

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4935172号
(P4935172)

(45) 発行日 平成24年5月23日 (2012. 5. 23)

(24) 登録日 平成24年3月2日 (2012. 3. 2)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14 B

H O 5 B 33/10 (2006.01)

H O 5 B 33/22 B

C O 9 K 11/06 (2006.01)

H O 5 B 33/22 D

H O 5 B 33/10

C O 9 K 11/06 6 9 0

請求項の数 3 (全 105 頁)

(21) 出願番号 特願2006-121200 (P2006-121200)
(22) 出願日 平成18年4月25日 (2006. 4. 25)
(65) 公開番号 特開2007-294692 (P2007-294692A)
(43) 公開日 平成19年11月8日 (2007. 11. 8)
審査請求日 平成21年2月12日 (2009. 2. 12)

(73) 特許権者 000005496
富士ゼロックス株式会社
東京都港区赤坂九丁目7番3号
(74) 代理人 100079049
弁理士 中島 淳
(74) 代理人 100084995
弁理士 加藤 和詳
(74) 代理人 100085279
弁理士 西元 勝一
(74) 代理人 100099025
弁理士 福田 浩志
(72) 発明者 関 三枝子
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
ゼロックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子およびその製造方法、並びに画像表示媒体

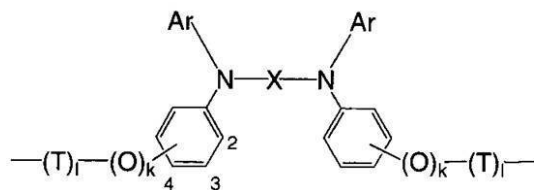
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

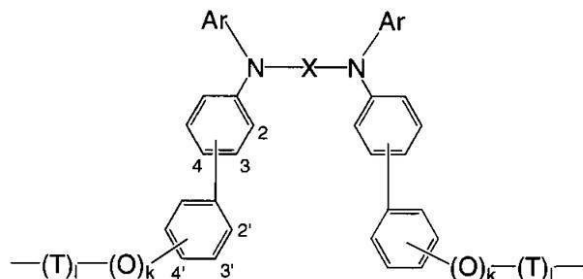
少なくとも一方が透明または半透明である陽極および陰極よりなる一対の電極間に、一層以上の有機化合物層を有してなり、

前記有機化合物層の少なくとも一層が、下記一般式 (I - 1) および (I - 2) で示される構造から選択された少なくとも1種を部分構造として含む繰り返し構造を有する電荷輸送性ポリエステルを含有することを特徴とする有機電界発光素子。

【化 1】



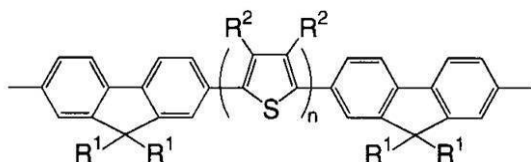
一般式(I-1)



一般式(I-2)

〔一般式（I - 1）および（I - 2）中、Arは、置換もしくは未置換の1価のフェニル基、置換もしくは未置換の芳香環数2～10の1価の多核芳香族炭化水素、置換もしくは未置換の芳香環数2～10の1価の縮合芳香族炭化水素または置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環を表し、Xは、下記一般式（II）で表される基を表し、Tは、 CH_2CH_2 を表し、kは0を、1は1を表す。尚、前記Tの結合位置は一般式（I - 1）では4位であり、一般式（I - 2）では4'位である。〕

【化 2】



一般式(II)

〔一般式（II）中、 R^1 は、炭素数1以上6以下のアルキル基を、 R^2 は、水素原子、置換もしくは未置換のフェニル基を表し、nは、2を表す。尚、一般式（II）中に複数存在する R^1 および R^2 は、それぞれ同一であっても異なっても構わない。〕

【請求項 2】

少なくとも一方が透明または半透明である陽極および陰極よりなる一对の電極間に、一層以上の有機化合物層を有してなる請求項1に記載の有機電界発光素子を製造する有機電界発光素子の製造方法であって、

前記有機化合物層の構成成分を溶媒中に溶解させた塗布溶液をインクジェット印刷により塗布する塗布工程を少なくとも有することを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。

【請求項 3】

請求項1に記載の有機電界発光素子を、マトリクス状およびセグメント状の少なくともいずれか一方の形状に配置したことを特徴とする画像表示媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の電荷輸送性ポリエステルを用いた有機電界発光素子、該有機電界発光素子の製造方法、並びに該有機電界発光素子を用いた画像表示媒体に関する。

【背景技術】

【0002】

電界発光素子（以下、「EL素子」ということがある）は、自発光性の全固体素子であり、視認性が高く衝撃にも強いため、広く応用が期待されている。現在は無機蛍光体を用いたものが主流であるが、駆動に200V以上の交流電圧が必要なために製造コストが高く、また輝度が不十分等の問題点を有している。

10

【0003】

これに対し、有機化合物を用いたEL素子研究は、最初アントラセン等の単結晶を用いて始まったが、単結晶の場合、膜厚が1mm程度と厚く100V以上の駆動電圧が必要であった。そのため蒸着法による薄膜化が試みられている（例えば、非特許文献1参照）。しかしながら、この方法で得られた薄膜は、駆動電圧が30Vと未だ高く、また膜中における電子・正孔キャリアの密度が低く、キャリアの再結合によるフォトンの生成確率が低いため十分な輝度が得られなかった。ところが近年、正孔輸送性有機低分子化合物と電子輸送能を持つ蛍光性有機低分子化合物の薄膜を真空蒸着法により順次積層した機能分離型のEL素子において、10V程度の低電圧で1000cd/m²以上の高輝度が得られるものが報告されており（例えば、非特許文献2参照）、以来、積層型EL素子の研究・開発が活発に行われている。これら積層型素子は、電極から電荷輸送性の有機化合物からなる電荷輸送層を介して正孔と電子のキャリアバランスを保ちながら蛍光性有機化合物からなる発光層に注入され、発光層中に閉じ込められた正孔と電子が再結合することにより高輝度の発光を実現している。

20

【0004】

しかしながら、このタイプのEL素子では実現に向けて下記に示す課題が示されている。

（1）数mAという高い電流密度で駆動されるため、大量のジュール熱を発生する。このため、蒸着によってアモルファスガラス状態で製膜された正孔輸送性低分子や蛍光性有機低分子化合物が次第に結晶化し、最後には融解し、輝度の低下や絶縁破壊が生じるという現象が多くみられ、その結果素子の寿命が低下するという問題を有している。

30

【0005】

（2）低分子有機化合物を複数の蒸着工程において0.1μm以下の膜厚を形成していくため、ピンホールを生じやすく、十分な性能を得るためには厳しく管理された条件下で膜厚の制御を行うことが必要である。従って生産性が低く大面積化が困難である。

【0006】

上記（1）に示す課題の解決のためには、正孔輸送材料として安定なアモルファスガラス状態が得られるスターバーストアミンを用いたり（例えば、非特許文献3参照）、ポリフォスファゼンの側鎖にトリフェニルアミンを導入したポリマーを用いた（例えば、非特許文献4参照）EL素子が報告されている。しかし、これら単独では正孔輸送材料のイオン化ポテンシャルに起因するエネルギー障壁が存在するため、陽極からの正孔注入性あるいは発光層への正孔注入性を満足するものではない。また、前者のスターバーストアミンの場合、溶解性が小さいため、精製が難しく純度を上げることが困難であることや、後者のポリマーの場合、高い電流密度が得られず、十分な輝度が得られていない等の問題も存在する。

40

【0007】

次に（2）に示す課題の解決のためには、工程を短縮できる単層構造の有機EL素子について研究・開発が進められており、ポリ（p-フェニレンビニレン）等の導電性高分子を用いた素子（例えば、非特許文献5参照）や、正孔輸送性ポリビニルカルバゾール中に電子輸送材料と蛍光色素を混入した（例えば、非特許文献6参照）素子が提案されている

50

が、未だ輝度、発光効率が有機低分子化合物を用いた積層型有機EL素子には及ばない。

【0008】

また、作製法という観点から、製造の簡略化、加工性、大面積化、コスト等の面で湿式による塗布方式が検討されており、キャスト法によっても素子を得られることが報告されている（例えば、非特許文献7および8参照）。しかし、電荷輸送材料の溶剤や樹脂に対する溶解性、相溶性が悪いため結晶化しやすく、製造上あるいは特性上に問題があった。

【非特許文献1】Thin Solid Films, Vol. 94, 171, (1982)

【非特許文献2】Applied Physics Letter, Vol. 51, 913 (1987) 10

【非特許文献3】第40回応用物理学関係連合講演会予稿集30a-SZK-14 (1993)

【非特許文献4】第42回高分子討論会予稿集20J21 (1993)

【非特許文献5】Nature, Vol. 357, 477 (1992)

【非特許文献6】第38回応用物理学関係連合講演会予稿集31p-g-12 (1991)

【非特許文献7】第50回応用物理学会学術講演予稿集29p-ZP-5 (1989)

【非特許文献8】第51回応用物理学会学術講演予稿集28a-PB-7 (1990)

【発明の開示】 20

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記従来における問題点に鑑みてなされた発明であって、その目的は、十分な輝度を有し、安定性および耐久性に優れ、大面積化が可能であり、且つ製造容易な有機電界発光素子およびその製造方法、並びに該有機電界発光素子を用いた画像表示媒体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、特定の繰り返し構造を有する電荷輸送性ポリエステルを用いることにより、有機電界発光素子として好適な電荷移動度、薄膜形成能が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。 30

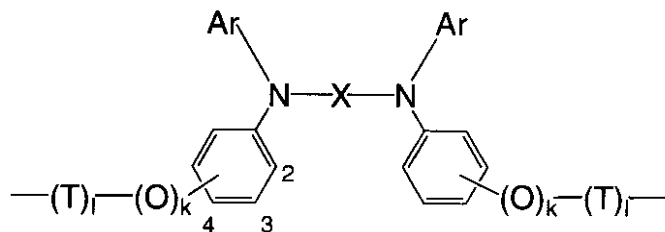
【0011】

即ち、本発明は、

<1> 少なくとも一方が透明または半透明である陽極および陰極よりなる一対の電極間に、一層以上の有機化合物層を有してなり、前記有機化合物層の少なくとも一層が、下記一般式(I-1)および(I-2)で示される構造から選択された少なくとも1種を部分構造として含む繰り返し構造を有する電荷輸送性ポリエステルを含有することを特徴とする有機電界発光素子である。

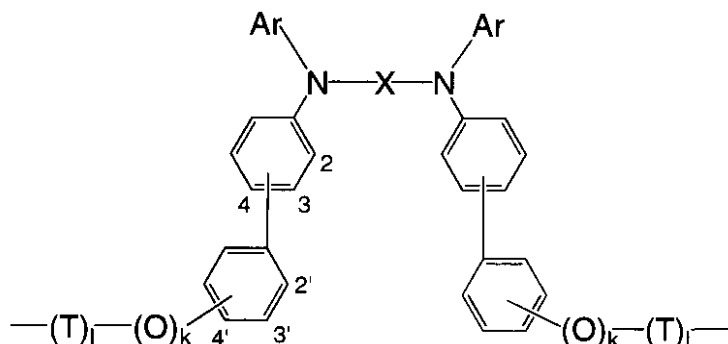
【0012】

【化 1】



一般式(I-1)

10



一般式(I-2)

20

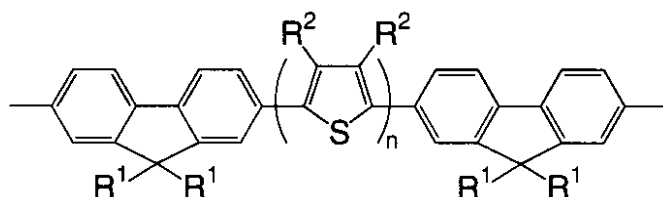
【0013】

〔一般式(I-1)および(I-2)中、Arは、置換もしくは未置換の1価のフェニル基、置換もしくは未置換の芳香環数2～10の1価の多核芳香族炭化水素、置換もしくは未置換の芳香環数2～10の1価の縮合芳香族炭化水素または置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環を表し、Xは、下記一般式(II)で表される基を表し、Tは、 CH_2CH_2 を表し、kは0を、1は1を表す。尚、前記Tの結合位置は一般式(I-1)では4位であり、一般式(I-2)では4'位である。〕

30

【0014】

【化 2】



一般式(II)

40

【0015】

〔一般式(II)中、R¹は、炭素数1以上6以下のアルキル基を、R²は、水素原子、置換もしくは未置換のフェニル基を表し、nは、2を表す。尚、一般式(II)中に複数存在するR¹およびR²は、それぞれ同一であっても異なっても構わない。〕

【0016】

< 2 > 前記有機化合物層が少なくとも発光層および電子輸送層を有してなり、前記発光層および電子輸送層の少なくとも一方が、前記一般式(I-1)および(I-2)で示

50

される構造から選択された少なくとも1種を部分構造として含む繰り返し構造を有する電荷輸送性ポリエステルを含有することを特徴とする前記<1>に記載の有機電界発光素子である。

<3> 前記発光層が、前記電荷輸送性ポリエステル以外の電荷輸送性材料を含有することを特徴とする前記<2>に記載の有機電界発光素子である。

<4> 前記有機化合物層が少なくとも正孔輸送層、発光層および電子輸送層を有してなり、前記正孔輸送層、発光層および電子輸送層の少なくとも何れか1層が、前記一般式(I-1)および(I-2)で示される構造から選択された少なくとも1種を部分構造として含む繰り返し構造を有する電荷輸送性ポリエステルを含有することを特徴とする前記<1>に記載の有機電界発光素子である。

10

<5> 前記発光層が、前記電荷輸送性ポリエステル以外の電荷輸送性材料を含有することを特徴とする前記<4>に記載の有機電界発光素子である。

<6> 前記有機化合物層が少なくとも正孔輸送層および発光層を有してなり、前記正孔輸送層および発光層の少なくとも一方が、前記一般式(I-1)および(I-2)で示される構造から選択された少なくとも1種を部分構造として含む繰り返し構造を有する電荷輸送性ポリエステルを含有することを特徴とする前記<1>に記載の有機電界発光素子である。

<7> 前記発光層が、前記電荷輸送性ポリエステル以外の電荷輸送性材料を含有することを特徴とする前記<6>に記載の有機電界発光素子である。

<8> 前記有機化合物層が電荷輸送能を有する発光層のみから構成され、前記発光層が、前記一般式(I-1)および(I-2)で示される構造から選択された少なくとも1種を部分構造として含む繰り返し構造を有する電荷輸送性ポリエステルを含有し、前記電荷輸送能を有する発光層と陽極との間にバッファ層を含有してなることを特徴とする前記<1>に記載の有機電界発光素子である。

20

<9> 前記発光層が、前記電荷輸送性ポリエステル以外の電荷輸送性材料を含有することを特徴とする前記<8>に記載の有機電界発光素子である。

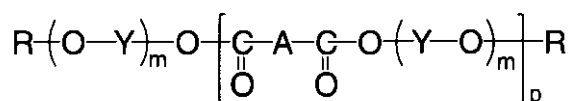
【0017】

<10> 前記一般式(I-1)および(I-2)で示される構造から選択された少なくとも1種を部分構造として含む繰り返し構造を有する電荷輸送性ポリエステルが下記一般式(III-1)または(III-2)で示される電荷輸送性ポリエステルであることを特徴とする前記<1>~<9>のいずれか一項に記載の有機電界発光素子である。

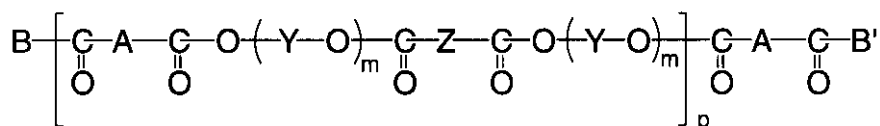
30

【0018】

【化3】



一般式(III-1)



一般式(III-2)

40

【0019】

(一般式(III-1)および(III-2)中、YおよびZは、2価の炭化水素基を表し、BおよびB'は、-O-(Y-O)_m-H、または-O-(Y-O)_m-CO-Z-CO-

50

OR'を表し、RおよびR'は、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアラルキル基を表し、mは、1～5の整数を表し、pは、5～5,000の整数を表し、Aは、前記一般式(I-1)および(I-2)で示される構造から選択される少なくとも1種を表す。]

【0020】

<11> 少なくとも一方が透明または半透明である陽極および陰極よりなる一対の電極間に、一層以上の有機化合物層を有してなる前記<1>～<10>のいずれか一項に記載の有機電界発光素子を製造する有機電界発光素子の製造方法であって、前記有機化合物層の構成成分を溶媒中に溶解させた塗布溶液をインクジェット印刷により塗布する塗布工程を少なくとも有することを特徴とする有機電界発光素子の製造方法である。

10

【0021】

<12> 前記<1>～<10>のいずれか一項に記載の有機電界発光素子を、マトリクス状およびセグメント状の少なくともいずれか一方の形状に配置したことを特徴とする画像表示媒体である。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、十分な輝度を有し、安定性および耐久性に優れ、大面積化が可能であり、且つ製造容易な有機電界発光素子およびその製造方法、並びに該有機電界発光素子を用いた画像表示媒体を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

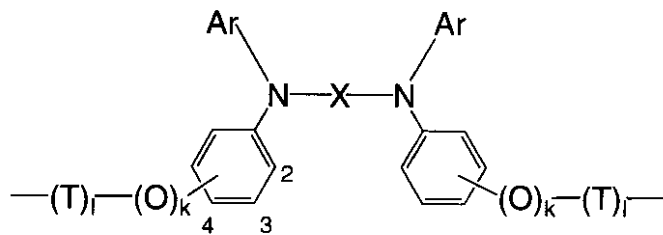
20

【0023】

本発明の有機電界発光素子は、少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に挟持された一つまたは複数の有機化合物層を有してなる電界発光素子であって、該有機化合物層の少なくとも一層が下記一般式(I-1)および(I-2)で示される構造から選択された少なくとも1種を部分構造として含む繰り返し構造を有する電荷輸送性ポリエステルを含有することを特徴とする。

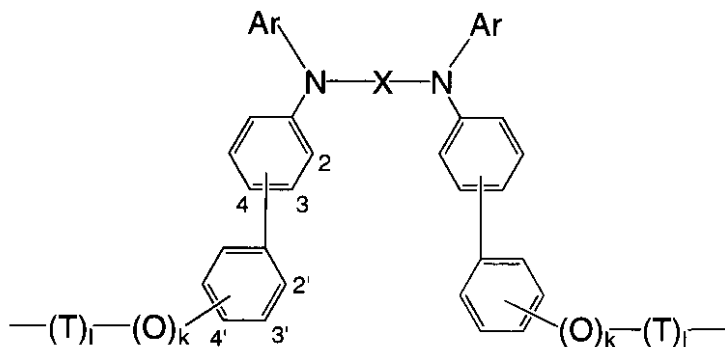
【0024】

【化4】



一般式(I-1)

10



一般式(I-2)

20

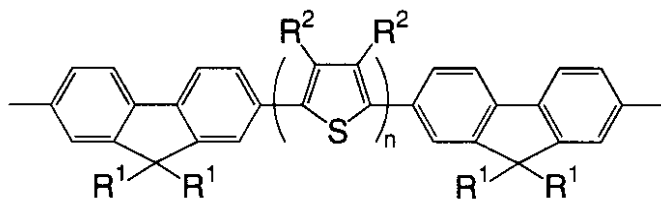
【0025】

〔一般式(I-1)および(I-2)中、Arは、置換もしくは未置換の1価のフェニル基、置換もしくは未置換の芳香環数2～10の1価の多核芳香族炭化水素、置換もしくは未置換の芳香環数2～10の1価の縮合芳香族炭化水素または置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環を表し、Xは、下記一般式(II)で表される基を表し、Tは、 CH_2CH_2 を表し、kは0を、1は1を表す。尚、前記Tの結合位置は一般式(I-1)では4位であり、一般式(I-2)では4'位である。〕

30

【0026】

【化5】



一般式(II)

40

【0027】

〔一般式(II)中、R¹は、炭素数1以上6以下のアルキル基を、R²は、水素原子、置換もしくは未置換のフェニル基を表し、nは、2を表す。尚、一般式(II)中に複数存在するR¹およびR²は、それぞれ同一であっても異なっても構わない。〕

【0028】

本発明の有機電界発光素子は、有機化合物層の少なくとも一層が前記電荷輸送性ポリエステルを含有してなることで、十分な輝度を有し、安定性および耐久性に優れる。さらに

50

大面積化することが可能であり、容易に製造することが可能となる。また、前記電荷輸送性ポリエステルは後述する構造を適宜選択することで、正孔輸送能、電子輸送能のいずれの機能をも付与することができるため、目的に応じて正孔輸送層、発光層、電子輸送層等のいずれの層にも用いることができる。

以下、本発明を詳細に説明するにあたり、まず本発明における前記電荷輸送性ポリエステルについて詳述する。

【0029】

- 電荷輸送性ポリエステル -

前記一般式 (I - 1) および (I - 2) 中、Ar は置換もしくは未置換の1価のフェニル基、置換もしくは未置換の芳香族数2 ~ 10の1価の多核芳香族炭化水素、置換もしくは未置換の芳香族数2 ~ 10の1価の縮合芳香族炭化水素または置換もしくは未置換の1価の芳香族複素環を表す。尚、一般式 (I - 1) および (I - 2) 中に2つ存在するArは、同一であっても異なっても構わないが、製造容易性という観点からは同一であることが好ましい。

【0030】

ここで、一般式 (I - 1) および (I - 2) 中、Ar を表す構造として選択される多核芳香族炭化水素および縮合芳香族炭化水素を構成する芳香環の数はさらに2 ~ 5のものが好ましく、また縮合芳香族炭化水素においては全ての芳香環が縮合している芳香族炭化水素が好ましい。尚、当該多核芳香族炭化水素および縮合芳香族炭化水素とは、本発明においては、具体的には以下に定義される多環式芳香族のことを意味する。

即ち、「多核芳香族炭化水素」とは炭素と水素から構成される芳香環が2個以上存在し、これらの芳香環同士が炭素-炭素結合によって結合している炭化水素化合物を表す。具体的にはビフェニル、ターフェニル、スチルベン等が挙げられる。また、「縮合芳香族炭化水素」とは、炭素と水素から構成される芳香環が2個以上存在し、これらの芳香環同士が1対の隣接して結合する炭素原子を共有している炭化水素化合物を表す。具体的には、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ペリレン、フルオレン等が挙げられる。

【0031】

さらに一般式 (I - 1) および (I - 2) 中において、Ar を表す構造として選択される芳香族複素環とは、炭素と水素以外の元素も含む芳香環を表す。その環骨格を構成する原子数 (Nr) はNr = 5 および / または6 が好ましく用いられる。また、環骨格を構成する炭素原子以外の原子 (異種原子) の種類および数は限定されないが、例えば、硫黄原子、窒素原子、酸素原子等が好ましく用いられ、前記環骨格中に2種以上および / または2個以上の異種原子が含まれていてもよい。特に、5員環構造を有する複素環としてはチオフェン、チオフィン、ピロール、フラン、もしくはこれらの3位および4位の炭素をさらに窒素で置換した複素環が好ましく用いられ、6員環構造を有する複素環としてはピリジン環が好ましく用いられる。

これらは全てが共役系で構成されたもの、あるいは一部が共役系で構成されたもののいずれでもよいが、電荷輸送性や発光効率の点で、全てが共役系で構成されたものが好ましい。

【0032】

一般式 (I - 1) および (I - 2) 中、Ar で表される各基に置換する置換基としては、例えば水素原子、アルキル基、アルコキシ基、フェノキシ基、アリール基、アラルキル基、置換アミノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。前記アルキル基としては、炭素数1 ~ 10のものが好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。前記アルコキシ基としては、炭素数1 ~ 10のものが好ましく、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられる。前記アリール基としては、炭素数6 ~ 20のものが好ましく、例えばフェニル基、トルイル基等が挙げられる。前記アラルキル基としては、炭素数7 ~ 20のものが好ましく、例えばベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。前記置換アミノ基における置換基としては、アルキル基、

アリール基、アラルキル基が挙げられ、具体例は前述と同様である。

【0033】

一般式(I-1)および(I-2)中、Xは、前記一般式(II)で表される2価の芳香族基を表す。

【0034】

一般式(II)中において、R¹およびR²を表す構造として選択されるアルキル基としては、炭素数1~10のものが好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。また、アリール基としては、炭素数6~20のものが好ましく、例えばフェニル基、トルイル基等が挙げられる。更に、アラルキル基としては、炭素数7~20のものが好ましく、例えばベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。尚、本発明においては、R¹として炭素数1以上6以下のアルキル基を、R²として水素原子、置換もしくは未置換のフェニル基を適用したものが用いられる。

10

【0035】

一般式(II)中、R¹およびR²で表される各基に置換する置換基は、前記「一般式(I-1)および(I-2)中、Arで表される各基に置換する置換基」における置換基と同様である。

尚、一般式(II)中に複数存在するR¹およびR²は、それぞれ同一であっても異なっても構わない。

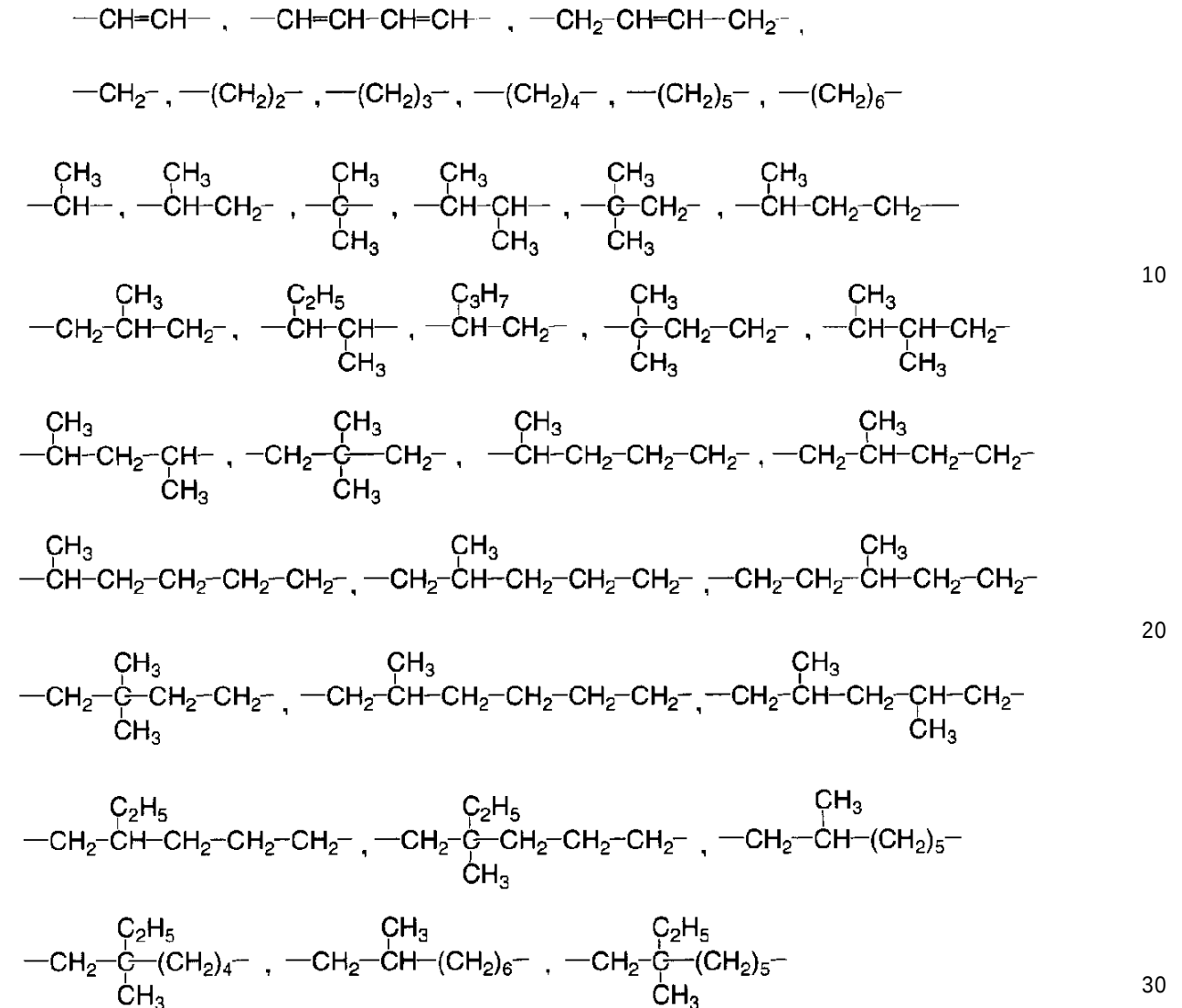
【0036】

一般式(I-1)および(I-2)中、Tは炭素数1~6の2価の直鎖状炭化水素基または炭素数2~10の2価の分枝鎖状炭化水素基を表し、好ましくは炭素数が2~6の2価の直鎖状炭化水素基または炭素数3~7の2価の分枝鎖状炭化水素基より選択される。これらの中でもより具体的には、以下に示す2価の炭化水素基が特に好ましい。

20

【0037】

【化 6】



【 0 0 3 8 】

尚、一般式 (I - 1) 及び (I - 2) 中にて芳香族ジアミン骨格をはさんで存在する 2 個の - (T)₁ - は、それぞれ 1 の値が同一であっても異なってもよく、芳香族ジアミン骨格をはさんで存在する 2 以上の T は、それぞれ同一であっても異なってもよい。但し、製造容易性という観点からは 1 の値、T 共に同一であることが好ましい。尚、本発明においては、T として C H₂ C H₂ を適用し、1 が 1 のものが用いられる。

【 0 0 3 9 】

ここで、前記一般式 (I - 1) で示される構造の好ましい具体例を示す。

【 0 0 4 0 】

10

20

30

40

【表 1】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
1			-	1	0	3
2			-	1	0	3
3			-	1	0	4
4			-	1	0	4
5			-	1	0	4
6			-CH2-	1	1	3

【 0 0 4 1 】

10

20

30

40

【表 2】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
7			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1	1	3
8			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1	1	3
9			$-\text{CH}_2-$	1	1	4
10			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1	1	4
11			$-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$	1	1	4
12			$-\text{CH}_2-$	0	1	3

【表 3】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
13			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	3
14			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	3
15			$-\text{CH}_2-$	0	1	4
16			$-\text{CH}_2-$	0	1	4
17				0	1	4
18				0	1	4

【表 4】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
19			$-\text{CH}_2-$	0	1	4
20			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
21			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
22			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
23			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
24			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

【 0 0 4 4 】

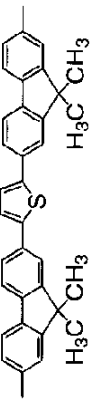
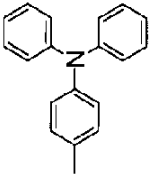
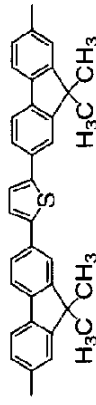
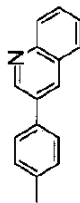
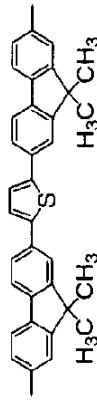
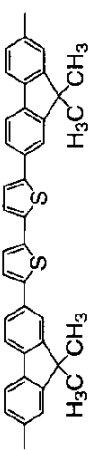
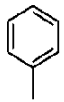
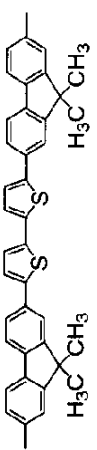
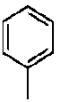
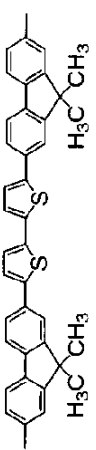
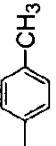
10

20

30

40

【表 5】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
25			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
26			$-\text{CH}_2-$	0	1	4
27			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
28			$-\text{CH}_2-$	0	1	4
29			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
30			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

【表 6】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
31			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
32			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
33			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
34			$-\text{CH}_2-$	0	1	4
35				0	1	4
36				0	1	4

【表 7】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
37			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
38			$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{H}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	0	1	3
39			$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{H}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	0	1	4
40			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
41			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
42			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

【表 8】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
43			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
44			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
45			$-\text{CH}_2-$	0	1	4
46			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
47			$-\text{CH}_2-$	0	1	4
48			$-\text{CH}_2-$	0	1	3

【 0 0 4 8 】

10

20

30

40

【表 9】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
49			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
50			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
51				0	1	4
52			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
53			$-\text{CH}_2-$	0	1	4

【表 10】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
54			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	3
55			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
56			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	2
57			$-\text{CH}_2-$	0	1	3
58			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

【表 1 1】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
59			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
60			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	3
61			$-\text{CH}_2-$	0	1	4
62			$-\text{CH}_2-$	0	1	4
63			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

【表 1 2】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
64			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
65			$-\text{CH}_2-$	0	1	4
66			$-\text{CH}_2-$	0	1	4
67			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
68				0	1	4

【 0 0 5 2 】

【表 1 3】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
69			$-\text{CH}_2-$	0	1	4
70			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
71			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
72			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
73			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

【表 1 4】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
74			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	3
75			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
76				0	1	4
77			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
78			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

【 0 0 5 4 】

【表 15】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
79			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	3
80			$-\text{CH}_2-$	0	1	4
81			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
82			$-\text{CH}_2-$	0	1	4
83			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
84			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

【 0 0 5 5 】

10

20

30

40

【表 16】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
85			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
86			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
87			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
88			$-\text{CH}_2-$	0	1	4
89			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
90			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	3
91			$-\text{CH}_2-$	0	1	4

【 0 0 5 6 】

10

20

30

40

【表 17】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
92			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
93			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
94			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
95			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
96			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
97			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

【 0 0 5 7 】

10

20

30

40

【表 18】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
98			$-\text{CH}_2-$	0	1	3
99			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
100			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
101			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
102			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
103			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

【 0 0 5 8 】

10

20

30

40

【表 19】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
104			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
105			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
106			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
107			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
108			$-\text{CH}_2-$	0	1	4
109			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

【表 20】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
110			$-\text{CH}_2-$	0	1	4
111			$-\text{CH}_2-$	0	1	4
112			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
113			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	2
114			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	3
115			$-\text{CH}_2-$	0	1	4

【 0 0 6 0 】

10

20

30

40

【表 2 1】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
116			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
117			$-(\text{CH}_2)_4-$	0	1	4
118				0	1	4
119			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
120			$-\text{CH}_2-$	0	1	4
121			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	3

【 0 0 6 1 】

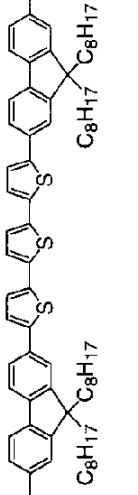
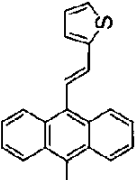
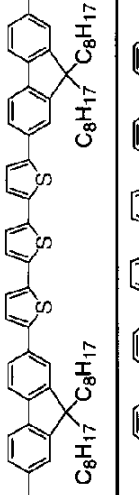
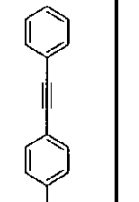
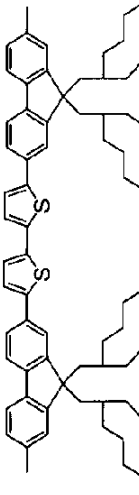
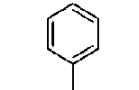
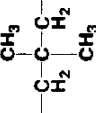
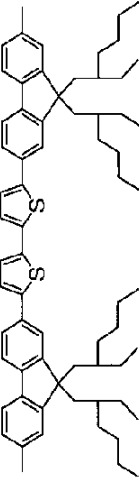
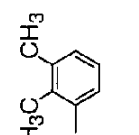
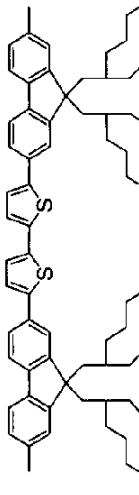
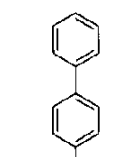
10

20

30

40

【表 2 2】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
122			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
123			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
124				0	1	4
125			$(\text{CH}_2)_4$	0	1	4
126			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

【表 2 3】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
127				0	1	4
128			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
129			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
130			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
131			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

【 0 0 6 3 】

10

20

30

40

【表 2 4】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
132			$-\text{CH}_2-$	0	1	4
133			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
134			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
135			$(-\text{CH}_2)_4$	0	1	3
136			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

【表 2 5】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
137			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
138			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
139			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
140			$-\text{CH}_2-$	0	1	4
141			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

【 0 0 6 5 】

【表 2 6】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
142			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
143			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
144			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
145			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

【表 2 7】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
146			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
147			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
148			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
149			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

【表 28】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
150			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
151			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
152			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
153			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
154			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
155			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

【 0 0 6 8 】

10

20

30

40

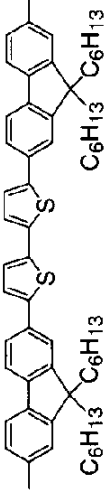
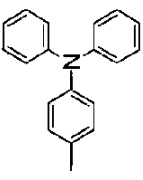
【表 2 9】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
156			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
157			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
158			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
159			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
160			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
161			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

【表 3 0】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
162			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
163			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
164			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
165			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
166			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4
167			$-\text{CH}_2-$	0	1	4

【表 3 1】

構造	X	Ar	T	k	I	結合位置
168			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4

10

20

30

40

【 0 0 7 1 】

また、以下に前記一般式（Ⅰ - 2）で示される構造の好ましい具体例を示す。

【 0 0 7 2 】

【表 3 2】

構造	X	Ar	T	k	I	結合位置
200			-	1	0	3,3'
201			-	1	0	3,3'
202			-	1	0	3,3'
203			-	1	0	3,3'
204			-	1	0	4,4'
205			-	1	0	4,4'

【 0 0 7 3 】

10

20

30

40

【表 3 3】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
206			-	1	0	4,4'
207			-	1	0	4,4'
208			-	1	0	4,4'
209			-	1	0	4,4'
210			-CH ₂ -	0	1	4,4'

【 0 0 7 4 】

【表 3 4】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
211			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
212			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
213			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
214			$-\text{CH}_2-$	0	1	2,2'
215			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	3,3'
216			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

【表 3 5】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
217			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
218				0	1	4,4'
219			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	3,3'
220			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
221				0	1	4,4'
222			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

【表 3 6】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
223			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
224				0	1	4,4'
225			$-\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
226			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
227			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
228			$-\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

【 0 0 7 7 】

10

20

30

40

【表 3 7】

構造	X	Ar	T	k	I	結合位置
229			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
230			$-\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
231			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
232				0	1	4,4'
233			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
234			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

【 0 0 7 8 】

10

20

30

40

【表 3 8】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
235			$-\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
236			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	3,3'
237			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
238			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
239			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
240			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

【 0 0 7 9 】

10

20

30

40

【表 3 9】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
241			$-\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
242			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
243			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
244			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
245			$-\text{CH}_2-$	0	1	3,3'
246			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

【 0 0 8 0 】

10

20

30

40

【表 4 0】

構造	X	Ar	T	k	I	結合位置
247			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
248			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
249			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
250			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	3,3'
251			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	3,3'
252			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

【表 4 1】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
253			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	3,3'
254			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	3,3'
255			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	3,3'
256			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	3,3'

【 0 0 8 2 】

【表 4 2】

構造	X	Ar	T	k	I	結合位置
257			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
258			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
259			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
260			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

【表 4 3】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
261			$-\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
262			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1	1	4,4'
263			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
264			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
265			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
266			$-\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

【表 4 4】

構造	X	Ar	T	k	I	結合位置
267			$-\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
268			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
269			$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0	1	4,4'
270			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
271			$(\text{CH}_2)_4$	0	1	4,4'

【表 4 5】

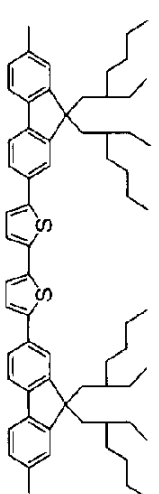
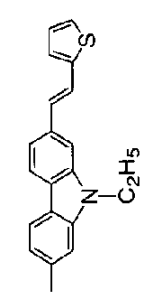
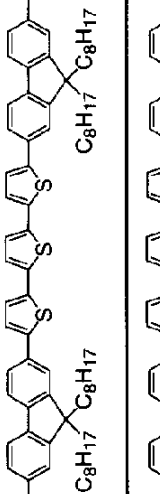
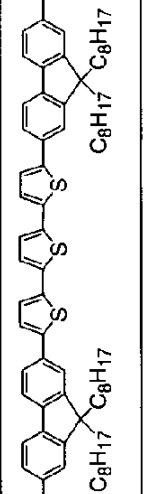
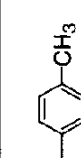
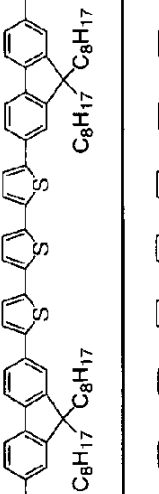
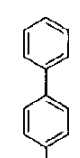
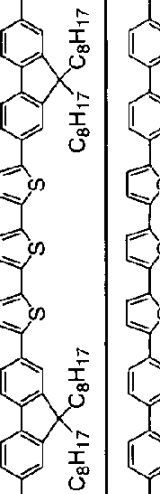
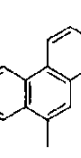
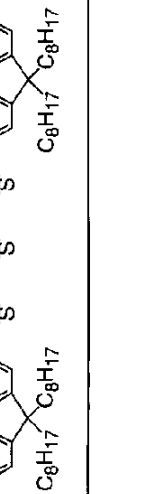
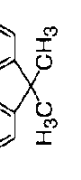
構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
272				0	1	4,4'
273				0	1	4,4'
274				0	1	4,4'
275				0	1	4,4'
276				0	1	4,4'

【表 4 6】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
277			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
278			$-(\text{CH}_2)_3-$	0	1	4,4'
279			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
280				0	1	4,4'
281			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

【 0 0 8 7 】

【表 4 7】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
282			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
283			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
284			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
285			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
286			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
287			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

【 0 0 8 8 】

10

20

30

40

【表 4 8】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
288			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
289			$-\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
290			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
291			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
292			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
293			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

【表 4 9】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
294			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
295			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
296			$-(\text{CH}_2)_4-$	0	1	4,4'
297			$-\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
298				0	1	4,4'
299			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	3,3'

【 0 0 9 0 】

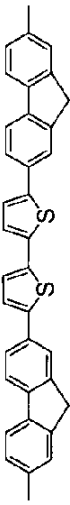
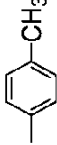
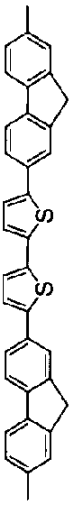
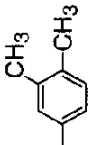
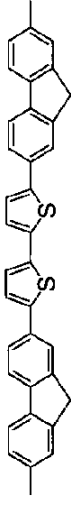
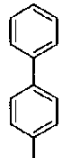
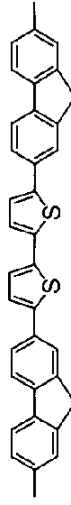
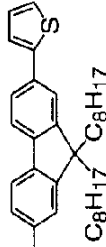
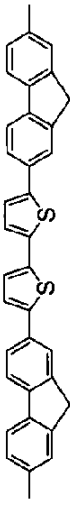
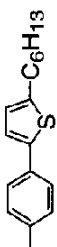
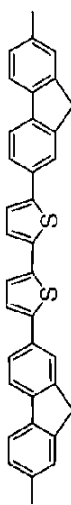
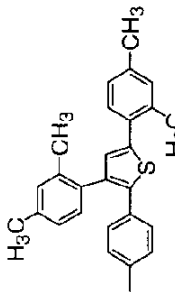
10

20

30

40

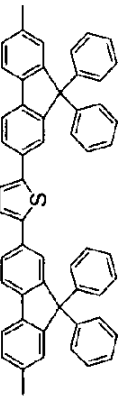
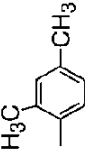
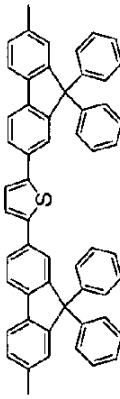
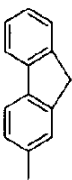
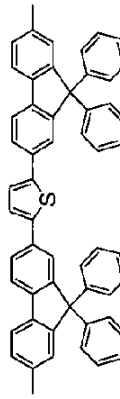
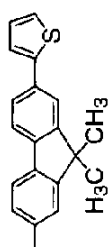
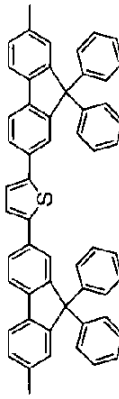
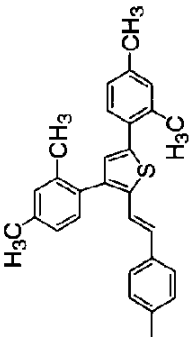
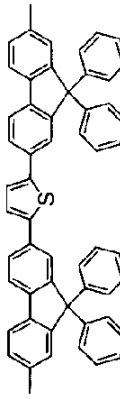
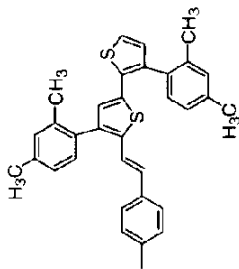
【表 5 0】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
300			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
301			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	3,3'
302			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
303			$-\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
304			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
305			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

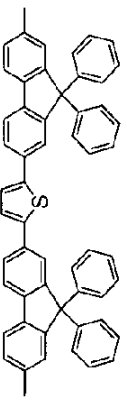
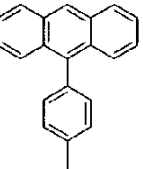
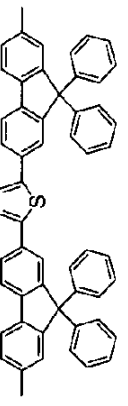
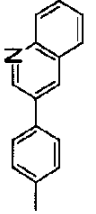
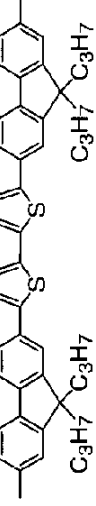
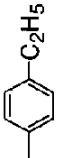
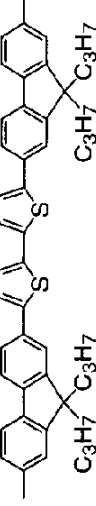
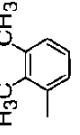
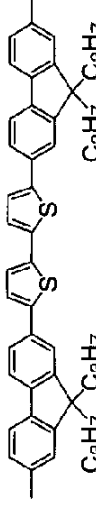
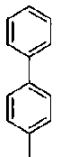
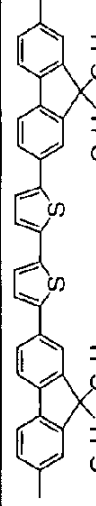
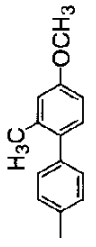
【表 5 1】

構造	X	Ar	T	k	i	結合位置
306			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
307			$-\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
308			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
309			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
310			$-\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
311			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
312			$-\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

【表 5 2】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
313			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
314			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
315			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
316			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
317			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

【表 5 3】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
318			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
319			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
320			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
321			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
322			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
323			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

【 0 0 9 4 】

【表 5 4】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
324			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
325			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
326			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
327			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
328			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
329			$-\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
330			$-(\text{CH}_2)_4-$	0	1	4,4'

【表 5 5】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
331			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
332			$-\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
333			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
334			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
335				0	1	4,4'
336			$-\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

【 0 0 9 6 】

【表 5 6】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
337			$\text{---CH}_2\text{---}$	0	1	4,4'
338			$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$	0	1	4,4'
339			$\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{---}$	0	1	4,4'
340			$\text{---C(CH}_3\text{)}_2\text{CH}_2\text{---}$	0	1	4,4'

【表 5 7】

構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
341			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
342			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
343			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
345			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

【 0 0 9 8 】

【表 5 8】

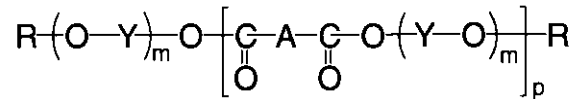
構造	X	Ar	T	k	l	結合位置
346			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
347			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'
348			$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0	1	4,4'

【0099】

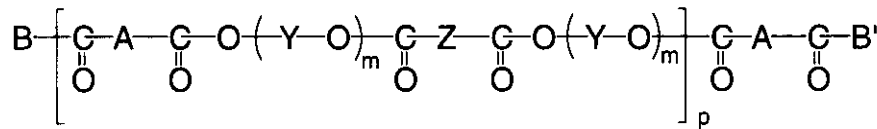
一般式 (I - 1) および (I - 2) で示される構造から選択された少なくとも 1 種を部分構造として含む繰返し構造を有する電荷輸送性ポリエステルとしては、下記一般式 (III - 1) および (III - 2) で示されるポリエステルが好適に使用される。

【0100】

【化 7】



一般式(III-1)



一般式(III-2)

10

【0101】

〔一般式(III-1)および(III-2)中、YおよびZは、2価の炭化水素基を表し、BおよびB'は、 $-O-(Y-O)_m-H$ 、または $-O-(Y-O)_m-CO-Z-CO-OR'$ を表し、RおよびR'は、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアラルキル基を表し、mは、1～5の整数を表し、pは、5～5,000の整数を表し、Aは、前記一般式(I-1)および(I-2)で示される構造から選択される少なくとも1種を表す。〕

20

【0102】

一般式(III-1)および(III-2)中、Aは、前記一般式(I-1)および(I-2)で示される構造から選択された少なくとも1種を表し、一般式(III-1)および(III-2)で表されるポリエステル中に存在する複数のAは、同一の構造であっても、異なった構造であってもよい。

【0103】

一般式(III-1)および(III-2)中、Rは、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアラルキル基を表す。前記アルキル基としては炭素数1～10のものが好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。アリール基としては炭素数6～20のものが好ましく、例えばフェニル基、トルイル基等が挙げられる。アラルキル基としては、炭素数7～20のものが好ましく、例えばベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

30

また、Rで表される各基に置換する置換基としては、水素原子、アルキル基、アルコシキ基、置換アミノ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

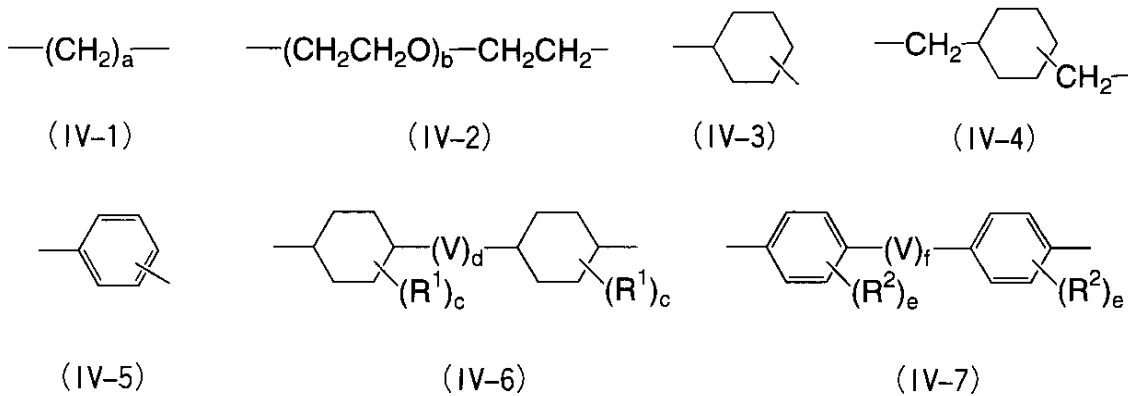
【0104】

一般式(III-1)および(III-2)中、YおよびZは2価の炭化水素基を表し、より具体的には、Yは2価アルコール残基を、Zは2価カルボン酸残基を表す。これらの中でも、より好ましくは下記式(IV-1)～(IV-7)から選択される基が挙げられる。

【0105】

40

【化 8】



10

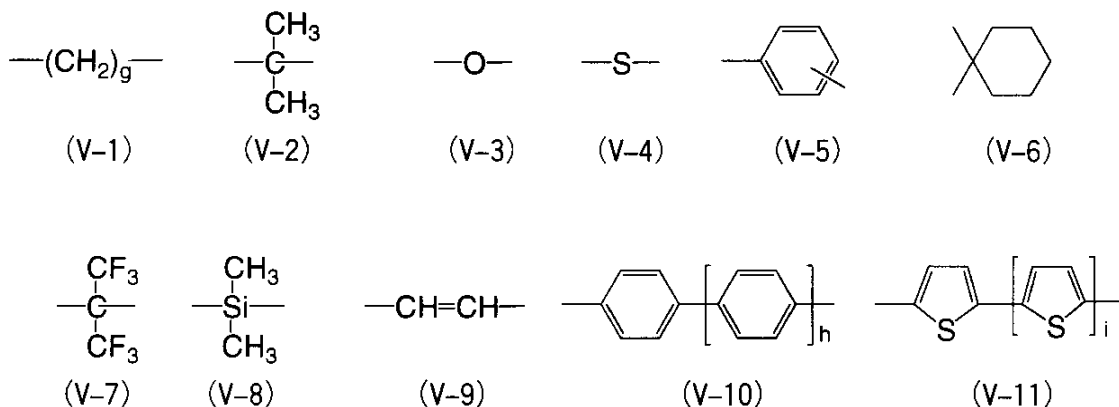
【 0 1 0 6 】

〔上記式 (IV - 1) ~ (IV - 7) 中、 R^1 および R^2 は、それぞれ水素原子、置換もしくは未置換の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、置換もしくは未置換のフェニル基または置換もしくは未置換のアラルキル基を表し、 a および b はそれぞれ独立に 1 ~ 5 の整数を表し、 d および f はそれぞれ独立に 0 または 1 を表し、 c および e はそれぞれ独立に 0 ~ 2 の整数を表し、 V は下記 (V - 1) ~ (V - 11) で表される基を表す。〕

20

【 0 1 0 7 】

【化 9】



30

【 0 1 0 8 】

〔上記式 (V - 1)、(V - 10) および (V - 11) 中、 g は 1 ~ 5 の整数を、 h および i はそれぞれ独立に 0 ~ 5 の整数を表す。〕

【 0 1 0 9 】

一般式 (III - 1) および (III - 2) 中、 B および B' はそれぞれ独立に $-O-(Y-O)_m-H$ 、または $-O-(Y-O)_m-CO-Z-CO-OR'$ を表す。尚、 R' は前記 R と同様である。

40

【 0 1 1 0 】

一般式 (III - 1) および (III - 2) 中、 m は 1 ~ 5 の整数を表し、 p は 5 ~ 5, 0 0 0 の整数を表すが、好ましくは 1 0 ~ 1, 0 0 0 の範囲である。

【 0 1 1 1 】

ここで、一般式 (III - 1) および (III - 2) で示される電荷輸送性ポリエステルの好ましい具体例を示すが、本発明はこれら具体例に限定されるわけではない。尚、下記表において、モノマーの列の A の欄の番号は、前記一般式 (I - 1) および (I - 2) で示される構造の具体例の構造番号に対応している。また、Z の欄が「-」であるものは一般式

50

(III - 1) で示される電荷輸送性ポリエステルの具体例を示し、その他は (III - 2) で示される電荷輸送性ポリエステルの具体例を示す。

以下、下記表において化合物番号を付した電荷輸送性ポリエステルの各具体例に関し、例えば、15の番号を付した具体例については「電荷輸送性ポリエステル(15)」という。

【0112】

【表59】

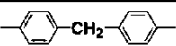
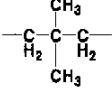
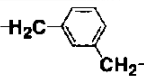
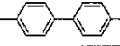
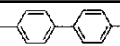
ポリマー	モノマー A	比率	Y	Z	m	R/B,B'	p
(1)	1	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	78
(2)	5	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	59
(3)	5	—	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$	—	1	H	105
(4)	5	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$-\text{C}_6\text{H}_4-$	1	$-\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$	48
(5)	9	—	$-\text{C}_6\text{H}_{10}-$	—	1	H	79
(6)	14	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	80
(7)	15	—	$-(\text{CH}_2)_6-$	—	1	H	100
(8)	17	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	102
(9)	20	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	98
(10)	25	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	83
(11)	25	—	$\text{H}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2$	—	1	H	57
(12)	30	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	79
(13)	29	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	97
(14)	29	—	$-(\text{CH}_2)_6-$	—	1	H	124
(15)	29	—	$-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-$	—	1	H	121
(16)	35	—	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$	—	1	H	69
(17)	35	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$-\text{C}_6\text{H}_4-$	1	$-\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$	98
(18)	35	—	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$	—	1	H	60
(19)	29	—	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$	—	1	H	100
(20)	32	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	140
(21)	48	—	$-\text{C}_6\text{H}_{10}-$	—	1	H	123
(22)	49	—	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$	—	1	H	108
(23)	50	—	$-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-$	—	1	H	104
(24)	50	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$-\text{C}_6\text{H}_4-$	1	$-\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$	68
(25)	60	—	$-(\text{CH}_2)_6-$	—	1	H	59

【0113】

【表 6 0】

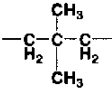
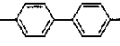
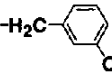
ポリマー	モノマー A	比率	Y	Z	m	R/B,B'	p
(26)	66	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	96
(27)	70	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	80
(28)	70	—	$-\text{H}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$	—	1	H	101
(29)	70	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$	1	$-\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$	79
(30)	70	—	$-(\text{CH}_2)_6-$	—	1	H	96
(31)	73	—	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$	—	1	H	86
(32)	75	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	80
(33)	79	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$-\text{C}_6\text{H}_4-$	1	$-\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$	60
(34)	79	—	$-\text{C}_6\text{H}_{10}-$	—	1	H	95
(35)	81	—	$-(\text{CH}_2)_6-$	—	1	H	40
(36)	81	—	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$	—	1	H	120
(37)	95	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	107
(38)	95	—	$-(\text{CH}_2)_6-$	—	1	H	101
(39)	101	—	$\text{H}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$	—	1	H	68
(40)	105	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	70
(41)	115	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$	1	$-\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$	89
(42)	116	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	69
(43)	117	—	$-\text{C}_6\text{H}_{10}-$	—	1	H	92
(44)	118	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	85
(45)	119	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	100
(46)	120	—	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$	—	1	H	69
(47)	125	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	95
(48)	127	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	98
(49)	129	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$	1	$-\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$	111

【表 6 1】

ポリマー	モノマー A	比率	Y	Z	m	R/B,B'	p
(50)	135	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	81
(51)	135	—		—	1	H	88
(52)	141	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	69
(53)	141	—		—	1	H	49
(54)	141	—		—	1	H	49
(55)	144	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	93
(56)	146	—	$-(\text{CH}_2)_6-$	—	1	H	89
(57)	147	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	101
(58)	147	—	$-(\text{CH}_2)_6-$		1	$-\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$	101
(59)	147	—		—	1	H	101
(60)	149	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	101
(61)	152	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	69
(62)	156	—		—	1	H	90
(63)	201	—		—	1	H	95
(64)	206	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$		1	$-\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$	65
(65)	208	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	109
(66)	214	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	82
(67)	221	—		—	1	H	77
(68)	234	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	85
(69)	234	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$		1	$-\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$	98
(70)	255	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	82
(71)	270	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	60
(72)	278	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	82
(73)	279	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$		1	$-\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$	82
(74)	290	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	82

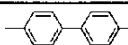
【 0 1 1 5 】

【表 6 2】

ポリマー	モノマー A	比率	Y	Z	m	R/B,B'	p
(75)	339	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	72
(76)	23/31	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	66
(77)	23/35	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	90
(78)	23/37	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	109
(79)	25/37	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	89
(80)	38/56	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	60
(81)	38/58	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	97
(82)	38/60	1/1		—	1	H	92
(83)	38/88	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	115
(84)	49/60	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	101
(85)	49/65	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$		1	$-\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$	47
(86)	49/88	1/1		—	1	H	76
(87)	49/88	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	99
(88)	55/90	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	111
(89)	55/95	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$		1	$-\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$	67
(90)	60/75	1/1		—	1	H	52
(91)	60/86	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	116
(92)	63/88	1/1		—	1	H	86
(93)	63/90	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	120
(94)	63/95	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$		1	$-\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$	52
(95)	88/90	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	89
(96)	88/95	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	58
(97)	120/130	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	99
(98)	120/155	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	95
(99)	120/130	1/1	$-(\text{CH}_2)_6-$	—	1	H	78

【 0 1 1 6 】

【表 6 3】

ポリマー	モノマー	比率	Y	Z	m	R/B,B'	p
	A						
(100)	120/155	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$		1	$-\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$	81
(101)	128/180	1/1	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	—	1	H	80
(102)	128/150	1/1		—	1	H	104
(103)	135/155	1/1	$-(\text{CH}_2)_6-$	—	1	H	58

10

【 0 1 1 7 】

前記電荷輸送性ポリエステルの重量平均分子量Mwは5,000~1,000,000の範囲であることが好ましく、10,000~300,000の範囲にあるのが特に好ましい。

尚、ここで、上記重量平均分子量Mwは以下の方法により測定することができる。重量平均分子量Mwは、電荷輸送性ポリマーの1.0質量%THF溶液を調製し、示差屈折率検出器(RI)を用いて、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により、標準サンプルとしてスチレンポリマーを用いて測定することができる。

【 0 1 1 8 】

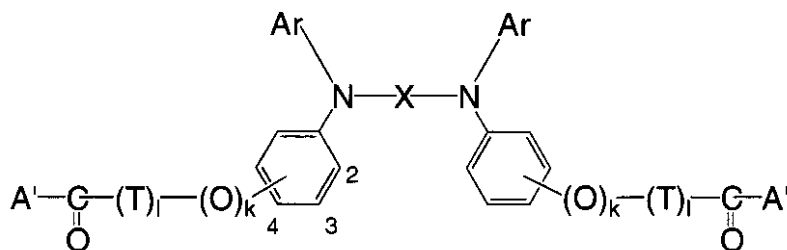
20

(電荷輸送性ポリエステルの合成法)

次いで、一般式(III-1)および(III-2)で表される電荷輸送性ポリエステルは、例えば、下記構造式(VI-1)および(VI-2)で示される電荷輸送性モノマーを、例えば第4版実験化学講座28巻(日本化学会編、丸善、1992)などに記載された公知の方法で重合することにより合成することができる。

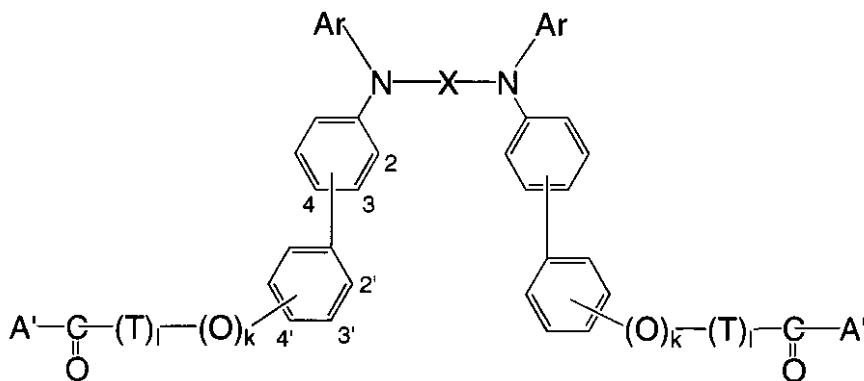
【 0 1 1 9 】

【化10】



一般式(VI-1)

30



一般式(VI-2)

40

50

【 0 1 2 0 】

〔一般式 (VI - 1) および (VI - 2) 中、Ar、X、T、k、l は前記一般式 (I - 1) および (I - 2) における Ar、X、T、k、l と同様である。A' は水酸基、ハロゲン原子、または -O-R (R は、置換または未置換のアルキル基、置換または未置換のアリール基或いは置換または未置換のアラルキル基を表す) を表す。〕

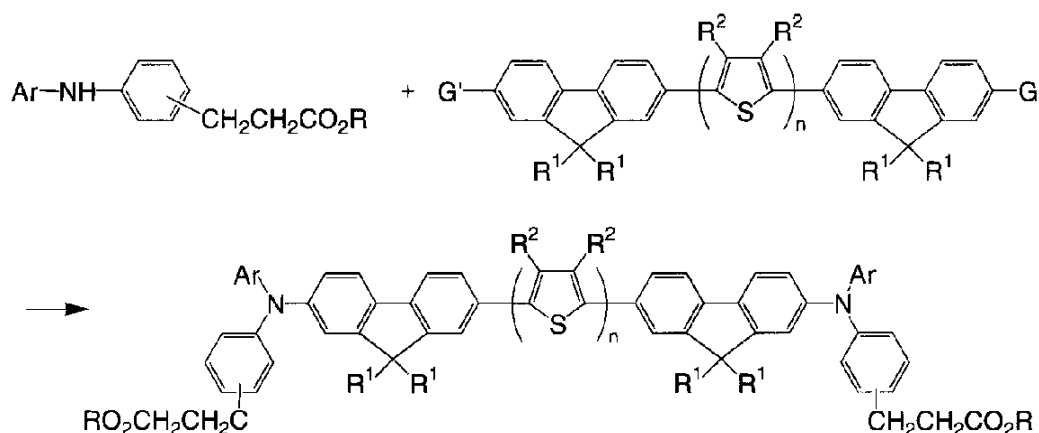
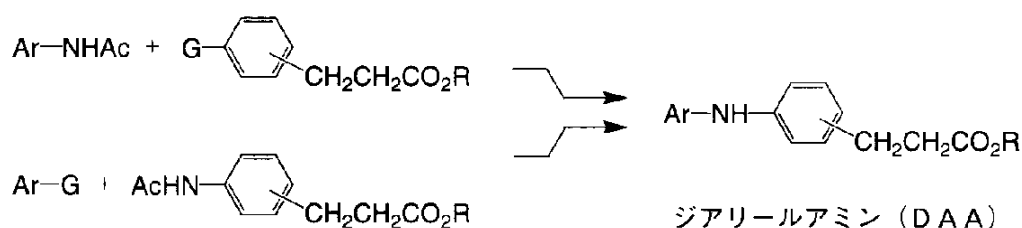
【 0 1 2 1 】

ここでまず、上記一般式 (VI - 1) および (VI - 2) で示される電荷輸送性モノマーの合成法について説明する。尚、本発明の電荷輸送性ポリマーの原料となるモノマーは例えば下記のようにして合成することができるが、これらに限定されるものではない。

アリールアミン誘導体とハロゲン化カルボアルコキシアルキルベンゼン、もしくはハロゲン化アリールとカルボアルコキシアニリン誘導体とを反応させてジアリールアミンを合成し、次いでこのジアリールアミンとビスハロゲン化アリールとを反応させる。

【 0 1 2 2 】

【 化 1 1 】



【 0 1 2 3 】

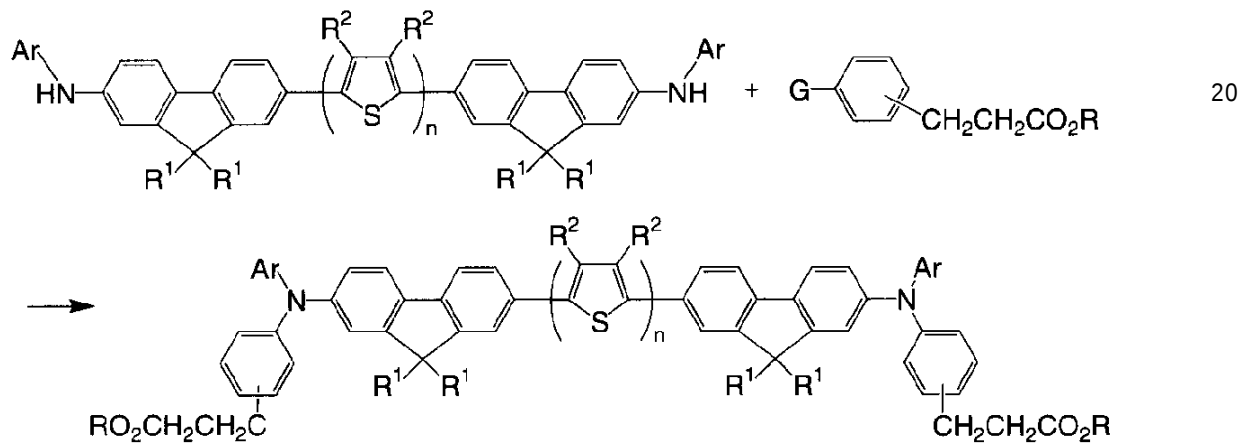
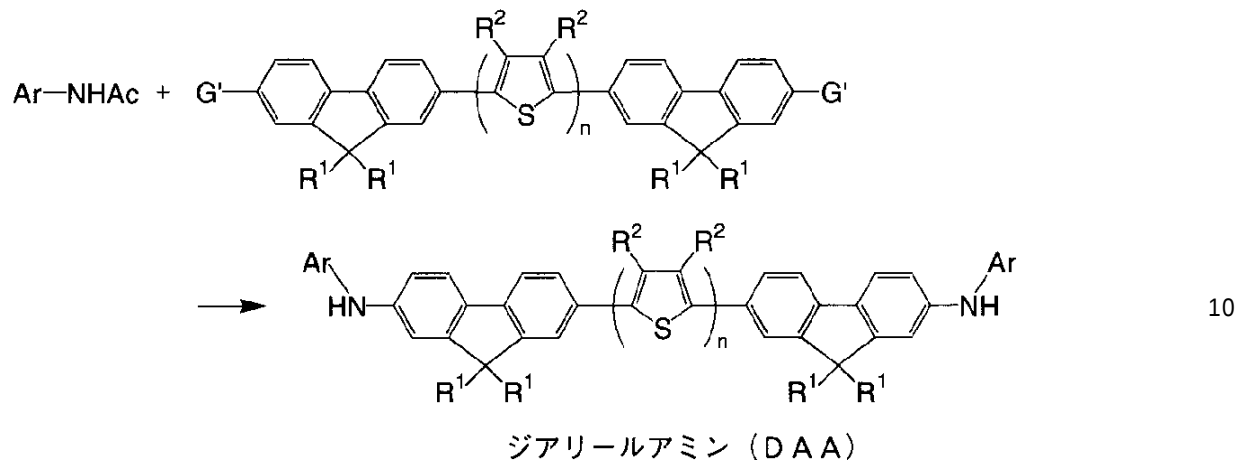
〔反応式中、G および G' は、それぞれ独立にヨウ素または臭素原子を表し、Ar は、前記一般式 (I - 1) および (I - 2) における Ar と、R¹、R² および n は、前記一般式 (II) における R¹、R² および n と、R は、前記一般式 (VI - 1) および (VI - 2) における R と同様である。〕

【 0 1 2 4 】

また、アリールアミン誘導体あるいはベンジジン誘導体とハロゲン化カルボアルコキシアルキルベンゼンとを反応させてジアリールアミンを合成し、次いでこのジアリールアミンをハロゲン化アリールと反応させる。

【 0 1 2 5 】

【化 1 2】



【0126】

〔反応式中、GおよびG'はそれぞれ独立にヨウ素または臭素原子を表し、Arは、前記一般式(I-1)および(I-2)におけるArと、R¹、R²およびnは、前記一般式(II)におけるR¹、R²およびnと、Rは、前記一般式(VI-1)および(VI-2)におけるRと同様である。〕

【0127】

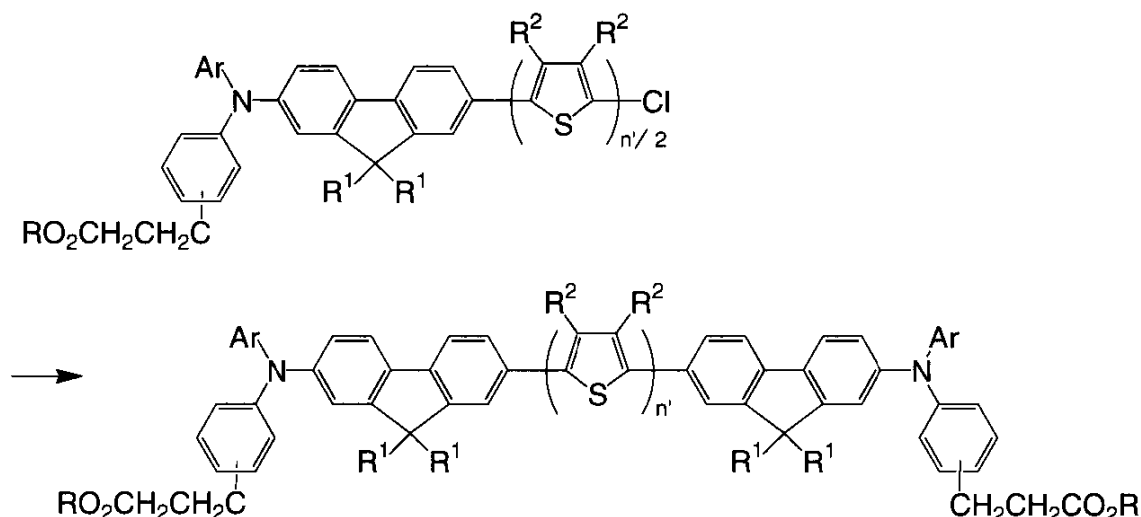
もしくは、nが偶数の場合には、上記と同様の手法でトリアリールアミン化合物を合成し、次いでこれを、ニッケル触媒等を用いて、ホモカップリングすることにより合成することもできる。

【0128】

30

40

【化 13】



【0129】

〔反応式中、Arは、前記一般式(I-1)および(I-2)におけるArと、R¹およびR²は、前記一般式(II)におけるR¹およびR²と、Rは、前記一般式(VI-1)および(VI-2)におけるRと同様である。また、n'は1~10の整数の内の偶数を表す。〕

20

【0130】

上記のようにして得られた一般式(VI-1)および(VI-2)で示される電荷輸送性モノマーを用い、公知の方法で重合することにより、前記一般式(III-1)および(III-2)で示される電荷輸送性ポリエステルを合成することができる。具体的には、以下のような合成法が挙げられる。

【0131】

〔1〕A'が水酸基の場合

30

A'が水酸基の場合には、HO-(Y-O)_m-Hで示される2価アルコール類をほぼ当量(質量比)混合し、酸触媒を用いて重合する。尚、上記Yおよびmは、前記一般式(III-1)および(III-2)におけるYおよびmと同様である。

上記酸触媒としては、硫酸、トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸等、通常のエステル化反応に用いるものが使用でき、モノマー1質量部に対して、1/10, 0.00~1/10質量部、好ましくは1/1, 0.00~1/50質量部の範囲で用いられる。合成中に生成する水を除去するために、水と共沸可能な溶剤を用いることが好ましく、トルエン、クロロベンゼン、1-クロロナフタレン等が有効であり、モノマー1質量部に対して、1~100質量部、好ましくは2~50質量部の範囲で用いられる。反応温度は任意に設定できるが、重合中に生成する水を除去するために、溶剤の沸点で反応させることが好ましい。反応終了後、溶剤を用いなかった場合には、溶解可能な溶剤に溶解させる。溶剤を用いた場合には、反応溶液をそのまま、メタノール、エタノール等のアルコール類や、アセトン等のポリマーが溶解しにくい貧溶剤中に滴下し、ポリマーを析出させ、ポリマーを分離した後、水や有機溶剤で十分洗浄し、乾燥させる。更に、必要であれば適当な有機溶剤に溶解させ、貧溶剤中に滴下し、ポリマーを析出させる再沈殿処理を繰り返してもよい。再沈殿処理の際には、メカニカルスターラー等で、効率よく攪拌しながら行うことが好ましい。再沈殿処理の際にポリマーを溶解させる溶剤は、ポリマー1質量部に対して、1~100質量部、好ましくは2~50質量部の範囲で用いられる、また、貧溶剤はポリマー1質量部に対して、1~1, 0.00質量部、好ましくは10~500質量部の範囲で用いられる。

40

50

【 0 1 3 2 】

[2] A' がハロゲンの場合

A' がハロゲンの場合には、 $\text{HO} - (\text{Y} - \text{O})_m - \text{H}$ で示される2価アルコール類をほぼ当量(質量比)混合し、ピリジンやトリエチルアミン等の有機塩基性触媒を用いて重合する。尚、上記Yおよびmは、前記一般式(III-1)および(III-2)におけるYおよびmと同様である。

上記有機塩基性触媒は、モノマー1質量部に対して、1~10質量部、好ましくは2~5質量部の範囲で用いられる。溶剤としては、塩化メチレン、テトラヒドロフラン(THF)、トルエン、クロロベンゼン、1-クロロナフタレン等が有効であり、モノマー1質量部に対して、1~100質量部、好ましくは2~50質量部の範囲で用いられる。反応温度は任意に設定できる。重合後、前記[1]の場合と同様に再沈殿処理し、精製することができる。また、ビスフェノール等の酸性度の高い2価のアルコール類を用いる場合には、界面重合法も用いることができる。すなわち、2価のアルコール類に水を加え、当量(質量比)の塩基を加えて、溶解させた後、激しく攪拌しながら2価のアルコール類と当量のモノマー溶液を加えることによって重合できる。この際、水は2価アルコール類1質量部に対して、1~1,000質量部、好ましくは2~500質量部の範囲で用いられる。モノマーを溶解させる溶剤としては、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トルエン、クロロベンゼン、1-クロロナフタレン等が有効である。反応温度は任意に設定でき、反応を促進するために、アンモニウム塩、スルホニウム塩等の相間移動触媒を用いることが効果的である。相間移動触媒は、モノマー1質量部に対して、0.1~10質量部、好ましくは0.2~5質量部の範囲で用いられる。

【 0 1 3 3 】

[3] A' が - O - R の場合

A' が - O - R の場合には、 $\text{HO} - (\text{Y} - \text{O})_m - \text{H}$ で示される2価アルコール類を過剰に加え、硫酸、リン酸等の無機酸、チタンアルコキシド、カルシウムおよびコバルト等の酢酸塩或いは炭酸塩、亜鉛等の酸化物を触媒に用いて加熱し、エステル交換により合成できる。尚、上記Yおよびmは、前記一般式(III-1)および(III-2)におけるYおよびmと同様である。

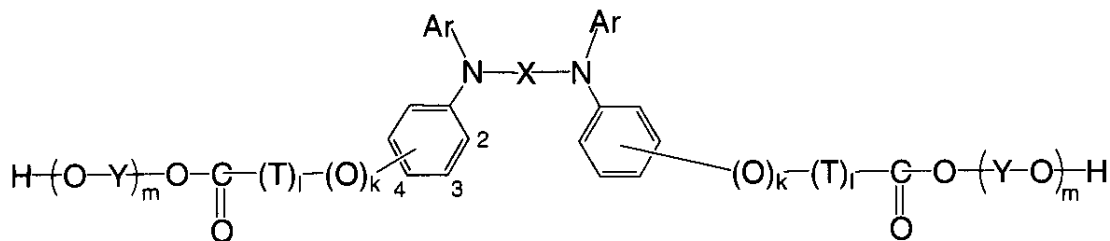
2価アルコール類はモノマー1質量部に対して、2~100質量部、好ましくは3~50質量部の範囲で用いられる。触媒は、モノマー1質量部に対して、1/1,000~1質量部、好ましくは1/100~1/2質量部の範囲で用いられる。反応は、反応温度200~300で行い、基-O-Rから基 $\text{HO} - (\text{Y} - \text{O})_m - \text{H}$ へのエステル交換終了後は基 $\text{HO} - (\text{Y} - \text{O})_m - \text{H}$ の脱離による重合反応を促進するため、減圧下で反応させることが好ましい。また、基 $\text{HO} - (\text{Y} - \text{O})_m - \text{H}$ と共沸可能な1-クロロナフタレン等の高沸点溶剤を用いて、減圧下で基 $\text{HO} - (\text{Y} - \text{O})_m - \text{H}$ を共沸で除きながら反応させることもできる。

【 0 1 3 4 】

また、一般式(III-1)および(III-2)で示される電荷輸送性ポリエステルは、次のようにして合成することができる。上記[1]~[3]のそれぞれの場合において、2価アルコール類を過剰に加えて反応させることによって下記構造式(VII-1)または(VII-2)で示される化合物を生成した後、これをモノマーとして用いて、上記[2]と同様の方法で、2価カルボン酸または2価カルボン酸ハロゲン化物等と反応させればよく、それによってポリマーを得ることができる。

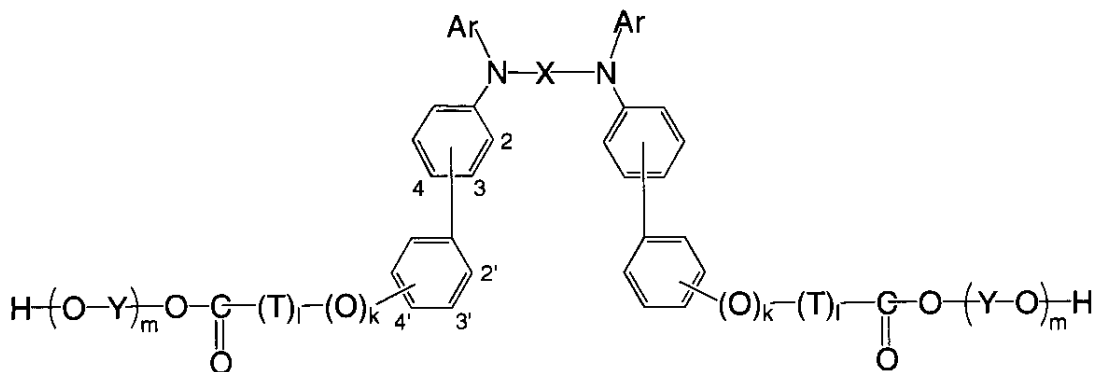
【 0 1 3 5 】

【化 1 4】



一般式(VII-1)

10



一般式(VII-2)

20

【0136】

〔一般式(VII-1)および(VII-2)中、Ar、X、T、l、kは前記一般式(I-1)および(I-2)におけるAr、X、T、l、kと同様であり、Y、mは前記(III-1)および(III-2)におけるY、mと同様である。〕

【0137】

- 有機電界発光素子 -

30

次いで、本発明の有機電界発光素子について詳述する。

本発明の有機電界発光素子は、少なくとも一方が透明または半透明である一对の電極と、それら電極間に挟持された一つまたは複数の有機化合物層より構成され、該有機化合物層の少なくとも一層に上記に説明したような電荷輸送性ポリエステルを少なくとも1種含有してなるものであればその層構成は特に限定されない。

【0138】

本発明の有機電界発光素子においては、有機化合物層が1つの場合は、有機化合物層は電荷輸送能を持つ発光層を意味し、該発光層が前記電荷輸送性ポリエステルを含有してなる。一方、有機化合物層が複数の場合(即ち、各層が異なる機能を有する機能分離型の場合)は、少なくともいずれか一層が発光層からなり、この発光層は電荷輸送能を持つ発光層であってもよい。この場合、前記発光層あるいは前記電荷輸送能を持つ発光層と、その他の層からなる層構成の具体例としては、下記(1)~(3)が挙げられる。

40

【0139】

- (1) 発光層と、電子輸送層および/または電子注入層と、から構成される層構成。
- (2) 正孔輸送層および/または正孔注入層と、発光層と、電子輸送層および/または電子注入層と、から構成される層構成。
- (3) 正孔輸送層および/または正孔注入層と、発光層と、から形成される層構成。

【0140】

これら層構成(1)~(3)の発光層および電荷輸送能を持つ発光層以外の層は、電荷輸送層や電荷注入層としての機能を有する。

50

【 0 1 4 1 】

なお、層構成 (1) ~ (3) のいずれの層構成においても、いずれが一層に前記電荷輸送性ポリエステルが含まれていればよい。

【 0 1 4 2 】

また、本発明の有機電界発光素子において、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、電子輸送層、電子注入層は、前記電荷輸送性ポリエステル以外の電荷輸送性化合物 (正孔輸送材料、電子輸送材料) を更に含んでもよい。このような電荷輸送性化合物の詳細については後述する。

【 0 1 4 3 】

以下、図面を参照しつつ、より詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるわけではない。

10

図 1 ~ 図 4 は、本発明の有機電界発光素子の層構成を説明するための模式的断面図であって、図 1、図 2、図 3 の場合は、有機化合物層が複数の場合の一例であり、図 4 の場合は、有機化合物層が 1 つの場合の例を示す。なお、図 1 ~ 図 4 において、同様の機能を有するものは同じ符号を付して説明する。

【 0 1 4 4 】

図 1 に示す有機電界発光素子は、透明絶縁体基板 1 上に、透明電極 2、発光層 4、電子輸送層および / または電子注入層 5 および背面電極 7 が順次積層されたもので、層構成 (1) に相当するものである。但し、符号 5 で示される層が、電子輸送層および電子注入層からなる場合には、発光層 4 の背面電極 7 側に、電子輸送層、電子注入層、背面電極 7 がこの順に積層される。

20

【 0 1 4 5 】

図 2 に示す有機電界発光素子は、透明絶縁体基板 1 上に、透明電極 2、正孔輸送層および / または正孔注入層 3、発光層 4、電子輸送層および / または電子注入層 5 および背面電極 7 が順次積層されたもので、層構成 (2) に相当するものである。但し、符号 3 で示される層が、正孔輸送層および正孔注入層からなる場合には、透明電極 2 の背面電極 7 側に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層 4 がこの順に積層される。また、符号 5 で示される層が、電子輸送層および電子注入層からなる場合には、発光層 4 の背面電極 7 側に、電子輸送層、電子注入層、背面電極 7 がこの順に積層される。

【 0 1 4 6 】

30

図 3 に示す有機電界発光素子は、透明絶縁体基板 1 上に、透明電極 2、正孔輸送層および / または正孔注入層 3、発光層 4 および背面電極 7 が順次積層されたもので、層構成 (3) に相当するものである。但し、符号 3 で示される層が、正孔輸送層および正孔注入層からなる場合には、透明電極 2 の背面電極 7 側に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層 4 がこの順に積層される。

【 0 1 4 7 】

図 4 に示す有機電界発光素子は、透明絶縁体基板 1 上に、透明電極 2、電荷輸送能を持つ発光層 6 および背面電極 7 が順次積層されたものである。

以下、各々を詳しく説明する。

【 0 1 4 8 】

40

本発明における前記電荷輸送性ポリエステルには、含有される有機化合物層の機能によって、正孔輸送能、電子輸送能のいずれの機能をも付与することができる。

例えば、前記電荷輸送性ポリエステルは、図 1 に示される有機電界発光素子の層構成の場合、発光層 4 および電子輸送層 5 のいずれに含有されてもよく、発光層 4 および電子輸送層 5 としていずれも作用することができる。また、図 2 に示される有機電界発光素子の層構成の場合、正孔輸送層 3、発光層 4 および電子輸送層 5 のいずれに含有されてもよく、正孔輸送層 3、発光層 4 および電子輸送層 5 としていずれも作用することができる。さらに、図 3 に示される有機電界発光素子の層構成の場合、正孔輸送層 3 および発光層 4 のいずれに含有されてもよく、正孔輸送層 3 および発光層 4 としていずれも作用することができる。また更には、図 4 に示される有機電界発光素子の層構成の場合、電荷輸送能を持

50

つ発光層 6 に含有し、電荷輸送能を持つ発光層 6 として作用することができる。

【 0 1 4 9 】

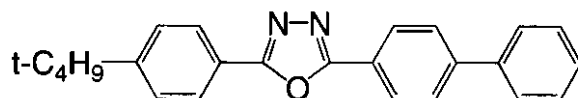
図 1 ~ 図 4 に示される有機電界発光素子の層構成の場合、透明絶縁体基板 1 は、発光を取り出すため透明なものが好ましく、ガラス、プラスチックフィルム等が用いられるがこれに限られるものではない。また、透明電極 2 は、透明絶縁体基板と同様に発光を取り出すための透明であって、且つ正孔の注入を行うため仕事関数の大きなものが好ましく、酸化スズインジウム (ITO)、酸化スズ (NESA)、酸化インジウム、酸化亜鉛等の酸化膜、および蒸着或いはスパッタされた金、白金、パラジウム等が用いられるが、これに限られるものではない。

【 0 1 5 0 】

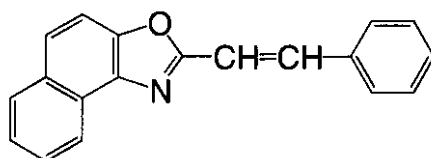
図 1 および図 2 に示される有機電界発光素子の層構成の場合、電子輸送層 5 は、目的に応じて機能 (電子輸送能) が付与された前記電荷輸送性ポリエステル単独で形成されていてもよいが、電気的特性をさらに改善する等の目的で、電子移動度を調節するために、電荷輸送性ポリエステル以外の電子輸送材料を 1 質量%ないし 50 質量%の範囲で分散混合して形成されていてもよい。このような電子輸送材料としては、好適にはオキサジアゾール誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、ジフェノキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体等が挙げられる。好適な具体例として、下記例示化合物 (VIII-1) ~ (VIII-3) が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、単独ではなく複数の電子輸送材料と組み合わせてもよい。なお、前記電荷輸送性ポリエステルを用いない場合、これら電子輸送材料を単独あるいは組み合わせで形成され

【 0 1 5 1 】

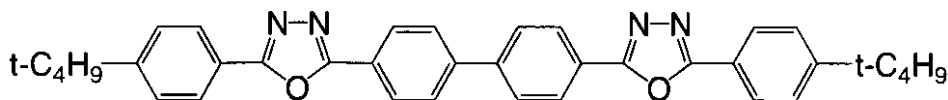
【 化 1 5 】



(VIII-1)



(VIII-2)



(VIII-3)

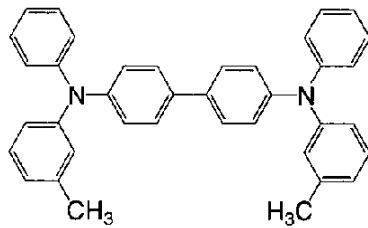
【 0 1 5 2 】

図 2 および図 3 に示される有機電界発光素子の層構成の場合、正孔輸送層 3 は、目的に応じて機能 (正孔輸送能) が付与された前記電荷輸送性ポリエステル単独で形成されていてもよいが、正孔移動度を調節するために電荷輸送性ポリエステル以外の正孔輸送材料を 1 質量%ないし 50 質量%の範囲で混合分散して形成されていてもよい。このような正孔

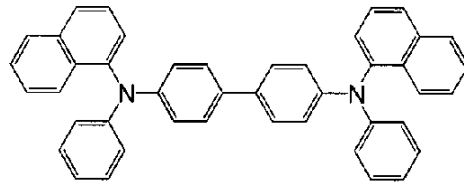
輸送材料としては、テトラフェニレンジアミン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、カルバゾール誘導、スチルベン誘導体、アリールヒドラゾン誘導体、ポルフィリン系化合物等が挙げられ、好適な具体例として下記例示化合物(IX-1)～(IX-9)が挙げられる。この中でも、電荷輸送性ポリエステルとの相溶性がよいことから、テトラフェニレンジアミン誘導体が好ましい。また、他の汎用の樹脂等との混合でもよい。なお、前記電荷輸送性ポリエステルを用いない場合は、これら電荷輸送性材料単独あるいは組み合わせて形成されることとなる。

【0153】

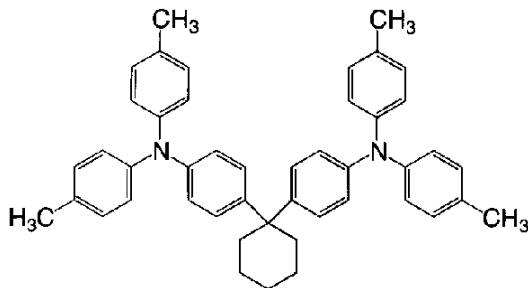
【化16】



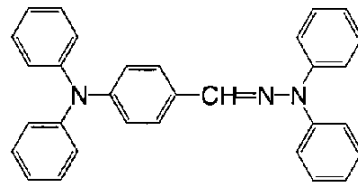
(IX-1)



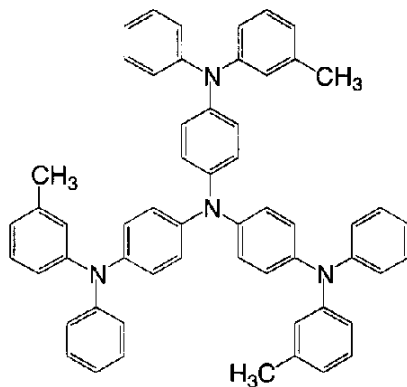
(IX-2)



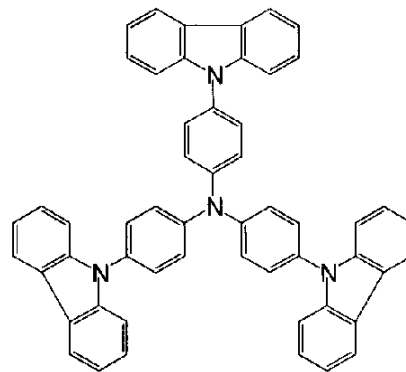
(IX-3)



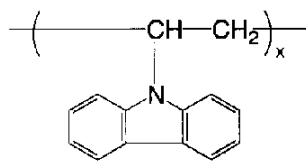
(IX-4)



(IX-5)



(IX-6)



(IX-7)

【0154】

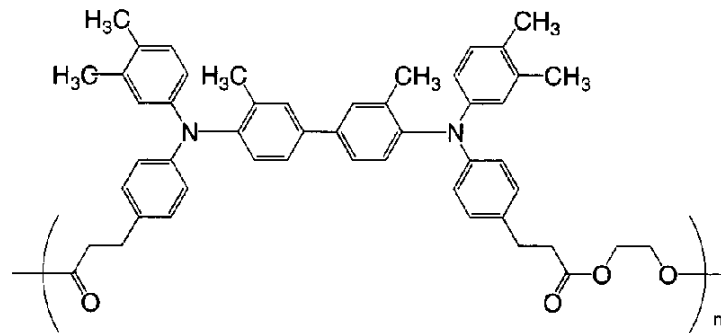
10

20

30

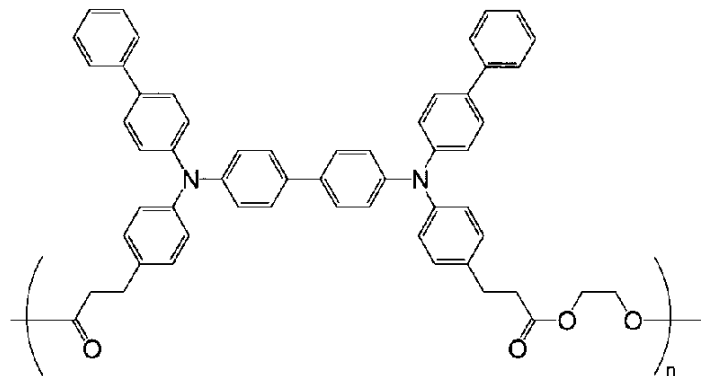
40

【化 17】



(IX-8)

10



(IX-9)

20

【0155】

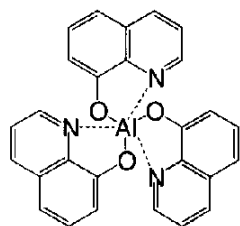
図1～図3に示される有機EL素子の層構成の場合、発光層4は、固体状態で高い蛍光量子収率を示す化合物が発光材料として用いられる。発光材料が有機低分子化合物の場合、真空蒸着法もしくは低分子と結着樹脂を含む溶液または分散液を塗布・乾燥することにより良好な薄膜形成が可能であることが条件である。また、高分子の場合、それ自身を含む溶液または分散液を塗布・乾燥することにより良好な薄膜形成が可能であることが条件である。好適には有機低分子の場合、キレート型有機金属錯体、多核・縮合芳香環化合物、ペリレン誘導体、クマリン誘導体、スチリルアアリーレン誘導体、シロール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサチアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙げられ、高分子の場合、ポリパラフェニレン誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリアセチレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等が挙げられる。好適な具体例として、下記の化合物(X-1)～(X-17)が用いられるが、これらに限定されたものではない。

30

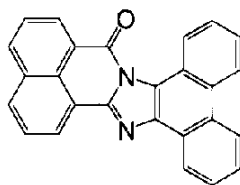
【0156】

40

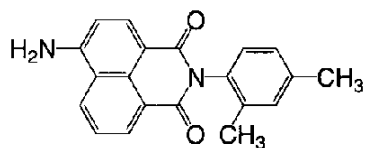
【化 1 8】



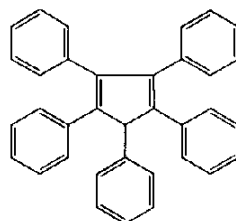
(X-1)



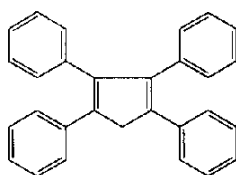
(X-2)



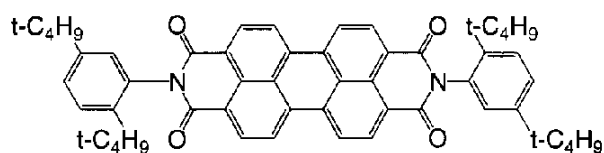
(X-3)



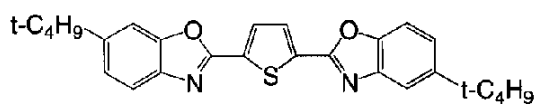
(X-4)



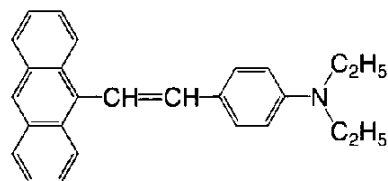
(X-5)



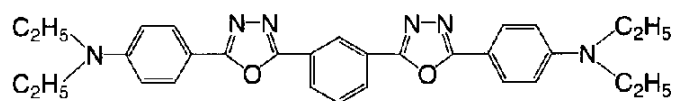
(X-6)



(X-7)



(X-8)



(X-9)

【 0 1 5 7】

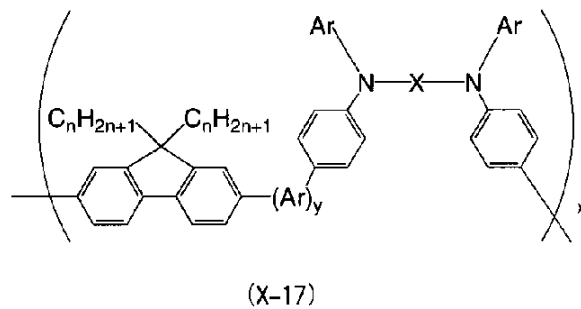
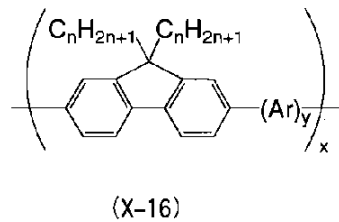
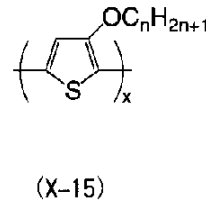
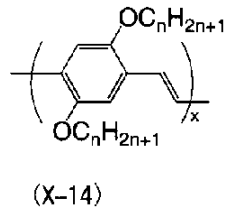
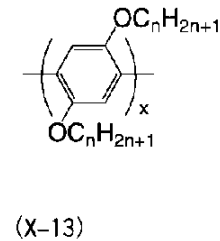
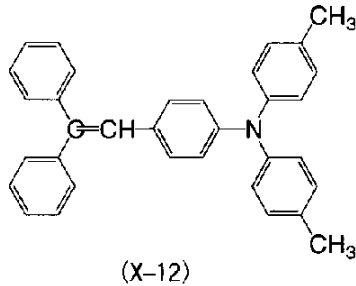
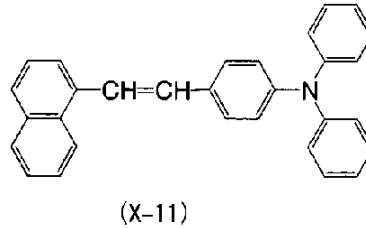
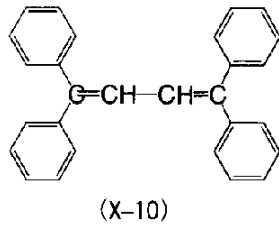
10

20

30

40

【化 19】



【0158】

〔構造式(X-13)～(X-17)中、nおよびxはそれぞれ独立に1以上の整数を表し、yは0または1を表す。また、式(X-16)および(X-17)中、Arは置換もしくは未置換の1価または2価の芳香族基を、Xは置換もしくは未置換の2価の芳香族基を表す。〕

【0159】

また、有機電界発光素子の耐久性向上あるいは発光効率向上を目的として、上記発光材料中にゲスト材料として発光材料と異なる色素化合物をドーピングしてもよい。真空蒸着によって発光層を形成する場合、共蒸着によってドーピングを行い、溶液または分散液を塗布・乾燥することで発光層を形成する場合、溶液または分散液中に混合することでドー

10

20

30

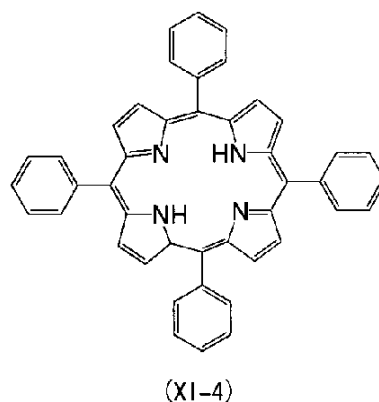
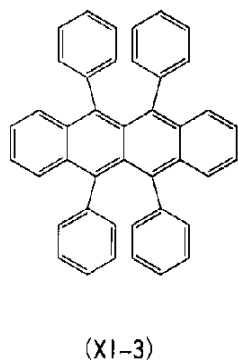
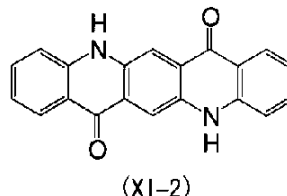
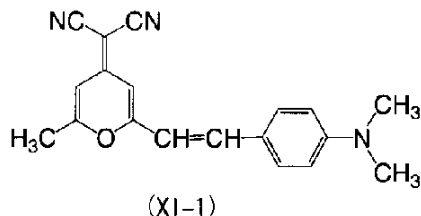
40

50

ピングを行う。発光層中における色素化合物のドーピングの割合としては0.001質量%～40質量%、好ましくは0.01質量%～10質量%である。このようなドーピングに用いられる色素化合物としては、発光材料との相容性が良く、かつ発光層の良好な薄膜形成を妨げない有機化合物が用いられ、好適にはDCM誘導体、キナクリドン誘導体、ルブレン誘導体、ポルフィリン系化合物等が挙げられる。好適な具体例として、下記の化合物(XI-1)～(XI-4)が用いられるが、これらに限定されたものではない。

【0160】

【化20】



【0161】

また、発光層4は、前記発光材料単独で形成されていても良いが、電気特性および発光特性をさらに改善する等の目的で、前記発光材料に前記電荷輸送性ポリエステルを1質量%ないし50質量%の範囲で混合・分散して形成させてもよい。もしくは前記発光性高分子中に、前記電荷輸送性ポリエステル以外の電荷輸送性材料を1質量%ないし50質量%の範囲で混合・分散して形成させてもよい。また、前記電荷輸送性ポリエステルが発光特性も兼ね備えたものである場合、発光材料として用いてもよく、その場合、電気特性および発光特性をさらに改善する等の目的で、前記発光材料に前記電荷輸送性ポリエステル以外の電荷輸送性材料を1質量%ないし50質量%の範囲で混合分散して形成させてもよい。

【0162】

図4に示される有機電界発光素子の層構成の場合、電荷輸送能を持つ発光層6は、目的に応じて機能(正孔輸送能、あるいは電子輸送能)が付与された前記電荷輸送性ポリエステル単独で形成されるか、該電荷輸送性ポリエステル以外の発光材料(好ましくは、前記発光材料(X-1)～(X-17)から選ばれる少なくとも1種を50質量%以下)を分散させた有機化合物層であるが、有機電界発光素子に注入される正孔と電子のバランスを調節するために前記電荷輸送性ポリエステル以外の電荷輸送材料を10質量%ないし50質量%分散させてもよい。このような電荷輸送材料としては、電子移動度を調節する場合、電子輸送材料としてオキサジアゾール誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、ジフェノキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、フルオレニデンメタン誘導体等が挙げられる。好適な具体例として、上記例示化合物(VIII-1)～(VIII-3)が挙げられる。

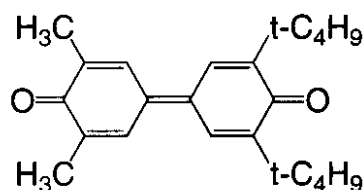
【0163】

また、前記電荷輸送性ポリエステルと強い相互作用を示さない有機化合物が用いられる

ことが好ましく、より好ましくは下記例示化合物 (XII) が用いられるが、これに限定されるものではない。

【 0 1 6 4 】

【 化 2 1 】



(XII)

10

【 0 1 6 5 】

同時に正孔移動度を調節する場合、正孔輸送材料として、好適にはテトラフェニレンジアミン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、カルバゾール誘導体、スチルベン誘導体、アリールヒドラゾン誘導体、ポルフィリン系化合物等、特に好適な具体例としては上記例示化合物 (IX - 1) ~ (IX - 9) が挙げられるが、電荷輸送性ポリエステルとの相溶性が良いことから、テトラフェニレンジアミン誘導体が好ましい。

20

【 0 1 6 6 】

図 1 ~ 図 4 に示される有機電界発光素子の層構成の場合、背面電極 7 には、真空蒸着可能で、電子注入を行うため仕事関数の小さな金属が一般に使用されるが、特に好ましくはマグネシウム、アルミニウム、銀、インジウムおよびこれらの合金、もしくはフッ化リチウムや酸化リチウム等の金属ハロゲン化合物や金属酸化物である。また、背面電極 7 上には、さらに素子の水分や酸素による劣化を防ぐために保護層を設けてもよい。具体的な保護層の材料としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Alなどの金属、MgO、SiO₂、TiO₂等の金属酸化物、ポリエチレン樹脂、ポリウレタ樹脂、ポリイミド樹脂等の樹脂が挙げられる。保護層の形成には、真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマ重合法、CVD法、コーティング法が適用できる。

30

【 0 1 6 7 】

これら図 1 から図 4 に示される有機電界発光素子は、まず透明電極 2 の上に各有機電界発光素子の層構成に応じた個々の層を順次形成することにより作製される。なお、正孔輸送層および / または正孔注入層 3、発光層 4、電子輸送層および / または電子注入層 5、或いは、電荷輸送能を持つ発光層 6 は、上記各材料を真空蒸着法、もしくは、適切な有機溶媒に溶解或いは分散し、得られた塗布液を用いて前記透明電極上にスピンコーティング法、キャスト法、ディップ法、インクジェット法等により形成される。尚、このうち、所望の画素の位置に必要な量だけのポリマー材料を塗布することができ、無駄になる材料が僅かであること、それに伴い地球環境にもやさしいこと、高精細なパターンニングが可能であること、大型パネル化が容易であること、印刷対象の自由度が大きいこと等の理由から、インクジェット法が特に好ましい。

40

【 0 1 6 8 】

また、正孔輸送層および / または正孔注入層 3、発光層 4、電子輸送層および / または電子注入層 5、並びに、電荷輸送能を持つ発光層 6 の膜厚は、各々 10 μm 以下、特に 0.001 ~ 5 μm の範囲であることが好ましい。上記各材料 (前記非共役系高分子、発光材料等) の分散状態は分子分散状態でも微結晶などの微粒子状態でも構わない。塗布液を用いた成膜法の場合、分子分散状態とするために分散溶媒は上記各材料の分散性および溶解性を考慮して選択する必要がある。微粒子状に分散するためには、ボールミル、サンドミル、ペイントシェイカー、アトライター、ホモジナイザー、超音波法等が利用できる。

また、最後に、図 1 および図 2 に示す有機電界発光素子の場合には、電子輸送層および

50

/または電子注入層5の上に背面電極7を真空蒸着法、スパッタリング法等により形成することにより本発明の有機電界発光素子が得られる。また、図3に示す有機電界発光素子の場合には、発光層4の上に、図3に示す有機電界発光素子の場合には、電荷輸送能を持つ発光層6の上に背面電極7を真空蒸着法、スパッタリング法等により形成することにより本発明の有機電界発光素子が得られる。

【0169】

本発明の有機電界発光素子は、一对の電極間に、例えば、4～20Vで、電流密度1～200mA/cm²の直流電圧を印加することによって発光させることができる。

【0170】

- 画像表示媒体 -

10

本発明の有機電界発光素子を用いた画像表示媒体について説明する。

本発明の有機電界発光素子は、マトリクス状および/またはセグメント状の形状に配置することができ、これにより画像表示媒体を形成することができる。有機電界発光素子をマトリクス状に配置する場合、電極のみをマトリクス状に配置する態様であってもよいし、電極および有機化合物層の両方をマトリクス状に配置する態様であってもよい。また、有機電界発光素子をセグメント状に配置する場合、電極のみをセグメント状に配置する態様であってもよいし、電極および有機化合物層の両方をセグメント状に配置する態様であってもよい。

マトリクス状またはセグメント状に配置される有機化合物層は、前記インクジェット法を用いることにより容易に形成することができる。

20

【実施例】

【0171】

以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、実施例中においては、「部」および「%」は質量基準である。

【0172】

〔合成例1 - 電荷輸送性ポリエステル(13)〕

まず、ジアミン29(下記モノマー(XIII))を以下の方法により合成した。

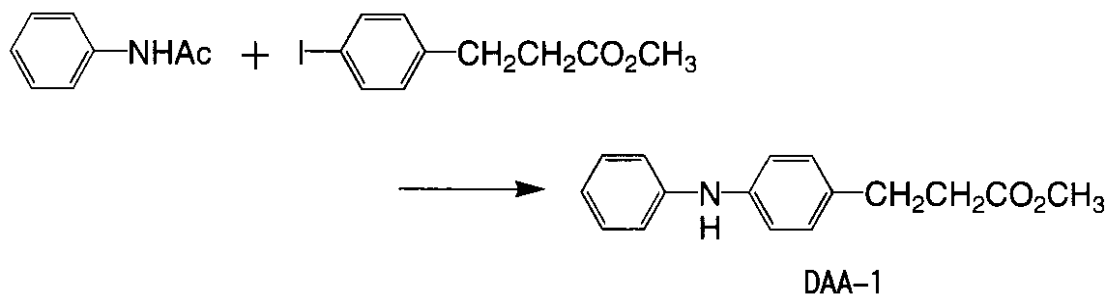
アセトアニリド25.0g、4-ヨードフェニルプロピオン酸メチル64.4g、炭酸カリウム38.3g、硫酸銅5水和物2.3g、n-トリデカン50mlを500mlの三口フラスコに入れ、窒素気流下、230℃で20時間加熱撈拌した。反応終了後、水酸化カリウム15.6gをエチレングリコール300mlに溶解したものを加え、窒素気流下で3.5時間加熱還流した後、室温まで冷却し、反応液を1Lの蒸留水に注ぎ、塩酸で中和し、結晶を析出させた。結晶を吸引ろ過によりろ取し、十分に水洗した後、1Lのフラスコに移した。これに、トルエン500mlを加え、加熱還流し、共沸により水を除去した後、濃硫酸1.5mlのメタノール300ml溶液を加え、窒素気流下で5時間加熱還流した。反応後、トルエンで抽出し、有機層を蒸留水で十分に洗浄した。次いで、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、溶剤を減圧下留去し、ヘキサンから再結晶することによりDAA-1を36.5g得た。

30

【0173】

【化22】

40



50

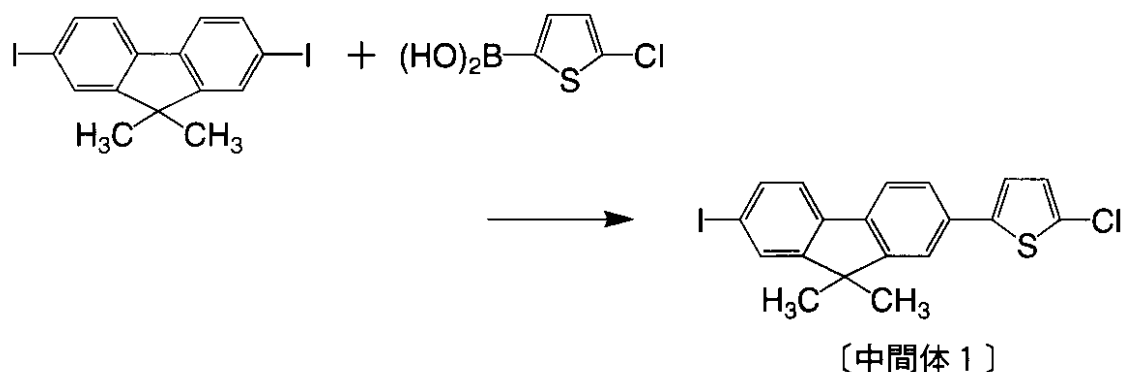
【 0 1 7 4 】

テトラキス(トリフェニル)ホスフィンパラジウム 0.4 g、トルエン 15 ml、2,7-ジヨード-9,9-ジメチルフルオレン 5 g、炭酸水素ナトリウム水溶液 6 ml、5-クロロチオフェン-2-ボロン酸 2 g、エタノール 5 ml を 100 ml の三口ナスフラスコに入れ、窒素雰囲気下、4 時間攪拌還流した。反応終了後、室温まで冷却し、水層と有機層を分液し、有機層を飽和食塩水で洗浄した。減圧下、溶剤を留去し、粗生成物を得た。これをヘキサンを用いて、シリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、〔中間体 1〕を 1.1 g 得た。

【 0 1 7 5 】

【化 2 3】

10



20

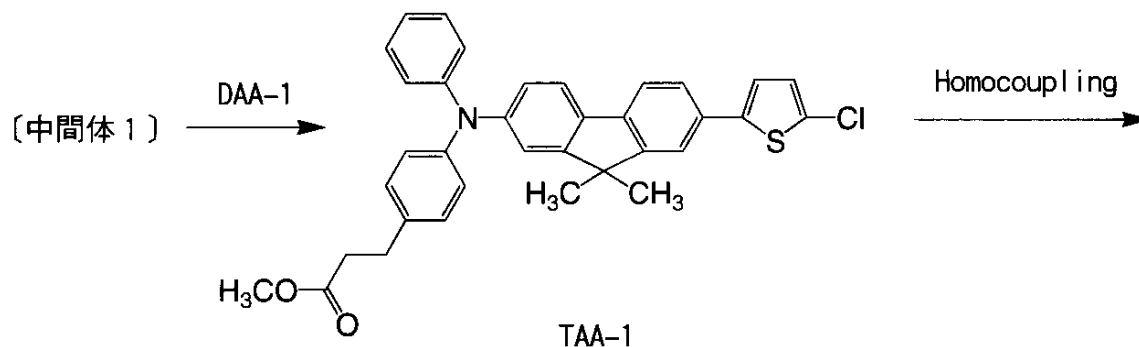
【 0 1 7 6 】

DAA-1 0.8 g、〔中間体 1〕 1.1 g、炭酸カリウム 0.6 g、硫酸銅 5 水和物 0.1 g、o-ジクロロベンゼン 2 ml を 25 ml の三口フラスコに入れ、窒素気流下、180 で 15 時間加熱攪拌した。反応終了後、100 まで冷却し、トルエンに溶解させ、不溶物を熱時セライトろ過し、ろ液を酢酸エチル/ヘキサンを用いてシリカゲルクロマトグラフィーにて精製した。それにより TAA-1 を 1.1 g 得た。

【 0 1 7 7 】

【化 2 4】

30



40

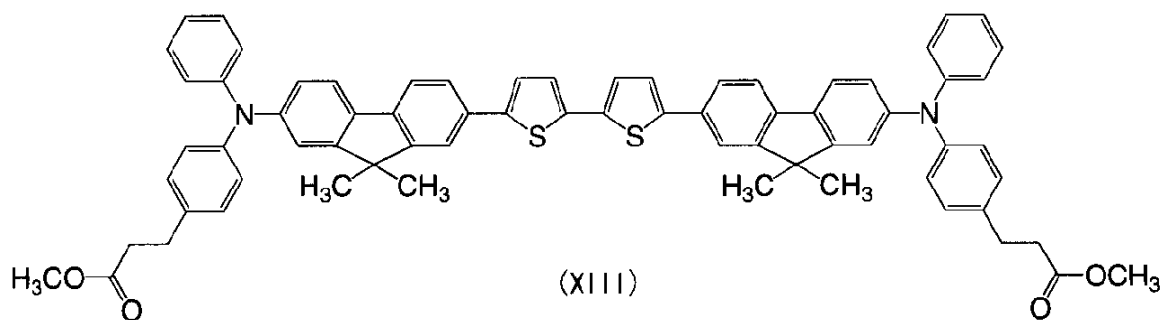
【 0 1 7 8 】

塩化ニッケル 0.3 g、トリフェニルホスフィン 2.1 g、無水 DMF 4 ml を 25 ml 三口フラスコに入れ、50 に加温し、亜鉛 0.1 g を加え、50 で 1 時間攪拌した。次いで、TAA-1 1.0 g、無水 DMF 3 ml を加え、さらに 2.5 時間攪拌した。反応終了後、水 80 ml 中に入れ、水層と有機層に分液し、有機層を洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下、溶剤を留去し、粗生成物を得た。これを酢酸エチル/ヘキサンを用いて、シリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、ジアミン 29 を 0.6 g (収率 66%) 得た。

50

【 0 1 7 9 】

【 化 2 5 】



10

【 0 1 8 0 】

次いで、ジアミン 29 (上記モノマー (XIII)) 1.0 g、エチレングリコール 10.0 ml およびテトラブトキシチタン 0.02 g を 50 ml の三口ナスフラスコに入れ、窒素気流下、200℃ で 6.5 時間加熱撹拌した。原料のジアミン 29 (上記モノマー (XIII)) が消費されたことを TLC により確認した後、0.5 mmHg に減圧してエチレングリコールを留去しながら 210℃ に加熱し、4 時間反応を続けた。その後、室温まで冷却し、モノクロロベンゼン 50 ml に溶解し、不溶物を 0.5 μm のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルターにてろ過し、ろ液をメタノール 500 ml を撹拌している中に滴下し、ポリマーを析出させた。得られたポリマーをろ過し、十分にメタノールで洗浄した後、乾燥させ、1.1 g の前記電荷輸送性ポリエステル (13) を得た。分子量を GPC ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) にて測定したところ、 $M_w = 1.03 \times 10^5$ (スチレン換算)、 $M_n / M_w = 2.35$ であり、モノマーの分子量から求めた重合度 p は約 97 であった。

20

【 0 1 8 1 】

〔 合成例 2 - 電荷輸送性ポリエステル (52) 〕

まず、ジアミン 141 (下記モノマー (XIV)) を以下の方法により合成した。

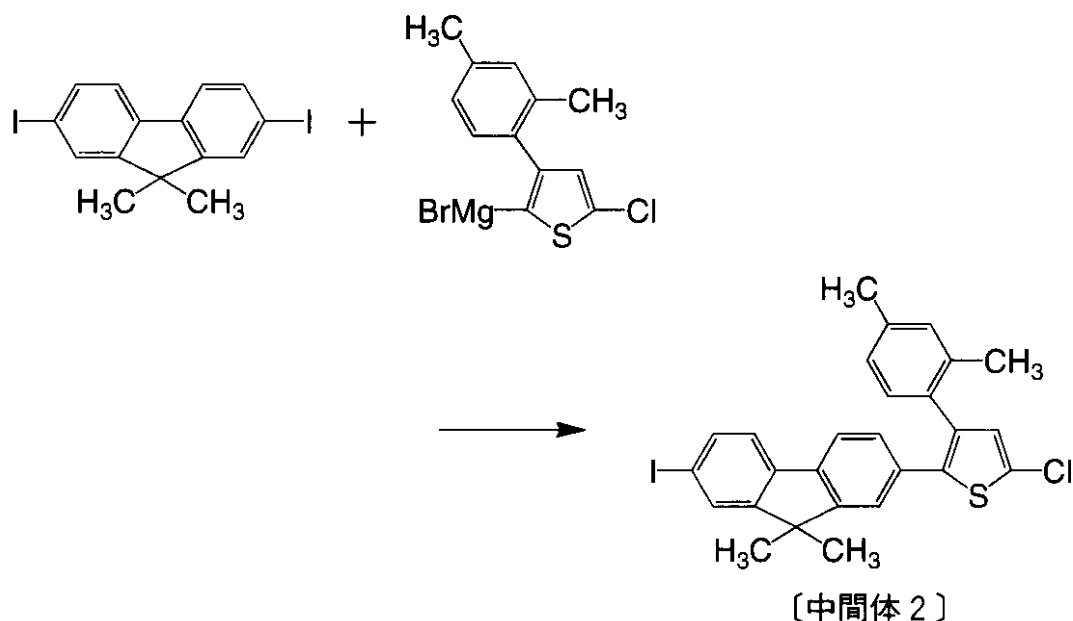
マグネシウム 0.2 g を 50 ml の三口フラスコに入れ、バーナーで焼き、室温まで冷却した。これにエーテル 2 ml、5-クロロ-2-ヨード-3-(2,4-ジメチルフェニル)チオフェン 3.1 g、エーテル 8 ml を入れ、15 分間加熱還流した。マグネシウムが消費されたのを確認した後、室温まで冷却し、グリニャール試薬を調製した。一方、 $Pd(dppf)Cl_2$ 0.1 g、2,7-ジヨード-9,9-ジメチルフルオレン 3.6 g、トルエン 20 ml を 100 ml 三口フラスコに入れ、これにグリニャール試薬を滴下した。滴下終了後、室温にて 6 時間撹拌した。反応終了後、塩酸を用いて酸性溶液とし、水層と有機層に分離した。有機層を蒸留水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下、溶剤を留去し、粗生成物を得た。粗生成物をヘキサンを用いて、シリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、〔中間体 2〕を 1.1 g 得た。

30

【 0 1 8 2 】

40

【化 2 6】

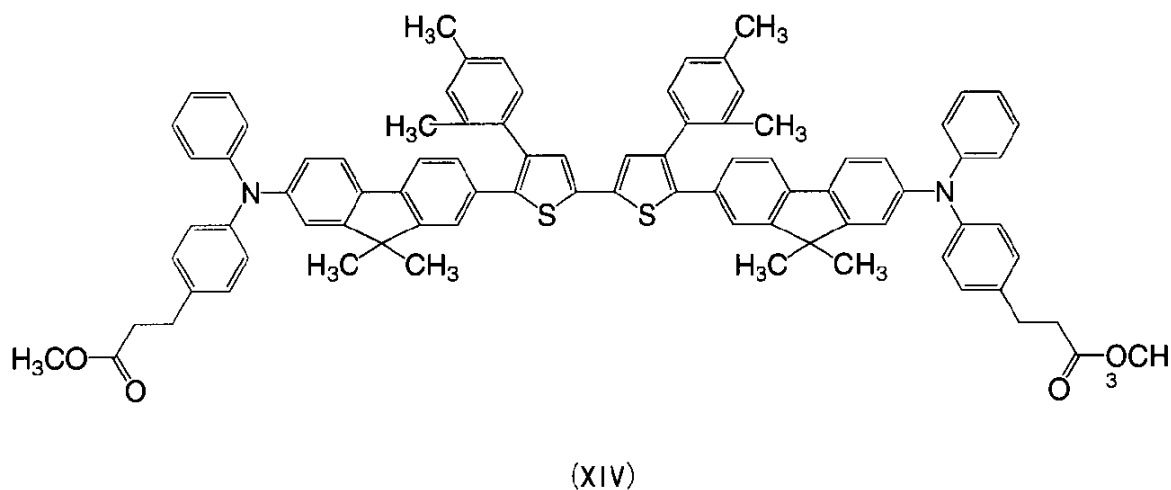


【 0 1 8 3 】

次いで、前記合成例 1 において〔中間体 1〕の代わりに上記〔中間体 2〕を用いた以外は同様にして、前記合成例 1 で合成した D A A - 1 とカップリング反応を実施し、T A A - 2 を合成した。この T A A - 2 を用いて、前記合成例 1 と同様にして、ホモカップリングを実施し、ジアミン 1 4 1 を合成した。

【 0 1 8 4 】

【化 2 7】



【 0 1 8 5 】

次いで、ジアミン 141（上記モノマー（XIV））1.0 g、エチレングリコール 10.0 ml およびテトラブトキシチタン 0.02 g を 50 ml の三口ナスフラスコに入れ、窒素気流下 200℃ で 8 時間加熱攪拌した。原料のジアミン 141（上記モノマー（XIV））が消費されたことを TLC により確認した後、0.5 mmHg に減圧してエチレングリコールを留去しながら 210℃ に加熱し、5 時間反応を続けた。その後、室温まで冷却し、モノクロロベンゼン 50 ml に溶解し、不溶物を 0.5 μm の PTFE フィルターに

てろ過し、ろ液をメタノール 500 ml を攪拌している中に滴下し、ポリマーを析出させた。得られたポリマーをろ過し、十分にメタノールで洗浄した後、乾燥させ、0.8 g の前記電荷輸送性ポリエステル (52) を得た。分子量を GPC にて測定したところ、 $M_w = 1.05 \times 10^5$ (スチレン換算)、 $M_w / M_n = 2.89$ であり、モノマーの分子量から求めた重合度 p は約 69 であった。

【0186】

〔合成例 3 - 電荷輸送性ポリエステル (57) 〕

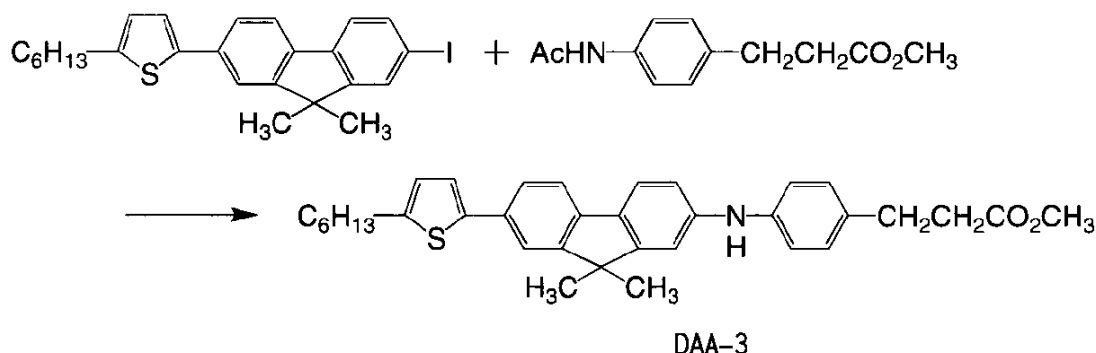
まず、ジアミン 147 (下記モノマー (XV)) を以下の方法により合成した。

まず、前記合成例 2 と同様にして、〔中間体 2〕を合成した。

2-ヘキシル-5-(2-ヨード-9,9-ジメチルフルオレニル)チオフェン 2.2 g、アセトアミドフェニルプロピオン酸メチルエステル 0.9 g、炭酸カリウム 0.9 g、硫酸銅 5 水和物 0.1 g、o-ジクロロベンゼン 3 ml を 50 ml 三口フラスコに入れ、窒素気流下で 16 時間加熱還流した。反応終了後、室温まで冷却し、トルエン 100 ml に溶解させ、不溶物をろ過し、そのろ液を酢酸エチル/ヘキサン混合液を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。それにより DAA-3 を 1.9 g 得た。

【0187】

【化 28】

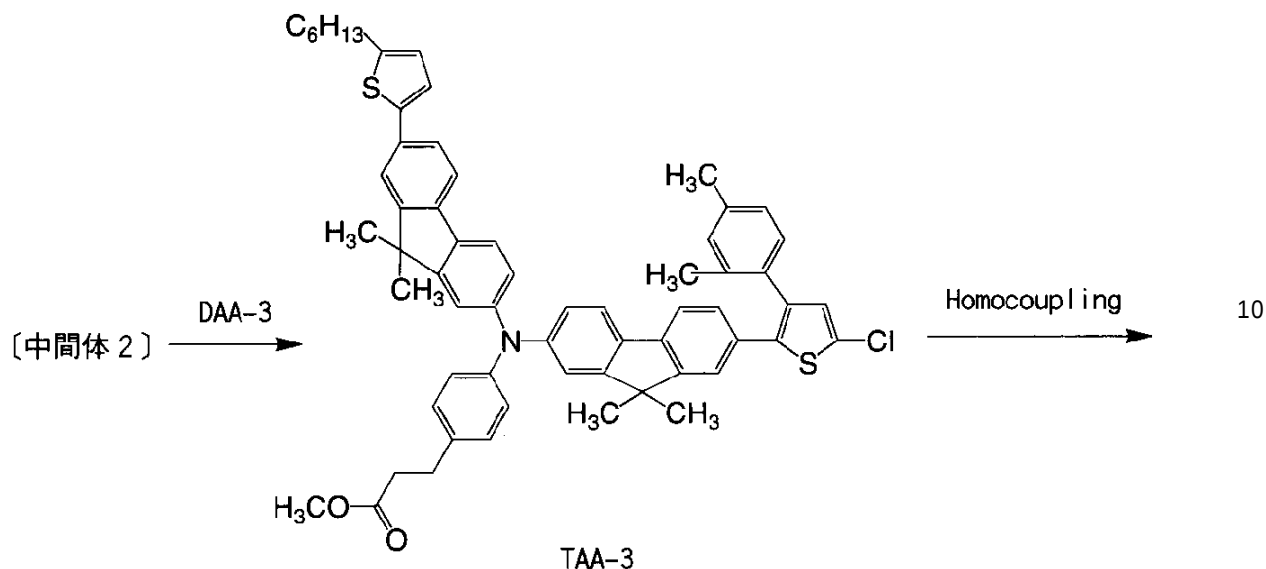


【0188】

DAA-3 0.9 g、〔中間体 2〕1.1 g、炭酸カリウム 0.4 g、硫酸銅 5 水和物 0.1 g、o-ジクロロベンゼン 3 ml を 50 ml の三口フラスコに入れ、窒素気流下、180 °C で 24 時間加熱攪拌した。反応終了後、100 °C まで冷却し、トルエン 100 ml に溶解させ、不溶物を熱時セライトろ過し、ろ液を酢酸エチル/ヘキサン混合液を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製した。それにより TAA-3 を 1.2 g 得た。

【0189】

【化29】

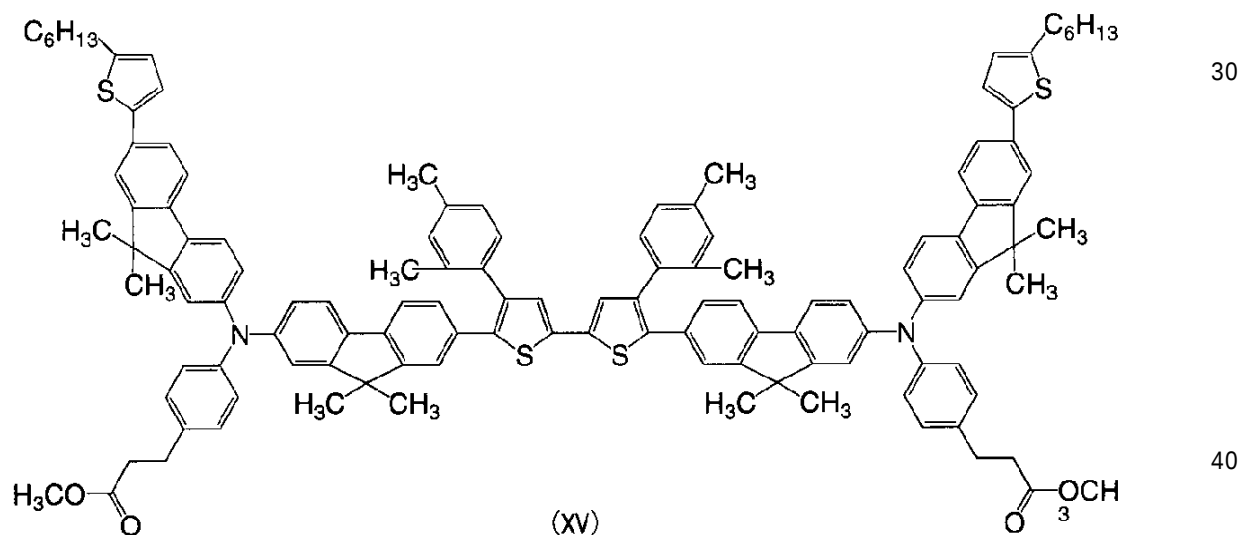


【0190】

塩化ニッケル0.2g、トリフェニルホスフィン1.1g、無水DMF5mlを25ml三口フラスコに入れ、50℃に加熱し、亜鉛0.1gを加え、50℃で1時間撹拌した。次いで、TAA-3 0.7gを加え、さらに2.5時間撹拌した。反応終了後、水50ml中にあけ、析出した固体を吸引ろ過により取り出し、粗生成物を得た。これを酢酸エチル/ヘキサン混合溶液を用いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、ジアミン147を0.6g(収率85%)得た。

【0191】

【化30】



【0192】

次いで、ジアミン147(前記モノマー(XV))を1.0g、エチレングリコール10.0mlおよびテトラブトキシタン0.02gを50mlの三口ナスフラスコに入れ、窒素気流下、200℃で7時間加熱撹拌した。原料のジアミン147(前記モノマー(XV))が消費されたことを確認した後、0.5mmHgに減圧してエチレングリコールを除去しながら200℃に加熱し、4時間反応を続けた。その後、室温まで冷却し、モノクロロベンゼン50mlに溶解し、不溶物を0.5μmのPTFEフィルターにてろ過し、ろ

液をメタノール 500 ml を攪拌している中に滴下し、ポリマーを析出させた。得られたポリマーをろ過し、十分にメタノールで洗浄した後、乾燥させ、0.9 g の前記電荷輸送性ポリエステル (57) を得た。分子量を GPC にて測定したところ、 $M_w = 8.73 \times 10^4$ (スチレン換算)、 $M_w / M_n = 2.95$ であり、モノマーの分子量から求めた重合度 p は約 69 であった。

【0193】

〔合成例 4 - 電荷輸送性ポリエステル (27) 〕

まず、ジアミン 70 (下記モノマー (XVI)) を以下の方法により合成した。

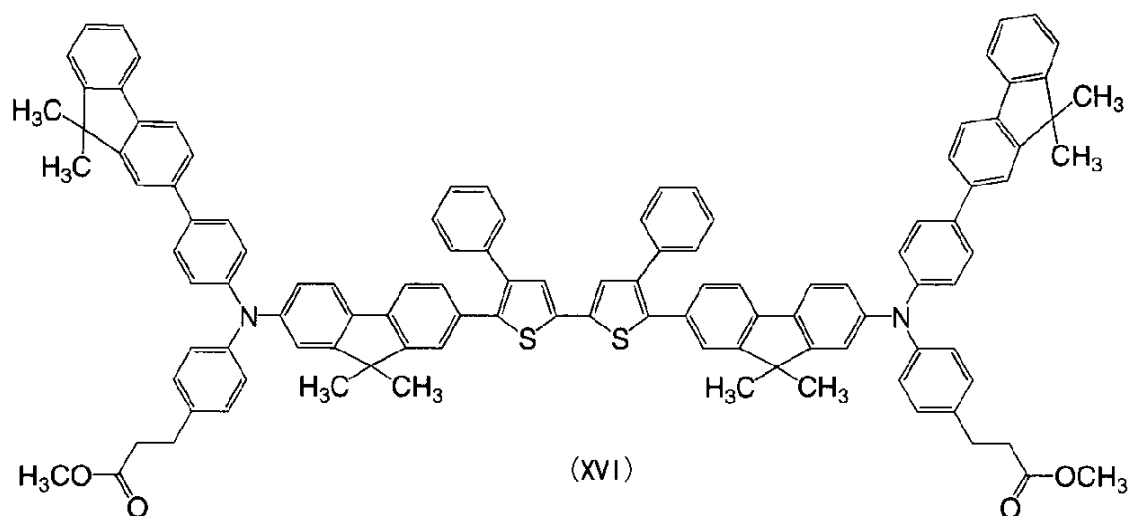
マグネシウム 0.2 g を 50 ml の三口フラスコに入れ、バーナーで焼き、室温まで冷却した。これにエーテル 2 ml、5 - クロロ - 2 - ヨード - 3 - (2, 4 - ジメチルフェニル) チオフェン 3.0 g を入れ、15 分間加熱還流した。マグネシウムが消費されたのを確認した後、室温まで冷却し、グリニャール試薬を調製した。

次いで、 $Pd(dppf)Cl_2$ 0.1 g、2, 7 - ジヨード - 9, 9 - ジメチルフルオレン 3.6 g、トルエン 20 ml を 100 ml 三口フラスコに入れ、グリニャール試薬を滴下した。滴下終了後、室温にて 6.5 時間攪拌した。反応終了後、塩酸を用いて酸性溶液とし、水層と有機層に分離した。有機層を蒸留水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下、溶剤を留去し、粗生成物を得た。粗生成物をヘキサンを用いて、シリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、〔中間体 4 〕を 1.3 g 得た。

次いで、前記合成例 2 において〔中間体 2 〕の代わりに上記〔中間体 4 〕を用いた以外は同様にして、ジアミン 70 を合成した。

【0194】

【化 31】



【0195】

次いで、ジアミン 70 (前記モノマー (XVI)) 1.0 g、エチレングリコール 10.0 ml およびテトラブトキシチタン 0.02 g を 50 ml の三口ナスフラスコに入れ、窒素気流下、200 °C で 5 時間加熱攪拌した。ジアミン 70 (前記モノマー (XVI)) が消費されたことを確認した後、0.5 mmHg に減圧してエチレングリコールを留去しながら 210 °C に加熱し、4 時間反応を続けた。その後、室温まで冷却し、モノクロロベンゼン 50 ml に溶解し、不溶物を 0.5 μm の PTFE フィルターにてろ過し、ろ液をメタノール 500 ml を攪拌している中に滴下し、ポリマーを析出させた。得られたポリマーをろ過し、十分にメタノールで洗浄した後、乾燥させ、1.0 g の前記電荷輸送性ポリエステル (27) を得た。分子量を GPC にて測定したところ、 $M_w = 1.27 \times 10^5$ (スチレン換算)、 $M_w / M_n = 2.52$ であり、モノマーの分子量から求めた重合度 p は約 80 であった。

【 0 1 9 6 】

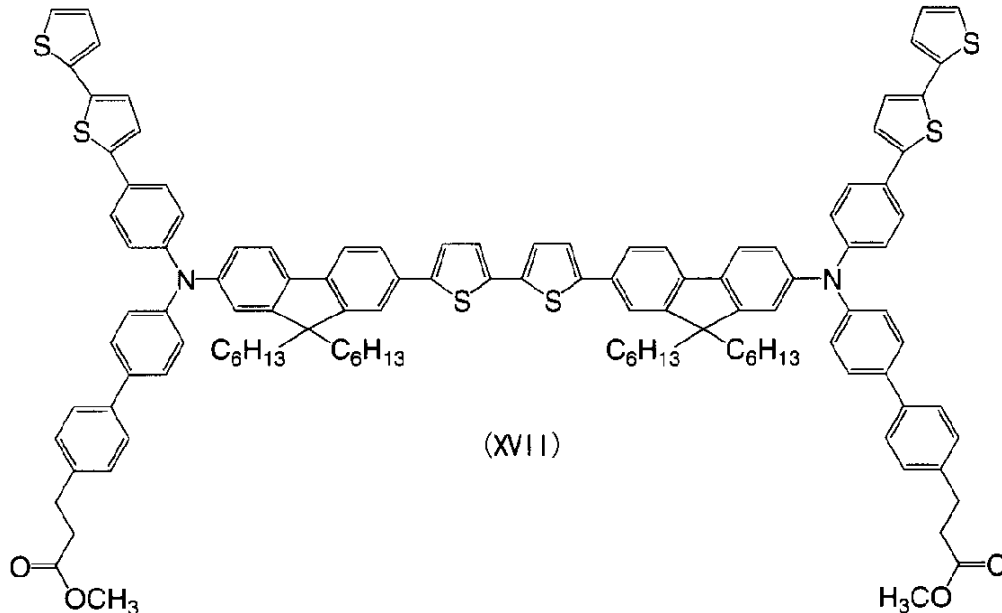
〔合成例 5 - 電荷輸送性ポリエステル (7 1) 〕

まず、ジアミン 2 7 1 (下記モノマー (XVII)) を以下の方法により合成した。

アセトアニリドの代わりに、4 - ビチエニルアセトアニリドを用い、且つ 2 , 7 - ジヨード - 9 , 9 - ジメチルフルオレンの代わりに、2 , 7 - ジヨード - 9 , 9 - ジヘキシルフルオレンを用いた以外は、合成例 1 と同様にしてジアミン 2 7 1 を合成した。

【 0 1 9 7 】

【化 3 2 】



【 0 1 9 8 】

次いで、ジアミン 2 7 1 (前記モノマー (XVII)) 1 . 0 g、エチレングリコール 1 0 . 0 m l およびテトラブトキシチタン 0 . 0 2 g を 5 0 m l の三口ナスフラスコに入れ、窒素気流下、2 0 0 ° で 6 時間加熱撹拌した。ジアミン 2 7 1 (前記モノマー (XVII)) が消費されたことを確認した後、0 . 5 m m H g に減圧してエチレングリコールを留去しながら 2 1 0 ° に加熱し、4 時間反応を続けた。その後、室温まで冷却し、モノクロロベンゼン 5 0 m l に溶解し、不溶物を 0 . 5 μ m の P T F E フィルターにてろ過し、ろ液をメタノール 5 0 0 m l を撹拌している中に滴下し、ポリマーを析出させた。得られたポリマーをろ過し、十分にメタノールで洗浄した後、乾燥させ、1 . 0 g の前記電荷輸送性ポリエステル (7 1) を得た。分子量を G P C にて測定したところ、 $M_w = 1 . 0 9 \times 10^5$ (スチレン換算)、 $M_w / M_n = 2 . 9 9$ であり、モノマーの分子量から求めた重合度 p は約 6 0 であった。

【 0 1 9 9 】

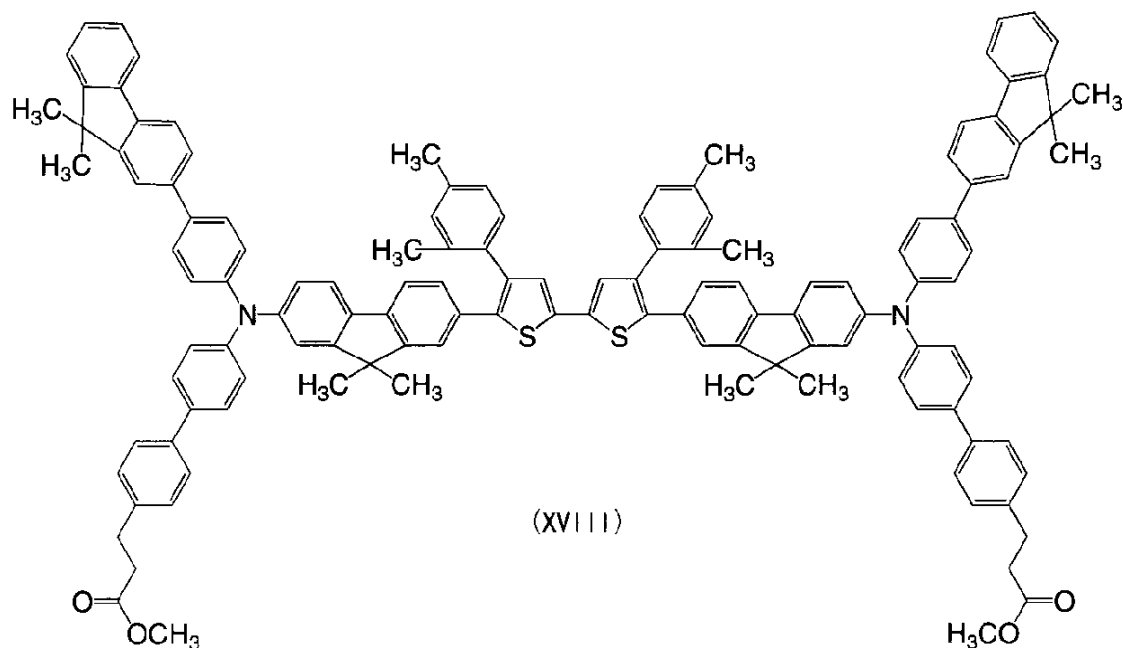
〔合成例 6 - 電荷輸送性ポリエステル (7 5) 〕

まず、ジアミン 3 4 0 (下記モノマー (XVIII)) を以下の方法により合成した。

アセトアニリドの代わりに、4 - (9 , 9 - ジメチルフルオレニル) アセトアニリドを用いた以外は、合成例 1 と同様にして D A A - 4 を合成した。次いで、D A A - 1 の代わりに、上記 D A A - 4 を用いた以外は、合成例 2 と同様にしてジアミン 3 4 0 を合成した。

【 0 2 0 0 】

【化 3 3】



10

20

【0201】

次いで、ジアミン340（前記モノマー（XVIII））1.0 g、エチレングリコール 10.0 ml およびテトラブトキシチタン 0.02 g を 50 ml の三口ナスフラスコに入れ、窒素気流下、200℃で6時間加熱攪拌した。ジアミン340（前記モノマー（XVIII））が消費されたことを確認した後、0.5 mmHg に減圧してエチレングリコールを留去しながら210℃に加熱し、4時間反応を続けた。その後、室温まで冷却し、モノクロロベンゼン 50 ml に溶解し、不溶物を 0.5 μm の PTFE フィルターにてろ過し、ろ液をメタノール 500 ml を攪拌している中に滴下し、ポリマーを析出させた。得られたポリマーをろ過し、十分にメタノールで洗浄した後、乾燥させ、1.0 g の前記電荷輸送性ポリエステル（75）を得た。分子量をGPCにて測定したところ、 $M_w = 1.29 \times 10^5$ （スチレン換算）、 $M_w / M_n = 2.88$ であり、モノマーの分子量から求めた重合度 p は約 72 であった。

30

【0202】

次に、上記方法で合成された電荷輸送性ポリエステルを使用し、以下のようにして素子を作製した。

【0203】

〔実施例1〕

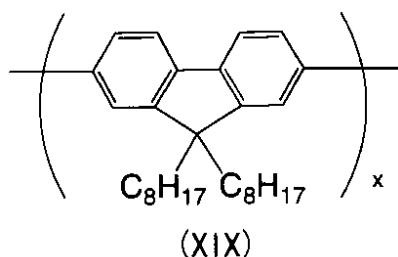
2 mm 幅の短冊型ITO電極をエッチングにより形成したガラス基板を、中性洗剤、超純水、アセトン（電子工業用、関東化学製）、および2-プロパノール（電子工業用、関東化学製）で順に超音波を各5分間加えて洗浄を行い、乾燥後、発光材料として発光性高分子（下記化合物（XIX）、ポリフルオレン系）（ $M_w = 10^5$ ）を5%クロロベンゼン溶液として調整し、0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルターでろ過した後に、スピンコート法により塗布して膜厚 0.03 μm の発光層を形成した。さらに、十分乾燥させた後、電子輸送材料として、上記合成例1で合成した電荷輸送性ポリエステル（13）を5%ジクロロエタン溶液として調整し、0.1 μm の PTFE フィルターでろ過した後に、発光層上にスピンコート法により塗布し、膜厚 0.03 μm の電子輸送層を形成した。最後にMg-Ag合金を共蒸着により蒸着して2 mm 幅、0.15 μm 厚の背面電極をITO電極と交差するように形成した。形成された有機EL素子の有効面積は 0.04 cm² であった。

40

【0204】

50

【化 3 4】



【 0 2 0 5 】

〔 実施例 2 〕

実施例 1 と同様にして超音波洗浄後、乾燥させた 2 mm 幅の短冊型 I T O 電極をエッチングにより形成したガラス基板の上に、正孔輸送性材料として電荷輸送性高分子（前記化合物（IX - 9）、ポリエステル系）（ $M_w = 10^5$ ）を 5 % クロロベンゼン溶液として調整し、0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルターでろ過した後に、バッファ層上にスピンコート法により塗布して膜厚 0.03 μm の正孔輸送層を形成した。十分乾燥させた後、発光材料として、昇華精製した Alq3（前記化合物（X - 1））をタングステンボードに入れ、真空蒸着法により蒸着して、正孔輸送層上に膜厚 0.05 μm の発光層を形成した。この時の真空度は 10^{-5} Torr、ボード温度は 300 であった。さらに、電子輸送材料として、上記合成例 2 で合成した電荷輸送性ポリエステル（52）を 5 % ジクロロエタン溶液として調整し、0.1 μm の PTFE フィルターでろ過した後に、発光層上にスピンコート法により塗布し、膜厚 0.03 μm の電子輸送層を形成した。最後に Mg - Ag 合金を共蒸着により蒸着して 2 mm 幅、0.15 μm 厚の背面電極を I T O 電極と交差するように形成した。形成された有機 EL 素子の有効面積は 0.04 cm^2 であった。

【 0 2 0 6 】

〔 実施例 3 〕

発光材料として、発光性高分子（前記化合物（XIX）、ポリフルオレン系）（ $M_w = 10^5$ ）を 5 % クロロベンゼン溶液として調整し、0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルターでろ過した後に、スピンコート法により塗布して膜厚 0.03 μm の発光層を形成した以外は、実施例 2 と同様にして有機 EL 素子を形成した。

【 0 2 0 7 】

〔 実施例 4 〕

正孔輸送材料として合成例 3 で合成した電荷輸送性ポリエステル（57）を 5 % クロロベンゼン溶液として調整し、0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルターでろ過した後に、バッファ層上にスピンコート法により塗布し、膜厚 0.01 μm の正孔輸送層を形成した以外は、実施例 3 と同様にして有機 EL 素子を形成した。

【 0 2 0 8 】

〔 実施例 5 〕

実施例 1 と同様にして超音波洗浄後、乾燥させた 2 mm 幅の短冊型 I T O 電極をエッチングにより形成したガラス基板の上に、正孔輸送材料として合成例 3 で合成した電荷輸送性ポリエステル（57）を 5 % クロロベンゼン溶液として調整し、0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルターでろ過した後に、バッファ層上にスピンコート法により塗布して膜厚 0.01 μm の正孔輸送層を形成した。十分乾燥させた後、発光材料として、昇華精製した Alq3（前記化合物（X - 1））をタングステンボードに入れ、真空蒸着法により蒸着して、正孔輸送層上に膜厚 0.05 μm の発光層を形成した。この時の真空度は 10^{-5} Torr、ボード温度は 300 であった。最後に Mg - Ag 合金を共蒸着により蒸着して 2 mm 幅、0.15 μm 厚の背面電極を I T O 電極と交差するように形成した。形成された有機 EL 素子の有効面積は 0.04 cm^2 であった。

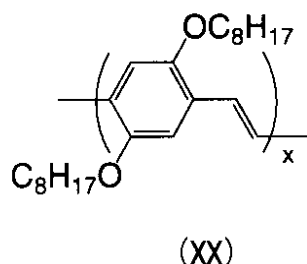
【 0 2 0 9 】

〔 実施例 6 〕

発光材料として、発光性高分子（下記化合物（XX）、PPV系）（ M_w 10^5 ）を5%クロロベンゼン溶液として調整し、 $0.1\ \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルターでろ過した後に、スピンコート法により塗布して膜厚 $0.03\ \mu\text{m}$ の発光層を形成した以外は、実施例5と同様にして有機EL素子を形成した。

【 0 2 1 0 】

【 化 3 5 】



10

【 0 2 1 1 】

〔 実施例 7 〕

実施例1と同様にして超音波洗浄後、乾燥させた2mm幅の短冊型ITO電極をエッチングにより形成したガラス基板上に、電荷輸送材料として合成例4で合成した電荷輸送ポリエステル（27）を0.5部と、発光性高分子（前記化合物（XX）、PPV系）（ M_w 10^5 ）を0.1部混合し、10%クロロベンゼン溶液として調整し、 $0.1\ \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルターでろ過し、スピンコート法により塗布して膜厚 $0.05\ \mu\text{m}$ の電荷輸送能を有する発光層を形成した。最後にMg-Ag合金を共蒸着により蒸着して2mm幅、 $0.15\ \mu\text{m}$ 厚の背面電極をITO電極と交差するように形成した。形成された有機EL素子の有効面積は $0.04\ \text{cm}^2$ であった。

20

【 0 2 1 2 】

〔 実施例 8 〕

実施例1と同様にして超音波洗浄後、乾燥させた2mm幅の短冊型ITO電極をエッチングにより形成したガラス基板上に、電荷輸送材料として合成例5で合成した電荷輸送ポリエステル（71）を0.5部と、発光性高分子（前記化合物（XX）、PPV系）（ M_w 10^5 ）を0.1部混合し、10%クロロベンゼン溶液として調整し、 $0.1\ \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルターでろ過し、スピンコート法により塗布して膜厚 $0.05\ \mu\text{m}$ の電荷輸送能を有する発光層を形成した。最後にMg-Ag合金を共蒸着により蒸着して2mm幅、 $0.15\ \mu\text{m}$ 厚の背面電極をITO電極と交差するように形成した。形成された有機EL素子の有効面積は $0.04\ \text{cm}^2$ であった。

30

【 0 2 1 3 】

〔 実施例 9 〕

実施例1と同様にして超音波洗浄後、乾燥させた2mm幅の短冊型ITO電極をエッチングにより形成したガラス基板上に、電荷輸送材料として合成例6で合成した電荷輸送ポリエステル（75）を0.5部と、発光性高分子（前記化合物（XX）、PPV系）（ M_w 10^5 ）を0.1部混合し、10%クロロベンゼン溶液として調整し、 $0.1\ \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルターでろ過し、スピンコート法により塗布して膜厚 $0.05\ \mu\text{m}$ の電荷輸送能を有する発光層を形成した。最後にMg-Ag合金を共蒸着により蒸着して2mm幅、 $0.15\ \mu\text{m}$ 厚の背面電極をITO電極と交差するように形成した。形成された有機EL素子の有効面積は $0.04\ \text{cm}^2$ であった。

40

【 0 2 1 4 】

〔 実施例 10 〕

2mm幅の短冊型ITO電極をエッチングにより形成したガラス基板を、中性洗剤、超

50

純水、アセトン（電子工業用、関東化学製）、および2-プロパノール（電子工業用、関東化学製）で順に超音波を各5分間加えて洗浄を行い、乾燥後、発光材料として発光性高分子（前記化合物（XIX）、ポリフルオレン系）（ $M_w = 10^5$ ）を5%クロロベンゼン溶液として調整し、 $0.1\ \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルターでろ過した後に、インクジェット印刷法により塗布して膜厚 $0.03\ \mu\text{m}$ の発光層を形成した。さらに、十分乾燥させた後、電子輸送材料として、上記合成例1で合成した電荷輸送性ポリエステル（13）を5%ジクロロエタン溶液として調整し、 $0.1\ \mu\text{m}$ のPTFEフィルターでろ過した後に、発光層上にインクジェット印刷法により塗布し、膜厚 $0.03\ \mu\text{m}$ の電子輸送層を形成した。最後にMg-Ag合金を共蒸着により蒸着して2mm幅、 $0.15\ \mu\text{m}$ 厚の背面電極をITO電極と交差するように形成した。形成された有機EL素子の有効面積は $0.04\ \text{cm}^2$ であった。

10

【0215】

〔比較例1〕

2mm幅の短冊型ITO電極をエッチングにより形成したガラス基板を、中性洗剤、超純水、アセトン（電子工業用、関東化学製）、および2-プロパノール（電子工業用、関東化学製）で順に超音波を各5分間加えて洗浄を行い、乾燥後、発光材料として発光性高分子（前記化合物（XIX）、ポリフルオレン系）（ $M_w = 10^5$ ）を5%クロロベンゼン溶液として調整し、 $0.1\ \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルターでろ過した後に、スピンコート法により塗布して膜厚 $0.03\ \mu\text{m}$ の発光層を形成した。さらに、十分乾燥させた後、電子輸送材料として前記化合物（VIII-1）より構成される厚さ $0.05\ \mu\text{m}$ の電子輸送層を真空蒸着法により形成した。最後にMg-Ag合金を共蒸着により蒸着して2mm幅、 $0.15\ \mu\text{m}$ 厚の背面電極をITO電極と交差するように形成した。形成された有機EL素子の有効面積は $0.04\ \text{cm}^2$ であった。

20

【0216】

〔比較例2〕

比較例1と同様にして超音波洗浄後、乾燥させた2mm幅の短冊型ITO電極をエッチングにより形成したガラス基板上に、正孔輸送材料として前記化合物（IX-2）より構成される厚さ $0.05\ \mu\text{m}$ の正孔輸送層を、発光材料として昇華精製したAlq3（前記化合物（X-1））で構成される厚さ $0.065\ \mu\text{m}$ の発光層を、電子輸送材料として、前記化合物（VIII-1）より構成される厚さ $0.05\ \mu\text{m}$ の電子輸送層を、順次真空蒸着法により形成した。最後にMg-Ag合金を共蒸着により蒸着して2mm幅、 $0.15\ \mu\text{m}$ 厚の背面電極をITO電極と交差するように形成した。形成された有機EL素子の有効面積は $0.04\ \text{cm}^2$ であった。

30

【0217】

〔比較例3〕

比較例1と同様にして超音波洗浄後、乾燥させた2mm幅の短冊型ITO電極をエッチングにより形成したガラス基板上に、正孔輸送材料として前記化合物（IX-2）より構成される厚さ $0.05\ \mu\text{m}$ の正孔輸送層を真空蒸着法により形成し、発光材料として発光性高分子（前記化合物（XX）、PPV系）（ $M_w = 10^5$ ）を5%クロロベンゼン溶液として調整し、 $0.1\ \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルターでろ過した後に、スピンコート法により塗布し、十分乾燥させて膜厚 $0.03\ \mu\text{m}$ の発光層を形成し、さらに電子輸送材料として前記化合物（VIII-1）より構成される厚さ $0.05\ \mu\text{m}$ の電子輸送層を真空蒸着法により形成した。最後にMg-Ag合金を共蒸着により蒸着して2mm幅、 $0.15\ \mu\text{m}$ 厚の背面電極をITO電極と交差するように形成した。形成された有機EL素子の有効面積は $0.04\ \text{cm}^2$ であった。

40

【0218】

〔比較例4〕

比較例1と同様にして超音波洗浄後、乾燥させた2mm幅の短冊型ITO電極をエッチングにより形成したガラス基板上に、正孔輸送性材料として前記化合物（IX-2）より構成される厚さ $0.05\ \mu\text{m}$ の正孔輸送層を、発光材料として昇華精製したAlq3（前記

50

化合物 (X - 1) で構成される厚さ $0.065 \mu\text{m}$ の発光層を、順次真空蒸着法により形成した。最後に Mg - Ag 合金を共蒸着により蒸着して 2 mm 幅、 $0.15 \mu\text{m}$ 厚の背面電極を ITO 電極と交差するように形成した。形成された有機 EL 素子の有効面積は 0.04 cm^2 であった。

【0219】

〔比較例 5〕

比較例 1 と同様にして超音波洗浄後、乾燥させた 2 mm 幅の短冊型 ITO 電極をエッチングにより形成したガラス基板上に、正孔輸送性材料として、前記化合物 (IX - 2) より構成される厚さ $0.05 \mu\text{m}$ の正孔輸送層を真空蒸着法により形成した。続いて、発光材料として発光性高分子 (前記化合物 (XX)、PPV 系) ($M_w = 10^5$) を 5% クロロベンゼン溶液として調整し、 $0.1 \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルターでろ過した後に、スピンコート法により塗布し、十分乾燥させて膜厚 $0.03 \mu\text{m}$ の発光層を形成した。最後に Mg - Ag 合金を共蒸着により蒸着して 2 mm 幅、 $0.15 \mu\text{m}$ 厚の背面電極を ITO 電極と交差するように形成した。形成された有機 EL 素子の有効面積は 0.04 cm^2 であった。

【0220】

〔比較例 6〕

比較例 1 と同様にして超音波洗浄後、乾燥させた 2 mm 幅の短冊型 ITO 電極をエッチングにより形成したガラス基板上に、正孔輸送材料として、前記化合物 (IX - 2) を 1 部、発光材料として昇華精製した Alq3 (前記化合物 (X - 1)) を 1 部、結着樹脂としてポリメチルメタクリレート (PMMA) を 1 部混合し、10% ジクロロエタン溶液として調整し、 $0.1 \mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルターでろ過し、ディップ法により塗布して膜厚 $0.05 \mu\text{m}$ の電荷輸送能を有する発光層を形成した。最後に Mg - Ag 合金を共蒸着により蒸着して 2 mm 幅、 $0.15 \mu\text{m}$ 厚の背面電極を ITO 電極と交差するように形成した。形成された有機 EL 素子の有効面積は 0.04 cm^2 であった。

【0221】

(評価)

以上のように作製した有機 EL 素子を、真空中 ($133.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ (10^{-5} Torr)) で ITO 電極側をプラス、Mg - Ag 側をマイナスとして直流電圧を印加し、発光について測定を行い、この時の立ち上がり電圧、最高輝度、および最高輝度時の駆動電流密度を評価した。それらの測定結果を下記表に示す。

また、乾燥窒素中で有機 EL 素子の発光寿命の評価を行った。発光寿命の測定は、初期輝度が 50 cd/cm^2 となるように電流値を設定し、低電流駆動により輝度が初期値から半減するまでの時間を素子寿命 (Hour) とした。この時の素子寿命も下記表に示す。

【0222】

【表 6 4】

	立ち上がり電圧 (cd/m ²)	最高輝度 (cd/m ²)	駆動電流密度 (mA/m ²)	素子寿命 (hour)
実施例1	4.1	1065	7.3	78
実施例2	3.8	1079	7.0	88
実施例3	4.2	1055	6.5	74
実施例4	3.8	1047	7.2	69
実施例5	4.0	1036	7.0	68
実施例6	3.6	1088	6.4	90
実施例7	3.6	1072	6.6	75
実施例8	3.7	1030	6.5	74
実施例9	3.9	1025	6.9	86
実施例10	4.0	998	7.5	75
比較例1	4.4	800	7.6	33
比較例2	4.7	980	6.8	45
比較例3	3.9	1010	7.5	48
比較例4	4.7	860	7.9	39
比較例5	4.4	900	7.6	34
比較例6	6.2	680	10.7	35

【 0 2 2 3 】

上記表に記載の結果から、上記一般式（I - 1）および（I - 2）で示される構造から選択された少なくとも1種を部分構造として含む繰り返し構造を有する電荷輸送性ポリエステルは、有機電界発光素子に好適なイオン化ポテンシャル、電荷移動度を有し、スピンコーティング法、ディップ法等を用いて、良好な薄膜を形成することが可能である。また、電荷の注入性や輸送性が向上することから、電荷バランスが改善され、安定して高輝度、高効率な特性を示す。したがって、本発明の有機電界発光素子は、ピンホール等の不良もなく、大面積化も容易であり、しかも、優れた耐久性と発光特性を有する。

【図面の簡単な説明】

【 0 2 2 4 】

【図1】本発明の有機電界発光素子の層構成の一例を示す模式的断面図である。

【図2】本発明の有機電界発光素子の層構成の一例を示す模式的断面図である。

【図3】本発明の有機電界発光素子の層構成の一例を示す模式的断面図である。

【図4】本発明の有機電界発光素子の層構成の一例を示す模式的断面図である。

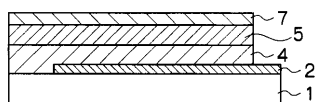
【符号の説明】

【 0 2 2 5 】

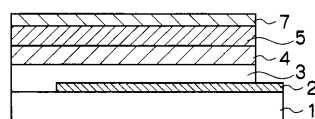
- 1 透明絶縁体基板
- 2 透明電極
- 3 正孔輸送層および／または正孔注入層
- 4 発光層
- 5 電子輸送層および／または電子注入層

- 6 電荷輸送能を持つ発光層
- 7 背面電極

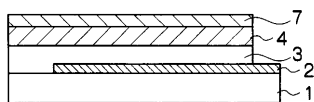
【図 1】



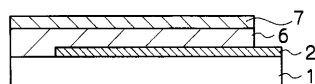
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 阿形 岳
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 廣瀬 英一
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 堀場 幸治
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 今井 彰
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 尾崎 忠義
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 西野 洋平
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 米山 博人
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 奥田 大輔
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 石井 徹
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 真下 清和
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
- (72)発明者 佐藤 克洋
神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

審査官 井上 信

- (56)参考文献 特開平 6 - 1 9 7 4 (J P , A)
特表 2 0 0 5 - 5 1 3 1 7 0 (J P , A)
特開昭 5 3 - 8 7 2 2 6 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 8 2 6 5 5 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 2 2 0 9 0 4 (J P , A)
Z. H. Li, M. S. Wong, H. Fukutani, Y. Tao, Full Emission Color Tuning in Bis-Dipolar Diphenylamino-Endcapped Oligoarylfluorenes, Chemistry of Materials, 米国, American Chemical Society, 2 0 0 5 年 9 月 1 日, vol.17, No.20, p.5032-5040

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 L 5 1 / 5 0

专利名称(译)	有机电致发光器件及其制造方法，图像显示介质		
公开(公告)号	JP4935172B2	公开(公告)日	2012-05-23
申请号	JP2006121200	申请日	2006-04-25
[标]申请(专利权)人(译)	富士施乐株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士施乐株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	富士施乐株式会社		
[标]发明人	関三枝子 阿形岳 廣瀬英一 堀場幸治 今井彰 尾崎忠義 西野洋平 米山博人 奥田大輔 石井徹 真下清和 佐藤克洋		
发明人	関 三枝子 阿形 岳 廣瀬 英一 堀場 幸治 今井 彰 尾崎 忠義 西野 洋平 米山 博人 奥田 大輔 石井 徹 真下 清和 佐藤 克洋		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/10 C09K11/06		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D H05B33/10 C09K11/06.690		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC21 3K107/CC42 3K107/CC45 3K107/DD60 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD79 3K107/EE02 3K107/EE03 3K107/EE08 3K107/GG08		
代理人(译)	中岛敦 福田浩		
审查员(译)	井上 信		
其他公开文献	JP2007294692A		
外部链接	Espacenet		
摘要(译)			

(经修改) 要解决的问题：提供一种具有足够亮度，优异的稳定性和耐久性，面积扩大且易于制造的有机电致发光器件。 溶液：由下列通式 (II) 表示的噻吩骨架 (其中n为1至10的整数) 作为一对电极之间的有机化合物层提供，一种有机电致发光器件，包含在中心部分具有二胺衍生物重复单元的电荷传输聚酯。 【选择图】无

