

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年1月9日(09.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/009069 A1

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/026149

(22) 国際出願日: 2019年7月1日(01.07.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2018-126980 2018年7月3日(03.07.2018) JP

(71) 出願人: 保土谷化学工業株式会社(**HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目4番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 富 樫 和 法 (**TOGASHI, Kazunori**); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 北原 秀良(**KITAHARA, Hideyoshi**); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 泉田 淳一(**IZUMIDA,**

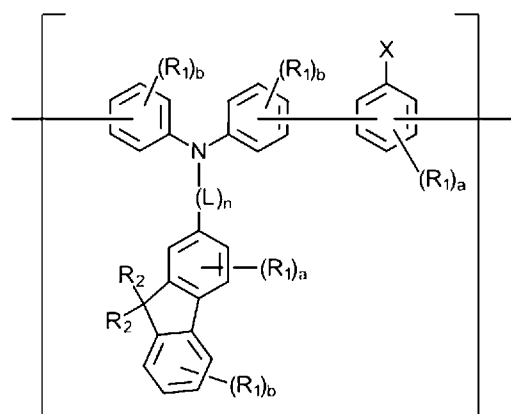
Junichi); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 平井 大貴(**HIRAI, Hiroki**); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 篠田 美香(**SHINODA, Mika**); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 翔和国際特許事務所 (**SHOWA INTERNATIONAL PATENT FIRM**); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目5番7号 **N I K K E N** 赤坂ビル7階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) **Title:** HIGH MOLECULAR WEIGHT TRIARYLAMINE COMPOUND COMPRISING TERPHENYL STRUCTURE IN MOLECULAR MAIN CHAIN AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT COMPRISING SAID HIGH MOLECULAR WEIGHT COMPOUND

(54) 発明の名称: 分子主鎖にターフェニル構造を含むトリアリーールアミン高分子量化合物およびこれらの高分子量化合物を含む有機エレクトロルミネッセンス素子



(3)

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide: a high molecular weight compound which exhibits excellent hole injection/transport performance, while having electron blocking ability, and which is highly stable in a thin film state; and an organic EL element which comprises an organic layer (thin film) that is formed from this high molecular weight compound, and which has high luminous efficiency and a long service life. A high molecular weight compound according to the present invention comprises a repeating unit represented by general formula (3), which is composed of a specific triarylamine structure unit and a specific linking structure unit, and has a weight average molecular weight of 10,000 or more but less than 1,000,000 in terms of polystyrene.

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明の目的は、正孔の注入・輸送性能に優れ、電子阻止能力を有し、薄膜状態で高い安定性がある高分子量化合物を提供することにある。更に、前記高分子量化合物により形成された有機層(薄膜)を有する、発光効率が高く、長寿命な有機EL素子を提供することにある。本発明の高分子量化合物は、特定のトリアリールアミン構造単位及び特定の連結構造単位からなる、一般式(3)で表される繰り返し単位を含み、ポリスチレン換算で10,000以上1,000,000未満の重量平均分子量を有するものである。

明 細 書

発明の名称：

分子主鎖にターフェニル構造を含むトリアリールアミン高分子量化合物およびこれらの高分子量化合物を含む有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

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

背景技術

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

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

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

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

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

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

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

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：US20080274303

特許文献2：特開2007-119763号公報

特許文献3：US20100176377

特許文献4：特開2007-177225号公報

特許文献5：US7651746

特許文献6：国際公開WO1999/054385

特許文献7：国際公開WO2005/059951

発明の概要

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

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

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

見出し、本発明を完成するに至った。

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

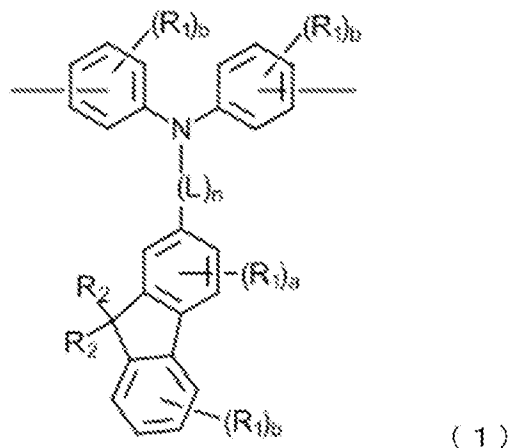
[0012] 本発明によれば、一对の電極と、その間に挟まれた少なくとも１つの有機層を有する有機ＥＬ素子であって、上記の高分子量化合物を構成材料として含有する有機層を、少なくとも１つ有していることを特徴とする有機ＥＬ素子が提供される。

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

[0014] すなわち、本発明は以下のとおりである。

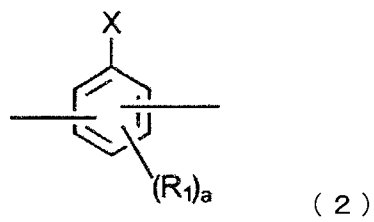
[0015] [１] 下記一般式（１）で表されるトリアリールアミン構造単位、及び下記一般式（２）で表される連結構造単位からなる、下記一般式（３）で表される繰り返し単位を含み、ポリスチレン換算で１０，０００以上１，０００，０００未満の重量平均分子量を有している高分子量化合物。

[0016] [化１]

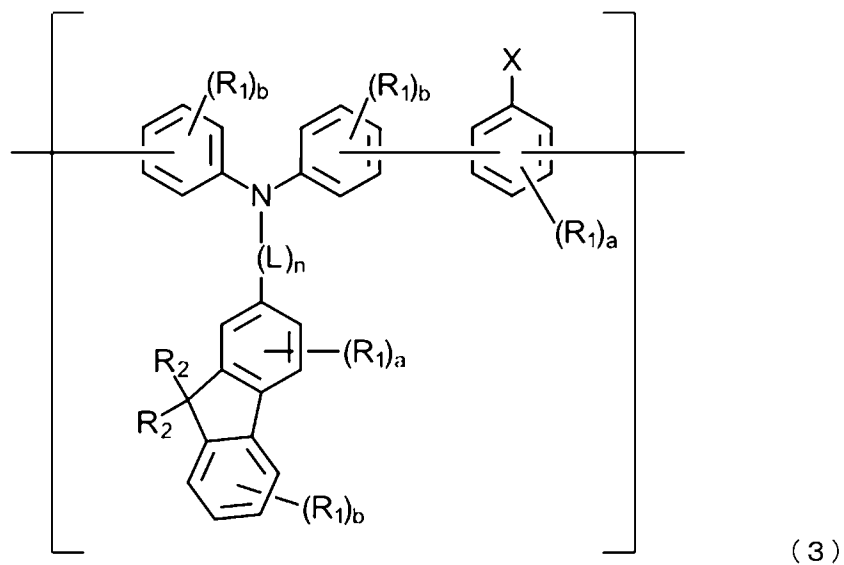


[0017]

[化2]



[0018] [化3]



[0019] 前記式中、

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

R_2 は、それぞれ独立に、炭素数1～8のアルキル基もしくはアルキルオキシ基、炭素数5～10のシクロアルキル基もしくはシクロアルキルオキシ基を示し、

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

Lは、2価のフェニル基を示し、nは0～3の整数を示し、
aは0～3の整数を示し、bは0～4の整数を示す。

[0020] [2] R_1 が水素原子である[1]に記載の高分子量化合物。

[0021] [3] R_2 が炭素数1～8のアルキル基である[1]または[2]に記載の高分子量化合物。

[0022] [4] Xが水素原子である[1]～[3]のいずれか1項に記載の高分子量化合物。

[0023] [5] Xが、ジフェニルアミノ基、フェニル基、ナフチル基、ジベンゾフラン
ニル基、ジベンゾチエニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、カル
バゾリル基、インデノカルバゾリル基、またはアクリジニル基である[1]
～[3]のいずれか1項に記載の高分子量化合物。

[0024] [6] さらに、熱架橋性構造単位、及び前記一般式(2)で表される連結構
造単位からなる繰り返し単位を含む[1]～[5]のいずれか1項に記載の
高分子量化合物。

[0025] [7] 熱架橋性構造単位が、後の図に示す構造単位(4a)～(4z)であ
る[6]に記載の高分子量化合物。

[0026] [8] さらに、前記一般式(1)とは異なるトリアリールアミン構造単位、
及び前記一般式(2)で表される連結構造単位からなる繰り返し単位を含む
[1]～[5]のいずれか1項に記載の高分子量化合物。

[0027] [9] 一对の電極と、その間に挟まれた少なくとも1つの有機層を有する有
機エレクトロルミネッセンス素子であって、[1]～[8]のいずれか1項
に記載の高分子量化合物を構成材料として含有する有機層を、少なくとも1
つ有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0028] [10] 前記有機層が正孔輸送層である、[9]に記載の有機エレクトロル
ミネッセンス素子。

[0029] [11] 前記有機層が電子阻止層である、[9]に記載の有機エレクトロル
ミネッセンス素子。

[0030] [12] 前記有機層が正孔注入層である、[9]に記載の有機エレクトロル

ミネッセンス素子。

[0031] [13] 前記有機層が発光層である、[9]に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

発明の効果

[0032] 上述した一般式(1)で表されるトリアリールアミン構造単位(2価の基)及び一般式(2)で表される連結構造単位(2価の基)を有する本発明の高分子量化合物は、例えば、該構造単位を繰り返し単位として有するポリマーであり、好適には、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)で測定したポリスチレン換算での重量平均分子量が10,000以上1,000,000未満の範囲にある。

[0033] かかる高分子量化合物は、

- (1) 正孔の注入特性が良い。
- (2) 正孔の移動度が大きい。
- (3) ワイドギャップであり、電子阻止能力に優れる。
- (4) 薄膜状態が安定である。
- (5) 耐熱性に優れている。

という特性を有している。

[0034] このような高分子量化合物により形成された有機層、例えば、正孔輸送層、電子阻止層、正孔注入層或いは発光層が、一对の電極間に形成されている有機EL素子は、

- (1) 発光効率および電力効率が低い。
- (2) 実用駆動電圧が低い。
- (3) 長寿命である。

という利点を有している。

図面の簡単な説明

[0035] [図1]本発明の高分子量化合物が有する一般式(2)で表される連結構造単位として好適な構造単位1~11の化学構造を示す図。

[図2]本発明の高分子量化合物が有する一般式(2)で表される連結構造単位

として好適な構造単位 1 2 ～ 2 1 の化学構造を示す図。

[図3]本発明の高分子量化合物が有する一般式 (2) で表される連結構造単位として好適な構造単位 2 2 ～ 3 1 の化学構造を示す図。

[図4]熱架橋性構造単位 (4 a) ～ (4 p) の化学構造を示す図。

[図5]熱架橋性構造単位 (4 q) ～ (4 z) の化学構造を示す図。

[図6]本発明の有機 E L 素子が有する層構成の一例を示す図。

[図7]本発明の有機 E L 素子が有する層構成の一例を示す図。

[図8]実施例 1 で合成された本発明の高分子量化合物 (化合物 A) の $^1\text{H-NMR}$ チャート図。

[図9]実施例 2 で合成された本発明の高分子量化合物 (化合物 B) の $^1\text{H-NMR}$ チャート図。

[図10]実施例 3 で合成された本発明の高分子量化合物 (化合物 C) の $^1\text{H-NMR}$ チャート図。

[図11]実施例 4 で合成された本発明の高分子量化合物 (化合物 D) の $^1\text{H-NMR}$ チャート図。

[図12]実施例 5 で合成された本発明の高分子量化合物 (化合物 E) の $^1\text{H-NMR}$ チャート図。

[図13]実施例 6 で合成された本発明の高分子量化合物 (化合物 F) の $^1\text{H-NMR}$ チャート図。

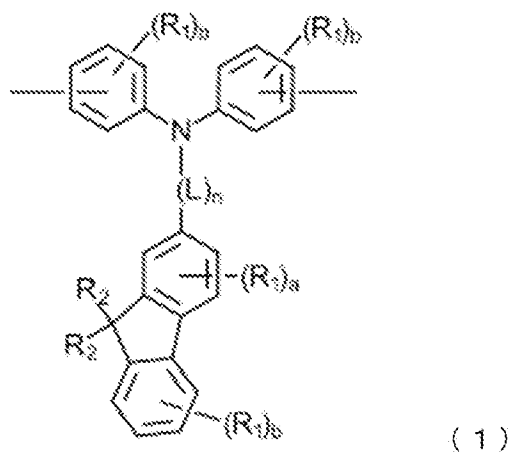
発明を実施するための形態

[0036] <トリアリールアミン構造単位及び連結構造単位>

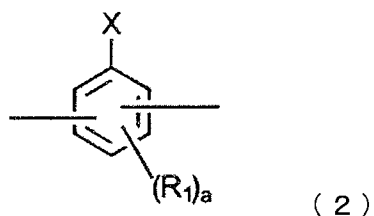
本発明の高分子量化合物が有するトリアリールアミン構造単位及び連結構造単位はいずれも 2 価の基であり、それぞれ下記の一般式 (1)、(2) で表される。

[0037]

[化4]



[0038] [化5]



[0039] 前記一般式 (1) 、 (2) において、 R_1 は、それぞれ独立に、水素原子、重水素原子、シアノ基、ニトロ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、炭素数 1 ないし 8 のアルキル基もしくはアルキルオキシ基、炭素数 5 ないし 10 のシクロアルキル基もしくはシクロアルキルオキシ基、炭素数 2 ないし 6 のアルケニル基、またはアリールオキシ基を示す。

[0040] かかる R_1 において、上記のアルキル基、アルキルオキシ基、シクロアルキル基、シクロアルキルオキシ基、アルケニル基、及びアリールオキシ基の例としては、以下の基が挙げられる。

アルキル基 (炭素数 1 ~ 8) ；

メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、ネオヘキシル基、*n*-ヘプチル基、イソヘプチル基、ネオヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオク

チル基、ネオオクチル基等。

アルキルオキシ基（炭素数 1 ～ 8）；

メチルオキシ基、エチルオキシ基、*n*－プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*－ブチルオキシ基、*tert*－ブチルオキシ基、*n*－ペンチルオキシ基、*n*－ヘキシルオキシ基、*n*－ヘプチルオキシ基、*n*－オクチルオキシ基等。

シクロアルキル基（炭素数 5 ～ 10）；

シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1－アダマンチル基、2－アダマンチル基等。

シクロアルキルオキシ基（炭素数 5 ～ 10）；

シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロヘプチルオキシ基、シクロオクチルオキシ基、1－アダマンチルオキシ基、2－アダマンチルオキシ基等。

アルケニル基（炭素数 2 ～ 6）；

ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、2－ブテニル基等。

アリールオキシ基；

フェニルオキシ基、トリルオキシ基等。

[0041] 本発明の高分子量化合物においては、上記の R_1 は、水素原子または重水素原子が好適であり、合成上、水素原子であることが最も好適である。

[0042] 前記一般式（1）において、 R_2 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基もしくはアルキルオキシ基、炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキル基もしくはシクロアルキルオキシ基を示す。

[0043] かかる R_2 において、上記のアルキル基、アルキルオキシ基、シクロアルキル基、シクロアルキルオキシ基の例としては、 R_1 において示した基と同様の基が挙げられる。

[0044] 本発明の高分子量化合物においては、上記の R_2 は、溶解性を高めるため、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基であることが好適であり、*n*－ヘキシル基、*n*－オクチル基であることが最も好適である。

[0045] 前記一般式(1)、(2)において、aは0～3の整数を示し、bは0～4の整数を示す。

[0046] 前記一般式(2)において、Xは水素原子、アミノ基、1価のアリール基、または1価のヘテロアリール基を示す。

[0047] かかるXにおいて、1価のアリール基、1価のヘテロアリール基の例としては、以下の基が挙げられる。

アリール基；

フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基等。

ヘテロアリール基；

ピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、フリル基、ピロリル基、チエニル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、インデノカルバゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノキサリニル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、ナフチリジニル基、フェナントロリニル基、アクリジニル基、カルボリニル基等。

[0048] また、上記のアミノ基、アリール基やヘテロアリール基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、重水素原子、シアノ基、ニトロ基などに加え、以下の基を挙げることができる。

ハロゲン原子、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子；

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

;

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

アルケニル基、例えば、ビニル基、アリル基；

アリールオキシ基、例えば、フェニルオキシ基、トリルオキシ基；

アリール基、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、インデニル基、ピレニル基、ペリレニル基、フルオランテニル基、トリフェニレニル基；

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

アリールビニル基、例えば、スチリル基、ナフチルビニル基；

アシル基、例えば、アセチル基、ベンゾイル基等。

[0049] また、これらの置換基は、上記で例示した置換基をさらに有していてもよい。

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

[0050] 例えば、上記のアリール基やヘテロアリール基は、置換基としてフェニル基を有していてもよく、このフェニル基は、さらに置換基としてフェニル基を有していてもよい。即ち、アリール基を例にとると、このアリール基は、ビフェニル基、ターフェニル基、トリフェニレニル基であってもよい。

[0051] 前記一般式 (1) において、L は 2 価のフェニル基を示し、n は 0 ～ 3 の

整数を示す。

[0052] また、上記のLは置換基を有していてもよい。置換基の例としては、上述のXが有していてもよい置換基と同様の基が挙げられ、これらの置換基はさらに置換基を有していてもよい。

[0053] 本発明において、上述した一般式(2)で表される連結構造単位の実例を、図1から図3に、構造単位1～31として示した。尚、図1から図3に示された化学式において、破線は、隣接する構造単位への結合手を示し、環から延びている先端がフリーの実線は、そのフリーの先端がメチル基であることを示している。連結構造単位として好ましい具体例を示したが、本発明で用いられる連結構造単位はこれらの構造単位に限定されるものではない。

[0054] <高分子量化合物>

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

[0055] また、本発明の高分子量化合物は、例えばコーティングにより有機EL素子中の有機層の形成に適用した場合の塗布性や他の層との密着性、耐久性を確保するために、他の構造単位との共重合体であることが好ましい。このような他の構造単位としては、例えば熱架橋性構造単位や一般式(1)とは異なるトリアリールアミン構造単位がある。

[0056] 熱架橋性構造単位は、構造単位中にビニル基やシクロブタン環などの反応性官能基を有する構造単位であり、その具体例を図4から図5に、式(4a)～(4z)で示した。これらは熱架橋性構造単位として好ましい具体例で

あるが、本発明で用いられる熱架橋性構造単位はこれらの構造単位に限定されるものではない。

[0057] 尚、上記式(4a)～(4z)において、破線は、隣接する構造単位への結合手を示し、環から延びている先端がフリーの実線は、その先端がメチル基であることを示している。

また、上記式中の R_1 、 R_2 、 a 及び b は、いずれも一般式(1)で示したものと同一である。

[0058] 熱架橋性構造単位や一般式(1)とは異なるトリアリーールアミン構造単位などの他の構造単位は、単独で本発明の高分子量化合物中に含まれていてもよく、上述した一般式(2)で表される連結構造単位とともに繰り返し単位を構成して本発明の高分子量化合物中に含まれていてもよい。

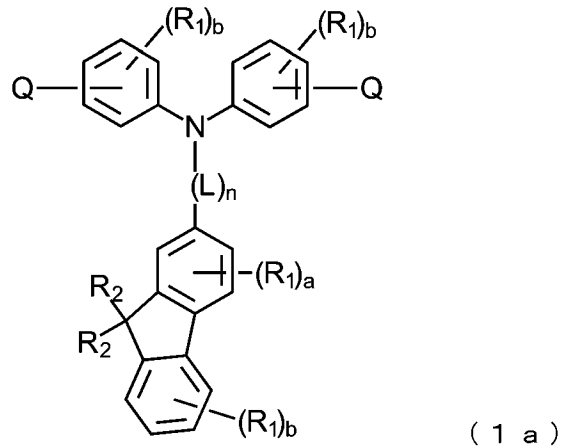
[0059] 本発明の高分子量化合物において、一般式(1)で表される構造単位をA、一般式(2)で表される連結構造単位をB、熱架橋性構造単位または一般式(1)とは異なるトリアリーールアミン構造単位をCで表したとき、構造単位Aを1モル%以上、特に20モル%以上含んでいることが好ましく、このような量で構造単位Aを含んでいることを条件として、構造単位Bを1モル%以上、特に30～70モル%の量で含み、さらには、構造単位Cを1モル%以上、特に5～20モル%の量で含んでいることが好ましく、このような条件を満足するように構造単位A、B及びCを含む3元共重合体であることが、有機EL素子の有機層を形成する上で最も好適である。

[0060] このような本発明の高分子量化合物は、スズキ重合反応やHARTWIG-BUCHWALD重合反応により、それぞれC-C結合或いはC-N結合を形成して各構造単位を連鎖することにより合成される。具体的には、各構造単位を有する単位化合物を用意し、この単位化合物を適宜ホウ酸エステル化或いはハロゲン化し、適宜の触媒を使用して重縮合反応することにより、本発明の高分子量化合物を合成することができる。

[0061] 例えば、一般式(1)の構造単位を導入するための化合物としては、下記一般式(1a)で表されるトリアリーールアミン誘導体を使用することができ

る。

[0062] [化6]

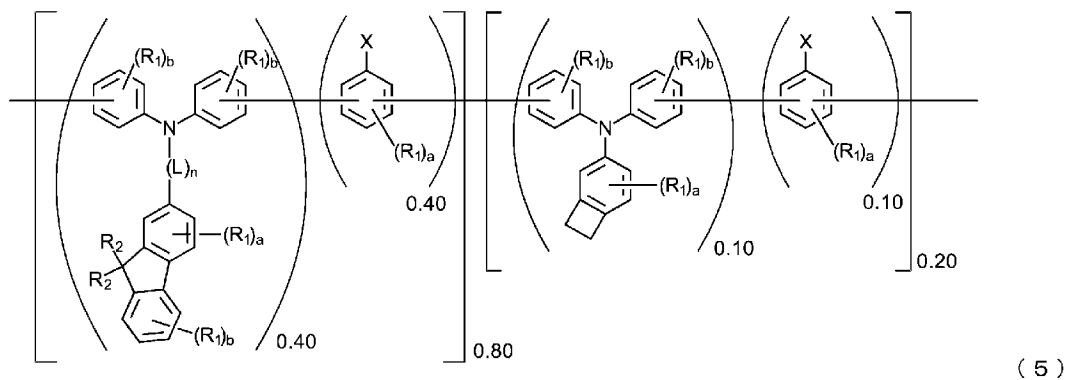


式中、Qは、水素原子、ハロゲン原子またはホウ酸エステル基であり、 R_1 、 R_2 、Lは、いずれも一般式(1)で示したものと同一である。

[0063] 即ち、上記一般式(1a)において、Qが水素原子であるものが、一般式(1)の構造単位を導入するための単位化合物であり、Qがハロゲン原子またはホウ酸エステル基であるものが、それぞれポリマーを合成するために使用されるハロゲン化物またはホウ酸エステル化物である。前記ハロゲン原子は、Brであることが好ましい。

[0064] 例えば、一般式(1)で表される構造単位Aを40モル%、一般式(2)で表される構造単位Bを50モル%、熱架橋性構造単位C(図4の式(4e))を10モル%で含む共重合体は下記に示す一般式(5)で表される。

[0065] [化7]



[0066] このような高分子量化合物は、ハウ酸エステル化体とハロゲン化体との重縮合反応で合成することができるが、構造単位Aと構造単位Cを導入するための中間体がハウ酸エステル化体であり、これに対し、構造単位Bを導入するための中間体がハロゲン化体であるか、または、構造単位Aと構造単位Cを導入するための中間体がハロゲン化体であり、これに対し、構造単位Bを導入するための中間体がハウ酸エステル化体であることが必要である。つまり、ハロゲン化体とハウ酸エステル化体のモル比率は等しくなければならない。

[0067] 上述した本発明の高分子量化合物は、ベンゼン、トルエン、キシレン、アニソールなどの芳香族系有機溶媒に溶解させて塗布液を調製し、この塗布液を所定の基材上にコーティングして加熱乾燥することにより、正孔注入性、正孔輸送性、電子阻止性などの特性に優れた薄膜を形成することができる。かかる薄膜は耐熱性も良好であり、さらには他の層との密着性も良好である。

[0068] 上記高分子量化合物は、有機EL素子の正孔注入層および／または正孔輸送層の構成材料として使用することができる。このような高分子量化合物により形成された正孔注入層或いは正孔輸送層は、従来の材料で形成されたものに比して、正孔の注入性が高く、移動度が大きく、電子阻止性が高く、発光層内で生成した励起子を閉じ込めることができ、さらに正孔と電子が再結合する確率を向上させ、高発光効率を得ることができると共に、駆動電圧が低下して、有機EL素子の耐久性が向上するという利点を実現できる。

[0069] また、上記のような電気特性を有する本発明の高分子量化合物は、従来の材料よりもワイドギャップであり、励起子の閉じ込めに有効なため、当然、電子阻止層や発光層にも好適に使用することができる。

[0070] <有機EL素子>

上述した本発明の高分子量化合物を用いて形成される有機層を備えた有機EL素子は、例えば図6に示す構造を有している。即ち、ガラス基板1（透明樹脂基板など、透明基板であってもよい）の上に、透明陽極2、正孔注入

層 3、正孔輸送層 4、発光層 5、電子輸送層 6 及び陰極 7 が設けられている。

[0071] 勿論、本発明の高分子量化合物が適用される有機 EL 素子は、上記の層構造に限定されるものではなく、発光層 5 と電子輸送層 6 との間に正孔阻止層を設けることができ、また、図 7 に示す構造のように、正孔輸送層 11 と発光層 13 との間に電子阻止層などを設けることができるし、さらには、陰極 7 と電子輸送層 6 との間に電子注入層を設けることもできる。さらに、いくつかの層を省略することもできる。例えば、基板 1 上に、陽極 2、正孔輸送層 4、発光層 5、電子輸送層 6 及び陰極 7 を設けたシンプルな層構造とすることもできる。また、同一の機能を有する層を重ねた 2 層構造とすることも可能である。

[0072] 本発明の高分子量化合物は、その正孔注入性や正孔輸送性などの特性を活かして、上記の陽極 2 と陰極 7 との間に設けられる有機層（例えば、正孔注入層 3、正孔輸送層 4、発光層 5 或いは電子阻止層）の形成材料として好適に使用される。

[0073] 上記の有機 EL 素子において、透明陽極 2 は、それ自体公知の電極材料で形成されていてよく、ITO や金のような仕事関数の大きな電極材料を基板 1（ガラス基板等の透明基板）の上に蒸着することにより形成される。

[0074] また、透明陽極 2 上に設けられている正孔注入層 3 は、本発明の高分子量化合物を、例えばトルエン、キシレン、アニソールなどの芳香族系有機溶媒に溶解させた塗布液を用いて形成することができる。即ち、この塗布液を、スピコート、インクジェットなどにより、透明陽極 2 上にコーティングすることにより、正孔注入層 3 を形成することができる。

[0075] また、本発明の高分子量化合物を用いて形成される有機層を備えた有機 EL 素子において、上記の正孔注入層 3 は本発明の高分子量化合物を用いずに、従来公知の材料、例えば以下の材料を用いて形成することもできる。

銅フタロシアニンに代表されるポルフィリン化合物；

スターバースト型のトリフェニルアミン誘導体；

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

ヘキサシアノアザトリフェニレンのようなアクセプター性の複素環化合物；

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

[0076] このような材料を用いての層（薄膜）の形成は、蒸着法や、スピンコート法やインクジェット法などによるコーティングにより行うことができる。これらは、他の層についても同様であり、膜形成材料の種類に応じて、蒸着法やコーティング法により成膜が行われる。

[0077] 上記の正孔注入層3の上に設けられている正孔輸送層4も、正孔注入層3と同様、本発明の高分子量化合物を用いてのスピンコートやインクジェットなどによるコーティングによって形成することができる。

[0078] また、本発明の高分子量化合物を用いて形成される有機層を備えた有機EL素子において、従来公知の正孔輸送材料を用いて正孔輸送層4を形成することもできる。このような正孔輸送材料として代表的なものは、次のとおりである。

ベンジジン誘導体、例えば、

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

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

N，N，N'，N'-テトラビフェニルベンジジン；

アミン系誘導体、例えば、

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

種々のトリフェニルアミン3量体および4量体；

正孔注入層用としても使用される塗布型高分子材料等。

[0079] 上述した正孔輸送層の化合物は、本発明の高分子量化合物を含め、それぞれ単独で成膜してもよいが、2種以上混合して成膜することもできる。また、上記化合物の1種または複数種を用いて複数の層を形成し、このような層が積層された多層膜を正孔輸送層とすることもできる。

[0080] また、本発明の高分子量化合物を用いて形成される有機層を備えた有機EL素子において、正孔注入層3と正孔輸送層4とを兼ねた層とすることもでき、このような正孔注入・輸送層は、PEDOTなどの高分子材料を用いてコーティングにより形成することができる。

[0081] 尚、正孔輸送層4（正孔注入層3も同様）において、該層に通常使用される材料に対し、さらにトリスブROMフェニルアミンヘキサクロルアンチモンやラジアレノ誘導体（例えば、WO2014/009310参照）などをドーピングしたものを使用することができる。また、TPD基本骨格を有する高分子化合物などを用いて正孔輸送層4（或いは正孔注入層3）を形成することができる。

[0082] さらに、電子阻止層（図7のように、正孔輸送層11と発光層13との間に設けることができる）も、本発明の高分子量化合物を用いてスピンコートやインクジェットなどによるコーティングによって形成することができる。

[0083] また、本発明の高分子量化合物を用いて形成される有機層を備えた有機EL素子において、電子阻止作用を有する公知の電子阻止性化合物、例えば、カルバゾール誘導体や、トリフェニルシリル基を有し且つトリアリールアミン構造を有する化合物などを用いて電子阻止層を形成することもできる。カルバゾール誘導体及びトリアリールアミン構造を有する化合物の具体例は、以下の通りである。

カルバゾール誘導体の例

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

9, 9-ビス〔4-（カルバゾール-9-イル）フェニル〕フルオレン；

1, 3-ビス（カルバゾール-9-イル）ベンゼン（以下、mCPと略す）；

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

トリアリールアミン構造を有する化合物の例

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

[0084] 電子阻止層も、本発明の高分子量化合物を含め、それぞれ単独で成膜してもよいが、2種以上混合して成膜することもできる。また、上記化合物の1種または複数種を用いて複数の層を形成し、このような層が積層された多層膜を電子阻止層とすることもできる。

[0085] 本発明の高分子量化合物を用いて形成される有機層を備えた有機EL素子において、発光層5は、Alq₃をはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体の他、亜鉛やベリリウム、アルミニウムなどの各種の金属錯体、アントラセン誘導体、ビススチリルベンゼン誘導体、ピレン誘導体、オキサゾール誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体などの発光材料を用いて形成することができる。

[0086] また、発光層5をホスト材料とドーパント材料とで構成することもできる。この場合のホスト材料として、上記の発光材料に加え、チアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ポリジアルキルフルオレン誘導体などを使用することができ、さらに、前述した本発明の高分子量化合物を使用することもできる。ドーパント材料としては、キナクリドン、クマリン、ルブレン、ペリレンおよびそれらの誘導体、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、アミノスチリル誘導体などを用いることができる。

[0087] このような発光層5も、各発光材料の1種或いは2種以上を用いた単層構成とすることもできるし、複数の層を積層した多層構造とすることもできる。

[0088] さらに、発光材料として燐光発光材料を使用して発光層5を形成すること

もできる。燐光発光材料としては、イリジウムや白金などの金属錯体の燐光発光体を使用することができる。例えば、 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ などの緑色の燐光発光体、 FIrpic 、 FIr6 などの青色の燐光発光体、 $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ などの赤色の燐光発光体などを用いることができ、これらの燐光発光材料は、正孔注入・輸送性のホスト材料や電子輸送性のホスト材料にドーピングして使用される。

[0089] 尚、燐光性の発光材料のホスト材料へのドーピングは濃度消光を避けるため、発光層全体に対して1～30重量パーセントの範囲で、共蒸着によってドーピングすることが好ましい。

[0090] また、発光材料として PIC-TRZ 、 CC2TA 、 PXZ-TRZ 、 4CzIPN などの CDCB 誘導体などの遅延蛍光を放射する材料を使用することも可能である。(Appl. Phys. Lett., 98, 083302 (2011) 参照)。

[0091] 本発明の高分子量化合物を、ドーパントと呼ばれている蛍光発光体や燐光発光体もしくは遅延蛍光を放射する材料を担持させて発光層5を形成することにより、駆動電圧が低下し、発光効率が改善された有機EL素子を実現できる。

[0092] 本発明の高分子量化合物を用いて形成される有機層を備えた有機EL素子において、正孔注入・輸送性のホスト材料としては、本発明の高分子量化合物を用いることができる。その他に、4,4'-ジ(N-カルバゾリル)ビフェニル(以後、 CBP と略称する)、 TCTA 、 mCP などのカルバゾール誘導体などを用いることもできる。

[0093] また、本発明の高分子量化合物を用いて形成される有機層を備えた有機EL素子において、電子輸送性のホスト材料としては、 p -ビス(トリフェニルシリル)ベンゼン(以後、 UGH2 と略称する)や2,2',2''-(1,3,5-フェニレン)ートリス(1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール)(以後、 TPBI と略称する)などを用いることができる。

[0094] 本発明の高分子量化合物を用いて形成される有機層を備えた有機EL素子

において、発光層 5 と電子輸送層 6 との間に設ける正孔阻止層（図では示されていない）としては、それ自体公知の正孔阻止作用を有する化合物を用いて形成することができる。このような正孔阻止作用を有する公知化合物の例としては、以下のものをあげることができる。

バスクプロイン（以後、BCPと略称する）などのフェナントロリン誘導体；

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

各種希土類錯体；

トリアゾール誘導体；

トリアジン誘導体；

オキサジアゾール誘導体等。

[0095] これらの材料は、以下に述べる電子輸送層 6 の形成にも使用することができ、さらには、正孔阻止層兼電子輸送層 6 として使用することもできる。

[0096] このような正孔阻止層も、単層或いは多層の積層構造とすることができ、各層は、上述した正孔阻止作用を有する化合物の 1 種或いは 2 種以上を用いて成膜される。

[0097] 本発明の高分子量化合物を用いて形成される有機層を備えた有機EL素子において、電子輸送層 6 は、それ自体公知の電子輸送性の化合物、例えば、BAIq₃、BAIqをはじめとするキノリノール誘導体の金属錯体のほか、各種金属錯体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、カルボジイミド誘導体、キノキサリン誘導体、フェナントロリン誘導体、シロール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体などを用いて形成される。

[0098] この電子輸送層 6 も、単層或いは多層の積層構造とすることができ、各層は、上述した電子輸送性化合物の 1 種或いは 2 種以上を用いて成膜される。

[0099] さらに、本発明の高分子量化合物を用いて形成される有機層を備えた有機

EL素子において、必要に応じて設けられる電子注入層（図では示されていない）も、それ自体公知のもの、例えば、フッ化リチウム、フッ化セシウムなどのアルカリ金属塩、フッ化マグネシウムなどのアルカリ土類金属塩、酸化アルミニウムなどの金属酸化物、リチウムキノリンなどの有機金属錯体などを用いて形成することができる。

[0100] 本発明の高分子量化合物を用いて形成される有機層を備えた有機EL素子の陰極7としては、アルミニウムのような仕事関数の低い電極材料や、マグネシウム銀合金、マグネシウムインジウム合金、アルミニウムマグネシウム合金のような、より仕事関数の低い合金が電極材料として用いられる。

[0101] 以上に述べたように、本発明の高分子量化合物を用いて、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、及び電子阻止層の少なくとも何れかの層を形成することにより、発光効率および電力効率が高く、実用駆動電圧が低く、発光開始電圧も低く、極めて優れた耐久性を有する有機EL素子が得られる。特に、この有機EL素子では、高い発光効率を有しながら、駆動電圧が低下し、電流耐性が改善されて、最大発光輝度が向上している。

実施例

[0102] 以下、本発明を次の実験例により説明する。

尚、以下の説明において、本発明の高分子量化合物が有する一般式（1）で表される構造単位を「構造単位A」、一般式（2）で表される連結構造単位を「構造単位B」、熱架橋性構造単位を「構造単位C」、一般式（1）とは異なるトリアリアルアミン構造単位を「構造単位D」として示した。

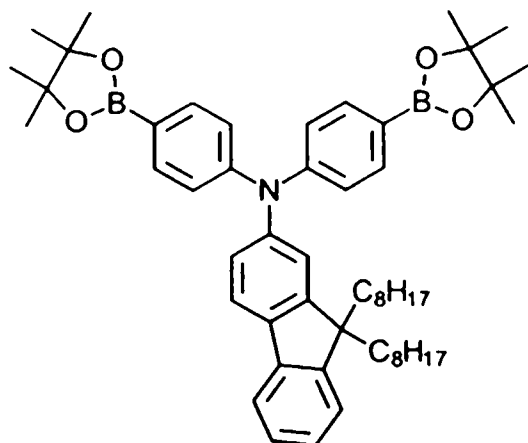
[0103] 合成された化合物の精製は、カラムクロマトグラフによる精製、溶媒による晶析法によって行った。化合物の同定は、NMR分析によって行った。

[0104] 本発明の高分子量化合物を製造するために、以下の中間体1～9を合成した。

[0105] <中間体1の合成>

[0106]

[化8]



中間体 1

[0107] 下記の成分を、窒素置換した反応容器に加え、30分間窒素ガスを通気した。

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

ビス(ピナコラト)ジボロン: 11.9 g

酢酸カリウム: 5.7 g

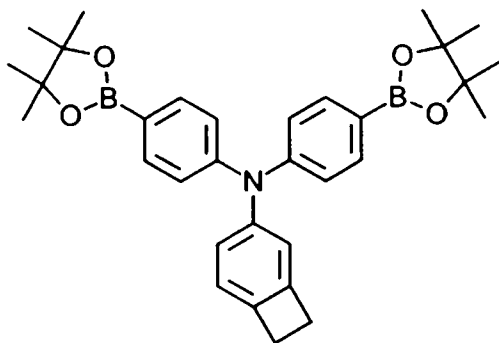
1, 4-ジオキサン: 170 ml

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

[0108] <中間体2の合成>

[0109]

[化9]



中間体 2

[0110] 下記の成分を、窒素置換した反応容器に加え、30分間窒素ガスを通気した。

N, N-ビス(4-ブロモフェニル)-N-(ベンゾシクロブテン-4-イル)-アミン: 8.0 g

ビス(ピナコラト)ジボロン: 9.9 g

酢酸カリウム: 4.6 g

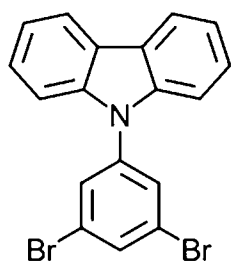
1, 4-ジオキサン: 80 ml

次いで、[1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム(II)ジクロリドのジクロロメタン付加物0.3 gを加えて加熱し、90℃で11時間攪拌した。室温まで冷却した後、市水とトルエンを加え、分液操作を行うことによって有機層を採取した。この有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をトルエン/メタノール=1/2により再結晶することによって、中間体2の白色粉体3.4 g(収率35%)を得た。

[0111] <中間体3の合成>

[0112]

[化10]



中間体 3

[0113] 下記の成分を、窒素置換した反応容器に加えて加熱し、160℃で14時間攪拌した。

1, 3-ジブロモ-5-ヨードベンゼン : 5.2 g

カルバゾール : 2.3 g

銅 : 91 mg

炭酸カリウム : 2.6 g

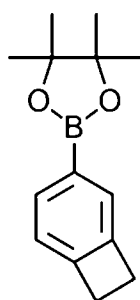
亜硫酸水素ナトリウム : 0.2 g

ドデシルベンゼン : 10 ml

50℃まで冷却した後、トルエンを加え、1時間攪拌し、濾過を行った。得られた濾液を減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をカラムクロマトグラフ（n-ヘキサン）で精製することによって中間体3の白色粉体2.2 g（収率39%）を得た。

[0114] <中間体4の合成>

[0115] [化11]



中間体 4

[0116] 下記の成分を、窒素置換した反応容器に加え、30分間窒素ガスを通気し

た。

4-ブロモベンゾシクロブテン：9.8 g

ビス（ピナコラト）ジボロン：15.0 g

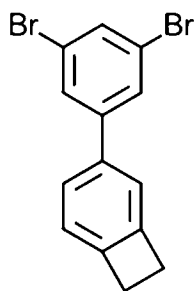
酢酸カリウム：7.9 g

1,4-ジオキサン：100 ml

次いで、[1,1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン]パラジウム（II）ジクロリドのジクロロメタン付加物0.4 gを加えて加熱し、90℃で8時間撹拌した。室温まで冷却した後、水とトルエンを加え、分液操作を行うことによって有機層を採取した。この有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、シリカゲル62 gを用いて吸着精製を行い、減圧下で濃縮することによって中間体4の淡黄色オイル11.4 g（収率93%）を得た。

[0117] <中間体5の合成>

[0118] [化12]



中間体5

[0119] 下記の成分を、窒素置換した反応容器に加え、30分間窒素ガスを通気した。

1,3-ジブロモ-5-ヨードベンゼン：5.7 g

中間体4：3.7 g

2M-炭酸カリウム水溶液：12 ml

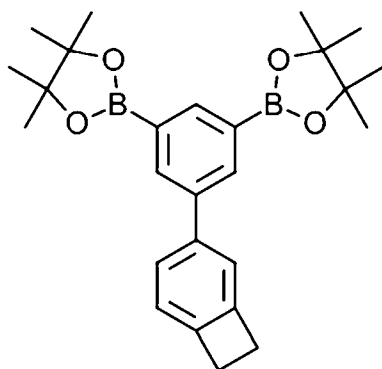
1,4-ジオキサン：79 ml

次いで、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム（0）0.1 gを加えて加熱し、還流下で17時間撹拌した。室温まで冷却した後、水とトル

エンを加え、分液操作を行うことによって有機層を採取した。この有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をカラムクロマトグラフ（*n*-ヘキサン）で精製することによって中間体 5 の褐色粉体 2.4 g（収率 26%）を得た。

[0120] <中間体 6 の合成>

[0121] [化13]



中間体 6

[0122] 下記の成分を、窒素置換した反応容器に加え、30分間窒素ガスを通気した。

中間体 5 : 2.3 g

ビス（ピナコラト）ジボロン : 3.8 g

酢酸カリウム : 2.0 g

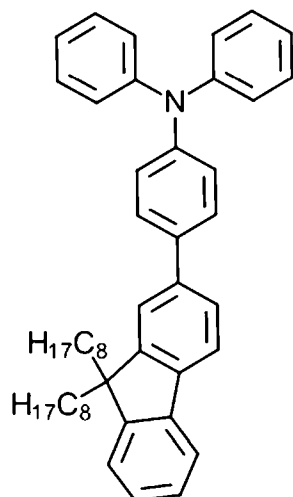
1,4-ジオキサン : 23 ml

次いで、[1,1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン]パラジウム（II）ジクロリドのジクロロメタン付加物 60 mg を加えて加熱し、90℃で17時間攪拌した。室温まで冷却した後、水とトルエンを加え、分液操作を行うことによって有機層を採取した。この有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をカラムクロマトグラフ（酢酸エチル/*n*-ヘキサン=1/19）で精製することによって中間体 6 の白色粉体 1.3 g（収率 45%）を得た。

[0123] <中間体 7 の合成>

[0124]

[化14]



中間体 7

[0125] 下記の成分を、窒素置換した反応容器に加え、30分間窒素ガスを通気した。

2-ブロモ-9,9-ジオクチルフルオレン: 20.0 g

N,N-ジフェニル-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)ベンゼンアミン: 16.6 g

2M-炭酸カリウム水溶液: 28 ml

トルエン: 100 ml

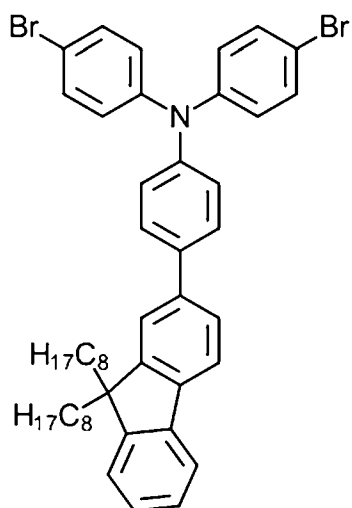
エタノール: 25 ml

次いで、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0) 1.0 gを加えて加熱し、還流下で6時間攪拌した。室温まで冷却した後、水とトルエンを加え、分液操作を行うことによって有機層を採取した。この有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をカラムクロマトグラフ(n-ヘキサン)で精製することによって中間体7の淡黄色オイル25.1 g(収率93%)を得た。

[0126] <中間体8の合成>

[0127]

[化15]



中間体 8

[0128] 下記の成分を、窒素置換した反応容器に加えた。

中間体 7 : 24.9 g

テトラヒドロフラン : 150 ml

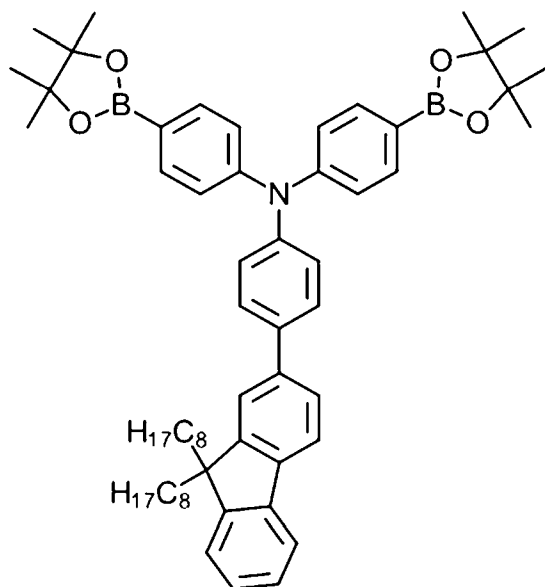
次いで、室温でN-ブロモスクシンイミド 13.3 g を加えて、5 時間攪拌した。

次いで、水とトルエンを加え、分液操作を行うことによって有機層を採取した。この有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって中間体 8 の橙色オイル 29.5 g (収率 95%) を得た。

[0129] <中間体 9 の合成>

[0130]

[化16]



中間体 9

[0131] 下記の成分を、窒素置換した反応容器に加え、30分間窒素ガスを通気した。

中間体8：29.4 g

ビス（ピナコラト）ジボロン：19.8 g

酢酸カリウム：9.1 g

1,4-ジオキサン：200 ml

次いで、[1,1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン]パラジウム(II)ジクロリドのジクロロメタン付加物0.3 gを加えて加熱し、100℃で10時間撹拌した。室温まで冷却した後、水とトルエンを加え、分液操作を行うことによって有機層を採取した。この有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗製物を得た。粗製物をカラムクロマトグラフ（酢酸エチル／n-ヘキサン＝1／20）で精製することによって中間体9の白色粉体8.0 g（収率24%）を得た。

[0132] <実施例1>

（高分子量化合物Aの合成）

下記の成分を、窒素置換した反応容器に加え、30分間窒素ガスを通気し

た。

中間体 1 : 5.0 g

1, 3-ジブロモベンゼン : 1.8 g

中間体 2 : 0.8 g

リン酸三カリウム : 6.9 g

トルエン : 9 ml

水 : 5 ml

1, 4-ジオキサン : 27 ml

[0133] 次いで、酢酸パラジウム (II) を 1.4 mg、及びトリ-*o*-トリルホスフィン 11.5 mg を加えて加熱し、87℃で14時間攪拌した。この後、フェニルボロン酸を 17 mg 加えて1時間攪拌し、次いでブロモベンゼン 242 mg を加えて1時間攪拌した。トルエン 50 ml、5 wt % N, N-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム水溶液 50 ml を加えて加熱し、還流下で2時間攪拌した。室温まで冷却した後、分液操作を行うことによって有機層を採取し、飽和食塩水で3回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗ポリマーを得た。粗ポリマーをトルエンに溶解させ、シリカゲルを加えて吸着精製を行い、ろ過してシリカゲルを除去した。得られたろ液を減圧下で濃縮し、乾固物にトルエン 100 ml を加えて溶解させ、*n*-ヘキサン 300 ml 中に滴下し、得られた沈殿物を濾取した。この操作を3回繰り返し、乾燥させることにより高分子化合物 A を 3.5 g (収率 78%) 得た。

[0134] 高分子化合物 A の GPC で測定した平均分子量、分散度は、以下の通りであった。

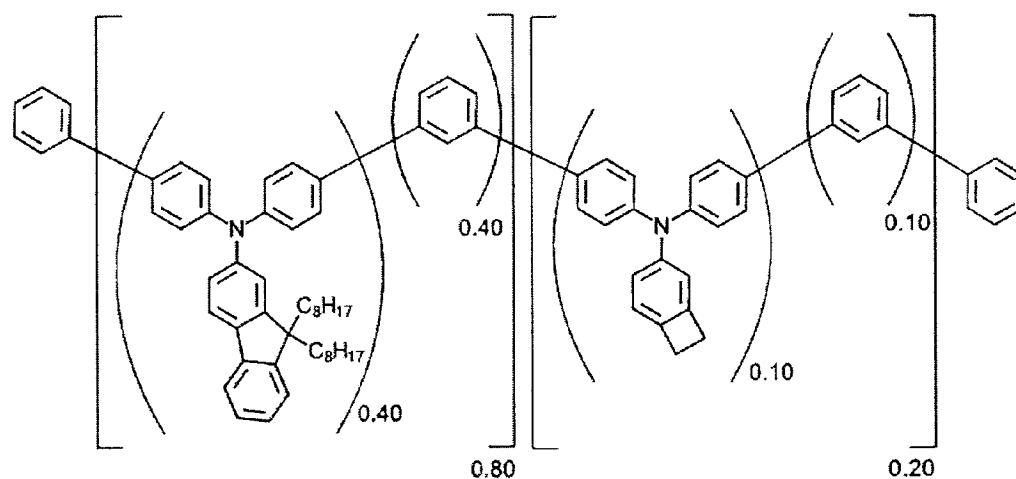
数平均分子量 M_n (ポリスチレン換算) : 32,000

重量平均分子量 M_w (ポリスチレン換算) : 55,000

分散度 (M_w/M_n) : 1.7

[0135] また、高分子化合物 A について NMR 測定を行った。¹H-NMR 測定結果を図 8 に示した。化学組成式は下記の通りであった。

[0136] [化17]



高分子量化合物 A

[0137] 上記化学組成から理解されるように、この高分子化合物 A は、一般式（1）で表される構造単位 A を 40 モル% 含み、一般式（2）で表される構造単位 B を 50 モル% 含み、熱架橋性構造単位 C を 10 モル% の量で含有していた。

[0138] <実施例 2>

（高分子量化合物 B の合成）

下記の成分を、窒素置換した反応容器に加え、30 分間窒素ガスを通気した。

中間体 1 : 4.0 g

1,4-ジブロモベンゼン : 3.6 g

中間体 2 : 0.9 g

リン酸三カリウム : 5.2 g

トルエン : 7 ml

水 : 4 ml

1,4-ジオキササン : 22 ml

[0139] 次に、酢酸パラジウム（II）を 1.1 mg、及びトリ-*o*-トリルホスフィン 8.7 mg を加えて加熱し、83℃で 7.5 時間攪拌した。その後、フェニルボロン酸を 17 mg 加えて 1 時間攪拌し、次いでブロモベンゼン

196 mg を加えて 1 時間攪拌した。トルエン 100 ml、5 wt % N, N-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム水溶液 100 ml を加えて加熱し、還流下で 2 時間攪拌した。室温まで冷却した後、分液操作を行うことによって有機層を採取し、飽和食塩水で 3 回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗ポリマーを得た。粗ポリマーをトルエンに溶解させ、シリカゲルを加えて吸着精製を行い、ろ過してシリカゲルを除去した。得られたろ液を減圧下で濃縮し、乾固物にトルエン 120 ml を加えて溶解させ、n-ヘキサン 240 ml 中に滴下し、得られた沈殿物を濾取した。この操作を 2 回繰り返し、乾燥させることにより高分子量化合物 B を 3.1 g (収率 86%) 得た。

[0140] 高分子化合物 B の GPC で測定した平均分子量、分散度は、以下の通りであった。

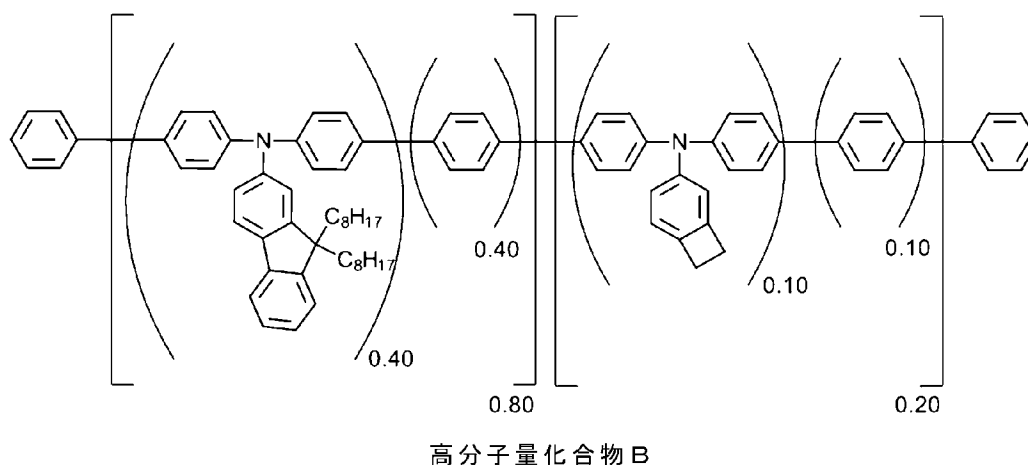
数平均分子量 M_n (ポリスチレン換算) : 32,000

重量平均分子量 M_w (ポリスチレン換算) : 57,000

分散度 (M_w/M_n) : 1.8

[0141] また、高分子化合物 B について NMR 測定を行った。 ^1H -NMR 測定結果を図 9 に示した。化学組成式は下記の通りであった。

[0142] [化18]



[0143] 上記化学組成から理解されるようにこの高分子化合物 B は、一般式 (1) で表される構造単位 A を 40 モル% 含み、一般式 (2) で表される構造単位

Bを50モル%含み、熱架橋性構造単位Cを10モル%の量で含有していた。

[0144] <実施例3>

(高分子量化合物Cの合成)

下記の成分を、窒素置換した反応容器に加え、30分間窒素ガスを通気した。

中間体1 : 3.4 g

中間体3 : 2.1 g

中間体2 : 0.5 g

リン酸三カリウム : 4.7 g

トルエン : 7 ml

水 : 4 ml

1,4-ジオキサン : 21 ml

[0145] 次いで、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)を5mg加えて加熱し、90℃で19.5時間攪拌した。この後、フェニルボロン酸を12mg加えて1時間攪拌し、次いでブロモベンゼン165mgを加えて1時間攪拌した。トルエン50ml、5wt%N,N-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム水溶液50mlを加えて加熱し、還流下で2時間攪拌した。室温まで冷却した後、分液操作を行うことによって有機層を採取し、飽和食塩水で3回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗ポリマーを得た。粗ポリマーをトルエンに溶解させ、シリカゲルを加えて吸着精製を行い、ろ過してシリカゲルを除去した。得られたろ液を減圧下で濃縮し、乾固物にトルエン80mlを加えて溶解させ、n-ヘキサン240ml中に滴下し、得られた沈殿物を濾取した。この操作を3回繰り返し、乾燥させることにより高分子量化合物Cを3.0g(収率80%)得た。

[0146] 高分子化合物CのGPCで測定した平均分子量、分散度は、以下の通りであった。

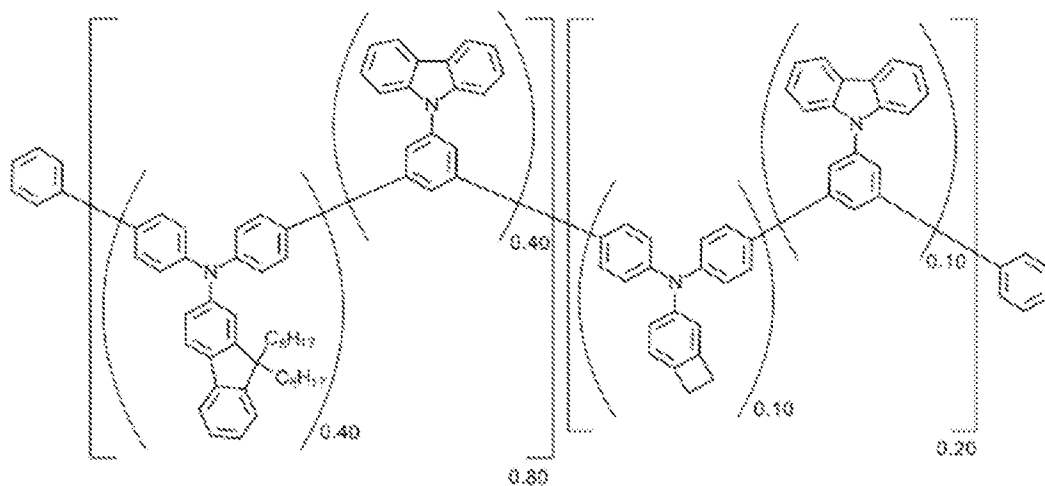
数平均分子量 M_n (ポリスチレン換算) : 35,000

重量平均分子量 M_w (ポリスチレン換算) : 69,000

分散度 (M_w/M_n) : 2.0

[0147] また、高分子化合物CについてNMR測定を行った。 ^1H -NMR測定結果を図10に示した。化学組成式は下記の通りであった。

[0148] [化19]



高分子量化合物C

[0149] 上記化学組成から理解されるようにこの高分子化合物Cは、一般式(1)で表される構造単位Aを40モル%含み、一般式(2)で表される構造単位Bを50モル%含み、熱架橋性構造単位Cを10モル%の量で含有していた。

[0150] <実施例4>

(高分子量化合物Dの合成)

下記の成分を、窒素置換した反応容器に加え、30分間窒素ガスを通気した。

中間体1 : 5.0 g

1,3-ジブロモベンゼン : 1.8 g

中間体6 : 0.7 g

リン酸三カリウム : 6.9 g

トルエン：9 m l

水：5 m l

1, 4-ジオキサン：27 m l

[0151] 次いで、酢酸パラジウム（I I）を1.4 mg、及びトリ-*o*-トリルホスフィン11.5 mgを加えて加熱し、80℃で14時間攪拌した。この後、フェニルボロン酸を17 mg加えて1時間攪拌し、次いでブロモベンゼン242 mgを加えて1時間攪拌した。トルエン100 m l、5 wt % N, N-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム水溶液50 m lを加えて加熱し、還流下で2時間攪拌した。室温まで冷却した後、分液操作を行うことによって有機層を採取し、飽和食塩水で3回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗ポリマーを得た。粗ポリマーをトルエンに溶解させ、シリカゲルを加えて吸着精製を行い、ろ過してシリカゲルを除去した。得られたろ液を減圧下で濃縮し、乾固物にトルエン100 m lを加えて溶解させ、*n*-ヘキサン300 m l中に滴下し、得られた沈殿物を濾取した。この操作を3回繰り返し、乾燥させることにより高分子量化合物Dを3.2 g（収率73%）得た。

[0152] 高分子化合物DのGPCで測定した平均分子量、分散度は、以下の通りであった。

数平均分子量M_n（ポリスチレン換算）：44,000

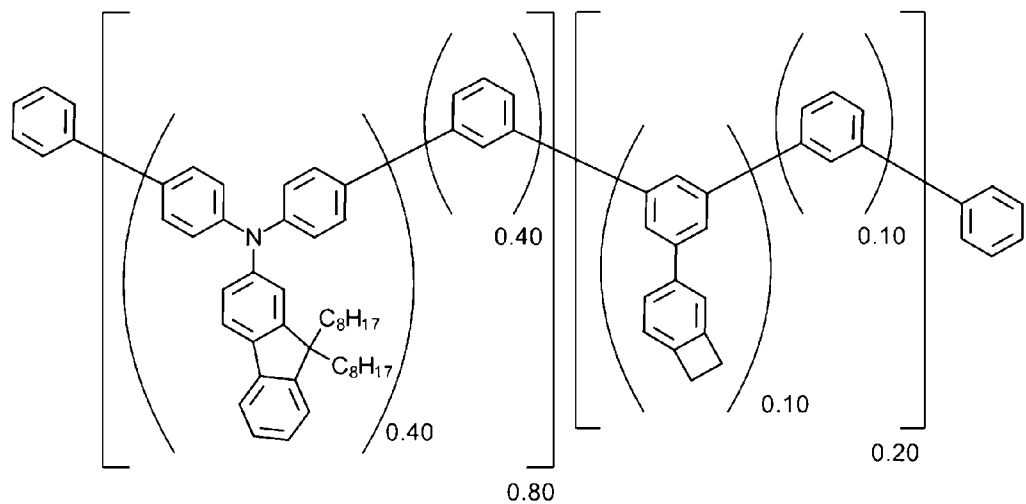
重量平均分子量M_w（ポリスチレン換算）：71,000

分散度（M_w/M_n）：1.6

[0153] また、高分子化合物DについてNMR測定を行った。¹H-NMR測定結果を図11に示した。化学組成式は下記の通りであった。

[0154]

[化20]



高分子量化合物 D

[0155] 上記化学組成から理解されるようにこの高分子化合物 D は、一般式 (1) で表される構造単位 A を 40 モル% 含み、一般式 (2) で表される構造単位 B を 50 モル% 含み、熱架橋性構造単位 C を 10 モル% の量で含有していた。

[0156] <実施例 5>

(高分子量化合物 E の合成)

下記の成分を、窒素置換した反応容器に加え、30 分間窒素ガスを通気した。

中間体 9 : 5.0 g

1,3-ジブロモベンゼン : 1.7 g

中間体 2 : 0.7 g

リン酸三カリウム : 6.3 g

トルエン : 9 ml

水 : 5 ml

1,4-ジオキサン : 27 ml

[0157] 次に、酢酸パラジウム (II) を 1.3 mg、及びトリ-*o*-トリルホスフィン 10.5 mg を加えて加熱し、88℃で 11 時間攪拌した。その後

、フェニルボロン酸を16mg加えて1時間攪拌し、次いでブロモベンゼン222mgを加えて1時間攪拌した。トルエン50ml、5wt%N,N-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム水溶液50mlを加えて加熱し、還流下で2時間攪拌した。室温まで冷却した後、分液操作を行うことによって有機層を採取し、飽和食塩水で3回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗ポリマーを得た。粗ポリマーをトルエンに溶解させ、シリカゲルを加えて吸着精製を行い、ろ過してシリカゲルを除去した。得られたろ液を減圧下で濃縮し、乾固物にトルエン100mlを加えて溶解させ、n-ヘキサン100ml中に滴下し、得られた沈殿物を濾取した。この操作を3回繰り返し、乾燥させることにより高分子化合物Eを2.2g（収率48%）得た。

[0158] 高分子化合物EのGPCで測定した平均分子量、分散度は、以下の通りであった。

数平均分子量 M_n （ポリスチレン換算）：55,000

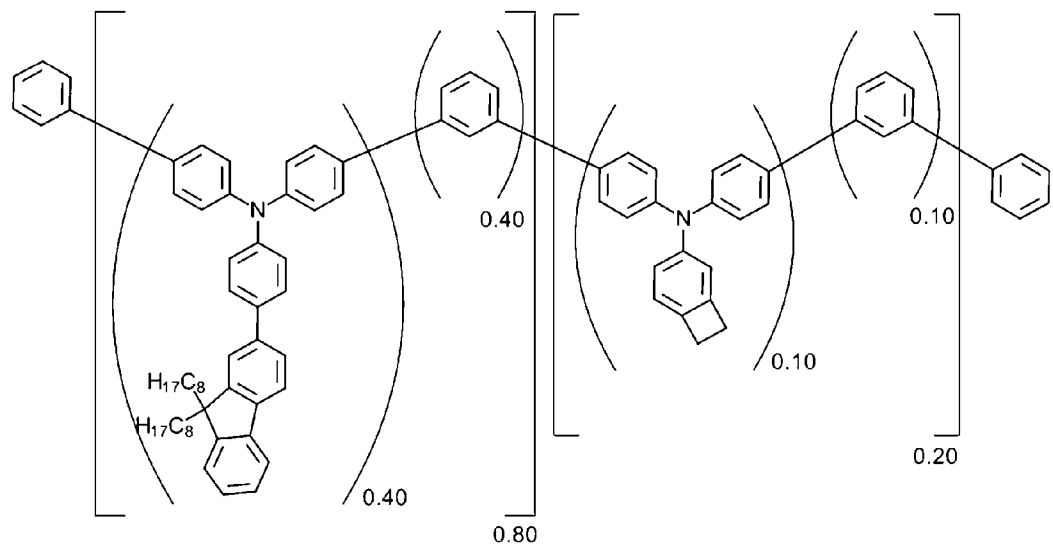
重量平均分子量 M_w （ポリスチレン換算）：93,000

分散度（ M_w/M_n ）：1.7

[0159] また、高分子化合物EについてNMR測定を行った。 ^1H -NMR測定結果を図12に示した。化学組成式は下記の通りであった。

[0160]

[化21]



高分子量化合物 E

[0161] 上記化学組成から理解されるようにこの高分子化合物 E は、一般式 (1) で表される構造単位 A を 40 モル% 含み、一般式 (2) で表される構造単位 B を 50 モル% 含み、熱架橋性構造単位 C を 10 モル% の量で含有していた。

[0162] <実施例 6>

(高分子量化合物 F の合成)

下記の成分を、窒素置換した反応容器に加え、30 分間窒素ガスを通気した。

中間体 1 : 5.0 g

1,3-ジブロモベンゼン : 1.8 g

N-フェニル-4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-N-[4-(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)フェニル]ベンゼンアミン : 0.8 g

リン酸三カリウム : 6.9 g

トルエン : 9 ml

水 : 5 ml

1, 4-ジオキサン : 27 ml

[0163] 次いで、酢酸パラジウム (I) を 1.4 mg、及びトリ-*o*-トリルホスフィン 11.5 mg を加えて加熱し、86℃で 11.5 時間攪拌した。この後、フェニルボロン酸を 17 mg 加えて 1 時間攪拌し、次いでブロモベンゼン 242 mg を加えて 1 時間攪拌した。トルエン 50 ml、5 wt % N, N-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム水溶液 50 ml を加えて加熱し、還流下で 2 時間攪拌した。室温まで冷却した後、分液操作を行うことによって有機層を採取し、飽和食塩水で 3 回洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで脱水した後、減圧下で濃縮することによって粗ポリマーを得た。粗ポリマーをトルエンに溶解させ、シリカゲルを加えて吸着精製を行い、ろ過してシリカゲルを除去した。得られたろ液を減圧下で濃縮し、乾固物にトルエン 100 ml を加えて溶解させ、*n*-ヘキサン 300 ml 中に滴下し、得られた沈殿物を濾取した。この操作を 3 回繰り返し、乾燥させることにより高分子量化合物 F を 3.4 g (収率 75%) 得た。

[0164] 高分子化合物 F の GPC で測定した平均分子量、分散度は、以下の通りであった。

数平均分子量 M_n (ポリスチレン換算) : 32,000

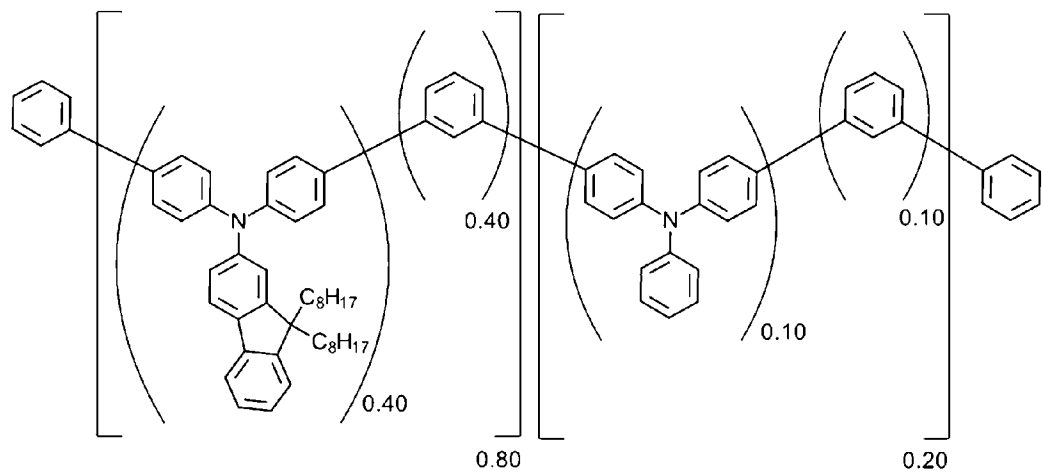
重量平均分子量 M_w (ポリスチレン換算) : 54,000

分散度 (M_w/M_n) : 1.7

[0165] また、高分子化合物 F について NMR 測定を行った。¹H-NMR 測定結果を図 13 に示した。化学組成式は下記の通りであった。

[0166]

[化22]



高分子量化合物 F

[0167] 上記化学組成から理解されるようにこの高分子化合物 F は、一般式 (1) で表される構造単位 A を 40 モル% 含み、一般式 (2) で表される構造単位 B を 50 モル% 含み、一般式 (1) とは異なるトリアリールアミン構造単位 D を 10 モル% の量で含有していた。

[0168] <実施例 7>

(仕事関数の測定)

実施例 1 ～ 6 で合成された高分子量化合物 A ～ F を用いて、ITO 基板の上に膜厚 80 nm の塗布膜を作製して、イオン化ポテンシャル測定装置 (住友重機械工業株式会社製、PYS-202 型) で仕事関数を測定した。その結果は以下の通りであった。

[0169] [表1]

		仕事関数 (eV)
実施例 1	高分子量化合物 A	5.66
実施例 2	高分子量化合物 B	5.48
実施例 3	高分子量化合物 C	5.73
実施例 4	高分子量化合物 D	5.64
実施例 5	高分子量化合物 E	5.68
実施例 6	高分子量化合物 F	5.64

[0170] 本発明の高分子量化合物A～Fは、NPD、TPDなどの一般的な正孔輸送材料がもつ仕事関数5.4 eVと比較して、好適なエネルギー準位を示しており、良好な正孔輸送能力を有していることが分かる。

[0171] <実施例8>

(有機EL素子の作製と評価)

図6に示す層構造の有機EL素子を、以下の手法により作製した。

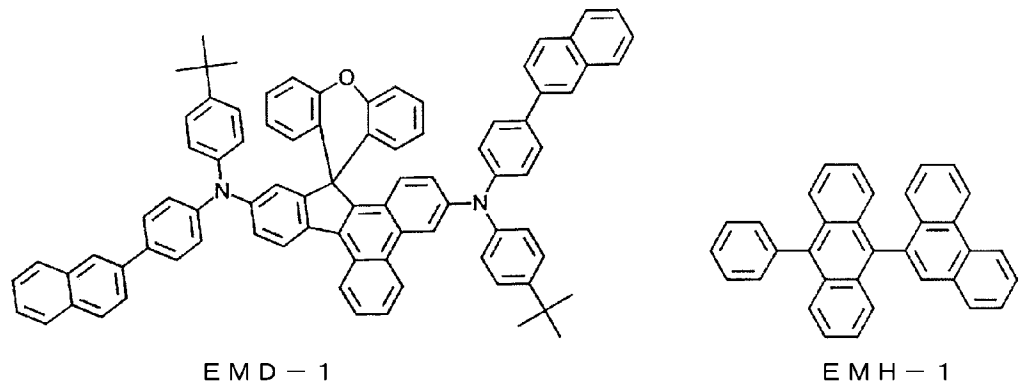
[0172] 具体的には、膜厚50 nmのITOを成膜したガラス基板1を有機溶媒で洗浄した後に、UV／オゾン処理にてITO表面を洗浄した。このガラス基板1に設けられている透明陽極2 (ITO)を覆うように、PEDOT／PSS (HERAEUS製)をスピコート法により50 nmの厚みで成膜し、ホットプレート上、200℃で10分間乾燥して正孔注入層3を形成した。

[0173] 実施例1で得られた高分子量化合物Aを、トルエンに0.6重量%溶解して塗布液を調製した。上記のようにして正孔注入層3が形成されている基板を、乾燥窒素にて置換したグローブボックス内に移し、正孔注入層3の上に、上記の塗布液を用いてスピコートにより25 nmの厚みの塗布層を形成し、さらに、ホットプレート上、200℃で10分間乾燥して正孔輸送層4を形成した。

[0174] 上記のようにして正孔輸送層4が形成されている基板を、真空蒸着機内に取り付け0.001 Pa以下まで減圧した。正孔輸送層4の上に、下記構造式の青色発光材料 (EMD-1) とホスト材料 (EMH-1) との二元蒸着により、膜厚34 nmの発光層5を形成した。尚、二元蒸着では、蒸着速度比を、EMD-1 : EMH-1 = 4 : 96とした。

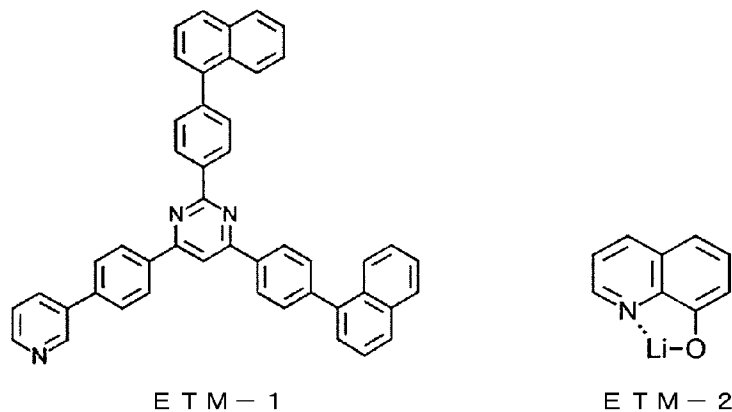
[0175]

[化23]



[0176] 電子輸送材料として、下記構造式の化合物、E T M - 1 および E T M - 2 を用意した。

[0177] [化24]



[0178] 上記で形成された発光層5の上に、上記の電子輸送材料E T M - 1 および E T M - 2 を用いて、二元蒸着により膜厚20nmの電子輸送層6を形成した。

尚、二元蒸着では、蒸着速度比を、E T M - 1 : E T M - 2 = 50 : 50 とした。

[0179] 最後に、アルミニウムを膜厚100nmとなるように蒸着して陰極7を形成した。

このように、透明陽極2、正孔注入層3、正孔輸送層4、発光層5、電子輸送層6及び陰極7が形成されているガラス基板を、乾燥窒素にて置換した

グローブボックス内に移動し、UV硬化樹脂を用いて封止用の他のガラス基板を貼り合わせ、有機EL素子とした。作製した有機EL素子について、大気中、常温で特性測定を行った。

また、作製した有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性を測定した。

上記の測定結果は、表2に示した。

[0180] <実施例9>

高分子量化合物Aに代えて、実施例2の化合物（高分子量化合物B）をトルエンに0.6重量％溶解させて調製された塗布液を用いて正孔輸送層4を形成した以外は、実施例8と全く同様にして有機EL素子を作製した。作製した有機EL素子について、大気中、常温で特性測定を行った。作製した有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表2にまとめて示した。

[0181] <実施例10>

高分子量化合物Aに代えて、実施例3の化合物（高分子量化合物C）をトルエンに0.6重量％溶解させて調製された塗布液を用いて正孔輸送層4を形成した以外は、実施例8と全く同様にして有機EL素子を作製した。作製した有機EL素子について、大気中、常温で特性測定を行った。作製した有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表2にまとめて示した。

[0182] <実施例11>

高分子量化合物Aに代えて、実施例4の化合物（高分子量化合物D）をトルエンに0.6重量％溶解させて調製された塗布液を用いて正孔輸送層4を形成した以外は、実施例8と全く同様にして有機EL素子を作製した。作製した有機EL素子について、大気中、常温で特性測定を行った。作製した有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表2にまとめて示した。

[0183] <実施例12>

高分子量化合物Aに代えて、実施例5の化合物（高分子量化合物E）をトルエンに0.6重量％溶解させて調製された塗布液を用いて正孔輸送層4を形成した以外は、実施例8と全く同様にして有機EL素子を作製した。作製した有機EL素子について、大気中、常温で特性測定を行った。作製した有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表2にまとめて示した。

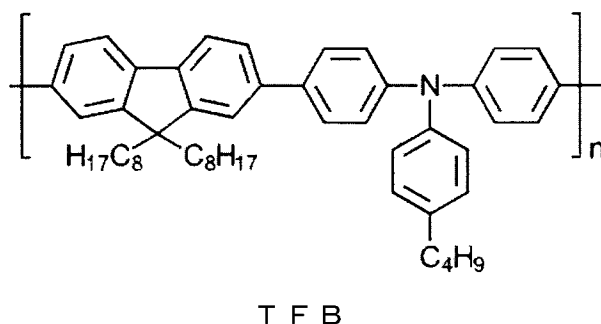
[0184] <実施例13>

高分子量化合物Aに代えて、実施例6の化合物（高分子量化合物F）をトルエンに0.6重量％溶解させて調製された塗布液を用いて正孔輸送層4を形成した以外は、実施例8と全く同様にして有機EL素子を作製した。作製した有機EL素子について、大気中、常温で特性測定を行った。作製した有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性の測定結果を表2にまとめて示した。

[0185] <比較例1>

高分子量化合物Aに代えて、下記のTFB（正孔輸送性ポリマー）をトルエンに0.6重量％溶解させて調製された塗布液を用いて正孔輸送層4を形成した以外は、実施例8と全く同様にして有機EL素子を作製した。

[0186] [化25]



[0187] TFB（正孔輸送性ポリマー）は、ポリ〔（9，9－ジオクチルフルオレニル－2，7－ジイル）－co－（4，4’－（N－（4－sec－ブチルフェニル））ジフェニルアミン）〕（American Dye Source社製、Hole Transport Polymer ADS259B

E)である。この比較例1の有機EL素子について、実施例8と同様に各種特性を評価し、その結果を表2に示した。

[0188] 尚、各種特性の評価において、素子寿命は、発光開始時の発光輝度（初期輝度）を 700 cd/m^2 として定電流駆動を行った時、発光輝度が 560 cd/m^2 （初期輝度を100%とした時の80%に相当：80%減衰）に減衰するまでの時間として測定した。

[0189] [表2]

	高分子量化合物	電圧[V] (@10mA/cm ²)	輝度 [cd/m ²] (@10mA/cm ²)	発光効率 [cd/A] (@10mA/cm ²)	電力効率 [lm/W] (@10mA/cm ²)	素子寿命 80%減衰 (@700cd/m ²)
実施例8	A	4.25	904	9.03	6.69	190時間
実施例9	B	4.00	737	7.37	5.79	115時間
実施例10	C	4.48	956	9.58	6.72	83時間
実施例11	D	4.07	702	7.01	5.41	409時間
実施例12	E	4.18	780	7.80	5.87	264時間
実施例13	F	4.09	883	8.82	6.46	29時間
比較例1	TFB	3.89	552	5.53	4.47	7時間

[0190] 表2に示すように、電流密度 10 mA/cm^2 の電流を流したときの発光効率は、比較例1の有機EL素子の 5.53 cd/A に対して、実施例8の有機EL素子では 9.03 cd/A 、実施例9の有機EL素子では 7.37 cd/A 、実施例10の有機EL素子では 9.58 cd/A 、実施例11の有機EL素子では 7.01 cd/A 、実施例12の有機EL素子では 7.80 cd/A 、実施例13の有機EL素子では 8.82 cd/A と何れも高効率であった。また、素子寿命（80%減衰）においては、比較例1の有機EL素子の7時間に対して、実施例8の有機EL素子では190時間、実施例9の有機EL素子では115時間、実施例10の有機EL素子では83時間、実施例11の有機EL素子では409時間、実施例12の有機EL素子では264時間、実施例13の有機EL素子では29時間と何れも長寿命であった。

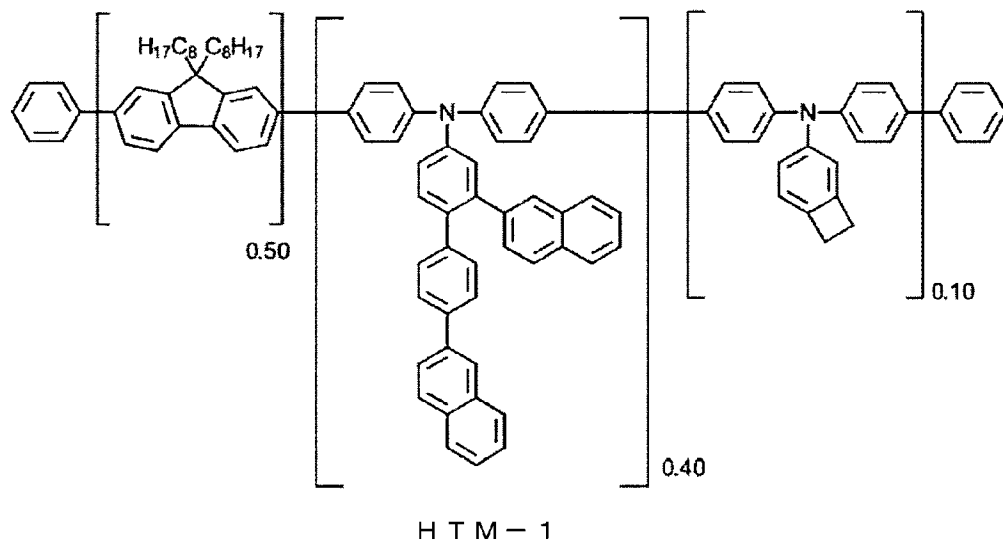
[0191] <実施例 1 4>

図 7 に示す層構造の有機 E L 素子を、以下の手法により作製した。

[0192] 具体的には、膜厚 50 nm の I T O を成膜したガラス基板 8 を有機溶媒で洗浄した後に、U V / オゾン処理にて I T O 表面を洗浄した。このガラス基板 8 に設けられている透明陽極 9 (I T O) を覆うように、P E D O T / P S S (H E R A E U S 製) をスピコート法により 50 nm の厚みで成膜し、ホットプレート上、200℃で10分間乾燥して正孔注入層 10 を形成した。

[0193] 下記構造式の高分子量化合物 H T M - 1 を、トルエンに 0.6 重量%溶解して塗布液を調製した。上記のようにして正孔注入層 10 が形成されている基板を、乾燥窒素にて置換したグローブボックス内に移し、正孔注入層 10 の上に、上記の塗布液を用いてスピコートにより 25 nm の厚みの塗布層を形成し、さらに、ホットプレート上、200℃で30分間乾燥して正孔輸送層 11 を形成した。

[0194] [化26]



[0195] 実施例 1 で得られた高分子量化合物 A を、トルエンに 0.6 重量%溶解して塗布液を調製した。正孔輸送層 11 の上に、上記の塗布液を用いてスピコートにより 15 nm の厚みの塗布層を形成し、さらに、ホットプレート上

、200℃で10分間乾燥して電子阻止層12を形成した。

[0196] 上記のようにして電子阻止層12が形成されている基板を、真空蒸着機内に取り付け0.001Pa以下まで減圧した。電子阻止層12の上に、青色発光材料(EMD-1)とホスト材料(EMH-1)との二元蒸着により、膜厚34nmの発光層13を形成した。尚、二元蒸着では、蒸着速度比を、EMD-1:EMH-1=4:96とした。

[0197] 上記で形成された発光層13の上に、電子輸送材料ETM-1およびETM-2を用いて、二元蒸着により膜厚20nmの電子輸送層14を形成した。尚、二元蒸着では、蒸着速度比を、ETM-1:ETM-2=50:50とした。

[0198] 最後に、アルミニウムを膜厚100nmとなるように蒸着して陰極15を形成した。

このように、透明陽極9、正孔注入層10、正孔輸送層11、電子阻止層12、発光層13、電子輸送層14及び陰極15が形成されているガラス基板を、乾燥窒素にて置換したグローブボックス内に移動し、UV硬化樹脂を用いて封止用の他のガラス基板を貼り合わせ、有機EL素子とした。作製した有機EL素子について、大気中、常温で特性測定を行った。また、作製した有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性を測定した。前記の測定結果は、表3に示した。

[0199] <比較例2>

図6に示す層構造の有機EL素子を、以下の手法により作製した。

[0200] 具体的には、膜厚50nmのITOを成膜したガラス基板1を有機溶媒で洗浄した後に、UV/オゾン処理にてITO表面を洗浄した。このガラス基板1に設けられている透明陽極2(ITO)を覆うように、PEDOT/PSS(HERAEUS製)をスピンコート法により50nmの厚みで成膜し、ホットプレート上、200℃で10分間乾燥して正孔注入層3を形成した。

[0201] 高分子量化合物HTM-1を、トルエンに0.6重量%溶解して塗布液を

調製した。上記のようにして正孔注入層3が形成されている基板を、乾燥窒素にて置換したグローブボックス内に移し、正孔注入層3の上に、上記の塗布液を用いてスピコートにより25nmの厚みの塗布層を形成し、さらに、ホットプレート上、200℃で10分間乾燥して正孔輸送層4を形成した。

[0202] 上記のようにして正孔輸送層4が形成されている基板を、真空蒸着機内に取り付け0.001Pa以下まで減圧した。正孔輸送層4の上に、青色発光材料(EMD-1)とホスト材料(EMH-1)との二元蒸着により、膜厚40nmの発光層5を形成した。尚、二元蒸着では、蒸着速度比を、EMD-1:EMH-1=4:96とした。

[0203] 上記で形成された発光層5の上に、電子輸送材料(ETM-1)および(ETM-2)を用いての二元蒸着により、膜厚20nmの電子輸送層6を形成した。尚、二元蒸着では、蒸着速度比を、ETM-1:ETM-2=50:50とした。

[0204] 最後に、アルミニウムを膜厚100nmとなるように蒸着して陰極7を形成した。

このように、透明陽極2、正孔注入層3、正孔輸送層4、発光層5、電子輸送層6及び陰極7が形成されているガラス基板を、乾燥窒素にて置換したグローブボックス内に移動し、UV硬化樹脂を用いて封止用の他のガラス基板を貼り合わせ、有機EL素子とした。作製した有機EL素子について、大気中、常温で特性測定を行った。また、作製した有機EL素子に直流電圧を印加したときの発光特性を測定した。前記の測定結果は、表3に示した。

[0205] 尚、各種特性の評価において、素子寿命は、発光開始時の発光輝度(初期輝度)を700cd/m²として定電流駆動を行った時、発光輝度が630cd/m²(初期輝度を100%とした時の90%に相当:90%減衰)に減衰するまでの時間として測定した。

[0206]

[表3]

	電子阻止層	電圧[V] (@10mA/cm ²)	輝度 [cd/m ²] (@10mA/cm ²)	発光効率 [cd/A] (@10mA/cm ²)	電力効率 [lm/W] (@10mA/cm ²)	素子寿命 90%減衰 (@700cd/m ²)
実施例14	高分子量化合物A	4.10	930	9.29	7.12	153時間
比較例2	なし	3.93	826	8.26	6.60	55時間

[0207] 表3に示すように、電流密度10mA/cm²の電流を流したときの発光効率は、比較例2の有機EL素子の8.26cd/Aに対して、実施例14の有機EL素子では9.29cd/Aと高効率であった。また、素子寿命（90%減衰）においては、比較例2の有機EL素子の55時間に対して、実施例14の有機EL素子では153時間と長寿命であった。

[0208] このように、本発明の高分子量化合物を用いて形成されている有機層を備えた有機EL素子は、従来の有機EL素子と比較して、高発光効率、長寿命の有機EL素子を実現できることが分かった。

[0209] <実施例15>

（残膜率の測定と評価）

ガラス基板上に、実施例1で合成された高分子量化合物Aをトルエンに0.6重量%溶解した溶液を用いて、スピンコート法により薄膜を成膜した。得られた膜を乾燥窒素にて置換したグローブボックス内に移し、ホットプレート上、200℃で60分、または230℃で10分のベークを行った。ベークされた膜を室温まで冷却後、波長300～700nmの光に対する吸収強度を、分光光度計（U-3000：日立製作所製）を用いて測定した。また、吸収強度を測定した膜について、スピンコーターを用い、2000rpmで15秒間の条件でトルエンリンスを行った。リンスされた膜の吸収強度を、分光光度計を用いて測定した。

[0210] 上記のように測定されたリンス前後の吸収強度から、下記式により、残膜率を算出し、その結果を表4に示した。

$$\text{残膜率 (\%)} = (\alpha / \beta) \times 100$$

式中、

α は、リンス後の吸収強度（ピークトップ）であり、

β は、リンス前の吸収強度（ピークトップ）である。

[0211] <実施例 1 6>

高分子量化合物 A を、実施例 2 で合成された高分子量化合物 B に変えた以外は、実施例 1 5 と同様にして残膜率を算出し、その結果を表 4 に示した。

[0212] <実施例 1 7>

高分子量化合物 A を、実施例 3 で合成された高分子量化合物 C に変えた以外は、実施例 1 5 と同様にして残膜率を算出し、その結果を表 4 に示した。

[0213] <実施例 1 8>

高分子量化合物 A を、実施例 4 で合成された高分子量化合物 D に変えた以外は、実施例 1 5 と同様にして残膜率を算出し、その結果を表 4 に示した。

[0214] <実施例 1 9>

高分子量化合物 A を、実施例 5 で合成された高分子量化合物 E に変えた以外は、実施例 1 5 と同様にして残膜率を算出し、その結果を表 4 に示した。

[0215] <比較例 3>

高分子量化合物 A を、比較例 1 で使用されている T F B に変えた以外は、実施例 1 5 と同様にして残膜率を算出し、その結果を表 4 に示した。

[0216] [表4]

	高分子量化合物	残膜率	
		200°C/60分ベーク	230°C/10分ベーク
実施例15	A	96.3%	100%
実施例16	B	90.5%	100%
実施例17	C	88.9%	96.7%
実施例18	D	94.7%	100%
実施例19	E	100%	100%
比較例3	TFB	28.9%	33.6%

[0217] 表4に示すように、高分子量化合物Aは200℃/60分のベークでは96.3%、230℃/10分のベークでは100%、高分子量化合物Bは200℃/60分のベークでは90.5%、230℃/10分のベークでは100%、高分子量化合物Cは200℃/60分のベークでは88.9%、230℃/10分のベークでは96.7%、高分子量化合物Dは200℃/60分のベークでは94.7%、230℃/10分のベークでは100%、高分子量化合物Eは200℃/60分、230℃/10分のベークで何れも100%の高い残膜率を示すことから、本発明の高分子量化合物は、高い硬化性（熱架橋性）を有すると認められた。

産業上の利用可能性

[0218] 本発明の高分子量化合物は、正孔輸送能力が高く、電子阻止能力に優れており、熱架橋性が良好なので、塗布型有機EL素子用の化合物として優れている。該化合物を用いて塗布型有機EL素子を作製することにより、高い発光効率および電力効率を得ることができると共に、耐久性を改善させることができる。それによって、例えば、家庭電化製品や照明などの幅広い用途への展開が可能となった。

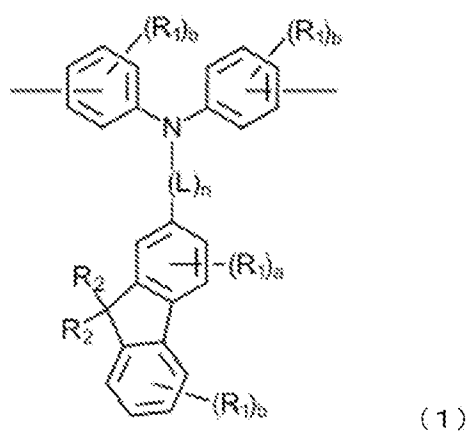
符号の説明

- [0219]
- 1、8・・・ガラス基板
 - 2、9・・・透明陽極
 - 3、10・・・正孔注入層
 - 4、11・・・正孔輸送層
 - 5、13・・・発光層
 - 6、14・・・電子輸送層
 - 7、15・・・陰極
 - 12・・・電子阻止層

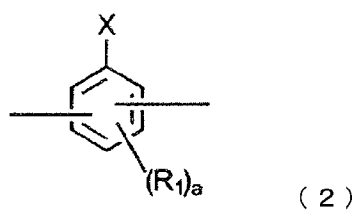
請求の範囲

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

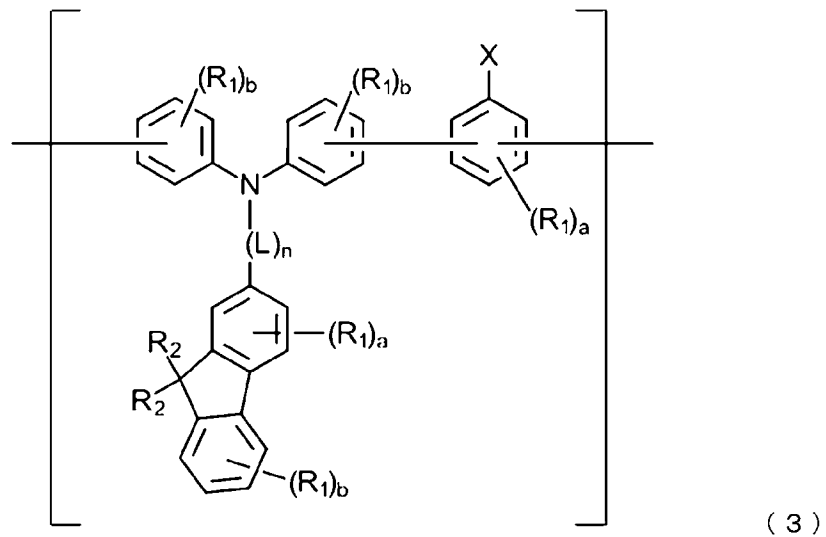
〔化1〕



〔化2〕



[化3]



式中、

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

R_2 は、それぞれ独立に、炭素数1～8のアルキル基もしくはアルキルオキシ基、炭素数5～10のシクロアルキル基もしくはシクロアルキルオキシ基を示し、

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

L は、2価のフェニル基を示し、 n は0～3の整数を示し、

a は0～3の整数を示し、 b は0～4の整数を示す。

[請求項2] R_1 が水素原子である請求項1に記載の高分子量化合物。

[請求項3] R_2 が炭素数1～8のアルキル基である請求項1または請求項2に記載の高分子量化合物。

[請求項4] X が水素原子である請求項1～3のいずれか1項に記載の高分子量

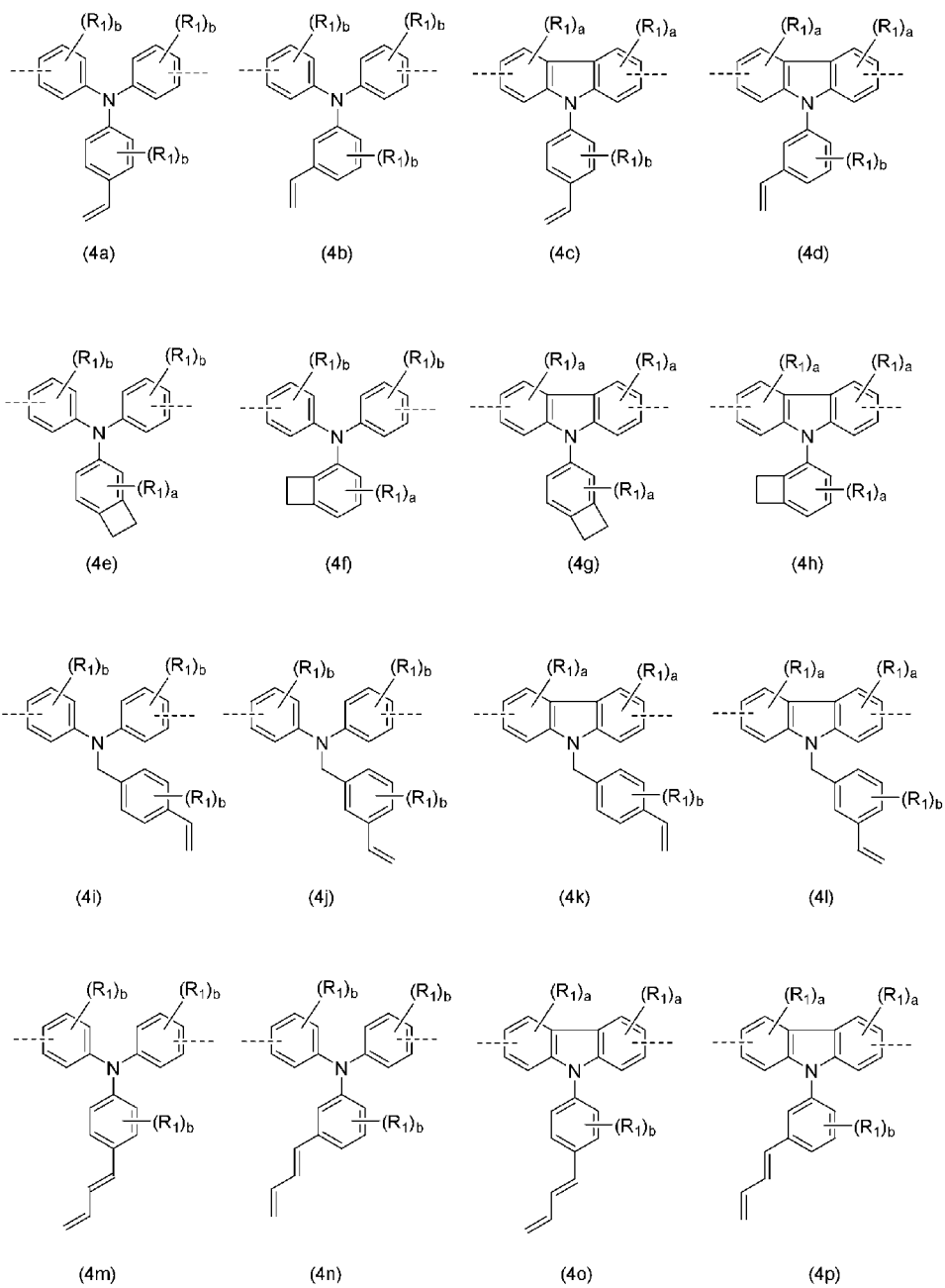
化合物。

[請求項5] Xが、ジフェニルアミノ基、フェニル基、ナフチル基、ジベンゾフラニル基、ジベンゾチエニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、カルバゾリル基、インデノカルバゾリル基、またはアクリジニル基である請求項1～3のいずれか1項に記載の高分子量化合物。

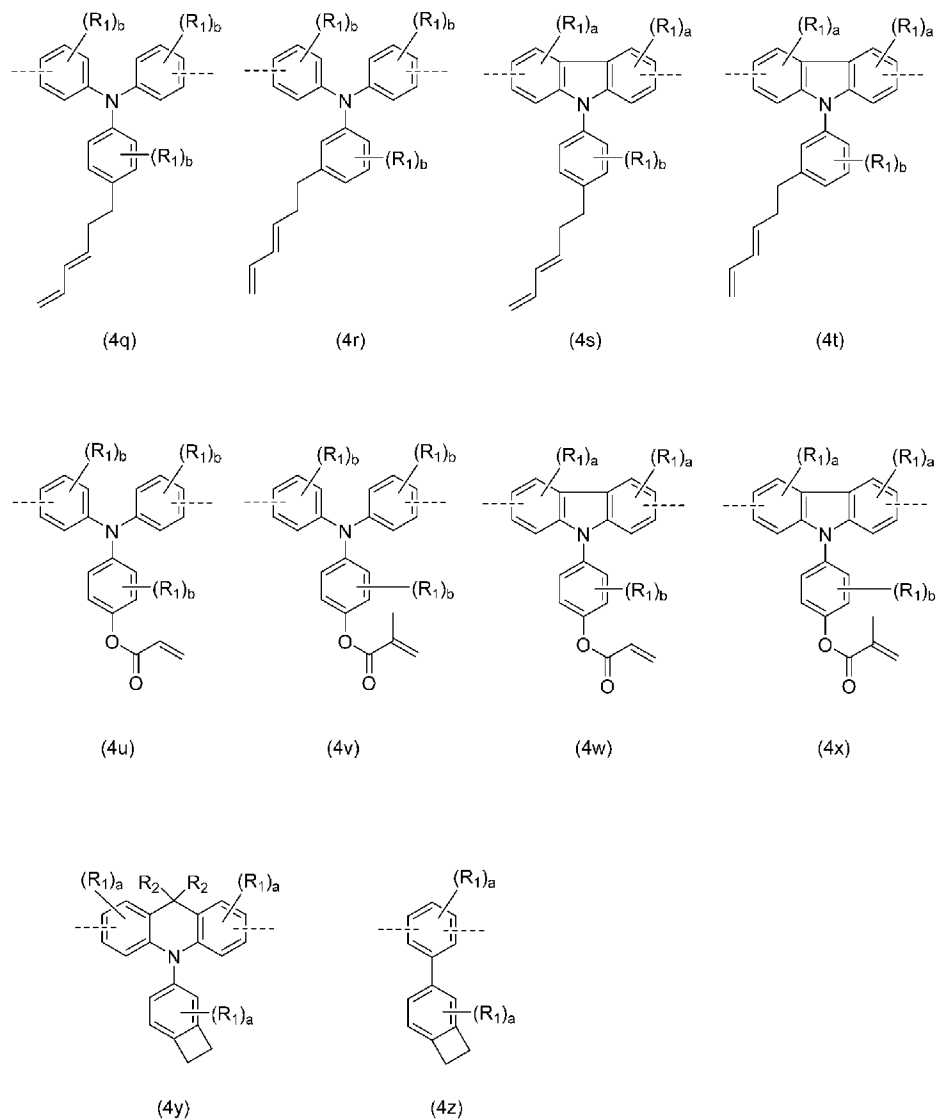
[請求項6] さらに、熱架橋性構造単位、及び前記一般式(2)で表される連結構造単位からなる繰り返し単位を含む請求項1～5のいずれか1項に記載の高分子量化合物。

[請求項7] 熱架橋性構造単位が、下記一般式(4a)～(4z)に示す構造単位である請求項6に記載の高分子量化合物。

[化4]



[化5]



式中の R_1 、 R_2 、 a および b は、いずれも一般式 (1) で示したものと同一である。

[請求項8] さらに、前記一般式 (1) とは異なるトリアリールアミン構造単位、及び前記一般式 (2) で表される連結構造単位からなる繰り返し単位を含む請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の高分子量化合物。

[請求項9] 一对の電極と、その間に挟まれた少なくとも 1 つの有機層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子であって、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の高分子量化合物を構成材料として含有する有機層を、

少なくとも1つ有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項10] 前記有機層が正孔輸送層である、請求項9に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項11] 前記有機層が電子阻止層である、請求項9に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

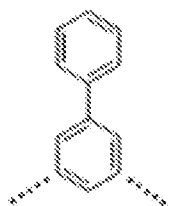
[請求項12] 前記有機層が正孔注入層である、請求項9に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[請求項13] 前記有機層が発光層である、請求項9に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

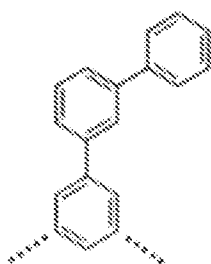
[図1]



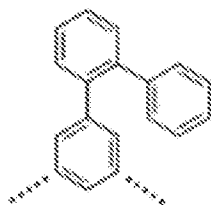
(構造単位 1)



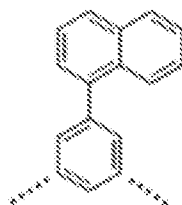
(構造単位 2)



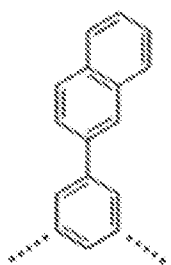
(構造単位 3)



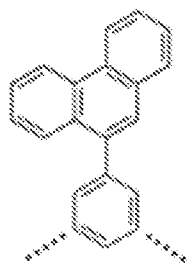
(構造単位 4)



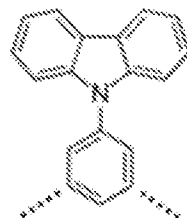
(構造単位 5)



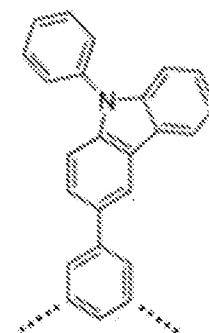
(構造単位 6)



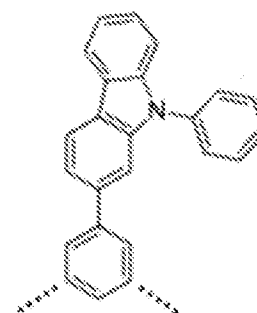
(構造単位 7)



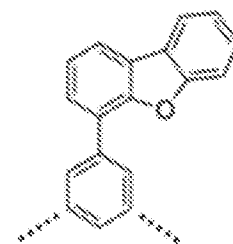
(構造単位 8)



(構造単位 9)

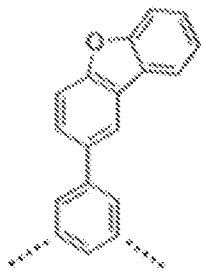


(構造単位 10)

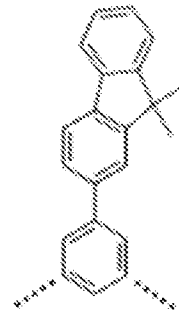


(構造単位 11)

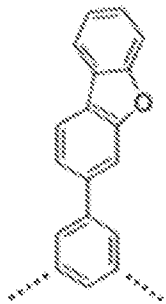
[図2]



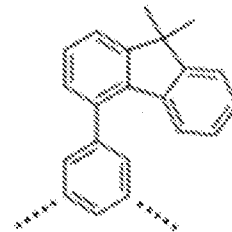
(構造単位 12)



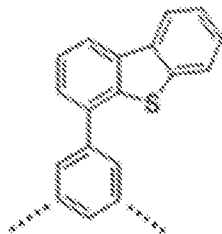
(構造単位 17)



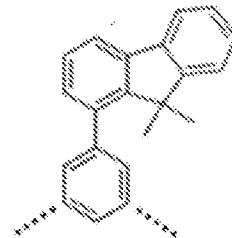
(構造単位 13)



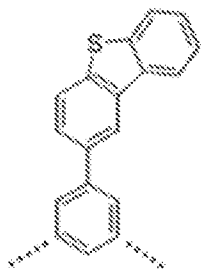
(構造単位 18)



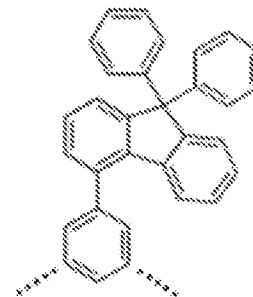
(構造単位 14)



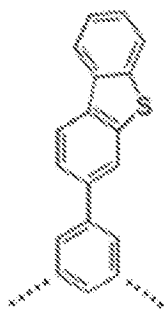
(構造単位 19)



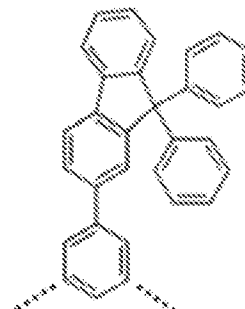
(構造単位 15)



(構造単位 20)

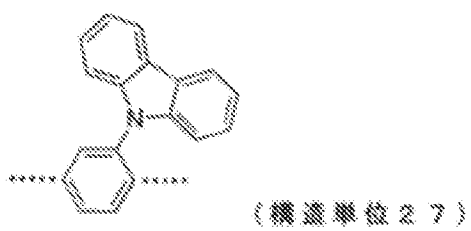
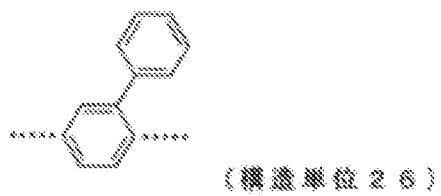
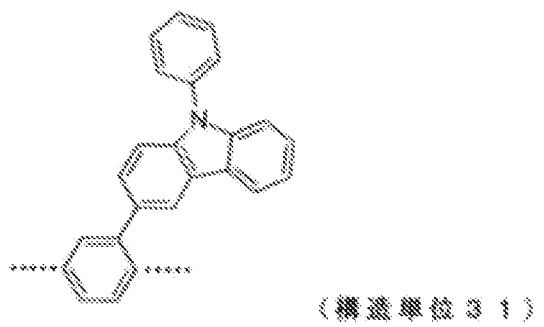
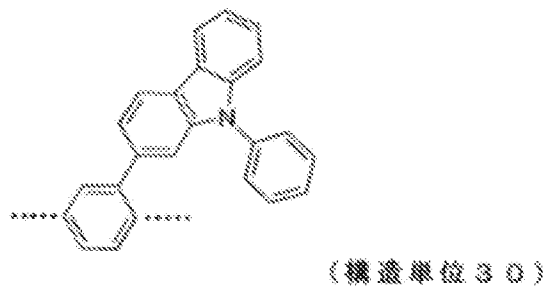
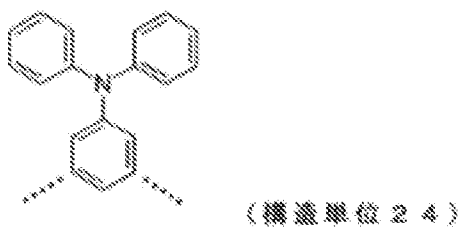
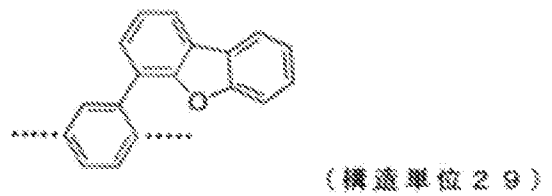
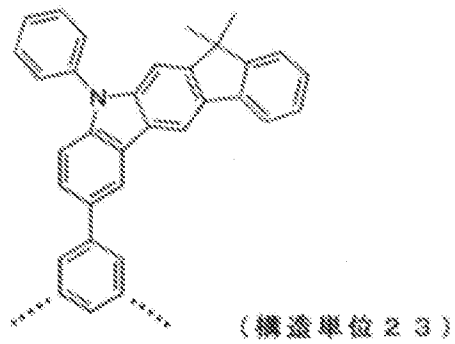
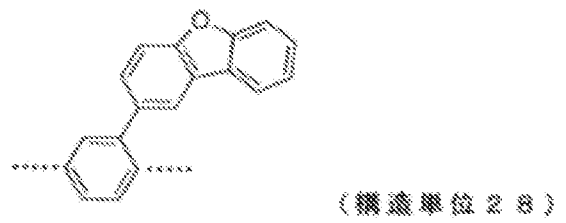
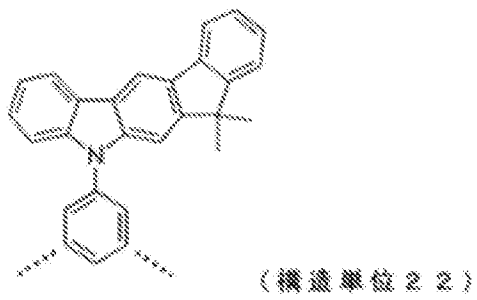


(構造単位 16)

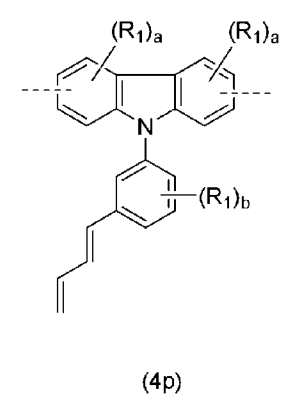
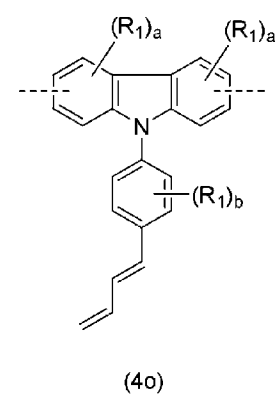
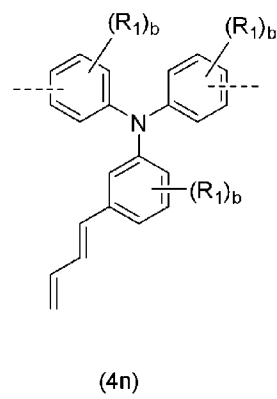
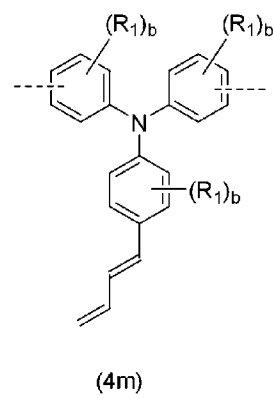
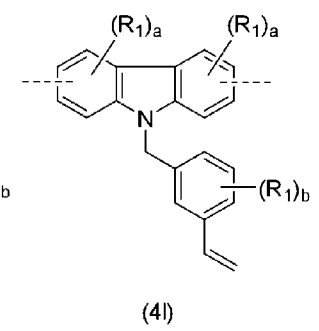
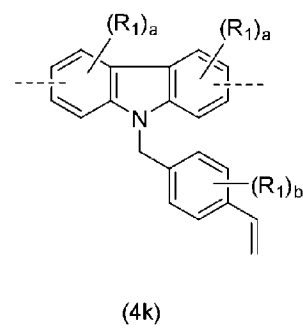
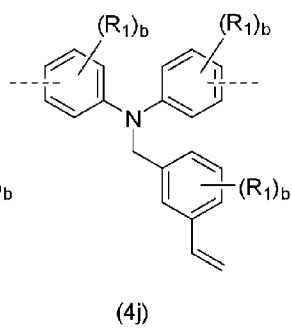
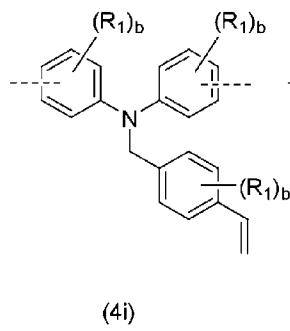
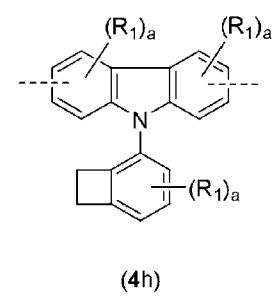
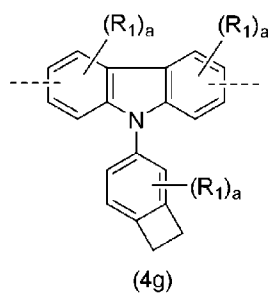
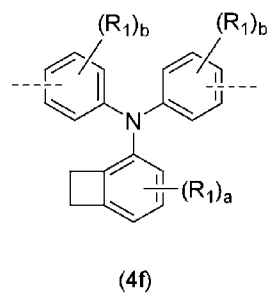
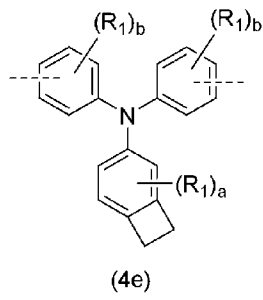
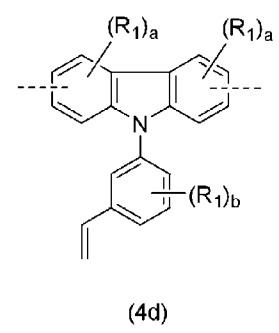
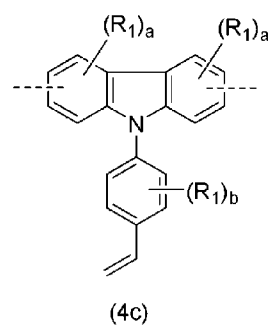
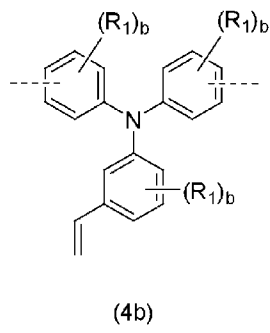
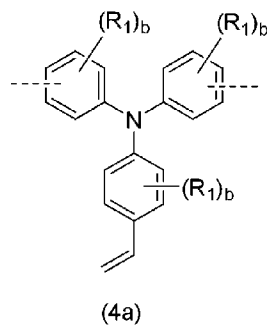


(構造単位 21)

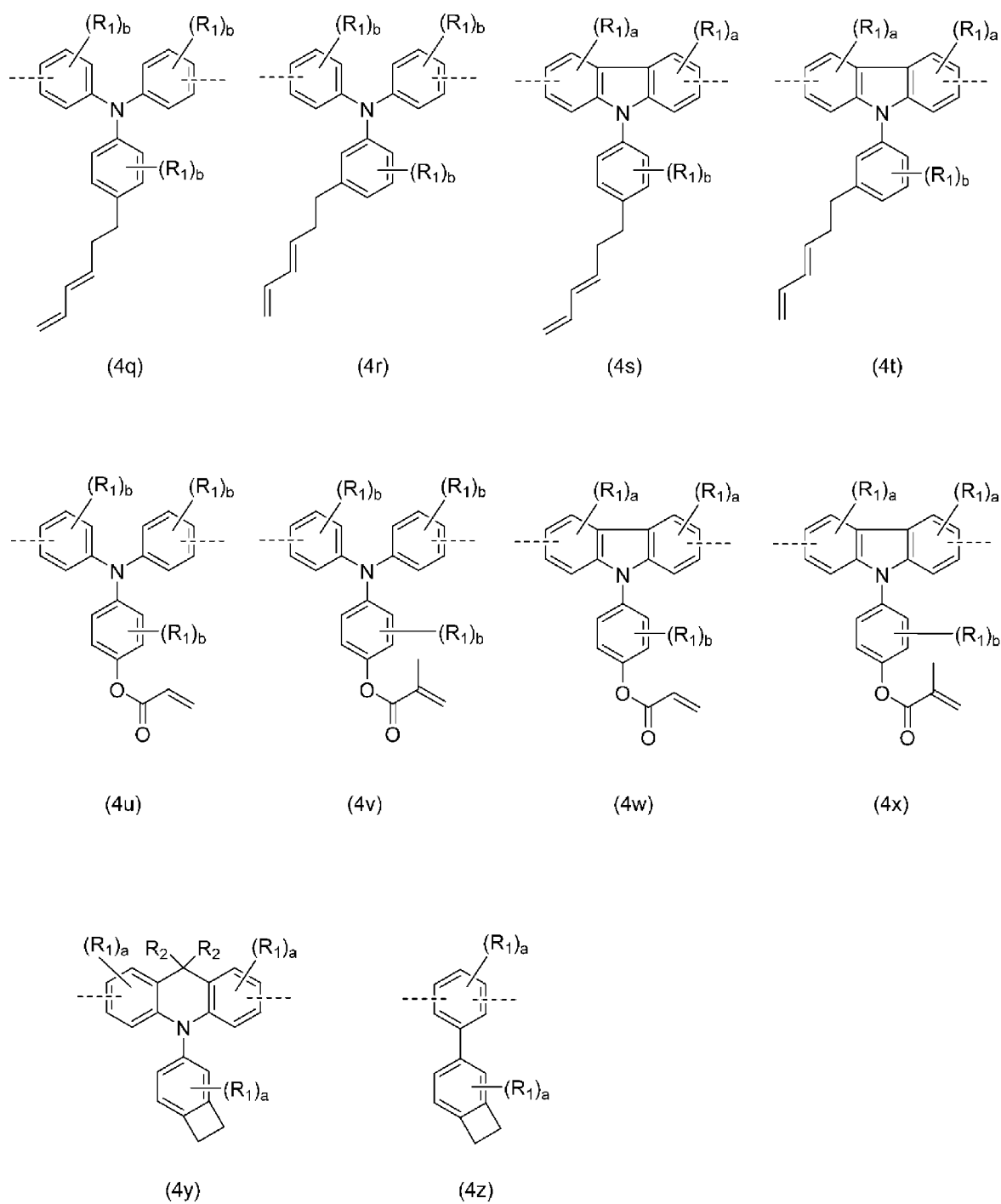
[図3]



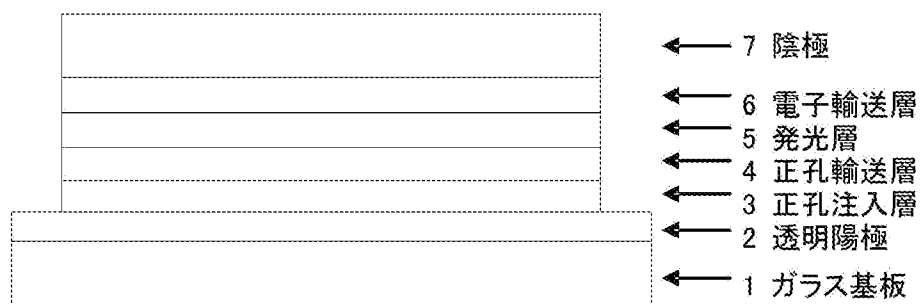
[図4]



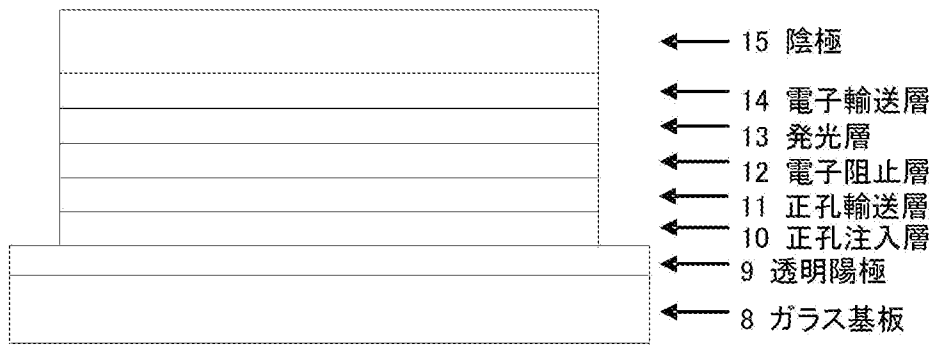
[図5]



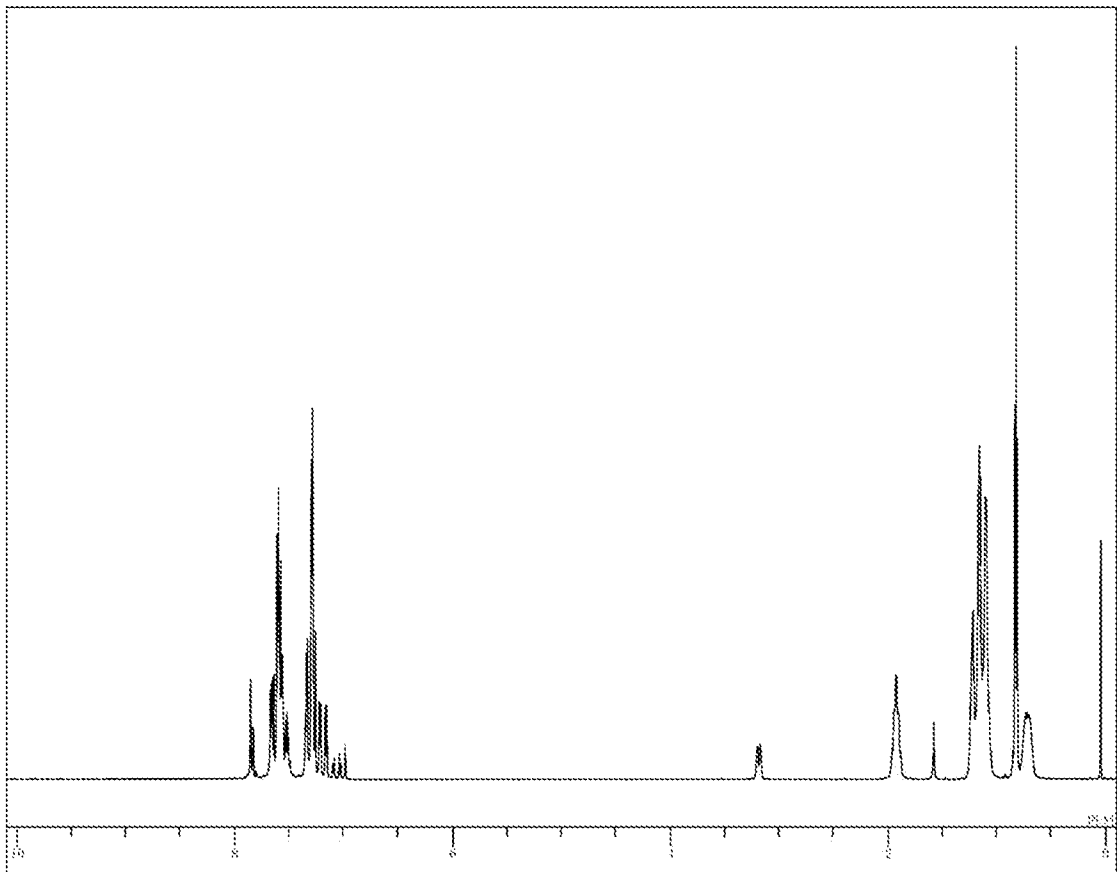
[図6]



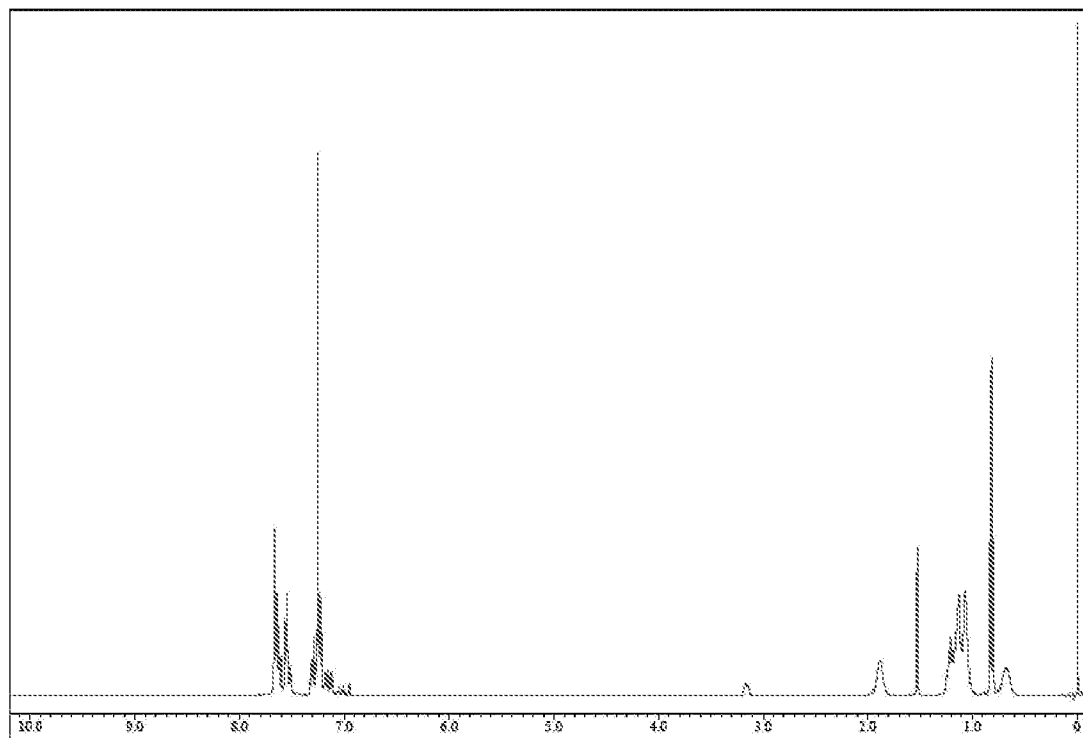
[図7]



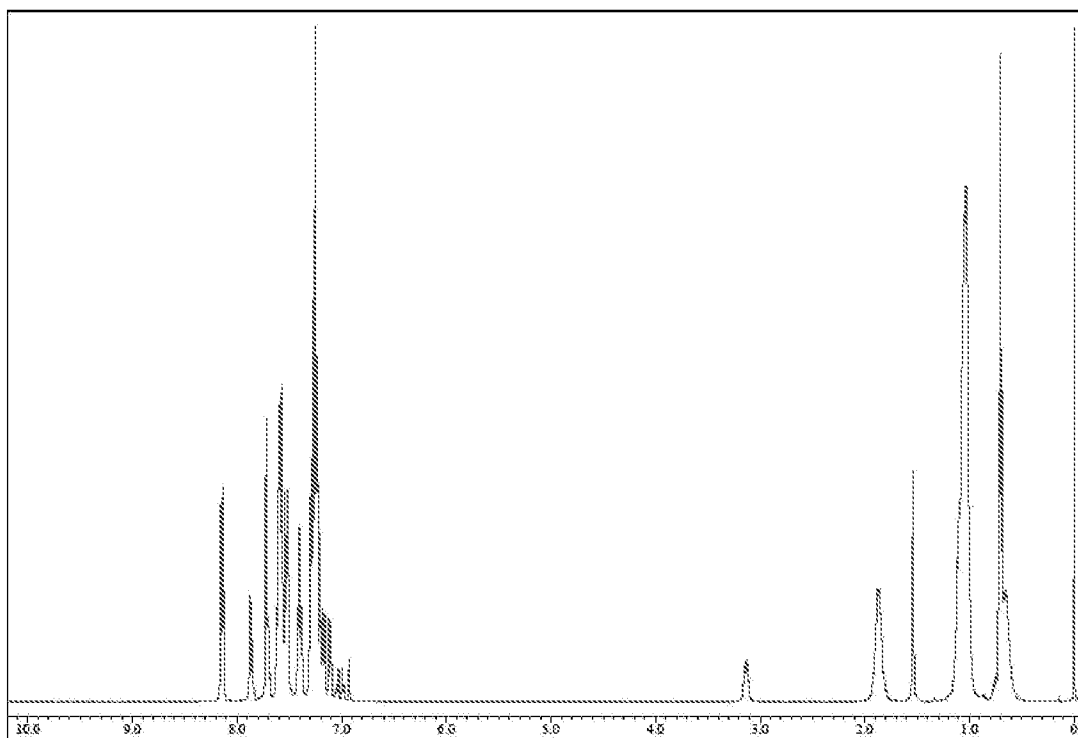
[図8]



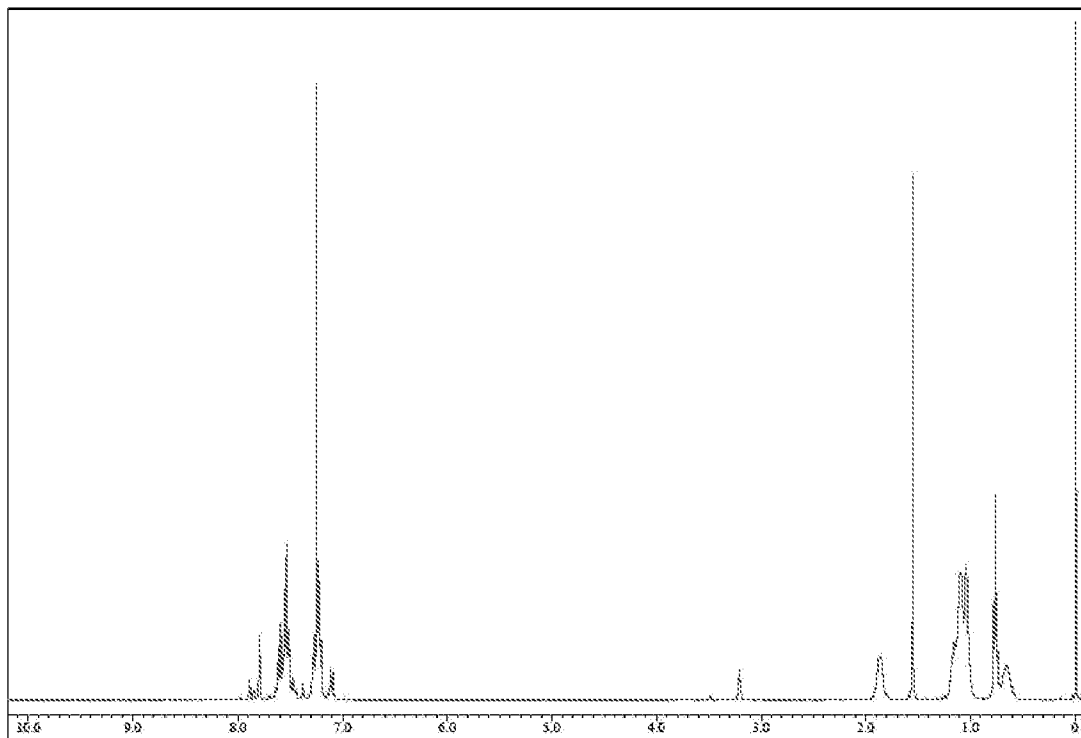
[図9]



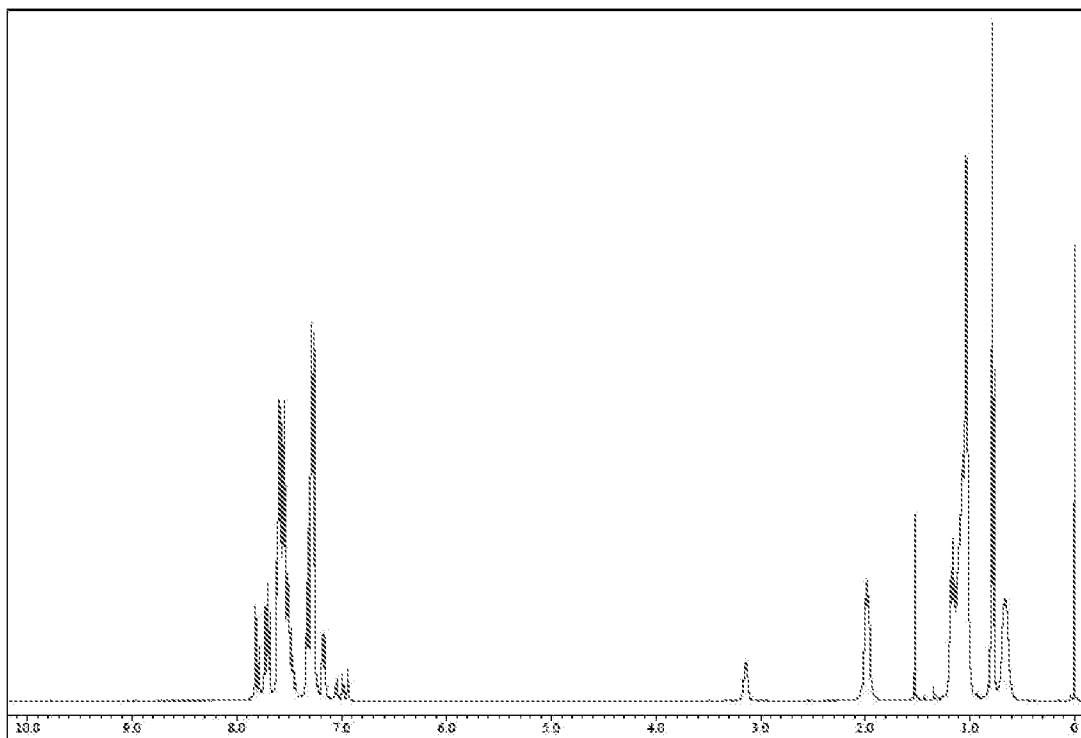
[図10]



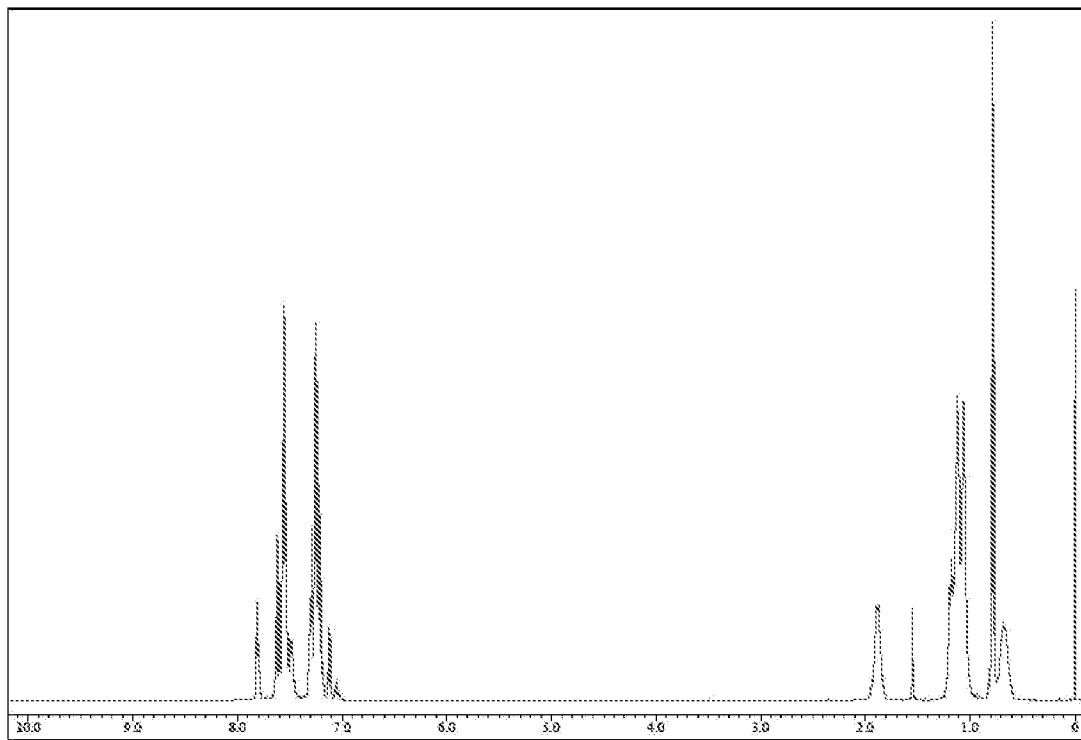
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/026149

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08G61/12, H01L51/50

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2009/102027 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 20 August 2009, claims, paragraph [0147], synthesis examples 14, 17, 20, 22, 53 & EP 2270069 A1, claims, paragraph [0164], synthesis examples 14, 17, 20, 22, 53 & US 2011/0042661 A1 & JP 2009-287000 A & KR 10-2010-0111718 A & CN 101945925 A & TW 200942564 A	1-4, 6-10, 12-13 5, 11
X A	JP 2012-092181 A (TOSOH CORP.) 17 May 2012, claims, paragraph [0005], examples 1-3, 6 (Family: none)	1-4, 9-10, 12-13 5-8, 11
X	WO 2018/101331 A1 (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) 07 June 2018, claims, paragraphs [0009], [0032], [0034], [0039], example 1 & TW 201825547 A	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 September 2019 (02.09.2019)

Date of mailing of the international search report
10 September 2019 (10.09.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G61/12, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2009/102027 A1（三菱化学株式会社）2009.08.20, [特許請求の範囲], [0147], [合成例 14, 17, 20, 22, 53] & EP 2270069 A1, [特許請求の範囲], [0164], [合成例 14, 17, 20, 22, 53] & US 2011/0042661 A1 & JP 2009-287000 A & KR 10-2010-0111718 A & CN 101945925 A & TW 200942564 A	1-4, 6-10, 12-13 5, 11
X A	JP 2012-092181 A（東ソー株式会社）2012.05.17, [特許請求の範囲], [0005], [実施例 1-3, 6]（ファミリーなし）	1-4, 9-10, 12-13 5-8, 11

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.09.2019

国際調査報告の発送日

10.09.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

横山 法緒

4 J

6191

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2018/101331 A1 (保土谷化学工業株式会社) 2018.06.07, [特許請求の範囲], [0009], [0032], [0034], [0039], [実施例 1] & TW 201825547 A	1-13