



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I447143 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：098126902

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 08 月 11 日

(51)Int. Cl. : C08G73/02 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(30)優先權：2008/08/11 日本

2008-207411

(71)申請人：三菱化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (JP)
日本(72)發明人：飯田宏一朗 IIDA, KOICHIRO (JP)；日下晴彥 KUSAKA, HARUHIKO (JP)；遠藤
恭子 ENDO, KYOKO (JP)；李延軍 LI, YANJUN (CN)；岡部一毅 OKABE, KAZUKI
(JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

TW 200413842A

WO 2008/032843A1

審查人員：林佳慧

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：2 共 0 頁

(54)名稱

電荷輸送性聚合物，有機電致發光元件用組成物，有機電致發光元件，有機 EL 顯示器及有機 EL 照明

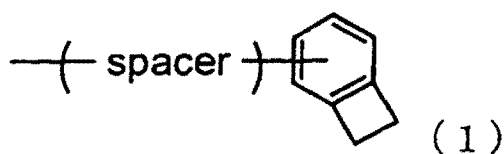
CHARGE-TRANSPORTING POLYMER, COMPOSITION FOR ORGANIC
ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT, ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE(EL) ELEMENT,
ORGANIC EL DISPLAY AND ORGANIC EL LIGHTING

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種電洞輸送能力較高、溶解性及成膜性優異之電荷輸送性聚合物，及含有該電荷輸送性聚合物之有機電致發光元件用組成物。

本發明之課題又在於提供一種電流效率較高、驅動穩定性較高之有機電致發光元件。

本發明之電荷輸送性聚合物之特徵在於，其具有以下述式(1)所表示之基作為側鏈；[化 1]

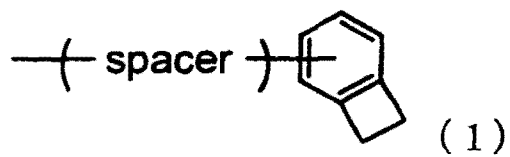


(式(1)中之苯并環丁烯環可具有 1 個或 2 個以上之取代基。又，取代基彼此亦可相互鍵結而形成環。spacer 表示經由 3 個以上之單鍵將苯并環丁烯環與電荷輸送性聚合物之主鏈連結之基)。

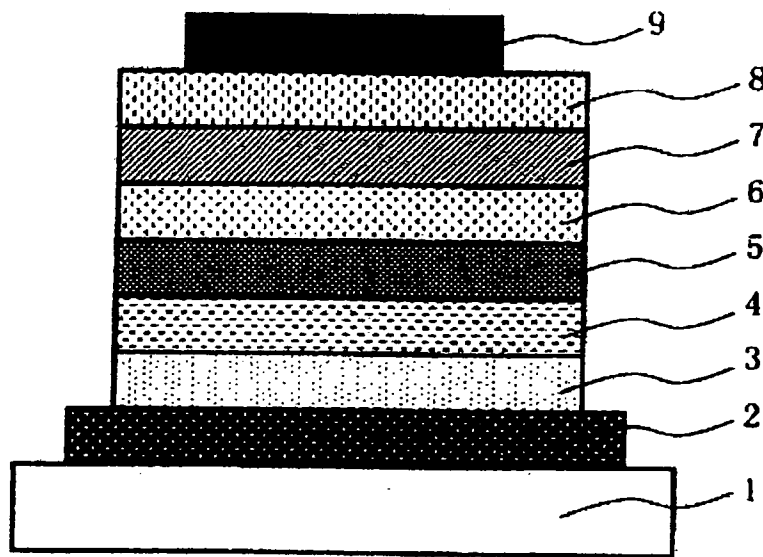
The invention provides a charge-transporting polymer, which shows excellent hole-transporting ability; its solubility leads to a perfect film formation property, and a composition for organic electroluminescence element comprising the same.

The invention also provides an organic electroluminescence element with high performance on a current efficiency and driving stability.

The polymer possesses a charge-transporting property comprising a group represented by the following formula (1) at the side chain :



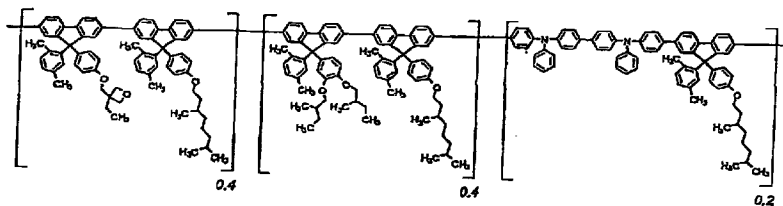
In the formula (1), the benzocyclobutene ring may have one, or two or more substituents, and the substituents bind to each other to form a ring ; the spacer represents a group connecting the benzocyclobutene ring to a main chain of the charge-transporting polymer via three or more single bonds.



- 1 . . . 基板
- 2 . . . 陽極
- 3 . . . 電洞注入層
- 4 . . . 電洞輸送層
- 5 . . . 發光層
- 6 . . . 電洞阻擋層
- 7 . . . 電子輸送層
- 8 . . . 電子注入層
- 9 . . . 陰極

圖 1

[化 1]



發明專利說明書

雙面影印

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：098126902

※申請日：98/08/11

※IPC 分類：G06F 17/2 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01L 51/00 (2006.01)

電荷輸送性聚合物，有機電致發光元件用組成物，有機電致發光元件，有機 EL 顯示器及有機 EL 照明

CHARGE-TRANSPORTING POLYMER, COMPOSITION FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT, ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE(EL) ELEMENT, ORGANIC EL DISPLAY AND ORGANIC EL LIGHTING

二、中文發明摘要：

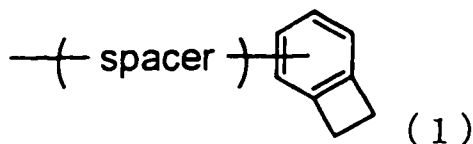
本發明之課題在於提供一種電洞輸送能力較高、溶解性及成膜性優異之電荷輸送性聚合物，及含有該電荷輸送性聚合物之有機電致發光元件用組成物。

本發明之課題又在於提供一種電流效率較高、驅動穩定性較高之有機電致發光元件。

本發明之電荷輸送性聚合物之特徵在於，其具有以下述式

(1)所表示之基作為側鏈；

[化 1]



(式(1)中之苯并環丁烯環可具有 1 個或 2 個以上之取代基。

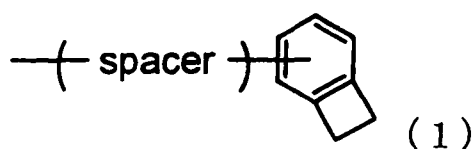
又，取代基彼此亦可相互鍵結而形成環。spacer 表示經由 3 個以上之單鍵將苯并環丁烯環與電荷輸送性聚合物之主鏈連結之基)。

三、英文發明摘要：

The invention provides a charge-transporting polymer, which shows excellent hole-transporting ability ; its solubility leads to a perfect film formation property, and a composition for organic electroluminescence element comprising the same.

The invention also provides an organic electroluminescence element with high performance on a current efficiency and driving stability.

The polymer possesses a charge-transporting property comprising a group represented by the following formula (1) at the side chain :



In the formula (1), the benzocyclobutene ring may have one, or two or more substituents, and the substituents bind to each other to form a ring ; the spacer represents a group connecting the benzocyclobutene ring to a main chain of the charge-transporting polymer via three or more single bonds.

四、指定代表圖：

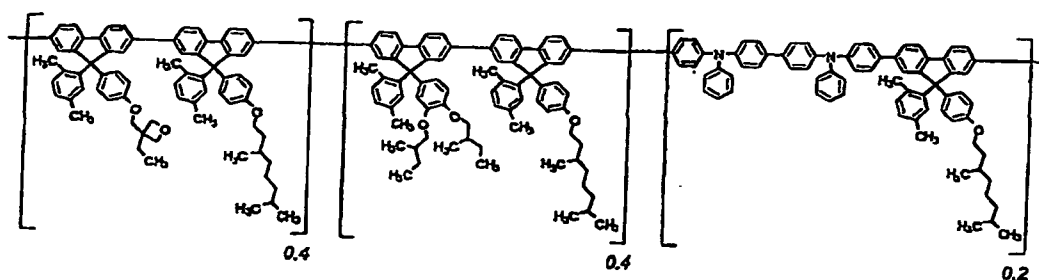
(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 電洞注入層
- 4 電洞輸送層
- 5 發光層
- 6 電洞阻擋層
- 7 電子輸送層
- 8 電子注入層
- 9 陰極

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

[化 1]



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種電荷輸送性聚合物，含有該電荷輸送性聚合物之有機電致發光元件用組成物，及具有使該電荷輸送性聚合物交聯而形成之層的電流效率較高、驅動壽命較長之有機電致發光元件。

【先前技術】

近年來，對使用有機薄膜之電致發光元件(有機電致發光元件)正在進行開發。作為有機電致發光元件中之有機薄膜之形成方法，可舉出真空蒸鍍法與濕式成膜法。

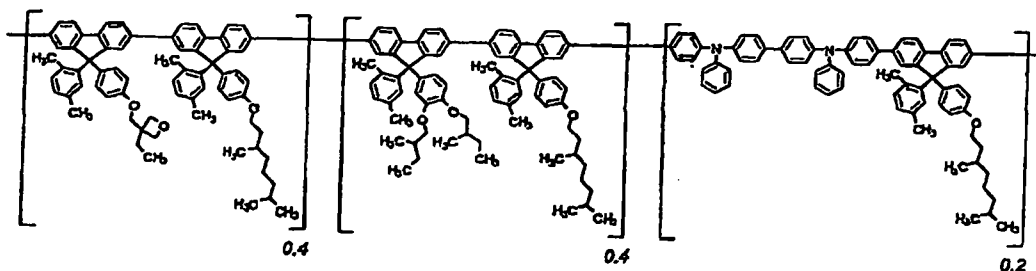
真空蒸鍍法容易進行積層化，因此具有容易對自陽極及/或陰極之電荷注入加以改善、將激發器(exciter)封入於發光層中之優點。濕式成膜法具有無需真空製程、容易實現大面積化、容易於一層(組成物)中混合入具有各種功能之數種材料等的優點。

然而，濕式成膜法由於難以進行積層化，因此與由真空蒸鍍法所製成之元件相較之下，驅動穩定性較差，現狀為除了一部份以外並無法達到實用水準。尤其係利用濕式成膜法之積層化，雖使用有機溶劑與水系溶劑等可積層兩層，但難以進行三層以上之積層化。

為了解決上述積層化之問題，專利文獻 1 中提出有如下述般具有氧雜環丁烷基作為交聯性基之聚合物，且揭示有塗佈

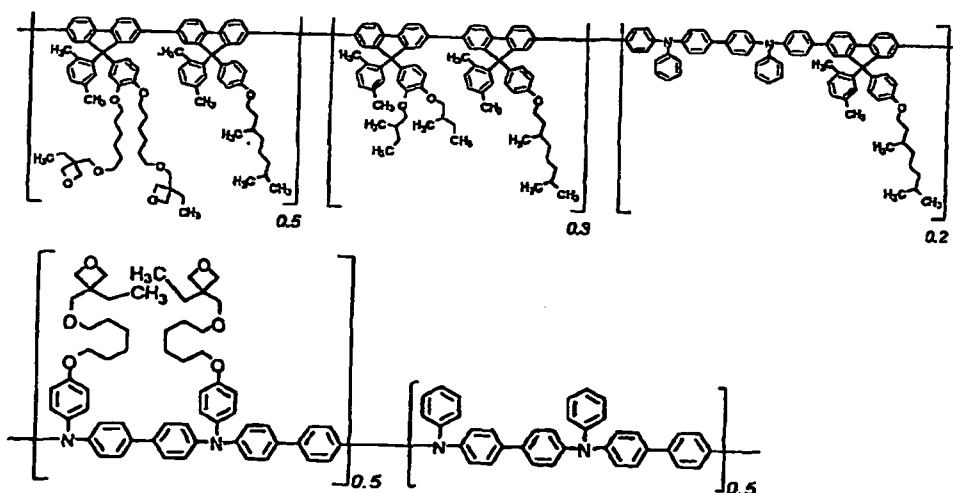
該聚合物並使氧雜環丁烷基反應而成之層。該文獻揭示如下主旨：由於上述層不溶於有機溶劑中，因此可於該層上積層其他層。然而，藉由該方法所獲得之元件存在下述問題：一定電流通電時之驅動電壓上升、或通電時之亮度穩定性下降，驅動壽命較短。進而，該方法亦存在並未形成平坦之層，所獲得之元件之發光面並不均勻之問題。

[化 1]



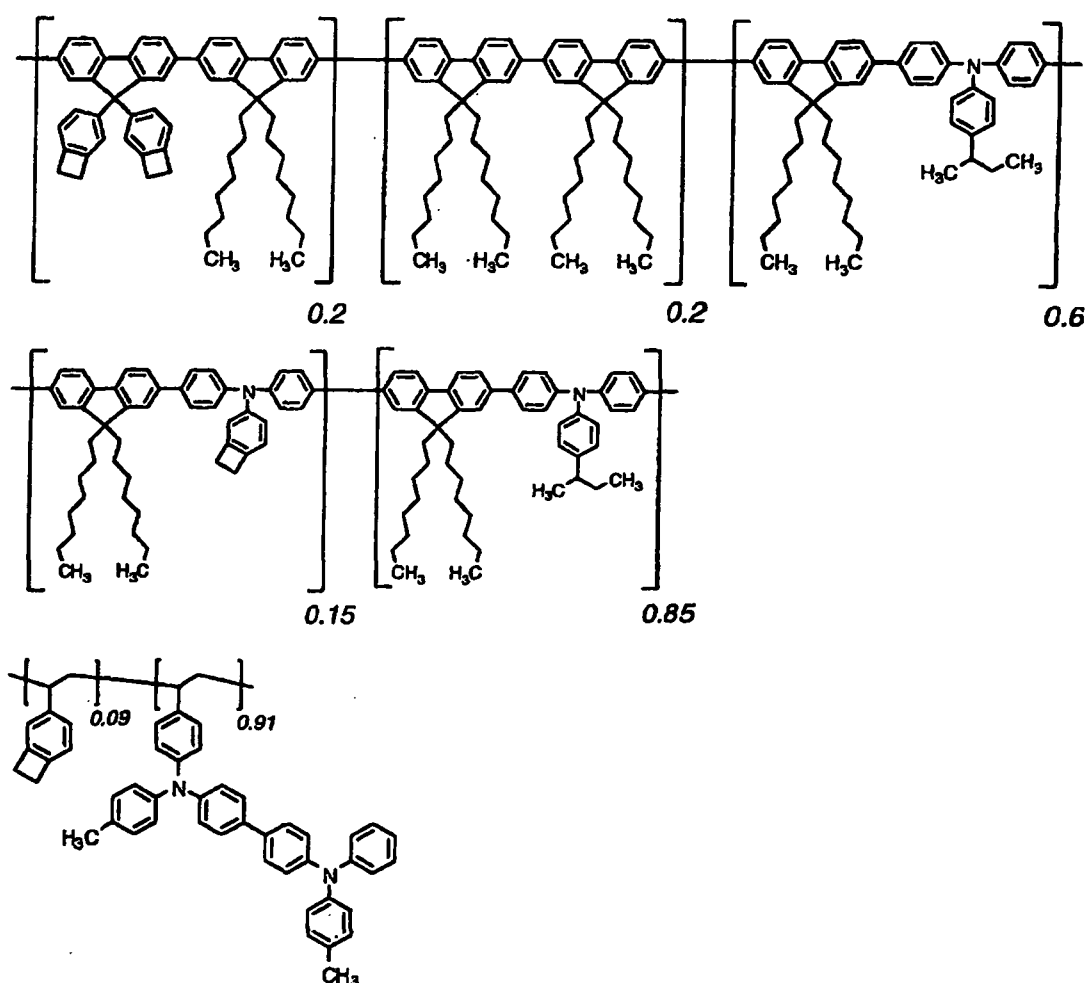
又，專利文獻 1 及非專利文獻 1 中揭示有於電荷輸送性聚合物之主鏈上經由間隔基而鍵結有氧雜環丁烷基之以下述構造所表示之電荷輸送性聚合物。然而，使用該等聚合物所形成之元件存在驅動壽命變短之問題。

[化 2]



另一方面，專利文獻 2、專利文獻 3 及非專利文獻 2 中揭示有如下述般具有源於苯并環丁烯環之基作為交聯性基之聚合物。然而，該等聚合物存在所獲得之元件之驅動電壓上升且驅動壽命較短的問題。又，亦存在發光面不均勻，或所獲得之元件之電流效率下降之問題。

[化 3]



根據以上內容，而期望開發出發光面均勻、電力效率較高、驅動電壓較低、而且驅動壽命較長之有機電致發光元件。

[專利文獻 1]國際公開第 2002/10129 號公報

[專利文獻 2]國際公開第 2008/032843 號公報

[專利文獻 3]國際公開第 2008/038747 號公報

[非專利文獻 1]Macromolecules 2006 年，39 卷，8911 頁

[非專利文獻 2]Chemistry of materials 2007 年，19 卷，
4827 頁

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

本發明之課題在於提供一種發光面均勻、電力效率較高、
驅動電壓較低、而且驅動壽命較長之有機電致發光元件。

(解決問題之手段)

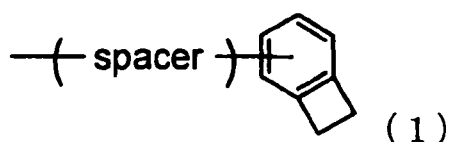
本發明者等人為了解決上述課題而潛心研究，結果發現，
使用具有氧雜環丁烷基等陽離子聚合性基之化合物所形成
之層，未反應之陽離子聚合性基或交聯反應起始劑於通電時
會分解，由此會對元件特性造成不良影響。

又，發現聚合物主鏈之凝聚會影響成膜性及膜之平坦性。

因此，鑒於該等見解而嘗試進行了分子設計，結果發現，
若係於側鏈上具有以下述式(1)所表示之基之電荷輸送性聚
合物，則上述影響不存在，可獲得電力效率較高、驅動電壓
較低、而且驅動壽命較長之元件，從而達成本發明。

亦即，本發明係關於一種以於側鏈上具有以下述式(1)所
表示之基作為特徵的電荷輸送性聚合物及使用其而成之有
機電致發光元件用組成物、有機電致發光元件暨有機 EL 顯
示器及有機 EL 照明。

[化 4]

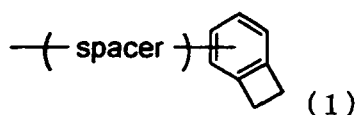


(式(1)中之苯并環丁烯環可具有 1 個或 2 個以上之取代基；又，取代基彼此亦可相互鍵結而形成環；於電荷輸送性聚合物在 1 分子中具有數個以上述式(1)所表示之基之情況下，數個以上述式(1)所表示之基可相同亦可不同)。

以下述出本發明之構成。

[1]一種電荷輸送性聚合物，其特徵在於，其具有以下述式(1)所表示之基作為側鏈。

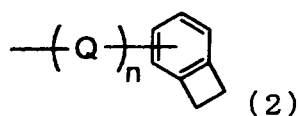
[化 5]



(式(1)中之苯并環丁烯環可具有 1 個或 2 個以上之取代基。又，取代基彼此亦可相互鍵結而形成環。spacer 表示經由 3 個以上之單鍵將苯并環丁烯環與電荷輸送性聚合物之主鏈連結之基)。

[2]如上述[1]之電荷輸送性聚合物，其中，以上述式(1)所表示之基係以下述式(2)所表示之基。

[化 6]



(式(2)中，2 價之基 Q 表示自以 $-CR^1R^2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR^3-$

及-S-所組成之群組中選擇之基， n 表示 2 以上、30 以下之自然數。

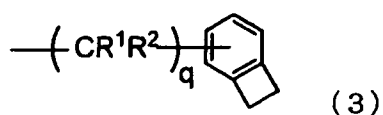
$R^1 \sim R^3$ 分別獨立，表示氫原子或可具有取代基之烷基。

又， n 個 Q 可相同亦可不同。

又，式(2)中之苯并環丁烯環除了 2 價之基 Q 以外亦可具有取代基)。

[3]如上述[2]之電荷輸送性聚合物，其中，以上述式(2)所表示之基係以下述式(3)所表示之基。

[化 7]



(式中， R^1 及 R^2 分別獨立，表示氫原子或可具有取代基之烷基， q 表示 2 以上、30 以下之自然數。

又， q 個 R^1 及 R^2 分別獨立，可相同亦可不同。

又，式(3)中之苯并環丁烯環除了 $-(\text{CR}^1\text{R}^2)_q$ -基以外亦可具有取代基)。

[4]如上述[1]至[3]中任一項之電荷輸送性聚合物，其中，含有源於三芳基胺構造之 1 價以上之基作為部分構造。

[5]如上述[1]至[4]中任一項之電荷輸送性聚合物，其中，含有源於萸環之 1 價以上之基作為部分構造。

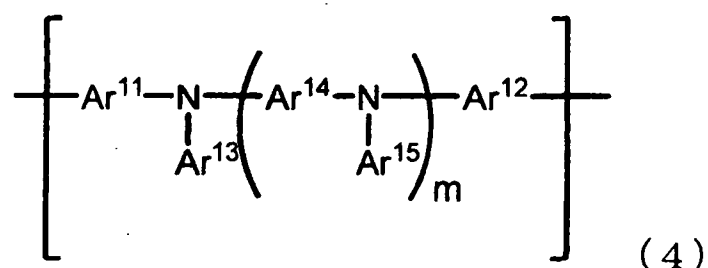
[6]如上述[1]至[5]中任一項之電荷輸送性聚合物，其中，重量平均分子量(M_w)為 20,000 以上，分散度(M_w/M_n)為 2.5

以下。

(其中，Mn 表示數量平均分子量)。

[7]如上述[1]至[6]中任一項之電荷輸送性聚合物，其中，含有以下述式(4)所表示之重複單位。

[化 8]



(式中，m 表示 0~3 之整數，

Ar¹¹、及 Ar¹² 分別獨立，表示直接鍵結、可具有取代基之芳香族烴基或可具有取代基之芳香族雜環基，

Ar¹³~Ar¹⁵ 分別獨立，表示可具有取代基之芳香族烴基或可具有取代基之芳香族雜環基。

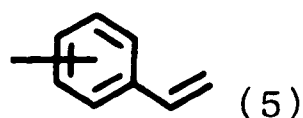
其中，Ar¹¹ 及 Ar¹² 不同時為直接鍵結)。

[8]如上述[1]至[7]中任一項之電荷輸送性聚合物，其中，每 1,000 分子量具有 0.01 個以上、3 個以下之以上述式(1)所表示之基。

(其中，分子量係自該電荷輸送性聚合物中除去其末端基，並根據投入單體之莫耳比及構造式而算出之值)。

[9]如上述[1]至[8]中任一項之電荷輸送性聚合物，其中，具有以下述式(5)所表示之基。

[化 9]



(式(5)中，苯乙烯基可具有 1 個或 2 個以上之取代基。又，取代基彼此亦可鍵結而形成環)。

[10]一種有機電致發光元件用組成物，其特徵在於，其含有上述[1]至[9]中任一項之電荷輸送性聚合物及溶劑。

[11]如上述[10]之有機電致發光元件用組成物，其中，進而含有電子受體性化合物。

[12]一種有機電致發光元件，其係於基板上具有陽極、陰極及該陽極與該陰極之間之有機層者，其特徵在於，該有機層包含使用上述[10]或[11]之有機電致發光元件用組成物進行塗佈後，使上述電荷輸送性聚合物交聯而形成之層。

[13]如上述[12]之有機電致發光元件，其中，使電荷輸送性聚合物交聯而形成之層係電洞注入層及電洞輸送層中之至少一者。

[14]如上述[12]或[13]之有機電致發光元件，其中，具有電洞注入層、電洞輸送層及發光層之有機電致發光元件中，電洞注入層、電洞輸送層及發光層均藉由濕式成膜法形成。

[15]一種有機 EL 顯示器，其特徵在於，其包含上述[12]至[14]中任一項之有機電致發光元件。

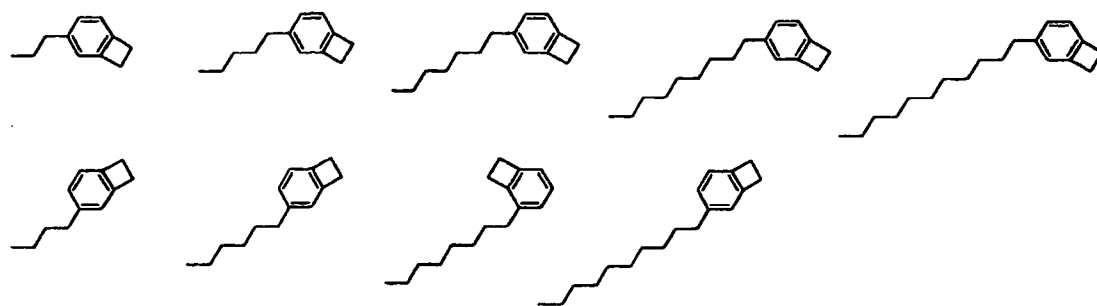
[16]一種有機 EL 照明，其特徵在於，其包含上述[12]至[14]

中任一項之有機電致發光元件。

[17]一種電荷輸送性聚合物，其特徵在於，其含有自下述
 <以式(1)所表示之基群組 A> 中選擇之基作為側鏈。

<以式(1)所表示之基群組 A>

[化 10]



(發明之效果)

本發明之電荷輸送性聚合物係電洞輸送能力較高，相對於有機溶劑之溶解性、成膜性及電化學穩定性優異，而且進行交聯反應時無需交聯反應起始劑。

又，使用含有本發明之電荷輸送性聚合物之有機電致發光元件用組成物進行濕式成膜後，使電荷輸送性聚合物交聯而獲得之層(交聯層)難溶於有機溶劑，不會產生龜裂等，可獲得平坦之層。

因此，具有下述層之有機電致發光元件可實現大面積化，即，上述層係使用含有本發明之電荷輸送性聚合物之有機電致發光元件用組成物進行濕式成膜後，使電荷輸送性聚合物交聯而獲得之層。

根據具有本發明之交聯層之有機電致發光元件，電力效率

較高、驅動電壓較低、而且驅動壽命較長。

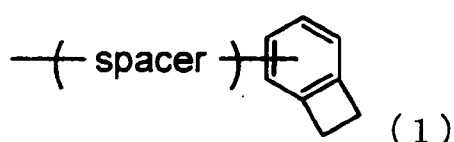
【實施方式】

以下，就本發明之實施形態加以詳細說明，但以下記載之構成要件之說明係本發明之實施態樣之一例(代表例)，本發明只要不超出其要旨則並不特別限定於該等內容。

<電荷輸送性聚合物>

本發明之電荷輸送性聚合物係具有以下述式(1)所表示之基作為側鏈之電荷輸送性聚合物。

[化 11]

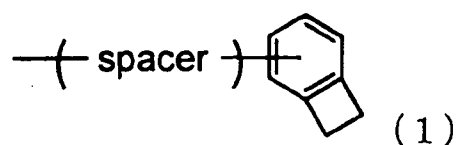


(式(1)中之苯并環丁烯環可具有 1 個或 2 個以上之取代基。又，取代基彼此亦可相互鍵結而形成環。spacer 表示經由 3 個以上之單鍵將苯并環丁烯環與電荷輸送性聚合物之主鏈連結之基。於電荷輸送性聚合物在 1 分子中具有數個以上述式(1)所表示之基之情況下，數個以上述式(1)所表示之基可相同亦可不同)。

[1.關於以式(1)所表示之基]

本發明係關於一種經由間隔基而鍵結有源於可具有取代基之苯并環丁烯環之基作為側鏈的電荷輸送聚合物。具體而言係一種具有以下述式(1)所表示之基作為側鏈之電荷輸送性聚合物。

[化 12]



(式(1)中之苯并環丁烯環可具有 1 個或 2 個以上之取代基。又，取代基彼此亦可相互鍵結而形成環。spacer 表示經由 3 個以上之單鍵將苯并環丁烯環與電荷輸送性聚合物之主鏈連結之基。於電荷輸送性聚合物在 1 分子中具有數個以上述式(1)所表示之基之情況下，數個以上述式(1)所表示之基可相同亦可不同)。

本發明中之 spacer(以下稱為「間隔基」)係指經由通常為 3 個以上之單鍵將苯并環丁烯環與電荷輸送性聚合物之主鏈連結之基。

間隔基所具有之單鍵數通常為 3 個以上、較佳為 4 個以上，且通常為 30 個以下、較佳為 20 個以下。

若為上述範圍內，則難以引起膜之龜裂或聚合物主鏈之凝聚，電荷輸送能力或耐熱性良好。

(1-1.關於式(1)中之苯并環丁烯環可具有之取代基)

式(1)中之苯并環丁烯環除了間隔基以外亦可具有取代基，作為可具有之取代基，例如可舉出後述之[取代基群組 Z]項中所記載者。

又，就由取代基所引起之立體障礙、或由取代基之電子效果所引起之交聯反應時之影響較小的方面而言，較佳為式(1)

中之苯并環丁烯環除了間隔基以外不具有取代基。

再者，具有取代基之情況下，為了提高交聯前之溶解性，較佳為不形成環；另一方面，為了提高耐熱性，較佳為形成環。

(1-2.關於式(1)之分子量)

以式(1)所表示之基之分子量亦包含其取代基，通常為 130 以上且通常為 500 以下，較佳為 300 以下。

若為上述範圍內，則就進行交聯反應時膜不易龜裂、聚合物主鏈不易凝聚、且不會對電荷輸送能力造成影響之方面而言較佳。

(1-3.關於以式(1)所表示之基之交聯方法)

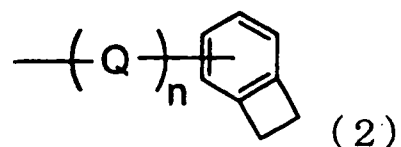
以式(1)所表示之基通常係用作交聯性基。此處所謂「交聯性基」，係指與位於附近之其他分子的相同或不同之基反應，生成新穎的化學鍵之基。例如可舉出：藉由熱及/或活性能量射線之照射，與位於附近之其他分子的相同或不同之基反應，生成新穎的化學鍵之基。關於使以式(1)所表示之基交聯之方式，係與後述之〈有機電致發光元件〉[成膜方法]項中記載之方式相同。

[2.關於式(2)]

上述式(1)係於將本發明之電荷輸送性聚合物進行加熱而發生交聯反應時，可自由移動作為反應部位之苯并環丁烯環，就有效進行交聯反應之方面，且就交聯反應後，已交聯

之主鏈彼此充分地分離，而不易引起凝聚或龜裂之方面而言，以上述式(1)所表示之基較佳為以下述式(2)所表示之基。

[化 13]



(式(2)中，2 價之基 Q 表示自以 $-\text{CR}^1\text{R}^2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}^3-$ 及 $-\text{S}-$ 所組成之群組中選擇之基，n 表示 2 以上、30 以下之自然數。

$\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 分別獨立，表示氫原子或可具有取代基之烷基。

又，n 個 Q 可相同亦可不同。

又，式(2)中之苯并環丁烯環除了 2 價之基 Q 以外亦可具有取代基。

於電荷輸送性聚合物在 1 分子中具有數個以上述式(2)所表示之基之情況下，數個以上述式(2)所表示之基可相同亦可不同)。

(2-1.關於 Q)

就加熱時苯并環丁烯環可自由移動之方面、交聯反應後可將已交聯之主鏈彼此充分地分離之方面而言，式(2)中，2 價之基 Q 表示自以 $-\text{CR}^1\text{R}^2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}^3-$ 及 $-\text{S}-$ 所組成之群組中選擇之基。其中，就電氣耐久性優異之方面而言，較佳為包含 $-\text{CR}^1\text{R}^2-$ 。

再者，n 個 Q 可彼此相同亦可不同。

(2-2. 關於 $R^1 \sim R^3$)

式(2)中之 $R^1 \sim R^3$ 為氫原子或可具有取代基之烷基，作為烷基，可為直鏈狀、支鏈狀或環狀之任一種。

又，於 $R^1 \sim R^3$ 為可具有取代基之烷基之情況下，可舉出：碳數亦包含其取代基而通常為 1 以上且通常為 20 以下、較佳為 10 以下者。作為具體例，可舉出：甲基、乙基、正丙基、2-丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、環己基等，其中較佳為甲基、乙基。

對於 $R^1 \sim R^3$ ，就進一步提高電荷輸送能力之方面，又，就進行交聯反應時膜不易龜裂或聚合物主鏈不易凝聚之方面而言，較佳為氫原子。

又，於 $R^1 \sim R^3$ 為烷基之情況下，作為該烷基可具有之取代基，可舉出：烷基、烷氧基、源於苯并環丁烯環之基。

(2-3. 關於 n)

n 表示自然數，通常為 2 以上、較佳為 4 以上，且通常為 30 以下、較佳為 20 以下。

若低於該下限值，則存在進行交聯反應時膜容易龜裂或聚合物主鏈容易凝聚之虞；又，若超過該上限值，則存在電荷輸送能力下降或耐熱性下降之情況。

(2-4. 關於式(2)中之苯并環丁烯環除了 2 價之基 Q 以外可具有之取代基)

式(2)中之苯并環丁烯環除了 2 價之基 Q 以外亦可具有取

代基，作為可具有之取代基，係與上述(1-1.關於式(1)中之苯并環丁烯環可具有之取代基)之情況相同。又，較佳態樣亦相同。

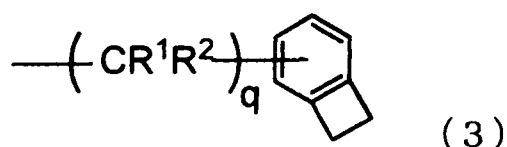
(2-5.關於式(2)之分子量)

式(2)之分子量係與上述(1-2.關於式(1)之分子量)項中所記載者相同。又，較佳態樣亦相同。

[3.關於式(3)]

就電氣耐久性優異之方面而言，以上述式(2)所表示之基較佳為以下述式(3)所表示之基。

[化 14]



(式(3)中， R^1 及 R^2 分別獨立，表示氫原子或可具有取代基之烷基， q 表示 2 以上、30 以下之自然數。

又， q 個 R^1 及 R^2 分別獨立，可相同亦可不同。

於電荷輸送性聚合物在 1 分子中具有數個以上述式(3)所表示之基之情況下，數個以上述式(3)所表示之基可相同亦可不同。

又，式(3)中之苯并環丁烯環除了 $-(\text{CR}^1\text{R}^2)_q$ -基以外亦可具有取代基)。

(3-1.關於 R^1 及 R^2)

式(3)中之 R^1 及 R^2 係與上述(2-2.關於 $R^1 \sim R^3$)項中記載之

R^1 及 R^2 相同。又，較佳態樣亦相同。

(3-2.關於 q)

q 表示 2 以上、30 以下之自然數。

上述 q 係與(2-3.關於 n)項中記載之 n 相同。較佳態樣亦相同。

(3-3.關於式(3)中之苯并環丁烯環除了 $-(CR^1R^2)_q$ -基以外可具有之取代基)

式(3)中之苯并環丁烯環除了 $-(CR^1R^2)_q$ -基以外亦可具有取代基，作為可具有之取代基，係與上述(2-4.關於式(2)中之苯并環丁烯環除了 2 價之基 Q 以外可具有之取代基)項中記載者相同。又，較佳態樣亦相同。

(3-4.關於以式(3)所表示之基之分子量)

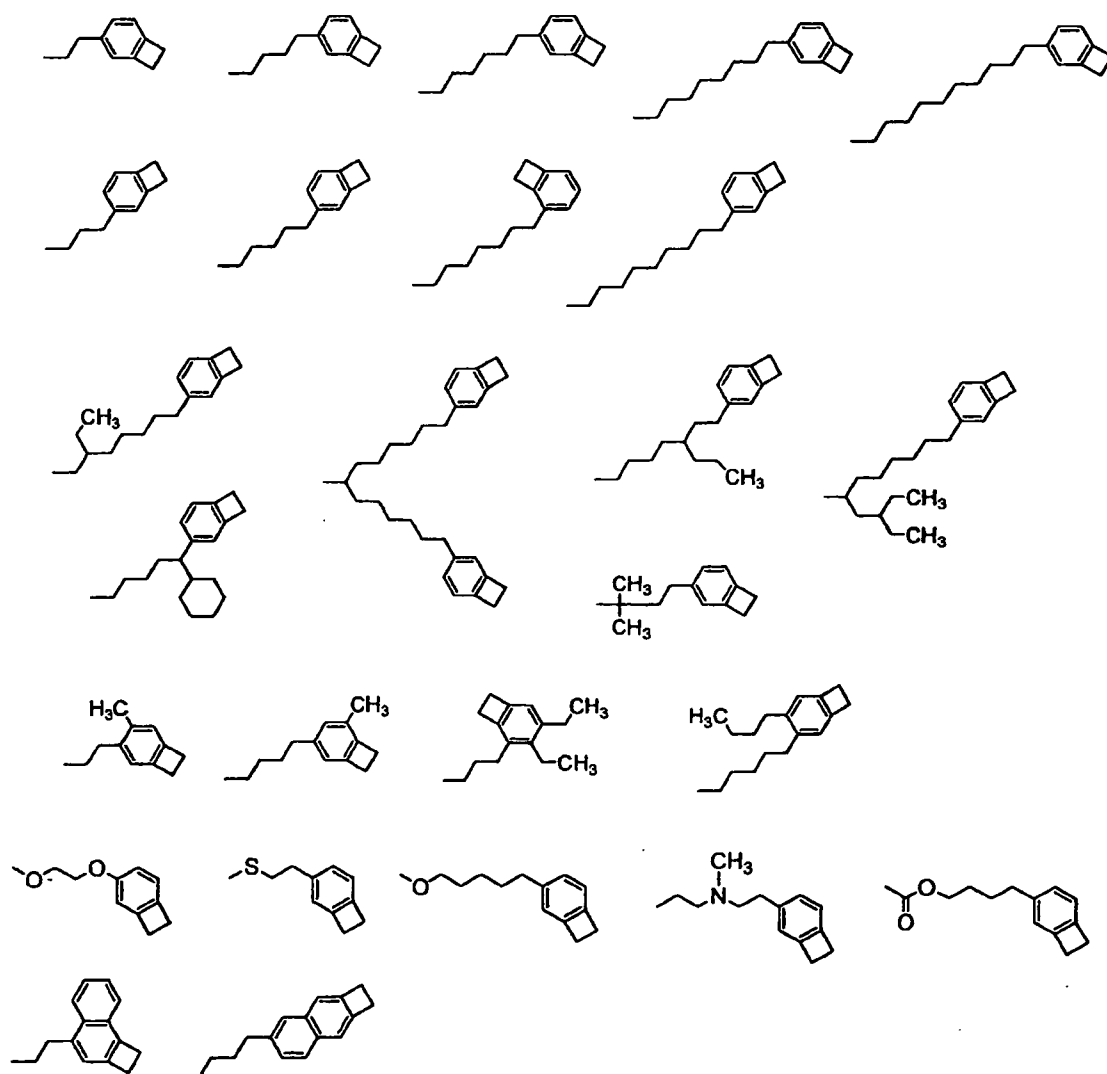
以式(3)所表示之基之分子量係與上述(2-5.關於式(2)之分子量)項中記載者相同。又，較佳態樣亦相同。

再者，以上述式(3)所表示之基係於電荷輸送性聚合物中可鍵結於後述之適合於電荷輸送之部分構造、或該適合於電荷輸送之部分構造以外之構造。

以下述出以式(1)所表示之基之具體例，但本發明並不限於該等具體例。

[以式(1)所表示之基之具體例]

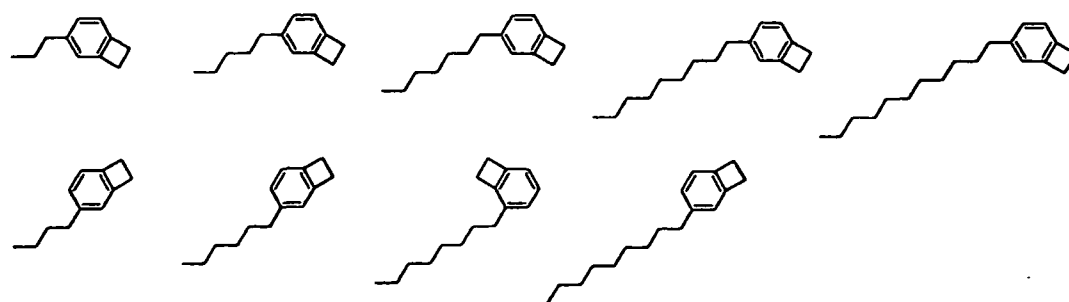
[化 15]



上述式(1)之具體例中，就熱及電化學穩定性優異之方面而言，尤佳為下述〈以式(1)所表示之基群組 A〉。

〈以式(1)所表示之基群組 A〉

[化 16]



[4.關於電荷輸送性聚合物]

本發明之電荷輸送性聚合物之重量平均分子量(M_w)通常為 3,000,000 以下、較佳為 1,000,000 以下、更佳為 500,000 以下、進而更佳為 200,000 以下，且通常為 1,000 以上、較佳為 2,500 以上、更佳為 5,000 以上、進而更佳為 20,000 以上。

若重量平均分子量超過該上限值，則存在由於相對於溶劑之溶解性下降而導致成膜性受損之虞。又，若重量平均分子量低於該下限值，則存在由於電荷輸送性聚合物之玻璃轉移溫度、熔點及氣化溫度下降而導致耐熱性下降之情況。

又，本發明之電荷輸送性聚合物之數量平均分子量(M_n)通常為 2,500,000 以下、較佳為 750,000 以下、更佳為 400,000 以下，且通常為 500 以上、較佳為 1,500 以上、更佳為 3,000 以上。

進而，本發明之電荷輸送性聚合物之分散度(M_w/M_n)較佳為 3.5 以下、更佳為 2.5 以下、尤佳為 2.0 以下。再者，由於分散度係值越小則越佳，因此下限值較理想為 1。若該電荷輸送性聚合物之分散度為上述範圍內，則容易進行純化，而且相對於溶劑之溶解性及電荷輸送能力良好。

通常，該重量平均分子量可藉由 SEC(尺寸排除層析法)測定而決定。SEC 測定中，越為高分子量成分則洗提時間越短，越為低分子量成分則洗提時間越長，使用根據分子量已知之聚苯乙烯(標準試料)之洗提時間所算出之校準曲線，將

樣品之洗提時間換算為分子量，藉此可算出重量平均分子量。

[5.電荷輸送性聚合物之構造]

本發明之電荷輸送性聚合物係指輸送電荷(電子及/或電洞)之聚合物。使該電荷輸送性聚合物成膜而獲得之電荷輸送層係承擔下述功能中之任一種以上之層：(A)自鄰接之層接受電荷(電子及/或電洞)、(B)使電荷(電子及/或電洞)在層內遷移、(C)向鄰接之層傳送電荷(電子及/或電洞)。

更具體而言，本發明之電荷輸送性聚合物係指具有 1 種或 2 種以上之重複單位之聚合物，且至少具有適合於電荷輸送之部分構造。再者，以上述式(1)所表示之基可鍵結於該適合於電荷輸送之部分構造，亦可鍵結於該適合於電荷輸送之部分構造以外之構造。又，較佳為本發明之電荷輸送性聚合物係適合於電荷輸送之部分構造中的至少一部分於側鏈上具有以上述式(1)所表示之基的聚合物。

作為適合於電荷輸送之部分構造，例如可舉出源於：三芳基胺構造、呋唑環、二苯并噻吩環、噻吩環、蔥環、萘環、二苯并呋喃環、茈環、啡啉環、啡啉環等 3 環以上之芳香族環構造；吡啶環、吡啶環、三吡啶環、喹啉環、噻吩環、噻咯環、咪唑環、吡唑環、呋二唑環、苯并噻二唑環等芳香族雜環構造；及金屬錯合物構造等的 1 價以上之基。

將本發明之電荷輸送性聚合物用作電洞輸送性聚合物之

情況下，較佳為含有上述適合於電荷輸送之部分構造中尤其係三芳基胺構造、呋唑環、二苯并噻吩環、噻吩環、蔥環、萸環、茈環、啡啶環、啡啉環等 3 環以上之芳香族環構造等之聚合物。

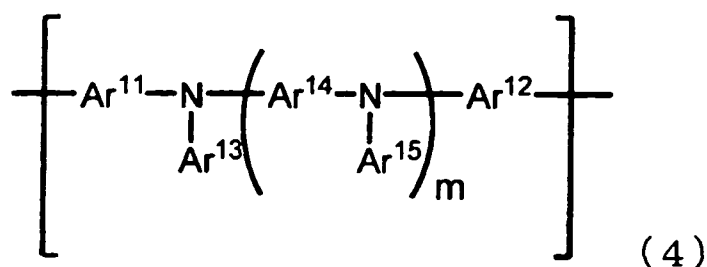
進而，含有源於三芳基胺構造及/或萸環之 1 價以上之基，就本發明之電荷輸送性聚合物之 HOMO(最高佔據分子軌域)及/或 LUMO(最低佔據分子軌域)適度非定域化、使電化學穩定性及電荷輸送能力提高之方面而言較佳。

本發明之電荷輸送性聚合物中主鏈整體地或部分地共軛係有助於提高電荷輸送能力。

(5-1.關於式(4))

本發明之電荷輸送性聚合物較佳為含有三芳基胺構造、更具體為以下述式(4)所表示之重複單位。再者，以上述式(1)所表示之基可鍵結於下述式(4)中之 $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{15}$ 中之任一者，又，亦可鍵結於電荷輸送材性聚合物中之式(4)以外之部分。

[化 17]



(式中，m 表示 0~3 之整數，

Ar^{11} 及 Ar^{12} 分別獨立，表示直接鍵結、2 價之可具有取代

基之芳香族烴基或可具有取代基之芳香族雜環基， $\text{Ar}^{13} \sim \text{Ar}^{15}$ 分別獨立，表示可具有取代基之芳香族烴基或可具有取代基之芳香族雜環基。 Ar^{13} 及 Ar^{15} 表示 1 價之基， Ar^{14} 表示 2 價之基。

其中， Ar^{11} 及 Ar^{12} 不同時為直接鍵結)。

(5-1-1.關於 $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{15}$)

式(4)中， Ar^{11} 及 Ar^{12} 分別獨立，表示直接鍵結、可具有取代基之芳香族烴基、或可具有取代基之芳香族雜環基， $\text{Ar}^{13} \sim \text{Ar}^{15}$ 分別獨立，表示可具有取代基之芳香族烴基或可具有取代基之芳香族雜環基。

作為可具有取代基之芳香族烴基，例如可舉出：源於苯環、萘環、蒽環、菲環、芘環、稠四苯環、芑環、苯并芑環、蒽環、聯伸三苯環、茈環、螢蒽環、萘環等 6 員環之單環或 2~5 稠環之基。

作為可具有取代基之芳香族雜環基，例如可舉出：源於呋喃環、苯并呋喃環、噻吩環、苯并噻吩環、吡咯環、吡唑環、咪唑環、𪔐二唑環、引哚環、咔唑環、吡咯并咪唑環、吡咯并吡唑環、吡咯并吡咯環、噻吩并吡咯環、噻吩并噻吩環、呋喃并吡咯環、呋喃并呋喃環、噻吩并呋喃環、苯并異𪔐唑環、苯并異噻唑環、苯并咪唑環、吡啶環、吡嗪環、喹啉環、嘧啶環、三嗪環、喹啉環、異喹啉環、吡啶環、喹𪔐啉環、啡啶環、苯并咪唑環、𪔐啶環、喹啉環、喹啉酮環、萘

環等 5 或 6 員環之單環或 2~4 稠環之基。

於相對於溶劑之溶解性及耐熱性方面而言， $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{15}$ 較佳為分別獨立，為源於自以苯環、萘環、蒽環、菲環、聯伸三苯環、芘環、噻吩環、吡啶環、第環所組成之群組中選擇之環的基。

又，作為 $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{15}$ ，亦較佳為藉由直接鍵結或 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基而連結有自上述群組中選擇的 1 種或 2 種以上之環之基，更佳為源於聯苯基及聯三苯基之基。

作為上述可具有取代基之芳香族烴基及可具有取代基之芳香族雜環基可具有之取代基，例如可舉出後述[取代基群組 Z]中記載之基。

[取代基群組 Z]

甲基、乙基等較佳為碳數 1~24、更佳為碳數 1~12 之烷基；

乙烯基等較佳為碳數 2~24、更佳為碳數 2~12 之烯基；

乙炔基等較佳為碳數 2~24、更佳為碳數 2~12 之炔基；

甲氧基、乙氧基等較佳為碳數 1~24、更佳為碳數 1~12 之烷氧基；

苯氧基、萘氧基、吡啶氧基等較佳為碳數 4~36、更佳為碳數 5~24 之芳氧基；

甲氧基羰基、乙氧基羰基等較佳為碳數 2~24、更佳為碳數 2~12 之烷氧基羰基；

二甲基胺基、二乙基胺基等較佳為碳數 2~24、更佳為碳

數 2~12 之二烷基胺基；

二苯基胺基、二甲苯基胺基、N-呋唑基等較佳為碳數 10~36、更佳為碳數 12~24 之二芳基胺基；

苯基甲基胺基等較佳為碳數 6~36、更佳為碳數 7~24 之芳基烷基胺基；

乙醯基、苯甲醯基等較佳為碳數 2~24、較佳為碳數 2~12 之醯基；

氟原子、氯原子等鹵素原子；

三氟甲基等較佳為碳數 1~12、更佳為碳數 1~6 之鹵烷基；

甲硫基、乙硫基等較佳為碳數 1~24、更佳為碳數 1~12 之烷硫基；

苯硫基、萘硫基、吡啶硫基等較佳為碳數 4~36、更佳為碳數 5~24 之芳硫基；

三甲基矽烷基、三苯基矽烷基等較佳為碳數 2~36、更佳為碳數 3~24 之矽烷基；

三甲基矽烷氧基、三苯基矽烷氧基等較佳為碳數 2~36、更佳為碳數 3~24 之矽烷氧基；

氰基；

苯基、萘基等較佳為碳數 6~36、更佳為碳數 6~24 之芳香族烴基；

噻吩基、吡啶基等較佳為碳數 3~36、更佳為碳數 4~24 之芳香族雜環基。

上述各取代基亦可進一步具有取代基，作為其例，可舉出上述取代基群組 Z 中所例示之基。

作為 $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{15}$ 之芳香族烴基及芳香族雜環基除了後述之不溶性基以外可具有的取代基之分子量，包含進一步取代之基而較佳為 500 以下，更佳為 250 以下。

於相對於溶劑之溶解性方面而言，作為 $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{15}$ 之芳香族烴基及芳香族雜環基可具有之取代基，較佳為分別獨立，為碳數 1~12 之烷基及碳數 1~12 之烷氧基。

再者，於 m 為 2 以上之情況下，成為以上述式(4)所表示之重複單位具有 2 個以上之 Ar^{14} 及 Ar^{15} 。該情況下， Ar^{14} 彼此及 Ar^{15} 彼此可分別相同亦可不同。進而， Ar^{14} 彼此、 Ar^{15} 彼此亦可分別相互直接或經由連結基鍵結而形成環狀構造。

作為 $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{15}$ 可具有之取代基，亦可為後述(5-3.除了以式(1)所表示之基以外可具有之交聯性基)中記載之交聯性基。

(5-1-2.關於 m)

式(4)中之 m 表示 0 以上、3 以下之整數。

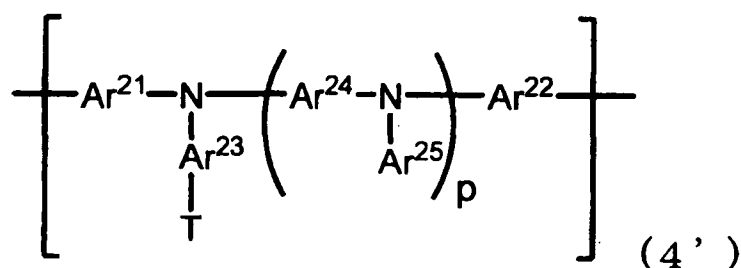
m 為 0，就提高交聯性聚合物之相對於有機溶劑之溶解性及成膜性的方面而言較佳。

另一方面， m 為 1 以上、3 以下，就提高聚合物之電洞輸送能力之方面而言較佳。

(5-2.關於式(4'))

於以式(1)所表示之基包含於以式(4)所表示之重複單位中之情況下，以上述式(4)所表示之重複單位較佳為以下述式(4')所表示之重複單位。其原因在於， Ar^{23} 上具有以式(1)所表示之基之情況與鍵結於其他位置之情況相比，以式(4')所表示之部分構造之氧化還原穩定性較優異，而且電荷輸送性聚合物不會凝聚。

[化 18]



(式中，p 表示 0~3 之整數，

Ar^{21} 及 Ar^{22} 分別獨立，表示直接鍵結、可具有取代基之芳香族烴基或可具有取代基之芳香族雜環基，

$\text{Ar}^{23} \sim \text{Ar}^{25}$ 分別獨立，表示可具有取代基之芳香族烴基或可具有取代基之芳香族雜環基，

T 表示以上述式(1)所表示之基。

其中， Ar^{21} 及 Ar^{22} 不同時為直接鍵結)。

(5-2-1.關於 $\text{Ar}^{21} \sim \text{Ar}^{25}$)

Ar^{21} 及 Ar^{22} 分別獨立，表示直接鍵結、可具有取代基之芳香族烴、或可具有取代基之芳香族雜環基，

$\text{Ar}^{23} \sim \text{Ar}^{25}$ 分別獨立，表示可具有取代基之芳香族烴基或可具有取代基之芳香族雜環基。

$\text{Ar}^{21} \sim \text{Ar}^{25}$ 之可具有取代基之芳香族烴基及可具有取代基之芳香族雜環基的具體例係與上述(5-1-1.關於 $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{15}$)項中記載者相同。又，較佳例亦相同。

進而，可具有之取代基亦相同。

(5-2-2.關於 p)

上述 p 係與(5-1-2.關於 m)項中記載之 m 相同。較佳例亦相同。

(5-2-3.關於 T)

式(4')中之 T 表示以式(1)所表示之基，具體例及較佳之基亦與上述[1.關於以式(1)所表示之基]項中記載者相同。

(5-3.關於以式(1)所表示之基以外可具有之交聯性基)

本發明之電荷輸送性聚合物亦可具有以式(1)所表示之基以外的交聯性基。

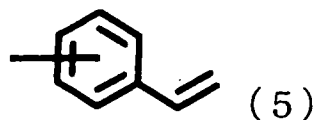
作為以式(1)所表示之基以外的交聯性基，例如可舉出：自由基聚合性基、陽離子聚合性基、陰離子聚合性基、環化加成性基。其中，較佳為陽離子聚合性基，作為陽離子聚合性基，例如可舉出：環氧基、氧雜環丁烷基等環狀醚基、乙烯醚基、苯乙烯基等。

其中，就與以式(1)所表示之基所含之苯并環丁烯環反應而可形成穩定之 6 員環的方面而言，尤佳為苯乙烯基。

(5-3-1.關於以式(5)所表示之基)

具體而言，較佳為含有以下述式(5)所表示之基的基。

[化 19]



(式(5)中，苯乙烯基可具有 1 個或 2 個以上之取代基。又，取代基彼此亦可鍵結而形成環)。

式(5)中之苯乙烯基可具有取代基，但較佳為未經取代。作為可具有之取代基，係與上述(2-4.關於式(2)中之苯并環丁烯環除了 2 價之基 Q 以外可具有之取代基)項中記載者相同。

又，以式(5)所表示之基就容易合成之方面而言，較佳為直接鍵結於電荷輸送性聚合物，又，就可提高苯乙烯基之反應性之方面而言，亦可經由間隔基作為側鏈而含有。再者，經由間隔基而含有以式(5)所表示之基之情況下，該間隔基可使用與本發明之間隔基相同者。

再者，該等以式(1)所表示之基以外的交聯性基與上述式(1)所表示之基相同，只要不損及本發明之電荷輸送性聚合物之性能，則可鍵結於該聚合物之任何部分，例如可鍵結於適合於電荷輸送之部分構造，又，亦可鍵結於該部分構造以外之構造。

於本發明之電荷輸送性聚合物具有以式(1)所表示之基以

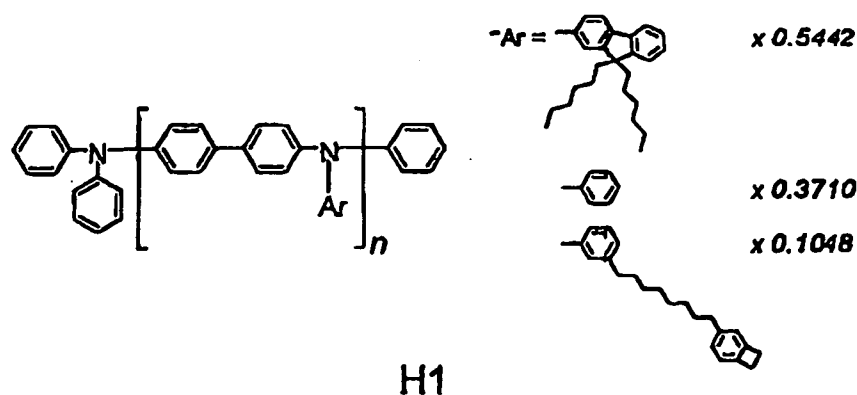
外的交聯性基之情況下，相對於 1 個以式(1)所表示之基，通常為 3 個以下、較佳為 1 個以下。又，更佳為不含有以式(1)所表示之基以外的交聯性基。

[6.關於以式(1)所表示之基之數量]

本發明中，用每 1000 分子量之數量來表示本發明之電荷輸送性聚合物所具有之以式(1)所表示之基的數量。此處，電荷輸送性聚合物之每 1000 分子量的以式(1)所表示之基之數量可如下而算出：自電荷輸送性聚合物中除去其末端基，根據合成時之投入單體之莫耳比及構造式而算出。

例如就後述實施例 1 中使用之電荷輸送性聚合物(H1)之情況加以說明。

[化 20]



電荷輸送性聚合物(H1)中，除去了末端基之分子量為 410.3，又，以式(1)所表示之基之數量為每 1 分子中平均為 0.1408 個。若藉由簡單比例來計算數量，則每 1000 分子量之以式(1)所表示之基的數量係算出為 0.255 個。

本發明之電荷輸送性聚合物所具有之以式(1)所表示之基

的數量為，每 1000 分子量通常為 3.0 個以下、較佳為 2.0 個以下、更佳為 1.0 個以下，且通常為 0.01 個以上、較佳為 0.05 個以上。

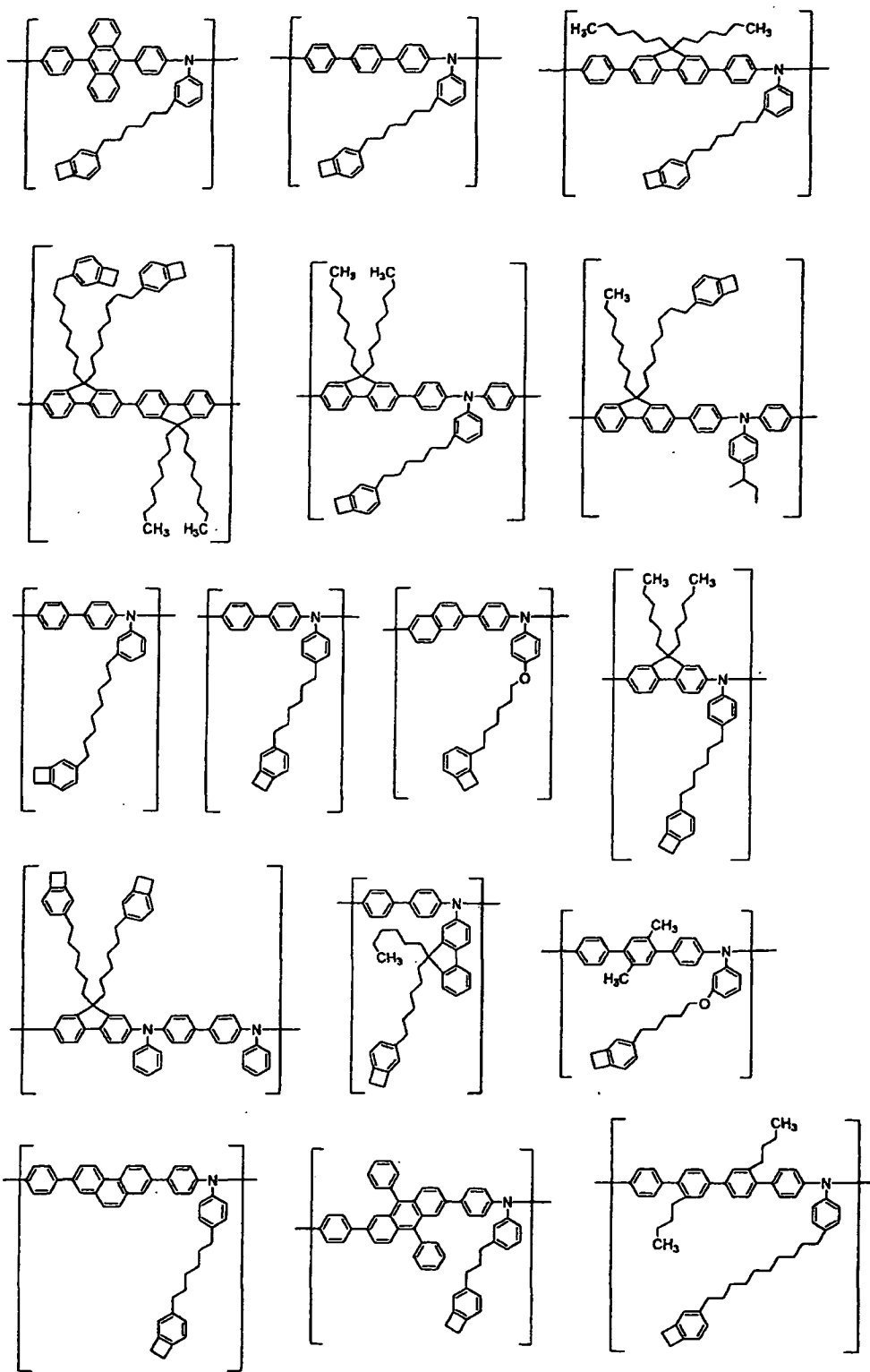
若超過該上限值，則存在由於龜裂而無法獲得平坦膜，或交聯密度變得過大，交聯層中未反應之以式(1)所表示之基增多，而對所得元件之壽命產生影響之虞。另一方面，若低於該下限值，則存在交聯層之不溶性並不充分，利用濕式成膜法無法形成多層積層構造之虞。

[7.關於具體例]

以下述出本發明之電荷輸送性聚合物之重複單位之較佳例，但本發明並不限於該等例示。

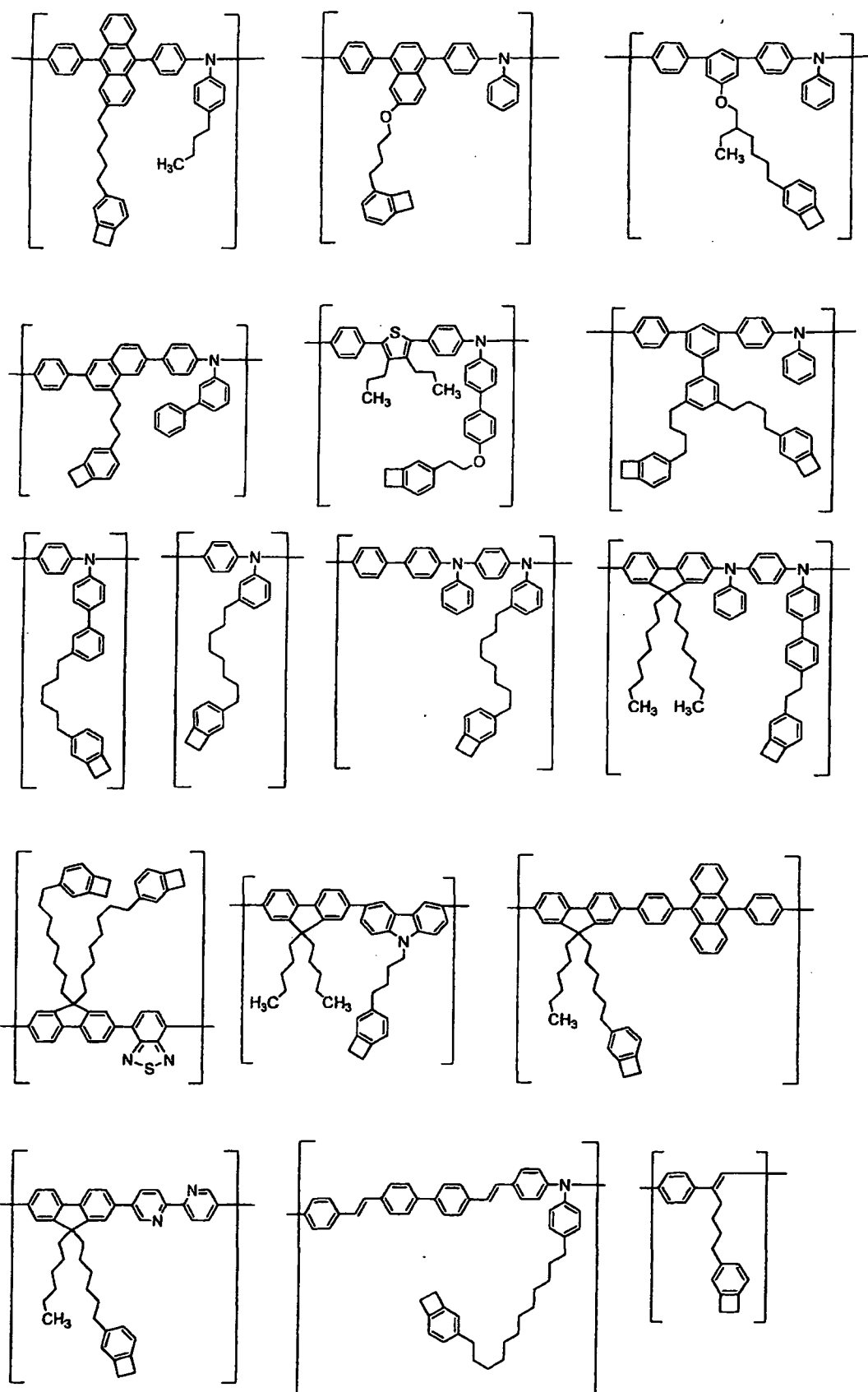
(含有以式(1)所表示之基之重複單位群組)

[化 21]



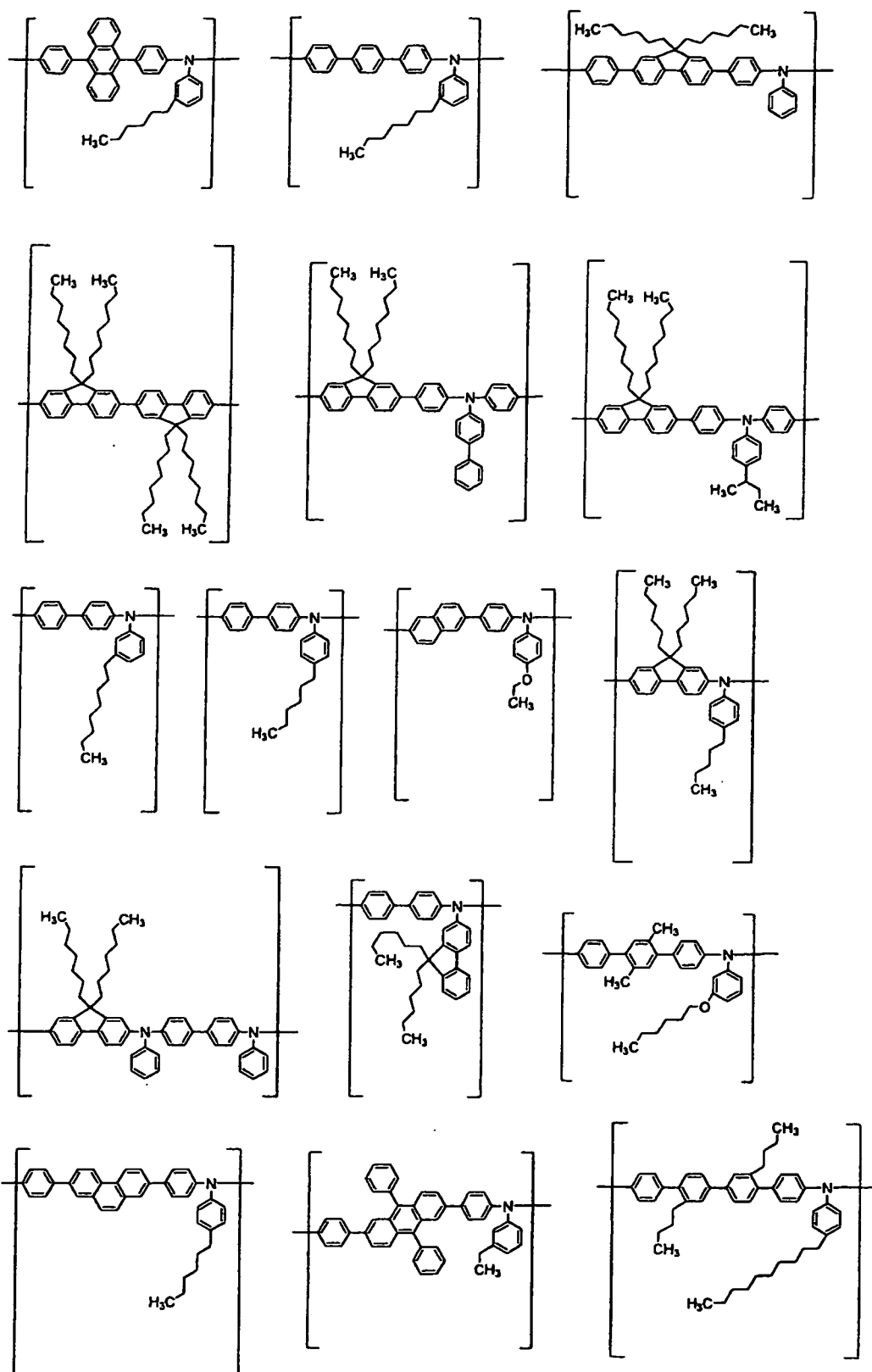
(含有以式(1)所表示之基之重複單位群組)

[化 22]

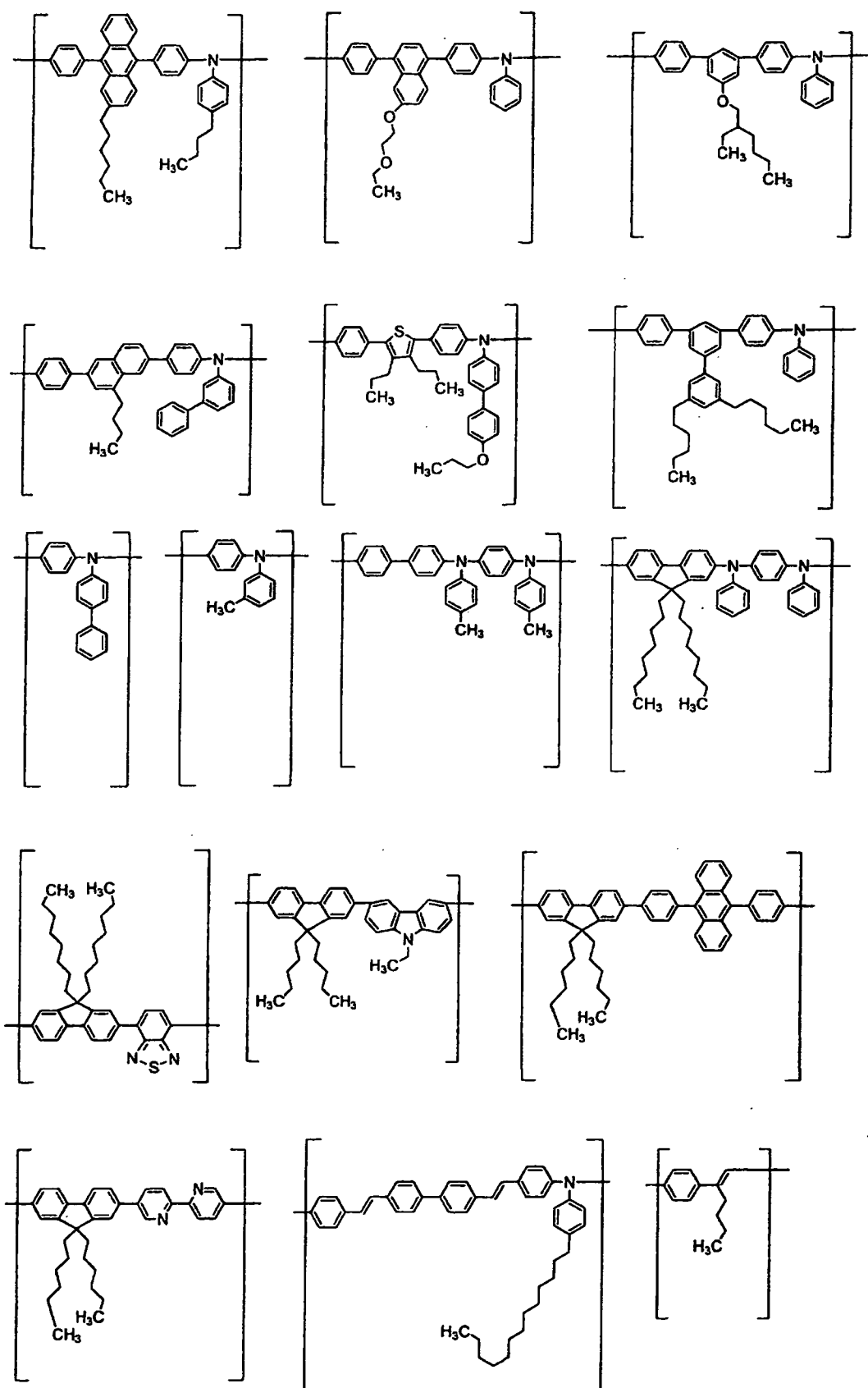


以下，示出不含以式(1)所表示之基之重複單位群組的較佳具體例，但本發明並不限定於該等具體例。

[化 23]



[化 24]



[8.以式(1)所表示之基較佳之原因]

發明者等人係就交聯性基中以式(1)所表示之基較佳之理由推測如下。

若以式(1)所表示之基發生交聯，則會形成環作為新穎之化學鍵。因此可推測，使本發明之電荷輸送性聚合物交聯而形成之層(交聯層)之電化學性穩定，具有本發明之交聯層之有機電致發光元件係電流效率較高，而且驅動壽命較長。

以式(1)所表示之基具有間隔基，因此以式(1)所表示之基中所含之苯并環丁烯環之自由度變高。藉此，與存在於同一系統內之以式(1)所表示之基的鍵結概率變高。其結果，殘存於交聯層中之以式(1)所表示之基變少，不易產生龜裂。而且，主鏈構造相靠近之比例變少，因此不易引起主鏈之凝聚，膜之平坦性優異。

又，以式(1)所表示之基未必需要交聯反應起始劑，因此即便使用本發明之電荷輸送性聚合物形成有機層，亦可避免交聯反應起始劑由於通電發生分解而引起之不良影響。

進而，於所形成之有機層中殘存有交聯性基之情況下，其他交聯性基、例如極性較高之陽離子聚合性基容易成為電荷之陷阱或劣化的原因。然而，以式(1)所表示之基中所含之苯并環丁烯環的極性較小，因此即便殘存於有機層中，對元件特性之不良影響亦較少。

<合成方法>

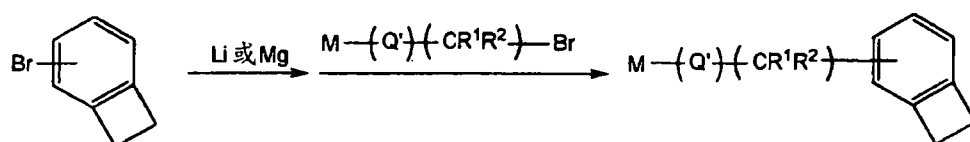
本發明之電荷輸送性聚合物可根據目標化合物之構造而

選擇原料，並使用公知之方法合成。

作為於苯并環丁烯環上鍵結間隔基之方法，可應用公知之偶合方法。

例如可舉出：使鋰或鎂作用於溴化苯并環丁烯，製備出有機鋰試劑或有機鎂試劑(格任亞試劑)後，與烷基溴反應之方法(其中，如反應式中所記載，Br 需要與 $-CR^1R^2$ -鍵結)，

[化 25]

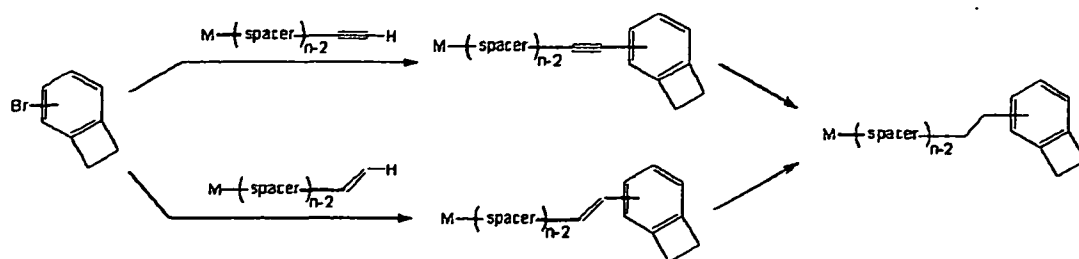


(上述式中，M 表示與聚合物構造、聚合物化前之單體構造、以後步驟中之聚合物構造鍵結之基)；

於鈀觸媒、銅觸媒、鹼之存在下，使溴化苯并環丁烯與炔烴進行反應(茵頭反應)，對所得之炔化合物(yne compound)於還原鐵、鈀/碳等觸媒之存在下利用氫分子、胼一水合物等進行氫化反應之方法；

使溴化苯并環丁烯與烯烴於鈀觸媒、鹼之存在下進行反應(Heck 反應)，對所得之烯化合物(ene compound)於還原鐵、鈀/碳等觸媒之存在下利用氫分子、胼一水合物等進行氫化反應之方法，

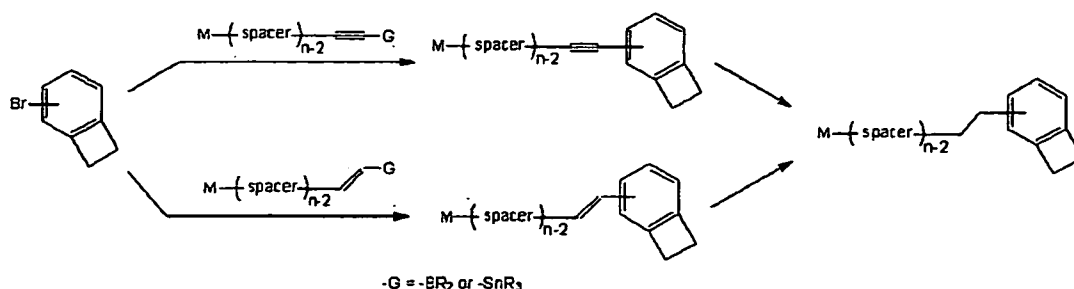
[化 26]



(上述式中，M 表示與聚合物構造、聚合物化前之單體構造、以後步驟中之聚合物構造鍵結之基。n 表示 2 以上之自然數。spacer 表示經由 3 個以上之單鍵將苯并環丁烯環與電荷輸送性聚合物之主鏈連結之基)；

使溴化苯并環丁烯與烯基硼化合物或炔基硼化合物於鈀觸媒、鹼之存在下反應(鈴木反應)，對所獲得之烯化合物或炔化合物於還原鐵、鈀/碳等觸媒之存在下利用氫分子、胼一水合物等進行氫化反應之方法；使溴化苯并環丁烯與烯基錫化合物於鈀觸媒之存在下反應(Stille 反應)，對所獲得之烯化合物於還原鐵、鈀/碳等觸媒之存在下利用氫分子、胼一水合物等進行氫化反應之方法，

[化 27]

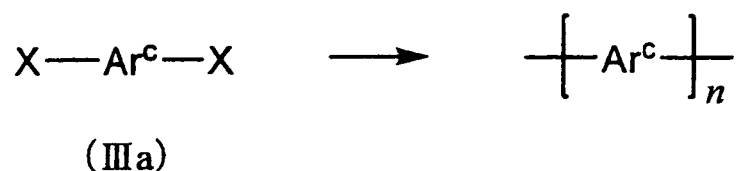


(上述式中，M 表示與聚合物構造、聚合物化前之單體構造、以後步驟中之聚合物構造鍵結之基，G 表示具有 2 個取代基之硼原子 BR₂ 或具有 3 個取代基之錫原子 SnR₃。R 表

示任意之取代基。n 表示 2 以上之自然數。spacer 表示經由 3 個以上之單鍵將苯并環丁烯環與電荷輸送性聚合物之主鏈連結之基。再者，上述式中，具有 2 個取代基之硼原子 BR_2 所具有之 R 例如可舉出羥基或烷氧基。又，具有 3 個取代基之錫原子 SnR_3 所具有之 R 例如可舉出烷基等)等。

作為本發明之電荷輸送性聚合物之合成方法，例如可如下述式般藉由形成 Ar-Ar 鍵之反應而僅使以式(IIIa)所表示之鹵化物逐次聚合，藉此獲得聚合物。反應通常係於銅或鈀、鎳錯合物等過渡金屬觸媒之存在下進行。

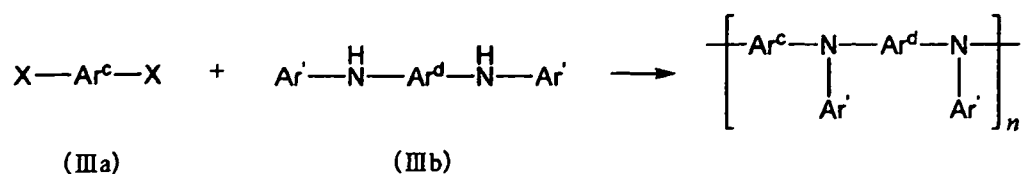
[化 28]



(上述式中，X 表示鹵素原子或 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}$ -基之類的磺酸酯基， Ar^c 表示 2 價之可具有取代基之芳香族烴基或可具有取代基之芳香族雜環基。n 表示 1 以上之自然數)。

又，例如可藉由形成 N-Ar 鍵之反應(例如 Buchwald-Hartwing 偶合反應、Ullmann 偶合反應)使以式(IIIa)所表示之鹵化物與以通式(IIb)所表示之二級胺化合物逐次聚合而獲得。形成 N-Ar 鍵之反應係於碳酸鉀、第三丁氧鈉、三乙基胺等鹼之存在下進行，視需要亦可於銅或鈀錯合物等過渡金屬觸媒之存在下進行。

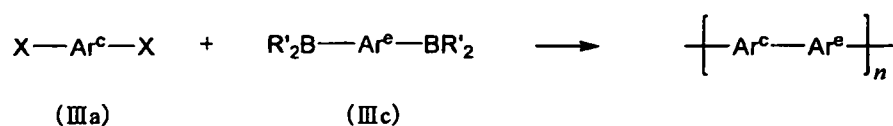
[化 29]



(上述式中，X 表示鹵素原子或 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}$ -基之類的磺酸酯基， Ar' 表示 1 價之可具有取代基之芳香族烴基或可具有取代基之芳香族雜環基， Ar^c 、 Ar^d 分別獨立，表示 2 價之可具有取代基之芳香族烴基或可具有取代基之芳香族雜環基。 n 表示 1 以上之自然數)。

例如可藉由形成 $\text{Ar}-\text{Ar}$ 鍵之反應(例如 Suzuki 偶合反應)使以式(IIIa)所表示之鹵化物與以通式(IIIc)所表示之硼化合物逐次聚合而獲得。形成 $\text{Ar}-\text{Ar}$ 鍵之反應係於碳酸鉀、第三丁氧鈉、三乙基胺等鹼之存在下進行，視需要亦可於銅或鈀錯合物等過渡金屬觸媒之存在下進行。

[化 30]



(上述式中，X 表示鹵素原子或 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}$ -基之類的磺酸酯基， R' 表示烴基或可相互鍵結而形成環之烷氧基。

Ar^c 及 Ar^e 分別獨立，表示 2 價之可具有取代基之芳香族烴基或可具有取代基之芳香族雜環基。 n 表示 1 以上之自然數)。

又，本發明之電荷輸送性聚合物除了可使用上述聚合方法

[5]

以外，亦可使用日本專利特開 2001-223084 號公報中記載之聚合方法、日本專利特開 2003-213002 號公報中記載之聚合方法、日本專利特開 2004-2740 號公報中記載之聚合方法，進而可使用具有不飽和雙鍵之化合物之自由基聚合、利用形成酯鍵或醯胺鍵之反應之逐次聚合等。

除此以外可使用公知之偶合反應。作為公知之偶合方法，具體而言可使用：「Palladium in Heterocyclic Chemistry : A guide for the Synthetic Chemist」(第二版、2002、Jie Jack Li and Gordon W. Gribble、Pergamon 公司)、「應用過渡金屬之有機合成、其多樣化反應形式與最新成果」(1997 年、辻二郎、化學同仁公司)、「Vollhardt Schore 現代有機化學 下」(2004 年、K.P.C.Vollhardt、化學同人公司)等中記載或引用之鹵代芳基與芳基硼酸酯之偶合反應等的環彼此之鍵結(偶合反應)。

再者，可使以上述式(1)所表示之基如上述般預先與作為本發明之電荷輸送性聚合物之原料的單體鍵結，並使其進行聚合，藉此獲得本發明之電荷輸送性聚合物；又，亦可於合成了相當於本發明之電荷輸送性聚合物的主鏈之部分後，於所需部分上鍵結以式(1)所表示之基。

作為化合物之純化方法，以「分離純化技術手冊」(1993 年，日本化學會(財)編)、「利用化學變換法之微量成分及難純化物質之高度分離」(1988 年，IPC(股)發行)或「實驗化

學講座(第4版)1」(1990年,日本化學會(財)編)之「分離與純化」項中記載之方法為代表,可利用公知之技術。具體可舉出:萃取(包含懸浮清洗、煮沸清洗、超音波清洗、酸鹼清洗)、吸附、吸藏、熔解、晶析(包含自溶劑之再結晶、再沈澱)、蒸餾(常壓蒸餾、減壓蒸餾)、蒸發、昇華(常壓昇華、減壓昇華)、離子交換、透析、過濾、超過濾、逆滲透、壓力滲透、區域熔融、電泳、離心分離、浮起分離、沈澱分離、磁氣分離、各種層析法(形狀分類:管柱、紙、薄層、毛細管,移動相分類:氣體、液體、微胞、超臨界流體。分離機構:吸附、分配、離子交換、分子篩過濾、螯合、凝膠過濾、排除、親和)等。

作為產物之確認或純度之分析方法,視需要可應用氣相層析法(GC)、高速液體層析法(HPLC)、高速胺基酸分析計(有機化合物)、毛細管電泳測定(CE)、尺寸排除層析法(SEC)、凝膠滲透層析法(GPC)、交叉分級層析法(CFC)、質譜分析(MS、LC/MS、GC/MS、MS/MS)、核磁共振裝置(NMR(^1H NMR、 ^{13}C NMR))、傅立葉變換紅外分光光度計(FT-IR)、紫外可見近紅外分光光度計(UV.VIS.NIR)、電子自旋共振裝置(ESR)、穿透式電子顯微鏡(TEM-EDX)、電子微探分析儀(EPMA)、金屬元素分析(離子層析法、誘導結合電漿-發光分光(ICP-AES)、原子吸光分析(AAS)、螢光X射線分析裝置(XRF))、非金屬元素分析、微量成分分析

(ICP-MS、GF-AAS、GD-MS)等。

<電荷輸送性聚合物之用途>

本發明之電荷輸送性聚合物較佳為用作電荷輸送材料，尤佳為用作有機電致發光元件材料。於用作有機電致發光元件材料之情況下，較佳為用作有機電致發光元件中之電洞注入層及/或電洞輸送層之電荷輸送材料。

又，由於可簡便地製造有機電致發光元件，因此本發明之電荷輸送性聚合物較佳為用於藉由濕式成膜法形成之有機層。

<網狀高分子化合物>

本發明之電荷輸送性聚合物係如下述<有機電致發光元件用組成物>[成膜方法]項中所記載，藉由進行加熱及/或光等之活性能量照射，可引起交聯反應，形成網狀高分子化合物。含有網狀高分子化合物之層較佳為以下詳述之電洞注入層及/或電洞輸送層。

<有機電致發光元件用組成物>

本發明之有機電致發光元件用組成物係含有至少 1 種本發明之電荷輸送性聚合物之組成物。

本發明之有機電致發光元件用組成物係於具有配置於陽極與陰極之間的有機層之有機電致發光元件中，通常是用作藉由濕式成膜法形成該有機層時之塗佈液。本發明之有機電致發光元件用組成物較佳為用於形成該有機層中之電洞輸

送層。

再者，此處於有機電致發光元件中之陽極-發光層間之層為一層之情況下，將其稱為「電洞輸送層」，為兩層以上之情況下，將與陽極接觸之層稱為「電洞注入層」，將除此以外之層統稱為「電洞輸送層」。又，存在將設置於陽極-發光層間之層統稱為「電洞注入·輸送層」之情況。

本發明之有機電致發光元件用組成物之特徵在於含有本發明之電荷輸送性聚合物，通常進一步含有溶劑。

該溶劑較佳為溶解本發明之電荷輸送性聚合物者，係通常於常溫而溶解 0.05 重量%以上、較佳為 0.5 重量%以上、更佳為 1 重量%以上之高分子化合物的溶劑。

再者，本發明之有機電致發光元件用組成物可僅含有 1 種本發明之電荷輸送性聚合物，亦可含有 2 種以上。

本發明之有機電致發光元件用組成物含有通常為 0.01 重量%以上、較佳為 0.05 重量%以上、更佳為 0.1 重量%以上且通常為 50 重量%以下、較佳為 20 重量%以下、更佳為 10 重量%以下的本發明之電荷輸送性聚合物。

又，上述組成物亦可含有各種添加物等添加劑。該情況下，作為溶劑，較佳為使用溶解 0.05 重量%以上、較佳為 0.5 重量%以上、更佳為 1 重量%以上的本發明之電荷輸送性聚合物與添加劑二者之溶劑。

作為本發明之有機電致發光元件用組成物中所含有的促

[S1]

進本發明之電荷輸送性聚合物之交聯反應的添加物，可舉出：烷基酚化合物、氧化醯基磷化合物、二茂金屬化合物、肟酯化合物、偶氮化合物、鎘鹽等聚合起始劑或聚合促進劑，縮合多環烴、卟啉化合物、二芳基酮化合物等光增感劑等。該等可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

本發明之有機電致發光元件用組成物於用於形成電洞注入層之情況下，就降低所形成之層的電阻值之方面而言，較佳為進一步含有電子受體性化合物。

作為電子受體性化合物，較佳為具有氧化力、具有自上述電洞輸送性化合物接受一個電子之能力的化合物。具體而言，較佳為電子親和力為 4 eV 以上之化合物，更佳為 5 eV 以上之化合物。

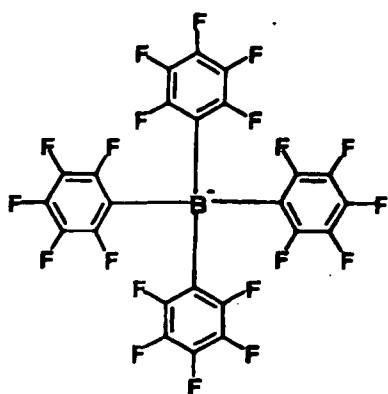
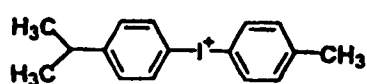
作為電子受體性化合物之例，例如可舉出：4-異丙基-4'-甲基二苯基鎢四(五氟苯基)硼酸酯等有機基經取代之鎢鹽；氯化鐵(III)(日本專利特開平 11-251067 號公報)、過氧二硫酸銨等高原子價之無機化合物；四氟基乙烯等氟基化合物；三(五氟苯基)硼烷(日本專利特開 2003-31365 號公報)等芳香族硼化合物；富勒烯衍生物；碘等。

上述化合物中，就具有較強氧化力之方面而言，較佳為有機基經取代之鎢鹽、高原子價之無機化合物等。另一方面，就相對於各種溶劑之溶解性較高而適用於利用濕式成膜法形成膜之方面而言，較佳為有機基經取代之鎢鹽、氟基化合

物、芳香族硼化合物等。

作為適合作為電子受體性化合物的有機基經取代之鎢鹽、氰基化合物、芳香族硼化合物之具體例，可舉出國際公開第 2005/089024 號公報中記載者，其較佳例亦相同。例如可舉出下述構造式所表示之化合物，但並不限定於該等化合物。

[化 31]



再者，電子受體性化合物可單獨使用 1 種，亦可以任意之組合及比率使用 2 種以上。

作為本發明之有機電致發光元件用組成物中含有之溶劑，並無特別限制，由於需要使本發明之電荷輸送性聚合物溶解，因此較佳可舉出：甲苯、二甲苯、1,3,5-三甲基苯、環己基苯等芳香族系溶劑；1,2-二氯乙烷、氯苯、鄰二氯苯等含鹵素溶劑；乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇-1-單甲醚乙酸酯(PGMEA)等脂肪族醚；1,2-二甲氧基苯、1,3-二

甲氧基苯、苯甲醚、苯乙醚、2-甲氧基甲苯、3-甲氧基甲苯、4-甲氧基甲苯、2,3-二甲基苯甲醚、2,4-二甲基苯甲醚等芳香族醚等醚系溶劑；乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乳酸乙酯、乳酸正丁酯等脂肪族酯；乙酸苯酯、丙酸苯酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸異丙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸正丁酯等酯系溶劑等有機溶劑。該等可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

本發明之有機電致發光元件用組成物中含有之溶劑於組成物中之濃度通常為 10 重量%以上、較佳為 50 重量%以上、更佳為 80 重量%以上。

再者，眾所周知水分有可能會促進有機電致發光元件之性能劣化、其中尤其有可能會促進連續驅動時之亮度下降，為了儘可能地減少塗膜中殘留之水分，該等溶劑中較佳為 25°C 之水的溶解度為 1 重量%以下者，更佳為 0.1 重量%以下之溶劑。

作為本發明之有機電致發光元件用組成物中含有之溶劑，可舉出 20°C 之表面張力未滿 40 dyn/cm、較佳為 36 dyn/cm 以下、更佳為 33 dyn/cm 以下之溶劑。

亦即，藉由濕式成膜法形成本發明之交聯層之情況下，與底層之親和性較為重要。由於膜質之均勻性對有機電致發光元件之發光的均勻性、穩定性產生較大影響，因此對於用於濕式成膜法之塗佈液，要求表面張力較低以使勻平性更高而

可形成均勻之塗膜。藉由使用此種溶劑，可使本發明之交聯層形成較為均勻。

作為此種低表面張力之溶劑之具體例，可舉出：上述甲苯、二甲苯、1,3,5-三甲基苯、環己基苯等芳香族系溶劑；苯甲酸乙酯等酯系溶劑；苯甲醚等醚系溶劑；三氟甲氧基苯甲醚、五氟甲氧基苯、3-(三氟甲基)苯甲醚、(五氟苯甲酸)乙酯等。

● 該等溶劑於組成物中之濃度通常為 10 重量%以上、較佳為 30 重量%以上、更佳為 50 重量%以上。

作為本發明之有機電致發光元件用組成物中含有之溶劑，又可舉出 25°C 之蒸氣壓為 10 mmHg 以下、較佳為 5 mmHg 以下且通常為 0.1 mmHg 以上之溶劑。藉由使用此種溶劑，可製備適合於藉由濕式成膜法製造有機電致發光元件之製程，且適合於本發明之電荷輸送性聚合物之性質的組成物。作為此種溶劑之具體例，可舉出：上述甲苯、二甲苯、1,3,5-三甲基苯等芳香族系溶劑；醚系溶劑；及酯系溶劑。該等溶劑於組成物中之濃度通常為 10 重量%以上、較佳為 30 重量%以上、更佳為 50 重量%以上。

作為本發明之有機電致發光元件用組成物中含有之溶劑，可舉出：25°C 之蒸氣壓為 2 mmHg 以上、較佳為 3 mmHg 以上、更佳為 4 mmHg 以上(其中，上限較佳為 10 mmHg 以下)之溶劑與 25°C 之蒸氣壓未滿 2 mmHg、較佳為 1 mmHg

[S]

以下、更佳為 0.5 mmHg 以下之溶劑的混合溶劑。藉由使用此種混合溶劑，可藉由濕式成膜法形成含有本發明之電荷輸送性聚合物、進一步含有電子受體性化合物之均質之層。此種混合溶劑於組成物中之濃度通常為 10 重量%以上、較佳為 30 重量%以上、更佳為 50 重量%以上。

由於有機電致發光元件係積層多數層包含有機化合物之層而形成，因此膜質均勻非常重要。利用濕式成膜法形成層之情況下，根據其材料或底層之性質，可採用旋塗法、噴霧法等塗佈法或噴墨法、網版印刷法等印刷法等成膜方法。例如噴霧法對於在具有凹凸之面上形成均勻之膜較為有效，因此對於在殘留有由經圖案化之電極或像素間之隔離壁所造成的凹凸之面上設置包含有機化合物之層的情況較佳。利用噴霧法進行塗佈之情況下，自噴嘴向塗佈面所噴射之塗佈液的液滴儘可能小，因可獲得均勻之膜質，故較佳。因此較佳為如下狀態：於塗佈液中混合蒸氣壓較高之溶劑，於塗佈環境中，部分溶劑自噴射後之塗佈液滴中揮發，藉以於即將附著於基板之前生成細小液滴。又，為了獲得更均勻之膜質，需要確保剛塗佈之後生成於基板上之液膜勻平之時間，為了達成該目的，可採用某種程度地含有乾燥較慢之溶劑(亦即，蒸氣壓較低之溶劑)之方法。

作為 25℃ 之蒸氣壓為 2 mmHg 以上、10 mmHg 以下之溶劑之具體例，例如可舉出：二甲苯、苯甲醚、環己酮、甲苯

等有機溶劑。作為 25°C 之蒸氣壓未滿 2 mmHg 之溶劑之具體例，可舉出：苯甲酸乙酯、苯甲酸甲酯、苯滿、苯乙醚等。

混合溶劑之比率係 25°C 之蒸氣壓為 2 mmHg 以上之溶劑於混合溶劑總量中為 5 重量%以上、較佳為 25 重量%以上、但未滿 50 重量%，25°C 之蒸氣壓未滿 2 mmHg 之溶劑於混合溶劑總量中為 30 重量%以上、較佳為 50 重量%以上、尤佳為 75 重量%以上、但未滿 95 重量%。

再者，由於有機電致發光元件係積層多數層包含有機化合物之層而形成，因此要求各層均為均勻之層。利用濕式成膜法形成層之情況下，有由於層形成用溶液(組成物)中混入水分而於塗膜中混入水分，使膜之均勻性受損之虞，因此溶液中之水分含量較佳為儘可能少。具體而言，有機電致發光元件組成物中含有之水分量較佳為 1 重量%以下、更佳為 0.1 重量%以下、進而更佳為 0.05 重量%以下。

又，有機電致發光元件大多係使用由於陰極等之水分而顯著劣化之材料，因此就元件劣化之觀點而言，水分之存在並不適合。作為減少溶液中之水分量之方法，例如可舉出：氮氣密封、使用乾燥劑、預先對溶劑進行脫水、使用水的溶解度較低之溶劑等。其中，使用水的溶解度較低之溶劑之情況下，可防止塗佈步驟中溶液塗膜吸收大氣中之水分而白化之現象，因此較佳。

就此種觀點而言，本發明之有機電致發光元件用組成物例

如較佳為於該組成物中含有 10 重量%以上之 25°C 之水的溶解度為 1 重量%以下(較佳為 0.1 重量%以下)之溶劑。再者，若滿足上述溶解度條件之溶劑為 30 重量%以上則更佳，若為 50 重量%以上則尤佳。

再者，作為本發明之有機電致發光元件用組成物中含有之溶劑，除了上述溶劑以外，視需要亦可含有各種其他溶劑。作為此種其他溶劑，例如有：N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等醯胺類；二甲基亞碸等。

又，本發明之有機電致發光元件用組成物亦可含有勻平劑或消泡劑等塗佈性改良劑等各種添加劑。

[成膜方法]

如上所述，由於有機電致發光元件係積層多數層包含有機化合物之層而形成，因此膜質均勻非常重要。利用濕式成膜法進行層形成之情況下，根據其材料或底層之性質，可採用旋塗法、噴霧法等塗佈法或噴墨法、網版印刷法等印刷法等成膜方法。

使用濕式成膜法之情況下，使本發明之電荷輸送性聚合物及視需要使用之其他成分(電子受體性化合物、促進交聯反應之添加物或塗佈性改良劑等)溶解於適當溶劑中，製備上述有機電致發光元件用組成物。藉由旋塗法或浸塗法等方法將該組成物塗佈於相當於所形成之層的下層之層上，實施乾燥後進行交聯，藉此形成本發明之交聯層。

於使本發明之電荷輸送性聚合物進行交聯反應而形成網狀高分子化合物之情況下，通常進行加熱及/或光等之活性能量照射。

加熱方法並無特別限定，作為例示，可舉出加熱乾燥等。作為加熱乾燥時之條件，於通常為 120°C 以上、較佳為 400°C 以下對使用本發明之有機電致發光元件用組成物而形成之層進行加熱。

● 作為加熱時間，通常為 1 分鐘以上、較佳為 24 小時以下。作為加熱手段，並無特別限定，可採用將具有所形成之層之積層體載置於加熱板上、或於烘箱內進行加熱等手段。例如可採用在加熱板上以 120°C 以上加熱 1 分鐘以上等條件。

● 加熱方法並無特別限定，作為加熱乾燥之情況之條件，於通常為 100°C 以上、較佳為 120°C 以上、更佳為 150°C 以上且通常為 400°C 以下、較佳為 350°C 以下、更佳為 300°C 以下，對使用有機電致發光元件用組成物而形成之層進行加熱。作為加熱時間，通常為 1 分鐘以上、較佳為 24 小時以下。作為加熱手段，並無特別限定，可採用將具有所形成之層之積層體載置於加熱板上、或於烘箱內進行加熱等手段。例如可採用在加熱板上以 120°C 以上加熱 1 分鐘以上等條件。

利用光等之活性能量照射之情況下，可舉出：直接使用超高壓水銀燈、高壓水銀燈、鹵素燈、紅外燈等紫外·可見·紅

外光源進行照射之方法，或使用內建有上述光源之光罩對準曝光機、輸送帶式光照射裝置進行照射之方法等。關於光以外之活性能量照射，例如可舉出：使用照射藉由磁控而產生之微波之裝置(即所謂微波爐)進行照射之方法。

作為照射時間，較佳為設定成充分引起交聯反應所需要之條件，通常係照射 0.1 秒以上、較佳為 10 小時以下。

加熱及光等之活性能量照射可分別單獨進行或組合進行。組合之情況下，實施順序並無特別限定。

加熱及光等之活性能量照射係為了減少實施後層中含有之水分及/或表面上吸附之水分量，較佳為於氮氣環境等不含水分之環境下進行。出於相同之目的，組合加熱及/或光等活性能量之照射的情況下，尤佳為於氮氣環境等不含水分之環境下進行至少發光層即將形成之前之步驟。

<有機電致發光元件>

本發明之有機電致發光元件係於基板上具有陽極、陰極及配置於該陽極與該陰極之間之有機層的有機電致發光元件，為該有機層是含有本發明之網狀高分子化合物之層的有機電致發光元件。

此外，本發明之有機電致發光元件較佳的是本發明之交聯層為電洞注入層及/或電洞輸送層。

本發明之交聯層較佳為使用本發明之有機電致發光元件用組成物藉由濕式成膜法而形成。

又，較佳為於該電洞輸送層之陰極側具有藉由濕式成膜法形成之發光層，進而，較佳為於該電洞輸送層之陽極側具有藉由濕式成膜法形成之電洞注入層。即，本發明之有機電致發光元件較佳為，電洞注入層、電洞輸送層及發光層均藉由濕式成膜法形成。尤佳為該藉由濕式成膜法所形成之發光層係包含低分子材料之層。

圖 1 係示意性表示本發明之有機電致發光元件之構造的一例之剖面圖。圖 1 所示之有機電致發光元件係於基板上依序積層陽極、電洞注入層、電洞輸送層、發光層、電洞阻擋層、電子注入層及陰極而構成。該構成之情況下，通常電洞輸送層相當於上述含有本發明之有機化合物之層。

[1]基板

基板係成為有機電致發光元件之支持體者，可使用石英或玻璃之板、金屬板或金屬箔、塑膠薄膜或片材等。尤佳為玻璃板或聚酯、聚甲基丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚矽等透明性合成樹脂之板。使用合成樹脂基板之情況下，需要留意氣體阻隔性。若基板之氣體阻隔性過小，則存在由通過基板之外部氣體導致有機電致發光元件劣化之情況，故欠佳。因此，於合成樹脂基板之至少單面上設置緻密之氧化矽膜等而確保氣體阻隔性之方法亦為一個較佳方法。

[2]陽極

陽極係發揮向後述發光層側之層(電洞注入層或發光層等)

注入電洞之作用者。該陽極通常係由：鋁、金、銀、鎳、鈮、鉑等金屬；銦及/或錫之氧化物等金屬氧化物；碘化銅等鹵化金屬；碳黑，或聚(3-甲基噻吩)、聚吡咯、聚苯胺等導電性高分子等所構成。陽極之形成通常大多係藉由濺鍍法、真空蒸鍍法等進行。又，於銀等之金屬微粒子、碘化銅等之微粒子、碳黑、導電性金屬氧化物微粒子、導電性高分子微粉末等之情況下，亦可分散於適當之黏合樹脂溶液中，塗佈於基板上，藉此形成陽極。進而，於導電性高分子之情況下，亦可藉由電解聚合直接於基板上形成薄膜，或於基板上塗佈導電性高分子而形成陽極(參照 *Applied Physics Letters*，1992 年，Vol.60，pp.2711)。陽極亦可用不同物質積層而形成。

陽極之厚度係根據所需透明性而不同。於需要透明性之情況下，較理想的是使可見光之穿透率通常為 60% 以上、較佳為 80% 以上，該情況下，厚度通常為 5 nm 以上、較佳為 10 nm 以上且通常為 1000 nm 以下、較佳為 500 nm 以下之範圍。於不透明亦可之情況下，陽極亦可與基板相同。又，亦可進一步於上述陽極上積層不同之導電材料。

再者，為了去除附著於陽極上之雜質、調整游離電位而提高電洞注入性，較佳為對陽極表面實施紫外線(UV)/臭氧處理或氧電漿、氫電漿處理。

[3]電洞注入層

於陽極上形成電洞注入層。

電洞注入層係向陽極之於陰極側鄰接的層輸送電洞之層。

再者，本發明之有機電致發光元件亦可為省略電洞注入層之構成。

電洞注入層較佳為含有電洞輸送性化合物，更佳為含有電洞輸送性化合物與電子受體性化合物。此外，電洞注入層中較佳為含有陽離子自由基化合物，尤佳為含有陽離子自由基化合物與電洞輸送性化合物。

電洞注入層視需要亦可含有黏合樹脂或塗佈性改良劑。再者，黏合樹脂較佳為不易作為電荷之陷阱而作用者。

又，電洞注入層亦可藉由下述方式而形成：藉由濕式成膜法於陽極上僅使電子受體性化合物成膜，自其上直接塗佈、積層電荷輸送材料組成物。該情況下，電荷輸送材料組成物之一部分與電子受體性化合物相互作用，藉此形成電洞注入性優異之層。

(電洞輸送性化合物)

作為上述電洞輸送性化合物，較佳為具有 4.5 eV~6.0 eV 之游離電位之化合物。其中，在用於濕式成膜法之情況下，較佳為對於濕式成膜法所使用之溶劑中之溶解性較高者。

作為電洞輸送性化合物，就成膜性優異、具有較高之電荷輸送能力之方面而言，較佳為本發明之電荷輸送性聚合物。即，較佳為使用本發明之有機電致發光元件用組成物而形成

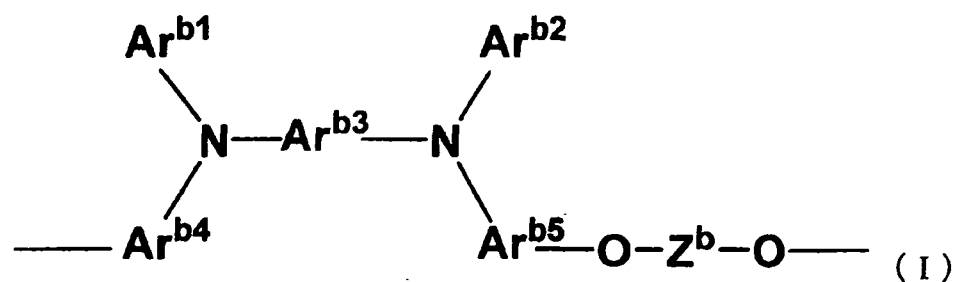
層。

於將本發明之電荷輸送性聚合物以外之化合物用作電洞輸送性化合物之情況下，作為電洞輸送性化合物之例，可舉出：芳香族胺化合物、酞菁衍生物、卟啉衍生物、寡聚噻吩衍生物、聚噻吩衍生物等。其中，就非晶質性、可見光之穿透率方面而言，較佳為芳香族胺化合物。

芳香族胺化合物之種類並無特別限制，可為低分子化合物亦可為高分子化合物，就表面平滑化效果之方面而言，較佳為重量平均分子量為 1000 以上、及 1000000 以下之高分子化合物(重複單位連續之聚合型烴化合物)。

作為芳香族胺化合物之較佳例，亦可舉出具有以下述式(I)所表示之重複單位之芳香族三級胺高分子化合物。

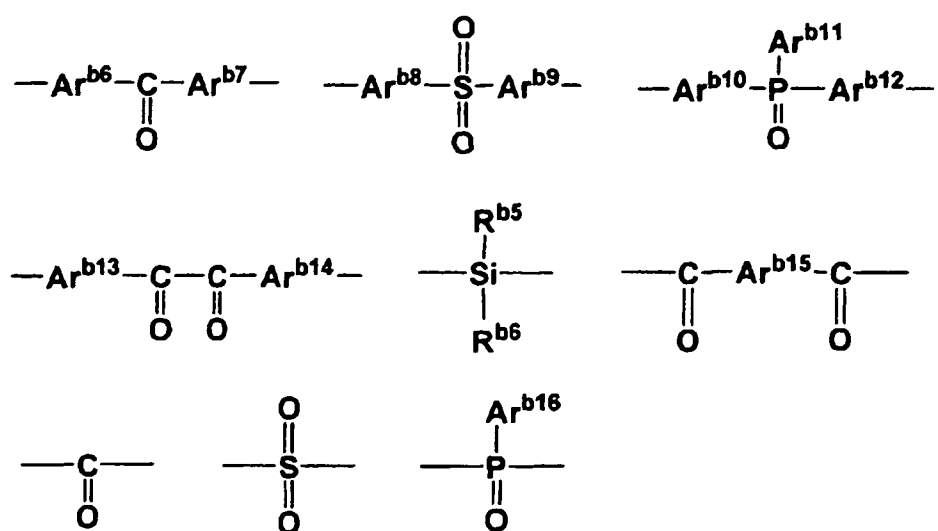
[化 32]



(上述式(I)中， Ar^{b1} 及 Ar^{b2} 分別獨立，表示 1 價之可具有取代基之芳香族烴基或可具有取代基之芳香族雜環基。 $\text{Ar}^{\text{b3}} \sim \text{Ar}^{\text{b5}}$ 分別獨立，表示 2 價之可具有取代基之芳香族烴基或可具有取代基之芳香族雜環基。 Z^{b} 表示自下述連結基群組中選擇之連結基。又， $\text{Ar}^{\text{b1}} \sim \text{Ar}^{\text{b5}}$ 中，鍵結於同一 N 原

子之兩個基亦可相互鍵結而形成環)。

[化 33]



(上述各式中， $\text{Ar}^{b6} \sim \text{Ar}^{b16}$ 分別獨立，表示源於可具有取代基之芳香族烴環或可具有取代基之芳香族雜環之 1 價或 2 價之基。 R^{b5} 及 R^{b6} 分別獨立，表示氫原子或任意之取代基)。

作為 $\text{Ar}^{b1} \sim \text{Ar}^{b16}$ ，可應用任意之源於芳香族烴環或芳香族雜環之 1 價或 2 價之基。該等基可分別相同，亦可互不相同。又，該等基亦可進一步具有任意之取代基。

作為具有以通式(I)所表示之重複單位之芳香族三級胺高分子化合物之具體例，可舉出國際公開第 2005/089024 號公報中記載之化合物。

用作電洞注入層的材料之電洞輸送性化合物可單獨含有此種化合物中之任 1 種，亦可含有 2 種以上。

於含有 2 種以上的電洞輸送性化合物之情況下，其組合為任意，較佳為併用 1 種或 2 種以上之芳香族三級胺高分子化

合物、與 1 種或 2 種以上之其他電洞輸送性化合物。

(電子受體性化合物)

作為電子受體性化合物，係與上述〈有機電致發光元件用組成物〉項中記載者相同。又，較佳具體例亦相同。

(陽離子自由基化合物)

作為陽離子自由基化合物，較佳為包含自電洞輸送性化合物中去除一個電子之作為化學種的陽離子自由基、與對陰離子之離子化合物。其中，於陽離子自由基係源於電洞輸送性高分子化合物之情況下，陽離子自由基為自高分子化合物之重複單位中去除一個電子之構造。

作為陽離子自由基，較佳為自作為電洞輸送性化合物之上述化合物中去除一個電子之化學種。自作為電洞輸送性化合物而較佳之化合物中去除一個電子之化學種就非晶質性、可見光之穿透率、耐熱性及溶解性等方面而言較合適。

此處，陽離子自由基化合物可藉由將上述電洞輸送性化合物與電子受體性化合物混合而生成。亦即，藉由將上述電洞輸送性化合物與電子受體性化合物混合，自電洞輸送性化合物向電子受體性化合物發生電子遷移，而生成包含電洞輸送性化合物之陽離子自由基與對陰離子之陽離子自由基化合物。

源於 PEDOT/PSS(Adv. Mater.,2000 年,12 卷,481 頁)或苯胺綠鹽酸鹽(J. Phys. Chem.,1990 年,94 卷,7716 頁)等高分子化

合物之陽離子自由基化合物亦可藉由氧化聚合(脫氫聚合)而生成。

此處所謂氧化聚合，係指於酸性溶液中使用過氧二硫酸鹽等對單體進行化學或電化學氧化。該氧化聚合(脫氫聚合)之情況下，單體由於被氧化而高分子化，並且生成將源於酸性溶液之陰離子作為對陰離子、自高分子之重複單位中去除一個電子之陽離子自由基。

● 電洞注入層可藉由濕式成膜法形成，亦可藉由真空蒸鍍法等乾式成膜法形成。就成膜性優異之方面而言，較佳為藉由濕式成膜法形成。

電洞注入層之膜厚通常為 5 nm 以上、較佳為 10 nm 以上且通常為 1000 nm 以下、較佳為 500 nm 以下之範圍。

再者，電洞注入層中之電子受體性化合物相對於電洞輸送性化合物之含量通常為 0.1 莫耳%以上、較佳為 1 莫耳%以上。其中，通常為 100 莫耳%以下、較佳為 40 莫耳%以下。
(其他構成材料)

● 作為電洞注入層之材料，只要不明顯損及本發明之效果，則除了上述電洞輸送性化合物及電子受體性化合物以外，亦可進一步含有其他成分。作為其他成分之例，可舉出：各種發光材料、電子輸送性化合物、黏合樹脂、塗佈性改良劑等。再者，其他成分可僅使用 1 種，亦可以任意之組合及比率併用 2 種以上。

(溶劑)

較佳為用於濕式成膜法之電洞注入層形成用組成物之溶劑中之至少 1 種係可溶解上述電洞注入層之構成材料的化合物。又，該溶劑之沸點通常為 110°C 以上、較佳為 140°C 以上、更佳為 200°C 以上，且通常為 400°C 以下、較佳為 300°C 以下。若溶劑之沸點過低，則存在乾燥速度過快而膜質惡化之可能性。又，若溶劑之沸點過高，則存在需要提高乾燥步驟之溫度而對其他層或基板造成不良影響之可能性。

作為溶劑，例如可舉出：醚系溶劑、酯系溶劑、芳香族烴系溶劑、醯胺系溶劑等。

作為醚系溶劑，例如可舉出：乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇-1-單甲醚乙酸酯(PGMEA)等脂肪族醚；1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、苯甲醚、苯乙醚、2-甲氧基甲苯、3-甲氧基甲苯、4-甲氧基甲苯、2,3-二甲基苯甲醚、2,4-二甲基苯甲醚等芳香族醚等。

作為酯系溶劑，例如可舉出：乙酸苯酯、丙酸苯酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸正丁酯等芳香族酯等。

作為芳香族烴系溶劑，例如可舉出：甲苯、二甲苯、環己基苯、3-異丙基聯苯、1,2,3,4-四甲基苯、1,4-二異丙基苯、環己基苯、甲基萘等。

作為醯胺系溶劑，例如可舉出 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-

二甲基乙醯胺等。

其他亦可使用二甲基亞碲等。

該等溶劑可僅使用 1 種，亦可以任意之組合及比率使用 2 種以上。

(成膜方法)

製備電洞注入層形成用組成物後，藉由濕式成膜將該組成物塗佈於相當於電洞注入層之下層的層(通常為陽極)上，進行乾燥，藉此形成電洞注入層。

對於成膜步驟之溫度，為了防止由於組成物中產生結晶而引起之膜之缺損，較佳為 10°C 以上、且較佳為 50°C 以下。

成膜步驟中之相對濕度只要不明顯損及本發明之效果則並無限定，通常為 0.01 ppm 以上、且通常為 80% 以下。

塗佈後，通常藉由加熱等使電洞注入層形成用組成物之膜乾燥。作為乾燥方法，通常係進行加熱步驟。若舉出加熱步驟中使用之加熱手段之例，則可舉出潔淨烘箱、加熱板、紅外線、鹵素加熱器、微波照射等。其中，為了對膜整體均等地賦予熱，較佳為潔淨烘箱及加熱板。

對於加熱步驟中之加熱溫度，只要不明顯損及本發明之效果，則較佳為以電洞注入層形成用組成物所用之溶劑的沸點以上之溫度進行加熱。又，於電洞注入層形成用組成物所用之溶劑為包含 2 種以上的混合溶劑之情況下，較佳為以至少 1 種溶劑之沸點以上之溫度進行加熱。若考慮到溶劑之沸點

上升，則加熱步驟中於較佳為 120°C 以上、且較佳為 410°C 以下進行加熱。

於加熱步驟中，加熱溫度較佳為電洞注入層形成用組成物之溶劑之沸點以上。又，加熱時間若不會引起塗佈膜之充分交聯則並無限定，較佳為 10 秒以上、通常為 180 分鐘以下。若加熱時間過長則有其他層之成分擴散之傾向，若過短則有電洞注入層變得不均質之傾向。加熱亦可分 2 次進行。

<藉由真空蒸鍍法形成電洞注入層>

於藉由真空蒸鍍形成電洞注入層之情況下，將 1 種或 2 種以上之電洞注入層之構成材料(上述電洞輸送性化合物、電子受體性化合物等)放入至設置於真空容器內之坩鍋中(使用 2 種以上之材料之情況下放入至各自坩鍋中)，利用適當之真空泵將真空容器內排氣至 10^{-4} Pa 左右後，對坩鍋進行加熱(使用 2 種以上之材料之情況下對各坩鍋進行加熱)，控制蒸發量而進行蒸發(使用 2 種以上之材料之情況下分別獨立控制蒸發量而進行蒸發)，在與坩鍋相對向而設置之基板的陽極上形成電洞注入層。再者，使用 2 種以上之材料之情況下，亦可將其等之混合物放入至坩鍋中，進行加熱、蒸發而形成電洞注入層。

蒸鍍時之真空度只要不明顯損及本發明之效果則並無限定，通常為 0.1×10^{-6} Torr(0.13×10^{-4} Pa)以上、且通常為 9.0×10^{-6} Torr(12.0×10^{-4} Pa)以下。蒸鍍速度只要不明顯損及

本發明之效果則並無限定，通常為 $0.1 \text{ \AA}/\text{秒}$ 以上、且通常為 $5.0 \text{ \AA}/\text{秒}$ 以下。蒸鍍時之成膜溫度只要不明顯損及本發明之效果則並無限定，於較佳為 10°C 以上、且較佳為 50°C 以下進行。

電洞注入層之膜厚通常為 5 nm 以上、較佳為 10 nm 以上且通常為 1000 nm 以下、較佳為 500 nm 以下之範圍。

[4]電洞輸送層

電洞輸送層係於存在電洞注入層之情況下可形成於電洞注入層上，於不存在電洞注入層之情況下可形成於陽極上。又，本發明之有機電致發光元件亦可為省略電洞輸送層之構成。

作為形成電洞輸送層之材料，較佳為電洞輸送能力較高、且可效率佳地輸送所注入之電洞之材料。因此，較佳為游離電位較小、對可見光之光的透明性較高、電洞遷移率較大、穩定性優異、製造時或使用時不易產生成為陷阱之雜質。又，由於大多情況下係與發光層接觸，因此較佳為不會使來自發光層之發光消失、或不在與發光層之間形成激發複合體而使效率下降。

作為電洞輸送性化合物，就上述方面而言，尤佳為本發明之電荷輸送性聚合物。於將本發明之電荷輸送性聚合物以外之化合物用作電洞輸送性化合物之情況下，可使用先前用作電洞輸送層之構成材料的材料。作為先前所使用之材料，例

如可舉出作為上述電洞注入層所使用之電洞輸送性化合物而例示者。又，可舉出：以 4,4'-雙[N-(1-萘基)-N-苯基胺基]聯苯所代表之含有 2 個以上 3 級胺且 2 個以上縮合芳香族環取代於氮原子上之芳香族二胺(日本專利特開平 5-234681 號公報)、4,4',4''-三(1-萘基苯基胺基)三苯基胺等具有星射構造之芳香族胺化合物(J. Lumin., 72-74 卷,985 頁,1997 年)、由三苯基胺之四聚物所形成之芳香族胺化合物(Chem. Commun., 2175 頁,1996 年)、2,2',7,7'-四-(二苯基胺基)-9,9'-螺聯萘等螺化合物(Synth. Metals, 91 卷,209 頁,1997 年)、4,4'-N,N'-二咔唑聯苯等咔唑衍生物等。又，例如可舉出：聚乙烯基咔唑、聚乙烯基三苯基胺(日本專利特開平 7-53953 號公報)、含有四苯基聯苯胺之聚伸芳香醚砜(Polym. Adv. Tech., 7 卷,33 頁,1996 年)等。

於利用濕式成膜形成電洞輸送層之情況下，與上述電洞注入層之形成同樣地製備電洞輸送層形成用組成物後，進行塗佈，然後進行加熱乾燥。

電洞輸送層形成用組成物中除了上述電洞輸送性化合物以外含有溶劑。所使用之溶劑係與上述電洞注入層形成用組成物中使用者相同。又，塗佈條件、加熱乾燥條件等亦與電洞注入層之形成情況相同。

於藉由真空蒸鍍形成電洞輸送層之情況下，其成膜條件等亦與上述電洞注入層之形成的情況相同。

電洞輸送層除了上述電洞輸送性化合物以外，亦可含有各種發光材料、電子輸送性化合物、黏合樹脂、塗佈性改良劑等。

電洞輸送層亦可為使交聯性化合物交聯而形成之層。交聯性化合物係具有交聯性基之化合物，且藉由交聯而形成網狀高分子化合物。

若舉出該交聯性基之例，則可舉出：氧雜環丁烷基、環氧基等環狀醚基；乙烯基、三氟乙烯基、苯乙烯基、丙烯酸基、甲基丙烯醯基、桂皮醯基等含不飽和雙鍵之基；源於苯并環丁烯環之基等。

交聯性化合物可為單體、寡聚物、聚合物中之任一種。交聯性化合物可僅含有 1 種，亦可以任意之組合及比率含有 2 種以上。

作為交聯性化合物，較佳為使用具有交聯性基之電洞輸送性化合物。若舉出電洞輸送性化合物之例，可舉出：吡啶衍生物、吡哌衍生物、嘧啶衍生物、三吡啶衍生物、喹啉衍生物、啡啉衍生物、呋唑衍生物、酞菁衍生物、卟啉衍生物等含氮芳香族化合物衍生物；三苯基胺衍生物；噻咯(silole)衍生物；寡聚噻吩衍生物、縮合多環芳香族衍生物、金屬錯合物等。其中，較佳為吡啶衍生物、吡哌衍生物、嘧啶衍生物、三吡啶衍生物、喹啉衍生物、啡啉衍生物、呋唑衍生物等含氮芳香族衍生物；三苯基胺衍生物、噻咯衍生物、縮合多環芳香族

衍生物、金屬錯合物等，尤其更佳為三苯基胺衍生物。

使交聯性化合物交聯而形成電洞輸送層時，通常製備將交聯性化合物溶解或分散於溶劑中之電洞輸送層形成用組成物，藉由濕式成膜進行塗佈，並使其交聯。

電洞輸送層形成用組成物中除了交聯性化合物以外，亦可含有用以促進交聯反應之添加物。若舉出促進交聯反應之添加物之例，可舉出：烷基酚化合物、氧化醯基磷化合物、二茂金屬化合物、肟酯化合物、偶氮化合物、鎘鹽等聚合起始劑及聚合促進劑；縮合多環烴、卟啉化合物、二芳基酮化合物等光增感劑等。

又，亦可進一步含有勻平劑、消泡劑等塗佈性改良劑；電子受體性化合物；黏合樹脂等。

電洞輸送層形成用組成物含有通常為 0.01 重量%以上、較佳為 0.05 重量%以上、更佳為 0.1 重量%以上且通常為 50 重量%以下、較佳為 20 重量%以下、更佳為 10 重量%以下之交聯性化合物。

使以此種濃度而含有交聯性化合物之電洞輸送層形成用組成物成膜於下層(通常為電洞注入層)上後，藉由加熱及/或光等之活性能量照射使交聯性化合物交聯，形成網狀高分子化合物。

塗佈時之溫度、濕度等條件以及塗佈後之加熱條件係與上述〈有機電致發光元件〉[成膜方法]項中記載之方法相

同。又，較佳態樣亦相同。

電洞輸送層之膜厚通常為 5 nm 以上、較佳為 10 nm 以上且通常為 1000 nm 以下、較佳為 500 nm 以下之範圍。

[5]發光層

發光層於存在電洞輸送層之情況下係形成於電洞輸送層上，於不存在電洞輸送層而存在電洞注入層之情況下係形成於電洞注入層上，於不存在電洞輸送層及電洞注入層之情況下係形成於陽極上。

發光層可為與上述電洞注入層或電洞輸送層、及後述之電洞阻擋層或電子輸送層等相獨立之層，亦可不形成獨立之發光層而使電洞輸送層或電子輸送層等其他有機層發揮發光層之作用。

發光層係於賦予有電場之電極間，藉由自陽極直接或透過電洞注入層或電洞輸送層等而注入之電洞、與自陰極直接或透過陰極緩衝層或電子輸送層或電洞阻擋層等而注入之電子之再結合而被激發，成為主要之發光源之層。

對於發光層，只要不明顯損及本發明之效果，則可用任意方法形成，例如可藉由濕式成膜法或真空蒸鍍法形成於陽極上。其中，於製造大面積之發光元件之情況下，較佳為濕式成膜法。濕式成膜法及真空蒸鍍法之方法可採用與電洞注入層相同之方法進行。

發光層至少含有具有發光性質之材料(發光材料)，並且較

[S1]

佳為含有具有電洞輸送性質之材料(電洞輸送材料)、或具有電子輸送性質之材料(電子輸送材料)。進而，發光層亦可於不偏離本發明主旨之範圍內含有其他成分。作為該等材料，就如後述般利用濕式成膜法形成發光層之觀點而言，較佳為均使用低分子系之材料。

作為發光材料，可應用任意之公知材料。例如可為螢光發光材料、亦可為磷光發光材料，就內部量子效率之觀點而言，較佳為磷光發光材料。

再者，為了提高於溶劑中之溶解性，使發光材料之分子的對稱性或剛性下降、或導入烷基等親油性取代基亦較為重要。

以下舉出發光材料中螢光色素之例，但螢光色素不限定於以下之例示物。

作為提供藍色發光之螢光發光材料(藍色螢光色素)，例如可舉出：萘、蒽、芘、芑、蔥、香豆素、對雙(2-苯基乙烯基)苯及其等之衍生物等。

作為提供綠色發光之螢光色素(綠色螢光色素)，例如可舉出：喹吖啶酮衍生物、香豆素衍生物、 $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ 等鋁錯合物等。

作為提供黃色發光之螢光發光材料(黃色螢光色素)，例如可舉出：紅螢烯、呋酮(perimidone)衍生物等。

作為提供紅色發光之螢光發光材料(紅色螢光色素)，例如

可舉出：

DCM(4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran)系化合物、苯并吡喃衍生物、玫瑰紅衍生物、苯并硫吡喃衍生物、氮雜苯并硫吡喃等。

作為磷光發光材料，具體可舉出：三(2-苯基吡啶)銦、三(2-苯基吡啶)鈦、三(2-苯基吡啶)鈹、雙(2-苯基吡啶)鉑、三(2-苯基吡啶)鐵、三(2-苯基吡啶)鎳、八乙基鉑卟啉、八苯基鉑卟啉、八乙基鈹卟啉、八苯基鈹卟啉等。

作為高分子系發光材料，可舉出：聚(9,9-二辛基芴-2,7-二基)、聚[(9,9-二辛基芴-2,7-二基)-共-(4,4'-(N-(4-第二丁基苯基))二苯基胺)]、聚[(9,9-二辛基芴-2,7-二基)-共-(1,4-苯并-2{2,1'-3}-三唑)]等聚芴系材料；聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己基氧基)-1,4-伸苯基伸乙烯基]等伸苯基伸乙烯基系材料。

又，亦可將本發明之電荷輸送性聚合物用作發光材料。

用作發光材料之化合物之分子量只要不明顯損及本發明之效果則為任意，通常為 10000 以下、較佳為 5000 以下、更佳為 4000 以下、再更佳為 3000 以下且通常為 100 以上、較佳為 200 以上、更佳為 300 以上、再更佳為 400 以上之範圍。若發光材料之分子量過小，則存在耐熱性明顯下降或成為產生氣體之原因或導致形成膜時之膜質下降或引起由遷移等導致之有機電致發光元件之形態變化的情況。另一方面，若發光材料之分子量過大，則存在有機化合物之純化變

困難或使溶解於溶劑時需要時間之傾向。

再者，上述發光材料可僅使用任 1 種，亦可以任意之組合及比率併用 2 種以上。

發光層中之發光材料的比例只要不明顯損及本發明之效果則為任意，較佳為 0.05 重量%以上，且較佳為 35 重量%以下。若發光材料過少則存在產生發光不均之可能性，若過多則存在電流效率下降之可能性。再者，於併用 2 種以上發光材料之情況下，要使其等之合計含量包含於上述範圍內。

作為低分子系電洞輸送材料之例，除了上述作為電洞輸送層之電洞輸送材料而例示之各種化合物以外，可舉出：4,4'-雙[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]聯苯基所代表之含有 2 個以上 3 級胺、且 2 個以上之縮合芳香族環取代於氮原子上之芳香族二胺(日本專利特開平 5-234681 號公報)、4,4',4''-三(1-萘基苯基氨基)三苯基胺等具有星射構造之芳香族胺化合物(Journal of Luminescence, 1997 年, Vol.72-74, pp.985)、由三苯基胺之四聚物所形成之芳香族胺化合物(Chemical Communications, 1996 年, pp.2175)、2,2',7,7'-四-(二苯基胺基)-9,9'-螺聯萘等螺化合物(Synthetic Metals, 1997 年, Vol.91, pp.209)等。

作為低分子系電子輸送材料之例，有 2,5-雙(1-萘基)-1,3,4-噁二唑(BND)或 2,5-雙(6'-(2',2''-聯吡啶基))-1,1-二甲基-3,4-二苯基噻咯(PyPySPyPy)、長啡啉(BPhen，

bathophenanthroline) 或 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉 (BCP, bathocuproine)、2-(4-聯苯基)-5-(對第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑 (tBu-PBD)、4,4'-雙(9-咔唑)-聯苯 (CBP)、9,10-二-(2-萘基)蒽 (ADN) 等。

該等電洞輸送材料或電子輸送材料較佳為於發光層中用作主體材料。作為主體材料之具體例，可舉出日本專利特開 2007-067383 號公報、日本專利特開 2007-88433 號公報、日本專利特開 2007-110093 號公報中記載者，其較佳例亦相同。

作為發光層之形成法，可舉出濕式成膜法、真空蒸鍍法，如上述般，就可容易地獲得均質且無缺陷之薄膜之方面或用以形成發光層之時間較短即可完成之方面，甚至就可享有本發明之有機化合物所帶來之電洞輸送層之交聯效果的方面而言，較佳為濕式成膜法。於藉由濕式成膜法形成發光層之情況下，使上述材料溶解於適當之溶劑中而製備塗佈溶液，將該塗佈溶液於上述形成後之電洞輸送層上進行塗佈·成膜，加以乾燥而去除溶劑，藉此形成發光層。作為其形成方法，係與上述電洞輸送層之形成方法相同。

發光層之膜厚通常為 3 nm 以上、較佳為 5 nm 以上且通常為 300 nm 以下、較佳為 100 nm 以下之範圍。

[6]電洞阻擋層

亦可於發光層 5 與後述電子注入層 8 之間設置電洞阻擋層

6。電洞阻擋層 6 係於發光層 5 上以與發光層 5 之陰極 9 側之界面接觸的方式積層之層。

該電洞阻擋層 6 具有下述作用：阻擋自陽極 2 遷移而來之電洞到達陰極 9 之作用；及將自陰極 9 所注入之電子效率佳地向發光層 5 之方向輸送之作用。

作為構成電洞阻擋層 6 之材料所要求之物性，可舉出：電子遷移率較高且電洞遷移率較低，能隙(HOMO、LUMO 之差)較大，激發三重態能階(T1)較高。作為滿足此種條件之電洞阻擋層之材料，例如可舉出：雙(2-甲基-8-喹啉(quinolinolato))(苯酚(phenolato))鋁、雙(2-甲基-8-喹啉(quinolinolato))(三苯基矽烷醇(silanolato))鋁等混合配位基錯合物；雙(2-甲基-8-喹啉基(quinolato))鋁- μ -側氧基-雙-(2-甲基-8-喹啉基(quinolato))鋁雙核金屬錯合物等金屬錯合物；二苯乙烯基聯苯衍生物等苯乙烯基化合物(日本專利特開平 11-242996 號公報)；3-(4-聯苯基)-4-苯基-5-(4-第三丁基苯基)-1,2,4-三唑等三唑衍生物(日本專利特開平 7-41759 號公報)；bathocuproine 等啡啉衍生物(日本專利特開平 10-79297 號公報)等。進而，國際公開第 2005-022962 號公報中記載之具有至少 1 個 2,4,6 位經取代之吡啶環的化合物作為電洞阻擋層 6 之材料亦較佳。

再者，電洞阻擋層 6 之材料可僅使用 1 種，亦可以任意之組合及比率併用 2 種以上。

電洞阻擋層 6 之形成方法並無限制。因此可利用濕式成膜法、蒸鍍法或其他方法形成。

電洞阻擋層 6 之膜厚只要不明顯損及本發明之效果則為任意，通常為 0.3 nm 以上、較佳為 0.5 nm 以上，且通常為 100 nm 以下、較佳為 50 nm 以下。

[7]電子輸送層

電子輸送層係為了進一步提高元件之電流效率而設置於發光層與電子注入層之間。

電子輸送層係由可於賦予有電場之電極間將自陰極注入之電子效率佳地向發光層方向輸送之化合物而形成。作為用於電子輸送層之電子輸送性化合物，需要為自陰極或電子注入層之電子注入效率較高且具有較高電子遷移率而可有效輸送所注入之電子的化合物。

作為滿足上述條件之材料，可舉出：8-羥基喹啉之鋁錯合物等金屬錯合物(日本專利特開昭 59-194393 號公報)、10-羥基苯并[h]喹啉之金屬錯合物、噁二唑衍生物、二苯乙烯基聯苯衍生物、噻咯衍生物、3-或 5-羥基黃酮金屬錯合物、苯并噁唑金屬錯合物、苯并噻唑金屬錯合物、三苯并咪唑基苯(美國專利第 5,645,948 號說明書)、喹啉化合物(日本專利特開平 6-207169 號公報)、啡啉衍生物(日本專利特開平 5-331459 號公報)、2-第三丁基-9,10-N,N'-二氰基蔥醌二亞胺、n 型氫化非晶質碳化矽、n 型硫化鋅、n 型硒化鋅等。

電子輸送層之膜厚通常下限為 1 nm、較佳為 5 nm 左右，上限通常為 300 nm、較佳為 100 nm 左右。

電子輸送層係與上述同樣地藉由利用濕式成膜法或真空蒸鍍法於電洞阻擋層上積層而形成。通常採用真空蒸鍍法。

[8]電子注入層

電子注入層發揮將自陰極注入之電子效率佳地向電子輸送層或發光層中注入之作用。

為了效率佳地進行電子注入，形成電子注入層之材料較佳為功函數較低之金屬。作為例示，可使用鈉或鉍等鹼金屬、鋇或鈣等鹼土類金屬等。其膜厚通常較佳為 0.1 nm 以上、5 nm 以下。

進而，藉由在後述之長啡啉(bathophenanthroline)等含氮雜環化合物或 8-羥基喹啉之鋁錯合物等金屬錯合物所代表之有機電子輸送材料中摻雜鈉、鉀、鉍、鋰、銣等鹼金屬(記載於日本專利特開平 10-270171 號公報、日本專利特開 2002-100478 號公報、日本專利特開 2002-100482 號公報等中)，可提高電子注入·輸送性且可兼具優異之膜質，因此較佳。該情況之膜厚通常為 5 nm 以上、較佳為 10 nm 以上且通常為 200 nm 以下、較佳為 100 nm 以下之範圍。

電子注入層係藉由利用濕式成膜法或真空蒸鍍法於發光層或其上之電洞阻擋層上積層而形成。

濕式成膜法時之詳細情況係與電洞注入層及發光層之情

況相同。

另一方面，真空蒸鍍法之情況下，在設置於真空容器內之坩鍋或金屬舟皿中放入蒸鍍源，用適當之真空泵將真空容器內排氣至 10^{-4} Pa 左右後，對坩鍋或金屬舟皿進行加熱而使蒸發，在與坩鍋或金屬舟皿相對向而設置之基板上之發光層、電洞阻擋層或電子輸送層上形成電子注入層。

作為電子注入層之鹼金屬之蒸鍍係使用在鎳鉻合金中填充有鉻酸鹼金屬與還原劑之鹼金屬分配器進行。藉由在真空容器內對該分配器進行加熱，而將鉻酸鹼金屬還原，使鹼金屬蒸發。對有機電子輸送材料與鹼金屬進行共蒸鍍之情況下，將有機電子輸送材料放入至設置於真空容器內之坩鍋中，用適當之真空泵將真空容器內排氣至 10^{-4} Pa 左右後，同時對各坩鍋及分配器進行加熱而進行蒸發，於與坩鍋及分配器相對向而設置之基板上形成電子注入層。

此時係於電子注入層之膜厚方向上均勻地進行共蒸鍍，亦可於膜厚方向上具有濃度分布。

[9]陰極

陰極發揮向發光層側之層(電子注入層或發光層等)中注入電子之作用。作為陰極之材料，可使用上述陽極所使用之材料，為了效率佳地進行電子注入，較佳為功函數較低之金屬，可使用錫、鎂、銦、鈣、鋁、銀等適當之金屬或其等之合金。作為具體例，可舉出鎂-銀合金、鎂-銦合金、鋁-鋰合

金等低功函數合金電極。

陰極之膜厚通常係與陽極相同。

為了保護由低功函數金屬所形成之陰極，若於其上進一步積層功函數較高且對於大氣穩定之金屬層，則元件之穩定性增加，因此較佳。為了實現該目的，可使用鋁、銀、銅、鎳、鉻、金、鉑等金屬。

[10]其他

以上舉例說明圖 1 所示之層構成之有機電致發光元件，但本發明之有機電致發光元件於不偏離其主旨之範圍內亦可具有其他構成。例如只要不損及其性能，則於陽極與陰極之間除了上述所說明之層以外可具有任意之層，又，亦可省略任意之層。

再者，本發明中，藉由將本發明之電荷輸送性聚合物用於電洞輸送層，而可全部藉由濕式成膜法積層形成電洞注入層、電洞輸送層及發光層。藉此可製造大面積之顯示器。

再者，亦可為與圖 1 相反之構造，即亦可於基板上依序積層陰極、電子注入層、發光層、電洞注入層、陽極，亦可於如已述般至少一方之透明性較高的 2 片基板之間設置本發明之有機電致發光元件。

進而，亦可為重疊有數段圖 1 所示之層構成之構造(積層有數個發光單元之構造)。此時若代替段間(發光單元間)之界面層(陽極為 ITO、陰極為 Al 之情況下為該 2 層)而使用例

如 V_2O_5 等作為電荷產生層(CGL)，則段間之障壁變少，就電流效率·驅動電壓之觀點而言更佳。

本發明中，有機電致發光元件可應用於單一元件、包含配置為陣列狀之構造之元件、將陽極與陰極配置為 X-Y 矩陣狀之構造之任一者。

<有機 EL 顯示器及有機 EL 照明>

本發明之有機 EL 顯示器及有機 EL 照明係使用上述本發明之有機電致發光元件者。本發明之有機 EL 顯示器及有機 EL 照明之樣式及構造並無特別限制，可使用本發明之有機電致發光元件按照常法進行組裝。

例如可利用「有機 EL 顯示器」(OHM 公司，2004 年 8 月 20 日發行，時任靜士、安達千波矢、村田英幸著)中記載般之方法形成本發明之有機 EL 顯示器及有機 EL 照明。

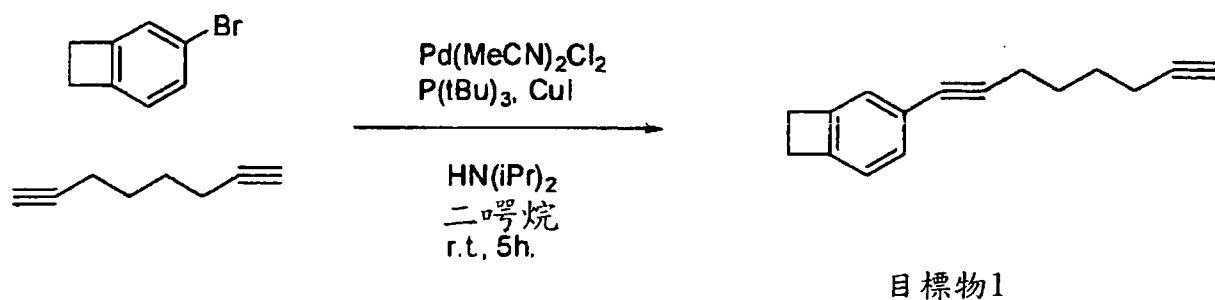
[實施例]

其次，藉由實施例進一步具體說明本發明，但本發明只要不超出其要旨，則不限定於以下實施例之記載。

<單體之合成>

(合成例 1)

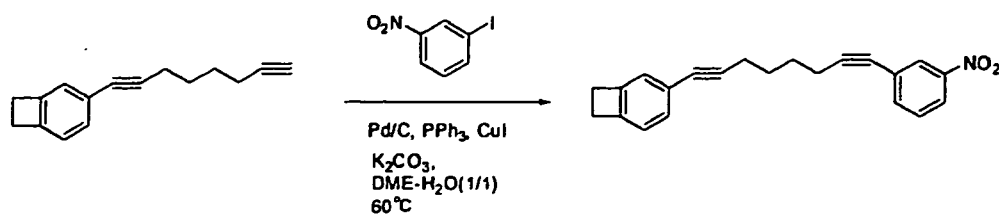
[化 34]



於流通氮氣之 200mL 的 4 口燒瓶中放入二氯雙(乙腈)鈀(II)(212mg, 0.03 當量)、碘化銅(104mg, 0.02 當量), 於其中加入預先進行氮氣發泡而脫氣之二噁烷(75ml)並進行攪拌。於該溶液中添加三-第三丁基膦(331mg, 0.06 當量), 於室溫攪拌 15 分鐘。於該溶液中添加二異丙基胺(3.31g, 1.2 當量)、4-溴化苯并環丁烯(5.00g, 1.0 當量)、1,7-辛二炔(20.3g, 7.0 當量), 於室溫下反應 9 小時。對所獲得之反應混合物於 400Pa 之減壓下、浴溫 60℃ 下將低沸點成分蒸餾去除後, 添加飽和食鹽水(50mL)、1 N 鹽酸(5mL), 用乙酸乙酯(30mL×3 次)進行萃取, 用飽和食鹽水(30mL×2 次)清洗所獲得之乙酸乙酯層。若將乙酸乙酯層濃縮, 則獲得粗產物(7.7g)。利用矽膠管柱層析法(溶劑: 正己烷/乙酸乙酯)將該粗產物純化, 藉此獲得無色油狀之目標物 1(2.78g)(產率為 48.9%, 利用氣相層析法分析之純度為 95.4%)。

(合成例 2)

[化 35]



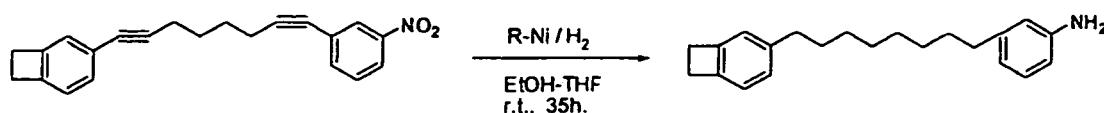
目標物1

目標物2

於流通氮氣之 100mL 的 4 口燒瓶中加入間碘化硝基苯 (3.64g, 1.1 當量)、碳酸鉀(5.06g, 2.75 當量)、碘化銅(111mg, 0.044 當量)、三苯基膦 (307mg, 0.088 當量)、5% Pd/C(623mg, Pd 為 0.022 當量)，於其中加入預先進行氮氣發泡而脫氣之二甲氧基乙烷/水=1/1 之混合溶劑(95ml)，於室溫下攪拌 1 小時。於該溶液中添加使目標物 1(2.77g, 1.0 當量)溶解於二甲氧基乙烷(2mL)中之溶液，於 70°C 之浴(內溫 63°C)中加熱反應 7 小時。將所獲得之反應混合物通過氟鎂石而進行過濾後，用蒸發器濃縮，添加 1 N 鹽酸 25mL，用乙酸乙酯(30mL×3 次)萃取，用飽和食鹽水(20mL×3 次)清洗所獲得之乙酸乙酯層。將乙酸乙酯層進行濃縮而獲得之粗產物自乙酸乙酯-正己烷之混合溶劑進行再結晶，獲得作為極薄之黃色針狀結晶之目標物 2(2.50g)(產率為 57.1%，利用液相層析法分析之純度為 99.5%)。

(合成例 3)

[化 36]



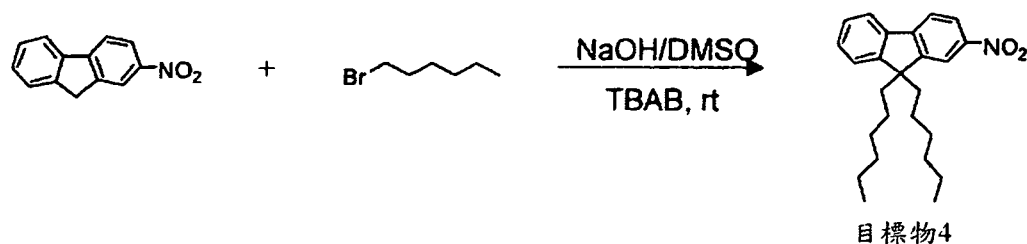
目標物2

目標物3

在 100ml 茄型燒瓶中添加目標物 2(2.31g)、四氫呋喃 15mL、乙醇 15mL 並使溶解。於該溶液中添加作為氫化觸媒之雷氏鎳 1.07g(NIKKO RICA 公司製造, R-200), 用氫氣置換 3 次後, 於氫氣下、於室溫反應 35 小時。將反應液通過氟鎂石而進行過濾, 用蒸發器濃縮而獲得 2.8g 之粗產物。利用矽膠管柱層析法(溶劑: 正己烷/乙酸乙酯混合溶劑)將該粗產物純化, 藉此獲得作為白色針狀結晶之目標物 3(1.72g)(產率為 80.1%, 利用液相層析法分析之純度為 99.1%)。

(合成例 4)

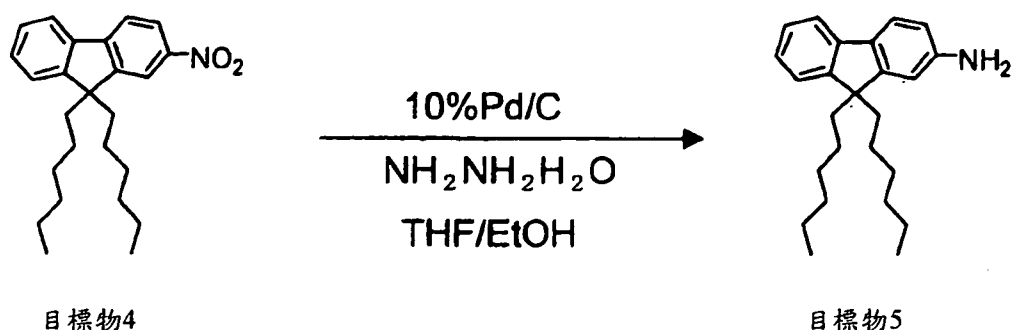
[化 37]



於 2-硝基芴(25.0g)、1-溴己烷(58.61g)、溴化四丁基銨(TBAB)(7.63g)、二甲基亞砷(DMSO)(220ml)中緩慢滴加氫氧化鈉水溶液(17M)35ml, 於室溫反應 3 小時。添加乙酸乙酯(200ml)及水(100ml)加以攪拌後進行分液, 利用乙酸乙酯(100ml×2 次)萃取水層, 合併有機層, 用硫酸鎂乾燥後, 進行濃縮。進而, 利用矽膠管柱層析法(正己烷/乙酸乙酯混合液)進行純化, 藉此獲得目標物 4(44.0g)。

(合成例 5)

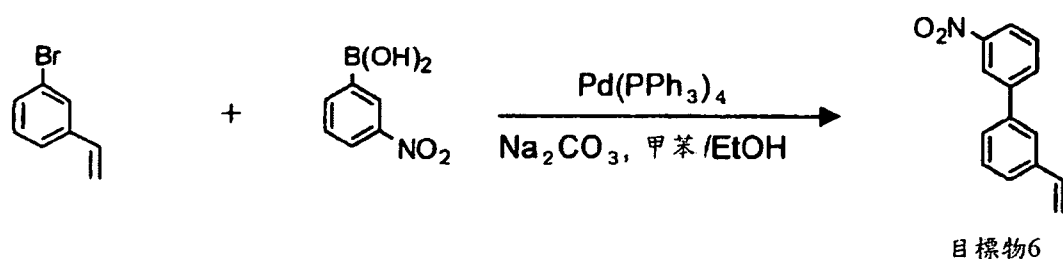
[化 38]



於目標物 4(44.0g)、四氫呋喃(THF)(120ml)、乙醇(120ml)中添 加 10% Pd/C(8.6g)，升溫至 50℃ 後，緩慢滴加肼一水合 物(58.0g)，於 50℃ 反應 3 小時。放置冷卻後，將反應液通 過氟鎂石而進行過濾，將濾液濃縮後，用甲醇清洗所析出之 結晶。藉由減壓過濾、乾燥而獲得目標物 5(34.9g)。

(合成例 6)

[化 39]

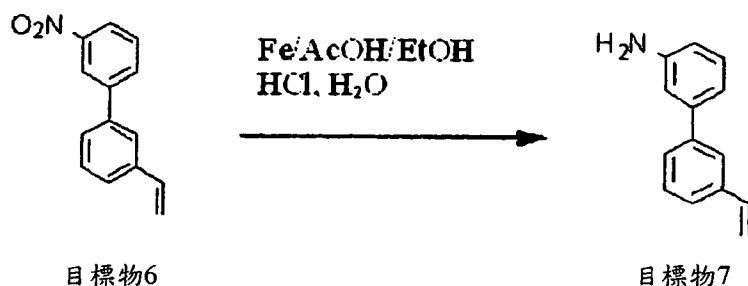


於氮氣流中，將 3-溴苯乙烯(5.0g)、3-硝基苯基硼酸 (5.5g)、甲苯：乙醇(80ml：40ml)、碳酸鈉水溶液(2M)20ml 於加熱至 60℃ 之條件下攪拌 30 分鐘，添加四(三苯基膦)鈀 (0)，回流 6 小時。放置冷卻至室溫後，於反應液中添加二 氯甲烷(100ml)及水(100ml)而攪拌後，進行分液，用二氯甲 烷(100ml×2 次)萃取水層，合併有機層，用硫酸鎂乾燥後進

行濃縮。進而，利用矽膠管柱層析法(正己烷/二氯甲烷混合液)進行純化，藉此獲得目標物 6(5.5g)。

(合成例 7)

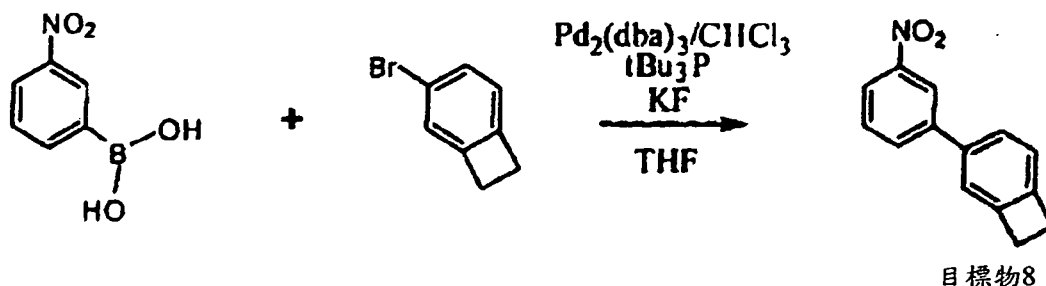
[化 40]



於氮氣流中，將目標物 6(2.5g)、乙酸(60ml)、乙醇(60ml)、鹽酸(1N, 2ml)、水(8ml)及還原鐵(12.4g)回流 1 小時。於室溫過濾反應液，添加乙酸乙酯(100ml)及水(100ml)而攪拌後，用碳酸氫鈉飽和水溶液中中和，進行分液，用乙酸乙酯(100ml×2 次)萃取水層，合併有機層，用硫酸鎂乾燥後進行濃縮。進而，利用矽膠管柱層析法(正己烷/乙酸乙酯混合液)進行純化，藉此獲得目標物 7(2.1g)。

(合成例 8)

[化 41]

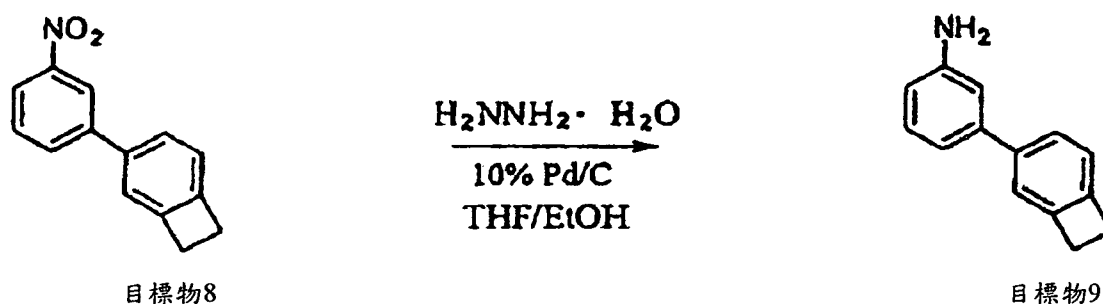


於反應容器內投入氟化鉀(23.01g)，於減壓下反覆進行加熱乾燥與氮氣置換而將系統內調整為氮氣環境。投入 3-硝

基苯基硼酸(6.68g)、4-溴-苯并環丁烯(7.32g)、脫水四氫呋喃(50ml)，進行攪拌。向其中添加三(二亞苄基丙酮)二鉀氯仿錯合物(0.21g)，進一步對系統內充分進行氮氣置換，於室溫添加三-第三丁基膦(0.47g)，添加結束後，保持該狀態攪拌 1 小時。反應結束後，於反應液中添加水，用乙酸乙酯萃取。將所獲得之有機層水洗 2 次，添加硫酸鈉而進行脫水乾燥，加以濃縮。利用矽膠管柱層析法(己烷/乙酸乙酯)將粗產物純化，獲得目標物 8(8.21g)。

(合成例 9)

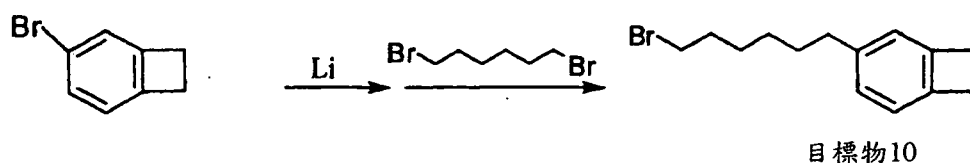
[化 42]



投入目標物 8(8.11g)、四氫呋喃 36ml、乙醇 36ml、10% Pd/C(1.15g)，於 70℃ 加熱攪拌。向其中緩慢滴加肼一水合物(10.81g)。反應 2 小時後放置冷卻，用氟鎂石過濾反應液並將濾液濃縮。於該濾液中添加乙酸乙酯，用水清洗，將有機層濃縮。利用管柱層析法(己烷/乙酸乙酯)將所獲得之粗產物純化，藉此獲得目標物 9(4.90g)。

(合成例 10)

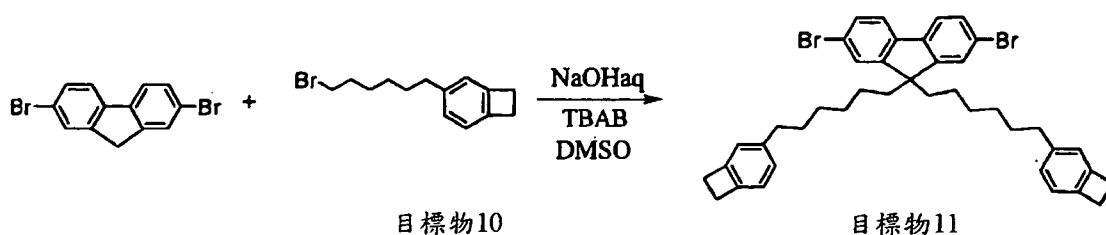
[化 43]



於設定為氮氣環境之 300ml 的 4 口燒瓶中投入 4-溴苯并環丁烯 9.15g、乾燥醚 100ml，將反應器於乾冰-丙酮浴中冷卻至 -70°C 。用 30 分鐘滴加正丁基鋰(1.06 M)50ml，自滴加結束起用 2 小時一面保持於 -70°C 之狀態一面繼續攪拌。滴加 1,6-二溴己烷(24.4g)。自滴加結束起用 30 分鐘於冷卻條件下進行攪拌，其後取下冷卻用浴而逐漸升溫至室溫，靜置整夜。用水 100ml 對其加以清洗，濃縮有機層，藉由矽膠層析法(己烷)將所獲得之油狀成分純化。進而為了去除低沸點成分而進行減壓蒸餾去除，獲得目標物 10(4.94g)。

(合成例 11)

[化 44]



於 100ml 的 4 口燒瓶中放入目標物 10(2.89g)與 2,7-二溴蒽(1.17g)、二甲基亞砷(30ml)並進行攪拌，升溫至 60°C 。使經粉碎之氫氧化鈉(0.72g)溶解於水 5ml 中，滴加至上述溶液中，反應 3 小時。於反應液中添加己烷 50ml，用水 30ml 清洗，將油層濃縮，進行管柱純化。利用矽膠層析法(己烷/乙酸乙酯)將所獲得之油狀成分純化，藉此獲得目標物

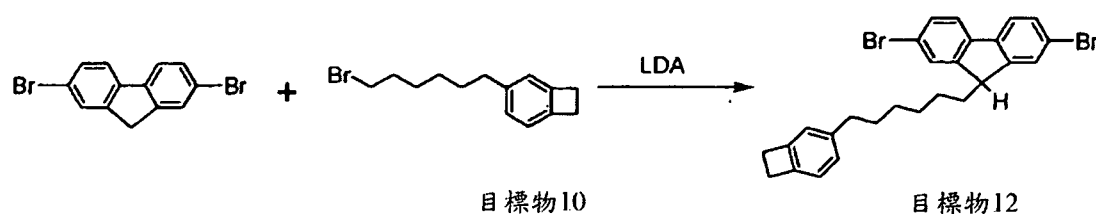
11(1.47g)。

^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz)

$\delta(\text{ppm})$ 7.52~7.42(m,6H), 6.91(s,4H), 6.80(s,2H),
3.11(s,8H), 2.44(m,4H), 1.90(m,4H), 1.40(m,4H), 1.28(m,4H),
1.08(m,4H), 0.88(m,4H)

(合成例 12)

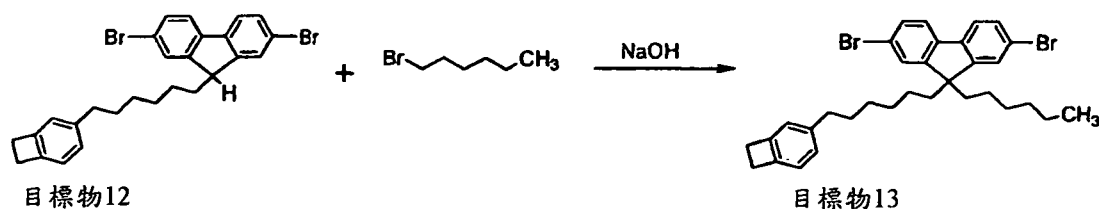
[化 45]



於氮氣環境中，使 2,7-二溴芴(6.93g)溶解於四氫呋喃(100ml)中，冷卻至 -72°C 。滴加二異丙基胺鋰之己烷溶液(1.09M, 19.6ml)。於 -72°C 攪拌2小時後，滴加目標物10(6.00g)之四氫呋喃溶液(10ml)。於 -72°C 攪拌2.5小時後，升溫至室溫。於反應液中添加水(50ml)及二氯甲烷(150ml)，濃縮有機層，利用矽膠層析法(己烷/二氯甲烷)將所獲得之油狀成分純化，藉此獲得目標物12(2.80g)。

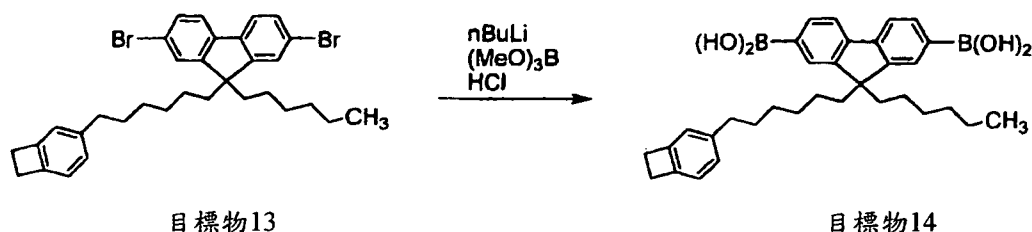
(合成例 13)

[化 46]



(合成例 14)

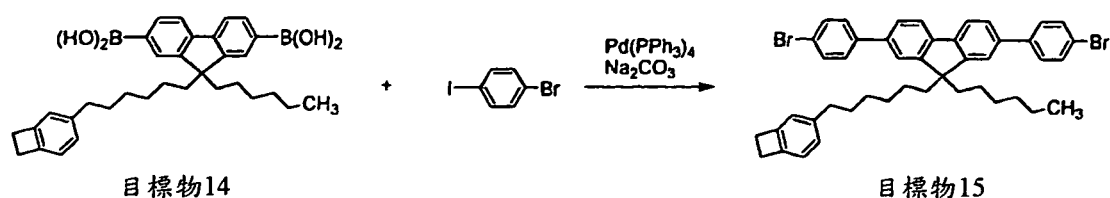
[化 47]



於氮氣環境中，使目標物 13(5.0g)溶解於四氫呋喃(100ml)中，冷卻至 -75°C 。滴加正丁基鋰之己烷溶液(1.66M，10.9ml)。於 -70°C 攪拌 2.5 小時後，滴加硼酸三甲酯(5.35g)。於 -70°C 攪拌 4 小時後，升溫至室溫，然後於反應液中添加 1 N 鹽酸(50ml)，攪拌 2 小時。添加乙酸乙酯(150ml)，濃縮有機層，用己烷懸浮清洗所獲得之固體，藉此獲得目標物 14(3.90g)。

(合成例 15)

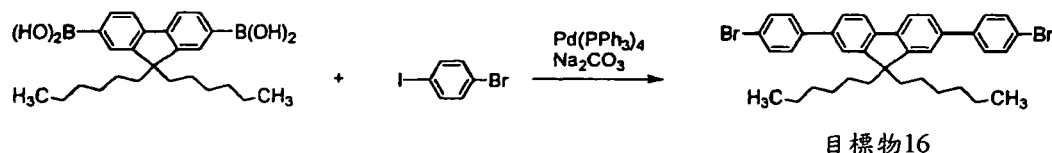
[化 48]



於氮氣環境中，於反應器中添加目標物 14(3.64g)、4-溴碘苯(3.97g)、甲苯(60ml)、乙醇(30ml)、2M 碳酸鈉水溶液(30ml)，升溫至 50℃ 後，添加四(三苯基膦)鉀(0.40g)。升溫至 80℃，攪拌 8 小時。於反應液中添加水(100ml)及甲苯(100ml)，濃縮有機層，利用矽膠層析法(己烷/甲苯)將所獲得之油狀成分純化，藉此獲得目標物 15(2.81g)。

(合成例 16)

[化 49]

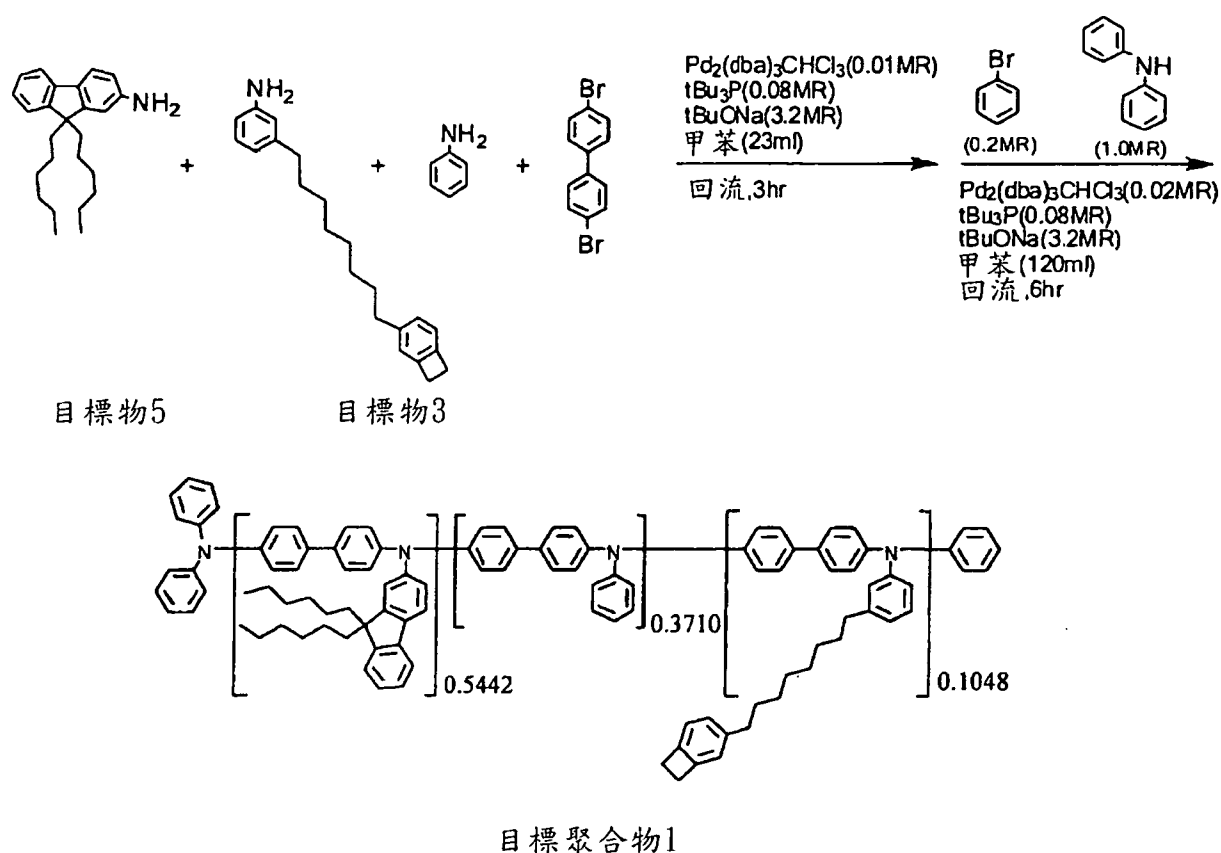


於氮氣環境中，於反應器中投入 9,9-二己基芴-2,7-二硼酸(3.00g)、4-溴碘苯(4.42g, 15.6mmol)、甲苯(45ml)、乙醇(45ml)，添加四(三苯基膦)鉀(0.54g, 0.5mmol)，添加碳酸鈉(4.52g, 43mmol)之水溶液(22ml)，反應 6 小時。反應結束後，於反應液中添加水，用甲苯萃取。將所獲得之有機層水洗 2 次，添加硫酸鈉進行脫水乾燥，並加以濃縮。用正己烷清洗粗產物，利用矽膠管柱層析法(己烷/二氯甲烷)純化，進而進行二氯甲烷/甲醇懸浮清洗，獲得目標物 16(3.15g)。

< 聚合物之合成 >

(聚合物之合成例 1)

[化 50]



投入目標物 5(1.086g, 3.1075mmol)、目標物 3(0.184g, 0.5984mmol)、苯胺(0.197g, 2.1185mmol)、4,4'-二溴聯苯(0.891g, 2.8551mmol)及第三丁氧鈉(1.76g, 18.27mmol)、甲苯(23ml), 對系統內充分進行氮氣置換, 加熱至 60°C(溶液 A)。於三(二亞苄基丙酮)二鈀氯仿錯合物(0.059g, 0.057mmol)之甲苯 2ml 溶液中添加三-第三丁基膦(0.092g, 0.457mmol), 加熱至 60°C(溶液 B)。於氮氣流中, 於溶液 A 中添加溶液 B, 加熱回流反應 1.5 小時。確認目標物 5、目標物 3、苯胺、4,4'-二溴聯苯已消失後, 追加 4,4'-二溴聯苯(0.8375g, 2.684mmol)。加熱回流 1 小時後, 可確認到聚合

已開始，再進一步每隔 40 分鐘追加 4,4'-二溴聯苯(0.015g，0.048mmol)，共計追加 3 次(共計 0.045g)。添加所有量之 4,4'-二溴聯苯後，進一步加熱回流 30 分鐘，將反應液放置冷卻後，將反應液滴加至乙醇 300ml 中，使粗聚合物 1 結晶。

使所獲得之粗聚合物 1 溶解於甲苯 120ml 中，投入溴苯(0.34g，2.17mmol)、第三丁氧鈉(1.67g，17.40mmol)，對系統內充分進行氮氣置換，加熱至 60°C(溶液 C)。於三(二亞苄基丙酮)二鈹氯仿錯合物(0.056g，0.054mmol)之甲苯 1ml 溶液中添加三-第三丁基膦(0.088g，0.435mmol)，加熱至 60°C(溶液 D)。於氮氣流中，於溶液 C 中添加溶液 D，加熱回流反應 2 小時。於該反應液中添加 N,N-二苯基胺(1.6g，8.16mmol)之甲苯(3ml)溶液，進一步加熱回流反應 4 小時。將反應液放置冷卻後，滴加至乙醇/水(250ml/50ml)溶液中，獲得經封端之粗聚合物 1。

將該經封端之粗聚合物 1 溶解於甲苯中，於丙酮中再沈澱，將析出之聚合物過濾分離。使所獲得之聚合物溶解於甲苯中，用稀鹽酸清洗，利用含氮乙醇進行再沈澱。藉由管柱層析法將過濾取得之聚合物純化，獲得目標聚合物 1(2.2g)。

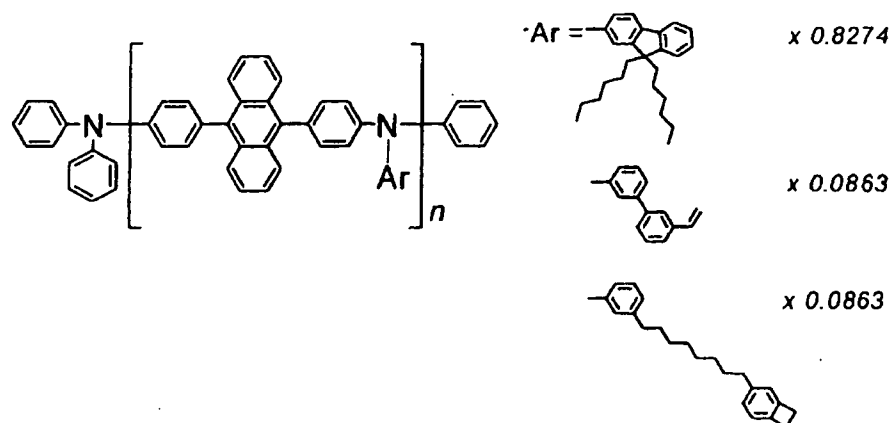
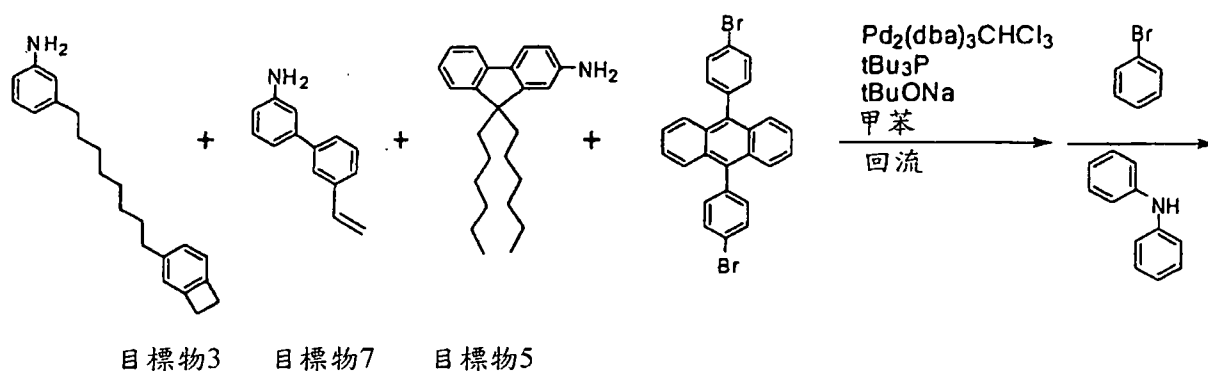
重量平均分子量(M_w)=27320

數量平均分子量(M_n)=14435

分散度(M_w/M_n)=1.89

(聚合物合成例 2)

[化 51]



投入目標物 3(0.1087g)、目標物 5(1.185g)、目標物 7(0.069g)、9,10-雙(4-溴苯基)蒽(1.000g)及第三丁氧鈉(1.26g)、甲苯(10ml)，對系統內充分進行氮氣置換，加熱至 50℃(溶液 E)。於三(二亞苄基丙酮)二鈀氯仿錯合物(0.042g)之甲苯 2ml 溶液中添加三-第三丁基膦(0.066g)，加熱至 50℃(溶液 F)。於氮氣流中，於溶液 E 中添加溶液 F，加熱至 90℃而反應 1.5 小時。繼而，追加 9,10-雙(4-溴苯基)蒽(0.940g)。加熱回流 1 小時後，將反應液放置冷卻後，將反應液滴加至乙醇中，使粗聚合物 2 結晶。

使所獲得之粗聚合物 2 溶解於甲苯 150ml 中，投入溴苯(0.52g)、第三丁氧鈉(0.63g)，對系統內充分進行氮氣置換，

加熱至 50°C (溶液 G)。於三(二亞苺基丙酮)二鈹氯仿錯合物 (0.021g) 之甲苯 2ml 溶液中添加三-第三丁基磷(0.033g)，加熱至 50°C (溶液 H)。於氮氣流中，於溶液 G 中添加溶液 H，加熱回流反應 3 小時。於該反應液中添加 N,N-二苺基胺 (1.63g, 9.6mmol)，並添加再次製備之溶液 H，進一步加熱回流反應 4 小時。將反應液放置冷卻，滴加至乙醇中，獲得經封端之粗聚合物 2。

將該經封端之粗聚合物 2 溶解於甲苯中，於丙酮中再沈澱，將析出之聚合物過濾分離。使所獲得之聚合物溶解於甲苯中，用稀鹽酸清洗，利用含氮乙醇進行再沈澱。藉由管柱層析法將過濾取得之聚合物純化 2 次，獲得目標聚合物 2(1.63g)。

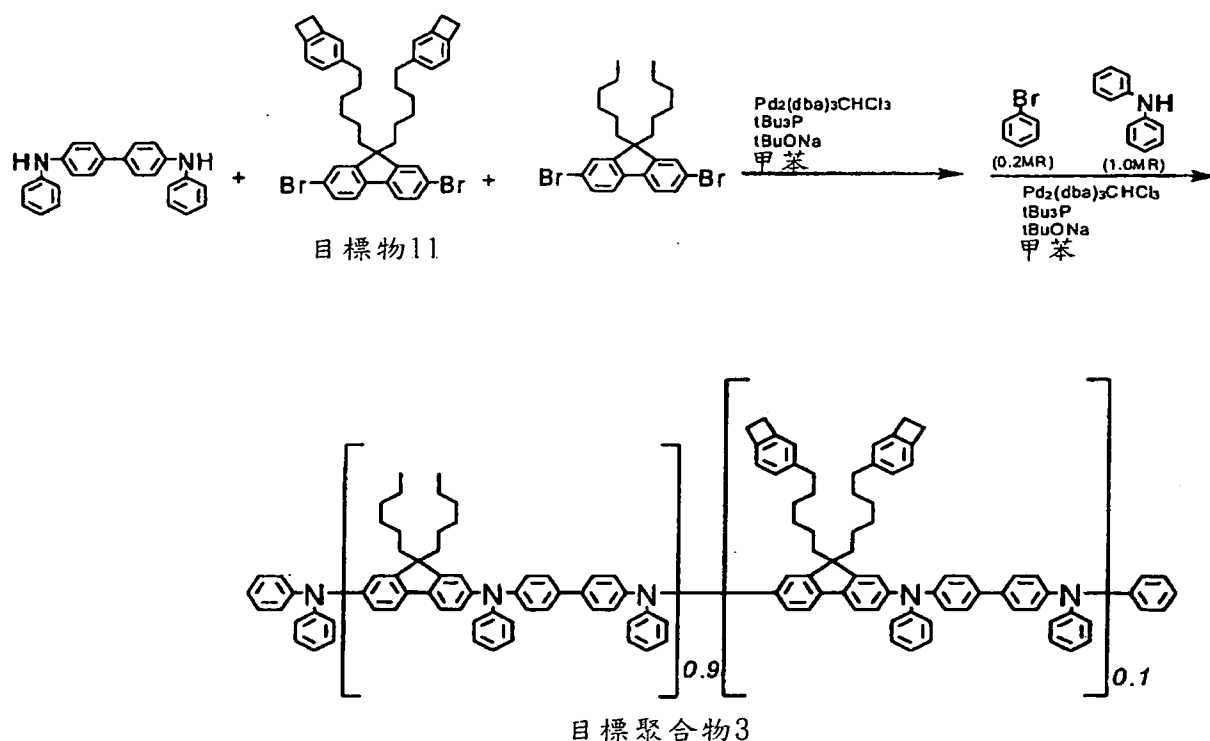
重量平均分子量(M_w)=332000

數量平均分子量(M_n)=36300

分散度(M_w/M_n)=9.17

(聚合物合成例 3)

[化 52]



投入二苯基聯苯胺(2.07g, 6.2mmol)、目標物 11(0.43g, 0.6mmol)、9,9'-二己基-2,7-二溴芴(2.63g, 5.3mmol)及第三丁氧鈉(2.22g, 23.0mmol)、甲苯(20ml)，對系統內充分進行氮氣置換，加熱至 50°C(溶液 I)。於三(二亞苄基丙酮)二鈀氯仿錯合物(0.07g, 0.0068mmol)之甲苯 15ml 溶液中添加三第三丁基磷(0.10g, 0.049mmol)，加熱至 50°C(溶液 J)。於氮氣流中，於溶液 I 中添加溶液 J，加熱回流反應 1 小時。確認二苯基聯苯胺、目標物 11、9,9'-二己基-2,7-二溴芴已消失後，追加 9,9'-二己基-2,7-二溴芴(1.91g, 6.1mmol)。加熱回流 1 小時後，可確認到聚合已開始，因此進一步追加 9,9'-二己基-2,7-二溴芴(0.041g, 0.13mmol)，進一步加熱回流反應 1 小時。將反應液放置冷卻後，將反應液滴加至甲醇 200ml 中，使粗聚合物 3 結晶。

使所獲得之粗聚合物 3 溶解於甲苯 100ml 中，投入溴苯 (0.97g, 6.2mmol)、第三丁氧鈉(0.710g, 7mmol)，對系統內充分進行氮氣置換，加熱至 50°C (溶液 K)。於三(二亞苺基丙酮)二鈹氯仿錯合物(0.051g, 0.0049mmol)之甲苯 10ml 溶液中添加三-第三丁基磷(0.012g, 0.0062mmol)，加熱至 50°C (溶液 L)。於氮氣流中，於溶液 K 中添加溶液 L，加熱回流反應 2 小時。於該反應液中添加 N,N-二苺基胺(1.041g, 6.15mmol)，進一步加熱回流反應 2 小時。將反應液放置冷卻後，滴加至甲醇中，獲得經封端之粗聚合物 3。

將該經封端之粗聚合物 3 溶解於甲苯中，於丙酮中再沈澱，將析出之聚合物過濾分離。使所獲得之聚合物溶解於甲苯中，用稀鹽酸清洗，利用含氮乙醇進行再沈澱。藉由管柱層析法對過濾取得之聚合物進行 4 次純化，獲得目標聚合物 3(0.740g)。

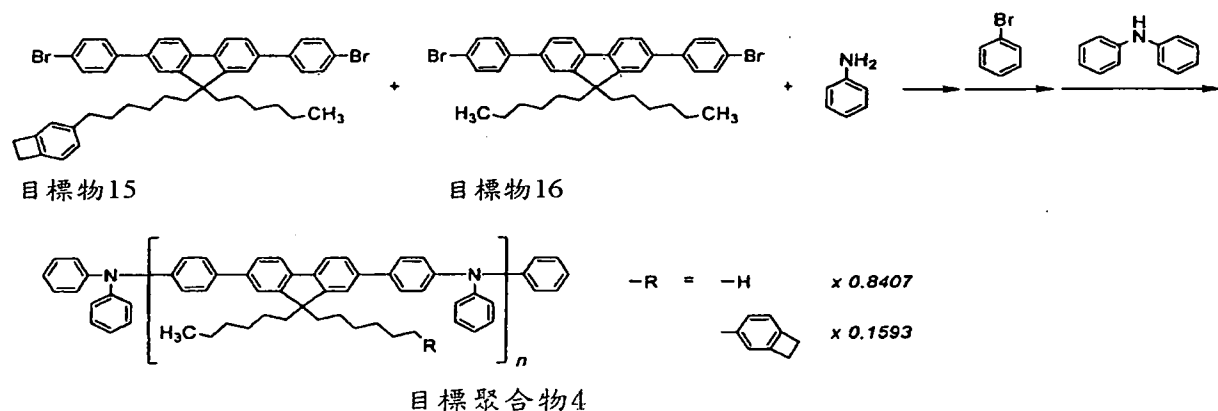
重量平均分子量(M_w)=75600

數量平均分子量(M_n)=32700

分散度(M_w/M_n)=2.31

(聚合物之合成例 4)

[化 53]



於氮氣環境中，於反應器中添加目標物 15(0.659g)、目標物 16(1.22g)、苯胺(0.516g)、第三丁氧鈉(1.70g)及甲苯(20ml)，加熱至 50°C(溶液 A)。於三(二亞苄基丙酮)二鈹氯仿錯合物(0.0057g)之甲苯 1ml 溶液中添加三第三丁基膦(0.089g)，加熱至 50°C(溶液 B)。

於氮氣流中，於溶液 A 中添加溶液 B，加熱回流反應 1 小時。確認原料已消失後，添加目標物 16(1.78g)。加熱回流反應 40 分鐘。將反應液放置冷卻後，將反應液滴加至乙醇 200ml 中，使粗聚合物 4 結晶。

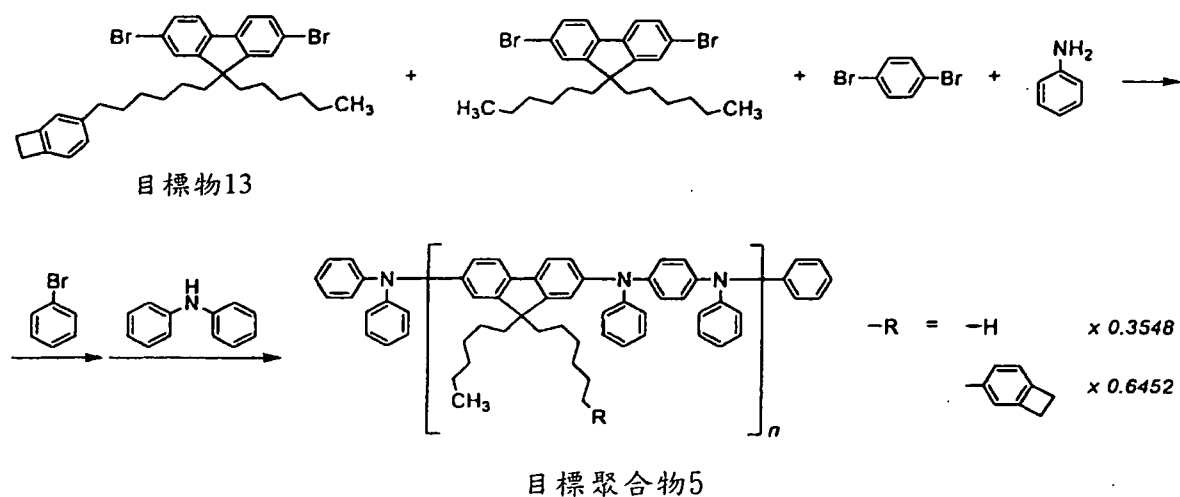
於氮氣環境中，使所獲得之粗聚合物溶解於甲苯 130ml 中，添加溴苯(0.21g)、第三丁氧鈉(1.70g)，加熱至 50°C(溶液 C)。於氮氣流中，於溶液 C 中添加再次製備之溶液 B，加熱回流反應 2 小時。於該反應液中添加 N,N-二苯基胺(1.28g)，進一步加熱回流反應 4.5 小時。將反應液放置冷卻後，滴加至乙醇/水混合液中，獲得經封端之粗聚合物 4。

使該經封端之粗聚合物 4 溶解於甲苯中，用稀鹽酸清洗，利用含氮乙醇進行再沈澱。繼而溶解於甲苯中，於丙酮中再

沈澱，將析出之聚合物過濾分離。藉由管柱層析法將過濾取得之聚合物純化，獲得目標聚合物 4(1.80g)。再者，對目標聚合物 4 之重量平均分子量及數量平均分子量(Mn)進行測定，結果重量平均分子量(Mw)為 56000，分散度(Mw/Mn)為 1.6。

(聚合物之合成例 5)

[化 54]



於氮氣環境中，於反應器中添加目標物 13(1.50g)、2,7-二溴-9,9-二己基芴(0.683g)、苯胺(0.728g)、第三丁氧鈉(2.41g)及甲苯(15ml)，加熱至 50℃(溶液 A)。於三(二亞苄基丙酮)二鈹氯仿錯合物(0.080g)之甲苯 1ml 溶液中添加三-第三丁基膦(0.126g)，加熱至 50℃(溶液 B)。於氮氣流中，於溶液 A 中添加溶液 B，加熱回流反應 1 小時。確認原料已消失後，添加對二溴苯(0.905g)。加熱回流 2 小時後，添加對二溴苯(0.018g)。加熱回流 2 小時後，將反應液放置冷卻，繼而將反應液滴加至乙醇 200ml 中，使粗聚合物結晶。

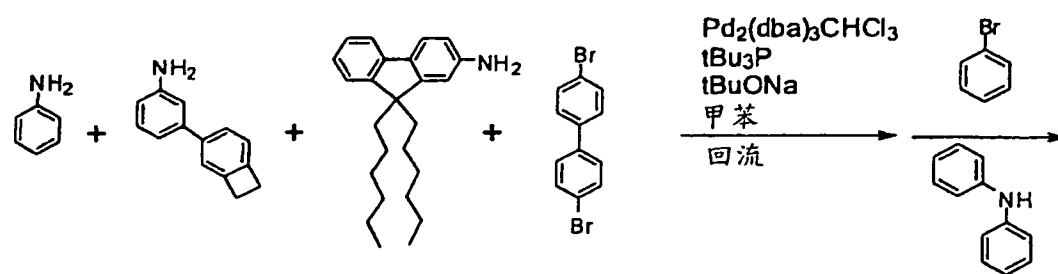
於氮氣環境中，使所獲得之粗聚合物溶解於甲苯 100ml 中，添加溴苯(0.25g)、第三丁氧鈉(2.40g)，加熱至 50°C (溶液 C)。於氮氣流中，於溶液 C 中添加再次製備之溶液 B，加熱回流反應 2 小時。於該反應液中添加 N,N-二苯基胺(1.50g)，進一步加熱回流反應 4 小時。將反應液放置冷卻後，滴加至乙醇/水混合液中，獲得經封端之粗聚合物 5。

使該經封端之粗聚合物 5 溶解於甲苯中，用稀鹽酸清洗，利用含氮乙醇進行再沈澱。繼而溶解於甲苯中，於丙酮中再沈澱，將析出之聚合物過濾分離。藉由管柱層析法將過濾取得之聚合物純化，獲得目標聚合物 5(1.80g)。再者，對目標聚合物 5 之重量平均分子量及數量平均分子量(Mn)進行測定，結果重量平均分子量(Mw)為 33000，分散度(Mw/Mn)為 1.9。

[比較聚合物之合成]

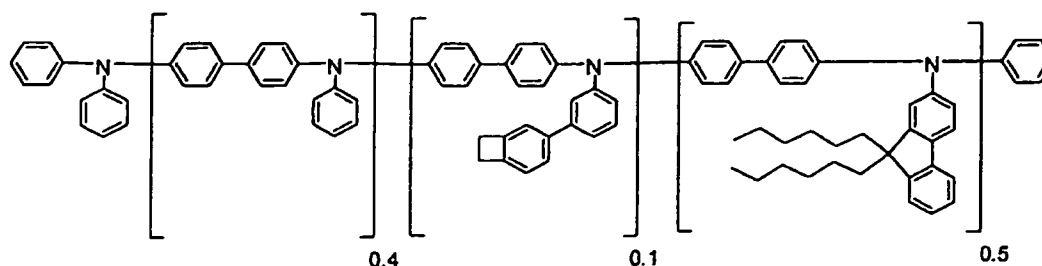
(比較聚合物之合成例 1)

[化 55]



目標物9

目標物5



比較聚合物1

投入苯胺(0.36g, 3.8mmol)、目標物 9(0.19g, 0.96mmol)、目標物 5(1.68g, 4.8mmol)、4,4'-二溴聯苯(1.5g, 4.8mmol)及第三丁氧鈉(2.96g, 30.8mmol)、甲苯(22ml)，對系統內充分進行氮氣置換，加熱至 50°C(溶液 M)。於三(二亞苄基丙酮)二鈹氯仿錯合物(0.10g, 0.1mmol)之甲苯 6ml 溶液中添加三-第三丁基磷(0.16g, 0.8mmol)，加熱至 50°C(溶液 N)。於氮氣流中，於溶液 M 中添加溶液 N，加熱回流反應 1 小時。確認苯胺、目標物 9、目標物 5、4,4'-二溴聯苯已消失後，追加 4,4'-二溴聯苯(1.41g, 4.5mmol)。加熱回流 1 小時後，可確認到聚合已開始，因此進一步每隔 1 小時追加 4,4'-二溴聯苯(0.03g, 0.1mmol)，共計追加 3 次(共計 0.09g)。添加所有量之目標物 9 後，進一步加熱回流 30 分鐘，將反應液放置冷卻後，將反應液滴加至乙醇水溶液(乙醇 150ml+水 25ml)中，使粗聚合物 6 結晶。

使所獲得之粗聚合物 6 溶解於甲苯 70ml 中，投入溴苯 (0.30g, 1.9mmol)、第三丁氧鈉(1.48g, 15.3mmol)，對系統內充分進行氮氣置換，加熱至 50°C (溶液 O)。於三(二亞苄基丙酮)二鈹氯仿錯合物(0.05g, 0.05mmol)之甲苯 4ml 溶液中添加三-第三丁基磷(0.08g, 0.4mmol)，加熱至 50°C (溶液 P)。於氮氣流中，於溶液 O 中添加溶液 P，加熱回流反應 2 小時。於該反應液中添加 N,N-二苯基胺(1.63g, 9.6mmol)，進一步加熱回流反應 4 小時。將反應液放置冷卻後，滴加至乙醇水溶液(乙醇 150ml+水 25ml)中，獲得經封端之粗聚合物 6。

將該經封端之粗聚合物 6 溶解於甲苯中，於丙酮中再沈澱，將析出之聚合物過濾分離。使所獲得之聚合物溶解於甲苯中，用稀鹽酸清洗，利用含氮乙醇進行再沈澱。藉由管柱層析法將過濾取得之聚合物純化 2 次，獲得比較聚合物 1(1.71g)。

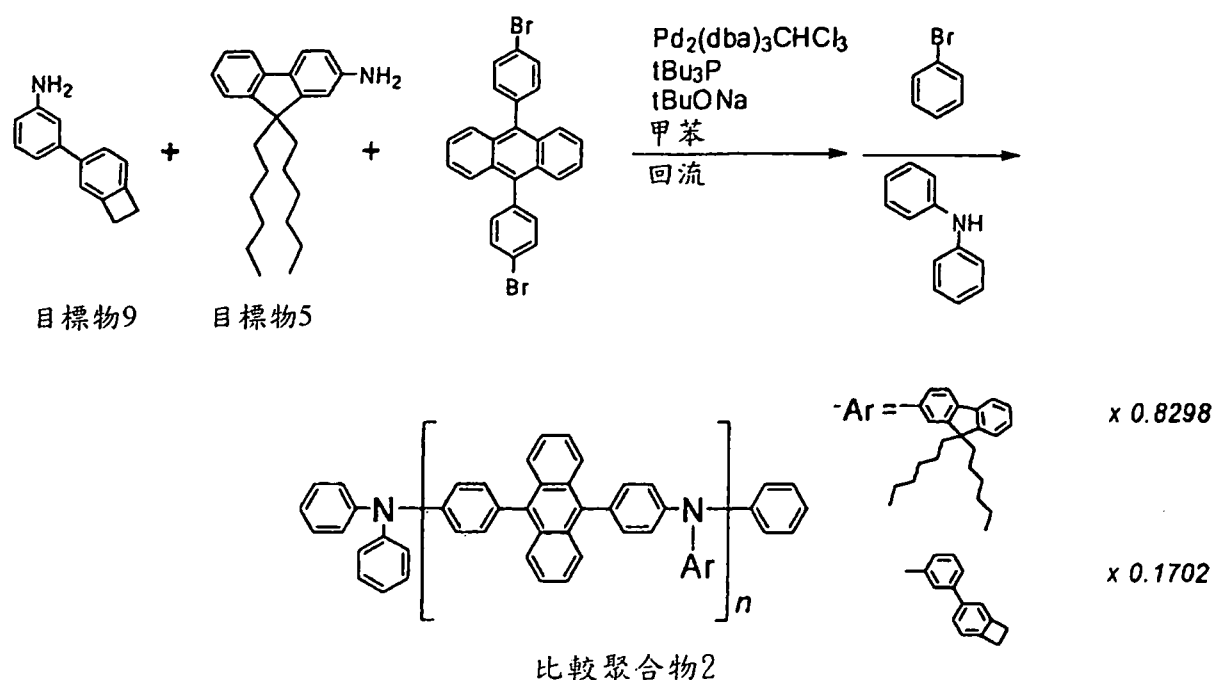
重量平均分子量(M_w)=46770

數量平均分子量(M_n)=20100

分散度(M_w/M_n)=2.33

(比較聚合物之合成例 2)

[化 56]



投入目標物 9(0.1702g)、目標物 5(1.485g)、9,10-雙(4-溴苯基)蒽(1.250g)及第三丁氧鈉(1.58g)、甲苯(12ml)，對系統內充分進行氮氣置換，加熱至 50°C (溶液 Q)。於三(二亞苄基丙酮)二鈀氯仿錯合物(0.053g)之甲苯 3ml 溶液中添加三-第三丁基膦(0.083g)，加熱至 50°C (溶液 R)。於氮氣流中，於溶液 Q 中添加入溶液 R，加熱至 90°C 而反應 1 小時。繼而，追加 9,10-雙(4-溴苯基)蒽(1.175g)。加熱回流 1.5 小時後，將反應液放置冷卻後，將反應液滴加至乙醇中，使粗聚合物 7 結晶。

將所獲得之粗聚合物 7 於甲苯 500ml 中進行加熱攪拌，將不溶成分過濾分離，濃縮濾液並再沈澱於乙醇中。投入過濾取得之粗聚合物 7(1.12g)、溴苯(0.057g)、第三丁氧鈉(0.28g)，對系統內充分進行氮氣置換，加熱至 50°C (溶液 S)。於三(二亞苄基丙酮)二鈀氯仿錯合物(0.019g)之甲苯 3ml 溶

液中添加三-第三丁基膦(0.030g)，加熱至 50°C (溶液 T)。於氮氣流中，於溶液 S 中添加溶液 T，加熱回流反應 2 小時。於該反應液中添加 N,N-二苯基胺(0.30g)，添加再次製備之溶液 T，進一步加熱回流反應 5 小時。將反應液放置冷卻後，滴加至乙醇中，獲得經封端之粗聚合物 7。

將該經封端之粗聚合物 7 溶解於甲苯中，於丙酮中再沈澱，將析出之聚合物過濾分離。使所獲得之聚合物溶解於甲苯中，用稀鹽酸清洗，利用含氨乙醇進行再沈澱。藉由管柱層析法將過濾取得之聚合物純化 2 次，獲得比較聚合物 2(0.27g)。

重量平均分子量(M_w)=68000

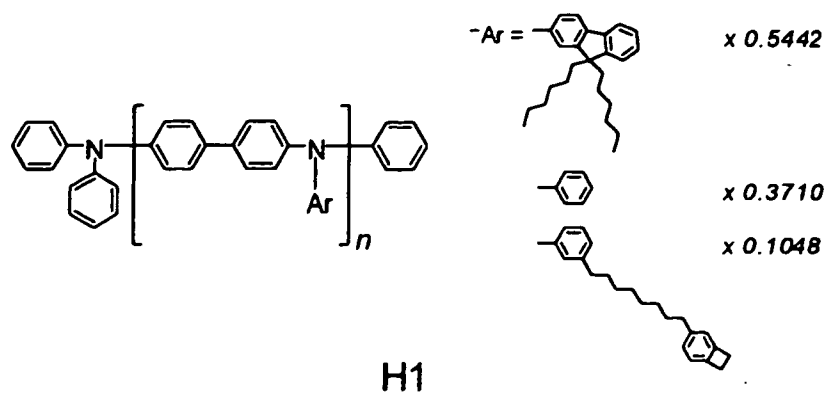
數量平均分子量(M_n)=27400

分散度(M_w/M_n)=2.48

(參考例 1)

於載玻片上，製備含有具有下述構造之本發明之電荷輸送性聚合物(H1)(聚合物之合成例 1 中合成之目標聚合物 1)之組成物，於下述條件下藉由旋塗而進行塗佈，藉由加熱進行交聯，藉此形成膜厚 50 nm 之膜。

[化 57]



< 有機電致發光元件用組成物 >

溶劑

甲苯

固形份濃度

1.0 重量%

< 電洞輸送層之成膜條件 >

旋塗機轉速

1500 rpm

旋塗機旋轉時間

30 秒

旋塗環境

氮氣中

加熱條件

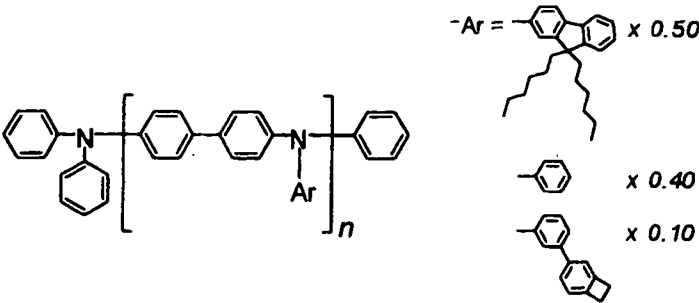
氮氣中、230°C、1 小時

對以如上方式所獲得之膜使用分光光度計 F-4500(日立製作所公司製造)測定激發光波長 375 nm 時之螢光光譜，結果顯示出最大螢光強度之波長為 430 nm。

(比較參考例 1)

於載玻片上，製備含有具有下述構造之化合物(H2)(比較聚合物之合成例 1 中合成之比較聚合物 1)之組成物，於下述條件下藉由旋塗而進行塗佈，藉由加熱進行交聯，藉此形成膜厚 50 nm 之膜。

[化 58]



H2

< 有機電致發光元件用組成物 >

溶劑	甲苯
固形份濃度	1.0 重量%

< 電洞輸送層之成膜条件 >

旋塗機轉速	1500 rpm
旋塗機旋轉時間	30 秒
旋塗環境	氮氣中
加熱條件	氮氣中、230℃、1 小時

對以如上方式獲得之膜使用分光光度計 F-4500(日立製作所公司製造)測定激發光波長 375 nm 時之螢光光譜，結果顯示出最大螢光強度之波長為 462 nm。

將參考例 1 及比較參考例 1 中製作之膜之螢光波長示於表 1。

[表 1]

	激發波長[nm]	顯示出最大螢光強度之波長[nm]
參考例 1	375	430
比較參考例 1	375	462

由表 1 可知，使用本發明之電荷輸送性聚合物所成膜之膜係螢光波長出現在短波長側。即，可知使用本發明之電荷輸

送性聚合物所成膜之膜係偏凝聚較少。

[有機電致發光元件之製作]

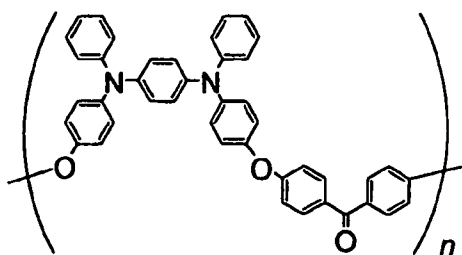
(實施例 1)

製作圖 1 所示之有機電致發光元件。

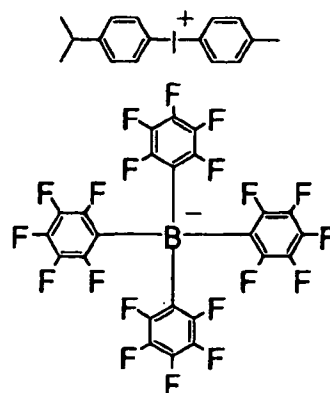
使用通常之光微影技術與鹽酸蝕刻，將於玻璃基板上堆積有厚度 120nm 之銦錫氧化物(ITO)透明導電膜者(三容真空公司製造，濺鍍成膜品)圖案化為 2mm 寬之條紋，形成陽極。對已形成圖案之 ITO 基板以使用界面活性劑水溶液之超音波清洗、使用超純水之水洗、使用超純水之超音波清洗、使用超純水之水洗的順序進行清洗後，利用壓縮空氣進行乾燥，最後進行紫外線臭氧清洗。

首先，製備含有具有下述構造式(P1)所示之重複構造之電洞輸送能高分子材料(重量平均分子量：26500，數量平均分子量：12000)、構造式(A1)所示之 4-異丙基-4'-甲基二苯基鎂四(五氟苯基)硼酸酯及苯甲酸乙酯的電洞注入層用組成物。於下述條件下藉由旋塗將該組成物塗佈於陽極上，獲得膜厚 30 nm 之電洞注入層。

[化 59]



P1



A1

< 電洞注入層用組成物 >

溶劑

苯甲酸乙酯

組成物濃度

P1 : 2.0 重量%

A1 : 0.8 重量%

< 電洞注入層之成膜條件 >

旋塗機轉速

1500 rpm

旋塗機旋轉時間

30 秒

旋塗環境

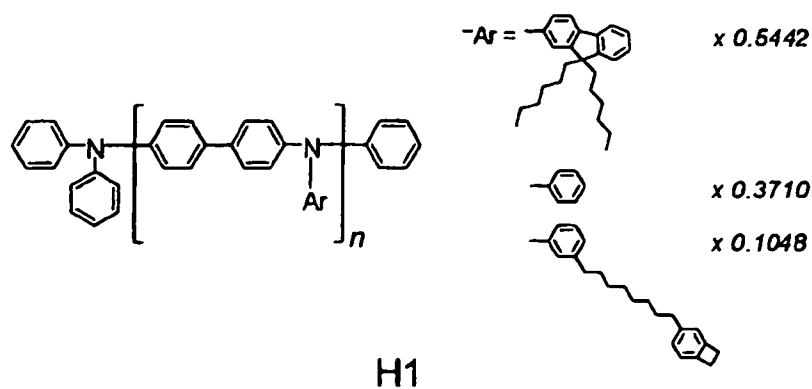
大氣中

加熱條件

大氣中、230°C、3 小時

繼而，製備含有以下構造式所示之本發明之電荷輸送性聚合物(H1)(聚合物之合成例 1 中合成之目標聚合物 1)的有機電致發光元件用組成物，於下述條件下藉由旋塗進行塗佈，藉由加熱進行交聯，藉此形成膜厚 20 nm 之電洞輸送層。

[化 60]



< 有機電致發光元件用組成物 >

溶劑

甲苯

組成物濃度

0.4 重量%

< 電洞輸送層之成膜條件 >

旋塗機轉速

1500 rpm

旋塗機旋轉時間

30 秒

旋塗環境

氮氣中

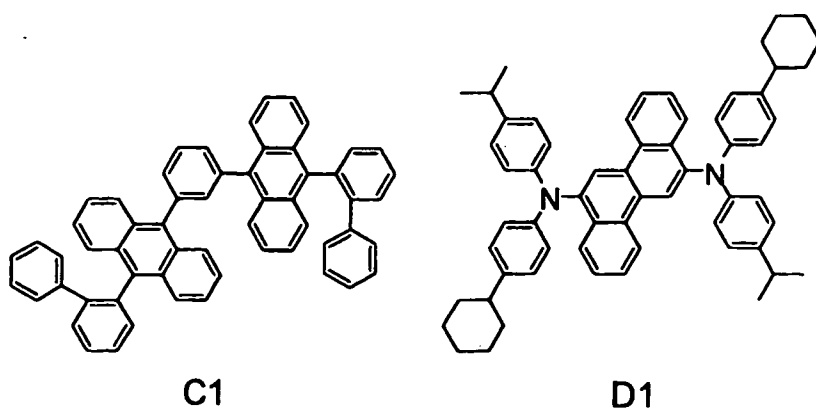
加熱條件

氮氣中、230℃、1 小時

其次，形成發光層時，使用以下所示之有機化合物(C1)

及(D1)製備下述有機電致發光元件組成物，於下述條件下旋塗於電洞輸送層上，獲得膜厚 40 nm 之發光層。

[化 61]



<發光層用組成物>

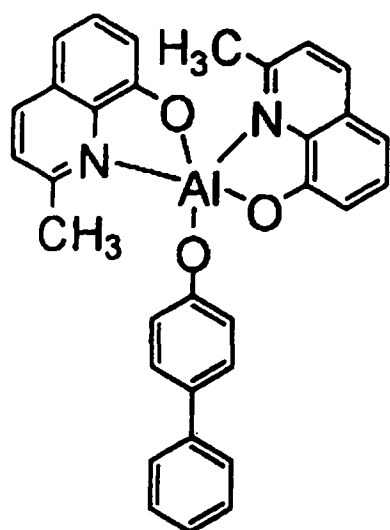
溶劑	甲苯
組成物濃度	C1：0.75 重量%
	D1：0.08 重量%

<發光層之成膜條件>

旋塗機轉速	1500 rpm
旋塗機旋轉時間	30 秒
旋塗環境	氮氣中
加熱條件	減壓下(0.1 MPa)、130°C、1 小時

此處，將成膜有至發光層為止之基板移至連結於氮氣手套箱之真空蒸鍍裝置內，進行排氣直至裝置內之真空度達到 1.7×10^{-4} Pa 以下後，藉由真空蒸鍍法積層 BA1q(C2)，獲得電洞阻擋層。將蒸鍍速度控制於 0.5~1.1 Å/秒之範圍內，於發光層上積層而形成膜厚 10 nm 之膜之電洞阻擋層。蒸鍍時之真空度為 $2.6 \sim 3.9 \times 10^{-5}$ Pa。

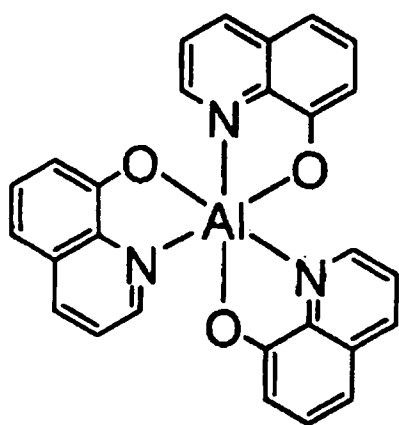
[化 62]



C2

繼而，加熱 $\text{Alq}_3(\text{C3})$ 而進行蒸鍍，使電子輸送層成膜。
蒸鍍時之真空度為 $2.8 \sim 3.7 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ ，蒸鍍速度係控制於 $0.7 \sim 1.2 \text{ \AA/秒}$ 之範圍內，於電洞阻擋層上積層膜厚 30 nm 之膜而形成電子輸送層。

[化 63]



C3

此處，將進行至電子輸送層為止之蒸鍍的元件於真空中搬送至與蒸鍍有電洞阻擋層及電子輸送層之腔室連結的腔室內，使作為陰極蒸鍍用遮罩之 2 mm 寬之條紋狀蔽陰遮罩以

與陽極之 ITO 條紋正交之方式密著於元件。

作為電子注入層，首先使用鉬舟皿，以蒸鍍速度 $0.09\sim 0.14$ Å/秒、真空度 $2.7\sim 5.4\times 10^{-5}$ Pa 進行控制，以 0.5 nm 之膜厚使氟化鋰(LiF)成膜於電子輸送層上。其次，作為陰極，同樣地藉由鉬舟皿對鋁進行加熱，以蒸鍍速度 $0.5\sim 1.3$ Å/秒、真空度 $2.1\sim 5.4\times 10^{-5}$ Pa 進行控制，形成膜厚 80 nm 之鋁層。以上 2 層之蒸鍍時之基板溫度係保持於室溫。

繼而，為了防止元件於保管中由於大氣中之水分等劣化，採用以下記載之方法進行密封處理。

於氮氣手套箱中，以約 1 mm 之寬度於 23 mm×23 mm 尺寸之玻璃板外周部塗佈光硬化性樹脂 30Y-437(ThreeBond 公司製造)，於中央部設置水分捕獲片材(DYNIC 公司製造)。於其上，以蒸鍍面與乾燥劑片材相對向之方式貼合已形成了陰極之基板。其後，僅對塗佈有光硬化性樹脂之區域照射紫外光，使樹脂硬化。

以如上方式，可獲得具有 2 mm×2 mm 尺寸之發光面積部分之有機電致發光元件。該元件之發光特性如下。

10 mA/cm² 通電時之亮度：5204 cd/m²

10 mA/cm² 通電時之電壓：5.8 V

100 cd/m² 之電力效率：1.2 lm/W

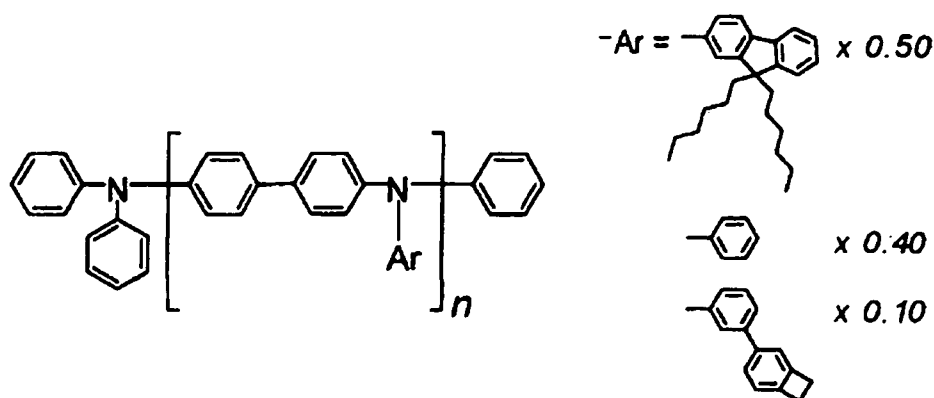
元件之發光光譜之極大波長為 461 nm，鑑定為由化合物(D1)所得。色度為 CIE(x, y)=(0.140, 0.136)。

(比較例 1)

於實施例 1 中以如下方式形成電洞輸送層，除此以外與實施例 1 同樣地製作圖 1 所示之有機電致發光元件。

製備含有以下構造式所示之化合物(H2)(比較聚合物之合成例 1 中合成之比較聚合物 1)之有機電致發光元件用組成物，於下述條件下藉由旋塗進行塗佈，藉由加熱進行交聯，藉此形成膜厚 20 nm 之電洞輸送層。

[化 64]



H2

<有機電致發光元件用組成物>

溶劑

甲苯

組成物濃度

0.4 重量%

<電洞輸送層之成膜条件>

旋塗機轉速

1500 rpm

旋塗機旋轉時間

30 秒

旋塗環境

氮氣中

加熱條件

氮氣中、230℃、1 小時

以如上方式獲得之具有 2 mm×2 mm 尺寸之發光面積部分的有機電致發光元件之發光特性如下。

10 mA/cm² 通電時之亮度：4693 cd/m²

10 mA/cm² 通電時之電壓：7.5 V

100 cd/m² 時之電力效率：0.9 lm/W

元件之發光光譜之極大波長為 465 nm，鑑定為由化合物 (D1) 所得。色度為 CIE(x, y)=(0.137, 0.175)。

將實施例 1 及比較例 1 中製作之有機電致發光元件之特性及使初期亮度為 1000 cd/m² 進行直流驅動試驗而亮度減少至 800 cd/m² 為止之時間(亮度 80% 衰減壽命)匯總於表 2。

[表 2]

	10 mA/cm ² 通電時之亮度 [cd/m ²]	10 mA/cm ² 通電時之電壓 [V]	100 cd/m ² 時之電力效率 [lm/W]	將比較例設為 1 時之標準化亮度 80% 衰減壽命
實施例 1	5204	5.8	1.2	1.2
比較例 1	4693	7.5	0.9	1.0

由表 2 可知，具有使本發明之電荷輸送性聚合物交聯所形成之層之有機電致發光元件係驅動電壓較低，電力效率較高，而且驅動壽命較長。

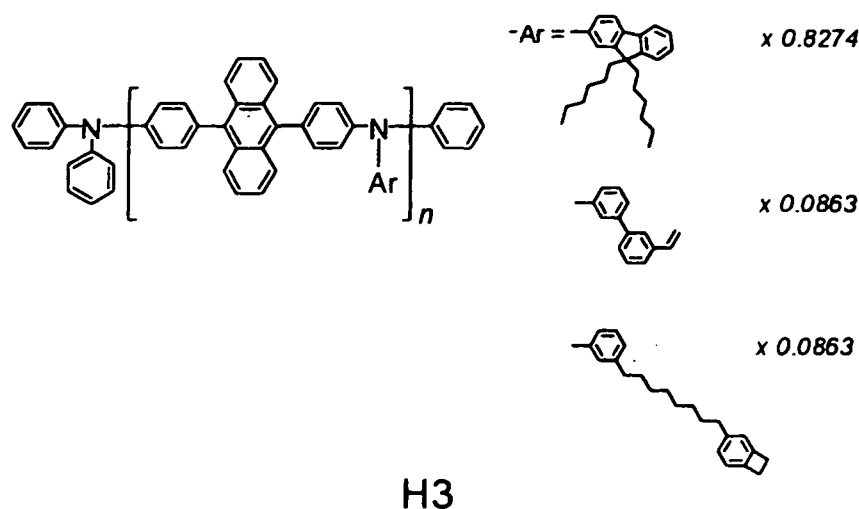
(實施例 2)

於實施例 1 中以如下方式形成電洞輸送層及發光層，除此以外與實施例 1 同樣地製作圖 1 所示之有機電致發光元件。

製備含有以下構造式所示之本發明之電荷輸送性聚合物 (H3)(聚合物之合成例 2 中合成之目標聚合物 2) 之有機電致

發光元件用組成物，於下述條件下藉由旋塗進行塗佈，藉由加熱進行交聯，藉此形成膜厚 20 nm 之電洞輸送層。

[化 65]



< 有機電致發光元件用組成物 >

溶劑

甲苯

組成物濃度

0.4 重量%

< 電洞輸送層之成膜條件 >

旋塗機轉速

1500 rpm

旋塗機旋轉時間

30 秒

旋塗環境

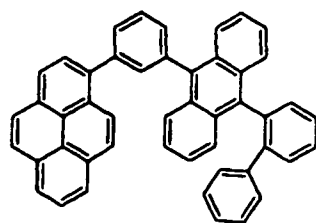
氮氣中

加熱條件

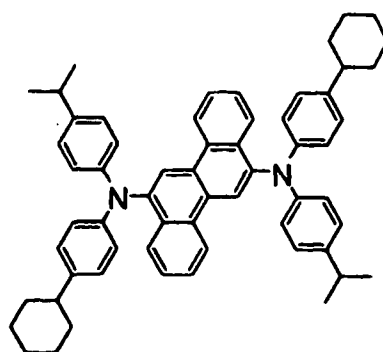
氮氣中、230°C、1 小時

其次，形成發光層時，使用以下所示之有機化合物(C4)及(D1)製備下述有機電致發光元件組成物，於下述條件下旋塗於電洞輸送層上，獲得膜厚 40 nm 之發光層。

[化 66]



C4



D1

<發光層用組成物>

溶劑

甲苯

組成物濃度

C4：0.75 重量%

D1：0.08 重量%

<發光層之成膜条件>

旋塗機轉速

1500 rpm

旋塗機旋轉時間

30 秒

旋塗環境

氮氣中

加熱條件

減壓下(0.1 MPa)、130°C、1 小時

以如上方式獲得之具有 2 mm×2 mm 尺寸之發光面積部分的有機電致發光元件之發光特性如下。

10 mA/cm² 通電時之亮度：9477 cd/m²

10 mA/cm² 通電時之電壓：7.5 V

100 cd/m² 時之電力效率：2.0 lm/W

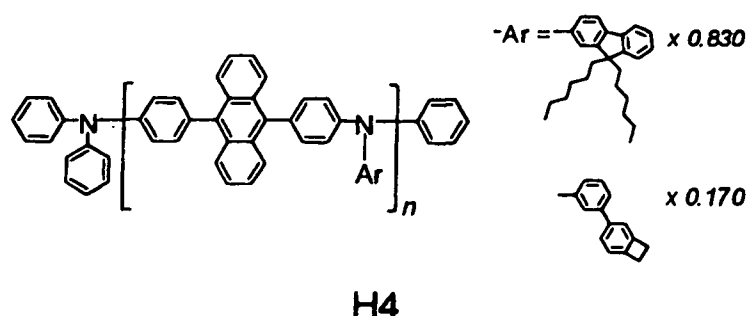
元件之發光光譜之極大波長為 465 nm，鑑定為由化合物 (D1) 所得。色度為 CIE(x, y)=(0.141, 0.165)。

(比較例 2)

於實施例 2 中以如下方式形成電洞輸送層，除此以外與實施例 2 同樣地製作圖 1 所示之有機電致發光元件。

製備含有以下構造式所示之化合物(H4)(比較聚合物之合成例 2 中合成之比較聚合物 2)之有機電致發光元件用組成物，於下述條件下藉由旋塗進行塗佈，藉由加熱進行交聯，藉此形成膜厚 20 nm 之電洞輸送層。

[化 67]



< 有機電致發光元件用組成物 >

溶劑	甲苯
組成物濃度	0.4 重量%

< 電洞輸送層之成膜條件 >

旋塗機轉速	1500 rpm
旋塗機旋轉時間	30 秒
旋塗環境	氮氣中
加熱條件	氮氣中、230℃、1 小時

以如上方式獲得之具有 2 mm×2 mm 尺寸之發光面積部分的有機電致發光元件之發光特性如下。

10 mA/cm² 通電時之亮度：8670 cd/m²

10 mA/cm² 通電時之電壓：7.4 V

100 cd/m² 時之電力效率：1.8 lm/W

元件之發光光譜之極大波長為 464 nm，鑑定為由化合物 (D1) 所得。色度為 CIE(x, y)=(0.137, 0.155)。

將實施例 2 及比較例 2 中製作之有機電致發光元件之特性及使初期亮度為 2000 cd/m² 進行直流驅動試驗而亮度減少至 800 cd/m² 為止之時間(亮度 80% 衰減壽命)匯總於表 3。

[表 3]

	10 mA/cm ² 通電時之亮度 [cd/m ²]	10 mA/cm ² 通電時之電壓 [V]	100 cd/m ² 時之電力效率 [lm/W]	將比較例 2 設為 1 時之標準化亮度 80% 衰減壽命
實施例 2	9477	7.5	2.0	1.3
比較例 2	8670	7.4	1.8	1.0

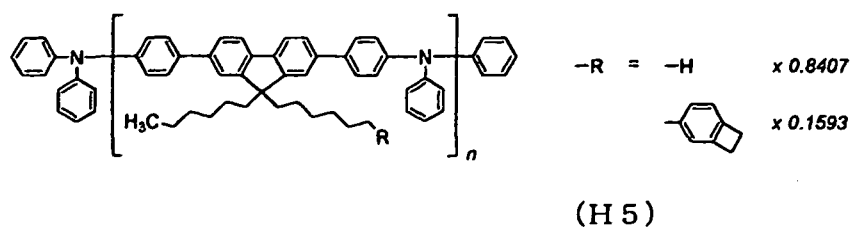
由表 3 可知，具有使本發明之電荷輸送性聚合物交聯而形成之層的有機電致發光元件係電力效率較高，而且驅動壽命較長。

(實施例 3)

於實施例 2 中以如下方式形成電洞輸送層，除此以外與實施例 2 同樣地製作圖 1 所示之有機電致發光元件。

製備含有以下構造式所示之本發明之電荷輸送性聚合物 (H5)(聚合物之合成例 4 中合成之目標聚合物 4) 之有機電致發光元件用組成物，於下述條件下藉由旋塗進行塗佈，藉由加熱進行交聯，藉此形成膜厚 20 nm 之電洞輸送層。

[化 68]



< 有機電致發光元件用組成物 >

溶劑	甲苯
組成物濃度	0.4 重量%

< 電洞輸送層之成膜條件 >

旋塗機轉速	1500 rpm
旋塗機旋轉時間	30 秒
旋塗環境	氮氣中
加熱條件	氮氣中、230℃、1 小時

以如上方式獲得之具有 2 mm×2 mm 尺寸之發光面積部分的有機電致發光元件之發光特性如下。

100 cd/m² 時之電壓：6.0 V

1000 cd/m² 時之電壓：8.3 V

100 cd/m² 時之電流效率：3.6 cd/A

1000 cd/m² 時之電流效率：3.7 cd/A

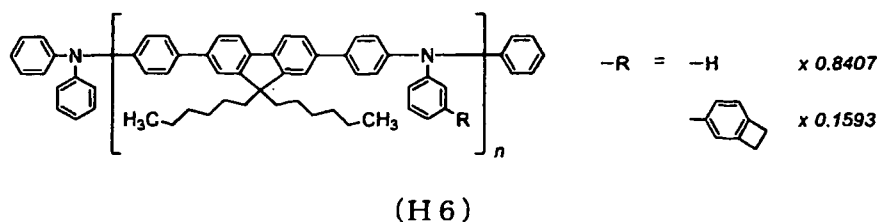
元件之發光光譜之極大波長為 465 nm，鑑定為由化合物 (D1) 所得。色度為 CIE(x, y)=(0.137, 0.176)。

(比較例 3)

於實施例 3 中以如下方式形成電洞輸送層，除此以外與實施例 3 同樣地製作圖 1 所示之有機電致發光元件。

製備含有以下構造式所示之電荷輸送性聚合物(H6)(重量平均分子量(Mw)=67850, 數量平均分子量(Mn)=35400)之有機電致發光元件用組成物, 於下述條件下藉由旋塗進行塗佈, 藉由加熱進行交聯, 藉此形成膜厚 20 nm 之電洞輸送層。

[化 69]



< 有機電致發光元件用組成物 >

溶劑

甲苯

組成物濃度

0.4 重量%

< 電洞輸送層之成膜條件 >

旋塗機轉速

1500 rpm

旋塗機旋轉時間

30 秒

旋塗環境

氮氣中

加熱條件

氮氣中、230℃、1 小時

以上述方式獲得之具有 2 mm×2 mm 尺寸之發光面積部分的有機電致發光元件之發光特性如下。

100 cd/m² 時之電壓：6.2 V

1000 cd/m² 時之電壓：8.7 V

100 cd/m² 時之電流效率：3.4 cd/A

1000 cd/m² 時之電流效率：3.5 cd/A

元件之發光光譜之極大波長為 467 nm，鑑定為由化合物 (D1) 所得。色度為 $CIE(x, y) = (0.134, 0.180)$ 。

將實施例 3 及比較例 3 中製作之有機電致發光元件之特性及使初期亮度為 2000 cd/m^2 進行直流驅動試驗而亮度減少至 800 cd/m^2 為止之時間(亮度 80% 衰減壽命)匯總於表 4。

[表 4]

	100 cd/m^2 時之電壓 [V]	1000 cd/m^2 時之電壓 [V]	100 cd/m^2 時之電流 效率[cd/A]	1000 cd/m^2 下 時電流效率 [cd/A]	將比較例設為 1 時 之標準化亮度 80% 衰減壽命
實施例 3	6.0	8.3	3.6	3.7	1.9
比較例 3	6.2	8.7	3.4	3.5	1.0

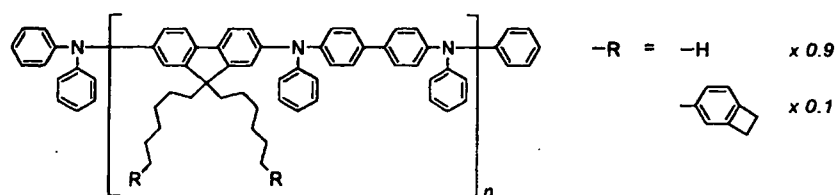
由表 4 可知，具有使本發明之電荷輸送性聚合物交聯而形成之層的有機電致發光元件係驅動電壓較低，電流效率較高，而且壽命較長。

(實施例 4)

於實施例 2 中以如下方式形成電洞輸送層，除此以外與實施例 2 同樣地製作圖 1 所示之有機電致發光元件。

製備含有以下構造式所示之本發明之電荷輸送性聚合物 (H7)(聚合物之合成例 3 中合成之目標聚合物 3) 之有機電致發光元件用組成物，於下述條件下藉由旋塗進行塗佈，藉由加熱進行交聯，藉此形成膜厚 20 nm 之電洞輸送層。

[化 70]



(H 7)

< 有機電致發光元件用組成物 >

溶劑

甲苯

組成物濃度

0.4 重量%

< 電洞輸送層之成膜條件 >

旋塗機轉速

1500 rpm

旋塗機旋轉時間

30 秒

旋塗環境

氮氣中

加熱條件

氮氣中、230°C、1 小時

以如上方式獲得之具有 2 mm×2 mm 尺寸之發光面積部分的有機電致發光元件之發光特性如下。

100 cd/m² 時之電壓：5.6 V

100 cd/m² 時之電流效率：2.6 cd/A

元件之發光光譜之極大波長為 465 nm，鑑定為由化合物 (D1) 所得。色度為 CIE(x, y)=(0.137, 0.160)。

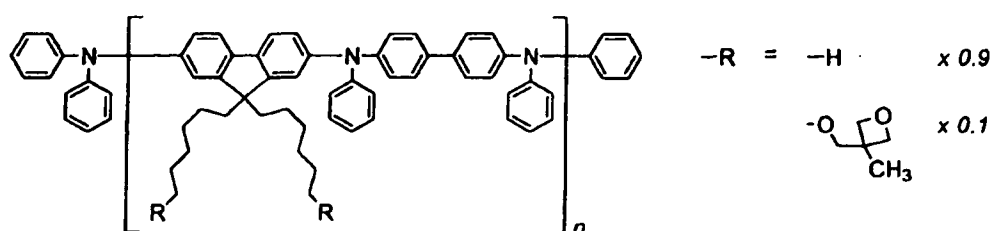
(比較例 4)

於實施例 4 中以如下方式形成電洞輸送層，除此以外與實施例 4 同樣地製作圖 1 所示之有機電致發光元件。

製備含有以下構造式所示之電荷輸送性聚合物

(H8)(Mw : 55000 , Mn : 28900 , Mw/Mn=1.9)之有機電致發光元件用組成物，於下述條件下藉由旋塗進行塗佈，藉由加熱進行交聯，藉此形成膜厚 20 nm 之電洞輸送層。

[化 71]



(H8)

< 有機電致發光元件用組成物 >

溶劑

甲苯

組成物濃度

0.4 重量%

< 電洞輸送層之成膜條件 >

旋塗機轉速

1500 rpm

旋塗機旋轉時間

30 秒

旋塗環境

氮氣中

加熱條件

氮氣中、230°C、1 小時

以如上方式獲得之具有 2 mm×2 mm 尺寸之發光面積部分的有機電致發光元件之發光特性如下。

100 cd/m² 時之電壓：5.8 V

100 cd/m² 時之電流效率：2.2 cd/A

元件之發光光譜之極大波長為 467 nm，鑑定為由化合物 (D1) 所得。色度為 CIE(x, y)=(0.136, 0.168)。

將實施例 4 及比較例 4 中製作之有機電致發光元件之特性及使初期亮度為 2000 cd/m^2 進行直流驅動試驗而亮度減少至 800 cd/m^2 為止之時間(亮度 80% 衰減壽命)匯總於表 5。

[表 5]

	100 cd/m^2 時之電壓 [V]	100 cd/m^2 時 之電流效率 [cd/A]	將比較例設為 3 時之標準化亮度 80% 衰減壽命
實施例 4	5.6	2.6	2.2
比較例 4	5.8	2.2	1.0

由表 5 可知，具有使本發明之電荷輸送性聚合物交聯而形成之層的有機電致發光元件係驅動電壓較低，電流效率較高，而且驅動壽命較長。

(實施例 5)

依據以下說明之要領製作單層構造之測定用元件。

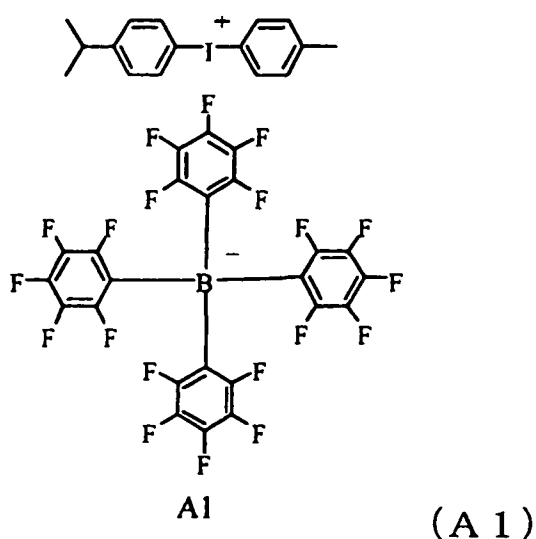
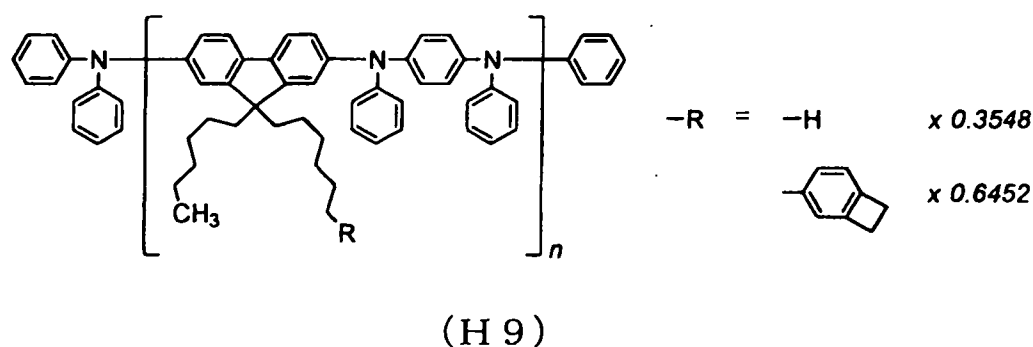
使用通常之光微影技術與鹽酸蝕刻，將於玻璃基板 1 上堆積有厚度 120 nm 之銦錫氧化物(ITO)透明導電膜者(三容真空公司製造，濺鍍成膜品)圖案化為 2 mm 寬之條紋，形成陽極 2，獲得 ITO 基板。

對形成有圖案之 ITO 基板以使用界面活性劑水溶液之超音波清洗、使用超純水之水洗、使用超純水之超音波清洗、使用超純水之水洗的順序進行清洗後，利用壓縮空氣進行乾燥，最後進行紫外線臭氧清洗。

將電荷輸送性聚合物(H9)(聚合物之合成例 5 中合成之目標聚合物 5)2 重量%及構造式(A1)所示之 4-異丙基-4'-甲基

二苯基鏷四(五氟苯基)硼酸酯 0.06 重量%溶解於作為溶劑之甲苯中後，使用孔径 0.2 μm 之 PTFE(聚四氟乙烯)製薄膜過濾器進行過濾，製作塗佈組成物。將該塗佈組成物旋塗於上述 ITO 基板上。旋塗係於氣溫 23°C、相對濕度 60%之大氣中進行，旋塗機轉速係設為 1500 rpm，旋塗時間係設為 30 秒。旋塗後，用烘箱在常壓大氣環境中、於 230°C 加熱 1 小時。以此種方式而形成樣品層(相當於有機電致發光元件之電洞注入層)10。

[化 72]



繼而，使作為陰極蒸鍍用遮罩之 2 mm 寬度之條紋狀蔽陰遮罩以與陽極 2 之 ITO 條紋正交的方式密著於元件。藉由

油旋轉泵進行裝置之粗排氣後，使用冷凍泵進行排氣直至裝置內之真空度達到 3×10^{-4} Pa 以下。

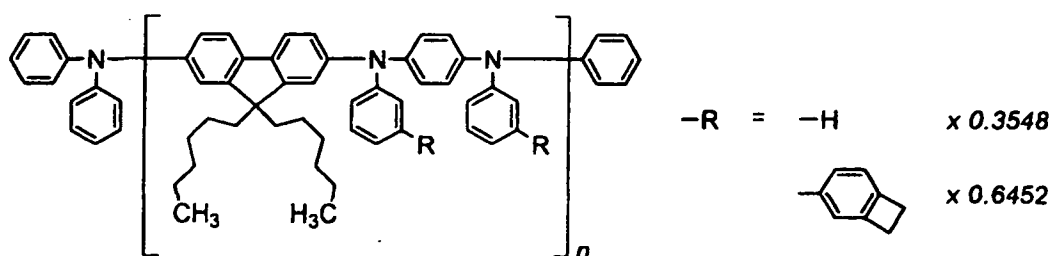
作為陰極 9，藉由鉬舟皿對鋁進行加熱，以蒸鍍速度 0.5~5 Å/秒、真空度 $2 \sim 3 \times 10^{-4}$ Pa 進行控制，形成膜厚 80 nm 之鋁層。以上陰極 9 之蒸鍍時之基板溫度係保持於室溫。

以如上方式可獲得具有 2 mm×2 mm 尺寸之元件面積之測定用元件。

將所獲得之測定用元件連接於 2400 型電源電錶(Keithley 公司製造)，依序逐漸施加電壓而讀取電流值。其結果，100 mA/cm² 之電流密度時之電壓為 5.6 V，顯示較低之值。
(比較例 5)

除了將電荷輸送性聚合物(H9)替換為以下構造式(H10)(重量平均分子量(Mw)=63600，數量平均分子量(Mn)=35100)以外，與實施例 5 同樣地製作測定用元件。

[化 73]



(H10)

將所獲得之測定用元件連接於 2400 型電源電錶(Keithley 公司製造)，依序逐漸施加電壓而讀取電流值。其結果，100

mA/cm² 之電流密度時之電壓為 8.3 V。

可知，於使本發明之電荷輸送性聚合物交聯而形成之層中進一步含有電子受體性化合物之有機電致發光元件係驅動電壓較低。

詳細且參照特定實施態樣說明了本發明，但業者應明確知曉，可於不偏離本發明之精神及範圍之情況下實施各種變更或修正。

本申請案係基於 2008 年 8 月 11 日申請之日本專利申請案(日本專利特願 2008-207411)者，其內容在此以參照之方式編入。

(產業上之可利用性)

本發明之電荷輸送性聚合物具有優異之電化學穩定性、成膜性、電荷輸送能力、發光特性、耐熱性，因此與元件之層構成相對應而亦可用作電洞注入材料、電洞輸送材料、發光材料、主體材料、電子注入材料、電子輸送材料等。

具有使本發明之電荷輸送性聚合物交聯而獲得之層(交聯層)之有機電致發光元件係一般認為可應用於平板顯示器(例如，OA 電腦用或壁掛式電視)、車載顯示元件、行動電話顯示或發揮作為面發光體之特徵的光源(例如，影印機之光源、液晶顯示器或量表類之背光源)、顯示板、標識燈中，其技術價值較大。

進而，本發明之電荷輸送性聚合物由於本質上具有優異之

耐氧化還原穩定性，因而並不限於有機電致發光元件，可普遍用於電子照片感光體或有機太陽電池等有機元件中。

【圖式簡單說明】

圖 1 係示意性表示本發明之有機電致發光元件之構造之一例的剖面圖。

圖 2 係實施例中所合成之電荷輸送性聚合物(H1)與比較聚合物 1(H2)之螢光光譜圖。縱軸表示螢光強度，橫軸表示吸光波長(nm)。

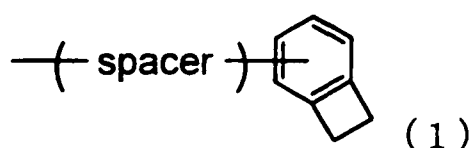
【主要元件符號說明】

- | | |
|---|-------|
| 1 | 基板 |
| 2 | 陽極 |
| 3 | 電洞注入層 |
| 4 | 電洞輸送層 |
| 5 | 發光層 |
| 6 | 電洞阻擋層 |
| 7 | 電子輸送層 |
| 8 | 電子注入層 |
| 9 | 陰極 |

七、申請專利範圍：

1.一種電荷輸送性聚合物，其特徵在於，具有以下述式(1)所表示之基作為側鏈；且含有選自三芳基胺構造、3環以上之芳香族構造、芳香族雜環構造、以及金屬錯合物構造之部分構造；

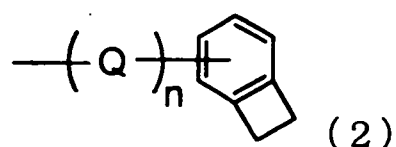
[化 1]



(式(1)中之苯并環丁烯環可具有 1 個或 2 個以上之取代基；又，取代基彼此亦可相互鍵結而形成環；取代基可為烷基、烯基、炔基、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、二烷基胺基、二芳基胺基、芳基烷基胺基、鹽基、鹵素原子、鹵烷基、烷硫基、芳硫基、矽烷基、矽烷氧基、氰基、芳香族烴基、芳香族雜環基；spacer 表示經由 3 個以上之單鍵將苯并環丁烯環與電荷輸送性聚合物之主鏈連結之基)。

2.如申請專利範圍第 1 項之電荷輸送性聚合物，其中，以上述式(1)所表示之基係以下述式(2)所表示之基；

[化 2]



(式(2)中，2 價之基 Q 表示自以 $-CR^1R^2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR^3-$

及-S-所組成之群組中選擇之基， n 表示 2 以上、30 以下之自然數；

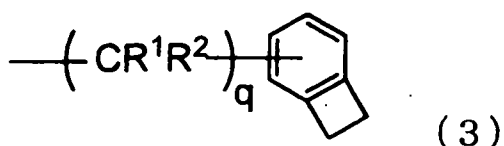
$R^1 \sim R^3$ 分別獨立，表示氫原子或可具有取代基之烷基；

又， n 個 Q 可相同亦可不同；

又，式(2)中之苯并環丁烯環除了 2 價之基 Q 以外，亦可具有取代基)。

3.如申請專利範圍第 2 項之電荷輸送性聚合物，其中，以上述式(2)所表示之基係以下述式(3)所表示之基；

[化 3]



(式中， R^1 及 R^2 分別獨立，表示氫原子或可具有取代基之烷基， q 表示 2 以上、30 以下之自然數；

又， q 個 R^1 及 R^2 分別獨立，可相同亦可不同；

又，式(3)中之苯并環丁烯環除了 $-(\text{CR}^1\text{R}^2)_q$ -基以外，亦可具有取代基)。

4.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之電荷輸送性聚合物，其中，含有源於三芳基胺構造之 1 價以上之基，作為部分構造。

5.如申請專利範圍第 1 項之電荷輸送性聚合物，其中，含有源於蒽環之 1 價以上之基，作為部分構造。

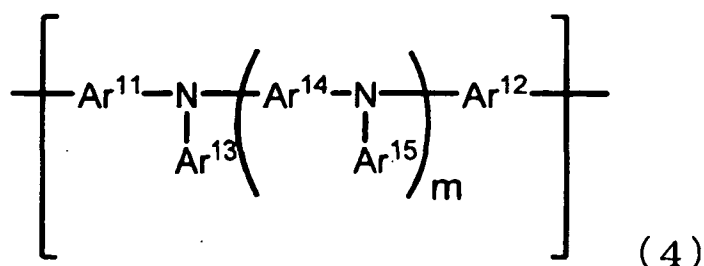
6.如申請專利範圍第 1 項之電荷輸送性聚合物，其中，重

量平均分子量(Mw)為 20,000 以上，分散度(Mw/Mn)為 2.5 以下；

(其中，Mn 表示數量平均分子量)。

7.如申請專利範圍第 1 項之電荷輸送性聚合物，其中，含有以下述式(4)所表示之重複單位；

[化 4]



(式中，m 表示 0~3 之整數，

Ar¹¹ 及 Ar¹² 分別獨立，表示直接鍵結、可具有取代基之芳香族烴基或可具有取代基之芳香族雜環基，

Ar¹³~Ar¹⁵ 分別獨立，表示可具有取代基之芳香族烴基或可具有取代基之芳香族雜環基；

其中，Ar¹¹ 及 Ar¹² 不同時為直接鍵結)。

8.如申請專利範圍第 1 項之電荷輸送性聚合物，其中，每 1,000 分子量具有 0.01 個以上、3 個以下之以上述式(1)所表示之基；

(其中，分子量係自該電荷輸送性聚合物中除去其末端基，根據投入單體之莫耳比及構造式而算出之值)。

9.如申請專利範圍第 1 項之電荷輸送性聚合物，其中，具

有以下述式(5)所表示之基；

[化 5]



(式(5)中，苯乙烯基可具有 1 個或 2 個以上之取代基；又，取代基彼此亦可鍵結而形成環)。

10.一種有機電致發光元件用組成物，其特徵在於，含有申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之電荷輸送性聚合物及溶劑。

11.如申請專利範圍第 10 項之有機電致發光元件用組成物，其中，進而含有電子受體性化合物。

12.一種有機電致發光元件，其係於基板上具有陽極、陰極及該陽極與該陰極之間之有機層者，其特徵在於，該有機層包含使用申請專利範圍第 10 或 11 項之有機電致發光元件用組成物進行塗佈後，使上述電荷輸送性聚合物交聯而形成之層。

13.如申請專利範圍第 12 項之有機電致發光元件，其中，使電荷輸送性聚合物交聯而形成之層係電洞注入層及電洞輸送層中之至少一者。

14.如申請專利範圍第 12 或 13 項之有機電致發光元件，其中，具有電洞注入層、電洞輸送層及發光層之有機電致發光元件中，電洞注入層、電洞輸送層及發光層均藉由濕式成

膜法形成。

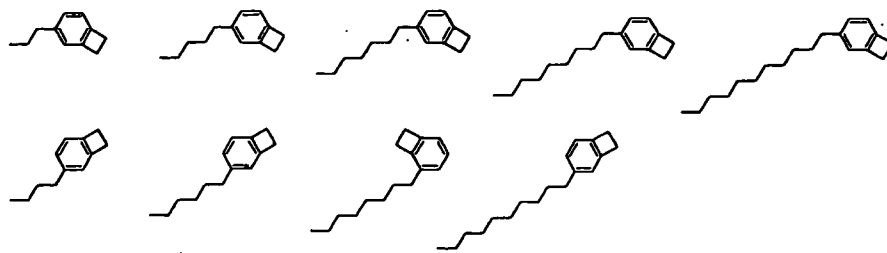
15.一種有機 EL 顯示器，其特徵在於，包含申請專利範圍第 12 至 14 項中任一項之有機電致發光元件。

16.一種有機 EL 照明，其特徵在於，包含申請專利範圍第 12 至 14 項中任一項之有機電致發光元件。

17.一種電荷輸送性聚合物，其特徵在於，包含自下述<以式(1)所表示之基群組 A>中選擇之基，作為側鏈；

<以式(1)所表示之基群組 A>

[化 6]



八、圖式：

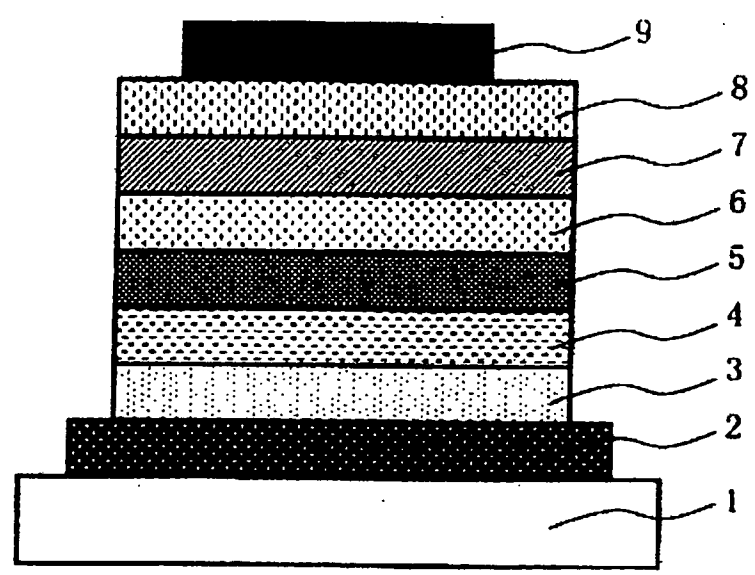


圖1

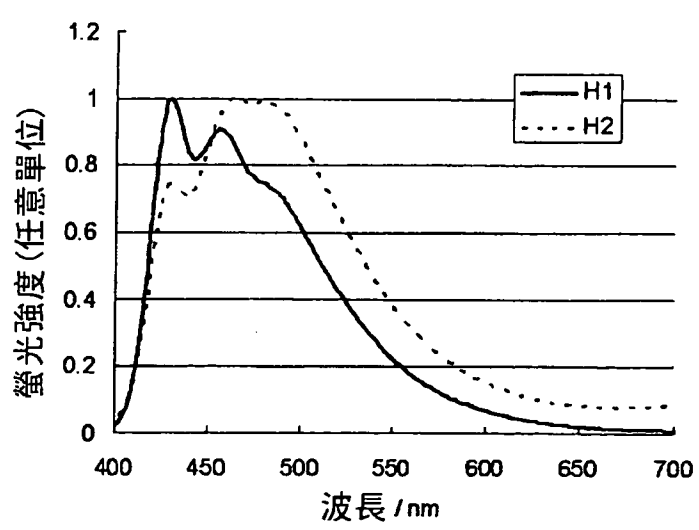


圖2