

(19)日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11)特許出願公開番号

特開2003 - 213002

(P2003 - 213002A)

(43)公開日 平成15年7月30日(2003.7.30)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード <sup>*</sup> ( 参考 )
C 0 8 G 77/60		C 0 8 G 77/60	3 K 0 0 7
79/00		79/00	4 J 0 3 0
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A 4 J 0 3 5
33/22		33/22	D

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L ( 全 46数 )

(21)出願番号 特願2002 - 311399(P2002 - 311399)  
(22)出願日 平成14年10月25日(2002.10.25)  
(31)優先権主張番号 特願2001 - 353779(P2001 - 353779)  
(32)優先日 平成13年11月19日(2001.11.19)  
(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000005968  
三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号  
(72)発明者 飯田 宏一郎  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社内  
(72)発明者 緒方 朋行  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社内  
(74)代理人 100070600  
弁理士 横倉 康男

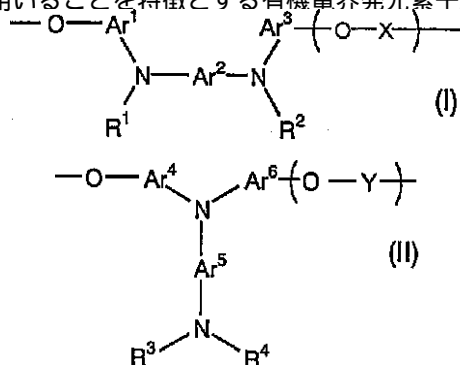
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 芳香族ジアミン含有高分子化合物およびそれを用いる有機電界発光素子

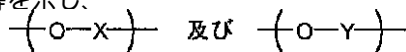
(57)【要約】 ( 修正有 )

【課題】低電圧、高発光効率で駆動させることができ、良好な耐熱性を有し、長期間安定な発光特性を維持することができる有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】下記一般式(Ⅰ)で表される繰り返し単位および/または下記一般式(Ⅱ)で表される繰り返し単位を含有する芳香族ジアミン含有高分子化合物およびこれを用いることを特徴とする有機電界発光素子。



各々独立して置換基を有していてもよいアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族環基または芳香族複素環基等を示し、



はシロキサンまたはゲルモキサン結合を示す。)

(式中、Ar 1 ~ Ar 6 は、各々独立して置換基を有していてもよい2価の芳香族環残基を示し、R 1 ~ R 4 は

1

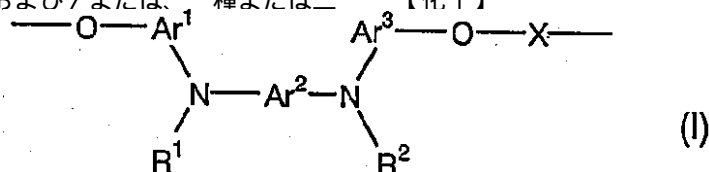
2

【特許請求の範囲】

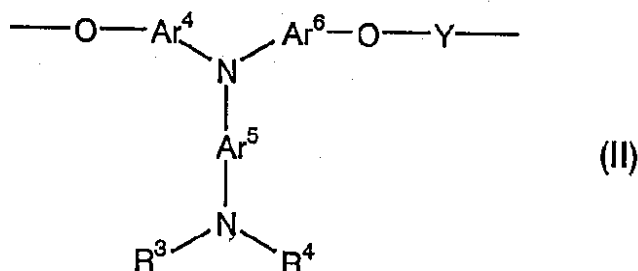
【請求項 1】 一種または二種以上の下記一般式(Ⅰ)で表される繰返し単位、および/または、一種または二\*

\*種以上の下記一般式(II)で表わされる繰り返し単位を含有する芳香族ジアミン含有高分子化合物。

【化 1】

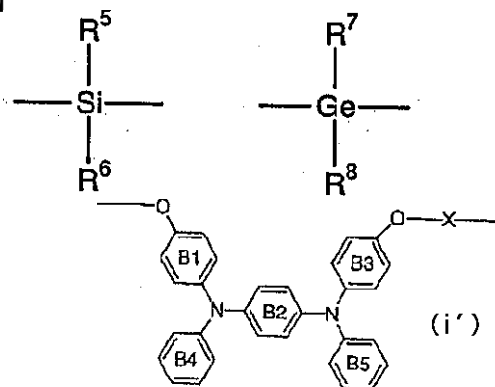


【化2】



(式中、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^6$ は、各々独立して置換基を有していてもよい2価の芳香族環残基を示し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は各々独立して置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示し、X及びYは下記の連結基から選ばれる。)

【化3】

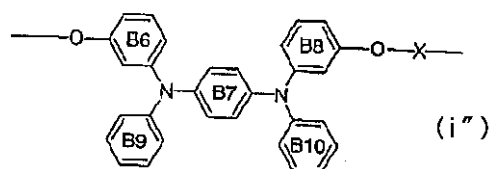


(式中、環B1、環B3～環B6、および環B8～環B10は各々独立して、ベンゼン環またはナフタレン環を表し、このベンゼン環またはナフタレン環は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基、および置換基を有していてもよい芳香族複素環基よ

\* (式中、 $R^5 \sim R^8$ は各々独立して水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基、置換基を有していてもよいシリル基、置換基を有していてもよいシロキシ基、置換基を有していてもよいゲルミル基、または置換基を有していてもよいゲルモキシ基のいずれかを示す。)

【請求項 2】 一般式(I)で表される繰り返し単位が、  
30 下記一般式(i')または(i'')で表される構造である、請求項 1 に記載の芳香族ジアミン含有高分子化合物。

【化4】



りなる群から選ばれる一種または二種以上の置換基で置換されていてよい。環 B 2 および環 B 7 はいずれもベンゼン環を表し、これらは各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基、および置換基を有していてもよい芳香族複素環基よりなる群から選ばれる一種または二種以上の置換基で置換されていてよい。X は前記式 (I) に

おけると同義である。)

【請求項3】 重量平均分子量が1,000~1,000,000である請求項1または2に記載の芳香族ジアミン含有高分子化合物。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれか一項に記載の芳香族ジアミン含有高分子化合物を含む層を有する有機電界発光素子。

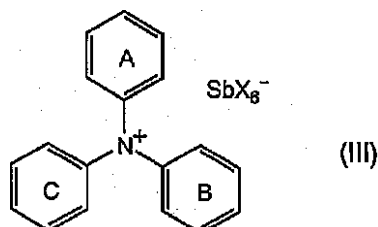
【請求項5】 基板上に、陽極、陰極及び該両極間に存在する発光層を有する有機電界発光素子において、該発光層と陽極との間に、請求項1ないし3のいずれか一項に記載の芳香族ジアミン含有高分子化合物と、電子受容性化合物とを含有する層が設けられていることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項6】 芳香族ジアミン含有高分子化合物のイオン化ポテンシャルから、前記電子受容性化合物の電子親和力を引いた値が0.7eV以下であることを特徴とする請求項5に記載の有機電界発光素子。

【請求項7】 芳香族ジアミン含有高分子化合物と電子受容性化合物とを含有する層中の、該電子受容性化合物の含有量が、該芳香族ジアミン含有高分子化合物に対して0.1~50重量%の範囲であることを特徴とする請求項5または6に記載の有機電界発光素子。

【請求項8】 前記電子受容性化合物が、下記一般式(III)で表される化合物であることを特徴とする請求項5ないし7のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

【化5】



(式中、Xはハロゲン原子を示し、環A、B及びCは各々独立して、置換基を有していてもよいベンゼン環を示す。)

【請求項9】 前記電子受容性化合物が、トリ(パーフルオロアリール)ボラン化合物である、請求項5ないし7のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は芳香族ジアミン含有高分子化合物および有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機電界発光素子の製造に有用な芳香族ジアミン含有高分子化合物および有機化合物から成る発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、薄膜型の電界発光(EL)素子としては、無機材料のII-VI族化合物半導体であるZn

S、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素(Eu、Ce、Tb、Sm等)をドーピングしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は、

- 1) 交流駆動が必要(50~1000Hz)、
  - 2) 駆動電圧が高い(~200V)、
  - 3) フルカラー化が困難(特に青色)、
  - 4) 周辺駆動回路のコストが高い、
- という問題点を有している。

【0003】しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からのキャリア注入の効率向上を目的として電極の種類の最適化を行い、芳香族ジアミンから成る正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る発光層とを設けた有機電界発光素子の開発( Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年)により、従来のアントラセン等の単結晶を用いたEL素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされ、実用特性に近づいている。

【0004】上記の様な低分子材料を用いた電界発光素子の他にも、発光層の材料として、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ[2-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]、ポリ(3-アルキルチオフェン)、ポリフルオレン等の高分子材料を用いた電界発光素子の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合分散した素子の開発も行われている。

【0005】ところで、有機電界発光素子の最大の課題は、駆動時の寿命である。駆動時の不安定性としては、発光輝度の低下、定電流駆動時の電圧上昇、非発光部分(ダークスポット)の発生等が挙げられる。これらの不安定性の原因はいくつか存在するが、有機層の薄膜形状の劣化が支配的である。この薄膜形状の劣化は、素子駆動時の発熱による有機非晶質膜の結晶化(または凝集)等に起因すると考えられている。特に、駆動電圧の上昇については陽極と正孔輸送層のコンタクトが重要である。

【0006】そこで、陽極と正孔輸送層のコンタクトを向上させるため両層の間に正孔注入層を設け、駆動電圧を低下させることが検討されている。正孔注入層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、すなわち、融点及びガラス転移温度(Tg)が高いこと、好ましくは300以上の融点と120以上のガラス転移温度を有することが要求される。さらに、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。正孔注入層の材料としても種々のものが検討されており、例えばポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物(特開昭63-295695号公報)、スターバスト型芳香族トリアミン(特開平4-30

8688号公報)、ポリチエニレンビニレン、ポリチオフェン、ポリアニリン等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物等が報告されている。

【0007】しかしながら、陽極と正孔輸送層の間に正孔注入層を挿入する方法において、ポルフィリン誘導体やフタロシアニン化合物を正孔注入層として用いた場合、これらの膜自体による光吸収のためにスペクトルが変化したり、外観上着色して透明でなくなるという問題がある。

【0008】スターバスト型芳香族トリアミンでは、イオン化ポテンシャルが低く透明性がよいという利点はあるものの、ガラス転移点や融点が低いために耐熱性に難点がある。ポリチエニレンビニレン、ポリチオフェン、ポリアニリン等の共役系ポリマーでは、可溶性に問題があり、プロセス上での問題がある。

【0009】非共役系ポリマーについても、例えば特開平9-188756号公報には芳香族ジアミン含有ポリエーテルが記載されており、該公報の14頁表1には、その溶解特性が記載されているが、記載されている溶媒はDM

SOおよびアミド系溶媒の他は実用面で問題のあるベンゼン、ピリジン、エーテル系および含塩素系溶媒であり、その溶解度も低い。

【0010】電子受容性化合物を混合していない非共役系ポリマーを正孔輸送層に用いた有機電界発光素子が提案されている(例えば、特許文献1、2及び3参照。)が、特許文献1中17頁図4に記載されているように、6Vで20cd/m<sup>2</sup>と駆動電圧が高く、その時の発光効率も1 cd/Aと低い。更に、非共役系の正孔輸送性ポリマーに電子受容性化合物を混合することで低電圧駆動が可能なが

\*液となるポリマー含有組成物には、ある程度の固形分濃度が必要とされる。このため、ポリマーには溶剤への高い可溶性が要求される。

【0011】このように有機電界発光素子の駆動時にかける電圧が高く、耐熱性を含めた安定性が低いことは、ファクシミリ、複写機、液晶ディスプレイのバックライト等の光源としては大きな問題であり、特にフルカラーフラットパネル・ディスプレイ等の表示素子としても望ましくない。また、通常有機電界発光素子の陽極として用いられるインジウム・スズ酸化物(ITO)は、その表面粗さが10nm程度の粗さ(Ra)を有するのに加えて、局所的に突起を有することが多く、素子作製時に短絡欠陥を生じることという問題もあった。

【0012】

【特許文献1】特開平9-188756号公報

【特許文献2】特開平11-135262号公報

【特許文献3】国際公開第97/33193号パンフレット

【0013】

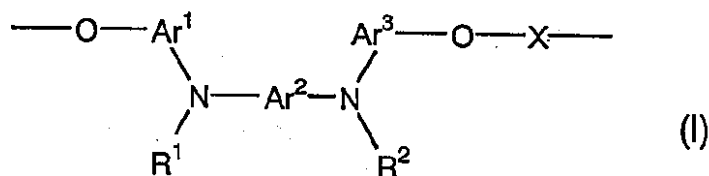
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の問題点を解決し、低電圧、高発光効率で駆動させることができ、かつ良好な耐熱性を有し、長期間に亘って安定な発光特性を維持することができる有機電界発光素子およびその製造に有用な有機化合物を提供することを目的とする。本発明はまた、上述の陽極の表面粗さに起因する素子作製時の短絡欠陥を防止することができる有機電界発光素子を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、一種または二種以上の下記一般式(I)で表わされる繰り返し単位、および/または、一種または二種以上の下記一般式(II)で表わされる繰り返し単位を含有する芳香族ジアミン含有高分子化合物および重量平均分子量が1,000~1,000,000である該芳香族ジアミン含有高分子化合物と、電子受容性化合物とを含有する層を有する有機電界発光素子に存する。

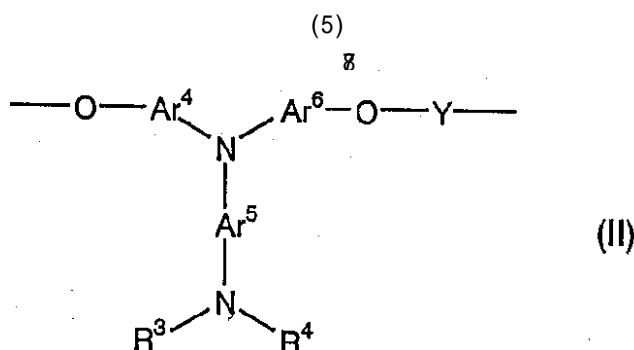
【0015】

【化6】



【0016】

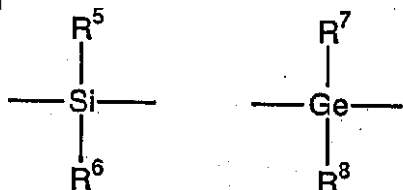
【化7】



【0017】(式中、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^6$ は、各々独立して置換基を有していてもよい2価の芳香族環残基を示し、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は各々独立して置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示し、X及びYは下記の連結基から選ばれる。)

【0018】

【化8】



【0019】(式中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^8$ は各々独立して水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基、置換基を有していてもよいシリル基、置換基を有していてもよいシロキシ基、置換基を有していてもよいゲルミル基、または置換基を有していてもよいゲルモキシ基のいずれかを示す。)

即ち、本発明者らは、従来の問題点を解決し、高温において安定な発光特性を維持できる有機電界発光素子を提供するべく鋭意検討した結果、基板上に、陽極及び陰極により挟持された発光層を有する有機電界発光素子において、陽極と発光層との間に、電子受容性化合物を含有し、かつ、高いTgを有する特定の芳香族ジアミン含有高分子化合物、とりわけ芳香族ジアミン含有ポリシロキサンからなる層を設けることで、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0020】本発明においては、通常100以上のTgを有する芳香族ジアミン含有ポリシロキサンまたはゲルモキシサン等の本発明の芳香族ジアミン含有高分子化合物と

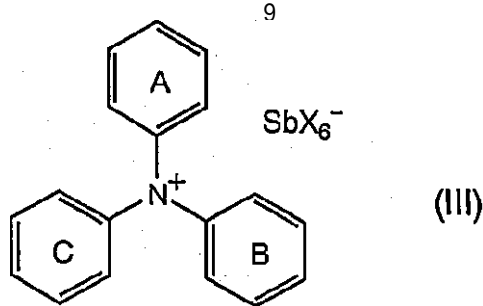
電子受容性化合物を混合して用いることで、素子の発光特性と耐熱性を同時に改善することを可能とした。即ち、電子供与性の特定の芳香族ジアミン含有高分子化合物、とりわけポリシロキサンまたはゲルモキシサンに電子受容性化合物を混合することにより、電荷移動が起こり、結果としてフリーキャリアである正孔が生成し、この層の電気伝導度が高くなる。このような層を設けることで、発光層と陽極との電氣的接合が改善され、駆動電圧が低下すると同時に連続駆動時の安定性も向上する。また、100以上のガラス転移温度を有する芳香族ジアミン含有高分子化合物を母体とすることにより、素子の耐熱性も大きく改善される。本発明で用いる芳香族ジアミン含有ポリシロキサンまたはゲルモキシサンをはじめとする芳香族ジアミン含有高分子化合物のガラス転移温度は特に120以上であることが好ましい。

【0021】しかも、このような高分子材料を母体とする層を塗布プロセスにより陽極上に形成することにより、前述の陽極の表面粗さが緩和され、良好な表面平滑化効果が得られ、素子作製時の短絡欠陥が防止されるという効果も奏される。本発明の芳香族ジアミン含有高分子化合物は、従来同様の用途に使用されていた高分子化合物に比べて、溶剤への溶解度が高いため、塗布法による層形成が容易であり、製造プロセス上有利である。なお、本発明に係る芳香族ジアミン含有高分子化合物、特にポリシロキサンまたはポリゲルマンと電気受容性化合物を含む層は、正孔輸送性を示す層であり、陽極と発光層との間であればどこにあってても良く、後掲の図1～3に示す如く、陽極上に直接設けるものに何ら限定されないが、陽極(無機材料)との電氣的接合が良く、耐熱性が高いというこの層の長所を十分に生かすためには、陽極と接する位置に正孔注入層として形成するのが最も有利である。

【0022】本発明においては、芳香族ジアミン含有高分子化合物のイオン化ポテンシャルから電子受容性化合物の電子親和力を引いた値は0.7eV以下であることが好ましく、また、これらを含有する層中の電子受容性化合物の含有量は、芳香族ジアミン含有高分子化合物に対して0.1～50重量%の範囲であることが好ましい。本発明において、電子受容性化合物は、下記一般式(III)で表される化合物であることが好ましい。

【0023】

【化9】



(式中、Xはハロゲン原子を示し、環A、B及びCは各々独立して、置換基を有していてもよいベンゼン環を示す。)

#### 【0024】

【発明の実施の形態】以下に図面を参照して本発明の有機電界発光素子の実施の形態を詳細に説明する。図1～3は本発明の有機電界発光素子の実施の形態を示す模式的な断面図であり、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を各々表わす。

【0025】基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が低すぎると、基板を通過する外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板のどちらか片側もしくは両側に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

【0026】基板1上には陽極2が設けられるが、陽極2は正孔注入層3への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び/またはスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック等により構成される。陽極2の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子等を適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板1上に塗布することにより陽極2を形成することもできる。陽極2は異なる物質で積層して形成することも可能である。陽極2の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常、60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常、10～1000nm、好ましくは20～500nm程度である。不透明でよい場合には陽極2は基板1と同一でもよい。また、さらには上記の陽極2の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

【0027】図1の素子構造においては、陽極2の上に正孔注入層3が設けられる。この正孔注入層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。上記の一般的要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子にはさらに100以上の耐熱性が要求される。

【0028】本発明の有機電界発光素子は、例えば正孔注入層として、一種または二種以上の前記一般式(I)で表わされる繰り返し単位および/または一種または二種以上の前記一般式(II)で表わされる繰り返し単位を含有する分子量1,000～1,000,000の芳香族ジアミン含有芳香族ジアミン含有高分子化合物と、電子受容性化合物を含有する層を有する。

【0029】本発明においては、通常100以上のTgを有する芳香族ジアミン含有高分子化合物と電子受容性化合物を混合して用いることで、素子の発光特性と耐熱性を同時に改善することを可能とした。電子供与性の前記芳香族ジアミン含有高分子化合物に電子受容性化合物を混合することにより、電荷移動が起こり、結果としてフリーキャリアである正孔が生成し、正孔注入層の電気導度が高くなる。発光層と陽極との電氣的接合が、本発明による正孔注入層を設けることで改善され、駆動電圧が低下すると同時に連続駆動時の安定性も向上する。また、100以上のTgを有する芳香族ジアミン含有ポリシロキサンおよびポリゲルモキシサンを正孔注入層の母体とすることにより、素子の耐熱性も大きく改善される。

【0030】前記一般式(I)および(II)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、各々独立して置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアラールキル基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を示し、好ましくは、メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基、アリル基等の炭素数2～7のアルケニル基；エチニル基、プロピニル基等の炭素数2～7のアルキニル基；メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；ベンジル基等のアラールキル基；アセチル基等の炭素数1～6のアシル基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の炭素数1～6のアルキル鎖部分を有するジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基；フェニルメチルアミノ基等のア

リールアルキルアミノ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～7のアルコキシカルボニル基；フェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素環基；チエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基が挙げられ、これらはいずれも置換基を有していてもよい。

【0031】前記置換基としては、例えばメチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基、アリル基等の炭素数2～7のアルケニル基；エチニル基、プロピニル基等の炭素数2～7のアルキニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～7のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基等のアリールオキシ基；ベンジルオキシ基等のアラルキルオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基；フェニルメチルアミノ基等のアリールアルキルアミノ基；アセチル基等の炭素数1～6のアシル基；フッ素原子等のハロゲン原子；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基；フェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素環基；チエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基が例示される。R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>としては、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基、または置換基を有していてもよいアルキル基が好ましい。中でも、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基、チエニル基、メチル基、またはエチル基がより好ましく、これらは置換基を有していてもよい。特に好ましくは、置換基を有していてもよいフェニル基またはナフチル基である。

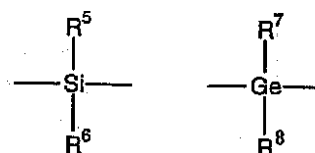
【0032】R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>は、各々独立して水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基、置換基を有していてもよいシリル基、置換基を有していてもよいシロキシ基、置換基を有していてもよいゲルミル基、置換基を有していてもよいゲルモキシ基を示す。好ましくは、メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数3～8のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基等の炭素数2～7のアルケニル基；エチニル基、プロピニル基等の炭素数2～7のアルキニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；ベンジル基等のアラルキル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～7のアルコキシカルボニル基；アセトキシメチル基等のアシロキシアルキル基；3-アクリロキシプロピル基等のアクリロキシアルキル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；トリメチルシリル基、トリフェニル

ルシリル基等のシリル基；トリメチルシロキシ基、トリフェニルシロキシ基等のシロキシ基；トリメチルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等のゲルミル基；トリメチルゲルモキシ基、トリフェニルゲルモキシ基等のゲルモキシ基；置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素環基；置換基を有していてもよいチエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基が挙げられる。

【0033】これらのうち、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アラルキル基、芳香族炭化水素環基および芳香族複素環基は置換基を有していてもよく、前記置換基としては、例えばメチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；エチニル基等のアルキニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～7のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基等のアリールオキシ基；ベンジルオキシ基等のアラルキルオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基；フェニルメチルアミノ基等のアリールアルキルアミノ基；アセチル基等のアシル基；フッ素原子等のハロゲン原子；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基等のシリル基；トリメチルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等のゲルミル基；トリメチルシロキシ基、トリフェニルシロキシ基等のシロキシ基；トリメチルゲルモキシ基、トリフェニルゲルモキシ基等のゲルモキシ基が例示される。R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>としては、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、または置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基が好ましく、中でもメチル基、エチル基、フェニル基およびメチルフェニル基、シクロヘキシル基が特に好ましい。XまたはYとしては、下記連結基

【0034】

【化10】

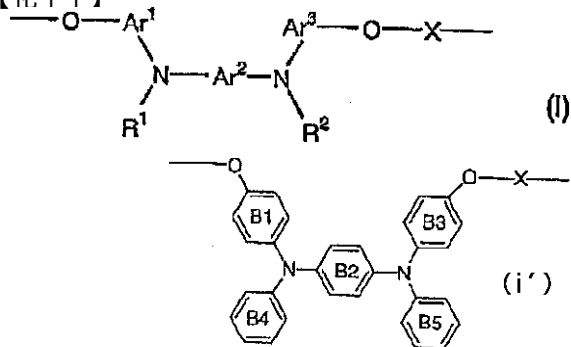


【0035】のうち、反応性が高いこと、安価であること等から-SiR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>-が好ましい。Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup>、Ar<sup>5</sup>およびAr<sup>6</sup>は、各々独立して置換基を有していてもよい2価の芳香族環残基を示す。好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントレン環、ピリジン環、トリアジン環、ピラジン環、キノキサリン環、またはオフェン環、由来の2価の基やビフェニル基、ビナフチル基を示し、これらはいずれも置換基を有していてもよい。前記置換基としては、例えばフッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6の

アルキル基；ビニル基、アリル基等の炭素数 2 ～ 7 のアルケニル基；エチニル基、プロビニル基等の炭素数 2 ～ 7 のアルキニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数 2 ～ 7 のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基；ベンジル基等のアラルキル基；フェノキシ基などのアリーロキシ基；ベンジロキシ基等のアラルキロキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基；フェニルメチルアミノ基等のアリールアルキルアミノ基；アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基；フェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素環基；チエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基が例示される。 $Ar^1 \sim Ar^6$  としては、いずれもフェニレン基、ナフチレン基、ピフェニレン基、およびこれらが置換されたものが好ましい。該置換基としては、アルキル基が最も好ましい。ところで、前述の公知文献中に開示された非共役系ポリマーは、その殆どが、ピフェニレン基で結合された 2 個のジアリールアミノ構造を含み、該ポリマーの正孔輸送性は、通常、このピフェニレン - ジアリールアミノ構造部分に起因する。ここで、本発明の高分子化合物における一般式 (I) で表される下記部分構造

【 0 0 3 6 】

【化 1 1】

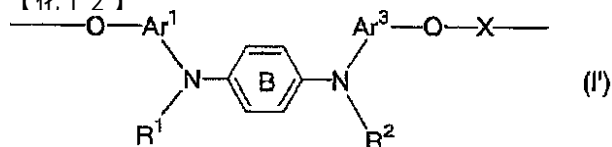


(式中、環 B 1、環 B 3 ~ 環 B 6、および環 B 8 ~ 環 B 10 は各々独立して、ベンゼン環またはナフタレン環を表し、このベンゼン環またはナフタレン環は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいアミノ基、置換基を有していてもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基、および置換基を有していてもよい芳香族複素環基よりなる群から選ばれる一種または二種以上の置換基で置換されていてもよい。環 B 2 および環 B 7 はいずれもベンゼン環を表し、これらは各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、

\*において、 $\text{Ar}^2$ を置換基を有していてもよいフェニレン基とすることにより、公知文献中の化合物（上記部分構造における $\text{Ar}^2$ がビフェニレン基の場合に相当する）と較べて、より優れた性質を有するため好ましい。具体的には、例えば上記構造における場合の電子供与性が向上する。また、電子移動における再配向エネルギーが小さくなるため、正孔注入・輸送のエネルギー障壁が低減し、このようなポリマーを有機電界発光素子における正孔注入層等に使用することにより、駆動寿命がより長くなる。さらに、該構造の元になるモノマー成分は、人体への影響が少ない点も好ましい。以上のように、本発明の高分子化合物において、前記一般式（Ⅰ）で表される繰り返し単位は、下記一般式（Ⅰ'）

【 0 0 3 7 】

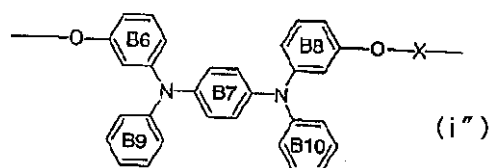
【化.1.2】



(式中、環Bは置換基を有していてもよいベンゼン環を表す。 $Ar^1$ 、 $Ar^3$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ およびXは、前記一般式(I)におけると同義である。)で表される場合が好ましく、さらに好ましくは、下記一般式(i)または(i')

【 0 0 3 8 】

【化 1 3】

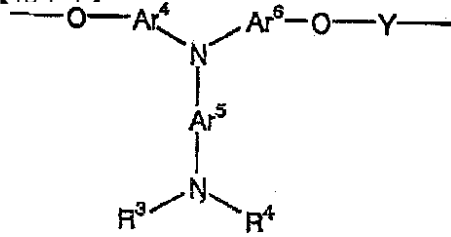


置換基を有していてもよいアラルキル基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基、および置換基を有していてもよい芳香族複素環基よりなる群から選ばれる一種または二種以上の置換基で置換されていてもよい。Xは前記式(I)におけると同義である。)で表される場合である。なお、環B1、環B3～環B6、および環B8～環B10がナフタレン環である場合は、前記式(i)および(i)における該環中で、便宜上無置換として表現してある炭素原子部分にベンゼン環が縮合することにより形成される。上記各置換基の具体例や、それらが有する置換基としては、一般式(I)におけるR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>に関して前述したものと同様の基が挙げられる。一般式(I)におけると同様に、前記一般式(II)で表される下記部分構造



【0039】

【化14】



(II)

\*においても、Ar<sup>5</sup>を、置換基を有していてもよいフェニレン基とすることが好ましい。以下に本発明の芳香族ジアミン含有高分子化合物の具体例を示す。


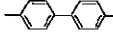





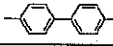











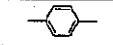





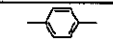





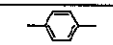





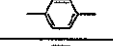











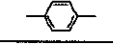





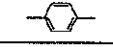





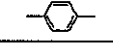





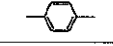





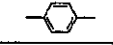





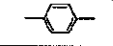





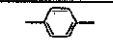





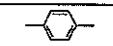











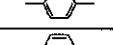





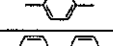





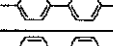





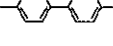











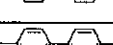























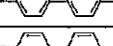





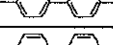




【0040】

【表1】

番号	Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Ar <sup>3</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X
(I-1)						
(I-2)						
(I-3)						
(I-4)						
(I-5)						
(I-6)						
(I-7)						
(I-8)						
(I-9)						
(I-10)						
(I-11)						
(I-12)						
(I-13)						
(I-14)				-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	
(I-15)				-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
(I-16)						
(I-17)						
(I-18)						
(I-19)						
(I-20)						
(I-21)						
(I-22)						
(I-23)						
(I-24)						
(I-25)						
(I-26)						
(I-27)						


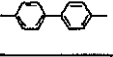



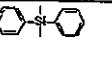

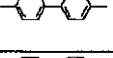



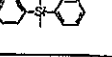

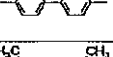



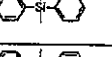

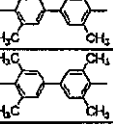



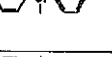

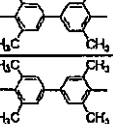



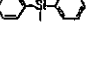

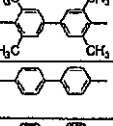



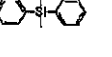

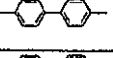

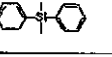



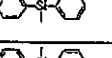

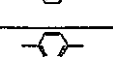



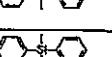





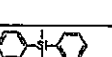

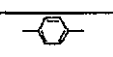



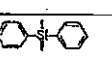

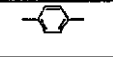

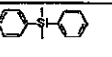



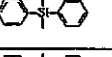

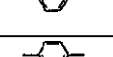



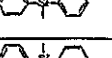

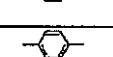



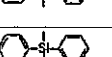

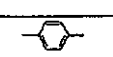



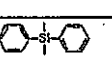

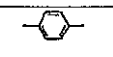



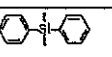

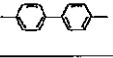



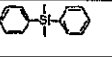

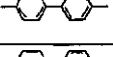



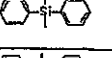

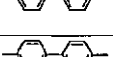



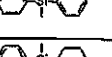

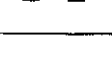



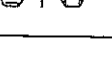












【0041】

【表2】

(I-28)						
(I-29)						
(I-30)						
(I-31)						
(I-32)						
(I-33)						
(I-34)						
(I-35)						
(I-36)						
(I-37)						
(I-38)						
(I-39)						
(I-40)						
(I-41)						
(I-42)						
(I-43)						
(I-44)						
(I-45)						
(I-46)						
(I-47)						
(I-48)						
(I-49)						
(I-50)						
(I-51)						
(I-52)						
(I-53)						
(I-54)						
(I-55)						

(I-56)						
(I-57)						
(I-58)						
(I-59)				-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	
(I-60)				-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
(I-61)						
(I-62)						
(I-63)						
(I-64)						
(I-65)						
(I-66)						
(I-67)						
(I-68)						
(I-69)						
(I-70)						
(I-71)						
(I-72)						
(I-73)				-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	
(I-74)				-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
(I-75)						
(I-76)						

(I-77)						
(I-78)						
(I-79)						
(I-80)						
(I-81)						
(I-82)						
(I-83)						
(I-84)						
(I-85)						
(I-86)						
(I-87)						
(I-88)						
(I-89)						
(I-90)						
(I-91)						
(I-92)						
(I-93)						
(I-94)						
(I-95)						
(I-96)						
(I-97)						

























































































































(I-98)						
(I-99)						
(I-100)						
(I-101)						
(I-102)						
(I-103)						
(I-104)				$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	
(I-105)				$-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{C}_6\text{H}_5$	
(I-106)						
(I-107)						
(I-108)						
(I-109)				$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	
(I-110)				$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	
(I-111)						
(I-112)						
(I-113)						
(I-114)						
(I-115)						
(I-116)						
(I-117)						
(I-118)						
(I-119)						
(I-120)						

(I-121)						
(I-122)						
(I-123)						
(I-124)						
(I-125)						
(I-126)						
(I-127)						
(I-128)						
(I-129)						
(I-130)						
(I-131)						
(I-132)						
(I-133)						
(I-134)						
(I-135)						
(I-136)						
(I-137)						
(I-138)						


































































(I-139)				$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	
(I-140)						
(I-141)						
(I-142)						
(I-143)				$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	
(I-144)				$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	
(I-145)						
(I-146)						
(I-147)						
(I-148)						
(I-149)						
(I-150)						
(I-151)						
(I-152)						
(I-153)						
(I-154)						
(I-155)						
(I-156)				$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	
(I-157)						
(I-158)						
(I-159)						
(I-160)						

(I-161)						
(I-162)						
(I-163)						
(I-164)						
(I-165)						
(I-166)				$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	
(I-167)				$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	
(I-168)						
(I-169)						
(I-170)						
(I-171)				$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	
(I-172)				$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	
(I-173)						
(I-174)						
(I-175)						
(I-176)						
(I-177)						
(I-178)						
(I-179)						
(I-180)						
(I-181)						
(I-182)						



(I-183)						
(I-184)						
(I-185)						
(I-186)						
(I-187)						
(I-188)						
(I-189)						
(I-190)						
(I-191)						
(I-192)						
(I-193)						
(I-194)						
(I-195)						
(I-196)						
(I-197)						
(I-198)						
(I-199)						
(I-200)						
(I-201)						
(I-202)						

(I-203)				-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	
(I-204)				-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
(I-205)						
(I-206)						
(I-207)						
(I-208)						
(I-209)						
(I-210)						
(I-211)				-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	
(I-212)				-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
(I-213)						
(I-214)						
(I-215)				-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	
(I-216)						
(I-217)						
(I-218)						
(I-219)						
(I-220)						
(I-221)						
(I-222)						

(I-223)						$\text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_3$
(I-224)						$\text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_3$
(I-225)						$\text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_3$
(I-226)						$\text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_3$
(I-227)						$\text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_3$
(I-228)						$\text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_3$
(I-229)						$\text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_3$
(I-230)						$\text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_3$
(I-231)						$\text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_3$
(I-232)						$\text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_3$
(I-233)						$\text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_3$
(I-234)						$\text{C}_2\text{H}_5-\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_5$
(I-235)						$\text{C}_2\text{H}_5-\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_5$

【0051】

【表12】

(I-235)						$C_6H_5-Si-C_6H_5$
(I-237)						$C_6H_5-Si-C_6H_5$
(I-238)						$C_6H_5-Si-C_6H_5$
(I-239)						$C_6H_5-Si-C_6H_5$
(I-240)						$C_6H_5-Si-C_6H_5$
(I-241)						$C_6H_5-Si-C_6H_5$
(I-242)						$C_6H_5-Si-C_6H_5$
(I-243)				$-CH_3$	$-CH_3$	$C_6H_5-Si-C_6H_5$
(I-244)				$-CH_3$	$-CH_3$	$C_6H_5-Si-C_6H_5$
(I-245)						$C_6H_5-Si-C_6H_5$
(I-246)						$C_6H_5-Si-C_6H_5$
(I-247)						$C_6H_5-Si-C_6H_5$
(I-248)						$C_6H_5-Si-C_6H_5$
(I-249)						$C_6H_5-Si-C_6H_5$
(I-250)						$C_6H_5-Si-C_6H_5$
(I-251)						$C_6H_5-Si-C_6H_5$
(I-252)						
(I-253)						
(I-254)						
(I-255)						
(I-256)						
(I-257)						
(I-258)						
(I-259)						
(I-260)						
(I-261)				$-CH_3$	$-CH_3$	
(I-262)				$-CH_3$	$-CH_3$	

(I-263)						
(I-264)						
(I-265)						
(I-266)						
(I-267)						
(I-268)						
(I-269)						
(I-270)						
(I-271)						
(I-272)						
(I-273)						
(I-274)						
(I-275)						
(I-276)						
(I-277)						
(I-278)						
(I-279)						
(I-280)						
(I-281)						
(I-282)						
(I-283)						
(I-284)						
(I-285)						

(I-286)						
(I-287)						
(I-288)						
(I-289)						
(I-290)						
(I-291)						
(I-292)						
(I-293)						
(I-294)						
(I-295)						
(I-296)						
(I-297)						
(I-298)						
(I-299)						
(I-300)						
(I-301)						
(I-303)						
(I-304)						
(I-305)						
(I-306)						
(I-307)						
(I-308)						
(I-309)						
(I-310)						

(I-311)						$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{Si}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$
(I-312)						
(I-313)						
(I-314)						$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{Si}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$
(I-315)						$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{Si}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$
(I-316)						
(I-317)						$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{Ge}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
(I-318)						
(I-319)						
(I-320)						$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{Ge}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
(I-321)						
(I-322)						$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{Ge}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
(I-323)						
(I-324)						
(I-325)						$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{Ge}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
(I-326)						
(I-327)						

表中、は *o*-メチルフェニル基、*m*-メチルフェニル基、*p*-メチルフェニル基を示し、

は *o*-エチルフェニル基、*m*-エチルフェニル基、*p*-エチルフェニル基を示し、

は *o*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*p*-メトキシフェニル基を示す。

番号	Ar <sup>4</sup>	Ar <sup>5</sup>	Ar <sup>6</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Y
(II-1)						
(II-2)						
(II-3)						
(II-4)						
(II-5)						
(II-6)						
(II-7)						
(II-8)						
(II-9)						
(II-10)						
(II-11)						
(II-12)						
(II-13)				-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	
(II-14)				-CH <sub>3</sub>		
(II-15)						
(II-16)						
(II-17)						
(II-18)						
(II-19)						
(II-20)						
(II-21)						
(II-22)						
(II-23)				-CH <sub>3</sub>		
(II-24)						
(II-25)						
(II-26)						
(II-27)						
(II-28)				-CH <sub>3</sub>		
(II-29)						



(II-30)						
(II-31)						
(II-32)						
(II-33)				$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	
(II-34)					$-\text{C}_2\text{H}_5$	
(II-35)						
(II-36)						
(II-37)						
(II-38)						
(II-39)						
(II-40)						
(II-41)						
(II-42)						
(II-43)						
(II-44)						
(II-45)						
(II-46)						
(II-47)				$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	
(II-48)						
(II-49)						
(II-50)						
(II-51)						
(II-52)						
(II-53)						
(II-54)						
(II-55)						

(II-56)						
(II-57)						
(II-58)						
(II-59)						
(II-60)						
(II-61)						
(II-62)						
(II-63)						
(II-64)						
(II-65)						
(II-66)						
(II-67)						
(II-68)						
(II-69)						
(II-70)						
(II-71)						
(II-72)						
(II-73)						
(II-74)						
(II-75)						

(II-76)					-CH <sub>3</sub>	
(II-77)						
(II-78)					-CH <sub>3</sub>	
(II-79)						
(II-80)						
(II-81)						
(II-82)						
(II-83)						
(II-84)						
(II-85)						
(II-86)				-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	
(II-87)						
(II-88)						
(II-89)						
(II-90)						
(II-91)						
(II-92)					-CH <sub>3</sub>	
(II-93)				-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
(II-94)						
(II-95)						
(II-96)						


(II-97)				-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	
(II-98)						
(II-99)						
(II-100)						
(II-101)						
(II-102)						
(II-103)						
(II-104)						H <sub>3</sub> C-Si-CH <sub>3</sub>
(II-105)						H <sub>3</sub> C-Si-CH <sub>3</sub>
(II-106)						H <sub>3</sub> C-Si-CH <sub>3</sub>
(II-107)						C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -Si-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
(II-108)						C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -Si-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
(II-109)						C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -Si-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
(II-110)				-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -Si-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
(II-111)						C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -Si-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
(II-112)						
(II-113)						
(II-114)						
(II-115)						
(II-116)						
(II-117)						
(II-118)						
(II-119)						



(II-129)						
(II-130)						
(II-131)						
(II-132)						
(II-133)						
(II-134)						
(II-135)						
(II-136)						
(II-137)						
(II-138)						
(II-139)						
(II-140)						
(II-141)						
(II-142)						
(II-143)						
(II-144)						
(II-145)						
(II-146)						
(II-147)						
(II-148)						
(II-149)						
(II-150)						
(II-151)						
(II-152)						
(II-153)						

番号	Ar <sup>d</sup>	Ar <sup>e</sup>	Ar <sup>f</sup>	$R^3-N-R^4$	Y
(II-154)					
(II-156)					
(II-157)					
(II-158)					
(II-159)					
(II-160)					

表中、CH<sub>3</sub>は*o*-メチルフェニル基、*m*-メチルフェニル基、*p*-メチルフェニル基を示し、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>は

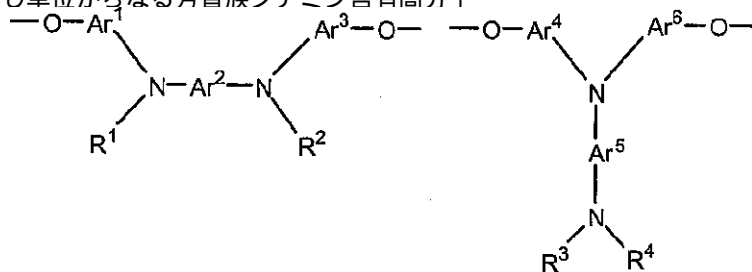
o-エチルフェニル基、m-エチルフェニル基、p-エチルフェニル基を示し、はo-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、p-メトキシフェニル基を示す。

【0063】本発明の芳香族ジアミン含有高分子化合物は、一種または二種以上の一般式（Ⅰ）で表わされる繰り返し単位からなる芳香族ジアミン含有高分子化合物、一種または二種以上の一般式（Ⅱ）で表わされる繰り返し単位からなる芳香族ジアミン含有高分子化合物および一種または二種以上の一般式（Ⅰ）で表わされる繰り返し単位および一種または二種以上の一般式（Ⅱ）で表わされる繰り返し単位からなる芳香族ジアミン含有高分子\*

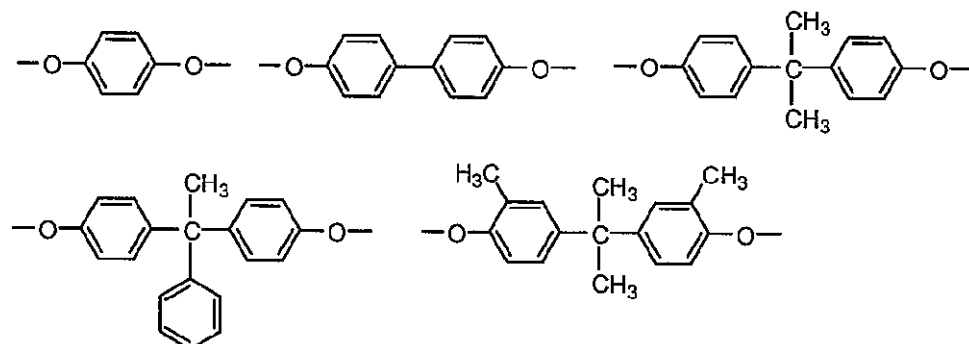
\*化合物、更に、他の種々のモノマー由来の繰り返し単位を含有する上記各種芳香族ジアミン含有高分子化合物を包含する。上記した種々のモノマー由来の繰り返し単位としては、例えば前記一般式（Ⅰ）及び（Ⅱ）で表される繰り返し単位において、

【 0 0 6 4 】

【化 1 5】



の代わりに



【0065】とした繰り返し単位や、

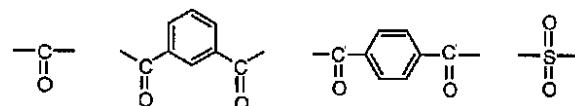
【 0 0 6 6 】

【化 1 6】

—Y—      —X—

の代わりに

30



【0067】とした繰り返し単位が挙げられる。これらの芳香族ジアミン含有高分子化合物の中、重合平均分子量が1,000~1,000,000のものが有機電界発光素子の製造に有用である。

【0068】本発明の芳香族ジアミン含有化合物の合成法は、先ず、アミノ基にヒドロキシ置換芳香環基を有する芳香族ジアミン化合物を合成し、それとジフェニルジクロロシランあるいはジフェニルジクロロゲルマン等を反応させて得ることができる。具体的には、例えばN, N'-ジフェニル-N, N'-(4-メトキシフェニル)-1, 1'-ピフェニル-4, 4'-ジアミンのようにアミノ基がアルコキシ基を有する芳香環基を有する芳香族ジアミン化合物を経てヒドロキシル基を有する芳香族ジアミン化合物を合成し、それとジフェニルジクロロシランやメチルジクロロシランを反応させることによりポリシロキサンが合成される。

【0069】シランに代えてゲルマンを用いることによりポリゲルモキサンが得られる。更に、シランとゲルマンを混合して使用すればその共重合体が得られる。上記芳香族ジアミン含有高分子化合物の中で有機電界発光素子の製造に有用な化合物としては、一般式(I)および(II)で表わされる繰り返し単位の含有量がモノマー換算で1分子中に通常20モル%以上、好ましくは50モル%以上、より好ましくは80モル%、最も好ましくは100モル%のものである。

【0070】中でも、好ましくは一般式(I)または(II)のいずれか一方の繰り返し単位から成り、より好ましくは一般式(I)または一般式(II)で表わされる特定の繰り返し単位から成り、さらに好ましくは一般式(I)で表わされる特定の繰り返し単位から構成されるポリマーである。上述の芳香族ジアミン含有高分子と組み合わせて用いる電子受容性化合物としては、該芳香族ジアミン含有高分子化合物との間で電荷移動を起こすものであればよいが、本発明者が鋭意検討した結果、本発明の芳香族ジアミン含有高分子化合物のイオン化ポテンシャルIP(ポリマー)、と電子受容性化合物(アクセプタ)の電子親和力EA(アクセプタ)の2つの物性値が、

IP(ポリマー) - EA(アクセプタ) 0.7eV、  
の関係式で表される時に本発明の目的に特に有効であることを見出した。このことを図4のエネルギー準位図を用いて説明する。一般に、イオン化ポテンシャル及び電子親和力は真空準位を基準として決定される。イオン化ポテンシャルは物質のHOMO(最高被占分子軌道)レベルにある電子を真空準位に放出するのに必要なエネルギーで定義され、電子親和力は真空準位にある電子が物質のLUMO(最低空分子軌道)レベルに落ちて安定化するエネルギーで定義される。図4に示す本発明の芳香族ジアミン含有高分子化合物のHOMOレベルのイオン\*

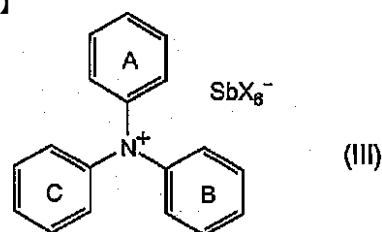
\*化ポテンシャルと、電子受容性化合物のLUMOレベルの電子親和力の差が0.7eV以下であることが好ましい。イオン化ポテンシャルは光電子分光法で直接測定されるか、電気化学的に測定した酸化電位を基準電極に対して補正しても求められる。後者の方法の場合は、例えば、飽和甘コウ電極(SCE)を基準電極として用いたとき、  
イオン化ポテンシャル = 酸化電位(vs.SCE) + 4.3 eV、  
で表される("Molecular Semiconductors", Springer-Verlag, 1985年、98頁)。電子親和力は、上述のイオン化ポテンシャルから光学的バンドギャップを差し引いて求められるか、電気化学的な還元電位から上記の式で同様に求められる。

【0071】前記イオン化ポテンシャルと電子親和力の関係式は、酸化電位と還元電位を用いて、  
ポリマーの酸化電位 - アクセプタの還元電位 0.7 eV、  
と表現することもできる。電子受容性化合物の含有量は、本発明の芳香族ジアミン含有高分子化合物100重量部に対し0.1~50重量%の範囲にあることが好ましい。さらに好ましくは、1~30重量%の濃度範囲が実用特性上望ましい。

【0072】電子受容性化合物としては、上記の関係を満たすものであれば特に限定はされないが、好ましくは、以下に示す一般式(III)で表される化合物から選ばれる。

【0073】

【化17】



【0074】前記一般式(III)において、好ましくは、式中、Xはハロゲン原子を示し、環A, B及びCは各々独立して、置換基を有していてもよいベンゼン環を示す。前記置換基としては、水素原子；塩素、フッ素、臭素等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1~6のアルキル基；トリフロロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基；ニトロ基を示す。置換位置は中心窒素原子に対してオルト位、メタ位、パラ位いずれでもよい。

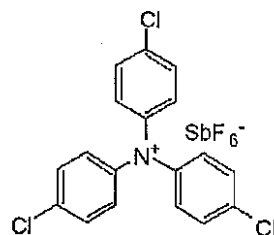
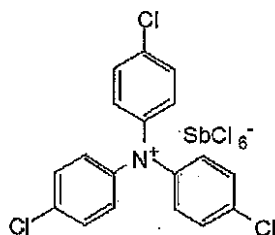
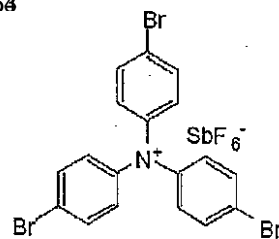
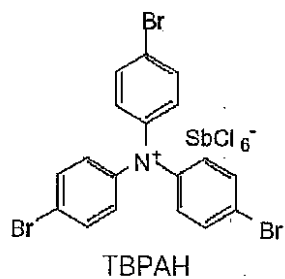
【0075】前記一般式(III)で表される電子受容性化合物の具体例としては、以下に示す化合物が挙げられる。

【0076】

【化18】



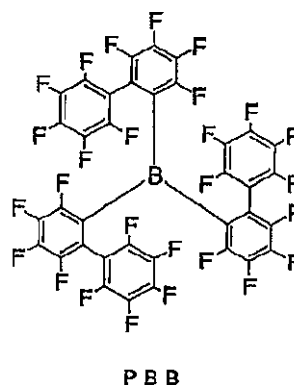
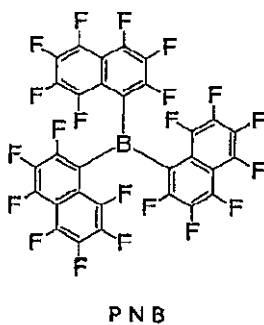
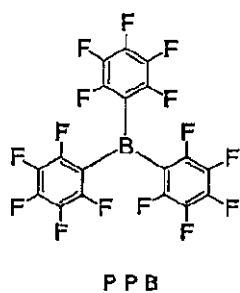
64



【0077】また電子受容性化合物としては、トリ（パーフルオロアリール）ボラン化合物も好ましい。その代表的な例を、略称とともに以下に記す。

【0078】

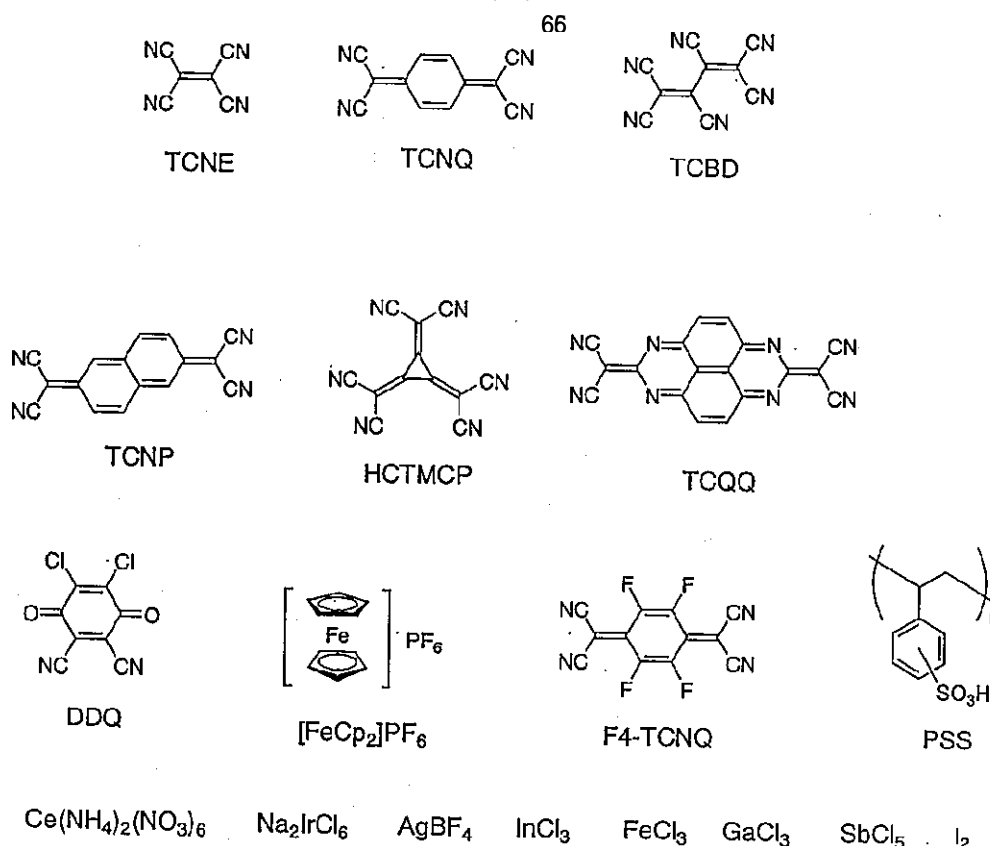
【化19】



上述の各化合物以外にも、電子受容性化合物は各種提案されている。代表的な化合物を、以下に略称と共に記す。

【0079】

【化20】



【0080】芳香族ジアミン含有ポリシロキサンおよびポリゲルモキサン等の本発明の芳香族ジアミン含有高分子化合物と電子受容性化合物から成る正孔注入層3は塗布法により前記陽極2上に形成される。前記芳香族ジアミン含有高分子化合物と電子受容性化合物の所定量を、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤とを添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法、ディップコート法やインクジェット法などの方法により陽極2上に塗布し、乾燥して正孔注入層3を形成する。

【0081】正孔注入層3の膜厚は、通常、5～1000 nm、好ましくは10～500 nmである。正孔注入層3の上には発光層5が設けられる。発光層5は、電界を与えられた電極間において陰極からの注入された電子と正孔注入層から輸送された正孔を効率よく再結合し、かつ、再結合により効率よく発光する材料から形成される。このような条件を満たす材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体（特開昭59-194393号公報）、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体（特開平6-322362号公報）、ビススチリルベンゼン誘導体（特開平1-245087号公報、同2-222484号公報）、ビススチリルアリーレン誘導体（特開平2-247278号公報）、(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールの金属錯体（特開平8-315983号公報）、シロール誘導体等が挙げられる。これらの発光層材料は、通常は真空蒸着法により正孔注入層上に積層される。

【0082】素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、例えば、8-ヒドロキシキノリンの

アルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドーピングすること（J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年）等が行われている。素子の駆動寿命を改善する目的においても、前記発光層材料をホスト材料として、蛍光色素をドーピングすることは有効である。例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体をホスト材料として、ルブレンに代表されるナフタセン誘導体（特開平4-335087号公報）、キナクリドン誘導体（特開平5-70773号公報）、ペリレン等の縮合多環芳香族環（特開平5-198377号公報）を、ホスト材料に対して0.1～10重量%ドーピングすることにより、素子の発光特性、特に駆動安定性を大きく向上させることができる。発光層ホスト材料に上記ナフタセン誘導体、キナクリドン誘導体、ペリレン等の蛍光色素をドーピングする方法としては、共蒸着による方法と蒸着源を予め所定の濃度で混合しておく方法がある。

【0083】高分子系の発光層材料としては、先に挙げたポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ[2-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]、ポリ(3-アルキルチオフェン)等の高分子材料や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に発光材料と電子移動材料を混合した系等が挙げられる。これらの材料は正孔注入層と同様にスピンコートやディップコート等の方法により正孔注入層上に塗布して薄膜化される発光層5の膜厚は、通常、10～200 nm、好ましくは30～100 nmである。

【0084】素子の発光特性を向上させるために、図2に示す様に、正孔輸送層4を正孔注入層3と発光層5の

間に設けたり、さらには、図3に示す様に電子輸送層6を発光層5と陰極7の間に設けるなど機能分離型にすることが行われる。図2及び図3の機能分離型素子において、正孔輸送層4の材料としては、正孔注入層からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。また、発光層と直接接する層であるために、発光を消光する物質が含まれていないことが望ましい。

【0085】このような正孔輸送材料としては、例えば、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン(特開平5-234681号公報)、4,4',4"-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物(J. Lumin., 72-74巻、985頁、1997年)、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物(Chem. Commun., 2175頁、1996年)、2,2',7,7'-テトラキス-(ジフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフルオレン等のスピロ化合物(Synth. Metals, 91巻、209頁、1997年)等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。

【0086】上記の化合物以外に、正孔輸送層の材料として、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルトリフェニルアミン(特開平7-53953号公報)、テトラフェニルベンジジンを含有するポリアリーレンエーテルサルホン(Polym. Adv. Tech., 7巻、33頁、1996年)等の高分子材料が挙げられる。上記の正孔輸送材料を塗布法あるいは真空蒸着法により前記正孔注入層3上に積層することにより正孔輸送層4を形成する。

【0087】塗布法の場合は、正孔輸送材料を1種または2種以上と、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤とを添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により陽極2上に塗布し、乾燥して正孔輸送層4を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50重量%以下が好ましい。

【0088】真空蒸着法の場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで $10^{-4}$ Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた、正孔注入層が形成された基板1上に正孔輸送層4を形成させる。正孔輸送層4の膜厚は、通常、10~300nm、好ましくは30~100nmである。この様に薄い膜

を様に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

【0089】有機電界発光素子の発光効率をさらに向上させる方法として、図3に示す様に発光層4の上にさらに電子輸送層を積層することもできる。この電子輸送層に用いられる化合物には、陰極からの電子注入が容易で、電子の輸送能力がさらに大きいことが要求される。このような電子輸送材料としては、既に発光層材料として挙げた8-ヒドロキシキノリンのアルミ錯体、オキサジアゾール誘導体( Appl. Phys. Lett., 55巻、1489頁、1989年) やそれらをポリメタクリル酸メチル(PMMA)等の樹脂に分散した系、フェナントロリン誘導体(特開平5-331459号公報)、2-t-ブチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラキノンジイミン、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛等が挙げられる。電子輸送層の膜厚は、通常、5~200nm、好ましくは10~100nmである。

【0090】陰極7は、発光層5に電子を注入する役割を果たす。陰極7として用いられる材料は、前記陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属またはそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。さらに、陰極と発光層または電子輸送層の界面にLiF、MgF<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>O等の極薄絶縁膜(0.1~5nm)を挿入することも、素子の効率を向上させる有効な方法である( Appl. Phys. Lett., 70巻、152頁、1997年; 特開平10-74586号公報; IEEE Trans. Electron. Devices, 44巻、1245頁、1997年)。陰極7の膜厚は通常、陽極2と同様である。低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上にさらに、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

【0091】尚、図1とは逆の構造、すなわち、基板上に陰極7、発光層5、正孔注入層3、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図2及び図3に示した前記各層構成とは逆の構造に積層することも可能である。

【0092】

【実施例】次に、本発明を原料合成例、合成例、実験例、比較実験例、実施例および比較例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。一般式(I)で表される繰り返し単位を有する高分子は、例え

ば、以下の原料を用いて、3段階の反応で合成される。

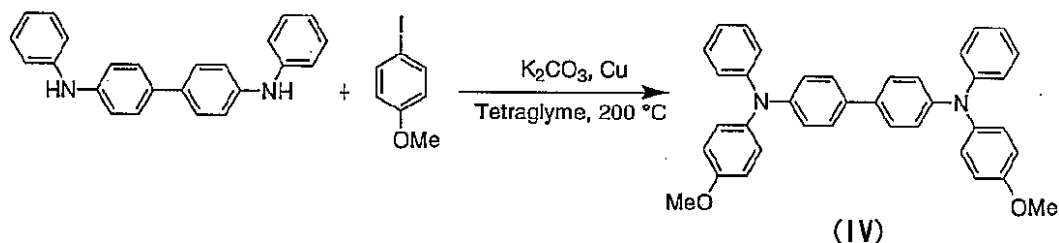
原料合成例

(1) N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-メトキシフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン

\*ミン(4-MPPD)の合成

【0093】

【化21】



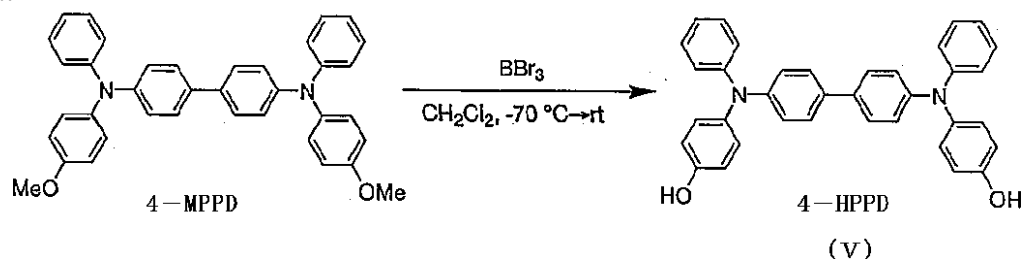
【0094】N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(46.0ミリモル)と4-ヨードアニソール(138.1ミリモル)とをテトラグライム70ミリリットルに溶かし、銅粉末(138.0ミリモル)および炭酸カリウム(103.5ミリモル)の存在下、窒素雰囲気中200 で16時間反応を行った。その結果、式(IV)で示される4-MPPD(2

0.9 g、収率82.6%)を得た。

(2) N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(4-HPPD)の合成

【0095】

【化22】



【0096】4-MPPD(43.2ミリモル)を340ミリリットルの塩化メチレンに溶かし、窒素雰囲気下、ドライアイス-エタノールバスで系内を-65 以下に冷やし、これに三臭化ほう素(86.4ミリモル)の塩化メチレン溶液(86.4ミリリットル)を滴下し 30 た。滴下終了後、冷媒バスを外し2時間撹拌した。その結果、式(V)で示される4-HPPD(17.1 g、収率75.7%)を得た。以下に、4-HPPDの<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)データを示す。

9.428(2H, s)

7.433(4H, d, J = 8.7)

7.214(4H, dd, J = 8.7, 7.4)

6.956-6.908(14H, m)

6.770(4H, d, J = 8.7)

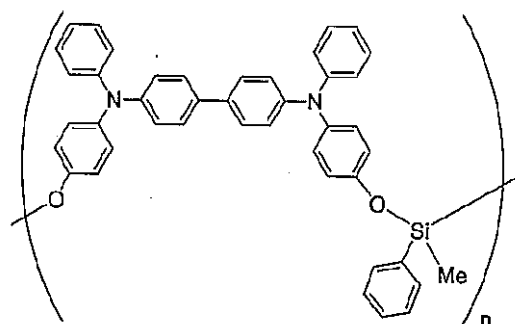
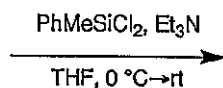
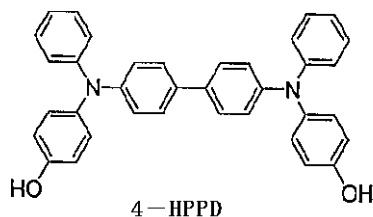
合成例1〔芳香族ジアミン含有ポリメチルフェニルシロキサン(PTPDMPs)の合成〕

【0097】

【化23】

(37)

72



【0098】4-HPPD (3.0ミリモル)を20ミリリットルのテトラヒドロフランおよび1.5ミリリットルのトリエチルアミン中に懸濁させ、窒素雰囲気下、氷水バスで冷却し、これに5.0ミリリットルのテトラヒドロフランで希釈したメチルフェニルジクロロシラン (3.3ミリモル)を滴下した。滴下後、室温に戻し4時間攪拌し縮合反応させた。その結果、式(VI)で示されるPTPDMPS (1.40g、73.0%)を得た。このポリマーのTgは131、窒素雰囲気下の熱分解温度は550以上であり、重量平均分子量(Mw)は10900、数平均分子量(Mn)4300であり、ニートでのIR測定では3034、1592、1492、1315、1238、933nmに吸収を与えた。なお、分子量はクロロホルム中でGPC測定により、ポリスチレンを標準試料として求めた。また、この\*

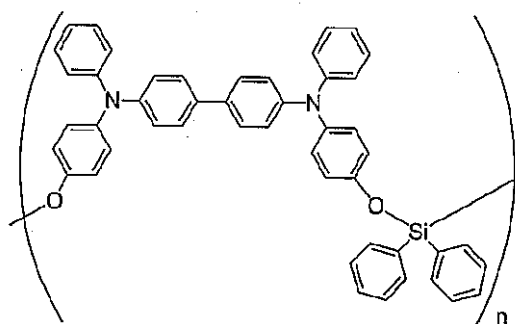
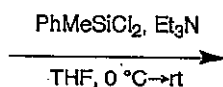
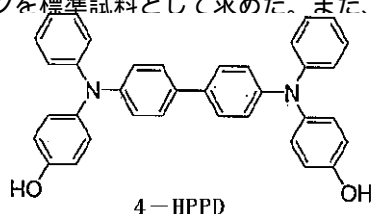
\*ポリマーは種々の有機溶媒に可溶であり、特にNMP (N-メチルピロリドン)、THF (テトラヒドロフラン)、シクロヘキサノン、クロロホルム、塩化メチレン、テトラリン (1,2,3,4-テトラヒドロキシナフタレン)、トルエン、安息香酸メチルおよび酢酸エチルに対して高い溶解性を示した。

【0099】なお、本方法において、メチルフェニルジクロロシランに代えて、メチルフェニルジクロロゲルマンを用いれば芳香族ジアミン含有ポリメチルフェニルゲルモキサンが得られる。

合成例2〔芳香族ジアミン含有ポリジフェニルシロキサン (PTPDDPS) の合成〕

【0100】

【化24】



【0101】4-HPPD (3.0ミリモル)を20ミリリットルのテトラヒドロフランおよび1.5ミリリッ

トルのトリエチルアミン中に懸濁させ、窒素雰囲気下、氷水バスで冷やし、これに10ミリリットルのテトラヒ

ドロフランで希釈したジフェニルジクロロシラン（3.3ミリモル）を滴下した。滴下後、室温に戻し3時間攪拌し縮合反応させた。その結果、式（V）で示されるPTPDDPS（1.13g、53.7%）を得た。このポリマーのT<sub>g</sub>は128、窒素雰囲気下の熱分解温度は550以上であり、重量平均分子量（M<sub>w</sub>）は5180、数平均分子量（M<sub>n</sub>）2700であった。なお、分子量はクロロホルム中でGPC測定により、ポリスチレンを標準試料として求めた。また、このポリマーは種々の有機溶媒に可溶であり、特にNMP、THF、シクロヘキサノン、クロロホルム、塩化メチレン、テトラリン（1,2,3,4-テトラヒドロキナフレン）、\*

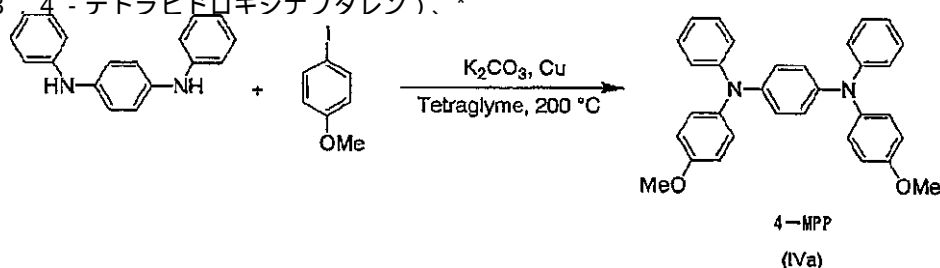
\*トルエン、安息香酸メチルおよび酢酸エチルに対して高い溶解性を示した。なお、本方法において、ジフェニルジクロロシランに代えてジフェニルジクロロゲルマンを用いれば芳香族ジアミン含有ポリジフェニルゲルモキサンが得られる。

#### 【0102】原料合成例

（3）N,N'-ジフェニル-N,N'-(4-メトキシフェニル)-1,4-フェニレンジアミン（4-MPP）の合成

#### 【0103】

#### 【化25】



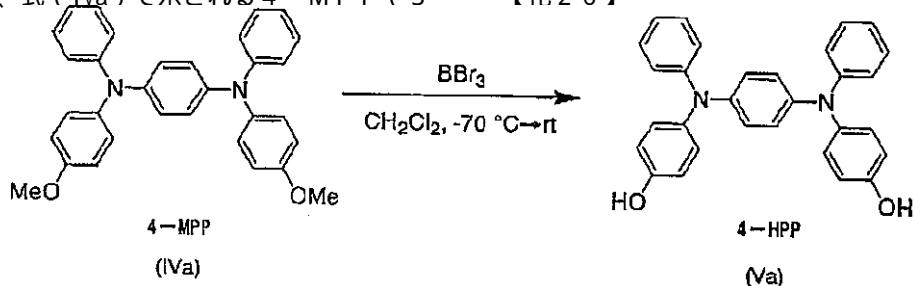
N,N'-ジフェニル-1,4-ジアミン（77.0ミリモル）と4-ヨードアニソール（231ミリモル）とをテトラグライム150ミリリットルに溶かし、銅粉末（154ミリモル）および炭酸カリウム（112ミリモル）の存在下、窒素雰囲気中200で8時間反応を行った。その結果、式（IVa）で示される4-MPP（3

4.8g、収率96%）を得た。

（4）N,N'-ジフェニル-N,N'-(4-ヒドロキシフェニル)-1,4-フェニレンジアミン（4-HPP）の合成

#### 【0104】

#### 【化26】



4-MPP（50.0ミリモル）を360ミリリットルの塩化メチレンに溶かし、窒素雰囲気下、ドライアイス-エタノールバスで系内を-65以下に冷やし、これに三臭化ほう素（100ミリモル）の塩化メチレン溶液（100ミリリットル）を滴下した。滴下終了後、冷媒バスを外し2時間攪拌した。その結果、式（Va）で示される4-HPP（16.2g、収率72.7%）を得た。以下に、4-HPPの<sup>1</sup>H-NMR（DMSO-d<sub>6</sub>）データを示す。  
9.361（2H, S）

7.189（4H, dd, J = 6.7, 6.6）

6.936（4H, dd, J = 5.7, 1.7）

6.875（4H, S）

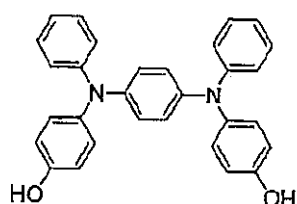
6.865 - 6.837（6H, m）

6.751（4H, dd, J = 5.7, 1.7）

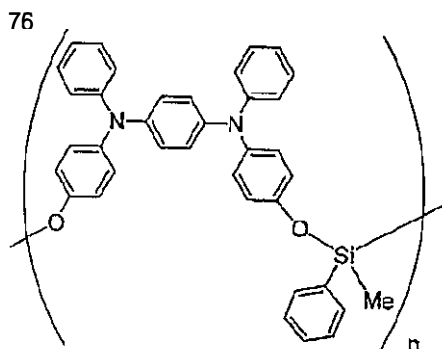
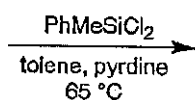
合成例3〔フェニレンジアミン含有ポリメチルフェニルシロキサン（PPPDMP S）の合成〕

#### 【0105】

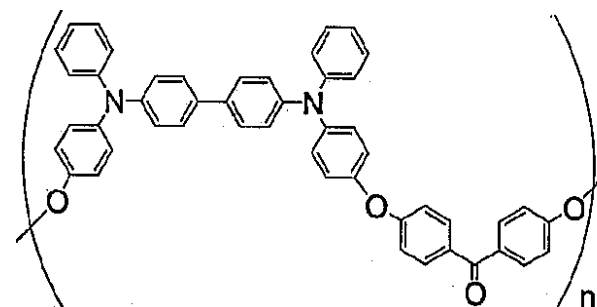
#### 【化27】



(Va)



(Via) PPPDMPs



PTPDEK

4-HPP (5.0ミリモル)を12ミリリットルのトルエンおよび1.2ミリリットルのピリジン中に溶解させ、窒素雰囲気下、内温65℃に加熱し、これに3.0ミリリットルのトルエンで希釈したメチルフェニルジクロロシラン (5.0ミリモル)を滴下した。滴下後、65℃で4時間攪拌し縮合反応させた。その結果、式(VIa)で示されるPPPDMPs (1.81g, 64.3%)を得た。このポリマーのTgは118℃、窒素雰囲気下の熱分解温度は550℃以上であり、重量平均分子量(Mw)は15200、数平均分子量(Mn)4500であった。なお、分子量はクロロホルム中でGPC測定により、ポリスチレンを標準試料として求めた。ニートでのIR測定では1593、1496、1309、1238、934nmに吸収を与えた。また、このポリマーは種々の有機溶媒に可溶であり、特にNMP、THF、シクロヘキサノン、クロロホルム、塩化メチレン、テトラリン(1,2,3,4-テトラヒドロキシナフタレン)、トルエン、安息香酸メチルおよび酢酸エチルに対して高い溶解性を示した。なお、本方法において、メチルフェニルジクロロシランに代えてメチルフェニルジクロゲルマンを用いれば、芳香族ジアミン含有ポリメチルフェニルゲルモキサンが得られる。

#### 【0106】実験例1

芳香族ジアミン含有ポリメチルフェニルシロキサン (PTPDMPs)と溶媒をサンプル瓶中で混合し、60℃温調の水浴上で加熱し、室温に放冷した際の溶解特性を表1に示す。表1に示す如く芳香族ジアミン含有メチルフェニルシロキサン (PTPDMPs)は高い溶解性を示した。

#### 比較実験例1

特開平9-188756号公報中9頁に記載されている芳香族ジアミン含有ポリエーテル (PTPDEK) (下記繰返し単位のみから成るホモポリマー。重量平均分子量(Mw)74700、数平均分子量(Mn)15000)と溶媒をサンプル瓶中で混合し、60℃温調の水浴上で加熱し、室温に放冷した際の溶解特性を表1に示す。

#### 【0107】

#### 【化28】

#### 【0108】実験例2

ガラス基板をアセトンで超音波洗浄、純水で水洗、イソプロピルアルコールで超音波洗浄、乾燥窒素で乾燥、UV/オゾン洗浄を行った後、既述の方法により合成した芳香族ジアミン含有ポリメチルフェニルシロキサン (PTPDMPs)を下記の条件で、上記ガラス基板上にスピンコートした：

溶媒	シクロヘキサノン
塗布液濃度	5.0 [mg/ml]
スピナ回転数	1500 [rpm]
スピナ回転時間	30 [秒]
乾燥条件	120℃ 2時間

上記のスピンコートにより20nmの膜厚の均一な薄膜が形成された。この薄膜試料のイオン化ポテンシャルを理研計器(株)製の紫外線電子分析装置(AC-1)を用いて測定したところ、5.13eVの値を示した。

【0109】いくつかの電子受容性化合物について、還元電位が報告されているものについての電子親和力を表2に示す。また、上記芳香族ジアミン含有メチルフェニルシロキサン (PTPDMPs)のイオン化ポテンシャルとの差を表2に併せて示す。

#### 実験例3

既述の方法により合成した芳香族ジアミン含有ポリジフェニルシロキサン (PTPDMPs)を実験例1と同様に、下記の条件で、上記ガラス基板上にスピンコートした：

溶媒	シクロヘキサノン
塗布液濃度	5.0 [mg/ml]
スピナ回転数	1500 [rpm]
スピナ回転時間	30 [秒]
乾燥条件	120℃ 2時間

上記のスピンコートにより20nmの膜厚の均一な薄膜が形成された。この薄膜試料のイオン化ポテンシャルを理研計器(株)製の紫外線電子分析装置(AC-1)を用いて測定したところ、5.14eVの値を示した。

#### 実験例4

既述の方法により合成したフェニレンジアミン含有ポリジフェニルシロキサン(PPPDMPs)を用いた他は実験例1と同様に、各種溶剤への溶解性を評価した。結果を表3に示す。表3に示す如く、フェニレンジアミン含有ポリジフェニルシロキサン(PPPDMPs)は高\*10

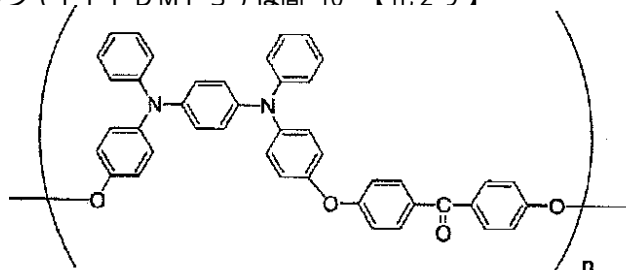
\*い溶解性を示した。

#### 比較実験例2

下記繰り返し単位で表されるフェニレンジアミン含有高分子化合物(PPPDEK)(下記繰り返し単位のみからなるホモポリマー。重量平均分子量(Mw)17,300、数平均分子量(Mn)5,900)について、実験例4と同様に、各種溶剤への溶解性を評価した。結果を表3に示す。

【0110】

【化29】



#### PPPDEK

#### 【0111】実験例5

芳香族ジアミン含有ポリメチルフェニルシロキサン(PTPDMPs)を下記条件で、実験例2と同様にしてガラス基板上にスピンコートした：

溶媒 シクロヘキサノン

PTPDMPs 21.0 mg

TBPAH 2.2 mg

塗布液濃度 5.0 [mg/ml]

スピナ回転数 1500 [rpm]

スピナ回転時間 30 [秒]

乾燥条件 120 2時間

上記のスピンコートにより20nmの膜厚の均一な、TBPAHを10重量%含む薄膜が形成された。この薄膜試料の可視部分の吸収スペクトルを測定した結果を図5に示す。図5に示す如く可視光領域において透明な膜が得られた。

#### 【0112】実験例6

芳香族ジアミン含有ポリジフェニルシロキサン(PTPDMPs)を芳香族ジアミン含有ポリメチルフェニルシロキサン(PTPDMPs)の代わりに用いた他は実験例5と同様にして、ガラス基板上にスピンコートすることにより20nmの膜厚の均一な、TBPAHを10重量%含む薄膜が形成された。この薄膜試料の可視部分の吸収スペクトルを測定した結果を図5に示す。図5に示す如く可視光領域において透明な膜が得られた。

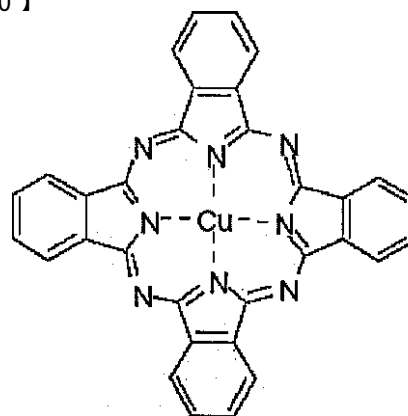
#### 比較実験例3

実験例2と同様にして洗浄したガラス基板を真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$ Torr(約 $2.7 \times 10^{-4}$ Pa)以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。上記装置内に配置されたモリ\*50

20\*ブデンポートに入れた、銅フタロシアニンを加熱して蒸着を行った。蒸着時の真空度は $2 \times 10^{-6}$ Torr(約 $2.7 \times 10^{-4}$ Pa)で、蒸着速度0.2nm/秒で膜厚20nmの膜を成膜した。

【0113】

【化30】



【0114】この薄膜試料の可視部分の透過スペクトルを図5に示す。図5に示す如く550~700nmにおいて吸収がありフルカラー表示への適用には問題がある。

#### 実験例7

既述の方法により合成したフェニレンジアミン含有ポリジフェニルシロキサン(PPPDMPs)を実験例1と同様にして、下記の条件で、上記ガラス基板上にスピンコートした：

溶媒 シクロヘキサノン

塗布液濃度 5.0 [mg/ml]

スピナ回転数 1500 [rpm]

スピナ回転時間 30 [秒]

乾燥条件 120 -2h

上記のスピンコートにより20nmの膜厚の均一な薄膜が形



成された。この薄膜試料のイオン化ポテンシャルを、理研計器（株）製の紫外線電子分析装置（AC-1）を用いて測定したところ、4.93eVの値を示した。

#### 【0115】実施例1

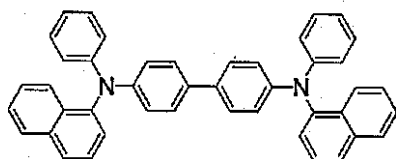
図2に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物（ITO）透明導電膜を120nm堆積したもの（ジオマテック社製；電子ビーム成膜品；シート抵抗15 $\Omega$ /sq）を通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて2mm幅のストライプにパターニングして陽極を形成した。

パターン形成したITO基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。

【0116】このITOガラス基板上に、芳香族ジアミン含有ポリメチルフェニルシロキサン（PTPDMP S）とTBPAHの混合物を実験例5と同一条件で、上記ITOガラス基板上にスピコートした。上記のスピコートにより20nmの膜厚の均一な薄膜形状を有する正孔注入層3を形成した。次に、上記正孔注入層を塗布成膜した基板を真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$ Torr（約 $2.7 \times 10^{-4}$ Pa）以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。上記装置内に配置されたセラミックのつぼに入れた以下に示す芳香族アミン化合物、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルを加熱して蒸着を行った。蒸着時の真空度は $1.3 \times 10^{-6}$ Torr（約 $1.7 \times 10^{-4}$ Pa）、蒸着速度は0.3nm/秒で、膜厚20nmの膜をポリシロキサンからなる正孔注入層の上に積層して正孔輸送層4を完成させた。

#### 【0117】

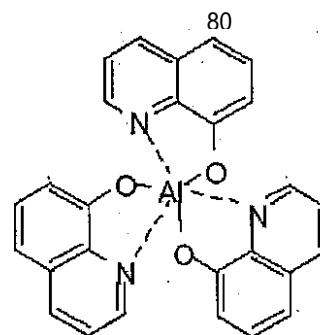
#### 【化31】



【0118】引続き、発光層5の材料として、以下の構造式に示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体 $Al(C_9H_6NO)_3$ を正孔輸送層と同様にして蒸着を行った。この時のアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体のつぼ温度は275～285 $^{\circ}C$ の範囲で制御し、蒸着時の真空度は $1.1 \times 10^{-6}$ Torr（約 $1.5 \times 10^{-4}$ Pa）、蒸着速度は0.4nm/秒で、蒸着された発光層の膜厚は75nmであった。

#### 【0119】

#### 【化32】



【0120】なお、上記の正孔輸送層4及び発光層5を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。ここで、発光層5までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして2mm幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極2のITOストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様にして装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$ Torr（約 $2.7 \times 10^{-4}$ Pa）以下になるまで排気した。陰極7として、先ず、フッ化リチウム（LiF）をモリブデンボートを用いて、蒸着速度0.1nm/秒、真空度 $7.0 \times 10^{-6}$ Torr（約 $9.3 \times 10^{-4}$ Pa）で、0.3nmの膜厚で発光層5の上に成膜した。次に、アルミニウムを同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度0.5nm/秒、真空度 $1 \times 10^{-5}$ Torr（約 $1.3 \times 10^{-3}$ Pa）で膜厚80nmのアルミニウム層を形成して陰極7を完成させた。以上の3層型陰極7の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0121】以上の様にして、2mm $\times$ 2mmのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表4に示す。表4において、発光輝度は250mA/cm<sup>2</sup>の電流密度での値、発光効率 $100\text{cd/m}^2$ での値、輝度/電流は輝度-電流密度特性の傾きを、電圧は $100\text{cd/m}^2$ での値を各々示す。低電圧で高輝度かつ高発光効率で発光する素子が得られた。

【0122】表4より、駆動電圧の低下が達成され、高輝度かつ高発光効率で発光する素子が得られたことが明らかである。

#### 実施例2

芳香族ジアミン含有ポリメチルフェニルシロキサン（PTPDMP S）の代わりに芳香族ジアミン含有ポリジフェニルシロキサン（PTPDDPS）を用いた他は、実施例1と同様に素子を作成した。この素子の発光特性を表4に示す。表4より、駆動電圧の低下が達成され、高輝度かつ高発光効率で発光する素子が得られたことが明らかである。

#### 比較例1

正孔注入層を設けない他は、実施例1と同様にして素子を作成した。この素子の特性を表4に示す。

#### 【0123】

#### 【表24】

表 1

溶媒 ポリマー	テトラリン		安息香酸メチル	
	PTDMPS	PTDEK	PTDMPS	PTDEK
2 wt. %	+	+	+	-
4 wt. %	+	-	+	-
6 wt. %	+	-	+	-
8 wt. %	+	-	+	-

+: 完全に溶解

-: 室温に放冷した際に析出

【0124】

\* \* 【表25】

表 2

	還元電位 [V vs. SCE]	電子親和力 [eV]	イオン化ポテンシャル - 電子親和力 [eV]
C <sub>60</sub>	-0.44	3.86	1.27
p-クロロニル	-0.01	4.29	0.84
TCNQ	0.19	4.49	0.64
DDQ	0.51	4.81	0.42
TBPAH	1.06	5.36	-0.23

【0125】

\*10 \* 【表26】

表 3

溶媒 ポリマー	テトラリン		安息香酸メチル	
	PPDMPS	PPDEK	PPDMPS	PPDEK
4 wt. %	+	+	+	+
6 wt. %	+	+	+	-
8 wt. %	+	-	+	-
10 wt. %	+	-	+	-

+: 完全に溶解

-: 室温に放冷した際に析出

【0126】

\* \* 【表27】

表 4

	発光輝度 [cd/m <sup>2</sup> ] @250 mA/cm <sup>2</sup>	発光効率 [lm/W] @100 cd/cm <sup>2</sup>	輝度 / 電流 [cd/A]	電圧 [V] @100 cd/cm <sup>2</sup>
実施例 1	6885	1.24	2.4	6.0
実施例 2	9017	1.86	3.4	5.8
比較例 1	8930	1.44	3.7	7.7

【0127】実施例 3

図 3 に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物 (ITO) 透明導電膜を 120 nm 堆積したもの (ジオ 30 マテックス社製; 電子ビーム成膜品; シート抵抗 15 / sq) を通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて 2 mm 幅のストライプにパターニングして陽極 2 を形成した。パターン形成した ITO 基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素フローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。次に、陽極バッファ層 3 としてフェニレンジアミン含有ポリメチルフェニルシロキサン (PPDMPS) 及び PPB を下記の条件で、上記ガラス基板上にスピンコート 40 した。

溶媒	安息香酸エチル
PPDMPS	20 [mg/ml]
PPB	2.0 [mg/ml]

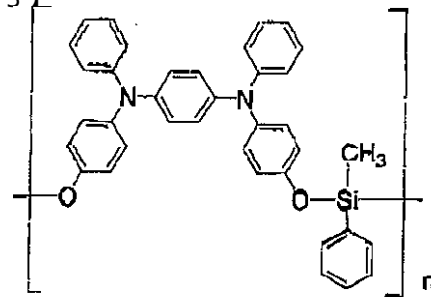
スピナ回転数 1500[rpm]

スピナ回転時間 30 [秒]

乾燥条件 80 1分、100 1時間

【0128】

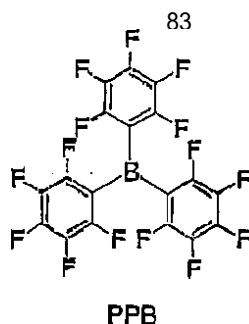
【化33】



PPDMPS

【0129】

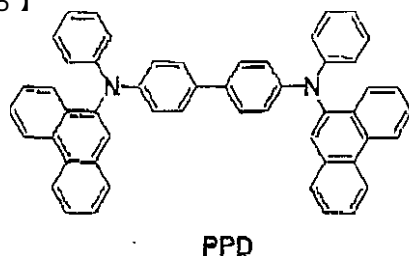
【化34】



【0130】上記のスピンコートにより30nmの膜厚の均一な薄膜形状を有する正孔注入層3を形成した。次に、陽極バッファ層3を塗布成膜した基板1を真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$  Torr (約 $2.7 \times 10^{-4}$  Pa) 以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。この装置内に配置されたセラミックルツボに4,4'-ビス[N-(9-フェナントリル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル(PPD)を入れ、ルツボの周囲のタンタル線ヒーターで加熱して蒸着を行った。蒸着時の真空度は $1.3 \times 10^{-6}$  Torr (約 $1.7 \times 10^{-4}$  Pa) で、蒸着速度0.10~0.28nm/秒(平均0.21nm/秒)で膜厚40nmの正孔輸送層4を成膜した。

【0131】

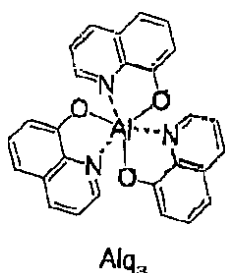
【化35】



【0132】引続き、発光層5の材料として、以下の構造式に示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体 $Alq_3$ およびルブレンを同時に蒸着した。アルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体に対するルブレンの割合は2.0vol.%になるようにした。この時のアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体の蒸着時の真空度は $1.2 \times 10^{-6}$  Torr (約 $1.6 \times 10^{-4}$  Pa)、蒸着速度は0.15nm/秒であった。またルブレンの蒸着速度は0.003nm/秒であった。このように蒸着された発光層の膜厚は30nmであった。

【0133】

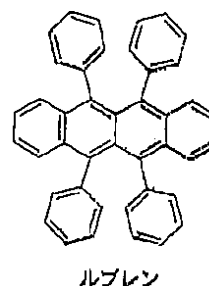
【化36】



84

【0134】

【化37】



【0135】続いて、電子輸送層6としてアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体、 $Al(C_9H_6NO)_3$ 、を正孔輸送層と同様にして蒸着を行った。この時のアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体蒸着時の真空度は $1.0 \times 10^{-6}$  Torr (約 $1.3 \times 10^{-4}$  Pa)、蒸着速度は0.2nm/秒で、蒸着された発光層の膜厚は30nmであった。なお、上記の正孔輸送層4及び発光層5、電子輸送層6を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。ここで、電子輸送層6までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして2mm幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極2のITOストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様にして装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$  Torr (約 $2.7 \times 10^{-4}$  Pa) 以下になるまで排気した。陰極7として、先ず、フッ化リチウム(LiF)をモリブデンボートを用いて、蒸着速度0.02nm/秒、真空度 $7.0 \times 10^{-6}$  Torr (約 $9.3 \times 10^{-4}$  Pa) で、0.5nmの膜厚で発光層5あるいは電子輸送層6の上に成膜した。次に、アルミニウムを同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度0.5nm/秒、真空度 $1 \times 10^{-6}$  Torr (約 $1.3 \times 10^{-4}$  Pa) で膜厚80nmのアルミニウム層を形成して陰極7を完成させた。以上の3層型陰極7の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0136】以上の様にして、2mm×2mmのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表5に示す。表5において、発光輝度は250mA/cm<sup>2</sup>の電流密度での値、発光効率 $100\text{cd/m}^2$ での値、輝度/電流は輝度-電流密度特性の傾きを、電圧は $100\text{cd/m}^2$ での値を各々示す。表5に示すように、フェニレンジアミン含有ポリメチルフェニルシロキサン(PPPDMPs)を含む陽極バッファ層の使用により、駆動電圧の低下が達成され、高輝度、高効率の素子が得られたことがわかる。

【0137】

【表28】

表 5

	発光輝度 [cd / m <sup>2</sup> ] @250 mA / cm <sup>2</sup>	発光効率 [lm / W] @100 cd / cm <sup>2</sup>	輝度 / 電流 [cd / A]	電圧 [V] @100 cd / cm <sup>2</sup>
実施例 3	19320	5.86	8.35	4.6

## 【0138】参考例1〔駆動寿命の比較〕

正孔注入層3に、前記比較実験例1で使用した芳香族ジ  
アミン含有ポリエーテル(PTPDEK)、および比較  
実験例2で使用したフェニレンジアミン含有高分子化合  
物(PPDEK)を使用して作製した、図3に示す構  
造を有する有機電界発光素子を用いて、素子の駆動寿命  
を比較する。まずは、以下の方法で各々素子を作製し  
た。ガラス基板1上にインジウム・スズ酸化物(IT  
O)透明導電膜を120nm堆積したもの(ジオマテック社  
製;電子ビーム成膜品;シート抵抗15 / sq)を通常 10  
のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて2  
mm幅のストライプにパターンニングして陽極2を形成し  
た。パターン形成したITO基板を、アセトンによる超  
音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールに  
よる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、  
最後に紫外線/オゾン洗浄を行った。このITOガラス  
基板上に、比較対象となるポリマー(PTPDEKまたはPP  
DEK)とPPBの混合物を下記の条件でスピ  
ンコートした。

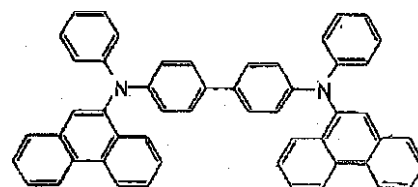
## 【0139】〔スピコート条件〕

溶媒 : シクロヘキサノン  
ポリマー : 5.0 mg/ml  
PPB : 0.5 mg/ml  
スピナ回転数 : 1500 rpm  
スピナ回転時間 : 30秒  
乾燥条件 : 120 で2時間

上記のスピコートにより20nmの膜厚の均一な薄膜形状  
を有する正孔注入層3を形成した。次に、上記正孔注入  
層3を塗布成膜した基板を真空蒸着装置内に設置した。  
この装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置 30  
内の真空度が $2 \times 10^{-6}$ Torr (約 $2.7 \times 10^{-4}$ Pa)以下になる  
まで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排  
気した。この装置内に配置されたセラミックるつぼに入  
れた以下に示す芳香族ジアミン化合物: 4, 4' - ビス  
[N - (9 - フェナンチル) - N - フェニルアミノ]ビ  
フェニルを加熱して蒸着を行った。蒸着時の真空度は $1.3 \times 10^{-6}$ Torr (約 $1.7 \times 10^{-4}$ Pa)、蒸着速度は0.3nm/秒  
で、膜厚20nmの膜を正孔注入層3の上に積層して正孔輸  
送層4を完成させた。

## 【0140】

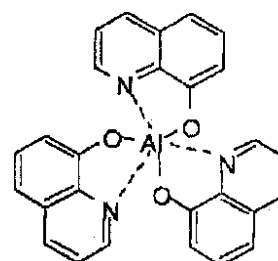
## 【化38】



\*引続き、発光層5の材料として、以下の構造式に示すアルミニウムの8 - ヒドロキシキノリン錯体:  $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ 、とルブレンを同時に蒸着した。

## 【0141】

## 【化39】



アルミニウムの8 - ヒドロキシキノリン錯体に対するル  
ブレンの割合は2.5vol.%になるようにした。この時のアル  
ミニウムの8 - ヒドロキシキノリン錯体のるつぼ温度  
は275 ~ 285 の範囲で制御し、蒸着時の真空度は $1.2 \times 10^{-6}$ Torr (約 $1.6 \times 10^{-4}$ Pa)、蒸着速度は0.4nm/秒であつ  
た。またルブレンのるつぼ温度は240 ~ 250 の範囲で制  
御し、蒸着速度は0.01nm/秒であった。このように蒸着  
された発光層5の膜厚は30nmであった。続いて、電子輸  
送層6としてアルミニウムの8 - ヒドロキシキノリン錯  
体:  $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ を正孔輸送層4と同様にして蒸着を行  
った。この時のアルミニウムの8 - ヒドロキシキノリン  
錯体のるつぼ温度は275 ~ 285 の範囲で制御し、蒸着時  
の真空度は $1.1 \times 10^{-6}$ Torr (約 $1.5 \times 10^{-4}$ Pa)、蒸着速度  
は0.4nm/秒で、蒸着された電子輸送層6の膜厚は45nmで  
あった。

【0142】なお、上記の正孔輸送層4および発光層  
5、電子輸送層6を真空蒸着する時の基板温度は室温に  
保持した。ここで、電子輸送層6までの蒸着を行った素  
子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、  
陰極蒸着用のマスクとして2mm幅のストライプ状シャド  
ーマスクを、陽極2のITOストライプと直交するよう  
に素子に密着させた後、別の真空蒸着装置内に設置し  
て、各有機層形成時と同様にして装置内の真空度が $2 \times 10^{-6}$ Torr (約 $2.7 \times 10^{-4}$ Pa)以下になるまで排気した。そ  
の後、陰極7として、まず、フッ化リチウム(LiF)を  
モリブデンボートを用いて、蒸着速度0.02nm/秒、真空  
度 $7.0 \times 10^{-6}$ Torr (約 $9.3 \times 10^{-4}$ Pa)で、0.5nmの膜厚と

なるように電子輸送層6の上に成膜した。次に、アルミニウムを同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度0.5nm/秒、真空度 $1 \times 10^{-5}$ Torr (約 $1.3 \times 10^{-3}$ Pa)で、膜厚80nmのアルミニウム層を形成して、陰極7を完成させた。以上の2層型陰極7の蒸着時の基板温度は室温に保持した。以上の様にして得られた、2mm×2mmのサ\*

表6

	駆動寿命 [時間] @ 85℃
PTPDEK	530
PPPDEK	700

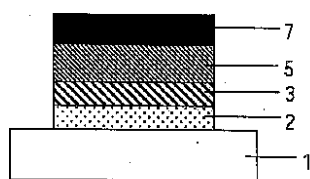
素子の駆動寿命の点に関しては、表6から分かるように、一般式(1)における $A r^2$ がビフェニレン基であるポリマーを用いた場合より、フェニレン基であるポリマーを用いた方が優れている。

【0144】

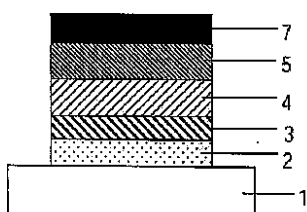
【発明の効果】本発明の有機電界発光素子によれば、有機溶媒への溶解度の高い、特定の芳香族ジアミン含有高分子化合物と電子受容性化合物を含有する正孔注入層を有するために、低電圧で駆動可能かつ耐熱性の向上した素子を得ることができる。従って、本発明による有機電

【図面の簡単な説明】

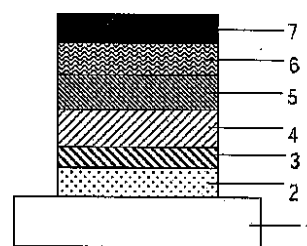
【図1】



【図2】



【図3】



\*イズの発光面積部分を有する2つの有機電界発光素子について、駆動寿命を評価した。駆動寿命は、初期輝度300cd/m<sup>2</sup>、85℃で駆動したときの輝度の半減時間で示した。結果を表6に示す。

【0143】

【表29】

【図1】本発明の有機電界発光素子の一例を示した模式断面図。

【図2】本発明の有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

【図3】本発明の有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

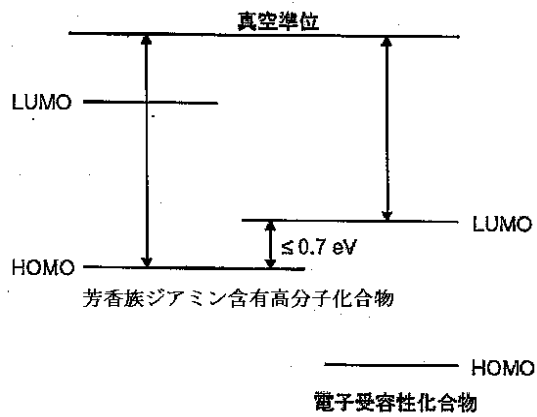
【図4】イオン化ポテンシャルと電子親和力の関係を示したエネルギー準位。

【図5】実験例5、6および比較実験例2で作成した薄膜試料の可視光波長領域における透過スペクトル。

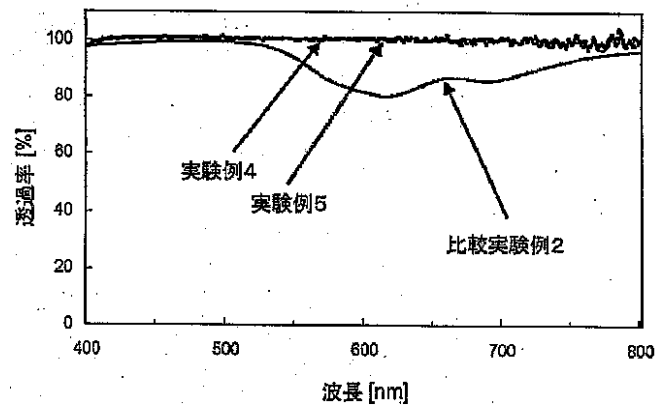
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 電子輸送層
- 7 陰極

【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 佳晴  
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地  
三菱化学株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB06 AB08 AB11 AB14  
CB04 DB03 FA01  
4J030 CA01 CB02 CB17 CC12 CC16  
CG06  
4J035 HA05 LB20

专利名称(译)	含芳族二胺的聚合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">JP2003213002A</a>	公开(公告)日	2003-07-30
申请号	JP2002311399	申请日	2002-10-25
[标]申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
[标]发明人	飯田宏一郎 緒方朋行 佐藤佳晴		
发明人	飯田 宏一郎 緒方 朋行 佐藤 佳晴		
IPC分类号	H01L51/50 C08G77/60 C08G79/00 H05B33/14 H05B33/22		
FI分类号	C08G77/60 C08G79/00 H05B33/14.A H05B33/22.D		
F-TERM分类号	3K007/AB03 3K007/AB06 3K007/AB08 3K007/AB11 3K007/AB14 3K007/CB04 3K007/DB03 3K007/FA01 4J030/CA01 4J030/CB02 4J030/CB17 4J030/CC12 4J030/CC16 4J030/CG06 4J035/HA05 4J035/LB20 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB03 3K107/CC04 3K107/CC12 3K107/CC21 3K107/CC24 3K107/CC29 3K107/DD73 3K107/DD78 3K107/DD79 3K107/FF14 3K107/FF18 3K107/FF19 4J246 4J246/AA05 4J246/AB01 4J246/BA02X 4J246/BA020 4J246/BB03X 4J246/BB030 4J246/BB032 4J246/CA010 4J246/CA05U 4J246/CA05X 4J246/CA140 4J246/CA230 4J246/CA24X 4J246/CA240 4J246/CA250 4J246/CA270 4J246/CA330 4J246/CA340 4J246/CA360 4J246/CA390 4J246/CA40X 4J246/CA400 4J246/CA460 4J246/CA560 4J246/CA570 4J246/CA650 4J246/CA770 4J246/EA23 4J246/FA021 4J246/FA151 4J246/FA321 4J246/FA431 4J246/FB221 4J246/GA01 4J246/GA11 4J246/GC21 4J246/GC45 4J246/GD08 4J246/HA16		
优先权	2001353779 2001-11-19 JP		
其他公开文献	JP3996036B2		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

要解决的问题：提供一种能够以低电压和高发光效率驱动的有机电致发光元件，具有良好的耐热性并且能够长期保持稳定的发光特性。该溶剂：该含芳族二胺的聚合物化合物包含由通式 ( I ) 表示的重复单元和/或由通式 ( II ) 表示的重复单元 ( Ar 1 至Ar 6 各自独立地为可具有取代基的二价芳环残基; R 1 至R 各自独立地为烷基，链烯基或炔基。各自可具有取代基或芳族基团或芳族杂环基等;由式 ( III ) 表示的基团和由式 ( IV ) 表示的基团各自为硅氧烷键或生物氧烷键。

