(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3823602号
(P3823602)
(45)発行日　平成18年9月20日(2006.9.20)　(24)登録日　平成18年7月7日(2006.7.7)

(51)Int.Cl.　　F I
C09K 11/06 (2006.01)　　C09K 11/06 680
H01L 51/50 (2006.01)　　H05B 33/14 B

請求項の数 7　(全 29 頁)

(21)出願番号　特願平11-124524
(22)出願日　平成11年4月30日(1999.4.30)
(65)公開番号　特開2000-136379(P2000-136379A)
(43)公開日　平成12年5月16日(2000.5.16)
審査請求日　平成15年1月8日(2003.1.8)
(31)優先権主張番号　特願平10-162047
(32)優先日　平成10年6月10日(1998.6.10)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000002093
住友化学株式会社
東京都中央区新川二丁目２７番１号
(74)代理人　100093285
弁理士　久保山　隆
(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　石飛　昌光
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　北野　真
茨城県つくば市北原６　住友化学工業株式会社内

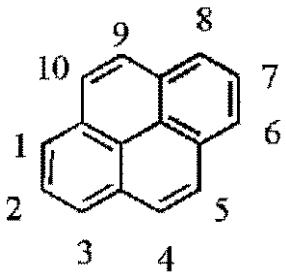
最終頁に続く

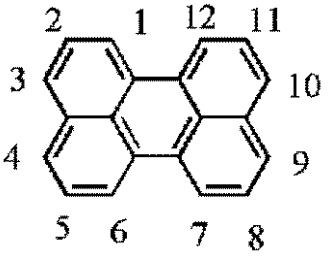
(54)【発明の名称】高分子蛍光体および有機エレクトロルミネッセンス素子

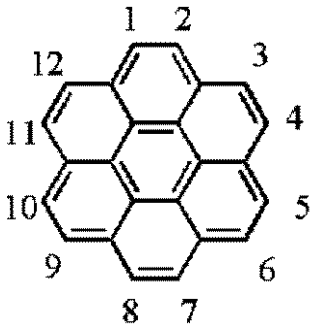
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
固体状態で可視の蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が$10^3$～$10^7$である高分子蛍光体において、下記式（１）で示される繰り返し単位を１種類以上含み、かつそれらの繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の０．５モル％以上１００モル％以下であることを特徴とする高分子蛍光体。
【化１】

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

〔ここで$Ar_1$は、シアノ基、１～２０個の炭素原子を有するアルキル基、１～２０個の炭素原子を有するアルコキシ基およびアルキルチオ基、３～６０個の炭素原子を有するアルキルシリル基、１～４０個の炭素原子を有するアルキルアミノ基、６～２０個の炭素原子を有するアリール基、６～２０個の炭素原子を有するアリールオキシ基、８～２０個の炭素原子を有するアリールアルケニル基、８～２０個の炭素原子を有するアリールアルキニル基、７～１４個の炭素原子を有するアラルキル基並びに４～１４個の炭素原子を有する複素環化合物基からなる群から選ばれる置換基で置換されていてもよい、以下の縮合多環式芳香族基を示す。
炭素原子位置番号１，３，６，８，４，５，９，１０のうち隣接しない２個に結合手を有するピレン、３，４，９，１０、１，６，７，１２のうち隣接しない２個に結合手を有するペリレン、１，７，６，１２のうち隣接しない２個に結合手を有するコロネン




ピレン　　ペリレン　　コロネン

$R_1$、$R_2$は、それぞれ独立に水素原子、１～２０個の炭素原子を有するアルキル基、６～２０個の炭素原子を有するアリール基、４～２０個の炭素原子を有する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、請求項１記載の式（１）で示される繰り返し単位と下記式（２）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０．５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（２）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（２）で示される繰り返し単位の合計とのモル比が２０：１～１：１９９であることを特徴とする高分子蛍光体。

【化２】

$$-Ar_2-CR_3=CR_4-\cdots\cdots(2)$$

〔ここで、$Ar_2$は、共役結合に関与する炭素原子数が４～２０のアリーレン基または複素環化合物基であり、上記（１）式で示す$Ar_1$基とは同一でない。$R_3$、$R_4$は、それぞれ独立に水素原子、１～２０個の炭素原子を有するアルキル基、６～２０個の炭素原子を有するアリール基、４～２０個の炭素原子を有する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】

請求項１記載の式（１）における$Ar_1$が、１，６－ピレンジイル基、１，８－ピレンジイル基、３，６－ペリレンジイル基、および３，９－ペリレンジイル基からなる群から選ばれるいずれかの基であ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。

（これらの基は、シアノ基、１～２０個の炭素原子を有するアルキル基、１～２０個の炭素原子を有するアルコキシ基およびアルキルチオ基、３～６０個の炭素原子を有するアルキルシリル基、１～４０個の炭素原子を有するアルキルアミノ基、６～２０個の炭素原子を有するアリール基、６～２０個の炭素原子を有するアリールオキシ基、８～２０個の炭素原子を有するアリールアルケニル基、８～２０個の炭素原子を有するアリールアルキニル基、７～１４個の炭素原子を有するアラルキル基並びに４～１４個の炭素原子を有する複素環化合物基からなる群から選ばれる置換基で置換されていてもよい。）

【請求項４】

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１～３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５】

陰極と発光層との間に、電子輸送性化合物を含む層を設けたことを特徴とする請求項４記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項６】

陽極と発光層との間に、正孔輸送性化合物を含む層を設けたことを特徴とする請求項４記載の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、電子輸送性化合物を含む層、および陽極と発光層との間に、正孔輸送性化合物を含む層を設けたことを特徴とする請求項４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、高分子蛍光体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蛍光体として、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、縮合多環式芳香族基を主鎖骨格に有する共役系高分子として、ＷＯ９６１０６１７号公報には、２，７－ピレンジイル基を主鎖骨格に有するポリアリーレンビニレン系高分子蛍光体が例示されている。

【０００４】

また、これまで橙色から赤色の長波長の発光色を示す高分子蛍光体としては、ポリチオフェン系高分子蛍光体（Ｊ．Ｊ．Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．，３０，Ｌ１９３８，（１９９１））やビニレン基に電子吸引性のシアノ基を導入したポリ（アリーレンビニレン）系高分子蛍光体（ＷＯ９４２９８８３号公報）が報告されているが、ポリ（アリーレンビニレン）系高分子蛍光体の主鎖骨格に、特定の位置に結合部位を有する縮合多環式芳香族環を含み、橙色から赤色の長波長の発光色を示す高分子蛍光体は報告されていない。

【０００５】

また、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。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、橙色から赤色の長波長に蛍光を有し、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優れた特性を有する有機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、発光色が橙色から赤色の高分子蛍光体を発光層として用いた有機ＥＬ素子の耐熱性および発光特性を向上させるために鋭意検討した結果、共役主鎖中に、特定の位置に結合部位を有する特定の大きさの２価の縮合多環式芳香族基を有する高分子蛍光体が、橙色から赤色の長波長に蛍光を有し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素子は優れた特性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０．５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３】

$-Ar_1-CR_1=CR_2-$・・・・（１）

〔ここで$Ar_1$は、シアノ基、１～２０個の炭素原子を有するアルキル基、１～２０個の炭素原子を有するアルコキシ基およびアルキルチオ基、３～６０個の炭素原子を有するアルキルシリル基、１～４０個の炭素原子を有するアルキルアミノ基、６～２０個の炭素原子を有するアリール基、６～２０個の炭素原子を有するアリールオキシ基、８～２０個の炭素原子を有するアリールアルケニル基、８～２０個の炭素原子を有するアリールアルキニル基、７～１４個の炭素原子を有するアラルキル基並びに４～１４個の炭素原子を有する複素環化合物基からなる群から選ばれる置換基で置換されていてもよい以下の（ａ）～（ｃ）を満たす縮合多環式芳香族基を示す。

（ａ）互いに隣接しない２個の結合手を有し、$Ar_1$の置換基をすべて水素原子に置換した場合の、共役結合に関与する炭素原子の数が１６個以上３０個以下である。

（ｂ）$Ar_1$の置換基をすべて水素原子に置換し、２個の結合手に水素原子を結合させた縮合多環式芳香族化合物が該縮合多環式芳香族化合物の属する面に対して垂直な、対称面または２回もしくは３回対称軸を有し、かつ６員環構造のみを含む。

（ｃ）下記の方法により選ばれた２つの炭素原子が結合手を有する。

半経験的分子軌道法であるＡＭ１法により求めた（ｂ）の縮合多環式芳香族化合物の最高占有分子軌道のうち任意の一つを選び、（ｂ）の縮合多環式芳香族化合物の炭素原子のうち、水素原子が結合した炭素原子のみについて対応する原子軌道係数の２乗の和の値を計算し、その値が１番目および２番目に大きい炭素原子からなる群の中から２つを選んで、結合手を有する炭素原子とする。

$R_1$、$R_2$は、それぞれ独立に水素原子、１～２０個の炭素原子を有するアルキル基、６～２０個の炭素原子を有するアリール基、４～２０個の炭素原子を有する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。〕

【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、上記式（１）で示される繰り返し単位と下記式（２）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０．５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（２）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（２）で示される繰り返し単位の合計とのモル比が２０：１～１：１９９である高分子蛍光体に係るものである。

【化４】

$-Ar_2-CR_3=CR_4-$・・・・（２）

〔ここで、$Ar_2$は、共役結合に関与する炭素原子数が４～２０のアリーレン基または複

素環化合物基であり、上記（１）式で示すＡｒ$_1$基とは同一でない。Ｒ$_3$、Ｒ$_4$は、それぞれ独立に水素原子、１～２０個の炭素原子を有するアルキル基、６～２０個の炭素原子を有するアリール基、４～２０個の炭素原子を有する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。〕

【００１０】

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。

【００１１】

【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〔１〕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、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０．５モル％以上１００モル％以下であることを特徴とする。

【化５】

－Ａｒ$_1$－ＣＲ$_1$＝ＣＲ$_2$－・・・・（１）

ここでＡｒ$_1$は、シアノ基、１～２０個の炭素原子を有するアルキル基、１～２０個の炭素原子を有するアルコキシ基およびアルキルチオ基、３～６０個の炭素原子を有するアルキルシリル基、１～４０個の炭素原子を有するアルキルアミノ基、６～２０個の炭素原子を有するアリール基、６～２０個の炭素原子を有するアリールオキシ基、８～２０個の炭素原子を有するアリールアルケニル基、８～２０個の炭素原子を有するアリールアルキニル基、７～１４個の炭素原子を有するアラルキル基並びに４～１４個の炭素原子を有する複素環化合物基からなる群から選ばれる置換基で置換されていてもよい以下の（ａ）～（ｃ）を満たす縮合多環式芳香族基を示す。

（ａ）互いに隣接しない２個の結合手を有し、Ａｒ$_1$の置換基をすべて水素原子に置換した場合の、共役結合に関与する炭素原子の数が１６個以上３０個以下である。

（ｂ）Ａｒ$_1$の置換基をすべて水素原子に置換し、２個の結合手に水素原子を結合させた縮合多環式芳香族化合物が該縮合多環式芳香族化合物の属する面に対して垂直な、対称面または２回もしくは３回対称軸を有し、かつ６員環構造のみを含む。

（ｃ）下記の方法により選ばれた２つの炭素原子が結合手を有する。

半経験的分子軌道法であるＡＭ１法により求めた（ｂ）の縮合多環式芳香族化合物の最高占有分子軌道のうち任意の一つを選び、（ｂ）の縮合多環式芳香族化合物の炭素原子のうち、水素原子が結合した炭素原子のみについて対応する原子軌道係数の２乗の和の値を計算し、その値が１番目および２番目に大きい炭素原子からなる群の中から２つを選んで、結合手を有する炭素原子とする。

Ｒ$_1$、Ｒ$_2$は、それぞれ独立に水素原子、１～２０個の炭素原子を有するアルキル基、６～２０個の炭素原子を有するアリール基、４～２０個の炭素原子を有する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。〕

【００１２】

なかでも、該Ａｒ$_1$としては（ａ）、（ｂ）および下記（ｃ’）を満たすものであることが好ましい。

（ｃ’）下記の方法により選ばれた２つの炭素原子が結合手を有する。

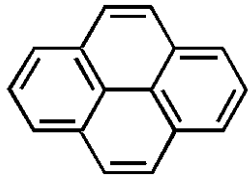
半経験的分子軌道法により求めた（ｂ）の縮合多環式芳香族化合物の最高占有分子軌道のうち任意の一つを選び、（ｂ）の縮合多環式芳香族化合物の炭素原子のうち、水素原子が結合した炭素原子のみについて対応する原子軌道係数の２乗の和の値を計算し、その値が一番目に大きい炭素原子からなる群の中から２つを選んで、結合手を有する炭素原子とする。

【００１３】

ここで、（ｂ）における「$Ａｒ_1$の置換基をすべて水素原子に置換し、２個の結合手に水素原子を結合させた縮合多環式芳香族化合物が該縮合多環式芳香族化合物の属する面に対して垂直な、対称面または２回もしくは３回対称軸を有し」とは、該縮合多環式芳香族化合物の平面構造を化６のような通常用いられる平面構造式で表示したとき、（各ベンゼン核は正六角形で表示する。）表示された紙面を該縮合多環式芳香族化合物の属する面とし、その面に対して垂直な、対称面または２回もしくは３回対称軸を有するという意味である。

【００１４】

【化６】



ピレン

対称性の判断は上記２次元平面構造式について行う。但し、共役２重結合を示す、正六角形内の結合は対称性の判断の際、考慮にいれないこととする。たとえば、ピレンを化６のように表示し、正六角形内の結合を考慮に入れると、ピレンは、対称面を有しないことになるが、本発明においては、正六角形内の結合を考慮に入れないので、ピレンは、対称面を有する。

【００１５】

また、（ｃ）および（ｃ’）における該炭素原子の最高占有分子軌道（ＨＯＭＯ）の原子軌道係数の２乗の和の値（$\rho_m^{HOMO}$）は、半経験的分子軌道法であるＡＭ１法（Ｄｅｗａｒ，Ｍ．Ｊ．Ｓ．ｅｔ　ａｌ，Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，１０７，３９０２（１９８５））により数１に従って求めたものをいう。

【００１６】

【数１】

$$\rho_m^{HOMO} = \Sigma_u \left(C_{mu}^{HOMO}\right)^2$$

【００１７】

ここで、ｍは該炭素原子を表す記号、ｕは該炭素原子に対してＡＭ１法で考慮される原子軌道を表す記号である。また、$C_{mu}^{HOMO}$は該炭素原子のＨＯＭＯのｕで表現される原子軌道係数を表す。

【００１８】

また、原子軌道係数の２乗の和の値の比較は、有効数字２桁で行う。原子軌道係数の２乗の和の値が有効数字２桁で一番目に大きいものが、複数ある場合には、全てを一番目に大きいものとし、他の二番目に大きい炭素原子を選べる。

ＨＯＭＯが２つある場合には、任意の一つを選んで、原子軌道係数の２乗の和の値の比較を行えば良い。

【００１９】

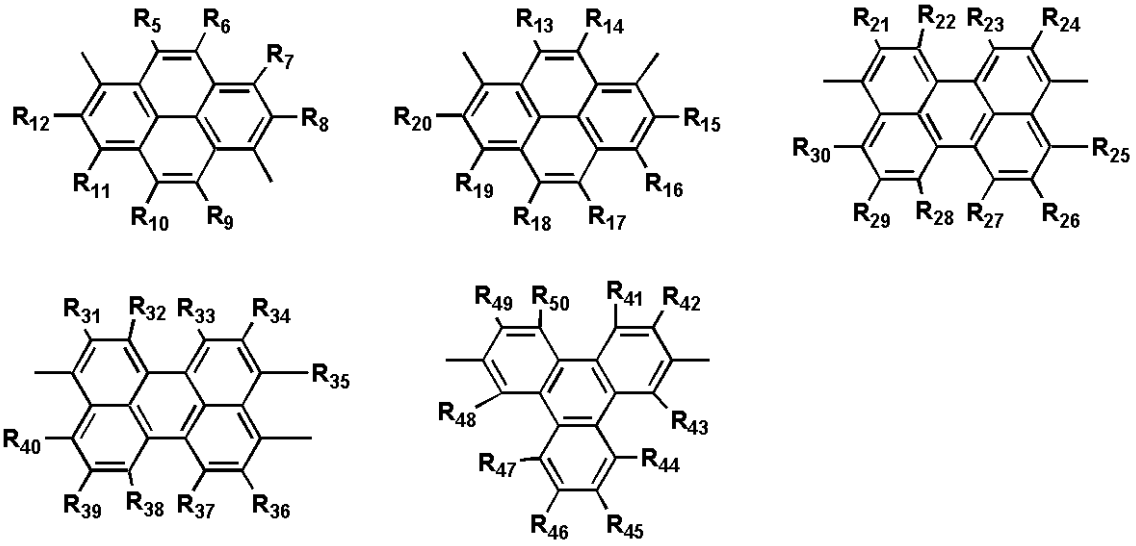
また$Ａｒ_1$は、シアノ基、１～２０個の炭素原子を有するアルキル基、１～２０個の炭素原子を有するアルコキシ基およびアルキルチオ基、３～６０個の炭素原子を有するアルキルシリル基、１～４０個の炭素原子を有するアルキルアミノ基、６～２０個の炭素原子を有するアリール基、６～２０個の炭素原子を有するアリールオキシ基、８～２０個の炭素原子を有するアリールアルケニル基、８～２０個の炭素原子を有するアリールアルキニル基、７～１４個の炭素原子を有するアラルキル基並びに４～１４個の炭素原子を有する複素環化合物基からなる群から選ばれる置換基で、置換されていてもよいが、結合位置の炭素原子に隣接する炭素原子の置換基は水素原子であることが好ましい。

【００２０】

該Ａｒ$_1$として、具体的には下記に示す２価の縮合多環式芳香族基もしくはその誘導体基またはそれらを組み合わせてできる繰り返し単位が例示される。

【００２１】

【化７】




（ここで、Ｒ$_5$～Ｒ$_{90}$は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、１～２０個の炭素原子を有するアルキル基、１～２０個の炭素原子を有するアルコキシ基またはアルキルチオ基；３～６０個の炭素原子を有するアルキルシリル基；１～４０個の炭素原子を有するアルキルアミノ基；６～２０個の炭素原子を有するアリール基；６～２０個の炭素原子を有するアリールオキシ基；８～２０個の炭素原子を有するアリールアルケニル基；８～２０個の炭素原子を有するアリールアルキニル基；７～１４個の炭素原子を有するアラルキル基；並びに４～１４個の炭素原子を有する複素環化合物基から選ばれる基である。）

【００２２】

これらのなかで、１、６－ピレンジイル基、１、８－ピレンジイル基、３，６－ペリレンジイル基および３，９－ペリレンジイル基が好ましい。

これらの基は、シアノ基、１～２０個の炭素原子を有するアルキル基、１～２０個の炭素原子を有するアルコキシ基およびアルキルチオ基、３～６０個の炭素原子を有するアルキルシリル基、１～４０個の炭素原子を有するアルキルアミノ基、６～２０個の炭素原子を有するアリール基、６～２０個の炭素原子を有するアリールオキシ基、８～２０個の炭素原子を有するアリールアルケニル基、８～２０個の炭素原子を有するアリールアルキニル基、７～１４個の炭素原子を有するアラルキル基並びに４～１４個の炭素原子を有する複

素環化合物基からなる群から選ばれる置換基で置換されていてもよい。

【００２３】

また、$R_5$～$R_{90}$が、水素原子またはシアノ基以外の置換基である場合の具体例として、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、ノニル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられる。

【００２４】

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ラウリルオキシ基などが挙げられる。

【００２５】

アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ラウリルチオ基などが挙げられる。

【００２６】

アルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリブチルシリル基、トリペンチルシリル基、トリヘキシルシリル基、トリヘプチルシリル基、トリオクチルシリル基、トリノニルシリル基、トリデシルシリル基、トリラウリルシリル基、エチルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、ブチルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基などが挙げられる。

【００２７】

アルキルアミノ基としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、ラウリルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジペンチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、ジヘプチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、ジノニルアミノ基、ジデシルアミノ基、ジラウリルアミノ基などが挙げられる。

【００２８】

アリール基としては、フェニル基、$C_1$～$C_{12}$アルコキシフェニル基（$C_1$～$C_{12}$は、炭素数１～１２であることを示す。以下も同様である。）、$C_1$～$C_{12}$アルキルフェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基などが挙げられる。

アリールオキシ基としては、フェノキシ基、$C_1$～$C_{12}$アルコキシフェノキシ基、$C_1$～$C_{12}$アルキルフェノキシ基、１－ナフチルオキシ基、２－ナフチルオキシ基などが挙げられる。

【００２９】

アリールアルコキシ基としては、フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基、フェニルプロピルオキシ基、$C_1$～$C_{12}$アルコキシフェニルメトキシ基、 $C_1$～$C_{12}$アルコキシフェニルエトキシ基、 $C_1$～$C_{12}$アルコキシフェニルプロピルオキシ基、$C_1$～$C_{12}$アルキルフェニルメトキシ基、 $C_1$～$C_{12}$アルキルフェニルエトキシ基、 $C_1$～$C_{12}$アルキルフェニルプロピルオキシ基、ナフチルメトキシ基、ナフチルエトキシ基、ナフチルプロピルオキシ基などが例示される。

【００３０】

アリールアルケニル基としては、フェニルエテニル基、$C_1$～$C_{12}$アルコキシフェニルエテニル基、$C_1$～$C_{12}$アルキルフェニルエテニル基、ナフチルエテニル基、アンスリルエテニル基、ピレニルエテニル基などが挙げられる。

【００３１】

アリールアルキニル基としては、フェニルエチニル基、$C_1$～$C_{12}$アルコキシフェニルエチニル基、$C_1$～$C_{12}$アルキルフェニルエチニル基、ナフチルエチニル基、アンスリルエチニル基、ピレニルエチニル基などが挙げられる。

【００３２】
アラルキル基としては、フェネチル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基などが挙げられる。
【００３３】
複素環化合物基としては、チエニル基、$C_1$～$C_{12}$アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $C_1$～$C_{12}$アルキルピリジル基などが挙げられる。
【００３４】
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合計が全繰り返し単位の０．５モル％以上１００モル％以下であり、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５モル％以上１００モル％以下であることが好ましく、２０モル％以上１００モル％以下であることがさらに好ましい。
【００３５】
また式（１）における$R_1$、$R_2$は、それぞれ独立に水素原子、１～２０個の炭素原子を有するアルキル基、６～２０個の炭素原子を有するアリール基、４～２０個の炭素原子を有する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。
【００３６】
$R_1$、$R_2$が水素原子またはシアノ基以外の置換基である場合の具体例として、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、$C_1$～$C_{12}$アルコキシフェニル基、$C_1$～$C_{12}$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。
【００３７】
また、本発明〔２〕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、前記の式（２）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０．５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（２）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（２）で示される繰り返し単位の合計とのモル比が２０：１～１：１９９であることを特徴とする。
【００３８】
該式（１）で示される繰り返し単位の合計は、全繰り返し単位の０．５モル％以上９５モル％以下である。繰り返し単位の構造にもよるが、全繰り返し単位の５モル％以上９５モル％以下であることが好ましく、３０モル％以上９５モル％以下であることがさらに好ましい。また、該式（１）で示される繰り返し単位と該式（２）で示される繰り返し単位の合計は、全繰り返し単位の５０モル％以上１００モル％以下であり、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（２）で示される繰り返し単位の合計とのモル比は２０：１～１：１９９である。繰り返し単位の構造にもよるが、２０：１～１：２０であることが好ましく、９：１～１：９であることがより好ましく、９：１～１：４がさらに好ましい。
【００３９】
該式（２）の$Ar_2$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、特開平１０－４６１３８号公報に記載の化合物基があげられる。その中でも１，４－フェニレン基、２，６－ナフタンジイル基、９，１０－アントラセンジイル基、２，５－ピリジンジイル基、２，５－チエニレン基、もしく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く、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、またはそれらの化合物基がシアノ基、１～２０個の炭素原子を有するアルキル基、１～２０個の炭素原子を有するアルコキシ基およびアルキルチオ基、３～６０個の炭素原子を有するアルキルシリル基、１～４０個の炭素原子を有するアルキルアミノ基、６～２０個の炭素原子を有するアリール基、６～２０個の炭素原子を有するアリールオキシ基、８～２０個の炭素原子を有するアリールアルケニル基、８～２０個の炭素原子を有するアリールアルキニル基、７～１４個の炭素原子を有するアラルキル基並びに４～１４個の炭素原子を有する複素環化合物基からなる群から選ばれる置換基で置換された誘導体が挙げられ、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。

【００４０】

ここで、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、ノニル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられる。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ラウリルオキシ基などが挙げられる。

【００４１】

アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ラウリルチオ基などが挙げられる。

アルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリブチルシリル基、トリペンチルシリル基、トリヘキシルシリル基、トリヘプチルシリル基、トリオクチルシリル基、トリノニルシリル基、トリデシルシリル基、トリラウリルシリル基、エチルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、ブチルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基などが挙げられる。

【００４２】

アルキルアミノ基としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、ラウリルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジペンチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、ジヘプチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、ジノニルアミノ基、ジデシルアミノ基、ジラウリルアミノ基などが挙げられる。

アリール基としては、フェニル基、$C_1$～$C_{12}$アルコキシフェニル基、$C_1$～$C_{12}$アルキルフェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基などが挙げられる。

アリールオキシ基としては、フェノキシ基、$C_1$～$C_{12}$アルコキシフェノキシ基、$C_1$～$C_{12}$アルキルフェノキシ基、１－ナフチルオキシ基、２－ナフチルオキシ基などが挙げられる。

【００４３】

アリールアルコキシ基としては、フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基、フェニルプロピルオキシ基、$C_1$～$C_{12}$アルコキシフェニルメトキシ基、 $C_1$～$C_{12}$アルコキシフェニルエトキシ基、 $C_1$～$C_{12}$アルコキシフェニルプロピルオキシ基、$C_1$～$C_{12}$アルキルフェニルメトキシ基、 $C_1$～$C_{12}$アルキルフェニルエトキシ基、 $C_1$～$C_{12}$アルキルフェニルプロピルオキシ基、ナフチルメトキシ基、ナフチルエトキシ基、ナフチルプロピルオキシ基などが例示される。

アリールアルケニル基としては、フェニルエテニル基、$C_1$～$C_{12}$アルコキシフェニルエテニル基、$C_1$～$C_{12}$アルキルフェニルエテニル基、ナフチルエテニル基、アンスリルエ

テニル基、ピレニルエテニル基などが挙げられる。
アリールアルキニル基としては、フェニルエチニル基、$C_1$～$C_{12}$アルコキシフェニルエチニル基、$C_1$～$C_{12}$アルキルフェニルエチニル基、ナフチルエチニル基、アンスリルエチニル基、ピレニルエチニル基などが挙げられる。

【００４４】

アラルキル基としては、フェネチル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基などが挙げられる。
複素環化合物基としては、チエニル基、$C_1$～$C_{12}$アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $C_1$～$C_{12}$アルキルピリジル基などが挙げられる。

【００４５】

また、式（２）の繰り返し単位中のビニレン基に結合した$R_3$、$R_4$は、それぞれ独立に水素原子、１～２０個の炭素原子を有するアルキル基、６～２０個の炭素原子を有するアリール基、４～２０個の炭素原子を有する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。

【００４６】

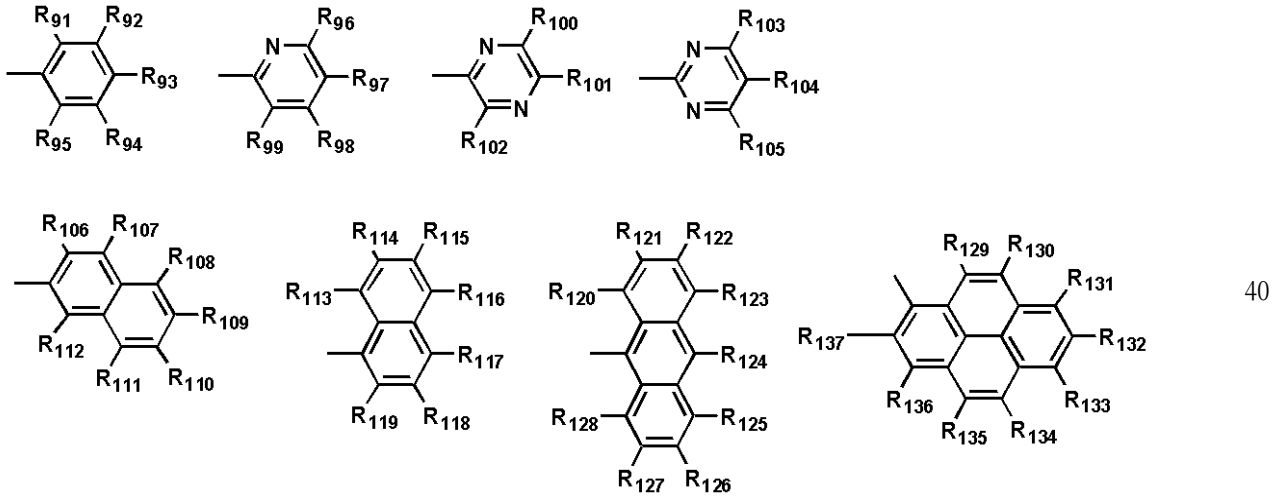
$R_3$、$R_4$が水素原子またはシアノ基以外の置換基である場合の具体例として、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基などが挙げられ、メチル基、エチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が好ましい。
アリール基としては、フェニル基、$C_1$～$C_{12}$アルコキシフェニル基、$C_1$～$C_{12}$アルキルフェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基などが例示される。複素環化合物基としては２－ピリジル基、２－キノリル基などが例示される。

【００４７】

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。

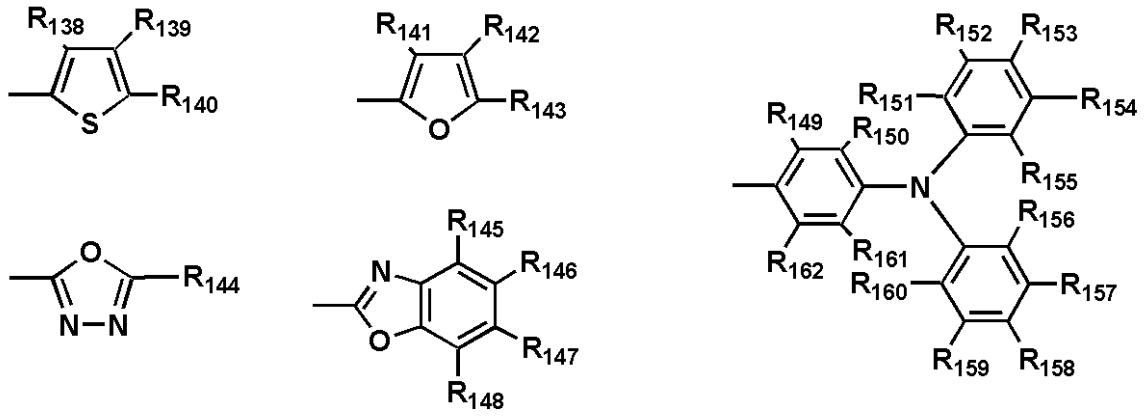
【００４８】

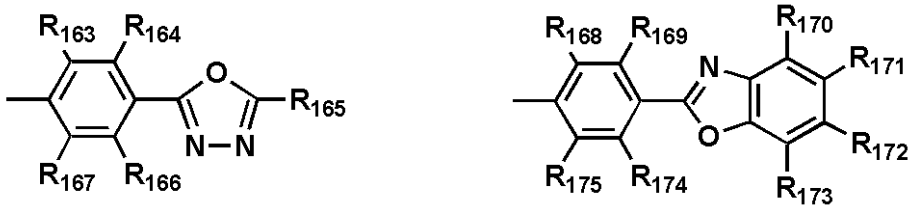
【化８】




【００４９】

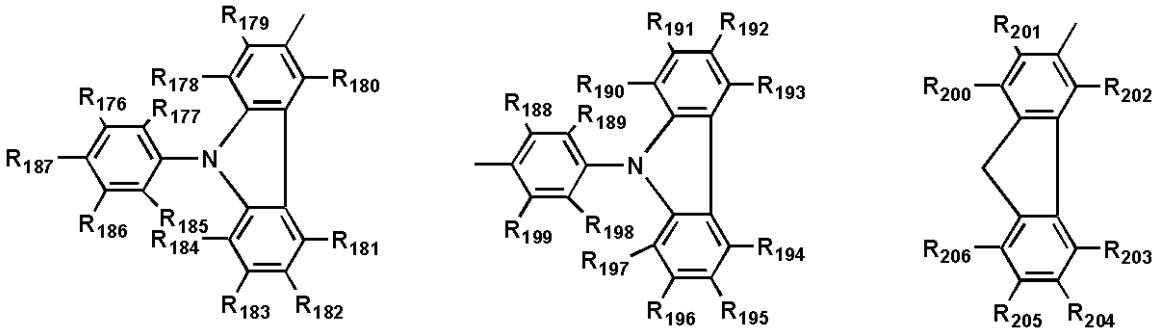
【化９】



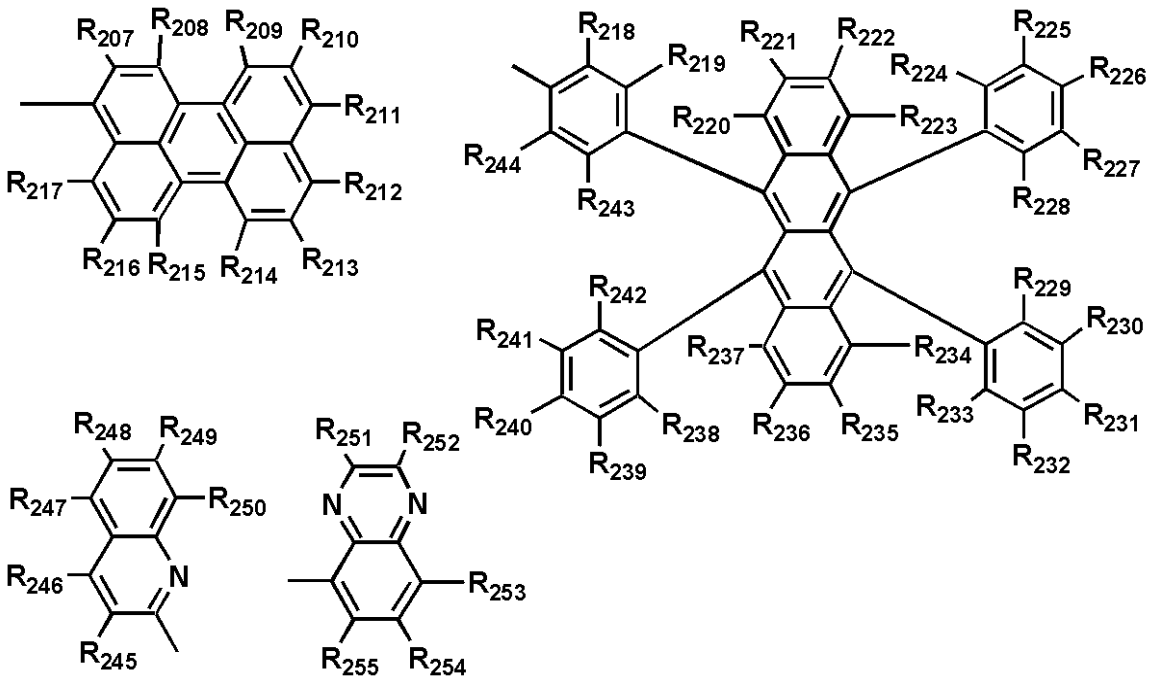

【００５０】

【化１０】




【００５１】

【化１１】




（ここで、$R_{91}$～$R_{255}$は、それぞれ独立に、水素原子、シアノ基、１～２０個の炭素原

子を有するアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；６～２０個の炭素原子を有するアリール基およびアリールオキシ基；７～１４個の炭素原子を有するアラルキル基；並びに４～１４個の炭素原子を有する複素環化合物基からなる群から選ばれた基である。）

【００５２】

これらのなかで、フェニル基、１－ナフチル基、９－アンスリル基、２－ピリジル基、２－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、またはそれらの化合物基がシアノ基、１～２０個の炭素原子を有するアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基、６～２０個の炭素原子を有するアリール基およびアリールオキシ基、７～１４個の炭素原子を有するアラルキル基並びに４～１４個の炭素原子を有する複素環化合物基からなる群から選ばれた基で置換された誘導体が好ましい。

さらに好ましくは、１－ナフチル基、９－アンスリル基、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化合物基がシアノ基、１～２０個の炭素原子を有するアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基、６～２０個の炭素原子を有するアリール基およびアリールオキシ基、７～１４個の炭素原子を有するアラルキル基並びに４～１４個の炭素原子を有する複素環化合物基からなる群から選ばれた基で置換された誘導体が挙げられ、特に好ましくは１－ナフチル基、９－アンスリル基、１－ピレニル基、２－フルオレニル基またはそれらの化合物基がシアノ基、１～２０個の炭素原子を有するアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基、６～２０個の炭素原子を有するアリール基およびアリールオキシ基、７～１４個の炭素原子を有するアラルキル基並びに４～１４個の炭素原子を有する複素環化合物基からなる群から選ばれた基で置換された誘導体が挙げられる。

【００５３】

$R_{91}$～$R_{255}$が、水素原子またはシアノ基以外の置換基である場合の具体例として、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る。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基などが挙げられる。

アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブトルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、デシルチオ基、ドデシルチオ基などが挙げられる。

アリール基としては、フェニル基、$C_1$～$C_{12}$アルコキシフェニル基、$C_1$～$C_{12}$アルキルフェニル基、ナフチル基、アンスリル基などが例示される。

アリールオキシ基としては、フェノキシ基、$C_1$～$C_{12}$アルコキシフェニルオキシ基、$C_1$～$C_{12}$アルキルフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基などが例示される。

アラルキル基としては、フェネチル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメ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。

【００５４】

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異なる。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。

【００５５】

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（２）で示される繰り返し単位の共重合体、または式（１）および（２）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。

【００５６】

本発明の高分子蛍光体は、溶媒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。

有機ＥＬ素子作成の際に、これらの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。

【００５７】

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－炭素二重結合形成反応には、Ｗｉｔｔｉｇ反応、Ｈｏｒｎｅｒ－Ｗａｄｓｗｏｒｔｈ－Ｅｍｍｏｎｓ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、Ｈｅｃｋ反応などが例示される。

【００５８】

Ｗｉｔｔｉｇ反応では、例えば式（３）で示すジアルデヒド化合物と式（４）で示すジホスホニウム塩化合物を反応させる。$Ar_3$と$Ar_4$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１２】

$OHC-Ar_3-CHO$・・・・（３）

【化１３】

$X_1^-(R_{256})_3P^+H_2C-Ar_4-CH_2P^+(R_{256})_3X_1^-$・・・・（４）

〔ここで、$Ar_3$と$Ar_4$は、それぞれ独立に式（１）中の$Ar_1$または式（２）中の$Ar_2$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。$R_{256}$としては、フェニル基、ブチル基などが例示される。〕

【００５９】

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。

【００６０】

【化１４】

$X_2R_{257}HC-Ar_5-CHR_{258}X_2$・・・・（５）

〔ここで、$Ar_5$は、式（１）中の$Ar_1$または式（２）中の$Ar_2$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、$R_{257}$、$R_{258}$は、それぞれ独立に水素原子、シアノ基、１～２０個の炭素原子を有するアルキル基、６～２０個の炭素原子を有するアリール基、および４～１４個の炭素原子を有する複素環化合物基からなる群から選ばれた基である。〕

【００６１】
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。
【００６２】
【化１５】
$X_3^- R_{259}R_{260}S^+R_{261}HC-Ar_6-CHR_{262}S^+R_{263}R_{264}X_3^-$（６）
〔$Ar_6$は、式（１）中の$Ar_1$または式（２）中の$Ar_2$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、対イオンでハロゲン化物イオンであり、$R_{261}$、$R_{262}$は、それぞれ独立に水素原子、シアノ基、１～２０個の炭素原子を有するアルキル基、アルコキシ基およびアルキルチオ基；６～２０個の炭素原子を有するアリール基およびアリールオキシ基；並びに４～１４個の炭素原子を有する複素環化合物基からなる群から選ばれた基であり、$R_{259}$、$R_{260}$、$R_{263}$および$R_{264}$は、それぞれ独立に１～１０個の炭素原子を有するアルキル基または$R_{259}$と$R_{260}$、$R_{263}$と$R_{264}$がそれぞれ独立に環構造をとっている４個以上の炭素原子を有するシクロアルキル基である。〕
【００６３】
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。
【００６４】
すなわち、式（７）に示すジアルデヒド化合物と式（８）で示す化合物とを重縮合する。
【００６５】
【化１６】
$OHC-Ar_7-CHO$・・・・（７）
【００６６】
【化１７】
$H_2(CN)C-Ar_8-CH_2(CN)$・・・・（８）
〔$Ar_7$と$Ar_8$は、式（１）中の$Ar_1$または式（２）中の$Ar_2$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。〕
【００６７】
具体的には、相当するジアセトニトリル化合物、例えば、ｐ－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、第３ブタノール／テトラヒドロフラン混合溶媒中で、テトラブチルアンモニウムヒドロ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。
【００６８】
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を有する化合物を反応させる。

これらのうち、Ｗｉｔｔｉｇ反応による方法が反応の制御や収率の点で好ましい。

【００６９】

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精製処理をすることが望ましい。

【００７０】

次に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説明する。

本発明〔３〕の有機ＥＬ素子は、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１～３記載の高分子蛍光体を含むものである。そして、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。

この中で、陽極および陰極との間に発光層を設けた有機ＥＬ素子、陰極と発光層との間に、電子輸送性化合物を含む層を設けた有機ＥＬ素子、陽極と発光層との間に、正孔輸送性化合物を含む層を設けた有機ＥＬ素子、陰極と発光層との間に、電子輸送性化合物を含む層、および陽極と発光層との間に、正孔輸送性化合物を含む層を設けた有機ＥＬ素子が好ましい。

具体的には、例えば、以下のａ）～ｅ）の構造が例示される。

ａ）陽極／正孔輸送層／発光層／陰極

ｂ）陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

ｃ）陽極／発光層／電子輸送層／陰極

ｄ）陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

（ここで、／は各層が隣接して積層されていうることを示す。以下同じ）

ここで、発光層とは、発光する機能を有する層である。本発明の高分子蛍光体は発光層に使用されるが、複数の有機層を用いてもよい。また、正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層であり、電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層である。なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。

【００７１】

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

【００７２】

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

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

【００７３】

本発明において、電荷注入層（電子注入層、正孔注入層）を設けた高分子ＬＥＤとしては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた高分子ＬＥＤ、陽極に隣接して電荷注入層を設けた高分子ＬＥＤが挙げられる。

例えば、具体的には、以下のe)～p）の構造が例示される。

e）陽極／電荷注入層／発光層／陰極

f）陽極／発光層／電荷注入層／陰極

g）陽極／電荷注入層／発光層／電荷注入層／陰極

h）陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／陰極

i）陽極／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極

j）陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極

k）陽極／電荷注入層／発光層／電荷輸送層／陰極

l）陽極／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

m）陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
n）陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷輸送層／陰極
ｏ）陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
ｐ）陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
【００７４】
電荷注入層の具体的な例としては、導電性高分子を含む層、陽極と正孔輸送層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層、陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層などが例示される。
【００７５】
上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、$10^{-5}$Ｓ／ｃｍ以上$10^{3}$以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、$10^{-5}$Ｓ／ｃｍ以上$10^{2}$以下がより好ましく、$10^{-5}$Ｓ／ｃｍ以上$10^{1}$以下がさらに好ましい。
【００７６】
通常は該導電性高分子の電気伝導度を$10^{-5}$Ｓ／ｃｍ以上$10^{3}$以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドープする。
ドープするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脳スルホン酸イオンなどが例示され、カチオンの例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。
【００７７】
電荷注入層の膜厚としては、例えば１ｎｍ～１００ｎｍであり、２ｎｍ～５０ｎｍが好ましい。
【００７８】
電荷注入層に用いる材料は、電極や隣接する層の材料との関係で適宜選択すればよく、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体などの導電性高分子、金属フタロシアニン（銅フタロシアニンなど）、カーボンなどが例示される。
【００７９】
膜厚２ｎｍ以下の絶縁層は電荷注入を容易にする機能を有するものである。上記絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料等が挙げられる。膜厚２ｎｍ以下の絶縁層を設けた高分子ＬＥＤとしては、陰極に隣接して膜厚２ｎｍ以下の絶縁層を設けた高分子ＬＥＤ、陽極に隣接して膜厚２ｎｍ以下の絶縁層を設けた高分子ＬＥＤが挙げられる。
具体的には、例えば、以下のｑ)～ab）の構造が例示される。
ｑ）陽極／膜厚２ｎｍ以下の絶縁層／発光層／陰極
ｒ）陽極／発光層／膜厚２ｎｍ以下の絶縁層／陰極
ｓ）陽極／膜厚２ｎｍ以下の絶縁層／発光層／膜厚２ｎｍ以下の絶縁層／陰極
ｔ）陽極／膜厚２ｎｍ以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／陰極
u）陽極／正孔輸送層／発光層／膜厚２ｎｍ以下の絶縁層／陰極
v）陽極／膜厚２ｎｍ以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／膜厚２ｎｍ以下の絶縁層／陰極
w）陽極／膜厚２ｎｍ以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／陰極
x）陽極／発光層／電子輸送層／膜厚２ｎｍ以下の絶縁層／陰極
y）陽極／膜厚２ｎｍ以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／膜厚２ｎｍ以下の絶縁層／陰極
z）陽極／膜厚２ｎｍ以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

aa）陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚２ｎｍ以下の絶縁層／陰極
ab）陽極／膜厚２ｎｍ以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚２ｎｍ以下の絶縁層／陰極
これらの構造からなる本発明の有機ＥＬ素子の形状、大きさ、材質、製造方法等は該有機ＥＬ素子の用途等に応じて適宜選択され、これらについては特に制限はない。
【００８０】
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。
【００８１】
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。
【００８２】
具体的には、特開昭５７－１０１８４４号公報、同５８－１９７０４３号公報、同５８－３２３７２号公報、同５８－１５９３６号公報、同５９－１５２５１号公報、同６１－１７０７４７号公報、特開平２－３６２７０号公報、同２－２１０４５１号公報、同２－１５１６０５号公報、同３－３７９９２号公報、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。
【００８３】
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。
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。
【００８４】
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。
【００８５】
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。

【００８６】

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等の金属薄膜が用いられる。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。

【００８７】

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、インクジェット印刷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、インクジェット印刷法等の塗布法により成膜することが特に好ましい。

【００８８】

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、減圧下または不活性雰囲気下、好ましくは溶媒を除去するため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。

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。

【００８９】

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、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スプレーコート法、インクジェット印刷法等の塗布法、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、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スプレーコート法、インクジェット印刷法等の塗布法を用いることができる。

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。

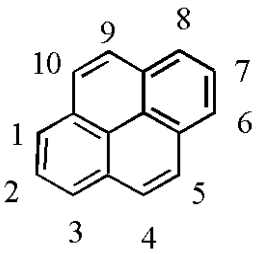
【００９０】

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。

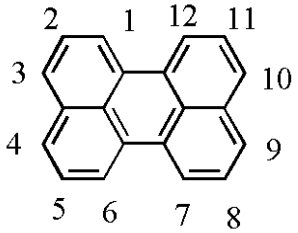
【００９１】
電荷輸送層の厚さについては、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であるが、あまり厚いと、素子の抵抗が増加し、高い駆動電圧が必要となり好ましくない。したがって、電荷輸送層の厚さは、好ましくは１ｎｍ～１μｍ、さらに好ましくは２ｎｍ～５００ｎｍ、特に好ましくは５ｎｍ～２００ｎｍである。
【００９２】
次いで、発光層または電子輸送層の上に電極を設ける。この電極は電子注入陰極となる。その材料としては、特に限定されないが、イオン化エネルギーの小さい材料が好ましい。例えば、Ａｌ、Ｉｎ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｌｉ、Ｍｇ－Ａｇ合金、Ｉｎ－Ａｇ合金、Ｍｇ－Ｉｎ合金、Ｍｇ－Ａｌ合金、Ｍｇ－Ｌｉ合金、Ａｌ－Ｌｉ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。
【００９３】
【作用】
本発明において、該高分子蛍光体が長波長の発光材料として機能するのは、共役系高分子の主鎖中に、特定の位置に結合部位を有する特定の大きさの２価の縮合多環式芳香族基を有するので、橙色から赤色の長波長の蛍光になるものと考えられる。
【００９４】
【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。
【００９５】
<最高占有軌道の原子軌道係数の計算と結合手を有する炭素原子の選定>
$Ａｒ_1$の置換基をすべて水素原子に置換し、２個の結合手に水素原子を結合させた縮合多環式芳香族化合物の例として、ピレン、ペリレン、コロネンについて、分子軌道計算プログラム、ＭＯＰＡＣ　９３　Ｒｅｖｉｓｉｏｎ　Ｎｕｍｂｅｒ　２（ＪＣＰＥプログラム番号：Ｐ０８１）を用い、ＡＭ１法により構造最適化を行いながら計算した（キーワード：ＡＭ１　ＰＲＥＣＩＳＥ　ＥＦ　ＬＥＴＤＤＭＩＮ＝0.0　ＰＵＬＡＹ　ＶＥＣＴＯＲＳ）。計算機は、ＩＢＭ　ＲＳ／６０００　３９Ｈを使用した。各分子の炭素原子位置番号を化１８に示す。計算結果について表１に示す。
この表から、結合手を有する２個の炭素原子を選ぶことができる。
具体的にはピレンについては炭素原子位置番号１，３，６，８，４，５，９，１０のうち隣接しない２個、ペリレンについては、３，４，９，１０、１，６，７，１２のうち隣接しない２個である。
コロネンについては、ＨＯＭＯが２個あり、どちらを選んでも、結合手を有する２個の炭素原子は、１，７，６，１２のうち隣接しない２個である。
【００９６】
【表１】

| 化合物 | 炭素原子位置番号（化１８参照） | 各炭素原子についての(原子軌道係数)$^2$ の和 $\rho_m$ HOMO | 結合手を有することのできる炭素原子位置番号 |
|---|---|---|---|
| ピレン | １，３，６，８ | ０．１２ | ○ |
| | ４，５，９，１０ | ０．０８４ | ○ |
| | ２，７ | ０．０ | × |
| ペリレン | ３，４，９，１０ | ０．０８６ | ○ |
| | １，６，７，１２ | ０．０７７ | ○ |
| | ２，５，８，１１ | ０．０１９ | × |
| コロネン HOMO１ | １，７ | ０．０８５ | ○ |
| | ６，１２ | ０．０７９ | ○ |
| | ２，８ | ０．０５３ | × |
| | ３，９ | ０．０４４ | × |
| | ５，１１ | ０．００７ | × |
| | ４，１０ | ０．００３ | × |
| コロネン HOMO２ | １，７ | ０．０８７ | ○ |
| | ６，１２ | ０．０８３ | ○ |
| | ２，８ | ０．０４６ | × |
| | ３，９ | ０．０３７ | × |
| | ５，１１ | ０．０１１ | × |
| | ４，１０ | ０．００５ | × |

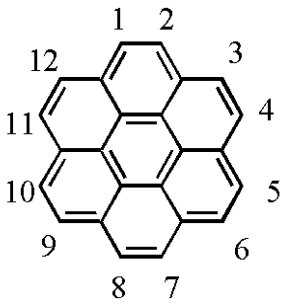
【００９７】
【化１８】




ピレン



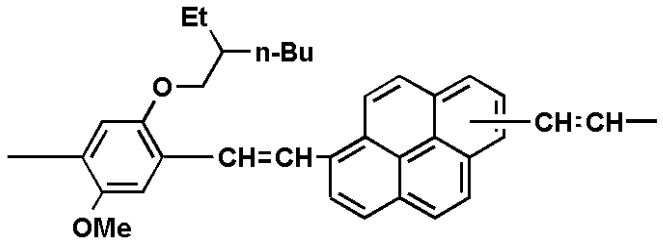

ペリレン




コロネン

【００９８】
<数平均分子量の測定>
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。
【００９９】
＜吸収スペクトル、蛍光スペクトルの測定＞
高分子蛍光体の０．４％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。

【０１００】
＜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。
【０１０１】
参考合成例１
<ジブロモピレンの合成>
ピレン（東京化成製）を四塩化炭素溶媒中、還流下で、２倍等量の臭素と反応させてジブロモピレンを合成した。$^{1}$Ｈ－ＮＭＲのプロトンの積分比より１，６－ジブロモピレンと１，８－ジブロモピレンの比は約１：２であった。
【０１０２】
<ジブロモペリレンの合成>
ペリレン（東京化成製）を四塩化炭素溶媒中、還流下で、２倍等量の臭素と反応させてジブロモペリレンを合成した。$^{1}$Ｈ－ＮＭＲのプロトンの積分比より３，６－ジブロモペリレンと３，９－ジブロモペリレンの比は約１：１であった。
【０１０３】
参考合成例２
<ピレンジカルボキシアルデヒドの合成>
参考合成例１で合成したジブロモピレンをテトラヒドロフラン溶媒中、－７８℃で、等量のブチルリチウムでリチオ化した後、３倍等量のＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミドと反応させてピレンジカルボキシアルデヒドを合成した。$^{1}$Ｈ－ＮＭＲのプロトンの積分比より１，６－ピレンジカルボキシアルデヒドと１，８－ピレンジカルボキシアルデヒドの比は約１：２であった。
【０１０４】
<ペリレンジカルボキシアルデヒドの合成>
参考合成例１で合成したジブロモペリレンをテトラヒドロフラン溶媒中、－７８℃で、等量のブチルリチウムでリチオ化した後、３倍等量のＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミドと反応させてペリレンジカルボキシアルデヒドを合成した。$^{1}$Ｈ－ＮＭＲのプロトンの積分比より３，６－ペリレンジカルボキシアルデヒドと３、９－ペリレンジカルボキシアルデヒドの比は約１：１であった。
【０１０５】
実施例１
＜高分子蛍光体１＞
２－メトキシ－５－（２'－エチルヘキシルオキシ）－ｐ－キシリレンジクロライドをアセトン溶媒中、トリ－ｎ－ブチ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３．６８ｇとピレンジカルボキシアルデヒド１．２９ｇとを、エタノール／クロロホルム混合溶媒に溶解させた。この溶液に、１２％リチウムメトキシドメタノール溶液５ｍｌをエタノール２０ｍｌに溶解した液を滴下した。滴下後、引き続き室温で５時間反応した。
【０１０６】
室温で一夜放置した後、生成した沈殿を回収し、エタノールで洗浄後、塩化メチレンに溶解、不溶物を除去した後、この溶液にメタノールを加え再沈、生成した沈殿を回収した。この沈殿をエタノールで洗浄した後、これを減圧乾燥して、重合体０．３ｇを得た。得られた重合体を高分子蛍光体１と呼ぶ。
モノマーの仕込み比および重合反応の種類より考えられる高分子蛍光体１の繰り返し単位を下記式（９）に示す。（式中、ピレンジイル基は１，６－および１，８－ピレンジイル基を示す。）
【０１０７】
【化１９】




・・・・(9)

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、３．３×１０$^{3}$であった。該高分子蛍光体１の$^{1}$Ｈ－ＮＭＲは、式（９）で示される繰り返し構造単位を有する重合体に相当するスペクトルが得られた。高分子蛍光体１はクロロホルムに容易に溶解させることができた。

高分子蛍光体１の蛍光ピーク波長は６５６ｎｍで、ＤＳＣ吸熱ピークを示す温度は、５７．３℃であった。

高分子蛍光体１のＡｒ$_{1}$は、１，６－および１，８-ピレンジイル基であり、縮合多環式芳香族化合物はピレンであり、２回対称軸および対称面を有する。

ピレンについての計算により、結合手を有する炭素原子は、１，３、６，８、４、５、９、１０から選ばれた隣接しない２つのものであることが必要であり、高分子蛍光体のピレンジイル基は１、６または１、８の炭素原子に結合手を有するのでこの条件をみたす。

＜素子の作成および評価＞

スパッタリングによって、２００ｎｍの厚みでＩＴＯ膜を付けたガラス基板に、上で得た高分子蛍光体１のクロロホルム溶液を用いて、スピンコーティング法により４０ｎｍの厚みで成膜し発光層とした。次にこれを減圧下１２０℃で１時間乾燥した後、発光層の上に、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５０ｎｍ蒸着した。最後に、その電子輸送層の上に陰極としてアルミニウム－リチウム合金（Ａｌ：Ｌｉ＝９９：１重量比）を１００ｎｍ蒸着して、２層構造の有機ＥＬ素子を作製した。蒸着の時の真空度はすべて８×１０$^{-6}$Ｔｏｒｒ以下あった。

この素子に１０Ｖ程度の電圧を印加すると、高分子蛍光体１の赤色のＥＬ発光が観察された。ＥＬピーク波長は６８０ｎｍであった。

【０１０８】

実施例２

＜高分子蛍光体２＞

２－メトキシ－５－オクチルオキシ－ｐ－キシリレンジクロライドを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４．２９ｇとピレンジカルボキシアルデヒド１．２９ｇとを、エタノール／クロロホルム混合溶媒に溶解させた。この溶液に、１２％リチウムメトキシドメタノール溶液５ｍｌをエタノール２０ｍｌに溶解した液を滴下した。滴下後、引き続き室温で５時間反応させた。

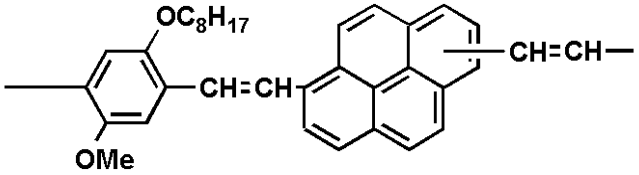
【０１０９】

室温で一夜放置した後、生成した沈殿を回収し、エタノールで洗浄後、引き続きエタノール／イオン交換水混合溶媒で洗浄、さらに、エタノールで洗浄した。この沈殿を減圧乾燥して、重合体１．０ｇを得た。得られた重合体を高分子蛍光体２と呼ぶ。

モノマーの仕込み比および重合反応の種類より考えられる高分子蛍光体２の繰り返し単位を下記式（１０）に示す。（式中、ピレンジイル基は１、６－および１，８－ピレンジイル基を示す。）

【０１１０】

【化２０】




・・・・(10)

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、７．９×１０$^3$であった。該高分子蛍光体２の$^1$Ｈ－ＮＭＲは、式（１０）で示される繰り返し構造単位を有する重合体に相当するスペクトルが得られた高分子蛍光体２はクロロホルムに容易に溶解させることができた。高分子蛍光体２の蛍光ピーク波長は６０８ｎｍで、ＤＳＣ吸熱ピークを示す温度は、２４．４℃であった。

高分子蛍光体１のＡｒ$_1$は、１，６－および１，８-ピレンジイル基であり、実施例１に記載のとおり本発明の条件をみたす。

【０１１１】

実施例３

＜高分子蛍光体３＞

２－メトキシ－５－（２’－エチルヘキシルオキシ）－ｐ－キシリレンジクロライドを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２．５７ｇとペリレンジカルボキシアルデヒド０．９３ｇとを、エタノール／クロロホルム混合溶媒に溶解させた。この溶液に、１２％リチウムメトキシドメタノール溶液５ｍｌをエタノール２０ｍｌに溶解した液を滴下した。滴下後、引き続き室温で５時間反応させた。

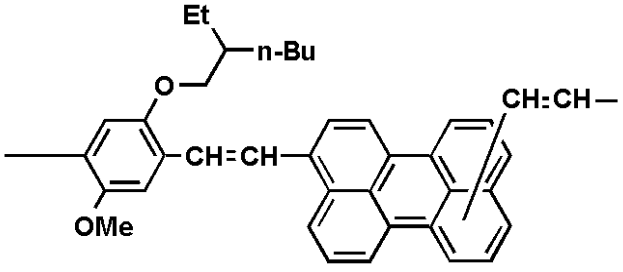
【０１１２】

室温で一夜放置した後、生成した沈殿を回収し、エタノールで洗浄後、引き続きエタノール／イオン交換水混合溶媒で洗浄、さらに、エタノールで洗浄した。この沈殿を減圧乾燥して、重合体０．９ｇを得た。得られた重合体を高分子蛍光体３と呼ぶ。

モノマーの仕込み比および重合反応の種類より考えられる高分子蛍光体３の繰り返し単位を下記式（１１）に示す。（式中、ペリレンジイル基は３、６－および３、９－ペリレンジイル基を示す。）

【０１１３】

【化２１】




・・・・(11)

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、２．６×１０$^3$であった。該高分子蛍光体３の$^1$Ｈ－ＮＭＲは、式（１１）で示される繰り返し構造単位を有する重合体に相当するスペクトルが得られた。高分子蛍光体３はクロロホルムに容易に溶解させることができた。

高分子蛍光体１のＡｒ$_1$は、３，６－および３，９-ペリレンジイル基であり、縮合多環式芳香族化合物はペリレンであり、２回対称軸および対称面を有する。

ペリレンについての計算により、結合手を有する炭素原子は、３，４，９，１０、１，６，７，１２のうち隣接しない２個であることが必要であり、高分子蛍光体３のピレンジイ

ル基は３、６または３，９の炭素原子に結合手を有するのでこの条件をみたす。

【０１１４】

実施例４

＜高分子蛍光体４＞

２－メトキシ－５－（２’－エチルヘキシルオキシ）－ｐ－キシリレンジクロライドを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４．２９ｇと２、５－ジオクチルオキシテレフタルアルデヒド１．５６ｇとペリレンジカルボキシアルデヒド０．３１ｇとを、エタノール／クロロホルム混合溶媒に溶解させた。この溶液に、１２％リチウムメトキシドメタノール溶液５ｍｌをエタノール２０ｍｌに溶解した液を滴下した。滴下後、引き続き室温で５時間反応させた。

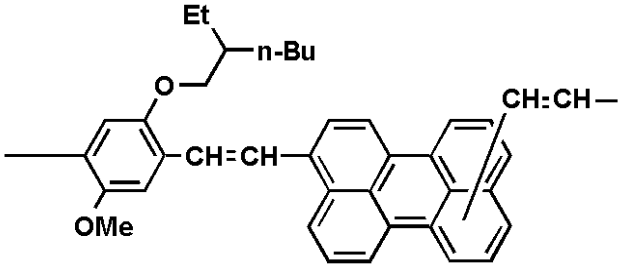
【０１１５】

室温で一夜放置した後、生成した沈殿を回収し、エタノールで洗浄後、引き続きエタノール／イオン交換水混合溶媒で洗浄、さらに、エタノールで洗浄した。この沈殿を減圧乾燥して、重合体２．０ｇを得た。得られた重合体を高分子蛍光体４と呼ぶ。

高分子蛍光体４の繰り返し単位を下記式（１２）、（１３）に示す。モノマーの仕込み比および重合反応の種類より、下記式（１２）と（１３）がランダムに結合し、ランダム共重合体となる。（式中、ペリレンジイル基は３、６－および３、９－ペリレンジイル基を示す。繰り返し単位（１２）と（１３）の比は１：４である。）

【０１１６】

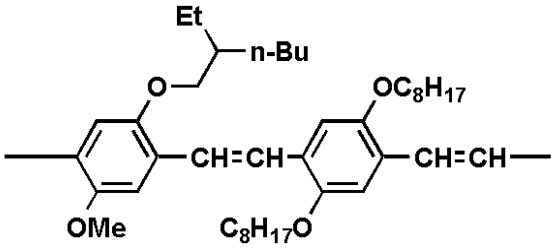
【化２２】




・・・・(12)

【０１１７】

【化２３】




・・・・(13)

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、１．４×１０$^4$であった。該高分子蛍光体４の$^1$Ｈ－ＮＭＲは、式（１２）で示される繰り返し構造単位および式（１３）で示される繰り返し構造単位を有するランダム共重合体に相当するスペクトルが得られた。高分子蛍光体４はクロロホルムに容易に溶解させることができた。

高分子蛍光体４のＡｒ$_1$は、３，６－および３，９-ペリレンジイル基であり、実施例３記載のとおり本発明の条件をみたす。

＜素子の作成および評価＞

スパッタリングによって、２００ｎｍの厚みでＩＴＯ膜を付けたガラス基板に、ポリ（Ｎ

－ビニルカルバゾール）の１，２－ジクロロエタン溶液を用いて、スピンコーティング法により６０ｎｍの厚みで成膜し正孔輸送層とした。さらに該正孔輸送層の上に、上で得た高分子蛍光体４のメシチレン溶液を用いて、スピンコーティング法により４０ｎｍの厚みで成膜し発光層とした。次にこれを減圧下１２０℃で１時間乾燥した後、該発光層の上に陰極としてアルミニウム－リチウム合金（Ａｌ：Ｌｉ＝９９：１重量比）を１００ｎｍ蒸着して、２層構造の有機ＥＬ素子を作製した。蒸着の時の真空度はすべて$8\times10^{-6}$Ｔｏｒｒ以下あった。
この素子に６Ｖ程度の電圧を印加すると、高分子蛍光体４のＥＬ発光が観察された。ＥＬピーク波長は５９２ｎｍであった。

【０１１８】

比較例１

＜高分子蛍光体５＞

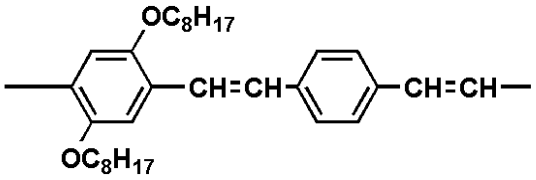
２、５－ジオクチルオキシ－ｐ－キシリレンジクロライドをＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド溶媒中、トリフェニルホスフィンと反応させて得たホスホニウム塩９．５５ｇとテレフタルアルデヒド１．３４ｇとをエタノール溶媒に溶解させた。この溶液に、１２％リチウムメトキシドメタノール溶液９．５ｍｌをエタノール４０ｍｌに溶解した液を滴下した。滴下後、引き続き室温で５時間反応した。

【０１１９】

室温で一夜放置した後、生成した沈殿を回収し、エタノールで洗浄後、沈殿をトルエンに溶解、この溶液にエタノールを加え再沈することを２回繰り返した。得られた沈殿を減圧乾燥して、重合体０．８ｇを得た。得られた重合体を高分子蛍光体５と呼ぶ。
モノマーの仕込み比および重合反応の種類より考えられる高分子蛍光体５の繰り返し単位を下記（１４）に示す。

【０１２０】

【化２４】




・・・・(14)

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、$1.1\times10^{4}$であった。該高分子蛍光体５の$^{1}$Ｈ－ＮＭＲは、式（１４）で示される繰り返し構造単位を有する重合体に相当するスペクトルが得られた。高分子蛍光体５はクロロホルムに容易に溶解させることができた。高分子蛍光体５の蛍光ピーク波長は５３２ｎｍであった。また、ＤＳＣで吸熱ピークを示す温度は、２．６℃であった。

【０１２１】

参考合成例３

<ｎ－オクチル置換ペリレンの合成>

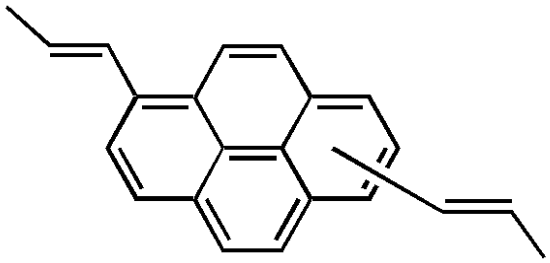
参考合成例１と同様の方法で合成したジブロモピレンと６倍等量のｎ－オクチル臭化マグネシウムをＴＨＦ／エーテル混合溶媒中で反応させてｎ－オクチル置換ペリレンを合成した。ｎ－オクチル置換ペリレンに相当する$^{1}$Ｈ－ＮＭＲスペクトルが得られた。

＜ｎ－オクチル置換ペリレンジカルボキシアルデヒドの合成＞

上記のｎ－オクチル置換ペリレンを参考合成例１と同様の方法でブロモ化し、参考合成例２と同様の方法でホルミル化してｎ－オクチル置換ペリレンジカルボキシアルデヒドを合成した。ＦＤ－ＭＳよりｎ－オクチル置換ペリレンジカルボキシアルデヒドの構造を確認した。また、$^{1}$Ｈ－ＮＭＲより１，６－および１，８-ピレンジカルボキシアルデヒド誘導体であることを確認した。

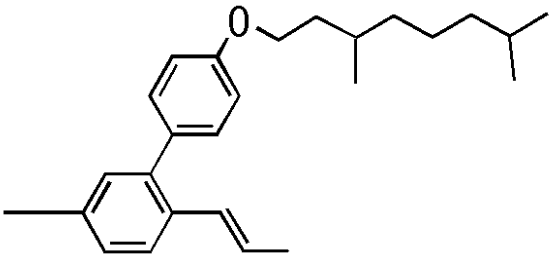
【０１２２】

実施例５
＜高分子蛍光体６＞
２－メトキシ－５－（２’－エチルヘキシルオキシ）－ｐ－キシリレンジクロライドを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１重量部と上記オクチル置換ペリレンジカルボキシアルデヒド０．４８重量とを、エタノール／トルエン混合溶媒に溶解させた。この溶液に、１２％リチウムメトキシドメタノール溶液４重量部をエタノール１６重量部にあらかじめ混合した溶液を滴下した。滴下後、引き続き室温で４時間反応させた。
【０１２３】
室温で一夜放置した後、生成した沈殿を回収し、エタノールで洗浄後、引き続きエタノール／イオン交換水混合溶媒で洗浄、さらに、エタノールで洗浄した。次に、この沈殿をトルエンに溶解し、メタノールを加えて再沈精製した後、エタノールで戦場した。この沈殿を減圧乾燥して、重合体０．１５重量部を得た。得られた重合体を高分子蛍光体６と呼ぶ。
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、４．５×１０$^{3}$であった。該高分子蛍光体６の$^{1}$Ｈ－ＮＭＲ２－メトキシ－５－（２’－エチルヘキシルオキシ）－１、４－フェニレンビニレンとｎ－オクチル置換ペリレンジイルビニレンの共重合体に相当するスペクトルが得られた。高分子蛍光体６はクロロホルムに容易に溶解させることができた。
高分子蛍光体６のＡｒ$_{1}$は、１，６－および１，８-ピレンジイル基であり、実施例１に記載のとおり本発明の条件をみたす。
【０１２４】
参考合成例４
<ビスヒドロキシメチルピレンの合成>
参考合成例１および２と同様の方法で合成したピレンジカルボキシアルデヒドを不活性雰囲気下、ＴＨＦ溶液中で水素化ほう素リチウムで還元しビスクロロメチルピレンを合成した。エタノールで再結晶後得られたサンプルは、主に１，６－ビスクロロメチルピレンで１，８－ビスクロロメチルピレンは少量であった。<ビスクロロメチルピレンの合成>
上記のビスヒドロキシメチルピレンをＴＨＦ溶液、塩化チオニルと反応させてビスクロロメチルピレンを合成した。ビスヒドロキメチルピレンのエーテル溶液および固体サンプルのままでも同様にビスクロロメチルピレンを合成できた。
【０１２５】
実施例６
＜高分子蛍光体７＞
上記のビスクロロメチルピレン０．０８重量部と２，５－ビス－クロロメチル－４’－（３，７－ジメチルオクチル）－ビフェニル１重量部を不活性雰囲気下、乾燥１，４－ジオキサン２００重量部に溶解し９５℃まで加熱した。この溶液にｔ－ブトキシカリウム０．８重量部の乾燥１，４－ジオキサン溶液を滴下した。さらに９７℃に昇温後、ｔ－ブトキシカリウム０．６重量部の乾燥１，４－ジオキサン溶液を滴下した。そのまま２時間反応後、冷却し酢酸で中和した。反応液を室温に戻し水５００重量部にあけ沈殿をろ別した。テトラヒドロフラン／メタノールで再沈精製をしオレンジ色の重合体０．３２重量部を得た。得られた重合物を高分子蛍光体７と呼ぶ。
高分子蛍光体７の繰り返し単位を下記式（１７）、（１８）に示す。モノマーの仕込み比および重合反応の種類より、下記式（１７）と（１８）がランダムに結合し、ランダム共重合体となる。（式中、ピレンジイル基は１、６－および１、８－ピレンジイル基を示す。繰り返し単位（１５）と（１６）の比は１：９である。）
【０１２６】
【化２５】



・・・・(15)

【０１２７】
【化２６】



・・・・(16)

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、２．９×１０$^5$であった。該高分子蛍光体７の$^1$Ｈ－ＮＭＲは、式（１５）で示される繰り返し構造単位および式（１６）で示される繰り返し構造単位を有するランダム共重合体に相当するスペクトルが得られた。高分子蛍光体７はクロロホルムに容易に溶解させることができた。
高分子蛍光体７のＡｒ$_1$は、１，６－および１，８-ピレンジイル基であり、実施例１に記載のとおり本発明の条件をみたす。

【０１２８】
【発明の効果】
本発明の高分子蛍光体は、橙色から赤色の長波長に蛍光を有し、耐熱性に優れており、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　特開平０６－１００８５７（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１１４８９１（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－０７７４６７（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０４５４７８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09K 11/06
H05B 33/14
C08G 61/02-61/10