(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
2014 年 11 月 20 日(20.11.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/185079 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 61/12 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/002576

(22) 国際出願日: 2014 年 5 月 16 日(16.05.2014)

(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 2013-105083 2013 年 5 月 17 日(17.05.2013) JP

(71) 出願人: 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目５番２号 Tokyo (JP). 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 藤山 高広(FUJIYAMA, Takahiro). 加藤 朋希(KATO, Tomoki). 舟橋 正和(FUNAHASHI, Masakazu).

(74) 代理人: 鷲田 公一(WASHIDA, Kimihito); 〒1600023 東京都新宿区西新宿１－２３－７ 新宿ファーストウェスト８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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

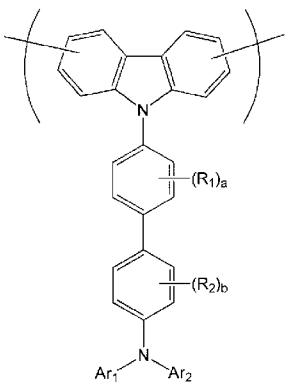
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

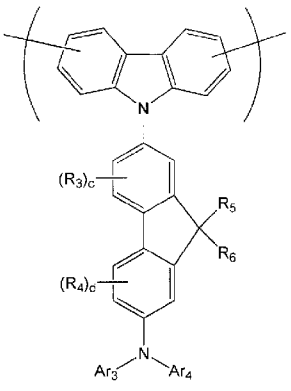
WO 2014/185079 A1

(54) **Title**: POLYMER COMPOUND, MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT USING SAME, AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(54) 発明の名称 : 高分子化合物ならびにそれを用いた有機電界発光素子用材料および有機電界発光素子



(1-1)



(1-2)

(57) **Abstract**: Provided are a polymer compound containing the repeating units represented by formula (1-1) or (1-2), and an organic EL element containing the compound as an organic layer. (In the formula, R1-R6 each independently are a linear or branched alkyl group having 1-20 carbons, a linear or branched alkoxy group having 1-20 carbons, a linear or branched alkylthio group having 1-20 carbons, a linear or branched alkenyl group having 2-20 carbons, a cycloalkyl group having 3-20 carbons, an aryl group having 6-30 ring-forming carbons, or a heteroaryl group having 5-30 ring-forming atoms; a and b each represent an integer of 0-4; c and d each represent an integer of 0-3; and Ar1, Ar2, Ar3, and Ar4 each independently are a substituted or unsubstituted aryl group having 6-30 ring-forming carbons or a substituted or unsubstituted heteroaryl group having 5-30 ring-forming carbons.)

(57) 要約:

[続葉有]

下記式（１－１）または（１－２）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物と、それを有機層として含む有機ＥＬ素子を提供する。〔式中、Ｒ１～Ｒ６は、それぞれ独立に、炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数１～２０の直線状もしくは分岐状のアルキルチオ基、炭素数２～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、又は環形成原子数５～３０のヘテロアリール基であり、　ａおよびｂは、それぞれ０～４の整数を表し、　ｃおよびｄは、それぞれ０～３の整数を表し、　Ａｒ１、Ａｒ２、Ａｒ３およびＡｒ４は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０のヘテロアリール基である〕

明　細　書

発明の名称 ：

高分子化合物ならびにそれを用いた有機電界発光素子用材料および有機電界発光素子

技術分野

[0001] 本発明は、高分子化合物ならびに該高分子化合物を用いた有機電界発光素子用材料および有機電界発光素子に関する。

背景技術

[0002] 近年、有機化合物を用いた機能性材料の研究開発が盛んに実施されている。最近では、発光素子の構成材料に有機化合物を用いた有機電界発光素子（有機エレクトロルミネッセンス素子：有機ＥＬ素子）の開発が精力的に進められている。

[0003] 有機電界発光素子は、発光性有機化合物を含む薄膜を、陽極と陰極間に挟持した構造を有する。有機電界発光素子は、該薄膜に電子および正孔（ホール）を注入して、再結合させることにより励起子（エキシントン）を生成させ、この励起子が失活する際に放出される光を利用して発光する。有機電界発光素子は、数Ｖ～数十Ｖ程度の直流の低電圧で発光が可能であり、また、発光性有機化合物の種類を選択することにより、種々の色（例えば、赤色、青色、緑色）の発光が可能である。このような特徴を有する有機電界発光素子は種々の発光素子、表示素子などへの応用が期待されている。

[0004] 低分子化合物を含む発光性有機化合物を含む膜厚１μｍ以下の薄膜の作製は、真空蒸着法を用いて行うことが一般的であるが、真空蒸着法は、高価な蒸着装置が必要となる上、生産効率が高くなく、基板の大面積化も難しい場合がある。また、低分子化合物を単独で有機電界発光素子に用いた場合には、薄膜の機械的強度や熱的安定性などが劣る場合がある。そのために最近では、印刷法によるパターニングが可能という特徴を有し、大画面ＴＶパネルやフレキシブルシートディスプレイに有利な材料として、発光性有機化合物

として共役系発光高分子を用いた有機電界発光素子（高分子有機電界発光素子）の開発が精力的に進められている。

[0005] 本発明者らも、主鎖にチオフェン誘導体を含有する新規な高分子化合物を開発し、既に提案している（例えば、特許文献１参照）。高分子有機電界発光素子は、塗布や印刷する方法により成膜できる利点があり、種々検討されている（特許文献２～特許文献４）。しかしながら、低分子化合物を用いた有機電界発光素子に比べて発光効率が低いという課題があった。また、高分子化合物を用いた有機電界発光素子は、効率および寿命の点でさらなる向上が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００６－３１６２２４号公報

特許文献2：特開２０１１－１７４０６１号公報

特許文献3：特開２０１２－２１４７３２号公報

特許文献4：特開２０１２－２３６９７０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、有機電界発光素子に適した新たな高分子化合物、および該化合物を含有する有機電界発光素子を提供することである。本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、高い電荷輸送能を有し、均質な薄膜形成を行うことが可能な高分子化合物と、該高分子化合物を使用することにより高効率および長寿命の有機電界発光素子が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

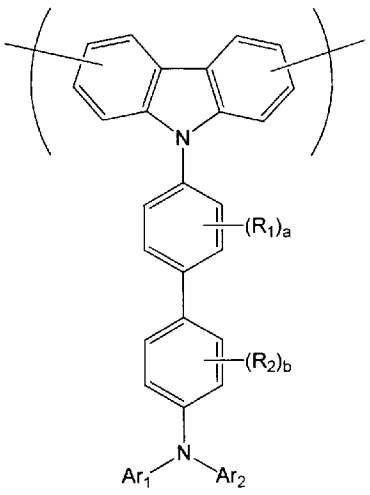
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記課題を解決すべく検討した結果、下記式（１－１）または（１－２）で示される繰り返し単位を含む高分子化合物が、正孔輸送材料等として有用であることを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明は下記

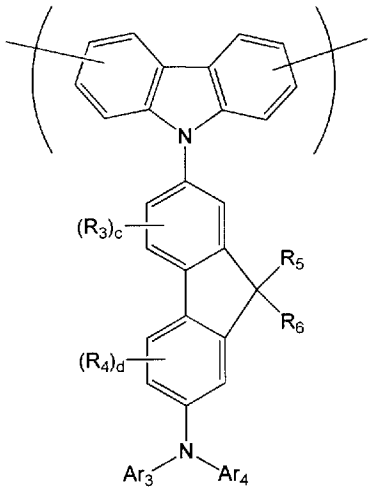
の〔１〕～〔１０〕を提供するものである。

[0009] 〔１〕下記式（１－１）または（１－２）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物。

[化1]



(1-1)



(1-2)

式中、R_1～R_6は、それぞれ独立に、炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数１～２０の直線状もしくは分岐状のアルキルチオ基、炭素数２～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、又は環形成原子数５～３０のヘテロアリール基である。ａおよびｂは、０～４の整数を表す。ｃおよびｄは、０～３の整数を表す。Ar_1～Ar_4は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０のヘテロアリール基である。

[0010] 〔２〕前記R_1～R_6は、炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数２～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、又は環形成原子数５～３０のヘテロアリール基である、〔１〕に記載の高分子化合物。

[0011] 〔３〕前記R_1～R_6は、炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル

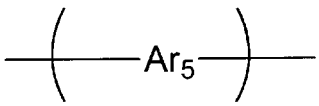
基、炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数１～２０の直線状もしくは分岐状のアルキルチオ基、炭素数２～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～２４のアリール基、又は環形成原子数５～２４のヘテロアリール基である、〔１〕に記載の高分子化合物。

[0012] 〔４〕前記R_1～R_6は、炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数２～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～２４のアリール基、又は環形成原子数５～２４のヘテロアリール基である、〔１〕に記載の高分子化合物。

[0013] 〔５〕Ar_1、Ar_2、Ar_3およびAr_4は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～２４のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数５～２４のヘテロアリール基である、〔２〕～〔４〕のいずれかに記載の高分子化合物。

[0014] 〔６〕下記式（２）で表される繰り返し単位をさらに含む、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の高分子化合物。

[化2]

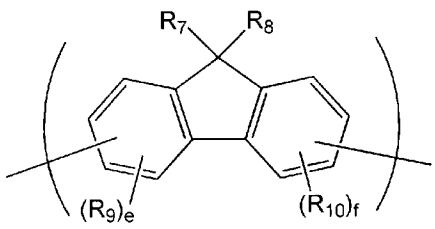


(2)

式中、Ar_5は、環形成炭素数６～２４のアリーレン基、又は環形成原子数５～２４のヘテロアリーレン基である。

[0015] 〔７〕下記式（３）で表される繰り返し単位をさらに含む、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の高分子化合物。

[化3]

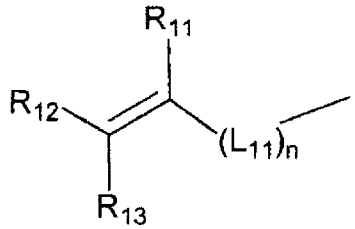


(3)

式中、R_7、R_8、R_9およびR_{10}は、それぞれ独立に、炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数２～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、又は環形成原子数５～３０のヘテロアリール基である。R_9およびR_{10}は、それぞれ互いに結合して炭化水素環を形成してもよい。ｅおよびｆは、０～３の整数を表す。また、ｅまたはｆが２である場合に、隣接するR_9同士または隣接するR_{10}同士は、互いに結合して炭化水素環を形成してもよい。式中、R_7、R_8、R_9およびR_{10}の少なくとも１つに重合性官能基を含む基が置換されてなる。

[0016] 〔８〕前記重合性官能基を含む基が、下記式（ｉ）で表わされる基；下記式（ｉｉ）で表わされる基；下記式（ｉｉｉ）で表わされる基；下記式（ｉｖ）で表わされる基；下記式（ｖ）で表わされる基；並びに、下記式（ｉ）～（ｖ）で表わされる基以外の、置換もしくは無置換のノルボルネン骨格を有する基、置換もしくは無置換のエポキシ基又はオキセタン基を有する基、ラクトン構造もしくはラクタム構造を有する基、シクロオクタテトラエン基、１，５－シクロオクタジエン基、１，ω－ジエン基、Ｏ－ジビニルベンゼン基、及び１，ω－ジイン基からなる群から選択される環化重合又は開環重合可能な官能基を含む基、である〔７〕に記載の高分子化合物。

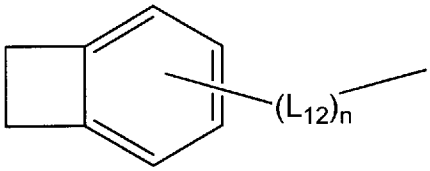
[化4]



(i)

式中、R_{11}、R_{12}及びR_{13}は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基である。L_{11}は２価の連結基である。ｎは０又は１の整数であり、ｎが０の場合L_{11}は単結合である。

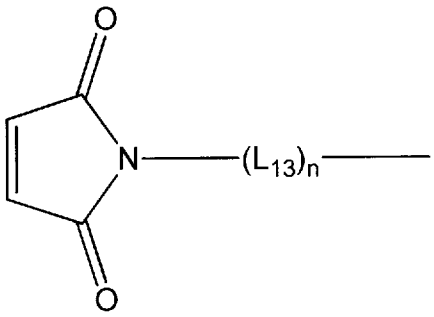
[化5]



（ ii）

式中、L_{12}は２価の連結基である。ｎは０又は１の整数であり、ｎが０の場合L_{12}は単結合である。

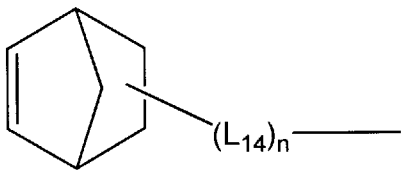
[化6]



（ iii）

式中、L_{13}は２価の連結基である。ｎは０又は１の整数であり、ｎが０の場合L_{13}は単結合である。

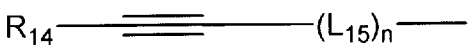
[化7]



（ iv）

式中、L_{14}は２価の連結基である。ｎは０又は１の整数であり、ｎが０の場合L_{14}は単結合である。

[化8]



（ v）

式中、R_{14}は、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数６～２４のアリール基である。L_{15}は２価の連結基である。ｎは０又は１の整数であり、ｎが０の場合L_{15}は単結合である。

[0017] 〔９〕上記〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の高分子化合物を含有する有機電界発光素子用材料。

[0018] 〔１０〕一対の電極間に、〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の高分子化合物を少なくとも一種含有する層を、少なくとも一層挟持してなる有機電界発光素子。

[0019] 〔１１〕前記高分子化合物を含有する層が、電荷注入輸送層である〔１０〕記載の有機電界発光素子。

[0020] 〔１２〕電荷注入輸送層が正孔注入輸送層である〔１１〕記載の有機電界発光素子。

[0021] 〔１３〕一対の電極間に発光層として、該高分子化合物以外の発光機能を有する化合物を含有する層を有する〔１０〕～〔１２〕のいずれかに記載の有機電界発光素子。

[0022] 〔１４〕一対の電極間に電子注入輸送層として、該高分子化合物以外の電子注入機能を有する化合物を含有する層を有する〔１０〕～〔１３〕のいずれかに記載の有機電界発光素子。

発明の効果

[0023] 本発明の高分子化合物を含む有機電界発光素子用材料を用いた有機電界発光素子は、発光効率が高く素子寿命が長い。

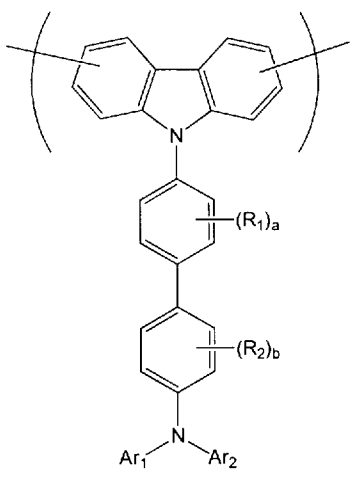
発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明を説明する。

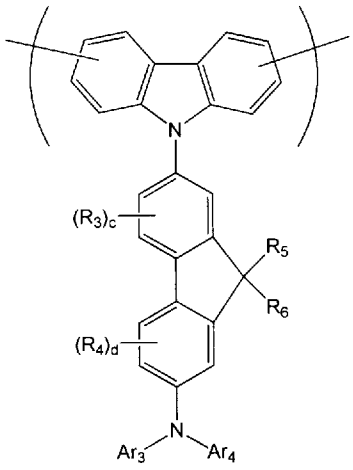
[0025] ＜高分子化合物＞

本発明の高分子化合物は、下記式（１－１）または（１－２）で表される繰り返し単位を含む。式（１－１）または（１－２）で表される繰り返し単位は、１種類のみ含まれていても、２種以上含まれていてもよい。式（１－１）または（１－２）で表される繰り返し単位が２種以上含まれる場合には、繰り返し単位が交互またはランダムに結合していてもよいし、ある種類の単位が連続した後に別の種類の単位が連続するものでもよい。

[化9]



(1-1)



(1-2)

[0026] 前記式（１－１）または（１－２）において、R_1～R_6は、それぞれ独立に、炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数１～２０の直線状もしくは分岐状のアルキルチオ基、炭素数２～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、又は環形成原子数５～３０のヘテロアリール基である。

[0027] 前記式（１－１）または（１－２）において、R_1～R_6は、それぞれ独立に、炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数２～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、又は環形成原子数５～３０のヘテロアリール基であることが好ましい。

[0028] 前記式（１－１）または（１－２）において、R_1～R_6は、それぞれ独立に、炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数１～２０の直線状もしくは分岐状のアルキルチオ基、炭素数２～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～２４のアリール基、又は環形成原子数５～２４のヘテロアリール基であることが好ましい。

[0029] 前記式（１－１）または（１－２）において、R_1～R_6は、それぞれ独立に、炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数２～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～２４のアリール基、又は環形成原子数５～２４のヘテロアリール基であることが好ましい。

[0030] ａおよびｂは、０～４の整数を表す。ｃおよびｄは、０～３の整数を表す。

[0031] Ar_1～Ar_4は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０のヘテロアリール基である。Ar_1～Ar_4は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～２４のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数５～２４のヘテロアリール基であることが好ましい。

[0032] 炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基の具体例には、メチル基、エチル基、プロピル基、ｉ－プロピル基、ブチル基、ｉ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、２－エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、３，７－ジメチルオクチル基、ラウリル基などが含まれる。高分子化合物の有機溶媒への溶解性、素子特性、製造面の観点から、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、２－エチルヘキシル基、デシル基、３，７－ジメチルオクチル基が好ましい。

[0033] 炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基の具体例には、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ｉ－プロピルオキシ基、ブトキシ基、ｉ－ブトキシ基、ｔ－ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、２－エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、３，７－ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基等が含まれる。高分子化合物の有機溶媒への溶解性、素子特性、製造面の観点から、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、２－エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、３，７－ジメチルオクチルオキシ基が好ましい。

[0034] 炭素数１～２０の直線状もしくは分岐状のアルキルチオ基の具体例には、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ｉ－プロピルチオ基、ブチルチオ基、ｉ－ブチルチオ基、ｔ－ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、２－エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、３，７－ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基等が含まれる。高分子化合物の有機溶媒への溶解性、素子特性、製造面の観点から、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、２－エチルヘキシルチオ基、デシルチオ基、３，７－ジメチルオクチルチオ基が好ましい。

[0035] 炭素数２～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基の具体例には、ビニル基、アリル基、１－ブテニル基、２－ブテニル基、３－ブテニル基、１，３－ブタンジエニル基、１－メチルビニル基、スチリル基、２，２－ジフェニルビニル基、１，２－ジフェニルビニル基、１－メチルアリル基、１，１－ジメチルアリル基、２－メチルアリル基、１－フェニルアリル基、２－フェニルアリル基、３－フェニルアリル基、３，３－ジフェニルアリル基、１，２－ジメチルアリル基、１－フェニル－１－ブテニル基、３－フェニル－１－ブテニル基等が含まれる。高分子化合物の有機溶媒への溶解性、素子特性、製造面の観点から、スチリル基、２，２－ジフェニルビニル基、１，２－ジフェニルビニル基が好ましい。

[0036] 炭素数３～２０のシクロアルキル基の具体例には、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が含まれ、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が好ましい。

[0037] アリール基は、芳香族炭化水素から水素原子を１個除いた原子団であり、縮合環を有するもの、独立したベンゼン環又は縮合環２個以上が直接又はビニレン等の基を介して結合したものも含まれる。環形成炭素数６～３０のアリール基の具体例には、フェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、１－アントラセニル基、２－アントラセニル基、９－アントラセニル基、１－フェナントリル基、２－フェナントリル基、３－フェナントリル基、４－フ

ェナントリル基、９－フェナントリル基、１－ナフタセニル基、２－ナフタセニル基、９－ナフタセニル基、１－ピレニル基、２－ピレニル基、４－ピレニル基、フルオレニル基、２－ビフェニルイル基、３－ビフェニルイル基、４－ビフェニルイル基、ｐ－ターフェニル－４－イル基、ｐ－ターフェニル－３－イル基、ｐ－ターフェニル－２－イル基、ｍ－ターフェニル－４－イル基、ｍ－ターフェニル－３－イル基、ｍ－ターフェニル－２－イル基等が含まれる。フェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、４－ビフェニルイル基、ｐ－ターフェニル－４－イル基、フルオレニル基が好ましい。

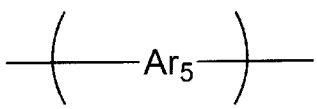
[0038] ヘテロアリール基は、複素環式化合物から水素原子１個を除いた残りの原子団をいう。環形成原子数５～３０のヘテロアリール基の具体例には、１－ピロリル基、２－ピロリル基、３－ピロリル基、２－フリル基、３－フリル基、２－チエニル基、３－チエニル基、３－ピリジニル基、３－ピリジニル基、４－ピリジニル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、イミダゾリル基、チアゾリル基、ピラゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、トリアゾリル基、１－インドリル基、２－インドリル基、３－インドリル基、４－インドリル基、５－インドリル基、６－インドリル基、７－インドリル基、１－イソインドリル基、２－イソインドリル基、３－イソインドリル基、４－イソインドリル基、５－イソインドリル基、６－イソインドリル基、７－イソインドリル基、２－ベンゾフラニル基、３－ベンゾフラニル基、４－ベンゾフラニル基、５－ベンゾフラニル基、６－ベンゾフラニル基、７－ベンゾフラニル基、１－イソベンゾフラニル基、３－イソベンゾフラニル基、４－イソベンゾフラニル基、５－イソベンゾフラニル基、６－イソベンゾフラニル基、７－イソベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、インドリジニル基、キノリジニル基、２－キノリル基、３－キノリル基、４－キノリル基、５－キノリル基、６－キノリル基、７－キノリル基、８－キノリル基、１－イソキノリル基、３－イソキノリル基、４－イソキノリル基、５－イソキノリル基、６－イソキノリル基、７－イソキノリル基、８－イソキノ

リル基、シンノリル基、フタラジニル基、キナゾリニル基、２－キノキサリニル基、５－キノキサリニル基、６－キノキサリニル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズオキサゾリル基、ベンズチアゾリル基、インダゾリル基、ベンズイソキサゾリル基、ベンズイソチアゾリル基、１－カルバゾリル基、２－カルバゾリル基、３－カルバゾリル基、４－カルバゾリル基、９－カルバゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基、１－フェナントリジニル基、２－フェナントリジニル基、３－フェナントリジニル基、４－フェナントリジニル基、６－フェナントリジニル基、７－フェナントリジニル基、８－フェナントリジニル基、９－フェナントリジニル基、１０－フェナントリジニル基、１－アクリジニル基、２－アクリジニル基、３－アクリジニル基、４－アクリジニル基、９－アクリジニル基、１，７－フェナントロリン－２－イル基、１，７－フェナントロリン－３－イル基、１，７－フェナントロリン－４－イル基、１，７－フェナントロリン－５－イル基、１，７－フェナントロリン－６－イル基、１，７－フェナントロリン－８－イル基、１，７－フェナントロリン－９－イル基、１，７－フェナントロリン－１０－イル基、１，８－フェナントロリン－２－イル基、１，８－フェナントロリン－３－イル基、１，８－フェナントロリン－４－イル基、１，８－フェナントロリン－５－イル基、１，８－フェナントロリン－６－イル基、１，８－フェナントロリン－７－イル基、１，８－フェナントロリン－９－イル基、１，８－フェナントロリン－１０－イル基、１，９－フェナントロリン－２－イル基、１，９－フェナントロリン－３－イル基、１，９－フェナントロリン－４－イル基、１，９－フェナントロリン－５－イル基、１，９－フェナントロリン－６－イル基、１，９－フェナントロリン－７－イル基、１，９－フェナントロリン－８－イル基、１，９－フェナントロリン－１０－イル基、１，１０－フェナントロリン－２－イル基、１，１０－フェナントロリン－３－イル基、１，１０－フェナントロリン－４－イル基、１，１０－フェナントロリン－５－イル基、２，９－フェナントロリン－１－イル基、２，９－フェナントロリン－３－イル基、２，９－フェナントロリン

－４－イル基、２，９－フェナントロリン－５－イル基、２，９－フェナントロリン－６－イル基、２，９－フェナントロリン－７－イル基、２，９－フェナントロリン－８－イル基、２，９－フェナントロリン－１０－イル基、２，８－フェナントロリン－１－イル基、２，８－フェナントロリン－３－イル基、２，８－フェナントロリン－４－イル基、２，８－フェナントロリン－５－イル基、２，８－フェナントロリン－６－イル基、２，８－フェナントロリン－７－イル基、２，８－フェナントロリン－９－イル基、２，８－フェナントロリン－１０－イル基、２，７－フェナントロリン－１－イル基、２，７－フェナントロリン－３－イル基、２，７－フェナントロリン－４－イル基、２，７－フェナントロリン－５－イル基、２，７－フェナントロリン－６－イル基、２，７－フェナントロリン－８－イル基、２，７－フェナントロリン－９－イル基、２，７－フェナントロリン－１０－イル基、１－フェナジニル基、２－フェナジニル基、１－フェノチアジニル基、２－フェノチアジニル基、３－フェノチアジニル基、４－フェノチアジニル基、１０－フェノチアジニル基、１－フェノキサジニル基、２－フェノキサジニル基、３－フェノキサジニル基、４－フェノキサジニル基、１０－フェノキサジニル基、２－オキサゾリル基、４－オキサゾリル基、５－オキサゾリル基、２－オキサジアゾリル基、５－オキサジアゾリル基、３－フラザニル基、及びキサンテニル基などが含まれる。好ましくはフリル基、チエニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチオフェニル基である。

[0039] 本発明の高分子化合物は、さらに、下記式（２）で表される繰り返し単位を含んでいてもよい。

[化10]



(2)

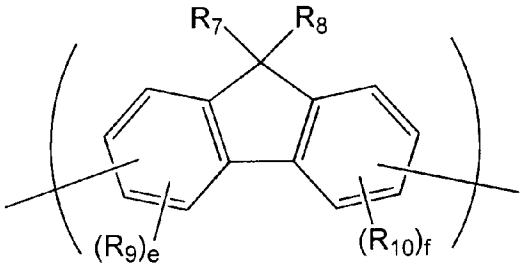
式中、Ａｒ$_5$は、環形成炭素数６～２４のアリーレン基、又は環形成原子数５～２４のヘテロアリーレン基である。

[0040] アリーレン基は、前記アリール基からそれぞれ水素原子を１個除いて得られる２価の基から選択される。アリーレン基の具体例には、フェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、クォーターフェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基、フェナントリレン基、クリセニレン基、ピレニレン基、ペリレニレン基、フルオレニレン基等が含まれる。好ましくは、フェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、フルオレニレン基、ナフチレン基、フェナントリレン基であり、さらに好ましくはフェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、ナフチレン基、フェナントリレン基又はフルオレニレン基である。

[0041] ヘテロアリーレン基は、前記ヘテロアリール基からそれぞれ水素原子を１個除いて得られる２価の基から選択される。ヘテロアリーレン基の具体例には、ピリジン－ジイル、ピラジン－ジイル、キノリン－ジイル、イソキノリン－ジイル、アクリジン－ジイル、フェナントロリン－ジイル、フラン－ジイル、ピロール－ジイル、チオフェン－ジイル、オキサゾール－ジイル、オキサジアゾール－ジイル、チアジアゾール－ジイル、トリアゾール－ジイル、ベンゾオキサゾール－ジイル、ベンゾオキサジアゾール－ジイル、ベンゾチアジアゾール－ジイル、ベンゾトリアゾール－ジイル、ベンゾチオフェン－ジイル、ベンゾフランージイル、ジベンゾチオフェンージイル、ジベンゾフランージイルなどが含まれる。

[0042] 本発明の高分子化合物は、さらに、下記式（３）で表される繰り返し単位を含んでいてもよい。

[化11]



(3)

[0043] 式中、R_7、R_8、R_9およびR_{10}は、それぞれ独立に、炭素数１～２０の直

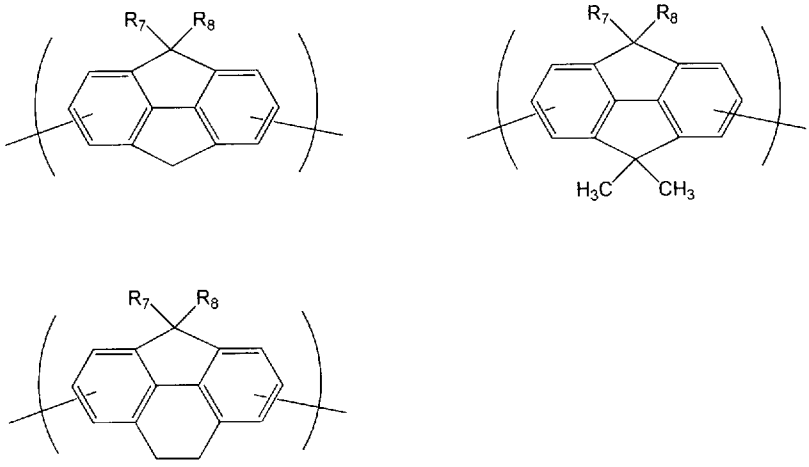
鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数２～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、又は環形成原子数５～３０のヘテロアリール基である。

[0044] また、式中、R_7、R_8、R_9およびR_{10}は、それぞれ独立に、炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数２～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～２４のアリール基、又は環形成原子数５～２４のヘテロアリール基であることが好ましい。

[0045] R_7、R_8、R_9およびR_{10}が示すアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基の例には、式（１－１）または式（１－２）のR_1～R_6が示すアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基と同様の置換基が含まれる。

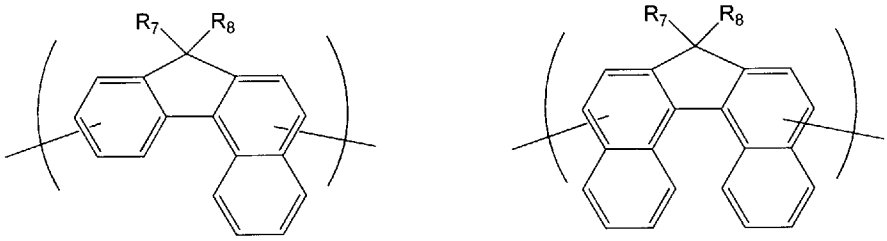
[0046] R_9およびR_{10}は、それぞれ互いに結合して炭化水素環を形成してもよい。R_9とR_{10}とが結合して形成する環の例には、以下のような環が含まれる。

[化12]



[0047] ｅおよびｆは、それぞれ０～３の整数を表す。また、ｅまたはｆが２である場合に、隣接するR_9同士または隣接するR_{10}同士は、互いに結合して炭化水素環を形成してもよい。隣接するR_9同士、隣接するR_{10}同士が形成する炭化水素環の例には、以下のような環が含まれる。

[化13]



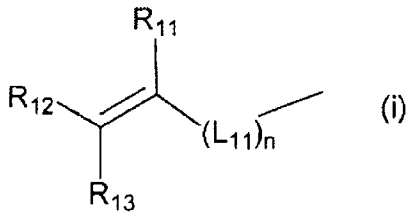
[0048] R_7、R_8、R_9およびR_{10}の少なくとも１つに重合性官能基を含む基が置換されている。

[0049] 重合性官能基とは、熱および／または活性エネルギー線の照射により、あるいは、増感剤などの他分子からエネルギーを受け取ることにより、近傍に存在する他分子と反応して新規な化学結合を生成する基である。

[0050] 重合性官能基は、特に制限されるものではないが、不飽和二重結合、環状エーテル、ベンゾシクロブタン環等を含む基が好ましい。

[0051] なかでも、重合性官能基は、高分子化合物が不溶化し易いという点から、好ましくは下記式（ｉ）で表わされる基；下記式（ｉｉ）で表わされる基；下記式（ｉｉｉ）で表わされる基；下記式（ｉｖ）で表わされる基；下記式（ｖ）で表わされる基；又は下記式（ｉ）～（ｖ）で表わされる基以外の、置換もしくは無置換のノルボルネン骨格を有する基、置換もしくは無置換のエポキシ基又はオキセタン基を有する基、ラクトン構造もしくはラクタム構造を有する基、シクロオクタテトラエン基、１，５－シクロオクタジエン基、１，ω－ジエン基、Ｏ－ジビニルベンゼン基、及び１，ω－ジイン基からなる群から選択される環化重合又は開環重合可能な官能基を含む基である。

[化14]

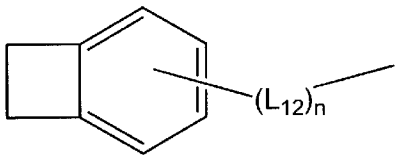


(i)

式中、R_{11}、R_{12}及びR_{13}は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、又は置換もしくは無

置換の環形成炭素数６～３０のアリール基である。Ｌ$_{11}$は２価の連結基である。ｎは０又は１の整数であり、ｎが０の場合Ｌ$_{11}$は単結合である。

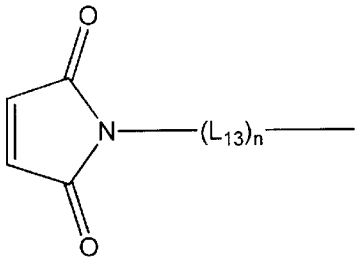
[化15]



（ ii）

式中、Ｌ$_{12}$は２価の連結基である。ｎは０又は１の整数であり、ｎが０の場合Ｌ$_{12}$は単結合である。

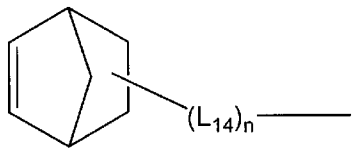
[化16]



（ iii）

式中、Ｌ$_{13}$は２価の連結基である。ｎは０又は１の整数であり、ｎが０の場合Ｌ$_{13}$は単結合である。

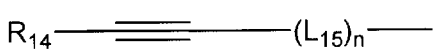
[化17]



（ iv）

式中、Ｌ$_{14}$は２価の連結基である。ｎは０又は１の整数であり、ｎが０の場合Ｌ$_{14}$は単結合である。

[化18]



（ v）

式中、Ｒ$_{14}$は、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基である。Ｌ$_{15}$は２価の連結基である。ｎは０又は１の整数であり、ｎが０の場合Ｌ$_{15}$は単結合である。

[0052] 式（ｉ）におけるR_{11}、R_{12}及びR_{13}；式（ｖ）におけるR_{14}が示すアルキル基およびアリール基の例には、式（１－１）または式（１－２）のR_1～R_6が示すアルキル基およびアリール基と同様の置換基が含まれる。

[0053] また、式（ｉ）におけるR_{11}、R_{12}及びR_{13}；式（ｖ）におけるR_{14}が示すアリール基は、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～２４のアリール基であることが好ましい。

[0054] 式（ｉ）～（ｖ）において、L_{11}～L_{15}が示す２価の連結基は、好ましくは－L_{21}－、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（＝Ｏ）－、－Ｃ（＝Ｏ）NR_{15}－、－NR_{16}Ｃ（＝Ｏ）－、－NR_{17}－、－Ｓ－、及び－Ｃ（＝Ｓ）－で表わされる２価の連結基のいずれかを含む基、又は２以上のこれら連結基が任意の順序で結合した基を含む。

[0055] L_{21}は、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～２４のアリーレン基、置換もしくは無置換の環形成原子数３～２４の２価の複素環基、置換もしくは無置換の炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、置換もしくは無置換のビニレン基、置換もしくは無置換のビニリデン基、及びエチニレン基からなる群から選択される連結基、またはこれらの群から選択される２以上の基が任意の順序で結合してなる連結基である。

[0056] L_{21}は、好ましくは置換もしくは無置換の炭素数３～１２の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基を含む連結基である。L_{21}が炭素数３～１２の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基を含むことで、本発明の高分子化合物の塗布溶媒への溶解性が向上できる。

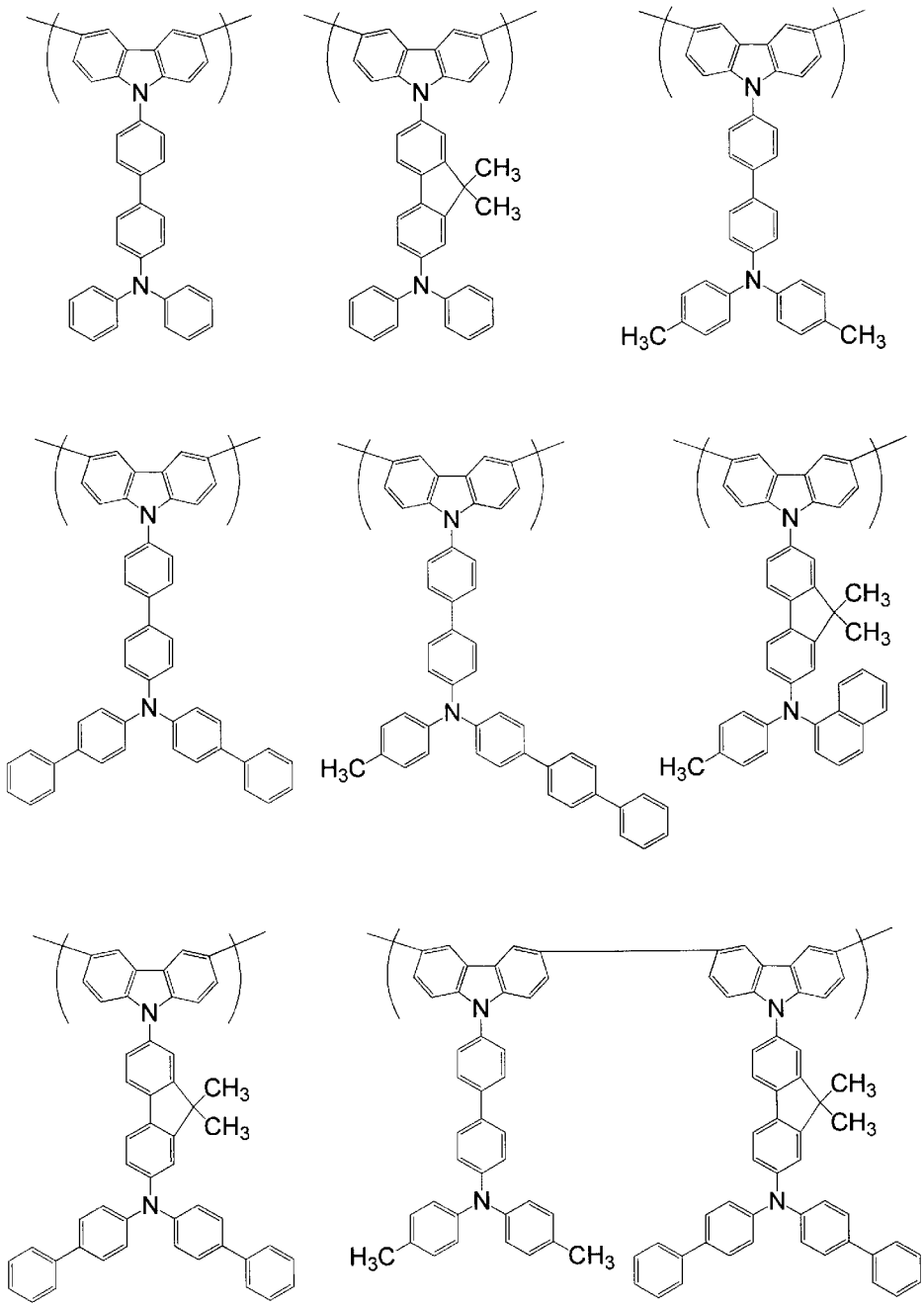
[0057] R_{15}～R_{17}は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、及び置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基からなる群から選択される。

[0058] また、R_{15}～R_{17}は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、及び置換もしくは無置換の環形成炭素数６～２４のアリール基からなる群から選択されることが好ましい。

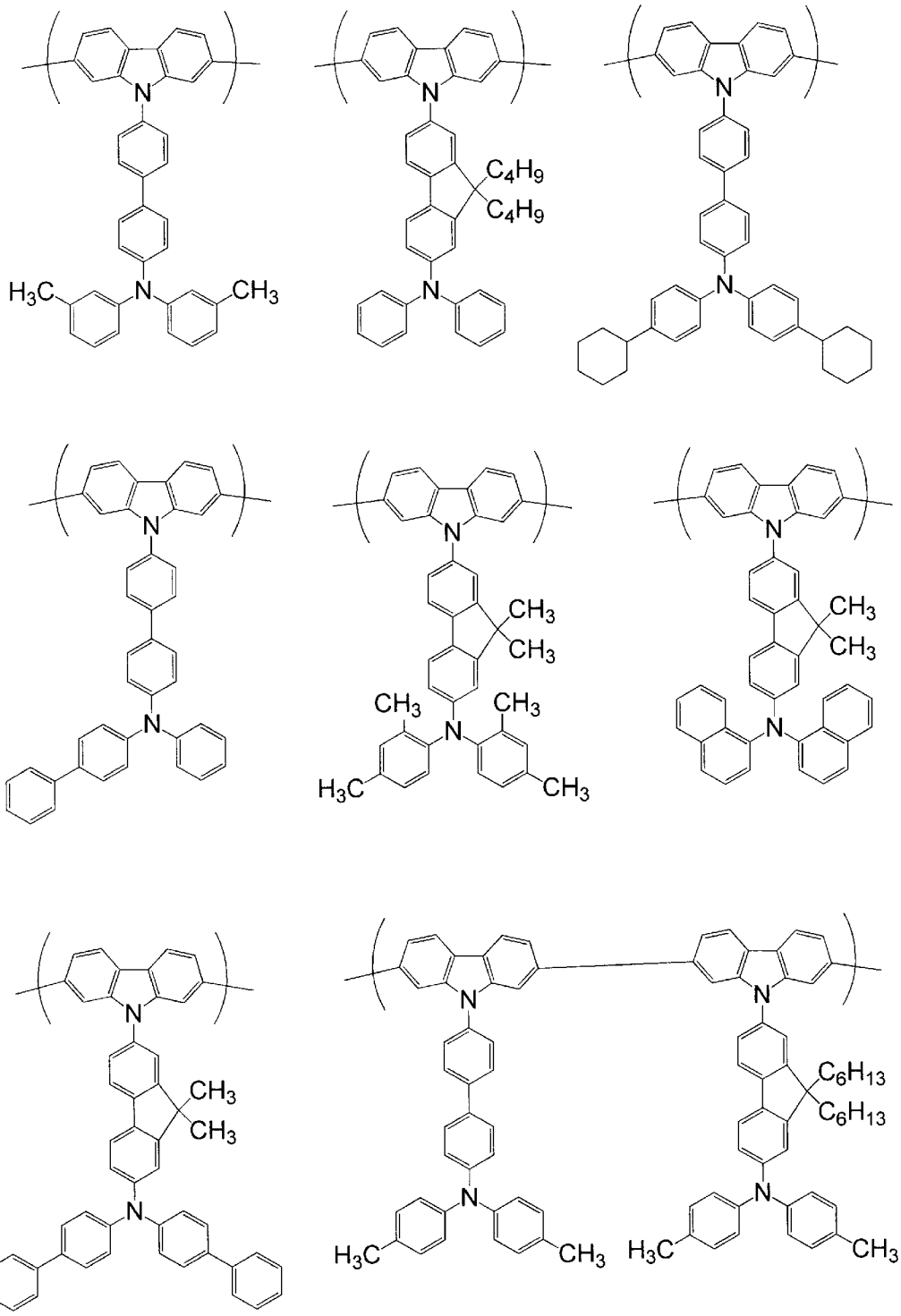
[0059] L_{11}～L_{15}が上記のような連結基であると、本発明の高分子化合物の塗布溶媒への溶解性が向上する。また、本発明の高分子化合物の重合反応率が高くなり、未反応重合性基が低減される。そのため、有機デバイス、特に有機電界発光素子の耐久性及び寿命を向上させることができる。

[0060] 以下に本発明の高分子化合物の具体例を記載するが、本発明の化合物は下記化合物に限定されない。

[0061] [化19]

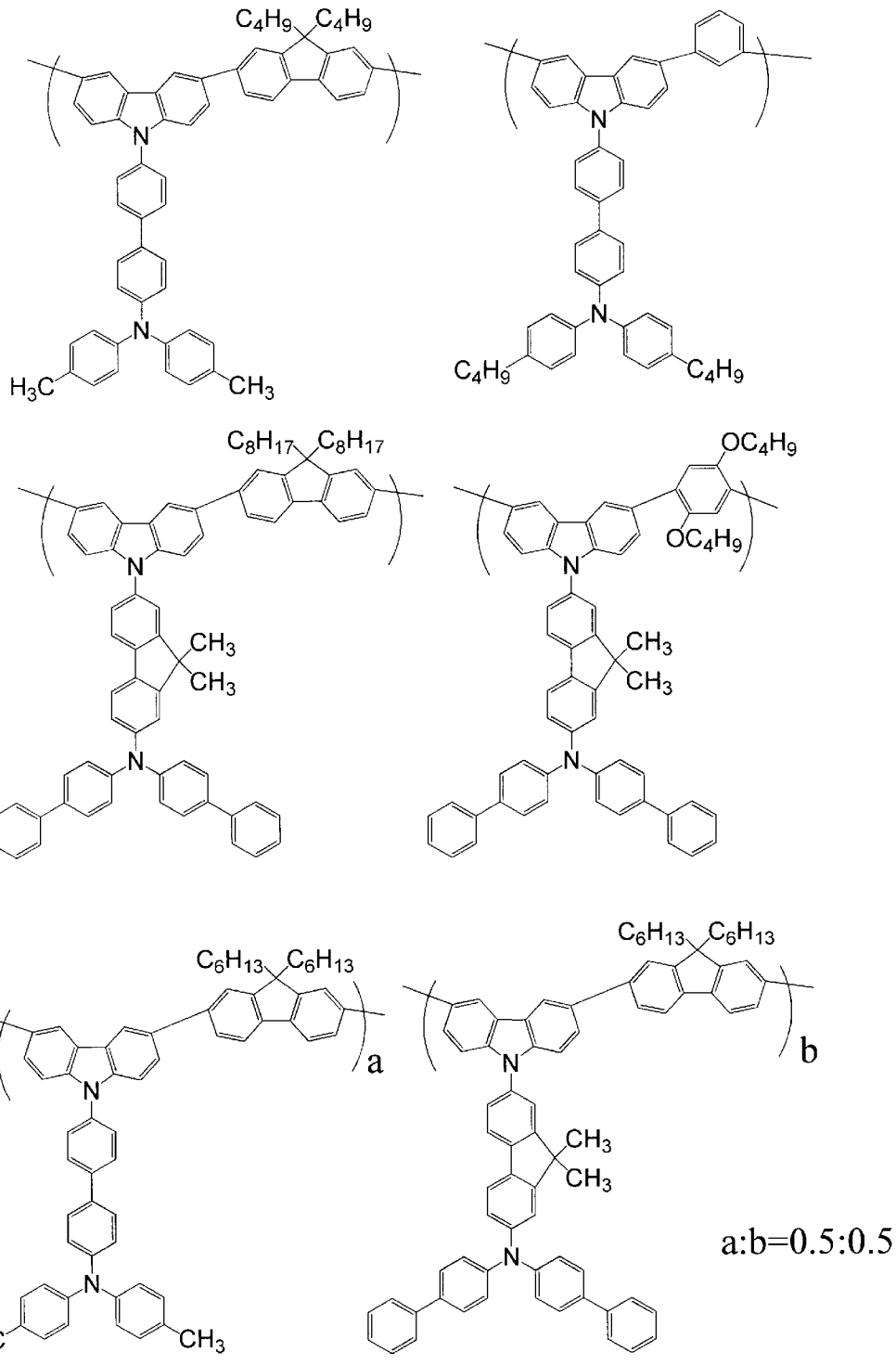


[0062] [化20]



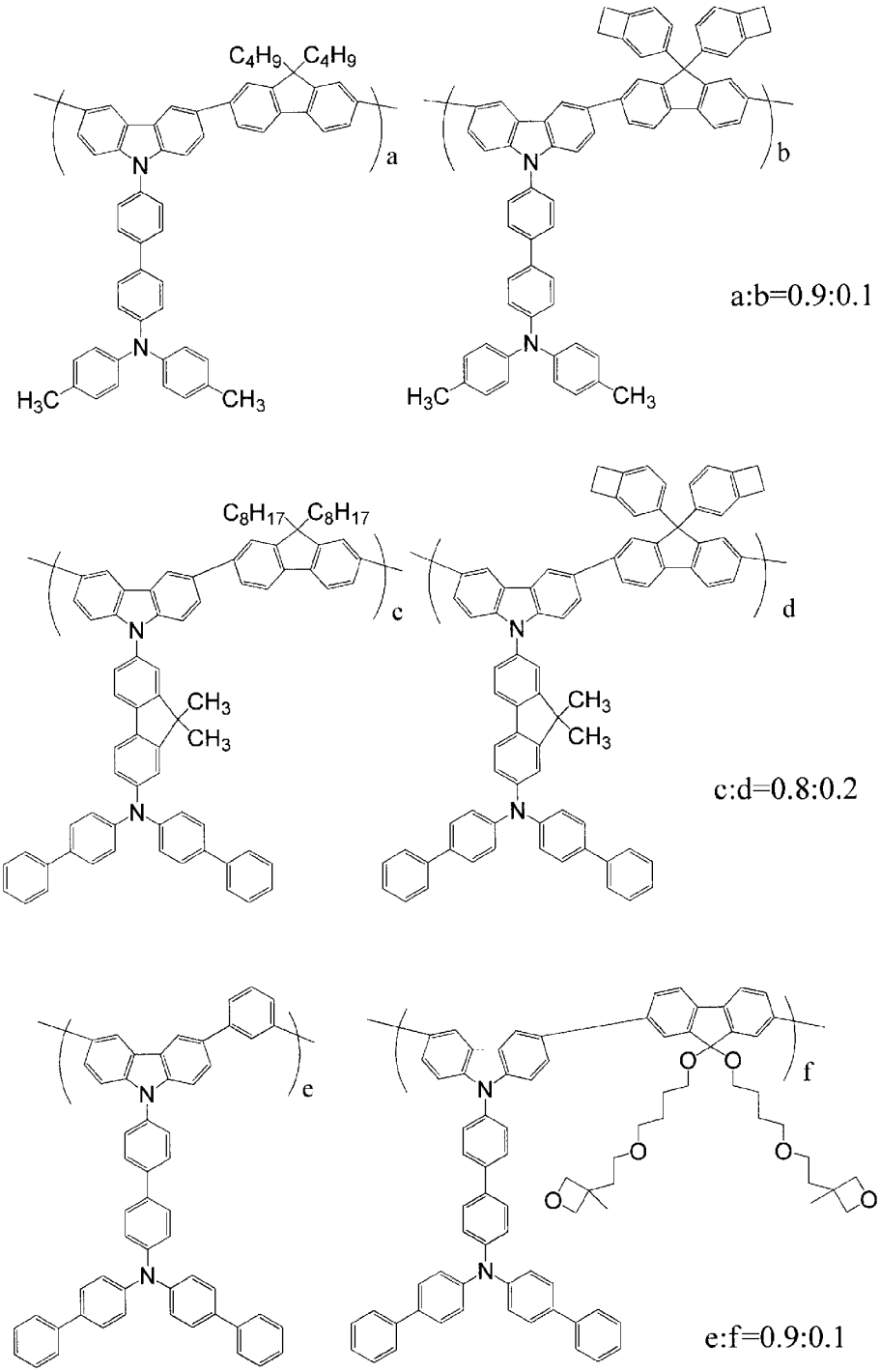
[0063]

[化21]


C4H9 C4H9
N
N
H3C
CH3
C4H9
C4H9
C8H17 C8H17
CH3
CH3
OC4H9
OC4H9
C6H13 C6H13
a
C6H13 C6H13
b
a:b=0.5:0.5

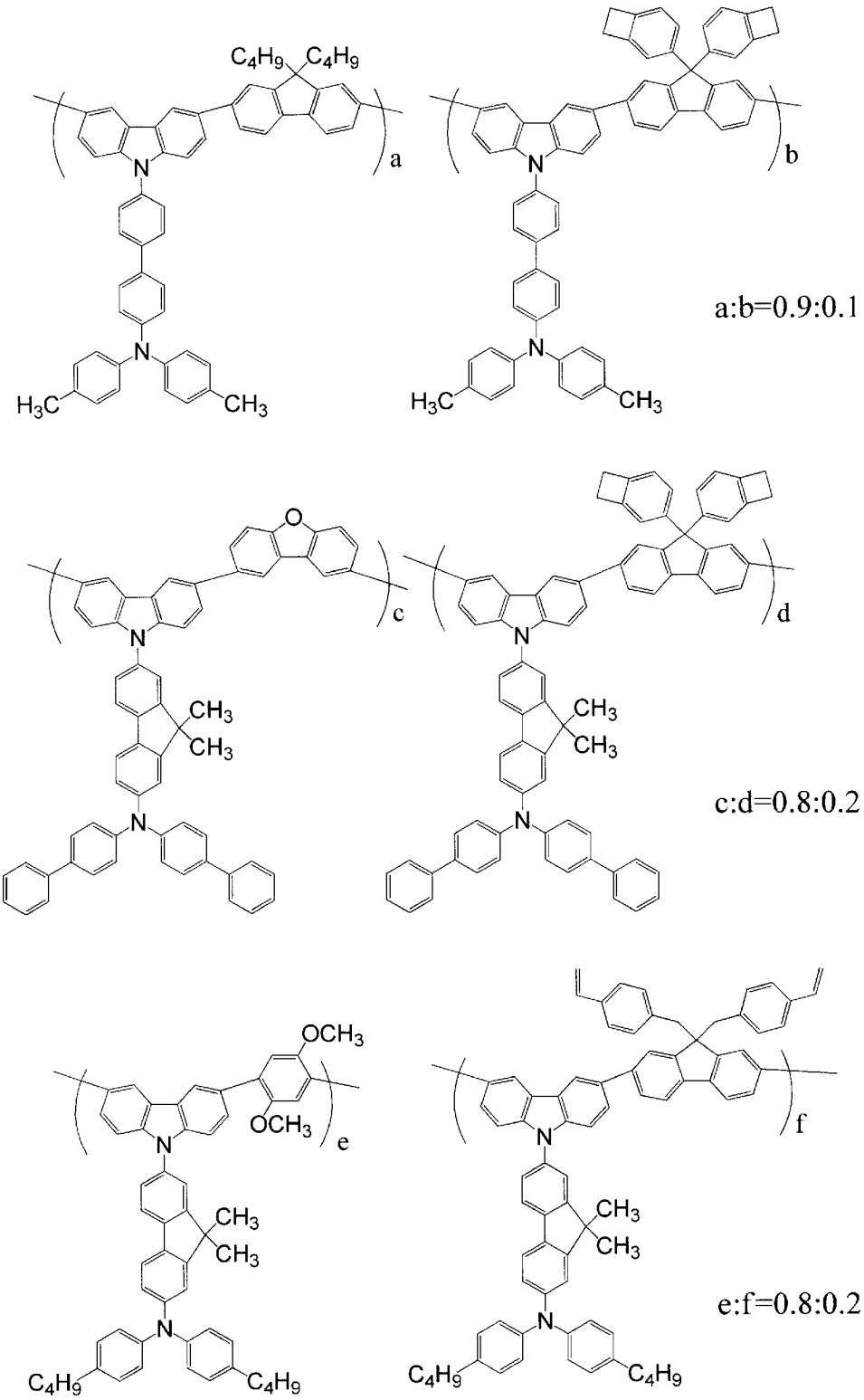
[0064]

[化22]



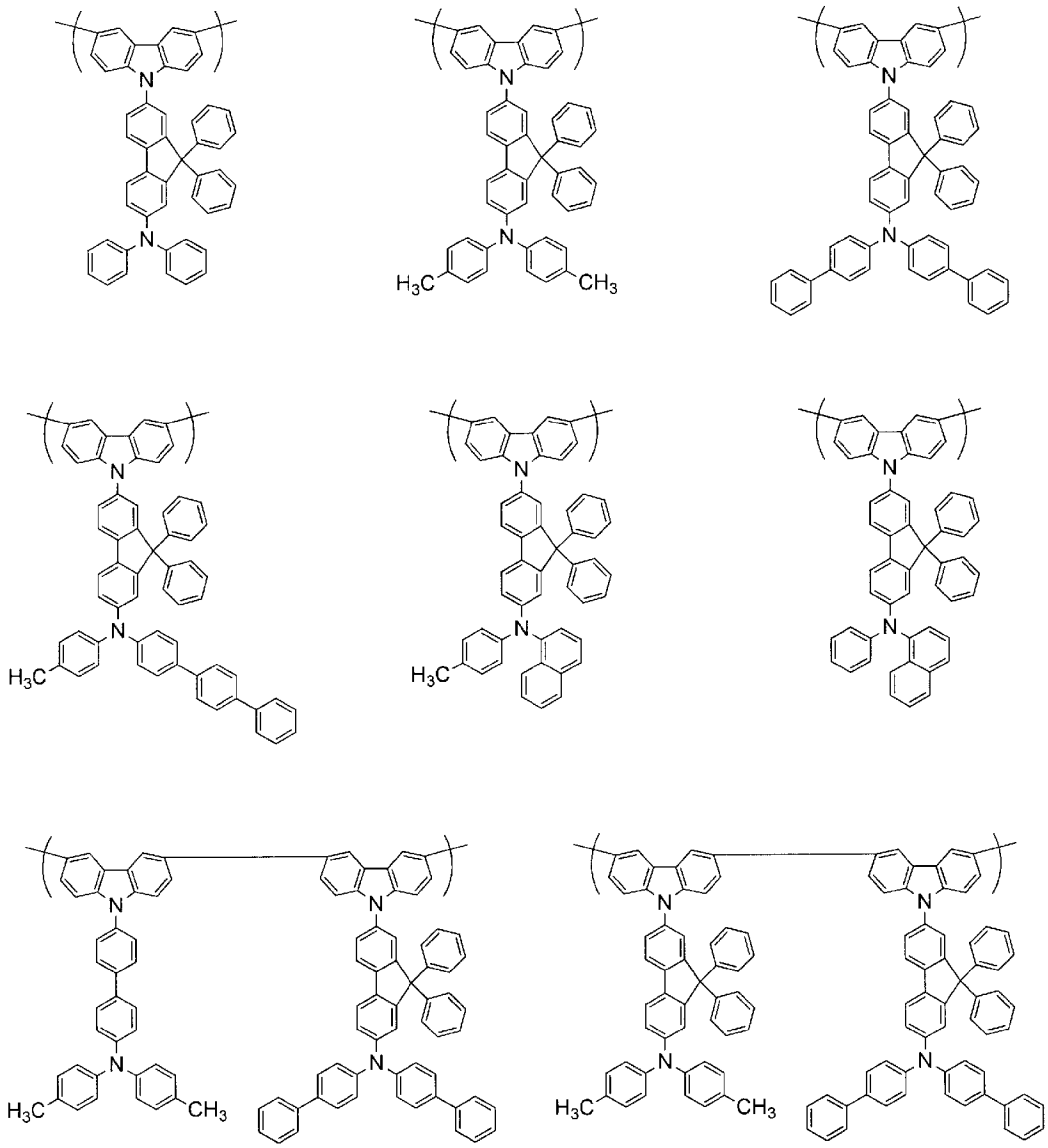
[0065]

[化23]



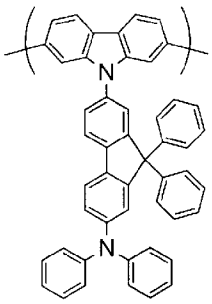
[0066]

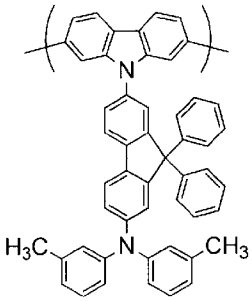
[化24]

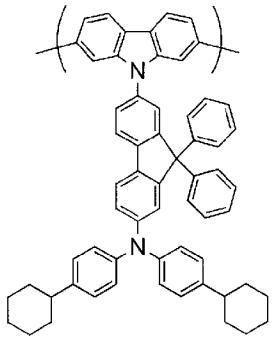


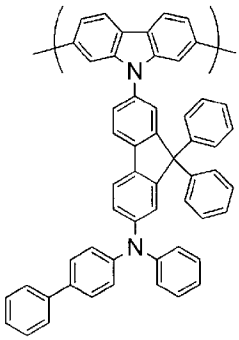
[0067]

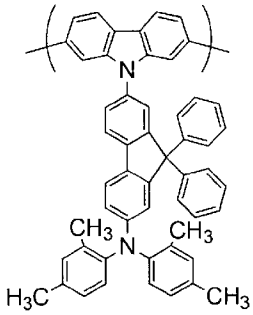
[化25]

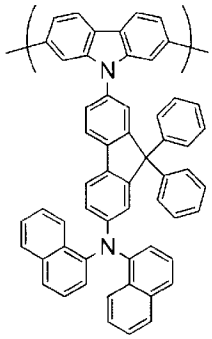


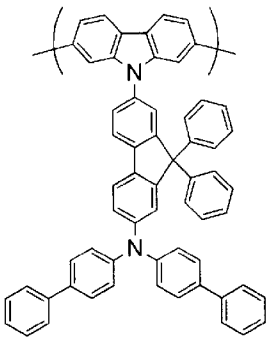


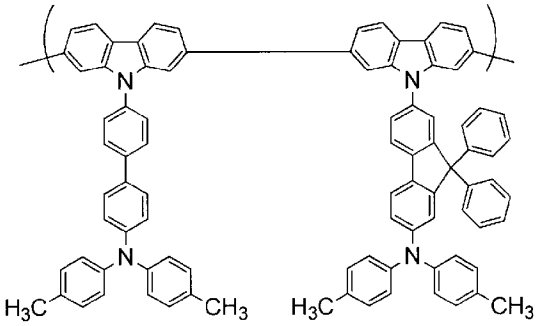






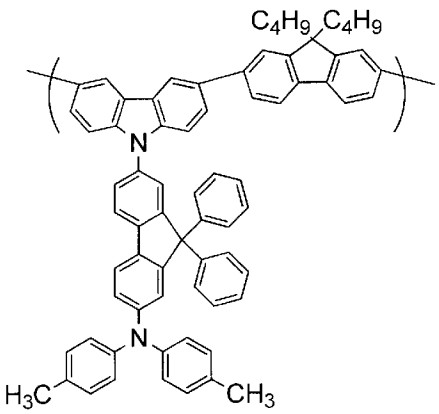


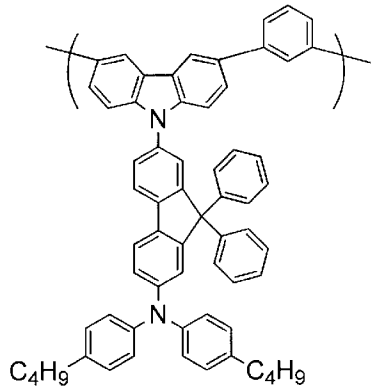


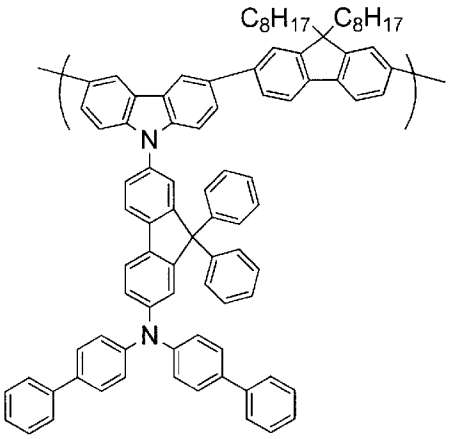


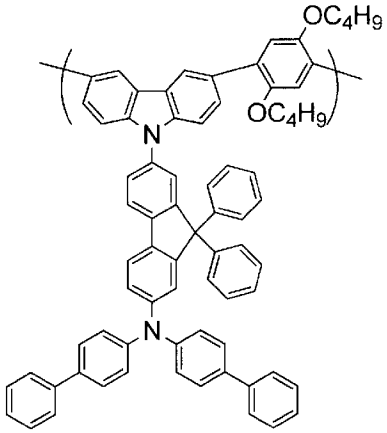
[0068]

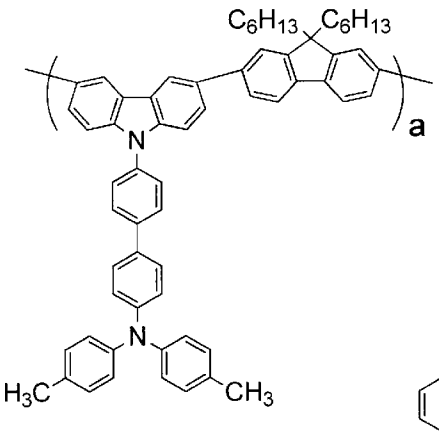
[化26]

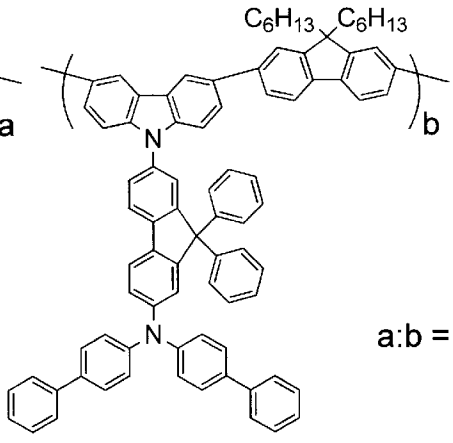








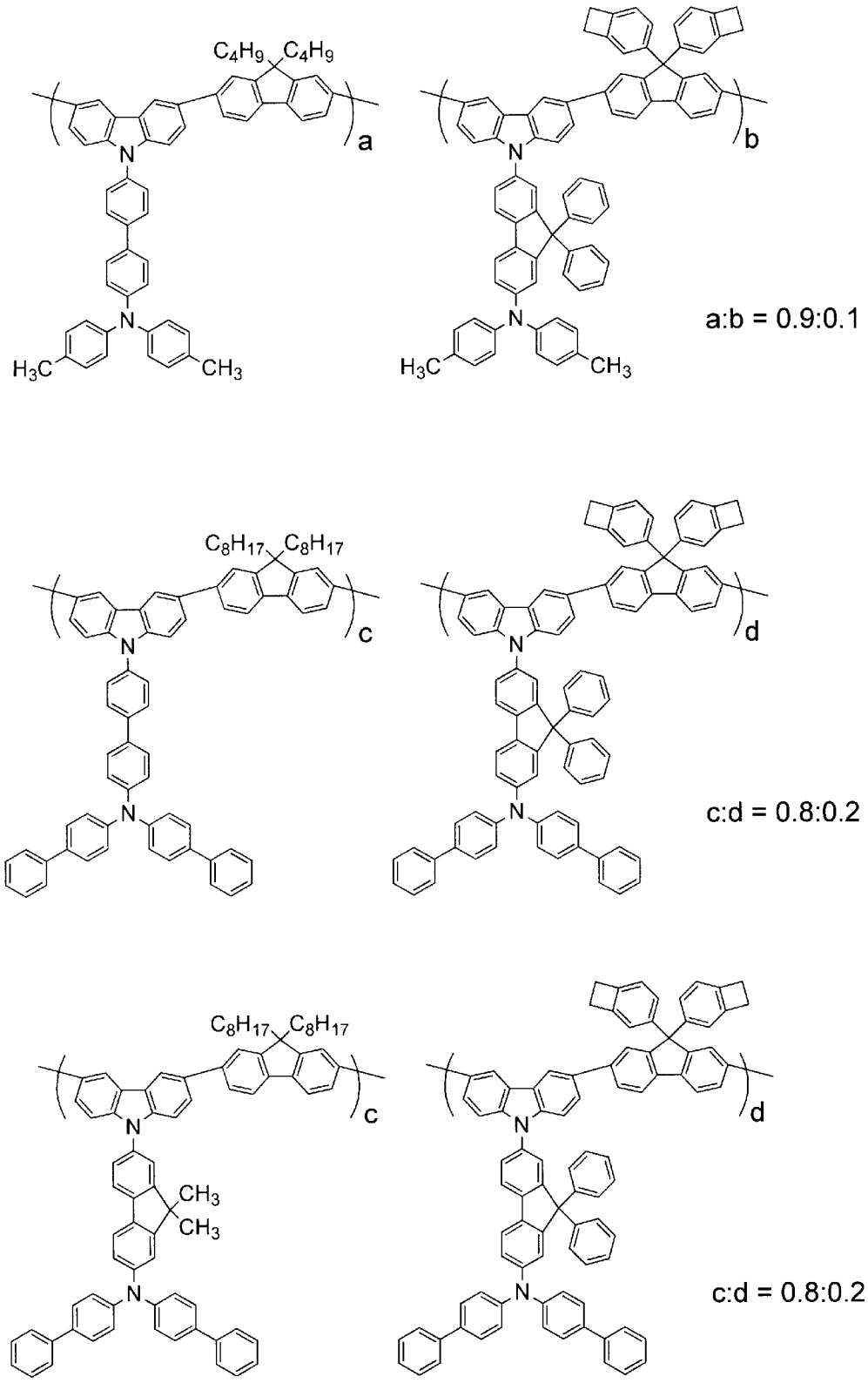




a:b = 0.5:0.5

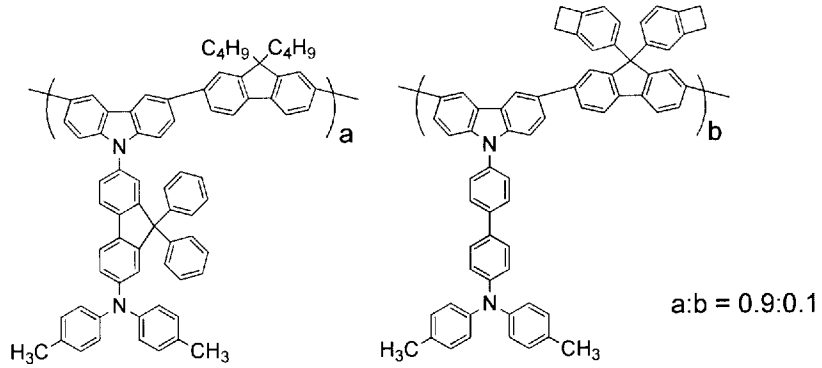
[0069]

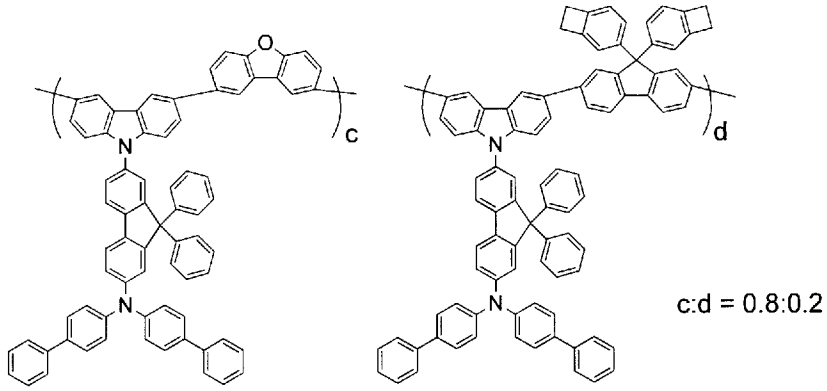
[化27]

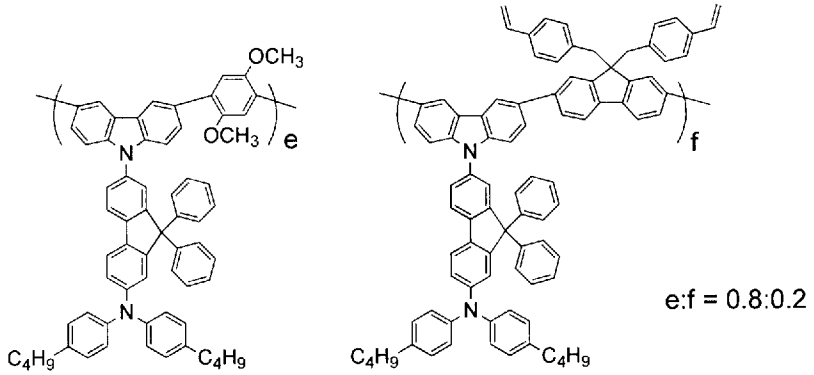

C4H9 C4H9
a
b
a:b = 0.9:0.1
H3C
CH3
C8H17 C8H17
c
d
c:d = 0.8:0.2
CH3
CH3
c:d = 0.8:0.2

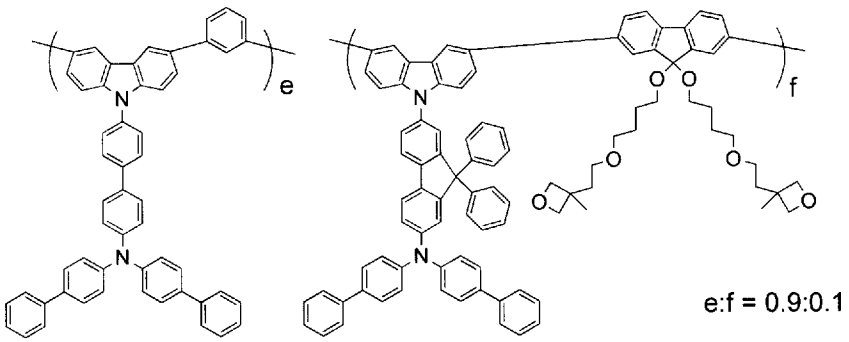
[0070]

[化28]


C4H9 C4H9
a
b
H3C
CH3
a:b = 0.9:0.1


O
c
d
c:d = 0.8:0.2


OCH3
OCH3
e
f
C4H9
C4H9
e:f = 0.8:0.2


e
f
O
O
O
O
O
O
e:f = 0.9:0.1

[0071] 本発明の高分子化合物の、ポリスチレン換算の数平均分子量（Ｍｎ）は、通常１×１０^{3}～１×１０^{8}であり、好ましくは１×１０^{3}～１×１０^{6}である。また、重量平均分子量（Ｍｗ）は、通常１×１０^{3}～１×１０^{8}であり、好ましくは１×１０^{3}～１×１０^{6}である。また、Ｍｗ／Ｍｎで表される分子量分布は、特に制限はないが、好ましくは１０以下であり、より好ましくは５以下である。ポリスチレン換算の数平均分子量（Ｍｎ）が１×１０^{3}よりも小さいと、成膜された薄膜の膜質が脆くなるという問題があり、一方で、１×１０^{8}を超えると、溶解性が低下するという問題がある。

[0072] 本発明の高分子化合物を含む有機膜を成膜するために、溶媒を用いることができる。溶媒の例には、クロロホルム、塩化メチレン、１，２－ジクロロエタン等の塩素系溶媒、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、ｎ－ブチルベンゼン等の芳香族系溶媒などが含まれる。これらの有機溶媒は単独で、または複数組み合わせて用いることができる。高分子化合物の構造や分子量にもよるが、本発明の高分子化合物は、通常、これらの溶媒に０．１重量％以上溶解させることができる。

[0073] 〔製造方法〕

次に、本発明の高分子化合物の製造方法について説明する。

[0074] 本発明の高分子化合物の製造方法では、例えば、$FeCl_3$を用いた酸化重合、芳香族ジハロゲン化合物と0価ニッケル触媒とを量論的に用いるYamamoto反応、芳香族ジハロゲン化合物とジボロン酸基を有する化合物を、0価パラジウム触媒を用いて重合を行うSuzuki反応などが利用されうる。

[0075] 酸化重合は高分子主鎖骨格の結合位置の制御が困難なために構造欠陥が生じやすく、また分子量の制御もできないなどの課題が生じる場合がある。

[0076] Suzuki反応の場合は、触媒として、例えば、パラジウム［テトラキス（トリフェニルホスフィン）］、パラジウムアセテート類、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（II）等を用い、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化バリウム等の無機塩基、トリエチルアミン等の有機塩基、フ

ッ化セシウム等の無機塩をモノマーに対して当量以上、好ましくは１～２０当量加えて反応させる。反応溶媒としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、トルエン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等が例示される。塩基は、水溶液として加え、２相系で反応させてもよい。なお、２相系で反応させる場合は、必要に応じて、第４級アンモニウム塩等の相間移動触媒を加えてもよい。溶媒にもよるが５０～１６０℃程度の温度が反応には好適である。溶媒の沸点近くまで反応系を昇温し、還流させながら反応させてもよい。反応時間は０．５～２００時間程度である。なお、反応は、アルゴンガスや窒素ガス等の不活性雰囲気下、触媒が失活しない条件で行う。

[0077] Suzuki反応におけるパラジウム触媒の例には、パラジウム［テトラキス（トリフェニルホスフィン）］、パラジウムアセテート類、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（II）等が含まれる。

[0078] Suzuki反応におけるパラジウム触媒の添加量は、特に限定されず、触媒としての有効量であればよいが、使用する化合物１モルに対して、通常、０．０００１モル～０．５モル、好ましくは０．０００３モル～０．１モルである。

[0079] Suzuki反応におけるパラジウム触媒としてパラジウムアセテート類を用いる場合は、例えば、トリフェニルホスフィン、トリ（ｏ－トリル）ホスフィン、トリ（ｏ－メトキシフェニル）ホスフィン等のリン化合物を配位子として添加することができる。この場合、配位子の添加量は、パラジウム触媒１モルに対して、通常、０．５モル～１００モルであり、好ましくは０．９モル～２０モル、さらに好ましくは１モル～１０モルである。

[0080] Suzuki反応における塩基は、無機塩基、有機塩基、無機塩等でありうる。無機塩基としては、例えば、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化バリウム等が挙げられる。有機塩基としては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン等が挙げられる。無機塩としては、例えば、フッ化セシウム等が挙げられる。

[0081] Suzuki反応における塩基の添加量は、使用する化合物1モルに対して、通常

、０．５モル～１００モル、好ましくは０．９モル～３０モル、さらに好ましくは１モル～２０モルである。

[0082] Suzuki反応は、通常、溶媒中で行われる。重合溶媒は、特に問わないが、例えば、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、塩化メチレン、ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン系炭化水素溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒、メタノール等のアルコール系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒、アセトン等のケトン系溶媒等が挙げられる。溶媒の選択により、均一系で重合する溶液重合、生成したポリマーが沈殿する沈殿重合を行うこともできる。これらの有機溶媒は単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0083] Suzuki反応の反応温度は、前記溶媒にもよるが、通常、０～２００℃程度であり、高分子化合物の高分子量化の観点から、４０～１２０℃が好ましい。反応時間は、反応温度等の反応条件で変わるが、通常、目的の重合度に達したときを終点とする。通常、１時間以上が好ましく、２～２００時間がより好ましい。

[0084] Suzuki反応は、不活性雰囲気下で行うことが好ましい。例えば、アルゴンガスや窒素ガス等で、十分脱気された系で行う。具体的には、重合容器（反応系）内を窒素ガスで十分置換して脱気した後、この重合容器に、反応に使用する化合物、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）を仕込む。さらに、重合容器を窒素ガスで十分置換して脱気した後、あらかじめ窒素ガスでバブリングすることにより脱気した溶媒、例えば、トルエンを加える。その後、この溶液に、あらかじめ窒素ガスでバブリングすることにより脱気した塩基、例えば、炭酸ナトリウム水溶液を、６０℃で滴下する。その後、例えば、還流温度で、３０時間、不活性雰囲気を保持しながら重合する。

[0085] 〔用途〕

本発明の高分子化合物は、有機ＥＬ素子用材料に含有させて用いることが

できる。特に、本発明の高分子化合物は、正孔輸送材料として、高分子有機電界発光素子の正孔輸送層または正孔注入層に含有させることができる。

[0086] 〔高分子有機電界発光素子〕

次に、本発明の高分子有機電界発光素子について説明する。

[0087] 本発明の高分子有機電界発光素子は、陽極及び陰極からなる電極を有し、該電極間に少なくとも発光層を含む一層以上の有機薄膜層が狭持されている高分子有機電界発光素子である。有機薄膜層の少なくとも一層が、本発明の高分子化合物のうち少なくとも一種を単独で、もしくは他の成分との混合成分として含有する。

[0088] 本発明の高分子有機電界発光素子の有機薄膜層は、電荷輸送層及び／又は電荷注入層（電荷輸送層及び電荷注入層をあわせて電荷注入輸送層ともいう。）を有し、電荷注入輸送層に本発明の高分子化合物が含有されていることが好ましい。特に、本発明の高分子化合物が、主成分として電荷輸送層又は電荷注入層に含有されていることが好ましい。

[0089] 本発明の高分子有機電界発光素子の有機薄膜層は、上記電荷輸送注入層として正孔輸送層及び／又は正孔注入層（正孔輸送層及び正孔注入層をあわせて正孔注入輸送層ともいう。）を有し、これらの層に本発明の高分子化合物が含有されていることが好ましい。特に、本発明の高分子化合物が、主成分として正孔輸送層又は正孔注入層に含有されていることが好ましい。

[0090] 本発明の高分子有機電界発光素子の有機薄膜層は、上記電荷輸送注入層として電子輸送層及び／又は電子注入層（電子輸送層及び電子注入層をあわせて電子注入輸送層ともいう。）を有してもよい。電子注入輸送層は、本発明の高分子化合物を含有する層であってもよいし、本発明の高分子化合物以外の電子注入機能を有する化合物を含有する層であってもよい。特に、本発明の高分子化合物が、主成分として電子輸送層又は電子注入層に含有されていることが好ましい。

[0091] 本発明の高分子有機電界発光素子が有する発光層は、本発明の高分子化合物以外の発光機能を有する化合物を含有する層であってもよい。

[0092] 本発明の高分子有機電界発光素子の素子構成について説明する。本発明の有機電界発光素子の代表的な素子構成としては、以下のａ）～ｅ）の構造が例示される。これらの中で、通常ｅ）の構成が好ましく用いられるが、これらに限定されるものではない（以下の構造において、「／」は各層が隣接して積層されていることを示す）。

ａ）陽極／発光層／陰極

ｂ）陽極／正孔注入層／発光層／陰極

ｃ）陽極／発光層／電子輸送層／陰極

ｄ）陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

ｅ）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

[0093] 有機薄膜層の成膜方法に制限はないが、溶液からの成膜による方法が例示される。溶液からの成膜方法の例には、スピンコート法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、ノズルコート法、キャピラリコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法などが含まれる。パターン形成を行う場合には、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法が好ましい。

[0094] 有機薄膜層の膜厚は、用いる材料によって最適値が異なる。駆動電圧と発光効率が適度な膜厚を選択すればよいが、例えば、１ｎｍ～１μｍであり、好ましくは２ｎｍ～５００ｎｍであり、さらに好ましくは５ｎｍ～２００ｎｍである。

[0095] 溶液からの成膜に用いる溶媒は、有機薄膜層を構成する有機材料を溶解させるものであれば特に制限されない。該溶媒の例には、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が含まれる。

[0096] 本発明の高分子有機電界発光素子において、通常は、陽極及び陰極からなる電極の少なくとも一方が透明又は半透明である。これらのうち、陽極が透明又は半透明であることが好ましい。

[0097] 陽極の材料は、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等であることが好ましい。陽極材料の具体例には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、及びそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド（ITO）、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性無機化合物や、金、白金、銀、銅等が含まれる。なかでも、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズなどが好ましい。また、陽極の材料として、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体等の有機物を用いてもよい。

[0098] 陽極の成膜方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。

[0099] 陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して、適宜選択することができるが、例えば、１０ｎｍ～１０μｍであり、好ましくは２０ｎｍ～１μｍであり、さらに好ましくは５０ｎｍ～５００ｎｍである。

[0100] 陽極上に、電荷注入を容易にするために、フタロシアニン誘導体、導電性高分子、カーボン等からなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる層を設けてもよい。

[0101] 陰極の材料は、仕事関数の小さい材料であることが好ましい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウム等の金属；及びそれらのうち２つ以上の金属の合金；あるいはそれらのうち１つ以上の金属と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち１つ以上の金属との合金；グラファイト又はグラファイト層間化合物等が用いられる。合金の例としては、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、マグネシウム－アルミニウム合金、インジウム－銀合金

、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－マグネシウム合金、リチウム－インジウム合金、カルシウム－アルミニウム合金等が挙げられる。

[0102] 陰極を２層以上の積層構造としてもよい。

[0103] 陰極の膜厚は、電気伝導度や耐久性を考慮して、適宜選択することができるが、例えば、１０ｎｍ～１０μｍであり、好ましくは２０ｎｍ～１μｍであり、さらに好ましくは５０ｎｍ～５００ｎｍである。

[0104] 陰極の作製方法の例には、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が含まれる。

[0105] 陰極と有機物層との間に、導電性高分子からなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる層を設けてもよい。

[0106] 陰極作製後、高分子発光素子を保護する保護部材を装着していてもよい。高分子発光素子を長期安定的に用いるために、保護層及び／又は保護カバーを装着して、素子を外部から保護することが好ましい。

[0107] 保護層は、樹脂、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物等を含有する。また、保護カバーは、ガラス板、表面に低透水率処理を施したプラスチック板等でありうる。例えば、保護カバーを、熱硬化樹脂や光硬化樹脂を介して、素子基板と貼り合わせて密閉することが好ましい。スペーサーを用いて、素子と保護カバーとの間の空間を確保すれば、素子のキズつきを容易に防ぐことができる。該空間に窒素やアルゴンのような不活性なガスを封入すれば、陰極の酸化を防止することができる。また、空間内に、酸化バリウム等の乾燥剤を設置すれば、製造工程で吸着した水分による素子へのダメージを容易に抑制することができる。これらのうち、いずれか１つ以上の方策をとることが好ましい。

実施例

[0108] 以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示す。本発明の範囲はこれらに限定されない。本実施例において、重量平均分子量および数平均分子量は、テトラヒドロフランを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により求めたポリスチレン換算の重量平均分子量お

よび数平均分子量である。

[0109] （ＧＰＣ分析条件）

装置：ゲル浸透クロマトグラフGPC 101（Shodex社製）

検出器：示差屈折率計

カラム：GPC K－806LＸ３（８．０ｍｍI.D.×３０ｃｍ、Shodex社製）

カラム温度：４０℃

溶媒：クロロホルム

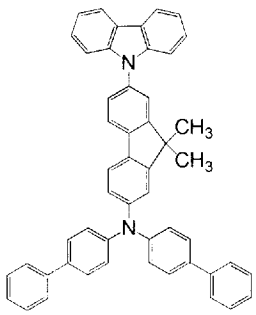
注入量：１００μｌ

流速 ：１ｍｌ/ｍｉｎ

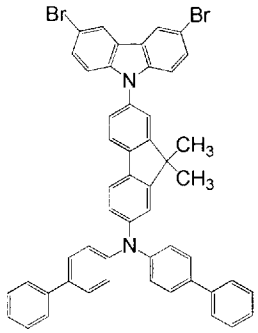
標準物質：単分散ポリスチレン（Shodex社製）

[0110] ＜中間体の合成＞

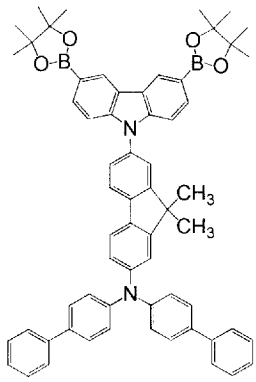
[化29]



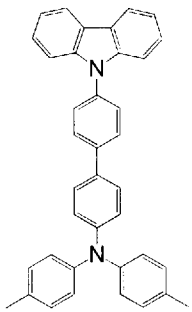
中間体１



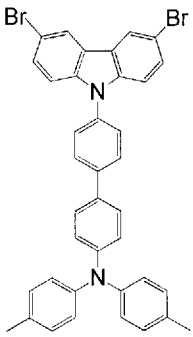
中間体２



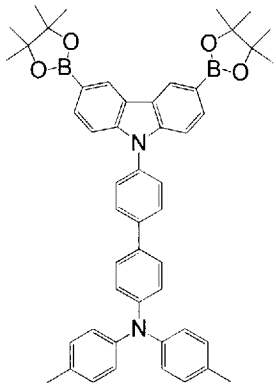
中間体３



中間体４



中間体５



中間体６

[0111] 中間体合成例１（中間体２の合成）

窒素気流下、特開２０００－３０２７５６に記載の方法を参考にして合成

した中間体１（６７．８ｇ）をテトラヒドロフラン（１５００ｍｌ）に装入してアイスバスにより２０℃に冷却した。さらに、Ｎ－ブロモスクシンイミド（ＮＢＳ，４２．７ｇ）を溶解したテトラヒドロフラン溶液を滴下した。滴下後、室温にて２０時間反応した。その後、蒸留水（８００ｍｌ）を加えて結晶を析出させた。濾別した結晶にメタノール（３００ｍｌ）を加えて６０℃で１時間攪拌させて、冷却後ろ過をして乾燥させた。クロロベンゼンで再結晶を行い、５１．１ｇの白色固体を得た。ＦＤ－ＭＳ分析により、中間体２であることを同定した。

[0112] 中間体合成例２（中間体３の合成）

窒素気流下、中間体２（１０．０ｇ）、ビス（ピナコラト）ジボロン（７．２８ｇ，０．０２９モル）、脱水１，４－ジオキサン（１００ｍｌ）、および酢酸カリウム（７．７１ｇ）を装入した反応器に、Ｐｄ（ｄｐｐｆ）Cl_2（０．５８ｇ）を装入して、９０℃で６時間反応させた。冷却後、トルエン（１５０ｍｌ）を装入した。蒸留水（２００ｍｌ）で３回水洗を行った。有機層をシリカゲルのショートカラムを通して触媒を除去し、トルエンを濃縮した。その後、メタノール（１００ｍｌ）加えて洗浄を行い、乾燥させて１０．３ｇの固体を得た。ＦＤ－ＭＳ分析により、中間体３であると同定した。

[0113] 中間体合成例３（中間体５の合成）

中間体合成例１において、中間体１の代わりに特開２０００－３０２７５６に記載の方法を参考にして合成した中間体４を５０．０ｇ用いた以外は同様の反応を行ったところ、４２．４ｇの白色固体を得た。ＦＤ－ＭＳ分析により、中間体５であることを確認した。

[0114] 中間体合成例４（中間体６の合成）

中間体合成例２において、中間体２の代わりに中間体５を２０．０ｇ用いた以外は同様の反応を行ったところ、１８．２ｇの白色固体を得た。ＦＤ－ＭＳ分析により、中間体６であることを確認した。

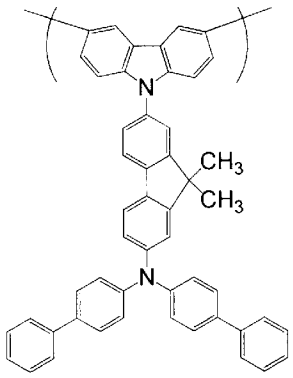
[0115] ＜実施例１＞

単量体としての中間体２（４．４９ｇ）、単量体としての中間体３（５．００ｇ）、トルエン（６０ｍｌ）、テトラブチルアンモニウムブロマイド（０．１９ｇ）、炭酸ナトリウム（１．５１ｇ）の水溶液（３０ｍｌ）を反応器内に装入し、窒素置換を行った。置換後、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（０）（０．１２ｇ）を装入して、還流下で４０時間反応させた。反応は、窒素ガス雰囲気下で行った。

[0116] 反応終了後、反応溶液を室温付近まで冷却した。冷却した反応溶液に、フェニルボロン酸（０．０６４６ｇ）を装入して、さらに還流下で２時間反応させた。反応終了後、反応溶液を室温付近まで冷却した後、水（１５０ｍｌ）を加えて水洗を３回行った。洗浄したトルエン溶液をシリカゲル４００ｍｌ／アルミナ５０ｍｌの積層カラムを通して触媒を除去し、トルエン溶液を減圧濃縮した。その後、メタノール／アセトン溶液で洗浄を行って重合体を得た（２．７２ｇ）。得られた高分子化合物は、ポリスチレン換算の重量平均分子量が２．７１×10^4であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が１．０５×10^4であった。

[0117] 高分子化合物に含まれる繰り返し単位の構造は、反応原料から下記のとおり推定される（高分子化合物１）。

[化30]

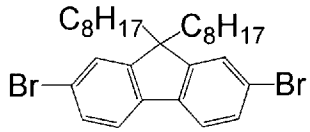


[0118] ＜実施例２＞

単量体としての中間体３（３．３５ｇ）、下記の構造式で表されるジブロマイド（アルドリッチ製）２．００ｇ、トルエン（５０ｍｌ）、テトラブチルアンモニウムクロライド（０．２８ｇ）、炭酸ナトリウム（２．２４ｇ）

の水溶液（２５ｍｌ）を反応器内に装入し、窒素置換を行った。置換後、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（０）０．０２８ｇを装入して還流下で４８時間反応させた。反応は、窒素ガス雰囲気下で行った。

[化31]

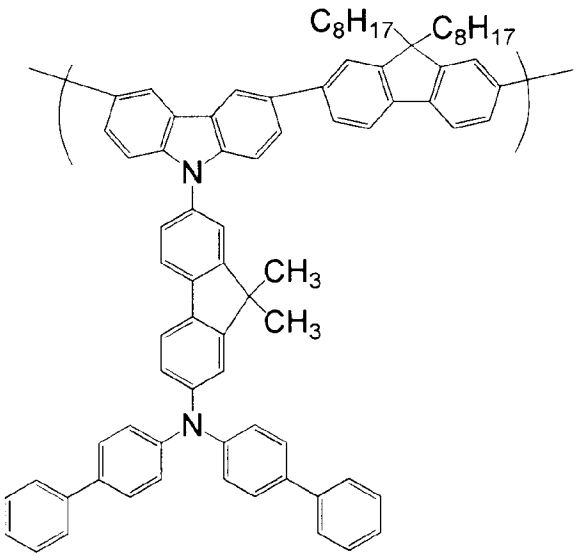


[0119] 反応終了後、反応溶液を室温付近まで冷却した後、この反応溶液にフェニルボロン酸（１．０ｇ）を装入して、さらに還流下で２時間反応させた。反応終了後、反応溶液を室温付近まで冷却した後、水（１５０ｍｌ）を加えて水洗を３回行った。

[0120] 洗浄したトルエン溶液をシリカゲル（１００ｍｌ）／アルミナ（５０ｍｌ）の積層カラムを通して触媒を除去し、トルエン溶液を減圧濃縮した。その後、メタノール（２５ｍｌ）で固体を析出させた。この固体をトルエン２０ｍｌに溶解させ、メタノール／アセトン溶液に再沈させて重合体を得た（２．６ｇ）。得られた高分子化合物は、ポリスチレン換算の重量平均分子量が１．８７×10^5であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が１．７８×10^4であった。

[0121] 高分子化合物に含まれる繰り返し単位の構造は、反応原料から下記のとおり推定される（高分子化合物２）。

[化32]

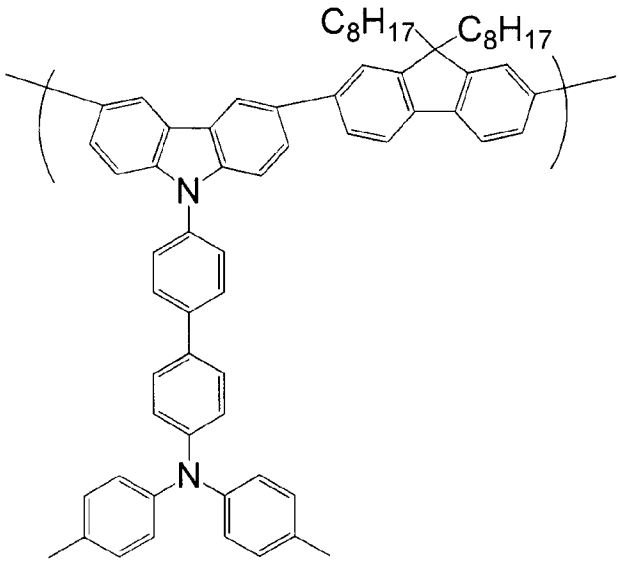


[0122] ＜実施例３＞

実施例２において、中間体３の代わりに中間体６を４．００ｇ用いた以外は同様の反応を行ったところ、２．４ｇの重合体を得た。得られた高分子化合物は、ポリスチレン換算の重量平均分子量が２．８７×１０^{4}であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が１．１８×１０^{4}であった。

[0123] 高分子化合物に含まれる繰り返し単位の構造は、反応原料から下記のとおり推定される（高分子化合物３）。

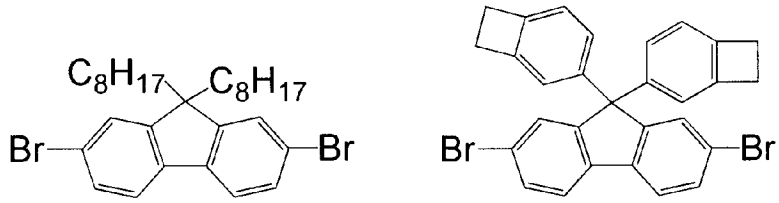
[化33]



[0124] ＜実施例４＞

単量体としての中間体３（５．００ｇ，０．００５４モル）、下記左側構造式で表されるジブロマイド（アルドリッチ製）（２．２４ｇ，０．００４１モル）、下記右側構造式で表されるジブロマイド（０．５４ｇ，０．００１０モル）、トルエン（６０ｍｌ）、テトラブチルアンモニウムブロマイド（０．１９ｇ）、および炭酸ナトリウム（１．５１ｇ）の水溶液（３０ｍｌ）を反応器内に装入し、窒素置換を行った。置換後、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（０）（０．１２ｇ）を装入して還流下で４０時間反応させた。反応は、窒素ガス雰囲気下で行った。

[化34]

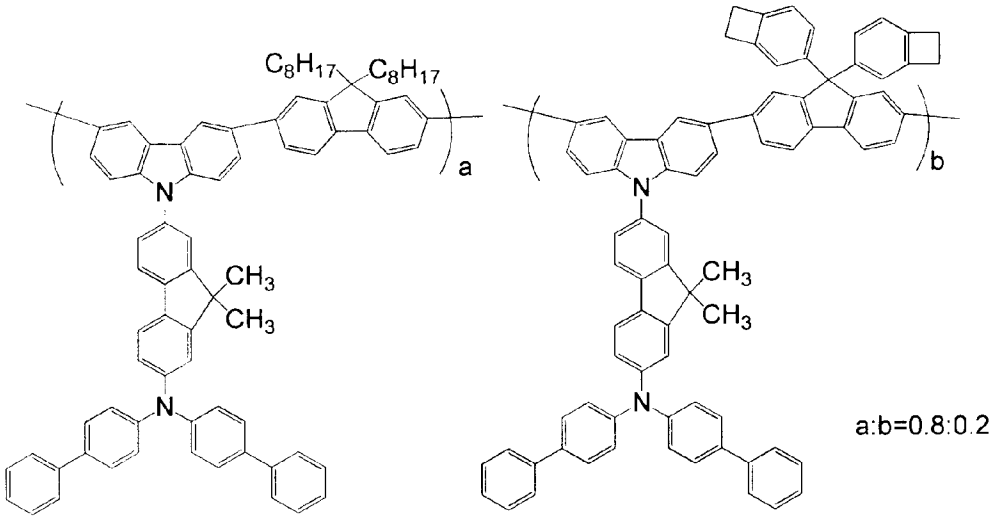


[0125] 反応終了後、反応溶液を室温付近まで冷却した。冷却した反応溶液に、フェニルボロン酸（０．０６４６ｇ）を装入して、さらに還流下で２時間反応させた。反応終了後、反応溶液を室温付近まで冷却した後、水（１５０ｍｌ）を加えて水洗を３回行った。

[0126] 洗浄したトルエン溶液を、シリカゲル（４００ｍｌ）／アルミナ（５０ｍｌ）の積層カラムを通して触媒を除去し、トルエン溶液を減圧濃縮した。メタノール／アセトン溶液で洗浄を行って重合体を得た（２．７２ｇ）。得られた高分子化合物は、ポリスチレン換算の重量平均分子量が２．７１×10^4であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が１．０５×10^4であった。

[0127] 高分子化合物に含まれる繰り返し単位の構造は、反応原料から下記のとおり推定される（高分子化合物４）。

[化35]



[0128] ＜実施例５＞

（有機電界発光素子作製と評価）

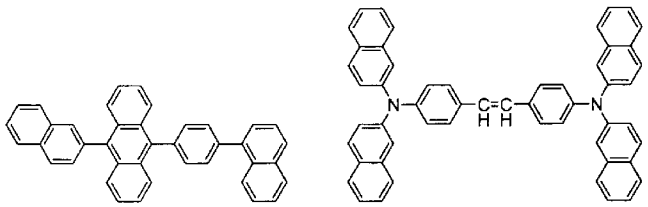
２５ｍｍ×７５ｍｍ×１．１ｍｍ厚のＩＴＯ透明電極ライン付きガラス基板（ジオマティック社製）をイソプロピルアルコール中で、５分間超音波洗浄した。さらに、３０分間ＵＶオゾン洗浄を行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を、真空蒸着装置の基板ホルダーに装着した。

[0129] まず、透明電極ラインが形成されている側のガラス基板面に、前記透明電極を覆うようにして、ポリエチレンジオキシチオフェン・ポリスチレンスルホン酸（ＰＥＤＯＴ・ＰＳＳ）からなる正孔注入層を、スピンコート法で成膜した（膜厚：６０ｎｍ）。

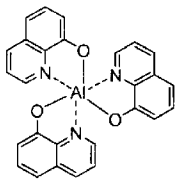
[0130] 次に、正孔注入層上に、実施例１で得られた高分子化合物（高分子化合物１）のトルエン溶液（１．０重量％）を用いて、スピンコート法で正孔輸送層を成膜し、減圧下１２０℃で１時間乾燥した。均一な膜が得られた（厚み：２０ｎｍ）。

[0131] さらに、下記化合物ＥＭ１と、発光分子としてのスチリル基を有する下記アミン化合物Ｄ１とを、ＥＭ１とＤ１との重量比が４０：２になるように共蒸着して、発光層を成膜した（膜厚：４０ｎｍ）。次に、発光層上に、膜厚１０ｎｍのＡｌｑ膜を成膜した。これは、電子注入層として機能する。

[化36]



EM1 D1



Alq

[0132] この後、還元性ドーパントであるＬｉ（Ｌｉ源：サエスゲッター社製）とＡｌｑとを二元蒸着させ、電子注入層（陰極）としてＡｌｑ：Ｌｉ膜（膜厚１０ｎｍ）を成膜した。このＡｌｑ：Ｌｉ膜上に金属Ａｌを蒸着させ、金属陰極を形成した。

[0133] このようにして製造された有機電界発光素子について、発光色を観察し、初期輝度５０００ｃｄ／ｍ^2、室温、ＤＣ定電流駆動での発光効率、及び半減寿命を測定した結果を表１に示す。

[0134] ＜実施例６＞

実施例５において、正孔輸送材料として、実施例１で得られた高分子化合物の代わりに、実施例２で得られた高分子化合物（高分子化合物２）を用いた以外は、同様にして有機電界発光素子を作成し、同様の評価をした。結果を表１に示す。

[0135] ＜実施例７＞

実施例５において、正孔輸送材料として、実施例１で得られた高分子化合物の代わりに、実施例３で得られた高分子化合物（高分子化合物３）を用いた以外は、同様にして有機電界発光素子を作成し、同様の評価をした。結果を表１に示す。

[0136] ＜実施例８＞

２５ｍｍ×７５ｍｍ×１．１ｍｍ厚のＩＴＯ透明電極付きガラス基板（ジ

オマティック社製）をイソプロピルアルコール中で、５分間超音波洗浄した。さらに、３０分間ＵＶオゾン洗浄を行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着した。

[0137] まず、透明電極ラインが形成されている側のガラス基板面に、前記透明電極を覆うようにして、ポリエチレンジオキシチオフェン・ポリスチレンスルホン酸（ＰＥＤＯＴ・ＰＳＳ）からなる正孔注入層を、スピンコート法で成膜した（膜厚：６０ｎｍ）。

[0138] 次に、正孔注入層上に、実施例４で得られた高分子化合物（高分子化合物４）のトルエン溶液（１．０重量％）を用いて、スピンコート法で正孔輸送層を成膜し、２５０℃で６０分間乾燥及び熱硬化し、均一な膜を得た（厚み：２０ｎｍ）。

[0139] さらに、化合物ＥＭ１と、発光分子としてのアミン化合物Ｄ１とを、ＥＭ１とＤ１の重量比が４０：２になるように共蒸着して、発光層を成膜した（膜厚：４０ｎｍ）。

[0140] 発光層上に、膜厚１０ｎｍのＡｌｑ膜を成膜した。これは、電子注入層として機能する。この後、還元性ドーパントであるＬｉ（Ｌｉ源：サエスゲッター社製）とＡｌｑを二元蒸着させ、電子注入層（陰極）としてＡｌｑ：Ｌｉ膜（膜厚１０ｎｍ）を形成した。このＡｌｑ：Ｌｉ膜上に金属Ａｌを蒸着させ金属陰極を形成し有機電界発光素子を製造した。

[0141] 得られた有機電界発光素子について、発光色を観察し、初期輝度５０００ｃｄ／ｍ^2、室温、ＤＣ定電流駆動での発光効率、及び半減寿命を測定した結果を表１に示す。

[0142] ＜比較例１＞

実施例５において、正孔輸送材料として高分子化合物１を成膜する代わりにポリ（Ｎ－ビニルカルバゾール）（ＰＶＣｚ）の１．０重量％トルエン溶液を用いて、スピンコートにより６０ｎｍの厚みの正孔輸送層を成膜した以外は、実施例５と同様にして有機電界発光素子を作製した。得られた有機電界発光素子について、実施例５と同様に評価した。結果を表１に示す。

[0143] ＜比較例２＞

実施例５において、正孔輸送材料として高分子化合物１を成膜する代わりにポリフルオレン誘導体（TFB）の１．０重量％トルエン溶液を用いて、スピンコートにより６０ｎｍの厚みの正孔輸送層を成膜した以外は、実施例５と同様にして有機電界発光素子を作製した。作製した有機電界発光素子について、実施例５と同様に評価した。結果を表１に示す。

[0144] [表1]

実施例	正孔輸送材料	発光効率(cd/A)	半減寿命(h)
実施例５	高分子化合物１	６．５	９００
実施例６	高分子化合物２	６．０	８５０
実施例７	高分子化合物３	５．４	８００
実施例８	高分子化合物４	５．８	８７０
比較例１	PVC z	３．５	３５０
比較例２	TFB	３．８	３８０

[0145] 表１の結果から、本発明の高分子化合物からなる正孔輸送層を備える実施例の有機電界発光素子は、発光効率及び寿命で優れていることが分かる。一方、比較例の素子は、実施例の素子に比べて、発光効率及び寿命で劣ることが分かる。

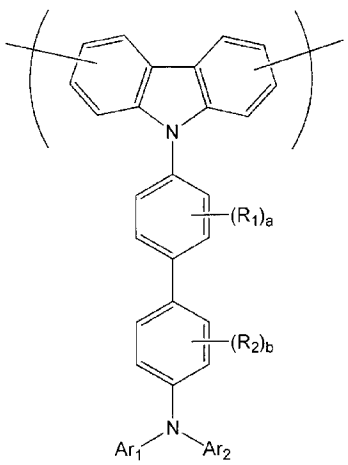
産業上の利用可能性

[0146] 本発明の高分子化合物は、有機電界発光素子の有機材料として、特に電荷輸送材料として好適である。本発明の有機電界発光素子は、高効率および長寿命である。

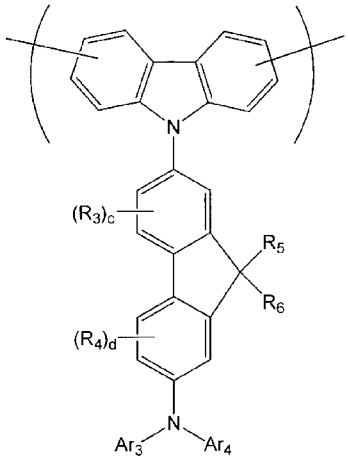
請求の範囲

[請求項1] 下記式（１－１）または（１－２）で表される繰り返し単位を含む高分子化合物。

[化1]



(1-1)



(1-2)

〔式中、R_1～R_6は、それぞれ独立に、炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数１～２０の直線状もしくは分岐状のアルキルチオ基、炭素数２～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、又は環形成原子数５～３０のヘテロアリール基であり、

ａおよびｂは、それぞれ０～４の整数を表し、

ｃおよびｄは、それぞれ０～３の整数を表し、

Ar_1、Ar_2、Ar_3およびAr_4は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数５～３０のヘテロアリール基である〕

[請求項2] 前記R_1～R_6は、炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数２～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、又は環形成原子数５～３０のヘテロアリール基である、請求項１

に記載の高分子化合物。

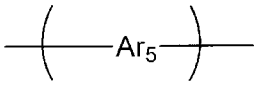
[請求項3] 前記R_1～R_6は、炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数１～２０の直線状もしくは分岐状のアルキルチオ基、炭素数２～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～２４のアリール基、又は環形成原子数５～２４のヘテロアリール基である、請求項１に記載の高分子化合物。

[請求項4] 前記R_1～R_6は、炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数２～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～２４のアリール基、又は環形成原子数５～２４のヘテロアリール基である、請求項１に記載の高分子化合物。

[請求項5] Ar_1、Ar_2、Ar_3およびAr_4は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～２４のアリール基、又は置換もしくは無置換の環形成原子数５～２４のヘテロアリール基である、請求項１～４のいずれか１項に記載の高分子化合物。

[請求項6] 下記式（２）で表される繰り返し単位をさらに含む、請求項１～５のいずれか１項に記載の高分子化合物。

[化2]

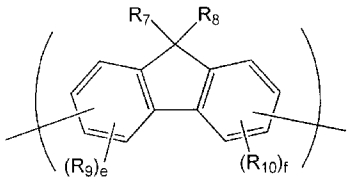


(2)

〔式中、Ar_5は、環形成炭素数６～２４のアリーレン基または環形成原子数５～２４のヘテロアリーレン基である〕

[請求項7] 下記式（３）で表される繰り返し単位をさらに含む、請求項１～６のいずれか１項に記載の高分子化合物。

[化3]



(3)

〔式中、Ｒ$_{7}$、Ｒ$_{8}$、Ｒ$_{9}$およびＲ$_{10}$は、それぞれ独立に、炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数２～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数３～２０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、又は環形成原子数５～３０のヘテロアリール基であり、

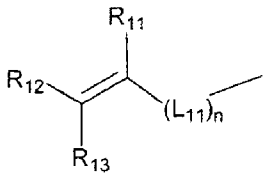
Ｒ$_{9}$およびＲ$_{10}$は、それぞれ互いに結合して炭化水素環を形成してもよく、

ｅおよびｆは、それぞれ０～３の整数を表し、ｅまたはｆが２である場合に、隣接するＲ$_{9}$同士または隣接するＲ$_{10}$同士は、互いに結合して炭化水素環を形成してもよく、

Ｒ$_{7}$、Ｒ$_{8}$、Ｒ$_{9}$およびＲ$_{10}$の少なくとも１つに重合性官能基を含む基が置換されている〕

[請求項8] 前記重合性官能基を含む基が、下記式（ｉ）で表わされる基；下記式（ｉｉ）で表わされる基；下記式（ｉｉｉ）で表わされる基；下記式（ｉｖ）で表わされる基；下記式（ｖ）で表わされる基；または、下記式（ｉ）～（ｖ）で表わされる基以外の、置換もしくは無置換のノルボルネン骨格を有する基、置換もしくは無置換のエポキシ基又はオキセタン基を有する基、ラクトン構造もしくはラクタム構造を有する基、シクロオクタテトラエン基、１，５－シクロオクタジエン基、１，ω-ジエン基、Ｏ－ジビニルベンゼン基、及び１，ω-ジイン基からなる群から選択される環化重合又は開環重合可能な官能基を含む基、である請求項７に記載の高分子化合物。

[化4]



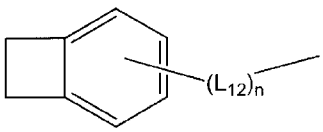
(i)

〔式中、Ｒ１１、Ｒ１２及びＲ１３は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基であり、

Ｌ１１は２価の連結基であり、

ｎは０又は１の整数であり、ｎが０の場合Ｌ１１は単結合である〕

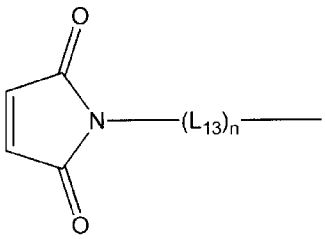
[化5]



（ ii）

〔式中、Ｌ１２は２価の連結基であり、ｎは０又は１の整数であり、ｎが０の場合Ｌ１２は単結合である〕

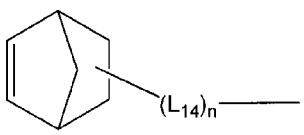
[化6]



（ iii）

〔式中、Ｌ１３は２価の連結基であり、ｎは０又は１の整数であり、ｎが０の場合Ｌ１３は単結合である〕

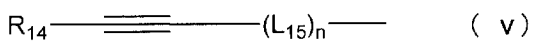
[化7]



（ iv）

〔式中、Ｌ１４は２価の連結基であり、ｎは０又は１の整数であり、ｎが０の場合Ｌ１４は単結合である〕

[化8]



（ v）

〔式中、R_{14}は、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数１～２０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、又は置換もしくは無置換の環形成炭素数６～３０のアリール基であり、

L_{15}は２価の連結基であり、

ｎは０又は１の整数であり、ｎが０の場合L_{15}は単結合である〕

[請求項9] 請求項１～８のいずれか一項に記載の高分子化合物を含有する有機電界発光素子用材料。

[請求項10] 一対の電極間に、請求項１～８のいずれか一項に記載の高分子化合物を少なくとも一種含有する層を、少なくとも一層挟持してなる有機電界発光素子。

[請求項11] 前記高分子化合物を含有する層が、電荷注入輸送層である請求項１０に記載の有機電界発光素子。

[請求項12] 前記電荷注入輸送層が正孔注入輸送層である請求項１１に記載の有機電界発光素子。

[請求項13] 前記一対の電極間に発光層として、前記高分子化合物以外の発光機能を有する化合物を含有する層を有する請求項１０～１２のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

[請求項14] 前記一対の電極間に電子注入輸送層として、前記高分子化合物以外の電子注入機能を有する化合物を含有する層を有する請求項１０～１３のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/002576

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G61/12(2006.01)i, *H01L51/50*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G61/00-61/12, H01L51/50

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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	JP 2009-521118 A (Cambridge Display Technology Ltd.), 28 May 2009 (28.05.2009), claims 1 to 35; paragraphs [0041], [0087] to [0091] & US 2007/0079701 A1 & EP 1931433 A1 & WO 2007/044274 A1 & CN 101277741 A & AU 2006302630 A	1-14
A	WO 2010/140553 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 09 December 2010 (09.12.2010), claims 5 to 8; paragraph [0099] & US 2012/0074360 A1 & EP 2439804 A1 & CN 102449799 A & TW 201105703 A & KR 10-2012-0020178 A	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
04 August, 2014 (04.08.14)	19 August, 2014 (19.08.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/002576

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-283509 A (Nippon Hoso Kyokai), 03 December 2009 (03.12.2009), claims 1 to 7; paragraph [0014] (Family: none)	1-14
A	WO 2009/123269 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 08 October 2009 (08.10.2009), claims 1 to 13 & JP 2009-263665 A & US 2011/0108814 A1 & EP 2272894 A1 & CN 101981086 A & KR 10-2011-0008021 A & TW 201006865 A	1-14
A	JP 2012-092181 A (Tosoh Corp.), 17 May 2012 (17.05.2012), claims 1 to 9 (Family: none)	1-14
A	JP 2010-062442 A (Canon Inc.), 18 March 2010 (18.03.2010), claims 1 to 8 (Family: none)	1-14
A	JP 2003-226744 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 12 August 2003 (12.08.2003), claims 1 to 19 & US 2003/0165713 A1 & EP 1310539 A1 & DE 60203235 D & TW 249542 B & KR 10-2003-0038453 A & SG 112858 A & MY 129427 A	1-14
A	JP 2008-174661 A (Tsujiden Co., Ltd.), 31 July 2008 (31.07.2008), paragraph [0096] (Family: none)	1-14
A	JP 2011-105842 A (Nippon Hoso Kyokai), 02 June 2011 (02.06.2011), claims 1 to 9 (Family: none)	1-14
A	High Triplet Energy Polymer as Host for Electrophosphorescence with High Efficiency, Journal of the American Chemical Society, 128(26), 2006, p8549-8558	1-14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／００２５７６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G61/12(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G61/00-61/12, H01L51/50

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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	JP 2009-521118 A（ケンブリッジ　ディスプレイ　テクノロジー　リミテッド）2009.05.28, 請求項１－３５、【００４１】、【００８７】－【００９１】 & US 2007/0079701 A1 & EP 1931433 A1 & WO 2007/044274 A1 & CN 101277741 A & AU 2006302630 A	1-14
A	WO 2010/140553 A1（日立化成工業株式会社）2010.12.09, 請求項５－８、［００９９］& US 2012/0074360 A1 & EP 2439804 A1 & CN 102449799 A & TW 201105703 A & KR 10-2012-0020178 A	1-14

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０４．０８．２０１４	１９．０８．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　４１６４
井津　健太郎
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2009-283509 A (日本放送協会) 2009.12.03, 請求項１－７、[００１４] (ファミリーなし)	1-14
A	WO 2009/123269 A1 (三菱化学株式会社) 2009.10.08, 請求項１－１３ & JP 2009-263665 A & US 2011/0108814 A1 & EP 2272894 A1 & CN 101981086 A & KR 10-2011-0008021 A & TW 201006865 A	1-14
A	JP 2012-092181 A (東ソー株式会社) 2012.05.17, 請求項１－９ (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2010-062442 A (キヤノン株式会社) 2010.03.18, 請求項１－８ (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2003-226744 A (住友化学株式会社) 2003.08.12, 請求項１－１９ & US 2003/0165713 A1 & EP 1310539 A1 & DE 60203235 D & TW 249542 B & KR 10-2003-0038453 A & SG 112858 A & MY 129427 A	1-14
A	JP 2008-174661 A (株式会社ツジデン) 2008.07.31, 【００９６】 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2011-105842 A (日本放送協会) 2011.06.02, 請求項１－９ (ファミリーなし)	1-14
A	High Triplet Energy Polymer as Host for Electrophosphorescence with High Efficiency, Journal of the American Chemical Society, 128(26), 2006, p8549-8558	1-14