

(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2006-100769
(P2006-100769A)

(43) 公開日 平成18年4月13日(2006.4.13)

(51) Int.CI.	F 1	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14	B 3K007
C09K 11/06 (2006.01)	C09K 11/06	680
H05B 33/10 (2006.01)	C09K 11/06	690
	HO5B 33/10	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 159 頁)

(21) 出願番号	特願2005-73969 (P2005-73969)	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22) 出願日	平成17年3月15日 (2005.3.15)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
(31) 優先権主張番号	特願2004-259067 (P2004-259067)	(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
(32) 優先日	平成16年9月6日 (2004.9.6)	(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	廣瀬 英一 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、有機電界発光素子の製造方法及び画像表示媒体

(57) 【要約】

【課題】 発光時の熱安定性、保存安定性、溶剤や樹脂に対する溶解性及び相溶性に優れた電荷輸送性ポリウレタンを用い、発光強度が大きく、発光効率が高く、素子寿命が長く、且製造が容易な有機電界発光素子及びその製造方法並びに有機電界発光素子を用いた画像表示媒体の提供。

【解決手段】 少なくとも一方が透明又は半透明である陽極及び陰極よりなる一対の電極と、前記一対の電極間に挟持された一つ又は複数の有機化合物層と、から構成される有機電界発光素子であって、前記有機化合物層の少なくとも一層が、下記一般式(I-1)及び(I-2)で示される構造から選択された少なくとも一種を部分構造として含む繰り返し単位よりなる電荷輸送性ポリウレタンを少なくとも一種含有することを特徴とする有機電界発光素子及びその製造方法並びに有機電界発光素子を用いた画像表示媒体。

【化1】

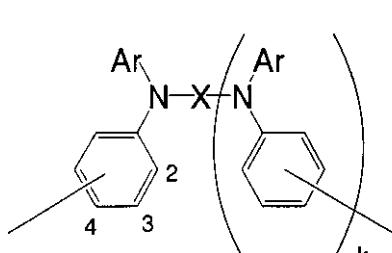
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

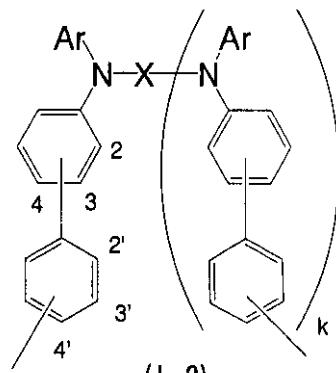
少なくとも一方が透明又は半透明である陽極及び陰極よりなる一対の電極と、前記一対の電極間に挿持された一つ又は複数の有機化合物層と、から構成される有機電界発光素子であって、

前記有機化合物層の少なくとも一層が、下記一般式(I-1)及び(I-2)で示される構造から選択された少なくとも一種を部分構造として含む繰り返し単位よりなる電荷輸送性ポリウレタンを少なくとも一種含有することを特徴とする有機電界発光素子。

【化 1】



(I-1)



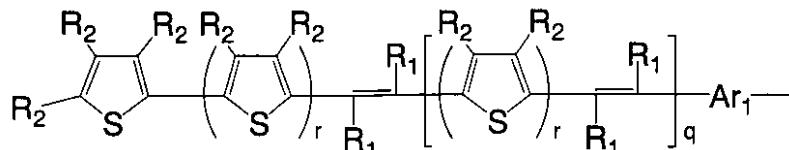
(I-2)

10

20

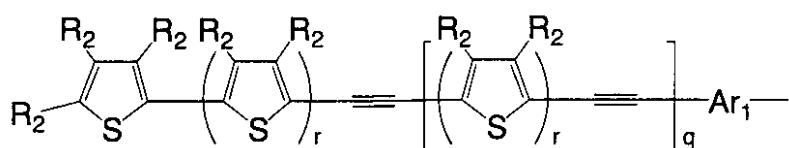
(一般式(I-1)及び(I-2)中、Xは、置換若しくは未置換の2価のベンゼン環、置換若しくは未置換の芳香環数2～10の2価の多核芳香族炭化水素、置換若しくは未置換の芳香環数2～10の2価の縮合芳香族炭化水素又は置換若しくは未置換の2価の芳香族複素環を表し、kは0又は1を表す。Arは、下記一般式(II-1)又は(II-2)で表される置換基を表す。)

【化 2】



(II-1)

30



(II-2)

40

(一般式(II-1)又は(II-2)中、Ar1は、置換若しくは未置換の2価のベンゼン環、置換若しくは未置換の芳香環数2～10の2価の多核芳香族炭化水素、置換若しくは未置換の芳香環数2～10の2価の縮合芳香族炭化水素、置換若しくは未置換の2価の芳香族複素環を表し、R1及びR2は各々独立に水素原子、アルキル基、シアノ基、ハロゲン原子、置換アミノ基、置換若しくは未置換のアリール基又は置換若しくは未置換のアラルキル基を表す。q及びrは各々独立に0～10の整数を表す。)

【請求項 2】

50

前記有機化合物層が、少なくとも、発光層と、電子輸送層及び／又は電子注入層とから構成され、前記発光層が、前記電荷輸送性ポリウレタンを少なくとも一種含有することを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項3】

前記有機化合物層が、少なくとも、発光層と、正孔輸送層及び／又は正孔注入層とから構成され、前記発光層が、前記電荷輸送性ポリウレタンを少なくとも一種含有することを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。

【請求項4】

前記有機化合物層が、少なくとも、発光層と、正孔輸送層及び／又は正孔注入層と、電子輸送層及び／又は電子注入層とから構成され、前記発光層が、前記電荷輸送性ポリウレタンを少なくとも一種含有することを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。 10

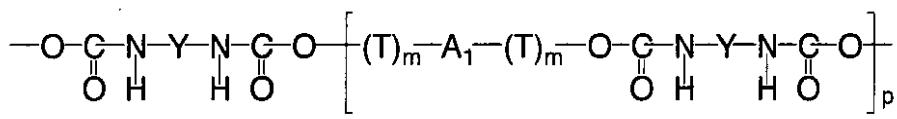
【請求項5】

前記有機化合物層が、電荷輸送機能を持つ発光層のみから構成され、前記電荷輸送機能を持つ発光層が、前記電荷輸送性ポリウレタンを少なくとも一種含有することを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。

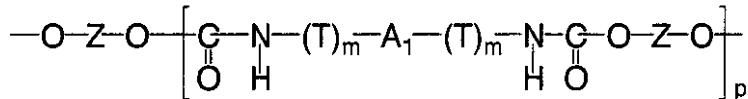
【請求項6】

前記電荷輸送性ポリウレタンが、下記一般式(III-1)又は(III-2)で示されるポリウレタンであることを特徴とする請求項1に記載の有機電界発光素子。

【化3】



(III-1)



(III-2)

(一般式(III-1)及び(III-2)中、A₁は前記一般式(I-1)及び(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、Tは炭素数1～6の2価の直鎖状炭化水素基又は炭素数2～10の2価の分枝鎖状炭化水素基を表し、Y及びZは2価の有機基を表し、mは0又は1を表し、pは5～5000の整数を表す。)

【請求項7】

請求項1乃至6のいずれか1項に記載の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有機化合物層用塗布液をインクジェット法により塗布する塗布工程を少なくとも有する有機電界発光素子の製造方法。 40

【請求項8】

請求項1乃至6のいずれか1項に記載の有機電界発光素子を、マトリクス状及び／又はセグメント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、電気エネルギーを光に変換して発光する有機電界発光素子、有機電界発光素子の製造方法及び画像表示媒体に関し、特に、表示素子、電子ペーパー、バックライト、照明光源、電子写真用露光装置、標識、看板等の分野に好適に使用できる有機電界発光素子、有機電界発光素子の製造方法及び画像表示媒体に関する。

10

20

30

40

50

【背景技術】

【0002】

電界発光素子は、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り広く使用されているが、駆動に200V以上、50~1000Hzの交流電圧を必要とするためランニングコストが高く、また輝度が不十分であるなどの問題点を有している。一方、有機化合物を用いた電界発光素子研究は、最初アントラセン等の単結晶を用いて始まったが、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。）。

これら素子の発光は、電極の一方から電子が注入され、もう一方の電極から正孔が注入されることにより、素子中の発光材料が高いエネルギー準位に励起され、励起された発光体が基底状態に戻る際の余分なエネルギーを光として放出する現象である。しかしながら、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ず、実用化には至らなかった。

【0003】

ところが、1987年にTangらにより透明基板上に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を真空蒸着法により極めて薄い薄膜を順次積層した機能分離型の有機電界発光素子で、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た（例えば、特許文献1又は非特許文献2参照。）。以来、有機電界発光素子の研究・開発が活発に行われている。

これら、積層構造の電界発光素子は、有機発光体と電荷輸送性の有機物（電荷輸送材料）を電極に積層した構造であり、それぞれの正孔と電子が電荷輸送材料中を移動して、再結合することにより発光する。有機発光体としては8-キノリノールアルミニウム錯体やクマリン化合物など蛍光を発する有機色素などが用いられる。また、電荷輸送材料としては、N,N-ジ(m-トリル)N,N'-ジフェニルベンジジンや1,1-ビス[N,N-ジ(p-トリル)アミノフェニル]シクロヘキサンといったジアミノ化合物や、4-(N,N-ジフェニル)アミノベンズアルデヒド-N,N-ジフェニルヒドラゾン化合物等が挙げられる。

【0004】

これら有機化合物を用いた有機電界発光素子は高い発光特性を有しているが、発光時の熱安定性や保存安定性に問題がある。電界発光素子の有機物で形成される層は、数十から数百ナノメーターと非常に薄く、単位厚さ当たりに加わる電圧は非常に高くなり、数mA/cm²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成膜された正孔輸送性低分子化合物や蛍光性有機低分子化合物が温度上昇で次第に結晶化して最後には融解し、輝度の低下や絶縁破壊が生じるという現象が多く見られ、その結果素子の寿命が低下するという問題を有していた。

この熱安定性の低さは材料のガラス転移温度の低さに由来すると考えられている。即ち、低分子量の化合物は融点が低く対称性が高いものが多いためである。そこで、熱安定性に関する問題の解決のために、ガラス転移温度を向上し、安定なアモルファスガラス状態が得られるナフチル基を導入したN,N-ジ(1-ナフチル)N,N'-ジフェニルベンジジンを用いた有機電界発光素子が報告されている（例えば、非特許文献3参照。）。また、同様の目的でスターバーストアミンを用いた有機電界発光素子が報告されている（例えば、非特許文献4参照。）。

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或いは発光層への正孔注入性を満足するものではない。さらに、正孔輸送層と発光層の2層型素子構造においては、相互拡散現象を起こし、発光効率を低下させる。また、素子作製時においては、蒸着、ベーキング、アニーリング、配線、封止等の作製工程でかなりの熱がかかり、さらには、長時間の使用による経時変化等に耐えられるだけの熱安定を確保するためには、より一層の材料におけるガラス

10

20

30

40

50

転移温度の向上が望まれている。

【0005】

一方、低分子化合物の代わりに高分子材料を用いる電界発光素子についても研究・開発が進められ、ポリ(p - フェニレンビニレン)等の導電性高分子素子(例えば、非特許文献5又は特許文献2参照。)、ポリフオスファゼンの側鎖にトリフェニルアミンを導入した高分子素子(例えば、非特許文献6参照。)、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素子(例えば、非特許文献7参照。)が提案されている。

これらは、低分子化合物より比較的ガラス転移点が高いものの、ポリ(p - フェニレンビニレン)においては、可溶前駆体をスピンドルコート後、熱処理するため、主鎖共役系高分子中に欠陥が入りやすく発光特性を著しく低下させる。フオスファゼンは、イオン化ポテンシャルが高く電荷注入特性が低下する不具合が生じている。ポリビニルカルバゾールは、高いガラス転移点を有するが不純物によるトラップ等の問題や低分子化合物を高分子に混入させる場合は低分子が可塑剤として作用してしまい、未だ輝度、発光効率等が有機低分子化合物を用いた積層型電界発素子には及ばない。

【0006】

また、作製法においては、製造の簡略化、加工性、大面積化、コスト等の観点から塗布方式が望ましく、キャステイング法によても素子が得られることが報告されている(例えば、非特許文献8又は9参照。)。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欠陥があった。

【特許文献1】特開昭59-194393号公報

【特許文献2】特開平10-92576号公報

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

【非特許文献2】Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987)

【非特許文献3】電子情報通信学会技術研究報告、OME95-54 (1995)

【非特許文献4】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5】Nature, 357, 477 (1992)

【非特許文献6】第42回高分子討論会予稿集20J21 (1993)

【非特許文献7】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8】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9】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】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、前記従来の技術における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。すなわち、発光時の熱安定性、保存安定性、溶剤や樹脂に対する溶解性及び相溶性に優れた電荷輸送性ポリウレタンを用い、発光強度が大きく、発光効率が高く、素子寿命が長く、且製造が容易な有機電界発光素子及びその製造方法並びに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】

【0008】

上記目的を達成するため電荷輸送性ポリマーに関し鋭意検討した結果、下記一般式(I-1)及び(I-2)で示される構造から選択された少なくとも一種を部分構造として含む繰り返し単位よりなる電荷輸送性ポリウレタンが、有機電界発光素子として好適な電荷注入特性、電荷移動度、薄膜形成能、発光特性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明の有機電界発光素子は、少なくとも一方が透明又は半透明である陽極

10

20

20

30

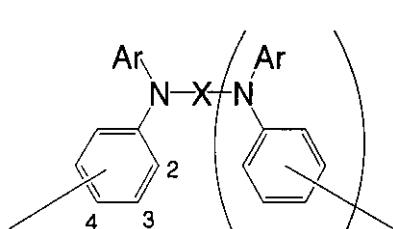
40

50

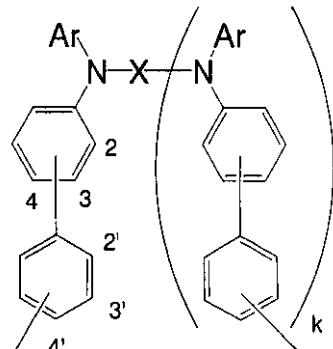
及び陰極よりなる一対の電極と、前記一対の電極間に挿持された一つ又は複数の有機化合物層と、から構成される有機電界発光素子であって、前記有機化合物層の少なくとも一層が、下記一般式(Ⅰ-1)及び(Ⅰ-2)で示される構造から選択された少なくとも一種を部分構造として含む繰り返し単位よりなる電荷輸送性ポリウレタンを少なくとも一種含有することを特徴とするものである。

【0010】

【化1】



(I-1)



(I-2)

10

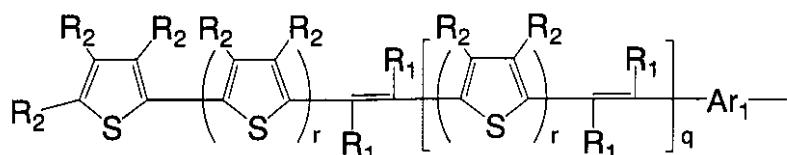
20

【0011】

(一般式(Ⅰ-1)及び(Ⅰ-2)中、Xは、置換若しくは未置換の2価のベンゼン環、置換若しくは未置換の芳香環数2~10の2価の多核芳香族炭化水素、置換若しくは未置換の芳香環数2~10の2価の縮合芳香族炭化水素又は置換若しくは未置換の2価の芳香族複素環を表し、kは0又は1を表す。Arは、下記一般式(Ⅲ-1)又は(Ⅲ-2)で表される置換基を表す。)

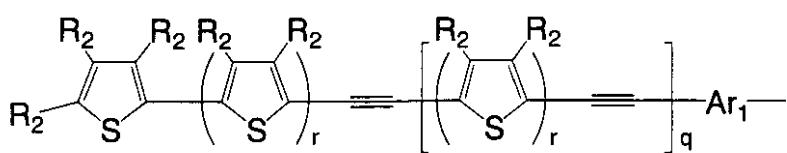
【0012】

【化2】



(III-1)

30



(III-2)

40

【0013】

(一般式(Ⅲ-1)又は(Ⅲ-2)中、Ar₁は、置換若しくは未置換の2価のベンゼン環、置換若しくは未置換の芳香環数2~10の2価の多核芳香族炭化水素、置換若しくは未置換の芳香環数2~10の2価の縮合芳香族炭化水素、置換若しくは未置換の2価の芳香族複素環を表し、R₁及びR₂は各々独立に水素原子、アルキル基、シアノ基、ハロゲン原子、置換アミノ基、置換若しくは未置換のアリール基又は置換若しくは未置換のアラルキル基を表す。q及びrは各々独立に0~10の整数を表す。)

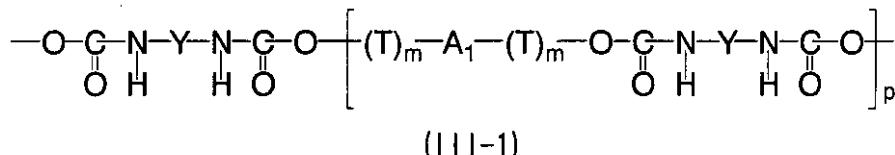
50

【0014】

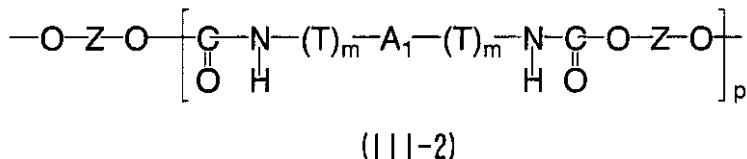
本発明に係る電荷輸送性ポリウレタンとしては、下記一般式(III-1)又は(III-2)で示されるポリウレタンを挙げることができる。

【0015】

【化3】



10



20

【0016】

(一般式(III-1)及び(III-2)中、 A_1 は前記一般式(I-1)及び(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、Tは炭素数1~6の2価の直鎖状炭化水素基又は炭素数2~10の2価の分枝鎖状炭化水素基を表し、Y及びZは2価の有機基を表し、mは0又は1を表し、pは5~5000の整数を表す。)

30

【0017】

本発明の有機電界発光素子を構成する有機化合物層は、大きく分類して電荷輸送機能を持つ発光層のみから構成される単層構成、あるいは少なくとも発光層又は電荷輸送機能を持つ発光層を含む相互に異なる機能を有する複数の層から構成される機能分離型の複数層構成からなる。この機能分離型の複数層構成としては、例えば[1]発光層及び電子輸送層(以下、「層構成(1)」と略す場合がある)、[2]正孔輸送層、発光層及び電子輸送層(以下、「層構成(2)」と略す場合がある)、[3]正孔輸送層及び電荷輸送機能を持つ発光層(以下、「層構成(3)」と略す場合がある)が挙げられる。この構成において、正孔注入層は正孔輸送層に、電子注入層は電子輸送層に含める。また、層構成はこれに限定するものではない。

30

【0018】

前記有機化合物層が電荷輸送機能を持つ発光層のみから構成される場合には、前記電荷輸送機能を持つ発光層には、前記一般式(I-1)及び(I-2)で示される構造から選択された少なくとも一種を部分構造として含む繰り返し単位よりなる電荷輸送性ポリウレタンを含有する。

40

一方、前記有機化合物層が機能分離型の複数層から構成される場合には、層構成(1)においては、発光層及び電子輸送層の少なくとも一方に前記電荷輸送性ポリウレタンが含有され、層構成(2)においては、発光層、正孔輸送層及び電子輸送層の少なくとも一層に前記電荷輸送性ポリウレタンが含有され、層構成(3)においては、正孔輸送層及び電荷輸送機能を持つ発光層の少なくとも一方に前記電荷輸送性ポリウレタンが含有される。本発明においては、発光層又は電荷輸送機能を持つ発光層に前記電荷輸送性ポリウレタンを含有させることが好ましい。これにより、有機電界発光素子として好適な電荷注入特性、電荷移動度、薄膜形成能、発光特性が得られる。

前記有機化合物層は、前記電荷輸送性ポリウレタン以外の電荷輸送材料(正孔輸送材料、電子輸送材料)を更に含んでいてもよい。

【発明の効果】

【0019】

50

本発明によれば、熱耐久性、溶剤や樹脂に対する溶解性及び相溶性に優れた電荷輸送性ポリウレタンを用い、高輝度、高効率で素子寿命の長く且つピンホール等の不良も少なく、大面積化も容易な有機電界発光素子及びその製造方法並びに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】

【0020】

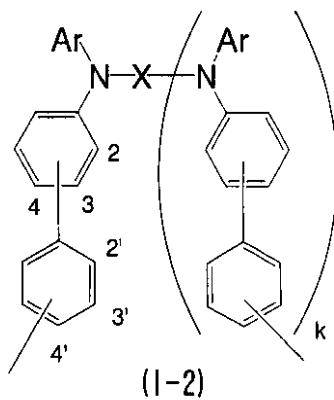
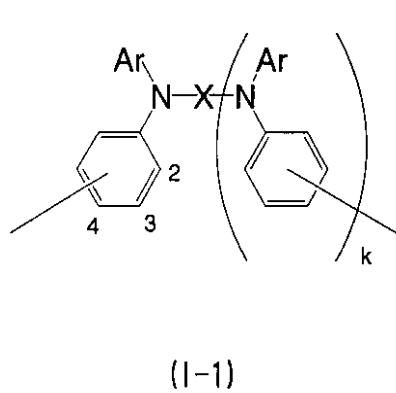
以下、本発明の有機電界発光素子、有機電界発光素子の製造方法及び画像表示媒体について詳細に説明する。

<有機電界発光素子>

本発明の有機電界発光素子は、少なくとも一方が透明又は半透明である陽極及び陰極よりなる一対の電極と、前記一対の電極間に挟持された一つ又は複数の有機化合物層と、から構成される有機電界発光素子であって、前記有機化合物層の少なくとも一層が、下記一般式(I-1)及び(I-2)で示される構造から選択された少なくとも一種を部分構造として含む繰り返し単位よりなる電荷輸送性ポリウレタンを少なくとも一種含有することを特徴とする。

【0021】

【化4】



【0022】

(一般式(I-1)及び(I-2)中、Xは、置換若しくは未置換の2価のベンゼン環、置換若しくは未置換の芳香環数2~10の2価の多核芳香族炭化水素、置換若しくは未置換の芳香環数2~10の2価の縮合芳香族炭化水素又は置換若しくは未置換の2価の芳香族複素環を表し、kは0又は1を表す。Arは、下記一般式(II-1)又は(II-2)で表される置換基を表す。)

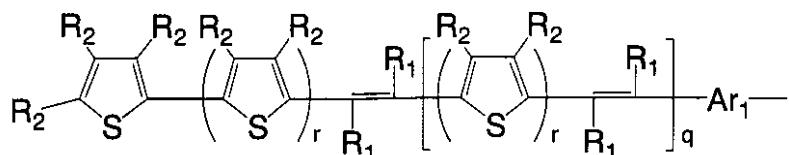
【0023】

10

20

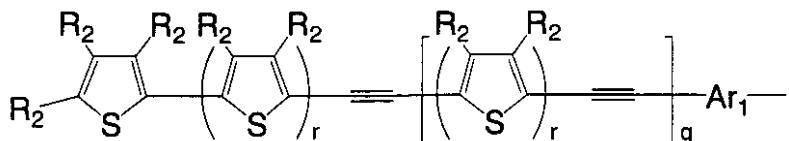
30

【化5】



(II-1)

10



(II-2)

20

【0024】

(一般式(II-1)又は(II-2)中、 Ar_1 は、置換若しくは未置換の2価のベンゼン環、置換若しくは未置換の芳香環数2~10の2価の多核芳香族炭化水素、置換若しくは未置換の芳香環数2~10の2価の縮合芳香族炭化水素、置換若しくは未置換の2価の芳香族複素環を表し、 R_1 及び R_2 は各々独立に水素原子、アルキル基、シアノ基、ハロゲン原子、置換アミノ基、置換若しくは未置換のアリール基又は置換若しくは未置換のアラルキル基を表す。q及びrは各々独立に0~10の整数を表す。)

【0025】

本発明に係る電荷輸送性ポリウレタンは、発光時の熱安定性、溶剤や樹脂に対する溶解性及び相溶解性に優れており、さらに、本発明の有機電界発光素子は、前記電荷輸送性ポリウレタンを含有してなる有機化合物層を含んでいるため、発光強度が強く、発光効率が高く、素子寿命が長く、且つ製造が容易である。

30

【0026】

一般式(II-1)及び(II-2)中において、 Ar_1 を表す構造として選択される多核芳香族炭化水素及び縮合芳香族炭化水素は特に限定されない。なお、前記多核芳香族炭化水素及び前記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ことを意味する。

30

【0027】

すなわち、「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、環同士が炭素-炭素結合によって結合している炭化水素をいう。具体的には、ビフェニル、ターフェニル等が挙げられる。

40

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、環同士が1対の炭素原子を共有している炭化水素をいう。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、フルオレン等が挙げられる。

【0028】

また、複素環は、その環骨格を構成する原子数(N_r)が、 $N_r = 5$ 及び/又は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)の種類及び数は特に限定されないが、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、前記環骨格中には2種類以上及び/又は2個以上の異種原子が含まれてもよい。特に5員環構造をもつ複素環として、チオフェン、ピロール、オキサゾール及びフラン、又は、前記多核芳香族炭化水素及び前記縮合芳香族炭化水素の3位及び4位の炭素を窒素で置き換えた複素環が好ましく用いられ、6員環構造を持つ複素環として、ピリジン、ピラジン等が好ましく用いられる。

50

【 0 0 2 9 】

Ar_1 のベンゼン環、多核芳香族炭化水素、縮合芳香族炭化水素又は芳香族複素環の置換基としては、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、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。

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。

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。

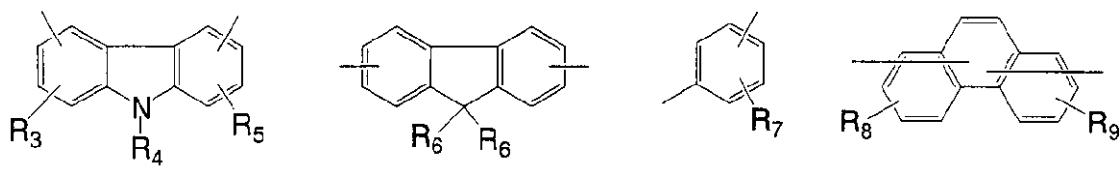
置換アミノ基の置換基としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられ、具体例は前述の通りである。

【 0 0 3 0 】

一般式 (I - 1) 及び (I - 2) 中において、X は置換若しくは未置換の 2 個のベンゼン環、置換若しくは未置換の芳香環数 2 ~ 10 の 2 個の多核芳香族炭化水素、置換若しくは未置換の芳香環数 2 ~ 10 の 2 個の縮合芳香族炭化水素又は置換若しくは未置換の 2 個の芳香族複素環を表し、具体的には下記の式 (1) ~ (13) から選択された基が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

【化6】

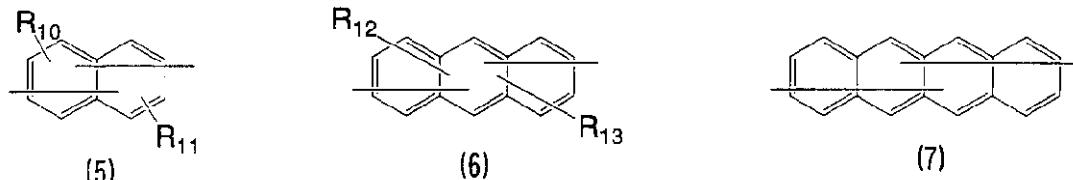


(1)

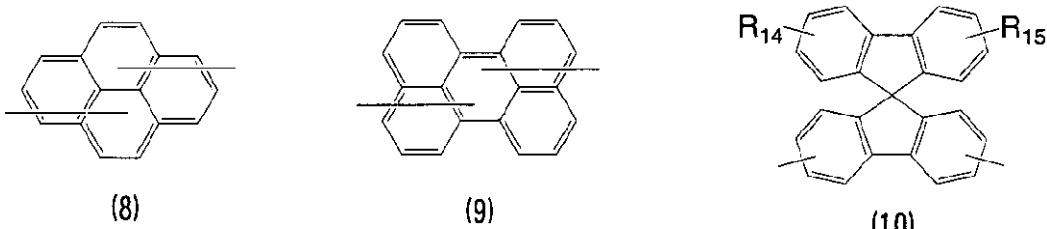
(2)

(3)

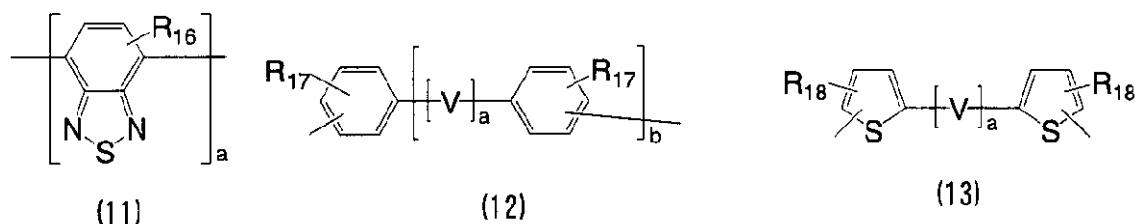
(4)



10



20



30

【0032】

式中、R₃からR₁₈は、各々独立して水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、置換若しくは未置換のフェニル基、置換若しくは未置換のアラルキル基、又はハロゲン原子を表し、aは0又は1を表し、bは0～10の整数を表す。

Vは下記の式(14)～(34)から選択された基を表す。

【0033】

【化7】



(14)



(15)



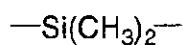
(16)



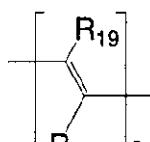
(17)



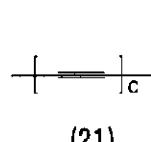
(18)



(19)



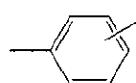
(20)



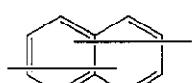
(21)



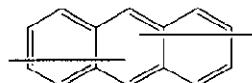
(22)



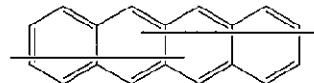
(23)



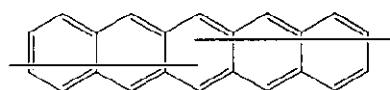
(24)



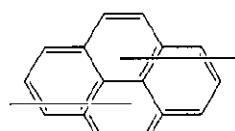
(25)



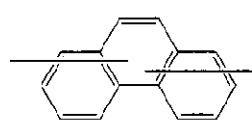
(26)



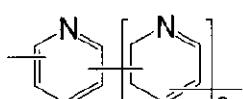
(27)



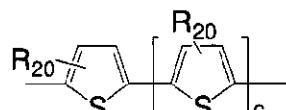
(28)



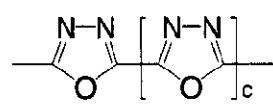
(29)



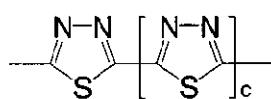
(30)



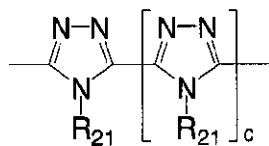
(31)



(32)



(33)



(34)

【0034】

式中、R₂₀からR₂₁は、各々独立に水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、置換若しくは未置換のフェニル基、置換若しくは未置換のアラルキル基、又はハロゲン原子を表し、R₁₉は水素原子、アルキル基又はシアノ基を表し、bは1～10の整数を表し、cは0～10の整数を表す。

【0035】

以下、表1～表69に一般式(I-1)で示される構造の具体例を示し、表70～表122に一般式(I-2)で示される構造の具体例を示すが、本発明は下記具体例により限定されるものではない。

【0036】

10

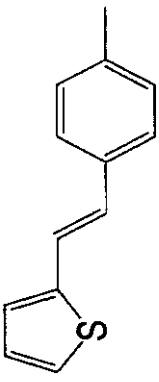
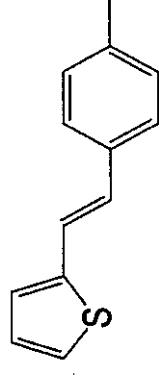
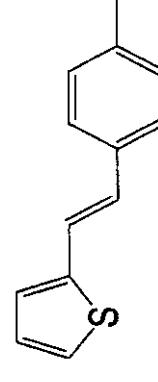
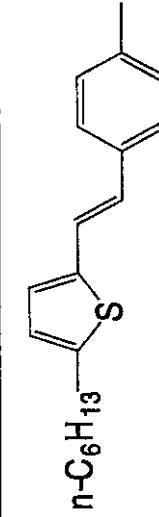
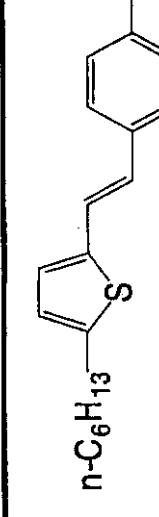
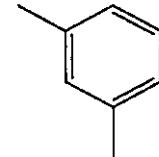
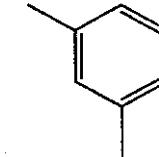
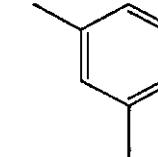
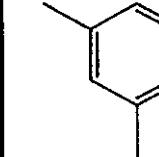
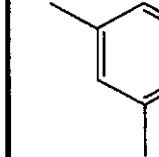
20

30

40

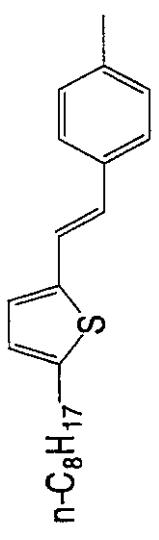
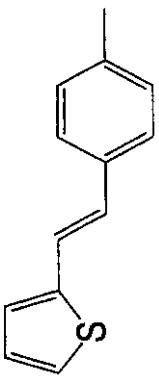
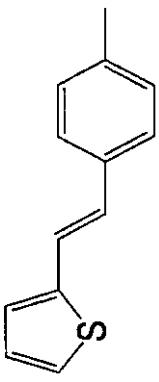
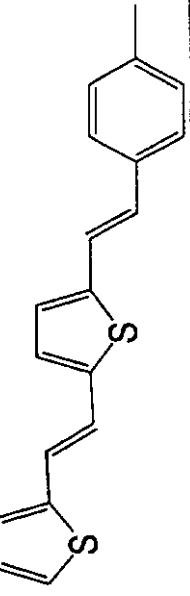
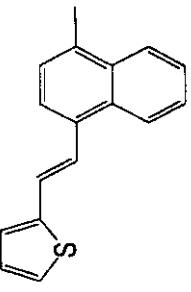
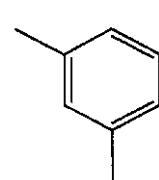
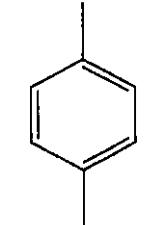
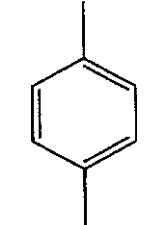
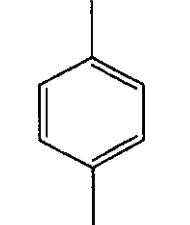
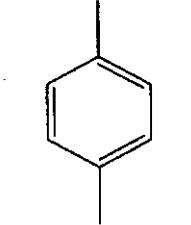
50

【表1】

結合位置	2	3	4	3	4
Ar					
X					
K	1 0	2 0	3 0	4 0	5 0
構造	10	20	30	40	

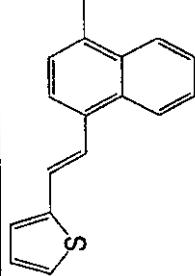
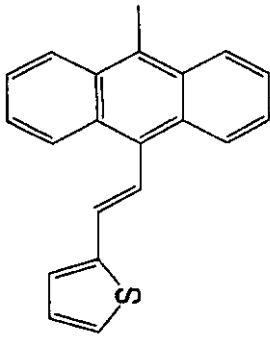
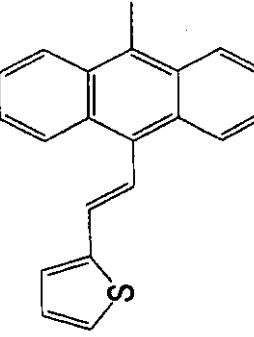
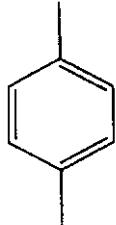
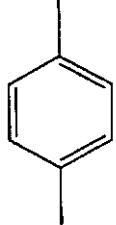
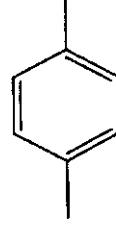
【0037】

【表2】

結合位置	4	3	4	4	3
Ar					
X					
K	6 0	7 0	8 0	9 0	10 0
構造					

【0038】

【表3】

結合位置	4	3	4
Ar			
X			
k	11 0	12 0	13 0
構造			

10

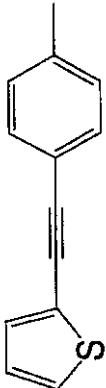
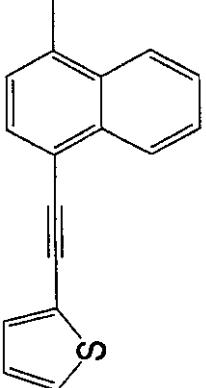
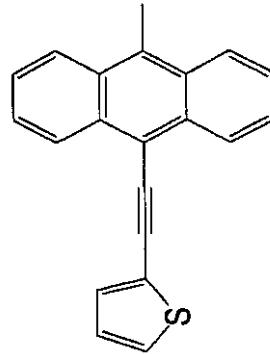
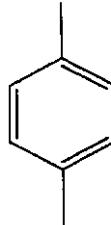
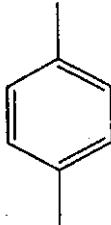
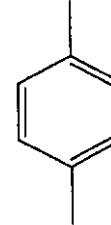
20

30

40

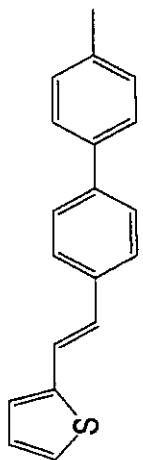
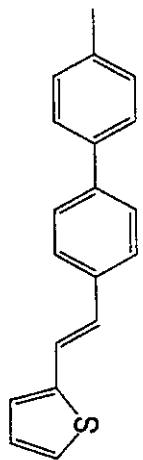
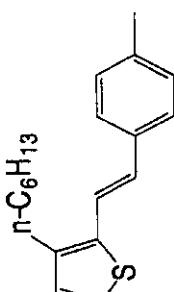
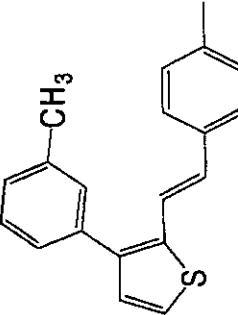
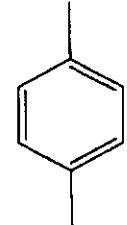
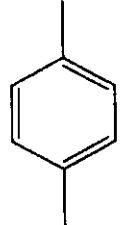
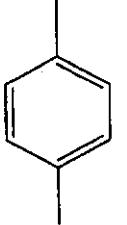
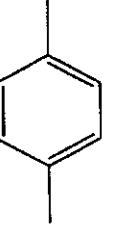
【0039】

【表4】

結合位置	4	4	4	10
Ar				20
X				30
K	0	0	0	40
構造	14	15	16	

【0 0 4 0】

【表5】

結合位置	3	4	4	3
Ar				
X				
K	17 0	18 0	19 0	20 0
構造				

10

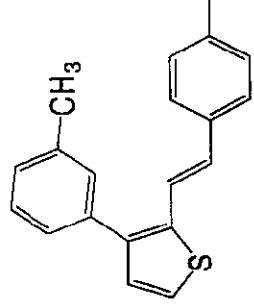
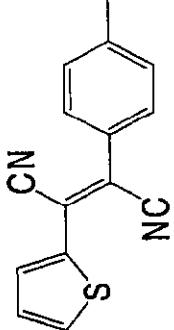
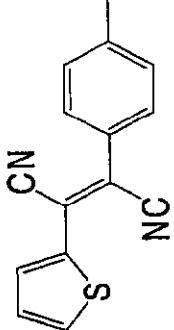
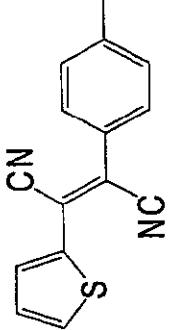
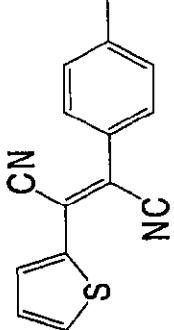
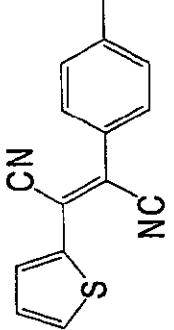
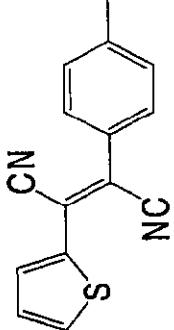
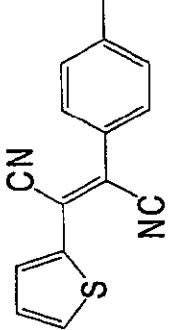
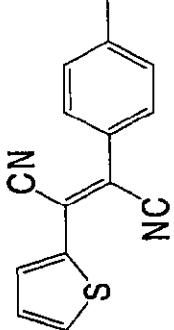
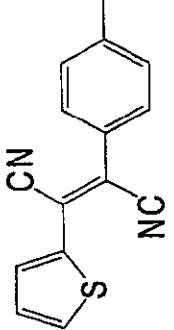
20

30

40

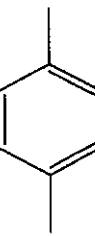
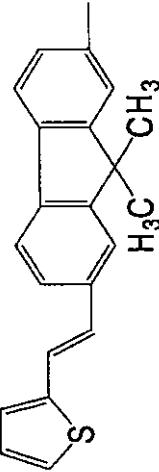
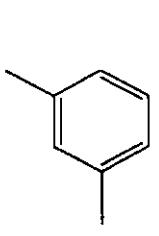
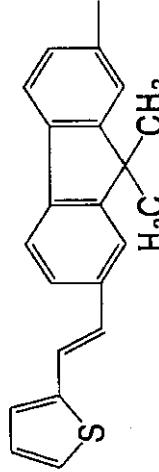
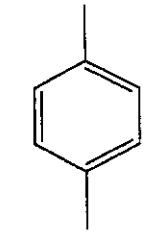
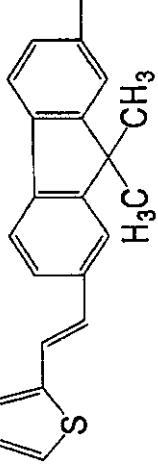
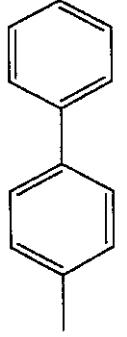
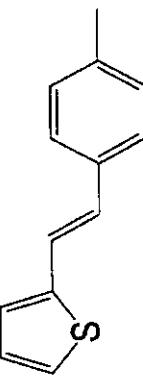
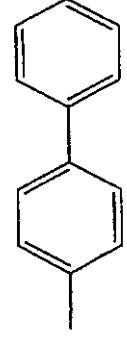
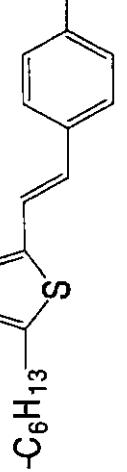
【0041】

【表6】

構造	k	Ar	X	結合位置	
21	0			4	10
22	0			4	20
23	0			4	30
24	0			3	40
25	0			3	

【0 0 4 2】

【表7】

構造	k	X	Ar	結合位置	
26	0			4	10
27	0			3	20
28	0			4	30
29	1			4	40
30	1			4	

【0043】

【表8】

構造	K	X	Ar	結合位置
31	1			4
32	1			4
33	1			4
34	1			4
35	1			3

【0044】

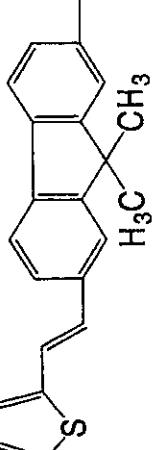
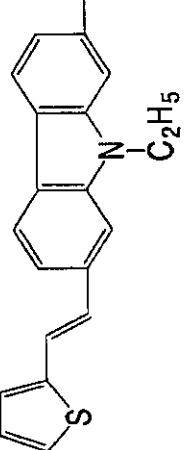
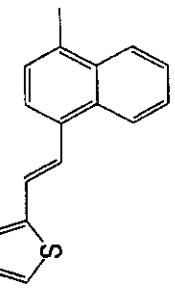
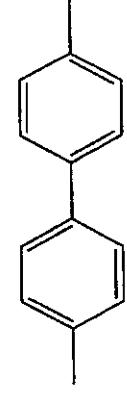
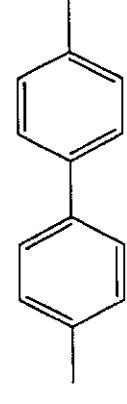
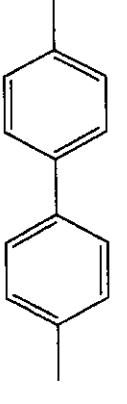
10

20

30

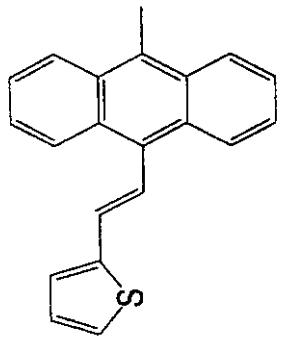
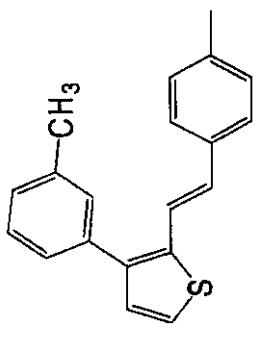
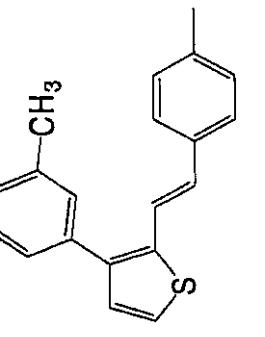
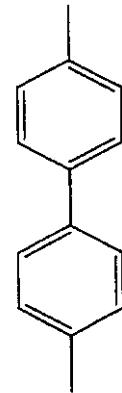
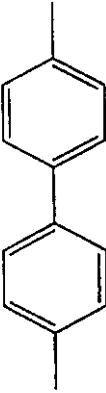
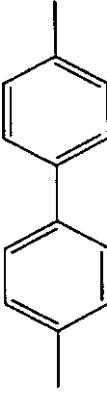
40

【表9】

結合 位置	Ar	X			
構造	k				
	36				
	37				
	38				
	39				
				10	
				20	
				30	
				40	

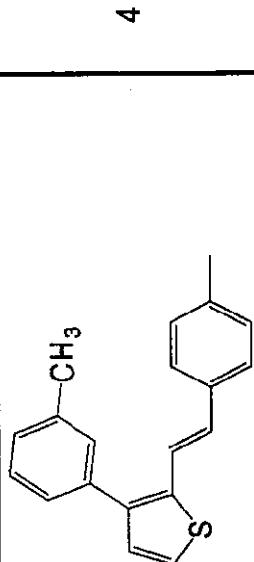
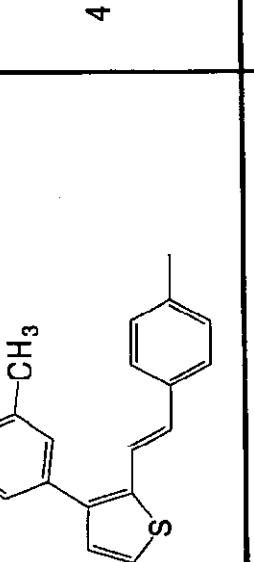
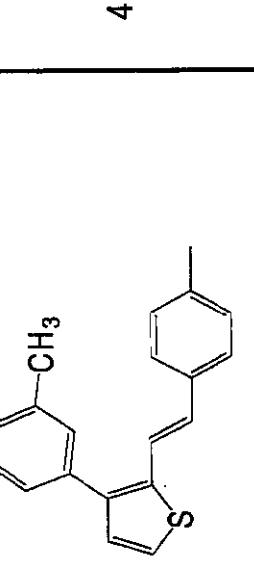
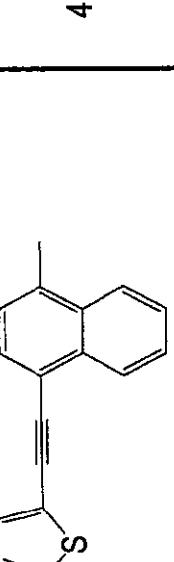
【0045】

【表 10】

結合位置	4	2	3	
Ar				10
X				20
k	1	1	1	30
構造	40	41	42	40

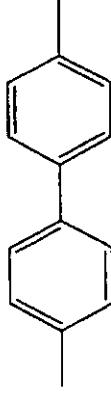
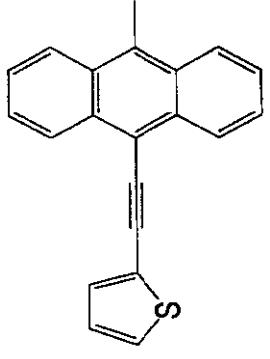
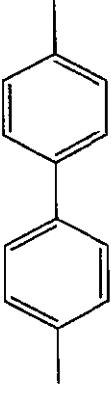
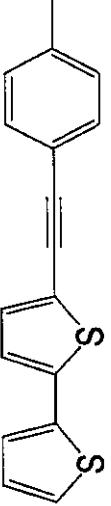
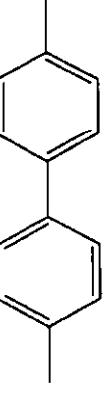
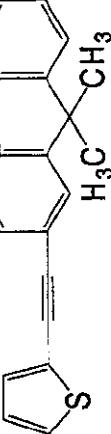
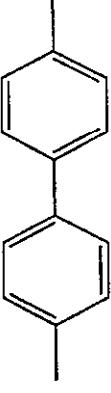
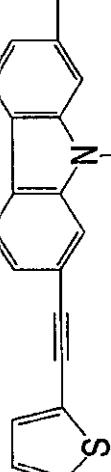
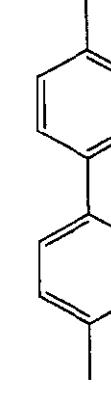
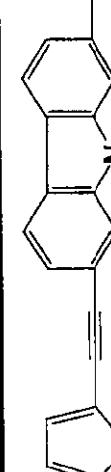
【0046】

【表 1 1】

構造	k	Ar	結合位置	
43	1		4	10
44	1		4	20
45	1		4	30
46	1		4	40

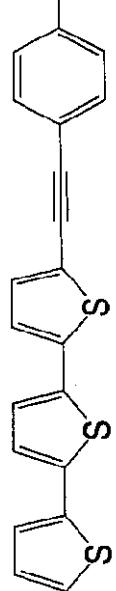
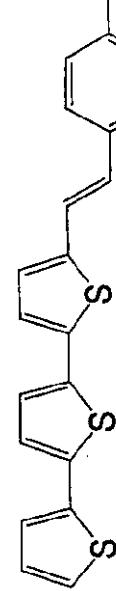
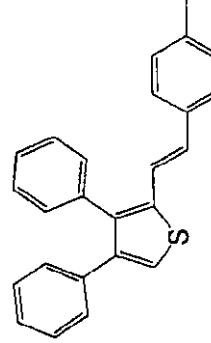
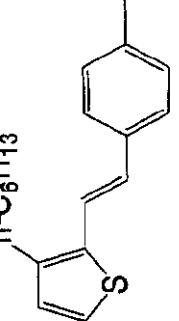
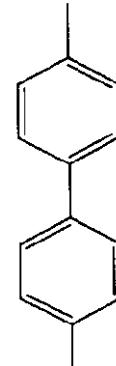
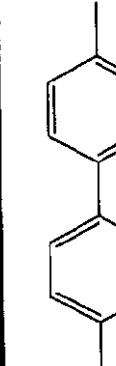
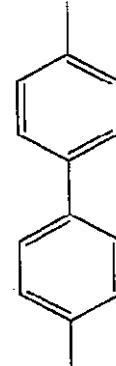
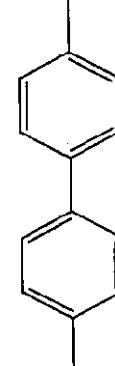
【0047】

【表12】

構造	K	X	Ar	結合位置	
47	1			4	10
48	1			3	20
49	1			4	30
50	1			3	40
51	1			4	

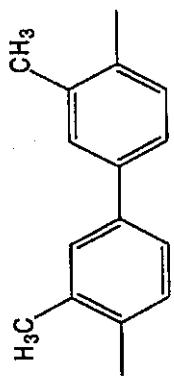
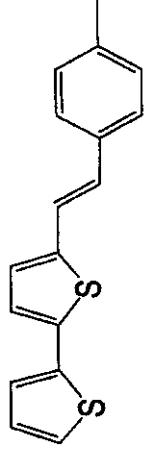
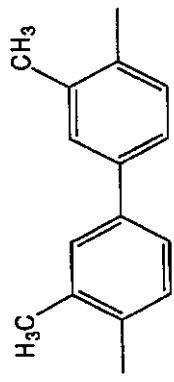
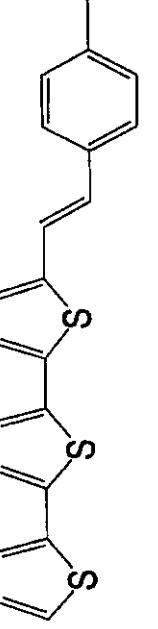
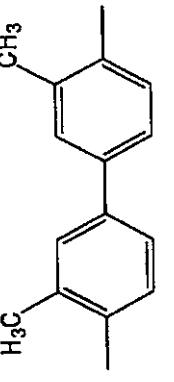
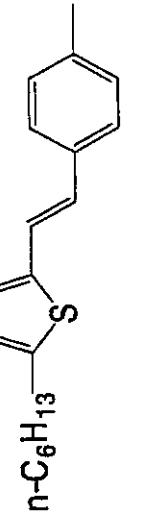
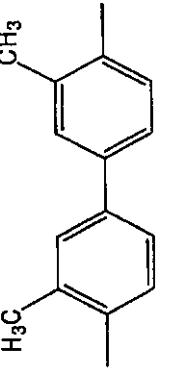
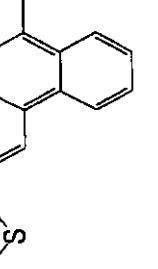
【0048】

【表13】

結合位置				
Ar				
X				
	10	20	30	40

【0049】

【表14】

構造	K	X	Ar	結合位置	
57	1			4	10
58	1			4	20
59	1			4	30
60	1			4	40

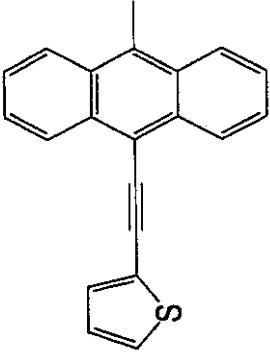
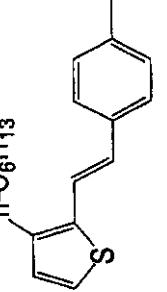
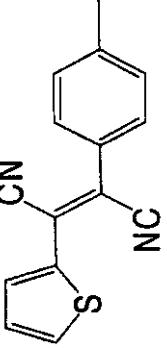
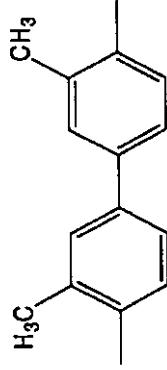
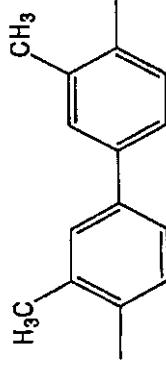
【0050】

【表15】

結合位置	Ar	X	K	
構造	61	62	63	
4				10 20 30 40
4				

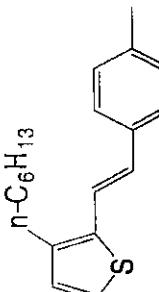
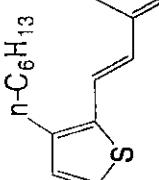
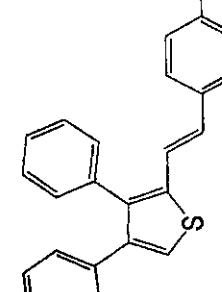
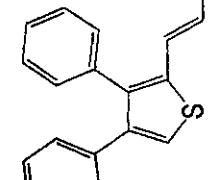
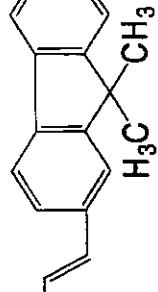
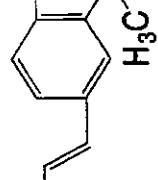
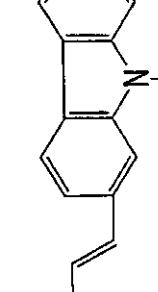
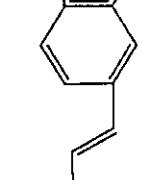
【0051】

【表16】

結合位置	Ar	X		
構造	K	X		
			4	4
64	1			
65	1			
66	1			
67	1			

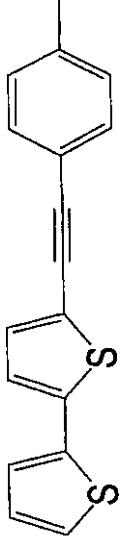
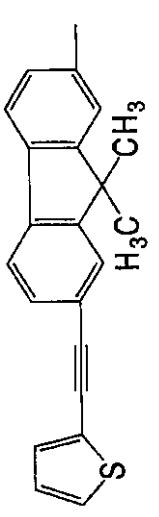
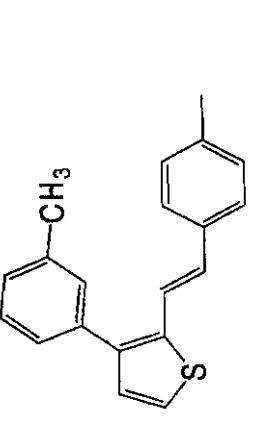
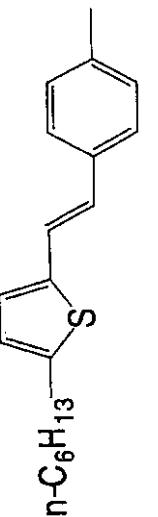
【0052】

【表17】

構造	K	X	Ar	結合位置	
68	1			4	10
69	1			4	20
70	1			4	30
71	1			4	40

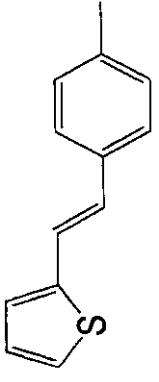
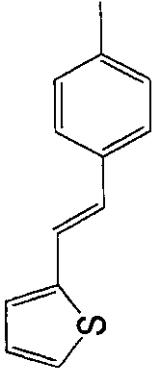
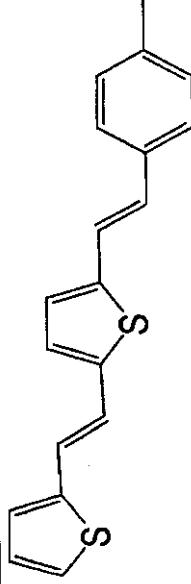
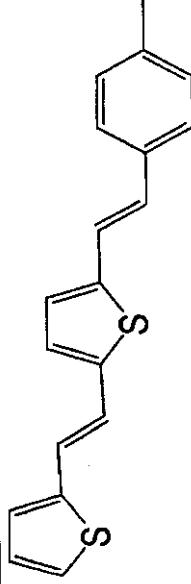
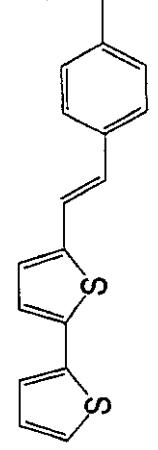
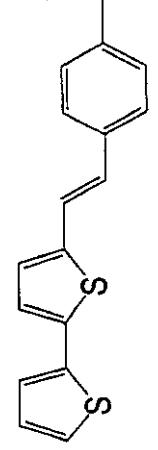
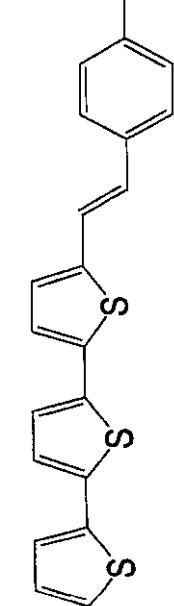
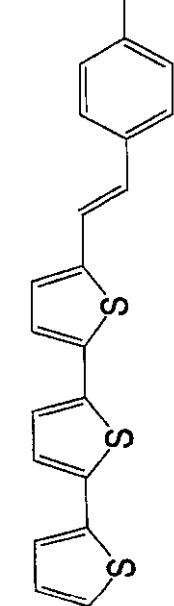
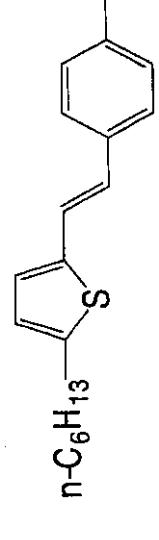
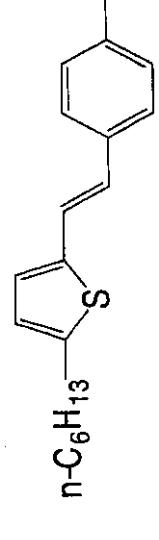
【0053】

【表 18】

構造	K	X	Ar	結合位置	
72	1			4	10
73	1			4	20
74	1			4	30
75	1			4	40

【0054】

【表19】

構造	K	X	Ar	結合位置	
76	1			4	10
77	1			4	20
78	1			4	30
79	1			4	40
80	1			4	

【0055】

【表20】

結合位置	Ar	X			
K	81	82	83	84	85
構造	4	3	4	4	4
10					
20					
30					
40					

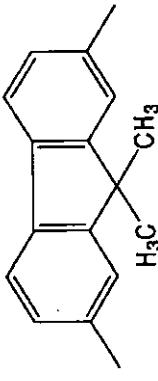
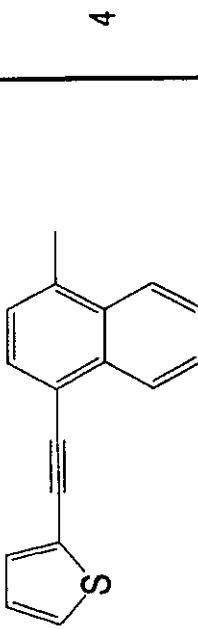
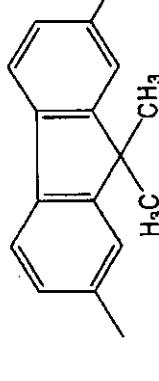
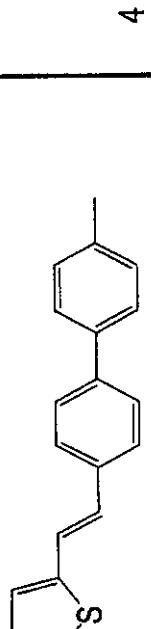
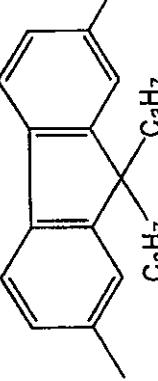
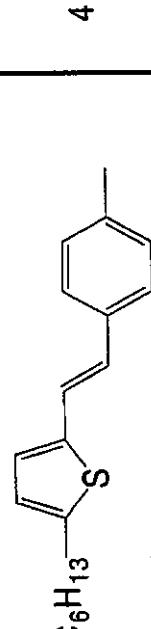
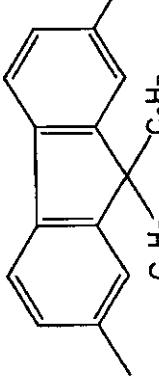
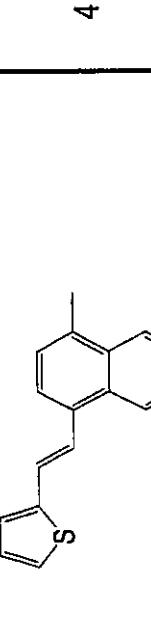
【0056】

【表21】

構造	K	X	Ar	結合位置	
86	1			4	10
87	1			4	20
88	1			4	30
89	1			4	40

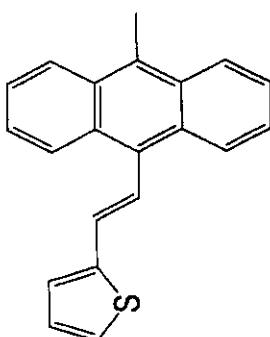
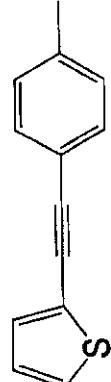
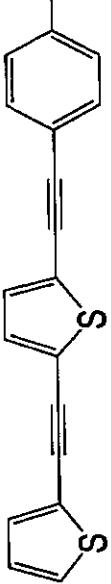
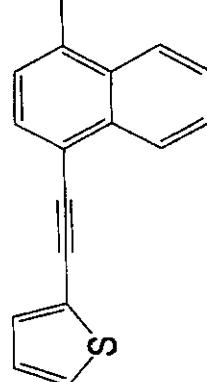
【0057】

【表22】

構造	K	X	Ar	結合位置	
90	1			4	10
91	1			4	20
92	1			4	30
93	1			4	40

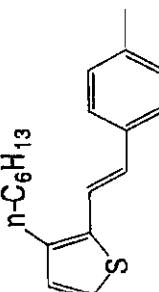
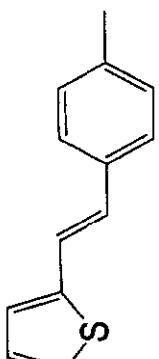
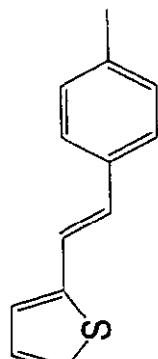
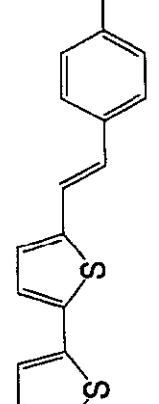
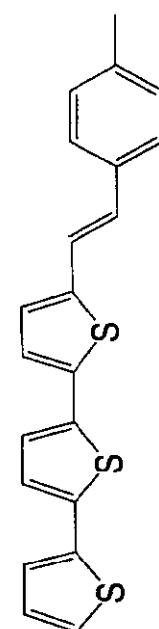
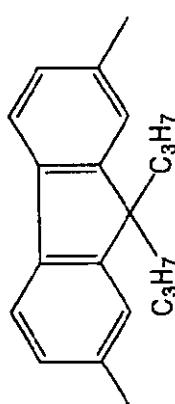
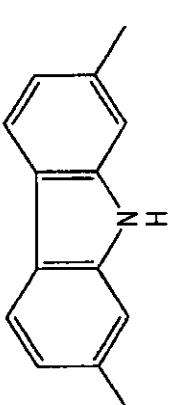
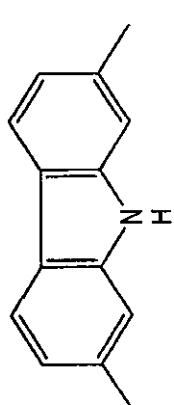
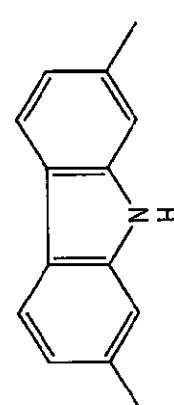
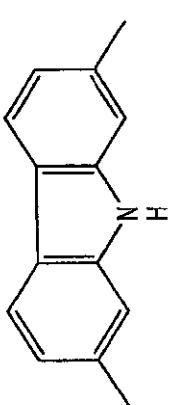
【0058】

【表 2 3】

結合位置	Ar	4	4	4	4
X					
K		1	1	1	1
構造	94				

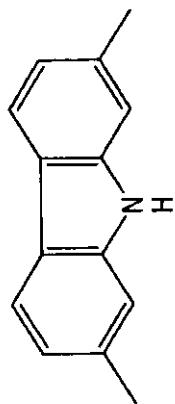
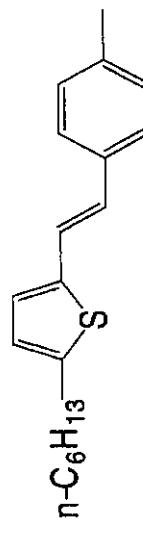
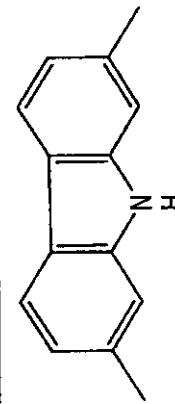
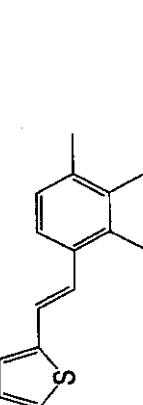
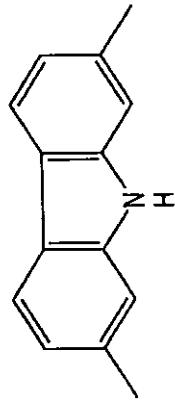
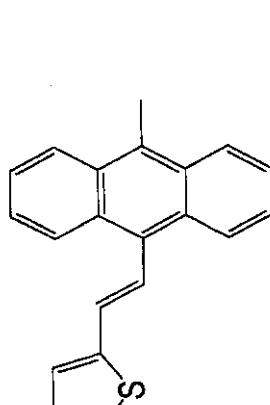
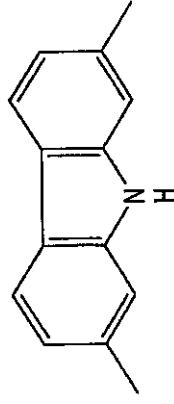
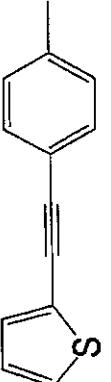
【0059】

【表24】

結合位置	Ar	4	3	4	4
X					
K	98 1	99 1	100 1	101 1	102 1
構造					

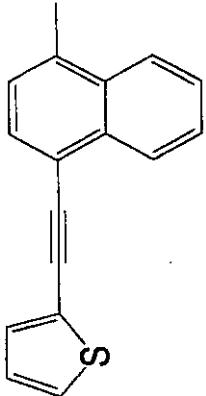
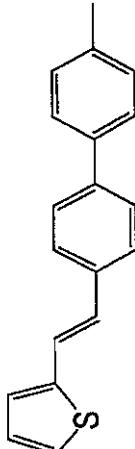
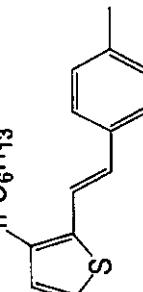
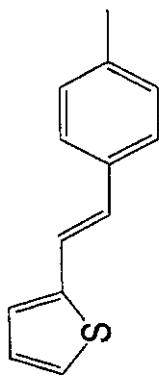
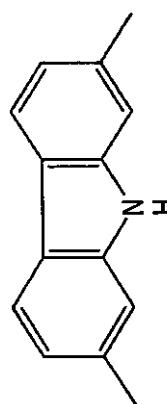
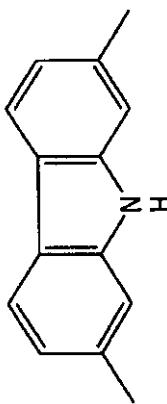
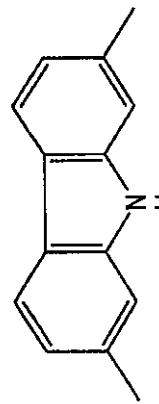
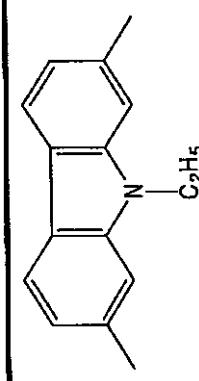
【0060】

【表 25】

構造	κ	X	Δr	結合位置	
103	1			4	10
104	1			4	20
105	1			4	30
106	1			4	40

【0061】

【表26】

結合位置		4	4	4
Ar				
X				
K	107 1	108 1	109 1	110 1

【0062】

【表27】

構造	k	X	Ar	結合位置	
111	1			4	10
112	1			4	20
113	1			4	30
114	1			4	40

【0063】

【表28】

結合位置	4	4	4	4
Ar				
X				
K	115 1	116 1	117 1	118 1
構造				

【0064】

【表29】

構造	k	X	Ar	結合位置
119	1			4
120	1			4
121	1			4
122	1			4

10

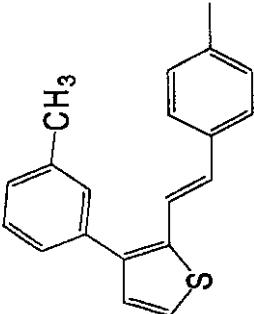
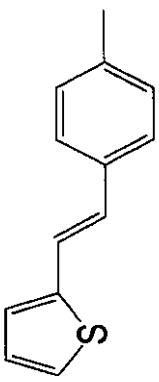
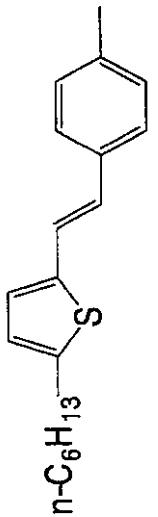
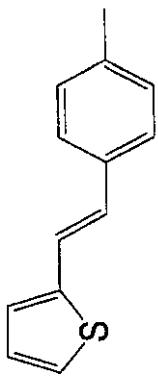
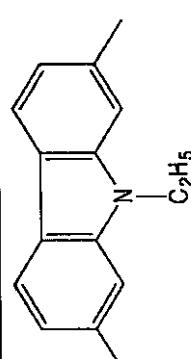
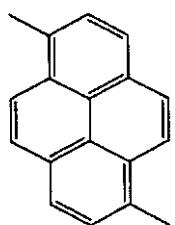
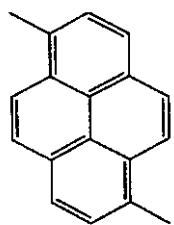
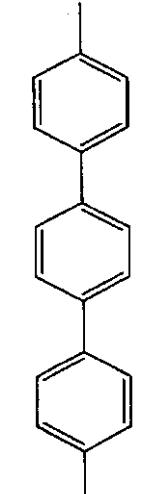
20

30

40

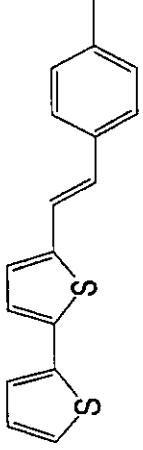
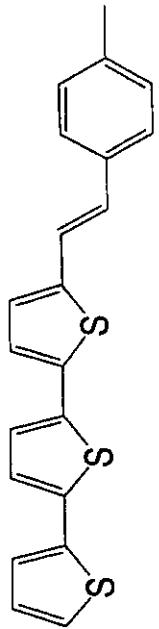
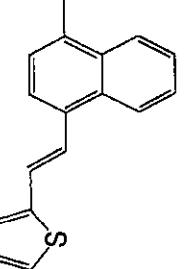
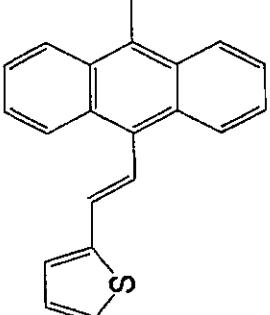
【0065】

【表30】

結合位置	4	4	4	4
Ar				
X				
構造	123 1	124 1	125 1	126 1

【0066】

【表 3 1】

結合位置	Ar	X			
構造	k	127	128	129	130
4					
10					
20					
30					
40					

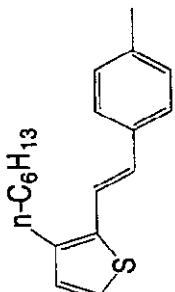
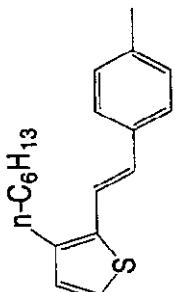
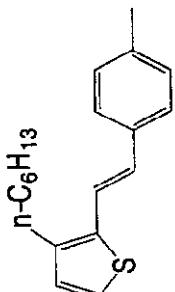
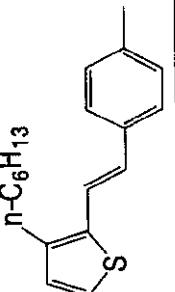
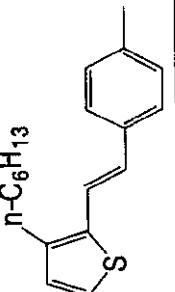
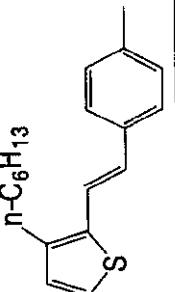
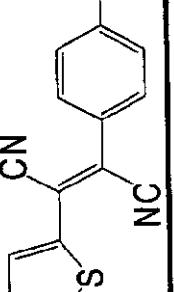
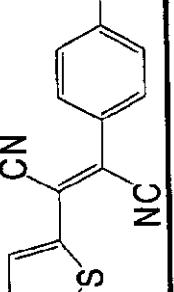
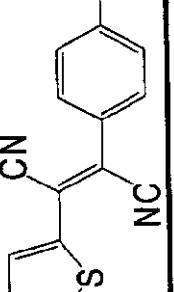
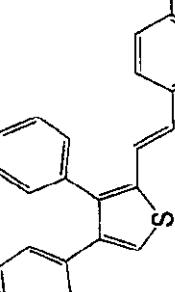
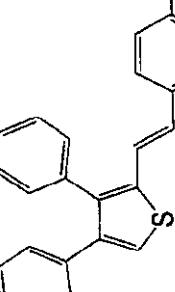
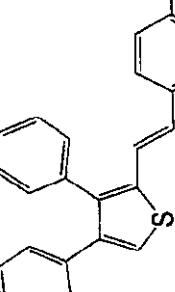
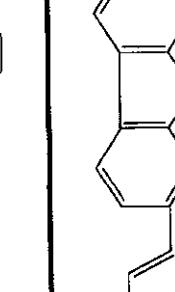
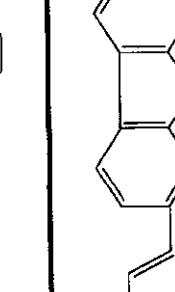
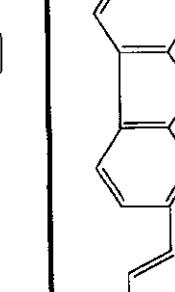
【0067】

【表32】

構造	κ	X	Δr	結合位置	
131	1			4	10
132	1			4	20
133	1			4	30
134	1			4	40

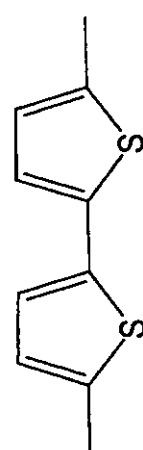
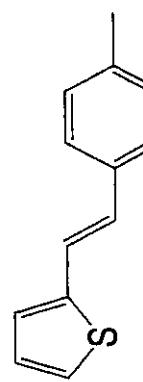
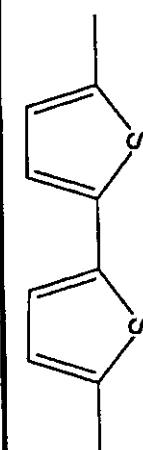
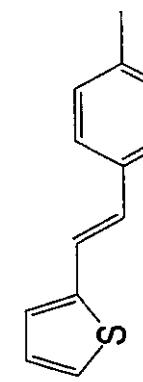
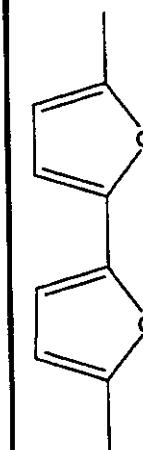
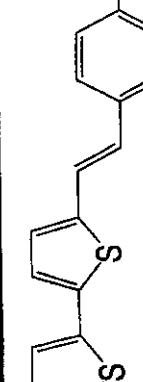
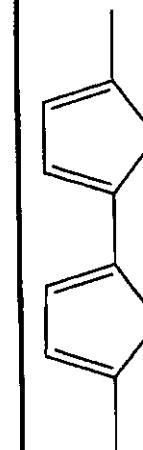
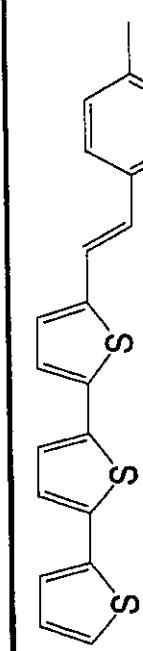
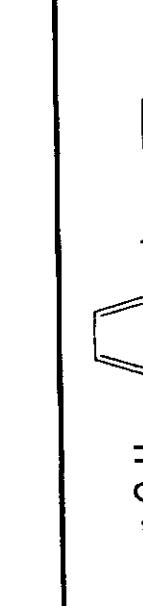
【0068】

【表33】

結合位置	Ar	X		
構造	K			
			4	4
135	1			
136	1			
137	1			
138	1			
139	1			

【0069】

【表34】

構造	K	X	Ar	結合位置
140	1			3
141	1			4
142	1			4
143	1			4
144	1			4

【0070】

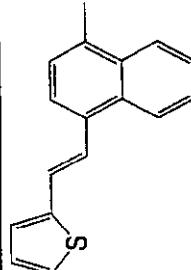
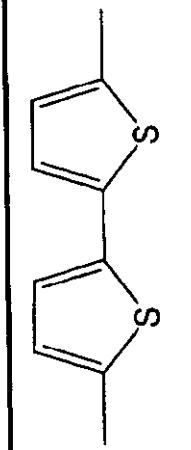
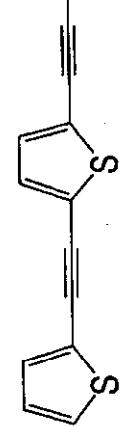
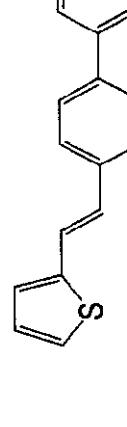
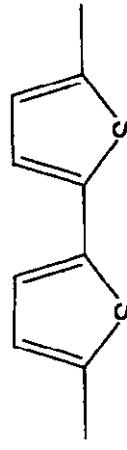
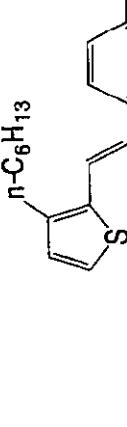
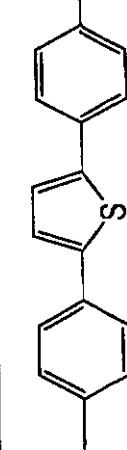
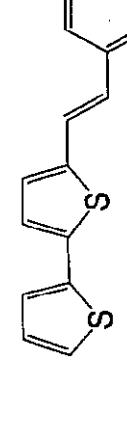
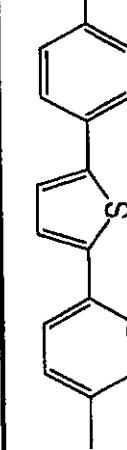
10

20

30

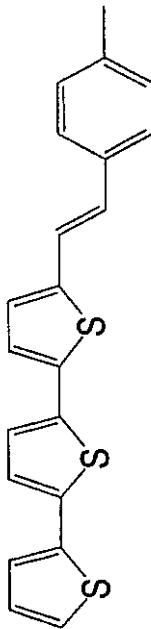
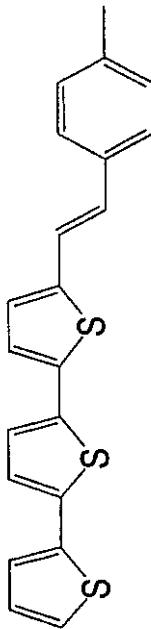
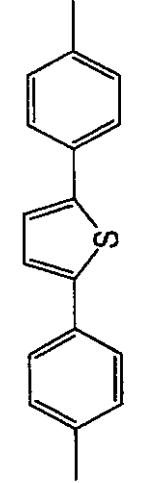
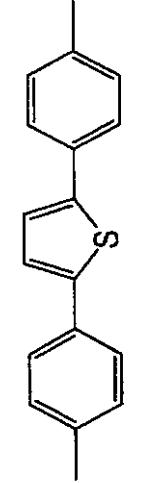
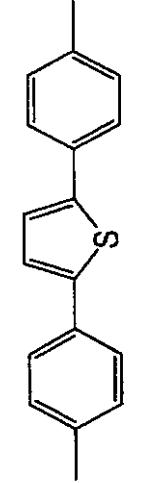
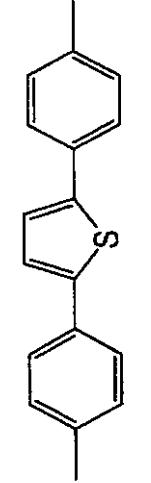
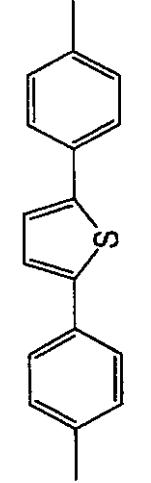
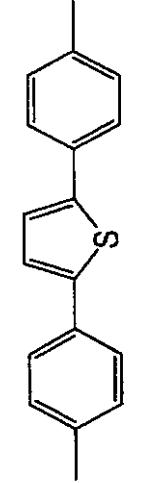
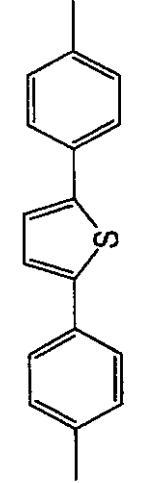
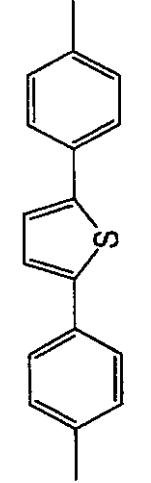
40

【表35】

構造	κ	X	Ar	結合位置	
145	1			4	10
146	1			4	20
147	1			4	30
148	1			4	40
149	1			4	

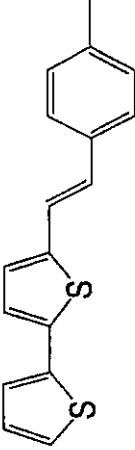
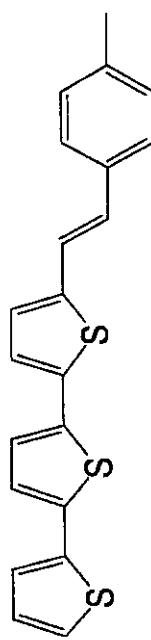
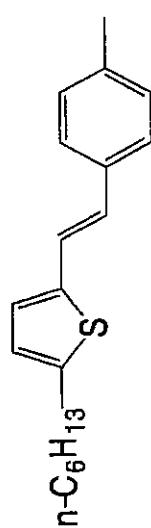
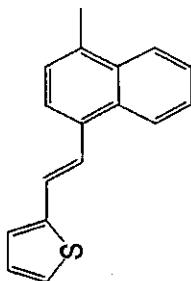
【0071】

【表36】

構造	k	X	Ar	結合位置	
150	1			4	10
151	1			4	20
152	1			4	30
153	1			4	40
154	1			4	

【0072】

【表37】

結合位置				
Ar	4	4	4	4
X				
K	155 1	156 1	157 1	158 1
構造				

10

20

30

40

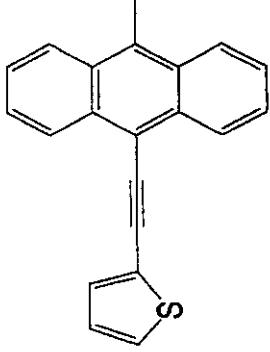
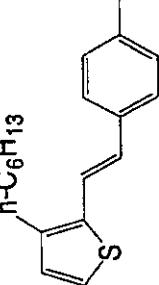
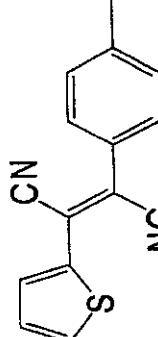
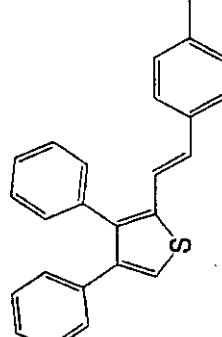
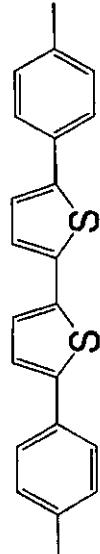
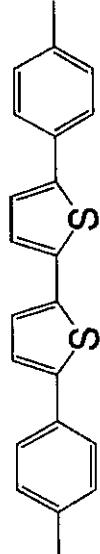
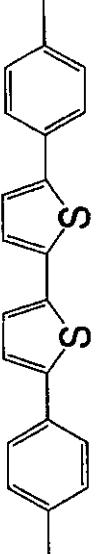
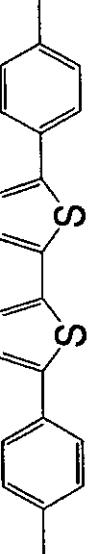
【0073】

【表38】

結合位置	4	4	4	4
Ar				
X				
K	159 1	160 1	161 1	162 1
構造	10	20	30	40

【0074】

【表39】

結合位置	4	4	4	4
Ar				
X				
構造	163 1	164 1	165 1	166 1

【0075】

10

20

30

40

【表40】

結合位置	4	4	4	4	
Ar					10
X					20
K	167 1	168 1	169 1	170 1	30
構造	167	168	169	170	40

【0076】

【表41】

結合位置	4	4	4	4
Ar				
X				
K	1	1	1	1
	10	20	30	40

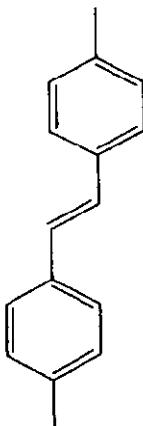
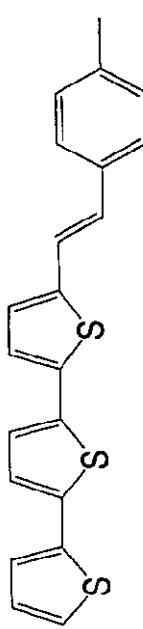
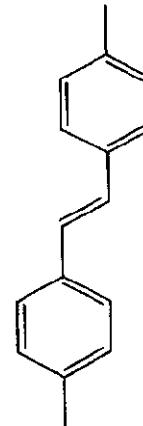
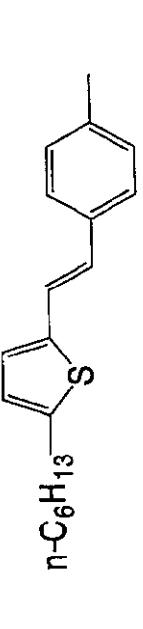
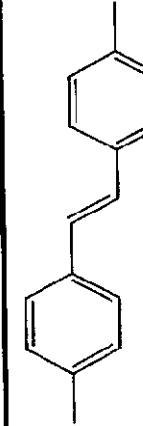
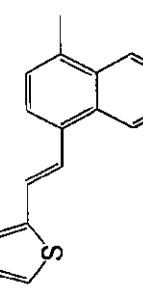
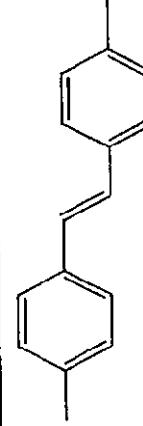
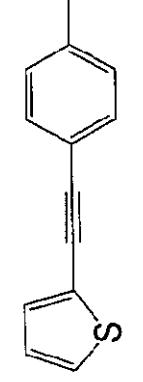
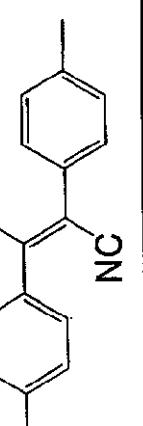
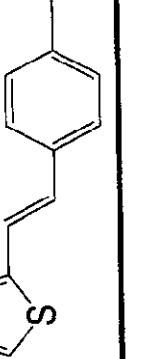
【0077】

【表42】

結合位置	4	4	4	4	4	10
Ar						20
X						30
K	175 1	176 1	177 1	178 1	179 1	40
構造	175	176	177	178	179	

【0078】

【表43】

構造	K	X	Ar	結合位置	
180	1			4	10
181	1			4	20
182	1			4	30
183	1			4	40
184	1			4	

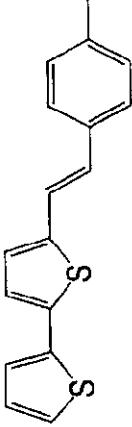
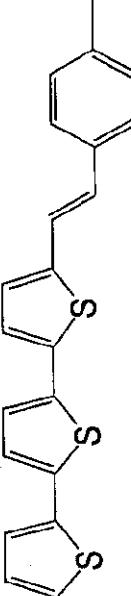
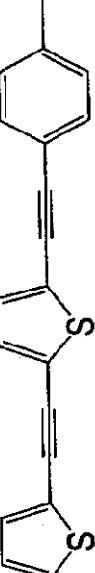
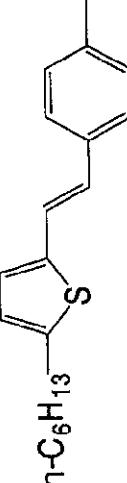
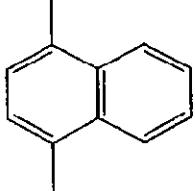
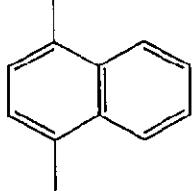
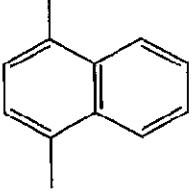
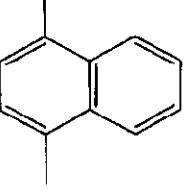
【0079】

【表44】

結合位置	4	4	4	4	10
Ar					20
X					30
k	185 1	186 1	187 1	188 1	40
構造					

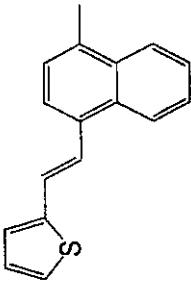
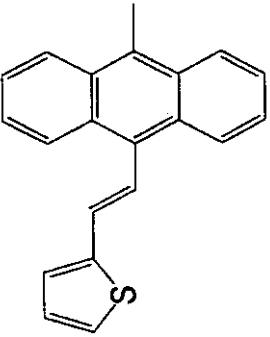
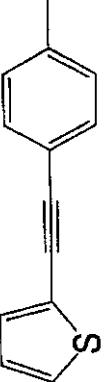
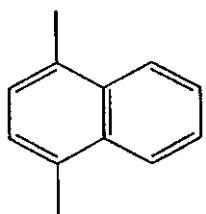
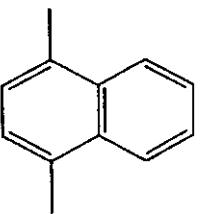
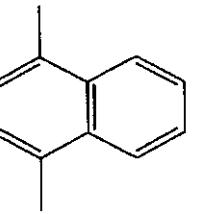
【0080】

【表45】

結合位置	4	4	4	4
Ar				
X				
k	1	1	1	1
構造	189	190	191	192

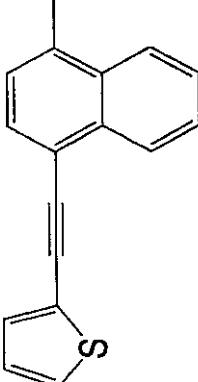
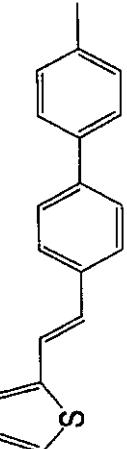
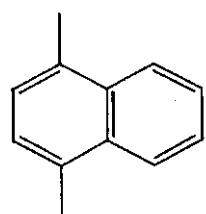
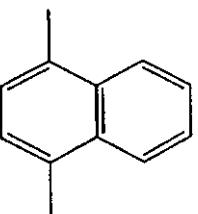
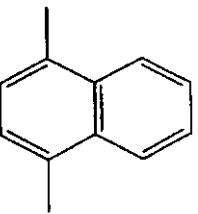
【0081】

【表46】

結合位置		4	4	4	
Ar					10
X					20
K	193 1		194 1		30
構造				195 1	40

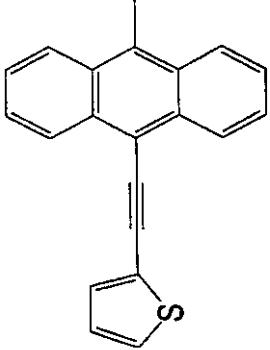
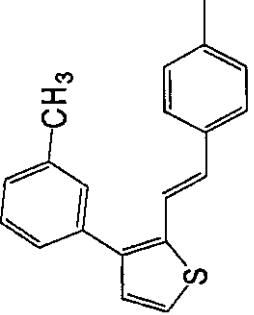
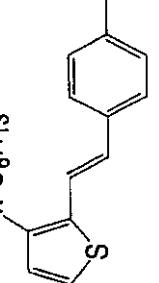
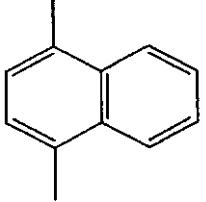
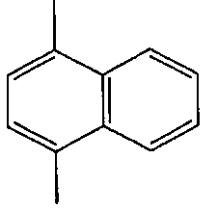
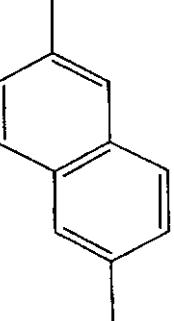
【0082】

【表47】

結合位置	4	4	4	
Ar				10
X				20
K	1	1	1	30
構造	196	197	198	40

【0083】

【表 4 8】

結合位置	Ar			
		4		
		4		
		4		
				10
				20
				30
				40
X				
				
				
				
K				
構造	199	1	200	1
				1
				201

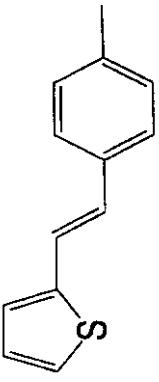
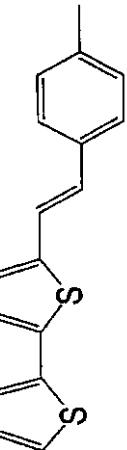
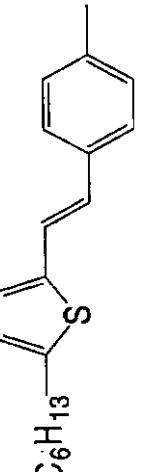
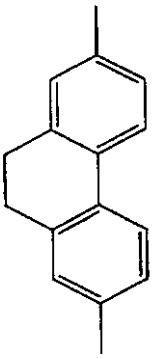
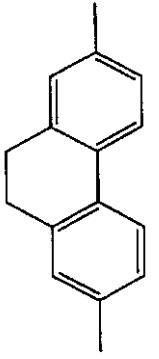
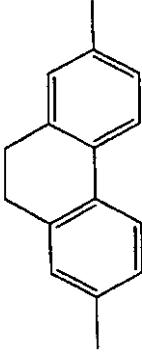
【0 0 8 4】

【表49】

結合位置	Ar				
	4	4	4	4	4
X					
構造	k	202	203	204	205
	1	1	1	1	1

【0085】

【表 50】

結合位置	4	4	4	
Ar				10
X				20
構造 K	206 1	207 1	208 1	30

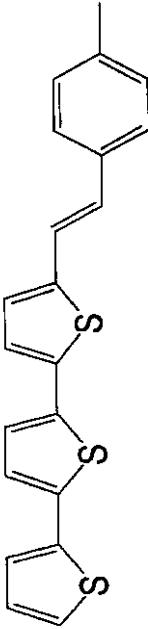
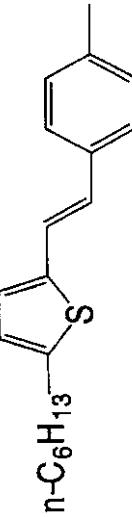
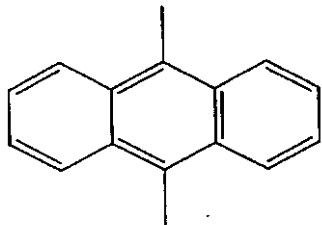
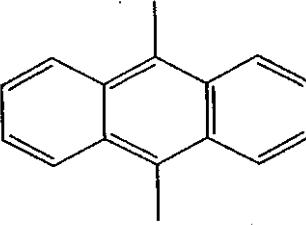
【0086】

【表 5 1】

結合位置	4	4	
Ar			10
X			20
K	1	1	30
構造	209	210	40

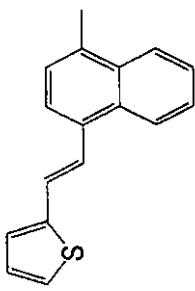
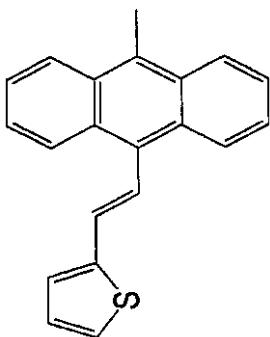
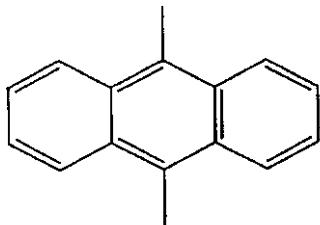
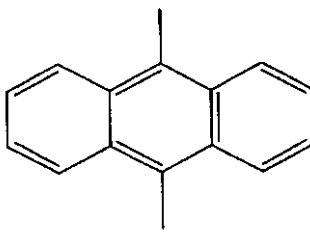
【0 0 8 7】

【表 5 2】

結合位置		4	4	
Ar				10
X				20
K	211	1	212	1
構造				30
				40

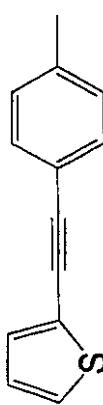
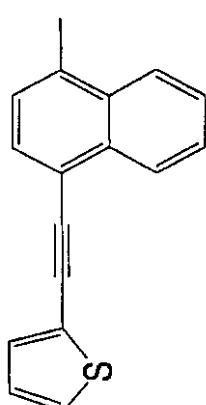
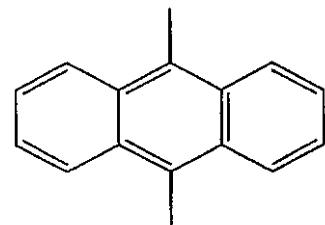
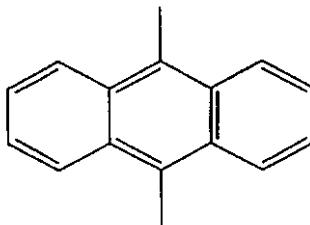
【0088】

【表 5 3】

結合位置	4	4	10
Ar			20
X			30
K	1	1	40
構造	213	214	

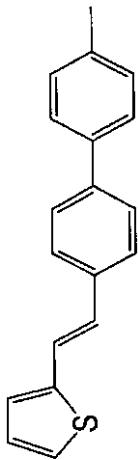
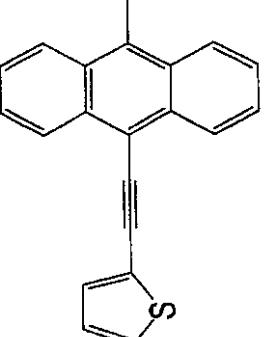
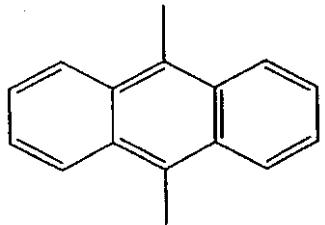
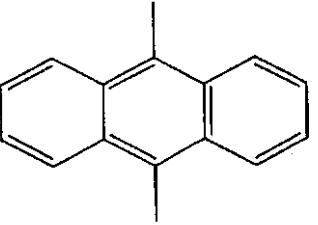
【0089】

【表 5 4】

結合位置	4	4	
Ar			10
X			20
K	1	1	30
構造	215	216	40

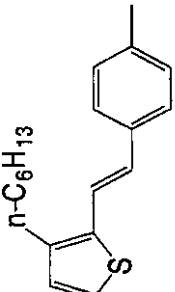
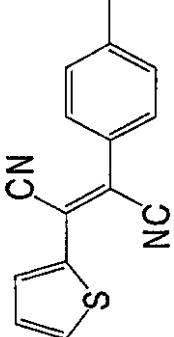
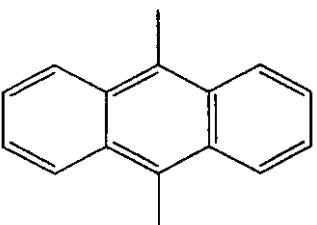
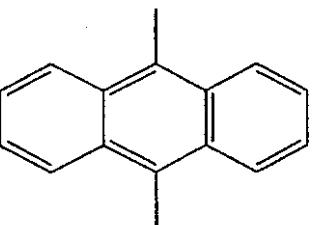
【0090】

【表 5 5】

結合位置	4	4	
Ar			10
X			20
K	1	1	30
構造	217	218	40

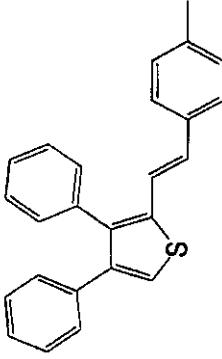
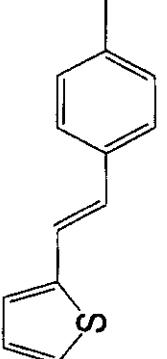
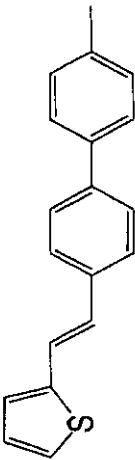
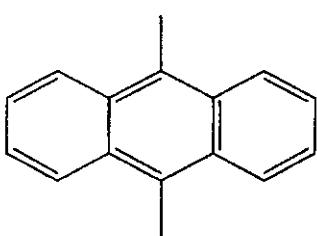
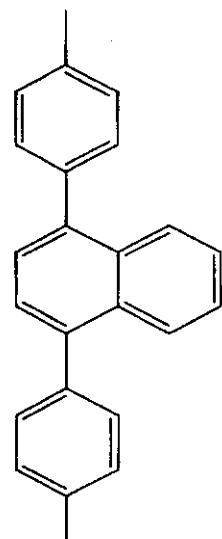
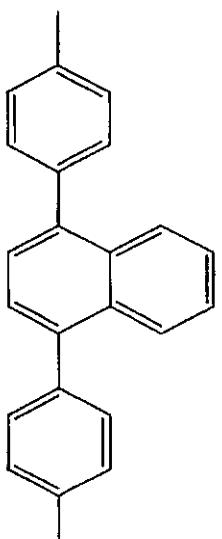
【0091】

【表 5 6】

結合位置		4	4
Ar			10
X			20
k	219 1	220 1	30
構造			40

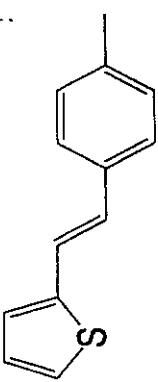
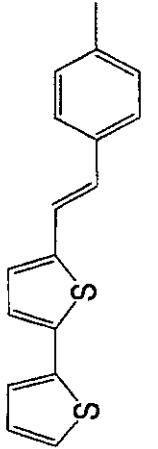
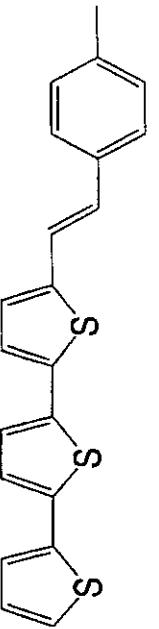
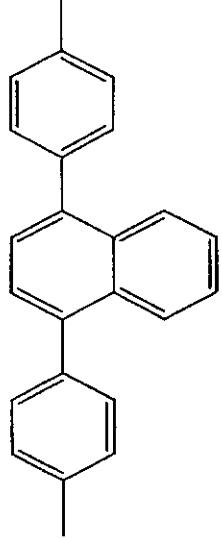
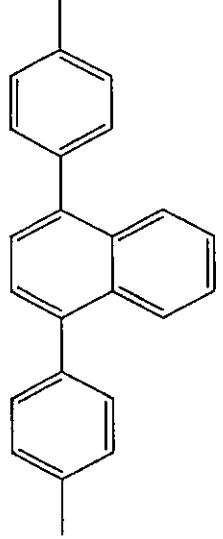
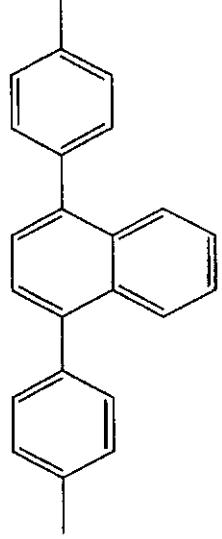
【0092】

【表 5 7】

結合位置	4	4	4
Ar			
X			
k	221 1	222 1	223 1
構造	10	20	30

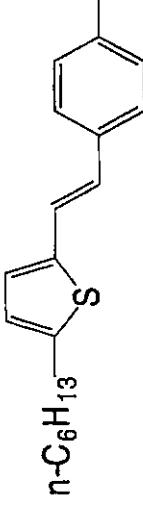
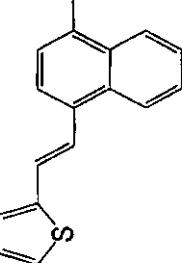
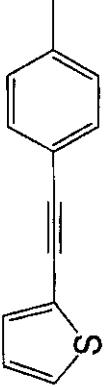
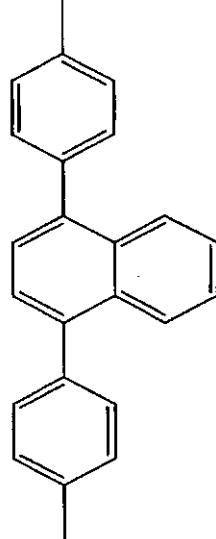
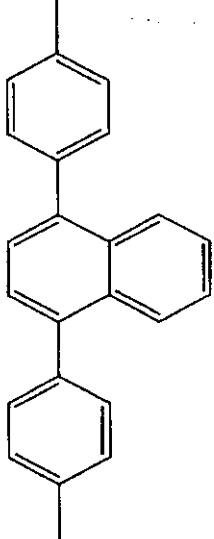
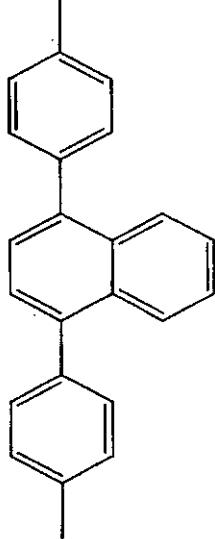
【0093】

【表 5 8】

結合位置	4	4	4
Ar			
X			
K	1	1	1
構造	224	225	226

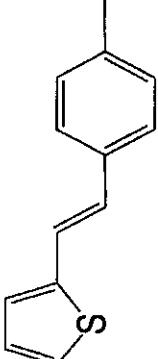
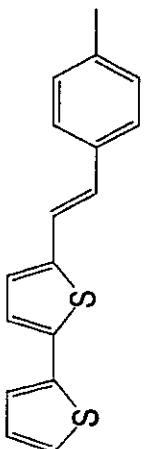
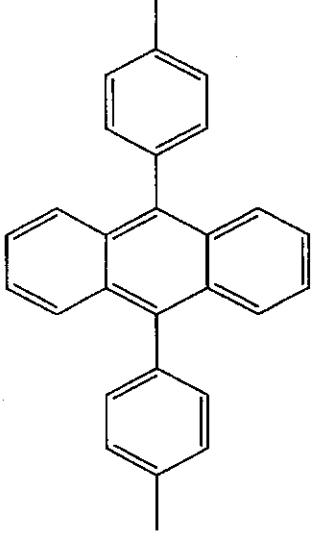
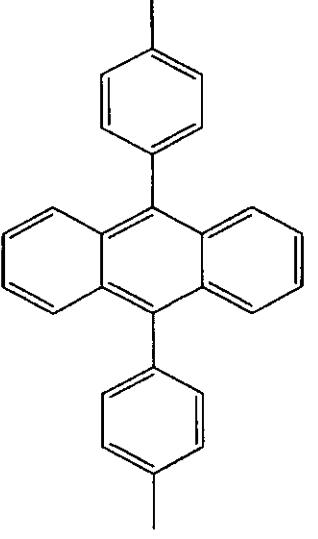
【0094】

【表 5 9】

結合位置	4	4	4	
Ar				10
X				20
K	1	1	1	30
構造	227	228	229	40

【0095】

【表 6 0】

結合位置	4	4	
Ar			10
X			30
K	230 1	1	40
構造	230	231	

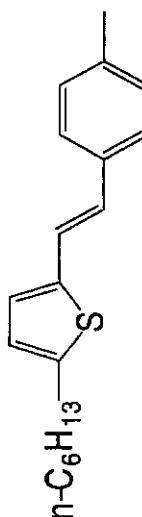
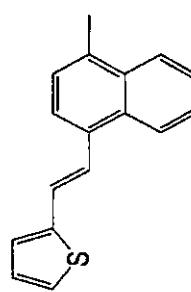
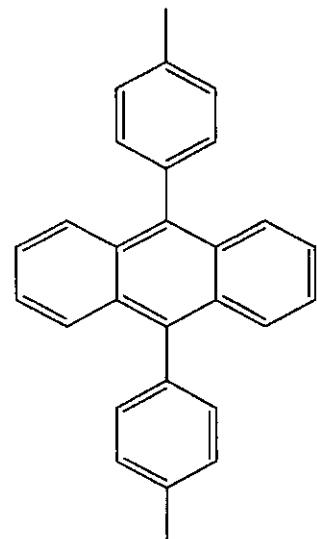
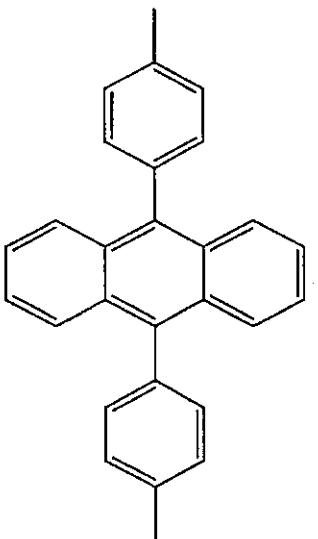
【0096】

【表 6 1】

構造 K	X		232 1	4	10
結合 位置	Ar		4	20	20
構造 K	X		232 1	30	30
構造 K	X		232 1	40	40

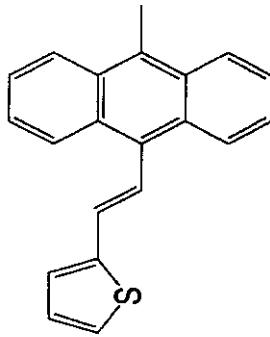
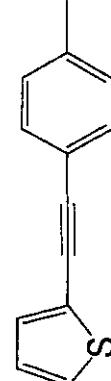
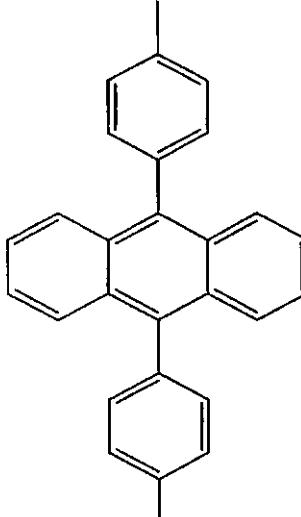
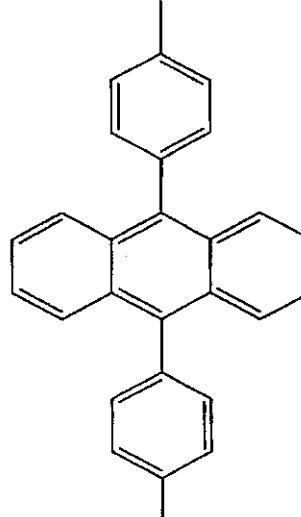
【0097】

【表 6 2】

構造	K	234	Ar	4	4	
						10
X						20
						30
						40

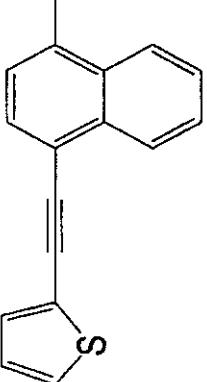
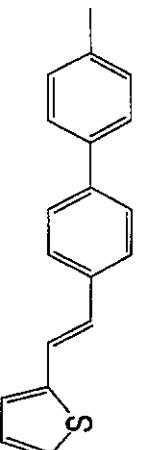
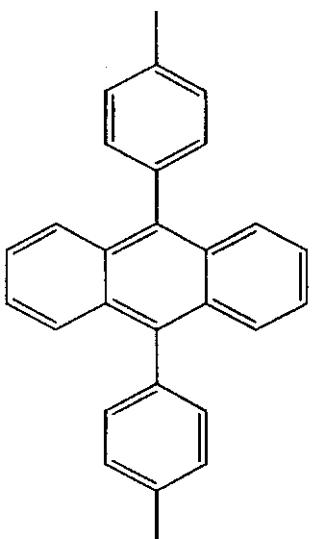
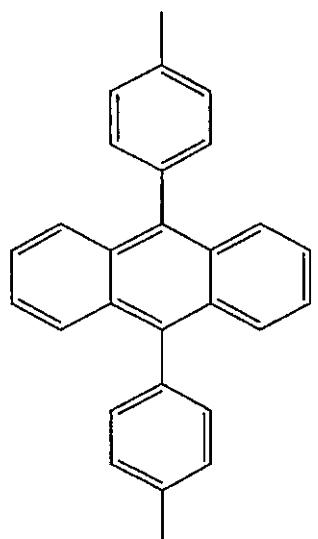
【0098】

【表63】

結合位置	4	4	
Ar			10
X			20
K	1	1	30
構造	236	237	40

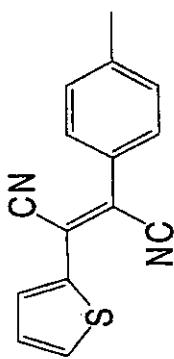
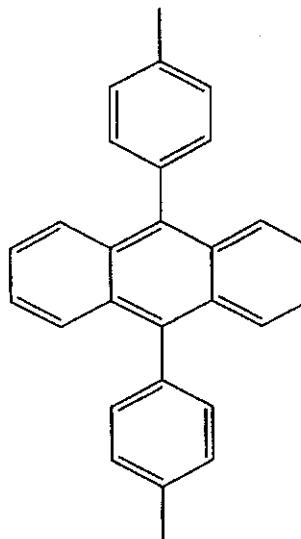
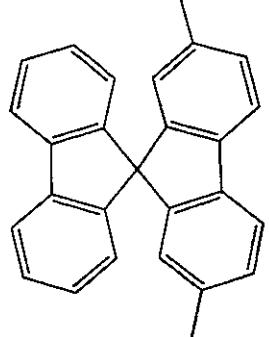
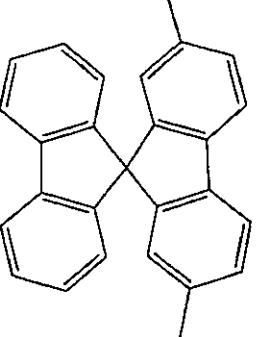
【0099】

【表64】

結合位置	4	4	
Ar			10
X			20
構造	238 1	239 1	30

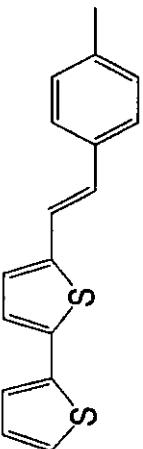
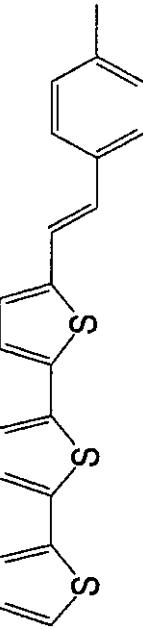
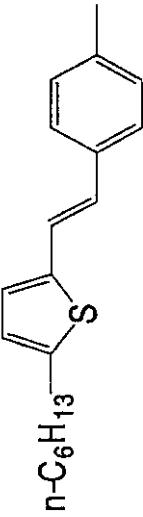
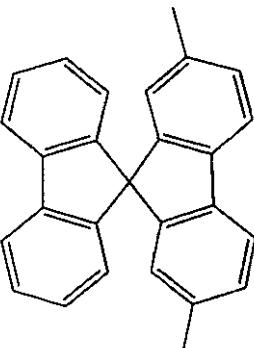
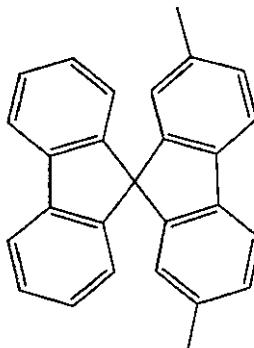
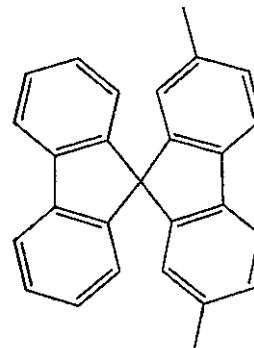
【0100】

【表 6 5】

構造	κ	Ar	結合位置	4	4	4	10
240	1		X				20
241	1						30
242	1						40

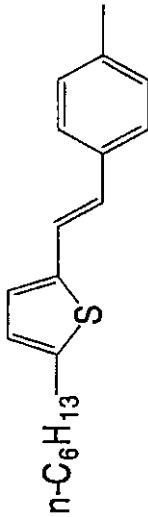
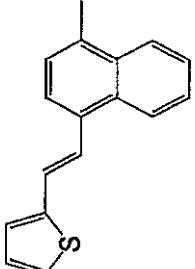
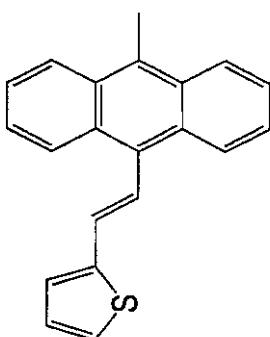
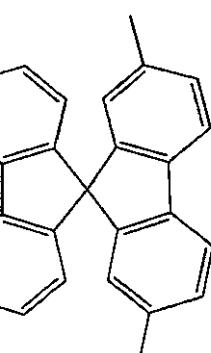
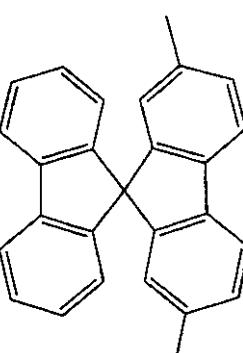
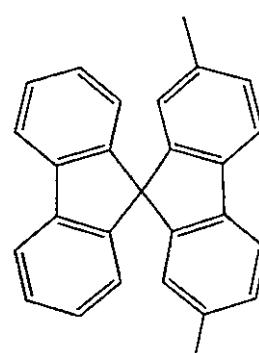
【0 1 0 1】

【表 6 6】

構造	k	243	244	245	
結合位置	Ar				10
X					20
X	1		1	1	30
					40

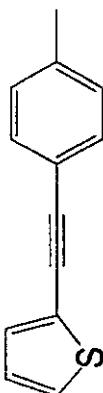
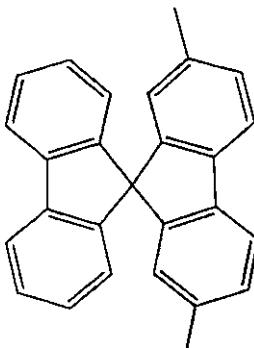
【0 1 0 2】

【表67】

構造	K	結合位置	Ar	4	4	4	
246	1	X					10
247	1	X					20
248	1						30

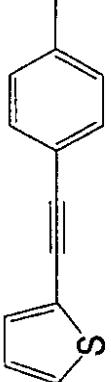
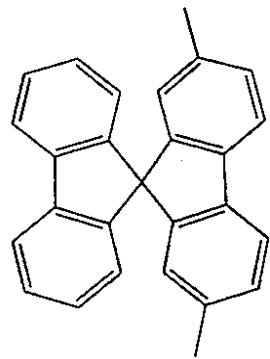
【0103】

【表 6 8】

結合位置			
Ar		4	10
X		4	20
K	249	1	30
構造			40
	250	1	
	251	1	

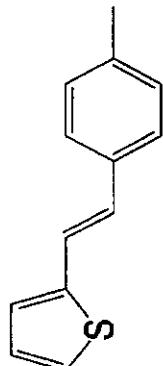
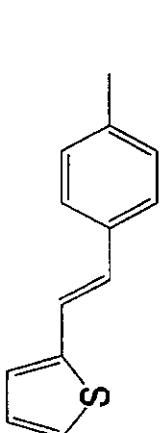
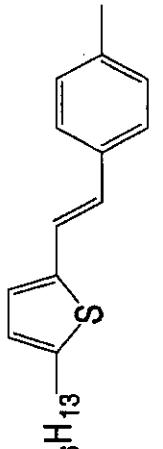
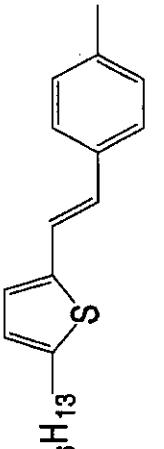
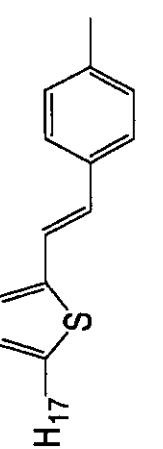
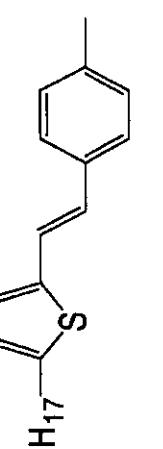
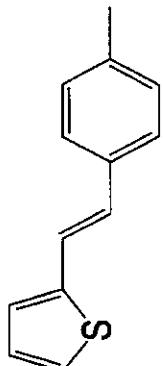
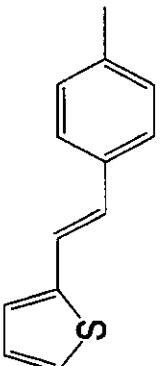
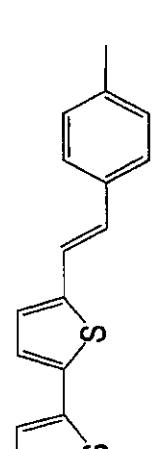
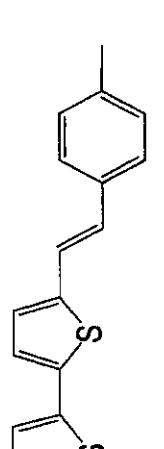
【0 1 0 4】

【表 6 9】

結合位置		4	
Ar			10
X			20
K	1		30
構造	252		40

【0 1 0 5】

【表70】

構造	k	X	Ar	結合位置
253	0			4,4'
254	0			4,4'
255	0			4,4'
256	0			4,4'
257	0			4,4'

10

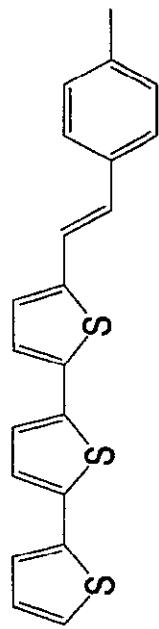
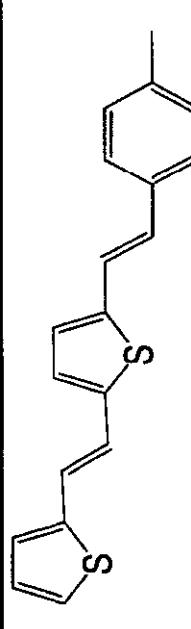
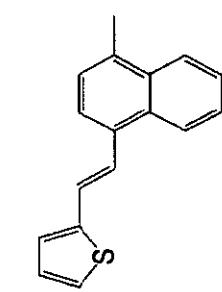
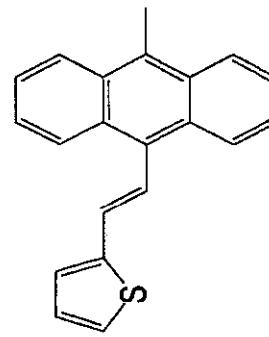
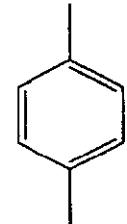
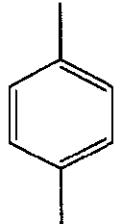
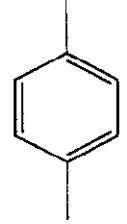
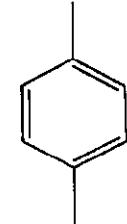
20

30

40

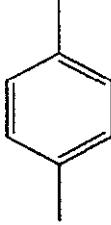
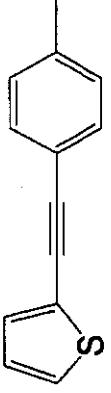
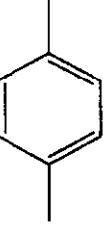
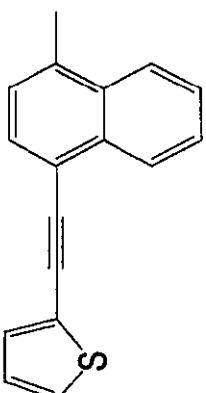
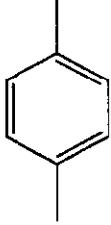
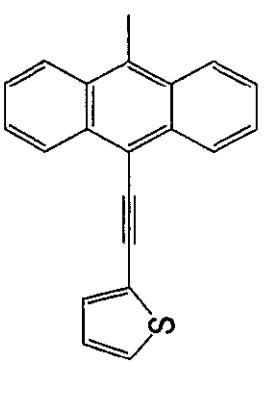
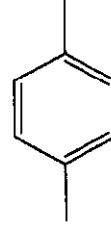
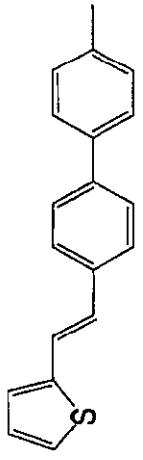
【0106】

【表71】

結合位置	4,4'	4,4'	4,4'	4,4'
Ar				
X				
K	258 0	259 0	260 0	261 0
構造	10	20	30	40

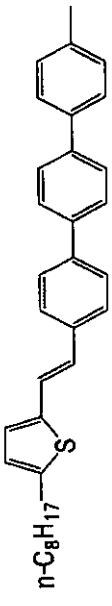
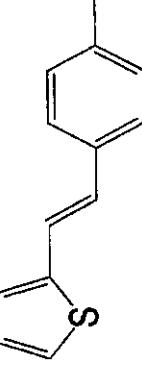
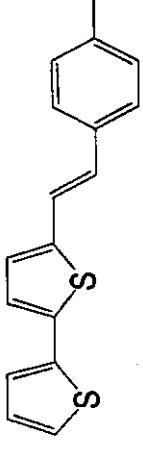
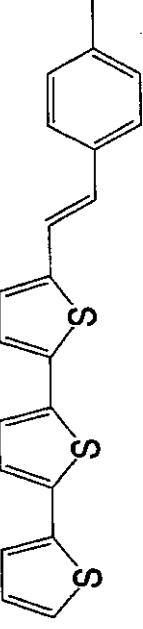
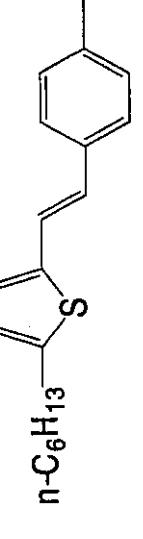
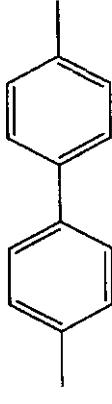
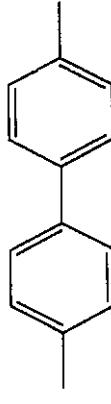
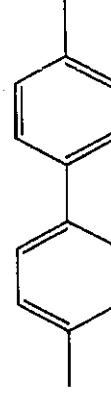
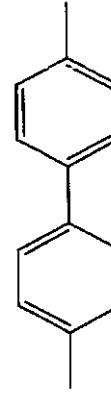
【0107】

【表72】

構造	K	X	Ar	結合位置	
262	0			4,4'	10
263	0			4,4'	20
264	0			4,4'	30
265	0			4,4'	40

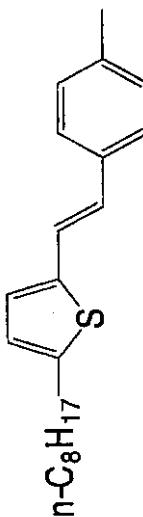
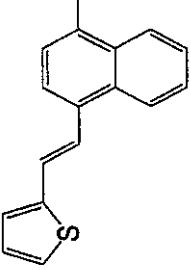
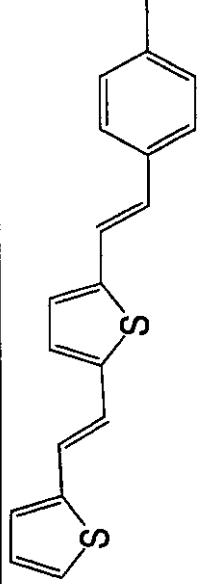
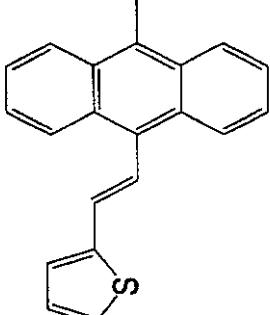
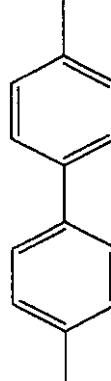
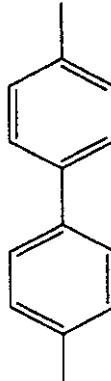
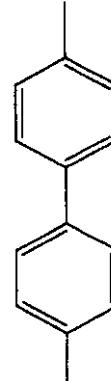
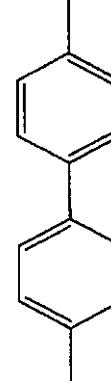
【0108】

【表73】

結合位置	Ar	4,4'	4,4'	4,4'	4,4'	4,4'
X						
K	266 0					
構造	266					
	267					
	268					
	269					
	270					

【0109】

【表74】

結合位置	4,4'	4,4'	4,4'	4,4'
Ar				
X				
K	271 1	272 1	273 1	274 1
構造	0110	0110	0110	0110

【0110】

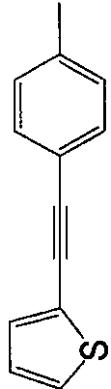
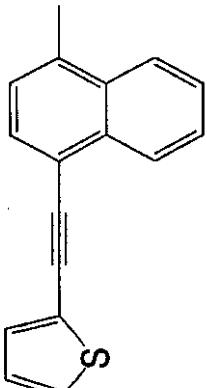
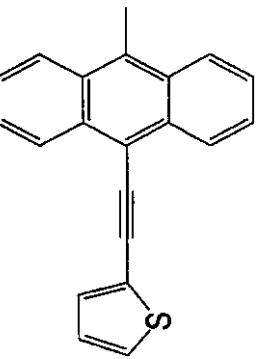
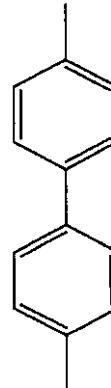
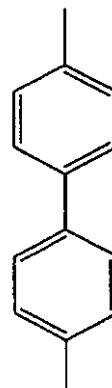
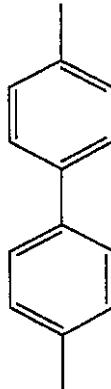
10

20

30

40

【表 7 5】

結合位置	4,4'	4,4'	4,4'
Ar			
X			
K	1	1	1
構造	275	276	277

10

20

30

40

【0 1 1 1】

【表76】

結合位置	4,4'	4,4'	4,4'	4,4'
Ar				
X				
K	1 278	1 279	1 280	1 281
構造				

【0 1 1 2】

10

20

30

40

【表 7 7】

結合位置	Ar	4,4'	4,4'	4,4'	4,4'
X					
K	282 1	283 1	284 1	285 1	

【0 1 1 3】

10

20

30

40

【表 7-8】

結合位置	Ar	4,4'	4,4'	4,4'	4,4'			
K	X							
構造	286	1	287	1	288	1	289	1

10

20

30

40

【0 1 1 4】

【表 7 9】

結合位置	4,4'	4,4'	4,4'	4,4'
Ar				
X				
K	290 1	291 1	292 1	293 1
構造				

10

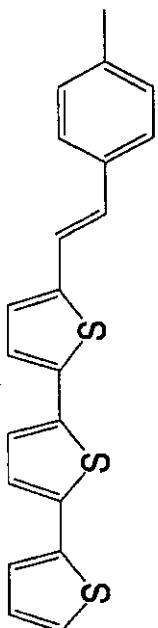
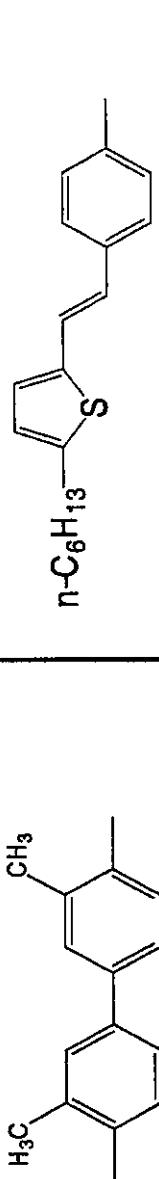
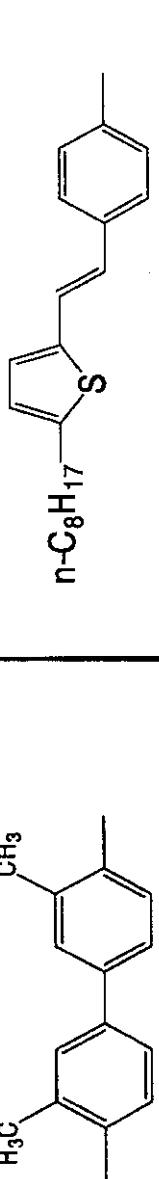
20

30

40

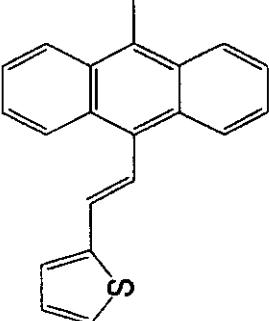
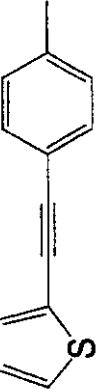
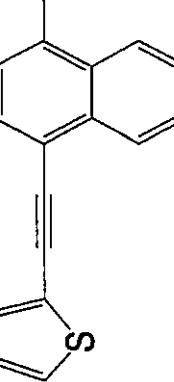
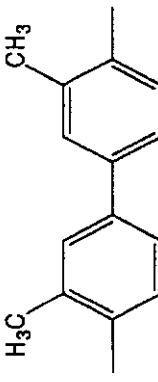
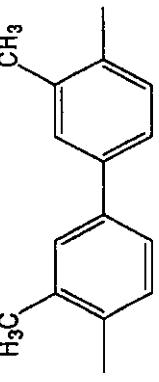
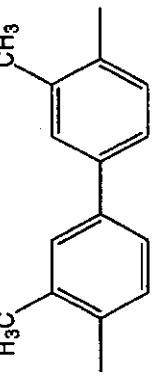
【0 1 1 5】

【表 80】

構造	k	Ar	結合位置	
294	1		4,4'	10
295	1		4,4'	20
296	1		4,4'	30
297	1		4,4'	40

【0116】

【表 8 1】

結合位置	4,4'	4,4'	4,4'
Ar			
X			
K	298 1	299 1	300 1
構造			

10

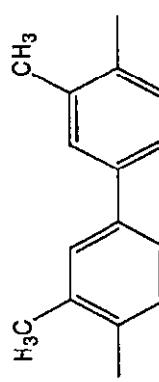
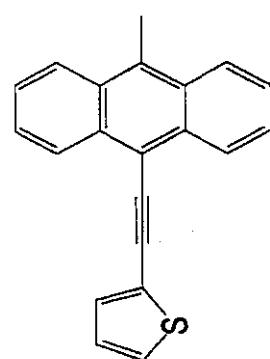
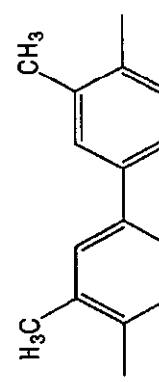
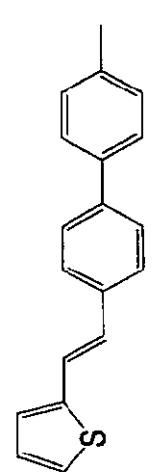
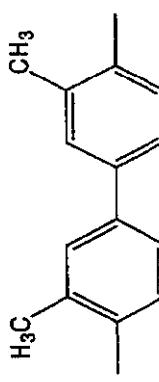
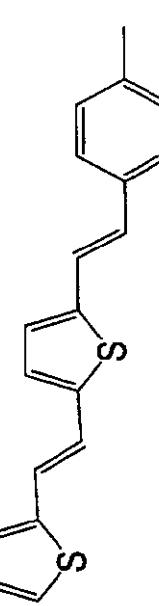
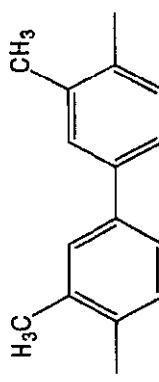
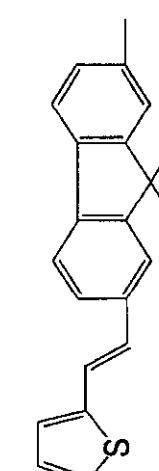
20

30

40

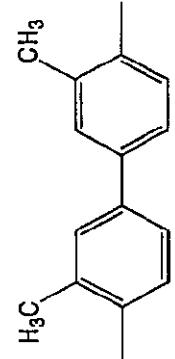
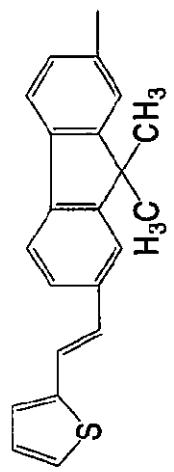
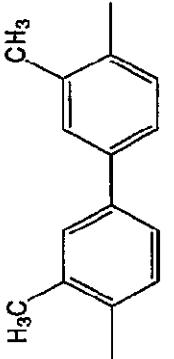
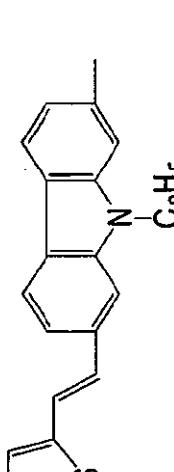
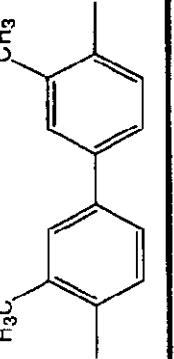
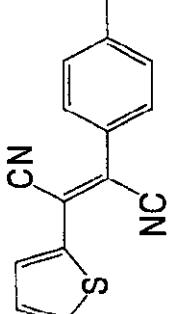
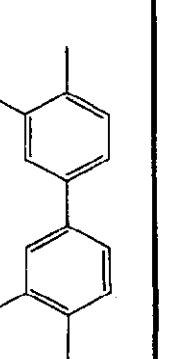
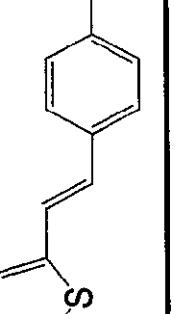
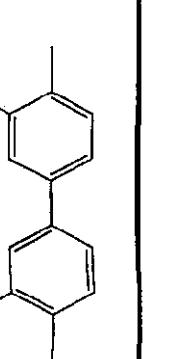
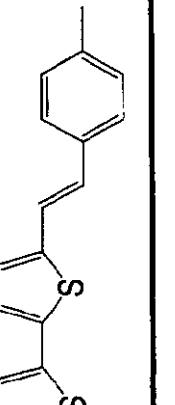
【0 1 1 7】

【表 8 2】

構造	κ	X	Ar	結合位置	
301	1			4,4'	10
302	1			4,4'	20
303	1			4,4'	30
304	1			4,4'	40

【0 1 1 8】

【表 8 3】

構造	K	X	Ar	結合位置
305	1			4,4'
306	1			4,4'
307	1			4,4'
308	1			4,4'
309	1			4,4'

10

20

30

40

【0 1 1 9】

【表 8-4】

構造	k	X	Ar	結合位置
310	1			4,4'
311	1			4,4'
312	1			4,4'
313	1			4,4'
314	1			4,4'

【0 1 2 0】

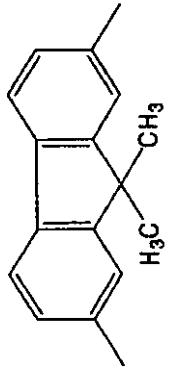
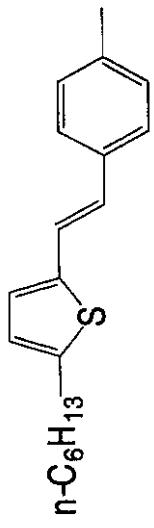
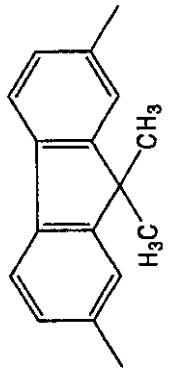
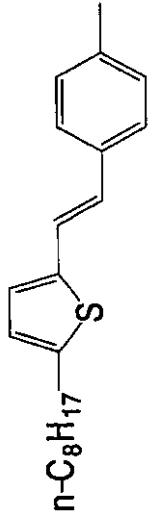
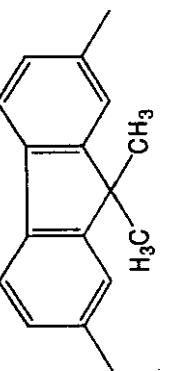
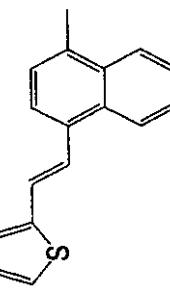
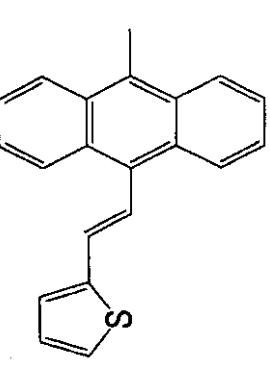
10

20

30

40

【表 8 5】

構造	κ	X	Ar	結合位置
315	1			4,4'
316	1			4,4'
317	1			4,4'
318	1			4,4'

【0 1 2 1】

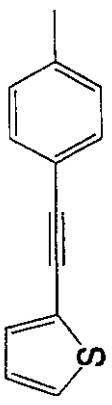
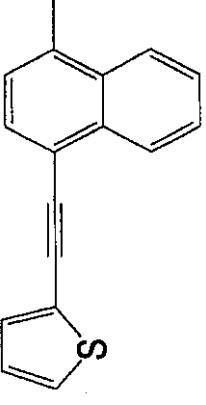
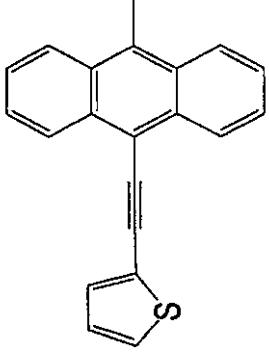
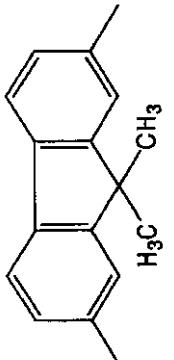
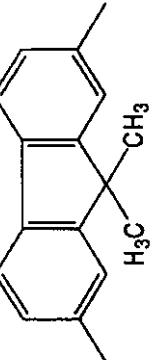
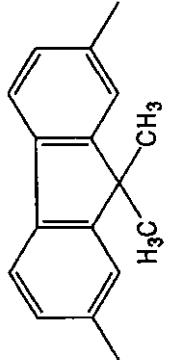
10

20

30

40

【表 8 6】

結合位置	4,4'	4,4'	4,4'
Ar			
X			
K	1	1	1
構造	319	320	321

10

20

30

40

【0 1 2 2】

【表 8 7】

構造	κ	X	Ar	結合位置
322	1			4,4'
323	1			4,4'
324	1			4,4'
325	1			4,4'
326	1			4,4'

10

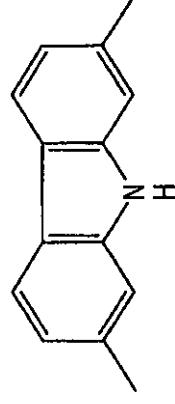
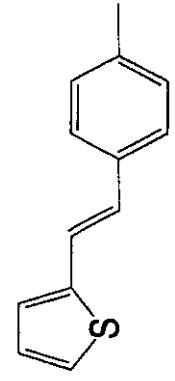
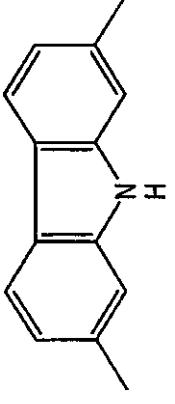
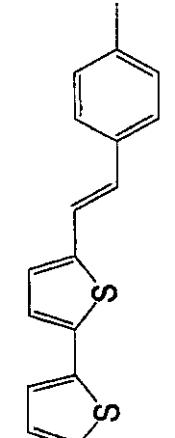
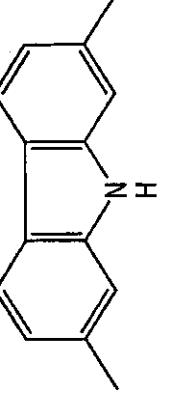
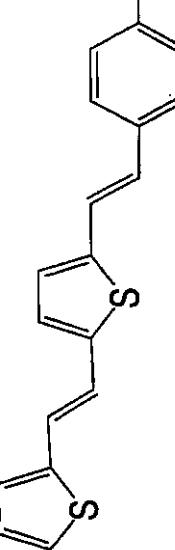
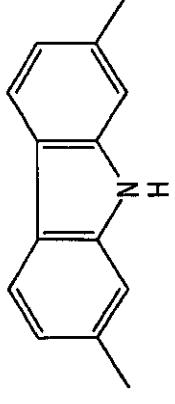
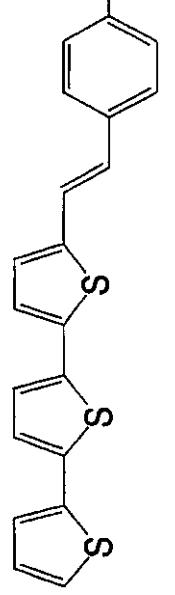
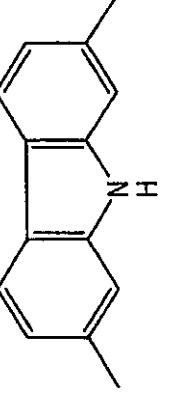
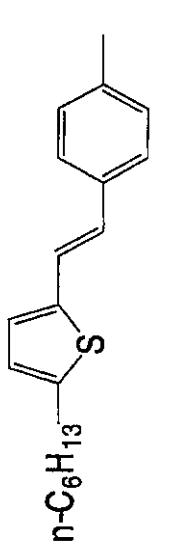
20

30

40

【0 1 2 3】

【表 8-8】

構造	K	X	Ar	結合位置	
327	1			4,4'	10
328	1			4,4'	20
329	1			4,4'	30
330	1			4,4'	40
331	1			4,4'	

【0 1 2 4】

【表 8-9】

構造	κ	X	Ar	結合位置
332	1		 n-C ₈ H ₁₇	4,4'
333	1			4,4'
334	1			4,4'
335	1			4,4'

【 0 1 2 5 】

【表90】

構造	κ	X	Ar	結合位置	4,4'	4,4'	4,4'	4,4'
336	1							
337	1							
338	1							
339	1							

【0 1 2 6】

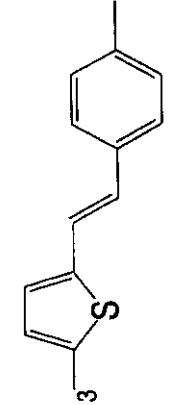
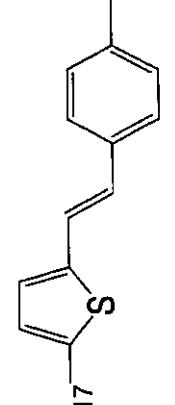
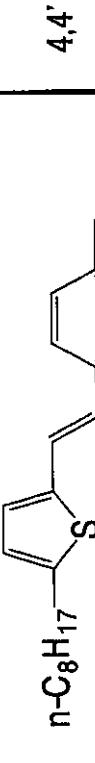
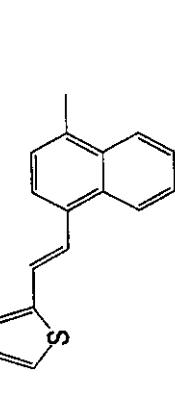
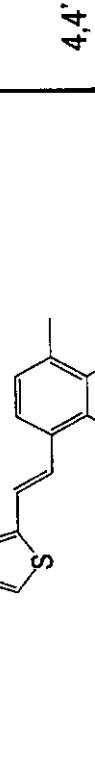
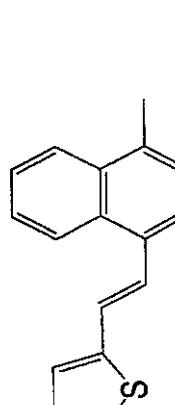
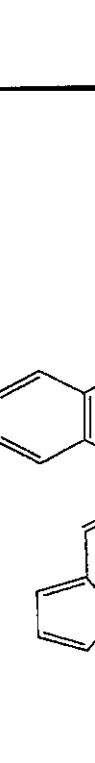
10

20

30

40

【表 9 1】

構造	κ	X	Ar	結合位置
340	1			4,4'
341	1			4,4'
342	1			4,4'
343	1			4,4'

10

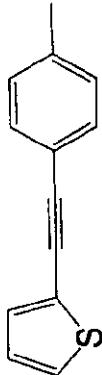
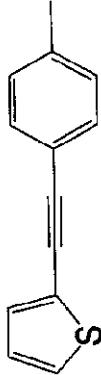
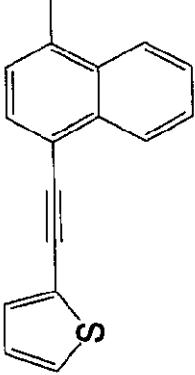
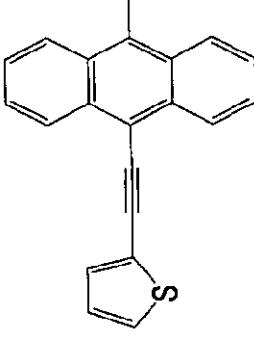
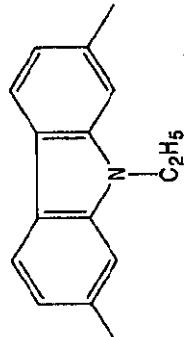
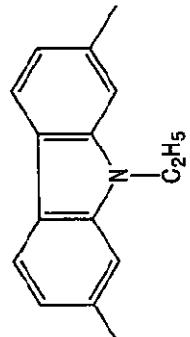
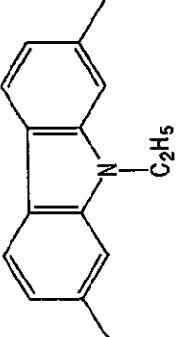
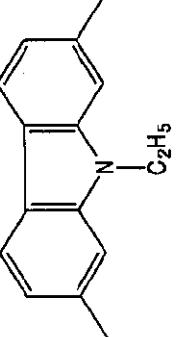
20

30

40

【0 1 2 7】

【表 9 2】

結合 位置	Ar	4,4'	4,4'	4,4'	4,4'
K	X				
構造					
344	1				
345	1				
346	1				
347	1				

【0 1 2 8】

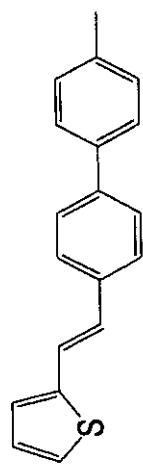
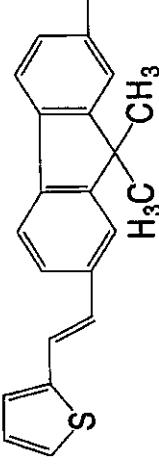
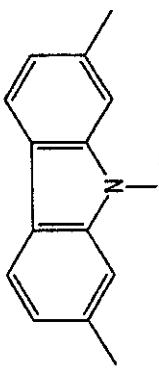
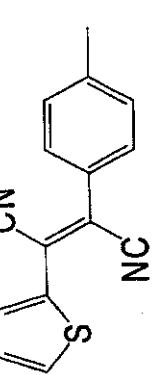
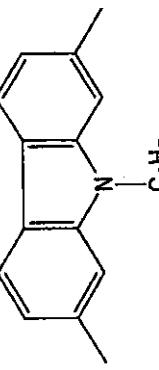
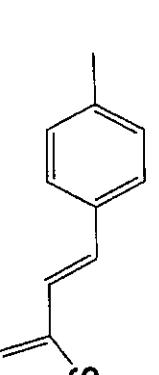
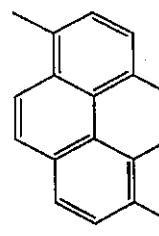
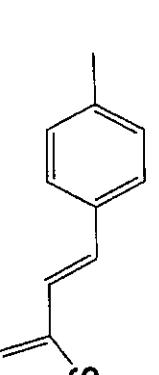
10

20

30

40

【表 9 3】

構造	K	X	Ar	結合位置
348	1			4,4'
349	1			4,4'
350	1			4,4'
351	1			4,4'

10

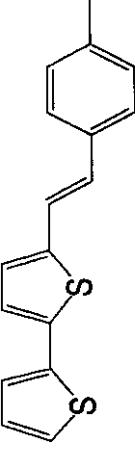
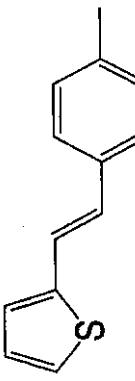
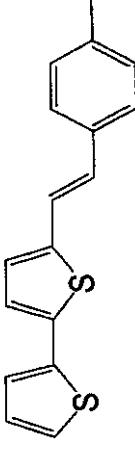
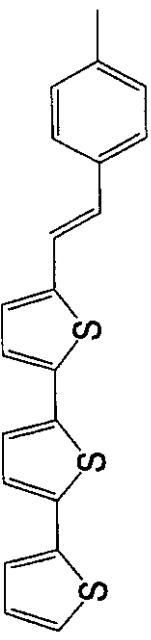
20

30

40

【0 1 2 9】

【表94】

結合位置	Ar	4,4'	4,4'	4,4'	4,4'			
X								
K	352	1	353	1	354	1	355	1
構造								

10

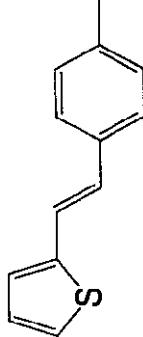
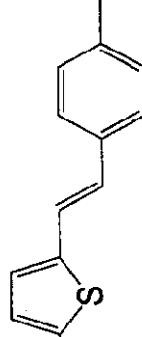
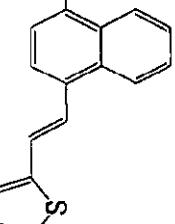
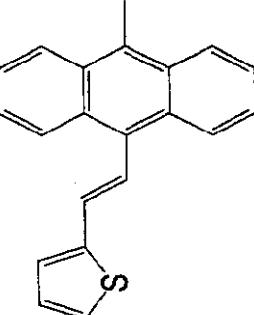
20

30

40

【0130】

【表 9 5】

結合位置	Ar	4,4'	4,4'	4,4'
X				
K	356 1	357 1	358 1	359 1

10

20

30

40

【0 1 3 1】

【表 9 6】

結合位置	4,4'	4,4'	4,4'	4,4'
Ar				
X				
K	360 1	361 1	362 1	363 1
構造				

【0 1 3 2】

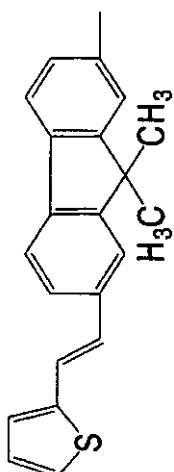
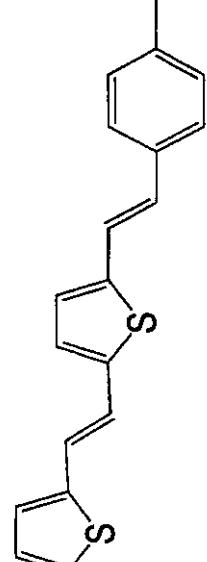
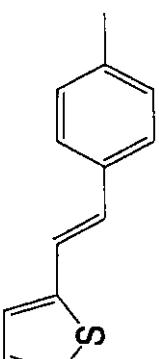
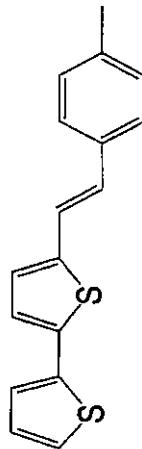
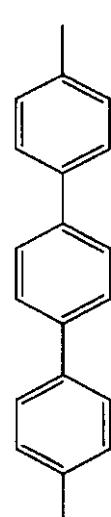
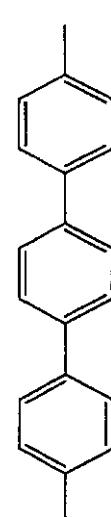
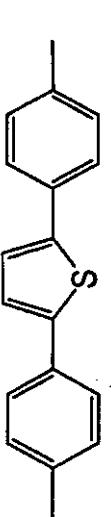
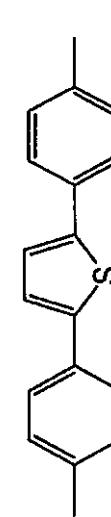
10

20

30

40

【表 9 7】

結合位置	4,4'	4,4'	4,4'	4,4'
Ar				
X				
K	1	1	1	1
構造	364	365	366	367

【0 1 3 3】

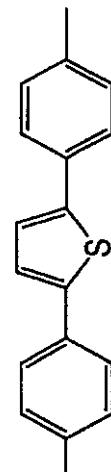
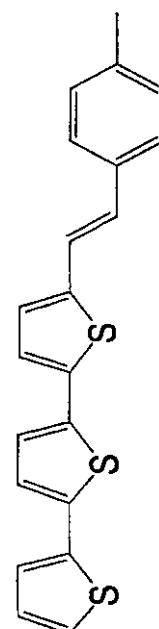
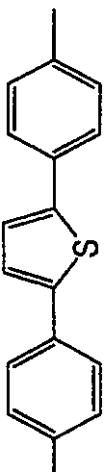
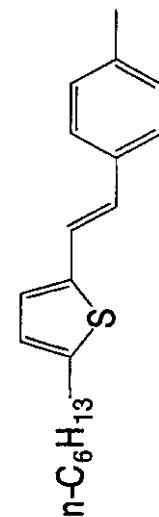
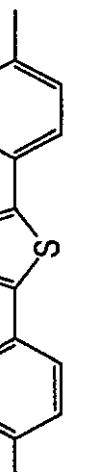
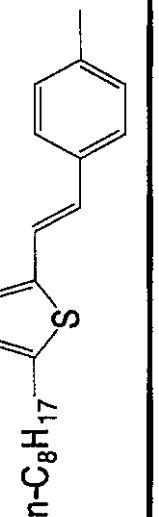
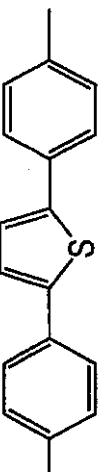
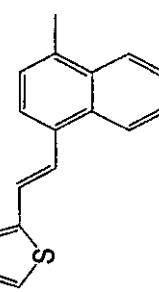
10

20

30

40

【表 9-8】

構造	κ	X	Ar	結合位置
368	1			4,4'
369	1			4,4'
370	1			4,4'
371	1			4,4'

10

20

30

40

【0 1 3 4】

【表 9 9】

結合位置		4,4'		4,4'	
Ar					
X					
K	372 1	373 1		374 1	375 1
構造					

【0 1 3 5】

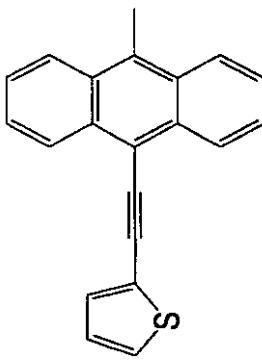
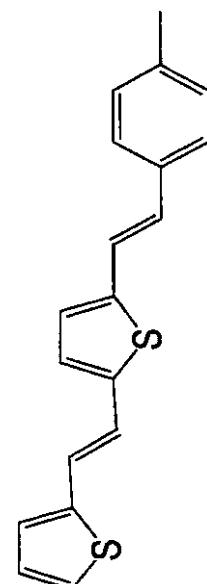
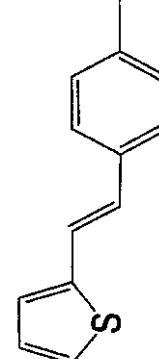
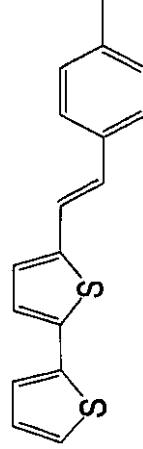
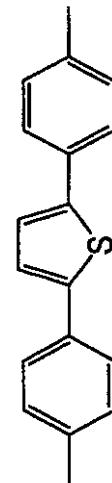
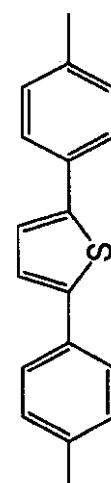
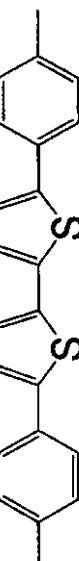
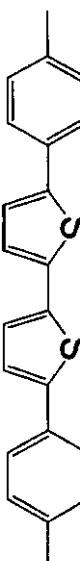
10

20

30

40

【表 100】

結合位置	4,4'	4,4'	4,4'	4,4'	
Ar					10
X					20
K	1	1	1	1	30
構造	376	377	378	379	40

【0136】

【表 101】

結合位置	Ar	4,4'	4,4'	4,4'
X				
K	380	1	1	1
構造				

10
20
30
40

【0137】

【表 102】

結合位置	Ar	4,4'	4,4'	4,4'	4,4'
X					
k	384 1	385 1	386 1	387 1	

10

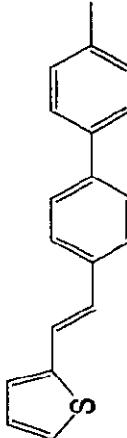
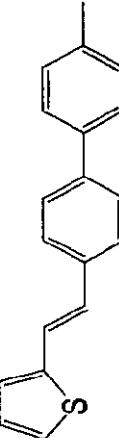
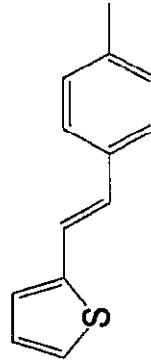
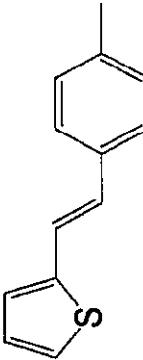
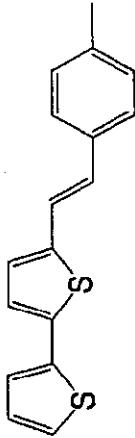
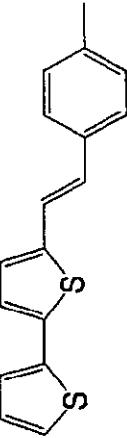
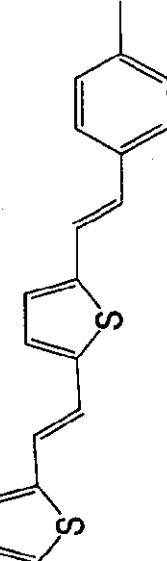
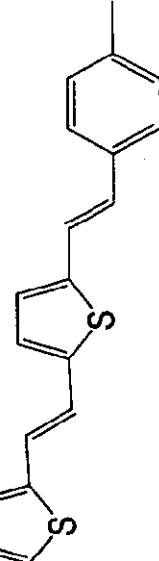
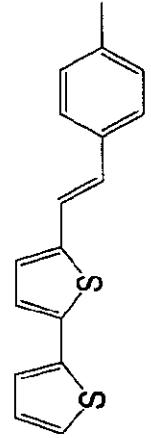
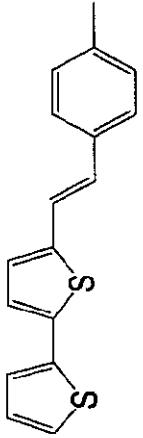
20

30

40

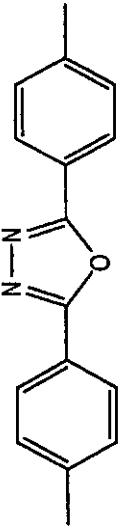
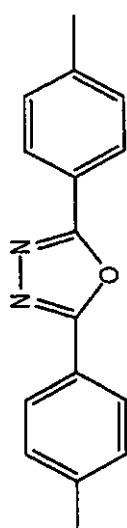
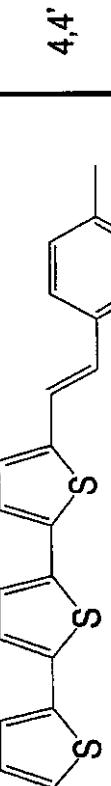
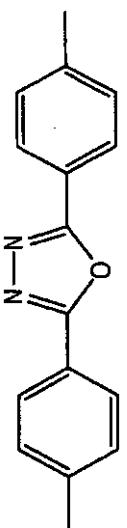
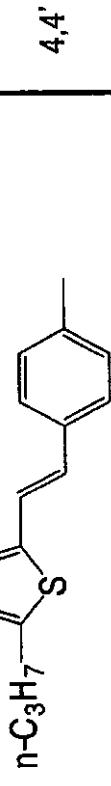
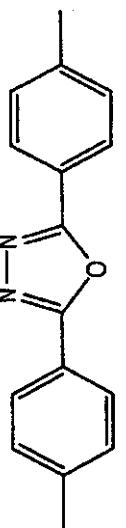
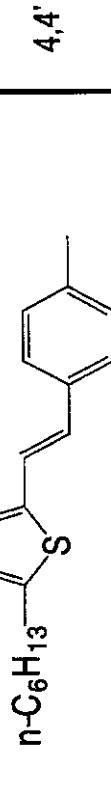
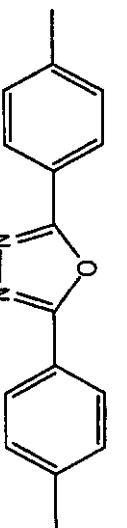
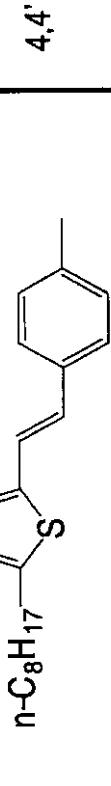
【0138】

【表 103】

構造 K	X	Ar	結合 位置
388			4,4'
389			4,4'
390			4,4'
391			4,4'
392			4,4'

【0139】

【表 104】

構造	K	X	Ar	結合位置	
393	1			4,4'	10
394	1			4,4'	20
395	1			4,4'	30
396	1			4,4'	40
397	1			4,4'	

【0140】

【表 105】

結合位置	4,4'	4,4'	4,4'	4,4'
Ar				
X				
K	1	1	1	1
構造	398	399	400	401

10

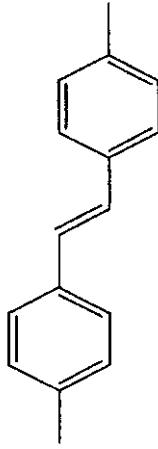
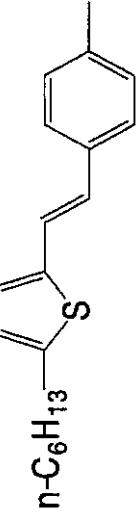
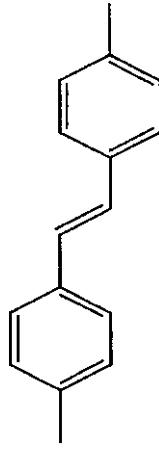
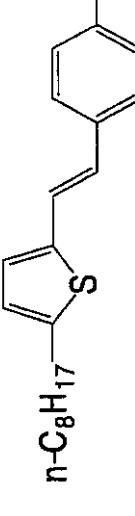
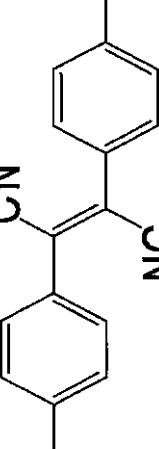
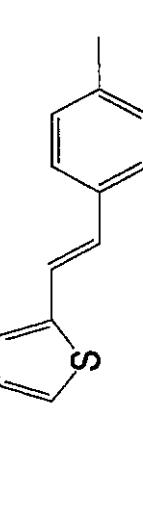
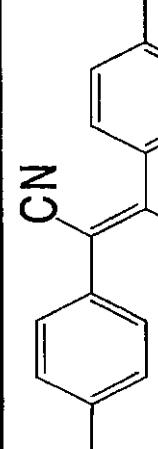
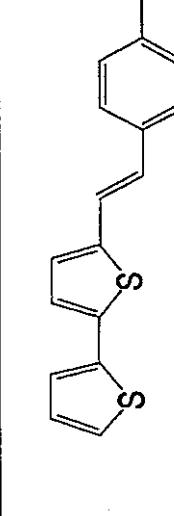
20

30

40

【0141】

【表 106】

構造	κ	X	Ar	結合位置
402	1			4,4'
403	1			4,4'
404	1			4,4'
405	1			4,4'

10

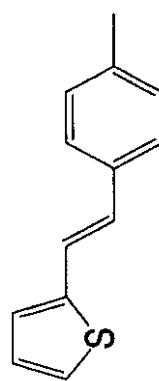
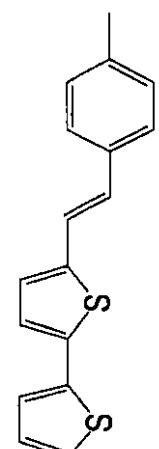
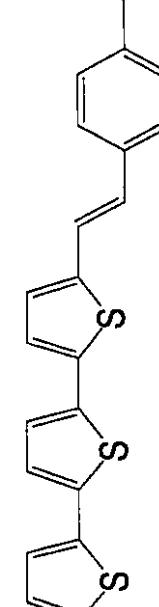
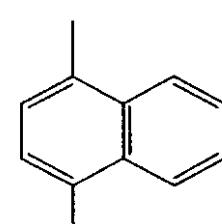
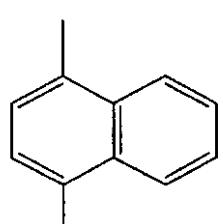
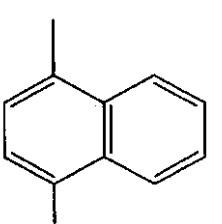
20

30

40

【0142】

【表 107】

結合位置	4,4'	4,4'	4,4'
Ar			
X			
K	1	1	1
構造	406	407	408

【0 1 4 3】

10

20

30

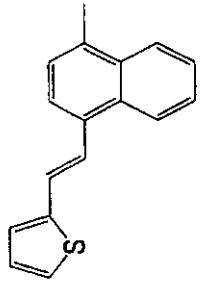
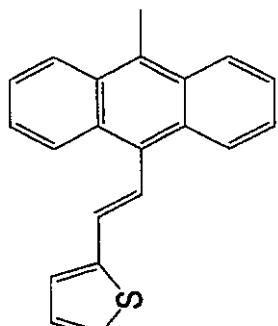
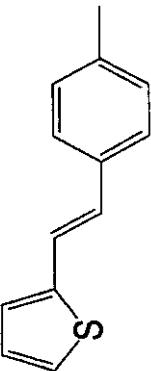
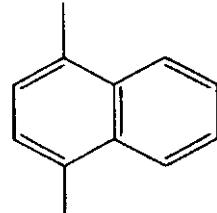
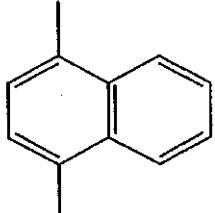
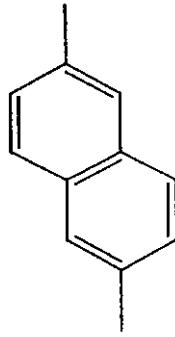
40

【表 108】

結合位置	4,4'	4,4'	4,4'
Ar			
X			
K	409 1	410 1	411 1
構造	10	20	30

【0 1 4 4】

【表109】

結合位置	4,4'	4,4'	4,4'
Ar			
X			
K	1	1	1
構造	412	413	414

10

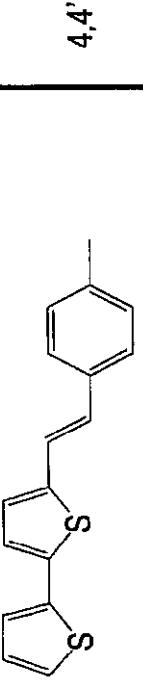
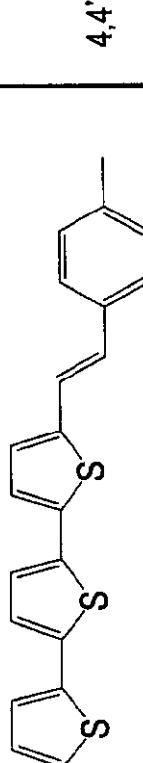
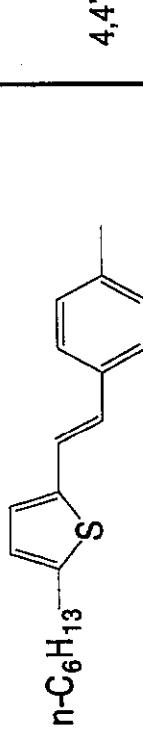
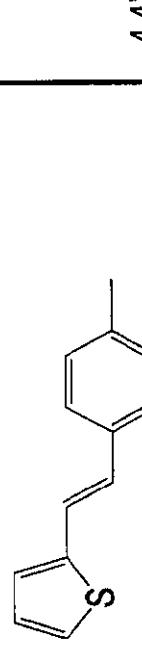
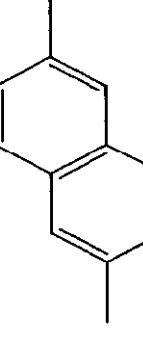
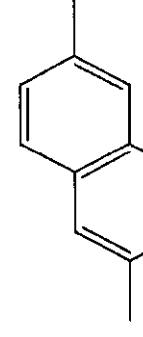
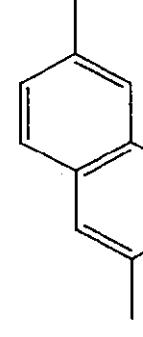
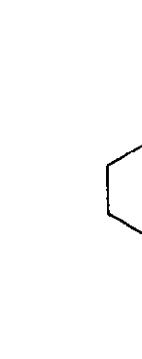
20

30

40

【0145】

【表 110】

結合位置	Ar	4,4'	4,4'	4,4'	4,4'	
構造	X					
k						
415	1					10
416	1					20
417	1					30
418	1					40

【0146】

【表 1 1 1】

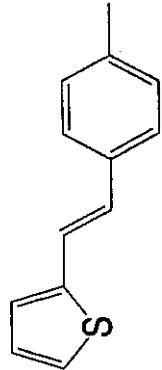
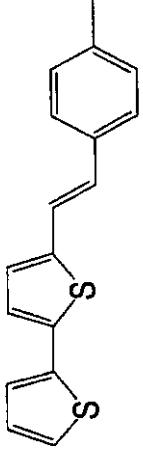
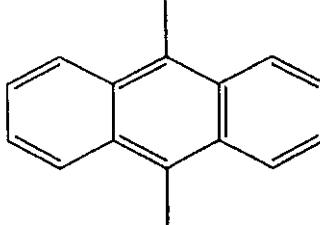
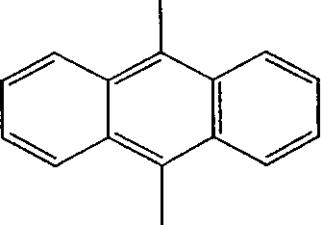
結合位置	Ar	4,4'	4,4'	4,4'	
X					10
K					20
構造	419	1	420	1	421
					30
					40

Chemical structures shown in the table:

- Row 1, Col 2: 4,4'-Biphenyl-4-ylmethyl thienothiophene (Ar)
- Row 1, Col 3: 4,4'-Biphenyl-4-ylmethyl thienothiophene (4,4')
- Row 1, Col 4: 4,4'-Biphenyl-4-ylmethyl thienothiophene (4,4')
- Row 2, Col 2: 4,4'-Biphenyl-4-ylmethyl thienothiophene (Ar)
- Row 2, Col 3: 4,4'-Biphenyl-4-ylmethyl thienothiophene (4,4')
- Row 2, Col 4: 4,4'-Biphenyl-4-ylmethyl thienothiophene (4,4')
- Row 3, Col 2: 4,4'-Biphenyl-4-ylmethyl thienothiophene (Ar)
- Row 3, Col 3: 4,4'-Biphenyl-4-ylmethyl thienothiophene (4,4')
- Row 3, Col 4: 4,4'-Biphenyl-4-ylmethyl thienothiophene (4,4')
- Row 4, Col 2: 4,4'-Biphenyl-4-ylmethyl thienothiophene (Ar)
- Row 4, Col 3: 4,4'-Biphenyl-4-ylmethyl thienothiophene (4,4')
- Row 4, Col 4: 4,4'-Biphenyl-4-ylmethyl thienothiophene (4,4')

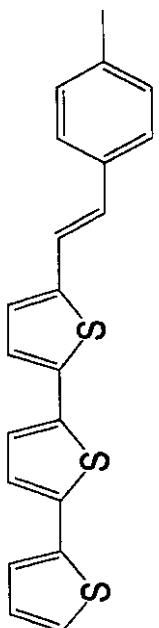
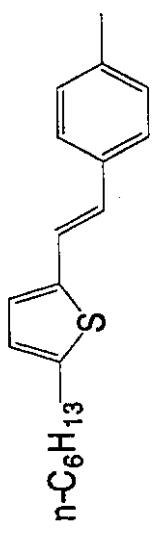
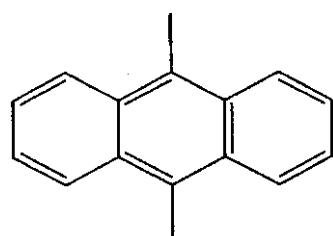
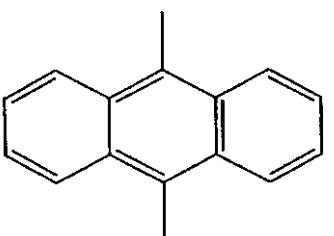
【0 1 4 7】

【表 1 1 2】

結合位置		4,4'	
Ar			10
X			20
k	422 1		30
構造		423 1	40

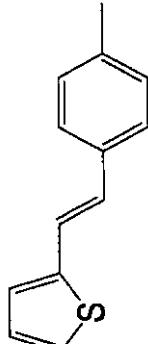
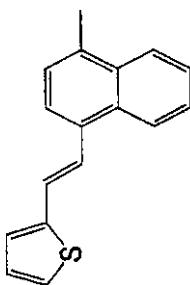
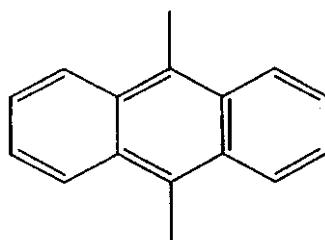
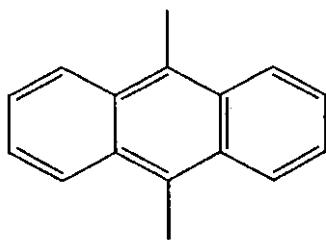
【0 1 4 8】

【表 1 1 3】

結合位置		4,4'	
Ar			10
X			20
K	424 1		30
構造		425 1	40

【0 1 4 9】

【表 114】

結合位置	4,4'	4,4'	
Ar	 <i>n-C₈H₁₇</i>		10
X			20
K	1	1	30
構造	426	427	40

【0150】

【表 115】

結合位置	4,4'	4,4'	4,4'
Ar			
X			
K	428 1	429 1	430 1
構造			

【0151】

10

20

30

40

【表 116】

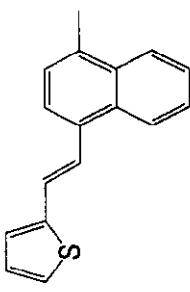
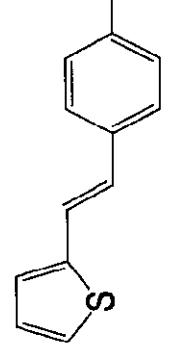
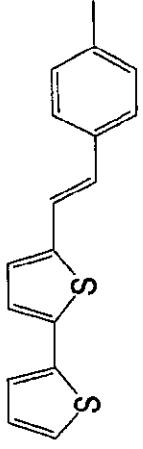
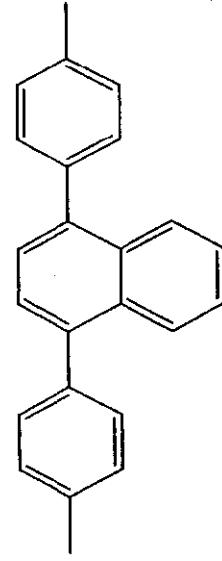
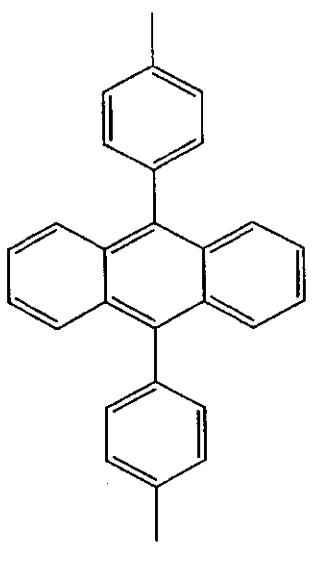
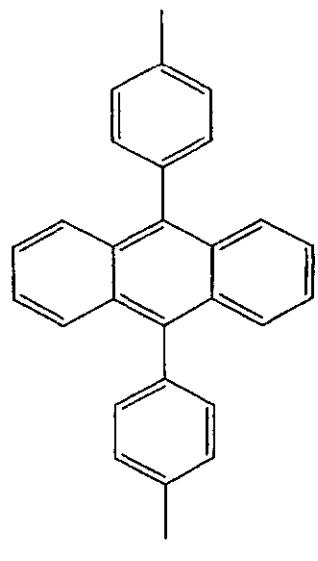
結合位置	Ar	4,4'	4,4'	4,4'	
X					10
K					20
構造	431		432		30
	1		1		40

Chemical structures shown in the table:

- Row 1 (Ar): A thienyl group substituted with a phenyl group at the 2-position.
- Row 2 (X): A naphthalene group substituted with a phenyl group at the 1-position.
- Row 3 (K): Value 1.
- Row 4 (Structure 431): A polymer repeat unit with a thienyl group at the 2-position of a thiophene ring, which is further substituted with a phenyl group at the 5-position.
- Row 5 (Structure 432): A polymer repeat unit with a naphthalene group at the 1-position of a naphthalene ring, which is further substituted with a phenyl group at the 4-position.
- Row 6 (Structure 433): A polymer repeat unit with a naphthalene group at the 1-position of a naphthalene ring, which is further substituted with a phenyl group at the 4-position.

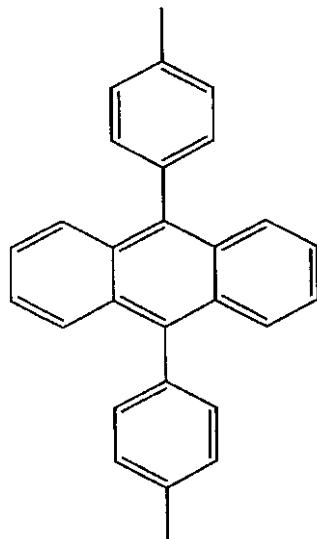
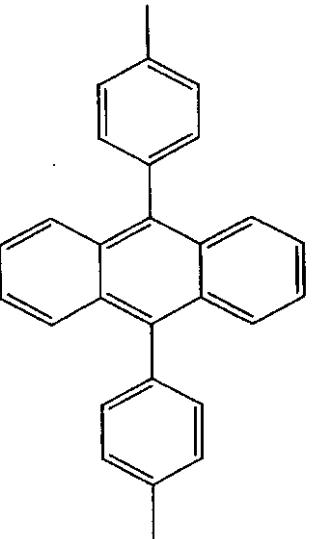
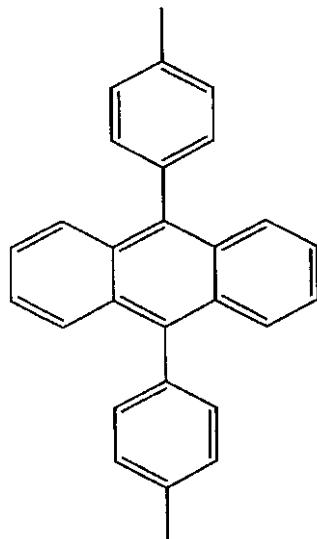
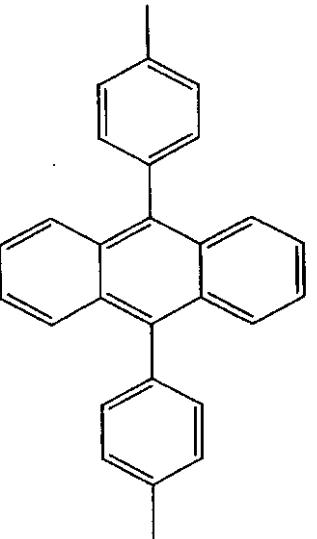
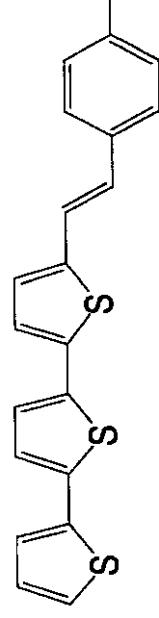
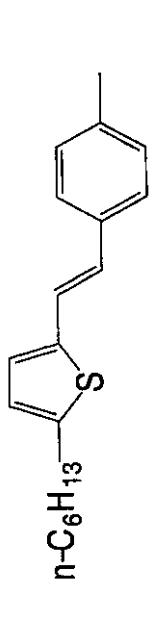
【0152】

【表 1 1 7】

結合位置	4,4'	4,4'	4,4'
Ar			
X			
K	434 1	435 1	436 1
構造			

【0 1 5 3】

【表 1 1 8】

構造	k		
437	1		
X			
Ar			
結合位置		4,4'	4,4'

10

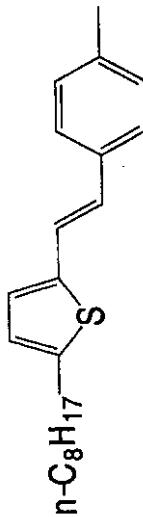
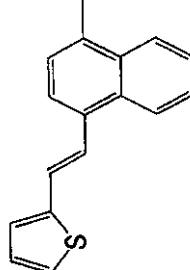
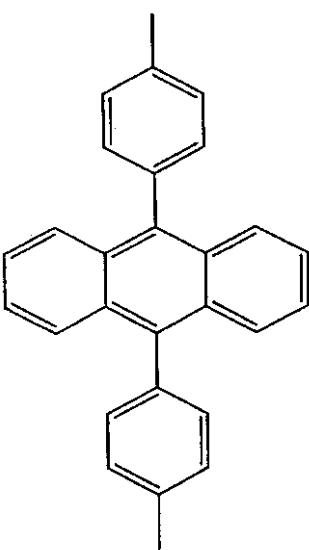
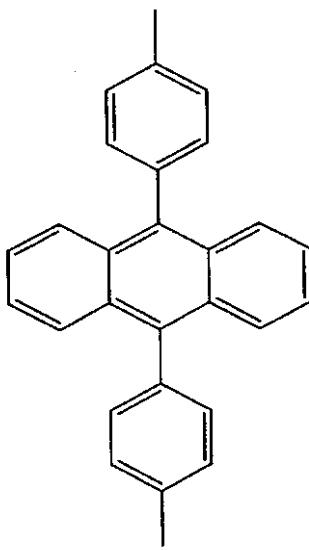
20

30

40

【0 1 5 4】

【表 119】

結合位置		4,4'	4,4'
Ar			
X			
K	1	1	
構造	439	440	

10

20

30

40

【0155】

【表 120】

結合位置	4,4'	4,4'	
Ar			10
X			20
K		1	30
構造	441	442	40

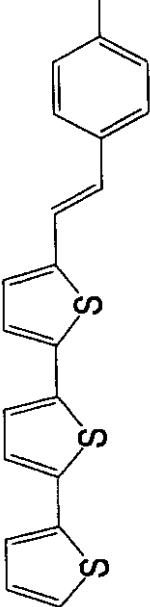
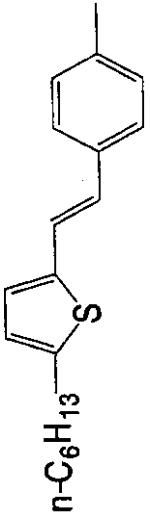
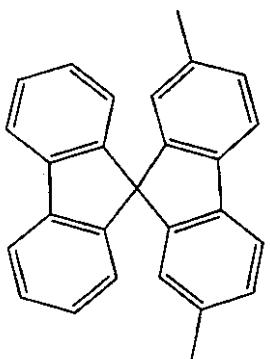
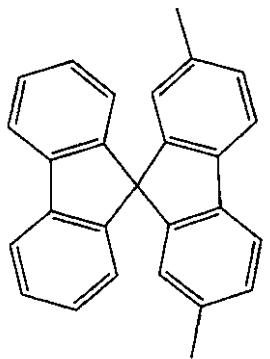
【0156】

【表 121】

結合位置	Ar	4,4'	4,4'	4,4'	
X					10
K					20
構造	443				30
					40

【0157】

【表 1 2 2】

結合 位置	4,4'	4,4'
Ar		
X		
K	1	1
構造	446	447

【0 1 5 8】

一般式(I - 1)及び(I - 2)で示される構造から選択された少なくとも一種を部分構造として含む繰り返し単位よりなる電荷輸送性ポリウレタンとしては、下記一般式(I I I - 1)又は(I I I - 2)で示されるポリウレタンが好適に使用される。

10

20

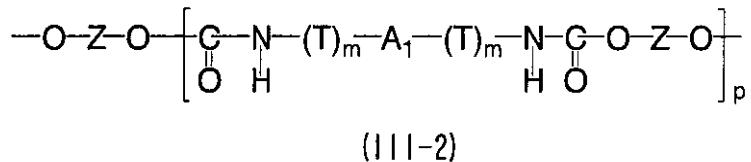
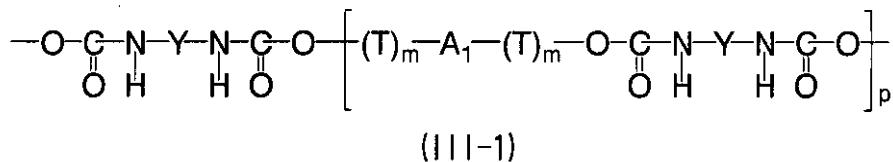
30

40

50

【0159】

【化8】



10

【0160】

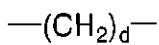
一般式(III-1)及び(III-2)中、 A_1 は前記一般式(I-1)及び(I-2)で示される構造から選択された少なくとも1種を表し、一つのポリマー中に2種類以上の構造 A_1 が含まれてもよい。Tは炭素数1~6の2価の直鎖状炭化水素基又は炭素数2~10の2価の分枝鎖状炭化水素基を表し、Y及びZは2価の有機基を表し、mは0又は1を表し、pは5~5000の整数を表す。

【0161】

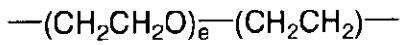
一般式(III-1)及び(III-2)中、Y及びZは、具体的には下記の式(35)~(40)から選択された基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0162】

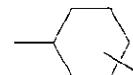
【化9】



(35)

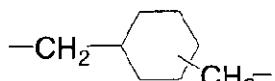


(36)

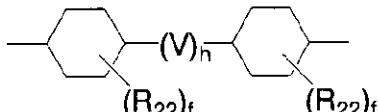


(37)

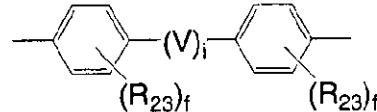
30



(38)



(39)



(40)

40

【0163】

式(35)~(40)中、 R_{22} 及び R_{23} は、各々独立に水素原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、置換若しくは未置換のフェニル基、置換若しくは未置換のアラルキル基、又はハロゲン原子を表し、d及びeは各々独立に1~10の整数を表し、fは、各々独立に0, 1又は2の整数を意味し、h及びiは各々独立に0又は1を表し、Vは前記Vと同様である。

【0164】

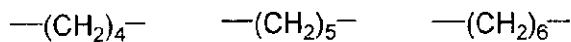
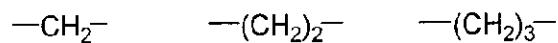
一般式(III-1)及び(III-2)中、Tは、炭素数1~6の2価の直鎖状炭化水素基又は炭素数2~10の2価の分枝鎖状炭化水素基を表す。好ましくは炭素数が2~6の2価の直鎖状炭化水素基及び炭素数3~7の2価の分枝鎖状炭化水素基より選択される。

具体的な構造を以下に示す。

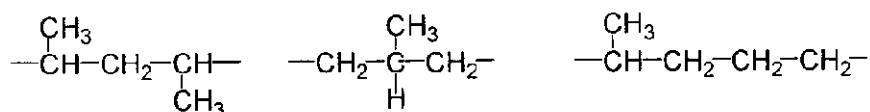
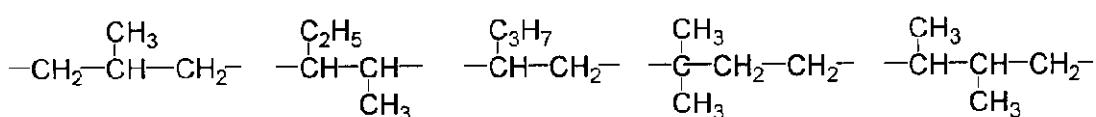
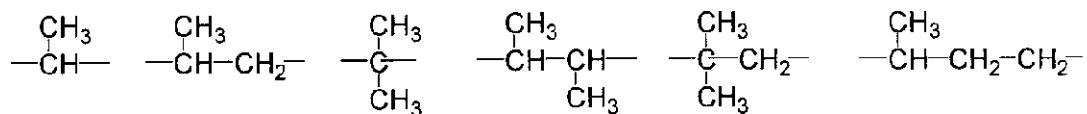
【0165】

50

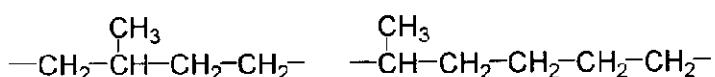
【化10】



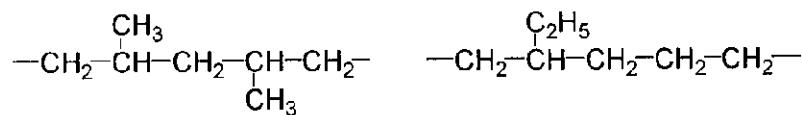
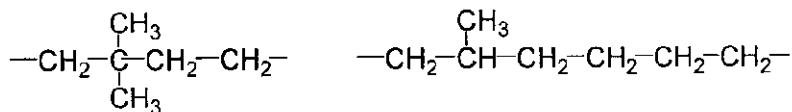
10



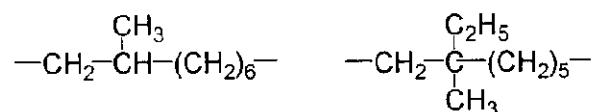
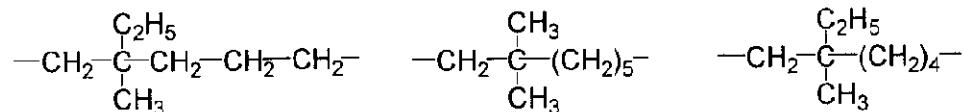
20



30



40



【0166】

本発明で用いられる一般式(I-1)及び(I-2)で示される構造から選択された少なくとも一種を部分構造として含む繰り返し単位よりなる電荷輸送性ポリウレタンの重量平均分子量Mwは、5000~30000の範囲にあるものが好ましく、10000~50

~1000000がさらに好ましく、10000~500000が特に好ましい。重量平均分子量M_wが5000~3000000の範囲にあると、熱耐久性、溶剤や樹脂に対する溶解性及び相溶性に優れ、且つピンホール等の不良を少なくすることができる。

【0167】

以下、一般式(I-II-1)及び(I-II-2)で示される電荷輸送性ポリウレタンの具体例を示すが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。尚、表における、モノマーの欄の番号は、前記一般式(I-1)及び(I-2)で示される構造の具体例である構造番号に対応している。以下、各番号を付した具体例(化合物)、例えば15の番号を付した具体例は例示化合物(15)という。

【0168】

【表123】

化合物	$\tau/\tau -$	A ¹	比率	Y	Z	T	m	p
(1)	2	-		-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ -	1	51
(2)	2	-		-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ CH ₂ -	1	57
(3)	3	-		-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ -	1	65
(4)	6	-		-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ -	1	28
(5)	8	-		-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ CH ₂ -	1	36
(6)	8	-			-	-CH ₂ CH ₂ -	1	47
(7)	9	-		-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ CH ₂ -	1	45
(8)	9	-			-	-CH ₂ CH ₂ -	1	57
(9)	29	-			-	-CH ₂ CH ₂ -	1	54
(10)	29	-		-	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ -	1	58
(11)	29	-		-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ CH ₂ -	1	45

【0169】

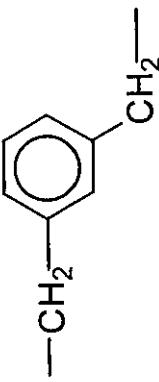
10

20

30

40

【表124】

化合物	A ¹	モノマー 比率	Y	Z	T	m	p
(12)	30	-	-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ CH ₂ -	1	28
(13)	42	-	-CH ₂ - 	-	-CH ₂ -	1	39
(14)	42	-		-	-CH ₂ -	1	64
(15)	42	-	-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ -	1	42
(16)	59	-	-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ -	1	45
(17)	60	-	-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ CH ₂ -	1	85
(18)	68	-		-	-CH ₂ -	1	34
(19)	76	-	-	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ -	1	68
(20)	80	-	-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ -	1	58
(21)	81	-	-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ -	1	54
(22)	84	-	-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ -	1	71

【0170】

10

20

30

40

【表 125】

化合物	$\tau/\tau -$	A^1	γ	Z	T	m	p
(23)	92	-		-	$-\text{CH}_2-$	1	57
(24)	98	-	$-(\text{CH}_2)_6-$	-	$-\text{CH}_2-$	1	61
(25)	100	-	$-(\text{CH}_2)_6-$	-	$-\text{CH}_2-$	1	31
(26)	109	-		-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1	47
(27)	110	-	$-(\text{CH}_2)_6-$	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1	38
(28)	119	-	$-(\text{CH}_2)_6-$	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1	65
(29)	123	-	$-(\text{CH}_2)_6-$	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1	47
(30)	126	-	$-(\text{CH}_2)_6-$	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1	58
(31)	135	-	$-(\text{CH}_2)_6-$	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1	67
(32)	140	-	$-(\text{CH}_2)_6-$	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1	45
(33)	151	-	$-(\text{CH}_2)_6-$	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1	35
(34)	156	-	$-(\text{CH}_2)_6-$	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1	48

10

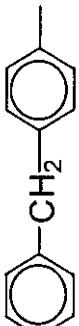
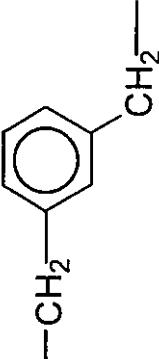
20

30

40

【0171】

【表126】

化合物	A ¹	モノマー—比率	Y	Z	T	m	p
(35)	160	—		—	—CH ₂ CH ₂ —	1	38
(36)	170	—	—(CH ₂) ₆ —	—	—CH ₂ CH ₂ —	1	45
(37)	177	—	—(CH ₂) ₆ —	—	—CH ₂ CH ₂ —	1	85
(38)	178	—	—(CH ₂) ₆ —	—	—CH ₂ CH ₂ —	1	49
(39)	188	—	—(CH ₂) ₆ —	—	—CH ₂ CH ₂ —	1	47
(40)	206	—		—	—CH ₂ CH ₂ —	1	64
(41)	209	—	—(CH ₂) ₆ —	—	—CH ₂ CH ₂ —	1	28
(42)	212	—	—(CH ₂) ₆ —	—	—CH ₂ CH ₂ —	1	78
(43)	222	—	—(CH ₂) ₆ —	—	—CH ₂ CH ₂ —	1	69
(44)	227	—	—(CH ₂) ₆ —	—	—CH ₂ CH ₂ —	1	57
(45)	233	—	—(CH ₂) ₆ —	—	—CH ₂ CH ₂ —	1	38
(46)	235	—	—(CH ₂) ₆ —	—	—CH ₂ CH ₂ —	1	68

【0172】

10

20

30

40

【表127】

化合物	モノマー	Y	Z	T	m	p
	A ¹	比率				
(47)	241	-	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1	37
(48)	245	-	$-(\text{CH}_2)_6-$	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1
(49)	252	-	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1
(50)	256	-	$-(\text{CH}_2)_6-$	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1
(51)	257	-	$-(\text{CH}_2)_6-$	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1
(52)	261	-	$-(\text{CH}_2)_6-$	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1
(53)	267	-	$-(\text{CH}_2)_6-$	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1
(54)	270	-	$-(\text{CH}_2)_6-$	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1
(55)	272	-	$-(\text{CH}_2)_6-$	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1
(56)	284	-	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1
(57)	276	-	$-(\text{CH}_2)_6-$	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1
(58)	288	-	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1
(59)	292	-	$-(\text{CH}_2)_6-$	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1
(60)	294	-	$-(\text{CH}_2)_6-$	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1
(61)	295	-	$-(\text{CH}_2)_6-$	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1
(62)	296	-	$-(\text{CH}_2)_6-$	-	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1

【0173】

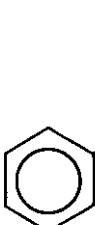
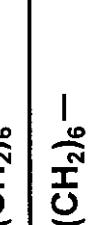
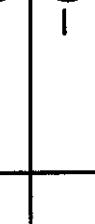
10

20

30

40

【表128】

化合物	モノマー	A ¹	比率	Y	Z	T	m	p
(63)	304	—	—	—(CH ₂) ₆ —	—	-CH ₂ CH ₂ —	1	54
(64)	306	—	—	—(CH ₂) ₆ —	—	-CH ₂ CH ₂ —	1	61
(65)	312	—	—	—CH ₂ — —  —CH ₂ —	—	—CH ₂ —	1	41
(66)	315	—	—	—  —CH ₂ — —  —CH ₂ —	—	—CH ₂ —	1	59
(67)	319	—	—	—(CH ₂) ₆ —	—	—CH ₂ —	1	41
(68)	323	—	—	—(CH ₂) ₆ —	—	—CH ₂ —	1	49
(69)	327	—	—	—(CH ₂) ₆ —	—	—CH ₂ CH ₂ —	1	78
(70)	332	—	—	—  —CH ₂ — —  —CH ₂ —	—	—CH ₂ —	1	57
(71)	333	—	—	—	—CH ₂ CH ₂ —	-CH ₂ —	1	28
(72)	337	—	—	—(CH ₂) ₆ —	—	—CH ₂ —	1	59
(73)	340	—	—	—(CH ₂) ₆ —	—	—CH ₂ —	1	68

【0174】

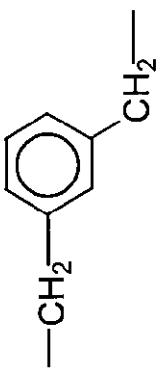
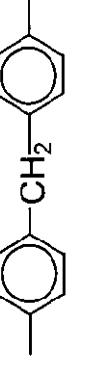
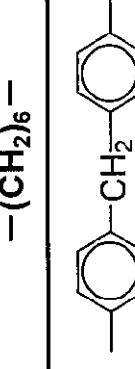
10

20

30

40

【表129】

化合物	モノマー		Y	Z	T	m	p
	A ¹	比率					
(74)	342	-	-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ CH ₂ -	1	31
(75)	353	-	-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ CH ₂ -	1	24
(76)	360	-	-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ CH ₂ -	1	25
(77)	366	-		-	-CH ₂ -	1	35
(78)	366	-		-	-CH ₂ -	1	69
(79)	366	-	-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ -	1	74
(80)	369	-	-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ -	1	68
(81)	370	-	-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ CH ₂ -	1	31
(82)	378	-		-	-CH ₂ -	1	65
(83)	378	-	-	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ -	1	25
(84)	378	-	-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ -	1	45
(85)	389	-	-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ -	1	85

【 0 1 7 5 】

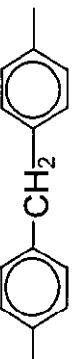
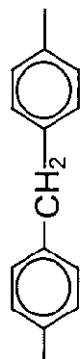
10

20

30

40

【表130】

化合物	A ¹	モノマー比 率	Y	Z	T	m	p
(86)	395	-	-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ CH ₂ -	1	25
(87)	406	-	-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ CH ₂ -	1	46
(88)	407	-	-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ CH ₂ -	1	49
(89)	411	-	-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ CH ₂ -	1	38
(90)	415	-		-	-CH ₂ CH ₂ -	1	67
(91)	420	-		-	-CH ₂ CH ₂ -	1	34
(92)	422	-	-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ CH ₂ -	1	81
(93)	435	-	-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ CH ₂ -	1	25
(94)	442	-		-	-CH ₂ -	1	33
(95)	446	-		-	-CH ₂ -	1	54

10

20

30

40

【0176】

【表 1 3 1】

化合物	モノマー		Y	Z	T	m	p
	A ¹	比率					
(96)	8/29	1/1	-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ -	1	48
(97)	29/92	1/1	-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ -	1	35
(98)	29/126	1/1	-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ CH ₂ -	1	33
(99)	56/126	1/1		-	-CH ₂ -	1	29
(100)	56/296	1/1	-(CH ₂) ₆ -	-	-CH ₂ -	1	34

10

20

30

40

【0 1 7 7】

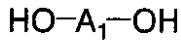
本発明の上記ポリウレタンは、下記一般式(I II - 3)～(I II - 6)で表されるモノマーを、例えば、第4版実験化学講座第28巻(丸善、1992)、新高分子実験学第2巻(共立出版、1995)、等に記載された公知の方法で重合させることによって合成することができる。なお、一般式(I II - 3)～(I II - 6)中、A₁は、前記一

50

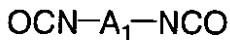
般式(III-1)又は(III-2)におけるA₁と同様である。

【0178】

【化11】

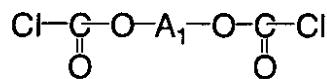


(III-3)

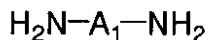


(III-4)

10



(III-5)



(III-6)

20

【0179】

具体的には、例えば、一般式(III-3)及び(III-4)で示されるモノマーの場合、ポリウレタンは、次のようにして合成することができる。モノマーが一般式(II-3)で示される2価アルコールの場合には、OCN-Y-NCOで示されるジイソシアネート類と当量混合し、またモノマーが一般式(III-4)で示されるジイソシアネート類の場合には、HO-Y-OHで示される2価アルコール類と当量混合し、重付加する。

触媒としては、ジラウリル酸ジブチルスズ(II)、二酢酸ジブチルスズ(II)、ナフテン酸鉛等の有機金属化合物といった通常の重付加によるポリウレタン合成反応に用いるものが使用できる。また、芳香族系のジイソシアネートを電荷輸送性ポリウレタンの合成に用いる場合には、トリエチレンジアミン等の第三アミンを触媒として用いる事ができる。これら有機金属化合物と第3アミンは触媒として混合して用いても良い。触媒の量は、モノマー1質量部に対して、1/10, 000~1/10質量部、好ましくは1/1, 000~1/50質量部の範囲で用いられる。

溶剤は、モノマーとジイソシアネート、もしくは2価アルコール類を溶解するものであれば、任意の溶剤を用いることができるが、反応性の点から極性の低い溶媒やアルコールとの水素結合を生じない溶媒を用いることが好ましく、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、1-クロロナフタレン等が有効である。溶剤の量は、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。

【0180】

反応終了後は、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、電荷輸送性ポリウレタンを析出させて分離した後、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、電荷輸送性ポリウレタン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。再沈殿処理の際に電荷輸送性ポリウレタンを溶解させる溶剤は、ポリウレタン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、貧溶剤は電荷輸送性ポリウレタン1質量部に対して、1~1, 0

40

50

00質量部、好ましくは10～500質量部の範囲で用いられる。

【0181】

一般式(III-5)及び(III-6)で示されるモノマーの場合、ポリウレタンは、次のようにして合成することができる。モノマーが一般式(III-5)で示されるビスクロロホルメートの場合には、 $_2\text{HN-Y-NH}_2$ で示されるジアミン類と当量混合し、またモノマーが一般式(III-6)で示されるジアミン類の場合には、 ClOCO-Y-O-COCl で示されるビスクロロホルメート類と当量混合し、重縮合する。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、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、電荷輸送性モノマー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。重合後は、前述のように再沈殿処理により精製する。
10

【0182】

また、 $_2\text{HN-Y-NH}_2$ で示されるジアミン類が塩基性度の高い場合には、界面重合法も用いることができる。すなわち、ジアミン類を水に加え、当量の酸を加えて溶解させた後、激しく攪拌しながらジアミン類と前述の一般式(III-5)で示される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、水はジアミン類1質量部に対して、1～1,000質量部、好ましくは10～500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。
20

【0183】

また、電気特性等を向上させるためにポリマーの末端を修飾してもよい。その方法としては、特に限定されるものではないが、次のような方法が挙げられる。

ポリマーの末端がイソシアネート基の場合、末端修飾する化合物の1価アルコールを共重合もしくは、ポリマーの重合反応後末端修飾する化合物の1価アルコールを仕込んで反応させ導入することができる。

ポリマーの末端が水酸基の場合、末端修飾する化合物のモノイソシアネートを共重合もしくは、ポリマーの重合反応後末端修飾する化合物のモノイソシアネートを仕込んで反応させ導入することができる。
30

ポリマーの末端がアミノ基の場合、末端修飾する化合物の1価カルボン酸を共重合もしくは、ポリマーの重合反応後末端修飾する化合物の1価カルボン酸を仕込んで反応させ導入することができる。

ポリマーの末端が $-\text{OCOCl}$ 基の場合、末端修飾する化合物のモノアミンを共重合もしくは、ポリマーの重合反応後末端修飾する化合物のモノアミンを仕込んで反応させ導入することができる。

【0184】

次に、本発明の有機電界発光素子の層構成について詳記する。

本発明の有機電界発光素子は、少なくとも一方が透明又は半透明である陽極及び陰極よりなる一対の電極と、前記一対の電極間に挟持された発光層を含む一つ又は複数の有機化合物層と、から構成されるものであり、前記有機化合物層に上記に説明したような電荷輸送性ポリウレタンが含まれるものであればその層構成は特に限定されない。
40

【0185】

本発明の有機電界発光素子において、有機化合物層が単層の場合は、有機化合物層が電荷輸送機能を持つ発光層を意味し、この電荷輸送機能を持つ発光層が前記電荷輸送性ポリウレタンを含有する。

一方、有機化合物層が複数層構成の場合(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機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機能を持つ発光層
50

と、その他の層からなる層構成の具体例としては、発光層と、電子輸送層及び／又は電子注入層と、から構成される層構成（1）、正孔輸送層及び／又は正孔注入層と、発光層と、電子輸送層及び／又は電子注入層と、から構成される層構成（2）、正孔輸送層及び／又は正孔注入層と、発光層と、から構成される層構成（3）が挙げられ、これら層構成（1）～（3）の発光層及び電荷輸送機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。

なお、層構成（1）～（3）のいずれの層構成においても、いずれか一層に前記電荷輸送性ポリウレタンが含まれていればよいが、発光層又は電荷輸送機能を持つ発光層に前記電荷輸送性ポリウレタンを含有させるのが好ましい。

また、電荷輸送機能を持つ発光層、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ウレタン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。

【0186】

以下、図面を参照しつつ、本発明の有機電界発光素子をより詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

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4の場合は、有機化合物層が複数層からなる場合の一例であり、図3の場合は、有機化合物層が1つの層からなる場合の例を示したものである。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。

【0187】

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、電子輸送層及び／又は電子注入層5、背面電極7がこの順に積層されたものである。但し、符号5で示される層が、電子輸送層及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。

【0188】

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、正孔輸送層及び／又は正孔注入層3、発光層4、電子輸送層及び／又は電子注入層5、背面電極7がこの順に積層されたものである。但し、符号3で示される層が、正孔輸送層及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、電子輸送層及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。

【0189】

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、電荷輸送機能を持つ発光層6、背面電極7がこの順に積層されたものである。

【0190】

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、正孔輸送層及び／又は正孔注入層3、発光層4、背面電極7がこの順に積層されたものである。但し、符号3で示される層が、正孔輸送層及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。

【0191】

以下、各々を詳しく説明する。

図1から図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。当該透明とは、可視領域の光の透過率が10%以上であることを意味し、更に透過率が75%以上であることが好ましい。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透明であって、かつ正孔の注入を行うため仕事関数の大きなものが良く、仕事関数が4eV以上のものが好ましい。

具体例として、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、酸化インジウム亜鉛等の酸化膜、及び蒸着或いはスパッタされた金、白金

10

20

30

40

50

、パラジウム等が用いられる。電極のシート抵抗は、低いほど望ましく、数百 / 以下が好ましく、さらには 100 / 以下がより好ましい。また、透明絶縁体基板同様に、可視領域の光の透過率が 10 % 以上で、更に透過率が 75 % 以上であることが好ましい。

【0192】

また、有機電界発光素子の耐久性向上或いは発光効率の向上を目的として、本発明に用いられる電荷輸送性ポリウレタンに対して正孔移動度を調節するための前記電荷輸送性ポリウレタン以外の正孔輸送材料を 0.1 質量 % ないし 50 質量 % の範囲で混合分散して形成されてもよい。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が挙げられるが、電荷輸送性ポリウレタン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、トリフェニルアミン誘導体が好ましい。
10

【0193】

また、同様に、電子移動度を調整する場合は、電荷輸送性ポリウレタンに対して電子輸送材料を 0.1 質量 % から 50 質量 % の範囲で混合分散して形成されてもよい。このような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、シロール誘導体、キレート型有機金属錯体、多核又は縮合芳香環化合物、ペリレン誘導体、トリアゾール誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体等が挙げられる。

また、正孔移動度及び電子移動度の両方の調整が必要な場合は、前記電荷輸送性ポリウレタンに正孔輸送材料及び電子輸送材料の両方と一緒に混在させてもよい。
20

【0194】

さらに、成膜性の向上、ピンホール防止等のため、適切な樹脂（ポリマー）、添加剤を加えても良い。具体的な樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、セルロース樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、スチレンブタジエン共重合体、塩化ビニリデン - アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル - 酢酸ビニル - 無水マレイン酸共重合体、シリコン樹脂、ポリ - N - ビニルカルバゾール樹脂、ポリシラン樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂等を用いることができる。また、添加剤としては、公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を用いることができる。
30

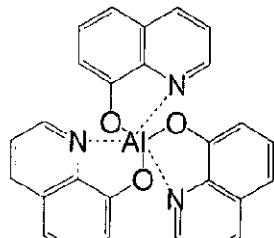
また、電荷注入性を向上させる場合は、正孔注入層及び / 又は電子注入層を用いる場合があるが、正孔注入材料としては、フェニレンジアミン誘導体、フタロシアニン誘導体、インダンスレン誘導体、ポリアルキレンジオキシチオフェン誘導体等が用いられる。また、これらには、ルイス酸、スルホン酸等を混合してもよい。電子注入材料としては、Li、Ca、Sr 等の金属や LiF、MgF 等の金属フッ化物、MgO、Al₂O₃、LiO 等の金属酸化物が用いられる。

【0195】

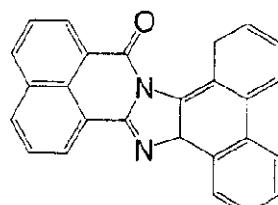
また、前記電荷輸送性ポリウレタンを発光機能以外で用いる場合は、発光性化合物を発光材料として用いる。発光材料としては、固体状態で高い発光量子効率を示す化合物を用いる。発光材料は、低分子化合物又は高分子化合物どちらでもよく、有機低分子である場合の好適な例としては、キレート型有機金属錯体、多核又は縮合芳香環化合物、ペリレン誘導体、クマリン誘導体、スチリルアリーレン誘導体、シロール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサチアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体等が、高分子の場合、ポリパラフェニレン誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリアセチレン誘導体等が用いられる。好適な具体例として、下記の発光材料（IV-1）から（IV-17）が用いられるが、これらに限られるものではない。なお、発光材料（IV-13）から（IV-17）中、V は前記示した官能基、n 及び g は 1 又は 2 以上の整数を示す。
40

【0196】

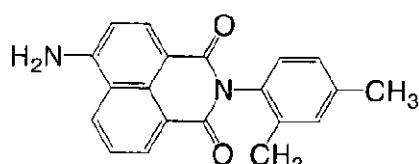
【化12】



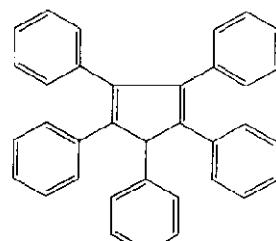
(IV-1)



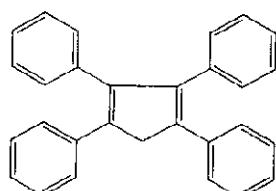
(IV-2)



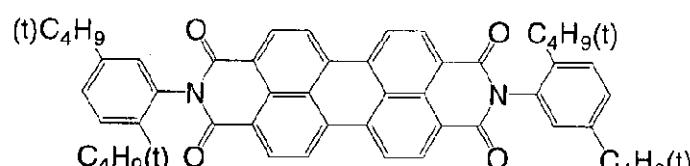
(IV-3)



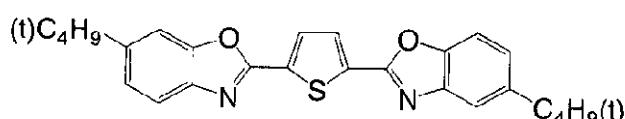
(IV-4)



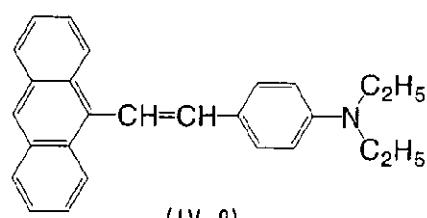
(IV-5)



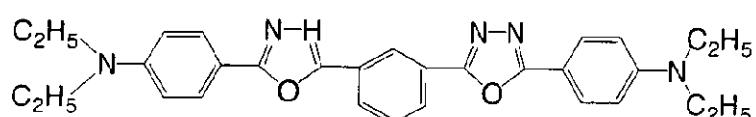
(IV-6)



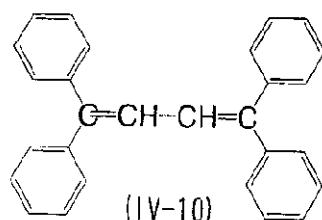
(IV-7)



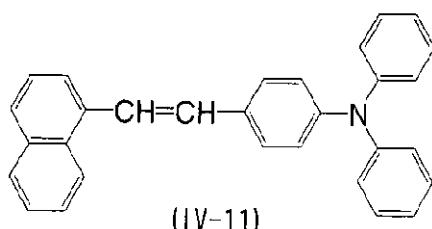
(IV-8)



(IV-9)



(IV-10)



(IV-11)

【0197】

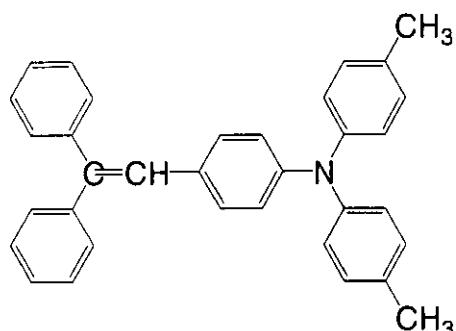
10

20

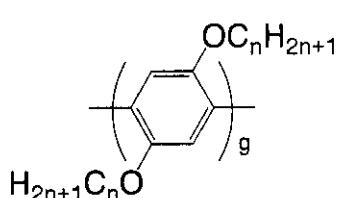
30

40

【化13】

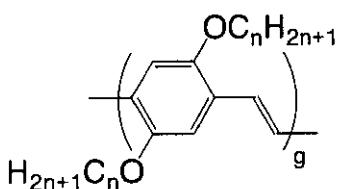


(IV-12)

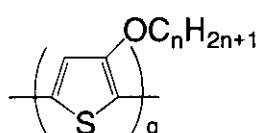


(IV-13)

10

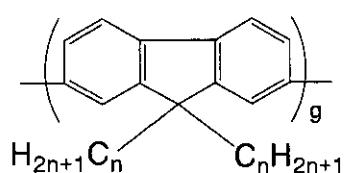


(IV-14)

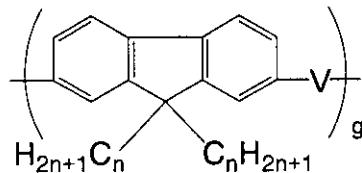


(IV-15)

20



(IV-16)



(IV-17)

30

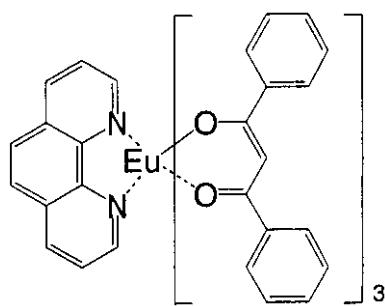
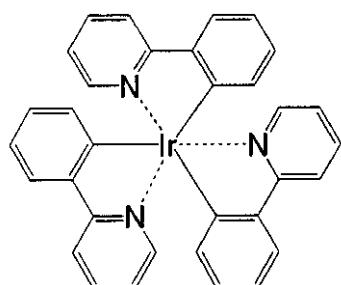
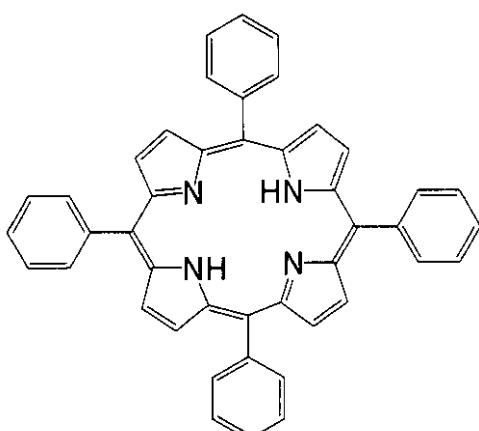
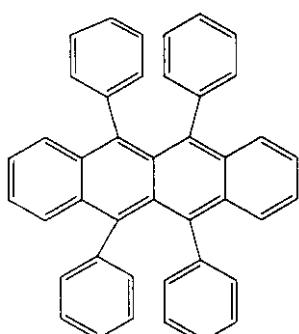
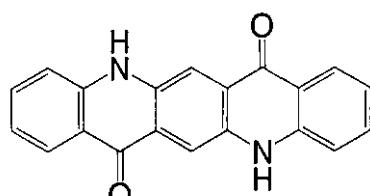
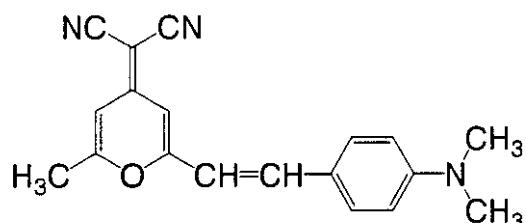
【0198】

また、素子の耐久性の向上あるいは発光効率の向上を目指して、上記発光材料又は前記電荷輸送性ポリウレタンの中にゲスト材料として色素化合物をドーピングしてもよい。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%程度、好ましくは0.001質量%～10質量%程度である。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、発光材料及び電荷輸送性ポリウレタンとの相容性が良く、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、好適にはクマリン誘導体、DCM誘導体、キナクリドン誘導体、ルブレン誘導体、ポルフィリン誘導体、Ir、Eu、Ptなどの金属錯体化合物等が用いられる。好適な具体例として、下記の色素化合物(V-1)～(V-6)があげられるが、これらに限られるものではない。

【0199】

40

【化14】



【0200】

図1から図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、金属酸化物、金属フッ化物等が使用される。金属としてはマグネシウム、アルミニウム、金、銀、インジウム、リチウム、カルシウム及びこれらの合金が挙げられる。金属酸化物としては、酸化リチウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化スズインジウム、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化インジウム亜鉛等が挙げられる。また、金属フッ化物としては、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、フッ化カルシウム、フッ化アルミニウムが挙げられる。また、背面電極7上には、さらに水分や酸素による有機電界発光素子の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等の金属、MgO、SiO₂、TiO₂等の金属酸化物、ポリエチレン樹脂、ポリウレア樹脂、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。

【0201】

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。

正孔輸送層及び／又は正孔注入層3、発光層4、電子輸送層及び／又は電子注入層5、並びに、電荷輸送機能を持つ発光層6の膜厚は、各々10μm以下、特に0.001から5μmの範囲であることが好ましい。上記各材料（前記電荷輸送性ポリウレタン、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及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、ペイントシャイカー、アトライター、ホモジナイザー、超音波法等が利用できる。

10

【0202】

有機化合物層である正孔輸送層及び／又は正孔注入層3、発光層4、電子輸送層及び／又は電子注入層5、或いは、電荷輸送機能を持つ発光層6は、上記各材料を真空蒸着法、若しくは、適切な有機溶媒に溶解或いは分散し、得られた有機化合物層用塗布液を用いて前記透明電極上にスピンドローリング法、インクジェット法、キャスト法、ディップ法等により塗布し、乾燥することにより形成される。

本発明の有機電界発光素子の製造方法においては、有機化合物層用塗布液をインクジェット法により塗布する塗布工程を少なくとも有することが好ましい。すなわち、インクジェットプリンターに利用されているインクジェット記録による画像形成技術を、有機化合物層の形成に利用することができる。

20

【0203】

インクジェット法を用いる場合、インクの代わりに、有機化合物層用塗布液を用いて、液滴吐出ヘッドのノズルから液滴状の有機化合物層用塗布液を吐出させることによって、基板上の所望の位置に所望の膜厚・形状の有機化合物層を形成することができる。

【0204】

また、液滴吐出ヘッドとしても、基本的な構成や原理は、インクジェットプリンターに用いられている記録ヘッドと同様のものが利用できる。すなわち、有機化合物層用塗布液に圧力や熱等の外部刺激を付与することによって、有機化合物層用塗布液をノズルから液滴状に吐出する方法（いわゆる圧電素子を用いたピエゾインクジェット方式、熱沸騰現象を利用した熱インクジェット方式等）が利用できる。

30

しかしながら、本発明の有機電界発光素子の製造に際しては、外部刺激は熱よりも圧力であることがより好ましい。外部刺激が熱である場合には、有機化合物層用塗布液のノズルからの吐出から、基板上へ着弾した有機化合物層用塗布液の溶媒の揮発による塗膜の形成（固化）というインクジェット印刷プロセスにおいて、有機化合物層用塗布液の粘度が熱によって大きく変化してしまうため、レベルング性やパターニング精度の制御が困難になる場合がある。これに加えて、耐熱性に劣る電荷輸送性ポリウレタンが利用できなくなり、材料選択肢が狭くなってしまう場合がある。

【0205】

また、インクジェット法を利用した本発明の有機電界発光素子の製造に用いられる装置としては、上述した液滴吐出ヘッドの他に、必要に応じて、例えば、有機電界発光素子を形成する対象である基板等の固定あるいは搬送手段や、液滴吐出ヘッドを基板平面方向に對して走査する液滴吐出ヘッド走査手段等を有していてもよい。

40

【0206】

なお、有機化合物層用塗布液は、その組成や物性は特に限定されるものではないが、有機化合物層用塗布液の粘度は、25において0.01～1000cpsの範囲内であることが好ましく、1～100cpsの範囲内であることが好ましい。

粘度が0.01cps未満である場合には、基板上に着弾した有機化合物層用塗布液が、基板平面方向に広がり易く、膜厚の制御が困難となったり、パターニング精度が劣化し

50

てしまう場合がある。また、粘度が 1000 c p s を超える場合には、有機化合物層用塗布液の粘性が高すぎるために吐出不良を起こしやすくなる場合がある。

なお、有機化合物層用塗布液の粘度は、電荷輸送性ポリウレタンや、必要に応じて添加されるその他の添加剤成分の含有量や、電荷輸送性ポリウレタンの分子量等を制御することによって、所望の値に調整することができる。

【 0 2 0 7 】

< 画像表示媒体 >

本発明の画像表示媒体は、本発明の有機電界発光素子を、マトリクス状及び／又はセグメント状に配置したことを特徴とする。本発明において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、電極及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、本発明において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、電極及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。

マトリクス状又はセグメント状の有機化合物層は、前述したインクジェット法を用いることにより容易に形成可能である。

マトリクス状の有機電界発光素子及びセグメント状の有機電界発光素子の駆動装置及び駆動方法としては、従来公知のものを用いることができる。

【 実施例 】

【 0 2 0 8 】

以下、本発明を、実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、これら各実施例は、本発明を制限するものではない。

(実施例 1)

透明絶縁基板上に形成された I T O (三容真空社製) を短冊状のフォトマスクを用いてフォトリソグラフィによりパターニングし、さらにエッチング処理することにより短冊状の I T O 電極 (幅 2 m m) を形成した。次に、この I T O 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) 及びイソプロパノール (電子工業用、関東化学製) で超音波を各 5 分間加えて洗浄した後、スピンドルコーターで乾燥させた。

電荷輸送性ポリウレタン [例示化合物 (1 1)] の 5 質量 % ジクロロエタン溶液を調製し、0.1 μ m の P T F E フィルターで濾過した後、ディップ法により前記基板に正孔輸送層として厚さ 0.050 μ m の薄膜を形成した。発光材料として前記例示化合物 (I V - 1) を蒸着して、厚さ 0.055 μ m の発光層を形成した。続いて短冊状の穴が設けられている金属性マスクを用いて、最後にこのマスクを設置して Mg - Ag 合金を共蒸着により蒸着して、2 m m 幅、0.15 μ m 厚の背面電極を I T O 電極と交差するように形成した。形成された有機電界発光素子の有効面積は 0.04 c m² であった。

【 0 2 0 9 】

(実施例 2)

電荷輸送性ポリウレタン [例示化合物 (5)] 1 質量部、ポリ (N - ビニルカルバゾール) 4 質量部及び前記例示化合物 (I V - 1) 0.005 質量部のジクロロエタン溶液を調製し、0.1 μ m の P T F E フィルターで濾過した。この溶液を用いて、実施例 1 同様にエッチング、洗浄した I T O ガラス基板に、スピンドルコーター法により発光層として膜厚約 0.15 μ m の薄膜を形成した。充分乾燥させた後、LiF を 0.0008 μ m 、 Al を 0.15 μ m づつ順次蒸着して、2 m m 幅、0.15 μ m 厚の背面電極を I T O 電極と交差するように形成した。形成された有機電界発光素子の有効面積は 0.04 c m² であった。

【 0 2 1 0 】

(実施例 3)

実施例 1 同様にエッチング、洗浄した I T O ガラス基板に、実施例 1 同様に正孔輸送層として、電荷輸送性ポリウレタン [例示化合物 (1 2)] からなる厚さ 0.050 μ m の薄膜を形成した。発光層として前記例示化合物 (I V - 1) と前記例示化合物 (V - 1)

10

20

30

40

50

と(質量比100:1)を厚さ0.065μm、電子輸送層として前記例示化合物(IV-9)を厚さ0.030μmで形成した。続いてLiFを0.0008μm、Alを0.15μmづつ順次蒸着して、2mm幅、0.15μm厚の背面電極をITO電極と交差するように形成した。形成された有機電界発光素子の有効面積は0.04cm²であった。

【0211】

(実施例4)

実施例1と同様にエッティング、洗浄したITOガラス基板に、正孔輸送層として電荷輸送性ポリウレタン[例示化合物(15)]からなる厚さ0.050μmの薄膜をインクジェット法により形成した。発光層として前記例示化合物(IV-17)(具体的には、poly(9,9-dioctylfluorene-co-bithiophene)、重量平均分子量75000)と前記例示化合物(V-5)と(質量比100:1)を厚さ0.065μmでスピンドローター法により形成した。充分乾燥させた後、Caを厚さ0.08μm、Alを厚さ0.15μmに蒸着して、2mm幅、合計0.23μm厚の背面電極をITO電極と交差するように形成した。形成された有機電界発光素子の有効面積は0.04cm²であった。

【0212】

(実施例5)

実施例2で用いた例示化合物(5)の代わりに例示化合物(22)を用いた以外は、実施例2と同じにして有機電界発光素子を作製した。

【0213】

(実施例6)

実施例1で用いた例示化合物(11)の代わりに例示化合物(30)を用いた以外は、実施例3と同様にして有機電界発光素子を作製した。

【0214】

(実施例7)

実施例1で用いた例示化合物(11)の代わりに例示化合物(33)を用いた以外は、実施例3と同様にして有機電界発光素子を作製した。

【0215】

(実施例8)

実施例1で用いた例示化合物(11)の代わりに例示化合物(50)を用いた以外は、実施例3と同様にして有機電界発光素子を作製した。

【0216】

(実施例9)

電荷輸送性ポリウレタン[例示化合物(11)]1.5質量%ジクロロエタン溶液を調製し、0.1μmのPTFEフィルターで濾過した。この溶液を用いて、実施例1と同様にエッティング、洗浄したITOガラス基板に、インクジェット法により膜厚約0.05μmの薄膜を形成した。発光材料として前記例示化合物(IV-14)(n=8、重量平均分子量30000)を用い、インクジェット法により厚さ0.050μmの発光層を形成した。充分乾燥させた後、Caを厚さ0.08μm、Alを厚さ0.15μmに蒸着して、2mm幅、合計0.23μm厚の背面電極をITO電極と交差するように形成した。形成された有機電界発光素子の有効面積は0.04cm²であった。

【0217】

(比較例1)

上記実施例1で用いた例示化合物(11)の代わりに下記構造式(VI)で示される化合物を用いた他は実施例1と同様に有機電界発光素子を作製した。

【0218】

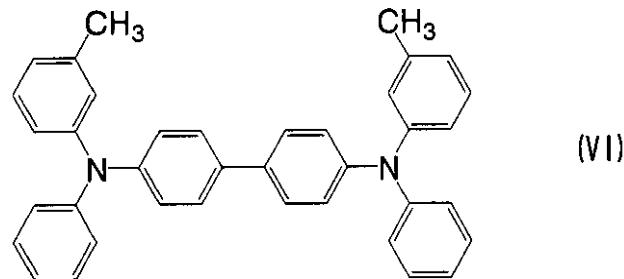
10

20

30

40

【化15】



10

【0219】

(比較例2)

電荷輸送性ポリマーとしてポリビニルカルバゾール(PVK)を2質量部、発光材料として前記例示化合物(Iv-1)を0.1質量部、電子輸送材料として前記化合物(Iv-9)を1質量部混合し、10質量%ジクロロエタン溶液を調製し、0.1μmのPTFEフィルターで濾過した。この溶液を用いて、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、ディップ法により塗布して膜厚0.15μmのホール輸送層を形成した。十分乾燥させた後、Mg-Ag合金を共蒸着により蒸着して、2mm幅、0.15μm厚の背面電極をITO電極と交差するように形成した。形成された有機電界発光素子の有効面積は0.04cm²であった。

20

【0220】

以上のように作製した有機電界発光素子を、真空中(133.3×10⁻³Pa)でITO電極側をプラス、Mg-Ag背面電極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、このときの最高輝度、及び発光色を評価した。それらの結果を表132に示す。また、乾燥窒素中で有機電界発光素子の発光寿命の測定を行った。発光寿命の評価は、初期輝度が100cd/m²となるように電流値を設定し、定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。この時の駆動電流密度を素子寿命と共に表132に示す

30

【0221】

【表132】

40

	最高輝度 (cd/m ²)	発光色	駆動電流密度 (mA/cm ²)	素子寿命 (hour)
実施例1	682	緑	16.0	38
実施例2	699	緑	15.8	38
実施例3	787	赤	15.9	39
実施例4	951	緑	15.5	51
実施例5	912	緑	16.2	34
実施例6	728	緑	15.2	55
実施例7	818	緑	16.1	35
実施例8	728	緑	15.8	75
実施例9	994	緑	16.0	47
比較例1	458	緑	17.5	19
比較例2	496	緑	16.5	15

【0222】

表132から、本発明に係る電荷輸送性ポリウレタンを用いることにより、熱耐久性、

50

高輝度、高効率を実現でき、且つ素子寿命を長くすることができる事がわかる。

【図面の簡単な説明】

【0223】

【図1】本発明の有機電界発光素子の層構成の一例を示した概略構成図である。

【図2】本発明の有機電界発光素子の層構成の一例を示した概略構成図である。

【図3】本発明の有機電界発光素子の層構成の一例を示した概略構成図である。

【図4】本発明の有機電界発光素子の層構成の一例を示した概略構成図である。

【符号の説明】

【0224】

1 透明絶縁体基板

2 透明電極

3 正孔輸送層

4 発光層

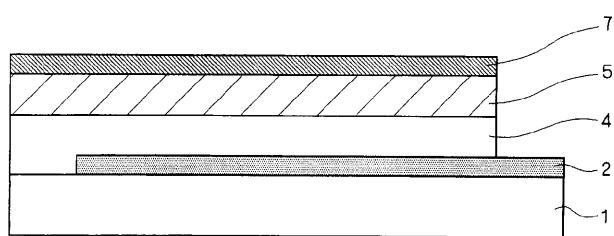
5 電子輸送層

6 電荷輸送機能を持つ発光層

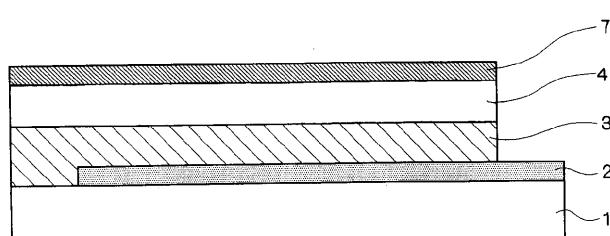
7 背面電極

10

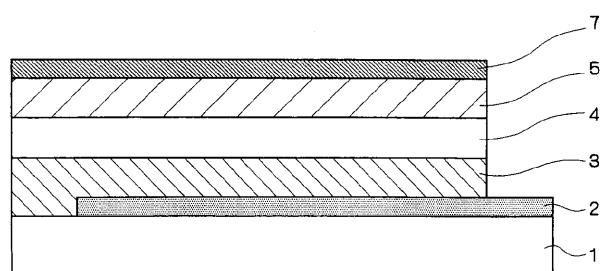
【図1】



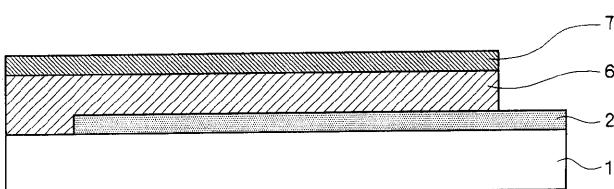
【図4】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(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

(72)発明者 奥田 大輔
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

(72)発明者 尾崎 忠義
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

(72)発明者 石井 徹
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

(72)発明者 真下 清和
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

(72)発明者 佐藤 克洋
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

(72)発明者 森山 弘朗
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

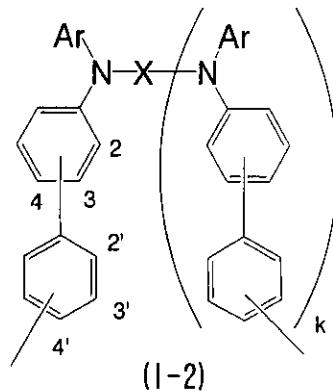
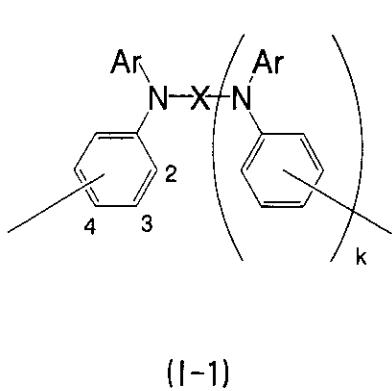
(72)発明者 西野 洋平
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 阿形 岳
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

(72)発明者 米山 博人
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

F ターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB11 AB14 AB18 BA06 DB03 FA01

【要約の続き】



【選択図】 なし

专利名称(译)	有机电致发光元件，有机电致发光元件的制造方法和图像显示介质		
公开(公告)号	JP2006100769A	公开(公告)日	2006-04-13
申请号	JP2005073969	申请日	2005-03-15
[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		
[标]发明人	廣瀬英一 関三枝子 奥田大輔 尾崎忠義 石井徹 真下清和 佐藤克洋 森山弘朗 西野洋平 阿形岳 米山博人		
发明人	廣瀬 英一 関 三枝子 奥田 大輔 尾崎 忠義 石井 徹 真下 清和 佐藤 克洋 森山 弘朗 西野 洋平 阿形 岳 米山 博人		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H05B33/10		
F1分类号	H05B33/14.B C09K11/06.680 C09K11/06.690 H05B33/10		
F-Term分类号	3K007/AB02 3K007/AB03 3K007/AB11 3K007/AB14 3K007/AB18 3K007/BA06 3K007/DB03 3K007/FA01 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC04 3K107/CC21 3K107/CC24 3K107/CC45 3K107/DD53 3K107/DD62 3K107/DD70 3K107/EE08 3K107/GG08		
代理人(译)	中島敦 福田浩		
优先权	2004259067 2004-09-06 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：通过使用在发光时具有优异的热稳定性的电荷转移聚氨酯，提供具有强发光强度，高发光效率和长寿命并且易于制造的有机EL元件，优异的储存稳定性，对溶剂和树脂的高溶解性和相容性，以及提供其制造方法和使用其的图像显示介质。

ŽSOLUTION：有机EL元件包括：一对由阳极和阴极组成的电极，其中至少有一个是透明或半透明的；在一对电极之间插入一个或多个有机化合物层。至少一个有机化合物层含有至少一种由重复单元组成的电荷转移聚氨酯，所述重复单元含有选自通式(I-1)和(I-2)表示的结构中的至少一种作为部分结构。Ž

