

(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
2023年9月28日(28.09.2023)



(10) 国際公開番号

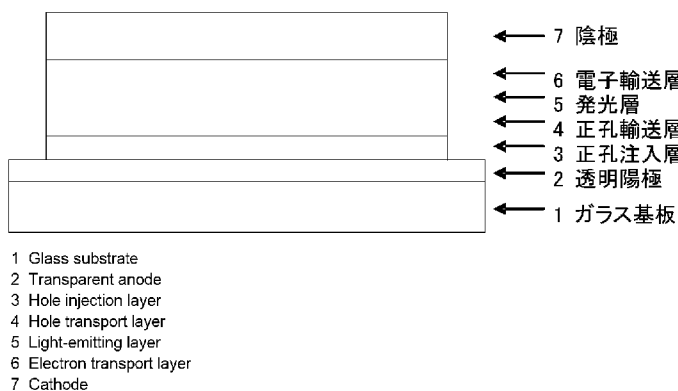
WO 2023/182377 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 61/12 (2006.01) H10K 50/15 (2023.01)
H10K 50/00 (2023.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/011302
- (22) 国際出願日: 2023年3月22日(22.03.2023)
- (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 2022-049397 2022年3月25日(25.03.2022) JP
- (71) 出願人: 保土谷化学工業株式会社(HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 三枝 優太(SAEGUSA, Yuta); 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 富樫 和法(TOGASHI, Kazunori); 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 北原 秀良(KITAHARA, Hideyoshi); 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 篠田 美香(SHINODA, Mika); 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 吉澤 由香(YOSHIZAWA, Yuka); 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人翔和国际特許事務所 (SHOWA INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目12番10号 H F 溜池ビルディング2階 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

(54) Title: HIGH-MOLECULAR-WEIGHT TRIARYLAMINE COMPOUND AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称: トリアリールアミン高分子量化合物および有機エレクトロルミネッセンス素子

[図7]



(57) Abstract: A purpose of the present invention is to provide a high-molecular-weight material that exhibits excellent hole injection and transport performance, has electron blocking capabilities, and has high stability when in the form of a thin film. Another purpose of the present invention is to provide an organic EL element that has an organic layer (thin film) formed from the high-molecular-weight material and exhibits high light-emission efficiency and a long service life. The present invention is a high-molecular-weight compound that contains: a repeating unit composed of a specific triarylamine structural unit having a fluorene structure and a linking structural unit that is a substituted or unsubstituted phenylene group; and a thermally crosslinkable structural unit.



WO 2023/182377 A1

LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

- 一 出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て (規則4.17(ii))

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明の目的は、正孔の注入・輸送性能に優れ、電子阻止能力を有し、薄膜状態での安定性が高い高分子材料を提供することにある。また本発明の目的は、前記高分子材料により形成された有機層(薄膜)を有しており、発光効率が高く、長寿命な有機EL素子を提供することにある。本発明は、フルオレン構造を有する特定のトリアールアミン構造単位、および置換または無置換のフェニレン基である連結構造単位からなる繰り返し単位と、熱架橋性構造単位とを含む高分子量化合物である。

明 細 書

発明の名称：

トリアリールアミン高分子量化合物および有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

[0001] 本発明は、各種の表示装置に好適な自発光素子である有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）に適した高分子量化合物とその素子に関するものである。

背景技術

[0002] 有機EL素子は自己発光性素子であるため、液晶素子にくらべて明るく視認性に優れ、鮮明な表示が可能であるため、活発な研究がなされてきた。

[0003] 有機EL素子は、有機化合物の薄膜（有機層）を、陽極と陰極に挟んだ構成を有している。薄膜の形成方法としては、真空蒸着法と塗布法に大別される。真空蒸着法は、主に低分子化合物を用い、真空中で基板上に薄膜を形成する手法であり、既に実用化されている技術である。一方、塗布法は、主に高分子量化合物を用い、インクジェットや印刷など、溶液を用いて基板上に薄膜を形成する手法であり、材料の使用効率がよく、大面積化、高精細化に適しており、今後の大面積有機ELディスプレイには不可欠の技術である。

[0004] 低分子材料を用いた真空蒸着法は、材料の使用効率が極端に低く、大型化すればシャドーマスクのたわみが大きくなり、大型基板への均一な蒸着は困難となる。また製造コストも高くなるといった問題も抱えている。

[0005] 一方、高分子材料は、有機溶剤に溶解させた溶液を塗布することにより、大型基板でも均一な膜を形成することが可能であり、これを利用してインクジェット法や印刷法に代表される塗布法を用いることができる。そのため、材料の使用効率を高めることが可能となり、素子作製にかかる製造コストを大幅に削減することができる。

[0006] これまで、高分子材料を用いた有機EL素子が、種々検討されてきたが、

発光効率や寿命などの素子特性は必ずしも十分でないという問題があった（例えば、特許文献1～特許文献5参照）。

[0007] また、これまで高分子有機EL素子に用いられてきた代表的な正孔輸送材料としては、TFBと呼ばれるフルオレンポリマーが知られていた（特許文献6～7参照）。しかしながら、TFBは正孔輸送性が不十分であり、かつ電子阻止性が不十分であるため、電子の一部が発光層を通り抜けてしまい、発光効率の向上が期待できないという問題があった。また、隣接層との膜密着性が低いことから、素子の長寿命化も期待できないという問題があった。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2005-272834号公報
特許文献2：特開2007-119763号公報
特許文献3：特開2007-162009号公報
特許文献4：特開2007-177225号公報
特許文献5：US7651746 B2
特許文献6：国際公開第1999/054385号
特許文献7：国際公開WO2005/059951

発明の概要

[0009] 本発明の目的は、正孔の注入・輸送性能に優れ、電子阻止能力を有し、薄膜状態での安定性が高い高分子材料を提供することにある。

また本発明の目的は、前記高分子材料により形成された有機層（薄膜）を有しており、発光効率が高く、長寿命な有機EL素子を提供することにある。

[0010] 本発明者らは分子主鎖にターフェニル構造を含むトリアリールアミンが高い正孔注入・輸送能力を有し、さらにワイドギャップ化も期待できることに着目し、種々のターフェニル構造を有する熱架橋性構造単位を含むトリアリールアミン高分子量化合物を合成して検討した結果、正孔注入・輸送能力に加え、ワイドギャップ且つ優れた耐熱性と薄膜安定性を有する新規な構造の

高分子量化合物を見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] 本発明によれば、下記一般式（１）で表されるトリアリールアミン構造単位および一般式（２）で表される連結構造単位からなる、下記一般式（３）で表される繰り返し単位と、熱架橋性構造単位とを含む高分子量化合物が提供される。

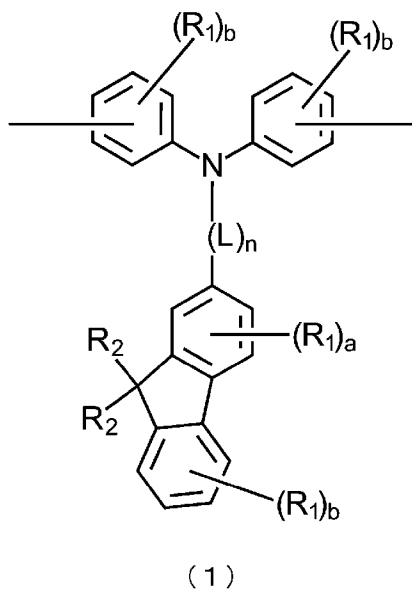
[0012] また、本発明によれば、前記の高分子量化合物を用いて形成される有機層を備えた有機ＥＬ素子が提供される。

[0013] 本発明の有機ＥＬ素子においては、前記有機層が、正孔輸送層、電子阻止層、正孔注入層または発光層であることが好適である。

[0014] すなわち、本発明は以下に記載するものである。

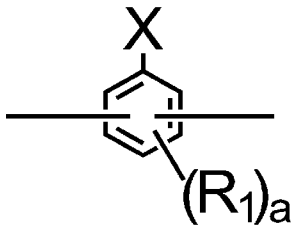
[0015] [１] 下記一般式（１）で表されるトリアリールアミン構造単位、および下記一般式（２）で表される連結構造単位からなる、下記一般式（３）で表される繰り返し構造単位と、熱架橋性構造単位とを含み、ポリスチレン換算で１０，０００以上１，０００，０００未満の重量平均分子量を有する高分子量化合物。

[0016] [化１]



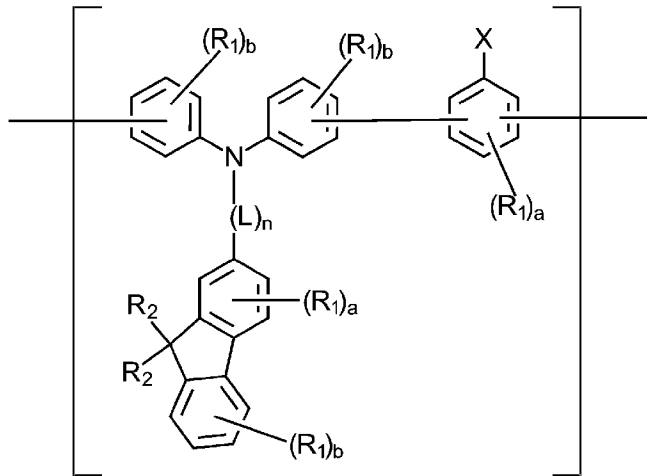
[0017]

[化2]



(2)

[0018] [化3]



(3)

[0019] 前記式中、 R_1 は、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子、シアノ基、ニトロ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素数が3～40である、アルキル基、シクロアルキル基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アルケニル基、またはアリーールオキシ基を示す。

R_2 は、それぞれ独立に炭素数が3～40である、アルキル基、シクロアルキル基、またはアルキルオキシ基を示す。

Xは、水素原子、アミノ基、1価のアリーール基、または1価のヘテロアリーール基を示す。

Lは、2価のフェニル基を示し、nは0～3の整数を示す。

aおよびbは、 R_1 の数であり、以下の整数である。

$a = 0, 1, 2$ または 3

$b = 0, 1, 2, 3$ または 4

[0020] [2] 前記一般式 (1)、(2) および (3) において、 a および b が 0 である [1] に記載の高分子量化合物。

[0021] [3] 前記一般式 (1) および (3) において、 R_2 が炭素数 3 ~ 40 のアルキル基である [1] または [2] に記載の高分子量化合物。

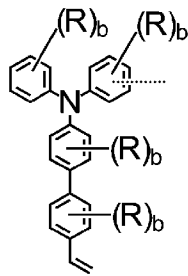
[0022] [4] 前記一般式 (2) および (3) において、 X が水素原子、または置換されていてもよいアミノ基、アリール基、もしくはヘテロアリール基である [1] ~ [3] のいずれか 1 項に記載の高分子量化合物。

[0023] [5] 前記一般式 (2) および (3) において、 X が水素原子、ジフェニルアミノ基、フェニル基、ナフチル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、カルバゾリル基、インデノカルバゾリル基、またはアクリジニル基である [1] ~ [3] のいずれか 1 項に記載の高分子量化合物。

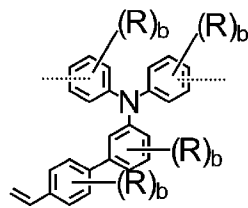
[0024] [6] 前記熱架橋性構造単位が下記一般式 (4-1) ~ (4-112) に示す構造単位である [1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載の高分子量化合物。

[0025]

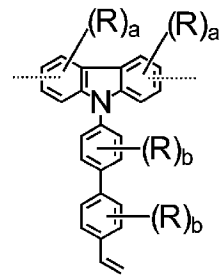
[化4]



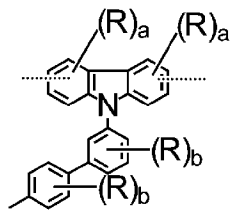
(4-1)



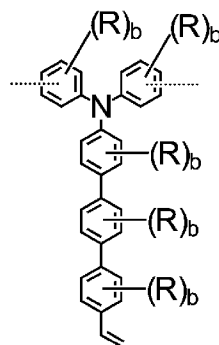
(4-2)



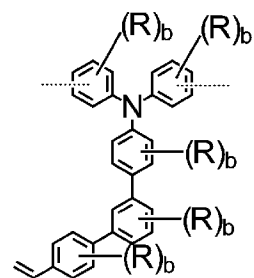
(4-3)



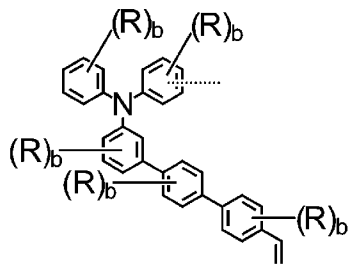
(4-4)



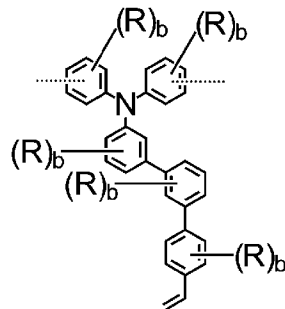
(4-5)



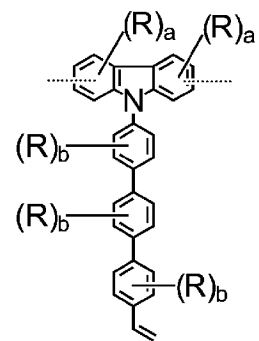
(4-6)



(4-7)



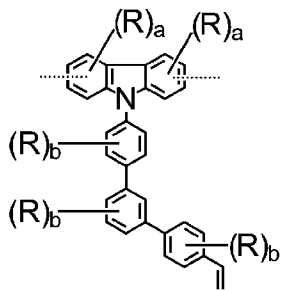
(4-8)



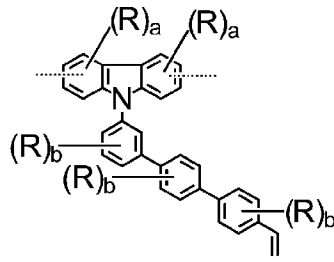
(4-9)

[0026]

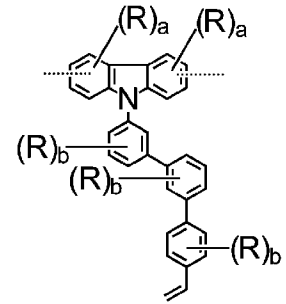
[化5]



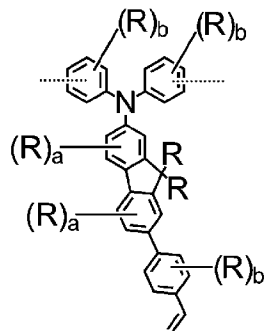
(4-10)



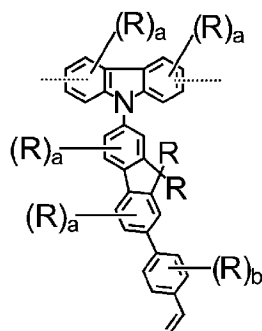
(4-11)



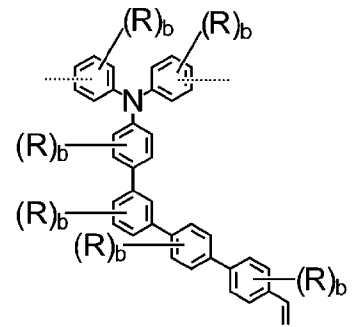
(4-12)



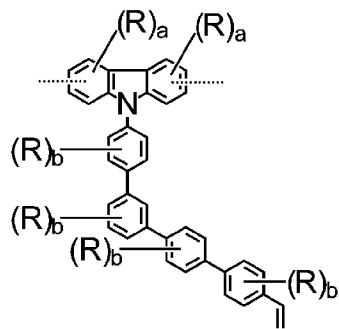
(4-13)



(4-14)



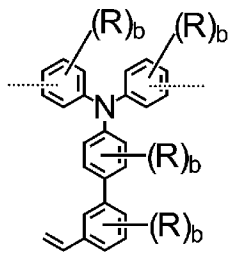
(4-15)



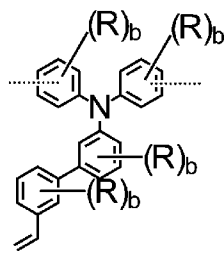
(4-16)

[0027]

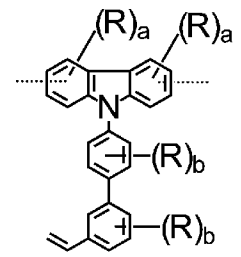
[化6]



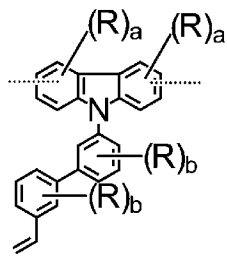
(4-17)



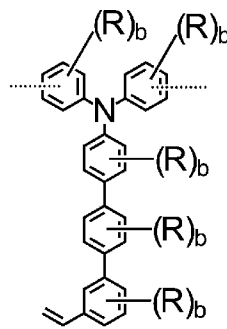
(4-18)



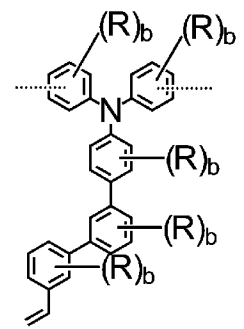
(4-19)



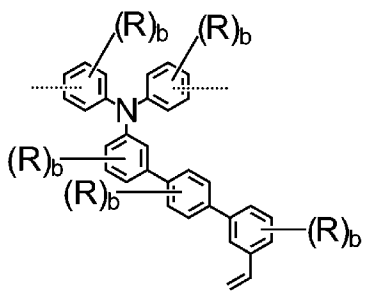
(4-20)



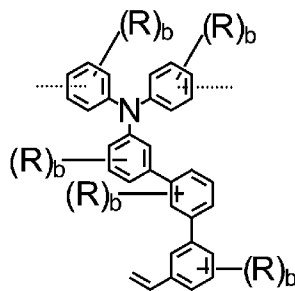
(4-21)



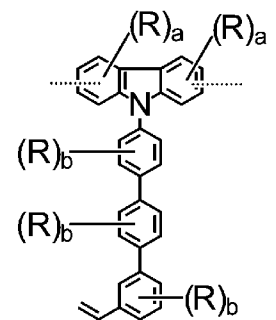
(4-22)



(4-23)



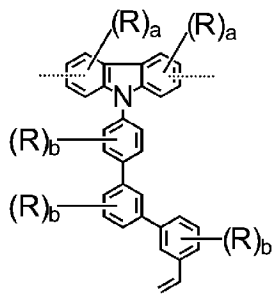
(4-24)



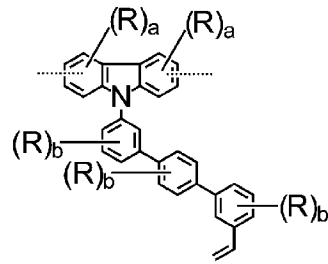
(4-25)

[0028]

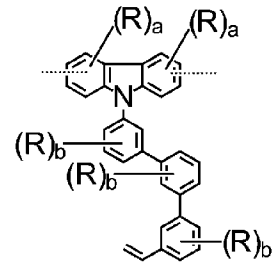
[化7]



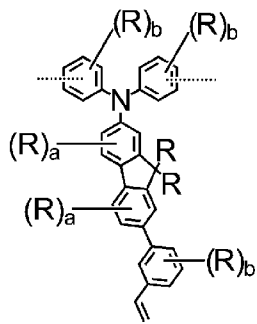
(4-26)



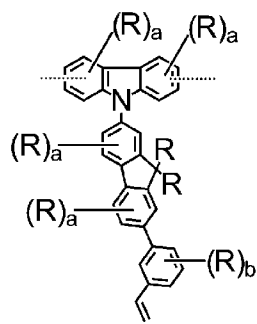
(4-27)



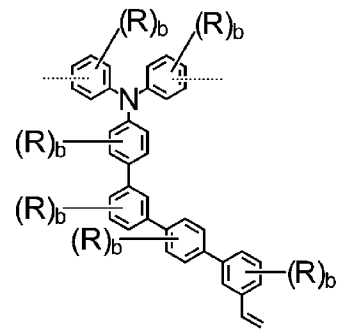
(4-28)



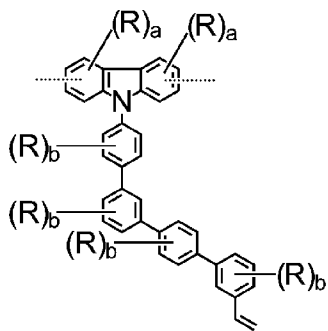
(4-29)



(4-30)



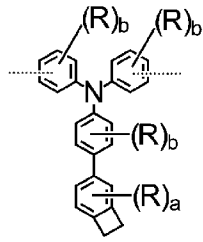
(4-31)



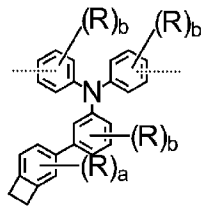
(4-32)

[0029]

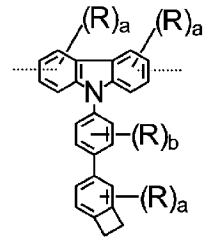
[化8]



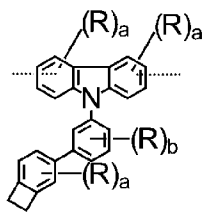
(4-33)



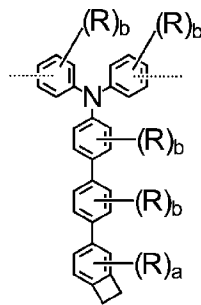
(4-34)



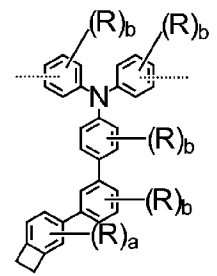
(4-35)



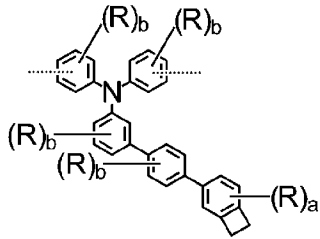
(4-36)



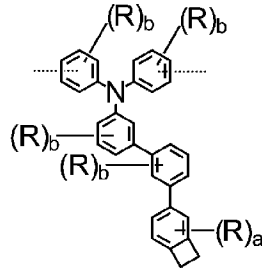
(4-37)



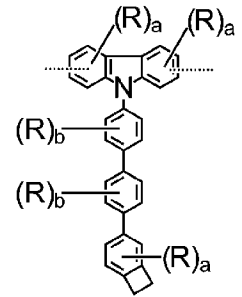
(4-38)



(4-39)



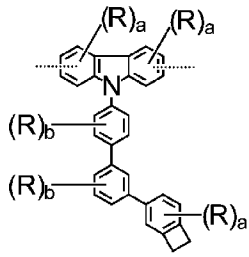
(4-40)



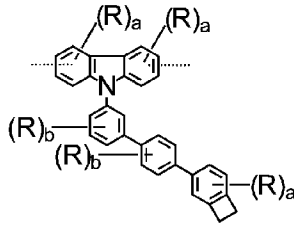
(4-41)

[0030]

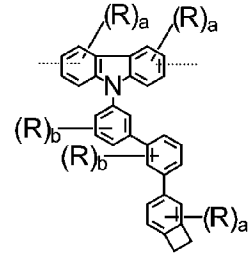
[化9]



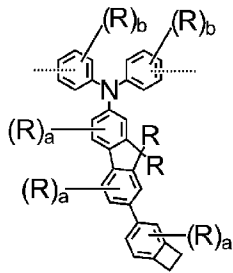
(4-42)



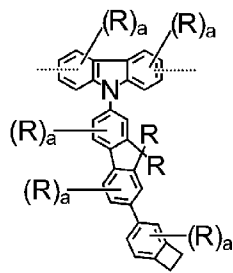
(4-43)



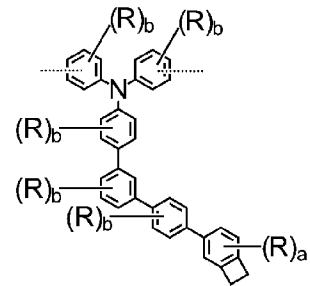
(4-44)



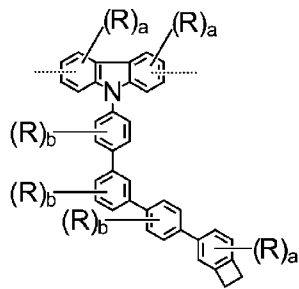
(4-45)



(4-46)



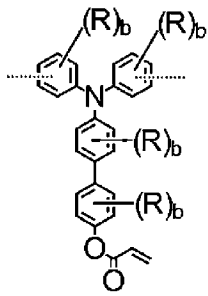
(4-47)



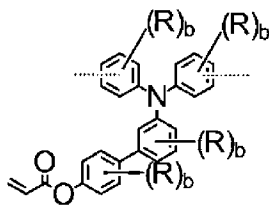
(4-48)

[0031]

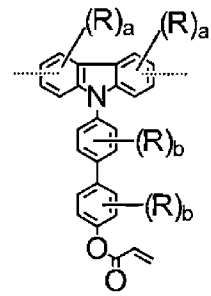
[化10]



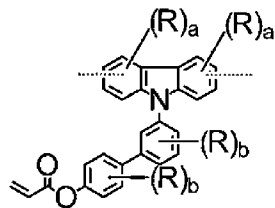
(4-49)



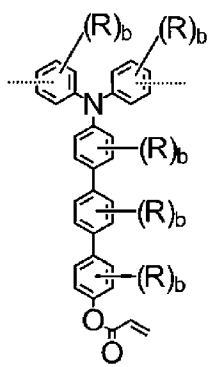
(4-50)



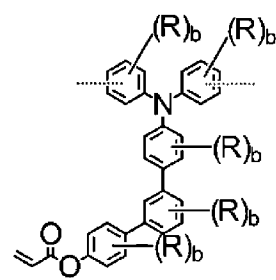
(4-51)



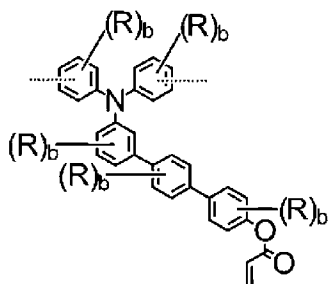
(4-52)



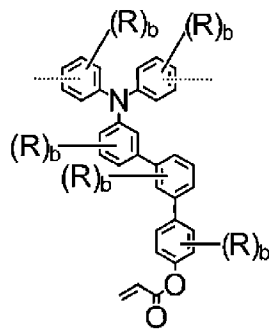
(4-53)



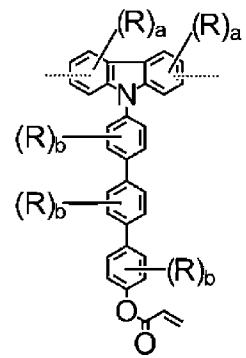
(4-54)



(4-55)



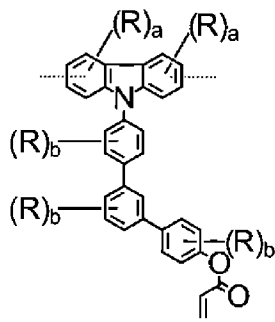
(4-56)



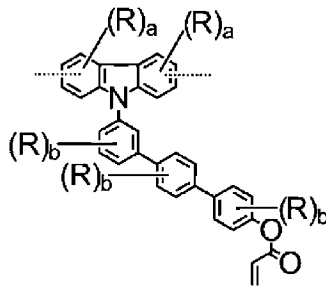
(4-57)

[0032]

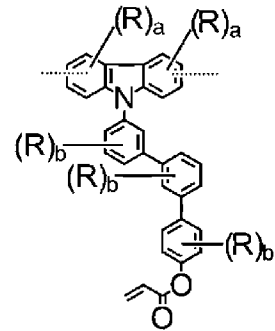
[化11]



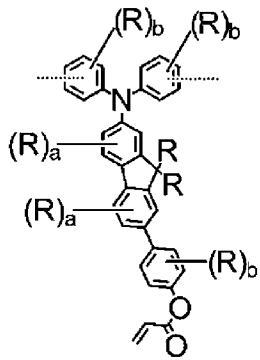
(4-58)



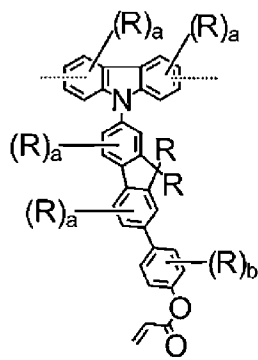
(4-59)



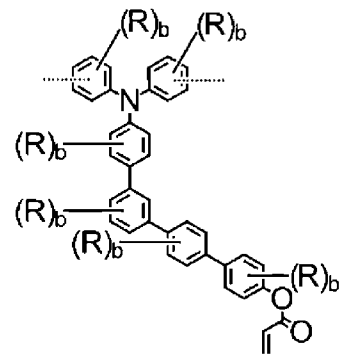
(4-60)



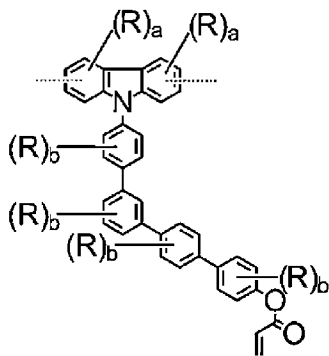
(4-61)



(4-62)



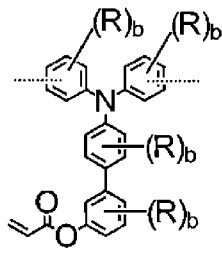
(4-63)



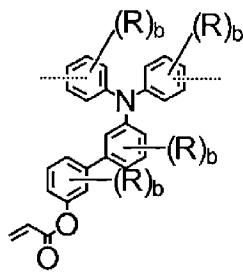
(4-64)

[0033]

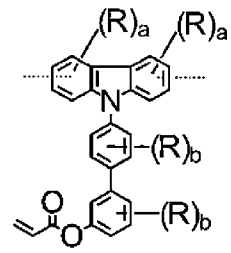
[化12]



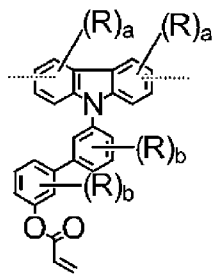
(4-65)



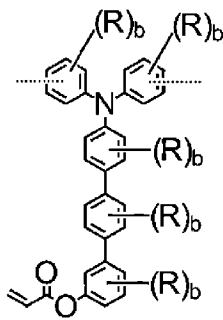
(4-66)



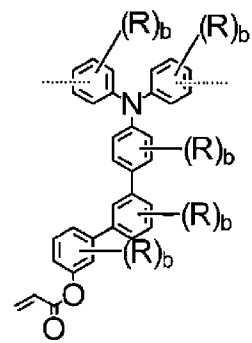
(4-67)



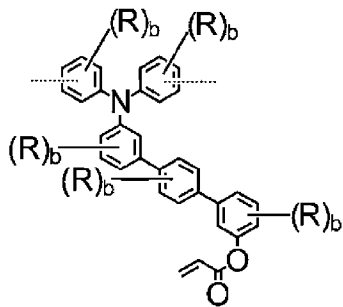
(4-68)



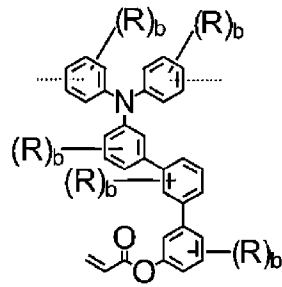
(4-69)



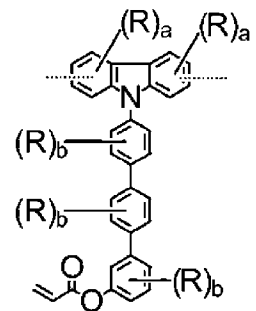
(4-70)



(4-71)



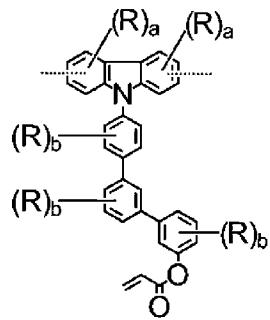
(4-72)



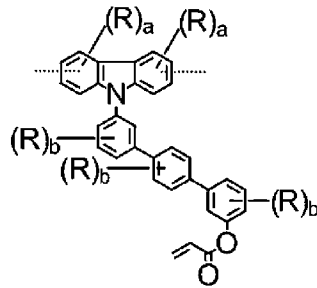
(4-73)

[0034]

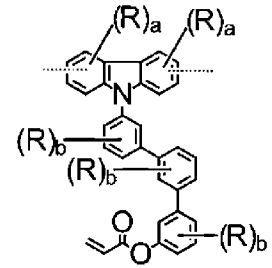
[化13]



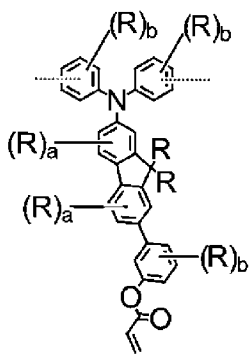
(4-74)



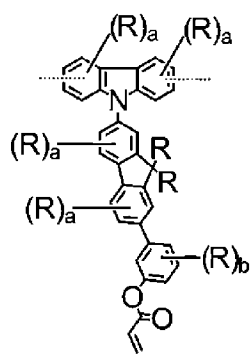
(4-75)



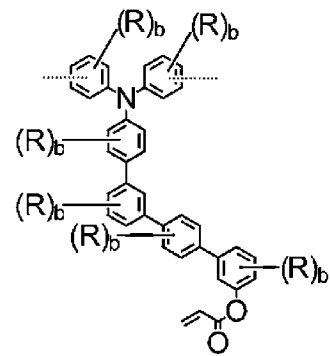
(4-76)



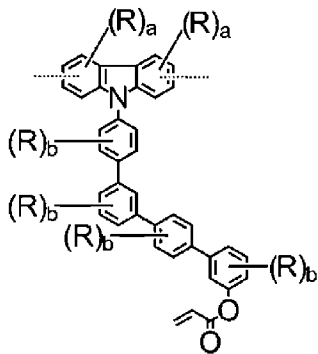
(4-77)



(4-78)



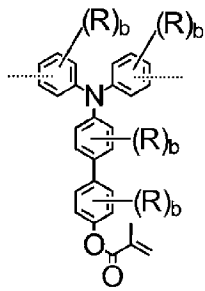
(4-79)



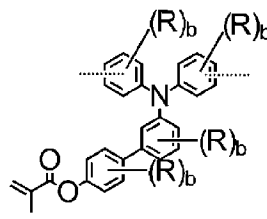
(4-80)

[0035]

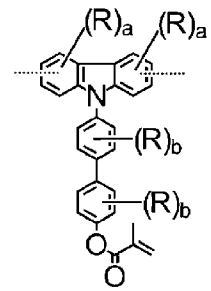
[化14]



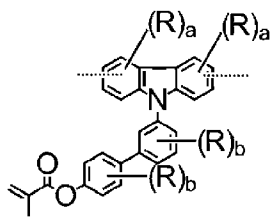
(4-81)



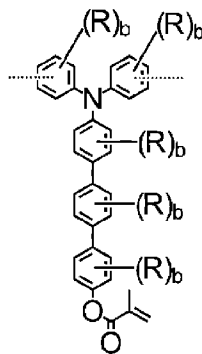
(4-82)



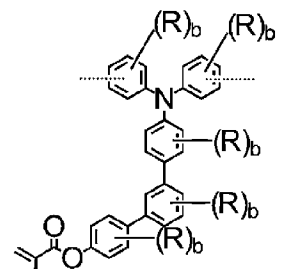
(4-83)



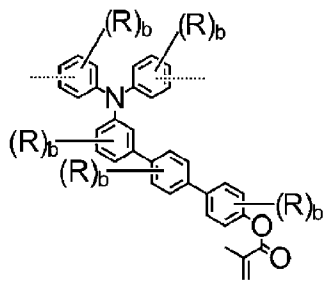
(4-84)



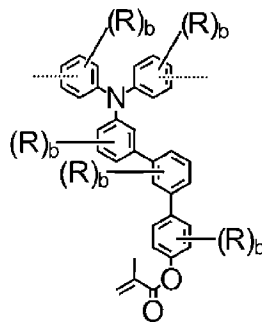
(4-85)



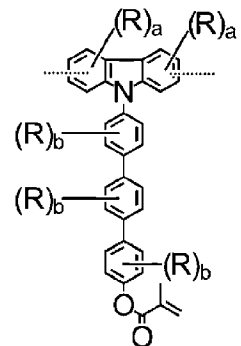
(4-86)



(4-87)



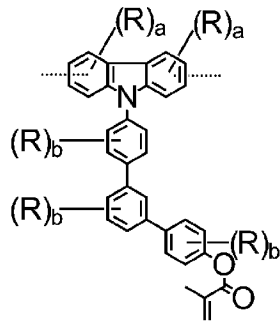
(4-88)



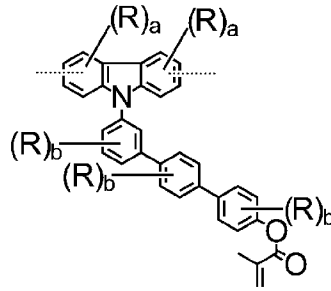
(4-89)

[0036]

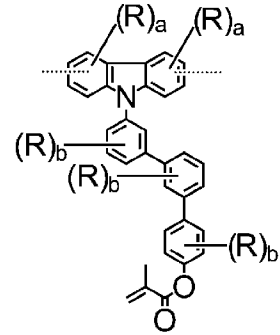
[化15]



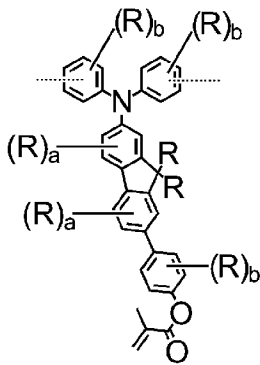
(4-90)



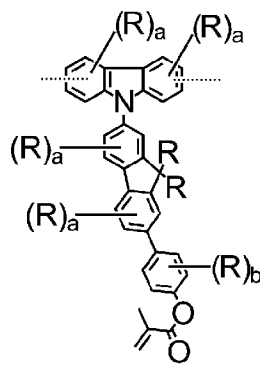
(4-91)



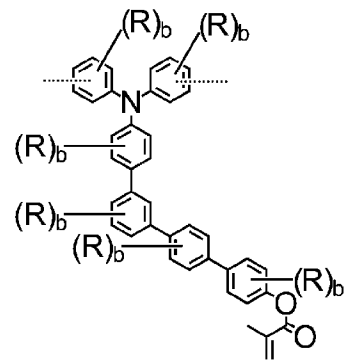
(4-92)



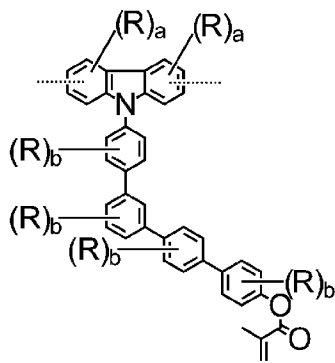
(4-93)



(4-94)



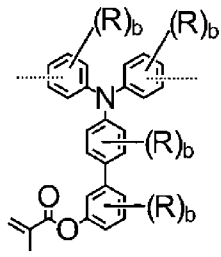
(4-95)



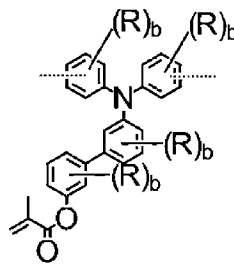
(4-96)

[0037]

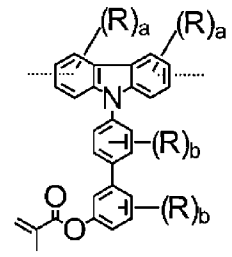
[化16]



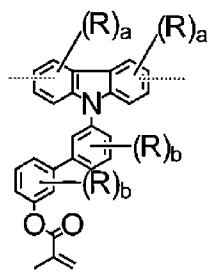
(4-97)



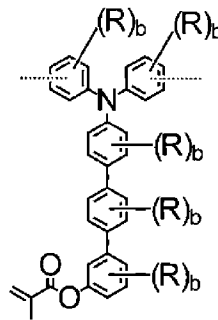
(4-98)



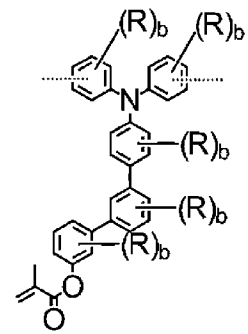
(4-99)



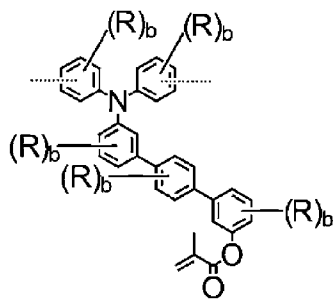
(4-100)



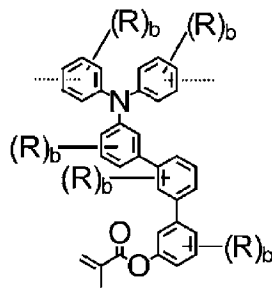
(4-101)



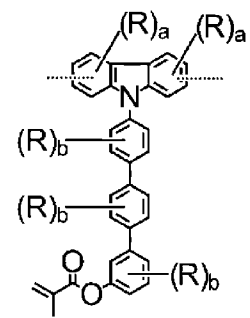
(4-102)



(4-103)



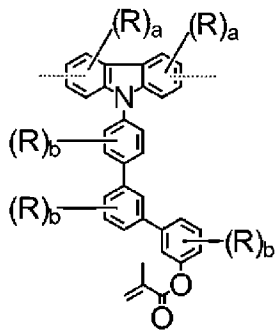
(4-104)



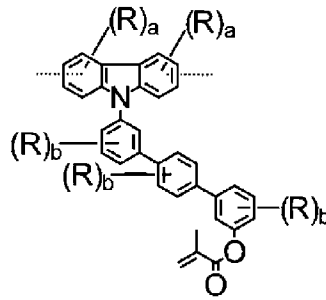
(4-105)

[0038]

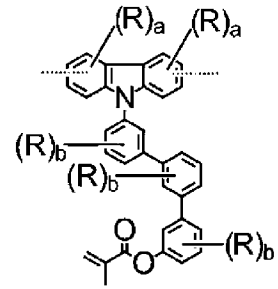
[化17]



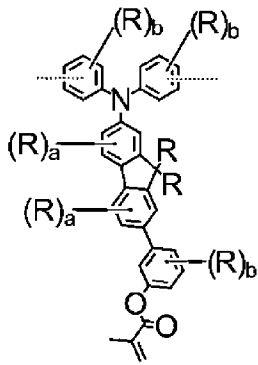
(4-106)



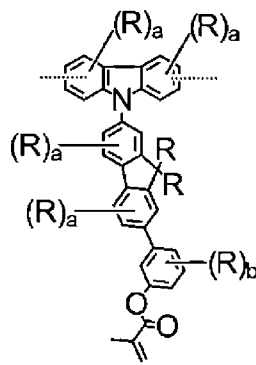
(4-107)



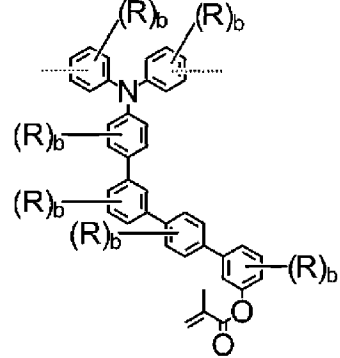
(4-108)



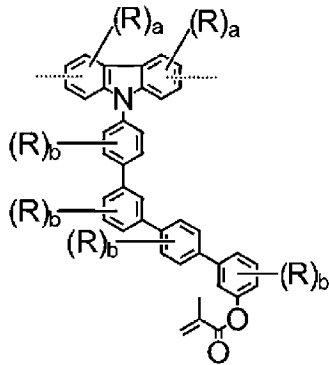
(4-109)



(4-110)



(4-111)



(4-112)

[0039] 前記式(4-1)～(4-112)において、破線は、隣接する構造単位への結合手を示し、環から延びている先端がフリーの実線は、その先端がメチル基であることを示す。

Rは、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子、シアノ基、ニトロ基、フ

ッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、または炭素数が3～40である、アルキル基、シクロアルキル基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アルケニル基、もしくはアリーールオキシ基を示す。

aおよびbは、Rの数であり、以下の整数である。

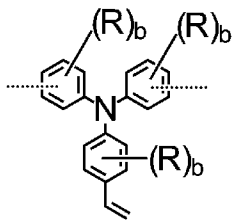
a = 0、1、2または3

b = 0、1、2、3または4

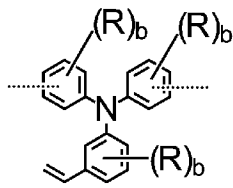
[0040] [7] 下記一般式(5-1)～(5-31)に示す熱架橋性構造単位をさらに含む[6]に記載の高分子量化合物。

[0041]

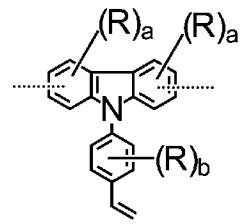
[化18]



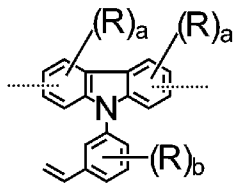
(5-1)



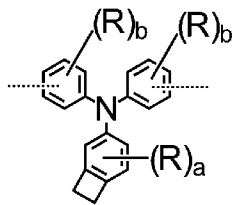
(5-2)



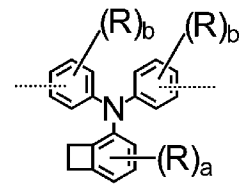
(5-3)



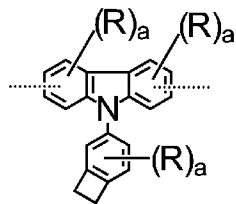
(5-4)



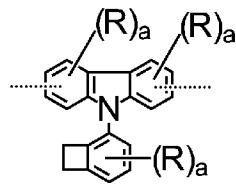
(5-5)



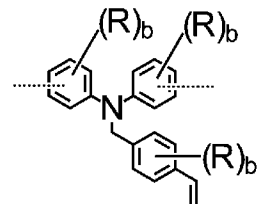
(5-6)



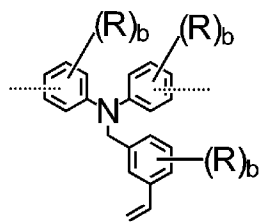
(5-7)



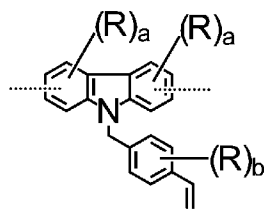
(5-8)



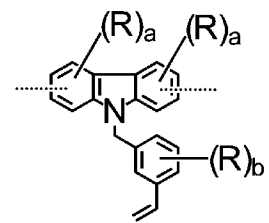
(5-9)



(5-10)



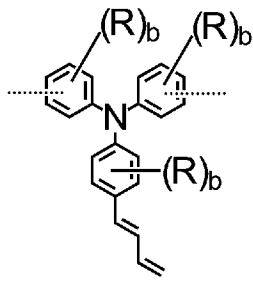
(5-11)



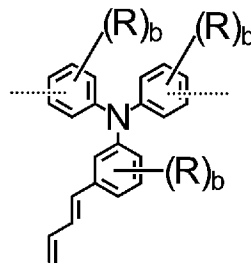
(5-12)

[0042]

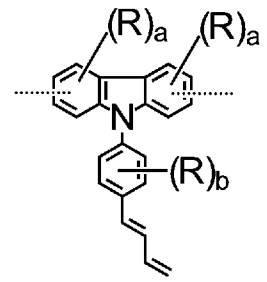
[化19]



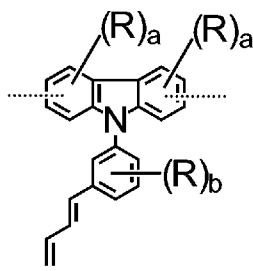
(5-13)



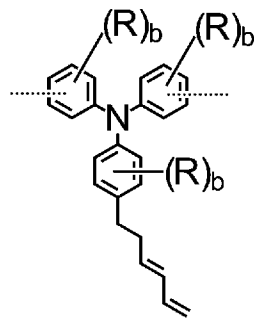
(5-14)



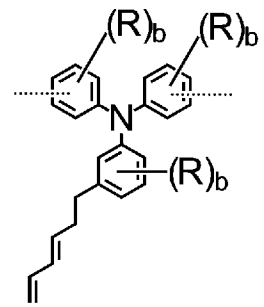
(5-15)



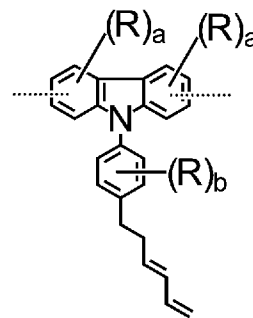
(5-16)



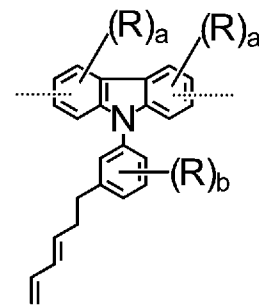
(5-17)



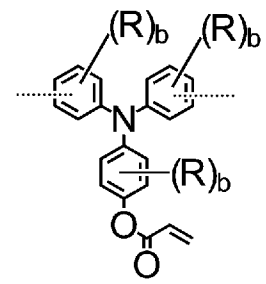
(5-18)



(5-19)



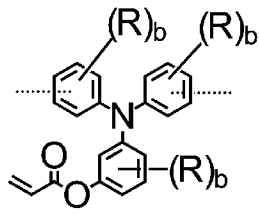
(5-20)



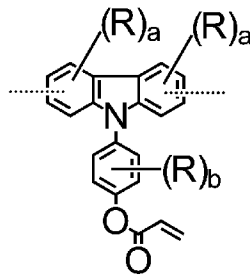
(5-21)

[0043]

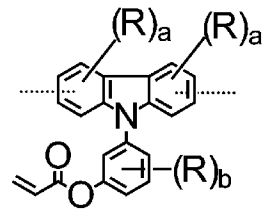
[化20]



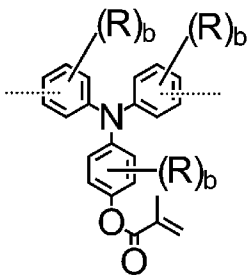
(5-22)



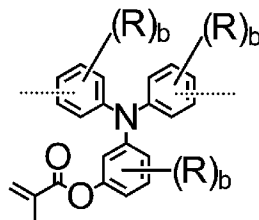
(5-23)



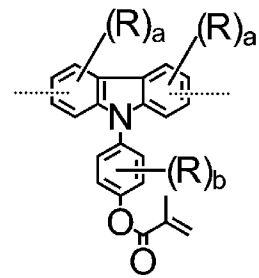
(5-24)



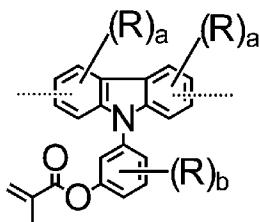
(5-25)



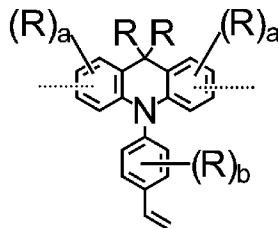
(5-26)



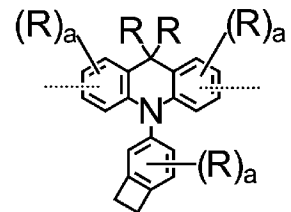
(5-27)



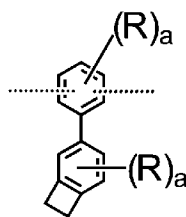
(5-28)



(5-29)



(5-30)



(5-31)

[0044] 前記式(5-1)～(5-31)において、破線は、隣接する構造単位へ

の結合手を示し、環から延びている先端がフリーの実線は、その先端がメチル基であることを示す。

Rは、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子、シアノ基、ニトロ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、または炭素数が3～40である、アルキル基、シクロアルキル基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アルケニル基、もしくはアリーールオキシ基を示す。

aおよびbは、Rの数であり、以下の整数である。

a = 0、1、2または3

b = 0、1、2、3または4

[0045] [8] [1]～[7]のいずれか1項に記載の高分子量化合物を用いて形成される有機層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0046] [9] 前記有機層が正孔輸送層である、[8]に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0047] [10] 前記有機層が電子阻止層である、[8]に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0048] [11] 前記有機層が正孔注入層である、[8]に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0049] [12] 前記有機層が発光層である、[8]に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0050] 本発明の高分子量化合物は、上述した一般式(1)で表されるトリアリールアミン構造単位(2価の基)および一般式(2)で表される連結構造単位(2価の基)からなる、前記一般式(3)で表される繰り返し構造単位と、熱架橋性構造単位とを含むポリマーであり、好適には、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)で測定したポリスチレン換算での重量平均分子量が10,000以上1,000,000未満の範囲にある。

[0051] 本発明の高分子量化合物は、

(1) 正孔の注入特性が良いこと、

(2) 正孔の移動度が大きいこと、

(3) ワイドギャップであり、電子阻止能力に優れること、

(4) 薄膜状態が安定であること、

(5) 耐熱性に優れていること、

という特性を有している。

[0052] このような高分子量化合物により形成された有機層、例えば、正孔輸送層、電子阻止層、正孔注入層または発光層が、一对の電極間に形成されている有機EL素子は、

(1) 発光効率および電力効率が高いこと、

(2) 実用駆動電圧が低いこと、

(3) 長寿命であること、

という利点を有している。

図面の簡単な説明

[0053] [図1]一般式(2)で表される連結構造単位として好適な構造単位1~6の化学構造である。

[図2]一般式(2)で表される連結構造単位として好適な構造単位7~11の化学構造である。

[図3]一般式(2)で表される連結構造単位として好適な構造単位12~16の化学構造である。

[図4]一般式(2)で表される連結構造単位として好適な構造単位17~21の化学構造である。

[図5]一般式(2)で表される連結構造単位として好適な構造単位22~27の化学構造である。

[図6]一般式(2)で表される連結構造単位として好適な構造単位28~31の化学構造である。

[図7]本発明の有機EL素子の層構成の一例である。

[図8]本発明の有機EL素子の層構成の一例である。

[図9]実施例1で合成された高分子量化合物Aの¹H-NMRチャート図である。

[図10]実施例2で合成された高分子量化合物Bの $^1\text{H-NMR}$ チャート図である。

[図11]実施例3で合成された高分子量化合物Cの $^1\text{H-NMR}$ チャート図である。

[図12]実施例4で合成された高分子量化合物Dの $^1\text{H-NMR}$ チャート図である。

[図13]実施例5で合成された高分子量化合物Eの $^1\text{H-NMR}$ チャート図である。

[図14]実施例6で合成された高分子量化合物Fの $^1\text{H-NMR}$ チャート図である。

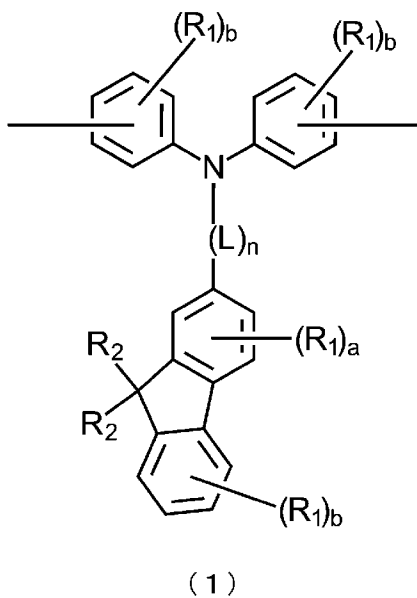
[図15]実施例7で合成された高分子量化合物Gの $^1\text{H-NMR}$ チャート図である。

発明を実施するための形態

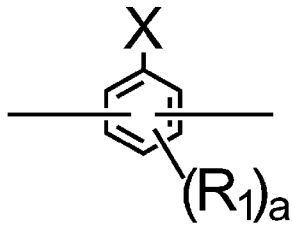
[0054] <トリアリールアミン構造単位および連結構造単位>

本発明の高分子量化合物が有するトリアリールアミン構造単位および連結構造単位はいずれも2価の基であり、それぞれ下記の一般式(1)および(2)で表される。

[0055] [化21]



[0056] [化22]



(2)

[0057] 前記一般式（１）および（２）において、 R_1 は、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子、シアノ基、ニトロ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素数が１～８のアルキル基もしくはアルキルオキシ基、炭素数５～１０のシクロアルキル基もしくはシクロアルキルオキシ基、炭素数２～６のアルケニル基、または炭素数６～１０のアリールオキシ基を示す。

[0058] 前記 R_1 で示されるアルキル基、アルキルオキシ基、シクロアルキル基、シクロアルキルオキシ基、アルケニル基、およびアリールオキシ基の例としては、以下の基を例示することができる。

[0059] アルキル基（炭素数が１～８）の例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、ネオヘキシル基、*n*-ヘプチル基、イソヘプチル基、ネオヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、ネオオクチル基等が挙げられる。

アルキルオキシ基（炭素数が１～８）の例としては、メチルオキシ基、エチルオキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基等が挙げられる。

シクロアルキル基（炭素数が５～１０）の例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、１-アダマンチル基、２-アダマンチル基等が挙げら

れる。

シクロアルキルオキシ基（炭素数が5～10）の例としては、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、1-アダマンチルオキシ基、2-アダマンチルオキシ基等が挙げられる。

アルケニル基（炭素数が2～6）の例としては、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基等が挙げられる。

アリールオキシ基（炭素数が6～10）の例としては、フェニルオキシ基、トリルオキシ基等が挙げられる。

[0060] 本発明の高分子量化合物においては、 a および b が0でない場合、前記の R_1 は、重水素原子が好適である。合成上、 a および b が0であることが最も好適である。

[0061] 前記一般式（1）において、 R_2 は、それぞれ独立に、炭素数が3～40である、アルキル基、シクロアルキル基、またはアルキルオキシ基を示す。

[0062] R_2 で示されるアルキル基、シクロアルキル基、およびアルキルオキシ基の例としては、 R_1 において示した基と同様の基が挙げられる。

[0063] 本発明の高分子量化合物においては、前記の R_2 は、溶解性を高めるため、炭素数3～40のアルキル基であることが好ましく、 n -ヘキシル基または n -オクチル基であることが最も好適である。

[0064] 前記一般式（1）および（2）において、 a および b は、 R の数であり、以下の整数を示す。

$$a = 0, 1, 2 \text{ または } 3$$

$$b = 0, 1, 2, 3 \text{ または } 4$$

[0065] 前記一般式（2）において、 X は水素原子、アミノ基、1価のアリール基、または1価のヘテロアリール基を示す。

[0066] 前記1価のアリール基、および1価のヘテロアリール基の例としては、以下の基を例示することができる。

[0067] アリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、

フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、およびフルオランテニル基等が挙げられる。

[0068] ヘテロアリアル基の例としては、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、フリル基、ピロリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、インデノカルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基、およびカルボリニル基等が挙げられる。

[0069] また、前記のアミノ基、アリアル基、およびヘテロアリアル基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、重水素原子、シアノ基、およびニトロ基などに加え、

ハロゲン原子、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、およびヨウ素原子；

アルキル基、特に炭素数が1～8のもの、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、ネオヘキシル基、*n*-ヘプチル基、イソヘプチル基、ネオヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、およびネオオクチル基；

アルキルオキシ基、特に炭素数1～8のもの、例えば、メチルオキシ基、エチルオキシ基、およびプロピルオキシ基；

アルケニル基、例えば、ビニル基、およびアリル基；

アリアルオキシ基、例えば、フェニルオキシ基、およびトリルオキシ基；

アリアル基、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、およびト

リフェニレニル基；

ヘテロアリール基、例えば、ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、チエニル基、フリル基、ピロリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、インデノカルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、およびカルボリニル基；

アリールビニル基、例えば、スチリル基、およびナフチルビニル基；

アシル基、例えば、アセチル基、およびベンゾイル基、等が挙げられる。

。

[0070] また、これらの置換基は、前記で例示した置換基をさらに有してもよい。

さらに、これらの置換基は、それぞれ独立して存在していることが好ましいが、これらの置換基同士が、単結合、置換基を有してもよいメチレン基、酸素原子または硫黄原子を介して、互いに結合して環を形成してもよい。

[0071] 本発明においては、Xが水素原子、ジフェニルアミノ基、フェニル基、ナフチル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、カルバゾリル基、インデノカルバゾリル基、またはアクリジニル基であることが好ましく、合成上、水素原子であることが特に好ましい。

[0072] 例えば、前記のアリール基およびヘテロアリール基は、置換基としてフェニル基を有してもよく、このフェニル基は、さらに置換基としてフェニル基を有してもよい。即ち、アリール基を例にとると、このアリール基は、ビフェニル基、ターフェニル基、トリフェニレニル基であってもよい。

[0073] 前記一般式(1)において、Lは2価のフェニレン基、またはナフチレン基を示し、nは0~3の整数を示す。本発明においては、nが0であること

が好ましい。

[0074] また、前記のLは置換基を有していてもよい。置換基としては、上述のXが有していてもよい置換基と同様の基であり、これらの置換基はさらに置換基を有していてもよい。

[0075] 本発明において、上述した一般式(2)で表される連結構造単位的具体例を、図1から図6に、構造単位1~31として示した。なお、図1から図6に示された化学式において、破線は、隣接する構造単位への結合手を示し、環から延びている先端がフリーの実線は、そのフリーの先端がメチル基であることを示している。連結構造単位として好ましい具体例を示したが、本発明で用いられる連結構造単位はこれらの構造単位に限定されるものではない。

[0076] <熱架橋性構造単位>

本発明の高分子量化合物が有する熱架橋性構造単位は、熱による架橋反応が可能な構造単位であればよいが、好ましい構造単位として、前記一般式(4-1)~(4-112)で示される構造単位(熱架橋性構造単位4)が挙げられる。

[0077] 前記一般式(4-1)~(4-112)において、Rは、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子、シアノ基、ニトロ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、または炭素数が3~40である、アルキル基、シクロアルキル基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アルケニル基、もしくはアリーールオキシ基を示す。

[0078] 前記Rで表されるアルキル基、シクロアルキル基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アルケニル基、およびアリーールオキシ基の例としては、R₁において示した基と同様の基が挙げられる。

[0079] 前記熱架橋性構造単位4の中でも、一般式(4-34)、(4-36)、(4-37)、(4-45)、(4-47)および(4-48)で示される構造単位が好ましい。またこれらの構造単位は、aおよびbが0であることが好ましい。

前記熱架橋性構造単位4は、ベンゼン環が3つ連結したターフェニル構造を含むことが好ましい。

[0080] <高分子量化合物>

上述した一般式(1)で表されるトリアリールアミン構造単位および一般式(2)で表される連結構造単位からなる、一般式(3)で表される繰り返し単位と、熱架橋性構造単位とを含む本発明の高分子量化合物は、既に述べたように、正孔の注入特性、正孔の移動度、電子阻止能力、薄膜安定性および耐熱性等の特性が優れているものであるが、これらの特性をより高め且つ成膜性を確保するという観点から、GPCで測定したポリスチレン換算での重量平均分子量は、好ましくは10,000以上1,000,000未満、より好ましくは10,000以上500,000未満、さらに好ましくは10,000以上200,000未満の範囲である。

[0081] また、本発明の高分子量化合物は、熱架橋性構造単位として前記熱架橋性構造単位4を含むことが好ましいが、例えばコーティングにより有機EL素子中の有機層の形成に適用した場合の塗布性や他の層との密着性、耐久性を確保するために、前記熱架橋性構造単位4に加えて、その他の熱架橋性構造単位をさらに含んでもよい。

[0082] 前記その他の熱架橋性構造単位としては、前記一般式(5-1)~(5-31)で示した構造単位(熱架橋性構造単位5)が挙げられる。

一般式(5-1)~(5-31)中のRは、前記一般式(4-1)~(4-112)中のRと同じである。

[0083] 前記熱架橋性構造単位5の中でも、一般式(5-5)および(5-7)で示される構造単位が好ましい。またこれらの構造単位は、aおよびbが0であることが好ましい。

熱架橋性構造単位として、好ましい具体例を示したが、本発明で用いられる熱架橋性構造単位はこれらの構造単位に限定されるものではない。

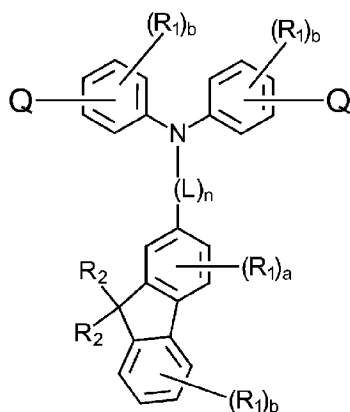
[0084] 本発明の高分子量化合物において、一般式(1)で表されるトリアリールアミン構造単位を「構造単位A」、一般式(2)で表される連結構造単位を

「構造単位 B」、熱架橋性構造単位を「構造単位 C」で表したとき、構造単位 A を 1 モル%以上、特に 20 モル%以上含んでいることが好ましく、このような量で構造単位 A を含んでいることを条件として、構造単位 B を 1 モル%以上、特に 30 ~ 70 モル%の量で含み、さらには、構造単位 C を 1 モル%以上、特に 5 ~ 20 モル%の量で含んでいることが好ましく、このような条件を満足するように構造単位 A、B および C を含む 3 元共重合体であることが、有機 EL 素子の有機層を形成する上で最も好適である。

[0085] 本発明の高分子量化合物は、スズキ重合反応または HARTWIG-BUCHWALD 重合反応により、それぞれ炭素-炭素結合または炭素-窒素結合を形成して各構造単位を連鎖することにより合成される。具体的には、各構造単位を有する単位化合物を用意し、この単位化合物を適宜ホウ酸エステル化またはハロゲン化し、適宜の触媒を使用して重縮合反応することにより、本発明の高分子量化合物を合成することができる。

[0086] 例えば、前記一般式 (1) で表されるトリアリールアミン構造単位を導入するための化合物としては、下記一般式 (1a) で表されるトリアリールアミン誘導体を使用することができる。

[0087] [化23]



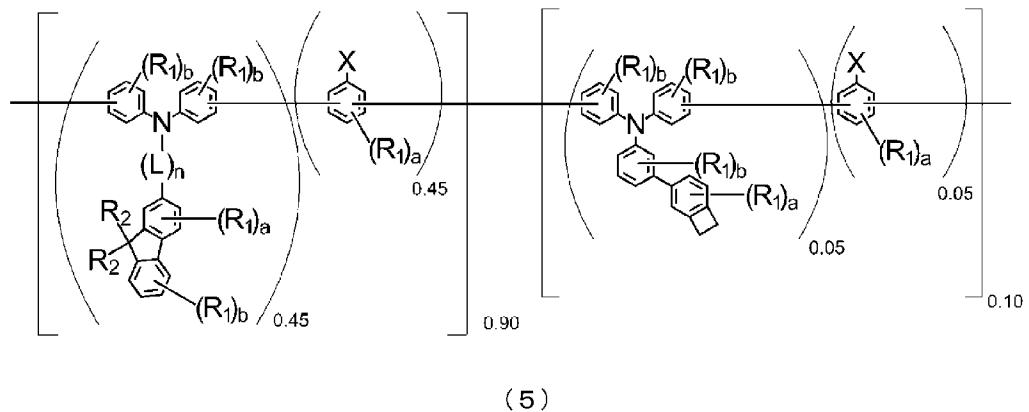
(1a)

式中、Q は、水素原子またはハロゲン原子（特に Br が好ましい）であり、R₁、R₂、および L は、いずれも前記一般式 (1) で示したものと同一である。

[0088] 即ち、前記一般式（1 a）において、Qが水素原子であるものが、一般式（1）の構造単位を導入するための単位化合物であり、Qがハロゲン原子であるものが、ポリマーを合成するために使用されるハロゲン化物である。

[0089] 例えば、一般式（1）で表される構造単位Aを45モル%、一般式（2）で表される構造単位Bを50モル%、熱架橋性構造単位C（一般式（4-34）で表される構造単位）を5モル%で含む共重合体は下記に示す一般式（5）で表される。

[0090] [化24]



[0091] ただし、構造単位Aと構造単位Cを導入するための中間体がホウ酸エステル化体であり、これに対し、構造単位Bを導入するための中間体がハロゲン化体であるか、または、構造単位Aと構造単位Cを導入するための中間体がハロゲン化体であり、これに対し、構造単位Bを導入するための中間体がホウ酸エステル化体である必要がある。つまり、ハロゲン化体とホウ酸エステル化体のモル比率は等しくなければならない。

[0092] 上述した本発明の高分子量化合物は、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびアニソールなどの芳香族系有機溶媒に溶解させて塗布液を調製し、この塗布液を所定の基材上にコーティングし、加熱乾燥することにより、正孔注入性、正孔輸送性および電子阻止性などの特性に優れた薄膜を形成することができる。また、形成される薄膜は耐熱性も良好であり、さらには他の層との密着性も良好である。

[0093] 例えば、前記高分子量化合物は、有機EL素子の正孔注入層および／または正孔輸送層の構成材料として使用することができる。このような高分子量化合物により形成された正孔注入層或いは正孔輸送層は、従来の材料で形成されたものに比して、正孔の注入性が高く、移動度が大きく、電子阻止性が高く、発光層内で生成した励起子を閉じ込めることができ、さらに正孔と電子が再結合する確率を向上させ、高発光効率を得ることができると共に、駆動電圧が低下して、有機EL素子の耐久性が向上するという利点を実現できる。

[0094] また、前記のような電気特性を有する本発明の高分子量化合物は、従来の材料よりもワイドギャップであり、励起子の閉じ込めに有効なため、当然、電子阻止層や発光層にも好適に使用することができる。

[0095] <有機EL素子>

上述した本発明の高分子量化合物を用いて形成される有機層を備えた有機EL素子は、例えば図7に示す構造を有している。即ち、ガラス基板1（透明樹脂基板など、透明基板であればよい）の上に、透明陽極2、正孔注入層3、正孔輸送層4、発光層5、電子輸送層6および陰極7が設けられている。

[0096] 本発明の高分子量化合物が適用される有機EL素子は、前記の層構造に限定されるものではなく、発光層5と電子輸送層6との間に正孔阻止層を設けることができ、また、図8に示す構造のように、正孔輸送層4と発光層5との間に電子阻止層などを設けることができる。さらには、陰極7と電子輸送層6との間に電子注入層を設けることもできる。さらに、いくつかの層を省略することもできる。例えば、基板1上に、陽極2、正孔輸送層4、発光層5、電子輸送層6および陰極7を設けたシンプルな層構造とすることもできる。また、同一の機能を有する層を重ねた2層構造とすることも可能である。

[0097] 本発明の高分子量化合物は、その正孔注入性や正孔輸送性などの特性を活かして、前記の陽極2と陰極7との間に設けられる有機層（例えば、正孔注

入層 3、正孔輸送層 4、発光層 5 および電子阻止層) の形成材料として好適に使用される。

[0098] 前記の有機 EL 素子において、透明陽極 2 は、それ自体公知の電極材料で形成されていてよく、ITO や金のような仕事関数の大きな電極材料を基板 1 (ガラス基板等の透明基板) の上に蒸着することにより形成される。

[0099] また、透明陽極 2 上に設けられている正孔注入層 3 は、本発明の高分子量化合物を、例えばトルエン、キシレン、アニソールなどの芳香族系有機溶媒に溶解させた塗布液を用いて形成することができる。例えば、この塗布液を、スピコート、インクジェットなどにより、透明陽極 2 上にコーティングすることにより、正孔注入層 3 を形成することができる。

[0100] また、本発明の高分子量化合物を用いて形成される有機層を備えた有機 EL 素子において、前記の正孔注入層 3 は本発明の高分子量化合物を用いずに、従来公知の材料、例えば以下の材料を用いて形成することもできる。

銅フタロシアニンに代表されるポルフィリン化合物；

スターバースト型のトリフェニルアミン誘導体；

単結合またはヘテロ原子を含まない 2 価基で連結した構造を有するアリアルアミン (例えば、トリフェニルアミン 3 量体および 4 量体) ；

ヘキサシアノアザトリフェニレンのようなアクセプター性の複素環化合物；

塗布型の高分子材料、例えばポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT)、ポリ (スチレンスルフォネート) (PSS) 等。

[0101] このような材料を用いた層 (薄膜) の形成は、蒸着法、スピコートおよびインクジェットなどによるコーティング法により成膜することができる。これらは、他の層についても同様であり、膜形成材料の種類に応じて、蒸着法またはコーティング法により成膜が行われる。

[0102] 前記の正孔注入層 3 の上に設けられている正孔輸送層 4 も、正孔注入層 3 と同様、本発明の高分子量化合物を用いて、スピコートやインクジェットなどによるコーティング法によって形成することができる。

[0103] また、本発明の高分子量化合物を用いて形成される有機層を備えた有機EL素子において、従来公知の正孔輸送材料を用いて正孔輸送層4を形成することもできる。このような正孔輸送材料として代表的なものは、次のとおりである。

ベンジジン誘導体、例えば、

N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(m-トリル)ベンジジン(以下、TPDと略す)；

N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(α -ナフチル)ベンジジン(以下、NPDと略す)；

N, N, N', N'-テトラビフェニルベンジジン；

アミン系誘導体、例えば、

1, 1-ビス[4-(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン(以下、TAPCと略す)；

種々のトリフェニルアミン3量体および4量体；

正孔注入層用としても使用される塗布型高分子材料。

[0104] 上述した正孔輸送層の化合物は、本発明の高分子量化合物を含め、それぞれ単独で成膜してもよいが、2種以上混合して成膜することもできる。また、前記化合物の1種または複数種を用いて複数の層を形成し、このような層が積層された多層膜を正孔輸送層とすることもできる。

[0105] また、本発明の高分子量化合物を用いて形成される有機層を備えた有機EL素子において、正孔注入層3と正孔輸送層4とを兼ねた層とすることもでき、このような正孔注入・輸送層は、PEDOTなどの高分子材料を用いて、コーティング法により形成することができる。

[0106] なお、正孔輸送層4(正孔注入層3も同様)において、該層に通常使用される材料に対し、トリスプロモフェニルアミンヘキサクロルアンチモンまたはラジアレン誘導体(例えば、WO2014/009310参照)などをPドーピングしたものを使用することができる。また、TPD基本骨格を有する高分子量化合物などを用いて正孔輸送層4(或いは正孔注入層3)を形成

することができる。

[0107] さらに、電子阻止層（図8のように、正孔輸送層4と発光層5との間に設けることができる）も、本発明の高分子量化合物を用いてスピンコートやインクジェットなどによるコーティングによって形成することができる。

[0108] また、本発明の高分子量化合物を用いて形成される有機層を備えた有機EL素子において、電子阻止作用を有する公知の電子阻止性化合物、例えば、カルバゾール誘導体や、トリフェニルシリル基を有し且つトリアリールアミン構造を有する化合物などを用いて電子阻止層を形成することもできる。カルバゾール誘導体およびトリアリールアミン構造を有する化合物の具体例は、以下の通りである。

カルバゾール誘導体の例

4, 4', 4'' -トリ (N-カルバゾリル) トリフェニルアミン以下、TCTAと略す) ;

9, 9-ビス [4 - (カルバゾール-9-イル) フェニル] フルオレン ;

1, 3-ビス (カルバゾール-9-イル) ベンゼン (以下、mCPと略す) ;

2, 2-ビス (4-カルバゾール-9-イルフェニル) アダマンタン (以下、Ad-Czと略す) ;

トリアリールアミン構造を有する化合物の例

9 - [4 - (カルバゾール-9-イル) フェニル] - 9 - [4 - (トリフェニルシリル) フェニル] - 9H-フルオレン。

[0109] 電子阻止層も、本発明の高分子量化合物を含め、それぞれ単独で成膜してもよいが、2種以上混合して成膜することもできる。また、前記化合物の1種または複数種を用いて複数の層を形成し、このような層が積層された多層膜を電子阻止層とすることもできる。

[0110] 本発明の高分子量化合物を用いて形成される有機層を備えた有機EL素子において、発光層は、Alq₃をはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体

；亜鉛、ベリリウムおよびアルミニウムなどの各種の金属錯体；アントラセン誘導体；ビススチリルベンゼン誘導体；ピレン誘導体；オキサゾール誘導体；ポリパラフェニレンビニレン誘導体などの発光材料を用いて形成することができる。

[0111] また、発光層をホスト材料とドーパント材料とで構成することもできる。この場合のホスト材料として、前記の発光材料に加え、チアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、およびポリジアルキルフルオレン誘導体などを使用することができ、さらに、前述した本発明の高分子量化合物を使用することもできる。ドーパント材料としては、キナクリドン、クマリン、ルブレ、ペリレン、およびそれらの誘導体；ベンゾピラン誘導体；ローダミン誘導体；アミノスチリル誘導体などを用いることができる。

[0112] このような発光層も、各発光材料の1種または2種以上を用いた単層構成とすることもできるし、複数の層を積層した多層構造とすることもできる。

[0113] さらに、発光材料として燐光発光材料を使用して発光層5を形成することもできる。燐光発光材料としては、イリジウムおよび白金などの金属錯体の燐光発光体を使用することができる。例えば、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ などの緑色の燐光発光体； F Irpic および F Ir6 などの青色の燐光発光体； $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ などの赤色の燐光発光体などを用いることができる。これらの燐光発光材料は、正孔注入・輸送性のホスト材料や電子輸送性のホスト材料にドーピングして使用される。

[0114] なお、燐光性の発光材料のホスト材料へのドーピングは濃度消光を避けるため、発光層全体に対して1～30重量パーセントの範囲で、共蒸着によって行うことが好ましい。

[0115] また、発光材料としてPIC-TRZ、CC2TA、PXZ-TRZ、および4CzIPNなどのCDCB誘導体などの遅延蛍光を放射する材料を使用することも可能である。(Appl. Phys. Lett., 98, 083302 (2011) 参照)。

[0116] 本発明の高分子量化合物を、ドーパントと呼ばれている蛍光発光体、燐光発光体または遅延蛍光を放射する材料を担持させて発光層5を形成することにより、駆動電圧が低下し、発光効率が改善された有機EL素子を実現できる。

[0117] 本発明の高分子量化合物を用いて形成される有機層を備えた有機EL素子において、正孔注入・輸送性のホスト材料としては、本発明の高分子量化合物を用いることができる。その他に、4, 4'-ジ(N-カルバゾリル)ビフェニル(以後、CBPと略称する)、TCTAおよびmCPなどのカルバゾール誘導体などを用いることもできる。

[0118] また、本発明の高分子量化合物を用いて形成される有機層を備えた有機EL素子において、電子輸送性のホスト材料としては、p-ビス(トリフェニルシリル)ベンゼン(以後、UGH2と略称する)、および2, 2', 2'- (1, 3, 5-フェニレン)-トリス(1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール)(以後、TPBIと略称する)などを用いることができる。

[0119] 本発明の高分子量化合物を用いて形成される有機層を備えた有機EL素子において、発光層5と電子輸送層6との間に設ける正孔阻止層(図では示されていない)としては、それ自体公知の正孔阻止作用を有する化合物を用いて形成することができる。このような正孔阻止作用を有する公知化合物の例としては、以下のものをあげることができる。

バクプロイン(以後、BCPと略称する)などのフェナントロリン誘導体；

アルミニウム(III)ビス(2-メチル-8-キノリナート)-4-フェニルフェノレート(以後、BAIqと略称する)などのキノリノール誘導体の金属錯体；

各種希土類錯体；

トリアゾール誘導体；

トリアジン誘導体；

オキサジアゾール誘導体。

- [0120] これらの材料は、以下に述べる電子輸送層6の形成にも使用することができ、さらには、正孔阻止層兼電子輸送層6として使用することもできる。
- [0121] このような正孔阻止層も、単層或いは多層の積層構造とすることができ、各層は、上述した正孔阻止作用を有する化合物の1種または2種以上を用いて成膜される。
- [0122] 本発明の高分子量化合物を用いて形成される有機層を備えた有機EL素子において、電子輸送層6は、それ自体公知の電子輸送性の化合物、例えば、 $A | q_3$ および $B A | q$ をはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体、各種金属錯体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、カルボジイミド誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体、シロール誘導体およびベンゾイミダゾール誘導体などを用いて形成することができる。
- [0123] この電子輸送層6も、単層または多層の積層構造とすることができ、各層は、上述した電子輸送性化合物の1種または2種以上を用いて成膜される。
- [0124] さらに、本発明の高分子量化合物を用いて形成される有機層を備えた有機EL素子において、必要に応じて設けられる電子注入層（図では示されていない）も、それ自体公知のもの、例えば、フッ化リチウムおよびフッ化セシウムなどのアルカリ金属塩、フッ化マグネシウムなどのアルカリ土類金属塩、酸化アルミニウムなどの金属酸化物、およびリチウムキノリンなどの有機金属錯体などを用いて形成することができる。
- [0125] 本発明の高分子量化合物を用いて形成される有機層を備えた有機EL素子の陰極7としては、アルミニウムのような仕事関数の低い電極材料、およびマグネシウム銀合金、マグネシウムインジウム合金、もしくはアルミニウムマグネシウム合金のような、より仕事関数の低い合金が電極材料として用いられる。
- [0126] 以上に述べたように、本発明の高分子量化合物を用いて、正孔注入層3、正孔輸送層4、発光層5、および電子阻止層の少なくとも何れかの層を形成することにより、発光効率および電力効率が高く、実用駆動電圧が低く、発

光開始電圧も低く、極めて優れた耐久性を有する有機EL素子が得られる。特に、この有機EL素子では、高い発光効率を有しながら、駆動電圧が低下し、電流耐性が改善されて、最大発光輝度が向上している。

実施例

[0127] 以下、本発明を次の実験例により説明する。

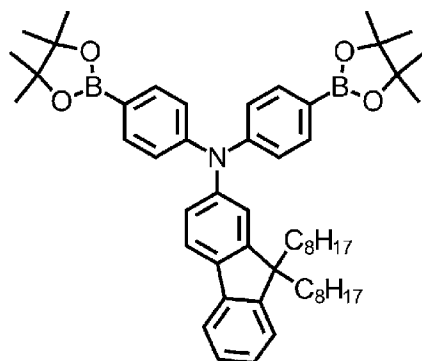
なお、以下の説明において、本発明の高分子量化合物が有する一般式(1)で表される構造単位を「構造単位A」、一般式(2)で表される連結構造単位を「構造単位B」、熱架橋性構造単位を「構造単位C」として示した。

[0128] また、合成された化合物の精製は、カラムクロマトグラフィーによる精製、および溶媒による晶析法によって行った。化合物の同定は、NMR分析によって行った。

[0129] 本発明の高分子量化合物を製造するために、以下の中間体1~10を合成した。その中に、中間体1は「構造単位A」に対応し、中間体4、5、6、10は「構造単位C」に対応する。なお、中間体2、3は中間体4を合成するための中間体であり、中間体7、8、9は中間体10を合成するための中間体である。

[0130] <中間体1の合成>

[0131] [化25]



中間体1

[0132] 下記の成分を、窒素置換した反応容器に加え、30分間窒素ガスを通気した。

N, N-ビス(4-ブロモフェニル)-9, 9-ジ-n-オクチル-9
H-フルオレン-2-アミン: 16.7 g

ビス(ピナコラト)ジボロン: 11.9 g

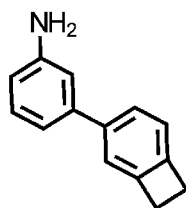
酢酸カリウム: 5.7 g

1, 4-ジオキサン: 170 ml

次いで、{1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン}パラジウム(II)ジクロリドのジクロロメタン付加物0.19 gを加えて加熱し、100℃で7時間攪拌した。室温まで冷却した後、水とトルエンを加え、分液操作を行うことによって有機層を採取した。この有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル:n-ヘキサン=1:20(v/v))で精製することによって中間体1の白色粉体7.6 g(収率40%)を得た。

[0133] <中間体2の合成>

[0134] [化26]



中間体2

[0135] 下記の成分を、窒素置換した反応容器に加え、30分間窒素ガスを通気した。

4-ブロモベンゾシクロブテン: 5 g

3-アミノフェニルボロン酸一水和物: 3.7 g

2M-炭酸カリウム水溶液: 22 ml

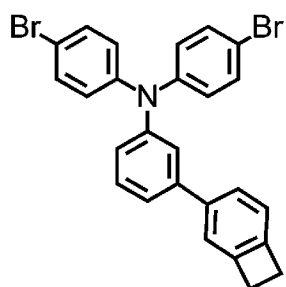
トルエン: 72 ml、エタノール: 18 ml

次いで、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)35 mgを加えて加熱し、還流下で3時間攪拌した。室温まで冷却した後、水とトルエ

ンを加え、分液操作を行うことによって有機層を得た。この有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル：n-ヘキサン=1：5（v/v））で精製することによって中間体2の白色粉末4.1g（収率74%）を得た。

[0136] <中間体3の合成>

[0137] [化27]



中間体3

[0138] 下記の成分を、窒素置換した反応容器に加え、30分間窒素ガスを通気した。

中間体2：4g

1-ブロモ-4-ヨードベンゼン：17.4g

ナトリウムt-ブトキシド：5.9g

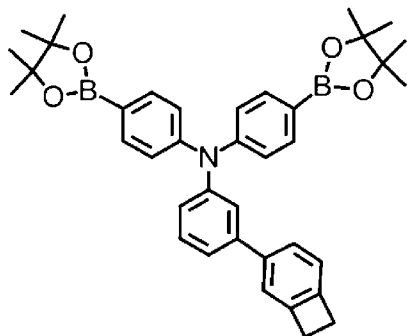
キシレン：30ml

エタノール；18ml

次いで、ヨウ化銅（I）：390mg、N,N'-ジメチルエチレンジアミン：360mgを加えて加熱し、120℃で21時間攪拌した。室温まで冷却した後、トルエンを加え、ろ過を行った。ろ液を減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をカラムクロマトグラフィー（トルエン：n-ヘキサン=1：3（v/v））で精製した。得られた固体をトルエン：ヘキサン=1：3で再結晶することによって中間体3の白色粉末5.8g（収率56%）を得た。

[0139] <中間体4の合成>

[0140] [化28]



中間体4

[0141] 下記の成分を、窒素置換した反応容器に加え、30分間窒素ガスを通気した。

中間体3 : 5.5 g

ビス(ピナコラト)ジボロン : 6.1 g

酢酸カリウム : 3.2 g

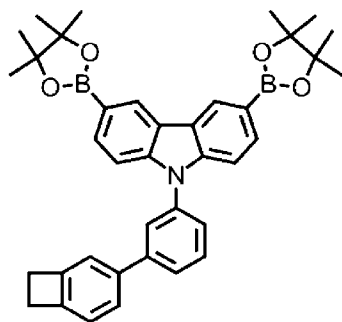
1,4-ジオキサン : 40 ml

次いで、{1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン}パラジウム(II)ジクロリドのジクロロメタン付加物89mgを加えて加熱し、90℃で7時間攪拌した。室温まで冷却した後、市水とトルエンを加え、分液操作を行うことによって有機層を得た。この有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物を酢酸エチルで3回再結晶することによって、中間体4の白色粉体3.8g(収率58%)を得た。

[0142] <中間体5の合成>

[0143]

[化29]



中間体5

[0144] 下記の成分を、窒素置換した反応容器に加え、30分間窒素ガスを通気した。

3, 6-ジブromo-9-(3-(ベンゾシクロブテン-4-イル)フェニル)カルバゾール: 5.3 g

ビス(ピナコラト)ジボロン: 5.8 g

酢酸カリウム: 3.1 g

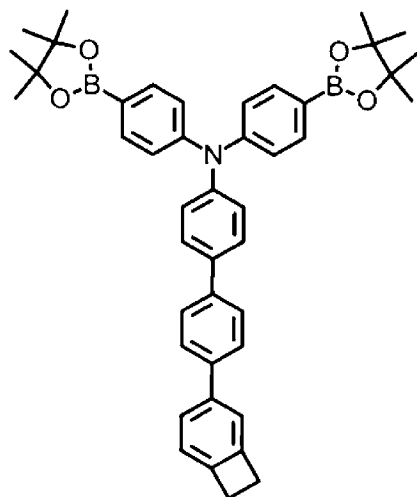
1, 4-ジオキサン: 230 ml

次いで、{1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン}パラジウム(II)ジクロリドのジクロロメタン付加物53 mgを加えて加熱し、90℃で7時間攪拌した。室温まで冷却した後、市水とトルエンを加え、分液操作を行うことによって有機層を得た。この有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をトルエン/メタノール=1/2で再結晶することによって、中間体5の白色針状結晶4.4 g (収率70%)を得た。

[0145] <中間体6の合成>

[0146]

[化30]



中間体6

[0147] 下記の成分を、窒素置換した反応容器に加え、30分間窒素ガスを通気した。

N, N-ビス(4-ブロモフェニル)-N-(4'-(ベンゾシクロブテン-4-イル)-4-ビフェニル)アミン: 3.5 g

ビス(ピナコラト)ジボロン: 3.3 g

酢酸カリウム: 1.8 g

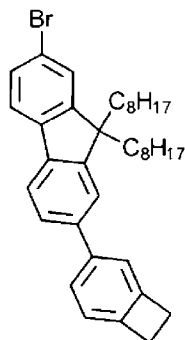
1,4-ジオキサン: 130 ml

次いで、{1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン}パラジウム(II)ジクロリドのジクロロメタン付加物49mgを加えて加熱し、90℃で7時間攪拌した。室温まで冷却した後、市水とトルエンを加え、分液操作を行うことによって有機層を得た。この有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をカラムクロマトグラフィー(クロロホルム:n-ヘキサン=1:8(v/v))で精製することによって中間体6の白色粉末0.6g(収率18%)を得た。

[0148] <中間体7の合成>

[0149]

[化31]



中間体7

[0150] 下記の成分を、窒素置換した反応容器に加え、30分間窒素ガスを通気した。

2-ブロモ-7-ヨード-9,9-ジオクチル-9H-フルオレン: 12.0g

2-(ビスクロ[4.2.0]オクタ-1,3,5-トリエン-3-イル)-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン: 4.6g

炭酸カリウム: 3.6g

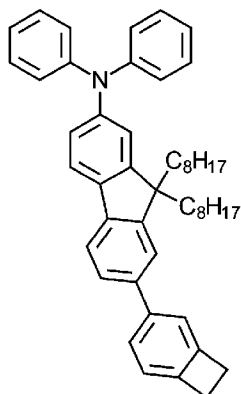
水: 13ml、トルエン: 40ml、エタノール: 10ml

次いで、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)を0.2g加えて加熱し、75℃で11時間攪拌した。室温まで冷却した後、トルエンを加え、分液操作を行うことによって有機層を得た。この有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をカラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン)で精製することによって中間体7の無色透明オイル7.9g(収率69%)を得た。

[0151] <中間体8の合成>

[0152]

[化32]



中間体8

[0153] 下記の成分を、窒素置換した反応容器に加えた。

ジフェニルアミン：2.3 g

中間体7：7.8 g

ナトリウムt-ブトキシド：1.7 g

酢酸パラジウム(II)：61 mg

トリt-ブチルホスフィン：0.2 g

トルエン：50 ml

反応容器を加熱し、90℃で4時間攪拌した。室温まで冷却した後、不溶物を濾過によって取り除き、濾液を減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をカラムクロマトグラフィー（n-ヘキサン）で精製することによって中間体8の無色透明オイル7.7 g（収率86%）を得た。

[0154] <中間体9の合成>

[0155]

[0159] 下記の成分を、窒素置換した反応容器に加え、30分間窒素ガスを通気した。

中間体9 : 9.6 g

ビス(ピナコラト)ジボロン : 6.3 g

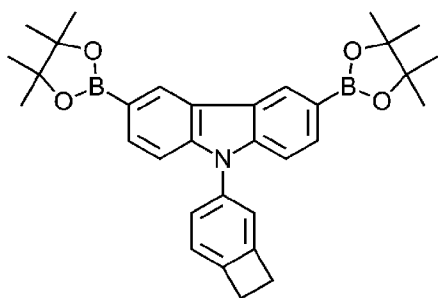
酢酸カリウム : 3.5 g

1,4-ジオキサン : 50 ml

次いで、{1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン}パラジウム(II)ジクロリドのジクロロメタン付加物0.2gを加えて加熱し、98℃で10.5時間攪拌した。室温まで冷却した後、飽和食塩水とトルエンを加え、分液操作を行うことによって有機層を得た。この有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物を酢酸エチル/メタノール=2/1による晶析を行うことによって、中間体10の白色粉体3.6g(収率34%)を得た。

[0160] <中間体11の合成>

[0161] [化35]



中間体11

[0162] 下記の成分を、窒素置換した反応容器に加え、30分間窒素ガスを通気した。

3,6-ジブromo-9-(ベンゾシクロブテン-4-イル)カルバゾール

: 19.6 g

ビス(ピナコラト)ジボロン : 24.5 g

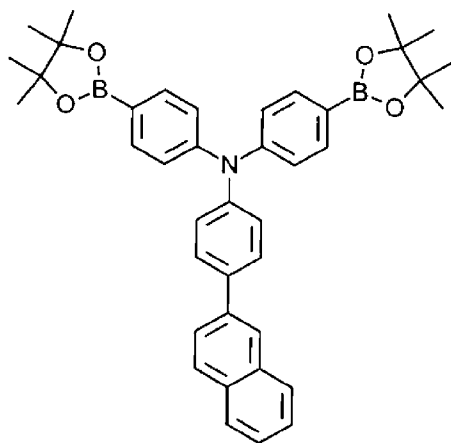
酢酸カリウム : 13.5 g

1, 4-ジオキサン : 120 ml

次いで、{1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン}パラジウム(II)ジクロリドのジクロロメタン付加物0.4 gを加えて加熱し、97℃で5時間攪拌した。室温まで冷却した後、市水とトルエンを加え、分液操作を行うことによって有機層を得た。この有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をトルエン/メタノール=1/5による晶析を行うことによって、中間体11の白色結晶14.5 g (収率61%)を得た。

[0163] <中間体12の合成>

[0164] [化36]



中間体12

[0165] 下記の成分を、窒素置換した反応容器に加え、30分間窒素ガスを通気した。

ビス(p-ブロモフェニル) [p-(2-ナフチル)フェニル]アミン
: 7.3 g

ビス(ピナコラト)ジボロン : 7.4 g

酢酸カリウム : 4.1 g

1, 4-ジオキサン : 50 ml

次いで、{1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン}パラジウム(II)ジクロリドのジクロロメタン付加物0.11 gを加えて加熱し

、100℃で11時間攪拌した。室温まで冷却した後、メタノールを加えて1時間攪拌し、濾過を行った。得られた固体をクロロホルムに溶解させ、シリカゲル40gを加えて吸着精製を行い、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をクロロホルム/メタノール=1/6により再結晶することによって、中間体12の白色粉体3.9g(収率45%)を得た。

[0166] <実施例1>

高分子量化合物Aの合成；

下記の成分を、窒素置換した反応容器に加え、30分間窒素ガスを通気した。

中間体1：5.6g

1,3-ジブロモベンゼン：1.8g

中間体4：0.5g

リン酸三カリウム：6.9g

トルエン：9ml、水：5ml、1,4-ジオキサン：27ml

次いで、酢酸パラジウム(II)を1.4mg、およびトリ-*o*-トリルホスフィン12mgを加えて加熱し、88℃で8時間攪拌した。この後、フェニルボロン酸を17mg加えて1時間攪拌し、次いでブロモベンゼン242mgを加えて1時間攪拌した。トルエン50ml、5wt%N,N-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム水溶液50mlを加えて加熱し、還流下で2時間攪拌した。室温まで冷却した後、分液操作を行うことによって有機層を採取し、飽和食塩水で3回洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗ポリマーを得た。粗ポリマーをトルエンに溶解させ、シリカゲルを加えて吸着精製を行い、ろ過してシリカゲルを除去した。得られたろ液を減圧下で濃縮し、乾固物にトルエン100mlを加えて溶解させ、*n*-ヘキサン300ml中に滴下し、得られた沈殿物を濾取した。この操作を3回繰り返し、乾燥させることにより高分子量化合物Aを3.3g(収率69%)得た。

[0167] 高分子量化合物AのGPCで測定した平均分子量および分散度は、以下の

通りであった。

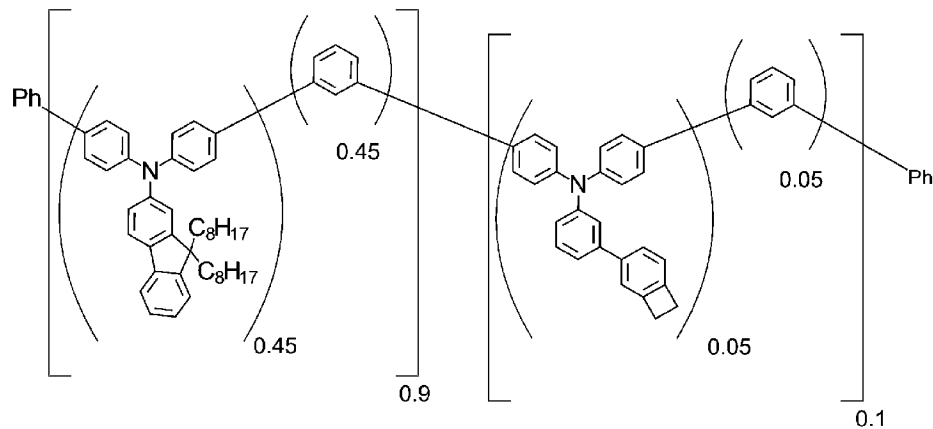
数平均分子量 M_n (ポリスチレン換算) : 76,000

重量平均分子量 M_w (ポリスチレン換算) : 175,000

分散度 (M_w/M_n) : 2.3

[0168] また、高分子量化合物AについてNMR測定を行った。 $^1\text{H-NMR}$ 測定結果を図9に示した。化学組成式は下記の通りであった。

[0169] [化37]



高分子量化合物A

[0170] 前記化学組成から理解されるように、この高分子量化合物Aは、構造単位Aを45モル%含み、構造単位Bを50モル%含み、構造単位Cを5モル%含んでいた。

[0171] <実施例2>

高分子量化合物Bの合成；

下記の成分を、窒素置換した反応容器に加え、30分間窒素ガスを通気した。

中間体1 : 5.6 g

1,3-ジブロモベンゼン : 1.8 g

中間体5 : 0.5 g

リン酸三カリウム : 6.8 g

トルエン : 9 ml、水 : 5 ml、1,4-ジオキサン : 27 ml

次いで、酢酸パラジウム(II)を1.4 mg、およびトリ-*o*-トリルホスフィン12 mgを加えて加熱し、88°Cで12時間攪拌した。その後、フェニルボロン酸を17 mg加えて1時間攪拌し、次いでブロモベンゼン242 mgを加えて1時間攪拌した。トルエン50 ml、5 wt% N,N-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム水溶液50 mlを加えて加熱し、還流下で2時間攪拌した。室温まで冷却した後、分液操作を行うことによって有機層を採取し、飽和食塩水で3回洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗ポリマーを得た。粗ポリマーをトルエンに溶解させ、シリカゲルを加えて吸着精製を行い、ろ過してシリカゲルを除去した。得られたろ液を減圧下で濃縮し、乾固物にトルエン100 mlを加えて溶解させ、*n*-ヘキサン300 ml中に滴下し、得られた沈殿物を濾取した。この操作を3回繰り返し、乾燥させることにより高分子量化合物Bを3.4 g (収率71%)得た。

[0172] 高分子量化合物BのGPCで測定した平均分子量および分散度は、以下の通りであった。

数平均分子量 M_n (ポリスチレン換算) : 40,000

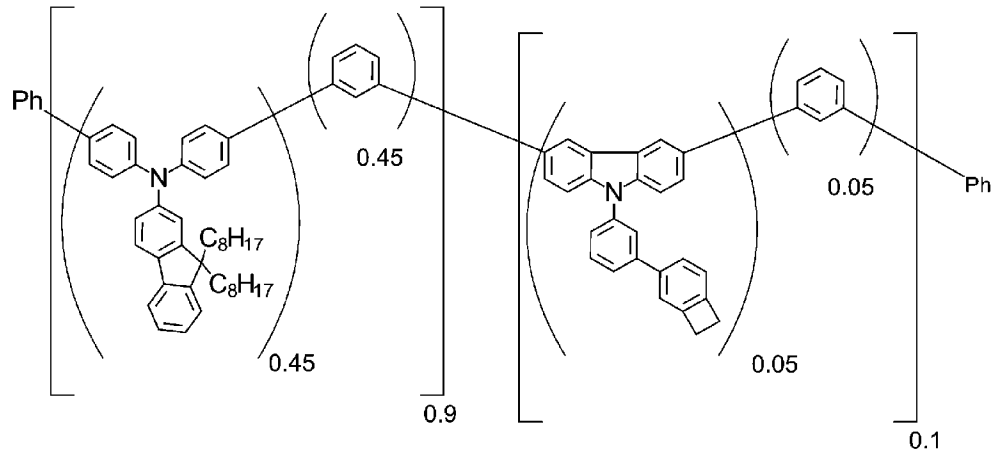
重量平均分子量 M_w (ポリスチレン換算) : 65,000

分散度 (M_w/M_n) : 1.6

[0173] また、高分子量化合物BについてNMR測定を行った。¹H-NMR測定結果を図10に示した。化学組成式は下記の通りであった。

[0174]

[化38]



高分子量化合物B

[0175] 前記化学組成から理解されるようにこの高分子量化合物Bは、構造単位Aを45モル%含み、構造単位Bを50モル%含み、構造単位Cを5モル%含んでいた。

[0176] <実施例3>

高分子量化合物Cの合成；

下記の成分を、窒素置換した反応容器に加え、30分間窒素ガスを通気した。

中間体1：5.6g

1,3-ジブロモベンゼン：1.8g

中間体6：0.5g

リン酸三カリウム：6.8g

トルエン：9ml、水：5ml、1,4-ジオキサン：27ml

次いで、酢酸パラジウム(II)を1.4mg、およびトリ-*o*-トリルホスフィン12mgを加えて加熱し、88℃で12時間攪拌した。その後、フェニルボロン酸を17mg加えて1時間攪拌し、次いでブロモベンゼン242mgを加えて1時間攪拌した。トルエン50ml、5wt%N,N-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム水溶液50mlを加えて加熱し、還流下で2時間攪拌した。室温まで冷却した後、分液操作を行うことによって有

機層を採取し、飽和食塩水で3回洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗ポリマーを得た。粗ポリマーをトルエンに溶解させ、シリカゲルを加えて吸着精製を行い、ろ過してシリカゲルを除去した。得られたろ液を減圧下で濃縮し、乾固物にトルエン100mlを加えて溶解させ、*n*-ヘキサン300ml中に滴下し、得られた沈殿物を濾取した。この操作を3回繰り返す、乾燥させることにより高分子量化合物Cを3.4g（収率65%）得た。

[0177] 高分子量化合物BのGPCで測定した平均分子量および分散度は、以下の通りであった。

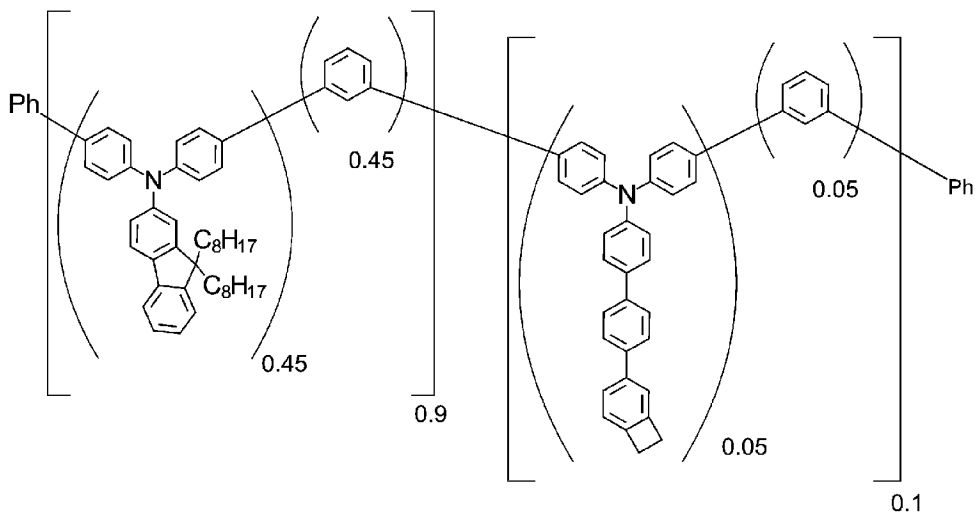
数平均分子量 M_n （ポリスチレン換算）：44,000

重量平均分子量 M_w （ポリスチレン換算）：80,000

分散度（ M_w/M_n ）：1.8

[0178] また、高分子量化合物CについてNMR測定を行った。 1H -NMR測定結果を図11に示した。化学組成式は下記の通りであった。

[0179] [化39]



高分子量化合物C

[0180] 前記化学組成から理解されるようにこの高分子量化合物Cは、構造単位Aを45モル%含み、構造単位Bを50モル%含み、構造単位Cを5モル%含んでいた。

[0181] <実施例4>

高分子量化合物Dの合成；

下記の成分を、窒素置換した反応容器に加え、30分間窒素ガスを通気した。

中間体1：5.4g

1,3-ジブロモベンゼン：1.7g

中間体10：0.7g

リン酸三カリウム：7.4g

トルエン：9ml、水：5ml、1,4-ジオキサン：27ml

次いで、酢酸パラジウム(II)を1.5mg、およびトリ-*o*-トリルホスフィン12mgを加えて加熱し、86℃で9.5時間攪拌した。この後、フェニルボロン酸を19mg加えて1時間攪拌し、次いでブロモベンゼン262mgを加えて1時間攪拌した。トルエン50ml、5wt%N,N-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム水溶液50mlを加えて加熱し、還流下で2時間攪拌した。室温まで冷却した後、分液操作を行うことによって有機層を採取し、飽和食塩水で3回洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗ポリマーを得た。粗ポリマーをトルエンに溶解させ、シリカゲルを加えて吸着精製を行い、ろ過してシリカゲルを除去した。得られたろ液を減圧下で濃縮し、乾固物にトルエン100mlを加えて溶解させ、*n*-ヘキサン300ml中に滴下し、得られた沈殿物を濾取した。この操作を3回繰り返し、乾燥させることにより高分子量化合物Dを3.3g(収率63%)得た。

[0182] 高分子量化合物DのGPCで測定した平均分子量および分散度は、以下の通りであった。

数平均分子量 M_n (ポリスチレン換算)：78,000

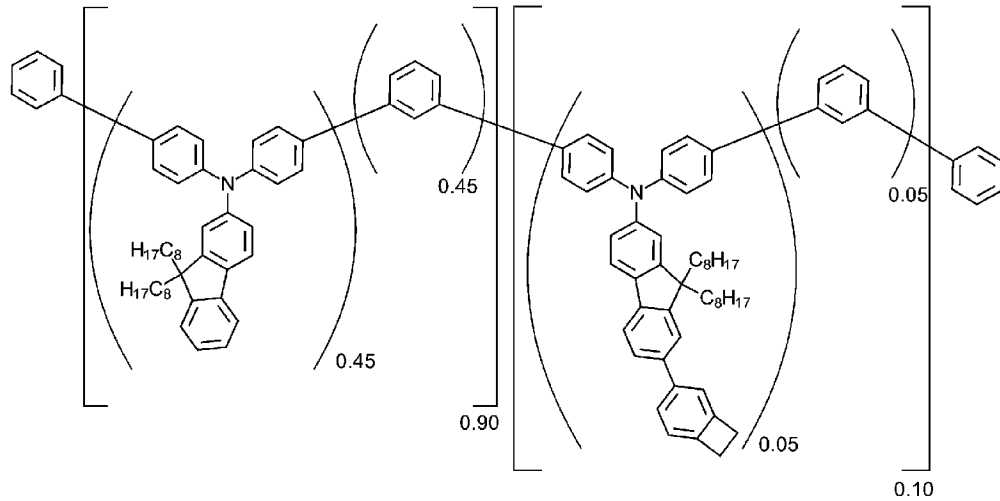
重量平均分子量 M_w (ポリスチレン換算)：124,000

分散度(M_w/M_n)：1.6

[0183] また、高分子量化合物DについてNMR測定を行った。¹H-NMR測定結

果を図12に示した。化学組成式は下記の通りであった。

[0184] [化40]



高分子量化合物D

[0185] 前記化学組成から理解されるようにこの高分子量化合物Dは、構造単位Aを45モル%含み、構造単位Bを50モル%含み、構造単位Cを5モル%含んでいた。

[0186] <実施例5>

高分子量化合物Eの合成；

下記の成分を、窒素置換した反応容器に加え、30分間窒素ガスを通気した。

中間体1：5.4g

1,3-ジブロモベンゼン：1.8g

中間体10：0.4g

中間体11：0.2g

リン酸三カリウム：7.4g

トルエン：9ml、水：5ml、1,4-ジオキサン：27ml

次いで、酢酸パラジウム(II)を1.5mg、およびトリ-*o*-トリルホスフィン12.4mgを加えて加熱し、86℃で9時間攪拌した。その後、フェニルボロン酸を19mg加えて1時間攪拌し、次いでブロモベンゼン

を44モル%含み、構造単位Bを50モル%含み、構造単位Cとして、一般式(4-45)で表される構造単位を3モル%含み、一般式(5-7)で表される構造単位を3モル%含んでいた。

[0191] <実施例6>

高分子量化合物Fの合成；

下記の成分を、窒素置換した反応容器に加え、30分間窒素ガスを通気した。

中間体1：5.4g

1,3-ジブロモベンゼン：1.7g

中間体10：0.3g

中間体11：0.2g

リン酸三カリウム：7.4g

トルエン：9ml、水：5ml、1,4-ジオキサン：27ml

次いで、酢酸パラジウム(II)を1.5mg、およびトリ-*o*-トリルホスフィン12.4mgを加えて加熱し、86℃で10時間攪拌した。この後、フェニルボロン酸を19mg加えて1時間攪拌し、次いでブロモベンゼン262mgを加えて1時間攪拌した。トルエン50ml、5wt%N,N-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム水溶液50mlを加えて加熱し、還流下で2時間攪拌した。室温まで冷却した後、分液操作を行うことによって有機層を採取し、飽和食塩水で3回洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗ポリマーを得た。粗ポリマーをトルエンに溶解させ、シリカゲルを加えて吸着精製を行い、ろ過してシリカゲルを除去した。得られたろ液を減圧下で濃縮し、乾固物にトルエン100mlを加えて溶解させ、*n*-ヘキサン200ml中に滴下し、得られた沈殿物を濾取した。この操作を3回繰り返し、乾燥させることにより高分子量化合物Fを3.3g(収率67%)得た。

[0192] 高分子量化合物FのGPCで測定した平均分子量および分散度は、以下の通りであった。

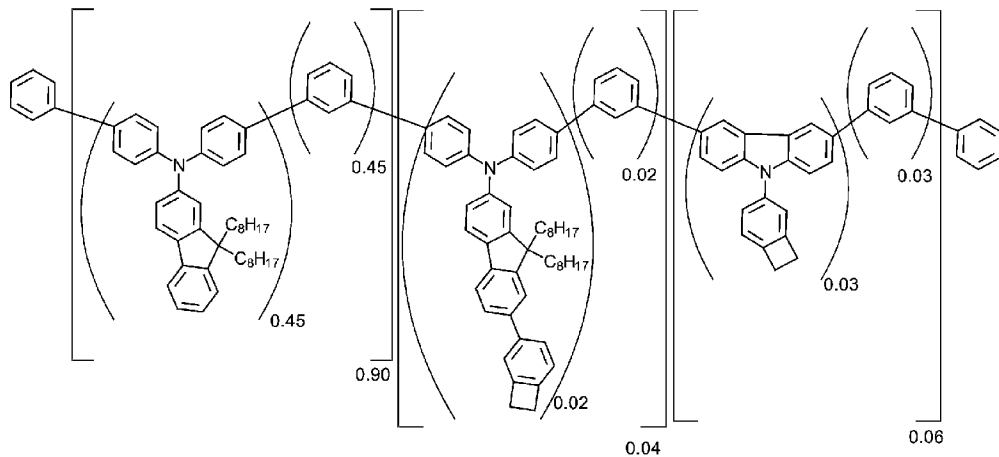
数平均分子量 M_n （ポリスチレン換算）：63,000

重量平均分子量 M_w （ポリスチレン換算）：101,000

分散度（ M_w/M_n ）：1.6

[0193] また、高分子量化合物FについてNMR測定を行った。 ^1H-NMR 測定結果を図14に示した。化学組成式は下記の通りであった。

[0194] [化42]



高分子量化合物F

[0195] 前記化学組成から理解されるように、この高分子量化合物Fは、構造単位Aを45モル%含み、構造単位Bを50モル%含み、構造単位Cとして、一般式(4-45)で表される構造単位を2モル%含み、一般式(5-7)で表される構造単位を3モル%含んでいた。

[0196] <実施例7>

高分子量化合物Gの合成；

下記の成分を、窒素置換した反応容器に加え、30分間窒素ガスを通気した。

中間体1：3.8g

9-(3,5-ジブロモフェニル)カルバゾール：3.1g

中間体5：0.5g

中間体12：1.4g

リン酸三カリウム：6.9g

トルエン：9 ml、水：5 ml、1, 4-ジオキサン：27 ml

次いで、酢酸パラジウム(II)を1.4 mg、およびトリ-*o*-トリルホスフィン11 mgを加えて加熱し、86°Cで12時間攪拌した。その後、フェニルボロン酸を188 mg加えて2時間攪拌し、次いでブロモベンゼン2.4 gを加えて2時間攪拌した。トルエン50 ml、5 wt% N,N-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム水溶液50 mlを加えて加熱し、2時間還流した。室温まで冷却した後、有機層を、飽和食塩水で3回洗浄した。得られた有機層を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗ポリマーを得た。粗ポリマーをトルエンに溶解させ、シリカゲルを加えて吸着精製を行い、ろ過してシリカゲルを除去した。得られたろ液を減圧下で濃縮し、乾固物にトルエン100 mlを加えて溶解させ、*n*-ヘキサン300 ml中に滴下し、得られた沈殿物を濾取した。この操作を3回繰り返し、乾燥させることにより高分子量化合物Gを2.6 g (収率46%) 得た。

[0197] 高分子量化合物GのGPCで測定した平均分子量および分散度は、以下の通りであった。

数平均分子量 M_n (ポリスチレン換算) : 67,000

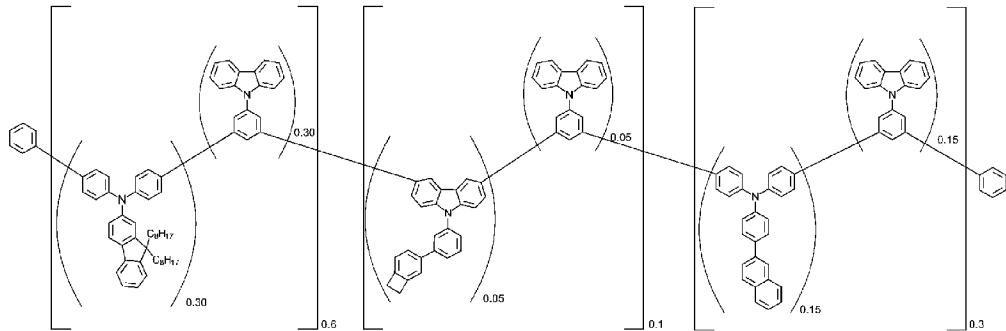
重量平均分子量 M_w (ポリスチレン換算) : 97,000

分散度 (M_w/M_n) : 1.4

[0198] また、高分子量化合物GについてNMR測定を行った。¹H-NMR測定結果を図15に示した。化学組成式は下記の通りであった。

[0199]

[化43]



高分子量化合物G

[0200] 前記化学組成から理解されるように、この高分子量化合物Gは、構造単位Aを30モル%含み、構造単位Bを50モル%含み、構造単位Cを5モル%含んでいた。

[0201] <実施例8>

実施例1～7で合成された高分子量化合物A～Gを用いて、ITO基板の上に膜厚80nmの塗布膜を作製して、イオン化ポテンシャル測定装置（住友重機械工業株式会社製、PYS-202型）で仕事関数を測定した。その結果は以下の通りであった。

高分子量化合物A：5.67 eV

高分子量化合物B：5.62 eV

高分子量化合物C：5.64 eV

高分子量化合物D：5.66 eV

高分子量化合物E：5.62 eV

高分子量化合物F：5.62 eV

高分子量化合物G：5.70 eV

[0202] 本発明の高分子量化合物A～Gは、NPD、TPDなどの一般的な正孔輸送材料がもつ仕事関数5.4 eVと比較して、好適なエネルギー準位を示しており、良好な正孔輸送能力を有していることが分かる。

[0203] <実施例9>

有機EL素子の作製と評価；

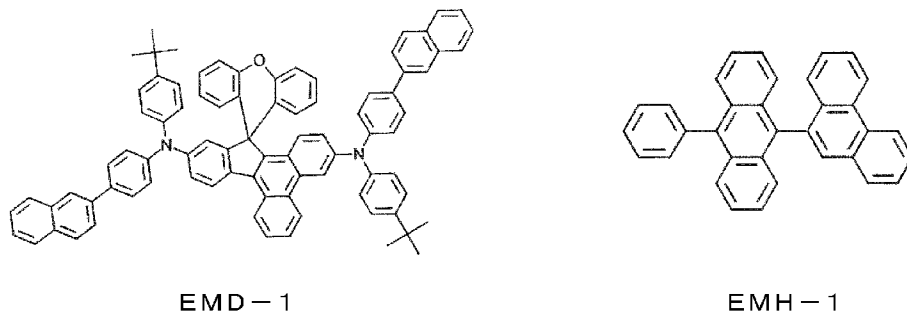
図7に示す層構造の有機EL素子を作製して特性評価を行った。

具体的には、膜厚50nmのITOを成膜したガラス基板1を有機溶媒で洗浄した後に、UV/オゾン処理にてITO表面を洗浄した。このガラス基板1に設けられている透明陽極2(ITO)を覆うように、PEDOT/PSS(Ossila製)をスピコート法により50nmの厚みで成膜し、ホットプレート上、200℃で10分間乾燥して正孔注入層3を形成した。

[0204] 実施例1で得られた高分子量化合物Aを、トルエンに0.6wt%溶解して塗布液を調製した。前記のようにして正孔注入層3が形成されている基板を、乾燥窒素にて置換したグローブボックス内に移し、ホットプレート上、230℃で10分間乾燥した後に、正孔注入層3の上に、前記の塗布液を用いてスピコートにより25nmの厚みの塗布層を形成し、さらに、ホットプレート上に220℃で30分間乾燥して正孔輸送層4を形成した。

[0205] 前記のようにして正孔輸送層4が形成されている基板を、真空蒸着機内に取り付け0.001Pa以下まで減圧した。正孔輸送層4の上に、下記構造式の青色発光材料(EMD-1)とホスト材料(EMH-1)との二元蒸着により、膜厚34nmの発光層5を形成した。なお、二元蒸着では、蒸着速度比を、EMD-1:EMH-1=4:96とした。

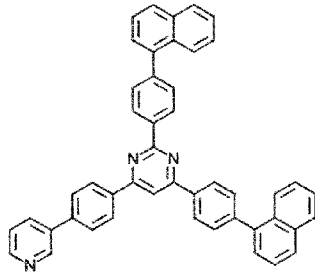
[0206] [化44]



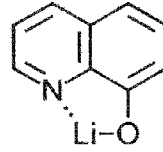
[0207] 電子輸送材料として、下記構造式の化合物、ETM-1およびETM-2を用意した。

[0208]

[化45]



ETM-1



ETM-2

[0209] 前記で形成された発光層5の上に、前記の電子輸送材料ETM-1およびETM-2を用いて、二元蒸着により膜厚20nmの電子輸送層6を形成した。なお、二元蒸着では、蒸着速度比を、ETM-1 : ETM-2 = 50 : 50とした。

[0210] 最後に、アルミニウムを膜厚100nmとなるように蒸着して陰極7を形成した。

このように、透明陽極2、正孔注入層3、正孔輸送層4、発光層5、電子輸送層6および陰極7が形成されているガラス基板を、乾燥窒素にて置換したグローブボックス内に移動し、UV硬化樹脂を用いて封止用の他のガラス基板を貼り合わせ、有機EL素子とした。

作製した有機EL素子について、大気中、常温で特性測定を行った。また、作製した有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性を測定した。測定結果は、表1に示した。

[0211] <実施例10>

高分子量化合物Aに代えて、実施例2で得られた高分子量化合物Bをトルエンに0.6wt%溶解させて調製された塗布液を用いて正孔輸送層4を形成した以外は、実施例9と全く同様にして有機EL素子を作製した。作製した有機EL素子について、実施例9と同様に各種特性を評価し、その結果を表1に示した。

[0212] <実施例11>

高分子量化合物Aに代えて、実施例3で得られた高分子量化合物Cをトルエンに0.6wt%溶解させて調製された塗布液を用いて正孔輸送層4を形成した以外は、実施例9と全く同様にして有機EL素子を作製した。作製した有機EL素子について、実施例9と同様に各種特性を評価し、その結果を表1に示した。

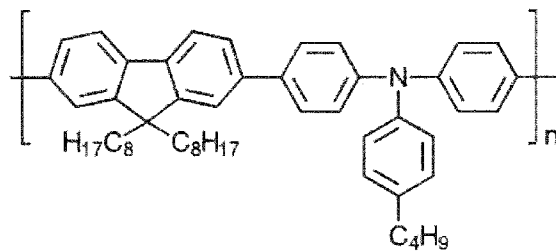
[0213] <実施例12>

高分子量化合物Aに代えて、実施例4で得られた高分子量化合物Dをトルエンに0.6wt%溶解させて調製された塗布液を用いて正孔輸送層4を形成した以外は、実施例9と全く同様にして有機EL素子を作製した。作製した有機EL素子について、実施例9と同様に各種特性を評価し、その結果を表1に示した。

[0214] <比較例1>

高分子量化合物Aに代えて、下記のTFB（正孔輸送性ポリマー）をトルエンに0.6wt%溶解させて調製された塗布液を用いて正孔輸送層4を形成した以外は、実施例9と全く同様にして有機EL素子を作製した。

[0215] [化46]



TFB

[0216] TFB（正孔輸送性ポリマー）は、ポリ〔（9，9-ジオクチルフルオレニル-2，7-ジイル）-co-（4，4'-（N-（4-sec-ブチルフェニル））ジフェニルアミン）〕（American Dye Source社製、Hole Transport Polymer ADS259B E）である。この比較例1の有機EL素子について、実施例9と同様に各種特性を評価し、その結果を表1に示した。

[0217] なお、各種特性の評価において、電圧、輝度、発光効率および電力効率は、電流密度 10 mA/cm^2 の電流を流したときの値である。また、素子寿命は、発光開始時の発光輝度（初期輝度）を 700 cd/m^2 として定電流駆動を行った時、発光輝度が 560 cd/m^2 （初期輝度を 100% とした時の 80% に相当： 80% 減衰）に減衰するまでの時間として測定した。

[0218] [表1]

	正孔 輸送層	電圧 [V]	輝度 [cd/m ²]	発光効率 [cd/A]	電力効率 [lm/W]	素子寿命 (80%減衰)
実施例9	高分子量 化合物A	3.89	832	8.33	6.73	44時間
実施例10	高分子量 化合物B	3.88	847	8.47	6.85	54時間
実施例11	高分子量 化合物C	3.91	886	8.86	7.13	13時間
実施例12	高分子量 化合物D	3.90	847	8.47	6.83	29時間
比較例1	TFB	4.08	552	5.52	4.26	6時間

[0219] 表1に示すように、実施例9～12で作成した有機EL素子の駆動電圧は $3.88 \text{ V} \sim 3.91 \text{ V}$ であり、比較例1の有機EL素子の駆動電圧 4.08 V に比べて、低電圧であった。さらに電流密度 10 mA/cm^2 の電流を流したときの発光効率は、比較例1の有機EL素子の 5.52 cd/A に対して、実施例9の有機EL素子では 8.33 cd/A 、実施例10の有機EL素子では 8.47 cd/A 、実施例11の有機EL素子では 8.86 cd/A 、実施例12の有機EL素子では 8.47 cd/A と何れも高効率であった。また、素子寿命（ 80% 減衰）においては、比較例1の有機EL素子の6時間に対して、実施例9の有機EL素子では44時間、実施例10の有機EL素子では54時間、実施例11の有機EL素子では13時間、実施例12の有機EL素子では29時間といずれも長寿命であった。

[0220] <実施例13>

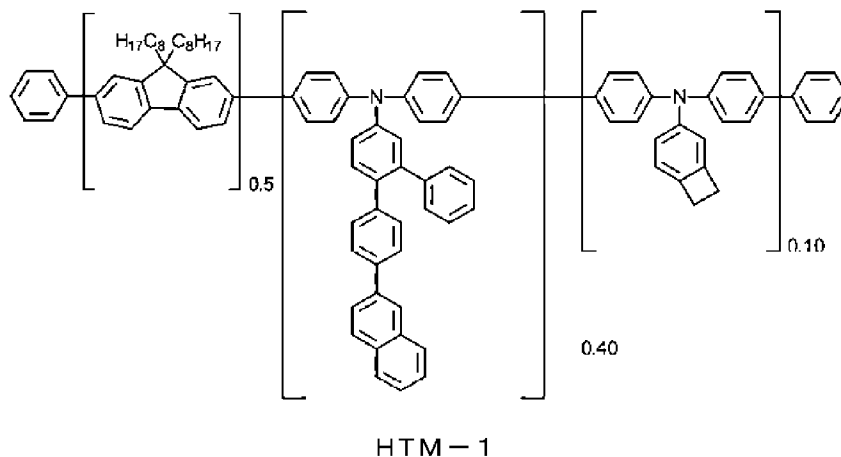
図8に示す層構造の有機EL素子を作製して特性評価を行った。

具体的には、膜厚 50 nm のITOを成膜したガラス基板8を有機溶媒で

洗浄した後に、UV／オゾン処理にてITO表面を洗浄した。このガラス基板8に設けられている透明陽極9（ITO）を覆うように、PEDOT／PSS（Osilla製）をスピコート法により50nmの厚みで成膜し、ホットプレート上、200℃で10分間乾燥して正孔注入層10を形成した。

[0221] 下記構造式の高分子量化合物HTM-1を、トルエンに0.4wt%溶解して塗布液を調製した。前記のようにして正孔注入層10が形成されている基板を、乾燥窒素にて置換したグローブボックス内に移し、ホットプレート上、230℃で10分間乾燥した後に、正孔注入層10の上に、前記の塗布液を用いてスピコートにより15nmの厚みの塗布層を形成し、さらに、ホットプレート上、220℃で30分間乾燥して正孔輸送層11を形成した。

[0222] [化47]



[0223] 実施例1で得られた高分子量化合物Aを、トルエンに0.4wt%溶解して塗布液を調製した。正孔輸送層11の上に、前記の塗布液を用いてスピコートにより15nmの厚みの塗布層を形成し、さらに、ホットプレート上、220℃で30分間乾燥して電子阻止層12を形成した。

[0224] 前記のようにして電子阻止層12が形成されている基板を、真空蒸着機内に取り付け0.001Pa以下まで減圧した。電子阻止層12の上に、青色発光材料（EMD-1）とホスト材料（EMH-1）との二元蒸着により、

膜厚34 nmの発光層13を形成した。なお、二元蒸着では、蒸着速度比を、 $EMD-1 : EMH-1 = 4 : 96$ とした。

[0225] 前記で形成された発光層13の上に、電子輸送材料ETM-1およびETM-2を用いて、二元蒸着により膜厚20 nmの電子輸送層14を形成した。なお、二元蒸着では、蒸着速度比を、 $ETM-1 : ETM-2 = 50 : 50$ とした。

[0226] 最後に、アルミニウムを膜厚100 nmとなるように蒸着して陰極15を形成した。

このように、透明陽極9、正孔注入層10、正孔輸送層11、電子阻止層12、発光層13、電子輸送層14および陰極15が形成されているガラス基板を、乾燥窒素にて置換したグローブボックス内に移動し、UV硬化樹脂を用いて封止用の他のガラス基板を貼り合わせ、有機EL素子とした。

作製した有機EL素子について、大気中、常温で特性測定を行った。また、作製した有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性を測定した。測定結果は、表2に示した。

[0227] <実施例14>

高分子量化合物Aに代えて、実施例2で得られた高分子量化合物Bをトルエンに0.4 wt%溶解させて調製された塗布液を用いて電子阻止層12を形成した以外は、実施例13と全く同様にして有機EL素子を作製した。作製した有機EL素子について、実施例13と同様に各種特性を評価し、その結果を表2に示した。

[0228] <実施例15>

高分子量化合物Aに代えて、実施例3で得られた高分子量化合物Cをトルエンに0.4 wt%溶解させて調製された塗布液を用いて電子阻止層12を形成した以外は、実施例13と全く同様にして有機EL素子を作製した。作製した有機EL素子について、実施例13と同様に各種特性を評価し、その結果を表2に示した。

[0229] <実施例16>

高分子量化合物Aに代えて、実施例4で得られた高分子量化合物Dをトルエンに0.4wt%溶解させて調製された塗布液を用いて電子阻止層12を形成した以外は、実施例13と全く同様にして有機EL素子を作製した。作製した有機EL素子について、実施例13と同様に各種特性を評価し、その結果を表2に示した。

[0230] <実施例17>

高分子量化合物Aに代えて、実施例5で得られた高分子量化合物Eをトルエンに0.4wt%溶解させて調製された塗布液を用いて電子阻止層12を形成した以外は、実施例13と全く同様にして有機EL素子を作製した。作製した有機EL素子について、実施例13と同様に各種特性を評価し、その結果を表2に示した。

[0231] <実施例18>

高分子量化合物Aに代えて、実施例6で得られた高分子量化合物Fをトルエンに0.4wt%溶解させて調製された塗布液を用いて電子阻止層12を形成した以外は、実施例13と全く同様にして有機EL素子を作製した。作製した有機EL素子について、実施例13と同様に各種特性を評価し、その結果を表2に示した。

[0232] <実施例19>

高分子量化合物Aに代えて、実施例7で得られた高分子量化合物Gをトルエンに0.4wt%溶解させて調製された塗布液を用いて電子阻止層12を形成した以外は、実施例13と全く同様にして有機EL素子を作製した。作製した有機EL素子について、実施例13と同様に各種特性を評価し、その結果を表2に示した。

[0233] <比較例2>

図7に示す層構造の有機EL素子を作製して特性評価を行った。

具体的には、膜厚50nmのITOを成膜したガラス基板1を有機溶媒で洗浄した後に、UV/オゾン処理にてITO表面を洗浄した。このガラス基板1に設けられている透明陽極2(ITO)を覆うように、PEDOT/P

SS (Os silica製) をスピコート法により50nmの厚みで成膜し、ホットプレート上、200℃で10分間乾燥して正孔注入層3を形成した。

[0234] 高分子量化合物HTM-1を、トルエンに0.6wt%溶解して塗布液を調製した。前記のようにして正孔注入層3が形成されている基板を、乾燥窒素にて置換したグローブボックス内に移し、正孔注入層3の上に、前記の塗布液を用いてスピコートにより25nmの厚みの塗布層を形成し、さらに、ホットプレート上、220℃で30分間乾燥して正孔輸送層4を形成した。

[0235] 前記のようにして正孔輸送層4が形成されている基板を、真空蒸着機内に取り付け0.001Pa以下まで減圧した。正孔輸送層4の上に、青色発光材料(EMD-1)とホスト材料(EMH-1)との二元蒸着により、膜厚34nmの発光層5を形成した。

なお、二元蒸着では、蒸着速度比を、EMD-1:EMH-1=4:96とした。

[0236] 前記で形成された発光層5の上に、電子輸送材料ETM-1およびETM-2を用いて、二元蒸着により膜厚20nmの電子輸送層6を形成した。

なお、二元蒸着では、蒸着速度比を、ETM-1:ETM-2=50:50とした。

[0237] 最後に、アルミニウムを膜厚100nmとなるように蒸着して陰極7を形成した。

このように、透明陽極2、正孔注入層3、正孔輸送層4、発光層5、電子輸送層6および陰極7が形成されているガラス基板を、乾燥窒素にて置換したグローブボックス内に移動し、UV硬化樹脂を用いて封止用の他のガラス基板を貼り合わせ、有機EL素子とした。

作製した有機EL素子について、大気中、常温で特性測定を行った。また、作製した有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性を測定した。測定結果は、表2に示した。

[0238] なお、各種特性の評価において、電圧、輝度、発光効率および電力効率は

、電流密度 10 mA/cm^2 の電流を流したときの値である。また、素子寿命は、発光開始時の発光輝度（初期輝度）を 700 cd/m^2 として定電流駆動を行った時、発光輝度が 560 cd/m^2 （初期輝度を 100% とした時の 80% に相当： 80% 減衰）に減衰するまでの時間として測定した。

[0239] [表2]

	電子 阻止層	電圧 [V]	輝度 [cd/m ²]	発光効率 [cd/A]	電力効率 [lm/W]	素子寿命 (80%減衰)
実施例13	高分子量 化合物A	3.87	827	8.27	6.71	376時間
実施例14	高分子量 化合物B	3.95	830	8.30	6.61	336時間
実施例15	高分子量 化合物C	3.94	854	8.54	6.82	264時間
実施例16	高分子量 化合物D	3.88	834	8.34	6.75	274時間
実施例17	高分子量 化合物E	3.89	712	7.12	5.75	280時間
実施例18	高分子量 化合物F	4.05	614	6.14	4.76	604時間
実施例19	高分子量 化合物G	3.90	814	8.13	6.55	185時間
比較例2	なし	3.89	757	7.56	6.12	20時間

[0240] 表2に示すように、電流密度 10 mA/cm^2 の電流を流したときの発光効率は、比較例2の有機EL素子の 7.56 cd/A に対して、実施例13の有機EL素子では 8.27 cd/A 、実施例14の有機EL素子では 8.30 cd/A 、実施例15の有機EL素子では 8.54 cd/A 、実施例16の有機EL素子では 8.34 cd/A 、実施例19の有機EL素子では 8.13 cd/A と高効率であった。また、素子寿命（ 80% 減衰）においては、比較例2の有機EL素子の20時間に対して、実施例13の有機EL素子では376時間、実施例14の有機EL素子では336時間、実施例15の有機EL素子では264時間、実施例16の有機EL素子では274時間、実施例17の有機EL素子では280時間、実施例18の有機EL素子では604時間、実施例19の有機EL素子では185時間といずれも長寿命であ

った。

[0241] このように、本発明の高分子量化合物を用いて形成されている有機層を備えた有機EL素子は、従来の有機EL素子と比較して、高発光効率、長寿命の有機EL素子を実現できることが分かった。

産業上の利用可能性

[0242] 本発明の高分子量化合物は、正孔輸送能力が高く、電子阻止能力に優れており、熱架橋性が良好なので、塗布型有機EL素子用の化合物として優れている。該化合物を用いて塗布型有機EL素子を作製することにより、高い発光効率および電力効率を得ることができると共に、耐久性を改善させることができる。それによって、例えば、家庭電化製品や照明などの幅広い用途への展開が可能となった。

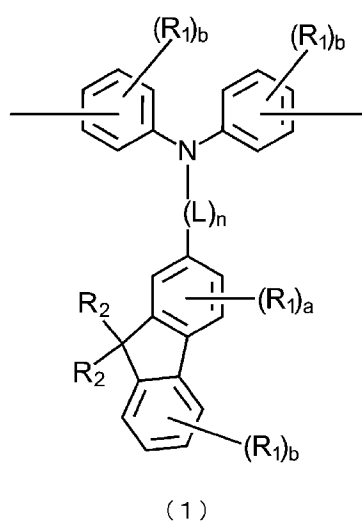
符号の説明

- [0243] 1、8・・・ガラス基板
2、9・・・透明陽極
3、10・・・正孔注入層
4、11・・・正孔輸送層
5、13・・・発光層
6、14・・・電子輸送層
7、15・・・陰極
12・・・電子阻止層

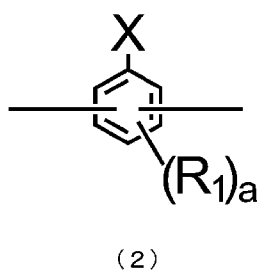
請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）で表されるトリアリールアミン構造単位、および下記一般式（2）で表される連結構造単位からなる、下記一般式（3）で表される繰り返し構造単位と、熱架橋性構造単位とを含み、ポリスチレン換算で10,000以上1,000,000未満の重量平均分子量を有している高分子量化合物。

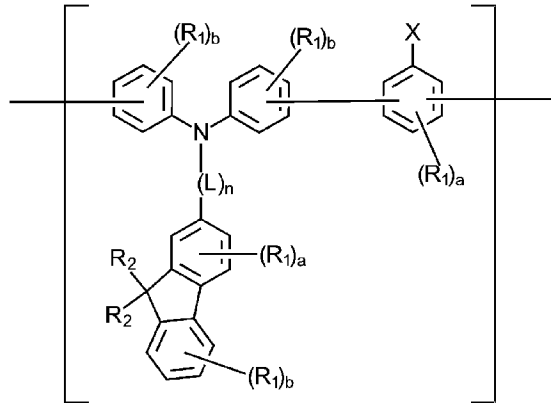
[化1]



[化2]



[化3]



(3)

式中、 R_1 は、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子、シアノ基、ニトロ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素数が1～8のアルキル基もしくはアルキルオキシ基、炭素数5～10のシクロアルキル基もしくはシクロアルキルオキシ基、炭素数2～6のアルケニル基、または炭素数6～10のアリールオキシ基を示す。

R_2 は、それぞれ独立に、炭素数が3～40である、アルキル基、シクロアルキル基、またはアルキルオキシ基を示す。

Xは、水素原子、アミノ基、1価のアリール基、または1価のヘテロアリール基を示す。

Lは、2価のフェニレン基、またはナフチレン基を示し、 n は0～3の整数を示す。

a および b は、 R_1 の数であり、以下の整数である。

$a = 0, 1, 2$ または 3

$b = 0, 1, 2, 3$ または 4

[請求項2] 前記一般式(1)、(2)および(3)において、 a および b が0である請求項1に記載の高分子量化合物。

[請求項3] 前記一般式(1)および(3)において、 R_2 が炭素数3～40のアルキル基である請求項1に記載の高分子量化合物。

[請求項4] 前記一般式(2)および(3)において、Xが水素原子、または置

換されていてもよいアミノ基、アリール基、もしくはヘテロアリール基である請求項1に記載の高分子量化合物。

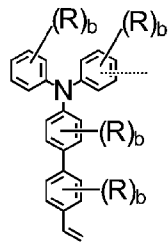
[請求項5]

前記一般式(2)および(3)において、Xが水素原子、ジフェニルアミノ基、フェニル基、ナフチル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、カルバゾリル基、インデノカルバゾリル基、またはアクリジニル基である請求項1に記載の高分子量化合物。

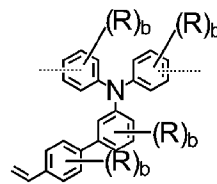
[請求項6]

前記熱架橋性構造単位が、下記一般式(4-1)~(4-112)に示す構造単位である請求項1に記載の高分子量化合物。

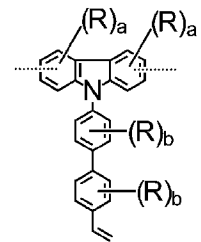
[化4]



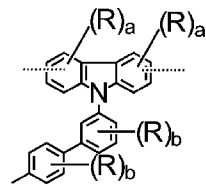
(4-1)



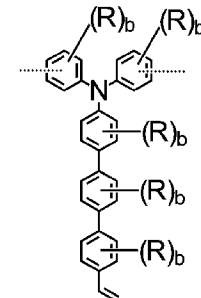
(4-2)



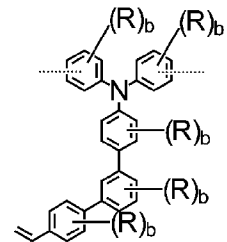
(4-3)



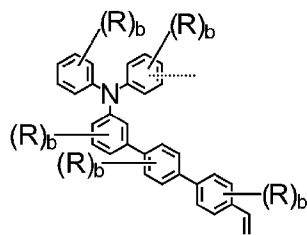
(4-4)



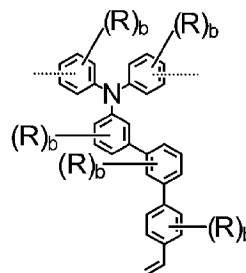
(4-5)



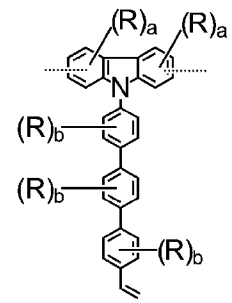
(4-6)



(4-7)

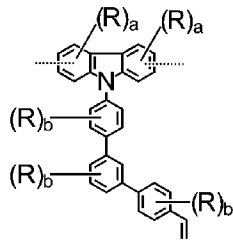


(4-8)

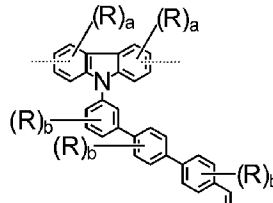


(4-9)

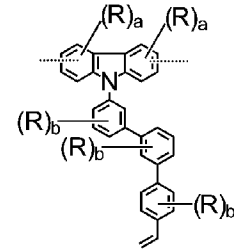
[化5]



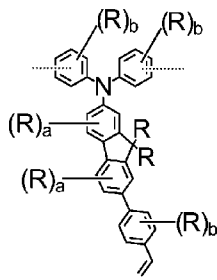
(4-10)



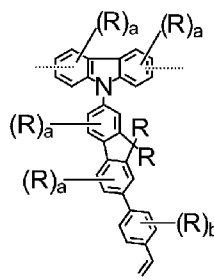
(4-11)



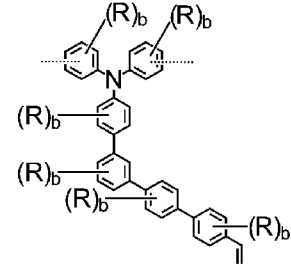
(4-12)



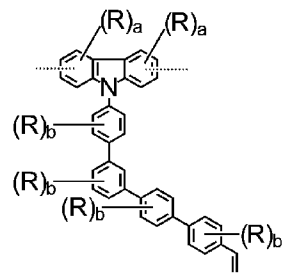
(4-13)



(4-14)

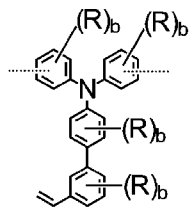


(4-15)

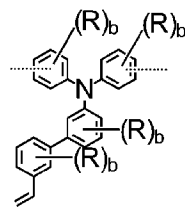


(4-16)

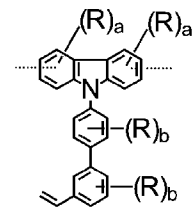
[化6]



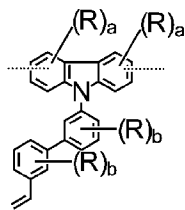
(4-17)



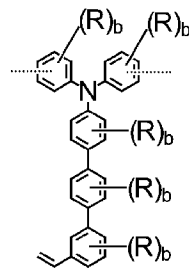
(4-18)



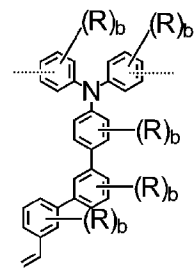
(4-19)



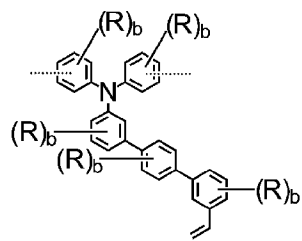
(4-20)



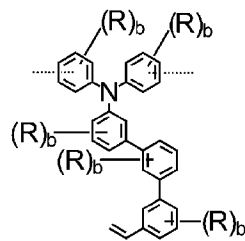
(4-21)



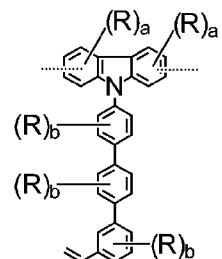
(4-22)



(4-23)

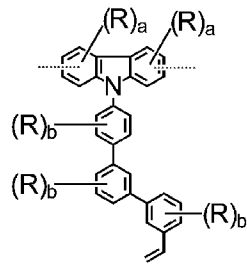


(4-24)

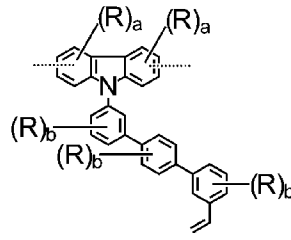


(4-25)

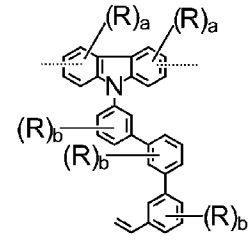
[化7]



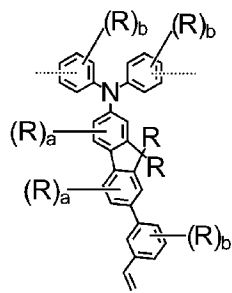
(4-26)



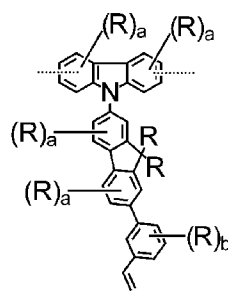
(4-27)



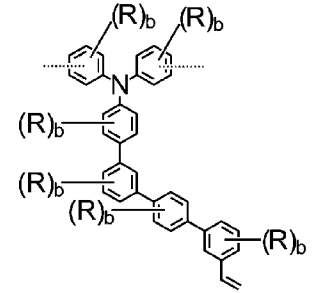
(4-28)



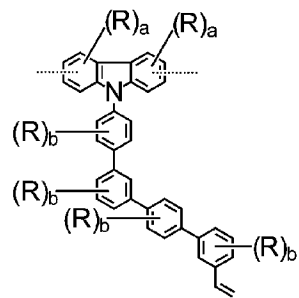
(4-29)



(4-30)

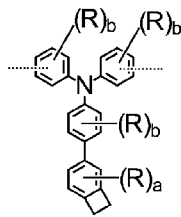


(4-31)

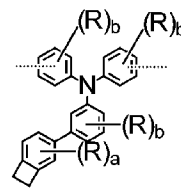


(4-32)

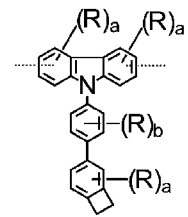
[化8]



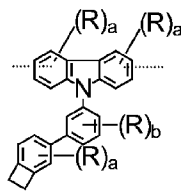
(4-33)



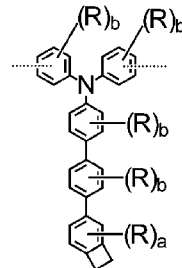
(4-34)



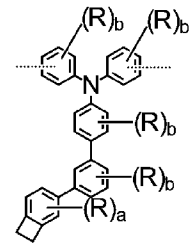
(4-35)



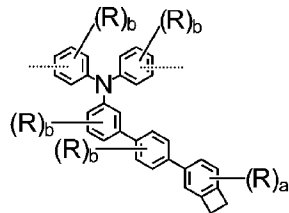
(4-36)



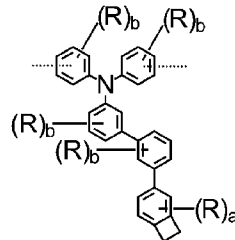
(4-37)



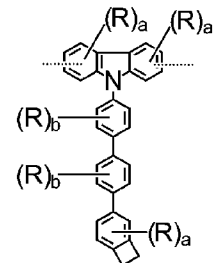
(4-38)



(4-39)

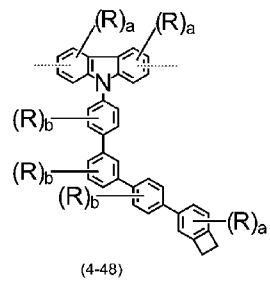
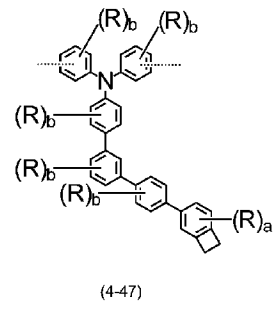
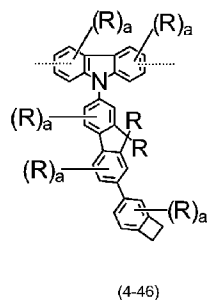
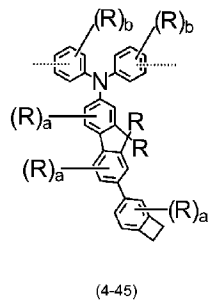
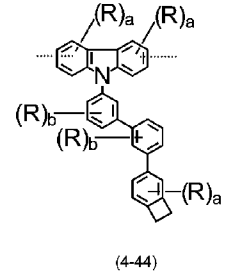
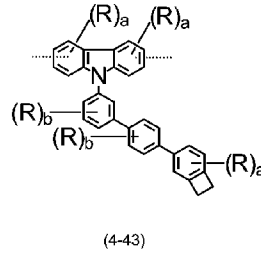
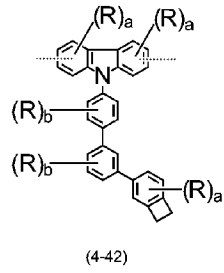


(4-40)

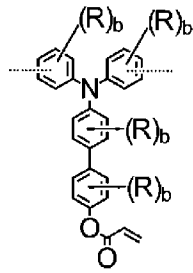


(4-41)

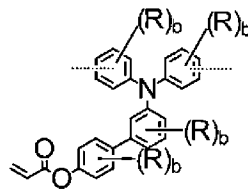
[化9]



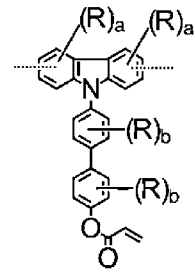
[化10]



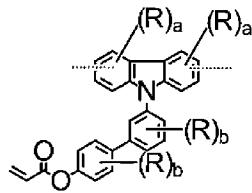
(4-49)



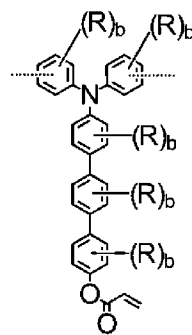
(4-50)



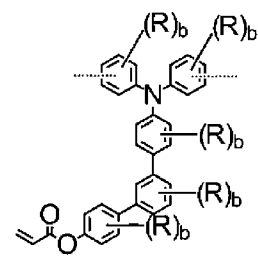
(4-51)



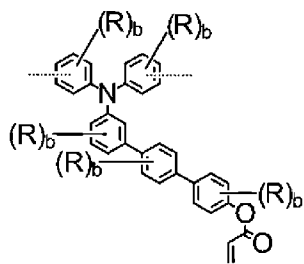
(4-52)



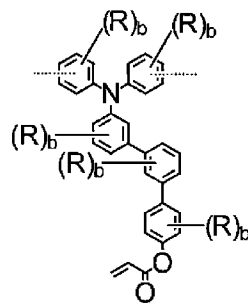
(4-53)



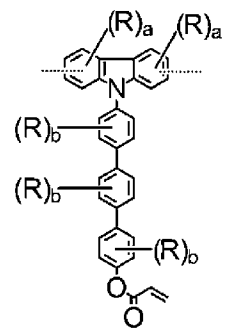
(4-54)



(4-55)

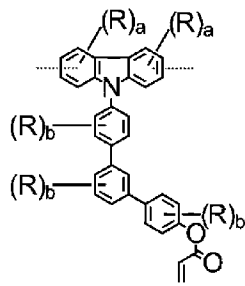


(4-56)

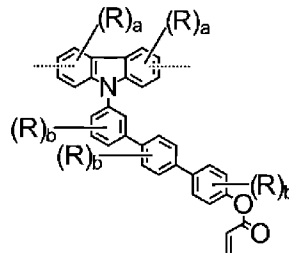


(4-57)

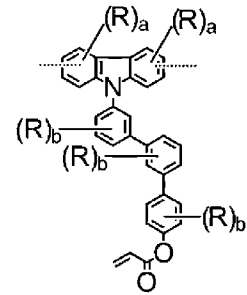
[化11]



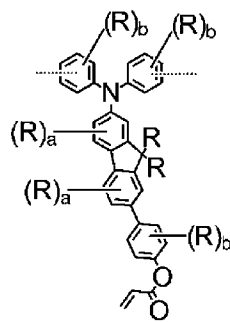
(4-58)



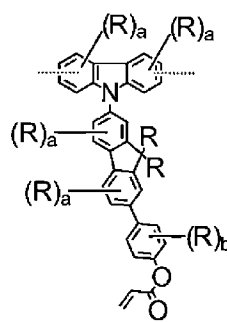
(4-59)



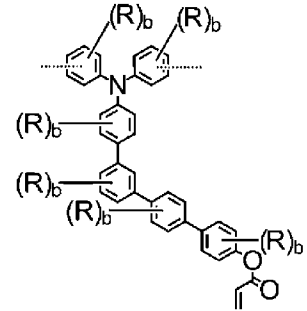
(4-60)



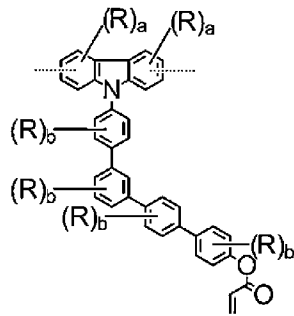
(4-61)



(4-62)

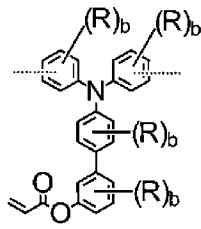


(4-63)

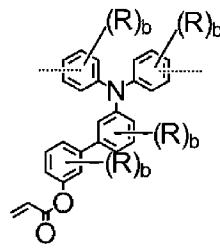


(4-64)

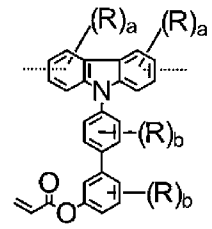
[化12]



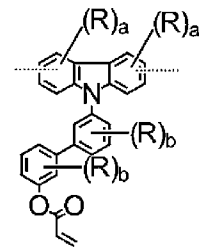
(4-65)



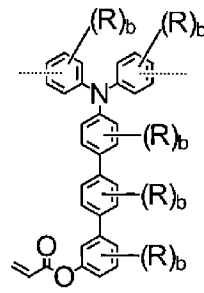
(4-66)



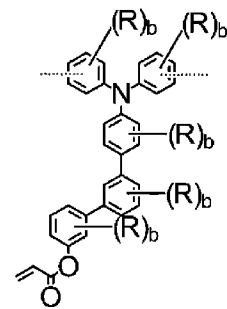
(4-67)



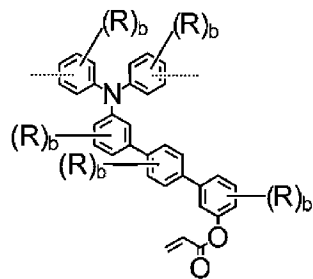
(4-68)



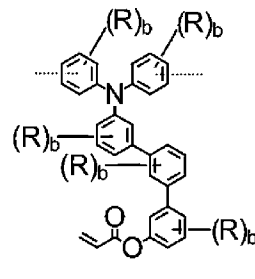
(4-69)



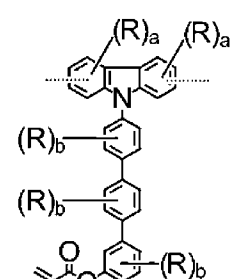
(4-70)



(4-71)

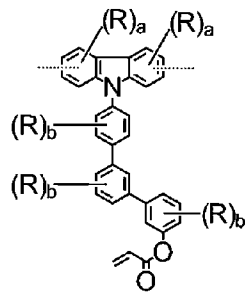


(4-72)

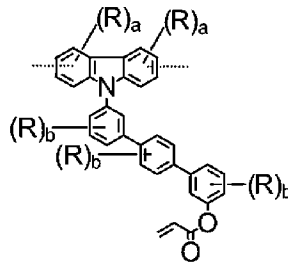


(4-73)

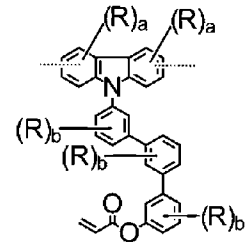
[化13]



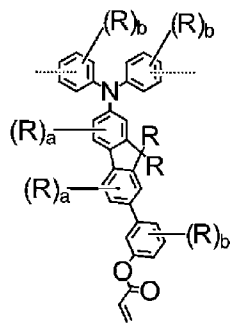
(4-74)



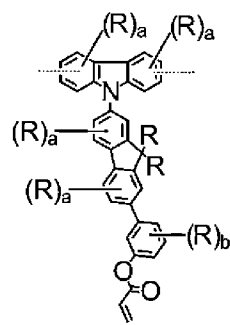
(4-75)



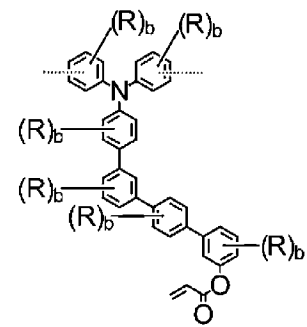
(4-76)



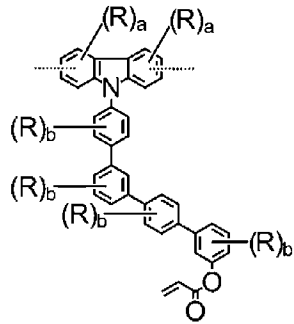
(4-77)



(4-78)

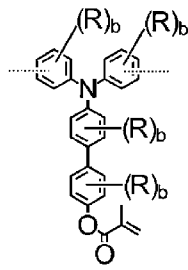


(4-79)

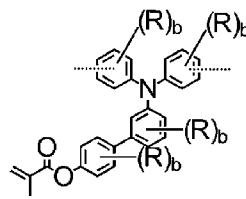


(4-80)

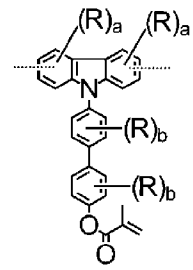
[化14]



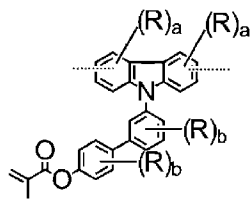
(4-81)



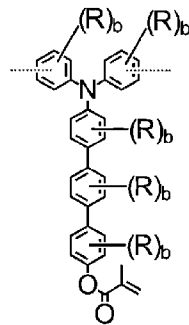
(4-82)



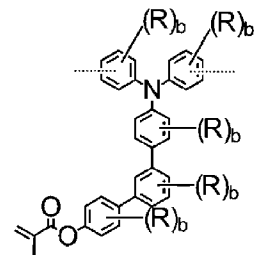
(4-83)



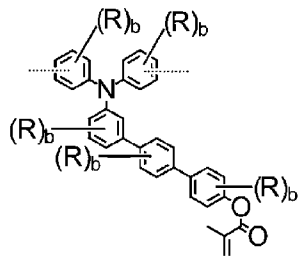
(4-84)



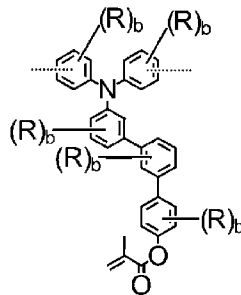
(4-85)



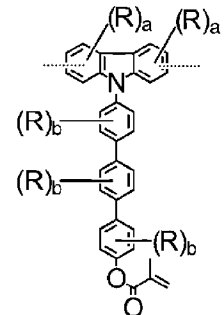
(4-86)



(4-87)

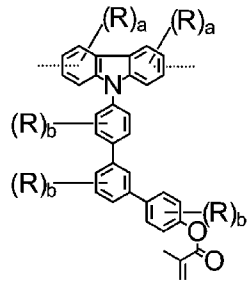


(4-88)

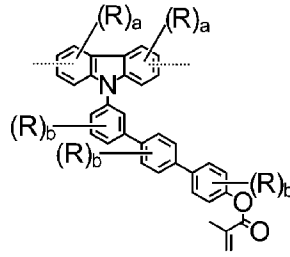


(4-89)

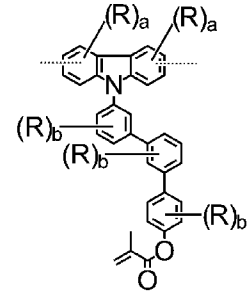
[化15]



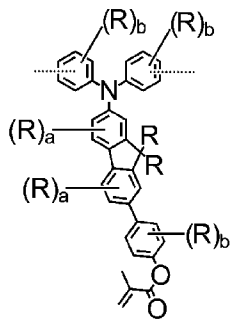
(4-90)



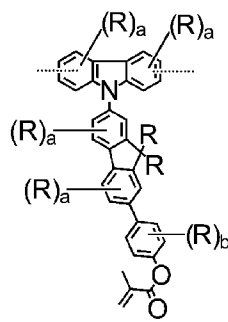
(4-91)



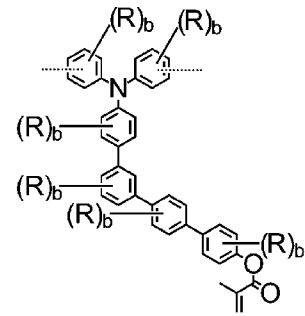
(4-92)



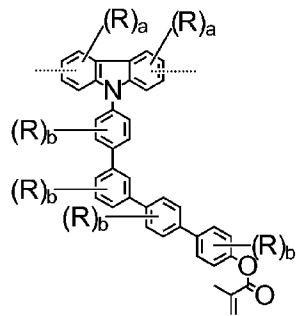
(4-93)



(4-94)

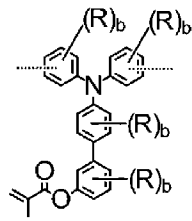


(4-95)

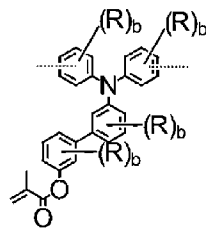


(4-96)

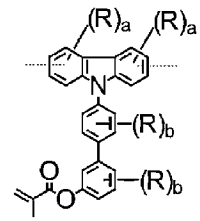
[化16]



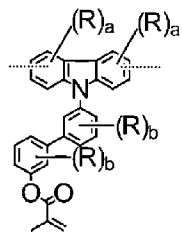
(4-97)



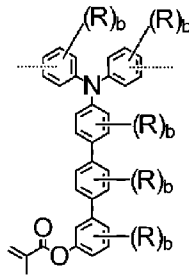
(4-98)



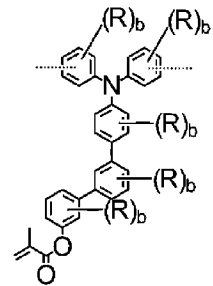
(4-99)



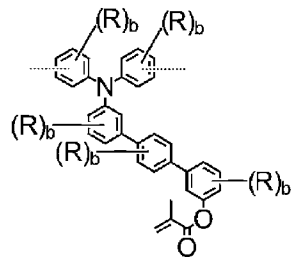
(4-100)



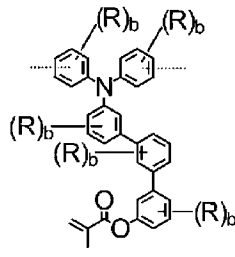
(4-101)



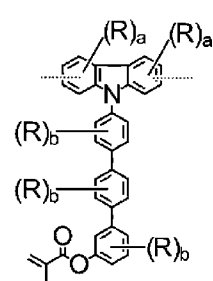
(4-102)



(4-103)

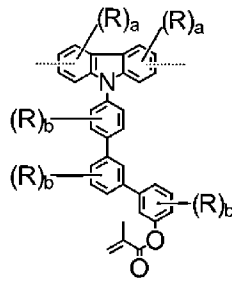


(4-104)

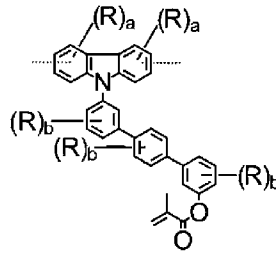


(4-105)

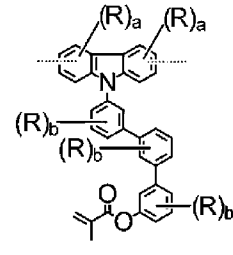
[化17]



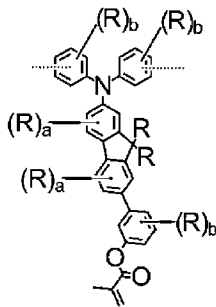
(4-106)



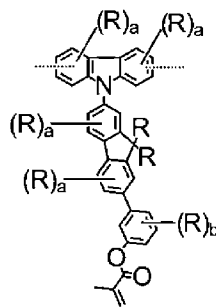
(4-107)



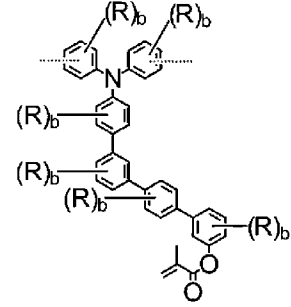
(4-108)



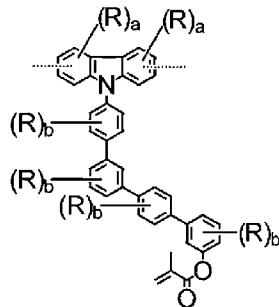
(4-109)



(4-110)



(4-111)



(4-112)

前記式(4-1)～(4-112)において、破線は、隣接する構造単位への結合手を示し、環から延びている先端がフリーの実線は、その先端がメチル基であることを示す。

Rは、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子、シアノ基、ニトロ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、または炭素数が3～40である、アルキル基、シクロアルキル基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アルケニル基、もしくはアリアルオキシ基を示す。

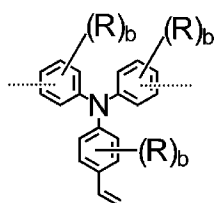
a および b は、R の数であり、以下の整数である。

a = 0、1、2 または 3

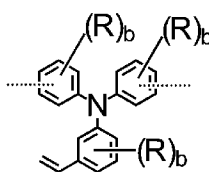
b = 0、1、2、3 または 4

[請求項7] 下記一般式 (5-1) ~ (5-31) に示す熱架橋性構造単位をさらに含む請求項6に記載の高分子量化合物。

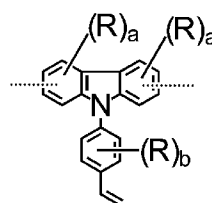
[化18]



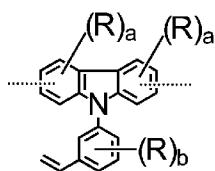
(5-1)



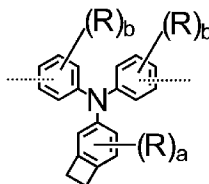
(5-2)



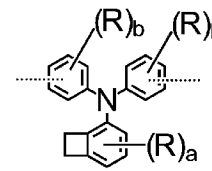
(5-3)



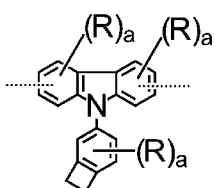
(5-4)



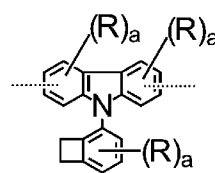
(5-5)



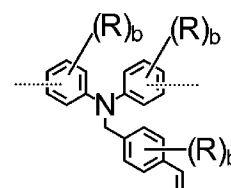
(5-6)



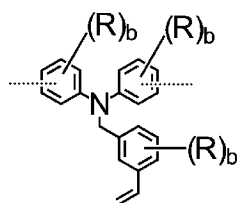
(5-7)



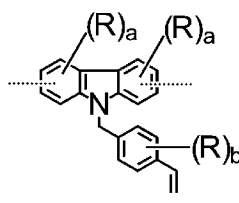
(5-8)



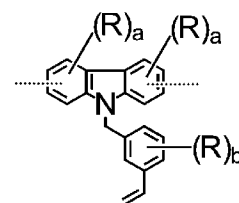
(5-9)



(5-10)

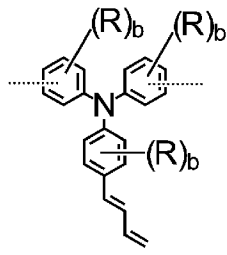


(5-11)

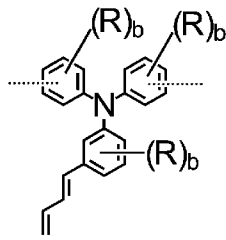


(5-12)

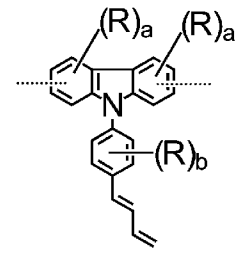
[化19]



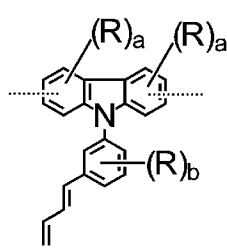
(5-13)



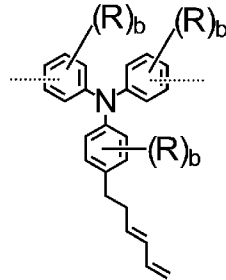
(5-14)



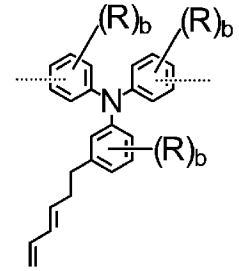
(5-15)



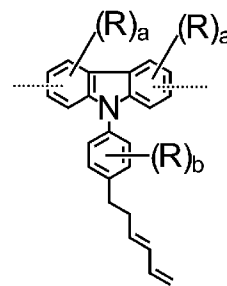
(5-16)



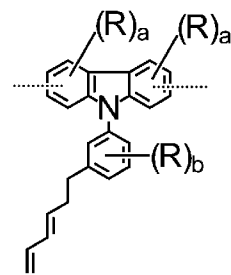
(5-17)



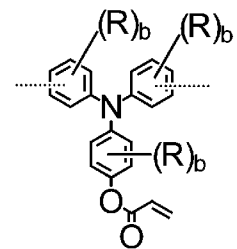
(5-18)



(5-19)

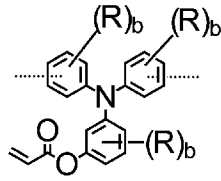


(5-20)

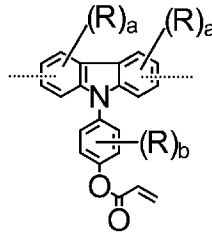


(5-21)

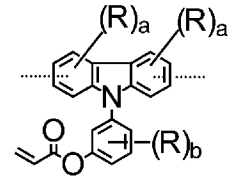
[化20]



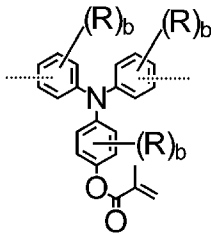
(5-22)



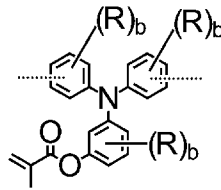
(5-23)



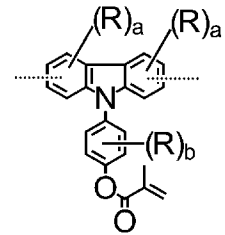
(5-24)



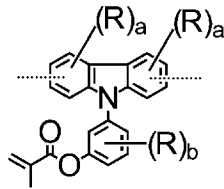
(5-25)



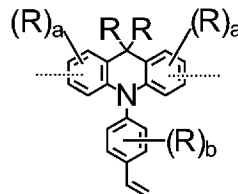
(5-26)



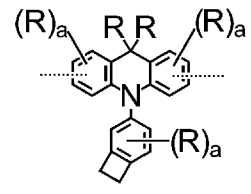
(5-27)



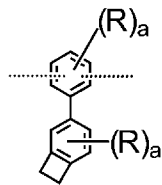
(5-28)



(5-29)



(5-30)



(5-31)

前記式(5-1)～(5-31)において、破線は、隣接する構造単位への結合手を示し、環から延びている先端がフリーの実線は、その先端がメチル基であることを示す。

Rは、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子、シアノ基、ニトロ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、または炭素数が

3～40である、アルキル基、シクロアルキル基、アルキルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、アルケニル基、もしくはアリールオキシ基を示す。

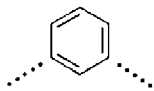
aおよびbは、Rの数であり、以下の整数である。

a = 0、1、2または3

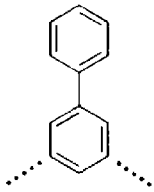
b = 0、1、2、3または4

- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の高分子量化合物を用いて形成される有機層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項9] 前記有機層が正孔輸送層である、請求項8に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項10] 前記有機層が電子阻止層である、請求項8に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項11] 前記有機層が正孔注入層である、請求項8に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項12] 前記有機層が発光層である、請求項8に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

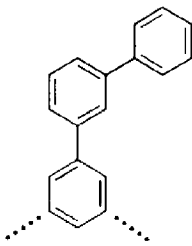
[図1]



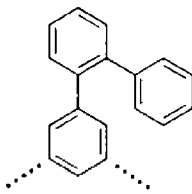
(構造単位 1)



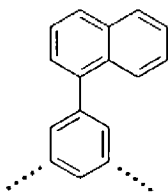
(構造単位 2)



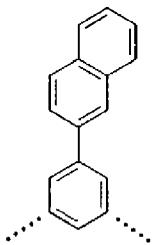
(構造単位 3)



(構造単位 4)

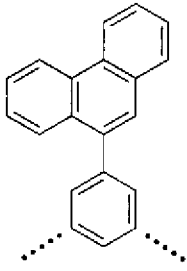


(構造単位 5)

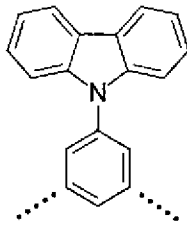


(構造単位 6)

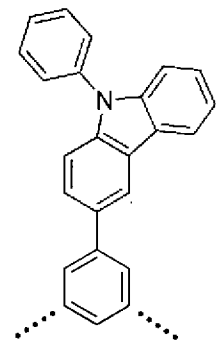
[図2]



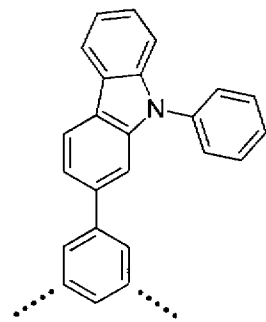
(構造単位 7)



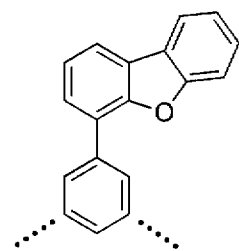
(構造単位 8)



(構造単位 9)

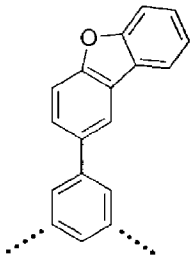


(構造単位 10)

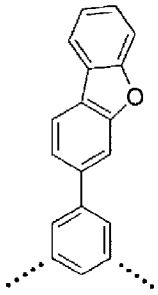


(構造単位 11)

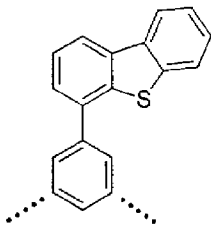
[図3]



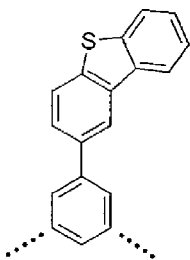
(構造単位 1 2)



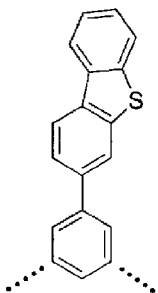
(構造単位 1 3)



(構造単位 1 4)

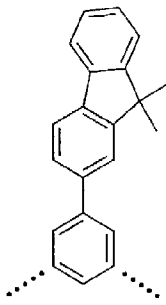


(構造単位 1 5)

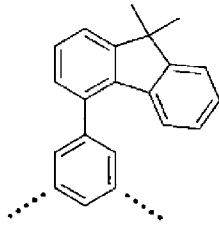


(構造単位 1 6)

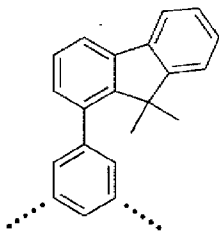
[図4]



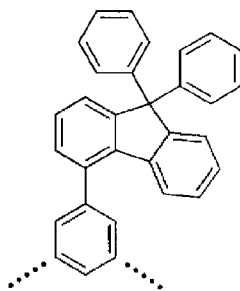
(構造単位 17)



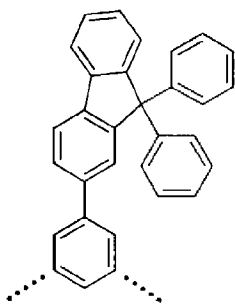
(構造単位 18)



(構造単位 19)

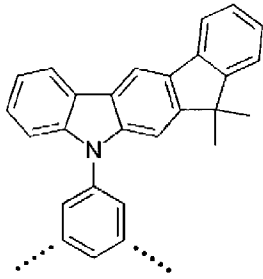


(構造単位 20)

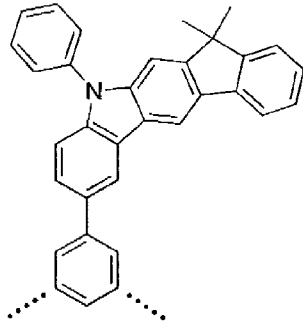


(構造単位 21)

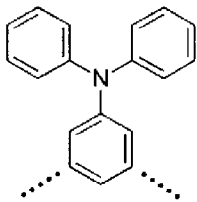
[図5]



(構造単位 2 2)



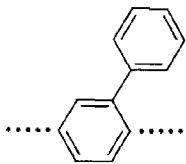
(構造単位 2 3)



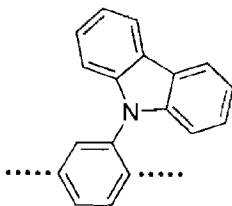
(構造単位 2 4)



(構造単位 2 5)

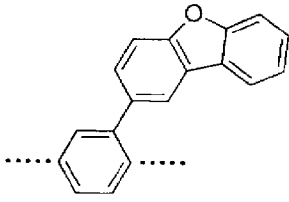


(構造単位 2 6)

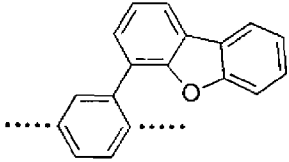


(構造単位 2 7)

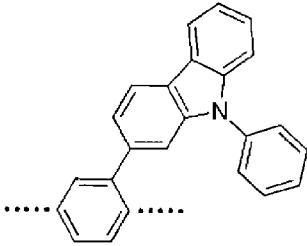
[図6]



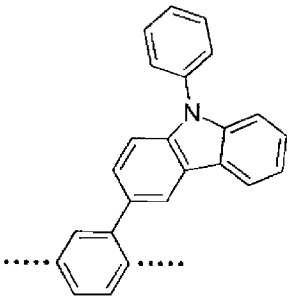
(構造単位 28)



(構造単位 29)



(構造単位 30)

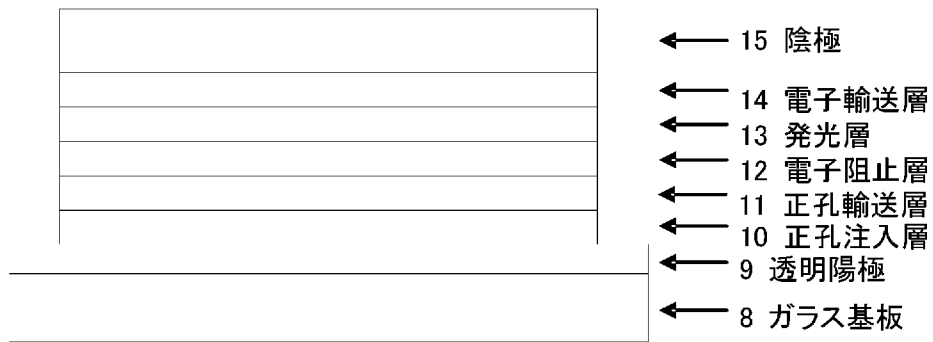


(構造単位 31)

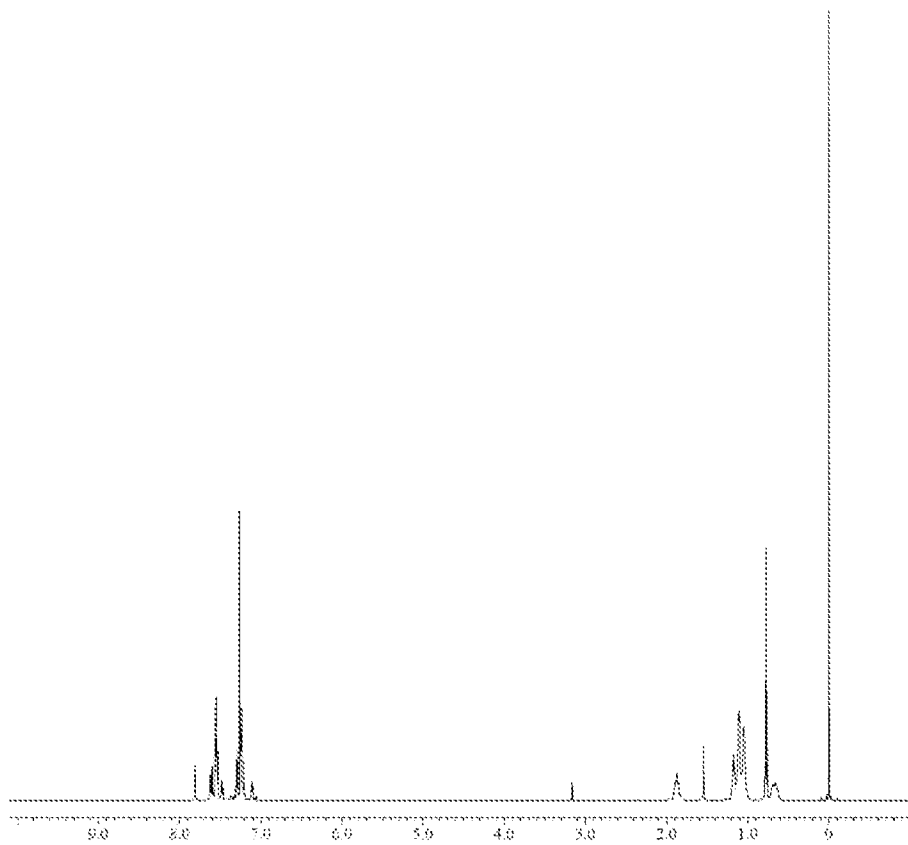
[図7]



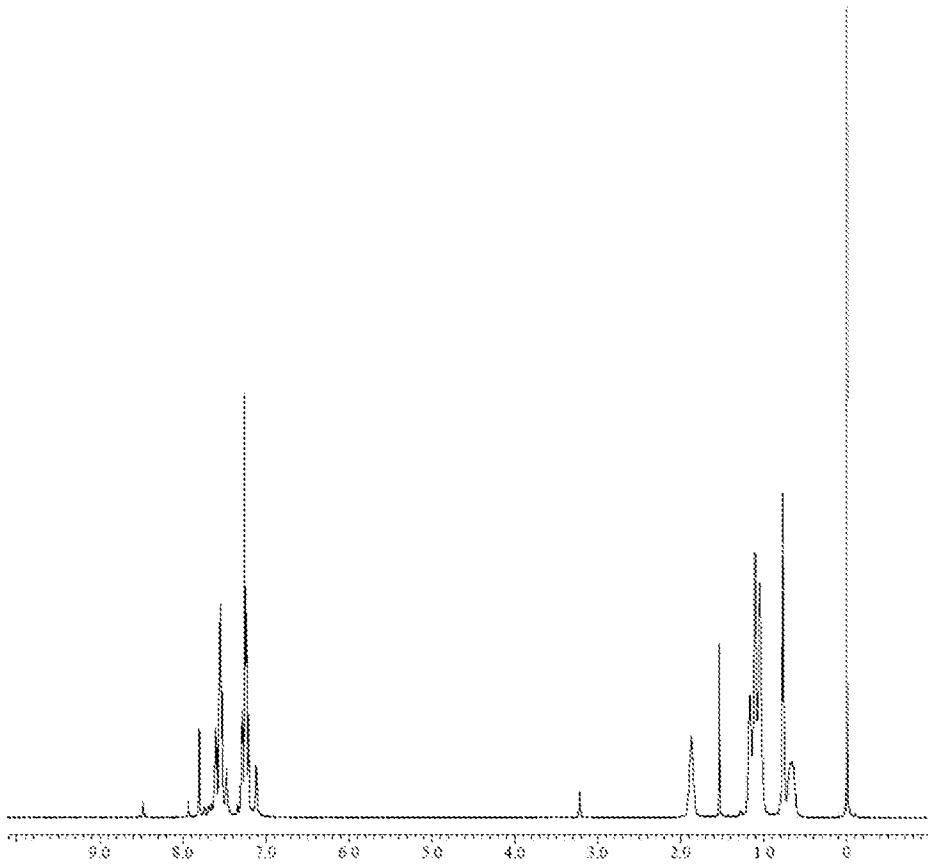
[図8]



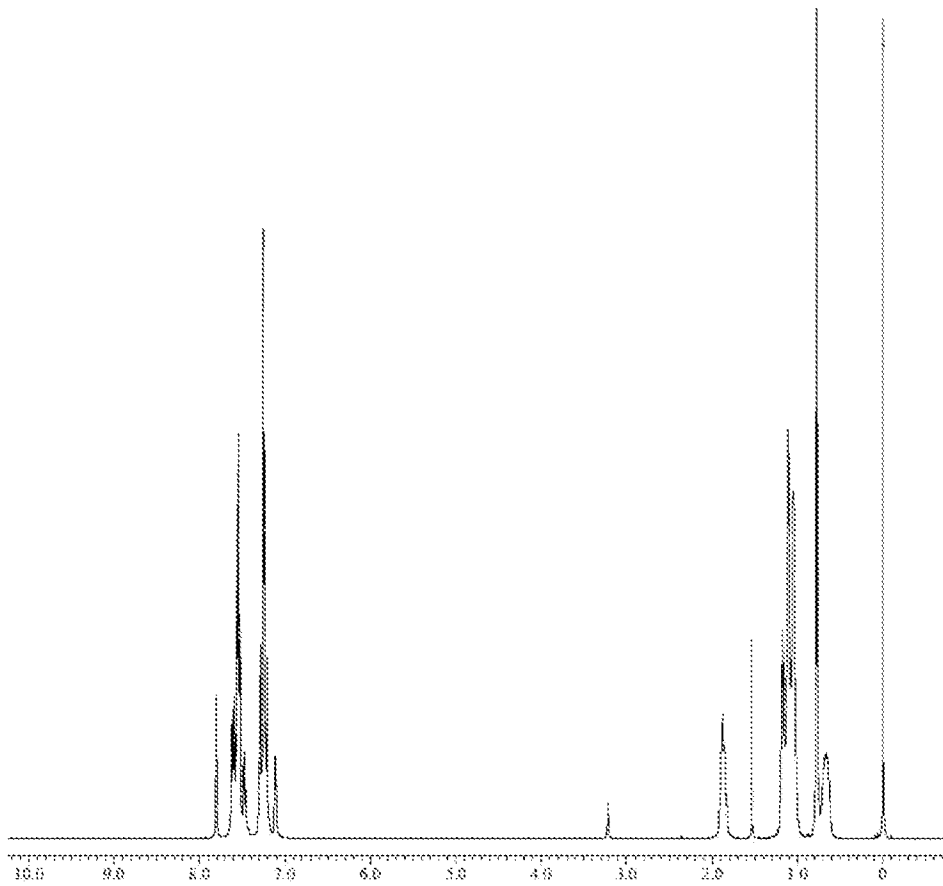
[図9]



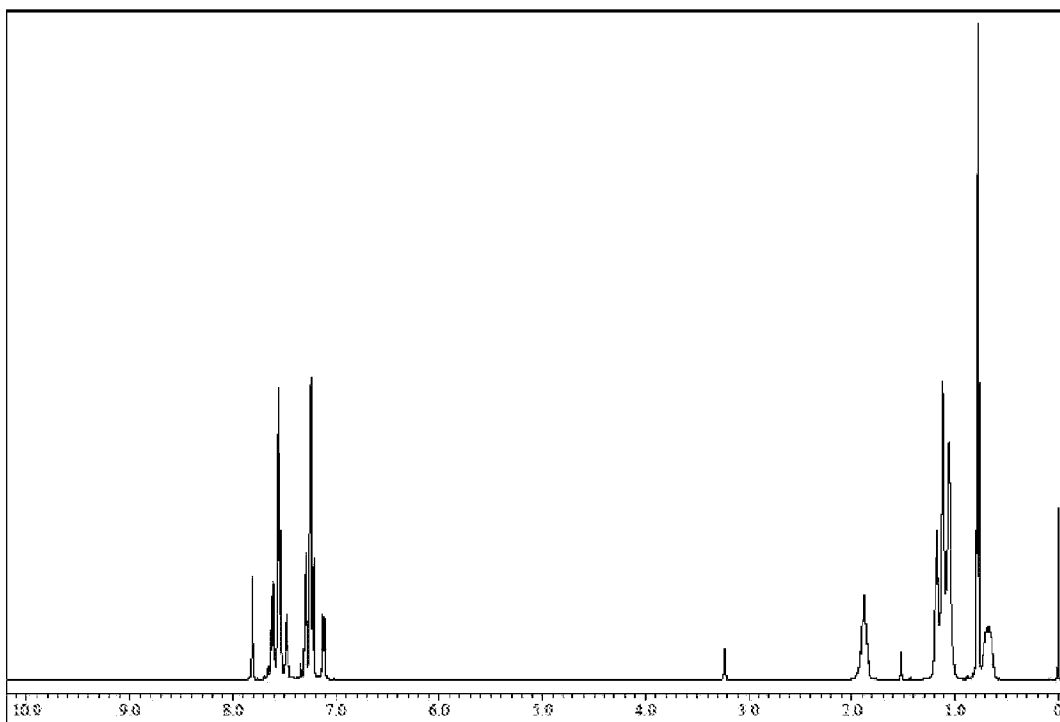
[図10]



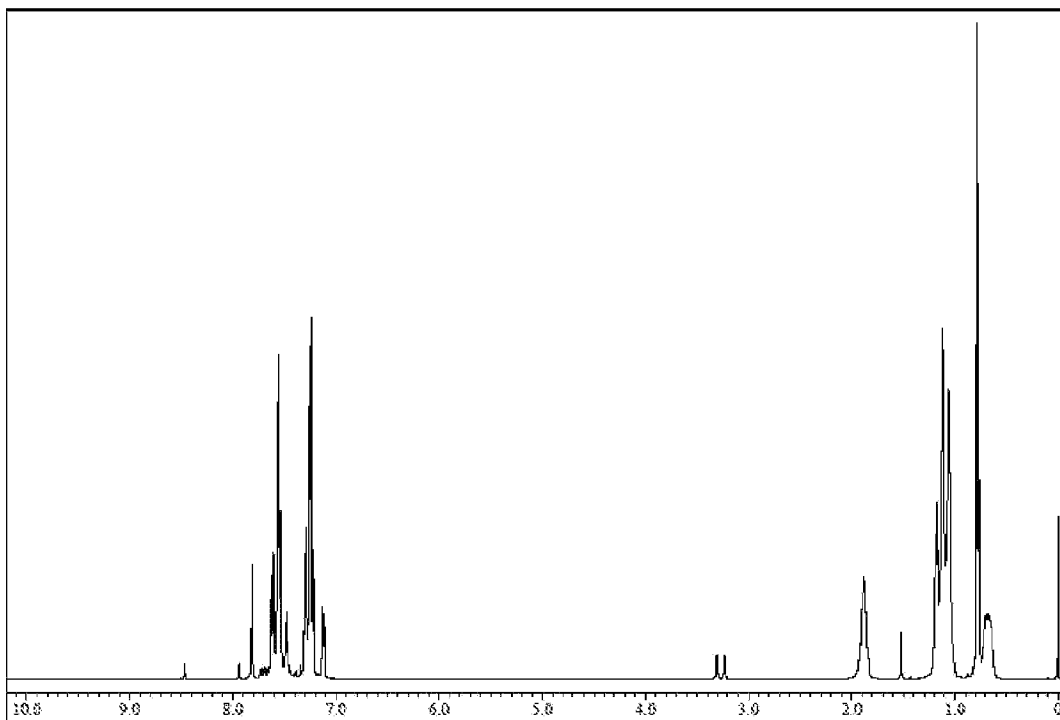
[図11]



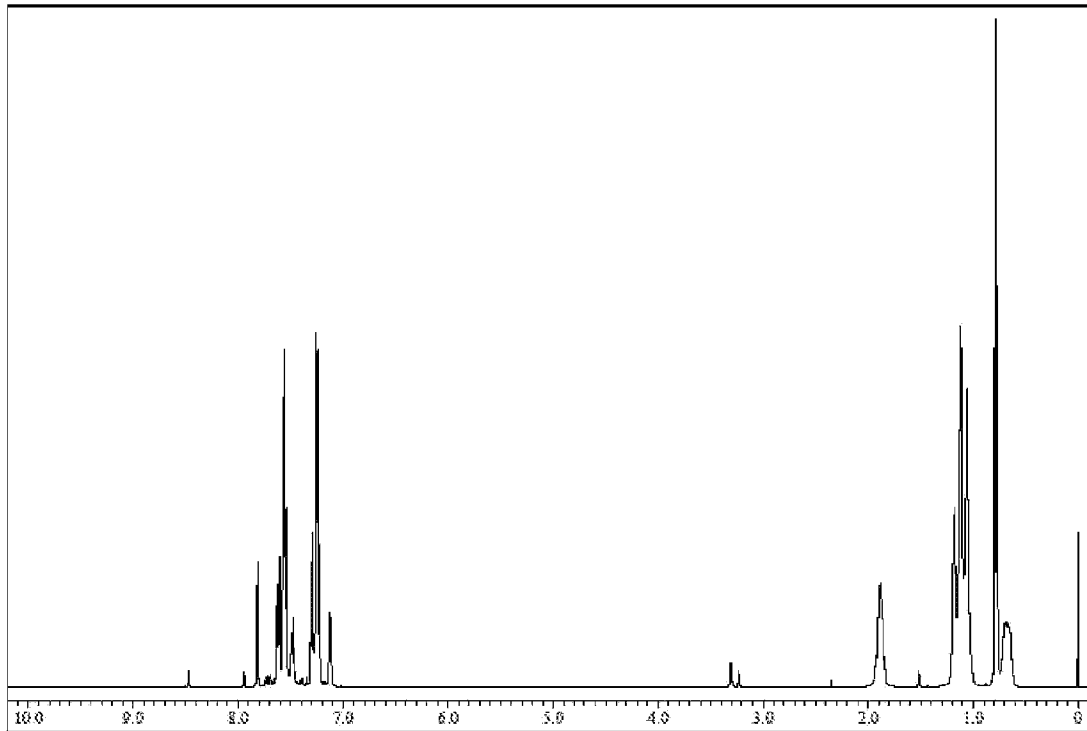
[図12]



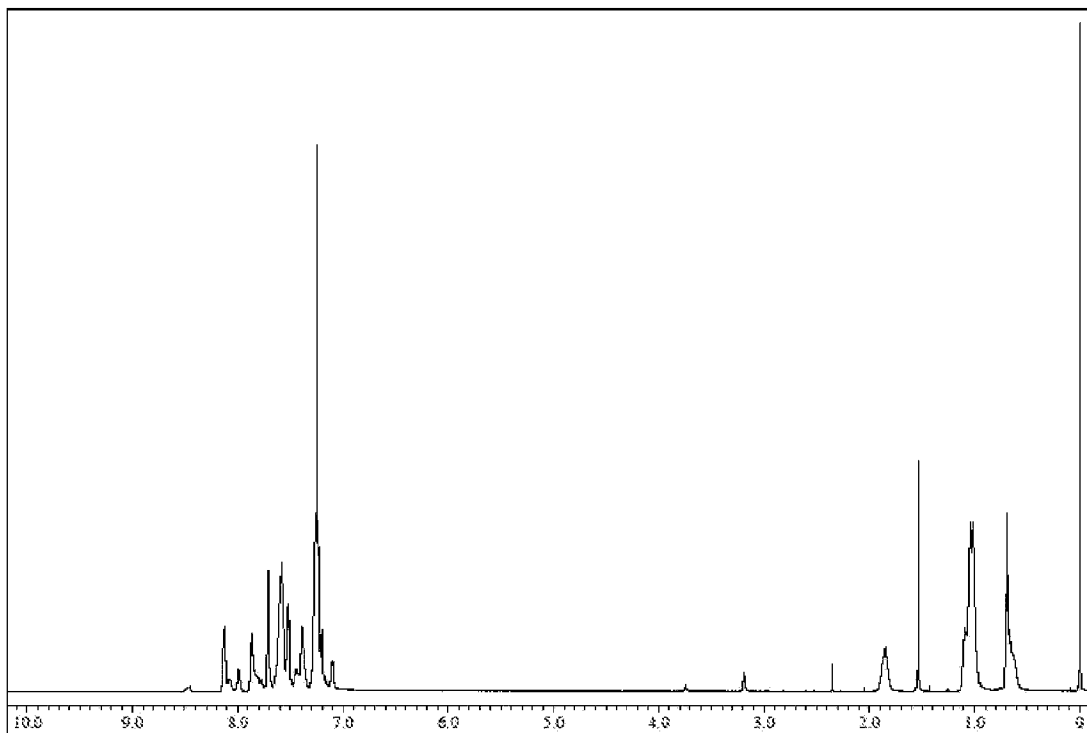
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/011302

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08G 61/12</i> (2006.01)i; <i>H10K 50/00</i> (2023.01)i; <i>H10K 50/15</i> (2023.01)i FI: C08G61/12; H05B33/14 B; H05B33/22 D		
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) C08G61/12; H10K50/00; H10K50/15		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/009069 A1 (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) 09 January 2020 (2020-01-09) claims 1-13, examples 1-5	1-5, 8-12
Y		6-7
X	WO 2021/070878 A1 (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) 15 April 2021 (2021-04-15) claims 1-6, paragraph [0106], examples 2, 3, 5, 6	1-5, 8-12
Y		6-7
Y	WO 2013/180036 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 05 December 2013 (2013-12-05) claims 1-36, examples 16-18, 23, 24	6-7
Y	JP 2011-253722 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 15 December 2011 (2011-12-15) claims 1-10, examples 7, 8	6-7
Y	JP 2010-108921 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 13 May 2010 (2010-05-13) claims 1-22, example 1	6-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 21 April 2023		Date of mailing of the international search report 09 May 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/011302

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/009069	A1	09 January 2020	US 2021/0253785 A1 claims 1-13, examples 1-5	
				EP 3819325 A1	
				CN 112384547 A	
				KR 10-2021-0027250 A	
				TW 202006014 A	
<hr/>					
WO	2021/070878	A1	15 April 2021	US 2022/0352469 A1 claims 1-14, paragraph [0205], examples 2, 3, 5, 6	
				EP 4043512 A1	
				CN 114375510 A	
				KR 10-2022-0079517 A	
				TW 202122446 A	
<hr/>					
WO	2013/180036	A1	05 December 2013	CN 104365180 A	
				KR 10-2015-0016507 A	
				TW 201406547 A	
<hr/>					
JP	2011-253722	A	15 December 2011	(Family: none)	
<hr/>					
JP	2010-108921	A	13 May 2010	(Family: none)	
<hr/>					

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 61/12(2006.01)i; H10K 50/00(2023.01)i; H10K 50/15(2023.01)i FI: C08G61/12; H05B33/14 B; H05B33/22 D		
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（IPC）） C08G61/12; H10K50/00; H10K50/15 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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/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
X	WO 2020/009069 A1 (保土谷化学工業株式会社) 09.01.2020 (2020-01-09) [請求項1]-[請求項13], 実施例1-5	1-5, 8-12
Y		6-7
X	WO 2021/070878 A1 (保土谷化学工業株式会社) 15.04.2021 (2021-04-15) [請求項1]-[請求項6], 段落[0106], 実施例2-3, 5-6	1-5, 8-12
Y		6-7
Y	WO 2013/180036 A1 (三菱化学株式会社) 05.12.2013 (2013-12-05) [請求項1]-[請求項36], 実施例16-18, 23-24	6-7
Y	JP 2011-253722 A (三菱化学株式会社) 15.12.2011 (2011-12-15) [請求項1]-[請求項10], 実施例7-8	6-7
Y	JP 2010-108921 A (三菱化学株式会社) 13.05.2010 (2010-05-13) [請求項1]-[請求項22], 実施例1	6-7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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	21.04.2023	国際調査報告の発送日 09.05.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 小森 勇 4J 4770 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/011302

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/009069	A1	09.01.2020	US	2021/0253785	A1	
					請求項1-13, 実施例1-5		
				EP	3819325	A1	
				CN	112384547	A	
				KR	10-2021-0027250	A	
				TW	202006014	A	
WO	2021/070878	A1	15.04.2021	US	2022/0352469	A1	
					請求項1-14, 段落[0205], 実施例2-3, 5-6		
				EP	4043512	A1	
				CN	114375510	A	
				KR	10-2022-0079517	A	
				TW	202122446	A	
WO	2013/180036	A1	05.12.2013	CN	104365180	A	
				KR	10-2015-0016507	A	
				TW	201406547	A	
JP	2011-253722	A	15.12.2011	(ファミリーなし)			
JP	2010-108921	A	13.05.2010	(ファミリーなし)			