

(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2016-119340

(P2016-119340A)

(43) 公開日 平成28年6月30日 (2016.6.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/22	D 3 K 1 O 7
C O 8 F 12/04 (2006.01)	H O 5 B 33/14	A 4 J 1 O O
	C O 8 F 12/04	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 64 頁)

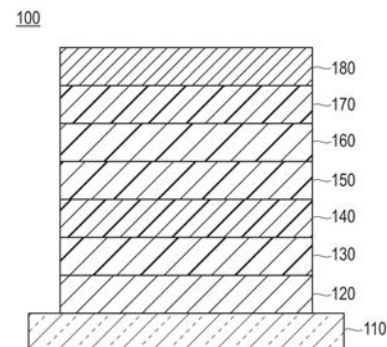
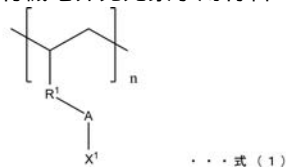
(21) 出願番号	特願2014-256674 (P2014-256674)	(71) 出願人	390019839
(22) 出願日	平成26年12月18日 (2014.12.18)		三星電子株式会社
			S a m s u n g E l e c t r o n i c s
			C o . , L t d .
			大韓民国京畿道水原市靈通区三星路129
			129, S a m s u n g - r o , Y e o n
			g t o n g - g u , S u w o n - s i , G
			y e o n g g i - d o , R e p u b l i c
			o f K o r e a
		(74) 代理人	110000671
			八田国際特許業務法人
		(72) 発明者	辻 雅司
			神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式
			会社サムスン日本研究所内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子用材料

(57) 【要約】

【課題】高熱耐久性および素子発光効率に優れた有機電界発光素子用材料を提供する

【解決手段】下記式(1)で示される繰り返し単位(1)を有する、有機電界発光素子用材料：



ただし、前記式(1)中、Aは飽和脂環式基であり、X¹は電荷輸送ユニットであり、nは20～500の整数であり、R¹はフェニレン基等の基である、によって、上記課題が解決される。

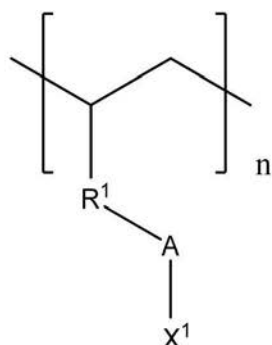
【選択図】図1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式(1)で示される繰り返し単位(1)を有する、有機電界発光素子用材料：

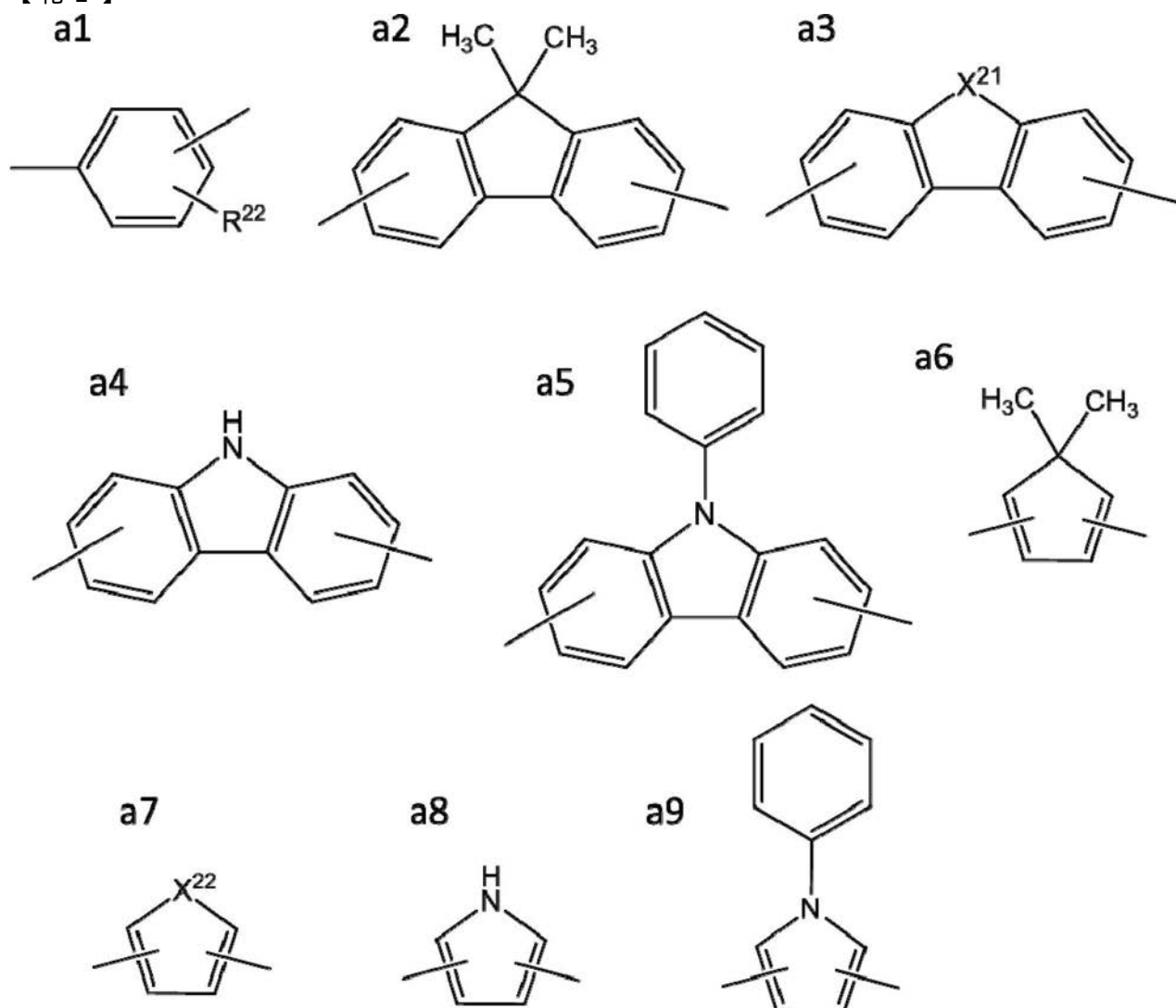
【化 1】



・・・式(1)

ただし、前記式(1)中、Aは飽和脂環式基であり、X¹は電荷輸送ユニットであり、nは20～500の整数であり、R¹はフェニレン基、および下記a1～a9で示される基からなる群から選択される；

【化 2】



前記a1～a9中、R²²は炭素数1～6のアルキル基であり、X²¹およびX²²はそれぞれ独立に酸素原子または硫黄原子である。

【請求項 2】

前記Aが、アダマンチレン基、ジアダマンチレン基、トリアマンチレン基、およびテトラマンチレン基からなる群から選択される、請求項1に記載の有機電界発光素子用材料。

【請求項 3】

全構成単位中、前記繰り返し単位(1)を10～100モル%有する、請求項1または2に記載の有機電界発光素子用材料。

【請求項 4】

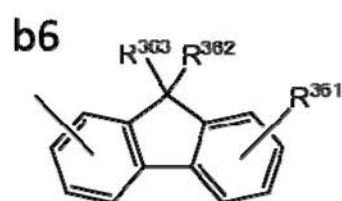
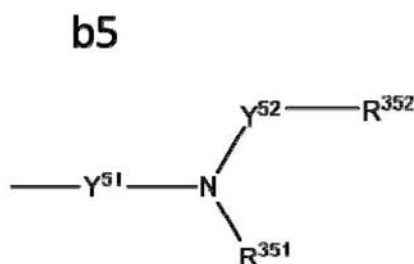
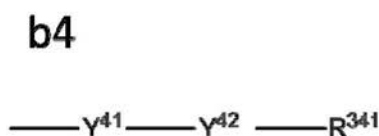
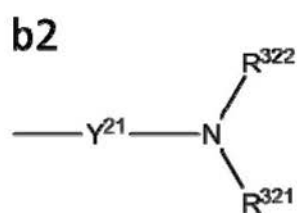
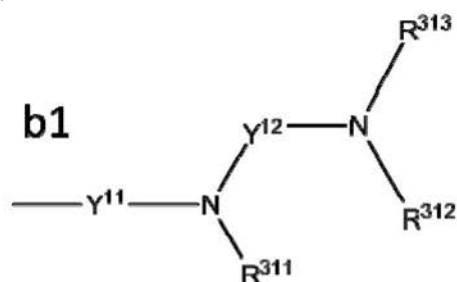
前記 R^1 が、フェニレン基である、請求項1～3のいずれか1項に記載の有機電界発光素子用材料。

【請求項 5】

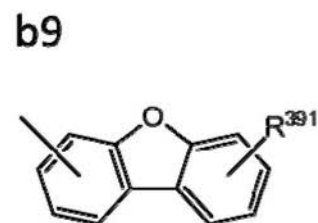
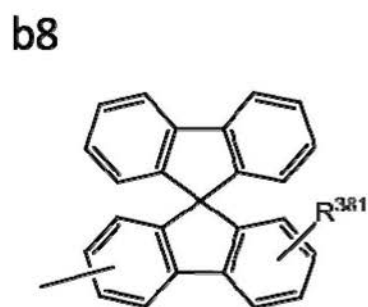
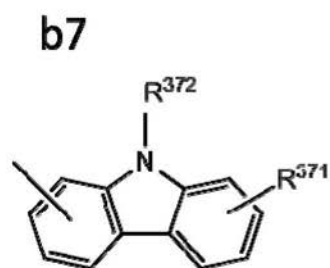
前記 X^1 が、下記b1～b13で示される基からなる群から選択される、請求項1～4のいずれか1項に記載の有機電界発光素子用材料：

【化 3】

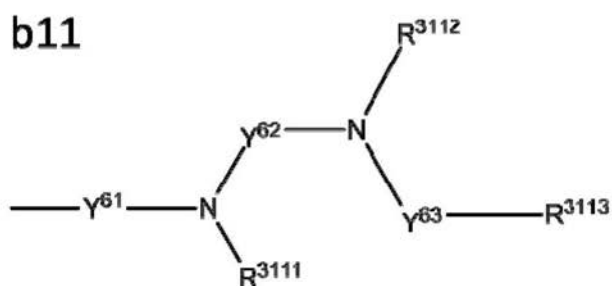
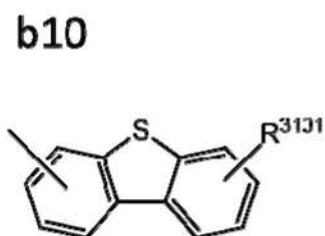
10



20

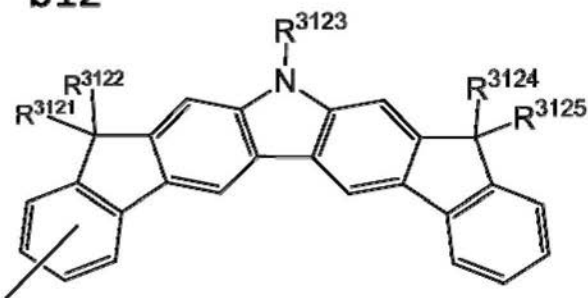
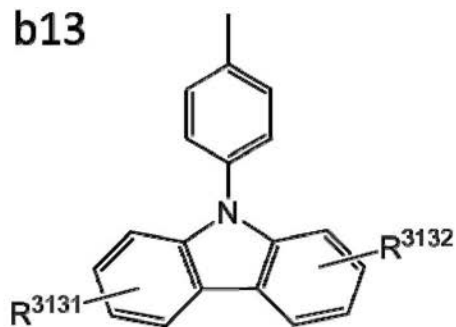


30



40

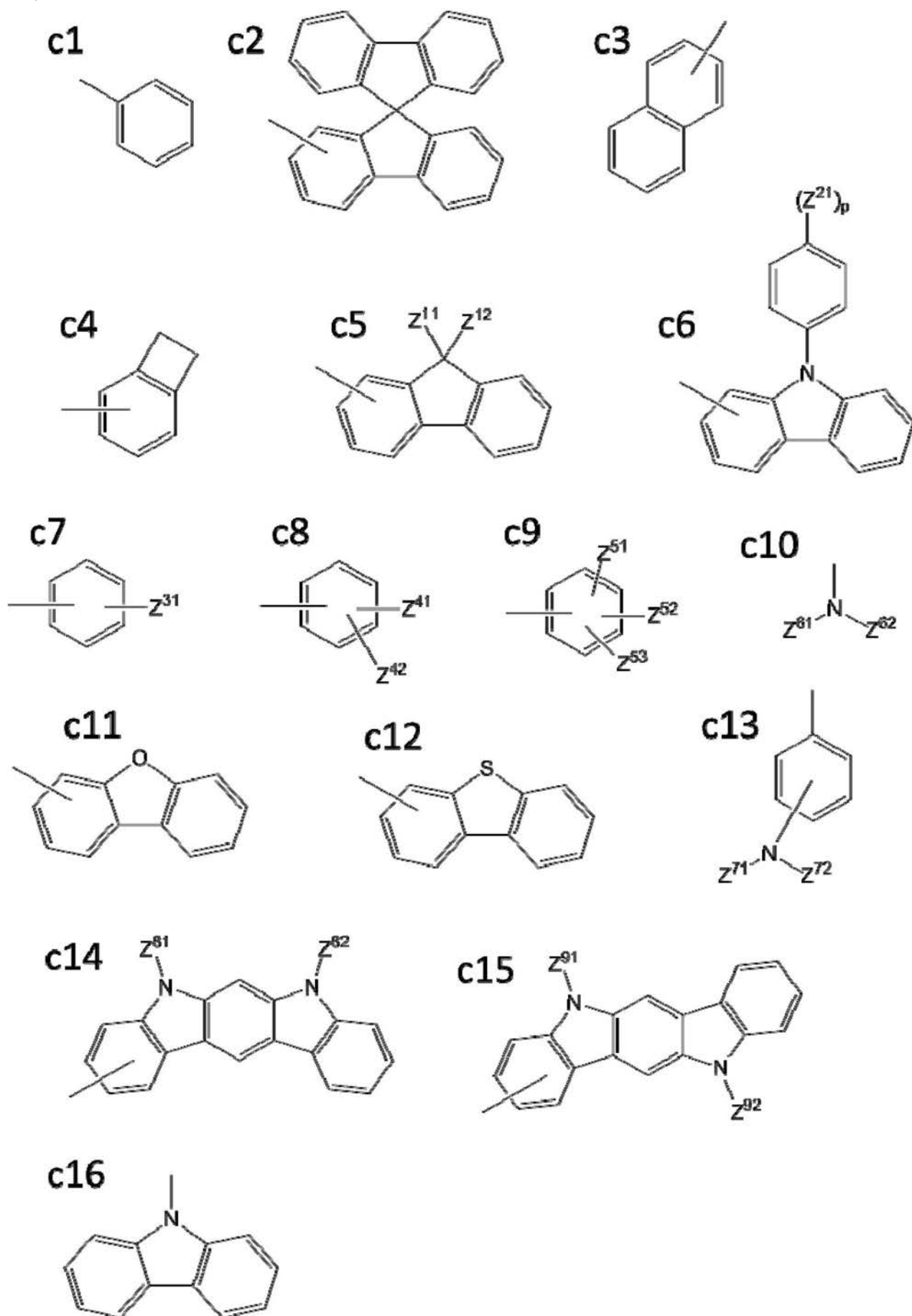
【化 4】

b12**b13**

10

前記 b 1 ~ b 1 3 中、R^{3 1 1}、R^{3 1 2}、R^{3 1 3}、R^{3 2 1}、R^{3 2 2}、R^{3 3 1}、R^{3 4 1}、R^{3 5 1}、R^{3 5 2}、R^{3 6 1}、R^{3 6 2}、R^{3 6 3}、R^{3 7 1}、R^{3 7 2}、R^{3 8 1}、R^{3 9 1}、R^{3 1 0 1}、R^{3 1 1 1}、R^{3 1 1 2}、R^{3 1 1 3}、R^{3 1 2 1}、R^{3 1 2 2}、R^{3 1 2 3}、R^{3 1 2 4}、R^{3 1 2 5}、R^{3 1 3 1}、および R^{3 1 3 2} はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、および下記 c 1 ~ c 1 6 で示される基からなる群から選択され、

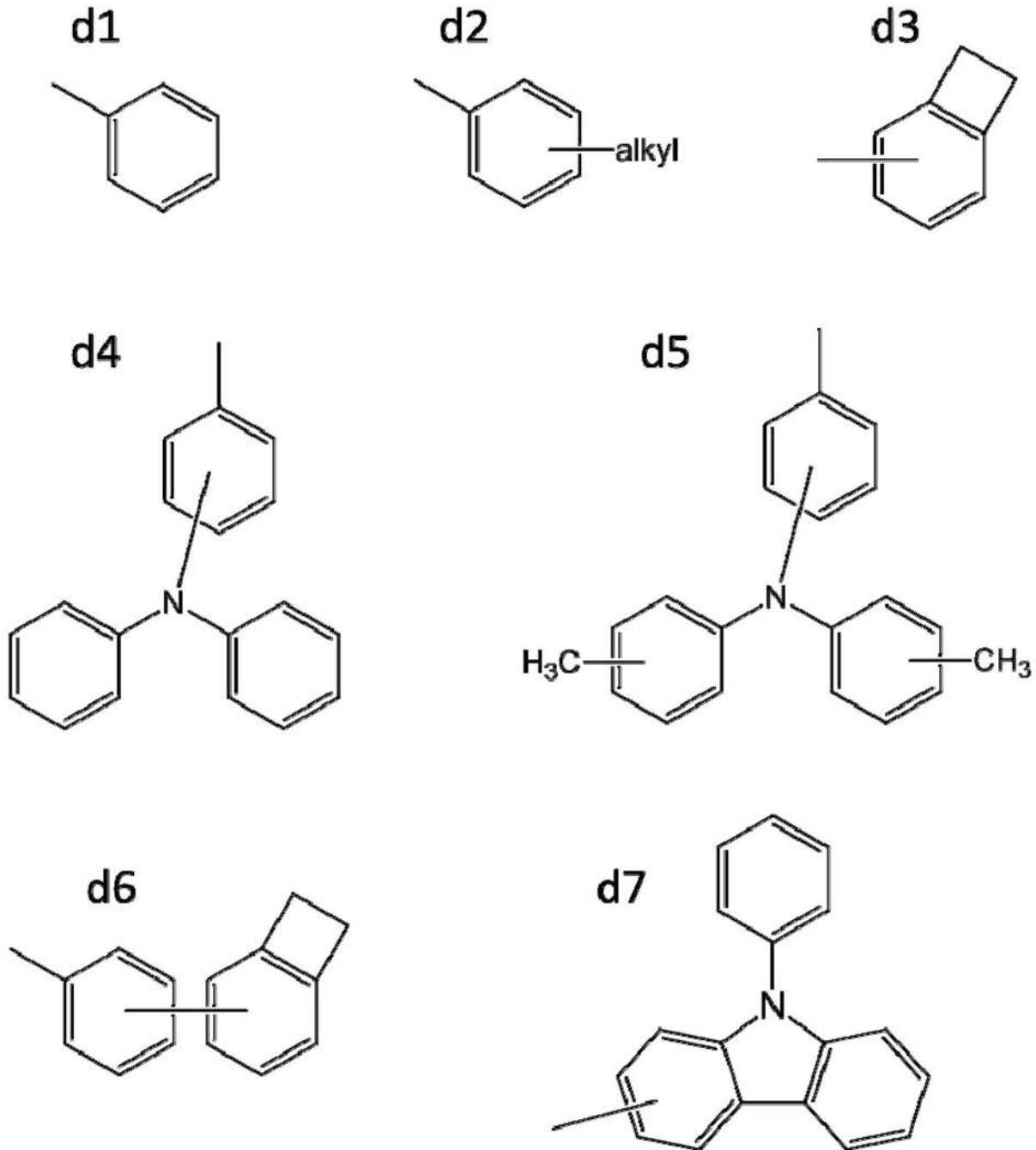
【化 5】



ただし、前記 c 1 ~ c 1 6 中、p は 0 または 1 であり、Z^{1 1}、Z^{1 2}、Z^{2 1}、Z^{3 1}

、 Z^{41} 、 Z^{42} 、 Z^{51} 、 Z^{52} 、 Z^{53} 、 Z^{61} 、 Z^{62} 、 Z^{71} 、 Z^{72} 、 Z^{81} 、 Z^{82} 、 Z^{91} 、および Z^{92} はそれぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基、メトキシ基、および下記d1～d7で示される基からなる群から選択され、

【化6】

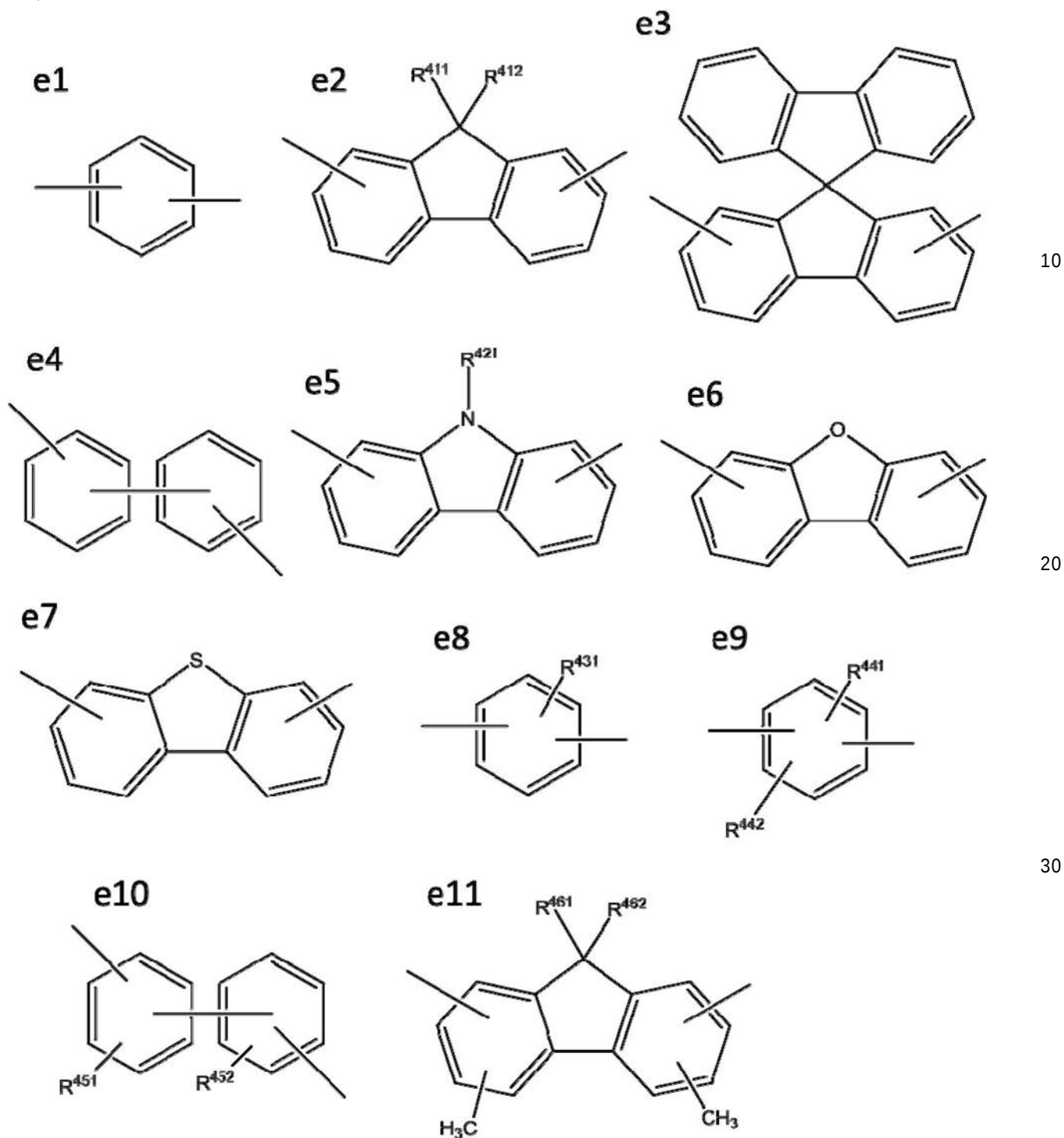


ただし、前記d2中、alkylは炭素数1～6のアルキル基であり、

Y^{11} 、 Y^{12} 、 Y^{21} 、 Y^{31} 、 Y^{41} 、 Y^{42} 、 Y^{51} 、 Y^{52} 、 Y^{61} 、 Y^{62} 、および Y^{63} はそれぞれ独立に下記e1～e11で示される基からなる群から選択され、

、

【化 7】



ただし、前記 e 1 ~ e 7 中、 R^{411} 、 R^{412} 、 R^{421} 、 R^{431} 、 R^{441} 、 R^{442} 、 R^{451} 、 R^{452} 、 R^{461} 、および R^{462} はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、フェニル基、およびトリル基からなる群から選択される。

【請求項 6】

第 1 電極と、
第 2 電極と、
前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に配置される有機膜と、
を備える有機電界発光素子であって、
前記有機膜の少なくとも 1 層は、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の有機電界発光素子用材料を含む、有機電界発光素子。

【請求項 7】

前記有機電界発光素子用材料を含む有機膜が、正孔注入層または正孔輸送層である、請求項 6 に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エチレン骨格を主鎖とし、電荷輸送ユニットを側鎖に含む、有機電界発光素子用材料に関する。

【背景技術】

【0002】

有機発光ダイオード（OLED）などの有機電界発光素子は、陽極および陰極から注入された正孔および電子が、発光層において再結合することにより、発光層における有機材料を発光させる自己発光型の素子である。

【0003】

有機電界発光素子には、正孔輸送材料等の電荷輸送材料をはじめとする、有機電界発光素子用材料が用いられている。電荷輸送材料は電荷を発光層へ輸送する能力を有するだけでなく、発光層における正孔と電子の再結合によって形成された励起子が電荷輸送層へ侵入することを防ぐ機能をも果たしている。また、正孔輸送材料が高い電荷移動度や高い三重項エネルギーを持つことにより、特に緑色および青色系 OLED 素子の高効率化を図ることができると考えられている。

【0004】

塗布プロセス向けの有機電界発光素子の製造方法としては、残膜性などのプロセス的な観点から、高分子構造の電荷輸送材料が有益である。高分子構造の電荷輸送材料のうち、エチレン骨格を主鎖とし、電荷輸送ユニットを側鎖に有するものは側鎖型高分子材料と呼ばれている。例えば、特許文献 1 には、正孔輸送ユニットを側鎖に持つ正孔輸送性の側鎖型高分子材料が記載されている。側鎖型高分子材料は電荷輸送ユニットがそれぞれ共役的にほぼ分離しているため、高い三重項エネルギーを取りやすい。また、電荷輸送ユニットが主鎖周辺にペンダント型に配置されているため、電荷輸送ユニット同士が相互作用しやすく、高い電荷輸送度を取りやすいという利点がある。このような点から、側鎖型高分子材料は緑色および青色系 OLED 素子用の電荷輸送材料として有利である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2006 - 237592 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

有機電界発光素子は、素子駆動時において、おそらくは素子内部抵抗に起因して、発熱する場合がある。内部熱の発生は材料の分解 / 劣化を引き起こす可能性があり、これが素子駆動時間を縮める一因であると考えられる。そのため、高寿命な有機電界発光素子を実現するには、電荷輸送材料をはじめとする有機電界発光素子用材料に高熱耐久性が要求される。しかしながら、従来の有機電界発光素子用材料、特に、側鎖型高分子材料は、高熱耐久性が十分でないという課題が存在していた。

【0007】

また、電荷輸送材料などの有機電界発光素子用材料は、OLED などの有機電界発光素子の効率に影響を与える。従来の有機電界発光素子用材料を用いた有機電界発光素子では、十分な発光効率が得られない場合があった。

【0008】

したがって、本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、高熱耐久性および素子発光効率に優れた有機電界発光素子用材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、上記の問題を解決すべく、鋭意研究を行った結果、側鎖が所定の構造である繰り返し単位を有する有機電界発光素子用材料によって、上記課題が解決されることを見出し、本発明の完成に至った。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、高熱耐久性および素子発光効率に優れた有機電界発光素子用材料を提供することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 1 】

10

【 図 1 】 本発明の一実施形態である有機電界発光素子の構造を示す図面である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 2 】

以下、本発明の実施の形態を説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態のみには限定されない。

【 0 0 1 3 】

本明細書において、数値範囲を示す「 $X \sim Y$ 」は「 X 以上 Y 以下」を意味する。また、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温（ $20 \sim 25$ ）/ 相対湿度 $40 \sim 50$ % の条件で測定する。

【 0 0 1 4 】

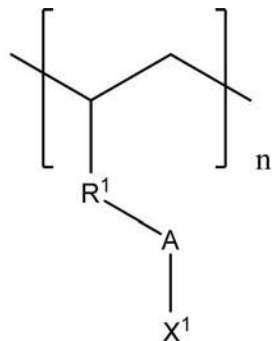
20

< 有機電界発光素子用材料 >

本発明に係る有機電界発光素子用材料は、下記式（1）で示される繰り返し単位（1）を有する、側鎖型高分子材料である。

【 0 0 1 5 】

【 化 1 】



・・・式（1）

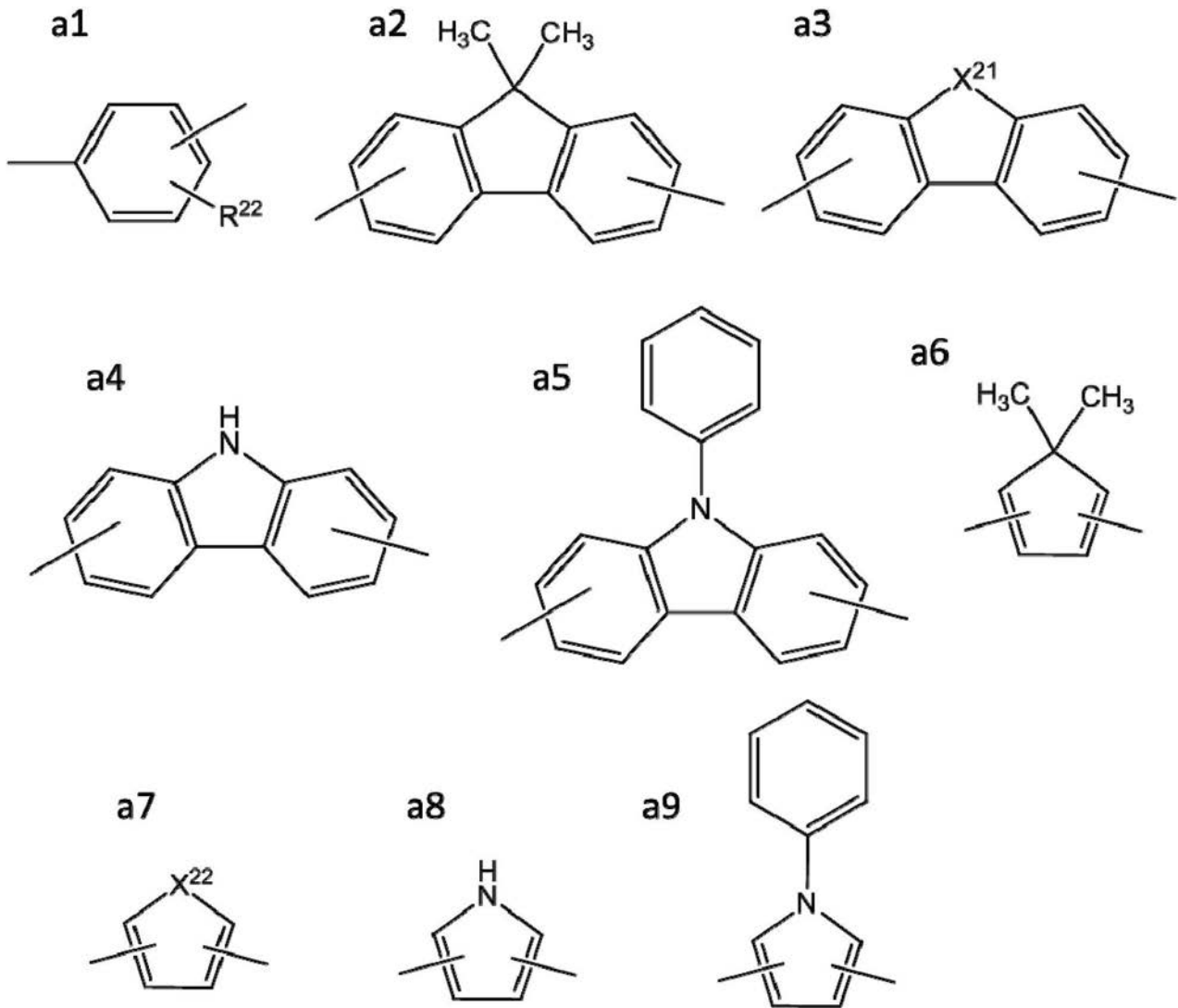
30

【 0 0 1 6 】

式（1）中、 A は飽和脂環式基であり、 X^1 は電荷輸送ユニットであり、 n は $20 \sim 500$ の整数であり、 R^1 はフェニレン基、および下記 $a_1 \sim a_9$ で示される基からなる群から選択される。

【 0 0 1 7 】

【化 2】



10

20

30

【0018】

前記 a 1 ~ a 9 中、 R^{22} は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、 X^{21} および X^{22} はそれぞれ独立に酸素原子または硫黄原子である。

【0019】

前記式 (1) で示される繰り返し単位 (1) を有する有機電界発光素子用材料は、高熱耐久性および素子発光効率が優れることを本発明者らは見出した。本発明の技術的範囲を制限するものではないが、これは、以下のメカニズムによるものと考えられる。すなわち、式 (1) で示される側鎖型高分子材料は、その側鎖にアダマンチレン基のような飽和脂環式基 A が含まれる。アダマンチレン基のような飽和脂環式基は、分子骨格が強直性であるような熱耐久性の高い構造をとると考えられる。このため、アダマンチレン基のような飽和脂環式基を有した有機電界発光素子用材料の分解温度 (T_d) が高くなり、高熱耐久性が高くなると推測される。また、式 (1) で示される側鎖型高分子材料はガラス転移温度 (T_g) が比較的高いことから、材料の耐熱性が高くなると考えられる。これにより、素子駆動によって生じる生成熱によって、材料が変性または膜質が変化することが抑制されるため、素子駆動時間をより一層長くすることにも寄与し得る。

40

【0020】

前記式 (1) 中、A は飽和脂環式基であり、より具体的には、例えば、アダマンチレン基、ジアダマンチレン基、トリアマンチレン基、テトラマンチレン基、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、ビスクロ [2.1.0] ペンチル基、ビスクロ [3.1.0] ヘキシル基、ビスクロ [2.1.1] ヘキシル基、ビスクロ [4.1.0] ヘプチル基、ビスクロ [2.2.1] ヘプチル基、およびキュ

50

バニル基が挙げられる。このうち、アダマンチレン基、ジアマンチレン基、トリアマンチレン基、およびテトラマンチレン基からなる群から選択されることが、高熱耐久性の観点から好ましい。より好ましくは、式(1)中、Aはアダマンチレン基である。

【0021】

本明細書において、炭素数1~6のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、およびシクロヘキシル基等が例示できる。

【0022】

式(1)中、R¹はフェニレン基、および前記a1~a9で示される基からなる群から選択される基である。前記a1において、R²は好ましくは炭素数1~3のアルキル基である。式(1)において、R¹はフェニレン基またはa1であることが好ましく、ラジカル重合が容易であるという観点から、より好ましくは、R¹はフェニレン基である。

【0023】

前記式(1)中、X¹は電荷輸送ユニットである。X¹は電荷輸送性のあるユニットであれば特に制限されず、例えば、アリールアミン骨格、フルオレン骨格、カルバゾール骨格、ジベンゾフラニル骨格、ジベンゾチエニル骨格、およびこれらの縮合環およびスピロ環等の正孔輸送ユニット；ならびに、フルオレノン骨格、キノン骨格、アントラキノン骨格、ジフェニルキノン骨格、チオピランジオキシド骨格、オキサゾール骨格、オキサジアゾール骨格、トリアゾール骨格、イミダゾール骨格、アントロン骨格、ビピリジン骨格、およびフェナントロリン骨格等の電子輸送ユニット；が挙げられるが、これらに限定されない。本発明に係る有機電界発光素子用材料は、高熱耐久性および素子発光効率に優れることから、正孔輸送性もしくは正孔注入性材料として、または電子輸送性もしくは電子注入性材料としても好適に用いられる。従って、電荷輸送ユニットは正孔輸送ユニットまたは電子輸送ユニットのいずれであっても良いが、本発明に係る有機電界発光素子用材料は、イオン化ポテンシャルや電荷移動度の観点から正孔注入層または正孔輸送層に特に好適に用いられる。従って、X¹は正孔輸送ユニットであることが好ましい。

【0024】

以下に、b1~b13として、正孔輸送ユニットの具体的構造を示す。式(1)中、X¹は下記b1~b13で示される基からなる群から選択されることが、素子発光効率の観点からより好ましい。

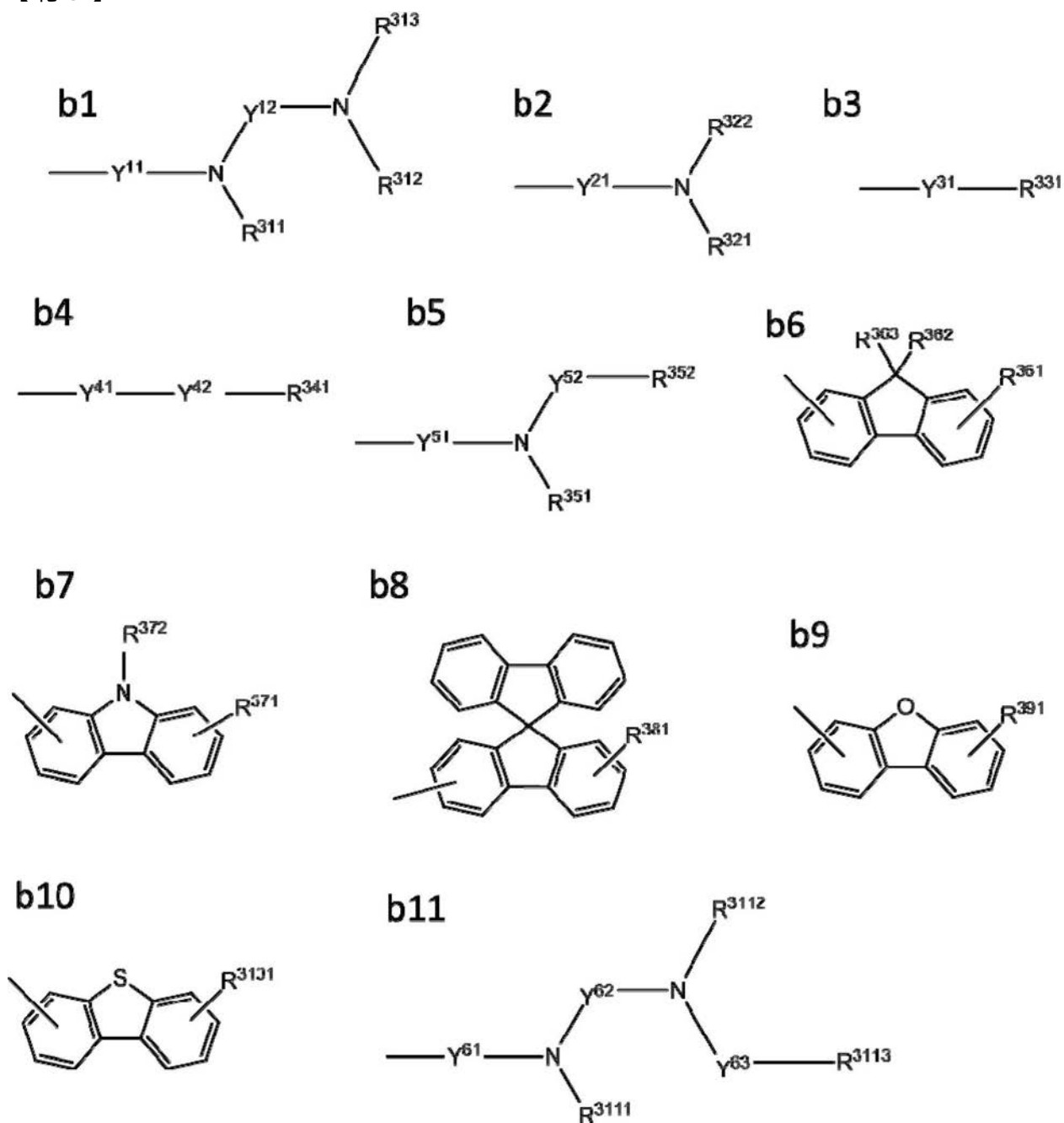
【0025】

10

20

30

【化 3】



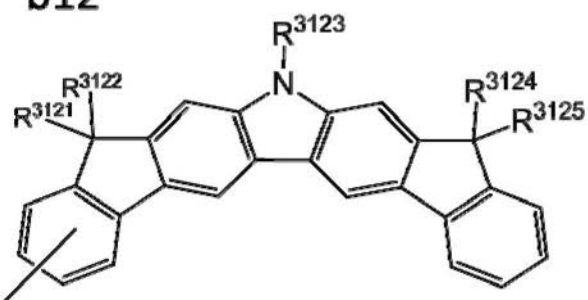
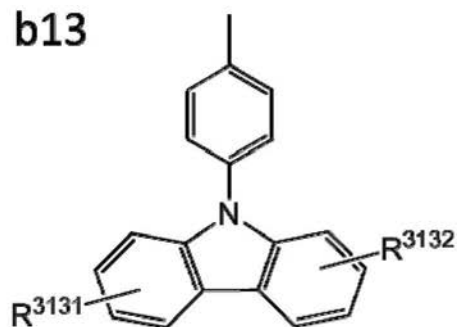
10

20

30

【 0 0 2 6 】

【化 4】

b12**b13**

40

【 0 0 2 7 】

より具体的には、例えば、b 6 は下記 b 6 - 1 で示される基であり；b 7 は下記 b 7 - 1、または b 7 - 2 で示される基であり；b 8 は下記 b 8 - 1、または b 8 - 2 で示され

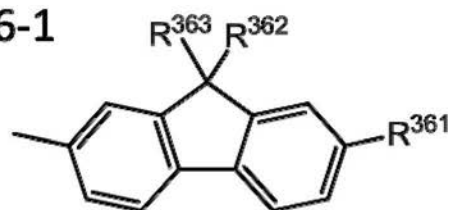
50

る基であり；b 9 は下記 b 9 - 1 で示される基であり；b 1 0 は下記 b 1 0 - 1 で示される基であり；b 1 2 は下記 b 1 2 - 1 で示される基であり；b 1 3 は下記 b 1 3 - 1 で示される基であり得る。

【 0 0 2 8 】

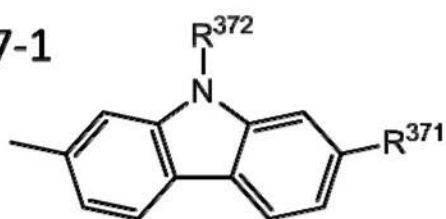
【 化 5 】

b6-1

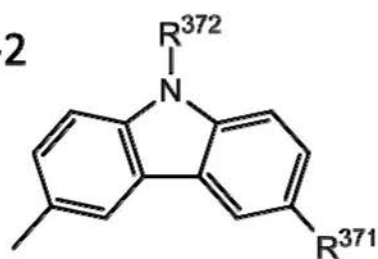


10

b7-1



b7-2

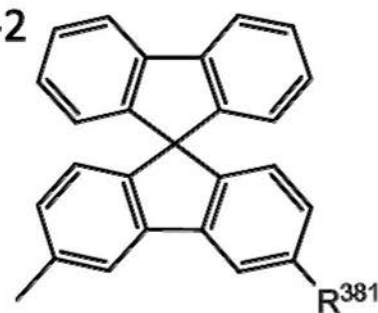


20

b8-1

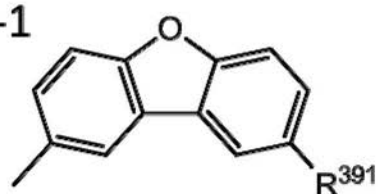


b8-2

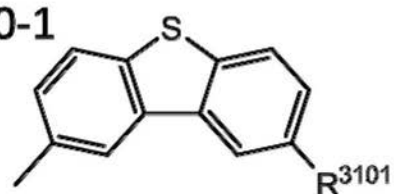


30

b9-1



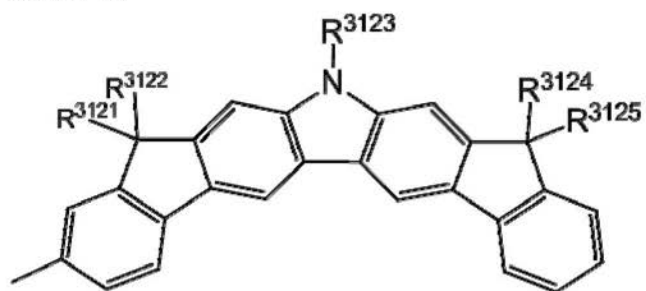
b10-1



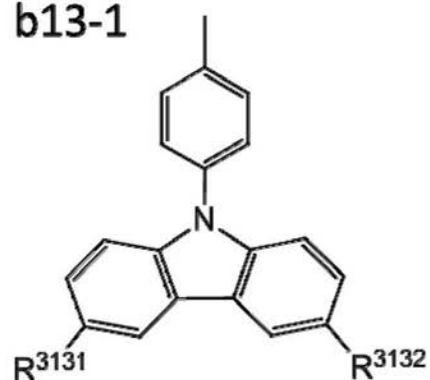
【 0 0 2 9 】

【 化 6 】

b12-1



b13-1



40

【 0 0 3 0 】

50

さらに好ましくは、式(1)中、 X^1 は $b_1 \sim b_5$ 、 b_8 、および b_{11} で示される基からなる群から選択され、特に好ましくは、式(1)中、 X^1 は b_1 、または b_{11} で示される基である。

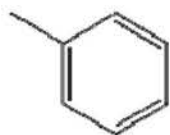
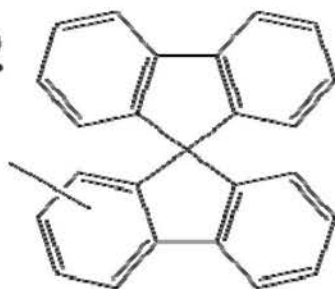
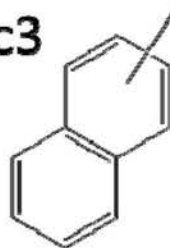
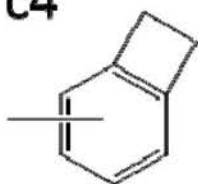
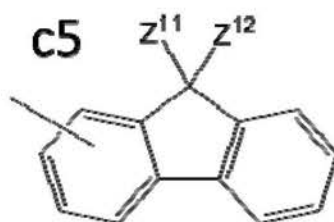
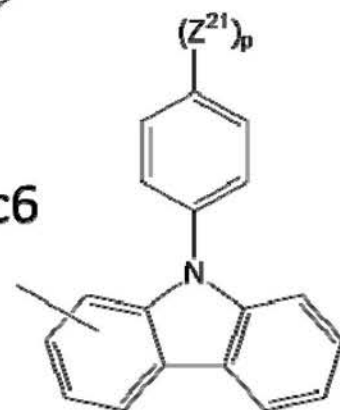
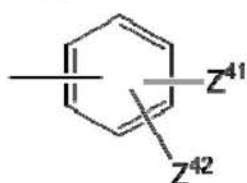
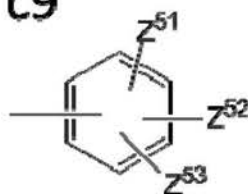
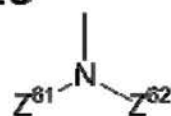
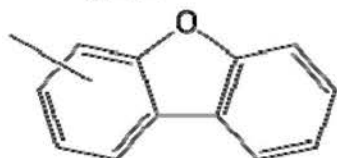
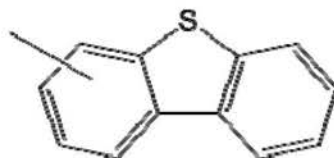
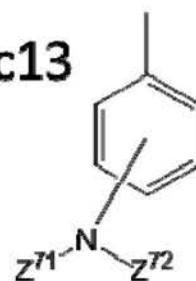
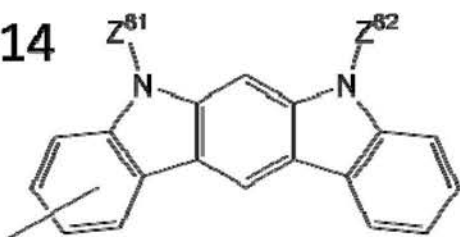
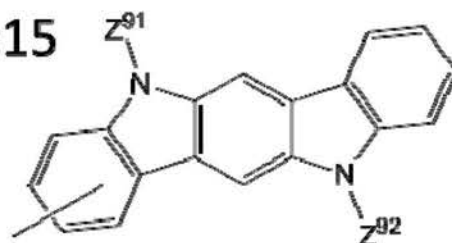
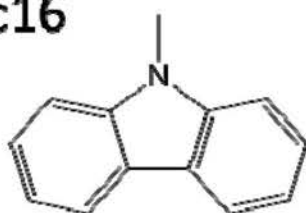
【0031】

前記 $b_1 \sim b_{13}$ 中、 R^{311} 、 R^{312} 、 R^{313} 、 R^{321} 、 R^{322} 、 R^{331} 、 R^{341} 、 R^{351} 、 R^{352} 、 R^{361} 、 R^{362} 、 R^{363} 、 R^{371} 、 R^{372} 、 R^{381} 、 R^{391} 、 R^{3101} 、 R^{3111} 、 R^{3112} 、 R^{3113} 、 R^{3121} 、 R^{3122} 、 R^{3123} 、 R^{3124} 、 R^{3125} 、 R^{3131} 、および R^{3132} はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、および下記 $c_1 \sim c_{16}$ で示される基からなる群から選択される。

10

【0032】

【化 7】

c1**c2****c3****c4****c5****c6****c7****c8****c9****c10****c11****c12****c13****c14****c15****c16**

【 0 0 3 3 】

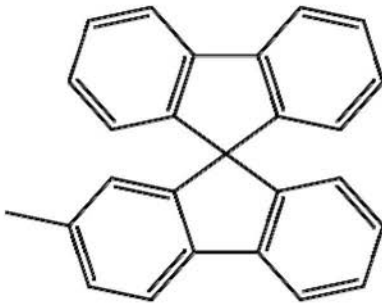
より具体的には、例えば、c 2 は下記 c 2 - 1、または c 2 - 2 で示される基であり；
 c 3 は下記 c 3 - 1 で示される基であり；c 4 は下記 c 4 - 1 で示される基であり；c 5
 は下記 c 5 - 1、または c 5 - 2 で示される基であり；c 6 は下記 c 6 - 1、または c 6
 - 2 で示される基であり；c 7 は下記 c 7 - 1、または c 7 - 2 で示される基であり；c
 8 は下記 c 8 - 1 で示される基であり；c 9 は下記 c 9 - 1 で示される基であり；c 1 1
 は下記 c 1 1 - 1、または c 1 1 - 2 で示される基であり；c 1 2 は下記 c 1 2 - 1、ま
 たは c 1 2 - 2 で示される基であり；c 1 3 は下記 c 1 3 - 1 で示される基であり；c 1
 4 は下記 c 1 4 - 1 で示される基であり；c 1 5 は下記 c 1 5 - 1 で示される基であり得
 る。

【 0 0 3 4 】

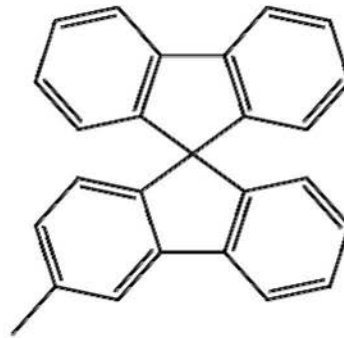
10

【 化 8 】

c2-1

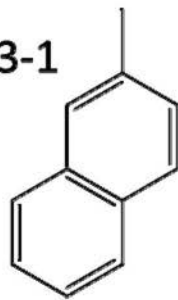


c2-2

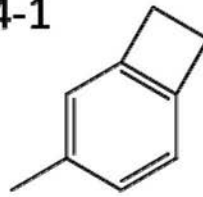


20

C3-1

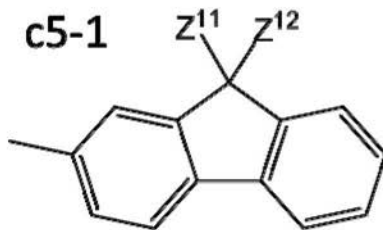


C4-1

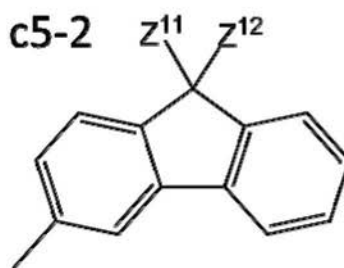


30

c5-1

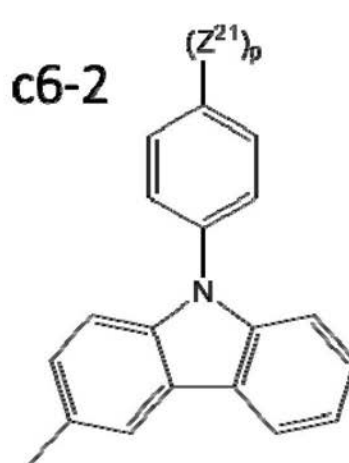
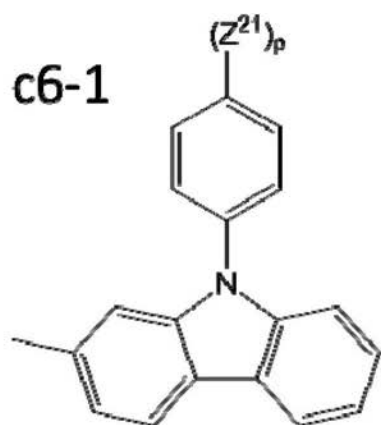


c5-2



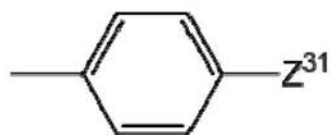
【 0 0 3 5 】

【化 9】

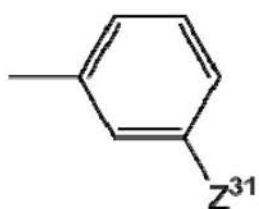


10

c7-1

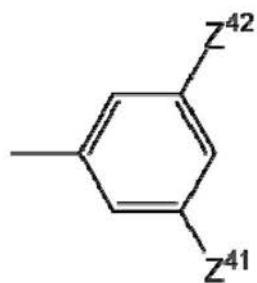


c7-2

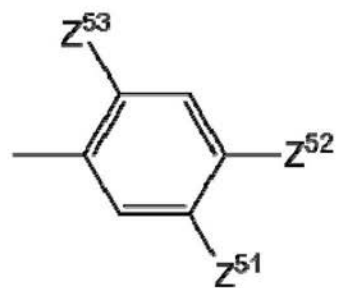


20

c8-1

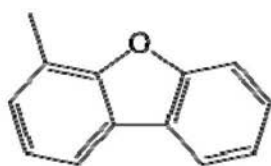


c9-1

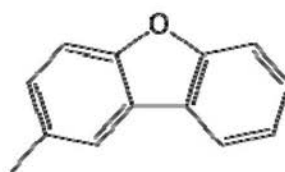


30

c11-1



c11-2

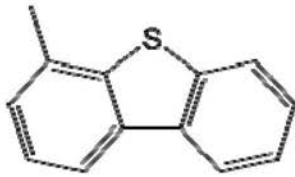


40

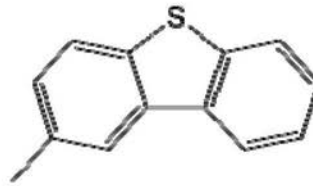
【 0 0 3 6 】

【化 1 0】

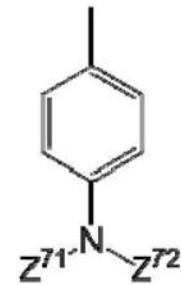
c12-1



c12-2

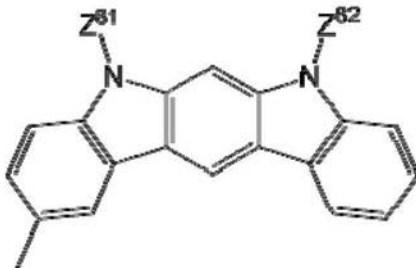


c13-1

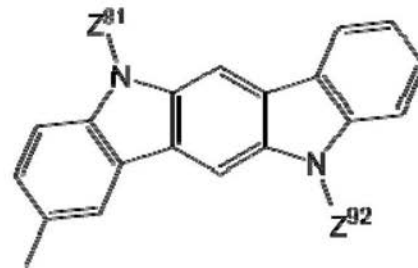


10

c14-1



c15-1



20

【 0 0 3 7】

前記 c 1 ~ c 1 6 中、p は 0 または 1 であり、 Z^{11} 、 Z^{12} 、 Z^{21} 、 Z^{31} 、 Z^{41} 、 Z^{42} 、 Z^{51} 、 Z^{52} 、 Z^{53} 、 Z^{61} 、 Z^{62} 、 Z^{71} 、 Z^{72} 、 Z^{81} 、 Z^{82} 、 Z^{91} 、および Z^{92} はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、メトキシ基、および下記 d 1 ~ d 7 で示される基からなる群から選択される。下記 d 2 中、a l k y l は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である。

【 0 0 3 8】

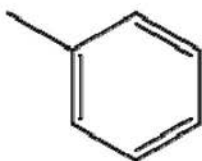
好ましくは、 Z^{11} 、および Z^{12} はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり； Z^{21} は下記 d 1 ~ d 3 で示される基からなる群から選択され； Z^{31} 、 Z^{41} 、 Z^{42} 、 Z^{51} 、 Z^{52} 、および Z^{53} はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、メトキシ基、および下記 d 1 ~ d 2 で示される基からなる群から選択され； Z^{61} 、および Z^{62} はそれぞれ独立に下記 d 1 ~ d 3、および d 7 で示される基からなる群から選択され； Z^{71} 、および Z^{72} はそれぞれ独立に下記 d 1 ~ d 5 で示される基からなる群から選択され； Z^{81} 、 Z^{82} 、 Z^{91} 、および Z^{92} はそれぞれ独立に d 1、または d 6 である。

30

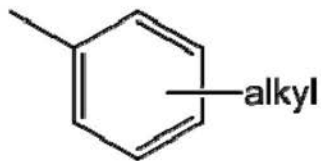
【 0 0 3 9】

【化 1 1】

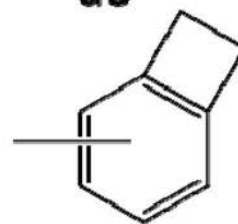
d1



d2

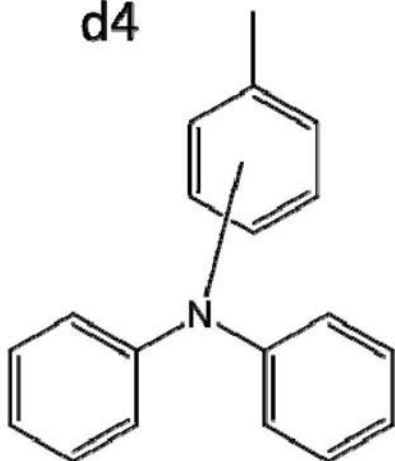


d3

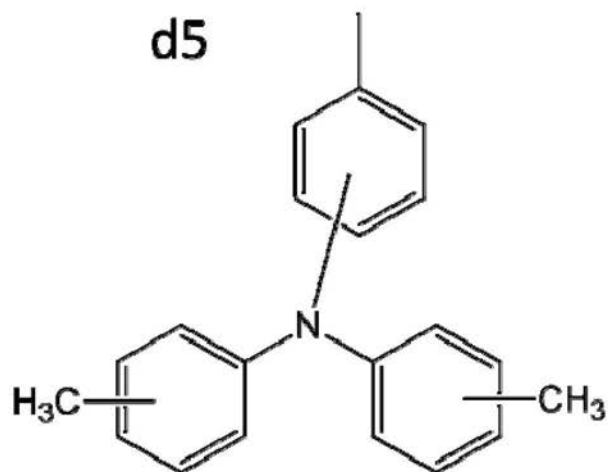


10

d4

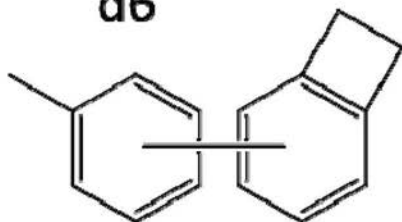


d5

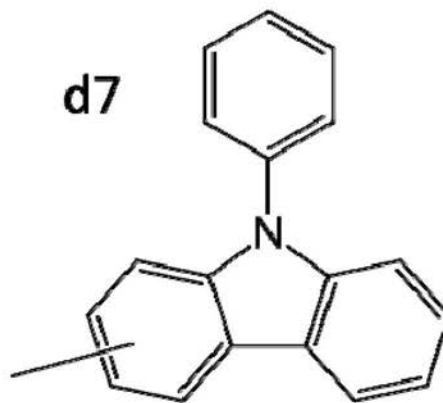


20

d6



d7



30

【 0 0 4 0 】

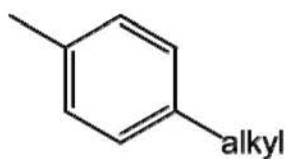
より具体的には、例えば、d 2 は下記 d 2 - 1、または d 2 - 2 で示される基であり；
d 3 は下記 d 3 - 1 で示される基であり；d 4 は下記 d 4 - 1 で示される基であり；d 5
は下記 d 5 - 1 で示される基であり；d 6 は下記 d 6 - 1 で示される基であり；d 7 は下
記 d 7 - 1 で示される基であり得る。

40

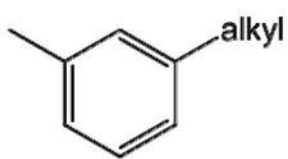
【 0 0 4 1 】

【化 1 2】

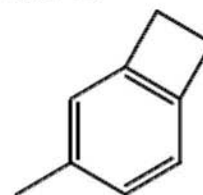
d2-1



d2-2

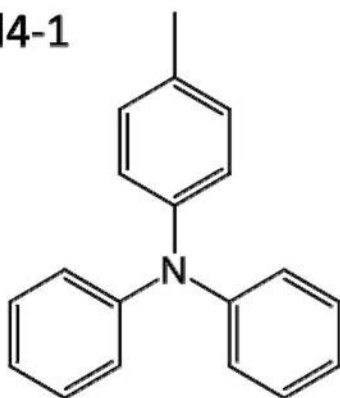


d3-1

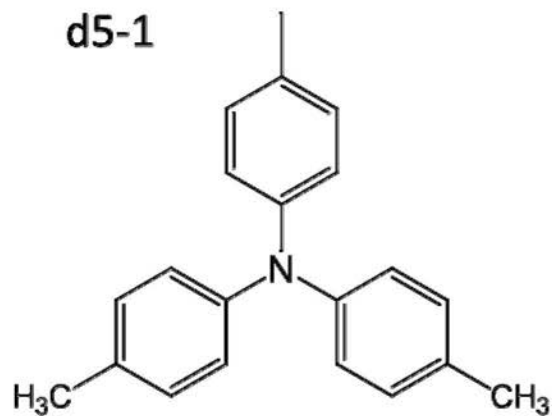


10

d4-1

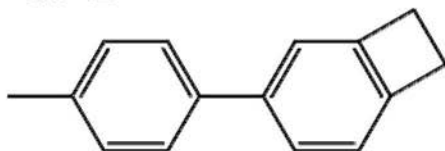


d5-1

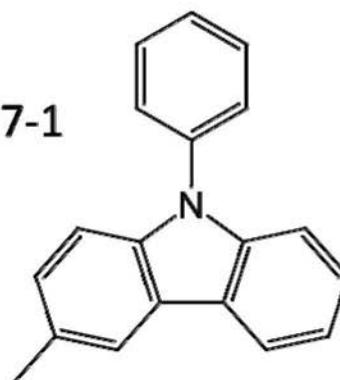


20

d6-1



d7-1



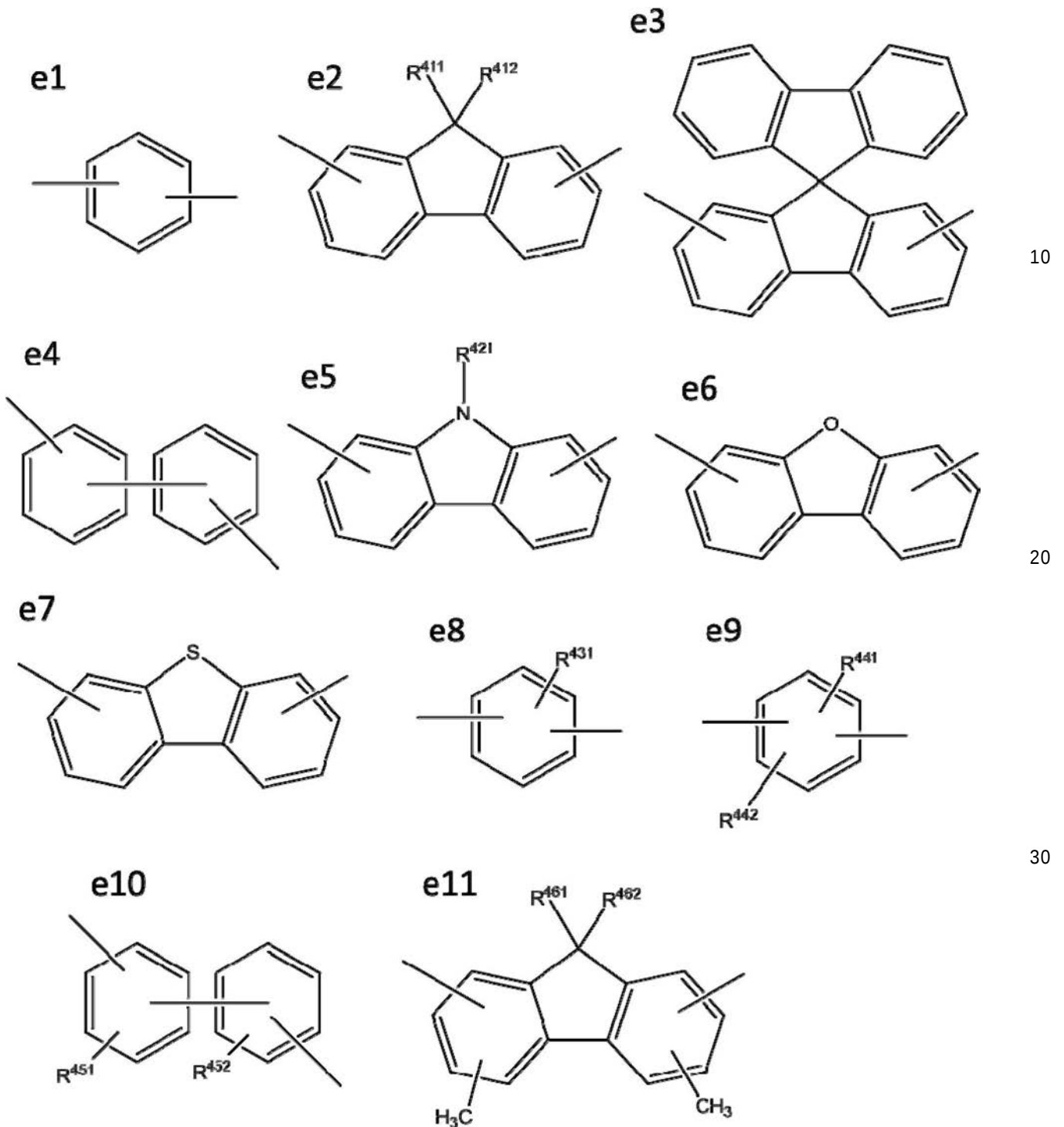
30

【 0 0 4 2】

前記 b 1 ~ b 1 3 中、Y^{1 1}、Y^{1 2}、Y^{2 1}、Y^{3 1}、Y^{4 1}、Y^{4 2}、Y^{5 1}、Y^{5 2}、Y^{6 1}、Y^{6 2}、および Y^{6 3} はそれぞれ独立に下記 e 1 ~ e 1 1 で示される基からなる群から選択される。

【 0 0 4 3】

【化 1 3】



【0044】

前記 e1 ~ e11 中、R⁴¹¹、R⁴¹²、R⁴²¹、R⁴³¹、R⁴⁴¹、R⁴⁴²、R⁴⁵¹、R⁴⁵²、R⁴⁶¹、および R⁴⁶² はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、フェニル基、およびトリル基からなる群から選択される。好ましくは、R⁴¹¹、および R⁴¹² は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり；R⁴²¹ はフェニル基、またはトリル基であり；R⁴³¹、R⁴⁴¹、R⁴⁴²、R⁴⁵¹、R⁴⁵²、R⁴⁶¹、および R⁴⁶² はそれぞれ独立に炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である。

【0045】

より具体的には、例えば、e1 は下記 e1-1 で示される基であり；e2 は下記 e2-1、または e2-2 で示される基であり；e3 は下記 e3-1 で示される基であり；e4 は下記 e4-1 で示される基であり；e5 は下記 e5-1 で示される基であり；e6 は下

記 e 6 - 1 で示される基であり； e 7 は下記 e 7 - 1 で示される基であり； e 8 は下記 e 8 - 1 で示される基であり； e 9 は下記 e 9 - 1 で示される基であり； e 1 0 は下記 e 1 0 - 1 で示される基であり； e 1 1 は下記 e 1 1 - 1 で示される基であり得る。

【 0 0 4 6 】

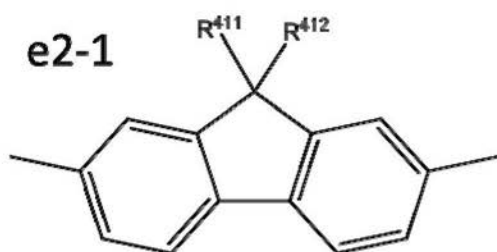
【 化 1 4 】

e1-1

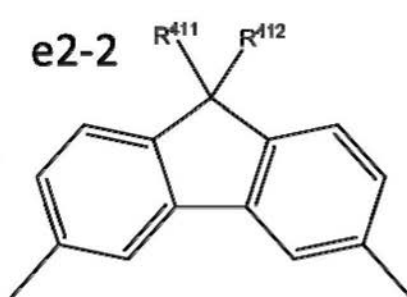


10

e2-1

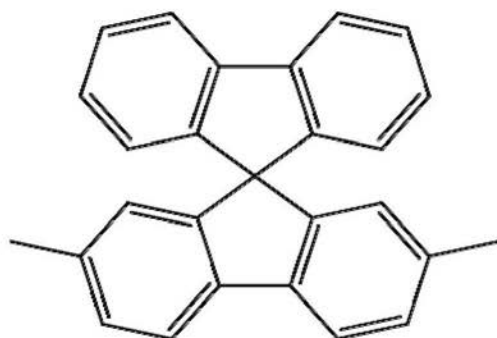


e2-2



20

e3-1

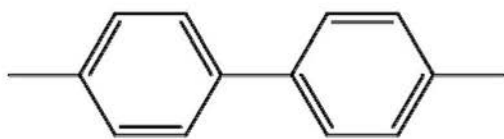


30

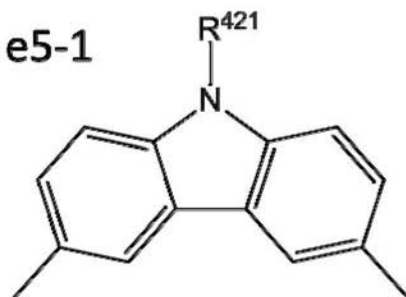
【 0 0 4 7 】

【化 1 5】

e4-1

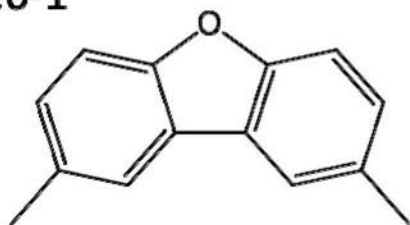


e5-1

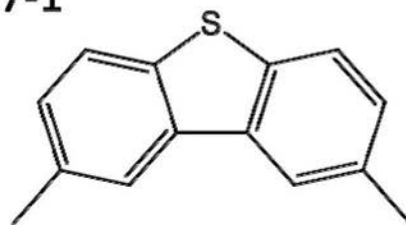


10

e6-1



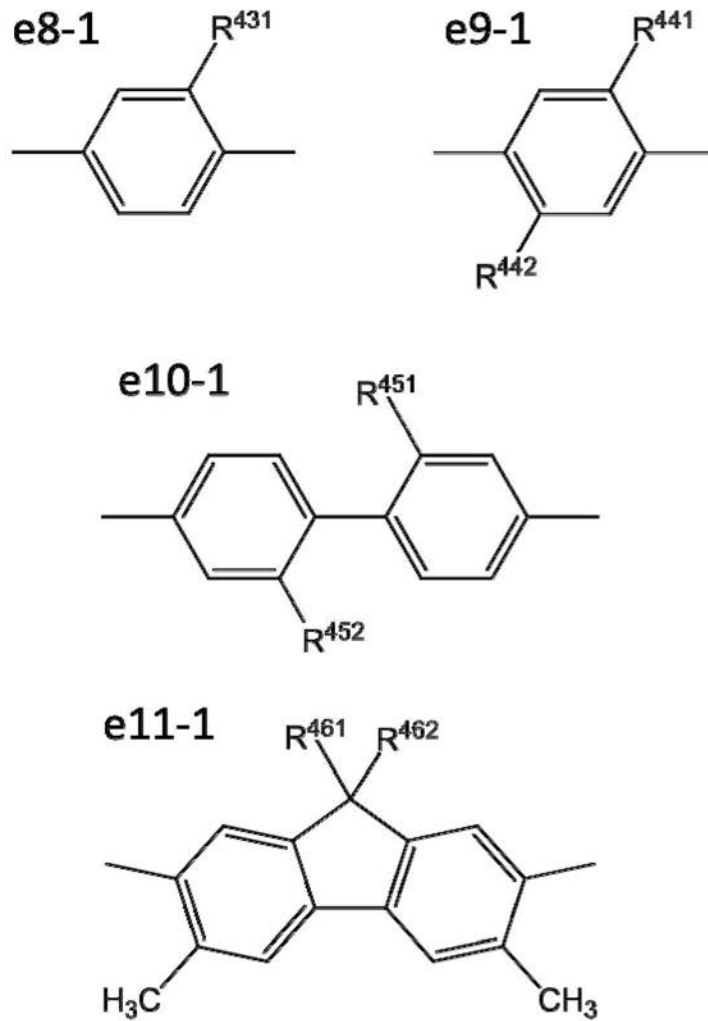
e7-1



20

【 0 0 4 8 】

【化 1 6】



10

20

【0049】

上記 b 1 ~ b 1 3 において、素子発光効率の観点から、より好ましくは R^{311} 、 R^{312} 、 R^{313} 、 R^{321} 、 R^{322} 、 R^{331} 、 R^{341} 、 R^{351} 、 R^{352} 、 R^{361} 、 R^{362} 、 R^{363} 、 R^{371} 、 R^{372} 、 R^{381} 、 R^{391} 、 R^{3101} 、 R^{3111} 、 R^{3112} 、 R^{3113} 、 R^{3121} 、 R^{3122} 、 R^{3123} 、 R^{3124} 、 R^{3125} 、 R^{3131} 、および R^{3132} はそれぞれ独立に上記 c 1 ~ c 1 6 で示される基からなる群から選択され； Z^{11} 、 Z^{12} 、 Z^{21} 、 Z^{31} 、 Z^{41} 、 Z^{42} 、 Z^{51} 、 Z^{52} 、 Z^{53} 、 Z^{61} 、 Z^{62} 、 Z^{71} 、 Z^{72} 、 Z^{81} 、 Z^{82} 、 Z^{91} 、および Z^{92} はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、メトキシ基、および上記 d 1 ~ d 7 で示される基からなる群から選択され； Y^{11} 、 Y^{12} 、 Y^{21} 、 Y^{31} 、 Y^{41} 、 Y^{42} 、 Y^{51} 、 Y^{52} 、 Y^{61} 、 Y^{62} 、および Y^{63} はフェニレン基である。

30

40

【0050】

式 (1) 中、 n は 20 ~ 500 の整数である。 n が 20 未満であると、塗布プロセスにおける成膜性が悪化するため好ましくない。また、 n が 500 を超えると、材料の脆化が生じるため好ましくない。好ましくは、式 (1) 中、 n は 100 ~ 300 の整数である。また、有機電界発光素子用材料全体の繰り返し単位数は、例えば 20 ~ 500 である。

【0051】

式 (1) 中、 R^1 がフェニレン基または a 1 であり、A がアダマンチレン基、ジアマンチレン基、トリアマンチレン基、およびテトラマンチレン基からなる群から選択され、 X^1 が b 1 ~ b 5、b 8、および b 1 1 で示される基からなる群から選択されることがより好ましい。

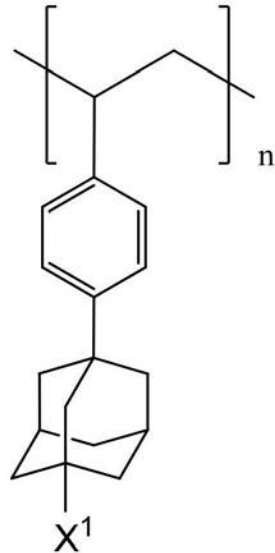
50

【 0 0 5 2 】

式 (1) 中、 R^1 がフェニレン基であり、A がアダマンチレン基であることがより好ましい。すなわち、本発明の一実施形態では、下記式 (1 a) で示される繰り返し単位 (1 a) を有する、有機電界発光素子用材料が提供される。

【 0 0 5 3 】

【 化 1 7 】



・・・式 (1 a)

【 0 0 5 4 】

ただし、式 (1 a) 中、 X^1 および n は、式 (1) について説明したものと同様であり、式 (1) についてされた説明が適用される。

【 0 0 5 5 】

本発明に係る有機電界発光素子用材料は、全構成単位中、繰り返し単位 (1) を 1 0 ~ 1 0 0 モル % 有することが好ましい。全構成単位中、繰り返し単位 (1) が 1 0 モル % 以上であることにより、高熱耐久性が高まる。Td および Tg の観点から、有機電界発光素子用材料は、全構成単位中、繰り返し単位 (1) を 3 0 ~ 1 0 0 モル % 有することがより好ましい。より好ましくは、有機電界発光素子用材料は、全構成単位中、繰り返し単位 (1) を 6 0 ~ 1 0 0 モル % 有する。各繰り返し単位の割合は、重合の際に用いるモノマーの割合を変更することで、任意に調整できる。本発明において、全構成単位中に含まれる各繰り返し単位の割合は、NMR によって測定することができる。

【 0 0 5 6 】

本発明に係る有機電界発光素子用材料において、全構成単位中、繰り返し単位 (1) が 1 0 0 モル % 未満の場合、すなわち、上記繰り返し単位 (1) および他のエチレン性不飽和単量体に由来する繰り返し単位 (「他のエチレン性不飽和単量体に由来する繰り返し単位」を、 「残部の繰り返し単位」 とも称する。) を有する共重合体である場合、残部の繰り返し単位は特に制限されない。

【 0 0 5 7 】

ある実施形態では、残部の繰り返し単位は、下記式 (2) で示される繰り返し単位 (2) である。本発明に係る有機電界発光素子用材料は、前記式 (1) で示される繰り返し単位 (1) と、下記式 (2) で示される繰り返し単位 (2) との共重合体であり得る。

【 0 0 5 8 】

【化 18】



【0059】

上記式 (2) 中、 X^{10} は電荷輸送ユニットであり、 m は 1 ~ 180 の整数であり、 R^{10} はフェニレン基、および上記 $a_1 \sim a_9$ で示される基からなる群から選択される。上記式 (2) において、 R^{10} には R^1 についての記載事項が、 X^{10} には X^1 についての記載事項がそれぞれ適用される。式 (2) において、 q は 0 または 1 であり、 q が 0 のときは R^{10} は水素原子で終端される。

10

【0060】

この他、他のエチレン性不飽和単量体としては、具体的には、スチレン、メチルスチレン、メトキシスチレン、エチルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、オクチルスチレン、クロロスチレン、フェニルスチレン、ビニルトルエン、ビニルベンジルメチルエーテルなどの芳香族ビニル化合物；(メタ)アクリル酸；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、2-アミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミドなどのアクリル系化合物およびその誘導体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニルなどのカルボキシ酸ビニルエステル化合物；(メタ)アクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル、ビニルフェニルエーテルなどのビニルエーテル系化合物；エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどのオレフィン系化合物；などが挙げられる。

20

30

【0061】

上記の繰り返し単位 (2) をはじめとする残部の繰り返し単位は、本発明に係る有機電界発光素子用材料に 1 種または 2 種以上含まれていても良い。

【0062】

本発明に係る有機電界発光素子用材料が共重合体である場合、結合様式は特に制限されず、ランダム共重合体、交互共重合体、周期的共重合体、ブロック共重合体のいずれであってもよい。

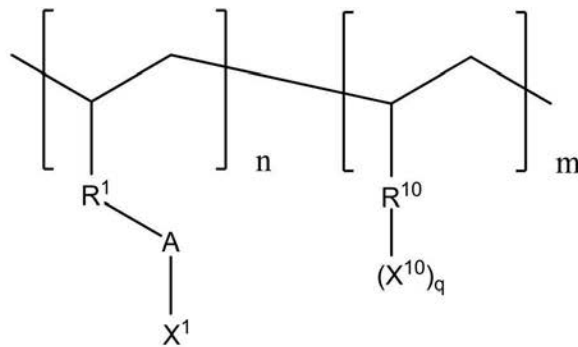
【0063】

一実施形態において、本発明に係る有機電界発光素子用材料は、下記式 (3) で示される。

40

【0064】

【化 19】



・・・式 (3)

10

【0065】

前記式 (3) において、 R^1 、 A 、 X^1 および、 n は、式 (1) の場合と同様であり、式 (1) についてされた説明が適用される。

【0066】

前記式 (3) において、 R^{10} には R^1 についての記載事項が、 X^{10} には X^1 についての記載事項がそれぞれ適用される。前記式 (3) において、 R^1 および R^{10} は、それぞれ独立にフェニレン基、および前記 a1 ~ a9 で示される基からなる群から選択される基である。また、前記式 (3) において、 X^1 および X^{10} は、それぞれ独立に選択される電荷輸送ユニットである。

20

【0067】

前記式 (3) において、 q は 0 または 1 であり、 q が 0 のときは R^{10} は水素原子で終端される。素子発光効率の観点から、式 (3) において、 q は 1 であることが好ましい。

【0068】

前記式 (3) において、 m は 0 ~ 180 の整数であり、 $0.1 \leq n / (n + m) \leq 1$ 、および $20 \leq n + m \leq 500$ を満たす。

【0069】

式 (3) においては、 $0.1 \leq n / (n + m) \leq 1$ を満たす。すなわち、式 (3) で示される有機電界発光素子用材料は、全構成単位中 10 ~ 100 モル% の繰返し単位 (1)、および残部の繰返し単位 (2) とからなる。Td および Tg の観点から、好ましくは、式 (3) においては、 $0.3 \leq n / (n + m) \leq 1$ を満たす。すなわち、式 (3) で示される有機電界発光素子用材料は、全構成単位中 30 ~ 100 モル% の繰返し単位 (1)、および残部の繰返し単位 (2) とからなることが好ましい。より好ましくは、式 (3) においては、 $0.6 \leq n / (n + m) \leq 1$ を満たす。すなわち、式 (3) で示される有機電界発光素子用材料は、全構成単位中 60 ~ 100 モル% の繰返し単位 (1)、および残部の繰返し単位 (2) とからなることがより好ましい。

30

【0070】

本発明の有機電界発光素子用材料の末端は特に制限されず、使用される原料の種類によって適宜規定されるが、通常、水素原子である。

【0071】

本発明に係る有機電界発光素子用材料において、各繰返し単位の構造は、それぞれ同一であっても異なってもよい。

40

【0072】

本発明に係る有機電界発光素子用材料の数平均分子量 (M_n) は、本発明の目的効果が得られる限りにおいて特に制限されるものではないが、例えば、5000 ~ 100 万であり、好ましくは 6000 ~ 10 万である。数平均分子量 (M_n) が 5000 以上であることにより、膜が脆化しにくいという利点がある。一方、数平均分子量 (M_n) が 100 万以下であることにより、成膜時に有機電界発光素子用材料の脆化がしにくいという利点がある。

【0073】

なお、本明細書において、数平均分子量 (M_n) および分散度 (M_w / M_n) は、ポリ

50

スチレンを標準物質としてサイズ排除クロマトグラフィー（SEC）により測定した値を採用するものとする。

【0074】

本発明に係る有機電界発光素子用材料は、高熱耐久性に優れることを特徴のひとつとする。高熱耐久性は、実施例に記載の方法により測定される5%重量減少温度（分解温度（Td）（ ））により評価される。有機電界発光素子用材料のTdは、好ましくは410以上であり、より好ましくは420以上であり、さらに好ましくは430以上である。Tdが410未満であると、材料の分解/劣化により長時間の素子駆動が困難となる場合がある。Tdは高いほどよいので、上限は特に制限されないが、実質的には、例えば550である。

10

【0075】

本発明に係る有機電界発光素子用材料は、素子発光効率に優れることをさらなる特徴とする。有機電界発光素子用材料のガラス転移温度（Tg（ ））は、145以上、155以上の順で、素子発光効率の観点から好ましい。Tgの上限は特に制限されないが、実質的には、例えば230である。本明細書において、Tgは、実施例に記載の方法により測定することができる。

【0076】

TdおよびTgの両方が上記数値を満たすことが、高熱耐久性および素子発光効率の両面から特に好ましい。

【0077】

本発明に係る有機電界発光素子用材料により、高い電荷移動度が達成される。電荷移動度は、インピーダンス分光法を用いて測定した場合、 1×10^{-6} (cm²/Vs)以上であることが好ましく、より好ましくは 1×10^{-4} (cm²/Vs)以上である。

20

【0078】

繰り返し単位（1）を有する有機電界発光素子用材料は、下記の一般式（I）で示されるエチレン性不飽和単量体を少なくとも用いて重合を行うことにより、製造できる。

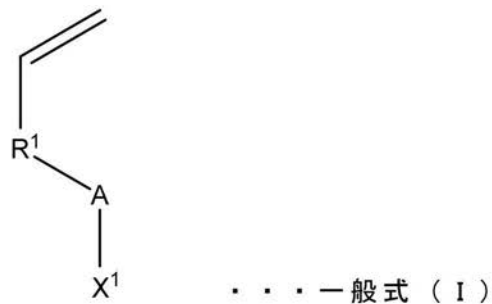
【0079】

本発明に係る有機電界発光素子用材料は、一般式（I）で示される単量体を用いた重合反応により製造することができる。

【0080】

30

【化20】



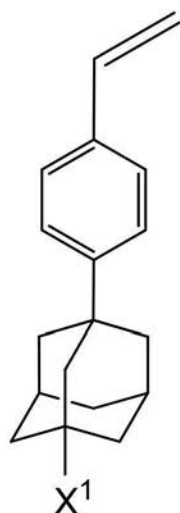
【0081】

40

好ましくは、本発明に係る有機電界発光素子用材料の製造には、下記の一般式（Ia）で示されるスチレン誘導体を用いられる。

【0082】

【化 2 1】



・・・一般式 (I a)

10

【0083】

なお、前記一般式 (I) および一般式 (I a) 中、 R^1 、A、および X^1 は、式 (1) について説明したものと同様であり、式 (1) についてされた説明が適用される。

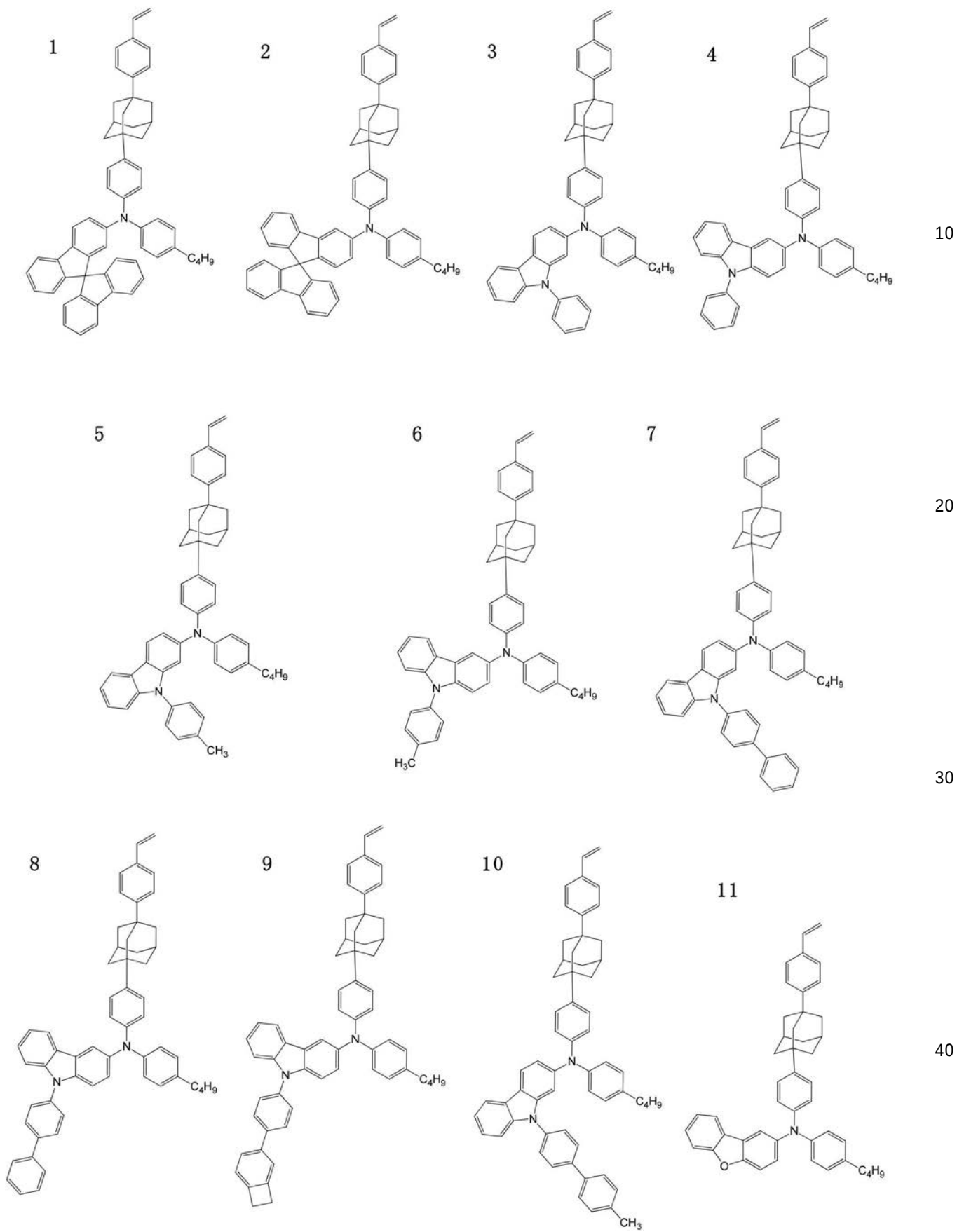
【0084】

特に限定されるものではないが、以下に、本発明に係る有機電界発光素子用材料の製造に好ましく用いられる例示的なスチレン誘導体 (例示単量体 1 ~ 170) の構造を示す。

20

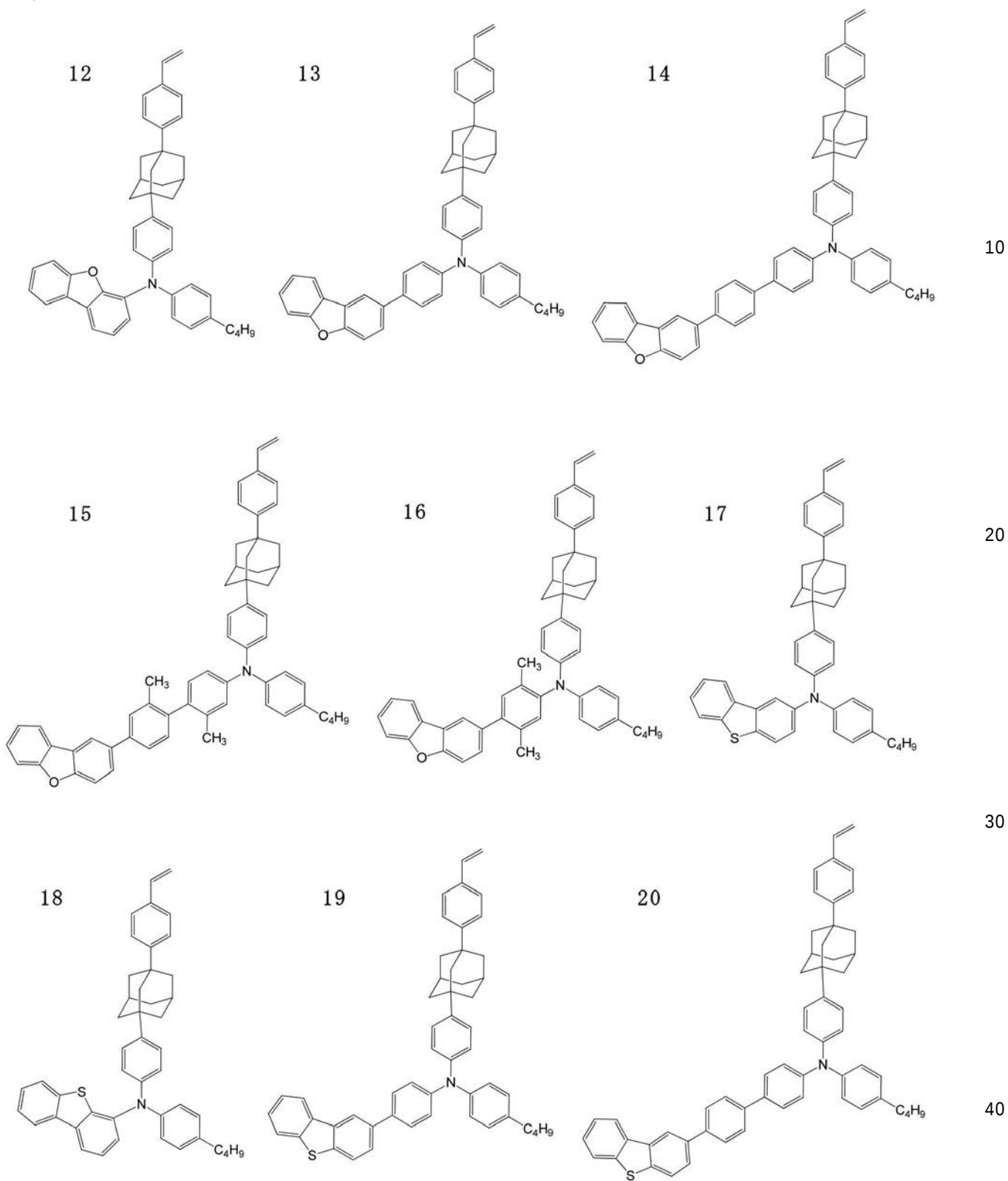
【0085】

【化 2 2】



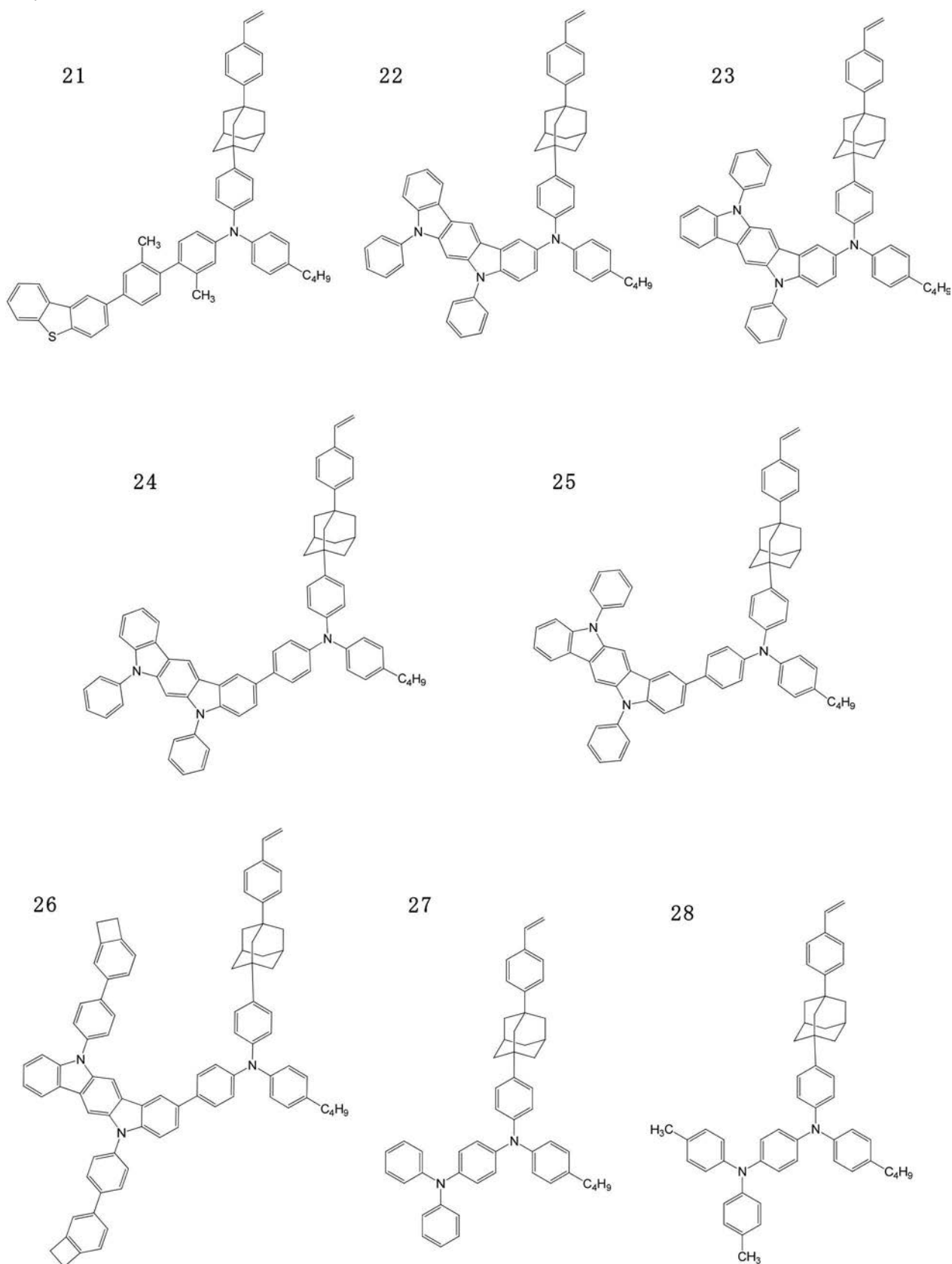
【 0 0 8 6 】

【化 2 3】



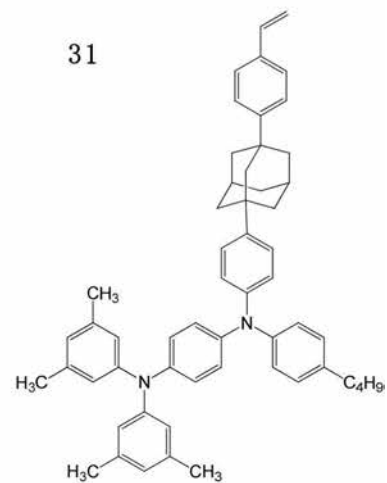
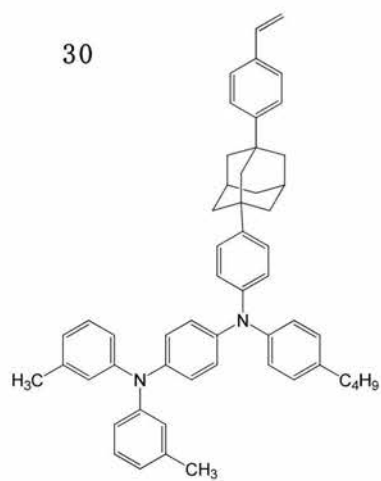
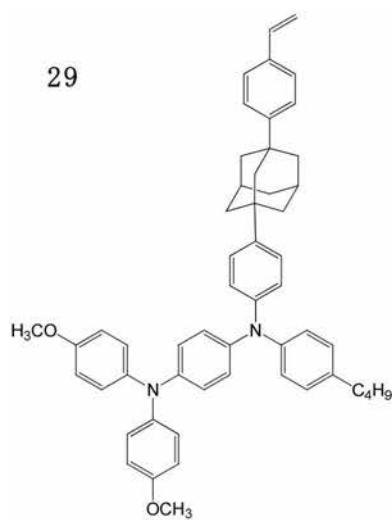
【 0 0 8 7 】

【化 2 4】

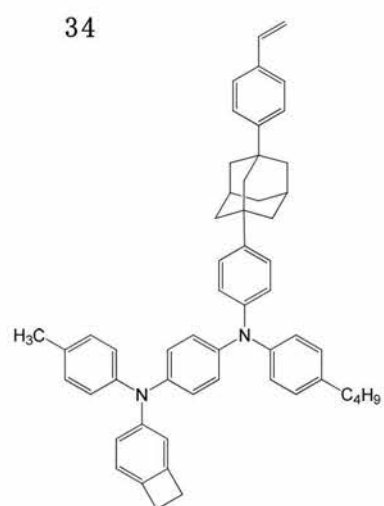
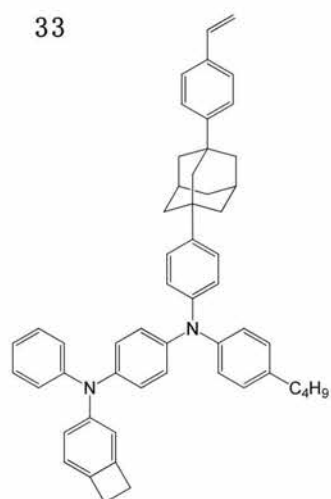
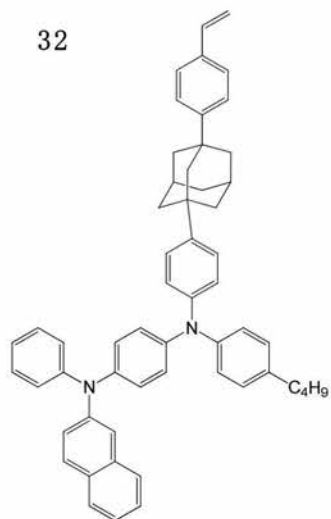


【 0 0 8 8 】

【化 2 5】

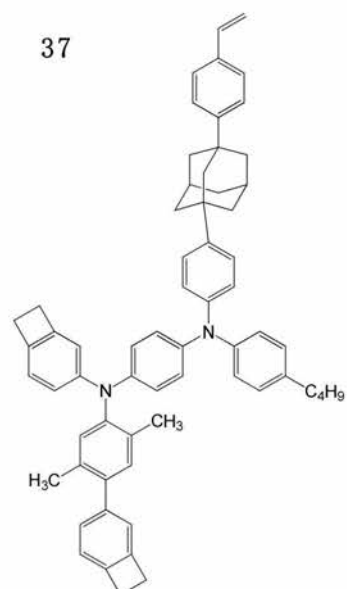
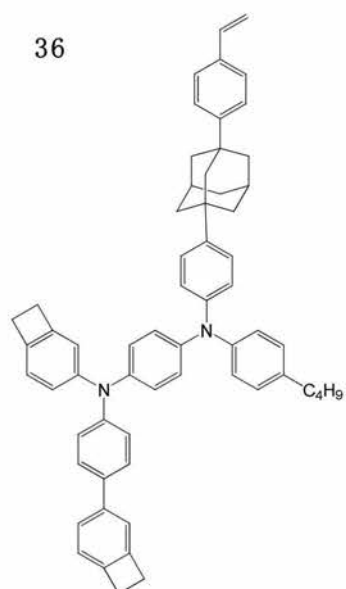
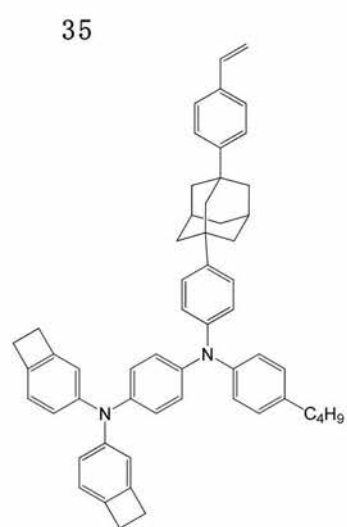


10



20

30

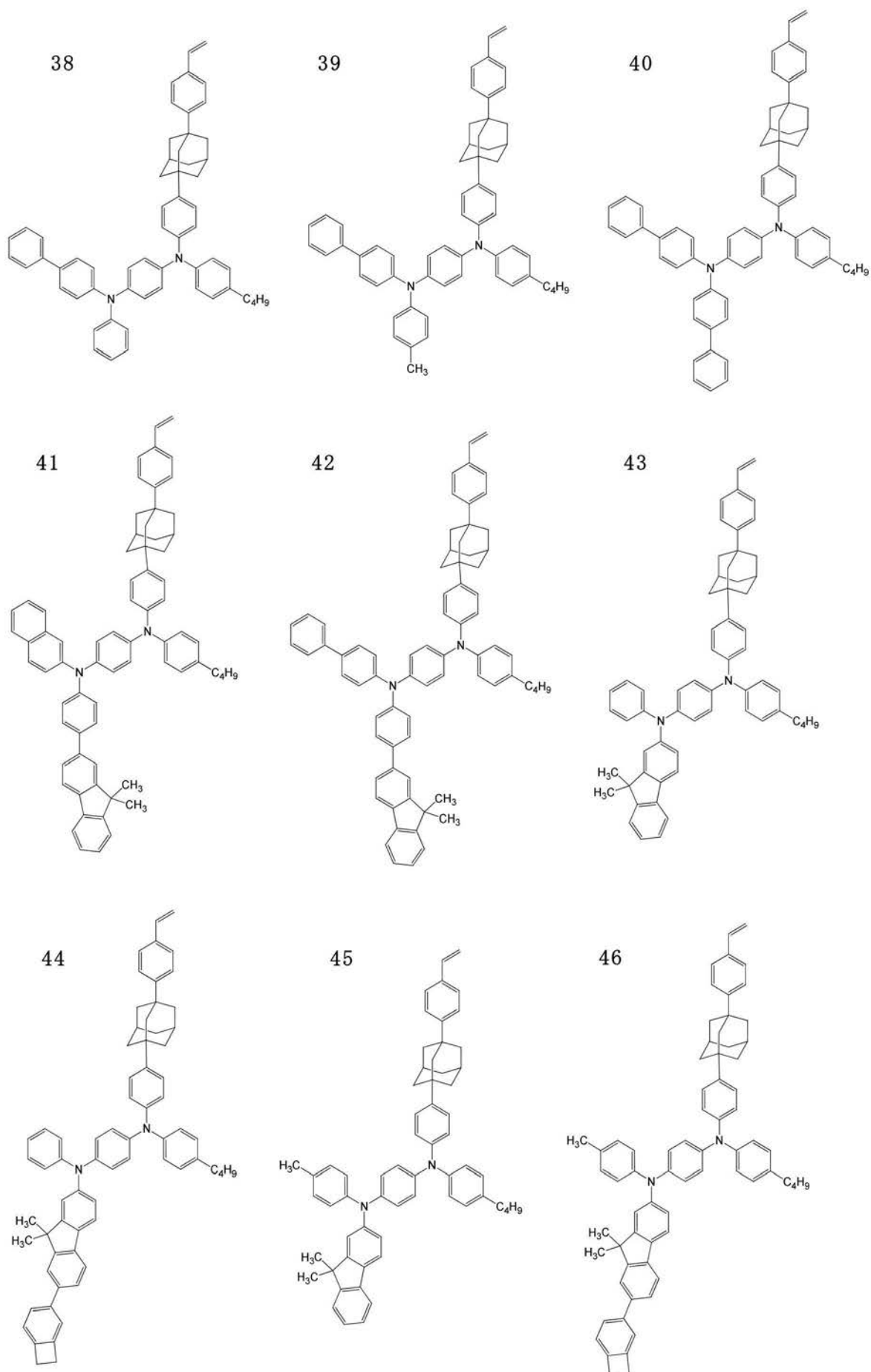


40

【 0 0 8 9】

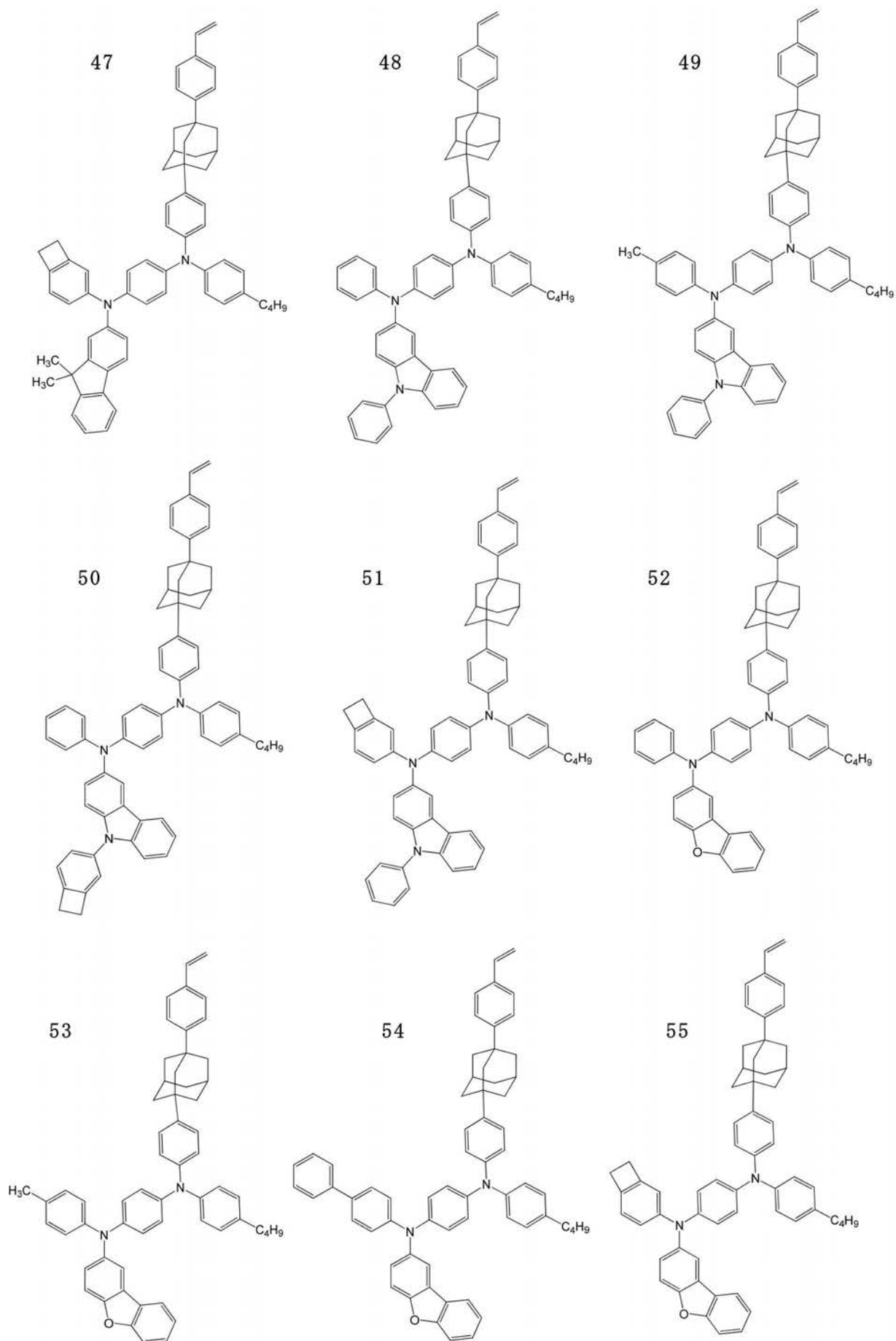
50

【化 2 6】



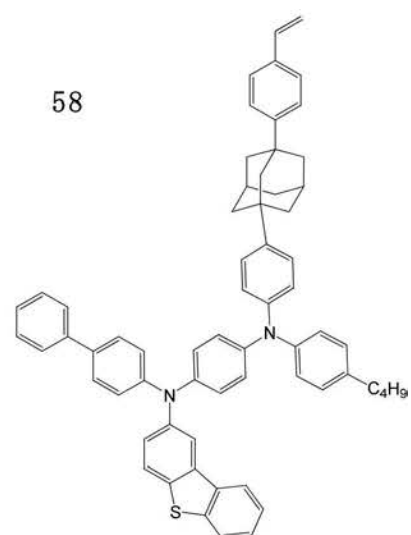
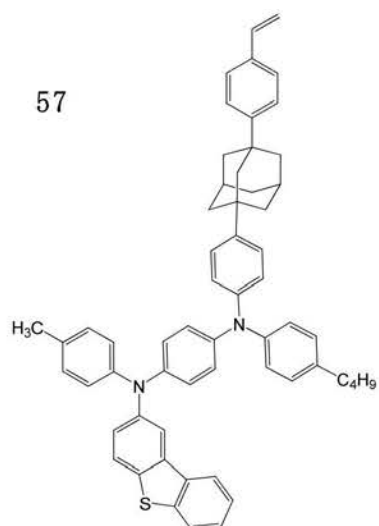
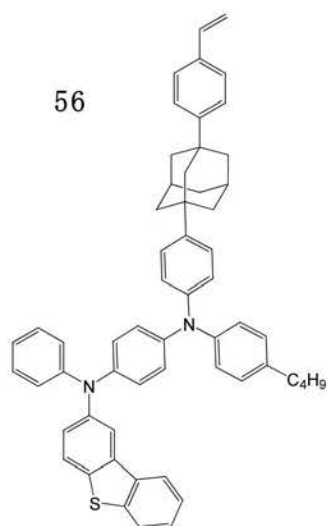
【 0 0 9 0 】

【化 2 7】

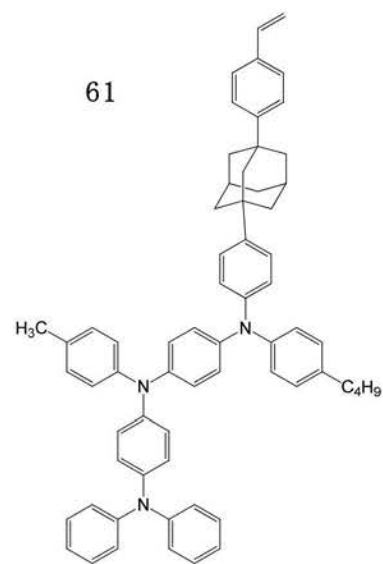
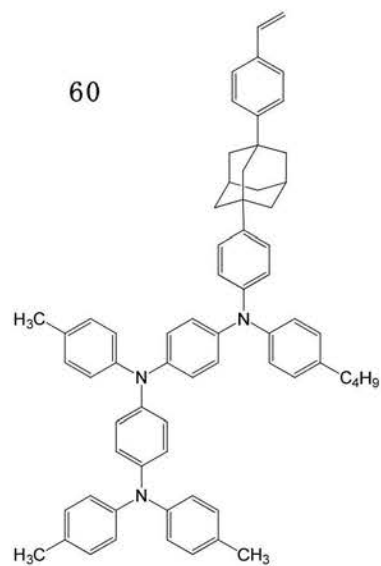
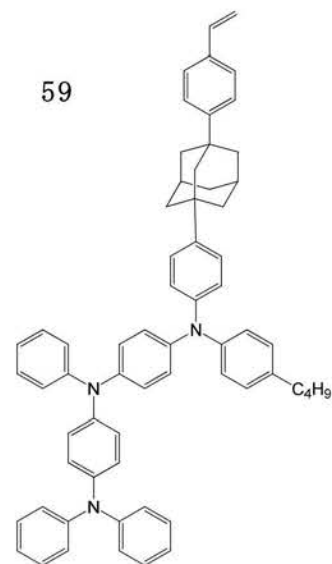


【 0 0 9 1 】

【化 2 8】

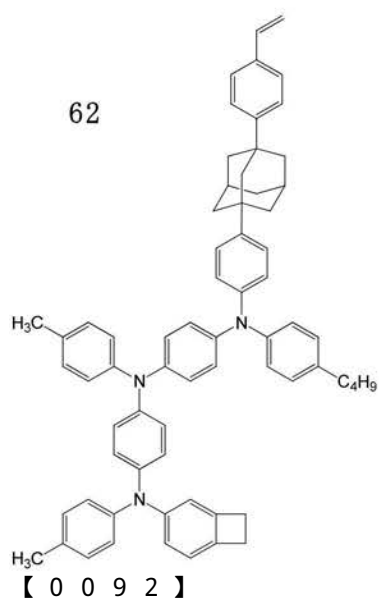


10

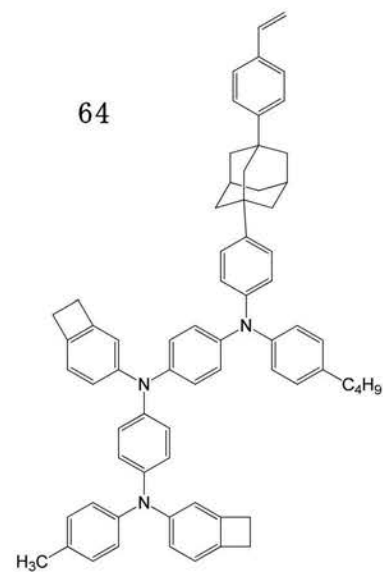
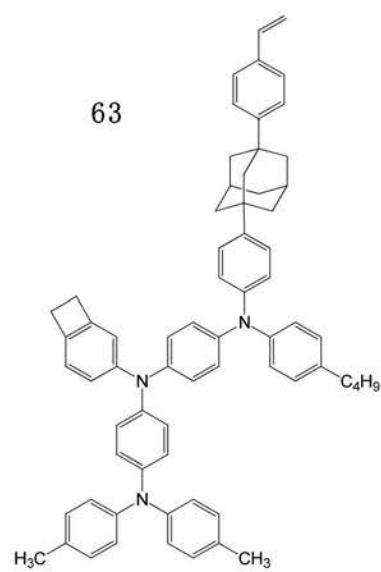


20

30



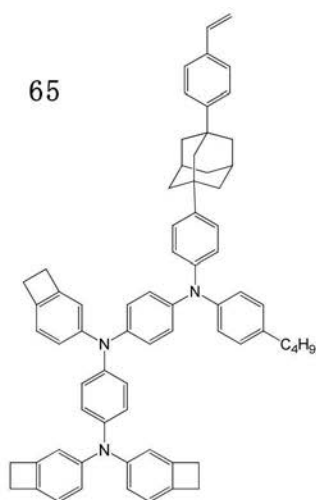
40



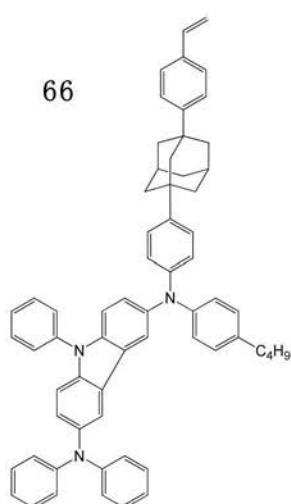
【 0 0 9 2 】

【化 2 9】

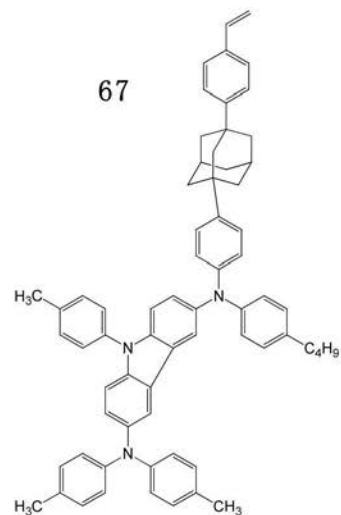
65



66

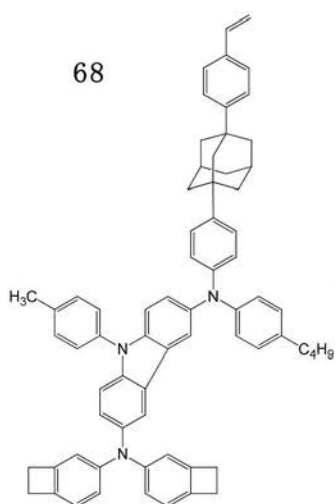


67

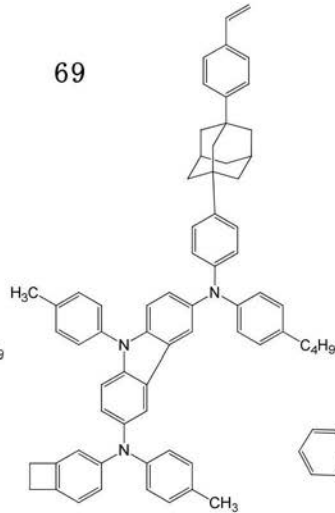


10

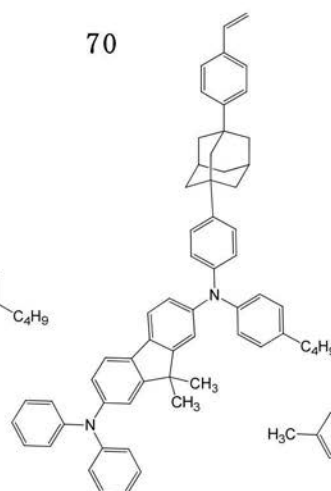
68



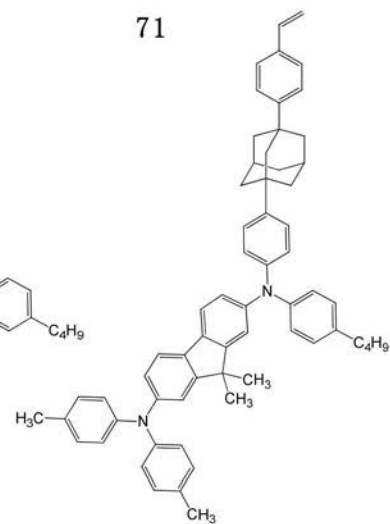
69



70



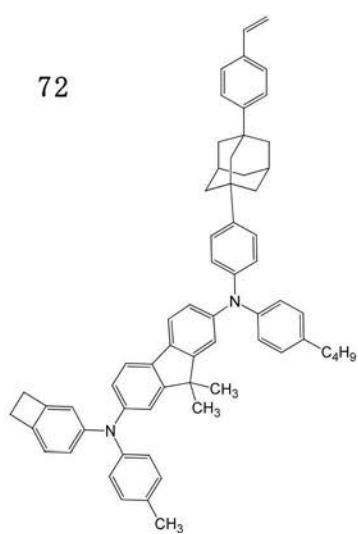
71



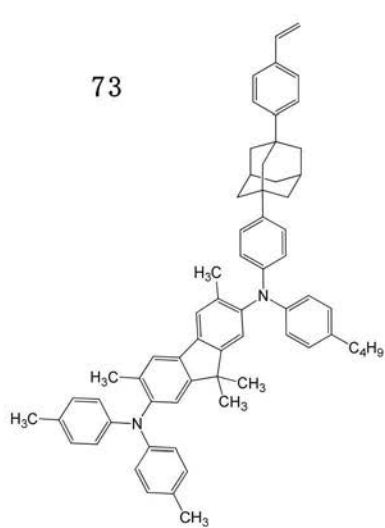
20

30

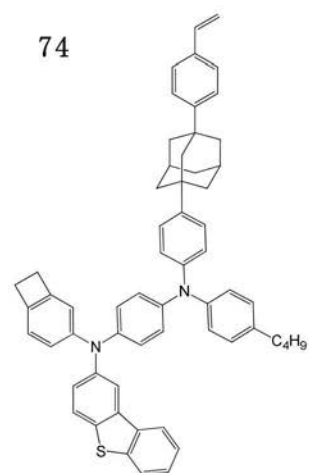
72



73



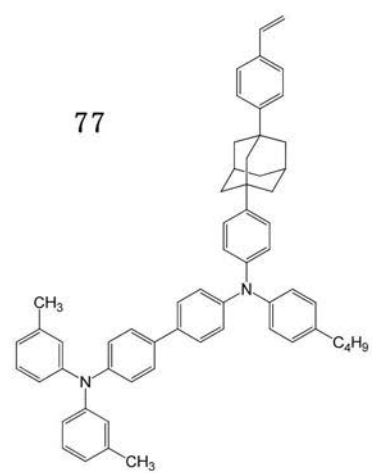
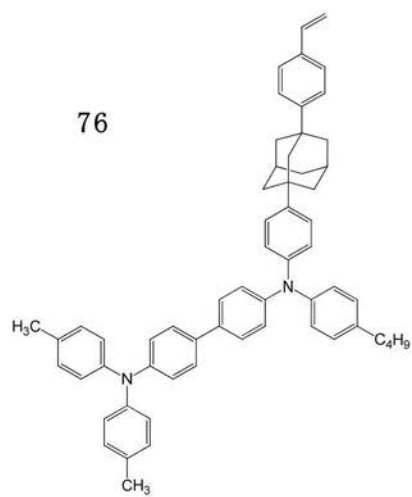
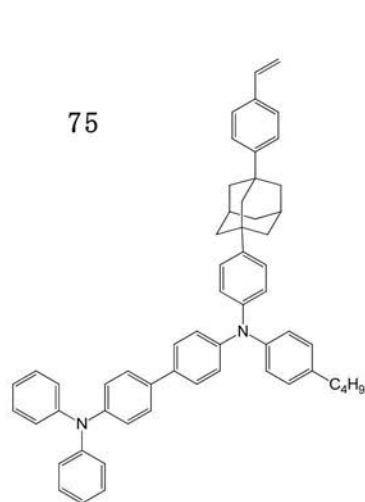
74



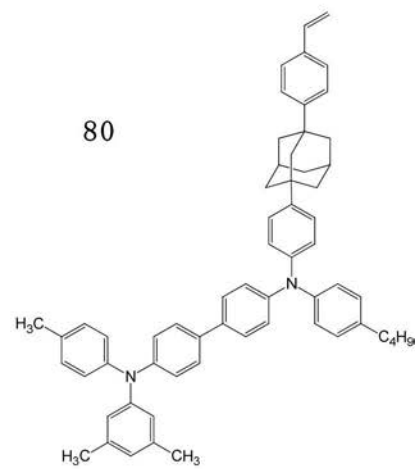
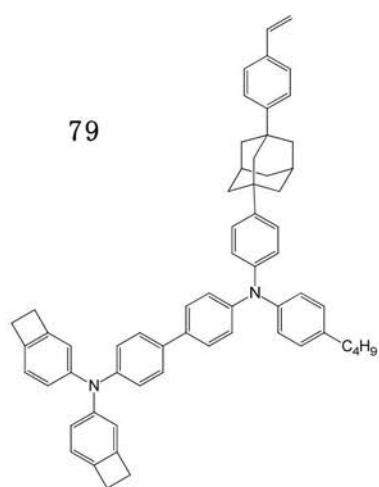
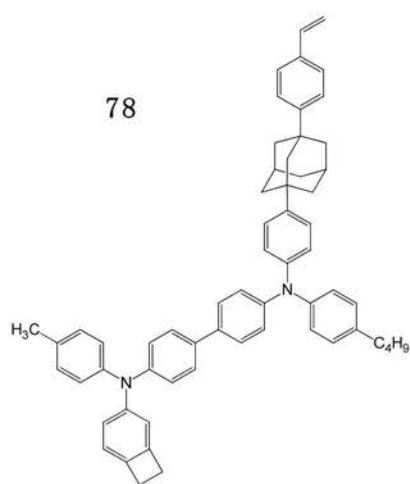
40

【 0 0 9 3 】

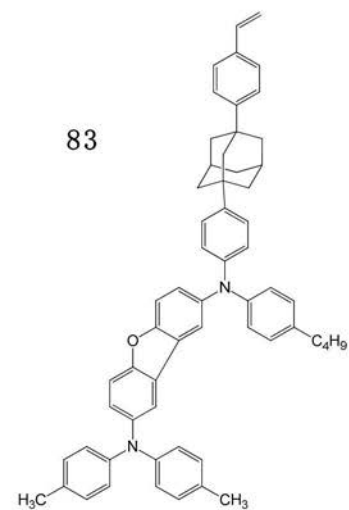
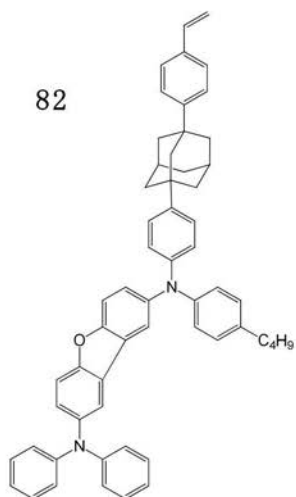
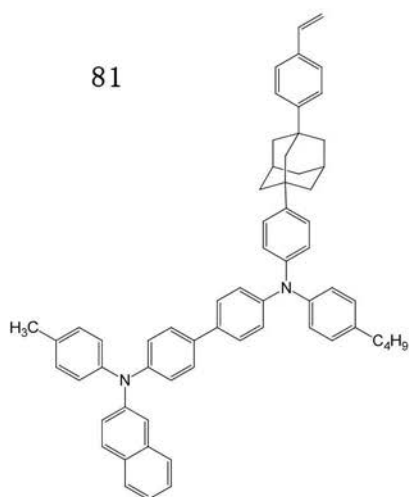
【化 3 0】



10



20

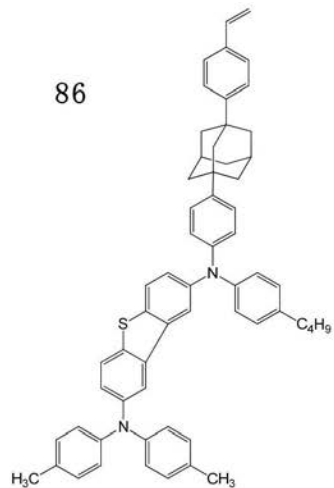
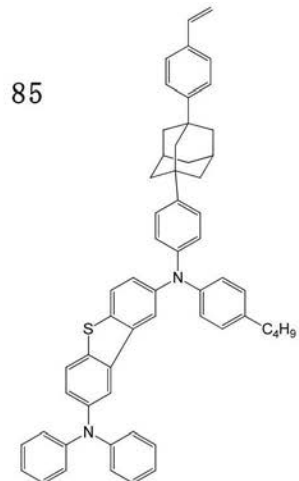
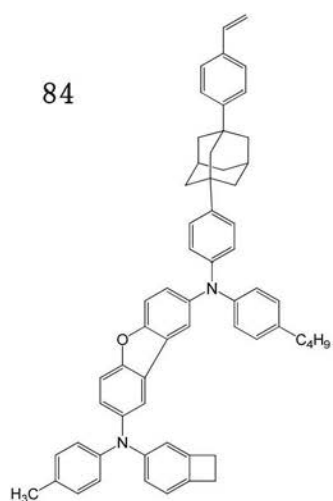


30

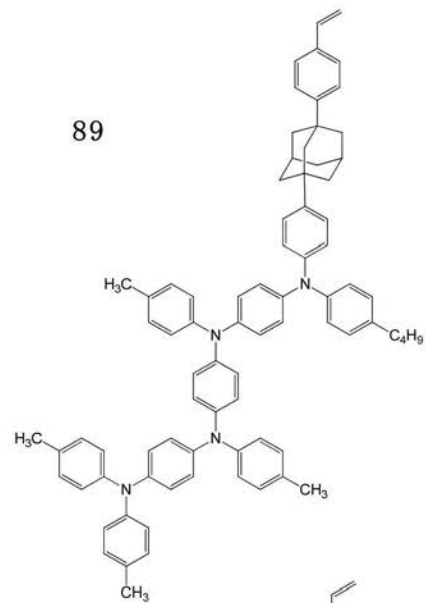
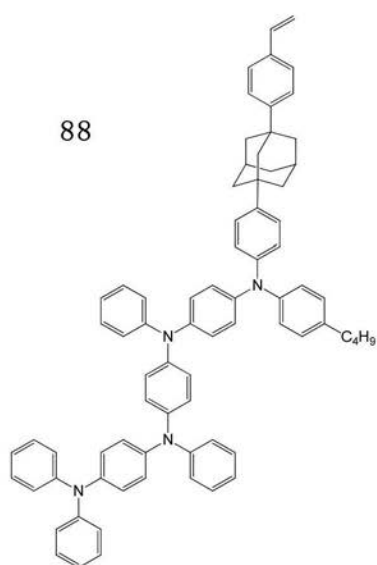
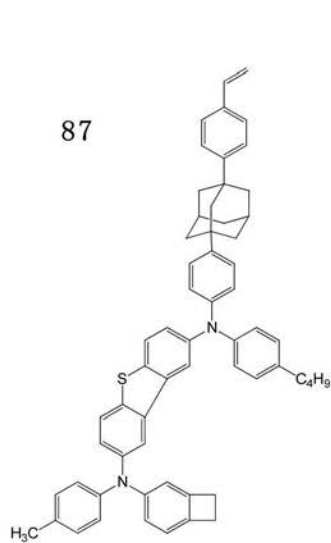
40

【 0 0 9 4】

【化 3 1】

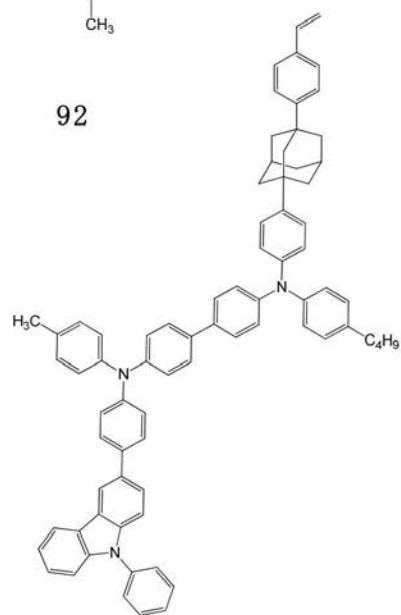
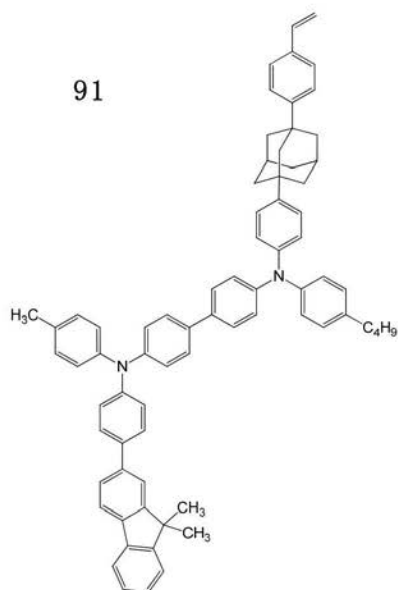
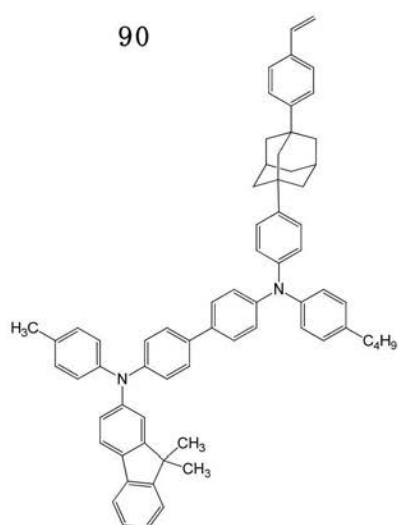


10



20

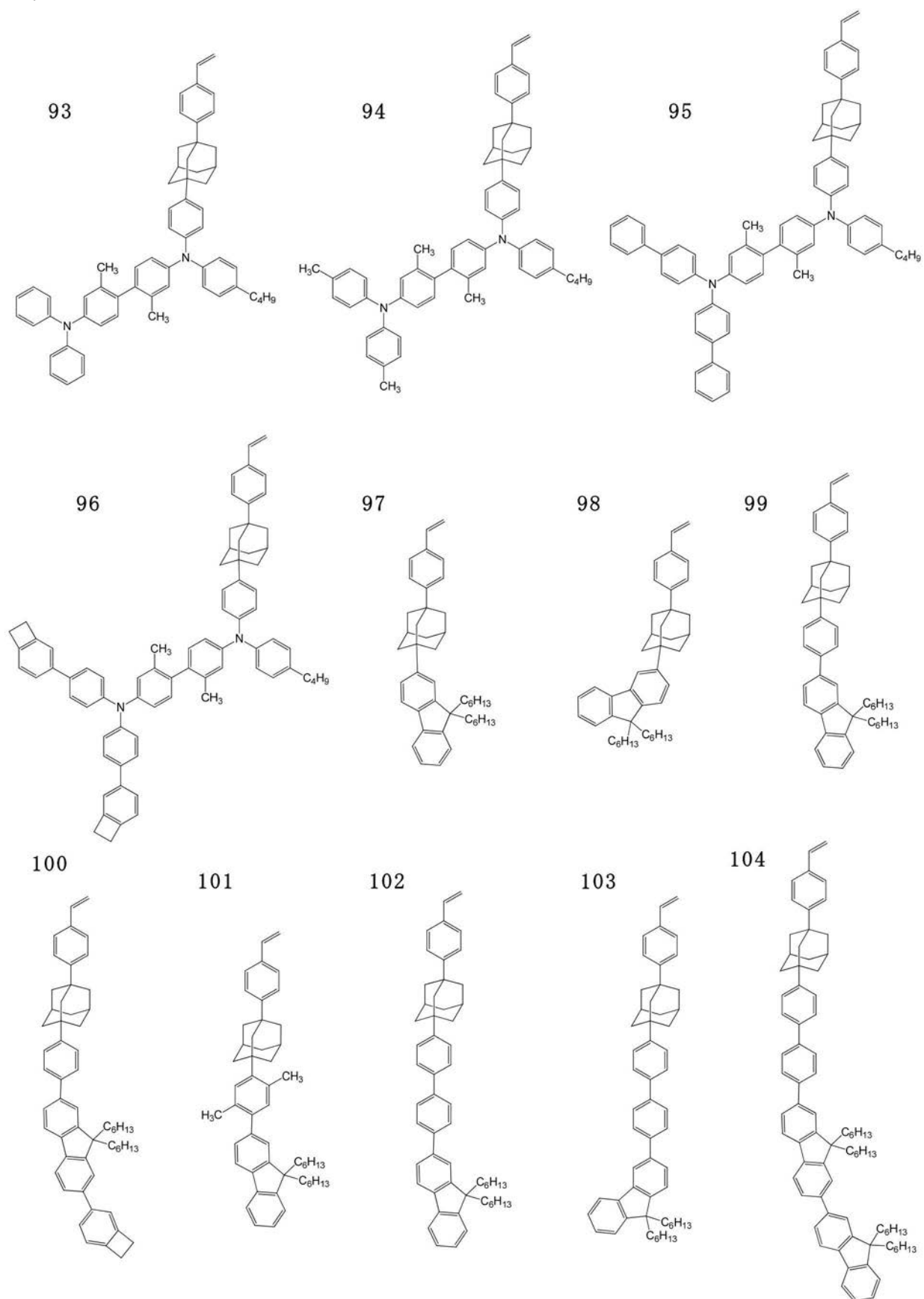
30



40

【 0 0 9 5 】

【化 3 2】



10

20

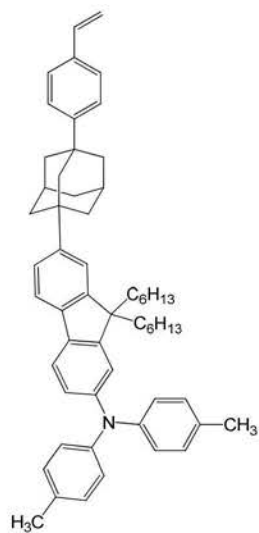
30

40

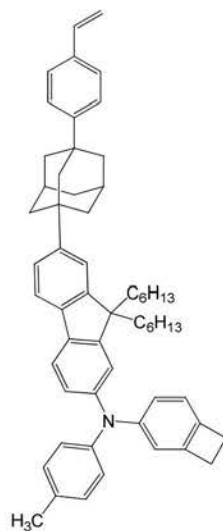
【 0 0 9 6 】

【化 3 3】

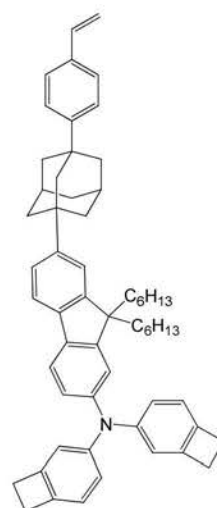
105



106

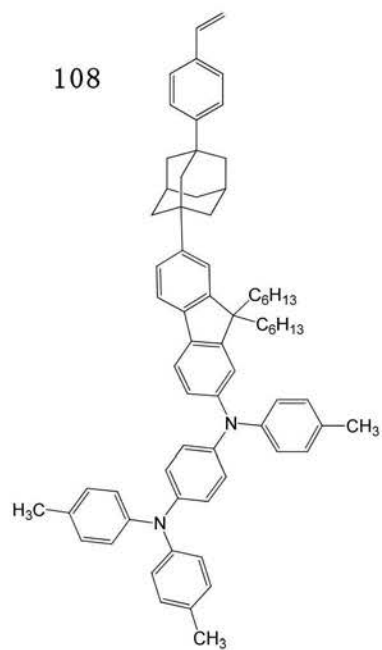


107

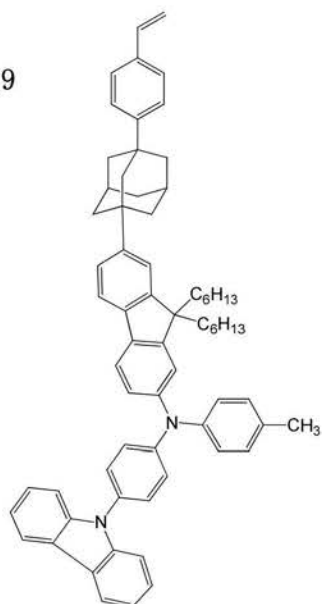


10

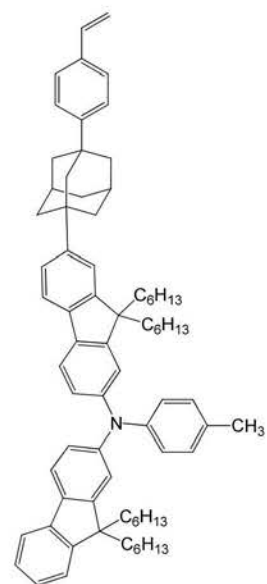
108



109



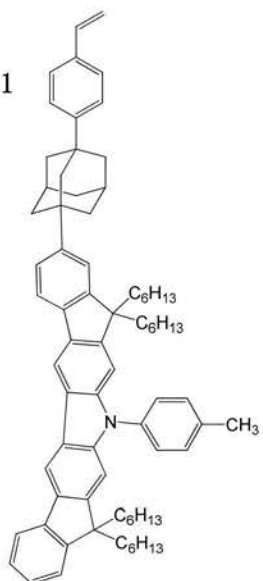
110



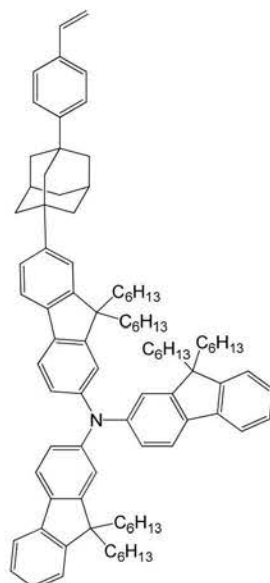
20

30

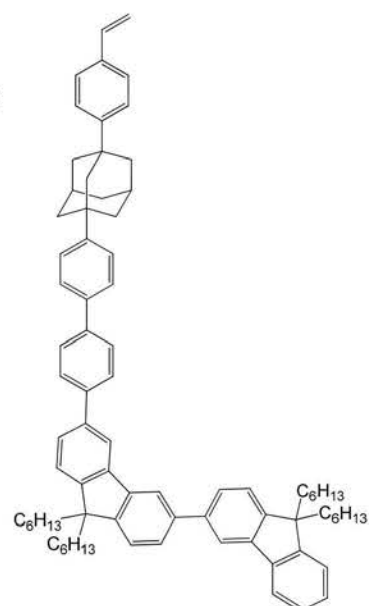
111



112



113



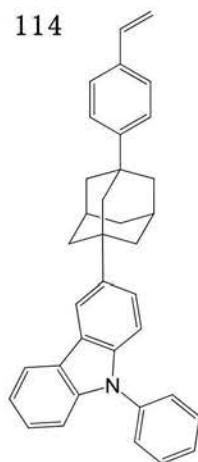
40

【 0 0 9 7 】

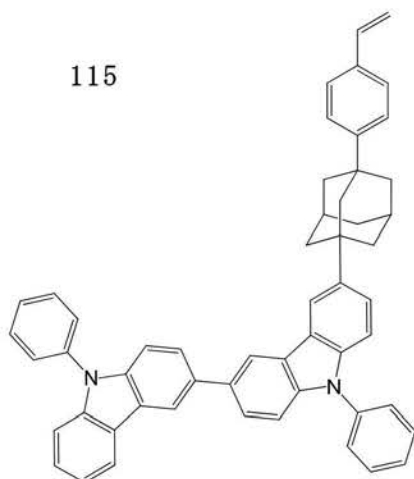
50

【化 3 4】

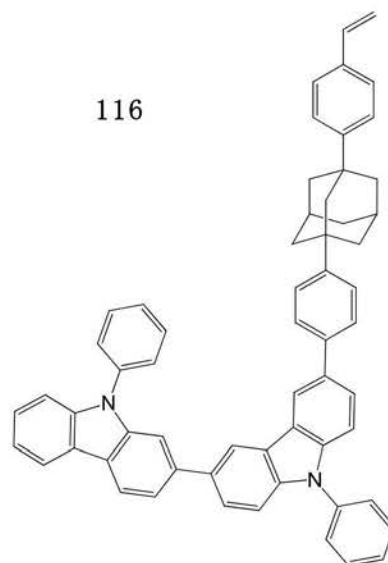
114



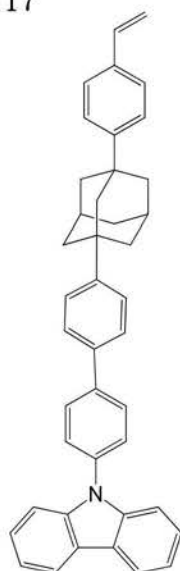
115



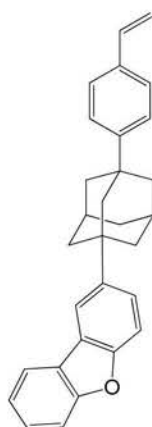
116



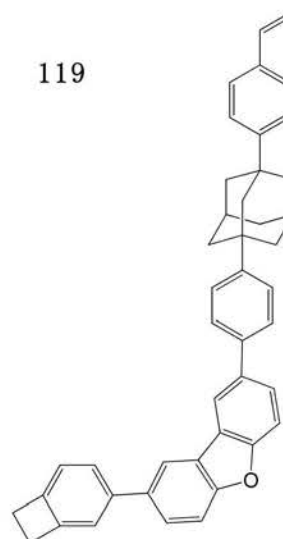
117



118



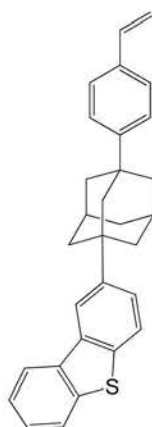
119



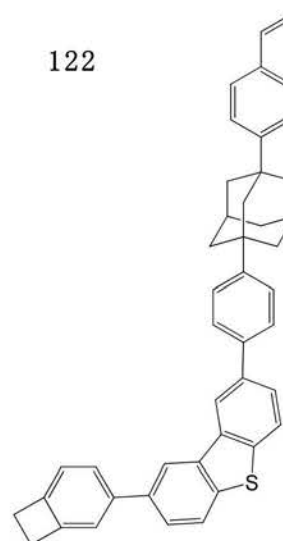
120



121



122



【 0 0 9 8】

10

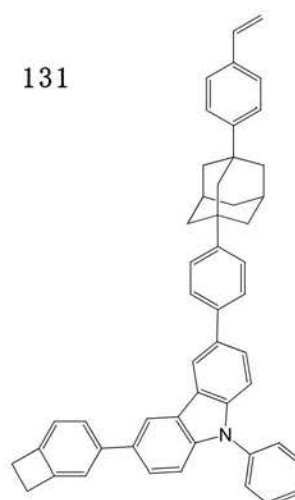
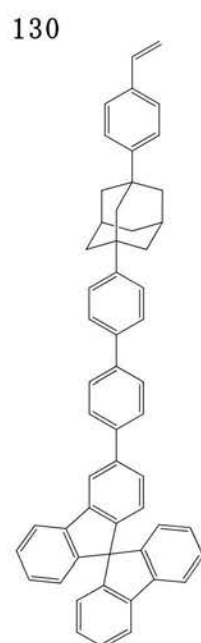
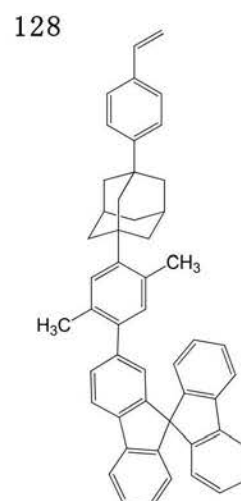
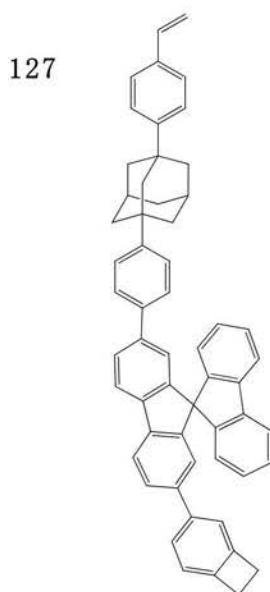
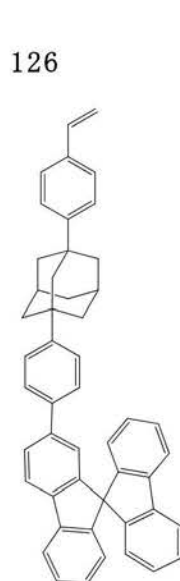
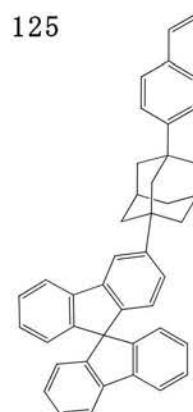
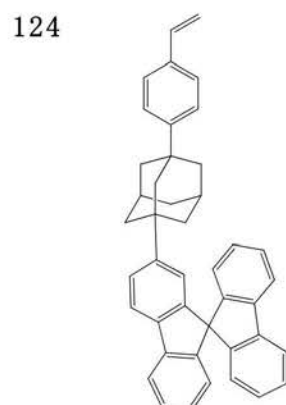
20

30

40

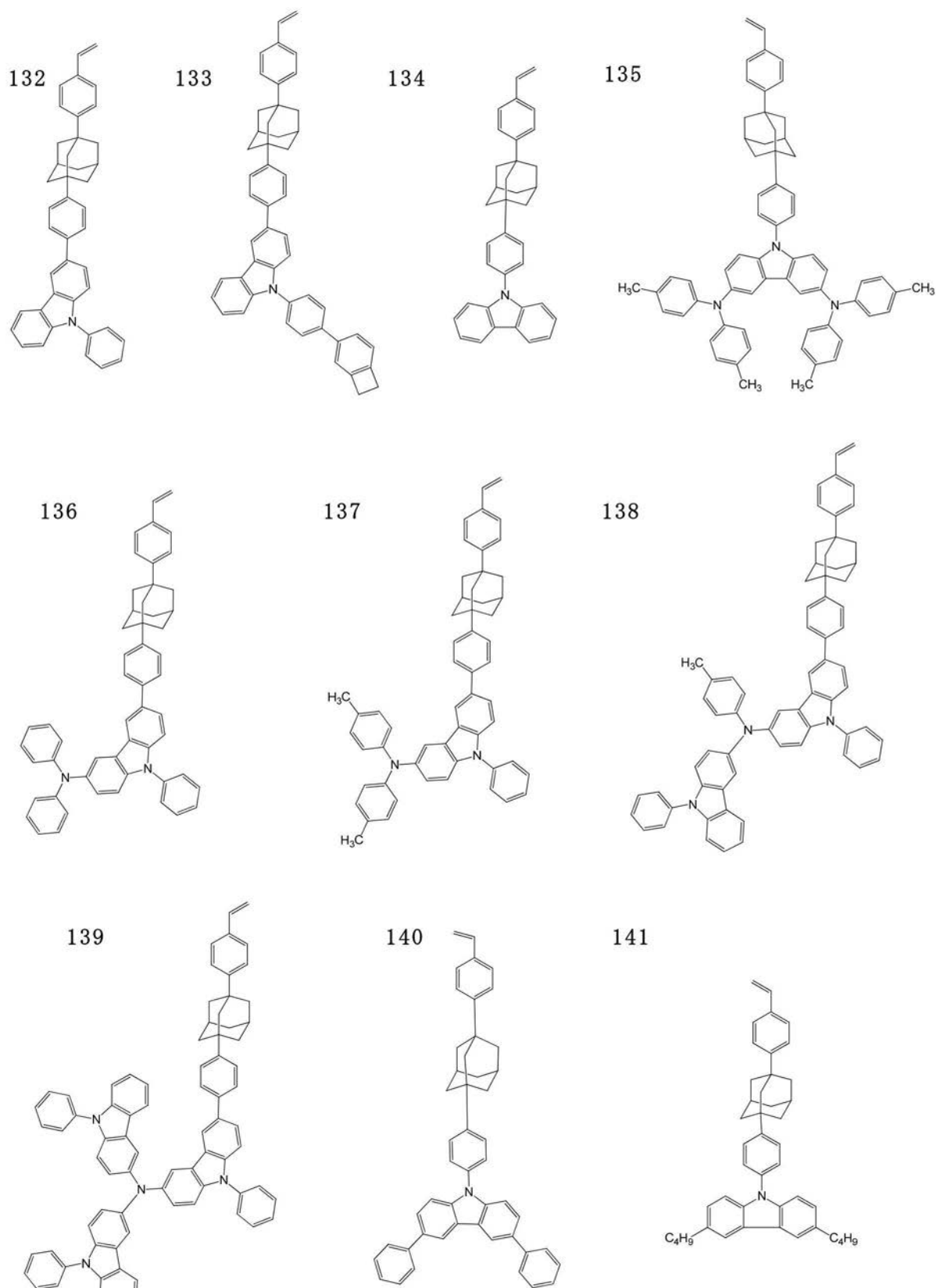
50

【化 3 5】



【 0 0 9 9 】

【化 3 6】



10

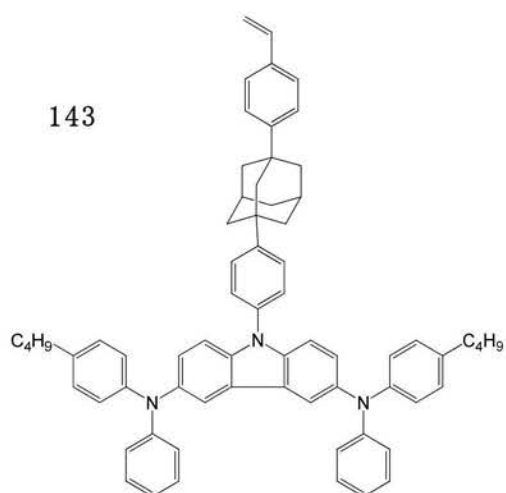
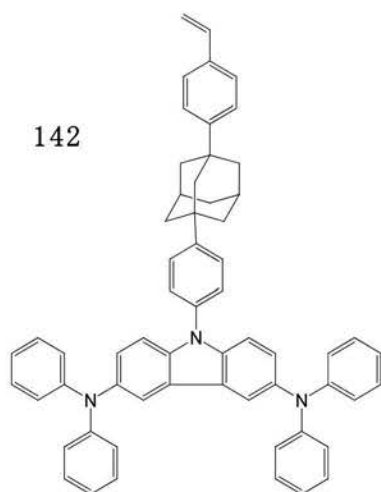
20

30

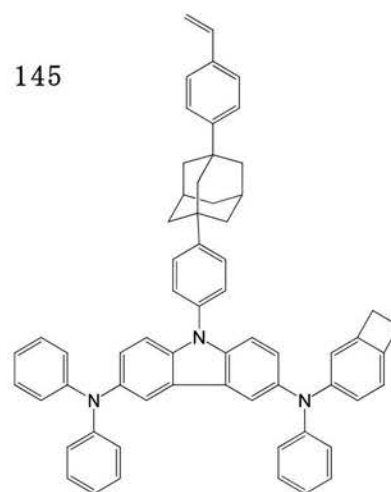
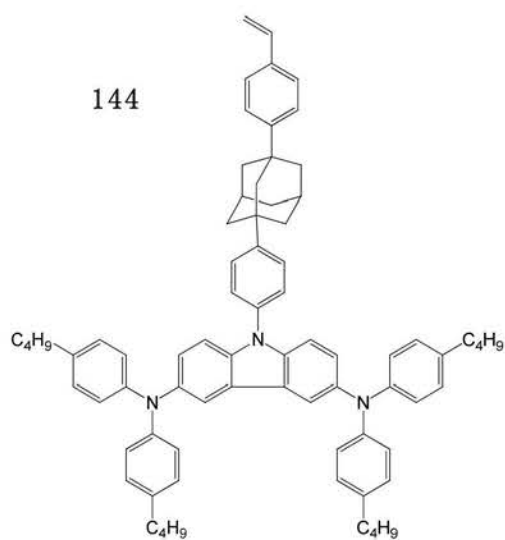
40

【 0 1 0 0 】

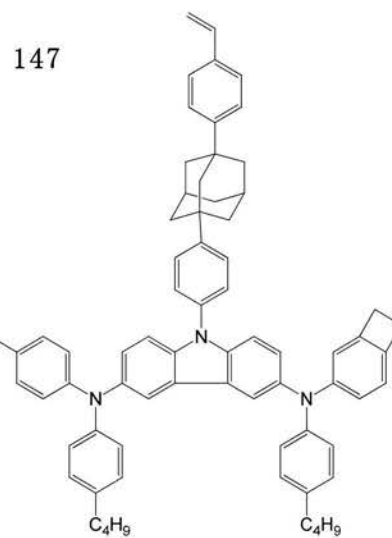
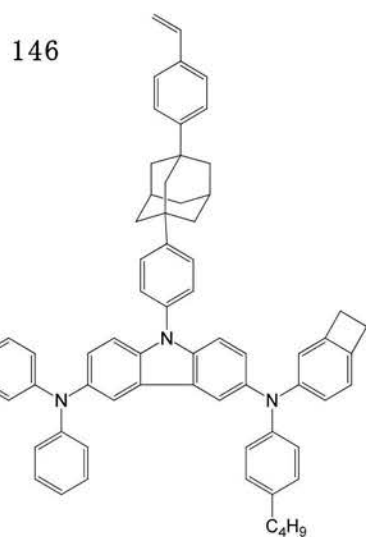
【化 3 7】



10



20



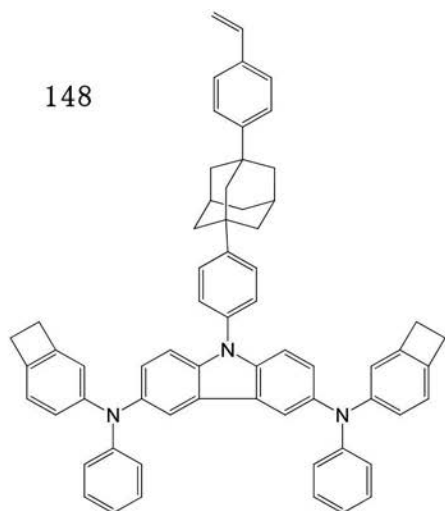
40

【 0 1 0 1 】

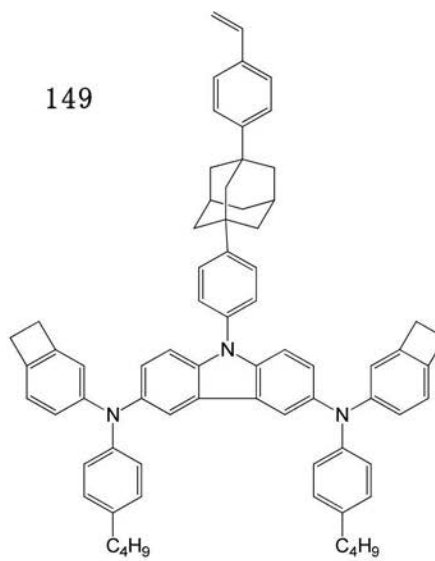
50

【化 3 8】

148

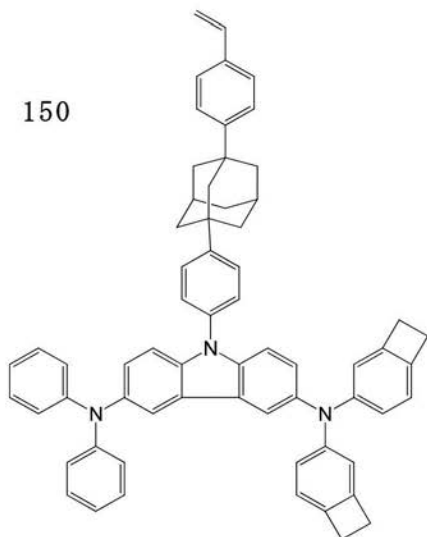


149

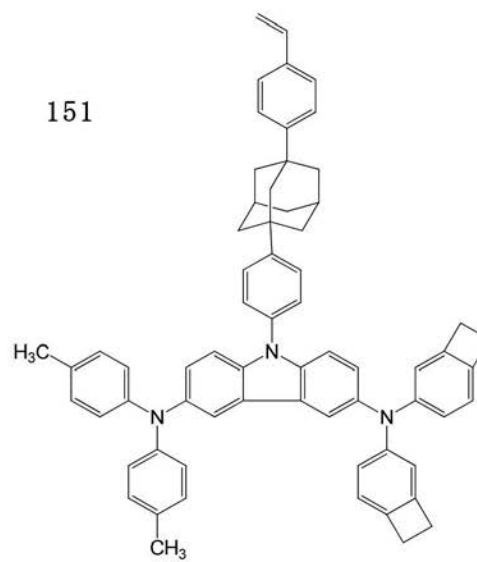


10

150



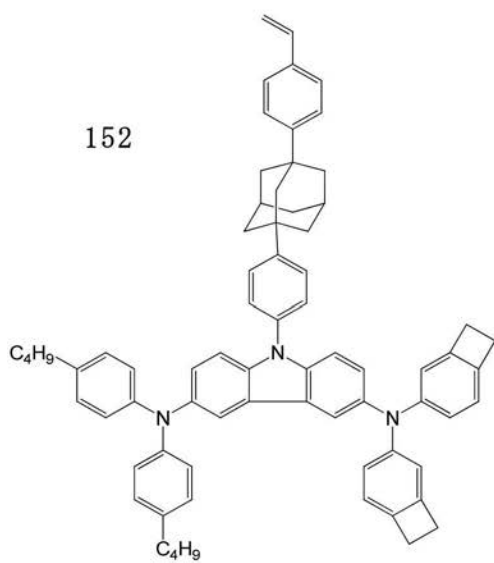
151



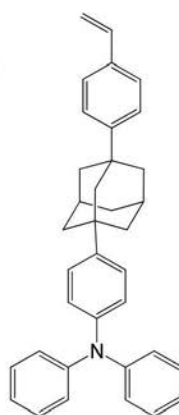
20

30

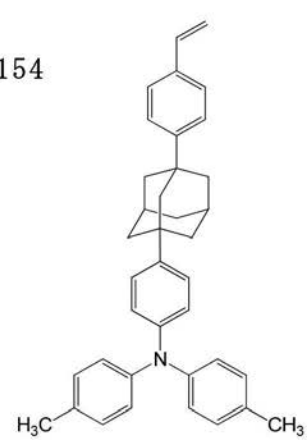
152



153



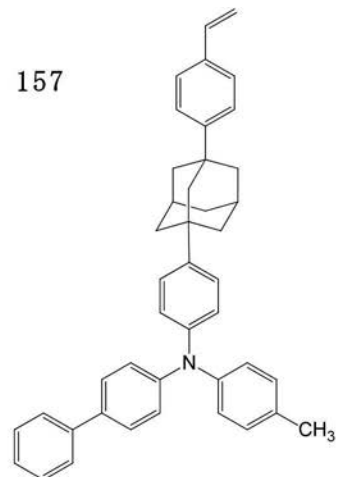
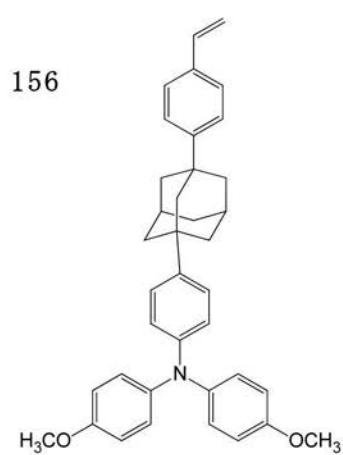
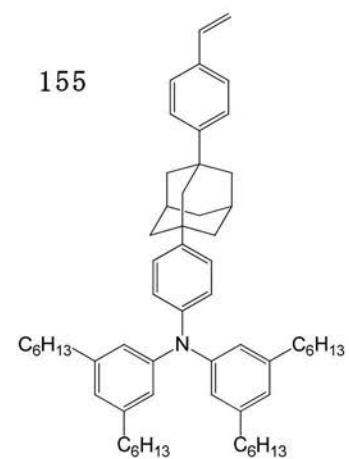
154



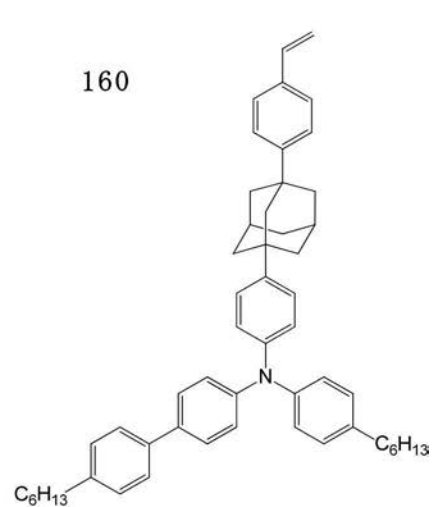
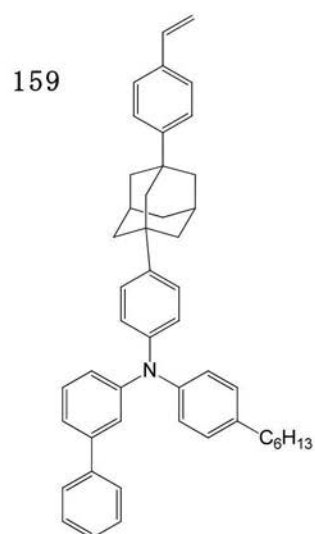
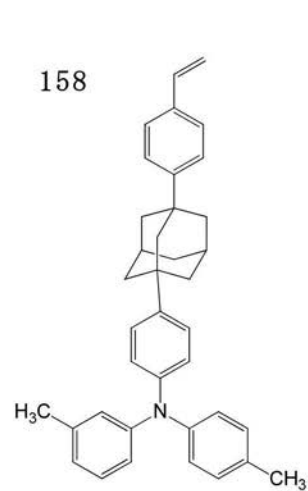
40

【 0 1 0 2 】

【化 3 9】

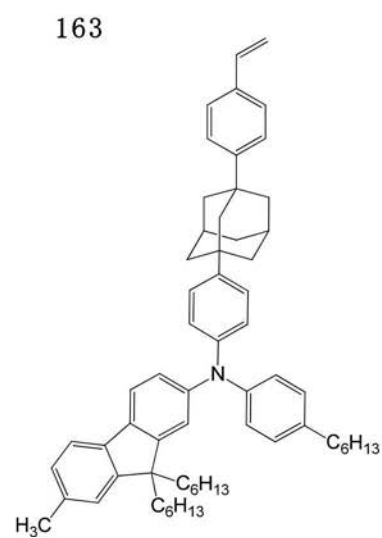
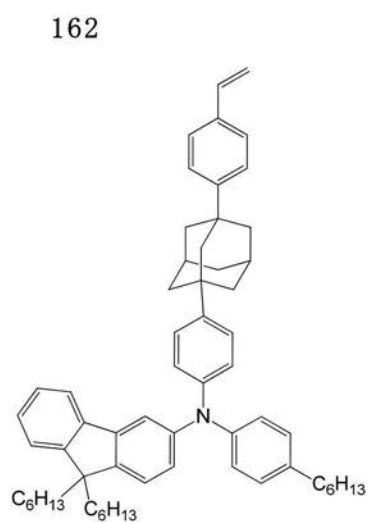
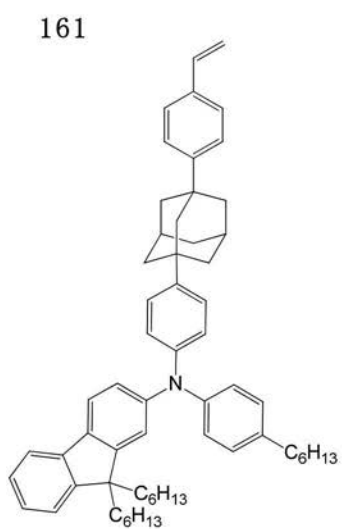


10



20

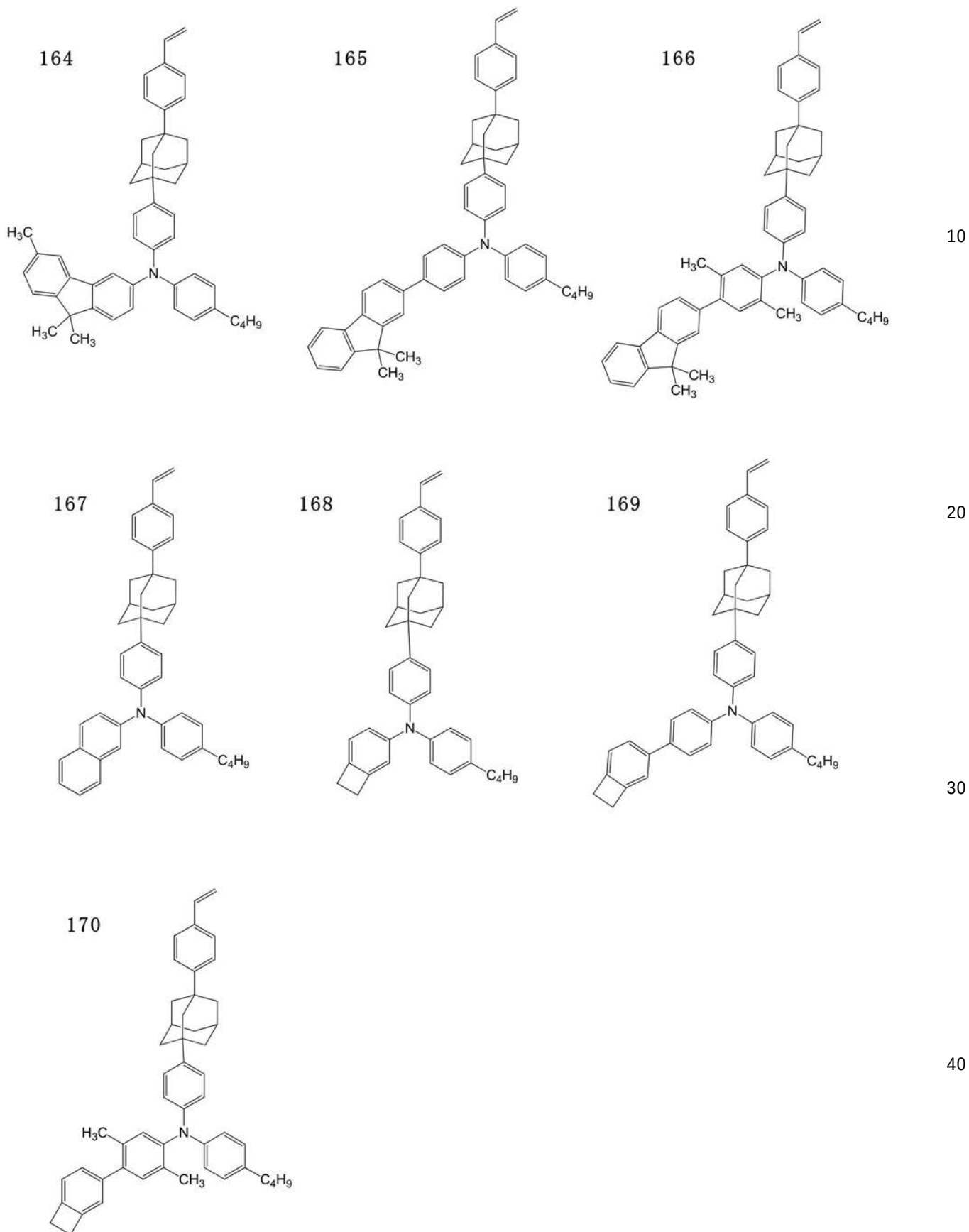
30



40

【 0 1 0 3】

【化 4 0】



【 0 1 0 4】

本発明に係る有機電界発光素子用材料が共重合体である場合、上記の単量体に加えて、さらに残部の繰り返し単位となるエチレン性不飽和単量体を用いて重合反応を行えばよい。これらの単量体を、1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【 0 1 0 5 】

本発明に係る有機電界発光素子用材料の重合に用いられる単量体は、公知の合成反応を適宜組み合わせることで合成ことができ、その構造も、例えば実施例に記載の NMR や LC-MS 等を用いて確認できる。

【 0 1 0 6 】

本発明に係る有機電界発光素子用材料の重合方法は特に制限されない。例えば、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などの公知の重合方法が採用でき、好ましくは製造が容易なラジカル重合を使用する。

【 0 1 0 7 】

重合に用いる溶媒としては、トルエン、キシレン、ジエチルエーテル、クロロホルム、酢酸エチル、塩化メチレン、テトラヒドロフラン、アセトン、アセトニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が例示でき、好ましくはトルエンである。これらを 1 種単独で用いても良く、2 種以上を併用しても良い。

10

【 0 1 0 8 】

溶媒中の単量体濃度（複数の単量体を用いる場合は、その全体量）は、反応溶液全体に対して、通常 10 ~ 90 重量%であり、好ましくは 15 ~ 80 重量%である。

【 0 1 0 9 】

重合温度は、分子量の制御の点から、40 ~ 100 とするのが好ましい。重合反応は通常 30 分 ~ 24 時間行われる。

【 0 1 1 0 】

単量体を添加した溶媒は、重合開始剤の添加前に、脱気処理を行ってもよい。脱気処理としては、例えば、凍結脱気や、窒素ガス等の不活性ガスによってバブリングしてもよい。

20

【 0 1 1 1 】

重合開始剤は従来公知のものを用いることができ、例えばベンゾフェノン、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、およびアゾビスイソブチロニトリル等が例示できる。重合開始剤の配合量は、有機電界発光素子用材料の製造に用いる全単量体（1 モル）に対して、例えば 0.0001 ~ 1 モルとなる量である。

【 0 1 1 2 】

< 有機電界発光素子 >

30

本発明に係る有機電界発光素子用材料は、有機電界発光素子に用いられる。本発明の一側面では、第 1 電極と、第 2 電極と、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に配置される有機膜と、を備える有機電界発光素子であって、前記有機膜の少なくとも 1 層は、上記の有機電界発光素子用材料を含む、有機電界発光素子が提供される。素子の長寿命化および高効率化の観点から、本発明の好ましい一実施形態は、本発明に係る有機電界発光素子用材料を含む有機膜が、正孔注入層または正孔輸送層である。

【 0 1 1 3 】

図 1 は、本発明の一具体例に係る有機電界発光素子 100 の断面を示す図面である。図 1 は、第 1 電極 120 / 正孔注入層 130 / 正孔輸送層 140 / 発光層 150 / 電子輸送層 160 / 電子注入層 170 / 第 2 電極 180 を示しているが、本発明がこのような構造に限定されるものではない。有機電界発光素子は、第 1 電極 / 正孔注入機能および正孔輸送機能を持つ単一膜 / 発光層 / 電子輸送層 / 第 2 電極または第 1 電極 / 正孔注入機能および正孔輸送機能を持つ単一膜 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 第 2 電極のような構造であっても良い。

40

【 0 1 1 4 】

本発明による有機電界発光素子は、前面発光型、または背面発光型のいずれであっても良い。

【 0 1 1 5 】

図 1 を参照して、本発明の一実施形態に係る有機発光素子について説明を行う。図 1 は、本発明の一実施形態に係る有機発光素子の構造の一例を示す概略図である。

50

【0116】

図1に示すように、本発明の一実施形態に係る有機発光素子100は、基板110と、基板110上に配置された第1電極120と、第1電極120上に配置された正孔注入層130と、正孔注入層130上に配置された正孔輸送層140と、正孔輸送層140上に配置された発光層150と、発光層150上に配置された電子輸送層160と、電子輸送層160上に配置された電子注入層170と、電子注入層170上に配置された第2電極180と、を備える。

【0117】

基板110は、一般的な有機発光素子で使用される基板を使用することができる。例えば、基板110は、ガラス(glass)基板、半導体基板、または透明なプラスチック(plastic)基板等であってもよい。

10

【0118】

第1電極120は、例えば、アノードであり、蒸着法またはスパッタリング(sputtering)法などを用いて基板110上に形成される。具体的には、第1電極120は、仕事関数が高い金属、合金、導電性化合物等によって透過型電極として形成される。第1電極120は、例えば、透明であり、導電性にすぐれる酸化インジウムスズ(ITO)、酸化インジウム亜鉛(IZO)、酸化スズ(SnO₂)、酸化亜鉛(ZnO)などで形成されてもよい。また、第1電極120は、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)などを用いて反射型電極として形成されてもよい。

【0119】

20

正孔注入層130は、第1電極120からの正孔の注入を容易にする機能を備えた層であり、真空蒸着法、スピンコーティング(spin coating)法、インクジェット(ink jet)法などを用いて第1電極120上に形成される。また、正孔注入層130は、具体的には、約10nm~約500nm、より具体的には、約20nm~約200nmの厚さにて形成されてもよい。なお、正孔注入層130は、式(1)で示される繰り返し単位(1)を有する有機電界発光素子用材料のほか、公知の材料を用いて形成することもでき、例えば、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス-[4-(フェニル-m-トリル-アミノ)-フェニル]-ピフェニル-4, 4'-ジアミン(DNTPD)、銅フタロシアニンなどのフタロシアニン化合物、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(m-MTDATA)、N, N'-ジ(1-ナフチル)-N, N'-ジフェニルベンジジン(NPB)、4, 4', 4''-トリス{N, Nジフェニルアミノ}トリフェニルアミン(TDATA)、4, 4', 4''-トリス(N, N-2-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(2-TNATA)、ポリアニリン/ドデシルベンゼンスルホン酸(PANI/DBSA)、ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフエン)/ポリ(4-スチレンスルホネート)(PEDOT/PSS)、ポリアニリン/カンファースルホン酸(PANI/CSA)、またはポリアニリン/ポリ(4-スチレンスルホネート)(PANI/PSS)などを用いて形成することができる。

30

【0120】

本発明に係る有機電界発光素子用材料が正孔注入層に用いられる場合、層全体に対する含有量は、50~100重量%(乾燥重量)であり、好ましくは90~100重量%(乾燥重量)である。

40

【0121】

正孔輸送層140は、正孔を輸送する機能を有する正孔輸送材料を含む層であり、真空蒸着法、スピンコーティング法、インクジェット法などを用いて正孔注入層130上に形成される。また、正孔輸送層140は、具体的には、約5nm~約500nm、より具体的には、約100nm~約250nmの厚さにて形成されてもよい。なお、正孔輸送層140は、式(1)で示される繰り返し単位(1)を有する有機電界発光素子用材料のほか、公知の正孔輸送材料を用いて形成することもできるが、例えば、N-フェニルカルバゾール(N-phenyl carbazole)、ポリビニルカルバゾール(polyvinyl carbazole)などのカルバゾール誘導体、N, N'-ビス(3-メチ

50

ルフェニル) - N, N' - ジフェニル - [1, 1 - ビフェニル] - 4, 4' - ジアミン (TPD)、4, 4', 4'' - トリス (N - カルバゾリル) トリフェニルアミン (TC TA)、N, N' - ジ (1 - ナフチル) - N, N' - ジフェニルベンジジン (NPB) を用いて形成することができる。

【0122】

本発明に係る有機電界発光素子用材料が正孔輸送層に用いられる場合、層全体に対する含有量は、50 ~ 100 重量% (乾燥重量) であり、好ましくは90 ~ 100 重量% (乾燥重量) である。

【0123】

発光層150は、りん光、蛍光等により光を発する層であり、真空蒸着法、スピンコーティング法、インクジェット法などを用いて正孔輸送層140上に形成される。また、発光層150は、ホスト材料およびドーパント (dopant) 材料を含み、式(1)で示される繰り返し単位(1)を有する有機電界発光素子用材料を含んでもよい。なお、発光層150は、具体的には、約10nm ~ 約100nm、より具体的には、約20nm ~ 約60nmの厚さで形成されてもよい。

10

【0124】

また、発光層150は、他のホスト材料を含んでもよく、例えば、トリス (8 - キノリノラト) アルミニウム (Alq3)、4, 4' - N, N' - ジカルバゾール - ビフェニル (CBP)、ポリ (n - ビニルカルバゾール) (PVK)、9, 10 - ジ (ナフタレン - 2 - イル) アントラセン (ADN)、4, 4', 4'' - トリス (N - カルバゾリル) トリフェニルアミン (TC TA)、1, 3, 5 - トリス (N - フェニルベンズイミダゾール - 2 - イル) ベンゼン (TPBI)、3 - tert - ブチル - 9, 10 - ジ (ナフト - 2 - イル) アントラセン (TBADN)、ジスチリルアリーレン (DSA)、4, 4' - ビス (9 - カルバゾール) - 2, 2' - ジメチル - ビフェニル (dmCBP)、2, 4, 6 - トリス (ジフェニルアミノ) - 1, 3, 5 - トリアジン等を含んでもよい。

20

【0125】

また、発光層150は、特定の色の光を発する発光層として形成されてもよい。例えば、発光層150は、赤色発光層、緑色発光層、および青色発光層として形成されてもよい。

【0126】

発光層150が青色発光層である場合、青色ドーパントとしては公知の材料が使用可能であるが、例えば、ペリレン (perylene) およびその誘導体、ビス [2 - (4, 6 - ジフルオロフェニル) ピリジネート] ピコリネートイリジウム (III) (Firpic) などのイリジウム (Ir) 錯体等を使用することができる。

30

【0127】

また、発光層150が赤色発光層である場合、赤色ドーパントとしては公知の材料が使用可能であるが、例えば、ルブレン (rubrene) およびその誘導体、4 - ジシアノメチレン - 2 - (p - ジメチルアミノスチリル) - 6 - メチル - 4H - ピラン (DCM) およびその誘導体、ビス (1 - フェニルイソキノリン) (アセチルアセトネート) イリジウム (III) (Ir(piq)2(acac)) などのイリジウム錯体、オスmium (Os) 錯体、白金錯体等を使用することができる。

40

【0128】

また、発光層150が緑色発光層である場合、緑色ドーパントとしては公知の材料が使用可能であるが、例えば、クマリン (coumarin) およびその誘導体、トリス (2 - フェニルピリジン) イリジウム (III) (Ir(ppy)3) などのイリジウム錯体等を使用することができる。

【0129】

本発明に係る有機電界発光素子用材料が発光層に用いられる場合、発光層のホスト全体に対する含有量は、50 ~ 100 重量% (乾燥重量) であり、好ましくは90 ~ 100 重量% (乾燥重量) である。

50

【0130】

電子輸送層160は、電子を輸送する機能を有する電子輸送材料を含む層であり、真空蒸着法、スピンコーティング法、インクジェット法などを用いて発光層150上に形成される。また、電子輸送層160は、具体的には、約10nm～約100nm、より具体的には、約15nm～約50nmの厚さにて形成されてもよい。なお、電子輸送層160は、式(1)で示される繰り返し単位(1)を有する有機電界発光素子用材料のほか、公知の電子輸送材料を用いて形成することができるが、例えば、リチウムキノレート(Liq)などのLi錯体、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq3)などのキノリン(quinoline)誘導体、1,2,4-トリアゾール誘導体(TAZ)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)-(p-フェニルフェノラト)-アルミニウム(BAAlq)、ベリリウムビス(ベンゾキノリン-10-オラト)(BeBq2)などを用いて形成することができる。

10

【0131】

本発明に係る有機電界発光素子用材料が電子輸送層に用いられる場合、層全体に対する含有量は、50～100重量%(乾燥重量)であり、好ましくは90～100重量%(乾燥重量)である。

【0132】

電子注入層170は、第2電極180からの電子の注入を容易にする機能を備えた層であり、真空蒸着法などを用いて電子輸送層160上に形成される。また、電子注入層170は、具体的には、約0.1nm～約10nm、より具体的には、約0.3nm～約9nmの厚さにて形成されてもよい。なお、電子注入層170は、式(1)で示される繰り返し単位(1)を有する有機電界発光素子用材料のほか、公知の材料を用いて形成することができるが、例えば、フッ化リチウム(LiF)、塩化ナトリウム(NaCl)、フッ化セシウム(CsF)、酸化リチウム(Li₂O)、酸化バリウム(BaO)などを用いて形成することができる。

20

【0133】

本発明に係る有機電界発光素子用材料が電子注入層に用いられる場合、層全体に対する含有量は、50～100重量%(乾燥重量)であり、好ましくは90～100重量%(乾燥重量)である。

【0134】

第2電極180は、例えば、カソードであり、蒸着法またはスパッタリング法などを用いて電子注入層170上に形成される。具体的には、第2電極180は、仕事関数が小さい金属、合金、導電性化合物等で反射型電極として形成される。第2電極180は、例えば、リチウム(Li)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、アルミニウム-リチウム(Al-Li)、カルシウム(Ca)、マグネシウム-インジウム(Mg-In)、マグネシウム-銀(Mg-Ag)などで形成されてもよい。また、第2電極180は、酸化インジウムスズ(ITO)、酸化インジウム亜鉛(IZO)などを用いて透過型電極として形成されてもよい。

30

【0135】

以上にて、本発明の一実施形態に係る有機発光素子100の構造の一例について説明したが、本発明の一実施形態に係る有機発光素子100の構造は、上記例示に限定されない。本発明の一実施形態に係る有機発光素子100は、公知の他の様々な有機発光素子の構造を用いて形成されてもよい。例えば、有機発光素子100は、正孔注入層130、正孔輸送層140、電子輸送層160、および電子注入層170のうち1層以上を備えていなくともよい。また、有機発光素子100の各層は、単層で形成されてもよく、複数層で形成されてもよい。

40

【0136】

さらに、有機発光素子100は、三重項励起子または正孔が電子輸送層160に拡散する現象を防止するために、正孔輸送層140と発光層150との間に正孔阻止層を備えていてもよい。なお、正孔阻止層は、例えば、オキサジアゾール(oxadiazole)

50

誘導体、トリアゾール (triazole) 誘導体、またはフェナントロリン (phenanthroline) 誘導体などによって形成することができる。

【実施例】

【0137】

本発明の効果を、以下の実施例および比較例を用いて説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。

【0138】

以下の合成例では、以下で示す方法により各種分析を行った。

【0139】

(数平均分子量および重量平均分子量の測定)

10

ポリスチレン換算の数平均分子量 (M_n) および分散度

分散度 (M_w / M_n) は、GPC (島津製作所製、商品名 : LC - 20AD) により求めた。この際、測定する高分子化合物は、約 0.05 重量 % の濃度になるようテトラヒドロフランに溶解させて、GPC に 20 μ L 注入した。GPC の移動相には THF を用い、1.0 mL / 分の流速で流した。カラムは、PL gel MIXED - B (ポリマーラボラトリーズ社製) を用いた。検出器には UV - VIS 検出器 (島津製作所製、商品名 : SPD - 10AV) を用いた。

【0140】

(NMR の測定)

NMR の測定は、特に記載がない限りは、測定試料 5 ~ 20 mg を約 0.5 mL 重水素化クロロホルムに溶解させて、NMR (ブルカー (BRUKER, Inc.) 製、商品名 : AVANCE III 300) を用いて行った。

20

【0141】

(LC - MS の測定)

分子量の測定は、LC - MS (Agilent Technology 社製、商品名 : Agilent 6130B) により行なった。移動相は、MeOH : 水 : THF : = 70 : 5 : 25 (体積比) の割合で用いた。ドライガス温度は 280、ドライガス流量は 6.0 L / min とし、APCI 法によりイオン化して測定した。

【0142】

(ガラス転移温度の測定)

30

ガラス転移温度 () の測定は、DSC (セイコーインスツル社製、商品名 : DSC 6000) により行なった。各高分子化合物を、アルゴン雰囲気下で毎分 10 の昇温速度で、30 から 250 まで加熱した後、50 まで急冷した。そして、毎分 10 の昇温速度で 250 まで測定を行った。

【0143】

(5 % 重量減少温度の測定)

5 % 重量減少温度 (T_d) の測定は、TG / DTA (セイコーインスツル社製、商品名 : TG / DTA 6000) により行なった。各高分子化合物を、アルゴン雰囲気下で 30 から毎分 10 の昇温速度で 500 まで測定した。

【0144】

40

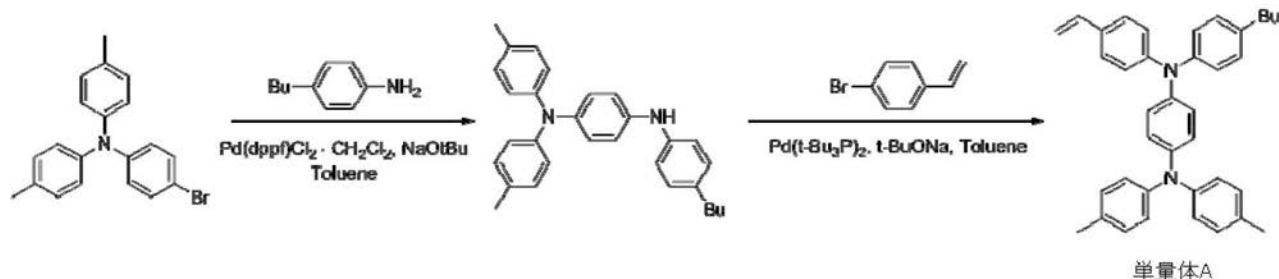
(合成例 1)

(他のエチレン性不飽和単量体 1 の合成)

以下の化学反応式は、他のエチレン性不飽和単量体 1 (単量体 A) の合成プロセスを示したものである。

【0145】

【化 4 1】



【 0 1 4 6 】

10

アルゴンで置換した四つ口フラスコに、4 - プロモ - 4', 4'' - ジメチルトリフェニルアミン (10.0 g)、4 - ブチルアニリン (4.66 g)、[1, 1' - ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]ジクロロパラジウム (1.16 g)、ナトリウム *tert* - ブトキシド (3.00 g)、トルエン (330 mL) を入れ、110 で2時間加熱した。室温まで放冷し、不溶物をセライトでろ別した。ろ液から溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィーで精製し、N - (4 - ブチルフェニル) - N', N' - ジ - (p - トリル) ベンゼン - 1, 4 - ジアミン (7.56 g) を得た。

【 0 1 4 7 】

20

アルゴンで置換した四つ口フラスコに、N - (4 - ブチルフェニル) - N', N' - ジ - (p - トリル) ベンゼン - 1, 4 - ジアミン (2.00 g)、4 - プロモスチレン (0.900 g)、ビス(トリ - *tert* - ブチルホスフィン)パラジウム (0.121 g)、ナトリウム *tert* - ブトキシド (0.914 g)、トルエン (100 mL) を入れ、110 で6時間加熱した。室温まで放冷し、不溶物をセライトでろ別した。ろ液から溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィー、および再結晶で精製し1.76 gの単量体Aを得た。

【 0 1 4 8 】

以下に、単量体Aの構造解析結果を示す：

^1H - NMR (300 MHz / CDCl_3 、 δ (ppm)) : 7.29 ~ 6.95 (m、24H)、6.66 (dd、1H)、5.62 (d、1H)、5.14 (d、1H)、2.58 (t、2H)、2.32 (s、6H)、1.64 ~ 1.59 (m、2H)、1.42 ~ 1.35 (m、2H)、0.98 (t、3H)

30

LC - MS (APCI - Positive、 m/z) : $[\text{M} + \text{H}]^+$ 523、524、525。

【 0 1 4 9 】

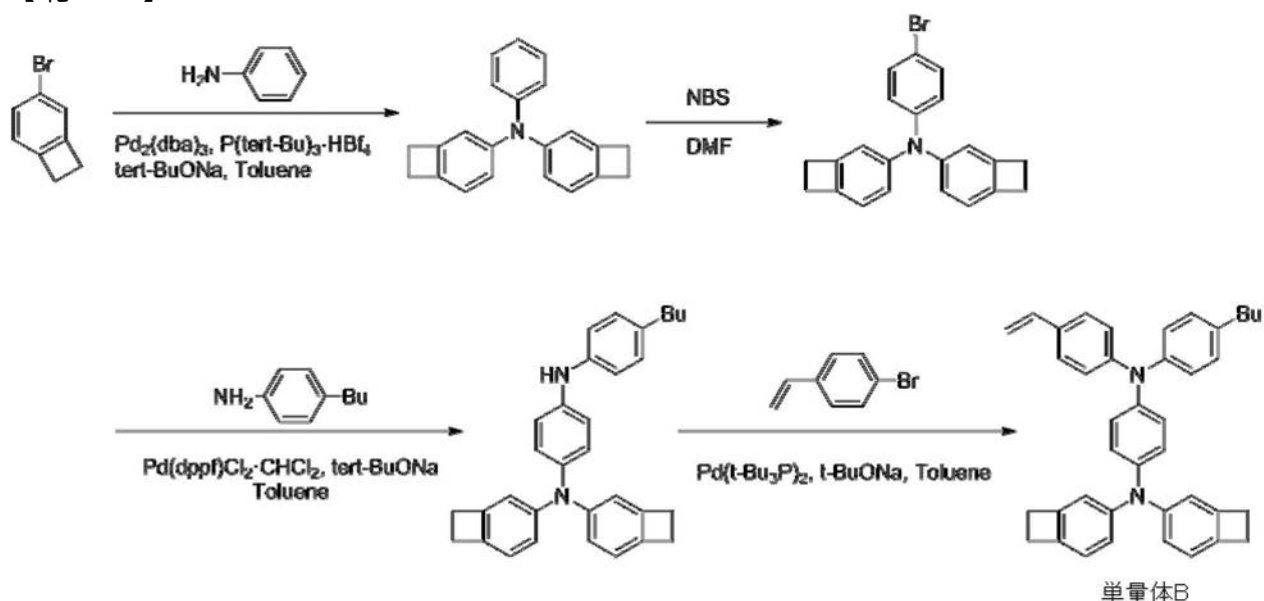
(合成例2)

(他のエチレン性不飽和単量体2の合成)

以下の化学反応式は、他のエチレン性不飽和単量体2 (単量体B) の合成プロセスを示したものである。

【 0 1 5 0 】

【化 4 2】



10

【0151】

アルゴンで置換した四つ口フラスコに、アニリン（2.79 g）、4-ブロモベンゾシクロブテン（11.5 g）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（0.549 g）、トリ-tert-ブチルホスニウムテトラフルオロボラート（0.696 g）、ナトリウムtert-ブトキシド（8.55 g）、トルエン（150 mL）を入れ、110 で2時間加熱した。室温まで放冷し、不溶物をセライトでろ別した。ろ液から溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィーで精製し、N-（ビシクロ[4.2.0]オクタ-1,3,5-トリエン-3-イル）-N-フェニルビシクロ[4.2.0]オクタ-1（6）,2,4-トリエン-3-アミン（9.16 g）を得た。

20

【0152】

アルゴンで置換した四つ口フラスコに、N-（ビシクロ[4.2.0]オクタ-1,3,5-トリエン-3-イル）-N-フェニルビシクロ[4.2.0]オクタ-1（6）,2,4-トリエン-3-アミン（6.12 g）、DMF（41.2 mL）を入れ、氷水で冷却した。DMF（20.6 mL）に溶解したN-プロモスクシンイミド（3.67 g）を滴下し、2時間撹拌した。トルエン（150 mL）を加え、水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィーで精製し、N-（ビシクロ[4.2.0]オクタ-1,3,5-トリエン-3-イル）-N-（4-ブロモフェニル）ビシクロ[4.2.0]オクタ-1（6）,2,4-トリエン-3-アミン（7.08 g）を得た。

30

【0153】

アルゴンで置換した四つ口フラスコに、N-（ビシクロ[4.2.0]オクタ-1,3,5-トリエン-3-イル）-N-（4-ブロモフェニル）ビシクロ[4.2.0]オクタ-1（6）,2,4-トリエン-3-アミン（4.88 g）、4-ブチルアニリン（2.12 g）、[1,1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン]ジクロロパラジウム（0.424 g）、ナトリウムtert-ブトキシド（2.50 g）、トルエン（70 mL）を入れ、120 で6時間加熱した。室温まで放冷し、不溶物をセライトでろ別した。ろ液から溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィーで精製し、ビシクロ[4.2.0]オクタ-1（6）,2,4-トリエン-3-イル）N¹-ビシクロ[4.2.0]オクタ-1,3,5-トリエン-3-イル）-N⁴-（4-ブチルフェニル）ベンゼン-1,4-ジアミン（2.98 g）を得た。

40

【0154】

アルゴンで置換した四つ口フラスコに、ビシクロ[4.2.0]オクタ-1（6）,2,4-トリエン-3-イル）N¹-ビシクロ[4.2.0]オクタ-1,3,5-トリエン

50

- 3 - イル) - N⁴ - (4 - ブチルフェニル) ベンゼン - 1, 4 - ジアミン (2.00 g)、4 - ブロモスチレン (0.640 mL)、ビス(トリ - tert - ブチルホスフィン) パラジウム (0.0476 g)、ナトリウム tert - ブトキシド (0.850 g)、トルエン (23 mL) を入れ、110 で6時間加熱した。室温まで放冷し、不溶物をセライトでろ別した。ろ液から溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィー、および再結晶で精製し2.14 gの単量体 B を得た。

【0155】

以下に、単量体 B の構造解析結果を示す：

¹H - NMR (300 MHz / CDCl₃、δ (ppm)) : 7.6 ~ 6.7 (br、2.4 H)、6.67 (dd、1 H)、5.61 (d、1 H)、5.10 (d、1 H)、3.09 (s、8 H)、2.8 ~ 2.2 (br、2 H)、1.61 ~ 1.56 (m、2 H)、1.36 (q、2 H)、0.93 (t、3 H)

LC - MS (APCI - Positive、m/z) : [M]⁺ 546、547、548、549。

【0156】

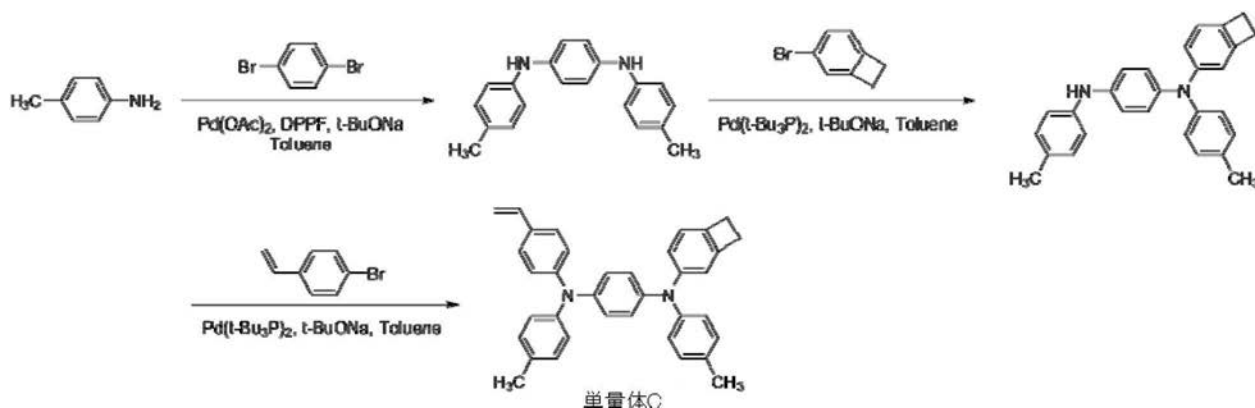
(合成例 3)

(他のエチレン性不飽和単量体 3 の合成)

以下の化学反応式は、他のエチレン性不飽和単量体 3 (単量体 C) の合成プロセスを示したものである。

【0157】

【化 4 3】



【0158】

アルゴンで置換した四つ口フラスコに、4 - ジブロモベンゼン (66.1 g)、4 - メチルアニリン (90.3 g)、ビスジフェニルホスフィニルフェロセン (15.7 g)、酢酸パラジウム (3.20 g)、ナトリウム tert - ブトキシド (80.7 g)、トルエン (680 mL) を入れ、110 で15時間加熱した。室温まで放冷し、飽和塩化アンモニウム (1000 mL) を加え、酢酸エチルで抽出し、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去し、得られた固体をヘキサンで洗浄し、カラムクロマトグラフィーで精製し、不溶物をセライトでろ別した。ろ液から溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィーで精製し、N, N' - ビス(4 - メチルフェニル) - 1, 4 - フェニレンジアミン (50.6 g) を得た。

【0159】

アルゴンで置換した四つ口フラスコに、N, N' - ビス(4 - メチルフェニル) - 1, 4 - フェニレンジアミン (2.50 g)、4 - ブロモベンゾシクロブテン (1.59 g)、ビス(トリ - tert - ブチルホスフィン) パラジウム (0.0890 g)、ナトリウム tert - ブトキシド (1.67 g)、トルエン (43 mL) を入れ、110 で6時間加熱した。室温まで放冷し、不溶物をセライトでろ別した。ろ液から溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィー、および再結晶で精製し N¹ - (ビシクロ[4.2.0]オクタ - 1(6)、2, 4 - トリエン - 3 - イル) - N¹、N⁴ - ジ - 4 - トリルベンゼン

- 1, 4 - ジアミン (1.35 g) を得た。

【 0 1 6 0 】

アルゴンで置換した四つ口フラスコに、 N^1 - (ビシクロ [4 . 2 . 0] オクタ - 1 (6)、2, 4 - トリエン - 3 - イル) - N^1 、 N^4 - ジ - 4 - トリルベンゼン - 1, 4 - ジアミン (1.35 g)、4 - ブロモスチレン (0.44 mL)、ビス (トリ - *tert* - ブチルホスフィン) パラジウム (0.0349 g)、ナトリウム *tert* - ブトキシド (0.649 g)、トルエン (17 mL) を入れ、110 で5時間加熱した。室温まで放冷し、不溶物をセライトでろ別した。ろ液から溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィー、および再結晶で精製し単量体 C (0.500 g) を得た。

【 0 1 6 1 】

10

以下に、単量体 C の構造解析結果を示す：

^1H - NMR (300 MHz / CDCl_3 、 δ (ppm)) : 7.6 ~ 6.7 (br、19H)、6.64 (dd、1H)、5.60 (d、1H)、5.11 (d、1H)、3.10 (s、4H)、2.31 (s、6H)

LC - MS (APCI - Positive、 m/z) : $[M]^+$ 493、494、495。

【 0 1 6 2 】

(合成例 4)

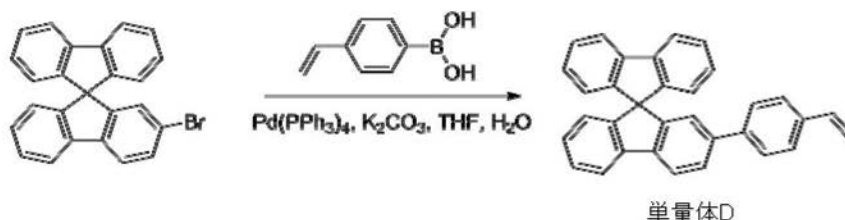
(他のエチレン性不飽和単量体 4 の合成)

以下の化学反応式は、他のエチレン性不飽和単量体 4 (単量体 D) の合成プロセスを図示したものである。

20

【 0 1 6 3 】

【 化 4 4 】



【 0 1 6 4 】

30

アルゴンで置換した四つ口フラスコに、2 - ブロモ - 9, 9' - スピロビ [フルオレン] (5.00 g)、4 - ビニルフェニルボロン酸 (2.24 g)、テトラキス (トリフェニルホルフィン) パラジウム (0.731 g)、炭酸カリウム (3.50 g)、THF (50 mL)、水 (13 mL) を加え、65 で8時間加熱した。室温まで放冷し、不溶物をセライトでろ別した。ろ液から溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィー、および再結晶し、単量体 D (4.45 g) を得た。

【 0 1 6 5 】

以下に、単量体 D の構造解析結果を示す：

^1H - NMR (300 MHz / CDCl_3 、 δ (ppm)) : 7.94 ~ 7.81 (m、4H)、7.67 ~ 7.63 (m、1H)、7.43 ~ 7.37 (m、6H)、7.17 ~ 7.11 (m、3H)、6.97 ~ 6.74 (m、2H)、5.73 (dd、1H)、5.34 (d、1H)、5.22 (d、1H)

40

LC - MS (APCI - Positive、 m/z) : $[M]^+$ 418、419、420、421。

【 0 1 6 6 】

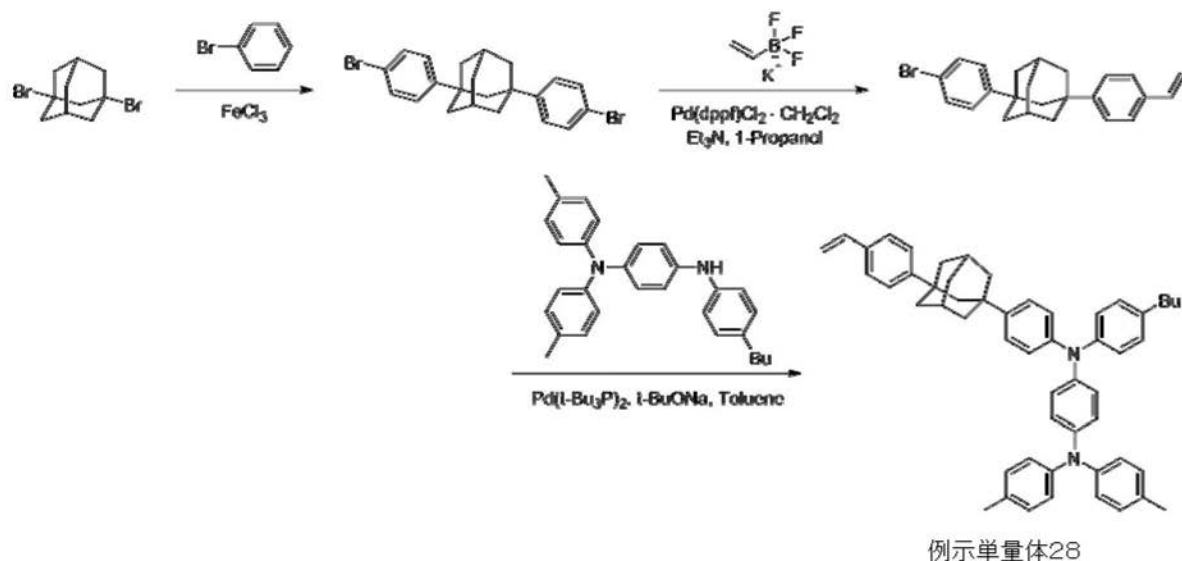
(合成例 5)

(例示単量体 28 の合成)

以下の化学反応式は、例示単量体 28 の合成プロセスを図示したものである。

【 0 1 6 7 】

【化 4 5】



10

【0168】

アルゴンで置換した四つ口フラスコに、塩化鉄(III) (450 mg)、プロモベンゼン (108 g) を入れ、60 で10分間加熱した。これに1,3-ジプロモアダマンタン (40.2 g) をプロモベンゼン (215 g) で溶解し滴下し60 で4時間撹拌した。室温まで放冷し、水 (300 mL) を加え、トルエンで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去し粗生成物を得た。粗生成物を再結晶し、1,3-ビス(4'-プロモフェニル)アダマンタン (32.3 g) を得た。

20

【0169】

アルゴンで置換した四つ口フラスコに、1,3-ビス(4'-プロモフェニル)アダマンタン (3 g)、カリウムトリフルオロロビニルボラート (0.901 g)、ビス(トリ-tert-ブチルホスフィン)パラジウム (0.220 g)、トリエチルアミン (0.680 g)、1-プロパノール (20 mL)、トルエン (80 mL) を入れ、110 で6時間加熱した。室温まで放冷し、不溶物をセライトでろ別した。ろ液から溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィーで精製し、1-(4'-プロモフェニル)-3-(4'-ビニルフェニル)-アダマンタン (1.25 g) を得た。

30

【0170】

アルゴンで置換した四つ口フラスコに、N-(4-ブチルフェニル)-N,N'-ジ-p-トルイルベンゼン) 1,4-ジアミン (1.50 g)、1-(4'-プロモフェニル)-3-(4'-ビニルフェニル)-アダマンタン (1.25 g)、ビス(トリ-tert-ブチルホスフィン)パラジウム (0.0680 g)、ナトリウム tert-ブトキシド (0.512 g)、トルエン (55 mL) を入れ、110 で6時間加熱した。室温まで放冷し、不溶物をセライトでろ別した。ろ液から溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィー、および再結晶で精製し0.6 gの例示単量体28を得た。

40

【0171】

以下に、例示単量体28の構造解析結果を示す：

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / CDCl_3 , δ (ppm)) : 7.36 ~ 6.91 (m, 24 H)、6.53 (dd, 1 H)、5.71 (d, 1 H)、5.19 (d, 1 H)、2.57 ~ 2.52 (m, 2 H)、2.29 (s, 6 H)、1.77 (br, 10 H)、1.58 ~ 1.56 (m, 2 H)、1.37 ~ 1.34 (m, 2 H)、1.21 (d, 2 H)、0.93 (t, 3 H)

LC-MS (APCI-Positive, m/z) : $[\text{M} + \text{H}]^+$ 733、734、735。

【0172】

(合成例6)

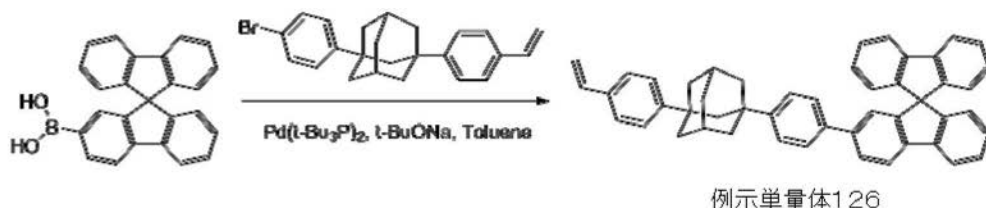
50

(例示単量体 126 の合成)

以下の化学反応式は、例示単量体 126 の合成プロセスを図示したものである。

【0173】

【化46】



10

【0174】

アルゴンで置換した四つ口フラスコに、9,9'-スピロ(フルオレン-2-イル)ボロン酸(1.10g)、1-(4'-ブロモフェニル)-3-(4'-ビニルフェニル)-アダマンタン(1.00g)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0.0294g)、2M-炭酸ナトリウム水溶液(10mL)、キシレン(30mL)を入れ、110で3時間加熱し、室温まで放冷した。トルエンで抽出し、硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を留去し粗生成物を得た。得られた粗生成物をTHFで再結晶し例示単量体126(0.500g)を得た。

【0175】

以下に、例示単量体 126 の構造解析結果を示す：

20

$^1\text{H-NMR}$ (300MHz / CDCl_3 、 δ (ppm)) : 7.89 ~ 6.62 (m, 24H)、5.70 (d, 1H)、5.19 (d, 1H)、2.33 ~ 2.24 (br, 2H)、2.01 ~ 1.96 (br, 2H)、1.96 ~ 1.85 (br, 8H)、1.80 ~ 1.74 (br, 2H)

LC-MS (APCI-Positive、 m/z) : $[M]^+$ 628、629、630、631。

【0176】

<実施例 1>

(高分子の合成)

シュレンク管に例示単量体 28 (0.450g)、アゾビスイソブチロニトリル (1.09 μg)、およびトルエン (0.575g) を入れ、凍結脱気を3回行った。その後、70で6時間加熱した。室温まで冷却し、良溶媒をTHF、貧溶媒を過剰量のアセトン/メタノール (1/1、v/v) とし再沈を5回行い、析出物を真空乾燥し、高分子化合物 1 (0.200g) を得た。高分子化合物 1 の数平均分子量および分散度は、それぞれ $M_n = 68,600$ 、 $M_w/M_n = 2.79$ であった。また、ガラス転移温度および5%重量減少温度は、それぞれ $T_g = 173$ 、 $T_d = 436$ であった。

30

【0177】

<実施例 2>

(高分子化合物 2 の合成)

シュレンク管に例示単量体 28 (0.650g)、単量体 C (0.0526g)、アゾビスイソブチロニトリル (1.70 μg)、およびトルエン (0.937g) を入れ、凍結脱気を3回行った。なお、例示単量体 28 : 単量体 C = 90 : 10 (モル比) である。その後、70で6時間加熱した。室温まで冷却し、良溶媒をTHF、貧溶媒を過剰量のアセトン/メタノール (1/1、v/v) とし再沈を5回行い、析出物を真空乾燥し、高分子化合物 2 (0.340g) を得た (全構成単位中、前記繰り返し単位 (1) を90モル%有する)。高分子化合物 2 の数平均分子量および分散度は、それぞれ $M_n = 43,500$ 、 $M_w/M_n = 3.21$ であった。また、ガラス転移温度および5%重量減少温度は、それぞれ $T_g = 152$ 、 $T_d = 433$ であった。

40

【0178】

<実施例 3>

50

(高分子化合物3の合成)

シュレンク管に例示単量体28(1.40g)、単量体A(0.448g)、単量体D(0.293g)、単量体B(0.785g)、アゾビスイソブチロニトリル(0.0351g)、およびトルエン(7.78g)を入れ、凍結脱気を3回行った。なお、例示単量体28:単量体A:単量体D:単量体B=50:20:10:20(モル比)である。その後、70℃で6時間加熱した。室温まで冷却し、良溶媒をTHF、貧溶媒を過剰量のアセトン/メタノール(1/1、v/v)とし再沈を5回行い、析出物を真空乾燥し、高分子化合物3(2.10g)を得た(全構成単位中、前記繰り返し単位(1)を50モル%有する)。高分子化合物3の数平均分子量および分散度は、それぞれ $M_n = 17,800$ 、 $M_w/M_n = 2.15$ であった。また、ガラス転移温度および5%重量減少温度は、それぞれ $T_g = 150$ 、 $T_d = 411$ であった。

10

【0179】

<実施例4>

(高分子化合物4の合成)

シュレンク管に例示単量体126(0.600g)、アゾビスイソブチロニトリル(6.52 μ g)、およびトルエン(1.09g)を入れ、凍結脱気を3回行った。その後、70℃で6時間加熱した。室温まで冷却し、良溶媒をTHF、貧溶媒を過剰量のアセトン/メタノール(1/1、v/v)とし再沈を5回行い、析出物を真空乾燥し、高分子化合物4(0.288g)を得た。高分子化合物4の数平均分子量および分散度は、それぞれ $M_n = 6,300$ 、 $M_w/M_n = 2.48$ であった。また、ガラス転移温度および5%重量減少温度は、それぞれ $T_g = 164$ 、 $T_d = 423$ であった。

20

【0180】

<比較例1>

(高分子化合物5の合成)

シュレンク管に単量体A(0.700g)、アゾビスイソブチロニトリル(2.19 μ g)、およびトルエン(1.29g)を入れ、凍結脱気を3回行った。その後、70℃で6時間加熱した。室温まで冷却し、良溶媒をTHF、貧溶媒を過剰量のアセトン/メタノール(1/1、v/v)とし再沈を5回行い、析出物を真空乾燥し、高分子化合物5(0.510g)を得た。高分子化合物5の数平均分子量および分散度は、それぞれ $M_n = 4,100$ 、 $M_w/M_n = 2.46$ であった。また、ガラス転移温度および5%重量減少温度は、それぞれ $T_g = 152$ 、 $T_d = 402$ であった。

30

【0181】

<比較例2>

(高分子化合物6の合成)

シュレンク管に単量体A(0.65g)、単量体C(0.0613g)、アゾビスイソブチロニトリル(2.94 μ g)、およびトルエン(1.33g)を入れ、凍結脱気を3回行った。なお、単量体A:単量体C=91:9(モル比)である。その後、70℃で6時間加熱した。室温まで冷却し、良溶媒をTHF、貧溶媒を過剰量のアセトン/メタノール(1/1、v/v)とし再沈を5回行い、析出物を真空乾燥し、高分子化合物6(0.501g)を得た。高分子化合物6の数平均分子量および分散度は、それぞれ $M_n = 39,200$ 、 $M_w/M_n = 2.27$ であった。また、ガラス転移温度および5%重量減少温度は、それぞれ $T_g = 131$ 、 $T_d = 409$ であった。

40

【0182】

<比較例3>

(高分子化合物7の合成)

シュレンク管に単量体A(0.650g)、単量体D(8.93mg)、単量体B(0.0467g)、アゾビスイソブチロニトリル(8.76mg)、およびトルエン(1.42g)を入れ、凍結脱気を3回行った。なお、単量体A:単量体D:単量体B=90:2:8(モル比)である。その後、70℃で6時間加熱した。室温まで冷却し、良溶媒をTHF、貧溶媒を過剰量のアセトン/メタノール(1/1、v/v)とし再沈を5回行い

50

、析出物を真空乾燥し、高分子化合物 7 (0 . 5 8 g) を得た。高分子化合物 7 の数平均分子量および分散度は、それぞれ $M_n = 55,000$ 、 $M_w / M_n = 3.04$ であった。また、ガラス転移温度および 5 % 重量減少温度は、それぞれ $T_g = 129$ 、 $T_d = 399$ であった。

【 0 1 8 3 】

< 比較例 4 >

(高分子化合物 8 の合成)

シュレンク管に単量体 D (0 . 7 0 0 g)、アゾビスイソブチロニトリル (1 3 . 7 μ g)、および THF (5 . 9 9 g) を入れ、凍結脱気を 3 回行った。その後、70 で 6 時間加熱した。室温まで冷却し、良溶媒を THF、貧溶媒を過剰量のアセトン / メタノール (1 / 1、v / v) とし再沈を 5 回行い、析出物を真空乾燥し、高分子化合物 8 (0 . 4 2 0 g) を得た。高分子化合物 8 の数平均分子量および分散度は、それぞれ $M_n = 5,800$ 、 $M_w / M_n = 2.24$ であった。また、ガラス転移温度および 5 % 重量減少温度は、それぞれ $T_g = 139$ 、 $T_d = 402$ であった。

【 0 1 8 4 】

【表 1】

表 1

	高分子化合物	繰り返し単位 (1) の数 (n)	数平均分子量 M_n	分散度 M_w / M_n	ガラス転移 温度 (°C)	5 % 重量減少 温度 (°C)
実施例 1	高分子化合物 1	261	68,600	2.79	173	436
比較例 1	高分子化合物 5	19	4,100	2.46	152	402
実施例 2	高分子化合物 2	177	43,500	3.21	152	433
比較例 2	高分子化合物 6	154	39,200	2.27	131	409
実施例 3	高分子化合物 3	31	17,800	2.15	150	411
比較例 3	高分子化合物 7	293	55,000	3.04	129	399
実施例 4	高分子化合物 4	24	6,300	2.48	164	423
比較例 4	高分子化合物 8	31	5,800	2.24	139	402

【 0 1 8 5 】

式 (1) で示される繰り返し単位 (1) を有する高分子化合物 1、高分子化合物 2、高分子化合物 3、および高分子化合物 4 は、従来技術である高分子化合物 5、高分子化合物 6、高分子化合物 7、および高分子化合物 8 よりも高い分解温度を有しており、有機電界発光素子用材料として、特に正孔輸送材料として有望である。また、式 (1) で示される繰り返し単位 (1) を有する高分子化合物 1、高分子化合物 2、高分子化合物 3、および高分子化合物 4 は、高い分解温度と同時に、高いガラス転移温度も有している。

【 0 1 8 6 】

[有機電界発光素子の評価]

< 実施例 5 >

以下に説明する要領で、図 1 に示す有機電界発光素子を作製した。

【 0 1 8 7 】

ストライプ状の ITO (厚さ 150 nm) が配置された ITO 付きガラス基板の上に、PEDOT / PSS (Sigma - Aldrich 製) により正孔注入層を形成した。具体的には、PEDOT / PSS の懸濁液を 0.2 μ m メンブランフィルターで濾過した液を用いて、スピンコートにより乾燥後の膜厚が 30 nm になるように薄膜を形成し、ホットプレート上で 200、10 分間乾燥し、厚さ 30 nm の正孔注入層を形成した。

【 0 1 8 8 】

次に、高分子化合物 2 (3 重量 %、キシレン溶液) を正孔注入層上にスピンコートし、窒素雰囲気下のホットプレート上で 230、1 時間熱処理し、110 nm の膜厚で正孔輸送層を形成した。

【 0 1 8 9 】

その後、トリアジン系化合物とカルバゾール系化合物を 3 : 7 (重量比) の割合で混合したホスト材料、およびイリジウム錯体 (ホスト材料に対して、10 重量%) をドーパントとして含有するキシレン溶液 (固形分: 3 重量%) を、正孔注入層上にスピンコートし、窒素雰囲気下のホットプレート上で 100 、30 分間熱処理し、30 nm の膜厚で発光層を形成した。

【0190】

次いで、発光層まで形成した基板を真空蒸着機に導入し、金属キノレート誘導体系の電子輸送材料を 36 nm の膜厚で、電子注入材料 (LiF) を 0.8 nm の膜厚で蒸着した。

【0191】

次いで、電子注入層上にアルミニウムを 100 nm の膜厚で蒸着し、陰極 (カソード) を形成し、有機電界発光素子を形成した。

【0192】

得られた有機電界発光素子に電圧を印加することにより、イリジウム錯体に起因する緑色電界発光が観測された。

【0193】

有機電界発光素子の特性、および初期輝度を 1000 cd/m^2 として直流駆動試験を行い、輝度が 5 % 減少するまでの時間 (駆動寿命) を表 2 にまとめる。なお、輝度は輝度測定装置 (例えば、SR-3: 株式会社トプコン製) により測定した。電流効率 (cd/A) は、素子の面積から単位面積あたりの電流値 (電流密度) を計算し、輝度 (cd/m^2) を電流値 (電流密度) で除算して算出した。電力効率は外部量子効率測定装置「C9920-12」(浜松ホトニクス株式会社製) を用いて計測した。

< 比較例 5 >

高分子化合物 2 を高分子化合物 6 に変えた以外は、実施例 5 と同様に素子を作成した。

【0194】

【表 2】

表 2

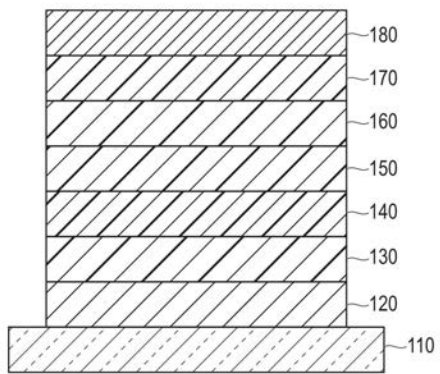
	高分子化合物	比較例5を1として算出した値 (1000 cd/m^2)		
		電流効率	電力効率	駆動寿命
実施例5	高分子化合物2	1.2	1.2	1.8
比較例5	高分子化合物6	1	1	1

【符号の説明】

【0195】

- 100 有機電界発光素子、
- 110 基板、
- 120 第1電極、
- 130 正孔注入層、
- 140 正孔輸送層、
- 150 発光層、
- 160 電子輸送層、
- 170 電子注入層、
- 180 第2電極。

【 図 1 】

100

フロントページの続き

(72)発明者 長谷川 浩司

神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2 - 7 株式会社サムスン日本研究所内

(72)発明者 田口 誠

神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2 - 7 株式会社サムスン日本研究所内

F ターム(参考) 3K107 AA01 CC04 CC24 DD71 DD79 FF14 GG06

4J100 AB07P AB07Q BA27Q BA28P BC09P BC12Q BC15P BC15Q BC43P BC43Q

BC48P BC48Q BC53P BC65P BC83P CA01 CA04 CA06 DA01 DA04

DA22 DA25 JA32 JA45

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料		
公开(公告)号	JP2016119340A	公开(公告)日	2016-06-30
申请号	JP2014256674	申请日	2014-12-18
[标]申请(专利权)人(译)	三星电子株式会社		
申请(专利权)人(译)	三星电子株式会社		
[标]发明人	辻雅司 長谷川浩司 田口誠		
发明人	辻 雅司 長谷川 浩司 田口 誠		
IPC分类号	H01L51/50 C08F12/04		
FI分类号	H05B33/22.D H05B33/14.A C08F12/04		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/CC04 3K107/CC24 3K107/DD71 3K107/DD79 3K107/FF14 3K107/GG06 4J100/AB07P 4J100/AB07Q 4J100/BA27Q 4J100/BA28P 4J100/BC09P 4J100/BC12Q 4J100/BC15P 4J100/BC15Q 4J100/BC43P 4J100/BC43Q 4J100/BC48P 4J100/BC48Q 4J100/BC53P 4J100/BC65P 4J100/BC83P 4J100/CA01 4J100/CA04 4J100/CA06 4J100/DA01 4J100/DA04 4J100/DA22 4J100/DA25 4J100/JA32 4J100/JA45		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种用于有机电致发光器件的材料，该材料在高的热耐久性和器件的发光效率方面非常出色。用于有机电致发光器件的材料，其具有由下式(1)表示的重复单元(1)：然而，在式(1)中，A是饱和脂环族基团，X1是电荷传输单元，n是20至500的整数，R1是诸如亚苯基的基团。即，解决了上述问题。[选型图]图1

100

