(19)日本国特許庁(JP)　(12)特 許 公 報(B2)　(11)特許番号
特許第6271154号
(P6271154)
(45)発行日 平成30年1月31日(2018.1.31)　(24)登録日 平成30年1月12日(2018.1.12)

(51)Int.Cl.　　　　　　　　　　　F I
H01L 51/50 (2006.01)　　H05B 33/14 B
C08F 12/02 (2006.01)　　C08F 12/02
C08F 20/16 (2006.01)　　C08F 20/16

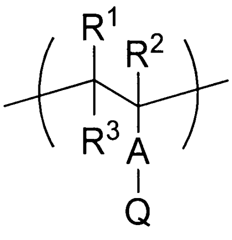
請求項の数 5 (全 22 頁)

(21)出願番号 特願2013-100512 (P2013-100512)
(22)出願日 平成25年5月10日 (2013.5.10)
(65)公開番号 特開2014-220467 (P2014-220467A)
(43)公開日 平成26年11月20日 (2014.11.20)
審査請求日 平成27年11月19日 (2015.11.19)

(73)特許権者 000002093
住友化学株式会社
東京都中央区新川二丁目２７番１号
(73)特許権者 504173471
国立大学法人北海道大学
北海道札幌市北区北８条西５丁目
(74)代理人 100089118
弁理士 酒井 宏明
(72)発明者 中野 環
北海道札幌市北区北８条西５丁目 国立大学法人北海道大学内
(72)発明者 杉野 寛佳
北海道札幌市北区北８条西５丁目 国立大学法人北海道大学内

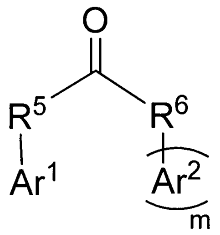
最終頁に続く

(54)【発明の名称】発光素子

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記式（１）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物を含有する有機層を備える発光素子。
【化１】

（１）

（式（１）中、
Ｒ^1、Ｒ^{2}及びＲ^{3}は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基である。
Ａは、直接結合、又は－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－で表される基である。
Ｑは、下記式（２）で表される化合物から水素原子が１個除かれてなる基である。）

【化２】



（２）

（式（２）中、

ｍは、１である。

Ｒ^{5}は、直接結合である。

Ｒ^{6}は、直接結合である。

Ａｒ^{1}及びＡｒ^{2}は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリール基である。

Ａｒ^{1}とＡｒ^{2}とは、－Ｏ－で表される基を介して互いに結合して環構造を形成している。）

【請求項２】

前記Ｒ^{1}及び前記Ｒ^{3}が水素原子であり、前記Ｒ^{2}が水素原子又はメチル基である、請求項１に記載の発光素子。

【請求項３】

前記Ｑが下記ａ、ｂ及びｃの条件を満たす化合物から水素原子が１個除かれてなる基である、請求項１又は２に記載の発光素子。

ａ．量子化学計算により得られるＴ１準位が２．８０ｅＶ以上である。

ｂ．量子化学計算により得られるＬＵＭＯのエネルギー準位が－０．５０ｅＶ以下である。

ｃ．量子化学計算により得られるＳ１準位とＴ１準位との差が１．０ｅＶ以下である。

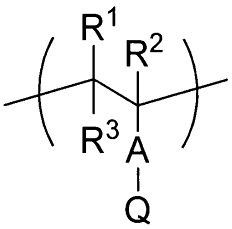
【請求項４】

前記高分子化合物のポリスチレン換算の数平均分子量が１０^{3}～１０^{7}であり、該高分子化合物が前記式（１）で表される繰り返し単位のみからなる、請求項１～３のいずれか１項に記載の発光素子。

【請求項５】

下記式（１）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物と、多重項発光材料とを含有する組成物。

【化３】



（１）

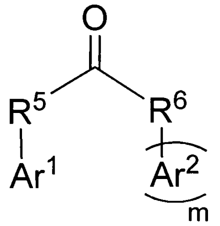
（式（１）中、

Ｒ^{1}、Ｒ^{2}及びＲ^{3}は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基である。

Ａは、直接結合、又は－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－で表される基である。

Ｑは、下記式（２）で表される化合物から水素原子が１個除かれてなる基である。）

【化４】



（２）

（式（２）中、

ｍは、１である。

Ｒ^{5}は、直接結合である。

Ｒ^{6}は、直接結合である。

Ａｒ^{1}及びＡｒ^{2}は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリール基である。

Ａｒ^{1}とＡｒ^{2}とは、－Ｏ－で表される基を介して互いに結合して環構造を形成している。）

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、発光素子及び該発光素子に用いられる組成物に関する。

【背景技術】

【０００２】

発光素子である有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機ＥＬ素子ともいう。）を大面積に、かつ安価に製造するための方法として、有機層を塗布法によって形成することが知られている（非特許文献１参照。）。また、塗布法による有機層の形成には、高分子化合物を用いることが有用であることが知られている（特許文献１及び２参照）。

【０００３】

有機ＥＬ素子において、高い発光効率を実現するためには、燐光発光材料に代表される多重項発光材料を有機層である発光層に用いることが有用である。燐光発光材料は、通常、ホスト材料と組み合わされて用いられる。燐光発光材料、中でも発光色の白色化やフルカラー化のために必要である青色の発光色を示す燐光発光材料を効率的に発光させるために求められるホスト材料の特性の条件としては、電荷注入性に優れる（電子注入性については、ＬＵＭＯのエネルギー準位が深い（低い））こと、最低三重項励起エネルギー準位（以下、Ｔ１準位という。）が高いことが挙げられる。

【０００４】

しかしながら、青色の発光色を示す燐光発光材料を高効率で発光させることができるホスト材料、すなわちＬＵＭＯのエネルギー準位及びＴ１準位についての前記条件を両立させることができる高分子化合物の選択肢は限られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特開２００８－５６０９０号公報

【特許文献２】国際公開第９９／５４３８５号

【非特許文献】

【０００６】

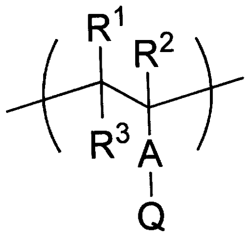
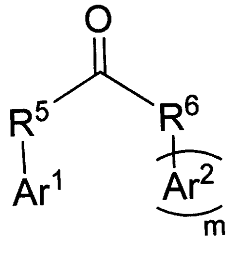
【非特許文献１】NATURE.　３４７，　５３９－５４１（１９９０）

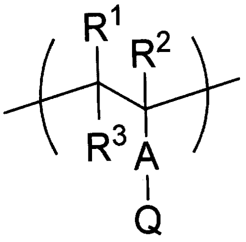
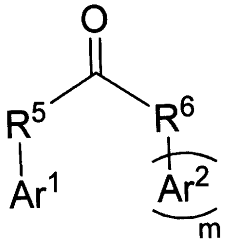
【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

そこで、本発明は、発光効率に優れる新規な発光素子を提供することにある。また、本発明は、該発光素子の製造に好適に用いることができる新規な組成物を提供することにあ

る。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
上記課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討した結果、ＬＵＭＯのエネルギー準位及びＴ１準位を両立させることができる特定の構造を有する高分子化合物を含有する有機層を備える発光素子、並びに、前記高分子化合物と多重項発光材料とを含有する組成物により上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。
【０００９】
本発明は、下記［１］～［７］を提供する。
［１］　下記式（１）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物を含有する有機層を備える発光素子。
【化１】

（１）
（式（１）中、
R^1、R^2及びR^3は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基である。
Ａは、直接結合、－Ｏ－で表される基、－Ｓ－で表される基、－Ｃ（＝Ｏ）－で表される基、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－で表される基、－Ｃ（＝Ｏ）Ｎ（R^4）－で表される基、又は、置換基を有していてもよいヒドロカルビレン基である。R^4は、水素原子又は置換基を有していてもよいヒドロカルビル基である。
Ｑは、下記式（２）で表される化合物から水素原子が１個除かれてなる基である。）
【化２】

（２）
（式（２）中、
ｍは、０又は１である。
R^5は、直接結合又は置換基を有していてもよいアルキレン基である。
前記ｍが０である場合、R^6は、置換基を有していてもよいアルキル基であり、前記ｍが１である場合、R^6は、直接結合又は置換基を有していてもよいアルキレン基である。
Ar^1及びAr^2は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリール基である。
Ar^1とAr^2とは、置換基を有していてもよいアルキレン基、－Ｏ－で表される基、－Ｓ－で表される基、－Ｃ（＝Ｏ）－で表される基、又は、－Ｓｉ（R^7）$_2$－で表される基を介して互いに結合して環構造を形成していてもよい。R^7は、水素原子又は置換基を有していてもよいヒドロカルビル基である。）
［２］　前記R^1及び前記R^3が水素原子であり、前記R^2が水素原子又はメチル基である、［１］に記載の発光素子。
［３］　前記R^5及び前記R^6が直接結合であり、前記ｍが１である、［１］又は［２］に記載の発光素子。
［４］　前記ｍが１であり、前記Ar^1と前記Ar^2とが置換基を有していてもよいアルキレン基、－Ｏ－で表される基、－Ｓ－で表される基、－Ｃ（＝Ｏ）－で表される基、又

は、－Ｓｉ（Ｒ^{7}）$_{2}$－で表される基を介して互いに結合して環構造を形成している、［１］～［３］のいずれか１つに記載の発光素子。
［５］　前記Ｑが下記ａ、ｂ及びｃの条件を満たす化合物から水素原子が１個除かれてなる基である、［１］～［４］のいずれか１つに記載の発光素子。
ａ．量子化学計算により得られるＴ１準位が２．８０ｅＶ以上である。
ｂ．量子化学計算により得られるＬＵＭＯのエネルギー準位が－０．５０ｅＶ以下である。
ｃ．量子化学計算により得られる最低一重項励起エネルギー準位（以下、Ｓ１準位という。）と、Ｔ１準位との差が１．０ｅＶ以下である。
［６］　前記高分子化合物のポリスチレン換算の数平均分子量が１０^{3}～１０^{7}であり、該高分子化合物が前記式（１）で表される繰り返し単位のみからなる、［１］～［５］のいずれか１つに記載の発光素子。
［７］　下記式（１）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物と、多重項発光材料とを含有する組成物。
【化３】

（１）
（式（１）中、
Ｒ^{1}、Ｒ^{2}及びＲ^{3}は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基である。
Ａは、直接結合、－Ｏ－で表される基、－Ｓ－で表される基、－Ｃ（＝Ｏ）－で表される基、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－で表される基、－Ｃ（＝Ｏ）Ｎ（Ｒ^{4}）－で表される基、又は、置換基を有していてもよいヒドロカルビレン基である。Ｒ^{4}は、水素原子又は置換基を有していてもよいヒドロカルビル基である。
Ｑは、下記式（２）で表される化合物から水素原子が１個除かれてなる基である。）
【化４】

（２）
（式（２）中、
ｍは、０又は１である。
Ｒ^{5}は、直接結合又は置換基を有していてもよいアルキレン基である。
前記ｍが０である場合、Ｒ^{6}は、置換基を有していてもよいアルキル基であり、前記ｍが１である場合、Ｒ^{6}は、直接結合又は置換基を有していてもよいアルキレン基である。
Ａｒ^{1}及びＡｒ^{2}は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリール基である。
Ａｒ^{1}とＡｒ^{2}とは、置換基を有していてもよいアルキレン基、－Ｏ－で表される基、－Ｓ－で表される基、－Ｃ（＝Ｏ）－で表される基、又は、－Ｓｉ（Ｒ^{7}）$_{2}$－で表される基を介して互いに結合して環構造を形成していてもよい。Ｒ^{7}は、水素原子又は置換基を有していてもよいヒドロカルビル基である。）
【発明の効果】
【００１０】
本発明の発光素子は、発光効率に優れている。また、本発明の組成物は、発光効率に優

れる発光素子の製造に好適に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

以下、本発明の実施形態について説明する。

【００１２】

本発明の発光素子は、上記式（１）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物（以下、本発明に用いる化合物ともいう。）を含有する有機層を備える。該発光素子は、通常、陽極と陰極とからなる一対の電極と、該一対の電極間に設けられた発光層を含む複数の層が挟持されている発光素子である。

【００１３】

本発明の発光素子としては、例えば、陽極と陰極との間に発光層のみが設けられている単層型の発光素子、及び、多層型の発光素子が挙げられる。多層型の発光素子の層構成としては、例えば、以下の層構成が挙げられる。

（ａ）陽極／正孔注入層／（正孔輸送層）／発光層／陰極

（ｂ）陽極／発光層／電子注入層／（電子輸送層）／陰極

（ｃ）陽極／正孔注入層／（正孔輸送層）／発光層／電子注入層／（電子輸送層）／陰極

（ｄ）陽極／発光層／（電子輸送層）／電子注入層／陰極

（ｅ）陽極／正孔注入層／（正孔輸送層）／発光層／（電子輸送層）／電子注入層／陰極

【００１４】

前記（ａ）～（ｅ）の層構成において、符号「／」は、その前後に示される層同士が接合していることを表す。また、（正孔輸送層）及び（電子輸送層）は、その示される位置にこれらの層がそれぞれ存在していてもしていなくてもよい任意の層であることを表す。

【００１５】

本発明の発光素子において、該発光素子を構成する少なくとも１層が本発明に用いる化合物を含有する有機層であればよい。本発明に用いる化合物は、発光層におけるホスト材料としてのみならず、ＬＵＭＯのエネルギー準位が深く、結果として電子注入特性に優れるので、例えば、電子輸送層、電子注入層における機能性材料として好適に用いることができる。本発明に用いる化合物は、発光色が青色を示す燐光発光材料のホスト材料として発光層に含まれることが好ましい。

【００１６】

本発明の発光素子を構成する各層について具体的に説明する。

＜陽極＞

陽極は、正孔注入層、正孔輸送層、発光層等の層に正孔を供給する機能を有する。陽極を構成する材料は、その仕事関数が４．５ｅＶ以上であることが好ましい。陽極の材料には、例えば、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物及びこれらの組み合わせを用いることができ、具体的には、例えば、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、インジウムスズ酸化物（ＩＴＯ）等の導電性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケル等の金属、銀ナノワイヤー等の前記金属のナノ構造体、前記導電性金属酸化物と前記金属との混合物及び積層物、ヨウ化銅、硫化銅等の無機導電性物質、ポリアニリン類（例えば、ポリ（３，４）エチレンジオキシチオフェン等のポリチオフェン類、ポリピロール類）等の有機導電性材料、及び、これらとＩＴＯとの組み合わせを用いることができる。陽極を構成する材料は、好ましくはＩＴＯ又は銀ナノワイヤーである。陽極は、これらのうちの１種又は２種以上の材料からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

【００１７】

＜陰極＞

陰極は、電子注入層、電子輸送層、発光層等に電子を供給する機能を有する。陰極の材料としては、例えば、金属、合金、金属ハロゲン化物、金属酸化物、電気伝導性化合物、及び、これらの組み合わせを用いることができ、具体的には、例えば、アルカリ金属（Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｃｓ等）並びにそのフッ化物及び酸化物、アルカリ土類金属（Ｍｇ、Ｃａ

、Ｂａ等）並びにそのフッ化物及び酸化物、金、銀、鉛、アルミニウム、合金及び混合金属類（例えば、ナトリウム－カリウム合金、ナトリウム－カリウム混合金属、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－アルミニウム混合金属、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－銀混合金属等）、希土類金属（インジウム、イッテルビウム等）を用いることができる。陰極の材料は、好ましくはアルカリ金属のフッ化物若しくは酸化物、又は、アルミニウムである。陰極は、これらのうちの１種又は２種以上の材料からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

【００１８】

＜正孔注入層及び正孔輸送層＞

正孔注入層及び正孔輸送層は、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、又は陰極から注入された電子を障壁する機能を有する。これらの層に用いられる材料の例としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第３級アミン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリジン誘導体、ポルフィリン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリ（Ｎ－ビニルカルバゾール）誘導体、有機シラン誘導体、及び、これらの化合物の残基を含む重合体、並びに、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマーが挙げられる。正孔注入層及び正孔輸送層の材料は、好ましくは、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー又はアリールアミン誘導体である。正孔注入層及び正孔輸送層は、これらのうちの１種又は２種以上の材料からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

【００１９】

＜電子注入層及び電子輸送層＞

電子注入層及び電子輸送層は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、又は陽極から注入された正孔を障壁する機能を有する。これらの層に用いられる材料の例としては、本発明に用いる化合物、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、芳香環を含む化合物（例えば、ナフタレンやペリレン等）のテトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、金属錯体（例えば、８－キノリノール誘導体の金属錯体、メタルフタロシアニンを配位子とする金属錯体、ベンゾオキサゾールを配位子とする金属錯体、ベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体）、有機シラン誘導体、イオン液体、有機アンモニウム塩誘導体、及び、有機カルボキシラート塩誘導体が挙げられ、好ましくは、本発明に用いる化合物である。電子注入層及び電子輸送層は、これらのうちの１種又は２種以上の材料からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

【００２０】

電子注入層及び電子輸送層の材料として、絶縁特性、半導体特性を有する無機化合物も使用できる。電子注入層及び電子輸送層が絶縁体又は半導体で構成されていれば、電流のリークを有効に防止して、電子注入特性を向上させることができる。このような無機化合物からなる絶縁体としては、例えば、アルカリ金属カルコゲニド、アルカリ土類金属カルコゲニド、アルカリ金属のハロゲン化物及びアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選ばれる少なくとも１種の金属化合物が挙げられ、ＣａＯ、ＢａＯ、ＳｒＯ、ＢｅＯ、ＢａＳ又はＣａＳｅが好ましい。無機化合物からなる半導体としては、例えば、Ｂａ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｙｂ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｌｉ、Ｎａ、Ｃｄ、Ｍｇ、Ｓｉ、Ｔａ、Ｓｂ及びＺｎからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素の、酸化物、窒化物並びに酸化窒化物が挙げられる。

【００２１】
＜発光層＞
発光層は、電界印加時に、陽極、正孔注入層又は正孔輸送層から正孔を注入されることができ、陰極、電子注入層又は電子輸送層から電子を注入されることができる機能、注入された電荷を電界の力で移動させる機能、及び、電子と正孔との再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能を有する。発光層は少なくとも発光材料を含有し、発光材料とホスト材料とを含有することが好ましい。発光材料としては、多重項発光材料が好ましい。多重項発光材料とは、その多重項発光材料が励起状態である間、励起一重項以外の励起状態である時間が占める割合が高く、かつ励起一重項以外の励起状態から直接的又は間接的に発光する材料を意味する。具体的には、例えば、NATURE.　４９２，　２３４－２４０（２０１２）に示される熱活性化遅延蛍光材料、J.　Am.　Chem.　Soc.　１３２，　９４９９－９５０８（２０１０）に示される遅延蛍光材料、Inorg.　Chem.　３６，　１０－１８（１９９７）及びAngew.　Chem.　Int.　Ed.　４６，　７３９９－７４０３（２００７）に示されるランタノイド錯体、特開２０１２－１０９５４５号公報に示される錯体、及び、有機ＥＬ素子の発光層に用いられるイリジウム錯体などの燐光発光錯体が挙げられる。多重項発光材料としては、好ましくは燐光発光材料であり、より好ましくは燐光発光錯体である。ホスト材料としては、例えば、本発明に用いる化合物、フルオレン骨格を有する化合物、カルバゾール骨格を有する化合物、ジアリールアミン骨格を有する化合物、ピリジン骨格を有する化合物、ピラジン骨格を有する化合物、トリアジン骨格を有する化合物及びアリールシラン骨格を有する化合物が挙げられ、好ましくは、本発明に用いる化合物である。ホスト材料は低分子化合物であっても、高分子化合物であってもよい。発光層は、これらのうちの１種又は２種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。ホスト材料のＴ１準位は、発光材料（特に、多重項発光材料）のＴ１準位よりも大きいことが好ましい。
【００２２】
発光層は、上記の正孔輸送性材料や電子輸送性材料を含んでいてもよく、正孔輸送性材料を含んでいることが好ましい。正孔輸送性材料としては、公知の材料が使用でき、例えば、カルバゾールもしくはその誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体が挙げられる。
【００２３】
＜発光装置の製造方法＞
本発明の発光素子において、上記層構成の各層の形成方法としては、例えば、真空蒸着法（抵抗加熱蒸着法、電子ビーム法等）、スパッタリング法、ＬＢ法、分子積層法、及び、塗布法（キャスティング法、スピンコート法、バーコート法、ブレードコート法、ロールコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、インクジェット法等）が挙げられるが、製造プロセスを簡略化できるので、塗布法が好ましい。
塗布法では、形成される層の材料と溶媒とを混合して塗布液を調製し、該塗布液を既に設けられた層（又は電極）上に塗布して乾燥させることによって、所望の層を形成することができる。
【００２４】
塗布法としては、インクジェット法が好ましい。インクジェット法では、例えば、ノズルからの溶媒の蒸発を抑えるために、高沸点の溶媒（アニソール、ジエチレングリコール、ビシクロヘキシルベンゼン等）を用いることができる。溶媒に材料を溶解又は分散させた塗布液の粘度は、２５℃において、１ｍＰａ・ｓ～１００ｍＰａ・ｓであることが好ましい。
【００２５】
本発明の発光素子、すなわち上記層構成の各層の厚さは、０．３ｎｍ～１００μｍであることが好ましく、１ｎｍ～１μｍであることがより好ましく、１ｎｍ～１００ｎｍであることが更に好ましい。
【００２６】

＜発光素子の用途＞

本発明の発光素子は、例えば、照明用光源、サイン用光源、バックライト用光源、ディスプレイ装置、プリンターヘッド等に用いることができる。ディスプレイ装置としては、公知の駆動技術、駆動回路等を用い、セグメント型、ドットマトリクス型等の構成とした装置が挙げられる。

【００２７】

本明細書において、「置換基を有していてもよい」とは、その直後に記載された化合物又は基を構成する水素原子の一部又は全部が置換基で置換されていてもよいことを意味する。

本明細書において、「置換基」の具体例としては、別途明確な記載のない限り、ハロゲン原子、炭素原子数１～３０のヒドロカルビル基、炭素原子数１～３０のヒドロカルビルオキシ基、炭素原子数１～３０のヒドロカルビルメルカプト基、及び、炭素原子数６～３０のアリール基が挙げられ、これらの中でも、ハロゲン原子、炭素原子数１～１８のヒドロカルビル基、炭素原子数１～１８のヒドロカルビルオキシ基、又は、炭素原子数６～１８のアリール基が好ましく、ハロゲン原子、炭素原子数１～１２のヒドロカルビル基、又は、炭素原子数１～１２のヒドロカルビルオキシ基がより好ましく、炭素原子数１～１２のヒドロカルビル基が特に好ましい。置換基が複数個存在する場合には各置換基は同じであっても異なっていてもよい。

【００２８】

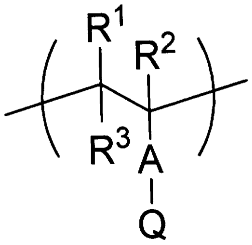
本明細書において、「繰り返し単位」とは、高分子化合物中に２個以上含まれる構成単位を意味する。

【００２９】

本発明の発光素子は、下記式（１）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物（本発明に用いる化合物）を含有する有機層を備える。

【００３０】

【化５】



（１）

【００３１】

前記式（１）において、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}及びＲ^{3}は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基である。Ｒ^{1}及びＲ^{2}は、水素原子であることが好ましい。

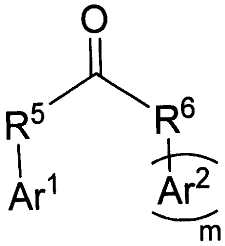
【００３２】

Ｒ^{1}、Ｒ^{2}及びＲ^{3}の例としては、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数１～３０のヒドロカルビル基、炭素原子数１～３０のヒドロカルビルオキシ基、炭素原子数１～３０のヒドロカルビルメルカプト基が挙げられ、これらの中でも、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数１～１２のヒドロカルビル基、又は、炭素原子数１～１２のヒドロカルビルオキシ基がより好ましく、水素原子又は炭素原子数１～８のヒドロカルビル基が更に好ましく、水素原子又はメチル基が特に好ましい。

【００３３】

前記式（１）において、Ａは、直接結合、－Ｏ－で表される基、－Ｓ－で表される基、－Ｃ（＝Ｏ）－で表される基、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－で表される基、－Ｃ（＝Ｏ）Ｎ（Ｒ^{4}）－で表される基、又は、置換基を有していてもよいヒドロカルビレン基である。Ａとして好ましくは、直接結合、－Ｃ（＝Ｏ）－で表される基、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－で表される基、又は、－Ｃ（＝Ｏ）Ｎ（Ｒ^{4}）－で表される基であり、より好ましくは、直接結合又は－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－で表される基である。

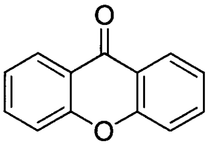
【００３４】
Ａが、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－で表される基又は－Ｃ（＝Ｏ）Ｎ（Ｒ^{4}）－で表される基である場合、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－における炭素原子又は－Ｃ（＝Ｏ）Ｎ（Ｒ^{4}）－における炭素原子は、上記Ｒ^{2}が結合する炭素原子と結合することが好ましい。
【００３５】
Ｒ^{4}は、水素原子又は置換基を有していてもよいヒドロカルビル基である。該ヒドロカルビル基としては、炭素原子数１～１２のヒドロカルビル基が好ましく、炭素原子数１～６のヒドロカルビル基がより好ましく、メチル基が更に好ましい。
【００３６】
Ｑは、下記式（２）で表される化合物から水素原子が１個除かれてなる基である。
【化６】

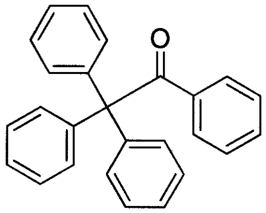


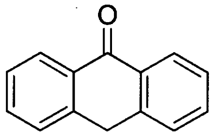
（２）

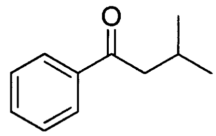
【００３７】
前記式（２）で表される化合物において、ｍは０又は１である。ｍは、本発明に用いる化合物の電荷移動度が優れるので、１であることが好ましい。
【００３８】
Ｒ^{5}は、直接結合又は置換基を有していてもよいアルキレン基である。前記ｍが０である場合、Ｒ^{6}は置換基を有していてもよいアルキル基であり、前記ｍが１である場合、Ｒ^{6}は、直接結合又は置換基を有していてもよいアルキレン基である。
Ｒ^{5}及びＲ^{6}は、好ましくは、直接結合又は炭素原子数１～１２のアルキレン基であり、より好ましくは、直接結合又は炭素原子数１～６のアルキレン基であり、更に好ましくは直接結合である。
【００３９】
前記式（２）で表される化合物において、Ａｒ^{1}及びＡｒ^{2}は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリール基である。該アリール基の例としては、フェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、２－メチルフェニル基、３－メチルフェニル基、４－メチルフェニル基、２，４，６－トリメチルフェニル基、２－イソプロピルフェニル基、４－エチルフェニル基、４－プロピルフェニル基、４－イソプロピルフェニル基、４－ブチルフェニル基、４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル基、４－ヘキシルフェニル基、４－（２－エチルヘキシル）フェニル基、４－シクロヘキシルフェニル基、及び、４－アダマンチルフェニル基が挙げられる。Ａｒ^{1}及びＡｒ^{2}は、好ましくは、フェニル基、２－メチルフェニル基、４－メチルフェニル基、２，４，６－トリメチルフェニル基、２－イソプロピルフェニル基、４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル基、又は、４－ヘキシルフェニル基であり、より好ましくは、フェニル基である。
【００４０】
前記式（２）で表される化合物において、Ａｒ^{1}とＡｒ^{2}とは、置換基を有していてもよいアルキレン基、－Ｏ－で表される基、－Ｓ－で表される基、－Ｃ（＝Ｏ）－で表される基、又は、－Ｓｉ（Ｒ^{7}）$_{2}$－で表される基を介して結合して環構造を形成していることが好ましい。Ａｒ^{1}とＡｒ^{2}とは、好ましくは、置換基を有していてもよいアルキレン基、－Ｏ－で表される基、又は、－Ｓ－で表される基を介して結合して環構造を形成しており、より好ましくは、置換基を有していてもよいアルキレン基、又は、－Ｏ－で表される基を介して結合して環構造を形成しており、更に好ましくは、－Ｏ－で表される基を介して結合して環構造を形成している。該アルキレン基の炭素原子数は、好ましくは１～８であり、より好ましくは１～４であり、更に好ましくは１である。

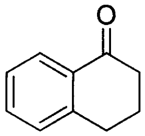
【００４１】
　前記Ｒ^{7}は、水素原子又は置換基を有していてもよいヒドロカルビル基であり、２個のＲ^{7}は互いに同一でも異なっていてもよい。該ヒドロカルビル基の炭素原子数は、好ましくは１～８であり、より好ましくは１～４であり、更に好ましくは１である。
【００４２】
　前記Ｑの例としては、下記式Ａ１～Ａ１０で表される化合物から水素原子が１個除かれてなる基が挙げられる。下記式Ａ１～Ａ１０で表される化合物のうち、上記式（２）におけるＲ^{5}及びＲ^{6}が直接結合であるＡ１、Ａ３、Ａ７、Ａ９又はＡ１０で表される化合物が好ましい。
【００４３】
【化７】

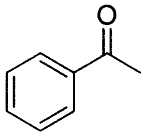

A1

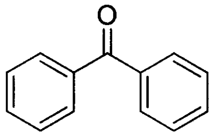

A2

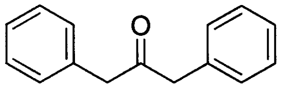

A3

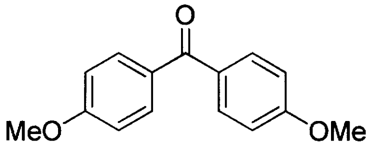

A4

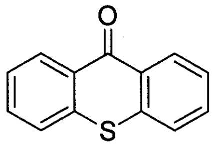

A5


A6


A7

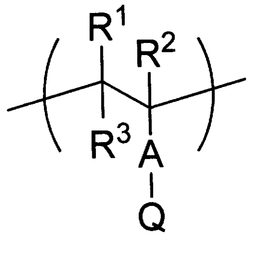

A8


A9


A10

【００４４】
　Ｑは、前記式（２）で表される化合物から水素原子が１個除かれてＡと連結する基であり、水素原子が１個除かれる部位は特に限定されないが、Ａｒ^{1}に含まれる水素原子が１個除かれることが好ましい。
【００４５】
　前記Ｑは、本発明に用いる化合物を発光素子の発光層の材料として用いた場合に発光効率を高めることができるので、また本発明に用いる化合物を発光素子の電子注入層に用いた場合に、電子注入性を良好にすることができるので、下記ａ、ｂ及びｃの条件を満たす化合物から水素原子が１個除かれてなる基であることが好ましい。
ａ．量子化学計算により得られるＴ１準位が２．８０ｅＶ以上である。
ｂ．量子化学計算により得られるＬＵＭＯのエネルギー準位が－０．５０ｅＶ以下である。
ｃ．量子化学計算により得られるＳ１準位とＴ１準位との差（以下、「Ｓ１－Ｔ１」ともいう。）が、１．０ｅＶ以下である。
【００４６】
　量子化学計算により得られるＴ１準位は、２．８０ｅＶ以上であり、好ましくは２．８５ｅＶ以上であり、より好ましくは２．９０ｅＶ以上であり、更に好ましくは２．９０ｅＶ以上であり、特に好ましくは３．００ｅＶ以上である。

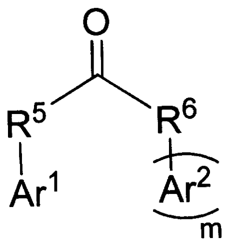
【００４７】
量子化学計算により得られるＳ１－Ｔ１は、１．０ｅＶ以下であり、好ましくは０．８ｅＶ以下であり、より好ましくは０．６ｅＶ以下であり、更に好ましくは０．５ｅＶ以下である。このようにＳ１－Ｔ１をより低くすることができれば、特開２０１１－１１９０１９号公報に開示されているように、発光素子の駆動電圧をより低くすることができる。
【００４８】
ＬＵＭＯのエネルギー準位は、好ましくは－０．７５ｅＶ以下であり、より好ましくは－１．００ｅＶ以下であり、更に好ましくは－１．２５ｅＶ以下であり、特に好ましくは－１．５０ｅＶ以下である。
【００４９】
量子化学計算により得られるＬＵＭＯのエネルギー準位は、密度汎関数法により構造最適化計算を行って求めた基底状態の最安定構造から算出することができる。またＳ１準位及びＴ１準位は、前記最安定構造を用いてさらに時間発展密度汎関数法により計算することによって求めることができる。汎関数としてＢ３ＬＹＰ、基底関数として６－３１Ｇ（ｄ）を用いることができる。計算プログラムはＧａｕｓｓｉａｎ０９（Ｇａｕｓｓｉａｎ　Ｉｎｃ．製）を用いることができる。
【００５０】
式（１）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物は、繰り返し単位として上記式（１）で表される繰り返し単位以外の構成単位を含有していてもよいが、高分子化合物に含まれる全繰り返し単位に対する、上記式（１）で表される繰り返し単位の割合は、２５重量％以上が好ましく、５０重量％以上がより好ましく、７５重量％以上が更に好ましく、１００重量％であることが特に好ましい。
【００５１】
式（１）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物のポリスチレン換算の数平均分子量は、通常、1×10^{3}～1×10^{8}であり、塗布法による成膜性が優れるので、好ましくは1×10^{3}～1×10^{7}であり、より好ましくは1×10^{3}～1×10^{6}であり、更に好ましくは2×10^{3}～5×10^{5}である。
【００５２】
＜組成物＞
本発明の組成物は、下記式（１）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物と、多重項発光材料とを含有する組成物である。
【００５３】
【化８】



（１）

【００５４】
式（１）中、R^1、R^2、R^3及びＡは、前記と同じ意味を表す。Ｑは、下記式（２）で表される化合物から水素原子が１個除かれてなる基である。
【００５５】

【化９】



（２）

【００５６】

式（２）中、ｍ、Ｒ^{5}、Ｒ^{6}、Ａｒ^{1}及びＡｒ^{2}は、前記と同じ意味を表す。

【００５７】

本発明の組成物は、例えば、有機ＥＬ素子、電気化学発光素子、発光トランジスタに用いることができ、本発明の発光素子の発光層の材料として好適に用いることができる。

【００５８】

本発明の組成物中における本発明に用いる化合物の含有量は、組成物全体の重量に対して、通常、０．０１重量％～９９．９９重量％であり、好ましくは０．１重量％～９９重量％であり、より好ましくは１重量％～９０重量％であり、更に好ましくは１０重量％～８０重量％であり、特に好ましくは３０重量％～７０重量％である。

【００５９】

本発明の組成物に含まれる多重項機能材料（多重光発光材料）は、組成物全体の重量に対して、通常、０．０１重量％～９９．９９重量％であり、好ましくは０．１重量％～９９重量％であり、より好ましくは１重量％～９０重量％であり、更に好ましくは３重量％～５０重量％であり、特に好ましくは１０重量％～３０重量％である。

【００６０】

本発明の組成物は、式（１）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物と多重項機能材料とに該当しない成分（以下、「その他の成分」ともいう。）を含有していてもよいが、本発明の組成物の電子的な機能性や成膜性等がさらに優れるため、本発明の組成物はその他の成分を含有することが好ましい。

【００６１】

その他の成分としては、低分子有機材料、高分子有機材料、有機無機複合材料、無機材料及びそれらの混合物が使用でき、用途に応じて任意に選択できる。

【００６２】

その他の成分である低分子有機材料、有機無機複合材料、無機材料としては、例えば、フルオレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、トリアジン誘導体、ポリアセン誘導体、アリールシラン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリジン誘導体、ポルフィリン誘導体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性オリゴマー及び導電性ポリマー、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンやペリレン等の芳香環のテトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、金属錯体（例えば、８－キノリノール誘導体の金属錯体、メタルフタロシアニンを配位子とする金属錯体、ベンゾオキサゾールを配位子とする金属錯体、ベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体）、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物及び希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属錯体、アルカリ土類金属錯体、希土類金属錯体、支持塩（例えば、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、過塩素酸リチウム、過

塩素酸テトラブチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸カリウム、テトラフルオロホウ酸テトラ－ｎ－ブチルアンモニウム）を含有していてもよい溶媒（例えば、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、２－メチルテトラヒドロフラン、１，３－ジオキソフラン、ニトロベンゼン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、グリセリン、プロピルアルコール、水等）、並びに、これらの混合物が挙げられる。

その他の成分である低分子有機材料、有機無機複合材料、無機材料としては、好ましくは、フルオレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、トリアジン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、ポリアセン誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、スチリルアミン誘導体、ポルフィリン誘導体、チオフェンオリゴマー、ジフェニルキノン誘導体、ナフタレンやペリレン等の芳香環を含む化合物のテトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、金属錯体（例えば、８－キノリノール誘導体の金属錯体、メタルフタロシアニンを配位子とする金属錯体、ベンゾオキサゾールを配位子とする金属錯体、又は、ベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体）であり、より好ましくは、フルオレン誘導体、ピリミジン誘導体、トリアジン誘導体、カルバゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、ポルフィリン誘導体、又は、フタロシアニン誘導体であり、更に好ましくは、フルオレン誘導体、トリアジン誘導体、カルバゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、又は、アリールアミン誘導体である。

【００６３】

その他の成分である高分子有機材料としては、例えば、ポリカルバゾール誘導体、ポリピラゾリン誘導体、ポリピラゾロン誘導体、ポリアリールアミン誘導体、ポリスチルベン誘導体、ポリフェニレンジアミン誘導体、ポリスチリルアントラセン誘導体、ポリスチリルアミン誘導体、ポリ芳香族ジメチリジン誘導体、ポリヒドラゾン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体等の正孔輸送材料の残基を含む重合体、ポリアリールアルカン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、ポリシラン誘導体、芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリン誘導体、ポリ（２，５－チエニレンビニレン）誘導体、アニリン系共重合体、及び、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー等の高分子正孔輸送材料、ポリトリアジン誘導体、ポリオキサゾール誘導体、ポリアセン誘導体の残基を含む重合体、ポリフルオレン誘導体、ポリトリアゾール誘導体、ポリオキサジアゾール誘導体、ポリイミダゾール誘導体、ポリジフェニルキノン誘導体、ポリチオピランジオキシド誘導体、ポリカルボジイミド誘導体、ポリフルオレニリデンメタン誘導体、ポリジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンやペリレン等の芳香環カルボン酸無水物誘導体を含む重合体、８－キノリノール誘導体の金属錯体、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾール等を配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体の残基を含む重合体、ポリナフトキノン誘導体、ポリアントラキノン誘導体、ポリテトラシアノアントラキノジメタン誘導体、ポリフルオレノン誘導体、ポリジフェニレンジシアノエチレン誘導体、ポリジフェノキノン誘導体、８－ヒドロキシキノリン誘導体の残基を含む重合体、ポリフタロシアニン誘導体、金属ポルフィリン誘導体等の電子輸送性材料の残基を含む重合体、ポリチエニレンビニレン誘導体、ポリキノリン誘導体、ポリキノキサリン誘導体等の電子輸送性材料、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）、ポリブチルメタクリレート及びその誘導体、ポリエステル誘導体、ポリスルホン誘導体、ポリフェニレンオキシド誘導体、ポリブタジエン誘導体、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ＡＢＳ樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリエチレンオキシド誘導体、ポリアクリルニトリル誘導体、フッ化ビニリデンと６フッ化プロピレンとの共重合体等の高分子マトリックスが挙げられる。

その他の成分である高分子有機材料としては、好ましくは、ポリカルバゾール誘導体、ポリアリールアミン誘導体、ポリフェニレンジアミン誘導体、ポリスチリルアミン誘導体

、ポリアリールアルカン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、芳香族アミンの残基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリン誘導体、ポリトリアジン誘導体、ポリオキサゾール誘導体、ポリアセン誘導体の残基を含む重合体、ポリフルオレン誘導体、ポリオキサジアゾール誘導体、ポリイミダゾール誘導体、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ＰＭＭＡ、ポリエステル誘導体、ポリスルホン誘導体、又は、ポリフェニレンオキシド誘導体である。

【００６４】

その他の成分である高分子有機材料のポリスチレン換算の数平均分子量は、通常、1×10^{3}～1×10^{8}であり、好ましくは1×10^{3}～1×10^{7}であり、より好ましくは1×10^{3}～1×10^{6}であり、更に好ましくは2×10^{3}～5×10^{5}である。

【００６５】

本発明の組成物は、式（１）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物と、多重項発光材料とを含有する組成物であり、その他の成分が含有されていてもよく、また、溶媒を含有していてもよい。溶媒を含有する本発明の組成物は、塗布法の塗布液として好適に用いることができる。

【実施例】

【００６６】

次に、実施例を示して本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

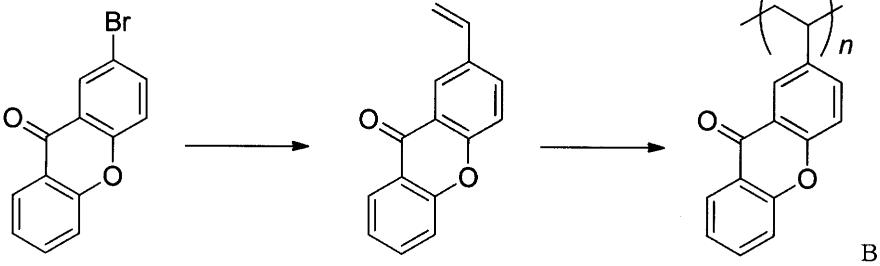
【００６７】

＜合成例１＞ポリマーＢ１の合成

下記のスキームに従って、下記式Ｂ１で表されるポリマーＢ１を合成した。

【００６８】

【化１０】



Ｂ１

【００６９】

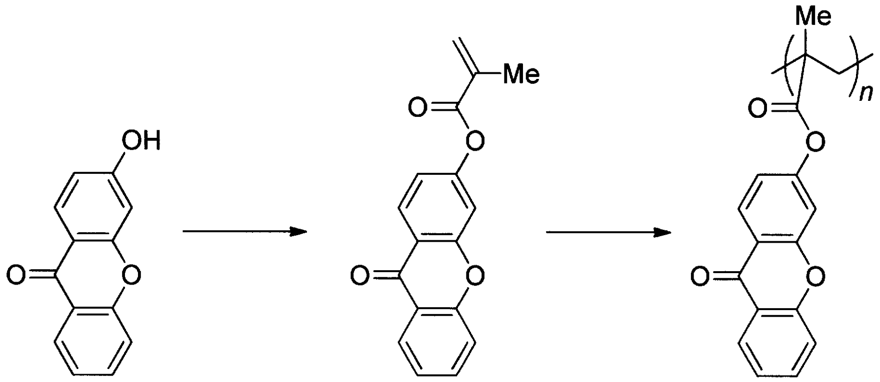
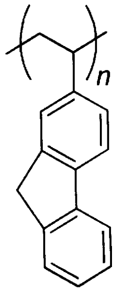
反応容器内に、２－ブロモ－９Ｈ－キサンテン－９－オン（２００ｍｇ、０．７３ｍｍｏｌ）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（０．１６８ｍｇ、０．１４ｍｍｏｌ）、トルエン（１０ｍＬ）及びトリブチルビニルスズ（０．５４ｍＬ、１．８ｍｍｏｌ）を加え、９０℃で２３時間撹拌した。得られた反応液を濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（充填剤：シリカゲル／炭酸カリウム＝９／１、ｗ／ｗ）（展開溶媒：クロロホルム／ヘキサン＝１／１、ｖ／ｖ）による精製を行い、無色固体の２－ビニル－９Ｈ－キサンテン－９－オンを得た（１２８ｍｇ、収率７９％）。

【００７０】

反応容器内を窒素ガス雰囲気とした後、上記で得られた２－ビニル－９Ｈ－キサンテン－９－オン（１２８ｍｇ、０．５８ｍｍｏｌ）、アゾビスイソブチロニトリル（３．８ｍｇ、０．０２３ｍｍｏｌ）及びクロロホルム（０．１６ｍＬ）を加え、遮光下にて６０℃で２４時間撹拌した。得られた反応液を０℃に冷却し、クロロホルム１０ｍＬをさらに添加した後、濃縮した。得られた残渣をクロロホルム５ｍＬに溶解させ、これを２５０ｍＬのヘキサンに滴下したときに析出した沈殿を遠心分離により回収し、真空乾燥することで、無色粉体のポリマーＢ１を得た（１２５ｍｇ、収率９７％）。

【００７１】

＜合成例２＞ポリマーＢ２の合成

下記スキームに従って、下記式Ｂ２で表されるポリマーＢ２を合成した。
【００７２】
【化１１】

Ｂ２
【００７３】
反応容器内に、３－ヒドロキシ－９Ｈ－キサンテン－９－オン（２．１ｇ、１０ｍｍｏｌ）、Ｎ，Ｎ－ジメチル－４－アミノピリジン（０．１２ｇ、１．０ｍｍｏｌ）、ジクロロメタン（３０ｍＬ）、ピリジン（０．７３ｍＬ、９．０ｍｍｏｌ）及びメタクリル酸クロリド（１．５ｍＬ、１５ｍｍｏｌ）を加え、室温で２０時間撹拌した。得られた反応液を濃縮し、得られた残渣に、水及びジクロロメタンを加えて抽出した後、飽和食塩水で洗浄した。得られた有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ジクロロメタン／ヘキサン＝３／１、ｖ／ｖ）により精製して、無色固体の９－オキソ－９Ｈ－キサンテン－３－イルメタクリレートを得た（２．４ｇ、収率８６％）。
【００７４】
反応容器内を窒素ガス雰囲気とした後、上記で得られた９－オキソ－９Ｈ－キサンテン－３－イルメタクリレート（２００ｍｇ、０．７１ｍｍｏｌ）、アゾビスイソブチロニトリル（２．３ｍｇ、０．０１４ｍｍｏｌ）及びクロロホルム（０．４７ｍＬ）を加え、遮光下にて６０℃で２４時間撹拌した。得られた反応液を０℃に冷却し、クロロホルム１０ｍＬをさらに添加した後、濃縮した。得られた残渣をクロロホルム５ｍＬに溶解させ、これを２００ｍＬのテトラヒドロフランに滴下したときに析出した沈殿を遠心分離により回収し、真空乾燥することで、無色粉体のポリマーＢ２を得た（１６０ｍｇ、収率８０％）。
【００７５】
＜比較合成例１＞ポリマーＢ３の合成
下記式Ｂ３で表されるポリマーＢ３を合成した。
【００７６】
【化１２】

Ｂ３
【００７７】
まず、２－ビニルフルオレンをＰｏｌｙｍｅｒ　Ｂｕｌｌｅｔｉｎ　８，　４１１－４１６（１９８２）に記載の方法に従って合成した。
【００７８】
反応容器内を窒素ガス雰囲気とした後、２－ビニルフルオレン、アゾビスイソブチロニ

トリル及びベンゼンを加えて溶解させ（２－ビニルフルオレン濃度：０．８３ｍｏｌ／Ｌ、アゾビスイソブチロニトリル：０．００８４ｍｏｌ／Ｌ）、６０℃で４４時間撹拌した。得られた反応液を濃縮後、これをメタノールに滴下して析出した沈殿を回収し、ポリマーＢ３を得た。

【００７９】

－分子量の測定－

ポリマーＢ１、ポリマーＢ２及びポリマーＢ３のポリスチレン換算の数平均分子量（Ｍｎ）及び重量平均分子量（Ｍｗ）を、サイズエクスクルージョンクロマトグラフィー（ＳＥＣ）により測定した（ＳＥＣのうち移動相が有機溶媒である場合を「ＧＰＣ」という。）。

【００８０】

測定試料を約０．１重量％の濃度でテトラヒドロフランに溶解させ、ＧＰＣ（Ｈｉｔａｃｈｉ　Ｌ７１００）に１０μＬ注入した。ＧＰＣの移動相としてＴＨＦを用い、１．０ｍＬ／分の流量で流した。カラムは、ＴＯＳＯＨ　ＴＳＫ　ｇｅｌ　Ｇ３０００ＨＨＲ及びＴＯＳＯＨ　ＴＳＫ　ｇｅｌ　Ｇ６０００ＨＨＲを用いた。検出器にはＵＶ－ＶＩＳ検出器（Ｈｉｔａｃｈｉ　Ｌ－７４２０　ＵＶ）及びＲＩ検出器（Ｈｉｔａｃｈｉ　Ｌ－７４９０　ＲＩ）を用いた。

【００８１】

その結果、ポリマーＢ１は、Ｍｎ＝２．３×１０^{3}、Ｍｗ／Ｍｎ＝１．５６であった。ポリマーＢ２は、Ｍｎ＝４．５×１０^{4}、Ｍｗ／Ｍｎ＝２．９０であった。ポリマーＢ３は、Ｍｎ＝５．７×１０^{3}、Ｍｗ／Ｍｎ＝２．４２であった。

【００８２】

－発光量子効率の測定－

［装置］

発光量子効率の測定には、住友重機械メカトロニクス社製の量子効率測定装置（検体を積分球内にセットして、検体にレーザー光を照射して励起光と発光の強度から発光量子効率を求める量子効率測定装置）を用いた。機器構成は以下の通りである。光源はＫｉｍｍｏｎ社製クラス３ＢのＨｅ－Ｃｄ式ＣＷレーザーを用いた。出射部にＯＦＲ社製のＮＤフィルターＦＤＵ０．５を挿入し、光ファイバーで積分球へ導いた。住友重機械メカトロニクス社製のオプテル部の積分球、ポリクロメーター、及び、ＣＣＤマルチチャンネル検出器を介し、ＫＥＹＴＨＬＥＹ社製の型式２４００ソースメーターを連結して、測定値をコンピュータにデータとして取り込み、解析した。

【００８３】

＜実施例１＞

２．０ｍｇの上記ポリマーＢ１と、０．４０ｍｇの燐光発光材料であるＬｕｍｉｔｅｃ社製Ｂｉｓ（３，５－ｄｉｆｌｕｏｒｏ－２－（２－ｐｙｒｉｄｙｌ）ｐｈｅｎｙｌ－（２－ｃａｒｂｏｘｙｐｙｒｉｄｙｌ）ｉｒｉｄｉｕｍ（ＩＩＩ）（以下、「ＦＩｒＰｉｃ」ともいう。）とを、クロロホルム２００ｍｇに溶解させることにより、組成物１を得た。得られた組成物１を、石英基板上にドロップキャストして組成物１の膜を得た。

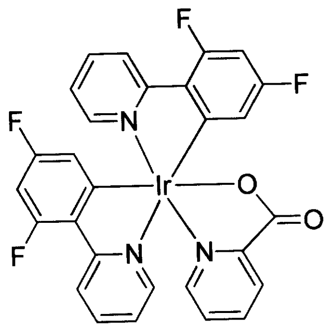
得られた組成物１の膜の発光量子効率は７１％であった。

【００８４】

ＦＩｒＰｉｃの構造を下記に示す。

【００８５】

【化１３】



【００８６】

＜実施例２＞

実施例１のポリマーＢ１の代わりにポリマーＢ２を用いた以外は同様にして、組成物２の膜を得た。

得られた組成物２の膜の発光量子効率は６０％であった。

【００８７】

＜比較例１＞

実施例１のポリマーＢ１の代わりにポリマーＢ３を用いた以外は同様にして、比較組成物１の膜を得た。

得られた比較組成物１の膜の発光量子効率は７％であった。

【００８８】

上記実施例１、実施例２及び比較例１の結果より明らかなように、本発明の組成物は、発光量子効率に優れる。

【００８９】

－エネルギー準位の測定－

［装置］

ＨＯＭＯのエネルギー準位は、ＲＩＫＥＮ　ＫＥＩＫＩ社製の大気中光電子分光装置ＡＣ－２を用いて測定した。

ＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップは、Ｖａｒｉａｎ社製ＵＶ－Ｖｉｓ分光光度計Ｃａｒｙ５Ｅを用いて得られた吸収スペクトルの長波長端から求めた。

ＬＵＭＯのエネルギー準位は、ＨＯＭＯのエネルギー準位とＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップとから見積もった。

【００９０】

＜測定例１＞

４．０ｍｇの上記ポリマーＢ１をクロロホルム２００ｍｇに溶解させ、得られた溶液を石英基板上に滴下して、１０００ｒｐｍで１５秒間、次いで、１５００ｒｐｍで６０秒間回転させるスピンコート法により薄膜を形成し、ＨＯＭＯのエネルギー準位を測定した。また、０．２ｍｇの上記ポリマーＢ１をクロロホルム４ｍＬに溶解させて、吸収スペクトルを測定した。

【００９１】

ポリマーＢ１のＬＵＭＯのエネルギー準位は－２．９ｅＶであった。なお、ポリマーＢ１のＨＯＭＯのエネルギー準位は－６．１ｅＶであり、ＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップは３．２ｅＶであった。

【００９２】

＜測定例２＞

測定例１のポリマーＢ１の代わりにポリマーＢ２を用いた以外は同様にして、ＬＵＭＯのエネルギー準位を求めたところ、－２．８ｅＶであった。なお、ポリマーＢ２のＨＯＭＯのエネルギー準位は－６．２ｅＶであり、ＨＯＭＯ－ＬＵＭＯギャップは３．４ｅＶであった。

【００９３】

上記測定例１及び測定例２より、ポリマーＢ１およびポリマーＢ２は、ＬＵＭＯのエネルギー準位が深いため、電子注入特性に優れる。また、本発明の組成物についても、電子注入性に優れる。

【００９４】

－発光素子の作製－

＜実施例３＞（発光素子１の作製）

厚さ４５ｎｍのＩＴＯ膜が設けられたガラス基板上に、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（Ｂａｙｅｒ製、商品名Ｂａｙｔｒｏｎ　ＰＡＩ４０８３）の懸濁液をスピンコート法により塗布して、厚さ８０ｎｍの塗膜を形成し、ホットプレート上で１７０℃、１０分間乾燥させて正孔注入層とした。その後、室温まで自然冷却させ、正孔注入層が形成された基板を得た。

【００９５】

次に、正孔輸送性高分子材料の０．７重量％キシレン溶液を調製した。ここで、正孔輸送性高分子材料は、以下の方法で合成した。

【００９６】

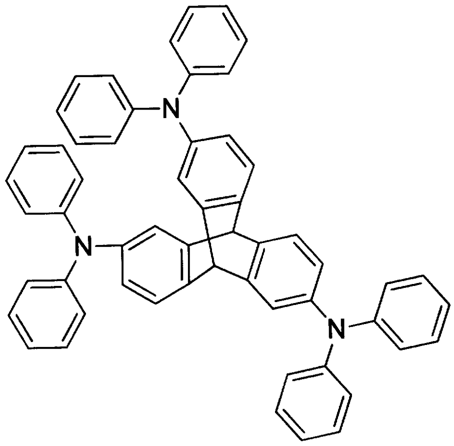
還流冷却器及びオーバーヘッドスターラを装備した容量１リットルの三つ口丸底フラスコに、２，７－ビス（１，３，２－ジオキシボロール）－９，９－ジ（１－オクチル）フルオレン（３．８６ｇ、７．２８ｍｍｏｌ）、Ｎ，Ｎ－ジ（ｐ－ブロモフェニル）－Ｎ－（４－（ブタン－２－イル）フェニル）アミン（３．１８ｇ、６．９２ｍｍｏｌ）及びジ（４－ブロモフェニル）ベンゾシクロブタンアミン（１５６ｍｇ、０．３６４ｍｍｏｌ）を加えた。その後、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド（アルドリッチ製、商品名Ａｌｉｑｕａｔ３３６（登録商標））（２．２９ｇ）を加え、次いで、トルエン５０ｍＬを加えた。その後、$PdCl_2(PPh_3)_2$（４．９０ｍｇ）を加え、得られた混合物を１０５℃の油浴中で１５分間撹拌した。その後、そこへ、炭酸ナトリウム水溶液（２．０Ｍ、１４ｍＬ）をさらに加え、得られた混合物を１０５℃の油浴中で１６．５時間撹拌した。その後、そこへ、フェニルボロン酸（５００ｍｇ）を加え、得られた混合物を７時間撹拌した。得られた反応溶液から水層を除去し、得られた有機層を水５０ｍＬで洗浄した。得られた有機層を反応フラスコに戻し、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム（０．７５０ｇ）及び水５０ｍＬを加え、得られた混合物を８５℃の油浴中で１６時間撹拌した。得られた反応溶液から水層を除去し、得られた有機層を１００ｍＬの水で３回洗浄した後、シリカゲル及び塩基性アルミナのカラムに通液した。溶離剤としてトルエンを用い、溶出してきたポリマーを含むトルエン溶液を回収した。得られたトルエン溶液をメタノールに注いでポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーを再度トルエンに溶解させ、得られたトルエン溶液をメタノールに注いでポリマーを再び沈殿させた。沈殿したポリマーを６０℃で真空乾燥し、正孔輸送性高分子材料４．２０ｇを得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによれば、得られた正孔輸送性高分子材料のポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）は1.24×10^5であり、分子量分布指数［重量平均分子量（Ｍｗ）／数平均分子量（Ｍｎ）］は２．８であった。

【００９７】

上記の正孔注入層が形成された基板の上に、正孔輸送性高分子材料の０．７重量％キシレン溶液をスピンコート法により塗布し、厚さ２０ｎｍの塗膜を得た。この塗膜が設けられた基板を窒素ガス雰囲気下、１８０℃で６０分間加熱し、塗膜を不溶化させた後、室温まで自然冷却させ、正孔注入層上に正孔輸送層が形成された基板を得た。

【００９８】

形成された正孔輸送層上に、ポリマーＢ１と、Ｌｕｍｉｔｅｃ社製ＦＩｒＰｉｃと、Ｌｕｍｉｔｅｃ社製２，６，１４－Ｔｒｉｓ（ｄｉｐｈｅｎｙｌ－ａｍｉｎｏ）ｔｒｉｐｔｙｃｅｎｅ（以下、「ＴＡＴＰ」ともいう。）との混合物（重量比で、ポリマーＢ１：ＦＩｒＰｉｃ：ＴＡＴＰ＝５５：１５：３０）を、クロロホルムと１，２－ジクロロエタンとの混合溶媒（重量比で、クロロホルム：１，２－ジクロロエタン＝２：１）に溶解させて調製した溶液を、スピンコート法により塗布して厚さ７５ｎｍの塗膜を形成し、さらに

７０℃で３０分間乾燥させることにより、発光層を形成した。
【００９９】
ＴＡＴＰの構造を下記に示す。
【０１００】
【化１４】


【０１０１】
この発光層上に、陰極として、厚さ３ｎｍのフッ化ナトリウム層、続いて厚さ約８０ｎｍのアルミニウム層を蒸着法により形成して、発光素子１を作製した。
【０１０２】
発光素子１に１０Ｖの電圧を印加したところ、発光効率８．８ｃｄ／Ａ、電流密度１．０ｍＡ／ｃｍ^{2}、最大発光波長４８０ｎｍの発光を確認した。
【０１０３】
＜比較例２＞（比較発光素子１の製造）
実施例３で使用したポリマーＢ１の代わりにポリマーＢ３を用いた以外は同様にして、比較発光素子１を作製した。
比較発光素子１に１０Ｖの電圧を印加したところ、発光は観測されず、電流密度は０．０３ｍＡ／ｃｍ^{2}であった。
【０１０４】
－エネルギー準位の量子化学計算－
［計算方法］
計算プログラムはＧａｕｓｓｉａｎ０９（Ｇａｕｓｓｉａｎ　Ｉｎｃ．製）を使用し、汎関数としてＢ３ＬＹＰを使用し、基底関数として６－３１Ｇ（ｄ）を使用した。
【０１０５】
＜計算例１＞
上記Ａ１で表される化合物のＳ１準位は３．６１ｅＶであり、Ｔ１準位は３．１５ｅＶであり、Ｓ１準位とＴ１準位との差（以下、Ｓ１－Ｔ１という。）は０．４６ｅＶであり、ＬＵＭＯのエネルギー準位は－１．７８ｅＶであった。
【０１０６】
＜計算例２＞
上記Ａ２で表される化合物のＳ１準位は３．６ｅＶであり、Ｔ１準位は３．１３ｅＶであり、Ｓ１－Ｔ１は０．４７ｅＶであり、ＬＵＭＯのエネルギー準位は－１．５７ｅＶであった。
【０１０７】
＜計算例３＞
上記Ａ３で表される化合物のＳ１準位は３．５１ｅＶであり、Ｔ１準位は３．０３ｅＶであり、Ｓ１－Ｔ１は０．４８ｅＶであり、ＬＵＭＯのエネルギー準位は－１．７２ｅＶであった。
【０１０８】

＜計算例４＞

上記Ａ４で表される化合物のＳ１準位は３．６８ｅＶであり、Ｔ１準位は３．１８ｅＶであり、Ｓ１－Ｔ１は０．５ｅＶであり、ＬＵＭＯのエネルギー準位は－１．４８ｅＶであった。

【０１０９】

＜計算例５＞

上記Ａ５で表される化合物のＳ１準位は３．６４ｅＶであり、Ｔ１準位は３．１４ｅＶであり、Ｓ１－Ｔ１は０．５ｅＶであり、ＬＵＭＯのエネルギー準位は－１．４１ｅＶであった。

【０１１０】

＜計算例６＞

上記Ａ６で表される化合物のＳ１準位は３．７４ｅＶであり、Ｔ１準位は３．２１ｅＶであり、Ｓ１－Ｔ１は０．５３ｅＶであり、ＬＵＭＯのエネルギー準位は－１．４７ｅＶであった。

【０１１１】

＜計算例７＞

上記Ａ７で表される化合物のＳ１準位は３．５７ｅＶであり、Ｔ１準位は２．９４ｅＶであり、Ｓ１－Ｔ１は０．６３ｅＶであり、ＬＵＭＯのエネルギー準位が－１．７０ｅＶであった。

【０１１２】

＜計算例８＞

上記Ａ８で表される化合物のＳ１準位は４．２５ｅＶであり、Ｔ１準位は３．６０ｅＶであり、Ｓ１－Ｔ１は０．６５ｅＶであり、ＬＵＭＯのエネルギー準位は－０．６５ｅＶであった。

【０１１３】

＜計算例９＞

上記Ａ９で表される化合物のＳ１準位は３．６５ｅＶであり、Ｔ１準位は２．９６ｅＶであり、Ｓ１－Ｔ１は０．６９ｅＶであり、ＬＵＭＯのエネルギー準位は－１．３３ｅＶであった。

【０１１４】

＜計算例１０＞

上記Ａ１０で表される化合物のＳ１準位は３．５８ｅＶであり、Ｔ１準位は２．８５ｅＶであり、Ｓ１－Ｔ１は０．７３ｅＶであり、ＬＵＭＯのエネルギー準位が－１．８５ｅＶであった。

【０１１５】

＜比較計算例１＞

前記比較例１にかかるフルオレンのＳ１準位は４．６８ｅＶであり、Ｔ１準位は３．０９ｅＶであり、Ｓ１－Ｔ１は１．５９ｅＶであり、ＬＵＭＯのエネルギー準位が－０．７１ｅＶであった。

フロントページの続き

(72)発明者　小林　憲史
茨城県つくば市北原６　住友化学株式会社内
(72)発明者　開▲高▼　敬
茨城県つくば市北原６　住友化学株式会社内
(72)発明者　東村　秀之
茨城県つくば市北原６　住友化学株式会社内

審査官　岩井　好子

(56)参考文献　国際公開第２０１２／００７１０２（ＷＯ，Ａ１）
特表２０１３－５３８８８３（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－０９７０５１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－２４９７５４（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－０１６７２８（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－２９２９４８（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－１０２０２４（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－１９９０１９（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１２／０９９２１９（ＷＯ，Ａ１）
特開平１１－２５６１４８（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－３４２３２５（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－１２６６５７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｌ　５１／５０
Ｃ０８Ｆ　１２／０２
Ｃ０８Ｆ　２０／１６
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）