

(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2007-317966

(P2007-317966A)

(43) 公開日 平成19年12月6日(2007.12.6)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 B	3K107
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/22 B	4J034
C08G 18/32 (2006.01)	H05B 33/22 D	
C08G 18/78 (2006.01)	H05B 33/10	
C09K 11/06 (2006.01)	C08G 18/32 A	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 80 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2006-147331 (P2006-147331)

(22) 出願日 平成18年5月26日(2006.5.26)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂九丁目7番3号

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳

(74) 代理人 100084995

弁理士 加藤 和詳

(74) 代理人 100085279

弁理士 西元 勝一

(74) 代理人 100099025

弁理士 福田 浩志

(72) 発明者 堀場 幸治

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
ゼロックス株式会社内

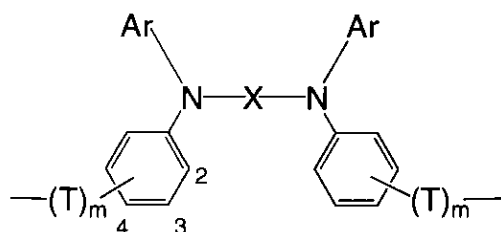
最終頁に続く

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

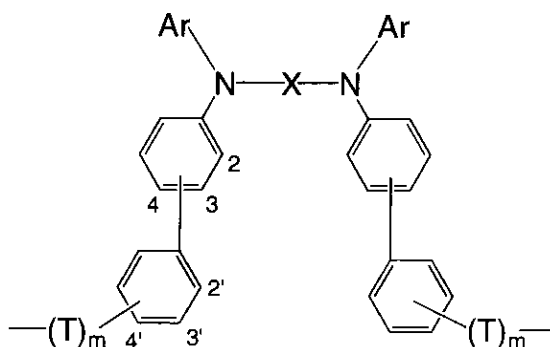
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 十分な輝度を有し、安定性および耐久性に優れ、大面積化が可能であり、且つ製造容易な有機電界発光素子を提供する。

【解決手段】 一对の電極間に有機化合物層を有し、該有機化合物層が下記一般式(Ⅰ-1)および(Ⅰ-2)で示される繰り返し構造を有する電荷輸送性ポリウレタンを含有する有機電界発光素子。



一般式(Ⅰ-1)



一般式(Ⅰ-2)

10

20

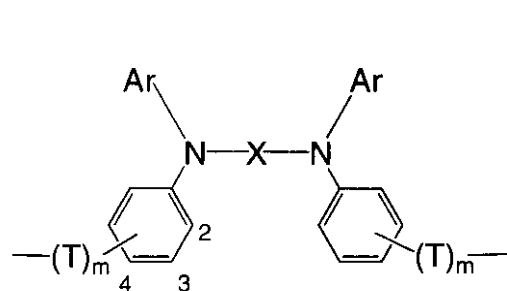
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

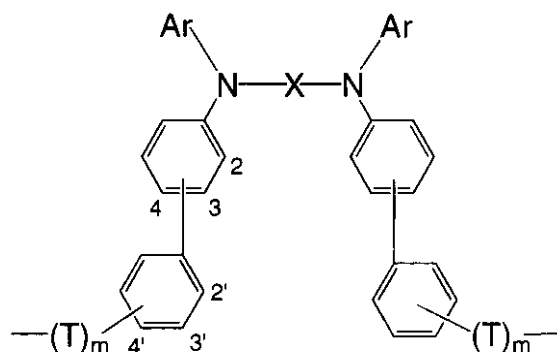
少なくとも一方が透明または半透明である陽極および陰極よりなる一対の電極間に、一層以上の有機化合物層を有してなり、

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

【化 1】



一般式(I-1)



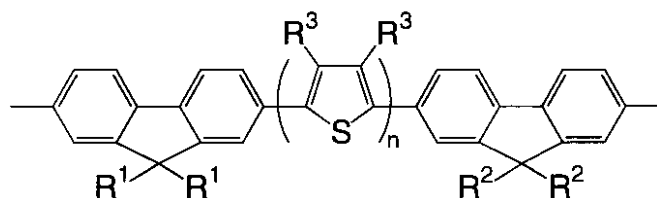
一般式(I-2)

10

20

〔一般式（I - 1）および（I - 2）中、Ar は、置換もしくは未置換のフェニル基を含む 1 価の炭化水素基、置換もしくは未置換の芳香環数 2 ～ 10 の 1 価の多核芳香族炭化水素、置換もしくは未置換の芳香環数 2 ～ 10 の 1 価の縮合芳香族炭化水素または少なくとも 1 種の芳香族複素環を含む置換もしくは未置換の 1 価の芳香族基を表し、X は、下記一般式（II - 1）で表される基を表し、T は、炭素数 1 ～ 6 の 2 価の直鎖状炭化水素基または炭素数 2 ～ 10 の 2 価の分枝鎖状炭化水素基を表し、m は、0 ～ 3 の整数を表す。〕

【化 2】



一般式(II-1)

30

〔一般式（II - 1）中、R¹、R² および R³ は、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアラルキル基を表し、n は、1 ～ 10 の整数を表す。〕

40

【請求項 2】

少なくとも一方が透明または半透明である陽極および陰極よりなる一対の電極間に、一層以上の有機化合物層を有してなる請求項 1 に記載の有機電界発光素子を製造する有機電界発光素子の製造方法であって、

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

【請求項 3】

請求項 1 に記載の有機電界発光素子を、マトリクス状およびセグメント状から選ばれる

50

少なくとも一方の形状に配置したことを特徴とする画像表示媒体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電気エネルギーを光に変換して発光する素子に関し、より詳細には、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、該有機電界発光素子の製造方法、並びに該有機電界発光素子を用いた画像表示媒体に関する。

【背景技術】

【0002】

電界発光素子は、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（例えば、特許文献1および非特許文献2参照）され、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トルと非常に薄く、単位厚さあ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α-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（例えば、非特許文献3参照）、スターバーストアミン（例えば、非特許文献4参照）を用いた有機電界発光素子が報告されている。しかし、これら単独では正孔輸送材料のイオン化ポテンシャルに起因するエネルギー障壁が存在するため、陽極からの正孔注

10

20

30

40

50

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、特許文献2および非特許文献5参照)、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光素子には及ばない。

【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、キャストイング法によっ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および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、上記従来における問題点に鑑みてなされた発明であって、その目的は、十分な輝度を有し、安定性および耐久性に優れ、大面積化が可能であり、且つ製造容易な有機電界発光素子およびその製造方法、並びに該有機電化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】

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

【0009】

即ち、本発明は、

10

20

30

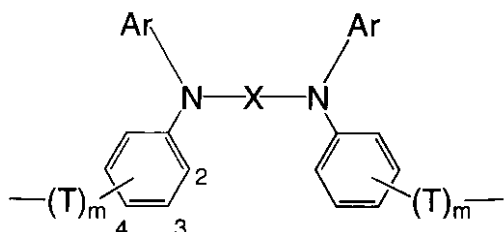
40

50

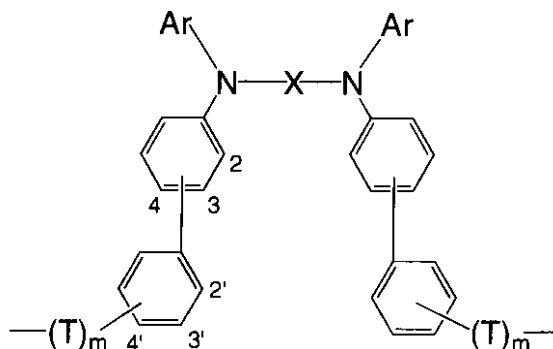
< 1 > 少なくとも一方が透明または半透明である陽極および陰極よりなる一対の電極間に、一層以上の有機化合物層を有してなり、前記有機化合物層の少なくとも一層が、下記一般式 (I - 1) および (I - 2) で示される構造から選択された少なくとも 1 種を部分構造として含む繰り返し構造を有する電荷輸送性ポリウレタンを含有することを特徴とする有機電界発光素子である。

【 0 0 1 0 】

【 化 1 】



一般式 (I-1)



一般式 (I-2)

10

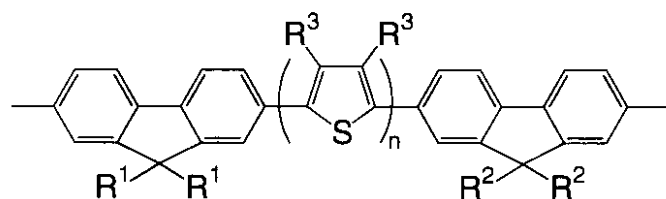
20

【 0 0 1 1 】

〔一般式 (I - 1) および (I - 2) 中、Ar は、置換もしくは未置換のフェニル基を含む 1 価の炭化水素基、置換もしくは未置換の芳香環数 2 ~ 10 の 1 価の多核芳香族炭化水素、置換もしくは未置換の芳香環数 2 ~ 10 の 1 価の縮合芳香族炭化水素または少なくとも 1 種の芳香族複素環を含む置換もしくは未置換の 1 価の芳香族基を表し、X は、下記一般式 (II - 1) で表される基を表し、T は、炭素数 1 ~ 6 の 2 価の直鎖状炭化水素基または炭素数 2 ~ 10 の 2 価の分枝鎖状炭化水素基を表し、m は、0 ~ 3 の整数を表す。〕

【 0 0 1 2 】

【 化 2 】



一般式 (II-1)

30

40

【 0 0 1 3 】

〔一般式 (II - 1) 中、R¹、R² および R³ は、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアラルキル基を表し、n は、1 ~ 10 の整数を表す。〕

【 0 0 1 4 】

< 2 > 前記有機化合物層が少なくとも発光層および電子輸送層を有してなり、前記発光層および電子輸送層の少なくとも一層が、前記一般式 (I - 1) および (I - 2) で示される構造から選択された少なくとも 1 種を部分構造として含む繰り返し構造を有する電荷輸送性ポリウレタンを含有することを特徴とする前記 < 1 > に記載の有機電界発光素子である。

50

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

< 4 > 前記有機化合物層が少なくとも正孔輸送層、発光層および電子輸送層を有してなり、前記正孔輸送層、発光層および電子輸送層の少なくとも何れが一層が、前記一般式(Ⅰ-1)および(Ⅰ-2)で示される構造から選択された少なくとも1種を部分構造として含む繰り返し構造を有する電荷輸送性ポリウレタンを含有することを特徴とする前記< 1 >に記載の有機電界発光素子である。

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

< 6 > 前記有機化合物層が少なくとも正孔輸送層および発光層を有してなり、前記正孔輸送層および発光層の少なくとも一層が、前記一般式(Ⅰ-1)および(Ⅰ-2)で示される構造から選択された少なくとも1種を部分構造として含む繰り返し構造を有する電荷輸送性ポリウレタンを含有することを特徴とする前記< 1 >に記載の有機電界発光素子である。

10

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

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

20

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

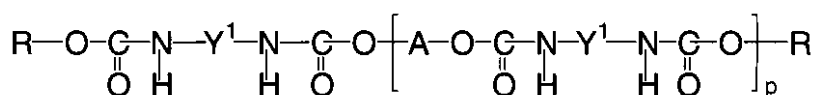
【0015】

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

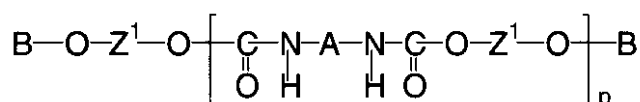
【0016】

【化3】

30



一般式(Ⅲ-1)



一般式(Ⅲ-2)

40

【0017】

(一般式(Ⅲ-1)および(Ⅲ-2)中、Aは、前記一般式(Ⅰ-1)および(Ⅰ-2)で示される構造から選択される少なくとも1種を表し、Y¹およびZ¹は、2価のジイソシアネート、ビスクロロホルメート、アルコールまたはアミン残基を表し、RおよびBは、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または置換もしくは未置換のアラルキル基を表し、pは5~5000の整数を表す。)

【0018】

50

< 1 1 > 少なくとも一方が透明または半透明である陽極および陰極よりなる一対の電極間に、一層以上の有機化合物層を有してなる前記< 1 > ~ < 1 0 >の何れか一項に記載の有機電界発光素子を製造する有機電界発光素子の製造方法であって、前記有機化合物層の構成成分を溶媒中に溶解させた塗布溶液をインクジェット印刷により塗布する塗布工程を少なくとも有することを特徴とする有機電界発光素子の製造方法である。

【 0 0 1 9 】

< 1 2 > 前記< 1 > ~ < 1 0 >のいずれか一項に記載の有機電界発光素子を、マトリクス状およびセグメント状から選ばれる少なくとも一方の形状に配置したことを特徴とする画像表示媒体である。

【 発明の効果 】

10

【 0 0 2 0 】

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

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 1 】

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

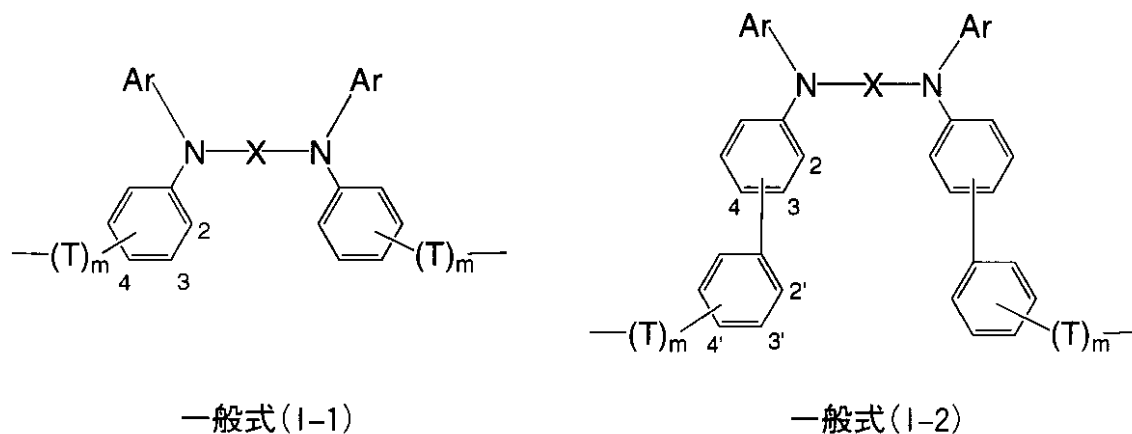
20

【 0 0 2 2 】

この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。

【 0 0 2 3 】

【 化 4 】



30

40

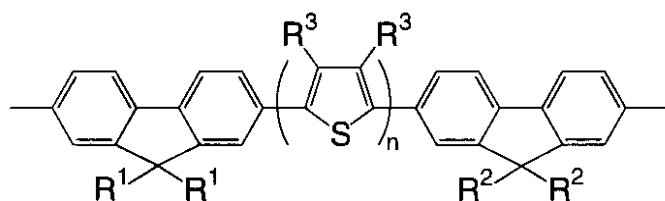
【 0 0 2 4 】

(一般式 (I - 1) および (I - 2) 中、Ar は、置換もしくは未置換のフェニル基を含む1価の炭化水素基、置換もしくは未置換の芳香環数2 ~ 10の1価の多核芳香族炭化水素、置換もしくは未置換の芳香環数2 ~ 10の1価の縮合芳香族炭化水素または少なくとも1種の芳香族複素環を含む置換もしくは未置換の1価の芳香族基を表し、X は、下記一般式 (II - 1) で表される基を表し、T は、炭素数1 ~ 6の2価の直鎖状炭化水素基または炭素数2 ~ 10の2価の分枝鎖状炭化水素基を表し、m は、0 ~ 3の整数を表す。)

【 0 0 2 5 】

50

【化 5】



一般式(II-1)

10

【0026】

〔一般式(II-1)中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のアラルキル基を表し、 n は、1～10の整数を表す。〕

【0027】

前記電荷輸送性ポリウレタンは後述する構造を適宜選択することで、正孔輸送能、電子輸送能のいずれの機能をも付与することができるため、目的に応じて正孔輸送層、発光層、電子輸送層等のいずれの層にも用いることができる。

以下、本発明を詳細に説明するにあたり、まず本発明における前記電荷輸送性ポリウレタンについて詳述する。

20

【0028】

- 電荷輸送性ポリウレタン -

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

【0029】

ここで、一般式(I-1)および(I-2)中、 Ar で表される上記フェニル基を含む1価の炭化水素基としては、特に置換もしくは未置換のフェニル基が好ましく、具体的にはフェニル基、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基等が挙げられる。

30

【0030】

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

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

40

【0031】

さらに一般式(I-1)および(I-2)中において、 Ar を表す構造として選択される芳香族複素環を含む芳香族基は、骨格を形成する原子団中に、少なくとも1種の芳香族複素環を含む結合基を表す。ここで該芳香族複素環とは、炭素と水素以外の元素も含む芳

50

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

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

10

【0032】

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

20

【0033】

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

【0034】

一般式 (II - 1) 中において、 R^1 、 R^2 および R^3 を表す構造として選択されるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 のものが好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。また、アリール基としては、炭素数 6 ~ 20 のものが好ましく、例えばフェニル基、トルイル基等が挙げられる。更に、アラルキル基としては、炭素数 7 ~ 20 のものが好ましく、例えばベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

30

【0035】

一般式 (II - 1) 中、 R^1 、 R^2 および R^3 で表される各基に置換する置換基は、前記「一般式 (I - 1) および (I - 2) 中、 A_r で表される各基に置換する置換基」における置換基と同様である。

尚、一般式 (II - 1) 中にそれぞれ 2 つ存在する R^1 および R^2 は、それぞれ同一であっても異なっても構わない。また、一般式 (II - 1) 中の 5 員環に置換する 2 つの R^3 もそれぞれ同一であっても異なっても構わず、更に、 n が 2 以上である場合に複数存在する R^3 もそれぞれ同一であっても異なっても構わない。

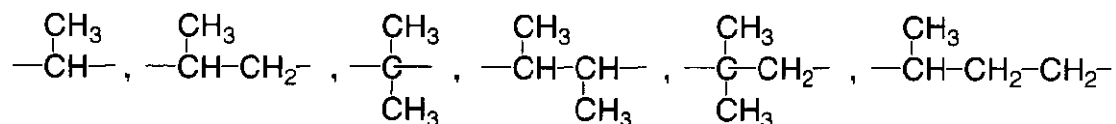
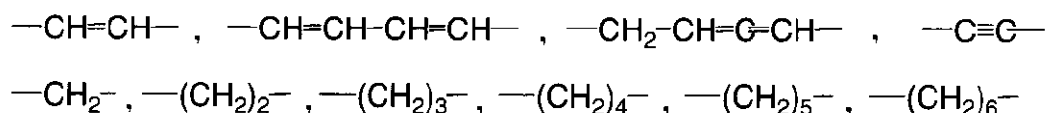
【0036】

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

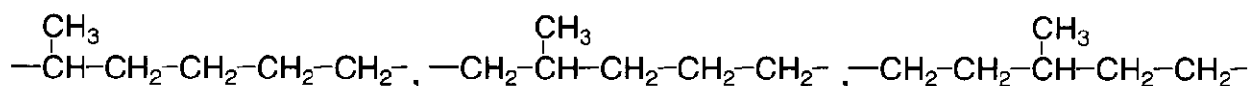
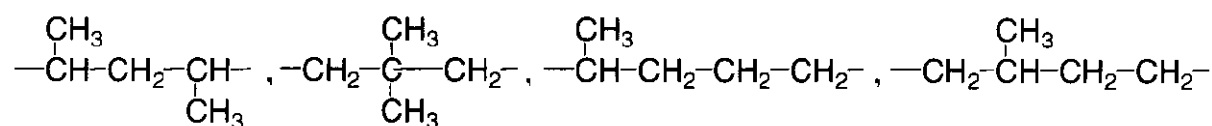
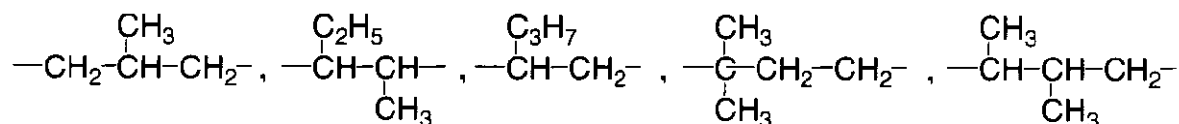
40

【0037】

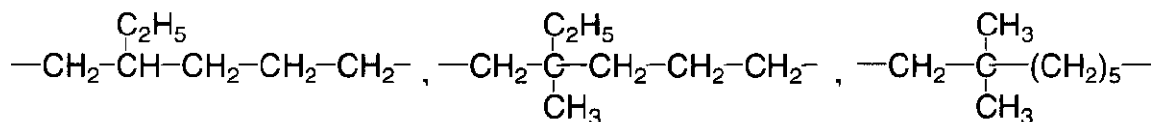
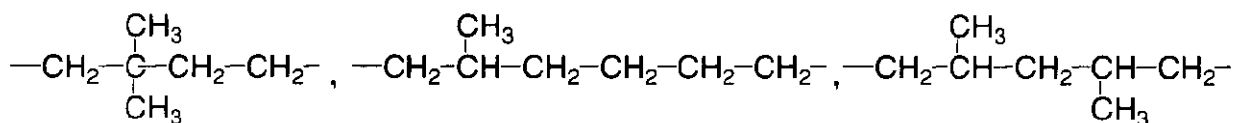
【化 6】



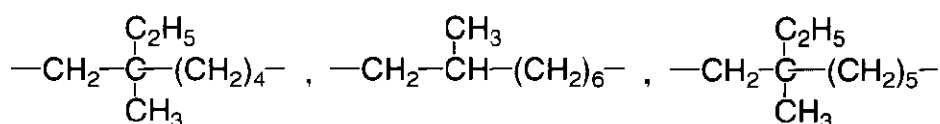
10



20



30



【0038】

尚、mが2以上のとき、それぞれのTは同一であっても異なってもよい。また、一般式(I-1)及び(I-2)中にて芳香族ジアミン骨格をはさんで存在する2個の-(T)_m-は、それぞれmの値が同一であっても異なってもよく、芳香族ジアミン骨格をはさんで存在する2以上のTは、それぞれ同一であっても異なってもよい。但し、製造容易性という観点からはmの値、2以上のT共に同一であることが好ましい。

40

【0039】

ここで、前記一般式(I-1)で示される構造の好ましい具体例を示す。

【0040】

【表 1】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
1			4	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1
2			4	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1
3			4	$-(\text{CH}_2)_3-$	2
4			4	$-\text{CH}_2-$	1
5			4	$-(\text{CH}_2)_3-$	1
6			4	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1
7			4	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1
8			4	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1
9			4	$-\text{CH}_2-$	1
10			4	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1
11			3	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	2
12			4	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1

10

20

30

40

【表 2】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
13			4	-CH ₂ CH ₂ -	3
14			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
15			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
16			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
17			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
18			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
19			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
20			4	-CH ₂ -	1
21			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
22			3	-CH ₂ CH ₂ -	1
23			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
24			4	-CH ₂ CH ₂ -	2
25			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
26			4	-CH ₂ CH ₂ -	3

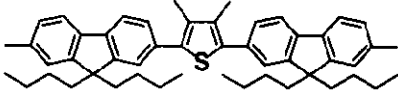
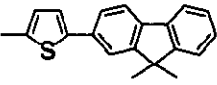
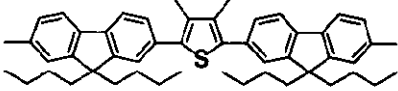
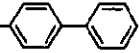
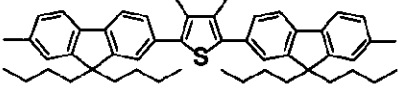
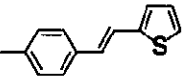
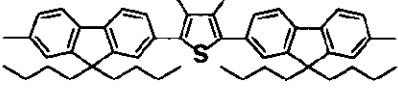
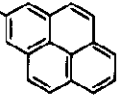
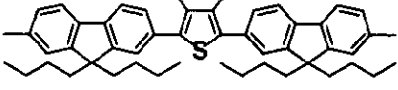
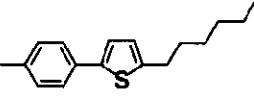
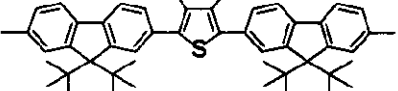
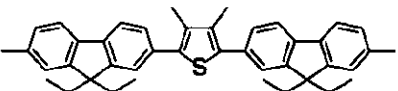
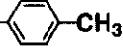
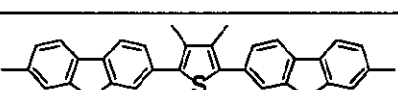
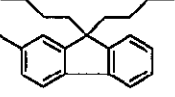
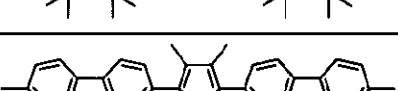
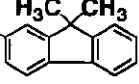
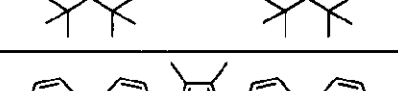
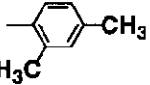
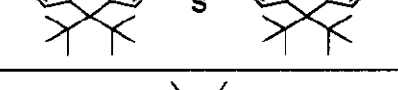
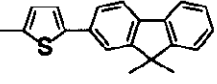
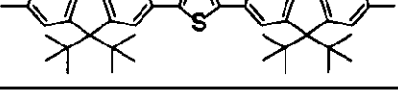
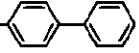
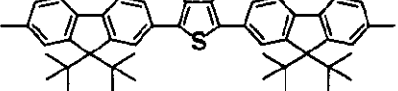
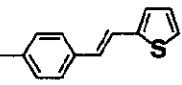
10

20

30

40

【表 3】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
27			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
28			4	-CH ₂ -	1
29			4	-(CH ₂) ₃ -	1
30			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
31			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
32			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
33			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
34			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
35			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
36			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
37			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
38			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
39			4	-CH ₂ CH ₂ -	2

10

20

30

40

【表 4】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
40			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
41			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
42			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
43			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
44			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
45			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
46			4	-(CH ₂) ₃ -	1
47			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
48			4	-(CH ₂) ₃ -	1
49			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
50			4	-CH ₂ CH ₂ -	1

10

20

30

40

【表 5】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
51			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
52			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
53			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
54			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
55			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
56			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
57			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
58			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
59			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
60			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
61			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
62			4	-CH ₂ CH ₂ -	1

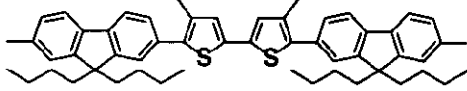
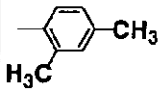
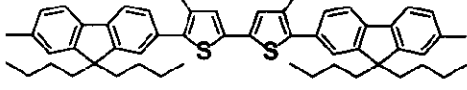
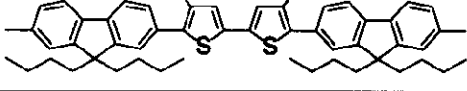
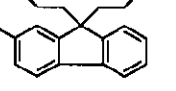
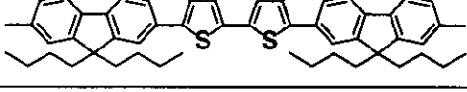
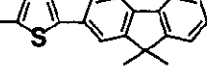
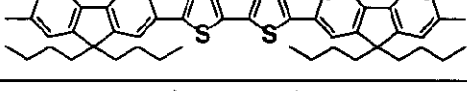
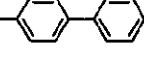
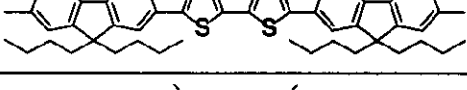
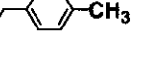
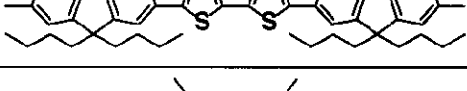
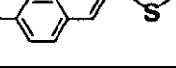
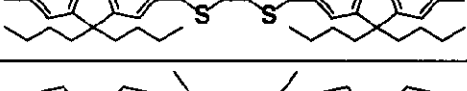
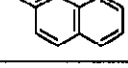
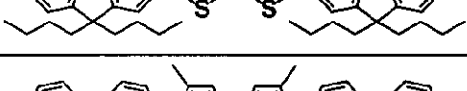
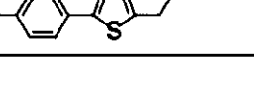
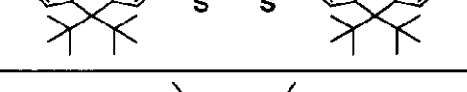
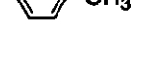
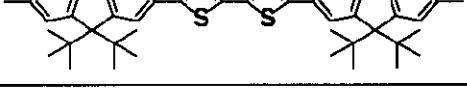
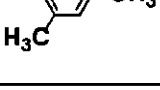
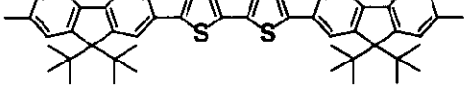
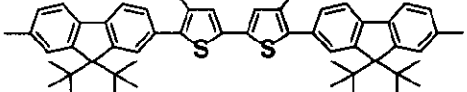
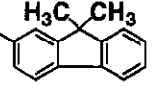
10

20

30

40

【表 6】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
63			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
64			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
65			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
66			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
67			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
68			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
69			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
70			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
71			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
72			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
73			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
74			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
75			4	-CH ₂ CH ₂ -	1

10

20

30

40

【表 7】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
76			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
77			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
78			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
79			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
80			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
81			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
82			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
83			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
84			4	-CH ₂ CH ₂ -	1

10

20

30

40

【表 8】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
85			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
86			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
87			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
88			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
89			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
90			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
91			4	-CH ₂ CH ₂ -	1

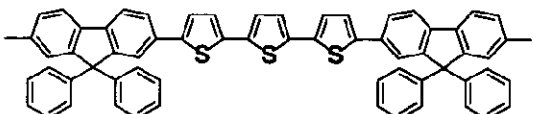
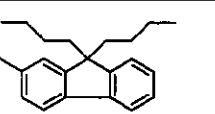
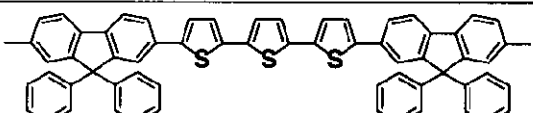
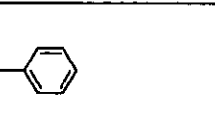
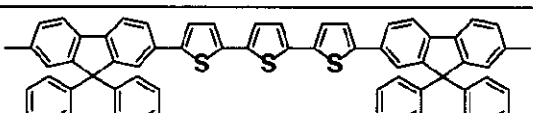
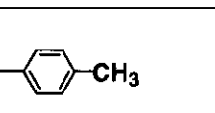
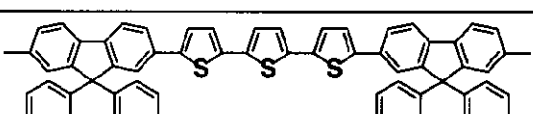
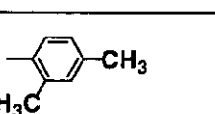
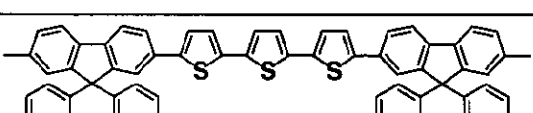
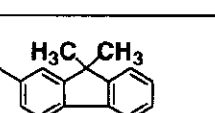
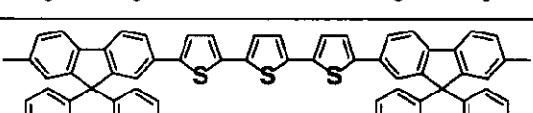
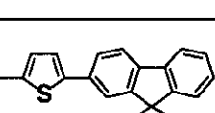
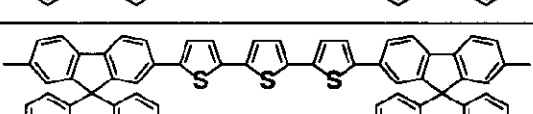
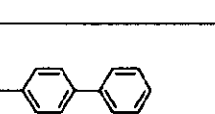
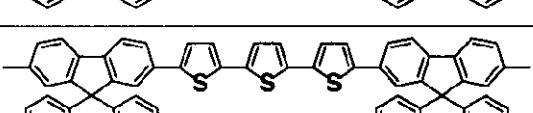
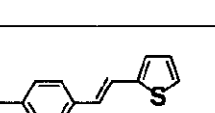
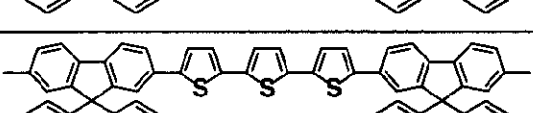
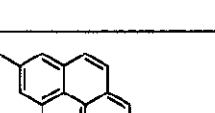
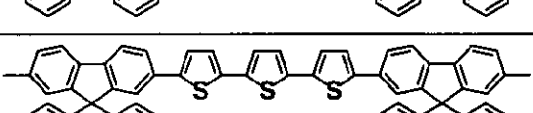
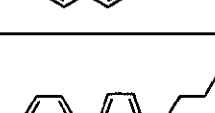
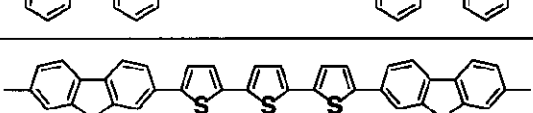
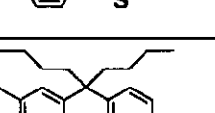
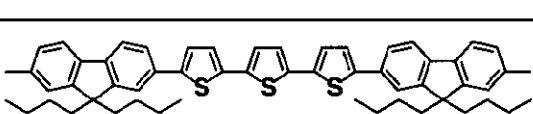
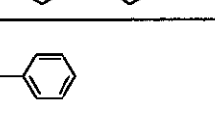
10

20

30

40

【表 9】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
92			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
93			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
94			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
95			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
96			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
97			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
98			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
99			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
100			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
101			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
102			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
103			4	-CH ₂ CH ₂ -	1

10

20

30

40

【表 10】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
104			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
105			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
106			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
107			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
108			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
109			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
110			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
111			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
112			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
113			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
114			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
115			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
116			4	-CH ₂ CH ₂ -	1

10

20

30

40

【表 1 1】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
117			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
118			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
119			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
120			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
121			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
122			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
123			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
124			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
125			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
126			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
127			4	-CH ₂ CH ₂ -	1

10

20

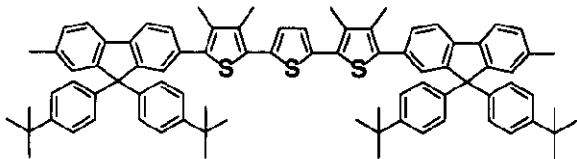
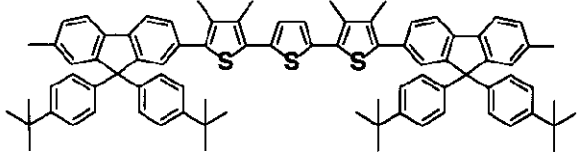
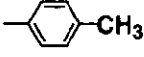
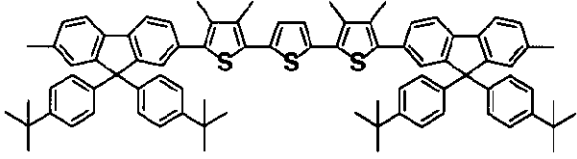
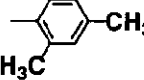
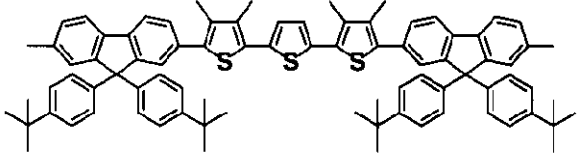
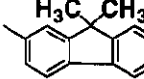
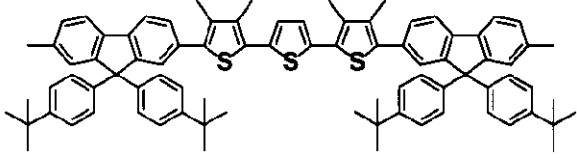
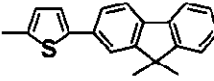
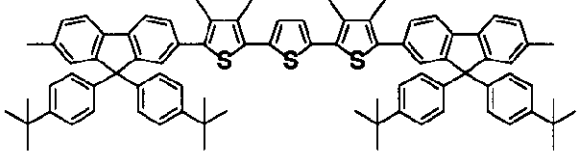
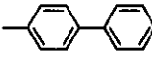
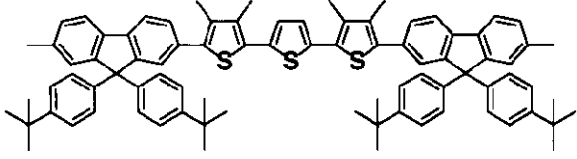
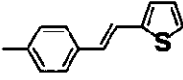
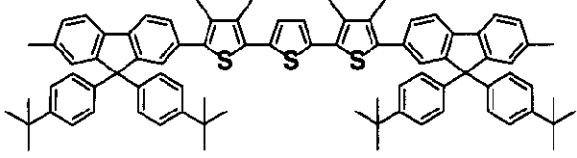
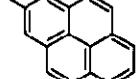
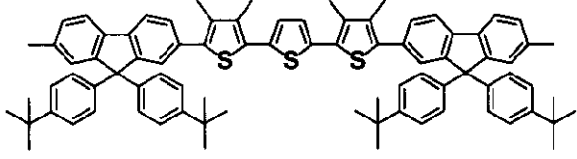
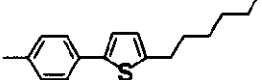
30

40

50

【 0 0 5 1 】

【 表 1 2 】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
128			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
129			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
130			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
131			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
132			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
133			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
134			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
135			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
136			4	-CH ₂ CH ₂ -	1

10

20

30

40

【 0 0 5 2 】

【表 1 3】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
137			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
138			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
139			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
140			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
141			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
142			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
143			4	-CH ₂ CH ₂ -	1

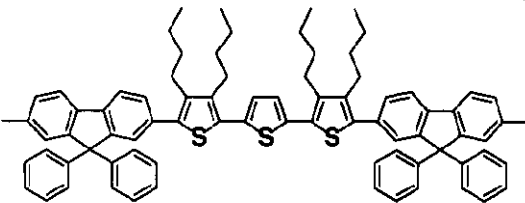
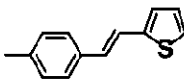
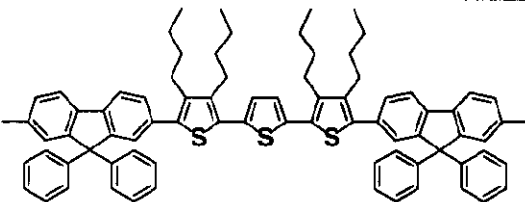
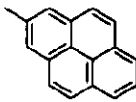
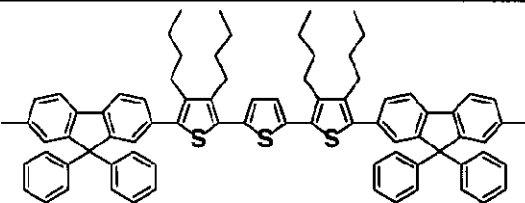
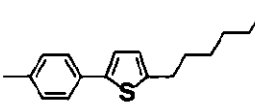
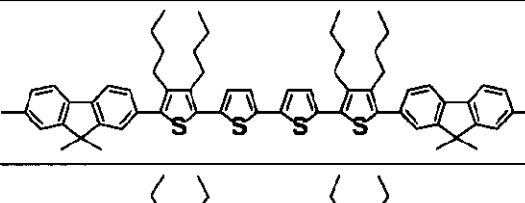
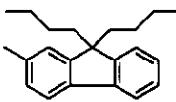
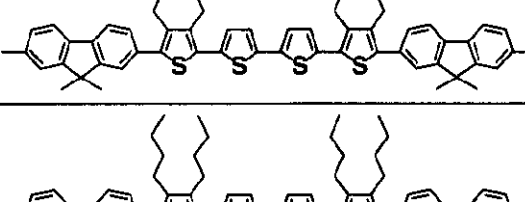
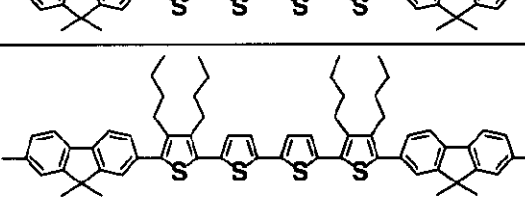
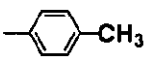
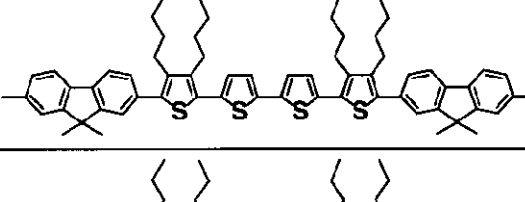
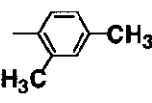
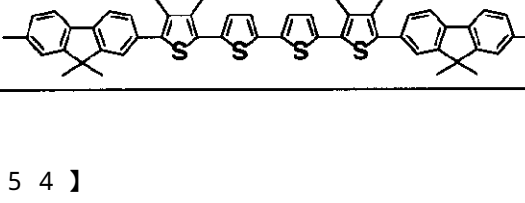
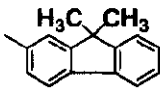
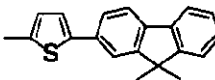
10

20

30

40

【表 1 4】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
144			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
145			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
146			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
147			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
148			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
149			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
150			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
151			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
152			4	-CH ₂ CH ₂ -	1

10

20

30

40

【表 15】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
153			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
154			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
155			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
156			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
157			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
158			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
159			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
160			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
161			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
162			4	-CH ₂ CH ₂ -	1

10

20

30

40

【表 1 6】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
163			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
164			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
165			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
166			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
167			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
168			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
169			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
170			4	-CH ₂ CH ₂ -	1

10

20

30

40

【表 17】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
171			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
172			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
173			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
174			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
175			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
176			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
177			4	-CH ₂ CH ₂ -	1
178			4	-CH ₂ CH ₂ -	1

10

20

30

40

また、以下に前記一般式 (I - 2) で示される構造の好ましい具体例を示す。

【 0 0 5 8 】

【 表 1 8 】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
201			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
202			4,4'	-CH ₂ -	1
203			4,4'	-(CH ₂) ₃ -	2
204			4,4'	-CH ₂ -	1
205			4,4'	-(CH ₂) ₃ -	1
206			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
207			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
208			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
209			4,4'	-CH ₂ -	1
210			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
211			3,3'	-CH ₂ CH ₂ -	2
212			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1

10

20

30

40

50

【 0 0 5 9 】

【 表 1 9 】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
213			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	3
214			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
215			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
216			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
217			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
218			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
219			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
220			4,4'	-CH ₂ -	1
221			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
222			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
223			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
224			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	2
225			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
226			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	3

10

20

30

40

【 0 0 6 0 】

50

【表 20】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
227			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
228			4,4'	-CH ₂ -	1
229			4,4'	-(CH ₂) ₃ -	1
230			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
231			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
232			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
233			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
234			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
235			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
236			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
237			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
238			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
239			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	2

10

20

30

40

【表 2 1】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
240			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
241			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
242			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
243			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
244			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
245			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
246			4,4'	-(CH ₂) ₃ -	1
247			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
248			4,4'	-(CH ₂) ₃ -	1
249			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
250			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1

10

20

30

40

【表 2 2】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
251			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
252			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
253			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
254			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
255			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
256			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
257			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
258			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
259			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
260			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
261			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
262			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1

10

20

30

40

【表 2 3】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
263			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
264			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
265			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
266			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
267			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
268			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
269			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
270			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
271			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
272			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
273			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
274			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
275			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1

10

20

30

40

【表 2 4】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
276			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
277			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
278			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
279			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
280			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
281			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
282			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
283			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
284			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1

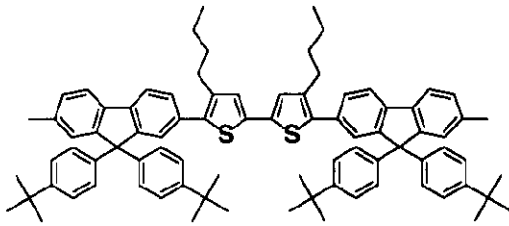
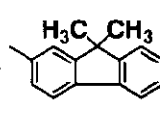
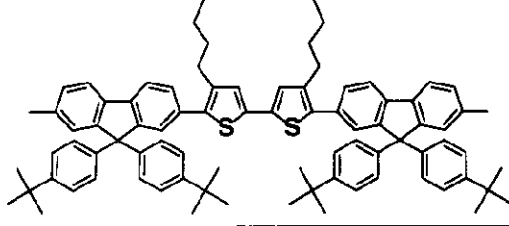
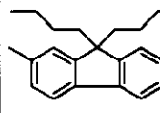
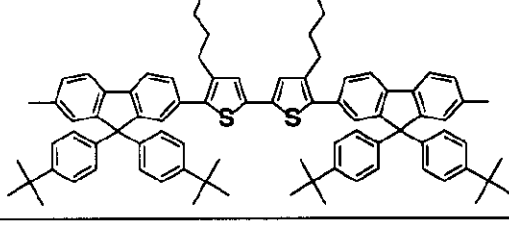
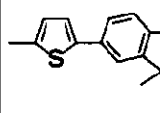
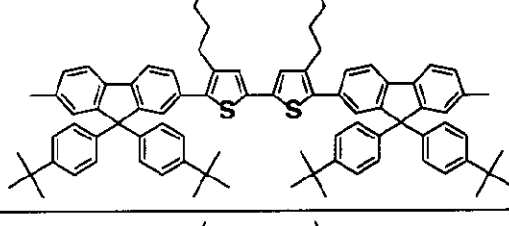
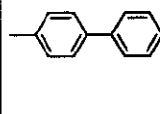
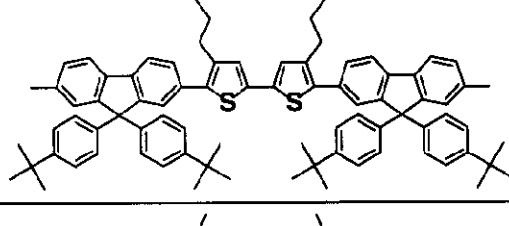
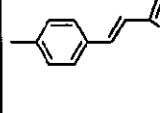
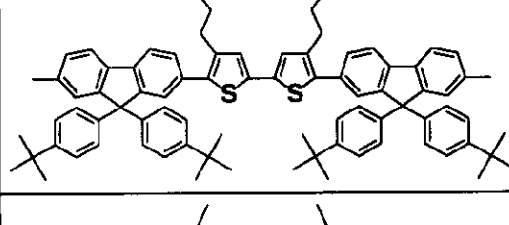
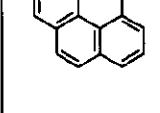
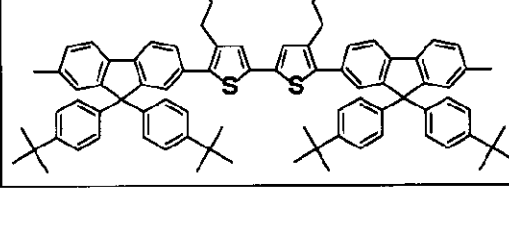
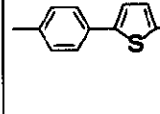
10

20

30

40

【表 2 5】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
285			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
286			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
287			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
288			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
289			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
290			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
291			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1

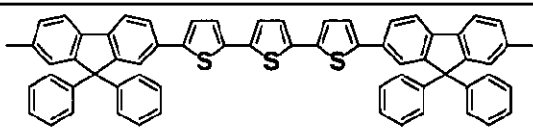
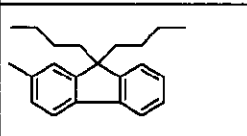
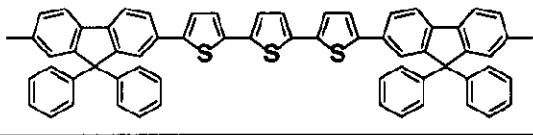
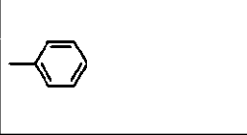
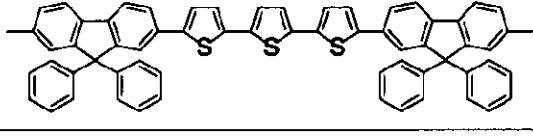
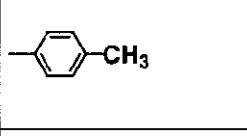
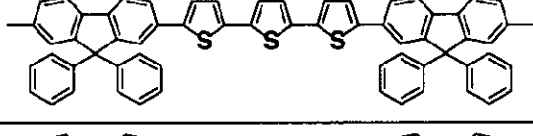
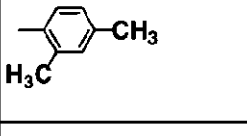
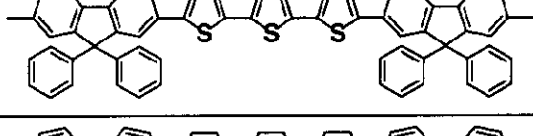
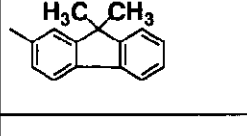
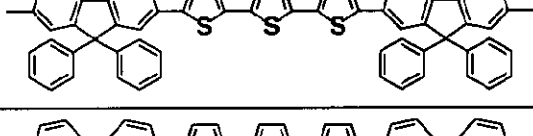
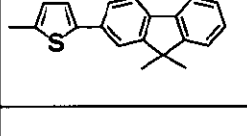
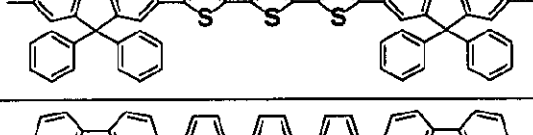
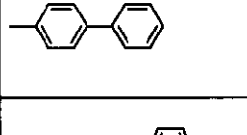
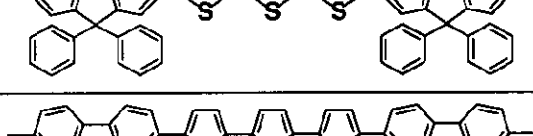
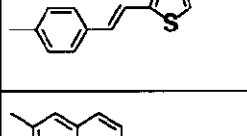
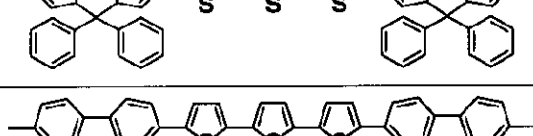
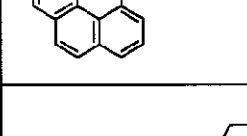
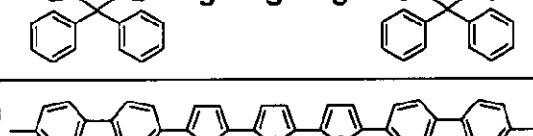
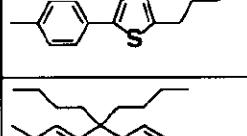
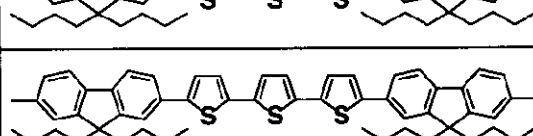
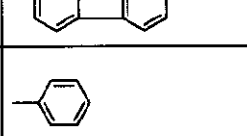
10

20

30

40

【表 2 6】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
292			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
293			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
294			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
295			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
296			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
297			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
298			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
299			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
300			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
301			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
302			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
303			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1

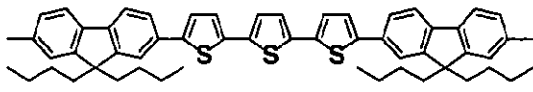
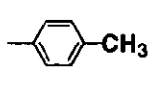
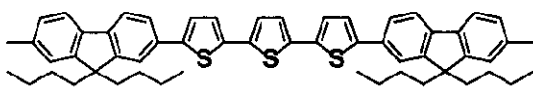
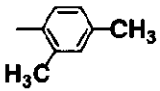
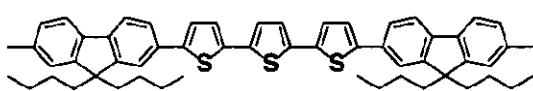
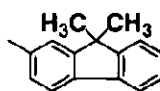
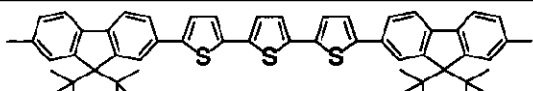
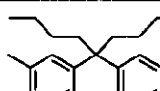
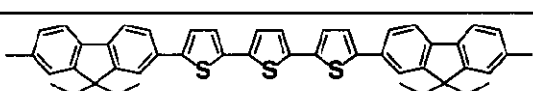
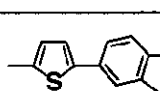
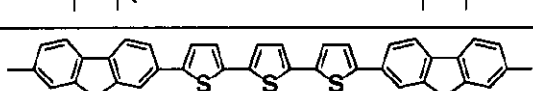
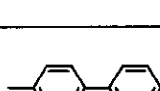
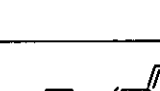
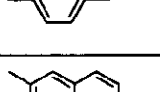
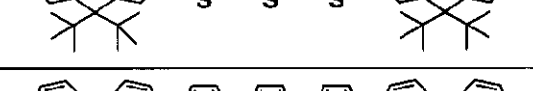
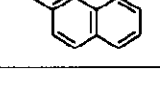
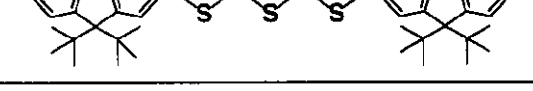
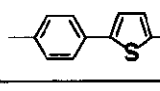
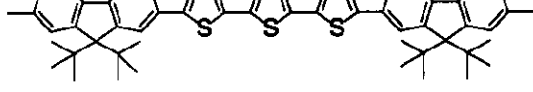
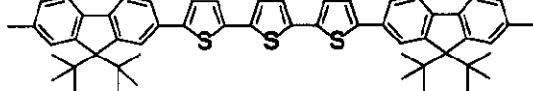
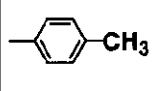
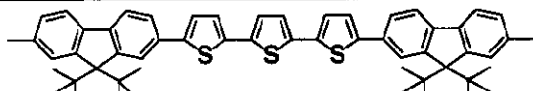
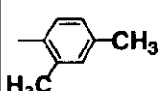
10

20

30

40

【表 2 7】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
304			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
305			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
306			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
307			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
308			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
309			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
310			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
311			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
312			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
313			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
314			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
315			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
316			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1

10

20

30

40

【表 28】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
317			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
318			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
319			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
320			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
321			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
322			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
323			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
324			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
325			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
326			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
327			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1

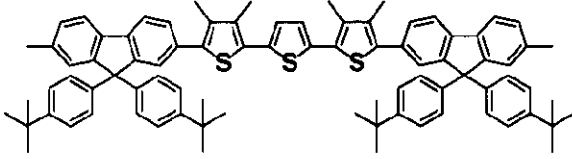
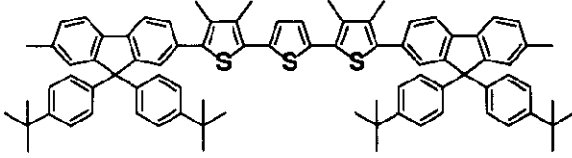
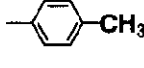
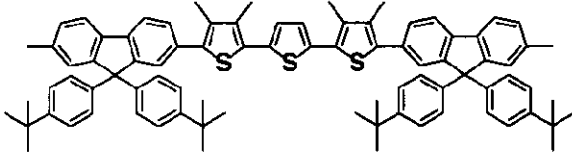
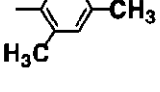
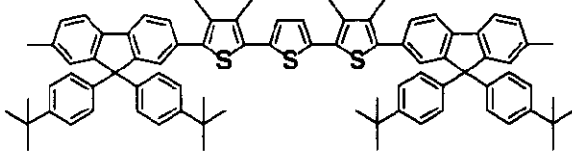
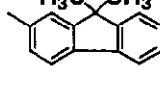
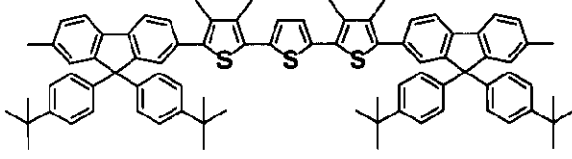
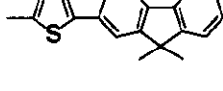
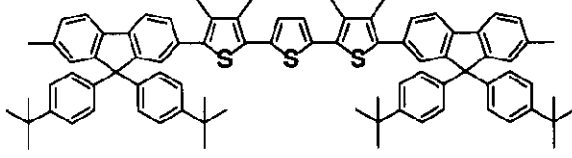
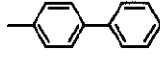
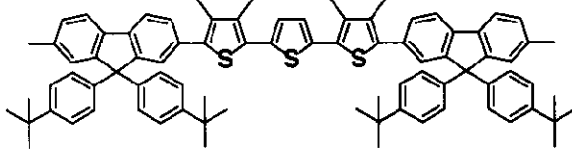
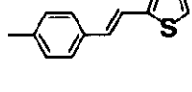
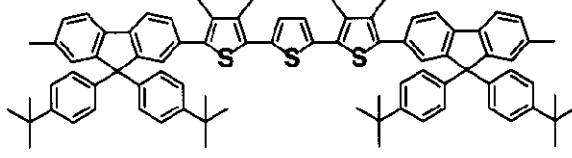
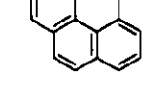
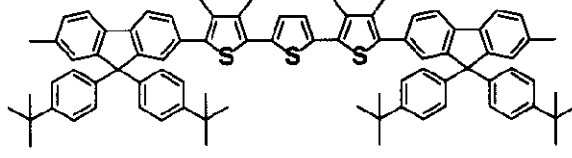
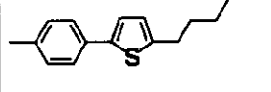
10

20

30

40

【表 29】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
328			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
329			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
330			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
331			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
332			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
333			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
334			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
335			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
336			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1

10

20

30

40

【表 3 0】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
337			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
338			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
339			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
340			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
341			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
342			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
343			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1

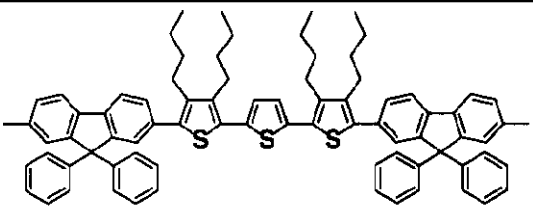
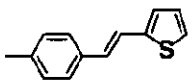
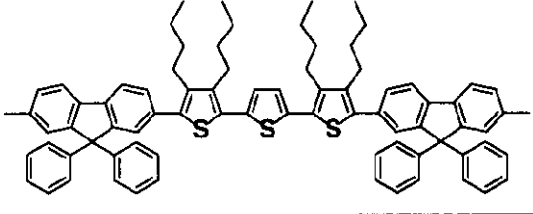
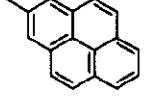
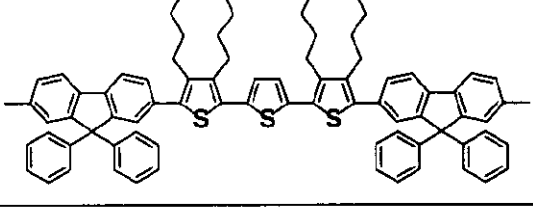
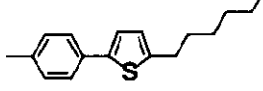
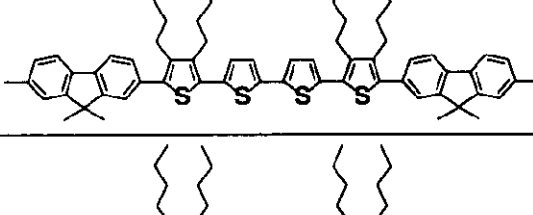
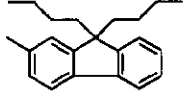
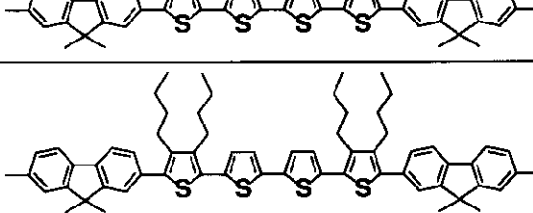
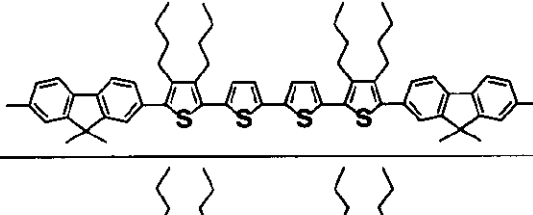
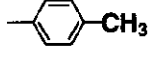
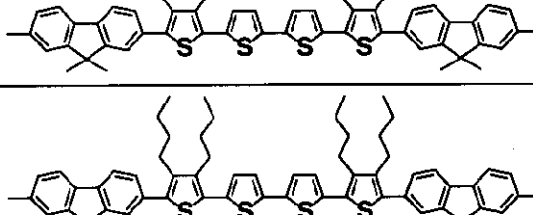
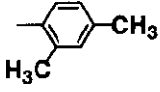
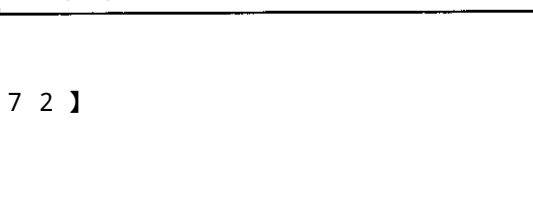
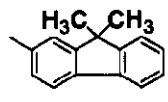
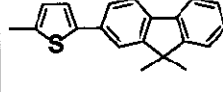
10

20

30

40

【表 3 1】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
344			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
345			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
346			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
347			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
348			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
349			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
350			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
351			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
352			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1

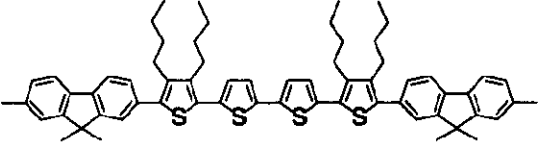
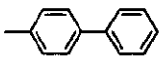
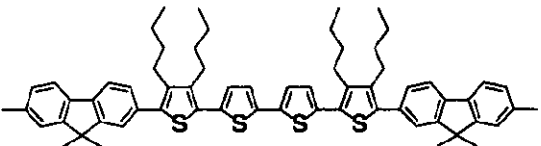
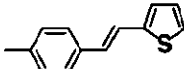
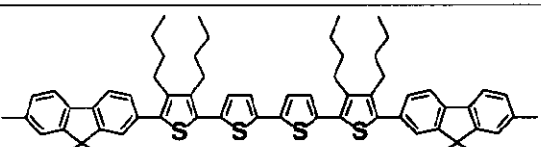
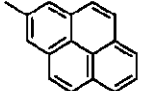
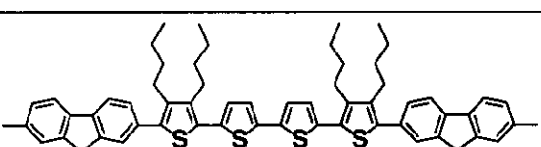
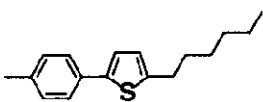
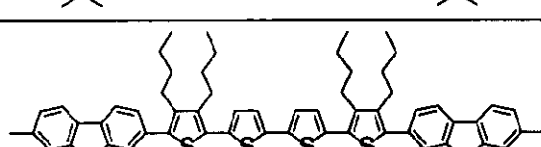
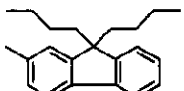
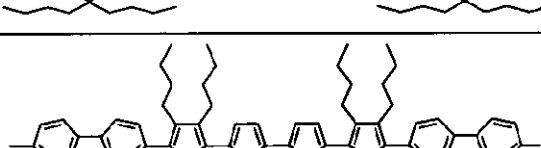
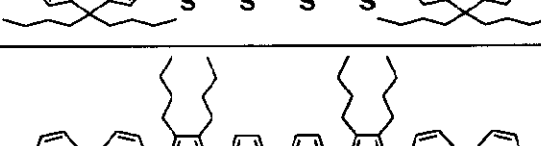
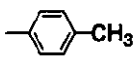
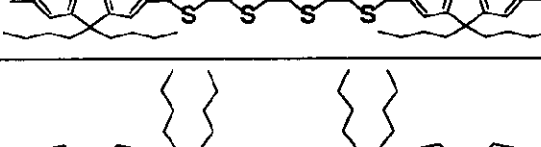
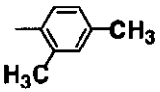
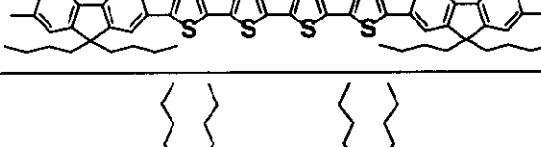
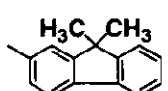
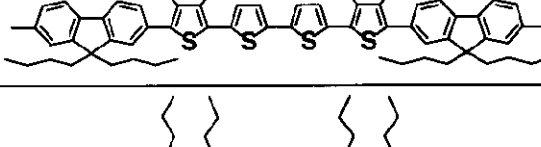
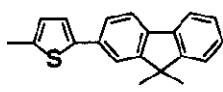
10

20

30

40

【表 3 2】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
353			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
354			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
355			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
356			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
357			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
358			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
359			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
360			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
361			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
362			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1

10

20

30

40

【表 3 3】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
363			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
364			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
365			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
366			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
367			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
368			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
369			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
370			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1

10

20

30

40

【表 3 4】

構造	X	Ar	結合位置	T	m
371			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
372			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
373			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
374			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
375			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
376			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
377			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1
378			4,4'	-CH ₂ CH ₂ -	1

10

20

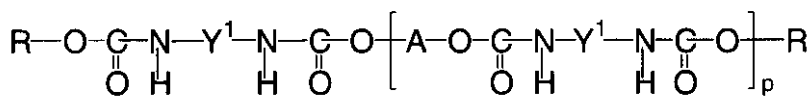
30

40

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

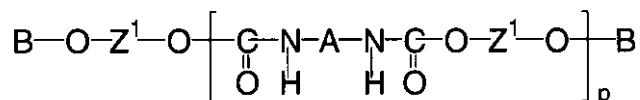
【 0 0 7 6 】

【 化 7 】



一般式 (III-1)

10



一般式 (III-2)

【 0 0 7 7 】

〔一般式 (III - 1) および (III - 2) 中、A は、前記一般式 (I - 1) および (I - 2) で示される構造から選択される少なくとも 1 種を表し、Y¹ および Z¹ は、2 価のジイソシアネート、ビスクロロホルメート、アルコールまたはアミン残基を表し、R および B は、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または置換もしくは未置換のアラルキル基を表し、p は 5 ~ 5 0 0 0 の整数を表す。〕

20

【 0 0 7 8 】

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

【 0 0 7 9 】

一般式 (III - 1) および (III - 2) 中、R および B は、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、または置換もしくは未置換のアラルキル基を表し、具体的には、水素、フェニル基、トルイル基、ベンジル基、4 - メチルベンジル基等が挙げられる。

30

【 0 0 8 0 】

一般式 (III - 1) および (III - 2) 中、Y¹ および Z¹ は 2 価のジイソシアネート、アルコールまたはアミン残基を表す。上記ジイソシアネートとして、具体的には、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4 - トリレンジイソシアネート、メチレンビス (4 - フェニルイソシアネート)、キシリレンジイソシアネート、3 - イソシアナートメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネートが挙げられ、これらの中でも、ヘキサメチレンジイソシアネートがより好ましい。

40

また上記ビスクロロホルメートとしては、1, 4 - フェニレンビスクロロホルメート、ビスフェノール A ビス (クロロホルメート) - 4 - (1 - {4 - [(クロロカルボニル) オキシ] フェニル} - 1 - メチルエチル) フェニルクロリドカルボネートなどが挙げられる。

また上記アルコールとしては、エチレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、プロピレングリコールが挙げられ、これらの中でも、エチレングリコールがより好ましい。

更に上記アミンとしては、ヘキサメチレンジアミン、テトラエチレンジアミン、2, 4 - トリレンジアミン、キシリレンジアミンが挙げられ、これらの中でも、ヘキサメチレンジアミンがより好ましい。

50

【 0 0 8 1 】

一般式 (III - 1) および (III - 2) 中、 p は $5 \sim 5$, 0 0 0 の整数を表すが、好ましくは $50 \sim 2000$ の範囲である。

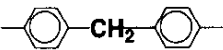
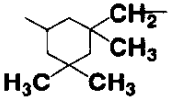
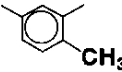
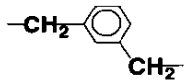
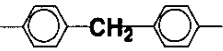
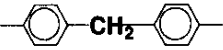
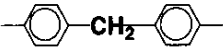
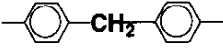
【 0 0 8 2 】

ここで、一般式 (III - 1) および (III - 2) で示される電荷輸送性ポリウレタンの好ましい具体例を示すが、本発明はこれら具体例に限定されるわけではない。尚、下記表において、モノマーの列の A の欄の番号は、前記一般式 (I - 1) および (I - 2) で示される構造の具体例の構造番号に対応している。また、 Z^1 の欄が「 - 」であるものは一般式 (III - 1) で示される電荷輸送性ポリウレタンの具体例を示し、その他は (III - 2) で示される電荷輸送性ポリウレタンの具体例を示す。更に、下記表中には特に「 R および B 」の具体例を示していないが、末端基である R および B は合成方法等によって決まり、既に R および B の例として列挙したいずれの具体例が置換していてもよい。 10

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

【 0 0 8 3 】

【表 3 5】

化合物	モノマー		γ^1	Z^1	p
	A	比率			
(1)	2	—	$-(CH_2)_6-$	—	57
(2)	2	—	$-(CH_2)_6-$	—	58
(3)	3	—	$-(CH_2)_6-$	—	69
(4)	6	—	$-(CH_2)_6-$	—	46
(5)	8	—	$-(CH_2)_6-$	—	64
(6)	8	—		—	35
(7)	9	—	$-(CH_2)_6-$	—	58
(8)	9	—		—	32
(9)	29	—		—	46
(10)	29	—	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	88
(11)	29	—	$-(CH_2)_6-$	—	84
(12)	30	—	$-(CH_2)_6-$	—	86
(13)	42	—		—	56
(14)	42	—		—	43
(15)	42	—	$-(CH_2)_6-$	—	75
(16)	59	—	$-(CH_2)_6-$	—	73
(17)	60	—	$-(CH_2)_6-$	—	84
(18)	68	—		—	46
(19)	76	—	—	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	91
(20)	80	—	$-(CH_2)_6-$	—	77
(21)	81	—	$-(CH_2)_6-$	—	71
(22)	84	—	$-(CH_2)_6-$	—	80
(23)	92	—		—	40
(24)	98	—	$-(CH_2)_6-$	—	66
(25)	100	—	$-(CH_2)_6-$	—	69
(26)	109	—		—	57
(27)	110	—	$-(CH_2)_6-$	—	38
(28)	119	—	$-(CH_2)_6-$	—	65
(29)	151	—	$-(CH_2)_6-$	—	67
(30)	156	—	$-(CH_2)_6-$	—	58

10

20

30

40

50

【 0 0 8 4 】

【 表 3 6 】

化合物	モノマー		Y^1	Z^1	p
	A	比率			
(31)	160	—		—	38
(32)	170	—	$-(CH_2)_6-$	—	45
(33)	172	—	$-(CH_2)_6-$	—	75
(34)	173	—	$-(CH_2)_6-$	—	43
(35)	176	—	$-(CH_2)_6-$	—	48
(36)	206	—		—	44
(37)	209	—	$-(CH_2)_6-$	—	50
(38)	215	—	$-(CH_2)_6-$	—	68
(39)	218	—		—	50
(40)	221	—	$-(CH_2)_6-$	—	55
(41)	225	—	—	$-CH_2CH_2-$	58
(42)	230	—	$-(CH_2)_6-$	—	52
(43)	245	—	—	$-CH_2CH_2-$	48
(44)	255	—	$-(CH_2)_6-$	—	44
(45)	258	—	—	$-CH_2CH_2-$	49
(46)	268	—		—	63
(47)	270	—		—	69
(48)	273	—	$-(CH_2)_6-$	—	72
(49)	276	—	$-(CH_2)_6-$	—	75
(50)	280	—		—	51
(51)	281	—	—	$-CH_2CH_2-$	55
(52)	286	—	$-(CH_2)_6-$	—	75
(53)	294	—	$-(CH_2)_6-$	—	82
(54)	303	—	$-(CH_2)_6-$	—	93
(55)	307	—		—	61
(56)	308	—		—	45
(57)	311	—	$-(CH_2)_6-$	—	78
(58)	315	—	$-(CH_2)_6-$	—	63
(59)	317	—	$-(CH_2)_6-$	—	45
(60)	320	—		—	49

10

20

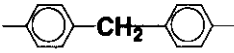
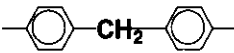
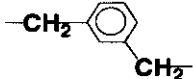
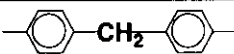
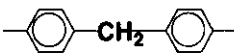
30

40

50

【 0 0 8 5 】

【 表 3 7 】

化合物	モノマー		Y ¹	Z ¹	ρ
	A	比率			
(61)	324	—	—	—CH ₂ CH ₂ —	82
(62)	326	—	—(CH ₂) ₆ —	—	84
(63)	328	—	—(CH ₂) ₆ —	—	58
(64)	334	—	—(CH ₂) ₆ —	—	57
(65)	337	—	—(CH ₂) ₆ —	—	50
(66)	339	—	—(CH ₂) ₆ —	—	55
(67)	342	—	—(CH ₂) ₆ —	—	60
(68)	345	—		—	55
(69)	352	—		—	38
(70)	355	—	—(CH ₂) ₆ —	—	65
(71)	358	—	—(CH ₂) ₆ —	—	56
(72)	370	—		—	41
(73)	375	—		—	41
(74)	8/29	1/1	—(CH ₂) ₆ —	—	28
(75)	29/92	1/1	—(CH ₂) ₆ —	—	35
(76)	29/126	1/1	—(CH ₂) ₆ —	—	30
(77)	56/126	1/1		—	34
(78)	56/296	1/1	—(CH ₂) ₆ —	—	25

10

20

30

【 0 0 8 6 】

前記電荷輸送性ポリウレタンの重量平均分子量Mwは5,000～300,000の範囲であることが好ましく、50,000～150,000の範囲にあるのが特に好ましい。

尚、ここで、上記重量平均分子量Mwは以下の方法により測定することができる。

電荷輸送性ポリウレタンをTHF（テトラヒドロフラン）に溶解させ、0.1質量％溶液とした後、0.1μmのPTFEフィルターでろ過し、調液した溶液をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC/東ソー社製、HLC-8120GPC、スチレン換算）にて測定する。

40

【 0 0 8 7 】

（電荷輸送性ポリウレタンの合成法）

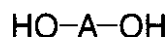
次いで、一般式（III-1）および（III-2）で表される電荷輸送性ポリウレタンは、例えば、下記構造式（IV-1）～（IV-4）で示される正孔輸送性モノマー（電荷輸送性モノマー）を、例えば第4版実験化学講座28巻（日本化学会編、丸善、1993）などに記載された公知の方法で重合することにより合成することができる。なお、構造式（IV

50

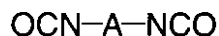
- 1) ~ (IV - 4) 中、A は、前記一般式 (III - 1) または (III - 2) における A と同様である。

【 0 0 8 8 】

【 化 8 】

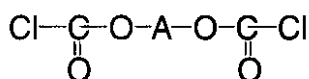


(IV-1)

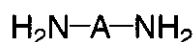


(IV-2)

10



(IV-3)



(IV-4)

20

【 0 0 8 9 】

ここでまず、上記構造式 (IV - 1) ~ (IV - 4) で示される電荷輸送性モノマーの合成法について説明する。

上記 (IV - 1) ~ (IV - 4) に対応する反応中間体であるジアリールアミンは以下のようにして合成することができる。一般式 (I - 1) および (I - 2) 中における Ar で表される基としてアミン化合物と、4 - ハライドフェノール化合物と、を Ullmann 反応を用いて合成する。その際溶媒としては、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン、メシチレン、n - トリデカンなどの高沸点溶媒が用いられる。また触媒としては、酢酸銅 (II)、酸化銅 (I)、酸化銅 (II)、硫酸銅 (II)、ヨウ化銅 (I) 等の銅触媒が用いられ、より好ましくは硫酸銅 (II) である。また、反応温度は 150 ~ 250 の高温で行なうことが好ましい。

30

次いで、文献 (J . P O L Y M . S C I . P A R T A : P O L Y M . C H E M . : 39 , 2869 , (2001)) をもとに、一般式 (I - 1) および (I - 2) 中の X で示される基となる前駆体の合成を行う。具体的には、2 , 7 - ジハライドフルオレノンと置換、無置換ベンゼンとをスルホン酸メチルと 140 で反応させ、2 , 7 - ジハライド - 9 , 9 - ジ置換フルオレンを合成する (または、市販されている 9 , 9 - ジ置換フルオレンを用いることもできる) 。さらに、Adv . Mater . , 11 , 809 (2002) をもとに、鈴木反応を行い、その後、NBS (N - ブロモコハク酸イミド) でのプロモ化、もしくはヨウ素、過ヨウ素酸系でのヨウ素化により、X で示される基となる前駆体を合成できる。

40

さらに、前記により合成したジアリールアミンと、X で示される基となる前駆体と、を Ullmann 反応させ構造式 (IV - 1) ~ (IV - 4) が合成される。尚、溶媒、触媒としては上記した高沸点溶媒、銅触媒等が好適に用いられる。

【 0 0 9 0 】

続いて、本発明の電荷輸送性ポリウレタンは、次のようにして合成することができる。

電荷輸送性モノマーが構造式 (IV - 1) で示される 2 価アルコールの場合には、OCN - Y¹ - NCO で示されるジイソシアネート類と当量混合し、また、電荷輸送性モノマーが構造式 (IV - 2) で示されるジイソシアネート類の場合には、HO - Z¹ - OH で示さ

50

れる2価アルコール類と当量混合し、重付加する。ここで、 Y^1 、 Z^1 は、一般式(III-1)または(III-2)の Y^1 、 Z^1 と同様であり、以下においても同様である。

【0091】

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三アミンは触媒として混合して用いてもよい。触媒の量は、電荷輸送性モノマー1質量部に対して、 $1/10$ 、 $0.00 \sim 1/10$ 質量部、好ましくは $1/1$ 、 $0.00 \sim 1/50$ 質量部の範囲で用いられる。

10

【0092】

溶剤は、電荷輸送性モノマーとジイソシアネート、若しくは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、電荷輸送性モノマー1質量部に対して、 $1 \sim 100$ 質量部、好ましくは $2 \sim 50$ 質量部の範囲で用いられる。また、反応温度は任意に設定できる。

【0093】

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、メカニカルスターラー等で、効率よく攪拌しながら行うことが好ましい。再沈殿処理の際に電荷輸送性ポリウレタンを溶解させる溶剤は、電荷輸送性ポリウレタン1質量部に対して、 $1 \sim 100$ 質量部、好ましくは $2 \sim 50$ 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、 $1 \sim 1$ 、 0.00 質量部、好ましくは $10 \sim 500$ 質量部の範囲で用いられる。

20

【0094】

構造式(IV-3)及び(IV-4)で示される電荷輸送性モノマーの場合、電荷輸送性ポリウレタンは、次のようにして合成することができる。

30

電荷輸送性モノマーが構造式(IV-3)で示されるビスクロロホルメートの場合には、 $H_2N-Y^1-NH_2$ で示されるジアミン類と当量混合し、また電荷輸送性モノマーが構造式(IV-4)で示されるジアミン類の場合には、 $ClOCCO-Z^1-OCOCl$ 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。

【0095】

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、 $1 \sim 100$ 質量部、好ましくは $2 \sim 50$ 質量部の範囲で用いられる。また、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。

40

【0096】

また、 $H_2N-Y^1-NH_2$ 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構造式(IV-3)で示される当量の電荷輸送性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、 $1 \sim 1$ 、 0.00 質量部、好ましくは $10 \sim 500$ 質量部の範囲で用いられる。

【0097】

電荷輸送性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

50

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、電荷輸送性モノマー 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

【0098】

- 有機電界発光素子 -

次いで、本発明の有機電界発光素子について詳述する。

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

【0099】

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

【0100】

（1）発光層と、電子輸送層および / または電子注入層と、から構成される層構成。

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

（3）正孔輸送層および / または正孔注入層と、発光層と、から形成される層構成。

【0101】

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

【0102】

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。

【0103】

また、本発明の有機電界発光素子において、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、電子輸送層、電子注入層は、前記電荷輸送性ポリ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。

【0104】

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

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

【0105】

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

【0106】

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

10

20

30

40

50

に、正孔注入層、正孔輸送層、発光層 4 がこの順に積層される。また、符号 5 で示される層が、電子輸送層および電子注入層からなる場合には、発光層 4 の背面電極 7 側に、電子輸送層、電子注入層、背面電極 7 がこの順に積層される。

【0107】

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

【0108】

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

以下、各々を詳しく説明する。

【0109】

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

例えば、前記電荷輸送性ポリウレタンは、図 1 に示される有機電界発光素子の層構成の場合、発光層 4 および電子輸送層 5 のいずれに含有されてもよく、発光層 4 および電子輸送層 5 としていずれも作用することができる。また、図 2 に示される有機電界発光素子の層構成の場合、正孔輸送層 3、発光層 4 および電子輸送層 5 のいずれに含有されてもよく、正孔輸送層 3、発光層 4 および電子輸送層 5 としていずれも作用することができる。さらに、図 3 に示される有機電界発光素子の層構成の場合、正孔輸送層 3 および発光層 4 のいずれに含有されてもよく、正孔輸送層 3 および発光層 4 としていずれも作用することができる。また更には、図 4 に示される有機電界発光素子の層構成の場合、電荷輸送能を持つ発光層 6 に含有し、電荷輸送能を持つ発光層 6 として作用することができる。

【0110】

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 4 eV 以上のものが好ましい。

【0111】

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、および蒸着或いはスパッタされた金、白金、パラジウム等が用いられる。電極のシート抵抗は、低いほどが望ましく、数百 $\Omega/\square$ 以下が好ましく、さらには 100 $\Omega/\square$ 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。

【0112】

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。

【0113】

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

10

20

30

40

50

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、多核また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。

【0114】

また、正孔移動度およ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および電子輸送材料の両方を一緒に混在させてもよい。

【0115】

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、ポリエステル樹脂、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、塩化ビニルデン-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。

10

【0116】

また、電荷注入性を向上させる場合は、正孔注入層および/また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、トリフェニルアミン誘導体、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、Ag、Au等の金属、LiF、MgF等の金属フッ化物、MgO、Al₂O₃、LiO等の金属酸化物やキレート型有機金属錯や1,10-フェナントロリン誘導体に金属を混合させた有機物が用いられる。

20

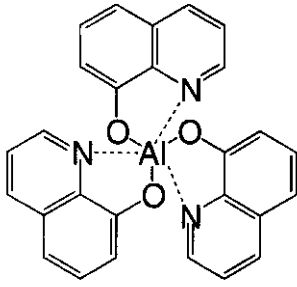
【0117】

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、低分子化合物また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、多核また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（V-1）から（V-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（V-13）から（V-17）中、Vはピチオフェン誘導体、ベンゾチアジアゾール誘導体を、nおよびgは1以上の整数を示す。

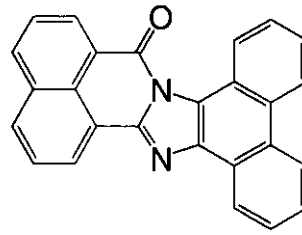
30

【0118】

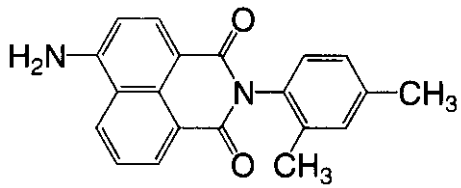
【化 9】



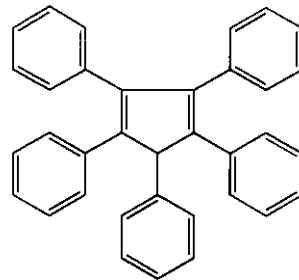
(V-1)



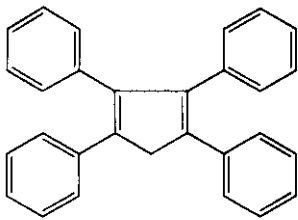
(V-2)



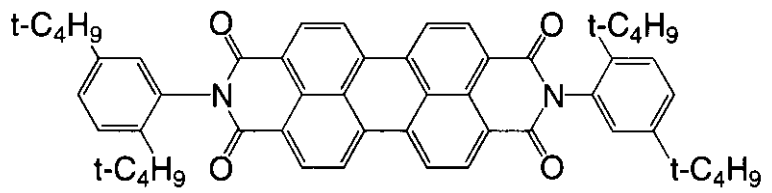
(V-3)



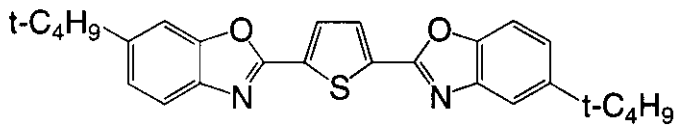
(V-4)



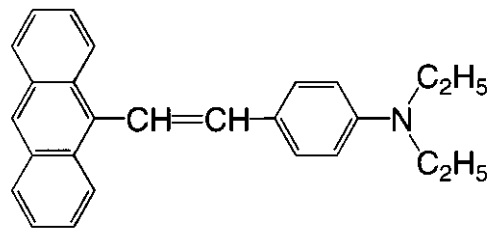
(V-5)



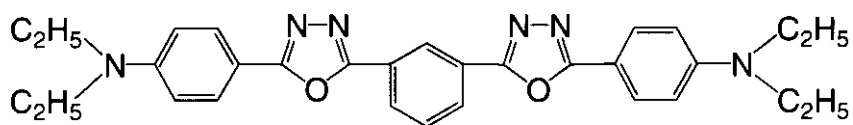
(V-6)



(V-7)



(V-8)



(V-9)

10

20

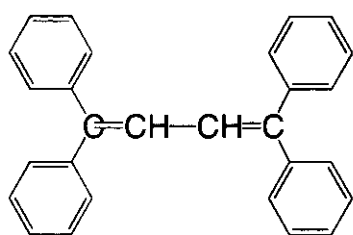
30

40

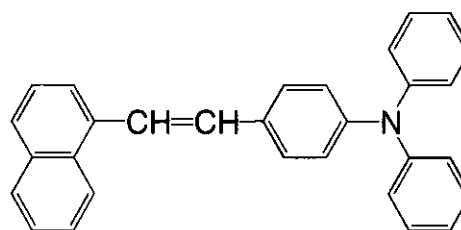
50

【 0 1 1 9 】

【 化 1 0 】

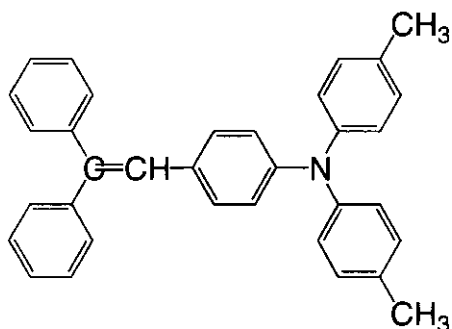


(V-10)

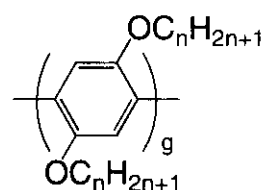


(V-11)

10

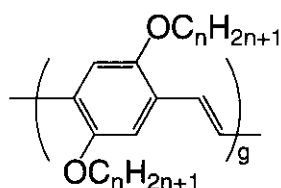


(V-12)

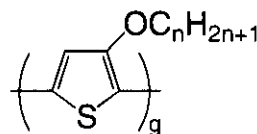


(V-13)

20

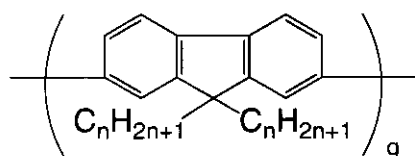


(V-14)

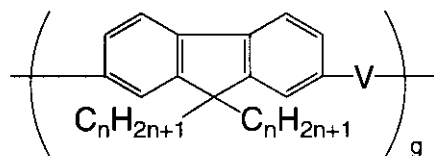


(V-15)

30



(V-16)



(V-17)

40

【 0 1 2 0 】

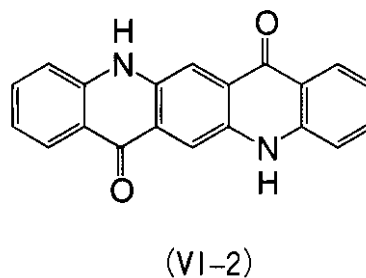
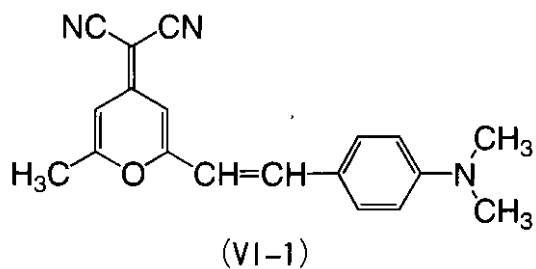
また、素子の耐久性の向上あるいは発光効率の向上を目指して、上記発光材料または前記電荷輸送性ポリウレタンの中にゲスト材料として色素化合物をドーピングしてもよい。色素化合物のドーピングの割合としては0.001質量%～40質量%程度、好ましくは0.001質量%～10質量%程度である。このようなドーピングに用いられる色素化合物としては、発光材料および電荷輸送性ポリウレタンとの相容性が良く、かつ発光層の良好な薄膜形成を妨げない有機化合物が用いられ、好適にはクマリン誘導体、DCM誘導体、キナクリドン誘導体、ルブレン誘導体、ポルフィリン誘導体、Ir、Eu、Ptなどの金属錯体化合物等が用いられる。好適な具体例として、下記の色素化合物(VI-1)～(

50

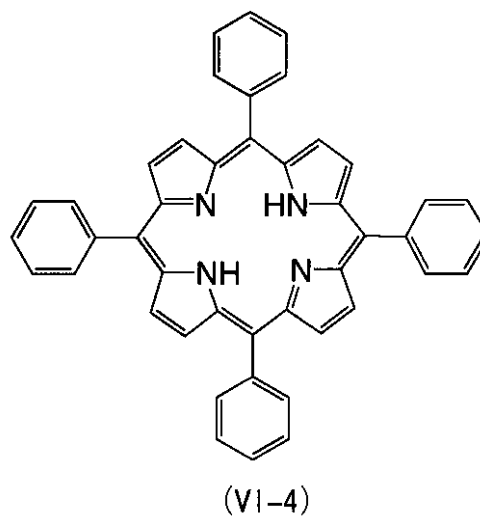
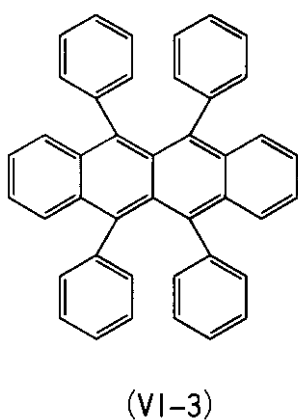
VI - 6) があげられるが、これらに限られるものではない。

【 0 1 2 1 】

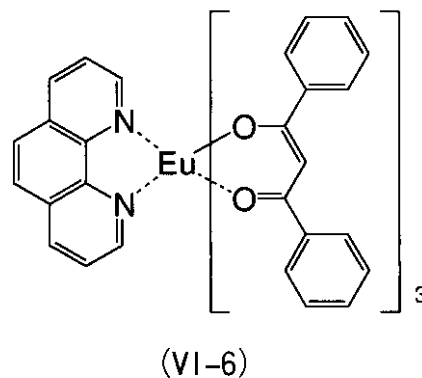
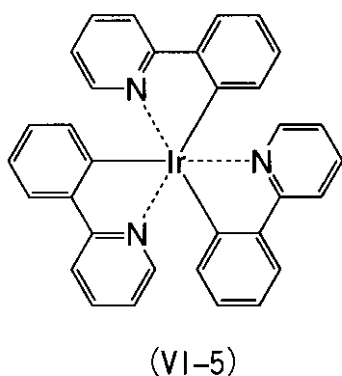
【 化 1 1 】



10



20



30

【 0 1 2 2 】

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、カルシウムおよ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。

【 0 1 2 3 】

40

50

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、ポリウレタ樹脂、ポリイミド樹脂等の樹脂が挙げられる、保護層の形成には、真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマ重合法、CVD法、コーティング法が適用できる。

【0124】

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。

【0125】

なお、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、もしくは、適切な有機溶媒に溶解或いは分散し、得られた塗布液を用いて前記透明電極上にスピンコーティング法、インクジェット法、キャスト法、ディップ法等により形成される。

10

【0126】

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。

【0127】

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。

20

【0128】

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。

【0129】

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、レベリング性やパターン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。

30

【0130】

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対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

【0131】

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。

【0132】

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、パターンニング精度が劣化してしまう場合がある。また、粘度が1000cps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。

【0133】

50

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。

【0134】

また、正孔輸送層および/または正孔注入層3、発光層4、電子輸送層および/または電子注入層5、並びに、電荷輸送機能を持つ発光層6の膜厚は、各々10 μm以下、特に0.001から5 μm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

【0135】

そして、最後に、図1および図2に示す有機電界発光素子の場合には、電子輸送層および/または電子注入層5の上に背面電極7を真空蒸着法、スパッタリング法等により形成することにより本発明の有機電界発光素子が完成される。また、図3および図4に示す有機電界発光素子の場合には、発光層4、電荷輸送機能を持つ発光層6の上に背面電極7を真空蒸着法、スパッタリング法等により形成することにより本発明の有機電界発光素子が完成される。

【実施例】

20

【0136】

以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、これら各実施例は、本発明を制限するものではない。尚、実施例中において、「部」および「%」はいずれも質量基準である。

【0137】

〔合成例1 - 電荷輸送性ポリウレタン(2)〕

まず、電荷輸送性モノマー(下記モノマー(VIII))を以下の方法により合成した。

モノマーの合成にあたり、はじめにジアリールアミンの合成を行った。

2-(4-ヨードフェニル)エチルアルコール(0.20 mol)、P-アセトトルイジン(0.20 mol)、硫酸銅(II)・5水和物(0.030 mol)、炭酸カリウム(0.30 mol)を1.0 L三口フラスコに入れオルトジクロロベンゼン300 mlに溶解させた。その後10時間還流させ反応を完結させた。150 で減圧下、オルトジクロロベンゼンを留去した後、水酸化カリウム(0.20 mol)、エチレングリコール300 mlを加え、190 で2時間反応させ、これにより脱アセチル化を完結させた。室温に冷却後、水2 Lで洗浄して粗生成物であるジアリールアミン(0.15 mol)を得た。次いで、トルエン/ヘキサンから再結晶してジアリールアミンDAA1(0.12 mol)を得た。

30

【0138】

次に、合成されるモノマーにおいて、一般式(I-1)および(I-2)中のXで示される基となるジハロゲン体の合成を行なった。

40

十分に窒素置換した3.0 L反応器に、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0.025 mol)、THF(テトラヒドロフラン)500 ml、9,9-ジフェニル-2-ヨードフルオレン(1.0 mol)、2 M炭酸ナトリウム(1.0 L)、2,5-チオフェンジボロン酸(0.50 mol)およびTHF100 mlを、この順に加えた。6時間還流攪拌した後、室温まで冷却し、1.0 N HCl2.0 L、トルエン2.0 Lを加え酸洗浄を行い、水2.0 Lで中性になるまで洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去してトルエン/ヘキサンから再結晶を行い、X₁中間体(0.40 mol)を得た。

さらに、得られたX₁中間体(0.40 mol)を十分に窒素置換した3.0 Lフラスコに入れ、DMF(N,N-ジメチルホルムアミド)1.0 Lに溶解させた。そこへ、室

50

温条件下NBS (N - ブロモコハク酸イミド) (0.80 mol) をDMF 300 ml に溶解させた溶液を1時間かけて滴下した。その後、5.0 L ビーカー中に水3.0 L を準備し、反応液をあけ30分磁気攪拌した。沈殿した結晶をろ取して粗生成物を得、酢酸エチル/ヘキサンの混合溶液から再結晶してジハロゲン体X₁ (0.35 mol) を得た。

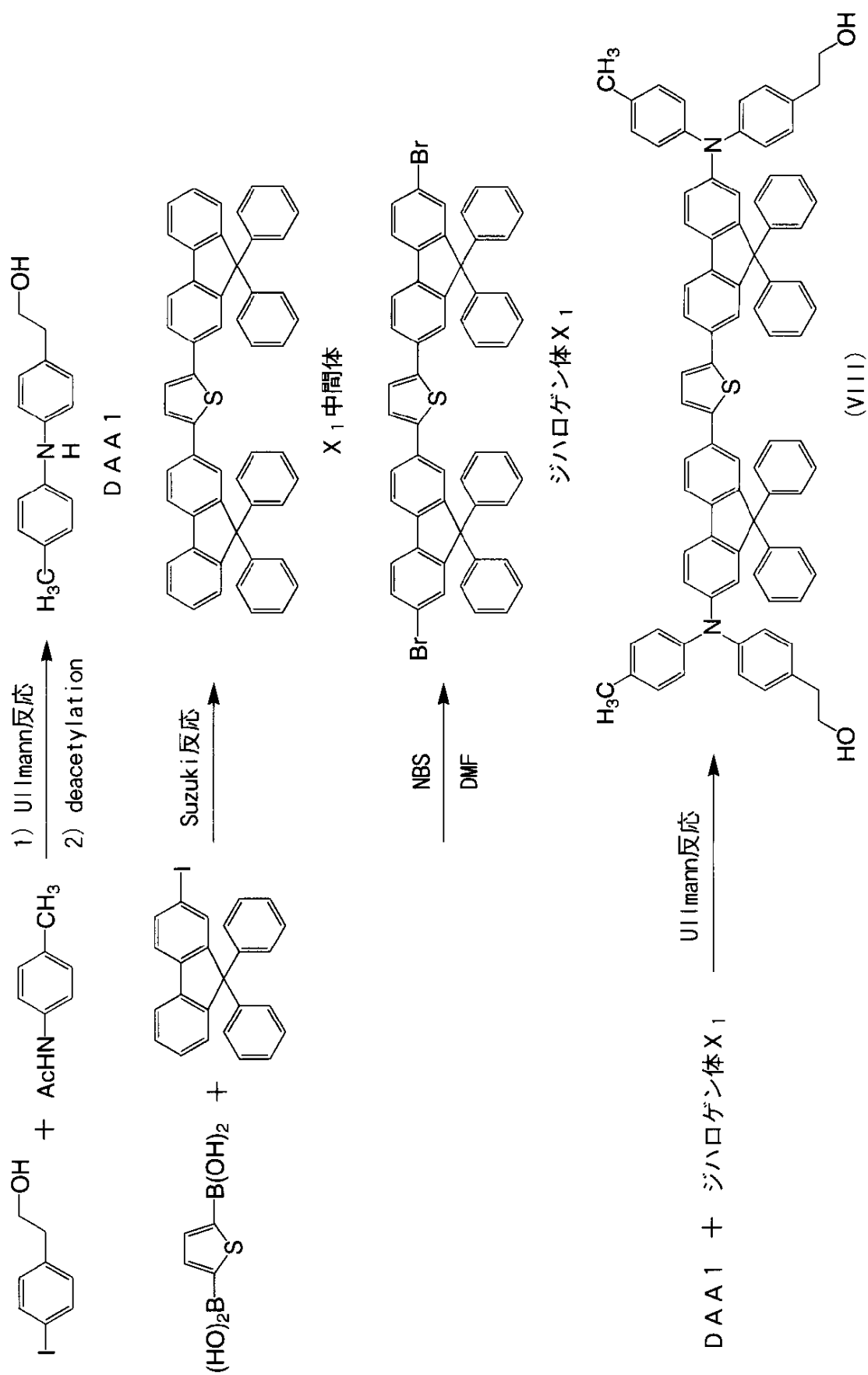
【0139】

得られたDAA1 (0.12 mol)、ジハロゲン体X₁ (0.050 mol)、硫酸銅(II)・5水和物(0.012 mol)、炭酸カリウム(0.12 mol) を1.0 L 三口フラスコに入れオルトジクロロベンゼン300 ml に溶解させた。その後12時間還流させて反応を完結させた。150 で減圧下、オルトジクロロベンゼンを留去した後、トルエン500 ml に置換して(活性白土30 g) を加え、1時間還流させて原点成分を除いた。室温まで冷却後ろ過により無機物を留去し、アセトンから再結晶を行なってモノマー(VIII) (0.030 mol) を得た。

10

【0140】

【化 1 2】



10

20

30

40

【 0 1 4 1 】

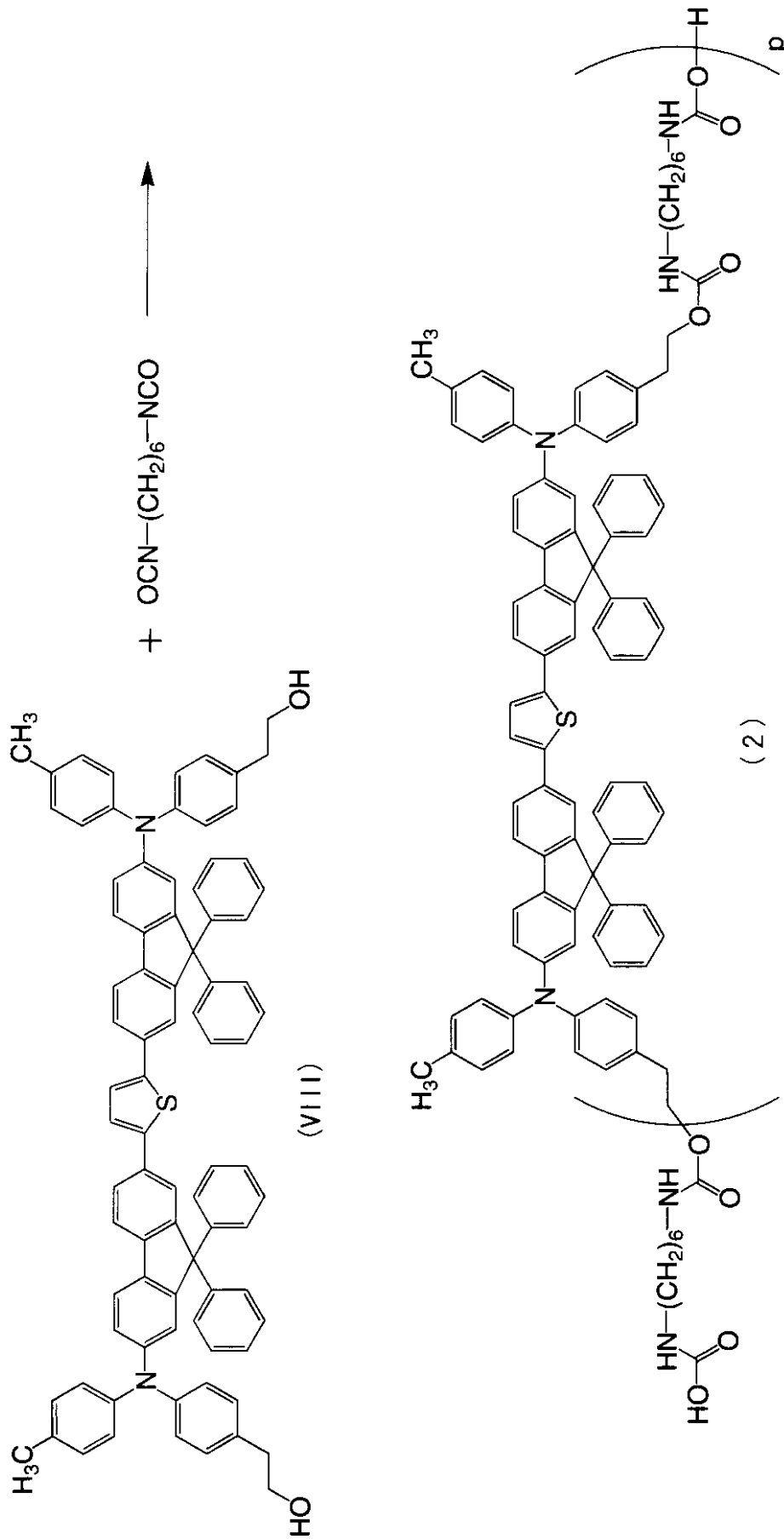
次いで、上記モノマー（VIII）を用いて電荷輸送性ポリウレタンを合成した。

2.0 L 四つ口フラスコに上記モノマー（VIII）（0.020 mol）、オルトジクロロベンゼン 500 ml を入れ、十分に窒素置換した。100 ml 等圧滴下漏斗にヘキサメチレンジイソシアネート（0.020 mol）、オルトジクロロベンゼン 250 ml を入れた。かき混ぜながら攪拌して還流が始まったら、滴下漏斗内容物の半量を一度に加えて激しくかき混ぜた。更に、残りの滴下漏斗内容物は3時間にわたって滴下し、2時間還流させた。室温まで冷却後析出したポリマーをろ取した。ポリマーを100 ml のTHFに溶かし、メタノール 600 ml で再沈殿させた。再沈したポリマーをろ取、60 で真空乾燥させ電荷輸送性ポリウレタン（2）（0.017 mol）を得た。

10

【 0 1 4 2 】

【化 1 3】



10

20

30

40

50

【0143】

得られた電荷輸送性ポリウレタン(2)の分子量をGPCゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC/スチレン換算)にて測定したところ、 $M_w = (93000)$ 、 $M_n / M_w = 1.95$ であり、モノマーの分子量から求めた重合度 p は58であった。

【0144】

〔合成例2 - 電荷輸送性ポリウレタン(17)〕

まず、電荷輸送性モノマー(下記モノマー(IX))を以下の方法により合成した。

はじめに、ジアリールアミンの合成を行った。

2 - (4 - ヨードフェニル)エチルアルコール(0.20 mol)、2 - アセトアミドピレン(0.20 mol)、硫酸銅(II)・5水和物(0.030 mol)、炭酸カリウム(0.30 mol)を1.0 L三口フラスコに入れオルトジクロロベンゼン400 mlに溶解させた。その後14時間還流させ反応を完結させた。150 で減圧下、オルトジクロロベンゼンを留去した後、水酸化カリウム(0.20 mol)、エチレングリコール300 mlを加え、190 で2時間反応させ、これにより脱アセチル化を完結させた。室温に冷却後、水3.5 Lで洗浄して粗生成物であるジアリールアミン(0.15 mol)を得た。次いで、トルエン/ヘキサンから再結晶してジアリールアミンDAA2(0.10 mol)を得た。

【0145】

次に、ジハロゲン体の合成を行なった。

十分に窒素置換した3.0 L反応器に、テトラキス(トリフェニルホスフィンパラジウム)(0.025 mol)、THF 500 ml、9,9 - ジフェニル - 2 - ヨードフルオレン(1.0 mol)、2 M炭酸ナトリウム(1.0 L)、2,2' - ビチオフェン - 5,5' - ジボロン酸(0.50 mol)およびTHF 100 mlを、この順に加えた。6時間還流攪拌した後、室温まで冷却し、1.0 N HCl 2.0 L、トルエン2.0 Lを加え酸洗浄を行い、水2.0 Lで中性になるまで洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去してトルエン/ヘキサンから再結晶を行い、 X_2 中間体(0.40 mol)を得た。

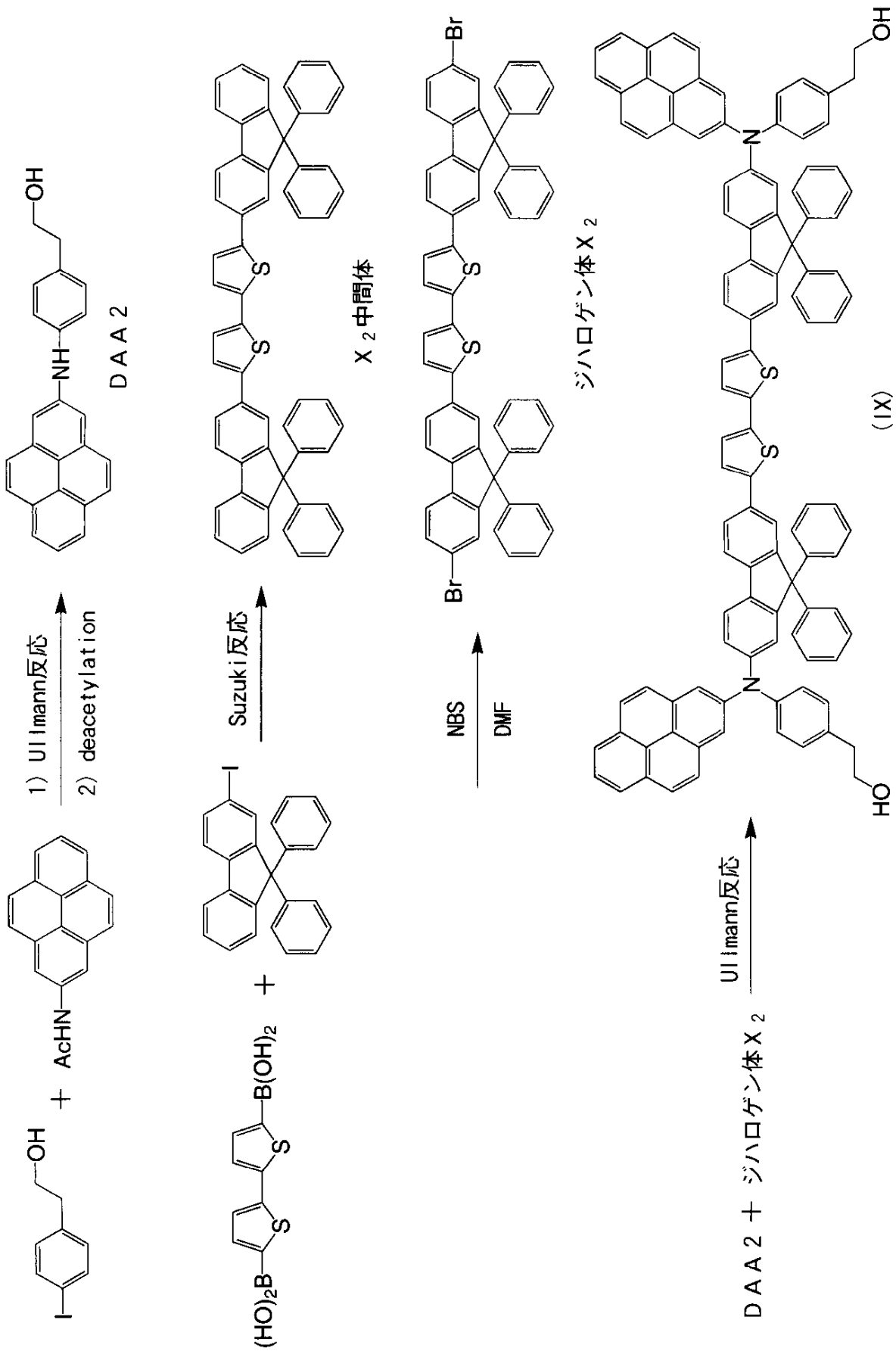
さらに、得られた X_2 中間体(0.40 mol)を十分に窒素置換した3.0 Lフラスコに入れ、DMF 1.0 Lに溶解させた。そこへ、室温条件下NBS(0.80 mol)をDMF 400 mlに溶解させた溶液を1時間かけて滴下した。その後、5.0 Lビーカー中に水3.5 Lを準備し、反応液をあけ30分磁気攪拌した。沈殿した結晶をろ取して粗生成物を得、酢酸エチル/ヘキサンの混合溶液から再結晶してジハロゲン体 X_2 (0.35 mol)を得た。

【0146】

得られたDAA2(0.12 mol)、ジハロゲン体 X_2 (0.050 mol)、硫酸銅(II)・5水和物(0.012 mol)、炭酸カリウム(0.12 mol)を1.0 L三口フラスコに入れオルトジクロロベンゼン300 mlに溶解させた。その後13時間還流させて反応を完結させた。150 で減圧下、オルトジクロロベンゼンを留去した後、トルエン500 mlに置換して(活性白土30 g)を加え、1時間還流させて原点成分を除いた。室温まで冷却後ろ過により無機物を留去し、アセトンから再結晶を行なってモノマー(IX)(0.033 mol)を得た。

【0147】

【化 1 4】



10

20

30

40

50

【 0 1 4 8 】

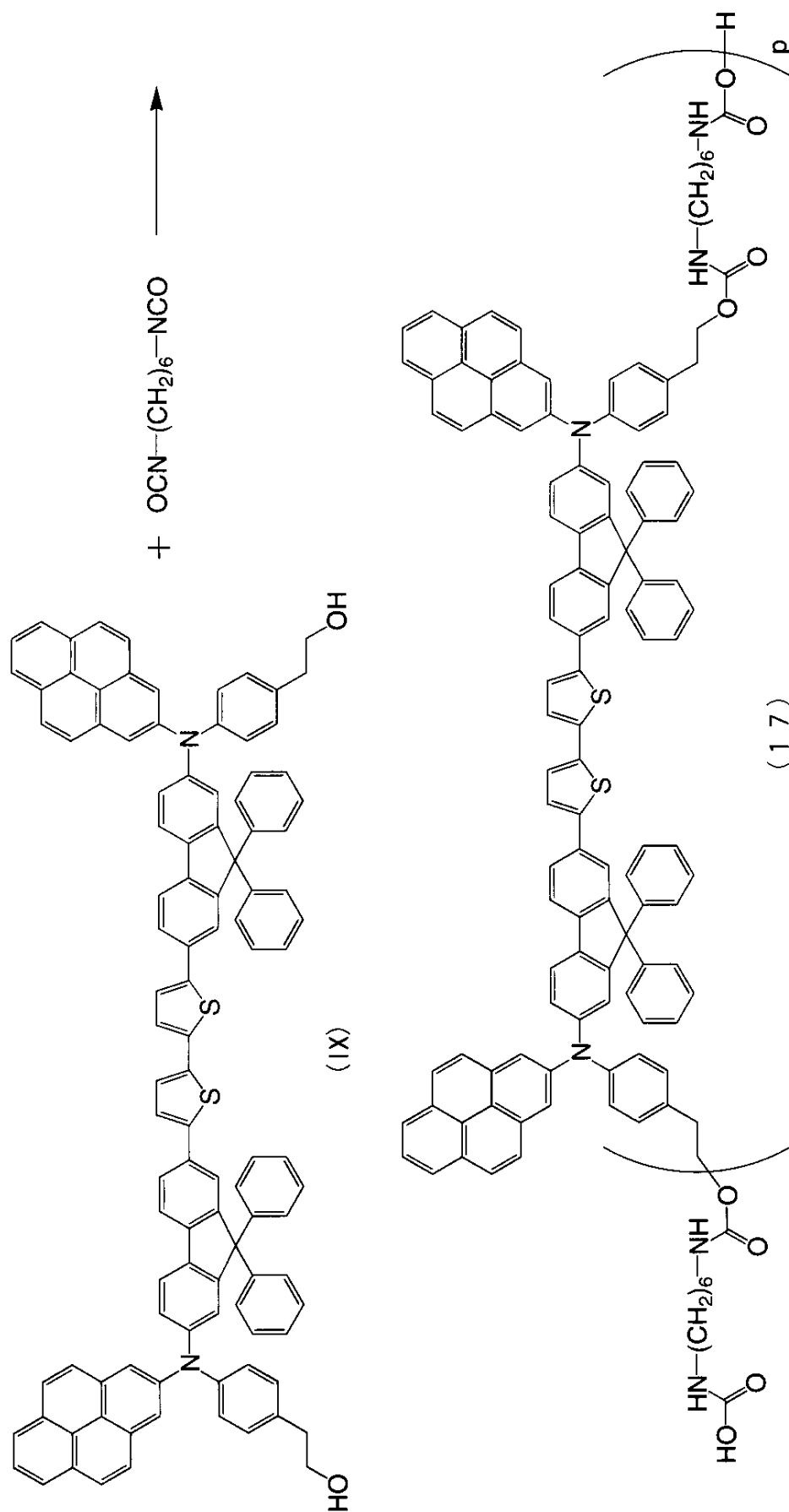
次いで、上記モノマー（IX）を用いて電荷輸送性ポリウレタンを合成した。

2.0 L 四つ口フラスコに上記モノマー（IX）（0.020 mol）、オルトジクロロベンゼン 500 ml を入れ、十分に窒素置換した。100 ml 等圧滴下漏斗にヘキサメチレンジイソシアネート（0.020 mol）、オルトジクロロベンゼン 400 ml を入れた。かき混ぜながら攪拌して還流が始まったら、滴下漏斗内容物の半量を一度に加えて激しくかき混ぜた。更に、残りの滴下漏斗内容物は3時間にわたって滴下し、3時間還流させた。室温まで冷却後析出したポリマーをろ取した。ポリマーを100 ml のTHFに溶かし、メタノール700 ml で再沈殿させた。再沈したポリマーをろ取、60℃で真空乾燥させ電荷輸送性ポリウレタン（17）（0.015 mol）を得た。

10

【 0 1 4 9 】

【化 1 5】



10

20

30

40

50

【0150】

得られた電荷輸送性ポリウレタン(17)の分子量をGPCゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC/スチレン換算)にて測定したところ、 $M_w = (135000)$ 、 $M_n / M_w = 2.3$ であり、モノマーの分子量から求めた重合度 p は84であった。

【0151】

〔合成例3 - 電荷輸送性ポリウレタン(39)〕

まず、電荷輸送性モノマー(下記モノマー(X))を以下の方法により合成した。

はじめに、ジアリールアミンの合成を行った。

2-(4,4'-ヨードビフェニル-4-イル)エチルアルコール(0.20 mol)、4-フェニルアセトアニリド(0.20 mol)、硫酸銅(II)・5水和物(0.030 mol)、炭酸カリウム(0.30 mol)を1.0 L三口フラスコに入れオルトジクロロベンゼン400 mlに溶解させた。その後13時間還流させ反応を完結させた。150 で減圧下、オルトジクロロベンゼンを留去した後、水酸化カリウム(0.20 mol)、エチレングリコール300 mlを加え、190 で2時間反応させ、これにより脱アセチル化を完結させた。室温に冷却後、水3.0 Lで洗浄して粗生成物であるジアリールアミン(0.12 mol)を得た。次いで、トルエン/ヘキサンから再結晶してジアリールアミンDAA3(0.12 mol)を得た。

【0152】

次に、ジハロゲン体の合成を行なった。

十分に窒素置換した3.0 L反応器にテトラキス(トリフェニルホスフィンパラジウム)(0.025 mol)、THF 600 ml、9,9-ジメチル-2-ヨードフルオレン(1.0 mol)、2 M炭酸ナトリウム(1.0 L)、2,5-チオフェンジボロン酸(0.50 mol)およびTHF 100 mlを、この順に加えた。6時間還流撹拌した後、室温まで冷却し、1.0 N HCl 2.0 L、トルエン2.0 Lを加え酸洗浄を行い、水2.0 Lで中性になるまで洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去してトルエン/ヘキサンから再結晶を行い、 X_3 中間体(0.40 mol)を得た。

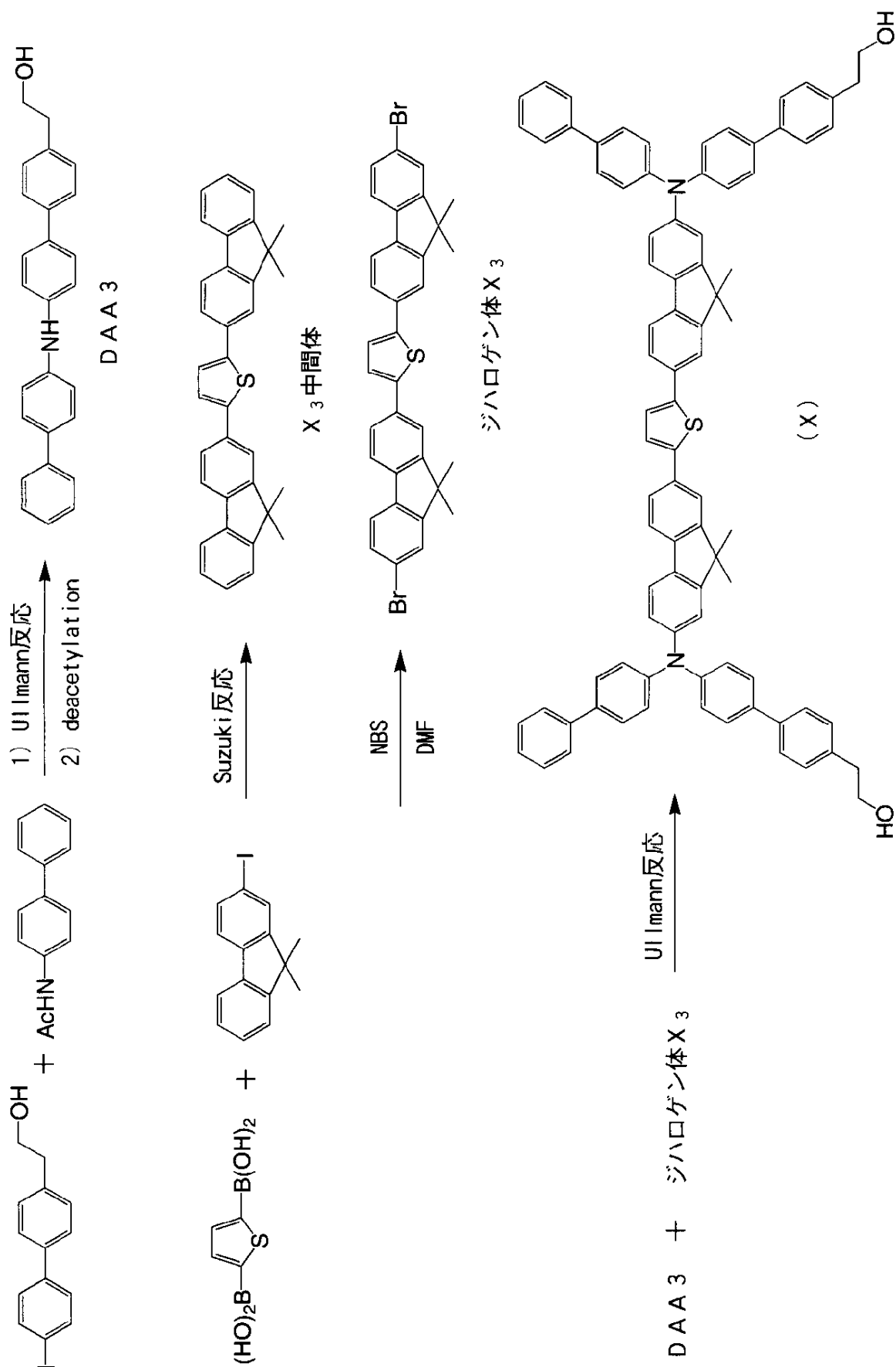
さらに、得られた X_3 中間体(0.40 mol)を十分に窒素置換した3.0 Lフラスコに入れ、DMF 1.0 Lに溶解させた。そこへ、室温条件下NBS(0.80 mol)をDMF 300 mlに溶解させた溶液を1時間かけて滴下した。その後、5.0 Lビーカー中に水3.0 Lを準備し、反応液をあけ30分磁気撹拌した。沈殿した結晶をろ取して粗生成物を得、酢酸エチル/ヘキサンの混合溶液から再結晶してジハロゲン体 X_3 (0.35 mol)を得た。

【0153】

得られたDAA3(0.12 mol)、ジハロゲン体 X_3 (0.050 mol)、硫酸銅(II)・5水和物(0.012 mol)、炭酸カリウム(0.12 mol)を1.0 L三口フラスコに入れオルトジクロロベンゼン300 mlに溶解させた。その後12時間還流させて反応を完結させた。150 で減圧下、オルトジクロロベンゼンを留去した後、トルエン500 mlに置換して(活性白土30 g)を加え、1時間還流させて原点成分を除いた。室温まで冷却後ろ過により無機物を留去した後、アセトンから再結晶を行なってモノマー(X)(0.032 mol)を得た。

【0154】

【化 1 6】



10

20

30

40

50

【 0 1 5 5 】

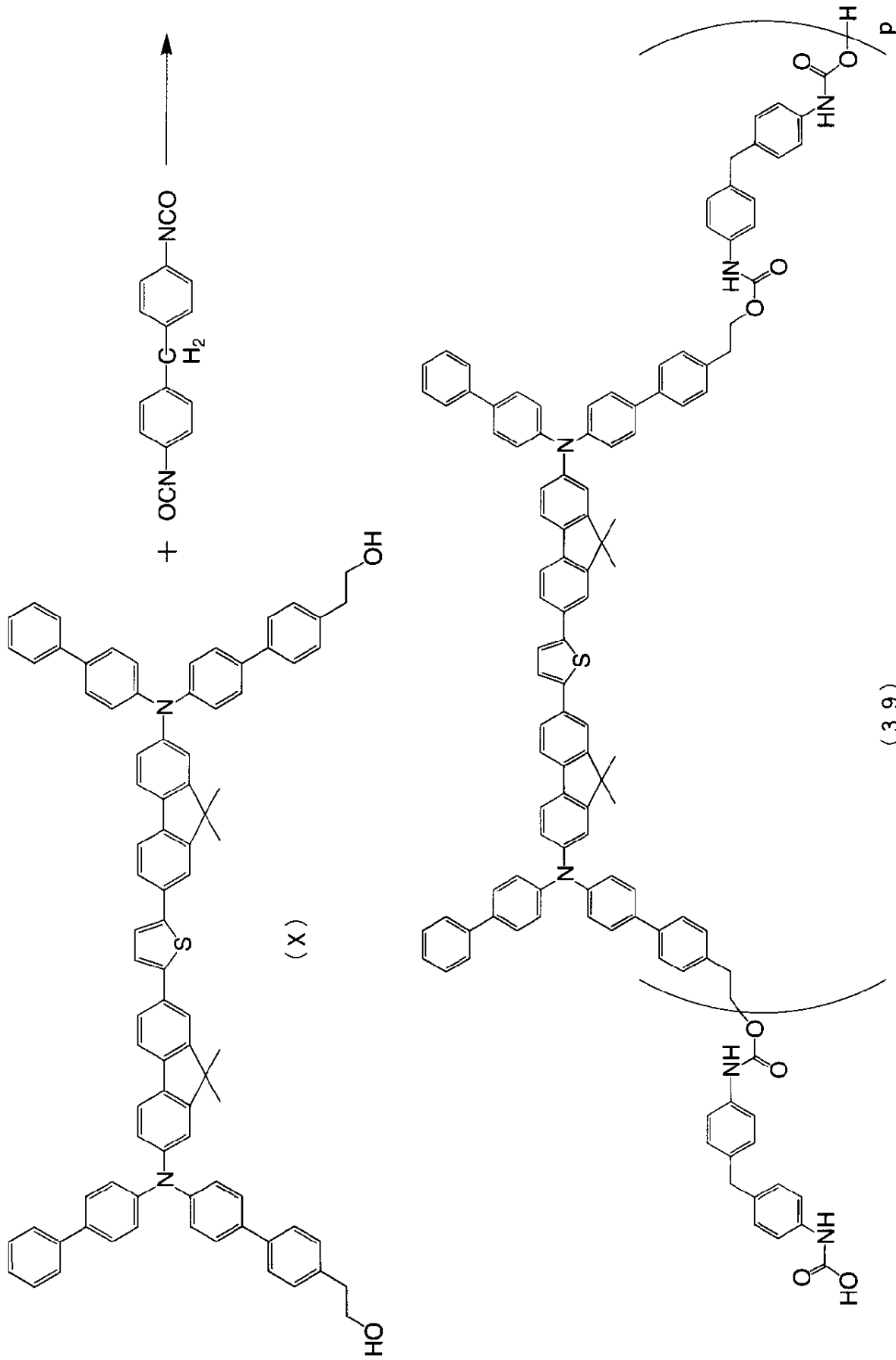
次いで、上記モノマー（X）を用いて電荷輸送性ポリウレタンを合成した。

2.0 L 四つ口フラスコに上記モノマー（X）（0.020 mol）、オルトジクロロベンゼン 500 ml を入れ、十分に窒素置換した。100 ml 等圧滴下漏斗に 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート（0.020 mol）、オルトジクロロベンゼン 300 ml を入れた。かき混ぜながら攪拌して還流が始まったら、滴下漏斗内容物の半量を一度に加えて激しくかき混ぜた。更に、残りの滴下漏斗内容物は 3 時間にわたって滴下し、1 時間還流させた。室温まで冷却後析出したポリマーをろ取した。ポリマーを 100 ml の THF に溶かし、メタノール 800 ml で再沈殿させた。再沈したポリマーをろ取、60 で真空乾燥させ電荷輸送性ポリウレタン（39）（0.016 mol）を得た。

10

【 0 1 5 6 】

【化 1 7】



10

20

30

40

50

【0157】

得られた電荷輸送性ポリウレタン(39)の分子量をGPCゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC/スチレン換算)にて測定したところ、 $M_w = (80000)$ 、 $M_n / M_w = 2.6$ であり、モノマーの分子量から求めた重合度 p は50であった。

【0158】

〔合成例4 - 電荷輸送性ポリウレタン(44)〕

まず、電荷輸送性モノマー(下記モノマー(XI))を以下の方法により合成した。

はじめに、ジアリールアミンの合成を行った。

2-(4,4'-ヨードビフェニル-4-イル)エチルアルコール(0.20 mol)、9,9-ジメチル-2-アセトアミドフルオレン(0.20 mol)、硫酸銅(II)・5水和物(0.030 mol)、炭酸カリウム(0.30 mol)を1.0 L三口フラスコに入れオルトジクロロベンゼン600 mlに溶解させた。その後10時間還流させ反応を完結させた。150 で減圧下、オルトジクロロベンゼンを留去した後、水酸化カリウム(0.20 mol)、エチレングリコール300 mlを加え、190 で2時間反応させ、これにより脱アセチル化を完結させた。室温に冷却後、水3.0 Lで洗浄して粗生成物であるジアリールアミン(0.15 mol)を得た。次いで、トルエン/ヘキサンから再結晶してジアリールアミンDAA4(0.11 mol)を得た。

10

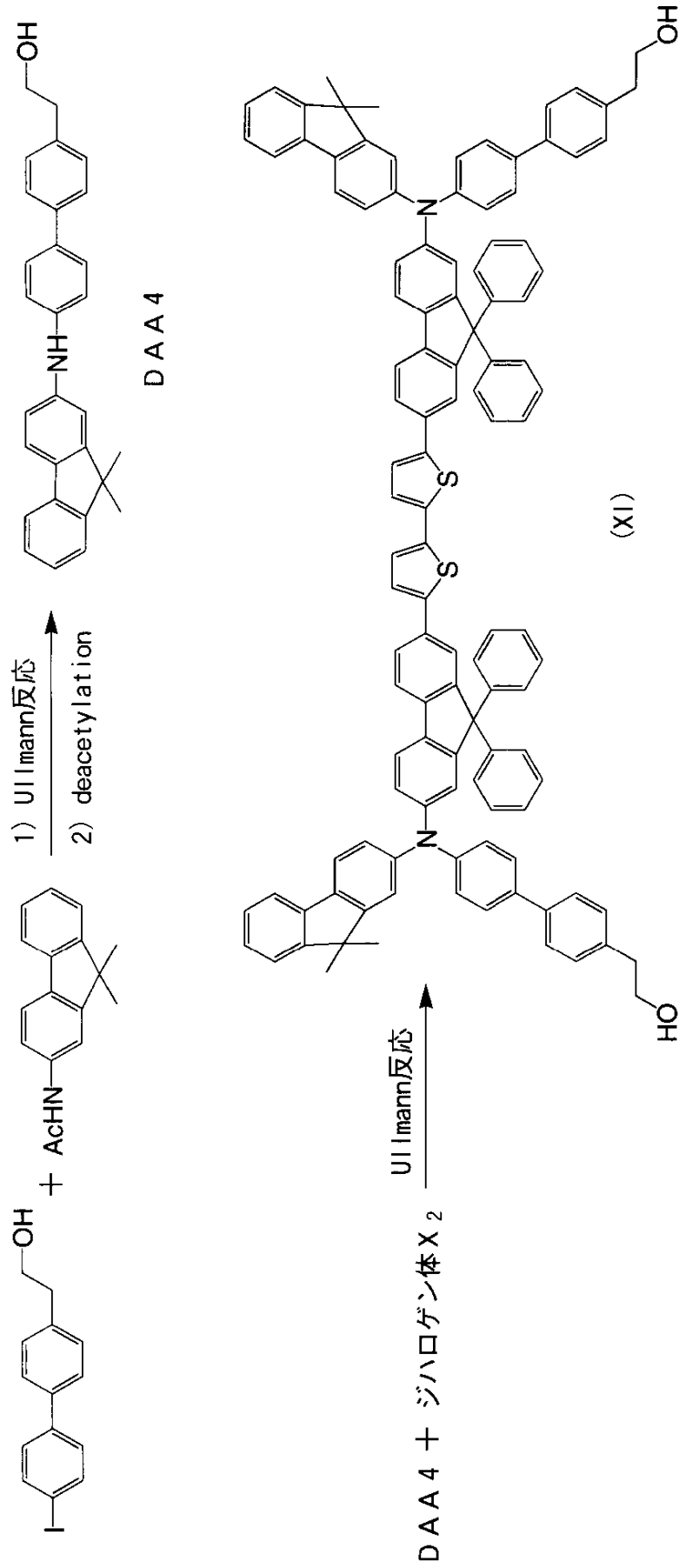
【0159】

得られたDAA4(0.11 mol)、合成例2にて調製したジハロゲン体 X_2 (0.050 mol)、硫酸銅(II)・5水和物(0.012 mol)、炭酸カリウム(0.12 mol)を1.0 L三口フラスコに入れオルトジクロロベンゼン400 mlに溶解させた。その後10時間還流させて反応を完結させた。150 で減圧下、オルトジクロロベンゼンを留去した後、トルエン700 mlに置換して(活性白土40 g)を加え、1時間還流させて原点成分を除いた。室温まで冷却後ろ過により無機物を留去し、アセトンから再結晶を行なってモノマー(XI)(0.035 mol)を得た。

20

【0160】

【化 1 8】



10

20

30

40

50

【0161】

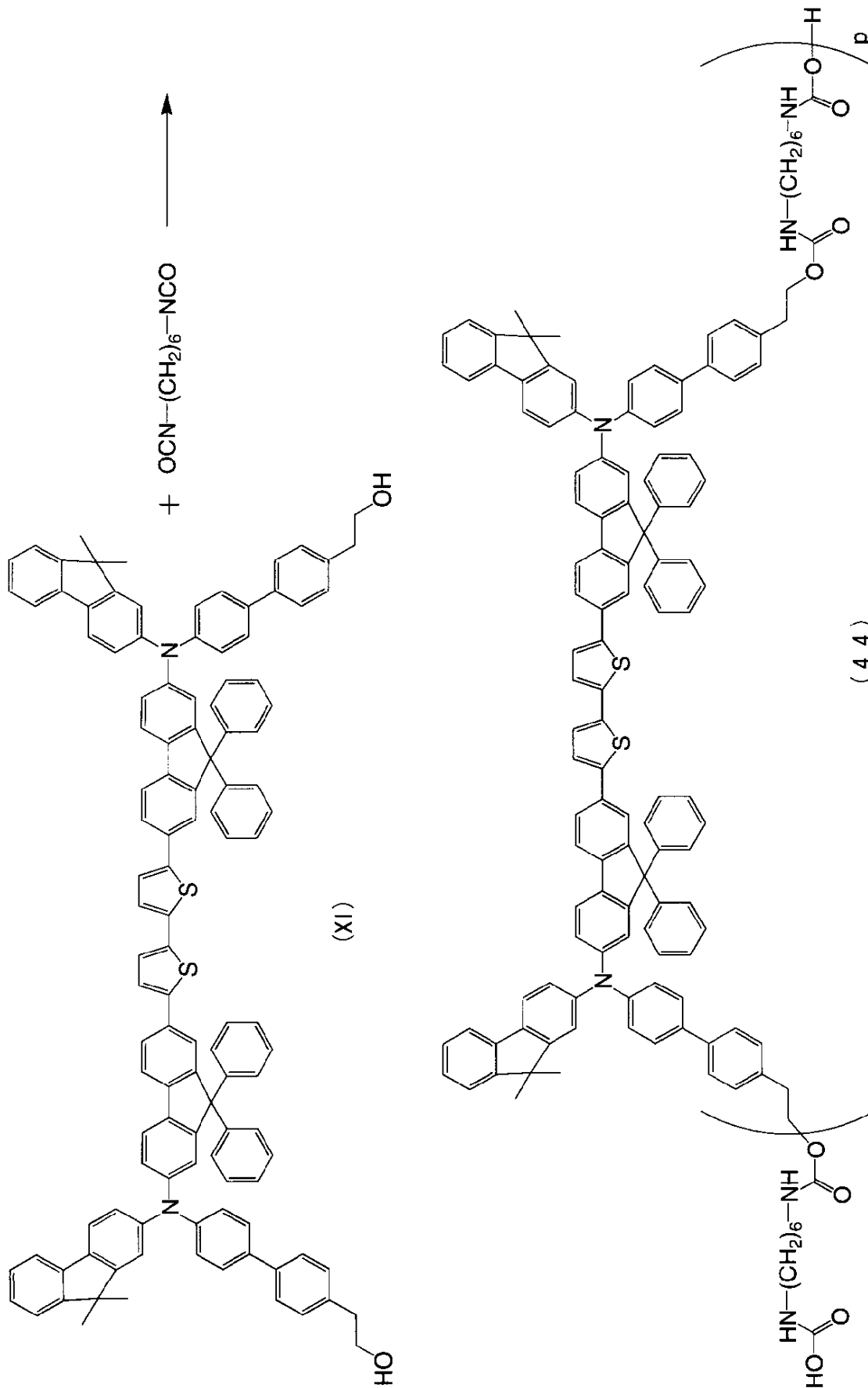
次いで、上記モノマー(XI)を用いて電荷輸送性ポリウレタンを合成した。

2.0 L 四つ口フラスコに上記モノマー(XI) (0.020 mol)、オルトジクロロベンゼン 500 ml を入れ、十分に窒素置換した。100 ml 等圧滴下漏斗にヘキサメチレンジイソシアネート (0.020 mol)、オルトジクロロベンゼン 300 ml を入れた。かき混ぜながら攪拌して還流が始まったら、滴下漏斗内容物の半量を一度に加えて激しくかき混ぜた。更に、残りの滴下漏斗内容物は3時間にわたって滴下し、5時間還流させた。室温まで冷却後析出したポリマーをろ取した。ポリマーを100 ml のTHFに溶かし、メタノール 800 ml で再沈殿させた。再沈したポリマーをろ取、60 で真空乾燥させ電荷輸送性ポリウレタン(44) (0.011 mol) を得た。

10

【0162】

【化 1 9】



10

20

30

40

50

【0163】

得られた電荷輸送性ポリウレタン(44)の分子量をGPCゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC/スチレン換算)にて測定したところ、 $M_w = (75000)$ 、 $M_n / M_w = 2.7$ であり、モノマーの分子量から求めた重合度 p は44であった。

【0164】

次に、上記方法で合成された電荷輸送性ポリウレタンを使用し、以下のようにして素子を作製した。

【0165】

(実施例1)

透明絶縁基板上に形成されたITO(三容真空社製)を短冊状のフォトマスクを用いて
10 フトリソグラフィによりパターンニングし、さらにエッチング処理することにより短冊状
のITO電極(幅2mm)を形成した。次に、このITOガラス基板を中性洗剤、超純水
、アセトン(電子工業用、関東化学製)およびイソプロパノール(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、スピンコーターで乾燥させた。前記基板に、
正孔輸送層として、前記合成例1にて得た電荷輸送性ポリウレタン(2)を5%ジクロロ
エタン溶液に調製し、 $0.1\mu\text{m}$ のPTFEフィルターで濾過した後、ディップ法により
厚さ $0.050\mu\text{m}$ の薄膜を形成した。発光材料として前記発光材料(V-1)を蒸着し
て、厚さ $0.055\mu\text{m}$ 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、
2mm幅、 $0.15\mu\text{m}$ 厚の背面電極をITO電極と交差するように形成した。形成され
20 た有機電界発光素子の有効面積は 0.04cm^2 であった。

【0166】

(実施例2)

実施例1同様にエッチング、洗浄したITOガラス基板に、正孔輸送層として、前記合
成例2にて得た電荷輸送性ポリウレタン(17)1部、ポリ(N-ビニルカルbazol)
4部、前記発光材料(V-1)0.02部を混合した10%ジクロロエタン溶液を調製し
、 $0.1\mu\text{m}$ 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I
TO電極をエッチングにより形成したガラス基板上に、スピンコーター法により膜厚約
0.15 μm の薄膜を形成した。充分乾燥させた後、LiFを $0.0008\mu\text{m}$ 、Alを
0.15 μm ずつ順次蒸着して、2mm幅、 $0.15\mu\text{m}$ 厚の背面電極をITO電極と交差
30 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 0.04cm^2 であった
。

【0167】

(実施例3)

実施例1同様にして、エッチング、洗浄したITOガラス基板に、正孔輸送層として、
前記合成例3にて得た電荷輸送性ポリウレタン(39)を用い、厚さ $0.050\mu\text{m}$ にて
形成した。発光層として前記発光材料(V-1)と前記発光材料(V-2)を用い、厚さ
0.065 μm 、電子輸送層として前記発光材料(V-9)を用い、厚さ $0.030\mu\text{m}$
で形成した。続いてLiFを $0.0008\mu\text{m}$ 、Alを $0.15\mu\text{m}$ ずつ順次蒸着して、
2mm幅、 $0.15\mu\text{m}$ 厚の背面電極をITO電極と交差するように形成した。形成され
40 た有機電界発光素子の有効面積は 0.04cm^2 であった。

【0168】

(実施例4)

実施例1同様にして、エッチング、洗浄したITOガラス基板に、正孔輸送層として、
前記合成例4にて得た電荷輸送性ポリウレタン(44)を用い、厚さ $0.050\mu\text{m}$ にて
インクジェット法により形成した。発光層として前記発光材料(V-17)($n=8$ 、 g
=350であり、Vはピチオフエンである。)と前記発光材料(V-5)を用い、厚さ
0.065 μm でスピンコーター法により形成した。充分乾燥させた後、Caを厚さ
0.08 μm 、Alを厚さ $0.15\mu\text{m}$ にて蒸着して、2mm幅、合計 $0.23\mu\text{m}$ 厚の背面電
極をITO電極と交差するように形成した。形成された有機電界発光素子の有効面積は0
50

． 0 4 c m ² であった。

【 0 1 6 9 】

(実施例 5)

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 にて用いた電荷輸送性ポリウレタン (2) の 1 . 5 % 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、インクジェット法により厚さ 0 . 0 5 μ m の薄膜を形成した。発光材料として前記発光材料 (V - 1 4) (n = 8 、 g = 6 0 0) を用い、インクジェット法により厚さ 0 . 0 5 0 μ m の発光層に形成した。充分乾燥させた後、C a を厚さ 0 . 0 8 μ m 、A l を厚さ 0 . 1 5 μ m に蒸着して、2 m m 幅、合計 0 . 2 3 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 . 0 4 c m ² であった。

10

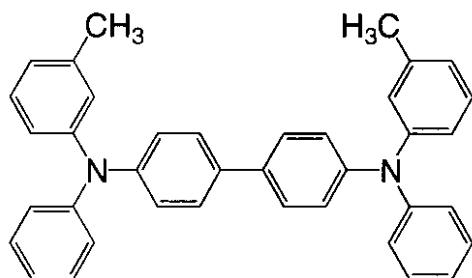
【 0 1 7 0 】

(比較例 1)

上記実施例 1 で用いた電荷輸送性ポリウレタン (2) の代わりに下記構造式 (V I I) で示される化合物を用いた他は実施例 1 と同様に素子を作製した。

【 0 1 7 1 】

【 化 2 0 】



(V I I)

20

【 0 1 7 2 】

(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 (P V K) を 2 部、発光材料として前記発光材料 (V - 1) を 0 . 1 部、電子輸送材料として前記発光材料 (V - 9) を 1 部混合し、1 0 % 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、2 m m 幅の短冊型 I T O 電極をエッチングにより形成したガラス基板上に、ディップ法により塗布して膜厚 0 . 1 5 μ m のホール輸送層を形成した。十分乾燥させた後、M g - A g 合金を共蒸着により蒸着して、2 m m 幅、 0 . 1 5 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 . 0 4 c m ² であった。

30

【 0 1 7 3 】

〔 評価 〕

以上のように作製した有機電界発光素子を、真空中 (1 3 3 . 3 × 1 0 ⁻³ P a) で I T O 電極側をプラス、M g - A g 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、発光色、および最高輝度時の駆動電流密度を評価した。それらの結果を下記表に示す。

40

また、乾燥室素中で有機電界発光素子の発光寿命の評価を行った。発光寿命の測定は、初期輝度が 1 0 0 c d / m ² 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 (h o u r) とした。この時の素子寿命も下記表に示す。

【 0 1 7 4 】

【表 3 8】

	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	621	緑	14.5	45
実施例2	608	緑	15.2	49
実施例3	517	緑	15.3	35
実施例4	544	緑	14.9	61
実施例5	601	緑	15.1	39
比較例1	458	緑	16.8	19
比較例2	496	緑	15.8	15

10

【図面の簡単な説明】

【0175】

【図1】本発明の有機電界発光素子の層構成の一例を示す模式的断面図である。

20

【図2】本発明の有機電界発光素子の層構成の一例を示す模式的断面図である。

【図3】本発明の有機電界発光素子の層構成の一例を示す模式的断面図である。

【図4】本発明の有機電界発光素子の層構成の一例を示す模式的断面図である。

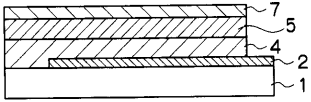
【符号の説明】

【0176】

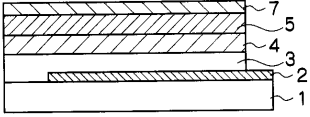
- 1 透明絶縁体基板
- 2 透明電極
- 3 正孔輸送層および / または正孔注入層
- 4 発光層
- 5 電子輸送層および / または電子注入層
- 6 電荷輸送能を持つ発光層
- 7 背面電極

30

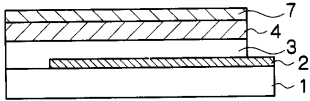
【図 1】



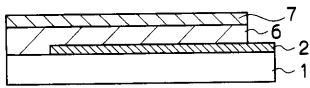
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
 C 0 8 G 18/78 Z
 C 0 9 K 11/06 6 3 5

(72) 発明者 尾崎 忠義
 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
 (72) 発明者 廣瀬 英一
 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
 (72) 発明者 奥田 大輔
 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
 (72) 発明者 米山 博人
 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
 (72) 発明者 関 三枝子
 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
 (72) 発明者 西野 洋平
 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
 (72) 発明者 阿形 岳
 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
 (72) 発明者 真下 清和
 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内
 (72) 発明者 佐藤 克洋
 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

F ターム (参考) 3K107 AA01 BB01 CC02 CC21 CC42 CC45 DD60 DD79 EE02 EE03
 EE08 GG08
 4J034 BA02 CA04 CA15 CC03 CC12 CC26 CC39 CC44 CC54 CC62
 CC69 CD01 HA01 HA07 HB05 HC03 HC12 HC22 HC23 HC45
 HC54 HC61 HC64 HC65 HC67 HC71 HC73 JA02 QB07 QB08
 QC03 RA14

【要約の続き】

【選択図】なし

专利名称(译)	有机电致发光器件及其制造方法，图像显示介质		
公开(公告)号	JP2007317966A	公开(公告)日	2007-12-06
申请号	JP2006147331	申请日	2006-05-26
[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	堀場幸治 尾崎忠義 廣瀬英一 奥田大輔 米山博人 関三枝子 西野洋平 阿形岳 真下清和 佐藤克洋		
发明人	堀場 幸治 尾崎 忠義 廣瀬 英一 奥田 大輔 米山 博人 関 三枝子 西野 洋平 阿形 岳 真下 清和 佐藤 克洋		
IPC分类号	H01L51/50 H05B33/10 C08G18/32 C08G18/78 C09K11/06		
FI分类号	H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D H05B33/10 C08G18/32.A C08G18/78.Z C09K11/06.635 C08G18/38.074 C08G18/73.050		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC02 3K107/CC21 3K107/CC42 3K107/CC45 3K107/DD60 3K107/DD79 3K107/EE02 3K107/EE03 3K107/EE08 3K107/GG08 4J034/BA02 4J034/CA04 4J034/CA15 4J034/CC03 4J034/CC12 4J034/CC26 4J034/CC39 4J034/CC44 4J034/CC54 4J034/CC62 4J034/CC69 4J034/CD01 4J034/HA01 4J034/HA07 4J034/HB05 4J034/HC03 4J034/HC12 4J034/HC22 4J034/HC23 4J034/HC45 4J034/HC54 4J034/HC61 4J034/HC64 4J034/HC65 4J034/HC67 4J034/HC71 4J034/HC73 4J034/JA02 4J034/QB07 4J034/QB08 4J034/QC03 4J034/RA14		
代理人(译)	中岛敦 福田浩		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种有机电致发光器件，该器件具有足够的亮度，优异的稳定性和耐用性，能够具有大面积并且易于制造。在一对电极之间具有有机化合物层的有机化合物，该有机化合物层包含具有由以下通式 (I-1) 和 (I-2) 表示的重复结构的电荷传输性聚氨酯：电致发光器件。[选择图]无

