

(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
2024年12月19日(19.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/257551 A1

(51) 国際特許分類:

C07D 209/86 (2006.01) *H10K 50/17* (2023.01)
H05B 33/14 (2006.01) *H10K 50/115* (2023.01)
H10K 50/10 (2023.01) *H10K 85/60* (2023.01)
H10K 50/15 (2023.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/018421

(22) 国際出願日: 2024年5月20日(20.05.2024)

(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 2023-095945 2023年6月12日(12.06.2023) JP

(71) 出願人: 日産化学株式会社(NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 寺谷 光平 (TERATANI Kohei);
〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4-8-8番地6 日産化学株式会社材料科学研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人英明国際特許事務所 (PATENT ATTORNEY CORPORATION EIMEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

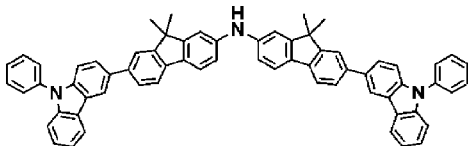
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: ARYLAMINE COMPOUND AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: アリールアミン化合物およびその利用



(1a)

(57) Abstract: Provided is an arylamine compound represented by formula (1a), for example, as an arylamine compound capable of providing a thin film having good solubility in an organic solvent and good charge transport properties, and capable of realizing an organic EL element having good characteristics when the thin film is applied to a hole injection layer or the like.

(57) 要約: 有機溶媒への溶解性が良好であるとともに、電荷輸送性が良好な薄膜を与え、この薄膜を正孔注入層等に適用した場合に良好な特性を有する有機EL素子を実現できるアリールアミン化合物として、例えば、下記式(1a)で表されるアリールアミン化合物を提供する。

WO 2024/257551 A1

明 細 書

発明の名称：アリアルアミン化合物およびその利用

技術分野

[0001] 本発明は、アリアルアミン化合物およびその利用に関する。

背景技術

[0002] 有機エレクトロルミネッセンス（以下、有機ＥＬという）素子は、ディスプレイや照明といった分野での実用化が期待されており、低電圧駆動、高輝度、高寿命等を目的とし、材料や素子構造に関する様々な開発がなされている。

この有機ＥＬ素子では複数の機能性薄膜が用いられるが、その中の１つである正孔注入層は、陽極と正孔輸送層または発光層との電荷の授受を担い、有機ＥＬ素子の低電圧駆動および高輝度を達成するために重要な役割を果たす。

[0003] この正孔注入層の作製方法は、蒸着法に代表されるドライプロセスと、インクジェット法やスピコート法に代表されるウェットプロセスとに大別される。これらのプロセスを比べると、ウェットプロセスの方が大面積に平坦性の高い薄膜を効率的に製造できる。

このため、有機ＥＬディスプレイの大面積化が進められている現在、ウェットプロセスで形成可能な正孔注入層が望まれている。

[0004] このような事情に鑑み、本発明者らは、各種ウェットプロセスに適用可能であるとともに、有機ＥＬ素子の正孔注入層に適用した場合に優れたＥＬ素子特性を実現できる薄膜を与える電荷輸送性材料や、それに用いる有機溶媒に対する溶解性の良好な化合物を開発してきている（特許文献１～３参照）。

[0005] また、近年ではディスプレイ技術の発展に伴い、量子ドット材料を発光層とする量子ドットエレクトロルミネッセンス（以下、量子ドットＥＬという）素子が登場し、広い応用の見通しを示している。この量子ドットＥＬ素子

は、ウェットプロセスで低コストに製造できる一方で、発光波長の制御、色純度の高さ、発光効率の高さ、フレキシブル用途に用いられるなどの特性により、ディスプレイ技術、照明などの分野で多くの注目を集めている。

[0006] しかし、有機EL素子および量子ドットEL素子のさらなる性能向上の観点から、正孔注入層等の電荷輸送性薄膜を形成するための材料についてさらなる検討が進められている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2008／129947号

特許文献2：国際公開第2015／050253号

特許文献3：国際公開第2017／217457号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、有機溶媒への溶解性が良好であるとともに、電荷輸送性が良好な薄膜を与え、この薄膜を正孔注入層等に適用した場合に良好な特性を有する有機EL素子を実現できるアリールアミン化合物を提供することを目的とする。

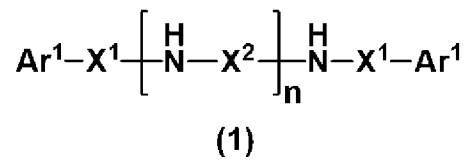
課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、特定の鎖状分子構造を有するアリールアミン化合物が、有機溶媒への溶解性が良好であり、これを有機溶媒に溶かして得られるワニスが電荷輸送性に優れた薄膜を与え、この薄膜を正孔注入層等に適用した場合に良好な特性を有する有機EL素子が得られることを見出し、本発明を完成した。

[0010] すなわち、本発明は、下記アリールアミン化合物およびその利用を提供する。

1. 下記式(1)で表されるアリールアミン化合物。

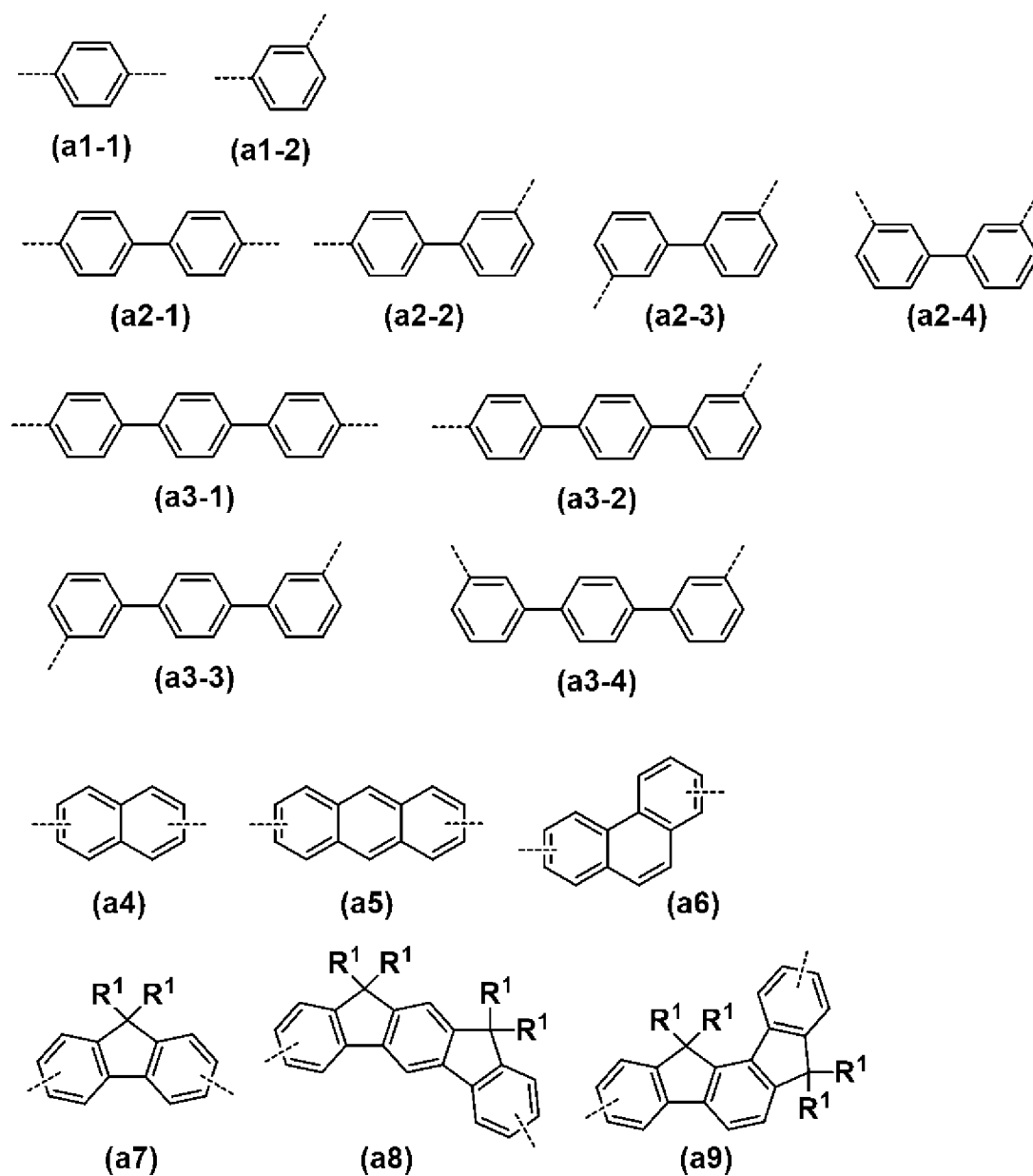
[化1]



[式中、X¹は、それぞれ独立して、単結合、または下記式 (a 1 - 1) ~ (a 1 - 2)、(a 2 - 1) ~ (a 2 - 4)、(a 3 - 1) ~ (a 3 - 4) および (a 4) ~ (a 9) のいずれかで表される基を表し、

X²は、それぞれ独立して、下記式 (a 1 - 1) ~ (a 1 - 2)、(a 2 - 1) ~ (a 2 - 4)、(a 3 - 1) ~ (a 3 - 4) および (a 4) ~ (a 9) のいずれかで表される基を表し、

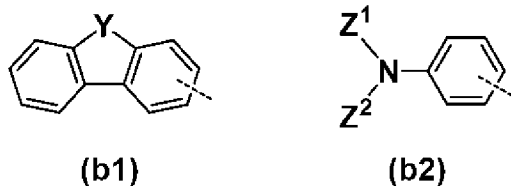
[化2]



(式中、 R^1 は、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基を表す。破線は、結合手を表す。)

Ar^1 は、それぞれ独立して、下記式(b1)または(b2)で表される基を表し、

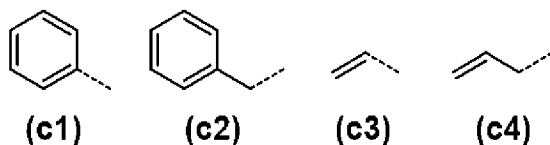
[化3]



{式中、Yは、N Z³、OまたはSを表し、

Z¹、Z²およびZ³は、それぞれ独立して、下記式(c 1)～(c 4)のいずれかで表される基を表す。破線は、結合手を表す。

[化4]



(式中、破線は、結合手を表す。)

nは、0～5の整数を表す。ただし、nが0の場合、X¹は単結合にならない。]

2. 上記X¹が、それぞれ独立して、単結合、または上記式(a 1-1)～(a 1-2)、(a 2-1)～(a 2-4)、(a 4)および(a 7)のいずれかで表される基であり、上記X²が、それぞれ独立して、上記式(a 1-1)～(a 1-2)、(a 2-1)～(a 2-4)、(a 4)および(a 7)のいずれかで表される基である1のアリールアミン化合物。

3. 上記A r¹が、上記式(b 1)で表される基である1または2のアリールアミン化合物。

4. 上記R¹が、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基である1～3のいずれかのアリールアミン化合物。

5. 上記Yが、N Z³である1～4のいずれかのアリールアミン化合物。

6. 上記Z¹、Z²およびZ³が、上記式(c 1)で表される基である1～5のいずれかのアリールアミン化合物。

7. 1～6のいずれかのアリールアミン化合物からなる電荷輸送性物質。

8. 1～6のいずれかのアリールアミン化合物と、有機溶媒とを含む電荷

輸送性ワニス。

９． さらに、ドーパント物質を含む８の電荷輸送性ワニス。

１０． ８または９の電荷輸送性ワニスから得られる電荷輸送性薄膜。

１１． １０の電荷輸送性薄膜を備える電子素子。

１２． 上記電荷輸送性薄膜が、正孔注入層または正孔輸送層である１１の電子素子。

１３． 上記電子素子が、有機ＥＬ素子または量子ドットＥＬ素子である１２の電子素子。

発明の効果

[0011] 本発明のアリールアミン化合物は、有機溶媒への溶解性が良好であり、このアリールアミン化合物を含む電荷輸送性ワニスを用いることで、電荷輸送性に優れる電荷輸送性薄膜を得ることができる。

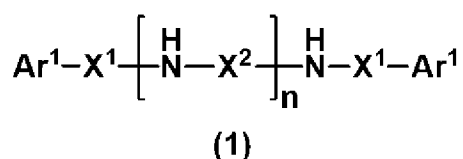
この電荷輸送性薄膜は、有機ＥＬ素子や量子ドットＥＬ素子をはじめとした電子素子用薄膜として、特に、上層にウェットプロセスで薄膜が積層される電子素子用薄膜として好適に用いることができ、本発明の電荷輸送性薄膜を有機ＥＬ素子や量子ドットＥＬ素子の正孔注入層等に適用することで、良好な特性を有する素子を作製することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明に係るアリールアミン化合物は、下記式（１）で表されることを特徴とする。

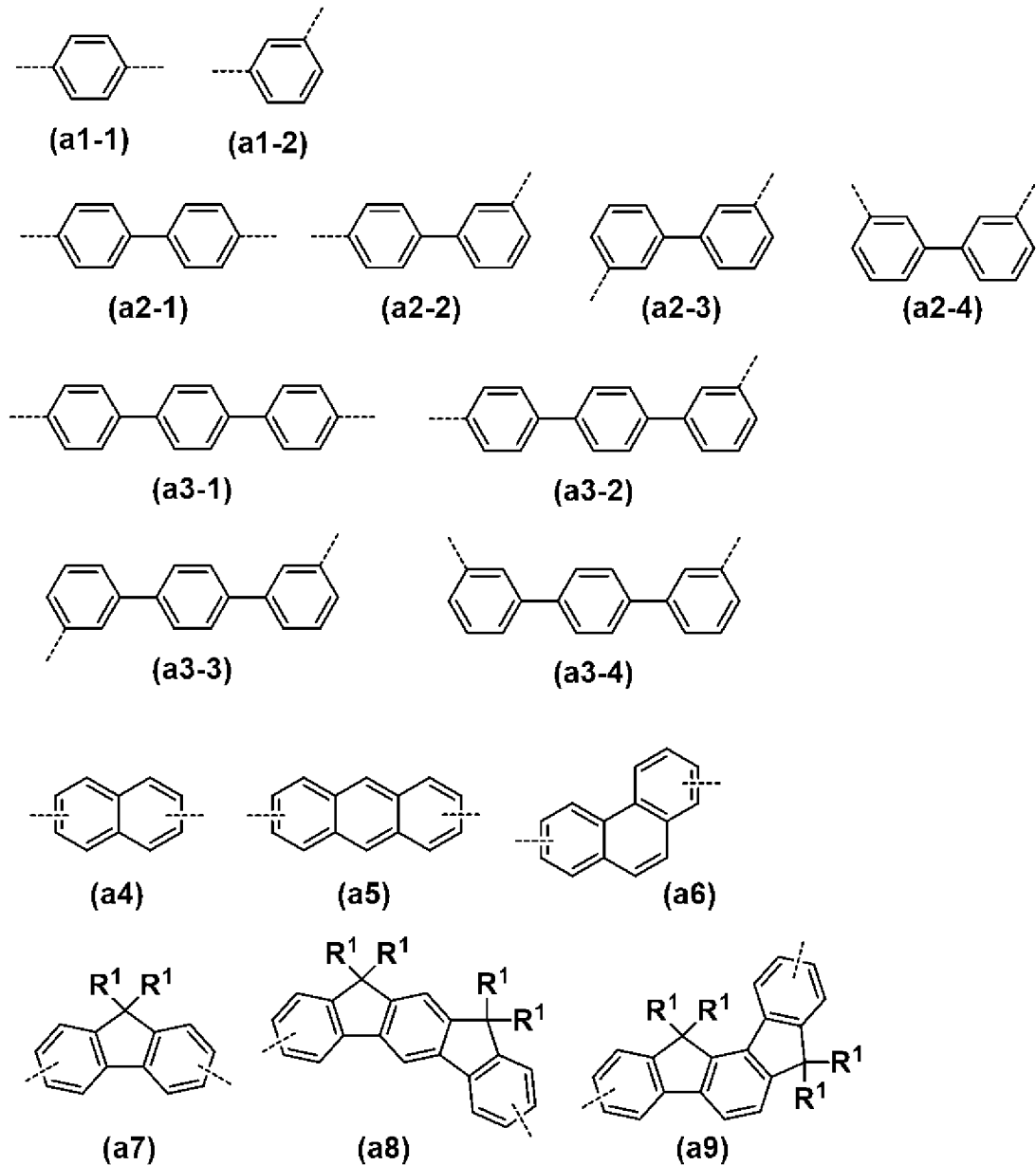
[0013] [化5]



[0014] 式（１）において、 X^1 は、それぞれ独立して、単結合、または下記式（ a_1-1 ）～（ a_1-2 ）、（ a_2-1 ）～（ a_2-4 ）、（ a_3-1 ）～（ a_3-4 ）および（ a_4 ）～（ a_9 ）のいずれかで表される基を表し、 X^2 は

、それぞれ独立して、下記式 (a 1-1) ~ (a 1-2)、(a 2-1) ~ (a 2-4)、(a 3-1) ~ (a 3-4) および (a 4) ~ (a 9) のいずれかで表される基を表す。

[0015] [化6]



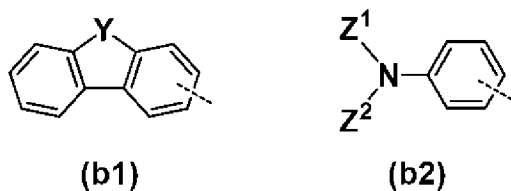
(破線は、結合手を表す。)

[0016] 式 (a 7) ~ (a 9) において、R¹は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。

[0017] A r¹は、それぞれ独立して、下記式 (b 1) または (b 2) で表される基

を表し、

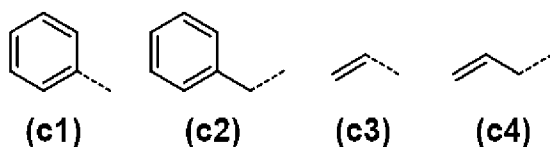
[0018] [化7]



(破線は、結合手を表す。)

[0019] 式 (b 1) ~ (b 2) において、Y は、N Z³、O または S を表し、Z¹、Z² および Z³ は、それぞれ独立して、下記式 (c 1) ~ (c 4) のいずれかで表される基を表す。

[0020] [化8]



(式中、破線は、結合手を表す。)

[0021] n は、0 ~ 5 の整数を表す。ただし、n が 0 の場合、X¹ は単結合にならない。

[0022] 炭素数 1 ~ 20 のアルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよく、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル基等の炭素数 1 ~ 20 の直鎖または分岐鎖状アルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、ビスシクロブチル、ビスシクロペンチル、ビスシクロヘキシル、ビスシクロヘプチル、ビスシクロオクチル、ビスシクロノニル、ビスシクロデシル基等の炭素数 3 ~ 20 の環状アルキル基等が挙げられる。本発明では、電荷輸送性の点から、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0023] 上記 X¹ としては、電荷輸送性の点から、単結合、または上記式 (a 1 - 1

) ~ (a 1 - 2)、(a 2 - 1) ~ (a 2 - 4)、(a 4) および (a 7) のいずれかで表される基が好ましい。

[0024] 上記 X^2 としては、電荷輸送性の点から、上記式 (a 1 - 1) ~ (a 1 - 2)、(a 2 - 1) ~ (a 2 - 4)、(a 4) および (a 7) のいずれかで表される基であることが好ましい。

[0025] なお、上記 X^1 および X^2 は、膜としたときの透明性を担保する点または電荷輸送性の点から、全てがフェニレン基ではない(すなわち、全てが式 (a 1 - 1) および (a 1 - 2) で表される基ではない)ほうが好ましい。

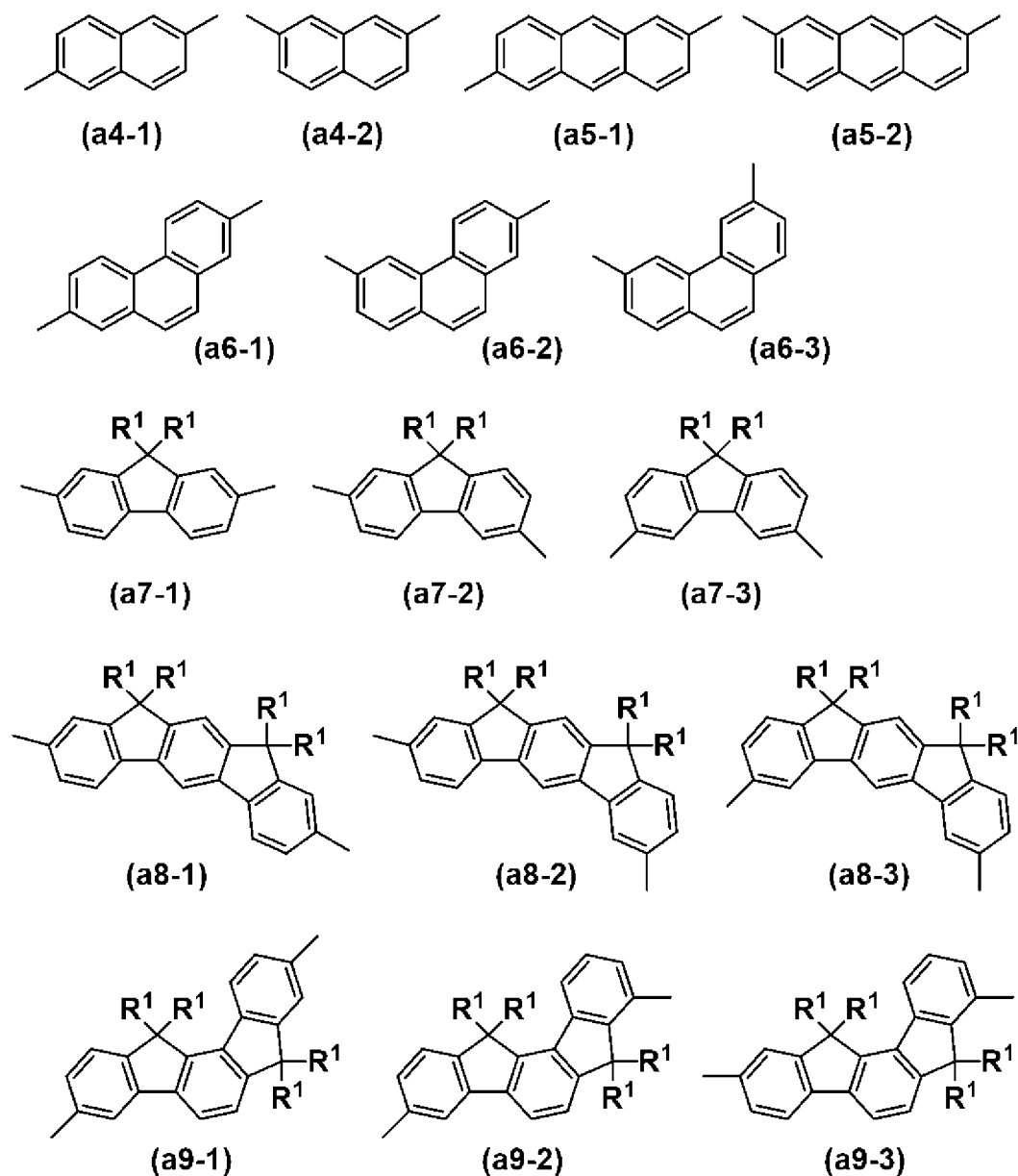
[0026] 上記 $A r^1$ は、電荷輸送性の点から、上記式 (b 1) で表される基が好ましい。

[0027] 上記 Y は、電荷輸送性の点から、 $N Z^3$ が好ましく、上記 Z^1 、 Z^2 および Z^3 は、上記式 (c 1) で表される基が好ましい。

[0028] 上記式 (a 4) ~ (a 9) で表される基としては、電荷輸送性の点から、下記式 (a 4 - 1) ~ (a 9 - 3) で表される基が好ましいが、これらに限定されるものではない。

[0029]

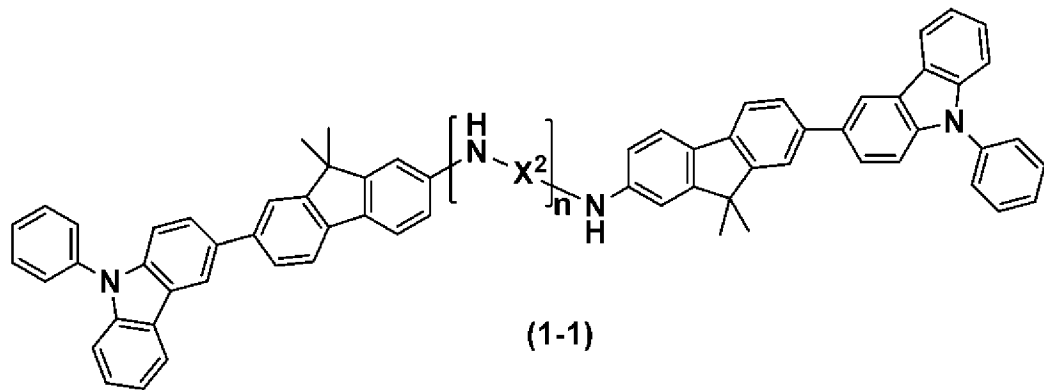
[化9]

(式中、 R^1 は、上記と同じ意味を表す。)

[0030] 上記式(1)で表されるアリールアミン化合物の好ましい態様としては、下記式(1-1)で表される化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0031]

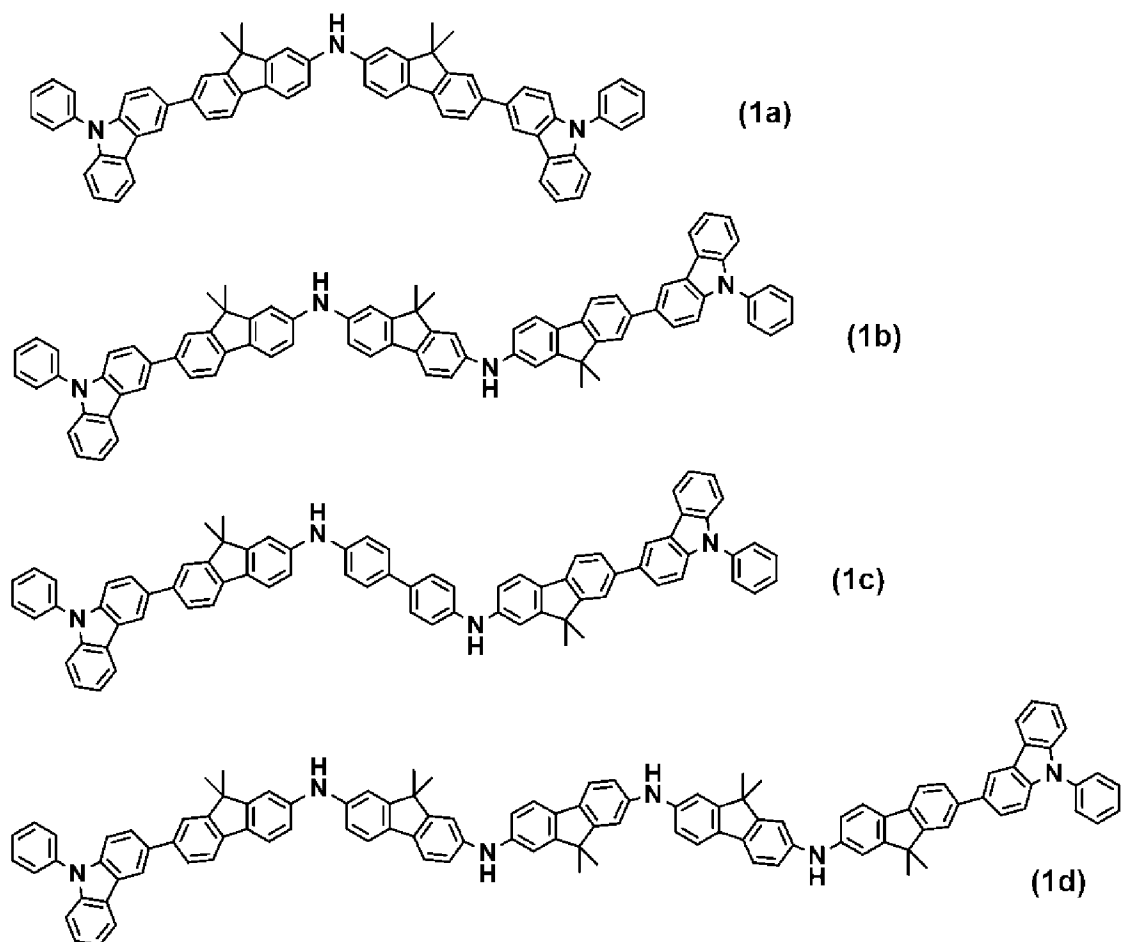
[化10]



(式中、 X^2 および n は、上記と同じ意味を表す。)

[0032] 以下、式(1)で表される化合物の具体例として、下記式(1a)～(1d)で表される化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0033] [化11]



[0034] 本発明の式(1)で表されるアリールアミン化合物は、所定のアリールジ

アミン化合物と、所定のハロゲン化アリール化合物とを触媒存在下で反応させて製造することができ、その方法としては、国際公開第2020/241730号等に記載された公知の方法を参考にすることができる。

[0035] 上述した本発明のアリールアミン化合物は、電荷輸送性物質として好適に利用することができる。この場合、本発明のアリールアミン化合物と、有機溶媒とを含む電荷輸送性ワニスとして用いることができるが、この電荷輸送性ワニスには、得られる薄膜の用途に応じ、その電荷輸送能の向上等を目的としてドーパント物質を含んでいてもよい。また、本発明のアリールアミン化合物は、アニリン誘導体、チオフェン誘導体等の従来公知のその他の電荷輸送性物質と併用することもできるが、本発明のアリールアミン化合物単独で電荷輸送性物質として用いることが好ましい。

なお、本発明において、電荷輸送性とは導電性と同義である。電荷輸送性ワニスとは、それ自体に電荷輸送性があるものでもよく、それにより得られる固形膜が電荷輸送性を有するものでもよい。

[0036] ドーパント物質としては、ワニスに使用する少なくとも1種の溶媒に溶解するものであれば特に限定されず、無機系のドーパント物質、有機系のドーパント物質のいずれも使用できる。

また、無機系および有機系のドーパント物質は、1種類単独で用いてもよく、2種類以上組み合わせて用いてもよい。

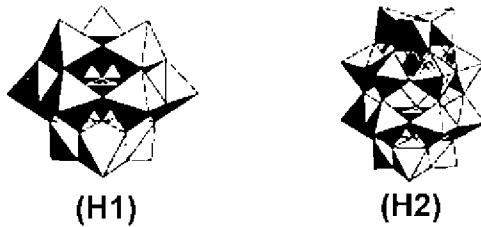
さらにドーパント物質は、ワニスから固体膜である電荷輸送性薄膜を得る過程で、例えば焼成時の加熱といった外部からの刺激によって、例えば分子内の一部が外れることによってドーパント物質としての機能が初めて発現または向上するようになる物質、例えばスルホン酸基が脱離しやすい基で保護されたアリールスルホン酸エステル化合物であってもよい。

[0037] 特に、本発明においては、無機系のドーパント物質としては、ヘテロポリ酸が好ましい。

ヘテロポリ酸とは、代表的に式(H1)で表されるKeggin型あるいは式(H2)で表されるDawson型の化学構造で示される、ヘテロ原子

が分子の中心に位置する構造を有し、バナジウム（V）、モリブデン（Mo）、タングステン（W）等の酸素酸であるイソポリ酸と、異種元素の酸素酸とが縮合してなるポリ酸である。このような異種元素の酸素酸としては、主にケイ素（Si）、リン（P）、ヒ素（As）の酸素酸が挙げられる。

[0038] [化12]



[0039] ヘテロポリ酸の具体例としては、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、リンタングステン酸、ケイタングステン酸、リンタングストモリブデン酸等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。なお、これらのヘテロポリ酸は、市販品として入手可能であり、また、公知の方法により合成することもできる。

特に、1種類のヘテロポリ酸を用いる場合、その1種類のヘテロポリ酸は、リンタングステン酸またはリンモリブデン酸が好ましく、リンタングステン酸が最適である。また、2種類以上のヘテロポリ酸を用いる場合、その2種類以上のヘテロポリ酸の1つは、リンタングステン酸またはリンモリブデン酸が好ましく、リンタングステン酸がより好ましい。

なお、ヘテロポリ酸は、元素分析等の定量分析において、一般式で示される構造から元素の数が多いもの、または少ないものであっても、それが市販品として入手したもの、あるいは、公知の合成方法にしたがって適切に合成したものである限り、本発明において用いることができる。

すなわち、例えば、一般的には、リンタングステン酸は化学式 $H_3(PW_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$ で、リンモリブデン酸は化学式 $H_3(PMo_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$ でそれぞれ示されるが、定量分析において、この式中のP（リン）、O（酸素）またはW（タングステン）もしくはMo（モリブデン）の数が多いもの、または少ないものであっても、それが市販品として入手したもの、あるいは、

公知の合成方法にしたがって適切に合成したものである限り、本発明において用いることができる。この場合、本発明に規定されるヘテロポリ酸の質量とは、合成物や市販品中における純粋なリタングステン酸の質量（リタングステン酸含量）ではなく、市販品として入手可能な形態および公知の合成法にて単離可能な形態において、水和水やその他の不純物等を含んだ状態での全質量を意味する。

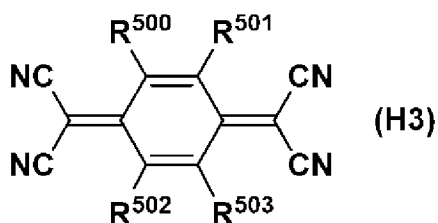
[0040] ヘテロポリ酸の使用量は、質量比で、電荷輸送性物質 1 に対して 0.001～50.0 程度とすることができるが、好ましくは 0.01～20.0 程度、より好ましくは 0.1～10.0 程度である。

[0041] 一方、有機系のドーパント物質としては、特にテトラシアノキノジメタン誘導体やベンゾキノン誘導体を用いることができる。

テトラシアノキノジメタン誘導体の具体例としては、7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン（TCNQ）や、式（H3）で表されるハロテトラシアノキノジメタンなどが挙げられる。

また、ベンゾキノン誘導体の具体例としては、テトラフルオロ-1,4-ベンゾキノン（F4BQ）、テトラクロロ-1,4-ベンゾキノン（クロラニル）、テトラブromo-1,4-ベンゾキノン、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン（DDQ）などが挙げられる。

[0042] [化13]



[0043] 式中、 $R^{500} \sim R^{503}$ は、それぞれ独立して、水素原子またはハロゲン原子を表すが、少なくとも1つはハロゲン原子であり、少なくとも2つはハロゲン原子であることが好ましく、少なくとも3つがハロゲン原子であることがより好ましく、全てがハロゲン原子であることが最も好ましい。

ハロゲン原子としては上記と同じものが挙げられるが、フッ素原子または

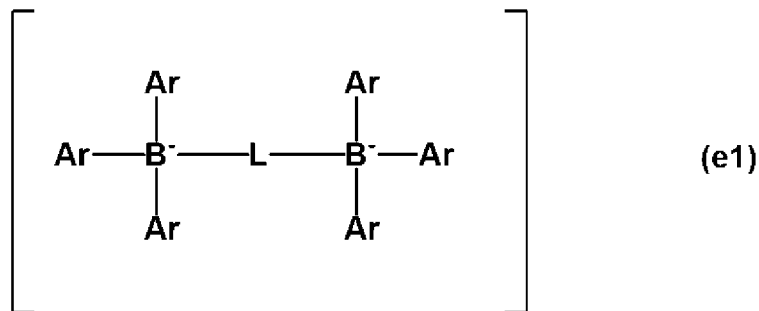
塩素原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。

[0044] このようなハロテトラシアノキノジメタンの具体例としては、2-フルオロ-7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン、2-クロロ-7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン、2, 5-ジフルオロ-7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン、2, 5-ジクロロ-7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン（F4TCNQ）等が挙げられる。

[0045] テトラシアノキノジメタン誘導体およびベンゾキノン誘導体の使用量は、電荷輸送性物質に対して、好ましくは0.0001～100当量、より好ましくは0.01～50当量、より一層好ましくは1～20当量である。

[0046] また、有機系ドーパント物質としては、下記式（e1）で表される1価または2価のアニオンと式（f1）～（f5）で表される対カチオンからなる、電氣的に中性なオニウムボレート塩を用いることもできる。

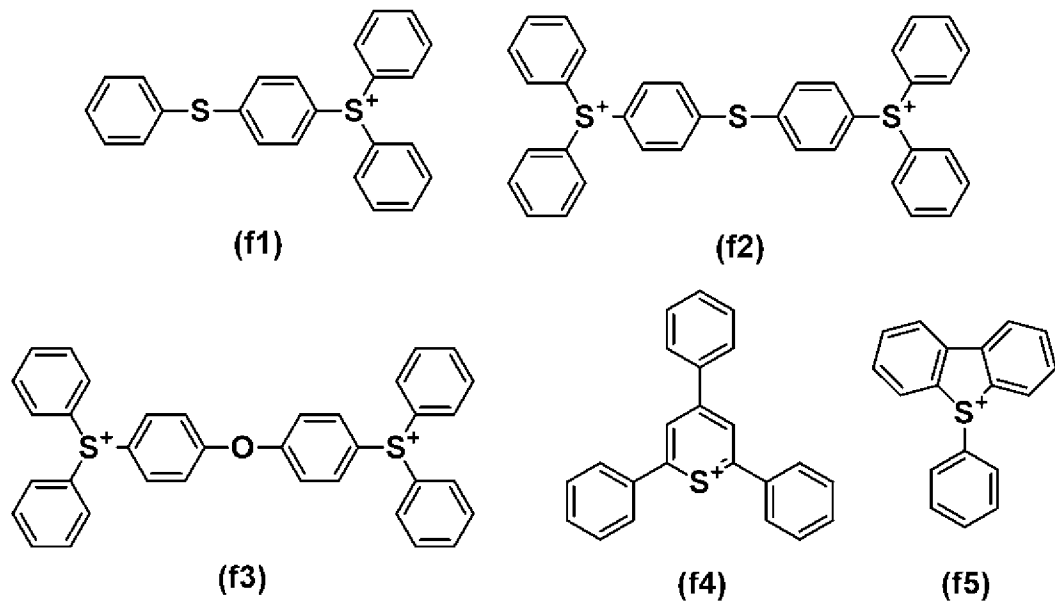
[0047] [化14]



（式中、Arは、それぞれ独立して、置換基を有してもよい炭素数6～20のアリール基または置換基を有してもよい炭素数2～20のヘテロアリール基を表し、Lは、炭素数1～20のアルキレン基、-NH-、酸素原子、硫黄原子または-CN⁺を表す。）

[0048]

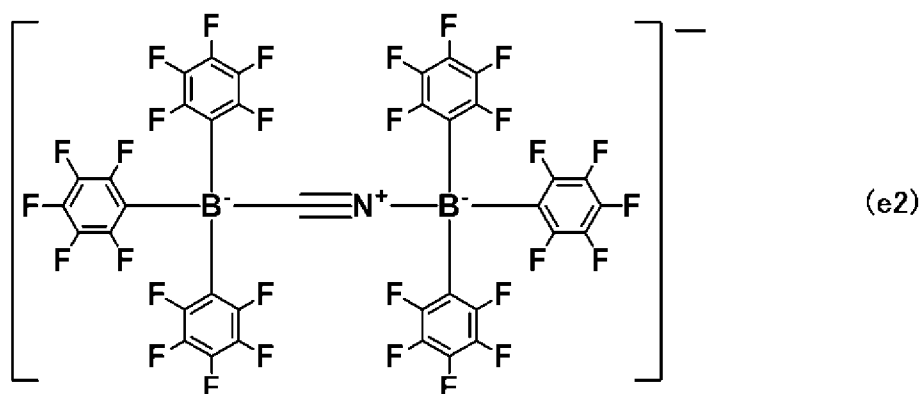
[化15]



[0049] 式(e1)において、炭素数1～20のアルキレン基としては、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチレン、メチルメチレン、ジメチルメチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン基等が挙げられる。なお、アリール基、ヘテロアリール基としては、上記と同様のものが挙げられる。

[0050] 上記式(e1)のアニオンの好適例としては、式(e2)で表されるものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0051] [化16]



[0052] オニウムボレート塩の使用量は、物質質量(モル)比で、電荷輸送性物質に対して、0.1～1.0程度とすることができる。

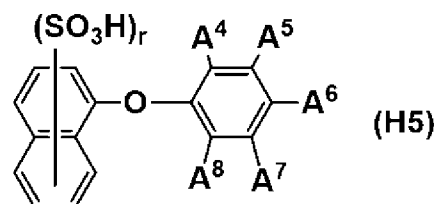
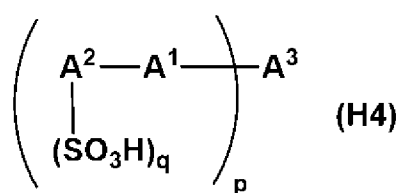
なお、上記オニウムボレート塩は、例えば、特開 2005-314682 号公報等に記載された公知の方法を参考に合成することができる。

[0053] また、有機系のドーパント物質として、アリールスルホン酸化合物、アリールスルホン酸エステル化合物、フッ素化アリールスルホン酸ポリマー化合物も好適に用いることができる。

[0054] アリールスルホン酸化合物の具体例としては、ベンゼンスルホン酸、トシル酸、p-スチレンスルホン酸、2-ナフタレンスルホン酸、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、p-ドデシルベンゼンスルホン酸、ジヘキシルベンゼンスルホン酸、2,5-ジヘキシルベンゼンスルホン酸、ジブチルナフタレンスルホン酸、6,7-ジブチル-2-ナフタレンスルホン酸、ドデシルナフタレンスルホン酸、3-ドデシル-2-ナフタレンスルホン酸、ヘキシルナフタレンスルホン酸、4-ヘキシル-1-ナフタレンスルホン酸、7-ヘキシル-1-ナフタレンスルホン酸、6-ヘキシル-2-ナフタレンスルホン酸、オクチルナフタレンスルホン酸、2-オクチル-1-ナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、2,7-ジノニル-4-ナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸、2,7-ジノニル-4,5-ナフタレンジスルホン酸、国際公開第 2005/000832 号記載の 1,4-ベンゾジオキサンジスルホン酸化合物、国際公開第 2006/025342 号記載のアリールスルホン酸化合物、国際公開第 2009/096352 号記載のアリールスルホン酸化合物等が挙げられる。

[0055] 好ましいアリールスルホン酸化合物の例としては、式 (H4) または (H5) で表されるアリールスルホン酸化合物が挙げられる。

[0056] [化17]



[0057] A^1 は、OまたはSを表すが、Oが好ましい。

A^2 は、ナフタレン環またはアントラセン環を表すが、ナフタレン環が好ましい。

A^3 は、2～4価のパーフルオロビフェニル基を表し、 p は、 A^1 と A^3 との結合数を示し、 $2 \leq p \leq 4$ を満たす整数であるが、 A^3 がパーフルオロビフェニルジイル基、好ましくはパーフルオロビフェニル-4, 4'-ジイル基であり、かつ、 p が2であることが好ましい。

q は、 A^2 に結合するスルホン酸基数を表し、 $1 \leq q \leq 4$ を満たす整数であるが、2が最適である。

[0058] $A^4 \sim A^8$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のハロゲン化アルキル基、または炭素数2～20のハロゲン化アルケニル基を表すが、 $A^4 \sim A^8$ のうち少なくとも3つは、ハロゲン原子である。

[0059] 炭素数1～20のハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、1, 1, 2, 2, 2-ペンタフルオロエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル、1, 1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロピル、4, 4, 4-トリフルオロブチル、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブチル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ノナフルオロブチル基等が挙げられる。

[0060] 炭素数2～20のハロゲン化アルケニル基としては、パーフルオロビニル、パーフルオロプロペニル（パーフルオロアリル）、パーフルオロブテニル基等が挙げられる。

その他、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基の例としては上記と同様のものが挙げられるが、ハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

[0061] これらの中でも、 $A^4 \sim A^8$ は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、または炭

素数 2 ～ 10 のハロゲン化アルケニル基であり、かつ、 $A^4 \sim A^8$ のうち少なくとも3つは、フッ素原子であることが好ましく、水素原子、フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、炭素数 1 ～ 5 のフッ化アルキル基、または炭素数 2 ～ 5 のフッ化アルケニル基であり、かつ、 $A^4 \sim A^8$ のうち少なくとも3つはフッ素原子であることがより好ましく、水素原子、フッ素原子、シアノ基、炭素数 1 ～ 5 のパーフルオロアルキル基、または炭素数 1 ～ 5 のパーフルオロアルケニル基であり、かつ、 A^4 、 A^5 および A^8 がフッ素原子であることがより一層好ましい。

なお、パーフルオロアルキル基とは、アルキル基の水素原子全てがフッ素原子に置換された基であり、パーフルオロアルケニル基とは、アルケニル基の水素原子全てがフッ素原子に置換された基である。

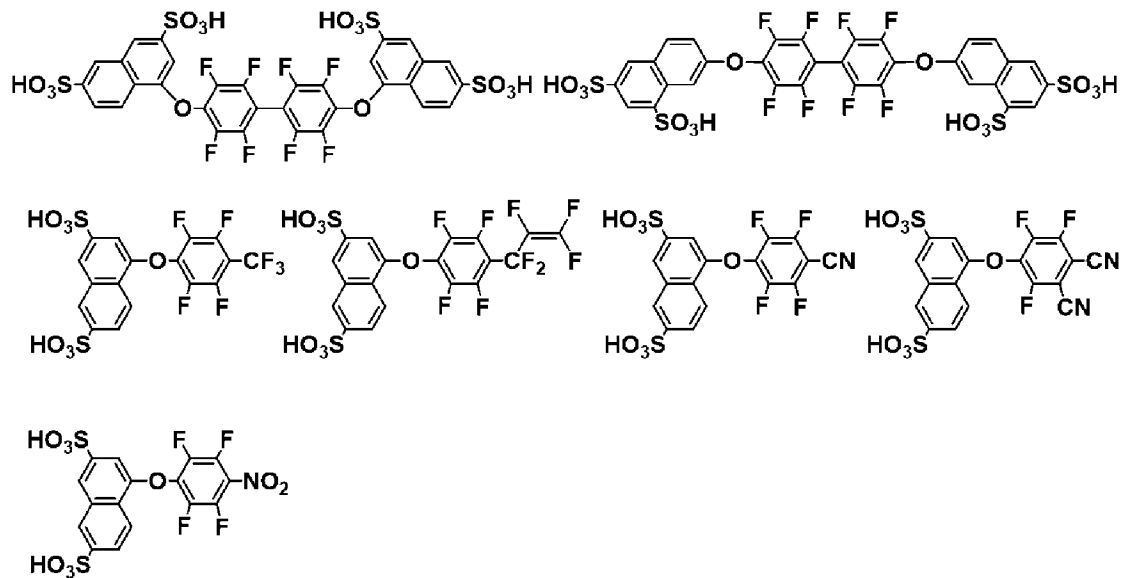
[0062] r は、ナフタレン環に結合するスルホン酸基数を表し、 $1 \leq r \leq 4$ を満たす整数であるが、2 ～ 4 が好ましく、2 が最適である。

[0063] ドーパント物質として用いるアリールスルホン酸化合物の分子量は、特に限定されるものではないが、本発明のアリールアミン化合物とともに用いた場合における有機溶媒への溶解性を考慮すると、好ましくは 2000 以下、より好ましくは 1500 以下である。

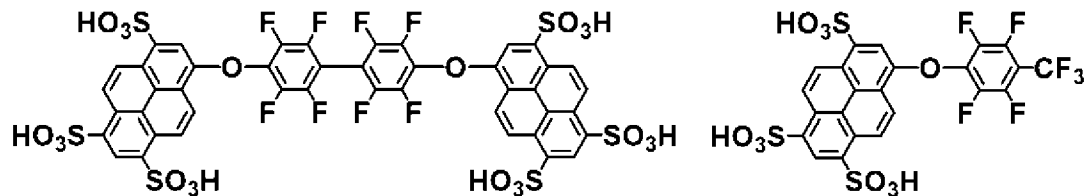
[0064] 以下、好適なアリールスルホン酸化合物の具体例を挙げるが、これらに限定されるわけではない。

[0065]

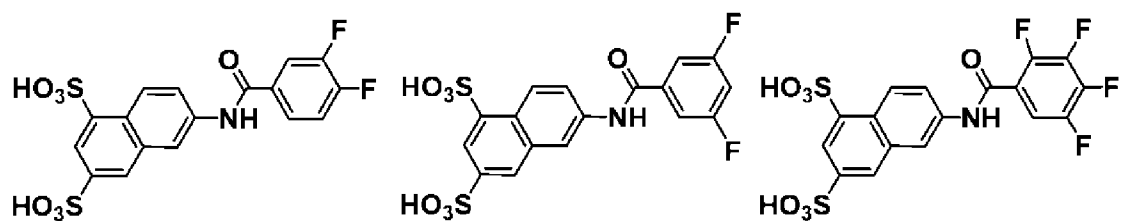
[化18]



[0066] [化19]



[0067] [化20]



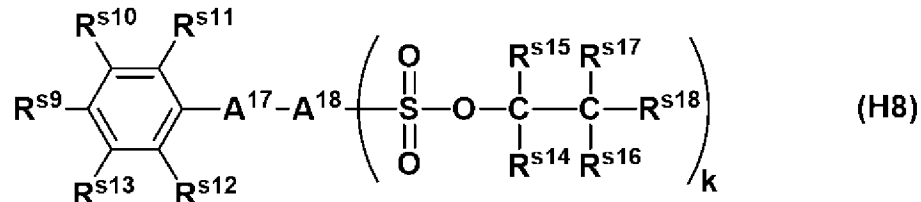
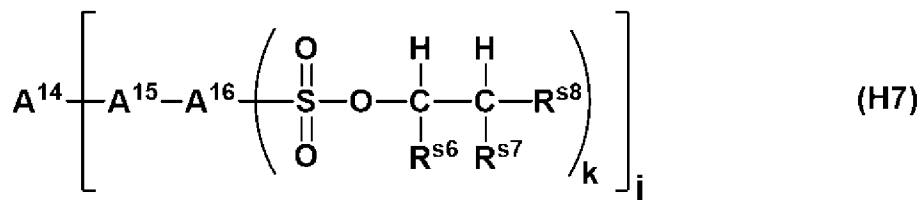
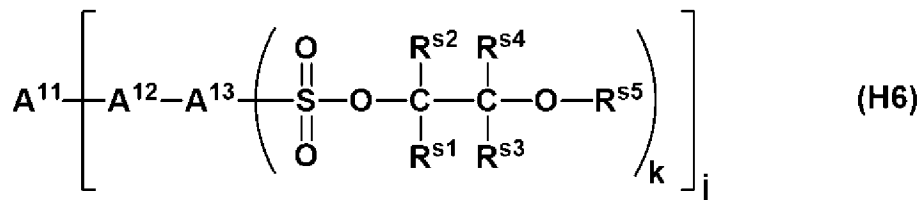
[0068] アリールスルホン酸化合物の使用量は、物質質量（モル）比で、電荷輸送性物質 1 に対して、好ましくは 0.01～20.0 程度、より好ましくは 0.4～5.0 程度である。

アリールスルホン酸化合物は市販品を用いてもよいが、国際公開第 2006/025342 号、国際公開第 2009/096352 号、国際公開第 2015/111654 号、国際公開第 2015/053320 号、国際公開第 2015/115515 号等に記載の公知の方法で合成することもできる。

。

[0069] 一方、アリールスルホン酸エステル化合物としては、国際公開第2017/217455号に開示されたアリールスルホン酸エステル化合物、国際公開第2017/217457号に開示されたアリールスルホン酸エステル化合物、特願2017-243631（国際公開第2019/124412号）に記載のアリールスルホン酸エステル化合物等が挙げられ、具体的には、下記式（H6）～（H8）のいずれかで表されるものが好ましい。

[0070] [化21]



（式中、j は、 $1 \leq j \leq 4$ を満たす整数であるが、2 が好ましい。k は、 $1 \leq k \leq 4$ を満たす整数であるが、2 が好ましい。）

[0071] 式（H6）において、 A^{11} は、パーフルオロビフェニルから誘導されるj 価の基である。

A^{12} は、 $-\text{O}-$ または $-\text{S}-$ であるが、 $-\text{O}-$ が好ましい。

A^{13} は、ナフタレンまたはアントラセンから誘導される $(k+1)$ 価の基であるが、ナフタレンから誘導される基が好ましい。

$R^{s1} \sim R^{s4}$ は、それぞれ独立して、水素原子、または直鎖状もしくは分岐鎖状の炭素数1～6のアルキル基であり、 R^{s5} は、置換されていてもよい炭素数2～20の1価炭化水素基である。

[0072] 直鎖状または分岐鎖状の炭素数1～6アルキル基の具体例としては、メチ

ル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、*n*-ヘキシル基等が挙げられるが、炭素数 1～3 のアルキル基が好ましい。

炭素数 2～20 の 1 価炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル基等のアルキル基；フェニル、ナフチル、フェナントリル基等のアリール基などが挙げられる。

[0073] 特に、 $R^{s1} \sim R^{s4}$ のうち、 R^{s1} または R^{s3} が炭素数 1～3 の直鎖アルキル基であり、残りが水素原子であるか、 R^{s1} が炭素数 1～3 の直鎖アルキル基であり、 $R^{s2} \sim R^{s4}$ が水素原子であることが好ましい。この場合、炭素数 1～3 の直鎖アルキル基としては、メチル基が好ましい。

また、 R^{s5} としては、炭素数 2～4 の直鎖アルキル基またはフェニル基が好ましい。

[0074] 式 (H7) において、 A^{14} は、置換されていてもよい、1 つ以上の芳香環を含む炭素数 6～20 の *j* 価の炭化水素基であり、この炭化水素基は、1 つ以上の芳香環を含む炭素数 6～20 の炭化水素化合物から *j* 個の水素原子を取り除いて得られる基である。

このような炭化水素化合物としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等が挙げられる。

なお、上記炭化水素基は、その水素原子の一部または全部が、更に置換基で置換されていてもよく、このような置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ニトロ、シアノ、ヒドロキシ、アミノ、シラノール、チオール、カルボキシ、スルホン酸エステル、リン酸、リン酸エステル、エステル、チオエステル、アミド、オルガノオキシ、オルガノアミノ、オルガノシリル、オルガノチオ、アシル、スルホ、1 価炭化水素基等が挙げられる。

これらの中でも、 A^{14} としては、ベンゼン、ビフェニル等から誘導される基

が好ましい。

[0075] また、 A^{15} は、 $-O-$ または $-S-$ であるが、 $-O-$ が好ましい。

A^{16} は、炭素数6～20の $(k+1)$ 価の芳香族炭化水素基であり、この芳香族炭化水素基は、炭素数6～20の芳香族炭化水素化合物の芳香環上から $(k+1)$ 個の水素原子を取り除いて得られる基である。

このような芳香族炭化水素化合物としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、ピレン等が挙げられる。

中でも、 A^{16} としては、ナフタレンまたはアントラセンから誘導される基が好ましく、ナフタレンから誘導される基がより好ましい。

[0076] R^{s6} および R^{s7} は、それぞれ独立して、水素原子、または直鎖状もしくは分岐鎖状の1価脂肪族炭化水素基であり、 R^{s8} は、直鎖状または分岐鎖状の1価脂肪族炭化水素基である。ただし、 R^{s6} 、 R^{s7} および R^{s8} の炭素数の合計は6以上である。 R^{s6} 、 R^{s7} および R^{s8} の炭素数の合計の上限は、特に限定されないが、20以下が好ましく、10以下がより好ましい。

上記直鎖状または分岐鎖状の1価脂肪族炭化水素基の具体例としては、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 t -ブチル、 n -ヘキシル、 n -オクチル、2-エチルヘキシル、デシル基等の炭素数1～20のアルキル基；ビニル、1-プロペニル、2-プロペニル、イソプロペニル、1-メチル-2-プロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ブテニル、ヘキセニル基等の炭素数2～20のアルケニル基などが挙げられる。

これらの中でも、 R^{s6} は水素原子が好ましく、 R^{s7} および R^{s8} は、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基が好ましい。

[0077] 式(H8)において、 $R^{s9} \sim R^{s13}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、または炭素数2～10のハロゲン化アルケニル基である。

炭素数1～10のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよ

く、その具体例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、シクロペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル基等が挙げられる。

[0078] 炭素数 1 ～ 10 のハロゲン化アルキル基は、上記炭素数 1 ～ 10 のアルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基であれば、特に限定されるものではなく、その具体例としては、トリフルオロメチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、1, 1, 2, 2, 2-ペンタフルオロエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル、1, 1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロピル、4, 4, 4-トリフルオロブチル、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブチル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ノナフルオロブチル基等が挙げられる。

[0079] 炭素数 2 ～ 10 のハロゲン化アルケニル基としては、炭素数 2 ～ 10 のアルケニル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基であれば、特に限定されるものではなく、その具体例としては、パーフルオロビニル、パーフルオロ-1-プロペニル、パーフルオロ-2-プロペニル、パーフルオロ-1-ブテニル、パーフルオロ-2-ブテニル、パーフルオロ-3-ブテニル基等が挙げられる。

[0080] これらの中でも、 R^{s9} としては、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1 ～ 10 のハロゲン化アルキル基、炭素数 2 ～ 10 のハロゲン化アルケニル基が好ましく、ニトロ基、シアノ基、炭素数 1 ～ 4 のハロゲン化アルキル基、炭素数 2 ～ 4 のハロゲン化アルケニル基がより好ましく、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、パーフルオロプロペニル基がより一層好ましい。

$R^{s10} \sim R^{s13}$ としては、ハロゲン原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。

[0081] A^{17} は、 $-O-$ 、 $-S-$ または $-NH-$ であるが、 $-O-$ が好ましい。

A^{18} は、炭素数 6 ～ 20 の $(k + 1)$ 価の芳香族炭化水素基であり、この芳

香族炭化水素基は、炭素数 6 ～ 20 の芳香族炭化水素化合物の芳香環上から (k + 1) 個の水素原子を取り除いて得られる基である。

このような芳香族炭化水素化合物としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、ピレン等が挙げられる。

これらの中でも、A¹⁸としては、ナフタレンまたはアントラセンから誘導される基が好ましく、ナフタレンから誘導される基がより好ましい。

[0082] R^{s14}～R^{s17}は、それぞれ独立して、水素原子、または直鎖状もしくは分岐鎖状の炭素数 1 ～ 20 の 1 価脂肪族炭化水素基である。

1 価脂肪族炭化水素基の具体例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、シクロペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル基等の炭素数 1 ～ 20 のアルキル基；ビニル、1-プロペニル、2-プロペニル、イソプロペニル、1-メチル-2-プロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ブテニル、ヘキセニル基等の炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基などが挙げられるが、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基がより一層好ましい。

[0083] R^{s18}は、直鎖状または分岐鎖状の炭素数 1 ～ 20 の 1 価脂肪族炭化水素基、またはOR^{s19}である。R^{s19}は、置換されていてもよい炭素数 2 ～ 20 の 1 価炭化水素基である。

R^{s18}の直鎖状または分岐状の炭素数 1 ～ 20 の 1 価脂肪族炭化水素基としては、上記と同様のものが挙げられる。

R^{s18}が 1 価脂肪族炭化水素基である場合、R^{s18}は、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基がより一層好ましい。

R^{s19}の炭素数 2 ～ 20 の 1 価炭化水素基としては、前述した 1 価脂肪族炭化水素基のうちメチル基以外のもののほか、フェニル、ナフチル、フェナント

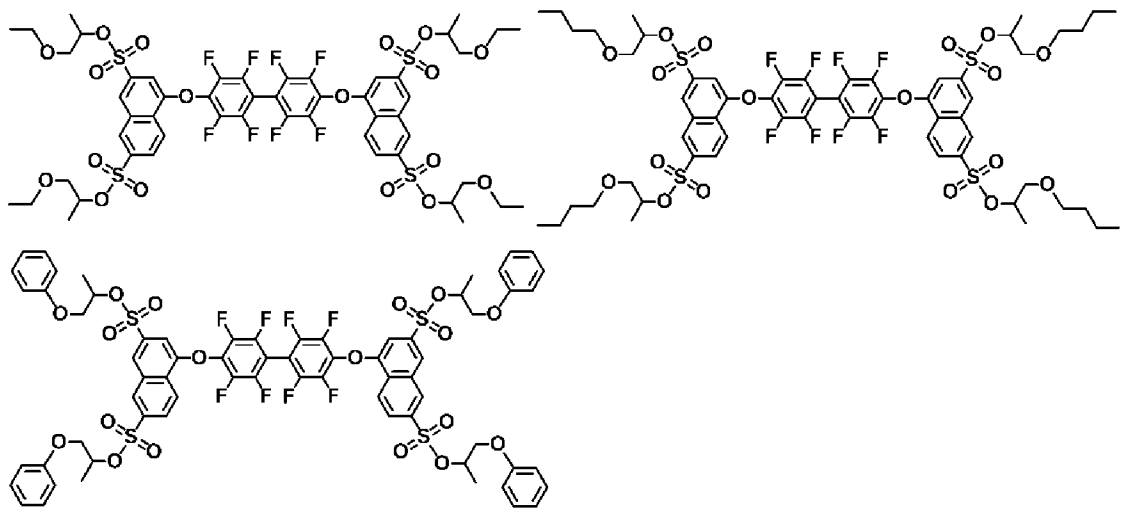
リル基等のアリール基などが挙げられる。

これらの中でも、 R^{s19} は、炭素数2～4の直鎖アルキル基またはフェニル基が好ましい。

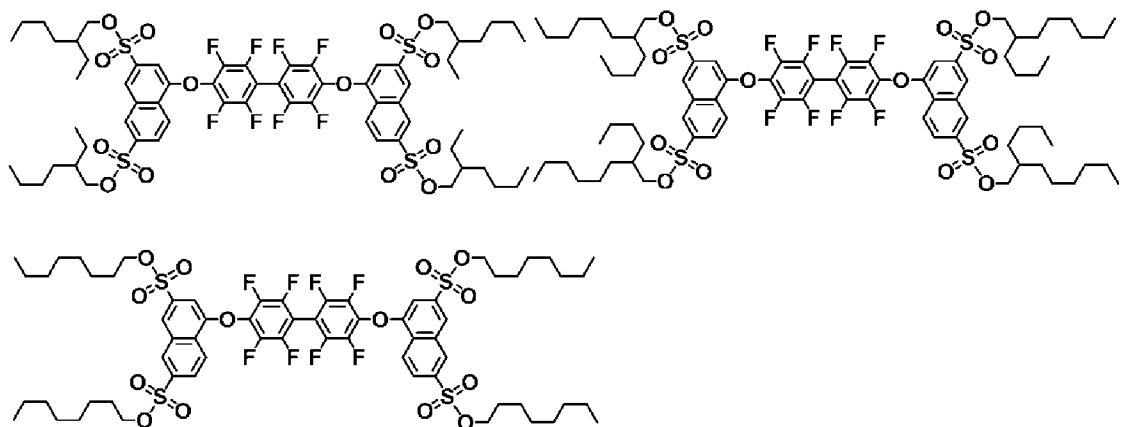
なお、上記1価炭化水素基が有していてもよい置換基としては、フッ素原子、炭素数1～4のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。

[0084] 好適なアリールスルホン酸エステル化合物の具体例としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0085] [化22]

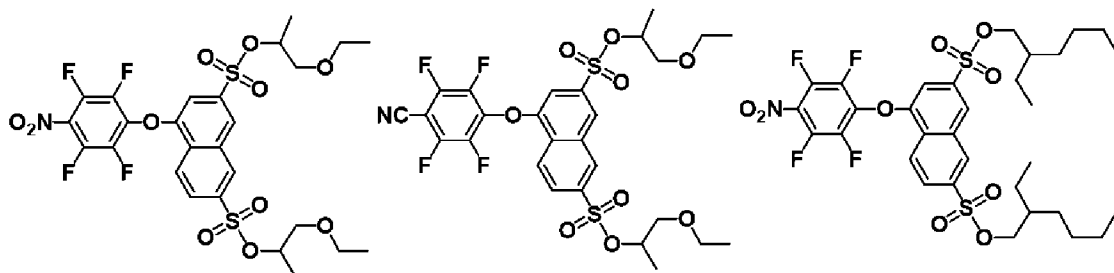


[0086] [化23]



[0087]

[化24]

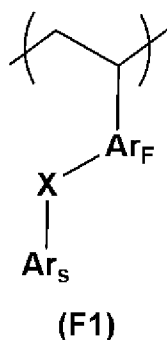


[0088] アリールスルホン酸エステル化合物の使用量は、物質質量（モル）比で、電荷輸送性物質 1 に対して、好ましくは 0.01～20 程度、より好ましくは 0.05～10 程度である。

アリールスルホン酸エステル化合物は市販品を用いてもよいが、国際公開第 2017/217455 号、国際公開第 2017/217457 号、国際公開第 2019/124412 号等に記載の公知の方法で合成することもできる。

[0089] フッ素化アリールスルホン酸ポリマー化合物は、下記式（F1）で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする。

[0090] [化25]



[0091] 式（F1）において、 Ar_F は、フッ化アリーレン基を表す。

Ar_F のフッ化アリーレン基は、アリーレン基上の少なくとも 1 つの水素原子がフッ素原子で置換されたものであれば特に限定はないが、残りの水素原子の少なくとも 1 つがスルホ基以外の電子吸引基で置換されていることが好ましい。

電子吸引基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等の

ハロゲン原子；ニトロ基；シアノ基；アシル基；カルボキシ基；カルボン酸エステル基；ホルミル基、アセチル基等のアシル基などが挙げられる。

特に A_{rF} のフッ化アリーレン基は、2つ以上のフッ素原子で置換されたアリーレン基が好ましく、パーフルオロアリーレン基がより好ましい。

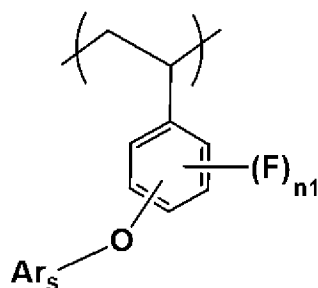
[0092] A_{rF} を構成するアリーレン基の炭素数に特に制限はないが、炭素数6～20が好ましく、炭素数6～16がより好ましい。その具体例としては、1,4-フェニレン、1,3-フェニレン、1,2-フェニレン、1,5-ナフチレン、1,7-ナフチレン、1,8-ナフチレン、2,6-ナフチレン、2,7-ナフチレン、4,4'-ビフェニリレン、アントラセニル基等が挙げられるが、フェニレン基が好ましく、1,4-フェニレン基がより好ましい。

したがって、 A_{rF} としては、テトラフルオロフェニレン基が好ましく、2,3,5,6-テトラフルオロ-1,4-フェニレン基がより好ましい。

[0093] Xは、O、S、NH、CONHまたはNHCOを表すが、O、Sが好ましく、Oがより好ましい。

[0094] 本発明の好適なフッ素化アリールスルホン酸ポリマー化合物としては、下記式(F1-1)で示されるものが挙げられる。

[0095] [化26]



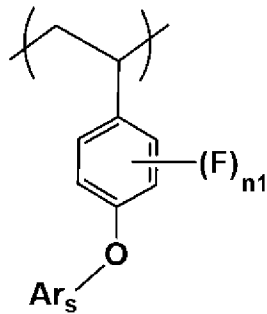
(F1-1)

(式中、 n_1 は、1～4の整数を表す。)

[0096] より好適なフッ素化アリールスルホン酸ポリマー化合物としては、下記式(F1-2)で示されるものが挙げられる。

[0097]

[化27]

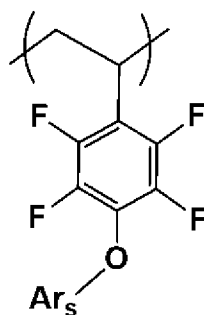


(F1-2)

(式中、 n_1 は、1～4の整数を表す。)

[0098] より一層好適なフッ素化アリールスルホン酸ポリマー化合物としては、下記式 (F1-3) で示されるものが挙げられる。

[0099] [化28]



(F1-3)

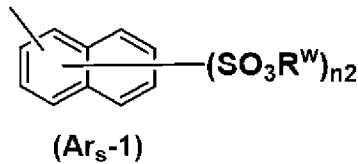
[0100] Ar_s は、環上に少なくとも1つの SO_3R^* 基を有するアリール基を表し、 R^* は、水素原子、または Li 、 Na 、 K 等のアルカリ金属原子を表すが、水素原子が好ましい。

Ar_s を構成するアリール基の炭素数に特に制限はないが、炭素数6～30が好ましく、炭素数6～20がより好ましく、炭素数6～12がより一層好ましい。その具体例としては、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、1-アントリル、2-アントリル、9-アントリル、1-フェナントリル、2-フェナントリル、3-フェナントリル、4-フェナントリル、9-フェナントリル基等が挙げられるが、ナフチル基が好ましく、1-ナフチル基がより好ましい。

また、 Ar_s が有する SO_3R 基の数は、1つ以上であればよいが、2～4個が好ましく、2個がより好ましい。

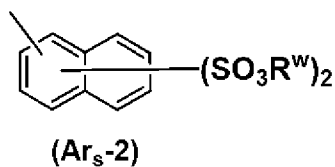
好適な Ar_s としては、下記式 (Ar_s-1) ～ (Ar_s-6) で示されるものが挙げられる。

[0101] [化29]



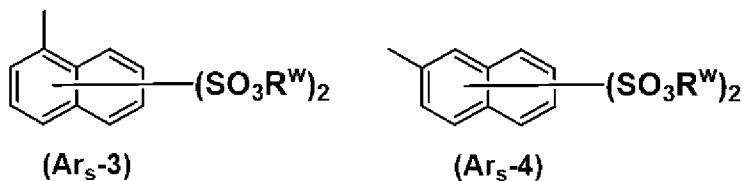
(式中、 R^w は、上記と同じ意味を表す。 n_2 は、2～4の整数を表す。)

[0102] [化30]



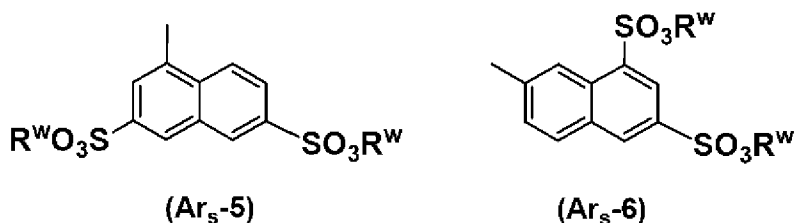
(式中、 R^w は、上記と同じ意味を表す。)

[0103] [化31]



(式中、 R^w は、上記と同じ意味を表す。)

[0104] [化32]

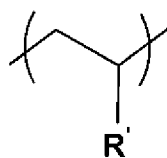


(式中、 R^w は、上記と同じ意味を表す。)

[0105] 本発明のフッ素化アリールスルホン酸ポリマー化合物は、上記式 (1) で表される繰り返し単位のみを含むポリマーでよいが、有機溶媒に対する溶解

性を高めるという点から、さらに下記式（F2）で表される繰り返し単位を含むポリマーが好ましい。

[0106] [化33]



(F2)

[0107] 式（F2）において、R' は、1 価の有機基を表す。

この1 価の有機基としては、1 価炭化水素基、ヘテロアリール基、 $-COOR''$ 基（R'' は、水素原子または炭素数1～10のアルキル基を表す。）等が挙げられる。

1 価炭化水素基の炭素数に特に制限はないが、炭素数1～20が好ましく、炭素数6～20がより好ましく、炭素数6～10がより一層好ましい。その具体例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、シクロペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル基等のアルキル基；フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、1-アントリル、2-アントリル、9-アントリル、1-フェナントリル、2-フェナントリル、3-フェナントリル、4-フェナントリル、9-フェナントリル基等のアリール基等が挙げられる。

[0108] ヘテロアリール基の具体例としては、2-チエニル、3-チエニル、2-フラニル、3-フラニル、2-オキサゾリル、4-オキサゾリル、5-オキサゾリル、3-イソオキサゾリル、4-イソオキサゾリル、5-イソオキサゾリル、2-チアゾリル、4-チアゾリル、5-チアゾリル、3-イソチアゾリル、4-イソチアゾリル、5-イソチアゾリル、2-イミダゾリル、4-イミダゾリル、2-ピリジル、3-ピリジル、4-ピリジル基等の炭素数2～20のヘテロアリール基などが挙げられる。

[0109] R'' の炭素数1～10のアルキル基としては、上記で例示した基と同様の

ものが挙げられるが、中でも、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基が好ましい。

[0110] なお、上記 1 価炭化水素基、ヘテロアリール基、R” の炭素数 1 ～ 10 のアルキル基は、その水素原子の一部または全部が置換基で置換されていてもよい。そのような置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホ基、水酸基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、上記で例示した原子と同様のものが挙げられる。

[0111] これらの中でも、本発明のフッ素化アリールスルホン酸ポリマー化合物をドーパント物質として用いて得られる有機 EL 素子の素子特性や寿命特性を向上させることを考慮すると、R’ は、ハロゲン原子で置換されたアリール基が好ましく、フッ化アリール基がより好ましく、パーフルオロアリール基がより一層好ましい。

特に、ハロゲン原子で置換されたフェニル基が好ましく、フッ化フェニル基がより好ましく、パーフルオロフェニル基がより一層好ましい。

[0112] 本発明のフッ素化アリールスルホン酸ポリマー化合物が式 (F 2) で表される繰り返し単位を含む場合、式 (F 1) の単位と式 (F 2) の単位との含有比率は特に限定されるものではないが、ドーパント物質として用いた場合の素子特性を向上させることを考慮すると、モル比で、式 (F 1) : 式 (F 2) = 10 : 1 ～ 1 : 10 が好ましく、5 : 1 ～ 1 : 5 がより好ましく、3 : 1 ～ 1 : 3 がより一層好ましく、1 : 1 がさらに好ましい。

[0113] 本発明のフッ素化アリールスルホン酸ポリマー化合物の分子量は特に限定されるものではないが、耐熱性向上効果と溶媒に対する溶解性確保の観点から、重量平均分子量 M_w 1,000 ～ 50,000 が好ましく、1,500 ～ 10,000 がより好ましく、2,000 ～ 10,000 がより一層好ましい。

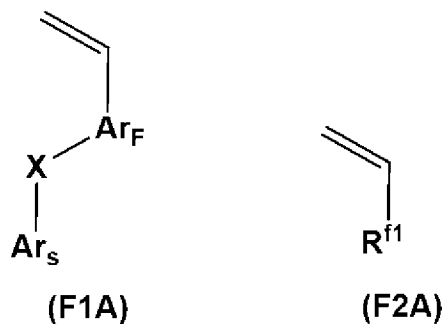
また、分子量分布 (M_w/M_n) は、1 ～ 3 が好ましく、1 ～ 2 がより好ましい。

なお、この重量平均分子量は、ポリエチレンオキシドを標準試料としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) による測定値である。

[0114] 本発明のフッ素化アリールスルホン酸ポリマー化合物は、下記式（F 1 A）で示されるモノマーおよび必要に応じて下記式（F 2 A）で示されるモノマーを、溶媒およびラジカル重合開始剤の存在下、公知のラジカル重合法によって重合させて得ることができる。

なお、この際、式（F 1 A）で表されるモノマーは２種以上を組み合わせ用いてもよく、式（F 2 A）で表されるモノマーは２種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0115] [化34]



（式中、 Ar_F 、 Ar_S 、 X および R^{f1} は、上記と同じ意味を表す。）

[0116] 本発明においては、電荷輸送性に優れる電荷輸送性薄膜を作製することを考慮すると、ドーパント物質として、アリールスルホン酸化合物、アリールスルホン酸エステル化合物、フッ素化アリールスルホン酸ポリマー化合物を用いることが好ましく、溶媒に対する溶解性を考慮すると、アリールスルホン酸エステル化合物を用いることがより好ましい。

[0117] さらに、得られる薄膜を有機EL素子の正孔注入層として用いる場合、正孔輸送層への注入性の向上、素子の寿命特性等の改善を目的として、上記電荷輸送性ワニスは、有機シラン化合物を含んでいてもよい。その含有量は、電荷輸送性物質およびドーパント物質の合計質量に対して、通常１～３０質量％程度である。

[0118] 本発明の電荷輸送性ワニスを調製する際に用いられる有機溶媒としては、本発明のアリールアミン化合物を良好に溶解し得る高極性溶媒を用いることができる。本発明のアリールアミン化合物は、溶媒の極性を問わず、溶媒中

に溶解することが可能である。また、必要に応じて、高極性溶媒よりもプロセス適合性に優れている点で低極性溶媒を用いてもよい。本発明において、低極性溶媒とは周波数 100 kHz での比誘電率が 7 未満のものを、高極性溶媒とは周波数 100 kHz での比誘電率が 7 以上のものと定義する。

[0119] 低極性溶媒としては、例えば、

クロロホルム、クロロベンゼン等の塩素系溶媒；

トルエン、キシレン、テトラリン、シクロヘキシルベンゼン、デシルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；

1-オクタノール、1-ノナノール、1-デカノール等の脂肪族アルコール系溶媒；

テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アニソール、4-メトキシトルエン、3-フェノキシトルエン、ジベンジルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル等のエーテル系溶媒；

安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、安息香酸イソアミル、フタル酸ジメチル、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)、マレイン酸ジブチル、シュウ酸ジブチル、酢酸ヘキシル、マロン酸ジイソプロピル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエステル系溶媒

等が挙げられる。

[0120] また、高極性溶媒としては、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、N,N-ジメチルイソブチルアミド、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等のアミド系溶媒；

エチルメチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；

アセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等のシアノ系溶媒；

エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジ

プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール等の多価アルコール系溶媒；

ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルアルコール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、3-フェノキシベンジルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール等の脂肪族アルコール以外の1価アルコール系溶媒；

ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒

等が挙げられる。

[0121] 電荷輸送性ワニスの粘度は、作製する薄膜の厚み等や固形分濃度に応じて適宜定まるものではあるが、通常、25℃で1～50 mPa・sである。なお、本発明において、固形分とは、本発明の電荷輸送性ワニスに含まれる溶媒以外の成分を意味する。

また、電荷輸送性ワニスの固形分濃度は、ワニスの粘度および表面張力等や、作製する薄膜の厚み等を勘案して適宜設定されるものではあるが、通常、0.1～20.0質量%程度であり、ワニスの塗布性を向上させることを考慮すると、好ましくは0.5～10.0質量%程度、より好ましくは1.0～5.0質量%程度である。

[0122] 電荷輸送性ワニスの調製法としては、特に限定されるものではないが、例えば、本発明のアリールアミン化合物を含む電荷輸送性物質等の固形分全てを有機溶媒に一度に溶解させる手法や、固形分の一部を有機溶媒に溶解させ、その後に残りの固形分を溶解させる手法等が挙げられる。

[0123] 特に、電荷輸送性ワニスの調製の際、より平坦性の高い薄膜を再現性よく得る観点から、電荷輸送性物質、ドーパント物質等を有機溶媒に溶解させた後、サブマイクロメートルオーダーのフィルター等を用いて濾過することが望ましい。

[0124] 以上説明した電荷輸送性ワニスは、これを用いることで容易に電荷輸送性

薄膜を製造できることから、電子素子、特に有機EL素子や量子ドットEL素子を製造する際に好適に用いることができる。

この場合、電荷輸送性薄膜は、上述した電荷輸送性ワニスを基材上に塗布して焼成して形成することができる。

ワニスの塗布方法としては、特に限定されるものではなく、ディップ法、スピンコート法、転写印刷法、ロールコート法、刷毛塗り、インクジェット法、スプレー法、スリットコート法等が挙げられ、塗布方法に応じてワニスの粘度および表面張力を調節することが好ましい。

[0125] また、塗布後の電荷輸送性ワニスの焼成雰囲気も特に限定されるものではなく、大気雰囲気だけでなく、窒素等の不活性ガスや真空中でも均一な成膜面および高い電荷輸送性を有する薄膜を得ることができるが、用いるドーパント物質の種類によっては、ワニスを大気雰囲気下で焼成することで、より高い電荷輸送性を有する薄膜が再現性よく得られる場合がある。

[0126] 焼成温度は、得られる薄膜の用途、得られる薄膜に付与する電荷輸送性の程度、溶媒の種類や沸点等を勘案して、100～260℃程度の範囲内で適宜設定され、得られる薄膜を有機EL素子や量子ドットEL素子の正孔注入層として用いる場合、140～250℃程度が好ましく、145～240℃程度がより好ましい。

なお、焼成の際、より高い均一成膜性を発現させたり、基材上で反応を進行させたりする目的で、2段階以上の温度変化をつけてもよく、加熱は、例えば、ホットプレートやオープン等、適当な機器を用いて行えばよい。

[0127] 電荷輸送性薄膜の膜厚は、特に限定されないが、有機EL素子や量子ドットEL素子の正孔注入層、正孔輸送層または正孔注入輸送層として用いる場合、5～300nmが好ましい。膜厚を変化させる方法としては、ワニス中の固形分濃度を変化させたり、塗布時の基板上の溶液量（ワニス量）を変化させたりする等の方法がある。

[0128] 上記電荷輸送性薄膜を有機EL素子や量子ドットEL素子に適用する場合、有機EL素子や量子ドットEL素子を構成する一対の電極の間に、上述の

電荷輸送性薄膜を備える構成とすることができる。

有機EL素子や量子ドットEL素子の代表的な構成としては、以下（a）～（f）が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。なお、下記構成において、必要に応じて、発光層と陽極の間に電子ブロック層等を、発光層と陰極の間にホール（正孔）ブロック層等を設けることもできる。また、正孔注入層、正孔輸送層あるいは正孔注入輸送層が電子ブロック層等としての機能を兼ね備えていてもよく、電子注入層、電子輸送層あるいは電子注入輸送層がホール（正孔）ブロック層等としての機能を兼ね備えていてもよい。さらに、必要に応じて各層の間に任意の機能層を設けることも可能である。

（a）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

（b）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極

（c）陽極／正孔注入輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

（d）陽極／正孔注入輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極

（e）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／陰極

（f）陽極／正孔注入輸送層／発光層／陰極

[0129] 「正孔注入層」、「正孔輸送層」および「正孔注入輸送層」とは、発光層と陽極との間に形成される層であって、正孔を陽極から発光層へ輸送する機能を有するものであり、発光層と陽極の間に、正孔輸送性材料の層が1層のみ設けられる場合、それが「正孔注入輸送層」であり、発光層と陽極の間に、正孔輸送性材料の層が2層以上設けられる場合、陽極に近い層が「正孔注入層」であり、それ以外の層が「正孔輸送層」である。特に、正孔注入（輸送）層は、陽極からの正孔受容性だけでなく、正孔輸送（発光）層への正孔注入性にも優れる薄膜が用いられる。

「電子注入層」、「電子輸送層」および「電子注入輸送層」とは、発光層と陰極との間に形成される層であって、電子を陰極から発光層へ輸送する機能を有するものであり、発光層と陰極の間に、電子輸送性材料の層が1層の

み設けられる場合、それが「電子注入輸送層」であり、発光層と陰極の間に、電子輸送性材料の層が2層以上設けられる場合、陰極に近い層が「電子注入層」であり、それ以外の層が「電子輸送層」である。

「発光層」とは、発光機能を有する有機層であって、ドーピングシステムを採用する場合、ホスト材料とドーパント材料を含んでいる。このとき、ホスト材料は、主に電子と正孔の再結合を促し、励起子を発光層内に閉じ込める機能を有し、ドーパント材料は、再結合で得られた励起子を効率的に発光させる機能を有する。燐光素子の場合、ホスト材料は主にドーパントで生成された励起子を発光層内に閉じ込める機能を有する。

[0130] 本発明の電荷輸送性ワニスから作製された電荷輸送性薄膜は、有機EL素子や量子ドットEL素子の陽極と発光層との間に設けられる正孔注入層、正孔輸送層、正孔注入輸送層等の機能層として用いることができるが、上述のとおり、通常、塗布法によりその上層が形成される正孔注入層として好適である。

[0131] 本発明の電荷輸送性ワニスを用いて有機EL素子を作製する場合の使用材料や、作製方法としては、下記のようなものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

上記電荷輸送性ワニスから得られる薄膜からなる正孔注入層を有するOLED素子の作製方法の一例は、以下のとおりである。なお、電極は、電極に悪影響を与えない範囲で、アルコール、純水等による洗浄や、UVオゾン処理、酸素プラズマ処理等による表面処理を予め行うことが好ましい。

陽極基板上に、上記の方法により、上記電荷輸送性ワニスを用いて正孔注入層を形成する。これを真空蒸着装置内に導入し、正孔輸送層、発光層、電子輸送層／ホールブロック層、電子注入層、陰極金属を順次蒸着する。あるいは、当該方法において蒸着で正孔輸送層と発光層を形成する代わりに、正孔輸送性高分子を含む正孔輸送層形成用組成物と発光性高分子を含む発光層形成用組成物を用いてウェットプロセスによってこれらの層を形成する。なお、必要に応じて、発光層と正孔輸送層との間に電子ブロック層を設けてよ

い。

[0132] 陽極材料としては、インジウム錫酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物（IZO）に代表される透明電極や、アルミニウムに代表される金属、またはこれらの合金等から構成される金属陽極が挙げられ、平坦化処理を行ったものが好ましい。高電荷輸送性を有するポリチオフェン誘導体やポリアニリン誘導体を用いることもできる。

なお、金属陽極を構成するその他の金属としては、金、銀、銅、インジウムやこれらの合金等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

[0133] 正孔輸送層を形成する材料としては、（トリフェニルアミン）ダイマー誘導体、〔（トリフェニルアミン）ダイマー〕スピロダイマー、N，N′-ビス（ナフタレン-1-イル）-N，N′-ビス（フェニル）-ベンジジン（ α -NPD）、4，4′，4″-トリス〔3-メチルフェニル（フェニル）アミノ〕トリフェニルアミン（m-MTDATA）、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（1-TNATA）等のトリアリールアミン類、5，5″-ビス-〔4-〔ビス（4-メチルフェニル）アミノ〕フェニル〕-2，2′：5′，2″-ターチオフェン（BMA-3T）等のオリゴチオフェン類などが挙げられる。

[0134] 発光層を形成する材料としては、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、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体、ビススチリルベンゼン誘導体、ビススチリルアリーレン誘導体、（2-ヒドロキシフェニル）ベンゾチアゾールの金属錯体、シロール誘導体等の低分子発光材料；ポリ（p-フェニレンビニレン）、ポリ〔2-メトキシ-5-（2-エチルヘキシルオキシ）-1，4-フェニレンビニレン〕、ポリ（3-アルキルチオフェン）、ポリビニルカルバゾール等の高分子化合物に発光材料と電子移動材料を混合した系等が挙げられるが、これらに限定されない。

また、蒸着で発光層を形成する場合、発光性ドーパントと共蒸着してもよく、発光性ドーパントとしては、トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム（Ir（ppy）₃）等の金属錯体や、ルブレン等のナフタセン

誘導体、キナクリドン誘導体、ペリレン等の縮合多環芳香族環等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0135] 電子輸送層／ホールブロック層を形成する材料としては、オキシジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、フェニルキノキサリン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ピリミジン誘導体等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0136] 電子注入層を形成する材料としては、酸化リチウム (Li_2O)、酸化マグネシウム (MgO)、アルミナ (Al_2O_3) 等の金属酸化物、フッ化リチウム (LiF)、フッ化ナトリウム (NaF) 等の金属フッ化物などが挙げられるが、これらに限定されない。

陰極材料としては、アルミニウム、マグネシウム－銀合金、アルミニウム－リチウム合金等が挙げられるが、これらに限定されない。

電子ブロック層を形成する材料としては、トリス（フェニルピラゾール）イリジウム等が挙げられるが、これに限定されない。

[0137] 正孔輸送性高分子としては、ポリ〔（9，9－ジヘキシルフルオレニル－2，7－ジイル）－co－（N，N’－ビス {p－ブチルフェニル} －1，4－ジアミノフェニレン）〕、ポリ〔（9，9－ジオクチルフルオレニル－2，7－ジイル）－co－（N，N’－ビス {p－ブチルフェニル} －1，1’－ビフェニレン－4，4－ジアミン）〕、ポリ〔（9，9－ビス {1’－ペンテン－5’－イル} フルオレニル－2，7－ジイル）－co－（N，N’－ビス {p－ブチルフェニル} －1，4－ジアミノフェニレン）〕、ポリ〔N，N’－ビス（4－ブチルフェニル）－N，N’－ビス（フェニル）－ベンジジン〕－エンドキャップド ウィズ ポリシルセスキオキサン、ポリ〔（9，9－ジジオクチルフルオレニル－2，7－ジイル）－co－（4，4’－（N－（p－ブチルフェニル））ジフェニルアミン）〕、ポリ（9－ビニルカルバゾール）、ポリ（4－ブチル－N，N－ジフェニルアニリン）等が挙げられる。

[0138] 発光性高分子としては、ポリ（9，9－ジアルキルフルオレン）（PDA

F) 等のポリフルオレン誘導体、ポリ(2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキソキシ)-1,4-フェニレンビニレン)(MEH-PPV)等のポリフェニレンビニレン誘導体、ポリ(3-アルキルチオフェン)(PAT)等のポリチオフェン誘導体、ポリビニルカルバゾール(PVCz)等が挙げられる。

[0139] 量子ドット材料としては、半導体材料として、Ⅲ-Ⅴ族半導体、Ⅱ-Ⅲ族半導体、Ⅱ-Ⅳ族半導体、Ⅲ-Ⅳ族半導体およびⅡ-Ⅴ族半導体からなる群より選択される少なくとも1種の半導体材料を含むことができる。上記半導体材料の具体例としては、例えば、CdS、CdSe、CdTe、ZnS、ZnSe、ZnTe、ZnO、HgS、HgSe、HgTe、CdSeS、CdSeTe、CdSTe、ZnSeS、ZnSeTe、ZnSTe、HgSeS、HgSeTe、HgSTe、CdZnS、CdZnSe、CdZnTe、CdHgS、CdHgSe、CdHgTe、HgZnS、HgZnSe、CdHgZnTe、CdZnSeS、CdZnSeTe、CdZnSTe、CdHgSeS、CdHgSeTe、CdHgSTe、HgZnSeS、HgZnSeTe、HgZnSTe；GaN、GaP、GaAs、GaSb、AlN、AlP、AlAs、AlSb、InN、InP、InAs、InSb、GaNP、GaNAS、GaNSb、GaPAs、GaPSb、AlNP、AlNAs、AlNSb、AlPAs、AlPSb、InNP、InNAs、InNSb、InPAs、InPSb、GaAlNP、GaAlNAs、GaAlNSb、GaAlPAs、GaAlPSb、GaInNP、GaInNAs、GaInNSb、GaInPAs、GaInPSb、InAlNP、InAlNAs、InAlNSb、InAlPAs、InAlPSb；SnS、SnSe、SnTe、PbS、PbSe、PbTe、SnSeS、SnSeTe、SnSTe、PbSeS、PbSeTe、PbSTe、SnPbS、SnPbSe、SnPbTe、SnPbSSe、SnPbSeTe、SnPbSTe；Si、Ge、SiC、SiGe、AgInSe₂、CuGaSe₂、CuInS₂、CuGaS

CuInSe_2 、 AgInS_2 、 AgGaSe_2 、 AgGaS_2 、C、SiおよびGe等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0140] 本発明の電荷輸送性ワニスから得られる電荷輸送性薄膜は、有機EL素子や量子ドットEL素子の陽極と発光層との間に設けられる正孔注入層、正孔輸送層、正孔注入輸送層等の機能層として用い得るが、その他にも有機光電変換素子、有機薄膜太陽電池、有機ペロブスカイト光電変換素子、有機集積回路、有機電界効果トランジスタ、有機薄膜トランジスタ、有機発光トランジスタ、有機光学検査器、有機光受容器、有機電場消光素子、発光電子化学電池、量子レーザー、有機レーザーダイオードおよび有機プラスモン発光素子等の電子素子における電荷輸送性薄膜としても用い得る。

実施例

[0141] 以下、合成例、実施例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されない。なお、使用した装置および試薬は以下のとおりである。

[0142] [装置]

(1) $^1\text{H-NMR}$: Bruker社製、核磁気共鳴分光計AVANCE III HD 500MHz

(2) 基板洗浄 : 長州産業(株)製、基板洗浄装置(減圧プラズマ方式)

(3) 電荷輸送性ワニスの塗布 : ミカサ(株)製、スピンコーターMS-A100

(4) 膜厚測定 : (株)小坂研究所製、微細形状測定機サーフコーダET-4000

(5) 素子の作製 : 長州産業(株)製、多機能蒸着装置システムC-E2L1G1-N

(6) 素子の電気特性等の測定 : (株)EHC製、多チャンネルIVL測定装置

[0143] [試薬]

3-(7-ブロモ-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-9

ーフェニル-9H-カルバゾール Suna Tech Inc製
Pd(dba)₂ 東京化成工業(株)製
トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフルオロボラート 富士フィルム
ワコーケミカル(株)製
リチウムビス(トリメチルシリル)アミド 1.0 mol/Lトルエン溶液
Aldrich社製
2,7-ジブロモ-9,9-ジメチル-9H-フルオレン 東京化成工業(株)製
4,4'-ジブロモ-1,1'-ビフェニル 東京化成工業(株)製
2-ブロモ-9,9-ジメチルフルオレン 東京化成工業(株)製
5%Pdカーボン粉末(含水晶)STDタイプ エヌ・イーケムキャット(株)製
4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル 東京化成工業(株)製
RuPhos Aldrich社製
トルエン 関東化学(株)製
ヘキサン 関東化学(株)製
酢酸エチル 関東化学(株)製
アセトニトリル 関東化学(株)製
アセトン 関東化学(株)製
メタノール 関東化学(株)製
テトラヒドロフラン 関東化学(株)製
1,4-ジオキサン 関東化学(株)製
塩化メチレン 関東化学(株)製
酢酸 関東化学(株)製
硝酸 1.42 関東化学(株)製
1N塩酸水溶液 関東化学(株)製
水酸化ナトリウム 純正化学(株)製

塩化アンモニウム 純正化学（株）製

セライトNo. 545 富士フィルムワコーケミカル（株）製

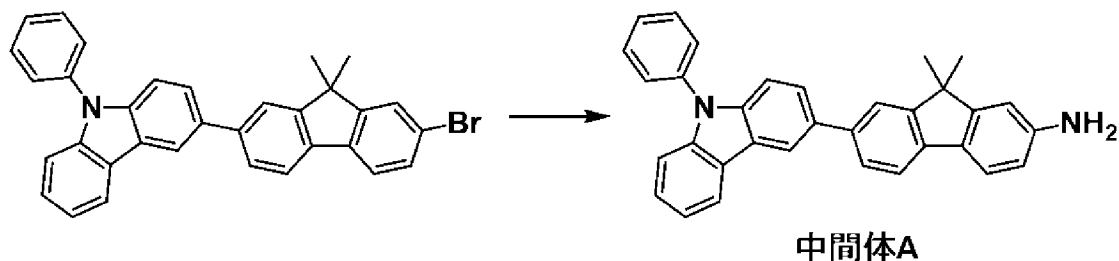
シリカゲルN60 関東化学（株）製

[0144] $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの化学シフト値は ppm で表記し、溶媒には重クロロホルム (CDCl_3)、重ジメチルスルホキシド ($\text{DMSO}-d_6$)、重テトラヒドロフラン ($\text{THF}-d_8$) を用いた。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおいては、溶媒の残存プロトン由来のシグナルを用い、内部標準としてクロロホルムを δ 7.26 ppm、ジメチルスルホキシドを δ 2.50 ppm、テトラヒドロフランを δ 1.72 ppm に設定した。

[0145] [1] 化合物の合成

[合成例1] : 9,9-ジメチル-7-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-9H-フルオレン-2-アミン (中間体A)

[化35]



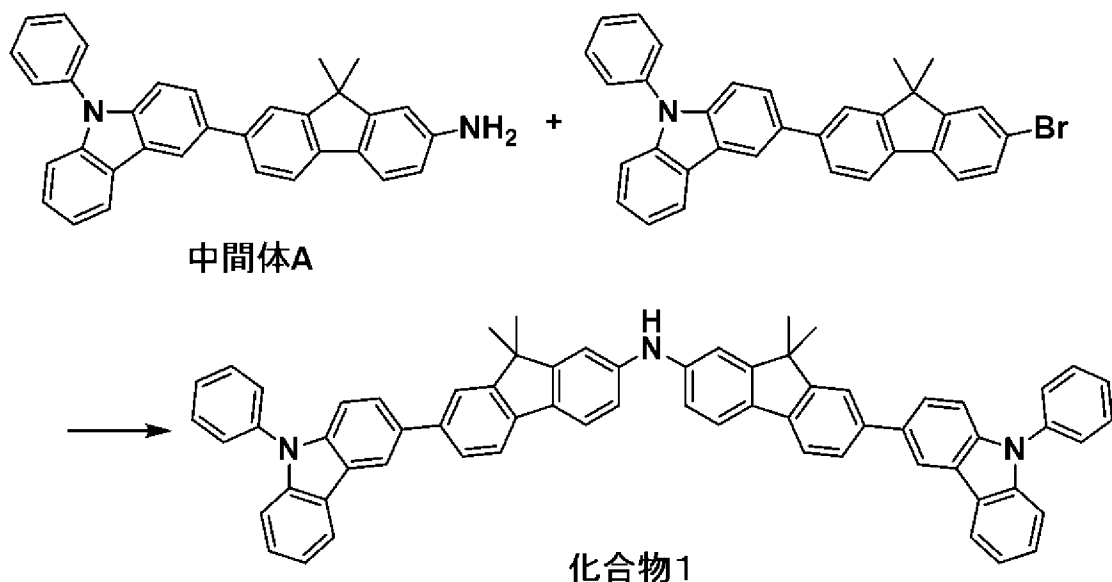
[0146] 枝付きフラスコに、3-(7-ブロモ-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-9-フェニル-9H-カルバゾール (15.0 g、29.16 mmol)、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (0.84 g、1.46 mmol)、トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフルオロボラート (0.42 g、1.46 mmol) を加え、脱気して窒素雰囲気とした。ここにトルエン (75 mL) を加え、攪拌しながらゆっくりとリチウムビス(トリメチルシリル)アミド (トルエン溶液, 32.0 mL、32.07 mmol) を加えた。15時間後、TLCにて3-(7-ブロモ-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-9-フェニル-9H-カルバゾールが消失していることを確認した。0℃に冷やした反応溶液に1N塩酸水溶液 (20 mL) を

加え、pHを3に調整した。それを2N水酸化ナトリウム水溶液でpHを12に調整した。この溶液を吸引ろ過でKCフロックに通し、トルエンで洗浄した。その後、トルエンで抽出後、有機層を水で洗浄した。この有機層を留去し粗生成物を得た。得られた粗生成物をトルエン（5 mL）に溶解させ、その溶液をヘキサン（300 g）に滴下し、沈殿した固体をろ別し乾燥させ、中間体Aを得た（橙色固体、10.81 g、収率82%）。中間体Aの ^1H -NMRの測定結果を以下に示す。

^1H -NMR (CDCl_3 , 500 Hz) : δ 8.39 (1H, d, $J=1.5$ Hz), 8.22 (1H, d, $J=7.7$ Hz), 7.71–7.59 (8H, m), 7.55 (1H, d, $J=8.0$ Hz), 7.48 (2H, d, $J=8.6$ Hz), 7.44–7.42 (2H, m), 7.33–7.30 (1H, m), 6.80 (1H, d, $J=2.0$ Hz), 6.69 (1H, dd, $J=2.1$ Hz, 8.0 Hz), 3.78 (2H, s), 1.27 (6H, s) .

[0147] [実施例1-1] : ビス(9,9-ジメチル-7-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-9H-フルオレン-2-イル)アミン(化合物1)の合成

[化36]

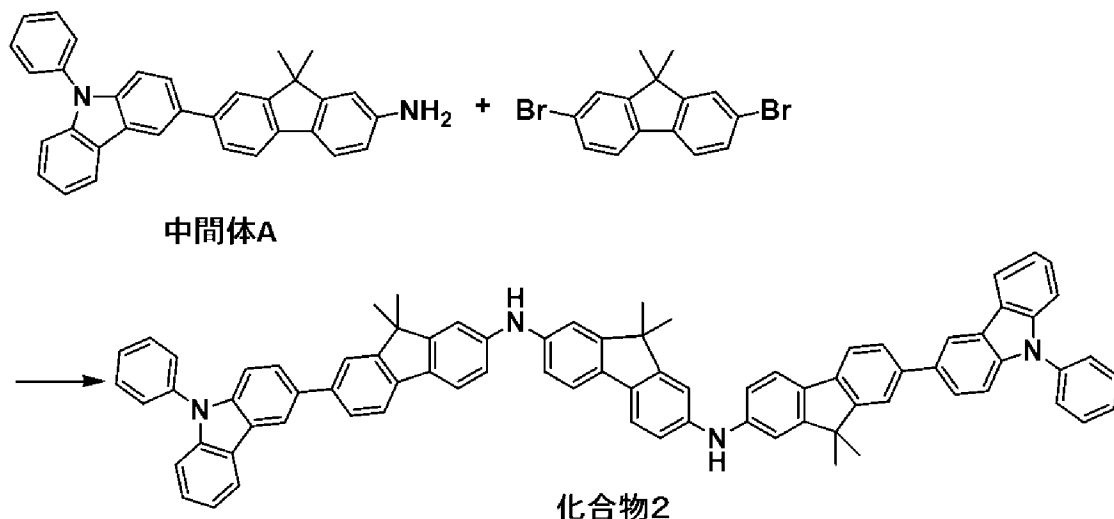


[0148] 枝付きフラスコに、中間体A (5.00 g、11.1 mmol)、3-(7-ブロモ9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-9-フェニル-9H-カルバゾール (3.81 g、7.40 mmol)、Pd(dba)₂ (0.064 g、0.111 mmol)、トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフルオロボラート (0.064 g、0.222 mmol)、tert-ブトキシナトリウム (1.42 g、14.8 mmol) およびトルエン (150 mL) を加えて反応容器内を脱気し、窒素雰囲気とした。得られた混合物を100℃まで昇温させて24時間加熱攪拌した後、反応液を放冷した。反応液を、セライト545を用いて吸引ろ過し、セライト545をトルエンで洗浄した。得られたろ液を、水、飽和食塩水を用いて順次洗浄した。洗浄した溶液を、SiO₂を用いて吸引ろ過し、SiO₂をトルエンで洗浄した。得られた溶液を減圧下濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒：ヘキサン／酢酸エチル=4／1→2／1→1／1) で精製した。得られた溶液を減圧下濃縮して油状物を得た。油状物にトルエン3 gを加え、アセトニトリル100 g中に滴下し、しばらく攪拌した後、吸引ろ過して化合物1を得た (茶色固体、収量4.70 g、収率72%)。化合物1の¹H-NMRスペクトルを、以下に示す。

¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 Hz) : δ 8.66 (2H, s), 8.54 (1H, s), 8.40 (2H, d, J=7.6 Hz), 7.95 (2H, s), 7.83 (2H, d, J=8.6 Hz), 7.80 (2H, d, J=7.8 Hz), 7.76-7.71 (8H, m), 7.68 (4H, d, J=7.8 Hz), 7.57 (2H, t, J=14.3 Hz, 7.1 Hz), 7.48-7.45 (4H, m), 7.41 (2H, d, J=8.2), 7.35-7.33 (4H, m), 7.25 (2H, t, J=14.8 Hz, 7.5 Hz), 1.55 (12H, s) .

[0149] [実施例1-2] : N², N⁷-ビス [9,9-ジメチル-7-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-9H-フルオレン-2-イル]-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2,7-ジアミン (化合物2) の合成

[化37]

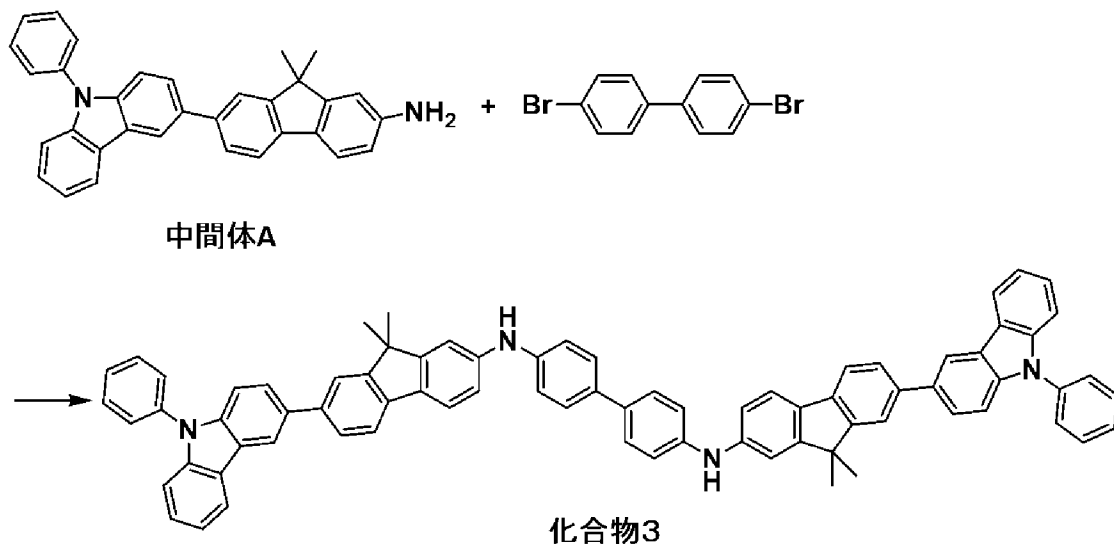


[0150] 枝付きフラスコに、中間体A（2.00g、4.43mmol）、2,7-ジブロモ-9,9-ジメチル-9H-フルオレン（0.52g、1.48mmol）、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ （0.025g、0.044mmol）、トリ-*tert*-ブチルホスホニウムテトラフルオロボラート（0.025g、0.089mmol）、*tert*-ブトキシナトリウム（0.710g、7.40mmol）およびトルエン（30mL）を加えて反応容器内を脱気し、窒素雰囲気とした。得られた混合物を100℃まで昇温させて6時間加熱攪拌した後、反応液を放冷した。反応液を、セライト545を用いて吸引ろ過し、セライト545をトルエンで洗浄した。得られたろ液を、水、飽和食塩水を用いて順次洗浄した。洗浄した溶液を、 SiO_2 を用いて吸引ろ過し、 SiO_2 をトルエンで洗浄した。得られたろ液を減圧下濃縮し、溶液が5gになるまで溶媒を取り除いた。得られた溶液をアセトニトリル150g中に滴下し、しばらく攪拌した後、吸引ろ過した。得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ヘキサン／酢酸エチル＝4／1）で精製した。得られた溶液を減圧下濃縮して油状物を得た。油状物に酢酸エチル2gを加え、アセトニトリル50g中に滴下し、しばらく攪拌した後、吸引ろ過して化合物2を得た（淡緑色固体、収量403.0mg、収率25%）。化合物2の $^1\text{H-NMR}$ の測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 500Hz) : δ 8.66 (2H, s), 8.42 (2H, s), 8.40 (2H, d, $J=7.8\text{Hz}$), 7.94 (2H, s), 7.83 (2H, d, $J=8.6\text{Hz}$), 7.78 (2H, d, $J=7.8\text{Hz}$), 7.72 (8H, t, $J=14.9\text{Hz}$, 7.5Hz), 7.68 (4H, d, $J=7.8\text{Hz}$), 7.61–7.56 (4H, m), 7.48–7.45 (4H, m), 7.41 (2H, d, $J=8.2\text{Hz}$), 7.33 (2H, t, $J=14.6\text{Hz}$, 7.3Hz), 7.28 (4H, s), 7.09 (4H, d, $J=8.0\text{Hz}$), 1.53 (12H, s), 1.45 (6H, s).

[0151] [実施例1–3] : N^4 , $\text{N}^{4'}$ –ビス[9,9–ジメチル–7–(9–フェニル–9H–カルバゾール–3–イル)–9H–フルオレン–2–イル]–[1,1'–ビフェニル]–4,4'–ジアミン(化合物3)の合成

[化38]



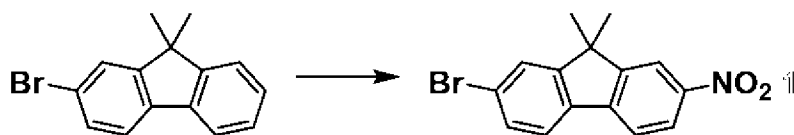
[0152] 2,7–ジブロモ–9,9–ジメチル–9H–フルオレンの代わりに、4,4'–ジブロモ–1,1'–ビフェニル(0.46g、1.48mmol)を用いた以外は、実施例1–2と同様にして、化合物3を得た(淡黄色固体、収量428.1mg、収率28%)。化合物3の $^1\text{H-NMR}$ の測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 500Hz) : δ 8.66 (2H, s), 8

. 44 (2H, s), 8.40 (2H, d, $J=7.7$ Hz), 7.94 (2H, s), 7.83 (2H, d, $J=8.6$ Hz), 7.79 (2H, d, $J=7.8$ Hz), 7.72 (8H, t, $J=8.2$ Hz), 7.68 (4H, d, $J=7.8$ Hz), 7.57 (6H, d, $J=8.1$ Hz), 7.48–7.45 (4H, m), 7.41 (2H, d, $J=8.2$ Hz), 7.33 (2H, t, $J=7.3$ Hz), 7.28 (2H, s), 7.21 (4H, d, $J=8.1$ Hz), 7.13 (2H, d, $J=8.2$ Hz), 1.55 (12H, s).

[0153] [合成例2] : 2-ブロモ-9,9-ジメチル-7-ニトロ-9H-フルオレン (中間体B) の合成

[化39]



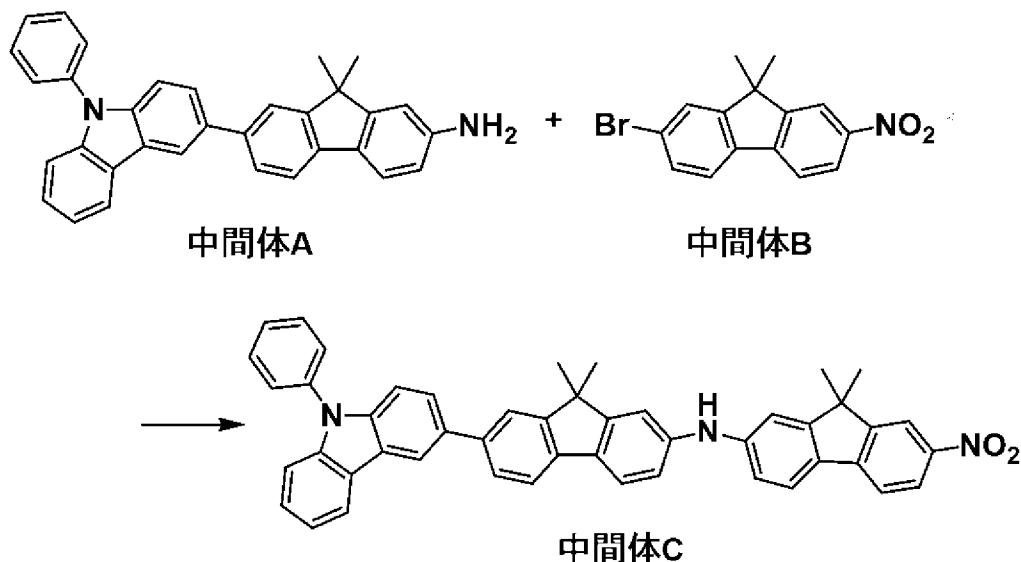
中間体B

[0154] 反応容器に2-ブロモ-9,9-ジメチルフルオレン (22.2g、81.3mmol) 及び酢酸 (400mL) を加えて50℃まで昇温し、2-ブロモ-9,9-ジメチルフルオレンを溶解させ、その溶液に硝酸1.42 (110mL) をゆっくりと滴下した。得られた混合物を85℃まで昇温させて3時間加熱攪拌した。その後、反応混合物を氷水で0℃にした。500gの氷の中に反応混合物を加えて、15分攪拌した。混合物を吸引ろ過し、得られた固体を水で洗浄した。得られた固体をトルエンで再結晶し、乾燥させて中間体Bを得た (淡黄色固体、収量22.3g、収率86%)。中間体Bの $^1\text{H-NMR}$ の測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 500Hz) : δ 8.49 (1H, s), 8.28 (1H, d, $J=8.4$ Hz), 8.14 (1H, d, $J=8.4$ Hz), 7.99 (1H, d, $J=8.1$ Hz), 7.95 (1H, s), 7.64 (1H, d, $J=8.1$ Hz), 1.53 (6H, s).

[0155] [合成例3] : N-[9,9-ジメチル-7-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-9H-フルオレン-2-イル]-9,9-ジメチル-7-ニトロ-9H-フルオレン-2-アミン(中間体C)の合成

[化40]

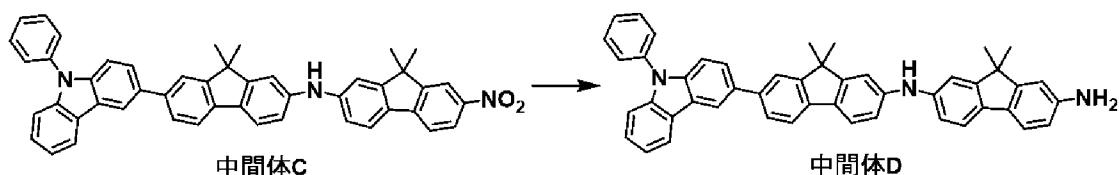


[0156] 枝付きフラスコに中間体A(5.00g、11.10mmol)、中間体B(2.94g、9.25mmol)、Pd(dba)₂(0.27g、0.46mmol)、トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフルオロボレート(0.20g、0.69mmol)、tert-ブトキシナトリウム(1.33g、13.87mmol)及びトルエン(120mL)を加えて反応容器内を脱気し、窒素雰囲気とした。得られた混合物を室温で15時間攪拌した。反応液を、セライト545を用いて吸引ろ過し、セライト545をトルエンで洗浄した。得られたろ液を、水、飽和食塩水を用いて順次洗浄した。洗浄した溶液を、SiO₂を用いて吸引ろ過し、SiO₂をトルエンで洗浄した。得られたろ液を減圧下濃縮し、溶液が5gになるまで溶媒を取り除いた。得られた溶液をメタノール100g中に滴下し、しばらく攪拌した後、吸引ろ過した。得られた固体をアセトニトリル100g中に加え、80℃に加熱して溶解させた。この溶液をろ過し、ろ液を減圧下濃縮して中間体Cを得た(赤褐色固体、収量5.15g、収率67%)。中間体Cの¹H-NMRの測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 500 Hz) : δ 8.80 (1H, s), 8.67 (1H, s), 8.41–8.39 (2H, m), 8.23 (1H, d, $J=8.4$ Hz), 7.96 (1H, s), 7.89 (2H, q, $J=11.4$ Hz, 8.6 Hz), 7.83 (2H, t, $J=15.5$ Hz, 8.2 Hz), 7.79 (1H, d, $J=8.1$ Hz), 7.75 (1H, d, $J=8.8$ Hz), 7.72 (2H, d, $J=7.5$ Hz), 7.68 (2H, d, $J=7.9$ Hz), 7.57 (1H, t, $J=14.3$ Hz, 7.3 Hz), 7.48–7.45 (2H, m), 7.42 (1H, d, $J=8.2$ Hz), 7.37 (1H, s), 7.35–7.32 (2H, m), 7.17–7.12 (2H, m), 1.55 (6H, s), 1.50 (6H, s).

[0157] [合成例4] : N^2 -(9,9-ジメチル-7-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-9H-フルオレン-2-イル)-9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2,7-ジアミン (中間体D) の合成

[化41]

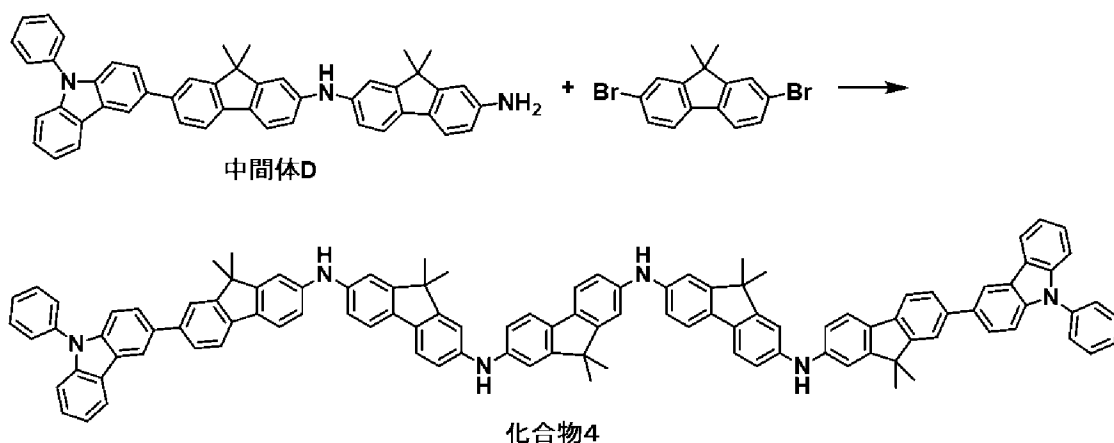


[0158] 枝付きフラスコに中間体C (2.00 g、2.91 mmol) およびテトラヒドロフラン 10 mL を加えて反応容器内を脱気し、窒素雰囲気とした。そこに5% Pdカーボン粉末 (含水晶) STDタイプ (0.2 g) を加えて反応容器内を脱気後、水素雰囲気として、室温で18時間攪拌した。反応容器内を脱気して窒素雰囲気にした後、反応液にセライト545を2 g加えて攪拌した。混合物を、セライト545を用いて吸引ろ過し、セライト545をテトラヒドロフランで洗浄した。得られたろ液を減圧下濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: トルエン→トルエン/アセトン=19/1) で精製し、中間体Dを得た (橙色固体、収量1.86 g、収率97%)。中間体Dの $^1\text{H-NMR}$ の測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 500Hz) : δ 8.65 (1H, d, $J=1.6\text{Hz}$), 8.40 (1H, d, $J=7.7\text{Hz}$), 8.30 (1H, s), 7.92 (1H, d, $J=1.1\text{Hz}$), 7.82 (1H, dd, $J=8.6\text{Hz}$, 1.8Hz), 7.75 (1H, t, $J=15.1\text{Hz}$, 7.8Hz), 7.73–7.66 (6H, m), 7.58–7.55 (1H, m), 7.48–7.45 (3H, m), 7.41 (1H, d, $J=8.2\text{Hz}$), 7.35–7.32 (2H, m), 7.23–7.22 (2H, m), 7.05–7.02 (2H, m), 6.67 (1H, d, $J=1.9\text{Hz}$), 6.52 (1H, dd, $J=8.0\text{Hz}$, 2.0Hz), 5.10 (2H, s), 1.52 (6H, s), 1.37 (6H, s).

[0159] [実施例1-4] : N^2 , $\text{N}^{2'}$ - (9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2, 7-ジイル) ビス { N^7 - [9, 9-ジメチル-7 - (9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル) - 9H-フルオレン-2-イル] - 9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2, 7-ジアミン} (化合物4) の合成

[化42]



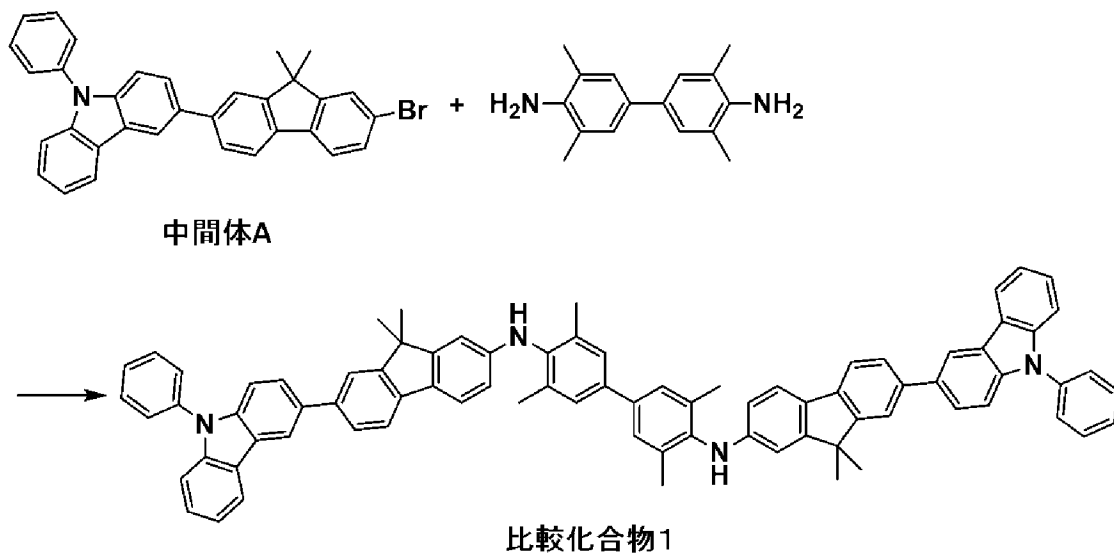
[0160] 枝付きフラスコに中間体D (1.56 g、2.38 mmol)、2, 7-ジブロモ-9, 9-ジメチル-9H-フルオレン (0.28 g、0.79 mmol)、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (0.046 g、0.079 mmol)、トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフルオロボラート (0.035 g、0.12 mmol)、tert-ブトキシナトリウム (0.23 g、2.38 mmol) およびトルエン (20 mL) を加えて反応容器内を脱気し、窒素

雰囲気とした。得られた混合物を室温で15時間攪拌した。反応液を、セライト545を用いて吸引ろ過し、セライト545をトルエンで洗浄した。得られたろ液を減圧下濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：トルエン）で精製して化合物4を得た（黄色固体、収量336.0mg、収率28%）。化合物4の ^1H -NMRの測定結果を以下に示す。

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 500Hz) : δ 8.65 (2H, s), 8.40 (4H, d, $J=7.6\text{ Hz}$), 8.29 (2H, s), 7.93 (2H, s), 7.83 (2H, dd, $J=8.6\text{ Hz}$, 1.5 Hz), 7.77 (2H, d, $J=7.9\text{ Hz}$), 7.73–7.70 (8H, m), 7.67 (4H, d, $J=7.1\text{ Hz}$), 7.58–7.55 (8H, m), 7.47–7.45 (4H, m), 7.41 (2H, d, $J=8.2\text{ Hz}$), 7.33 (2H, t, $J=15.1\text{ Hz}$, 7.4 Hz), 7.27 (4H, s), 7.23 (4H, s), 7.09–7.03 (8H, m), 1.53 (12H, s), 1.43 (12H, s), 1.42 (6H, s).

[0161] [比較例1-1] : N^4 , $\text{N}^{4'}$ -ビス[9,9-ジメチル-7-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-9H-フルオレン-2-イル]-3,3',5,5'-テトラメチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン（比較化合物1）の合成

[化43]



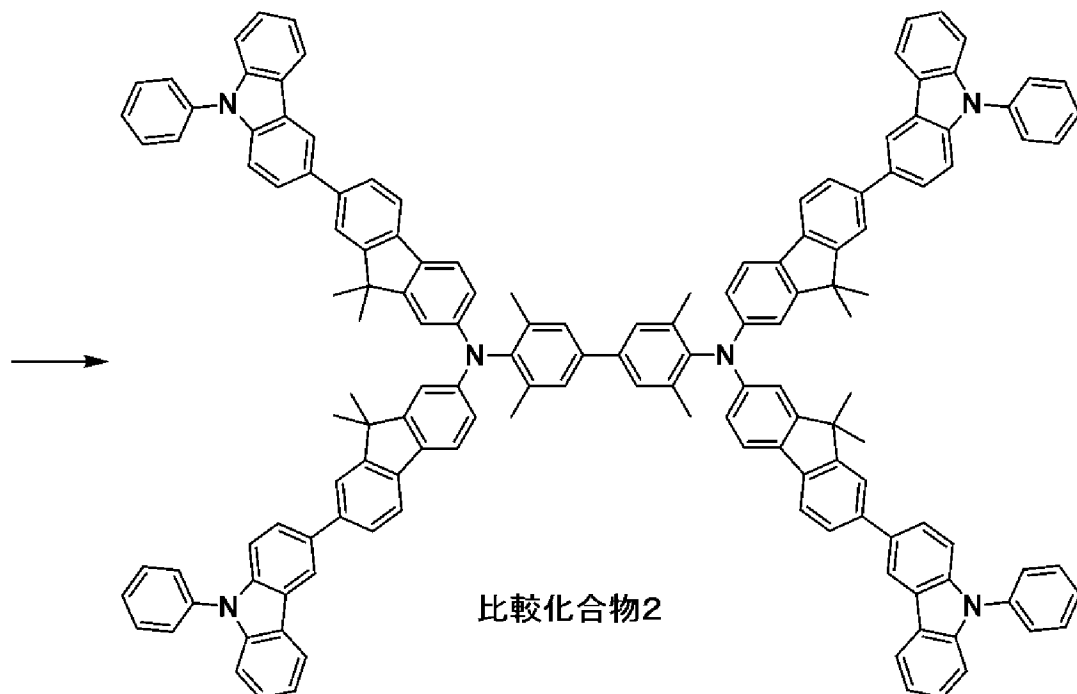
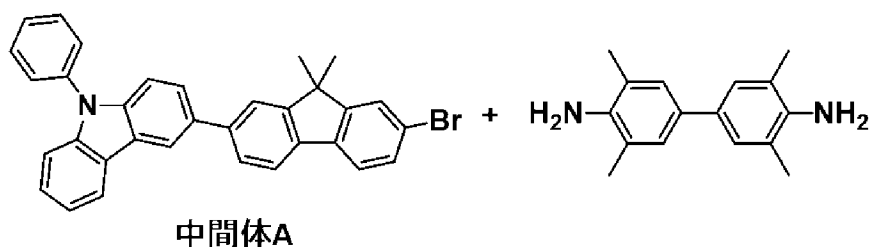
[0162] 枝付きフラスコに中間体A（1.35g、2.62mmol）、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル（0.30g、1.25mmol）、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ （0.046g、0.079mmol）、トリ-tert-ブチルホスホニウムテトラフルオロボラート（0.054g、0.187mmol）、tert-ブトキシナトリウム（0.30g、3.12mmol）、トルエン（20mL）およびテトラヒドロフラン（10mL）を加えて反応容器内を脱気し、窒素雰囲気とした。得られた混合物を室温で20時間攪拌した。反応液を、セライト545を用いて吸引ろ過し、セライト545をトルエンで洗浄した。得られたろ液を減圧下濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：トルエン）で精製して比較化合物1を得た（淡緑色固体、収量1.14g、収率83%）。比較化合物1の $^1\text{H-NMR}$ の測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ （ $\text{DMSO}-d_6$, 500Hz）： δ 8.64（2H, d, $J=1.4\text{Hz}$ ）, 8.41（2H, d, $J=4.6\text{Hz}$ ）, 7.89（2H, s）, 7.81（2H, dd, $J=1.5\text{Hz}$, 8.6Hz）, 7.74–7.67（10H, m）, 7.62–7.53（8H, m）, 7.46（4H, d, $J=8.3\text{Hz}$ ）, 7.41（2H, d, $J=8.2\text{Hz}$ ）, 7.33（2H, t, $J=7.5\text{Hz}$, 14.4Hz）, 7.25（2H, t,

$J = 7.5 \text{ Hz}$, 15.0 Hz), 7.18 (2H , d , $J = 6.5 \text{ Hz}$), 6.68 (2H , s), 6.45 (2H , d , $J = 9.4 \text{ Hz}$), 2.28 (12H , s), 1.48 (12H , s).

[0163] [比較例1-2]: N^4 , N^4 , $N^{4'}$, $N^{4'}$ -テトラキス(9,9-ジメチル-7-(9-フェニル-9H-カルバゾール-3-イル)-9H-フルオレン-2-イル)-3,3',5,5'-テトラメチル-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(比較化合物2)の合成

[化44]



[0164] 枝付きフラスコに中間体A(0.216g、4.20mmol)、4,4'-ジアミノ-3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル(0.240g、1.00mmol)、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (0.115g、0.20mmol)、 RuPhos (0.140g、0.30mmol)、 LiHMDS (

トルエン溶液、4.4 mL、4.4 mmol）及び1,4-ジオキサン20 mLを加えて反応容器内を脱気し、窒素雰囲気とした。得られた混合物を90℃まで昇温させて20時間加熱攪拌した後、反応混合物を放冷した。反応液に飽和塩化アンモニウム水溶液100 mLと混合有機溶媒（酢酸エチル／テトラヒドロフラン＝2／1、100 mL）を加えて分液した。得られた有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。無水硫酸ナトリウムをろ過し、ろ液を減圧下濃縮した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：塩化メチレン）で精製して比較化合物2を得た（橙色固体、収量1.76 g、収率89%）。比較化合物2の¹H-NMRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR（THF-d₈, 500 Hz）：δ 8.50（4H, s）, 8.25（4H, d, J=7.7 Hz）, 7.84（4H, s）, 7.75（8H, d, J=8.1 Hz）, 7.70（4H, d, J=7.9 Hz）, 7.66–7.64（20H, m）, 7.60（4H, s）, 7.49–7.46（8H, m）, 7.41–7.38（12H, m）, 7.25（4H, t, J=14.3 Hz, 7.4 Hz）, 6.95（4H, d, J=8.3 Hz）, 2.22（12H, s）, 1.54（24H, s）。

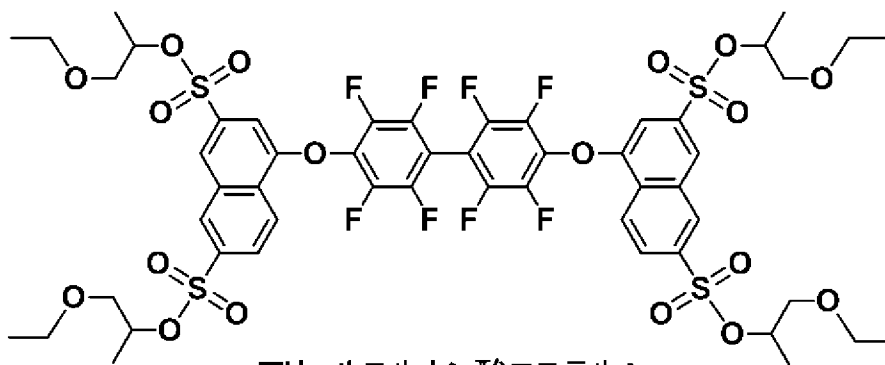
[0165] [2] 電荷輸送性ワニスの調製

[実施例2-1] 電荷輸送性ワニス1の調製

化合物1（170 mg、0.192 mmol）と、国際公開第2017／217455号に記載された方法に従って合成した下記式で表されるアリールスルホン酸エステルA（480 mg、0.385 mmol）とを、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル（4.68 g）、マロン酸ジイソプロピル（2.80 g）およびフタル酸ジメチル（1.87 g）の混合溶媒に室温で攪拌して溶解させた。得られた溶液を、孔径0.2 μmのPP製フィルターを用いてろ過し、電荷輸送性ワニス1を得た。

[0166]

[化45]



アリールスルホン酸エステルA

[0167] [実施例 2-2] 電荷輸送性ワニス 2 の調製

化合物 1 の代わりに化合物 2 (198 mg、0.181 mmol) を用い、アリールスルホン酸エステル A (452 mg、0.363 mmol) を用いた以外は、実施例 2-1 と同じ方法で、電荷輸送性ワニス 2 を得た。

[0168] [実施例 2-3] 電荷輸送性ワニス 3 の調製

化合物 1 の代わりに化合物 3 (193 mg、0.183 mmol) を用い、アリールスルホン酸エステル A (457 mg、0.367 mmol) を用いた以外は、実施例 2-1 と同じ方法で、電荷輸送性ワニス 3 を得た。

[0169] [実施例 2-4] 電荷輸送性ワニス 4 の調製

化合物 1 の代わりに化合物 4 (245 mg、0.162 mmol) を用い、アリールスルホン酸エステル A (405 mg、0.325 mmol) を用いた以外は、実施例 2-1 と同じ方法で、電荷輸送性ワニス 4 を得た。

[0170] [比較例 2-1] 電荷輸送性ワニス 5 の調製

化合物 1 の代わりに比較化合物 1 (200 mg、0.180 mmol) を用い、アリールスルホン酸エステル A (450 mg、0.361 mmol) を用いた以外は、実施例 2-1 と同じ方法で、電荷輸送性ワニス 5 を得た。

[0171] [比較例 2-2] 電荷輸送性ワニス 6 の調製

化合物 1 の代わりに比較化合物 2 (287 mg、0.145 mmol) を用い、アリールスルホン酸エステル A (363 mg、0.291 mmol) を用いた以外は、実施例 2-1 と同じ方法で、電荷輸送性ワニス 6 を得た。

[0172] [3] ホールオンリー素子（HOD）の作製および特性評価

[実施例3-1]

電荷輸送性ワニス1を、スピンコーターを用いてITO基板に塗布した後、大気雰囲気下、120℃で1分間仮焼成をし、次いで230℃で15分間本焼成をし、ITO基板上に65nmの薄膜を形成した。なお、ITO基板としては、パターニングされた厚さ150nmのITO膜が表面に形成された、25mm×25mm×0.7tのガラス基板を用い、使用前にO₂プラズマ洗浄装置（150W、30秒間）によって表面上の不純物を除去した。

この上に、蒸着装置（真空度 1.0×10^{-5} Pa）を用いて0.2nm/秒にて膜厚30nmの α -NPD薄膜を形成した。さらにこの上に、蒸着装置（真空度 1.0×10^{-5} Pa）を用いて0.2nm/秒にて膜厚80nmのアルミニウム薄膜を形成した。その後、空気中の酸素、水等の影響による特性劣化を防止するため、封止基板により封止した。封止は、以下の手順で行った。酸素濃度2ppm以下、露点-76℃以下の窒素雰囲気中で、HODを封止基板の間に収め、封止基板を接着剤（（株）MORESCO製、モレスコモイスチャーカットWB90US（P））により貼り合わせた。この際、甫水剤（ダイニック株製HD-071010W-40）を有機EL素子とともに封止基板内に収めた。貼り合わせた封止基板に対し、UV光を照射（波長：365nm、照射量：6,000mJ/cm²）した後、80℃で1時間、アニーリング処理して接着剤を硬化させた。これをホールオンリー素子（HOD）とした。

[0173] [実施例3-2～3-4、比較例3-1～3-2]

電荷輸送性ワニス1の代わりに電荷輸送性ワニス2～6を用いた以外は、実施例3-1と同様の方法で、HODを得た。

[0174] 実施例3-1～3-4および比較例3-1～3-2で作製したHODについて、駆動電圧3Vでの電流密度を測定した。結果を表1に示す。

[0175]

[表1]

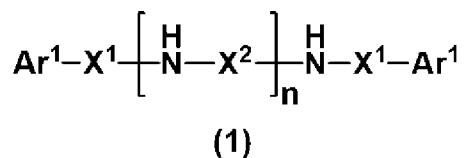
	電流密度 (mA/cm ²)
実施例 3-1	316
実施例 3-2	896
実施例 3-3	638
実施例 3-4	1,443
比較例 3-1	64
比較例 3-2	101

[0176] 表1に示したように、本発明の電荷輸送性ワニスから作製した薄膜は、良好な電荷輸送性を示した。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（1）で表されるアリールアミン化合物。

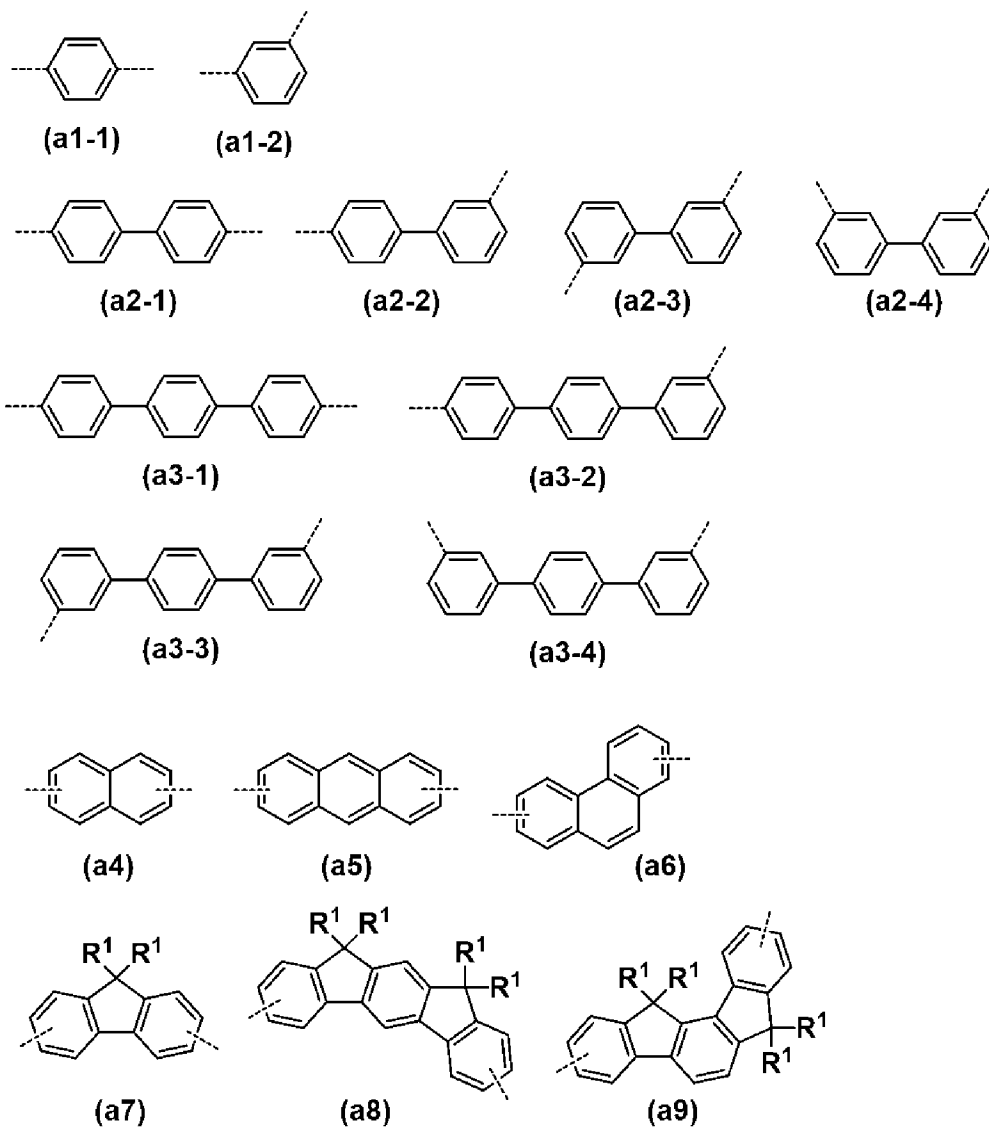
[化1]



[式中、X¹は、それぞれ独立して、単結合、または下記式（a 1 - 1）～（a 1 - 2）、（a 2 - 1）～（a 2 - 4）、（a 3 - 1）～（a 3 - 4）および（a 4）～（a 9）のいずれかで表される基を表し、

X²は、それぞれ独立して、下記式（a 1 - 1）～（a 1 - 2）、（a 2 - 1）～（a 2 - 4）、（a 3 - 1）～（a 3 - 4）および（a 4）～（a 9）のいずれかで表される基を表し、

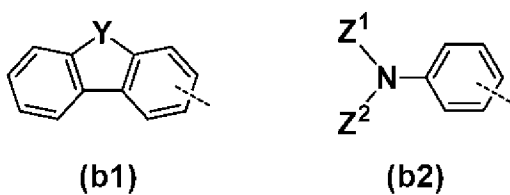
[化2]



(式中、 R^1 は、それぞれ独立して、炭素数1～20のアルキル基を表す。破線は、結合手を表す。)

R^1 は、それぞれ独立して、下記式(b1)または(b2)で表される基を表し、

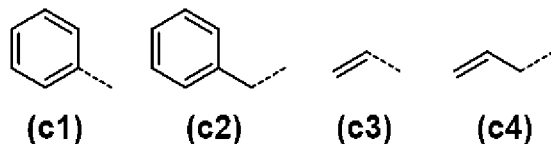
[化3]



{式中、Yは、N Z³、OまたはSを表し、

Z¹、Z²およびZ³は、それぞれ独立して、下記式(c1)～(c4)のいずれかで表される基を表す。破線は、結合手を表す。

[化4]



(式中、破線は、結合手を表す。)

nは、0～5の整数を表す。ただし、nが0の場合、X¹は単結合にならない。]

[請求項2] 上記X¹が、それぞれ独立して、単結合、または上記式(a1-1)～(a1-2)、(a2-1)～(a2-4)、(a4)および(a7)のいずれかで表される基であり、上記X²が、それぞれ独立して、上記式(a1-1)～(a1-2)、(a2-1)～(a2-4)、(a4)および(a7)のいずれかで表される基である請求項1記載のアリールアミン化合物。

[請求項3] 上記A¹が、上記式(b1)で表される基である請求項1記載のアリールアミン化合物。

[請求項4] 上記R¹が、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキル基である請求項1記載のアリールアミン化合物。

[請求項5] 上記Yが、N Z³である請求項1記載のアリールアミン化合物。

[請求項6] 上記Z¹、Z²およびZ³が、上記式(c1)で表される基である請求項1記載のアリールアミン化合物。

[請求項7] 請求項1～6のいずれか1項記載のアリールアミン化合物からなる電荷輸送性物質。

[請求項8] 請求項1～6のいずれか1項記載のアリールアミン化合物と、有機溶媒とを含む電荷輸送性ワニス。

[請求項9] さらに、ドーパント物質を含む請求項8記載の電荷輸送性ワニス。

- [請求項10] 請求項8記載の電荷輸送性ワニスから得られる電荷輸送性薄膜。
- [請求項11] 請求項10記載の電荷輸送性薄膜を備える電子素子。
- [請求項12] 上記電荷輸送性薄膜が、正孔注入層または正孔輸送層である請求項11記載の電子素子。
- [請求項13] 上記電子素子が、有機EL素子または量子ドットEL素子である請求項12記載の電子素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/018421

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C07D 209/86</i> (2006.01)i; <i>H05B 33/14</i> (2006.01)i; <i>H10K 50/10</i> (2023.01)i; <i>H10K 50/15</i> (2023.01)i; <i>H10K 50/17</i> (2023.01)i; <i>H10K 50/115</i> (2023.01)i; <i>H10K 85/60</i> (2023.01)i FI: C07D209/86 CSP; H05B33/14 Z; H10K50/10; H10K50/115; H10K50/15; H10K50/17; H10K85/60 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) C07D209/86; H05B33/14; H10K50/10; H10K50/15; H10K50/17; H10K50/115; H10K85/60 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/136544 A1 (NISSAN CHEMICAL IND LTD.) 01 September 2016 (2016-09-01) claims, paragraph [0061] (compound E145), production example 4, examples 1-11, 1-12, 1-13, 2-11, 2-12, 2-13	1-13
X	WO 2014/171484 A1 (NISSAN CHEMICAL IND LTD.) 23 October 2014 (2014-10-23) claims, paragraphs [0050]-[0051] (compounds c, f, i, k), synthesis examples 1, 2, examples 1-2 to 1-17, 1-20, comparative example 1-1, examples 2-2 to 2-17, 2-20	1, 2, 4-13
X	WO 2014/132834 A1 (NISSAN CHEMICAL IND LTD.) 04 September 2014 (2014-09-04) claims, synthesis example 2, examples 1-4, 1-5	1, 2, 4-13
X	WO 2008/129947 A1 (NISSAN CHEMICAL IND LTD.) 30 October 2008 (2008-10-30) example 1 (compound 12), example 3 (compound 20), examples 5, 9, 12, 15 to 44, comparative examples 4 to 6	1, 2, 4-13
☒ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 13 June 2024		Date of mailing of the international search report 02 July 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/018421

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/241730 A1 (NISSAN CHEMICAL CORP.) 03 December 2020 (2020-12-03) claims, paragraph [0368] (compound 3), examples 1-1, 1-21, 1-22, 1-23, comparative example 1-3	1-13
X	WO 2015/050253 A1 (NISSAN CHEMICAL IND LTD.) 09 April 2015 (2015-04-09) production examples 3-16, 21, 23-25, 29	1, 2, 4-6
X	WO 2017/217457 A1 (NISSAN CHEMICAL IND LTD.) 21 December 2017 (2017-12-21) paragraph [0122]	1, 2, 4-6
X	WO 2013/084664 A1 (NISSAN CHEMICAL IND LTD.) 13 June 2013 (2013-06-13) claims, paragraph [0037], synthesis example 1, reference example 1, examples 3 to 8	1, 2, 4-6
X	JP 2009-079092 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 16 April 2009 (2009-04-16) see example 9, "N,N'-bis(4-diphenylaminophenyl)-1,3-phenylenediamine" (RN:1143471- 16-2)	1, 2, 4-6
X	CN 113072568 A (JIANGSU SUNERA TECHNOLOGY CO., LTD.) 06 July 2021 (2021-07-06) paragraph [0059] (intermediate C1), paragraph [0063] (intermediates C8, C9),	1-4, 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/018421

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2016/136544	A1	01 September 2016	US 2018/0240974	A1
				claims, production example 4, examples 1-11, 1-12, 1-13, 2-11, 2-12, 2-13	
				EP 3263550	A1
				KR 10-2017-0119697	A
				CN 107428676	A
WO	2014/171484	A1	23 October 2014	TW 201638064	A
				CN 105122493	A
				claims, synthesis examples, examples, comparative examples	
				KR 10-2015-0143574	A
				TW 201509883	A
WO	2014/132834	A1	04 September 2014	US 2016/0005975	A1
				claims, synthesis examples, examples	
				EP 2963699	A1
				CN 105009317	A
				KR 10-2015-0122713	A
WO	2008/129947	A1	30 October 2008	TW 201500332	A
				US 2010/0230639	A1
				examples, comparative examples	
				EP 2143708	A1
				CN 101679206	A
WO	2020/241730	A1	03 December 2020	KR 10-2010-0016458	A
				TW 200911734	A
				CN 104789111	A
				CN 104821375	A
				CN 113874352	A
WO	2015/050253	A1	09 April 2015	claims, paragraph [0985], examples 1-1, 1-21, 1-22, 1-23, comparative example 1-3	
				KR 10-2022-0016122	A
				TW 202108738	A
				US 2016/0301011	A1
				production examples	
WO	2017/217457	A1	21 December 2017	EP 3053910	A1
				KR 10-2016-0067925	A
				CN 105793233	A
				TW 201524955	A
				US 2019/0169120	A1
WO	2013/084664	A1	13 June 2013	page 14, right column	
				EP 3473614	A1
				CN 109415310	A
				KR 10-2019-0018499	A
				TW 201811739	A
WO	2013/084664	A1	13 June 2013	US 2015/0008372	A1
				synthesis examples, reference examples, examples	
				EP 2789668	A1
				CN 103975038	A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/018421

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2014-0113930 A			
TW 201335115 A			
JP 2009-079092 A	16 April 2009	(Family: none)	
CN 113072568 A	06 July 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
C07D 209/86(2006.01)i; H05B 33/14(2006.01)i; H10K 50/10(2023.01)i; H10K 50/15(2023.01)i;
H10K 50/17(2023.01)i; H10K 50/115(2023.01)i; H10K 85/60(2023.01)i
FI: C07D209/86 CSP; H05B33/14 Z; H10K50/10; H10K50/115; H10K50/15; H10K50/17; H10K85/60

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））
C07D209/86; H05B33/14; H10K50/10; H10K50/15; H10K50/17; H10K50/115; H10K85/60

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 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024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）

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
X	WO 2016/136544 A1（日産化学工業株式会社）01.09.2016（2016-09-01） 特許請求の範囲、段落0061（化合物E145）、製造例4、実施例1-1 1, 1-12, 1-13, 2-11, 2-12, 2-13	1-13
X	WO 2014/171484 A1（日産化学工業株式会社）23.10.2014（2014-10-23） 特許請求の範囲、段落0050~0051（化合物c, f, i, k）、合成例 1, 2、実施例1-2~1-17, 1-20、比較例1-1, 実施例2-2~2- 17, 2-20	1, 2, 4-13
X	WO 2014/132834 A1（日産化学工業株式会社）04.09.2014（2014-09-04） 特許請求の範囲、合成例2、実施例1-4, 1-5	1, 2, 4-13
X	WO 2008/129947 A1（日産化学工業株式会社）30.10.2008（2008-10-30） 実施例1（化合物12）、実施例3（化合物20）、実施例5, 9, 12, 15 ~44、比較例4~6	1, 2, 4-13

☒ 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、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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抵
触するものではなく、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
13.06.2024

国際調査報告の発送日
02.07.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

三木 寛 4P 4151

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

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
X	WO 2020/241730 A1 (日産化学株式会社) 03.12.2020 (2020 - 12 - 03) 特許請求の範囲、段落 0 3 6 8 (化合物 3)、実施例 1 - 1, 1 - 2 1, 1 - 2 2, 1 - 2 3、比較例 1 - 3	1-13
X	WO 2015/050253 A1 (日産化学工業株式会社) 09.04.2015 (2015 - 04 - 09) 製造例 3 ~ 1 6, 2 1, 2 3 ~ 2 5, 2 9	1, 2, 4-6
X	WO 2017/217457 A1 (日産化学工業株式会社) 21.12.2017 (2017 - 12 - 21) 段落 0 1 2 2	1, 2, 4-6
X	WO 2013/084664 A1 (日産化学工業株式会社) 13.06.2013 (2013 - 06 - 13) 特許請求の範囲、段落 0 0 3 7、合成例 1、参考例 1、実施例 3 ~ 8	1, 2, 4-6
X	JP 2009-079092 A (三井化学株式会社) 16.04.2009 (2009 - 04 - 16) 実施例 9 の「N, N'-ビス (4 - ジフェニルアミノフェニル) - 1, 3 - フェ ニレンジアミン」 (RN:1143471-16-2) を参照。	1, 2, 4-6
X	CN 113072568 A (JIANGSU SUNERA TECHNOLOGY CO., LTD.) 06.07.2021 (2021 - 07 - 06) 段落 0 0 5 9 (中間体 C 1)、段落 0 0 6 3 (中間体 C 8, C 9)、	1-4, 6

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/018421

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2016/136544	A1	01.09.2016	US	2018/0240974	A1	
				特許請求の範囲、製造例			
				4、実施例 1-11, 1			
				-12, 1-13, 2-1			
				1, 2-12, 2-13			
				EP	3263550	A1	
				KR	10-2017-0119697	A	
				CN	107428676	A	
				TW	201638064	A	
WO	2014/171484	A1	23.10.2014	CN	105122493	A	
				特許請求の範囲、合成例、			
				実施例、比較例			
				KR	10-2015-0143574	A	
				TW	201509883	A	
WO	2014/132834	A1	04.09.2014	US	2016/0005975	A1	
				特許請求の範囲、合成例、			
				実施例			
				EP	2963699	A1	
				CN	105009317	A	
				KR	10-2015-0122713	A	
				TW	201500332	A	
WO	2008/129947	A1	30.10.2008	US	2010/0230639	A1	
				実施例、比較例			
				EP	2143708	A1	
				CN	101679206	A	
				KR	10-2010-0016458	A	
				TW	200911734	A	
				CN	104789111	A	
				CN	104821375	A	
WO	2020/241730	A1	03.12.2020	CN	113874352	A	
				特許請求の範囲、段落 09			
				85、実施例 1-1, 1			
				-21, 1-22, 1-2			
				3、比較例 1-3			
				KR	10-2022-0016122	A	
				TW	202108738	A	
WO	2015/050253	A1	09.04.2015	US	2016/0301011	A1	
				製造例			
				EP	3053910	A1	
				KR	10-2016-0067925	A	
				CN	105793233	A	
				TW	201524955	A	
WO	2017/217457	A1	21.12.2017	US	2019/0169120	A1	
				第 14 頁右欄			
				EP	3473614	A1	
				CN	109415310	A	
				KR	10-2019-0018499	A	
				TW	201811739	A	
WO	2013/084664	A1	13.06.2013	US	2015/0008372	A1	
				合成例、参考例、実施例			
				EP	2789668	A1	
				CN	103975038	A	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/018421

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
				KR 10-2014-0113930 A	
				TW 201335115 A	
JP	2009-079092	A	16.04.2009	(ファミリーなし)	
CN	113072568	A	06.07.2021	(ファミリーなし)	