(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3546645号
(P3546645)
(45)発行日　平成16年7月28日(2004.7.28)　(24)登録日　平成16年4月23日(2004.4.23)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C09K 11/06　C09K 11/06　680
H05B 33/14　H05B 33/14

請求項の数 9　(全 26 頁)

(21)出願番号　特願平9-143800
(22)出願日　平成9年6月2日(1997.6.2)
(65)公開番号　特開平10-114891
(43)公開日　平成10年5月6日(1998.5.6)
審査請求日　平成13年3月21日(2001.3.21)
(31)優先権主張番号　特願平8-220068
(32)優先日　平成8年8月21日(1996.8.21)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000002093
住友化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜４丁目５番３３号
(74)代理人　100093285
弁理士　久保山　隆
(72)発明者　大西　敏博
茨城県つくば市北原６　住友化学工業株式会社内
(72)発明者　野口　公信
茨城県つくば市北原６　住友化学工業株式会社内
(72)発明者　土居　秀二
茨城県つくば市北原６　住友化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高分子蛍光体および有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
固体状態で可視の蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が10^3～10^7である高分子蛍光体において、下記式（１）で示される繰り返し単位を１種類以上含み、かつそれらの繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の１０モル％以上１００モル％以下であることを特徴とする高分子蛍光体。
【化１】$-Ar_1-CR_1=CR_2-$・・・・（１）
〔ここで、Ar_1は、共役結合に関与する炭素原子数が４個以上２０個以下からなるアリーレン基または複素環化合物基で、下記式（２）で示される置換基を少なくとも１つ以上核置換として有するものを示す。R_1、R_2はそれぞれ独立に水素、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数４～２０の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。〕
【化２】$-(X)_m-(CH_2)_n-Ar_2$・・・・（２）
〔ここで、Ar_2は、共役結合に関与する炭素原子数が４～２０のアリール基および複素環化合物基、並びに環を構成する炭素原子数が６～２０の脂肪族環状炭化水素化合物基からなる群から選ばれる基を示す。Ｘは、ＯまたはＳを示す。ｍは、０または１を示し、ｎは、２以上１０以下の整数を示す。〕
【請求項２】
固体状態で可視の蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が10^3～10^7である高分子蛍光体において、前記式（１）で示される繰り返し単位とそれと異なる下記式（３

）で示される繰り返し単位をそれぞれ１種類以上含み、かつ該式（１）で示される繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の５モル％以上９５モル％以下であり、かつ該式（１）で示される繰り返し単位と該式（３）で示される繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の５０モル％以上１００モル％以下であり、かつ該式（１）で示される繰り返し単位の合計と該式（３）で示される繰り返し単位の合計とのモル比が２０：１～１：２０であることを特徴とする高分子蛍光体。

【化３】$-Ar_3-CR_3=CR_4-\cdots\cdots$（３）

〔ここで、Ar_3は、共役結合に関与する炭素原子数が４～２０のアリーレン基または複素環化合物基を示す。R_3、R_4は、それぞれ独立に水素、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数４～２０の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。〕

【請求項３】

前記式（２）で示される置換基において、ｍ＝１、ｎ＝３であり、Ar_2がフェニル基、９－アントリル基、４－ビフェニル基およびそれらの誘導体から選ばれることを特徴とする請求項１または２記載の高分子蛍光体。

【請求項４】

前記式（２）で示される置換基において、ｍ＝１、ｎ＝３であり、Ar_2がフェニル基であることを特徴とする請求項３記載の高分子蛍光体。

【請求項５】

前記式（２）で示される置換基において、Ｘ＝Ｏ、ｍ＝１、ｎ＝３であり、Ar_2がフェニル基であることを特徴とする請求項４記載の高分子蛍光体。

【請求項６】

少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が請求項１～５のいずれかに記載の高分子蛍光体を含むことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項７】

陰極と発光層との間に、該発光層に隣接して電子輸送性化合物からなる層を設けたことを特徴とする請求項６記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項８】

陽極と発光層との間に、該発光層に隣接して正孔輸送性化合物からなる層を設けたことを特徴とする請求項６記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項９】

陰極と発光層との間に、該発光層に隣接して電子輸送性化合物からなる層、および陽極と発光層との間に、該発光層に隣接して正孔輸送性化合物からなる層を設けたことを特徴とする請求項６記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子蛍光体および該高分子蛍光体を用いて作成された有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機ＥＬ素子ということがある。）に関する。

【０００２】

【従来の技術】

無機蛍光体を発光材料として用いた無機エレクトロルミネッセンス素子（以下、無機ＥＬ素子ということがある。）は、例えばバックライトとしての面状光源やフラットパネルディスプレイ等の表示装置に用いられているが、発光させるために高電圧の交流が必要であった。

このような無機ＥＬ素子の改良の観点から、有機蛍光色素を発光層とし、有機電荷輸送化合物とを積層した二層構造を有する素子（特開昭５９－１９４３９３号公報）や、高分子を発光材料とした素子（ＷＯ９０１３１４８号公開明細書、特開平３－２４４６３０号公

報）が報告されている。これら有機材料を用いたエレクトロルミネッセンス素子は、無機ＥＬ素子に比べ、低電圧直流駆動、高輝度に加えて多色の発光が容易に得られるという特徴がある。

【０００３】

これまでに報告された高分子の発光材料として、ＷＯ９０１３１４８号公開明細書には、可溶性前駆体を電極上に成膜し、熱処理を行なうことにより共役系高分子に変換されたポリ－ｐ－フェニレンビニレン薄膜が例示され、特開平３－２４４６３０号公報には、それ自身が溶媒に可溶であり、熱処理が不要であるという特徴を有するポリ－２，５－ジアルコキシ－ｐ－フェニレンビニレン等の共役系高分子が例示されている。また、特表平－５１０４８３には、コレスタノキシ基を核置換側鎖に有する、溶解性の大きいポリ－ｐ－フェニレンビニレン共重合体が例示されている。

【０００４】

その他に高分子発光材料として、共役系と非共役系を分子内に含有する高分子蛍光体やビニレン基にシアノ基を導入したポリ－ｐ－フェニレンビニレン誘導体が報告されている〔ネイチャー（Ｎａｔｕｒｅ）第３６５巻、６２８頁（１９９３年）〕。共役系と非共役系を分子内に有する高分子蛍光体としては、２，５－ジメトキシ－ｐ－フェニレンエチレン構造とｐ－フェニレンビニレンのランダム共重合体〔ネイチャー（Ｎａｔｕｒｅ）第３５６巻、４７頁（１９９２年）〕やフェニレンビニレン構造と脂肪族炭化水素をエーテル結合で連結した高分子〔マクロモレキュールズ（Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ）第２６巻、１１８８頁（１９９３年）〕がある。

【０００５】

しかしながら、これまで報告された有機ＥＬ素子に使用されたポリ（アリーレンビニレン）系高分子蛍光体は、溶媒可溶な中間体を経る場合は、熱処理を加える必要があり、耐熱性の高い基板しか用いることができないという制約があった。また、溶媒可溶な高分子蛍光体を得るためには、主鎖にフレキシブルな繰り返し単位を導入するか、溶媒と親和性の高いフレキシブルな側鎖を導入する必要があり、高温にすると高分子蛍光体が軟化しやすいために素子の耐熱性が低くなるという問題点があった。

また、アルキル基、アルコキシ基等を側鎖に有する場合、側鎖長が長いほど高い蛍光の量子収率を有するが、軟化する温度は低くなるため、高効率と高耐熱性を両立することが難しかった。このように、蛍光の量子収率や有機ＥＬ素子の発光効率が高く、しかも熱的にも安定な材料が求められている。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、強い蛍光を有し、耐熱性に優れた溶媒可溶性の高分子蛍光体およびそれを用いて塗布法により容易に作成できる高発光効率、高耐熱性、長寿命の有機ＥＬ素子を提供することにある。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、このような事情をみて、高分子蛍光体を発光層として用いた有機ＥＬ素子の発光効率、耐熱性および素子寿命を向上させるために鋭意検討した結果、側鎖に特定の構造を有する高分子蛍光体が高い蛍光の量子収率と高い耐熱性を示すこと、および該高分子蛍光体を用いることにより塗布法で容易に有機ＥＬ素子が作成でき、しかもこの有機ＥＬ素子は高発光効率、高耐熱性、長寿命を示すことを見出し、本発明に至った。

【０００８】

すなわち本発明は、〔１〕固体状態で可視の蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が10^3～10^7である高分子蛍光体において、下記式（１）で示される繰り返し単位を１種類以上含み、かつそれらの繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の１０モル％以上１００モル％以下である高分子蛍光体に係るものである。

【化４】

$$-Ar_1-CR_1=CR_2-\cdots\cdots(1)$$

〔ここで、Ar_1は、共役結合に関与する炭素原子数が４個以上２０個以下からなるアリーレン基または複素環化合物基で、下記式（２）で示される置換基を少なくとも１つ以上核置換として有するものを示す。R_1、R_2はそれぞれ独立に水素、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数４～２０の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。〕

【化５】

$$-(X)_m-(CH_2)_n-Ar_2 \quad \cdots\cdots (2)$$

〔ここで、Ar_2は、共役結合に関与する炭素原子数が４～２０のアリール基および複素環化合物基、並びに環を構成する炭素原子数が６～２０の脂肪族環状炭化水素化合物基からなる群から選ばれる基を示す。Ｘは、ＯまたはＳを示す。ｍは、０または１を示し、ｎは、２以上１０以下の整数を示す。〕

【０００９】

また、本発明は、〔２〕固体状態で可視の蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が10^3～10^7である高分子蛍光体において、前記式（１）で示される繰り返し単位とそれと異なる下記式（３）で示される繰り返し単位をそれぞれ１種類以上含み、かつ該式（１）で示される繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の５モル％以上９５モル％以下であり、かつ該式（１）で示される繰り返し単位と該式（３）で示される繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の５０モル％以上１００モル％以下であり、かつ該式（１）で示される繰り返し単位の合計と該式（３）で示される繰り返し単位の合計とのモル比が２０：１～１：２０である高分子蛍光体に係るものである。

【化６】

$$-Ar_3-CR_3=CR_4- \quad \cdots\cdots (3)$$

〔ここで、Ar_3は、共役結合に関与する炭素原子数が４～２０のアリーレン基または複素環化合物基を示す。R_3、R_4は、それぞれ独立に水素、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数４～２０の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。〕

さらに、本発明は、〔３〕少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が〔１〕または〔２〕記載の高分子蛍光体を含む有機エレクトロルミネッセンス素子に係るものである。

【００１０】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の高分子蛍光体は、固体状態で可視の蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が10^3～10^7である高分子蛍光体において、前記の式（１）で示される繰り返し単位を１種類以上含み、かつそれらの繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の１０モル％以上１００モル％以下であることを特徴とする。

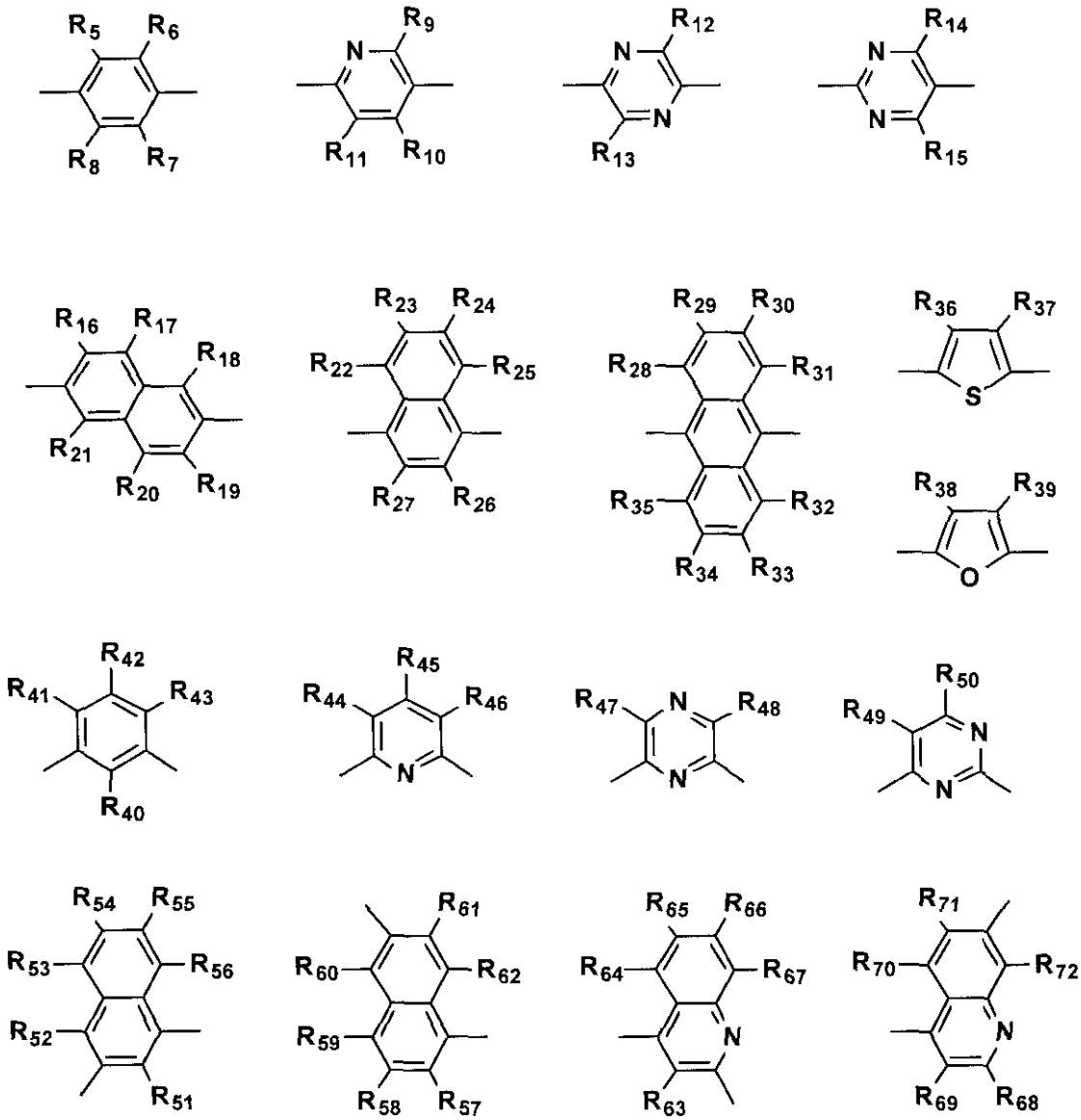
本発明の高分子蛍光体は、繰り返し単位の構造にもよるが、式（１）で示される繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の３０モル％以上１００モル％以下であることがさらに好ましい。

該式（１）におけるAr_1としては、共役結合に関与する炭素原子数が４個以上２０個以下からなるアリーレン基または複素環化合物基であり、前記の式（２）で示される置換基を少なくとも１つ核置換として有する。

【００１１】

具体的には、該Ar_1として、下記に示す芳香族化合物基またはその誘導体基が例示される。

【化７】



〔ここでＲ５～Ｒ７２は、それぞれ独立に、水素、シアノ基、炭素数１～２０のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数６～１８のアリール基およびアリールオキシ基；並びに炭素数４～１４の複素環化合物基からなる群から選ばれた基である。ただし、少なくとも１つは、式（２）で示される置換基である。〕

【００１２】

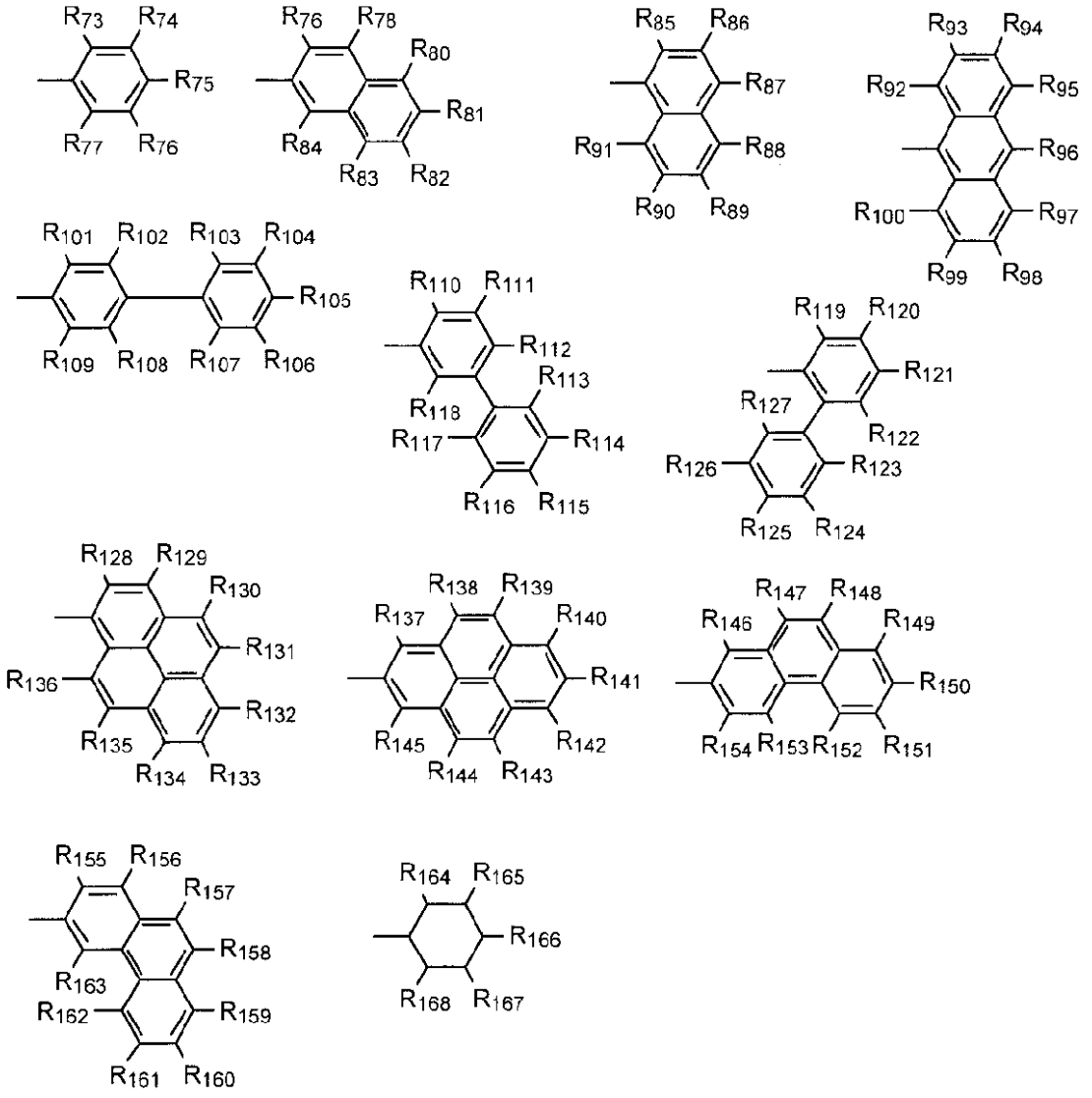
これらのなかで１，４－フェニレン基、２，６－ナフタレニレン基、９，１０－アントリレン基、２，５－ピリジンジイル基、２，５－チエニレン基、またはそれらの核置換誘導体；１，３－フェニレン基、１，３－ナフタレニレン基、２，６－ピリジンジイル基、２，４－キノリンジイル基、またはそれらの誘導体が好ましい。さらに好ましくは、１，４－フェニレン基、２，５－ピリジンジイル基、２，５－チエニレン基、１，３－フェニレン基、２，６－ピリジンジイル基、２，４－キノリンジイル基、またはそれらの誘導体が挙げられる。これらのうちから一種類または二種類以上を選ぶことができる。

【００１３】

また、式（１）の繰り返し単位中のビニレン基に結合したＲ１、Ｒ２は、それぞれ独立に水素、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数４～２０の複素環化合物基並びにシアノ基からなる群から選ばれる基である。

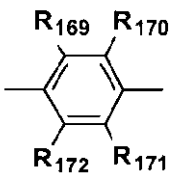
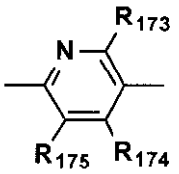
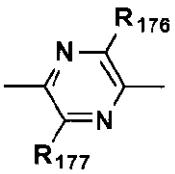
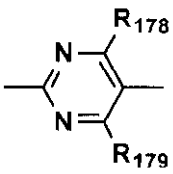
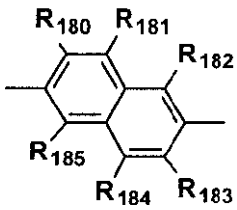
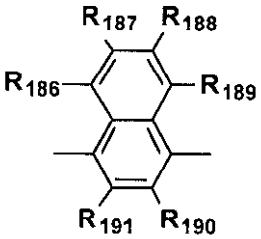
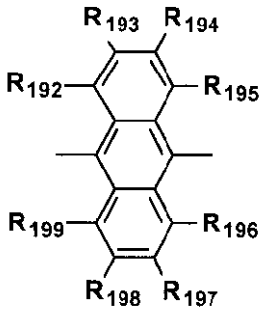
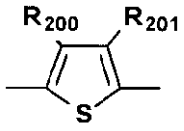
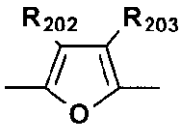
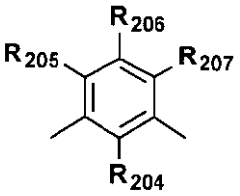
具体的には、炭素数１～２０のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基などが挙げられ、メチル基、エチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基

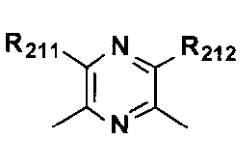
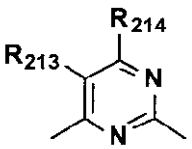
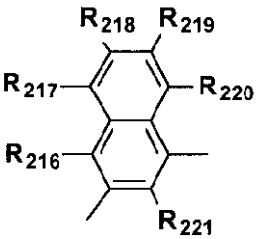
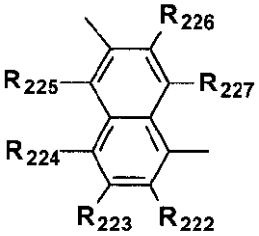
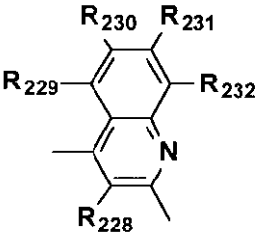
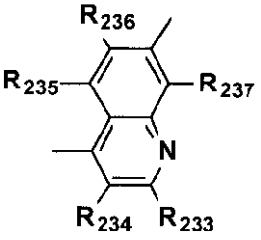
が好ましい。
アリール基としては、フェニル基、４－C_1～C_{14}アルコキシフェニル基（ C_1～C_{14}は炭素数１～１４であることを示す。以下も、同様である。）、４－C_1～C_{14}アルキルフェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基などが例示される。複素環化合物基としては２－ピリジル基、２－キノリル基などが例示される。
【００１４】
次に、式（２）で示される置換基について説明する。
Ar_2は、共役結合に関与する炭素原子数が４個以上２０個以下からなるアリール基または複素環化合物基、環を構成する炭素原子数が６個以上２０個以下からなる脂肪族環状炭化水素化合物基からなる群から選ばれる基を示す。
具体的には、下記に示す芳香族化合物基またはその誘導体基および脂肪族環状炭化水素化合物基が例示される。
【化８】



〔ここでR_{73}～R_{168}は、それぞれ独立に、水素、シアノ基、炭素数１～２０のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数６～１８のアリール基およびアリールオキシ基；ならびに炭素数４～１４の複素環化合物基からなる群から選ばれた基である。〕
これらのなかでフェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基、９－アントリル基、４－ビフェニル基、１－ピレニル基、シクロヘキシル基、またはそれらの核置換誘導体が好ましい。さらに好ましくはフェニル基、９－アントリル基、４－ビフェニル基およびそれら

の誘導体が挙げられる。
フェニル基の場合は、２位と５位、２位と３位、または２位と３位と５位と６位に核置換基を有するものが好ましい。これらのうちから一種類または二種類以上を選ぶことができる。
【００１５】
また、式（２）のＸはＯまたはＳを示す。ｍは０または１、ｎは２以上１０以下の整数を示す。ｍが１の場合の方が０の場合よりもモノマーの合成は容易である。
溶解性、蛍光特性と耐熱性がいずれも優れるためには、式（２）で示される側鎖の構造が重要である。具体的には、フレキシブルな２～１０個のメチレン基の先に、嵩高い環状の基があることが式（２）で示される側鎖の特徴である。
【００１６】
また、本発明の高分子蛍光体は、固体状態で可視の蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が10^3～10^7である高分子蛍光体において、前記の式（１）で示される繰り返し単位とそれと異なる前記の式（３）で示される繰り返し単位をそれぞれ１種類以上含み、かつ該式（１）で示される繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の５モル％以上９５モル％以下であり、かつ該式（１）で示される繰り返し単位と該式（３）で示される繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の５０モル％以上１００モル％以下であり、かつ該式（１）で示される繰り返し単位の合計と該式（３）で示される繰り返し単位の合計とのモル比が２０：１～１：２０であることを特徴とする。
該式（１）で示される繰り返し単位の合計は、繰り返し単位の構造にもよるが、全繰り返し単位の３０モル％以上９５モル％以下であることが好ましく、該式（１）で示される繰り返し単位と該式（３）で示される繰り返し単位の合計は、繰り返し単位の構造にもよるが、７０モル％以上１００モル％以下であることが好ましい。さらに、該式（１）で示される繰り返し単位の合計と該式（３）で示される繰り返し単位の合計とのモル比が、繰り返し単位の構造にもよるが、９：１～１：９であることが好ましく、９：１～１：４がさらに好ましい。
【００１７】
該式（３）のAr_3としては、共役結合に関与する炭素原子数が４個以上２０個以下からなるアリーレン基または複素環化合物基である。
具体的には、下記に示す芳香族化合物基またはその誘導体基が例示される。
【化９】

〔ここでＲ１６９～Ｒ２３７は、それぞれ独立に、水素、シアノ基、炭素数１～２０のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数６～１８のアリール基およびアリールオキシ基；並びに炭素数４～１４の複素環化合物基からなる群から選ばれた基である。〕

【００１８】

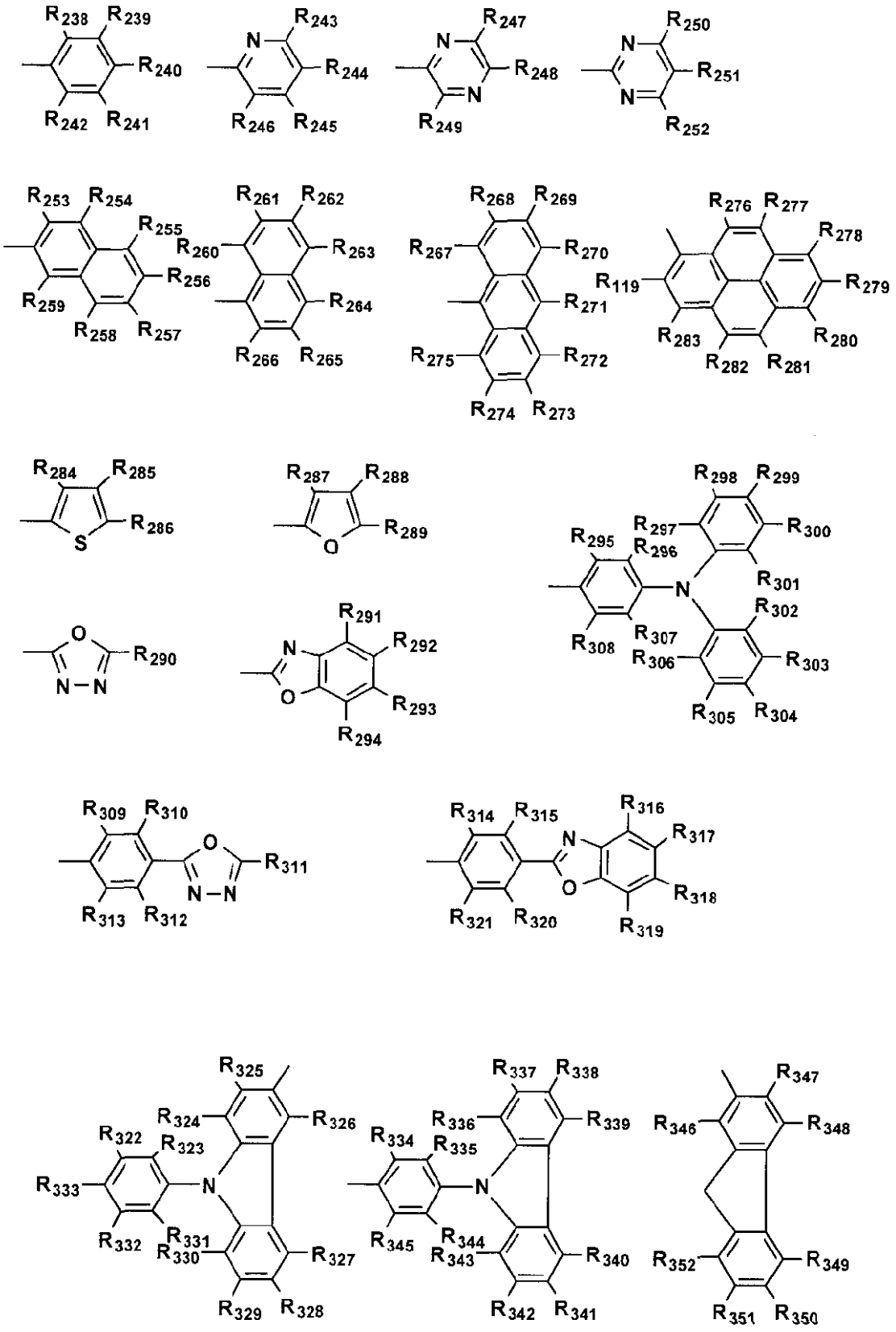
これらのなかで１，４－フェニレン基、２，６－ナフタレニレン基、９，１０－アントリレン基、２，５－ピリジンジイル基、２，５－チエニレン基、およびそれらの核置換誘導体、１，３－フェニレン基、１，３－ナフタレニレン基、２，６－ピリジンジイル基、２，４－キノリンジイル基、またはそれらの誘導体が好ましい。さらに好ましくは１，４－フェニレン基、２，５－ピリジンジイル基、２，５－チエニレン基、１，３－フェニレン基、２，６－ピリジンジイル基、２，４－キノリンジイル基、またはそれらの誘導体が挙げられる。これらのうちから一種類または二種類以上を選ぶことができる。

また、式（１）の繰り返し単位中のビニレン基に結合したＲ１、Ｒ２および式（３）の繰り返し単位中のビニレン基に結合したＲ３、Ｒ４は、それぞれ独立に水素、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数４～２０の複素環化合物基並びにシアノ基からなる群から選ばれる基である。

【００１９】

具体的には、炭素数１～２０のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基などが挙げられ、メチル基、エチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基

が好ましい。
アリール基としては、フェニル基、４－　Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{14}$アルコキシフェニル基、４－　Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{14}$アルキルフェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基などが例示される。複素環化合物基としては２－ピリジル基、２－キノリル基などが例示される。
【００２０】
本発明に用いる高分子蛍光体の末端基は、特に限定されないが、重合活性基がそのまま残っていると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるので、安定な基で保護されていることが好ましい。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものがより好ましく、例えば、ビニレン基を介してアリール基または複素環化合物基と結合している構造が例示される。
具体的には、下記に示す芳香族化合物基またはその誘導体基、およびそれらとビニレン基が結合した基が例示される。
【００２１】
【化１０】



（ここで、R_{238}～R_{352}は、それぞれ独立に、水素、シアノ基、炭素数１～２０のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数６～１８のアリール基およびアリールオキシ基；並びに炭素数４～１４の複素環化合物基からなる群から選ばれた基である。）

【００２２】

これらのなかで、フェニル基、１－ナフチル基、９－アントリル基、２－ピリジル基、２

ーチエニル基、オキサジアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、４－（Ｎ，Ｎ－ジフェニルアミノ）フェニル基、１－ピレニル基、２－フルオレニル基、２－キノリル基、４－（９－カルバゾリル）フェニル基、９－フェニル－３－カルバゾリル基、またはそれらの誘導体が好ましい。

さらに好ましくは、１－ナフチル基、９－アントリル基、オキサジアゾリル基、４－（Ｎ，Ｎ－ジフェニルアミノ）フェニル基、１－ピレニル基、２－フルオレニル基、２－キノリル基、４－（９－カルバゾリル）フェニル基、９－フェニル－３－カルバゾリル基またはそれらの誘導体が挙げられ、特に好ましくは１－ナフチル基、９－アントリル基、１－ピレニル基、２－フルオレニル基が挙げられる。

【００２３】

本発明の高分子蛍光体の重合度は、分子量がポリスチレン換算で10^3～10^7であれば特に限定されず、繰り返し構造やその割合によっても変わる。成膜性の点から一般には繰り返し構造の合計数は、好ましくは４～１００００、さらに好ましくは５～３０００、特に好ましくは１０～２０００である。ここで、分子量はクロロホルムを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により求めたポリスチレン換算の数平均分子量である。

【００２４】

なお、本発明の高分子蛍光体は、式（１）で示される繰り返し単位のみからなる重合体または共重合体、式（１）および式（３）で示される繰り返し単位の共重合体、または式（１）および（３）で示される繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の５０モル％以上である共重合体であり、共重合体の場合にはランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。蛍光の量子収率の高い共重合体を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帯びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましく、主鎖に枝分かれがあり、末端が三つ以上ある場合も含まれる。

【００２５】

本発明の高分子蛍光体は、溶剤に溶解させて成膜することができる。

該高分子蛍光体に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレンなどが例示される。高分子蛍光体の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に０．１ｗｔ％以上溶解させることができる。

また、耐熱性の観点からは、式（２）で示される置換基が全置換基のうちの１０％以上の数であることが好ましく、さらに好ましくは２０％以上である。

【００２６】

有機ＥＬ素子作成の際に、これらの有機溶媒可溶性の高分子蛍光体を用いることにより、溶液から成膜する場合、この溶液を塗布後乾燥により溶媒を除去するだけでよく、また後述する電荷輸送材料を混合した場合においても同様な手法が適用でき、製造上非常に有利である。

【００２７】

本発明の高分子蛍光体の製造方法としては炭素－炭素二重結合形成反応により、式（１）または（２）で示される繰り返し単位を含む高分子を合成する。末端基を特定の安定な基にする場合は、引き続き末端基を形成するモノマーと反応させればよい。本発明で用いる炭素－炭素二重結合を形成する反応には、Ｗｉｔｔｉｇ反応、脱ハロゲン化水素法、スルホニウム塩分解法やＫｎｏｅｖｅｎａｇｅｌ反応などが例示される。

【００２８】

Ｗｉｔｔｉｇ反応では、例えば式（４）で示すジアルデヒド化合物と式（５）で示すジホスホニウム塩化合物を反応させる。Ar_5とAr_6は、同一の基でも異なる基でもよい。これらが異なる場合には交互共重合体が得られる。さらに、

二種類以上のジアルデヒド化合物および／または二種類以上のジホスホニウム塩化合物を用いればそれらすべての共重合体が得られる。

【化１１】

OHC－Ar_5－CHO・・・・（４）

【化１２】

X_1^- X_1^-

$(C_6H_5)_3P^+CH_2$－Ar_6－$CH_2P^+(C_6H_5)_3$・・・（５）

〔Ar_5とAr_6は、それぞれ独立に式（１）中のAr_1または式（３）中のAr_3で示される基から選ばれる。ただし、重合後に式（１）のAr_1で示される基が所定量含まれるように選ばなくてはならない。X_1^-は、対イオンでハロゲン化物イオンなどが例示される。〕

【００２９】

また、脱ハロゲン化水素法では、両端にハロゲン化メチル基が結合した芳香族化合物を重縮合する。

【化１３】

$X_2R_{353}HC$－Ar_7－$CHR_{354}X_2$・・・・（６）

〔Ar_7は、式（１）中のAr_1または式（３）中のAr_3で示される基と同義の基で、重合後に式（１）のAr_1で示される基が所定量含まれるように選ばなくてはならない。X_2はハロゲン原子であり、R_{353}、R_{354}は、それぞれ独立に水素、シアノ基、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～１８のアリール基、および炭素数４～１４の複素環化合物基からなる群から選ばれた基である。〕

【００３０】

また、スルホニウム塩分解法では両端にスルホニウム塩が結合した芳香族化合物を重縮合する。

【化１４】

$X_3^-R_{355}R_{356}S^+R_{357}HC$－$Ar_8$－$CHR_{358}S^+R_{359}R_{360}X_3^-$・・（７）〔$Ar_8$は、式（１）中の$Ar_1$または式（３）中の$Ar_3$で示される基と同義の基で、重合後に式（１）の$Ar_1$で示される基が所定量含まれるように選ばなくてはならない。X_3はハロゲン原子であり、R_{357}、R_{358}は、それぞれ独立に水素、シアノ基、炭素数１～２０のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数６～１８のアリール基およびアリールオキシ基；ならびに炭素数４～１４の複素環化合物基からなる群から選ばれた基、R_{355}とR_{356}、R_{359}とR_{360}はそれぞれ独立に炭素数１から１０までのアルキル基またはR_{355}とR_{356}、R_{359}とR_{360}がそれぞれ独立に環構造をとっている炭素数４以上のシクロアルキル基である。〕

【００３１】

さらに、Ｋｎｏｅｖｅｎａｇｅｌ反応ではジャーナル・オブ・オルガニック・ケミストリー（Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．）第２５巻、８１３頁（１９５９年）、マクロモレキュラー・ケミー（Ｍａｋｒｏｍｏｌ．Ｃｈｅｍ．）第７４巻７１頁（１９６４）等に記載されている方法と同様な方法を用いて共重合体を得ることができる。

すなわち、式（８）に示すジアルデヒド化合物と式（９）で示す化合物とを重縮合する。

【化１５】

OHC－Ar_9－CHO・・・・（８）

【化１６】

$R_{361}H_2C$－Ar_{10}－CH_2R_{362}・・・・（９）

〔Ar_9とAr_{10}はそれぞれ独立に、式（１）中のAr_1または式（３）中のAr_3で示される基と同義の基で、重合後に式（１）のAr_1で示される基が所定量含まれるように選ばなくてはならない。R_{361}とR_{362}は、それぞれ独立に、水素、シアノ基、炭素数１～２０のアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；炭素数６～１８のアリール基およびアリールオキシ基；並びに炭素数４～１４の複素環化合物基からなる群から選ばれた基である。〕

具体的には、相当するジアセトニトリル化合物、例えば、ｍ－フェニレンジアセトニトリルと、相当するジアルデヒド化合物、例えば、２，５－ジオクチルオキシテレフタルアルデヒドを、エチルアルコール／クロロホルム混合溶媒中で、ナトリウムメトキシドを用い

て重合させる例などが挙げられる。二種類以上のジアセトニトリルおよび／または二種類以上のジアルデヒド化合物を反応させれば、それらすべての共重合体が得られる。さらに、Ｗｉｔｔｉｇ反応とＫｎｏｅｖｅｎａｇｅｌ反応は、どちらもリチウムエトキシド等を用いて行なうことができるので、ジアルデヒド化合物、ジホスホニウム塩化合物およびジアセトニトリル化合物を相当量ずつ混合して反応させれば、これらすべての共重合体が得られる。

【００３２】

末端基を特定の安定な基にする場合は、引き続き末端基を形成する１官能化合物と反応させればよい。この１官能化合物は用いる反応、または官能基の異なる２種類のモノマーを重縮合した場合には反応に用いたモノマーの多少により適宜選択する。すなわち、Ｗｉｔｔｉｇ反応では末端がホスホニウム塩またはアルデヒドであるので、それぞれに対してアルデヒド基またはホスホニウム塩が選ばれる。脱ハロゲン化水素法ではハロゲン化メチル基、スルホニウム塩分解法ではスルホニウム塩基、また、Ｋｎｏｅｖｅｎａｇｅｌ反応ではアルデヒド基または活性メチレン基、例えばアセトニトリル基であるので、それぞれの重合末端と反応する基有する化合物を反応させる。

これらのうち、Ｗｉｔｔｉｇ反応やＫｎｏｅｖｅｎａｇｅｌ反応による方法が、反応の制御や収率の点で好ましい。

【００３３】

さらに具体的に、本発明の高分子蛍光体の１つの例であるアリーレンビニレン系共重合体の合成法を説明する。

Ｗｉｔｔｉｇ反応によりアリーレンビニレン系共重合体を得る場合として、具体的にはまず、ビス（ハロゲン化メチル）化合物、例えば、２，５－ジオクチルオキシ－ｐ－キシリレンジクロリドをＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩を合成し、これと式（１）の構造を含むジアルデヒド化合物、例えば、テレフタルアルデヒドとを、エチルアルコール中、リチウムエトキシドを用いて縮合させるＷｉｔｔｉｇ反応により、アリーレンビニレン系共重合体が得られる例が挙げられる。二種類以上のジホスホニウム塩および／または二種類以上のジアルデヒド化合物を反応させればそれらすべての共重合体が得られる。

さらに、ハロゲン化メチル化合物、例えば、９－クロロメチルナフタレンをＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩を合成し、先に得られたアルデヒド末端をもつアリーレンビニレン系共重合体と同様に、例えばエチルアルコール中、リチウムエトキシドを用いて縮合させるＷｉｔｔｉｇ反応により、末端を置換された共重合体が得られる例が挙げられる。

また、これらの重合体を有機ＥＬ素子の発光材料として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、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望ましい。

【００３４】

本発明の高分子蛍光体を用いて作成される有機ＥＬ素子の構造については、少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に設ける発光層中に、本発明の高分子蛍光体からなる発光材料が用いられておれば、特に制限はなく、公知の構造が採用される。

例えば、該高分子蛍光体からなる発光層、もしくは該高分子蛍光体と電荷輸送材料（電子輸送材料と正孔輸送材料の総称を意味する）との混合物からなる発光層の両面に一対の電極を有する構造のもの、さらに陰極と発光層の間に電子輸送材料を含有する電子輸送層および／または陽極と発光層の間に正孔輸送材料を含む正孔輸送層を積層したものが例示される。

また、発光層や電荷輸送層は１層の場合と複数の層を組み合わせる場合も本発明に含まれる。さらに、発光層に例えば下記に述べる該高分子蛍光体以外の発光材料を混合使用してもよい。また、該高分子蛍光体および／または電荷輸送材料を高分子化合物に分散させた層とすることもできる。

【００３５】

本発明の高分子蛍光体とともに使用される電荷輸送材料、すなわち、電子輸送材料または正孔輸送材料としては公知のものが使用でき、特に限定されないが、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等が例示され、電子輸送材料としてはオキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、ナフトキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、または８－ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体等が例示される。

【００３６】

具体的には、特開昭６３－７０２５７号、同６３－１７５８６０号公報、特開平２－１３５３５９号、同２－１３５３６１号、同２－２０９９８８号、同３－３７９９２号、同３－１５２１８４号公報に記載されているもの等が例示される。正孔輸送材料としては、トリフェニルジアミン誘導体、電子輸送材料としてはオキサジアゾール誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、または８－ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体が好ましい。特に、正孔輸送材料としては、４，４’－ビス（Ｎ（３－メチルフェニル）－Ｎ－フェニルアミノ）ビフェニル、電子輸送材料としては２－（４－ビフェニリル）－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）アルミニウムが好ましい。

これらのうち、電子輸送性の化合物と正孔輸送性の化合物のいずれか一方、または両方を同時に使用すればよい。これらは単独で用いてもよいし、２種類以上を混合して用いてもよい。

【００３７】

発光層と電極の間に電荷輸送層（正孔輸送層および電子輸送層の総称を意味する。）を設ける場合、これらの電荷輸送材料を使用して電荷輸送層を形成すればよい。

また、電荷輸送材料を発光層に混合して使用する場合、電荷輸送材料の使用量は使用する化合物の種類等によっても異なるので、十分な成膜性と発光特性を阻害しない量範囲でそれらを考慮して適宜決めればよい。通常、発光材料に対して１～４０重量％が好ましく、さらに好ましくは２～３０重量％である。

【００３８】

本発明の高分子蛍光体と共に使用できる公知の発光材料としては特に限定されないが、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、８－ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニルブタジエンもしくはその誘導体などを用いることができる。具体的には、例えば特開昭５７－５１７８１号、同５９－１９４３９３号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

【００３９】

次に、本発明の高分子蛍光体を用いた有機ＥＬ素子の代表的な作製方法について述べる。陽極および陰極からなる一対の電極で、透明または半透明な電極としては、ガラス、透明プラスチック等の透明基板の上に、透明または半透明の電極を形成したものが用いられる。

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。具体的にはインジウム・スズ・オキサイド（ＩＴＯ）、酸化スズ等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜（ＮＥＳＡなど）、Ａｕ、Ｐｔ、Ａｇ、Ｃｕ等が用いられる。作製方法としては真空蒸着法、スパッタリング法、メッキ法などが用いられる。

【００４０】

次いで、この陽極上に発光材料として、上記重合体、または該重合体と電荷輸送材料を含む発光層を形成する。形成方法としては、これら材料の溶融液、溶液または混合液を使用

するスピンコーティング法、キャスティング法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スプレーコート法等の塗布法が例示される。溶液または混合液をスピンコーティング法、キャスティング法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スプレーコート法等の塗布法により成膜することが特に好ましい。

【００４１】

発光層の膜厚としては、好ましくは１ｎｍ～１μｍ、さらに好ましくは２ｎｍ～５００ｎｍである。電流密度を上げて発光効率を上げるためには５～２００ｎｍの範囲が好ましい。

なお、塗布法により薄膜化した場合には、好ましくは溶媒を除去するため、減圧下または不活性雰囲気下、３０～３００℃、さらに好ましくは６０～２００℃の温度で加熱乾燥することが望ましい。

【００４２】

また、該発光層と電荷輸送層とを積層する場合には、上記の成膜方法で発光層を設ける前に陽極の上に正孔輸送層を形成する、および／または発光層を設けた後にその上に電子輸送層を形成することが好ましい。

【００４３】

電荷輸送層の成膜方法としては、特に限定されないが、粉末状態からの真空蒸着法、または溶液に溶かした後のスピンコーティング法、キャスティング法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法、または高分子化合物と電荷輸送材料とを溶液状態または溶融状態で混合し分散させた後のスピンコーティング法、キャスティング法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法等の塗布法を用いることができる。

混合する高分子化合物としては、特に限定されないが、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。

電荷輸送性の高分子化合物であれば、低分子電荷輸送材料と混合しなくても電荷輸送層に用いることができる。

【００４４】

高分子化合物としては、例えば、ポリ（Ｎ－ビニルカルバゾール）、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ（ｐ－フェニレンビニレン）もしくはその誘導体、ポリ（２，５－チエニレンビニレン）もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、またはポリシロキサンなどが例示される。成膜が容易に行なえるという点では、塗布法を用いることが好ましい。

【００４５】

電荷輸送層の厚さについては、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るが、あまり厚いと、素子の抵抗が増加し、高い駆動電圧が必要となり好ましくない。したがって、電荷輸送層の厚さは、好ましくは１ｎｍ～１μｍ、さらに好ましくは２ｎｍ～５００ｎｍ、特に好ましくは５ｎｍ～２００ｎｍである。

【００４６】

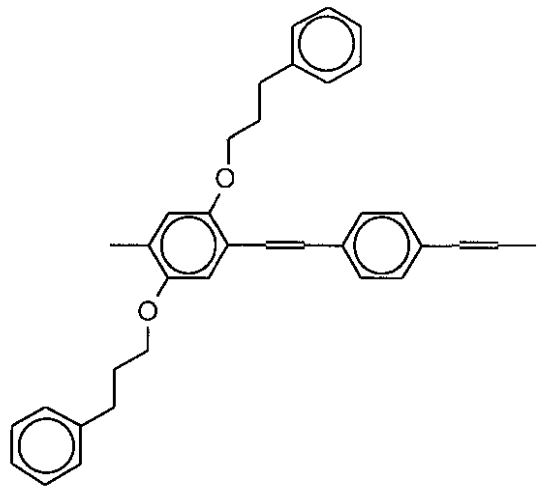
次いで、発光層または電子輸送層の上に電極を設ける。この電極は電子注入陰極となる。その材料としては、特に限定されないが、イオン化エネルギーの小さい材料が好ましい。例えば、Ａｌ、Ｉｎ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｌｉ、Ｍｇ－Ａｇ合金、Ｉｎ－Ａｇ合金、Ｍｇ－Ｉｎ合金、Ｍｇ－Ａｌ合金、Ｍｇ－Ｌｉ合金、Ａｌ－Ｌｉ合金、Ａｌ－Ｃａ合金、グラファイト薄膜等が用いられる。陰極の作製方法としては真空蒸着法、スパッタリング法等が用いられる。

【００４７】

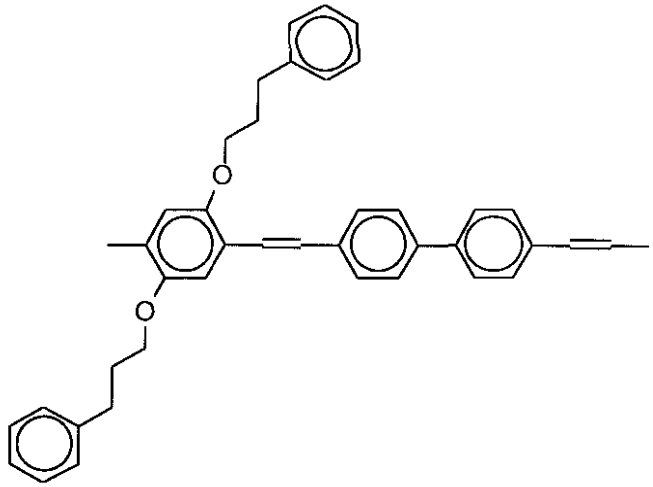
【作用】

本発明において、該高分子蛍光体が発光材料として優れているのは、軟化温度が高いので熱的に安定で、比較的大きな側鎖を有するので蛍光の量子収率が高くなるものと考えられる。また、塗布法により容易に均一性に優れた発光層を形成できることから、非常に容易

に高発光効率で高耐熱性、長寿命の有機ＥＬ素子を作製することができる。
【００４８】
【実施例】
以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。
ここで、数平均分子量については、クロロホルムを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によりポリスチレン換算の数平均分子量を求めた。
【００４９】
実施例１
＜高分子蛍光体１の合成＞
２，５－ジフェニルプロピルオキシ－ｐ－キシリレンジブロミドをＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスフィンと反応させてホスホニウム塩を合成した。得られたホスホニウム塩１０．５６重量部とテレフタルアルデヒド１．２１重量部とを、エタノール－クロロホルム混合溶媒に溶解させた。１．１重量部のリチウムエトキシドを含むエチルアルコール溶液をホスホニウム塩とジアルデヒドのエタノール－クロロホルム混合溶液に滴下した後、この反応溶液に１－ピレンカルバルデヒド０．９２重量部を含むクロロホルム溶液を加えた後、１．１重量部のリチウムエトキシドを含むエタノール溶液を滴下し、室温で３時間反応させた。
一夜室温で放置した後、生成した沈殿を回収した。次にこの沈殿をエタノールで洗浄、続いてエタノール－水混合溶媒で洗浄後、さらにエタノールで洗浄した。そして、この沈殿をクロロホルムに溶解させ、これにエチルアルコールを加え再沈精製した。これを減圧乾燥して、重合体２．５重量部を得た。得られた高分子を高分子蛍光体１と呼ぶ。
【００５０】
高分子蛍光体１の繰り返し単位を下記に示す。末端構造は主に１－ピレニルである。
【化１７】



該高分子蛍光体１のポリスチレン換算の数平均分子量は、３．４×１０^{3}であった。該高分子蛍光体１の構造については^{1}Ｈ－ＮＭＲ、ＩＲスペクトルで確認した。
【００５１】
実施例２
＜高分子蛍光体２の合成＞
テレフタルアルデヒドの代わりに４，４’－ジホルミルビフェニル１．８９重量部を用いた以外は、実施例１と同じ方法で重合、精製、乾燥を行い、重合体３．０重量部を得た。得られた高分子を高分子蛍光体２と呼ぶ。
【００５２】
高分子蛍光体２の繰り返し単位を下記に示す。末端構造は主に１－ピレニルである。
【化１８】



該高分子蛍光体２のポリスチレン換算の数平均分子量は、２．０×１０^{3}であった。該高分子蛍光体２の構造については^{1}Ｈ－ＮＭＲ、ＩＲスペクトルで確認した。

【００５３】

実施例３

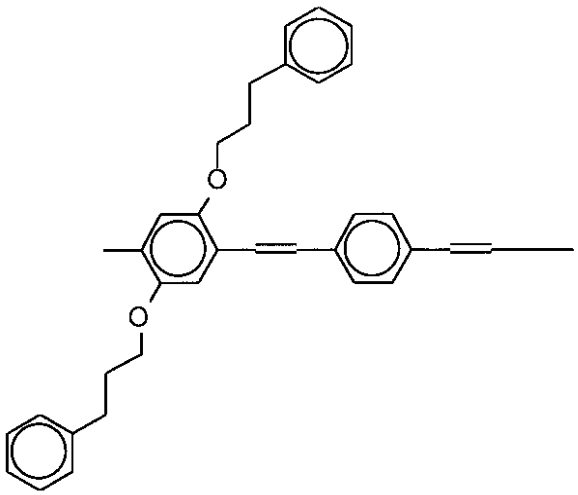
＜高分子蛍光体３の合成＞

テレフタルアルデヒドの代わりにテレフタルアルデヒド０．６重量部とイソフタルアルデヒド０．６重量部とを用いた以外は、実施例１と同じ方法で重合、精製、乾燥を行い、重合体１．６重量部を得た。得られた高分子を高分子蛍光体３と呼ぶ。

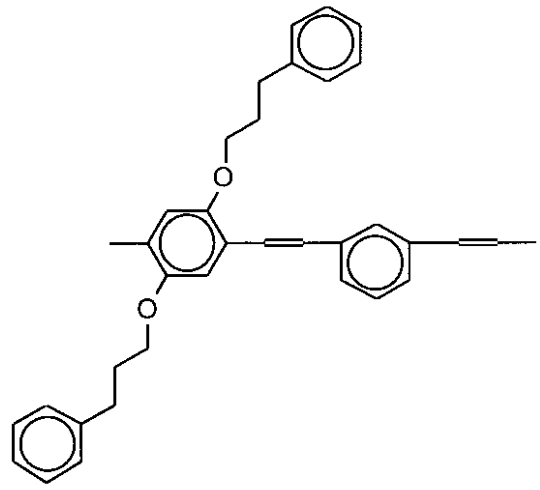
【００５４】

高分子蛍光体３の二つの繰り返し単位を下記に示す。該二つの繰り返し単位のモル比は、１：１である。該高分子蛍光体３は、ランダム共重合体であり、その末端構造は主に１－ピレニルである。

【化１９】



【化２０】



該高分子蛍光体３のポリスチレン換算の数平均分子量は、３．４×１０^{3}であった。該高分子蛍光体３の構造については^{1}Ｈ－ＮＭＲ、ＩＲスペクトルで確認した。

【００５５】

実施例４

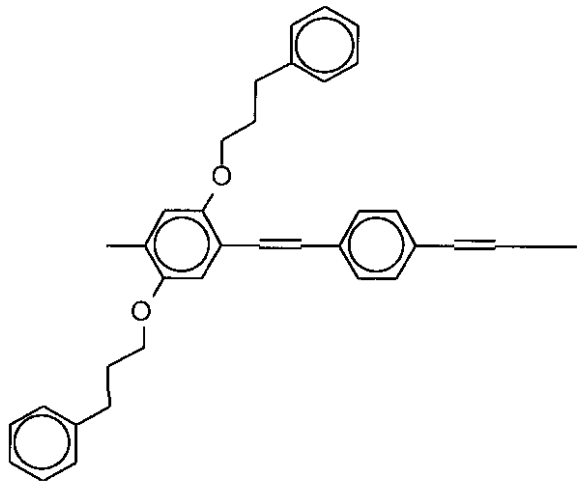
＜高分子蛍光体４の合成＞

２，５－ジフェニルプロピルオキシ－ｐ－キシリレンジブロミドのホスホニウム塩の代わりに２，５－ジフェニルプロピルオキシ－ｐ－キシリレンジブロミドのホスホニウム塩５．２８重量部と２－メトキシ－５－オクチルオキシ－ｐ－キシリレンジクロリド４．２９重量部とを用いた以外は、実施例１と同じ方法で重合、精製、乾燥を行い、重合体０．９重量部を得た。得られた高分子を高分子蛍光体４と呼ぶ。

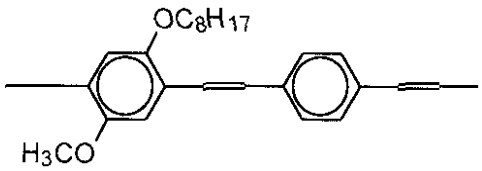
【００５６】

高分子蛍光体４の二つの繰り返し単位を下記に示す。該二つの繰り返し単位のモル比は、１：１である。該高分子蛍光体４は、ランダム共重合体であり、その末端構造は主に１－ピレニルである。

【化２１】



【化２２】



該高分子蛍光体４のポリスチレン換算の数平均分子量は、４．３×１０^{3}であった。該高分子蛍光体４の構造については^{1}Ｈ－ＮＭＲ、ＩＲスペクトルで確認した。

【００５７】

実施例５

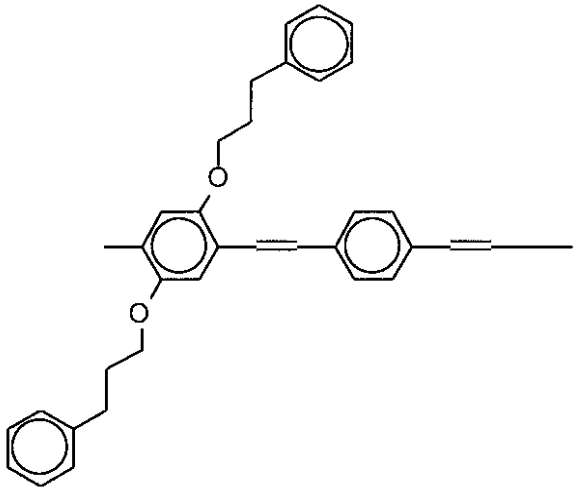
＜高分子蛍光体５の合成＞

２，５－ジフェニルプロピルオキシ－ｐ－キシリレンジブロミドのホスホニウム塩の代わりに２，５－ジフェニルプロピルオキシ－ｐ－キシリレンジブロミドのホスホニウム塩５．２８重量部と２－メトキシ－５－フェニルプロピルオキシ－ｐ－キシリレンジクロリド４．７６重量部とを用いた以外は、実施例１と同じ方法で重合、精製、乾燥を行い、重合体１．６重量部を得た。得られた高分子を高分子蛍光体５と呼ぶ。

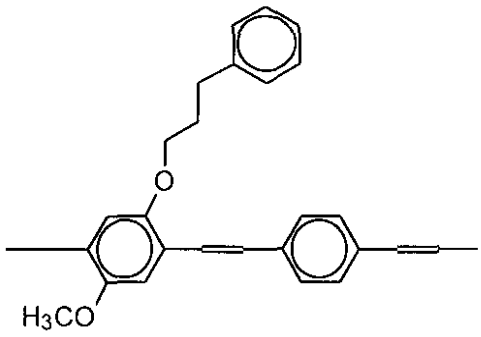
【００５８】

高分子蛍光体５の二つの繰り返し単位を下記に示す。該二つの繰り返し単位のモル比は、１：１である。該高分子蛍光体５は、ランダム共重合体であり、その末端構造は主に１－ピレニルである。

【化２３】



【化２４】



該高分子蛍光体５のポリスチレン換算の数平均分子量は、３．４×１０^{3}であった。該高分子蛍光体５の構造については^{1}Ｈ－ＮＭＲ、ＩＲスペクトルで確認した。

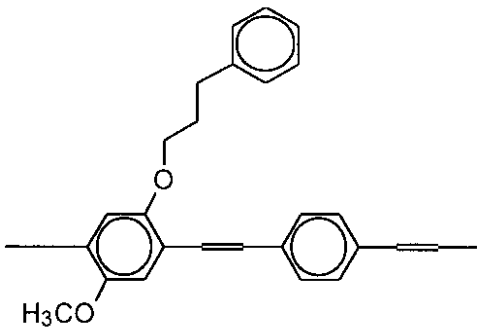
【００５９】

実施例６

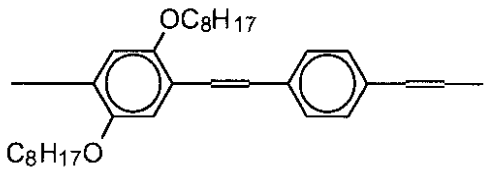
＜高分子蛍光体６の合成＞

２，５－ジフェニルプロピルオキシ－ｐ－キシリレンジブロミドのホスホニウム塩の代わりに２，５－ジオクチルオキシ－ｐ－キシリレンジクロリドのホスホニウム塩４．７８重量部と２－メトキシ－５－フェニルプロピルオキシ－ｐ－キシリレンジブロミドのホスホニウム塩４．７６重量部とを用いた以外は、実施例１と同じ方法で重合、精製、乾燥を行い、重合体１．０重量部を得た。得られた高分子を高分子蛍光体６と呼ぶ。

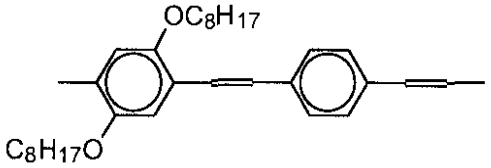
【００６０】
高分子蛍光体６の二つの繰り返し単位を下記に示す。該二つの繰り返し単位のモル比は、１：１である。該高分子蛍光体６は、ランダム共重合体であり、その末端構造は主に１－ピレニルである。
【化２５】



【化２６】

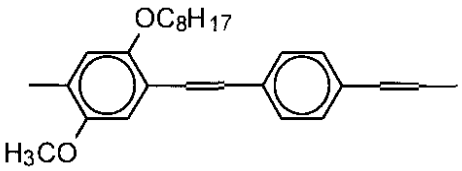


該高分子蛍光体６のポリスチレン換算の数平均分子量は、４．０×１０^{3}であった。該高分子蛍光体６の構造については^{1}Ｈ－ＮＭＲ、ＩＲスペクトルで確認した。
【００６１】
比較例１
＜高分子蛍光体７の合成＞
２，５－ジフェニルプロピルオキシ－ｐ－キシリレンジブロミドのホスホニウム塩の代わりに２，５－ジオクチルオキシ－ｐ－キシリレンジクロリドのホスホニウム塩１０．５重量部と１－ピレンカルバルデヒド１．６重量部を用いた以外は、実施例１と同じ方法で重合、精製、乾燥を行い、重合体２．０重量部を得た。得られた高分子を高分子蛍光体７と呼ぶ。
【００６２】
高分子蛍光体７の繰り返し単位を下記に示す。末端構造は主に１－ピレニルである。
【化２７】

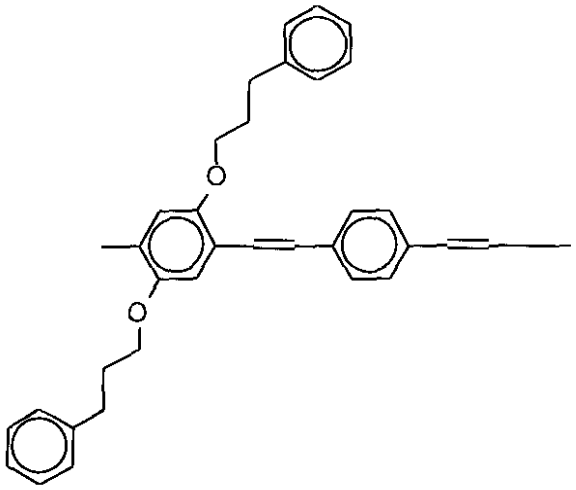


該高分子蛍光体７のポリスチレン換算の数平均分子量は、４．０×１０^{3}であった。該高分子蛍光体７の構造については^{1}Ｈ－ＮＭＲ、ＩＲスペクトルで確認した。
【００６３】
比較例２
＜高分子蛍光体８の合成＞
２，５－ジフェニルプロピルオキシ－ｐ－キシリレンジブロミドのホスホニウム塩の代わりに２－メトキシ－５－オクチルオキシ－ｐ－キシリレンジブロミドのホスホニウム塩１０．４重量部と１－ピレンカルバルデヒド１．６重量部を用いた以外は、実施例１と同じ方法で重合、精製、乾燥を行い、重合体１．８重量部を得た。得られた高分子を高分子蛍光体８と呼ぶ。

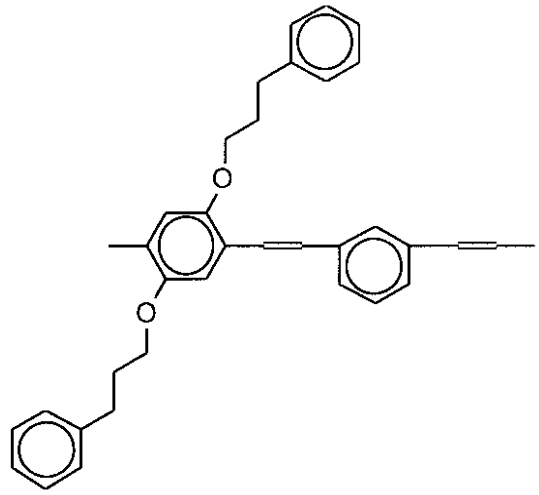
【００６４】
高分子蛍光体８の繰り返し単位を下記に示す。末端構造は主に１－ピレニルである。
【化２８】



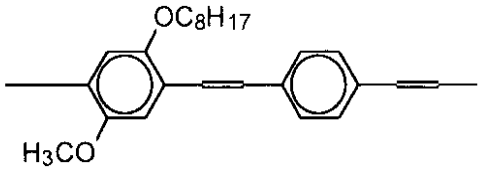
該高分子蛍光体８のポリスチレン換算の数平均分子量は、２．９×１０^{3}であった。該高分子蛍光体８の構造については^{1}Ｈ－ＮＭＲ、ＩＲスペクトルで確認した。
【００６５】
実施例７
＜高分子蛍光体９の合成＞
ホスホニウム塩として、２，５－ジフェニルプロピルオキシ－ｐ－キシリレンジブロミドのホスホニウム塩を５．８１重量部、２－メトキシ－５－オクチルオキシ－ｐ－キシリレンジブロミドのホスホニウム塩を０．６１重量部用い、ジアルデヒド化合物として、テレフタルアルデヒド０．６１重量部とイソフタルアルデヒド０．６１重量部とを用い、リチウムエトキシドを４．９６重量部、１－ピレンカルバルデヒドを１．８０重量部用いた以外は、実施例１と同じ方法で重合、精製、乾燥を行い、重合体２．５重量部を得た。得られた高分子を高分子蛍光体９と呼ぶ。
高分子蛍光体９の四つの繰り返し単位を下記に示す。該四つの繰り返し単位がほぼ同じ割合で含まれる。該高分子蛍光体９は、ランダム共重合体であり、その末端構造は主に１－ピレニルである。
【化２９】



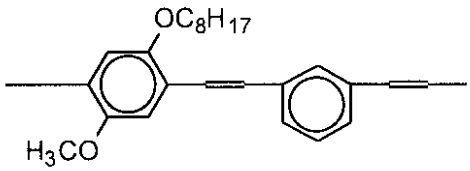
【化３０】



【化３１】



【化３２】



該高分子蛍光体９のポリスチレン換算の数平均分子量は、４．５×１０^{3}であった。該高分子蛍光体３の構造については^{1}Ｈ－ＮＭＲ、ＩＲスペクトルで確認した。

【００６６】

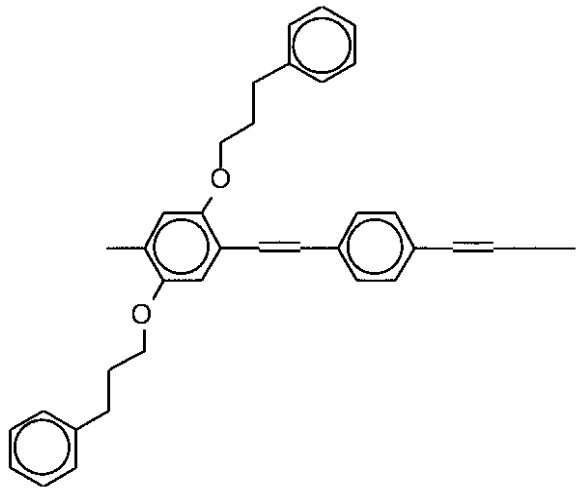
実施例８

＜高分子蛍光体１０の合成＞

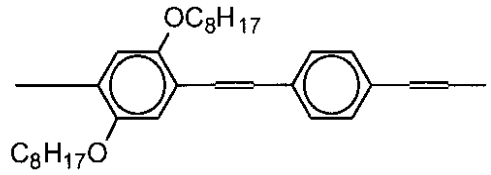
２，５－ジフェニルプロピルオキシ－ｐ－キシリレンジブロミドのホスホニウム塩の代わりに２，５－ジフェニルプロピルオキシ－ｐ－キシリレンジブロミドのホスホニウム塩５．８１重量部と２，５－ジオクチルオキシ－ｐ－キシリレンジクロリド５．２５重量部とを用い、１－ピレンカルバルデヒド１．８重量部を用いた以外は、実施例１と同じ方法で重合、精製、乾燥を行い、重合体２．５重量部を得た。得られた高分子を高分子蛍光体１０と呼ぶ。

高分子蛍光体１０の二つの繰り返し単位を下記に示す。該二つの繰り返し単位のモル比は、１：１である。該高分子蛍光体１０は、ランダム共重合体であり、その末端構造は主に１－ピレニルである。

【化３３】



【化３４】



該高分子蛍光体１０のポリスチレン換算の数平均分子量は、４．２×１０^{3}であった。該高分子蛍光体１０の構造については^{1}Ｈ－ＮＭＲ、ＩＲスペクトルで確認した。

【００６７】

実施例９

＜吸収スペクトル、蛍光スペクトルの測定と蛍光の量子収率の評価＞

高分子蛍光体１～１０は、クロロホルムに容易に溶解させることができた。その０．２％クロロホルム溶液を石英板上にスピンコートして重合体の薄膜を作成した。この薄膜の紫外可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルをそれぞれ島津製作所製自記分光光度計ＵＶ３６５および日立製作所製蛍光分光光度計８５０を用いて測定した。蛍光の量子収率の算出には４１０ｎｍで励起した時の蛍光スペクトルを用いた。蛍光強度は、横軸に波数をとってプロットした蛍光スペクトルの面積を、４１０ｎｍでの吸光度で割ることにより相対値として求めた。高分子蛍光体１～６、９～１０の蛍光は、表１に示すとおり、高分子蛍光体８よりも強かった。

【００６８】

実施例１０

＜示差走査熱量分析（ＤＳＣ）による耐熱性の評価＞

セイコー電子製示差走査熱量分析計ＤＳＣ２００を用いて高分子蛍光体１～１０の熱分析を行った。いずれも高分子の軟化に対応すると思われる吸熱ピークが見られた。その温度を表１に示す。高分子蛍光体１～６、９～１０は、表１に示すとおり、高分子蛍光体７よりも高い温度で吸熱ピークを示した。

【００６９】

【表１】

		蛍光の量子収率（任意単位）	吸熱ピークを示す温度（℃）
実施例１	高分子蛍光体１	９．４	４５．６
実施例２	高分子蛍光体２	１０．５	５７．７
実施例３	高分子蛍光体３	１４．９	４１．６
実施例４	高分子蛍光体４	１０．５	４６．２
実施例５	高分子蛍光体５	７．６	５８．４
実施例６	高分子蛍光体６	５．８	３６．３
実施例７	高分子蛍光体９	１０．６	４６．２
実施例８	高分子蛍光体１０	８．６	２８．７
比較例１	高分子蛍光体７	７．８	９．８
比較例２	高分子蛍光体８	４．６	４２．０

いずれも、強い蛍光と高い軟化温度を有しているのに対し、比較例１の高分子蛍光体７は、蛍光は強いが軟化温度が低く、比較例２の高分子蛍光体８は、軟化温度が高いが、蛍光が弱かった。

【００７０】

実施例１１

＜素子の作成および評価＞

ＥＢ蒸着法によって、２８０ｎｍの厚みでＩＴＯ膜を付けたガラス基板に、ポリビニルカルバゾールの１．０ｗｔ％クロロホルム溶液を用いて、ディッピングにより７０ｎｍの厚みで成膜した。さらに、高分子蛍光体１の１．０ｗｔ％トルエン溶液を用いて、スピンコートにより４０ｎｍの厚みで成膜した。さらに、これを減圧下１２０℃で１時間乾燥した後、電子輸送層として、トリス（８－キノリノール）アルミニウム（Ａｌｑ$_3$）を０．１～０．２ｎｍ／ｓの速度で５０ｎｍ蒸着した。その上に陰極として、リチウム－アルミニウム合金（リチウム濃度：１ｗｔ％）を５０ｎｍ蒸着して、有機ＥＬ素子を作製した。蒸着のときの真空度は、すべて８×１０$^{-6}$ Ｔｏｒｒ以下であった。

【００７１】

高分子蛍光体１の代わりに高分子蛍光体２～６、９～１０をそれぞれ用いて同様にして、有機ＥＬ素子を作製した。得られた素子はいずれも電圧を印加することにより、緑色で明るく発光した。ＥＬピーク波長は、それぞれの高分子蛍光体薄膜の蛍光ピーク波長とほぼ一致しており、高分子蛍光体からのＥＬ発光が確認された。各素子の発光効率と最高輝度を表２に示す。輝度はほぼ電流密度に比例していた。

【００７２】

【表２】

		発光効率 （ｃｄ／Ａ）	最高輝度 （ｃｄ／ｍ^2）
実施例１	高分子蛍光体１	３．４５	１３３４４
実施例２	高分子蛍光体２	２．２４	１３９０８
実施例３	高分子蛍光体３	４．４４	２０７６０
実施例４	高分子蛍光体４	３．２０	１９２６０
実施例５	高分子蛍光体５	２．３７	１０３５２
実施例６	高分子蛍光体６	２．２０	１３０２８
実施例７	高分子蛍光体９	４．２４	１６２５８
実施例８	高分子蛍光体１０	４．４２	１６１２２

【００７３】
実施例１２
＜素子の寿命特性＞
実施例１１で得た素子のうち、実施例１の高分子蛍光体１を用いた素子を窒素雰囲気下、２５ｍＡ／ｃｍ^{2}の定電流で駆動したときの、輝度半減時間と電圧上昇速度を表３に示す。また、実施例１１の方法と同様にして比較例１の高分子蛍光体７を用いた素子を作成し、同じ条件で駆動したときの寿命特性を同時に表３に示す。
【００７４】
【表３】

	輝度半減寿命 (時間)	電圧上昇速度 (Ｖ／時間)
実施例１の高分子蛍光体１	１００	０．０１３
比較例１の高分子蛍光体７	１００	０．０６０

高分子蛍光体１を用いた素子と高分子蛍光体７を用いた素子において、輝度半減時間にはほとんど差がなかったが、電圧上昇速度は高分子蛍光体１を用いた素子の方が小さく、優れていた。
【００７５】
【発明の効果】
本発明の高分子蛍光体は、強い蛍光と熱的安定性を兼ね備えており、有機ＥＬ素子用の材料として優れている。また、該高分子蛍光体を用いた有機ＥＬ素子は、作成が容易で、また優れた発光特性と耐熱性を示すので、バックライトとしての面状光源，フラットパネルディスプレイ等の装置として好ましく使用できる。

フロントページの続き

審査官　渡辺　陽子

(56)参考文献　特表平０８－５１０４８３（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２０９１２０（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－３００５８０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C09K 11/06
H05B 33/14