

(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2004-107614

(P2004-107614A)

(43) 公開日 平成16年4月8日(2004.4.8)

(51) Int.Cl.⁷

C08G 61/12

H05B 33/14

H05B 33/22

F I

C08G 61/12

H05B 33/14

H05B 33/22

テーマコード (参考)

3K007

4J032

A

B

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2003-14418 (P2003-14418)

(22) 出願日 平成15年1月23日 (2003.1.23)

(31) 優先権主張番号 特願2002-63842 (P2002-63842)

(32) 優先日 平成14年3月8日 (2002.3.8)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(31) 優先権主張番号 特願2002-217376 (P2002-217376)

(32) 優先日 平成14年7月26日 (2002.7.26)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(74) 代理人 100118740

弁理士 柿沼 伸司

(72) 発明者 山本 隆一

神奈川県横浜市緑区津田町4259 東京

工業大学 資源化学研究所内

(72) 発明者 武内 正隆

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(72) 発明者 安齊 和重

神奈川県横浜市緑区津田町4259 東京

工業大学 資源化学研究所内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB11 DB03 FA01

4J032 CA12 CD09 CE03 CE22 CG01

(54) 【発明の名称】 フェナントロリン構造を有する高分子、該高分子の製造方法、該高分子からなる電子輸送性材料、該電子輸送性材料の製造方法、該電子輸送性材料を含む有機発光素子及び該発光素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 N型有機半導体の原料となりうる高分子、該高分子からなる電子輸送性材料及び該電子輸送性材料を用いた有機発光素子の提供。

【解決手段】 フェナントロリン構造を有する新規な高分子、該高分子からなる電子輸送性材料及び該電子輸送性材料を用いた有機発光素子、並びにこれらの製造方法の提供。

【選択図】 無し

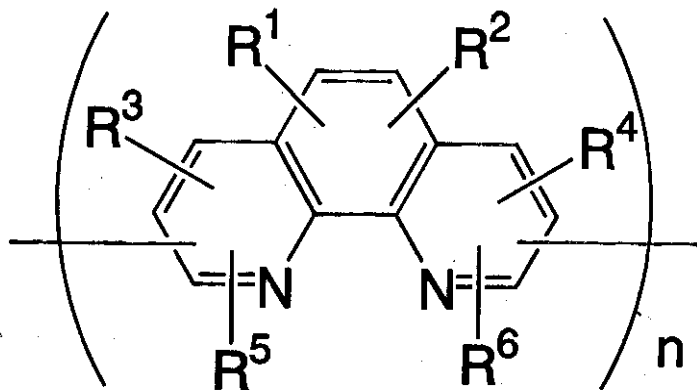
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (1) で表される構造を繰り返し単位として含むことを特徴とするフェナントロリン構造含有高分子。

一般式 (1)

【化 1】



10

(式中、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、ニトロ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シアノ基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のエステル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルケニル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基又は炭素数 1 以上 20 以下のカルボン酸基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。ただし、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも一つは炭素数 1 以上のアルキル基である。 n は 1 以上の整数を表す。)

20

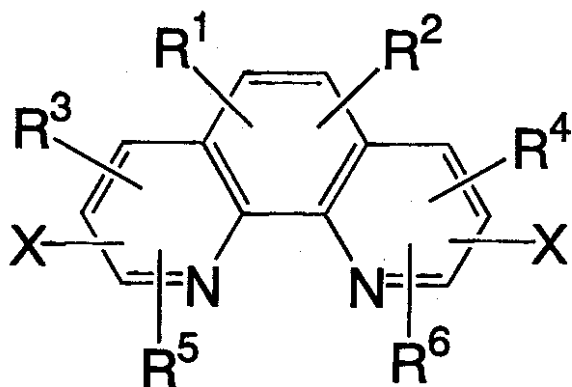
【請求項 2】

一般式 (2) で表される構造を有する化合物を、Ni (0 価) 錯体の存在下に重合することを特徴とする一般式 (1) で表される構造を繰り返し単位として含むことを特徴とするフェナントロリン構造含有高分子の製造方法。

一般式 (2)

30

【化 2】



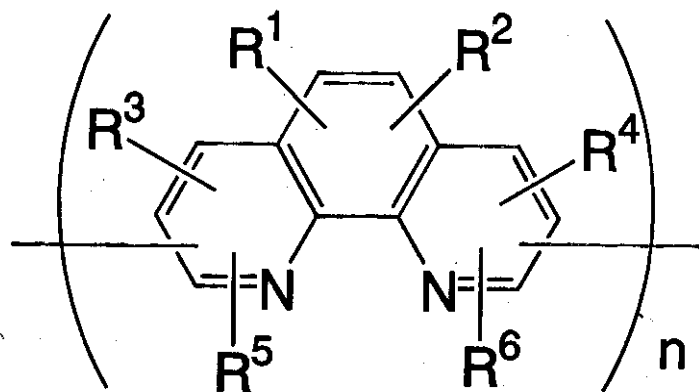
40

(式中、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、ニトロ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シアノ基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のエステル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルケニル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基又は炭素数 1 以上 20 以下のカルボン酸基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。ただし、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも一つは炭素数 1 以上のアルキル基である。 X はハロゲンを表す。)

一般式 (1)

50

【化 3】



10

(式中、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、ニトロ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シアノ基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のエステル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルケニル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基又は炭素数 1 以上 20 以下のカルボン酸基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。ただし、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも一つは炭素数 1 以上のアルキル基である。X はハロゲンを表す。)

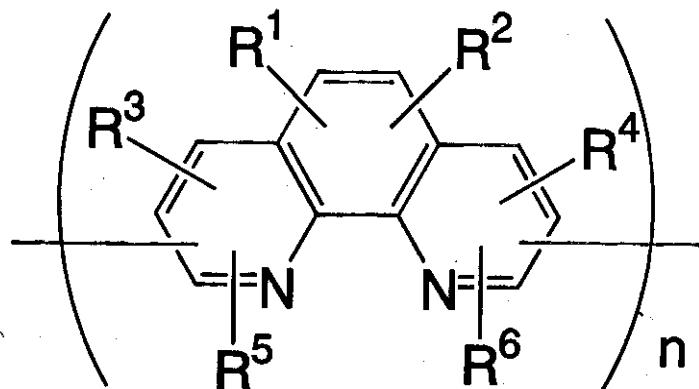
20

【請求項 3】

一般式 (1) で表される構造を繰り返し単位として含むことを特徴とするフェナントロリン構造含有高分子からなる電子輸送性材料。

一般式 (1)

【化 4】



30

(式中、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、ニトロ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シアノ基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のエステル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルケニル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基又は炭素数 1 以上 20 以下のカルボン酸基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。 n は 1 以上の整数を表す。)

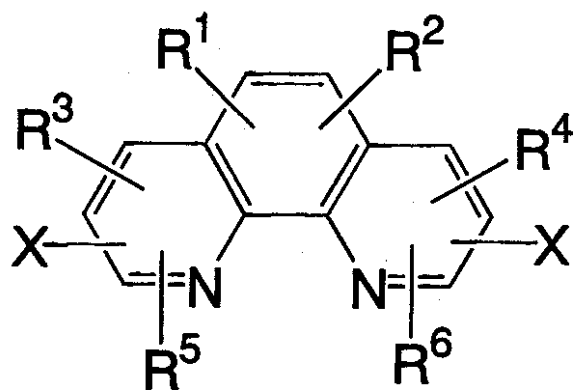
40

【請求項 4】

一般式 (2) で表される構造を有する化合物を、Ni (0 価) 錯体の存在下に重合することを特徴とする一般式 (1) で表される構造を繰り返し単位として含むことを特徴とするフェナントロリン構造含有高分子からなる電子輸送性材料の製造方法。

一般式 (2)

【化 5】

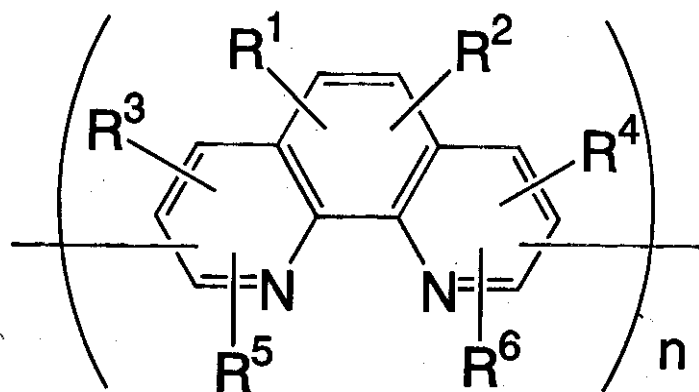


10

(式中、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、ニトロ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シアノ基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のエステル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルケニル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基又は炭素数 1 以上 20 以下のカルボン酸基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。X はハロゲンを表す。)

一般式 (1)

【化 6】



20

30

(式中、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、ニトロ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シアノ基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のエステル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルケニル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基又は炭素数 1 以上 20 以下のカルボン酸基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。n は 1 以上の整数を表す。)

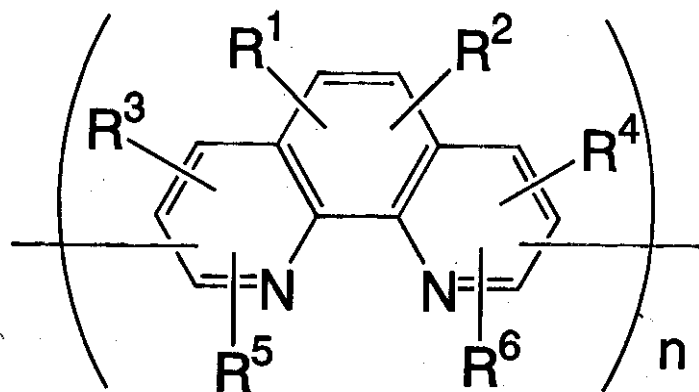
【請求項 5】

一般式 (1) で表される構造を繰り返し単位として含むことを特徴とするフェナントロリン構造含有高分子からなる電子輸送性材料。

40

一般式 (1)

【化 7】



10

(式中、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、ニトロ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シアノ基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のエステル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルケニル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基又は炭素数 1 以上 20 以下のカルボン酸基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。ただし、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも一つは炭素数 1 以上のアルキル基である。 n は 1 以上の整数を表す。)

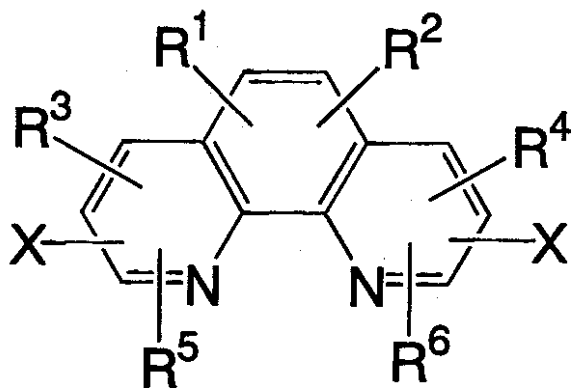
20

【請求項 6】

一般式 (2) で表される構造を有する化合物を、Ni (0 価) 錯体の存在下に重合することを特徴とする一般式 (1) で表される構造を繰り返し単位として含むことを特徴とするフェナントロリン構造含有高分子からなる電子輸送性材料の製造方法。

一般式 (2)

【化 8】



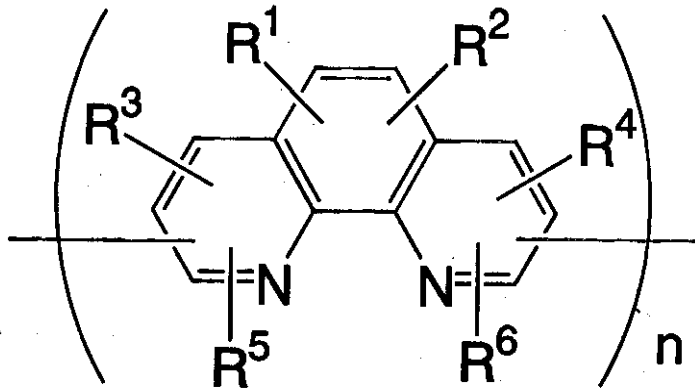
30

(式中、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、ニトロ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シアノ基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のエステル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルケニル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基又は炭素数 1 以上 20 以下のカルボン酸基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。ただし、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも一つは炭素数 1 以上のアルキル基である。 X はハロゲンを表す。)

40

一般式 (1)

【化 9】



10

(式中、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、ニトロ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シアノ基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のエステル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルケニル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基又は炭素数 1 以上 20 以下のカルボン酸基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。ただし、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも一つは炭素数 1 以上のアルキル基である。 n は 1 以上の整数を表す。)

20

【請求項 7】

請求項 3 及び／又は請求項 5 に記載の電子輸送性材料を用いた有機発光素子。

【請求項 8】

請求項 3 及び／又は請求項 5 に記載の電子輸送性材料を用いた有機光導電体材料。

【請求項 9】

請求項 3 及び／又は請求項 5 に記載の電子輸送性材料の溶液を電極またはホール輸送層上に塗布成膜後、溶媒を除去することを特徴とする請求項 7 に記載の有機発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

30

【発明の属する技術分野】

本発明はフェナントロリン構造を有する高分子、該高分子の製造方法、該高分子からなる電子輸送性材料、該電子輸送性材料の製造方法、該電子輸送性材料を含む有機発光素子及び該発光素子の製造方法に関する。

【0002】

さらに詳しくは、特定のフェナントロリン構造を有する新規な高分子、該高分子からなる N 型半導体特性に優れた電子輸送性材料、該材料を含む有機発光素子、及びそれらの製造方法に関する。

【0003】

【従来の技術】

40

主鎖に π 電子共役二重結合を有する π 電子共役系高分子には、電子供与性物質添加により酸化され正孔が電気伝導の主役を演じる P 型有機半導体と、電子受容性物質添加により還元され電子が電気伝導の主役を演じる N 型有機半導体とがある。前者の例としては、ポリ(2, 5-チエニレン)、ポリ(2, 5-ピロリレン)、ポリパラフェニレンビニレン等数多くあるが、後者の例は極めて少ない。

【0004】

電子伝導体となりうる N 型有機半導体は、有機 EL 素子や有機光導電体電極等の電子輸送層やその他広範な用途として利用でき、近年その開発が切望されている。

【0005】

シンセティックメタルズ、25 巻、103～107 頁(1988 年)に記載されているポ

50

リ（２，５－ピリジンジイル）は、 π 電子共役系高分子として電子吸引性のピリジン構造を繰り返しとする数少ないN型有機半導体のひとつである。しかしながら、ピリジン構造は電子吸引性が弱く安定なN型有機半導体としては不十分であった。

【０００６】

これに対してフェナントロリン構造は、ピリジン構造に比べてその共役構造から電子吸引性が高いことが期待される。従って、フェナントロリン構造を有する高分子はピリジン構造を有する高分子に比べて安定なN型有機半導体の原料となりうることが考えられる。

【０００７】

最近のフェナントロリン構造を有する高分子に関する報告として挙げられるものとしては、２００１年 春期第７９回日本化学会大会 要旨集 １ D 2 １３が挙げられる。当該要旨集にはアルコキシ置換ポリフェナントロリン誘導体のRu錯体の合成及びその分光学的性質が報告されている。

10

【０００８】

しかしながら、この高分子を電子輸送性材料として応用することについては、当該要旨集ではふれられていない。また、アルコキシ基は、フェナントロリン構造を有する高分子の有機溶媒への溶解性の向上に繋がり、ひいてはその加工性を改善する効果が考えられる。しかしながら、アルコキシ基の電子供与性という特徴から、フェナントロリン構造の有する電子吸引性を低下させ、N型有機半導体としての特性を低下させることが懸念される。

【０００９】

【発明が解決しようとする課題】

20

本発明は、従来報告例の少ないN型有機半導体の原料となりうる高分子の提供をその目的の一つとする。さらに、当該高分子からなる電子輸送性材料、及びその簡便な製造方法の提供を目的の一つとする。さらに、該電子輸送性材料を用いた有機発光素子、及びその製造方法を提供することを目的の一つとする。

【００１０】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題に鑑み鋭意検討した結果、フェナントロリン構造を有する新規な高分子が、電子吸引性が高く、N型半導体としての電子輸送性材料として好適であることを見だし本発明を完成させた。

【００１１】

30

特にフェナントロリン構造に結合した置換基として、少なくともその一つがアルキル基であるフェナントロリン構造を有する高分子が、フェナントロリン構造の有する電子吸引性を損ねることなく溶媒への可溶性が増し、加工性、安定性に優れた工業的実用性の高い電子輸送性材料となりうることを見だし本発明を完成するに至った。

【００１２】

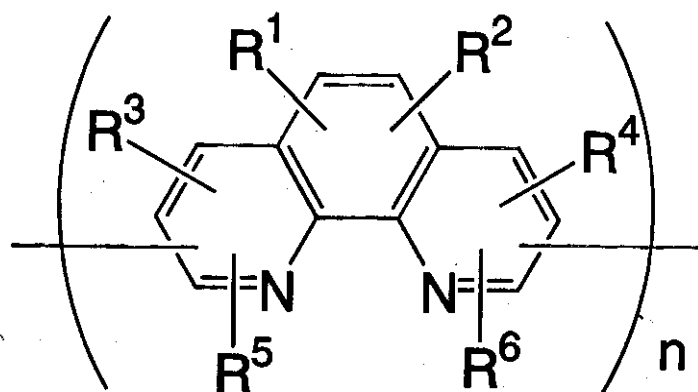
すなわち本発明（Ⅰ）は、一般式（１）で表される構造を繰り返し単位として含むことを特徴とするフェナントロリン構造含有高分子である。

【００１３】

一般式（１）

【化１０】

40



10

(式中、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、ニトロ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シアノ基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のエステル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルケニル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基又は炭素数 1 以上 20 以下のカルボン酸基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。ただし、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも一つは炭素数 1 以上のアルキル基である。 n は 1 以上の整数を表す。)

20

【0014】

また、本発明 (II) は、本発明 (I) のフェナントロリン構造含有高分子の製造方法である。

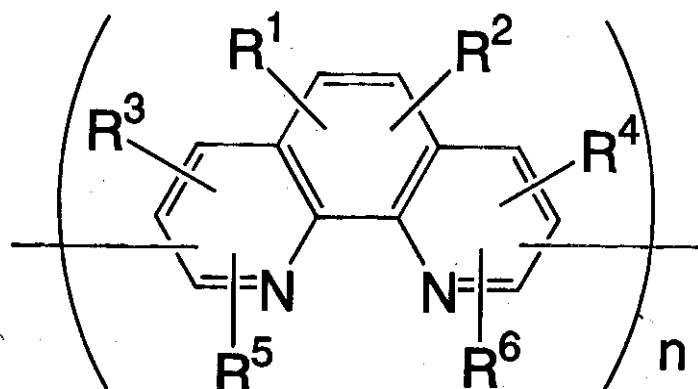
【0015】

また、本発明 (III) は、一般式 (1) で表される構造を繰り返し単位として含むことを特徴とするフェナントロリン構造含有高分子からなる電子輸送性材料である。

【0016】

一般式 (1)

【化 11】



30

40

(式中、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、ニトロ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シアノ基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のエステル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルケニル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基又は炭素数 1 以上 20 以下のカルボン酸基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。 n は 1 以上の整数を表す。)

【0017】

また、本発明 (IV) は、本発明 (III) の電子輸送性材料の製造方法である。

【0018】

さらに、本発明 (V) は、一般式 (1) で表される構造を繰り返し単位として含むことを

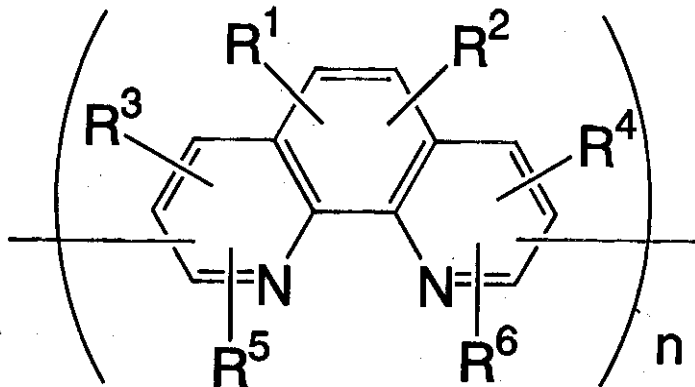
50

特徴とするフェナントロリン構造含有高分子からなる電子輸送性材料である。

【0019】

一般式(1)

【化12】



10

(式中、R¹ ~ R⁶ はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、ニトロ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シアノ基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1以上20以下のアルキル基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1以上20以下のエステル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基又は炭素数1以上20以下のカルボン酸基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。ただし、R¹ ~ R⁶ のうち少なくとも一つは炭素数1以上のアルキル基である。nは1以上の整数を表す。)

20

【0020】

またさらに、本発明(VI)は、本発明(V)の電子輸送性材料の製造方法である。

【0021】

さらにまた、本発明(VII)は、本発明(III)及び／又は本発明(V)の電子輸送性材料を用いた有機発光素子である。

【0022】

さらに、本発明(VIII)は、本発明(VII)の有機発光素子の製造方法である。

30

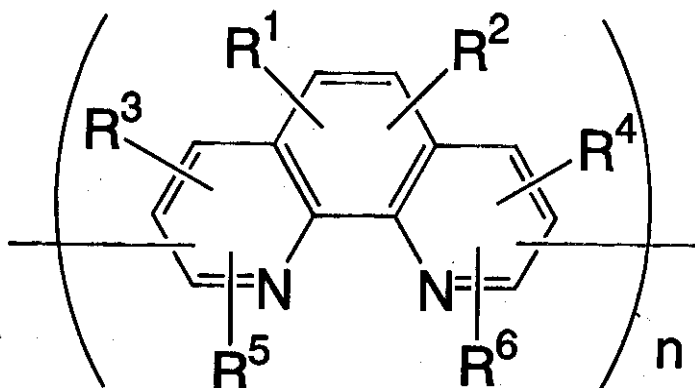
【0023】

さらに本発明は例えば以下の事項からなる。

〔1〕 一般式(1)で表される構造を繰り返し単位として含むことを特徴とするフェナントロリン構造含有高分子。

一般式(1)

【化13】



40

(式中、R¹ ~ R⁶ はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、ニトロ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シアノ基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1以上20以下のアルキル

50

基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のエステル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルケニル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基又は炭素数 1 以上 20 以下のカルボン酸基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。ただし、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも一つは炭素数 1 以上のアルキル基である。 n は 1 以上の整数を表す。)

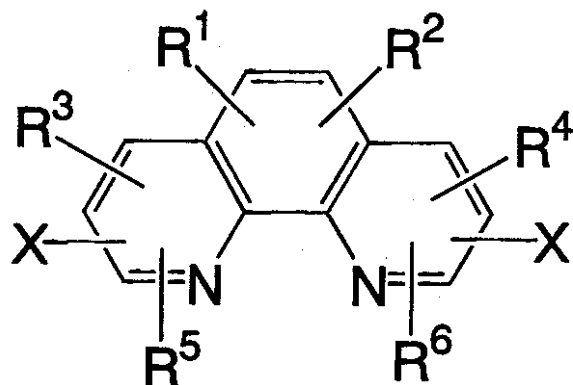
【0024】

〔2〕 一般式 (2) で表される構造を有する化合物を、Ni (0 価) 錯体の存在下に重合することの特徴とする一般式 (1) で表される構造を繰り返し単位として含むことを特徴とするフェナントロリン構造含有高分子の製造方法。

一般式 (2)

10

【化 1 4】



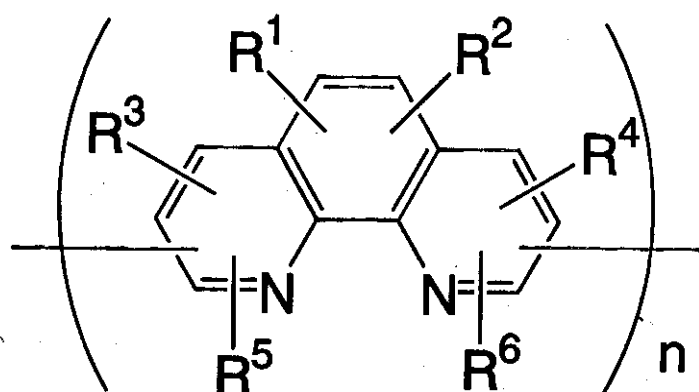
20

(式中、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、ニトロ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シアノ基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のエステル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルケニル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基又は炭素数 1 以上 20 以下のカルボン酸基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。ただし、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも一つは炭素数 1 以上のアルキル基である。X はハロゲンを表す。)

一般式 (1)

30

【化 1 5】



40

(式中、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、ニトロ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シアノ基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のエステル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルケニル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基又は炭素数 1 以上 20 以下のカルボン酸基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。ただし、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも一つは炭素数 1 以上のアルキル基である。X はハロゲンを表す。)

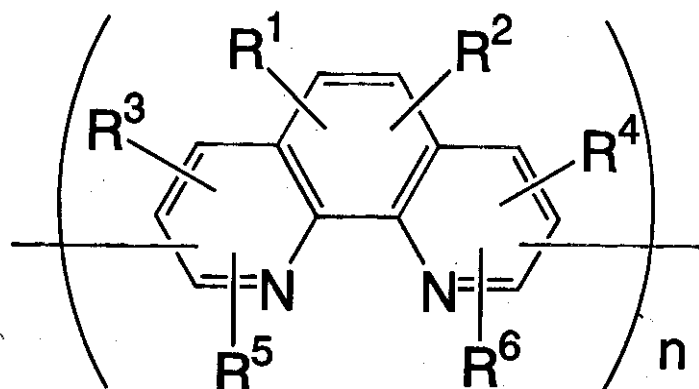
50

【0025】

〔3〕 一般式（1）で表される構造を繰り返し単位として含むことを特徴とするフェナントロリン構造含有高分子からなる電子輸送性材料。

一般式（1）

【化16】



10

（式中、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、ニトロ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シアノ基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1以上20以下のアルキル基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1以上20以下のエステル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基又は炭素数1以上20以下のカルボン酸基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。 n は1以上の整数を表す。）

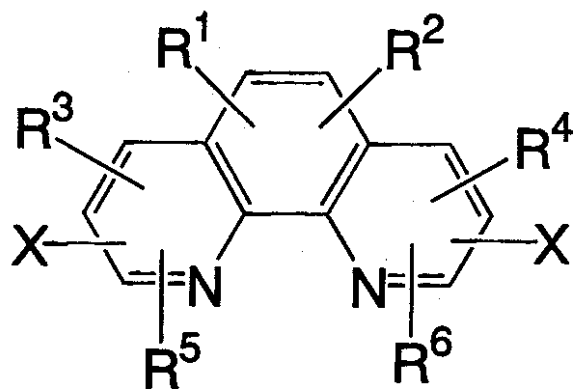
20

【0026】

〔4〕 一般式（2）で表される構造を有する化合物を、Ni（0価）錯体の存在下に重合することを特徴とする一般式（1）で表される構造を繰り返し単位として含むことを特徴とするフェナントロリン構造含有高分子からなる電子輸送性材料の製造方法。

一般式（2）

【化17】



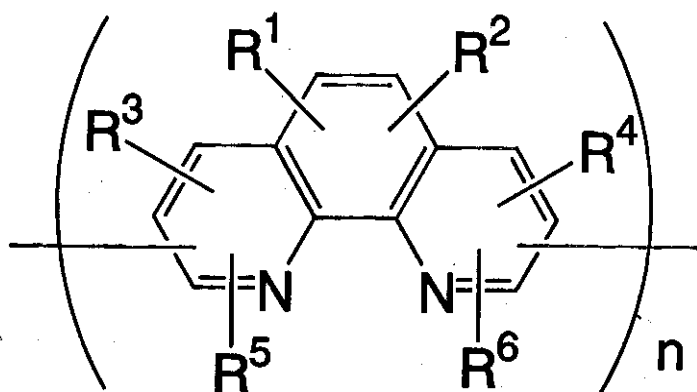
30

（式中、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、ニトロ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シアノ基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1以上20以下のアルキル基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1以上20以下のエステル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基又は炭素数1以上20以下のカルボン酸基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。 X はハロゲンを表す。）

40

一般式（1）

【化18】



10

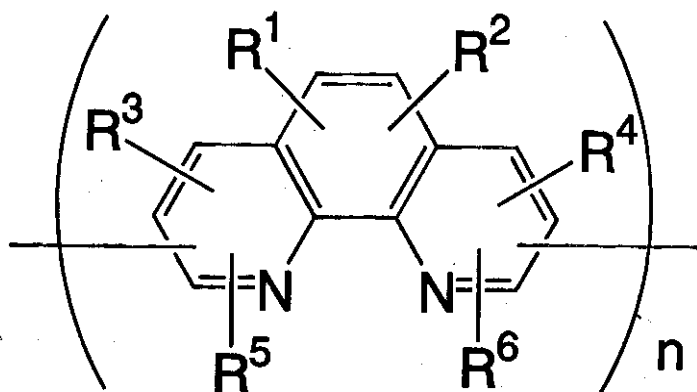
(式中、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、ニトロ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シアノ基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のエステル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルケニル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基又は炭素数 1 以上 20 以下のカルボン酸基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。 n は 1 以上の整数を表す。)

【0027】

〔5〕 一般式 (1) で表される構造を繰り返し単位として含むことを特徴とするフェナントロリン構造含有高分子からなる電子輸送性材料。 20

一般式 (1)

【化19】



30

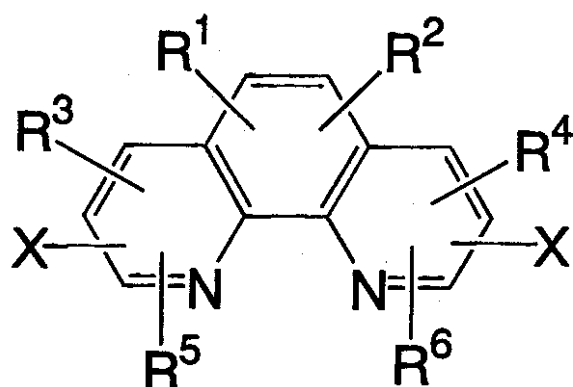
(式中、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、ニトロ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シアノ基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のエステル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルケニル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基又は炭素数 1 以上 20 以下のカルボン酸基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。ただし、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも一つは炭素数 1 以上のアルキル基である。 n は 1 以上の整数を表す。) 40

【0028】

〔6〕 一般式 (2) で表される構造を有する化合物を、Ni (0 価) 錯体の存在下に重合することを特徴とする一般式 (1) で表される構造を繰り返し単位として含むことを特徴とするフェナントロリン構造含有高分子からなる電子輸送性材料の製造方法。

一般式 (2)

【化20】



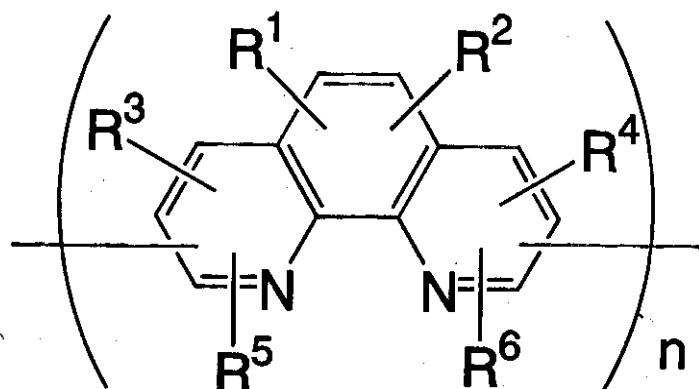
10

(式中、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、ニトロ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シアノ基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のエステル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルケニル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基又は炭素数 1 以上 20 以下のカルボン酸基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。ただし、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも一つは炭素数 1 以上のアルキル基である。X はハロゲンを表す。)

一般式 (1)

【化 2 1】

20



30

(式中、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、ニトロ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シアノ基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数 1 以上 20 以下のエステル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルケニル基、炭素数 2 以上 20 以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基又は炭素数 1 以上 20 以下のカルボン酸基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。ただし、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも一つは炭素数 1 以上のアルキル基である。n は 1 以上の整数を表す。)

【0029】

40

〔7〕 〔3〕 及び／又は 〔5〕 に記載の電子輸送性材料を用いた有機発光素子。

【0030】

〔8〕 〔3〕 及び／又は 〔5〕 に記載の電子輸送性材料を用いた有機光導電体材料。

【0031】

〔9〕 〔3〕 及び／又は 〔5〕 に記載の電子輸送性材料の溶液を電極またはホール輸送層上に塗布成膜後、溶媒を除去することの特徴とする 〔7〕 に記載の有機発光素子の製造方法。

【0032】

【発明の実施の形態】

以下、本発明についてより詳細に説明する。

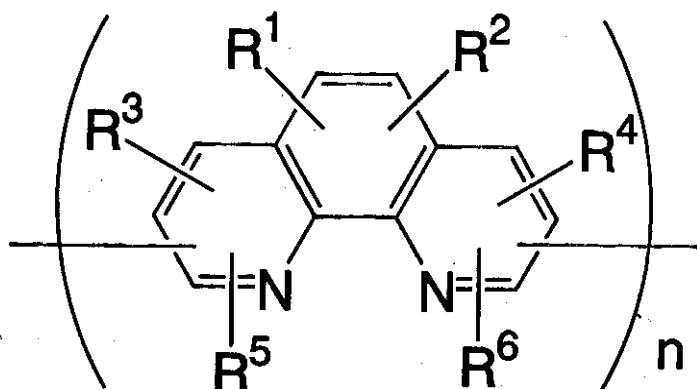
50

本発明（I）は、一般式（1）で表される構造を繰り返し単位として含むことを特徴とするフェナントロリン構造含有高分子である。

【0033】

一般式（1）

【化22】



10

（式中、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、ニトロ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シアノ基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1以上20以下のアルキル基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1以上20以下のエステル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基又は炭素数1以上20以下のカルボン酸基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。ただし、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも一つは炭素数1以上のアルキル基である。 n は1以上の整数を表す。）

20

【0034】

本発明（I）の「フェナントロリン構造含有高分子」とは、高分子の少なくとも一部に、そのフェナントロリン環の置換基の少なくとも一つにアルキル基を有するフェナントロリン構造を含むものであれば、いかなる構造のものも使用することができる。

【0035】

本発明（I）の一般式（1）の $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に水素、ハロゲン、ニトロ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シアノ基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1以上20以下のアルキル基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1以上20以下のエステル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基又は炭素数1以上20以下のカルボン酸基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。ただし、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも一つは炭素数1以上のアルキル基である。

30

【0036】

ここでいう「それぞれ独立に」とは、 $R^1 \sim R^6$ のいずれもが独立であるということのみならず、それぞれ独立したフェナントロリン構造においても独立であることを示している。すなわち、例えば高分子中の任意のフェナントロリン構造の任意の R^a （ a は1～6の整数）がメチル基である場合、他のフェナントロリン構造の相似の位置である R^a ではメチル基でも良いしメチル基以外の他の置換基であっても良いことを示している。従って、一つの高分子に m 個のフェナントロリン構造が存在する場合、任意の R^a は m 個のフェナントロリン構造において各々独立の置換基であることを示している。

40

【0037】

一般式（1）における $R^1 \sim R^6$ として、炭素数1以上のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ヘキシル基等が挙げられる。その他の置換基の具体例としては、水素、メチル基、トリフルオロメチル基、エチル基等のアルキル基、エテニル基、2-プロペニル基、1,3-ブタジエニル基、4-メトキシ-2-ブテニル基等のアルケニル基、エチニル基、2-

50

プロピニル基等のアルキニル基、フェニル基、チエニル基、ピロリル基、4-メトキシフェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、ナフチル基、3-メチルチエニル基等のアリール基、フッ素、塩素等のハロゲン、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、ニトロ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シアノ基メチル基等を挙げることができる。好ましくは水素、ニトロ基、トリフルオロメチル基、フェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、ナフチル基、フッ素、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基であり、より好ましくは水素、ニトロ基、トリフルオロメチル基、フェニル基、ナフチル基、フッ素、スルホン酸基、スルホン酸エステル基である。特に、ニトロ基、トリフルオロメチル基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基等の電子吸引性置換基を導入すると、高分子のN型半導体性がさらに増加するので好ましい。

10

【0038】

本発明(I)の一般式(1)で表される構造を繰り返し単位として含むことを特徴とするフェナントロリン構造含有高分子の具体例としては、ポリ(2-メチル-1, 10-フェナントロリン-3, 8-ジイル)、ポリ(2-ヘキシル-1, 10-フェナントロリン-3, 8-ジイル)、ポリ(2, 9-n-ジブチル-1, 10-フェナントロリン-3, 8-ジイル)、ポリ(2-ノニル-1, 10-フェナントロリン-3, 8-ジイル)、ポリ(2-メチル-5-ニトロ-1, 10-フェナントロリン-3, 8-ジイル)、ポリ(2-メチル-9-トリフルオロメチル-1, 10-フェナントロリン-3, 8-ジイル)、ポリ(2-メチル-5, 6-ジペンチルオキシ-1, 10-フェナントロリン-3, 8-ジイル)等を挙げることができるが、これらに限定されるわけではない。

20

【0039】

側鎖にメチル等のアルキル基を導入すると、フェナントロリン構造含有高分子の電子吸引力は若干低下するが、溶媒への可溶性が増し、加工性が改善される。また側鎖にニトロ基、トリフルオロメチル等のフルオロアルキル基を導入すると、フェナントロリン構造を主鎖に含む高分子の電子吸引力及び溶媒への可溶性が増し、加工性、特性共に改善される。

【0040】

本発明(I)の一般式(1)で表されるフェナントロリン構造を主鎖に含む高分子のフェナントロリン構造は、2001年 春期第79回日本化学会大会 要旨集 1 D2 13 で報告されているように、核磁気共鳴スペクトル(以下、「NMR」と略す。)、赤外スペクトル(以下、「IR」と略す。)、元素分析、質量分析法(以下、「MS」と略す。)等の方法で分析、同定することが可能である。

30

【0041】

具体的には本発明(I)のフェナントロリン構造含有高分子を含む有機発光素子より、洗浄等の方法により一般式(1)で表されるフェナントロリン構造含有高分子を分離し、さらに熱重量分析-質量分析法(以下、「TG-MS」と略す)で分解物の構造からフェナントロリン構造を同定、元素分析で元素の組成比を定量、NMR、IRで結合状態を同定等の方法でフェナントロリン構造を同定することが可能である。例えば、Polymer Journal, Vol. 32, No. 11, 991~994頁、2000年に記載のポリニトロピリジンでの測定と同様の方法で行うことができる。

【0042】

本発明(I)のフェナントロリン構造含有高分子の分子量は、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、「GPC」と略す。)等の液体クロマトグラフィーにより測定することができる。具体的には例えば、Polymer Journal, Vol. 32, No. 11, 991~994頁、2000年に記載のポリニトロピリジンでの測定と同様に、ジメチルホルムアミド、ヘキサソプロパノール等の溶媒に溶解し、GPCにより測定することができる。

40

【0043】

本発明(I)の一般式(1)で表されるフェナントロリン構造含有高分子の分子量としては、特に制限はない。一般式(1)におけるフェナントロリン環の繰り返し数を表すnが1以上であればよい。好ましくはnは2以上である。

50

【0044】

本発明の一般式(1)で表されるフェナントロリン構造含有高分子を後述する発光素子等の電子輸送層として使用するために成膜する場合に、溶媒に溶解して塗布する方法や真空蒸着により塗布する方法を行うが、その際、フェナントロリン構造含有高分子の分子量が高すぎると溶媒に溶けにくくなったり、蒸着できなくなる恐れがあり好ましくない。一方、分子量が高いほど、成膜後の膜強度や均一性に優れた膜を得ることができる。従って、フェナントロリン構造含有高分子の分子量はその加工性、用途等によって最適値が異なり、それぞれに使い分けることが好ましい。一般的にはGPCによる分子量測定での重量平均分子量で1000以上のものが好ましい。

【0045】

次に本発明(II)について説明する。本発明(II)は、本発明(I)のフェナントロリン構造含有高分子の製造方法である。

【0046】

本発明の一般式(1)で表されるフェナントロリン構造含有高分子の製造方法に特に限定はない。一般的なフェナントロリン構造含有高分子の製造方法で製造することができる。例えば、Chem. Lett. 785頁(1995年)に記載がある。

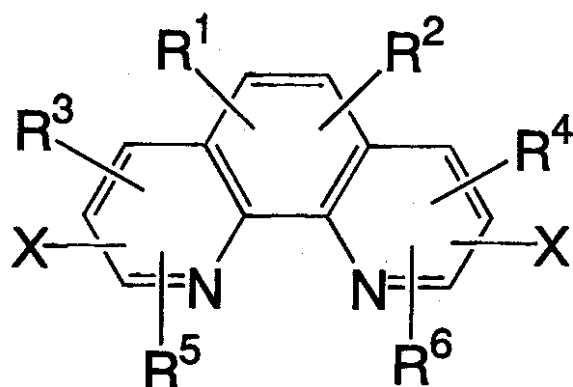
【0047】

好ましくは本発明(II)の製造方法である。すなわち、本発明(II)のフェナントロリン構造含有高分子の製造方法とは、一般式(2)で表される構造を有する化合物を、Ni(0価)錯体の存在下に重合することを特徴とするフェナントロリン構造含有高分子の製造方法である。

【0048】

一般式(2)

【化23】



(式中、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、ニトロ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シアノ基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1以上20以下のアルキル基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1以上20以下のエステル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基又は炭素数1以上20以下のカルボン酸基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。ただし、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも一つは炭素数1以上のアルキル基である。Xはハロゲンを表す。)

【0049】

一般式(2)で表される構造を有する化合物としては、フェナントロリン環の置換基の少なくとも一つにアルキル基を有するフェナントロリン構造を有し、且つ2つのXが臭素等のハロゲンである化合物を挙げることができる。このようなフェナントロリン構造を有する化合物としては、具体的には例えば2-メチル-3,8-ジブromo-1,10-フェナントロリン、2-ヘキシル-3,8-ジブromo-1,10-フェナントロリン、2,9-n-ジブチル-3,8-ジブromo-1,10-フェナントロリン、2-ノニル-3,8-ジブromo-1,10-フェナントロリン、2-メチル-5-ニトロ-3,8-ジイオド-

10

20

30

40

50

1, 10-フェナントロリン、2-メチル-9-トリフルオロメチル-3, 8-ジイオド-1, 10-フェナントロリン、2-メチル-5, 6-ジペンチルオキシ-3, 8-ジブromo-1, 10-フェナントロリン等が挙げられる。もちろんこれらに限定されるわけではない。

【0050】

これらのフェナントロリン構造を有する化合物のうち少なくとも一種以上を単独で、又は二種以上を混合物として、或いはその他の2つ以上のハロゲンを含む芳香族系化合物と混ぜ合わせた後にCuやNi等の元素を含む触媒の存在下に重合もしくは共重合する方法が挙げられる。

【0051】

ここでいう「その他の2つ以上のハロゲンを含む芳香族系化合物」とは、芳香環の任意の位置の2つ以上の水素がハロゲンに置換された物であれば特に制限はない。具体的には、例えばp-ジブromobenzen、2, 5-ジブromotoluene、2, 5-ジブromopyridine、2, 6-ジブromopyridine等が挙げられる。

【0052】

また、触媒としては銅粉、Cu 1価錯体、Ni (0価) 錯体等の還元触媒が挙げられる。この中でNi (0) ビスシクロオクタジエニル等のNi (0価) 錯体はハロゲン化フェナントロリン系化合物の重合能力が高く好ましい。

【0053】

重合を行う際の温度には特に制限はないが、好ましくは20℃～100℃の範囲であり、より好ましくは40℃～80℃の範囲である。

【0054】

次に、本発明 (III) 及び本発明 (V) について説明する。

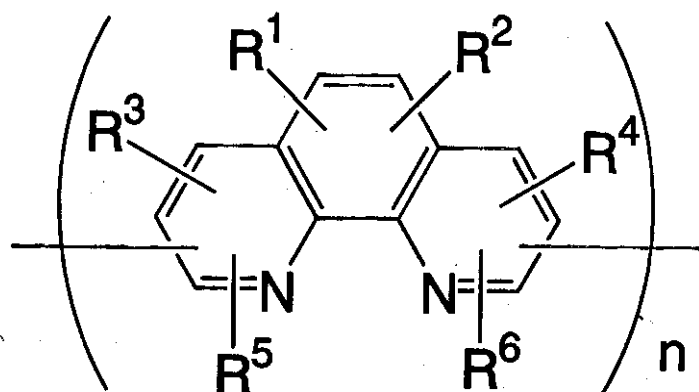
【0055】

本発明 (III) は、一般式 (1) で表される構造を繰り返し単位として含むことを特徴とするフェナントロリン構造含有高分子からなる電子輸送性材料である。

【0056】

一般式 (1)

【化24】



(式中、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、ニトロ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シアノ基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1以上20以下のアルキル基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1以上20以下のエステル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基又は炭素数1以上20以下のカルボン酸基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。 n は1以上の整数を表す。)

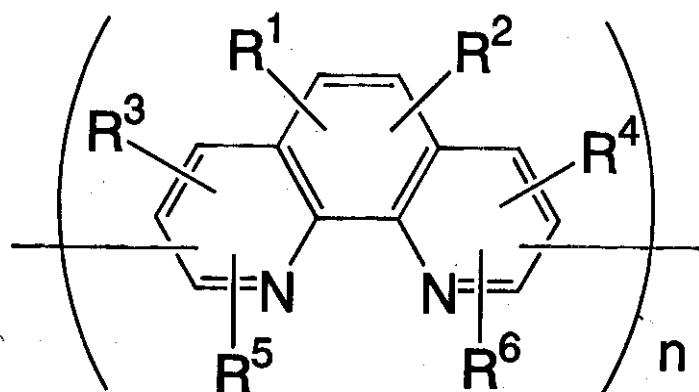
【0057】

また、本発明 (V) は一般式 (1) で表される構造を繰り返し単位として含むことを特徴とするフェナントロリン構造含有高分子からなる電子輸送性材料である。

【0058】

一般式(1)

【化25】



10

(式中、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、ニトロ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シアノ基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1以上20以下のアルキル基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1以上20以下のエステル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基又は炭素数1以上20以下のカルボン酸基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。ただし、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも一つは炭素数1以上のアルキル基である。 n は1以上の整数を表す。)

20

【0059】

本発明の電子輸送性材料としては、一般式(1)で表される構造を繰り返し単位として含むことを特徴とするフェナントロリン構造含有高分子を含んでいれば、他に特に制限はない。好ましくは一般式(1)で表される構造を繰り返し単位として含むことを特徴とするフェナントロリン構造含有高分子からなる電子輸送性材料である。すなわち、フェナントロリン環の置換基のうち少なくともその一つが炭素数1以上のアルキル基であるフェナントロリン構造含有高分子の方が、電子吸引力が高く、N型半導体になりやすく、且つ一般に有機溶剤への可溶性及びその加工性に優れているなどの点から好ましい。

30

【0060】

本発明の電子輸送性材料は、その用途の一つとして後述する発光素子の電子輸送層に好適である。その場合、当該電子輸送性材料を成膜して用いることが好ましく、この際に前述した有機溶剤への可溶性及びその加工性に優れているなどの物性が好ましい点として現れる。発光素子の電子輸送層として用いる際の詳細は発光素子の項にて説明する。

【0061】

本発明の電子輸送性材料は、そのみ単独でも電子輸送層の材料として十分に作用するが、他の電子輸送材料と混合及び／又は積層して使用することも可能である。用いることのできる他の電子輸送材料としては、トリスアルミニウムキノリノール(以下、「Alq₃」と略す。)などのキノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体などの既知の電子輸送材料が使用できるが、特にこれらに限定されることはない。

40

【0062】

次に本発明(IV)及び本発明(VI)について説明する。

本発明(IV)は、本発明(III)の電子輸送性材料の製造方法である。また、本発明(VI)は、本発明(V)の電子輸送性材料の製造方法である。

【0063】

本発明(III)の電子輸送性材料の製造方法及び本発明(V)の電子輸送性材料の製造方法は、いずれも本発明(I)のフェナントロリン構造含有高分子の製造方法と同様である。すなわち、本発明(IV)の製造方法及び本発明(VI)の製造方法は、前述した本

50

発明（ⅠⅠ）の製造方法と同様である。

【0064】

ただし、本発明（ⅠⅠⅠ）の電子輸送性材料は、本発明（Ⅰ）のフェナントロリン構造含有高分子と構造の一部が異なり、従って、用いるべき原料化合物であるフェナントロリン構造を有し、且つ2つのXが臭素等のハロゲンである化合物が異なることはいうまでもない。

【0065】

次に本発明（ⅤⅠⅠ）について説明する。本発明（ⅤⅠⅠ）は、本発明（ⅠⅠⅠ）及び／又は本発明（Ⅴ）の電子輸送性材料を用いた有機発光素子である。

【0066】

まず、電子輸送材料について説明する。本発明（ⅤⅠⅠ）の有機発光素子は、当該素子の電子輸送層に本発明の電子輸送性材料を用いた物であれば、他に特に制限はない。

【0067】

例えば、図1は本発明の発光素子構成の一例を示す断面図であり、透明基板上に設けた陽極と陰極の間にホール輸送層、発光層、電子輸送層を順次設けたものである。また、本発明の有機発光素子構成は図1の例のみに限定されず、陽極と陰極の間に順次、1) ホール輸送層／発光層、2) 発光層／電子輸送層、のいずれかを設けたものでもよく、更には3) ホール輸送材料、発光材料、電子輸送材料を含む層、4) ホール輸送材料、発光材料を含む層、5) 発光材料、電子輸送材料を含む層、6) 発光材料の単独層、のいずれかの層を一層設けるだけでもよい。また、図1に示した発光層は1層であるが、2つ以上の層が積層されていてもよい。

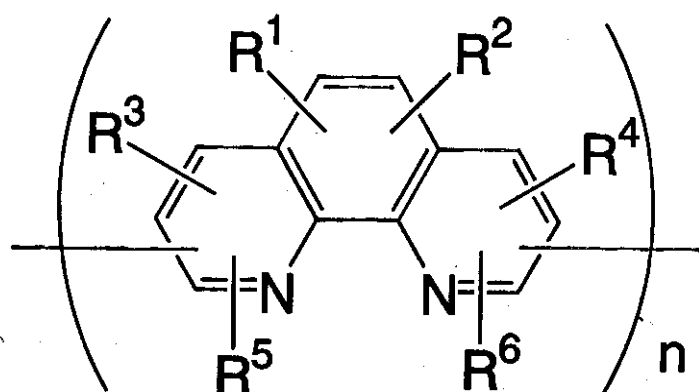
【0068】

本発明（ⅤⅠⅠ）の有機発光素子においては、電子輸送層に本発明（ⅠⅠⅠ）及び／又は本発明（Ⅴ）の電子輸送性材料を用いることを特徴とする。中でも、本発明（Ⅴ）の電子輸送材料、すなわち一般式（1）で表される構造を繰り返し単位として含むことを特徴とするフェナントロリン構造含有高分子からなる電子輸送性材料を用いることが、該材料が電子吸引力が高く、N型半導体となりやすく、また溶媒に可溶で加工性に優れている為、好ましい。

【0069】

一般式（1）

【化26】



（式中、 $R^1 \sim R^6$ はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、ニトロ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、シアノ基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1以上20以下のアルキル基、ヘテロ原子を有してもよい炭素数1以上20以下のエステル基、炭素数2以上20以下のアルケニル基、炭素数2以上20以下のアルキニル基、置換基を有してもよいアリール基又は炭素数1以上20以下のカルボン酸基を表し、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。ただし、 $R^1 \sim R^6$ のうち少なくとも一つは炭素数1以上のアルキル基である。 n は1以上の整数を表す。）

【0070】

本発明（ⅠⅠⅠ）及び／又は本発明（Ⅴ）の電子輸送性材料を本発明（ⅤⅠⅠ）の有機発光素子に用いる場合には、成膜して用いることが適当である。当該電子輸送材料を成膜する方法には特に制限はない。既に公知の方法で成膜することができる。例えば、（A）発光体層の上にフェナントロリン構造を含む高分子の溶液を塗布し溶媒を揮発除去する方法や、（B）発光体層の上にフェナントロリン構造を主鎖を含む高分子を抵抗加熱等による真空蒸着で成膜する方法、（C）発光体層の上にフェナントロリン構造を主鎖を含む高分子のモノマーを塗布、成膜後に、モノマーを重合する方法が挙げられる。これらの方法は多層構造素子を作成する場合に好適である。

【0071】

また、発光材料や電子輸送材料、ホール輸送材料の混合単層素子を作成する方法もプロセス上有利である。例えば、（D）フェナントロリン構造を主鎖を含む高分子からなる電子輸送材料と発光材料やホール輸送材料を混合した溶液を調製し、電極上に塗布後、溶媒を揮発除去する方法や、（E）フェナントロリン構造を主鎖を含む高分子のモノマーと発光材料やホール輸送材料を混合した溶液を調製し、電極上に塗布後、モノマーを重合し、溶媒を揮発除去する方法が挙げられる。上記、重合体溶液やモノマー溶液を塗布する方法も特に限定しない。例えば、印刷法やインクジェット、スピンコート等、種々の方法が挙げられる。電子輸送層の厚さは、電子輸送層の導電率にもよるので一概に限定はできないが、5 nm～10 μmが好ましく、10 nm～3 μmが更に好ましく、20 nm～1 μmが特に好ましい。

【0072】

本発明（ⅠⅠⅠ）及び／又は本発明（Ⅴ）の電子輸送性材料は、それぞれ単独で電子輸送層を形成するほかに、高分子材料をバインダとして各層を形成することもできる。これに使用できる高分子材料の具体例としては、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイドなどを例示できるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0073】

次に発光材料について説明する。

発光材料としてはスチルベン構造等の共役系構造を有する化合物、アルミニウムキノリウム錯体等の軽金属錯体や遷移金属錯体構造等があげられるが、安定性、設計自由性等の面で金属錯体構造が好ましい。

【0074】

本発明の有機発光素子に用いられる発光材料においては、さらに励起三重項状態からの発光あるいは励起三重項状態を経由する発光、いわゆる燐光発光物質を発光部位に有する化合物が好ましい。燐光発光物質は、励起三重項状態の量子効率の値として0.1以上が好ましく、更に好ましくは0.3以上であり、より一層好ましくは0.5以上である。尚、これらの励起三重項状態の量子効率が高い化合物は、例えば“Handbook of Photochemistry, Second Edition (Steven L. Murovほか著, Marcel Dekker Inc., 1993)”などから選ぶことができる。本発明の好ましい発光材料の励起三重項状態からの発光あるいは励起三重項状態を経由する燐光発光部位としてはイリジウムや白金等の金属錯体構造及びこれらの誘導体があげられる。燐光性金属錯体構造は励起三重項状態が高温でも比較的安定であり好ましい。

【0075】

上記の燐光性金属錯体構造に使用される遷移金属としては、周期表において第1遷移元素系列は原子番号21のScから原子番号30のZnまでを、第2遷移元素系列は原子番号39のYから原子番号48のCdまでを、第3遷移元素系列は原子番号72のHfから原子番号80のHgまでを含める。また上記の励起三重項状態を経由して発光する燐光性金属錯体構造の他の具体的な例としては希土類金属錯体構造を例示することができるが、何らこれに限定されるものではない。この希土類金属錯体構造に使用される希土類金属とし

10

20

30

40

50

ては、周期表において原子番号 57 の La から原子番号 71 の Lu までを含める。

【0076】

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

【0077】

上記の発光体層に用いられる発光材料はそれぞれ単独で各層を形成するほかに、高分子材料をバインダとして各層を形成することもできる。これに使用される高分子材料としては、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイドなどを例示できるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0078】

発光体層の厚さは一概に限定はできないが、5 nm～10 μmが好ましく、10 nm～3 μmが更に好ましく、20 nm～1 μmが特に好ましい。

【0079】

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

【0080】

次にホール輸送材料について説明する。

本発明の有機発光素子にはホール輸送材料も用いることもできる。発光材料にホール輸送機能がない場合は特にホール輸送材料を用いることにより、発光効率の向上、駆動電圧の低下等、素子の性能向上を計ることができる。

【0081】

用いるホール輸送材料に特に制限はなく、発光材料やキノキサリン構造を有する重合体からなる電子輸送材料との組み合わせで適したものを選べばよい。

【0082】

ホール輸送材料としては、低分子化合物として、フタロシアニン類、金属フタロシアニン類、ナフタロシアニン類、金属ナフタロシアニン類、ビスアゾ化合物類、トリスアゾ化合物類、N, N'-ジメチル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(以下、「TPD」と略す。)、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(以下、「α-NPD」と略す。)、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(以下、「m-MTDATA」と略す。)等のトリフェニルアミン誘導体類、ジフェニル類、ナフタレン類、アントラセン類の多環芳香族類、ベンゾキノン、アントラキノン等の芳香族キノン類が挙げられる。

【0083】

また高分子化合物として、上記低分子化合物の重合体以外にポリアニリン、ポリチオフェン、ポリエチレンジオキシチオフェン、ポリピロール、ポリパラフェニレンビニレン及びこれらの誘導体に代表されるP型導電性高分子、ポリカルバゾール及びその誘導体、ポリシラン及びその誘導体、ポリシロキサン及びその誘導体等が挙げられる。

【0084】

これらのホール輸送材料は単独でも用いられるが、異なるホール輸送材料と混合または積層して用いてもよい。ホール輸送層の厚さは、ホール輸送層の導電率にもよるので一概に限定はできないが、5 nm～10 μmが好ましく、10 nm～3 μmが更に好ましく、20 nm～1 μmが特に好ましい。

10

20

30

40

50

【0085】

またこれらのホール輸送材料はそれぞれ単独で各層を形成するほかに、高分子材料をバインダとして各層を形成することもできる。これに使用される高分子材料としては、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイドなどを例示できるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0086】

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

10

【0087】

次に、陽極材料について説明する。

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

20

【0088】

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

【0089】

次に陰極材料について説明する。

本発明に係る有機発光素子の陰極材料としては、Al、MgAg合金、Caなどのアルカリ金属、AlCaなどのAlとアルカリ金属の合金などの既知の陰極材料が使用できるが、特にこれらに限定されることはない。これらの陰極材料の成膜方法としては、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などを用いることができるが、これらに特に限定されることはない。陰極の厚さは 10nm ～ $1\mu\text{m}$ が好ましく、 50nm ～ 500nm が更に好ましい。

30

【0090】

また、陰極と、電子輸送層または陰極に隣接して積層される有機層との間に、電子注入効率を向上させる目的で、厚さ 0.1nm ～ 10nm の絶縁層が挿入されていてもよい。この絶縁層としては、フッ化リチウム、フッ化マグネシウム、酸化マグネシウム、アルミナなどの既知の陰極材料が使用できるが、特にこれらに限定されることはない。

【0091】

本発明（V I I）の有機発光素子の基板としては、発光材料の発光波長に対して透明な絶縁性基板であれば特に制限はない。具体的には例えば、ガラスのほかにポリエチレンテレフタレート（以下、「PET」と略す。）やポリカーボネートを始めとする透明プラスチックなどの既知の材料が使用できるが、特にこれらに限定されることはない。

40

【0092】

さらに、本発明（V I I）の有機発光素子は、既知の方法でマトリックス方式またはセグメント方式による画素を構成することができ、また、画素を形成せずにバックライトとして用いることもできる。

【0093】

【実施例】

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

50

<測定装置等>

1) ^1H -NMR

日本電子 (JEOL) 製 JNM EX270

270MHz 溶媒: 重クロロホルムまたは重ジメチルスルホキシド

2) GPC測定 (分子量測定)

カラム: Shodex KF-G+KF804L+KF802+KF801

溶離液: ヘキサフルオロイソプロパノール

温度: 40℃

検出器: RI (Shodex RI-71)

3) 元素分析装置

REC0社製 CHNS-932型

【0094】

実施例1: 各種フェナントロリンの合成

(a) 3, 8-ジブロモ-2-メチル-1, 10-フェナントロリン (3, 8-dibromo-2-methyl-1, 10-phenanthroline (以下、「Br₂ Me Phen」と略す。)) の合成

反応は窒素雰囲気下で行った。500mLシュレンクに3, 8-ジブロモ-1, 10-フェナントロリン (以下、「Br₂ phen」と略す。) 3.38g (10.0mmol) 及び無水テトラヒドロフラン (以下、「THF」と略す。) 200mLを加え0℃まで氷浴により冷却した。次いで3.0MメチルマグネシウムクロリドTHF溶液8.0mL (24.0mmol) を加えた。これを徐々に室温に戻しながら16時間攪拌した。希塩酸を加え攪拌することで反応を終了し、クロロホルムで3回抽出、次いで1N水酸化ナトリウム水溶液で1回、水で3回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。クロロホルムを減圧留去後、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル、展開溶媒: クロロホルム) により単離精製した。目的物であるBr₂ Me Phenを淡黄色粉末固体として1.20g (3.41mmol, 収率34.1%) 得た。

【0095】

得たBr₂ Me PhenのIR、NMR及び元素分析データを表1に示す。

【0096】

【表1】

10

20

30

IR (KBr, cm^{-1}): 3050, 3014, 2998, 2953, 2921, 2854, 1614, 1596, 1576, 1482, 1424, 1401, 1368, 1284, 1213, 1100, 1072, 999, 936, 903, 893, 806, 742, 724

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , TMS): 9.19 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, 9-H Phen ring), 8.40 (s, 1H, 4-H Phen ring), 8.39 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, 7-H Phen ring), 7.73 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, 5 or 6-H Phen ring), 7.68 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, 5 or 6-H Phen ring), 3.05 (s, 3H, $-\text{CH}_3$).

10

元素分析

	C	H	N	Br
Calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_5\text{Br}_2\text{N}_2$	44.35	2.29	7.96	45.40
found	44.38	2.43	7.89	45.38

20

【0097】

(b) 3, 8-ジブロモ-2-ヘキシル-1, 10-フェナントロリン (3, 8-dibromo-2-hexyl-1, 10-phenanthroline (以下、「 Br_2 Hex Phen」) と略す。)) の合成

反応は2.0Mヘキシルマグネシウムブロミドエーテル溶液を用いて Br_2 Me Phenの場合と同様に行った。カラムクロマトグラフィーは2回目(中性アルミナ、展開溶媒: クロロホルム)をさらに行い、その後ヘキサンに微量のクロロホルムを加えた溶液で洗浄した。目的物である Br_2 Hex Phenを白色粉末固体として0.517g (1.22 mmol, 収率12.2%) 得た。

30

【0098】

得た Br_2 Hex PhenのIR、NMR及び元素分析データを表2に示す。

【0099】

【表2】

IR (KBr, cm^{-1}): 3035, 2956, 2928, 2856, 1612, 1592, 1572, 1465, 1426, 1397, 1210, 1126, 1101, 1066, 934, 905, 803, 767, 736, 668, 525.

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , TMS): 9.22 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, 9-H Phen ring), 8.40 (s, 1H, 4-H Phen ring), 8.39 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, 7-H Phen ring), 7.73 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, 5 or 6-H Phen ring), 7.68 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, 5 or 6-H Phen ring), 3.35 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 1.87 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2\text{-}$), 1.51 (m, 2H, $\gamma\text{-CH}_2\text{-}$), 1.42-1.20 (m, 4H, $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-}$), 0.90 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, -CH_3)

10

元素分析

	C	H	N	Br
Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{N}_2$	51.21	4.30	6.64	37.86
found	51.04	4.46	6.65	37.86

20

【0100】

(c) 3, 8-ジブロモ-2-ノニル-1, 10-フェナントロリン (3, 8-dibromo-2-nonyl-1, 10-phenanthroline) (以下、「 Br_2 Non Phen」と略す。)の合成

窒素雰囲気下50 mLシュレンクに金属マグネシウム1.08 g (45.0 mmol)、無水THF 10 mLを加え、これに1-ブロモノナン5.7 mL (30 mmol)に無水THF 10 mL加えた溶液をゆっくりと滴下し、そのまま10時間攪拌しn-ノニルマグネシウムブロミドを調製した。

30

【0101】

以降は Br_2 Hex Phenの場合と同様に行った。目的物である Br_2 Non Phenを白色粉末固体として0.395 g (0.85 mmol, 収率8.5%)得た。

【0102】

得た Br_2 Non PhenのIR、NMR及び元素分析データを表3に示す。

【0103】

【表3】

IR (KBr, cm^{-1}): 3058, 3028, 2915, 2852, 1595, 1574, 1467, 1433, 1414, 1397, 1383, 1364, 1275, 1200, 1177, 1099, 1068, 935, 908, 822, 797, 756, 732, 718.

^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , δ , TMS): 9.22 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, 9-H Phen ring), 8.39 (s, 1H, 4-H Phen ring), 8.38 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H, 7-H Phen ring), 7.72 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, 5 or 6-H Phen ring), 7.67 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, 5 or 6-H Phen ring), 3.34 (m, 2H, $\alpha\text{-CH}_2\text{-}$), 1.87 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2\text{-}$), 1.50 (quintet, $J = 7.2$ Hz, 2H, $\gamma\text{-CH}_2\text{-}$), 1.42-1.20 (m, 10H, $\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-}$), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H, -CH_3)

元素分析

	C	H	N	Br
Calcd. for $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{N}_2$	54.33	5.21	6.03	34.42
found	54.32	5.33	6.06	34.42

【0104】

実施例2：ポリマーの合成

(d) ポリ(2-メチル-1, 10-フェナントロリン-3, 8-ジイル) (Poly(2-methyl-1, 10-phenanthroline-3, 8-diyl)) (以下、「P(MePhen)」と略す。)の合成

反応は窒素気流雰囲気下で行った。50 mL シュレンクにニッケル(0)ビスシクロオクタジエンル(以下、「Ni(cod)₂」と略す。) 0.330 g (1.20 mmol) 及び無水DMF 10 mLを加え、次いで2, 2'-ビピリジル 0.187 g (1.20 mmol) 及び1, 5-シクロオクタジエン 0.60 mL (5.0 mmol)を加えて攪拌した。すると溶液は暗紫色となった。

【0105】

これにBr₂ MePhen 0.352 g (1.00 mmol)を加えて、60℃で36時間加熱攪拌した。その後室温まで冷却し、アンモニア水を加え攪拌して反応を終了させた。

【0106】

アンモニア水で3回洗浄した後、濃塩酸からアンモニア水に再沈殿を2回して、アンモニア水で1回、水で1回、メタノールで1回洗浄し、その後減圧加熱により乾燥を行った。目的物であるP(MePhen)を茶色粉末固体として0.069 g (収率33%)得た。

【0107】

このポリマーのヘキサフルオロイソプロパノール(以下、「HFIP」と略す。)を溶離液としたGPCからの重量平均分子量(重量平均)は28000であった。

【0108】

得たP(MePhen)のIR及び元素分析データを表4に示す。

【0109】

【表4】

IR (KBr, cm^{-1}): 3033, 2999, 2922, 2856, 1616, 1552, 1485, 1432, 1396, 1293, 1211, 1096, 990, 910, 788, 736, 634

元素分析

	C	H	N	Br
Calcd. For $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$	75.57	4.68	13.56	0
Found	75.55	4.97	13.67	0

10

【0110】

(e) ポリ(2-ヘキシル-1, 10-フェナントロリン-3, 8-ジイル) (Poly(2-hexyl-1, 10-phenanthroline-3, 8-diyl)) (以下、「P(HexPhen)」と略す。)の合成

反応は窒素気流雰囲気下で行った。50 mL シュレンクに、 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ 0.330 g (1.20 mmol) 及び無水DMF 10 mL を加え、次いで2, 2'-ビピリジル 0.187 g (1.20 mmol) 及び1, 5-シクロオクタジエン 0.60 mL (5.0 mmol) を加えて攪拌した。すると溶液は暗紫色となった。

20

【0111】

これに Br_2 HexPhen 0.422 g (1.00 mmol) を加えて、60℃で36時間加熱攪拌した。その後室温まで冷却し、アンモニア水を加え攪拌して反応を終了させた。アンモニア水で3回洗浄した後アンモニア水懸濁液のままヘキサンで洗浄し、これを二層系のまま固体を濾別し、THFに溶かしてこれをアンモニア水に再沈殿を2回して、THFから約3N塩酸に再沈殿を2回、その後THFからアンモニア水に再沈殿を2回、THFから水に再沈殿を2回して、その後減圧加熱により乾燥を行った。目的物であるP(HexPhen)を粉末固体として0.157 g (収率59.8%) 得た。

30

【0112】

このポリマーのHFIPを溶離液としたGPCからの重量平均分子量(重量平均)は18000であった。

【0113】

得たP(HexPhen)のIR及び元素分析データを表5に示す。

【0114】

【表5】

IR (KBr, cm^{-1}): 3030, 2952, 2925, 2854, 1636, 1616, 1595, 1550, 1509, 1466, 1435, 1397, 1299, 1214, 1114, 1095, 1087, 903, 844, 811, 737, 726.

40

元素分析

	C	H	N	Br
Calcd. For $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	79.67	7.06	10.32	0
Found	79.63	7.19	10.13	0.63

50

【0115】

(f) ポリ(2-ノニル-1, 10-フェナントロリン-3, 8-ジイル) (Poly(2-nonyl-1, 10-phenanthroline-3, 8-diyl) (以下、「P(NonPhen)」と略す。)) の合成

反応は $\text{Br}_2 \text{NonPhen} 0.464 \text{ g} (1.00 \text{ mol})$ を使い P(HexPhen) と同様に行った。目的物である P(NonPhen) を粉末固体として 0.154 g (収率 50.6%) 得た。

【0116】

このポリマーの HFIP を溶離液とした GPC からの重量平均分子量 (重量平均) は 35000 であった。

10

【0117】

得た P(NonPhen) の IR 及び元素分析データを表 6 に示す。

【0118】

【表 6】

IR (KBr, cm^{-1}): 3033, 2952, 2924, 2853, 1617, 1594, 1550, 1509, 1466, 1435, 1397, 1374, 1299, 1213, 1117, 1096, 903, 844, 724, 633.

元素分析

20

	C	H	N	Br
Calcd. For $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$	81.88	7.98	9.09	0
Found	81.13	7.62	9.67	0

【0119】

実施例 3: ポリマー塗膜評価

実施例 2 で製造したポリマー (d) PMePhen、(e) PHexPhen 及び (f) PNonPhen の $3 \text{ wt}\%$ HFIP 溶液をそれぞれ調整した。これらをスピコートで $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ の白金箔上に塗布後、HFIP を蒸発除去させることにより、厚さ約 $2000 \text{ \AA}$ の各ポリマー塗膜を白金箔上に成膜した。これらポリマー/白金電極を作用極とし、対極を白金箔 ($2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$)、銀電極を参照極として、 0.5 M テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート (以下、「TEABF₄」と略す。) / アセトニトリル溶液中で、 1 mV/sec の走査速度で、サイクリックボルタモグラムを行った。表 7 に示すごとく、各ポリマーは N 型ドーピングによる還元ピークがみられた。

30

【0120】

【表 7】

各ポリマーのN型ドーピングによる酸化還元ピーク

(0.5 MテトラエチルアンモニウムBF₄/アセトニトリル溶液中のサイクリックボルタモグラム、走査速度：1 mV/sec)

ポリマー	還元ピーク (VvsAg/Ag ⁺)	酸化ピーク (VvsAg/Ag ⁺)
(d) PmePhen	-2.31	-2.13
(e) PhexPhen	-2.29	なし
(f) PnonPhen	-2.35	なし

10

【0121】

実施例4：発光高分子用重合性化合物：ビス（（2-（4-（2-メタクリロイルオキシ）フェニル）ピリジン）（2-フェニルピリジン）イリジウム（III）（以下、「Ir（4-MA-PPy）₂（PPy）」と略す。）の合成

常法に従い4-メトキシフェニルピリジン（以下、「4-MeO-PPy」と略す。）を合成した。即ち、スキーム1に示すように、常法によりアルゴン気流下において4-ブロモアニソール22.4 g（120 mmol）から脱水THF中でマグネシウム（Mg）3.4 gを用いて（4-メトキシフェニル）マグネシウムブロマイドを合成し、これを2-ブロモピリジン15.8 g（100 mmol）と（1,2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン）ジクロロニックル（II）（以下、「Ni（dpppe）Cl₂」と略す。）1.8 gの脱水THF溶液に徐々に添加し、1時間還流した。反応液に5%塩酸水溶液250 mlを加えた後、クロロホルムで洗浄した。

20

【0122】

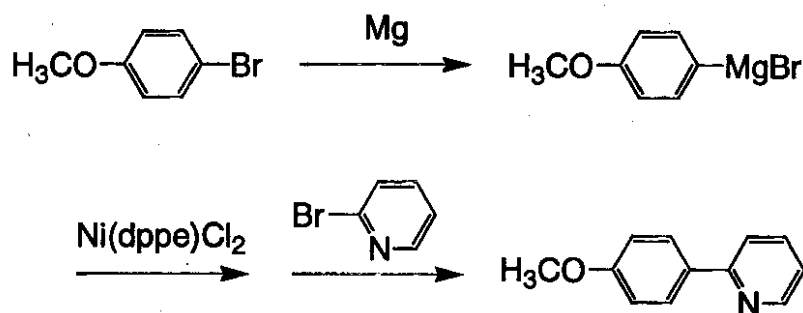
水層を炭酸水素ナトリウムで中和した後、クロロホルムで目的物を抽出し、有機層を減圧下に蒸留した。蒸留物は室温で直ちに固化し、白色固体として4-MeO-PPyを15.1 g（81.5 mmol）得た。同定はCHN元素分析、¹H-NMRで行った。

30

【0123】

【化27】

スキーム1



40

【0124】

次いでこの4-MeO-PPyのメトキシ基を常法に従い加水分解した。即ち、スキーム2に示すように、4-MeO-PPy 15.0 g（80.1 mmol）を濃塩酸中に溶解させ密閉容器中130℃で4時間攪拌した。反応後、反応液を炭酸水素ナトリウム水溶液

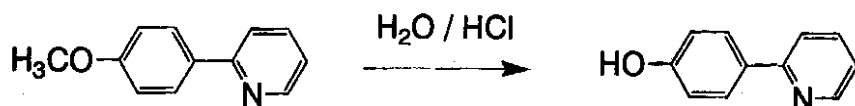
50

で中和し、目的物をクロロホルムで抽出し、抽出物をクロロホルム／ヘキサン溶液より結晶化させ、無色の結晶として2-(4-ヒドロキシフェニル)ピリジン(以下、「4-HO-PPy」と略す。)10.0g(58.5mmol)を得た。同定はCHN元素分析、 $^1\text{H-NMR}$ で行った。

【0125】

【化28】

スキーム2



10

【0126】

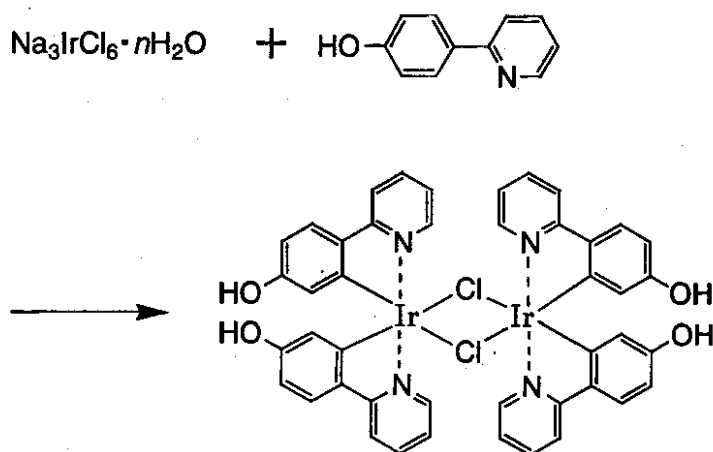
次いでこの4-HO-PPyを常法に従いヘキサクロロイリジウム酸ナトリウムn水和物($\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)と反応させてビス(μ -クロロ)テトラキス(2-(4-ヒドロキシフェニル)ピリジン)ジイリジウム(III)(以下、「 $[\text{Ir}(4\text{-HO-PPy})_2\text{Cl}]_2$ 」と略す。)を合成した。即ち、スキーム3に示すように、 $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 10.0gを2-エトキシエタノールと水の3:1の混合溶媒400ml中に溶解させ、アルゴンガスを30分間吹き込んだ後に、アルゴン気流下で4-HO-PPy8.6g(50.2mmol)を加えて溶解させ、5時間還流した。反応後、溶媒を留去し、エタノールより再結晶させ、赤橙色の結晶として $[\text{Ir}(4\text{-HO-PPy})_2\text{Cl}]_2$ 5.88g(5.18mmol)を得た。同定はCHN元素分析、 $^1\text{H-NMR}$ で行った。

20

【0127】

【化29】

スキーム3



40

【0128】

次いでこの $[\text{Ir}(4\text{-HO-PPy})_2\text{Cl}]_2$ を、常法に従いトリフルオロメチルスルホン酸銀(I)(AgCF_3SO_3)の存在下に2-フェニルピリジン(以下、「PPy」と略す。)と反応させた。即ち、スキーム4に示すように、アルゴン気流下にて $[\text{Ir}(4\text{-HO-PPy})_2\text{Cl}]_2$ 3.98g(3.5mmol)とPPy15.5g(50

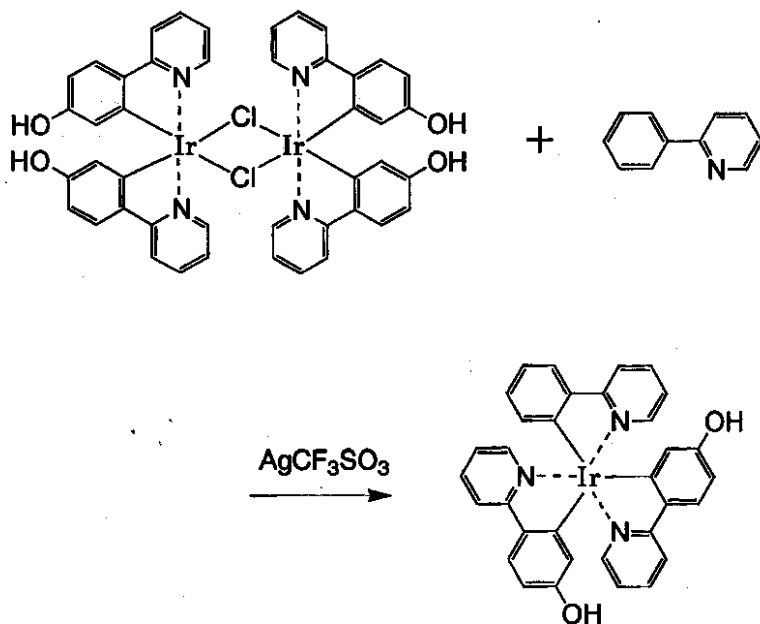
50

10.0 mmol) の脱水トルエン懸濁液に AgCF_3SO_3 を 1.98 g 加え、6 時間還流した。反応液をシリカゲルカラムで精製した後、溶媒を留去し、黄色粉末としてビス(2-(4-ヒドロキシフェニル)ピリジン)(2-フェニルピリジン)イリジウム(III) (以下、「 $\text{Ir}(4\text{-HO-PPy})_2(\text{PPy})$ 」と略す。) 2.20 g (3.2 mmol) を得た。同定は CHN 元素分析、 $^1\text{H-NMR}$ で行った。

【0129】

【化30】

スキーム4



10

20

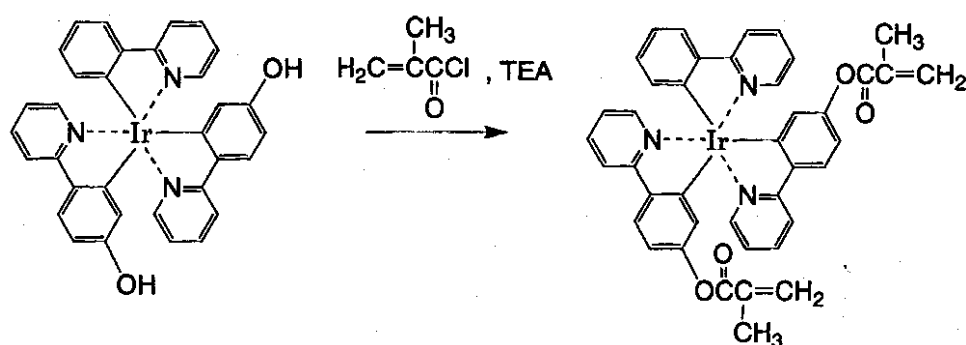
【0130】

次いで、スキーム5に示すように、アルゴン気流下にて、 $\text{Ir}(4\text{-HO-PPy})_2(\text{PPy})$ 1.37 g (2.0 mmol)、脱酸剤としてのトリエチルアミン 0.81 g (8.0 mmol) の脱水THF溶液にメタクリル酸クロライド 0.50 g (4.8 mmol) を加えて 20°C で5時間反応させた。反応液からトリエチルアミンの塩酸塩を濾別し、濾液をシリカゲルカラムで精製した後、溶媒を留去し、ビス((2-(4-(2-メタクリロイルオキシ)フェニル)ピリジン)(2-フェニルピリジン)イリジウム(III) (以下、「 $\text{Ir}(4\text{-MA-PPy})_2(\text{PPy})$ 」と略す。) 1.55 g (1.88 mmol) を得た。同定は CHN 元素分析、 $^1\text{H-NMR}$ で行った。

【0131】

【化31】

スキーム5



10

【0132】

実施例5～実施例7、比較例1、比較例2：発光素子の作製、評価

実施例4で合成した燐光高分子用重合性化合物、 $\text{Ir}(4\text{-MA-PPy})_2(\text{PPy})$ のHFIPの5質量%溶液を、ポリエチレンジオキシチオフェン（以下、「PEDOT」と略す。）（バイエル社製）が500Åの厚さで予め塗布成膜されたITO陽極（ガラス基板上にITOが塗布されたもの）上にスピンコート法により5mm×5mmの大きさに塗布後、窒素雰囲気中で60℃での加熱を2時間行い燐光高分子用重合性化合物を架橋重合し、次いで60℃で3時間真空乾燥することにより、厚さ約1000Åの燐光性高分子層（ $\text{Ir}(4\text{-MA-PPy})_2(\text{PPy})$ 架橋重合体）をPEDOT/ITO陽極上に10個成膜し、発光層を形成した。

20

【0133】

これらのうち6個の燐光性高分子/PEDOT/ITO電極上に電子輸送材料として実施例2で合成した（d）PMePhen、（e）PHexPhen、（f）PNonPhenの3wt%溶液をスピンコートにより成膜後、80℃10時間真空乾燥することにより、各厚さ約500Åの電子輸送層を各2個ずつ形成させた。また残り4個の燐光性高分子/PEDOT/ITO電極のうち、電子輸送層を形成させないものを2個、電子輸送層として（2-（4-ピフェニル）-5-（4-tert-ブチルフェニル）-1,3,4-オキサジアゾール）（（2-（4-biphenylyl）-5-（4-tert-butylphenyl）-1,3,4-oxadiazol）（以下、「PBD」と略す。））を約500Åの厚さに真空蒸着により成膜したものを2個作成した。

30

【0134】

ついでこれら10個の電子輸送層/燐光性高分子/PEDOT/ITO電極及び2個の燐光性高分子/PEDOT/ITO電極の電子輸送層上（ない場合は燐光性高分子上）に陰極としてAg/Mgを重量比9/1で約1000Åの厚さに成膜し、発光層、電子輸送層のことになる6種の発光素子を各2個ずつ作製した。これら素子をアルゴン雰囲気中のグローブボックス中でリード線をつけガラス容器内にアルゴン雰囲気中で密閉し、発光評価に用いた。

40

【0135】

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

【0136】

上記発光素子に直流電源を引加したところ、発光開始電圧、10Vでの初期輝度、その後10Vで固定し連続発光させた場合の24時間後の輝度は表8、表9の如くなった。いずれも、各素子2個の平均値である。

50

【0137】

【表8】

各種発光素子の特性 (1)

実施例	電子輸送層	発光開始電圧	10V輝度(Cd/m ²)	
			初期	24時間後
5	PmePhen	5.5	2380	1900
6	PhexPhen	6.8	2100	1785
7	PnonPhen	6.3	1850	1380

10

【0138】

【表9】

各種発光素子の特性 (2)

比較例	電子輸送層	発光開始電圧	10V輝度(Cd/m ²)	
			初期	24時間後
1	なし	8.8	1100	660
2	PBD	7.7	1600	960

20

【0139】

【発明の効果】

本発明のフェナントロリン構造を有する高分子、及び該高分子からなる電子輸送性材料は、N型ドーピングでの還元ピーク電位が高くN型半導体として利用できることは明かである。又、該電子輸送材料を電子輸送層に使用した有機発光素子は、従来の発光素子より高輝度で耐久性のある発光素子であることは明かである。さらに、有機光伝導体においても同様の効果が期待できる。

30

【0140】

【図面の簡単な説明】

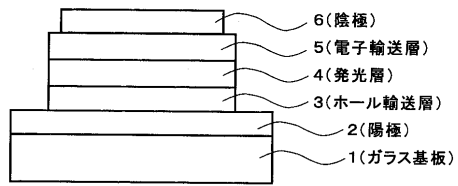
【図1】本発明の発光素子の断面図の例である。

【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 陽極
- 3 ホール輸送層
- 4 発光層
- 5 電子輸送層
- 6 陰極

40

【図 1】



フロントページの続き

- (54) 【発明の名称】 フェナントロリン構造を有する高分子、該高分子の製造方法、該高分子からなる電子輸送性材料、該電子輸送性材料の製造方法、該電子輸送性材料を含む有機発光素子及び該発光素子の製造方法

专利名称(译)	具有苯酚醇结构的聚合物，其制备方法，具有该聚合物的电子传输材料，制备电子传输材料的方法		
公开(公告)号	JP2004107614A	公开(公告)日	2004-04-08
申请号	JP2003014418	申请日	2003-01-23
[标]申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
[标]发明人	山本隆一 武内正隆 安齊和重		
发明人	山本 隆一 武内 正隆 安齊 和重		
IPC分类号	H01L51/50 C08G61/12 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C08G61/12 H05B33/14.A H05B33/22.B		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB11 3K007/DB03 3K007/FA01 4J032/CA12 4J032/CD09 4J032/CE03 4J032/CE22 4J032/CG01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB03 3K107/CC02 3K107/CC21 3K107/DD74 3K107/DD79 3K107/DD87 3K107/EE08 3K107/GG06 4J032/BA12		
代理人(译)	真嗣柿沼		
优先权	2002063842 2002-03-08 JP 2002217376 2002-07-26 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供可用于N型有机半导体原料的聚合物，由聚合物和使
用该电子传输材料的有机发光元件组成的电子传输材料。ŽSOLUTION：
这种新型聚合物具有菲咯啉结构。电子传输材料由聚合物组成。通过使
用电子传输材料获得有机发光元件。Ž

般式 (2)

化 2 】

