

(51)Int.Cl ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
C 0 7 F 15/00		C 0 7 F 15/00	E 3 K 0 0 7
C 0 8 F 30/04		C 0 8 F 30/04	4 H 0 5 0
C 0 9 K 11/06	680	C 0 9 K 11/06	4 J 1 0 0
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数 30 O L (全 18数)

(21)出願番号	特願2001－369529(P2001－369529)	(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
(22)出願日	平成13年12月4日(2001.12.4)	(72)発明者	五十嵐 威史 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社総合研究所内
		(72)発明者	蒲池 元昭 千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号 昭和電工株式会社総合研究所内
		(74)代理人	100118740 弁理士 柿沼 伸司
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 重合性化合物およびその製造方法

(57)【要約】

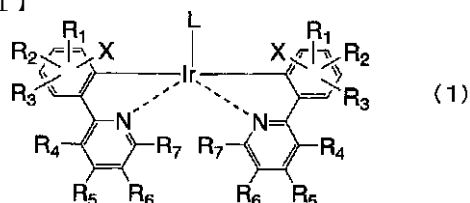
【課題】高発光効率で大面積化が可能であり、かつ量産可能な有機発光素子を得るための高分子系発光材料を提供すること。

【解決手段】炭素－炭素二重結合などの重合性官能基を有するフェニルピリジン由来の配位子2つと一価アニオン性の二座配位子とを有する単核のイリジウム錯体およびその重合体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】式(1)で示される重合性化合物。

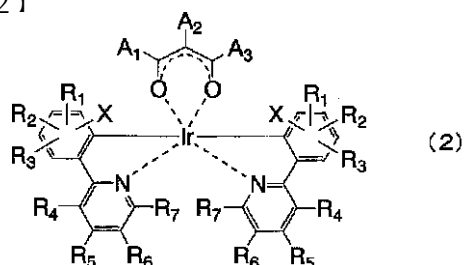
【化1】



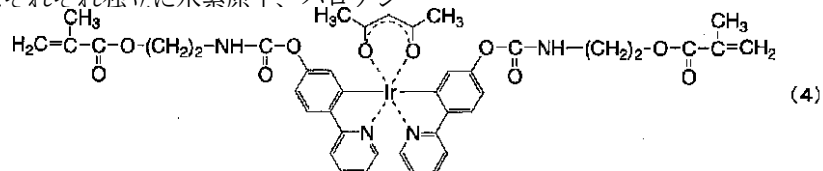
〔式中、Lは一価アニオン性の二座配位子、Xは重合性官能基を有する置換基、 $R_1 \sim R_7$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

【請求項2】式(2)で示される重合性化合物。

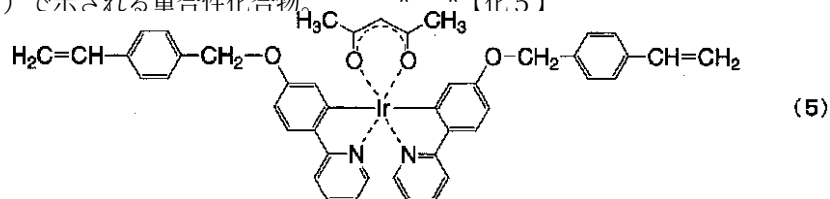
【化2】



〔式中、 $A_1 \sim A_3$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン*



【請求項7】式(5)で示される重合性化合物。【化5】



【請求項8】式(6)で示されるイリジウム二核錯体と一価アニオン性の二座配位子Lを反応させた後、その反応生成物と、重合性官能基および式(6)の反応性官能基を有する置換基Yと反応して結合しうる官能基を併有する化合物とを反応させることを特徴とする単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【化6】

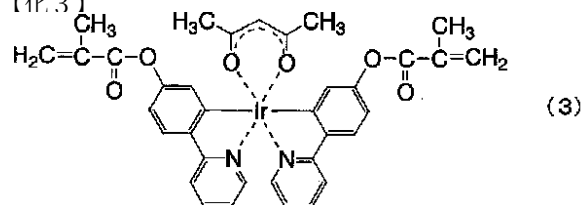
*原子またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基、Xは重合性官能基を有する置換基、 $R_1 \sim R_7$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

【請求項3】前記式(1)または(2)におけるXの重合性官能基が炭素-炭素二重結合を有する基であることを特徴とする請求項1または2に記載の重合性化合物。

【請求項4】前記式(1)または(2)におけるXがメタクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシエチルカルバモイルオキシ基、ビニルベンジルオキシ基のいずれかであることを特徴とする請求項1または2に記載の重合性化合物。

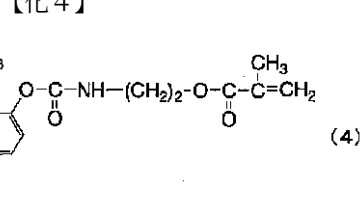
【請求項5】式(3)で示される重合性化合物。

【化3】

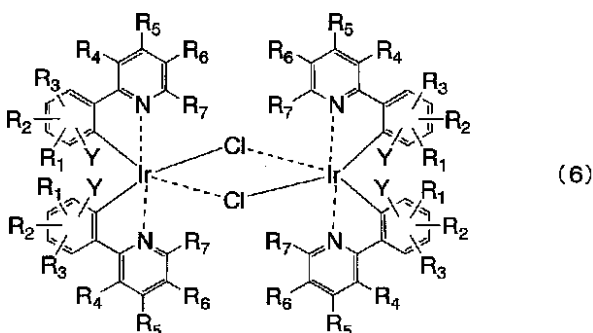
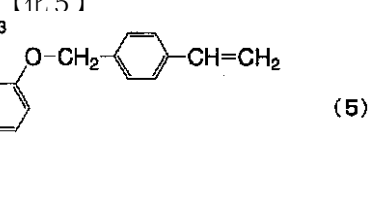


【請求項6】式(4)で示される重合性化合物。

【化4】



【化5】



〔式中、Yは反応性官能基を有する置換基を表し、 $R_1 \sim R_7$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニト

ロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。]

【請求項9】前記式(6)におけるYが活性水素を有する基である請求項8に記載の単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

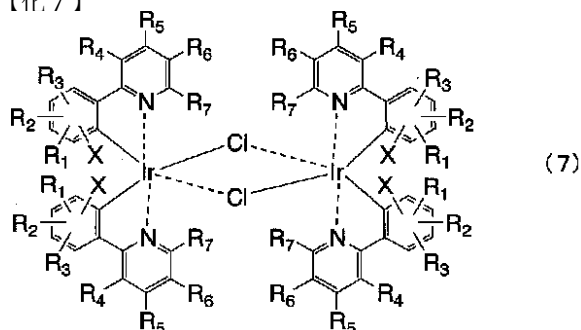
【請求項10】前記式(6)におけるYが水酸基である請求項8に記載の単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【請求項11】重合性官能基および式(6)に由来する反応性官能基を有する置換基Yと反応して結合しうる官能基を有する化合物が重合性官能基を有する酸塩化物または重合性官能基を有するアルキルハライド化合物である請求項10に記載の単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【請求項12】重合性官能基を有する化合物が重合性官能基を有するイソシアネート化合物である請求項9または10に記載の単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【請求項13】式(7)で示されるイリジウム二核錯体と一価アニオン性の二座配位子Lを反応させることを特徴とする単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【化7】

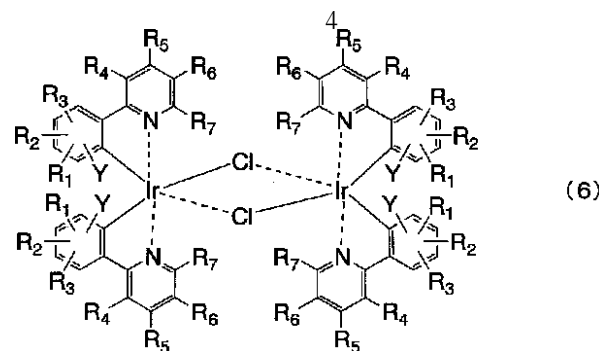


〔式中、Xは重合性官能基を有する置換基、 $R_1 \sim R_7$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

【請求項14】前記式(7)におけるXがメタクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシエチルカルバモイルオキシ基、ビニルベンジルオキシ基のいずれか一つである請求項13に記載の単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【請求項15】式(6)で示されるイリジウム二核錯体。

【化8】

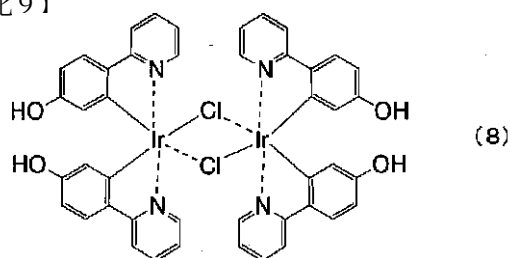


〔式中、Yは反応性官能基を有する置換基を表し、 $R_1 \sim R_7$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

【請求項16】前記式(6)におけるYが水酸基である請求項15に記載のイリジウム二核錯体。

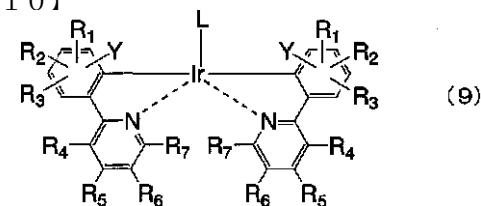
【請求項17】式(8)で示されるイリジウム二核錯体。

【化9】



【請求項18】式(9)で示される化合物。

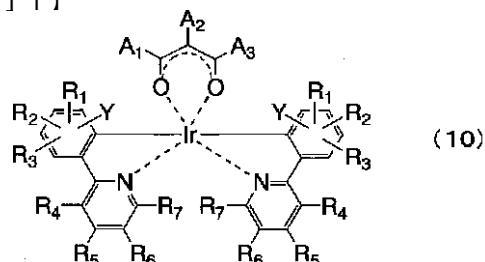
【化10】



〔式中、Lは一価アニオン性の二座配位子、Yは反応性官能基を有する置換基、 $R_1 \sim R_7$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

【請求項19】式(10)で示される化合物。

【化11】



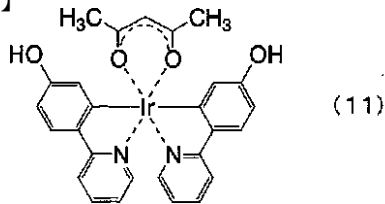
〔式中、 $A_1 \sim A_3$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン

原子またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基、Yは反応性官能基を有する置換基、 $R_1 \sim R_7$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。]

【請求項20】前記式(9)または(10)におけるYが水酸基である請求項18または19に記載の化合物。

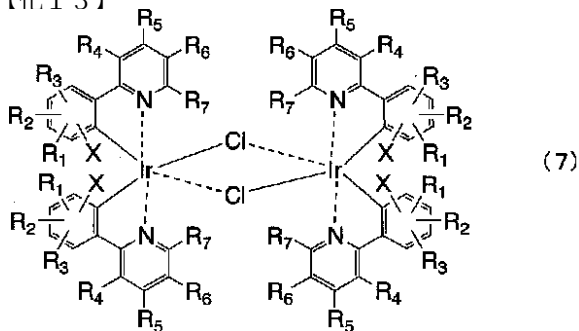
【請求項21】式(11)で示される化合物。

【化12】



【請求項22】式(7)で示されるイリジウム二核錯体。

【化13】



〔式中、Xは重合性官能基を有する置換基、 $R_1 \sim R_7$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

【請求項23】前記式(7)におけるXがメタクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシエチルカルバモイルオキシ基、ビニルベンジルオキシ基のいずれか一つである請求項22に記載のイリジウム二核錯体。

【請求項24】請求項1～7のいずれか一つに記載の重合性化合物を含む組成物。

【請求項25】請求項1～7のいずれか一つに記載の重合性化合物の重合体。

【請求項26】請求項1～7のいずれか一つに記載の重合性化合物を1種以上含む組成物を重合してなる重合体。

【請求項27】請求項1～7のいずれか一つに記載の重合性化合物を含むことを特徴とする発光材料。

【請求項28】請求項1～7のいずれか一つに記載の重合性化合物を重合してなる発光材料。

【請求項29】請求項1～7のいずれか一つに記載の重合性化合物を1種以上含む組成物を重合してなる発光材

料。

【請求項30】請求項27～29のいずれか一つに記載の発光材料を用いた有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平面表示パネルやこれに用いられるバックライト用の有機発光素子(OLED)に用いられる高分子系発光材料の前駆体である重合性化合物に関するものである。

10 【0002】

【従来の技術】有機発光素子は、1987年にコダック社のC. W. Tangらにより高輝度の発光が示されて(Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年)以来、材料開発、素子構造の改良が急速に進み、最近になってカーオーディオや携帯電話用のディスプレイなどから実用化が始まった。この有機ELの用途を更に拡大するために、発光効率向上、耐久性向上のための材料開発、フルカラー表示の開発などが現在活発に行われている。特に、中型パネルや大型パネル、あるいは照明用途への展開を考える上では発光効率の向上による更なる高輝度化と、大面積化に適した量産方法の確立が必要である。

20

【0003】先ず、発光効率に関しては、現在の発光材料で利用されているのは励起一重項状態からの発光、すなわち蛍光であり、月刊ディスプレイ, 1998年10月号別冊「有機ELディスプレイ」, 58頁によれば、電氣的励起における励起一重項状態と励起三重項状態の励起子の生成比が1:3であることから、有機ELにおける発光の内部量子効率とは25%が上限である。

【0004】これに対し、M. A. Baldoらは励起三重項状態から燐光発光するイリジウム錯体を用いることにより外部量子効率7.5%を得、これは外部取り出し効率を20%と仮定すると内部量子効率37.5%に相当し、蛍光色素を利用した場合の上限値である25%という値を上回ることが可能なことを示した(Appl. Phys. Lett., 75巻, 4頁, 1999年, WO00/70655)。

【0005】次に、パネルの量産方法に関しては、従来から真空蒸着法が用いられてきた。しかし、この方法は真空設備を必要とする点、大面積になるほど有機薄膜を均一の厚さに成膜することが困難になる点などの問題点を有しており、必ずしも大面積パネルの量産に適した方法とは言えない。

【0006】これに対し、大面積化が容易な方法として高分子系発光材料を用いた製造方法、すなわちインクジェット法や印刷法が開発されている。特に、印刷法は連続して長尺の成膜が行え、大面積化と量産性に優れている。

【0007】上記のように、発光効率が高くかつ大面積の有機発光素子を得るためには、燐光発光性の高分子材

料が必要となる。このような燐光発光性の高分子材料としては、ルテニウム錯体を高分子の主鎖または側鎖に組み込んだものがある(Ng, P.K. et al., Polymer Preprints., 40(2), 1212 (1999))。しかし、これらはイオン性化合物であるため、電圧を印加した場合に電極での酸化還元反応による電気化学発光が起こる。これは応答速度が分オーダーと極めて遅く、通常のディスプレイパネルとしては使用できない。

【0008】また、厳密な意味では高分子材料とは言えないが、ポリ(N-ビニルカルバゾール)に燐光発光性の低分子化合物であるイリジウム錯体を混合したものがある(P. J. Djurovich et al., Polymer Preprints, 41(1), 770 (2000))。しかし、これは均質な高分子材料に較べて熱安定性が劣り、相分離や偏析を起こす可能性がある。

【0009】また、燐光発光性の金属錯体を高分子の側鎖に組み込んだ化合物(ペンダント型高分子錯体)も考えられるが、この場合でも製膜したときに高分子マトリクス中における燐光発光性錯体の自由度が大きいため、発光素子の熱安定性、寿命、輝度、発光効率などの面で不利である可能性がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、安定性に優れ、発光効率が高くかつ大面積の有機発光素子を量産するために必要とされる実用的な高分子系の燐光発光性材料は未だ存在しない。そこで、本発明は上記のような従来技術の問題点を解決し、高発光効率で大面積化が可能であり、かつ量産可能な有機発光素子を得るための高分子系発光材料を提供することを課題とする。

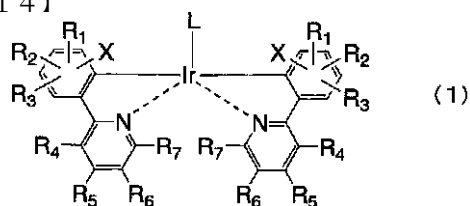
【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく種々検討した結果、イリジウム錯体部分を有する架橋重合性化合物を得ることに成功し、本発明を完成するに至った。

【0012】すなわち、本発明は以下の[1]～[30]で示される、新規化合物である架橋重合性化合物とこれら架橋重合性化合物の合成に必要な新規化合物である中間体、及びこれら架橋重合性化合物の製造方法を提供する。

【0013】[1] 式(1)で示される重合性化合物。

【化14】

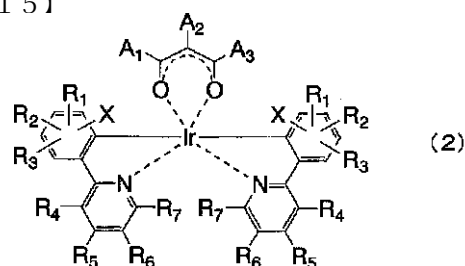


*

* [式中、Lは一価アニオン性の二座配位子、Xは重合性官能基を有する置換基、 $R_1 \sim R_7$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。]

【0014】[2] 式(2)で示される重合性化合物。

【化15】



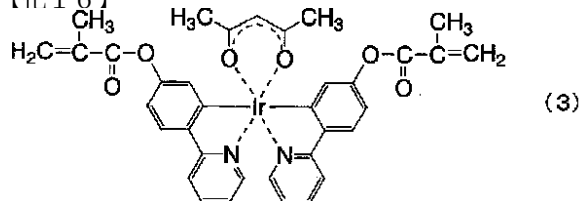
[式中、 $A_1 \sim A_3$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基、Xは重合性官能基を有する置換基、 $R_1 \sim R_7$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。]

[3] 前記式(1)または(2)におけるXの重合性官能基が炭素-炭素二重結合を有する基であることを特徴とする[1]または[2]に記載の重合性化合物。

[4] 前記式(1)または(2)におけるXがメタクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシエチルカルバモイルオキシ基、ビニルベンジルオキシ基のいずれかであることを特徴とする[1]または[2]に記載の重合性化合物。

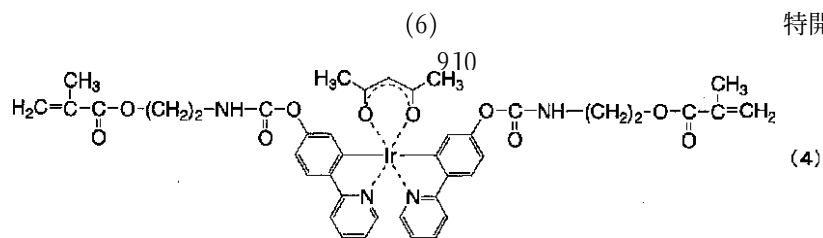
【0015】[5] 式(3)で示される重合性化合物。

【化16】

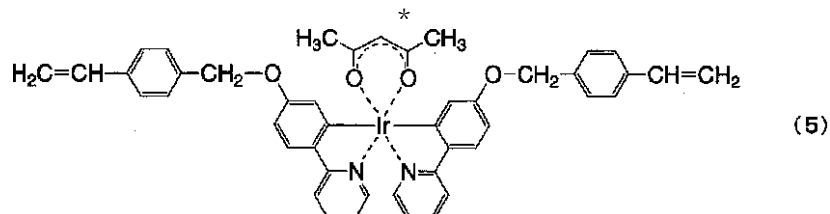


【0016】[6] 式(4)で示される重合性化合物。

【化17】

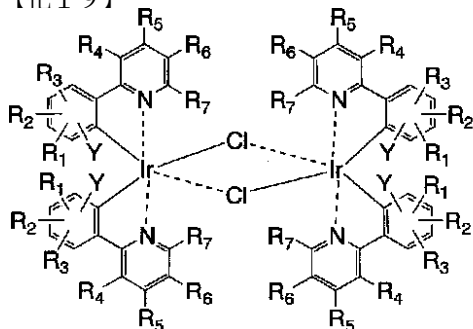


【0017】 [7] 式(5)で示される重合性化合物。
*【化18】



【0018】 [8] 式(6)で示されるイリジウム二核錯体と一価アニオン性の二座配位子Lを反応させた後、その反応生成物と、重合性官能基および式(6)の反応性官能基を有する置換基Yと反応して結合しうる官能基を併有する化合物とを反応させることを特徴とする単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【化19】



〔式中、Yは反応性官能基を有する置換基を表し、 $R_1 \sim R_7$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

【0019】 [9] 前記式(6)におけるYが活性水素を有する基である [8] に記載の単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

〔10〕 前記式(6)におけるYが水酸基である

[8] に記載の単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

〔11〕 重合性官能基および式(6)に由来する反応性官能基を有する置換基Yと反応して結合しうる官能基を有する化合物が重合性官能基を有する酸塩化物または重合性官能基を有するアルキルハライド化合物である

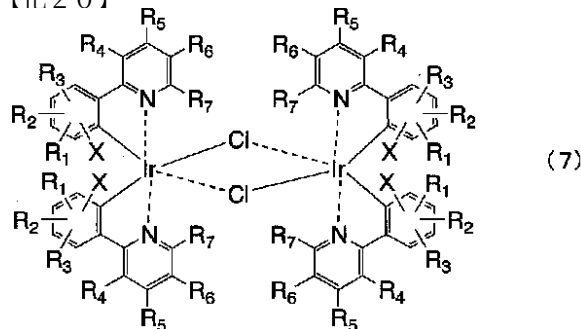
〔10〕 に記載の単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

〔12〕 重合性官能基を有する化合物が重合性官能基

を有するイソシアネート化合物である [9] または [10] に記載の単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【0020】 [13] 式(7)で示されるイリジウム二核錯体と一価アニオン性の二座配位子Lを反応させることを特徴とする単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【化20】

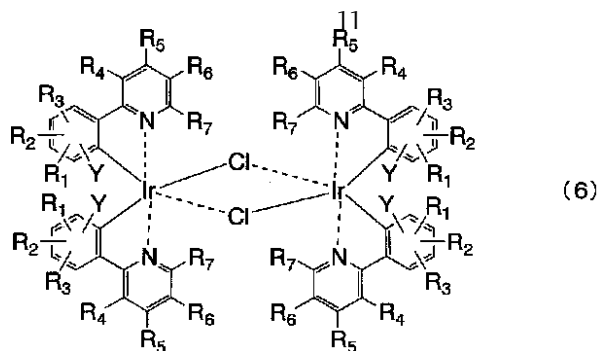


〔式中、Xは重合性官能基を有する置換基、 $R_1 \sim R_7$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

【0021】 [14] 前記式(7)におけるXがメタクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシエチルカルバモイルオキシ基、ビニルベンジルオキシ基のいずれか一つである [13] に記載の単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物の製造方法。

【0022】 [15] 式(6)で示されるイリジウム二核錯体。

【化21】

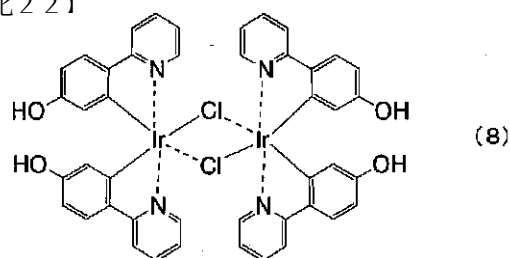


〔式中、Yは反応性官能基を有する置換基を表し、 $R_1 \sim R_7$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

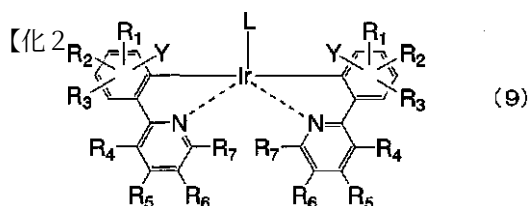
〔16〕 前記式(6)におけるYが水酸基である〔15〕に記載のイリジウム二核錯体。

【0023】〔17〕 式(8)で示されるイリジウム二核錯体。

〔化22〕



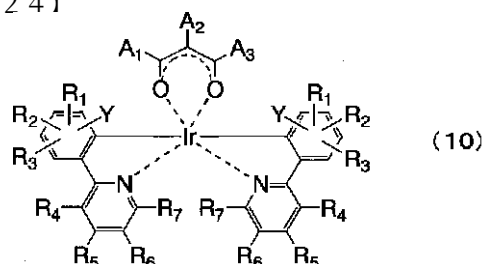
【0024】〔18〕 式(9)で示される化合物。



〔式中、Lは一価アニオン性の二座配位子、Yは反応性官能基を有する置換基、 $R_1 \sim R_7$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

【0025】〔19〕 式(10)で示される化合物。

〔化24〕



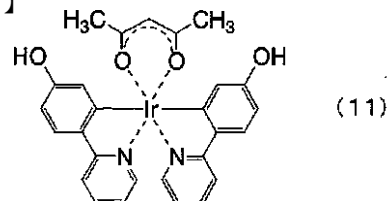
〔式中、 $A_1 \sim A_3$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン

原子またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基、Yは反応性官能基を有する置換基、 $R_1 \sim R_7$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

〔20〕 前記式(9)または(10)におけるYが水酸基である〔18〕または〔19〕に記載の化合物。

【0026】〔21〕 式(11)で示される化合物。

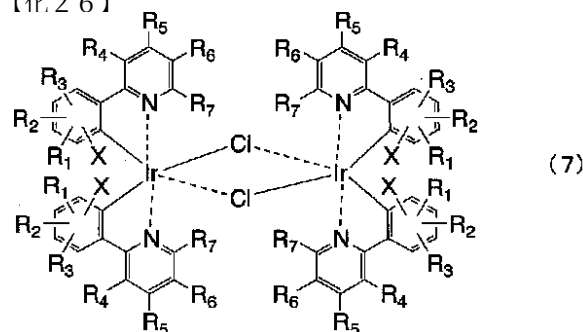
10 【化25】



【0027】〔22〕 式(7)で示されるイリジウム二核錯体。

〔化26〕

20



〔式中、Xは重合性官能基を有する置換基、 $R_1 \sim R_7$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

30 【23】 前記式(7)におけるXがメタクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシエチルカルバモイルオキシ基、ビニルベンジルオキシ基のいずれか一つである

〔22〕に記載のイリジウム二核錯体。

【0028】〔24〕 〔1〕～〔7〕のいずれか一つに記載の重合性化合物を含む組成物。

40 【25】 〔1〕～〔7〕のいずれか一つに記載の重合性化合物の重合体。

〔26〕 〔1〕～〔7〕のいずれか一つに記載の重合性化合物を1種以上含む組成物を重合してなる重合体。

【0029】〔27〕 〔1〕～〔7〕のいずれか一つに記載の重合性化合物を含むことを特徴とする発光材料。

〔28〕 〔1〕～〔7〕のいずれか一つに記載の重合性化合物を重合してなる発光材料。

〔29〕 〔1〕～〔7〕のいずれか一つに記載の重合性化合物を1種以上含む組成物を重合してなる発光材

料。

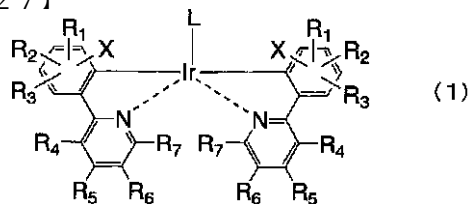
【0030】 [27]～[29]のいずれか一つに記載の発光材料を用いた有機発光素子。

【0030】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。

【0031】本発明により式(1)で表される重合性化合物が提供される。

【化27】



〔式中、Lは一価アニオン性の二座配位子、Xは重合性官能基を有する置換基、 $R_1 \sim R_7$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

【0032】式(1)においてLで表される一価アニオン性の二座配位子は、分子内にピリジン環、カルボニル基、イミン基などの非イオン性の配位座と、フェニル基、水酸基、カルボキシル基などの水素イオンが1つ脱離して一価のアニオン性配位座になり得る部位を有する化合物、あるいはβ-ジケトンのように水素イオンが1つ脱離して、2つの配位座を含む共役構造が全体として一価アニオン性となり得る構造を有する化合物から水素イオンが1つ脱離し、一価のアニオンとなった化合物である。とくにこれらの化合物の中で、2つの配位座が1つのイリジウム原子に配位したときに、イリジウム原子を含めて五員環もしくは六員環構造を形成し得る化合物が好ましい。その例としては、2-フェニルピリジン、β-ジケトン、ピコリン酸、N-アルキルサリチルイミン、8-ヒドロキシキノリン及びそれらの誘導体から水素イオンが1つ脱離し、1価のアニオンとなった化合物を挙げることが出来る。これら二座配位子の中でも発光特性という観点から、β-ジケトン、ピコリン酸あるいはN-アルキルサリチルイミンから水素イオンが1つ脱離し、一価のアニオンとなった化合物が好ましい。

【0033】式(1)においてXで表される重合性官能基を有する置換基における重合性官能基は、ラジカル重合性、カチオン重合性、アニオン重合性、付加重合性、縮合重合性のいずれであってもよいが、ラジカル重合性の官能基が好ましい。この重合性官能基としては炭素-炭素二重結合を有する基が好ましく、ビニル基、アリル基、アルケニル基、アクリロイルオキシ基及びメタクリロイルオキシ基等のアルケノイルオキシ基、メタクリロイルオキシエチルカルバメート基等のウレタン(メタ)アクリロイルオキシ基、スチリル基及びその誘導体、ビ*

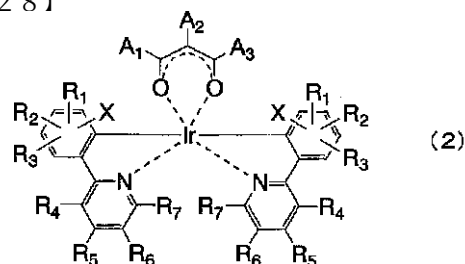
*ニルアシド基及びその誘導体などを有する置換基を挙げることができる。これらの重合性官能基の中で、その重合性という観点から、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ウレタン(メタ)アクリロイルオキシ基、スチリル基が好ましい。また、これら重合性官能基を有する置換基としてはメタクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシエチルカルバモイルオキシ基、ビニルベンジルオキシ基などを例示することができるが、何らこれに限定されるものではない。また、これらの置換基が結合する位置は、フェニルピリジン配位子のフェニル基の3位、4位、5位、6位のいずれの位置でもよい。

【0034】本発明の各式における「ヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基」とは、本発明の主旨を損なわない限り制限はないが、好ましくは炭素数1～20のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アリル基、アリルオキシ基、アラキル基もしくはアラキルオキシ基またはそれらのハロゲン置換体などが挙げられる。

【0035】式(1)における $R_1 \sim R_7$ としては水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸メチル等のスルホン酸エステル基、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ターシャリーブチル、アミル、ヘキシル等のアルキル基、またメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソブトキシ、ターシャリーブトキシ等のアルコキシ基、アラキル基、更にはアセトキシ基、プロポキシカルボニル基などのエステル基等の有機基を挙げることができる。また、これらの有機基は、更にハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基等の置換基を有していてもよい。これらの中では水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基が好ましい。なお、式(1)では2つのフェニルピリジン骨格に結合している $R_1 \sim R_7$ は同一のものであるが、2つのフェニルピリジン骨格で別々のものであってもよい。

【0036】式(1)で表される化合物のうち、Lで表される一価アニオン性の二座配位子がβ-ジケトンから水素イオンが1つ脱離した化合物である化合物を式(2)に示す。

【化28】



〔式中、 $A_1 \sim A_3$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基、Xは重合性官能基を有する置換基、 $R_1 \sim R_7$ は

それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。]

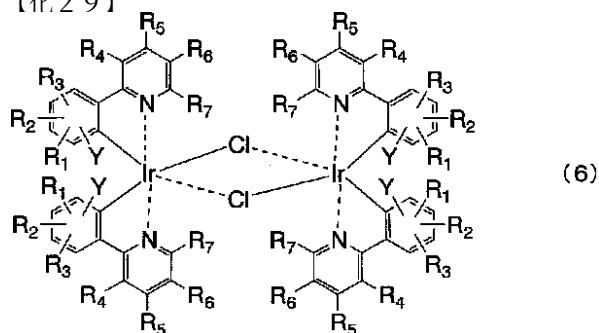
【0037】式(2)における $A_1 \sim A_3$ としては水素原子、ハロゲン原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ターシャリーブチル、アミル、ヘキシル等のアルキル基、またメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソブトキシ、ターシャリーブトキシ等のアルコキシ基、アラルキル基、更にはアセトキシ基、プロポキシカルボニル基などのエステル基等の有機基を挙げることができる。また、これらの有機基は、更にハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。

【0038】式(2)においてXで表される重合性官能基を有する置換基および $R_1 \sim R_7$ は式(1)の場合と同じものを意味する。

【0039】次に、本発明による重合性化合物の合成方法の例を以下に挙げるが、本発明は何らこれらに限定されるものではない。

【0040】第1の合成方法は式(6)で示される反応性置換基を有するイリジウムの二核錯体と、水素イオンが1つ脱離して一価アニオン性二座配位子となり得る化合物を反応させることにより反応性置換基を有する単核のイリジウム錯体を中間体として得、この中間体の反応性置換基と重合性置換基を有する化合物を反応させることにより単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物を得る方法である。

【化29】



[式中、Yは反応性官能基を有する置換基を表し、 $R_1 \sim R_7$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。]

【0041】式(6)のイリジウムの二核錯体は公知の方法(S. Lamansky et al., Inorganic Chemistry, 40, 1704 (2001))により合成することができる。

【0042】式(6)のYは反応性官能基を有する置換基であり、その官能基としては水酸基、メルカプト基、アミノ基、カルボキシ基など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。反応性官能基

を有する置換基Yは上記官能基そのものであってもよく、ヒドロキシメチル基のように官能基を含む置換基であってもよい。また、Yの反応性官能基は保護基で保護されていてもよい。この場合は保護基により保護されたままで反応を行って一価アニオン性の二座配位子Lを有するイリジウム単核錯体を得た後、脱保護により反応性官能基を有する置換基Yを有するイリジウム錯体を中間体として得る。その後、この中間体の反応性官能基と重合性官能基を有する化合物と反応させることにより、単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物を得る。尚、これら反応性置換基の官能基としては前述の重合性置換基は除かれる。

【0043】式(6)の $R_1 \sim R_7$ は式(1)の場合と同じものを意味する。また、式(1)の場合と同じく、式(6)の4つのフェニルピリジン骨格に結合している $R_1 \sim R_7$ は個々のフェニルピリジン骨格において別々のものであってもよい。

【0044】水素イオンが1つ脱離して一価アニオン性二座配位子となり得る化合物としては、2-フェニルピリジン、 β -ジケトン、ピコリン酸、N-アルキルサリチルイミン、8-ヒドロキシキノリン及びそれらの誘導体などを例示することができるが、なんらこれらに限定されるものではない。

【0045】式(6)の反応性官能基を有する置換基Yを有するイリジウム二核錯体と、水素イオンが1つ脱離して一価アニオン性二座配位子となり得る化合物との反応で得られる反応性官能基を有する置換基Yを有する単核イリジウム錯体と反応させる重合性官能基を有する化合物は、重合性の基以外に式(6)の反応性官能基を有する置換基Yと反応する官能基を有している必要がある。また、式(6)の $R_1 \sim R_7$ は上記の単核イリジウム錯体と反応させる重合性官能基を有する化合物と反応しない基を選択しておく必要がある。

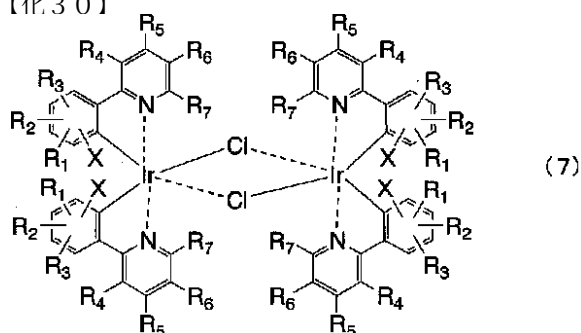
【0046】上記中間体と反応させる重合性官能基を有する化合物としては重合性酸塩化物、重合性アルキルハライド、重合性イソシアネートなどを例示することができるが、何らこれらに限定されるものではない。これらの化合物における重合性官能基は、ラジカル重合性、カチオン重合性、アニオン重合性、付加重合性、縮合重合性のいずれであってもよいが、ラジカル重合性の官能基が好ましい。この重合性官能基としては炭素-炭素二重結合を有する基が好ましく、ビニル基、アリル基、アルケニル基、アクリロイルオキシ基及びメタクリロイルオキシ基等のアルケノイルオキシ基、メタクリロイルオキシエチルカルバメート基等のウレタン(メタ)アクリロイルオキシ基、スチリル基及びその誘導体、ビニルアシド基及びその誘導体など有するものを挙げることができる。これらの重合性官能基の中で、その重合性という観点から、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ウレタン(メタ)アクリロイルオキシ基、スチリル

基が好ましい。具体的には、重合性酸塩化物としてはアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライド等が挙げられ、重合性アルキルハライドとしてはビニルベンジルクロライド等が挙げられ、重合性イソシアネートとしてはメタクリロイルイソシアネート、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート等が挙げられる。

【0047】本発明による重合性化合物の第2の合成方法は上記式(7)で示される重合性官能基を有するイリジウム二核錯体と水素イオンが1つ脱離して一価アニオン性二座配位子となり得る化合物を反応させることにより直接、単核イリジウム錯体部分を含む重合性化合物を得る方法である。

【0048】

【化30】



〔式中、Xは重合性官能基を有する置換基、 $R_1 \sim R_7$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～20の有機基を表す。〕

【0049】式(7)においてXで表される重合性官能基を有する置換基は式(1)の場合と同じものを意味する。また、 $R_1 \sim R_7$ は式(6)と同様である。

【0050】水素イオンが1つ脱離して一価アニオン性二座配位子となり得る化合物としては、2-フェニルピリジン、 β -ジケトン、ピコリン酸、N-アルキルサリチルイミン、8-ヒドロキシキノリン及びそれらの誘導体などを例示することができるが、なんらこれらに限定されるものではない。

【0051】本発明による架橋重合性化合物は2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、ベンゾイルパーオキサイド等の熱重合開始剤やベンゾフェノンの紫外線重合開始剤を用いることにより容易に重合を行うことができ、イリジウム錯体部分を含む重合体を提供することができる。重合体は、本発明による重合性化合物のうち1種類によるホモ重合体、また、本発明の重合性化合物のうち2種類以上による共重合体、更には本発明の重合性化合物のうちの1種類以上と本発明の重合性化合物以外の重合性化合物の1種類以上との共重合体のいずれであってもよい。ここで、本発明の重合性化合物以外の重合性化合物としてはビニルカルバゾールなどの正孔輸送性化合物、重合性官能基を有するオキサジ

アゾール誘導体あるいはトリアゾール誘導体などの電子輸送性化合物、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル、スチレン及びその誘導体などのキャリア輸送性を持たない化合物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。

【0052】本発明による架橋重合性化合物の単独重合体は架橋構造を持つことになるため、一般にその架橋重合体そのものを成形し、膜状にすることは困難である。溶液重合法で本発明の架橋重合性化合物を単独重合すると、架橋重合体が生ずる。従って、一般には溶媒や、液体の他のモノマーに溶解し、スピンコート法、ディップコート法、インクジェットプリンティング法、スクリーン印刷法やマイクログラビア法を始めとする各種印刷法で成膜した後に上記の方法により重合して、膜状の架橋重合体とすることができる。しかしながら、本発明による架橋重合性化合物は多量の単官能の他のモノマーと共重合することで溶媒に可溶性重合体として得ることができ、溶液状態で有機発光素子基板上などへ塗布することができる。但し、この場合は単官能モノマーの比率を本発明による架橋重合性化合物に対し大過剰使用する必要がある。

【0053】図1は本発明の有機発光素子構成の一例を示す断面図であり、透明基板上に設けた陽極と陰極の間にホール輸送層、発光層、電子輸送層を順次設けたものである。また、本発明の有機発光素子構成は図1の例のみに限定されず、陽極と陰極の間に順次、1) ホール輸送層/発光層、2) 発光層/電子輸送層、のいずれかを設けたものでもよく、更には3) ホール輸送材料、発光材料、電子輸送材料を含む層、4) ホール輸送材料、発光材料を含む層、5) 発光材料、電子輸送材料を含む層、6) 発光材料の単独層、のいずれかの層を一層設けるだけでもよい。また、図1に示した発光層は1層であるが、2つ以上の層が積層されていてもよい。

【0054】本発明の重合性化合物を有機発光素子の発光層として形成する場合、本発明の重合性化合物を下層上に塗布後、重合してもよく、あらかじめ重合された重合物を塗布(コーティング)してもよい。塗布の場合、適切な溶媒に溶解したものを塗布し、その後、溶媒を乾燥することもできる。

【0055】本発明の有機発光素子の発光層は発光材料として本発明の重合性化合物および/またはその重合体を含む層であるが、他の発光物質、ホール輸送物質、電子輸送物質などが含まれていてもよい。

【0056】本発明に係る有機発光素子では発光層の両側または片側にホール輸送層、電子輸送層を形成させることにより、さらに発光効率及び/または耐久性の改善を達成できる。

【0057】ホール輸送層を形成するホール輸送材料としてはTPD(N, N'-ジメチル-N, N'-(3-

メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' ジアミン)、 α -NPD (4, 4' - ビス [N - (1 - ナフチル) - N - フェニルアミノ] ビフェニル)、m-MTDA (4, 4', 4' - トリス (3 - メチルフェニルフェニルアミノ) トリフェニルアミン) などのトリフェニルアミン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリ (3, 4 - エチレンジオキシチオフェン) などの既知のホール輸送材料が使用できるが、特にこれらに限定されることはない。これらのホール輸送材料は単独でも用いられるが、異なるホール輸送材料と混合または積層して用いてもよい。ホール輸送層の厚さは、ホール輸送層の導電率にもよるので一概に限定はできないが、10 nm ~ 10 μ m が好ましく、10 nm ~ 1 μ m が更に好ましい。

【0058】電子輸送層を形成する電子輸送材料としては、Alq₃ (トリスアルミニウムキノリノール) などのキノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体などの既知の電子輸送材料が使用できるが、特にこれらに限定されることはない。これらの電子輸送材料は単独でも用いられるが、異なる電子輸送材料と混合または積層して用いてもよい。電子輸送層の厚さは、電子輸送層の導電率にもよるので一概に限定はできないが、10 nm ~ 10 μ m が好ましく、10 nm ~ 1 μ m が更に好ましい。

【0059】上記の各層に用いられる発光材料、ホール輸送材料および電子輸送材料はそれぞれ単独で各層を形成するほかに、高分子材料をバインダとして各層を形成することもできる。これに使用される高分子材料としては、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイドなどを例示できるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0060】上記の各層に用いられる発光材料、ホール輸送材料および電子輸送材料の成膜方法は、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、コーティング法、印刷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コーティング法が用いられることが多い。

【0061】本発明に係る有機発光素子の陽極材料としては、ITO (酸化インジウムスズ)、酸化錫、酸化亜鉛、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性高分子などの既知の透明導電材料が使用できるが、特にこれらに限定されることはない。この透明導電材料による電極の表面抵抗は1 ~ 50 Ω /□ (オーム/スクエア) であることが好ましい。これらの陽極材料の成膜方法としては、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、化学反応法、コーティング法などを用いることができるが、これらに特に限定されることはない。陽極の

厚さは50 ~ 300 nm が好ましい。

【0062】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。

【0063】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10 nm ~ 1 μ m が好ましく、50 ~ 500 nm が更に好ましい。

【0064】また、陰極と、電子輸送層または陰極に隣接して積層される有機層との間に、電子注入効率を向上させる目的で、厚さ0.1 ~ 10 nm 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。

【0065】また、発光層の陰極側に隣接して、ホールが発光層を通過することを抑え、発光層内で電子と効率よく再結合させる目的で、ホール・ブロック層が設けられていてもよい。これにはトリアゾール誘導体やオキサジアゾール誘導体などの既知の材料が用いられるが、特にこれに限定されることはない。

【0066】本発明に係る有機発光素子の基板としては、発光材料の発光波長に対して透明な絶縁性基板が使用でき、ガラスのほか、PET (ポリエチレンテレフタレート) やポリカーボネートを始めとする透明プラスチックなどの既知の材料が使用できるが、特にこれらに限定されることはない。

【0067】本発明の有機発光素子は、既知の方法でマトリックス方式またはセグメント方式による画素を構成することができ、また、画素を形成せずにバックライトとして用いることもできる。

【0068】

【実施例】以下に本発明について代表的な例を示し、更に具体的に説明する。尚、これらは説明のための単なる例示であって、本発明は何らこれらに限定されるものではない。

【0069】<測定装置等>

1) ¹H-NMR

日本電子 (JEOL) 製 JNM EX270

270 MHz 溶媒: 重クロロホルムまたは重ジメチルスルホキシド

2) 元素分析装置

RECO社製 CHNS-932型

3) GPC測定(分子量測定)

カラム: Shodex KF-G+KF804L+KF802+KF801

溶離液: テトラヒドロフラン (THF)

温度: 40°C

検出器: RI (Shodex RI-71)

4) ICP元素分析

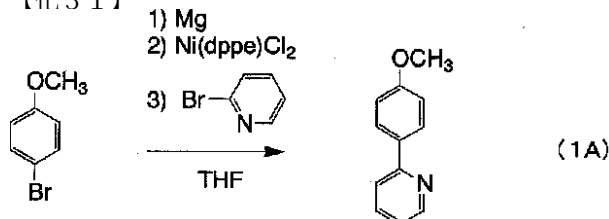
島津製作所製 ICPS 8000

【0070】(実施例1) 重合性化合物: イリジウム (III) ビス(2-(4-メタクリロイルオキシフェニル)ピリジナート)(アセチルアセトナート)(以下、Ir(4-MA-ppy)₂(acac)と略す。)の合成

スキーム(1A)に示すように、2-(4-メトキシフェニル)ピリジン(以下、4-MeO-Hppyと略す)を合成した。即ち、アルゴン気流下において4-ブロモアニソール22.4g(120mmol)から脱水テトラヒドロフラン(以下、THFと略す。)中でマグネシウム(Mg)3.4g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15.8g(100mmol)と(1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン)ジクロロニッケル(II)(Ni(dppe)Cl₂)1.8g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250mlを加えた後、クロロホルムで洗浄した。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-Hppy 15.1gを得た。収率68%。同定は¹H-NMR、CHN元素分析で行った。¹H NMR(270MHz, CDCl₃), ppm: 8.65(d, 1H), 7.95(d, 2H), 7.71(t, 1H), 7.66(d, 1H), 7.16(t, 1H), 7.00(d, 2H), 3.86(s, 3H). Anal. Found: C 77.52, H 6.10, N 7.40. Calcd: C 77.81, H 5.99, N 7.56.

【0071】

【化31】

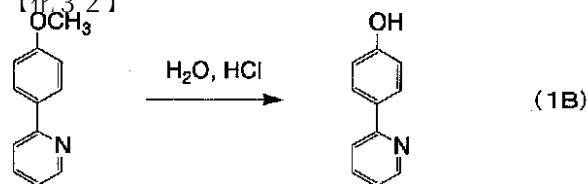


【0072】次いで、スキーム(1B)に示すように、2-(4-ヒドロキシフェニル)ピリジン(以下、4-

OH-Hppyと略す。)を合成した。即ち、4-MeO-Hppy 15.0g(80.1mmol)を濃塩酸中に溶解させ密閉容器中130°Cで4時間攪拌した。反応液を炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、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ることにより無色の結晶として4-OH-Hppy 10.0gを得た。収率73%。同定は¹H-NMR、CHN元素分析で行った。¹H NMR(270MHz, CDCl₃), ppm: 8.63(d, 1H), 7.82(d, 2H), 7.74(t, 1H), 7.65(d, 1H), 7.20(t, 1H), 6.85(d, 2H). Anal. Found: C 76.91, H 5.39, N 8.02. Calcd: C 77.17, H 5.30, N 8.18.

【0073】

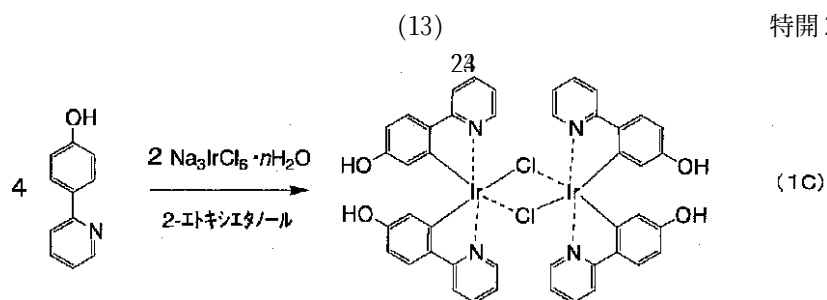
【化32】



次いで、スキーム(1C)に示すように、イリジウムの2核錯体、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、[Ir(4-OH-ppy)₂Cl]₂と略す。)を合成した。即ち、4-OH-Hppy 0.86g(5.0mmol)とヘキサクロイリジウム(III)酸ナトリウム水和物1.00gを2-エトキシエタノール:水=3:1(体積比)の混合溶媒40mlに溶解し、30分間アルゴンガスを吹き込んだ後、還流下に6時間攪拌した。溶媒を留去し、残った固体を蒸留水とクロロホルムで洗浄し、真空下で5時間乾燥することにより、黄色粉末として[Ir(4-OH-ppy)₂Cl]₂ 0.63gを得た。収率74%。同定は¹H-NMRとCHN元素分析で行った。¹H NMR(270 MHz, DM SO-d₆), ppm: 9.66(d, 2H, J = 5.9 Hz), 9.38(d, 2H, J = 5.7 Hz), 8.0 - 7.9(m, 8H), 7.61(d, 2H, J = 8.1 Hz), 7.54(d, 2H, J = 8.4 Hz), 7.38(dd, 2H, J = 6.2, 6.2 Hz), 7.26(dd, 2H, J = 5.7, 5.7 Hz), 6.33(dd, 2H, J = 8.6, 2.4 Hz), 6.28(dd, 2H, J = 8.4, 2.4 Hz), 5.67(d, 2H, J = 2.2 Hz), 5.12(d, 2H, J = 2.4 Hz). Anal. Found: C 46.66, H 2.89, N 4.90. Calcd: C 46.52, H 2.84, N 4.93.

【0074】

【化33】

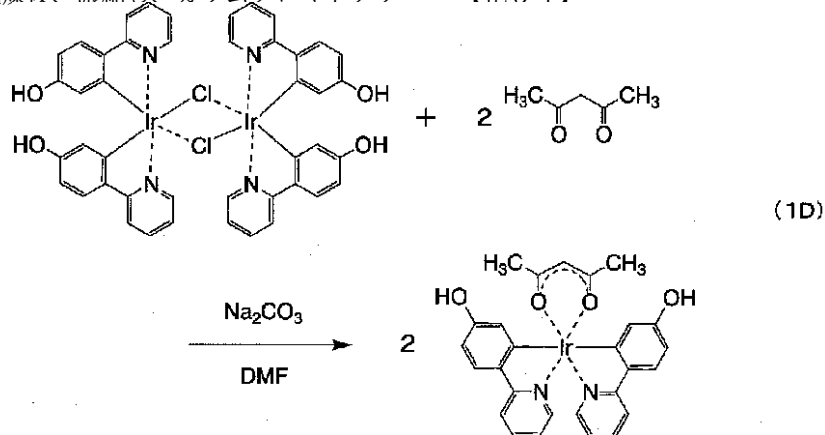


次いで、スキーム(1D)に示すように、イリジウム(I I I)ビス(2-(4-ヒドロキシフェニル)ピリジナート)(アセチルアセトナート)(以下、Ir(4-OH-ppy)₂(acac)と略す。)を合成した。即ち、[Ir(4-OH-ppy)₂Cl]₂ 227.2mg(0.2mmol)、炭酸ナトリウム212.0mg(2.0mmol)にアルゴン気流下において脱水N,N-ジメチルホルムアミド(以下、DMFと略す。)20mlと2,4-ペンタンジオン60.0mg(0.6mmol)を加え、80℃で2時間攪拌した。反応液に100mlの水を加えた後、クロロホルムで抽出し、飽和食塩水と蒸留水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し、カラムクロマトグラ

*フィー(シリカゲル、メタノール：クロロホルム=5：95、体積比)で精製した。さらにそれをヘキサン/アセトンより再結晶することにより黄色の結晶としてIr(4-OH-ppy)₂(acac) 152.0mgを得た。収率60%。同定は¹H-NMRとCHN元素分析で行った。¹H NMR(270 MHz, CDCl₃), ppm: 8.35(d, 2H, J = 5.7 Hz), 7.7 - 7.6(m, 4H), 7.41(d, 2H, J = 10.6 Hz), 7.04(ddd, 2H, J = 5.8, 5.8, 2.4 Hz), 6.33(dd, 2H, J = 8.4, 2.4 Hz), 5.70(d, 2H, J = 2.7 Hz), 5.24(s, 1H), 1.78(s, 6H). Anal. Found: C 51.31, H 3.76, N 4.40. Calcd: C 51.34, H 3.67, N 4.43.

【0075】

【化34】

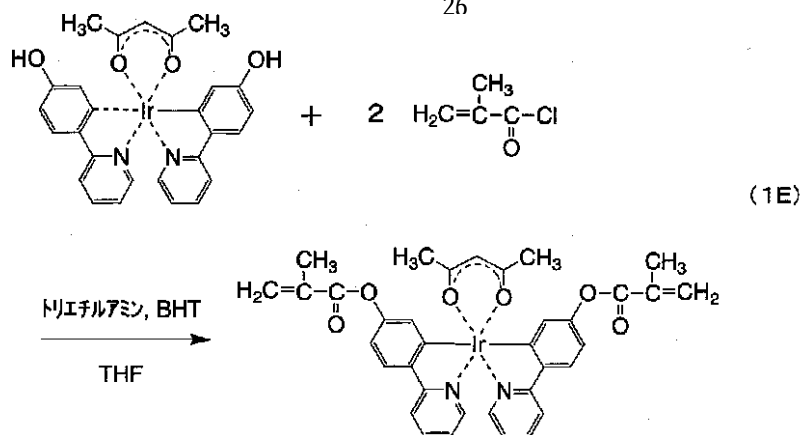


【0076】次いで、スキーム(1E)に示すように、Ir(4-MA-ppy)₂(acac)を合成した。即ち、Ir(4-OH-ppy)₂(acac) 63.2mg(0.1mmol)と2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(以下、BHTと略す。)0.1mgをアルゴン気流下において脱水THF 10mlに溶解し、トリエチルアミン81.0mg(0.8mmol)とメタクリル酸クロライド41.8mg(0.4mmol)を加え、室温で2時間攪拌した。反応液に水50mlを加え、クロロホルムで抽出し、飽和食塩水と蒸留水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、メタノール：クロロホルム=2：98、

体積比)で精製した。さらにそれをヘキサン/クロロホルムより再結晶することにより黄色の結晶としてIr(4-MA-ppy)₂(acac) 65.3mgを得た。収率85%。同定は¹H-NMRとCHN元素分析で行った。¹H NMR(270 MHz, DMSO-d₆), ppm: 8.38(d, 2H, J = 5.7 Hz), 8.15(d, 2H, J = 8.6 Hz), 7.95(m, 2H), 7.78(d, 2H, J = 8.9 Hz), 7.39(m, 2H), 6.61(d, 2H, J = 8.4, 2.4 Hz), 6.09(s, 2H), 5.76(s, 2H), 5.71(d, 2H, J = 2.4 Hz), 5.27(s, 1H), 1.86(s, 3H), 1.73(s, 3H). Anal. Found: C 54.68, H 4.13, N 3.61. Calcd: C 54.75, H 4.07, N 3.65.

【0077】

【化35】



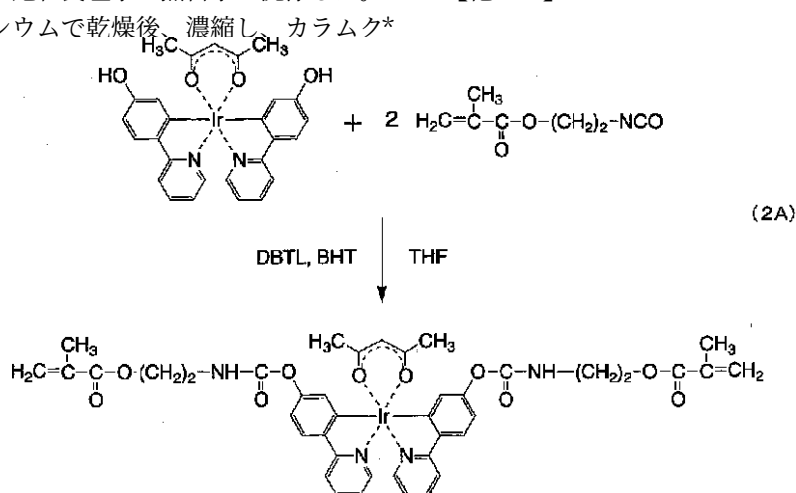
【0078】（実施例2）重合性化合物：イリジウム（III）ビス（2-（4-（2-（メタクリロイルオキシ）エチルカルバモイルオキシ）フェニル）ピリジナート）（アセチルアセトナート）（以下、Ir（4-MOI-ppy）₂（acac）と略す。）の合成スキーム（2A）に示すように、Ir（4-MOI-ppy）₂（acac）を合成した。即ち、実施例1における中間体であるIr（4-OH-ppy）₂（acac）63.2mg（0.1mmol）、BHT 0.2mg、ジブチル錫（IV）ジラウレート（以下、DBTLと略す。）1.3mgをアルゴン気流下において脱水THF 10mlに溶解し、さらにメタクリロイルオキシエチルイソシアネート（昭和電工製、商品名「カレンズMOI」）62.0mg（0.4mmol）を加えて50℃で1時間攪拌した。反応液に水50mlを加え、クロロホルムで抽出し、飽和食塩水と蒸留水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し、カラムク*

*ロマトグラフィー（シリカゲル、メタノール：クロロホルム＝5：95、体積比）で精製した。さらにそれをヘキサン／クロロホルムより再結晶することにより黄色の結晶としてIr（4-MOI-ppy）₂（acac）

73.5mgを得た。収率78%。同定は¹H-NMR RとCHN元素分析で行った。¹H NMR(270 MHz, DMSO-d₆), ppm: 8.37(d, 2H, J = 5.9 Hz), 8.1(d, 2H, J = 7.8 Hz), 7.93(dd, 2H, J = 8.0, 8.0 Hz), 7.70(d, 2H, J = 8.6 Hz), 7.64(t, 2H), 7.4(dd, 2H, J = 6.3, 6.3 Hz), 6.56(dd, 2H, J = 8.2, 2.3 Hz), 6.02(s, 2H), 5.7 - 5.6(m, 4H), 5.26(s, 1H), 4.06(t, 4H, J = 5.4), 3.3(m, 4H, overwrapped with H₂O), 1.85(s, 6H), 1.73(s, 6H). Anal. Found: C 52.22, H 4.47, N 5.86. Calcd: C 52.28, H 4.39, N 5.95.

【0079】

【化36】



【0080】（実施例3）重合性化合物：イリジウム（III）ビス（2-（4-（4-ビニルベンジルオキシ）フェニル）ピリジナート）（アセチルアセトナート）（以下、Ir（4-ST-ppy）₂（acac）と略す。）の合成スキーム（3A）に示すように、Ir（4-ST-ppy）₂（acac）を合成した。即ち、実施例1における中間体であるIr（4-OH-ppy）₂（acac）

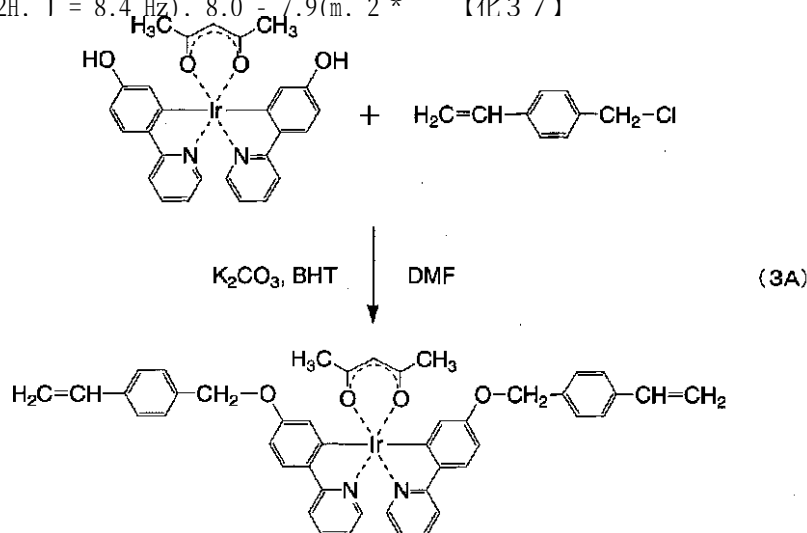
c）63.2mg（0.1mmol）、BHT 0.2mg、炭酸カリウム138.2mg（1.0mmol）をアルゴン気流下において脱水DMF 10mlに溶解し、さらに4-ビニルベンジルクロライド61.0mg（0.4mmol）を加え、80℃で6時間攪拌した。反応液に水50mlを加え、クロロホルムで抽出し、飽和食塩水と蒸留水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し、カラムクロマトグラフィー

(シリカゲル、メタノール：クロロホルム＝5：95、体積比)で精製した。それをヘキサン／クロロホルムより再結晶することにより黄色の結晶として $\text{Ir}(\text{4-S-T-ppy})_2(\text{acac})$ 62.2mgを得た。収率72%。同定は $^1\text{H-NMR}$ とCHN元素分析で行った。 $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, DMSO-d_6), ppm: 8.37(d, 2H, $J = 5.9$ Hz), 8.13(d, 2H, $J = 8.4$ Hz), 8.0 - 7.9(m, 2 *

*H), 7.75(d, 2H, $J = 8.9$ Hz), 7.5 - 7.3(m, 10H), 6.73(m, 2H), 6.59(dd, 2H, $J = 8.2, 2.4$ Hz), 5.88(d, 2H, $J = 17.8$ Hz), 5.73(d, 2H, $J = 2.4$ Hz), 5.3 - 5.2(m, 7H), 1.78(s, 3H). Anal. Found: C 62.58, H 4.65, N 3.20. Calcd: C 62.55, H 4.55, N 3.24.

【0081】

【化37】



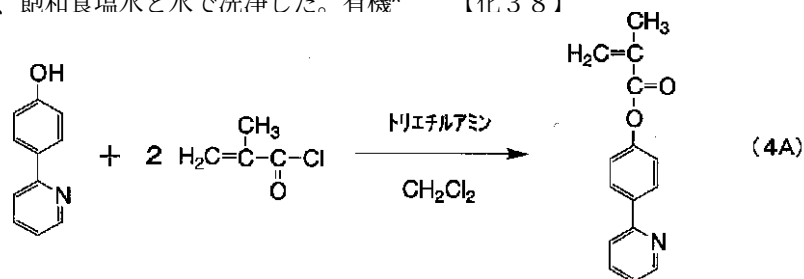
【0082】(実施例4) 重合性化合物： $\text{Ir}(\text{4-M-A-ppy})_2(\text{acac})$ の第2の合成法

スキーム(4A)に示すように、2-(4-メタクリロイルオキシフェニル)ピリジン(以下、4-MA-Hppyと略す。)を合成した。即ち、実施例1における中間体である4-OH-Hppy 3.42g (20.0 mmol)をアルゴン気流下において脱水ジクロロメタン20mlに溶解し、トリエチルアミン6.07g (60.0 mmol)を加え、メタクリル酸クロライド3.14g (30.0 mmol)を1時間で滴下した後、室温で2時間攪拌した。反応液に水100mlを加え、クロロホルムで抽出し、飽和食塩水と水で洗浄した。有機*

*層を硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し、カラムクロマトグラフィー(シリカゲル、クロロホルム)で精製した。さらにそれをヘキサン／クロロホルムより再結晶することにより無色の結晶として4-MA-Hppy 4.16gを得た。収率87%。同定は $^1\text{H-NMR}$ とCHN元素分析で行った。 $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3), ppm: 8.63(d, 1H, $J = 4.9$ Hz), 7.98(d, 2H, $J = 8.6$ Hz), 7.5 - 7.6(m, 2H), 7.2 - 7.1(m, 3H), 6.01(s, 1H), 5.53(s, 1H), 1.83(s, 3H). Anal. Found: C 75.26, H 5.53, N 5.79. Calcd: C 75.30, H 5.48, N 5.85.

【0083】

【化38】



次いで、スキーム(4B)に示すように、イリジウムの2核錯体、ビス(μ -クロロ)テトラキス(2-(4-メタクリロイルオキシフェニル)ピリジン)ジイリジウム(III) (以下、 $[\text{Ir}(\text{4-MA-ppy})_2\text{Cl}]_2$ と略す。)を合成した。即ち、4-MA-Hppy 1.20g (5.0 mmol)とヘキサクロイリジウム(III)酸ナトリウム水和物1.00gを2-エトキシエタノール：水＝3：1、体積比の混合溶媒450

0mlに溶解し、30分間アルゴンガスを吹き込んだ後、還元下に6時間攪拌した。生じた沈殿をろ取り、エタノールと少量のアセトンで洗浄し、真空下で5時間乾燥することにより、黄色粉末として $[\text{Ir}(\text{4-MA-ppy})_2\text{Cl}]_2$ 0.87gを得た。収率82%。同定は $^1\text{H-NMR}$ とCHN元素分析で行った。 $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, DMSO-d_6), ppm: 9.64(d, 2H, $J = 5.7$ Hz), 9.37(d, 2H, $J = 5.7$ Hz), 8.2 - 8.1(m, 4H), 7.75(m, 4

29

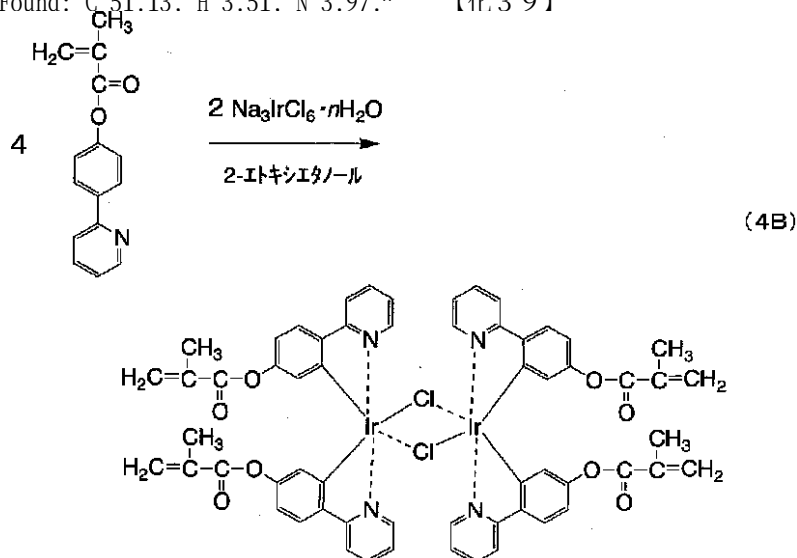
30

H), 7.6 - 7.5(m, 8H), 6.56(m, 4H), 5.87(d, 2H, J = 2.4 Hz), 5.38(d, 2H, J = 2.4 Hz), 6.09(s, 2H), 6.03(s, 2H), 5.79(s, 2H), 5.74(s, 2H), 1.89(s, 6H), 1.87(s, 6H). Anal. Found: C 51.13. H 3.51. N 3.97.*

* Calcd: C 51.17, H 3.44, N 3.98.

【0084】

【化39】

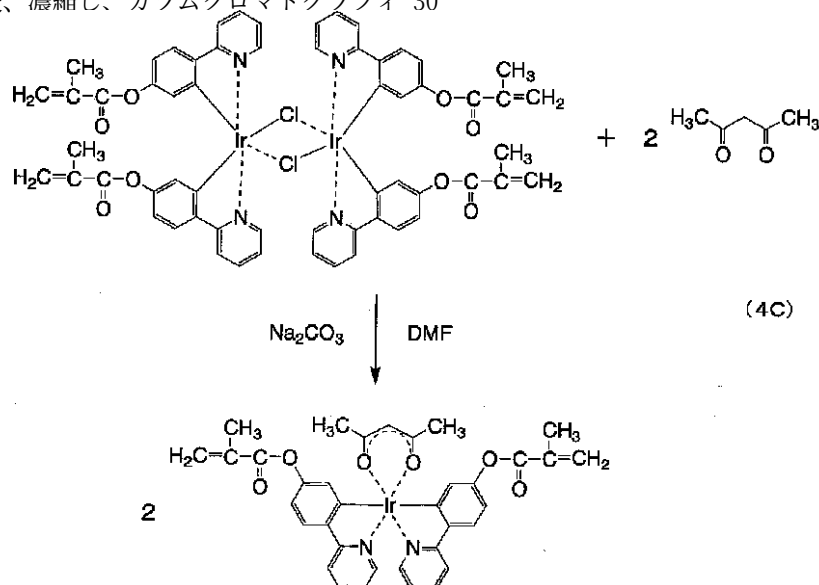


【0085】次いで、スキーム(4C)に示すように、Ir(4-MA-ppy)₂(acac)を合成した。即ち、[Ir(4-MA-ppy)₂Cl]₂ 281.7mg (0.2mmol)、炭酸ナトリウム212.0mg (2.0mmol)にアルゴン気流下において脱水DMF 20mlと2, 4-ペンタンジオン60.0mg (0.6mmol)を加え、80℃で2時間攪拌した。反応液に100mlの水を加えた後、クロロホルムで抽出し、飽和食塩水と蒸留水で洗浄した。有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し、カラムクロマトグラフィ*30

* (シリカゲル、メタノール：クロロホルム=2：98、体積比)で精製した。さらにそれをヘキサン/クロロホルムより再結晶することにより黄色の結晶としてIr(4-MA-ppy)₂(acac) 221.1mgを得た。収率72%。同定は¹H-NMRとCHN元素分析で行い、実施例1で合成された化合物と同一であることを確認した。

【0086】

【化40】



【0087】(実施例5) N-ビニルカルバゾール-Ir(4-MA-ppy)₂(acac)共重合体(以下、VCz-co-Ir(4-MA-ppy)₂(acac)と略す。)の合成
発光機能を有する単位としてIr(4-MA-ppy)₂(acac)、ホール輸送機能を有する単位としてN

ービニルカルバゾールを含有する発光材料として上記共重合体を合成した。Nービニルカルバゾール 966mg (5.0mmol)、Ir(4-MA-ppy)₂(acac) 38.4mg (0.05mmol)、AIBN 8.2mg (0.05mmol)を脱水トルエン25mlに溶解させ、さらに1時間アルゴンを吹き込んだ。この溶液を80℃まで昇温し、重合反応を開始させ、そのまま8時間攪拌した。冷却後、反応液をメタノール 250ml中に滴下して重合物を沈殿させ、濾過により回収した。さらに、回収した重合物をクロロホルム25mlに溶解させ、この溶液をメタノール 250ml中に滴下して再沈殿させることにより精製した後、60℃で12時間真空乾燥させることにより目的物であるVCz-co-Ir(4-MA-ppy)₂(acac)を得た。

実施例	重合体	回収率 (%)	GPC測定			Ir錯体含有量 (mol%)
			Mn	Mw	Mw/Mn	
5	VCz-co-Ir(4-MA-ppy) ₂ (acac)	75	7100	29100	4.10	1.09
6	VCz-co-Ir(4-MOI-ppy) ₂ (acac)	72	6500	28300	4.35	1.07
7	VCz-co-Ir(4-ST-ppy) ₂ (acac)	77	6600	30600	4.64	1.06

Mn:数平均分子量、Mw:重量平均分子量

【0090】(実施例8~10)有機発光素子の作製、評価

25mm角のガラス基板の一方の面に、陽極となる幅4mmの2本のITO電極がストライプ状に形成されたITO(酸化インジウム錫)付き基板(ニッポ電機、Nippo Electric Co., LTD.)を用いて有機発光素子を作製した。はじめに、上記ITO付き基板のITO(陽極)上に、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)・ポリスチレンスルホン酸(バイエル社製、商品名「バイترونP」)をスピコート法により、回転数3500rpm、塗布時間40秒の条件で塗布した後、真空乾燥器で減圧下、60℃で2時間乾燥を行い、陽極バッファ層を形成した。得られた陽極バッファ層の膜厚は約50nmであった。次に、発光材料、電子輸送材料を含む層を形成するための塗布溶液を調製した。表2に示す発光材料を21.0mg、電子輸送材料として2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)(東京化成工業製)9.0mgをクロロホルム(和光純薬工業製、特級)2970mgに溶解し、得られた溶液を孔径0.2μmのフィルターで濾過して塗布溶液とした。次に、陽極バッファ層上に、調製した塗布溶液をスピコート法により、回転数3000rpm、塗布時間30秒の条件で塗布し、室温(25℃)にて30分間乾燥することにより、発光材料、電子輸送材料を含む層を形成した。得られた発光材料、電子輸送材料を含む層の膜厚は約100nmであった。次に発光材料、電子輸送材料を含む層を形成した基板を蒸着装置内に載置し、銀、マグネシウムを重量比1:10の割合で共蒸着し、ストライプ状に配列された幅3mmの2本の陰極を陽極の延在方向に対

*cac) 755mgを得た。回収率、GPC測定結果、ICP元素分析によるIr錯体含有量を表1に示す。Ir(4-MA-ppy)₂(acac)は二官能のモノマーであるが、Nービニルカルバゾールに比してその量が非常に少ない為、架橋度が低く、不溶物は生成しなかった。

【0088】(実施例6~7)Ir(4-MA-ppy)₂(acac)に替えて、それぞれ実施例2~3で作製した重合性化合物を等モル数を用いること以外は実施例5と同様にして共重合体を合成した。回収率、GPC測定結果、ICP元素分析によるIr錯体含有量を表1に示す。

【0089】

【表1】

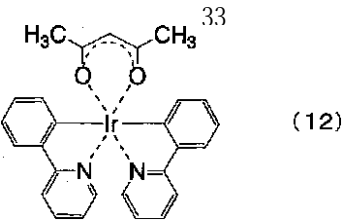
して直交するように形成した。得られた陰極の膜厚は約50nmであった。最後に、アルゴン雰囲気中において、陽極と陰極とにリード線(配線)を取り付けて、縦4mm×横3mmの有機発光素子を4個作製した。

(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を用いて上記有機EL素子に電圧を印加し発光させ、その発光輝度を(株)トプコン社製輝度計 BM-8を用いて測定した。その結果、発光開始電圧、15Vでの初期輝度、その後15Vで固定し連続発光させた場合の200時間後の輝度は表2の如くなった(各発光材料を用いた素子4個の平均)。

【0091】(比較例1)正孔輸送性材料としてポリ(Nービニルカルバゾール)(東京化成工業製)19.5mg、発光材料として公知の方法(S. Lamansky et al., Inorganic Chemistry, 40, 1704 (2001))により合成した式(12)で示される化合物1.5mg、電子輸送材料として2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)(東京化成工業製)9.0mgをクロロホルム(和光純薬工業製、特級)2970mgに溶解し、得られた溶液を孔径0.2μmのフィルターで濾過して塗布溶液とする以外は実施例8~10と同様にして有機発光素子を作製し、発光輝度を測定した。その結果、発光開始電圧、15Vでの初期輝度、その後15Vで固定し連続発光させた場合の200時間後の輝度は表2の如くなった(各発光材料を用いた素子4個の平均)。

【0092】

【化41】



【0093】

【表2】

実施例	発光開始電圧 (V)	15V輝度(cd/m ²)	
		初期	200時間後
8	7	370	330
9	7	330	290
10	7	410	350
比較例1	7	360	120

【0094】

【発明の効果】本発明の新規な架橋重合性化合物はイリ

ジウム錯体部分を含む新規な重合体を与え、これを有機発光素子の発光材料として使用することにより励起三重項状態から高効率で発光し、安定性に優れ、かつ大面積化が可能で量産に適した有機発光素子を提供することができる。

【0095】

【図面の簡単な説明】

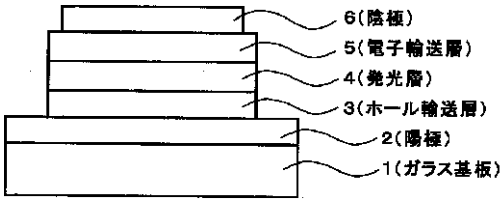
【図1】本発明の有機発光素子の断面図の例である。

10 【0096】

【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

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 直子
千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号
昭和電工株式会社総合研究所内
(72)発明者 白根 浩朗
千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号
昭和電工株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB11 DB03
4H050 AA01 AA02 AA03 AB46 AB84
BD70 WB11 WB17 WB21 WB22
4J100 AB15P AL66P BA02P BA34P
BA93P BC43P BC65P CA01
CA04 CA05 DA61 JA32

专利名称(译)	可聚合化合物及其制备方法		
公开(公告)号	JP2003171391A	公开(公告)日	2003-06-20
申请号	JP2001369529	申请日	2001-12-04
[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	五十嵐 威史 蒲池 元昭 伊藤 直子 白根 浩朗		
发明人	五十嵐 威史 蒲池 元昭 伊藤 直子 白根 浩朗		
IPC分类号	H01L51/50 C07F15/00 C08F30/04 C09K11/06 H05B33/14		
FI分类号	C07F15/00.E C08F30/04 C09K11/06.680 H05B33/14.B		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/DB03 4H050/AA01 4H050/AA02 4H050/AA03 4H050/AB46 4H050/AB84 4H050/BD70 4H050/WB11 4H050/WB17 4H050/WB21 4H050/WB22 4J100/AB15P 4J100/AL66P 4J100/BA02P 4J100/BA34P 4J100/BA93P 4J100/BC43P 4J100/BC65P 4J100/CA01 4J100/CA04 4J100/CA05 4J100/DA61 4J100/JA32 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107/BB03 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/CC42 3K107/CC45 3K107/DD62 3K107/DD64 3K107/DD67 3K107/DD70 3K107/GG06		
代理人(译)	真嗣柿沼		
其他公开文献	JP4212802B2		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种用于获得有机发光器件的聚合物发光材料，该聚合物发光材料可以以大的面积制成并且具有高的发光效率并且可以被大量生产。具有两个苯基吡啶衍生的配体的单核铱配合物及其聚合物，所述苯基吡啶衍生的配体具有可聚合的官能团，例如碳-碳双键和一价阴离子二齿配体。

【請求項5】式(3)で示される重合性化合物

