(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
2010 年 9 月 2 日(02.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/098023 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 112/32 (2006.01) *C08F 38/00* (2006.01)
C07C 211/54 (2006.01) *C08F 120/34* (2006.01)
C07C 211/58 (2006.01) *C08F 120/60* (2006.01)
C07C 219/34 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
C07C 233/44 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/000771

(22) 国際出願日: 2010 年 2 月 9 日(09.02.2010)

(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 2009-044853 2009 年 2 月 26 日(26.02.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 栄田暢 (EIDA, Mitsuru) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉１２８０番地 Chiba (JP). 渡邉正美 (WATANABE, Masami) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉１２８０番地 Chiba (JP). 福田雅彦 (FUKUDA, Masahiko) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉１２８０番地 Chiba (JP). 藪ノ内伸浩 (YABUNOUCHI, Nobuhiro) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉１２８０番地 Chiba (JP).

(74) 代理人: 渡辺喜平, 外 (WATANABE, Kihei et al.); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町一丁目２６番 芝信神田ビル３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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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.

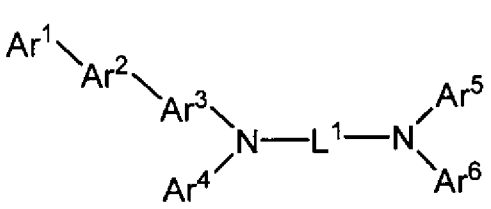
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,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

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2010/098023 A1

(54) **Title**: NOVEL POLYMERIZABLE MONOMER AND POLYMER OF THE POLYMERIZABLE MONOMER, AND MATERIAL FOR ORGANIC DEVICE, HOLE INJECTION/TRANSPORT MATERIAL AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT EACH COMPRISING THE POLYMER

(54) 発明の名称 : 新規重合性単量体とその重合体、それを用いた有機デバイス用材料、正孔注入輸送材料及び有機エレクトロルミネッセンス素子



(1)

(57) **Abstract**: Disclosed is a polymerizable monomer represented by formula (1) which is substituted by at least one group containing a polymerizable functional group. [In the formula, Ar^1 and Ar^4 to Ar^6 independently represent a substituted or unsubstituted aryl group having 6 to 40 ring-forming carbon atoms; and Ar^2, Ar^3 and L^1 independently represent a substituted or unsubstituted arylene group having 6 to 40 ring-forming carbon atoms.]

(57) 要約: 下記式（１）に１以上の重合性官能基を含む基が置換された重合性単量体。 [式中、Ar^1及びAr^4～Ar^6は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリール基である。Ar^2、Ar^3及びL^1は、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリーレン基である。]

明　細　書

発明の名称 ：

新規重合性単量体とその重合体、それを用いた有機デバイス用材料、正孔注入輸送材料及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、重合性官能基（１種類の単位化合物の分子が、２個以上結合して、単位化合物の整数倍の分子量をもつ化合物を生成する化学反応を引き起こす官能基）を有する新規重合性単量体と、それを繰り返し単位に有する重合体、また、その重合体を含有する有機デバイス用材料、正孔注入輸送材料、有機エレクトロルミネッセンス素子（有機ＥＬ素子）用材料及び有機ＥＬ素子に関する。

背景技術

[0002] 有機ＥＬ素子は、電界を印加することより、陽極より注入された正孔と陰極より注入された電子の再結合エネルギーにより蛍光性物質が発光する原理を利用した自発光素子である。イーストマン・コダック社のＣ．Ｗ．Ｔａｎｇらによる積層型素子による低電圧駆動有機ＥＬ素子の報告（非特許文献１）がなされて以来、有機材料を構成材料とする有機ＥＬ素子に関する研究が盛んに行われている。Ｔａｎｇらは、トリス（８－キノリノラト）アルミニウムを発光層に、トリフェニルジアミン誘導体を正孔輸送層に用いている。積層構造の利点としては、発光層への正孔の注入効率を高めること、陰極より注入された電子をブロックして再結合により生成する励起子の生成効率を高めること、発光層内で生成した励起子を閉じ込めること等が挙げられる。この例のように有機ＥＬ素子の素子構造としては、正孔輸送（注入）層、電子輸送発光層の２層型、又は正孔輸送（注入）層、発光層、電子輸送（注入）層の３層型等がよく知られている。こうした積層型構造素子では注入された正孔と電子の再結合効率を高めるため、素子構造や形成方法の工夫がなされている。

近年、このような有機ＥＬ素子を用いたディスプレイ、照明デバイスの実用化検討が活発化しているが、特に低コスト化、大画面化が大きな課題として挙げられている。そのため、これまでの真空蒸着型の有機ＥＬ素子から（溶液）塗布型の有機ＥＬ素子への期待が高まっている。塗布型にすると、材料の利用効率が高い、大画面成膜が容易になる、真空系が不要なため、装置コストが安価になることが期待されている。

ここで、塗布型の有機素子の有機ＥＬ材料としては、低分子系と高分子系があるが、塗布均一性、積層素子化の観点から、高分子系が好ましいとされている。特に、ディスプレイ、照明デバイスの共通層となりうる高分子系の正孔輸送（注入）層の材料の開発が望まれている。

[0003] 高分子系の正孔輸送（注入）層の材料としては、低分子正孔輸送材料にビニル基を置換して、その繰り返し単位を有する重合体が知られている。（文献１～１０）

しかしながら、上記の重合体を正孔輸送（注入）層に有する有機ＥＬ素子は、寿命（半減寿命）、発光効率等の素子特性が必ずしも十分でなく、特に、ディスプレイや照明用途で実用的な高輝度、高温駆動を行うと、極めて寿命が短くなるという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平７－９０２５５公報

特許文献2：特開平８－５４８３３号公報

特許文献3：特開平８－２６９１３３号公報

特許文献4：特開２００１－０９８０２３号公報

特許文献5：特開２００２－１１０３５９号公報

特許文献6：特開２００３－３１３２４０号公報

特許文献7：特開２００４－０５９７４３号公報

特許文献8：特開２００６－２３７５９２号公報

特許文献9：特開２００８－１９８９８９号公報

特許文献10：特開２００８－２１８９８３号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Ｃ．Ｗ．Ｔａｎｇ，　Ｓ．Ａ．　Ｖａｎｓｌｙｋｅ，　アプライドフィジックスレターズ（Ａｐｐｌｉｅｄ　Ｐｈｙｓｉｃｓ　Ｌｅｔｔｅｒｓ），５１巻、９１３頁、１９８７年

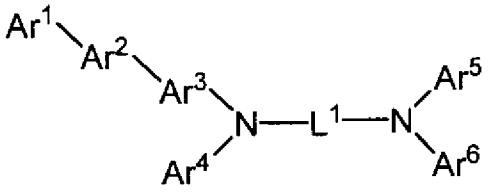
発明の概要

[0006] 本発明の目的は、新規重合性単量体と、それを繰り返し単位に有する重合体を提供し、塗布型の有機デバイス用材料、特に、正孔注入輸送材料として有用であり、寿命、発光効率等の素子特性に優れ、実用に適した有機ＥＬ素子を提供することにある。

[0007] 即ち、本発明は、下記の重合性単量体、それを繰り返し単位に有する重合体、その重合体を含有する有機デバイス用材料、正孔注入輸送材料、有機エレクトロルミネッセンス素子（有機ＥＬ素子）用材料及び有機ＥＬ素子を提供する。

１．下記式（１）に１以上の重合性官能基を含む基が置換された重合性単量体。

[化1]



(1)

［式中、Ａｒ[1]及びＡｒ[4]～Ａｒ[6]は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリール基である。

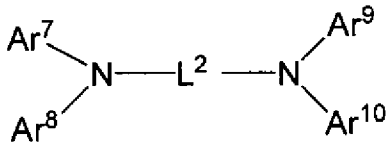
Ａｒ[2]、Ａｒ[3]及びＬ[1]は、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリーレン基である。

上記Ｌ[1]及びＡｒ[1]～Ａｒ[6]が置換されている場合の置換基は、それぞれ独立に、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基、環

形成炭素数６～３０のアリール基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～１０のシクロアルコキシ基、環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基、炭素数７～３１のアラルキル基（アリール部分の環形成炭素数が６～３０）、環形成原子数３～３０の複素環基、炭素数１～２０のアルキル基を有するモノもしくはジアルキルアミノ基、環形成炭素数６～３０のアリール基を有するモノもしくはジアリールアミノ基、炭素数３～２０のトリアルキルシリル基、環形成炭素数１８～３０のトリアリールシリル基、炭素数８～３０のジアルキルアリールシリル基もしくはアルキルジアリールシリル基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、炭素数８～３０のアルキルアリールアミノ基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基及びヒドロキシル基からなる群から選択される１以上の基である。]

２．下記式（２）に１以上の重合性官能基を含む基が置換された重合性単量体。

[化2]



(2)

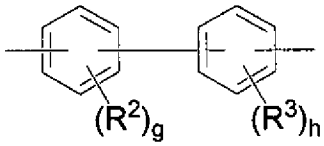
[式中、Ａｒ^{7}～Ａｒ^{10}は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリール基であるが、Ａｒ^{7}～Ａｒ^{10}のうち少なくとも一つは、環形成炭素数１０～４０の縮合多環芳香族を含むアリール基である。

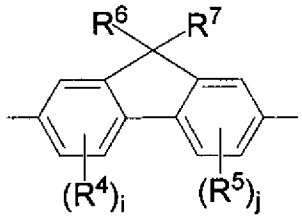
上記Ａｒ^{7}～Ａｒ^{10}が置換されている場合の置換基は、それぞれ独立に、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～１０のシクロアルコキシ基、環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基、炭素数７～３１のアラルキル基（アリール部分の環形成炭素数が６～３０）、環形成原子数３～３０の複素環基、炭素数１～２０のアルキル基を有するモノ

もしくはジアルキルアミノ基、環形成炭素数６～３０のアリール基を有するモノもしくはジアリールアミノ基、炭素数３～２０のトリアルキルシリル基、環形成炭素数１８～３０のトリアリールシリル基、炭素数８～３０のジアルキルアリールシリル基もしくはアルキルジアリールシリル基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、炭素数８～３０のアルキルアリールアミノ基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基及びヒドロキシル基からなる群から選択される１以上の基である。

L^2は、下記式で示される基から選択される。

[化3]





[式中、R^2～R^7は、それぞれ独立に、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～１０のシクロアルコキシ基、環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基、炭素数７～３１のアラルキル基（アリール部分の環形成炭素数が６～３０）、環形成原子数３～３０の複素環基、炭素数１～２０のアルキル基を有するモノもしくはジアルキルアミノ基、環形成炭素数６～３０のアリール基を有するモノもしくはジアリールアミノ基、炭素数３～２０のトリアルキルシリル基、環形成炭素数１８～３０のトリアリールシリル基、炭素数８～３０のジアルキルアリールシリル基もしくはアルキルジアリールシリル基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、炭素数８～３０のアルキルアリールアミノ基（アリール部分の環形成炭素数

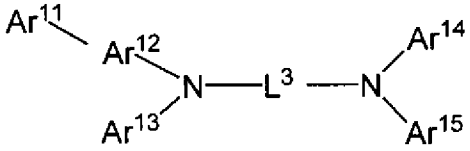
は６～２０）、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基及びヒドロキシル基からなる群から選択される基である。

ｇ及びｈは、それぞれ独立に、０～４の整数である。

ｉ及びｊは、それぞれ独立に、０～３の整数である。］｝

３．下記式（３）に１以上の重合性官能基を含む基が置換された重合性単量体。

［化4］



(3)

［式中、Ａｒ^{13}～Ａｒ^{15}は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリール基である。

Ａｒ^{12}及びＬ^{3}は、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリーレン基である。

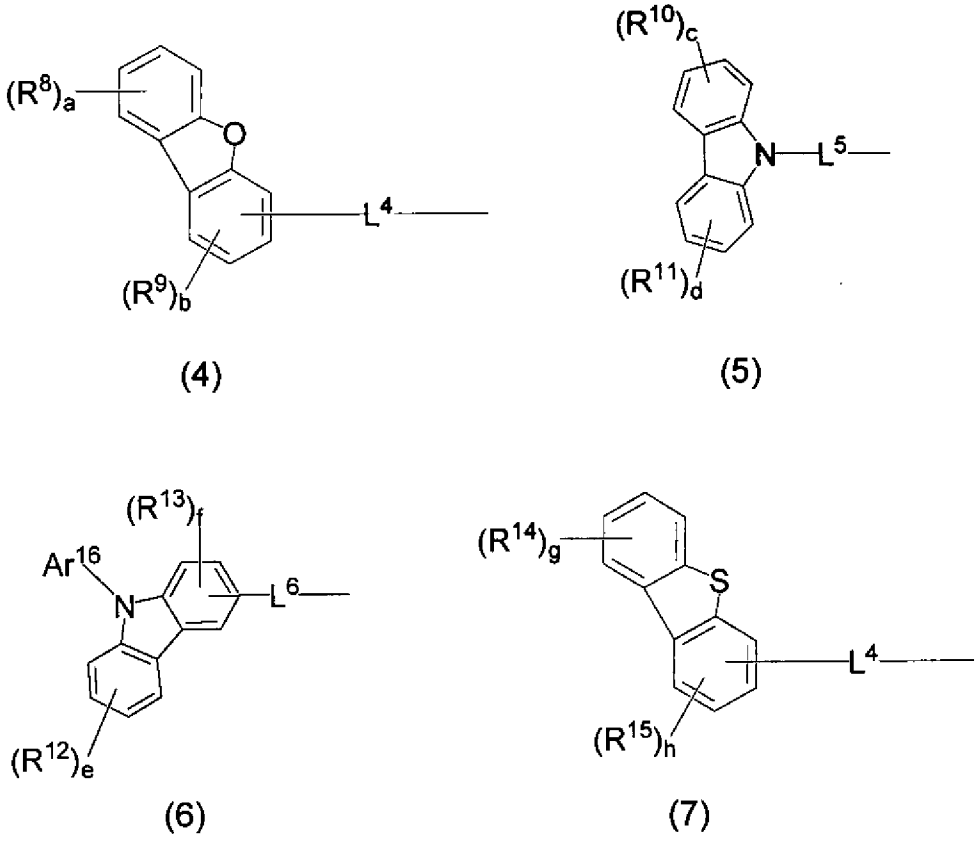
Ａｒ^{11}は、置換もしくは無置換の環形成炭素数１０～４０の縮合多環芳香族を含むアリール基である。

上記Ｌ^{3}及びＡｒ^{11}～Ａｒ^{15}が置換されている場合の置換基は、それぞれ独立に、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～１０のシクロアルコキシ基、環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基、炭素数７～３１のアラルキル基（アリール部分の環形成炭素数が６～３０）、環形成原子数３～３０の複素環基、炭素数１～２０のアルキル基を有するモノもしくはジアルキルアミノ基、環形成炭素数６～３０のアリール基を有するモノもしくはジアリールアミノ基、炭素数３～２０のトリアルキルシリル基、環形成炭素数１８～３０のトリアリールシリル基、炭素数８～３０のジアルキルアリールシリル基もしくはアルキルジアリールシリル基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、炭素数８～３０のアルキルアリー

ルアミノ基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基及びヒドロキシル基からなる群から選択される１以上の基である。]

４．前記式（１）～（３）における窒素原子（Ｎ）に結合するアリール基のうち、少なくとも１つが、下記式（４）～（７）で示される基からなる群から選択される１～３のいずれか記載の重合性単量体。

[化5]



(4) (5) (6) (7)

[式中、Ｒ[8]～Ｒ[15]は、それぞれ独立に、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～１０のシクロアルコキシ基、環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基、炭素数７～３１のアラルキル基（アリール部分の環形成炭素数が６～３０）、環形成原子数３～３０の複素環基、炭素数１～２０のアルキル基を有するモノもしくはジアルキルアミノ基、環形成炭素数６～３０のアリール基を有するモノもしくはジアリールアミノ基

、炭素数３～２０のトリアルキルシリル基、環形成炭素数１８～３０のトリアリールシリル基、炭素数８～３０のジアルキルアリールシリル基もしくはアルキルジアリールシリル基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、炭素数８～３０のアルキルアリールアミノ基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基及びヒドロキシル基からなる群から選択される１以上の基である。

ａ、ｃ、ｄ、ｅ及びｇは、それぞれ独立に、０～４の整数である。

ｂ、ｆ及びｈは、それぞれ独立に、０～３の整数である。

Ａｒ^{16}は、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、炭素数７～３１のアラルキル基（アリール部分の環形成炭素数が６～３０）又は環形成原子数３～３０の複素環基である。

Ｌ^{4}～Ｌ^{6}は、それぞれ独立に、単結合又は置換もしくは無置換の環形成炭素数６～５０のアリーレン基である。

上記Ｌ^{4}～Ｌ^{6}が置換されている場合の置換基は、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～１０のシクロアルコキシ基、環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基、炭素数７～３１のアラルキル基（アリール部分の環形成炭素数が６～３０）、環形成原子数３～３０の複素環基、炭素数１～２０のアルキル基を有するモノもしくはジアルキルアミノ基、環形成炭素数６～３０のアリール基を有するモノもしくはジアリールアミノ基、炭素数３～２０のトリアルキルシリル基、環形成炭素数１８～３０のトリアリールシリル基、炭素数８～３０のジアルキルアリールシリル基もしくはアルキルジアリールシリル基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、炭素数８～３０のアルキルアリールアミノ基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基及びヒドロキシル基からなる群から選択される１以上の基である。］

５．前記Ｌ^{1}及びＬ^{3}～Ｌ^{6}が、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のフェニ

レン基、ナフチレン基、ビフェニリレン基、ターフェニリレン基及びフルオレニリレン基からなる群から選択される１、３及び４のいずれか記載の重合性単量体。

６．前記重合性官能基を含む基が、１つのみ置換された１～５のいずれか記載の重合性単量体。

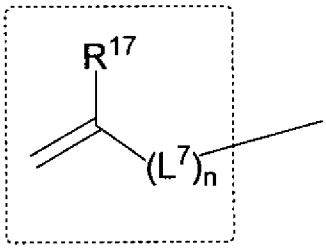
７．前記重合性官能基を含む基が、前記式（１）におけるAr^1及びAr^4～Ar^6のうち少なくとも１つ、前記式（２）におけるAr^7～Ar^{10}のうち少なくとも１つ、並びに前記式（３）におけるAr^{11}及びAr^{13}～Ar^{15}のうち少なくとも１つに、置換されている請求項１～６のいずれか１項記載の重合性単量体。

８．前記重合性官能基を含む基が、前記式（１）～（３）における末端の芳香族基上に置換しており、かつ、前記末端芳香族基上において、前記重合性官能基と、前記式（１）～（３）における末端芳香族基以外の部分とが、それぞれ、互いにパラ位に結合している７記載の重合性単量体。

９．前記重合性官能基を含む基が、下記（ｉ）～（ｖ）の基から選択された、１～８のいずれか記載の重合性単量体。

（ｉ）以下に示すビニル基あるいはビニリデン基を含む基

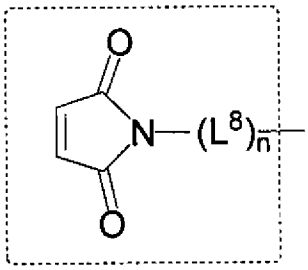
[化6]



（式中、R^{17}は、水素原子、炭素数１～５０のアルキル基又は置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリール基であり、L^7は２価の連結基を示し、ｎは０又は１の整数である。）

（ｉｉ）以下に示すＮ－マレイミド基を含む基

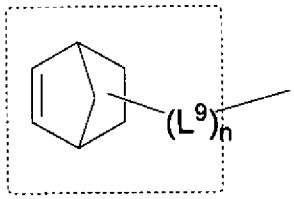
[化7]



（式中、Ｌ[8]は２価の連結基を示し、ｎは０又は１の整数である。）

（ｉｉｉ）以下に示すノルボルネニル基を含む基

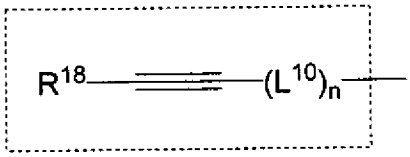
[化8]



（式中、Ｌ[9]は２価の連結基を示し、ｎは０又は１の整数である。）

（ｉｖ）以下に示すアセチレニル基を含む基

[化9]



（式中、Ｒ[18]は、水素原子、炭素数１～５０のアルキル基又は置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリール基であり、Ｌ[10]は２価の連結基を示し、ｎは０又は１の整数である。）

（ｖ）前記（ｉｉｉ）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官能基；シクロオクタテトラエン基、１，５－シクロオクタジエン基；並びに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

１０．Ｌ^{7}～Ｌ^{10}が、それぞれ独立に、以下の２価の連結基から選択された１の連結基、又は２以上の連結基が任意の順序で結合した連結基を含む、９記載の重合性単量体。

－Ｌ^{11}－、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（＝Ｏ）－、－Ｃ（＝Ｏ）ＮＲ^{19}－、－ＮＲ^{20}Ｃ（＝Ｏ）－、－ＮＲ^{21}－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｓ）－

［Ｌ^{11}は、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリーレン基、置換もしくは無置換の環形成原子数３～４０の２価の複素環基、置換もしくは無置換の炭素数１～５０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１の基、又は２以上の基が任意の順序で結合してなる基である。

Ｒ^{19}～Ｒ^{21}は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～５０のアルキル基、及び置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリール基からなる群から選択される。］

１１．１～１０のいずれか記載の重合性単量体からなる群から選択される１種又は２種以上に由来する繰り返し単位を有する重合体。

１２．１１記載の重合体からなる有機デバイス用材料。

１３．１１記載の重合体からなる正孔注入輸送用材料。

１４．１１記載の重合体からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

１５．陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機薄膜層の少なくとも１層が、１１記載の重合体を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

１６．前記有機薄膜層が正孔輸送層及び正孔注入層のいずれか一方又は両方を含み、請求項１１記載の重合体が前記正孔輸送層及び正孔注入層のいずれ

か一方又は両方に含有されている１５記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

１７．請求項１１記載の重合体が、正孔輸送層及び正孔注入層のいずれか一方又は両方の主成分として含有されている１５又は１６記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

１８．発光層が、スチリルアミン化合物及びアリールアミン化合物のいずれか一方又は両方を含有する１５～１７のいずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

１９．前記有機薄膜層が正孔輸送層及び正孔注入層のいずれか一方又は両方を含み、前記正孔注入層及び正孔輸送層のいずれか一方又は両方が、アクセプター材料を含有する１６～１８のいずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

２０．青色系発光する１５～１９のいずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0008] 本発明によれば、有機デバイス、特に有機ＥＬ素子等の正孔注入輸送材料として有用な新規重合性単量体と、それを繰り返し単位に有する重合体を提供でき、寿命、発光効率等の素子特性に優れ、ディスプレイや照明用途で特に実用的な高温駆動を施しても、劣化の小さい、実用に適した有機ＥＬ素子を提供することができる。

また、塗布法で正孔注入輸送層が均一に形成できるため、ディスプレイや照明用途の低コスト化又は大画面化に適している。

発明を実施するための形態

[0009] 後記する式（１）～（３）の構造は、正孔移動度、耐熱性に優れた正孔輸送ユニットであるが、そのままでは、溶媒への溶解性が低く、塗布液に必要な粘度、成膜均一性（ピンホールレス）を確保できなかった。従って、蒸着プロセスしか適用できず、将来のディスプレイや照明デバイスの大画面化、低コスト化が困難であった。

本発明では、式（１）～（３）のような、正孔移動度、耐熱性に優れた正

孔輸送ユニットに、さらに、重合性官能基を付与することによって、単量体の重合溶媒への溶解性が高まり、高収率で重合体を合成することが可能になった。さらに、得られた重合体も、溶媒への溶解性が高く、塗布液に必要な粘度、成膜均一性（ピンホールレス）が確保できるので、将来のディスプレイや照明デバイスの大画面化、低コスト化が可能になる。

さらに、得られた重合体は、有機デバイス、特に有機ＥＬ素子等の正孔注入輸送材料として有用である。このような材料を用いることによって、寿命、発光効率等の素子特性に優れ、ディスプレイや照明用途に有用であり、特に実用的な高温駆動を行っても劣化が小さく、実用に適した有機ＥＬ素子を提供できるようになった。

[0010] 以下、本発明を下記実施態様ごとに詳細に説明する。

実施態様１：新規重合性単量体（以下、重合性単量体（１）～（３）という）

実施態様２：重合体

実施態様３：重合体からなる材料（有機デバイス用材料、正孔注入輸送用材料、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料）

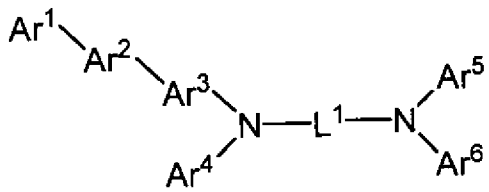
実施態様４：有機エレクトロルミネッセンス素子

[0011] 実施態様１：

重合性単量体（１）

下記式（１）に１以上の重合性官能基を含む基が置換された重合性単量体

[化10]



(1)

[0012] 式中、Ａｒ^{1}及びＡｒ^{4}～Ａｒ^{6}は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリール基である。

Ａｒ[2]、Ａｒ[3]及びＬ[1]は、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリーレン基である。

上記Ｌ[1]及びＡｒ[1]～Ａｒ[6]が置換されている場合の置換基は、それぞれ独立に、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～１０のシクロアルコキシ基、環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基、炭素数７～３１のアラルキル基（アリール部分の環形成炭素数が６～３０）、環形成原子数３～３０の複素環基、炭素数１～２０のアルキル基を有するモノもしくはジアルキルアミノ基、環形成炭素数６～３０のアリール基を有するモノもしくはジアリールアミノ基、炭素数３～２０のトリアルキルシリル基、環形成炭素数１８～３０のトリアリールシリル基、炭素数８～３０のジアルキルアリールシリル基もしくはアルキルジアリールシリル基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、炭素数８～３０のアルキルアリールアミノ基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基及びヒドロキシル基からなる群から選択される１以上の基である。

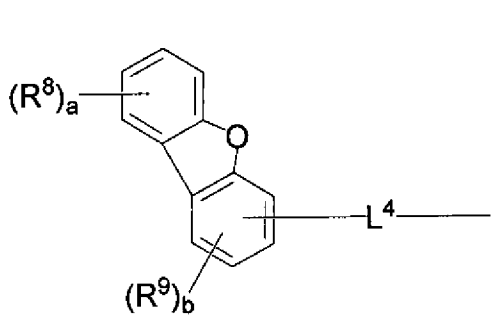
[0013] 式（１）は、特に、Ａｒ[1]－Ａｒ[2]－Ａｒ[3]－に特徴があり、最低３個の芳香族環を有するアリール基を有することで、得られる重合体の溶媒への溶解性が向上し、塗布膜の均一性が向上するとともに、有機デバイス、特に有機ＥＬ素子の高温耐久性が向上する。このＡｒ[1]－Ａｒ[2]－Ａｒ[3]－としては、ｐ－ターフェニル－４－イル基、ｐ－ターフェニル－３－イル基、ｐ－ターフェニル－２－イル基が好ましく、ｐ－ターフェニル－４－イル基がより好ましい。理由として、側鎖間の相互作用が小さくなり、エキサイマーやエキサイプレックスの発生が低減するため、重合体の正孔輸送能等のデバイス性能が向上するとともに、重合反応率が高く、未反応単量体が減り、有機デバイス、特に有機ＥＬ素子の耐久性、寿命が向上するためである。

[0014] ここで、式（１）において、窒素原子（Ｎ）に結合するアリール基、即ち、Ａｒ[4]～Ａｒ[6]のうち少なくとも１つが、下記式（４）～（７）で示される

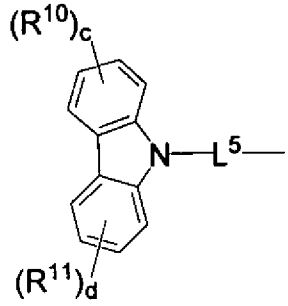
基からなる群から選択されることが好ましい。窒素原子に結合するアリール基が、これらのいずれかの基であることにより、式（１）の構造を用いることによる上記効果に加えて、得られる重合体の正孔輸送能等のデバイス性能が向上するとともに、耐還元性（耐電子性）が向上するので、有機デバイス、特に有機ＥＬ素子の耐久性、寿命が向上する。

[0015] 尚、式（１）のユニットに置換される重合性官能基を含む基は、下記式（４）～（７）に置換されてもよいが、耐還元性（耐電子性）をより向上させるためには、Ａｒ^{16}に置換する以外は、置換されていないほうがより好ましい。

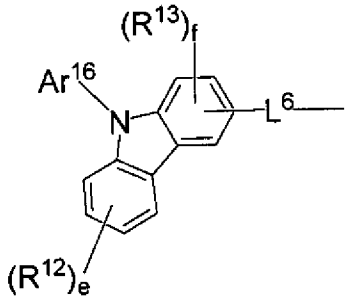
[0016] [化11]



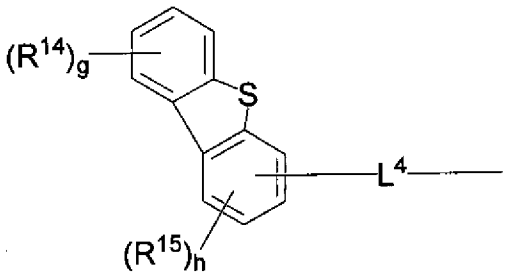
(4)



(5)



(6)



(7)

[0017] 式中、Ｒ^{8}～Ｒ^{15}は、それぞれ独立に、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～１０のシクロアルコキシ基、環形成

炭素数６～３０のアリールオキシ基、炭素数７～３１のアラルキル基（アリール部分の環形成炭素数が６～３０）、環形成原子数３～３０の複素環基、炭素数１～２０のアルキル基を有するモノもしくはジアルキルアミノ基、環形成炭素数６～３０のアリール基を有するモノもしくはジアリールアミノ基、炭素数３～２０のトリアルキルシリル基、環形成炭素数１８～３０のトリアリールシリル基、炭素数８～３０のジアルキルアリールシリル基もしくはアルキルジアリールシリル基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、炭素数８～３０のアルキルアリールアミノ基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基及びヒドロキシル基からなる群から選択される１以上の基である。

ａ、ｃ、ｄ、ｅ及びｇは、それぞれ独立に、０～４の整数である。

ｂ、ｆ及びｈは、それぞれ独立に、０～３の整数である。

Ar^{16}は、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、炭素数７～３１のアラルキル基（アリール部分の環形成炭素数が６～３０）又は環形成原子数３～３０の複素環基である。

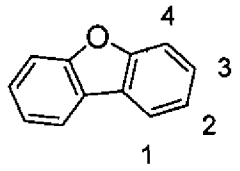
L^4～L^6は、それぞれ独立に、単結合又は置換もしくは無置換の環形成炭素数６～５０のアリーレン基である。

上記L^4～L^6が置換されている場合の置換基は、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～１０のシクロアルコキシ基、環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基、炭素数７～３１のアラルキル基（アリール部分の環形成炭素数が６～３０）、環形成原子数３～３０の複素環基、炭素数１～２０のアルキル基を有するモノもしくはジアルキルアミノ基、環形成炭素数６～３０のアリール基を有するモノもしくはジアリールアミノ基、炭素数３～２０のトリアルキルシリル基、環形成炭素数１８～３０のトリアリールシリル基、炭素数８～３０のジアルキルアリールシリル基もしくはアルキルジアリールシリル基（アリール部分の環形成炭素数は６

～２０）、炭素数８～３０のアルキルアリールアミノ基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基及びヒドロキシル基からなる群から選択される１以上の基である。

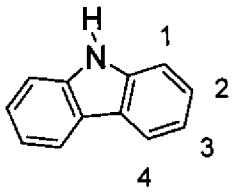
[0018] Ｌ[4]は、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェンの１位から４位の任意の位置で置換されるが、このうち２位、４位が好ましく、４位がより好ましい。また、Ｌ[6]はカルバゾールの１位から４位の任意の位置で置換されるが、このうち２位、３位が好ましく、さらに３位が好ましい。これらの理由は、合成が容易であること、また精製が容易で、高純度化しやすいことにより、有機デバイス、特に有機ＥＬ素子の耐久性、寿命が向上することである。

[化12]



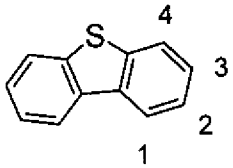
ジベンゾフラン置換位置

[化13]



カルバゾール置換位置

[化14]



ジベンゾチオフェン置換位置

[0019] 式（１）中のＬ[1]及び式（４）～（７）中のＬ[4]～Ｌ[6]は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニリレン基、タ

ーフェニリレン基及びフルオレニリレン基からなる群から選択されることが好ましい。

このような基を選択することで、有機デバイス、特に有機ＥＬ素子の耐久性、寿命が一層向上する。

[0020] 重合性官能基とは、１種類の単位化合物の分子が、２個以上結合して、単位化合物の整数倍の分子量をもつ化合物を生成する化学反応を引き起こす官能基である。

重合性官能基の例としては、置換もしくは無置換のビニル基等の二重結合を含む基、置換もしくは無置換のアセチレン基（エチニル基）等の付加重合を起こす基、置換もしくは無置換のノルボルネン骨格を有する基（ノルボルネニル基）等の開環重合を起こす基、置換もしくは無置換のエポキシ基やオキセタン基等の環状エーテルを有する基、ラクトン構造、ラクタム構造を有する官能基等の開環重合を起こす基、１，ωージエン等の環化重合を起こす基等が挙げられる。

[0021] ここで、式（１）に置換される重合性官能基を含む基は、１つ以上置換されていることが必須であり、さらに１つのみ置換されるのが好ましい。理由は、１つのみの置換であれば、架橋反応を起こさずに重合反応を行うことができ、重合体を形成後、再沈殿操作等の精製処理が可能になるため、未反応単量体や他の不純物が残存せず、有機デバイス、特に有機ＥＬ素子としての耐久性、寿命に悪影響を及ぼすことが少ないからである。

[0022] 重合性官能基を含む基は、式（１）におけるＡｒ^{1}及びＡｒ^{4}～Ａｒ^{6}で示されるアリール基のうちの少なくとも１つに置換されていることが好ましい。

[0023] このような重合性官能基を含む基は、式（１）中のＡｒ^{1}及びＡｒ^{4}～Ａｒ^{6}に含まれる末端の芳香族環に置換されるものが好ましく、式（１）のＡｒ^{1}に含まれる末端の芳香族環に置換されるものがより好ましい。理由として、単量体又は得られた重合体の溶媒に対する溶解性が高くなるので、重合体の塗布膜の均一性が向上するとともに、重合反応率が高く、未反応単量体が減り、有機デバイス、特に有機ＥＬ素子の耐久性、寿命が向上するためである。

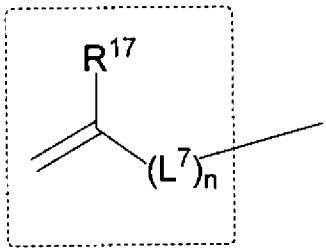
[0024] さらに、末端芳香族基上において重合性官能基と、式（１）における、アリール基（Ａｒ[1]及びＡｒ[4]～Ａｒ[6]）に含まれる末端芳香族基以外の部分とが、互いにパラ位（例えば、末端芳香族基がフェニレン基であれば１，４の位置）に結合していることが好ましい。理由として、側鎖間の相互作用が小さくなり、エキサイマーやエキサイプレックスの発生が低減するため、重合体の正孔輸送能等のデバイス性能が向上するとともに、重合反応率が高く、未反応単量体が減り、有機デバイス、特に有機ＥＬ素子の耐久性、寿命が向上するためである。

[0025] 重合性官能基を含む基は、下記（ｉ）～（ｖ）の基から選択されることが好ましい。

このような重合性官能基は、反応性に富むため、重合反応率が高く、未反応単量体が減り、有機デバイス、特に有機ＥＬ素子の耐久性、寿命が向上する。

[0026] （ｉ）以下に示すビニル基あるいはビニリデン基を含む基

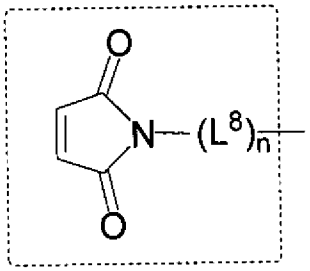
[化15]



式中、Ｒ[17]は、水素原子、炭素数１～５０のアルキル基又は置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリール基であり、Ｌ[7]は２価の連結基を示し、ｎは０又は１の整数である。

[0027] （ｉｉ）以下に示すＮ－マレイミド基を含む基

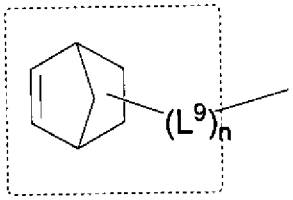
[化16]



式中、Ｌ[8]は２価の連結基を示し、ｎは０又は１の整数である。

[0028] （ｉｉｉ）以下に示すノルボルネニル基を含む基

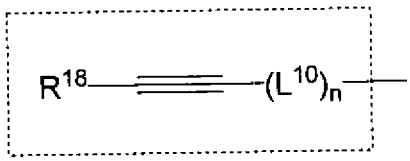
[化17]



式中、Ｌ[9]は２価の連結基を示し、ｎは０又は１の整数である。

[0029] （ｉｖ）以下に示すアセチレニル基を含む基

[化18]



式中、Ｒ[18]は、水素原子、炭素数１～５０のアルキル基又は置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリール基であり、Ｌ[10]は２価の連結基を示し、ｎは０又は１の整数である。

[0030] （ｖ）環化重合又は開環重合可能な官能基を含む基

例えば、上記（ｉｉｉ）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（ノルボルネニル基）、置換もしくは無置換のエポキシ基やオキセタン基等の環状エーテルを有する基、ラクトン構造もしくはラクタム構造を有する官能基、シクロオクタテトラエン、１，５－シクロオクタジエン等の開環重合を起こす基、及び１，ω-ジエン、Ｏ－ジビニルベンゼン、１，ω-ジイン等の環化重合を起こす基等が挙げられる。

[0031] 上記（ｉ）～（ｉｖ）の重合性官能基を含む基において、Ｌ[7]～Ｌ[10]は、それぞれ独立に、以下の２価の連結基からなる群から選択された１の連結基、又は２以上の連結基が任意の順序で結合してなる連結基を含むことが好ましい。

－Ｌ[11]－、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（＝Ｏ）－、

－Ｃ（＝Ｏ）ＮＲ[19]－、－ＮＲ[20]Ｃ（＝Ｏ）－、－ＮＲ[21]－、－Ｓ－、

－Ｃ（＝Ｓ）－

[0032] ここで、Ｌ[11]は、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリーレン基、置換もしくは無置換の環形成原子数３～４０の２価の複素環基、置換もしくは無置換の炭素数１～５０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１の基、又は２以上の基が任意の順序で結合してなる基である。

Ｒ[19]～Ｒ[21]は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～５０のアルキル基、及び置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリール基からなる群から選択される。

－Ｃ（＝Ｏ）－はカルボニル結合、－Ｃ（＝Ｓ）－はチオカルボニル結合を示す。

[0033] このような連結基を選択することにより、単量体の重合溶媒への溶解性が向上し、重合反応率が高く、未反応単量体が減り、有機デバイス、特に有機ＥＬ素子の耐久性、寿命が向上する。また、重合体の塗布溶媒への溶解性が向上し、均一な塗布膜が得られるので、大画面製膜に適する。

[0034] 式（１）、（４）～（７）、重合性官能基を含む基（ｉ）～（ｉｖ）に関連する基及び各置換基の具体例を下記に示す。

アリール基の例：

アリール基の具体例としては、例えば、フェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、１－アントリル基、２－アントリル基、９－アントリル基、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、ビフェニル－２－イル基、ビフェニル－３－イル基、ビフェニル－４－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、ｏ－トリル基、ｍ－トリル基、ｐ－トリル基、ｐ－ｔ－ブチルフェニル基、ｐ－（２－フェニルプロピル）フェニル基、３－メチル－２－ナフチル基、４－メチル－１－ナフチル基、４－メチル－１－アントリル基、４’－メチルビフェニル－４－イル基、４”－ｔ－ブチル－ｐ－ターフェニル－４－イル基、フルオレン－１－イル基、フルオレン－２－イル基、フルオレン－３－イル基、フルオレン－４－イル基等が挙げられる。

[0035] 中でも、フェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、１－アントリル基、２－アントリル基、９－アントリル基、ビフェニル－２－イル基、ビフェニル－３－イル基、ビフェニル－４－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、ｏ－トリル基、ｍ－トリル基、ｐ－トリル基、フルオレン－２－イル基、フルオレン－３－イル基が好ましく、フェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、ｍ－トリル基、ｐ－トリル基、フルオレン－２－イル基、フルオレン－３－イル基がより好ましい。

[0036] アリーレン基の例：

前記アリール基からそれぞれ芳香族水素を１つ除いて得られる２価の基か

ら選択される。

中でも、１，４－フェニレン基、１，３－フェニレン基、１，４－ナフチレン基、１，１０－アントリレン基、４，４’－ビフェニリレン基、３，４’－ビフェニリレン基、４，３’－ビフェニリレン基、４，４”－ｐ－ターフェニリレン基、３，４”－ｐ－ターフェニリレン基、４，３”－ｐ－ターフェニリレン基、１，４－トリレン基、４，４”－フルオレニレン基、３，３”－フルオレニレン基が好ましく、１，４－フェニレン基、１，４－ナフチレン基、１，１０－アントリレン基、４，４’－ビフェニリレン基、３，４’－ビフェニリレン基、４，４”－ｐ－ターフェニリレン基、２，７－フルオレニレン基、３，６－フルオレニレン基がより好ましい。

[0037] 上記アリール基及びアリーレン基等が置換されている場合の置換基の例、並びにその他の基の例を下記に示す。尚、上記と重複するものは省略する。

[0038] アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、ヒドロキシメチル基、１－ヒドロキシエチル基、２－ヒドロキシエチル基、２－ヒドロキシイソブチル基、１，２－ジヒドロキシエチル基、１，３－ジヒドロキシイソプロピル基、２，３－ジヒドロキシ－ｔ－ブチル基、１，２，３－トリヒドロキシプロピル基等が挙げられ、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基である。

中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基が好ましい。

[0039] シクロアルキル基の具体例としては、例えば、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、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、４－フルオロシクロヘキシル基、１－アダマンチル基、２－アダマンチル基、１－ノルボルニル基、２－ノルボルニル基等が挙げられ、好ましくは、シクロペンチル基、シ

クロヘキシル基である。

[0040] アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基は、前記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基の置換部位に○原子が介在した基である。

[0041] アラルキル基は、前記アルキル基に前記アリール基が置換した基である

[0042] トリアルキルシリル基の具体例としては、例えば、トリメチルシリル基、ビニルジメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、プロピルジメチルシリル基、トリブチルシリル基、ｔ－ブチルジメチルシリル基、トリペンチルシリル基、トリヘプチルシリル基、トリヘキシルシリル基等が挙げられ、好ましくは、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基である。シリル基に置換したアルキル基は同一でも異なっていてもよい。

[0043] トリアリールシリル基の具体例としては、例えば、トリフェニルシリル基、トリナフチルシリル基等が挙げられ、好ましくは、

トリフェニルシリル基である。シリル基に置換したアリール基は同一でも異なっていてもよい。

[0044] ジアルキルアリールシリル基の具体例としては、例えば、ジメチルフェニルシリル基、ジエチルフェニルシリル基、ジプロピルフェニルシリル基、ジブチルフェニルシリル基、ジペンチルフェニルシリル基、ジヘプチルフェニルシリル基、ジヘキシルフェニルシリル基、ジメチルナフチルシリル基、ジプロピルナフチルシリル基、ジブチルナフチルシリル基、ジペンチルナフチルシリル基、ジヘプチルナフチルシリル基、ジヘキシルナフチルシリル基、ジメチルアントリルシリル基、ジエチルアントリルシリル基、ジプロピルアントリルシリル基、ジブチルアントリルシリル基、ジペンチルアントリルシリル基、ジヘプチルアントリルシリル基、ジヘキシルアントリルシリル基、ジフェニルメチル基等が挙げられ、好ましくは、ジメチルフェニルシリル基、ジエチルフェニルシリル基である。

[0045] アルキルジアリールシリル基の具体例としては、例えば、メチルジフェニルシリル基、エチルジフェニルシリル基、プロピルジフェニルシリル基、ブ

チルジフェニルシリル基、ペンチルジフェニルシリル基、ヘプチルジフェニルシリル基、等が挙げられ、好ましくは、メチルジフェニルシリル基、エチルジフェニルシリル基である。

[0046] 複素環基の具体例としては、１－ピロリル基、２－ピロリル基、３－ピロリル基、ピラジニル基、２－ピリジニル基、３－ピリジニル基、４－ピリジニル基、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－フリル基、３－フリル基、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、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、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、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、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、２－チエニル基、３－チエニル基、２－メチルピロール－１－イル基、２－メチルピロール－３－イル基、２－メチルピロール－４－イル基、２－メチルピロール－５－イル基、３－メチルピロール－１－イル基、３－メチルピロール－２－イル基、３－メチルピロール－４－イル基、３－メチルピロール－５－イル基、２－ｔ－ブチルピロール－４－イル基、３－（２－フェニルプロピル）ピロール－１－イル基、２－メチル－１－インドリル基、４－メチル－１－インドリル基、２－メチル－３－インドリル基、４－メチル－３－インドリル基、２－ｔ－ブチル１－インドリル基、４－ｔ－ブチル１－インドリル基、２－ｔ－ブチル３－インドリル基、４－ｔ－ブチル３－インドリル基等が挙げられる。

[0047] 好ましくは、１－ピロリル基、２－ピロリル基、３－ピロリル基、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－カルバゾリル基である。

[0048] モノもしくはジアルキルアミノ基としては、アミノ基に、前記アルキル基が置換した基である。

[0049] モノもしくはジアリールアミノ基として、アミノ基に、前記アリール基が置換した基である。

[0050] アルキルアリールアミノ基として、アミノ基に、前記アルキル基とアリール基が置換した基である。

[0051] ハロゲン原子の具体例はフッ素、塩素、臭素である。

中でも、フッ素が好ましい。理由は、得られる重合体の表面張力が低下するので、より均一な塗布膜が形成できるためである。

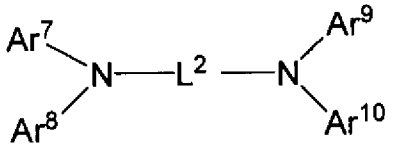
[0052] また前記アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、６～３０のアリールオキシ基、アラルキル基、複素環基

、モノもしくはジアルキルアミノ基、モノもしくはジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基、トリアルキルシリル基、トリアリールシリル基、ジアルキルアリールシリル基あるいはアルキルジアリールシリル基において、水素原子をハロゲン原子に置換してもよい。ハロゲン原子の中でもフッ素原子が好ましい。理由は、得られる重合体の表面張力が低下するので、より均一な塗布膜が形成できるためである。

[0053] 重合性単量体（２）

下記式（２）に１以上の重合性官能基を含む基が置換された重合性単量体

[化19]



(2)

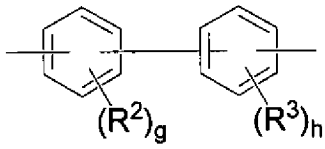
[0054] 式中、Ａｒ^{7}～Ａｒ^{10}は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリール基であり、Ａｒ^{7}～Ａｒ^{10}のうち少なくとも一つは、環形成炭素数１０～４０の縮合多環芳香族を含むアリール基である。

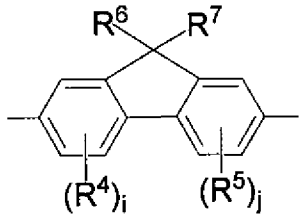
上記Ａｒ^{7}～Ａｒ^{10}が置換されている場合の置換基は、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～１０のシクロアルコキシ基、環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基、炭素数７～３１のアラルキル基（アリール部分の環形成炭素数が６～３０）、環形成原子数３～３０の複素環基、炭素数１～２０のアルキル基を有するモノもしくはジアルキルアミノ基、環形成炭素数６～３０のアリール基を有するモノもしくはジアリールアミノ基、炭素数３～２０のトリアルキルシリル基、環形成炭素数１８～３０のトリアリールシリル基、炭素数８～３０のジアルキルアリールシリル基もしくはアルキルジアリールシリル基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、炭素数８～３０のアルキルアリールアミノ基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基及びヒド

ロキシル基からなる群から選択される１以上の基である。

[0055] Ｌ[2]は、下記式で示される基から選択される。

[化20]





[0056] 式中、Ｒ[2]～Ｒ[7]は、それぞれ独立に、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～１０のシクロアルコキシ基、環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基、炭素数７～３１のアラルキル基（アリール部分の環形成炭素数が６～３０）、環形成原子数３～３０の複素環基、炭素数１～２０のアルキル基を有するモノもしくはジアルキルアミノ基、環形成炭素数６～３０のアリール基を有するモノもしくはジアリールアミノ基、炭素数３～２０のトリアルキルシリル基、環形成炭素数１８～３０のトリアリールシリル基、炭素数８～３０のジアルキルアリールシリル基もしくはアルキルジアリールシリル基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、炭素数８～３０のアルキルアリールアミノ基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基及びヒドロキシル基からなる群から選択される基である。

ｇ及びｈは、それぞれ独立に、０～４の整数である。

ｉ及びｊは、それぞれ独立に、０～３の整数である。

[0057] ここで、式（２）は、Ａｒ[7]～Ａｒ[10]のうち少なくとも一つは、置換もしくは無置換の環形成炭素数１０～４０の縮合多環芳香族環を含むアリール基と

し、L^2を、上記式で示す置換もしくは無置換のビフェニリレン、又は置換もしくは無置換のフルオレニリレン基とすることに特徴があり、得られる重合体の溶媒への溶解性が向上し、塗布膜の均一性が向上するとともに、有機デバイス、特に有機ＥＬ素子の高温耐久性が向上する。

また、式（２）において、窒素原子（Ｎ）に結合するアリール基、即ち、Ar^7～Ar^{10}のうち、少なくとも１つは、前記式（４）～（７）で示される基からなる群から選択されることが好ましい。Ar^7～Ar^{10}のうち少なくとも１つを前記式（４）～（７）から選択することにより、式（２）の構造を用いることによる上記効果に加えて、得られる重合体の正孔輸送能等のデバイス性能が向上するとともに、耐還元性（耐電子性）が向上するので、有機デバイス、特に有機ＥＬ素子の耐久性、寿命が向上する。

[0058] 尚、重合性官能基を含む基は、式（４）～（７）に置換されてもよいが、耐還元性（耐電子性）をより向上させるためには、Ar^{16}に置換する以外は、置換されていない方がより好ましい。

[0059] Ar^7～Ar^{10}のうち少なくとも一つは、環形成炭素数１０～４０の縮合多環芳香族環を含むアリール基である。

環形成炭素数１０～４０の縮合多環芳香族環を含むアリール基の例としては、ナフタレン、フェナントレン、フルオランテン、アントラセン、ピレン、ペリレン、コロネン、クリセン、ピセン、ジナフチル、トリナフチル、フェニルアントラセン、ジフェニルアントラセン、フルオレン、トリフェニレン、ルビセン、ベンツアントラセン、ジベンツアントラセン、アセナフトフルオランテン、トリベンゾペンタフェン、フルオランテノフルオランテン、ベンゾジフルオランテン、ベンゾフルオランテン、ジインデノペリレンが挙げられ、一部の芳香族環が水添されていてもよい。特に、ナフタレン、フェナントレン、フルオランテン、アントラセン、ピレン、ペリレン、クリセン、フェニルアントラセン、ジフェニルアントラセン、フルオレン、アセナフトフルオランテンが好ましい。

[0060] 式（２）中のアリール基、アリーレン基、置換基及びその他の基等の例は

、重合性単量体（１）と同様である。

[0061] 重合性官能基及び重合性官能基を含む基は、重合性単量体（１）で説明した通りであるため、詳細は省略する。重合性官能基を含む基は、１つのみ置換されていることが好ましい。理由は、１つのみの置換であれば、架橋反応を起こさずに重合反応を行うことができ、重合体を形成後、再沈殿操作等の精製処理が可能になるため、未反応単量体や他の不純物が残存せず、有機デバイス、特に有機ＥＬ素子としての耐久性、寿命に悪影響を及ぼすことが少ないからである。

また、重合性官能基を含む基は、式（２）におけるアリール基、即ち、Ａｒ^{7}～Ａｒ^{10}のうちのいずれか１つに置換されていることが好ましく、重合性官能基を含む基は、式（２）において上記アリール基に含まれる末端の芳香族環に置換されることがより好ましい。理由として、単量体又は得られた重合体の溶媒に対する溶解性が高くなるので、重合体の塗布膜の均一性が向上するとともに、重合反応率が高く、未反応単量体が減り、有機デバイス、特に有機ＥＬ素子の耐久性、寿命が向上するためである。

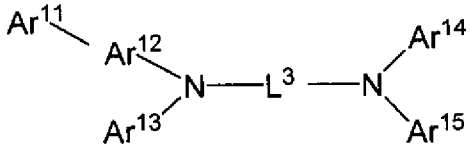
また、末端芳香族基上において重合性官能基と、式（２）における上記アリール基の末端芳香族基以外の部分とが互いにパラ位（例えば、フェニレンであれば１，４の位置）に結合していることが好ましい。理由として、側鎖間の相互作用が小さくなり、エキサイマーやエキサイプレックスの発生が低減するため、重合体の正孔輸送能等のデバイス性能が向上するとともに、重合反応率が高く、未反応単量体が減り、有機デバイス、特に有機ＥＬ素子の耐久性、寿命が向上するためである。

[0062] また、重合性官能基を含む基は、環形成炭素数１０～４０の縮合多環芳香族を含むアリール基以外に置換されるのが好ましい。理由としては、重合性官能基の導入位置や数を選択しやすく、かつ、導入容易であり、得られた単量体の重合反応率が高まるからである。

[0063] 重合性単量体（３）

下記式（３）に１以上の重合性官能基を含む基が置換された重合性単量体

[化21]



(3)

[0064] 式中、Ａｒ[13]～Ａｒ[15]は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリール基である。

Ａｒ[12]及びＬ[3]は、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリーレン基である。

Ａｒ[11]は、置換もしくは無置換の環形成炭素数１０～４０の縮合多環芳香族を含むアリール基である。

上記Ｌ[3]及びＡｒ[11]～Ａｒ[15]が置換されている場合の置換基は、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～１０のシクロアルコキシ基、環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基、炭素数７～３１のアラルキル基（アリール部分の環形成炭素数が６～３０）、環形成原子数３～３０の複素環基、炭素数１～２０のアルキル基を有するモノもしくはジアルキルアミノ基、環形成炭素数６～３０のアリール基を有するモノもしくはジアリールアミノ基、炭素数３～２０のトリアルキルシリル基、環形成炭素数１８～３０のトリアリールシリル基、炭素数８～３０のジアルキルアリールシリル基もしくはアルキルジアリールシリル基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、炭素数８～３０のアルキルアリールアミノ基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基及びヒドロキシル基からなる群から選択される１以上の基である。

[0065] ここで、式（３）は、Ａｒ[11]を、置換もしくは無置換の環形成炭素数１０～４０の縮合多環芳香族を含むアリール基とすることに特徴があり、得られる重合体の溶媒への溶解性が向上し、塗布膜の均一性が向上するとともに、有機デバイス、特に有機ＥＬ素子の高温耐久性が向上する。

また、式（３）において、窒素原子（Ｎ）に結合するアリール基、即ち、式（３）のＡｒ^{13}～Ａｒ^{15}のうち少なくとも１つを前記式（４）～（７）から選択することにより、式（３）の構造を用いることによる上記効果に加えて、得られる重合体の正孔輸送能等のデバイス性能が向上するとともに、耐還元性（耐電子性）が向上するので、有機デバイス、特に有機ＥＬ素子の耐久性、寿命が向上する。

尚、重合性官能基及び重合性官能基を含む基は、重合性単量体（１）と同様であり、重合性官能基を含む基は、式（４）～（７）に置換されてもよいが、耐還元性（耐電子性）をより向上させるためには、Ａｒ^{16}に置換する以外は、置換されていないほうがより好ましい。

[0066] 式（３）中のアリール基、アリーレン基、置換基等の例は、重合性単量体（１）と同様であり、環形成炭素数１０～４０の縮合多環芳香族環を含むアリール基の例は、重合性単量体（２）と同様である。

[0067] 重合性官能基及び重合性官能基を含む基は、重合性単量体（１）で説明した通りであるため、詳細は省略する。重合性官能基を含む基は、１つのみ置換されていることが好ましい。理由は、１つのみの置換であれば、架橋反応を起こさずに重合反応を行うことができ、重合体を形成後、再沈殿操作等の精製処理が可能になるため、未反応単量体や他の不純物が残存せず、有機デバイス、特に有機ＥＬ素子としての耐久性、寿命に悪影響を及ぼすことが少ないからである。

重合性官能基を含む基は、式（３）におけるアリール基、即ち、Ａｒ^{11}及びＡｒ^{13}～Ａｒ^{15}のうちの少なくとも１つに含まれる末端の芳香族環に置換されることが好ましい。理由として、単量体又は得られた重合体の溶媒に対する溶解性が高くなるので、重合体の塗布膜の均一性が向上するとともに、重合反応率が高く、未反応単量体が減り、有機デバイス、特に有機ＥＬ素子の耐久性、寿命が向上するためである。

特に、Ａｒ^{13}～Ａｒ^{15}に含まれる末端の芳香族環に置換されることがより好ましい。理由としては、重合性官能基の導入位置や数を選択しやすく、か

つ、導入容易であり、得られた単量体の重合反応率が高まるからである。

[0068] さらに、末端芳香族基上において重合性官能基と、式（３）におけるアリール基、即ち、Ａｒ^{11}及びＡｒ^{13}～Ａｒ^{15}に含まれる末端芳香族基以外の部分とが、互いにパラ位（例えば、フェニレンであれば１，４の位置）に結合していることが好ましい。理由として、側鎖間の相互作用が小さくなり、エキサイマーやエキサイプレックスの発生が低減するため、重合体の正孔輸送能等のデバイス性能が向上するとともに、重合反応率が高く、未反応単量体が減り、有機デバイス、特に有機ＥＬ素子の耐久性、寿命が向上するためである。

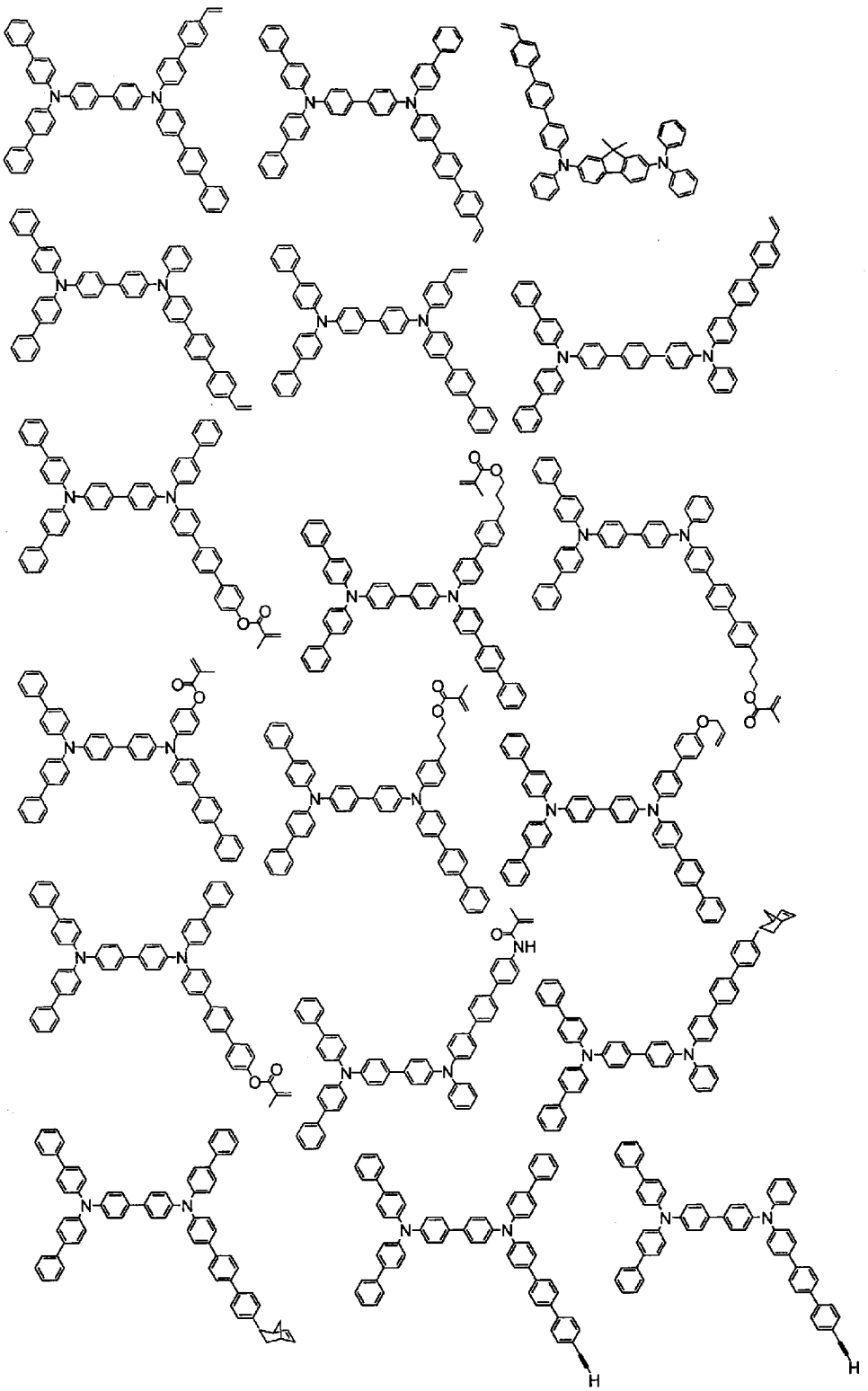
[0069] 式（３）及び式（４）～（７）において、Ｌ^{3}～Ｌ^{6}は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニリレン基、ターフェニリレン基又はフルオレニリレン基のいずれかであることが好ましい。

このような官能基を選択することで、有機デバイス、特に有機ＥＬ素子の耐久性、寿命が一層向上する。

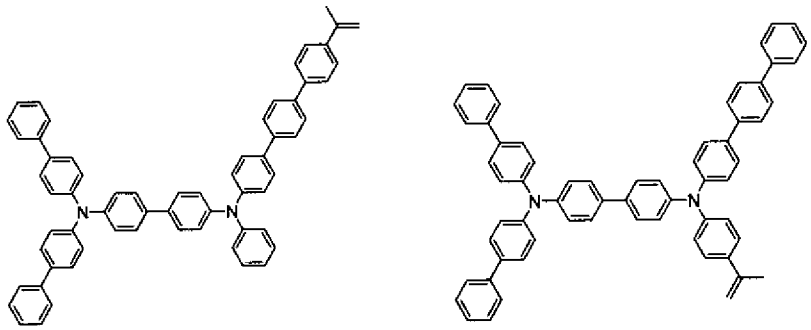
[0070] 本発明の重合性単量体（１）～（３）の例を以下に示す。

重合性単量体（１）の例：

[化22]

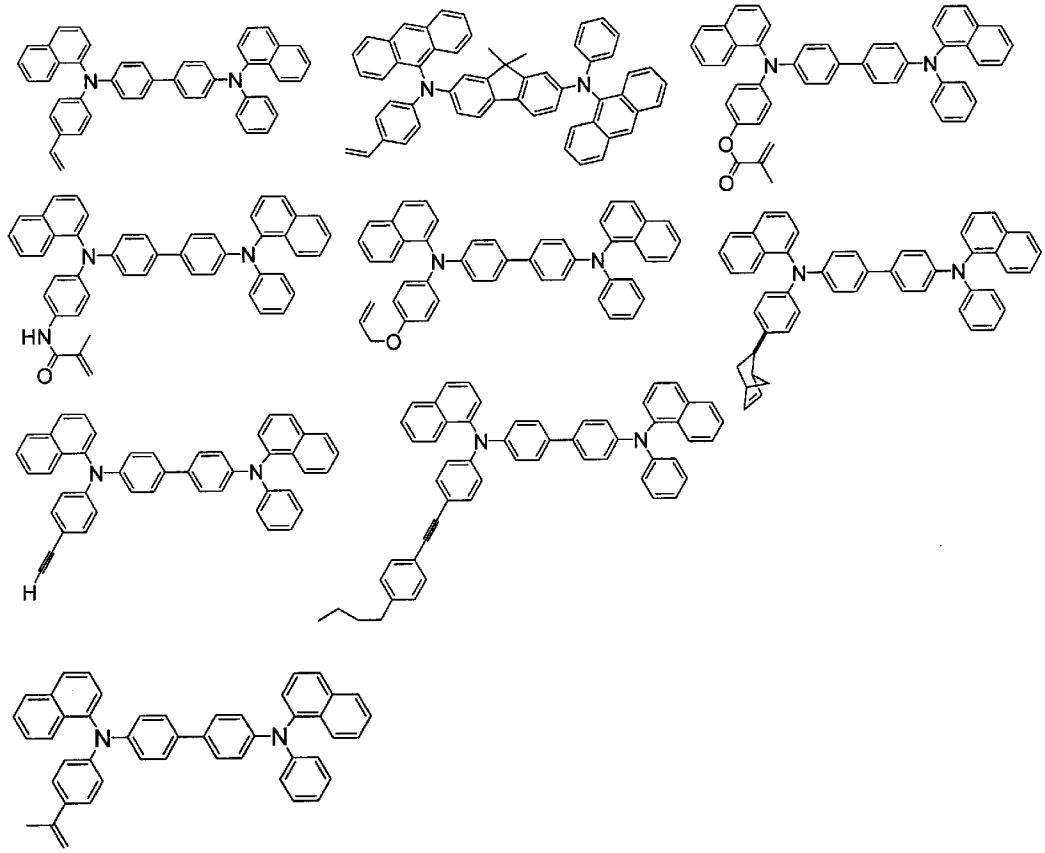


[化23]



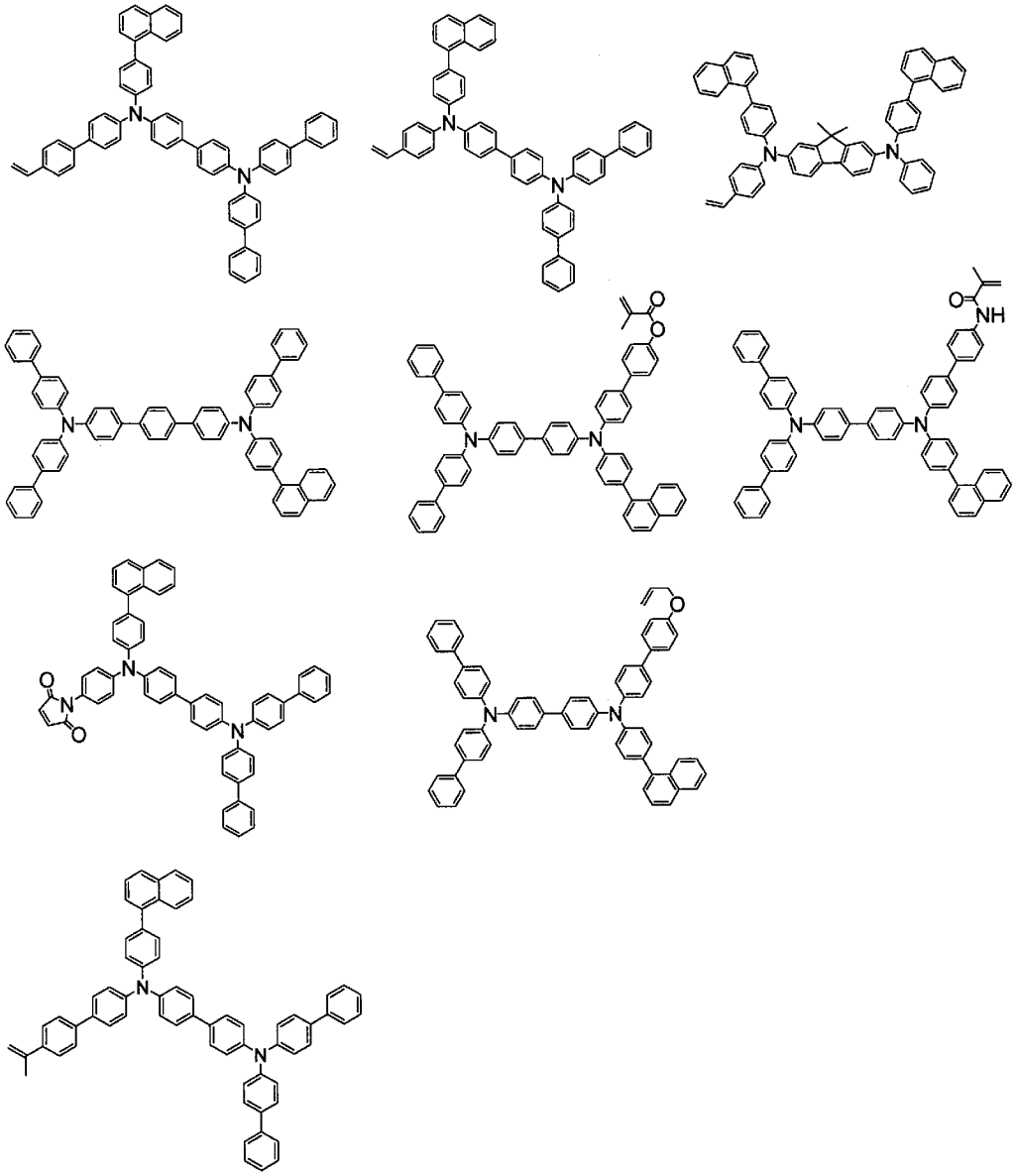
[0071] 重合性単量体（２）の例：

[化24]



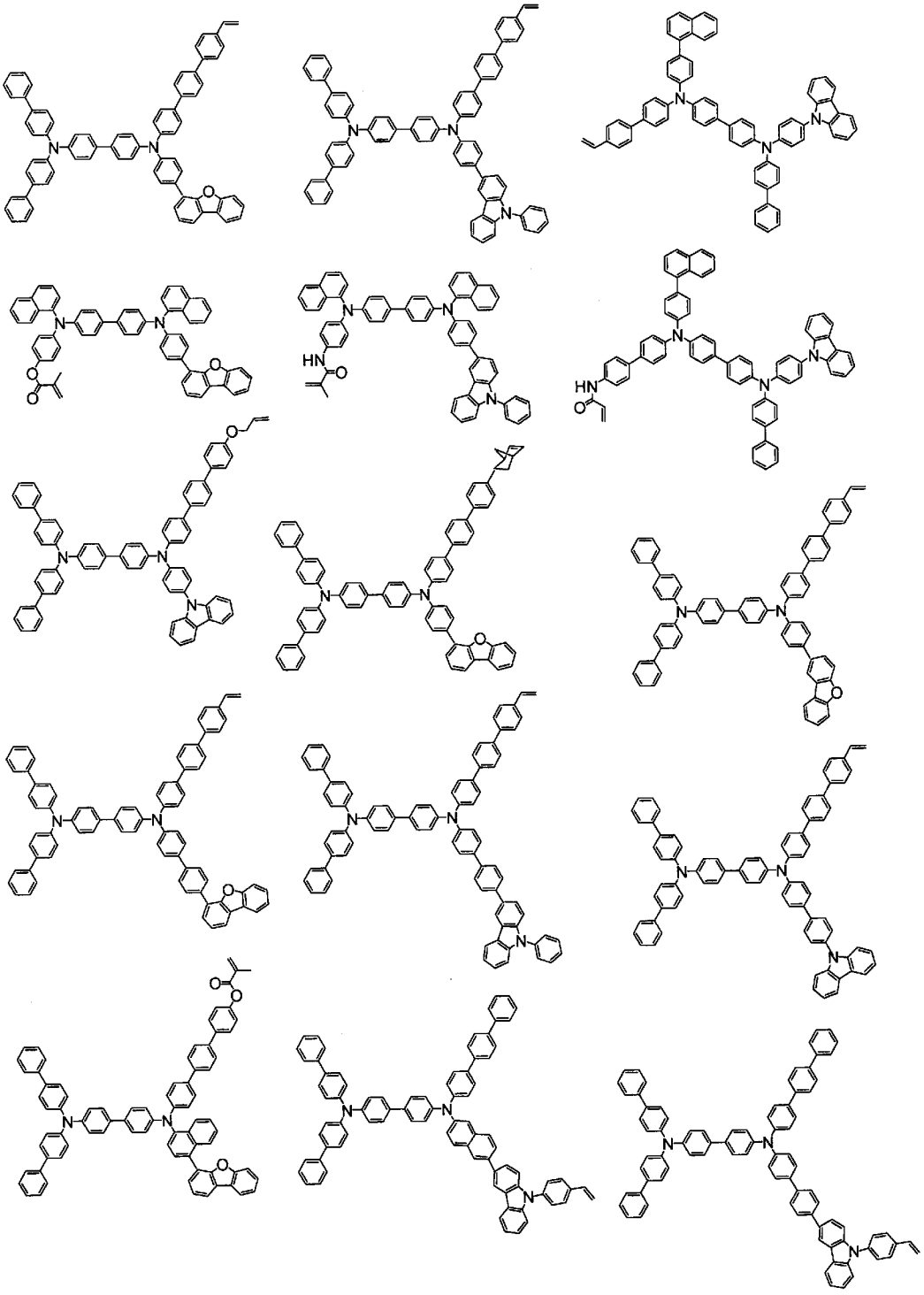
[0072] 重合性単量体（３）の例：

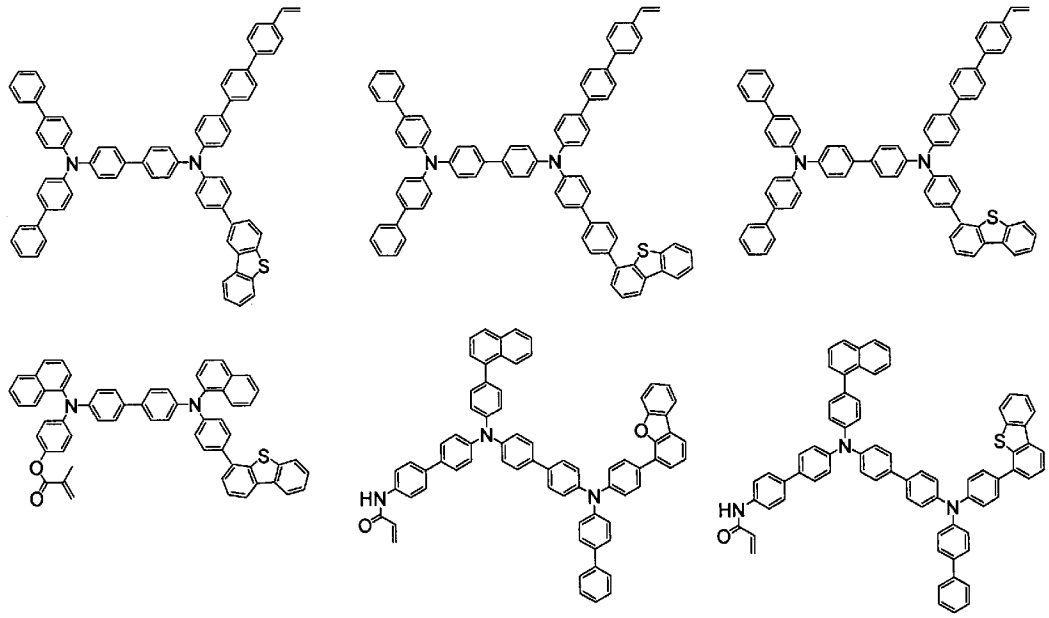
[化25]



[0073] 重合性単量体（１）～（３）において、窒素原子（Ｎ）に結合するアリール基のうち、少なくとも１つが前記式（４）～（７）である重合性単量体の例：

[化26]





[0074] 実施態様２：重合体

本発明の重合体は、前記本発明の重合性単量体（１）～（３）からなる群から選択される１種又は２種以上に由来する繰り返し単位を有する重合体である。

[0075] 即ち、本発明の重合体は、以下のいずれかからなる。

（ａ）重合性単量体（１）～（３）からなる群から選択された１種に由来する繰り返し単位を有する単独重合体

（ｂ）重合性単量体（１）～（３）からなる群から選択された２種以上の単量体に由来する繰り返し単位を有する共重合体

（ｃ）重合性単量体（１）～（３）からなる群から選択された１種又は２種以上の単量体に由来する繰り返し単位と他の単量体に由来する繰り返し単位を含む共重合体

[0076] 上記（ｃ）の共重合体では、重合性単量体（１）～（３）の単量体成分を、５０モル%以上含有していることが好ましく、７０モル%以上含有することがより好ましい。本発明の重合性単量体成分が５０モル%より少ないと、前記本発明の重合性単量体を用いて得られる効果が十分に発揮されないおそれがある。

[0077] 上記共重合体（ｂ）及び（ｃ）に関しては、その結合形式に特に制限はなく、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体、ランダムブロック共重合体、櫛形共重合体、星型共重合体等、いずれであってもよいが、本発明の重合体は、架橋型、ネットワーク型重合体よりも、線形型重合体を指向するものである。

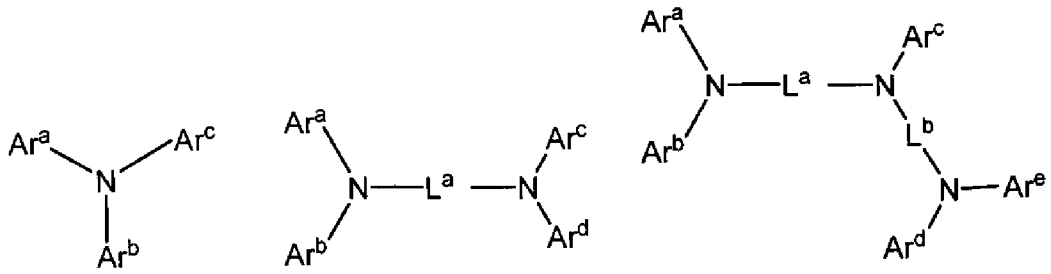
上記共重合体（ｃ）の場合は、繰り返し単位Ａ（例えば、重合性単量体（１）～（３））と繰り返し単位Ｂ（他の単量体）を含むランダム共重合体（—ＡＢＢＡＢＢＢＡＡＡＢＡ—）、交互共重合体（—ＡＢＡＢＡＢＡＢＡＢＡＢ—）、ブロック共重合体（—ＡＡＡＡＡＡＡＢＢＢＢＢＢ—）、グラフト共重合体（繰り返し単位Ａと繰り返し単位Ｂのどちらが主鎖であってもよいし、どちらが側鎖であってもよい）のいずれであってもよい。

[0078] 本発明の重合体の分子量は特に制限はなく、２量体以上のオリゴマーから超高分子体まで含まれる。好ましくは数平均分子量（Ｍｎ）で、10^3～10^8、より好ましくは5×10^3～10^6である。また、重量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは10^3～10^8、より好ましくは5×10^3～10^6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、１０以下が好ましく、３以下がさらに好ましい。分子量があまり大きすぎるとゲル化により素子作成において均質な製膜ができなくなり、また、分子量が小さすぎると溶解性制御が困難になるという問題がある。尚、両分子量は、サイズ排除クロマトグラフィー（ＳＥＣ）を用い、標準ポリスチレンで検量して求めた。

[0079] 上記共重合体（ｃ）の場合、上述した重合性単量体（１）～（３）以外の単量体、すなわち、他の単量体に由来する繰り返し単位を有していてもよい。

ここで、他の単量体の例としては、特に以下のモノアミン、ジアミン、トリアミン系芳香族化合物に、重合性官能基を含む基が置換された重合性単量体が好ましい。

[化27]



モノアミン ジアミン トリアミン

[0080] ここで、Ａｒ[a]～Ａｒ[e]は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリール基であり、Ｌ[a]、Ｌ[b]は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリーレン基である。アリール基、アリーレン基の例は、先に記載したものと同じである。

また、Ａｒ[a]～Ａｒ[e]またはＬ[a]、Ｌ[b]の置換基は、それぞれ独立に、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～１０のシクロアルコキシ基、環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基、炭素数７～３１のアラルキル基（アリール部分の環形成炭素数が６～３０）、環形成原子数３～３０の複素環基、炭素数１～２０のアルキル基を有するモノもしくはジアルキルアミノ基、環形成炭素数６～３０のアリール基を有するモノもしくはジアリールアミノ基、炭素数３～２０のトリアルキルシリル基、環形成炭素数１８～３０のトリアリールシリル基、炭素数８～３０のジアルキルアリールシリル基もしくはアルキルジアリールシリル基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、炭素数８～３０のアルキルアリールアミノ基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基及びヒドロキシル基からなる群から選択される１以上の基である。

このようにして、重合体への塗布溶媒への溶解性を向上させたり、正孔の注入および輸送特性を改善させたりすることができる。

重合性官能基を含む基は、特に、Ａｒ[a]～Ａｒ[e]の末端芳香族基に置換される

のが好ましい。

さらに、末端芳香族基上において重合性官能基を含む基と、上記式における、末端芳香族基以外の部分とが、互いにパラ位（例えば、末端芳香族基がフェニレン基であれば１，４の位置）に結合していることがさらに好ましい。理由として、側鎖間の相互作用が小さくなり、エキサイマーやエキサイプレックスの発生が低減するため、重合体の正孔輸送能等のデバイス性能が向上するとともに、重合反応率が高く、未反応単量体が減り、有機デバイス、特に有機ＥＬ素子の耐久性、寿命が向上するためである。

[0081] 本発明の重合体は、単量体を付加、環化又は開環重合することにより製造することができる。

[0082] 本発明の重合体の重合方法は、特に制限されないが、例えば、ラジカル重合法、イオン重合法、リビング重合法、ラジカルリビング重合法、配位重合等を用いることができる。特に、ラジカル重合法又はカチオン重合法が好ましい。

ラジカル重合の開始剤としては、例えばアゾ化合物、過酸化物が挙げられ、アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）、アゾビスイソブチル酸ジエステル誘導体、過酸化ジベンゾイル（ＢＰＯ）が好ましい。

カチオン重合の開始剤としては、各種強酸（ｐ－トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等）、及びルイス酸が好ましい

[0083] 重合溶媒は、特に制限されないが、例えば、トルエン・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化炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン・ジオキサン等のエーテル系溶媒、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澱する沈澱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種以上を用いてもよい。有機溶媒の使用量は、単量体の濃度が０．１～９０重量%になるような量が好

ましく、１～５０重量%になる量がより好ましい。

[0084] 重合温度は、反応媒体が液状を保つ範囲であれば、特に限定されない。－１００～２００℃が好ましく、０～１２０℃がより好ましい。反応時間は、反応温度等の反応条件で変わるが、１時間以上が好ましく、２～５００時間がより好ましい。

[0085] 重合生成物は、公知の方法により、例えば、メタノール等の低級アルコールに反応溶液を加えて析出させた沈殿を濾取、乾燥することにより、目的とする重合体を得ることができる。重合体の純度が低い場合は、再結晶、ソックスレー連続抽出、カラムクロマトグラフィー等の通常の方法にて精製すればよい。

このように精製することにより、未反応単量体及び重合触媒等の不純物が除去されるので、有機デバイス、特に有機ＥＬ素子の耐久性、寿命が向上する。

[0086] 実施態様３：重合体からなる材料

上記のようにして得られた本発明の重合体は、以下の有機デバイス用材料、正孔注入輸送用材料、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に好適に利用でき、得られる有機デバイス、特に有機ＥＬ素子において、寿命、発光効率等の素子特性に優れ、さらに、ディスプレイや照明用途で実用的な高温駆動を行っても、劣化が小さく、実用に適した有機ＥＬ素子を提供することができる。

また、塗布法で正孔注入輸送層が均一に形成できるため、ディスプレイや照明用途の低コスト化又は大画面化に適している。

[0087] ここで、有機デバイスの例としては、有機ＥＬ素子のほかに、有機ＴＦＴ、有機太陽電池等の光電変換素子、イメージセンサー等が挙げられる。

有機ＥＬ素子の例としては、壁掛けテレビのフラットパネルディスプレイ等の平面発光体、一般又は特殊照明、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯等に利用できる。

また、本発明の重合体は、電子写真感光体用材料としても使用できる。

[0088] 実施態様４：有機エレクトロルミネッセンス素子

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機ＥＬ素子ということがある）は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されており、上記有機薄膜層の少なくとも１層が、本発明の重合体を含有するものである。

本発明の有機ＥＬ素子においては、有機薄膜層が正孔輸送層及び正孔注入層のいずれか一方又は両方を含み、本発明の重合体が正孔輸送層及び正孔注入層のいずれか一方又は両方に含有されていることが好ましい。

また、本発明の重合体が、正孔輸送層及び正孔注入層のいずれか一方又は両方の主成分として含有されていることがより好ましい。

本発明の有機ＥＬ素子においては、発光層が、スチリルアミン化合物及びアリールアミン化合物のいずれか一方又は両方を含有することが好ましい。

[0089] また、正孔輸送層及び正孔注入層のいずれか一方又は両方を有する場合、アクセプター材料を正孔注入層及び正孔輸送層のいずれか一方又は両方に含有させることが好ましい。特に、陽極に接する層に含有させることが好ましい。

アクセプター材料を含有させることにより、正孔注入・輸送層中の正孔密度を増加したり、正孔移動度が高まるので、得られる有機ＥＬ素子の駆動電圧を低下させたり、キャリアバランスが向上して、長寿命化が可能になる。

アクセプターは、好ましくは電子吸引性の置換基又は電子欠乏環を有する有機化合物である。

電子吸引性の置換基として、例えば、ハロゲン、ＣＮ－、カルボニル基、アリールホウ素基等が挙げられる。

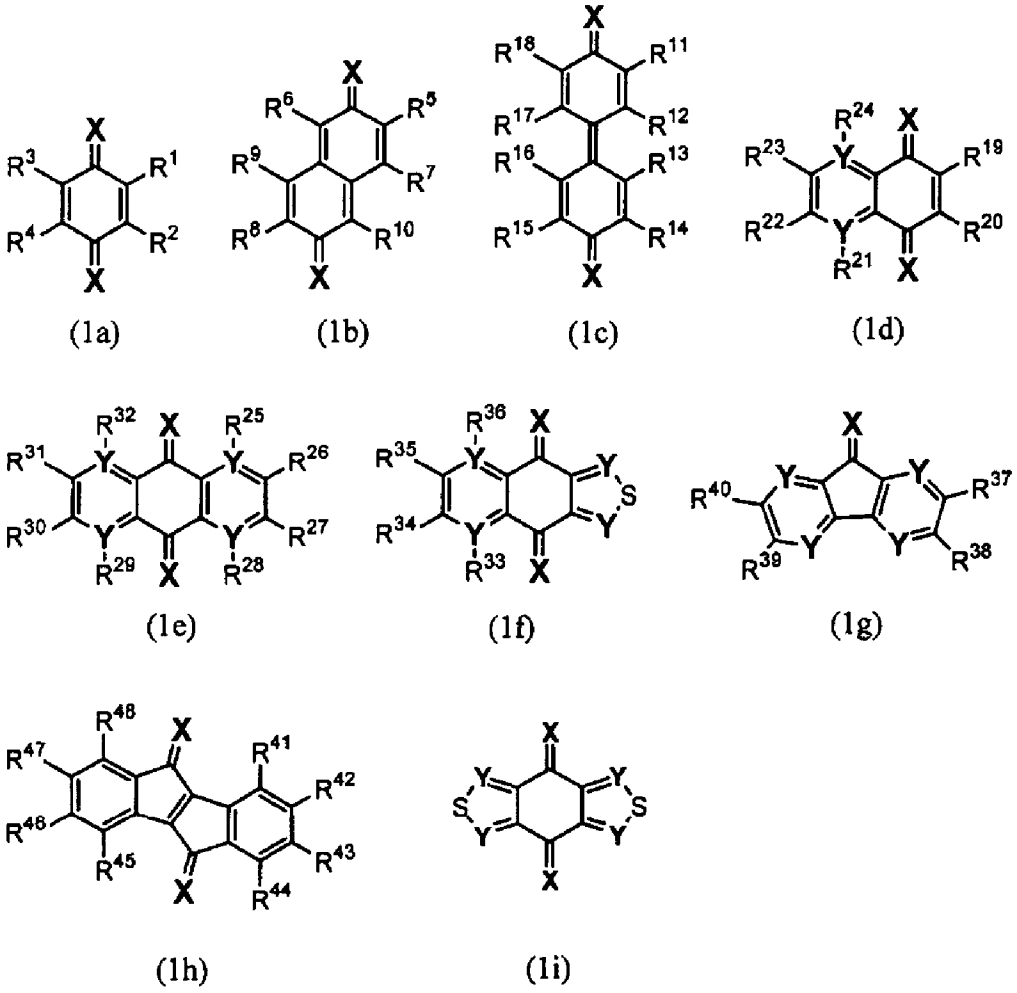
[0090] 電子欠乏環として、例えば、２－ピリジル、３－ピリジル、４－ピリジル、２－キノリル、３－キノリル、４－キノリル、２－イミダゾール、４－イミダゾール、３－ピラゾール、４－ピラゾール、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、シンノリン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン、３－（１，２，４－Ｎ）－トリアゾリル、５－（１，２，４－Ｎ）－トリアゾリル、

５－テトラゾリル、４－（１－Ｏ，３－Ｎ）－オキサゾール、５－（１－Ｏ，３－Ｎ）－オキサゾール、４－（１－Ｓ，３－Ｎ）－チアゾール、５－（１－Ｓ，３－Ｎ）－チアゾール、２－ベンゾキサゾール、２－ベンゾチアゾール、４－（１，２，３－Ｎ）－ベンゾトリアゾール、及びベンズイミダゾールからなる群から選択される化合物等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるわけではない。

[0091] 上記アクセプターは、キノジメタン誘導体であると好ましい。

キノイド誘導体は、下記式（１ａ）～（１ｉ）に示される化合物が挙げられ、より好ましくは（１ａ）、（１ｂ）に示される化合物である。

[化28]



[0092] 式（１ａ）～（１ｉ）において、Ｒ１～Ｒ４８は、それぞれ水素、ハロゲ

ン、フルオロ

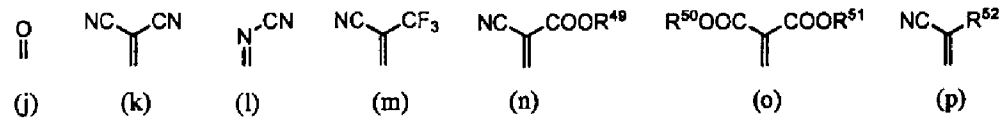
アルキル基、シアノ基、アルコキシ基、アルキル基又はアリール基であり、好ましくは水

素、シアノ基である。

[0093] 式（１ａ）～（１ｉ）において、Ｘは電子吸引基であり、下記式（ｊ）～（ｐ）の構造

のいずれかからなる。好ましくは、（ｊ）、（ｋ）、（ｌ）の構造である。

[化29]



[0094] 式中、Ｒ^{49}～Ｒ^{52}は、それぞれ水素、フルオロアルキル基、アルキル基、アリール基又は複素環であり、Ｒ^{50}とＲ^{51}が環を形成してもよい。

[0095] 式（１ａ）～（１ｉ）において、Ｙは、－Ｎ＝又は－ＣＨ＝である。

[0096] Ｒ^{1}～Ｒ^{48}のハロゲンとして、フッ素、塩素が好ましい。

Ｒ^{1}～Ｒ^{48}のフルオロアルキル基として、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基が好ましい。

Ｒ^{1}～Ｒ^{48}のアルコキシル基として、メトキシ基、エトキシ基、ｉｓｏ―プロポキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基が好ましい。

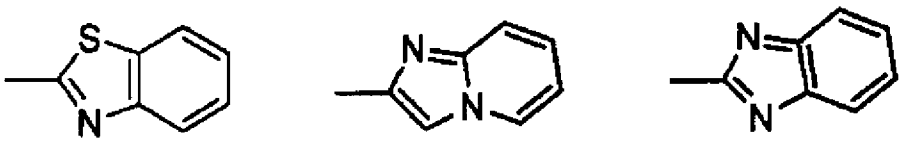
Ｒ^{1}～Ｒ^{48}のアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ｉｓｏ－プロピル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、シクロヘキシル基が好ましい。

Ｒ^{1}～Ｒ^{48}のアリール基として、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

Ｒ^{49}～Ｒ^{52}のフルオロアルキル基、アルキル基、アリール基は、Ｒ^{1}～Ｒ４８と同様である。

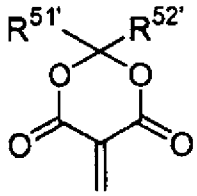
[0097] Ｒ^{49}～Ｒ^{52}の複素環は、好ましくは下記式に示す置換基である。

[化30]



[0098] Ｒ５０とＲ５１が環を形成する場合、Ｘは、好ましくは下記式に示す置換基である。

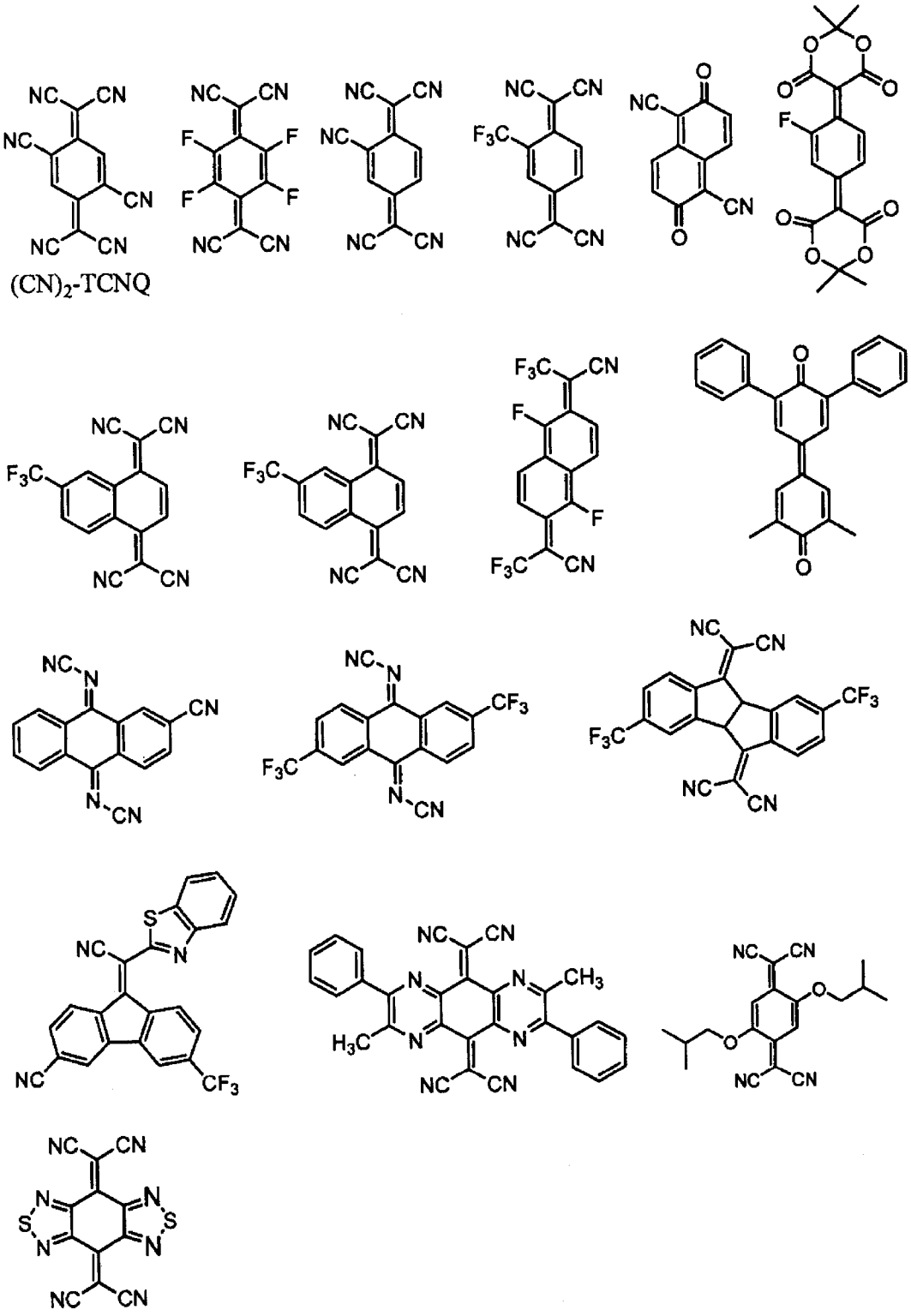
[化31]



[0099] 式中、Ｒ５１’及びＲ５２’は、それぞれメチル基、エチル基、プロピル基、ｔｅｒｔ－ブチル基である。

[0100] キノイド誘導体の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

[化32]



[0101] アクセプター含有層に含まれるアクセプターの含有量は、好ましくは層全体に対して１～１００モル%であり、より好ましくは５０～１００モル%で

ある。

また、正孔注入・輸送層にフラーレンが含まれていてもよい。例えばＣ６０を代表とするカーボンクラスター化合物が挙げられ、Ｃ６０以外のＣ７０、Ｃ７６、Ｃ７８、Ｃ８２、Ｃ８４、Ｃ９０、Ｃ９６等でもよい。

[0102] 本発明の有機ＥＬ素子は、青色発光するものであることが好ましい。青色発光する有機ＥＬ素子は、一般に素子寿命が短いが、本発明の重合体を有機薄膜層に用いていることにより、実用的な高輝度、高温駆動を行っても、寿命が低下し難い。

[0103] 本発明の有機ＥＬ素子の代表的な素子構成としては、

（１）陽極／発光層／陰極

（２）陽極／正孔注入層／発光層／陰極

（３）陽極／発光層／電子注入層／陰極

（４）陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極

（５）陽極／有機半導体層／発光層／陰極

（６）陽極／有機半導体層／電子障壁層／発光層／陰極

（７）陽極／有機半導体層／発光層／付着改善層／陰極

（８）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極

（９）陽極／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極

（１０）陽極／無機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極

（１１）陽極／有機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極

（１２）陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／絶縁層／陰極

（１３）陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極

等の構造を挙げることができる。

これらの中で通常（８）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。

[0104] ＜透光性基板＞

本発明の有機ＥＬ素子は、透光性の基板上に上記各種の層構成を有する複

数の層を積層して作製される。ここでいう透光性基板は有機ＥＬ素子を支持する基板であり、４００～７００ｎｍの可視領域の光の透過率が５０%以上で平滑な基板が好ましい。

具体的には、ガラス板、ポリマー板等が挙げられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英等が挙げられる。またポリマー板としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルフォン、ポリサルフォン等を挙げることができる。

[0105] ＜陽極＞

本発明の有機ＥＬ素子の陽極に使用される導電性材料としては、４ｅＶより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等及びそれらの合金、ＩＴＯ基板、ＮＥＳＡ基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。

[0106] ＜陰極＞

陰極に使用される導電性物質としては、４ｅＶより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム、フッ化リチウム等及びそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム／銀、マグネシウム／インジウム、リチウム／アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。陽極及び陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていてもよい。

この陰極は上記の導電性物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。

ここで発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は１０％より大きくすることが好ましい。

また、陰極としてのシート抵抗は数百Ω／□以下が好ましく、膜厚は通常１０ｎｍ～１μｍ、好ましくは５０～２００ｎｍである。

[0107] ＜絶縁層＞

有機ＥＬ素子は超薄膜に電界を印可するために、リークやショートによる画素欠陥が生じやすい。これを防止するために、一対の電極間に絶縁性の薄膜層を挿入することが好ましい。

絶縁層に用いられる材料としては例えば酸化アルミニウム、弗化リチウム、酸化リチウム、弗化セシウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、弗化マグネシウム、酸化カルシウム、弗化カルシウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、酸化珪素、酸化ゲルマニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム等が挙げられ、これらの混合物や積層物を用いてもよい。

[0108] ＜発光層＞

有機ＥＬ素子の発光層は以下（１）～（３）の機能を併せ持つものである。

（１） 注入機能：電界印加時に陽極又は正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極又は電子注入層より電子を注入することができる機能

（２） 輸送機能：注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる機能

（３） 発光機能：電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能

ただし、正孔の注入されやすさと電子の注入されやすさに違いがあってもよく、また、正孔と電子の移動度で表される輸送能に大小があってもよいが、どちらか一方の電荷を移動することが好ましい。

[0109] 前記複数の有機薄膜層には、必要に応じて、本発明の重合体が使用できる。さらに、公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料

を使用することもできるし、本発明の重合体をドーピング材料としても使用することができる。有機ＥＬ素子は、前記有機薄膜層を複数層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせて使用することができる。また、ドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、赤色や青色の発光を得ることもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されてもよい。その際には、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機層又は金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

[0110] 本発明の重合体と共に発光層に使用できるホスト材料又はドーピング材料としては、例えば、ナフタレン、フェナントレン、ルブレン、アントラセン、テトラセン、ピレン、ペリレン、クリセン、デカシクレン、コロネン、テトラフェニルシクロペンタジエン、ペンタフェニルシクロペンタジエン、フルオレン、スピロフルオレン、９，１０－ジフェニルアントラセン、９，１０－ビス（フェニルエチニル）アントラセン、１，４－ビス（９’－エチニルアントラセニル）ベンゼン等の縮合多量芳香族化合物及びそれらの誘導体、トリス（８－キノリノラート）アルミニウム、ビス－（２－メチル－８－キノリノラート）－４－（フェニルフェノリナート）アルミニウム等の有機金属錯体、トリアリールアミン誘導体、スチリルアミン誘導体、スチルベン誘導体、クマリン誘導体、ピラン誘導体、オキサゾン誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ピラジン誘導体、ケイ皮酸エステル誘導体、ジケトピロロピロール誘導体、アクリドン誘導体、キナクリドン誘導体、フルオランテン誘導体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0111] 正孔注入・輸送層は発光層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常５．６ｅＶ以下と小さい。このような正孔注入・輸送層としては、より低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば10^4～10^6Ｖ／ｃｍの電界印加時に、少なくとも10^{-4}ｃｍ^2／Ｖ・秒であれば好ましい。

前記のように、本発明の重合体は、特に正孔注入・輸送層として好ましく用いられる。

[0112] 本発明の重合体を正孔輸送帯域に用いる場合、本発明の正孔輸送材料単独で正孔注入、輸送層を形成してもよく、他の材料と混合して用いてもよい。

本発明の重合体と混合して正孔注入・輸送層を形成する他の材料としては、前記の好ましい性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導電材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、有機ＥＬ素子の正孔注入・輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。本発明においては、正孔輸送能を有し、正孔輸送帯域に用いることが可能な材料を正孔輸送材料と呼ぶ。

正孔注入・輸送層用の本発明の重合体以外の他の材料の具体例としては、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、及びポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子（ポリアニリン、ポリチオフェン）、前記に示した、モノアミン、ジアミン、トリアミン系芳香族化合物に、重合性官能基を含む基が置換された重合性単量体の重合体等の高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明の有機ＥＬ素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体及びフタロシアニン誘導体である。

芳香族三級アミン誘導体としては、例えば、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－（３－メチルフェニル）－１，１’－ビフェニル－４，４’－ジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－（４－メチルフェニル）－１，１’－フェニル－４，４’－ジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－（４－メチルフェニル）－１，１’－ビフェニル－４，４’－ジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ジナフチル－１，１’－ビフェニル－４，４’－ジアミン、Ｎ，Ｎ’－（メチルフェニル）－Ｎ，Ｎ’－（４－ｎ－ブチルフェニル）－フェナントレン－９，１０－ジアミン、Ｎ，Ｎ－ビス（４－ジ－４－トリルアミノフェニル）－４－フェニル－シクロヘキサン等、又はこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマーであるが、これらに限定されるものではない。

[0113] フタロシアニン（Ｐｃ）誘導体としては、例えば、H_2Ｐｃ、ＣｕＰｃ、ＣｏＰｃ、ＮｉＰｃ、ＺｎＰｃ、ＰｄＰｃ、ＦｅＰｃ、ＭｎＰｃ、ＣｌＡｌＰｃ、ＣｌＧａＰｃ、ＣｌＩｎＰｃ、ＣｌＳｎＰｃ、Cl_2ＳｉＰｃ、（ＨＯ）ＡｌＰｃ、（ＨＯ）ＧａＰｃ、ＶＯＰｃ、ＴｉＯＰｃ、ＭｏＯＰｃ、ＧａＰｃ－Ｏ－ＧａＰｃ等のフタロシアニン誘導体及びナフタロシアニン誘導体があるが、これらに限定されるものではない。また、本発明の有機ＥＬ素子は、発光層と陽極との間に、これらの芳香族三級アミン誘導体及び／又はフタロシアニン誘導体を含有する層、例えば、前記正孔輸送層又は正孔注入層を形成してなると好ましい。

[0114] 次に、電子注入層・輸送層について述べる。電子注入層・輸送層は、発光層への電子の注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、電子移動度が大きく、また付着改善層は、この電子注入層の中で特に陰極との付着が良い材料からなる層である。

また、有機ＥＬ素子は発光した光が電極（この場合は陰極）により反射するため、直接陽極から取り出される発光と、電極による反射を経由して取り出される発光とが干渉することが知られている。この干渉効果を効率的に利用するため、電子輸送層は数ｎｍ～数μｍの膜厚で適宜選ばれるが、特に膜厚が厚いとき、電圧上昇を避けるために、10^4～10^6Ｖ／ｃｍの電界印加時に電子移動度が少なくとも10^{-5}ｃｍ^2／Ｖｓ以上であることが好ましい。

電子注入層に用いられる材料としては、具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより増感させることもできる。

[0115] 本発明の有機ＥＬ素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物及び含窒素五員環誘導体である。

前記金属錯体化合物としては、例えば、８－ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス（８－ヒドロキシキノリナート）亜鉛、ビス（８－ヒドロキシキノリナート）銅、ビス（８－ヒドロキシキノリナート）マンガン、トリス（８－ヒドロキシキノリナート）アルミニウム、トリス（２－メチル－８－ヒドロキシキノリナート）アルミニウム、トリス（８－ヒドロキシキノリナート）ガリウム、ビス（１０－ヒドロキシベンゾ［ｈ］キノリナート）ベリリウム、ビス（１０－ヒドロキシベンゾ［ｈ］キノリナート）亜鉛、ビス（２－メチル－８－キノリナート）クロロガリウム、ビス（２－メチル－８－キノリナート）（ｏ－クレゾラート）ガリウム、ビス（２－メチル－８－キノリナート）（１－ナフトラート）アルミニウム、ビス（２－メチル－８－キノリナート）（２－ナフトラート）ガリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0116] 前記含窒素五員誘導体としては、例えば、オキサゾール、チアゾール、オ

キサジアゾール、チアジアゾール、トリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、２，５－ビス（１－フェニル）－１，３，４－オキサゾール、ジメチルＰＯＰＯＰ、２，５－ビス（１－フェニル）－１，３，４－チアゾール、２，５－ビス（１－フェニル）－１，３，４－オキサジアゾール、２－（４’－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）－５－（４”－ビフェニル）１，３，４－オキサジアゾール、２，５－ビス（１－ナフチル）－１，３，４－オキサジアゾール、１，４－ビス［２－（５－フェニルオキサジアゾリル）］ベンゼン、１，４－ビス［２－（５－フェニルオキサジアゾリル）－４－ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン］、２－（４’－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）－５－（４”－ビフェニル）－１，３，４－チアジアゾール、２，５－ビス（１－ナフチル）－１，３，４－チアジアゾール、１，４－ビス［２－（５－フェニルチアジアゾリル）］ベンゼン、２－（４’－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）－５－（４”－ビフェニル）－１，３，４－トリアゾール、２，５－ビス（１－ナフチル）－１，３，４－トリアゾール、１，４－ビス［２－（５－フェニルトリアゾリル）］ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0117] 本発明の有機ＥＬ素子においては、発光層中に、本発明の重合体の他に、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料及び電子注入材料の少なくとも１種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機ＥＬ素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

[0118] 本発明の有機ＥＬ素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保できるように設定する。発光面の電極は、光透過率を１０％以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるもの

ではないが、ガラス基板及び透明性樹脂フィルムがある。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、テトラフルオロエチレン－パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオライド、テトラフルオロエチレン－エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

[0119] 本発明の有機ＥＬ素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法等の公知の方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は５ｎｍ～１０μｍの範囲が適しているが、１０ｎｍ～０．２μｍの範囲がさらに好ましい。

本発明の重合体を含有する層（特に正孔注入・輸送層）を形成する方法としては、例えば、重合体の溶液を成膜する方法が挙げられる。成膜方法としては、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、スリットコート法、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、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェット法、ノズルプリンティング法、等が挙げられ、パターン形成をする場合には、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。これらの方法による成膜は当業者に周知の条件により行うことができ、そ

の詳細は省略する。

成膜後、真空、加熱（高くても２００℃）乾燥して、溶媒を除去すればよく、光、高温（２００℃以上）加熱による重合反応は不要である。従って、光、高温加熱による性能劣化は抑制される。

[0120] 成膜用溶液は、少なくとも１種類の本発明の重合体を含有していればよく、また上記材料以外に他の正孔輸送材料、電子輸送材料、発光材料、アクセプター材料、溶媒、安定剤等の添加剤を含んでいてもよい。成膜用溶液中の重合体の含有量は、溶媒を除いた組成物の全重量に対して２０～１００重量%が好ましく、４０～１００重量%がより好ましい。溶媒の割合は、成膜用溶液の１～９９．９重量%が好ましく、８０～９９重量%がより好ましい。

[0121] 成膜用溶液は、粘度及び／又は表面張力を調節するための添加剤、例えば、増粘剤（高分子量化合物、本発明の高分子化合物の貧溶媒等）、粘度降下剤（低分子量化合物等）、界面活性剤等を含有していてもよい。また、保存安定性を改善するために、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤等、有機ＥＬ素子の性能に影響しない酸化防止剤を含有していてもよい。

使用の可能な高分子量化合物としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂及びそれらの共重合体、ポリ－Ｎ－ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂が挙げられる。

[0122] 成膜用溶液の溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、１，２－ジクロロエタン、１，１，２－トリクロロエタン、クロロベンゼン、ｏ－ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン、アニソール等のエーテル系溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、ｎ－オクタン、ｎ－ノナン、ｎ－デカン等の脂肪族炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ベン

ゾフェノン、アセトフェノ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、安息香酸メチル、酢酸フェニル等のエステル系溶媒；エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジメトキシエタン、プロピレングリコール、ジエトキシメタン、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、グリセリン、１，２－ヘキサンジオール等の多価アルコール及びその誘導体；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、シクロヘキサノール等のアルコール系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒；Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒が例示される。また、これらの有機溶媒は、単独で、又は複数組み合わせて用いることができる。これらのうち、溶解性、成膜の均一性、粘度特性等の観点から、芳香族炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、脂肪族炭化水素系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒が好ましく、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、ｎ－プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ｎ－ブチルベンゼン、イソブチルベンゼン、５－ブチルベンゼン、ｎ－ヘキシルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、１－メチルナフタレン、テトラリン、１，３－ジオキサン、１，４－ジオキサン、１，３－ジオキソラン、アニソール、エトキシベンゼン、シクロヘキサン、ビシクロヘキシル、シクロヘキセニルシクロヘキサノン、ｎ－ヘプチルシクロヘキサン、ｎ－ヘキシルシクロヘキサン、デカリン、安息香酸メチル、シクロヘキサノン、２－プロピルシクロヘキサノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、４－ヘプタノン、２－オクタノン、２－ノナノン、２－デカノン、ジシクロヘキシルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノンがより好ましい。

[0123] ＜有機ＥＬ素子の製造方法＞

以上例示した各種材料及び層形成方法により陽極、必要に応じて正孔注入・輸送層、発光層、及び必要に応じて電子注入・輸送層を形成し、さらに陰極を形成することにより有機ＥＬ素子を作製することができる。また陰極か

ら陽極へ、前記と逆の順序で有機ＥＬ素子を作製することもできる。

実施例

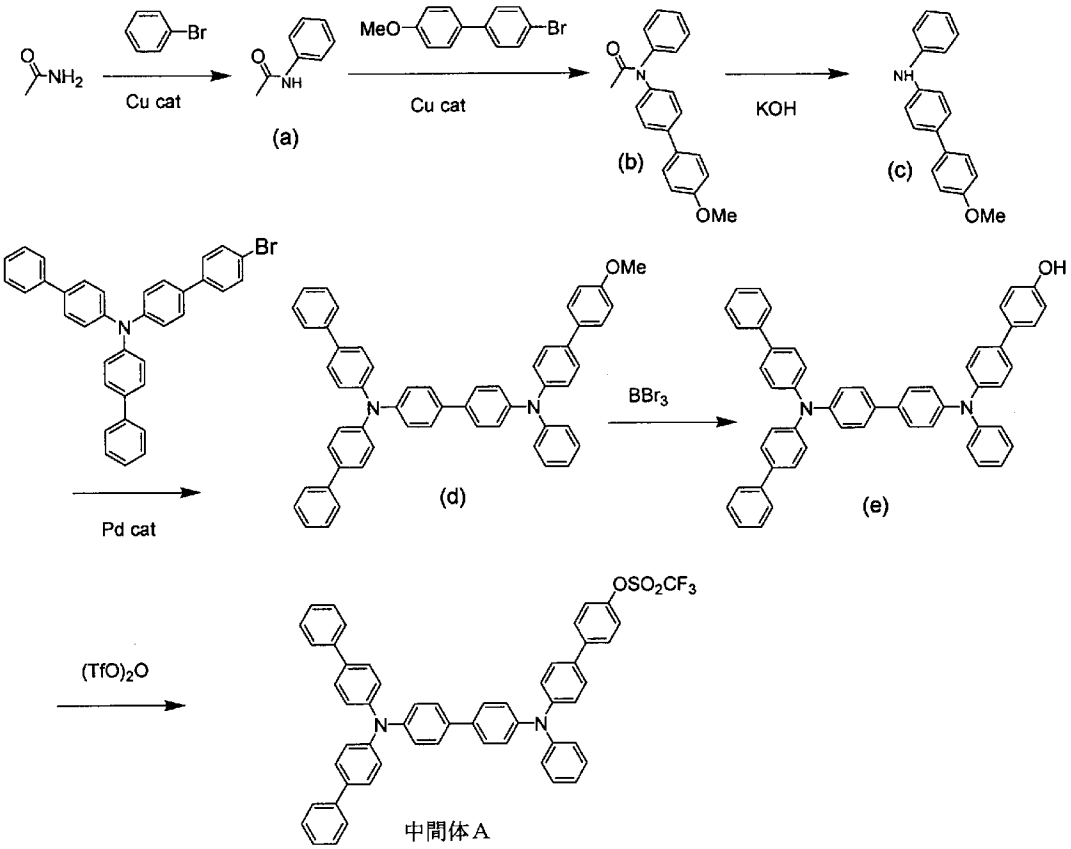
[0124] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

[0125] （各種単量体の合成）

・中間体Ａの合成

下記スキームに基づいて、中間体Ａを合成した。

[0126] [化33]



[0127] ＜第１工程＞

アルゴン雰囲気下、冷却管付き５００ｍＬ三口フラスコ中に、アセトアミド２．４ｇ（４０ｍｍｏｌ）、ブロモベンゼン７．５ｇ（４８ｍｍｏｌ）、ヨウ化銅６．２ｇ（３２ｍｍｏｌ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルエチレンジアミン４．３ｇ（４８ｍｍｏｌ）、炭酸カリウム２２．４ｇ（１６０ｍｏｌ）脱水キ

シレン２００ｍＬを加えた後、１００℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、濾過、水洗後、キシレン層を濃縮して、析出した結晶を取り出し、トルエン１００ｍＬ、メタノール２００ｍＬにて洗浄して、淡黄色粉末２．７ｇを得た（中間体ａ、収率５０％）。

[0128] ＜第２工程＞

アルゴン雰囲気下、冷却管付き３００ｍＬ三口フラスコ中に、中間体（ａ）２．７ｇ（２０ｍｍｏｌ）、４－アニソリル－１－ブロモベンゼン６．３ｇ（２４ｍｍｏｌ）、ヨウ化銅３．１ｇ（１６ｍｍｏｌ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルエチレンジアミン２．１ｇ（２４ｍｍｏｌ）、炭酸カリウム１１．２ｇ（８０ｍｏｌ）、脱水キシレン１００ｍＬを加えた後、１００℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、濾過、水洗後、キシレン層を濃縮して、析出した結晶を取り出し、トルエンを展開溶媒としてカラムクロマトにて精製して、淡黄色粉末４．４ｇを得た（中間体ｂ、収率７０％）。

[0129] ＜第３工程＞

冷却管付き３００ｍＬ三口フラスコ中に、中間体（ｂ）４．４ｇ（１４ｍｍｏｌ）、水酸化カリウム５．６ｇ（１００ｍｍｏｌ）、エタノール１００ｍＬ、トルエン１００ｍＬを加えた後、８０℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後水洗したトルエン層を濃縮して、析出した結晶を取り出し、トルエン１００ｍＬ、メタノール１００ｍＬにて洗浄して、淡黄色粉末２．８ｇを得た（中間体ｃ、収率７３％）。

[0130] ＜第４工程＞

アルゴン雰囲気下、冷却管付き３００ｍＬ三口フラスコ中に、４－ブロモ－トリス（ｐ－ビフェニル）アミン５．５ｇ（１０ｍｍｏｌ）、中間体（ｃ）２．８ｇ（１０ｍｍｏｌ）、酢酸パラジウム０．０２ｇ（０．１ｍｍｏｌ）、トリ－ｔ－ブチルホスフィン０．１ｇ（０．５ｍｍｏｌ）、ｔ－ブトキナトリウム０．７ｇ（７ｍｍｏｌ）、乾燥トルエン１００ｍＬを加えた後、１００℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエンを展開溶媒としてカラムクロマトにて精製して、淡黄色粉末６．０ｇを

得た（中間体ｄ、収率８０％）。

[0131] ＜第５工程＞

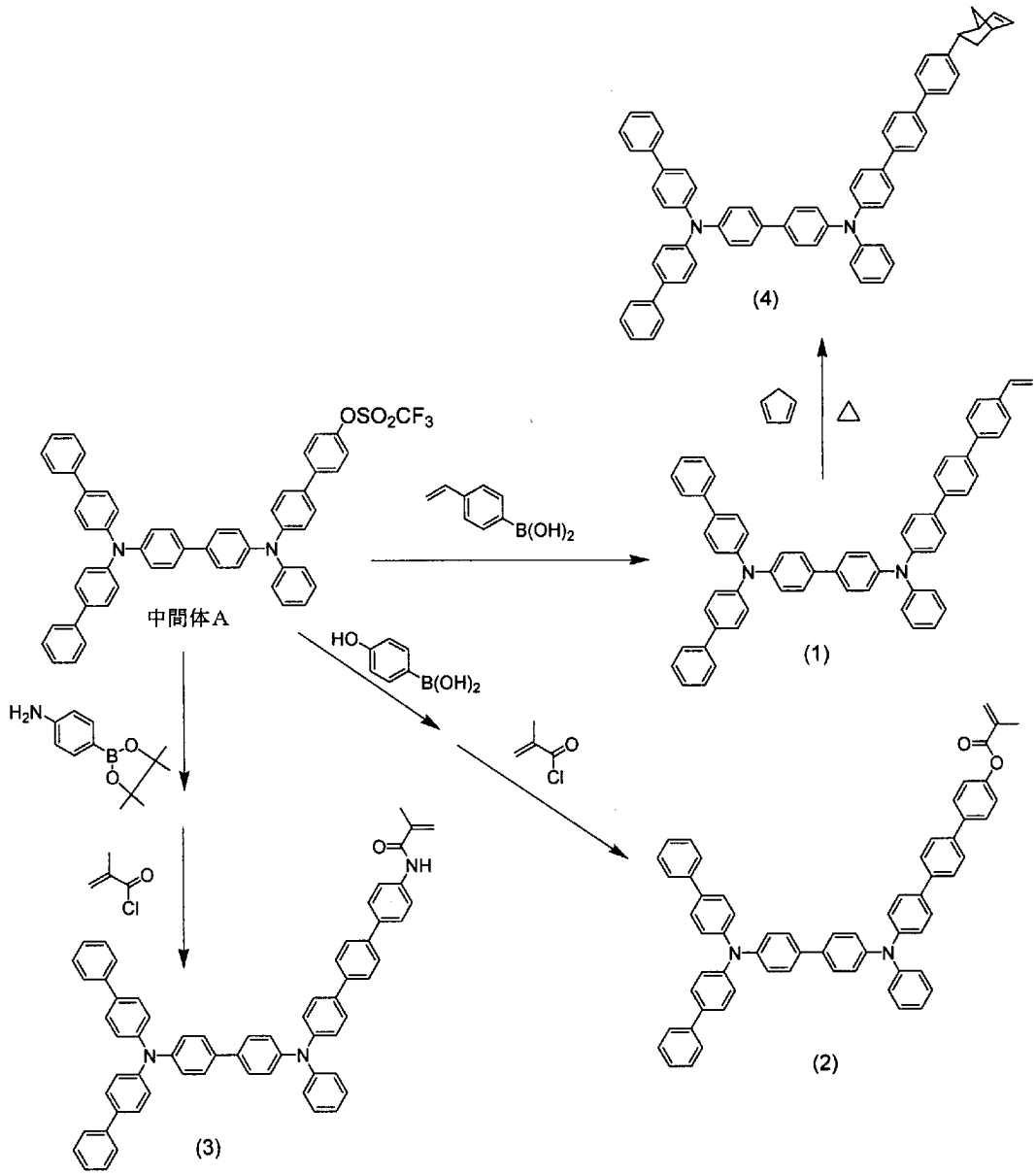
次に、アルゴン雰囲気下、３００ｍＬ三口フラスコに、中間体（ｄ）６．０ｇ（８ｍｍｏｌ）を１００ｍＬの脱水塩化メチレン中に溶解させ、１０℃で冷却後、三臭化ホウ素２．１１ｇ（８．４ｍｍｏｌ）の塩化メチレン溶液を滴下し、室温で４時間攪拌し、水で反応液を処理した後、塩化メチレン層を抽出、濃縮して、トルエンを展開溶媒として、カラムクロマトを実施した。淡黄色粉末５．３ｇを得た（中間体ｅ、収率９０％）。

[0132] ＜第６工程＞

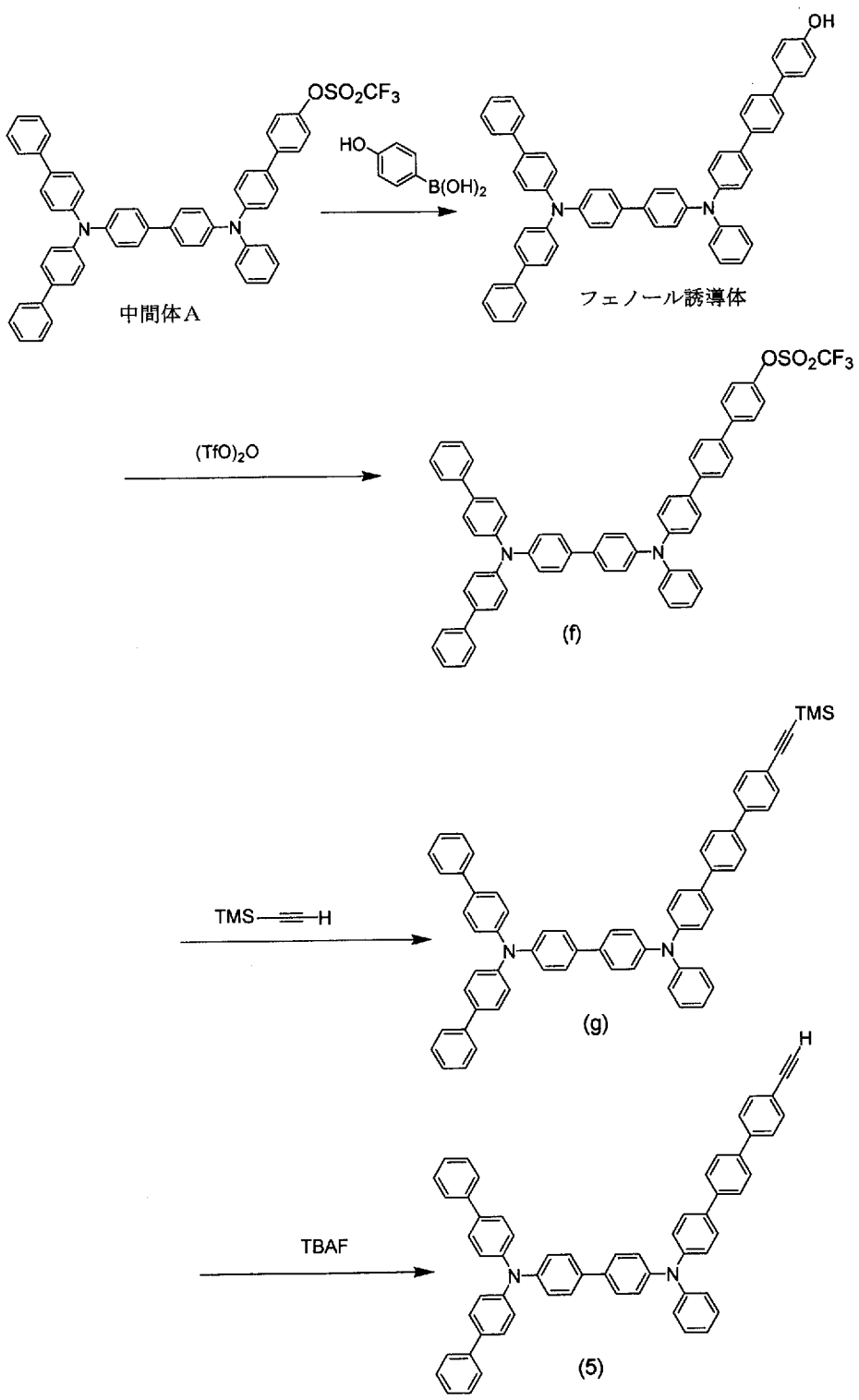
アルゴン雰囲気下、３００ｍＬ三口フラスコに、中間体（ｅ）３．７ｇ（５．０ｍｍｏｌ）、ジイソプロピルアミン１．０ｇ（１０ｍｍｏｌ）を１００ｍＬの脱水塩化メチレン中に溶解させ、０℃で冷却後、トリフロロメタンスルホン酸無水物３．１ｇ（１１ｍｍｏｌ）、の脱水塩化メチレン溶液を滴下し、室温で２１時間攪拌した。次に、５％炭酸ナトリウム水溶液で中和後、塩化メチレン層を抽出、濃縮して、トルエン溶媒でのカラムクロマトを実施した。淡黄色粉末３．８ｇを得た（中間体Ａ、収率８８％）。

[0133] 下記合成スキームによって、単量体（１）～（５）を合成した。

[化34]



[化35]



[0134] 実施例１

アルゴン雰囲気下、冷却管付き１００ｍＬ三口フラスコ中に、中間体（Ａ

）２．６ｇ（３ｍｍｏｌ）、４－ビニルフェニルボロン酸　０．４ｇ（３ｍｍｏｌ）、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム（０）０．７ｇ（６０μｍｏｌ）、炭酸ナトリウム１．０ｇ（９ｍｍｏｌ）、乾燥トルエン５０ｍＬを加えた後、８０℃にて２４時間加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン溶媒でのカラムクロマトを実施した。淡黄色粉末２．０ｇを得て、ＮＭＲ、ＭＳ等にて目的生成物（１）（収率８０％）であることを確認した。

[0135] 実施例２

アルゴン雰囲気下、冷却管付き１００ｍＬ三口フラスコ中に、中間体（Ａ）２．６ｇ（３ｍｍｏｌ）、４－ヒドロキシフェニルボロン酸　０．４ｇ（３ｍｍｏｌ）、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム（０）０．７ｇ（６０μｍｏｌ）、炭酸ナトリウム１．０ｇ（９ｍｍｏｌ）、乾燥トルエン５０ｍＬを加えた後、８０℃にて２４時間加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン溶媒でのカラムクロマトを実施して、淡黄色粉末を得た（フェノール誘導体）。

次に、アルゴン雰囲気下、１００ｍＬ三口フラスコに、前記フェノール誘導体、トリエチルアミン０．５ｇ（５ｍｍｏｌ）を５０ｍＬの脱水トルエン中に溶解させ、０℃で冷却後、メタクリル酸クロライド０．３ｇ（３ｍｍｏｌ）の脱水トルエン溶液を滴下し、室温で１０時間攪拌した。析出した塩を濾過後、濾液を濃縮して、トルエン溶媒でのカラムクロマトを実施した。淡黄色粉末１．８ｇを得て、ＮＭＲ、ＭＳ等にて目的生成物（２）（収率６７％）であることを確認した。

[0136] 実施例３

アルゴン雰囲気下、冷却管付き１００ｍＬ三口フラスコ中に、中間体（Ａ）２．６ｇ（３ｍｍｏｌ）、４－（４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン－２－イル）アニリン０．６ｇ（３ｍｍｏｌ）、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム（０）０．７ｇ（６０μｍｏｌ）、炭酸ナトリウム１．０ｇ（９ｍｍｏｌ）、乾燥トルエン５０ｍＬを加え

た後、８０℃にて２４時間加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン溶媒でのカラムクロマトを実施して、淡黄色粉末を得た（アニリン誘導体）。

次に、アルゴン雰囲気下、１００ｍＬ三口フラスコに、前記アニリン誘導体、トリエチルアミン０．５ｇ（５ｍｍｏｌ）を５０ｍＬの脱水トルエン中に溶解させ、０℃で冷却後、メタクリル酸クロライド０．３ｇ（３ｍｍｏｌ）の脱水トルエン溶液を滴下し、室温で１０時間攪拌した。析出した塩を濾過後、濾液を濃縮して、トルエン溶媒でのカラムクロマトを実施した。淡黄色粉末１．６ｇを得て、ＮＭＲ、ＭＳ等にて目的生成物（３）（収率６０％）であることを確認した。

[0137] 実施例４（ディールスアルダー反応）

実施例１の生成物とシクロペンタジエンの反応

反応はすべてアルゴン雰囲気下にて行なった。冷却管付き２００ｍＬ三口フラスコ中にて、実施例１と同様に合成した化合物（１）１．１８ｇ（分子量８１９．０４、１．４４ｍｍｏｌ）及び溶媒トルエン１４４ｍＬを加え加熱攪拌させることで化合物（１）をトルエンに完全に溶解させた。この溶液を室温になるまで放置し、次に使用直前に蒸留したシクロペンタジエン１０ｇ（分子量６６．１０、１５０ｍｍｏｌ）、及び少量のｐ－トルエンスルホン酸を加え、室温にて２時間反応させ、その後さらに７５℃にて５時間反応させた。この反応液を大量のヘキサン（約１０００ｍＬ）に注ぎ、生じた固体成分を濾取し、塩化メチレン／ヘキサン混合溶媒を展開溶媒としてカラムクロマトにて精製して、淡黄色粉末０．８０ｇ（分子量８８５．１４、０．９０ｍｍｏｌ）を得た（化合物（４）、収率６３％）。ＮＭＲ、ＭＳ等にて目的生成物であることを確認した。

[0138] 実施例５

アルゴン雰囲気下、冷却管付き１００ｍＬ三口フラスコ中に、中間体（Ａ）２．６ｇ（３ｍｍｏｌ）、４－ヒドロキシフェニルボロン酸　０．４ｇ（３ｍｍｏｌ）、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム（０）０．７

ｇ（６０μｍｏｌ）、炭酸ナトリウム１．０ｇ（９ｍｍｏｌ）、乾燥トルエン５０ｍＬを加えた後、８０℃にて２４時間加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン溶媒でのカラムクロマトを実施して、淡黄色粉末を得た（フェノール誘導体）。

[0139] 次に、アルゴン雰囲気下、１００ｍＬ三口フラスコに、フェノール誘導体と、ジイソプロピルアミン０．６ｇ（６ｍｍｏｌ）を５０ｍＬの脱水塩化メチレン中に溶解させ、０℃で冷却後、トリフロロメタンスルホン酸無水物１．６ｇ（６ｍｍｏｌ）、の脱水塩化メチレン溶液を滴下し、室温で２１時間攪拌した。次に、５％炭酸ナトリウム水溶液で中和後、塩化メチレン層を抽出、濃縮して、トルエン溶媒でのカラムクロマトを実施した。淡黄色粉末２．３ｇを得た（中間体ｆ、収率８０％）。

[0140] 次に、アルゴン雰囲気下、１００ｍＬ三口フラスコにて、上記中間体ｆ２．３ｇ（分子量９４１．０７、０．９０ｍｍｏｌ）をＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）５０ｍＬに溶解させ、これにトリメチルシリルアセチレン０．１２ｇ（分子量９８．２２、１．２２ｍｍｏｌ）、塩化パラジウム（ＩＩ）ビスベンゾニトリル錯体３．５ｍｇ（分子量３８３．５７、０．００９１ｍｍｏｌ）、ヨウ化銅１．７ｍｇ（分子量１９０．４５、０．０８９ｍｍｏｌ）、トリエチルアミン０．２０ｇ（分子量１０１．１９、２．０ｍｍｏｌ）、及びトリーｔｅｒｔ－ブチルホスフィン１．５ｍｇ（分子量２０２．３２、０．００７４ｍｍｏｌ）を加え、８０℃にて１０時間加熱攪拌させた。反応溶液に多量の酢酸エチルを加え、これをセライト濾過し、酢酸エチル及びＤＭＦを減圧留去することで中間体（ｇ）の粗生成物を得た。

[0141] 次に、１００ｍＬ三口フラスコにて、この中間体（ｇ）の粗生成物を塩化メチレン１００ｍＬに溶解させ、これにＴＢＡＦ（フッ化テトラブチルアンモニウムｎ水和物）０．２６ｍｇ（分子量２６１．４６＋１８ｎ、約１．０ｍｍｏｌ）を加え、室温にて５時間反応させた。この反応液から塩化メチレンを減圧留去し、さらに塩化メチレン／ヘキサン混合溶媒を展開溶媒としてカラムクロマトにて精製して、０．２５ｇ（分子量８１７．０３、０．３１

ｍｍｏｌ）の目的化合物を得た（化合物（５）、収率３４％）。ＮＭＲ、ＭＳ等にて目的生成物であることを確認した。

[0142] 実施例６

中間体（ａ）の合成において、ブロモベンゼンの代わりに、４－ブロモ－１－フェニルベンゼンを用いたこと以外は同様に中間体を合成し、さらに、実施例１において、その中間体を中間体Ａの代わりに用いることで、目的生成物（６）を得た。尚、目的生成物の構造は表１に示した。以下の実施例も同様である。

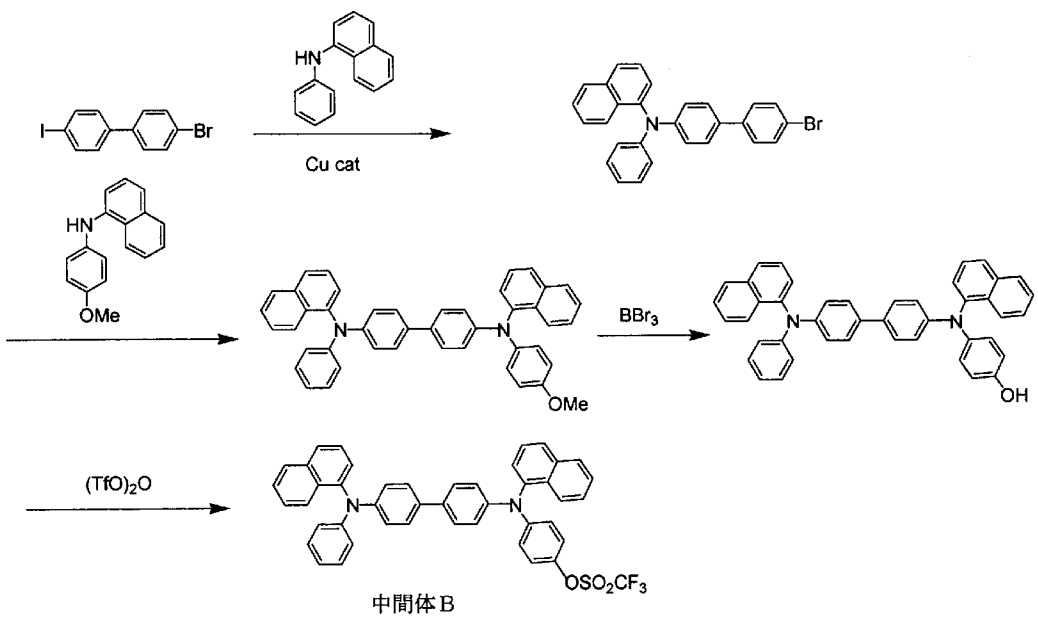
[0143] 実施例７

中間体（ａ）の合成において、ブロモベンゼンの代わりに、４－ブロモ－ｐ－ターフェニルを用い、中間体（ｂ）の合成において、４－アニソリル－１－ブロモベンゼンの代わりに４－メトキシ－１－ブロモベンゼンを用いたこと以外は同様に中間体を合成し、さらに、実施例１において、その中間体を中間体Ａの代わりに用い、かつ、４－ヒドロキシフェニルボロン酸の代わりにビニルマグネシウムブロマイドを用いることで、目的生成物（７）を得た。

[0144] 中間体Ｂの合成

中間体Ａの合成法を参考に、以下のスキームにて、中間体Ｂを合成した。

[化36]



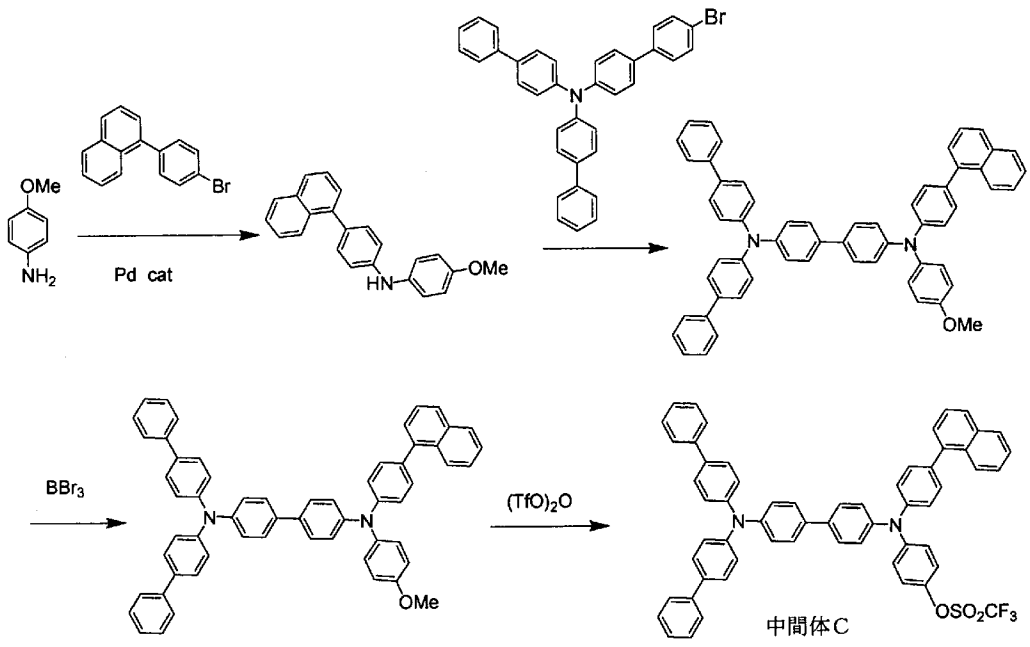
中間体B

（Ｍｅはメチル基である。）

[0145] 中間体Ｃの合成

中間体Ａの合成法を参考に、以下のスキームにて、中間体Ｃを合成した。

[化37]



中間体C

（Ｍｅはメチル基である。）

[0146] 実施例８

実施例１において、中間体Ａの代わりに中間体Ｂを用いること以外は同様に、目的生成物（８）を得た。

[0147] 実施例９

実施例２において、中間体Ａの代わりに中間体Ｂを用いること以外は同様に、目的生成物（９）を得た。

[0148] 実施例１０

実施例３において、中間体Ａの代わりに中間体Ｂを用いること以外は同様に、目的生成物（１０）を得た。

[0149] 実施例１１

実施例４において、中間体Ａの代わりに中間体Ｂを用いること以外は同様に、目的生成物（１１）を得た。

[0150] 実施例１２

実施例５において、中間体Ａの代わりに中間体Ｂを用いること以外は同様に、目的生成物（１２）を得た。

[0151] 実施例１３

実施例１において、中間体Ａの代わりに中間体Ｃを用いること以外は同様に、目的生成物（１３）を得た。

[0152] 実施例１４

実施例２において、中間体Ａの代わりに中間体Ｃを用いること以外は同様に、目的生成物（１４）を得た。

[0153] 実施例１５

実施例３において、中間体Ａの代わりに中間体Ｃを用いること以外は同様に、目的生成物（１５）を得た。

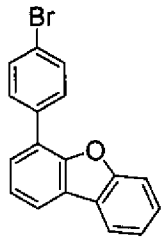
[0154] 実施例１６

実施例４において、中間体Ａの代わりに中間体Ｃを用いること以外は同様に、目的生成物（１６）を得た。

[0155] 実施例１７

中間体（ａ）の合成において、ブロモベンゼンの代わりに、下記化合物を用いたこと以外は同様に中間体を合成し、さらに、実施例１において、その中間体を中間体Ａの代わりに用いることで、目的生成物（１７）を得た。

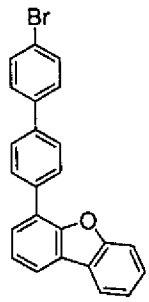
[化38]



[0156] 実施例１８

中間体（ａ）の合成において、ブロモベンゼンの代わりに、下記化合物を用いたこと以外は同様に中間体を合成し、さらに、実施例１において、その中間体を中間体Ａの代わりに用いることで、目的生成物（１８）を得た。

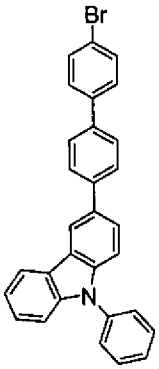
[化39]



[0157] 実施例１９

中間体（ａ）の合成において、ブロモベンゼンの代わりに、下記化合物を用いたこと以外は同様に中間体を合成し、さらに、実施例１において、その中間体を中間体Ａの代わりに用いることで、目的生成物（１９）を得た。

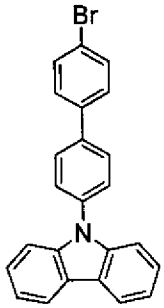
[化40]



[0158] 実施例２０

中間体（ａ）の合成において、ブロモベンゼンの代わりに、下記化合物を用いたこと以外は同様に中間体を合成し、さらに、実施例１において、その中間体を中間体Ａの代わりに用いることで、目的生成物（２０）を得た。

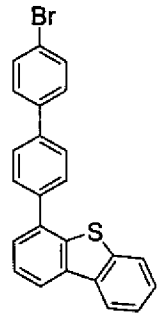
[化41]



[0159] 実施例２１

中間体（ａ）の合成において、ブロモベンゼンの代わりに、下記化合物を用いたこと以外は同様に中間体を合成し、さらに、実施例１において、その中間体を中間体Ａの代わりに用いることで、目的生成物（２１）を得た。

[化42]



[0160] （重合体の合成）

実施例２２（カチオン重合）

（１）トリフルオロメタンスルホン酸溶液の調製

窒素気流下にて、市販のトリフルオロメタンスルホン酸（２５ｇ、０．１６７ｍｏｌ、分子量１５０．０８、比重１．７０）を脱水塩化メチレンに加え、１．０Ｍ（溶液量合計１６７ｍＬ）に調製した。トリフルオロメタンスルホン酸は塩化メチレンと完全均一にならなかったので、これを充分攪拌させて溶液中に懸濁させ、以下の反応に用いた。

[0161] （２）実施例１の化合物（１）の重合（カチオン重合）

還流管を取り付けた三口の５００ｍＬを充分窒素置換し、窒素気流下にて実施例１の単量体化合物（１）（１．１８ｇ、１．４４ｍｍｏｌ）及び脱水塩化メチレン（２００ｍＬ）を入れ、完全に溶解するまで１時間攪拌還流させた。これを室温に戻し、上記（１）で調製したトリフルオロメタンスルホン酸懸濁液４．３２ｍＬ（４．３２ｍｍｏｌ）を加えた。この溶液を室温にて４時間攪拌し、重合反応を行なった。

[0162] （３）反応の後処理

反応液を多量のメタノール（８００ｍＬ）に攪拌しながら注ぎ、固体（重合体）を析出させ、これを濾過により分別した。次にこの固体を室温にてトルエン（１００ｍＬ）に溶解させ、濾紙を用い濾過させながら多量のメタノール（８００ｍＬ）に攪拌しながら注ぎ、固体（重合体）を析出させた。さらに濾過によりメタノールを分別し、充分乾燥させることで重合体を０．８

２ｇ（回収率７０％）得た。得られた重合体の数平均分子量は７，０００であった。

[0163] 実施例２３（ラジカル重合）

還流管を取り付けた三口の５００ｍＬを充分窒素置換し、窒素気流下にて実施例２の単量体化合物（２）（１．２２ｇ、１．４４ｍｍｏｌ）及び脱水塩化メチレン（２００ｍＬ）を入れ、完全に溶解するまで１時間攪拌還流させた。これを室温に戻し、ラジカル重合開始剤として２０ｍｇのベンゾイルパーオキサイド（ＢＰＯ）を１５ｍＬの脱水塩化メチレンに溶解して、室温で加えた。次に、窒素下、７０℃で４８時間重合反応を行った。

反応終了後、良溶媒にトルエン、貧溶媒にメタノールを用いて再沈殿を３回行い、０．９０ｇの重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量は１２，０００であった。

[0164] 実施例２６、２７、２９、３１、３２、３３

それぞれ、実施例７、８、１３、１７、１９、２１の単量体を用い、実施例２２と同様にして（カチオン重合）、重合体を合成した。

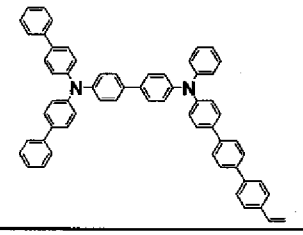
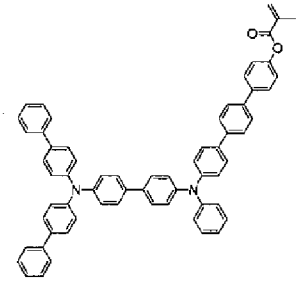
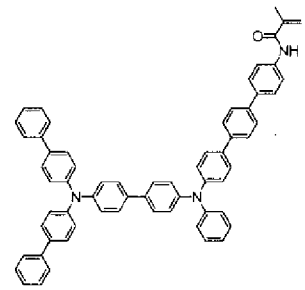
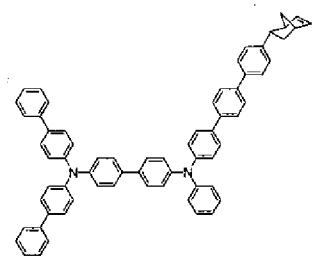
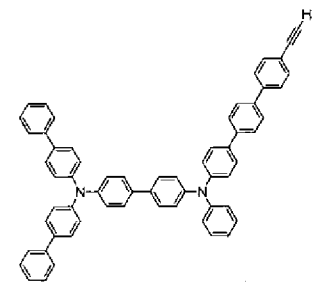
[0165] 実施例２４、２５、２８、３０

それぞれ、実施例３、６、９、１４の単量体を用い、実施例２３と同様にして（ラジカル重合）、重合体を合成した。

以上の単量体とその重合体、重合方法、に関し、表１にまとめた。

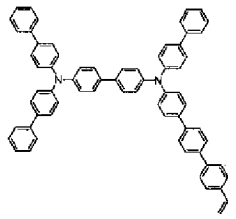
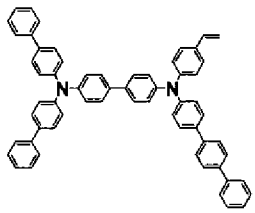
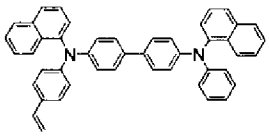
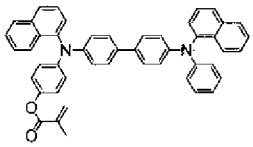
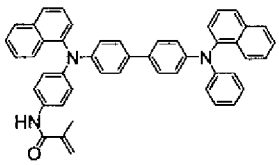
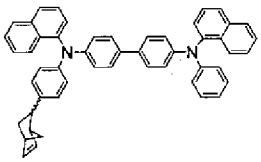
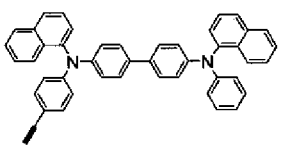
[0166]

[表1-1]

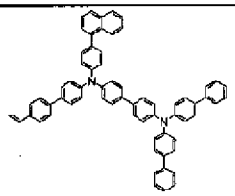
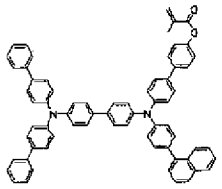
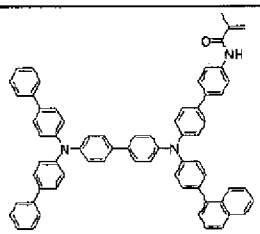
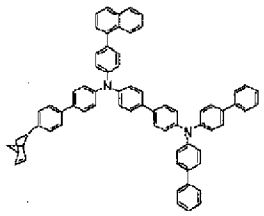
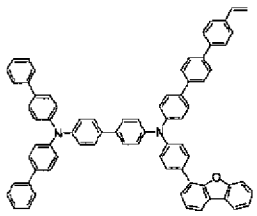
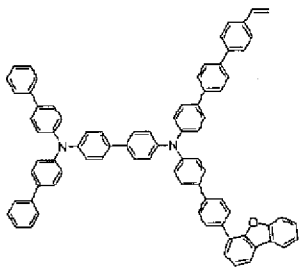
実施例	単量体	単量体番号	重合体実施例	重合法	素子化、評価実施例
1		(1)	22	カチオン	34
2		(2)	23	ラジカル	35
3		(3)	24	ラジカル	36
4		(4)	—	—	—
5		(5)	—	—	—

[0167]

[表1-2]

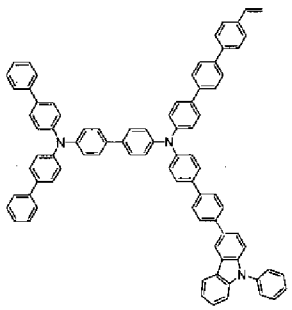
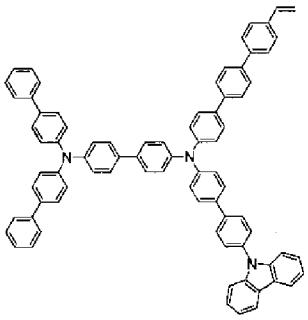
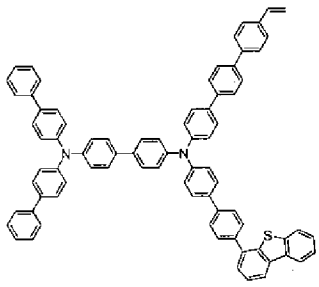
実施例	単量体	単量体番号	重合体実施例	重合法	素子化、評価実施例
6		(6)	25	ラジカル	37
7		(7)	26	カチオン	38
8		(8)	27	カチオン	39
9		(9)	28	ラジカル	40
10		(10)	—	—	—
11		(11)	—	—	—
12		(12)	—	—	—

[0168] [表1-3]

実施例	単量体	単量体番号	重合体実施例	重合法	素子化、評価実施例
13		(13)	29	カチオン	41
14		(14)	30	ラジカル	42
15		(15)	—	—	—
16		(16)	—	—	—
17		(17)	31	カチオン	43
18		(18)	—	—	—

[0169]

[表1-4]

実施例	単量体	単量体番号	重合体実施例	重合法	素子化、評価実施例
19		(19)	32	カチオン	44
20		(20)	—	—	—
21		(21)	33	カチオン	45

[0170] 実施例３４（有機ＥＬ素子作製と評価）

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後、ＵＶオゾン洗浄を３０分間行なった。

洗浄後の透明電極付きガラス基板に、スピンコート法で正孔注入層に用いる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）の混合物を１０ｎｍの膜厚で成膜した。（ＰＳＳはアクセプター）

次いで、正孔輸送性重合体として、実施例２２で得られた重合体を用い、

その重合体の１，４－ジオキサン溶液（１．０重量%）を調製して、スピンコート法で４０ｎｍの膜厚で成膜し、１００℃で３０分間乾燥した。

[0171] 次いで、さらに下記化合物ＥＭ１を蒸着し膜厚４０ｎｍの発光層を成膜した。同時に発光層の材料として、下記のスチリル基を有するアミン化合物Ｄ１を、ＥＭ１とＤ１の重量比が４０：２になるように蒸着した。

この膜上に下記Ａｌｑを膜厚１０ｎｍに成膜した。この層は、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、窒素中でガラス封止して、有機ＥＬ素子を作製した。

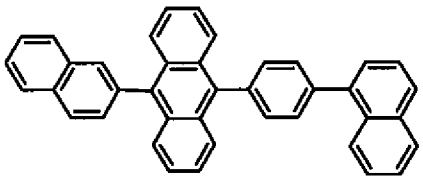
電流を流して性能を評価したところ、青色に発光し、発光効率６．９ｃｄ／Ａ、室温での輝度半減寿命ＬＴ５０＝３３００ｈｒ＠１０００ｃｄ／ｍ²であった。

[0172] さらに、本素子を６０℃のオーブン内で駆動させたところ、輝度半減寿命ＬＴ５０＝１３００ｈｒ＠１０００ｃｄ／ｍ²であった。

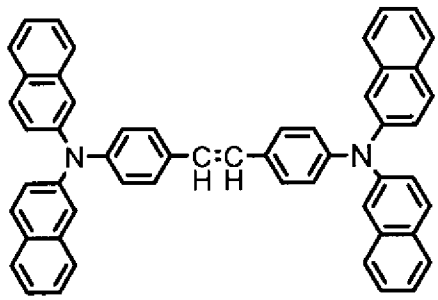
従って、６０℃輝度半減寿命／室温輝度半減寿命比は、０．３９であった。

このように、比較例に比べて、発光効率、寿命で優れており、かつ、高温駆動しても、寿命低下の割合は小さかった。素子評価の結果は、表２に示す。

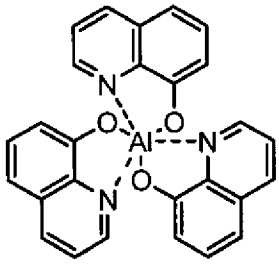
[化43]



EM1



D1



Alq

[0173] 実施例３５

実施例３４において、正孔輸送性重合体として、実施例２３で得られた重合体を用いたこと以外は、同様に有機ＥＬ素子を作製した。電流を流して性能を評価したところ、青色に発光し、発光効率６．５ｃｄ／Ａ、室温での輝度半減寿命ＬＴ５０＝３０００ｈｒ＠１０００ｃｄ／ｍ^{2}であった。

さらに、本素子を６０℃のオーブン内で駆動させたところ、輝度半減寿命ＬＴ５０＝１１００ｈｒ＠１０００ｃｄ／ｍ^{2}であった。

従って、６０℃輝度半減寿命／室温輝度半減寿命比は、０．３７であった。

このように、比較例に比べて、発光効率、寿命で優れており、かつ、高温駆動しても、寿命低下の割合は小さかった。素子評価の結果は、表２に示す。

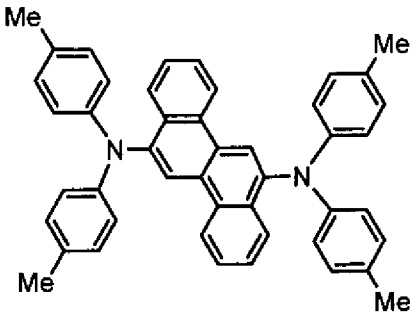
[0174] 実施例３６～４５

実施例３４において、正孔輸送性重合体として、表２に示す重合体を用いたこと以外は、同様に有機ＥＬ素子を作製した。素子評価の結果は、表２に示す。

[0175] 実施例４６（素子作製と評価）

実施例３４において、発光層の材料として、スチリル基を有するアミン化合物Ｄ１の代わりに下記アリールアミン化合物Ｄ２を用いた以外は同様にして有機ＥＬ素子を作製した。以下実施例３４と同様に有機ＥＬ素子を評価した。結果は表２に示す。

[0176] [化44]



D2

（Ｍｅはメチル基である。）

[0177] 比較例１（ＴＰＤ重合体）

実施例３４において、正孔輸送性重合体として、特開平８－２６９１３３号公報記載の製造例に基づいて合成した下記構造単位からなる重合体を用いたこと以外は、同様に有機ＥＬ素子を作製して、評価した。

電流を流して性能を評価したところ、青色に発光し、発光効率３．０ｃｄ／Ａ、室温での輝度半減寿命ＬＴ５０＝７００ｈｒ＠１０００ｃｄ／m^2であった。

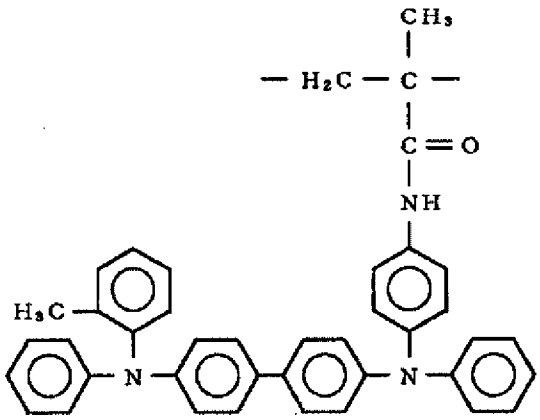
さらに、本素子を６０℃のオーブン内で駆動させたところ、輝度半減寿命ＬＴ５０＝１５０ｈｒ＠１０００ｃｄ／m^2であった。

従って、６０℃輝度半減寿命／室温輝度半減寿命比は、０．２１であった。

従って、実施例に比べて、発光効率、寿命で劣り、かつ、高温駆動すると、寿命低下が著しかった。（表２参照）

[0178]

[化45]



[0179] 比較例２

比較例１において、発光層の材料として、ドーパントをＤ２に代えたこと以外は、同様に有機ＥＬ素子を作製して、評価した。

電流を流して性能を評価したところ、青色に発光し、発光効率３．５ｃｄ／Ａ、室温での輝度半減寿命ＬＴ５０＝８００ｈｒ＠１０００ｃｄ／m^2であった。

さらに、本素子を６０℃のオーブン内で駆動させたところ、輝度半減寿命ＬＴ５０＝２００ｈｒ＠１０００ｃｄ／m^2であった。

従って、６０℃輝度半減寿命／室温輝度半減寿命比は、０．２５であった。

従って、実施例に比べて、発光効率、寿命で劣り、かつ、高温駆動すると、寿命低下が著しかった。（表２参照）

[0180]

[表2]

	正孔輸送性重合体	発光層ホスト	発光層ドーパント	発光色	発光効率(cd/A)	室温における輝度半減寿命(hr@1000cd/m^2)	60℃における輝度半減寿命(hr@1000cd/m^2)	60℃/室温寿命比
実施例34	実施例22	EM1	D1	青	6.9	3,300	1,300	0.39
実施例35	実施例23	EM1	D1	青	6.5	3,000	1,100	0.37
実施例36	実施例24	EM1	D1	青	6.7	3,200	1,200	0.38
実施例37	実施例25	EM1	D1	青	6.8	3,000	1,200	0.40
実施例38	実施例26	EM1	D1	青	6.8	3,100	1,200	0.39
実施例39	実施例27	EM1	D1	青	6.8	2,200	700	0.32
実施例40	実施例28	EM1	D1	青	6.5	2,100	700	0.33
実施例41	実施例29	EM1	D1	青	6.8	2,800	1,000	0.36
実施例42	実施例30	EM1	D1	青	6.5	2,800	1,000	0.36
実施例43	実施例31	EM1	D1	青	6.9	3,500	1,600	0.46
実施例44	実施例32	EM1	D1	青	6.9	3,300	1,500	0.45
実施例45	実施例33	EM1	D1	青	6.7	3,000	1,400	0.47
実施例46	実施例22	EM1	D2	青	7.0	3,400	1,300	0.38
比較例1	TPD重合体	EM1	D1	青	3.0	700	150	0.21
比較例2	TPD重合体	EM1	D2	青	3.5	800	200	0.25

産業上の利用可能性

[0181] 本発明によれば、有機デバイス、特に有機ＥＬ素子等の正孔注入輸送材料

として有用な重合性官能基を有する新規重合性単量体と、それを繰り返し単位に有する重合体を提供でき、寿命、発光効率等の素子特性に優れ、ディスプレイや照明用途で特に実用的な高温駆動を施しても、劣化の小さい、実用に適した有機ＥＬ素子を提供することができる。

また、塗布法で正孔注入輸送層が均一に形成できるため、ディスプレイや照明用途の低コスト化又は大画面化に適している。

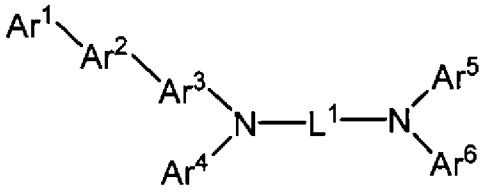
[0182] 上記に本発明の実施形態及び／又は実施例を幾つか詳細に説明したが、当業者は、本発明の新規な教示及び効果から実質的に離れることなく、これら例示である実施形態及び／又は実施例に多くの変更を加えることが容易である。従って、これらの多くの変更は本発明の範囲に含まれる。

この明細書に記載の文献の内容を全てここに援用する。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）に１以上の重合性官能基を含む基が置換された重合性単量体。

[化46]



(1)

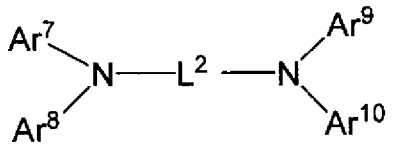
[式中、Ａｒ[1]及びＡｒ[4]～Ａｒ[6]は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリール基である。

Ａｒ[2]、Ａｒ[3]及びＬ[1]は、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリーレン基である。

上記Ｌ[1]及びＡｒ[1]～Ａｒ[6]が置換されている場合の置換基は、それぞれ独立に、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～１０のシクロアルコキシ基、環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基、炭素数７～３１のアラルキル基（アリール部分の環形成炭素数が６～３０）、環形成原子数３～３０の複素環基、炭素数１～２０のアルキル基を有するモノもしくはジアルキルアミノ基、環形成炭素数６～３０のアリール基を有するモノもしくはジアリールアミノ基、炭素数３～２０のトリアルキルシリル基、環形成炭素数１８～３０のトリアリールシリル基、炭素数８～３０のジアルキルアリールシリル基もしくはアルキルジアリールシリル基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、炭素数８～３０のアルキルアリールアミノ基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基及びヒドロキシル基からなる群から選択される１以上の基である。]

[請求項2] 下記式（２）に１以上の重合性官能基を含む基が置換された重合性単量体。

[化47]



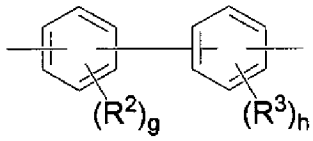
(2)

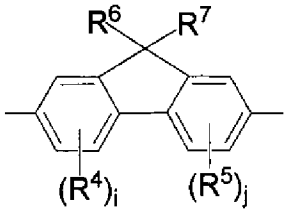
〔式中、Ａｒ^{7}～Ａｒ^{10}は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリール基であるが、Ａｒ^{7}～Ａｒ^{10}のうち少なくとも一つは、環形成炭素数１０～４０の縮合多環芳香族を含むアリール基である。

上記Ａｒ^{7}～Ａｒ^{10}が置換されている場合の置換基は、それぞれ独立に、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～１０のシクロアルコキシ基、環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基、炭素数７～３１のアラルキル基（アリール部分の環形成炭素数が６～３０）、環形成原子数３～３０の複素環基、炭素数１～２０のアルキル基を有するモノもしくはジアルキルアミノ基、環形成炭素数６～３０のアリール基を有するモノもしくはジアリールアミノ基、炭素数３～２０のトリアルキルシリル基、環形成炭素数１８～３０のトリアリールシリル基、炭素数８～３０のジアルキルアリールシリル基もしくはアルキルジアリールシリル基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、炭素数８～３０のアルキルアリールアミノ基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基及びヒドロキシル基からなる群から選択される１以上の基である。

Ｌ^{2}は、下記式で示される基から選択される。

[化48]





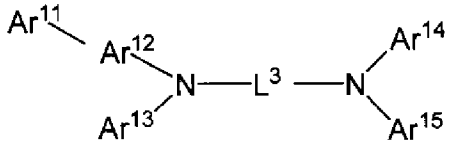
[式中、R^2～R^7は、それぞれ独立に、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～１０のシクロアルコキシ基、環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基、炭素数７～３１のアラルキル基（アリール部分の環形成炭素数が６～３０）、環形成原子数３～３０の複素環基、炭素数１～２０のアルキル基を有するモノもしくはジアルキルアミノ基、環形成炭素数６～３０のアリール基を有するモノもしくはジアリールアミノ基、炭素数３～２０のトリアルキルシリル基、環形成炭素数１８～３０のトリアリールシリル基、炭素数８～３０のジアルキルアリールシリル基もしくはアルキルジアリールシリル基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、炭素数８～３０のアルキルアリールアミノ基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基及びヒドロキシル基からなる群から選択される基である。

ｇ及びｈは、それぞれ独立に、０～４の整数である。

ｉ及びｊは、それぞれ独立に、０～３の整数である。］｝

[請求項3] 下記式（３）に１以上の重合性官能基を含む基が置換された重合性単量体。

[化49]



(3)

[式中、Ａｒ^{13}～Ａｒ^{15}は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリール基である。

Ａｒ^{12}及びＬ^{3}は、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリーレン基である。

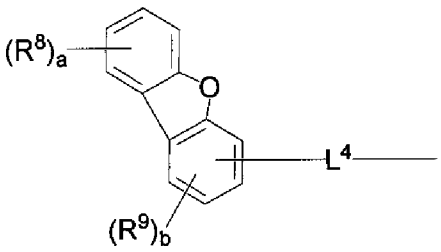
Ａｒ^{11}は、置換もしくは無置換の環形成炭素数１０～４０の縮合多環芳香族を含むアリール基である。

上記Ｌ^{3}及びＡｒ^{11}～Ａｒ^{15}が置換されている場合の置換基は、それぞれ独立に、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～１０のシクロアルコキシ基、環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基、炭素数７～３１のアラルキル基（アリール部分の環形成炭素数が６～３０）、環形成原子数３～３０の複素環基、炭素数１～２０のアルキル基を有するモノもしくはジアルキルアミノ基、環形成炭素数６～３０のアリール基を有するモノもしくはジアリールアミノ基、炭素数３～２０のトリアルキルシリル基、環形成炭素数１８～３０のトリアリールシリル基、炭素数８～３０のジアルキルアリールシリル基もしくはアルキルジアリールシリル基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、炭素数８～３０のアルキルアリールアミノ基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基及びヒドロキシル基からなる群から選択される１以上の基である。]

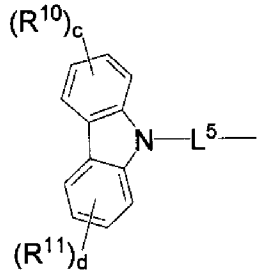
[請求項4] 前記式（１）～（３）における窒素原子（Ｎ）に結合するアリール基のうち、少なくとも１つが、下記式（４）～（７）で示される基か

らなる群から選択される請求項１～３のいずれか１項記載の重合性単量体。

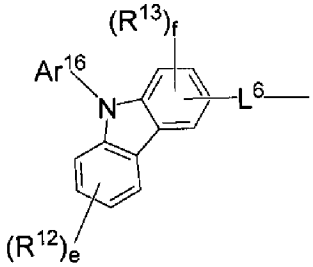
[化50]



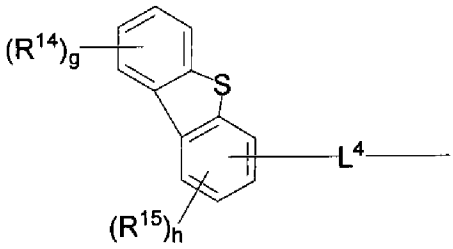
(4)



(5)



(6)



(7)

[式中、R^8～R^{15}は、それぞれ独立に、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～１０のシクロアルコキシ基、環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基、炭素数７～３１のアラルキル基（アリール部分の環形成炭素数が６～３０）、環形成原子数３～３０の複素環基、炭素数１～２０のアルキル基を有するモノもしくはジアルキルアミノ基、環形成炭素数６～３０のアリール基を有するモノもしくはジアリールアミノ基、炭素数３～２０のトリアルキルシリル基、環形成炭素数１８～３０のトリアリールシリル基、炭素数８～３０のジアルキルアリールシリル基もしくはアルキルジアリールシリル基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、炭素数８～３０のアルキルアリールアミノ基（アリール部分の環形成

炭素数は６～２０）、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基及びヒドロキシル基からなる群から選択される１以上の基である。

ａ、ｃ、ｄ、ｅ及びｇは、それぞれ独立に、０～４の整数である。

ｂ、ｆ及びｈは、それぞれ独立に、０～３の整数である。

Ar^{16}は、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、炭素数７～３１のアラルキル基（アリール部分の環形成炭素数が６～３０）又は環形成原子数３～３０の複素環基である。

L^4～L^6は、それぞれ独立に、単結合又は置換もしくは無置換の環形成炭素数６～５０のアリーレン基である。

上記L^4～L^6が置換されている場合の置換基は、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキル基、環形成炭素数６～３０のアリール基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数３～１０のシクロアルコキシ基、環形成炭素数６～３０のアリールオキシ基、炭素数７～３１のアラルキル基（アリール部分の環形成炭素数が６～３０）、環形成原子数３～３０の複素環基、炭素数１～２０のアルキル基を有するモノもしくはジアルキルアミノ基、環形成炭素数６～３０のアリール基を有するモノもしくはジアリールアミノ基、炭素数３～２０のトリアルキルシリル基、環形成炭素数１８～３０のトリアリールシリル基、炭素数８～３０のジアルキルアリールシリル基もしくはアルキルジアリールシリル基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、炭素数８～３０のアルキルアリールアミノ基（アリール部分の環形成炭素数は６～２０）、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基及びヒドロキシル基からなる群から選択される１以上の基である。]

[請求項5] 前記L^1及びL^3～L^6が、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニリレン基、ターフェニリレン基及びフルオレニリレン基からなる群から選択される請求項１、３及び４のいずれか１項記載の重合性単量体。

[請求項6] 前記重合性官能基を含む基が、１つのみ置換された請求項１～５のいずれか１項記載の重合性単量体。

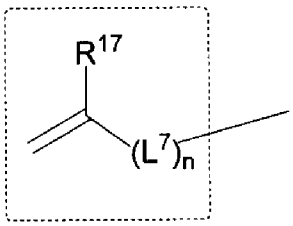
[請求項7] 前記重合性官能基を含む基が、前記式（１）におけるＡｒ[1]及びＡｒ[4]～Ａｒ[6]のうち少なくとも１つ、前記式（２）におけるＡｒ[7]～Ａｒ[10]のうち少なくとも１つ、並びに前記式（３）におけるＡｒ[11]及びＡｒ[13]～Ａｒ[15]のうち少なくとも１つに、置換されている請求項１～６のいずれか１項記載の重合性単量体。

[請求項8] 前記重合性官能基を含む基が、前記式（１）～（３）における末端の芳香族基上に置換しており、かつ、前記末端芳香族基上において、前記重合性官能基と、前記式（１）～（３）における末端芳香族基以外の部分とが、それぞれ、互いにパラ位に結合している請求項７記載の重合性単量体。

[請求項9] 前記重合性官能基を含む基が、下記（ｉ）～（ｖ）の基から選択された、請求項１～８のいずれか１項記載の重合性単量体。

（ｉ）以下に示すビニル基あるいはビニリデン基を含む基

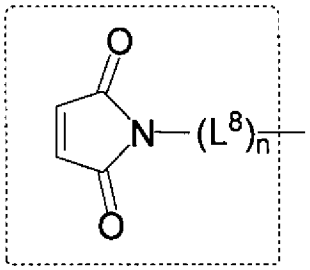
[化51]



（式中、Ｒ[17]は、水素原子、炭素数１～５０のアルキル基又は置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリール基であり、Ｌ[7]は２価の連結基を示し、ｎは０又は１の整数である。）

（ｉｉ）以下に示すＮ－マレイミド基を含む基

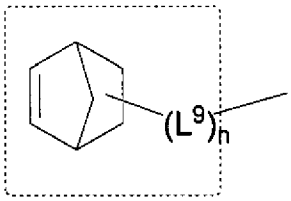
[化52]



（式中、Ｌ[8]は２価の連結基を示し、ｎは０又は１の整数である。）

（ｉｉｉ）以下に示すノルボルネニル基を含む基

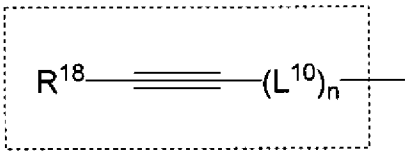
[化53]



（式中、Ｌ[9]は２価の連結基を示し、ｎは０又は１の整数である。）

（ｉｖ）以下に示すアセチレニル基を含む基

[化54]



（式中、Ｒ[18]は、水素原子、炭素数１～５０のアルキル基又は置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリール基であり、Ｌ[10]は２価の連結基を示し、ｎは０又は１の整数である。）

（ｖ）前記（ｉｉｉ）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官能基；シクロオクタテトラエン基、１，５－シクロオクタジエン基；並びに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

[請求項10] Ｌ^{7}～Ｌ^{10}が、それぞれ独立に、以下の２価の連結基から選択された１の連結基、又は２以上の連結基が任意の順序で結合した連結基を含む、請求項９記載の重合性単量体。

－Ｌ^{11}－、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（＝Ｏ）－、－Ｃ（＝Ｏ）ＮＲ^{19}－、－ＮＲ^{20}Ｃ（＝Ｏ）－、－ＮＲ^{21}－、－Ｓ－、－Ｃ（＝Ｓ）－

[Ｌ^{11}は、置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリーレン基、置換もしくは無置換の環形成原子数３～４０の２価の複素環基、置換もしくは無置換の炭素数１～５０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１の基、又は２以上の基が任意の順序で結合してなる基である。

Ｒ^{19}～Ｒ^{21}は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～５０のアルキル基、及び置換もしくは無置換の環形成炭素数６～４０のアリール基からなる群から選択される。]

[請求項11] 請求項１～１０のいずれか１項記載の重合性単量体からなる群から選択される１種又は２種以上に由来する繰り返し単位を有する重合体。

[請求項12] 請求項１１記載の重合体からなる有機デバイス用材料。

[請求項13] 請求項１１記載の重合体からなる正孔注入輸送用材料。

[請求項14] 請求項１１記載の重合体からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

[請求項15] 陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記有機薄膜層の少なくとも１層が、請求項１１記載の重合体を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項16] 前記有機薄膜層が正孔輸送層及び正孔注入層のいずれか一方又は両方を含み、請求項１１記載の重合体が前記正孔輸送層及び正孔注入層のいずれか一方又は両方に含有されている請求項１５記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項17] 請求項１１記載の重合体が、正孔輸送層及び正孔注入層のいずれか一方又は両方の主成分として含有されている請求項１５又は１６記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項18] 発光層が、スチリルアミン化合物及びアリールアミン化合物のいずれか一方又は両方を含有する請求項１５～１７のいずれか１項記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項19] 前記有機薄膜層が正孔輸送層及び正孔注入層のいずれか一方又は両方を含み、前記正孔注入層及び正孔輸送層のいずれか一方又は両方が、アクセプター材料を含有する請求項１６～１８のいずれか１項記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項20] 青色系発光する請求項１５～１９のいずれか１項記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/000771

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F112/32(2006.01)i, *C07C211/54*(2006.01)i, *C07C211/58*(2006.01)i, *C07C219/34*(2006.01)i, *C07C233/44*(2006.01)i, *C08F38/00*(2006.01)i, *C08F120/34*(2006.01)i, *C08F120/60*(2006.01)i, *C09K11/06*(2006.01)i,
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F112/32, C07C211/54, C07C211/58, C07C219/34, C07C233/44, C08F38/00, C08F120/34, C08F120/60, C09K11/06, 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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2008-066380 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 21 March 2008 (21.03.2008), claims; paragraphs [0032], [0040], [0041], [0046], [0083], [0089], [0092], [0099], [0100] (Family: none)	2,6-9,11-20 1,3-5,10
X A	JP 2007-262135 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 11 October 2007 (11.10.2007), claims; paragraphs [0082], [0086], [0087], [0098], [0099], [0103], [0106] (Family: none)	2,6-9,11-20 1,3-5,10

☒ 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
10 May, 2010 (10.05.10)	18 May, 2010 (18.05.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/000771

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 2007-194619 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 02 August 2007 (02.08.2007), claims; entire text & US 2009/0091249 A1 & EP 1969083 A & WO 2007/072962 A1 & KR 10-2008-0085172 A & AT 457338 T	1-20
A	JP 2008-094910 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 24 April 2008 (24.04.2008), claims; entire text (Family: none)	1-20
A	JP 2001-098023 A (Chemipro Kasei Kaisha, Ltd.), 10 April 2001 (10.04.2001), claims; entire text (Family: none)	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/000771

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

H01L51/50(2006.01)i

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/000771

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The invention according to claim 1, the invention according to claim 2 and the invention according to claim 3 share such a common technical matter that they relate to a polymerizable monomer "having a structure N-L-N and also having at least one polymerizable functional group".

However, this matter is known, as disclosed, for example, the documents shown below. Therefore, this matter cannot be regarded as "a special technical feature".

JP 2008-066380 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha) 21 March 2008 (21.03.2008), [0041] (family: none)

JP 2007-262135 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha) 11 October 2007 (11.10.2007), [0087] (family: none)

Consequently, there is no technical relationship involving one or more of the same or corresponding special technical features among the invention according to claim 1, the invention according to claim 2 and the invention according to claim 3, and therefore these inventions cannot be regarded as being so linked to one another as to form a single general inventive concept.

It is considered that the inventions according to claims 1-20 include the below-mentioned three groups of inventions in each of which the individual inventions are linked through a special technical feature.

(Invention 1) Claims 1 and 4-20
(Invention 2) Claims 2, 4 and 6-20
(Invention 3) Claims 3-20

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０００７７１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F112/32(2006.01)i, C07C211/54(2006.01)i, C07C211/58(2006.01)i, C07C219/34(2006.01)i, C07C233/44(2006.01)i, C08F38/00(2006.01)i, C08F120/34(2006.01)i, C08F120/60(2006.01)i, C09K11/06(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.　C08F112/32, C07C211/54, C07C211/58, C07C219/34, C07C233/44, C08F38/00, C08F120/34, C08F120/60, C09K11/06, 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	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０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）

ＷＰＩ

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 A	JP 2008-066380 A (昭和電工株式会社) 2008.03.21, 【特許請求の範囲】、【００３２】、【００４０】、【００４１】、【００４６】、【００８３】、【００８９】、【００９２】、【００９９】、【０１００】（ファミリーなし）	2,6-9,11-20 1,3-5,10
X A	JP 2007-262135 A (昭和電工株式会社) 2007.10.11, 【特許請求の範囲】、【００８２】、【００８６】、【００８７】、【００９８】、【００９９】、【０１０３】、【０１０６】（ファミリーなし）	2,6-9,11-20 1,3-5,10

☑　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 １０．０５．２０１０	国際調査報告の発送日 １８．０５．２０１０
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　４１６７ 和田　勇生 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 2007-194619 A (昭和電工株式会社) 2007.08.02, 特許請求の範囲、全文 & US 2009/0091249 A1 & EP 1969083 A & WO 2007/072962 A1 & KR 10-2008-0085172 A & AT 457338 T	1-20
A	JP 2008-094910 A (昭和電工株式会社) 2008.04.24, 特許請求の範囲、全文（ファミリーなし）	1-20
A	JP 2001-098023 A (ケミプロ化成株式会社) 2001.04.10, 特許請求の範囲、全文（ファミリーなし）	1-20

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０００７７１

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。
特別ページを参照。

１．☑ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
☑ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求項１に係る発明、請求項２に係る発明、及び、請求項３に係る発明は、「Ｎ－Ｌ－Ｎという構造を有し、１以上の重合性官能基を有する」という重合性単量体に係る点を共通の技術事項とする。

しかしながら、この点については、例えば、以下の文献に記載されているように、公知の事項であり、「特別な技術的特徴」とはいえない。

ＪＰ 2008-066380 A（昭和電工株式会社）2008.03.21, 【0041】（ファミリーなし）
ＪＰ 2007-262135 A（昭和電工株式会社）2007.10.11, 【0087】（ファミリーなし）

よって、請求項１に係る発明、請求項２に係る発明、及び、請求項３に係る発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

そして、請求項１－２０に係る発明は、以下に示す各特別な技術的特徴で連関する３の発明が含まれるものと認められる。

（発明１）請求項１、４－２０
（発明２）請求項２、４、６－２０
（発明３）請求項３－２０