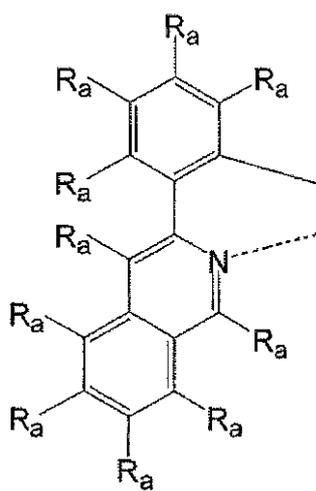
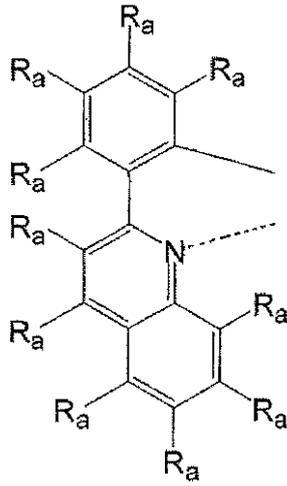


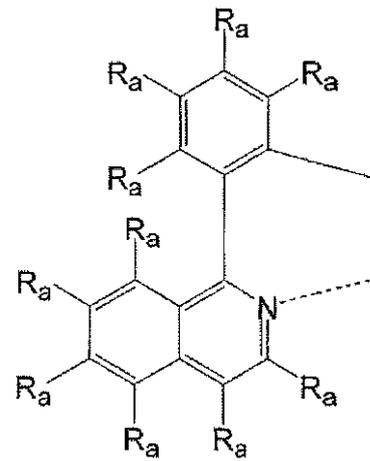
【化2】



(a3)



(a4)

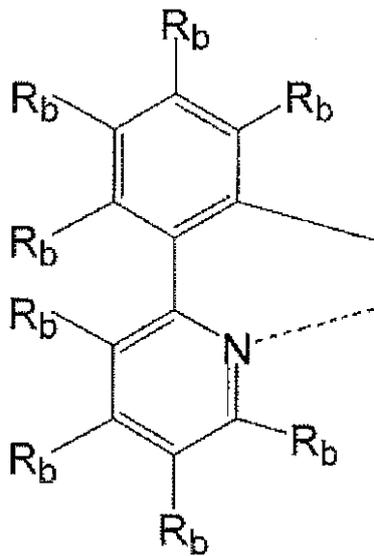


(a5)

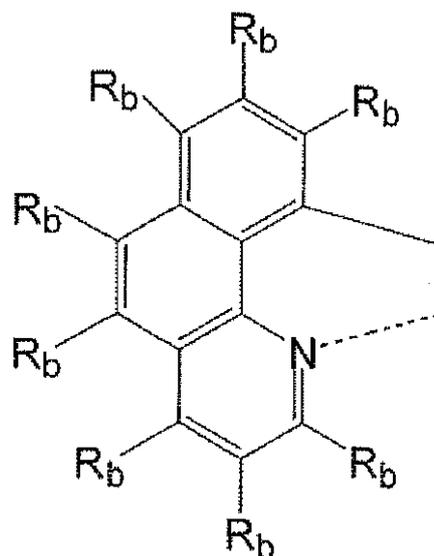
[式(a3)~(a5)のそれぞれにおいて、 R_a は、それぞれ独立に水素原子、炭素原子数1~10のアルキル基または重合性の官能基を有する炭素原子数1~5のアルキル基もしくはアルケニル基を表す。

また、式(a3)~(a5)のそれぞれにおいて、 R_a のうちの一つは、上記の重合性の官能基を有する炭素原子数1~5のアルキル基またはアルケニル基を表す。]

【化3】



(b1)



(b3)

[式(b1)および(b3)のそれぞれにおいて、 R_b は、それぞれ独立に水素原子または炭素原子数1~10のアルキル基を表す。]

ただし、 L^1 および L^2 は、下記 E^1 と下記 E^2 とが、 $E^1 < E^2$ の関係式を満たすように選ばれる。

E^1 は、下記式(2)で表されるイリジウム錯体の溶液[光路長を1cmとした場合の、波長350nmの単色光の吸光度が0.1となるように調製したジクロロメタン溶液中、25において測定]を、波長350nmの単色光で励起して得られる発光スペクトルにおいて、最大の発光強度を示す光の振動数(cm^{-1})を表し;

10

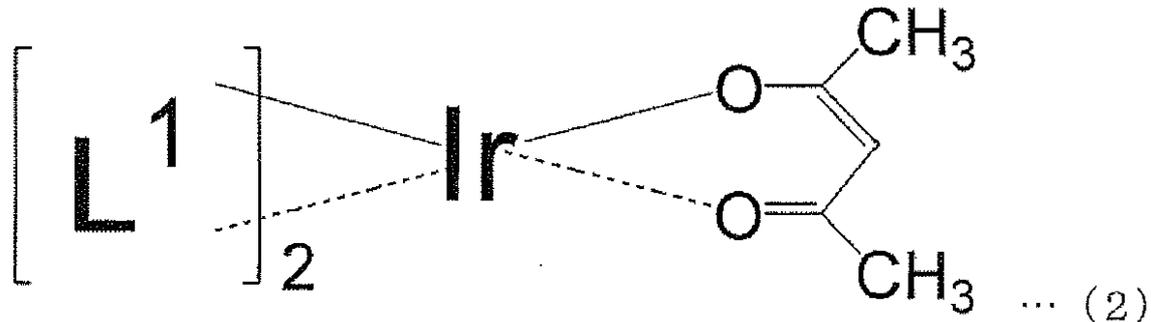
20

30

40

50

【化4】

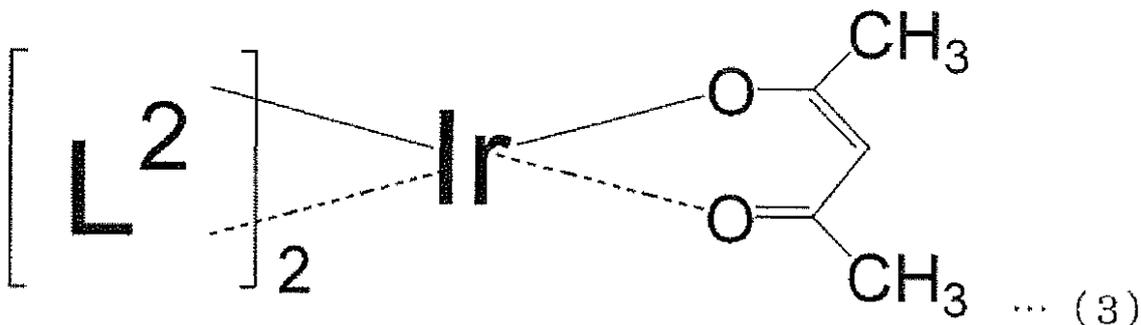


10

[式(2)中、 L^1 は、上記式(1)中の L^1 として上記式(a3)~(a5)から選ばれる1つの配位子において、すべての上記 R_a が水素原子である配位子を表す。]

E^2 は、下記式(3)で表されるイリジウム錯体の溶液[光路長を1cmとした場合の、波長350nmの単色光の吸光度が0.1となるように調製したジクロロメタン溶液中、25において測定]を、波長350nmの単色光で励起して得られる発光スペクトルにおいて、最大の発光強度を示す光の振動数(cm^{-1})を表す。

【化5】



20

[式(3)中、 L^2 は、上記式(1)中の L^2 として上記式(b1)および(b3)から選ばれる1つの配位子において、すべての上記 R_b が水素原子である配位子を表す。]

【請求項2】

30

ラジカル重合によって得られる高分子化合物であって、該高分子化合物の主鎖骨格が飽和炭素鎖骨格であることを特徴とする請求項1に記載の燐光発光性高分子化合物。

【請求項3】

上記 E_1 と上記 E_2 との差が、 1000 cm^{-1} 以上であることを特徴とする請求項1に記載の燐光発光性高分子化合物。

【請求項4】

上記燐光発光性高分子化合物が、正孔輸送性の重合性化合物および電子輸送性の重合性化合物のうち少なくとも1つから誘導される構造単位をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の燐光発光性高分子化合物。

【請求項5】

40

陽極上に、請求項1~4のいずれかに記載の燐光発光性高分子化合物を含む少なくとも一層の有機化合物層を形成する工程と、さらに該有機化合物層の上に陰極を形成する工程とを含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項6】

一对の電極と、該電極間に発光層を含む少なくとも1つの有機化合物層とを備え、該発光層が、請求項1~4のいずれかに記載の燐光発光性高分子化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】

請求項5に記載の製造方法により製造されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

50

【請求項 8】

請求項 6 または 7 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いたことを特徴とするディスプレイ装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燐光発光性高分子化合物に関する。さらに詳しくは、本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光材料として好適な燐光発光性高分子化合物、および該化合物を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子等に関する。

【背景技術】

10

【0002】

近年、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下「有機 EL 素子」とも記す。）の用途を拡大するために、高い発光効率を有する燐光発光性化合物を用いた材料開発が活発に行なわれている。有機 EL 素子を特にフルカラーディスプレイや照明用途へ展開させるために、青色や緑色の発光材料およびそれらの高い発光効率に加え、有機 EL 素子の安定した駆動を持続する赤色や黄色の発光材料を開発することが必須である。

【0003】

赤色や黄色の燐光発光を示すイリジウム錯体として配位に縮合環を含むものが多く知られており、中でもキノリンまたはイソキノリン構造を含むイリジウム錯体を発光体として用いた有機 EL 素子は、特に高い発光効率を示すことから有望な発光体である。特許文献 1 には、燐光発光性のイリジウム錯体を高分子側鎖に有する高分子発光材料が開示されている。この高分子発光材料は、高分子主鎖に結合した β -ジケトナートなどの発光に関与しない配位子がイリジウムに配位し、このイリジウムに対してさらに 2 - アリールキノリンが配位していることを特徴とする。この高分子材料において発光部位であるイリジウム錯体からの発光は、金属 - アリールキノリン配位子間またはアリールキノリン配位子内の電子遷移に由来していると考えられる。

20

【0004】

特許文献 2 には、トリス（フェニルキノリン）イリジウム錯体の構造を側鎖に有する高分子発光材料が開示されている。この高分子発光材料は赤橙色の発光を示すが、発光は金属 - フェニルキノリン配位子間またはフェニルキノリン配位子内の電子遷移に由来していると考えられ、3つのフェニルキノリン配位子はいずれも発光に関与する可能性がある。また、特許文献 2 には、高分子主鎖に結合したフェニルピリジンがイリジウムに配位し、このイリジウムに対してさらに 2つのフェニルキノリンが配位した構造を有する高分子発光材料も開示されている。この発光材料も赤橙色の発光を示すことから、発光には高分子主鎖から離れた 2つのフェニルキノリン配位子が関与していると考えられる。

30

【0005】

しかしながら、特許文献 1 および 2 に開示された発光材料を用いた有機 EL 素子には、発光効率や耐久性の点で改善する余地があった。

【特許文献 1】特表 2004 - 531850 号公報

【特許文献 2】特開 2007 - 23269 号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、発光効率が高く、寿命が長い有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記の問題を解決すべく、鋭意検討した結果、高分子発光材料を用いた有機 EL 素子において、発光効率や寿命を低下させる要因として、高分子発光材料の発光部位であるイリジウム錯体構造中に発光に関与する配位子数が多いこと、また発光に関与

50

する配位子の高分子主鎖に対する自由度が高いために他の発光部位や電荷輸送体などとエキシマー等を形成しやすいこと、さらに発光に關与する配位子と素子の駆動によって発生する消光物質との物理的距離が近いこと、等が考えられるため、発光に關与する配位子をイリジウム錯体構造中の、高分子化合物の主鎖に結合する1つの配位子に限定し、さらに発光に關与しない配位子がヘテロ原子を含まないようにすることにより、有機EL素子の発光効率が上がり寿命が長くなることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

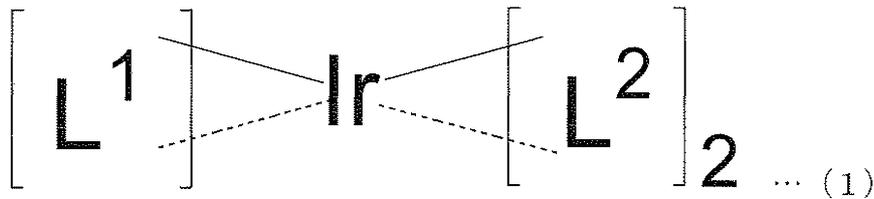
すなわち、本発明は、たとえば以下の[1]～[8]に関する。

【0009】

[1]下記式(1)で表される化合物から誘導される構造単位を含むことを特徴とする
10
燐光発光性高分子化合物。

【0010】

【化1】

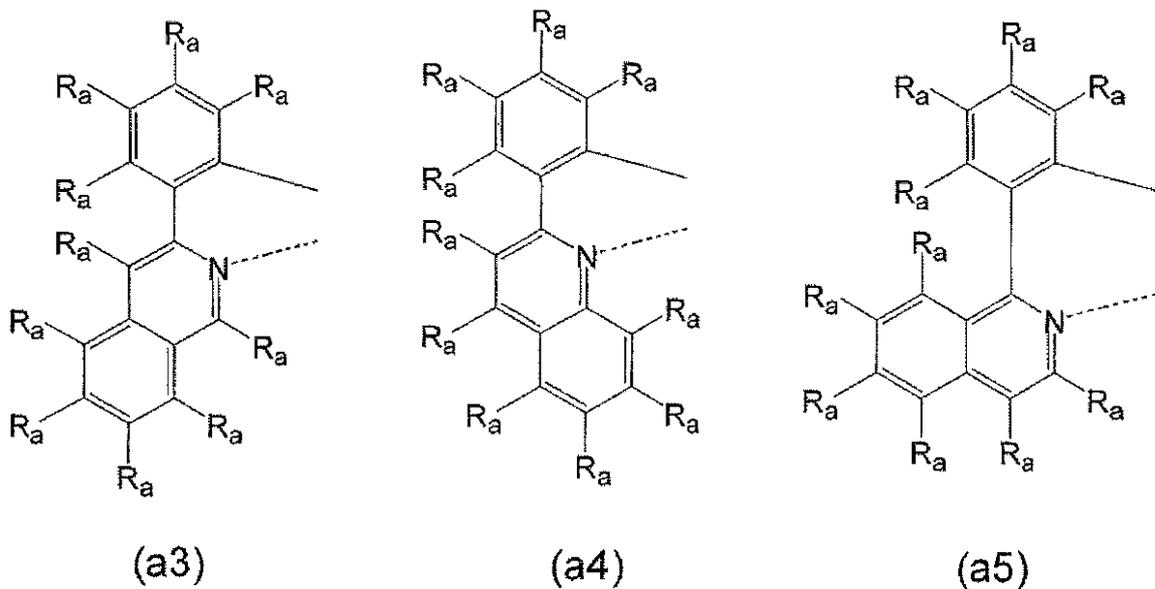


【0011】

(式(1)中、 L^1 が下記式(a3)であり、 L^2 が下記式(b1)であるか、 L^1 が下記式(a4)であり、 L^2 が下記式(b1)であるか、又は L^1 が下記式(a5)であり、 L^2 が下記式(b3)である。
20

【0012】

【化2】



【0013】

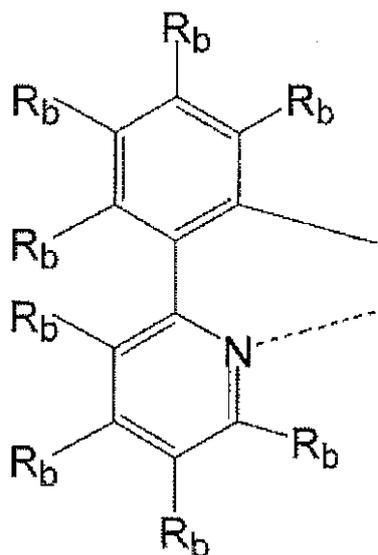
[式(a3)～(a5)のそれぞれにおいて、 R_a は、それぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基または重合性の官能基を有する炭素原子数1～5のアルキル基もしくはアルケニル基を表す。

【0014】

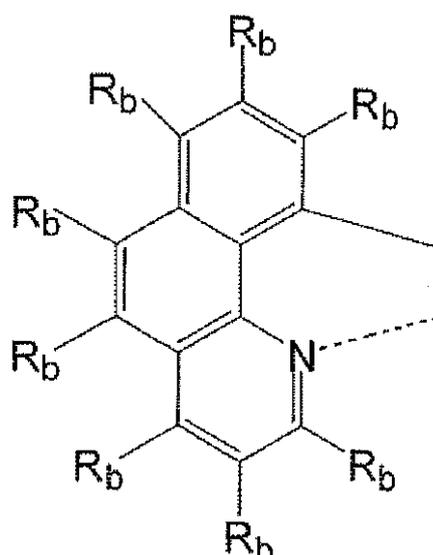
また、式(a3)～(a5)のそれぞれにおいて、 R_a のうち1つは、上記の重合性の官能基を有する炭素原子数1～5のアルキル基またはアルケニル基を表す。]

【0015】

【化3】



(b1)



(b3)

【0016】

[式(b1)および(b3)のそれぞれにおいて、 R_b は、それぞれ独立に水素原子または炭素原子数1~10のアルキル基を表す。]

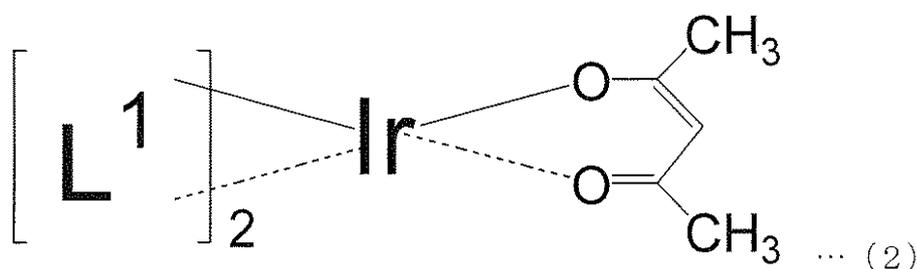
ただし、 L^1 および L^2 は、下記 E^1 と下記 E^2 とが、 $E^1 < E^2$ の関係式を満たすように選ばれる。

【0017】

E^1 は、下記式(2)で表されるイリジウム錯体の溶液[光路長を1cmとした場合の、波長350nmの単色光の吸光度が0.1となるように調製したジクロロメタン溶液中、25において測定]を、波長350nmの単色光で励起して得られる発光スペクトルにおいて、最大の発光強度を示す光の振動数(cm^{-1})を表し；

【0018】

【化4】



【0019】

[式(2)中、 L^1 は、上記式(1)中の L^1 として上記式(a3)~(a5)から選ばれた1つの配位子において、すべての上記 R_a が水素原子である配位子を表す。]

E^2 は、下記式(3)で表されるイリジウム錯体の溶液[光路長を1cmとした場合の、波長350nmの単色光の吸光度が0.1となるように調製したジクロロメタン溶液中、25において測定]を、波長350nmの単色光で励起して得られる発光スペクトルにおいて、最大の発光強度を示す光の振動数(cm^{-1})を表す。

【0020】

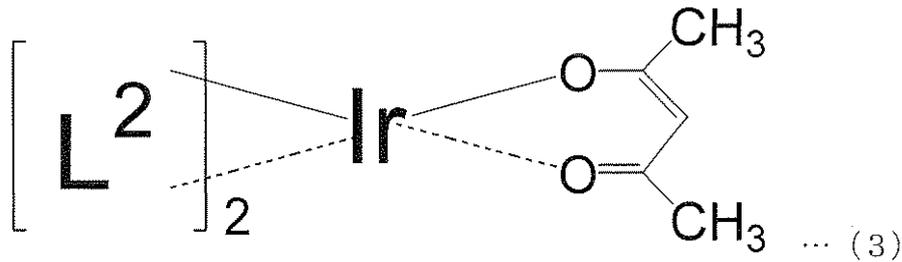
10

20

30

40

【化5】



【0021】

10

[式(3)中、 L^2 は、上記式(1)中の L^2 として上記式(b1)および(b3)から選ばれる1つの配位子において、すべての上記 R_b が水素原子である配位子を表す。]

[2]ラジカル重合によって得られる高分子化合物であって、該高分子化合物の主鎖骨格が飽和炭素鎖骨格であることを特徴とする[1]に記載の燐光発光性高分子化合物。

【0022】

[3]上記 E_1 と上記 E_2 との差が、 1000 cm^{-1} 以上であることを特徴とする[1]に記載の燐光発光性高分子化合物。

【0023】

[4]上記燐光発光性高分子化合物が、正孔輸送性の重合性化合物および電子輸送性の重合性化合物のうち少なくとも1つから誘導される構造単位をさらに含むことを特徴とする[1]に記載の燐光発光性高分子化合物。

20

【0024】

[5]陽極上に、[1]~[4]のいずれかに記載の燐光発光性高分子化合物を含む少なくとも一層の有機化合物層を形成する工程と、さらに該有機化合物層の上に陰極を形成する工程とを含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【0025】

[6]一対の電極と、該電極間に発光層を含む少なくとも1つの有機化合物層とを備え、該発光層が、[1]~[4]のいずれかに記載の燐光発光性高分子化合物を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0026】

30

[7][5]に記載の製造方法により製造されることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0027】

[8][6]または[7]に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を用いたことを特徴とするディスプレイ装置。

【発明の効果】

【0028】

本発明の燐光発光性高分子化合物を用いた有機EL素子は、発光効率および寿命に優れる。

【図面の簡単な説明】

40

【0029】

【図1】図1は、本発明に係る有機EL素子の例の断面図である。

【符号の説明】

【0030】

- 1 : ガラス基板
- 2 : 陽極
- 3 : 正孔輸送層
- 4 : 発光層
- 5 : 電子輸送層
- 6 : 陰極

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

次に、本発明について具体的に説明する。

【0032】

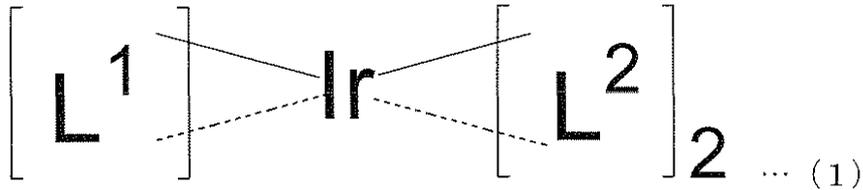
燐光発光性高分子化合物

< 燐光発光部位 >

本発明の燐光発光性高分子化合物は、燐光発光部位として、下記式(1)で表される燐光発光性化合物(イリジウム錯体)から誘導される構造単位を含む。

【0033】

【化6】



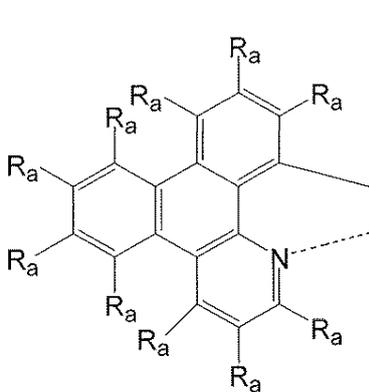
10

【0034】

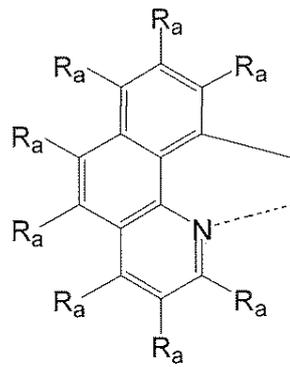
上記式(1)中、 L^1 は、下記式(a1)~(a6)から選ばれる1つの配位子を表し、 L^2 は、下記式(b1)~(b6)から選ばれる1つの配位子を表す。

【0035】

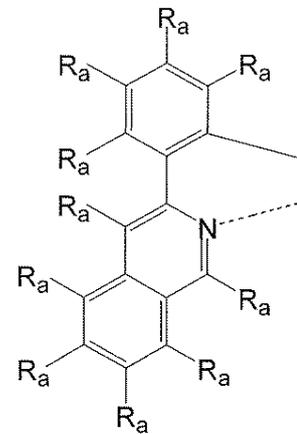
【化7】



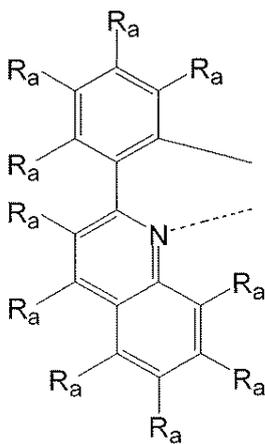
(a1)



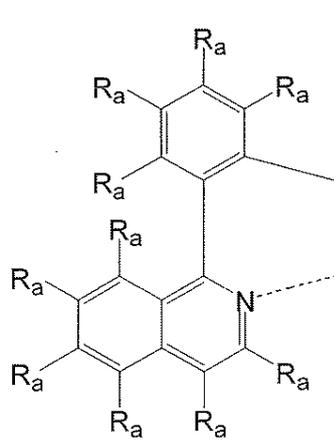
(a2)



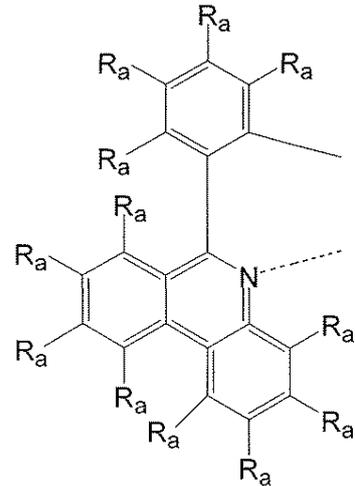
(a3)



(a4)



(a5)



(a6)

20

30

40

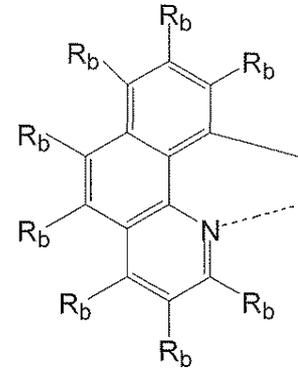
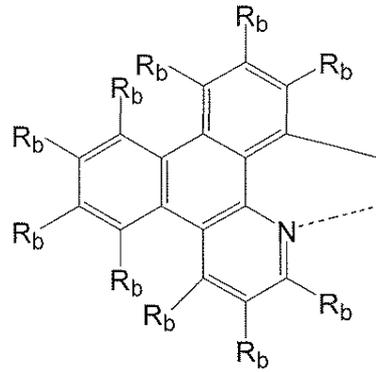
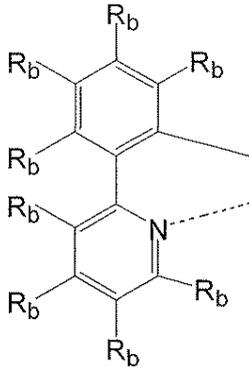
50

【 0 0 3 6 】

(式 (a 1) ~ (a 6) のそれぞれにおいて、 R_a は、それぞれ独立に水素原子、炭素原子数 1 ~ 1 0 のアルキル基もしくは重合性の官能基を有する炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基またはアルケニル基を表す。また、式 (a 1) ~ (a 6) のそれぞれにおいて、 R_a のうちの一つは、上記の重合性の官能基を有する炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基またはアルケニル基を表す。)

【 0 0 3 7 】

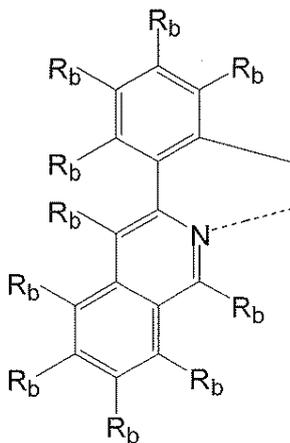
【 化 8 】



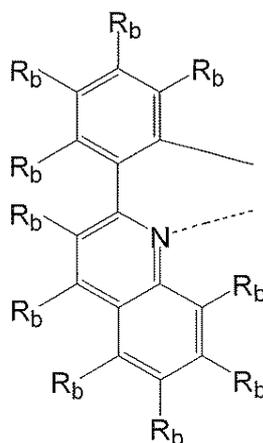
10

20

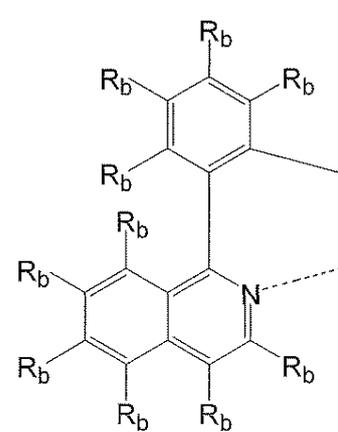
(b1)



(b2)



(b3)



30

(b4)

(b5)

(b6)

【 0 0 3 8 】

(式 (b 1) ~ (b 6) のそれぞれにおいて、 R_b は、それぞれ独立に水素原子または炭素原子数 1 ~ 1 0 のアルキル基を表す。)

40

上記式 (1) で表される化合物は、異なる 2 種類の配位子 L^1 と L^2 とを、それぞれ 1 つおよび 2 つ有するイリジウム錯体である。 L^1 は上記式 (a 1) ~ (a 6) で示される配位子から選ばれ、 L^2 は上記式 (b 1) ~ (b 6) で示される配位子から選ばれる。 L^1 は配位子の構造中にキノリンまたはイソキノリン骨格を含むため、イリジウム錯体は赤色や黄色など比較的長波長な可視光領域の発光を示す。

【 0 0 3 9 】

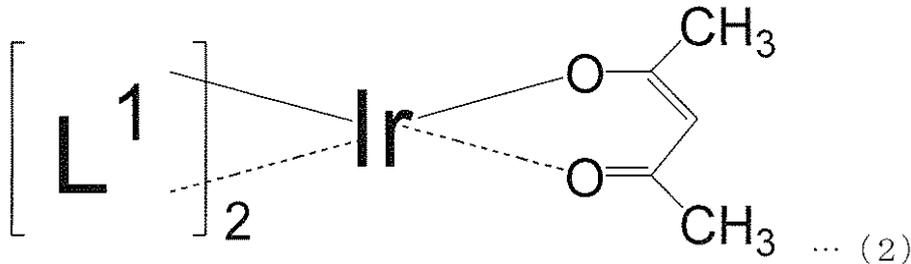
また、 L^1 において、上記式 (a 1) ~ (a 6) 中の R_a がすべて水素原子であるとき、下記式 (2) で表されるイリジウム錯体の溶液 [光路長を 1 cm とした場合の、波長 3 5 0 nm の単色光の吸光度が 0 . 1 となるように調製したジクロロメタン溶液中、25 °C において測定] を、波長 3 5 0 nm の単色光で励起して得られる発光スペクトルにおいて、

50

最大の発光強度を示す光の振動数 (cm^{-1}) を E^1 とするとき、 L^1 が (a 1)、(a 2)、(a 3)、(a 4)、(a 5) または (a 6) である場合の E^1 は、それぞれ 18692 cm^{-1} 、 18248 cm^{-1} 、 16807 cm^{-1} 、 16750 cm^{-1} 、 16077 cm^{-1} および 15175 cm^{-1} である。

【0040】

【化9】



10

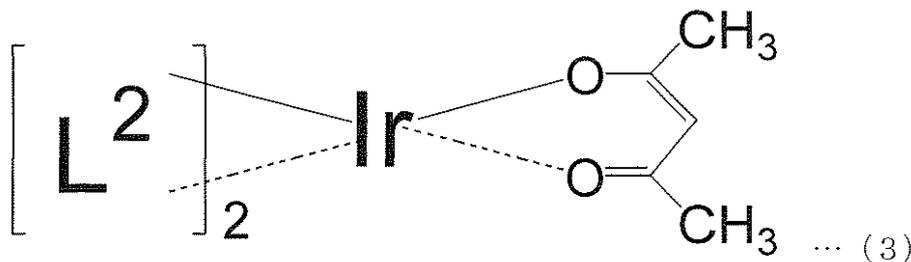
【0041】

一方、 L^2 において、上記式 (b 1) ~ (b 6) 中の R_b がすべて水素原子であるとき、下記式 (3) で表されるイリジウム錯体の溶液 [光路長を 1 cm とした場合の、波長 350 nm の単色光の吸光度が 0.1 となるように調製したジクロロメタン溶液中、 25 において測定] を、波長 350 nm の単色光で励起して得られる発光スペクトルにおいて、最大の発光強度を示す光の振動数 (cm^{-1}) を E^2 とするとき、 L^2 が (b 1)、(b 2)、(b 3)、(b 4)、(b 5) または (b 6) である場合の E^2 は、それぞれ 19493 cm^{-1} 、 18692 cm^{-1} 、 18248 cm^{-1} 、 16807 cm^{-1} 、 16750 cm^{-1} および 16077 cm^{-1} である。

20

【0042】

【化10】



30

【0043】

ここで、上記イリジウム錯体溶液の吸光度や発光スペクトルは、通常の紫外 - 可視分光光度計や蛍光分光光度計を用いて得られる。本発明においては、紫外 - 可視分光光度計として島津製作所製 UV - 2400 PC を、蛍光分光光度計として日本分光社製 FP 6500 を用いた。また、上記イリジウム錯体溶液の発光スペクトルにおいて最大の発光強度を示す光の振動数 (単位: cm^{-1}) は、希薄な溶液であればイリジウム錯体の濃度に依存しない。このような濃度は、光路長を 1 cm とした場合の波長 350 nm の単色光の吸光度が 0.1 であることが目安であるが、吸光度が 2 以下であれば希薄な溶液とみなせる。

40

【0044】

上記 L^1 および上記 L^2 は、上記 E^1 と上記 E^2 とが、 $E^1 < E^2$ の関係式を満たすように選ばれる。上記 E_1 と上記 E_2 とがこのような関係にある場合、上記式 (1) で表されるイリジウム錯体から誘導される構造単位を含む燐光発光性高分子化合物は、上記式 (2) で表されるイリジウム錯体の溶液 [光路長を 1 cm とした場合の、波長 350 nm の単色光の吸光度が 0.1 となるように調製したジクロロメタン溶液中、 25 において測定] の発光色とほぼ同じ発光色を示す。したがって、上記燐光発光性高分子化合物の発光について、配位子 L^1 のみが関与し、配位子 L^2 は関与しない、つまり配位子 L^1 のみから発光し

50

、配位子 L^2 からは発光しないと考えられる。

【0045】

上記式(1)で表されるイリジウム錯体から誘導される構造単位を含む燐光発光性高分子化合物において、発光に關与する配位子が、イリジウム錯体構造中の、燐光発光性高分子化合物の主鎖に結合する1つ(L^1)に偏るため、従来の有機EL素子と比較して、上記式(1)で表される化合物を用いた本発明の有機EL素子の発光効率は高く、寿命も長いと考えられる。

【0046】

特に、上記 E_1 と上記 E_2 との差が 1000 cm^{-1} 以上である場合には、上記式(1)で表されるイリジウム錯体から誘導される構造単位を含む燐光発光性高分子化合物において、発光に關与する配位子がほぼ完全に L^1 に限定されるため、より有機EL素子の発光効率が高くなり、寿命も長くなると考えられる。

10

【0047】

上記式(1)で表されるイリジウム錯体から誘導される構造単位を含む燐光発光性高分子化合物において、配位子 L^1 および L^2 の芳香環は、金属に直接配位した窒素原子以外にヘテロ原子を含まない。これによりイリジウム錯体に含まれる孤立電子対からの電子引き抜きや、金属イオンなど正に帯電した消光物質との相互作用といった発光効率を低下させる要因が抑制されるため、従来の有機EL素子と比較して、上記式(1)で表されるイリジウム錯体から誘導される構造単位を含む燐光発光性高分子化合物を用いた本発明の有機EL素子の寿命はさらに長くなっていると考えられる。

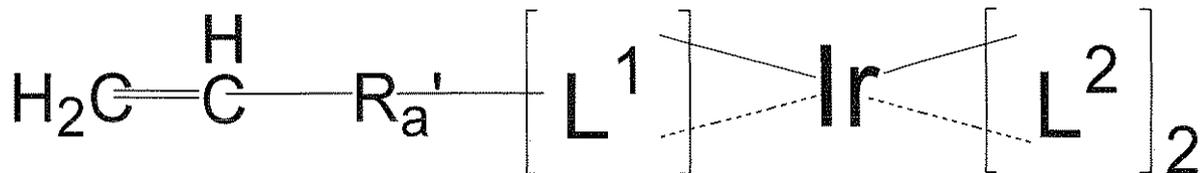
20

【0048】

上記式(1)を、例えば、

【0049】

【化11】



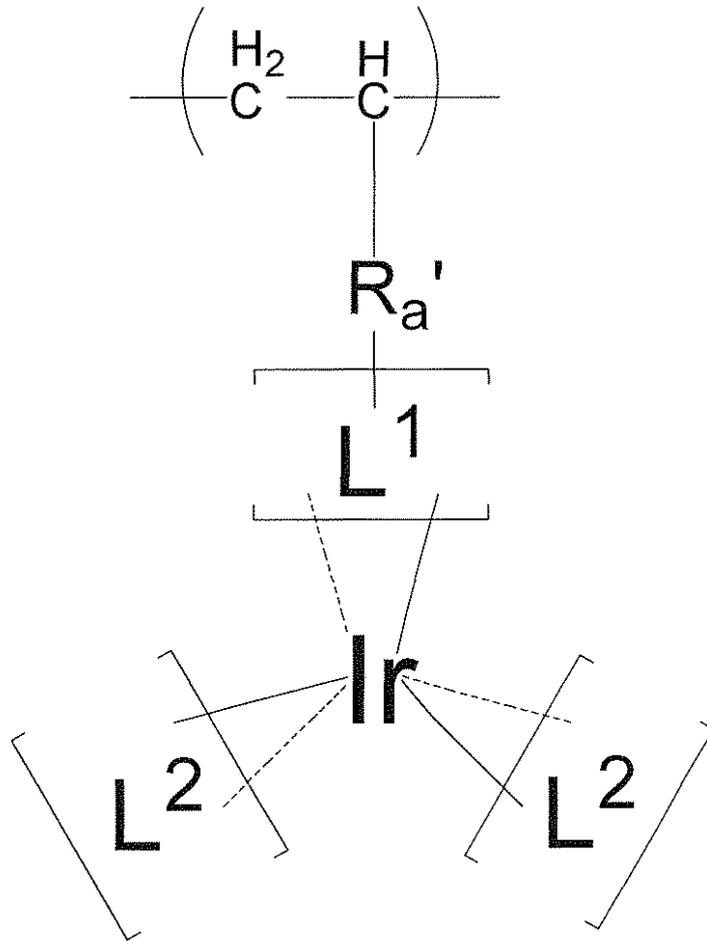
【0050】

と表した場合には、上記イリジウム錯体から誘導される構造単位は、以下のとおりである。

30

【0051】

【化 1 2】



10

20

【 0 0 5 2】

[R_a]

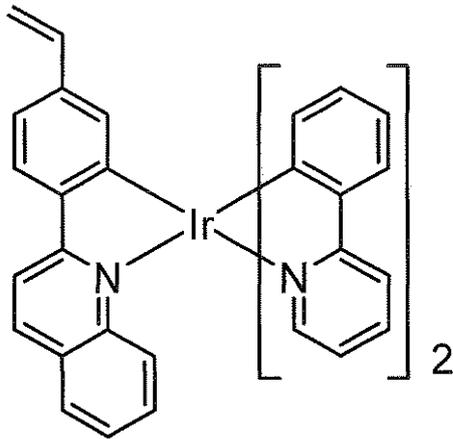
上記式 (a 1) ~ (a 6) のそれぞれにおいて、R_aはそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基もしくは重合性の官能基を有する炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基またはアルケニル基を表し、本発明の燐光発光性高分子化合物の発光色はこれらの置換基の種類にあまり影響を受けない。例えば、上記式 (1) で表される化合物における L¹が上記 (a 4) で表される配位子であり、L²が (b 1) で表される配位子である一連の下記イリジウム錯体 (1 A) ~ (1 D) をラジカル重合して得られる高分子の発光色 [光路長を 1 cm とした場合の、波長 350 nm の単色光の吸光度が 0.1 となるように調製したジクロロメタン溶液中、25 °C において測定] は、いずれも国際照明委員会 (C I E) の X Y Z 表色系における x y 座標が (x , y) = (0.61 ± 0.01 , 0.39 ± 0.01) の範囲の、ほとんど同じ橙色である。なお、この発光色が、上記式 (2) で表され、上記 L¹が上記 (a 4) で表される配位子であるイリジウム錯体の溶液 [光路長を 1 cm とした場合の、波長 350 nm の単色光の吸光度が 0.1 となるように調製したジクロロメタン溶液中、25 °C において測定] の発光色とほぼ同じであることは上述した通りである。つまり、下記イリジウム錯体 (1 A) ~ (1 D) から誘導される構造単位を含む燐光発光性高分子化合物の発光色と、上記式 (2) 中の L¹が上記 (a 4) で表される配位子であるイリジウム錯体の溶液 [光路長を 1 cm とした場合の、波長 350 nm の単色光の吸光度が 0.1 となるように調製したジクロロメタン溶液中、25 °C において測定] との発光色は、ほぼ同じである。

30

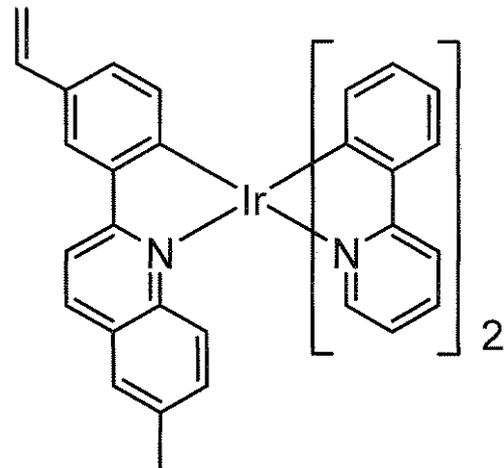
40

【 0 0 5 3】

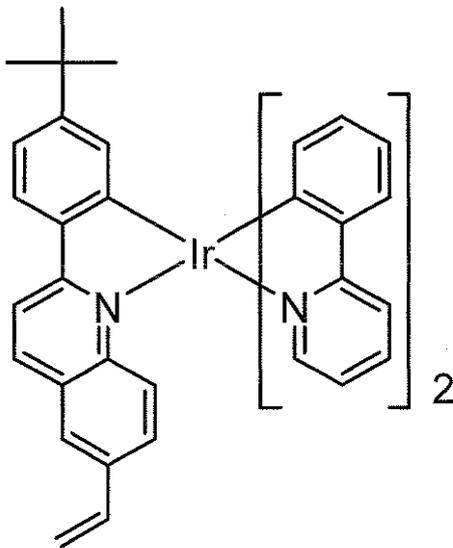
【化 1 3】



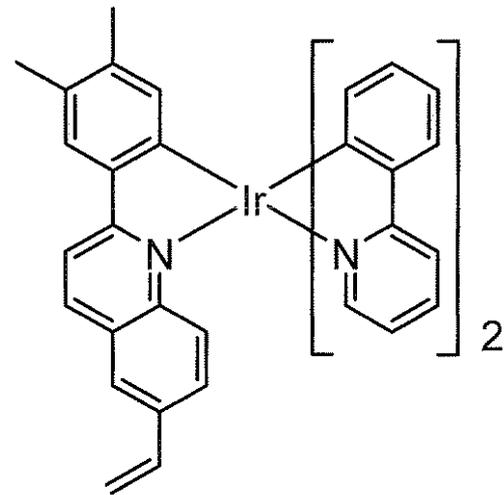
(1A)



(1B)



(1C)



(1D)

【 0 0 5 4 】

上記炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、アミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基などが挙げられる。

【 0 0 5 5 】

上記式 (a 1) ~ (a 6) のそれぞれにおいて、 R_a のうちの 1 つは、上記重合性の官能基を有する炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基またはアルケニル基を表す。

【 0 0 5 6 】

上記重合性官能基は、ラジカル重合性、カチオン重合性、アニオン重合性、付加重合性および縮合重合性の官能基のいずれであってもよい。これらのうちで、ラジカル重合性の官能基は、重合体の製造が容易であるため好ましい。

【 0 0 5 7 】

上記重合性の官能基としては、例えば、アルケニル基 (ビニル基、イソプロペニル基、

10

20

30

40

50

アリル基など)、スチリル基、アクリロイルオキシ基、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メート基等のウレタン(メタ)アクリロイルオキシ基、ビニルアミド基およびこれらの誘導体などが挙げられる。これらのうちで、ビニル基、スチリル基およびメタクリロイルオキシ基が好ましい。

【0058】

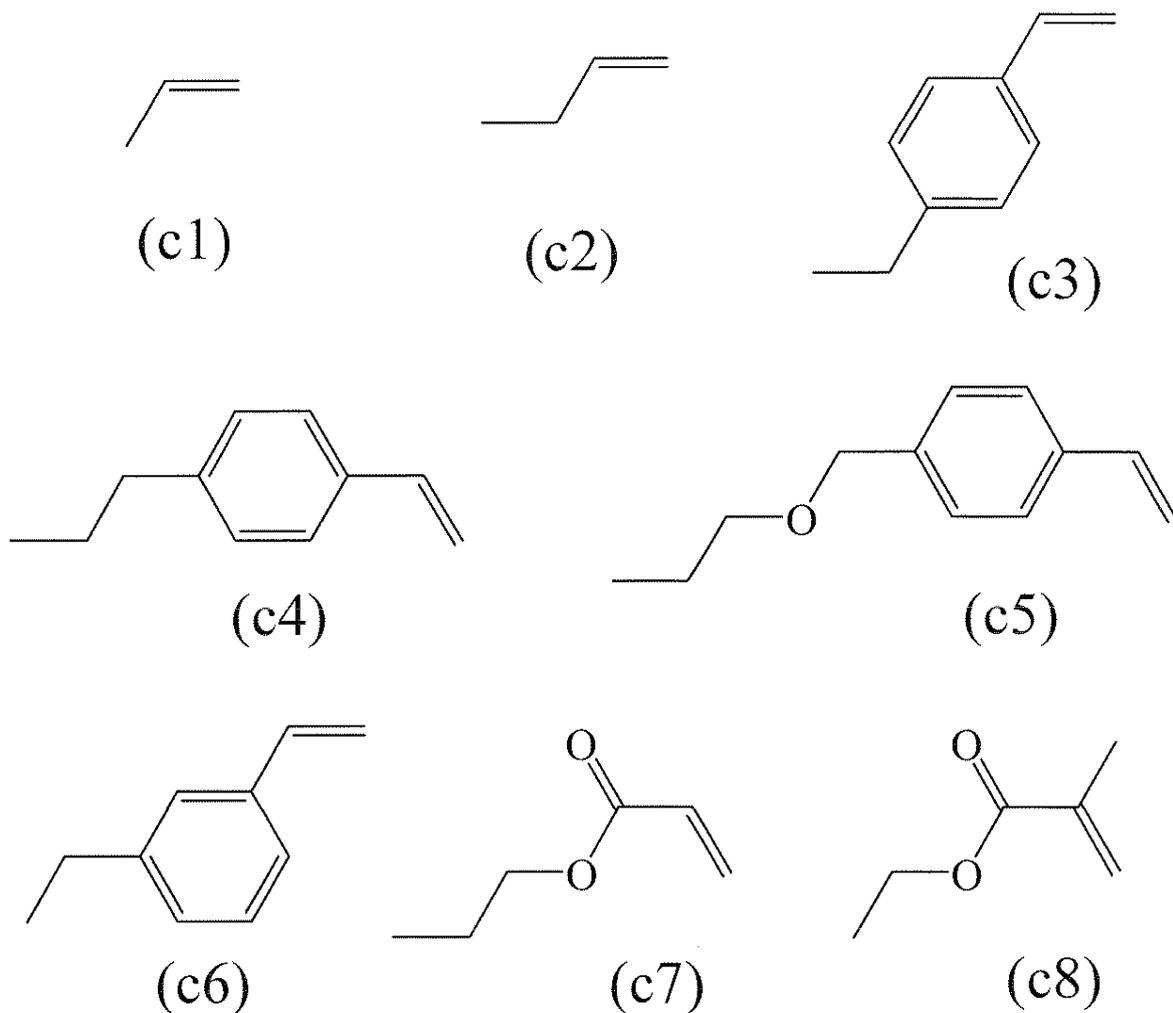
上記重合性の官能基を有する炭素原子数1~5のアルキル基は、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基などのアルキル基における水素原子の1つを上記重合性官能基で置換した基を含む。また、アルキル基と重合性官能基の間に、 $-O-$ 、 $-O-CH_2-$ などのヘテロ原子を含む2価基(スペーサー)が挿入されていてもよい。

【0059】

上記重合性の官能基を有する炭素原子数1~5のアルキル基またはアルケニル基の代表的な例としては、下記の化学式(c1)~(c8)で表される基が挙げられる。

【0060】

【化14】



【0061】

上記 R_a としては、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、*t*-ブチル基が好ましい。具体的には、化合物の合成が容易である理由から、上記式(a1)~(a6)中、上記重合性の官能基を有する炭素原子数1~5のアルキル基またはアルケニル基を除く R_a が水素原子であることが好ましい。

【0062】

[R_b]

上記式(b1)~(b6)のそれぞれにおいて、 R_b は、それぞれ独立に水素原子また

10

20

30

40

50

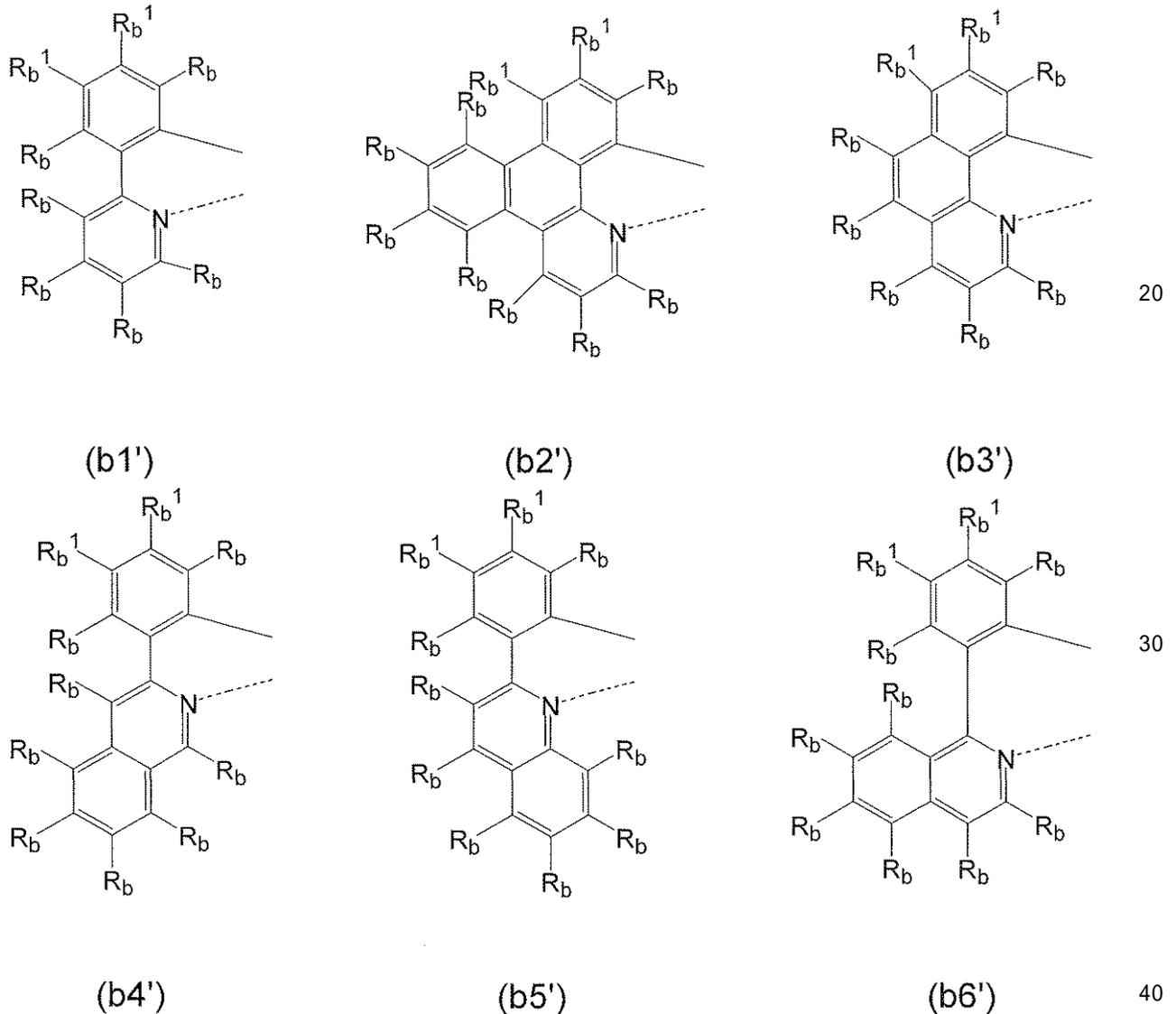
は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基を表し、本発明の燐光発光性高分子化合物の発光色はこれらの置換基の種類にあまり影響を受けない。炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、アミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基などが挙げられる。中でも水素原子、メチル基、*t*-ブチル基が好ましい。

【0063】

具体的には、有機EL素子の効率や寿命の観点から、上記式 (b1) ~ (b6) で表される配位子としては、それぞれ下記式 (b1') ~ (b6') で表される配位子が特に好ましい。

【0064】

【化15】



【0065】

上記式 (b1') ~ (b6') のそれぞれにおいて、 R_b^1 は、それぞれ独立にメチル基、*t*-ブチル基または水素原子であり、少なくとも1つの R_b^1 は、メチル基または *t*-ブチル基である。

【0066】

[式(1)で表されるイリジウム錯体の製造方法]

上記式(1)で表されるイリジウム錯体は、公知の方法によって製造することができ、たとえば以下の工程(i) ~ (ii)を含む製造方法によって、製造することができる；

工程(i)：上記式(1)で表されるイリジウム錯体の配位子 L^2 において、イリジ

10

20

30

40

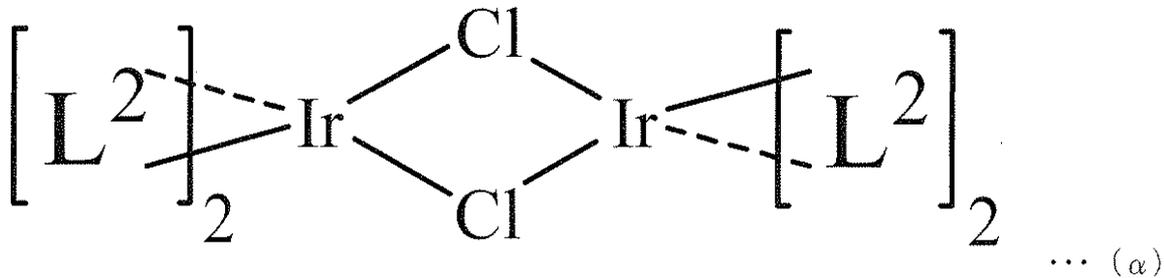
50

ウム原子と結合する炭素原子上の置換基を水素原子とした配位子 ($L^2 - H$) と、塩化イリジウム三水合物 ($IrCl_3(H_2O)_3$) とを反応させて、下記式 () で表される化合物を製造する工程、および

工程 (i i) : 上記式 (1) で表されるイリジウム錯体の配位子 L^1 において、イリジウム原子と結合する炭素原子上の置換基を水素原子とした配位子 ($L^1 - H$) と、下記式 () で表される化合物とを、トリフルオロメタンスルホン酸銀の存在下で反応させて、上記式 (1) で表されるイリジウム錯体を製造する工程。

【 0 0 6 7 】

【 化 1 6 】



【 0 0 6 8 】

(式 () 中、 L^2 は上記式 (1) 中の L^2 と同義である。)

< 電荷輸送部位 >

本発明の燐光発光性高分子化合物は、さらに正孔輸送性の重合性化合物および電子輸送性の重合性化合物のうち少なくとも1つから誘導される構造単位を含んでいてもよい。なお、本発明において正孔輸送性の重合性化合物および電子輸送性の重合性化合物をあわせて、電荷輸送性の重合性化合物ともいう。

【 0 0 6 9 】

燐光発光性高分子化合物は、1種または2種以上の正孔輸送性の重合性化合物から導かれる構造単位、または1種または2種以上の電子輸送性の重合性化合物から導かれる構造単位を含む高分子化合物であることが好ましい。このような高分子化合物を用いると、発光層内における電荷の移動度が高く、また均質な薄膜を塗布によって形成することができるため、高い発光効率が得られる。

【 0 0 7 0 】

また、燐光発光性高分子化合物は、1種または2種以上の正孔輸送性の重合性化合物から導かれる構造単位と、1種または2種以上の電子輸送性の重合性化合物から導かれる構造単位とを含む高分子化合物であることがより好ましい。このような高分子化合物を用いると、該高分子化合物は正孔輸送性および電子輸送性の機能を備えているため、本発明の燐光発光性高分子化合物付近において、正孔と電子とがさらに効率よく再結合するため、より高い発光効率が得られる。

【 0 0 7 1 】

上記正孔輸送性の重合性化合物および上記電子輸送性の重合性化合物としては、重合性官能基を有する置換基を有することのほか、特に制限されず、公知の電荷輸送性の化合物が用いられる。公知の電荷輸送性化合物としては、トリアリールアミン誘導体、カルバゾール誘導体などの正孔輸送性化合物や、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリアジン誘導体、トリアリールボラン誘導体などの電子輸送性化合物が挙げられる。

【 0 0 7 2 】

上記重合性官能基は、ラジカル重合性、カチオン重合性、アニオン重合性、付加重合性および縮合重合性の官能基のいずれであってもよい。これらのうちで、ラジカル重合性の官能基は、重合体の製造が容易であるため好ましい。

【 0 0 7 3 】

上記重合性の官能基としては、例えば、アルケニル基 (ビニル基、イソプロペニル基、

10

20

30

40

50

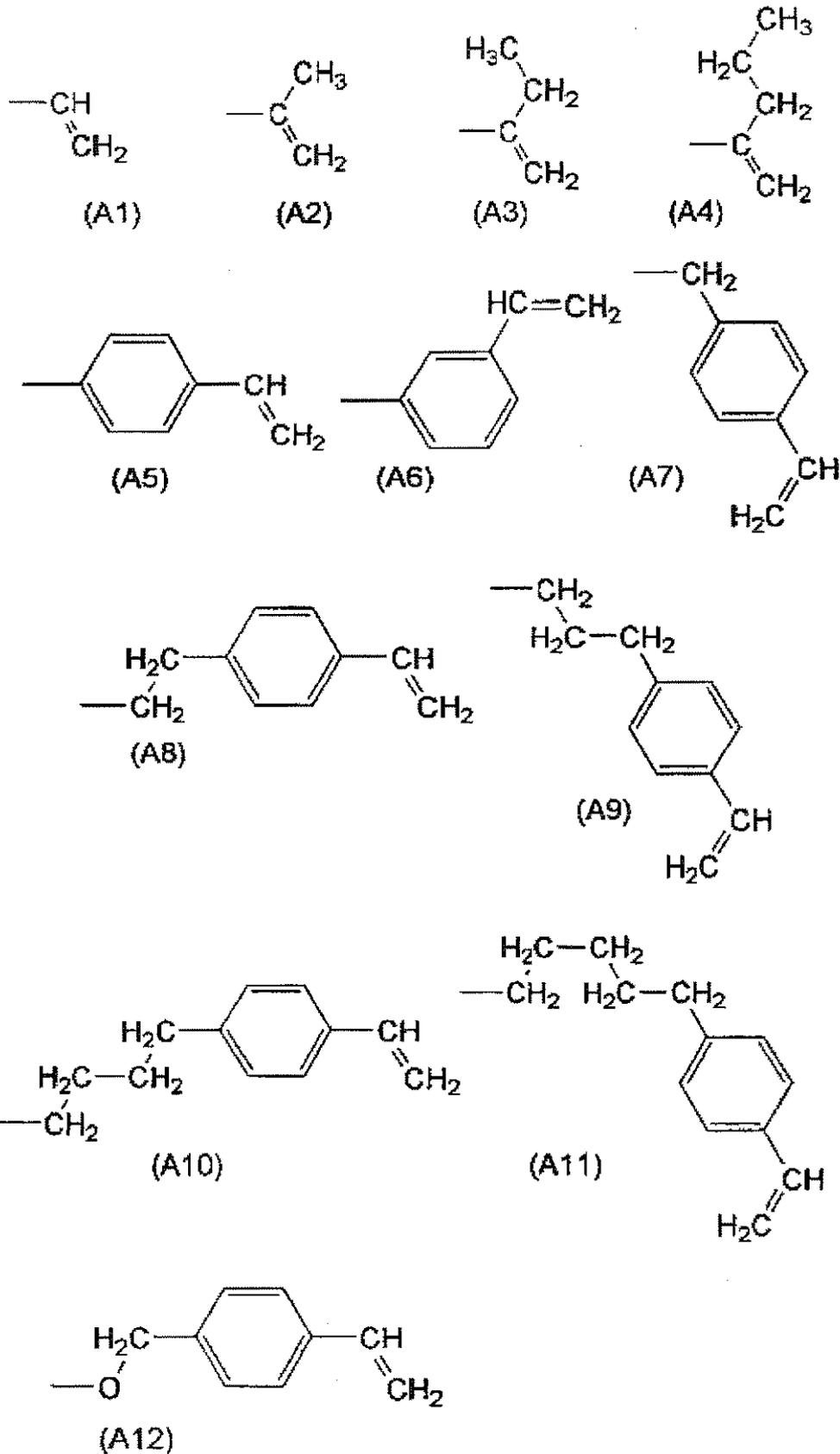
アリル基など)、スチリル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシエチルカルバメート基等のウレタン(メタ)アクリロイルオキシ基、ビニルアミド基およびこれらの誘導体などが挙げられる。これらのうちで、ビニル基、スチリル基およびメタクリロイルオキシ基が好ましい。

【0074】

より具体的には、上記重合性官能基がアルケニル基である場合、上記重合性官能基を有する置換基は下記一般式(A1)~(A12)で表される置換基であることがより好ましい。これらのうちで、下記式(A1)、(A5)、(A8)、(A12)で表される置換基は、電荷輸送性の化合物に重合性官能基を容易に導入できるためさらに好ましい。

【0075】

【化 17】



10

20

30

40

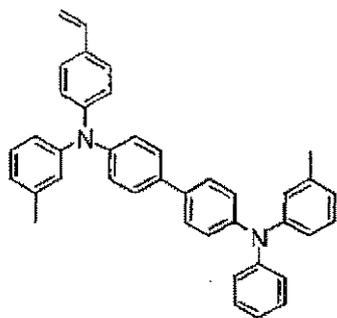
【0076】

上記正孔輸送性の重合性化合物としては、具体的には、下記一般式(E1)~(E6)で表される化合物が好ましく、非共役高分子化合物中での電荷移動度の観点から、下記式(E1)、(E2)および(E6)で表される化合物がより好ましい。

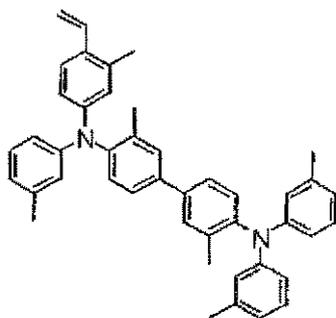
【0077】

50

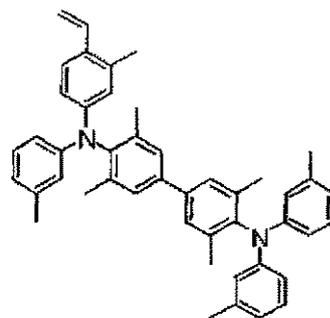
【化18】



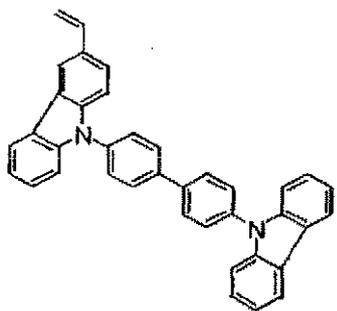
(E1)



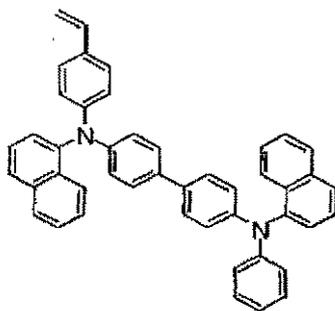
(E2)



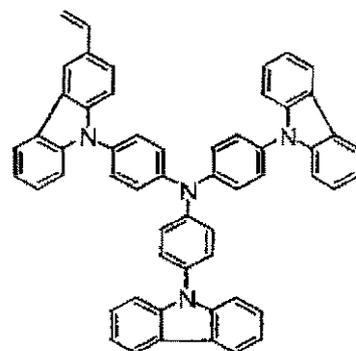
(E3)



(E4)



(E5)



(E6)

10

20

【0078】

式(E1)～(E6)で表される化合物は、それぞれ芳香環上に水素原子以外の置換基として置換基としてハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数1～10のアルコキシ基、および炭素数1～10のアルキル基によって置換されていてもよいシリル基を有していてもよい。

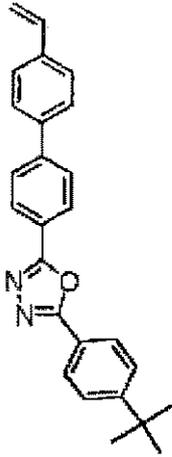
【0079】

上記電子輸送性の重合性化合物としては、具体的には、下記一般式(E7)～(E15)で表される化合物が好ましく、非共役高分子化合物中での電荷移動度が高い点で、下記式(E7)および(E12)～(E14)で表される化合物がより好ましい。

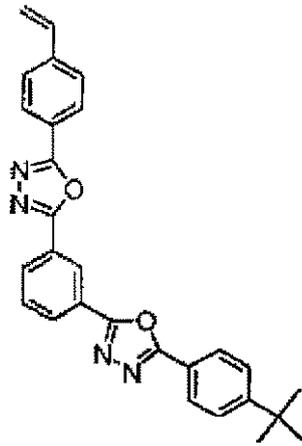
【0080】

30

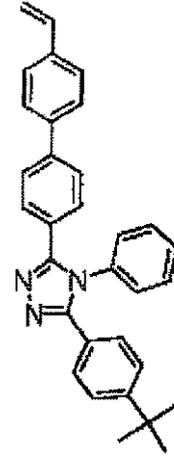
【化19】



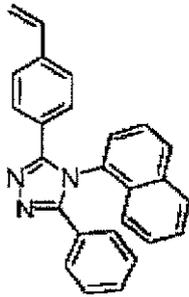
(E7)



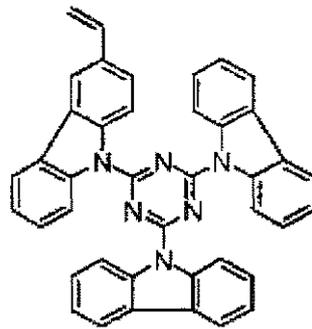
(E8)



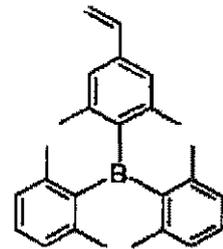
(E9)



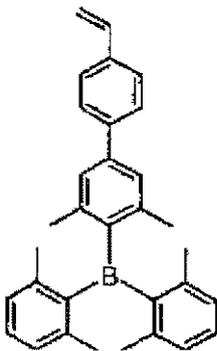
(E10)



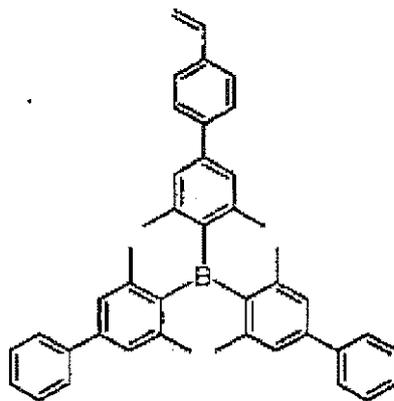
(E11)



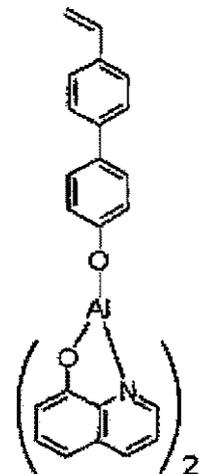
(E12)



(E13)



(E14)



(E15)

【0081】

式(E7)～(E15)で表される化合物は、それぞれ芳香環上に水素原子以外の置換基として置換基としてハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数1～10のアルコキシ基、および炭素数1～10のアルキル基によって置換されていてもよいシリル基を有していてもよい。

【0082】

10

20

30

40

50

なお、上記式 (E 1) ~ (E 15) において、上記式 (A 1) で表される置換基を、上記一般式 (A 2) ~ (A 12) で表される置換基に代えた化合物も好適に用いられるが、重合性化合物に官能基を容易に導入できるため、上記式 (A 1)、(A 5) で表される置換基を有する化合物が特に好ましい。

【0083】

これらのうちで、上記正孔輸送性の重合性化合物として、上記式 (E 1) ~ (E 3) のいずれかで表される化合物と、上記電子輸送性の重合性化合物として、上記 (E 7)、(E 12) ~ (E 14) のいずれかで表される化合物がより好ましい。これらの重合性化合物を用いると、燐光発光性高分子化合物上で、正孔と電子とがより効率よく再結合し、より高い発光効率を得られる。また、燐光発光性化合物とともに、均一な分布の有機層を形成でき、耐久性に優れた有機 EL 素子が得られる。

10

【0084】

< 燐光発光性高分子化合物 >

本発明の燐光発光性高分子化合物は、いわゆるオリゴマー化合物であってもポリマー化合物であってもよい。上記燐光発光性高分子化合物の重量平均分子量は、好ましくは 1,000 ~ 5,000,000、より好ましくは 2,000 ~ 1,000,000、さらに好ましくは 3,000 ~ 100,000 である。本明細書中における分子量は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) 法を用いて測定されるポリスチレン換算分子量という。上記分子量がこの範囲にあると、重合体が有機溶媒に可溶であり、均一な薄膜を得られるため好ましい。

20

【0085】

イリジウム錯体と、電荷輸送性の重合性化合物 (正孔輸送性および/または電子輸送性の重合性化合物) との比率を適宜設定すれば、所望の上記高分子化合物が得られ、該高分子化合物は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、および交互共重合体のいずれでもよい。

【0086】

上記高分子化合物における、上記イリジウム錯体から導かれる構造単位数を m とし、電荷輸送性化合物から導かれる構造単位数 (正孔輸送性の重合性化合物および/または電子輸送性の重合性化合物から導かれる構造単位の総数) を n としたとき (m 、 n は 1 以上の整数を示す)、全構造単位数に対する上記イリジウム錯体から導かれる構造単位数の割合、すなわち $m / (m + n)$ の値は、0.001 ~ 0.5 の範囲にあることが好ましく、0.001 ~ 0.2 の範囲にあることがより好ましい。 $m / (m + n)$ の値がこの範囲にあると、電荷移動度が高く、濃度消光の影響が小さい、高い発光効率の有機 EL 素子が得られる。

30

【0087】

また、上記高分子化合物が、正孔輸送性化合物から導かれる構造単位と電子輸送性化合物から導かれる構造単位とを含む場合、正孔輸送性化合物から導かれる構造単位数を x 、電子輸送性化合物から導かれる構造単位数を y とすると (x 、 y は 1 以上の整数を示す)、上記 n との間に、 $n = x + y$ の関係が成り立つ。電荷輸送性化合物から導かれる構造単位数に対する、正孔輸送性化合物から導かれる構造単位数の割合 x / n 、および電子輸送性化合物から導かれる構造単位数の割合 y / n の最適値は、各構造単位の電荷輸送能、イリジウム錯体から導かれる構造単位の電荷輸送性、濃度などによって決まる。この重合体を有機 EL 素子の発光層を形成する唯一の化合物として用いる場合、 x / n および y / n の値は、それぞれ 0.05 ~ 0.95 の範囲にあることが好ましく、0.20 ~ 0.80 の範囲にあることがより好ましい。なお、ここで、 $x / n + y / n = 1$ が成り立つ。

40

【0088】

なお、燐光発光性の高分子化合物は、本願の目的に反しない範囲で、さらに、他の重合性化合物から導かれる構造単位を含んでもよい。このような重合性化合物としては、例えば、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル等の (メタ) アクリル酸アルキルエステル、スチレンおよびその誘導体などの電荷輸送性を有しない化合物が挙げられるが、何ら

50

これらに限定されるものではない。

【0089】

上記高分子化合物の重合方法は、ラジカル重合が好ましい。

【0090】

したがって、本発明の高分子化合物の好ましい製造方法としては、

少なくとも上記式(1)で表される化合物を、ラジカル重合開始剤の存在下に重合させる製造方法；

少なくとも、 m モルの上記式(1)で表される化合物と、 x モルの上記正孔輸送性の重合性化合物および/または y モルの上記電子輸送性の重合性化合物とを、ラジカル重合開始剤の存在下に重合させる製造方法

(ただし、 m 、 x および y は、それぞれ1以上の整数であり；

$m / (m + x + y)$ の値は、好ましくは0.001~0.5であり、さらに好ましくは0.001~0.2であり；

$x / (x + y)$ および $y / (x + y)$ の値は、それぞれ好ましくは0.05~0.95であり、さらに好ましくは0.20~0.80である。)

などが挙げられる。

【0091】

上記ラジカル重合開始剤としては、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオナート)などが挙げられる。

【0092】

有機EL素子およびその製造方法

本発明に係る有機EL素子の構成の一例を図1に示すが、本発明に係る有機EL素子の構成は、これに制限されない。図1では、透明基板(1)上に設けた陽極(2)および陰極(6)の間に、正孔輸送層(3)、発光層(4)および電子輸送層(5)を、この順で設けている。上記有機EL素子では、例えば、陽極(2)と陰極(6)の間に、1)正孔輸送層/発光層、2)発光層/電子輸送層のいずれかを設けてもよい。また、3)正孔輸送材料、発光材料、電子輸送材料を含む層、4)正孔輸送材料、発光材料を含む層、5)発光材料、電子輸送材料を含む層、6)上記発光層のいずれかの層を1層のみ設けてもよい。さらに、発光層を2層以上積層してもよい。

【0093】

上記において、燐光発光部位および電荷輸送部位を有する燐光発光性高分子化合物を含む有機化合物層は、正孔輸送性および電子輸送性を併せ持つ発光層として利用できる。このため、他の有機化合物材料からなる層を設けなくても、高い発光効率を有する有機EL素子を作製できる利点がある。

【0094】

<基板>

また、本発明の有機EL素子の基板としては、上記発光材料の発光波長に対して透明な絶縁性基板が好適に用いられ、具体的には、ガラスのほか、PET(ポリエチレンテレフタレート)、ポリカーボネート等の透明プラスチックなどが用いられる。

【0095】

<有機化合物層の製造方法>

上記有機化合物層の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、以下のように製造することができる。まず、燐光発光性高分子化合物および電荷輸送性の重合性化合物を溶解した溶液を調製する。上記溶液の調製に用いる溶媒としては、特に限定されないが、例えば、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン、アニソール等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒などが用いられる。次いで、このように調製した溶液を、インクジェット法、スピンコート法、ディップコート法または印刷法などを用いて基板上に成膜する。上記溶液の濃度としては、用いる化合物および成膜条件などに依存す

10

20

30

40

50

るが、例えば、スピンコート法やディップコート法の場合には、0.1～10wt%であることが好ましい。このように、上記有機層は簡便に成膜されるため、製造工程の簡略化が実現できるとともに、素子の大面積化が図れる。

【0096】

(その他の材料)

上記の各有機化合物層は、バインダとして高分子材料を混合して、形成されていてもよい。上記高分子材料としては、例えば、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が挙げられる。

【0097】

また、上記の各層に用いられる材料は、機能の異なる材料、例えば、発光材料、正孔輸送材料、電子輸送材料などを混合して、各層を形成していてもよい。上記燐光発光性高分子化合物を含む有機化合物層においても、電荷輸送性を補う目的で、さらに他の正孔輸送材料および/または電子輸送材料が含まれていてもよい。このような輸送材料としては、低分子化合物であっても、高分子化合物であってもよい。

【0098】

陽極と発光層との間に、正孔注入において注入障壁を緩和するために、正孔注入層が設けられていてもよい。上記正孔注入層を形成するためには、銅フタロシアニン、ポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)とポリスチレンスルホン酸(PSS)の混合体、酸化モリブデンや酸化ケイ素などの酸化物、フルオロカーボンなどの公知の材料が用いられる。

【0099】

陰極と電子輸送層との間、または陰極と陰極に隣接して積層される有機化合物層との間に、電子注入効率を向上させるために、厚さ0.1～10nmの絶縁層が設けられていてもよい。上記絶縁層を形成するためには、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化マグネシウム、酸化マグネシウム、アルミナなどの公知の材料が用いられる。

【0100】

上記正孔輸送層を形成する正孔輸送材料、または発光層中に混合させる正孔輸送材料としては、例えば、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); -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-MTDATA(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)等の低分子トリフェニルアミン誘導体; ポリビニルカルバゾール; 上記トリフェニルアミン誘導体に重合性置換基を導入して重合した高分子化合物; ポリパラフェニレンビニレン、ポリジアルキルフルオレン等の蛍光発光性高分子化合物などが挙げられる。上記高分子化合物としては、例えば、特開平8-157575号公報に開示されているトリフェニルアミン骨格の高分子化合物などが挙げられる。上記正孔輸送材料は、1種単独でも、2種以上を混合して用いてもよく、異なる正孔輸送材料を積層して用いてもよい。正孔輸送層の厚さは、正孔輸送層の導電率などに依存するため、一概に限定できないが、好ましくは1nm～5μm、より好ましくは5nm～1μm、特に好ましくは10nm～500nmであることが望ましい。

【0101】

上記電子輸送層を形成する電子輸送材料、または発光層中に混合させる電子輸送材料としては、例えば、Alq3(アルミニウムトリスキノリノレート)等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、イミダゾール誘導体、トリアジン誘導体、トリアリールボラン誘導体等の低分子化合物; 上記の低分子化合物に重合性置換基を導入して重合した高分子化合物などが挙げられる。上記高分子化合物としては、例えば、特開平10-1665号公報に開示されているポリPBDなどが挙げられる。上記電子輸送材料は、1種単独でも、2種以上を混合して用いてもよく、異なる電子輸送材料を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などに依存するため、一概に限定できないが、好ましくは1nm～5μm、より好ましくは5nm～1μ

10

20

30

40

50

m、特に好ましくは10nm～500nmであることが望ましい。

【0102】

また、発光層の陰極側に隣接して、正孔が発光層を通過することを抑え、発光層内で正孔と電子とを効率よく再結合させる目的で、正孔ブロック層が設けられていてもよい。上記正孔ブロック層を形成するために、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体などの公知の材料が用いられる。

【0103】

正孔輸送層および電子輸送層の成膜方法としては、例えば、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法等の乾式成膜法のほか、スピコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の湿式成膜法などを用いることができる。低分子化合物の場合は、乾式成膜法が好適に用いられ、高分子化合物の場合は、湿式成膜法が好適に用いられる。

【0104】

<陽極・陰極基板の材料およびその製造方法>

本発明の有機EL素子に用いる陽極材料としては、例えば、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、ポリアニリン等の導電性高分子など、公知の透明導電材料が好適に用いられる。この透明導電材料によって形成された電極の表面抵抗は、1～50Ω/（オーム/スクエア）であることが好ましい。陽極の厚さは50～300nmであることが好ましい。

【0105】

本発明の有機EL素子に用いる陰極材料としては、例えば、Li、Na、K、Cs等のアルカリ金属；Mg、Ca、Ba等のアルカリ土類金属；Al；MgAg合金；AlLi、AlCa等のAlとアルカリ金属またはアルカリ土類金属との合金など、公知の陰極材料が好適に用いられる。陰極の厚さは、好ましくは10nm～1μm、より好ましくは50～500nmであることが望ましい。アルカリ金属、アルカリ土類金属などの活性の高い金属を使用する場合には、陰極の厚さは、好ましくは0.1～100nm、より好ましくは0.5～50nmであることが望ましい。また、この場合には、上記陰極金属を保護する目的で、この陰極上に、大気に対して安定な金属層が積層される。上記金属層を形成する金属として、例えば、Al、Ag、Au、Pt、Cu、Ni、Crなどが挙げられる。上記金属層の厚さは、好ましくは10nm～1μm、より好ましくは50～500nmであることが望ましい。

【0106】

また、上記陽極材料の成膜方法としては、例えば、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が用いられ、上記陰極材料の成膜方法としては、例えば、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が用いられる。

【0107】

有機EL素子の用途

本発明の有機EL素子は、公知の方法で、マトリックス方式またはセグメント方式による画素として画像表示装置に好適に用いられる。また、上記有機EL素子は、画素を形成せずに、面発光光源としても好適に用いられる。

【0108】

本発明の有機EL素子は、具体的には、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア、光通信などに好適に用いられる。

【実施例】

【0109】

次に、本発明について実施例を示してさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによ

て限定されるものではない。

【0110】

なお、高分子化合物の分析は以下の方法で行った。

【0111】

(1) 分子量

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 装置によって、以下の条件で行った。

【0112】

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

検出器: RI (Shodex RI-71)

(2) 組成解析

^1H -NMRおよび ^{13}C -NMR測定は、以下の条件で行った。

【0113】

装置: 日本電子 (JEOL) 製 JNM EX270

67.5 MHz

溶媒: 重クロロホルム (CDCl_3)

ICP元素分析は、以下の条件で行った。

【0114】

装置: 島津製作所製 ICP S 8000

質量分析 (ESI) は、以下の条件で行なった。

【0115】

装置: Thermoquest社製 LCQ Advantage

フロー溶媒: アセトニトリル (0.5 ml/min)

また、得られた素子の発光外部量子効率、最高輝度および輝度半減寿命は、以下の方法で測定した。

【0116】

(3) 最大外部量子効率 (%)

作製した有機EL素子を暗所に設置し、発光面に対して垂直な方向に100 cm離れた場所に分光放射輝度計 (CS-1000T、コニカミノルタ社製) を設置した。有機発光素子に所定の電圧を1秒間印加して発光させ、素子に通電した電流値、素子の陽極側から観察される正面輝度および発光スペクトルを0.2度視野で測定した。印加する電圧は0 Vから0.1 V刻みで段階的に上げ、電圧を上げた直後の電流値、輝度、発光スペクトルを測定した。これらの測定値から最大外部量子効率を計算し、その最高値を素子の発光外部量子効率とした。

【0117】

(4) 最高到達輝度 (cd/m^2)

印加する電圧の上昇幅を0.5 Vとしたほかは上記の最大外部量子効率の測定と同様にして作製した有機発光素子の正面輝度を測定し、測定値の最高値を素子の最高到達輝度とした。

【0118】

(5) 輝度半減時間 (h)

上記の最大外部量子効率の測定と同様にして、作製した有機発光素子の正面輝度を測定しながら、輝度が $100 \text{ cd}/\text{m}^2$ となるように素子に通電した。この素子の陽極側にシリコンのフォトダイオードを密着させ、素子に一定の電流を流しながらフォトダイオードの光電流を測定し、この光電流の値が半分になる時間を輝度半減時間とした。

【0119】

[合成例1] 配位子 ($\text{L}^1\text{-H}$) および配位子 ($\text{L}^2\text{-H}$) の合成

(合成例1-1: 化合物 (a2-1-H) の合成)

10

20

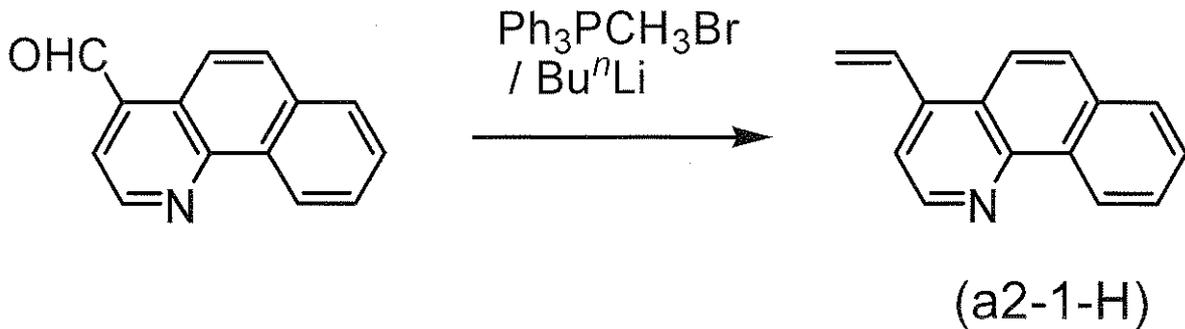
30

40

50

【0120】

【化20】



10

【0121】

メチルトリフェニルホスホニウムブロミド 4.6 g (13 mmol) を 25 ml のテトラヒドロフラン中に懸濁させ、これに 0 で *n*-ブチルリチウムの 1.6 M ヘキサン溶液 8.1 ml (13 mmol) を滴下した。同温で 1 時間攪拌後、4-ホルミルベンゾ〔h〕キノリン (Journal of the American Chemical Society、1945 年、67 巻、511 ページに記載の方法にしたがい合成した。) 2.6 g (13 mmol) の 15 ml テトラヒドロフラン溶液を滴下し、室温で 3 時間攪拌した。得られた反応液から減圧で溶媒を留去し、シリカゲルのカラムクロマトグラフィー (溶離液: クロロホルム) により精製することによって、化合物 (a2-1-H) 2.3 g (11 mmol) を得た (収率 85%)。

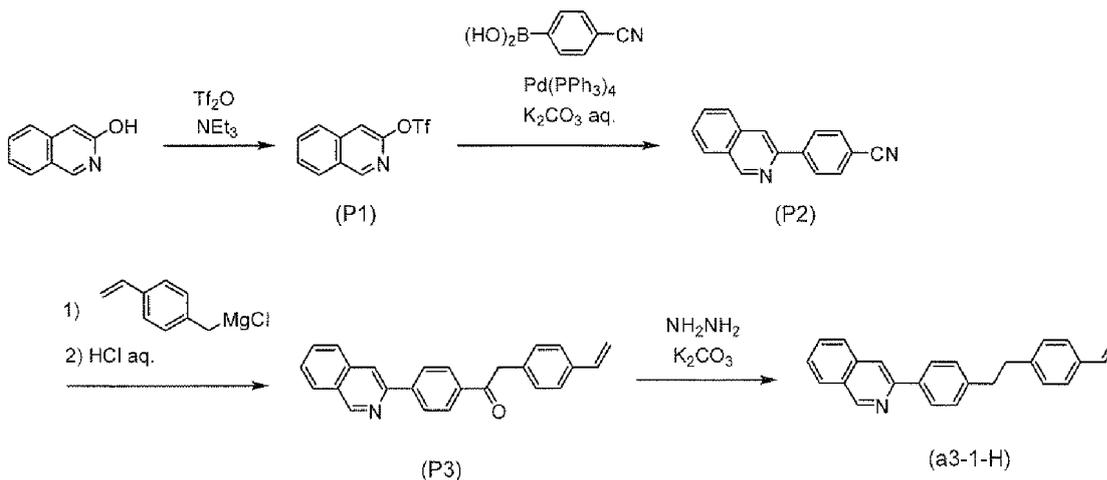
20

【0122】

(合成例 1-2: 化合物 (a3-1-H) の合成)

【0123】

【化21】



30

【0124】

3-ヒドロキシイソキノリン 5.0 g (34 mmol) を 40 ml のジクロロメタンに溶解した。この溶液を氷浴で冷却し、トリエチルアミン 4.0 g (40 mmol) および無水トリフルオロメタンスルホン酸 10.2 g (36 mmol) を順に滴下した。室温で 6 時間攪拌した後、反応液を水および 1 N 塩酸水溶液で洗浄し、減圧で溶媒を留去することによって化合物 (P1) の粗生成物を得た。

40

【0125】

次に得られた化合物 (P1) に 4-シアノフェニルボロン酸 5.0 g (34 mmol)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 1.0 g (0.87 mmol)、1,2-ジメトキシエタン 100 ml および炭酸カリウム 27.0 g (195 mmol) の 100 ml 水溶液を加え、4 時間加熱還流した。得られた反応混合物を室温にまで冷却し、有機層を酢酸エチルで抽出した。抽出液から減圧で溶媒を留去した後、ジクロロメタン

50

と酢酸エチルの1 : 1 混合液に溶解し、シリカゲルのショートカラムに通すことによって化合物 (P 2) の粗生成物を得た。

【 0 1 2 6 】

次に得られた化合物 (P 2) を 3 0 m l のテトラヒドロフランに溶解し、塩化 4 - ビニルベンジルマグネシウムの 1 . 0 M ジエチルエーテル溶液を滴下して、室温で 4 時間撹拌した。得られた反応液に 1 N 塩酸水溶液を加え、有機層を水で洗浄した後、減圧で溶媒を留去することによって化合物 (P 3) の粗生成物を得た。

【 0 1 2 7 】

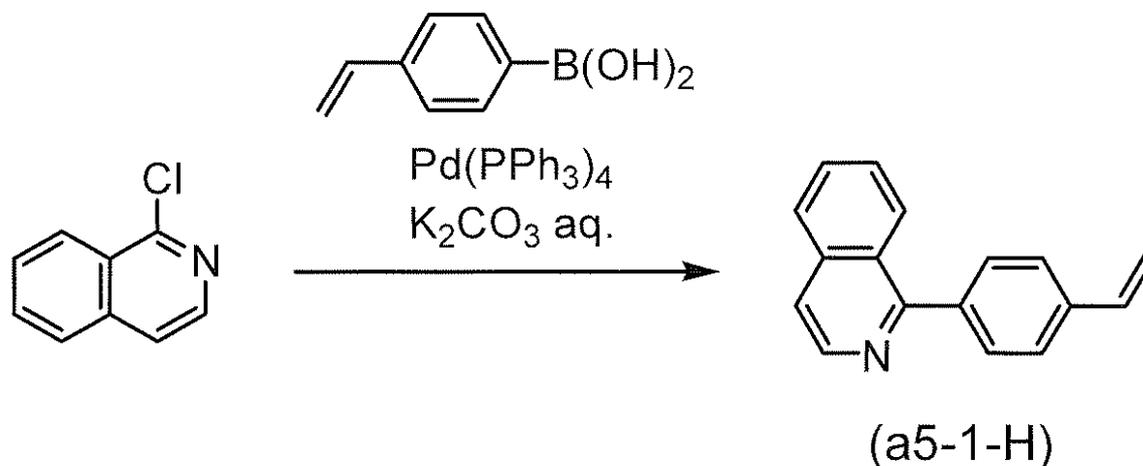
次に得られた化合物 (P 3) に炭酸カリウム 4 5 g (3 3 0 m m o l) ジエチレングリコール 5 0 0 m l 、ヒドラジノー水和物 1 5 g (3 0 0 m m o l) を加え、1 2 0 で 2 . 5 時間加熱撹拌した。続いて 2 0 0 で加熱して留出物を除いた後、室温にまで冷却した。得られた反応混合物に水を加えて生じた沈殿を水洗、減圧乾燥した後、シリカゲルのカラムクロマトグラフィー (溶離液 : クロロホルム) で精製することによって化合物 (a 3 - 1 - H) 2 . 9 g (8 . 6 m m o l) を得た (収率 2 7 %) 。

【 0 1 2 8 】

(合成例 1 - 3 : 化合物 (a 5 - 1 - H) の合成)

【 0 1 2 9 】

【 化 2 2 】



【 0 1 3 0 】

1 - クロロイソキノリン 1 0 . 2 g (6 2 m m o l) 、 4 - ビニルフェニルボロン酸 9 . 2 g (6 2 m m o l) 、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム 1 . 0 g (0 . 8 7 m m o l) および 1 , 2 - ジメトキシエタン 1 0 0 m l の混合物に、炭酸カリウム 2 7 . 0 g (1 9 5 m m o l) の 1 0 0 m l 水溶液を加え、2 . 5 時間加熱還流した。得られた反応混合物を室温にまで冷却し、有機層を酢酸エチルで抽出した。抽出液から減圧で溶媒を留去した後、シリカゲルのカラムクロマトグラフィー (溶離液 : クロロホルム / 酢酸エチル = 1 0 / 1 混合液) で精製することによって化合物 (a 5 - 1 - H) 8 . 1 g (3 5 m m o l) を得た (収率 5 6 %) 。

【 0 1 3 1 】

(合成例 1 - 4 : 化合物 (a 4 - 1 - H) の合成)

1 - クロロイソキノリンの代わりに 2 - クロロキノリンを用いた以外は化合物 (a 5 - 1 - H) と同様な方法で化合物 (a 4 - 1 - H) を合成した。

【 0 1 3 2 】

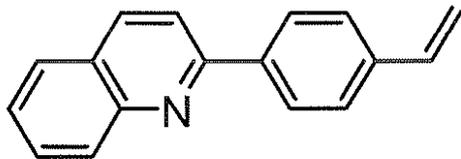
10

20

30

40

【化23】



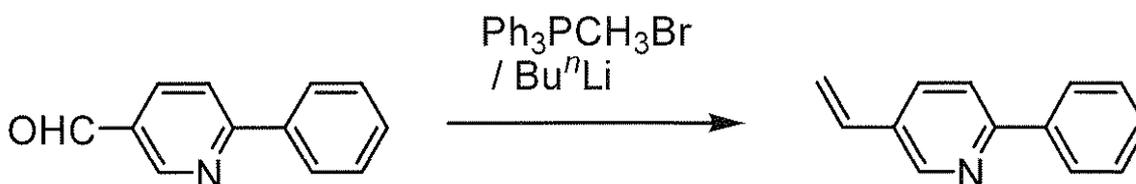
(a4-1-H)

【0133】

(合成例1-5: 化合物(a7-1-H)の合成)

【0134】

【化24】



(a7-1-H)

【0135】

メチルトリフェニルホスホニウムブロミド7.0g(20mmol)を50mlのテトラヒドロフラン中に懸濁させ、これに0 でn-ブチルリチウムの1.6Mヘキサン溶液12.3ml(20mmol)を滴下した。同温で1時間攪拌後、5-ホルミル-2-フェニルピリジン(1-クロロイソキノリンの代わりに2-クロロ-5-ホルミルピリジンを用い、4-ビニルフェニルボロン酸の代わりにフェニルボロン酸を用いた以外は化合物(a5-1-H)と同様な方法で合成した)3.7g(20mmol)の25mlテトラヒドロフラン溶液を滴下し、室温で3時間攪拌した。得られた反応液から減圧で溶媒を留去し、シリカゲルのカラムクロマトグラフィー(溶離液:クロロホルム)で精製することによって化合物(a7-1-H)3.3g(18mmol)を得た(収率90%)。

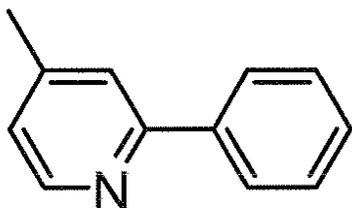
【0136】

(合成例1-6: 化合物(b1-1-H)の合成)

1-クロロイソキノリンの代わりに2-ブromo-4-ピコリンを用い、4-ビニルフェニルボロン酸の代わりにフェニルボロン酸を用いた以外は化合物(a5-1-H)と同様な方法で化合物(b1-1-H)を合成した。

【0137】

【化25】



(b1-1-H)

10

20

30

40

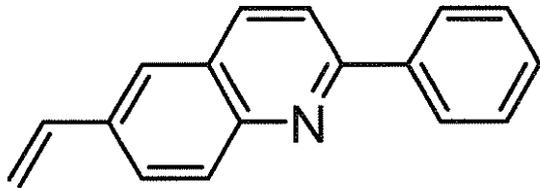
50

【 0 1 3 8 】

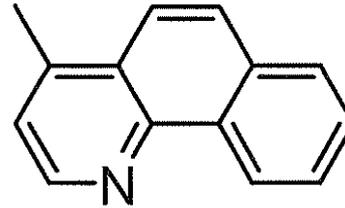
化合物 (a 4 - 2 - H) および化合物 (b 3 - 1 - H) は、それぞれ特開 2 0 0 7 - 2 3 2 6 9 および Journal of the American Chemical Society、1 9 4 5 年、6 7 巻、5 1 1 ページ記載された方法にしたがい合成した。

【 0 1 3 9 】

【 化 2 6 】



(a4-2-H)



(b3-1-H)

10

【 0 1 4 0 】

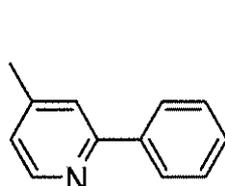
[合成例 2] 化合物 () の合成

(合成例 2 - 1 : 化合物 (- 1) の合成)

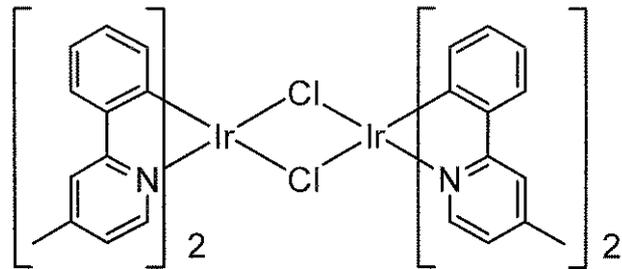
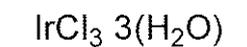
20

【 0 1 4 1 】

【 化 2 7 】



(b1-1-H)



(α-1)

30

【 0 1 4 2 】

化合物 (b 1 - 1 - H) 2 . 5 g (1 5 m m o l)、塩化イリジウム三水和物 2 . 5 g (7 . 1 m m o l)、2 - エトキシエタノール 3 0 m l および水 1 0 m l の混合物を 1 2 時間加熱還流した。得られた反応液に少量の水を加え、生じた沈殿をろ取してメタノールで洗浄した後、減圧乾燥することによって化合物 (- 1) を 3 . 0 g (2 . 7 m m o l) 得た (収率 7 6 %)。

【 0 1 4 3 】

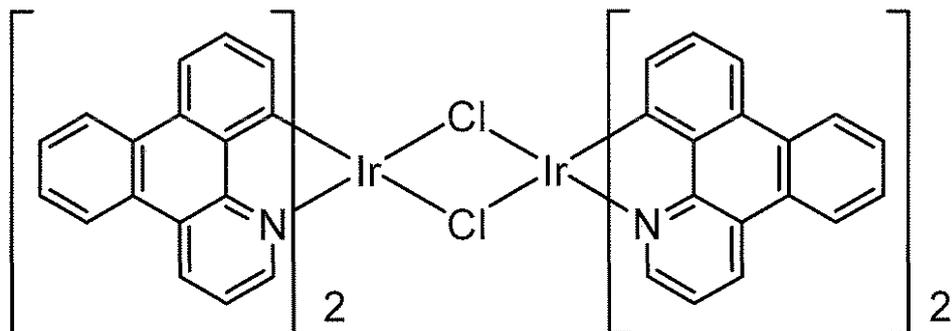
(合成例 2 - 2 : 化合物 (- 2) の合成)

40

化合物 (b 1 - 1 - H) の代わりにジベンゾ [f , h] キノリンを用いた以外は化合物 (- 1) の合成と同様な方法で化合物 (- 2) を合成した。

【 0 1 4 4 】

【化28】



10

 $(\alpha-2)$

【0145】

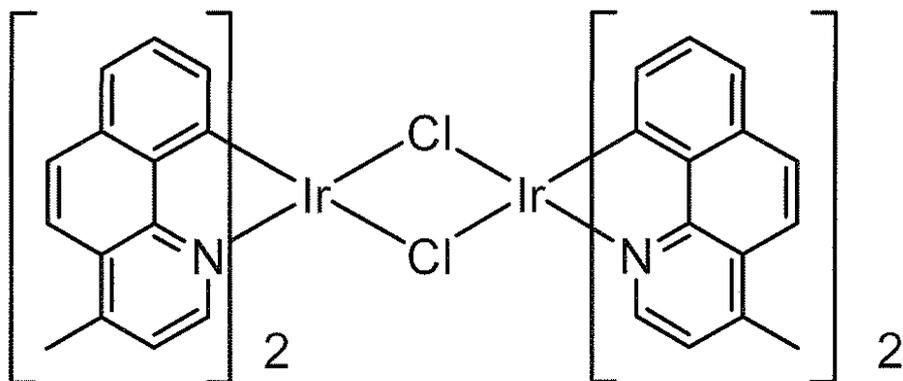
(合成例2-3:化合物(- 3)の合成)

化合物(b1-1-H)の代わりに化合物(b3-1-H)を用いた以外は化合物(-1)の合成と同様な方法で化合物(-3)を合成した。

【0146】

【化29】

20



30

 $(\alpha-3)$

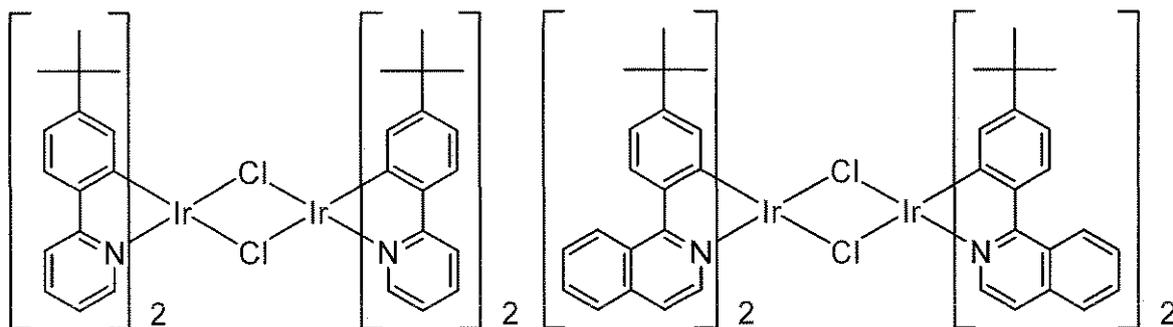
【0147】

化合物(-4)および化合物(-5)は、特開2006-8996に、化合物(-6)はBulletin of the Chemical Society of Japan、1974年、47巻、767ページに記載された方法にしたがい合成した。

【0148】

40

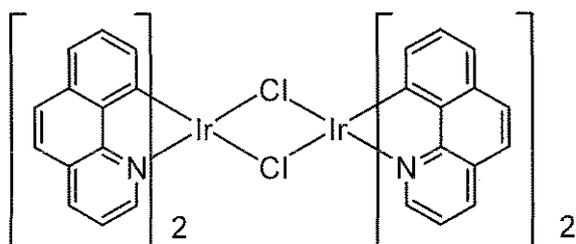
【化30】



(α-4)

(α-5)

10



(α-6)

20

【0149】

[合成例3] 重合性イリジウム錯体の合成

化合物()と化合物(L¹-H)とを、トリフルオロメタンスルホン酸銀の存在下で反応させることによって重合性イリジウム錯体(1-1)、(1-2)、(2-1)、(2-2)、(3-1)、(4-1)、(4-2)および(4-3)を合成した。代表的な例として、重合性イリジウム錯体(1-1)の合成を下に示した。

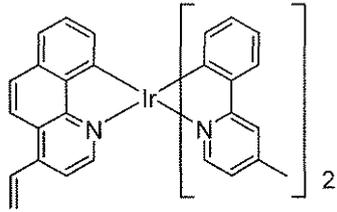
【0150】

化合物(- 1) 2.9 g (2.6 mmol)、化合物(a2-1-H) 1.5 g (7.3 mmol)、トリフルオロメタンスルホン酸銀 1.3 g (5.2 mmol) およびトルエン 150 ml の混合物を 3 時間加熱還流した。得られた反応液をセライトでろ過し、減圧で溶媒を留去した後、シリカゲルのカラムクロマトグラフィー(溶離液:トルエン)で精製することによって重合性イリジウム錯体(1-1)を 0.50 g (0.68 mmol) 得た(収率 13%)。

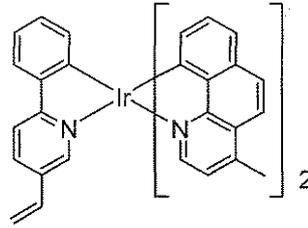
【0151】

30

【化 3 1】

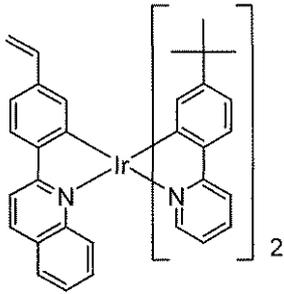


(1-1)

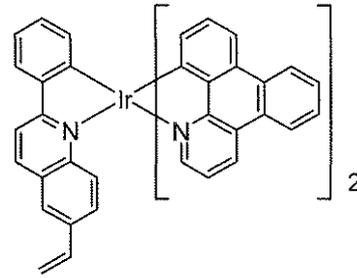


(1-2)

10

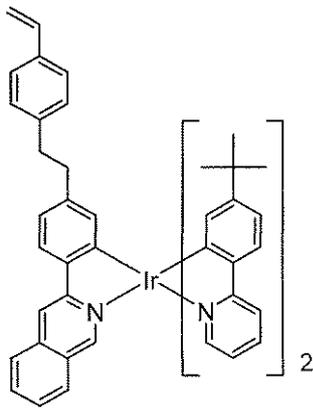


(2-1)

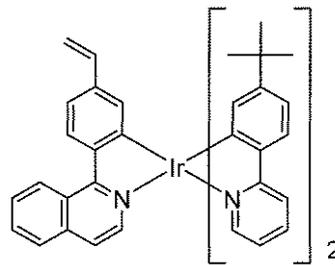


(2-2)

20

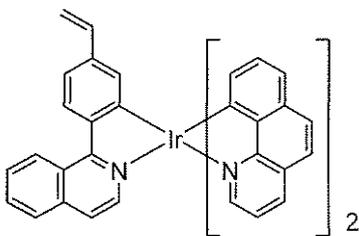


(3-1)

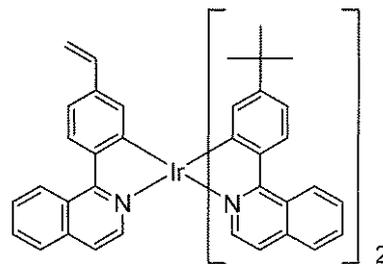


(4-1)

30



(4-2)



(4-3)

40

【 0 1 5 2】

重合性イリジウム錯体の同定データは表 1 の通りである。

50

【 0 1 5 3 】

【 表 1 】

重合性イリジウム錯体	元素分析						質量分析 (ESI+)
	計算値			測定値			
	C	H	N	C	H	N	
1-1	63.91	4.13	5.73	64.17	4.06	5.77	733 (M+)
1-2	65.06	3.99	5.55	65.50	4.08	5.26	757 (M+)
2-1	66.96	5.26	4.98	67.11	5.09	4.79	843 (M+)
2-2	69.68	3.67	4.78	69.82	3.61	4.66	879 (M+)
3-1	69.74	5.53	4.44	69.54	5.39	4.13	947 (M+)
4-1	66.96	5.26	4.98	66.75	5.18	4.76	843 (M+)
4-2	66.30	3.62	5.39	66.46	3.47	5.25	779 (M+)
4-3	70.04	5.13	4.46	69.90	5.17	4.68	943 (M+)

10

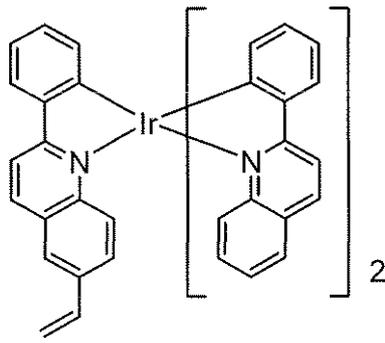
【 0 1 5 4 】

重合性イリジウム錯体 (2 - 3)、(2 - 4) は特開 2 0 0 7 - 2 3 2 6 9 に、重合性イリジウム錯体 (3 - 2) は特開 2 0 0 6 - 8 9 9 6 に記載された方法にしたがいそれぞれ合成した。

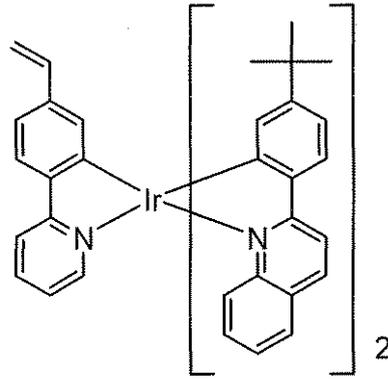
【 0 1 5 5 】

20

【化 3 2】

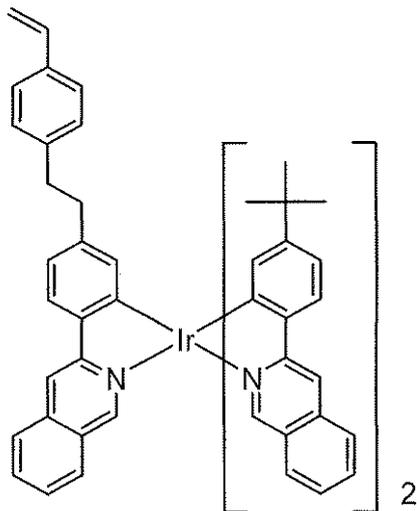


(2-3)



(2-4)

10



(3-2)

20

30

【 0 1 5 6 】

[参考例 1] 高分子化合物 (1 - 1) の合成

密閉容器に、イリジウム錯体 (1 - 1) 8 0 m g 、重合性化合物 (E 1) 4 6 0 m g および重合性化合物 (E 7) 4 6 0 m g を入れ、脱水トルエン (5 . 0 m L) を加えた。次いで、2, 2' - アゾビス (イソブチロニトリル) のトルエン溶液 (0 . 1 M 、 0 . 1 0 m L) を加え、凍結脱気操作を 5 回繰り返した。真空のまま密閉し、6 0 ° で 6 0 時間攪拌した。反応後、反応液をアセトン 2 0 0 m L 中に滴下し、沈殿を得た。さらにトルエン - アセトンでの再沈殿精製を 2 回繰り返した後、5 0 ° で一晩真空乾燥して、高分子化合物 (1 - 1) を得た。高分子化合物 (1 - 1) の重量平均分子量 (M_w) は 4 2 5 0 0 、分子量分布指数 (M_w / M_n) は 2 . 6 2 であった。I C P 元素分析および ¹³C - N M R 測定の結果から見積もった高分子化合物における m / (m + n) の値は 0 . 0 4 9 であった。また、高分子化合物 (1 a) において、x / n の値は、0 . 4 6 であり、y / n の値は 0 . 5 4 であった。

40

【 0 1 5 7 】

[実施例 2、4、6、参考例 3、5、および比較例 1 ~ 5] 高分子化合物 (2 - 1) 、 (2 - 2) 、 (3 - 1) 、 (4 - 1) 、 (4 - 2) および比較高分子化合物 (1 - 2) 、 (2 - 3) 、 (2 - 4) 、 (3 - 2) 、 (4 - 3) の合成

イリジウム錯体および重合性化合物として表 2 に示した化合物を用いた以外は参考例 1

50

と同様にして高分子化合物(2-1)、(2-2)、(3-1)、(4-1)、(4-2)および比較高分子化合物(1-2)、(2-3)、(2-4)、(3-2)、(4-3)を合成した。

【0158】

【表2】

高分子化合物	重合物組成	Mw	Mw/Mn	m/(m+n)	x/n	y/n
参考例 1	イリジウム錯体(1-1) 80mg 重合性化合物(E1) 460mg 重合性化合物(E7) 460mg	42500	2.62	0.049	0.46	0.54
実施例 2	イリジウム錯体(2-1) 80mg 重合性化合物(E1) 460mg 重合性化合物(E7) 460mg	43100	2.56	0.055	0.45	0.55
参考例 3	イリジウム錯体(2-2) 80mg 重合性化合物(E1) 460mg 重合性化合物(E7) 460mg	42700	2.29	0.050	0.44	0.56
実施例 4	イリジウム錯体(3-1) 80mg 重合性化合物(E6) 460mg 重合性化合物(E14) 460mg	88000	3.11	0.061	0.51	0.49
参考例 5	イリジウム錯体(4-1) 80mg 重合性化合物(E3) 460mg 重合性化合物(E14) 460mg	41900	2.17	0.048	0.54	0.46
実施例 6	イリジウム錯体(4-2) 80mg 重合性化合物(E2) 460mg 重合性化合物(E14) 460mg	40800	2.25	0.050	0.52	0.48
比較例 1	イリジウム錯体(1-2) 80mg 重合性化合物(E1) 460mg 重合性化合物(E7) 460mg	42800	2.67	0.048	0.45	0.55
比較例 2	イリジウム錯体(2-3) 80mg 重合性化合物(E1) 460mg 重合性化合物(E7) 460mg	44500	2.42	0.049	0.47	0.53
比較例 3	イリジウム錯体(2-4) 80mg 重合性化合物(E1) 460mg 重合性化合物(E7) 460mg	48500	2.10	0.048	0.46	0.54
比較例 4	イリジウム錯体(3-2) 80mg 重合性化合物(E6) 460mg 重合性化合物(E14) 460mg	101200	3.24	0.060	0.50	0.50
比較例 5	イリジウム錯体(4-3) 80mg 重合性化合物(E2) 460mg 重合性化合物(E14) 460mg	43700	2.62	0.051	0.51	0.49

【0159】

有機EL素子の作製と評価

【参考例7】

ITO付き基板(ニッポ電機(株)製)を用いた。これは、25mm角のガラス基板の

10

20

30

40

50

一方の面に、幅 4 mm の I T O (酸化インジウム錫) 電極 (陽極) が、ストライプ状に 2 本形成された基板であった。

【 0 1 6 0 】

まず、上記 I T O 付き基板の上に、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 (株) 製、商品名「バイトロン P」) を、回転数 3 5 0 0 r p m、塗布時間 4 0 秒の条件で、スピコート法により塗布した。その後、真空乾燥器で減圧下、6 0 度で 2 時間乾燥し、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 5 0 n m であった。次に、高分子化合物 (1 - 1) 9 0 m g をトルエン (和光純薬工業 (株) 製、特級) 2 9 1 0 m g に溶解し、この溶液を孔径 0 . 2 μ m のフィルターでろ過し、塗布溶液を調製した。次いで、上記陽極バッファ層上に、上記塗布溶液を、回転数 3 0 0 0 r p m、塗布時間 3 0 秒の条件で、スピコート法により塗布した。塗布後、室温 (2 5 度) で 3 0 分間乾燥し、発光層を形成した。得られた発光層の膜厚は、約 1 0 0 n m であった。

10

【 0 1 6 1 】

次に、発光層を形成した基板を蒸着装置内に載置した。次いで、バリウムおよびアルミニウムを重量比 1 : 1 0 で共蒸着し、陽極の延在方向に対して直交するように、幅 3 mm の陰極をストライプ状に 2 本形成した。得られた陰極の膜厚は、約 5 0 n m であった。

【 0 1 6 2 】

最後に、アルゴン雰囲気中で、陽極と陰極とにリード線 (配線) を取り付けて、縦 4 m m × 横 3 m m の有機 E L 素子を 4 個作製した。上記有機 E L 素子に、プログラマブル直流電圧 / 電流源 (T R 6 1 4 3、(株) アドバンテスト社製) を用いて電圧を印加して発光させた。

20

【 0 1 6 3 】

作製した有機発光素子の最大外部量子効率、最高到達輝度、初期輝度 1 0 0 c d / m² で点灯させて定電流駆動した時の輝度半減寿命を表 3 に示した。

【 0 1 6 4 】

[実施例 8]

発光層の塗布に用いる溶液を、高分子化合物 (2 - 1) 9 0 m g およびトルエン 2 9 1 0 m g から調製した他は、参考例 7 と同様にして有機発光素子を作製した。作製した有機発光素子の最大外部量子効率、最高到達輝度、初期輝度 1 0 0 c d / m² で点灯させて定電流駆動した時の輝度半減寿命を表 3 に示した。

30

【 0 1 6 5 】

[参考例 9]

発光層の塗布に用いる溶液を、高分子化合物 (2 - 2) 9 0 m g およびトルエン 2 9 1 0 m g から調製した他は、参考例 7 と同様にして有機発光素子を作製した。作製した有機発光素子の最大外部量子効率、最高到達輝度、初期輝度 1 0 0 c d / m² で点灯させて定電流駆動した時の輝度半減寿命を表 3 に示した。

【 0 1 6 6 】

[実施例 1 0]

発光層の塗布に用いる溶液を、高分子化合物 (3 - 1) 9 0 m g およびトルエン 2 9 1 0 m g から調製した他は、参考例 7 と同様にして有機発光素子を作製した。作製した有機発光素子の最大外部量子効率、最高到達輝度、初期輝度 1 0 0 c d / m² で点灯させて定電流駆動した時の輝度半減寿命を表 3 に示した。

40

【 0 1 6 7 】

[参考例 1 1]

発光層の塗布に用いる溶液を、高分子化合物 (4 - 1) 9 0 m g およびトルエン 2 9 1 0 m g から調製した他は、参考例 7 と同様にして有機発光素子を作製した。作製した有機発光素子の最大外部量子効率、最高到達輝度、初期輝度 1 0 0 c d / m² で点灯させて定電流駆動した時の輝度半減寿命を表 3 に示した。

【 0 1 6 8 】

50

[実施例 1 2]

発光層の塗布に用いる溶液を、高分子化合物(4-2)90mgおよびトルエン2910mgから調製した他は、参考例7と同様にして有機発光素子を作製した。作製した有機発光素子の最大外部量子効率、最高到達輝度、初期輝度100cd/m²で点灯させて定電流駆動した時の輝度半減寿命を表3に示した。

【0169】

[比較例 6]

発光層の塗布に用いる溶液を、高分子化合物(1-2)90mgおよびトルエン2910mgから調製した他は、参考例7と同様にして有機発光素子を作製した。作製した有機発光素子の最大外部量子効率、最高到達輝度、初期輝度100cd/m²で点灯させて定電流駆動した時の輝度半減寿命を表3に示した。

10

【0170】

[比較例 7]

発光層の塗布に用いる溶液を、高分子化合物(2-3)90mgおよびトルエン2910mgから調製した他は、参考例7と同様にして有機発光素子を作製した。作製した有機発光素子の最大外部量子効率、最高到達輝度、初期輝度100cd/m²で点灯させて定電流駆動した時の輝度半減寿命を表3に示した。

【0171】

[比較例 8]

発光層の塗布に用いる溶液を、高分子化合物(2-4)90mgおよびトルエン2910mgから調製した他は、参考例7と同様にして有機発光素子を作製した。作製した有機発光素子の最大外部量子効率、最高到達輝度、初期輝度100cd/m²で点灯させて定電流駆動した時の輝度半減寿命を表3に示した。

20

【0172】

[比較例 9]

発光層の塗布に用いる溶液を、高分子化合物(3-2)90mgおよびトルエン2910mgから調製した他は、参考例7と同様にして有機発光素子を作製した。作製した有機発光素子の最大外部量子効率、最高到達輝度、初期輝度100cd/m²で点灯させて定電流駆動した時の輝度半減寿命を表3に示した。

【0173】

[比較例 10]

発光層の塗布に用いる溶液を、高分子化合物(4-3)90mgおよびトルエン2910mgから調製した他は、参考例7と同様にして有機発光素子を作製した。作製した有機発光素子の最大外部量子効率、最高到達輝度、初期輝度100cd/m²で点灯させて定電流駆動した時の輝度半減寿命を表3に示した。

30

【0174】

【表 3】

	最大外部量子効率 (%)	最高到達輝度 (cd/m ²)	輝度半減時間 (h)
参考例 7	7.0	45500	7000
実施例 8	7.2	36200	7500
参考例 9	6.9	31700	6900
実施例10	6.8	33000	7300
参考例11	7.0	19800	6400
実施例12	7.1	23000	6600
比較例 6	6.8	44500	3200
比較例 7	7.1	32900	3900
比較例 8	6.6	32000	3700
比較例 9	6.8	31500	4400
比較例10	6.9	17600	3700

10

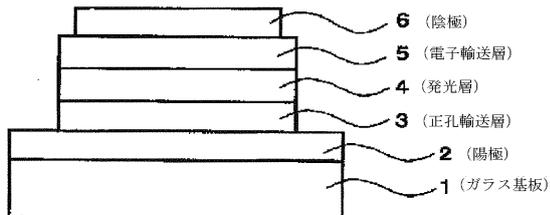
【産業上の利用の可能性】

【0175】

本発明の有機EL素子は、具体的には、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、露光光源、読み取り光源、標識、看板、インテリア、光通信などに好適に用いられる。

20

【図 1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2006-278781(JP,A)
特開2003-073387(JP,A)
国際公開第2003/018653(WO,A1)
特開2006-008996(JP,A)
特開2007-023269(JP,A)
特開2005-506361(JP,A)
特開2006-278782(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K11/06
C08F12/32
C08F26/06
H01L51/50
H05B33/10
CA/REGISTRY(STN)