

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年5月3日(03.05.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/056904 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) *C08G 61/12* (2006.01)
C07D 519/00 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
C08G 61/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/073673
- (22) 国際出願日: 2011年10月14日(14.10.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-238588 2010年10月25日(25.10.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人東京工業大学(Tokyo Institute of Technology) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目12番1号 Tokyo (JP). 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 道信 剛志(MICHINOBU, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒1528550 東京都

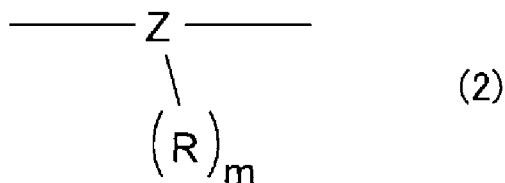
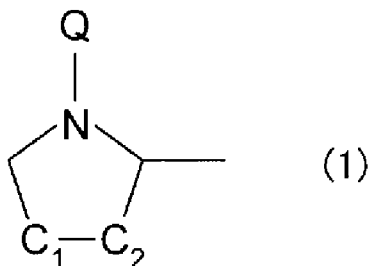
目黒区大岡山二丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 上谷 保則(UE-TANI, Yasunori) [JP/JP]; 〒3003294 茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP).

- (74) 代理人: 酒井 宏明, 外(SAKAI, Hiroaki et al.); 〒1006020 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 霞が関ビルディング 酒井国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND LIGHT-EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子および発光装置



(57) Abstract: This organic electroluminescent (EL) element includes an organic layer that contains a fullerene derivative polymer, wherein the fullerene derivative polymer comprises not only multiple fullerene derivatives that each bear 2 to 10 structures (X) represented by formula (1) but also one or more divalent groups (Y) represented by formula (2) and has a crosslinked structure where the fullerene derivatives are bonded to each other through the divalent groups (Y) bonded to the structures (X) of the derivatives.

(57) 要約: 本発明の有機EL素子は、フラーレン誘導体高分子化合物を含む有機層を有し、前記フラーレン誘導体高分子化合物は、下記式(1): で表される構造(X)を2~10個有するフラーレン誘導体の複数個と、下記式(2): で表される2価の基(Y)の1つ以上を有するとともに、前記各フラーレン誘導体化合物は前記各誘導体が該誘導体の構造(X)に結合した前記2価の基(Y)を介して他のフラーレン誘導体と結合している架橋構造を有する。



ロツパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：有機エレクトロルミネッセンス素子および発光装置 技術分野

[0001] 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機ＥＬ素子と記す場合がある。）、およびこの有機ＥＬ素子を備える発光装置に関する。

背景技術

[0002] 有機ＥＬ素子は、陽極および陰極からなる一対の電極と、該電極間に設けられる有機層とを備える。前記有機層としては、発光層が必須な層として設けられ、必要に応じて正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層などの他の層が設けられる。有機ＥＬ素子に電圧を印加すると、陽極から正孔が注入されるとともに、陰極から電子が注入される。そして、注入された正孔と電子とが発光層において結合することにより発光が生じる。

[0003] 有機ＥＬ素子の有機層には、有機物からなる各種材料が使用されている。例えば、発光層には有機物からなる発光材料が用いられている。このような発光材料としては、例えばポリフルオレンの誘導体など種々のものが提案されている。発光材料の選択は、発光効率の観点からのみではなく、素子の長寿命化などの観点からも行われている。かかる発光の高効率化、素子の長寿命化なども目的として、従来、様々な種類の発光材料を用いた有機ＥＬ素子が提案されている（例えば非特許文献１）。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献１：Advanced Materials Vol.12 1737-1750 (2000)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 有機ＥＬ素子には発光の高効率化ばかりでなく素子寿命が長いことが求められている。そのために発光材料の改良などが検討されているが、現状の素子寿命は未だ十分なものではなく、素子寿命のさらなる向上が求められてい

る。

[0006] 従って、本発明の目的は素子寿命の長い有機EL素子を提供することにある。

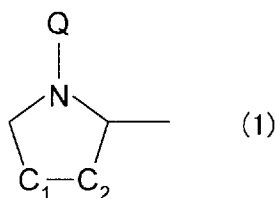
課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、上記課題を解決するために、下記構成を採用した有機EL素子を提供する。

[1] 陽極、陰極、及び、前記電極間に設けられ、フラーレン誘導体高分子化合物を含む有機層とを備える有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記フラーレン誘導体高分子化合物は、下記式(1)：

[0008] [化1]

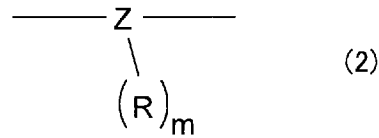


(式中、 C_1 及び C_2 はフラーレン骨格を構成する炭素原子を表す。Qは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数8～24のアルキル基、炭素数8～24のアルコキシ基、炭素数8～24のアルキルチオ基、炭素数6～60のアリール基、炭素数6～60のアリールオキシ基、炭素数6～60のアリールチオ基、置換カルボニル基、アルキルの炭素数が8～24のアリールアルキル基、アルコキシの炭素数が8～24のアリールアルコキシ基又はアルキルの炭素数が8～24のアリールアルキルチオ基を表す。該フラーレン誘導体中の複数個あるQは同一であっても相異なってもよい。)で表される構造(X)を2～10個有するフラーレン誘導体の複数個と；

下記式(2)：

[0009]

[化2]



(式中、 m は0～4の整数を表す。 Z は芳香族構造単位を示す。 R は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数8～24のアルキル基、炭素数8～24のアルコキシ基、炭素数8～24のアルキルチオ基、炭素数6～60のアリール基、炭素数6～60のアリールオキシ基、炭素数6～60のアリールチオ基、置換カルボニル基、アルキルの炭素数が8～24のアリールアルキル基、アルコキシの炭素数が8～24のアリールアルコキシ基又はアルキルの炭素数が8～24のアリールアルキルチオ基を表す。複数個ある R は同一であっても相異なってもよい。)で表される2価の基(Y)の1つ以上とを有し、

前記フラーレン誘導体高分子化合物は、前記各フラーレン誘導体が該誘導体の構造(X)に結合した前記2価の基(Y)を介して他のフラーレン誘導体と結合している架橋構造を有する、有機エレクトロルミネッセンス素子。

[2] 発光層を備え、該発光層が前記フラーレン誘導体高分子化合物を含む有機層である、上記[1]に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[3] 発光層と、該発光層と前記陽極との間に設けられる陽極側有機層を備え、前記陽極側有機層が前記フラーレン誘導体高分子化合物を含む有機層である、上記[1]に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[4] 発光層と、該発光層と前記陽極との間に設けられる陽極側有機層を備え、前記発光層と前記陽極側有機層とが前記フラーレン誘導体高分子化合物を含む有機層である、上記[1]に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[5] 前記陽極側有機層が正孔輸送層である、上記[3]または[4]に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[6] 上記[1]～[5]のいずれか1つに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備える発光装置。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、素子寿命の向上した有機EL素子および該有機EL素子を備える発光装置を実現することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の有機EL素子は、陽極および陰極からなる一対の電極と、該電極間に設けられる有機層とを備え、前記有機層がフラーレン誘導体高分子化合物を含む。

[0012] 以下、まず、有機層について概略の説明をする。次に、いずれかの有機層に含まれるフラーレン誘導体高分子化合物について説明する。その後、有機EL素子全体の積層構造と、電極材料、発光層を始めとした有機層の構成材料、そして有機層の構成材料へのフラーレン誘導体高分子化合物の配合方法および配合量について説明する。

[0013] なお、本明細書において、アリール基とは、芳香族炭化水素から、水素原子1個を除いた原子団である。また、アリーレン基は、芳香族炭化水素から水素原子2個を除いた原子団であり、ベンゼン環または縮合環をもつもの、および独立したベンゼン環または縮合環2個以上が直接またはビニレン等の基を介して結合したものも含む。また、複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけではない有機化合物であり、炭素原子に加えて、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ヒ素などのヘテロ原子を環内に含むものをいう。その他、本明細書に使用されている化学用語は一般的な定義と同義の用語である。

[0014] [有機層]

本発明でいう有機層は有機物を含む層であり、本明細書では有機物と無機物とを含む層も有機層という。有機EL素子において必須の有機層は発光層である。有機EL素子は、1層の発光層に限らず、発光層とは異なる所定の層を必要に応じて備える。また有機EL素子は有機層に限らず、所定の層として無機層を含んでいてもよい。

[0015] 有機EL素子が1層の有機層のみを備える場合、この1層の有機層は、発

光層に相当し、かつ後に詳述するフラーレン誘導体高分子化合物を含有する。

- [0016] 有機EL素子において、発光層は必須の有機層であるが、必要に応じて、発光層以外の他の有機層が設けられる。他の有機層としては、陽極と発光層との間に設けられる層（以下、陽極側有機層と記す場合もある）と、発光層と陰極との間に設けられる層（以下、陰極側有機層と記す場合もある）とに分けて考えることができる。
- [0017] 陽極側有機層としては、正孔注入層、正孔輸送層、電子ブロック層などを挙げることができる。陽極と発光層との間に、正孔注入層と正孔輸送層との両方の層が設けられる場合、陽極に接する層を正孔注入層といい、この正孔注入層を除く層を正孔輸送層という。
- [0018] 正孔注入層は、陽極からの正孔注入効率を改善する機能を有する。正孔輸送層は陽極側の表面に接する層からの正孔注入を改善する機能を有する。電子ブロック層は、電子の輸送を堰き止める機能を有する。なお正孔注入層、及び／又は正孔輸送層が電子の輸送を堰き止める機能を有する場合には、これらの層が電子ブロック層を兼ねることがある。
- [0019] 電子ブロック層が電子の輸送を堰き止める機能を有することは、例えば、電子電流のみを流す素子を作製し、その電流値の減少で堰き止める効果を確認することが可能である。
- [0020] 陰極側有機層としては、電子注入層、電子輸送層、正孔ブロック層などを挙げることができる。
- [0021] 電子注入層は、陰極からの電子注入効率を改善する機能を有する。電子輸送層は陰極側の表面に接する層からの電子注入を改善する機能を有する。正孔ブロック層は、正孔の輸送を堰き止める機能を有する。なお電子注入層、及び／又は電子輸送層が正孔の輸送を堰き止める機能を有する場合には、これらの層が正孔ブロック層を兼ねることがある。
- [0022] 正孔ブロック層が正孔の輸送を堰き止める機能を有することは、例えばホール電流のみを流す素子を作製し、その電流値の減少で堰き止める効果を確認

認することが可能である。

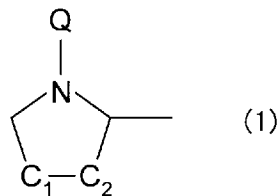
[0023] なお、電子注入層および正孔注入層を総称して電荷注入層ということがあり、電子輸送層および正孔輸送層を総称して電荷輸送層ということがある。

[0024] 必要に応じて有機EL素子が上述の複数の有機層を備える場合、複数ある有機層のうちの少なくとも1層が発光層に相当する。本発明の有機EL素子は、複数の有機層のうち、少なくとも1層の有機層が、下記に詳述するフラーレン誘導体高分子化合物を含有する。

[0025] [フラーレン誘導体高分子化合物]

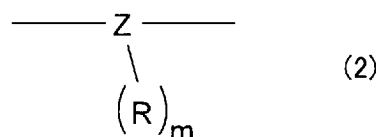
本発明の有機EL素子の有機層に含まれるフラーレン誘導体高分子化合物は、下記式(1)：

[0026] [化3]



(式中、 C_1 及び C_2 はフラーレン骨格を構成する炭素原子を表す。Qは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数8～24のアルキル基、炭素数8～24のアルコキシ基、炭素数8～24のアルキルチオ基、炭素数6～60のアリール基、炭素数6～60のアリールオキシ基、炭素数6～60のアリールチオ基、置換カルボニル基、アルキルの炭素数が8～24のアリールアルキル基、アルコキシの炭素数が8～24のアリールアルコキシ基又はアルキルの炭素数が8～24のアリールアルキルチオ基を表す。)で表される構造(X)を2～10個有するフラーレン誘導体(該フラーレン誘導体中の複数個あるQは同一であっても相異なってもよい。)の複数個と、下記式(2)：

[0027] [化4]



(式中、 m は0～4の整数を表す。 Z は芳香族構造単位を示す。 R は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数8～24のアルキル基、炭素数8～24のアルコキシ基、炭素数8～24のアルキルチオ基、炭素数6～60のアリール基、炭素数6～60のアリールオキシ基、炭素数6～60のアリールチオ基、置換カルボニル基、アルキルの炭素数が8～24のアリールアルキル基、アルコキシの炭素数が8～24のアリールアルコキシ基又はアルキルの炭素数が8～24のアリールアルキルチオ基を表す。複数個ある R は同一であっても相異なってもよい。)で表される2価の基(Y)の1つ以上を有するとともに、前記フラーレン誘導体高分子化合物は前記各フラーレン誘導体が該誘導体の構造(X)に結合した前記2価の基(Y)を介して他のフラーレン誘導体と結合している架橋構造を有する。

なお、アルキルの炭素数が8～24のアリールアルキル基、アルコキシの炭素数が8～24のアリールアルコキシ基又はアルキルの炭素数が8～24のアリールアルキルチオ基の各基内のアリールの炭素数は、特に限定されないが、例えば、6～60である。

[0028] 本発明の有機EL素子の有機層に含まれるフラーレン誘導体高分子化合物は、上述のように、構造(X)を2～10個有するフラーレン誘導体の複数個と、1つ以上の2価の基(Y)とを有している。そして、構造(X)と2価の基(Y)とが結合することにより、複数のフラーレン誘導体が相互に結合し、全体が複数のフラーレン誘導体からなるネットワーク構造体を構成している。このようなネットワーク構造体が、本発明で用いるフラーレン誘導体高分子化合物であり、ネットワーク構造の単位を構成しているのがフラーレン誘導体である。

[0029] 前記フラーレン誘導体のフラーレン骨格としては、特に制限されないが、通常、 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{72} 、 C_{74} 、 C_{76} 、 C_{84} 、およびそれらの金属内包物を挙げることができる。また、これらフラーレン骨格は、その一部が修飾されていてもよい。

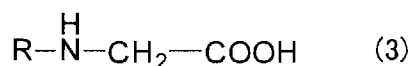
[0030] 上記式(2)中の芳香族構造単位 Z としては、ベンゼン環、ナフタレン環

、アントラセン環、ピレン環、ビフェニル環、フルオレン環、カルバゾール環が挙げられる。これらの中でも、合成上の点からは、ベンゼン環が最適である。

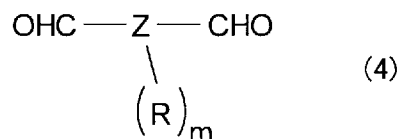
[0031] 上記式(2)中のRは、溶媒溶解性の点からは、炭素数8～24のアルキル基、炭素数8～24のアルコキシ基であることが好ましい。

[0032] 前記フラーレン誘導体高分子化合物は、例えば、下式(3)で表されるアミノ酸、下式(4)で表されるジホルミル芳香族化合物で生成するイミンから脱炭酸して生じるイミニウムカチオン、およびフラーレンの3成分を原料とし、これら3成分を1, 3-双極子環化付加反応(Prato反応、Accounts of Chemical Research Vol.31 1998 519-526ページ)させることにより、合成することができる。

[0033] [化5]



[0034] [化6]



[0035] 上記反応は、通常溶媒中で行われる。溶媒としては、有機溶媒が一般的に用いられる。用いられる有機溶媒としては、例えば、ジクロロベンゼン、ベンゼン、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、クロロホルム等が挙げられる。

[0036] 上記反応は、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行われるのが好適である。

[0037] 上記ジホルミル芳香族化合物、アミノ酸およびフラーレンの仕込み比は、得られるフラーレン誘導体高分子化合物の分子量、末端構造等を調節するためにFlory式(P.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry,

Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y., 1953) に従って適宜に選定される。

[0038] 上記文献に開示されているように、F l o r yにより多官能性モノマー間の重合が詳細に研究されている。一般に、2官能性モノマーとf官能性モノマーの重縮合の場合、分子内環化反応がないと仮定すると、仕込み官能基比aが、 $1/(f-1) < a < (f-1)$ の時、無限に重合が進行してゲル化することが理論予測されている。一方、仕込み官能基比aが、 $a < 1/(f-1)$ および $a > (f-1)$ の時は、溶媒可溶なオリゴマーが得られることになる。

[0039] 前記フラーレン誘導体高分子化合物の重量平均分子量は、膜形成能、溶剤への溶解性の観点から、ポリスチレン換算で $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$ であることが好ましく、ポリスチレン換算で $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$ であることがより好ましい。

[0040] [有機EL素子の積層構造]

本発明の有機EL素子は、前述したように、一对の電極と、該電極間に設けられる有機層とを備え、前記有機層が上述のフラーレン誘導体高分子化合物を含む。本発明の有機EL素子は、前記有機層として少なくとも1層の発光層を備える。

[0041] 先に述べたように、有機EL素子において、発光層は必須の有機層であるが、必要に応じて、発光層以外の他の有機層が設けられる。他の有機層としては、陽極と発光層との間に設けられる正孔注入層、正孔輸送層などの陽極側有機層があり、陰極と発光層との間に設けられる電子注入層、電子輸送層などの陰極側有機層がある。

[0042] 本実施の形態の有機EL素子のとりうる層構成の一例を以下に示す。

- a) 陽極／発光層／陰極
- b) 陽極／正孔注入層／発光層／陰極
- c) 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極
- d) 陽極／正孔注入層／発光層／電子輸送層／陰極

- e) 陽極／正孔注入層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- f) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極
- g) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極
- h) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- i) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- j) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／陰極
- k) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極
- l) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- m) 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
- n) 陽極／発光層／電子注入層／陰極
- o) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極
- p) 陽極／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

(ここで、記号「／」は、記号「／」を挟む各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。)

[0043] 本実施の形態の有機EL素子は2層以上の発光層を有していてもよい。上記a)～p)の層構成のうちのいずれか1つにおいて、陽極と陰極とに挟持された積層体を「構造単位A」とすると、2層の発光層を有する有機EL素子の構成として、下記q)に示す層構成を挙げることができる。なお2つある(構造単位A)の層構成は互いに同じでも、異なってもよい。

q) 陽極／(構造単位A)／電荷発生層／(構造単位A)／陰極

[0044] また「(構造単位A)／電荷発生層」を「構造単位B」とすると、3層以上の発光層を有する有機EL素子の構成として、下記r)に示す層構成を挙げることができる。

r) 陽極／(構造単位B) $\times$ ／(構造単位A)／陰極

[0045] なお記号「 $\times$ 」は、2以上の整数を表し、(構造単位B) $\times$ は、構造単位Bが $\times$ 段積層された積層体を表す。また複数ある(構造単位B)の層構成は同じでも、異なってもよい。

[0046] 有機EL素子は通常、前述した有機EL素子を構成する各層を順次所定の方法で支持基板上に積層することによって作製することができ、例えば前述したa)～r)の構成において、右側から左側、または左側から右側に順次各層を支持基板上に積層することによって作製することができる。

[0047] 以下、陽極および陰極の各材料、作製方法、膜厚について、発光層及び他の有機層の作成方法について説明する。

[0048] [陽極]

発光層から放射される光が陽極を通して素子の外に出射する構成の有機EL素子の場合、陽極には光透過性を示す電極が用いられる。光透過性を示す電極としては、金属酸化物、金属硫化物および金属などの薄膜を用いることができ、電気伝導度および光透過率の高いものが好適に用いられる。具体的には酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ITO、インジウム亜鉛酸化物 (Indium Zinc Oxide: 略称IZO)、金、白金、銀、および銅などから成る薄膜が用いられ、これらの中でもITO、IZO、または酸化スズから成る薄膜が好適に用いられる。

[0049] 陽極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法などを挙げることができる。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

[0050] 陽極の膜厚は、要求される特性および工程の簡易さなどを考慮して適宜設定され、例えば10nm～10μmであり、好ましくは20nm～1μmであり、さらに好ましくは50nm～500nmである。

[0051] [陰極]

陰極の材料としては、仕事関数が小さく、発光層への電子注入が容易で、電気伝導度の高い材料が好ましい。また陽極側から光を取出す構成の有機EL素子では、発光層から放射される光を陰極で陽極側に反射するために、陰極の材料としては可視光反射率の高い材料が好ましい。陰極には、例えばアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属および周期表の13族金属などを

用いることができる。陰極の材料としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウムなどの金属、前記金属のうちの2種以上の合金、前記金属のうちの1種以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうちの1種以上との合金、またはグラファイト若しくはグラファイト層間化合物などが用いられる。合金の例としては、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、マグネシウム－アルミニウム合金、インジウム－銀合金、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－マグネシウム合金、リチウム－インジウム合金、カルシウム－アルミニウム合金などを挙げることができる。また、陰極としては導電性金属酸化物および導電性有機物などから成る透明導電性電極を用いることができる。具体的には、導電性金属酸化物として酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ITO、およびIZOを挙げることができ、導電性有機物としてポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などを挙げることができる。なお陰極は、2層以上を積層した積層体で構成されていてもよい。なお電子注入層が陰極として用いられる場合もある。

[0052] 陰極の膜厚は、求められる特性および工程の簡易さなどを考慮して適宜設計され、例えば10nm～10μmであり、好ましくは20nm～1μmであり、さらに好ましくは50nm～500nmである。

[0053] 陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法などを挙げることができる。

[0054] [発光層の構成材料]

発光層に用いる発光材料としては、高分子化合物の発光材料、低分子化合物の発光材料のどちらも使用可能であるが、本発明では、高分子化合物の発光材料（高分子発光体）が好ましい。

[0055] 本発明に用いる高分子発光体としては、例えば、ポリスチレン換算の数平

均分子量が通常 $10^3 \sim 10^8$ である。本発明の高分子発光体のなかでは、共役系高分子化合物であるものが好ましい。共役系高分子化合物とは高分子化合物の主鎖骨格に沿って非局在 π 電子対が存在している高分子化合物を意味する。この非局在電子としては、2重結合のかわりに、不対電子または孤立電子対が共鳴に加わる場合もある。

[0056] [共役高分子化合物]

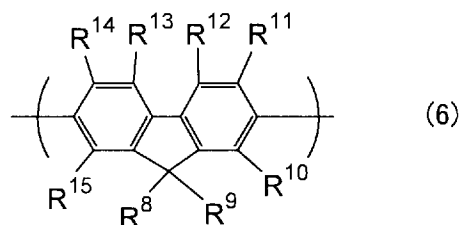
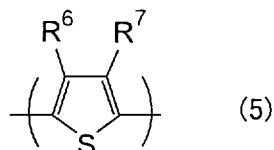
本発明の有機EL素子を構成する発光層に用いられる共役高分子化合物は、（１）二重結合と単結合とが交互に並んだ構造から実質的になる高分子化合物、（２）二重結合と単結合とが窒素原子を介して並んだ構造から実質的になる高分子化合物、（３）二重結合と単結合とが交互に並んだ構造及び二重結合と単結合とが窒素原子を介して並んだ構造から実質的になる高分子化合物等を意味する。これら高分子化合物は、本明細書において、具体的には、非置換又は置換のフルオレンジイル基、非置換又は置換のベンゾフルオレンジイル基、非置換又は置換のジベンゾフランジイル基、非置換又は置換のジベンゾチオフェンジイル基、非置換又は置換のカルバゾールジイル基、非置換又は置換のチオフェンジイル基、非置換又は置換のフランジイル基、非置換又は置換のピロールジイル基、非置換又は置換のベンゾチアジアゾールジイル基、非置換又は置換のフェニレンビニレンジイル基、非置換又は置換のチエニレンビニレンジイル基、及び非置換又は置換のトリフェニルアミンジイル基からなる群から選ばれる一種又は二種以上を繰り返し単位とし、該繰り返し単位同士が直接又は連結基を介して結合した高分子化合物である。

[0057] 前記共役高分子化合物において、前記繰り返し単位同士が連結基を介して結合している場合、該連結基としては、例えば、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基等が挙げられる。

[0058] 本発明に用いられる共役高分子化合物は、電荷輸送性の観点からは、下記式（５）または式（６）からなる群から選ばれる１種以上の繰り返し単位を有することが好ましい。

[0059]

[化7]



(式中、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は、同一又は相異なり、水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基を表す。)

[0060] $R^6 \sim R^{15}$ で表されるアルキル基は、炭素数が通常1～20であり、直鎖状でも分岐状でもよく、シクロアルキル基でもよい。アルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基、3-メチルブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ラウリル基が挙げられる。前記アルキル基中の水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよく、具体的には、モノハロメチル基、ジハロメチル基、トリハロメチル基、ペンタハロエチル基等があげられる。ハロゲン原子の中では、フッ素原子で置換されていることが好ましい。フッ素原子で水素原子が置換されたアルキル基の具体例としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基が挙げられる。

[0061] $R^6 \sim R^{15}$ で表されるアルコキシ基は、炭素数が通常1～20であり、直鎖状でも分岐状でもよく、シクロアルキルオキシ基であってもよい。アルコキシ基の具体例としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピルオキシ基、*i*-プロピルオキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*sec*-

ーブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基、n-ラウリルオキシ基が挙げられる。前記アルコキシ基中の水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子の中では、フッ素原子で置換されていることが好ましい。フッ素原子で水素原子が置換されたアルコキシ基の具体例としては、例えば、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロヘキシルオキシ基、パーフルオロオクチルオキシ基が挙げられる。

[0062] $R^6 \sim R^{15}$ で表されるアリール基は、炭素数が通常6～60であり、置換基を有していてもよい。アリール基が有している置換基としては、例えば、炭素数1～20の直鎖状、分岐状のアルキル基又は炭素数1～20のシクロアルキル基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状のアルキル基又は炭素数1～20のシクロアルキル基をその構造中に含むアルコキシ基が挙げられる。アリール基の具体例としては、例えば、フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基（ $C_1 \sim C_{12}$ は、炭素数1～12であることを示す。以下も同様である。）、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基が挙げられ、炭素数6～20のアリール基が好ましく、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基がより好ましい。前記アリール基中の水素原子はハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子の中では、フッ素原子で置換されていることが好ましい。

[0063] 式(5)中、電荷輸送性の観点からは、 R^6 及び R^7 の少なくとも一方が、炭素数1～20のアルキル基であることが好ましく、炭素数4～8のアルキル基であることがより好ましい。

[0064] 式(6)中、モノマーの合成の行いやすさの観点からは、 $R^{10} \sim R^{15}$ は水素原子であることが好ましい。また、素子寿命の観点からは R^8 及び R^9 は炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～20のアリール基であることが好まし

く、炭素数5～8のアルキル基又は炭素数6～15のアリール基であることがより好ましい。

[0065] 前記共役高分子化合物は、膜形成能、溶剤への溶解性の観点から、ポリスチレン換算の重量平均分子量が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^7$ であることが好ましく、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ であることがより好ましい。

[0066] 本発明の有機EL素子が有する発光層中に含まれる前記共役高分子化合物は、一種類であっても二種類以上であってもよい。

[0067] 前記共役系高分子化合物は、用いる重合反応に適した官能基を有する単量体を合成した後に、必要に応じて、有機溶媒に溶解し、例えば、アルカリや適当な触媒、配位子を用いた公知のアリールカップリング等の重合方法により重合することができる。

[0068] [発光層の形成方法]

発光層は、塗布法によって形成されることが好ましい。塗布法は、製造プロセスを簡略化できる点、生産性が優れている点で好ましい。塗布法としてはキャストリング法、スピコート法、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、スクリーン印刷、インクジェット法等が挙げられる。前記塗布法を用いて発光層を形成する場合、まず発光体と溶媒とを含有する溶液状態の組成物を塗布液として調製し、この塗布液を前述した所定の塗布法によって所望の層又は電極上に塗布し、さらにこれを乾燥することにより、所期の膜厚の発光層を形成することができる。

[0069] [他の有機層]

先に述べた陽極側有機層である正孔注入層や正孔輸送層、陰極側有機層である電子注入層や電子輸送層などの他の有機層の材料は特に制限されず、従来の有機EL素子の有機層に用いられている材料を同様に用いることができる。他の有機層は、塗布法、真空蒸着法、スパッタリング法およびラミネート法などの所定の成膜方法によって形成される。

[0070] 本発明においては、フラーレン誘導体高分子化合物を含ませる有機層としては、特に限定されないが、後述のように発光層および正孔輸送層が好まし

い。したがって、先に発光層の構成材料を詳述したことに続いて、正孔輸送層についても、その構成材料について、以下に詳しく説明する。

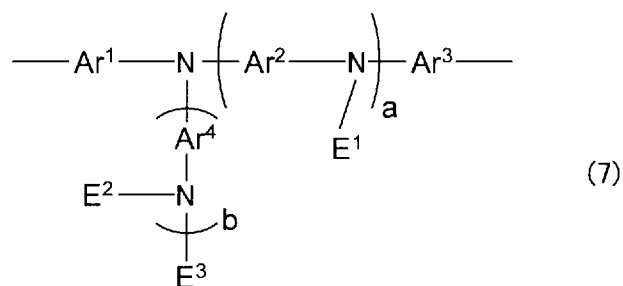
[0071] [正孔輸送層の構成材料]

正孔輸送層に用いる正孔輸送材料としては、高分子化合物の正孔輸送材料、低分子化合物の正孔輸送材料のどちらも使用可能であるが、本発明では、高分子化合物の正孔輸送材料が好ましい。高分子化合物の正孔輸送材料としては、例えば、アミン残基を有する繰り返し単位を含む高分子化合物が挙げられる。ここでいうアミン残基とは、１価または２価の基であり、アミン化合物の窒素原子に結合する１つの置換基から水素原子を１個取り除いた原子団からなる１価の基、またはアミン化合物の窒素原子に結合する２つの置換基からそれぞれ水素原子を１個取り除いた原子団からなる２価の基を意味する。

[0072] 上記アミン残基を有する繰り返し単位は、アリーレン基、複素環基、およびアリール基などを、置換基として有していることが好ましく、アリールアミン残基(アリールアミン化合物に由来するアミン残基)を有することが好ましい。

[0073] アミン残基を有する繰り返し単位は、下記式（7）で示される繰り返し単位であることが好ましい。

[0074] [化8]



[0075] 〔式中、 A_{r^1} 、 A_{r^2} 、 A_{r^3} および A_{r^4} は、それぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基を表す。 E^1 、 E^2 および E^3 は、それぞれ独立にアリーレン基または1価の複素環基を表す。 a および b は、それぞれ独立に0または1を表す。〕

[0076] また、 $A r^1$ 、 $A r^2$ 、 $A r^4$ 、 E^1 、 E^2 で表される基から選ばれる基(好ましくは $A r^4$ 、 E^1 、 E^2 で表される基から選ばれる基)は、該基と同一の窒素原子に結合する $A r^1$ 、 $A r^2$ 、 $A r^3$ 、 $A r^4$ 、 E^1 、 E^2 および E^3 で表される基から選ばれる基と、互いに直結して、又は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-N(R^{16})-$ 、 $-C(=O)-N(R^{16})-$ 又は $-C(R^{16})(R^{16})-$ で結合して、5～7員環を形成していてもよい。例えば、 $A r^1$ と同一の窒素原子に結合する基としては、 $A r^2$ ($a=1$ の場合)、 $A r^3$ ($a=0$ の場合)、 $A r^4$ ($b=1$ の場合)、 E^3 ($b=0$ の場合)が挙げられる。 R^{16} は、水素原子、アルキル基、アリール基、又は1価の芳香族複素環基を表す。また R^{16} で表される基は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、置換カルボニル基、置換カルボキシル基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アラルキル基、1価の芳香族複素環基、フッ素原子又はシアノ基で置換されていてもよい。複数ある R^{16} は互いに同一でも異なってもよい。

[0077] a および b は、 $0 \leq a + b \leq 1$ であることが好ましい。 a および b がこの範囲にあると、素子寿命が長くなる傾向がある。

[0078] 上記アリーレン基は置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基、および重合可能な置換基等が挙げられ、これらのなかでもアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、および1価の複素環基が好ましい。

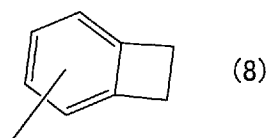
[0079] 本発明において2価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子2個を除

いた残りの原子団をいい、該基は置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基、重合可能な置換基等が挙げられ、これらのなかでもアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基が好ましい。2価の複素環基における置換基を除いた部分の炭素数は通常3～60程度である。

[0080] また置換基を含めた2価の複素環基の全炭素数は、通常3～100程度である。2価の複素環基の中では、2価の芳香族複素環基が好ましい。

[0081] 上記アリール基は、炭素数が通常6～60程度であり、その具体例としては、フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基（ $C_1 \sim C_{12}$ は、炭素数1～12であることを示す。以下も同様である。）、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、ペンタフルオロフェニル基、ベンゾシクロブテン構造を含む基(例えば、下記式(8)：

[0082] [化9]



で示される基)などが例示される。これらのアリール基の中でも、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基が好ましい。また、アリール基は置換基を有していてもよい。芳香族炭化水素としては、ベンゼン環または縮合環をもつもの、独立したベンゼン環または縮合環2個以上が直

接またはビニレンなどの基を介して結合したものが含まれる。

[0083] 本発明において用いるアミン残基を有する繰り返し単位を含む高分子化合物は、例えば特開2005-251734号公報に記載の方法によって得ることができる。

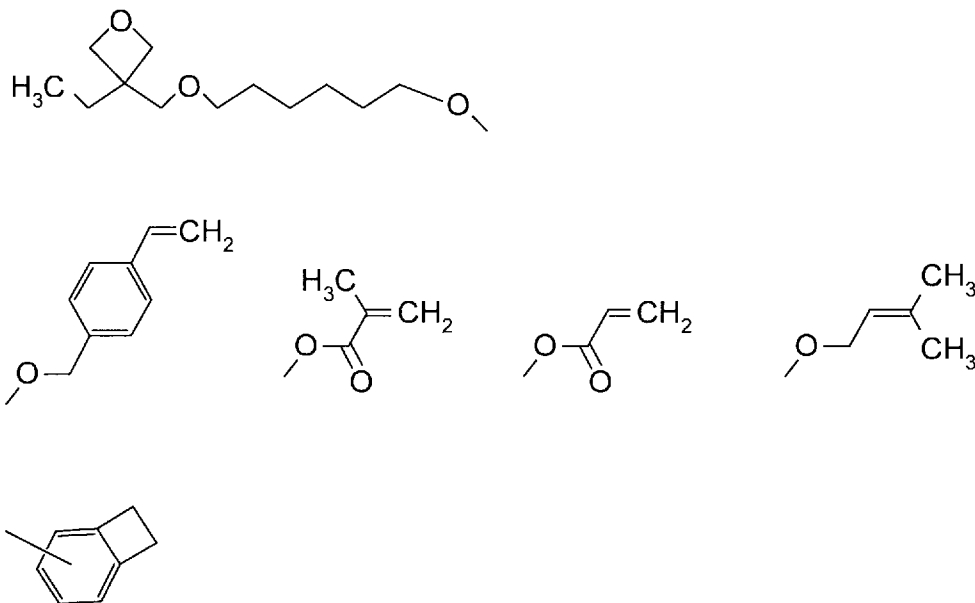
[0084] 有機EL素子において、アミン残基を有する繰り返し単位を含む高分子化合物は、熱または光、電子線などの放射線の作用で架橋して溶媒に不溶化していることが好ましい。そのためには重合可能な置換基を有する化合物が重合した高分子化合物であることが好ましい。より具体的には、アミン残基を有する繰り返し単位を含む高分子化合物が、アミン残基を有する繰り返し単位を含み重合可能な置換基を有する高分子化合物が重合してなる高分子化合物であることが好ましい。

[0085] 重合可能な置換基とは、重合反応を起こすことにより2分子以上の分子間で結合を形成し、化合物を生成可能な置換基のことを表す。このような基としては炭素-炭素多重結合を有する基（たとえば、ビニル基、アセチレン基、ブテニル基、アクリル基、アクリレート基、アクリルアミド基、メタクリル基、メタクリレート基、メタクリルアミド基、アレン基、アリル基、ビニルエーテル基、ビニルアミノ基、フリル基、ピロリル基（ピロール基）、チエニル基（チオフェン基）、シロリル基（シロール基）、ベンゾシクロブテン基構造を含む基等を挙げることができる）、小員環（たとえばシクロプロパン（シクロプロピル基）、シクロプロパン（シクロブチル基）、オキシラン（エポキシ基）、オキセタン（オキセタン基）、ジケテン（ジケテン基）、チイラン（エピスルフィド基）等）を有する基、ラクトン基、ラクタム基、またはシロキサン誘導体を含む基等がある。また、上記基の他に、エステル結合やアミド結合を形成可能な基の組み合わせなども利用できる。例えばエステル基とアミノ基、エステル基とヒドロキシル基などの組み合わせである。

[0086] 重合可能な置換基としては下記に示す基が好ましい。

[0087]

[化10]



[0088] [有機層へのフラーレン誘導体高分子化合物の配合]

本発明において、フラーレン誘導体高分子化合物を含む有機層は、先に説明したいずれの有機層であってもよく、限定されない。しかし、有機EL素子の通常の製造方法では、通常、陽極から陰極に向かって各層を順次に積層していくことと、上記フラーレン誘導体高分子化合物を配合した有機層は塗布法により形成することを考慮すると、塗布法により形成した発光層を上塗りにより損ねないために、陽極側の有機層にフラーレン誘導体高分子化合物を配合することが好ましい。すなわち、発光層及び／又は陽極側有機層（正孔輸送層など）は、本発明における前記フラーレン誘導体高分子化合物を含むことが好ましい。

[0089] 有機層を構成する材料中のフラーレン誘導体高分子化合物の好ましい配合量は、各有機層を構成する材料に依存する部分があるため、全ての有機層に共通の配合量として設定することはできない。以下に有機層が発光層の場合と、正孔輸送層である場合について、フラーレン誘導体高分子化合物の好適な配合量について記載する。

[0090] 発光層がフラーレン誘導体高分子化合物を含む場合、発光層の重量を10

0重量部とすると、発光層中のフラーレン誘導体高分子化合物の割合は、0.0001重量部～10重量部が好ましく、0.001重量部～1重量部がより好ましい。

[0091] また、正孔輸送層がフラーレン誘導体高分子化合物を含む場合、正孔輸送層の重量を100重量部とすると、正孔輸送層中のフラーレン誘導体高分子化合物の割合は、0.001重量部～100重量部が好ましく、0.01重量部～10重量部がより好ましい。

[0092] [有機層を構成する材料へのフラーレン誘導体高分子化合物の配合方法]
有機層を形成するために、通常、先に詳述した高分子化合物が溶媒に溶解された塗布液が用いられる。有機層にフラーレン誘導体高分子化合物を含ませる場合、溶媒に対する有機層構成材料である高分子化合物とフラーレン誘導体高分子化合物の溶解順は特に限定されず、いずれかの高分子化合物を先に溶解させ、続いて他の高分子化合物を溶解させてもよいし、同時に溶解させることも可能である。しかし、好ましくは、有機層を構成する高分子化合物を先に溶解させ、その後、フラーレン誘導体高分子化合物を溶解させる。

[0093] [発光装置]

以上説明した有機EL素子は、曲面状や平面状の照明装置、例えばスキャナの光源として用いられる面状光源、および表示装置などの発光装置に好適に用いることができる。

[0094] 有機EL素子を備える表示装置としては、セグメント表示装置、ドットマトリックス表示装置などを挙げることができる。ドットマトリックス表示装置には、アクティブマトリックス表示装置およびパッシブマトリックス表示装置などがある。有機EL素子は、アクティブマトリックス表示装置、パッシブマトリックス表示装置において、各画素を構成する発光素子として用いられる。また有機EL素子は、セグメント表示装置において、各セグメントを構成する発光素子またはバックライトとして用いられ、液晶表示装置において、バックライトとして用いられる。

実施例

[0095] 以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

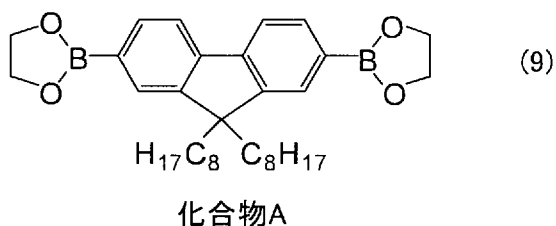
[0096] (分子量の測定方法)

以下の実施例において、数平均分子量 (M_n) および重量平均分子量 (M_w) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によりポリスチレン換算のものを求めた。具体的には、GPC (東ソー社製、商品名「HLC-8220GPC」) により、TSK gel SuperHM-H (東ソー社製) 3本を直列に繋げたカラムを用いて、展開溶媒としてテトラヒドロフランを0.5 mL/分の流速で流し、40℃で測定した。検出器には、示差屈折率検出器を用いた。

[0097] (合成例1) 発光層構成材料 (高分子化合物1) の合成

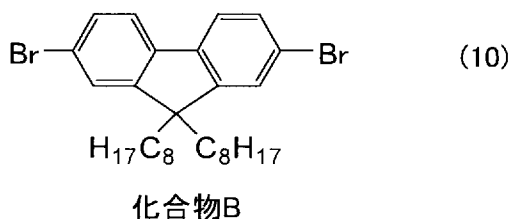
500 mLの4口フラスコに、トリスカプリルリルメチルアンモニウムクロリド (Triscaprylylmethylammoniumchloride、シグマアルドリッチ社製、商品名「Aliquat 336」) : 1.72 g、下記式 (9) :

[0098] [化11]



で表される化合物A : 6.2171 g、下記式 (10) :

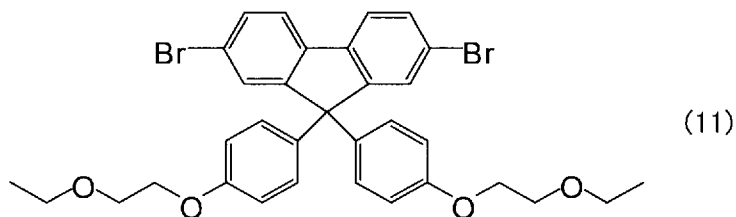
[0099] [化12]



で表される化合物B : 0.5085 g、下記式 (11) :

[0100]

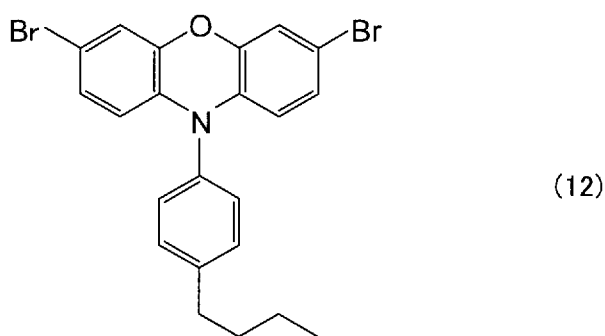
[化13]



化合物C

で表される化合物C：6.2225 g、及び下記式（12）：

[0101] [化14]



化合物D

で表される化合物D：0.5487 gを取り、フラスコ内を窒素置換した。窒素置換したフラスコ内にトルエン100 mLを加え、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（II）：7.6 mg、20重量%炭酸ナトリウム水溶液：24 mLを加え、還流下で3時間攪拌した。その後、フェニルホウ酸：0.40 gを加え、終夜攪拌した。

[0102] 上記終夜攪拌したフラスコ内容物に10重量%ナトリウムN，N-ジエチルジチオカルバメート水溶液：70 mLを加え、さらに還流下で3時間攪拌した。

[0103] 上記3時間攪拌後に得られた反応液を分液し、有機相を酢酸水溶液及び水で洗浄した後、メタノール中に滴下したところ、沈殿が生じた。得られた沈殿を、ろ過し、減圧乾燥した後、トルエンに溶解させ、シリカゲル-アルミナカラムを通し、トルエンで洗浄した。得られたトルエン溶液をメタノール

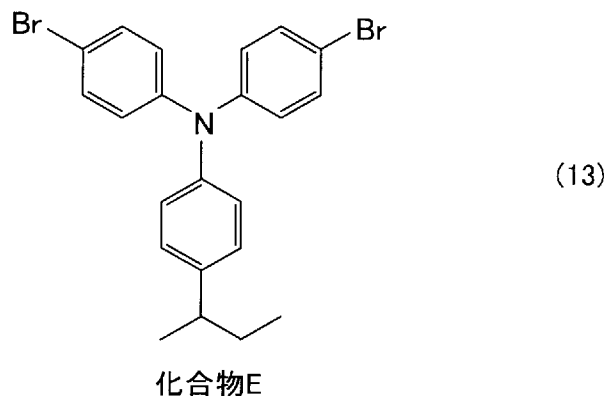
中に滴下したところ、沈殿が生じた。得られた沈殿を、ろ過し、減圧乾燥した後、トルエンに溶解させ、メタノールに滴下したところ、沈殿が生じた。得られた沈殿を、ろ過し、減圧乾燥して、7.72 g の高分子化合物を得た。

[0104] 得られた高分子化合物は共役系高分子化合物（以下、高分子化合物 1 と記す場合もある）であり、ポリスチレン換算の数平均分子量 M_n は 1.2×10^5 であり、ポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w は 2.9×10^5 であった。

[0105] （合成例 2） 正孔輸送層構成材料（高分子化合物 2）の合成

5 L セパラブルフラスコにトリスカプリリルメチルアンモニウムクロリド (Triscaprylylmethylammoniumchloride、シグマアルドリッチ社製、商品名「Aliquat 336」) : 40.18 g、前記式 (9) で表される化合物 A : 234.06 g、下記式 (13) :

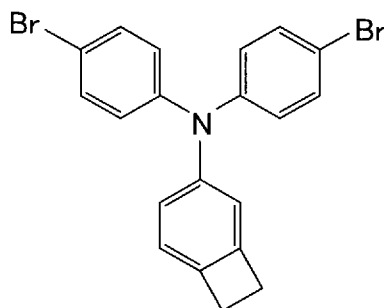
[0106] [化15]



で表される化合物 E : 172.06 g、及び下記式 (14) :

[0107]

[化16]



(14)

化合物F

で表される化合物F：28.5528gを取り、フラスコ内を窒素置換した。窒素置換したフラスコ内にアルゴンバブリングしたトルエン：2620gを加え、攪拌しながら更に30分間バブリングした。

[0108] 上記30分間バブリングしたフラスコ内容物に、酢酸パラジウム：99.1mg、トリス（オートリル）ホスフィン：937.0mgを加えた。なお、薬包紙などに付着する酢酸パラジウム、トリス（オートリル）ホスフィンも158gのトルエンで洗い流すことにより、全てフラスコ内に加え、フラスコ内容物を95℃に加熱した。

[0109] 上記95℃に加熱したフラスコ内容物に17.5重量%炭酸ナトリウム水溶液：855gを滴下した後、バス温110℃に昇温し、9.5時間攪拌した。その後、フェニルホウ酸：5.39gをトルエン：96mLに溶解して加え、14時間攪拌した。

[0110] 上記14時間攪拌後のフラスコ内容物に200mLのトルエンを加え、反応液を分液し、有機相を3重量%酢酸水溶液：850mLで2回、更に850mLの水とナトリウムN，N-ジエチルジチオカルバメート：19.89gを加え、4時間攪拌した。分液後、シリカゲル-アルミナカラムを通し、トルエンで洗浄した。得られたトルエン溶液をメタノール50Lに滴下したところ、沈殿が生じた。得られた沈殿を、メタノールで洗浄した。メタノール洗浄後の沈殿を減圧乾燥後、11Lの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50Lに滴下したところ、沈殿が生じた。得られた沈

殿を、ろ過し、減圧乾燥して、278.39 g の高分子化合物を得た。

[0111] 得られた高分子化合物（以下、高分子化合物2と記す場合もある）のポリスチレン換算の数平均分子量 M_n は 7.7×10^4 であり、ポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w は 3.8×10^5 であった。

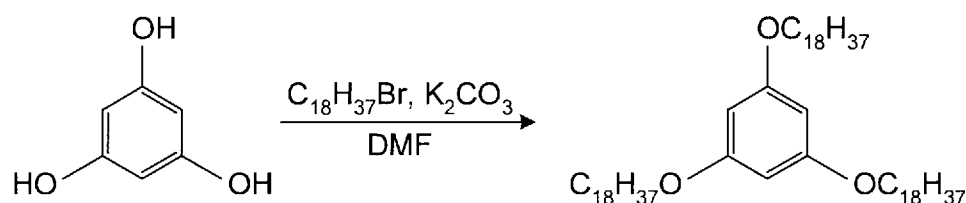
[0112] （合成例3）フラーレン誘導体高分子化合物F1の合成

以下の合成例では、まず、1,3,5-トリス（オクタデシルオキシ）ベンゼンを合成し、次に、この1,3,5-トリス（オクタデシルオキシ）ベンゼンを用いて、2,4-ジホルミル-1,3,5-トリス（オクタデシルオキシ）ベンゼンを合成した。そして、得られた2,4-ジホルミル-1,3,5-トリス（オクタデシルオキシ）ベンゼンと、フラーレン（C60）と、N-メチルグリシンとを、Prato法により重合させて、目的のフラーレン誘導体高分子化合物F1を得た。

[0113] （1,3,5-トリス（オクタデシルオキシ）ベンゼンの合成）

下記反応式に示すように、フロログルシノール、1-ブromoオクタデカン、炭酸カリウム、DMF等を用いて、1,3,5-トリス（オクタデシルオキシ）ベンゼンを合成した。

[0114] [化17]



[0115] 300 mL の四ツ口フラスコに、1-ブromoオクタデカン：46.8 g (140.2 mmol) を入れ、70℃で30分間攪拌した。その後、窒素雰囲気下で脱水DMF：150 mL、フロログルシノール：5.75 g (45.6 mmol)、炭酸カリウム：36.96 g (267.4 mmol) を加え、70℃で20時間反応させた。反応終了後、溶液を氷水中に注ぎ、析出した固体を濾集した。クロロホルムに溶解させた後、メタノールに再沈殿させた。シリ

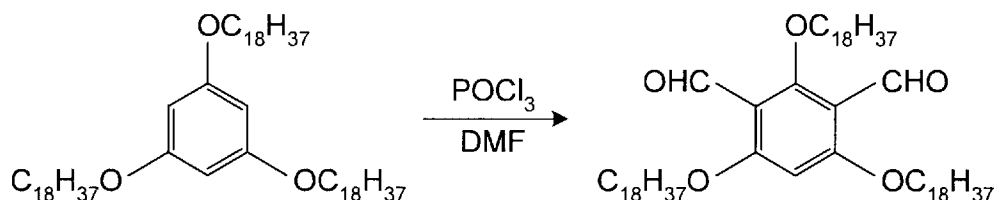
カゲルカラム（クロロホルム／ヘキサン＝１：４）、再沈殿（メタノール／アセトン＝１９：１）により精製した。得られた精製物量は、２０．４１ｇ（２３．１０ｍｍｏｌ）であった。得られた精製物は、その分析結果を以下に示すように、目的物である（１，３，５－トリス（オクタデシルオキシ）ベンゼン）であった。

[0116] 収率５１％、IR (KBr) : 2918, 2850, 1600, 1467, 1386, 1165, 1965, 908, 8156, 760, 736 cm^{-1} 、 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ =0.87 (t, $J=7\text{Hz}$, 9H), 1.20–1.42 (m, 96H), 1.67–1.80 (m, 6H), 3.87–3.90 (t, $J=7\text{Hz}$, 6H), 6.05 (s, 3H) ppm、 ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) : δ =14.24, 22.80, 26.15, 29.34, 29.48, 29.69, 29.72, 29.80, 32.04, 68.09, 93.79, 161.02 ppm

[0117] （２，４－ジホルミルー１，３，５－トリス（オクタデシルオキシ）ベンゼンの合成）

下記反応式に示すように、１，３，５－トリス（オクタデシルオキシ）ベンゼン、ホスホリルクロリド、DMF等を用いて、２，４－ジホルミルー１，３，５－トリス（オクタデシルオキシ）ベンゼンを合成した。

[0118] [化18]



[0119] １００ｍＬの四ツ口フラスコに、脱水DMF：６０ｍＬ（７７４ｍｍｏｌ）を入れ、０℃に冷却した。ホスホリルクロリド：４０ｍＬ（４３０ｍＬ）を加え、さらに０℃で３時間攪拌した。３時間攪拌したフラスコ内容物に、上記１，３，５－トリス（オクタデシルオキシ）ベンゼン：９．１４ｇ（１０．３

mmol)を加えた後、70℃に加熱して14時間反応させた。反応終了後、反応溶液を氷水に注ぎ、1時間攪拌した。クロロホルムで抽出した後、減圧留去により溶媒を除去し、再沈殿(メタノール：アセトン=4：1)精製した。シリカゲルカラム(クロロホルム：ヘキサン=2：3)でさらに精製した。得られた精製物量は、2.31g(2.46mmol)であった。得られた精製物は、その分析結果を以下に示すように、目的物である(2,4-ジホルミルー1,3,5-トリス(オクタデシルオキシ)ベンゼン)であった。

[0120] 収率24%、IR(KRS-5)：2918, 2850, 2360, 1697, 1582, 1469, 1376, 1297, 1229, 1111, 813, 720 cm⁻¹、¹H NMR(400MHz, CDCl₃)：d=0.86(t, J=6Hz, 9H), 1.24-1.48(m, 96H), 1.82(m, 9H), 3.69-3.99(t, J=8Hz, 2H), 4.05-4.08(t, J=8Hz, 4H), 6.20(s, 1H), 10.31(s, 2H) ppm、¹³C NMR(100MHz, CDCl₃)：d=14.20, 22.78, 25.86, 26.00, 28.91, 29.40, 29.46, 29.61, 29.68, 29.76, 29.80, 29.93, 32.02, 69.43, 76.82, 78.28, 91.93, 112.80, 166.79, 166.88, 187.24 ppm

[0121] (フラーレン誘導体高分子化合物の合成)

下記反応式に示すように、C60フラーレン、2,4-ジホルミルー1,3,5-トリス(オクタデシルオキシ)ベンゼン、o-ジクロロベンゼン、N-メチルグリシン等を用いて、Prato法による重合によって、フラーレン誘導体高分子化合物を合成した。

[0122]

[0123] 20 mL のナスフラスコに、脱水オージクロロベンゼン：7 mL、上記2，4-ジホルミル-1,3,5-トリス（オクタデシルオキシ）ベンゼン：52.1 mL（55.5 μmol ）、N-メチルグリシン：295.3 mg（3.3 mmol ）、およびC60フラーレン：40.1（55.6 μmol ）を入れ、減圧脱気により窒素置換を行った。125℃で24時間反応させた。反応終了後、メタノールに再沈殿した。クロロホルム可溶性成分を抽出し、溶媒を減圧留去し、高分子化合物（99.6 mg）を得た。得られた高分子化合物は、その分析結果を以下に示すように、目的物であるフラーレン誘導体高分子化合物（以下、フラーレン誘導体高分子化合物F1と記す場合もある）であった。

[0124] GPC（光散乱）： $M_n = 1,491,000$ 、 $M_w/M_n = 1.05$ 、 $[\eta] = 0.0427 \text{ dL g}^{-1}$ 、 R_g （SAXS）：79.3 Å、分解温度（5%）：323.6℃、IR（KRS-5）：2924, 2852, 2769, 1729, 1593, 1464, 1378, 1332, 1272, 1122, 1073, 1039, 768, 742 cm^{-1} 、 ^1H NMR（400 MHz、 CDCl_3 ）： $\delta = 0.3 - 2.0$ （br m, 111 H），3.15–5.88（br, 12 H），5.90–6.80（br, 1 H）ppm、UV/Vis（ CHCl_3 ）： $\lambda = 243, 273, 320 \text{ nm}$ 、元素分析：C 86.38, H 7.43, N 1.86

[0125] [塗布溶液A1の作製]

高分子化合物1を1.0重量%の濃度でキシレンに溶解させ、その後、該溶液を孔径0.2 μm のテフロン（登録商標）フィルターで濾過し、フラーレン誘導体高分子化合物を含まない発光層形成用塗布溶液A1を作製した。

[0126] [塗布溶液B1の作製]

高分子化合物2を0.5重量%の濃度でキシレンに溶解させ、その後、該溶液を孔径0.2 μm のテフロン（登録商標）フィルターで濾過し、フラーレン誘導体高分子化合物を含まない正孔輸送層形成用塗布溶液B1を作製した。

[0127] [塗布溶液 A 2 の作製]

高分子化合物 1 を 1.0 重量%の濃度でキシレンに溶解させ、さらに高分子化合物 F 1 を溶解 {高分子化合物 1 : 高分子化合物 F 1 = 100 : 0.02 (重量比)} させ、その後、該溶液を孔径 0.2 μm のテフロン (登録商標) フィルターで濾過し、フラーレン誘導体高分子化合物を含む発光層形成用塗布溶液 A 2 を作製した。

[0128] [塗布溶液 B 2 の作製]

高分子化合物 2 を 0.5 重量%の濃度でキシレンに溶解させ、さらに高分子化合物 F 1 を溶解 {高分子化合物 2 : 高分子化合物 F 1 = 100 : 1 (重量比)} させ、その後、該溶液を孔径 0.2 μm のテフロン (登録商標) フィルターで濾過し、フラーレン誘導体高分子化合物を含む正孔輸送層形成用塗布溶液 B 2 を作製した。

[0129] (実施例 1)

(発光層にフラーレン誘導体高分子化合物を含む有機 EL 素子の作製、評価)

スパッタ法により陽極としての ITO 膜 (膜厚 : 150 nm) が表面に形成されたガラス基板上に、正孔注入層形成用溶液 (Plextronics 社製、商品名 : HIL764) をスピンコートし、さらにこれを大気中ホットプレート上で 170°C で 15 分間乾燥することにより正孔注入層 (膜厚 : 50 nm) を形成した。次に、フラーレン誘導体高分子化合物を含まない正孔輸送層形成用塗布溶液 B 1 を正孔注入層上にスピンコートし、グローブボックス中において窒素雰囲気下で、180°C で 60 分間ベークすることにより正孔輸送層 (膜厚 : 20 nm) を形成した。さらに前記フラーレン誘導体高分子化合物を含む発光層形成用塗布溶液 A 2 を上記正孔輸送層上にスピンコートし、発光層を形成した。発光層の形成ではその膜厚が 70 nm となるように調整した。

[0130] その後、窒素雰囲気下で 130°C のホットプレートで 10 分間ベークし、さらに NaF を 4 nm の厚さで蒸着し、次いで、Al を 100 nm の厚さで

蒸着し、陰極を形成した。蒸着のときの真空度は、 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa} \sim 9 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ の範囲であった。

[0131] 素子の形状は、 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ の正四角形であった。得られた素子を初期輝度 5000 cd/m^2 で定電流駆動し、寿命試験をおこなった。初期輝度が 4000 cd/m^2 (初期輝度の80%)に低下するまでの時間(これをLT80と呼ぶ)を測定した。測定結果を下記(表1)に示した。

[0132] (実施例2)

(正孔輸送層にフラーレン誘導体高分子化合物を含む有機EL素子の作製、評価)

フラーレン誘導体高分子化合物を含まない正孔輸送層形成用塗布溶液B1の代わりにフラーレン誘導体高分子化合物を含む正孔輸送層形成用塗布溶液B2を用い、フラーレン誘導体高分子化合物を含む発光層形成用塗布溶液A2の代わりにフラーレン誘導体高分子化合物を含まない発光層形成用塗布溶液A1を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で有機EL素子を作製し、有機EL素子のLT80を測定した。測定結果を下記(表1)に示した。

[0133] (実施例3)

(発光層及び正孔輸送層の両方にフラーレン誘導体高分子化合物を含む有機EL素子の作製、評価)

フラーレン誘導体高分子化合物を含まない正孔輸送層形成用塗布溶液B1の代わりにフラーレン誘導体高分子化合物を含む正孔輸送層形成用塗布溶液B2を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で有機EL素子を作製し、有機EL素子のLT80を測定した。測定結果を下記(表1)に示した。

[0134] (比較例1)

(いずれの有機層にもフラーレン誘導体高分子化合物を含まない有機EL素子の作製、評価)

フラーレン誘導体高分子化合物を含む発光層形成用塗布溶液A2の代わりにフラーレン誘導体高分子化合物を含まない発光層形成用塗布溶液A1を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で有機EL素子を作製し、有機EL

素子のLT80を測定した。測定結果を下記（表1）に示した。

[0135] [表1]

（表1）

	発光層	正孔輸送層	LT80 (時間)
実施例 1	高分子化合物1/高分子化合物F1 =100/0.02(重量割合)	高分子化合物2	1.8
実施例 2	高分子化合物1	高分子化合物2/高分子化合物F1 =100/1(重量割合)	1.9
実施例 3	高分子化合物1/高分子化合物F1 =100/0.02(重量割合)	高分子化合物2/高分子化合物F1 =100/1(重量割合)	2.1
比較例 1	高分子化合物1	高分子化合物2	0.6

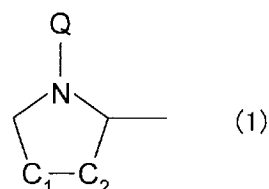
[0136] （表1）から分かるように、高分子化合物F1を含有する発光層及び／又は正孔輸送層を備える有機EL素子は、高分子化合物F1を含まない有機EL素子に比べて、初期輝度を同じにした場合のLT80寿命が向上した。

請求の範囲

[請求項1] 陽極、陰極、及び、前記電極間に設けられ、フラーレン誘導体高分子化合物を含む有機層とを備える有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記フラーレン誘導体高分子化合物は、下記式（１）：

[化1]

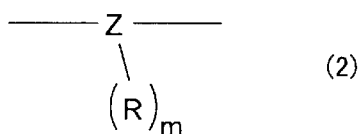


（式中、 C_1 及び C_2 はフラーレン骨格を構成する炭素原子を表す。

Qは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数8～24のアルキル基、炭素数8～24のアルコキシ基、炭素数8～24のアルキルチオ基、炭素数6～60のアリール基、炭素数6～60のアリールオキシ基、炭素数6～60のアリールチオ基、置換カルボニル基、アルキルの炭素数が8～24のアリールアルキル基、アルコキシの炭素数が8～24のアリールアルコキシ基又はアルキルの炭素数が8～24のアリールアルキルチオ基を表す。該フラーレン誘導体中の複数個あるQは同一であっても相異なってもよい。）で表される構造（X）を2～10個有するフラーレン誘導体の複数個と；

下記式（２）：

[化2]



（式中、mは0～4の整数を表す。Zは芳香族構造単位を示す。Rは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数8～24のアルキル基、炭素数8～24のアルコキシ基、炭素数8～24のアルキルチオ基、炭素数6

～60のアリール基、炭素数6～60のアリールオキシ基、炭素数6～60のアリールチオ基、置換カルボニル基、アルキルの炭素数が8～24のアリールアルキル基、アルコキシの炭素数が8～24のアリールアルコキシ基又はアルキルの炭素数が8～24のアリールアルキルチオ基を表す。複数個あるRは同一であっても相異なってもよい。）で表される2価の基（Y）の1つ以上とを有し、

前記フラーレン誘導体高分子化合物は、前記各フラーレン誘導体が該誘導体の構造（X）に結合した前記2価の基（Y）を介して他のフラーレン誘導体と結合している架橋構造を有する、有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項2] 発光層を備え、該発光層が前記フラーレン誘導体高分子化合物を含む有機層である請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項3] 発光層と、該発光層と前記陽極との間に設けられる陽極側有機層を備え、前記陽極側有機層が前記フラーレン誘導体高分子化合物を含む有機層である請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項4] 発光層と、該発光層と前記陽極との間に設けられる陽極側有機層を備え、前記発光層と前記陽極側有機層とが前記フラーレン誘導体高分子化合物を含む有機層である請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項5] 前記陽極側有機層が正孔輸送層である、請求項3または4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項6] 請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備える発光装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/073673

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50(2006.01)i, C07D519/00(2006.01)i, C08G61/10(2006.01)i, C08G61/12(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/50, C07D519/00, C08G61/10, C08G61/12, C09K11/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ROGER C. HIORNS et al., Alternatively Linking fullerene and Conjugated Polymers, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2009.03.25, vol. 47, issue 9, pp. 2304-2317	1-6
A	MAURIZIO PRATO et al., Fullero-pyrrolidines: A Family of Full-Fledged Fullerene Derivatives, Accounts of Chemical Research, 2000.06.21, vol. 31 no. 9, pp. 519-526	1-6
P, A	JP 2011-126993 A (Tokyo Institute of Technology), 30 June 2011 (30.06.2011), claims; paragraph [0050] (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 December, 2011 (08.12.11)

Date of mailing of the international search report
20 December, 2011 (20.12.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/073673

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2011-187908 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 22 September 2011 (22.09.2011), claims; paragraphs [0152], [0153], [0166] (Family: none)	1-6
P, A	WO 2010/150792 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 29 December 2010 (29.12.2010), description, page 50 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, C07D519/00(2006.01)i, C08G61/10(2006.01)i, C08G61/12(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L51/50, C07D519/00, C08G61/10, C08G61/12, C09K11/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	ROGER C. HIORNS et al., Alternatively Linking fullerene and Conjugated Polymers, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2009.03.25, vol. 47, issue 9, pp. 2304-2317	1 - 6
A	MAURIZIO PRATO et al., Fulleropyrrolidines: A Family of Full-Fledged Fullerene Derivatives, Accounts of Chemical Research, 2000.06.21, vol. 31 no. 9, pp. 519-526	1 - 6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 8 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 0 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川村 大輔

2 0

3 1 5 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, A	JP 2011-126993 A (国立大学法人東京工業大学) 2011.06.30, 【特許請求の範囲】, 段落【0050】 (ファミリーなし)	1 - 6
P, A	JP 2011-187908 A (住友化学株式会社) 2011.09.22, 【特許請求の範囲】, 段落【0152】, 【0153】, 【0166】 (ファミリーなし)	1 - 6
P, A	WO 2010/150792 A1 (住友化学株式会社) 2010.12.29, 明細書第 50 頁 (ファミリーなし)	1 - 6