

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 9 月 1 日(01.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/136847 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 73/02 (2006.01) *H01L 27/32* (2006.01)
C08L 79/02 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
G09F 9/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/055536
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 24 日(24.02.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-035607 2015 年 2 月 25 日(25.02.2015) JP
- (71) 出願人: 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 飯田 宏一郎(IIDA Koichiro); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 李 延軍(LI Yanjun); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 梅基 友和(UMEMOTO Tomokazu); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新

橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 1 0 階 Tokyo (JP).

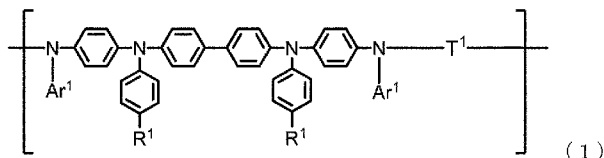
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLYMER, COMPOSITION FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT, ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT, ORGANIC EL DISPLAY DEVICE, AND ORGANIC EL ILLUMINATION

(54) 発明の名称: 重合体、有機電界発光素子用組成物、有機電界発光素子、有機 EL 表示装置及び有機 EL 照明



(57) Abstract: Provided are a polymer having high hole injection/transport ability and high durability, a composition for an organic electroluminescent element which includes the polymer, an organic electroluminescent element having high luminous efficiency which is fabricated using the composition, and a display device and illumination device which use the organic electroluminescent element. This polymer contains units represented by formula (1) as repeating units. (In formula (1), Ar¹, R¹, and T¹ are each the same as defined in the specification.)

(57) 要約: 正孔注入輸送能が高く、耐久性の高い重合体及び該重合体を含む有機電界発光素子用組成物、該組成物を用いて作製した、発光効率の高い有機電界発光素子、並びに、該有機電界発光素子を用いた表示装置及び照明装置を提供する。本発明の重合体は、式(1)で表される単位を、繰り返し単位として含有する。(式中、Ar¹、R¹、T¹はそれぞれ、明細書に記載された定義と同様である。)

WO 2016/136847 A1

明 細 書

発明の名称：

重合体、有機電界発光素子用組成物、有機電界発光素子、有機ＥＬ表示装置及び有機ＥＬ照明

技術分野

[0001] 本発明は重合体に関し、さらに詳しくは、有機電界発光素子の電荷輸送性材料として有用な重合体、該重合体を含有する有機電界発光素子用組成物、該組成物を用いて形成された層を含む有機電界発光素子、並びに、該有機電界発光素子を有する有機ＥＬ（Electro Luminescence）表示装置及び有機ＥＬ照明に関する。

背景技術

[0002] 有機電界発光素子における有機層の形成方法としては、真空蒸着法と湿式成膜法が挙げられる。真空蒸着法は積層化が容易であるため、陽極及び／又は陰極からの電荷注入の改善、励起子の発光層封じ込めが容易であるという利点を有する。一方で、湿式成膜法は真空プロセスが要らず、大面積化が容易で、様々な機能をもった複数の材料を混合した塗布液を用いることにより、容易に、様々な機能をもった複数の材料を含有する層を形成できる等の利点がある。

[0003] しかしながら、湿式成膜法は積層化が困難であるため、真空蒸着法による素子に比べて駆動安定性に劣り、一部を除いて実用レベルに至っていないのが現状である。

[0004] そこで、湿式成膜法による積層化を行うために、架橋性基を有する電荷輸送性ポリマーが所望され、またその開発が行われている。例えば、特許文献１～３には、特定の繰り返し単位を有する重合体を含有し、湿式成膜法によって、積層化された有機電界発光素子が開示されている。また、正孔輸送性に優れる有機電界発光素子を形成するために、例えば、特許文献４～６には、電荷輸送材料として用いるアリールアミンポリマー及びこれを用いた素子

が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：日本国特開2010-155985号公報
特許文献2：日本国特開2013-045986号公報
特許文献3：日本国特開2013-170228号公報
特許文献4：日本国特開2012-102286号公報
特許文献5：日本国特表2007-518842号公報
特許文献6：国際公開第2013/114976号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

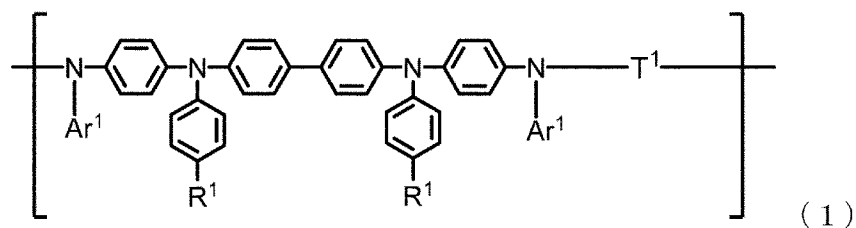
- [0006] しかしながら、特許文献1～3に記載のこれらの素子は駆動電圧が高く、駆動寿命が短いという問題点があった。そのため、電荷輸送性材料の電荷注入輸送能や耐久性の向上が求められていた。
- [0007] そこで、本発明は、正孔注入輸送能が高く、耐久性の高い新規な重合体及び該重合体を含む有機電界発光素子用組成物を提供することを課題とする。また本発明は、輝度が高く、駆動寿命が長い有機電界発光素子を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは、鋭意検討した結果、特定の繰返し単位を有する重合体がかチオンラジカルを発生させやすく、該かチオンラジカルの輸送を効率的に行うことで、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0009] 即ち、本発明の要旨は、次の[1]～[12]のとおりである。
- [1] 下記式(1)で表される単位を、繰返し単位として含有する重合体。

[0010]

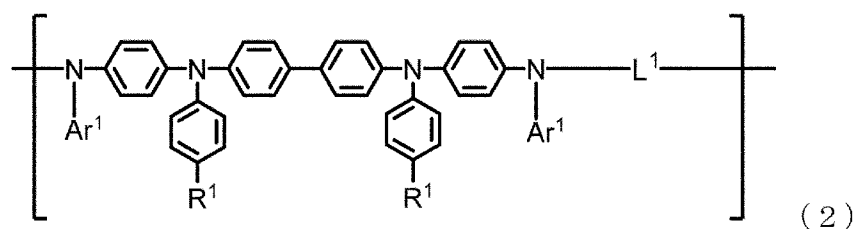
[化1]



[0011] (式(1)中、 Ar^1 は、各々独立して、置換基を有していてもよい、3環以上が縮環した、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。 R^1 は、各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 T^1 は、架橋性基を置換基として有する芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。)

[2] さらに、下記式(2)で表される単位を、繰り返し単位として含有する、前記[1]に記載の重合体。

[0012] [化2]



[0013] (式(2)中、 Ar^1 は、各々独立して、置換基を有していてもよい、3環以上が縮環した、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。 R^1 は、各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 L^1 は、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。)

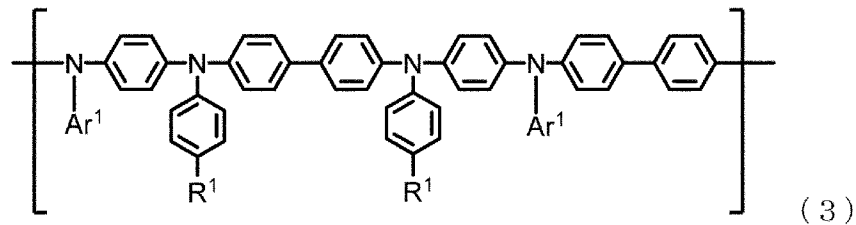
[3] 重合体中に、前記式(1)で表される単位及び前記式(2)で表される単位を、合計で、全単量体単位100モル%に対して50モル%以上有する、前記[2]に記載の重合体。

[4] 前記 Ar^1 が、置換基を有していてもよい2-フルオレニル基である、前記[1]～[3]のいずれか一つに記載の重合体。

[5] 前記 L^1 が、4,4'-ビフェニレンである、すなわち、下記式(3)

で表される単位を繰り返し単位として含有する、前記〔2〕～〔4〕のいずれか一つに記載の重合体。

[0014] [化3]



[0015] (式(3)中、Ar¹は、各々独立して、置換基を有していてもよい、3環以上が縮環した、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。R¹は、各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。)

[6] 重量平均分子量(M_w)が20,000以上であり、分散度(M_w/M_n)が2.5以下である、前記〔1〕～〔5〕のいずれか一つに記載の重合体。

[7] 前記〔1〕～〔6〕のいずれか一つに記載の重合体を含有する有機電界発光素子用組成物。

[0016] [8] 基板上に、陽極、陰極及び該陽極と該陰極の間に有機層を有する有機電界発光素子であって、該有機層が、前記〔7〕に記載の有機電界発光素子用組成物を用いて、湿式成膜法で形成された層を含む有機電界発光素子。

[9] 前記湿式成膜法で形成された層が、正孔注入層及び正孔輸送層のうちの少なくとも一つである、前記〔8〕に記載の有機電界発光素子。

[10] 陽極と陰極の間に正孔注入層、正孔輸送層及び発光層を含み、前記正孔注入層、正孔輸送層及び発光層は、全て湿式成膜法により形成されたものである、前記〔8〕又は〔9〕に記載の有機電界発光素子。

[11] 前記〔8〕～〔10〕のいずれか一つに記載の有機電界発光素子を有する有機EL表示装置。

[12] 前記〔8〕～〔10〕のいずれか一つに記載の有機電界発光素子を有する有機EL照明。

発明の効果

[0017] 本発明の重合体の主鎖に含まれるN，N－ビス（4－アルキルフェニル）ベンジジン構造は、電子供与基であるアルキル基をp－位に有するフェニル基がベンジジンのN原子に置換しているため、カチオンラジカルになりやすく、陽極からの正孔注入に優れる。

また、上記のN，N－ビス（4－アルキルフェニル）ベンジジン構造からフェニレン基を介して存在しているN原子には、3環以上が縮環した、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が置換している。3環以上の縮合環には軌道が非局在化しやすく、重合体鎖間の正孔輸送に優れる。

さらに、本発明の重合体は架橋性基を含むため、塗布後に架橋することで不溶とすることができる。

[0018] 本発明の重合体を含有する有機電界発光素子用組成物を用いて湿式成膜することにより得られる層は、クラック等が生じることがなく、平坦である。本発明における有機電界発光素子によれば、輝度が高く、駆動寿命が長い。

[0019] また、本発明の重合体は、電気化学的安定性に優れる為、該重合体を用いて形成された層を含む素子は、フラットパネル・ディスプレイ（例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ）、車載表示素子、携帯電話表示や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]図1は、本発明の有機電界発光素子の構造例を示す断面の模式図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、本発明はその要旨を超えない限り、これらの内容に特定されない。

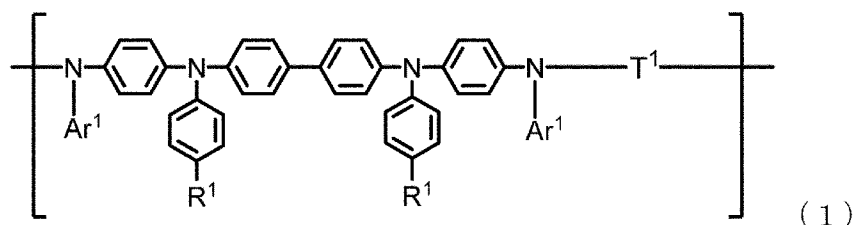
尚、本明細書において、質量で表される全ての百分率や部は、重量で表さ

れる百分率や部と同様である。

[0022] <重合体>

本発明の重合体は、下記式（１）で表される繰り返し単位を有するものであり、すなわち、下記式（１）で表される単位を、繰り返し単位として含有するものである。

[0023] [化4]



[0024] （式（１）中、 $A r^1$ は、各々独立して、置換基を有していてもよい、３環以上が縮環した、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。 R^1 は、各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 T^1 は、架橋性基を置換基として有する芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。）

[0025] [繰り返し単位の置換基]

上記式（１）で表される単位中の $A r^1$ において、芳香族炭化水素基としては、例えば、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、アセナフテン環、フルオランテン環、フルオレン環、インデノフルオレン環等の、５又は６員環の３環以上が縮環した基が挙げられる。

[0026] 芳香族複素環基としては、例えば、カルバゾール環、インデノカルバゾール環、インドロカルバゾール環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環等の、５又は６員環の３環以上が縮環した基が挙げられる。

[0027] $A r^1$ は、電荷輸送性が優れる点、耐久性に優れる点から、芳香族炭化水素基が好ましく、中でもフルオレン環の１価の基、すなわち、フェニル基、フルオレニル基がより好ましく、フルオレニル基が更により好ましく、２－フルオレニル基が特に好ましい。また、式（１）で表される単位中の $A r^1$ は、

同一でも異なっているもよいが、同一であることが好ましい。

[0028] 上記式(1)で表される単位中の R^1 において、アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、シクロヘキシル基、ドデシル基等の、炭素数が通常1以上であり、通常24以下である、直鎖、分岐、又は環状のアルキル基が挙げられる。

[0029] 中でも、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基等の、炭素数が1以上、6以下である直鎖、分岐、又は環状のアルキル基が好ましく、炭素数が1以上、4以下の直鎖または分岐のアルキル基が更に好ましい。また、式(1)で表される単位中の R^1 は、同一でも異なっているもよいが、同一であることが好ましい。

[0030] Ar^1 における芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基、並びに R^1 におけるアルキル基が有してもよい置換基としては、本重合体の特性を著しく低減させないものであれば、特に制限はないが、例えば、下記置換基群Zから選ばれる基が挙げられ、アルキル基、アルコキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

[0031] [置換基群Z]

例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、ドデシル基等の、炭素数が通常1以上であり、通常24以下、好ましくは12以下である、直鎖、分岐又は環状のアルキル基；

例えばビニル基等の、炭素数が通常2以上であり、通常24以下、好ましくは12以下であるアルケニル基；

例えばエチニル基等の、炭素数が通常2以上であり、通常24以下、好ま

しくは12以下であるアルキニル基；

例えばメトキシ基、エトキシ基等の、炭素数が通常1以上であり、通常24以下、好ましくは12以下であるアルコキシ基；

例えばフェノキシ基、ナフトキシ基、ピリジルオキシ基等の、炭素数が通常4以上、好ましくは5以上であり、通常36以下、好ましくは24以下であるアリールオキシ基；

例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の、炭素数が通常2以上であり、通常24以下、好ましくは12以下であるアルコキシカルボニル基；

例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の、炭素数が通常2以上であり、通常24以下、好ましくは12以下であるジアルキルアミノ基；

例えばジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、N-カルバゾリル基等の、炭素数が通常10以上、好ましくは12以上であり、通常36以下、好ましくは24以下のジアリールアミノ基；

例えばフェニルメチルアミノ基等の、炭素数が通常7以上であり、通常36以下、好ましくは24以下であるアリールアルキルアミノ基；

例えばアセチル基、ベンゾイル基等の、炭素数が通常2以上であり、通常24以下、好ましくは12以下であるアシル基；

例えばフッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；

例えばトリフルオロメチル基等の、炭素数が通常1以上であり、通常12以下、好ましくは6以下のハロアルキル基；

例えばメチルチオ基、エチルチオ基等の、炭素数が通常1以上であり、通常24以下、好ましくは12以下のアルキルチオ基；

例えばフェニルチオ基、ナフチルチオ基、ピリジルチオ基等の、炭素数が通常4以上、好ましくは5以上であり、通常36以下、好ましくは24以下であるアリールチオ基；

例えばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基等の、炭素数が通常2以上、好ましくは3以上であり、通常36以下、好ましくは24以下である

シリル基；

例えばトリメチルシロキシ基、トリフェニルシロキシ基等の、炭素数が通常2以上、好ましくは3以上であり、通常36以下、好ましくは24以下であるシロキシ基；

シアノ基；

例えばフェニル基、ナフチル基等の、炭素数が通常6以上であり、通常36以下、好ましくは24以下である芳香族炭化水素基；

例えばチエニル基、ピリジル基等の、炭素数が通常3以上、好ましくは4以上であり、通常36以下、好ましくは24以下である芳香族複素環基。

[0032] また、上記各置換基はさらに置換基を有していてもよく、それら置換基の例としては、上記置換基（置換基群Z）と同じのものが挙げられる。

[0033] 上記式（1）で表される単位中のT¹において、芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基は、複数個、結合したものでよい。

[0034] 芳香族炭化水素基としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、アセナフテン環、フルオランテン環、フルオレン環などの、6員環の単環又は2～5縮合環の2価の基が挙げられる。

[0035] 芳香族複素環基としては、例えば、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環などの、5又は6員環の単環又は2～4縮合環の2価の基が挙げら

れる。

[0036] 芳香族炭化水素基、芳香族複素環基が有してもよい置換基としては、特に制限はないが、例えば、前記置換基群Zから選ばれる基が挙げられ、アルキル基、アルコキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

[0037] T¹が前記芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基が複数個、結合した基である場合、電荷輸送性が優れる点、耐久性に優れる点から、それらの基が2～6個連結されていることが好ましい。連結される芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基は、1種であっても、複数種であってもよい。

[0038] また、T¹が前記芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基が複数個、結合した基である場合、連結基を介して結合していてもよい。この場合、連結基としては、—C R¹ R²—、—O—、—C O—、—N R³—、及び—S—からなる群より選ばれる基、及びそれらを2～10連結した基が好ましい。また、2以上連結される場合、連結基は1種であっても、複数種であってもよい。ここでR¹～R³は、各々独立して、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。連結基としては、—C R¹ R²—、及び、2～6の—C R¹ R²—を連結した基がより好ましく、—C R¹ R²—が特に好ましい。

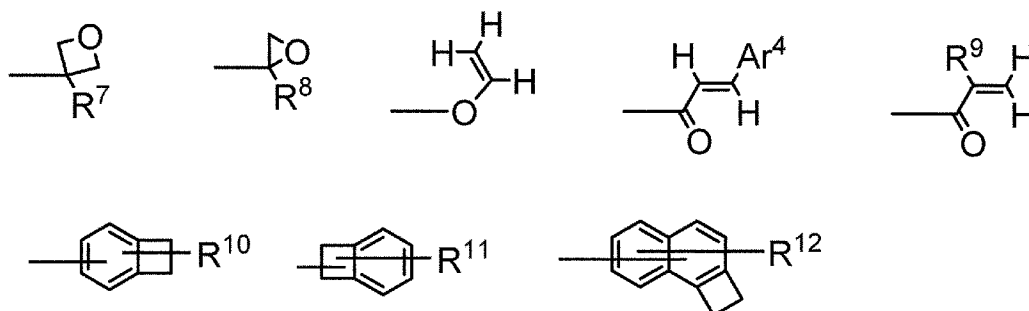
[0039] [架橋性基について]

T¹は、架橋性基を置換基として有する。架橋性基を含むことで、熱及び／又は活性エネルギー線の照射により起こる反応（難溶化反応）の前後で、有機溶媒に対する溶解性に大きな差を生じさせることができる。

架橋性基とは、熱及び／又は活性エネルギー線の照射により、該架橋性基の近傍に位置する他の分子を構成している基と反応して、新規な化学結合を生成する基のことをいう。この場合、反応する基は架橋性基と同一の基でも異なった基でもよい。架橋性基としては、例えば、以下の架橋性基群Tに示す基が挙げられる。

[0040] <架橋性基群 T>

[0041] [化5]



[0042] (上記式中、 $R^7 \sim R^9$ は、水素原子又はアルキル基を表す。 $R^{10} \sim R^{12}$ は、水素原子、アルキル基又はアルコキシ基を表す。 Ar^4 は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。)

[0043] $R^7 \sim R^{12}$ のアルキル基としては、通常、炭素数が6以下である直鎖又は分岐の鎖状アルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、2-プロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基等である。より好ましくはメチル基又はエチル基である。 $R^7 \sim R^{12}$ のアルキル基の炭素数が6以下であれば、架橋反応を立体的に阻害することもなく、膜の不溶化が起こりやすい傾向にある。

[0044] $R^{10} \sim R^{12}$ のアルコキシ基としては、通常、炭素数が6以下である直鎖又は分岐の鎖状アルコキシ基が好ましく、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、2-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基等である。より好ましくはメトキシ基、エトキシ基である。 $R^{10} \sim R^{12}$ のアルコキシ基の炭素数が6以下であれば、架橋反応を立体的に阻害することもなく、膜の不溶化が起こりやすい傾向にある。

[0045] また、 Ar^4 の置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基としては、例えば、1個の遊離原子価を有する、ベンゼン環、ナフタレン環などの6員環の単環又は2～5縮合環が挙げられる。特に1個の遊離原子価を有するベンゼン環が好ましい。また、 Ar^4 は、これらの置換基を有していてもよい芳香族

炭化水素基を2以上結合させた基であってもよい。このような基としては、ビフェニレン基、ターフェニレン基などが挙げられ、4, 4'-ビフェニレン基が好ましい。

これらのうち、エポキシ基、オキセタン基などの環状エーテル基、ビニルエーテル基などのカチオン重合によって架橋反応する基が、反応性が高く、架橋による不溶化が容易な点で好ましい。中でも、カチオン重合の速度を制御しやすい点でオキセタン基がより好ましく、カチオン重合の際に素子の劣化をまねくおそれのあるヒドロキシル基が生成しにくい点でビニルエーテル基が好ましい。

[0046] また、シンナモイル基などアリールビニルカルボニル基、1価の遊離原子価を有するベンゾシクロブテン環などの環化付加反応する基が、素子の電気化学的安定性をさらに向上させる点で好ましい。

[0047] また、架橋性基の中でも、架橋後の構造が特に安定な点で、1価の遊離原子価を有するベンゾシクロブテン環が特に好ましい。

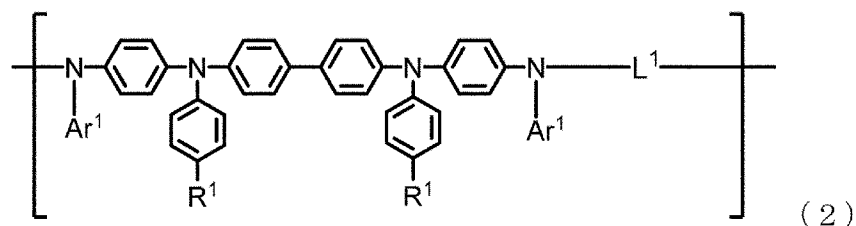
[0048] Ar^4 の置換基を有していてもよい芳香族複素環基としては、例えば、チエニル基、ピリジル基等の、炭素数が通常3以上、好ましくは4以上であり、通常36以下、好ましくは24以下である芳香族複素環基が挙げられる。特に、チエニル基、ピリジル基が好ましい。

[0049] [別の繰り返し単位]

本発明の重合体は、さらに、下記式(2)で表される繰り返し単位、すなわち、下記式(2)で表される単位を繰り返し単位として含有することが、重合体における、N, N-ビス(4-アルキルフェニル)ベンジジン構造、及び、3環以上が縮環した芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が置換したN原子の割合を高めることができ、正孔注入及び正孔輸送が高められるため好ましい。

[0050]

[化6]



[0051] (式(2)中、 Ar^1 は、各々独立して、置換基を有していてもよい、3環以上が縮環した、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。 R^1 は、各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 L^1 は、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。)

[0052] また、式(1)の単位と式(2)の単位との割合を調整することにより、後述する、重合体が有する架橋性基の数を調整することができる。

[0053] 上記式(2)で表される単位中の L^1 において、芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基は、複数個、結合したものでもよい。

[0054] 芳香族炭化水素基としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、アセナフテン環、フルオランテン環、フルオレン環などの、6員環の単環又は2～5縮合環の2価の基が挙げられる。

[0055] 芳香族複素環基としては、例えば、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、ア

ズレン環などの、5又は6員環の単環又は2～4縮合環の2価の基が挙げられる。

[0056] 芳香族炭化水素基、芳香族複素環基が有してもよい置換基としては、特に制限はないが、例えば、前記置換基群Zから選ばれる基が挙げられ、アルキル基、アルコキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

[0057] L^1 が前記芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基が複数個、結合した基である場合、電荷輸送性が優れる点、耐久性に優れる点から、それらの基が2～6個連結されていることが好ましい。連結される芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基は、1種であっても、複数種であってもよい。

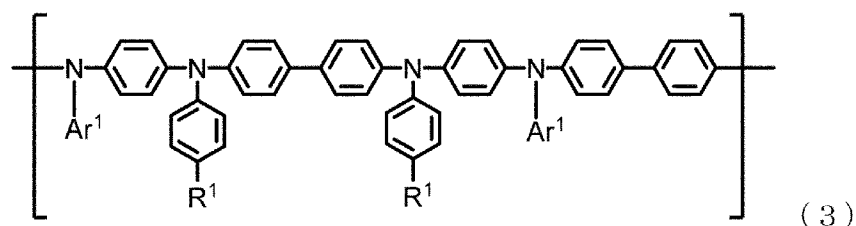
[0058] また、 L^1 が前記芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基が複数個、結合した基である場合、連結基を介して結合していてもよい。この場合、連結基としては、 $-CR^1R^2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR^3-$ 、及び $-S-$ からなる群より選ばれる基、及びそれらを2～10連結した基が好ましい。また、2以上連結される場合、連結基は1種であっても、複数種であってもよい。ここで $R^1 \sim R^3$ は、各々独立して、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。連結基としては、 $-CR^1R^2-$ 、及び、2～6の $-CR^1R^2-$ が連結した基がより好ましく、 $-CR^1R^2-$ が特に好ましい。

[0059] L^1 は、1,4-フェニレン、4,4'-ビフェニレン、4,4''-p-テルフェニレンのいずれかであることが、正孔注入輸送性に優れる点で好ましい。

[0060] 特に、 L^1 が4,4'-ビフェニレンである、すなわち、下記式(3)で表される単位を繰り返し単位として含有することが好ましい。

[0061]

[化7]



[0062] (式(3)中、 Ar^1 は、各々独立して、置換基を有していてもよい、3環以上が縮環した、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。 R^1 は、各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。)

[0063] [繰返し単位の割合]

本発明の重合体は、正孔注入及び正孔輸送が高められることから、全単量体の単位100モル%に対して、前記式(1)及び前記式(2)で表される単位が、合計で、50モル%以上であることが好ましく、80モル%以上であることがさらに好ましく、100モル%である(すなわち、前記式(1)及び前記式(2)で表される単位以外を含まない)ことが最も好ましい。

[0064] [架橋性基の数]

本発明の重合体が有する架橋性基は、架橋することにより十分に不溶化し、その上に湿式成膜法で他の層を形成しやすくなる点では、多い方が好ましい。一方で、形成された層にクラックが生じ難く、未反応架橋性基が残りにくく、有機電界発光素子が長寿命になりやすい点では、架橋性基は少ないことが好ましい。

[0065] 本発明の重合体における、1つのポリマー鎖の中に存在する架橋性基は、好ましくは通常平均1以上、より好ましくは平均2以上であり、また通常好ましくは200以下、より好ましくは100以下である。

[0066] また、本発明の重合体が有する架橋性基の数は、重合体の分子量1000あたりの数で表すことができる。

[0067] 本発明の重合体が有する架橋性基の数を、重合体の分子量1000あたりの数で表した場合、分子量1000あたり、通常3.0個以下、好ましくは

2. 0個以下、さらに好ましくは1. 0個以下であり、また通常0. 01個以上、好ましくは0. 05個以上である。

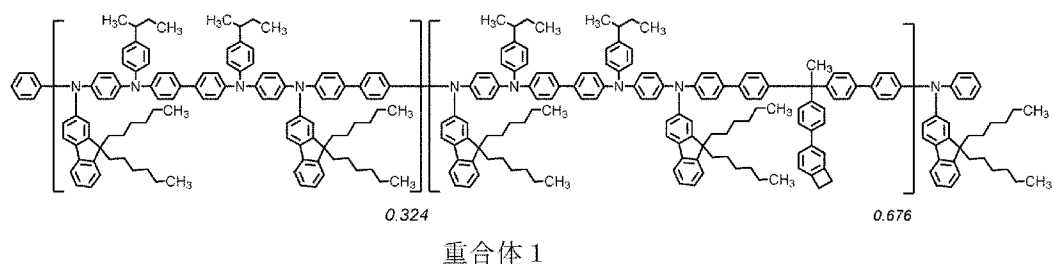
架橋性基の数が上記範囲内であると、クラック等が起き難く、平坦な膜が得られ易い。また、架橋密度が適度であるため、架橋反応後の層内に残る未反応の架橋性基が少なく、得られる素子の寿命に影響し難い。

さらに、架橋反応後の、有機溶媒に対する難溶性が十分であるため、湿式成膜法での多層積層構造が形成し易い。

[0068] ここで、重合体の分子量1000あたりの架橋性基の数は、重合体からその末端基を除いて、合成時の仕込みモノマーのモル比と、構造式から算出することができる。

例えば、後述の実施例1で合成した重合体1の場合で説明すると、重合体1において、末端基を除いた繰り返し単位の分子量は平均1688. 46であり、また架橋性基は、1繰り返し単位当たり平均0. 676個である。これを単純比例により計算すると、分子量1000あたりの架橋性基の数は、0. 40個と算出される。

[0069] [化8]



[0070] [重合体の分子量]

本発明の重合体の重量平均分子量は、通常3, 000, 000以下、好ましくは1, 000, 000以下、より好ましくは500, 000以下、さらに好ましくは200, 000以下であり、また通常2, 500以上、好ましくは5, 000以上、より好ましくは20, 000以上、さらに好ましくは30, 000以上である。

重合体の重量平均分子量が上記上限値を超えると、溶媒に対する溶解性が

低下するため、成膜性が損なわれるおそれがある。また、重合体の重量平均分子量が上記下限値を下回ると、重合体のガラス転移温度、融点及び気化温度が低下するため、耐熱性が低下する場合がある。

[0071] また、本発明の重合体における数平均分子量 (M_n) は、通常 2, 500, 000 以下、好ましくは 750, 000 以下、より好ましくは 400, 000 以下であり、また通常 2, 000 以上、好ましくは 4, 000 以上、より好ましくは 8, 000 以上、さらに好ましくは 20, 000 以上である。

[0072] さらに、本発明の重合体における分散度 (M_w/M_n) は、好ましくは 3.5 以下であり、より好ましくは 2.5 以下、さらに好ましくは 2.0 以下である。尚、分散度は値が小さい程よいため、下限値は理想的には 1 である。該重合体の分散度が、上記上限値以下であると、精製が容易で、また溶媒に対する溶解性や電荷輸送能が良好である。

[0073] 通常、重合体の重量平均分子量は SEC (サイズ排除クロマトグラフィー) 測定により決定される。SEC 測定では高分子量成分ほど溶出時間が短く、低分子量成分ほど溶出時間が長くなるが、分子量既知のポリスチレン (標準試料) の溶出時間から算出した校正曲線を用いて、サンプルの溶出時間を分子量に換算することによって、重量平均分子量が算出される。

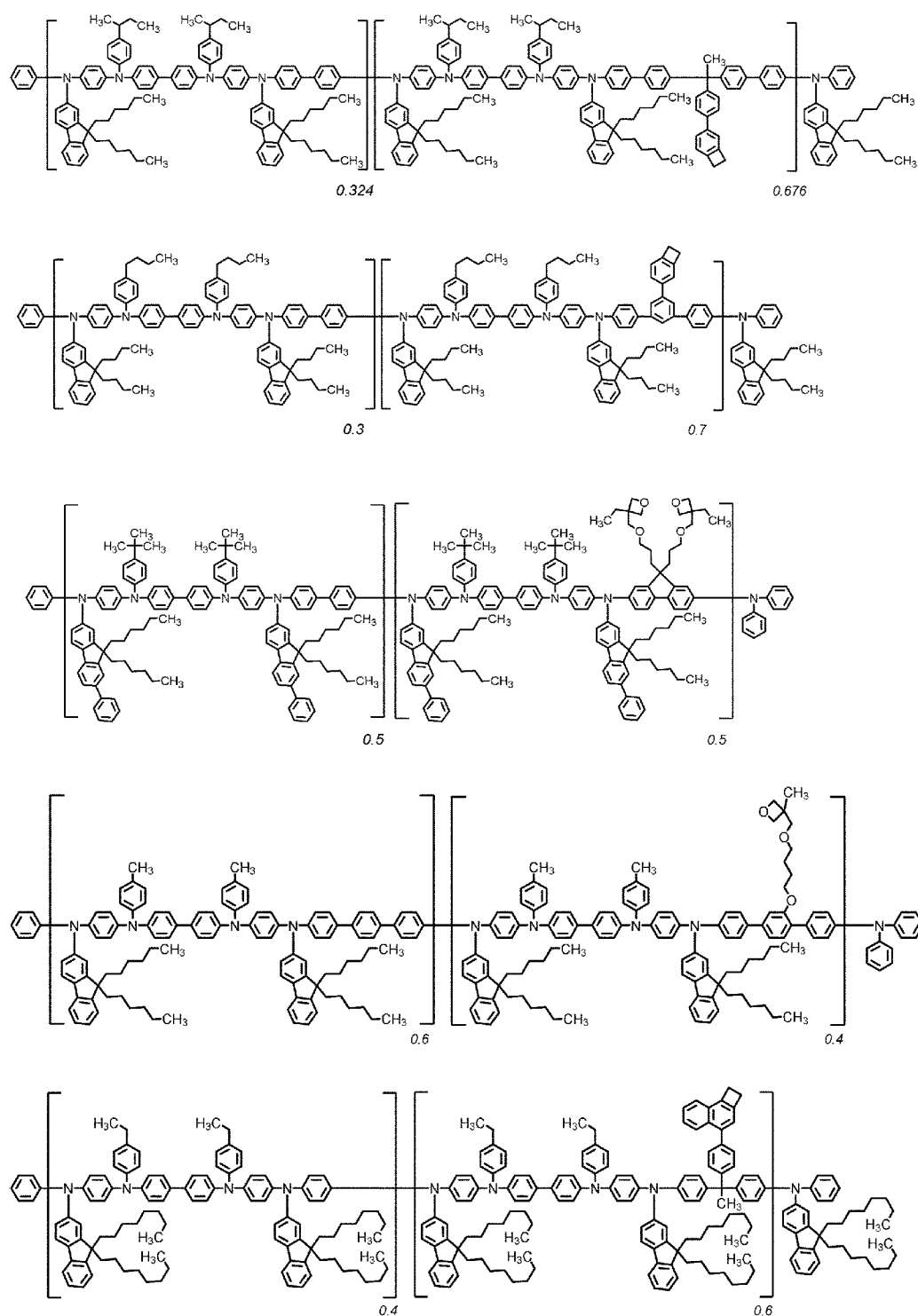
[0074] [具体例]

本発明の重合体の具体例を以下に示すが、本発明の重合体はこれらに限定されるものではない。なお、化学式中の数字は繰返し単位のモル比を表す。

これらの重合体は、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、又はグラフト共重合体等のいずれでもよく、単量体の配列順序には限定されない。

[0075]

[化9]



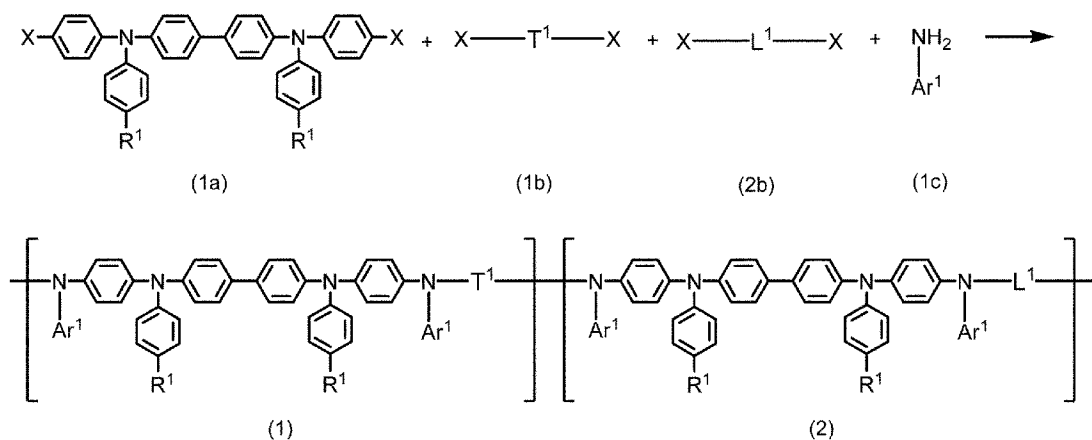
[0076] [重合体の製造方法]

本発明の重合体の製造方法は特には制限されず、本発明の重合体を得られ

る限り任意である。例えば、Suzuki反応による重合方法、Grignard反応による重合方法、Yamamoto反応による重合方法、Ullmann反応による重合方法、Buchwald-Hartwig反応による重合方法等などによって製造できる。

Ullmann反応による重合方法及びBuchwald-Hartwig反応による重合方法の場合、例えば、式(1a)及び式(1b)、式(2b)で表されるジハロゲン化アリール(XはI、Br、Cl、F等のハロゲン原子を示す。)と式(1c)で表される1級アミノアリールとを反応させることにより、本発明の重合体が合成される。

[0077] [化10]



[0078] (上記式中、Xはハロゲン原子を示し、Ar¹、R¹、T¹、L¹は前記と同義である。)

[0079] 尚、前記の重合方法において、通常、N-アリール結合を形成する反応は、例えば炭酸カリウム、tert-ブトキシナトリウム、トリエチルアミン等の塩基存在下で行う。また、例えば銅やパラジウム錯体等の遷移金属触媒存在下で行うこともできる。

[0080] <有機電界発光素子材料>

本発明の重合体は、有機電界発光素子材料として特に好適に用いることができる。つまり、本発明の重合体は有機電界発光素子材料であることが好ましい。

[0081] 本発明の重合体が有機電界発光素子材料として用いられる場合は、有機電界発光素子における正孔注入層及び正孔輸送層の少なくとも一方を形成する材料、つまり電荷輸送性材料として用いることが好ましい。

電荷輸送性材料として用いる場合、本発明の重合体を１種類含有するものであってもよく、２種類以上を任意の組み合わせ及び任意の比率で含有するものであってもよい。

[0082] 本発明の重合体を用いて有機電界発光素子の正孔注入層及び正孔輸送層の少なくとも一方を形成する場合、正孔注入層及び／又は正孔輸送層中の本発明の重合体の含有量は、通常１～１００質量％、好ましくは５～１００質量％、さらに好ましくは１０～１００質量％である。上記の範囲であると、正孔注入層及び／又は正孔輸送層の電荷輸送性が向上し、駆動電圧が低減し、駆動安定性が向上するため好ましい。

[0083] 本発明の重合体が、前記正孔注入層及び／又は正孔輸送層中で１００質量％でない場合に、正孔注入層及び／又は正孔輸送層を構成する成分としては後述する正孔輸送性化合物等が挙げられる。

また、有機電界発光素子を簡便に製造することができることから、本発明の重合体は、湿式成膜法で形成される有機層に用いることが好ましい。

[0084] <有機電界発光素子用組成物>

本発明の有機電界発光素子用組成物は、本発明の重合体を含有するものである。なお、本発明の有機電界発光素子用組成物は、本発明の重合体を１種類含有するものであってもよく、２種類以上を任意の組み合わせ及び任意の比率で含有するものであってもよい。

[0085] [重合体の含有量]

本発明の有機電界発光素子用組成物中の本発明の重合体の含有量は、通常０．０１～７０質量％、好ましくは０．１～６０質量％、さらに好ましくは０．５～５０質量％である。

上記範囲内であると、形成した有機層に欠陥が生じ難く、また膜厚ムラが生じ難いため好ましい。

[0086] 本発明の有機電界発光素子用組成物は、本発明の重合体以外に溶媒等を含むことができる。

[0087] [溶媒]

本発明の有機電界発光素子用組成物は、通常、溶媒を含有する。この溶媒は、本発明の重合体を溶解するものが好ましい。具体的には、本発明の重合体を、室温で通常0.05質量%以上、好ましくは0.5質量%以上、さらに好ましくは1質量%以上溶解する溶媒が好適である。

[0088] 溶媒の具体例としては、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族系溶媒；1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、 α -ジクロロベンゼン等の含ハロゲン溶媒；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテルアセタート（PGMEA）等の脂肪族エーテル、1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、アニソール、フェネトール、2-メトキシトルエン、3-メトキシトルエン、4-メトキシトルエン、2,3-ジメチルアニソール、2,4-ジメチルアニソール等の芳香族エーテル等のエーテル系溶媒；酢酸エチル、酢酸 n -ブチル、乳酸エチル、乳酸 n -ブチル等の脂肪族エステル系溶媒；酢酸フェニル、プロピオン酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸イソプロピル、安息香酸プロピル、安息香酸 n -ブチル等の芳香族エステル等のエステル系溶媒；等の有機溶媒、その他、後述の正孔注入層形成用組成物や正孔輸送層形成用組成物に用いられる有機溶媒が挙げられる。

なお、溶媒は、1種類を用いてもよく、2種類以上を任意の組み合わせ及び任意の比率で併用してもよい。

中でも、本発明の有機電界発光素子用組成物に含有される溶媒としては、20℃における表面張力が、通常40dyne/cm未満、好ましくは36dyne/cm以下、より好ましくは33dyne/cm以下である溶媒が好ましい。

[0089] 本発明の有機電界発光素子用組成物を用いて湿式成膜法により塗膜を形成

し、本発明の重合体を架橋させて有機層を形成する場合、溶媒と下地の親和性が高いことが好ましい。これは、膜質の均一性が有機電界発光素子の発光の均一性及び安定性に大きく影響するためである。従って、湿式成膜法に用いる有機電界発光素子用組成物には、よりレベリング性が高く均一な塗膜を形成しうるように表面張力が低いことが求められる。そこで前記のような低い表面張力を有する溶媒を使用することにより、本発明の重合体を含有する均一な層を形成することができ、ひいては均一な架橋層を形成することができることから、好ましい。

[0090] 低表面張力の溶媒の具体例としては、前述したトルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族系溶媒、安息香酸エチル等のエステル系溶媒、アニソール等のエーテル系溶媒、トリフルオロメトキシアニソール、ペンタフルオロメトキシベンゼン、3-(トリフルオロメチル)アニソール、エチル(ペンタフルオロベンゾエート)等が挙げられる。

[0091] また一方で、本発明の有機電界発光素子用組成物に含有される溶媒としては、25℃における蒸気圧が、通常10mmHg以下、好ましくは5mmHg以下であり、通常0.1mmHg以上であるものが好ましい。このような溶媒を使用することにより、有機電界発光素子を湿式成膜法により製造するプロセスに好適で、本発明の重合体の性質に適した有機電界発光素子用組成物を調製することができる。

[0092] このような溶媒の具体例としては、前述したトルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族系溶媒、エーテル系溶媒及びエステル系溶媒が挙げられる。

[0093] ところで、水分は有機電界発光素子の性能劣化を引き起こす可能性があり、中でも特に連続駆動時の輝度低下を促進する可能性がある。そこで、湿式成膜中に残留する水分をできる限り低減するために、前記の溶媒の中でも、25℃における水の溶解度が1質量%以下であるものが好ましく、0.1質量%以下である溶媒がより好ましい。

[0094] 本発明の有機電界発光素子用組成物に含有される溶媒の含有量は、通常10質量%以上、好ましくは30質量%以上、より好ましくは50質量%以上

、特に好ましくは80質量%以上である。溶媒の含有量が上記下限以上であることにより、形成される層の平坦さ及び均一さを良好にすることができる。

[0095] [電子受容性化合物]

本発明の有機電界発光素子用組成物は、正孔注入層を形成するために用いる場合、低抵抗化する点で、さらに電子受容性化合物を含有することが好ましい。

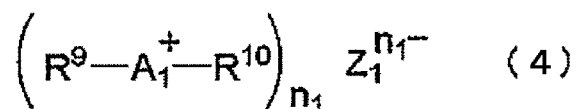
[0096] 電子受容性化合物としては、酸化力を有し、本発明の重合体から一電子受容する能力を有する化合物が好ましい。具体的には、電子親和力が4 eV以上である化合物が好ましく、5 eV以上の化合物である化合物がさらに好ましい。

このような電子受容性化合物としては、例えば、トリアリールホウ素化合物、ハロゲン化金属、ルイス酸、有機酸、オニウム塩、アリールアミンとハロゲン化金属との塩、及び、アリールアミンとルイス酸との塩よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の化合物等が挙げられる。

[0097] 具体的には、4-イソプロピル-4'-メチルジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボラート等の有機基の置換したオニウム塩（国際公開第2005/089024号）；塩化鉄（III）（日本国特開平11-251067号公報）、ペルオキシ二硫酸アンモニウム等の高原子価の無機化合物；テトラシアノエチレン等のシアノ化合物；トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン（日本国特開2003-31365号公報）等の芳香族ホウ素化合物；フラーレン誘導体及びヨウ素等が挙げられる。

[0098] このような化合物として、長周期型周期表（以下、特に断り書きの無い限り「周期表」という場合には、長周期型周期表を指すものとする。）の第15～17族に属する元素に、少なくとも一つの有機基が炭素原子で結合した構造を有するイオン化合物であることが好ましく、特に、下記式（4）で表される化合物であることが好ましい。

[0099] [化11]



[0100] (式(4)中、 R^9 は、 A_1 と炭素原子で結合する有機基を表し、 R^{10} は、任意の置換基を表す。 R^9 及び R^{10} は、互いに結合して環を形成していてもよい。)

[0101] R^9 としては、 A_1 との結合部分に炭素原子を有する有機基であれば、本発明の趣旨に反しない限り、その種類は特に制限されない。 R^9 の分子量は、置換基を含めた値で、通常1000以下、好ましくは500以下の範囲である。

R^9 の好ましい例としては、正電荷を非局在化させる点から、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基が挙げられる。中でも、正電荷を非局在化させるとともに熱的に安定であることから、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が好ましい。

[0102] アルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基であって、その炭素数が通常1以上、また、通常12以下、好ましくは6以下のものが挙げられる。具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、2-プロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

アルケニル基としては、炭素数が通常2以上、通常12以下、好ましくは6以下のものが挙げられる。具体例としては、ビニル基、アリル基、1-ブテニル基等が挙げられる。

アルキニル基としては、炭素数が通常2以上、通常12以下、好ましくは6以下のものが挙げられる。具体例としては、エチニル基、プロパルギル基等が挙げられる。

[0103] 芳香族炭化水素基としては、1個の遊離原子価を有する、5員環若しくは6員環の単環又は2～5縮合環であり、正電荷を当該基上により非局在化さ

せられる基が挙げられる。その具体例としては、1個の遊離原子価を有する、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、アセナフテン環、フルオレン環等が挙げられる。

[0104] 芳香族複素環基としては、1個の遊離原子価を有する、5員環若しくは6員環の単環又は2～4縮合環であり、正電荷を当該基上により非局在化させられる基が挙げられる。その具体例としては、1個の遊離原子価を有する、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環等が挙げられる。

[0105] R^{10} は、本発明の趣旨に反しない限り特に制限されない。 R^{10} の分子量は、置換基を含めた値で、通常1000以下、好ましくは500以下の範囲である。

R^{10} の例としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、シアノ基、水酸基、チオール基、シリル基等が挙げられる。

[0106] 中でも、 R^9 と同様、電子受容性が大きい点から、 A_1 との結合部分に炭素原子を有する有機基が好ましく、例としては、アルキル基、アルケニル基、

アルキニル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基が好ましい。特に、電子受容性が大きいとともに熱的に安定であることから、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が好ましい。

R¹⁰のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基としては、R⁹について先に説明したものと同様のものが挙げられる。

[0107] アミノ基としては、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アシルアミノ基等が挙げられる。

アルキルアミノ基としては、炭素数が通常1以上、また、通常12以下、好ましくは6以下のアルキル基を1つ以上有するアルキルアミノ基が挙げられる。具体例としては、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基等が挙げられる。

[0108] アリールアミノ基としては、炭素数が通常3以上、好ましくは4以上、また、通常25以下、好ましくは15以下の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を1つ以上有するアリールアミノ基が挙げられる。具体例としては、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、トリルアミノ基、ピリジルアミノ基、チエニルアミノ基等が挙げられる。

アシルアミノ基としては、炭素数が通常2以上、また、通常25以下、好ましくは15以下のアシル基を1つ以上有するアシルアミノ基が挙げられる。具体例としては、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等が挙げられる。

[0109] アルコキシ基としては、炭素数が通常1以上、また、通常12以下、好ましくは6以下のアルコキシ基が挙げられる。具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。

アリールオキシ基としては、炭素数が通常3以上、好ましくは4以上、また、通常25以下、好ましくは15以下の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を有するアリールオキシ基が挙げられる。具体例としては、フェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、ピリジルオキシ基、チエニルオキシ基等が挙げ

られる。

- [0110] アシル基としては、炭素数が通常 1 以上、また、通常 25 以下、好ましくは 15 以下のアシル基が挙げられる。具体例としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

アルコキシカルボニル基としては、炭素数が通常 2 以上、また、通常 10 以下、好ましくは 7 以下のアルコキシカルボニル基が挙げられる。具体例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。

- [0111] アリールオキシカルボニル基としては、炭素数が通常 3 以上、好ましくは 4 以上、また、通常 25 以下、好ましくは 15 以下の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を有するものが挙げられる。具体例としては、フェノキシカルボニル基、ピリジルオキシカルボニル基等が挙げられる。

アルキルカルボニルオキシ基としては、炭素数が通常 2 以上、また、通常 10 以下、好ましくは 7 以下のアルキルカルボニルオキシ基が挙げられる。具体例としては、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基等が挙げられる。

- [0112] アルキルチオ基としては、炭素数が通常 1 以上、また、通常 12 以下、好ましくは 6 以下のアルキルチオ基が挙げられる。具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基等が挙げられる。

アリールチオ基としては、炭素数が通常 3 以上、好ましくは 4 以上、また、通常 25 以下、好ましくは 14 以下のアリールチオ基が挙げられる。具体例としては、フェニルチオ基、ナフチルチオ基、ピリジルチオ基等が挙げられる。

- [0113] アルキルスルホニル基及びアリールスルホニル基の具体例としては、メシル基、トシル基等が挙げられる。

スルホニルオキシ基の具体例としては、メシルオキシ基、トシルオキシ基等が挙げられる。

シリル基の具体例としては、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基等が挙げられる。

[0114] 以上、式（４）における R^9 及び R^{10} として例示した基は、本発明の趣旨に反しない限りにおいて、更に他の置換基によって置換されていてもよい。置換基の種類は特に制限されないが、例としては、上記 R^9 及び R^{10} としてそれぞれ例示した基の他、ハロゲン原子、シアノ基、チオシアノ基、ニトロ基等が挙げられる。中でも、イオン化合物（電子受容性化合物）の耐熱性及び電子受容性の妨げにならない観点から、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基が好ましい。

[0115] 式（４）中、 A_1 は、周期表の第１７族に属する元素であることが好ましく、電子受容性及び入手容易性の観点から、周期表の第５周期以前（第３～第５周期）の元素が好ましい。即ち、 A_1 としてはヨウ素原子、臭素原子、塩素原子のうち何れかが好ましい。

特に、電子受容性、化合物の安定性の面から、式（４）における A_1 が臭素原子又はヨウ素原子であるイオン化合物が好ましく、ヨウ素原子であるイオン化合物が最も好ましい。

[0116] 式（４）中、 Z_1^{n1-} は、対アニオンを表す。対アニオンの種類は特に制限されず、単原子イオンであっても錯イオンであってもよい。但し、対アニオンのサイズが大きいほど負電荷が非局在化し、それに伴い正電荷も非局在化して電子受容能が大きくなるため、単原子イオンよりも錯イオンの方が好ましい。

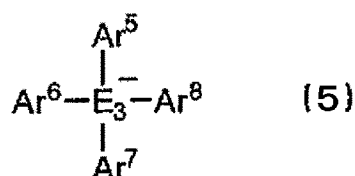
n_1 は、対アニオン Z_1^{n1-} のイオン価に相当する任意の正の整数である。 n_1 の値は特に制限されないが、１又は２であることが好ましく、１であることが最も好ましい。

[0117] Z_1^{n1-} の具体例としては、水酸化物イオン、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、シアニ化物イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオン、過塩素酸イオン、過臭素酸イオン、過ヨウ素酸イオン、塩素酸イオン、亜塩素酸イオン、次亜塩素酸イオン、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ホウ酸イオン、イソシア

ン酸イオン、硫化水素イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、ヘキサクロロアンチモン酸イオン；酢酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、安息香酸イオン等のカルボン酸イオン；メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等のスルホン酸イオン；メトキシイオン、*t*-ブトキシイオン等のアルコキシイオン等が挙げられる。中でも、テトラフルオロホウ素酸イオン及びヘキサフルオロホウ素酸イオンが好ましい。

[0118] また、対アニオン Z_1^{n1-} としては、化合物の安定性、溶媒への溶解性の点及び、サイズが大きいという点で、負電荷が非局在化し、それに伴い正電荷も非局在化して電子受容能が大きくなるため、下記式（５）で表される錯イオンが特に好ましい。

[0119] [化12]



[0120] （式（５）中、 E_3 は、各々独立に、長周期型周期表の第１３族に属する元素を表し、 $\text{Ar}^5 \sim \text{Ar}^8$ は、各々独立に、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。）

E_3 としては、ホウ素原子、アルミニウム原子、ガリウム原子が好ましく、化合物の安定性、合成及び精製のし易さの点から、ホウ素原子がより好ましい。

$\text{Ar}^5 \sim \text{Ar}^8$ の芳香族炭化水素基、芳香族複素環基としては、例えば、式（４）の R^9 について先に例示したものと同様の、１個の遊離原子価を有する、５員環若しくは６員環の単環又は２～４縮合環が挙げられる。中でも、化合物の安定性、耐熱性の点から、１個の遊離原子価を有する、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環が好ましい。

[0121] $Ar^5 \sim Ar^8$ として例示した芳香族炭化水素基、芳香族複素環基は、本発明の趣旨に反しない限りにおいて、更に別の置換基によって置換されていてもよい。置換基の種類は特に制限されず、任意の置換基が適用可能であるが、電子吸引性の基であることが好ましい。

$Ar^5 \sim Ar^8$ が有してもよい置換基として好ましい電子吸引性の基を例示するならば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；シアノ基；チオシアノ基；ニトロ基；メシル基等のアルキルスルホニル基；トシル基等のアリールスルホニル基；ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等の、炭素数が通常1以上、通常12以下、好ましくは6以下のアシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の、炭素数が通常2以上、通常10以下、好ましくは7以下のアルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基、ピリジルオキシカルボニル基等の、炭素数が通常3以上、好ましくは4以上、通常25以下、好ましくは15以下の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を有するアリールオキシカルボニル基；アミノカルボニル基；アミノスルホニル基；トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等の、炭素数が通常1以上、通常10以下、好ましくは6以下の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基にフッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子が置換したハロアルキル基等が挙げられる。

[0122] 中でも、 $Ar^5 \sim Ar^8$ のうち少なくとも1つの基が、フッ素原子又は塩素原子を置換基として1つ又は2つ以上有することがより好ましい。特に、負電荷を効率よく非局在化する点、及び、適度な昇華性を有する点から、 $Ar^5 \sim Ar^8$ の水素原子がすべてフッ素原子で置換されたパーフルオロアリール基であることが最も好ましい。パーフルオロアリール基の具体例としては、ペンタフルオロフェニル基、ヘプタフルオロ-2-ナフチル基、テトラフルオロ-4-ピリジル基等が挙げられる。

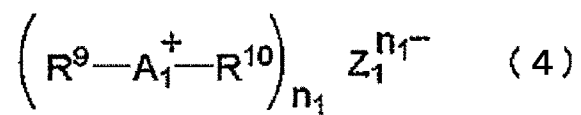
[0123] 本発明における電子受容性化合物の分子量は、通常100～5000、好ましくは300～3000、更に好ましくは400～2000である。

上記範囲内であると、正電荷及び負電荷が十分に非局在化し、電子受容能

が良好で、また電荷輸送の妨げになり難い点で好ましい。

[0124] 以下に、本発明に好適な下式（４）に記載の電子受容性化合物の具体例を下記表１に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

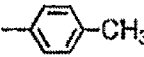
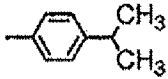
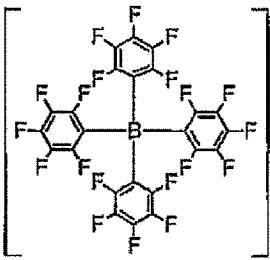
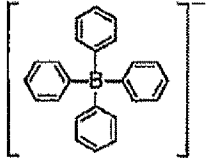
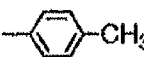
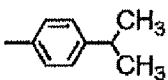
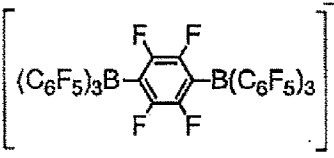
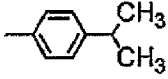
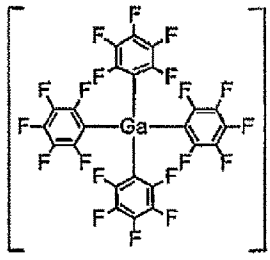
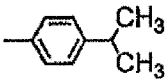
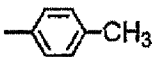
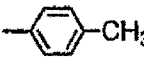
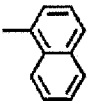
[0125] [化13]



[0126]

[表1]

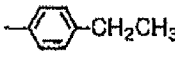
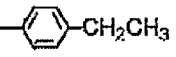
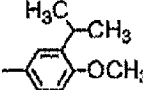
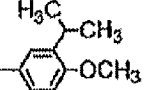
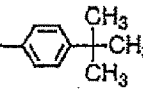
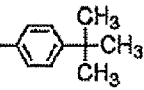
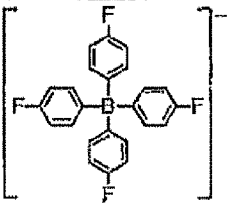
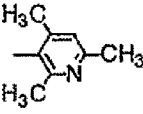
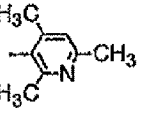
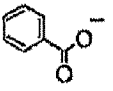
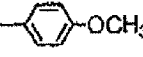
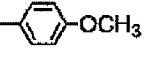
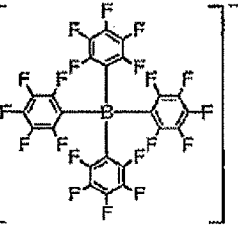
表 1

番号	A ₁	-R ⁹	-R ¹⁰	Z ₁ ⁿ¹⁻
A-1	I			
A-2	I			
A-3	I			
A-4	I			
A-5	I			PF_6^-
A-6	I			SbF_6^-
A-7	I			BF_4^-
A-8	I			ClO_4^-

[0127]

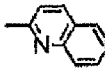
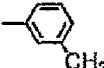
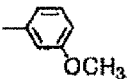
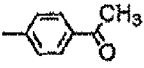
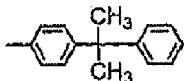
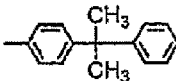
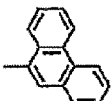
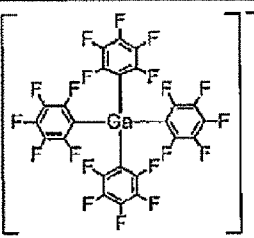
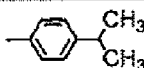
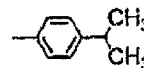
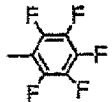
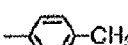
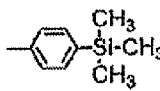
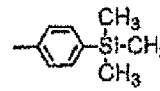
[表2]

表 1 (続き)

A-9	I			$I^{\ominus}$
A-10	I			$CF_3SO_3^{\ominus}$
A-11	I			$CH_3CO_2^{\ominus}$
A-12	I			$AsF_6^{\ominus}$
A-13	I			$BF_4^{\ominus}$
A-14	I			
A-15	I			$NO_3^{\ominus}$
A-16	I			$CH_3O-SO_3^{\ominus}$
A-17	I			$PF_6^{\ominus}$
A-18	I			
A-19	I			
A-20	I			$GaF_4^{\ominus}$
A-21	I			$IO_3^{\ominus}$

[0128] [表3]

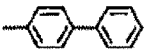
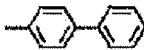
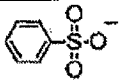
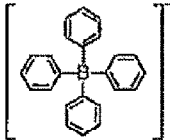
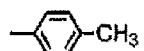
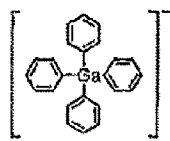
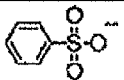
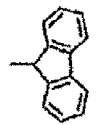
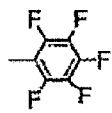
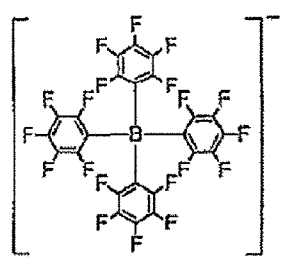
表 1 (続き)

A-22	I			Cl^-
A-23	I			Br^-
A-24	I			PF_6^-
A-25	I			CF_3CO_2^-
A-26	I			F^-
A-27	I			SO_4^{2-}
A-28	I			NO_3^-
A-29	I			BF_4^-
A-30	I			ClO_4^-
A-31	I			
A-32	I			NO_3^-
A-33	I			PF_6^-
A-34	I			Cl^-
A-35	I			$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$

[0129]

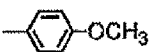
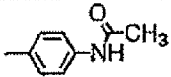
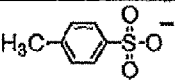
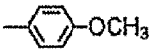
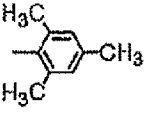
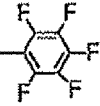
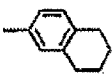
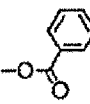
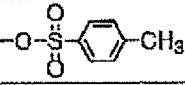
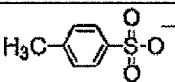
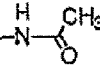
[表4]

表 1 (続き)

A-36	I			
A-37	I	-CH ₃		
A-38	I			NO ₃ ⁻
A-39	I		-CH=CH ₂	ClO ₄ ⁻
A-40	I		-CH ₂ -C≡CH	
A-41	I			PF ₆ ⁻
A-42	I	-CF ₂ CF ₃		
A-43	I			I ⁻
A-44	I	-CF ₃		BF ₄ ⁻
A-45	I		-CF ₂ CF ₂ CF ₃	CF ₃ SO ₃ ⁻
A-46	I		-CF ₃	GaF ₄ ⁻
A-47	I		-CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂	
A-48	I		-CH ₃	Br ⁻

[0130] [表5]

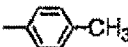
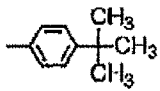
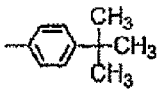
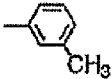
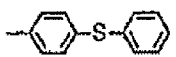
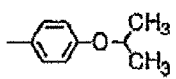
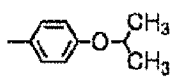
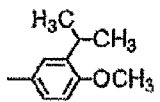
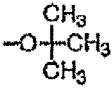
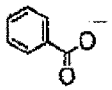
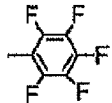
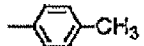
表 1 (続き)

A-49	I			BrO_4^-
A-50	I	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$		NO_2^-
A-51	I			CF_3SO_3^-
A-52	I	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$		PO_4^{3-}
A-53	I	$-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_3$		OH^-
A-54	I			CF_3CO_2^-
A-55	I			CH_3CO_2^-
A-56	I		$-\text{OH}$	
A-57	I	$-\text{OCH}_2\text{CH}_3$		BF_4^-
A-58	I			PF_6^-
A-59	I	$-\text{OH}$		OH^-
A-60	I			CF_3CO_2^-
A-61	I			NO_3^-
A-62	I			
A-63	I	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$		SbF_6^-

[0131]

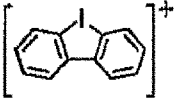
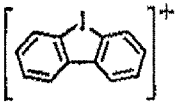
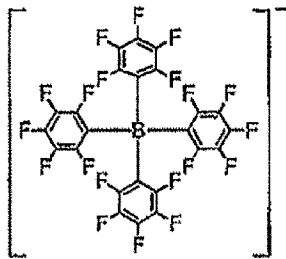
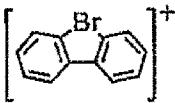
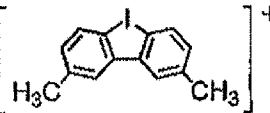
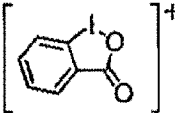
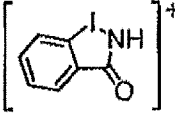
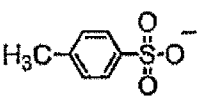
[表6]

表 1 (続き)

A-64	I		$-\text{OCH}_3$	$\left[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B} \begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{F}_4 \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \right]^-$
A-65	Br			BF_4^-
A-66	Br			PF_6^-
A-67	Br			Br^-
A-68	Br			$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$
A-69	Br			$\left[\begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{C}_6\text{F}_4 \\ \\ \text{F} \end{array} \text{B} \begin{array}{c} \text{F} \\ \\ \text{C}_6\text{F}_4 \\ \\ \text{F} \end{array} \right]^-$
A-70	Br			ClO_4^-
A-71	Br		$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	GaF_4^-
A-72	Br		$-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	SO_4^{2-}
A-73	Br			CF_3CO_2^-
A-74	Br		$-\text{CH}=\text{CH}_2$	
A-75	Cl			PF_6^-
A-76	Cl	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$		Cl^-
A-77	Cl			CF_3CO_2^-

[0132] [表7]

表 1 (続き)

A-78		SO_4^{2-}
A-79		
A-80		BF_4^-
A-81		PF_6^-
A-82		CF_3CO_2^-
A-83		

[0133] 本発明の有機電界発光素子用組成物は、上記のような電子受容性化合物の1種を単独で含んでもよく、また2種以上を任意の組み合わせ、及び比率で含んでもよい。

本発明の有機電界発光素子用組成物が電子受容性化合物を含む場合、本発明の有機電界発光素子用組成物の電子受容性化合物の含有量は、通常0.0005質量%以上、好ましくは0.001質量%以上であり、通常20質量%以下、好ましくは10質量%以下である。また、有機電界発光素子用組成

物中の本発明の重合体に対する電子受容性化合物の割合は、通常0.5質量%以上、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上であり、通常80質量%以下、好ましくは60質量%以下、さらに好ましくは40質量%以下である。

[0134] 有機電界発光素子用組成物中の電子受容性化合物の含有量が上記下限以上であると重合体から電子受容体が電子を受容し、形成した有機層が低抵抗化するため好ましく、上記上限以下であると形成した有機層に欠陥が生じ難く、また膜厚ムラが生じ難いため好ましい。

[0135] [カチオンラジカル化合物]

本発明の有機電界発光素子用組成物は、更にカチオンラジカル化合物を含有していてもよい。

[0136] カチオンラジカル化合物としては、正孔輸送性化合物から一電子取り除いた化学種であるカチオンラジカルと、対アニオンとからなるイオン化合物が好ましい。但し、カチオンラジカルが正孔輸送性の高分子化合物由来である場合、カチオンラジカルは高分子化合物の繰り返し単位から一電子取り除いた構造となる。

また、カチオンラジカルとしては、後述の正孔輸送性化合物から一電子取り除いた化学種であることが好ましい。正孔輸送性化合物として好ましい化合物から一電子取り除いた化学種であることが、非晶質性、可視光の透過率、耐熱性、及び溶解性等の点から好適である。

[0137] ここで、カチオンラジカル化合物は、後述の正孔輸送性化合物と前述の電子受容性化合物を混合することにより生成させることができる。即ち、正孔輸送性化合物と電子受容性化合物とを混合することにより、正孔輸送性化合物から電子受容性化合物へと電子移動が起こり、正孔輸送性化合物のカチオンラジカルと対アニオンとからなるカチオンイオン化合物が生成する。

[0138] 本発明の有機電界発光素子用組成物がカチオンラジカル化合物を含む場合、本発明の有機電界発光素子用組成物のカチオンラジカル化合物の含有量は、通常0.0005質量%以上、好ましくは0.001質量%以上であり、

通常40質量%以下、好ましくは20質量%以下である。カチオンラジカル化合物の含有量が下限以上であると形成した有機層が低抵抗化するため好ましく、上限以下であると形成した有機層に欠陥が生じ難く、また膜厚ムラが生じ難いため好ましい。

[0139] なお、本発明の有機電界発光素子用組成物には、上記の成分以外に、後述の正孔注入層形成用組成物や正孔輸送層形成用組成物に含まれる成分を、後述の含有量で含有していてもよい。

[0140] <有機電界発光素子>

本発明の有機電界発光素子は、基板上に、陽極及び陰極と、該陽極と該陰極の間に有機層を有する有機電界発光素子において、該有機層が、本発明の重合体を含む本発明の有機電界発光素子用組成物を用いて湿式成膜法により形成された層を含むことを特徴とする。

[0141] 本発明の有機電界発光素子において、湿式成膜法により形成された層は、正孔注入層及び正孔輸送層の少なくとも一方であることが好ましく、特に、この有機層が正孔注入層、正孔輸送層及び発光層を備え、これら正孔注入層、正孔輸送層及び発光層の全てが湿式成膜法により形成された層であることが好ましい。

本発明において湿式成膜法とは、成膜方法、即ち、塗布方法として、例えば、スピコート法、ディップコート法、ダイコート法、バーコート法、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法、キャピラリーコート法、インクジェット法、ノズルプリンティング法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法等の湿式で成膜させる方法を採用し、この塗布膜を乾燥させて膜形成を行う方法をいう。これらの成膜方法の中でも、スピコート法、スプレーコート法、インクジェット法、ノズルプリンティング法等が好ましい。

[0142] 本発明の有機電界発光素子の構造の一例として、図1に有機電界発光素子10の構造例の模式図（断面）を示す。図1において、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は正孔阻止層、7は電

子輸送層、8は電子注入層、9は陰極を各々表す。

以下、本発明の有機電界発光素子の層構成及びその一般的形成方法等の実施の形態の一例を、図1を参照して説明する。

[0143] [基板]

基板1は、有機電界発光素子の支持体となるものであり、通常、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシート等が用いられる。これらのうち、ガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホン等の透明な合成樹脂の板が好ましい。基板は、外気による有機電界発光素子の劣化が起こり難いことからガスバリア性の高い材質とするのが好ましい。このため、特に合成樹脂製の基板等のようにガスバリア性の低い材質を用いる場合は、基板の少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を上げるのが好ましい。

[0144] [陽極]

陽極2は、発光層5側の層に正孔を注入する機能を担う。

陽極2は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属；インジウム及び／又はスズの酸化物等の金属酸化物；ヨウ化銅等のハロゲン化金属；カーボンブラック及びポリ（3-メチルチオフェン）、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子等により構成される。

[0145] 陽極2の形成は、通常、スパッタリング法、真空蒸着法等の乾式法により行われることが多い。また、銀等の金属微粒子、ヨウ化銅等の微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末等を用いて陽極を形成する場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散させて、基板上に塗布することにより形成することもできる。また、導電性高分子の場合は、電解重合により直接基板上に薄膜を形成したり、基板上に導電性高分子を塗布して陽極を形成することもできる（Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年）。

[0146] 陽極2は、通常、単層構造であるが、適宜、積層構造としてもよい。陽極2が積層構造である場合、1層目の陽極上に異なる導電材料を積層してもよ

い。

陽極 2 の厚みは、必要とされる透明性と材質等に応じて決めればよい。特に高い透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率が 60%以上となる厚みが好ましく、80%以上となる厚みが更に好ましい。陽極 2 の厚みは、通常 5 nm 以上、好ましくは 10 nm 以上であり、また、通常 1000 nm 以下、好ましくは 500 nm 以下とするのが好ましい。一方、透明性が不要な場合は、陽極 2 の厚みは必要な強度等に応じて任意に厚みとすればよく、この場合、陽極 2 は基板と同一の厚みでもよい。

[0147] 陽極 2 の表面に他の層を成膜する場合は、成膜前に、紫外線／オゾン、酸素プラズマ、アルゴンプラズマ等の処理を施すことにより、陽極 2 上の不純物を除去すると共に、そのイオン化ポテンシャルを調整して正孔注入性を向上させておくことが好ましい。

[0148] [正孔注入層]

陽極 2 側から発光層 5 側に正孔を輸送する機能を担う層は、通常、正孔注入輸送層又は正孔輸送層と呼ばれる。そして、陽極 2 側から発光層 5 側に正孔を輸送する機能を担う層が 2 層以上ある場合に、より陽極側に近い方の層を正孔注入層 3 と呼ぶことがある。正孔注入層 3 は、陽極 2 から発光層 5 側に正孔を輸送する機能を強化する点で、形成することが好ましい。正孔注入層 3 を形成する場合、通常、正孔注入層 3 は、陽極 2 上に形成される。

[0149] 正孔注入層 3 の膜厚は、通常 1 nm 以上、好ましくは 5 nm 以上、また、通常 1000 nm 以下、好ましくは 500 nm 以下である。

正孔注入層の形成方法は、真空蒸着法でも、湿式成膜法でもよい。成膜性が優れる点では、湿式成膜法により形成することが好ましい。

正孔注入層 3 は、正孔輸送性化合物を含むことが好ましく、正孔輸送性化合物と電子受容性化合物とを含むことがより好ましい。更には、正孔注入層中にカチオンラジカル化合物を含むことが好ましく、カチオンラジカル化合物と正孔輸送性化合物とを含むことが特に好ましい。

[0150] 以下に、一般的な正孔注入層の形成方法について説明するが、本発明の有

機電界発光素子において、正孔注入層は、本発明の有機機電界発光素子用組成物を用いて湿式成膜法により形成されることが好ましい。

[0151] [正孔輸送性化合物]

正孔注入層形成用組成物は、通常、正孔注入層 3 となる正孔輸送性化合物を含有する。また、湿式成膜法の場合は、通常、更に溶媒も含有する。正孔注入層形成用組成物は、正孔輸送性が高く、注入された正孔を効率よく輸送できるのが好ましい。このため、正孔移動度が大きく、トラップとなる不純物が製造時や使用時等に発生し難いことが好ましい。また、安定性に優れ、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光に対する透明性が高いことが好ましい。特に、正孔注入層が発光層と接する場合は、発光層からの発光を消光しないものや発光層とエキサイプレックスを形成して、発光効率を低下させないものが好ましい。

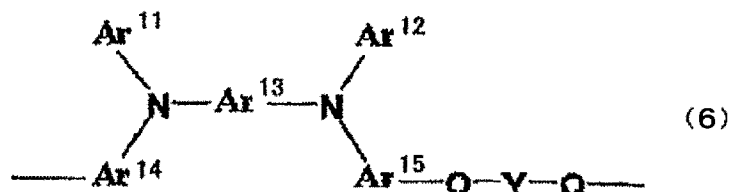
[0152] 正孔輸送性化合物としては、陽極から正孔注入層への電荷注入障壁の観点から、4.5 eV ~ 6.0 eV のイオン化ポテンシャルを有する化合物が好ましい。正孔輸送性化合物の例としては、芳香族アミン系化合物、フタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、オリゴチオフェン系化合物、ポリチオフェン系化合物、ベンジルフェニル系化合物、フルオレン基で 3 級アミンを連結した化合物、ヒドラゾン系化合物、シラザン系化合物、キナクリドン系化合物等が挙げられる。

[0153] 上述の例示化合物のうち、非晶質性及び可視光透過性の点から、芳香族アミン化合物が好ましく、芳香族三級アミン化合物が特に好ましい。ここで、芳香族三級アミン化合物とは、芳香族三級アミン構造を有する化合物であって、芳香族三級アミン由来の基を有する化合物も含む。

芳香族三級アミン化合物の種類は、特に制限されないが、表面平滑化効果により均一な発光を得やすい点から、重量平均分子量が 1000 以上、100000 以下の高分子化合物（繰り返し単位が連なる重合型化合物）を用いることが好ましい。芳香族三級アミン高分子化合物の好ましい例としては、本発明の重合体の他に、下記式（6）で表される繰り返し単位を有する高

分子化合物、すなわち、下記式（６）で表される単位を繰り返し単位として含有する高分子化合物等が挙げられる。

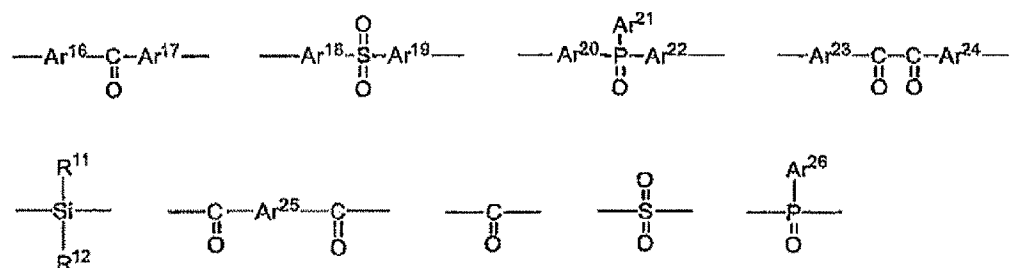
[0154] [化14]



[0155] （式（６）中、 Ar^{11} 及び Ar^{12} は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。 $\text{Ar}^{13} \sim \text{Ar}^{15}$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。 Y は、下記に示す連結基群の中から選ばれる連結基を表す。また、 $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{15}$ のうち、同一の N 原子に結合する二つの基は互いに結合して環を形成してもよい。）

[0156] <連結基群>

[0157] [化15]



[0158] （上記式中、 $\text{Ar}^{16} \sim \text{Ar}^{26}$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立して、水素原子又は任意の置換基を表す。）

$\text{Ar}^{16} \sim \text{Ar}^{26}$ の芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基としては、高分子化合物の溶解性、耐熱性、正孔注入輸送性の点から、１個又は２個の遊離原

子価を有する、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、チオフェン環、ピリジン環が好ましく、1個又は2個の遊離原子価を有する、ベンゼン環、ナフタレン環がさらに好ましい。

[0159] 式(6)で表される単位を繰り返し単位として含有する芳香族三級アミン高分子化合物の具体例としては、国際公開第2005/089024号に記載のもの等が挙げられる。

正孔注入層3には、正孔輸送性化合物の酸化により、正孔注入層の導電率を向上させることができるため、前述の電子受容性化合物や、前述のカチオンラジカル化合物を含有していることが好ましい。

[0160] PEDOT/PSS (Adv. Mater., 2000年, 12巻, 481頁)やエメラルジン塩酸塩 (J. Phys. Chem., 1990年, 94巻, 7716頁)等の高分子化合物由来のカチオンラジカル化合物は、酸化重合(脱水素重合)することによっても生成する。

ここでいう酸化重合は、モノマーを酸性溶液中で、ペルオキシ二硫酸塩等を用いて化学的に、又は、電気化学的に酸化するものである。この酸化重合(脱水素重合)の場合、モノマーが酸化されることにより高分子化されるとともに、酸性溶液由来のアニオンを対アニオンとする、高分子の繰り返し単位から一電子取り除かれたカチオンラジカルが生成する。

[0161] [湿式成膜法による正孔注入層の形成]

湿式成膜法により正孔注入層3を形成する場合、通常、正孔注入層となる材料を可溶性溶媒(正孔注入層用溶媒)と混合して成膜用の組成物(正孔注入層形成用組成物)を調製し、この正孔注入層形成用組成物を正孔注入層の下層に該当する層(通常は、陽極)上に塗布して成膜し、乾燥させることにより形成する。

[0162] 正孔注入層形成用組成物における正孔輸送性化合物の濃度は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、膜厚の均一性の点では、低い方が好ましく、また、一方、正孔注入層に欠陥が生じ難い点では、高い方が好ましい。具体的には、0.01質量%以上であるのが好ましく、0.1質量

%以上であるのが更に好ましく、0.5質量%以上であるのが特に好ましく、また、一方、70質量%以下であるのが好ましく、60質量%以下であるのが更に好ましく、50質量%以下であるのが特に好ましい。

[0163] 溶媒としては、例えば、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、アミド系溶媒等が挙げられる。

エーテル系溶媒としては、例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテルアセタート（PGMEA）等の脂肪族エーテル及び1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、アニソール、フェネトール、2-メトキシトルエン、3-メトキシトルエン、4-メトキシトルエン、2,3-ジメチルアニソール、2,4-ジメチルアニソール等の芳香族エーテル等が挙げられる。

[0164] エステル系溶媒としては、例えば、酢酸フェニル、プロピオン酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸n-ブチル等の芳香族エステル等が挙げられる。

芳香族炭化水素系溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキシルベンゼン、3-イソプロピルビフェニル、1,2,3,4-テトラメチルベンゼン、1,4-ジイソプロピルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、メチルナフタレン等が挙げられる。

[0165] アミド系溶媒としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等が挙げられる。

これらの他、ジメチルスルホキシド等も用いることができる。

正孔注入層3の湿式成膜法による形成は、通常、正孔注入層形成用組成物を調製後に、これを、正孔注入層3の下層に該当する層（通常は、陽極2）上に塗布成膜し、乾燥することにより行われる。

正孔注入層3は、通常、成膜後に、加熱や減圧乾燥等により塗布膜を乾燥させる。

[0166] [真空蒸着法による正孔注入層の形成]

真空蒸着法により正孔注入層 3 を形成する場合には、通常、正孔注入層 3 の構成材料（前述の正孔輸送性化合物、電子受容性化合物等）の 1 種類又は 2 種類以上を真空容器内に設置された坩堝に入れ（2 種類以上の材料を用いる場合は、通常各々を別々の坩堝に入れ）、真空容器内を真空ポンプで 1.0×10^{-4} Pa 程度まで排気した後、坩堝を加熱して（2 種類以上の材料を用いる場合は、通常各々の坩堝を加熱して）、坩堝内の材料の蒸発量を制御しながら蒸発させ（2 種類以上の材料を用いる場合は、通常各々独立に蒸発量を制御しながら蒸発させ）、坩堝に向き合って置かれた基板上の陽極上に正孔注入層を形成する。なお、2 種類以上の材料を用いる場合は、それらの混合物を坩堝に入れ、加熱、蒸発させて正孔注入層を形成することもできる。

[0167] 蒸着時の真空度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、通常 0.1×10^{-6} Torr (0.13×10^{-4} Pa) 以上、 9.0×10^{-6} Torr (12.0×10^{-4} Pa) 以下である。蒸着速度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、通常 $0.1 \text{ \AA}/\text{秒}$ 以上、 $5.0 \text{ \AA}/\text{秒}$ 以下である。蒸着時の成膜温度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、好ましくは 10°C 以上、 50°C 以下で行われる。

なお、正孔注入層 3 は、後述の正孔輸送層 4 と同様に架橋されていてもよい。

[0168] [正孔輸送層]

正孔輸送層 4 は、陽極 2 側から発光層 5 側に正孔を輸送する機能を担う層である。正孔輸送層 4 は、本発明の有機電界発光素子では、必須の層ではないが、陽極 2 から発光層 5 に正孔を輸送する機能を強化する点では、この層を形成することが好ましい。正孔輸送層 4 を形成する場合、通常、正孔輸送層 4 は、陽極 2 と発光層 5 の間に形成される。また、上述の正孔注入層 3 がある場合は、正孔注入層 3 と発光層 5 の間に形成される。

[0169] 正孔輸送層 4 の膜厚は、通常 5 nm 以上、好ましくは 10 nm 以上であり、また、一方、通常 300 nm 以下、好ましくは 100 nm 以下である。

正孔輸送層 4 の形成方法は、真空蒸着法でも、湿式成膜法でもよい。成膜

性が優れる点では、湿式成膜法により形成することが好ましい。

以下に一般的な正孔輸送層の形成方法について説明する。

[0170] 正孔輸送層4は、通常、正孔輸送性化合物を含有する。正孔輸送層4に含まれる正孔輸送性化合物としては、前途の化合物が挙げられるが、さらに具体的には、本発明の重合体の他に、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される、2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン（日本国特開平5-234681号公報）、4, 4', 4''-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物（J. Lumin., 72-74巻、985頁、1997年）、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物（Chem. Commun., 2175頁、1996年）、2, 2', 7, 7'-テトラキス-(ジフェニルアミノ)-9, 9'-スピロビフルオレン等のスピロ化合物（Synth. Metals, 91巻、209頁、1997年）、4, 4'-N, N'-ジカルバゾールビフェニル等のカルバゾール誘導体等が好ましいものとして挙げられる。また、例えばポリビニルカルバゾール、ポリビニルトリフェニルアミン（日本国特開平7-53953号公報）、テトラフェニルベンジジンを含むポリアリーレンエーテルサルホン（Polym. Adv. Tech., 7巻、33頁、1996年）等も好ましく使用できる。

[0171] [湿式成膜法による正孔輸送層の形成]

湿式成膜法で正孔輸送層を形成する場合は、通常、上述の正孔注入層を湿式成膜法で形成する場合と同様にして、正孔注入層形成用組成物の代わりに正孔輸送層形成用組成物を用いて形成させる。

湿式成膜法で正孔輸送層を形成する場合は、通常、正孔輸送層形成用組成物は、更に溶媒を含有する。正孔輸送層形成用組成物に用いる溶媒は、上述の正孔注入層形成用組成物で用いる溶媒と同様の溶媒を使用することができる。

[0172] 正孔輸送層形成用組成物中における正孔輸送性化合物の濃度は、正孔注入層形成用組成物中における正孔輸送性化合物の濃度と同様の範囲とすることができる。

正孔輸送層の湿式成膜法による形成は、前述の正孔注入層成膜法と同様に行うことができる。

[0173] [真空蒸着法による正孔輸送層の形成]

真空蒸着法で正孔輸送層を形成する場合についても、通常、上述の正孔注入層を真空蒸着法で形成する場合と同様にして、正孔注入層形成用組成物の代わりに正孔輸送層形成用組成物を用いて形成させることができる。蒸着時の真空度、蒸着速度及び温度等の成膜条件などは、前記正孔注入層の真空蒸着時と同様の条件で成膜することができる。

[0174] [発光層]

発光層 5 は、一对の電極間に電界が与えられた時に、陽極 2 から注入される正孔と陰極 9 から注入される電子が再結合することにより励起され、発光する機能を担う層である。発光層 5 は、陽極 2 と陰極 9 の間に形成される層であり、発光層は、陽極の上に正孔注入層がある場合は、正孔注入層と陰極の間に形成され、陽極の上に正孔輸送層がある場合は、正孔輸送層と陰極の間に形成される。

[0175] 発光層 5 の膜厚は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、膜に欠陥が生じ難い点では厚い方が好ましく、また、一方、薄い方が低駆動電圧としやすい点で好ましい。このため、3 nm 以上であるのが好ましく、5 nm 以上であるのが更に好ましく、また、一方、通常 200 nm 以下であるのが好ましく、100 nm 以下であるのが更に好ましい。

発光層 5 は、少なくとも、発光の性質を有する材料（発光材料）を含有するとともに、好ましくは、電荷輸送性を有する材料（電荷輸送性材料）とを含有する。

[0176] [発光材料]

発光材料は、所望の発光波長で発光し、本発明の効果を損なわない限りは

特に制限はなく、公知の発光材料を適用可能である。発光材料は、蛍光発光材料でも、燐光発光材料でもよいが、発光効率が良好である材料が好ましく、内部量子効率の観点から燐光発光材料が好ましい。

[0177] 蛍光発光材料としては、例えば、以下の材料が挙げられる。

青色発光を与える蛍光発光材料（青色蛍光発光材料）としては、例えば、ナフタレン、ペリレン、ピレン、アントラセン、クマリン、クリセン、p-ビス（2-フェニルエテニル）ベンゼン及びそれらの誘導体等が挙げられる。

緑色発光を与える蛍光発光材料（緑色蛍光発光材料）としては、例えば、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体、 $Al(C_9H_6NO)_3$ 等のアルミニウム錯体等が挙げられる。

[0178] 黄色発光を与える蛍光発光材料（黄色蛍光発光材料）としては、例えば、ルブレン、ペリミドン誘導体等が挙げられる。

赤色発光を与える蛍光発光材料（赤色蛍光発光材料）としては、例えば、DCM（4-（dicyanomethylene）-2-methyl-6-（p-dimethylaminostyryl）-4H-pyran）系化合物、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサントン誘導体、アザベンゾチオキサントン等が挙げられる。

[0179] また、燐光発光材料としては、例えば、長周期型周期表の第7～11族から選ばれる金属を含む有機金属錯体等が挙げられる。周期表の第7～11族から選ばれる金属として、好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金等が挙げられる。

有機金属錯体の配位子としては、（ヘテロ）アリールピリジン配位子、（ヘテロ）アリールピラゾール配位子等の（ヘテロ）アリール基とピリジン、ピラゾール、フェナントロリン等が連結した配位子が好ましく、特にフェニルピリジン配位子、フェニルピラゾール配位子が好ましい。ここで、（ヘテロ）アリールとは、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

[0180] 好ましい燐光発光材料として、具体的には、例えば、トリス（2-フェニ

ルピリジン) イリジウム、トリス (2-フェニルピリジン) ルテニウム、トリス (2-フェニルピリジン) パラジウム、ビス (2-フェニルピリジン) 白金、トリス (2-フェニルピリジン) オスミウム、トリス (2-フェニルピリジン) レニウム等のフェニルピリジン錯体及びオクタエチル白金ポルフィリン、オクタフェニル白金ポルフィリン、オクタエチルパラジウムポルフィリン、オクタフェニルパラジウムポルフィリン等のポルフィリン錯体等が挙げられる。

[0181] 高分子系の発光材料としては、ポリ (9, 9-ジオクチルフルオレン-2, 7-ジイル)、ポリ [(9, 9-ジオクチルフルオレン-2, 7-ジイル) -co- (4, 4' - (N- (4-sec-ブチルフェニル)) ジフェニルアミン)]、ポリ [(9, 9-ジオクチルフルオレン-2, 7-ジイル) -co- (1, 4-ベンゾ-2 {2, 1' -3} -トリアゾール)] 等のポリフルオレン系材料、ポリ [2-メトキシ-5- (2-ヘチルヘキシルオキシ) -1, 4-フェニレンビニレン] 等のポリフェニレンビニレン系材料が挙げられる。

[0182] [電荷輸送性材料]

電荷輸送性材料は、正電荷 (正孔) 又は負電荷 (電子) 輸送性を有する材料であり、本発明の効果を損なわない限り、特に制限はなく、公知の発光材料を適用可能である。

電荷輸送性材料は、従来、有機電界発光素子の発光層に用いられている化合物等を用いることができ、特に、発光層のホスト材料として使用されている化合物が好ましい。

[0183] 電荷輸送性材料としては、具体的には、本発明の重合体を含む芳香族アミン系化合物、フタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、オリゴチオフェン系化合物、ポリチオフェン系化合物、ベンジルフェニル系化合物、フルオレン基で3級アミンを連結した化合物、ヒドラゾン系化合物、シラザン系化合物、シラナミン系化合物、ホスファミン系化合物、キナクリドン系化合物等の正孔注入層の正孔輸送性化合物として例示した化合物等が挙げられ

る他、アントラセン系化合物、ピレン系化合物、カルバゾール系化合物、ピリジン系化合物、フェナントロリン系化合物、オキサジアゾール系化合物、シロール系化合物等の電子輸送性化合物等が挙げられる。

[0184] また、例えば、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン（日本国特開平5-234681号公報）、4, 4', 4''-トリス（1-ナフチルフェニルアミノ）トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン系化合物（J. Lumin., 72-74巻、985頁、1997年）、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン系化合物（Chem. Commun., 2175頁、1996年）、2, 2', 7, 7'-テトラキス（ジフェニルアミノ）-9, 9'-スピロビフルオレン等のフルオレン系化合物（Synth. Metals, 91巻、209頁、1997年）、4, 4'-N, N'-ジカルバゾールビフェニル等のカルバゾール系化合物等の正孔輸送層の正孔輸送性化合物として例示した化合物等も好ましく用いることができる。

[0185] また、この他、2-(4-ビフェニル)-5-(p-ターシャルブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(tBu-PBD)、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(BND)等のオキサジアゾール系化合物、2, 5-ビス(6'-(2', 2''-ビピリジル))-1, 1'-ジメチル-3, 4-ジフェニルシロール(PyPySPyPy)等のシロール系化合物、バソフェナントロリン(BPhen)、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン(BCP、バソクプロイン)等のフェナントロリン系化合物等も挙げられる。

[0186] [湿式成膜法による発光層の形成]

発光層の形成方法は、真空蒸着法でも、湿式成膜法でもよいが、成膜性に優れることから、湿式成膜法が好ましく、スピンコート法及びインクジェット法が更に好ましい。特に、本発明の有機電界発光素子用組成物を用いて、

発光層の下層となる正孔注入層又は正孔輸送層を形成すると、湿式成膜法による積層化が容易であるため、湿式成膜法を採用することが好ましい。湿式成膜法により発光層を形成する場合は、通常、上述の正孔注入層を湿式成膜法で形成する場合と同様にして、正孔注入層形成用組成物の代わりに、発光層となる材料を可溶な溶媒（発光層用溶媒）と混合して調製した発光層形成用組成物を用いて形成する。

[0187] 溶媒としては、例えば、正孔注入層の形成について挙げたエーテル系溶媒、エステル系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、アミド系溶媒の他、アルカン系溶媒、ハロゲン化芳香族炭化水素系溶媒、脂肪族アルコール系溶媒、脂環族アルコール系溶媒、脂肪族ケトン系溶媒及び脂環族ケトン系溶媒等が挙げられる。以下に溶媒の具体例を挙げるが、本発明の効果を損なわない限り、これらに限定されるものではない。

[0188] 例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテルアセタート（PGMEA）等の脂肪族エーテル系溶媒；1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、アニソール、フェネトール、2-メトキシトルエン、3-メトキシトルエン、4-メトキシトルエン、2,3-ジメチルアニソール、2,4-ジメチルアニソール、ジフェニルエーテル等の芳香族エーテル系溶媒；酢酸フェニル、プロピオン酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸n-ブチル等の芳香族エステル系溶媒；トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン、テトラリン、3-イロプロピルビフェニル、1,2,3,4-テトラメチルベンゼン、1,4-ジイソプロピルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素系溶媒；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；n-デカン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカリン、ビスシクロヘキサン等のアルカン系溶媒；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素系溶媒；ブタノール、ヘキサノール等の脂肪族アルコー

ル系溶媒；シクロヘキサノール、シクロオクタノール等の脂環族アルコール系溶媒；メチルエチルケトン、ジブチルケトン等の脂肪族ケトン系溶媒；シクロヘキサノン、シクロオクタノン、フェンコン等の脂環族ケトン系溶媒等が挙げられる。これらのうち、アルカン系溶媒及び芳香族炭化水素系溶媒が特に好ましい。

[0189] [正孔阻止層]

発光層 5 と後述の電子注入層 8 との間に、正孔阻止層 6 を設けてもよい。正孔阻止層 6 は、発光層 5 の上に、発光層 5 の陰極 9 側の界面に接するように積層される層である。

この正孔阻止層 6 は、陽極 2 から移動してくる正孔を陰極 9 に到達するのを阻止する役割と、陰極 9 から注入された電子を効率よく発光層 5 の方向に輸送する役割とを有する。正孔阻止層 6 を構成する材料に求められる物性としては、電子移動度が高く正孔移動度が低いこと、エネルギーギャップ（HOMO、LUMO の差）が大きいこと、励起三重項準位（T₁）が高いことが挙げられる。

[0190] このような条件を満たす正孔阻止層の材料としては、例えば、ビス（2-メチルー 8-キノリノラト）（フェノラト）アルミニウム、ビス（2-メチルー 8-キノリノラト）（トリフェニルシラノラト）アルミニウム等の混合配位子錯体、ビス（2-メチルー 8-キノラト）アルミニウム- μ -オキソービス-（2-メチルー 8-キノリノラト）アルミニウム二核金属錯体等の金属錯体、ジスチリルビフェニル誘導体等のスチリル化合物（日本国特開平 11-242996 号公報）、3-（4-ビフェニルイル）-4-フェニルー 5-（4-tert-ブチルフェニル）-1, 2, 4-トリアゾール等のトリアゾール誘導体（日本国特開平 7-41759 号公報）、バソクプロイン等のフェナントロリン誘導体（日本国特開平 10-79297 号公報）等が挙げられる。更に、国際公開第 2005/022962 号に記載の 2, 4, 6 位が置換されたピリジン環を少なくとも 1 個有する化合物も、正孔阻止層の材料として好ましい。

[0191] 正孔阻止層 6 の形成方法に制限はない。従って、湿式成膜法、蒸着法や、その他の方法で形成できる。

正孔阻止層 6 の膜厚は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常 0.3 nm 以上、好ましくは 0.5 nm 以上であり、また、通常 100 nm 以下、好ましくは 50 nm 以下である。

[0192] [電子輸送層]

電子輸送層 7 は素子の電流効率をさらに向上させることを目的として、発光層 5 と電子注入層 8 との間に設けられる。

電子輸送層 7 は、電界を与えられた電極間において陰極 9 から注入された電子を効率よく発光層 5 の方向に輸送することができる化合物より形成される。電子輸送層 7 に用いられる電子輸送性化合物としては、陰極 9 又は電子注入層 8 からの電子注入効率が高く、かつ、高い電子移動度を有し、注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。

[0193] 電子輸送層に用いる電子輸送性化合物としては、具体的には、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体等の金属錯体（日本国特開昭 59-194393 号公報）、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルビフェニル誘導体、シロール誘導体、3-ヒドロキシフラボン金属錯体、5-ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンズオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスベンズイミダゾリルベンゼン（米国特許第 5645948 号明細書）、キノキサリン化合物（日本国特開平 6-207169 号公報）、フェナントロリン誘導体（日本国特開平 5-331459 号公報）、2-t-ブチル-9,10-N, N'-ジシアノアントラキノンジイミン、n 型水素化非晶質炭化シリコン、n 型硫化亜鉛、n 型セレン化亜鉛等が挙げられる。

[0194] 電子輸送層 7 の膜厚は、通常 1 nm 以上、好ましくは 5 nm 以上であり、また、通常 300 nm 以下、好ましくは 100 nm 以下である。

電子輸送層 7 は、前記と同様にして湿式成膜法、或いは真空蒸着法により正孔阻止層 6 上に積層することにより形成される。通常は、真空蒸着法が用

いられる。

[0195] [電子注入層]

電子注入層 8 は、陰極 9 から注入された電子を効率よく、電子輸送層 7 又は発光層 5 へ注入する役割を果たす。

[0196] 電子注入を効率よく行うには、電子注入層 8 を形成する材料は、仕事関数の低い金属が好ましい。例としては、ナトリウムやセシウム等のアルカリ金属、バリウムやカルシウム等のアルカリ土類金属等が用いられる。その膜厚は通常 0.1 nm 以上、5 nm 以下が好ましい。

更に、バソフェナントロリン等の含窒素複素環化合物や 8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体等の金属錯体に代表される有機電子輸送材料に、ナトリウム、カリウム、セシウム、リチウム、ルビジウム等のアルカリ金属をドーピングする（日本国特開平 10-270171 号公報、日本国特開 2002-100478 号公報、日本国特開 2002-100482 号公報等に記載）ことも、電子注入・輸送性が向上し優れた膜質を両立させることが可能となるため好ましい。

[0197] 電子注入層 8 の膜厚は、通常 5 nm 以上、好ましくは 10 nm 以上であり、また通常 200 nm 以下、好ましくは 100 nm 以下の範囲である。

電子注入層 8 は、湿式成膜法或いは真空蒸着法により、発光層 5 又はその上の正孔阻止層 6 や電子輸送層 7 上に積層することにより形成される。

湿式成膜法の場合の詳細は、前述の発光層の場合と同様である。

[0198] [陰極]

陰極 9 は、発光層 5 側の層（電子注入層又は発光層など）に電子を注入する役割を果たす。

陰極 9 の材料としては、前記の陽極 2 に使用される材料を用いることが可能であるが、効率良く電子注入を行なう上では、仕事関数の低い金属を用いることが好ましく、例えば、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の金属又はそれらの合金等が用いられる。具体例としては、例えば、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、ア

ルミニウムーリチウム合金等の低仕事関数の合金電極等が挙げられる。

[0199] 素子の安定性の点では、陰極の上に、仕事関数が高く、大気に対して安定な金属層を積層して、低仕事関数の金属からなる陰極を保護することが好ましい。積層する金属としては、例えば、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が挙げられる。

陰極の膜厚は通常、陽極と同様である。

[0200] [その他の層]

本発明の有機電界発光素子は、本発明の効果を著しく損なわなければ、更に他の層を有していてもよい。すなわち、陽極と陰極との間に、上述の他の任意の層を有していてもよい。

[0201] [その他の素子構成]

本発明の有機電界発光素子は、上述の説明とは逆の構造、即ち、基板上に陰極、電子注入層、電子輸送層、正孔阻止層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に積層することも可能である。

本発明の有機電界発光素子を有機電界発光装置に適用する場合は、単一の有機電界発光素子として用いても、複数の有機電界発光素子がアレイ状に配置された構成にして用いても、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構成にして用いてもよい。

[0202] <有機EL表示装置>

本発明の有機EL表示装置（有機電界発光素子表示装置）は、上述の本発明の有機電界発光素子を用いたものである。本発明の有機EL表示装置の型式や構造については特に制限はなく、本発明の有機電界発光素子を用いて常法に従って組み立てることができる。

例えば、「有機ELディスプレイ」（オーム社、平成16年8月20日発行、時任静士、安達千波矢、村田英幸著）に記載されているような方法で、本発明の有機EL表示装置を形成することができる。

[0203] <有機EL照明>

本発明の有機EL照明（有機電界発光素子照明）は、上述の本発明の有機

電界発光素子を用いたものである。本発明の有機EL照明の型式や構造については特に制限はなく、本発明の有機電界発光素子を用いて常法に従って組み立てることができる。

実施例

[0204] 以下、実施例を示して本発明について更に具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、本発明はその要旨を逸脱しない限り任意に変更して実施できる。

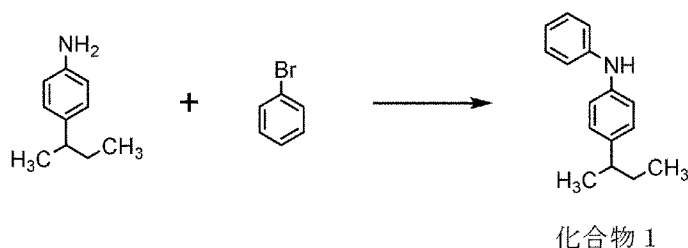
[0205] <実施例1>

[モノマー（化合物3）の合成]

以下のように、化合物1を合成した。

モノマーの合成

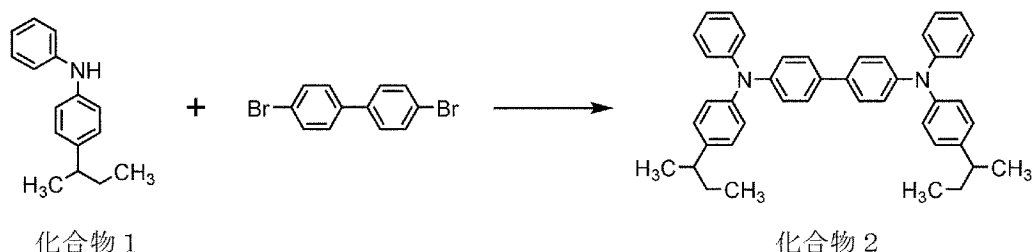
[0206] [化16]



[0207] 4-sec-ブチルアニリン（37.36g、250.34mmol）、ブロモベンゼン（38.52g、245.33mmol）及びtert-ブトキシナトリウム（57.77g、601.05mmol）、トルエン（500ml）をフラスコに仕込み、系内を十分に窒素置換して、60℃まで加温した（溶液A）。別のフラスコに仕込んだトリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウムクロロホルム錯体（0.52g、0.491mmol）のトルエン25ml溶液に、1,1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン（1.09g、1.96mmol）を加え、60℃まで加温した（溶液B）。窒素気流中、溶液Aに溶液Bを添加し、4.0時間、100℃で撹拌した。室温まで放冷した後、反応液に、酢酸エチル（300ml）および食塩水（100ml）を加え撹拌後、分液し、水層を酢酸エチル（100ml）

×2回)で抽出し、有機層を合わせ、硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮した。さらに、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/塩化メチレン=9/1)で精製することにより、淡黄色油状の化合物1 (40.2 g)を得た。

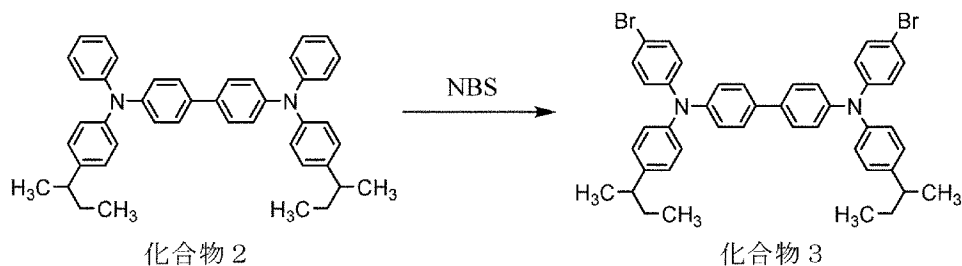
[0208] [化17]



[0209] 化合物1 (40.0g、177.5mmol)、4,4'-ジブロモビフェニル (27.15g、87.02mmol) 及びtert-ブトキシナトリウム (42.6g、443.8mmol)、トルエン (500ml) をフラスコに仕込み、系内を十分に窒素置換して、60℃まで加温した (溶液C)。別のフラスコにトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウムクロロホルム錯体 (0.92g、0.89mmol)、トルエン (25ml)、4-(N,N-ジメチルアミノ) フェニル] ジ-tert-ブチルホスフィン (1.9g、7.12mmol) を加え、60℃まで加温した (溶液DB)。窒素気流中、溶液Cに溶液Dを添加し、5.5時間、100℃で反応した。室温まで放冷した後、反応液をトルエン (300ml) および食塩水 (100ml) を加え攪拌後、分液し、水層をトルエン (100ml×2回) で抽出し、有機層を合わせ、硫酸マグネシウムで乾燥後、活性白土で処理、その後濃縮した。さらに、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/酢酸エチル=9/1) で精製することにより、淡黄色油状の化合物2 (52.2g) を得た。

[0210]

[化18]

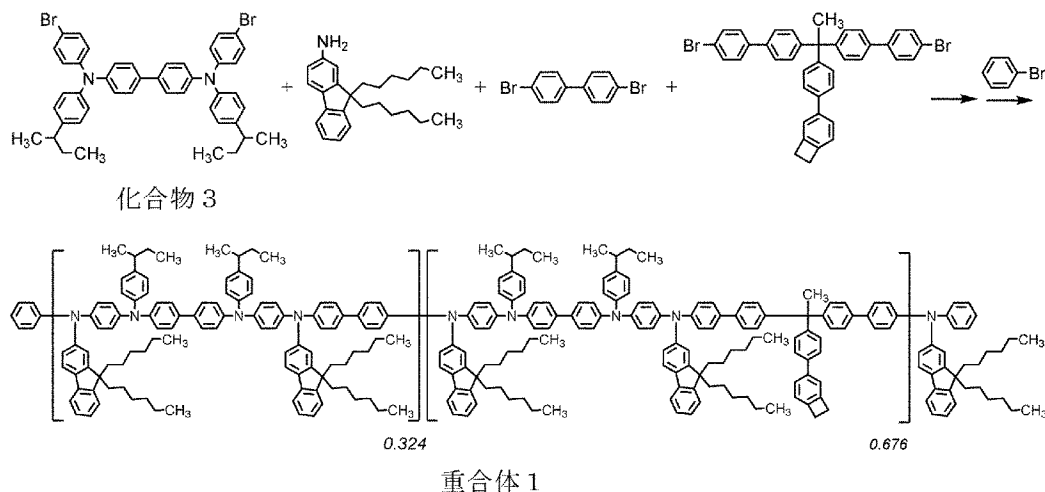


[0211] 化合物 2 (52.1 g、86.71 mmol) に N, N-ジメチルホルムアミド (300 ml) および塩化メチレン (300 ml) を加え、氷浴で冷却した。ここに、N-ブロモスクシンイミド (38.87 g、173.42 mmol) の N, N-ジメチルホルムアミド (100 ml) および塩化メチレン (100 ml) 溶液を滴下し、攪拌しながら、4.5 時間かけて室温まで昇温した。反応液に水を加え、塩化メチレンで抽出を行い、有機層を濃縮し、カラムクロマトグラフィー (展開液: ヘキサン/塩化メチレン = 4/1) で精製することにより、無色固体の化合物 3 (23.2 g) を得た。

[0212] [重合体 1 の合成]

以下の反応式に従い、重合体 1 を合成した。

[0213] [化19]



[0214] 化合物 3 (5.00 g、6.6 mmol)、2-アミノ-9,9-ジヘキシルフルオレン (4.61 g、13.2 mmol)、及び tert-ブトキ

シナトリウム (4.88 g、50.8 mmol)、トルエン (100 g) をフラスコに仕込み、系内を窒素置換して、90℃まで加温した (溶液E)。別のフラスコにトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム錯体 (0.12 g、1.1 mmol)、トルエン (7.8 ml)、[4-(N,N-ジメチルアミノ)フェニル] ジーtert-ブチルホスフィン (0.28 g、0.11 mmol) を加え、60℃まで加温した (溶液F)。窒素気流中、溶液Eに溶液Fを添加し、1時間、加熱還流反応した。原料が消失したことを確認し、4,4'-ジブロモビフェニル (0.60 g、1.92 mmol) を添加し、1時間加熱還流した。さらに、4-(4-{1,1-ビス[4-(4-ブロモフェニル)フェニル]エチル}フェニル)ベンゾシクロブテン (2.69 g、4.01 mmol) を添加し、1時間加熱還した後、ブロモベンゼン (1.04 g、6.6 mmol) を添加し、1.5時間加熱還流反応した。反応液を放冷し、トルエン (100 g) を添加して、エタノール (5000 g) に滴下し、粗ポリマーを得た。

粗ポリマーをトルエンに溶解し、アセトンに再沈殿し、析出したポリマーを濾取した。得られたポリマーをトルエンに溶解させ、希塩酸にて洗浄し、アンモニア含有エタノールに再沈殿した。濾取したポリマーをカラムクロマトグラフィーにより精製し、重合体1 (3.7 g) を得た。

重量平均分子量 (M_w) = 45200

数平均分子量 (M_n) = 32700

分散度 (M_w/M_n) = 1.38

[0215] (有機電界発光素子)

<実施例2>

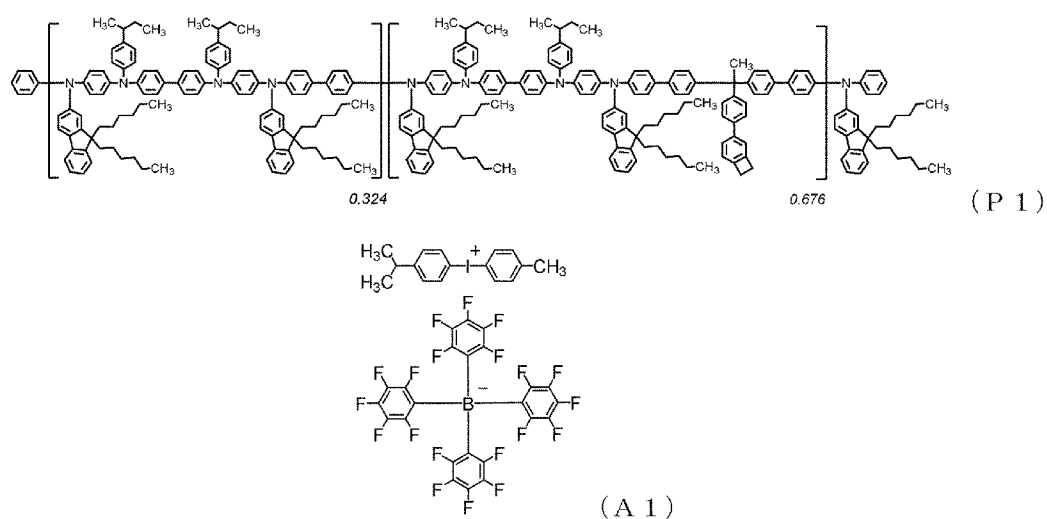
図1に示す有機電界発光素子を作製した。

ガラス基板1上に、インジウム・スズ酸化物 (ITO) 透明導電膜をスパッタ成膜により堆積したものを、通常のリソグラフィー技術と塩酸エッチングを用いて2mm幅のストライプにパターニングして膜厚70nmの陽極2を形成した。パターン形成したITO基板を、界面活性剤水溶液によ

る超音波洗浄、超純水による水洗、超純水による超音波洗浄、超純水による水洗の順で洗浄後、圧縮空気乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。

[0216] 次に、実施例 1 で合成した重合体 1 (P 1)、構造式 (A 1) に示す 4-イソプロピル-4'-メチルジフェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラートおよび安息香酸エチルを含有する正孔注入層形成用塗布液を調製した。この塗布液を陽極 2 上にスピンコートにより成膜して、下記条件で加熱し、膜厚 35 nm の正孔注入層を得た。

[0217] [化20]



[0218] <正孔注入層形成用塗布液>

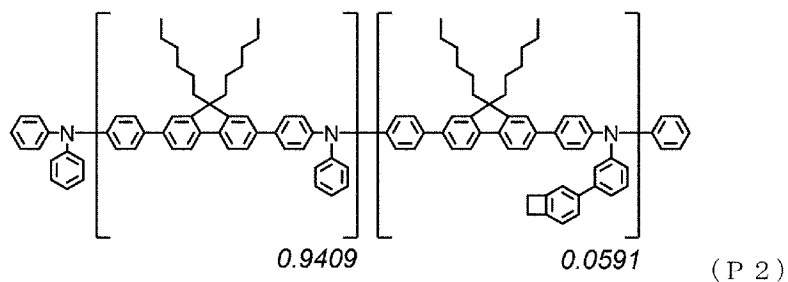
溶媒	安息香酸エチル
塗布液濃度	重合体 7 : 3.0 質量%
	A 1 : 0.6 質量%

[0219] <正孔注入層 3 の成膜条件>

スピンコート雰囲気	大気中
加熱条件	大気中 230℃ 60分

[0220] 引き続き、下記 (P 2) を含有する正孔輸送層形成用塗布液を調製し、下記の条件で正孔注入層 3 上にスピンコートにより成膜、加熱して膜厚 40 nm の正孔輸送層を形成した。

[0221] [化21]



[0222] <正孔輸送層形成用塗布液>

溶媒

シクロヘキシルベンゼン

塗布液濃度

1.5質量%

[0223] <正孔輸送層4の成膜条件>

スピコート雰囲気

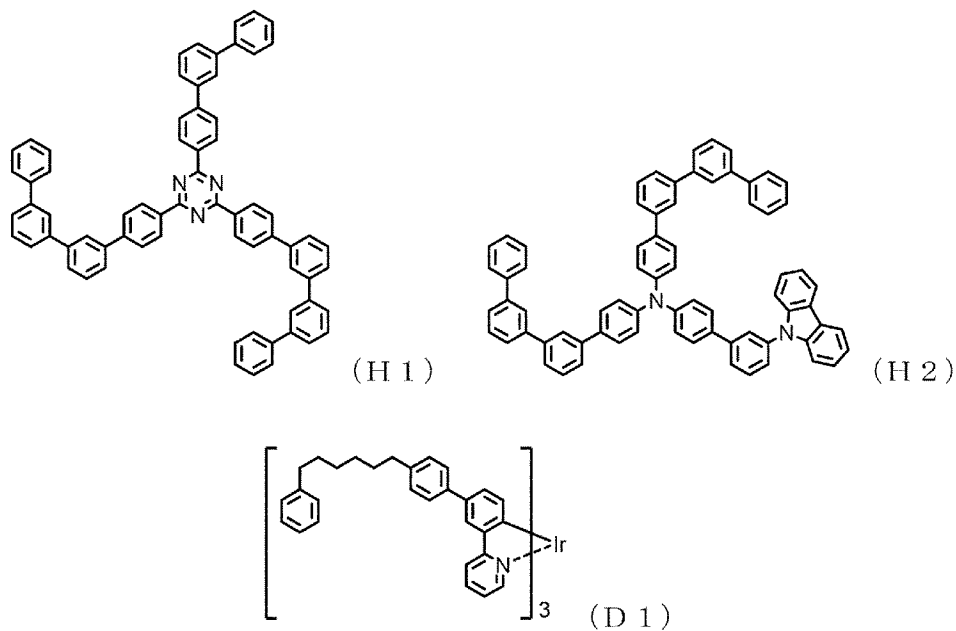
窒素中

加熱条件

窒素中 230℃ 60分

[0224] 次に、以下の構造式に示す、化合物(H1)、(H2)および(D1)を含有する発光層形成用塗布液を調製し、下記の条件でスピコートにより成膜を行い、加熱することで膜厚56nmの発光層を正孔輸送層4上に形成した。

[0225] [化22]



[0226] <発光層形成用塗布液>

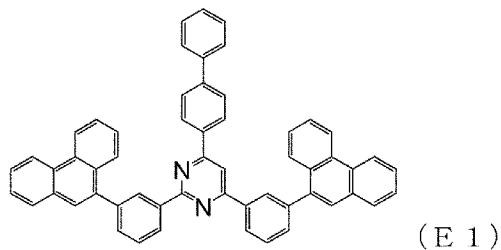
溶媒	シクロヘキシルベンゼン
塗布液濃度	H 1 : 2.25 質量%
	H 2 : 2.75 質量%
	D 1 : 1.00 質量%

[0227] <発光層 5 の成膜条件>

スピンコート雰囲気	窒素中
加熱条件	窒素中 130℃ 10分

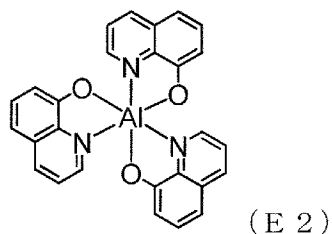
[0228] ここで、発光層までを成膜した基板を、真空蒸着装置内に移し、下記に示す構造を有する有機化合物 (E 1) を真空蒸着法にて、発光層 5 の上に積層させ、膜厚 10 nm の正孔阻止層 6 を形成した。

[0229] [化23]



[0230] 次に、下記に示す構造を有する有機化合物 (E 2) を真空蒸着法にて、正孔阻止層 6 の上に積層させ、膜厚 10 nm の電子輸送層 7 を形成した。

[0231] [化24]



[0232] ここで、電子輸送層 7 までの蒸着を行った素子を別の真空蒸着装置に移し、陰極蒸着用のマスクとして 2 mm 幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極 2 の ITO ストライプとは直交するように素子に密着させた。電子注入層

8として、先ず、フッ化リチウム（LiF）を、モリブデンボートを用いた真空蒸着法により、0.5 nmの膜厚で電子輸送層7の上に成膜した。次に、陰極9としてアルミニウムを同様にモリブデンボートにより加熱して、真空蒸着法により、膜厚80 nmのアルミニウム層を形成した。以上の2層の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

[0233] 引き続き、素子が保管中に大気中の水分等で劣化することを防ぐため、以下に記載の方法で封止処理を行った。

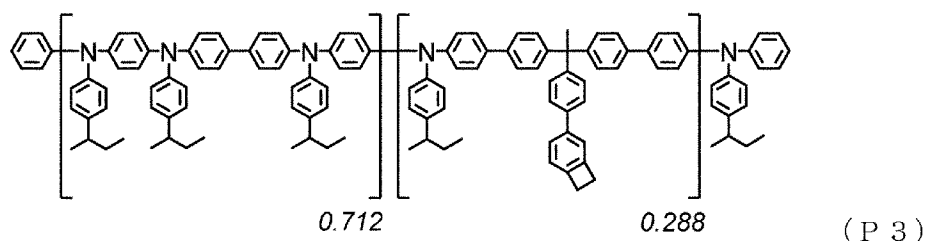
[0234] 窒素グローブボックス中で、23 mm×23 mmサイズのガラス板の外周部に、約1 mmの幅で光硬化性樹脂（スリーボンドファインケミカル株式会社製30Y-437）を塗布し、中央部に水分ゲッターシート（ダイニク株式会社製）を設置した。この上に、陰極形成を終了した基板を、蒸着された面が乾燥剤シートと対向するように貼り合わせた。その後、光硬化性樹脂が塗布された領域のみに紫外光を照射し、樹脂を硬化させた。

[0235] 以上の様にして、2 mm×2 mmのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の特性を表2に示す。

[0236] <比較例1>

正孔注入層形成用塗布液に用いる重合体を、重合体1（P1）から下記式で示す重合体（P3）に代えたこと以外は、実施例2と同様に有機電界発光素子を作成した。この素子の特性を表2に示す。

[0237] [化25]

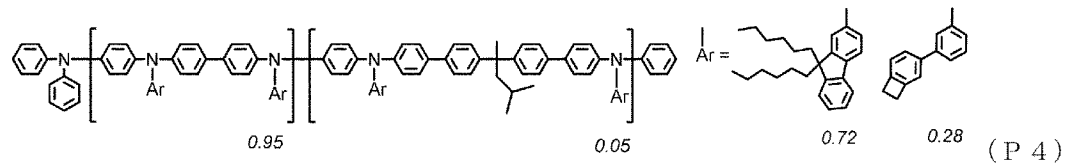


[0238] <比較例2>

正孔注入層形成用塗布液に用いる重合体を、重合体1（P1）から下記式で示す重合体（P4）に代えたこと以外は、実施例2と同様に有機電界発光素子を作成した。この素子の特性を表2に示す。

素子を作成した。この素子の特性を表2に示す。

[0239] [化26]



ここに参照として取り込まれる。

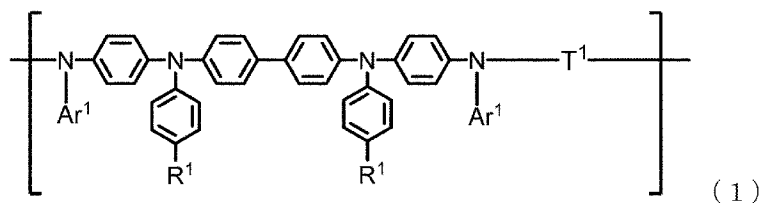
符号の説明

- [0245]
- | | |
|----|-----------|
| 1 | 基板（ガラス基板） |
| 2 | 陽極 |
| 3 | 正孔注入層 |
| 4 | 正孔輸送層 |
| 5 | 発光層 |
| 6 | 正孔阻止層 |
| 7 | 電子輸送層 |
| 8 | 電子注入層 |
| 9 | 陰極 |
| 10 | 有機電界発光素子 |

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される単位を、繰り返し単位として含有する重合体。

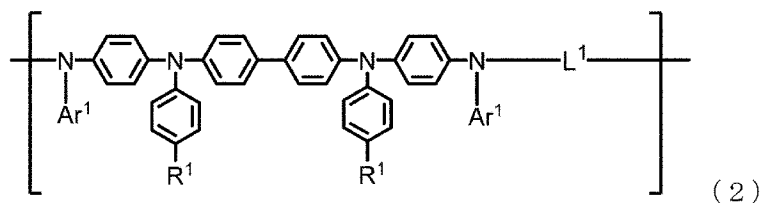
[化1]



（式（１）中、 Ar^1 は、各々独立して、置換基を有していてもよい、３環以上が縮環した、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。 R^1 は、各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 T^1 は、架橋性基を置換基として有する芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。）

[請求項2] さらに、下記式（２）で表される単位を、繰り返し単位として含有する、請求項１に記載の重合体。

[化2]



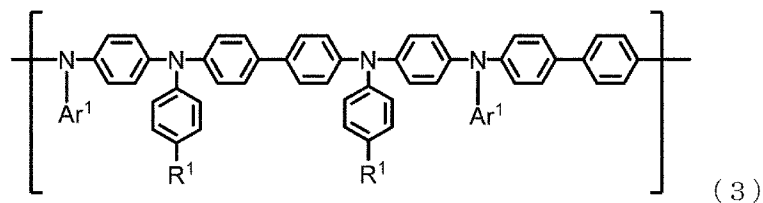
（式（２）中、 Ar^1 は、各々独立して、置換基を有していてもよい、３環以上が縮環した、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。 R^1 は、各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 L^1 は、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。）

[請求項3] 重合体中に、前記式（１）で表される単位及び前記式（２）で表される単位を、合計で、全単量体単位１００モル％に対して５０モル％以上有する、請求項２に記載の重合体。

[請求項4] 前記 Ar^1 が、置換基を有していてもよい 2-フルオレニル基である、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の重合体。

[請求項5] 前記 L^1 が、4, 4'-ビフェニレンである、すなわち、下記式 (3) で表される単位を繰り返し単位として含有する、請求項 2～4 のいずれか一項に記載の重合体。

[化3]



(式 (3) 中、 Ar^1 は、各々独立して、置換基を有していてもよい、3 環以上が縮環した、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。 R^1 は、各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。)

[請求項6] 重量平均分子量 (M_w) が 20,000 以上であり、分散度 (M_w/M_n) が 2.5 以下である、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の重合体。

[請求項7] 請求項 1～6 のいずれか一項に記載の重合体を含有する有機電界発光素子用組成物。

[請求項8] 基板上に、陽極、陰極及び該陽極と該陰極の間に有機層を有する有機電界発光素子であって、該有機層が、請求項 7 に記載の有機電界発光素子用組成物を用いて、湿式成膜法で形成された層を含む有機電界発光素子。

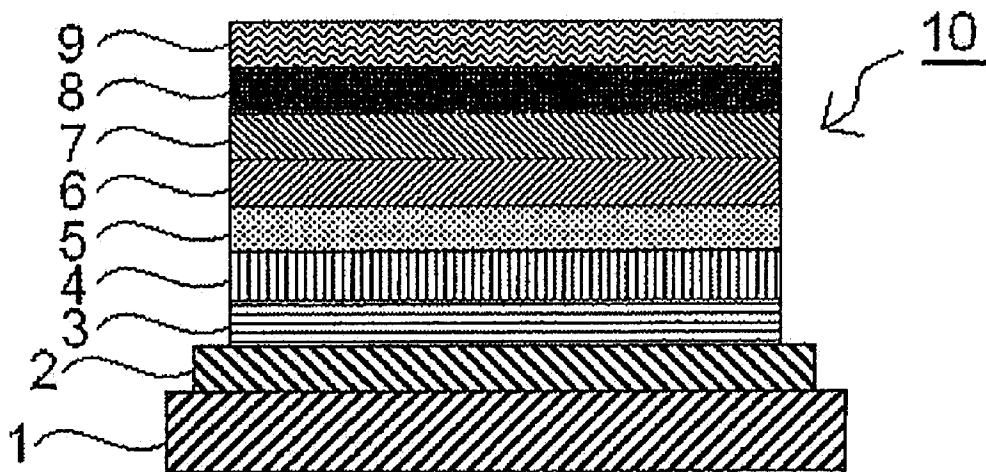
[請求項9] 前記湿式成膜法で形成された層が、正孔注入層及び正孔輸送層のうちの少なくとも一つである、請求項 8 に記載の有機電界発光素子。

[請求項10] 陽極と陰極の間に正孔注入層、正孔輸送層及び発光層を含み、前記正孔注入層、正孔輸送層及び発光層は、全て湿式成膜法により形成されたものである、請求項 8 又は 9 に記載の有機電界発光素子。

[請求項11] 請求項8～10のいずれか一項に記載の有機電界発光素子を有する有機EL表示装置。

[請求項12] 請求項8～10のいずれか一項に記載の有機電界発光素子を有する有機EL照明。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/055536

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G73/02(2006.01)i, C08L79/02(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G73/02, C08G61/12, C08L79/02, G09F9/30, H01L27/32, H01L51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/191137 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 27 December 2013 (27.12.2013), entire text & US 2015/0102334 A1 & EP 2862888 A1 & CN 104411743 A & KR 10-2015-0022828 A & TW 201404801 A & JP 5582260 B	1-12
A	JP 2014-1349 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 09 January 2014 (09.01.2014), entire text (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 May 2016 (09.05.16)

Date of mailing of the international search report
24 May 2016 (24.05.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/055536

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-15539 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 19 January 2012 (19.01.2012), entire text & US 2011/0198573 A1 & WO 2010/018813 A1 & EP 2314639 A1 & KR 10-2011-0039444 A & CN 102105511 A & TW 201012849 A & JP 2010-65213 A	1-12
A	JP 2007-504656 A (Merck Patent GmbH), 01 March 2007 (01.03.2007), entire text & US 2006/0251886 A1 & US 2007/0034862 A1 & WO 2005/024970 A1 & WO 2005/024971 A1 & DE 10340711 A & DE 502004008698 D & DE 502004012028 D & KR 10-2006-0096414 A & KR 10-2007-0036014 A & CN 1849717 A & CN 1864280 A & AT 418161 T & AT 492913 T	1-12
A	JP 2009-43896 A (Canon Inc.), 26 February 2009 (26.02.2009), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2010-239125 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 October 2010 (21.10.2010), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2008-169367 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 24 July 2008 (24.07.2008), entire text & US 2008/0097076 A1 & WO 2008/024379 A2 & EP 1892730 A1 & KR 10-2008-0027445 A & TW 200833733 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G73/02(2006.01)i, C08L79/02(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G73/02, C08G61/12, C08L79/02, G09F9/30, H01L27/32, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2013/191137 A1 (三菱化学株式会社) 2013.12.27, 全文 & US 2015/0102334 A1 & EP 2862888 A1 & CN 104411743 A & KR 10-2015-0022828 A & TW 201404801 A & JP 5582260 B	1-12
A	JP 2014-1349 A (住友化学株式会社) 2014.01.09, 全文 (ファミリーなし)	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.05.2016

国際調査報告の発送日

24.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 靖恵

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9553

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-15539 A (三菱化学株式会社) 2012.01.19, 全文 & US 2011/0198573 A1 & WO 2010/018813 A1 & EP 2314639 A1 & KR 10-2011-0039444 A & CN 102105511 A & TW 201012849 A & JP 2010-65213 A	1 - 1 2
A	JP 2007-504656 A (メルク パテント ゲーエムベーハー) 2007.03.01, 全文 & US 2006/0251886 A1 & US 2007/0034862 A1 & WO 2005/024970 A1 & WO 2005/024971 A1 & DE 10340711 A & DE 502004008698 D & DE 502004012028 D & KR 10-2006-0096414 A & KR 10-2007-0036014 A & CN 1849717 A & CN 1864280 A & AT 418161 T & AT 492913 T	1 - 1 2
A	JP 2009-43896 A (キヤノン株式会社) 2009.02.26, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 2
A	JP 2010-239125 A (三菱化学株式会社) 2010.10.21, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 2
A	JP 2008-169367 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アン ド・カンパニー) 2008.07.24, 全文 & US 2008/0097076 A1 & WO 2008/024379 A2 & EP 1892730 A1 & KR 10-2008-0027445 A & TW 200833733 A	1 - 1 2