

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-162008

(P2007-162008A)

(43) 公開日 平成19年6月28日(2007.6.28)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 61/12 (2006.01)	C08G 61/12	3K107
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	4H048
C09K 11/06 (2006.01)	H05B 33/22 B	4J002
C07F 5/02 (2006.01)	C09K 11/06 690	4J032
H01L 29/786 (2006.01)	C09K 11/06 680	5F110
審査請求 未請求 請求項の数 34 O L (全 49 頁) 最終頁に続く		

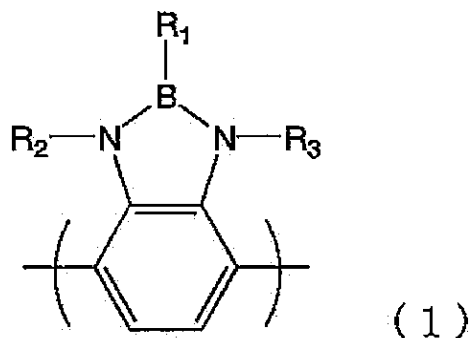
(21) 出願番号	特願2006-308731 (P2006-308731)	(71) 出願人	304021417
(22) 出願日	平成18年11月15日 (2006.11.15)		国立大学法人東京工業大学
(31) 優先権主張番号	特願2005-331801 (P2005-331801)		東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
(32) 優先日	平成17年11月16日 (2005.11.16)	(71) 出願人	000002093
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		住友化学株式会社
			東京都中央区新川二丁目27番1号
		(74) 代理人	100066692
			弁理士 浅村 皓
		(74) 代理人	100072040
			弁理士 浅村 肇
		(74) 代理人	100102897
			弁理士 池田 幸弘
		(74) 代理人	100088926
			弁理士 長沼 暉夫
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 高分子化合物及び高分子発光素子

(57) 【要約】

【課題】 ホウ素原子を有する発光材料や電荷輸送材料として有用な高分子化合物を提供する。

【解決手段】 下記式(1)で示される構造を含むことを特徴とする高分子化合物。



(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を示す。)

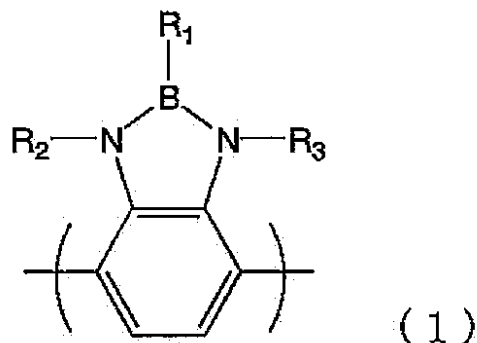
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式(1)で示される構造を含むことを特徴とする高分子化合物。

【化 1】



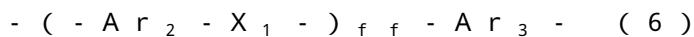
10

(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を示す。)

【請求項 2】

さらに下記式(5)、式(6)、式(7)又は式(8)で示される繰り返し単位を含む請求項 1 記載の高分子化合物。

20



(式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 及び Ar_4 は、それぞれ独立に、アリーレン基、2 価の複素環基又は金属錯体構造を有する 2 価の基を表す。 X_1 、 X_2 及び X_3 は、それぞれ独立に、 $-CR_9 = CR_{10}-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-N(R_{11})-$ 、又は $-(SiR_{12}R_{13})_m-$ を表す。 R_9 及び R_{10} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、1 価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基又はシアノ基を表す。 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、1 価の複素環基、アリールアルキル基又は置換アミノ基を示す。 f は 1 又は 2 を表す。 m は 1 ~ 12 の整数を表す。 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。)

30

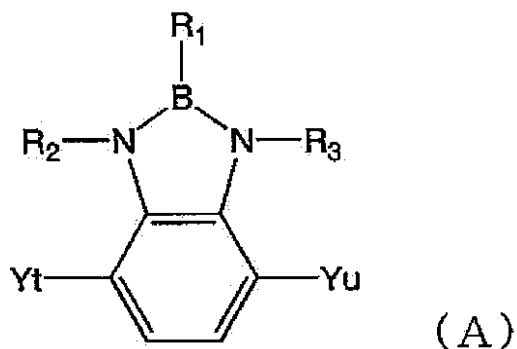
【請求項 3】

ポリスチレン換算の重量平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ である請求項 1 又は 2 に記載の高分子化合物。

【請求項 4】

下記式(A)で示される化合物を重合させることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の高分子化合物の製造方法。

【化 2】



10

(式中、 Y_t 及び Y_u はそれぞれ独立に重合に関与する置換基を表し、 R_1 、 R_2 及び R_3 は前記と同じ意味を表す。)

【請求項 5】

Y_t 及び Y_u がそれぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基及びアリールアルキルスルホネート基からなる群から選ばれ、ニッケル化合物又はパラジウム触媒存在下で重合を行う請求項 4 記載の製造方法。

20

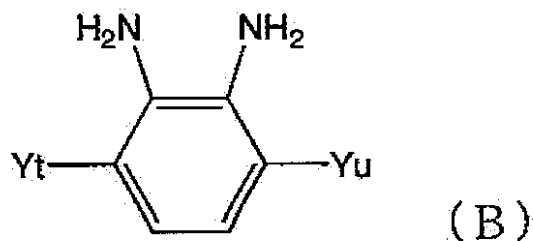
【請求項 6】

上記式 (A) で示される化合物。

【請求項 7】

下記式 (B) で示される化合物と下記式 (C) で示される化合物とを反応させることを特徴とする請求項 6 記載の化合物の製造方法。

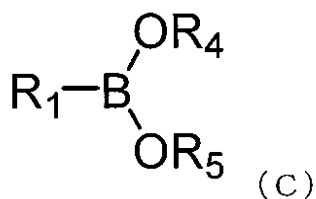
【化 3】



30

(式中、 Y_t 及び Y_u は前記と同じ意味を表す。)

【化 4】



40

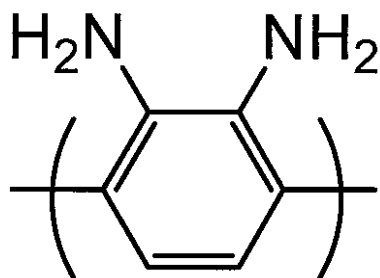
(式中、 R_1 は前記と同じ意味を表し、 R_4 及び R_5 はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を示すか、または一緒になって環を形成している。)

【請求項 8】

下記式 (2) で示される構造を含む高分子化合物と、上記式 (C) で示される化合物とを反応させることを特徴とする請求項 1 記載の高分子化合物の製造方法。

50

【化 5】



(2)

10

【請求項 9】

上記式(2)で示される構造を含むことを特徴とする高分子化合物。

【請求項 10】

さらに上記式(5)、式(6)、式(7)又は式(8)で示される繰り返し単位を含む請求項9記載の高分子化合物。

【請求項 11】

ポリスチレン換算の重量平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ である請求項9又は10に記載の高分子化合物。 20

【請求項 12】

上記式(B)で示される化合物を重合させることを特徴とする請求項9～11のいずれか一項に記載の高分子化合物の製造方法。

【請求項 13】

正孔輸送材料、電子輸送材料及び発光材料からなる群から選ばれる少なくとも1種類の材料と、請求項1～3、又は請求項9～11のいずれか一項に記載の高分子化合物の少なくとも1種類とを含有することを特徴とする組成物。

【請求項 14】

請求項1～3、又は請求項9～11のいずれか一項に記載の高分子化合物と燐光発光を示す化合物とを含有することを特徴とする組成物。 30

【請求項 15】

請求項1～3、又は請求項9～11のいずれか一項に記載の高分子化合物を少なくとも2種類含有することを特徴とする組成物。

【請求項 16】

請求項1～3、又は請求項9～11のいずれか一項に記載の高分子化合物を含有することを特徴とする溶液。

【請求項 17】

請求項13～15のいずれか一項に記載の組成物を含有することを特徴とする溶液。

【請求項 18】

2種類以上の有機溶媒を含有する請求項16又は17に記載の溶液。 40

【請求項 19】

粘度が25において $1 \sim 20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である請求項16～18のいずれか一項に記載の溶液。

【請求項 20】

請求項1～3、又は請求項9～11のいずれか一項に記載の高分子化合物を含有することを特徴とする発光性薄膜。

【請求項 21】

発光の量子収率が50%以上である請求項20記載の発光性薄膜。

【請求項 22】

50

請求項 1 ~ 3、又は請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載の高分子化合物を含有することを特徴とする導電性薄膜。

【請求項 23】

請求項 1 ~ 3、又は請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載の高分子化合物を含有することを特徴とする有機半導体薄膜。

【請求項 24】

請求項 23 に記載の有機半導体薄膜を有することを特徴とする有機トランジスタ。

【請求項 25】

インクジェット法を用いることを特徴とする請求項 20 ~ 23 のいずれか一項に記載の薄膜の製膜方法。

【請求項 26】

陽極及び陰極からなる電極間に有機層を有し、該有機層が請求項 1 ~ 3、又は請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載の高分子化合物、又は請求項 13 ~ 15 のいずれか一項に記載の組成物を含むことを特徴とする高分子発光素子。

【請求項 27】

有機層が発光層である請求項 26 記載の高分子発光素子。

【請求項 28】

発光層がさらに正孔輸送材料、電子輸送材料又は発光材料を含む請求項 26 記載の高分子発光素子。

【請求項 29】

陽極及び陰極からなる電極間に、発光層と電荷輸送層とを有し、該電荷輸送層が請求項 1 ~ 3、又は請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載の高分子化合物、又は請求項 13 ~ 15 のいずれか一項に記載の組成物を含む請求項 26 記載の高分子発光素子。

【請求項 30】

陽極及び陰極からなる電極間に、発光層と電荷輸送層とを有し、該電荷輸送層と電極との間に電荷注入層を有し、該電荷注入層が請求項 1 ~ 3、又は請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載の高分子化合物、又は請求項 13 ~ 15 のいずれか一項に記載の組成物を含む請求項 26 記載の高分子発光素子。

【請求項 31】

請求項 26 ~ 30 のいずれか一項に記載の高分子発光素子を含むことを特徴とする面状光源。

【請求項 32】

請求項 26 ~ 30 のいずれか一項に記載の高分子発光素子を含むことを特徴とするセグメント表示装置。

【請求項 33】

請求項 26 ~ 30 のいずれか一項に記載の高分子発光素子を含むことを特徴とするドットマトリクス表示装置。

【請求項 34】

請求項 26 ~ 30 のいずれか一項に記載の高分子発光素子をバックライトとすることを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高分子化合物と高分子発光素子（以下、高分子 LED ということがある）に関する。

【背景技術】

【0002】

溶媒に可溶な高分子量の発光材料や電荷輸送材料は、塗布法により発光素子における有機層を形成できることから種々検討されている。その例として、繰り返し単位として、シクロペンタジエン環に、2 個のベンゼン環が縮合した下記の構造を有する高分子化合物が

10

20

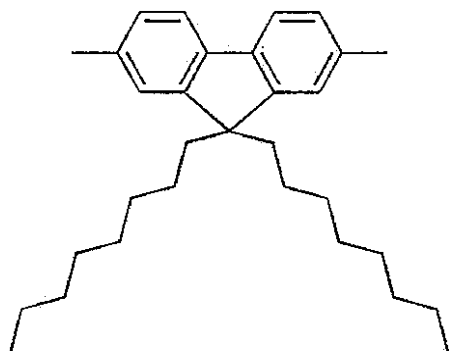
30

40

50

知られている（例えば、非特許文献 1 及び特許文献 1 参照）。

【化 1】



10

【0003】

【非特許文献 1】Advanced Materials 1997 年 9 巻 10 号 798 頁

【特許文献 1】国際公開第 99 / 54385 号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0004】

ホウ素原子は高い電子親和度を有し、近年、ホウ素原子を含む有機 EL 材料は高い特性の発現が期待されている。しかしながら、ホウ素原子を含む化合物には、一般的な特性として空気や湿気に不安定なものも多いため、ホウ素原子を有する発光材料の例は少ない。

本発明の目的は、ホウ素原子を有する発光材料や電荷輸送材料として有用な高分子化合物を提供することにある。

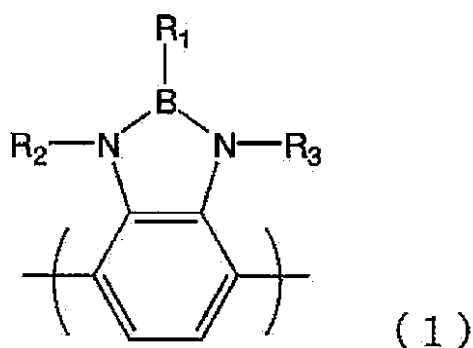
【課題を解決するための手段】

【0005】

即ち本発明は、下記式（1）で示される構造を含む高分子化合物を提供するものである。

30

【化 2】



40

（式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を示す。）

【発明の効果】

【0006】

本発明の高分子化合物は、ホウ素原子を含み、発光材料や電荷輸送材料として有用である。本発明の高分子化合物は有機 EL 材料として短波長で高輝度の発光を生じ得、電荷注入輸送性に優れ得るので、本発明の高分子化合物を含む高分子 LED は、液晶ディスプレイのバックライト又は照明用としての曲面状や平面状の光源、セグメントタイプの表示素

50

子、ドットマトリックスのフラットパネルディスプレイなどに使用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明の高分子化合物は上記式(1)で示される構造を含む。

本発明の高分子化合物の中では上記式(1)で示される構造を繰り返し単位として含むものが好ましい。

【0008】

ここに、 R_1 、 R_2 及び R_3 で示される置換基は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基及びシアノ基から選ばれることが好ましい。

10

【0009】

アルキル基は、直鎖、分岐又は環状のいずれでもよく、炭素数が通常1~20程度であり、好ましくは炭素数1~10であり、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、イソアミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基、ラウリル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基などが例示される。

20

【0010】

アルコキシ基は、直鎖、分岐又は環状のいずれでもよく、置換基を有していてもよい。炭素数は通常1~20程度であり、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロヘキシルオキシ基、パーフルオロオクチルオキシ基、メトキシメチルオキシ基、2-メトキシエチルオキシ基などが例示される。

30

【0011】

アルキルチオ基は、直鎖、分岐又は環状のいずれでもよく、置換基を有していてもよい。炭素数は通常1~20程度であり、具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、ブチルチオ基、イソブチルチオ基、*t*-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3,7-ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基、トリフルオロメチルチオ基などが例示される。

【0012】

アリール基は、芳香族炭化水素から、水素原子1個を除いた原子団であり、縮合環をもつもの、独立したベンゼン環又は縮合環2個以上が直接又はビニレン等の基を介して結合したものも含まれる。アリール基は、炭素数が通常6~60程度であり、好ましくは7~48であり、その具体例としては、フェニル基、 $C_{11} \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基($C_{11} \sim C_{12}$ は、炭素数1~12であることを示す。以下も同様である。)、 $C_{11} \sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、ペンタフルオロフェニル基などが例示され、フェニル基、 $C_{11} \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基、 $C_{11} \sim C_{12}$ アルキルフェニル基が好ましい。 $C_{11} \sim C_{12}$ アルコキシとして具体的には、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、ブトキシ、イソブトキシ、*t*-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキ

40

50

シルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、3, 7 - ジメチルオクチルオキシ、ラウリルオキシなどが例示される。

$C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基として具体的には、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基、プロピルフェニル基、メシチル基、メチルエチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、ブチルフェニル基、イソブチルフェニル基、*t* - ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、イソアミルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ドデシルフェニル基などが例示される。

【0013】

アリールオキシ基は、炭素数が通常 6 ~ 60 程度であり、好ましくは 7 ~ 48 であり、その具体例としては、フェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基、1 - ナフチルオキシ基、2 - ナフチルオキシ基、ペンタフルオロフェニルオキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基が好ましい。

$C_1 \sim C_{12}$ アルコキシとして具体的には、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、ブトキシ、イソブトキシ、*t* - ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、2 - エチルヘキシルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、3, 7 - ジメチルオクチルオキシ、ラウリルオキシなどが例示される。

$C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基として具体的には、メチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、ジメチルフェノキシ基、プロピルフェノキシ基、トリメチルフェノキシ基、メチルエチルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、ブチルフェノキシ基、イソブチルフェノキシ基、*t* - ブチルフェノキシ基、ペンチルフェノキシ基、イソアミルフェノキシ基、ヘキシルフェノキシ基、ヘプチルフェノキシ基、オクチルフェノキシ基、ノニルフェノキシ基、デシルフェノキシ基、ドデシルフェノキシ基などが例示される。

【0014】

アリールチオ基としては、芳香環上に置換基を有していてもよく、炭素数は通常 3 ~ 60 程度であり、具体的には、フェニルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルチオ基、1 - ナフチルチオ基、2 - ナフチルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基、ピリジルチオ基、ピリダジニルチオ基、ピリミジルチオ基、ピラジルチオ基、トリアジルチオ基などが例示される。

【0015】

アリールアルキル基としては、置換基を有していてもよく、炭素数は通常 7 ~ 60 程度であり、具体的には、フェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、1 - ナフチル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、2 - ナフチル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基などが例示される。

【0016】

アリールアルコキシ基は、置換基を有していてもよく、炭素数は通常 7 ~ 60 程度であり、具体的には、フェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、1 - ナフチル - $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、2 - ナフチル - $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基などが例示される。

【0017】

アリールアルキルチオ基としては、置換基を有していてもよく、炭素数は通常 7 ~ 60 程度であり、具体的には、フェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、1 - ナフチル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、2 - ナフチル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基などが例示される。

【0018】

10

20

30

40

50

アリーールアルケニル基は、炭素数が通常 8 ~ 60 程度であり、その具体的としては、フェニル - $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル - $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル - $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、1 - ナフチル - $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、2 - ナフチル - $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル - $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキルフェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルケニル基が好ましい。

【0019】

アリーールアルキニル基は、炭素数が通常 8 ~ 60 程度であり、その具体的としては、フェニル - $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル - $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル - $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、1 - ナフチル - $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、2 - ナフチル - $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル - $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル - $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基が好ましい。

【0020】

置換アミノ基としては、アルキル基、アリーール基、アリーールアルキル基又は 1 価の複素環基から選ばれる 1 又は 2 個の基で置換されたアミノ基が挙げられ、該アルキル基、アリーール基、アリーールアルキル基又は 1 価の複素環基は置換基を有していてもよい。置換アミノ基の炭素数は該置換基の炭素数を含めないで通常 1 ~ 60 程度であり、好ましくは炭素数 2 ~ 48 である。

具体的には、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、t - ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2 - エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7 - ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、ジシクロペンチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ピロリジル基、ピペリジル基、ジトリフルオロメチルアミノ基、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミノ基、1 - ナフチルアミノ基、2 - ナフチルアミノ基、ペンタフルオロフェニルアミノ基、ピリジルアミノ基、ピリダジニルアミノ基、ピリミジルアミノ基、ピラジルアミノ基、トリアジルアミノ基、フェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基、1 - ナフチル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、2 - ナフチル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基などが例示される。

【0021】

置換シリル基としては、アルキル基、アリーール基、アリーールアルキル基又は 1 価の複素環基から選ばれる 1、2 又は 3 個の基で置換されたシリル基が挙げられる。置換シリル基の炭素数は通常 1 ~ 60 程度であり、好ましくは炭素数 3 ~ 48 である。なお該アルキル基、アリーール基、アリーールアルキル基又は 1 価の複素環基は置換基を有していてもよい。

具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリ - イソプロピルシリル基、ジメチル - イソプロピルシリル基、ジエチル - イソプロピルシリル基、t - ブチルシリルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2 - エチルヘキシル - ジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7 - ジメチルオクチル - ジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基、フェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、1 - ナフチル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、2 - ナフチル - $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、フェニル

10

20

30

40

50

- $C_{11} \sim C_{12}$ アルキルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリ - *p* - キシリルシリル基、トリベンジルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、*t* - ブチルジフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基などが例示される。

【0022】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示される。

【0023】

アシル基は、炭素数が通常 2 ~ 20 程度であり、好ましくは炭素数 2 ~ 18 であり、その具体例としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基、ペンタフルオロベンゾイル基などが例示される。

10

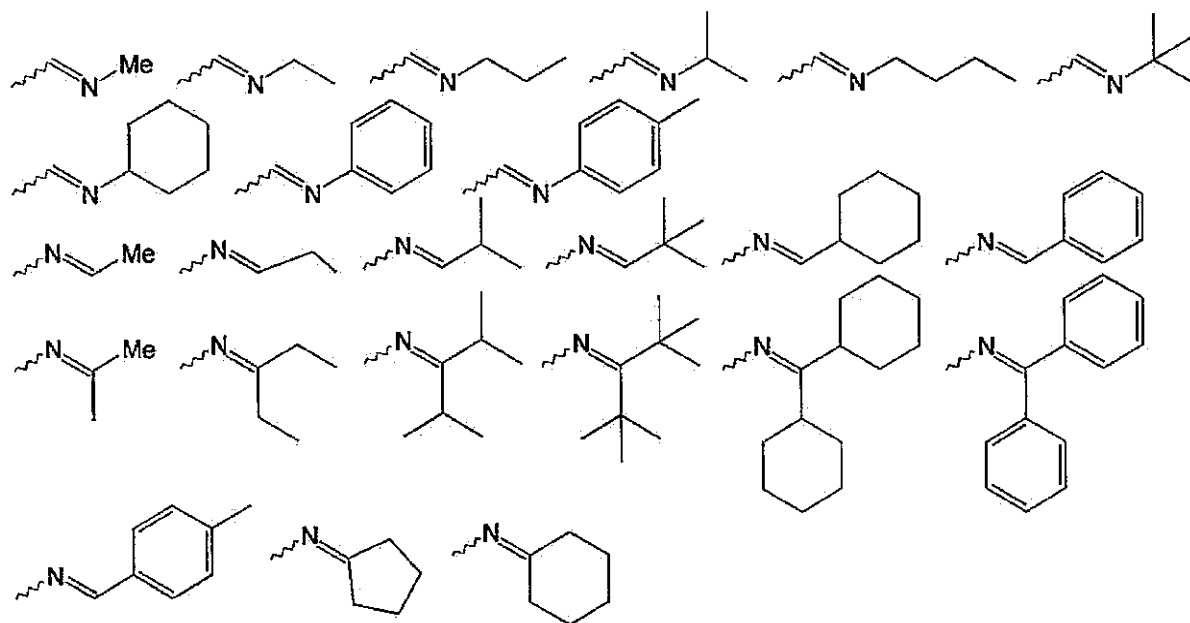
【0024】

アシルオキシ基は、炭素数が通常 2 ~ 20 程度であり、好ましくは炭素数 2 ~ 18 であり、その具体例としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、ペンタフルオロベンゾイルオキシ基などが例示される。

【0025】

イミン残基は、炭素数 2 ~ 20 程度であり、好ましくは炭素数 2 ~ 18 であり、その具体例としては、以下の構造式で示される基などが例示される。

【化 3】



20

30

【0026】

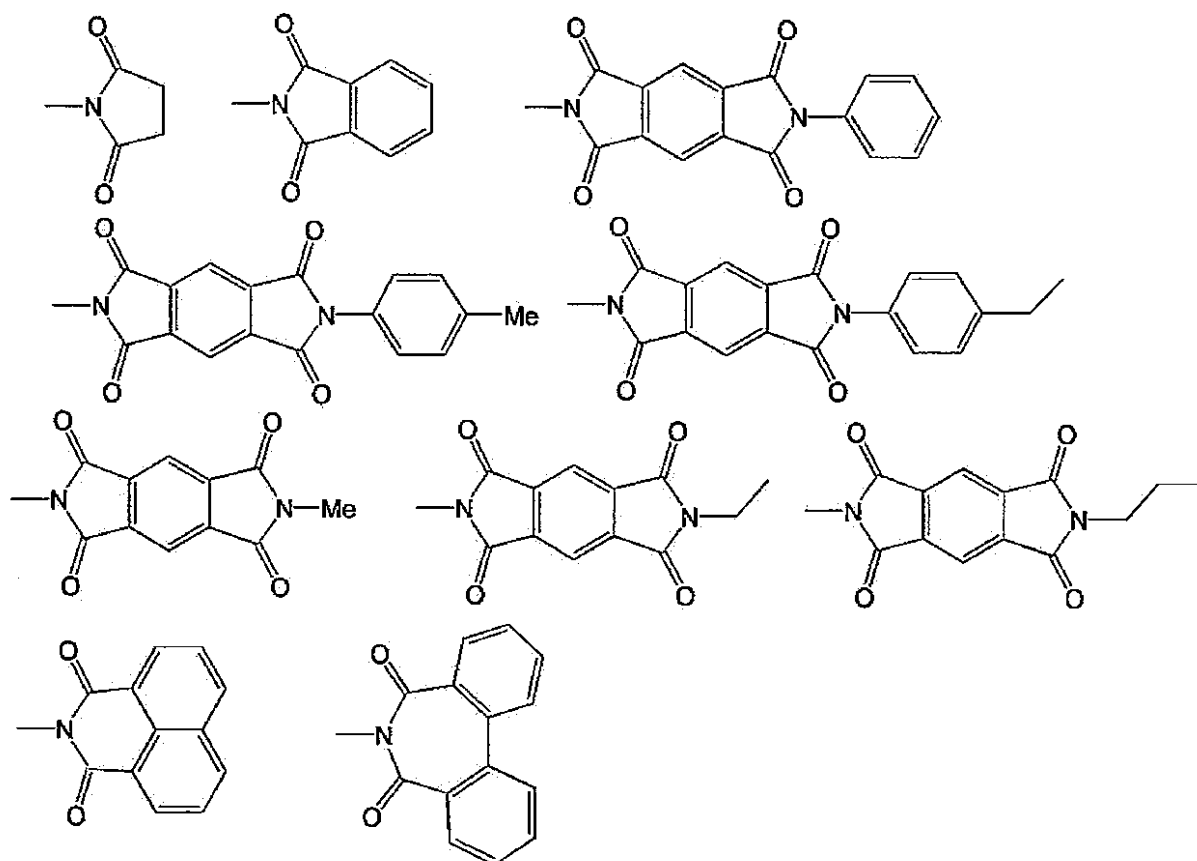
アミド基は、炭素数が通常 2 ~ 20 程度であり、好ましくは炭素数 2 ~ 18 であり、その具体例としては、ホルムアミド基、アセトアミド基、プロピオアミド基、ブチロアミド基、ベンズアミド基、トリフルオロアセトアミド基、ペンタフルオロベンズアミド基、ジホルムアミド基、ジアセトアミド基、ジプロピオアミド基、ジブチロアミド基、ジベンズアミド基、ジトリフルオロアセトアミド基、ジペンタフルオロベンズアミド基などが例示される。

40

【0027】

酸イミド基は、酸イミドからその窒素原子に結合した水素原子を除いて得られる残基が挙げられ、炭素数が 4 ~ 20 程度であり、具体的には以下に示す基などが例示される。

【化 4】



10

20

【0028】

1 価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子 1 個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は通常 4 ~ 60 程度であり、好ましくは 4 ~ 20 である。なお、複素環基の炭素数には、置換基の炭素数は含まれない。ここに複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素等のヘテロ原子を環内に含むものをいう。具体的には、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基、ピペリジル基、キノリル基、イソキノリル基などが例示され、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基が好ましい。

30

【0029】

置換カルボキシル基は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は 1 価の複素環基で置換されたカルボキシル基をいい、炭素数が通常 2 ~ 60 程度であり、好ましくは炭素数 2 ~ 48 であり、その具体例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシロキシカルボニル基、シクロヘキシロキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシロキシカルボニル基、ノニルオキシカルボニル基、デシロキシカルボニル基、3, 7-ジメチルオクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、ペンタフルオロエトキシカルボニル基、パーフルオロブトキシカルボニル基、パーフルオロヘキシルオキシカルボニル基、パーフルオロオクチルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基、ピリジルオキシカルボニル基、などが挙げられる。なお該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は 1 価の複素環基は置換基を有していてもよい。置換カルボキシル基の炭素数には該置換基の炭素数は含まれない。

40

【0030】

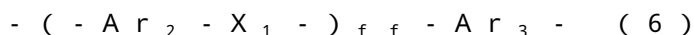
50

上記式(1)で示される繰り返し単位の合計の量は、本発明で用いられる高分子化合物が有する全繰り返し単位の合計の通常1モル%以上100モル%以下であり、好ましくは、10モル%以上90モル%以下である。

本発明で用いられる高分子化合物が発光材料として用いられる時は、(1)で示される繰り返し単位の合計の量は、50モル%以下が好ましく、電荷注入輸送材料として用いられる時は、30モル%以上が好ましい。

【0031】

本発明の高分子化合物は、上記式(1)以外の繰り返し単位を含むことができ、その例として、下記式(5)、式(6)、式(7)又は式(8)で示される繰り返し単位が挙げられる。



(式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 及び Ar_4 は、それぞれ独立に、アリーレン基、2価の複素環基又は金属錯体構造を有する2価の基を表す。 X_1 、 X_2 及び X_3 は、それぞれ独立に、 $-CR_9=CR_{10}-$ 、 $-C-C-$ 、 $-N(R_{11})-$ 、又は $-(SiR_{12}R_{13})_m-$ を表す。 R_9 及び R_{10} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基又はシアノ基を表す。 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、アリールアルキル基又は置換アミノ基を示す。 f は1又は2を表す。 m は1~12の整数を表す。 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。)

【0032】

ここでアリーレン基とは、芳香族炭化水素から、水素原子2個を除いた原子団であり、縮合環をもつもの、独立したベンゼン環又は縮合環2個以上が直接又はビニレン等の基を介して結合したものも含まれる。アリーレン基は置換基を有していてもよい。

置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基、シアノ基が挙げられる。

アリーレン基における置換基を除いた部分の炭素数は通常6~60程度であり、好ましくは6~20である。また、アリーレン基の置換基を含めた全炭素数は、通常6~100程度である。

アリーレン基としては、フェニレン基(例えば、下式1~3)、ナフタレンジイル基(下式4~13)、アントラセン-ジイル基(下式14~19)、ピフェニル-ジイル基(下式20~25)、フルオレン-ジイル基(下式36~38)、ターフェニル-ジイル基(下式26~28)、縮合環化合物基(下式29~35)、スチルベン-ジイル(下式D-1~D-4)、ジスチルベン-ジイル(下式E及びF)などが例示される。中でもフェニレン基、ピフェニレン基、フルオレン-ジイル基、スチルベン-ジイル基が好ましい。

【0033】

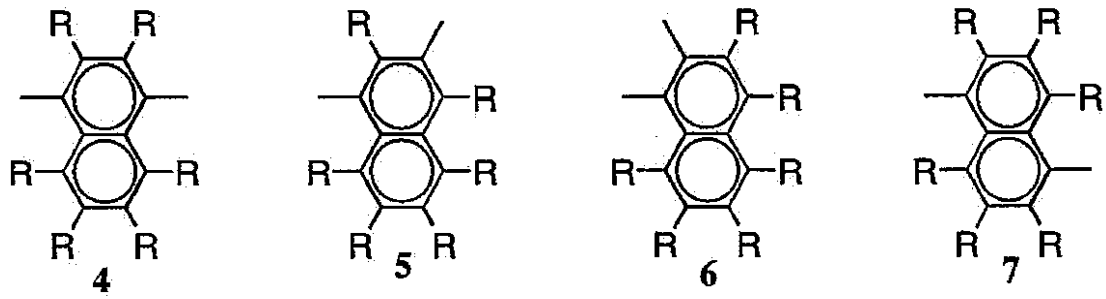
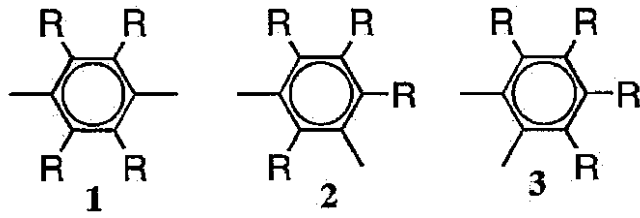
10

20

30

40

【化 5】

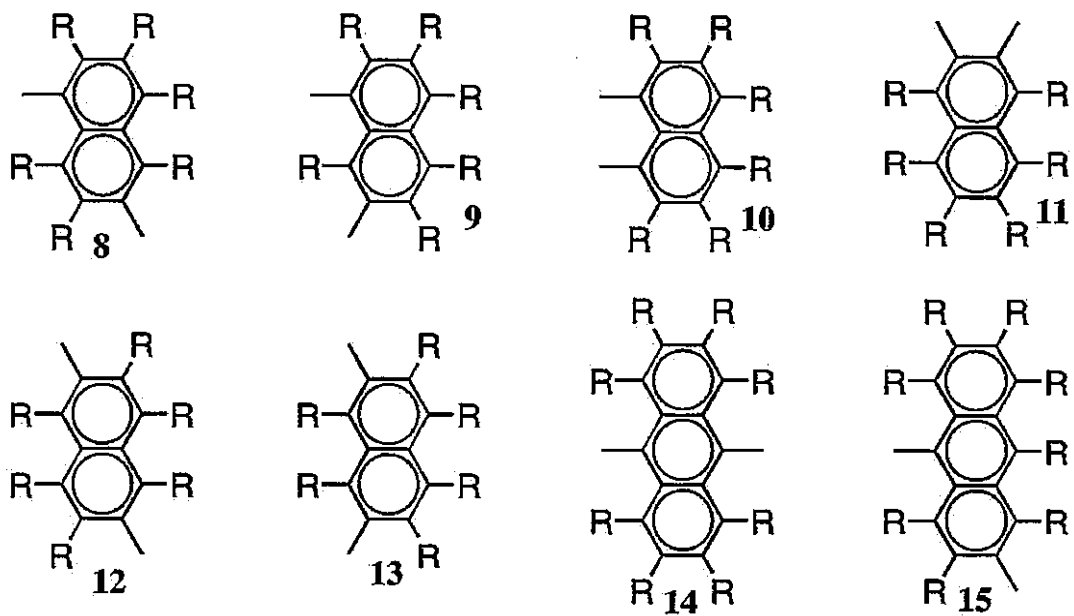


10

【 0 0 3 4 】

【化 6】

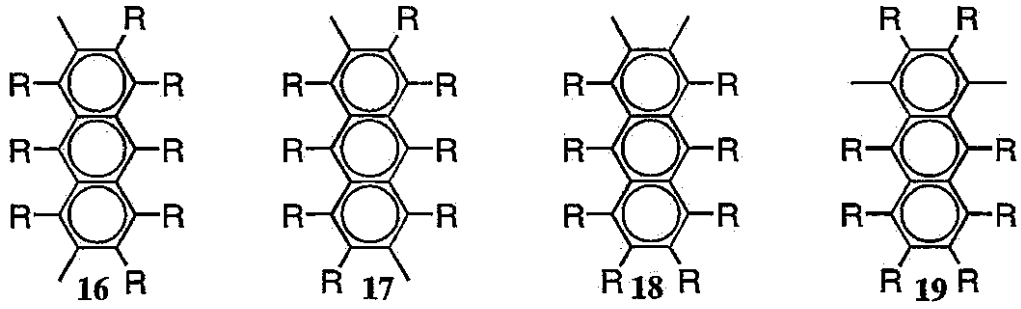
20



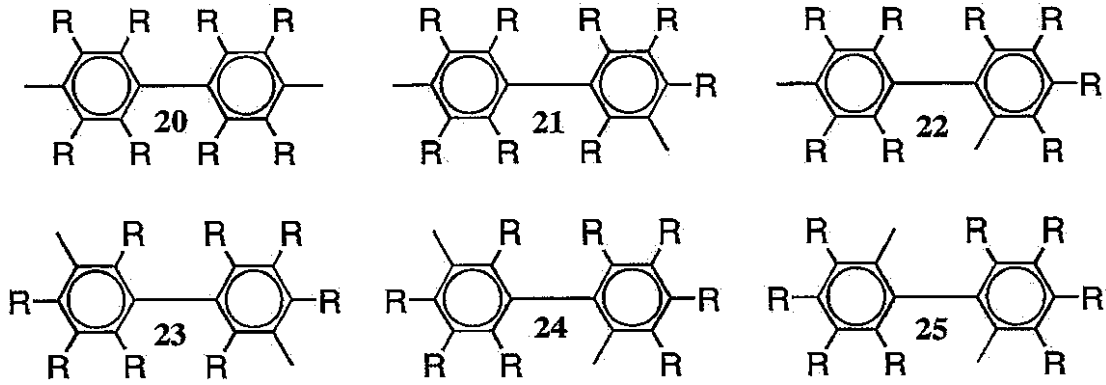
30

【 0 0 3 5 】

【化 7】



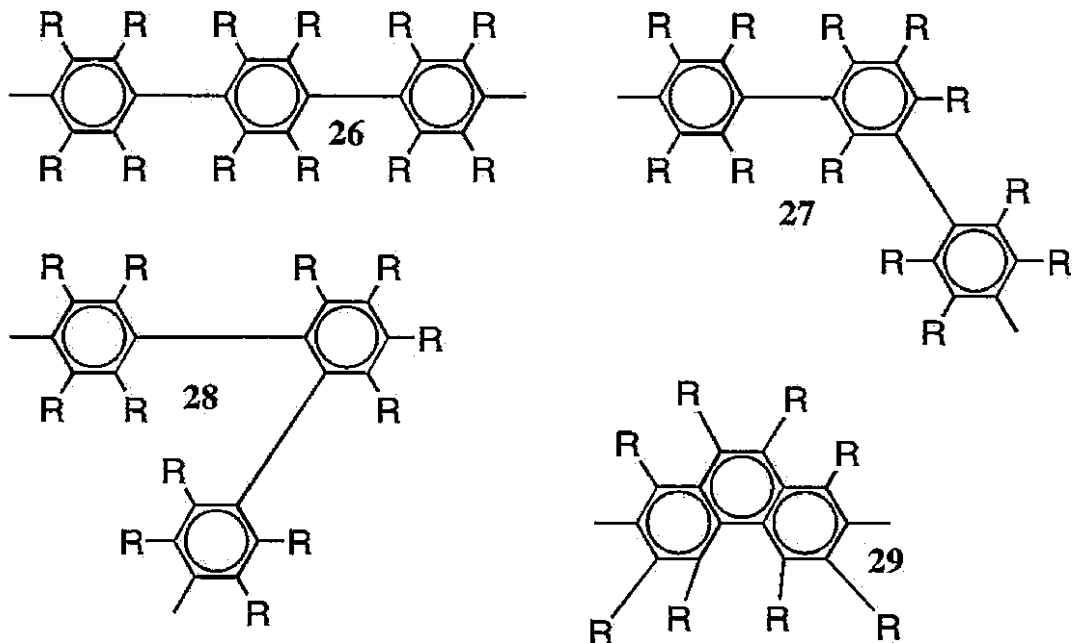
10



20

【 0 0 3 6 】

【化 8】

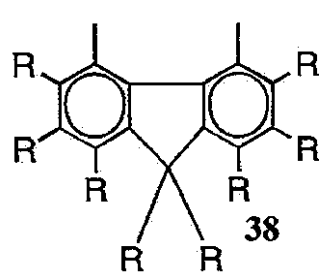
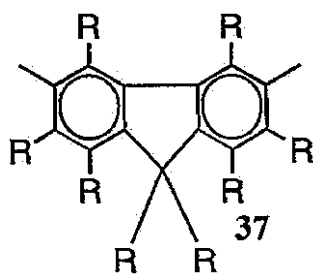
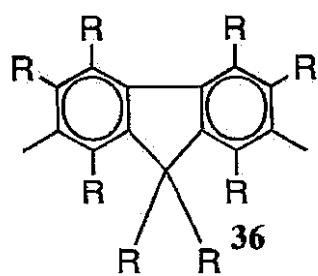
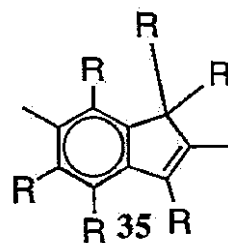
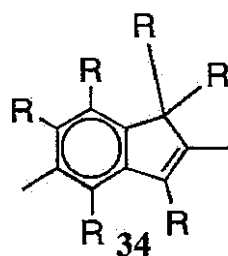
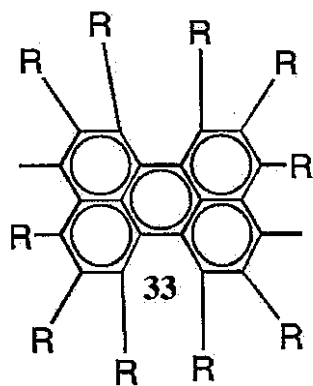
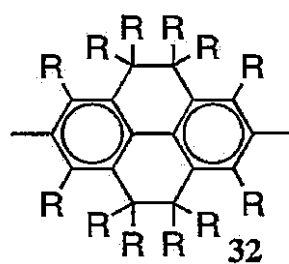
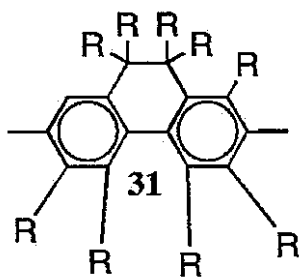
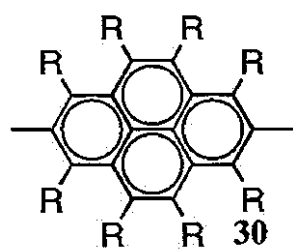


30

40

【 0 0 3 7 】

【化 9】



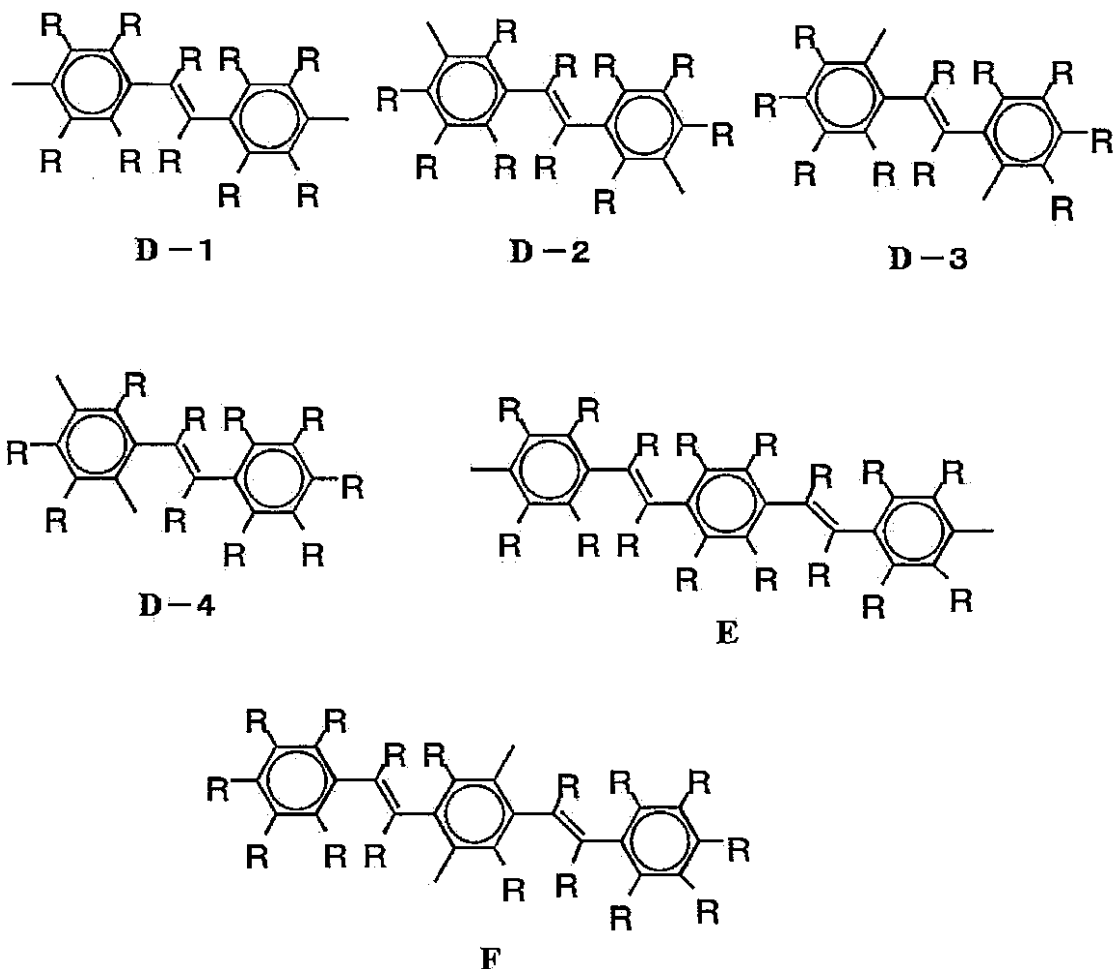
10

20

30

【 0 0 3 8 】

【化 10】



10

20

30

【0039】

また、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 及び Ar_4 における 2 価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子 2 個を除いた残りの原子団をいい、該基は置換基を有していてもよい。

ここに複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ヒ素などのヘテロ原子を環内に含むものをいう。2 価の複素環基の中では、芳香族複素環基が好ましい。

置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基、シアノ基が挙げられる。

40

2 価の複素環基における置換基を除いた部分の炭素数は通常 3 ~ 60 程度である。また、2 価の複素環基の置換基を含めた全炭素数は、通常 3 ~ 100 程度である。

【0040】

2 価の複素環基としては、例えば以下のものが挙げられる。

ヘテロ原子として、窒素を含む 2 価の複素環基：ピリジン-2-イル基（下式 39 ~ 44）、ジアザフェニレン基（下式 45 ~ 48）、キノリン-2-イル基（下式 49 ~ 63）、キノキサリン-2-イル基（下式 64 ~ 68）、アクリジン-2-イル基（下式 69 ~ 72）、ピペリジン-2-イル基（下式 73 ~ 75）、フェナントリン-2-イル基（下式 76 ~ 78）など

50

。

ヘテロ原子としてケイ素、窒素、セレンなどを含みフルオレン構造を有する基（下式 79 ~ 93）。

ヘテロ原子としてケイ素、窒素、硫黄、セレンなどを含む 5 員環複素環基（下式 94 ~ 98）。

ヘテロ原子としてケイ素、窒素、セレンなどを含む 5 員環縮合複素基（下式 99 ~ 108）。

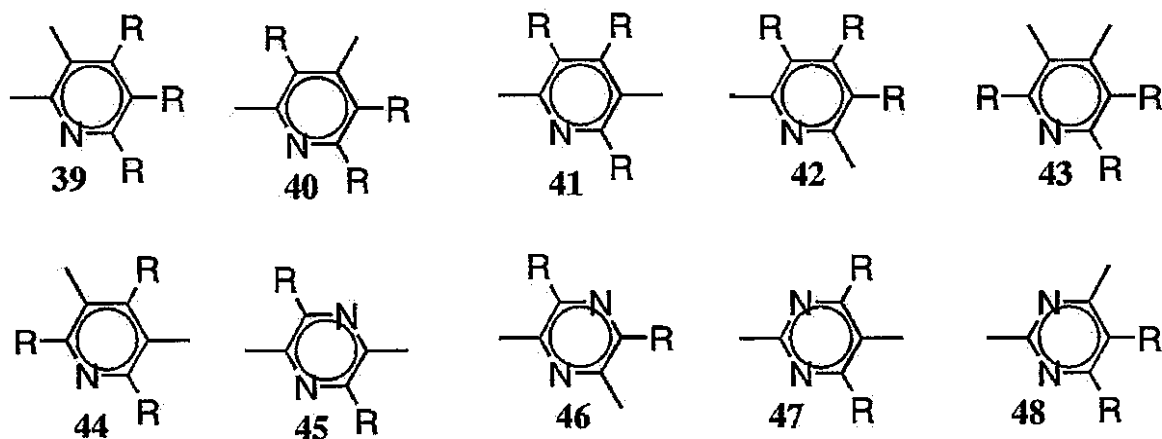
ヘテロ原子としてケイ素、窒素、硫黄、セレンなどを含む 5 員環複素環基でそのヘテロ原子の 位で結合し 2 量体やオリゴマーになっている基（下式 109 ~ 112）。

ヘテロ原子としてケイ素、窒素、硫黄、セレンなどを含む 5 員環複素環基でそのヘテロ原子の 位でフェニル基に結合している基（下式 113 ~ 119）。

ヘテロ原子として酸素、窒素、硫黄などを含む 5 員環縮合複素環基にフェニル基やフリル基、チエニル基が置換した基（下式 120 ~ 125）。

【 0 0 4 1 】

【 化 1 1 】

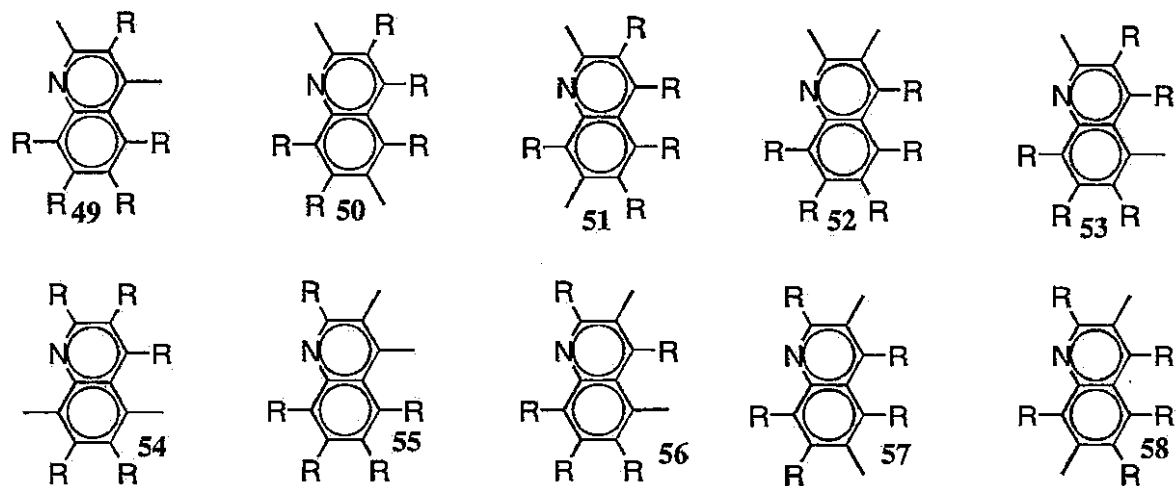


20

30

【 0 0 4 2 】

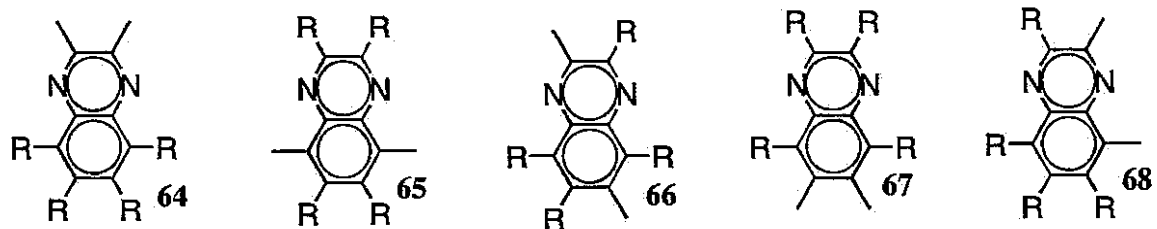
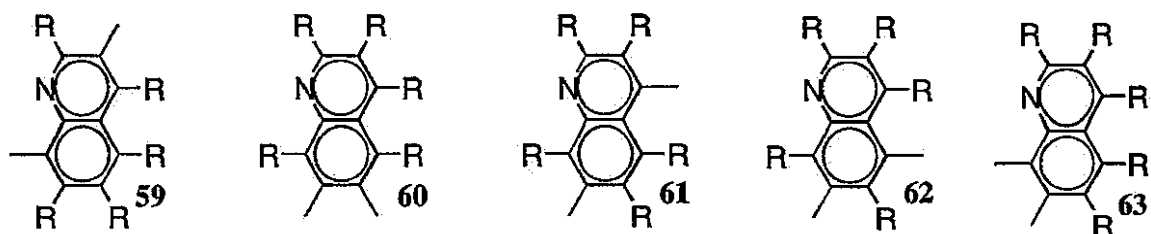
【 化 1 2 】



40

【 0 0 4 3 】

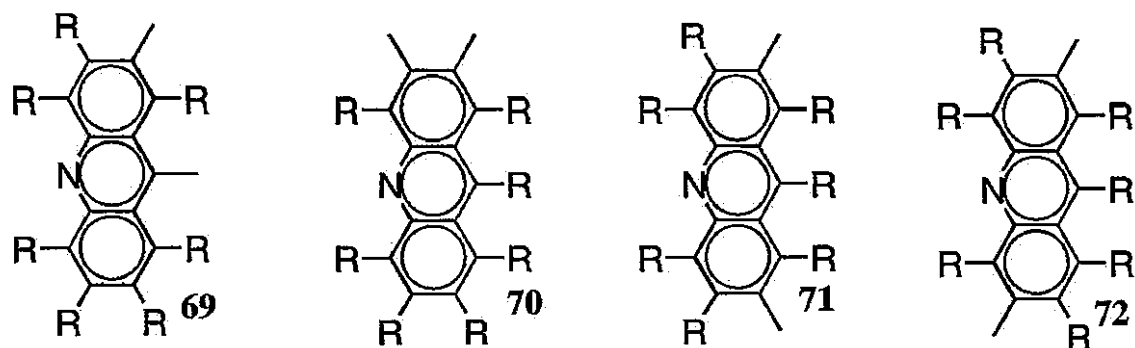
【化 1 3】



10

【 0 0 4 4 】

【化 1 4】

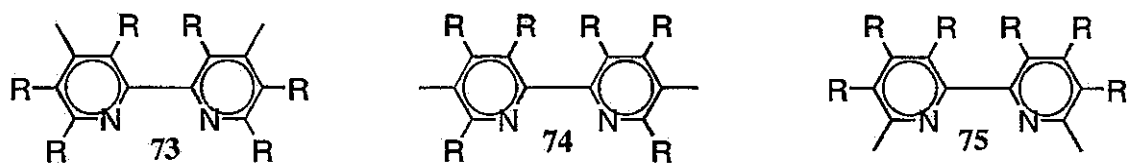


20

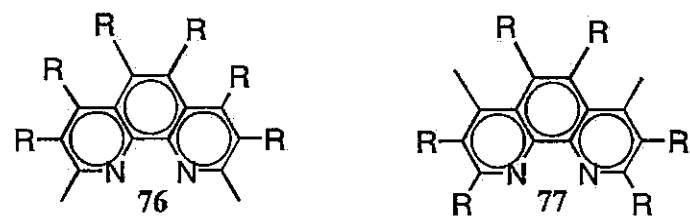
30

【 0 0 4 5 】

【化 1 5】

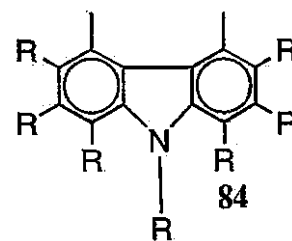
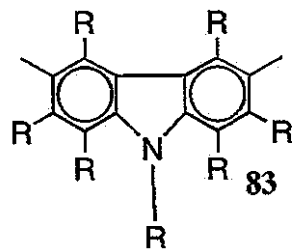
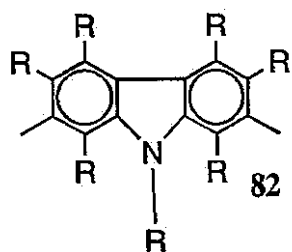
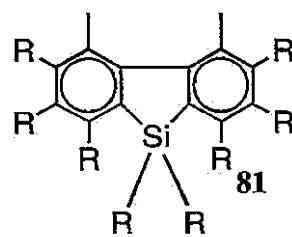
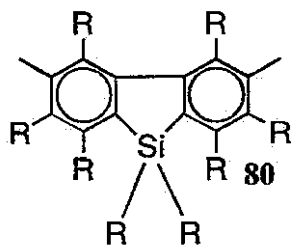
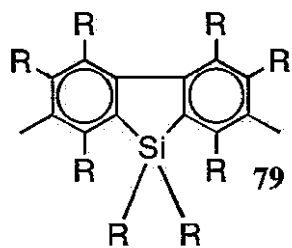


40



【 0 0 4 6 】

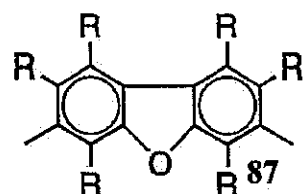
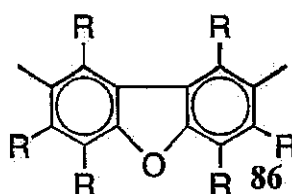
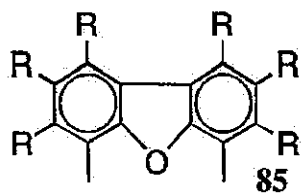
【化 1 6】



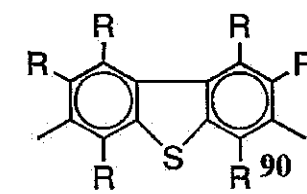
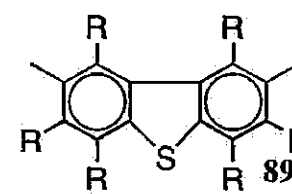
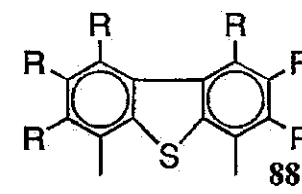
10

【 0 0 4 7】

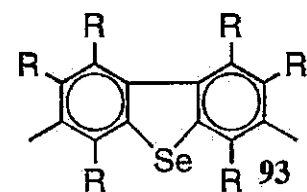
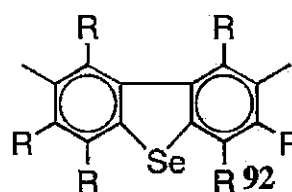
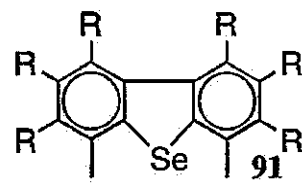
【化 1 7】



20

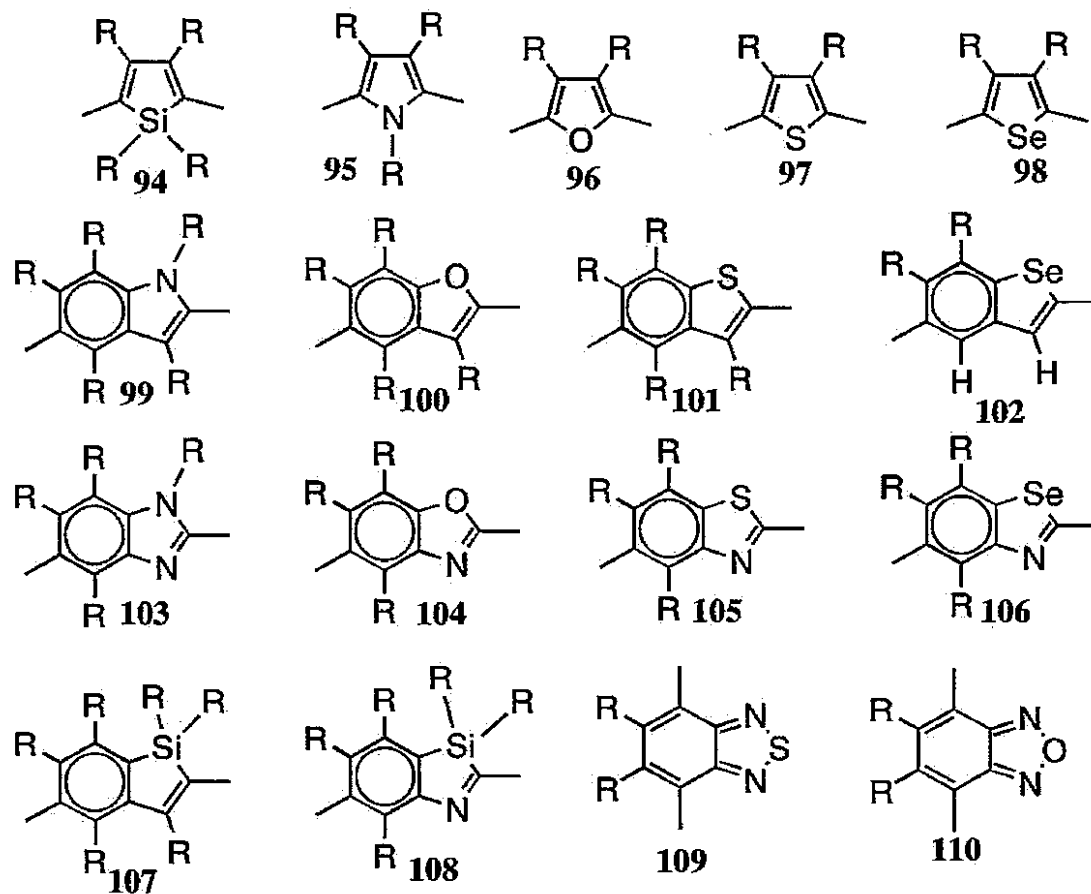


30



【 0 0 4 8】

【化 18】

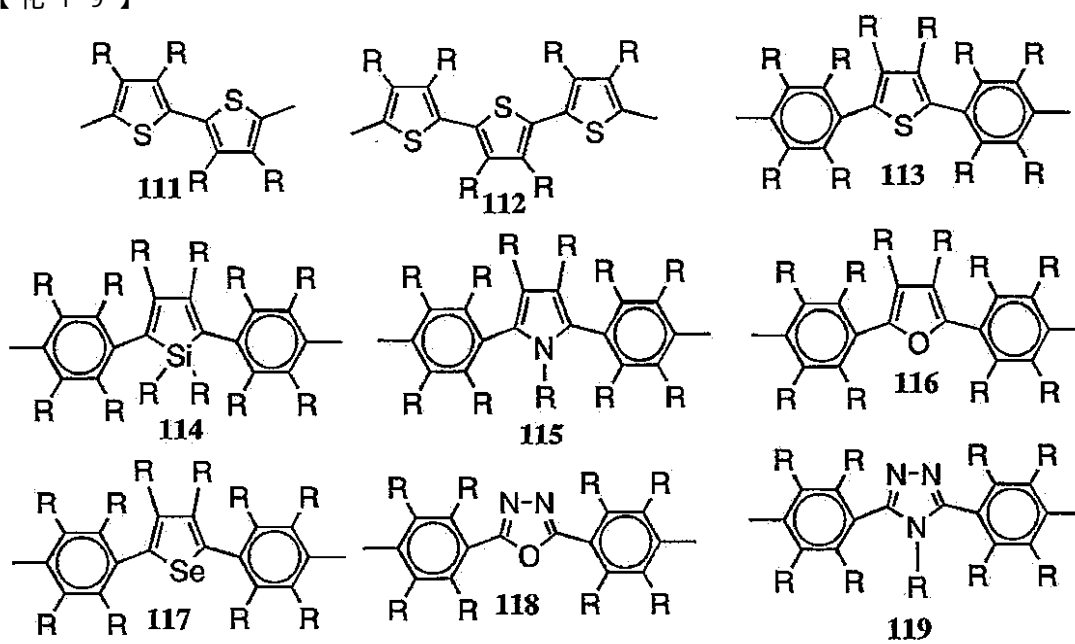


10

20

【0049】

【化 19】

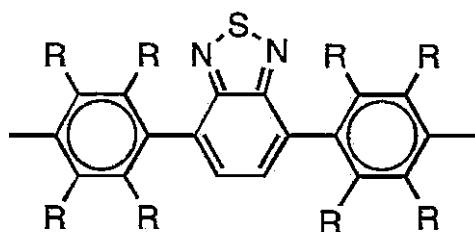


30

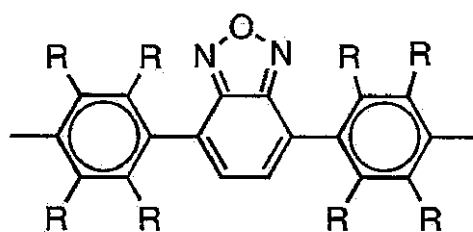
40

【0050】

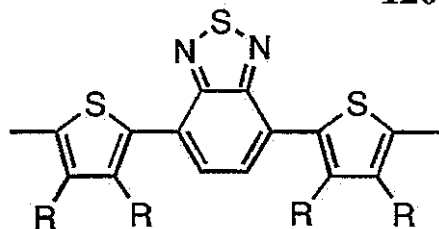
【化 2 0】



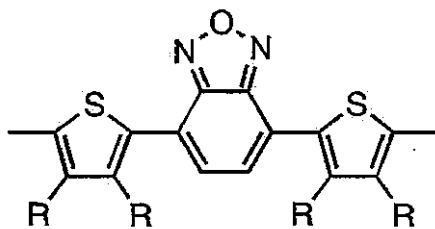
120



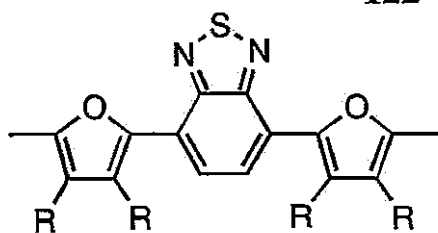
121



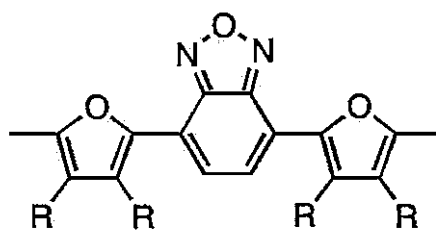
122



123



124



125

10

20

【0051】

また、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 及び Ar_4 における金属錯体構造を有する 2 価の基とは、有機配位子を有する金属錯体の有機配位子から水素原子を 2 個除いた残りの 2 価の基である。

30

該有機配位子の炭素数は、通常 4 ~ 60 程度であり、その例としては、8 - キノリノール及びその誘導体、ベンゾキノリノール及びその誘導体、2 - フェニル - ピリジン及びその誘導体、2 - フェニル - ベンゾチアゾール及びその誘導体、2 - フェニル - ベンゾキサゾール及びその誘導体、ポルフィリン及びその誘導体などが挙げられる。

また、該錯体の中心金属としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、ベリリウム、イリジウム、白金、金、ユーロピウム、テルビウムなどが挙げられる。

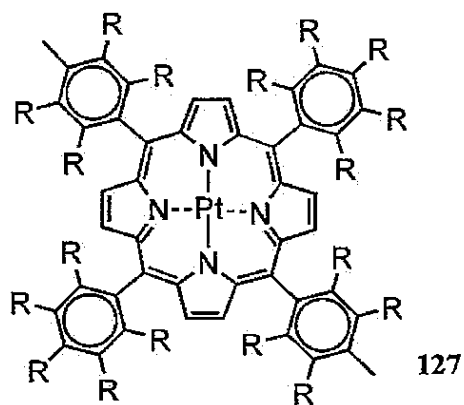
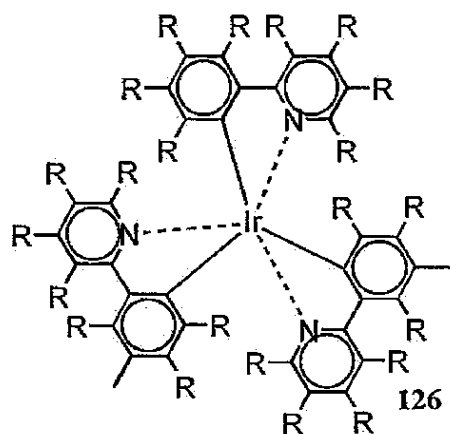
有機配位子を有する金属錯体としては、低分子の蛍光材料、燐光材料として公知の金属錯体、三重項発光錯体などが挙げられる。

【0052】

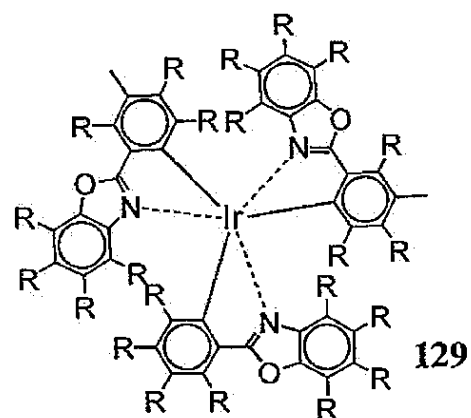
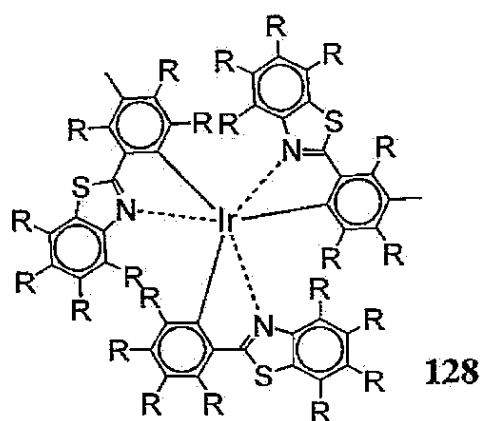
金属錯体構造を有する 2 価の基としては、具体的には、以下の式 126 ~ 132 が例示される。

40

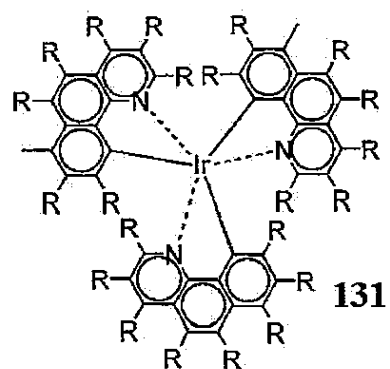
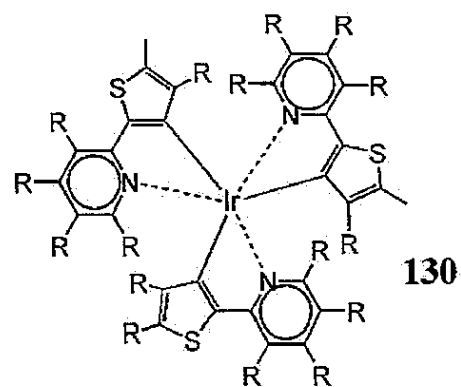
【化 2 1】



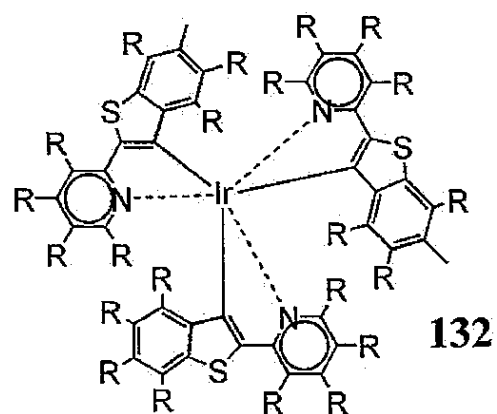
10



20



30



40

【 0 0 5 3 】

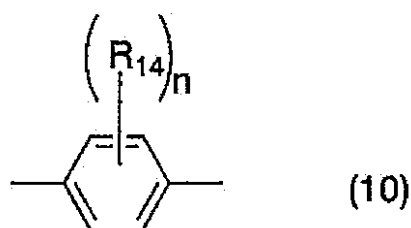
50

上記の式 1 ~ 132 において、R はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基又はシアノ基を示す。また、式 1 ~ 132 の基が有する炭素原子は、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子と置き換えられていてもよく、水素原子はフッ素原子に置換されていてもよい。

【0054】

上記式 (5) で示される繰り返し単位の中では、下記式 (10)、式 (11)、式 (12)、式 (13)、式 (14)、又は式 (15) で示される繰り返し単位が好ましい。

【化 22】

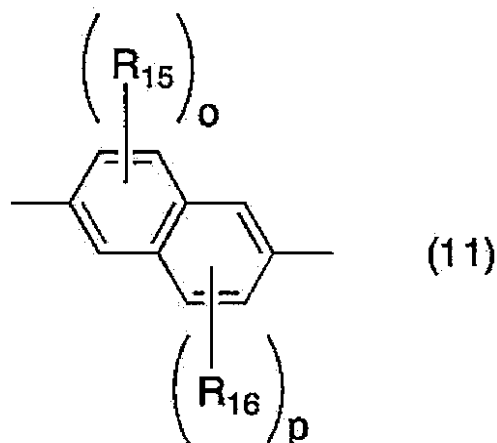


20

(式中、 R_{14} は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基又はシアノ基を示す。 n は 0 ~ 4 の整数を示す。 R_{14} が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。)

【化 23】

30



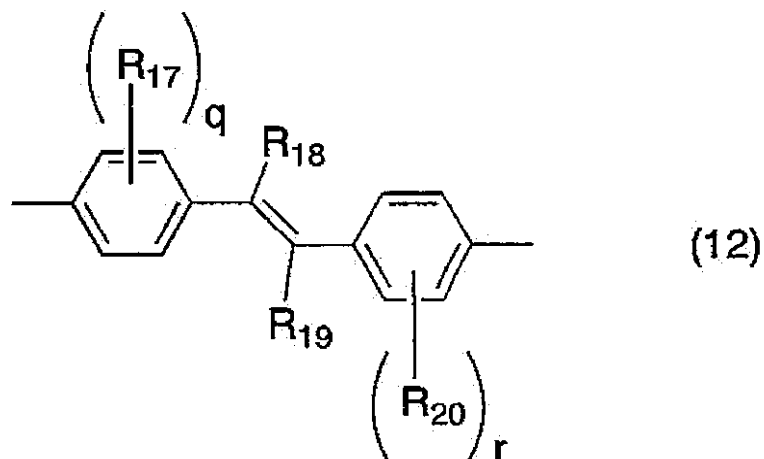
40

(式中、 R_{15} 及び R_{16} は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基又はシアノ基を示す。 o 及び p は、それぞれ独立に、0 ~ 3 の整数を示す

50

。 R_{15} 及び R_{16} がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。
。)

【化 2 4】

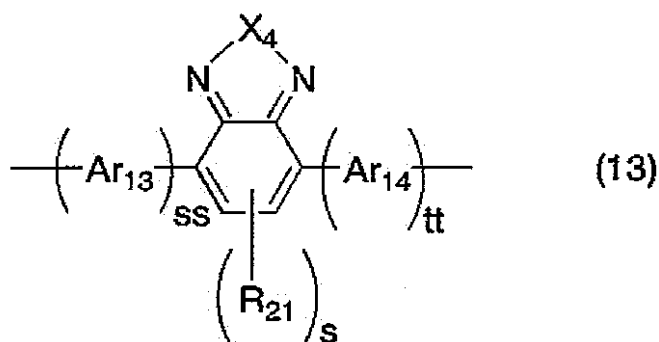


10

(式中、 R_{17} 及び R_{20} は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基又はシアノ基を示す。 q 及び r は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数を示す。
。 R_{18} 及び R_{19} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基又はシアノ基を示す。 R_{17} 及び R_{20} が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。)

20

【化 2 5】



30

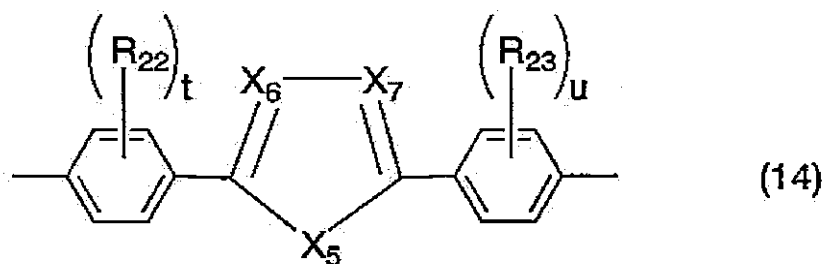
(式中、 R_{21} は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基又はシアノ基を示す。 s は 0 ~ 2 の整数を示す。 Ar_{13} 及び Ar_{14} は、それぞれ独立に、アリーレン基、2 価の複素環基又は金属錯体構造を有する 2 価の基を示す。 ss 及び tt は、それ

40

50

ぞれ独立に、0又は1を示す。 X_4 は、O、S、SO、SO₂、Se、Te、又は-C(R₃₄)=C(R₃₅)-を表す。R₅及びR₆はそれぞれ上記と同じ意味を表す。R₁が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。

【化26】



10

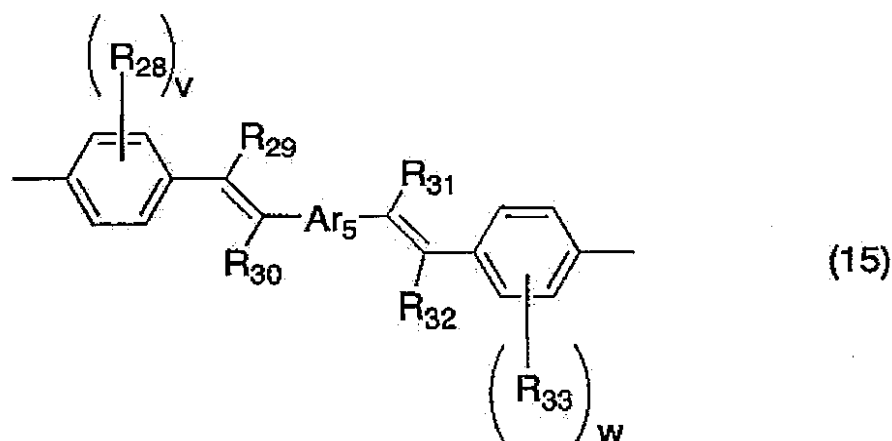
(式中、R₂₂及びR₂₅は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基又はシアノ基を示す。t及びuは、それぞれ独立に、0～4の整数を示す。X₅は、O、S、SO₂、Se、Te、N-R₂₄、又はSiR₂₅R₂₆を示す。X₆及びX₇は、それぞれ独立に、N又はC-R₂₇を示す。R₂₄、R₂₅、R₂₆及びR₂₇は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基を示す。R₂₂、R₂₃及びR₂₇が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。)

20

式(14)で示される繰り返し単位の中央の5員環の例としては、チアジアゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、チオフエン、フラン、シロールなどが挙げられる。

【0055】

【化27】



40

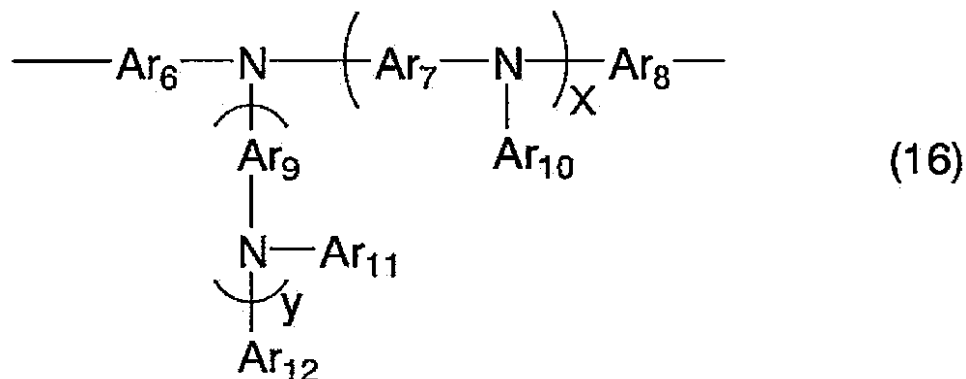
(式中、R₂₈及びR₃₃は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換

50

カルボキシル基又はシアノ基を示す。v 及び w は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数を示す。R₂₉、R₃₀、R₃₁ 及び R₃₆ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、1 価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基又はシアノ基を示す。Ar₅ はアリーレン基、2 価の複素環基又は金属錯体構造を有する 2 価の基を示す。R₂₈ 及び R₃₃ が複数存在する場合、それらは同一でも異なってもよい。）

また上記式 (6) で示される繰り返し単位の中で、下記式 (16) で示される繰り返し単位が、発光波長を変化させる観点、発光効率を高める観点及び耐熱性を向上させる観点からも好ましい。

【化 28】

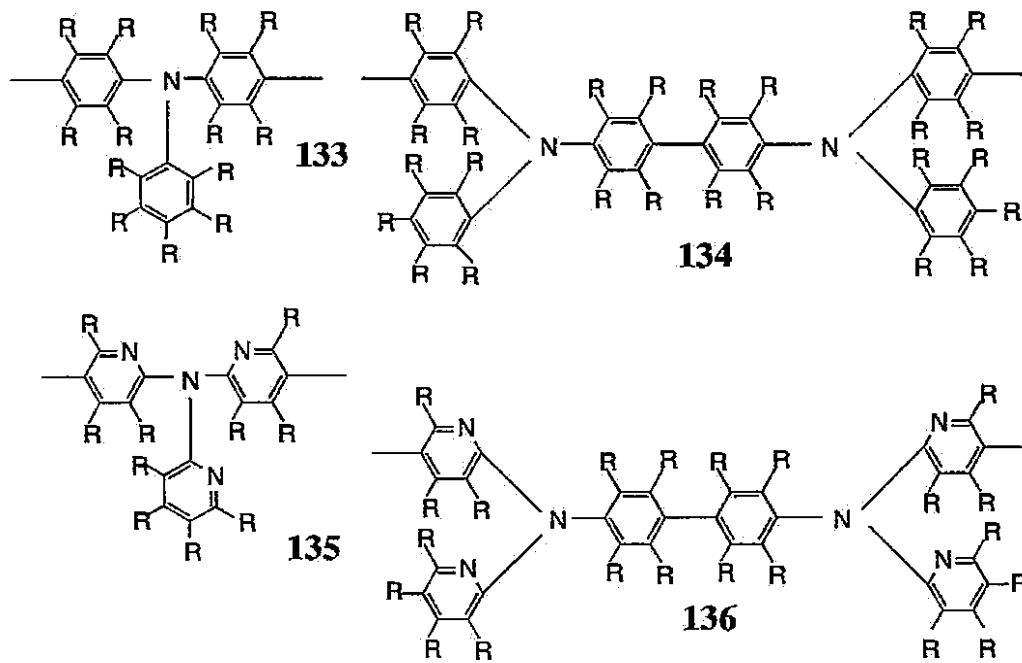


(式中、Ar₆、Ar₇、Ar₈ 及び Ar₉ は、それぞれ独立に、アリーレン基又は 2 価の複素環基を示す。Ar₁₀、Ar₁₁ 及び Ar₁₂ は、それぞれ独立に、アリール基、又は 1 価の複素環基を示す。Ar₆、Ar₇、Ar₈、Ar₉、及び Ar₁₀ は置換基を有していてもよい。x 及び y は、それぞれ独立に、0 又は 1 を示し、0 ≤ x + y ≤ 1 である。)

【0056】

上記式 (16) で示される繰り返し単位の実例としては、以下の式 133 ~ 142 で示されるものが挙げられる。

【化 2 9】

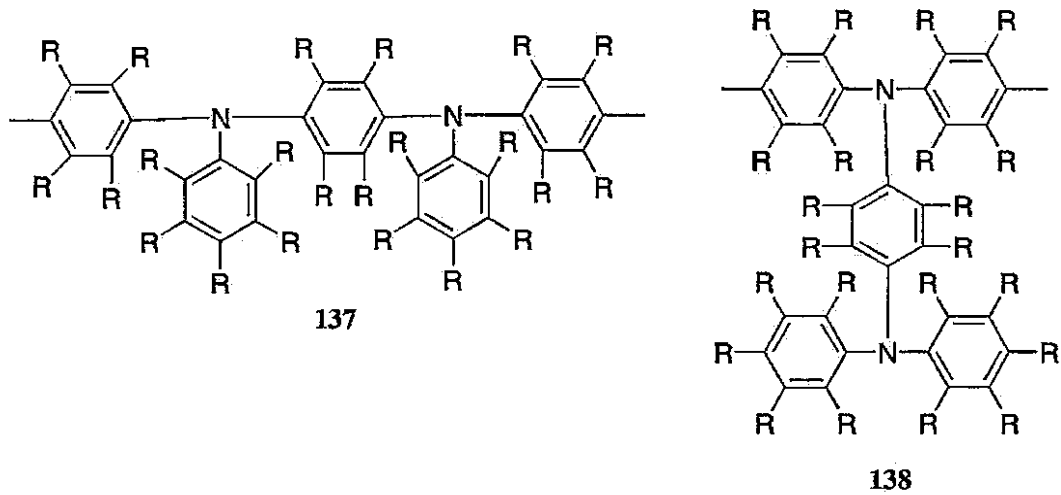


10

20

【 0 0 5 7】

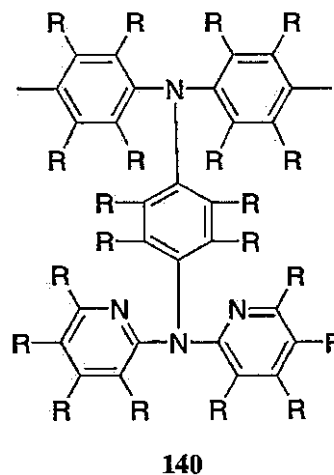
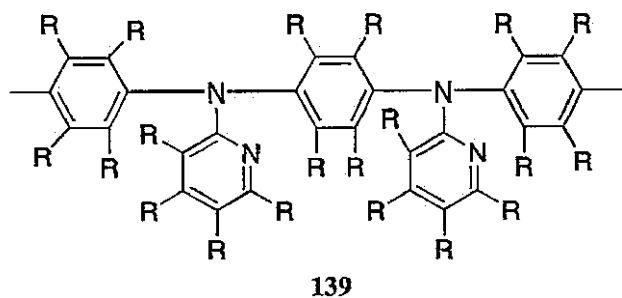
【化 3 0】



30

【 0 0 5 8】

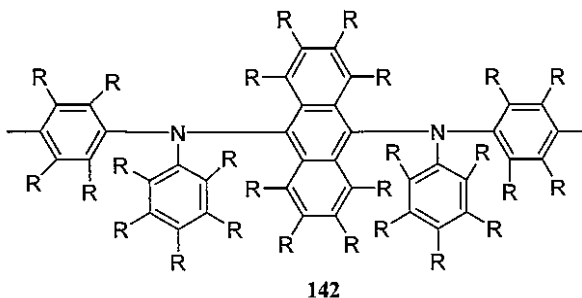
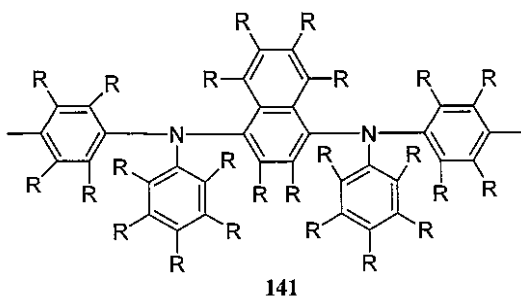
【化 3 1】



10

【 0 0 5 9】

【化 3 2】



20

【 0 0 6 0】

上記式においてRは、前記式1～132のそれと同じである。溶媒への溶解性を高めるためには、水素原子以外を1つ以上有していることが好ましく、また置換基を含めた繰り返し単位の形状の対称性が少ないことが好ましい。

上記式においてRがアルキルを含む置換基においては、高分子化合物の溶媒への溶解性を高めるために、1つ以上に環状又は分岐のあるアルキルが含まれることが好ましい。さらに、上記式においてRがアリール基や複素環基をその一部に含む場合は、それらがさらに1つ以上の置換基を有していてもよい。

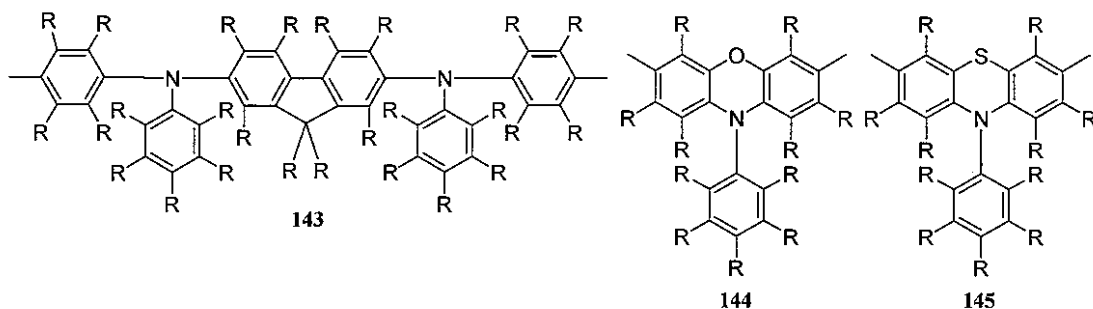
30

【 0 0 6 1】

上記式133～142において、異なる芳香環又は複素環がRで連結されていてもよい。具体例としては、以下の式143～145で示されるものが挙げられる。

40

【化 3 3】



10

【0062】

上記式 133 ~ 145 で示される構造のうち、発光波長を調節する観点から、上記式 133、上記式 134、上記式 137、上記式 138、及び上記式 141 ~ 144 で示される構造が好ましい。

【0063】

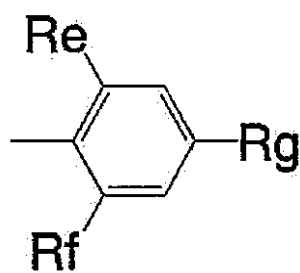
上記式 (16) で示される繰り返し単位において、 Ar_6 、 Ar_7 、 Ar_8 及び Ar_9 がそれぞれ独立にアリーレン基であり、 Ar_{10} 、 Ar_{11} 及び Ar_{12} がそれぞれ独立にアリール基を示すものが好ましい。中でも、 Ar_{10} 、 Ar_{11} 及び Ar_{12} がそれぞれ独立に、3つ以上の置換基を有するアリール基であるものが好ましく、 Ar_{10} 、 Ar_{11} 及び Ar_{12} が置換基を3つ以上有するフェニル基、3つ以上の置換基を有するナフチル基又は3つ以上の置換基を有するアントラニル基であるものがより好ましく、 Ar_{10} 、 Ar_{11} 及び Ar_{12} が置換基を3つ以上有するフェニル基であるものがさらに好ましい。

20

【0064】

中でも、 Ar_{10} 、 Ar_{11} 及び Ar_{12} が、それぞれ独立に下記式 (16-1) であり、かつ $x + y = 1$ であるものが好ましい。

【化 3 4】



(16-1)

30

40

(式中、 Re 、 Rf 及び Rg は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリーロキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリロキシ基、置換シリロキシ基、1価の複素環基又はハロゲン原子を表す。)

【0065】

より好ましくは、上記式 (16-1) において、 Re 及び Rf がそれぞれ独立に、炭素数 3 以下のアルキル基、炭素数 3 以下のアルコキシ基、炭素数 3 以下のアルキルチオ基であり、かつ Rg が炭素数 3 ~ 20 のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 3 ~ 20 のアルキルチオ基であるものが挙げられる。

50

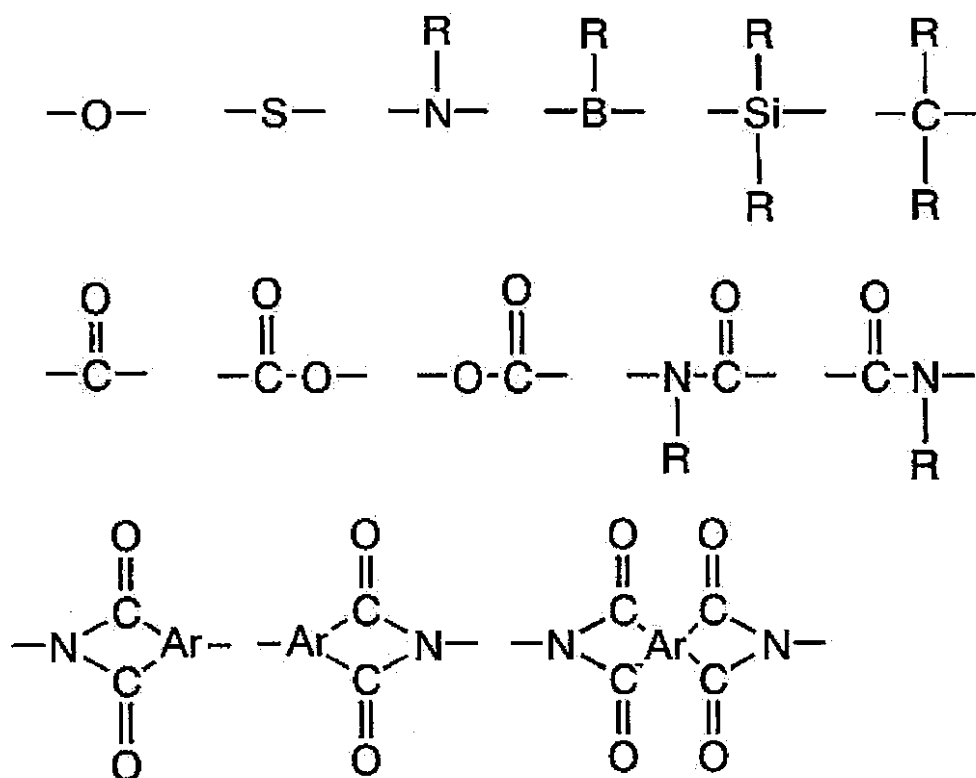
【 0 0 6 6 】

なお、本発明の高分子化合物のなかでは、実質的に上記式(1)で示される繰り返し単位からなるもの、上記式(1)と、式(5)～式(16)で示される繰り返し単位の1以上とから実質的になるものが好ましい。

また、本発明の高分子化合物においては、繰り返し単位が、非共役の単位で連結されていてもよいし、繰り返し単位にそれらの非共役部分が含まれていてもよい。結合構造としては、以下に示すもの、及び以下に示すもののうち2つ以上を組み合わせたものなどが例示される。ここで、Rは前記のものと同じ置換基から選ばれる基であり、Arは炭素数6～60個の炭化水素基を示す。

【 化 3 5 】

10



20

30

【 0 0 6 7 】

また、本発明の高分子化合物は、交互、ランダム、ブロック又はグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。蛍光の量子収率の高い高分子蛍光体を得る観点からは、完全なランダム共重合体よりもブロック性を帯びたランダム共重合体やブロック又はグラフト共重合体が好ましい。主鎖に枝分かれがあり、末端部が3つ以上ある場合やデンドリマーも本発明の高分子化合物に含まれる。

40

【 0 0 6 8 】

また、本発明の高分子化合物の末端基に重合活性基がそのまま残っていると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるので、安定な基で保護されていてもよい。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものが好ましく、例えば、炭素-炭素結合を介してアリール基又は複素環基と結合している構造が例示される。具体的には、特開平9-45478号公報の化10に記載の置換基等が例示される。

【 0 0 6 9 】

本発明の高分子化合物のポリスチレン換算の重量平均分子量は通常 $10^3 \sim 10^8$ 程度

50

であり、好ましくは $10^4 \sim 10^6$ である。

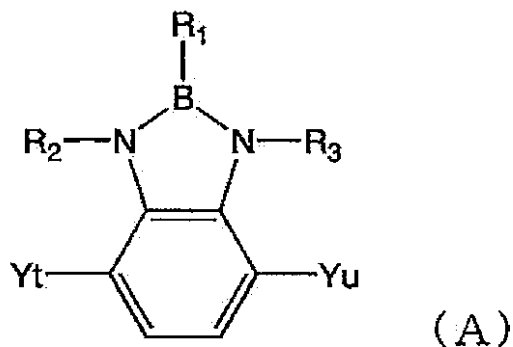
【0070】

高分子化合物に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、*n*-ブチルベンゼンなどが例示される。高分子化合物の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1重量%以上溶解させることができる。

【0071】

次に、本発明の高分子化合物の製造方法について説明する。本発明の高分子化合物は、下式に示す化合物(A)を重合させることで製造できる。

【化36】



10

20

(式中、 Y_t 及び Y_u は、それぞれ独立に、重合に関与する置換基を表し、 R_1 、 R_2 及び R_3 は前記と同じ意味を表す。)

重合の態様としては縮合重合が好ましい。

本発明の高分子化合物が、上記式(1)以外の繰り返し単位を含む共重合体の場合、該共重合体は、例えば、原料として、(A)に加えて、上記式(1)以外の繰り返し単位(例えば、上記式(5)、式(6)、式(7)又は式(8)で示される繰り返し単位)の結合手に重合に関与する置換基が結合してなる化合物を用いて重合させることにより製造できる。

30

【0072】

重合に関与する置換基としては、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、 $-B(OH)_2$ 、ホルミル基、シアノ基、ビニル基等が挙げられる。

【0073】

重合に関与する置換基として好ましい置換基は重合反応の種類によって異なるが、例えばYamamotoカップリング反応など0価ニッケル錯体を用いる場合には、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基又はアリールアルキルスルホネート基が挙げられる。またSuzukiカップリング反応などニッケル触媒又はパラジウム触媒を用いる場合には、アルキルスルホネート基、ハロゲン原子、ホウ酸エステル基、 $-B(OH)_2$ などが挙げられる。

40

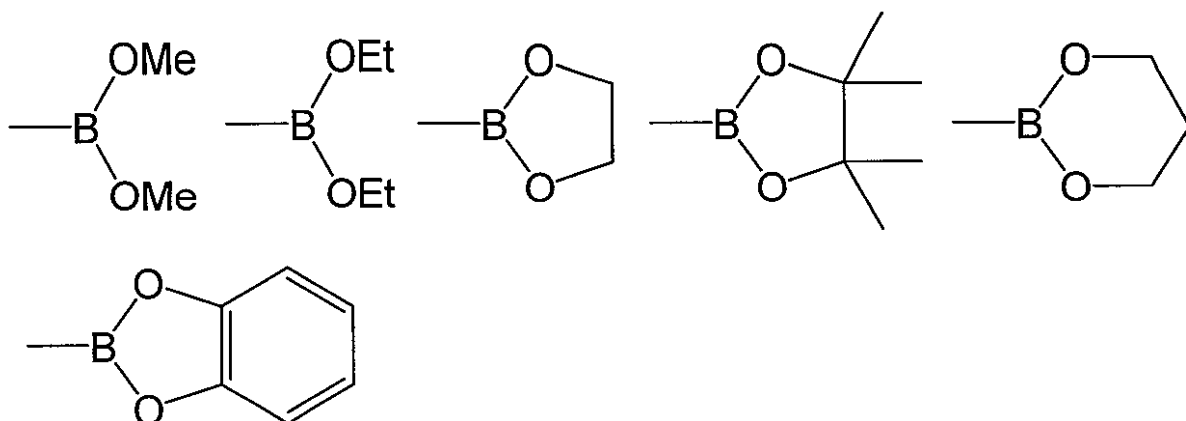
【0074】

ここにハロゲン原子としては、臭素原子又はヨウ素原子が好ましい。

【0075】

ホウ酸エステル基としては、下記式：

【化 3 7】



10

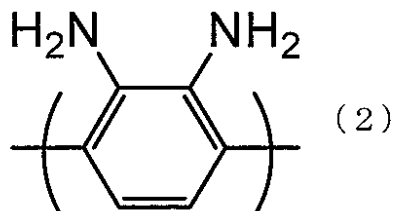
(式中、Me はメチル基を表し、Et はエチル基を表す。)
で表される基等が例示される。

20

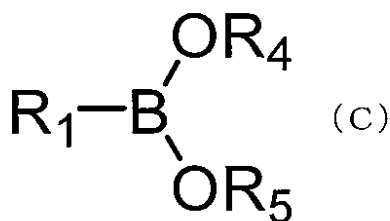
【0076】

また、本発明の高分子化合物は、下記式(2)に示される構造を含む高分子化合物と下記式(C)に示す化合物とを反応することでも製造できる。

【化 3 8】



30



40

(式中、 R_1 は前記と同じ意味を表し、 R_4 及び R_5 はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を示すか、または一緒になって環を形成している。)

ここに置換基としては、メチル基、エチル基等のアルキル基が挙げられる。

【0077】

上記式(2)で示される繰り返し単位の合計の量は、上記式(2)に示される構造を含む高分子化合物が有する全繰り返し単位の合計の通常1モル%以上100モル%以下であり、好ましくは、10モル%以上90モル%以下である。

上記式(2)に示される構造を含む高分子化合物が、上記式(1)以外の繰り返し単位を含む場合、その例として、上記式(5)、式(6)、式(7)又は式(8)で示される

50

繰り返し単位が挙げられる。

上記式(2)に示される構造を含む高分子化合物と上記式(C)で示される化合物との反応は、上記式(2)に示される繰り返し単位のモル数(K)と、上記式(C)で示される化合物のモル数(J)の比が実質的に1(通常 K/J は0.5~1.3の範囲)であることが好ましい。

上記式(2)に示される構造を含む高分子化合物と上記式(C)で示される化合物との反応は、具体的には、該高分子化合物と該化合物とを、必要に応じ、有機溶媒に溶解し、有機溶媒の融点以上沸点以下で行うことができる。

反応は、通常アルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気下で行われる。反応時間は、通常0.5~120時間程度であるが、製造コストの点から、100時間以内が好ましく、更に好ましくは、80時間以内である。

10

反応温度は、通常0~200程度であるが、高収率、低加熱費の点から、20~150が好ましい。

反応終了後、生成物を、必要に応じ、酸洗浄、アルカリ洗浄、中和、水洗浄、有機溶媒洗浄、再沈殿、遠心分離、抽出、カラムクロマトグラフィー等の慣用の分離操作、精製操作、乾燥その他の操作に供してもよい。

【0078】

上記式(C)で、 R_1 で示される置換基は、アルキル基及びアリール基から選ばれることが好ましく、アリール基がより好ましい。

【0079】

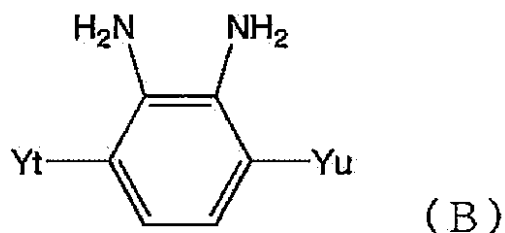
20

上記式(C)の化合物としては、 $R_1-B(OH)_2$ 、 R_1 に上に例示したホウ酸エステル基とが結合した化合物が挙げられる。

【0080】

ここで、上記式(2)に示される構造を含む高分子化合物は、下記式(B)で示される化合物を重合することで製造できる。

【化39】



30

(式中、 Y_t 及び Y_u は前記と同じ意味を表す。)

【0081】

本発明の高分子化合物の縮合重合による製造において、主鎖に二重結合を生成させる場合は、例えば、ビニル基を有する化合物とハロゲン原子を有する化合物とのHec k反応が利用できる。あるいは、本発明の高分子化合物の縮合重合による製造において主鎖に三重結合を生成させる場合には、例えば、Hec k反応、Sonogashira反応が利用できる。

40

また、二重結合や三重結合を生成させない場合には、例えば該当するモノマーをSuzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、Ni(0)錯体により重合する方法、 $FeCl_3$ 等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化重合する方法、又は適当な脱離基を有する中間体高分子の分解による方法などが例示される。

【0082】

なお、上記式(A)で示される化合物は、上記式(B)で示される化合物と上記式(C)

50

）で示される化合物とを反応させることにより製造できる。

上記式（C）で、 R_1 で示される置換基は、アルキル基及びアリール基から選ばれることが好ましい。

【0083】

次に、本発明の高分子LEDについて説明する。

本発明の高分子LEDは、陽極及び陰極からなる電極間に、有機層を有し、該有機層が本発明の高分子化合物又は本発明の組成物を含むことを特徴とする。

高分子化合物を含む層（有機層）は、発光層、正孔輸送層、電子輸送層等のいずれであってもよいが、発光層であることが好ましい。

【0084】

ここに、発光層とは、発光する機能を有する層をいい、正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層をいい、電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層をいう。なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に2層以上用いてもよい。

【0085】

高分子化合物を含む層が発光層である場合、該発光層がさらに正孔輸送材料、電子輸送材料又は発光材料を含んでもよい。ここで、発光材料とは、蛍光及び／又は燐光を示す材料のことを示す。

【0086】

本発明の高分子化合物と正孔輸送材料とを混合する場合には、全有機材料に対して、正孔輸送材料の混合割合は1wt%～80wt%であり、好ましくは5wt%～60wt%である。本発明で用いられる高分子化合物に電子輸送材料を混合する場合には、全有機材料に対して電子輸送材料の混合割合は1wt%～80wt%であり、好ましくは5wt%～60wt%である。さらに、本発明で用いられる高分子化合物に発光材料を混合する場合には、全有機材料に対して発光材料の混合割合は1wt%～80wt%であり、好ましくは5wt%～60wt%である。本発明で用いられる高分子化合物に発光材料、正孔輸送材料及び／又は電子輸送材料を混合する場合には、全有機材料に対して発光材料の混合割合は1wt%～50wt%であり、好ましくは5wt%～40wt%であり、正孔輸送材料と電子輸送材料はそれらの合計で1wt%～50wt%であり、好ましくは5wt%～40wt%であり、本発明の高分子化合物の含有量は99wt%～20wt%である。

【0087】

混合する正孔輸送材料、電子輸送材料、及び発光材料としては公知の低分子化合物や高分子化合物が使用できるが、高分子化合物を用いることが好ましい。高分子化合物の正孔輸送材料、電子輸送材料及び発光材料としては、WO99/13692、WO99/48160、GB2340304A、WO00/53656、WO01/19834、WO00/55927、GB2348316、WO00/46321、WO00/06665、WO99/54943、WO99/54385、US5777070、WO98/06773、WO97/05184、WO00/35987、WO00/53655、WO01/34722、WO99/24526、WO00/22027、WO00/22026、WO98/27136、US573636、WO98/21262、US5741921、WO97/09394、WO96/29356、WO96/10617、EP0707020、WO95/07955、特開平2001-181618号公報、特開平2001-123156号公報、特開平2001-3045号公報、特開平2000-351967号公報、特開平2000-303066号公報、特開平2000-299189号公報、特開平2000-252065号公報、特開平2000-136379号公報、特開平2000-104057号公報、特開平2000-80167号公報、特開平10-324870号公報、特開平10-114891号公報、特開平9-111233号公報、特開平9-45478号公報等に記載されているポリフルオレン、その誘導体及び共重合体、ポリアリーレン、その誘導体及び共重合体、ポリアリーレンビニレン、その誘導体及び共重合体、芳香族アミン及びその誘導体の（共）重合体が例示される。

10

20

30

40

50

低分子化合物の蛍光性材料としては、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセン若しくはその誘導体、ペリレン若しくはその誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリン若しくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエン若しくはその誘導体、又はテトラフェニルブタジエン若しくはその誘導体などを用いることができる。

具体的には、例えば特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

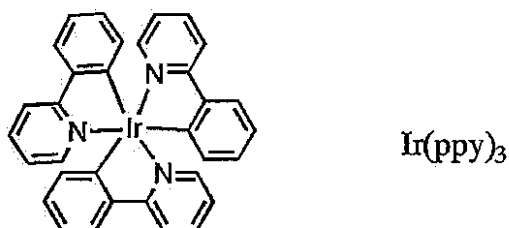
【0088】

低分子化合物の燐光材料としては、例えば、イリジウムを中心金属とする $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 、 $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ 、白金を中心金属とする PtOEP 、ユーロピウムを中心金属とする $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ 等の三重項発光錯体が挙げられる。

10

【0089】

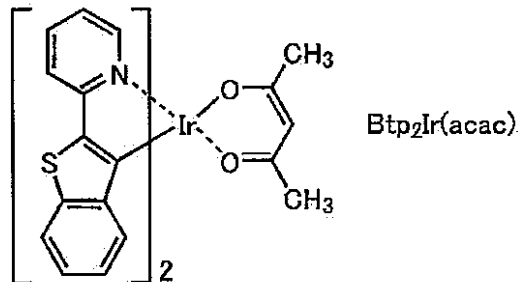
【化40】



20

【0090】

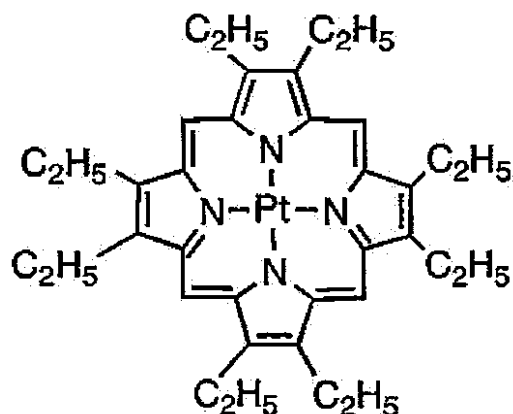
【化41】



30

【0091】

【化 4 2】

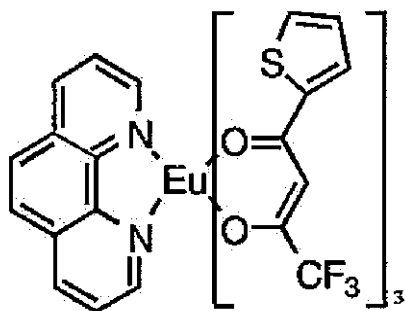


PtOEP

10

【 0 0 9 2 】

【化 4 3】

Eu(TTA)₃phen

20

三重項発光錯体として具体的には、例えばNature, (1998), 395, 151、Appl. Phys. Lett. (1999), 75(1), 4、Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng. (2001), 4105 (Organic Light-Emitting Materials and Devices IV), 119、J. Am. Chem. Soc., (2001), 123, 4304、Appl. Phys. Lett., (1997), 71(18), 2596、Synth. Met., (1998), 94(1), 103、Synth. Met., (1999), 99(2), 1361、Adv. Mater., (1999), 11(10), 852、Jpn. J. Appl. Phys., 34, 1883 (1995)などに記載されている。

30

【 0 0 9 3 】

本発明の高分子LEDが有する発光層の膜厚は、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、例えば1 nmから1 μmであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

40

【 0 0 9 4 】

発光層の形成方法としては、例えば、溶液からの成膜による方法が例示される。溶液からの成膜方法としては、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、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、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【 0 0 9 5 】

印刷法等で用いるインク組成物としては、少なくとも1種類の本発明の高分子化合物が

50

含有されていればよく、また本発明の高分子化合物以外に正孔輸送材料、電子輸送材料、発光材料、溶媒、安定剤などの添加剤を含んでいてもよい。

該インク組成物中における本発明の高分子化合物の割合は、溶媒を除いた組成物の全重量に対して20wt%～100wt%であり、好ましくは40wt%～100wt%である。

またインク組成物中に溶媒が含まれる場合の溶媒の割合は、組成物の全重量に対して1wt%～99.9wt%であり、好ましくは60wt%～99.5wt%であり、さらに好ましくは80wt%～99.0wt%である。

インク組成物の粘度は印刷法によって異なるが、インクジェットプリント法などインク組成物中が吐出装置を経由する場合には、吐出時の目づまりや飛行曲がり防止のために粘度が25 において1～20mPa・sの範囲であることが好ましい。

インク組成物として用いる溶媒としては特に制限はないが、該インク組成物を構成する溶媒以外の材料を溶解又は均一に分散できるものが好ましい。該インク組成物を構成する材料が非極性溶媒に可溶である場合に、該溶媒としてクロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。また、これらの溶媒は、単独で、又は複数組み合わせ用いることができる。

【0096】

また、本発明の高分子LEDとしては、陰極と発光層との間に電子輸送層を設けた高分子LED、陽極と発光層との間に正孔輸送層を設けた高分子LED、陰極と発光層との間に電子輸送層を設け、かつ陽極と発光層との間に正孔輸送層を設けた高分子LED等が挙げられる。

【0097】

例えば、具体的には、以下のa)～d)の構造が例示される。

- a) 陽極 / 発光層 / 陰極
- b) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極
- c) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- d) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極

(ここで、/ は各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。)

【0098】

本発明の高分子LEDが正孔輸送層を有する場合、使用される正孔輸送材料としては、ポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体、ポリシラン若しくはその誘導体、側鎖若しくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリン若しくはその誘導体、ポリチオフェン若しくはその誘導体、ポリピロール若しくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)若しくはその誘導体、又はポリ(2,5-チエニレンビニレン)若しくはその誘導体などが例示される。

【0099】

具体的には、該正孔輸送材料として、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0100】

これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸送材料として、ポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体、ポリシラン若しくはその誘導体、側鎖若しくは主鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリン若しくはその誘導体、ポリチオフェン若しくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)若しくはその誘導体、又はポリ(2,5-チエニレンビニレン)若しくはその誘導体等の高分子正孔輸送性材料が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体、ポリシラン若しくはそ

の誘導体、側鎖若しくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体である。

【0101】

また、低分子化合物の正孔輸送性材料としては、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体が例示される。低分子の正孔輸送性材料の場合には、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

【0102】

混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリアニリン若しくはその誘導体、ポリチオフェン若しくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)若しくはその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)若しくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が例示される。

10

【0103】

ポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体は、例えばビニルモノマーからカチオン重合又はラジカル重合によって得られる。

【0104】

ポリシラン若しくはその誘導体としては、ケミカル・レビュー(Chem. Rev.)第89巻、1359頁(1989年)、英国特許GB2300196号公開明細書に記載の化合物等が例示される。合成方法もこれらに記載の方法を用いることができるが、特にキッピング法が好適に用いられる。

20

【0105】

ポリシロキサン若しくはその誘導体は、シロキサン骨格構造には正孔輸送性がほとんどないので、側鎖又は主鎖に上記低分子正孔輸送材料の構造を有するものが好適に用いられる。特に正孔輸送性の芳香族アミンを側鎖又は主鎖に有するものが例示される。

【0106】

正孔輸送層の成膜の方法に制限はないが、低分子正孔輸送材料では、高分子バインダーとの混合溶液からの成膜による方法が例示される。また、高分子正孔輸送性材料では、溶液からの成膜による方法が例示される。

【0107】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔輸送性材料を溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

30

【0108】

溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

40

【0109】

正孔輸送層の膜厚は、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層の膜厚としては、例えば1nmから1μmであり、好ましくは2nm~500nmであり、さらに好ましくは5nm~200nmである。

【0110】

本発明の高分子LEDが電子輸送層を有する場合、使用される電子輸送性材料としては公知のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン若しくはその誘導体、ベンゾキノン若しくはその誘導体、ナフトキノン若しくはその誘導体、アントラキ

50

ノン若しくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタン若しくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン若しくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、又は8-ヒドロキシキノリン若しくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリン若しくはその誘導体、ポリキノキサリン若しくはその誘導体、ポリフルオレン若しくはその誘導体等が例示される。

【0111】

具体的には、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0112】

これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノン若しくはその誘導体、アントラキノン若しくはその誘導体、又は8-ヒドロキシキノリン若しくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリン若しくはその誘導体、ポリキノキサリン若しくはその誘導体、ポリフルオレン若しくはその誘導体が好ましく、2-(4-ピフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノン、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ポリキノリンがさらに好ましい。

【0113】

電子輸送層の成膜法としては特に制限はないが、低分子電子輸送材料では、粉末からの真空蒸着法、又は溶液若しくは溶融状態からの成膜による方法が、高分子電子輸送材料では溶液又は溶融状態からの成膜による方法がそれぞれ例示される。溶液又は溶融状態からの成膜時には、上記の高分子バインダーを併用してもよい。

【0114】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、電子輸送材料及び/又は高分子バインダーを溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0115】

溶液又は溶融状態からの成膜方法としては、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、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、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0116】

電子輸送層の膜厚は、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該電子輸送層の膜厚としては、例えば1nmから1μmであり、好ましくは2nm~500nmであり、さらに好ましくは5nm~200nmである。

【0117】

また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷注入層(正孔注入層、電子注入層)と一般に呼ばれることがある。

【0118】

さらに電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して前記の電荷注入層又は膜厚2nm以下の絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファ層を挿入してもよい。

積層する層の順番や数、及び各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘案して適宜用いることができる。

【0119】

本発明において、電荷注入層(電子注入層、正孔注入層)を設けた高分子LEDとして

10

20

30

40

50

は、陰極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LED、陽極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LEDが挙げられる。

例えば、具体的には、以下のe)～p)の構造が挙げられる。

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

10

【0120】

電荷注入層の具体的な例としては、導電性高分子を含む層、陽極と正孔輸送層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送性材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層、陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送性材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層などが例示される。

20

【0121】

上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 10^{-5} S/cm 以上 10^3 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 10^{-5} S/cm 以上 10^2 以下がより好ましく、 10^{-5} S/cm 以上 10^1 以下がさらに好ましい。

【0122】

上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 10^{-5} S/cm 以上 10^3 S/cm 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 10^{-5} S/cm 以上 10^2 S/cm 以下がより好ましく、 10^{-5} S/cm 以上 10^1 S/cm 以下がさらに好ましい。

30

通常は該導電性高分子の電気伝導度を 10^{-5} S/cm 以上 10^3 以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドーピングする。

【0123】

ドーピングするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脳スルホン酸イオンなどが例示され、カチオンの例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。

電荷注入層の膜厚としては、例えば $1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ であり、 $2 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$ が好ましい。

40

【0124】

電荷注入層に用いる材料は、電極や隣接する層の材料との関係で適宜選択すればよく、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリフェニレンビニレン及びその誘導体、ポリチエニレンビニレン及びその誘導体、ポリキノリン及びその誘導体、ポリキノキサリン及びその誘導体、芳香族アミン構造を主鎖又は側鎖に含む重合体などの導電性高分子、金属フタロシアニン（銅フタロシアニンなど）、カーボンなどが例示される。

【0125】

膜厚 2 nm 以下の絶縁層は電荷注入を容易にする機能を有するものである。上記絶縁層

50

の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料等が挙げられる。膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた高分子 LED としては、陰極に隣接して膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた高分子 LED、陽極に隣接して膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた高分子 LED が挙げられる。

【0126】

具体的には、例えば、以下の q) ~ ab) の構造が挙げられる。

- q) 陽極 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 発光層 / 陰極
- r) 陽極 / 発光層 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 陰極
- s) 陽極 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 発光層 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 陰極
- t) 陽極 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極 10
- u) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 陰極
- v) 陽極 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 陰極
- w) 陽極 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- x) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 陰極
- y) 陽極 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 発光層 / 電子輸送層 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 陰極
- z) 陽極 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- aa) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 陰極
- ab) 陽極 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 膜厚 2 nm 以下の絶縁層 / 陰極 20

【0127】

本発明の高分子 LED を形成する基板は、電極を形成し、有機物の層を形成する際に変化しないものであればよく、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基板などが例示される。不透明な基板の場合には、反対の電極が透明又は半透明であることが好ましい。

【0128】

通常本発明の高分子 LED が有する陽極及び陰極の少なくとも一方が透明又は半透明である。陽極側が透明又は半透明であることが好ましい。

該陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、及びそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキシド (ITO)、インジウム・亜鉛・オキシド等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜 (NESEA など) や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキシド、酸化スズが好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリン若しくはその誘導体、ポリチオフェン若しくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。 30

陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して、適宜選択することができるが、例えば 10 nm から 10 μm であり、好ましくは 20 nm ~ 1 μm であり、さらに好ましくは 50 nm ~ 500 nm である。 40

また、陽極上に、電荷注入を容易にするために、フタロシアニン誘導体、導電性高分子、カーボンなどからなる層、又は金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚 2 nm 以下の層を設けてもよい。

【0129】

本発明の高分子 LED で用いる陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウムなどの金属、又はそれらのうち 2 つ以上の合金、又はそれらのうち 1 つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステ 50

ン、錫のうち1つ以上との合金、又はグラファイト若しくはグラファイト層間化合物等が用いられる。合金の例としては、マグネシウム - 銀合金、マグネシウム - インジウム合金、マグネシウム - アルミニウム合金、インジウム - 銀合金、リチウム - アルミニウム合金、リチウム - マグネシウム合金、リチウム - インジウム合金、カルシウム - アルミニウム合金などが挙げられる。陰極を2層以上の積層構造としてもよい。

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

【0130】

陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、又は金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が用いられる。また、陰極と有機物層との間に、導電性高分子からなる層、又は金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2 nm以下の層を設けてもよく、陰極作製後、該高分子LEDを保護する保護層を装着していてもよい。該高分子LEDを長期安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層及び/又は保護カバーを装着することが好ましい。

【0131】

該保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水率処理を施したプラスチック板などを用いることができ、該カバーを熱効果樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。スペーサーを用いて空間を維持すれば、素子が傷つくのを防ぐことが容易である。該空間に窒素やアルゴンのような不活性なガスを封入すれば、陰極の酸化を防止することができ、さらに酸化バリウム等の乾燥剤を該空間内に設置することにより製造工程で吸着した水分が素子にダメージを与えるのを抑制することが容易となる。これらのうち、いずれか1つ以上の方策を採ることが好ましい。

【0132】

本発明の高分子LEDは面状光源、セグメント表示装置、ドットマトリックス表示装置、液晶表示装置のバックライトとして用いることができる。

本発明の高分子LEDを用いて面状の発光を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るためには、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機物層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極又は陰極のいずれか一方又は両方の電極をパターン状に形成する方法がある。これらのいずれかの方法でパターンを形成し、いくつかの電極を独立にON/OFFできるように配置することにより、数字や文字、簡単な記号などを表示できるセグメントタイプの表示素子が得られる。更に、ドットマトリックス素子とするためには、陽極と陰極をとともにストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる高分子蛍光体を塗り分ける方法や、カラーフィルター又は蛍光変換フィルターを用いる方法により、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。ドットマトリックス素子は、パッシブ駆動も可能であるし、TFTなどと組み合わせアクティブ駆動してもよい。これらの表示素子は、コンピュータ、テレビ、携帯端末、携帯電話、カーナビゲーション、ビデオカメラのビューファインダーなどの表示装置として用いることができる。

【0133】

さらに、前記面状の発光素子は、自発光薄型であり、液晶表示装置のバックライト用の面状光源、又は面状の照明用光源として好適に用いることができる。また、フレキシブルな基板を用いれば、曲面状の光源や表示装置としても使用できる。

【0134】

また、前記高分子化合物は単独で、又は正孔輸送材料、電子輸送材料及び発光材料から選ばれる少なくとも1種類の材料との混合物として、発光性薄膜、導電性薄膜及び有機半導体薄膜などの有機薄膜に用いることができる。ここで、発光性薄膜とは、熱、電気、光などの作用によって発光する薄膜のことである。導電性薄膜及び有機半導体薄膜とは、材

10

20

30

40

50

料そのものが、又は種々の元素やイオンのドーピングによって、導電特性又は半導体特性を示す薄膜のことである。

これらの有機薄膜は、その電気特性、光特性などの物理的特性を活かし、有機レーザー、有機太陽電池、有機トランジスタなどに使用することができる。

【0135】

本発明の発光性薄膜は前記高分子化合物を含有する。

【0136】

本発明の導電性薄膜は前記高分子化合物を含有する。

【0137】

本発明の有機半導体薄膜は、前記高分子化合物を含有する。

10

【0138】

本発明の組成物は、上記高分子化合物と、正孔輸送材料、電子輸送材料及び発光材料から選ばれる少なくとも1種類の材料とを含むことを特徴とする。

これは、発光材料や電荷輸送材料として用いることができる。本発明の組成物は、本発明の高分子化合物を2種以上含有していてもよい。

また本発明の高分子化合物は、本発明の高分子化合物と燐光発光を示す化合物とを含有する。

本発明の高分子化合物と、正孔輸送材料、電子輸送材料、発光材料から選ばれる少なくとも1種類の材料との含有比率は、用途に応じて決めればよいが、発光材料の用途の場合は、上記の発光層におけると同じ含有比率が好ましい。

20

【0139】

本発明の溶液（インク組成物）は、前記高分子化合物を含有することを特徴とする。

インク組成物としては、少なくとも1種類の高分子化合物が含有されていればよく、高分子化合物以外に正孔輸送材料、電子輸送材料、発光材料、溶媒、安定剤などの添加剤を含んでいてもよい。

該インク組成物中における高分子化合物の割合は、溶媒を除いた組成物の全重量に対して通常20wt%～100wt%であり、好ましくは40wt%～100wt%である。

またインク組成物中に溶媒が含まれる場合の溶媒の割合は、インク組成物の全重量に対して通常1wt%～99.9wt%であり、好ましくは60wt%～99.5wt%であり、さらに好ましくは80wt%～99.0wt%である。

30

インク組成物の粘度は印刷法によって異なるが、インクジェットプリント法などインク組成物が吐出装置を経由する場合には、吐出時の目づまりや飛行曲がりを防止するために粘度が25において1～20mPa・sの範囲であることが好ましい。

インク組成物として用いる溶媒としては特に制限はないが、該インク組成物を構成する溶媒以外の材料を溶解又は均一に分散できるものが好ましい。該インク組成物を構成する材料が非極性溶媒に可溶である場合に、該溶媒としてクロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。また、これらの溶媒は、単独で、又は複数組み合わせ用いることができる。

40

【実施例】

【0140】

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

ここで、数平均分子量及び重量平均分子量については、クロロホルムまたはテトラヒドロフランを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によりポリスチレン換算の数平均分子量及び重量平均分子量を求めた。

また、重量平均分子量について、高分子化合物によってはトルエンを溶媒として、He-Neレーザーを用いた光散乱測定により重量平均分子量を求めた。

実施例のホウ酸導入率は、炭素、水素及び窒素の元素分析値と、ICP分析でのホウ素の

50

元素分析値より求めた。

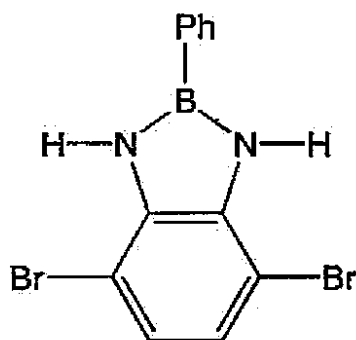
ここにホウ酸導入率とは、本発明の高分子化合物が含有するホウ素原子のモル数の、本発明の高分子化合物が含有する式(1)及び/又は(2)の構造のモル数に対する比(%)をいう。

【0141】

実施例 1

< 4, 7 - ジブromo - 2 - フェニル - ジヒドロ - 1H - ベンゾ[1, 3, 2]ジアザボロールの合成 >

【化 4 4】



10

20

窒素雰囲気下でシュレンク管に 3, 6 - ジブromo - 1, 2 - フェニレンジアミン 2.57 g、フェニルホウ酸 1.22 g 及びトルエン 50 mL を入れて 120 で 3 日間還流させた。反応終了後溶媒を減圧留去した。ヘキサンに溶かして再結晶することにより白色固体 2.63 g を得た。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6)

(ppm) = 9.29 (2H), 8.21 (2H), 7.43 (1H), 7.42 (2H), 7.01 (2H)

【0142】

実施例 2

< 高分子化合物 1 の合成 >

窒素雰囲気下でシュレンク管に 3, 6 - ジブromo - 1, 2 - フェニレンジアミン 0.53 g、2, 7 - (1, 3, 2 - ジオキサボロラン - 2 - イル) - 9, 9 - ジオクチルフルオレン 1.12 g 及びトルエン 20 mL を入れ、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ を 40 mg 加えた。2 M 炭酸カリウム水溶液を 10 mL 加えてから Aliquat 336 を数滴加え、80 で 3 日間加熱した。反応終了後溶媒を減圧留去した。残渣物を少量のクロロホルムに溶解してメタノール中で再沈させた。固体を濾別して減圧乾燥した。得られた重合体(以後、高分子化合物 1 と呼ぶ)の収量は 0.98 g であった。光散乱測定による重量平均分子量は 3.8×10^5 、偏光解消度はほぼゼロであり、第 2 ビリアル係数 A_2 は 4.0×10^{-4} ($\text{cm}^3 \text{mol} / \text{g}^2$) であった。

40

Anal. Calcd for $(\text{C}_{35}\text{H}_{46}\text{N}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O})_n$: C, 83.45; H, 9.40; N 5.56. Found: C, 83.37; H, 9.50; N, 5.10.

【0143】

実施例 3

< 高分子化合物 2 の合成 >

窒素雰囲気下でシュレンク管に高分子化合物 1 を 0.25 g、フェニルホウ酸 0.06 g 及びトルエン 30 mL を入れて 120 で 3 日間還流させた。反応終了後溶媒を減圧留去した。残渣物を少量のクロロホルムに溶解してメタノール中で再沈させた。固体を濾別して減圧乾燥した。得られた重合体(以後、高分子化合物 2 と呼ぶ)の収量は 0.25 g

50

であった。ICP測定によるホウ酸の導入率は73%であった。ポリスチレン換算の数平均分子量及び重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 8.6 \times 10^3$ 、 $M_w = 5.5 \times 10^4$ であった。

Anal. Calcd for $\{(C_{35}H_{46}N_2)_{0.27}(C_{41}H_{49}BN_2)_{0.73}(H_2O)\}_n$: C, 82.19; H, 8.79; N 4.87. Found: C, 82.19; H, 9.49; N, 4.90.

ICP Calcd: B, 1.37. Found: B, 1.35.

【0144】

実施例 4

< 高分子化合物 3 の合成 >

窒素雰囲気下でシュレンク管に高分子化合物 1 を 0.12 g、4-メトキシフェニルホウ酸 0.04 g 及びトルエン 30 mL を入れて 120 で 3 日間還流させた。反応終了後溶媒を減圧留去した。残渣物を少量のクロロホルムに溶解してメタノール中で再沈させた。固体を濾別して減圧乾燥した。得られた重合体（以後、高分子化合物 3 と呼ぶ）の収量は 0.12 g であった。ICP測定によるホウ酸の導入率は82%であった。ポリスチレン換算の数平均分子量及び重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 3.1 \times 10^3$ 、 $M_w = 7.0 \times 10^3$ であった。

Anal. Calcd for $\{(C_{35}H_{46}N_2)_{0.18}(C_{42}H_{51}BN_2O)_{0.82}(2.5H_2O)\}_n$: C, 77.08; H, 8.75; N 4.41. Found: C, 77.39; H, 8.65; N, 4.15.

ICP Calcd: B, 1.40. Found: B, 1.44.

【0145】

実施例 5

< 高分子化合物 4 の合成 >

窒素雰囲気下でシュレンク管に高分子化合物 1 を 0.25 g、4-ブチルフェニルホウ酸 0.09 g 及びトルエン 30 mL を入れて 120 で 3 日間還流させた。反応終了後溶媒を減圧留去した。残渣物を少量のクロロホルムに溶解してメタノール中で再沈させた。固体を濾別して減圧乾燥した。得られた重合体（以後、高分子化合物 4 と呼ぶ）の収量は 0.30 g であった。ICP測定によるホウ酸の導入率は85%であった。ポリスチレン換算の数平均分子量及び重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 9.8 \times 10^3$ 、 $M_w = 8.1 \times 10^4$ であった。

Anal. Calcd for $\{(C_{35}H_{46}N_2)_{0.15}(C_{42}H_{51}BN_2)_{0.85}(1.2H_2O)\}_n$: C, 82.01; H, 9.14; N 4.40. Found: C, 81.43; H, 9.11; N, 4.74.

ICP Calcd: B, 1.44. Found: B, 1.44.

【0146】

実施例 6

（溶液での紫外可視吸収特性及び蛍光特性評価）

高分子化合物 2 ~ 4 の紫外可視吸収特性の評価は、サンプルのクロロホルム溶液を調製し、1 cm × 1 cm の角型石英セルに移した溶液を、分光光度計（島津製作所製 UV - 2550）を用いることにより行った。

蛍光特性の評価は、サンプルのクロロホルム溶液を調製し、1 cm × 1 cm の角型 4 面石英セルに移した溶液を、蛍光分光光度計（Hitachi 製 F - 4010）を用い、励起波長 355 nm で測定することにより行った。

表 1 に得られた紫外可視吸収ピーク波長及び蛍光ピーク波長を示す。

【0147】

10

20

30

40

【表 1】

高分子化合物	紫外可視吸収 ピーク波長 (nm)	蛍光ピーク 波長 (nm)
高分子化合物 2 <実施例 3>	360	407
高分子化合物 3 <実施例 4>	354	409
高分子化合物 4 <実施例 5>	360	420

【0148】

10

実施例 7

(薄膜での蛍光特性評価)

薄膜の蛍光特性の評価は、サンプルの 0.8 wt% トルエン溶液を調製し、石英板上にスピンコートして高分子化合物の薄膜を形成することにより得た試料を、蛍光分光光度計 (JOBIN YVON - SPEX 社製 Fluorolog) を用い、励起波長 350 nm で測定することにより行った。高分子化合物 3 は、413 nm に最も強い蛍光ピーク波長を有することを確認した。

【0149】

実施例 8

<高分子化合物 5 の合成>

20

ジムロート冷却器を接続した 200 mL セパラブルフラスコに、2,7-(1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9,9-ジオクチルフルオレン 2.39 g、9,9-ジオクチル-2,7-ジプロモフルオレン 1.97 g、3,6-ジプロモ-1,2-フェニレンジアミン 0.24 g、Aliquat 336 0.59 g、トルエン 45 mL を加えた。窒素雰囲気下、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (II) ジクロリド 3.2 mg を加え 85 に加熱した。この溶液に、17.5 重量% 炭酸ナトリウム水溶液 12.3 g を滴下しながら 105 に加熱した後、12 hr 攪拌した。水層を除いた後、N,N-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム三水和物 2.07 g、イオン交換水 27 mL を加え 65 で 2 hr 攪拌した。有機層を水層と分離した後、イオン交換水 約 60 mL で 2 回洗浄した。有機層をメタノール 約 700 mL に滴下しポリマーを沈殿させ、沈殿物を濾過後乾燥し、重合体 (以後、高分子化合物 5 と呼ぶ) を 2.57 g 得た。また、ポリスチレン換算の数平均分子量及び重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 1.0 \times 10^4$ 、 $M_w = 1.9 \times 10^4$ であった。

30

【0150】

実施例 9

(溶液での紫外可視吸収特性及び蛍光特性評価)

高分子化合物 5 の紫外可視吸収特性の評価は、サンプルのトルエン溶液を調製し、1 cm × 1 cm の角型石英セルに移した溶液を、分光光度計 (Varian 社製 Cary 5 E) を用いることにより行った。高分子化合物 5 は、380 nm に最も強い紫外可視吸収ピーク波長を有することを確認した。

40

高分子化合物 5 の蛍光特性の評価は、サンプルのトルエン溶液を調製し、1 cm × 1 cm の角型 4 面石英セルに移した溶液を、蛍光分光光度計 (JOBIN YVON - SPEX 社製 Fluorolog) を用い、励起波長 350 nm で測定することにより行った。

高分子化合物 5 は、414 nm に最も強い蛍光ピーク波長を有することを確認した。

【0151】

実施例 10

(薄膜での蛍光特性評価)

薄膜の蛍光特性の評価は、サンプルの 0.8 wt% トルエン溶液を調製し、石英板上にスピンコートして高分子化合物の薄膜を形成することにより得た試料を、蛍光分光光度計 (JOBIN YVON - SPEX 社製 Fluorolog) を用い、励起波長 350 nm

50

mで測定することにより行った。高分子化合物5は、421nmに最も強い蛍光ピーク波長を有することを確認した。

【0152】

合成例1

<高分子化合物4の合成>

ジムロート冷却器を接続した200mL三口丸底フラスコに、2,7-(1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9,9-ジオクチルフルオレン 1.59g、ビス(4-プロモフェニル)-4-sec-ブチルアニリン 1.38g、トルエン 23mLを加えた。窒素雰囲気下、モノマー溶液を加熱し50℃で酢酸パラジウム 1.2mg、トリス(2-メトキシフェニル)ホスフィン 9.5mg、20重量%テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 10.2gを注加した。105℃に加熱した後、4hr攪拌した。次にトルエン1.5mLに溶解したt-ブチルフェニルホウ酸 267mgを加え105℃で2hr攪拌した。更にN,N-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム三水和物 0.6g、イオン交換水 9mLを加え65℃で2hr攪拌した。有機層を水層と分離した後、有機層を2M塩酸 約70mL(1回)、10重量%酢酸ナトリウム水溶液 約70mL(1回)、イオン交換水 約70mL(3回)の順番で洗浄した。有機層をメタノール 約800mLに滴下しポリマーを沈殿させ、沈殿物を濾過後乾燥し固体を得た。この固体をトルエン 約90mLに溶解させ、あらかじめトルエンを通液したシリカゲル/アルミナカラムに溶液を通液し、この溶液をメタノール 約800mLに滴下しポリマーを沈殿させ、沈殿物を濾過後乾燥し、重合体(以後、高分子化合物6と呼ぶ)を1.92g得た。また、ポリスチレン換算の重量平均分子量は、 $M_w = 3.0 \times 10^5$ であった。

【0153】

実施例11

溶液の調製

上記で得た高分子化合物3をトルエンに溶解し、ポリマー濃度1.5重量%のトルエン溶液を作製した。

E L素子の作製

スパッタ法により150nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板上に、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフエン/ポリスチレンスルホン酸(Bayer製、Baytron P AI 4083)の懸濁液を0.2μmメンブランフィルターで濾過した液を用いて、スピンコートにより70nmの厚みで薄膜を形成し、ホットプレート上で200℃、10分間乾燥した。次に、上記で得たトルエン溶液を用いて、スピンコートにより1400rpmの回転速度で成膜した。成膜後の膜厚は約140nmであった。さらに、これを減圧下80℃で1時間乾燥した後、フッ化リチウムを約4nm蒸着し、陰極としてカルシウムを約5nm、次いでアルミニウムを約80nm蒸着してEL素子を作製した。なお真空度が 1×10^{-4} Pa以下に到達した後に金属の蒸着を開始した。

E L素子の性能

得られた素子に電圧を印加することにより、電流が流れることを確認した。12.0V印加時の電流密度は、約7mA/cm²であった。

【0154】

実施例12

溶液の調製

上記で得た高分子化合物5をキシレンに溶解し、ポリマー濃度2.5重量%のキシレン溶液を作製した。また上記で得た高分子化合物6をキシレンに溶解し、ポリマー濃度0.5重量%のキシレン溶液を作製した。

E L素子の作製

スパッタ法により150nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板上に、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフエン/ポリスチレンスルホン酸(Bayer製、Baytron P AI 4083)の懸濁液を0.2μmメンブランフィルターで濾過した液を用いて

、スピンコートにより70 nmの厚みで薄膜を形成し、ホットプレート上で200、10分間乾燥した。次に、上記で得た高分子化合物6のキシレン溶液を用いて、スピンコートにより3000 rpmの回転速度で正孔輸送層を成膜した。成膜後の膜厚は約10 nmであった。これをグローブボックス中窒素気流下で、180のホットプレート上にて15分間熱処理した。次いで、上記で得た高分子化合物5のキシレン溶液を用いて、スピンコートにより1000 rpmの回転速度で成膜した。成膜後の膜厚は約130 nmであった。これをグローブボックス中窒素気流下で、130のホットプレート上にて20分間熱処理した。その後、陰極としてバリウムを約5 nm、次いでアルミニウムを約80 nm蒸着してEL素子を作製した。なお真空度が 1×10^{-4} Pa以下に到達した後に金属の蒸着を開始した。

10

EL素子の性能

得られた素子に電圧を印加することにより、この素子から425 nmと520 nmにピークを有するEL発光が得られた。6.0 V印加時における発光輝度は 79 cd/m^2 、EL発光色はC.I.E.色座標値で示すと $x = 0.25$ 、 $y = 0.38$ であった。EL発光の強度は電流密度にほぼ比例していた。また、6.0 V印加時における電流密度は 8.2 mA/cm^2 であった。なお該素子は4.4 Vから発光開始が見られ、最大発光効率は 1.1 cd/A であった。

【産業上の利用可能性】

【0155】

繰り返し単位として上記式(1)で示される構造を有する高分子化合物を含む層を、陽極及び陰極からなる電極間に有する本発明の高分子発光素子は、面状光源、セグメント表示装置、ドットマトリックス表示装置、液晶表示装置などの用途に適用できる。

20

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 L 51/05 (2006.01)	C 0 7 F 5/02 C S P D	
H 0 1 L 51/30 (2006.01)	H 0 1 L 29/78 6 1 8 B	
C 0 8 L 65/00 (2006.01)	H 0 1 L 29/28 1 0 0 A	
	H 0 1 L 29/28 2 5 0 G	
	C 0 8 L 65/00	

(72)発明者 山本 隆一
神奈川県横浜市緑区長津田町 4 2 5 9 国立大学法人東京工業大学内

(72)発明者 チェー ボンジン
神奈川県横浜市緑区長津田町 4 2 5 9 国立大学法人東京工業大学内

(72)発明者 小泉 武昭
神奈川県横浜市緑区長津田町 4 2 5 9 国立大学法人東京工業大学内

(72)発明者 山口 勲
神奈川県横浜市緑区長津田町 4 2 5 9 国立大学法人東京工業大学内

(72)発明者 後藤 修
茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内

(72)発明者 安立 誠
茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内

F ターム(参考) 3K107 AA01 BB01 BB02 BB03 CC02 CC07 DD53 DD61 DD67 DD68
DD69 DD70 DD71 DD74 DD79 EE08 FF03 FF12 FF18 GG08
4H048 AA01 AA02 AB46 AC28 VA32 VA77 VB10
4J002 CE001 CE002 EA066 EZ007 FD206 FD207 GP00 GQ00 GQ02 GQ05
4J032 BA12 BB01 BB04 BB06 BB09 BC03 BD04
5F110 AA30 BB01 GG05