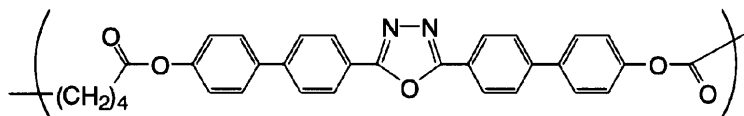
D-1



D-2

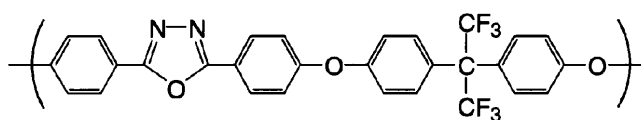


D-3



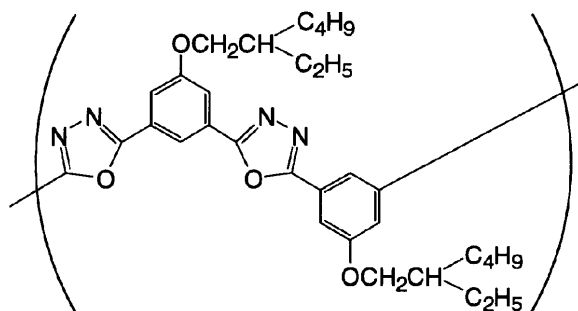
Mw=11000

D-4



Mw=47000

D-5



Mw=22000

【0060】製造した各有機発光素子に、東陽テクニカ製「ソースメジャーユニット2400型」を用いて直流定電圧を印加して発光させ、その発光輝度をトプコン社製「輝度計BM-8」を用いて測定した。各有機発光素子の、

用いた有機発光素子材料、18Vの電圧を印加したときの輝度、及び最高輝度を表1に併せて示す。

【0061】

【表1】

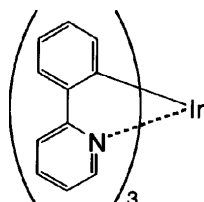
有機発光素子	電子輸送材料	89	
		輝度 (at 18 V) (cd/m ²)	最高輝度 (cd/m ²)
比較例1	PBD	1200	3700
比較例2	D-1	1300	4000
比較例3	D-2	1200	3500
比較例4	D-3	1400	3900
比較例5	D-4	1250	3200
比較例6	D-5	1300	3600
実施例1	P-1	2600	5400
実施例2	P-2	2100	5100
実施例3	P-5	2300	5100
実施例4	P-7	2200	5200
実施例5	P-10	2500	5500
実施例6	P-11	2400	5500
実施例7	P-15	2300	5200
実施例8	P-20	2400	5300

【0062】表1より、比較例1～6の有機発光素子と比較して、実施例1～8の本発明の有機発光素子は高輝度の発光が可能であることがわかる。

【0063】実施例9～16及び比較例7～12

発光材料クマリン-6に換えて、以下に示す三重項励起子からの発光が可能なイリジウム錯体発光材料を用いたこと以外は上記実施例1～8及び比較例1～6と同様に、実施例9～16及び比較例7～12の有機発光素子をそれぞれ製造した。

【化31】



10

【0064】製造した各有機発光素子に、東陽テクニカ製「ソースメジャーユニット2400型」を用いて直流定電圧を印加して発光させ、その発光輝度をトプコン社製「輝度計BM-8」を用いて測定した。各有機発光素子の、用いた有機発光素子材料、18Vの電圧を印加したときの輝度、及び最高輝度を表2に併せて示す。

【0065】

【表2】

有機発光素子	電子輸送材料	89	
		輝度 (at 18 V) (cd/m ²)	最高輝度 (cd/m ²)
比較例7	PBD	3800	12000
比較例8	D-1	4000	11000
比較例9	D-2	3900	12000
比較例10	D-3	3500	10000
比較例11	D-4	4500	13000
比較例12	D-5	4300	12000
実施例9	P-1	8000	24000
実施例10	P-2	9000	27000
実施例11	P-5	7500	22000
実施例12	P-7	8200	23000
実施例13	P-10	7800	25000
実施例14	P-11	8100	24000
実施例15	P-15	8300	25000
実施例16	P-20	8800	26000

【0066】表2より、比較例7～12の有機発光素子と比較して、実施例9～16の本発明の有機発光素子は高輝度の発光が可能であることがわかる。また、実施例1～8の素子と実施例9～16の素子との比較により、本発明の有機発光素子においては、発光材料として三重項励起子から発光が可能な発光材料を使用することにより、発光特性がより一層改善されることが明らかとなった。 *

*【0067】
【発明の効果】以上詳述したように、本発明の合成方法によれば特定のヘテロ芳香族環含有ポリマーに誘導可能なヘテロ芳香族環含有ビニルモノマーを簡便に合成できる。また、該ポリマーからなる有機発光素子材料を用いた有機発光素子は高輝度の発光が可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
C 0 7 D 285/12		C 0 8 F 12/02	
C 0 8 F 12/02		18/04	
18/04		20/34	
20/34		H 0 5 B 33/14	B
H 0 5 B 33/14		33/22	B
33/22		C 0 7 D 285/12	A

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB13 AB18 BB00 CA01
CA05 CB01 DA00 DB03 EB00
FA01
4C036 AD08 AD16 AD28
4C056 AA01 AB01 AB02 AC02 AC03
AD01 AD03 AE03 AF05 FA04
4J100 AB02Q AB07P AL03Q AL08P
BA06P BB18P BC43P BC69P
BC73P BC79P BC83P CA01
CA04 JA32

专利名称(译)	合成含杂芳环的乙烯基单体的方法，有机发光器件材料和使用该单体的有机发光器件		
公开(公告)号	JP2002105444A	公开(公告)日	2002-04-10
申请号	JP2000300715	申请日	2000-09-29
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片有限公司		
[标]发明人	田口敏樹 伊勢俊大		
发明人	田口 敏樹 伊勢 俊大		
IPC分类号	H01L51/50 C07D239/74 C07D249/02 C07D263/56 C07D271/10 C07D285/12 C08F12/02 C08F18/04 C08F20/34 C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C09K11/06.680 C07D239/74 C07D249/02 C07D263/56 C07D271/10 C08F12/02 C08F18/04 C08F20/34 H05B33/14.B H05B33/22.B C07D285/12.A C07D271/107		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB13 3K007/AB18 3K007/BB00 3K007/CA01 3K007/CA05 3K007/CB01 3K007/DA00 3K007/DB03 3K007/EB00 3K007/FA01 4C036/AD08 4C036/AD16 4C036/AD28 4C056/AA01 4C056/AB01 4C056/AB02 4C056/AC02 4C056/AC03 4C056/AD01 4C056/AD03 4C056/AE03 4C056/AF05 4C056/FA04 4J100/AB02Q 4J100/AB07P 4J100/AL03Q 4J100/AL08P 4J100/BA06P 4J100/BB18P 4J100/BC43P 4J100/BC69P 4J100/BC73P 4J100/BC79P 4J100/BC83P 4J100/CA01 4J100/CA04 4J100/JA32 3K107/AA01 3K107/CC02 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD62 3K107/DD67 3K107/DD69 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD79 3K107/GG06		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种简单的方法来合成可以衍生为特定的含杂芳族环的聚合物的含杂芳族环的乙烯基单体。此外，本发明提供了一种由聚合物制成的有机发光元件材料，并且该有机发光元件材料适合用于获得能够发出高亮度光的有机发光元件，以及使用该材料的有机发光元件。在本发明的包含杂芳族环的乙烯基单体的合成方法中，通过使特定的卤素化合物与硼化合物反应来合成包含杂芳族环的乙烯基化合物。此外，本发明的有机发光器件材料包括含有衍生自含杂芳环的乙烯基单体的单体单元的聚合物，本发明的有机发光器件在一对电极之间具有有机层，该有机层 层中的至少一层包含有机发光器件材料。

