

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5162856号
(P5162856)

(45) 発行日 平成25年3月13日(2013.3.13)

(24) 登録日 平成24年12月28日(2012.12.28)

(51) Int.Cl.

F 1

C08L 65/00	(2006.01)	C08L 65/00	
H01L 51/50	(2006.01)	H05B 33/14	B
C08K 5/00	(2006.01)	C08K 5/00	
C08G 61/12	(2006.01)	C08G 61/12	
C09K 11/06	(2006.01)	C09K 11/06 690	

請求項の数 9 (全 53 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2006-207729 (P2006-207729)

(22) 出願日

平成18年7月31日 (2006.7.31)

(65) 公開番号

特開2008-31337 (P2008-31337A)

(43) 公開日

平成20年2月14日 (2008.2.14)

審査請求日

平成21年6月8日 (2009.6.8)

(73) 特許権者 000002093

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 100113000

弁理士 中山 亨

(72) 発明者 鈴木 智之
茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社
内

審査官 阪野 誠司

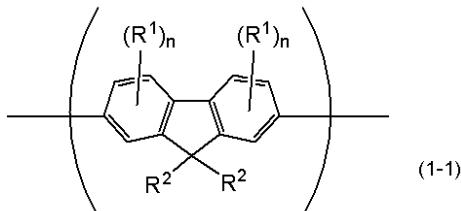
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高分子発光素子及び有機トランジスタ並びにそれらに有用な組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記式(1-1) :

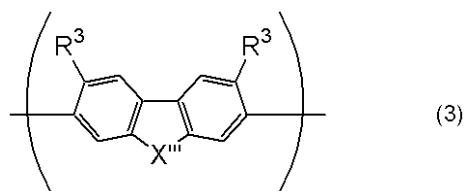


10

[式中、R¹は独立にアルキル基、アルコキシ基、アリール基又は1価の複素環基を表し、R²は独立に置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアルコキシ基を表し、nは独立に0~3の整数を表す。]

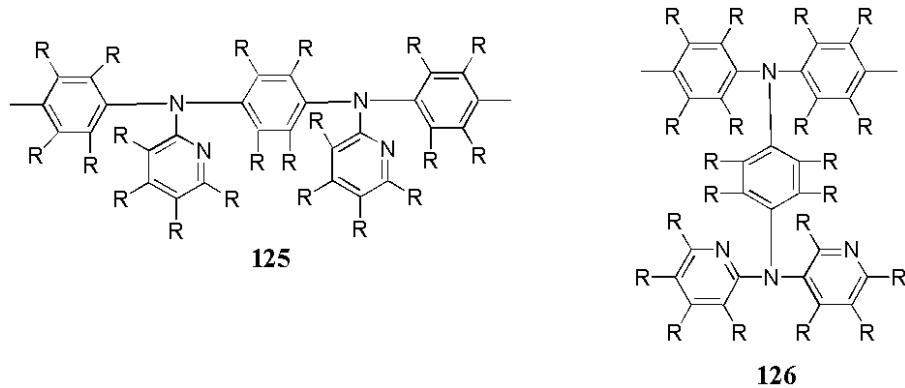
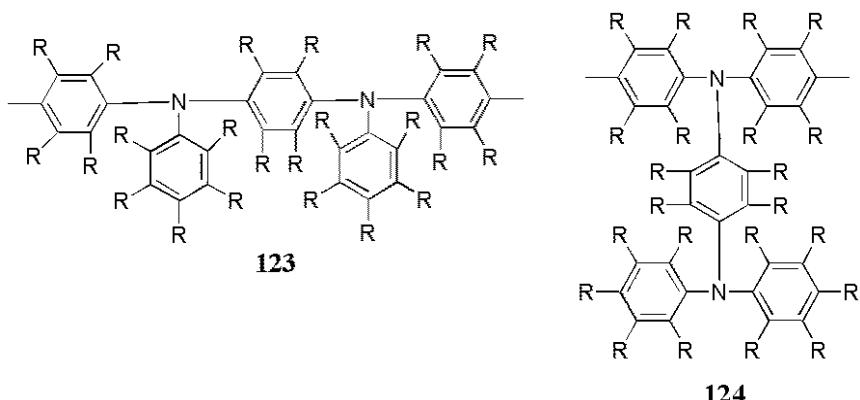
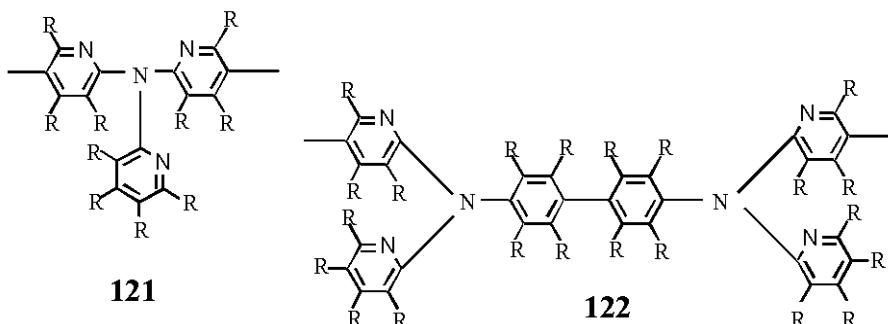
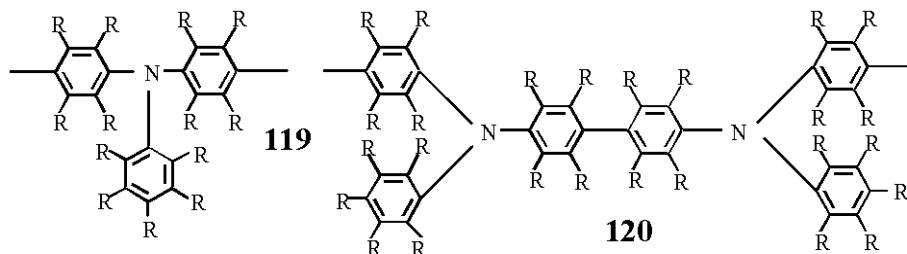
で表される繰り返し単位、電子注入性を有する繰り返し単位、及び正孔注入性を有する繰り返し単位を含む重合体と、低分子蛍光材料とを含有する組成物であって、

電子注入性を有する繰り返し単位が下記式(3)で表される繰り返し単位であり、



[式中、R³は独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアルコキシ基を表し、X'''は、-O-、-S-又は-Si(R⁵)₂-を表し、R⁵は独立に、アルキル基又はアルコキシ基を表す。]

正孔注入性を有する繰り返し単位が下記式119～126のいずれかで表される繰り返し単位であり、



10

20

30

40

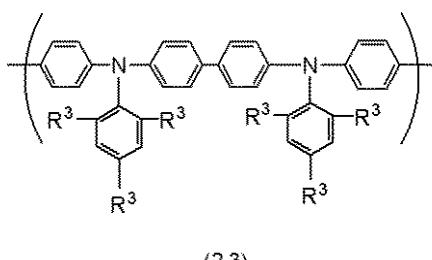
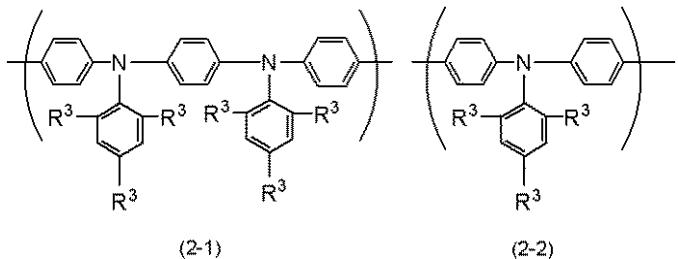
50

[式中、Rは独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基を表す。] 重合体において、全繰り返し単位における式(1-1)で表される繰り返し単位の比率は10~95モル%であり、全繰り返し単位における電子注入性を有する繰り返し単位の比率は2~50モル%であり、全繰り返し単位における正孔注入性を有する繰り返し単位の比率は2~50モル%であり、

重合体と低分子蛍光材料との割合が、重合体 100 重量部に対して、低分子蛍光材料は 0.1 ~ 20 重量部である、組成物。

【請求項2】

前記正孔注入性を有する繰り返し単位が、下記式(2-1)～(2-3)：



(式中、 R^3 は独立に、前述と同じ意味を表す。)

のいずれかで表される繰り返し単位である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項3】

前記式(1-1)で表される繰り返し単位を有しない重合体をさらに含む請求項1又は2に記載の組成物。

【請求項4】

前記式(1-1)で表される繰り返し単位を有する重合体のポリスチレン換算の重量平均分子量が $3 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$ である請求項1～3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

前記低分子蛍光材料の含有量が、前記重合体100重量部に対して0.5～10重量部である請求項1～4のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

さらに溶媒を含む請求項1～5のいずれか一項に記載の組成物からなる液状組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5のいずれか一項に記載の組成物又は請求項 6に記載の液状組成物を用いてなる薄膜。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の薄膜を有する有機トランジスタ。

【請求項 9】

陽極及び陰極からなる電極と、該電極間に設けられ請求項1～5のいずれか一項に記載の組成物を含む有機層とを有する高分子発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、高分子発光素子（即ち、高分子LED）及び有機トランジスタ並びにそれら

に有用な組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

重合体と低分子蛍光材料との組成物は、通常、溶媒に可溶であり、塗布法により発光素子における有機層を形成できるので種々検討されている。具体的には、例えば、ポリフルオレン誘導体と低分子蛍光材料とを含有する組成物が提案されている（特許文献1）。

【0003】

【特許文献1】特開2002-170674号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0004】

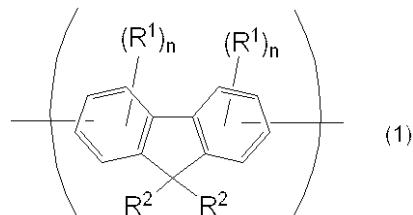
しかし、この組成物には、該組成物を用いて発光素子を作製した場合、該発光素子から低分子蛍光材料に由来する発光を選択的に得ることが困難であるという問題がある。

そこで、本発明の目的は、発光素子の作製に用いた場合に、該発光素子から低分子蛍光材料に由来する発光をほぼ選択的に得られる組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、下記式（1）：



20

[式中、R¹は独立に置換基を表し、R²は独立に置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアルコキシ基を表し、nは独立に0～3の整数を表す。]で表される繰り返し単位、電子注入性を有する繰り返し単位、及び正孔注入性を有する繰り返し単位を含む重合体と、低分子蛍光材料とを含有する組成物、を提供する。

【発明の効果】

【0006】

30

本発明の組成物は、発光素子の作製に用いた場合に、該発光素子から低分子蛍光材料に由来する発光をほぼ選択的に得られるものである。そのため、本発明の組成物は、発光材料として有用である。

したがって、本発明の組成物を用いてなる発光素子は、曲面状光源、平面状光源等の面状光源（例えば、照明等）；セグメント表示装置（例えば、セグメントタイプの表示素子等）、ドットマトリックス表示装置（例えば、ドットマトリックスのフラットディスプレイ等）、液晶表示装置（例えば、液晶表示装置、液晶ディスプレイのバックライト等）等の表示装置等に有用である。

本発明の組成物は、これらの作製に用いられる材料として好適である以外にも、レーザー用色素、有機太陽電池用材料、有機トランジスタ用の有機半導体、導電性薄膜、有機半導体薄膜等の伝導性薄膜用材料、蛍光を発する発光性薄膜材料、高分子電界効果トランジスタの材料等としても好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下、本発明を説明する。本明細書中において、重合体のHOMO（最高被占準位）は、重合体の酸化電位から求め、重合体のLUMO（最低空準位）は、重合体の還元電位から求める。酸化電位は、サイクリックボルタントリー法により、参照電極に銀／塩化銀電極、作用極に白金電極、対極に白金電極を用い、0.1重量%テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートを含むアセトニトリル溶液中で、該溶液を窒素で1分間バーリングした後に測定して得られる値である。還元電位は、参照電極に銀／銀イオン電極、作用

40

50

極にグラッシャーカーボン電極、対極に白金電極を用い、窒素で置換したグローブボックスにおいて、0.1重量%テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートを含むアセトニトリル溶液中で測定して得られる値である。また、電位の掃引速度は50mV/sで測定する。

【0008】

<組成物>

本発明の組成物は、前記式(1)で表される繰り返し単位、電子注入性を有する繰り返し単位、及び正孔注入性を有する繰り返し単位を含む重合体と、低分子蛍光材料とを含有するものである。

【0009】

-式(1)で表される繰り返し単位を含む重合体-

前記式(1)中、R¹で表される置換基としては、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、カルボキシル基、置換カルボキシル基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。これらの置換基に含まれる水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。これらの置換基の中では、重合体の有機溶媒への溶解性、重合体の合成の行いやすさの観点からは、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、1価の複素環基が好ましく、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、1価の複素環基がより好ましい。

【0010】

前記式(1)中、nは0~3の整数を表すが、重合体の合成の行いやすさの観点からは、nが0又は1であることが好ましい。R¹が複数個存在する場合、それらは同一であつても異なっていてもよい。

【0011】

・R¹で表される置換基の説明

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、好ましくは3~20である。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、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、s-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等が挙げられ、重合体の有機溶媒への溶解性、素子特性、重合体の合成の行いやすさ等の観点と耐熱性とのバランスからは、ペンチル基、イソアミル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基が好ましい。

【0012】

アルコキシ基は、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、好ましくは3~20である。アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、s-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基、パーフルオロオクチル基等が挙げられ、重合体の有機溶媒への溶解性、素子特性、重合体の合成の行いやすさ等の観点と耐熱性とのバランスからは、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基が好ましい。また、置換アルコキシ基としては、例えば

10

20

30

40

50

、メトキシメチルオキシ基、2-メトキシエチルオキシ基等が挙げられる。

【0013】

アルキルチオ基は、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、好ましくは3~20である。アルキルチオ基の具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、i-プロピルチオ基、ブチルチオ基、i-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基、s-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシリチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシリチオ基、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等が挙げられ、重合体の有機溶媒への溶解性、素子特性、重合体の合成の行いやすさ等の観点と耐熱性とのバランスからは、ペンチルチオ基、ヘキシリチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシリチオ基、デシルチオ基、3,7-ジメチルオクチルチオ基が好ましい。
10

【0014】

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、好ましくは7~48である。アリール基の具体例としては、フェニル基、C₁~C₁₂アルコキシフェニル基(「C₁~C₁₂アルコキシ」は、アルコキシ部分の炭素数が1~12であることを意味する。以下、同様である。)、C₁~C₁₂アルキルフェニル基(「C₁~C₁₂アルキル」は、アルキル部分の炭素数が1~12であることを意味する。以下、同様である。)、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等が挙げられ、重合体の有機溶媒への溶解性、素子特性、重合体の合成の行いやすさ等の観点からは、C₁~C₁₂アルコキシフェニル基、C₁~C₁₂アルキルフェニル基が好ましい。C₁~C₁₂アルコキシフェニル基として具体的には、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、プロピルオキシフェニル基、i-プロピルオキシフェニル基、ブトキシフェニル基、i-ブトキシフェニル基、t-ブトキシフェニル基、s-ブトキシフェニル基、ペンチルオキシフェニル基、ヘキシリオキシフェニル基、シクロヘキシリオキシフェニル基、ヘプチルオキシフェニル基、オクチルオキシフェニル基、2-エチルヘキシリオキシフェニル基、ノニルオキシフェニル基、デシルオキシフェニル基、3,7-ジメチルオクチルオキシフェニル基、ラウリルオキシフェニル基等が例示される。C₁~C₁₂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、メチル基、メチルエチルフェニル基、i-プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、i-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、ヘキシリフェニル基、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等が例示される。
20
30

【0015】

アリールオキシ基は、炭素数が通常6~60程度、好ましくは7~48である。アリールオキシ基の具体例としては、フェノキシ基、C₁~C₁₂アルコキシフェノキシ基、C₁~C₁₂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等が挙げられ、重合体の有機溶媒への溶解性、素子特性、重合体の合成の行いやすさ等の観点からは、C₁~C₁₂アルコキシフェノキシ基、C₁~C₁₂アルキルフェノキシ基が好ましい。C₁~C₁₂アルコキシフェノキシ基として具体的には、メトキシフェノキシ基、エトキシフェノキシ基、プロピルオキシフェノキシ基、i-プロピルオキシフェノキシ基、ブトキシフェノキシ基、i-ブトキシフェノキシ基、t-ブトキシフェノキシ基、s-ブトキシフェノキシ基、ペンチルオキシフェノキシ基、ヘキシリオキシフェノキシ基、シクロヘキシリオキシフェノキシ基、ヘプチルオキシフェノキシ基、オクチルオキシフェノキシ基、2-エチルヘキシリオキシフェノキシ基、ノニルオキシフェノキシ基、デシルオキシフェノキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシフェノキシ基、ラウリルオキシフェノキシ基等が例示される。C₁~C₁₂アルキルフェノキシ基として具
40
50

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、1,3,5-トリメチルフェノキシ基、メチルエチルフェノキシ基、i-ブロピルフェノキシ基、ブチルフェノキシ基、i-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等が例示される。

【0016】

アリールチオ基は、炭素数が通常6~60程度である。アリールチオ基の具体例としては、フェニルチオ基、C₁~C₁₂アルコキシフェニルチオ基、C₁~C₁₂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、ペントフルオロフェニルチオ基等が挙げられ、重合体の有機溶媒への溶解性、素子特性、重合体の合成の行いやすさ等の観点からは、C₁~C₁₂アルコキシフェニルチオ基、C₁~C₁₂アルキルフェニルチオ基が好ましい。10

【0017】

アリールアルキル基は、炭素数が通常7~60程度、好ましくは7~48である。アリールアルキル基の具体例としては、フェニル-C₁~C₁₂アルキル基、C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルキル基、C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルキル基、1-ナフチル-C₁~C₁₂アルキル基、2-ナフチル-C₁~C₁₂アルキル基等が挙げられ、重合体の有機溶媒への溶解性、素子特性、重合体の合成の行いやすさ等の観点からは、C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルキル基、C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルキル基が好ましい。20

【0018】

アリールアルコキシ基は、炭素数が通常7~60程度、好ましくは7~48である。アリールアルコキシ基の具体例としては、フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基、フェニルブロキシ基、フェニルペンチロキシ基、フェニルヘキシロキシ基、フェニルヘプチロキシ基、フェニルオクチロキシ基等のフェニル-C₁~C₁₂アルコキシ基、C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルコキシ基、C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルコキシ基、1-ナフチル-C₁~C₁₂アルコキシ基、2-ナフチル-C₁~C₁₂アルコキシ基等が挙げられ、重合体の有機溶媒への溶解性、素子特性、重合体の合成の行いやすさ等の観点からは、C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルコキシ基、C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルコキシ基が好ましい。30

【0019】

アリールアルキルチオ基は、炭素数が通常7~60程度、好ましくは7~48である。アリールアルキルチオ基の具体例としては、フェニル-C₁~C₁₂アルキルチオ基、C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルキルチオ基、C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルキルチオ基、1-ナフチル-C₁~C₁₂アルキルチオ基、2-ナフチル-C₁~C₁₂アルキルチオ基等が挙げられ、重合体の有機溶媒への溶解性、素子特性、重合体の合成の行いやすさ等の観点からは、C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルキルチオ基、C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルキルチオ基が好ましい。

【0020】

アリールアルケニル基は、炭素数が通常8~60程度である。アリールアルケニル基の具体例としては、フェニル-C₂~C₁₂アルケニル基(「C₂~C₁₂アルケニル」は、アルケニル部分の炭素数が2~12であることを意味する。以下、同様である。)、C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₂~C₁₂アルケニル基、C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₂~C₁₂アルケニル基、1-ナフチル-C₂~C₁₂アルケニル基、2-ナフチル-C₂~C₁₂アルケニル基等が挙げられ、重合体の有機溶媒への溶解性、素子特性、重合体の合成の行いやすさ等の観点からは、C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₂~C₁₂アルケニル基、C₂~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルケニル基が好ましい。40

【0021】

アリールアルキニル基は、炭素数が通常8~60程度である。アリールアルキニル基の50

具体例としては、フェニル - C₂ ~ C₁₂アルキニル基（「C₂ ~ C₁₂アルキニル」は、アルキニル部分の炭素数が2 ~ 12であることを意味する。以下、同様である。）、C₁ ~ C₁₂アルコキシフェニル - C₂ ~ C₁₂アルキニル基、C₁ ~ C₁₂アルキルフェニル - C₂ ~ C₁₂アルキニル基、1 - ナフチル - C₂ ~ C₁₂アルキニル基、2 - ナフチル - C₂ ~ C₁₂アルキニル基等が挙げられ、重合体の有機溶媒への溶解性、素子特性、重合体の合成の行いやすさ等の観点からは、C₁ ~ C₁₂アルコキシフェニル - C₂ ~ C₁₂アルキニル基、C₁ ~ C₁₂アルキルフェニル - C₂ ~ C₁₂アルキニル基が好ましい。

【0022】

置換アミノ基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基から選ばれる1個又は2個の基で置換されたアミノ基が挙げられる。これらのアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基は置換基を有していてもよい。10 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、好ましくは2 ~ 48である。置換アミノ基の具体例としては、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、i - 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、i - ブチルアミノ基、t - ブチルアミノ基、s - 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、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、C₁ ~ C₁₂アルコキシフェニルアミノ基、ジ(C₁ ~ C₁₂アルコキシフェニル)アミノ基、ジ(C₁ ~ C₁₂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 - C₁ ~ C₁₂アルキルアミノ基、C₁ ~ C₁₂アルコキシフェニル - C₁ ~ C₁₂アルキルアミノ基、C₁ ~ C₁₂アルキルフェニル - C₁ ~ C₁₂アルキルアミノ基、ジ(C₁ ~ C₁₂アルコキシフェニル - C₁ ~ C₁₂アルキル)アミノ基、ジ(C₁ ~ C₁₂アルキルフェニル - C₁ ~ C₁₂アルキル)アミノ基、1 - ナフチル - C₁ ~ C₁₂アルキルアミノ基、2 - ナフチル - C₁ ~ C₁₂アルキルアミノ基等が挙げられる。

【0023】

置換シリル基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基から選ばれる1個、2個又は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、好ましくは3 ~ 48である。これらのアルキル基、アリール基、アリールアルキル基及び1価の複素環基は置換基を有していてもよい。置換シリル基の具体例としては、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 - i - プロピルシリル基、ジメチル - i - プロピルシリル基、ジエチル - i - 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 - C₁ ~ C₁₂アルキルシリル基、C₁ ~ C₁₂アルコキシフェニル - C₁ ~ C₁₂アルキルシリル基、C₁ ~ C₁₂アルキルフェニル - C₁ ~ C₁₂アルキルシリル基、1 - ナフチル - C₁ ~ C₁₂アルキルシリル基、2 - ナフチル - C₁ ~ C₁₂アルキルシリル基、フェニル - C₁ ~ C₁₂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等が挙げられる。

【0024】

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。

【0025】

アシル基は、炭素数が、通常、2 ~ 20程度、好ましくは2 ~ 18である。アシル基の50

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等が挙げられる。

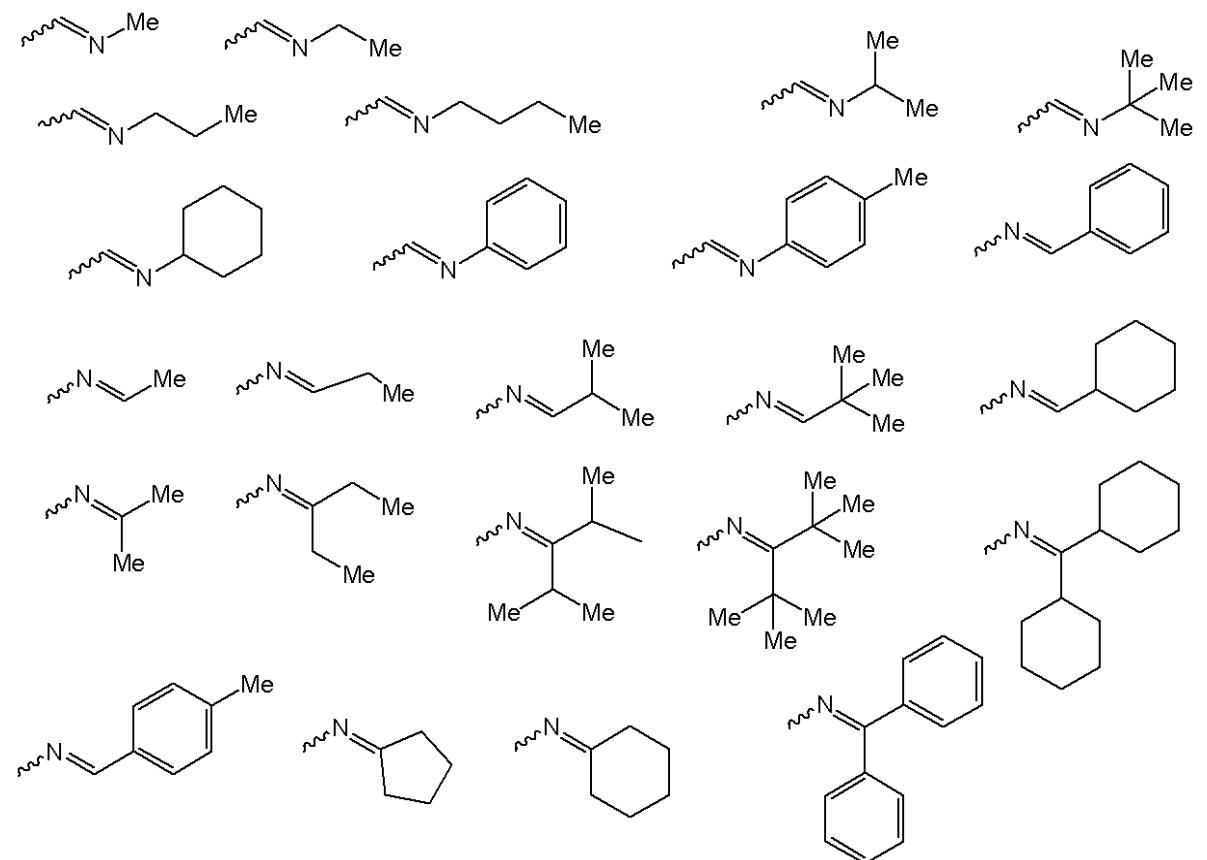
【0026】

アシルオキシ基は、炭素数が、通常、2～20程度、好ましくは2～18である。アシルオキシ基の具体例としては、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等が挙げられる。

【0027】

イミン残基としては、イミン化合物（即ち、分子内に、-N=C-を持つ有機化合物のこと）をいう。その例として、アルジミン、ケチミン及びこれらのN上の水素原子が、アルキル基等で置換された化合物等が挙げられる。)から水素原子1個を除いた残基が挙げられる。イミン残基の炭素数は、通常、2～20程度であり、好ましくは2～18である。イミン残基の具体例としては、以下の構造式で示される基等が挙げられる。

【0028】



(式中、Meはメチル基を表す。また、波線は、結合手を表し、イミン残基の種類によっては、シス体、トランス体等の幾何異性体を持つ場合があることを意味する。)

【0029】

アミド基は、炭素数が通常2～20程度、好ましくは2～18である。アミド基の具体例としては、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等が挙げられる。

【0030】

酸イミド基としては、酸イミドからその窒素原子に結合した水素原子1個を除いて得られる残基が挙げられ、炭素数が4～20程度である。酸イミド基の具体例としては、以下

10

20

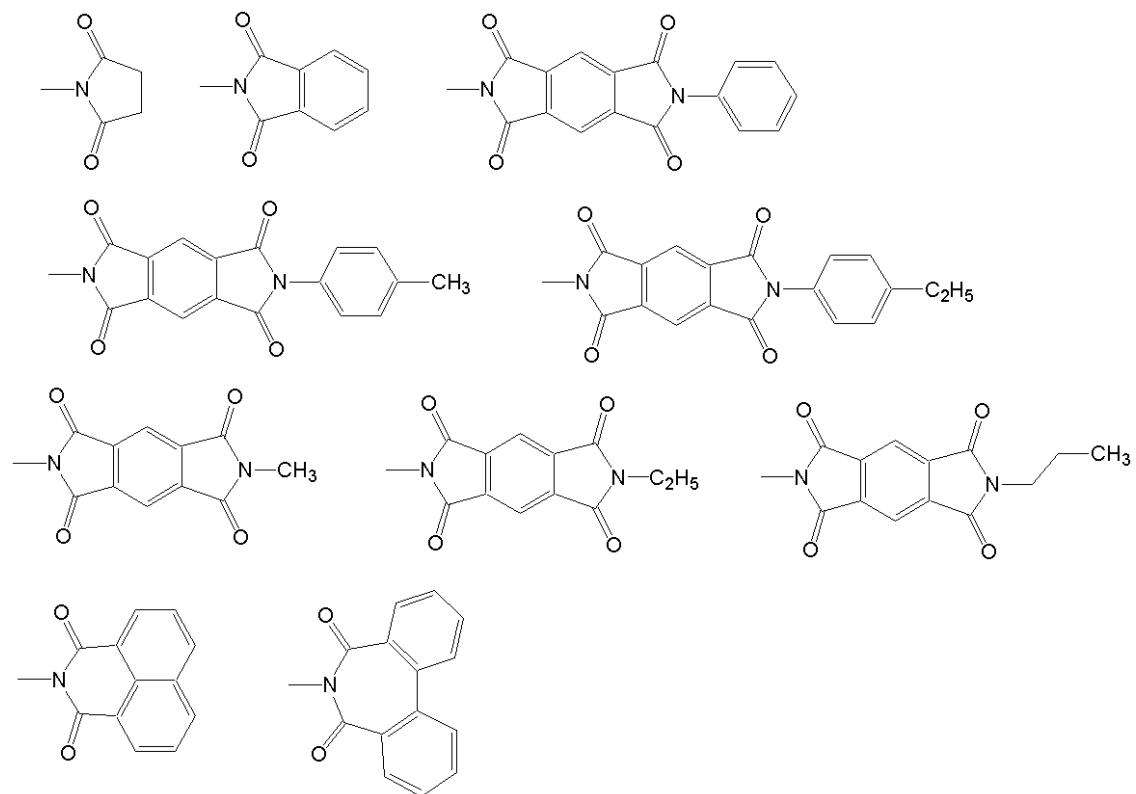
30

40

50

に示す基等が挙げられる。

【0031】



10

20

【0032】

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う。1価の複素環基の炭素数は通常4~60程度、好ましくは4~20である。なお、1価の複素環基の炭素数には、置換基の炭素数は含まれない。前記複素環化合物とは、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、燐、硼素、珪素等のヘテロ原子を環内に含むものをいう。1価の複素環基の具体例としては、チエニル基、C₁~C₁₂アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、C₁~C₁₂アルキルピリジル基、ペリジル基、キノリル基、イソキノリル基等が挙げられ、チエニル基、C₁~C₁₂アルキルチエニル基、ピリジル基、C₁~C₁₂アルキルピリジル基が好ましい。

30

【0033】

置換カルボキシル基としては、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が挙げられる。なお、前記のアルキル基、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は、通常、2~60程度、好ましくは2~48である。なお、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。置換カルボキシル基の具体例としては、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、i-プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、i-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、s-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等が挙げられる。

40

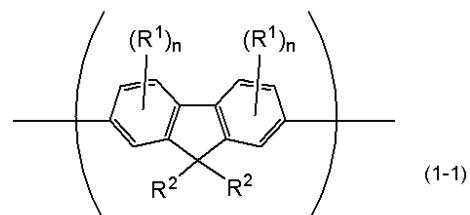
【0034】

50

前記式(1)中、R²は、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよいアルコキシ基である。これらのアルキル基、アルコキシ基の具体例としては、前記R¹の項で例示したものが挙げられる。R²は、素子特性等の観点から、置換基を有していてもよいアルキル基であることが好ましく、さらに炭素数5~8(但し、置換基の炭素数は含まない。)のアルキル基であることがより好ましい。

【0035】

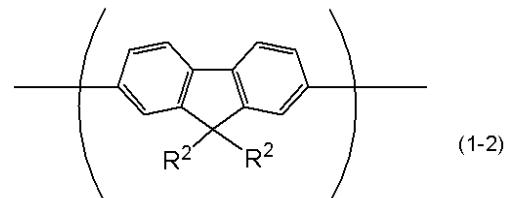
前記式(1)で表される繰り返し単位としては、重合体の合成の行いやすさ、素子特性等の観点から、下記式(1-1)：



(式中、R¹、R²及びnは、それぞれ独立に、前記と同じ意味を表す。)で表されるものが好ましい。

【0036】

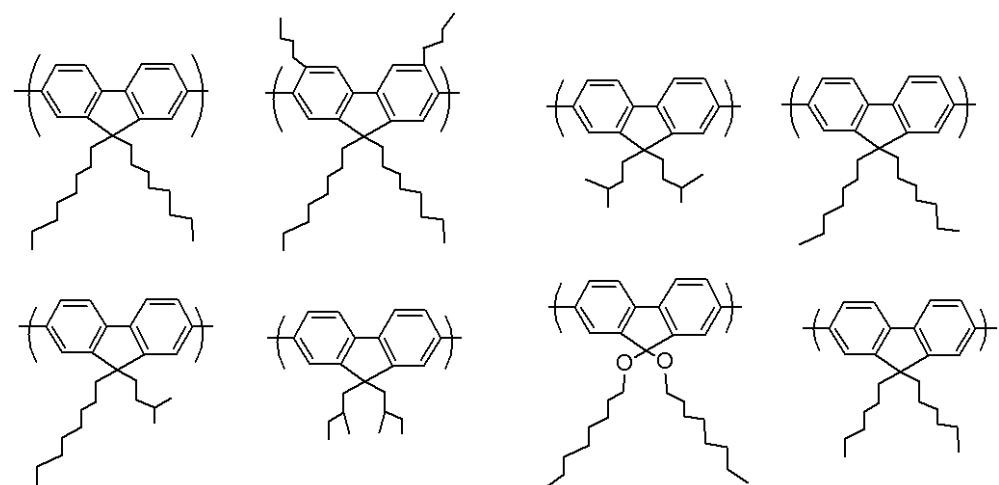
前記式(1-1)で表される繰り返し単位としては、重合体の合成の行いやすさ、素子特性等の観点から、下記式(1-2)：



(式中、R²は独立に、前記と同じである。)で表されるものが好ましい。

【0037】

前記式(1)で表される繰り返し単位の具体例としては、



等が挙げられる。

【0038】

- 正孔注入性を有する繰り返し単位 -

本発明において、「正孔注入性を有する繰り返し単位」とは、該繰り返し単位のみからなる10量体以上の重合体のHOMO(最高被占準位)のエネルギーレベル(eV)の絶

対値が、前記式(1)で表される繰り返し単位のみからなる10量体以上の重合体のHOMOのエネルギーレベル(eV)の絶対値よりも小さくなる繰り返し単位であって、"前記式(1)で表される繰り返し単位、電子注入性を有する繰り返し単位、及び正孔注入性を有する繰り返し単位を含む重合体"を構成する全繰り返し単位の中で最もHOMOのエネルギーレベル(eV)の絶対値が小さくなる繰り返し単位をいう。以下、重合体中に前記式(1)で表される繰り返し単位が2種類以上含まれる場合には、前記式(1-2)を一例として説明すると、2個のR²がn-オクチル基である繰り返し単位のみからなる10量体以上の重合体のHOMO、LUMOのエネルギーレベルを前記式(1)で表される繰り返し単位のみからなる10量体以上の重合体のHOMO、LUMOのエネルギーレベルとみなす。

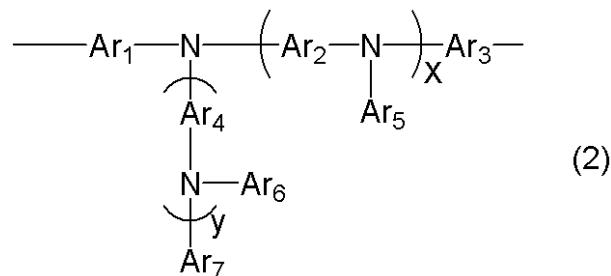
10

【0039】

正孔注入性を有する繰り返し単位としては、2価の芳香族アミン基、ヘテロ原子として窒素原子のみを含む2価の複素環基が挙げられ、素子特性等の観点から2価の芳香族アミン基が好ましい。

【0040】

2価の芳香族アミン基としては、芳香族第三級アミンから誘導される化合物の芳香環から水素原子を2個除いて得られる原子団が挙げられる。2価の芳香族アミン基の中では、下記式(2)：



20

[式中、Ar₁、Ar₂、Ar₃及びAr₄は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリーレン基又は2価の複素環基を表す。Ar₅、Ar₆及びAr₇は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアリール基又は1価の複素環基を表す。x及びyは、それぞれ独立に、0又は正の整数である。]

30

で表される基が、発光波長を変化させる観点、発光効率を高める観点、耐熱性を向上させる観点から好ましい。

【0041】

前記式(2)中、xは、寿命等の素子特性や重合体の合成の行いやすさの観点から、0~2の整数であることが好ましく、0又は1であることがより好ましい。また、前記式(2)中、yは、寿命等の素子特性や重合体の合成の行いやすさの観点から、0~2の整数であることが好ましく、0又は1であることがより好ましい。

【0042】

前記式(2)中、Ar₁、Ar₂、Ar₃及びAr₄で表されるアリーレン基とは、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。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。

40

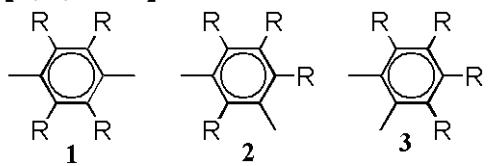
【0043】

Ar₁、Ar₂、Ar₃及びAr₄で表され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(例えば、下式4~13)、アントラセン-ジイル基(例えば、下式14~19)、ビフェニル-ジイル基(例えば、下式20~25)、ターフェニル-ジイル基(例えば、下式26~28)、縮合環化合物基(例えば、下式2

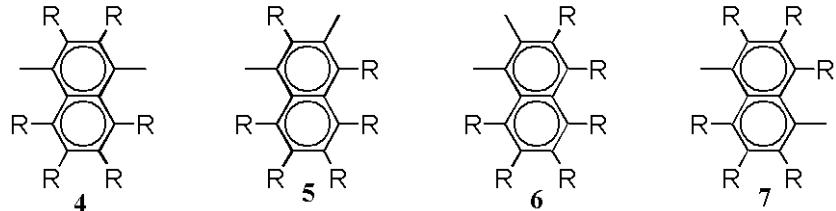
50

9～35)、フルオレン-ジイル基(例えば、下式36～38)、スチルベン-ジイル基(下式39～42)、ジスチルベン-ジイル基(例えば、下式43、44)、ベンゾフルオレン-ジイル基(例えば、下式A-1～A-3)、ジベンゾフルオレン-ジイル基(例えば、下式A-4)等が例示される。

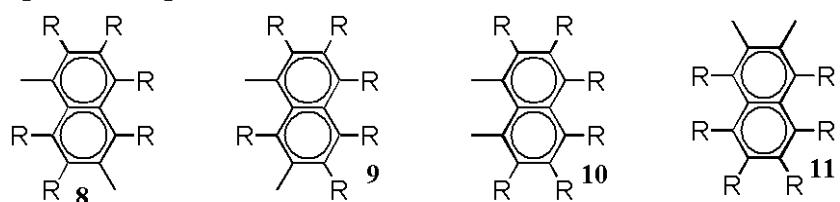
【0044】



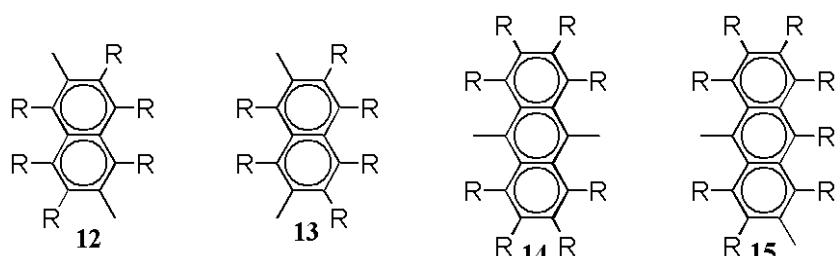
10



【0045】

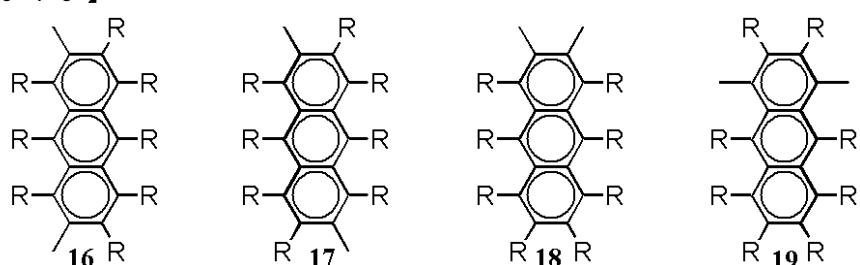


20

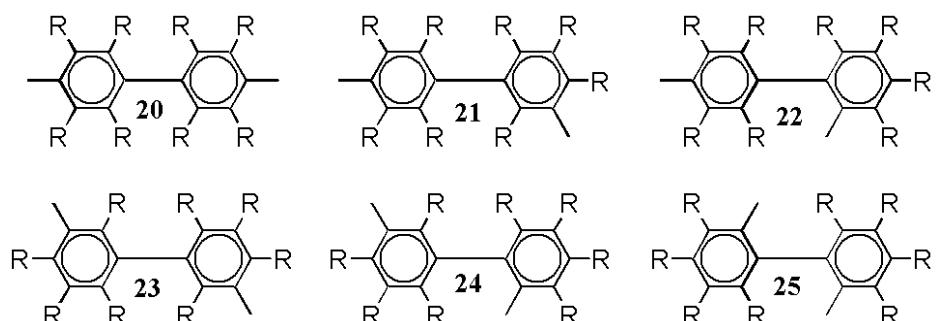


30

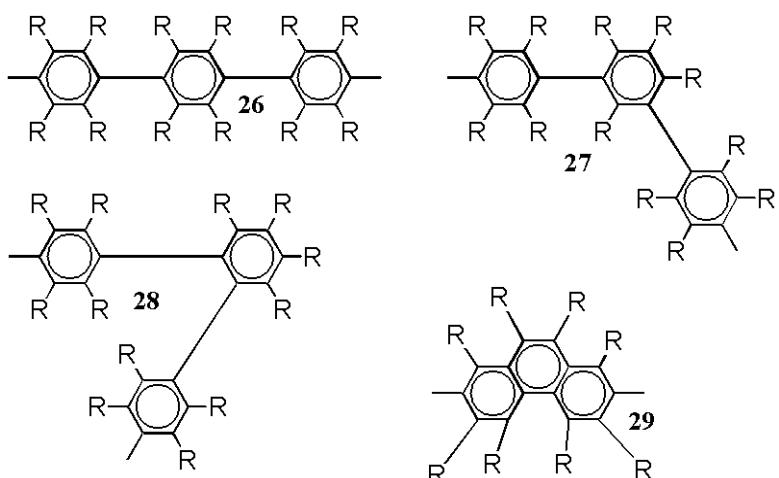
【0046】



40

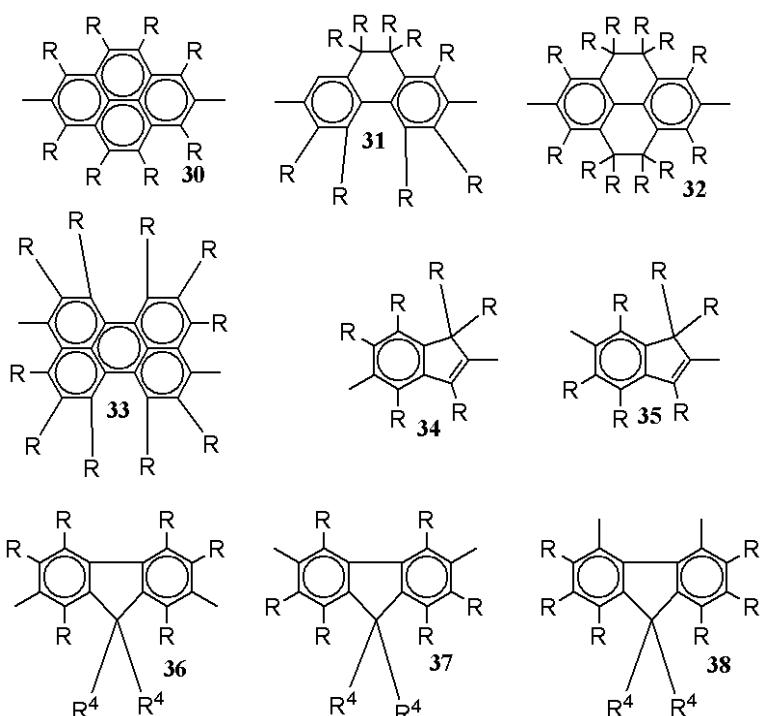


【0047】



10

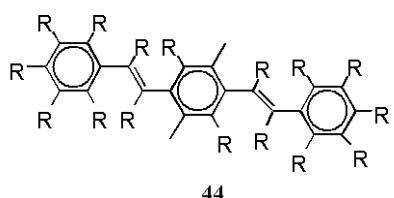
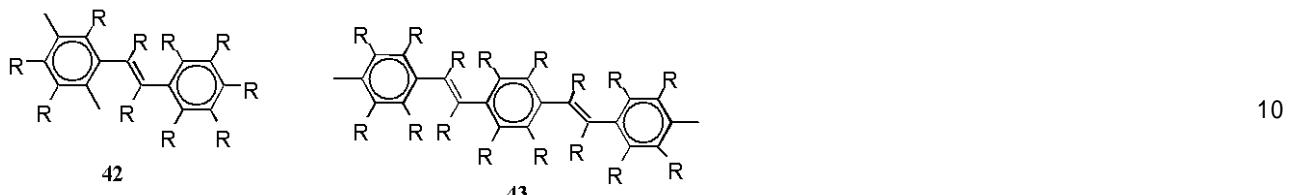
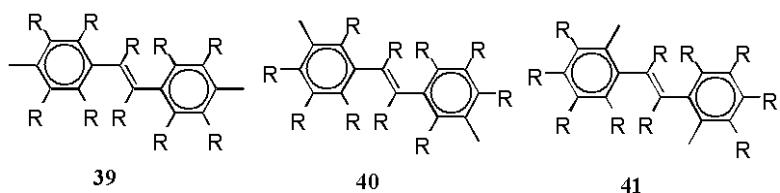
【 0 0 4 8 】



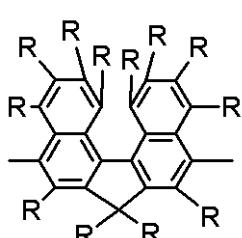
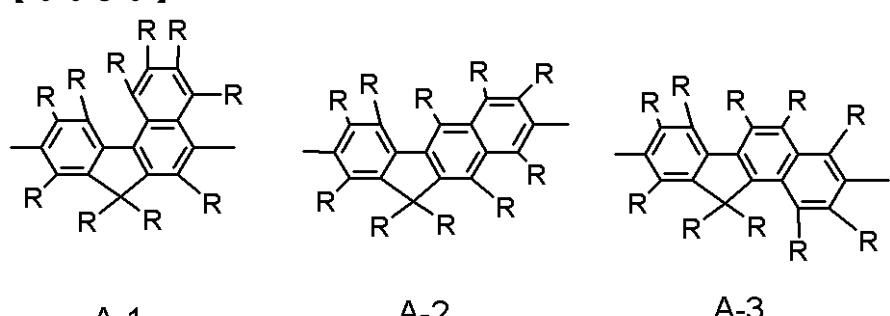
20

【 0 0 4 9 】

30



【 0 0 5 0 】



A-4

(式中、Rは独立に、水素原子又は置換基を表す。R⁴は独立に、水素原子、アルキルチオ基、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、カルボキシリル基、置換カルボキシリル基、ニトロ基又はシアノ基を表す。)

【 0 0 5 1 】

上式1～44及びA-1～A-4中、Rで表される置換基としては、例えば、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、カルボキシリル基、置換カルボキシリル基、シアノ基等が挙げられる。これらの置換

40

50

基に含まれる水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。これらの基、残基、原子は、前記 R¹で表される置換基の項で説明し例示したものと同じである。また、重合体の有機溶媒への溶解性、素子特性の観点から、少なくとも 1 個の R が水素原子以外であることが好ましい。また、R で表される置換基は、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、1 値の複素環基が好ましく、アルキル基、アルコキシ基、アリール基がより好ましい。

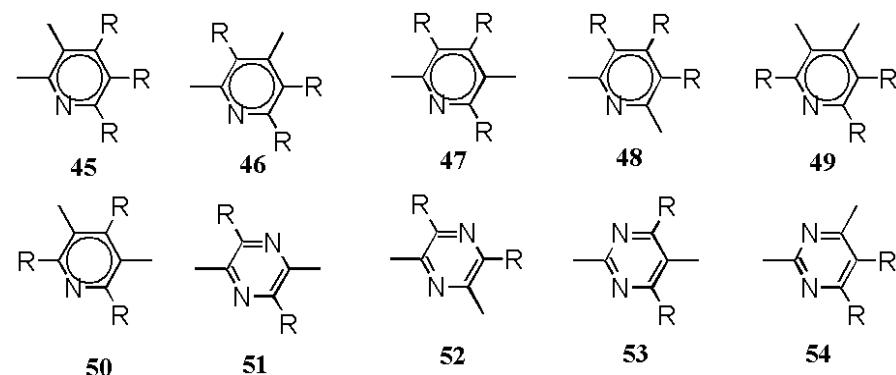
【 0 0 5 2 】

A r₁、A r₂、A r₃及びA r₄で表される 2 値の複素環基とは、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う。前記複素環化合物とは、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、ヒ素等のヘテロ原子を環内に含むものをいう。2 値の複素環基の中では、芳香族複素環基が好ましい。2 値の複素環基の炭素数は、通常、3 ~ 100 程度である。10

【 0 0 5 3 】

A r₁、A r₂、A r₃及びA r₄で表される 2 値の複素環基としては、例えば、ピリジン-ジイル基（例えば、下式 45 ~ 50）、ジアザフェニレン基（例えば、下式 51 ~ 54）、キノリンジイル基（例えば、下式 55 ~ 69）、キノキサリンジイル基（例えば、下式 70 ~ 74）、アクリジンジイル基（例えば、下式 75 ~ 78）、ビピリジルジイル基（例えば、下式 79 ~ 81）、フェナントロリンジイル基（例えば、下式 82 ~ 84）、カルバゾール構造を有する基（例えば、下式 85 ~ 87）等の、ヘテロ原子として窒素原子を含む 2 値の複素環基；ヘテロ原子として酸素、けい素、窒素、硫黄、セレン等の原子を含む 5 員環複素環基（例えば、下式 88 ~ 92）；ヘテロ原子として酸素、けい素、窒素、セレン等の原子を含む 5 品環縮合複素環基（例えば、下式 93 ~ 103）；ヘテロ原子として酸素、けい素、窒素、硫黄、セレン等の原子を含む 5 品環複素環基でそのヘテロ原子の 1 位で結合し 2 量体やオリゴマーになっている基（例えば、下式 104 ~ 105）；ヘテロ原子として酸素、けい素、窒素、硫黄、セレン等の原子を含む 5 品環複素環基でそのヘテロ原子の 1 位でフェニル基に結合している基（例えば、下式 106 ~ 112）；ヘテロ原子として酸素、窒素、硫黄等の原子を含む 5 品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（例えば、下式 113 ~ 118）等が挙げられる。20

【 0 0 5 4 】



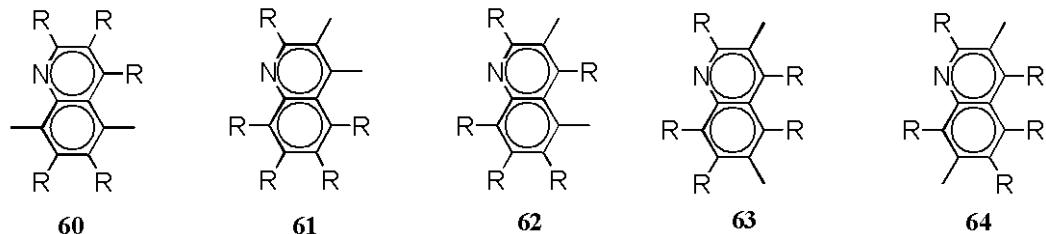
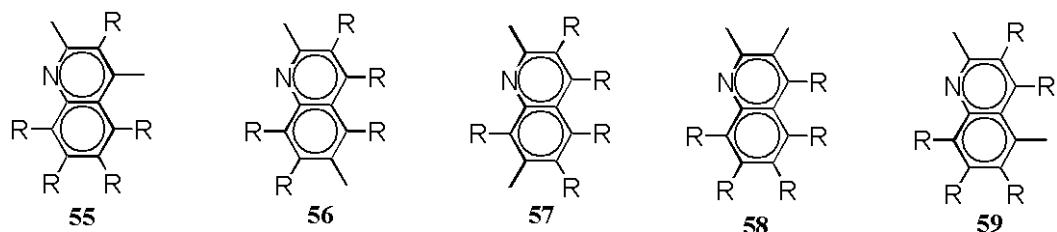
【 0 0 5 5 】

10

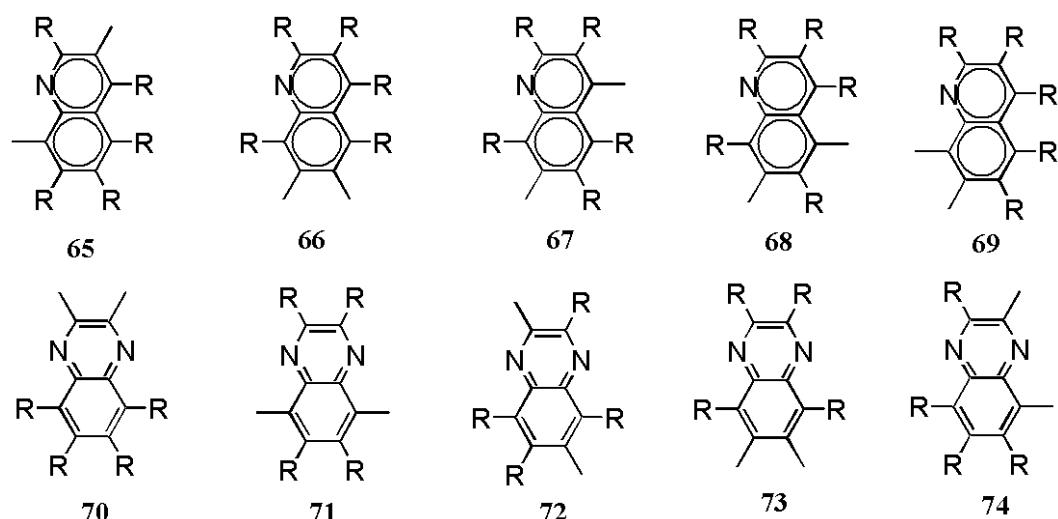
20

30

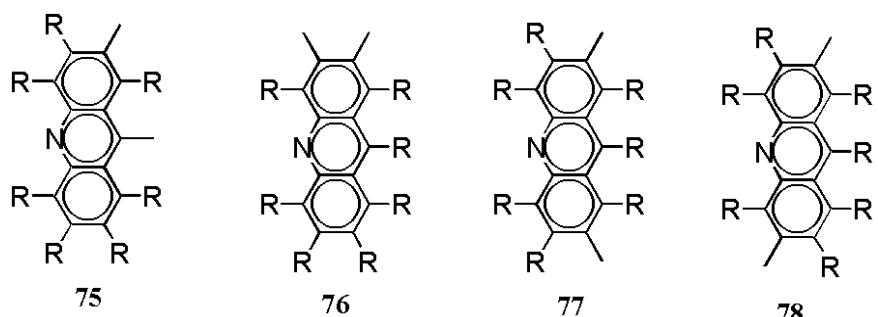
40



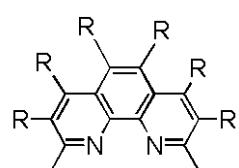
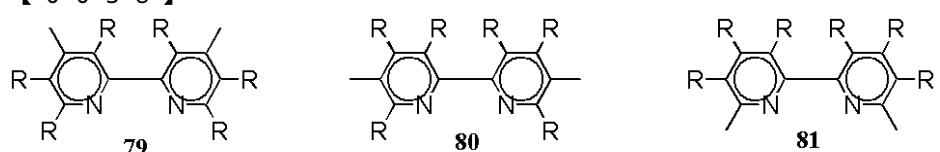
【 0 0 5 6 】



【 0 0 5 7 】



【 0 0 5 8 】



【 0 0 5 9 】

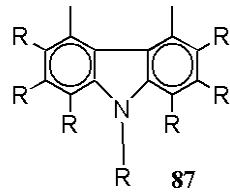
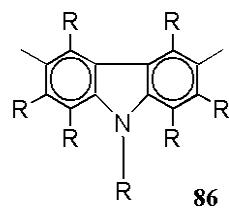
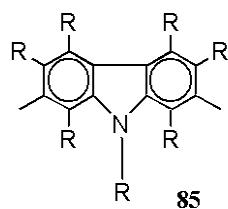
10

20

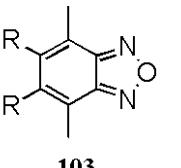
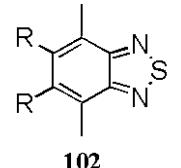
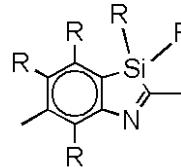
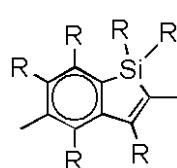
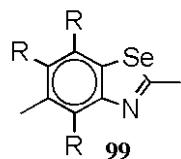
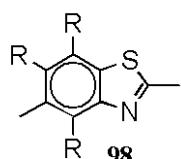
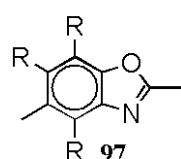
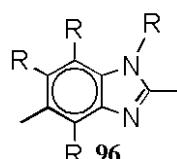
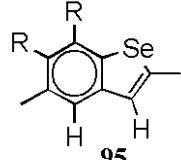
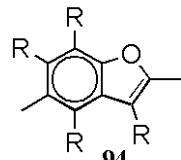
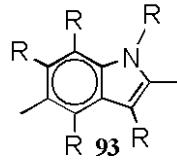
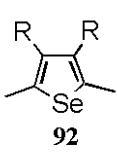
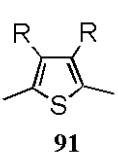
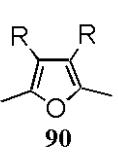
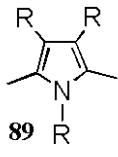
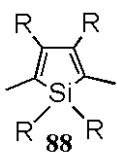
30

40

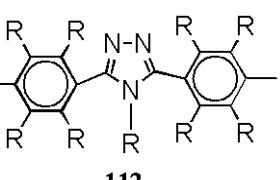
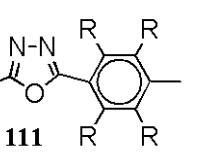
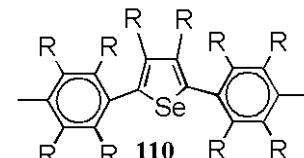
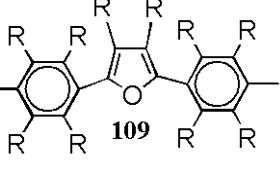
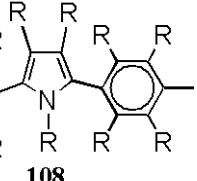
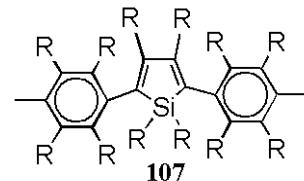
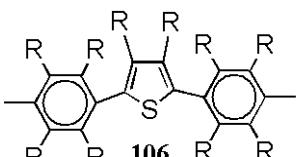
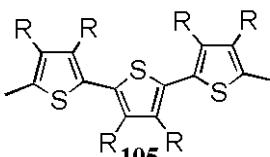
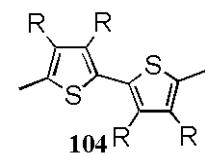
50



【 0 0 6 0 】



【 0 0 6 1 】



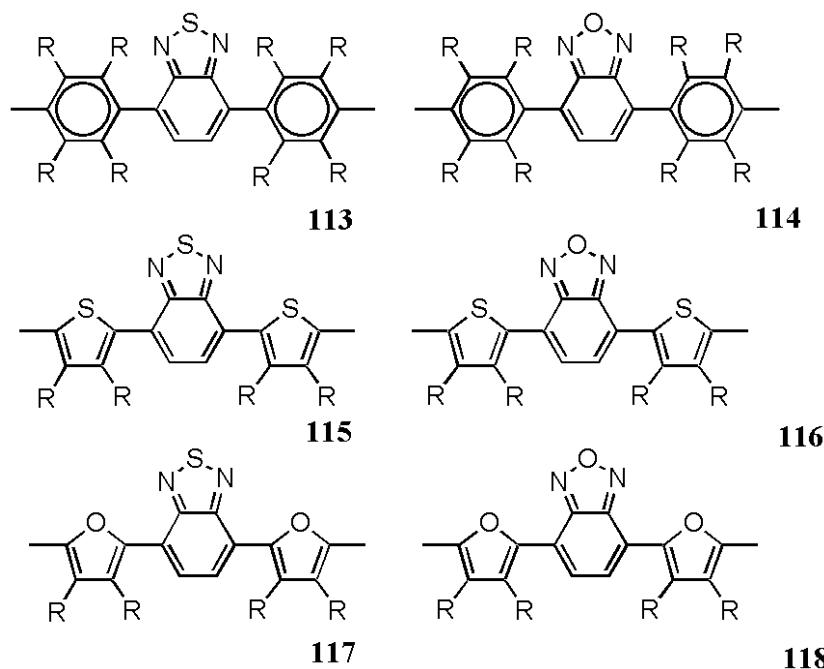
【 0 0 6 2 】

10

20

30

40



10

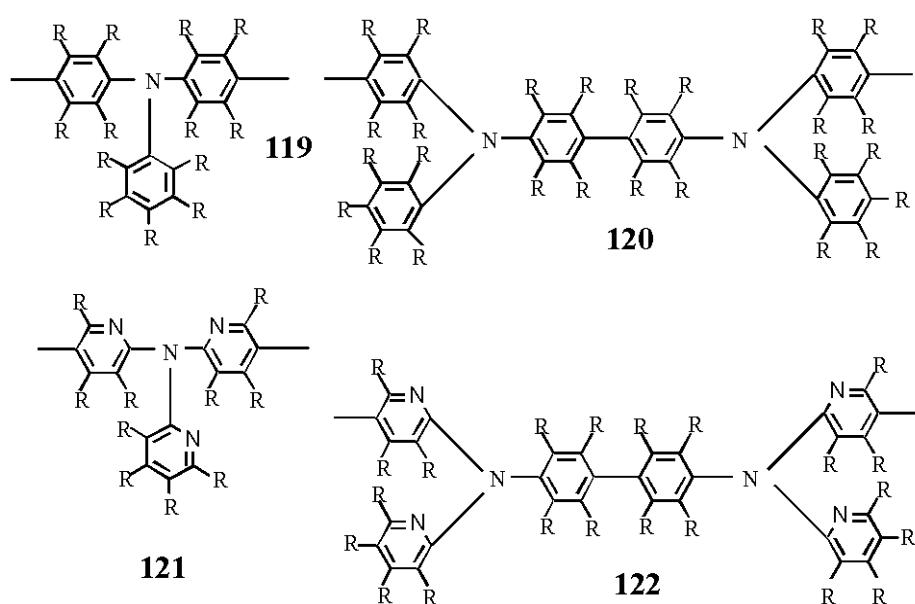
(式中、Rは独立に、前記で定義したとおりである。)

20

【0063】

前記式(2)で表される基の具体例としては、以下の式119～126で表されるものが挙げられる。

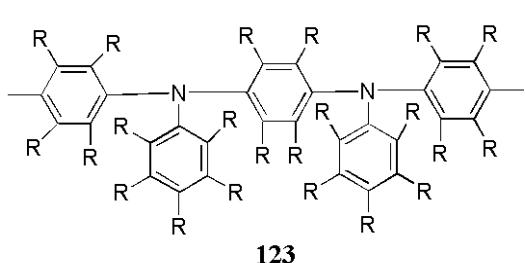
【0064】



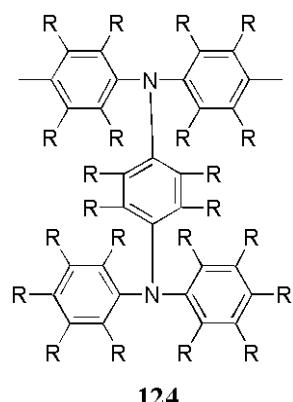
30

【0065】

40



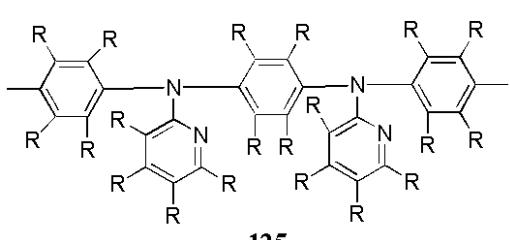
123



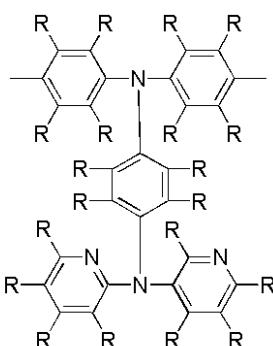
124

10

〔 0 0 6 6 〕



125



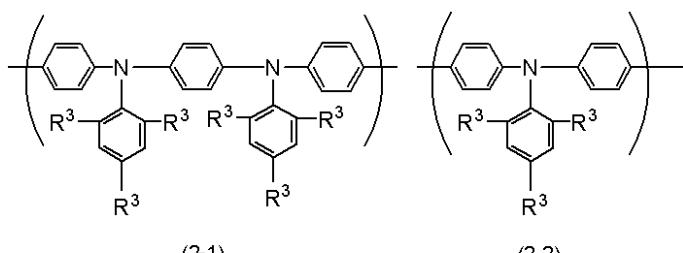
126

20

(式中、 R は独立に、前記で定義したとおりである。)

【 0 0 6 7 】

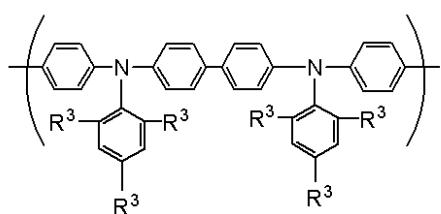
前記式(2)で表される基としては、素子特性等の観点から、下記式(2-1)～(2-3)：



(2-1)

(2-2)

30



(2-3)

40

[式中、R³は独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアルコキシ基を表す。]

のいずれかで表される基が好ましい。

【 0 0 6 8 】

輝度半減寿命の観点からは、R³がアルキル基であることが好ましく、炭素数1～6のアルキル基であることがより好ましい。

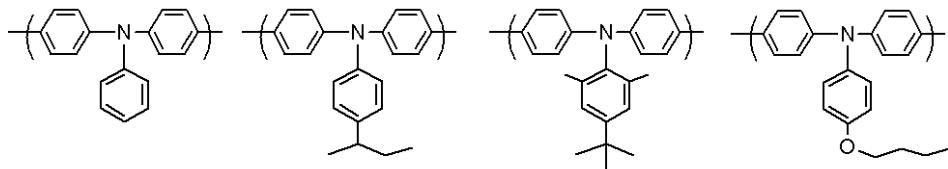
(0 0 6 9)

50

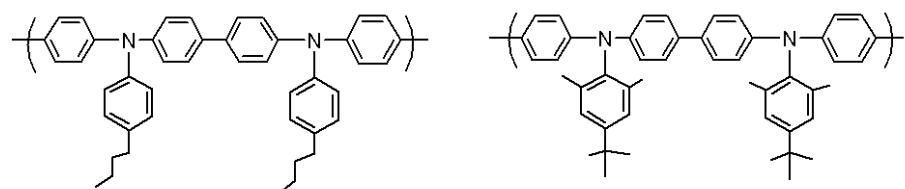
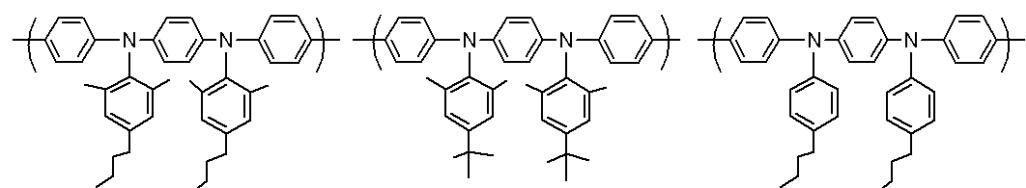
ヘテロ原子として窒素原子のみを含む2価の複素環基は、2価の複素環基のうちヘテロ原子として窒素原子のみを含むものを意味する。その具体例としては、前記式45～87、89、93、108、112等が挙げられる。

【0070】

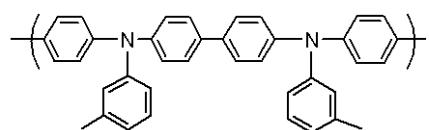
前記正孔注入性を有する繰り返し単位の具体例としては、



10



20



等が挙げられる。

【0071】

- 電子注入性を有する繰り返し単位 -

30

本発明において、「電子注入性を有する繰り返し単位」とは、該繰り返し単位のみからなる10量体以上の重合体のLUMO(最低空準位)のエネルギーレベル(eV)の絶対値が、前記式(1)で表される繰り返し単位のみからなる10量体以上の重合体のLUMOのエネルギーレベル(eV)の絶対値よりも大きくなる繰り返し単位であって、”前記式(1)で表される繰り返し単位、電子注入性を有する繰り返し単位、及び正孔注入性を有する繰り返し単位を含む重合体”を構成する全繰り返し単位の中で最もLUMOのエネルギーレベル(eV)の絶対値が大きくなる繰り返し単位をいう。

【0072】

電子注入性を有する繰り返し単位は、素子特性等の観点から、2価の複素環基、置換基を有していてもよいベンゾフルオレンジイル基が好ましい。

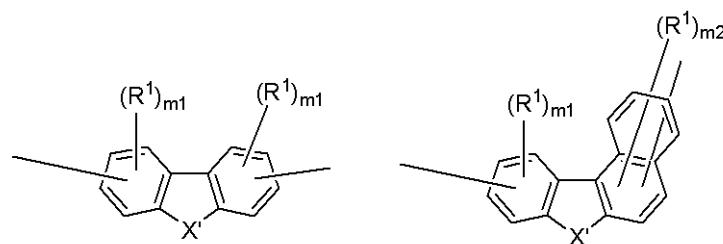
40

【0073】

前記置換基を有していてもよいベンゾフルオレンジイル基において、該置換基は、前記R¹で表される置換基として説明し例示したものと同じである。

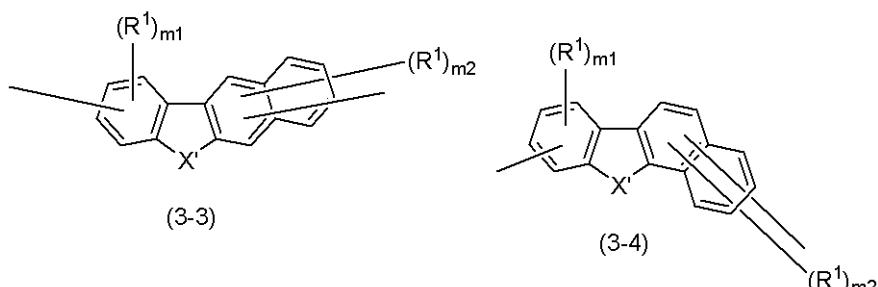
【0074】

前記2価の複素環基としては、下記式(3-1)～(3-4)：



(3-1)

(3-2)



(3-3)

(3-4)

10

[式中、 R^1 は独立に前述と同じ意味を表し、 m_1 は独立に0～3の整数を表し、 m_2 は独立に0～5の整数を表す。式(3-1)において、 X' は、-O-、-S-、-S(=O)-、-S(=O)₂-、-Si(R^5)₂-Si(R^5)₂-、-Si(R^5)₂-、-B(R^5)-、-P(R^5)-、-P(=O)(R^5)-、-O-C(R^5)₂-又は-N=C(R^5)-を表し、式(3-2)、(3-3)、(3-4)において、 X' は、-O-、-S-、-S(=O)-、-S(=O)₂-、-Si(R^5)₂-Si(R^5)₂-、-Si(R^5)₂-、-B(R^5)-、-P(R^5)-、-P(=O)(R^5)-、-O-C(R^5)₂-、-C(R^5)₂-O-、-C(R^5)=N-又は-N=C(R^5)-を表し、 R^5 は独立に水素原子又は置換基を表す。]

のいずれかで表される繰り返し単位が、発光効率等の素子特性の観点から好ましい。

【0075】

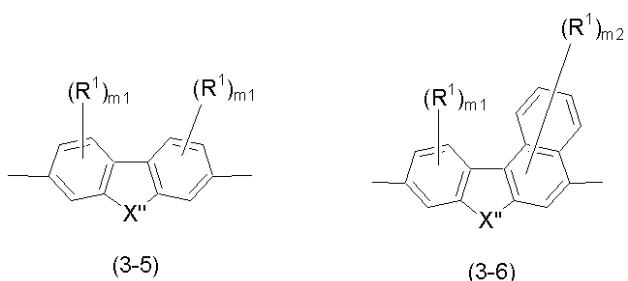
R^5 は置換基であることが好ましく、 R^5 で表される置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。これらの基、残基に含まれる水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。前記 R^5 の中では、輝度半減寿命等の素子特性の観点からは、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、1価の複素環基が好ましく、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、1価の複素環基がより好ましく、アルキル基、アリール基が特に好ましい。これらの基は、具体的には、 R^1 で表される置換基として説明し例示したものと同じである。

【0076】

m_1 は、素子特性の観点から、1であることが好ましい。また、 m_2 は、素子特性の観点から、1であることが好ましい。

【0077】

前記式(3-1)～(3-4)の中では、合成の行いやすさ、素子特性等の観点から、下記式(3-5)～(3-6)：

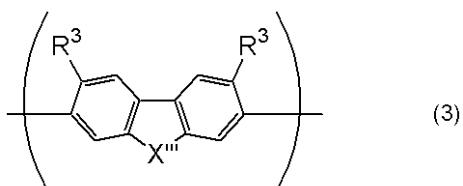


[式中、 R^1 、 m_1 及び m_2 は、それぞれ独立に、前述と同じ意味を表す。式(3-5)において、 X' は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S (=O)-$ 、 $-S (=O)_2-$ 、 $-Si(R^5)_2-$ $Si(R^5)_2-$ 、 $-Si(R^5)_2-$ 、 $-B(R^5)-$ 、 $-P(R^5)-$ 、 $-P (=O)(R^5)-$ 、 $-O-C(R^5)_2-$ 又は $-N=C(R^5)-$ を表し、式(3-6)において、 X' は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S (=O)-$ 、 $-S (=O)_2-$ 、 $-Si(R^5)_2-Si(R^5)_2-$ 、 $-Si(R^5)_2-$ 、 $-B(R^5)-$ 、 $-P(R^5)-$ 、 $-P (=O)(R^5)-$ 、 $-O-C(R^5)_2-$ 、 $-C(R^5)_2-O-$ 、 $-C(R^5)=N-$ 又は $-N=C(R^5)-$ を表し、 R^5 は独立に前述と同じ意味を表す。]

が好ましい。

[0 0 7 8]

前記式(3-1)～(3-4)の中では、重合体の合成の行いやすさ、素子特性等の観点から、下記式(3)：



[式中、 R^3 は、独立に前述と同じ意味を表し、 X'' は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)$ 、 $-S(=O)_2$ 、 $-Si(R^5)_2$ 、 $Si(R^5)_2$ 、 $-Si(R^5)_2$ 、 $-B(R^5)$ 、 $-P(R^5)$ 、 $-P(=O)(R^5)$ 、 $-O-C(R^5)_2$ 、又は $-N=C(R^5)$ を表し、 R^5 は独立に前述と同じ意味を表す。]

で表されるものが好ましい。

(0 0 7 9)

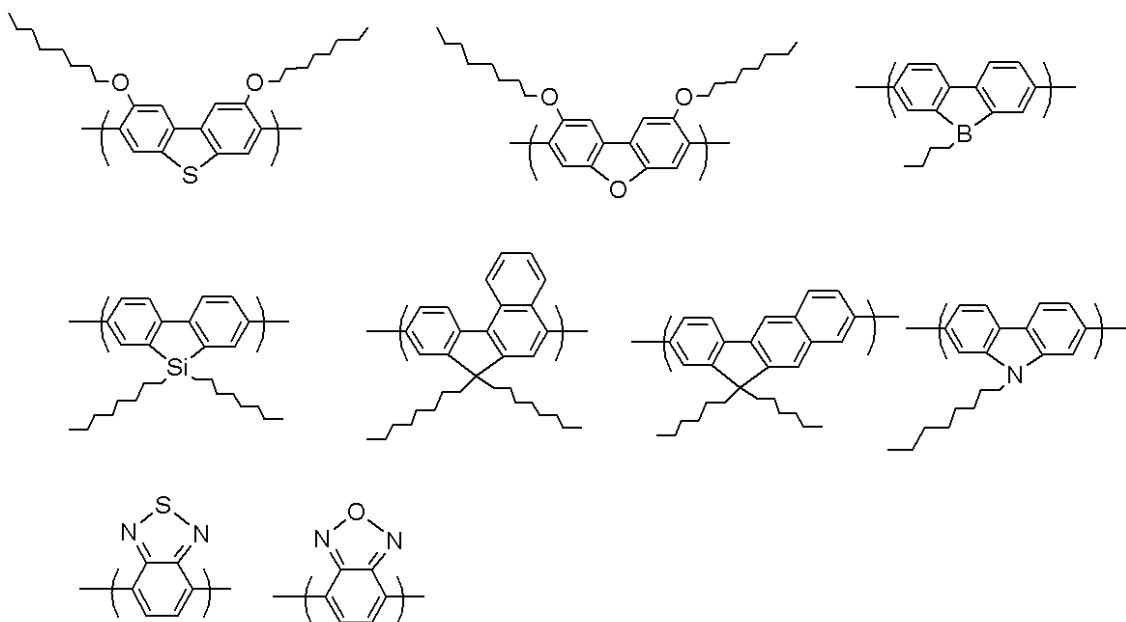
素子特性等の観点から、前記式(3)中のX'、'は、-O-、-S-又は-Si(R⁵)₂-であることが好ましい。また、前記式(3)中のR⁵は、アルキル基、アルコキシ基であることが好ましい。

〔 0 0 8 0 〕

前記式(3)中のR³は、素子特性等の観点から、アルキル基又はアルコキシ基であること好ましく、炭素数が5～8のアルキル基又は炭素数5～8のアルコキシ基であることが好ましい。

【 0 0 8 1 】

前記電子注入性を有する繰り返し単位の具体例としては、



等が挙げられる。

【0082】

前記重合体は、前記式(1)で表される繰り返し単位を2種類以上含んでいてもよく、電子注入性を有する繰り返し単位を2種類以上含んでいてもよく、また、正孔注入性を有する繰り返し単位を2種類以上含んでいてもよい。

【0083】

・その他の繰り返し単位

本発明の組成物に含まれる重合体は、さらに下記式(4)：

$$\text{- C R}^6 = \text{C R}^7 - \quad (4)$$

(式中、R⁶及びR⁷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。)

で表される繰り返し単位、及び/又は下記式(5)：

$$\text{- C C -} \quad (5)$$

で表される繰り返し単位を含んでいてもよい。

【0084】

前記式(4)中、R⁶及びR⁷で表されるアルキル基、アリール基、1価の複素環基、置換カルボキシル基は、具体的には、前記R¹で表される置換基の項で説明し例示したとおりである。

【0085】

前記重合体は、発光特性や電荷輸送特性を損なわない範囲で、さらに、前記式(1)、電子注入性を有する繰り返し単位、正孔注入性を有する繰り返し単位、前記式(4)で表される繰り返し単位、前記式(5)で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。

【0086】

前記重合体中の繰り返し単位は、非共役構造で連結されていてもよいし、該繰り返し単位の中に該非共役構造が含まれていてもよい。この非共役構造としては、以下に示すもの、及びそれらを2個以上組み合わせたもの等が例示される。

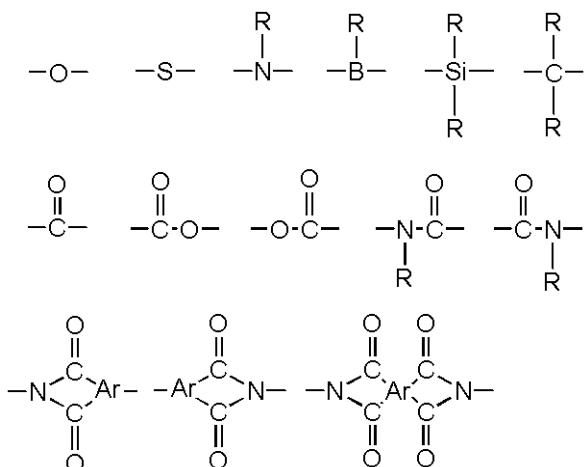
【0087】

10

20

30

40



10

(式中、Rは独立に、前記で定義したとおりであり、Arはヘテロ原子を含んでいてもよい炭素数6~60の炭化水素基を表す。)

【0088】

前記式中、前記ヘテロ原子としては、酸素、硫黄、窒素、珪素、硼素、燐、セレン等の原子が挙げられる。

【0089】

前記重合体は、ランダム共重合体、グラフト共重合体、交互共重合体のいずれであってもよい。また、主鎖に枝分かれがあり、末端部が3個以上ある場合やデンドリマーも含まれる。

【0090】

前記重合体において、全繰り返し単位における前記式(1)で表される繰り返し単位の比率は、輝度半減寿命等の素子特性の観点から、10~95モル%であることが好ましく、50~90モル%であることがより好ましい。また、全繰り返し単位における電子注入性を有する繰り返し単位の比率は、輝度半減寿命等の素子特性の観点から、2~50モル%であることが好ましく、5~30モル%であることがより好ましい。また、全繰り返し単位における正孔注入性を有する繰り返し単位の比率は、輝度半減寿命等の素子特性の観点から、2~50モル%であることが好ましく、5~30モル%であることがより好ましい。

20

【0091】

前記重合体のポリスチレン換算の数平均分子量は、通常、 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$ 程度であり、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ である。また、ポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常、 $3 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8$ 程度であり、成膜性の観点及び素子にした場合の発光効率の観点から、好ましくは 5×10^4 以上であり、 1×10^5 以上がさらに好ましいが、重合体の有機溶媒への溶解性の観点からは、 $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6$ であることが好ましい。数平均分子量及び重量平均分子量がかかる範囲の重合体を1種単独で素子に用いた場合でも該重合体の2種類以上を併用して素子に用いた場合でも、得られる素子は高発光効率である。また、本発明の組成物の成膜性を向上させる観点から、重量平均分子量/数平均分子量で規定される分散度が3以下であることが好ましい。

30

【0092】

前記重合体の分子鎖末端に位置する基(即ち、末端基)に重合に関与する基(通常、重合活性基と呼ばれる。)が残っていると、該組成物を発光素子に用いたときの発光特性、寿命が低下する可能性があるので、重合に関与しない安定な基で保護されていることが好ましい。この末端基としては、分子鎖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。

40

50

【0093】

前記重合体は、その分子鎖末端の少なくとも一端を、1価の複素環基、1価の芳香族アミン基、複素環配位金属錯体から誘導される1価の基、及びアリール基から選ばれる芳香族末端基で封止することにより、様々な特性を付加することが期待される。具体的には、素子の輝度低下に要する時間を長くする効果、電荷注入性、電荷輸送性、発光特性等を高める効果、重合体間の相溶性や相互作用を高める効果、アンカー的な効果等が挙げられる。

【0094】

前記重合体の製造方法としては、例えば、Suzuki反応により重合する方法（ケミカルレビュー（Chem.Rev.），第95巻，2457頁（1995年））、Grignard反応により重合する方法（共立出版、高分子機能材料シリーズ第2巻、高分子の合成と反応（2）、432～433頁）、山本重合法により重合する方法（プログレッシブ ポリマー サイエンス（Prog.Polymer.Sci.），第17巻，1153～1205頁，1992年）、 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（丸善、実験化学講座第4版、28巻、339～340頁）等が例示される。

10

【0095】

本発明の組成物を高分子発光素子等に用いる場合、前記重合体の純度が発光特性等の素子の性能に影響を与えるため、重合前のモノマーを蒸留、昇華精製、再結晶等の方法で精製した後に重合することが好ましい。また、合成後、再沈精製、クロマトグラフィーによる分別等の純化処理をすることが好ましい。

20

【0096】

- 低分子蛍光材料 -

前記低分子蛍光材料は、通常、400～700nmの波長範囲に光ルミネッセンス発光ピークを有するものである。低分子蛍光材料の分子量は、通常、3000未満であり、好ましくは100～1000程度であり、より好ましくは100～500程度である。

【0097】

前記低分子蛍光材料としては、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセン、アントラセン誘導体、ペリレン、ペリレン誘導体、ポリメチル系色素、キサンテン系色素、クマリン系色素、シアニン系色素、8-ヒドロキシキノリンの金属錯体を配位子として有する金属錯体、8-ヒドロキシキノリン誘導体を配位子として有する金属錯体、その他の蛍光性金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエン、テトラフェニルシクロペンタジエン誘導体、テトラフェニルシクロブタジエン、テトラフェニルシクロブタジエン誘導体、スチルベン系、含ケイ素芳香族系、オキサゾール系、フロキサン系、チアゾール系、テトラアリールメタン系、チアジアゾール系、ピラゾール系、メタシクロファン系、アセチレン系等の低分子化合物の蛍光性材料が挙げられる。具体的には、例えば、特開昭57-51781号公報、特開昭59-194393号公報等に記載されているもの、公知のものが挙げられる。以下、該低分子蛍光材料の例示において、式中のRは前述と同じ意味を表し、中でも、水素原子、アルキル基、1価の複素環基、置換アミノ基、シアノ基又はハロゲン原子であることが好ましい。また、これらの基に含まれる水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。

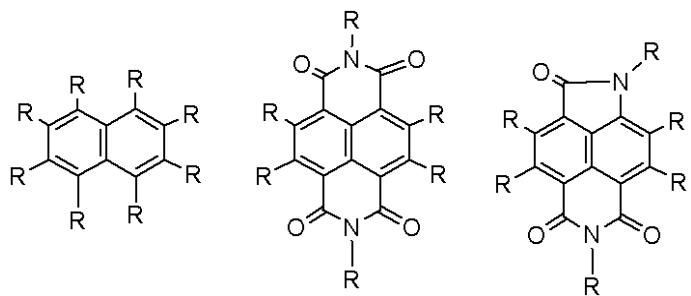
30

【0098】

ナフタレン誘導体としては、下記式で表される化合物が例示される。

【0099】

40



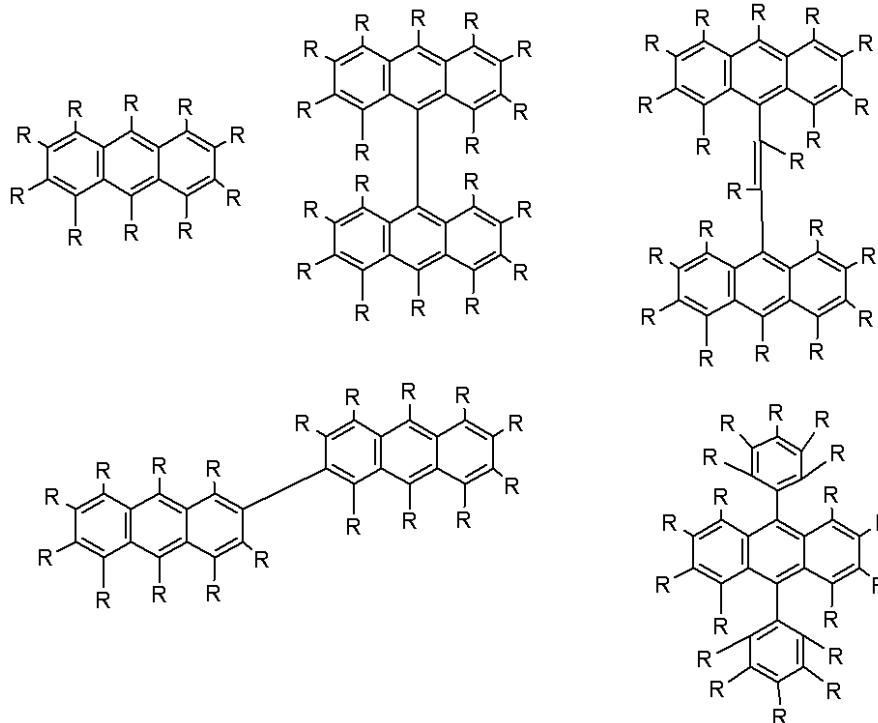
(式中、Rは独立に前述と同じ意味を表す。)

10

【0100】

アントラセン誘導体としては、下記式で表される化合物が例示される。

【0101】



20

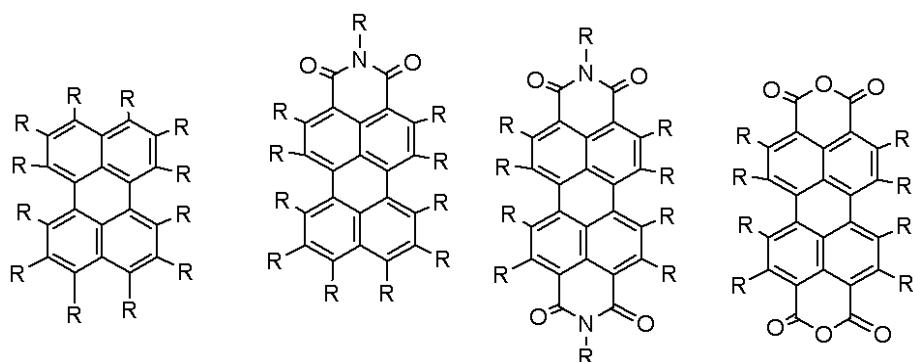
(式中、Rは独立に前述と同じ意味を表す。)

30

【0102】

ペリレン誘導体としては、下記式で表される化合物が例示される。

【0103】



40

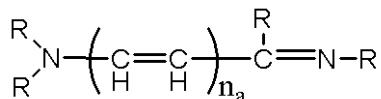
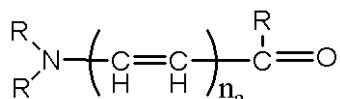
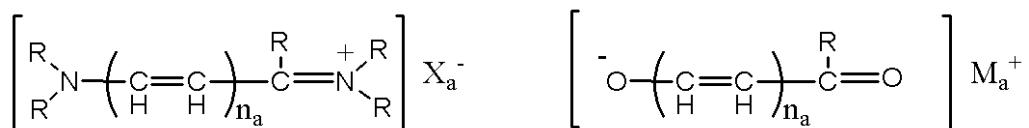
(式中、Rは独立に前述と同じ意味を表す。)

【0104】

50

ポリメチン系色素としては、下記式で表される化合物が例示される。

【0105】



10

(式中、Rは独立に前述と同じ意味を表し、 n_a は2~20の整数を表し、 X_a^- はハロゲンを含有するアニオンを表し、 M_a^+ は金属イオンを表す。)

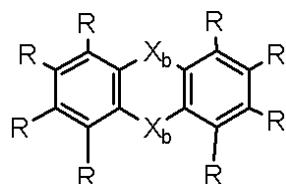
【0106】

X_a^- で表されるハロゲンを含有するアニオンの具体例としては、 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 、 ClO_4^- 等が挙げられる。

【0107】

キサンテン系色素としては、下記式で表される化合物が例示される。

【0108】



20

(式中、Rは独立に前述と同じ意味を表し、 X_b は独立に、-O-、-S-、-NR⁷-、-CR⁷₂-又は-C(=O)-を表す。ここで、R⁷は置換基を表す。)

【0109】

R⁷で表される置換基としては、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、カルボキシル基、置換カルボキシル基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。これらの置換基に含まれる水素原子は、フッ素原子又はその他の基で置換されていてもよい。これらの置換基の中では、重合体の有機溶媒への溶解性、重合体の合成の行いやすさの観点からは、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、1価の複素環基が好ましく、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、1価の複素環基がより好ましい。また、これらの置換基の中では、素子特性の観点からは、非置換又は置換のアルキル基、非置換又は置換のアルコキシ基（炭素数は、通常、1~12であり、好ましくは5~8である。）、置換カルボキシル基が好ましい。R⁷で表される置換基は、具体的には前述でR¹として説明し例示したものと同じである。

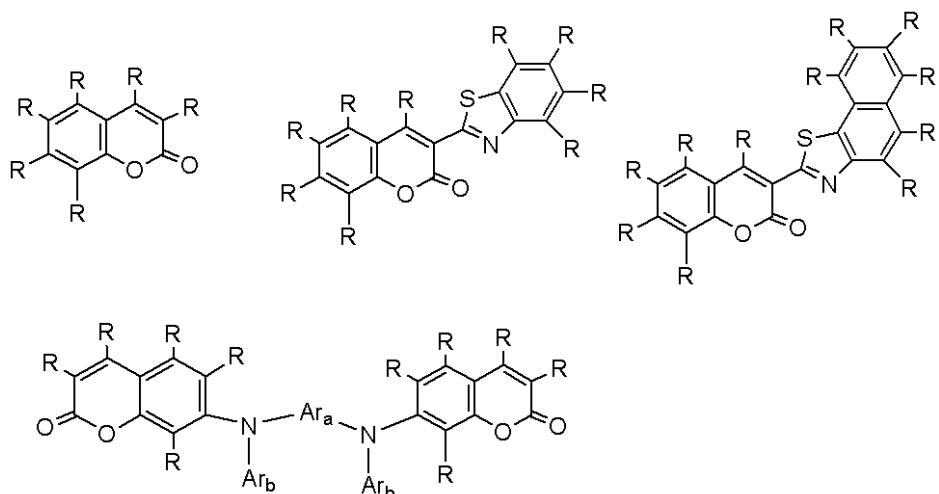
30

【0110】

クマリン系色素としては、下記式で表される化合物が例示される。

【0111】

40



10

(式中、Rは独立に前述と同じ意味を表し、Ar_aはアリーレン基又は2価の複素環基を表し、Ar_bは独立にアリール基又は1価の複素環基を表す。)

【0112】

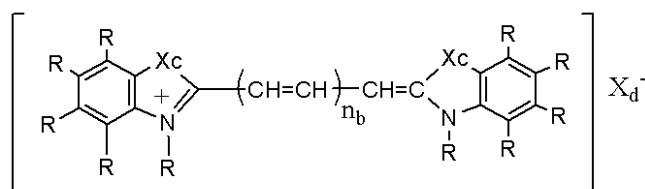
Ar_aで表されるアリーレン基、2価の複素環基としては、前述のAr₁と同様の基が例示され、Ar_bで表されるアリール基、1価の複素環基としては、前述のR¹と同様の基が例示される。

20

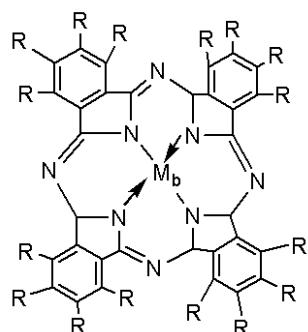
【0113】

シアニン系色素としては、下記式で表される化合物が例示される。

【0114】



30



40

(式中、Rは独立に前述と同じ意味を表し、n_bは、0～3の整数を表し、X_cは独立に、-O-、-S-、-NR-、-Se-又は-CH=CH-を表し、X_d⁻は、ハロゲン化物イオンを表し、M_bは金属原子を表す。また、矢印は配位結合を表す。)

【0115】

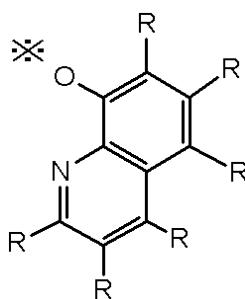
X_d⁻としては、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオンが例示される。また、M_bとしては、マグネシウム、クロム、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、鉛が例示される。

【0116】

8-ヒドロキシキノリン誘導体としては、下記式で表される化合物が例示される。

【0117】

50



(式中、Rは独立に前述と同じ意味を表す。また、の位置で金属と結合する。)

【0118】

10

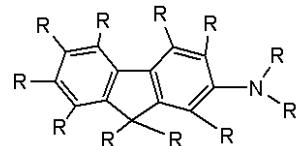
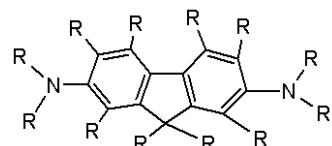
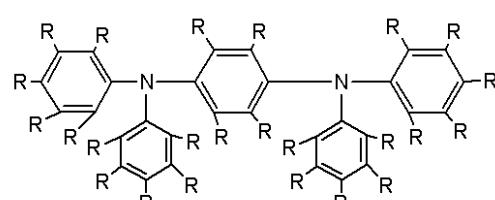
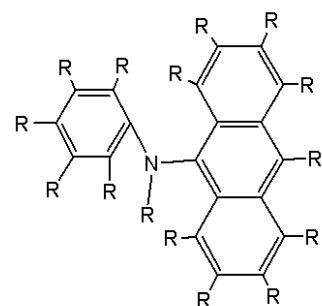
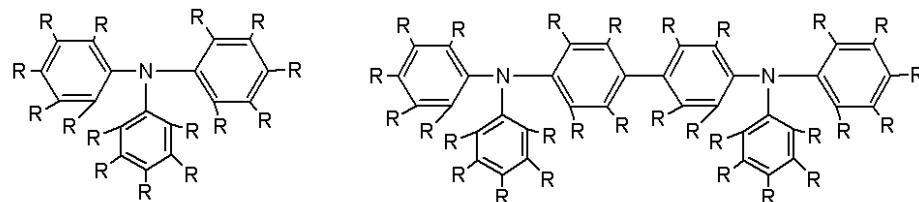
その他の蛍光性金属錯体とは、室温(即ち、25°C)にて蛍光を発光する金属錯体を意味し、通常、熒光発光を示す金属錯体は含まない。その他の蛍光性金属錯体としては、具体的には、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、スカンジウム、チタニウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ルテニウム、パラジウム、銀、カドミウム、インジウム、錫等の錯体が挙げられる。これらの錯体を構成する配位子としては、例えば、フェニルピリジン、ビピリジン、チエニルピリジン、ビキノリン、フェナントロリン、ビイミダゾール、フェニルピラゾール、クロロフェニルピラゾール、ニトロフェニルピラゾール等が挙げられるが、これらには限定されない。

【0119】

20

芳香族アミンとしては、下記式で表される化合物が例示される。

【0120】



(式中、Rは独立に前述と同じ意味を表す。)

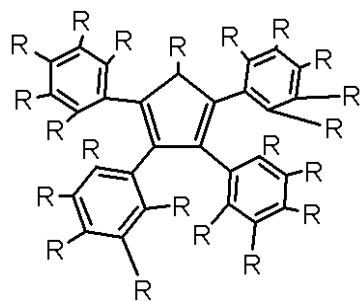
【0121】

30

テトラフェニルシクロペンタジエン誘導体としては、下記式で表される化合物が例示される。

【0122】

40



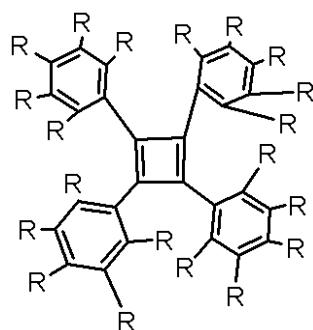
(式中、Rは独立に前述と同じ意味を表す。)

10

【0123】

テトラフェニルシクロブタジエン誘導体としては、下記式で表される化合物が例示される。

【0124】



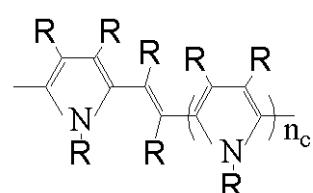
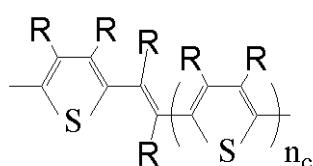
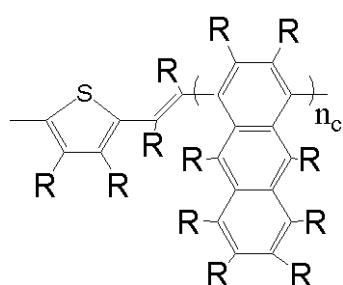
20

(式中、Rは独立に前述と同じ意味を表す。)

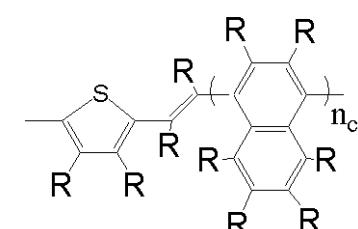
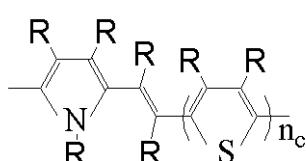
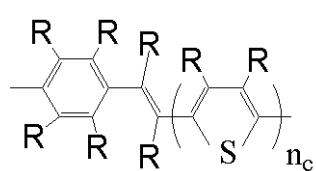
【0125】

スチルベン系の低分子化合物としては、下記式で表される構造を有する化合物が例示される。

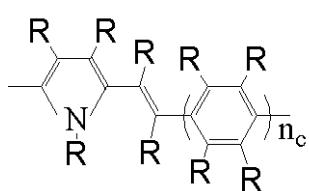
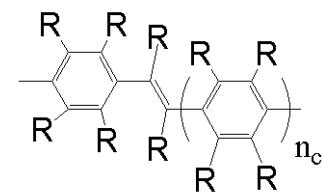
【0126】



30



40



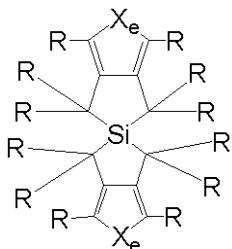
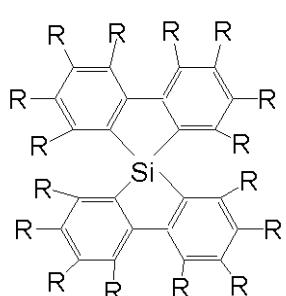
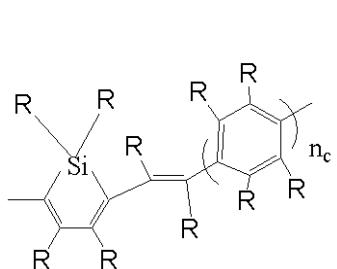
(式中、Rは独立に前述と同じ意味を表し、n_cは1～20の整数を表す。)

50

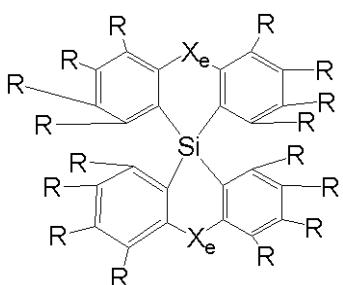
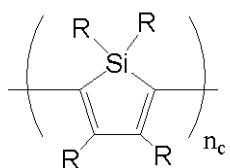
【0127】

含ケイ素芳香族系の低分子化合物としては、下記式で表される構造を有する化合物が例示される。

【0128】



10



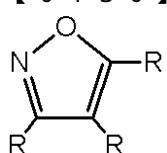
20

(式中、Rは独立に前述と同じ意味を表し、n_cは1～20の整数を表し、X_eは独立に、-O-、-S-、-NR-又は-CH=CH-を表す。)

【0129】

オキサゾール系の低分子化合物としては、下記式で表される化合物が例示される。

【0130】



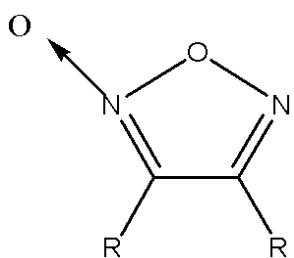
30

(式中、Rは独立に前述と同じ意味を表す。)

【0131】

フロキサン系の低分子化合物としては、下記式で表される化合物が例示される。

【0132】



40

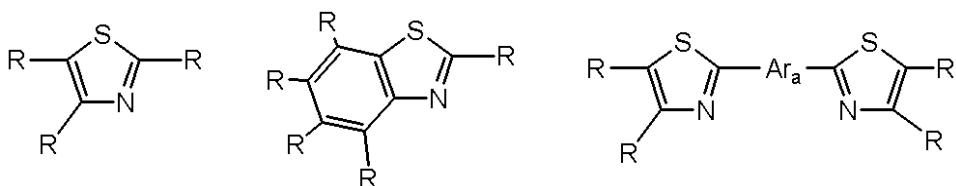
(式中、Rは独立に前述と同じ意味を表す。NからOへの矢印は、配位結合を意味する。)

)

【0133】

チアゾール系の低分子化合物としては、下記式で表される化合物が例示される。

【0134】



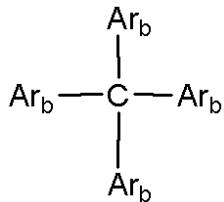
(式中、R及びAr_aは独立に前述と同じ意味を表す。)

【0135】

テトラアリールメタン系の低分子化合物としては、下記式で表される化合物が例示される。

10

【0136】



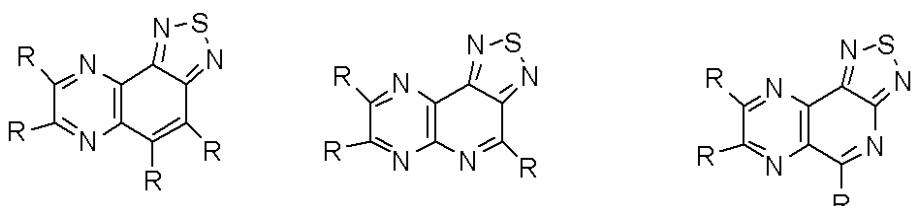
(式中、Ar_bは独立に前述と同じ意味を表す。)

【0137】

20

チアジアゾール系の低分子化合物としては、下記式で表される化合物が例示される。

【0138】



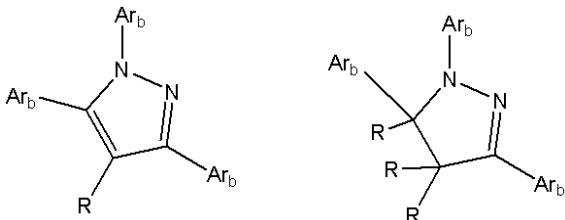
(式中、Rは独立に前述と同じ意味を表す。)

30

【0139】

ピラゾール系の低分子化合物としては、下記式で表される化合物が例示される。

【0140】



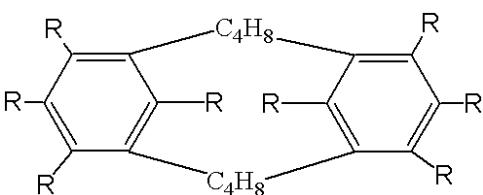
40

(式中、R及びAr_bは独立に前述と同じ意味を表す。)

【0141】

メタシクロファン系の低分子化合物としては、下記式で表される化合物が例示される。

【0142】



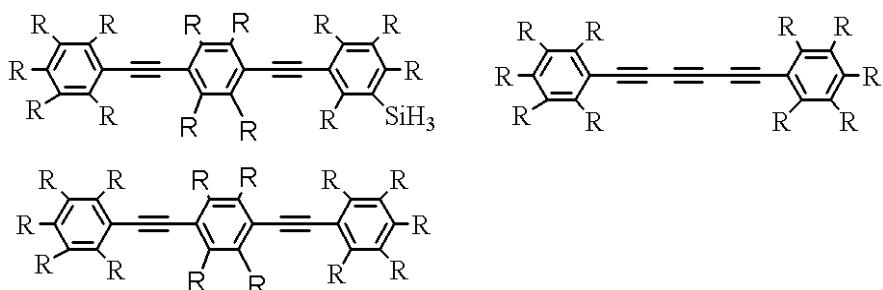
50

(式中、Rは独立に前述と同じ意味を表す。)

【0143】

アセチレン系の低分子化合物としては、下記式で表される化合物が例示される。

【0144】



10

(式中、Rは独立に前述と同じ意味を表す。)

【0145】

本発明の組成物において、前記重合体と前記低分子蛍光材料との割合は、組み合わせる重合体の種類や、最適化したい特性により異なるので、特に限定されないが、前記重合体100重量部に対して、前記低分子蛍光材料は、通常、0.01～49重量部であり、好ましくは0.1～20重量部であり、より好ましくは0.5～10重量部であり、さらに好ましくは1.0～5.0重量部である。かかる範囲を満たすと、発光効率や輝度が高くなる。

20

【0146】

本発明の組成物において、前記重合体及び前記低分子蛍光材料は、各々、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

【0147】

本発明の組成物は、前記式(1)で表される繰り返し単位を含む重合体、低分子蛍光材料以外の成分を含有していてもよい。具体的には、例えば、前記式(1)で表される繰り返し単位を有しない重合体、低分子蛍光材料以外の低分子化合物等を含んでいてもよい。それらの含有比率は、用途に応じて決めればよい。

【0148】

その他にも、本発明の組成物は、溶媒、正孔輸送材料、電子輸送材料、安定剤、粘度及び/又は表面張力を調節するための添加剤、酸化防止剤等を含んでいてもよい。これらの任意成分は、各々、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。但し、本発明の組成物は、通常、燐光発光を示す化合物は含まない。

30

【0149】

本発明の組成物が含有してもよい正孔輸送材料としては、例えば、ポリビニルカルバゾール及びその誘導体、ポリシラン及びその誘導体、側鎖又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(p-フェニレンビニレン)及びその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)及びその誘導体等が挙げられる。

40

【0150】

本発明の組成物が含有してもよい電子輸送材料としては、例えば、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン及びその誘導体、ベンゾキノン及びその誘導体、ナフトキノン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタン及びその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン及びその誘導体、ジフェノキノン誘導体、8-ヒドロキシキノリン及びその誘導体の金属錯体、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、ポリフルオレン及びその誘導体等が挙げられる。

【0151】

本発明の組成物が含有してもよい安定剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、

50

リン系酸化防止剤等が挙げられる。

【0152】

本発明の組成物が含有してもよい粘度及び／又は表面張力を調節するための添加剤としては、例えば、粘度を高めるための高分子量の化合物（増粘剤）や貧溶媒、粘度を下げるための低分子量の化合物、表面張力を下げるための界面活性剤等を適宜組み合わせて使用すればよい。

【0153】

前記の高分子量の化合物としては、発光や電荷輸送を阻害しないものであればよく、組成物が溶媒を含む場合には、通常、該溶媒に可溶性のものである。高分子量の化合物としては、例えば、高分子量のポリスチレン、高分子量のポリメチルメタクリレート等を用いることができる。前記の高分子量の化合物のポリスチレン換算の重量平均分子量は50万以上が好ましく、100万以上がより好ましい。また、貧溶媒を増粘剤として用いることもできる。即ち、本発明の組成物が溶媒を含む場合（即ち、後述の液状組成物である場合）、該組成物中の固形分に対して少量の貧溶媒を添加することで、該組成物の粘度を高めることができる。この目的で貧溶媒を添加する場合、該組成物中の固形分が析出しない範囲で、貧溶媒の種類と添加量を選択すればよい。保存時の安定性も考慮すると、貧溶媒の量は、組成物全体に対して50重量%以下であることが好ましく、30重量%以下であることがより好ましい。

【0154】

本発明の組成物が含有してもよい酸化防止剤としては、発光や電荷輸送を阻害しないものであればよく、組成物が溶媒を含む場合には、通常、該溶媒に可溶性のものである。酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤等が例示される。酸化防止剤を用いることにより、本発明の組成物、溶媒の保存安定性を改善し得る。

【0155】

本発明の組成物が正孔輸送材料を含有する場合には、該組成物中の正孔輸送材料の割合は、通常、1重量%～80重量%であり、好ましくは5重量%～60重量%である。本発明の組成物が電子輸送材料を含有する場合には、該組成物中の電子輸送材料の割合は、通常、1重量%～80重量%であり、好ましくは5重量%～60重量%である。本発明の組成物には、低分子蛍光材料に加えて、蛍光を発する重合体を含んでいてもよい。

【0156】

<液状組成物>

本発明の組成物は、特に液状組成物として高分子発光素子等の発光素子や有機トランジスタの作製に有用である。液状組成物は、本発明の組成物が必要に応じて溶媒を含んでなるものである。本明細書において、「液状組成物」とは、素子作製時において液状であるものを意味し、典型的には、常圧（即ち、1気圧）、25℃において液状のものを意味する。また、液状組成物は、一般的には、インク、インク組成物、溶液等と呼ばれることがある。

【0157】

高分子発光素子の作製の際に、この液状組成物（例えば、溶液状態の組成物）を用いて成膜する場合、該液状組成物を塗布した後、乾燥により溶媒を除去するだけでよく、また電荷輸送材料や発光材料を混合した場合においても同様な手法が適用できるので、製造上非常に有利である。なお、乾燥の際には、50～150℃程度に加温した状態で乾燥してもよく、また、 10^{-3} Pa程度に減圧して乾燥させてもよい。

【0158】

液状組成物を用いた成膜方法としては、スピンドルコート法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、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。

【0159】

液状組成物中の溶媒の割合は、該液状組成物の全重量に対して、通常、1重量%～99%。

10

20

30

40

50

9重量%であり、好ましくは60重量%～99.9重量%であり、さらに好ましく90重量%～99.8重量%である。液状組成物の粘度は印刷法によって異なるが、25において0.5～500mPa・sの範囲が好ましく、インクジェットプリント法等液状組成物が吐出装置を経由するものの場合には、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0.5～20mPa・sの範囲であることが好ましい。また、前記式(1)で表される繰り返し単位を含む重合体及び低分子蛍光材料の重量の和が液状組成物から溶媒を除いた全成分の合計重量に対して、通常は20重量%～100重量%であり、好ましくは40重量%～100重量%である。

【0160】

液状組成物に含まれる溶媒としては、該組成物中の該溶媒以外の成分を溶解又は分散できるものが好ましい。該溶媒としては、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、ジオキサン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、メシチ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、シクロヘキサン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルベンゾエート、エチルセルソルブアセテート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、これらの溶媒は、1種単独で用いても複数組み合わせて用いててもよい。前記溶媒のうち、ベンゼン環を少なくとも1個以上含む構造を有し、かつ融点が0以下、沸点が100以上である有機溶媒を1種類以上含むことが、粘度、成膜性等の観点から好ましい。

【0161】

溶媒の種類としては、液状組成物中の溶媒以外の成分の有機溶媒への溶解性、成膜時の均一性、粘度特性等の観点から、芳香族炭化水素系溶媒、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、メシチレン、n-プロピルベンゼン、i-プロピルベンゼン、n-ブチルベンゼン、i-ブチルベンゼン、s-ブチルベンゼン、アニソール、エトキシベンゼン、1-メチルナフタレン、シクロヘキサン、シクロヘキサン、シクロヘキシルベンゼン、ビシクロヘキシル、シクロヘキセニルシクロヘキサン、n-ヘプチルシクロヘキサン、n-ヘキシルシクロヘキサン、メチルベンゾエート、2-プロピルシクロヘキサン、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が好ましく、キシレン、アニソール、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン、ビシクロヘキシルメチルベンゾエートのうち少なくとも1種類を含むことがより好ましい。

【0162】

液状組成物に含まれる溶媒の種類は、成膜性の観点や素子特性等の観点から、2種類以上であることが好ましく、2～3種類であることがより好ましく、2種類であることがさらに好ましい。

【0163】

液状組成物に2種類の溶媒が含まれる場合、そのうちの1種類の溶媒は25において固体状態でもよい。成膜性の観点から、1種類の溶媒は沸点が180以上のものであり、他の1種類の溶媒は沸点が180以下のものであることが好ましく、1種類の溶媒は沸点が200以上のものであり、他の1種類の溶媒は沸点が180以下のものであることがより好

10

20

30

40

50

ましい。また、粘度の観点から、60において、液状組成物から溶媒を除いた成分の0.2重量%以上が溶媒に溶解することが好ましく、2種類の溶媒のうちの1種類の溶媒には、25において、液状組成物から溶媒を除いた成分の0.2重量%以上が溶解することが好ましい。

【0164】

液状組成物に3種類の溶媒が含まれる場合、そのうちの1～2種類の溶媒は25において固体状態でもよい。成膜性の観点から、3種類の溶媒のうちの少なくとも1種類の溶媒は沸点が180以上の中の溶媒であり、少なくとも1種類の溶媒は沸点が180未満の溶媒であることが好ましく、3種類の溶媒のうちの少なくとも1種類の溶媒は沸点が200以上300

以下の溶媒であり、少なくとも1種類の溶媒は沸点が180未満の溶媒であることがより好ましい。また、粘度の観点から、3種類の溶媒のうちの2種類の溶媒には、60において、液状組成物から溶媒を除いた成分の0.2重量%以上が溶媒に溶解することが好ましく、3種類の溶媒のうちの1種類の溶媒には、25において、液状組成物から溶媒を除いた成分の0.2重量%以上が溶媒に溶解することが好ましい。

【0165】

液状組成物に2種類以上の溶媒が含まれる場合、粘度及び成膜性の観点から、最も沸点が高い溶媒が、液状組成物に含まれる全溶媒の重量の40～90重量%であることが好ましく、50～90重量%であることがより好ましく、65～85重量%であることがさらに好ましい。

【0166】

液状組成物に含まれる溶媒としては、粘度及び成膜性の観点から、アニソール及びビシクロヘキシルの組み合わせ、アニソール及びシクロヘキシルベンゼンの組み合わせ、キシレン及びビシクロヘキシルの組み合わせ、キシレン及びシクロヘキシルベンゼンの組み合わせ、メチレン及びメチルベンゾエートの組み合わせが好ましい。

【0167】

液状組成物に含まれる溶媒以外の成分の溶媒への溶解性の観点から、溶媒の溶解度パラメータと、本発明の組成物に含まれる重合体の溶解度パラメータとの差が10以下であることが好ましく、7以下であることがより好ましい。これらの溶解度パラメータは、「溶剤ハンドブック（講談社刊、1976年）」に記載の方法で求めることができる。

【0168】

<薄膜>

次いで、本発明の薄膜について説明する。この薄膜は、前記組成物（液状組成物を含む）を用いてなるものである。薄膜の種類としては、発光性薄膜、導電性薄膜、有機半導体薄膜が例示される。

【0169】

発光性薄膜は、素子の輝度や発光電圧等の観点から、発光の量子収率が50%以上であることが好ましく、60%以上であることがより好ましく、70%以上であることがさらに好ましい。

【0170】

導電性薄膜は、表面抵抗が1K/以下であることが好ましい。薄膜に、ルイス酸、イオン性化合物等をドープすることにより、電気伝導度を高めることができる。表面抵抗が100/以下であることがより好ましく、10/以下であることがさらに好ましい。

【0171】

有機半導体薄膜は、電子移動度又は正孔移動度のいずれか大きいほうが、好ましくは $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{V} / \text{秒}$ 以上であり、より好ましくは $10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{V} / \text{秒}$ 以上であり、さらに好ましくは $10^{-1} \text{ cm}^2 / \text{V} / \text{秒}$ 以上である。また、有機半導体薄膜を用いて、有機トランジスタを作製することができる。具体的には、SiO₂等の絶縁膜とゲート電極とを形成したSi基板上に有機半導体薄膜を形成し、Au等でソース電極とドレイン電極を形成することにより、有機トランジスタとすることができます。

【0172】

10

20

30

40

50

<組成物の用途>

次に本発明の組成物（液状組成物を含む）の用途について説明する。

本発明の組成物は、通常、固体状態で蛍光を発し、高分子発光体（即ち、高分子量の発光材料）として用いることができる。また、本発明の組成物は優れた電荷輸送能を有しており、高分子発光素子用材料や電荷輸送材料として好適に用いることができる。該高分子発光体を用いた高分子発光素子は、低電圧、高発光効率で駆動できる高性能の高分子発光素子である。従って、本発明の組成物は、曲面状光源、平面状光源等の面状光源（例えば、照明等）；セグメント表示装置（例えば、セグメントタイプの表示素子等）、ドットマトリックス表示装置（例えば、ドットマトリックスのフラットディスプレイ等）、液晶表示装置（例えば、液晶表示装置、液晶ディスプレイのバックライト等）等の表示装置等の材料として有用である。また、本発明の組成物は、レーザー用色素、有機太陽電池用材料、有機トランジスタ用の有機半導体、導電性薄膜、有機半導体薄膜等の伝導性薄膜用材料、蛍光を発する発光性薄膜材料等としても用いることができる。有機トランジスタは、バイポーラトランジスタとして用いることも、高分子電界効果トランジスタ等の電界効果トランジスタとして用いることもできる。10

【0173】

<高分子発光素子>

次に、本発明の高分子発光素子について説明する。

本発明の高分子発光素子は、陽極及び陰極からなる電極と、該電極間に設けられ前記組成物を含む有機層（即ち、有機物を含む層）とを有するものである。前記有機層は、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、有機層が発光層であることが好ましい。本発明の高分子発光素子は、本発明の組成物が正孔輸送層及び／又は電子輸送層に含まれているものも含む。20

【0174】

発光層とは、発光する機能を有する層をいう。正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層をいう。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、正孔輸送層と電子輸送層を総称して電荷輸送層という。発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に2層以上存在してもよい。

【0175】

本発明の高分子発光素子が発光層を有する場合、該発光層の厚さは、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、1nm～1μmであり、好ましくは2nm～500nm、さらに好ましくは5nm～200nmである。30

【0176】

発光層の形成方法としては、例えば、液状組成物からの成膜による方法が挙げられる。液状組成物からの成膜方法としては、スピンドルコート法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、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。パターン形成や多色の塗分けが容易であるという点で、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印刷法が好ましい。40

【0177】

本発明の高分子発光素子は、素子の輝度等の観点から陽極と陰極との間に電圧を印加したときの最大外部量子収率が1%以上であることが好ましく、1.5%以上であることがより好ましい。

【0178】

本発明の高分子発光素子としては、例えば、陰極と発光層との間に電子輸送層を設けた高分子発光素子、陽極と発光層との間に正孔輸送層を設けた高分子発光素子、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発光素子等が挙げられる。50

【0179】

本発明の高分子発光素子としては、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。)

【0180】

本発明の組成物が正孔輸送層に用いられる場合には、本発明の組成物が正孔輸送性基(10
例えば、芳香族アミノ基、チエニル基等)を有する高分子化合物を含むか、又は前記式(1)で表される繰り返し単位を含む重合体が該正孔輸送性基を有することが好ましい。正孔輸送性基を含む高分子化合物の具体例としては、芳香族アミンを含む重合体、スチルベンを含む重合体等が挙げられる。

【0181】

本発明の組成物が電子輸送層に用いられる場合には、本発明の組成物が電子輸送性基(20
例えば、オキサジアゾール基、オキサチアジアゾール基、ピリジル基等)を有する高分子化合物を含むか、又は前記式(1)で表される繰り返し単位を含む重合体が該電子輸送性基を有することが好ましい。電子輸送性基を含む高分子化合物の具体例としては、オキサジアゾールを含む重合体、トリアゾールを含む重合体、キノリンを含む重合体、キノキサンを含む重合体、ベンゾチアジアゾールを含む重合体等が挙げられる。

【0182】

本発明の高分子発光素子が正孔輸送層を有する場合、通常、該正孔輸送層には正孔輸送材料(低分子、高分子のものがある。)が用いられる。この正孔輸送材料としては、前述の本発明の組成物が含有してもよい正孔輸送材料で例示したものが挙げられる。

【0183】

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

【0184】

これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸送材料としては、ポリビニルカルバゾール及びその誘導体、ポリシラン及びその誘導体、側鎖又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、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)及びその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)及びその誘導体等の高分子の正孔輸送材料が好ましく、ポリビニルカルバゾール及びその誘導体、ポリシラン及びその誘導体、側鎖又は主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体がさらに好ましい。

【0185】

また、低分子の正孔輸送材料としては、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。

【0186】

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。高分子バインダーとしては、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、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(p-フェニレンビニレン)及びその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)及びその誘導体、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。

【0187】

10

20

20

30

40

50

ポリビニルカルバゾール及びその誘導体は、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。

【0188】

ポリシラン及び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)、英國特許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。

【0189】

ポリシリコサン及びその誘導体は、シリコ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の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。

【0190】

正孔輸送層の成膜の方法に制限はないが、低分子の正孔輸送材料では、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。高分子の正孔輸送材料では、溶液(即ち、正孔輸送材料を溶媒と混合したもの)からの成膜による方法が例示される。

【0191】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔輸送材料を溶解又は均一に分散できるものが好ましい。該溶媒としては、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-ペントン、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、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、イソブロパノール、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。これらの有機溶媒は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

【0192】

溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピンドル法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、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。

【0193】

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ることがあり好ましくない。従って、正孔輸送層の膜厚は、通常、1nm～1μmであり、好ましくは2nm～500nm、さらに好ましくは5nm～200nmである。

【0194】

本発明の高分子発光素子が電子輸送層を有する場合、通常、該電子輸送層には電子輸送材料(低分子、高分子のものがある。)が用いられる。この電子輸送材料としては、前述の本発明の組成物が含有してもよい電子輸送材料で例示したものが挙げられる。

【0195】

該電子輸送材料としては、具体的には、特開昭63-70257号公報、特開昭63-175860号公報、特開平2-135359号公報、特開平2-135361号公報、特開平2-209988号公報、特開平3-37

10

20

30

40

50

992号公報、特開平3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0196】

これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、8-ヒドロキシキノリン及びその誘導体の金属錯体、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、ポリフルオレン及びその誘導体が好ましく、2-(4-ビフェニル)-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。

【0197】

電子輸送層の成膜法としては特に制限はないが、低分子の電子輸送材料では、粉末からの真空蒸着法、及び溶液又は溶融状態からの成膜による方法が例示され、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例示される。溶液又は溶融状態からの成膜時には、前記高分子バインダーを併用してもよい。10

【0198】

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又は均一に分散できるものが好ましい。具体的には、前記正孔輸送層の項において、正孔輸送層の溶液からの成膜に用いる溶媒として例示したものが挙げられる。この溶媒は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

【0199】

溶液又は溶融状態からの成膜方法としては、前記正孔輸送層の項において、正孔輸送層の溶液からの成膜方法として例示したものが挙げられる。20

【0200】

電子輸送層の膜厚としては、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、電子輸送層の膜厚は、通常、1 nm ~ 1 μm であり、好ましくは 2 nm ~ 500 nm、さらに好ましくは 5 nm ~ 200 nm である。

【0201】

また、電極に隣接して設けた正孔輸送層、電子輸送層のうち、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、それぞれ、特に正孔注入層、電子注入層（以下、これらの総称を「電荷注入層」ということがある。）と一般に呼ばれることがある。30

【0202】

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ー層を挿入してもよい。

【0203】

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。

【0204】

本発明において、電荷注入層を設けた高分子発光素子としては、例えば、陰極に隣接して電荷注入層を設けた高分子発光素子、陽極に隣接して電荷注入層を設けた高分子発光素子が挙げられる。具体的には、以下の e) ~ p) の構造が挙げられる。

e) 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 陰極

f) 陽極 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極

g) 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極

h) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極

i) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極

j) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子注入層 / 陰極

k) 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極

40

50

- l) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極
- m) 陽極 / 正孔注入層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極
- n) 陽極 / 正孔注入層 / 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 / 電子注入層 / 陰極
- p) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極

【 0 2 0 5 】

本発明の高分子発光素子としては、前述のとおり、本発明の組成物が正孔輸送層及び/又は電子輸送層に含まれているものも含む。また、本発明の高分子発光素子としては、本発明の組成物が正孔注入層及び/又は電子注入層に含まれているものも含む。

【 0 2 0 6 】

本発明の組成物が正孔注入層に用いられる場合には、電子受容性化合物と同時に用いられることが好ましい。本発明の組成物が電子輸送層に用いられる場合には、電子供与性化合物と同時に用いられることが好ましい。ここで、同時に用いるためには、混合、共重合、側鎖としての導入等の方法がある。

【 0 2 0 7 】

電荷注入層の具体例としては、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材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層等が挙げられる。

【 0 2 0 8 】

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。通常、該導電性高分子の電気伝導度を 10^{-5} S/cm 以上 10^3 S/cm 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プする。

【 0 2 0 9 】

ドープ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、樟脑スルホン酸イオン等が挙げられる。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等が挙げられる。

【 0 2 1 0 】

電荷注入層の膜厚は、通常、 1 nm ~ 100 nm であり、 2 nm ~ 50 nm が好ましい。

【 0 2 1 1 】

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等の導電性高分子、金属フタロシアニン（銅フタロシアニン等）、カーボン等が例示される。

【 0 2 1 2 】

絶縁層は、通常、膜厚 $0.5 \sim 4.0 \text{ nm}$ であり、電荷注入を容易にする機能を有するものである。絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料等が挙げられる。

【 0 2 1 3 】

絶縁層を設けた高分子発光素子としては、陰極に隣接して絶縁層を設けた高分子発光素子、陽極に隣接して絶縁層を設けた高分子発光素子が挙げられる。具体的には、例えば、以下の q) ~ a b) の構造が挙げられる。

- q) 陽極 / 絶縁層 / 発光層 / 陰極
- r) 陽極 / 発光層 / 絶縁層 / 陰極

10

20

30

40

50

- s) 陽極 / 絶縁層 / 発光層 / 絶縁層 / 陰極
- t) 陽極 / 絶縁層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極
- u) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 絶縁層 / 陰極
- v) 陽極 / 絶縁層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 絶縁層 / 陰極
- w) 陽極 / 絶縁層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- x) 陽極 / 発光層 / 電子輸送層 / 絶縁層 / 陰極
- y) 陽極 / 絶縁層 / 発光層 / 電子輸送層 / 絶縁層 / 陰極
- z) 陽極 / 絶縁層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 陰極
- a a) 陽極 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 絶縁層 / 陰極
- a b) 陽極 / 絶縁層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 絶縁層 / 陰極

10

【 0 2 1 4 】

本発明の高分子発光素子は、上記 a) ~ a b) に例示した素子構造において、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層のうちのいずれかに、本発明の組成物を含む。

【 0 2 1 5 】

本発明の高分子発光素子は、通常、基板上に形成される。この基板は、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い。基板の材料としては、例えば、ガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基板等が挙げられる。不透明な基板の場合には、反対の電極（即ち、基板から遠い方の電極）が透明又は半透明であることが好ましい。通常、本発明の高分子発光素子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。

20

【 0 2 1 6 】

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・オキサイド (ITO)、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性ガラスを用いて作製された膜 (NEESA等) や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。陽極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、陽極として、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体等の有機の透明導電膜を用いてもよい。

30

【 0 2 1 7 】

陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して、適宜調整することができるが、通常、 $10\text{ nm} \sim 10\mu\text{m}$ であり、好ましくは $20\text{ nm} \sim 1\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $50\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ である。

【 0 2 1 8 】

陽極上に、電荷注入を容易にするために、フタロシアニン誘導体、導電性高分子、カーボン等からなる層、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層を設けてよい。

【 0 2 1 9 】

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、イッテルビウム等の金属、及びそれらのうち 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、タングステン、錫のうち 1 つ以上の合金、グラファイト又はグラファイト層間化合物等が用いられる。合金の例としては、マグネシウム - 銀合金、マグネシウム - インジウム合金、マグネシウム - アルミニウム合金、インジウム - 銀合金、リチウム - アルミニウム合金、リチウム - マグネシウム合金、リチウム - インジウム合金、カルシウム - アルミニウム合金等が挙げられる。陰極を 2 層以上の積層構造としてもよい。

40

50

【0220】

陰極の膜厚は、電気伝導度や耐久性を考慮して、適宜調整することができるが、例えば、 $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であり、好ましくは $20\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $50\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ である。

【0221】

陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が用いられる。また、陰極と有機層との間に、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層を設けてもよく、陰極作製後、該高分子発光素子を保護する保護層を設けてもよい。高分子発光素子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／又は保護カバーを設けることが好ましい。10

【0222】

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、金属窒化物、有機無機ハイブリッド材料等を用いることができる。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等を用いることができ、該カバーを熱硬化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、素子がキズ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つ以上の方策をとることが好ましい。20

【0223】

本発明の高分子発光素子は、例えば、曲面状光源、平面状光源等の面状光源（例えば、照明等）；セグメント表示装置（例えば、セグメントタイプの表示素子等）、ドットマトリックス表示装置（例えば、ドットマトリックスのフラットディスプレイ等）、液晶表示装置（例えば、液晶表示装置、液晶ディスプレイのバックライト等）等の表示装置等に用いることができる。

【0224】

本発明の高分子発光素子を用いて面状の発光を得るために、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。パターン状の発光を得るために、面状の発光素子の表面上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、簡単な記号等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等と組み合わせて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等の表示装置として用いることができる。3040

【0225】

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。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。

【0226】

<有機トランジスタ（高分子電界効果トランジスタ）>

次に、有機トランジスタの一態様である高分子電界効果トランジスタを説明する。

本発明の組成物は、高分子電界効果トランジスタの材料として、中でも活性層として好50

適に用いることができる。高分子電界効果トランジスタの構造としては、通常は、ソース電極及びドレイン電極が高分子からなる活性層に接して設けられており、さらに活性層に接した絶縁層を挟んでゲート電極が設けられていればよい。

【0227】

高分子電界効果トランジスタは、通常は支持基板上に形成される。支持基板としては電界効果トランジスタとしての特性を阻害しなければ材質は特に制限されないが、ガラス基板やフレキシブルなフィルム基板やプラスチック基板も用いることができる。

【0228】

高分子電界効果トランジスタは、公知の方法、例えば、特開平5-110069号公報記載の方法により製造することができる。

10

【0229】

活性層を形成する際に、有機溶媒可溶性の重合体を含む組成物を用いることが製造上非常に有利であり好ましい。有機溶媒可溶性の重合体を含む組成物が溶媒を含んでなる液状組成物からの成膜方法としては、スピンドルコート法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、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、インクジェット印刷法等の塗布法を用いることができる。

【0230】

高分子電界効果トランジスタを作製後、封止してなる封止高分子電界効果トランジスタが好ましい。これにより、高分子電界効果トランジスタが、大気から遮断され、高分子電界効果トランジスタの特性の低下を抑えることができる。

20

【0231】

封止する方法としては、紫外線(UV)硬化樹脂、熱硬化樹脂や無機のSiON_x膜等でカバーする方法、ガラス板やフィルムをUV硬化樹脂、熱硬化樹脂等で張り合わせる方法等が挙げられる。大気との遮断を効果的に行うため高分子電界効果トランジスタを作製後、封止するまでの工程を大気に曝すことなく(例えば、乾燥した窒素雰囲気中、真空中等で)行うことが好ましい。

【実施例】

【0232】

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。

30

【0233】

- 数平均分子量及び重量平均分子量の測定方法 -

実施例において、ポリスチレン換算の数平均分子量及びポリスチレン換算の重量平均分子量は、ゲルパーキューションクロマトグラフィー(GPC、島津製作所製、商品名:LC-10Avp)により求めた。測定する重合体は、約0.5重量%の濃度になるようテトラヒドロフランに溶解させ、GPCに50 μL注入した。GPCの移動相にはテトラヒドロフランを用い、0.6mL/minの流速で流した。カラムは、TSKgel SuperHM-H(東ソー製)2本とTSKgel SuperH2000(東ソー製)1本を直列に繋げた。検出器には示差屈折率検出器(島津製作所製、商品名:RID-10A)を用いた。

40

【0234】

- HOMO及びLUMOの測定 -

重合体のHOMOは重合体の酸化電位から求め、重合体のLUMOは重合体の還元電位から求めた。酸化電位及び還元電位の測定には、サイクリックボルタントリー(ビー・エー・エス製、商品名:ALS600)を用い、0.1重量%テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートを含むアセトニトリル溶液中で測定を行った。酸化電位の測定は、参照電極に銀/塩化銀電極、作用極に白金電極、対極に白金電極を用い、溶液を窒素で1分間バーリングした後に測定を行った。一方、還元電位の測定は、参照電極に銀/銀イオン電極、作用極にグラッシャーカーボン電極、対極に白金電極を用い、窒素で置換したグローブボックス中で測定を行った。また、電位の掃引速度は共に50mV/sで測定した。

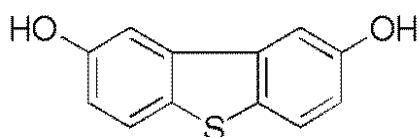
50

【0235】

<合成例1>（化合物Aの合成）

(1) 化合物A-1の合成

不活性雰囲気下11の四つ口フラスコに、2,8-ジブロモジベンゾチオフェン7gとTHF 280mlを入れ、室温で搅拌し、溶解させた後、-78まで冷却した。n-ブチルリチウム 29ml (1.6Mヘキサン溶液)を滴下した。滴下終了後、温度を保持したまま2時間搅拌し、トリメトキシボロン酸 13gを滴下した。滴下終了後、ゆっくり室温まで戻した。3時間室温で搅拌後、TLCで原料の消失を確認した。5重量%硫酸 100mlを加えて反応を終了させ、室温で12時間搅拌した。水を加えて洗浄し、有機層を抽出した。溶媒を酢酸エチルに置換した後、30重量%過酸化水素水 5mlを加え、40で5時間搅拌した。その後、有機層を抽出し、10重量%硫酸アンモニウム鉄(II)水溶液で洗浄後、乾燥し、溶媒を除去することにより、下記式：



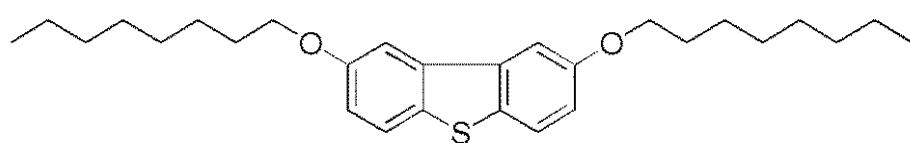
A - 1

で表される化合物A-1（茶色の固体）を4.43g得た。LC-MS測定結果から、二量体等の副生成物も生成しており、化合物A-1の純度は77%であった（LC面積百分率）。

【0236】

(2) 化合物A-2の合成

不活性雰囲気下で200mlの三つ口フラスコに化合物A-1 4.43g、臭化n-オクチル 25.1g、及び炭酸カリウム 12.5g (23.5mmol)を入れ、溶媒としてメチルイソブチルケトン 50mlを加えて125で6時間加熱還流した。反応終了後、溶媒を留去し、クロロホルムと水で分離することにより有機層を抽出し、さらに水で2回洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲルカラム（展開溶媒：トルエン/シクロヘキサン = 1/10（容積比））で精製することにより、下記式：



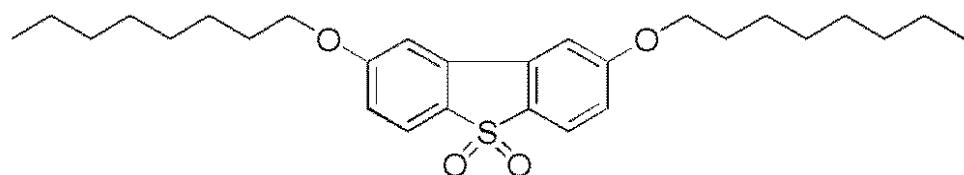
A - 2

で表される化合物A-2を8.49g（LC面積百分率97%、収率94%）得た。

【0237】

(3) 化合物A-3の合成

100ml三つ口フラスコに化合物A-2 6.67gと酢酸 40mlを入れ、オイルバスでバス温度140まで昇温した。次いで、30重量%過酸化水素水 13mlを冷却管から加え、1時間強く搅拌した後、冷水180mlに注いで反応を終了させた。クロロホルムで抽出し、乾燥した後、溶媒を除去することによって、下記式：



A - 3

で表される化合物A-3を6.96g（LC面積百分率90%、収率97%）得た。

10

20

30

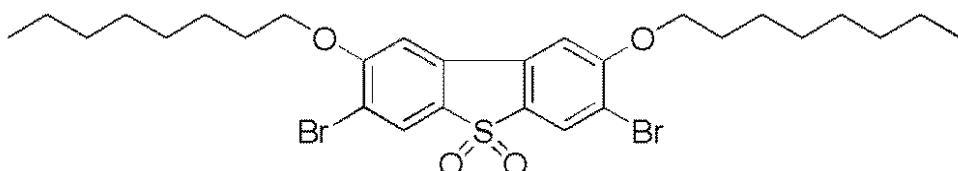
40

50

【0238】

(4) 化合物A-4の合成

不活性雰囲気下 200m1 四つ口フラスコに化合物A-3 3.96gと酢酸／クロロホルム = 1 : 1 (容積比) 混合液 15m1を加え、70°で攪拌し、溶解させた。次いで、臭素 6.02gを上記の溶媒 3m1に溶解して加え、3時間攪拌した。チオ硫酸ナトリウム水溶液を加えて未反応の臭素を除去し、クロロホルムと水で分離し、有機層を抽出し、乾燥した。次いで、溶媒を除去し、シリカゲルカラム（展開溶媒：クロロホルム／ヘキサン = 1 / 4 (容積比)）で精製することにより、下記式：



10

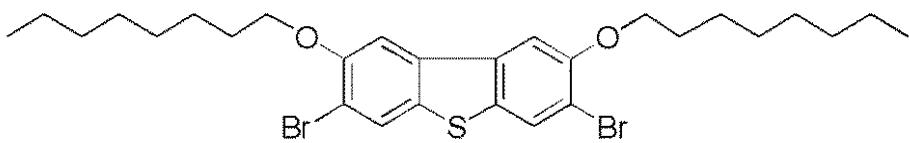
A - 4

で表される化合物A-4を4.46g (LC面積百分率98%、収率84%)得た。

【0239】

(5) 化合物Aの合成

不活性雰囲気下 200m1 三つ口フラスコに化合物A-4 3.9gとジエチルエーテル 50m1を入れ、40°まで昇温、攪拌した。水素化アルミニウムリチウム 1.17gを少量ずつ加え、5時間反応させた。水を少量ずつ加えることによって過剰な水素化アルミニウムリチウムを分解し、36重量%塩酸 5.7m1で洗浄した。クロロホルム、水で分離し、有機層を抽出した後、乾燥した。シリカゲルカラム（展開溶媒：クロロホルム／ヘキサン = 1 / 5 (容積比)）で精製することにより、下記式：



20

化合物A

30

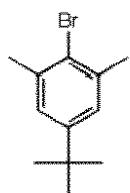
で表される化合物Aを1.8g (LC面積百分率99%、収率49%)得た。

【0240】

<合成例2> (N,N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N,N'-ビス(4-t-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミンの合成)

(1) 4-t-ブチル-2,6-ジメチルブロモベンゼンの合成

不活性雰囲気下で、500m1の3つ口フラスコに酢酸225gを入れ、5-t-ブチル-m-キシレン24.3gを加えた。次いで、臭素31.2gを加えた後、15~20°で3時間反応させた。反応液を水500m1に加え析出した沈殿をろ過した。水250m1で2回洗浄し、下記式：



40

で表される4-t-ブチル-2,6-ジメチルブロモベンゼン34.2gを白色の固体として得た。

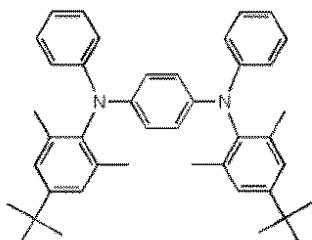
【0241】

(2) N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(4-t-ブチル-2,6-ジメチルフ

50

エニル) - 1 , 4 - フェニレンジアミンの合成

不活性雰囲気下で、100m1の3つロフラスコに脱氣した脱水トルエン36m1を入れ、トリ(t-ブチル)ホスフィン0.63gを加えた。続いてトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム0.41g、上記の4-t-ブチル-2,6-ジメチルプロモベンゼン9.6g、t-ブトキシナトリウム5.2g、N,N'-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミン4.7gを加えた後、100で3時間反応させた。反応液を飽和食塩水300m1に加え、約50に温めたクロロホルム300m1で抽出した。溶媒を留去した後、トルエン100m1を加えて、固体が溶解するまで加熱、放冷した後、沈殿をろ過し、下記式：



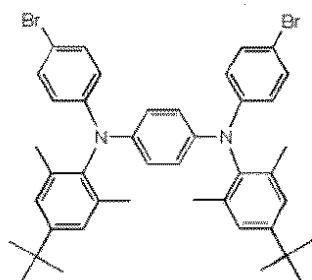
10

で表されるN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(4-t-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミン 9.9gを白色の固体として得た。

【0242】

(3) N,N'-ビス(4-プロモフェニル)-N,N'-ビス(4-t-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミンの合成

不活性雰囲気下で、1000m1の3つロフラスコに脱水N,N-ジメチルホルムアミド350m1を入れ、上記のN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(4-t-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミン5.2gを溶解した後、冰浴下でN-プロモスクシンイミド3.5g/N,N-ジメチルホルムアミド溶液を滴下し、一昼夜反応させた。反応液に水150m1を加え、析出した沈殿をろ過し、メタノール50m1で2回洗浄し、下記式：



30

で表されるN,N'-ビス(4-プロモフェニル)-N,N'-ビス(4-t-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミン 4.4gを白色の固体として得た。

【0243】

<合成例3>(重合体1の合成)

9,9-ジオクチル-2,7-ジプロモフルオレン 461mg、2,7-ジプロモ-9,9-ジイソペンチルフルオレン 97mg、化合物A 126mg、N,N'-ビス(4-プロモフェニル)-N,N'-ビス(4-t-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミン 103mg、2,2'-ビピリジル 550mgを脱水したテトラヒドロフラン39mLに溶解した後、窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0){Ni(COD)₂} 960mg加え、60まで昇温し、3時間反応させた。反応後、得られた反応液を室温まで冷却し、25重量%アンモニア水20m1/メタノール240m1/イオン交換水100m1混

40

50

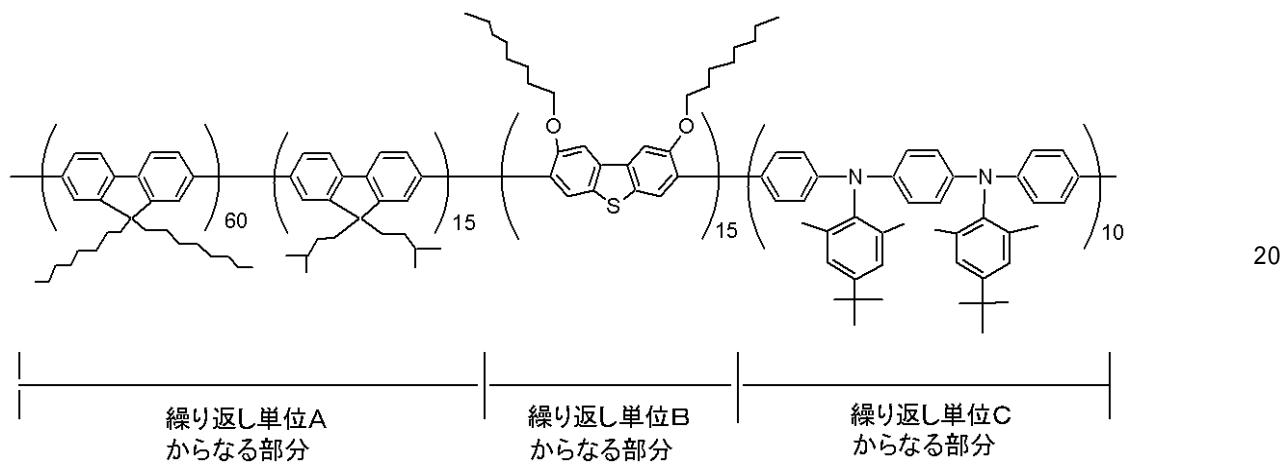
合溶液中に滴下して30分攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン60mLに溶解させた。1N塩酸60mLを加えて3時間攪拌した後、水層を除去して有機層に4重量%アンモニア水60mLを加えて3時間攪拌した後に水層を除去した。有機層をメタノール300mLに滴下して30分攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン60mLに溶解させた。その後、アルミナカラム(アルミナ量20g)を通して精製を行い、回収したトルエン溶液をメタノール400mLに滴下して30分攪拌した。析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させて、重合体(以下、この重合体を「重合体1」という)410mgを得た。

【0244】

重合体1のポリスチレン換算の数平均分子量 M_n は 1.3×10^5 であり、ポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w は 5.7×10^5 であった。 10

【0245】

出発原料の仕込み比より、重合体1は、下記式：



で表される割合で上記単位を有するものであると推測される。

重合体1において、実質的に繰り返し単位Aのみからなる26.3量体の重合体のHOMOは5.9eV、LUMOは2.4eVであり、繰り返し単位Bのみからなる44.8量体の重合体のHOMOは5.7eV、LUMOは2.5eVであり、繰り返し単位Cのみからなる11.0量体の重合体のHOMOは5.0eV、LUMOは2.0eVである。即ち、重合体1において、正孔注入性を有する繰り返し単位は、繰り返し単位Cであり、電子注入性を有する繰り返し単位は、繰り返し単位Bである。なお、これらの値は、後述のとおり求めた。 30

【0246】

<合成例4>(重合体2の合成)

窒素雰囲気下において、9,9-ジオクチル-2,7-ジプロモフルオレン1.65gと、9,9-n-ジオクチルフルオレン-2,7-ジエチレンボロネート1.80gと、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド(商品名：アリコート336、アルドリッヂ社製)1.21gとを反応容器に仕込んだ後、トルエン52gに溶解させ、これに炭酸カリウム1.31gを水56gに溶解させてなる炭酸カリウム水溶液を加えた。さらに、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム6.9mgを加え、10時間加熱還流した。その後、ブロモベンゼン61mgを加え、更に2時間加熱還流した。室温まで冷却後、有機層をメタノールに滴下し、析出した沈殿を濾別し、乾燥して重合体(以下、この重合体を「重合体(2-1)」という)を得た。 40

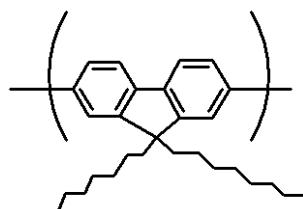
別途、同様の合成操作を2回行い、重合体(2-2)及び重合体(2-3)を得た。こうして得られた重合体(2-1)、重合体(2-2)及び重合体(2-3)を混合し、トルエン150mLに溶解させ、この溶液をシリカとアルミナとを充填したカラムに通して精製した。その後、得られた精製物(溶液)をメタノール500mLに滴下し、析出した沈殿を濾別、乾燥し、重合体(以下、この重合体を「重合体2」という)3.82gを得た。 50

【0247】

重合体2のポリスチレン換算の数平均分子量 M_n は 1.1×10^4 であり、ポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w は 2.3×10^4 であった。

【0248】

出発原料から、重合体2は、下記式：



10

で表される繰り返し単位を有するものと推測される。

【0249】

- HOMO、LUMOの測定 -

上述の測定方法に従って、重合体2(26.3量体)のHOMO及びLUMOを測定した。重合体2のHOMOは5.9eVであり、LUMOは2.4eVであった。なお、これらの値を、前記重合体1において、実質的に繰り返し単位Aのみからなる重合体のものとみなした。

【0250】

20

<合成例4>(重合体3の合成)

化合物A 352mg及び2,2'-ビピリジル 274mgを脱水したテトラヒドロフラン20mLに溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0){Ni(COD)₂} 500mg加え、60まで昇温し、3時間反応させた。反応後、得られた反応液を室温(約25)まで冷却し、25重量%アンモニア水10mL/メタノール120mL/イオン交換水50mL混合溶液中に滴下して1時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン30mLに溶解させた。その後、1N塩酸30mLを加えて1時間攪拌し、水層を除去して有機層に4重量%アンモニア水30mLを加え、1時間攪拌した後に水層を除去した。有機層はメタノール200mLに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、トルエン30mLに溶解させた。その後、アルミナカラム(アルミナ量5g)に通して精製を行い、回収したトルエン溶液をメタノール250mLに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥させて、重合体(以下、この重合体を「重合体3」という)46mgを得た。

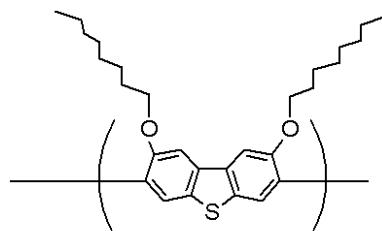
30

【0251】

重合体3のポリスチレン換算の数平均分子量 M_n は 2.1×10^4 であり、ポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w は 8.1×10^4 であった。

【0252】

出発原料から、重合体3は、下記式：



40

で表される繰り返し単位を有するものと推測される。

【0253】

- HOMO、LUMOの測定 -

50

上述の測定方法に従って、重合体3(44.8量体)のHOMO及びLUMOを測定した。重合体3のHOMOは5.7eVであり、LUMOは2.5eVであった。

【 0 2 5 4 】

＜合成例 5＞（重合体 4 の合成）

N, N' - ビス(4-ブロモフェニル)-N, N' - ビス(4-t-ブチル-2, 6-ジメチルフェニル)-1, 4-フェニレンジアミン 11.1 g と 2, 2', 6 g を反応容器に仕込んだ後、反応系内を窒素ガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン(脱水溶媒) 400 g を加えた。次に、この混合溶液に、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) 10.0 g を加え、室温で 10 分間攪拌した後、60°で 3 時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。

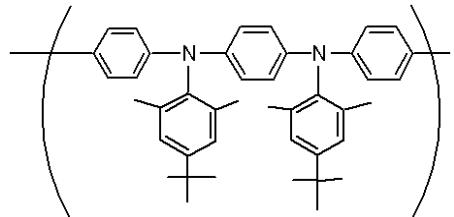
反応後、この反応溶液を冷却した後、この溶液に、25重量%アンモニア水50m1/メタノール200m1/イオン交換水200m1混合溶液をそぎ込み、約1時間攪拌した。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を減圧乾燥した後、トルエンに溶解した。このトルエン溶液を濾過し、不溶物を除去した後、このトルエン溶液を、アルミナを充填したカラムを通すことにより精製した。次に、このトルエン溶液を、約1規定塩酸水で洗浄し、静置、分液した後、トルエン溶液を回収した。こうして得られたトルエン溶液を約3重量%アンモニア水で洗浄し、静置し、分液した後、トルエン溶液を回収した。次に、こうして得られたトルエン溶液をイオン交換水で洗浄し、静置し、分液した後、トルエン溶液を回収した。次に、こうして得られたトルエン溶液を、メタノール中にそぎ込み、再沈生成した。次に、生成した沈殿を回収し、この沈殿を減圧乾燥して、重合体(以下、この重合体を「重合体4」という)を4.7g得た。

【 0 2 5 5 】

重合体4のポリスチレン換算の数平均分子量 M_n は 6.7×10^3 であり、ポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w は 4.5×10^4 であった。

【 0 2 5 6 】

出発原料から、重合体 4 は、下記式：



で表される繰り返し単位を有するものと推測される。

【 0 2 5 7 】

- HOMO、LUMOの測定 -

上述の測定方法に従って、重合体4(11.0量体)のHOMO及びLUMOを測定した。重合体4のHOMOは5.0eVであり、LUMOは2.0eVであった。

【 0 2 5 8 】

＜実施例 1＞（組成物 1 の調製）

重合体1（光ルミネッセンス発光ピーク：465nm）とルブレン（光ルミネッセンス発光ピーク：560nm）を重量比95：5で混合し、組成物（以下、「組成物1」という）を調製した。

[0 2 5 9]

＜実施例 2 ＞（発光素子の作製）

スパッタ法により150nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、ポリ(3,4)エチレンジオキシチオフェン / ポリスチレンスルфон酸 (Bayer製、商品名: Bytron P A14083) の懸濁液を、スピンドルコートにより約80nmの厚みとなるように成膜し、ホットプレート上で

200 、10分間乾燥した。次に、組成物1をトルエンに1.5重量%の濃度で溶解させ、得られたトルエン溶液を用いてスピンドルコートにより約80nmの厚みとなるように成膜した。そして、酸素濃度及び水分濃度がいずれも10ppm以下（重量基準）の窒素雰囲気下で、90 1時間乾燥した後、陰極として、フッ化リチウムを約4nm、次いでカルシウムを約5nm、最後にアルミニウムを約100nm蒸着して、高分子発光素子を作製した。素子構成は、

ITO/Baytron P（約80nm）/組成物1（約80nm）/LiF/Ca/AI

であった。なお、真空度が、 1×10^{-4} Pa以下に到達した後、金属の蒸着を開始した。

【0260】

得られた高分子発光素子に7.5Vの電圧をかけると、蛍光スペクトルのピークトップが560nmである蛍光を発した。なお、蛍光スペクトルのピークトップが465nmである蛍光も観測されたが、560nmにおける蛍光強度を1.00とすると465nmにおける蛍光強度は0.07であった。そして、電圧を変化させると、発光効率は10.8Vで最大値（0.70cd/A）となつた。10

【0261】

<比較例1>（組成物2の調製）

重合体2とルブレンを重量比95：5で混合し、組成物（以下、「組成物2」という）を調製した。

【0262】

<比較例2>（発光素子の作製）

実施例2において、組成物1に代えて組成物2を用いた以外は実施例2と同様にして、20高分子発光素子を作製した。

【0263】

得られた素子に6.0Vの電圧をかけると、蛍光スペクトルのピークトップが440nmである蛍光を発した。

【0264】

<評価>

実施例2で作製した素子は、電圧を印加したときの発光が実質的に低分子蛍光材料に由来するものであった。即ち、低分子蛍光材料からほぼ選択的に発光が得られたと認められる。30

一方、比較例2で作製した素子は、電圧を印加したときの発光が実質的に重合体に由来するものであった。即ち、低分子蛍光材料からほぼ選択的に発光が得られたとは認められない。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
H 01 L 51/05 (2006.01)	C 09 K 11/06 6 6 0
H 01 L 51/30 (2006.01)	C 09 K 11/06 6 8 0
H 01 L 29/786 (2006.01)	H 01 L 29/28 1 0 0 A
	H 01 L 29/28 2 5 0 G
	H 01 L 29/78 6 1 8 B

(56)参考文献 特表2002-536492(JP,A)
国際公開第2004/072123(WO,A1)
特開2005-272834(JP,A)
特開2008-169367(JP,A)
特開2004-323823(JP,A)
特開2003-253258(JP,A)
特開2003-077673(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 L	6 5 / 0 0
C 08 K	3 / 0 0
C 08 K	5 / 0 0
C 08 G	6 1 / 0 0
C A / R E G I S T R Y (S T N)	