

(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
2013年6月6日 (06.06.2013)

W I P O | P C T

(10) 国際公開番号

WO 2013/081052 A 1

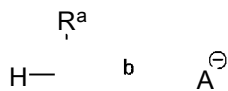
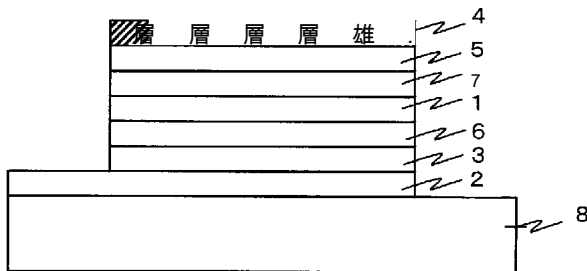
- (51) 国際特許分類 :
H01L 51/50 (2006.01) C07C 211/27 (2006.01)
C07C 211/35 (2006.01)
C08L 101/02 (2006.01) R C07C 309/39 (2006.01)
H05B 33/02 (2006.01) C07C 317/04 (2006.01)
C07C 211/07 (2006.01) C07F 5/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 12/080922
- (22) 国際出願日 : 2012年11月29日 (29.11.2012)
- (25) 国際出願の言語 : 日本語
- (26) 国際公開の言語 : 日本語
- (30) 優先権データ :
特願 2011-262034 2011年11月30日 (30.11.2011) JP
- (71) 出願人 : 日立化成株式会社 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者 : 舟生 重昭 (FUNYUU, Shigeaki) ; 〒3004247 茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 浅野 直紀 (ASANO, Naoki); 〒3004247 茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 石塚 健一 (SHIT-SUKA, Kenichi); 〒3004247 茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人 : 三好 秀和, 外 (MIYOSHI, Hidekazu et al); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC ELECTRONIC MATERIAL, INK COMPOSITION, AND ORGANIC ELECTRONIC ELEMENT

(54) 発明の名称 : 有機エレクトロニクス材料、インク組成物、及び有機エレクトロニクス素子

[図1]



一般式 (1) AA

AA General formula (1)

(57) Abstract: Provided are: an organic electronics material that can, at a high yield, produce an organic electronics element that is capable of stable long-term driving and reduced driving voltage and that, when caused to be an ink composition, has superior storage stability; and an ink composition containing the organic electronics material. The organic electronics material and ink composition containing the material are characterized by containing at least: an ink compound represented by general formula (1); and a compound (hereinafter referred to as a charge-transporting compound) having a charge-transporting unit. [In general formula (1): R^a-R^c each independently represents a hydrogen atom (H), an alkyl group, or a benzyl group; and N is not bonded to an aryl group. A indicates an anion.]

(57) 要約 : インク組成物とした場合に保存安定性に優れ、駆動電圧の低減や安定した長時間駆動が可能な有機エレクトロニクス素子を高い歩留まりで作製しうる有機エレクトロニクス材料、及び該有機エレクトロニクス材料を含むインク組成物を提供する。下記一般式(1)で表されるイオン化合物と、電荷輸送性ユニットを有する化合物(以下、電荷輸送性化合物と呼ぶ)とを少なくとも含有することを特徴とする有機エレクトロニクス材料、及び該材料を含むインク組成物である。[一般式(1)中、R^a~R^cはそれぞれ独立に水素原子(H)、アルキル基、又はベンジル基を示し、Nはアリール基とは結合しない。Aはアニオンを示す。]



2013/081052 1

(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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
＝ 国際調査報告 (条約第 21 条 m)

糸 書

発明の名称：

有機エレクトロニクス材料、インク組成物、及び有機エレクトロニクス素子

技術分野

[0001] 本発明は、有機エレクトロニクス材料、インク組成物、有機エレクトロニクス素子、及び有機エレクトロニクス素子（以下、有機EL素子ということもある）に関する。

田

背景技術

[0002] 有機エレクトロニクス素子は、有機物を用いて電气的な動作を行う素子であり、省エネルギー、低価格、柔軟性といった特長を発揮できると期待され、従来のシリコンを主体とした無機半導体に替わる技術として注目されている。

[0003] 有機エレクトロニクス素子の一例としては、有機EL素子、有機光電変換素子、有機トランジスタなどが挙げられる。

[0004] 有機エレクトロニクス素子の中でも有機EL素子は、例えば、白熱ランプ、ガス充填ランプの代替えとして、大面積ソリッドステート光源用途として注目されている。また、フラットパネルディスプレイ（FPD）分野における液晶ディスプレイ（LCD）に置き換わる最有力の自発光ディスプレイとしても注目されており、製品化が進んでいる。

近年、有機EL素子の発光効率・寿命を改善する目的で、電荷輸送性の化合物に電子受容性化合物を混合して用いる試みがなされている。

例えば、特許文献1には、電荷輸送膜用組成物として、イオン化合物と電荷輸送性化合物からなる組成物が開示されている。

[0005] しかし、これらの材料では、駆動電圧の低減や発光効率・寿命の改善などの効果が十分得られない。さらに、材料の熱安定性が低く、有機EL素子作製時のベークや有機EL素子の駆動時により材料が劣化し、有機EL素子の発

光効率・寿命が低下したり、有機EL素子の特性がばらつく問題があった。更に、素子作製時のベーク時の電子受容性化合物の分解物が有機EL製造装置などを損傷させ生産性を低下させるなどの問題があった。

[0006] 一方、有機EL素子は、用いる材料及び製膜方法から低分子型有機EL素子、高分子型有機EL素子の2つに大別される。高分子型有機EL素子は、有機材料が高分子材料により構成されており、真空系での成膜が必要な低分子型有機EL素子と比較して、印刷やインクジェットなどの簡易成膜が可能なため、今後の大画面有機ELディスプレイには不可欠な素子である。

[0007] 低分子型有機EL素子、高分子型有機EL素子とも、これまで精力的に研究が行われてきたが、未だに発光効率の低さ、素子寿命の短さが大きな問題となっている。この問題を解決する一つ的手段として、低分子型有機EL素子では多層化が行われている。

[0008] 図1に多層化された有機EL素子の一例を示す。図1において、発光を担う層を発光層1、それ以外の層を有する場合、陽極2に接する層を正孔注入層3、陰極4に接する層を電子注入層5と記述する。さらに、発光層1と正孔注入層3の間に異なる層が存在する場合、正孔輸送層6と記述、さらに発光層1と電子注入層5の間に異なる層が存在する場合、電子輸送層7と記述する。なお、図1において、符号8は基板を示す。

[0009] 低分子型有機EL素子は蒸着法で製膜を行うため、用いる化合物を順次変更しながら蒸着を行うことで容易に多層化が達成できる。一方、高分子型有機EL素子は印刷やインクジェットといった湿式プロセスを用いて製膜を行うため、上層を塗布する際に下層が溶解してしまうという課題が生じる。そのため、高分子型有機EL素子の多層化は低分子型有機EL素子に比べ困難であり、発光効率の向上、寿命の改善効果を得ることができなかった。

[0010] この問題に対処するために、これまでにいくつかの方法が提案されている。一つは、溶解度の差を用いる方法である。例えば、水溶性であるポリチオフェン：ポリスチレンスルホン酸 (PEDOT : PSS) からなる正孔注入層、トルエン等の芳香族系有機溶媒を用いて製膜された発光層の2層構造が

らなる素子である。この場合、PEDOT:PSS層はトルエン等芳香族溶媒に溶解しないため、2層構造を作製することが可能となっている。

[001 1] 特許文献2には、PEDOT:PSS上にインターレイヤー層と呼ばれる層を導入した3層構造の素子が開示されている。

[001 2] これらの多層化を図る方法は重要であるが、水溶性のPEDOT:PSSを使用すると薄膜中に残存する水分を除去する必要ため長時間のベークが必要なこと、さらに蒸発する水分が製造装置に損傷を与えることが問題になっている。また、正孔輸送層の不溶性にするために高温での加熱が必要であり、加熱により材料が劣化し有機EL素子の寿命や発光効率が低下する、さらに溶解性変化が十分でなく溶解分のリンス工程などの製造上の問題があった。

先行技術文献

特許文献

[001 3] 特許文献1:特開2006_233162号公報

特許文献2:特表2007-520858号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明は、上記した問題に鑑み、熱安定性が高く、インク組成物とした場合に保存安定性に優れ、駆動電圧の低減や安定した長時間駆動が可能な有機エレクトロニクス素子を高い歩留まりで作製しうる有機エレクトロニクス材料、及び該有機エレクトロニクス材料を含むインク組成物を提供することを目的とする。

さらに、本発明は、従来よりも電荷輸送性に優れた層を有する有機エレクトロニクス素子及び有機EL素子を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

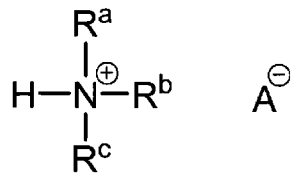
[001 5] 本発明者らは、鋭意検討した結果、特定の構造を有するイオン化合物と電荷輸送性ユニットを有する化合物とを組み合わせた本発明の材料が、上記の

課題のいくつかを解決することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、下記< 1>~< 11>の事項をその特徴とするものである。

[001 6] < 1> 下記一般式 (1) で表されるイオン化合物と、電荷輸送性ユニットを有する化合物 (以下、電荷輸送性化合物と呼ぶ) とを少なくとも含有する有機エレクトロニクス材料。

[001 7] [化1]

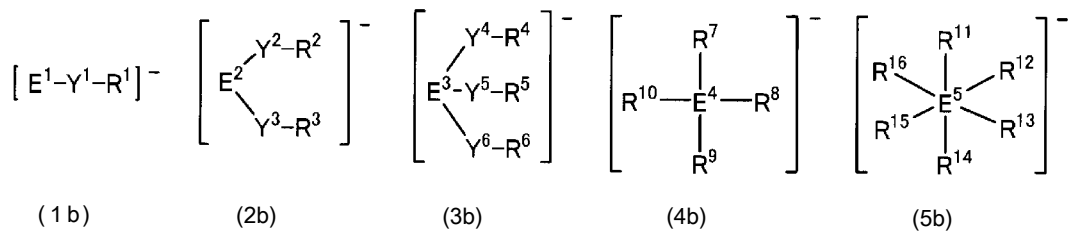


一般式 (1)

[一般式 (1) 中、R^a~ R^cはそれぞれ独立に水素原子 (H)、アルキル基、又はベンジル基を示し、Nはアリアル基とは結合しない。Aはアニオンを示す。]

[001 8] < 2> 前記アニオンが下記一般式 (1 b) ~ (5 b) で表される前記< 1>に記載の有機エレクトロニクス材料。

[001 9] [化2]



[一般式 (1 b) ~ (5 b) 中、Y_i~ Y₆は、それぞれ独立に二価の連結基、R_i~ R₁₆は、それぞれ独立に電子求引性の有機置換基 (これらの構造中にさらに置換基、ヘテロ原子をもつていてもよく、また、R²及びR³、R⁴~ R⁶、R⁷~ R¹⁰又はR¹¹~ R¹⁶それぞれが結合して環状あるいはポリマー状に

なってもよい。)を表す。E¹は酸素原子、E²は窒素原子、E³は炭素原子、E⁴はホウ素原子又はガリウム原子、E⁵はリン原子又はアンチモン原子を表す。]

- [0020] < 3 > 前記電荷輸送性ユニットが、芳香族アミン、カルバゾール、又はチオフェンである前記< 1 > 又は< 2 > に記載の有機エレクトロニクス材料。
- [0021] < 4 > 前記電荷輸送性化合物がポリマー又はオリゴマーである前記< 1 > ~ < 3 > のいずれかに記載の有機エレクトロニクス材料。
- [0022] < 5 > 前記電荷輸送性化合物が1つ以上の重合可能な置換基を有する前記< 1 > ~ < 4 > のいずれかに記載の有機エレクトロニクス材料。
- [0023] < 6 > 前記重合可能な置換基がオキセタン基、エポキシ基、及びビニルエーテル基のうちのいずれかである前記< 5 > に記載の有機エレクトロニクス材料。
- [0024] < 7 > 前記< 1 > ~ < 6 > のいずれかに記載の有機エレクトロニクス材料と、溶媒とを含むインク組成物。
- [0025] < 8 > 前記< 1 > ~ < 6 > のいずれかに記載の有機エレクトロニクス材料、又は前記< 7 > に記載のインク組成物を用いて、塗布法で成膜した層を含む有機エレクトロニクス素子。
- [0026] < 9 > 前記塗布法で成膜した層を重合させて不溶化したことを特徴とする前記< 8 > に記載の有機エレクトロニクス素子。
- [0027] < 10 > 前記不溶化した層上に、さらに別の層を成膜し、多層化したことを特徴とする前記< 9 > に記載の有機エレクトロニクス素子。
- [0028] < 11 > 基板が樹脂フィルムであることを特徴とする前記< 8 > ~ < 10 > のいずれかに記載の有機エレクトロニクス素子。

発明の効果

- [0029] 本発明によれば、熱安定性が高く、インク組成物とした場合に保存安定性に優れ、駆動電圧の低減や安定した長時間駆動が可能な有機エレクトロニクス素子を高い歩留まりで作製しうる有機エレクトロニクス材料、及び該有機エレクトロニクス材料を含むインク組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、従来よりも電荷輸送性に優れた層を有する有機エレクトロニクス素子及び有機EL素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

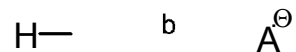
[0030] [図1] 多層化された有機EL素子の一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0031] <有機エレクトロニクス材料>

本発明の有機エレクトロニクス材料は、下記一般式(1)で表されるイオン化合物と、電荷輸送性ユニットを有する化合物(以下、電荷輸送性化合物と呼ぶ)とを少なくとも含有することを特徴としている。

[0032] [化3]



一般式(1)

[一般式(1)中、 $\text{R}^a \sim \text{R}^c$ はそれぞれ独立に水素原子(H)、アルキル基、又はベンジル基を示し、Nはアリール基とは結合しない。Aはアニオンを示す。]

[0033] 本発明において、上記一般式(1)で表されるイオン化合物は、Nの4つの置換基のうちの少なくとも1つが水素原子であり、かついずれの置換基もアリール基との結合を有さないことを特徴とする。つまり、上記一般式(1)中のNは水素原子(H)、アルキル基、又はベンジル基と結合し、アリール基とは結合しないが、そのように構成すると、熱や光による安定性が向上し、ひいては電荷輸送性ユニットを有する化合物と溶媒とを含むインク組成物の安定性が向上する。さらに、上記イオン化合物は重合開始剤としても利用でき、重合性置換基を有する化合物と組み合わせることで塗布法を用いた積層素子を作製することができる。また、上記イオン化合物を含むインク組成

物を用いて形成した膜は、電荷輸送能が高く有機エレクトロニクス用途に有用である。

[0034] 一般式 (1) 中、 $R^a \sim R^c$ は同一であってもよいし、異なってもよい。 $R^a \sim R^c$ は連結して環を形成していてもよい。

[0035] 一般式 (1) 中のアルキル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、置換基を有していてもよく、炭素数は通常 1 ~ 20 程度であり、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、3,7-ジメチルオクチル基、ラウリル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基などが例示される。

[0036] インク組成物としたとき溶媒への溶解性を高める為に、 $R^a \sim R^c$ の少なくとも 1 つがアルキル基またはベンジル基であることが望ましく、 $R^a \sim R^c$ の少なくとも 2 つがアルキル基またはベンジル基であることがより望ましく、 $R^a \sim R^c$ のすべてがアルキル基またはベンジル基であることが望ましい。

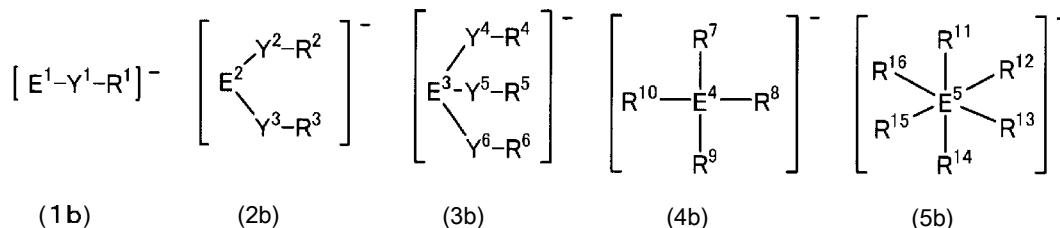
熱安定性を向上させるためには、 $R^a \sim R^c$ のすべてがアルキル基であることが好ましい。開始剤として低温硬化性を向上させるためには、 $R^a \sim R^c$ の少なくとも 1 つがベンジル基であることが望ましい。

アルカンや芳香族溶媒に溶解させる場合、溶解性を向上させる観点から $R^a \sim R^c$ の全炭素数は 6 以上が好ましく、9 以上が更に好ましく、12 以上がもっとも好ましい。

[0037] 一般式 (1) 中、A は、従来公知のアニオンであれば特に限定されないが、下記一般式 (1b) ~ (5b) で表されるアニオンが、駆動電圧低減や安定した長時間駆動が可能な有機エレクトロニクス素子、特に有機 EL 素子を

製造する上で好ましい。

[0038] [化4]



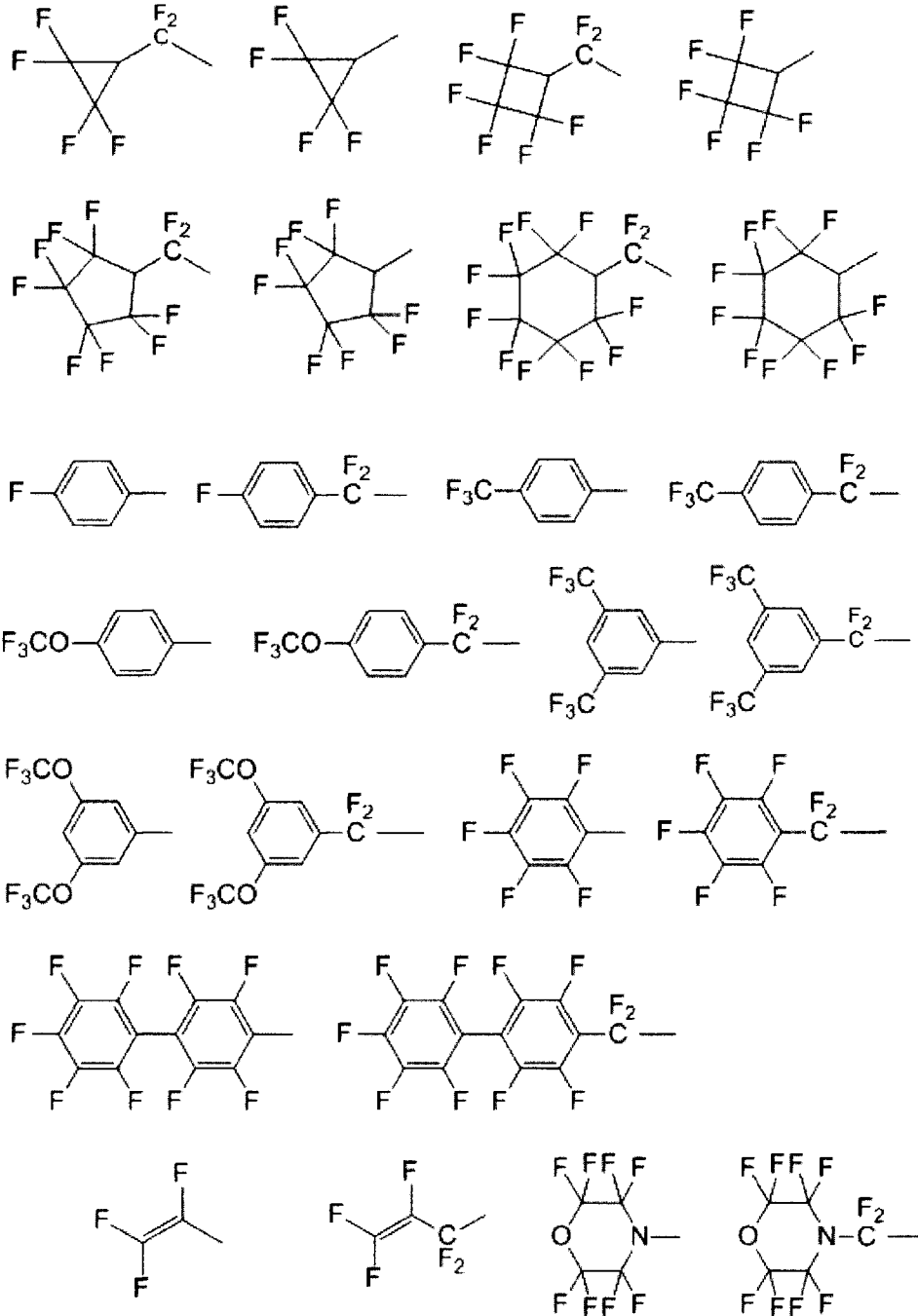
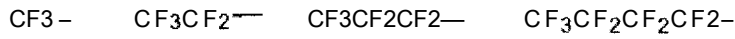
[一般式 (1b) ~ (5b) 中、 $Y^i \sim Y^6$ は、それぞれ独立に二価の連結基、 $R^i \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に電子求引性の有機置換基 (これらの構造中にさらに置換基、ヘテロ原子をもっているもよく、また、 R^2 及び R^3 、 $R^4 \sim R^6$ 、 $R^7 \sim R^{10}$ 又は $R^{11} \sim R^{16}$ それぞれが結合して環状あるいはポリマー状になってもよい。) を表す。 E^1 は酸素原子、 E^2 は窒素原子、 E^3 は炭素原子、 E^4 はホウ素原子又はガリウム原子、 E^5 はリン原子又はアンチモン原子を表す。]

[0039] 電子求引性の有機置換基 (上記式中の $R^1 \sim R^{16}$) の例示としては、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 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 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 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、アセトキシ基等の炭素数が通常 2 以上 20 以下のアシルオキシ基、アルキルオキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基、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 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、アルケニル、アルキニル基にフッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子が置換したハロアルキル、ハロアルケニル、ハロアルキニル基、ペンタフルオロフェニル基などの炭素数が通常

6以上20以下のハロアリアル基などが挙げられる。これらの中でも、負電荷を効率よく非局在化できる観点から、より好ましくは、上記有機基のうち水素原子を有する基の水素原子の一部または全てをフッ素等のハロゲン原子で置換した基、例えば、炭素数1~20のヘテロ原子を含んでもよい直鎖状、分岐状もしくは環状のパーフルオロアルキル基、パーフルオロアルキルスルホニル基、パーフルオロアリアル基、パーフルオロアルキルオキシスルホニル基、パーフルオロアリアルスルホニル基、パーフルオロアリアルオキシスルホニル基、パーフルオロアシル基、パーフルオロアルコキシカルボニル基、パーフルオロアシルオキシ基、パーフルオロアリアルオキシカルボニル基、パーフルオロアルケニル基、パーフルオロアルキニル基であり、下記構造式群(1)で表されるが、これに限定されるものではない。また、これらの中でも、炭素数1~8の直鎖状、分岐鎖状のパーフルオロアルキル基、炭素数3~6の環状パーフルオロアルキル基、炭素数6~18のパーフルオロアリアル基が好ましい。

[0040] 構造式群(1)

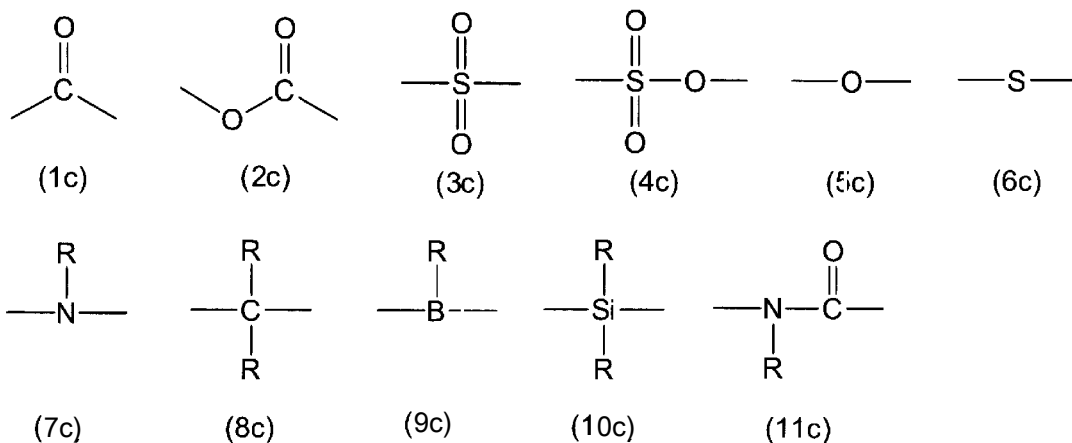
[化5]



[0041] また、前記一般式におけるY¹～Y⁶は2価の連結基を示すが、具体的には

、下記一般式 (1c) ~ (11c) のいずれか 1 種であることが好ましい。

[0042] [化6]

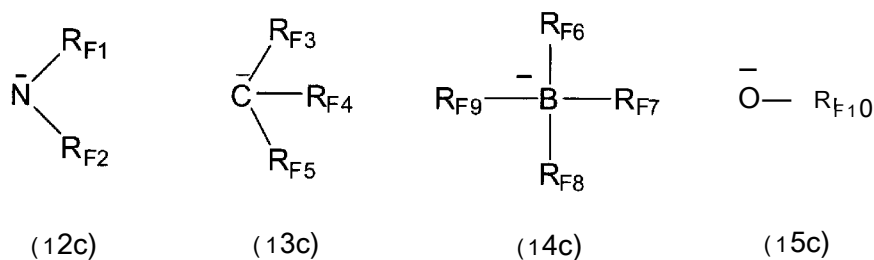


(式中、R は任意の有機基 (これらの構造中にさらに置換基、ヘテロ原子をもつていてもよい) を表す。)

[0043] 一般式 (7c) ~ (11c) におけるRは、電子受容性の向上、溶媒への溶解性の観点から、各々独立に、置換されていてもよい、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、芳香族複素環基であることが好ましく、より好ましくは前記置換基のうち、電子求引性の置換基を有する有機基であり、例えば、前記構造式群 (1) の基が挙げられる。

[0044] また、本発明におけるアニオンは負電荷が主として酸素原子、窒素原子、炭素原子、ホウ素原子またはガリウム原子上にあるものが好ましく、特に限定されないが、より好ましくは酸素原子、窒素原子、炭素原子、ホウ素原子上にあるものであり、最も好ましくは下記一般式 (12c)、(13c)、(14c)、(15c) で表されるものである。

[0045] [化7]



(式中、 $R_{F1} \sim R_{F10}$ はそれぞれ独立に電子求引性の有機置換基 (これらの構造中にさらに置換基、ヘテロ原子をもつていてもよく、また $R_{F1} \sim R_{F9}$ はそれぞれが結合して環状あるいはポリマー状になってもよい。) を表し、特に限定されないが、例えば、前記構造式群 (1) で示される基が挙げられる。)

[0046] [電荷輸送性化合物]

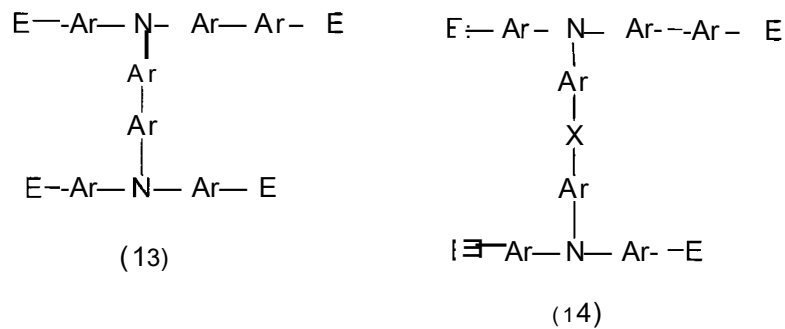
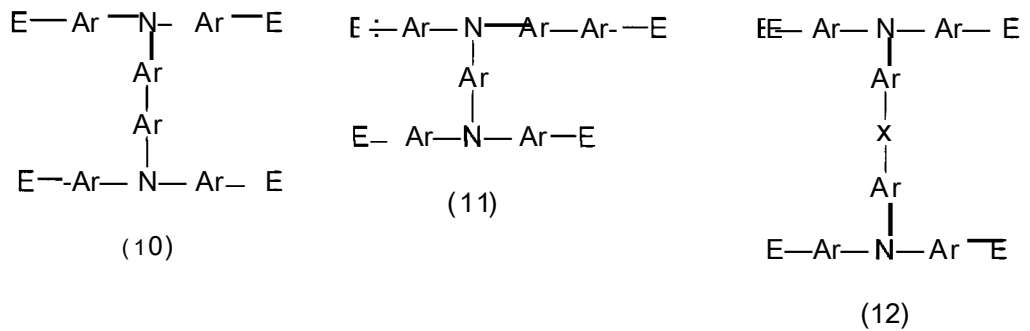
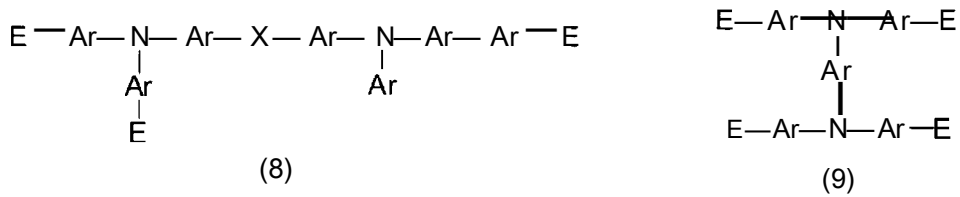
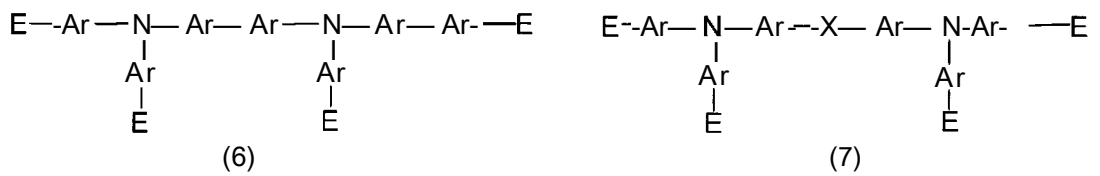
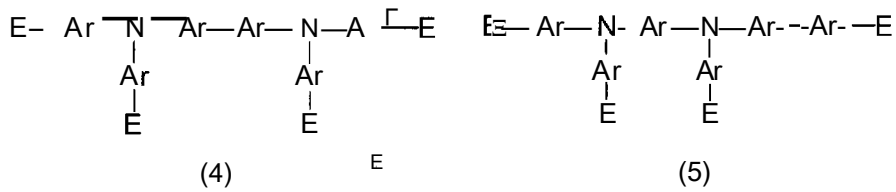
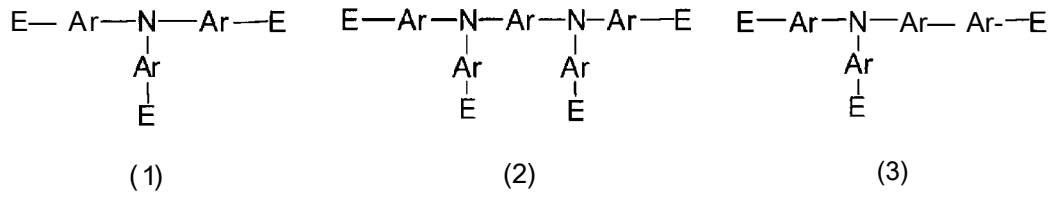
本発明における「電荷輸送性化合物」について詳細に述べる。本発明において電荷輸送性化合物とは、電荷輸送性ユニットを有する化合物を言う。本発明において「電荷輸送性ユニット」とは、正孔または電子を輸送する能力を有した原子団であり、以下、その詳細について述べる。

[0047] 上記電荷輸送性ユニットは、正孔または電子を輸送する能力を有してさえいけばよく、特に限定されないが、芳香環を有するアミンやカルバゾール、チオフェンであることが好ましい。これらの具体例としては、国際公開第2011/132702号公報に記載されているものが挙げられる。この中でも特に、下記(1)～(14)のアミン構造が好ましい。下記(1)～(14)のアミン構造中のE、Ar、Xの意味は上記公報に詳細に記載されているが、簡単には以下に示す通りである。

Eはそれぞれ独立に $_R$ 、 $-OR^2$ 、 $_SR^3$ 、 $_OCOR^4$ 、 $_COOR^5$ 、 $-SiR^6R^7R^8$ (ただし、 $R^1 \sim R^8$ は、水素原子、炭素数1～22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または炭素数2～30個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表す。) 等を表し、Arは、それぞれ独立に炭素数2～30個のアリーレン基、もしくはヘテロアリーレン基を表す。アリーレン基及びヘテロアリール基は置換基を有していてもよい。XおよびZはそれぞれ独立に二価の連結基で、特に制限はないが、前記Rのうち水素原子を1つ以上有する基から、さらに1つの水素原子を除去した基等が好ましい。xは0～2の整数を表す。Yは前記三価の連結基であり、前記Rのうち、水素原子を2つ以上有する基から2つの水素原子を除去した基を表す。

[0048]

[化8]



[0049] また、本発明における電荷輸送性化合物は、市販のものでもよく、当業者公知の方法で合成したものであってもよく、特に制限はない。

[0050] また、本発明における電荷輸送性化合物は、低分子の化合物であっても、

ポリマー又はオリゴマーのような高分子の化合物であつてもよい。有機溶媒への溶解性の観点からは、ポリマー又はオリゴマーのような高分子化合物が好ましく、昇華や再結晶などでの精製が容易な観点からは低分子化合物であることが好ましい。

[0051] 本発明における電荷輸送性化合物がポリマー又はオリゴマーである場合、十分な重合反応を進行させるための温度を下げる観点から、3方向以上に分岐する構造を有するポリマー又はオリゴマーが好ましい。また、この分岐した構造はポリマー又はオリゴマーのガラス転移温度を高くすることができ、ポリマー又はオリゴマーの耐熱性向上にも寄与する。

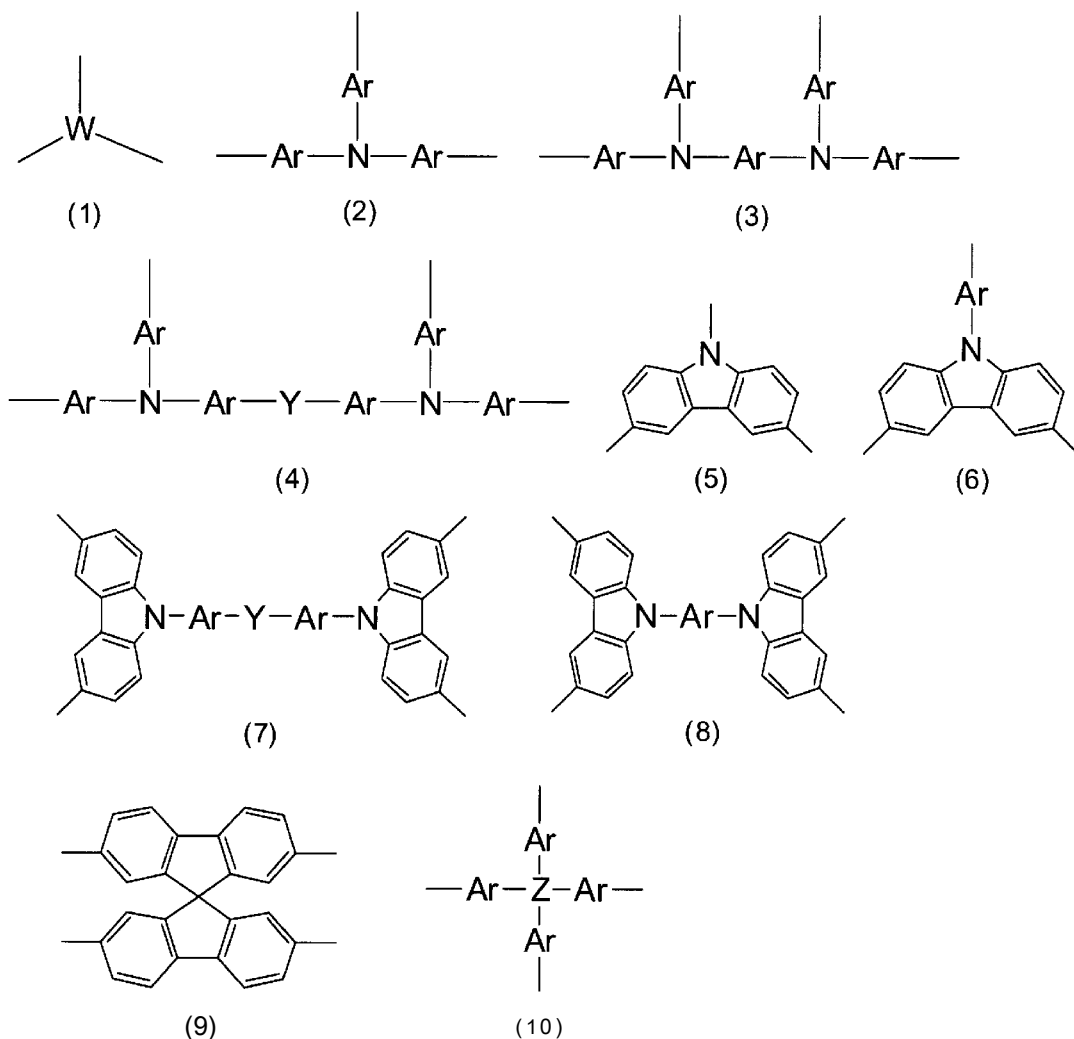
[0052] この分岐した構造とは、ポリマー又はオリゴマー1分子中の種々の鎖の中で、最も重合度の大きくなる鎖を主鎖とした時に、主鎖に対して重合度が同じか、それよりは重合度の小さい側鎖が連結していることを指す。本発明において重合度とは、ポリマー又はオリゴマーを合成する際に用いられるモノマー単位が、ポリマー又はオリゴマー1分子当たりについていくつ含まれるかを表す。本発明において側鎖は、ポリマー又はオリゴマーの主鎖とは異なる鎖であり、少なくとも1つ以上の重合単位を有しているものをいい、それ以外は側鎖ではなく置換基とみなす。

[0053] 分岐した構造を形成する方法としては、1分子中に重合可能な部位を3ヶ所以上有するモノマーを用いてポリマー又はオリゴマーを形成してもよいし、直線状のポリマー又はオリゴマーを形成した後に、それら同士を重合させることで形成してもよく、特に限定されない。

[0054] 具体的には、前記ポリマー又はオリゴマー中の分岐構造を形成する起点となる単位として、下記一般式(1)～(10)の構造のうちいずれか1種を含むことが好ましい。

[0055]

[化9]

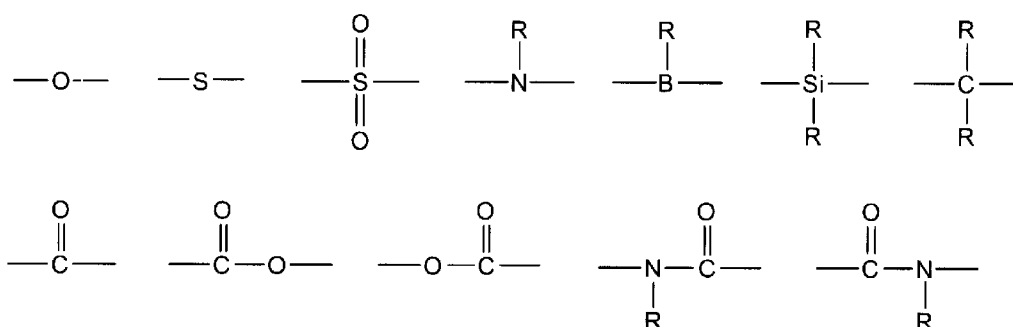


[0056] (式中、Arは、それぞれ独立に2価の連結基を表し、炭素数2～30個のアリーレン基、もしくはヘテロアリーレン基を表す。アリーレン基とは芳香族炭化水素から水素原子2個を除いた原子団であり置換基を有していてもよく、例えば、フェニレン、ピフェニルジイル、ターフェニルジイル、ナフタレンジイル、アントラセンジイル、テトラセンジイル、フルオレンジイル、フェナントレンジイル等が挙げられる。ヘテロアリーレン基とは、ヘテロ原子を有する芳香族化合物から水素原子2個を除いた原子団であり置換基を有していてもよく、例えば、ピリジンジイル、ピラジンジイル、キノリンジイル、イソキノリンジイル、アクリジンジイル、フェナントロリンジイル、フランジイル、ピロールジイル、チオフェ

ン-ジイル、オキサゾール-ジイル、オキサジアゾール-ジイル、チアジアゾール-ジイル、トリアゾール-ジイル、ベンゾオキサゾール-ジイル、ベンゾオキサジアゾール-ジイル、ベンゾチアジアゾール-ジイル、ベンゾトリアゾール-ジイル、ベンゾチオフェン-ジイル等が挙げられる。Wは、3価の連結基を表し、前記アリーレン基またはヘテロアリーレン基からさらに水素原子1個を除いた原子団であり置換基を有していてもよい。Yは、それぞれ独立に2価の連結基を表す。Zは、炭素原子、ケイ素原子、リン原子のいずれかを表す。)

[0057] 前記一般式(4)、(7)におけるYとしては、以下の式で表される2価の連結基であることが好ましい。

[0058] [化10]



(式中、Rはそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または炭素数2~30個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表す。ここで、アリール基とは、芳香族炭化水素から水素原子1個を除いた原子団であり、置換基を有していてもよく、ヘテロアリール基とは、ヘテロ原子を有する芳香族化合物から水素原子1個を除いた原子団であり、置換基を有していてもよい。)

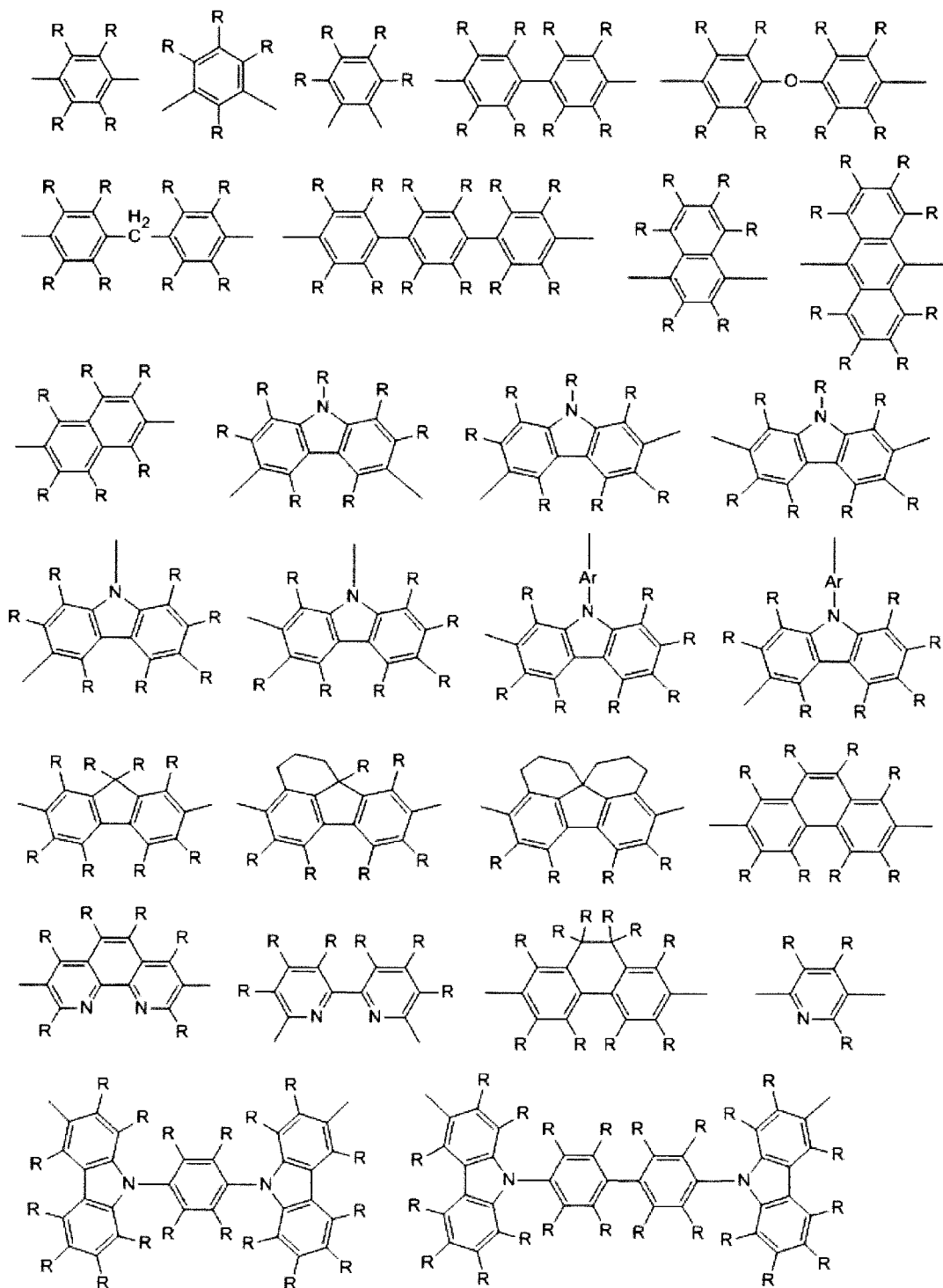
[0059] また、本発明における電荷輸送性化合物は溶解度を変化させて有機薄膜の積層構造を作製するため、一つ以上の「重合可能な置換基」を有することが好ましい。ここで、上記「重合可能な置換基」とは、重合反応を起こすことにより2分子以上の分子間で結合を形成可能な置換基のことであり、以下、その詳細について述べる。

[0060] 上記重合可能な置換基としては、炭素—炭素多重結合を有する基（例えば、ビニル基、アセチレン基、プテニル基、アクリル基、アクリレート基、アクリルアミド基、メタクリル基、メタクリレート基、メタクリルアミド基、アレーン基、アリル基、ビニルエーテル基、ビニルアミノ基、フリル基、ピロール基、チオフェン基、シロール基等を挙げることができる）、小員環を有する基（たとえばシクロプロピル基、シクロブチル基、エポキシ基、オキセタン基、ジケテン基、エピスルフィド基等）、ラクトン基、ラクタム基、またはシロキサン誘導体を含有する基等が挙げられる。また、上記基の他に、エステル結合やアミド結合を形成可能な基の組み合わせなども利用できる。例えば、エステル基とアミノ基、エステル基とヒドロキシル基などの組み合わせである。重合可能な置換基としては、特に、オキセタン基、エポキシ基、ビニル基、ビニルエーテル基、アクリレート基、メタクリレート基が反応性の観点から好ましく、オキセタン基が最も好ましい。重合性置換基の自由度を上げ、硬化反応を生じさせやすくする観点からは、ポリマー又はオリゴマーの主鎖と重合性置換基が、炭素数 1～8 のアルキル鎖で連結されていることがより好ましい。

[0061] また、本発明におけるポリマー又はオリゴマーは、溶解度や耐熱性、電気的特性の調整のため、既述の国際公開第 2011/132702 号公報に記載の一般式 (1a) ～ (84a) で表される繰り返し単位の他に、上記アリーレン基、ヘテロアリーレン基として下記構造式群 (X) で表される構造を共重合繰り返し単位として有する共重合体であってもよい。この場合、共重合体では、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。また、本発明で用いるポリマー又はオリゴマーは、主鎖中に枝分かれを有し、末端が 3 つ以上あってもよい。なお、構造式群 (X) 中の R はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1～22 個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または炭素数 2～30 個のアリール基もしくはヘテロアリーレン基を表す。

[0062] 構造式群 (X)

[化 11]



[0063] また、前記電荷輸送性化合物がポリマー又はオリゴマーである場合、溶剤への溶解性、成膜性の観点から数平均分子量が、1,000以上1,000

、000以下であることが好ましい。より好ましくは2、000以上900、000以下、さらに好ましくは3、000以上800、000以下である。1、000より小さいと化合物が結晶化しやすくなり、成膜性に劣ってしまう。また、1、000、000より大きいと溶剤への溶解度が低下し、塗布溶液や塗布インクを作製するのが困難になる。

[0064] また、本発明の有機エレクトロニクス材料は、重合反応による溶解度の差を利用するために、重合開始剤を含むことが好ましい。

[0065] この重合開始剤としては、熱、光、マイクロ波、放射線、電子線等の印加によって、重合可能な置換基を重合させる能力を発現するものであればよく、特に限定されないが、光照射および/または加熱によって重合を開始させるものであることが好ましい。

また、本発明に係るイオン化合物は単独で重合開始剤として用いることができる。

[0066] 本発明の有機エレクトロニクス用材料を用いて有機エレクトロニクス素子などに用いられる各種の層を形成するためには、例えば、本発明の有機エレクトロニクス用材料を含む溶液（インク組成物）を、例えば、インクジェット法、キャスト法、浸漬法、凸版印刷、凹版印刷、オフセット印刷、平板印刷、凸版反転オフセット印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷等の印刷法、スピニング法等の公知の方法で所望の基体上に塗布した後、光照射や加熱処理などによりポリマー又はオリゴマーの重合反応を進行させ、塗布層の溶解度を変化（硬化）させることによって行うことができる。このような作業を繰り返すことで高分子型の有機エレクトロニクス素子や有機EL素子の多層化を図ることが可能となる。

[0067] 上記のような塗布方法は、通常、 $-20 \sim +300$ ℃の温度範囲、好ましくは $10 \sim 100$ ℃、特に好ましくは $15 \sim 50$ ℃で実施することができ、また上記溶液に用いる溶媒としては、特に制限はないが、例えば、後述するインク組成物の調製に用いる溶媒が挙げられる。

[0068] また、上記光照射には、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水

銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、蛍光灯、発光ダイオード、太陽光等の光源を用いることができる。

[0069] また、上記加熱処理は、ホットプレート上やオープン内で行うことができ、0～1300℃の温度範囲、好ましくは50～250℃、特に好ましくは80～200℃で実施することができる。

[0070] < インク組成物 >

本発明のインク組成物は、既述の本発明の有機エレクトロニクス材料と溶媒とを含むことを特徴としており、その他の添加剤、例えば重合禁止剤、安定剤、増粘剤、ゲル化剤、難燃剤、酸化防止剤、還元防止剤、酸化剤、還元剤、表面改質剤、乳化剤、消泡剤、分散剤、界面活性剤などを含んでいてもよい。前記溶媒としては、水やメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール、ペンタン、ヘキサン、オクタン等のアルカン、シクロヘキサン等の環状アルカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、ジフェニルメタン等の芳香族溶媒、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等々の脂肪族エーテル、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、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、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、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々のアミド系溶媒、その他、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、アセトン、クロロホルム、塩化メチレンなどが挙げられるが、好ましくは芳香族溶媒、脂肪族エステル、芳香族エステル、脂肪族エーテル、芳香族エーテルを使用することができる。

本発明のインク組成物において、溶媒に対する有機エレクトロニクス材料

の含有量は、種々の塗布プロセスに適用できる観点から0.1~30質量%とすることが好ましい。

[0071] <有機エレクトロニクス素子、有機エレクトロルミネセンス素子>

本発明の有機エレクトロニクス素子は、上記有機エレクトロニクス材料又は上記インク組成物を用いて塗布法で成膜された層、さらには当該成膜した層を重合させて不溶化した層を含む。

同様に、本発明の有機エレクトロルミネセンス素子（有機EL素子）は、上記有機エレクトロニクス材料又は上記インク組成物を用いて成膜された層、さらには当該成膜した層を重合させて不溶化した層を含む。

いずれの素子も、本発明の有機エレクトロニクス材料を用いて形成された優れた層を含み、従来よりも駆動電圧が低く、長い発光寿命を有する。

以下に、本発明のEL素子について詳述する。

[0072] [有機EL素子]

本発明の有機EL素子は、発光層、重合層、陽極、陰極、基板を備えていれば特に限定されず、正孔注入層、電子注入層、正孔輸送層、電子輸送層などの他の層を有していてもよい。また、正孔注入層、正孔輸送層、又は発光層を、本発明の有機エレクトロニクス材料又はインク組成物を用いて形成された層とすることが好ましい。

以下、各層について詳細に説明する。

[0073] (発光層)

発光層に用いる材料としては、低分子化合物であっても、ポリマーまたはオリゴマーであってもよく、 dendrimer 等も使用可能である。蛍光発光を利用する低分子化合物としては、ペリレン、クマリン、ルプレン、キナクドリン、色素レーザー用色素（例えば、ローダミン、DCM1等）、アルミニウム錯体（例えば、Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III) (Alq₃））、スチルベン、これらの誘導体があげられる。蛍光発光を利用するポリマーまたはオリゴマーとしては、ポリフルオレン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン（PPV）、ポリビニルカルバゾール（PVK）、フルオレ

ンベンゾチアジアゾール共重合体、フルオレンー トリフェニルアミン共重合体、及びこれらの誘導体や混合物が好適に利用できる。

[0074] 一方、近年有機 EL 素子の高効率化のため、燐光有機 EL 素子の開発も活発に行われている。燐光有機 EL 素子では、一重項状態のエネルギーのみならず三重項状態のエネルギーも利用することが可能であり、内部量子収率を原理的には 100% まで上げることが可能となる。燐光有機 EL 素子では、燐光を発するドーパントとして、白金やイリジウムなどの重金属を含む金属錯体系燐光材料を、ホスト材料にドーピングすることで燐光発光を取り出す (M. A. Baldo et al., Nature, vol. 395, p. 151 (1998)、M. A. Baldo et al., Applied Physics Letters, vol. 75, p. 4 (1999)、M. A. Baldo et al., Nature, vol. 403, p. 750 (2000) 参照。)

[0075] 本発明の有機 EL 素子においても、高効率化の観点から、発光層に燐光材料を用いることが好ましい。燐光材料としては、Ir や Pt などの中心金属を含む金属錯体などが好適に使用できる。具体的には、Ir 錯体としては、例えば、青色発光を行う Ir (pic) (イリジウム (PI) ビス[4,6-ジフルオロフェニル]-ピリジネート-N, C²]ピコリネート)、緑色発光を行う Ir (ppy)₃ (ワクタリス (2-フェニルピリジン) イリジウム) (前記 M. A. Baldo et al., Nature, vol. 403, p. 750 (2000) 参照) 又は Adachi et al. に, Appl. Phys. Lett., 78 no. 11, 2001, 1622 に示される赤色発光を行う (bt p)₂ Ir (acac) {bis (2'-ベンゾ [4,5-α] チエニル) ピリジナート-N, C³] イリジウム (アセチルアセトネート)}, Ir (pic)₃ (トリス (1-フェニルイソキノリン) イリジウム) 等が挙げられる。

[0076] Pt 錯体としては、例えば、赤色発光を行う 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-2,1H, 2,3H-フオルフィンプラチナ (PtOEP) 等が挙げられる。

燐光材料は、低分子又は dendritic 種、例えば、イリジウム核 dendritic マーが使用され得る。またこれらの誘導体も好適に使用できる。

[0077] また、発光層に燐光材料が含まれる場合、燐光材料の他に、ホスト材料を含むことが好ましい。

ホスト材料としては、低分子化合物であっても、高分子化合物であってもよく、 dendrimer など使用できる。

[0078] 低分子化合物としては、例えば、CBP (4,4'-Bis(Carbazol-9-yl)biphenyl)、mCP (1,3-bis(9-carbazolyl)benzene)、CDBP (4,4'-Bis(Carbazol-9-yl)-2,2'-dimethylbiphenyl) などが、高分子化合物としては、例えば、ポリビニルカルバゾール、ポリフェニレン、ポリフルオレンなどが使用でき、これらの誘導体も使用できる。

[0079] 発光層は、蒸着法により形成してもよく、塗布法により形成してもよい。塗布法により形成する場合、有機EL素子を安価に製造することができ、より好ましい。発光層を塗布法によって形成するには、燐光材料と、必要に応じてホスト材料を含む溶液を、例えば、インクジェット法、キャスト法、浸漬法、凸版印刷、凹版印刷、オフセット印刷、平板印刷、凸版反転オフセット印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷等の印刷法、スピンコーティング法などの公知の方法で所望の基体上に塗布することで行うことができる。

[0080] (陰極)

陰極材料としては、例えば、Li、Ca、Mg、Al、In、Cs、Ba、Mg/Ag、LiF、CsF等の金属又は金属合金であることが好ましい。

[0081] (陽極)

陽極としては、金属 (例えば、Au) 又は金属導電率を有する他の材料、例えば、酸化物 (例えば、ITO (酸化インジウム/酸化錫)、導電性高分子 (例えば、ポリチオフェン-ポリスチレンスルホン酸混合物 (PEDOT:PSS)) を使用することもできる。

[0082] (電子輸送層、電子注入層)

電子輸送層、電子注入層としては、例えば、フェナントロリン誘導体 (例えば、2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (BCP))、ビピ

リジン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレンなどの複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体（2-(4-Biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole）（PBD）、アルミニウム錯体（例えば、Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III)（Alq₃））などが挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も用いることができる。

[0083] （基板）

本発明の有機EL素子に用いることができる基板として、ガラス、プラスチック等の種類は特に限定されることはなく、また、透明のものであれば特に制限は無いが、ガラス、石英、光透過性樹脂フィルム等が好ましく用いられる。樹脂フィルム（フレキシブル基板）を用いた場合には、有機EL素子にフレキシブル性を与えることが可能であり、特に好ましい。

[0084] 樹脂フィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート（PC）、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）等からなるフィルム等が挙げられる。

[0085] また、樹脂フィルムを用いる場合、水蒸気や酸素等の透過を抑制するために、樹脂フィルムへ酸化珪素や窒化珪素等の無機物をコーティングして用いてもよい。

[0086] （発光色）

本発明の有機EL素子における発光色は特に限定されるものではないが、白色発光素子は家庭用照明、車内照明、時計や液晶のバックライト等の各種

照明器具に用いることができるため好ましい。

[0087] 白色発光素子を形成する方法としては、現在のところ単一の材料で白色発光を示すことが困難であることから、複数の発光材料を用いて複数の発光色を同時に発光させて混色させることで白色発光を得ている。複数の発光色の組み合わせとしては、特に限定されるものではないが、青色、緑色、赤色の3つの発光極大波長を含有するもの、青色と黄色、黄緑色と橙色等の補色の関係を利用した2つの発光極大波長を含有するものが挙げられる。また発光色の制御は、燐光材料の種類と量を調整することによって行うことができる。

[0088] < 表示素子、照明装置、表示装置 >

本発明の表示素子は、既述の本発明の有機EL素子を備えたことを特徴としている。

例えば、赤'緑'青 (RGB) の各画素に対応する素子として、本発明の有機EL素子を用いることで、カラーの表示素子が得られる。

画像の形成には、マトリックス状に配置した電極でパネルに配列された個々の有機EL素子を直接駆動する単純マトリックス型と、各素子に薄膜トランジスタを配置して駆動するアクティブマトリックス型とがある。前者は、構造は単純ではあるが垂直画素数に限界があるため文字などの表示に用いる。後者は、駆動電圧は低く電流が少なくすみ、明るい高精細画像が得られるので、高品位のディスプレイ用として用いられる。

[0089] また、本発明の照明装置は、既述の本発明の有機EL素子を備えたことを特徴としている。さらに、本発明の表示装置は、照明装置と、表示手段として液晶素子と、を備えたことを特徴としている。バックライト (白色発光光源) として上述の本発明の照明装置を用い、表示手段として液晶素子を用いた表示装置、すなわち液晶表示装置としてもよい。この構成は、公知の液晶表示装置において、バックライトのみを本発明の照明装置に置き換えた構成であり、液晶素子部分は公知技術を転用することができる。

実施例

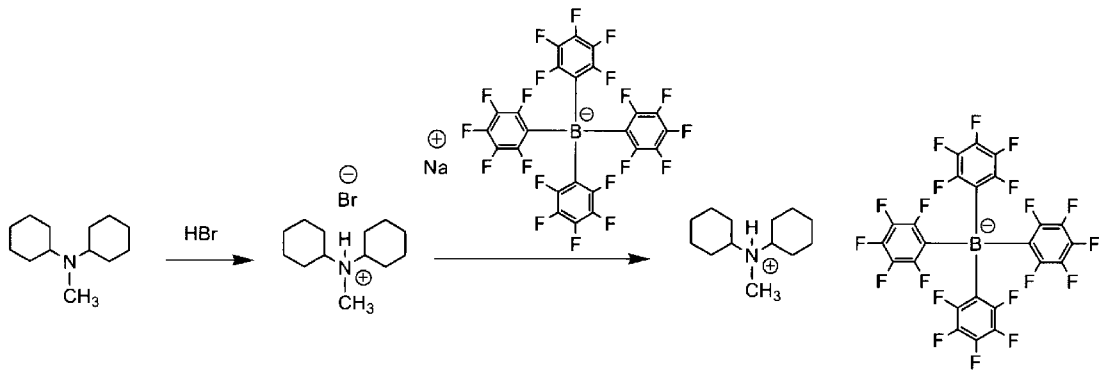
[0090] 以下に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0091] (イオン化合物 1 の合成)

N,N-Dicyclohexylmethylamine (I) 4.87 g (24.9 mmol) に臭化水素酸 (48%) 4.25g を加え、振り混ぜたところ白色結晶が沈殿してきた。終夜放置後、アセトンを少量加え、結晶を濾取し、アセトンで洗浄、乾燥して白色結晶 5.9g (反応収率 86%) を得た。プロトンNMRでチェックしたところ、N,N-Dicyclohexylmethylamine (I) は消滅しており、N,N-Dicyclohexylmethylammonium bromide (II) が生成していることが確認された。ついで、(II) 1.38g (5.0 mmol) と Sodium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (10% aq.) 35.2g (5.0 mmol) を混合し、攪拌したところ白色沈殿物が分離した。終夜放置後、濾取し、水洗、乾燥して白色の固体物を得た (収量 4.0 g / 反応収率 90%)。

以上の反応の反応式を以下に示す。

[0092] [化 12]



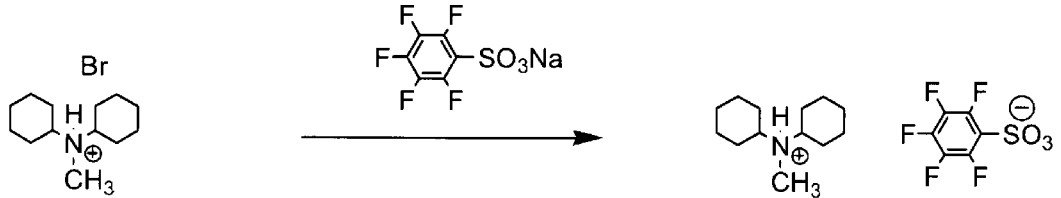
[0093] (イオン化合物 2 の合成)

N,N-Dicyclohexylmethylammonium bromide (II) 1.38g (5.0 mmol) と Sodium pentafluorobenzeneborate 1.35g (5.0 mmol) をアセトンと混合し、攪拌した。白色沈殿物が分離したので終夜放置後、濾別し、濾液部の溶媒を溜去し半固体状物を得た。これにアセトンを少量加えアセトン難溶物を分離する操作を 3 回繰り返した。これにより、白色固体物 (NaBr が主成分) を除き淡黄色の油状物を得た (これは放置することによって結晶化した) (収量 1.33 g / 反

応収率 60%)。

以上の反応の反応式を以下に示す。

[0094] [化 13] ○

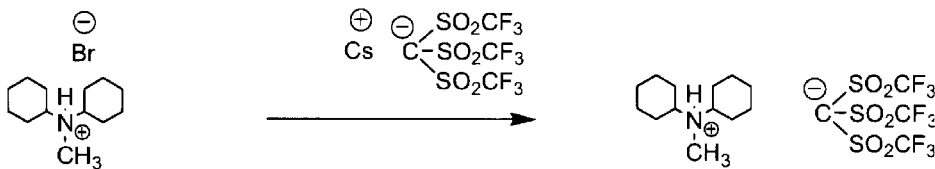


[0095] (イオン化合物 3 の合成)

N,N-Dicyclohexyl-N-methylammonium bromide (II) 1.18g(5.0mmol) と、Cesium tetrakis(pentafluorophenyl)borate 2.72g(5.0mmol) をアセトンと混合し、攪拌した。白色沈殿物が分離したので終夜放置後、濾別し、濾液部の溶媒を溜去し半固体状物を得た。これにアセトンを少量加えアセトン難溶物を分離する操作を3回繰り返した。これにより、白色固体物 (CsBrが主成分) を除き淡黄色の油状物を得た (収量2.43g / 反応収率 80%)。

以上の反応の反応式を以下に示す。

[0096] [化 14]

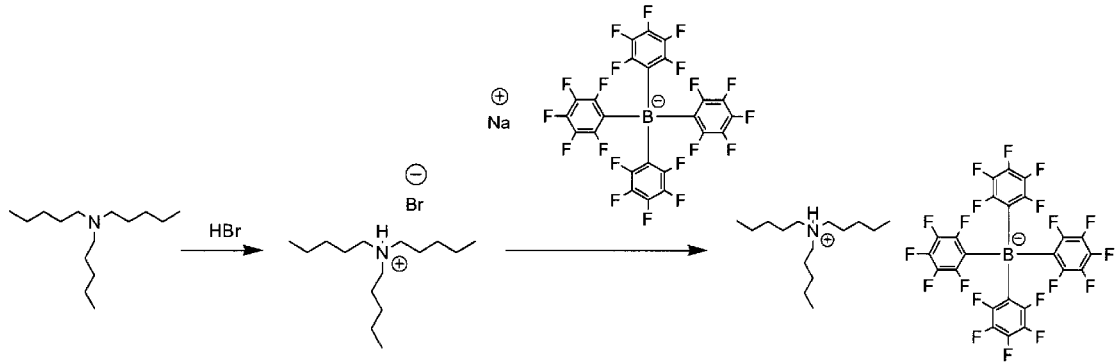


[0097] (イオン化合物 4 の合成)

Triamylamine (I) 4.54g (20.0mmol) に臭化水素酸 (48%) 3.4gを加え、振り混ぜたところ二層に分離した。終夜放置後も様子は変わらず、油状物のままであった。上層油状物をプロトンNMRでチェックしたところ、Triamylamine (I) は消滅しており、Triamylammonium bromide (II) が生成していることが確認された。ついで、(II) 1.039(3.3mmol) と Sodium tetrakis(pentafluorophenyl)borate (1.0% aq.) 23.5g(3.3mmol) を混合し、攪拌したところ白色沈殿物が分離した。終夜放置後、濾取し、水洗、乾燥して白色の固体物を得た (収量2.6

g / 反応収率 87%)。

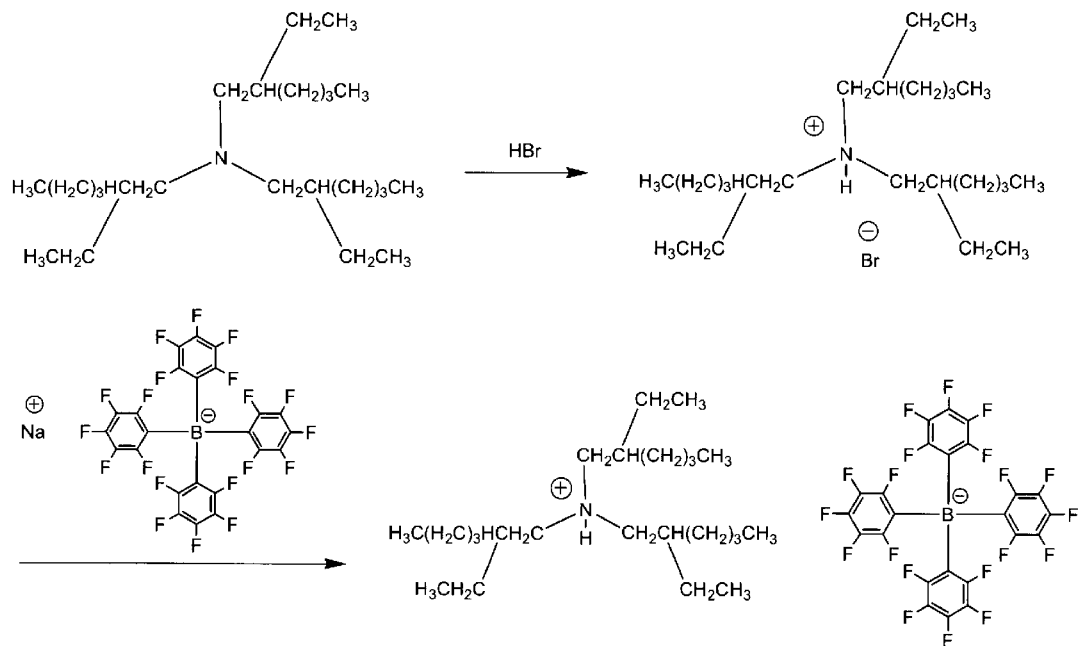
[0098] [化 15]



[0099] (イオン化合物 5 の合成)

Tris(2-ethylhexyl)amine (I) 1.17 g (3.3mmol) の少量のアセトン溶液に臭化水素酸 (48%) 0.56g を混合し 1 時間放置後減圧でアセトンを除去したところ、若干着色した油状物 (II) が得られた。ついで、上記 (II) とSodium tetrakis(pentafluorophenyl)borate(10% aq.) 23.1g(3.3mmol) を混合し、室温で 3 時間攪拌した。油状物を酢酸エチルで抽出し、水洗、乾燥し、溶剤を減圧で溜去して淡桃色を帯びた油状物を得た (収量 3.3 g / 反応収率 97%)。

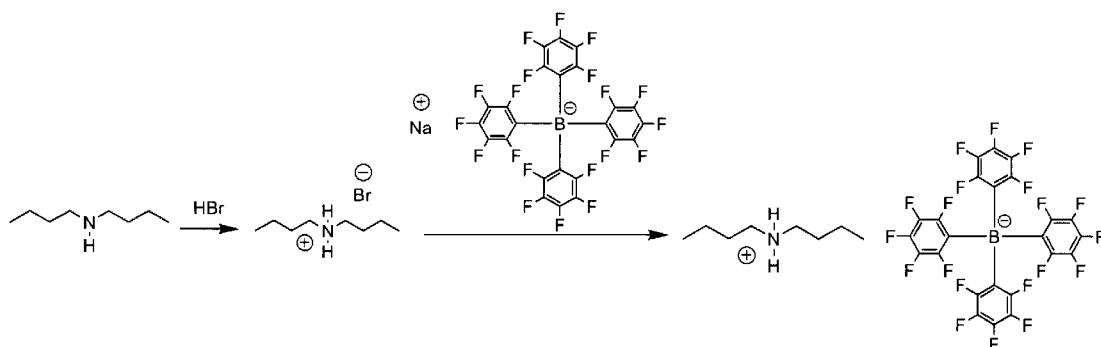
[0100] [化 16]



[0101] (イオン化合物 6 の合成)

Dibutylamine (I) 0.43 g (3.3 mmol) の少量のアセトン溶液に臭化水素酸 (48%) 0.56 g を混合し1時間放置後減圧でアセトン除去したところ、ほとんど白色の固体物 (II) が得られた。ついで、上記 (II) とSodium tetrakis(pentafluorophenyl)borate(10% aq.) 23.1 g(3.3 mmol) を混合し、室温で3時間攪拌した。沈殿物が生じるのでこれを減圧濾取、水洗、乾燥し、若干淡黄色を帯びた固体物を得た。これをトルエンに溶解し、水洗、無水硫酸ナトリウムで乾燥して溶剤を減圧溜去して帯淡黄色の固体物を得た (収量2.3 g / 反応収率85%)。

[01 02] [化 17]

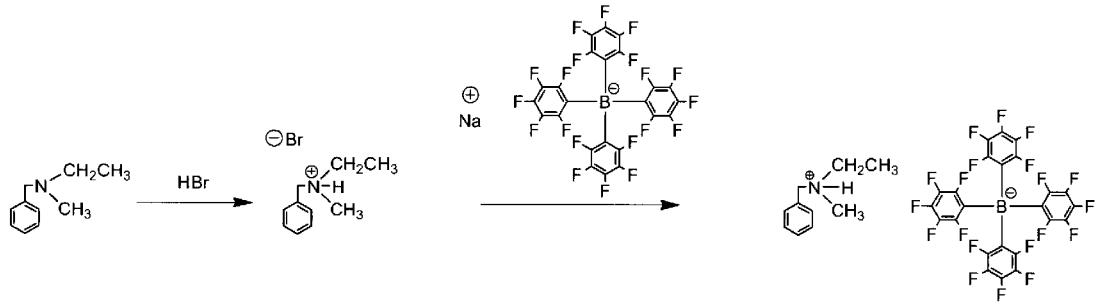


[01 03] (イオン化合物 7 の合成)

N-Ethyl-N-methylbenzylamine (I) 0.50 g (3.3 mmol) に臭化水素酸 (48%) 0.56 g を混合し、少量のアセトンを加えて均一溶液とし終夜放置後減圧でアセトン除去したところ、淡黄色の油状物 (II) が得られた。ついで、上記 (II) とSodium tetrakis(pentafluorophenyl)borate(10% aq.) 23.1 g(3.3 mmol) を混合し、65℃で3時間攪拌した。白色沈殿物が生じるのでこれを減圧濾過、水洗、乾燥しほとんど白色の固体物を得た。これをトルエンに溶解し、水洗、無水硫酸ナトリウムで乾燥して溶剤を減圧溜去し帯淡黄色の固体物を得た (収量2.3 g / 反応収率85%)。

[01 04]

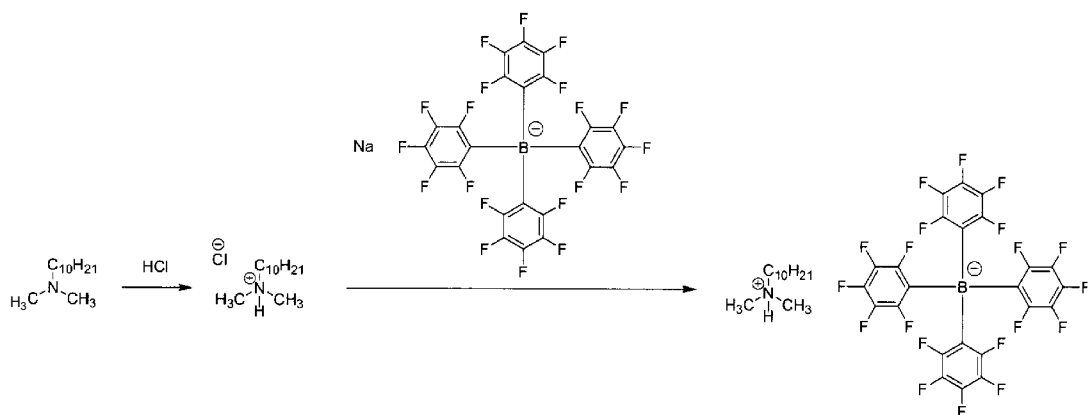
[化 18]



[01 05] (イオン化合物 8 の合成)

N,N-Dimethyl-N-n-decylamine (I) 5.56 g (30mmol) にアセトン 75g と純水 15g を加え攪拌し均一溶液とした後、10%塩化水素水溶液 11g をゆつくりと滴下し、滴下終了後1時間攪拌した。この溶液から溶剤を減圧溜去し、白色固体 (II) が得られた。ついで、上記 (II) とSodium tetrakis(pentafluorophenyl)borate(10% aq.) 232.5g(33mmol) を混合し、1時間攪拌した。白色沈殿物が生じるのでこれを5回水洗し、減圧濾過、水洗、乾燥しほとんど白色の固体物を得た。これをメタノールに溶解し、純水に再沈殿させ、メタノールを減圧溜去した。減圧濾過後、減圧乾燥し白色の固体物を得た (収量21.3g / 反応収率82%)。

[01 06] [化 19]

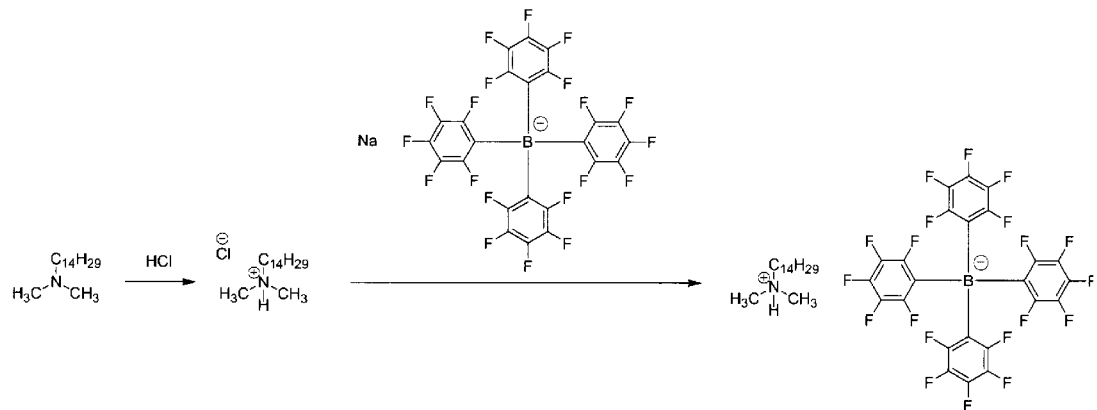


[01 07] (イオン化合物 9 の合成)

N,N-Dimethyl-N-n-tetradecylamine (I) 7.24 g (30mmol) にアセトン 75g と純水 15g を加え攪拌し均一溶液とした後、10%塩化水素水溶液 11g をゆつくりと

りと滴下し、滴下終了後1時間攪拌した。この溶液から溶剤を減圧溜去し、白色固体 (II) が得られた。ついで、上記 (II) とSodium tetraakis(pentaphenyl)borate(10% aq.) 232.5g(33mmol)を混合し、1時間攪拌した。白色沈殿物が生じるのでこれを5回水洗し、減圧濾過、水洗、乾燥しほとんど白色の固体物を得た。これをメタノールに溶解し、純水に再沈殿させ、メタノールを減圧溜去した。減圧濾過後、減圧乾燥し白色の固体物を得た (収量24.3g / 反応収率88%)。

[01 08] [化 20]

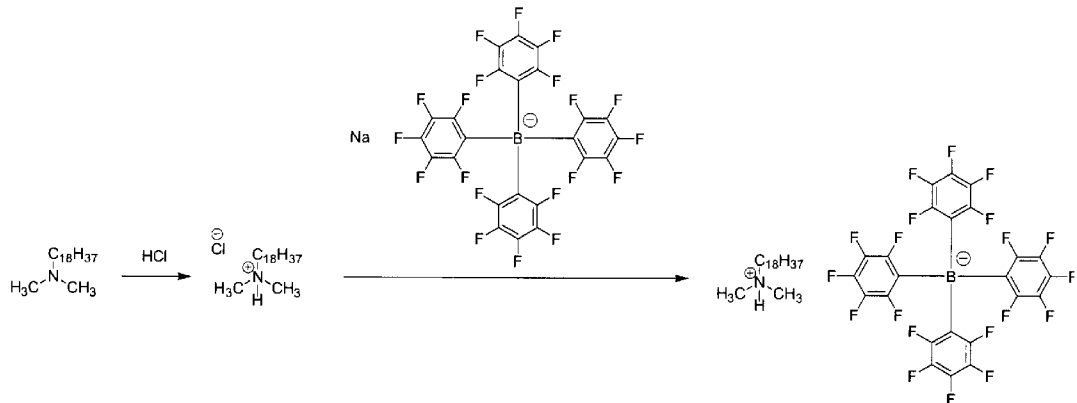


[01 09] (イオン化合物 10 の合成)

N,N-Dimethyl-N-octadecylamine (I) 8.92 g (30mmol) にアセトン 75g と純水 15gを加え攪拌し均一溶液とした後、10%塩化水素水溶液 11gをゆっくりと滴下し、滴下終了後1時間攪拌した。この溶液から溶剤を減圧溜去し、白色固体 (II) が得られた。ついで、上記 (II) とSodium tetraakis(pentaphenyl)borate(10% aq.) 232.5g(33mmol)を混合し、1時間攪拌した。白色沈殿物が生じるのでこれを5回水洗し、減圧濾過、水洗、乾燥しほとんど白色の固体物を得た。これをメタノールに溶解し、純水に再沈殿させ、メタノールを減圧溜去した。減圧濾過後、減圧乾燥し白色の固体物を得た (収量25.2g / 反応収率86%)。

[01 10]

[化21]



[01 11] < 電荷輸送性化合物の合成 >

[Pd 触媒の調製]

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、室温下、サンプル管にトリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（73.2 mg、80 μmol ）を秤取り、アニソール（15 ml）を加え、30分間攪拌した。同様に、サンプル管にトリス（*t*-ブチル）ホスフィン（129.6 mg、640 μmol ）を秤取り、アニソール（5 ml）を加え、5分間攪拌した。これらの溶液を混合し室温で30分間攪拌し触媒とした。

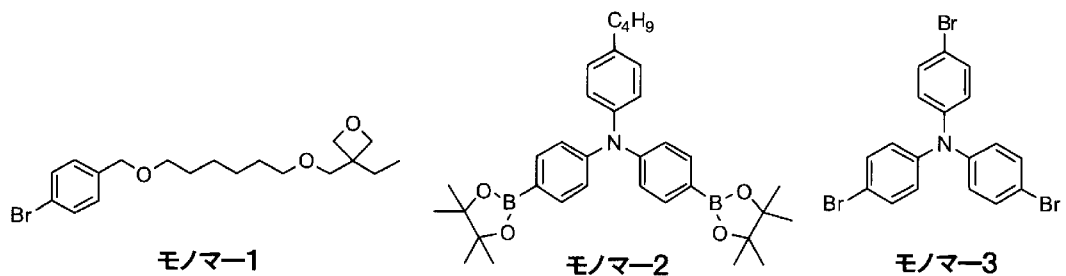
[01 12] < 架橋基を有する電荷輸送性ポリマーの合成 >

三口丸底フラスコに、下記モノマー1（4.0 mmol）、下記モノマー2（5.0 mmol）、下記モノマー3（2.0 mmol）、アニソール（20 ml）を加え、さらに調製したPd触媒溶液（7.5 ml）を加えた。30分攪拌した後、10%テトラエチルアンモニウム水酸化物水溶液（20 ml）を加えた。すべての溶媒は30分以上窒素バブルにより脱気した後、使用した。この混合物を2時間加熱・還流した。ここまでの全ての操作は窒素気流下で行った。

反応終了後、有機層を水洗し、有機層をメタノール—水（9：1）に注いだ。生じた沈殿を吸引ろ過し、メタノール—水（9：1）で洗浄した。得られた沈殿をトルエンに溶解し、メタノールから再沈殿した。得られた沈殿を吸引ろ過し、トルエンに溶解し、triphenylphosphine,

polymer-bound on styrene-divinylbenzene copolymer (strem chemicals 社、ポリマー 100mg に対して 200mg) を加えて、一晚攪拌した。攪拌終了後、triphenylphosphine, polymer-bound on styrene-divinylbenzene copolymer と不溶物をろ過して取り除き、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮した。残さをトルエンに溶解した後、メタノール-アセトン (8 : 3) から再沈殿した。生じた沈殿を吸引ろ過し、メタノール-アセトン (8 : 3) で洗浄した。得られた沈殿を真空乾燥し、ポリマー 1 を得た。分子量は、分離液に THF を用いた GPC (ポリスチレン換算) により測定した。得られたポリマー 1 の数平均分子量は 7,800、重量平均分子量は 31,000 であった。

[01 13] [化 22]



[01 14] [実施例 1]

(硬化性の評価)

ポリマー 1 (5.0mg) とイオン化合物 1 (0.15mg) とをクロロベンゼン溶液 (1000 μ l) に溶解し、インク組成物を調製した。このインク組成物を 3000rpm で石英板上にスピコートした。ついで、ホットプレート上で 180 $^{\circ}$ C で 10 分間加熱して重合反応を行った。加熱後にトルエンに石英板を 1 分間浸漬し、洗浄をおこなった。洗浄前後の UV-vis スペクトルにおける吸収極大 (smax) の吸光度 (Abs) の比から、残膜率を測定した。測定結果を表 1 に示す。

[01 15] (インク安定性の評価)

イエローランプ下で、ポリマー 1 (5.0 mg) とイオン化合物 1 (0.5 mg) をアニソール溶液 (500 μ l) に溶解し、インク組成物を作製した。このインク組成物をイエローランプ下、25℃で5日間保存し、粘度変化を振動式粘度計、色変化を目視で評価した。評価結果を表 1 に示す。

[01 16] (電荷輸送性の評価)

電荷輸送性を評価するに当たり、以下のように評価素子を作製した。

< 電荷輸送性評価素子の作製 >

ITO を 1.6 mm 幅にパターニングしたガラス基板の上に、ポリマー 1 (100 mg)、前記イオン化合物 1 (3.0 mg)、アニソール (1.91 mL) の混合溶液を 3000 min^{-1} でスピン塗布し、ホットプレート上で 180℃、10 分間加熱して電荷輸送膜 (150 nm) を作製した。次に得られたガラス基板を真空蒸着機中に移し、アルミニウム (膜厚 100 nm) を蒸着した。

[01 17] アルミニウムを蒸着後、大気開放することなく、乾燥窒素環境中に基板を移動し、0.7 mm の無アルカリガラスに 0.4 mm のザダリを入れた封止ガラスと ITO 基板を、光硬化性エポキシ樹脂を用いて貼り合わせるにより封止を行い、電荷輸送性評価素子を作製した。

[01 18] これら電荷輸送性評価素子の ITO を正極、アルミニウムを陰極として電圧を印加した。50 mA / cm^2 通電時の印加電圧を表 1 に示す。

[01 19] [実施例 2 ~ 10]

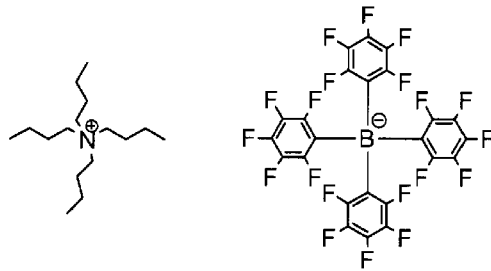
実施例 1 において、イオン化合物 1 をイオン化合物 2 ~ 10 に変更したこと以外は実施例 1 と同様にしてインク組成物を調製し、硬化性、インク安定性、及び電荷輸送性を評価した。評価結果を表 1 に示す。

[01 20] [比較例 1]

実施例 1 において、イオン化合物 1 を下記イオン化合物に変更したこと以外は実施例 1 と同様にしてインク組成物を調製し、硬化性、インク安定性、及び電荷輸送性を評価した。評価結果を表 1 に示す。

[01 21]

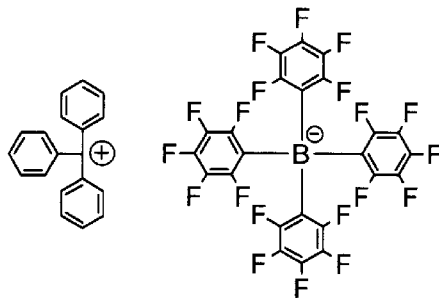
[化 23]



[01 22] [比較例 2]

実施例 1 において、イオン化合物 1 を下記イオン化合物に変更したこと以外は実施例 1 と同様にしてインク組成物を調製し、硬化性、インク安定性、及び電荷輸送性を評価した。評価結果を表 1 に示す。

[01 23] [化 24]



[01 24] [比較例 3]

実施例 1 において、イオン化合物 1 を添加しなかったこと以外は実施例 1 と同様にしてインク組成物を調製し、硬化性、インク安定性、及び電荷輸送性を評価した。評価結果を表 1 に示す。

[01 25]

[表 1]

	イオン化合物	硬化性	インク安定性		電荷輸送性
		残膜率 (%)	色変化	粘度変化率 (%)	印加電圧 (V)
実施例 1	イオン化合物 1	98.1	なし	<3	1.5
実施例 2	イオン化合物 2	95.7	なし	<3	2.5
実施例 3	イオン化合物 3	97.2	なし	<3	2.8
実施例 4	イオン化合物 4	99.4	なし	<3	1.3
実施例 5	イオン化合物 5	99.4	なし	<3	1.3
実施例 6	イオン化合物 6	99.1	なし	<3	1.5
実施例 7	イオン化合物 7	99.6	なし	<3	1.8
実施例 8	イオン化合物 8	99.4	なし	<3	1.4
実施例 9	イオン化合物 9	99.6	なし	<3	1.5
実施例 10	イオン化合物 10	99.6	なし	<3	1.5
比較例 1	四級アンモニウム	50.1	なし	<3	8.2
比較例 2	TRB	99.4	あり	ゲル化	2.7
比較例 3	なし	32.3	なし	<3	36

[01 26] 表 1 より、実施例 1～7 においては、比較例 1～3 と比較して、硬化性、インク安定性、及び電荷輸送性のいずれも同時に良好な結果が得られたことが分かる。

つまり、成膜した層を硬化させることで十分な耐溶剤性を発現でき、有機薄膜の積層構造を作製可能である。またインク組成物の状態での安定性が高く、硬化性とインク安定性のバランスの良い材料であることが確認された。

さらに、本発明の有機エレクトロニクス材料は正孔電流が流れやすくなっており、有機エレクトロニクス素子の低電圧化に寄与すると考えられる。

[01 27] [実施例 8]

(有機 EL 素子の作製 1)

1丁0 を 1.6 mm 幅にパターニングしたガラス基板上に、上記で得たポリマー 1 (10 mg)、前記イオン化合物 1 (0.3 mg)、クロロベンゼン (1000 μ l) を混合した塗布溶液を、3000 min^{-1} でスピコートした後、ホットプレート上で 180 $^{\circ}\text{C}$ 、10 分間加熱して硬化させ、正孔注入層 (30 nm) を形成した。

次に、得られたガラス基板を真空蒸着機中に移し α NPD (40 nm)、

(α N P D + I r (p i q)₃ (5 : 1、20 nm)、B A I q (10 nm)、A I q₃ (40 nm)、L i F (膜厚 0.5 nm)、A I (膜厚 100 nm) の順に蒸着した。

電極形成後、大気開放することなく、乾燥窒素環境中に基板を移動し、0.7 mm の無アルカリガラスに 0.4 mm のザダリを入れた封止ガラスと I T O 基板を、光硬化性エポキシ樹脂を用いて貼り合わせるにより封止を行い、多層構造の高分子型有機 E L 素子を作製した。以後の実験は大気中、室温 (25 °C) で行った。この有機 E L 素子の I T O を正極、A I を陰極として電圧を印加したところ、3.6 V で赤色発光が観測され、輝度 1000 c d / m² における電流効率は 1.5 c d / A であった。なお、電流電圧特性はヒューレットパッカート社製の微小電流計 4140 B で測定し、発光輝度はフオトリサーチ社製の輝度計 プリチャード 1980 B を用いて測定した。

また、寿命特性として、定電流を印加しながらトプコン社製 B M - 7 で輝度を測定し、輝度が初期輝度 (3000 c d / m²) から半減する時間を測定したところ、420 時間であった。

[01 28] [比較例 4]

イオン化合物 1 を比較例 1 で用いたイオン化合物に変更した以外は実施例 8 と同様にして有機 E L 素子を作製した。6.2 V で赤色発光が観測され、輝度 1000 c d / m² における電流効率は 1.1 c d / A であった。また、寿命特性として、定電流を印加しながらトプコン社製 B M - 7 で輝度を測定し、輝度が初期輝度 (3000 c d / m²) から半減する時間を測定したところ、6 時間であった。

[01 29] 以上の実施例 8 及び比較例 4 との比較から、本発明の有機エレクトロニクス材料は寿命特性にも優れていることが分かる。

[01 30] [実施例 9]

(有機 E L 素子の作製 2)

1 丁 O を 1.6 mm 幅にパターンニングしたガラス基板上に、上記で得たポリマー 1 (10 mg)、前記イオン化合物 10 (0.3 mg)、トルエン (

1000 μm) を混合した塗布溶液を、3000 min⁻¹でスピコートした後、ホットプレート上で180℃、10分間加熱して硬化させ、正孔注入層(30 nm)を形成した。

次に、得られたガラス基板を真空蒸着機中に移しα-NPD(50 nm)、CBP+Ir(ppy)₃(100:6、30 nm)、BaIq(10 nm)、Alq₃(30 nm)、LiF(膜厚0.8 nm)、Al(膜厚150 nm)の順に蒸着した。

電極形成後、大気開放することなく、乾燥窒素環境中に基板を移動し、0.7 mmの無アルカリガラスに0.4 mmのザダリを入れた封止ガラスとITO基板を、光硬化性エポキシ樹脂を用いて貼り合わせるにより封止を行い、多層構造の高分子型有機EL素子を作製した。以後の実験は大気中、室温(25℃)で行った。この有機EL素子のITOを正極、Alを陰極として電圧を印加したところ、4.3 Vで緑色発光が観測され、輝度1000 cd/m²における電流効率は23 cd/Aであった。なお、電流電圧特性はヒューレットパッカード社製の微小電流計4140 Bで測定し、発光輝度はフォトリサーチ社製の輝度計プリチャード1980 Bを用いて測定した。

また、寿命特性として、定電流を印加しながらトプコン社製BM-7で輝度を測定し、輝度が初期輝度(3000 cd/m²)から半減する時間を測定したところ、520時間であった。

[0131] [比較例5]

正孔注入層を?E D O T _ P 3 3 (C l e v i o s P A I 4 0 8 3)に変更した以外は、前記(有機EL素子の作製2)と同様にして有機EL素子を作製した。次いで、実施例9と同様に評価実験を行ったところ、4.3 Vで緑色発光が観測され、輝度1000 cd/m²における電流効率は21 cd/Aであった。また、寿命特性として、定電流を印加しながらトプコン社製BM-7で輝度を測定し、輝度が初期輝度(3000 cd/m²)から半減する時間を測定したところ、50時間であった。

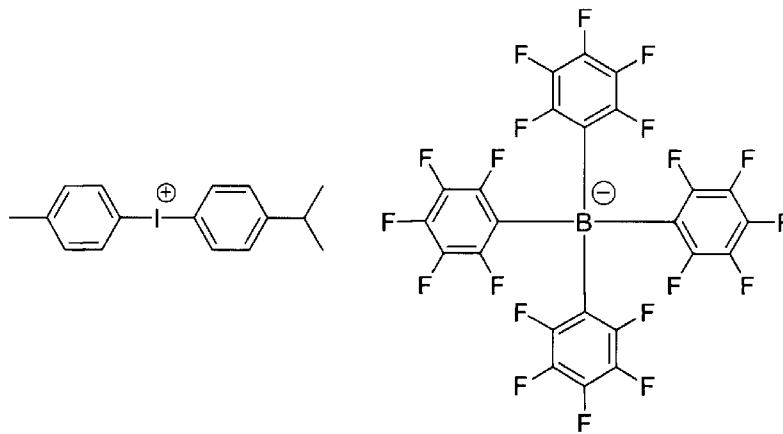
[0132] 以上の実施例9及び比較例5との比較から、本発明の有機エレクトロニクス

ス材料は寿命特性にも優れていることが分かる。

[01 33] < イオン化合物の熱安定性の評価 >

エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製示差熱重量同時測定装置EXS TAR6000 で窒素フロー (400 mL/min) しながら、2 mg のイオン化合物 10 を 5 °C/min の昇温速度で昇温させ、重量減少を測定した。比較として以下に示す比較イオン化合物を同条件で測定した。各イオン化合物について、0.5% 重量減少したときの温度、及び 5% 重量減少したときの温度を表 2 に示す。

[01 34] [化 25]



[01 35] [表 2]

	イオン化合物 10	比較イオン化合物	温度差
0.5% 重量減少	235°C	195°C	Δ40°C
5% 重量減少	276°C	221°C	Δ55°C

[01 36] 表 2 より、本発明の有機エレクトロニクス材料に用いるイオン化合物は耐熱性に優れていることが分かる。熱安定性の向上により、バークによる材料の劣化や、揮発物による製造装置への損傷が抑制され、高性能の有機EL素子を高い歩留まりで製造できることが予測される。

符号の説明

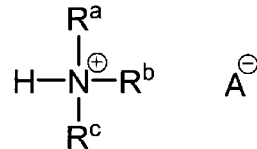
- [01 37] 1 発光層
2 陽極

- 3 正孔注入層
- 4 陰極
- 5 電子注入層
- 6 正孔輸送層
- 7 電子輸送層
- 8 基板

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式 (1) で表されるイオン化合物と、電荷輸送性ユニットを有する化合物 (以下、電荷輸送性化合物と呼ぶ) とを少なくとも含有する有機エレクトロニクス材料。

[化1]

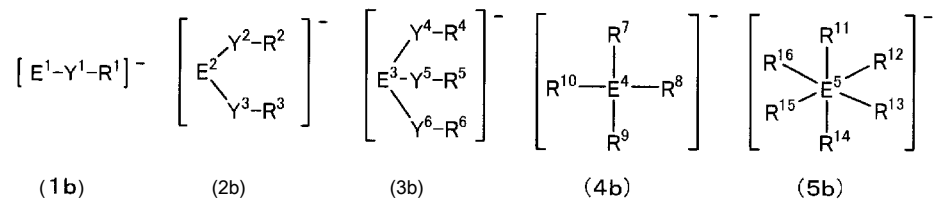


一般式 (1)

[一般式 (1) 中、 $\text{R}^{\text{a}} \sim \text{R}^{\text{c}}$ はそれぞれ独立に水素原子 (H)、アルキル基、又はベンジル基を示し、N はアリアル基とは結合しない。A はアニオンを示す。]

[請求項2] 前記アニオンが下記一般式 (1b) ~ (5b) で表される請求項1に記載の有機エレクトロニクス材料。

[化2]



[一般式 (1b) ~ (5b) 中、 $\text{Y}^i \sim \text{Y}^6$ は、それぞれ独立に二価の連結基、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{16}$ は、それぞれ独立に電子求引性の有機置換基 (これらの構造中にさらに置換基、ヘテロ原子をもつてもよく、また、 R^2 及び R^3 、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ 、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^{10}$ 又は $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{16}$ それぞれが結合して環状あるいはポリマー状になってもよい。) を表す。 E^i は酸素原子、 E^2 は窒素原子、 E^3 は炭素原子、 E^4 はホウ素原子又はガリウム原子、 E^5 はリン原子又はアンチモン原子を表す。]

[請求項3] 前記電荷輸送性ユニットが、芳香族アミン、カルバゾール、又はチ

オフェンである請求項 1 又は 2 に記載の有機エレクトロニクス材料。

[請求項 4] 前記電荷輸送性化合物がポリマー又はオリゴマーである請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロニクス材料。

[請求項 5] 前記電荷輸送性化合物が 1 つ以上の重合可能な置換基を有する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロニクス材料。

[請求項 6] 前記重合可能な置換基がオキセタン基、エポキシ基、及びビニルエーテル基のうちのいずれかである請求項 5 に記載の有機エレクトロニクス材料。

[請求項 7] 請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロニクス材料と、溶媒とを含むインク組成物。

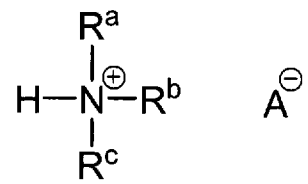
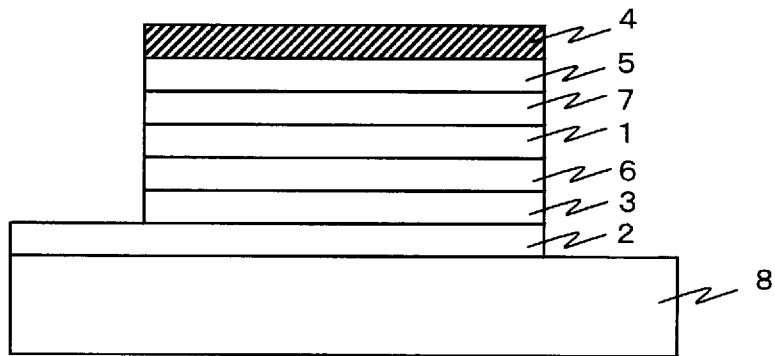
[請求項 8] 請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロニクス材料、又は請求項 7 に記載のインク組成物を用いて、塗布法で成膜した層を含む有機エレクトロニクス素子。

[請求項 9] 前記塗布法で成膜した層を重合させて不溶化した請求項 8 に記載の有機エレクトロニクス素子。

[請求項 10] 前記不溶化した層上に、さらに別の層を成膜し、多層化した請求項 9 に記載の有機エレクトロニクス素子。

[請求項 11] 基板が樹脂フィルムである請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の有機エレクトロニクス素子。

[図1]



一般式 (1)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 0 1 2 / 0 8 0 9 2 2

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01 L51 /50 (2006.01)i, C08K5/17 (2006.01)i, C08L101/02 (2006.01)i, H05B33/02 (2006.01)i, C07C211/07 (2006.01)n, C07C211/27 (2006.01)n, C07C211/35 (2006.01)n, C07C309/39 (2006.01)n, C07C317/04 (2006.01)n, C07F5/02 (2006.01)n
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)

H01L51/50, C08K5/17, C08L101/02, H05B33/02, C07C211/07, C07C211/27, C07C211/35, C07C309/39, C07C317/04, C07F5/02

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

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1	996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2013
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2013	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2013

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

CA/ REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2011/132702 A2 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 27 October 2011 (27.10.2011), claims ; paragraph [0175] & TW 201141991 A	1, 3 - 11 2
Y A	JP 59-199712 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 12 November 1984 (12.11.1984), claims ; page 3, lower right column, line 11 to page 5, lower left column, line 6 (Family : none)	1, 3 - 11 2
Y A	US 1298401 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.), 06 December 1972 (06.12.1972), claims ; page 13, lines 39 to 46; page 15, lines 1 to 10 (Family : none)	1, 3 - 11 2



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

22 February, 2013 (22.02.13)

Date of mailing of the international search report

05 March, 2013 (05.03.13)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 080922

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2012-126877 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 05 July 2012 (05.07.2012), claims ; paragraphs [0204], [0233] to [0249] (Cl - 10, 11, 33, 43, 61, C3-1, C3-28, 70) (Family : none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L51/50 (2006. 01) i, C08K5/17 (2006. 01) i, C08L101/02 (2006. 01) i, H05B33/02 (2006. 01) i, C07C21 1/07 (2006. 01) n, C07C211/27 (2006. 01) n, C07C21 1/35 (2006. 01) n, C07C309/39 (2006. 01) n, C07C317/04 (2006. 01) n, C07F5/02 (2006. 01) n

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. H01L51/50, C08K5/17, C08L101/02, H05B33/02, C07C21 1/07, C07C211/27, C07C21 1/35, C07C309/39, C07C317/04, C07F5/02

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-
 日本国公開実用新案公報 1971-2
 日本国実用新案登録公報 1996-
 日本国登録実用新案公報 1994-2

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)

CA/REGISTRY (STN)

8年

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
Y A	wo 2011/132702 A2 (日立化成工業株式会社) 2011. 10. 27, 特許請求の範囲、段落【175】 & TW 201141991 A	1,3-11 2
Y A	JP 59-199712 A (三井東圧化学株式会社) 1984. 11. 12, 特許請求の範囲、第3頁右下欄第11行目-第5頁左下欄第6行目 (ファミリーなし)	1,3-11 2
Y A	US 1298401 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 1972. 12. 06, 特許請求の範囲、第13頁第39-46行目、第15頁第1_10行目 (ファミリーなし)	1,3-11 2

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

- IA 「特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
- IE 「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
- I 「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)
- Iθ 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- IP 「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
- 「」 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
- IY 「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
- I& 「同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 02. 2013

国際調査報告の発送日

05. 03. 2013

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA / JP)
 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)

越河 勉

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

20

9313

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
P, A	JP 2012-126877 A (東洋インキ S C ホールディングス株式会社) 2012. 07. 05, 特許請求の範囲、【204】、【233】 - 【249】 (C1-10, 11, 33, 43, 61, c3-1, c3-28, 70) (ファミリーなし)	1-11