

(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
2017年11月2日(02.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/188023 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 51/50 (2006.01) C09D 11/00 (2014.01)
C08G 61/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/015242

(22) 国際出願日: 2017年4月14日(14.04.2017)

(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 2016-091113 2016年4月28日(28.04.2016) JP
PCT/JP2016/082991 2016年11月7日(07.11.2016) JP
特願 2017-039341 2017年3月2日(02.03.2017) JP
特願 2017-050056 2017年3月15日(15.03.2017) 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: 加茂 和幸(KAMO Kazuyuki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 浅野 直紀(ASANO Naoki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 高井良 啓(TAKAIRA Hiroshi); 〒1006606

東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 福島 伊織(FUKUSHIMA Iori); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 舟生 重昭(FUNYUU Shigeaki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

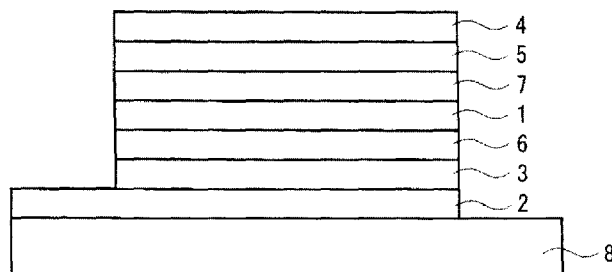
(74) 代理人: 三好 秀和, 外(MIYOSHI Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー Tokyo (JP).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: CHARGE TRANSPORT MATERIAL AND UTILIZATION THEREOF

(54) 発明の名称: 電荷輸送性材料及びその利用

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a charge transport material containing a charge transport compound in which thermal weight reduction upon heating at 300°C is not more than 5 mass%. The charge transport material has high-temperature process resistance, and may be utilized for organic electronics elements.

(57) 要約: 300°C加熱時の熱重量減少が5質量%以下である電荷輸送性化合物を含む電荷輸送性材料を開示する。この電荷輸送性材料は、高温プロセス耐性を有し、有機エレクトロニクス素子に利用可能である。

[続葉有]



WO 2017/188023 A1

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：電荷輸送性材料及びその利用

技術分野

[0001] 本発明の実施形態は、電荷輸送性材料、該材料を用いたインク組成物に関する。また、本発明の他の実施形態は、上記電荷輸送性材料、又は上記インク組成物を用いた有機層と、該有機層を有する、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、表示素子、照明装置、及び表示装置に関する。

背景技術

[0002] 有機エレクトロニクス素子は、有機物を用いて電氣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、有機エレクトロルミネセンス素子(以下、「有機EL素子」ともいう)、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。

[0005] 有機EL素子は、使用される有機材料から、低分子型有機EL素子及び高分子型有機EL素子の2つに大別される。高分子型有機EL素子では、有機材料として高分子材料が用いられ、低分子型有機EL素子では、低分子材料が用いられる。高分子型有機EL素子は、主に真空系で成膜が行われる低分子型有機EL素子と比較して、印刷やインクジェットなどの湿式プロセスによる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

な素子として期待されている。

[0006] このため、湿式プロセスに適した材料の開発が進められている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2006-279007号公報

特許文献2：国際公開WO2010/140553号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 一般に、高分子材料を使用して湿式プロセスにより作製した有機EL素子は、低コスト化、大面積化が容易であるという特長を有している。しかし、従来の高分子材料を用いて作製した薄膜を含む有機EL素子は、駆動電圧、発光効率、及び発光寿命といった、有機EL素子の特性において、さらなる改善が望まれている。さらに、有機EL素子作製には高温ベークを要するため、各材料には高温プロセス耐性も望まれている。

これらの要求から、種々の高分子材料が検討されている。しかしながら、上記特許文献に記載の高分子材料では、高温プロセスにおける正孔注入性の維持の観点では、改善の余地があった。

[0009] 本発明の実施形態は、上記に鑑み、湿式プロセスに適し且つ高温プロセス耐性（高温プロセスにおける正孔注入性の維持）を有する、有機エレクトロニクス素子に利用可能な高分子化合物を含む電荷輸送性材料、及び該材料を含むインク組成物を提供することを目的とする。また、他の実施形態は、上記電荷輸送性材料又は上記インク組成物を用いて、寿命特性に優れる有機エレクトロニクス素子、及び、有機EL素子、並びに、それを用いた表示素子、照明装置、及び表示装置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

[0010] 一実施形態は、300℃加熱時の熱重量減少が5質量%以下である電荷輸送性化合物を含有する、電荷輸送性材料に関する。

[0011] 他の実施形態は、上記実施形態の電荷輸送性材料と、溶媒とを含む、インク組成物に関する。

他の実施形態は、上記実施形態の電荷輸送性材料、又は、上記実施形態のインク組成物を用いて形成された有機層に関する。

他の実施形態は、上記実施形態の有機層を有する、有機エレクトロニクス素子に関する。

他の実施形態は、上記実施形態の有機層を有する、有機エレクトロルミネセンス素子に関する。

[0012] 他の実施形態は、上記実施形態の有機エレクトロルミネセンス素子を備えた表示素子に関する。

他の実施形態は、上記実施形態の有機エレクトロルミネセンス素子を備えた照明装置に関する。

さらに他の実施形態は、上記実施形態の照明装置と、表示手段として液晶素子とを備えた表示装置に関する。

発明の効果

[0013] 本発明の実施形態によれば、高温での耐久性に優れ、かつ、寿命特性に優れる有機エレクトロニクス素子、有機EL素子、並びに、それを用いた表示素子、照明装置、及び表示装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の一実施形態である有機EL素子の一例を示す模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明がこれらの実施形態に限定されることはない。なお、本明細書において「質量」と「重量」は同じ意味で用いられる。

<電荷輸送性材料>

一実施形態の電荷輸送性材料（本明細書においては、「有機エレクトロニクス材料」ともいう。）は、300℃加熱時の熱重量減少が、加熱前の質量

に対し、5質量%以下である電荷輸送性化合物を含有する。この電荷輸送性材料は、複数種の電荷輸送性化合物を含んでいてもよく、その場合は、混合物である電荷輸送性化合物が全体として、上記熱重量減少特性を満たしていればよい。

[0016] 電荷輸送性化合物の熱重量減少が、加熱前の質量に対し5質量%以下であることにより、電荷輸送性材料に高温プロセス耐性（高温プロセスにおける正孔注入性の維持）を付与し、耐熱性を向上させることができる。電荷輸送性材料の耐熱性が高ければ、これを用いた有機層が、例えば有機EL素子作製時の高温ベーク（例えば200℃超～300℃未満）により性能低下することがなく、よって、高いキャリア移動度を維持することができる。その結果、駆動電圧を低下させることができ、また、発光効率の向上と長寿命化が実現できると考えられる。

この熱重量減少は、4.5質量%以下であることがより好ましく、4.3質量%以下であることがさらに好ましく、4.1質量%以下であることが一層好ましい。

[0017] 電荷輸送性化合物の300℃加熱時の熱重量減少比率は、測定対象化合物を、空气中で、5℃／分の昇温条件で300℃まで加熱した際の熱重量減少（質量%）をいう。具体的には、測定化合物10mgを用い、熱重量一示査熱（TG-DTA）分析装置を用いて測定することができる。

[0018] 電荷輸送性化合物は、1つの構造単位から構成される低分子化合物と、複数の構造単位から構成される高分子化合物とに大別され、これらのいずれであってもよい。

電荷輸送性化合物が低分子化合物である場合、高純度の材料が容易に得られる点で好ましい。電荷輸送性化合物が高分子化合物である場合、組成物の作製が容易であり、また、成膜性に優れる点で好ましい。さらに、両者の利点を得る観点から、電荷輸送性化合物として、低分子化合物と高分子化合物とを混合して用いることも可能である。

電荷輸送性化合物は、同一の構造単位を複数有する高分子化合物、すなわ

ち電荷輸送性ポリマーであってもよい。なお、電荷輸送性ポリマーは、電荷を輸送する能力を有するポリマーであり、「ポリマー」は、構造単位の繰返し数が小さい、いわゆる「オリゴマー」も含む概念である。以下、電荷輸送性化合物の一例として、電荷輸送性を有する複数の構造単位から構成される高分子化合物から先に、より具体的に説明する。

[0019] [電荷輸送性ポリマー]

一実施形態において、電荷輸送性化合物は電荷輸送性ポリマーであり、該ポリマーは、上記のとおり、熱重量減少が少ないものである。

ポリマーの熱重量減少を制御するためには、例えば、ポリマー分子中に含まれる芳香環（アリール基又はヘテロアリール基）等の環構造を増加させることにより、ポリマーの熱重量減少を低下させることができる。

一方、例えばエーテル結合、エステル結合等の加熱により切断しやすい構造を分子中に有すると、熱重量減少が大きくなる傾向があるため、これらの構造の含有量を調整することが好ましい。

[0020] 電荷輸送性ポリマーは、直鎖状であっても、又は、分岐構造を有していてもよい。電荷輸送性ポリマーは、好ましくは、電荷輸送性を有する2価の構造単位Lと末端部を構成する1価の構造単位Tとを少なくとも含み、分岐部を構成する3価以上の構造単位Bを更に含んでもよい。電荷輸送性ポリマーは、各構造単位を、それぞれ1種のみ含んでも、又は、それぞれ複数種含んでもよい。電荷輸送性ポリマーにおいて、各構造単位は、「1価」～「3価以上」の結合部位において互いに結合している。

[0021] (構造)

電荷輸送性ポリマーに含まれる部分構造の例として、以下が挙げられる。電荷輸送性ポリマーは以下の部分構造を有するポリマーに限定されない。部分構造中、「L」は構造単位Lを、「T」は構造単位Tを、「B」は構造単位Bを表す。「*」は、他の構造単位との結合部位を表す。以下の部分構造中、複数のLは、互いに同一の構造単位であっても、互いに異なる構造単位であってもよい。T及びBについても、同様である。

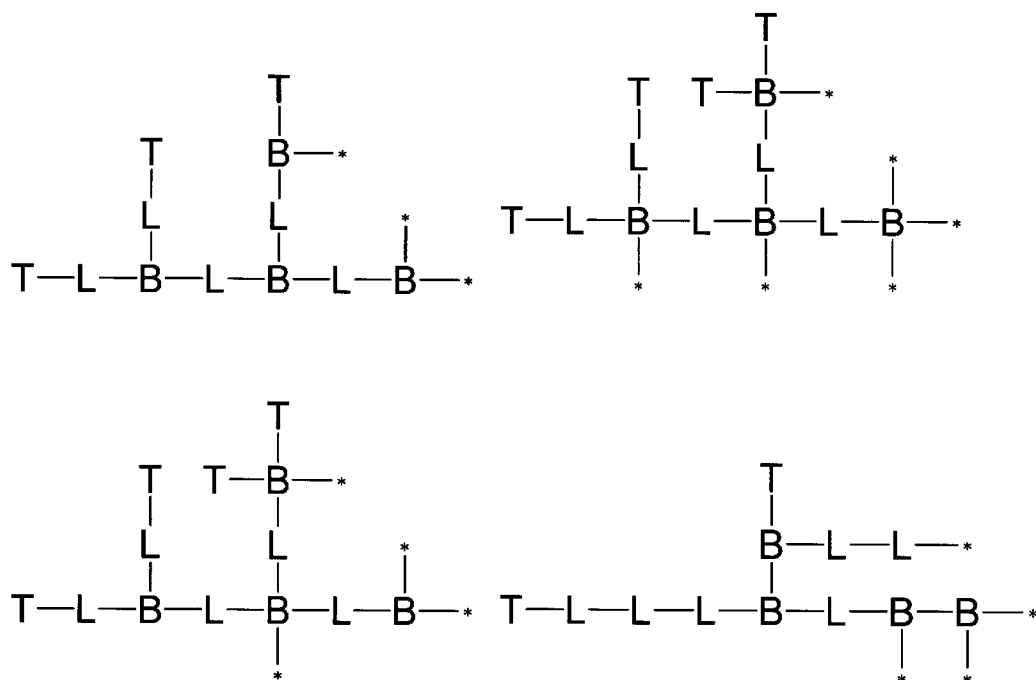
[0022] 直鎖状の電荷輸送性ポリマー

[化1]



[0023] 分岐構造を有する電荷輸送性ポリマー

[化2]



[0024] 一実施形態において電荷輸送性ポリマーは、電荷輸送性の2価の構造単位を有するものであることが好ましい。また、一実施形態において電荷輸送性ポリマーは、3方向以上に分岐した構造を有する、すなわち上記構造単位Bを有するものであることが好ましい。

[0025] 電荷輸送性ポリマーは、芳香族アミン構造、カルバゾール構造、チオフェン構造、ピチオフェン構造、ベンゼン構造、及びフルオレン構造からなる群から選択される1以上の構造を含むものであることが好ましく、この構造は、好ましくは以下に述べる構造単位Lに含まれているが、構造単位Bに含まれていてもよく、構造単位Lと構造単位Bの双方に含まれていてもよい。これらのうちのいずれかの構造を含むことにより、電荷輸送性、特に正孔輸送性を向上させることができる。

[0026] あるいは、電荷輸送性、特に正孔輸送性を向上させる観点から、一実施形態において電荷輸送性ポリマーは、N-アリールフェノキサジン構造を含むことが好ましい。このN-アリールフェノキサジン構造は、構造単位Bに含まれることが好ましいが、構造単位Lに含まれていてもよく、構造単位Bと構造単位Lの双方に含まれていてもよい。N-アリールフェノキサジン構造のアリール基は、好ましくは、フェニル基、ナフチル基等である。これらのアリール基は、炭素数1～22個の直鎖、環状又は分岐アルキル基により置換されていてもよい。

[0027] (構造単位L)

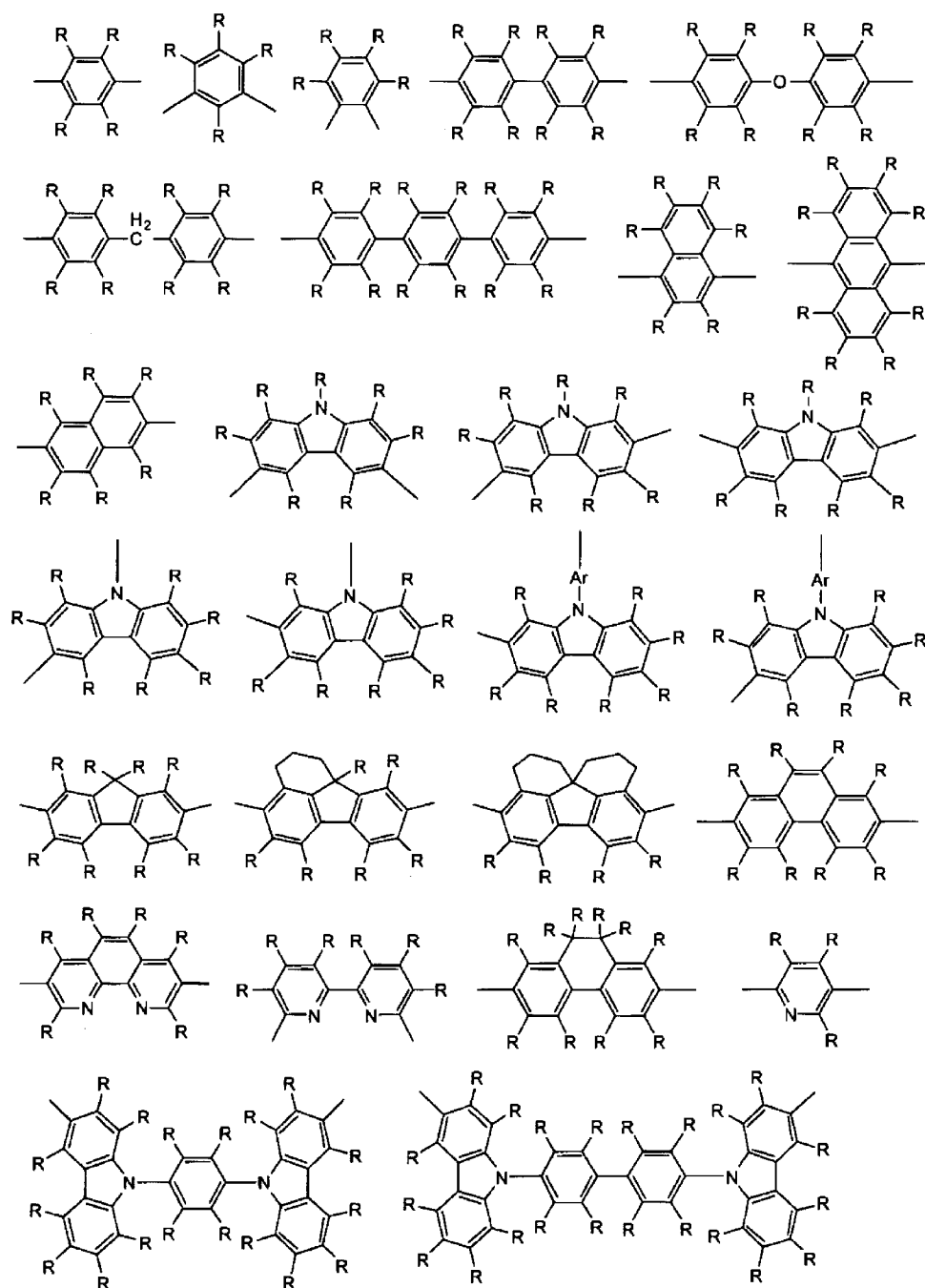
構造単位Lは、電荷輸送性を有する2価の構造単位である。構造単位Lは、電荷を輸送する能力を有する原子団を含んでいればよく、特に限定されない。例えば、構造単位Lは、置換又は非置換の、芳香族アミン構造、カルバゾール構造、チオフェン構造、ビチオフェン構造、フルオレン構造、ベンゼン構造、ビフェニレン構造、ターフェニレン構造、ナフタレン構造、アントラセン構造、テトラセン構造、フェナントレン構造、ジヒドロフェナントレン構造、ピリジン構造、ピラジン構造、キノリン構造、イソキノリン構造、キノキサリン構造、アクリジン構造、ジアザフェナントレン構造、フラン構造、ピロール構造、オキサゾール構造、オキサジアゾール構造、チアゾール構造、チアジアゾール構造、トリアゾール構造、ベンゾチオフェン構造、ベンゾオキサゾール構造、ベンゾオキサジアゾール構造、ベンゾチアゾール構造、ベンゾチアジアゾール構造、ベンゾトリアゾール構造、N-アリールフェノキサジン構造、及び、これらの1種又は2種以上を含む構造から選択される。芳香族アミン構造は、好ましくはトリアリールアミン構造であり、より好ましくはトリフェニルアミン構造である。

[0028] 一実施形態において、構造単位Lは、優れた正孔輸送性を得る観点から、置換又は非置換の、芳香族アミン構造、カルバゾール構造、チオフェン構造、ビチオフェン構造、フルオレン構造、ベンゼン構造、ピロール構造、及び、これらの1種又は2種以上を含む構造から選択されることが好ましく、置

換又は非置換の、芳香族アミン構造、カルバゾール構造、及び、これらの1種又は2種以上を含む構造から選択されることがより好ましい。他の実施形態において、構造単位Lは、優れた電子輸送性を得る観点から、置換又は非置換の、フルオレン構造、ベンゼン構造、フェナントレン構造、ピリジン構造、キノリン構造、及び、これらの1種又は2種以上を含む構造から選択されることが好ましい。

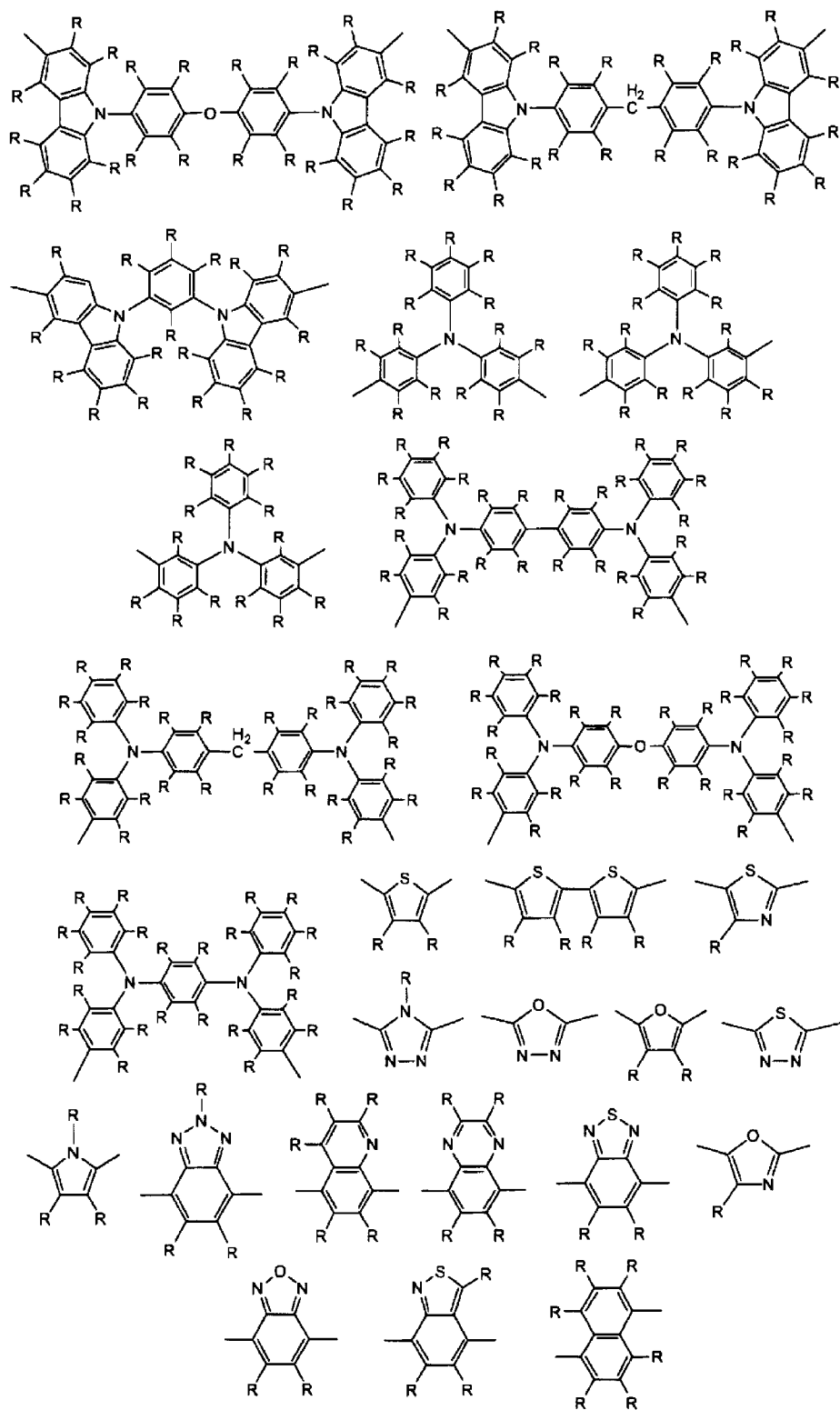
[0029] 構造単位Lの具体例として、以下が挙げられる。構造単位Lは、以下に限定されない。

[化3]



[0030]

[化4]



[0031] Rは、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。好ましくは、Rは、それぞれ独立に、 $-R^1$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^3$ 、 $-OCOR^4$ 、 $-COOR^5$ 、 $-$

$S i R^6 R^7 R^8$ 、ハロゲン原子、及び、後述する重合性官能基を含む基からなる群から選択される。 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子；炭素数1～22個の直鎖、環状又は分岐アルキル基；又は、炭素数2～30個のアリール基又はヘテロアリール基を表す。アリール基は、芳香族炭化水素から水素原子1個を除いた原子団である。ヘテロアリール基は、芳香族複素環から水素原子1個を除いた原子団である。アルキル基は、更に、炭素数2～20個のアリール基又はヘテロアリール基により置換されていてもよく、アリール基又はヘテロアリール基は、更に、炭素数1～22個の直鎖、環状又は分岐アルキル基により置換されていてもよい。 R は、好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アルキル置換アリール基である。 $A r$ は、炭素数2～30個のアリーレン基又はヘテロアリーレン基を表す。アリーレン基は、芳香族炭化水素から水素原子2個を除いた原子団である。ヘテロアリーレン基は、芳香族複素環から水素原子2個を除いた原子団である。 $A r$ は、好ましくはアリーレン基であり、より好ましくはフェニレン基である。

[0032] 芳香族炭化水素としては、単環、縮合環、又は、単環及び縮合環から選択される2個以上が単結合を介して結合した多環が挙げられる。芳香族複素環としては、単環、縮合環、又は、単環及び縮合環から選択される2個以上が単結合を介して結合した多環が挙げられる。

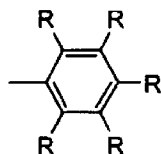
[0033] (構造単位T)

構造単位Tは、電荷輸送性ポリマーの末端部を構成する1価の構造単位である。構造単位Tは、特に限定されず、例えば、置換又は非置換の、芳香族炭化水素構造、芳香族複素環構造、及び、これらの1種又は2種以上を含む構造から選択される。構造単位Tが構造単位Lと同じ構造を有していてもよい。一実施形態において、構造単位Tは、電荷の輸送性を低下させずに耐久性を付与するという観点から、置換又は非置換の芳香族炭化水素構造であることが好ましく、置換又は非置換のベンゼン構造であることがより好ましい。また、他の実施形態において、後述するように、電荷輸送性ポリマーが末端部に重合性官能基を有する場合、構造単位Tは重合可能な構造（例えば、

ピロールーイル基等の重合性官能基)であってもよい。

[0034] 構造単位 T の具体例として、以下が挙げられる。構造単位 T は、以下に限定されない。

[化5]



[0035] R は、構造単位 L における R と同様である。電荷輸送性ポリマーが末端部に重合性官能基を有する場合、好ましくは、R のいずれか少なくとも 1 つが、重合性官能基を含む基である。

[0036] 一実施形態においては、電荷輸送性ポリマーの熱重量減少を小さくするために、構造単位 T として、多環芳香族炭化水素、及び芳香族アミン等に基づく多環構造を導入することが好ましい。例えば、多環芳香族炭化水素構造として、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、ベンゾピレン等から水素原子 1 個を除いた原子団が挙げられる。芳香族アミン構造として、トリアリールアミン構造が好ましく、より具体的には、トリフェニルアミン、フェニルナフチルアミン (N-フェニル-1-ナフチルアミン等)、ジフェニルナフチルアミン (N, N-ジフェニル-1-ナフチルアミン等)、フェニルジナフチルアミン (N-フェニル-2, 2'-ナフチルアミン等)、トリナフチルアミン等から水素原子 1 個を除いた原子団が挙げられる。これらのうちの 2 種以上の構造を組み合わせてもよい。

[0037] これらの多環構造を構造単位 T として導入する場合、全構造単位 T を基準として、多環構造が 50 モル%以上であることが好ましく、60 モル%以上、及び 70 モル%以上であることが、この順にさらに好ましい。あるいは、構造単位 L、T、B の全構造単位を基準とした場合、これらの多環構造は、15～50 モル%であることが好ましい。

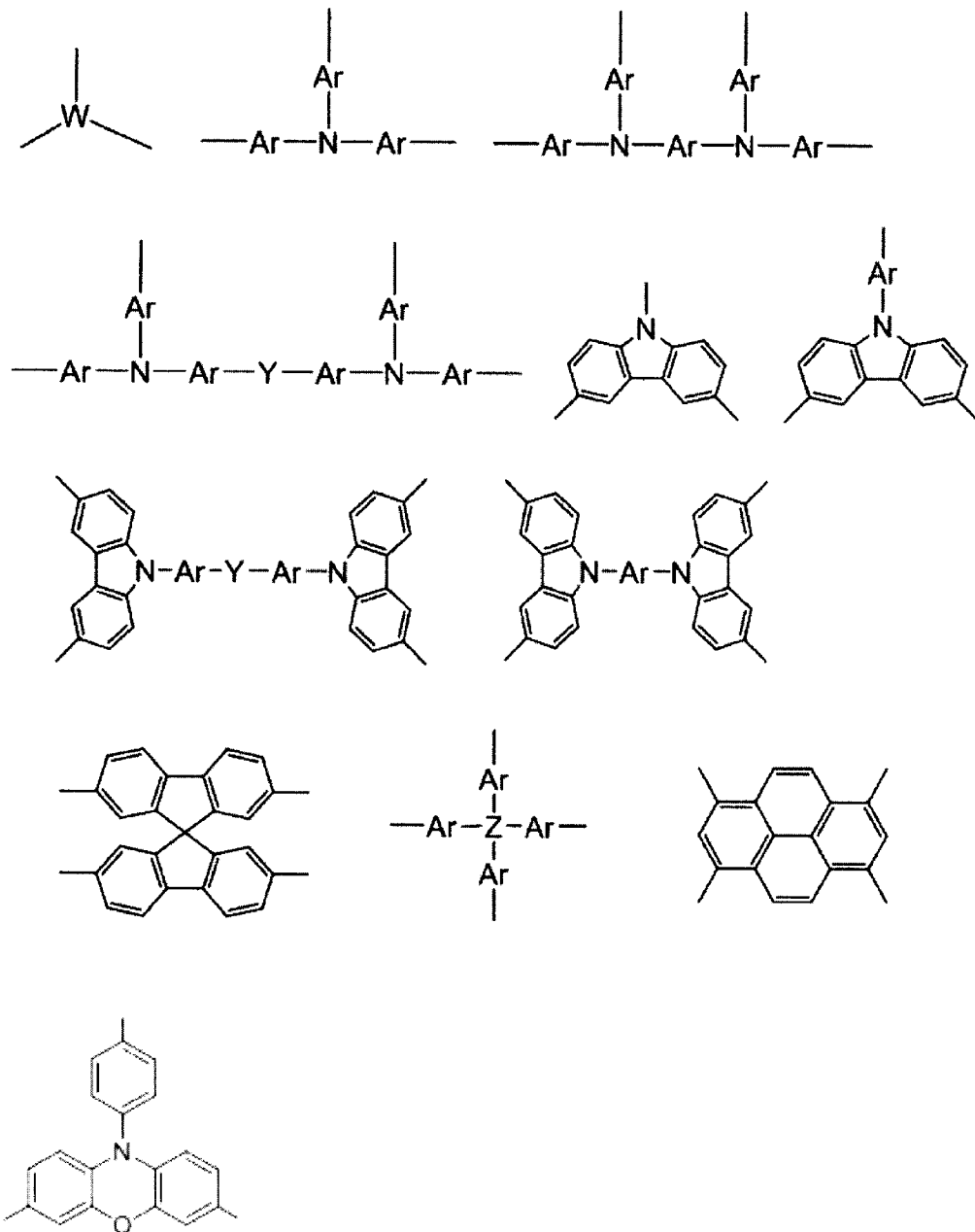
[0038] (構造単位 B)

構造単位 B は、電荷輸送性ポリマーが分岐構造を有する場合に、分岐部を

構成する3価以上の構造単位である。構造単位Bは、有機エレクトロニクス素子の耐久性向上の観点から、好ましくは6価以下であり、より好ましくは3価又は4価である。構造単位Bは、電荷輸送性を有する単位であることが好ましい。例えば、構造単位Bは、有機エレクトロニクス素子の耐久性向上の観点から、置換又は非置換の、芳香族アミン構造、カルバゾール構造、縮合多環式芳香族炭化水素構造、及び、これらの1種又は2種以上を含有する構造から選択される。

[0039] 構造単位Bの具体例として、以下が挙げられる。構造単位Bは、以下に限定されない。

[化6]



[0040] Wは、3価の連結基を表し、例えば、炭素数2～30個のアレーントリイル基又はヘテロアレーントリイル基を表す。アレーントリイル基は、芳香族炭化水素から水素原子3個を除いた原子団である。ヘテロアレーントリイル基は、芳香族複素環から水素原子3個を除いた原子団である。Arは、それぞれ独立に2価の連結基を表し、例えば、それぞれ独立に、炭素数2～30個のアリーレン基又はヘテロアリーレン基を表す。Arは、好ましくはアリ

ーレン基、より好ましくはフェニレン基である。Yは、2価の連結基を表し、例えば、構造単位LにおけるR（ただし、重合性官能基を含む基を除く。）のうち水素原子を1個以上有する基から、更に1個の水素原子を除いた2価の基が挙げられる。Zは、炭素原子、ケイ素原子、又はリン原子のいずれかを表す。構造単位中、ベンゼン環及びArは、置換基を有していてもよく、置換基の例として、構造単位LにおけるRが挙げられる。

[0041] 一実施形態においては、電荷輸送性ポリマーの熱重量減少を小さくするために、構造単位Bとして、ヘテロアリーレン構造を含むことが好ましく、なかでも、芳香族アミン構造、カルバゾール構造、N-アリールフェノキサジン構造等が好ましい。この構造単位Bとしてのヘテロアリーレン構造は、全構造単位Bを基準として、50モル%以上であることが好ましく、60モル%以上、70モル%以上、及び80モル%以上であることが、この順にさらに好ましい。

[0042] 電荷輸送性ポリマーが正孔輸送性化合物であるとき、高い正孔注入性及び正孔輸送性を得る観点から、正孔輸送性化合物は、芳香族アミン構造を有する単位及びカルバゾール構造を有する単位の少なくとも一方を主要な構造単位として有することが好ましい。この観点から、電荷輸送性ポリマー中の全構造単位数（但し、末端の構造単位を除く。）に対する芳香族アミン構造を有する単位及びカルバゾール構造を有する単位の少なくとも一方の全構造単位数の割合は、40%以上が好ましく、45%以上がより好ましく、50%以上がさらに好ましい。芳香族アミン構造を有する単位及びカルバゾール構造を有する単位の少なくとも一方の全構造単位数の割合を100%とすることも可能である。

[0043] （重合性官能基）

一実施形態において、重合反応により硬化させ、溶剤への溶解度を変化させる観点から、電荷輸送性ポリマーは、重合性官能基を少なくとも1つ有することが好ましい。「重合性官能基」とは、熱及び／又は光を加えることにより、互いに結合を形成し得る官能基をいう。

例えば、正孔注入層に重合開始剤を含ませ、かつ正孔輸送層に、重合性置換基を有する電荷輸送性ポリマーを用いた場合、正孔輸送層が硬化可能となり、よって、さらにその上層にインク等からなる発光層を、正孔輸送層を溶解させることなく塗布することが可能となる。一般に、発光層は芳香族炭化水素系溶剤で塗布されるため、重合性官能基の導入により、トルエンに浸漬しても溶解しにくい電荷輸送性ポリマーとすることが好ましい。

[0044] 重合性官能基としては、炭素-炭素多重結合を有する基（例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、エチニル基、アクリロイル基、アクリロイルオキシ基、アクリロイルアミノ基、メタクリロイル基、メタクリロイルオキシ基、メタクリロイルアミノ基、ビニルオキシ基、ビニルアミノ基等）、小員環を有する基（例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基等の環状アルキル基；エポキシ基（オキシラニル基）、オキセタン基（オキセタニル基）等の環状エーテル基；ジケテン基；エピスルフィド基；ラクトン基；ラクタム基等）、複素環基（例えば、フラン-イル基、ピロール-イル基、チオフェン-イル基、シロール-イル基）などが挙げられる。重合性官能基としては、特に、置換又は非置換の、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、エポキシ基、及びオキセタン基が好ましく、反応性及び有機エレクトロニクス素子の特性の観点から、置換又は非置換の、ビニル基、オキセタン基、又はエポキシ基がより好ましい。これらの重合性官能基は、置換基を有してもよい。置換基は、炭素数 1～22 の直鎖、環状、又は分岐の飽和アルキル基が好ましい。上記炭素数は 1～8 がより好ましく、1～4 がさらに好ましい。置換基は、1～4 の直鎖の飽和アルキル基であることが最も好ましい。

[0045] 重合性官能基の自由度を上げ、重合反応を生じさせやすくする観点からは、電荷輸送性ポリマーの主骨格と重合性官能基とが、アルキレン鎖で連結されていることが好ましい。また、例えば、電極上に有機層を形成する場合、ITO等の親水性電極との親和性を向上させる観点からは、エチレングリコール鎖、ジエチレングリコール鎖等の親水性の鎖で連結されていることが好ましい。さらに、重合性官能基を導入するために用いられるモノマーの調製

が容易になる観点からは、電荷輸送性ポリマーは、アルキレン鎖及び／又は親水性の鎖の末端部、すなわち、これらの鎖と重合性官能基との連結部、及び／又は、これらの鎖と電荷輸送性ポリマーの骨格との連結部に、エーテル結合又はエステル結合を有していてもよい。前述の「重合性官能基を含む基」とは、重合性官能基それ自体、又は、重合性官能基とアルキレン鎖等とを合わせた基を意味する。重合性官能基を含む基として、例えば、国際公開第WO 2010/140553号に例示された基を好適に用いることができる。

[0046] 重合性官能基は、電荷輸送性ポリマーの末端部（すなわち、構造単位T）に導入されていても、末端部以外の部分（すなわち、構造単位L又はB）に導入されていても、末端部と末端以外の部分の両方に導入されていてもよい。硬化性の観点からは、少なくとも末端部に導入されていることが好ましく、硬化性及び電荷輸送性の両立を図る観点からは、末端部のみに導入されていることが好ましい。また、電荷輸送性ポリマーが分岐構造を有する場合、重合性官能基は、電荷輸送性ポリマーの主鎖に導入されていても、側鎖に導入されていてもよく、主鎖と側鎖の両方に導入されていてもよい。

[0047] 重合性官能基は、溶解度の変化に寄与する観点からは、電荷輸送性ポリマー中に多く含まれる方が好ましい。一方、電荷輸送性を妨げない観点からは、電荷輸送性ポリマー中に含まれる量が少ない方が好ましい。重合性官能基の含有量は、これらを考慮し、適宜設定できる。

[0048] 例えば、電荷輸送性ポリマー1分子あたりの重合性官能基数は、十分な溶解度の変化を得る観点から、2個以上が好ましく、3個以上がより好ましい。また、重合性官能基数は、電荷輸送性を保つ観点から、1,000個以下が好ましく、500個以下がより好ましい。

[0049] 電荷輸送性ポリマー1分子あたりの重合性官能基数は、電荷輸送性ポリマーを合成するために使用した、重合性官能基の仕込み量（例えば、重合性官能基を有するモノマーの仕込み量）、各構造単位に対応するモノマーの仕込み量、電荷輸送性ポリマーの質量平均分子量等を用い、平均値として求める

ことができる。また、重合性官能基の数は、電荷輸送性ポリマーの¹H NMR（核磁気共鳴）スペクトルにおける重合性官能基に由来するシグナルの積分値と全スペクトルの積分値との比、電荷輸送性ポリマーの質量平均分子量等を利用し、平均値として算出できる。簡便であることから、仕込み量が明らかである場合は、好ましくは、仕込み量を用いて求めた値を採用する。

[0050]（数平均分子量）

電荷輸送性ポリマーの数平均分子量は、溶剤への溶解性、成膜性等を考慮して適宜、調整できる。数平均分子量は、電荷輸送性に優れるという観点から、500以上が好ましく、1,000以上がより好ましく、2,000以上が更に好ましく、5,000以上がより一層好ましい。また、数平均分子量は、溶媒への良好な溶解性を保ち、インク組成物の調製を容易にするという観点から、1,000,000以下が好ましく、100,000以下がより好ましく、50,000以下が更に好ましく、30,000以下がより一層好ましい。

[0051]（質量平均分子量）

電荷輸送性ポリマーの質量平均分子量は、溶剤への溶解性、成膜性等を考慮して適宜、調整できる。質量平均分子量は、電荷輸送性に優れるという観点から、1,000以上が好ましく、5,000以上がより好ましく、10,000以上が更に好ましく、30,000以上が一層好ましい。また、質量平均分子量は、溶媒への良好な溶解性を保ち、インク組成物の調製を容易にするという観点から、1,000,000以下が好ましく、700,000以下がより好ましく、400,000以下が更に好ましく、200,000以下、100,000以下がこの順でより一層好ましい。

[0052] 数平均分子量及び質量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により、標準ポリスチレンの検量線を用いて測定することができる。具体体には、下記の条件で測定することができる。

送液ポンプ : L-6050 (株) 日立ハイテクノロジーズ

UV-Vis 検出器 : L-3000 (株) 日立ハイテクノロジーズ

カラム : Ge l p a c k (登録商標) GL-A160S /
GL-A150S 日立化成 (株)
溶離液 : THF (HPLC用、安定剤を含まない) 和光純
薬工業 (株)
流速 : 1 mL / m i n
カラム温度 : 室温
分子量標準物質 : 標準ポリスチレン

[0053] (構造単位の割合)

電荷輸送性ポリマーに含まれる構造単位Lの割合は、十分な電荷輸送性を得る観点から、全構造単位を基準として、10モル%以上が好ましく、20モル%以上がより好ましく、30モル%以上が更に好ましい。また、構造単位Lの割合は、構造単位T及び必要に応じて導入される構造単位Bを考慮すると、95モル%以下が好ましく、90モル%以下がより好ましく、85モル%以下が更に好ましい。

[0054] 電荷輸送性ポリマーに含まれる構造単位Tの割合は、有機エレクトロニクス素子の特性向上の観点、又は、粘度の上昇を抑え、電荷輸送性ポリマーの合成を良好に行う観点から、全構造単位を基準として、5モル%以上が好ましく、10モル%以上がより好ましく、15モル%以上が更に好ましい。また、構造単位Tの割合は、十分な電荷輸送性を得る観点から、60モル%以下が好ましく、55モル%以下がより好ましく、50モル%以下が更に好ましい。

[0055] 電荷輸送性ポリマーが構造単位Bを含む場合、構造単位Bの割合は、有機エレクトロニクス素子の耐久性向上の観点から、全構造単位を基準として、1モル%以上が好ましく、5モル%以上がより好ましく、10モル%以上が更に好ましい。また、構造単位Bの割合は、粘度の上昇を抑え、電荷輸送性ポリマーの合成を良好に行う観点、又は、十分な電荷輸送性を得る観点から、50モル%以下が好ましく、40モル%以下がより好ましく、30モル%以下が更に好ましい。

[0056] 電荷輸送性ポリマーが重合性官能基を有する場合、重合性官能基の割合は、電荷輸送性ポリマーを効率よく硬化させるという観点から、全構造単位を基準として、0.1モル%以上が好ましく、1モル%以上がより好ましく、3モル%以上が更に好ましい。また、重合性官能基の割合は、良好な電荷輸送性を得るという観点から、70モル%以下が好ましく、60モル%以下がより好ましく、50モル%以下が更に好ましい。なお、ここでの「重合性官能基の割合」とは、重合性官能基を有する構造単位の割合をいう。

[0057] 電荷輸送性、耐久性、生産性等のバランスを考慮すると、構造単位L及び構造単位Tの割合（モル比）は、 $L:T=100:1\sim70$ が好ましく、 $100:3\sim50$ がより好ましく、 $100:5\sim30$ が更に好ましい。また、電荷輸送性ポリマーが構造単位Bを含む場合、構造単位L、構造単位T、及び構造単位Bの割合（モル比）は、 $L:T:B=100:10\sim200:10\sim100$ が好ましく、 $100:20\sim180:20\sim90$ がより好ましく、 $100:40\sim160:30\sim80$ が更に好ましい。

[0058] 構造単位の割合は、電荷輸送性ポリマーを合成するために使用した、各構造単位に対応するモノマーの仕込み量を用いて求めることができる。また、構造単位の割合は、電荷輸送性ポリマーの ^1H NMRスペクトルにおける各構造単位に由来するスペクトルの積分値を利用し、平均値として算出することができる。簡便であることから、仕込み量が明らかである場合は、好ましくは、仕込み量を用いて求めた値を採用する。

[0059] （製造方法）

電荷輸送性ポリマーは、種々の合成方法により製造でき、特に限定されない。例えば、鈴木カップリング、根岸カップリング、園頭カップリング、スティルカップリング、ブッフバルト・ハートウィッグカップリング等の公知のカップリング反応を用いることができる。鈴木カップリングは、芳香族ボロン酸誘導体と芳香族ハロゲン化物の間で、Pd触媒を用いたクロスカップリング反応を起こさせるものである。鈴木カップリングによれば、所望とする芳香環同士を結合させることにより、電荷輸送性ポリマーを簡便に製造で

きる。

[0060] カップリング反応では、触媒として、例えば、Pd (O) 化合物、Pd (I I) 化合物、Ni 化合物等が用いられる。また、トリス (ジベンジリデン アセトン) ジパラジウム (O)、酢酸パラジウム (I I) 等を前駆体とし、ホスフィン配位子と混合することにより発生させた触媒種を用いることもできる。電荷輸送性ポリマーの合成方法については、例えば、国際公開第WO 2010/140553号の記載を参照できる。

[0061] [ドーパント]

電荷輸送性材料は、ドーパントを更に含有してもよい。ドーパントは、電荷輸送性材料に添加することでドーピング効果を発現させ、電荷の輸送性を向上させ得る化合物であればよく、特に制限はない。ドーピングには、p型ドーピングとn型ドーピングがあり、p型ドーピングではドーパントとして電子受容体として働く物質が用いられ、n型ドーピングではドーパントとして電子供与体として働く物質が用いられる。正孔輸送性の向上にはp型ドーピング、電子輸送性の向上にはn型ドーピングを行うことが好ましい。電荷輸送性材料に用いられるドーパントは、p型ドーピング又はn型ドーピングのいずれの効果を発現させるドーパントであってもよい。また、1種のドーパントを単独で添加しても、複数種のドーパントを混合して添加してもよい。

[0062] p型ドーピングに用いられるドーパントは、電子受容性の化合物であり、例えば、ルイス酸、プロトン酸、遷移金属化合物、イオン化合物、ハロゲン化合物、 π 共役系化合物等が挙げられる。具体的には、ルイス酸としては、 FeCl_3 、 PF_5 、 AsF_5 、 SbF_5 、 BF_5 、 BCl_3 、 BBr_3 等；プロトン酸としては、 HF 、 HCl 、 HBr 、 HNO_5 、 H_2SO_4 、 HClO_4 等の無機酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、1-ブタンスルホン酸、ビニルフェニルスルホン酸、カンファスルホン酸等の有機酸；遷移金属化合物としては、

FeOCl 、 TiCl_4 、 ZrCl_4 、 HfCl_4 、 NbF_5 、 AlCl_3 、 NbCl_5 、 TaCl_5 、 MoF_5 ；イオン化合物としては、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸イオン、トリス（トリフルオロメタンスルホニル）メチドイオン、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドイオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン、 AsF_6^- （ヘキサフルオロ砒酸イオン）、 BF_4^- （テトラフルオロホウ酸イオン）、 PF_6^- （ヘキサフルオロリン酸イオン）等のパーフルオロアニオンを有する塩、アニオンとして前記プロトン酸の共役塩基を有する塩など；ハロゲン化合物としては、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、 ICl 、 ICl_3 、 IBr 、 IF 等； π 共役系化合物としては、TCNE（テトラシアノエチレン）、TCNQ（テトラシアノキノジメタン）等が挙げられる。また、特開2000-36390号公報、特開2005-75948号公報、特開2003-213002号公報等に記載の電子受容性化合物を用いることも可能である。好ましくは、ルイス酸、イオン化合物、 π 共役系化合物等である。

[0063] n型ドーピングに用いられるドーパントは、電子供与性の化合物であり、例えば、Li、Cs等のアルカリ金属；Mg、Ca等のアルカリ土類金属；LiF、 Cs_2CO_3 等のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の塩；金属錯体；電子供与性有機化合物などが挙げられる。

[0064] 電荷輸送性ポリマーが重合性官能基を有する場合は、有機層の溶解度の変化を容易にするために、ドーパントとして、重合性官能基に対する重合開始剤として作用し得る化合物を用いることが好ましい。

[0065] [他の任意成分]

電荷輸送性材料（有機エレクトロニクス材料）は、電荷輸送性低分子化合物、他のポリマー等を更に含有してもよい。

[0066] [含有量]

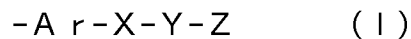
電荷輸送性ポリマーの含有量は、良好な電荷輸送性を得る観点から、電荷輸送性材料の全質量に対して、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上が更に好ましい。100質量%とすること

も可能である。

[0067] ドーパントを含有する場合、その含有量は、電荷輸送性材料の電荷輸送性を向上させる観点から、電荷輸送性材料の全質量に対して、0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、0.5質量%以上が更に好ましい。また、成膜性を良好に保つ観点から、電荷輸送性材料の全質量に対して、50質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましく、20質量%以下が更に好ましい。

[0068] [電荷輸送性化合物(1)]

一実施形態において、電荷輸送性材料(有機エレクトロニクス材料)は、下式(1)で示される特定の構造部位を有する電荷輸送性化合物(以下、「電荷輸送性化合物(1)」とも記す。)を1種以上含有する。



式中、 A_r は炭素数2～30のアリーレン基又はヘテロアリーレン基を表し、 X は連結基を表し、 Y は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基を表し、 Z は置換又は非置換の重合性官能基を表す。

[0069] 上記電荷輸送性材料において、前記重合性官能基は、オキセタン基、エポキシ基、ビニル基、アクリロイル基、及びメタリロイル基からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

上記電荷輸送性材料において、前記式(1)で表される構造部位は、電荷輸送性化合物(1)の末端に位置することが好ましい。

上記電荷輸送性材料において、前記電荷輸送性化合物(1)の300℃加熱時の熱重量減少が5%以下であることが好ましい。

上記電荷輸送性材料において、前記電荷輸送性化合物(1)は、正孔注入層材料であることが好ましい。

上記電荷輸送性材料において、前記電荷輸送性化合物(1)は、電荷輸送性を有する2価の構造単位を含有することが好ましい。

上記電荷輸送性材料において、前記電荷輸送性化合物(1)は、芳香族アミン構造、カルバゾール構造、チオフェン構造、ピチオフェン構造、ベンゼ

ン構造、フェノキサジン構造、及びフルオレン構造からなる群から選択される少なくとも1種の構造を含むことが好ましい。

上記電荷輸送性材料において、前記電荷輸送性化合物(1)は、3方向以上に分岐した構造を有することが好ましい。

上記電荷輸送性材料において、前記電荷輸送性化合物(1)は、電荷輸送性ポリマーであることが好ましい。

[0070] 電荷輸送性材料は、上記電荷輸送性化合物(1)を2種以上含有しても、さらに他の電荷輸送性化合物を含んでもよい。

この電荷輸送性化合物(1)は、電荷輸送性を有する構造単位を1以上有し、上記構造単位の少なくとも1つが、上記式(1)で表される構造部位を含むものである。

[0071] 式(1)において、Arは炭素数2～30のアリーレン基又はヘテロアリーレン基を表す。アリーレン基は、芳香族炭化水素から水素原子を2個取り除いた構造を有する基を意味する。ヘテロアリーレン基は、芳香族複素環から水素原子を2個取り除いた構造を有する基を意味する。芳香族炭化水素及び芳香族複素環は、それぞれ、例えばベンゼンのような単環構造であってもよく、例えばナフタレンのように環が互いに縮合してなる縮合環構造であってもよい。

[0072] 芳香族炭化水素の具体例として、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、テトラセン、フルオレン、及びフェナントレンが挙げられる。芳香族複素環の具体例として、ピリジン、ピラジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントロリン、フラン、ピロール、チオフェン、カルバゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、トリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾオキサジアゾール、ベンゾチアジアゾール、ベンゾトリアゾール、及びベンゾチオフェンが挙げられる。

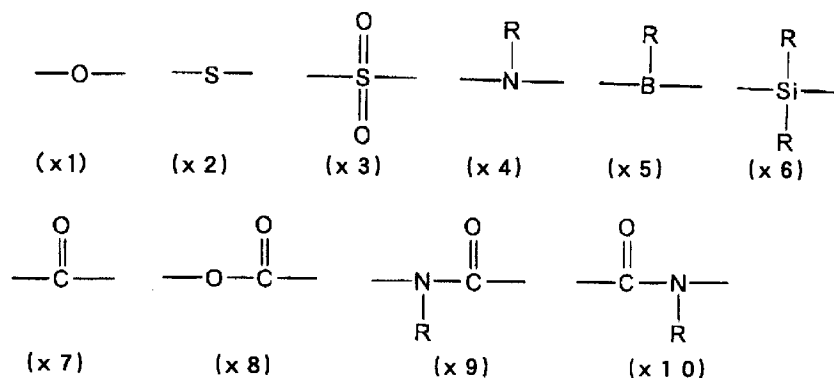
[0073] 芳香族炭化水素及び芳香族複素環は、単環及び縮合環から選択される2個以上が単結合を介して結合した多環構造であってもよい。このような多環構造を有する芳香族炭化水素の一例として、ビフェニル、ターフェニル、及び

トリフェニルベンゼンが挙げられる。芳香族炭化水素及び芳香族複素環は、それぞれ、非置換であるか、又は1以上の置換基を有してよい。置換基は、例えば、炭素数1～22の直鎖、環状又は分岐のアルキル基であってよい。炭素数は、より好ましくは1～15、さらに好ましくは1～12、特に好ましくは1～6である。

[0074] 一実施形態において、Arは、好ましくは、フェニレン基、又はナフチレン基であり、より好ましくはフェニレン基である。

[0075] 式(1)において、Xは、下式(x1)～(x10)からなる群から選択される少なくとも1種の連結基である。

[化7]



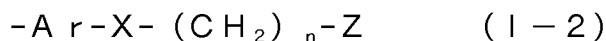
[0076] 式中、Rは、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～22の直鎖、環状若しくは分岐のアルキル基、又は、炭素数2～30のアリール基若しくはヘテロアリール基を表す。一実施形態において、Rは、炭素数1～22の直鎖、環状若しくは分岐のアルキル基であることが好ましい。上記炭素数は、より好ましくは2～16、さらに好ましくは3～12、特に好ましくは4～8である。他の実施形態において、Rは、炭素数6～30のアリール基であることが好ましく、フェニル基又はナフチル基であることがより好ましく、フェニル基であることがさらに好ましい。

[0077] 一実施形態において、上記連結基Xは、x1であることが好ましい。すなわち、電荷輸送性化合物(1)は、下式(1-1)で表される構造部位を有することが好ましい。



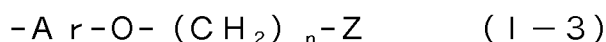
式(1)において、Yは、炭素数1～10の2価の脂肪族炭化水素基である。脂肪族炭化水素基は、直鎖、分岐、環状、又はこれらを組み合わせた構造を有してよい。脂肪族炭化水素基は、飽和であっても、不飽和であってもよい。

[0078] 一実施形態において、原料となるモノマーの入手が容易である観点から、Yは、直鎖構造を有する脂肪族炭化水素基であることが好ましく、飽和であることがより好ましい。これらの観点から、式(1)において、Yは、 $-(CH_2)_n-$ であることが好ましい。すなわち、一実施形態において、電荷輸送性化合物(1)は、下式(1-2)で表される構造部位を有することが好ましい。



式中、nは1～10であり、好ましくは1～8、より好ましくは1～6である。耐熱性の観点から、nは1～4であることがさらに好ましく、nは1又は2であることが最も好ましい。

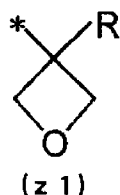
[0079] 上述のように、電荷輸送性化合物(1)は、上式(1-1)及び(1-2)の少なくとも一方で表される構造部位を有することが好ましく、下式(1-3)で表される構造部位を有することがより好ましい。



[0080] 上記各式において、Zは、重合性官能基を表す。「重合性官能基」は、電荷輸送性ポリマーの項において説明したとおりである。

一実施形態において、保存安定性の観点から、重合性官能基Zは、下式(z1)で表されるオキセタン基であることが好ましい。式中、Rは、水素原子、又は炭素数1～4の飽和のアルキル基であってよい。Rは、メチル基、又はエチル基であることが特に好ましい。

[化8]



[0081] 式(1)で表される構造部位を少なくとも1つ有する電荷輸送性化合物(1)は、その構造内に少なくとも1つの重合性官能基Zを含むことになる。重合性官能基を含む化合物は、重合反応によって硬化可能であり、硬化によって溶剤への溶解度を変化させることが可能である。そのため、式(1)で表される構造部位を少なくとも1つ有する電荷輸送性化合物(1)は、優れた硬化性を有し、湿式プロセスに適した材料となる。

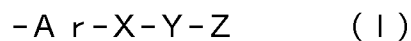
[0082] 本実施形態における電荷輸送性化合物(1)は、上記式(1)で表される構造部位を有し、かつ、電荷を輸送する能力を有していればよい。一実施形態において、輸送する電荷は、正孔が好ましい。正孔輸送性の化合物であれば、例えば、有機EL素子の正孔注入層や正孔輸送層の材料として用いることができる。また、電子輸送性の化合物であれば、電子輸送層や電子注入層の材料として用いることができる。また、正孔と電子の両方を輸送する化合物であれば、発光層の材料などに用いることができる。一実施形態において、上記電荷輸送性化合物(1)は、正孔注入層及び／又は正孔輸送層の材料として使用することが好ましく、正孔注入層材料として使用することがより好ましい。

[0083] 一実施形態において、耐熱性の観点から、電荷輸送性化合物(1)は、300℃加熱時の熱重量減少が、加熱前の質量に対して5質量%以下であることが好ましい。上記熱重量減少は、3.5質量%以下であることがより好ましい。さらに、上記熱質量減少が、2.5質量%以下、1.5質量%以下、1.0質量%以下であることが順に好ましく、0.5質量%以下であることが最も好ましい。

[0084] 上述のとおり、電荷輸送性化合物(1)は、1つ又は2つ以上の電荷輸送

性を有する構造単位を有し、上記構造単位の少なくとも1つが上記式(1)で表される構造部位を有するものであるところ、一実施形態において、電荷輸送性化合物(1)は、3方向以上に分岐した構造を有してもよい。電荷輸送性化合物(1)は、1つの構造単位から構成される低分子化合物と、複数の構造単位から構成される高分子化合物とに大別され、これらのいずれであってもよい。電荷輸送性化合物(1)として、上記式(1)の構造部位を含む電荷輸送性ポリマー(以下、「電荷輸送性ポリマー(1)」とも記す。)を使用した場合、材料の熱重量減少を上記範囲内に調整することが容易となる。

[0085] 電荷輸送性ポリマー(1)は、その分子内に、先に説明した下式(1)で表される少なくとも1つの構造部位を有する。



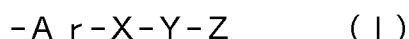
末端部に $-A_r-CH_2-O-$ で表される構造部位を含む電荷輸送性ポリマーは、加熱によって分子内の結合が切断しやすく、耐熱性に乏しい傾向がある。これに対し、式(1)で表される構造部位を有する電荷輸送性ポリマー(1)を構成することによって、電荷輸送性ポリマーの耐熱性を改善することができる。

[0086] 耐熱性の向上に伴い、例えば、素子作製時の高温プロセスによる有機層の熱劣化が改善されるため、有機層の性能を維持することが容易になる。特に、本実施形態による電荷輸送性ポリマー(1)を用いて塗布法に従い有機層を形成する場合、高温ベーク処理を適用しても、有機層の性能低下が抑制され、高いキャリア移動度を維持することが可能となる。

[0087] 一実施形態において、電荷輸送性ポリマー(1)は、ポリマーを構成する上記構造単位L、B、及びTの少なくとも1つに、式(1)で表される構造部位を含んでいればよく、その導入位置は特に限定されない。例えば、構造単位L又はBに置換基として導入されていてもよい。好ましい実施形態において、硬化性を高める観点から、式(1)で表される構造部位は、電荷輸送性ポリマーの少なくとも1つの末端部を構成する構成単位Tに存在すること

が好ましい。式（１）で表される構造部位は、電荷輸送性ポリマーを構成するモノマー化合物の合成が容易であるという観点からも、末端部を構成する構造単位Ｔに存在することが好ましい。

[0088] 構造単位Ｔは、上述のとおり、電荷輸送性ポリマーの末端部を構成する１価の構造単位である。電荷輸送性ポリマーは硬化性を高める観点から末端部に重合性官能基を有することが好ましい。一実施形態において、電荷輸送性ポリマー（１）は、下式（１）で表される構造を有する構造単位Ｔ１を含むことが好ましい。式中、 A_r 、 X 、 Y 、 Z は先に説明したとおりである。



[0089] 上記構造単位Ｔ１を含む電荷輸送性ポリマー（１）を使用することによって、優れた硬化性及び耐熱性を得ることが容易となる。構造単位Ｔ１は、先に示した式（１－１）及び（１－２）の少なくとも一方を有することが好ましい。構造単位Ｔ１は、先に示した式（１－３）の構造を有することがより好ましい。

電荷輸送性ポリマー（１）は、電荷輸送性、及び硬化性を低下させない範囲で、上記構造単位Ｔ１とは異なる末端部を構成する１価の構造単位をさらに含んでもよい。

[0090] 一実施形態において、電荷輸送性ポリマー（１）は、上記構造単位Ｔ１に加えて、下式（１－Ｔ２）で表される構造を有する１価の構造単位Ｔ２を含んでよい。電荷輸送性ポリマー（１）が、構造単位Ｔ１と構造単位Ｔ２とを有する場合、耐熱性をさらに高めることが容易となる。



[0091] 式中、 A_r は、炭素数２～３０のアリーレン基又はヘテロアリーレン基を表す。

J は、単結合、又は、エステル結合（ $-COO-$ ）、及び先に式（１）における連結基 X として例示された（ $x1$ ）～（ $x10$ ）からなる群から選択されるいずれか１つの２価の連結基を表す。

R は、炭素数１～２２の直鎖、環状若しくは分岐のアルキル基、又は、炭

素数 6 ～ 30 のアリール基を表す。

A_r は、炭素数 6 ～ 30 のアリーレン基であることが好ましい。フェニレン基又はナフチレン基であることがより好ましく、フェニレン基であることがさらに好ましい。

J は、単結合、エステル結合、又はアミノ基から水素原子をさらに 1 つ除いた構造を有する連結基 (—NR—) であることが好ましい。ここで、上記連結基 (—NR—) において、R はフェニル基であることがより好ましい。

[0092] 一実施形態において、式 (I—T₂) における R₁ は、炭素数 1 ～ 22 の直鎖、環状若しくは分岐のアルキル基であり、炭素数は、より好ましくは 2 ～ 16、さらに好ましくは 3 ～ 12 であり、特に好ましくは 4 ～ 8 である。

[0093] 電荷輸送性ポリマーの耐熱性を向上させるために、分子中に含まれる環構造の割合を増加させることが好ましい。このような観点から、一実施形態において、上式 (I—T₂) における R₁ は、炭素数 3 ～ 30 の環状のアルキル基 (シクロアルキル基) であることが好ましい。炭素数は、5 ～ 20 であることがより好ましく、6 ～ 15 であることがさらに好ましい。シクロアルキル基は、飽和であっても、不飽和であってもよいが、飽和であることがより好ましい。また、単環、又は多環のいずれの構造を有してよいが、多環構造を有することがより好ましい。R₁ の具体例として、アダマンチル基が挙げられる。

[0094] 他の実施形態において、上式 (I—T₂) における R₁ は、炭素数 6 ～ 30 のアリール基であることが好ましく、フェニル基又はナフチル基であることがより好ましく、フェニル基であることがさらに好ましい。

[0095] 特に限定するものではないが、一実施形態において、構造単位 T₂ は、上式 (I—T₂) 中、J がエステル結合であり、R₁ がシクロアルキル基である構造を有することがより好ましい。

[0096] 一実施形態において、電荷輸送性ポリマー (1) の硬化性及び耐熱性の双方を高める観点から、全構造単位 T を基準として、式 (I) で表される構造を有する構造単位 T₁ の割合は、50 モル%以上が好ましく、75 モル%以

上がより好ましく、85モル%以上がさらに好ましい。上記構造単位T1の割合は、100モル%とすることもできる。

[0097] 一実施形態において、電荷輸送性ポリマー(1)の耐熱性を高める観点から、構造単位T1に加えて、構造単位T2を使用する場合、構造単位T2の割合は、全構造単位T(T1+T2)を基準として、75モル%以下が好ましく、50モル%以下がより好ましく、25%以下がさらに好ましい。一方、構造単位T1の割合は、25モル%以上が好ましく、50モル%がより好ましく、75モル%以上がさらに好ましい。構造単位T1及びT2の割合を上記範囲内に調整することによって、硬化性を低下させることなく、耐熱性をさらに向上することが可能となる。

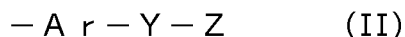
[0098] 電荷輸送性ポリマー1分子あたりの重合性官能基の好ましい数については、先に説明したとおりであるが、電荷輸送性ポリマー(1)において重合性官能基の数は、式(1)で表される構造部位に含まれる重合性官能基Zと、その他の重合性官能基との合計を意味する。

[0099] 電荷輸送性ポリマー(1)の数平均分子量は、溶剤への溶解性、成膜性等を考慮して適宜、調整できる。数平均分子量は、電荷輸送性に優れるという観点から、500以上が好ましく、1,000以上がより好ましく、2,000以上がさらに好ましい。また、数平均分子量は、溶媒への良好な溶解性を保ち、インク組成物の調製を容易にするという観点から、1,000,000以下が好ましく、100,000以下がより好ましく、50,000以下がさらに好ましい。

[0100] 電荷輸送性ポリマー(1)の重量平均分子量は、溶剤への溶解性、成膜性等を考慮して適宜、調整できる。重量平均分子量は、電荷輸送性に優れるという観点から、1,000以上が好ましく、5,000以上がより好ましく、10,000以上がさらに好ましい。また、重量平均分子量は、溶媒への良好な溶解性を保ち、インク組成物の調製を容易にするという観点から、1,000,000以下が好ましく、700,000以下がより好ましく、400,000以下がさらに好ましい。

[0101] [電荷輸送性化合物 (2)]

一実施形態において、電荷輸送性材料（有機エレクトロニクス材料）は、下式 (II) で表される特定の構造部位を有する電荷輸送性化合物（以下、「電荷輸送性化合物 (2)」）とも記す。）を含有する。

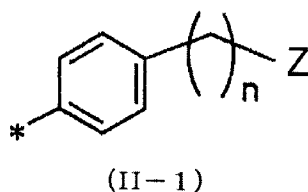


式中、 A_r は炭素数 2～30 のアリーレン基又はヘテロアリーレン基を表し、 Y は炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素から誘導される 2 価の基を表し、 Z は置換又は非置換の重合性官能基を表す。

[0102] 上記電荷輸送性材料において、前記重合性官能基 Z は、置換又は非置換の、オキセタン基、エポキシ基、ビニル基、アクリロイル基、及びメタクリロイル基のいずれかであることが好ましい。

上記電荷輸送性材料において、前記式 (II) で表される構造部位が、下式 (II-1) で表される構造を有することが好ましい。式中、 n は 3～10 の整数であり、 Z は置換又は非置換の、オキセタン基、ビニル基、又はエポキシ基を表す。

[化9]



[0103] 上記電荷輸送性材料において、大気下、300℃での加熱時の、前記電荷輸送性化合物 (2) の熱重量減少率が 5% 以下であることが好ましい。

上記電荷輸送性材料において、以下に表す駆動電圧 V_1 及び駆動電圧 V_2 から求められる、駆動電圧の上昇値 ($V_2 - V_1$) が 1 V 以下であることが好ましい。

駆動電圧 V_1 : 上記電荷輸送性材料を用い、200℃で 30 分間にわたって加熱して得た第 1 の有機層の電流密度 300 mA/cm 時の電圧を表す。

駆動電圧 V_2 : 前記第 1 の有機層に使用した電荷輸送性材料と同じ材料を用

い、200℃で30分間にわたって加熱した後に、さらに230℃で30分間にわたって加熱して得た第2の有機層の電流密度300 mA/cm時の電圧を表す。

[0104] 上記電荷輸送性材料において、25℃において、1%トルエン溶液を得るための前記電荷輸送性化合物(2)の溶解時間が10分以下であることが好ましい。

上記電荷輸送性材料において、前記電荷輸送性化合物(2)が正孔注入性化合物であることが好ましい。

上記電荷輸送性材料において、前記電荷輸送性化合物(2)が、電荷輸送性を有する2価の構造単位L及び電荷輸送性を有する3価以上の構造単位Bを含むことが好ましい。

上記電荷輸送性材料において、前記電荷輸送性を有する構造単位が、芳香族アミン構造、ピロール構造、カルバゾール構造、チオフェン構造、ベンゼン構造、フェノキサジン構造、及びフルオレン構造からなる群から選択される1以上の構造を含むことが好ましい。

上記電荷輸送性材料において、前記電荷輸送性化合物(2)が、電荷輸送性ポリマーであることが好ましい。

上記電荷輸送性材料において、前記電荷輸送性ポリマーが、前記式(II)で表される構造部位を末端に有することが好ましい。

[0105] この電荷輸送性材料は、上記電荷輸送性化合物(2)を2種以上含有しても、さらに他の電荷輸送性化合物を含有してもよい。

電荷輸送性化合物(2)は、電荷輸送性を有する構造単位を1以上有し、該構造単位の少なくとも1つが、上記式(II)で表される構造部位を含む。

[0106] 上記式(II)において、Arは炭素数2～30のアリーレン基又はヘテロアリーレン基を表す。アリーレン基は、芳香族炭化水素から水素原子を2個取り除いた構造を有する基を意味する。ヘテロアリーレン基は、芳香族複素環から水素原子を2個取り除いた構造を有する基を意味する。芳香族炭化水素及び芳香族複素環は、それぞれ、例えばベンゼンのような単環構造であつ

てもよく、例えばナフタレンのように環が互いに縮合してなる縮合環構造であってもよい。

[0107] 芳香族炭化水素の具体例として、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、テトラセン、フルオレン、及びフェナントレンが挙げられる。芳香族複素環の具体例として、ピリジン、ピラジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントロリン、フラン、ピロール、チオフェン、カルバゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、トリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾオキサジアゾール、ベンゾチアジアゾール、ベンゾトリアゾール、及びベンゾチオフェンが挙げられる。

[0108] 芳香族炭化水素及び芳香族複素環は、単環及び縮合環から選択される2個以上が単結合を介して結合した多環構造であってもよい。このような多環構造を有する芳香族炭化水素の一例として、ビフェニル、ターフェニル、トリフェニルベンゼンが挙げられる。芳香族炭化水素及び芳香族複素環は、それぞれ、非置換であるか、又は1以上の置換基を有してよい。置換基は、例えば、炭素数1～22の直鎖、環状又は分岐のアルキル基であってもよい。炭素数は、1～15であることが好ましく、1～12であることがより好ましく、1～6であることがさらに好ましい。一実施形態において、Arは、フェニレン基又はナフチレン基であることが好ましく、フェニレン基であることがより好ましい。

[0109] 上記式(II)において、Yは、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基から誘導される2価の基(連結基)である。上記連結基は、直鎖、分岐、環状、又はこれらを組み合わせた構造を有してよい。上記連結基は、飽和であっても、不飽和であってもよい。一実施形態において、モノマー入手が容易な観点から、上記連結基は、直鎖構造が好ましい。また飽和の直鎖構造であることがより好ましい。

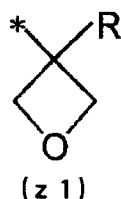
[0110] 上記の観点から、上記式(II)において、Yは、 $-(CH_2)_n-$ であることが好ましく、式中、nは1～10の整数であることが好ましく、1～8の整数であることがより好ましく、1～7の整数であることがさらに好ましい。

。

[0111] 上記式 (II) において、Z は、重合性官能基を表す。「重合性官能基」は、電荷輸送性ポリマーの項において説明したとおりである。

一実施形態において、保存安定性の観点から、重合性官能基 Z は、下式 (z 1) で示される置換又は非置換のオキセタン基であることが好ましい。式中、R は、水素原子、又は炭素数 1～4 の飽和のアルキル基であってよい。R は、メチル基、又はエチル基であることが特に好ましい。

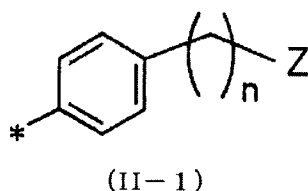
[化10]



[0112] 上記式 (II) で表される構造部位を少なくとも 1 つ有する電荷輸送性化合物 (2) は、その構造内に少なくとも 1 つの重合性官能基 Z を含むことになる。重合性官能基を含む化合物は、重合反応によって硬化可能であり、硬化によって溶剤への溶解度を変化させることが可能である。そのため、上記電荷輸送性化合物 (2) は、優れた硬化性を有し、湿式プロセスに適した材料となる。

[0113] 一実施形態において、上記式 (II) で表される構造部位は、下式 (II-1) で表される構造を有することがより好ましい。

[化11]



[0114] 式中、Z は、上述した重合性置換基であり、置換又は非置換の、オキセタン基、ビニル基、又はエポキシ基であることが好ましい。また、n は 1～10 の整数である。n は、耐熱性及び溶解性の観点から、10 以下であること

が好ましく、8以下であることがより好ましい。

また、原料モノマーが容易に入手できる観点からも、 n は10以下であることが好ましい。一実施形態において、 n は、1～8の整数であることがより好ましく、1～7の整数であることがさらに好ましい。

[0115] 上記電荷輸送性化合物(2)は、上記式(II)で表される構造部位を有し、かつ、電荷を輸送する能力を有していればよい。一実施形態において、輸送する電荷としては、正孔が好ましい。正孔輸送性の化合物であれば、例えば有機EL素子の正孔注入層や正孔輸送層として用いることができる。また、電子輸送性の化合物であれば、電子輸送層や電子注入層として用いることができる。また、正孔と電子の両方を輸送する化合物であれば、発光層の材料などに用いることができる。一実施形態において、上記電荷輸送性化合物(2)は、正孔注入層及び正孔輸送層の少なくとも一方の材料として使用することが好ましく、正孔注入層材料として使用することがより好ましい。

[0116] 一実施形態において、耐熱性の観点から、電荷輸送性化合物(2)は、300℃加熱時の熱重量減少が、加熱前の質量に対して5質量%以下であることが好ましい。上記熱重量減少は、3.5質量%以下であることがより好ましい。さらに、上記熱質量減少が、3.0重量%以下、2.5質量%以下、及び1.5質量%以下であることがこの順に好ましく、1.0質量%以下であることが最も好ましい。電荷輸送性化合物(2)として、上記式(II)の構造部位を含む電荷輸送性ポリマー(以下、「電荷輸送性ポリマー(2)」とも記す。)を使用した場合、材料の熱重量減少を上記範囲内に調整することが容易となる。

[0117] 電荷輸送性化合物が優れた耐熱性を有する場合、例えば有機膜形成時の熱劣化が抑制され、優れた導電性を有する有機層を得ることが容易となる。また、上記熱劣化による有機層の導電性の低下が抑制されることで、素子の駆動電圧の上昇を抑制することが容易となり、さらに寿命特性などの素子特性の改善が可能となる。

[0118] 駆動電圧の上昇は、例えば、以下に示す駆動電圧 V_1 及び駆動電圧 V_2 の差

として求められる上昇値 ($V_2 - V_1$) から評価することができる。

駆動電圧 V_1 : 電荷輸送性材料を用い、 200°C で30分間にわたって加熱して得た第1の有機層の電流密度 300 mA/cm 時の電圧を表す。

駆動電圧 V_2 : 上記第1の有機層で使用した電荷輸送性材料と同じ材料を用い、 200°C で30分間にわたって加熱した後に、さらに 230°C で30分間にわたって加熱して得た第2の有機層の電流密度 300 mA/cm 時の電圧を表す。

ここで、上記第1及び第2の有機層の電圧の測定は、例えば、ITOをパターニングしたガラス基板の上に、上記第1の有機層又は第2の有機層（それぞれ膜厚 100 nm ）、 α -NPD層（膜厚 20 nm ）、及びAl電極（膜厚 100 nm ）を順次形成して得たサンプルを用いて実施することができる。

[0119] 一実施形態において、素子の寿命特性を向上する観点から、上記駆動電圧の上昇値 ($V_2 - V_1$) は、 1 V 以下であることが好ましい。上記駆動電圧の上昇値は 0.9 V 以下であることがより好ましく、 0.8 V 以下であることがさらに好ましく、 0.7 V 以下であることが特に好ましい。

これに対し、上記第1の有機層及び上記第2の有機層を形成するために、上記電荷輸送性化合物(2)を含む電荷輸送性材料を使用した場合、上記駆動電圧の上昇値を上記好ましい範囲内に抑えることができるため、素子の寿命特性を改善することが可能となる。

[0120] 湿式プロセスによる成膜をより簡便に実施するためには、インク調製時に、インク溶媒に対して電荷輸送性材料は優れた溶解性を示すことが好ましい。インク溶媒に対する電荷輸送性材料の溶解性を高めることができれば、インクの調製時間を短縮できるため、タクト低減及び低コスト化が可能となる。

インク溶媒に対する優れた溶解性を得る観点から、上記式(II-1)で表される構造部位において、 n は3以上の整数であることが好ましく、4以上の整数であることがより好ましい。したがって、一実施形態において、 n は

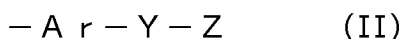
、3～10が好ましく、3～8がより好ましく、4～7がさらに好ましい。
nが上記範囲の場合、優れた耐熱性に加えて、優れた溶解性を得ることが容易となる。

[0121] 上記式 (II-1) で表される構造部位の具体例として、保存安定性の観点から、Zは、置換又は非置換のオキセタン基がより好ましい。この場合、優れた耐熱性と溶解性とを両立させる観点から、3～6であることが好ましい。なかでも、原料モノマーが容易に入手できる観点から、nは3又は4であることがより好ましい。

[0122] また、一実施形態において、優れた溶解性を得る観点から、大気下、室温（温度25℃）において、1%トルエン溶液を得るための上記電荷輸送性化合物（2）の溶解時間は10分以下であることが好ましい。すなわち、例えば、トルエン1.145mLに対して、電荷輸送性化合物（2）10mgを加えた時の、電荷輸送性化合物（2）の溶解時間が10分以下であることが好ましい。溶解時間は、9分以下であることが好ましく、8分以下であることがさらに好ましい。ここで、溶解時間は、目視による観察において、電荷輸送性化合物（2）がトルエンに溶解し、透明な溶液を形成するまでに要した時間を意味する。上記式 (II-1) で表される構造部位において、nが上記範囲内である場合、好ましい溶解時間を実現することが容易である。

[0123] 上述のとおり、電荷輸送性化合物（2）は、1つ又は2つ以上の電荷輸送性を有する構造単位を有し、上記構造単位の少なくとも1つが上記式 (II) で表される構造部位を有する。一実施形態において、電荷輸送性化合物（2）は、3方向以上に分岐した構造を有することが好ましい。

[0124] 一実施形態において、電荷輸送性化合物（2）は電荷輸送性ポリマーであり、この電荷輸送性ポリマー（2）は、その分子内に、先に説明した下式 (I) で表される構造部位を有し、かつ電荷を輸送する能力を有する。



[0125] 末端部に $-Ar-CH_2-O-$ で表される構造部位を含む電荷輸送性ポリマーは、加熱によって分子内の結合が切断しやすく、耐熱性に乏しい傾向があ

る。これに対し、上記電荷輸送性ポリマー（２）は、加熱によって分子内の結合が切断し難いため、優れた耐熱性を有する。したがって、このような電荷輸送性ポリマー（２）を含む有機エレクトロニクス材料を構成することで、該材料における耐熱性の向上が可能となる。

[0126] 耐熱性の向上に伴い、例えば、素子作製時の高温プロセスによる有機層の熱劣化が改善されるため、有機層の性能を維持することが容易になる。特に、上記式（II）で表される構造部位を有する電荷輸送性ポリマー（２）を含む電荷輸送性材料を用いて塗布法に従い有機層を形成する場合、高温でベーク処理を実施しても、有機層の性能低下が抑制され、高いキャリア移動度を維持することが可能となる。すなわち、素子作製時の熱劣化が改善され、導電性の低下を抑制することができる。また、電荷輸送性ポリマーから形成される有機層の耐熱性及び導電性が向上することで、素子の耐熱性、導電性及び寿命特性を改善することも可能となる。

[0127] 上記式（II）で表される構造部位は、電荷輸送性ポリマー（２）の末端部（すなわち、上記構造単位Ｔ）に導入されていても、末端部以外の部分（すなわち、構造単位Ｌ又はＢ）に置換基として導入されていても、末端部と末端以外の部分の両方に導入されていてもよい。硬化性の観点からは、少なくとも末端部に導入されていることが好ましく、硬化性及び電荷輸送性の両立を図る観点からは、末端部のみに導入されていることが好ましい。また、電荷輸送性ポリマー（２）が分岐構造を有する場合、上記式（II）で表される構造部位は、電荷輸送性ポリマー（２）の主鎖に導入されていても、側鎖に導入されていてもよく、主鎖と側鎖の両方に導入されていてもよい。

[0128] 硬化性を高めるために、電荷輸送性ポリマーは末端に重合性官能基を有することが好ましいとの観点から、一実施形態において、電荷輸送性ポリマー（２）は、構造単位Ｔ１として、上記式（II）で表される構造部位を末端に有することが好ましい。構造単位Ｔ１を含む電荷輸送性ポリマー（２）を使用することによって、優れた硬化性及び耐熱性を得ることが容易となる。電荷輸送性ポリマー（２）は、構造単位Ｔ１として、前述の式（II－１）で表

される構造部位を有することがより好ましい。

- [0129] 一実施形態において、電荷輸送性ポリマー（２）の硬化性及び耐熱性の双方を高める観点から、全構造単位Ｔを基準として、上記式（II）で表される構造部位を有する構造単位Ｔ１の割合は、５０モル％以上が好ましく、７５モル％以上がより好ましく、８５モル％以上がさらに好ましい。上記構造単位Ｔ１の割合は、１００モル％とすることもできる。

電荷輸送性ポリマー１分子あたりの重合性官能基の好ましい数については、先に説明したとおりであるが、電荷輸送性ポリマー（２）において重合性官能基の数は、式（II）で表される構造部位に含まれる重合性官能基Ｚと、その他の重合性官能基との合計を意味する。

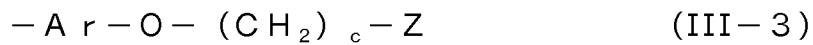
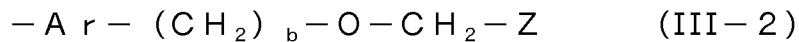
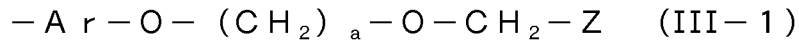
- [0130] 電荷輸送性ポリマー（２）の数平均分子量は、溶剤への溶解性、成膜性等を考慮して適宜、調整できる。数平均分子量は、電荷輸送性に優れるという観点から、５００以上が好ましく、１，０００以上がより好ましく、２，０００以上がさらに好ましい。また、数平均分子量は、溶媒への良好な溶解性を保ち、インク組成物の調製を容易にするという観点から、１，０００，０００以下が好ましく、１００，０００以下がより好ましく、５０，０００以下がさらに好ましい。

- [0131] 電荷輸送性ポリマー（２）の重量平均分子量は、溶剤への溶解性、成膜性等を考慮して適宜、調整できる。重量平均分子量は、電荷輸送性に優れるという観点から、１，０００以上が好ましく、５，０００以上がより好ましく、１０，０００以上がさらに好ましい。また、重量平均分子量は、溶媒への良好な溶解性を保ち、インク組成物の調製を容易にするという観点から、１，０００，０００以下が好ましく、７００，０００以下がより好ましく、４００，０００以下がさらに好ましい。

- [0132] [電荷輸送性化合物（３）]

一実施形態において、電荷輸送性材料（有機エレクトロニクス材料）は、下記式（III－１）、（III－２）、及び（III－３）で表される構造部位の少なくとも１つを有する電荷輸送性化合物（以下、「電荷輸送性化合物（３）」

」とも記す。)を1種以上含有する。



式中、 A_r は炭素数2～30のアリーレン基又はヘテロアリーレン基を表す。 a 、 b 、及び c は、それぞれメチレン鎖($-CH_2-$)の炭素数を表し、 a は1～6の整数であり、 b は2～6の整数であり、 c は2～6の整数である。 Z は、置換又は非置換の重合性官能基を表す。

[0133] 上記電荷輸送性材料において、重合性官能基は、置換又は非置換の、オキセタン基、エポキシ基、ビニル基、アクリロイル基、及びメタクリロイル基からなる群から選択される1種以上を含有することが好ましい。

上記電荷輸送性材料において、前記電荷輸送性化合物(3)は正孔注入性化合物であることが好ましい。

上記電荷輸送性材料において、前記電荷輸送性化合物(3)は、芳香族アミン構造、カルバゾール構造、チオフェン構造、ベンゼン構造、フェノキシジン構造、及びフルオレン構造からなる群から選択される1種以上の構造を含むことが好ましい。

上記電荷輸送性材料において、前記電荷輸送性化合物(3)は電荷輸送性ポリマーであり、前記電荷輸送性ポリマーの末端に前記式(III-1)、(III-2)、及び(III-3)で表される構造部位の少なくとも1つを有することが好ましい。

上記電荷輸送性材料において、前記電荷輸送性化合物(3)は、3方向以上に分岐した構造を有することが好ましい。

上記電荷輸送性材料において、大気下、300℃での加熱時の、前記電荷輸送性化合物(3)の熱重量減少率が5%以下であることが好ましい。

[0134] 電荷輸送性材料は、上記電荷輸送性化合物(3)の2種以上を含有しても、さらに他の電荷輸送性化合物を含有してもよい。

[0135] 電荷輸送性化合物(3)は、すなわち、電荷輸送性を有する構造単位を1

以上有し、上記構造単位の少なくとも1つが、上記式 (III-1)、(III-2)、及び (III-3) (以下、これらをまとめて式 (III) とも記す。) で表される構造部位の少なくとも1つを有する化合物である。上記式 (III) で表される構造部位は、A r 基と重合性官能基 Z との連結部において、エーテル基とアルキレン鎖とからなる特定の構造を有することを特徴とする。

[0136] 末端部に $-A r-CH_2-O-$ で表される構造部位を含む電荷輸送性化合物は、加熱によって分子内の結合が切断しやすく、耐熱性に乏しい傾向がある。これに対し、電荷輸送性化合物 (3) は、加熱によって分子内の結合が切断し難いため、優れた耐熱性を有する。また、この電荷輸送性化合物 (3) は、トルエン等の塗布溶媒に対して優れた溶解性を示す。そのため、上記電荷輸送性化合物 (3) を含む電荷輸送性材料を構成することで、優れた耐熱性と優れた溶解性とを両立することが可能となる。

[0137] 一実施形態において、耐熱性の観点から、電荷輸送性化合物 (3) は、300℃加熱時の熱重量減少が、加熱前の質量に対して6質量%以下であることが好ましい。上記熱重量減少は、5質量%以下であることがより好ましく、3.5質量%以下であることがさらに好ましい。

[0138] 以下、上記式 (III) で表される各構造部位について詳細に説明する。

A r は、炭素数2～30のアリーレン基又はヘテロアリーレン基を表す。アリーレン基は、芳香族炭化水素から水素原子を2個取り除いた構造を有する基を意味する。ヘテロアリーレン基は、芳香族複素環から水素原子を2個取り除いた構造を有する基を意味する。

芳香族炭化水素及び芳香族複素環は、それぞれ、例えばベンゼンのような単環構造であってもよく、例えばナフタレンのように環が互いに縮合してなる縮合環構造であってもよい。

[0139] 芳香族炭化水素の具体例として、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、テトラセン、フルオレン、及びフェナントレン等が挙げられる。芳香族複素環の具体例として、ピリジン、ピラジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントロリン、フラン、ピロール、チオフェン、カルバゾール、

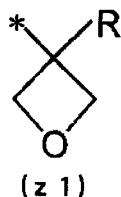
オキサゾール、オキサジアゾール、チアジアゾール、トリアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾオキサジアゾール、ベンゾチアジアゾール、ベンゾトリアゾール、及びベンゾチオフエンが挙げられる。

[0140] 芳香族炭化水素及び芳香族複素環は、単環及び縮合環から選択される 2 個以上が単結合を介して結合した多環構造であってもよい。このような多環構造を有する芳香族炭化水素の一例として、ビフェニル、ターフェニル、トリフェニルベンゼンが挙げられる。芳香族炭化水素及び芳香族複素環は、それぞれ、非置換であるか、又は 1 以上の置換基を有してよい。置換基は、例えば、炭素数 1 ～ 22 の直鎖、環状又は分岐のアルキル基であってよい。炭素数は、1 ～ 15 であることが好ましく、1 ～ 12 であることがより好ましく、1 ～ 6 であることがさらに好ましい。一実施形態において、Ar は、フェニレン基、又はナフチレン基であることが好ましく、フェニレン基であることがより好ましい。

[0141] 上記式 (III) で表される構造部位において、Z は、重合性官能基を表す。「重合性官能基」は、電荷輸送性ポリマーの項において説明したとおりである。

一実施形態において、保存安定性の観点から、重合性官能基 Z は、下記式 (z 1) で示される置換又は非置換のオキセタン基であることが好ましい。式中、R は、水素原子、又は炭素数 1 ～ 4 の飽和のアルキル基であってよい。R は、メチル基、又はエチル基であることが特に好ましい。

[化12]

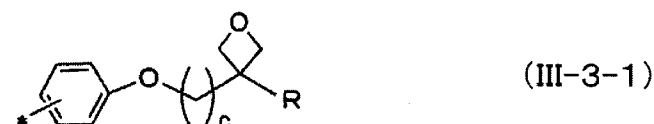
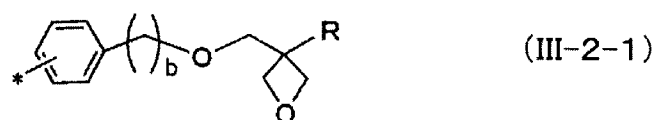
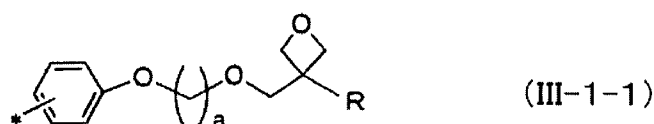


[0142] 上記式 (III) で表される構造部位の少なくとも 1 つを有する電荷輸送性化合物 (3) は、その構造内に少なくとも 1 つの重合性官能基 Z を含むことになる。重合性官能基を含む化合物は、重合反応によって硬化可能であり、硬

化によって溶剤への溶解度を変化させることが可能である。そのため、上記電荷輸送性化合物（３）は、優れた硬化性を有し、湿式プロセスに適した材料となる。

[0143] 上記式（III－１）、（III－２）、及び（III－３）のいずれかで表される構造部位の具体例として以下が挙げられる。

[化13]



[0144] 式中、aは、１～６の整数であることが好ましく、２～６の整数であることが好ましく、４～６の整数であることがより好ましい。bは、２～６の整数であることが好ましく、３～６の整数であることがより好ましく、４～６の整数であることがさらに好ましい。cは、２～６の整数であることが好ましく、３～６の整数であることがより好ましく、４～６の数値であることがさらに好ましい。

[0145] 上記電荷輸送性化合物（３）は、上記式（III）で表される構造部位のいずれか１つを有し、電荷を輸送する能力を有していればよく、特に限定されない。輸送する電荷としては、正孔が好ましい。正孔輸送性の化合物であれば、例えば有機ＥＬ素子の正孔注入層や正孔輸送層として用いることができ、電子輸送性の化合物であれば、電子輸送層や電子注入層として用いることができる。また、正孔と電子との両方を輸送する化合物であれば、発光層の材料などに用いることができる。

[0146] 一実施形態において、電荷輸送性化合物（３）は、電荷を輸送する能力を

有し、かつ上記式 (III-1)、(III-2)、及び (III-3) で表される構造部位の少なくとも1つを有する電荷輸送性ポリマーである（以下、「電荷輸送性ポリマー (3)」とも記す。）。

[0147] 上記式 (III) で表される構造部位の少なくとも1つは、電荷輸送性ポリマー (3) の末端（すなわち、上述の構造単位 T）に導入されていても、末端以外の部分（すなわち、構造単位 L 又は B）に置換基として導入されていても、末端と末端以外の部分の両方に導入されていてもよい。硬化性の観点からは、少なくとも末端に導入されていることが好ましく、硬化性及び電荷輸送性の両立を図る観点からは、末端のみに導入されていることが好ましい。また、電荷輸送性ポリマーが分岐構造を有する場合、上記構造部位は、電荷輸送性ポリマー (3) の主鎖に導入されていても、側鎖に導入されていてもよく、主鎖と側鎖の両方に導入されていてもよい。

[0148] 硬化性を高めるために、電荷輸送性ポリマーは末端に重合性官能基を有することが好ましいとの観点から、一実施形態において、電荷輸送性ポリマー (3) は、構造単位 T 1 として、先に説明した上記式 (III-1)、(III-2)、及び (III-3) で表される構造部位の少なくとも1つを有することが好ましく、上記式 (III-1-1)、(III-2-1)、及び (III-3-1) で表される構造部位の少なくとも1つを有することがより好ましい。

一実施形態において、電荷輸送性ポリマー (3) の耐熱性及び溶解性の双方を高める観点から、全構造単位 T を基準として、上記式 (III) で表される構造部位（構造単位 T 1）の割合は、50モル%以上が好ましく、75モル%以上がより好ましく、85モル%以上がさらに好ましい。上記構造単位 T 1 の割合は、100モル%とすることもできる。

[0149] 電荷輸送性ポリマー (3) の数平均分子量は、溶媒への溶解性、成膜性等を考慮して適宜、調整できる。数平均分子量は、電荷輸送性に優れるという観点から、500以上が好ましく、1,000以上がより好ましく、2,000以上が更に好ましい。また、数平均分子量は、溶媒への良好な溶解性を保ち、インク組成物の調製を容易にするという観点から、1,000,000

0以下が好ましく、100,000以下がより好ましく、50,000以下が更に好ましい。

[0150] 電荷輸送性ポリマー(3)の重量平均分子量は、溶媒への溶解性、成膜性等を考慮して適宜、調整できる。重量平均分子量は、電荷輸送性に優れるという観点から、1,000以上が好ましく、5,000以上がより好ましく、10,000以上が更に好ましい。また、重量平均分子量は、溶媒への良好な溶解性を保ち、インク組成物の調製を容易にするという観点から、1,000,000以下が好ましく、700,000以下がより好ましく、400,000以下が更に好ましい。

[0151] 電荷輸送性ポリマー1分子あたりの重合性官能基の好ましい数については、先に説明したとおりであるが、電荷輸送性ポリマー(3)において重合性官能基の数は、式(III)で表される構造部位に含まれる重合性官能基Zと、その他の重合性官能基との合計を意味する。

[0152] <インク組成物>

一実施形態において、インク組成物は、前記実施形態の電荷輸送性材料と該材料を溶解又は分散し得る溶媒とを含有する。インク組成物を用いることによって、塗布法といった簡便な方法によって有機層を容易に形成できる。

[0153] [溶媒]

溶媒としては、水、有機溶媒、又はこれらの混合溶媒を使用できる。有機溶媒としては、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炭化水素；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテルアセタート等の脂肪族エーテル；1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、アニソール、フェネトール、2-メトキシトルエン、3-メトキシトルエン、4-メトキシトルエン、2,3-ジメチルアニソール、2,4-ジメチルアニソール等の芳香族エーテル；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のアミド系溶媒；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。好ましくは、芳香族炭化水素、脂肪族エステル、芳香族エステル、脂肪族エーテル、芳香族エーテル等である。

[0154] [重合開始剤]

電荷輸送性ポリマーが重合性官能基を有する場合、インク組成物は、好ましくは、重合開始剤を含有する。重合開始剤として、公知のラジカル重合開始剤、カチオン重合開始剤、アニオン重合開始剤等を使用できる。インク組成物を簡便に調製できる観点から、ドーパントとしての機能と重合開始剤としての機能とを兼ねる物質を用いることが好ましい。そのような物質として、例えば、前記イオン化合物が挙げられる。

[0155] すなわち、例えば、ドーパントとしての機能も備えたカチオン重合開始剤として、先に説明したオニウム塩を好適に使用することができる。例えば、パーフルオロアニオンと、ヨードニウムイオン又はアンモニウムイオン等のカチオンとの塩が挙げられる。

具体的には国際公開WO 2013/081052に記載のイオン化合物を用いることができる。それらの中でも、アンモニウムボレート化合物を用いることが好ましい。

[0156] [添加剤]

インク組成物は、更に、任意成分として添加剤を含有してもよい。添加剤としては、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、界面活性剤等が挙げられる。

[0157] [含有量]

インク組成物における溶媒の含有量は、種々の塗布方法へ適用することを

考慮して定めることができる。例えば、溶媒の含有量は、溶媒に対し電荷輸送性ポリマーの割合が、0.1質量%以上となる量が好ましく、0.2質量%以上となる量がより好ましく、0.5質量%以上となる量が更に好ましい。また、溶媒の含有量は、溶媒に対し電荷輸送性ポリマーの割合が、20質量%以下となる量が好ましく、15質量%以下となる量がより好ましく、10質量%以下となる量が更に好ましい。

[0158] <有機層>

一実施形態において、有機層は、前記実施形態の電荷輸送性材料又はインク組成物を用いて形成された層であって、上記実施形態の電荷輸送性材料を含むものである。インク組成物を用いることによって、塗布法により有機層を良好に形成できる。塗布方法としては、例えば、スピンコーティング法；キャスト法；浸漬法；凸版印刷、凹版印刷、オフセット印刷、平版印刷、凸版反転オフセット印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷等の有版印刷法；インクジェット法等の無版印刷法などの公知の方法が挙げられる。塗布法によって有機層を形成する場合、塗布後に得られた有機層（塗布層）を、ホットプレート又はオープンを用いて乾燥させ、溶媒を除去してもよい。

[0159] 電荷輸送性ポリマーが重合性官能基を有する場合、光照射、加熱処理等により電荷輸送性ポリマーの重合反応を進行させ、有機層の溶解度を変化させることができる。溶解度を変化させた有機層を積層することで、有機エレクトロニクス素子の多層化を容易に図ることが可能となる。有機層の形成方法については、例えば、国際公開第WO2010/140553号の記載を参照できる。上記実施形態の電荷輸送性ポリマーは、加熱処理を200℃超の温度で実施することができ（高温ベーク処理ともいう）、熱処理後の有機層の熱劣化を抑制することが可能となる。

[0160] 乾燥後又は硬化後の有機層の厚さは、電荷輸送の効率を向上させる観点から、好ましくは0.1nm以上であり、より好ましくは1nm以上であり、更に好ましくは3nm以上である。また、有機層の厚さは、電気抵抗を小さくする観点から、好ましくは300nm以下であり、より好ましくは200

n m以下であり、更に好ましくは100nm以下である。

[0161] 上記実施形態の電荷輸送性材料の耐熱性の向上に伴い、素子作製時の高温プロセスによる有機層の熱劣化が抑制されるため、有機層の性能を維持することが容易になる。また、電荷輸送性化合物の溶解性の向上に伴い、該電荷輸送性材料は、湿式プロセスに好適な材料となる。特に、上記電荷輸送性ポリマー（１）～（３）のいずれかを含む有機エレクトロニクス材料を用いて塗布法に従い有機層を形成した場合、塗布溶液（インク組成物）を効率良く調製することができ、さらに成膜後に高温でベーク処理を実施しても、有機層の性能低下が抑制され、高いキャリア移動度を維持することが可能となる。このことにより、素子作製時の熱劣化が改善され、導電性の低下を抑制することができる。また、電荷輸送性ポリマーの耐熱性が向上することで、素子の駆動電圧、及び寿命特性を改善することも可能となる。

[0162] <有機エレクトロニクス素子>

一実施形態において、有機エレクトロニクス素子は、少なくとも一つの前記実施形態の有機層を有する。有機エレクトロニクス素子として、例えば、有機EL素子、有機光電変換素子、有機トランジスタ等が挙げられる。有機エレクトロニクス素子は、好ましくは、少なくとも一对の電極の間に有機層が配置された構造を有する。

[0163] [有機EL素子]

一実施形態において、有機EL素子は、少なくとも一つの前記実施形態の有機層を有する。有機EL素子は、通常、発光層、陽極、陰極、及び基板を備えており、必要に応じて、正孔注入層、電子注入層、正孔輸送層、電子輸送層等の他の機能層を備えている。各層は、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。有機EL素子は、好ましくは、有機層を発光層又は他の機能層として有し、より好ましくは機能層として有し、更に好ましくは正孔注入層及び正孔輸送層の少なくとも一方として有し、最も好ましくは、正孔注入層として有する。

[0164] 図1は、有機EL素子の一実施形態を示す断面模式図である。図1の有機

EL素子は、多層構造の素子であり、基板8、陽極2、前記実施形態の有機層からなる正孔注入層3及び正孔輸送層6、発光層1、電子輸送層7、電子注入層5、並びに陰極4をこの順に有している。以下、各層について説明する。

[0165] [発光層]

発光層に用いる材料として、低分子化合物、ポリマー、デンドリマー等の発光材料を使用できる。ポリマーは、溶媒への溶解性が高く、塗布法に適しているため好ましい。発光材料としては、蛍光材料、燐光材料、熱活性化遅延蛍光材料(TADF)等が挙げられる。

[0166] 蛍光材料として、ペリレン、クマリン、ルブレン、キナクドリン、スチルベン、色素レーザー用色素、アルミニウム錯体、これらの誘導体等の低分子化合物；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、ポリビニルカルバゾール、フルオレンーベンゾチアジアゾール共重合体、フルオレントリフェニルアミン共重合体、これらの誘導体等のポリマー；これらの混合物等が挙げられる。

[0167] 燐光材料として、Ir、Pt等の金属を含む金属錯体などを使用できる。Ir錯体としては、例えば、青色発光を行うIr(pic)(イリジウム(III)ビス[(4,6-ジフルオロフェニル)ーピリジネート-N, C²]ピコリネート)、緑色発光を行うIr(ppy)₃(ファクトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム)、赤色発光を行う(bt p)₂Ir(aca c)(ビス[2-(2'-ベンゾ[4,5-α]チエニル)ピリジナート-N, C³]イリジウム(アセチルーアセトネート))、Ir(piq)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。Pt錯体としては、例えば、赤色発光を行うPtOEP(2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-21H、23H-フォルフィンプラチナ)等が挙げられる。

[0168] 発光層が燐光材料を含む場合、燐光材料の他に、更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、ポリマー、又はデンド

リマーを使用できる。低分子化合物としては、例えば、CBP（4，4′-ビス（9H-カルバゾール-9-イル）ビフェニル）、mCP（1，3-ビス（9-カルバゾリル）ベンゼン）、CDBP（4，4′-ビス（カルバゾール-9-イル）-2，2′-ジメチルビフェニル）、これらの誘導体等が、ポリマーとしては、前記実施形態の電荷輸送性材料、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、これらの誘導体等が挙げられる。

[0169] 熱活性化遅延蛍光材料としては、例えば、Adv. Mater., 21, 4802-4906 (2009); Appl. Phys. Lett., 98, 083302 (2011); Chem. Comm., 48, 9580 (2012); Appl. Phys. Lett., 101, 093306 (2012); J. Am. Chem. Soc., 134, 14706 (2012); Chem. Comm., 48, 11392 (2012); Nature, 492, 234 (2012); Adv. Mater., 25, 3319 (2013); J. Phys. Chem. A, 117, 5607 (2013); Phys. Chem. Chem. Phys., 15, 15850 (2013); Chem. Comm., 49, 10385 (2013); Chem. Lett., 43, 319 (2014)等に記載の化合物が挙げられる。

[0170] [正孔注入層、正孔輸送層]

上記の電荷輸送性材料を用いて形成された有機層を、正孔注入層及び正孔輸送層の少なくとも一方として使用することが好ましく、少なくとも正孔注入層として使用することが一層好ましい。上述のとおり、電荷輸送性材料を含むインク組成物を用いることにより、これらの層を容易に形成することができる。例えば、図1において、正孔注入層3及び正孔輸送層6が、上記の電荷輸送性材料を用いて形成された有機層であることが好ましいが、別の一実施形態において、有機ELはこのような構造に限らず、他の有機層が上記の電荷輸送性材料を用いて形成された有機層であってもよい。

[0171] 有機EL素子が、上記の電荷輸送性材料を用いて形成された有機層を正孔輸送層として有し、さらに正孔注入層を有する場合、正孔注入層には公知の材料（トリフェニルアミン等）を使用できる。また、有機EL素子が、上記の電荷輸送性材料を用いて形成された有機層を正孔注入層として有し、更に正孔輸送層を有する場合、正孔輸送層には公知の材料を使用できる。本実施形態の電荷輸送性材料を、正孔注入層及び正孔輸送層の双方に用いることも

好ましい。

[0172] 正孔注入層及び正孔輸送層に用いることができる公知の材料としては、芳香族アミン系化合物（N，N'－ジ（ナフタレン－1－イル）－N，N'－ジフェニルーベンジジン（ α -NPD）等の芳香族ジアミン）、フタロシアン系化合物、チオフェン系化合物（チオフェン系導電性ポリマー（ポリ（3，4－エチレンジオキシチオフェン）：ポリ（4－スチレンスルホン酸塩）（PEDOT：PSS）等）などが挙げられる。

[0173] [電子輸送層、電子注入層]

電子輸送層及び電子注入層に用いる材料としては、例えば、フェナントロリン誘導体、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、ペリレンなどの縮合環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フル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、チアジアゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体（例えば、2，2'，2''－（1，3，5－ベンゼントリイル）トリス（1－フェニルー1H－ベンゾイミダゾール）（TPBi））、キノキサリン誘導体、アルミニウム錯体（例えば、ビス（2－メチルー8－キノリノレート）－4－（フェニルフェノラト）アルミニウム（BAIq））等が挙げられる。また、前記実施形態の電荷輸送性材料も使用できる。

[0174] [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が用いられる。

[0175] [陽極]

陽極材料としては、例えば、金属（例えば、Au）又は導電性を有する他の材料が用いられる。他の材料として、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））が挙げられる。

[0176] [基板]

基板として、ガラス、プラスチック等を使用できる。基板は、透明であることが好ましく、また、フレキシブル性を有することが好ましい。石英ガラス、光透過性樹脂フィルム等が好ましく用いられる。

一実施形態において、有機EL素子は、フレキシブル基板を有することが好ましく、このフレキシブル基板は樹脂フィルムを含むことが好ましい。

[0177] 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、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルスルホン、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、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート等からなるフィルムが挙げられる。

[0178] 樹脂フィルムを用いる場合、水蒸気、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、窒化珪素等の無機物をコーティングして用いてもよい。

[0179] [封止]

有機EL素子は、外気の影響を低減させて長寿命化させるため、封止されていてもよい。封止に用いる材料としては、ガラス、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のプラスチックフィルム、又は酸化珪素、窒化ケイ素等の無機物を用いることができるが、これらに限定されることはない。

封止の方法も、特に限定されず、公知の方法で行うことができる。

[0180] [発光色]

有機EL素子の発光色は特に限定されない。白色の有機EL素子は、家庭用照明、車内照明、時計又は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。

[0181] 白色の有機EL素子を形成する方法としては、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方法を用いることができる。複数の発光色の組み合わせとしては、特に限定されないが、青色、緑色及び赤色の3つの発光極大波長を含有する組み合わせ、青色と黄色、黄緑色と橙色等

の2つの発光極大波長を含有する組み合わせが挙げられる。発光色の制御は、発光材料の種類と量の調整により行うことができる。

[0182] <表示素子、照明装置、表示装置>

一実施形態において表示素子は、前記実施形態の有機EL素子を備えている。例えば、赤、緑及び青（RGB）の各画素に対応する素子として、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。画像の形成方法には、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。

[0183] 一実施形態において照明装置は、前記実施形態の有機EL素子を備えている。さらに、一実施形態において表示装置は、照明装置と、表示手段として液晶素子とを備えている。例えば、表示装置は、バックライトとして上記実施形態の照明装置を用い、表示手段として公知の液晶素子を用いた表示装置、すなわち液晶表示装置とできる。

実施例

[0184] 以下、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。特に断らない限り、「%」は「質量%」を意味する。

[0185] [実施例A：実施例1～11]

<1-1>電荷輸送性ポリマーの調製

(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（ $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、73.2mg、 $80\mu\text{mol}$ ）を秤取り、アニソール（15ml）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（129.6mg、 $640\mu\text{mol}$ ）を秤取り、アニソール（5ml）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、触媒の溶液を得た。なお、触媒の調製において、すべての溶媒は、30分以上窒素バブルにより脱

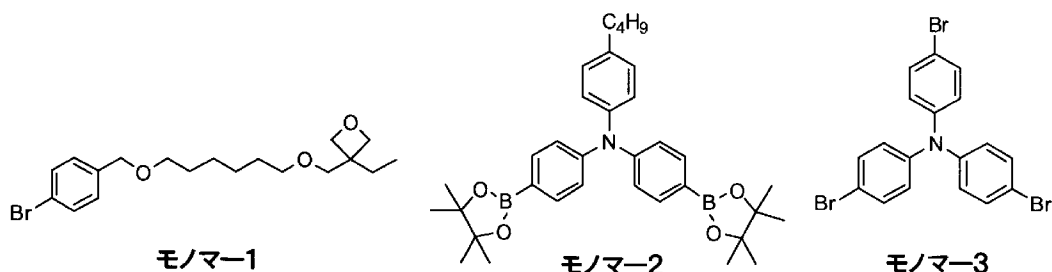
気した後に使用した。

[0186] (電荷輸送性ポリマー 1)

以下のようにして、電荷輸送性ポリマー 1 を調製した。

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)、及びアニソール (20 ml) を加え、さらに、別途調製した上記 Pd 触媒の溶液 (7.5 ml) を加え、攪拌した。30 分攪拌した後、上記フラスコ内に、10% テトラエチルアンモニウム水酸化物水溶液 (20 ml) を追加した。この混合物を 2 時間にわたって、加熱・還流した。なお、ここまでの全ての操作は、窒素気流下で行った。また、すべての溶媒は、30 分以上窒素バブルにより脱気した後に使用した。

[0187] [化14]



[0188] 反応終了後、有機層を水洗した。次いで、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。洗浄後の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た後、トルエンに溶解し、Triphenylphosphine, polymer-bound on styrene-divinylbenzene copolymer (Strem Chemicals 社、ポリマー 100 mg に対して 200 mg、以下「金属吸着剤」という。) を加えて、一晚攪拌した。

攪拌終了後、金属吸着剤と不溶物をろ過によって取り除き、濾液をロータリーエバポレーターで濃縮した。濃縮液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、電荷輸

送性ポリマー 1 を得た。

得られた電荷輸送性ポリマー 1 の数平均分子量は 7, 800 であり、質量平均分子量は 31, 000 であった。

[0189] 数平均分子量及び質量平均分子量は、溶離液にテトラヒドロフラン (THF) を用いた GPC (ポリスチレン換算) により測定した。測定条件は以下のとおりである (後述する実施例 A 以外の実施例においても同じである。)

。

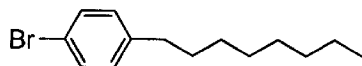
送液ポンプ : L-6050 (株) 日立ハイテクノロジーズ
UV-Vis 検出器 : L-3000 (株) 日立ハイテクノロジーズ
カラム : Gel pack (登録商標) GL-A160S /
GL-A150S 日立化成 (株)
溶離液 : THF (HPLC 用、安定剤を含まない) 和光純
薬工業 (株)
流速 : 1 ml / min
カラム温度 : 室温
分子量標準物質 : 標準ポリスチレン

[0190] (電荷輸送性ポリマー 2)

以下のようにして、電荷輸送性ポリマー 2 を調製した。

三口丸底フラスコに、上記モノマー 2 (5.0 mmol) 及びモノマー 3 (2.0 mmol) と、下記モノマー 4 (4.0 mmol) と、アニソール (20 ml) とを加え、さらに別途調製した Pd 触媒の溶液 (7.5 ml) を加え、攪拌した。以降は、電荷輸送性ポリマー 1 に記載の方法と同様にし、電荷輸送性ポリマー 2 を調製した。得られた電荷輸送性ポリマー 2 の数平均分子量は 22, 900 であり、質量平均分子量は 169, 000 であった。

[化15]



モノマー4

[0191] (電荷輸送性ポリマー3)

モノマー1 (4.0 mmol) をモノマー1 (1.0 mmol) と下記モノマー5 (3.0 mmol) に変更したこと以外は電荷輸送性ポリマー1と同様の方法で、電荷輸送性ポリマー3を調製した。

得られた電荷輸送性ポリマー3の数平均分子量は13,384であり、質量平均分子量は63,790であった。

[0192] (電荷輸送性ポリマー4)

モノマー1 (4.0 mmol) をモノマー1 (1.0 mmol) と下記モノマー6 (3.0 mmol) に変更したこと以外は電荷輸送性ポリマー1と同様の方法で、電荷輸送性ポリマー4を調製した。得られた電荷輸送性ポリマー4の数平均分子量は12,757であり、質量平均分子量は68,501であった。

[0193] (電荷輸送性ポリマー5)

モノマー1 (4.0 mmol) をモノマー1 (1.0 mmol) と下記モノマー7 (3.0 mmol) に変更したこと以外は電荷輸送性ポリマー1と同様の方法で、電荷輸送性ポリマー5を調製した。得られた電荷輸送性ポリマー5の数平均分子量は10,959であり、質量平均分子量は69,631であった。

[0194] (電荷輸送性ポリマー6)

モノマー1 (4.0 mmol) をモノマー1 (1.0 mmol) と下記モノマー8 (3.0 mmol) に変更したこと以外は電荷輸送性ポリマー1と同様の方法で、電荷輸送性ポリマー6を調製した。得られた電荷輸送性ポリマー6の数平均分子量は14,587であり、質量平均分子量は68,111であった。

[0195] (電荷輸送性ポリマー 7)

モノマー 1 (4.0 mmol) をモノマー 1 (1.0 mmol) と下記モノマー 9 (3.0 mmol) に変更したこと以外は電荷輸送性ポリマー 1 と同様の方法で、電荷輸送性ポリマー 7 を調製した。得られた電荷輸送性ポリマー 7 の数平均分子量は 7,522 であり、質量平均分子量は 43,238 であった。

[0196] (電荷輸送性ポリマー 8)

モノマー 3 (2.0 mmol) を下記モノマー 10 (2.0 mmol) に変更したこと以外は電荷輸送性ポリマー 3 と同様の方法で、電荷輸送性ポリマー 8 を調製した。得られた電荷輸送性ポリマー 8 の数平均分子量は 18,522 であり、質量平均分子量は 76,471 であった。

[0197] (電荷輸送性ポリマー 9)

モノマー 3 (2.0 mmol) を下記モノマー 10 (2.0 mmol) に変更したこと以外は電荷輸送性ポリマー 4 と同様の方法で、電荷輸送性ポリマー 9 を調製した。得られた電荷輸送性ポリマー 9 の数平均分子量は 13,887 であり、質量平均分子量は 64,613 であった。

[0198] (電荷輸送性ポリマー 10)

モノマー 3 (2.0 mmol) を下記モノマー 10 (2.0 mmol) に変更したこと以外は電荷輸送性ポリマー 5 と同様の方法で、電荷輸送性ポリマー 10 を調製した。得られた電荷輸送性ポリマー 9 の数平均分子量は 8,709 であり、質量平均分子量は 37,657 であった。

[0199] (電荷輸送性ポリマー 11)

モノマー 3 (2.0 mmol) を下記モノマー 11 (2.0 mmol) に変更したこと以外は電荷輸送性ポリマー 3 と同様の方法で、電荷輸送性ポリマー 11 を調製した。得られた電荷輸送性ポリマー 11 の数平均分子量は 12,135 であり、質量平均分子量は 62,780 であった。

[0200] (電荷輸送性ポリマー 12)

モノマー 3 (2.0 mmol) を下記モノマー 11 (2.0 mmol) に

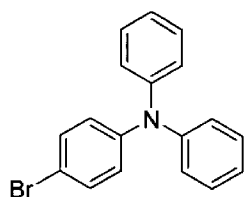
変更したこと以外は電荷輸送性ポリマー４と同様の方法で、電荷輸送性ポリマー１２を調製した。得られた電荷輸送性ポリマー１２の数平均分子量は１１，３５８であり、質量平均分子量は５９，９７６であった。

[0201] (電荷輸送性ポリマー１３)

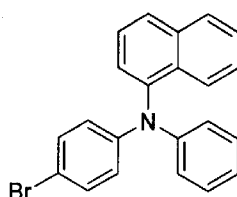
モノマー３（２．０ｍｍｏｌ）を下記モノマー１１（２．０ｍｍｏｌ）に変更したこと以外は電荷輸送性ポリマー５と同様の方法で、電荷輸送性ポリマー１３を調製した。得られた電荷輸送性ポリマー１３の数平均分子量は１０，７４３であり、質量平均分子量は８２，４１２であった。

[0202] 以下に、モノマー５～１１をまとめて示す。

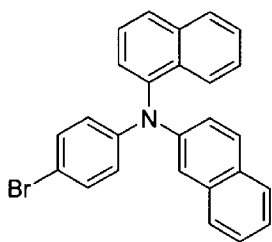
[化16]



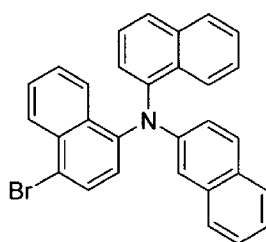
モノマー５



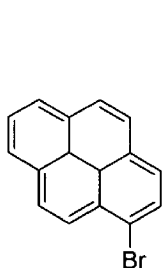
モノマー６



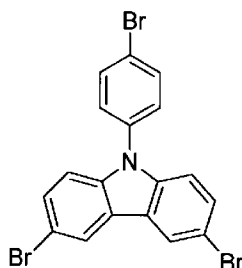
モノマー７



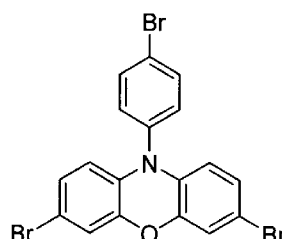
モノマー８



モノマー９



モノマー１０



モノマー１１

[0203] 以下に、各ポリマーの調製に使用したモノマーをまとめて記載する。

[表1]

[表1]

電荷輸送性 ポリマー	使用したモノマー		
	構造単位L	構造単位B	構造単位T
1	モノマー2	モノマー3	モノマー1
2	モノマー2	モノマー3	モノマー4
3	モノマー2	モノマー3	モノマー1、モノマー5
4	モノマー2	モノマー3	モノマー1、モノマー6
5	モノマー2	モノマー3	モノマー1、モノマー7
6	モノマー2	モノマー3	モノマー1、モノマー8
7	モノマー2	モノマー3	モノマー1、モノマー9
8	モノマー2	モノマー10	モノマー1、モノマー5
9	モノマー2	モノマー10	モノマー1、モノマー6
10	モノマー2	モノマー10	モノマー1、モノマー7
11	モノマー2	モノマー11	モノマー1、モノマー5
12	モノマー2	モノマー11	モノマー1、モノマー6
13	モノマー2	モノマー11	モノマー1、モノマー7

なお、実施例Aの上記調製例のモノマー1は、後述する実施例BではモノマーT1a、モノマー2はモノマーL1、モノマー3はモノマーB1と同じであるなど、実施例A、後述する実施例B、実施例C及び実施例Dの実施例間で、同じ化合物を別符号で呼称する場合がある。

[0204] <1-2>電荷輸送性ポリマーの評価

各電荷輸送性ポリマー1及び3～13の300℃加熱時の熱重量減少を表2に示す。熱重量減少は、ポリマー10mgを空气中、5℃/分の昇温条件で300℃まで加熱した際の熱重量減少比率を、TG-DTA測定装置（株式会社島津製作所製DTG-60/60H）を用いて測定することにより求めた（後述する実施例A以外の実施例においても同じ）。測定値が小さいほど、耐熱性に優れていることを意味する。なお、表2には記載していないが、電荷輸送性ポリマー2の熱重量減少比率は3.0質量%であった。

[0205] <2-1>有機HOD素子の作製

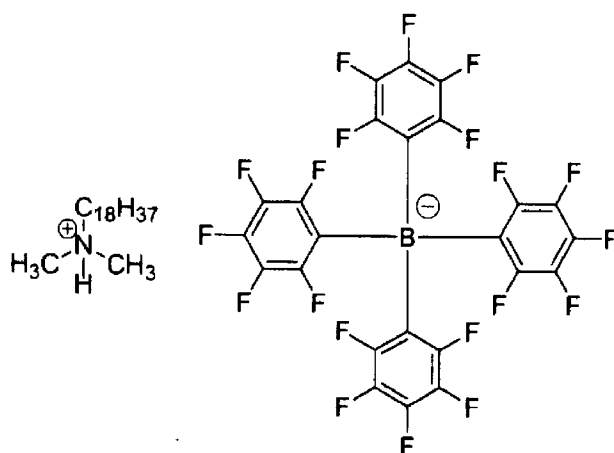
（実施例1）

窒素雰囲気下で、ITOを1.6mm幅にパターニングしたガラス基板上に、上記電荷輸送性ポリマーの合成で得た電荷輸送性ポリマー3（10.0mg）、下記イオン性化合物1（0.5mg）、及びトルエン（2.3ml）からなるインク組成物を、3000min⁻¹でスピンコートした後、ホッ

トプレート上で200℃、30分間大気中で加熱して硬化させ、正孔注入層（100nm）を形成した基板と200℃、30分間大気中で加熱し、その後、窒素中で230度30分間加熱して硬化させ、正孔注入層（100nm）を形成した基板を作製した。

[化17]

（イオン性化合物1）



[0206] 上記で得た基板を、真空蒸着機中に移し、上記正孔注入層上に α -NPD（20nm）、Al（100nm）の順に蒸着法で成膜し、封止処理を行って有機HOD（ホールオンリーデバイス）素子を作製した。

[0207] （実施例2～11、比較例1）

実施例1において、有機EL素子における正孔注入層を形成するために使用したインク組成物中の電荷輸送性ポリマー3を、以下の表2に示す各電荷輸送性ポリマーに変えたインク組成物をそれぞれ調製した。このインク組成物を使用して正孔注入層を形成したことを除き、全て実施例1と同様にして、実施例2～11及び比較例1の有機HOD素子を作製した。

[0208] <2-2>有機HOD素子の評価

実施例1～11及び比較例1で得た有機HOD素子に電圧を印加したところ、いずれも電流が流れることが分かり、正孔注入性の機能を持つことが確認された。それぞれの素子について、電流密度300mA/cm時の駆動電圧を測定した。測定結果を表2に示す。表2を含む以下の表において、駆動

電圧（V1）は200℃で30分間にわたって加熱した後の駆動電圧であり、駆動電圧（V2）は200℃で30分間にわたって加熱した後に、さらに230℃で30分間にわたって加熱したときの駆動電圧である。駆動電圧の上昇値は、駆動電圧2（V）－駆動電圧1（V）の値である。駆動電圧の測定は、装置「Keithley製のソースメーター2400」を使用し、測定温度25℃の条件下で実施した（以下の実施例B～Dにおいても同じ。）

。

[0209] <3-1>有機EL素子の作製

（実施例1）

窒素雰囲気下で、ITOを1.6mm幅にパターニングしたガラス基板上に、上記電荷輸送性ポリマーの合成で得た電荷輸送性ポリマー3（10.0mg）、上記のイオン性化合物1（0.5mg）、及びトルエン（2.3mL）からなるインク組成物を、3000min⁻¹でスピンコートした後、ホットプレート上で200℃、30分間、230℃、30分間加熱して硬化させ、正孔注入層（30nm）を形成した。

[0210] 次に、上記操作で得た正孔注入層の上に、上記で得た電荷輸送性ポリマー2（20mg）及びトルエン（2.3mL）からなるインク組成物を、3000min⁻¹でスピンコートした後、ホットプレート上で180℃、10分間加熱して乾燥させ、正孔輸送層（40nm）を形成した。正孔注入層を溶解させることなく、正孔輸送層を形成することができた。

[0211] 上記で得た基板を、真空蒸着機中に移し、上記正孔輸送層上にCBP：Ir(ppy)₃（94：6、30nm）、BALq（10nm）、Alq₃（30nm）、LiF（0.8nm）、Al（100nm）の順に蒸着法で成膜し、封止処理を行って有機EL素子を作製した。

[0212] （実施例2～11、比較例1）

実施例1において、有機EL素子における正孔注入層を形成するために使用したインク組成物中の電荷輸送性ポリマー3を、以下の表2に示す各電荷輸送性ポリマーに変えたインク組成物をそれぞれ調製した。このインク組成

物を使用して正孔注入層を形成したことを除き、全て実施例 1 と同様にして、実施例 2 ～ 11 及び比較例 1 の有機 EL 素子を作製した。

[0213] <3-2>有機 EL 素子の評価

上記で得た各有機 EL 素子に電圧を印加したところ、いずれも緑色発光が確認された。それぞれの素子について、発光輝度 5000 cd/m^2 時の駆動電圧及び発光効率、初期輝度 5000 cd/m^2 における発光寿命（輝度半減時間）を測定した。測定結果を表 2 に示す。

[0214]

[表2]

項目	電荷輸送性 ポリマー	ポリマーの評価 300℃加熱時 の熱重量減少 (質量%)	有機HOD素子の評価			有機EL素子の評価		
			駆動電圧 (V1)	駆動電圧 (V2)	駆動電圧の上昇値 (V2) - (V1)	駆動電圧 (V)	発光効率 (cd/A)	発光寿命 (h)
実施例1	3	4.1	2.8	3.1	0.3	7.5	17.3	178
実施例2	4	3.1	3.2	3.5	0.3	7.7	18.8	225
実施例3	5	2.5	2.6	3.1	0.5	8.2	18.5	212
実施例4	6	2.0	3.0	3.6	0.6	8.3	18.6	209
実施例5	7	2.5	3.2	3.9	0.7	7.5	17.8	190
実施例6	8	3.0	3.4	4.0	0.6	7.9	19.5	178
実施例7	9	3.0	4.0	4.6	0.6	7.9	19.5	176
実施例8	10	3.0	5.0	5.8	0.8	8.0	17.8	169
実施例9	11	3.1	4.0	4.8	0.8	8.4	18.1	193
実施例10	12	3.0	4.0	4.8	0.8	8.2	18.8	200
実施例11	13	2.9	4.5	5.3	0.8	8.4	18.0	190
比較例1	1	5.9	3.5	7.0	3.5	8.2	16.8	168

[0215] 表2に示したとおり、実施例1～11の有機HOD素子は、比較例1よりも、230℃／30分間の追加加熱後による駆動電圧の上昇が少なく、低い駆動電圧を維持できる結果を示した。すなわち、正孔注入層の構成材料の観点からすれば、電荷輸送性材料として、熱重量減少が低い、耐熱性を向上さ

せた電荷輸送性ポリマーを使用することによって、高温プロセスでの正孔注入性の維持といった効果が得られることが分かる。

また、表2に示したとおり、実施例1～11の有機EL素子は、比較例1よりも、発光効率に優れ、長い発光寿命を示した。すなわち、正孔注入層の構成材料の観点からすれば、電荷輸送性材料として、熱重量減少の少ない電荷輸送性ポリマーを使用することによって、高温加熱が可能であるとともに、発光効率及び発光寿命の向上といった効果が得られることが分かる。

[0216] [実施例B：実施例1B～10B]

<1-1>電荷輸送性ポリマーの調製

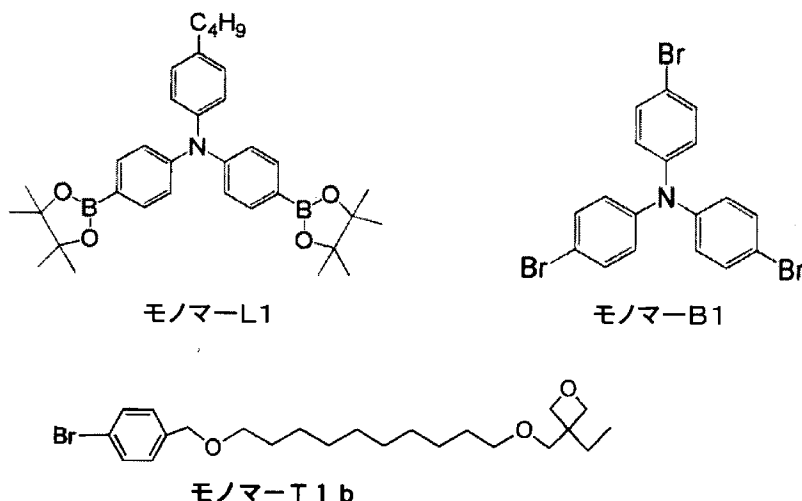
(Pd触媒の調製)

上記実施例Aと同様にして、Pd触媒を調製した。

[0217] (電荷輸送性ポリマー2B)

三口丸底フラスコに、下記モノマーL1 (5.0 mmol)、下記モノマーB1 (2.0 mmol)、下記モノマーT1b (4.0 mmol)、及びアニソール (20 mL) を加え、さらに、先に調製したPd触媒溶液 (7.5 mL) を加えた。30分撹拌した後、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。

[化18]



[0218] 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により回収し、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により回収し、トルエンに溶解し、金属吸着剤（Strem Chemicals社製「Triphenylphosphine, polymer-bound on styrene-divinylbenzene copolymer」、沈殿物１００ｍｇに対して２００ｍｇ）を加えて、一晩撹拌した。

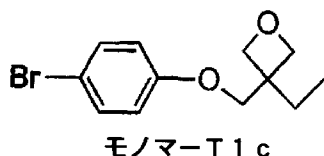
[0219] 撹拌終了後、金属吸着剤と不溶物をろ過して取り除き、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮した。濃縮液をトルエンに溶解した後、メタノール-アセトン（８：３）から再沈殿した。生じた沈殿を吸引ろ過により回収し、メタノール-アセトン（８：３）で洗浄した。得られた沈殿を真空乾燥し、電荷輸送性ポリマー２Ｂを得た。

[0220] 得られた電荷輸送性ポリマー２Ｂの数平均分子量は２４，７００であり、重量平均分子量は４９，１００であった。電荷輸送性ポリマー２Ｂは、構造単位Ｌ（モノマーＬ１に由来）、構造単位Ｂ（モノマーＢ１に由来）、及び、構造単位Ｔ１（モノマーＴ１ｂに由来）を有し、それぞれの構造単位の割合は、順に、４５．５％、１８．２％、及び３６．３％であった。

[0221] （電荷輸送性ポリマー３Ｂ）

三口丸底フラスコに、上記モノマーＬ１（５．０ｍｍｏｌ）、上記モノマーＢ１（２．０ｍｍｏｌ）、下記モノマーＴ１ｃ（４．０ｍｍｏｌ）、及びアニソール（２０ｍＬ）を加え、さらに、先に調製したＰｄ触媒溶液（７．５ｍＬ）を加えた。以降、電荷輸送性ポリマー２Ｂの調製と同様にして、電荷輸送性ポリマー３Ｂを調製した。

[化19]



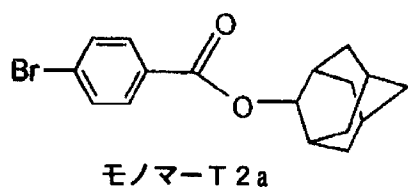
[0222] 得られた電荷輸送性ポリマー３Ｂの数平均分子量は１５，１００であり、

重量平均分子量は58,200であった。電荷輸送性ポリマー3Bは、構造単位L（モノマーL1に由来）、構造単位B（モノマーB1に由来）、及び、構造単位T1（モノマーT1cに由来）を有し、それぞれの構造単位の割合は、順に、45.5%、18.2%、及び36.3%であった。

[0223]（電荷輸送性ポリマー4B）

三口丸底フラスコに、上記モノマーL1（5.0mmol）、上記モノマーB1（2.0mmol）、上記モノマーT1c（1.0mmol）、下記モノマーT2a（3.0mmol）及びアニソール（20mL）を加え、さらに、先に調製したPd触媒溶液（7.5mL）を加えた。以降、電荷輸送性ポリマー2Bの調製と同様にして、電荷輸送性ポリマー4Bを調製した。

[化20]



[0224] 得られた電荷輸送性ポリマー4Bの数平均分子量は15,700であり、重量平均分子量は56,400であった。電荷輸送性ポリマー4Bは、構造単位L（モノマーL1に由来）、構造単位B（モノマーB1に由来）、構造単位T1（モノマーT1cに由来）、及び構造単位T2（モノマーT2aに由来）を有し、それぞれの構造単位の割合は、45.5%、18.2%、9.1%、及び27.2%であった。

[0225]（電荷輸送性ポリマー5B）

三口丸底フラスコに、上記モノマーL1（5.0mmol）、上記モノマーB1（2.0mmol）、上記モノマーT1c（1.2mmol）、上記モノマーT2a（2.8mmol）及びアニソール（20mL）を加え、さらに、先に調製したPd触媒溶液（7.5mL）を加えた。以降、電荷輸送性ポリマー2Bの調製と同様にして、電荷輸送性ポリマー5Bを調製した。

[0226] 得られた電荷輸送性ポリマー5Bの数平均分子量は12,800であり、

重量平均分子量は41,800であった。電荷輸送性ポリマー5Bは、構造単位L（モノマーL1に由来）、構造単位B（モノマーB1に由来）、構造単位T1（モノマーT1cに由来）、及び構造単位T2（モノマーT2aに由来）を有し、それぞれの構造単位の割合は、順に、45.5%、18.2%、10.9%、及び25.4%であった。

[0227]（電荷輸送性ポリマー6B）

三口丸底フラスコに、上記モノマーL1（5.0mmol）、上記モノマーB1（2.0mmol）、上記モノマーT1c（1.6mmol）、上記モノマーT2a（2.4mmol）及びアニソール（20mL）を加え、さらに、先に調製したPd触媒溶液（7.5mL）を加えた。以降、電荷輸送性ポリマー2Bの調製と同様にして、電荷輸送性ポリマー6Bを調製した。

[0228] 得られた電荷輸送性ポリマー6Bの数平均分子量は12,600であり、重量平均分子量は41,000であった。電荷輸送性ポリマー6Bは、構造単位L（モノマーL1に由来）、構造単位B（モノマーB1に由来）、構造単位T1（モノマーT1cに由来）、及び構造単位T2（モノマーT2aに由来）を有し、それぞれの構造単位の割合は、順に、45.5%、18.2%、14.5%、及び21.8%であった。

[0229]（電荷輸送性ポリマー7B）

三口丸底フラスコに、上記モノマーL1（5.0mmol）、上記モノマーB1（2.0mmol）、上記モノマーT1c（2.0mmol）、上記モノマーT2a（2.0mmol）及びアニソール（20mL）を加え、さらに、先に調製したPd触媒溶液（7.5mL）を加えた。以降、電荷輸送性ポリマー2Bの調製と同様にして、電荷輸送性ポリマー7Bを調製した。

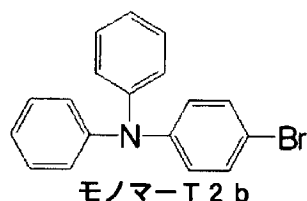
得られた電荷輸送性ポリマー7Bの数平均分子量は13,500であり、重量平均分子量は42,100であった。電荷輸送性ポリマー7Bは、構造単位L（モノマーL1に由来）、構造単位B（モノマーB1に由来）、構造単位T1（モノマーT1cに由来）、及び構造単位T2（モノマーT2aに由来）を有し、それぞれの構造単位の割合は、順に、45.5%、18.2%

％、１８．１５％、及び１８．１５％であった。

[0230] (電荷輸送性ポリマー８Ｂ)

三口丸底フラスコに、上記モノマーＬ１（５．０ｍｍｏｌ）、上記モノマーＢ１（２．０ｍｍｏｌ）、上記モノマーＴ１ｃ（２．０ｍｍｏｌ）、下記モノマーＴ２ｂ（２．０ｍｍｏｌ）及びアニソール（２０ｍＬ）を加え、さらに、先に調製したＰｄ触媒溶液（７．５ｍＬ）を加えた。以降、電荷輸送性ポリマー２Ｂの調製と同様にして、電荷輸送性ポリマー８Ｂを調製した。

[化21]



[0231] 得られた電荷輸送性ポリマー８Ｂの数平均分子量は１３，０００であり、重量平均分子量は４５，１００であった。電荷輸送性ポリマー８Ｂは、構造単位Ｌ（モノマーＬ１に由来）、構造単位Ｂ（モノマーＢ１に由来）、構造単位Ｔ１（モノマーＴ１ｃに由来）、及び構造単位Ｔ２（モノマーＴ２ｂに由来）を有し、それぞれの構造単位の割合は、順に、４５．５％、１８．２％、１８．１５％、及び１８．１５％であった。

[0232] (電荷輸送性ポリマー９Ｂ)

三口丸底フラスコに、上記モノマーＬ１（５．０ｍｍｏｌ）、上記モノマーＢ１（２．０ｍｍｏｌ）、上記モノマーＴ１ｃ（１．０ｍｍｏｌ）、上記モノマーＴ２ｂ（３．０ｍｍｏｌ）及びアニソール（２０ｍＬ）を加え、さらに、先に調製したＰｄ触媒溶液（７．５ｍＬ）を加えた。以降、電荷輸送性ポリマー２Ｂの調製と同様にして、電荷輸送性ポリマー９Ｂを調製した。

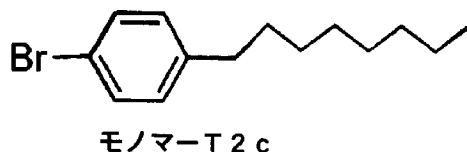
[0233] 得られた電荷輸送性ポリマー９Ｂの数平均分子量は１２，３００であり、重量平均分子量は５５，８００であった。電荷輸送性ポリマー９Ｂは、構造単位Ｌ（モノマーＬ１に由来）、構造単位Ｂ（モノマーＢ１に由来）、構造単位Ｔ１（モノマーＴ１ｃに由来）、及び構造単位Ｔ２（モノマーＴ２ｂに

由来)を有し、それぞれの構造単位の割合は、順に、45.5%、18.2%、9.1%、及び27.2%であった。

[0234] (電荷輸送性ポリマー10B)

三口丸底フラスコに、上記モノマーL1 (5.0 mmol)、上記モノマーB1 (2.0 mmol)、上記モノマーT1c (2.0 mmol)、下記モノマーT2c (2.0 mmol) 及びアニソール (20 mL) を加え、さらに、先に調製したPd触媒溶液 (7.5 mL) を加えた。以降、電荷輸送性ポリマー2Bの調製と同様にして、電荷輸送性ポリマー10Bを調製した。

[化22]



[0235] 得られた電荷輸送性ポリマー10Bの数平均分子量は15,700であり、重量平均分子量は45,100であった。電荷輸送性ポリマー10Bは、構造単位L (モノマーL1に由来)、構造単位B (モノマーB1に由来)、構造単位T1 (モノマーT1cに由来)、及び構造単位T2 (モノマーT2cに由来)を有し、それぞれの構造単位の割合は、順に、45.5%、18.2%、18.15%、及び18.15%であった。

[0236] (電荷輸送性ポリマー11B)

三口丸底フラスコに、上記モノマーL1 (5.0 mmol)、上記モノマーB1 (2.0 mmol)、上記モノマーT1c (1.0 mmol)、上記モノマーT2c (3.0 mmol) 及びアニソール (20 mL) を加え、さらに、先に調製したPd触媒溶液 (7.5 mL) を加えた。以降、電荷輸送性ポリマー2Bの調製と同様にして、電荷輸送性ポリマー11Bを調製した。

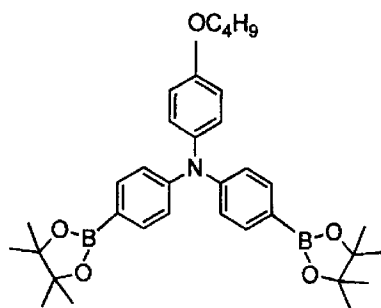
[0237] 得られた電荷輸送性ポリマー11Bの数平均分子量は16,400であり、重量平均分子量は46,900であった。電荷輸送性ポリマー11Bは、

構造単位 L (モノマー L 1 に由来)、構造単位 B (モノマー B 1 に由来)、構造単位 T 1 (モノマー T 1 c に由来)、及び構造単位 T 2 (モノマー T 2 c に由来) を有し、それぞれの構造単位の割合は、順に、45.5%、18.2%、9.1%、及び 27.2% であった。

[0238] (電荷輸送性ポリマー 12B)

三口丸底フラスコに、下記モノマー L 2 (5.0 mmol)、上記モノマー B 1 (2.0 mmol)、上記モノマー T 1 c (1.0 mmol)、上記モノマー T 2 a (3.0 mmol) 及びアニソール (20 mL) を加え、さらに、先に調製した Pd 触媒溶液 (7.5 mL) を加えた。以降、電荷輸送性ポリマー 2B の調製と同様にして、電荷輸送性ポリマー 12B を調製した。

[化23]



モノマー L 2

[0239] 得られた電荷輸送性ポリマー 12B の数平均分子量は 18,900 であり、重量平均分子量は 49,100 であった。電荷輸送性ポリマー 12B は、構造単位 L (モノマー L 2 に由来)、構造単位 B (モノマー B 1 に由来)、構造単位 T 1 (モノマー T 1 c に由来) 及び構造単位 T 2 (モノマー T 2 a に由来) を有し、それぞれの構造単位の割合は、順に、45.5%、18.2%、9.1%、及び 27.2% であった。

[0240] 電荷輸送性ポリマー 2B ~ 12B の調製に使用したモノマーを以下の表 3 にまとめる。表中、(*) を付したモノマーは、式 (1) で表される構造を有する。

[0241]

[表3]

[表3]

電荷輸送性 ポリマー	使用したモノマー		
	構造単位L	構造単位B	構造単位T
2B	L1	B1	T1b
3B	L1	B1	T1c(*)
4B	L1	B1	T1c(*)+T2f
5B	L1	B1	T1c(*)+T2f
6B	L1	B1	T1c(*)+T2f
7B	L1	B1	T1c(*)+T2f
8B	L1	B1	T1c(*)+T2a
9B	L1	B1	T1c(*)+T2a
10B	L1	B1	T1c(*)+T2g
11B	L1	B1	T1c(*)+T2g
12B	L2	B1	T1c(*)+T2f

[0242] <1-2>電荷輸送性ポリマーの評価

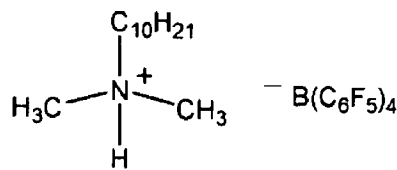
各電荷輸送性ポリマー2B～12Bの300℃加熱時の熱重量減少を表4に示す。

[0243] <2-1>有機HOD素子の作製

(実施例1B)

大気下で、先に調製した電荷輸送性ポリマー3B(10.0mg)、下記重合開始剤1(0.5mg)、及びトルエン(2.3mL)を混合し、インク組成物を調製した。ITOを1.6mm幅にパターンニングしたガラス基板上に、インク組成物を回転数3,000min⁻¹でスピンコートした後、ホットプレート上で200℃、30分間加熱して硬化させ、正孔注入層(100nm)を形成した。

[0244] [化24]



重合開始剤1

[0245] 上記で得たガラス基板を、真空蒸着機中に移し、正孔注入層上に α -NP D(20nm)、Al(100nm)の順に蒸着法で成膜し、封止処理を行

って有機HOD素子(1)を作製した。

有機HOD素子1の作製と同様の手法で、ITOを1.6mm幅にパターニングしたガラス基板上に、インク組成物を回転数 $3,000\text{min}^{-1}$ でスピンコートし、ホットプレート上で 200°C 、30分間加熱した。さらに、窒素雰囲気下で 230°C 、30分間にわたって追加加熱して正孔注入層を形成したことを除き、以後、有機HOD素子(1)の作製と同様にして、有機HOD素子(11)を作製した。

[0246] (実施例2B～10B、比較例1B)

実施例1Bの有機HOD素子における正孔注入層の形成工程において、電荷輸送性ポリマー3Bを下記表4に示す電荷輸送性ポリマーに変えた以外は、実施例1Bと同様にして、各実施例及び比較例の有機HOD素子を作製した。

[0247] <2-2>有機HOD素子(正孔注入層)の評価

上記実施例B及び比較例Bで作製した有機HOD素子に電圧を印加した。その結果、いずれも電流が流れることが分かり、正孔注入性の機能を持つことが確認された。また、それぞれの素子について、駆動電圧を測定した。有機HOD素子(1)の駆動電圧を(V1)、有機HOD素子(11)の駆動電圧を(V2)とした。測定結果を表4に示す。

[0248] <3-1>有機EL素子の作製

先に調製した電荷輸送性ポリマーを用いて形成した正孔注入層を含む有機EL素子を作製し、その性能を評価した。

[0249] (実施例1B)

大気雰囲気下で、電荷輸送性ポリマー3B(10.0mg)、上記重合開始剤1(0.5mg)、及びトルエン(2.3mL)を混合し、インク組成物を調製した。ITOを1.6mm幅にパターニングしたガラス基板上に、インク組成物を回転数 $3,000\text{min}^{-1}$ でスピンコートし、次いで、ホットプレート上で 200°C 、10分間加熱して硬化させた。さらに、窒素雰囲気下で 230°C 、30分間加熱して、正孔注入層(30nm)を形成した。

[0250] 上記正孔注入層を有するガラス基板を、真空蒸着機中に移し、正孔注入層上に α -NPD (40 nm)、CBP:Ir(ppy)₃ (94:6、30 nm)、BAIq (10 nm)、TPBi (30 nm)、LiF (0.8 nm)、及びAl (100 nm)をこの順に蒸着法で成膜した。その後、封止処理を行って有機EL素子を作製した。

[0251] (実施例2B~10B)

実施例1Bの有機EL素子における正孔注入層の形成工程において、電荷輸送性ポリマー3Bをそれぞれ表4に示す電荷輸送性ポリマーに変えた以外は、実施例1Bと同様にして、有機EL素子を作製した。

[0252] <3-2>有機EL素子の評価

実施例1B~10Bで得た有機EL素子に電圧を印加したところ、いずれも緑色発光が確認された。それぞれの素子について、発光輝度5000 cd/m²時の駆動電圧および発光効率、初期輝度5000 cd/m²における発光寿命(輝度半減時間)を測定した。測定結果を表4に示す。

[0253]

[表4]

項目	電荷輸送性 ポリマー	ポリマーの評価 300℃加熱時の熱重量減少 (質量%)	有機HOD素子の評価			有機EL素子の評価		
			駆動電圧 (V1)	駆動電圧 (V2)	駆動電圧の上昇値 (V2) - (V1)	駆動電圧 (V)	発光効率 (cd/A)	発光寿命 (h)
実施例1B	3B	3.1	3.8	4.2	0.4	8.2	30	303
実施例2B	4B	0.8	3.5	3.5	0.0	7.6	32.9	318
実施例3B	5B	1.0	2.8	2.8	0.0	8.2	33.6	330
実施例4B	6B	1.0	3.0	2.9	0.1	7.2	33.9	402
実施例5B	7B	1.0	3.0	3.0	0.0	7.9	30.0	363
実施例6B	8B	1.4	2.8	3.2	0.4	7.9	30.0	369
実施例7B	9B	0.8	3.0	3.1	0.1	8.0	30.3	330
実施例8B	10B	2.4	2.6	3.2	0.5	7.9	30.0	315
実施例9B	11B	2.3	2.8	2.9	0.1	8.0	30.6	303
実施例10	12B	0.4	2.8	3.8	1.0	7.8	29.7	303
比較例1B	2B	12.0	3.5	>10.0	>6.5	9.2	28.5	258

[0254] 上記表4に示したとおり、実施例1B～10Bの有機HOD素子は、比較例1Bよりも、駆動電圧の上昇値が小さい結果となった。すなわち、正孔注入層の構成材料の観点からすれば、熱重量減少が少ない（優れた耐熱性を有する）電荷輸送性ポリマーを含む有機エレクトロニクス材料を使用することによって、高温加熱後の駆動電圧の上昇が抑制されることが分かる。このことから、本実施形態である有機エレクトロニクス材料を使用することによっ

て、有機層の熱劣化が抑制されることが分かる。

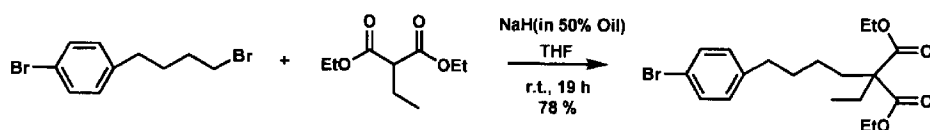
[0255] また、実施例 1 B ～ 1 O B の有機 EL 素子は、高温ベーク処理を適用して得た正孔注入層を有する。いずれも、駆動電圧、発光効率、及び発光寿命において、優れた結果が得られた。すなわち、正孔注入層材料として耐熱性に優れる電荷輸送性ポリマーを使用することによって、熱劣化が抑制され、正孔注入性の特性を維持できることが分かる。

[0256] [実施例 C：実施例 1 C ～ 7 C]

< 1 > 原料モノマーの調製

(化合物 A の調製)

[化25]



化合物 A

丸底フラスコに、2-エチルマロン酸ジエチル (2.7 mmol)、脱水テトラヒドロフラン (20 ml) を加え、0℃に冷却し15分攪拌したのち、NaH (in 50% oil) をゆっくり加えた。その後、室温に戻し、2.5時間攪拌後に、1-ブromo-4-(4-ブromobutyl)ベンゼン (2.5 mmol) をテトラヒドロフラン (10 ml) に溶解した溶液を滴下し、室温で19時間攪拌した。その後、水でクエンチ後、酢酸エチルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。エバポレーターで溶媒を留去し、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(充填剤：ワコーゲル(登録商標) C-300HG, 移動層：n-ヘキサン：酢酸エチル=20：1)により精製し、化合物Aを無色油状物として7.8 g 得た (収率78%)。

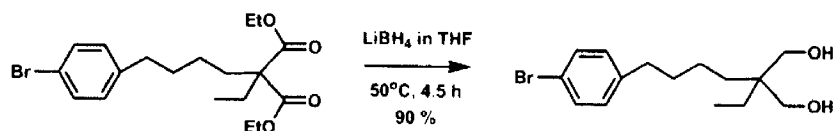
化合物Aの¹H-NMRの測定結果は以下のとおりである。

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm) ; 0.86 (t, J = 7.5 Hz, 3H), 1.76 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 3.57 (s, 2H), 4.39 (d, J = 5.7 Hz, 2H), 4.45 (d, J

= 5.7 Hz, 2H), 4.51 (s, 2H), 7.22 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.47 (d, J = 8.4 Hz, 2H)。

[0257] (化合物Bの調製)

[化26]



化合物B

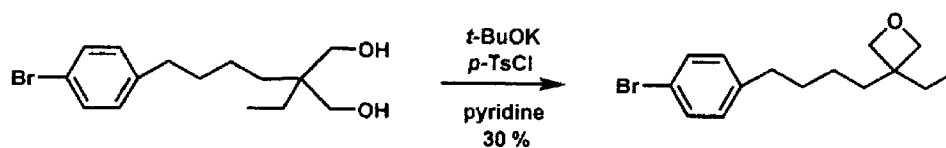
丸底フラスコに、先に調製した化合物A (19.5 mmol) を加え、LiBH₄のTHF溶液 (43 ml) を滴下後、50℃で4.5時間攪拌した。反応終了後、冷却しながら、イソプロパノール、メタノール、水でクエンチしたのち、酢酸エチルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。エバポレーターで溶媒を留去し、化合物Bを白色固体として5.56 g 得た (収率90%)。

化合物Bの¹H-NMRの測定結果は以下のとおりである。

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm) ; 0.86 (t, J = 7.5 Hz, 3H), 1.76 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 3.57 (s, 2H), 4.39 (d, J = 5.7 Hz, 2H), 4.45 (d, J = 5.7 Hz, 2H), 4.51 (s, 2H), 7.22 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.47 (d, J = 8.4 Hz, 2H)。

[0258] (モノマーC1の調製)

[化27]



モノマーC1

丸底フラスコに、先に調製した化合物B (17.6 mmol)、ピリジン

(200 ml)、*t*-ブトキシカリウム (19.4 mmol) と加え、室温で1時間攪拌した。その後、*p*-トルエンスルホニウムクロリド (21.2 mmol) を加え、室温で12時間攪拌した。次いで、*t*-ブトキシカリウム (26.5 mmol) を加えた後、100℃に加熱し、6時間攪拌した。反応終了後、反応混合物を水でクエンチした後、酢酸エチルで抽出を行い、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。エバポレーターで溶媒を留去し、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(充填剤：ワコーゲル(登録商標) C-300HG, 移動層：*n*-ヘキサン：酢酸エチル=8：1)により精製し、無色油状のモノマーC1 (1.5 g) を得た(収率30%)。

モノマーC1の¹H-NMRの測定結果は以下のとおりである。

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm) ; 0.86 (t, J = 7.5 Hz, 3H), 1.76 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 3.57 (s, 2H), 4.39 (d, J = 5.7 Hz, 2H), 4.45 (d, J = 5.7 Hz, 2H), 4.51 (s, 2H), 7.22 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.47 (d, J = 8.4 Hz, 2H)。

[0259] <2-1>正孔輸送性ポリマーの合成

実施例1C～7Cとして、以下に示すようにして正孔輸送性ポリマー1C～4C及び6C～8Cをそれぞれ合成し、各評価を行った。

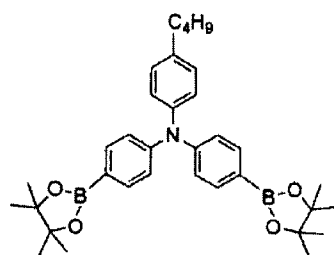
(Pd触媒の調製)

上記実施例Aと同様にして、Pd触媒を調製した。

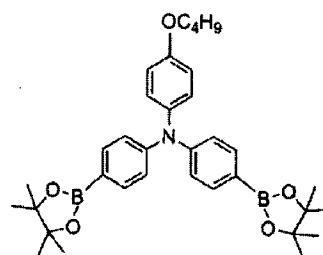
[0260] (正孔輸送性ポリマーCの原料モノマー)

以下に示す正孔輸送性ポリマーの合成に使用した原料モノマーは以下のとおりである。

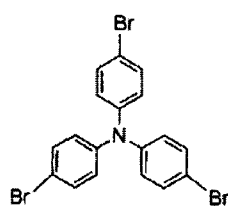
[化28]



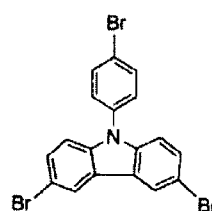
A1



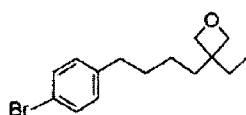
A2



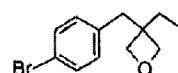
B1



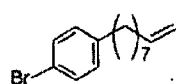
B2



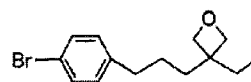
C 1



C 3



C 4



C 5

[0261] (正孔輸送性ポリマー 1 C)

三口丸底フラスコに、モノマーA 1 (5.0 mmol)、モノマーB 1 (2.0 mmol)、モノマーC 1 (4.0 mmol)、メチルトリーn-オクチルアンモニウムクロリド (Alfa Aesar社「アリコート336」) (0.03 g)、水酸化カリウム (1.12 g)、純水 (5.54 mL)、及びトルエン (50 mL) を加え、調製したPd触媒トルエン溶液 (3.0 mL) を加えた。全ての溶媒は30分以上、窒素バブルにより脱気した後に使用し

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。

[0262] 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により回収し、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により回収し、トルエンに溶解し、金属吸着剤（Strem Chemicals社製「Triphenylphosphine, polymer-bound on styrene-divinylbenzene copolymer」、沈殿物100mgに対して200mg）を加えて、80℃で2時間攪拌した。攪拌終了後、金属吸着剤と不溶物をろ過して取り除き、ろ液をメタノールから再沈殿した。

生じた沈殿を吸引ろ過により回収し、メタノールで洗浄した。得られた沈殿を真空乾燥し、正孔注入性化合物1Cを得た。分子量は、溶離液にTHFを用いたGPC（ポリスチレン換算）により測定した。得られた正孔輸送性ポリマー1Cの数平均分子量は13,600であり、重量平均分子量は49,200であった。

[0263] （正孔輸送性ポリマー2C）

三口丸底フラスコに、上記モノマーA1（5.0mmol）、上記モノマーB2（2.0mmol）、上記モノマーC1（4.0mmol）、及びトルエン（20mL）を加え、さらに、先に調製したPd触媒溶液（7.5mL）を加えた。以降、正孔輸送性ポリマー1Cの合成と同様にして、正孔輸送性ポリマー2Cの合成を行った。得られた正孔輸送性ポリマー2Cの数平均分子量は14,700であり、重量平均分子量は50,100であった。

[0264] （正孔輸送性ポリマー3C）

三口丸底フラスコに、上記モノマーA2（5.0mmol）、上記モノマーB1（2.0mmol）、上記モノマーC1（4.0mmol）、及びトルエン（20mL）を加え、さらに、先に調製したPd触媒溶液（7.5mL）を加えた。以降、正孔輸送性ポリマー1Cの合成と同様にして、正孔輸送性ポリマー3Cの合成を行った。得られた正孔輸送性ポリマー3Cの数平

均分子量は15,700であり、重量平均分子量は46,400であった。

[0265] (正孔輸送性ポリマー4C)

三口丸底フラスコに、上記モノマーA2 (5.0 mmol)、上記モノマーB2 (2.0 mmol)、上記モノマーC1 (4.0 mmol)、及びトルエン (20 mL) を加え、さらに、先に調製したPd触媒溶液 (7.5 mL) を加えた。以降、正孔輸送性ポリマー1Cの合成と同様にして、正孔輸送性ポリマー4Cの合成を行った。得られた正孔輸送性ポリマー4Cの数平均分子量は12,300であり、重量平均分子量は47,000であった。

[0266] (正孔輸送性ポリマー6C)

三口丸底フラスコに、上記モノマーA1 (5.0 mmol)、上記モノマーB1 (2.0 mmol)、上記モノマーC3 (4.0 mmol)、及びトルエン (20 mL) を加え、さらに、先に調製したPd触媒溶液 (7.5 mL) を加えた。以降、正孔輸送性ポリマー1Cの合成と同様にして、正孔輸送性ポリマー6Cの合成を行った。得られた正孔輸送性ポリマー6Cの数平均分子量は15,300であり、重量平均分子量は49,800であった。

[0267] (正孔輸送性ポリマー7C)

三口丸底フラスコに、上記モノマーA1 (5.0 mmol)、上記モノマーB1 (2.0 mmol)、上記モノマーC4 (4.0 mmol)、及びトルエン (20 mL) を加え、さらに、先に調製したPd触媒溶液 (7.5 mL) を加えた。以降、正孔輸送性ポリマー1Cの合成と同様にして、正孔輸送性ポリマー7Cの合成を行った。得られた正孔輸送性ポリマー7Cの数平均分子量は18,900であり、重量平均分子量は49,100であった。

[0268] (正孔輸送性ポリマー8C)

三口丸底フラスコに、上記モノマーA1 (5.0 mmol)、上記モノマーB1 (2.0 mmol)、上記モノマーC5 (4.0 mmol)、及びトルエン (20 mL) を加え、さらに、先に調製したPd触媒溶液 (7.5 mL) を加えた。以降、正孔輸送性ポリマー1Cの合成と同様にして、正孔輸送性ポリマー8Cの合成を行った。得られた正孔輸送性ポリマー8Cの数平

均分子量は 17,400 であり、重量平均分子量は 42,300 であった。

[0269] 正孔輸送性ポリマー 1C～4C 及び 6C～8C の合成に使用したモノマーを以下の表 5 にまとめる。

[表5]

電荷輸送性 ポリマー	使用したモノマー		
	構造単位L	構造単位B	構造単位T
1C	モノマーA1	モノマーB1	モノマーC1
2C	モノマーA1	モノマーB2	モノマーC1
3C	モノマーA2	モノマーB1	モノマーC1
4C	モノマーA2	モノマーB2	モノマーC1
6C	モノマーA1	モノマーB1	モノマーC3
7C	モノマーA1	モノマーB1	モノマーC4
8C	モノマーA1	モノマーB1	モノマーC5

[0270] <2-2>正孔輸送性ポリマーの評価

先に合成した正孔輸送性ポリマー 1C～4C 及び 6C～8C について、以下に示すように各種特性について評価した。

(耐熱性)

大気下、300℃での加熱時の正孔輸送性ポリマー 1C～4C 及び 6C～8C の熱重量減少を表 6 に示す。

[0271] 表 6 に示した結果から、上記式 (II) で表される特定の構造部位を有する電荷輸送性ポリマーは、300℃加熱時の熱重量減少率が少ないことが分かる。以上のことから、上記式 (II) で表される特定の構造部位を有する電荷輸送性ポリマー (2) を使用することにより、優れた耐熱性を有する有機エレクトロニクス材料を提供できることが分かる。

[0272] (溶解性)

以下のようにして、正孔輸送性ポリマーのトルエンに対する溶解性を検討した。

正孔輸送性ポリマー 1C～4C 及び 6C～8C をそれぞれ 10mg サンプル管に秤量し、トルエン 1.145mL (比重 0.864～0.868g/mL (20℃)) を加えた。次いで、25℃において、上記正孔輸送性ポリマーとトルエンをミックスロータで攪拌 (50rpm) しながら、目視によ

って観察し、上記正孔輸送性ポリマーが溶解し、透明な溶液を形成するまでに要した時間（ポリマーの溶解時間）を測定した。溶解時間の測定結果を表6に示す。

[0273] 表6に示した結果から分かるように、重合性官能基に連結するアルキレン鎖の炭素数が3以上の正孔輸送性ポリマーを使用した場合、優れた溶解性を得ることが容易となることが分かる。また、正孔輸送性ポリマー1C～4Cの対比から、正孔輸送性ポリマーの主骨格として、トリフェニルアミン構造とカルバゾール構造とを含む実施形態と比較して、トリフェニルアミン構造のみを含む実施形態で、より優れた溶解性が得られる傾向があることが分かる。

[0274] <3-1>有機HOD素子の作製

以下のようにして、先に合成した正孔輸送性ポリマー1C～4C及び6C～8Cを含む有機エレクトロニクス材料（インク組成物）を使用して、有機HOD素子を作製し、この素子の導電性を評価した。

（実施例1C）

大気下で、正孔輸送性ポリマー1C（10.0mg）、上記実施例Bと同じ重合開始剤1（0.5mg）、及びトルエン（2.3mL）を混合し、インク組成物を調製した。ITOを1.6mm幅にパターニングしたガラス基板上に、インク組成物を回転数3,000min⁻¹でスピコートした後、ホットプレート上で200℃、30分間加熱して硬化させ、有機層（正孔注入層）（100nm）を形成した。

[0275] 上記有機層を形成したガラス基板を、真空蒸着機中に移し、上記有機層上に、 α -NPD（20nm）、及びAl（100nm）の順に蒸着法で成膜し、封止処理を行って有機HOD素子（1）を作製した。

上記有機HOD素子（1）の作製と同様の手法で、ITOを1.6mm幅にパターニングしたガラス基板上に、インク組成物を回転数3,000min⁻¹でスピコートした後、ホットプレート上で200℃、30分間加熱した。さらに、窒素雰囲気下で230℃、30分間にわたって追加加熱して有

機層（正孔注入層）を形成したことを除き、以後、有機HOD素子（I）と同様にして、有機HOD素子（II）を作製した。

[0276] （実施例2C～7C）

実施例1Cの有機HOD素子における有機層（正孔注入層）の形成工程において、正孔輸送性ポリマー1Cにかえて、表6に示す正孔輸送性ポリマーを使用したことを除き、実施例1Cと同様にして、実施例2C～7Cの各有機HOD素子（I）、及び有機HOD素子（II）をそれぞれ作製した。

[0277] ＜3-2＞有機HOD素子の評価

上記各実施例の有機HOD素子（I）及び（II）にそれぞれ電圧を印加したところ、いずれも電流が流れることが分かり、有機層は正孔注入性の機能を持つことが確認された。また、有機HOD素子（I）及び（II）のそれぞれについて、電流密度300mA/cm時の駆動電圧（有機HOD素子（I）の駆動電圧を（V1）、有機HOD素子（II）の駆動電圧を（V2）とする。）を測定した。測定結果を表6に示す。

[0278] ＜4-1＞有機EL素子の作製

上記実施例Bと同様にして、表6に示す各電荷輸送性ポリマーを使用して、実施例1C～7Cの有機EL素子を作製した。

[0279] ＜4-2＞有機EL素子の評価

上記作製した各有機EL素子について、発光輝度5000cd/m²時の駆動電圧および発光効率、初期輝度5000cd/m²における発光寿命（輝度半減時間）を測定した。測定結果を表6に示す。

[0280]

[表6]

[表6]

項目	電荷輸送性 ポリマー	ポリマーの評価		有機HOD素子の評価			有機EL素子の評価		
		300°C加熱時の熱重量減少 (質量%)	溶解時間	駆動電圧 (V1)	駆動電圧 (V2)	駆動電圧の上昇値 (V2)-(V1)	駆動電圧 (V)	発光効率 (cd/A)	発光寿命 (h)
実施例1C	1C	3.0	6分	3.0	3.6	0.6	8.1	17.3	205
実施例2C	2C	1.0	7分	2.9	3.0	0.1	8.2	17.0	203
実施例3C	3C	1.2	8分	4.5	5.5	1.0	8.1	17.0	194
実施例4C	4C	0.8	9分	4.0	4.2	0.2	8.2	16.8	192
実施例5C	6C	3.0	14分	3.0	3.2	0.2	7.8	17.1	200
実施例6C	7C	0.5	6分	4.0	4.8	0.8	-	-	-
実施例7C	8C	2.5	7分	3.0	3.6	0.6	8.0	17.6	202

[0281] 実施例1C～7Cの正孔輸送性ポリマーは、上記式(II)で表される特定の構造部位を有する電荷輸送性化合物(2)の一例である。表6から明らかなように、実施例1C～7Cの正孔輸送性ポリマーは、いずれも優れた耐熱

性を有することが分かる。また、これら優れた耐熱性を有する正孔輸送性ポリマーを用いて有機エレクトロニクス材料を構成した場合、優れた導電性が得られることも分かる。さらに、実施例 1 C～7 C から、上記式 (II) で表される特定の構造部位において、重合性官能基に連結するアルキレン鎖の炭素数を 3 以上にした場合、インク調製時の溶解性の向上が可能となることが分かる。

[0282] 以上のように、正孔注入層の構成材料の観点において、上記式 (II) で表される特定の構造単位を有する正孔輸送性ポリマー (2) を含む有機エレクトロニクス材料を構成することによって、上記材料の耐熱性及び上記材料からなる有機層の導電性を向上できることが分かる。さらに、重合性官能基に連結するアルキレン基の炭素数を 3 以上にすることによって、インク調製時の溶解性を向上できることが分かる。また、実施例の有機 EL 素子では、駆動電圧、発光効率及び発光寿命において優れた結果が得られた。

[0283] [実施例 D : 実施例 1 D～2 D]

< 1 - 1 > 電荷輸送性ポリマーの調製

以下のようにして Pd 触媒の溶液をそれぞれ調製した。触媒の調製時に使用した溶媒は、それぞれ 30 分以上、窒素バブルにより脱気した。

[0284] (Pd 触媒 3)

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 μ mol) 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 μ mol) を秤取り、アニソール (5 mL) を加え、5 分間攪拌した。これらを混合し、室温で 30 分間にわたって攪拌した後、触媒として使用した。

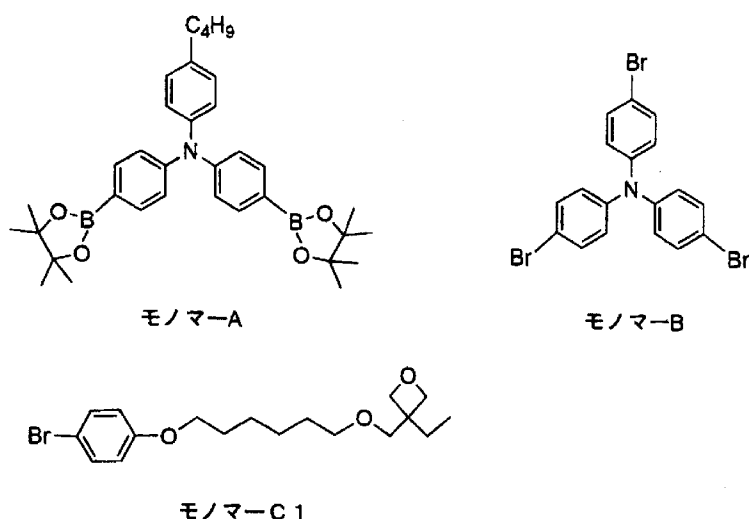
[0285] 以下のようにして各電荷輸送性ポリマーを調製した。

(電荷輸送性ポリマー 1 D)

三口丸底フラスコに、下記モノマー A (5.0 mmol)、下記モノマー B (2.0 mmol)、下記モノマー C1 (4.0 mmol)、及びアニソ

ール（20 mL）を加え、さらに、先に調製したPd触媒3の溶液（7.5 mL）を加えた。30分撹拌した後、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。すべての原料は30分以上、窒素バブルにより脱気した後に使用した。得られた混合物を2時間にわたって加熱還流した。ここまでの全ての操作は窒素気流下で行った。

[0286] [化29]



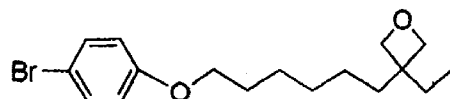
[0287] 反応終了後、有機層を水洗し、有機層をメタノール：水（9：1）に注いで再沈殿した。生じた沈殿を吸引ろ過により回収し、メタノール：水（9：1）で洗浄した。得られた沈殿をトルエンに溶解し、メタノールから再沈殿した。得られた沈殿を吸引ろ過により回収し、トルエンに溶解し、金属吸着剤（沈殿物重量に対して20 wt %）を加えて、一晩撹拌した。撹拌終了後、金属吸着剤と不溶物をろ過して取り除き、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮した。濃縮液をトルエンに溶解した後、メタノール：アセトン（8：3）から再沈殿した。生じた沈殿を吸引ろ過により回収し、メタノール：アセトン（8：3）で洗浄した。得られた沈殿を真空乾燥し、電荷輸送性ポリマー1Dを得た。得られた電荷輸送性ポリマー1Dの数平均分子量は16,200であり、重量平均分子量は48,300であった。

[0288] （電荷輸送性ポリマー3D）

三口丸底フラスコに、モノマーA（5.0 mmol）、上記モノマーB（

2. 0 mmol)、下記モノマーC3 (4. 0 mmol)、及びアニソール (20 mL) を加え、さらに、先に調製したPd触媒3の溶液 (7. 5 mL) を加えた。以降、電荷輸送性ポリマー1Dの調製と同様にして、電荷輸送性ポリマー3Dを得た。得られた電荷輸送性ポリマー3Dの数平均分子量は14, 700であり、重量平均分子量は42, 000であった。

[化30]



モノマーC3

[0289] 正孔輸送性ポリマー1D及び3Dの合成に使用したモノマーを以下の表7にまとめて示す。

[表7]

電荷輸送性 ポリマー	使用したモノマー		
	構造単位L	構造単位B	構造単位T
1D	モノマーA	モノマーB	モノマーC1
3D	モノマーA	モノマーB	モノマーC3

[0290] <1-2>電荷輸送性ポリマーの評価

(実施例1D～2D)

先に調製した電荷輸送性ポリマー1D及び3Dについて、以下のようにして、溶解性、及び耐熱性（熱重量減少率）を評価した。

(溶解性)

6 mLスクリー管に、電荷輸送性ポリマー1D (8. 8 mg) を量り取り、トルエン (1 mL) を加えた。攪拌子 (10 x Φ4 mm) を投入し、室温下、600 rpmで攪拌した。

攪拌開始からポリマーが溶解するまでの溶解時間を計測した。なお、溶解時間とは、溶液を目視によって観察し、溶液が透明になるまでに要した時間を意味する。

[0291] <耐熱性>

上述のとおり、電荷輸送性ポリマー 1 D 及び 3 D (10 mg) を、空气中、5℃/分の昇温条件で 300℃まで加熱した際の熱重量減少(質量%)を測定した。

[0292] 表 8 に示したとおり、式 (III-1)、(III-2)、及び (III-3) で表される特定の構造部位の少なくとも 1 つを有する電荷輸送性ポリマー 1 D 及び 3 D では、溶解性及び耐熱性の双方において優れる結果が得られた。

[0293] <2-1>有機 HOD 素子の作製

(実施例 1 D)

大気下で、先に調製した電荷輸送性ポリマー 1 D (10.0 mg)、上述の重合開始剤 1 (0.5 mg)、及びトルエン (2.3 mL) を混合し、インク組成物を調製した。ITO を 1.6 mm 幅にパターニングしたガラス基板上に、インク組成物を回転数 3,000 min⁻¹ でスピンコートした後、ホットプレート上で 200℃、30 分間加熱して硬化させ、正孔注入層 (100 nm) を形成した。

[0294] 上記で得たガラス基板を、真空蒸着機中に移し、正孔注入層上に α -NP D (20 nm)、Al (100 nm) の順に蒸着法で成膜し、封止処理を行って有機 HOD 素子 (I) を作製した。

有機 HOD 素子 (I) の作製と同様の手法で、ITO を 1.6 mm 幅にパターニングしたガラス基板上に、インク組成物を回転数 3,000 min⁻¹ でスピンコートした後、ホットプレート上で 200℃、30 分間加熱した。さらに、窒素雰囲気下で 230℃、30 分間にわたって追加加熱して正孔注入層を形成した。このようにして正孔注入層を形成した後は、全て有機 HOD 素子 (I) の作製と同様にして、有機 HOD 素子 (II) を作製した。

[0295] (実施例 2 D)

実施例 1 D の有機 HOD における正孔注入層の形成工程において、電荷輸送性ポリマー 1 D を電荷輸送性ポリマー 3 D に変更した以外は、実施例 1 D と同様にして、有機 HOD 素子 (I) 及び (II) を作製した。

[0296] <2-2>有機 HOD 素子の評価

実施例 1 D 及び 2 D で作製した有機 HOD 素子 (1) 及び (11) にそれぞれ電圧を印加した。その結果、いずれも電流が流れることが分かり、正孔注入性の機能を持つことが確認できた。

また、それぞれの素子について電流密度 300 mA/cm 時の駆動電圧を測定した。有機 HOD 素子 (1) の駆動電圧を (V1)、有機 HOD 素子 (11) の駆動電圧を (V2) として示す。

[0297] <3-1>有機 EL 素子の作製

上記実施例 B と同様にして、表 8 に示す各電荷輸送性ポリマーを使用して、実施例 1 D 及び 2 D の有機 EL 素子を作製した。

[0298] <3-2>有機 EL 素子の評価

上記作製した各有機 EL 素子について、発光輝度 5000 cd/m^2 時の駆動電圧および発光効率、初期輝度 5000 cd/m^2 における発光寿命（輝度半減時間）を測定した。測定結果を表 8 に示す。

[0299]

[表8]

項目	電荷輸送性 ポリマー	ポリマーの評価		有機HOD素子の評価			有機EL素子の評価		
		300℃加熱時の熱重量減少 (質量%)	溶解時間	駆動電圧 (V1)	駆動電圧 (V2)	駆動電圧の上昇値 (V2) - (V1)	駆動電圧 (V)	発光効率 (cd/A)	発光寿命 (h)
実施例1D	1D	4.9	6.2分	3.8	4.2	0.4	7.8	17.0	180
実施例2D	3D	3.1	6.4分	2.8	2.8	0	8.0	17.3	188

[0300] 表8に示したとおり、実施例1D及び2Dでは、駆動電圧の上昇値が明らかに少なく、導電性に優れる結果となった。電荷輸送性ポリマー1D及び3Dは、300℃加熱時の熱重量減少が少なく、優れた耐熱性を有する。すな

わち、耐熱性に優れた電荷輸送性ポリマーを使用することで、有機層の熱劣化が抑制されるため、有機層の性能低下を抑制できることが分かる。また、実施例の有機EL素子では、駆動電圧、発光効率及び発光寿命において優れた結果が得られた。

[0301] 以上のように、実施例によって本発明の実施形態の効果を示した。しかし、本発明によれば、実施例で用いた電荷輸送性ポリマーに限らず、本発明の範囲を逸脱しない限り、その他の電荷輸送性ポリマーを用いた場合であっても、同様にして有機エレクトロニクス素子を得ることが可能である。得られた有機エレクトロニクス素子は、先の各実施例と同様に優れた特性を有するものとなる。

[0302] 本願の開示は、特願2016-091113、PCT/JP2016/082991、特願2017-050056、及び特願2017-039341に記載の主題と関連しており、それらのすべての開示内容は引用によりここに援用される。

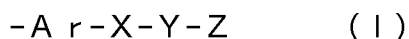
既に述べられたもの以外に、本発明の新規かつ有利な特徴から外れることなく、上記の実施形態に様々な修正や変更を加えてもよいことに注意すべきである。したがって、そのような全ての修正や変更は、添付の請求の範囲に含まれることが意図されている。

符号の説明

- [0303] 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

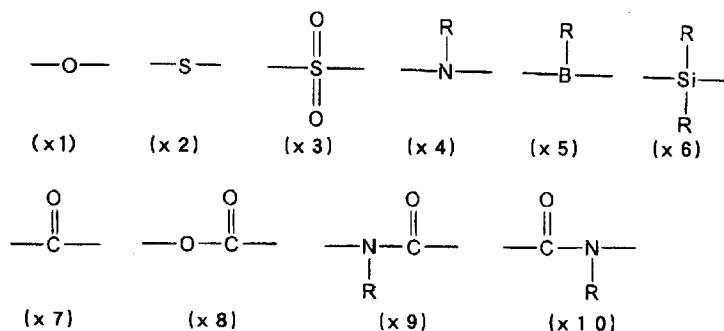
請求の範囲

- [請求項1] 300℃加熱時の熱重量減少が5質量%以下である電荷輸送性化合物を含有する、電荷輸送性材料。
- [請求項2] 前記電荷輸送性化合物が、電荷輸送性の2価の構造単位を有する電荷輸送性ポリマーである、請求項1に記載の電荷輸送性材料。
- [請求項3] 前記電荷輸送性ポリマーが、芳香族アミン構造、カルバゾール構造、チオフェン構造、ビチオフェン構造、ベンゼン構造、及びフルオレン構造からなる群から選択される1以上の構造を含む、請求項2に記載の電荷輸送性材料。
- [請求項4] 前記電荷輸送性ポリマーが、少なくとも1つの重合性官能基を有する、請求項2又は3に記載の電荷輸送性材料。
- [請求項5] 前記電荷輸送性ポリマーが、3方向以上に分岐した構造を有する、請求項2～4のいずれか1項に記載の電荷輸送性材料。
- [請求項6] 前記電荷輸送性化合物が、下式(1)で表される構造部位を有する電荷輸送性化合物を含有する、請求項1に記載の電荷輸送性材料。



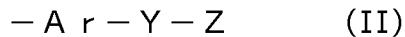
[式中、 A_r は炭素数2～30のアリーレン基又はヘテロアリーレン基を表し、 X は下式(x1)～(x10)からなる群から選択される少なくとも1種の連結基を表し、 Y は炭素数1～10の脂肪族炭化水素基から誘導される2価の基を表し、 Z は置換又は非置換の重合性官能基を表す。

[化1]



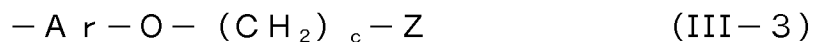
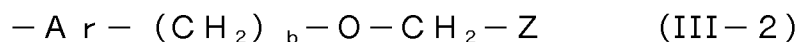
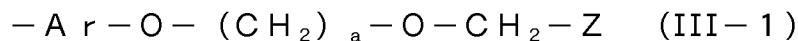
式中、Rは、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～22の直鎖、環状若しくは分岐のアルキル基、又は、炭素数2～30のアリール基若しくはヘテロアリール基を表す。]

[請求項7] 前記電荷輸送性化合物が、下式(II)で表される構造部位を有する電荷輸送性化合物を含有する、請求項1に記載の電荷輸送性材料。



[式中、A_rは炭素数2～30のアリーレン基又はヘテロアリーレン基を表し、Yは炭素数1～10の脂肪族炭化水素から誘導される2価の基を表し、Zは置換又は非置換の重合性官能基を表す。]

[請求項8] 前記電荷輸送性化合物が、下式(III-1)、(III-2)、及び(III-3)で表される構造部位の少なくとも1つを有する電荷輸送性化合物を含有する、請求項1に記載の電荷輸送性材料。



[式中、A_rは炭素数2～30のアリーレン基又はヘテロアリーレン基を表し、aは1～6の整数であり、bは2～6の整数であり、cは2～6の整数であり、Zは置換又は非置換の重合性官能基を表す。]

[請求項9] 正孔注入性材料として用いられる、請求項1～8のいずれか1項に記載の電荷輸送性材料。

[請求項10] 請求項1～8のいずれか1項に記載の電荷輸送性材料と、溶媒とを含む、インク組成物。

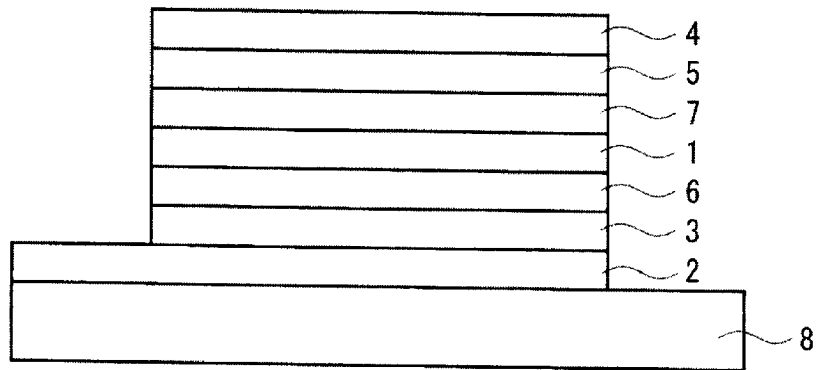
[請求項11] 請求項1～8のいずれか1項に記載の電荷輸送性材料、又は、請求項7に記載のインク組成物を用いて形成された有機層。

[請求項12] 請求項11に記載の有機層を少なくとも一つ有する、有機エレクトロニクス素子。

[請求項13] 請求項11に記載の有機層を少なくとも一つ有する、有機エレクトロルミネセンス素子。

- [請求項14] フレキシブル基板をさらに有する、請求項13に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。
- [請求項15] 前記フレキシブル基板が樹脂フィルムを含む、請求項14に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。
- [請求項16] 請求項13～15のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネセンス素子を備えた、表示素子。
- [請求項17] 請求項13～15のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネセンス素子を備えた、照明装置。
- [請求項18] 請求項17に記載の照明装置と、表示手段として液晶素子とを備えた、表示装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/015242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50(2006.01)i, C08G61/12(2006.01)i, C09D11/00(2014.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L51/50, C08G61/12, C09D11/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	JP 2008-198989 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 28 August 2008 (28.08.2008), paragraphs [0022], [0025] to [0066], [0077] to [0081], [0110], [0232] to [0263], [0344] (Family: none)	1-18

☒ 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
15 June 2017 (15.06.17)

Date of mailing of the international search report
27 June 2017 (27.06.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/015242

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-035629 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 19 February 2015 (19.02.2015), paragraphs [0084] to [0135], [0148], [0181] to [0182], [0203] to [0204], [0213] to [0260], [0262] to [0271] & US 2012/0074360 A1 paragraphs [0108] to [0142], [0155], [0201] to [0202], [0228] to [0232], [0246] to [0302], [0304] to [0319] & JP 2014-131049 A & JP 5696662 B2 & WO 2010/140553 A1 & EP 2439804 A1 & TW 201105703 A & CN 102449799 A & KR 10-2012-0020178 A & TW 201615687 A	1-18
A	JP 2014-169418 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 18 September 2014 (18.09.2014), entire text; all drawings (Family: none)	1-18
A	JP 2007-302886 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 22 November 2007 (22.11.2007), entire text & JP 2013-32543 A & JP 2013-55345 A & JP 2013-62521 A	1-18

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, C08G61/12(2006.01)i, C09D11/00(2014.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L51/50, C08G61/12, C09D11/00

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	JP 2008-198989 A（三菱化学株式会社）2008.08.28, 段落 [0022], [0025] - [0066], [0077] - [0081], [0110], [0232] - [0263], [0344]（ファミリーなし）	1-18

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

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

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.06.2017

国際調査報告の発送日

27.06.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大竹 秀紀

20

4074

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

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
X	JP 2015-035629 A (日立化成株式会社) 2015.02.19, 段落 [0084] - [0135], [0148], [0181] - [0182], [0203] - [0204], [0213] - [0260], [0262] - [0271] & US 2012/0074360 A1 (段落[0108]-[0142], [0155], [0201]-[0202], [0228]-[0232], [0246]-[0302], [0304]-[0319]) & JP 2014-131049 A & JP 5696662 B2 & WO 2010/140553 A1 & EP 2439804 A1 & TW 201105703 A & CN 102449799 A & KR 10-2012-0020178 A & TW 201615687 A	1 - 18
A	JP 2014-169418 A (凸版印刷株式会社) 2014.09.18, 全文全図 (ファミリーなし)	1 - 18
A	JP 2007-302886 A (日立化成工業株式会社) 2007.11.22, 全文 & JP 2013-32543 A & JP 2013-55345 A & JP 2013-62521 A	1 - 18