

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-196938

(P2004-196938A)

(43) 公開日 平成16年7月15日(2004.7.15)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08F 212/14	C08F 212/14	3K007
C07D 307/60	C07D 307/60	4C037
C07D 405/14	C07D 405/14	4C063
C08F 226/12	C08F 226/12	4J100
C09K 11/06	C09K 11/06 690	
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 35 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2002-366543 (P2002-366543)
 (22) 出願日 平成14年12月18日 (2002.12.18)

(71) 出願人 000173751
 財団法人川村理化学研究所
 千葉県佐倉市坂戸631番地
 (74) 代理人 100088764
 弁理士 高橋 勝利
 (72) 発明者 加藤 慎治
 千葉県佐倉市山王2-36-6
 Fターム(参考) 3K007 AB02 AB06 AB15 AB18 CB04
 DB03 FA01
 4C037 KA02 KA04
 4C063 AA05 BB03 CC75 DD08 EE10
 4J100 AB07P AK32Q AQ26P BA04P BA31P
 BA53P BB00P BB07P BC43P CA04
 DA01 DA04 DA19 DA61 FA03
 FA04 FA19 JA32 JA43

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用重合体およびこれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】

【課題】陽極との密着性が高く、低い印加電圧で輝度の高い発光を得ることができる有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送層に用いられる重合体、該重合体を用いた正孔輸送層と有機エレクトロルミネッセンス素子、ならびにこれらの製造方法を提供すること
 【解決手段】N, N - ジフェニルアミノフェニル基または9 - カルバゾリル基などの正孔輸送性を示すN, N - アリール置換アミノ基を分子中に結合させたマレイン酸無水物の重合体を用いた正孔輸送層を、陽極表面上のアミノ基含有カップリング剤と化学吸着、アミド結合またはイミド結合で結合させることにより、優れた厚み精度および表面平滑性を有する膜厚の薄い正孔輸送層を有し、低い印加電圧で高輝度の有機エレクトロルミネッセンス素子を提供。

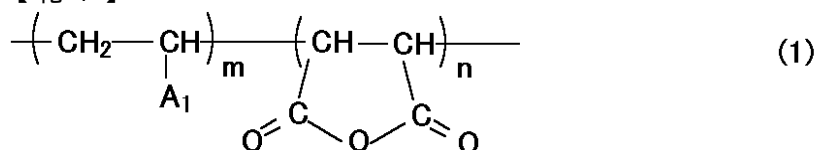
【選択図】 なし。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

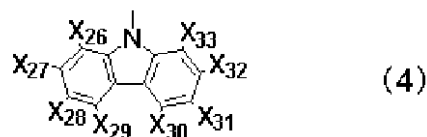
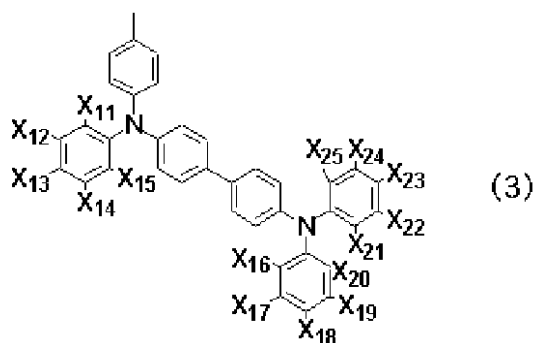
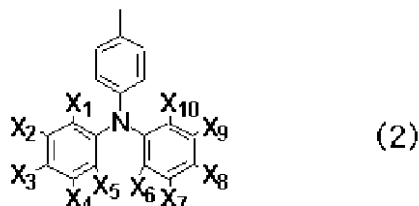
一般式 (1)

【化 1】

(式中、 A_1 は一般式 (2)、一般式 (3)、または一般式 (4))

10

【化 2】



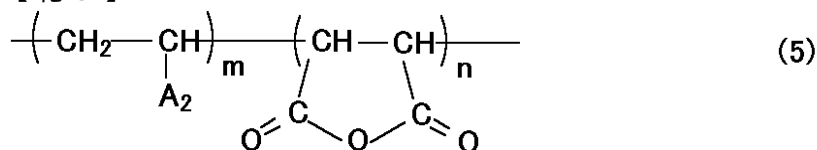
で表される N , N - アリール置換アミノ基であり、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_{33}$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 22 のアルキル基、炭素数 1 ~ 22 のアルキルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 22 のアルコキシ基、アルキル基の炭素数がそれぞれ独立して 1 ~ 22 である N , N - ジアルキルアミノ基、フェニル基、または N , N - ジフェニルアミノ基であり、 $m : n = 1 : 1 \sim 4 : 1$ である。) で表される繰返し単位からなり、分子鎖末端がそれぞれ独立してラジカル重合開始剤残基または水素原子であり、重合度が 3 ~ 500 であることを特徴とする重合体。

40

【請求項 2】

一般式 (5)

【化 3】



(式中、 A_2 は N , N - アリール置換アミノ基を有する基であり、 m と n はそれぞれ独立して 1 以上の整数を表す。) で表される繰返し単位からなる重合体の製造方法であって、一般式 (6)

50

【化 4】



(式中、 A_2 は N , N - アリール置換アミノ基を有する基である。) で表されるビニル化合物と、マレイン酸無水物とをラジカル重合させることを特徴とする重合体の製造方法。

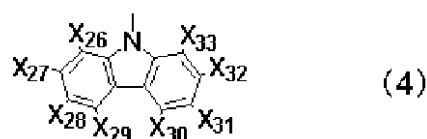
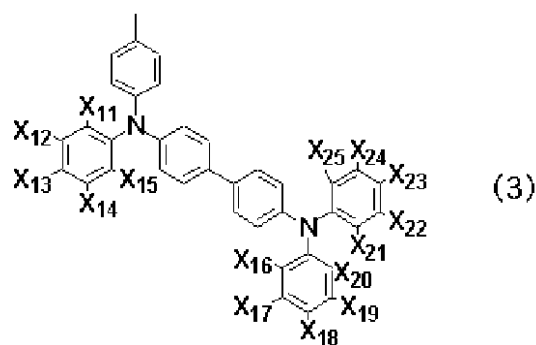
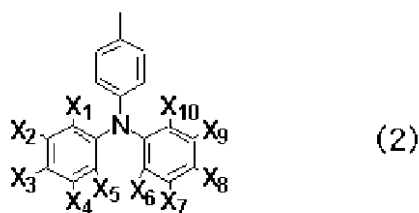
【請求項 3】

一般式 (5) において $m : n = 1 : 1 \sim 4 : 1$ である請求項 2 に記載の重合体の製造方法。

【請求項 4】

前記一般式 (5) および一般式 (6) において、 A_2 が一般式 (2)、一般式 (3)、または一般式 (4)

【化 5】



(式中、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_{33}$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 22 のアルキル基、炭素数 1 ~ 22 のアルキルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 22 のアルコキシ基、アルキル基の炭素数がそれぞれ独立して 1 ~ 22 である N , N - ジアルキルアミノ基、フェニル基、または N , N - ジフェニルアミノ基である。) で表される N , N - アリール置換アミノ基である請求項 2 に記載の重合体の製造方法。

【請求項 5】

基材上に、陽極、正孔輸送層、発光層、および陰極を有し、前記正孔輸送層が、請求項 1 に記載の重合体からなる層を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】

前記正孔輸送層が、請求項 1 に記載の重合体からなる層と、一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物からなる層とがイミド結合またはアミド結合を介し、それぞれ一層以上交互に積層している請求項 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】

基材上に、陽極、正孔輸送層、発光層、および陰極を有する有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送層の製造方法であって、

(I) 基材上に設けた陽極の表面に、アミノ基含有カップリング剤を含む溶液を接触させ

10

20

30

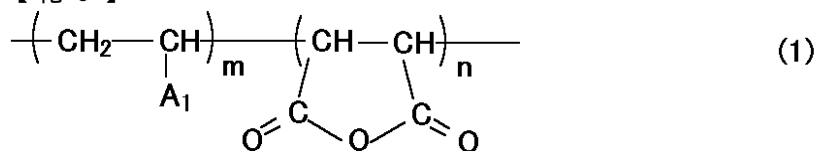
40

50

て該カップリング剤からなる層を形成する工程、

(II) 前記アミノ基含有カップリング剤からなる層の表面に、下記一般式(1)で表される繰返し単位からなる重合体を含む溶液を接触させて、該重合体からなる層を形成する工程を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送層の製造方法。

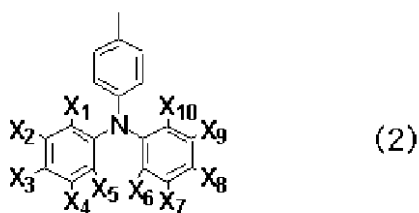
【化6】



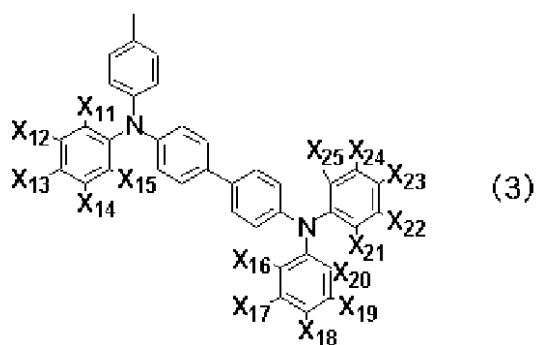
10

(式中、 A_1 は一般式(2)、一般式(3)、または一般式(4))

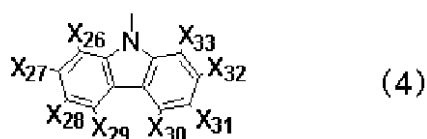
【化7】



20



30



(式中、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_{33}$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～22のアルキル基、炭素数1～22のアルキルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～22のアルコキシ基、アルキル基の炭素数がそれぞれ独立して1～22であるN,N-ジアルキルアミノ基、フェニル基、またはN,N-ジフェニルアミノ基である。)で表されるN,N-アリール置換アミノ基である。)

【請求項8】

40

前記(I)および(II)の各工程の後、または(II)の工程の後に、加熱する工程を有する請求項7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送層の製造方法。

【請求項9】

前記(II)の工程の後に、

(III) 前記重合体からなる層の表面に、一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物を含む溶液を接触させて、該一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物からなる層を形成する工程を有する請求項7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送層の製造方法。

【請求項10】

前記(III)の工程の後に加熱する工程を有する請求項9に記載の有機エレクトロルミネ

50

ッセン素子用正孔輸送層の製造方法。

【請求項 11】

基材上に、陽極、正孔輸送層、発光層、および陰極を有する有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送層の製造方法であって、

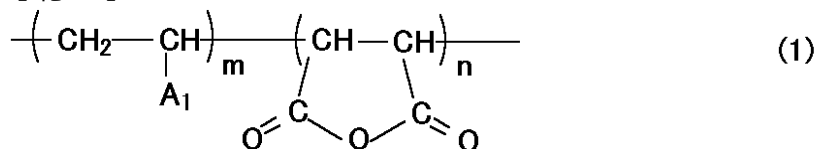
(I) 基材上に設けた陽極の表面に、アミノ基含有カップリング剤を含む溶液を接触させて該カップリング剤からなる層を形成する工程、

(II) 前記アミノ基含有カップリング剤からなる層の表面に、下記一般式(1)で表される繰返し単位からなる重合体を含む溶液を接触させて、該重合体からなる層を形成する工程、

(III) 前記重合体からなる層の表面に、一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物を含む溶液を接触させて、該一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物からなる層を形成する工程、

(IV) 上記(III)の工程の後に、さらに下記一般式(1)で表される繰返し単位からなる重合体からなる層と、一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物からなる層とを、この順に交互に1層以上積層する工程を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送層の製造方法。

【化 8】

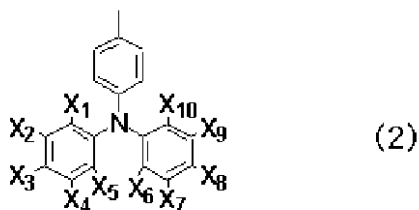


10

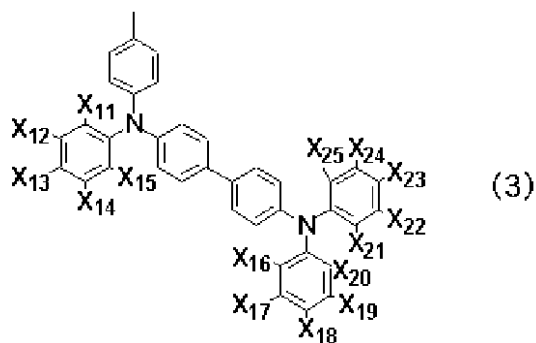
20

(式中、 A_1 は一般式(2)、一般式(3)、または一般式(4))

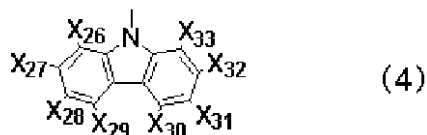
【化 9】



30



40



(式中、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_{33}$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～22のアルキル基、炭素数1～22のアルキルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～22のアルコキシ基、アルキル基の炭素数がそれぞれ独立して1～22であるN, N-ジアルキルアミノ基、フェニル基、またはN, N-ジフェニルアミノ基である。) で表されるN, N-アリーール置換アミノ基である。)

50

【請求項 12】

前記(Ⅰ)～(Ⅳ)の各工程の後、または任意の工程の後に加熱する工程を有する、請求項11に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送層の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光標識、照明装置、固体画像増幅器、および高情報量表示装置等の分野に利用される有機エレクトロルミネッセンス素子、該有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送層の製造方法、該正孔輸送層として有用な重合体、およびその製造方法に関するものである。

10

【0002】

【従来の技術】

有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、有機エレクトロルミネッセンス素子という。)は、陽極、陰極のそれぞれから注入された正孔と電子が有機層内を移動し、有機蛍光体内で再結合した際に得られる励起エネルギーを発光エネルギーに変換する自発光型素子である。この種の自発光型素子は、低電圧駆動の大面积表示素子を実現するものとして注目されている。

【0003】

有機エレクトロルミネッセンス素子の高効率化にはキャリア輸送性の異なる有機層を積層する素子構造が有効であり、たとえば、正孔輸送層に低分子芳香族アミン、電子輸送性発光層にアルミニウムキレート錯体を真空蒸着法により積層した素子が、10V以下の印加電圧で1000cd/m²の実用化に十分な高輝度を有していることが報告され(たとえば、非特許文献1および特許文献1参照。)、この後、この種の積層型有機エレクトロルミネッセンス素子が活発に研究されてきた。

20

【0004】

しかしながら、研究の経過とともに、積層型有機エレクトロルミネッセンス素子における種々の問題点も露見されてきた。特に、EL素子特性に及ぼす正孔輸送層の効果について数多くの研究がなされてきたが、低分子正孔輸送材料を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子においては、電流注入にともない発生する熱や時間経過等による有機層の結晶化や凝集が素子劣化を引き起こすといった問題や、正孔輸送層と発光層との界面で相互拡散が起こり、エキシプレックス等の形成により発光効率が低下するといった問題が指摘されていた。その後、これらの問題点は高分子型の正孔輸送性材料からなる正孔輸送層を用いることによって改善された(たとえば、非特許文献2および特許文献2参照。)。

30

【0005】

しかしながら、従来の高分子型の正孔輸送性材料からなる正孔輸送層の製膜は、該正孔輸送性材料を溶剤に溶解させ塗布してコートする、いわゆる湿式製膜法(ウェット方式)であるため、陽極表面との密着性が低くそのため輝度の高い発光を得るには印加電圧を高くする必要があった。また、たとえ優れた正孔輸送性材料が得られたとしても該化合物の溶剤に対する溶解性と、他の有機層の製膜に用いる溶剤に対する溶解性とが同じ場合には使用できないといった問題があった。

40

【0006】

【特許文献1】

米国特許第4356429号明細書

【特許文献2】

特開平9-255774号公報

【非特許文献1】

「アプライド・フィジックス・レターズ(Applied Physics Letters)」, 1987年, 第51巻, p. 913

【非特許文献2】

「トレンドズ・イン・ポリマー・サイエンス(Trends in Polymer Science)

50

ience)」、1994年、第10巻、p.350

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、陽極との密着性が高く、低い印加電圧で輝度の高い発光を得ることができる有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送層に用いられる重合体およびその製造方法、並びに、該重合体を用いた正孔輸送層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子、および陽極との密着性が高く、低い印加電圧で輝度の高い発光を示す有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送層の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

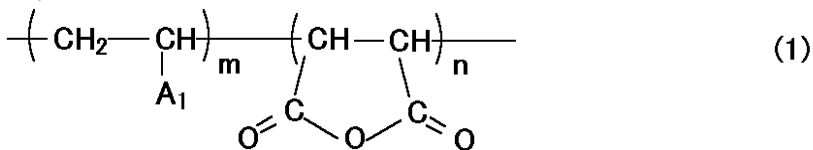
本発明者らは、上記課題を解決するために、鋭意研究した結果、N,N-ジフェニルアミノフェニル基または9-カルバゾリル基といった正孔輸送性を示すN,N-アリール置換アミノ基を分子中に結合させたマレイン酸無水物の重合体を用いて正孔輸送層を形成することにより、該重合体が陽極表面上のアミノ基含有カップリング剤と化学吸着、アミド結合またはイミド結合で結合し、結合していない重合体を洗浄除去できるため、優れた厚み精度および表面平滑性を有する膜厚の薄い正孔輸送層を容易に形成することができ、該正孔輸送層を用いることによって低い印加電圧で高輝度の有機エレクトロルミネッセンス素子を製造できることを見出し、上記課題を解決した。

【0009】

すなわち、本発明は、一般式(1)

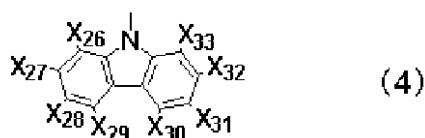
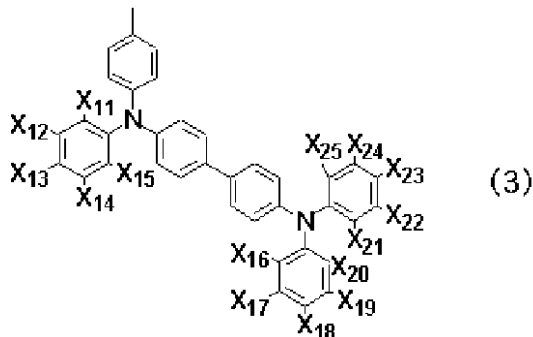
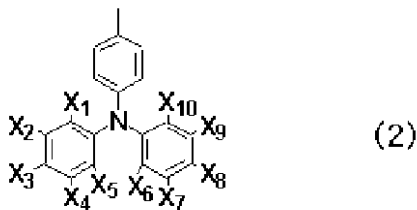
【0010】

【化10】



(式中、A₁は一般式(2)、一般式(3)、または一般式(4))

【化11】



10

20

30

40

50

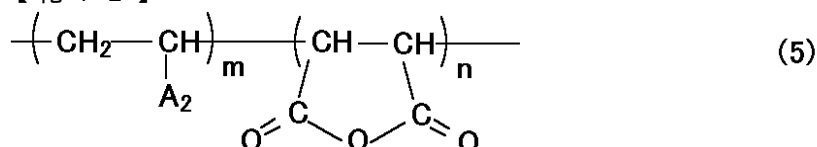
で表される N, N - アリール置換アミノ基であり、 $X_1 \sim X_3$ は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 22 のアルキル基、炭素数 1 ~ 22 のアルキルチオ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1 ~ 22 のアルコキシ基、アルキル基の炭素数がそれぞれ独立して 1 ~ 22 である N, N - ジアルキルアミノ基、フェニル基、または N, N - ジフェニルアミノ基であり、 $m : n = 1 : 1 \sim 4 : 1$ である。)

【0011】

で表される繰返し単位からなり、分子鎖末端がそれぞれ独立してラジカル重合開始剤残基または水素原子であり、重合度が 3 ~ 500 であることを特徴とする重合体を提供する。また本発明は、一般式 (5)

【0012】

【化12】



10

(式中、 A_2 は N, N - アリール置換アミノ基を有する基であり、 m と n はそれぞれ独立して 1 以上の整数を表す。)

【0013】

で表される繰返し単位からなる重合体の製造方法であって、一般式 (6)

20

【0014】

【化13】



(式中、 A_2 は N, N - アリール置換アミノ基を有する基である。)

【0015】

で表されるビニル化合物と、マレイン酸無水物とをラジカル重合させることを特徴とする重合体の製造方法を提供する。

【0016】

30

また本発明は、基材上に、陽極、正孔輸送層、発光層、および陰極を有し、前記正孔輸送層が、前記一般式 (1) で表される重合体からなる層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【0017】

また本発明は、基材上に、陽極、正孔輸送層、発光層、および陰極を有する有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送層の製造方法であって、

(I) 基材上に設けた陽極の表面に、アミノ基含有カップリング剤を含む溶液を接触させて該カップリング剤からなる層を形成する工程、

(II) 前記アミノ基含有カップリング剤からなる層の表面に、前記一般式 (1) で表される繰返し単位からなる重合体を含む溶液を接触させて、該重合体からなる層を形成する工程を有する有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送層の製造方法を提供する。

40

【0018】

また本発明は、基材上に、陽極、正孔輸送層、発光層、および陰極を有する有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送層の製造方法であって、

(I) 陽極表面に、アミノ基含有カップリング剤を含む溶液を接触させて該アミノ基含有カップリング剤からなる層を形成する工程、

(II) 前記アミノ基含有カップリング剤からなる層の表面に、一般式 (1) で表される繰返し単位からなる重合体を含む溶液を接触させて、該重合体からなる層を形成する工程、

(III) 前記重合体からなる層の表面に、一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物を含む溶液を接触させて、該一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物からなる層を形成

50

する工程、

(IV) 上記(III)の工程の後に、さらに一般式(1)で表される繰返し単位からなる重合体からなる層と、一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物からなる層とを、この順に交互に1層以上積層する工程を有する有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送層の製造方法を提供する。

【0019】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態について以下に詳細に説明する。

始めに、本発明の重合体、および本発明の重合体の製造方法について説明する。

本発明の重合体は、前記一般式(2)、(3)、または(4)で表されるN,N-アリー
ル置換アミノ基であるペンダント基A₁を有する、前記一般式(1)で表される繰返し単
位からなり、分子鎖末端が、それぞれ独立してラジカル重合開始剤残基または水素原子で
あり、重合度が3~500の重合体(以下、「重合体(ア)」という。)である。この重
合体(ア)は、有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送層の材料として好適に使用
することができる。

【0020】

一般式(2)、(3)、および(4)中、X₁~X₃₃のハロゲン原子としては、フッ素
原子、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子が挙げられる。また、X₁~X₃₃のアル
キル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、sec-プロピル基、ブチル基、s
ec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル
基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基
、オクタデシル基、または2-エチルヘキシル基等の炭素数1~22、好ましくは炭素数
1~4のアルキル基が挙げられる。

【0021】

また、X₁~X₃₃のアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピル
チオ基、ブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ
基、オクチルチオ基、デシルチオ基、ドデシルチオ基、オクタデシルチオ基等の炭素数1
~22、好ましくは炭素数1~4のアルキルチオ基が挙げられる。

【0022】

また、X₁~X₃₃のハロゲン原子で置換されていてもよいアルコキシ基としては、メト
キシ基、エトキシ基、プロポキシ基、sec-プロポキシ基、ブトキシ基、sec-ブト
キシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ
基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基、トリフルオロメトキシ
基、またはトリクロロメトキシ基等の炭素数1~22、好ましくは炭素数1~4のアルコ
キシ基が挙げられる。

【0023】

また、X₁~X₃₃のジアルキルアミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ
基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、またはジヘキシルアミノ基等のアルキル基
の炭素数がそれぞれ独立して1~22、好ましくは1~4であるジアルキルアミノ基が挙
げられる。

【0024】

また、X₁~X₃₃のフェニル基およびジフェニルアミノ基は、前記のハロゲン、アルキ
ル基またはアルコキシ基等を置換基として有していてもよい。上記X₁~X₃₃の具体例
について、その選択に特に制限はないが、重合体を有機エレクトロルミネッセンス素子用
正孔輸送層の材料として使用する場合は、それぞれ独立して水素、フッ素、メチル基、ま
たはメトキシ基が特に好ましい。

【0025】

X₁~X₅は、それぞれ独立して、その少なくとも一つが水素原子以外の原子あるいは原子
団、すなわち置換基であることが好ましい。置換基の結合位置に特に制限はない。しか
し、合成が容易である点でメタ位の場合は1個、またオルト位およびパラ位の場合は合わ

10

20

30

40

50

せて2個の置換基を有しているのが好ましい。 $X_6 \sim X_{10}$ 、 $X_{11} \sim X_{15}$ 、 $X_{16} \sim X_{20}$ 、 $X_{21} \sim X_{25}$ 、 $X_{26} \sim X_{29}$ 、および $X_{30} \sim X_{33}$ についても、それぞれ $X_1 \sim X_5$ と同様である。

【0026】

本発明においては、前記一般式(5)で表される繰り返し単位からなる重合体(以下、「重合体(イ)」という。)を、前記一般式(6)で表されるビニル化合物とマレイン酸無水物とをラジカル共重合することによって製造することができる。

【0027】

重合体(ア)は、一般式(6)における A_2 が、一般式(2)、一般式(3)、または一般式(4)で表されるN,N-アリール置換アミノ基であるビニル化合物と、マレイン酸無水物とをラジカル重合することによって合成することができる。

10

【0028】

ラジカル重合において、重合反応はラジカル重合開始剤によって開始され、連鎖成長はほとんどの場合再結合が連鎖移動によって停止するので、該重合体(ア)の分子鎖末端は、使用したラジカル重合開始剤残基または水素原子となる。ただし、停止反応が不均化である場合には、末端基がエチレン性二重結合となることもある。また、連鎖移動剤を使用した場合は、分子鎖末端が連鎖移動剤残基となることもある。

【0029】

一般式(5)および一般式(6)において、 A_2 はN,N-アリール置換アミノ基を有する基である。重合体(イ)をエレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送層に使用する場合は、合成が容易であり、かつ正孔輸送性に優れることから、 A_2 として一般式(2)、一般式(3)、または一般式(4)で表される基を有する重合体(ア)を使用する。

20

一般式(6)で表されるビニル化合物(以下、「ビニル化合物(ウ)」という。)は単独ラジカル重合性を示すのに対して、マレイン酸無水物は単独ラジカル重合性を示さないことから、 $m \sim n$ となる傾向にある。重合体(イ)が、エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送層に使用する重合体(ア)である場合には、 m と n の比は、正孔輸送性に優れかつ陽極と正孔輸送層との密着性に優れることから、 $1:1 \sim 4:1$ とするのが好ましく、 $1:1$ とするのがさらに好ましい。

【0030】

上記ラジカル重合反応は、熱重合法、光重合法など公知慣用の方法でよい。たとえば、溶媒中、ビニル化合物(ウ)を、マレイン酸無水物、およびラジカル重合開始剤とともに40～100、好ましくは60～80で10分～72時間、好ましくは6～24時間反応させることにより、前記一般式(5)で表される繰り返し単位からなる重合体(イ)を製造することができる。

30

【0031】

上記ラジカル重合反応に用いる溶媒としては、たとえば、ヘキサン、デカン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル系化合物、または四塩化炭素等が挙げられるが、ビニル化合物(ウ)およびマレイン酸無水物とが溶解する溶媒であれば、特に限定なく公知慣用の溶媒を使用することができる。

40

【0032】

ビニル化合物(ウ)とマレイン酸無水物との混合比には特に限定はないが、一般式(5)において、 m と n との比を $1:1 \sim 4:1$ とする場合には、ビニル化合物(ウ)に対し0.2～3倍モルのマレイン酸無水物を配合すればよい。

【0033】

上記ラジカル重合反応に用いるラジカル重合開始剤としては、たとえば、2,2'-アゾビスブチロニトリル、2,2'-アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、4,4'-アゾビス(4-

50

シアノ吉草酸)、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミドキシム)、2,2'-アゾビス(2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン)、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)などのアゾ系開始剤、過酸化ベンゾイル、過酸化ジ-t-ブチル、t-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシドなどの過酸化物系開始剤、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、ベンジル-β-メトキシエチルアセタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-t-ブチルジクロロアセトフェノン、4-t-ブチルトリクロロアセトフェノン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オンなどの芳香族カルボニル系開始剤などが挙げられる。また、テトラエチルチラムジスルフィドなどのジスルフィド系開始剤、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルなどのニトロキシル開始剤、4,4'-ジ-t-ブチル-2,2'-ビピリジン銅錯体-トリクロロ酢酸メチル複合体などのリビングラジカル重合開始剤を用いることもできる。

10

【0034】

次に、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子について説明する。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、基材上に、陽極、正孔輸送層、発光層、および陰極を有し、正孔輸送層が、前記重合体(ア)からなる層を有する。

20

【0035】

また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、前記正孔輸送層が、重合体(ア)からなる層と、一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物からなる層とがイミド結合またはアミド結合を介し、それぞれ一層以上交互に積層していてもよい。

【0036】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の最も簡単な構造は、図1に示すように、重合体(ア)からなる正孔輸送層3を、発光層5とともに、基材1上に形成した陽極2と陰極8との間に挟んだ構造である。

【0037】

また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の他の例として、図2に示すように、重合体(ア)からなる正孔輸送層3を、重合体(ア)以外の正孔輸送性材料からなる正孔輸送層4、電子輸送層6、電子注入層7と共に、陽極2と陰極8の間に挟んだ有機エレクトロルミネッセンス素子を挙げることができる。

30

【0038】

ただし、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、図1または図2に示される構造に限定されない。また、ここに挙げた各層は、それぞれ機能別に表現したものであり、各層がさらに複数の層から構成されていてもよい。

【0039】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、基材1は、機械的強度および耐熱性を有し、透明なものであれば特に限定はないが、いくつか例示するならば、ソーダライムガラス、無アルカリガラス等のガラス基板、またはポリエチレン基板、ポリエーテルサルフォン基板、ポリプロピレン基板等の透明性樹脂が挙げられる。

40

【0040】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、陽極2に用いる素材としては、アミノ基を有するカップリング剤と接触させ、該カップリング剤を表面に結合することができる導電性金属酸化物、金属、または合金等が挙げられる。たとえば、酸化スズインジウム(ITO)、酸化インジウム、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化チタン等の導電性金属酸化物や、金、銀、白金等の金属およびそれらの合金等が挙げられる。ただし、仕事関数が4 eVより小さいと正孔輸送層3への正孔注入が効率よく行われなことから、4 eVより大きな仕事関数を持つものが好ましく、特に、作製の容易さから、真空蒸着法、スパッタリ

50

ング法、イオンプレーティング法等の手法により基材上に形成されたITO薄膜を用いることが好ましい。

【0041】

本発明に用いる陽極2は、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の消費電力を低くできることから低抵抗であることが好ましい。たとえば、 $300\Omega/\square$ 以下のITO薄膜であれば陽極として十分機能するが、 $20\Omega/\square$ 以下の低抵抗電極を使用することが好ましい。また、ITO薄膜の厚みは、抵抗値に合わせて任意に選ぶことができるが、 $100\sim 300\text{nm}$ の間で選択することが好ましい。

【0042】

図2に示すように本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、重合体(ア)からなる正孔輸送層3の他に、発光層側に重合体(ア)以外の正孔輸送性材料からなる正孔輸送層4を有する多層構造であってもよい。

【0043】

この場合、重合体(ア)以外の正孔輸送性材料からなる正孔輸送層4の層数に、特に制限はないが、陽極と陰極間の有機層全体の膜厚の増加が素子の駆動電圧の上昇を引き起こすことが考えられるため、二層以下が好ましく、特に一層であることが好ましい。

【0044】

前記重合体(ア)以外の正孔輸送性材料としては、たとえば、公知慣用の低分子化合物としてベンジジン型、フェニレンジアミン型またはスチリルアミン型のトリフェニルアミン誘導体や、カルバゾール等の3級アミン類、ピラゾリン誘導体、スチルベン誘導体、ヒドラゾン誘導体、オキサジアゾール誘導体、フタロシアニン誘導体、ナフトロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、またはC60誘導体が挙げられ、また、公知慣用の共役系高分子として、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体またはポリフルオレン誘導体等が挙げられる。

【0045】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層5は発光材料のみからなる層、または発光材料の他に発光補助材料を含む層であってもよい。発光層5において、使用できる発光材料または発光補助材料としては、公知慣用のアントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセインまたはペリレン等の縮合系芳香族化合物やビススチリルアントラセン誘導体、テトラフェニルプタジエン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペノリン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、キノリノール系金属錯体誘導体、アゾメチン系金属錯体誘導体、希土類金属錯体誘導体、オキサジアゾール系金属錯体誘導体、チアジアゾール系金属錯体誘導体、ポルフィリン誘導体、ピリジン系金属錯体誘導体、又、共役系高分子、たとえば、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体またはポリフルオレン誘導体等が挙げられる。

【0046】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、さらに発光層5と陰極8の間に電子輸送層6を有していてもよい。このような電子輸送層6としては電界中において陰極8から効率よく電子が注入され、また、注入された電子を発光層5へ効率よく輸送できる電子輸送材料が用いられる。従って、電子輸送材料には、電子親和力が大きく、かつ、電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が発生しにくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質として、キノリノールアルミニウム錯体(A1q3)やベンゾキノリノールベリリウム錯体(Bebq2)等のキノリノール系金属錯体誘導体やオキサジアゾール誘導体またはトリアゾール誘導体等が挙げられる。

【0047】

また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において、陽極2と陰極8の間に、電子輸送層6と電子注入層7とが挿入されていてもよい。電子注入層7の挿入は、電界中において、陰極8から電子輸送層6への電子注入を促進するために有効である。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 8 】

該電子注入層 7 に用いる電子注入材料としては、一般的に用いられている酸化リチウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等の金属酸化物、フッ化リチウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム等の金属フッ化物、キノリノールリチウム錯体、アセチルアセトナトリチウム錯体、ジ - t e r t - ブチロイルメタナトリチウム錯体またはベンゾイルリチウム塩等の有機化合物の金属錯体または金属塩が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子に用いる陰極 8 としては、金、銀、白金、銅、鉄、スズ、鉛、チタン、アルミニウム、インジウム、イットリウム、ルテニウム、マンガ、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウムまたはマグネシウム等の金属およびそれらの合金が挙げられる。これらのうち、4 e V より小さな仕事関数を持つものが好ましく、特に、電子注入効率を上げて素子特性を向上させるためには、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウムまたはマグネシウム等の低仕事関数金属およびそれらの合金が有効である。これらの低仕事関数金属の中で、大気中で不安定であるものを使用する場合は、電極保護のためにこれらの低仕事関数金属の層に、金、銀、白金、銅、鉄、スズ、アルミニウム若しくはインジウム等の金属およびそれらの合金、シリカ若しくはチタニア等の無機物、またはポリビニルアルコール若しくは塩化ビニル等の有機高分子化合物からなる層を積層することが望ましい。これらの電極の作製法は、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、コーティング法等が挙げられるが、導通が得られれば特に制限はない。

10

20

【 0 0 5 0 】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子をより効率よく発光させるためには、陽極 2 または陰極 8 のうち、少なくとも一方を、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光波長領域において十分透明にすることが望ましい。透明電極は、上記した導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で、所定の透過性が確保できるように設定できる。

【 0 0 5 1 】

このようにして得られた有機エレクトロルミネッセンス素子に、陽極を +、陰極を - とし、電圧 5 ~ 4 0 V 程度の電圧を印加することにより、透明または半透明の電極側より発光を観測することができる。電圧は主に直流電圧を指すが、パルス電圧や交流電圧を用いることも可能である。交流電圧を印加する場合には、陽極が +、陰極が - の状態になった時のみ発光を観測することができる。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

30

【 0 0 5 2 】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子において有機層各層の形成は、スピンコーティングやディッピング等の湿式製膜法で行うことができる。湿式製膜法の場合、各層を形成する材料を、クロロホルム、テトラヒドロフランまたはジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散し、薄膜形成に用いればよい。また、上記の重合体 (ア) からなる正孔輸送層以外、または重合体 (ア) と一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物とがイミド結合またはアミド結合を形成している正孔輸送層以外の他の有機層は、該有機層を構成する材料によっては、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング法等の乾式製膜法を用いて製膜できる場合もある。

40

【 0 0 5 3 】

陽極 2 と陰極 8 間の有機層全体の膜厚は 5 n m ~ 1 0 μ m の範囲が好適であるが、1 0 ~ 2 0 0 n m の範囲が特に好ましい。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり発光効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。

【 0 0 5 4 】

本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、正孔輸送層と陽極との密着性が高く、低い印加電圧で輝度の高い発光を得ることができる。たとえば、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、正孔輸送層が従来の重合体を用いて形成されていること以外はすべて同一の有機エレクトロルミネッセンス素子と比較して、同一の印加電圧で、1 . 1 ~ 2

50

倍程度の電流値および発光輝度を示す。

【0055】

次に、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送層の製造方法について説明する。本発明においては、(I) 基材上に設けた陽極の表面に、アミノ基含有カップリング剤を含む溶液を接触させて該カップリング剤からなる層を形成する工程、

(II) 前記アミノ基含有カップリング剤からなる層の表面に、重合体(A)を含む溶液を接触させて、該重合体からなる層を形成する工程を経て、有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送層を製造する。前記(I)および(II)の各工程の後、または(II)の工程の後に加熱して、アミノ基含有カップリング剤と前記重合体との間のアミド結合またはイミド結合等の共有結合の割合を増加させることができる。

10

【0056】

さらに、前記(II)の工程の後に、(III) 前記重合体からなる層の表面に、一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物を含む溶液を接触させて、該一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物からなる層を形成する工程を有していてもよい。また、前記(III)の工程の後に加熱して、前記重合体と前記一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物との間のアミド結合またはイミド結合等の共有結合の割合を増加させることができる。

【0057】

本発明においては、下記の方法によって有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送層を製造することもできる。すなわち、

(I) 基材上に設けた陽極の表面に、アミノ基含有カップリング剤を含む溶液を接触させて該カップリング剤からなる層を形成する工程、

20

(II) 前記アミノ基含有カップリング剤からなる層の表面に、重合体(A)を含む溶液を接触させて、該重合体からなる層を形成する工程、

(III) 前記重合体からなる層の表面に、一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物を含む溶液を接触させて、該一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物からなる層を形成する工程、

(IV) 上記(III)の工程の後に、さらに重合体(A)からなる層と、一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物からなる層とを、この順に交互に1層以上積層する工程。

【0058】

上記有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送層の製造方法において、重合体(A)からなる層と、一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物からなる層とを、交互に1層以上積層する際に、重合体(A)からなる層を積層する工程と、一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物からなる層を積層する工程はどちらの工程で終了させてもよい。前記(I)~(IV)の各工程の後、または任意の工程の後に加熱して、アミノ基含有カップリング剤と前記重合体との間、または前記重合体と一分子中に二つ以上アミノ基を有する化合物との間のアミド結合またはイミド結合等の共有結合の割合を増加させることができる。

30

【0059】

以下、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送層の製造方法について、さらに詳しく説明する。

40

【0060】

まず、陽極表面にアミノ基含有カップリング剤を含む溶液を接触させ、該アミノ基含有カップリング剤を陽極表面に結合させて、該アミノ基含有カップリング剤からなる層を形成する工程について説明する。

【0061】

陽極として酸化スズインジウム(ITO)、酸化インジウム、酸化スズ、酸化亜鉛、または酸化チタン等の導電性金属酸化物を用いる場合、アミノ基含有カップリング剤には、たとえばアミノ基含有シランカップリング剤を用いるとよい。

【0062】

アミノ基含有シランカップリング剤は、アミノ基を有し、かつハロゲンまたはアルコキシ

50

基と結合したケイ素原子を有するカップリング剤が好ましく、たとえば、3 - アミノプロピルトリクロロシラン、3 - アミノプロピルメチルジクロロシラン、3 - アミノプロピルジメチルクロロシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3 - アミノプロピルジメチルメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3 - アミノプロピルジメチルエトキシシラン、6 - アミノヘキシルトリクロロシラン、6 - アミノヘキシルトリメトキシシラン、6 - アミノヘキシルトリエトキシシラン、11 - アミノウンデシルトリクロロシラン、11 - アミノウンデシルトリメトキシシラン、11 - アミノウンデシルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0063】

陽極表面にこれらのアミノ基含有シランカップリング剤を接触させて陽極表面に結合させる方法としては、たとえば、アミノ基含有シランカップリング剤の溶液を陽極表面に塗布するか、該溶液中に陽極を浸漬して該シランカップリング剤を陽極表面に結合した後、該シランカップリング剤を溶解する溶媒で洗浄し、乾燥または加熱する方法が挙げられる。

【0064】

前記アミノ基含有シランカップリング剤を溶解させる溶媒としては、たとえば、ヘキサン、デカン、若しくはヘキサデカンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、若しくはキシレンなどの芳香族炭化水素、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、若しくは1, 1, 2 - トリクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4 - ジオキサン、若しくは1, 2 - ジメトキシエタンなどのエーテル系化合物、またはメタノール、エタノール若しくは2 - プロパノールなどのアルコール系溶媒などが挙げられる。しかし、上に例示したシランカップリング剤のうち、ケイ素原子上に置換基としてハロゲン原子を有する場合には、カルボニル基を有する溶媒や、アミノ基に対して反応活性を有する溶媒は使用できない。ただし、ケイ素原子上に置換基としてハロゲン原子が無い場合には、アセトンまたは2 - ブタノンなどのケトン系溶媒およびこれらを含む混合溶媒を用いることができる。

【0065】

アミノ基含有シランカップリング剤の溶液中の濃度は、0.1 ~ 100 mmol/L の範囲が好ましい。アミノ基含有シランカップリング剤の溶液中の濃度が0.001 mmol/L よりも低いと、陽極表面へのシランカップリング剤の結合に長時間を要する傾向にある。

【0066】

アミノ基含有シランカップリング剤の溶液を用いて該シランカップリング剤を陽極表面に結合させる際の温度は15 ~ 80 の範囲が好ましい。また、接触時間は1時間 ~ 3時間の範囲が好ましい。反応温度が低いと長時間を要し、反応温度が高いと短時間で反応が完了する。

【0067】

陽極にアミノ基含有シランカップリング剤の溶液を接触させた後、該シランカップリング剤が溶解する上記の溶媒で、陽極表面に結合していない過剰のアミノ基含有シランカップリング剤を洗浄除去する。洗浄操作後の乾燥は10 ~ 100 の範囲で減圧条件下で行ってもよいし、また、空気、窒素またはアルゴン等のガスブローにて行ってもよい。また、洗浄操作後の陽極の加熱は、陽極表面とアミノ基含有ケイ素化合物との反応を完全にするために有効である。この場合の加熱温度は、50 ~ 120 の範囲が好ましい。

【0068】

一方、陽極として金、銀、白金等の金属および合金を用いる場合は、アミノ基含有カップリング剤として、たとえば、アミノ基含有硫黄化合物を用いるとよい。

アミノ基含有硫黄化合物としては、たとえば、2 - アミノエチルメルカプタン、3 - アミノプロピルメルカプタン、4 - アミノブチルメルカプタン、6 - アミノヘキシルメルカプタン、12 - アミノドデシルメルカプタン、シスタミン、4 - アミノチオフェノール、2, 2' - ジアミノエチルスルフィド等の末端にアミノ基を有するメルカプタン、スルフィ

10

20

30

40

50

ドまたはジスルフィド化合物などが挙げられる。

【0069】

次に、前記アミノ基含有カップリング剤からなる層の表面に、重合体（ア）を含む溶液を接触させ、該重合体からなる層を形成する工程について説明する。

陽極上のアミノ基含有カップリング剤からなる層の表面に、重合体（ア）からなる層を形成させる方法としては、重合体（ア）を溶媒に溶解させ、その溶液にアミノ基含有カップリング剤からなる層を接触させた後、該陽極を重合体（ア）を溶解する溶媒で洗浄し、次いで、乾燥させる方法が挙げられる。

【0070】

このような操作によって、重合体（ア）中のカルボン酸無水物構造とカップリング剤のアミノ基との相互作用により、重合体（ア）をアミノ基含有カップリング剤に吸着またはアミド結合により結合させることができる。

【0071】

重合体（ア）を溶解する溶媒は、該重合体（ア）を溶解でき、かつ、該重合体（ア）および前記アミノ基含有カップリング剤と反応しない有機溶媒およびその混合物を用いることができる。

【0072】

重合体（ア）を溶解する有機溶媒としては、たとえば、メタノール、エタノール、プロパノール、若しくは2-プロパノールなどのアルコール系溶媒、アセトン、若しくは2-ブタノンなどのケトン系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、若しくは1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル系溶媒、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、若しくはヘキサメチルホスホリクトリアミドなどの非プロトン性極性溶媒、ヘキサン、デカン、若しくはヘキサデカンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、若しくはキシレンなどの芳香族炭化水素、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、若しくは1,1,2-トリクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。

【0073】

前記アミノ基含有カップリング剤からなる層に重合体（ア）を含む溶液を接触させ、重合体（ア）をアミノ基含有カップリング剤からなる層の表面に吸着または化学結合させる際の温度は15～100の範囲が好ましい。また、接触時間は、1時間～3時間の範囲が好ましい。温度が低いと長時間を要し、温度が高いと短時間で吸着または化学反応が完了する。

【0074】

アミノ基含有カップリング剤からなる層の表面に重合体（ア）を含む溶液を接触させた後、重合体（ア）を溶解する上記の溶媒で洗浄し、吸着または化学結合しなかった過剰の重合体（ア）を洗浄除去する。洗浄操作後の乾燥は10～100の範囲で減圧条件にて行ってもよいし、また、空気、窒素またはアルゴン等のガスブローにて行ってもよい。

【0075】

次に、前記重合体（ア）からなる層の表面に、一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物を含む溶液を接触させ、該一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物からなる層を形成する工程について説明する。

【0076】

一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物を例示すれば、脂肪族ジアミン類としてはエチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、1,2-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、1,12-ジアミノドデカン、N-メチルエチレンジアミン、N-エチルエチレンジアミン、N-プロピルエチレンジアミン、N-イソプロピルエチレンジアミン、N,N'-ジメチルエチレンジアミン、N,N

、ジエチルエチレンジアミン、N - メチル - 1, 3 - プロパンジアミン、N, N' - ジメチル - 1, 3 - プロパンジアミン、N, N' - ジメチル - 1, 6 - ヘキサンジアミン、4, 4' - メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、4, 4' - メチレンビス(2 - メチルシクロヘキシルアミン)、トランス - 1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、1, 3 - シクロヘキサンビス(メチルアミン)、N - シクロヘキシル - 1, 3 - プロパンジアミン、2, 2' - (エチレンジオキシ) - ビス(エチルアミン)、1, 3 - ジアミノ - 2 - ヒドロキシプロパン、シスタミン、4 - (アミノメチル)ピペリジン、ピペラジン、2 - メチルピペラジン、2, 6 - ジメチルピペラジン、トランス - 2, 5 - ジメチルピペラジン、またはホモピペラジンなどが挙げられる。

【0077】

10

脂肪族トリアミンとしては、ジエチレントリアミン、N - (2 - アミノエチル) - 1, 3 - プロパンジアミン、3, 3' - ジアミノ - N - メチルジプロピルアミン、N - (3 - アミノプロピル) - 1, 3 - プロパンジアミン、トリエチレントトラミン、トリス(2 - アミノエチル)アミン、1 - (2 - アミノエチル)ピペラジン、1, 4 - ビス(3 - アミノプロピル)ピペラジン、1, 4, 7 - トリアザシクロノナン、または1, 5, 9 - トリアザシクロドデカンなどが挙げられる。

【0078】

脂肪族テトラミンとしては、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、サイクレン、テトラアザシクロテトラデカン、またはテトラアザシクロペンタデカンが挙げられる。

20

【0079】

また、芳香族ジアミン類としては、4, 4' - エチレンジアニリン、4, 4' - メチレンジアニリン、3, 3' - メチレンジアニリン、4, 4' - オキシジアニリン、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) - ビス(4 - フェノキシアニリン)、4, 4' - チオジアニリン、4 - アミノフェニルジスルフィド、o - トリジン、4, 4' - エチレンジ - m - トルイジン、3, 3' - ジアミノベンジジン、1, 3 - フェニレンジアミン、1, 4 - フェニレンジアミン、2, 5 - ジメチル - 1, 4 - フェニレンジアミン、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) - ジアニリン、3, 5 - ジアミノ安息香酸、3, 3' - ジメトキシベンジジン、1, 5 - ジアミノナフタレン、2, 7 - ジアミノフルオレン、2 - アミノベンジルアミン、m - キシリレンジアミン、またはp - キシリレンジアミンが挙げられる。

30

一分子中にアミノ基を二つ以上有する重合体としては、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミンまたはポリ(4 - ビニルアニリン)が挙げられる。

【0080】

以上、例示した、一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物の中でも、重合体(ア)に対して高い吸着能または結合能をもつ、エチレンジアミン、トランス - 1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、ポリエチレンジアミンまたはポリアリルアミンを使用するのが好ましい。

【0081】

一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物の溶媒には、該化合物を溶解でき、かつ、該化合物および重合体(ア)が吸着または化学結合した陽極表面の官能基と反応しない有機溶媒およびその混合物を用いる。

40

【0082】

このような有機溶媒としては、たとえば、メタノール、エタノール、プロパノール、若しくは2 - プロパノールなどのアルコール系溶媒、アセトン、若しくは2 - ブタノンなどのケトン系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4 - ジオキサン、若しくは1, 2 - ジメトキシエタンなどのエーテル系溶媒、ホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、若しくはヘキサメチルホスホリクトリアミドなどの非プロトン性極性溶媒、ヘキサン、デカン、若しくはヘキサデカンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、若しくはキシレンなどの芳香族炭化水素、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、若しくは

50

は 1, 1, 2 - トリクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。

【0083】

重合体（ア）からなる層に一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物を含む溶液を接触させ、一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物を、重合体（ア）からなる層の表面に吸着または化学結合させる際の温度は 15 ~ 100 の範囲が好ましい。また、接触時間は、1 時間 ~ 3 時間の範囲が好ましい。温度が低いと長時間を要し、温度が高いと短時間で吸着または化学反応が完了する。

【0084】

重合体（ア）からなる層の表面に、一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物を含む溶液を接触させた後、該化合物が溶解する上記の溶媒で洗浄し、吸着または化学結合しなかった過剰の該化合物を除去する。洗浄操作後の乾燥は 10 ~ 100 の範囲で減圧条件にて行ってもよいし、また、空気、窒素またはアルゴン等のガスブローにて行ってもよい。

【0085】

乾燥後、さらに、加熱することによって重合体（ア）と一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物との間の、イミド結合またはアミド結合等の共有結合の割合を増加させ、陽極と正孔輸送層との密着性を向上させることができる。加熱温度は 120 ~ 250 の範囲が好ましい。また、この加熱は、減圧下で行ってもよい。

【0086】

重合体（ア）からなる層が多重に積層された重合体薄膜を作製するには、陽極に結合したアミノ基含有カップリング剤層上に、上記、重合体（ア）の層と、一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物の層とを、この順にそれぞれ交互に二層以上設ければよい。積層する層の数には、特に制限はない。

【0087】

また、図 3 に示すように、アミノ基含有カップリング剤 ii を結合させた陽極 i に対して、上記、重合体（ア） iii の陽極表面への吸着または化学反応、およびアミノ基を 2 個以上有する化合物 iv の吸着または化学反応を繰り返し施すごとに、加熱を行うことにより、重合体（ア）と一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物の間の、イミド結合またはアミド結合等の共有結合の割合を増加させ、重合体（ア）が多重に積層された重合体薄膜を作製することができる。

【0088】

このとき、重合体（ア）の吸着または化学反応、および一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物の吸着または化学反応の繰り返しにおいて、加熱は、各吸着または化学反応工程後ごとに毎回行っても、あるいは任意の吸着または化学反応工程の後に行っても良く、図 4 に示すように全ての吸着または化学反応工程の後に加熱をまとめて 1 回行うだけでもよい。

重合体（ア）からなる層と一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物からなる層をそれぞれ交互に多層積層する場合、使用する重合体（ア）または一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物は、それぞれ、必ずしも同一でなくてもよい。

【0089】

以上説明した、重合体（ア）からなる正孔輸送層、または、重合体（ア）が、一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物とイミド結合またはアミド結合を形成して多重に積層された正孔輸送層の膜厚は、1 ~ 100 nm の範囲にあることが好ましい。上記の有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送層の製造方法によれば、膜厚 1 ~ 100 nm の正孔輸送層を簡便に形成することができる。上記方法によって形成した正孔輸送層は、標準偏差が ± 2.0 nm 以内の良好な厚み精度、および自乗平均面粗さ（ R_{ms} 値）が 2.0 nm 以内の高い表面平坦性を有する。

【0090】

該正孔輸送層において、重合体（ア）と、アミノ基含有カップリング剤または一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物との結合は、イミド結合またはアミド結合の共有結合によるため、該正孔輸送層は陽極との密着性が高く、かつ、これらの結合が形成された後、

該正孔輸送層は溶剤に溶解しないため、耐溶剤性に優れ、湿式製膜法による積層型の有機エレクトロルミネッセンス素子の作製に適している。

【0091】

【実施例】

以下、実施例を用いて、本発明をさらに具体的に説明する。

(実施例1) 重合体(P1)の合成

攪拌機、および還流冷却器を備えた反応容器に、1,4-ジブロモベンゼン27g(0.12mol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)0.52g(0.00057mol)、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン0.48g(0.00086mol)、トルエン50mlを加え、アルゴンガス雰囲気下、室温で15分間攪拌した。

【0092】

続いて、この混合物に、ナトリウム-tert-ブトキシド5.5g(0.057mol)、およびm-トリルフェニルアミン7.0g(0.038mol)を加え、95に加熱して、20時間攪拌を続けた。放冷後、この混合物に水120ml、およびジエチルエーテル60mlを加え、分離した有機相を水60mlを用いて2回洗浄し、その後、水相からジエチルエーテル60mlを用いて2回抽出し、すべての有機相を硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：ヘキサン)により精製して、m-トリル(p-ブロモフェニル)フェニルアミン11gを得た。性状は白色固体で、収率は84%であった。

【0093】

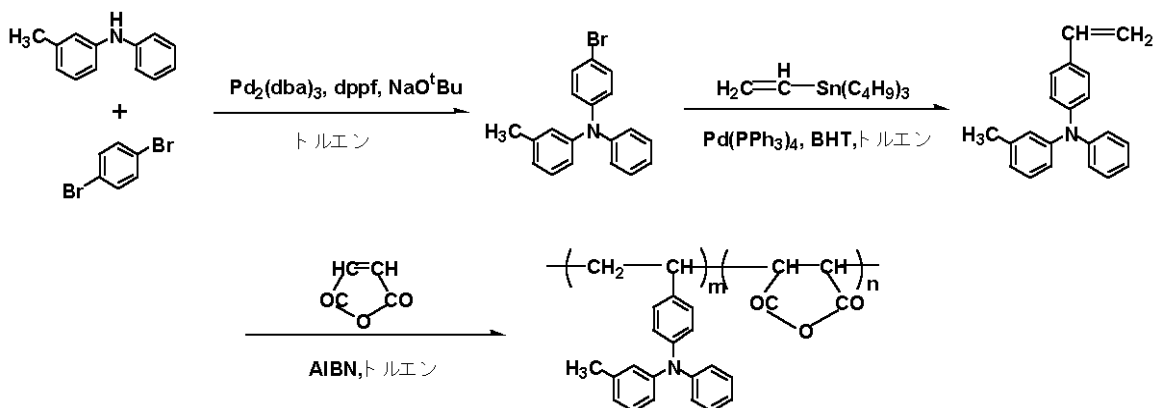
攪拌機、および還流冷却器を備えた反応容器に、m-トリル(p-ブロモフェニル)フェニルアミン2.0g(0.0059mol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0)0.18g(0.00015mol)、2,6-ジブチルヒドロキシルトルエン0.005g、およびトルエン20mlを加えて溶解させ、この混合物に、アルゴンガス雰囲気下、室温でトリブチル(ビニル)スズ2.1ml(0.0071mol)を加えた。この混合物を100に加熱し、76時間攪拌を続けた。放冷後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：ヘキサン)により精製して、m-トリル(p-ビニルフェニル)フェニルアミン1.4gを得た。性状は無色液体で、収率は81%であった。

【0094】

攪拌機を備えた反応容器に、m-トリル(p-ビニルフェニル)フェニルアミン0.36g(0.0013mol)、マレイン酸無水物0.34g(0.0035mol)、アゾビス(イソブチロニトリル)0.0021g(0.000013mol)、およびトルエン5mlを加え、アルゴンガスを30分間バブリングさせた後密封し、70で24時間攪拌した。反応混合物をメタノール30mlに加えて再沈殿精製し、重合体(P1)0.45gを得た。性状は白色固体であった。

【0095】

【化14】



10

20

30

40

50

【0096】

得られた重合体 (P1) の元素分析、分子量測定、紫外可視吸収スペクトル分析、および IR 特性吸収スペクトル測定を行った。

【0097】

(A) 元素分析結果

元素分析の結果、C : 78.5%

H : 5.6%

N : 3.6%

10

であった。

この値は、該重合体が交互共重合体 (数平均で $m/n = 1.0$) であるとして算出した値、

C : 78.3%

H : 5.5%

N : 3.6%

とよく一致した。

【0098】

20

(B) ゲル浸透クロマトグラフィー分析結果

ポリスチレン換算で質量平均分子量 (以下、「 M_w 」と略す。) が 32000、数平均分子量 (以下、「 M_n 」と略す。) が 12500、多分散度 (以下、「 M_w/M_n 」と略す。) が 2.55 であった。

【0099】

(C) 紫外可視吸収スペクトル測定結果

ジクロロメタン溶液について測定した結果、302 nm に吸収ピークが観測された。

【0100】

(D) IR 特性吸収スペクトル測定結果

KBr 錠剤法によって測定し、 1781 cm^{-1} および 1860 cm^{-1} に C=O 伸縮振動による吸収ピークが観測され、カルボン酸無水物構造 (-CO-O-CO-) を確認した。

30

【0101】

(実施例2) 重合体 (P2) の合成

攪拌機、および還流冷却器を備えた反応容器に、4,4'-ジブロモビフェニル 26 g (0.082 mol)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) 0.38 g (0.00041 mol)、1,1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン 0.34 g (0.00061 mol)、およびトルエン 150 ml を加え、アルゴンガス雰囲気下、室温で、15 分間攪拌した。

【0102】

続いて、この混合物に、ナトリウム - tert - ブトキシド 3.9 g (0.041 mol)、および m - トリルフェニルアミン 5.0 g (0.027 mol) を加え、95 に加熱して、24 時間攪拌を続けた。放冷後、この混合物に水 150 ml、およびジエチルエーテル 100 ml を加え、分離した有機相を水 100 ml を用いて 2 回洗浄し、その後、水相からジエチルエーテル 100 ml を用いて 2 回抽出し、すべての有機相を硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン) により精製して、4 - ブロモ - 4' - (m - トリルフェニルアミノ) ビフェニル 9.3 g を得た。性状は白色固体で、収率は 68% であった。

40

【0103】

攪拌機、および還流冷却器を備えた反応容器に、4 - ブロモ - 4' - (m - トリルフェニルアミノ) ビフェニル 8.5 g (0.021 mol)、トリス (ジベンジリデンアセトン

50

ジパラジウム(0) 0.29 g (0.00031 mol)、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン 0.26 g (0.00047 mol)、およびトルエン 120 ml を加え、アルゴンガス雰囲気下、室温で15分間撹拌した。この反応混合物に、ナトリウム-tert-ブトキシド 2.4 g (0.025 mol)、および3-メチルアニリン 2.3 g (0.021 mol) を加え、95 に加熱し、3時間撹拌を続けた。

【0104】

続いて、この反応混合物に、ナトリウム-tert-ブトキシド 2.4 g (0.025 mol)、および1,4-ジプロモベンゼン 15 g (0.063 mol) を加え、95 で24時間撹拌を続けた。放冷後、この混合物に水 120 ml、およびジエチルエーテル 100 ml を加え、分離した有機相を水 100 ml を用いて2回洗浄し、その後、水相からジエチルエーテル 100 ml を用いて2回抽出し、すべての有機相を硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒ヘキサン:トルエン=4:1)により精製して、4-(m-トリルフェニルアミノ)-4'-(m-トリル-p-プロモフェニルアミノ)ビフェニル 8.1 g を得た。性状は白色固体で、収率は65%であった。

10

【0105】

撹拌機、および還流冷却器を備えた反応容器に、4-(m-トリルフェニルアミノ)-4'-(m-トリル-p-プロモフェニルアミノ)ビフェニル 3.0 g (0.0050 mol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0) 0.15 g (0.00013 mol)、2,6-ジブチルヒドロキシトルエン 0.004 g、およびトルエン 30 ml を加え、この混合物に、アルゴンガス雰囲気下、室温で、トリブチル(ビニル)スズ 1.8 ml (0.0060 mol) を加えた。

20

【0106】

この混合物を100 に加熱し、48時間撹拌を続けた。放冷後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒ヘキサン:酢酸エチル=19:1)により精製して、4-(m-トリルフェニルアミノ)-4'-(m-トリル-p-ビニルフェニルアミノ)ビフェニル 2.2 g を得た。性状は無色液体で、収率は80%であった。

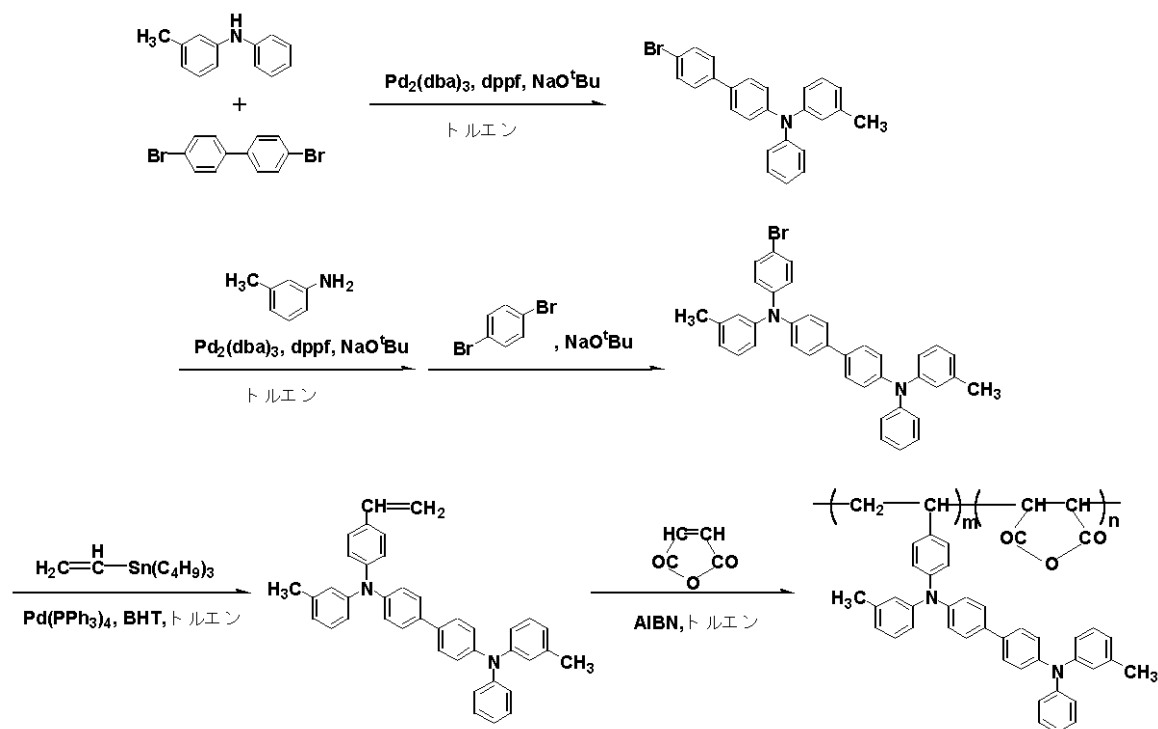
【0107】

撹拌機を備えた反応溶液に、4-(m-トリルフェニルアミノ)-4'-(m-トリル-p-ビニルフェニルアミノ)ビフェニル 0.70 g (0.0013 mol)、マレイン酸無水物 0.37 g (0.0038 mol)、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 0.0021 g (0.000013 mol)、およびトルエン 12 ml を加え、この溶液にアルゴンガスを30分間バブリングさせた後密封し、70 で24時間撹拌した。反応混合物をメタノール 40 ml に加えて再沈殿精製し、重合体(P2) 0.61 g を得た。性状は白色固体であった。

30

【0108】

【化15】



10

20

【 0 1 0 9 】

得られた重合体（P2）の、元素分析、分子量測定、紫外可視吸収スペクトル分析、およびIR特性吸収スペクトル測定を行った。

【 0 1 1 0 】

（A）元素分析結果

元素分析の結果、C：82.3%

H：5.9%

N：4.3%

30

であった。

この値は、該重合体が交互共重合体（数平均で $m/n = 1.0$ ）であるとして算出した値、

C：82.5%

H：5.7%

N：4.4%

とよく一致した。

【 0 1 1 1 】

（B）ゲル浸透クロマトグラフィー分析結果

ポリスチレン換算で M_w が 27000、 M_n が 11000、 M_w/M_n が 2.44 であった。

【 0 1 1 2 】

（C）紫外可視吸収スペクトル測定結果

ジクロロメタン溶液について測定し、355nmおよび310nmに吸収ピークが観測された。

【 0 1 1 3 】

（D）IR特性吸収スペクトル測定結果

KBr錠剤法によって測定し、 1780 cm^{-1} および 1858 cm^{-1} に C=O 伸縮振

50

動による吸収ピークが観測され、カルボン酸無水物構造 (- C O - O - C O -) を確認した。

【 0 1 1 4 】

(実施例 3) 重合体 (P 3) の合成

攪拌機、および還流冷却器を備えた反応容器に、3 - ブロモトルエン 3 . 8 g (0 . 0 2 2 m o l)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) 0 . 3 1 g (0 . 0 0 0 3 3 m o l)、1 , 1 ' - ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン 0 . 2 8 g (0 . 0 0 0 4 9 m o l)、およびトルエン 2 0 0 m l を加え、アルゴンガス雰囲気下、室温で 1 5 分間攪拌した。

【 0 1 1 5 】

この混合物に、ナトリウム - t e r t - ブトキシド 2 . 6 g (0 . 0 2 8 m o l)、および p - メトキシアニリン 2 . 7 g (0 . 0 2 2 m o l) を加え、9 5 に加熱し、3 時間攪拌を続けた。その後、ナトリウム - t e r t - ブトキシド 2 . 6 g (0 . 0 2 8 m o l)、および 4 , 4 ' - ジブロモビフェニル 2 1 g (0 . 0 7 1 m o l) を加え、9 5 にて 2 0 時間攪拌を続けた。

10

【 0 1 1 6 】

放冷後、この混合物に水 1 5 0 m l、およびジエチルエーテル 1 0 0 m l を加え、分離した有機相を水 1 0 0 m l を用いて 2 回洗浄し、水相からジエチルエーテル 1 0 0 m l を用いて 2 回抽出し、すべての有機相を硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 ヘキサン) により精製して、4 - ブロモ - 4 ' - (m - トリル - p - メトキシフェニルアミノ) ビフェニル 9 . 0 g を得た。性状は白色固体で、収率は 7 9 % であった。

20

【 0 1 1 7 】

攪拌機、および還流冷却器を備えた反応容器に、4 - ブロモ - 4 ' - (m - トリル - p - メトキシフェニルアミノ) ビフェニル 8 . 0 g (0 . 0 1 8 m o l)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) 0 . 2 5 g (0 . 0 0 0 2 6 m o l)、1 , 1 ' - ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン 0 . 2 2 g (0 . 0 0 0 4 0 m o l)、およびトルエン 1 2 0 m l を加え、アルゴンガス雰囲気下、室温で 1 5 分間攪拌した。

【 0 1 1 8 】

この混合物に、ナトリウム - t e r t - ブトキシド 2 . 1 g (0 . 0 2 2 m o l)、および p - メトキシアニリン 2 . 5 g (0 . 0 1 8 m o l) を加え、9 5 に加熱し、3 時間攪拌を続けた。続いて、この混合物に、ナトリウム - t e r t - ブトキシド 2 . 1 g (0 . 0 2 2 m o l) および 1 , 4 - ジブロモベンゼン 1 3 g (0 . 0 5 4 m o l) を加え、9 5 で 2 2 時間攪拌を続けた。

30

【 0 1 1 9 】

放冷後、この混合物に水 1 2 0 m l、およびジエチルエーテル 1 0 0 m l を加え、分離した有機相を水 1 0 0 m l を用いて 2 回洗浄し、水相からジエチルエーテル 1 0 0 m l を用いて 2 回抽出し、すべての有機相を硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 ヘキサン : トルエン = 4 : 1) により精製して、4 - (m - トリル - p - メトキシフェニルアミノ) - 4 ' - (p - メトキシフェニル - p - ブロモフェニルアミノ) ビフェニル 7 . 2 g を得た。性状は白色固体で、収率は 6 7 % であった。

40

【 0 1 2 0 】

攪拌機、および還流冷却器を備えた反応容器に、4 - (m - トリル - p - メトキシフェニルアミノ) - 4 ' - (p - メトキシフェニル - p - ブロモフェニルアミノ) ビフェニル 3 . 0 g (0 . 0 0 4 5 m o l)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) 0 . 1 4 g (0 . 0 0 0 1 2 m o l)、2 , 6 - ジブチルヒドロキシトルエン 0 . 0 0 4 g、およびトルエン 3 0 m l を加え、この混合物に、アルゴンガス雰囲気下、室温で、トリブチル (ビニル) スズ 1 . 6 m l (0 . 0 0 5 4 m o l) を加えた。

【 0 1 2 1 】

この混合物を 1 0 0 に加熱し、4 8 時間攪拌を続けた。放冷後、溶媒を留去し、シリカ

50

ゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン／酢酸エチル＝９／１）により精製して、４－（ｍ－トリル－ｐ－メトキシフェニルアミノ）－４’－（ｐ－メトキシフェニル－ｐ－ビニルフェニルアミノ）ビフェニル２．２ｇを得た。性状は無色液体で、収率は８１％であった。

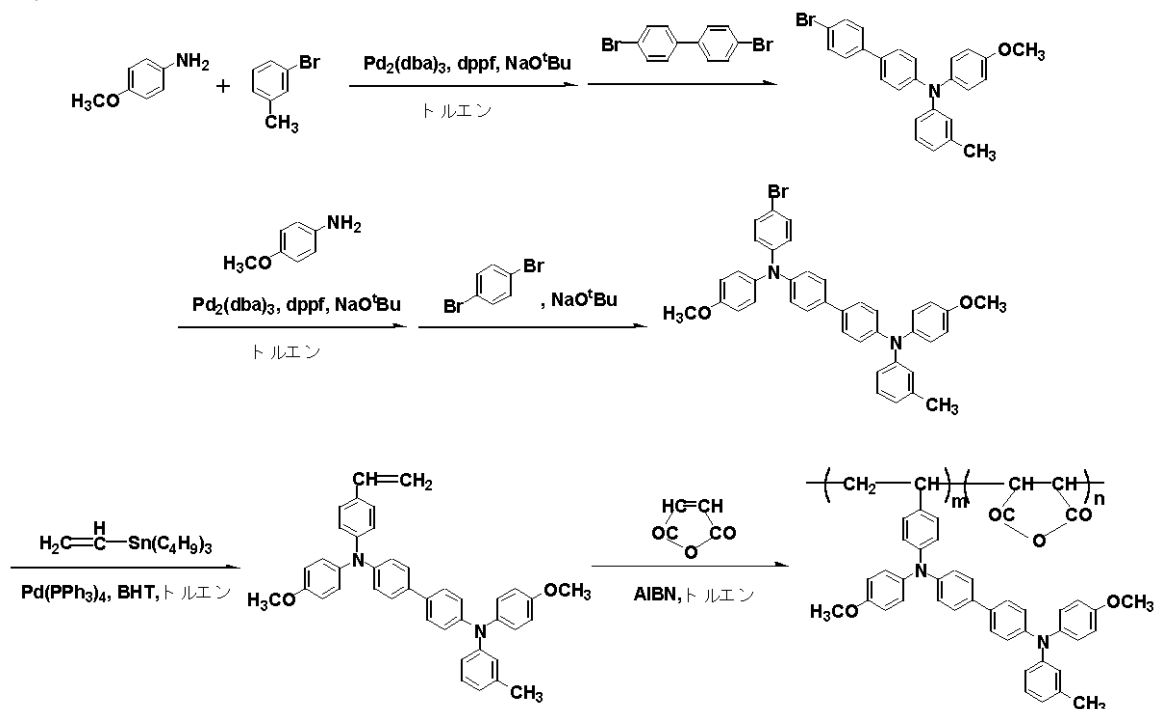
【０１２２】

攪拌機を備えた反応容器に、４－（ｍ－トリル－ｐ－メトキシフェニルアミノ）－４’－（ｐ－メトキシフェニル－ｐ－ビニルフェニルアミノ）ビフェニル０．７５ｇ（０．００１２ｍｏｌ）、マレイン酸無水物０．８３ｇ（０．００８４ｍｏｌ）、アゾビス（イソブチロニトリル）０．００２４ｇ（０．００００１５ｍｏｌ）、およびトルエン２０ｍｌを加え、この溶液にアルゴンガスを３０分間バブリングさせた後密封し、７０℃で２４時間攪拌した。混合物をメタノール６０ｍｌに加えて、再沈殿精製し、重合体（Ｐ３）０．７３ｇを得た。性状は白色固体であった。

10

【０１２３】

【化１６】



20

30

【０１２４】

得られた重合体（Ｐ３）の元素分析、分子量測定、紫外可視吸収スペクトル測定、およびＩＲ特性吸収スペクトル測定を行った。

【０１２５】

（Ａ）元素分析結果

元素分析の結果、Ｃ：８０．８％

Ｈ： ６．０％

Ｎ： ４．３％

40

であった。

この値は、該重合体が数平均で $m/n = 2.1$ の共重合体（ $C_{88}H_{80}N_4O_8$ ）であるとして算出した値、

C : 81.1%

H : 5.9%

N : 4.4%

とよく一致した。

【0126】

(B) ゲル浸透クロマトグラフィー分析結果

ポリスチレン換算で Mw が 31000、Mn が 12000、Mw / Mn が 2.58 であった。

10

【0127】

(C) 紫外可視吸収スペクトル測定結果

ジクロロメタン溶液について測定し、310 nm、362 nm に吸収ピークが観測された。

【0128】

(D) IR 特性吸収スペクトル測定結果

KBr 錠剤法によって測定し、 1781 cm^{-1} および 1861 cm^{-1} に C=O 伸縮振動による吸収ピークが観測され、カルボン酸無水物構造 (-CO-O-CO-) を確認した。

【0129】

(実施例4) 重合体(P4)の合成

攪拌機、および還流冷却器を備えた反応容器に、3-ブロモトルエン 4.0 g (0.023 mol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 0.33 g (0.00035 mol)、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン 0.29 g (0.00051 mol)、およびトルエン 200 ml を加え、アルゴンガス雰囲気下、室温で15分間攪拌した。

20

【0130】

この混合物に、ナトリウム-tert-ブトキシド 2.7 g (0.030 mol) および m-フルオロアニリン 2.5 g (0.023 mol) を加え、95 に加熱し、3時間攪拌を続けた。その後、ナトリウム-tert-ブトキシド 2.7 g (0.030 mol)、および 4,4'-ジブロモビフェニル 22 g (0.075 mol) を加え、95 にて

30

21時間攪拌を続けた。
放冷後、この混合物に水 150 ml、およびジエチルエーテル 100 ml を加え、分離した有機相を水 100 ml を用いて2回洗浄し、その後、水相からジエチルエーテル 100 ml を用いて2回抽出し、すべての有機相を硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ヘキサン)により精製して、4-ブromo-4'-(m-トリル-m-フルオロフェニルアミノ)ビフェニル 8.1 g を得た。性状は白色固体で、収率は83%であった。

【0131】

攪拌機、および還流冷却器を備えた反応容器に、4-ブromo-4'-(m-トリル-m-フルオロフェニルアミノ)ビフェニル 7.5 g (0.018 mol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) 0.25 g (0.00026 mol)、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン 0.22 g (0.00040 mol)、およびトルエン 120 ml を加え、アルゴンガス雰囲気下、室温で15分間攪拌した。

40

【0132】

続いて、この混合物に、ナトリウム-tert-ブトキシド 2.1 g (0.022 mol)、および m-フルオロアニリン 2.0 g (0.018 mol) を加え、95 に加熱し、3時間攪拌を続けた。続いて、この混合物に、ナトリウム-tert-ブトキシド 2.1 g (0.022 mol)、および 1,4-ジブromoベンゼン 13 g (0.054 mol) を加え、95 で22時間攪拌を続けた。

【0133】

50

放冷後、この混合物に水 120 ml、およびジエチルエーテル 100 ml を加え、分離した有機相を水 100 ml を用いて 2 回洗浄し、水相からジエチルエーテル 100 ml を用いて 2 回抽出し、すべての有機相を硫酸マグネシウムを用いて乾燥した。溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン→ヘキサン/酢酸エチル = 9/1）により精製して、4 - (m - トリル - m - フルオロフェニルアミノ) - 4' - (m - フルオロフェニル - p - ブロモフェニルアミノ) ビフェニル 8.0 g を得た。性状は白色固体で、収率は 70 % であった。

【0134】

攪拌機、および還流冷却器を備えた反応容器に、4 - (m - トリル - m - フルオロフェニルアミノ) - 4' - (m - フルオロフェニル - p - ブロモフェニルアミノ) ビフェニル 3.0 g (0.0047 mol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0) 0.15 g (0.00013 mol)、2,6 - ジブチルヒドロキシトルエン 0.004 g、およびトルエン 30 ml を加え、この混合物に、アルゴンガス雰囲気下、室温で、トリブチル (ビニル) スズ 1.7 ml (0.0056 mol) を加えた。

10

【0135】

この混合物を 100 に加熱し、48 時間攪拌を続けた。放冷後、溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン/トルエン = 4/1）により精製して、4 - (m - トリル - m - フルオロフェニルアミノ) - 4' - (m - フルオロフェニル - p - ビニルフェニルアミノ) ビフェニル 2.1 g を得た。性状は無色液体で、収率は 78 % であった。

20

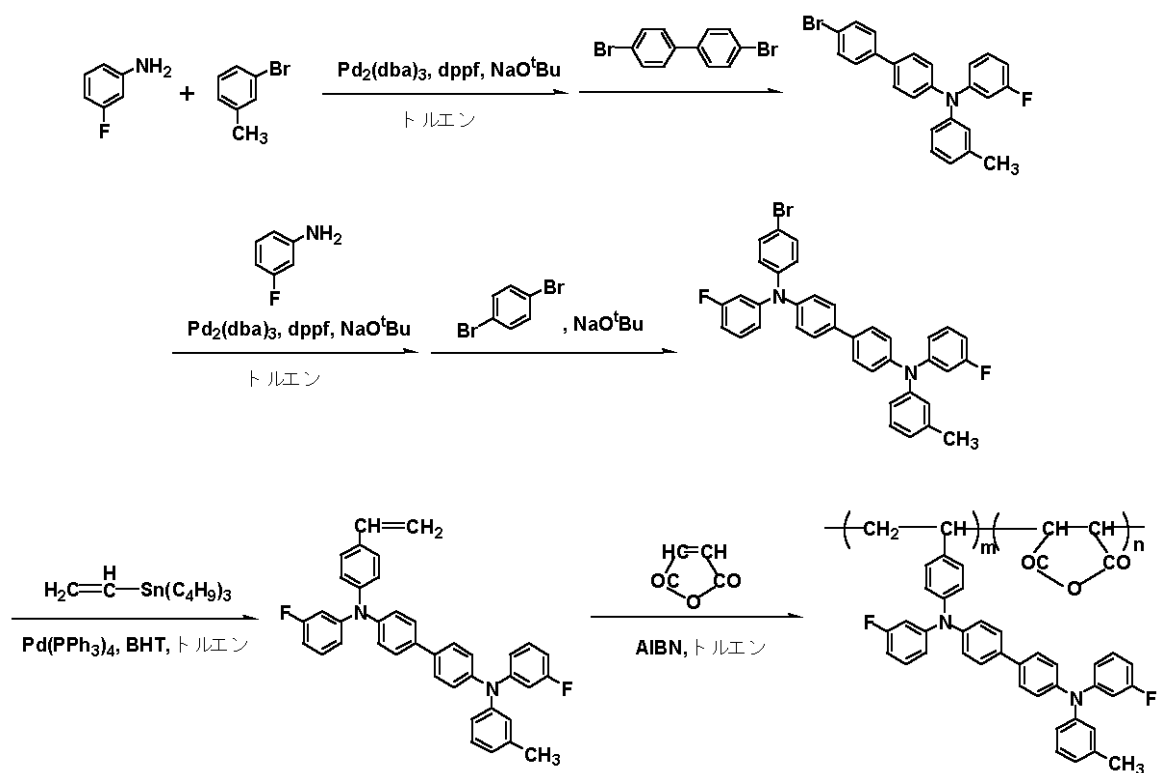
【0136】

攪拌機を備えた反応容器に、4 - (m - トリル - m - フルオロフェニルアミノ) - 4' - (m - フルオロフェニル - p - ビニルフェニルアミノ) ビフェニル 0.72 g (0.0012 mol)、マレイン酸無水物 1.2 g (0.012 mol)、アゾビス (イソブチロニトリル) 0.0030 g (0.000019 mol)、およびトルエン 25 ml を加え、この溶液にアルゴンガスを 30 分間バブリングさせた後密封し、70 にて 24 時間攪拌した。混合物をメタノール 50 ml に加えて、再沈殿精製し、重合体 (P4) 0.91 g を得た。性状は白色固体であった。

【0137】

【化17】

30



【 0 1 3 8 】

得られた重合体 (P 4) の元素分析、分子量測定、及外可視吸収スペクトル測定、および I R 特性吸収スペクトル測定を行った。

【 0 1 3 9 】

(A) 元素分析結果

元素分析の結果、 C : 80.6%

H : 5.3%

N : 4.5%

30

であった。

この値は、該重合体が数平均で $m/n = 2.9$ の共重合体であるとして算出した値、

C : 81.0%

H : 5.2%

N : 4.7%

とよく一致した。

【 0 1 4 0 】

40

(B) ゲル浸透クロマトグラフィー分析結果

ポリスチレン換算で M_w が 23000、 M_n が 8900、 M_w/M_n が 2.57 であった。

【 0 1 4 1 】

(C) 紫外可視吸収スペクトル測定結果

ジクロロメタン溶液について測定し、312 nm、351 nm に吸収ピークが観測された。

【 0 1 4 2 】

(D) I R 特性吸収スペクトル測定結果

K B r 錠剤法によって測定し、 1778 cm^{-1} および 1856 cm^{-1} に C = O 伸縮振

50

動による吸収ピークが観測され、カルボン酸無水物構造 (- C O - O - C O -) を確認した。

【 0 1 4 3 】

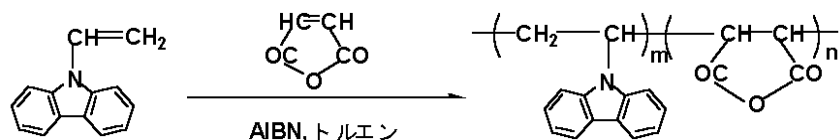
(実施例 5) 重合体 (P 5) の合成

攪拌機を備えた反応容器に、9 - ビニルカルバゾール 2 . 0 g (0 . 0 1 0 m o l)、マレイン酸無水物 3 . 0 g (0 . 0 3 1 m o l)、アゾビス (イソブチロニトリル) 0 . 0 1 7 g (0 . 0 0 0 1 0 m o l)、およびトルエン 1 5 m l を加え、この溶液にアルゴンガスを 3 0 分間バブリングさせて密封し、7 0 で 2 4 時間攪拌した。混合物をメタノール 1 4 0 m l に加えて、再沈殿精製し、重合体 (P 5) 2 . 9 g を得た。性状は白色固体であった。

【 0 1 4 4 】

10

【 化 1 8 】



【 0 1 4 5 】

得られた重合体 (P 5) の元素分析、分子量測定、紫外可視吸収スペクトル測定、および I R 特性吸収スペクトル測定を行った。

【 0 1 4 6 】

(A) 元素分析結果

20

元素分析の結果、C : 7 3 . 9 %

H : 4 . 6 %

N : 4 . 7 %

であった。

この値は、該重合体が交互共重合体 (数平均で $m / n = 1 . 0$) であるとして算出した値、

C : 7 4 . 2 %

H : 4 . 5 %

N : 4 . 8 %

30

とよく一致した。

【 0 1 4 7 】

(B) ゲル浸透クロマトグラフィー分析結果

ポリスチレン換算で M_w が 2 6 0 0 0、 M_n が 9 2 0 0、 M_w / M_n が 2 . 8 4 であった。

【 0 1 4 8 】

(C) 紫外可視吸収スペクトル測定結果

40

ジクロロメタン溶液について測定し、3 2 6 n m、3 4 3 n m に吸収ピークが観測された。

【 0 1 4 9 】

(D) I R 特性吸収スペクトル測定結果

K B r 錠剤法によって測定し、 $1 7 8 0 \text{ cm}^{-1}$ および $1 8 5 9 \text{ cm}^{-1}$ に C = O 伸縮振動による吸収ピークが観測され、カルボン酸無水物部分 (- C O - O - C O -) を確認した。

【 0 1 5 0 】

(実施例 6) 有機エレクトロルミネッセンス素子 (1) の作製

表面に表面抵抗値 $1 0 \Omega / \square$ の酸化スズインジウム (I T O) 層を成膜したガラス基材を、3 - アミノプロピルトリメトキシシランの 5 m m o l / L のメタノール溶液中に 5 0

50

で3時間浸漬した後、メタノール中で超音波洗浄し、100の恒温槽で減圧下(0.01 Pa以下)1時間加熱した(工程(I))。

【0151】

次いで、該基材を、実施例1で得た重合体(P1)の0.38 g/Lの2-ブタノン溶液に室温で30分間浸漬した後、2-ブタノン中に繰り返し浸漬することによって洗浄し、さらに窒素ガスによりブロー乾燥させた(工程(II))。

【0152】

続いて、該基材を、エチレンジアミンの25 mmol/Lのトルエン溶液に室温で30分間浸漬した後、トルエン中に繰り返し浸漬することによって洗浄し、窒素ガスによりブロー乾燥させた。さらに、該基材を180の恒温槽で減圧下(0.01 Pa以下)6時間加熱した(工程(III))。

10

【0153】

さらに工程(II)および工程(III)の操作を15回繰り返して、重合体(P1)を構成要素とした多層薄膜を作製した。得られた多層薄膜はIR特性吸収スペクトル測定により 1643 cm^{-1} 、 1701 cm^{-1} にC=O伸縮振動の特性吸収を有しておりイミド結合およびアミド結合を有することを確認した。さらに、得られた多層薄膜の膜厚を、フォトデバイス社製自動エリプソメーター「MARY-102」を用いて測定したところ37.8 nmであった。また、セイコー電子社製走査型プローブ顕微鏡「SPI3700」を用いてコンタクトモードによる表面プロファイルの測定から求めた自乗平均面粗さ(R_{ms} 値)は0.95 nmであった。

20

【0154】

続いて、該基材に、キノリノールアルミニウム錯体(A1q3)を、製膜速度0.1~0.3 nm/秒で真空蒸着し、厚さ60 nmの層を形成した。次いで、マグネシウムと銀を10:1の比で厚さが200 nmとなるように共蒸着してMg-Ag層を製膜し、有機エレクトロルミネッセンス素子(1)を作製した。

【0155】

このようにして作製した有機エレクトロルミネッセンス素子のITO層を陽極、Mg-Ag層を陰極とし、6 Vおよび8 Vを印加した際の電流値と輝度を測定した。結果を表1に示す。得られた素子は緑色発光を示した。

【0156】

30

(実施例7)有機エレクトロルミネッセンス素子(2)の作製

表面に表面抵抗値 $10\ \Omega/\square$ のITO層を成膜したガラス基材を3-アミノプロピルトリメトキシシランの5 mmol/Lメタノール溶液中に50で3時間浸漬した後、メタノール中で超音波洗浄し、100の恒温槽で減圧下(0.01 Pa以下)1時間加熱した(工程(I))。

【0157】

次いで、該基材を、実施例2で得た重合体(P2)の0.64 g/Lの2-ブタノン溶液に室温で30分間浸漬した後、2-ブタノン中に繰り返し浸漬することによって洗浄し、窒素ガスによりブロー乾燥させた(工程(II))。

【0158】

40

続いて、該基材を、エチレンジアミンの25 mmol/Lのトルエン溶液に室温で30分間浸漬した後、トルエン中に繰り返し浸漬することによって洗浄し、窒素ガスによりブロー乾燥させた(工程(III))。

【0159】

さらに工程(II)および工程(III)の操作を15回繰り返した後、該基材を180の恒温槽で減圧下(0.01 Pa以下)6時間加熱し、重合体(P2)を構成要素とした多層薄膜を作製した。得られた多層薄膜を実施例6と同様にして測定した膜厚は44.5 nmであり、自乗平均面粗さ(R_{ms} 値)は1.6 nmであった。

【0160】

続いて、該基材に、A1q3を製膜速度0.1~0.3 nm/秒で真空蒸着して厚さ60

50

nmの層を形成した。次いで、マグネシウムと銀を10:1の割合で厚さが200nmとなるように共蒸着してMg-Ag層を製膜し、有機エレクトロルミネッセンス素子(2)を作製した。このようにして作製した有機エレクトロルミネッセンス素子のITO層を陽極、Mg-Ag層を陰極とし、6Vおよび8Vを印加した際の電流値および輝度を測定した。結果を表1に示す。得られた素子は緑色発光を示した。

【0161】

(実施例8)有機エレクトロルミネッセンス素子(3)の作製

表面に表面抵抗値 $10\Omega/\square$ のITO層を成膜したガラス基材を、3-アミノプロピルトリメトキシシランの5mmol/Lのメタノール溶液中に50で3時間浸漬した後、メタノール中で超音波洗浄し、100の恒温槽で減圧下(0.01Pa以下)1時間加熱した(工程(I))。

10

次いで、該基材を、実施例5で得た重合体(P5)の0.29g/Lの2-ブタノン溶液に室温で30分間浸漬した後、2-ブタノン中に繰り返し浸漬することにより洗浄し、窒素ガスによりブロー乾燥させた(工程(II))。

【0162】

続いて、該基材を、エチレンジアミンの25mmol/Lのトルエン溶液に室温で30分間浸漬した後、トルエン中に繰り返し浸漬することにより洗浄し、さらに、窒素ガスによってブロー乾燥させて、さらに、該基材を180の恒温槽で減圧下($\sim 0.01\text{Pa}$)で6時間加熱した(工程(III))。

【0163】

20

さらに工程(II)および工程(III)の操作を15回繰り返して、重合体(P5)を構成要素とした多層薄膜を作製した。得られた多層薄膜を実施例6と同様にして測定した膜厚は44.5nmであり、自乗平均面粗さ(R_{ms} 値)は1.6nmであった。

【0164】

続いて、該基材に、Alq3を製膜速度0.1~0.3nm/秒にて真空蒸着して厚さ60nmの層を形成した。次いで、マグネシウムと銀を10:1の比で厚さが200nmとなるように共蒸着してMg-Ag層を製膜し、有機エレクトロルミネッセンス素子(3)を作製した。このようにして作製した有機エレクトロルミネッセンス素子のITO層を陽極、Mg-Ag層を陰極とし、6Vおよび8Vを印加した際の電流値および輝度を測定した。結果を表1に示す。得られた素子は緑色発光を示した。

30

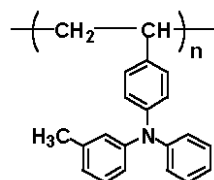
【0165】

(比較例1)有機エレクトロルミネッセンス素子(H1)の作製

「ケミストリー・オブ・マテリアルズ(Chemistry of Materials)」1999年、第11巻、p.399に記載の方法に従って、m-トリル(p-ビニルフェニル)フェニルアミンの単独重合体を合成した。

【0166】

【化19】



40

【0167】

<ゲル浸透クロマトグラフィー分析結果>

ポリスチレン換算でMwが10000、Mnが8300、Mw/Mnが1.2であった。

【0168】

表面抵抗値 $10\Omega/\square$ の酸化スズインジウムITO層を成膜したガラス基材を、3-アミノプロピルトリメトキシシランに接触させ、その後、重合体(P1)の多層薄膜を作製する代わりに、上記m-トリル(p-ビニルフェニル)フェニルアミン単独重合体のスピン

50

コート薄膜（膜厚 60 nm）を作製した以外は、実施例 6 と同様にして有機エレクトロルミネッセンス素子（H1）を作製した。

【0169】

このようにして作製した有機エレクトロルミネッセンス素子のITO層を陽極、Mg-Ag層を陰極とし、6Vおよび8Vを印加した際の電流値および輝度を測定した。結果を表1に示す。得られた素子は緑色発光を示したが、実施例6で得た有機エレクトロルミネッセンス素子と比較して発光特性が劣っていた。

【0170】

（比較例2）有機エレクトロルミネッセンス素子（H2）の作製

「ケミストリー・オブ・マテリアルズ（Chemistry of Materials）」、1999年、第11巻、p.399に記載の方法に従って、4-（m-トリルフェニルアミノ）-4'-（m-トリル-p-ビニルフェニルアミノ）ビフェニルの単独重合体を合成した。 10

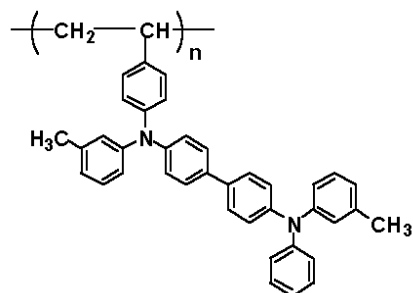
【0171】

<ゲル浸透クロマトグラフィー分析結果>

ポリスチレン換算でMwが12000、Mnが10400、Mw/Mnが1.15であった。

【0172】

【化20】



20

【0173】

表面に、表面抵抗値10Ω/□の酸化スズインジウムITO層を成膜したガラス基材を、3-アミノプロピルトリメトキシシランに接触させ、その後、重合体（P2）の多層薄膜を作製する代わりに、上記4-（m-トリルフェニルアミノ）-4'-（m-トリル-p-ビニルフェニルアミノ）ビフェニル単独重合体のスピンコート薄膜（膜厚、60 nm）を作製した以外は、実施例7と同様にして有機エレクトロルミネッセンス素子（H2）を作製した。 30

【0174】

このようにして作製した有機エレクトロルミネッセンス素子のITO層を陽極、Mg-Ag層を陰極とし、6Vおよび8Vを印加した際の電流値および輝度を測定した。結果を表1に示す。得られた素子は緑色発光を示したが、実施例7で得た発光特性に比べて明らかに劣っていた。

【0175】

【表1】

40

表 1	印 加 電 圧 (V)	電 流 値 (mA/cm ²)	輝度(cd/m ²)
実施例 6	6	6 . 3	9 5
実施例 7		7 . 2	1 2 0
実施例 8		6 . 0	7 5
比較例 1		4 . 5	6 0
比較例 2		5 . 0	7 0
実施例 6	8	2 5	4 8 0
実施例 7		2 8	5 5 0
実施例 8		2 5	4 7 0
比較例 1		2 0	4 0 0
比較例 2		2 0	4 0 0

10

20

【 0 1 7 6 】

表 1 に示す結果から明らかなように、実施例 6 ~ 7 8 において作製した有機エレクトロルミネッセンス素子 (1) ~ (3) は、いずれも、比較例 1 ~ 2 において作製した有機エレクトロルミネッセンス素子 (H 1) ~ (H 2) に比べて高い輝度を有している。

【 0 1 7 7 】

【 発明の効果 】

本発明の重合体は、一分子中に、正孔輸送性を示す一般式 (2)、一般式 (3)、または一般式 (4) で表される N , N - アリール置換アミノ基を有するビニル単量体単位と、マレイン酸無水物単位とからなる。この重合体を用いて正孔輸送層を作製すると、該重合体を陽極表面上のアミノ基含有カップリング剤と化学吸着、アミド結合、またはイミド結合で結合させることができ、しかも結合しなかった過剰の重合体を洗浄除去できるため、優れた厚み精度および表面平滑性を有し、膜厚 1 ~ 1 0 0 n m 程度の正孔輸送層を容易に作製することができる。また、本発明の重合体を、一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物と化学吸着、アミド結合、またはイミド結合を介して結合させることができ、しかも結合しなかった過剰の重合体および一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物を洗浄除去できるため、該重合体からなる膜厚 1 ~ 1 0 0 n m の層を複数積層した場合であっても、優れた厚み精度および表面平滑性を有する正孔輸送層を製造することができる。

30

このため、本発明の重合体を用いた正孔輸送層は、陽極との密着性に優れ、膜厚が薄く、かつ、優れた正孔輸送性を有しており、該正孔輸送層を有する本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、低印加電圧で高輝度の発光可能である。

40

【 0 1 7 8 】

また、本発明の重合体からなる正孔輸送層は、陽極表面上のアミノ基含有カップリング剤、または一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物と、化学吸着、アミド結合、またはイミド結合を介して結合しているため耐溶剤性に優れる。このため、有機エレクトロルミネッセンス素子を構成する他の有機層、たとえば、発光層を湿式製膜法で作製する際、使用する溶剤の選択幅が広い。

【 0 1 7 9 】

本発明の重合体の製造方法によって、上記の新規な重合体を製造することができる。一般式 (5) において m と n の比を 1 : 1 ~ 4 : 1 とすることによって、正孔輸送性に優れか

50

つ陽極との密着性に優れる正孔輸送層を形成する重合体を製造することができる。特に、一般式(5)および一般式(6)において、N,N-アリアル置換アミノ基を有する基として導入される一般式(2)、一般式(3)、または一般式(4)で表される基は、優れた正孔輸送性を示し、かつ合成が容易である。

【0180】

また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送層の製造方法において、層を形成する各工程または全工程の後に加熱することによって、本発明の重合体からなる層と陽極表面のアミノ基含有カップリング剤からなる層の間、および該重合体からなる層と一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物からなる層の間のアミド結合またはイミド結合等の共有結合の割合を増加させて、陽極と正孔輸送層の密着性、および正孔輸送層を形成する各層間の密着性を向上させることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の積層構造の一形態を示す模式図である。

【図2】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の積層構造の一形態を示す模式図である。

【図3】本発明の重合体を用いた正孔輸送層の作製方法の一形態を示す模式図である。

【図4】本発明の重合体を用いた正孔輸送層の作製方法の一形態を示す模式図である。

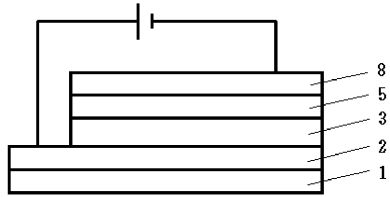
【符号の説明】

- 1 基材
- 2 陽極
- 3 本発明の重合体からなる正孔輸送層
- 4 本発明の重合体以外の正孔輸送性材料からなる正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 電子輸送層
- 7 電子注入層
- 8 陰極
- i 陽極
- ii 陽極表面に結合したアミノ基含有カップリング剤
- iii 本発明の重合体
- iv 一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物
- S アミノ基含有カップリング剤と陽極表面との結合部位
- X アミノ基含有カップリング剤または一分子中にアミノ基を二つ以上有する化合物中に含まれるアミノ基
- X' 本発明の重合体が有するカルボン酸無水物構造
- Y XとX'との吸着により生じた結合部位
- Z 加熱により、XとX'との反応によって形成されたアミド結合またはイミド結合

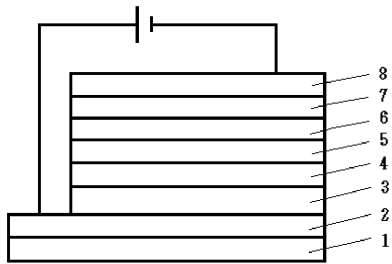
20

30

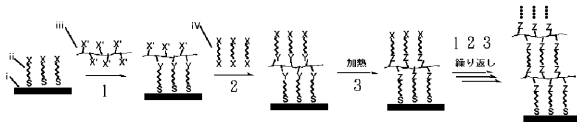
【図 1】



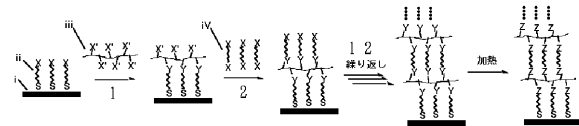
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H 0 5 B 33/10	H 0 5 B 33/10	
H 0 5 B 33/14	H 0 5 B 33/14	A
H 0 5 B 33/22	H 0 5 B 33/22	D
// (C 0 8 F 212/14	C 0 8 F 212/14	
C 0 8 F 222:08)	C 0 8 F 222:08	

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的聚合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	JP2004196938A	公开(公告)日	2004-07-15
申请号	JP2002366543	申请日	2002-12-18
申请(专利权)人(译)	财团法人川村理化学研究所		
[标]发明人	加藤慎治		
发明人	加藤 慎治		
IPC分类号	H05B33/10 C07D307/60 C07D405/14 C08F212/14 C08F226/12 C09K11/06 H01L51/50 H05B33/14 H05B33/22 C08F222/08		
FI分类号	C08F212/14 C07D307/60.Z C07D405/14 C08F226/12 C09K11/06.690 H05B33/10 H05B33/14.A H05B33/22.D C08F222/08		
F-TERM分类号	3K007/AB02 3K007/AB06 3K007/AB15 3K007/AB18 3K007/CB04 3K007/DB03 3K007/FA01 4C037 /KA02 4C037/KA04 4C063/AA05 4C063/BB03 4C063/CC75 4C063/DD08 4C063/EE10 4J100/AB07P 4J100/AK32Q 4J100/AQ26P 4J100/BA04P 4J100/BA31P 4J100/BA53P 4J100/BB00P 4J100/BB07P 4J100/BC43P 4J100/CA04 4J100/DA01 4J100/DA04 4J100/DA19 4J100/DA61 4J100/FA03 4J100 /FA04 4J100/FA19 4J100/JA32 4J100/JA43 3K107/AA00 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/BB02 3K107 /BB06 3K107/CC02 3K107/CC12 3K107/CC25 3K107/DD71 3K107/DD72 3K107/DD78 3K107/DD79 3K107/FF18 3K107/GG06 3K107/GG26		
代理人(译)	高桥 胜利		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种用于有机电致发光器件的空穴传输层的聚合物，该聚合物对阳极具有高粘附性并且可以在低施加电压下获得高亮度的发光，以及提供一种使用该聚合物的空穴传输层。提供一种有机电致发光器件及其制造方法 解决方案：使用一种马来酸酐聚合物，该分子中结合了具有空穴传输性质的N，N-芳基取代的氨基，例如N，N-二苯基氨基苯基或9-咔唑基。通过通过化学吸附，酰胺键或酰亚胺键将空穴传输层与阳极表面上的含氨基的偶联剂结合，可以获得具有优异的厚度精度和表面光滑度的薄的空穴传输层。提供一种具有高亮度，低施加电压的有机电致发光器件。 [选择图]无。

