

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6551238号
(P6551238)

(45) 発行日 令和1年7月31日 (2019.7.31)

(24) 登録日 令和1年7月12日 (2019.7.12)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 G 61/12 (2006.01)	C O 8 G 61/12
C O 9 D 11/30 (2014.01)	C O 9 D 11/30
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14 A
	H O 5 B 33/22 D

請求項の数 17 (全 55 頁)

(21) 出願番号	特願2015-562857 (P2015-562857)	(73) 特許権者	000004455
(86) (22) 出願日	平成27年2月12日 (2015.2.12)		日立化成株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2015/053842		東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
(87) 国際公開番号	W02015/122464	(74) 代理人	100083806
(87) 国際公開日	平成27年8月20日 (2015.8.20)		弁理士 三好 秀和
審査請求日	平成29年12月21日 (2017.12.21)	(74) 代理人	100101247
(31) 優先権主張番号	特願2014-26554 (P2014-26554)		弁理士 高橋 俊一
(32) 優先日	平成26年2月14日 (2014.2.14)	(74) 代理人	100095500
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 伊藤 正和
		(74) 代理人	100098327
			弁理士 高松 俊雄
		(72) 発明者	舟生 重昭
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー又はオリゴマー、正孔輸送材料組成物、及び、これらを用いた有機エレクトロニクス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正孔輸送性を有する構造単位を有し、且つ、

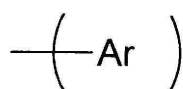
エステル結合を有する基、カルボニル結合を有する基、アミド結合を有する基、及びイミド結合を有する基からなる群から選択される少なくとも一種の有機基を有する、ポリマー又はオリゴマー (A) であり、

前記ポリマー又はオリゴマー (A) は、ポリマー又はオリゴマー鎖が分岐部を有し、前記ポリマー又はオリゴマー鎖を構成する構造単位を、前記分岐部から 3 方向以上に向かって有する分岐構造を有し、3 つ以上の末端を有し、

前記ポリマー又はオリゴマー鎖を構成する構造単位が、前記正孔輸送性を有する構造単位として、芳香族アミン構造を有する構造単位を含み、前記芳香族アミン構造が、前記ポリマー又はオリゴマー鎖に含まれ、

前記末端が、下記式で表される構造単位 (1 c) を含む、ポリマー又はオリゴマー (A) 。

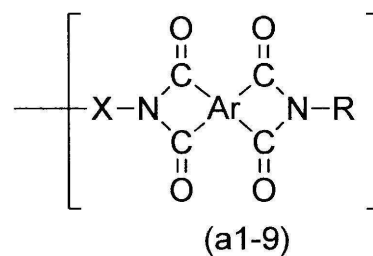
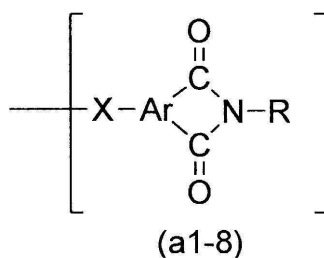
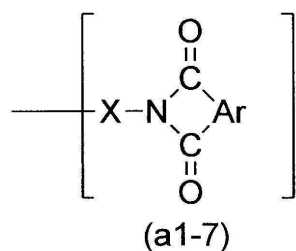
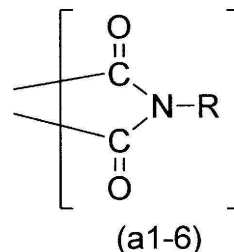
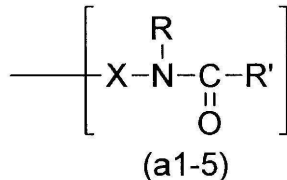
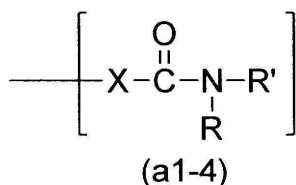
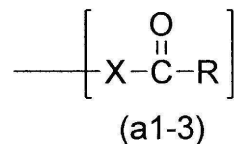
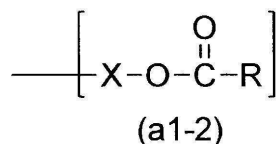
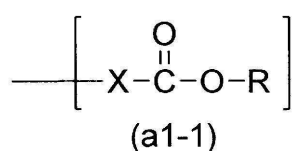
【化 1】



(A r は、炭素数 2 ~ 3 0 個のアリール基又はヘテロアリール基を表す。A r は、置換基

を有し、該置換基は、前記有機基として、下記有機基 (a1-1) ~ (a1-9) からなる群から選択される少なくとも一種の有機基を含む。

【化2】



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

X は、単結合；炭素数 1 ~ 22 個の直鎖、環状若しくは分岐アルキレン基；又は、炭素数 2 ~ 30 のアリーレン基若しくはヘテロアリーレン基を表し、

Ar は、炭素数 2 ~ 30 個のアリーレン基若しくはヘテロアリーレン基；炭素数 2 ~ 30 個のアレーン - トリイル基若しくはヘテロアレーン - トリイル基；又は、炭素数 2 ~ 30 個のアレーン - テトライル基若しくはヘテロアレーン - テトライル基を表す。))

【請求項2】

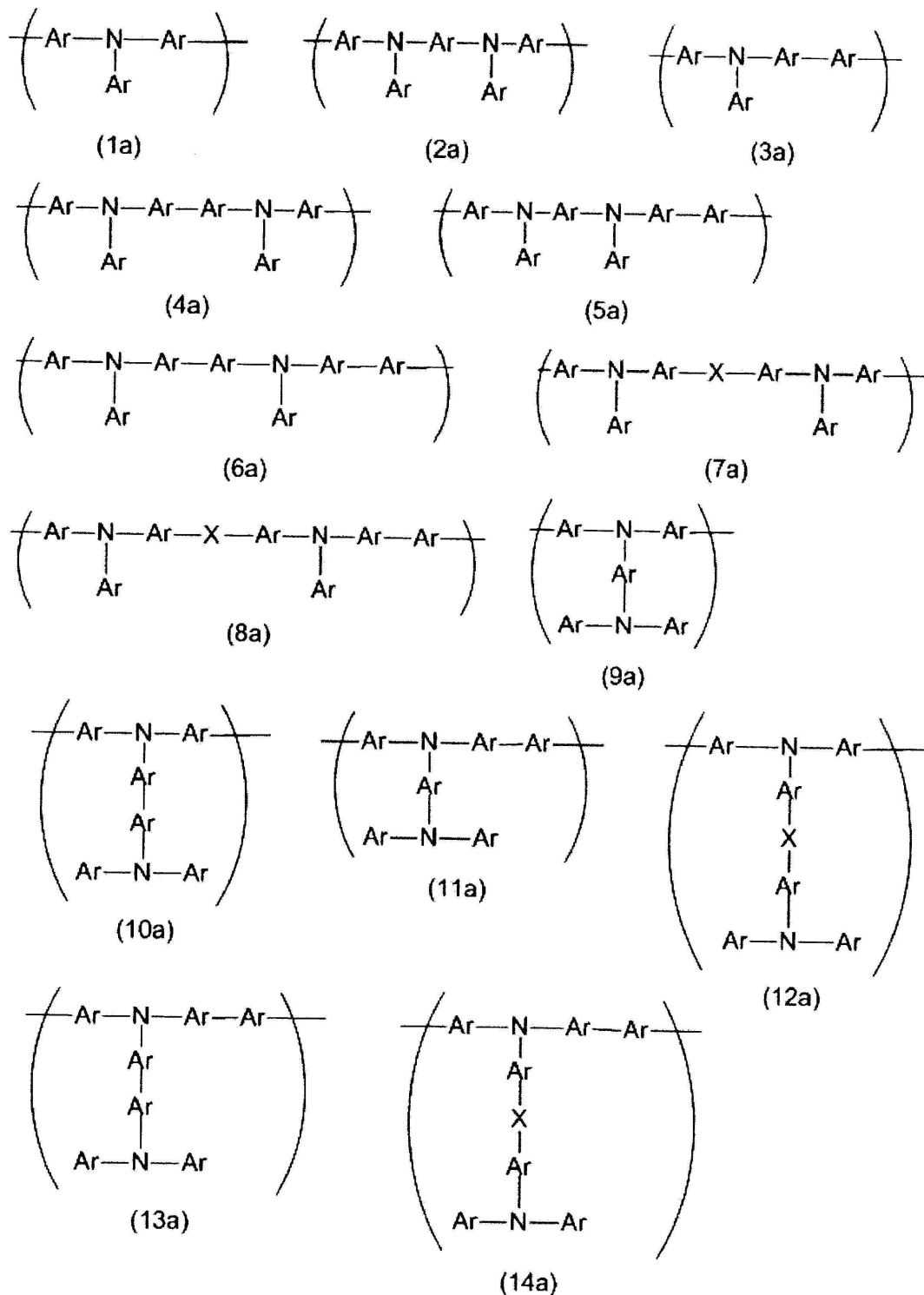
前記芳香族アミン構造を有する構造単位が、下記式で表される構造単位 (1a) ~ (14a) からなる群から選択される少なくとも一種の構造単位を含む、請求項1に記載のポリマー又はオリゴマー (A)。

10

20

30

【化 3】



(式中、Arは、それぞれ独立に、炭素数2～30個のアリール基若しくはヘテロアリール基、又は、炭素数2～30個のアリーレン基若しくはヘテロアリーレン基を表す。Arは、置換基を有してもよい。)

【請求項3】

更に、前記ポリマー又はオリゴマー(A)の硬化に寄与する、重合可能な基を有する置換基を有する、請求項1又は2に記載のポリマー又はオリゴマー(A)。

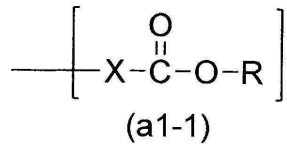
【請求項4】

前記式で表される構造単位(1c)において、Arが、フェニル基である、請求項1～3のいずれかに記載のポリマー又はオリゴマー(A)。

【請求項5】

前記式で表される構造単位（１ｃ）において、Ａｒが有する置換基が、下記有機基（ａ１－１）を含む、請求項１～４のいずれかに記載のポリマー又はオリゴマー（Ａ）。

【化４】



（式中、Ｒは、水素原子；炭素数１～２２個の直鎖、環状若しくは分岐アルキル基；又は、炭素数２～３０個のアリール基若しくはヘテロアリール基を表し、

Ｘは、単結合；炭素数１～２２個の直鎖、環状若しくは分岐アルキレン基；又は、炭素数２～３０のアリーレン基若しくはヘテロアリーレン基を表す。）

10

【請求項６】

重量平均分子量が１，０００～１，０００，０００である、請求項１～５のいずれかに記載のポリマー又はオリゴマー（Ａ）。

【請求項７】

請求項１～６のいずれかに記載のポリマー又はオリゴマー（Ａ）と、溶媒（Ｂ）とを含有する、組成物。

【請求項８】

更に、イオン性化合物（Ｃ）を含有する、請求項７に記載の組成物。

20

【請求項９】

請求項７又は８に記載の組成物を含有する、正孔輸送材料組成物。

【請求項１０】

請求項７又は８に記載の組成物を含有する、インク組成物。

【請求項１１】

請求項７若しくは８に記載の組成物、請求項９に記載の正孔輸送材料組成物、又は、請求項１０に記載のインク組成物を用いて形成した、有機層。

【請求項１２】

少なくとも２つの電極、及び、前記電極の間に位置する請求項１１に記載の有機層を有する有機エレクトロニクス素子。

30

【請求項１３】

陽極、請求項１１に記載の有機層、発光層、及び陰極を有する有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項１４】

請求項１３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１５】

請求項１３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１６】

請求項１５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。

【請求項１７】

陽極、請求項１１に記載の有機層、光電変換層、及び陰極を有する有機光電変換素子。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明の実施形態は、ポリマー又はオリゴマーに関する。本発明の他の実施形態は、前記ポリマー又はオリゴマーを含有する、組成物、正孔輸送材料組成物、及びインク組成物に関する。本発明の更に他の実施形態は、前記組成物、前記正孔輸送材料組成物、又は前記インク組成物を用いて形成された、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（「有機ＥＬ素子」ともいう。）、及び有機光電変換素子等に関する。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

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る。有機エレクトロニクス素子は、省エネルギー、低価格、及び高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。

【 0 0 0 3 】

有機エレクトロニクス素子の中でも有機 E L 素子は、例えば、白熱ランプ又はガス充填ランプの代替えとなる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 (F P D) 分野における液晶ディスプレイ (L C D) 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。

10

【 0 0 0 4 】

有機 E L 素子では、発光効率、寿命等の素子特性を向上させるため、素子を構成する有機層の多層化が行われている (例えば、特許文献 1、特許文献 2 等参照)。しかし、上記用途への適用においてはまだ不十分な面があり、素子特性の改善が求められているのが現状である。

【 0 0 0 5 】

一方、近年、有機 E L 素子の大型化が進み、有機層を効率よく形成するため、有機物を含むインク組成物をインクジェット法等のウェットプロセスにより塗布して形成する方法が試みられている。

【 0 0 0 6 】

20

代表的なインクジェット法による塗布は、次のように行われる。まず、基板に、画素サイズに応じた開口部を有する隔壁を設ける。次に、隔壁が設けられた基板に対してインクヘッドを相対的に走査し、インクヘッドのノズルより開口部にインク組成物を滴下する。その後、滴下したインク組成物の溶媒を蒸発させることによって、開口部内に有機層を形成する (例えば、特許文献 3 参照)。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 特許第 2 5 9 7 3 7 7 号公報

【 特許文献 2 】 特許第 3 5 2 9 5 4 3 号公報

30

【 特許文献 3 】 特開 2 0 1 3 - 2 4 0 7 3 3 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

例えば、有機 E L 素子をインクジェット法で形成する場合、有機層を設けようとする開口部内の全域にわたってインク組成物が濡れ広がらないことがある。開口部内のインク組成物が濡れ広がらない領域は欠陥となり、十分な寿命が得られない原因の一つとなる。

【 0 0 0 9 】

これらの状況に鑑み、本発明の実施形態は、有機エレクトロニクス素子の寿命向上に有用なポリマー又はオリゴマー、組成物、正孔輸送材料組成物、及びインク組成物を提供することを目的とする。また、本発明の他の実施形態は、有機エレクトロニクス素子の寿命向上に有用な有機層を提供することを目的とする。更に、本発明の他の実施形態は、寿命特性に優れた有機エレクトロニクス素子、有機 E L 素子、有機光電変換素子、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。

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

本発明者らは、鋭意検討した結果、正孔輸送性を有する構造単位を有し、且つ、エステル結合を有する基、カルボニル結合を有する基、アミド結合を有する基、及びイミド結合を有する基からなる群から選択される少なくとも一種の有機基を有するポリマー又はオリゴマーを用いることにより、有機エレクトロニクス素子の寿命が向上することを見出し、

50

本発明を完成させるに至った。

【 0 0 1 1 】

すなわち、本発明の実施形態は、正孔輸送性を有する構造単位を有し、且つ、エステル結合を有する基、カルボニル結合を有する基、アミド結合を有する基、及びイミド結合を有する基からなる群から選択される少なくとも一種の有機基を有する、ポリマー又はオリゴマー（ A ）に関する。

【 0 0 1 2 】

一実施形態において、正孔輸送性を有する構造単位は、好ましくは、芳香族アミン構造を有する単位、カルバゾール構造を有する単位、及びチオフェン構造を有する単位からなる群から選択される少なくとも一種の構造単位を含む。

10

【 0 0 1 3 】

一実施形態において、ポリマー又はオリゴマー（ A ）は、更に重合可能な基を有する置換基を有してもよい。

【 0 0 1 4 】

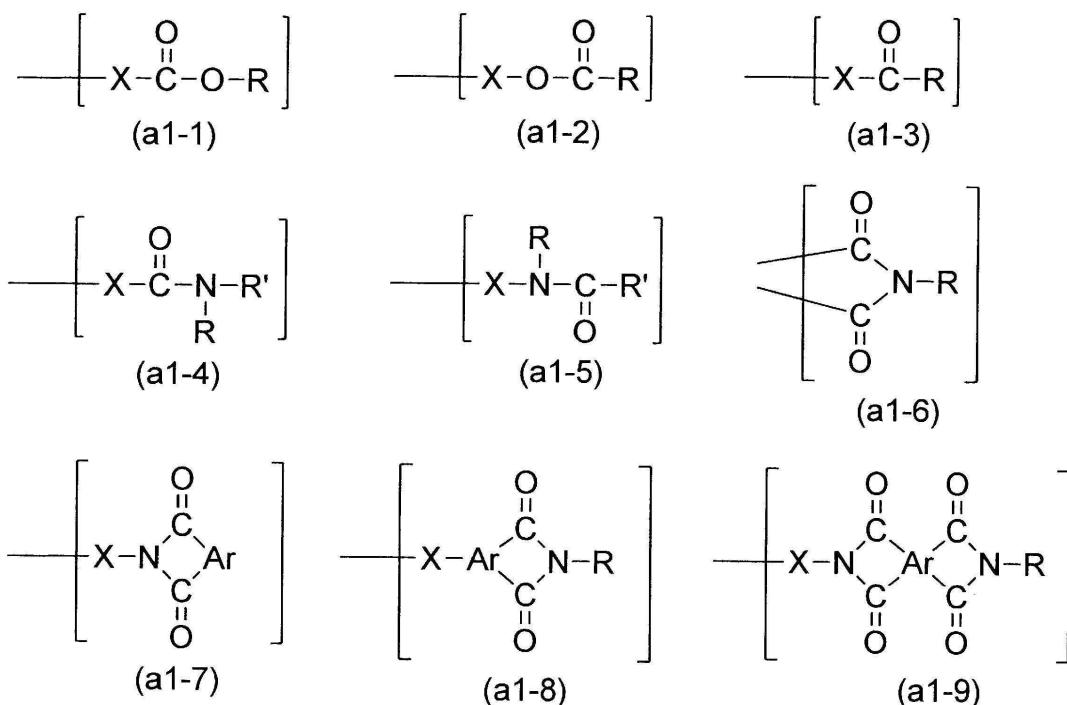
一実施形態において、ポリマー又はオリゴマー（ A ）は、分岐構造を有し、3つ以上の末端を有してもよい。

【 0 0 1 5 】

一実施形態において、前記有機基は、好ましくは、有機基（ a 1 - 1 ）～（ a 1 - 9 ）からなる群から選択される少なくとも一種の有機基を含む。

【 化 1 】

20



30

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

X は、単結合；炭素数 1 ～ 22 個の直鎖、環状若しくは分岐アルキレン基；又は、炭素数 2 ～ 30 のアリーレン基若しくはヘテロアリーレン基を表し、

Ar は、炭素数 2 ～ 30 個のアリーレン基若しくはヘテロアリーレン基；炭素数 2 ～ 30 個のアレーン - トリイル基若しくはヘテロアレーン - トリイル基；又は、炭素数 2 ～ 30 個のアレーン - テトライル基若しくはヘテロアレーン - テトライル基を表す。

【 0 0 1 6 】

一実施形態において、ポリマー又はオリゴマー（ A ）の重量平均分子量は、1,000

40

50

～ 1, 000, 000であることが好ましい。

【0017】

また、本発明の他の実施形態は、ポリマー又はオリゴマー（A）と、溶媒（B）とを含有する、組成物に関する。

【0018】

一実施形態において、組成物は、更にイオン性化合物（C）を含有してもよい。

【0019】

また、本発明の他の実施形態は、前記組成物を含有する正孔輸送材料組成物又はインク組成物に関する。

【0020】

また、本発明の他の実施形態は、前記組成物、前記正孔輸送材料組成物、又は前記インク組成物を用いて形成した、有機層に関する。

【0021】

また、本発明の他の実施形態は、少なくとも2つの電極、及び、前記電極の間に位置する前記有機層を有する有機エレクトロニクス素子；陽極、前記有機層、発光層、及び陰極を有する有機エレクトロルミネセンス素子；又は、陽極、前記有機層、光電変換層、及び陰極を有する有機光電変換素子に関する。

【0022】

更に、本発明の他の実施形態は、前記有機エレクトロルミネセンス素子を備えた表示素子若しくは照明装置；又は、当該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。

【0023】

本発明は、2014年2月14日に出願された特願2014-026554号に記載の主題と関連しており、その開示内容は、引用によりここに援用される。

【発明の効果】

【0024】

本発明の実施形態によれば、有機エレクトロニクス素子の寿命向上に有用なポリマー又はオリゴマー、組成物、正孔輸送材料組成物、及びインク組成物を提供することができる。本発明の他の実施形態によれば、有機エレクトロニクス素子の寿命向上に有用な有機層を提供することができる。本発明の更に他の実施形態によれば、寿命特性に優れた有機エレクトロニクス素子、有機EL素子、有機光電変換素子、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】

【0025】

【図1】図1は、本発明の実施形態である有機EL素子の一例を示す断面模式図である。

【図2】図2は、本発明の実施形態である有機EL素子の一例を示す断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[ポリマー又はオリゴマー（A）]

本発明の実施形態であるポリマー又はオリゴマー（A）は、正孔輸送性を有する構造単位を有し、且つ、エステル結合を有する基、カルボニル結合を有する基、アミド結合を有する基、及びイミド結合を有する基からなる群から選択される少なくとも一種の有機基（「有機基（a）」ともいう。）を有する。有機基（a）は、一価若しくは二価の置換基（「有機基（a1）」ともいう。）、又は、二価の連結基（「有機基（a2）」ともいう。）を含む。ポリマー又はオリゴマー（A）は、重合可能な基を有する置換基（「重合性置換基（b）」ともいう。）を有してもよい。また、ポリマー又はオリゴマー（A）は、分子中に分岐構造を有し、3つ以上の末端を有してもよい。

【0027】

[正孔輸送性を有する構造単位]

正孔輸送性を有する構造単位は、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、特に限定はされない。正孔輸送性を有する構造単位は、原子団として、高い正孔輸送性を有する観点から、芳香族アミン構造（すなわち、芳香環を有するアミン構造）、カルバゾール構造、又はチオフエン構造を含むことが好ましい。芳香族アミンとしては、トリアリールアミンが好ましく、トリフェニルアミンがより好ましい。

【0028】

ポリマー又はオリゴマー（A）は、正孔輸送性を有する構造単位として、芳香族アミン構造を有する単位、カルバゾール構造を有する単位、及びチオフエン構造を有する単位からなる群から選択される構造単位を、一種のみ有していても、又は、二種以上有していてもよい。ポリマー又はオリゴマー（A）は、好ましくは芳香族アミン構造を有する単位及び／又はカルバゾール構造を有する単位を有する。

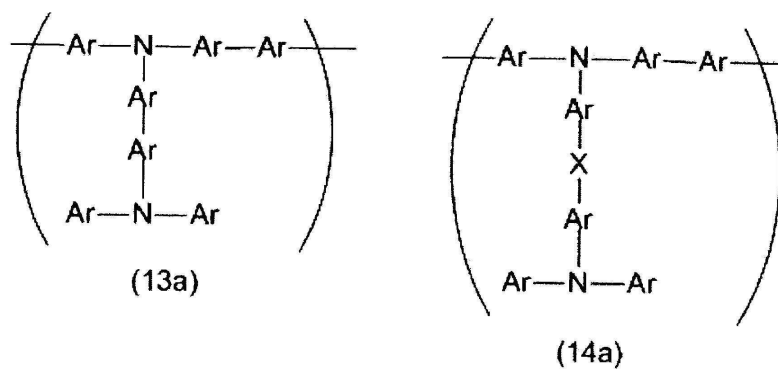
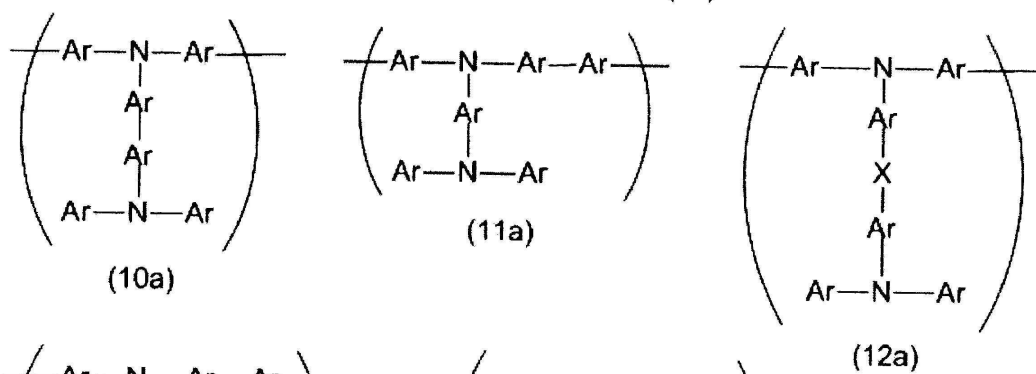
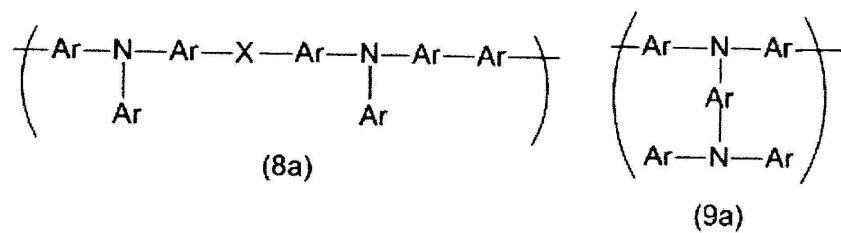
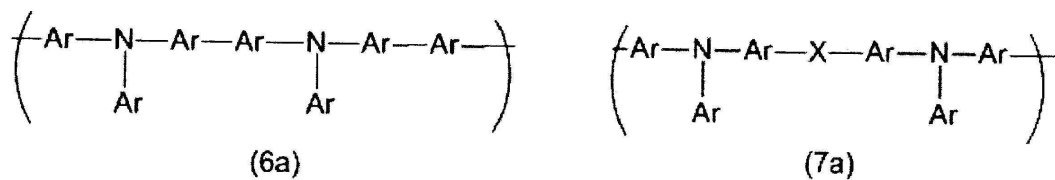
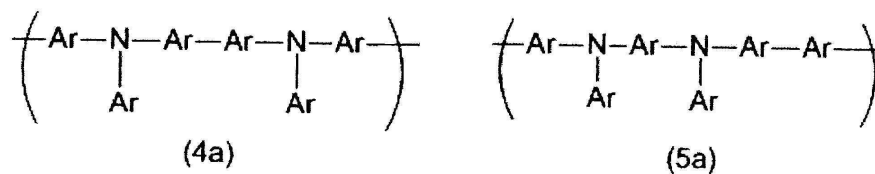
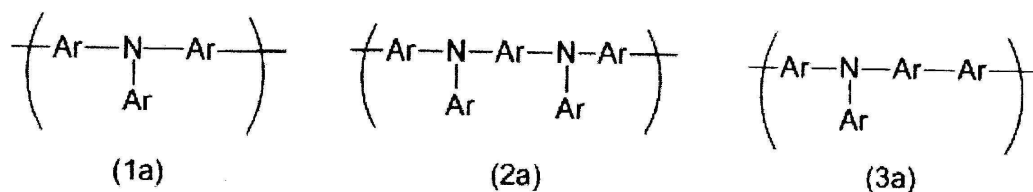
10

【0029】

正孔輸送性を有する構造単位的具体例である構造単位（1a）～（84a）を以下に列挙する。

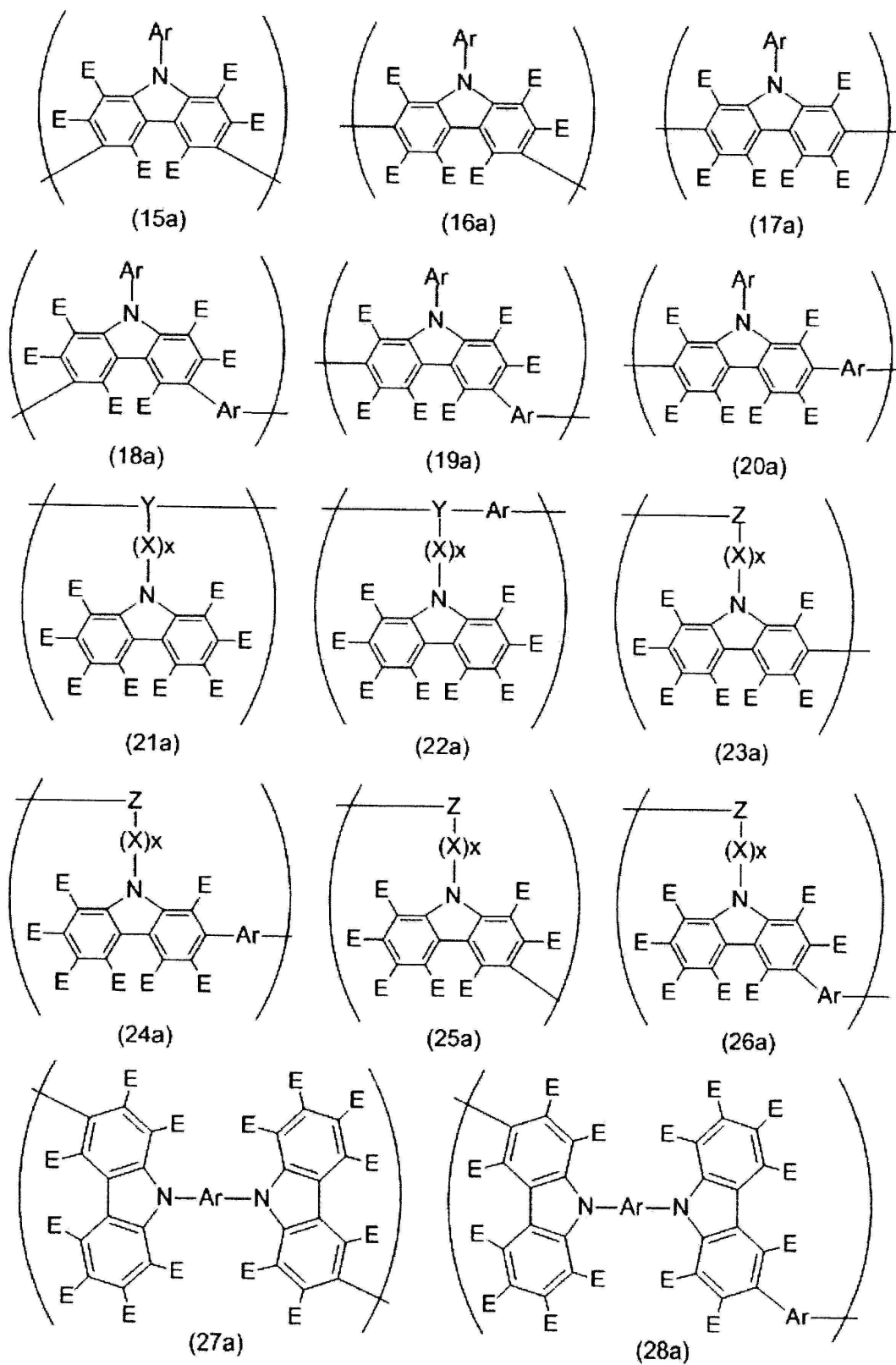
< 構造単位（1a）～（84a） >

【化 2】



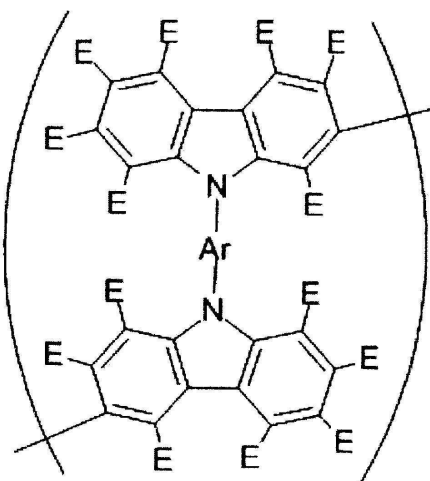
【 0 0 3 0 】

【化 3】

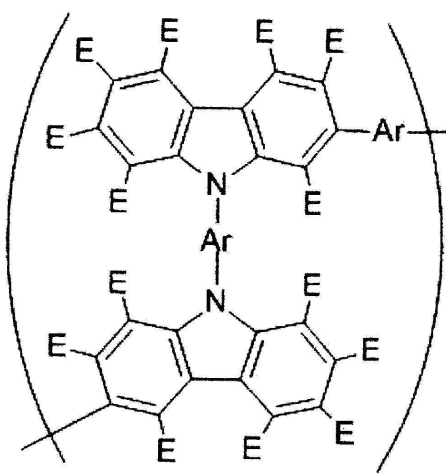


【 0 0 3 1 】

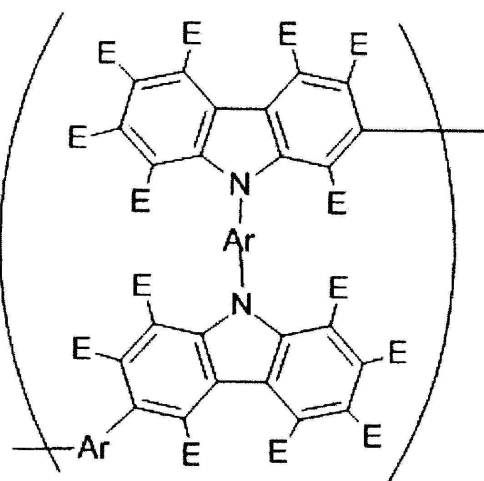
【化 4】



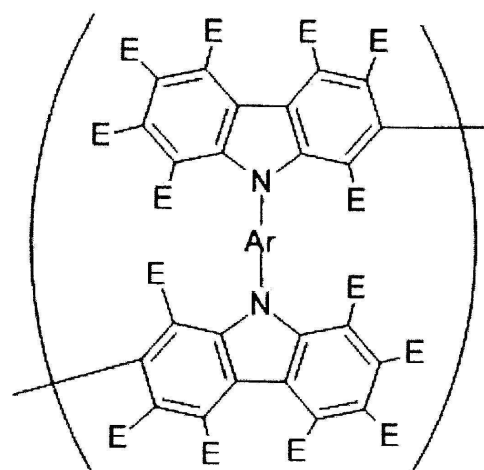
(29a)



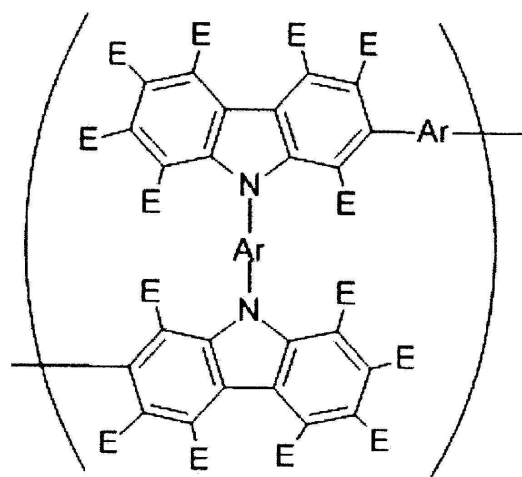
(30a)



(31a)



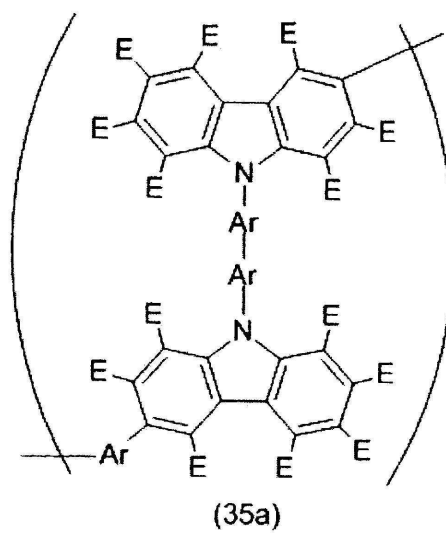
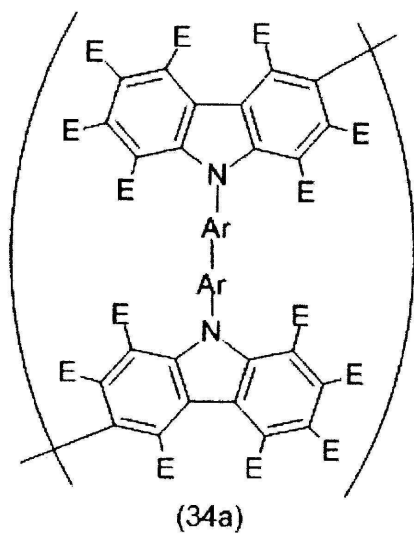
(32a)



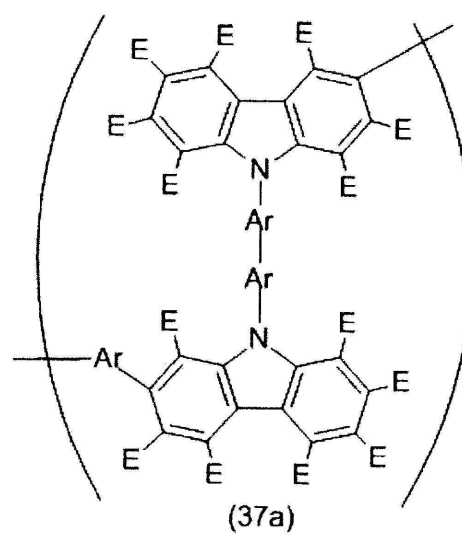
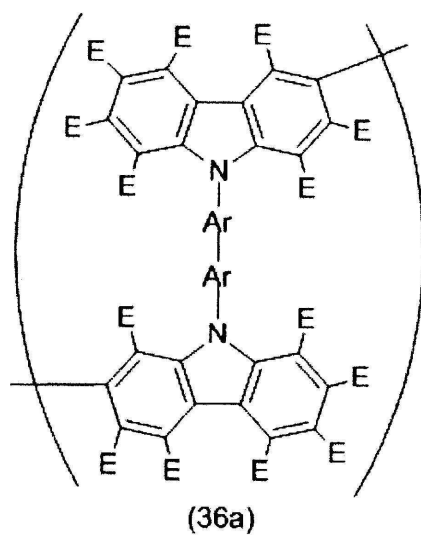
(33a)

【 0 0 3 2 】

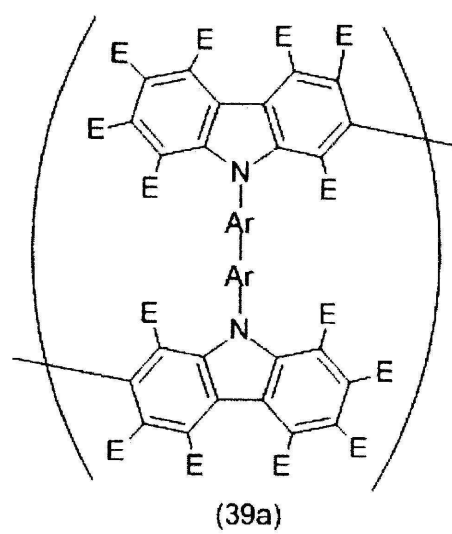
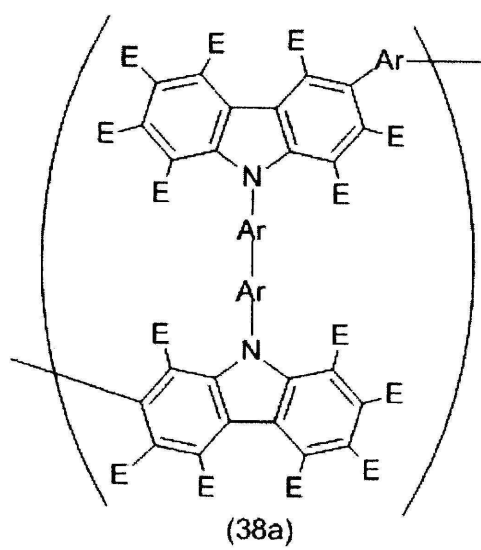
【化 5】



10



20

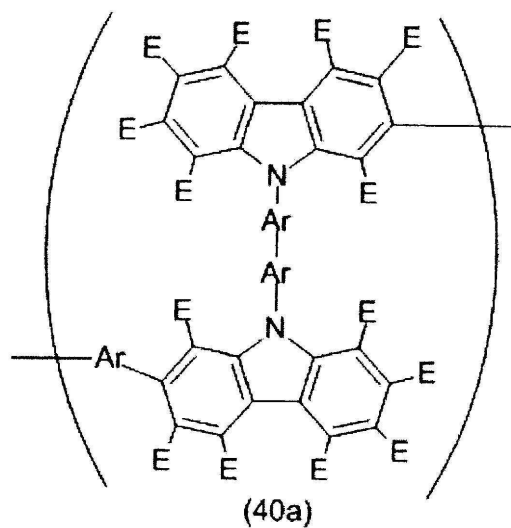


30

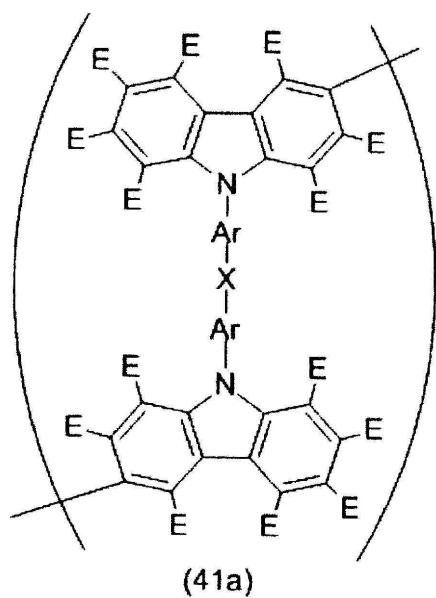
40

【 0 0 3 3 】

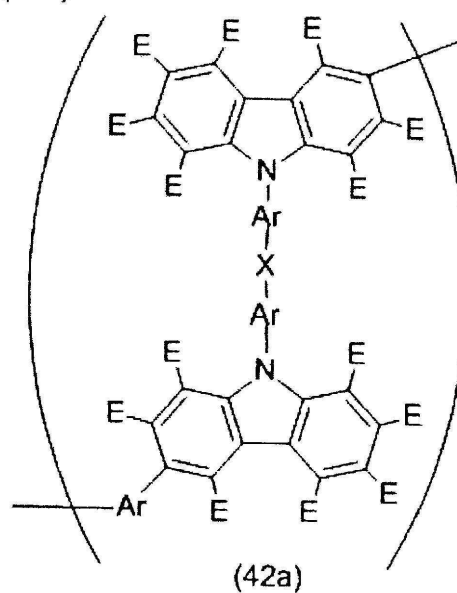
【化 6】



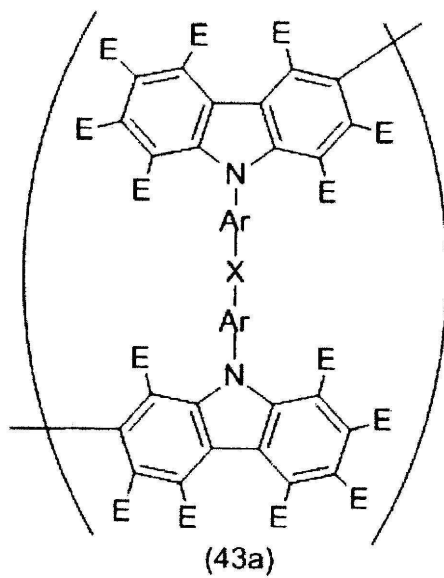
10



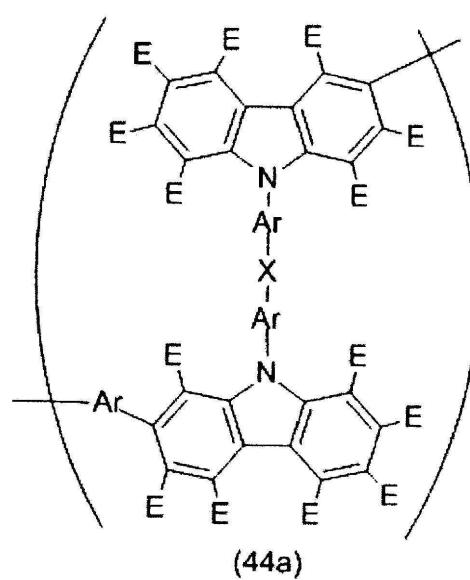
20



30

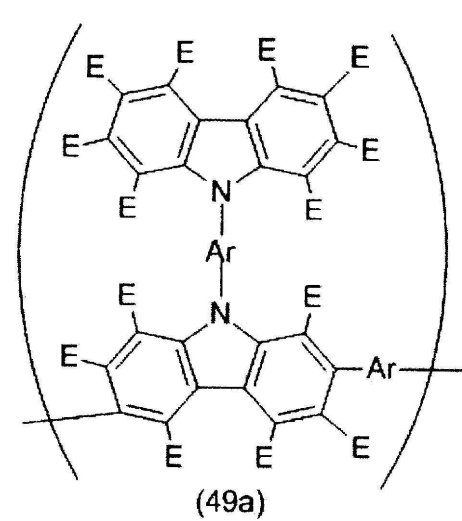
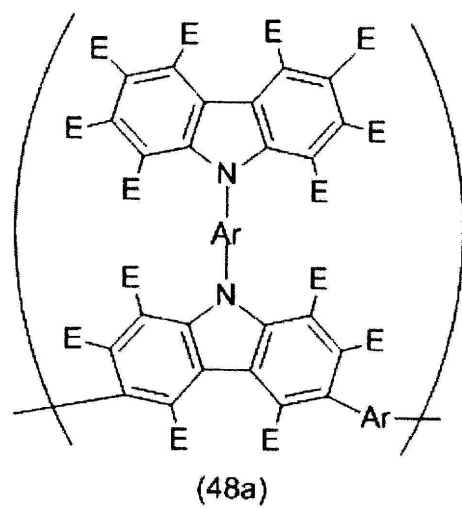
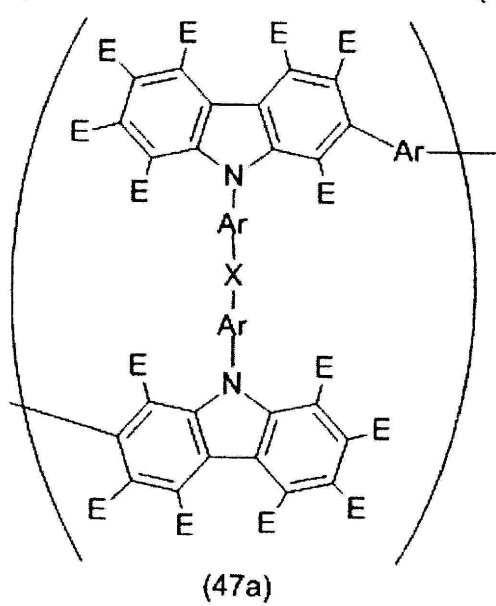
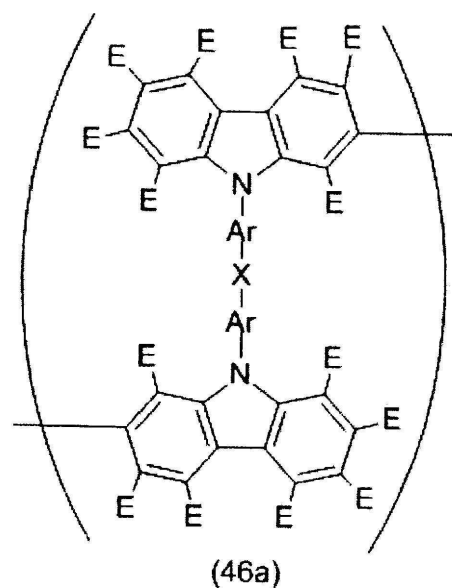
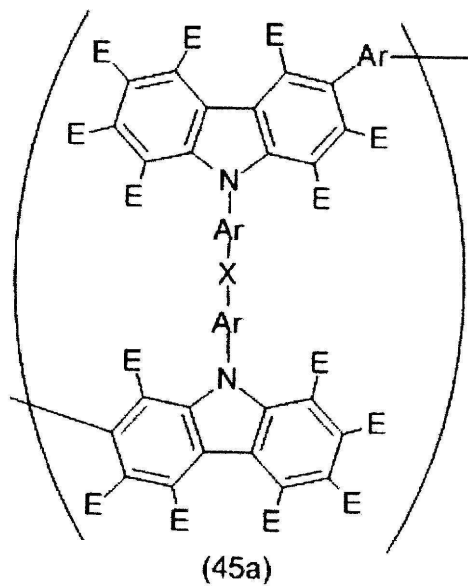


40



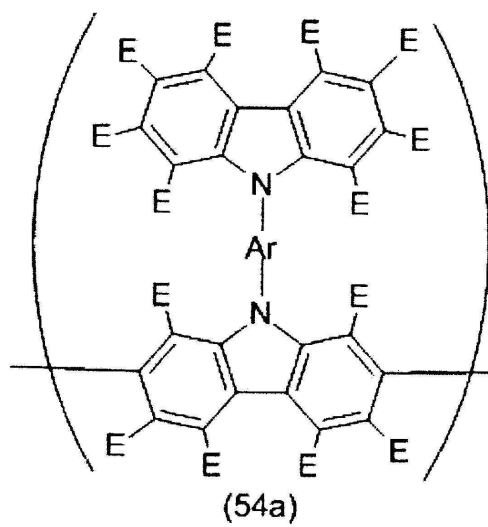
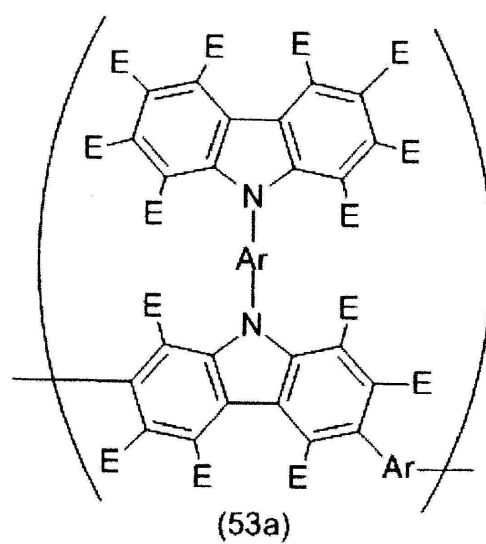
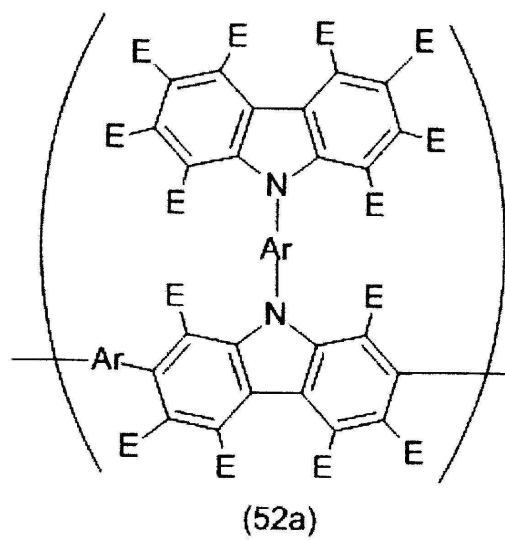
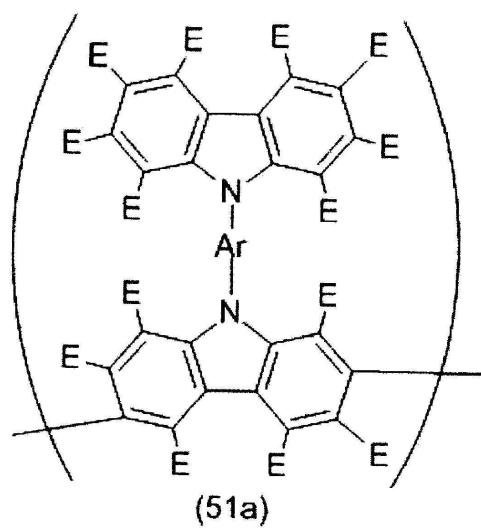
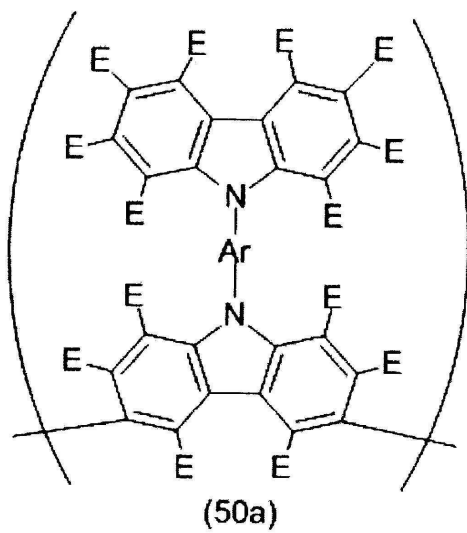
【 0 0 3 4 】

【化 7】



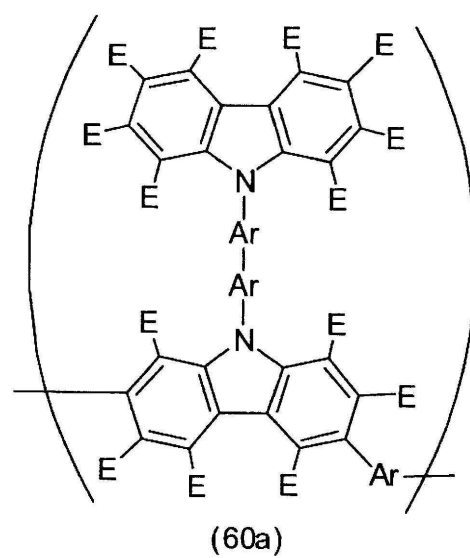
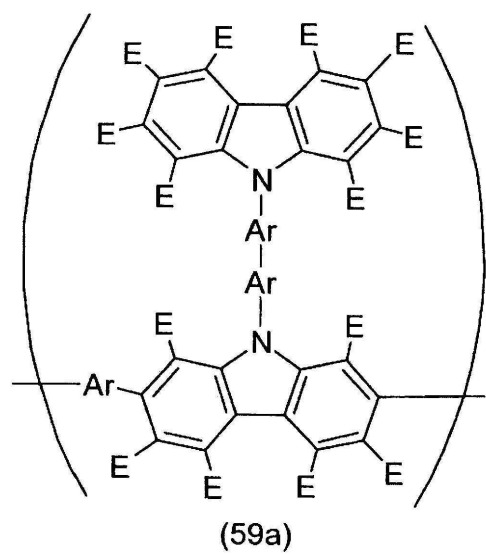
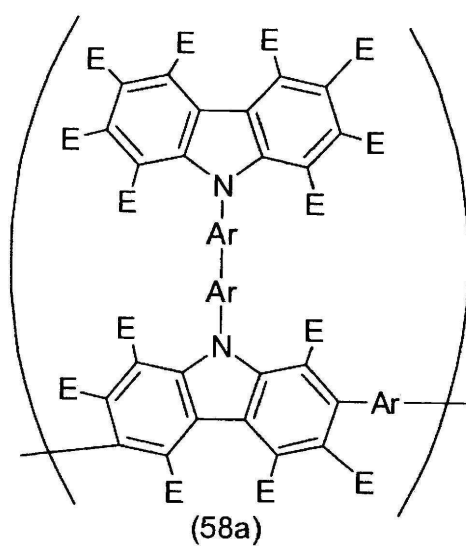
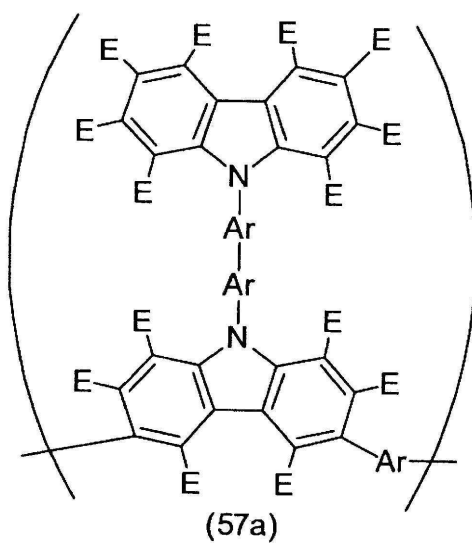
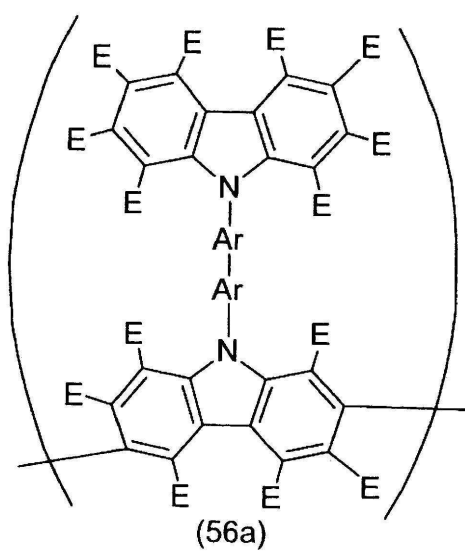
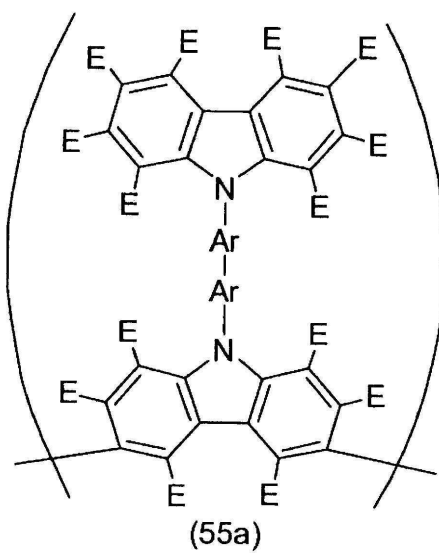
【 0 0 3 5 】

【化 8】



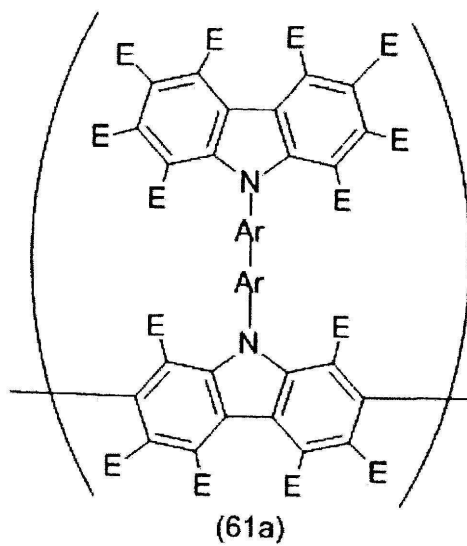
【 0 0 3 6 】

【化 9】

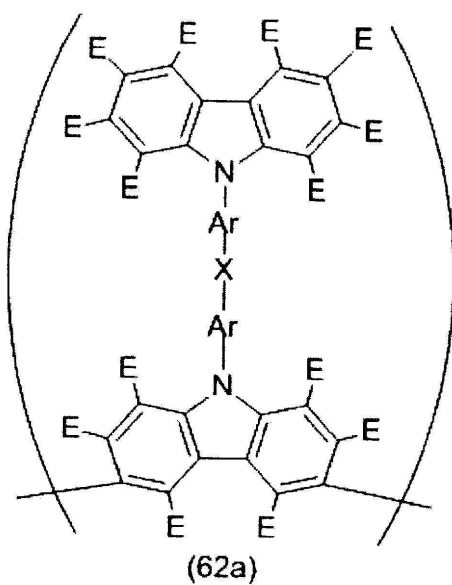


【 0 0 3 7 】

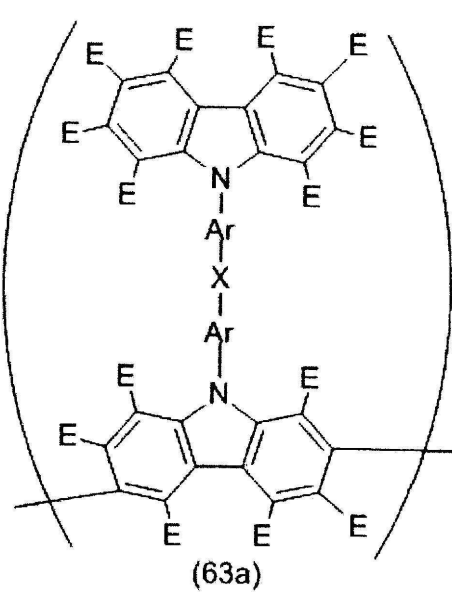
【化 10】



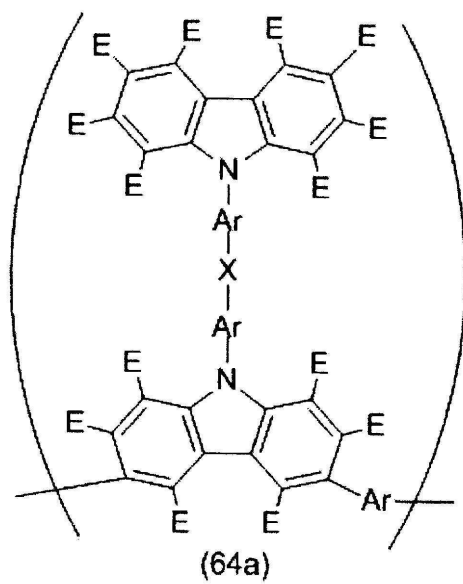
10



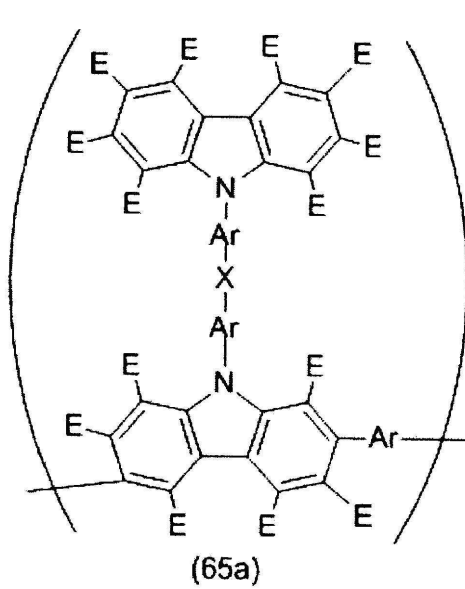
20



30

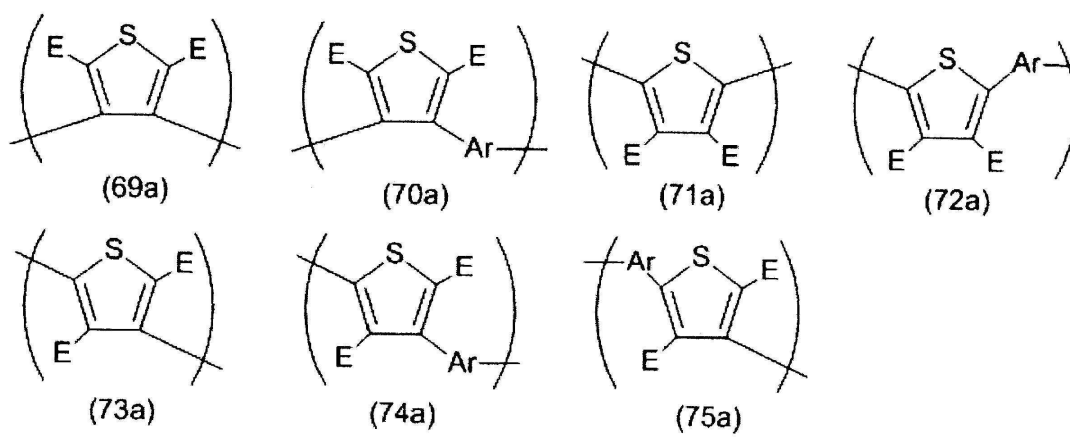
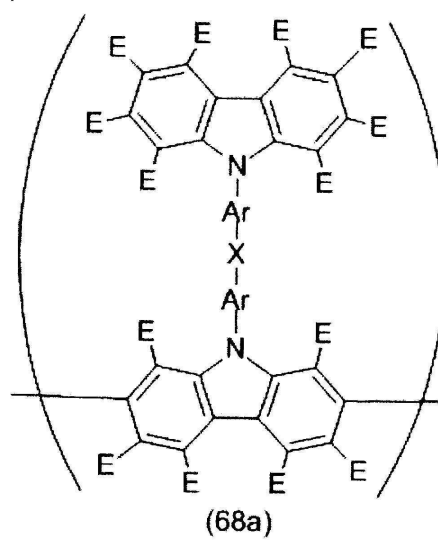
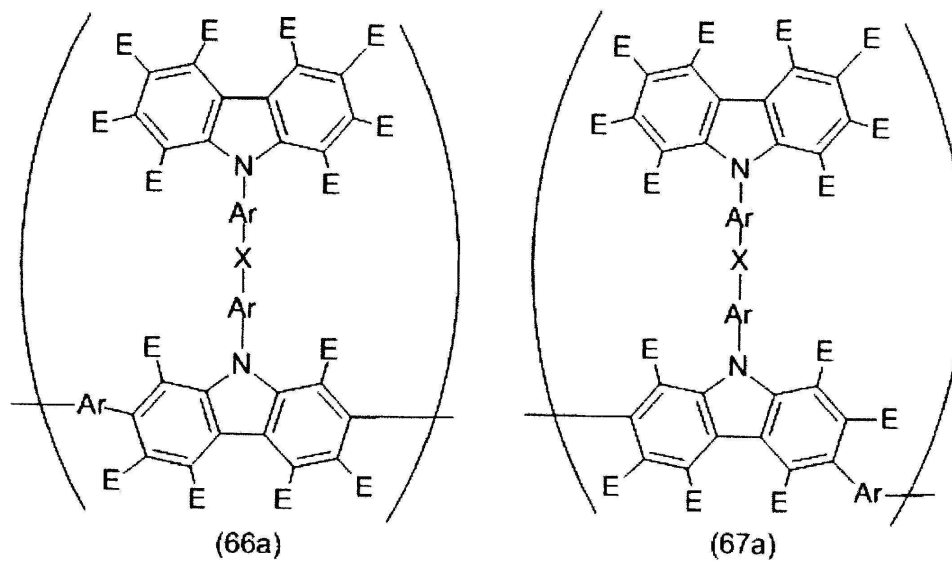


40



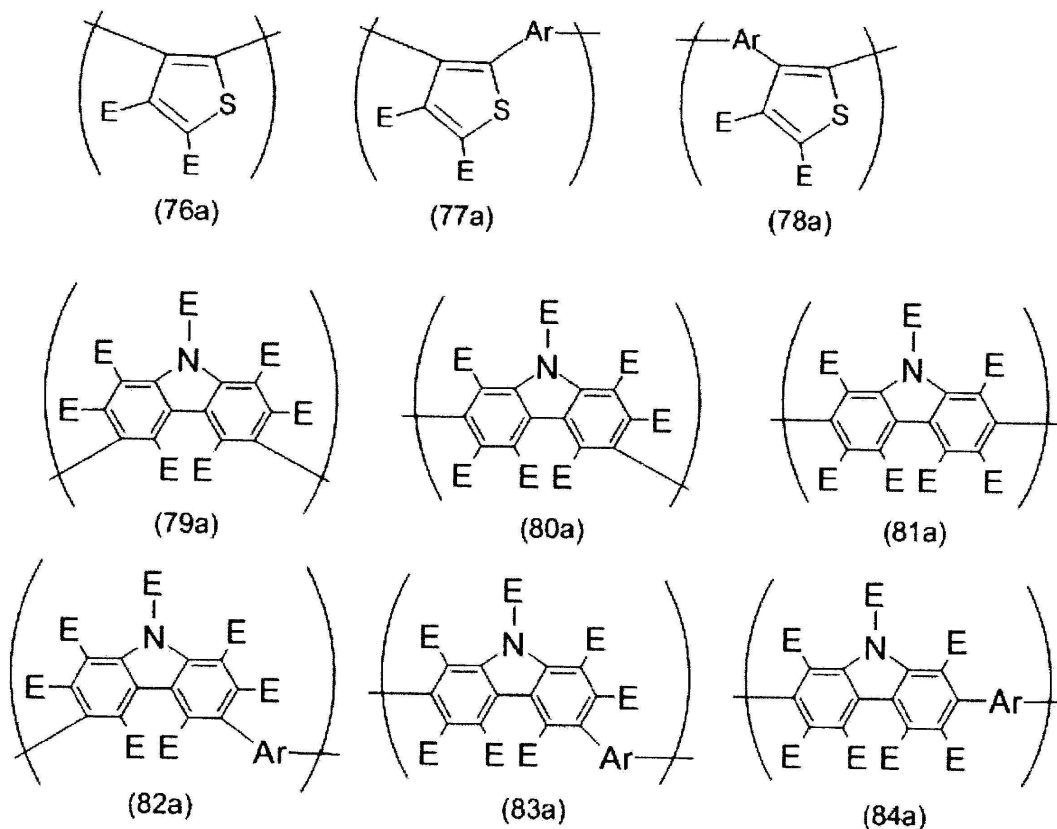
【 0 0 3 8 】

【化 1 1】



【 0 0 3 9 】

【化 1 2】



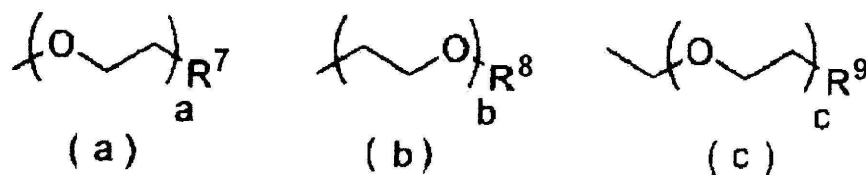
10

20

【0040】

式中、E は、それぞれ独立に、 $-R^1$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^3$ 、 $-SiR^4R^5R^6$ 、下記式 (a) ~ (c)、有機基 (a1)、及び重合性置換基 (b) からなる群から選択されるいずれかの基を表す。

【化 1 3】



30

【0041】

$R^1 \sim R^9$ は、それぞれ独立に、水素原子；炭素数 1 ~ 22 個の直鎖、環状若しくは分岐アルキル基；又は、炭素数 2 ~ 30 個のアリール基若しくはヘテロアリール基を表す。

$R^1 \sim R^9$ は置換基を有してもよく、置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、ヒドロキシシル基、ヒドロキシアルキル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、イミノ基、シアノ基、ヘテロアリール基、有機基 (a1) 等が挙げられる。

40

a、b 及び c は、1 以上の整数、好ましくは 1 ~ 4 の整数を表す。

有機基 (a1) 及び重合性置換基 (b) については後述する。

【0042】

式中、Ar は、それぞれ独立に、炭素数 2 ~ 30 個のアリール基若しくはヘテロアリール基、又は、炭素数 2 ~ 30 個のアリーレン基若しくはヘテロアリーレン基を表す。

Ar は置換基を有してもよく、置換基としては、上記 E と同様の基が挙げられる。

【0043】

50

式中、X及びZは、それぞれ独立に二価の連結基を表し、特に制限はない。例えば、上記E（但し、重合性置換基（b）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基；下記連結基群（A）において表される基；又は、有機基（a2）が挙げられる。有機基（a2）については後述する。

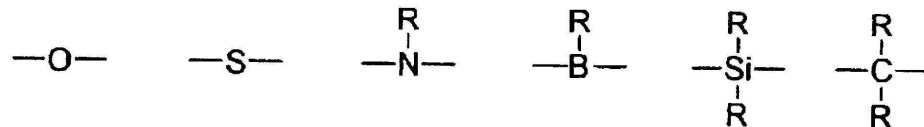
xは、0～2の整数を表す。

Yは、三価の連結基を表し、特に制限はない。例えば、上記E（但し、重合性置換基（b）を除く。）のうち水素原子を2個以上有する基から、更に2個の水素原子を除いた基が挙げられる。

【0044】

<連結基群（A）>

【化14】



【0045】

式中、Rは、それぞれ独立に、水素原子；置換基を有していてもよい炭素数1～22個の直鎖、環状若しくは分岐アルキル基；又は、置換基を有していてもよい炭素数2～30個のアリール基若しくはヘテロアリール基を表す。

【0046】

本実施形態において、アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

【0047】

本実施形態において、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、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る。

アリール基としては、例えば、フェニル、ビフェニル-イル、ターフェニル-イル、ナフタレン-イル、アントラセン-イル、テトラセン-イル、フルオレン-イル、フェナントレン-イル等が挙げられる。

ヘテロアリール基としては、例えば、ピリジン-イル、ピラジン-イル、キノリン-イル、イソキノリン-イル、アクリジン-イル、フェナントロリン-イル、フラン-イル、ピロール-イル、チオフェン-イル、カルバゾール-イル、オキサゾール-イル、オキサジアゾール-イル、チアジアゾール-イル、トリアゾール-イル、ベンゾオキサゾール-イル、ベンゾオキサジアゾール-イル、ベンゾチアジアゾール-イル、ベンゾトリアゾール-イル、ベンゾチオフェン-イル等が挙げられる。

なお、以下においても、アルキル基、アリール基及びヘテロアリール基の例として、これらと同様の基が挙げられる。

【0048】

本実施形態において、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、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る。

アリーレン基としては、例えば、フェニレン、ビフェニル-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しては、例えば、ピリジン-ジイル、ピラジン-ジイル、キノリ

10

20

30

40

50

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、チオフエン - ジイル、カルバゾール - 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、ベンゾチオフエン - ジイル等が挙げられる。

なお、以下においても、アリーレン基及びヘテロアリーレン基の例として、これらと同様の基が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

[分岐構造]

10

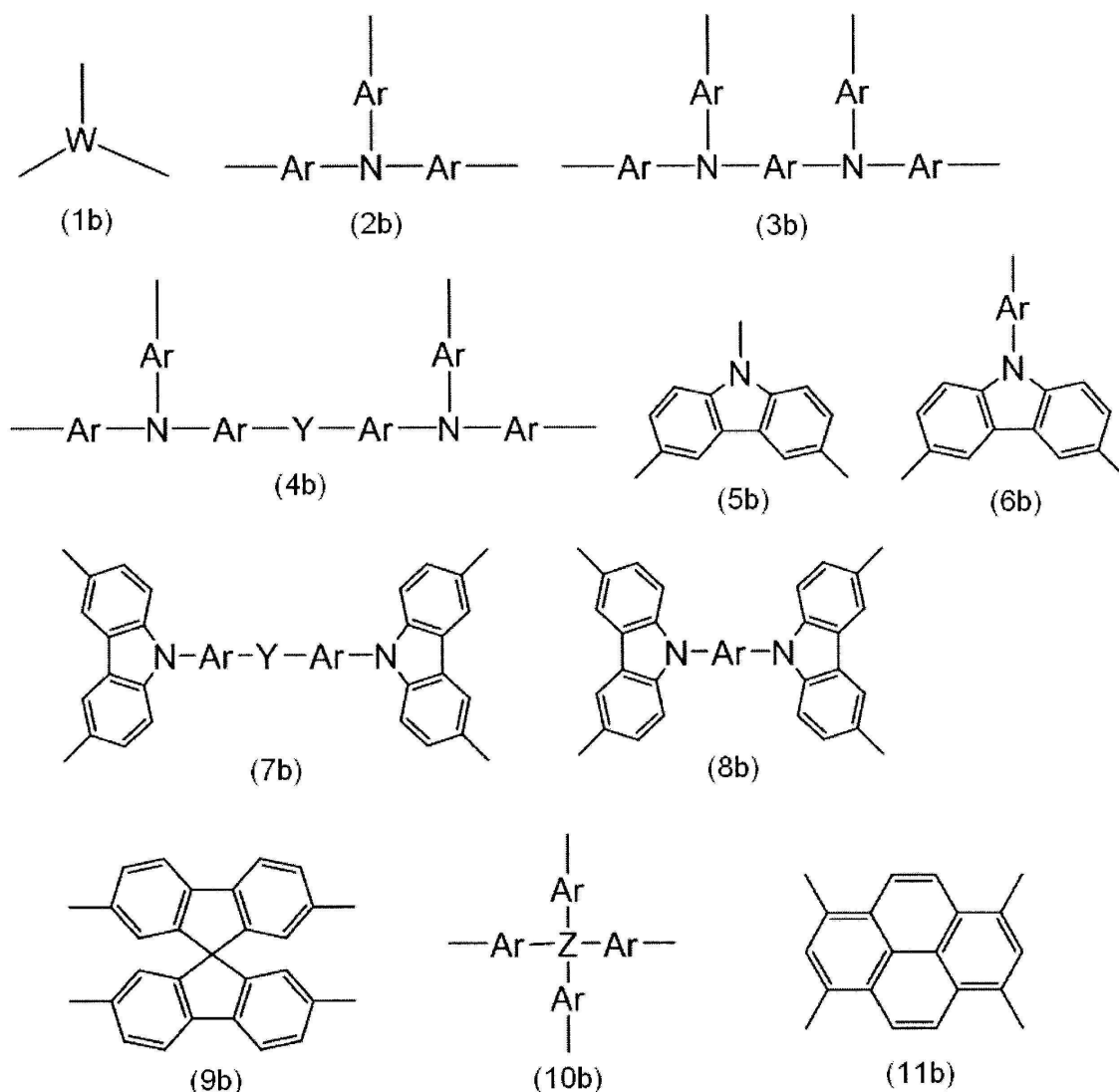
ポリマー又はオリゴマー (A) は、分子中に分岐構造を有し、3つ以上の末端を有してもよい。分岐構造とは、ポリマー又はオリゴマー鎖が分岐部を有し、ポリマー又はオリゴマー鎖を構成する構造単位を、分岐部から3方向以上に向かって有する構造をいう。ポリマー又はオリゴマー (A) は、例えば、分岐部として、分岐の起点となる構造単位 (「分岐起点構造単位」 ともいう。) を有する。分岐構造を有し、末端が3つ以上あるポリマー又はオリゴマー (A) は、主鎖と側鎖とから構成されている。ポリマー又はオリゴマー (A) は、分岐起点構造単位を、一種のみ有していても、又は、二種以上有していてもよい。

【 0 0 5 0 】

分岐起点構造単位的具体例である構造単位 (1 b) ~ (1 1 b) を以下に列挙する。
< 構造単位 (1 b) ~ (1 1 b) >

20

【化 1 5】



【 0 0 5 1】

式中、Wは、三価の連結基を表し、例えば、炭素数2～30個のアリーレン基又はヘテロアリーレン基から、更に1個の水素原子を除いた基が挙げられる。

Arは、それぞれ独立に二価の連結基を表し、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、二価の連結基を表し、特に制限はない。例えば、上記E（但し、重合性置換基（b）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基；上記連結基群（A）において表される基；又は、有機基（a2）が挙げられる。

Zは、炭素原子、ケイ素原子、又はリン原子を表す。

構造単位（1b）～（11b）は置換基を有していてもよく、置換基としては、上記Eと同様の基が挙げられる。

【 0 0 5 2】

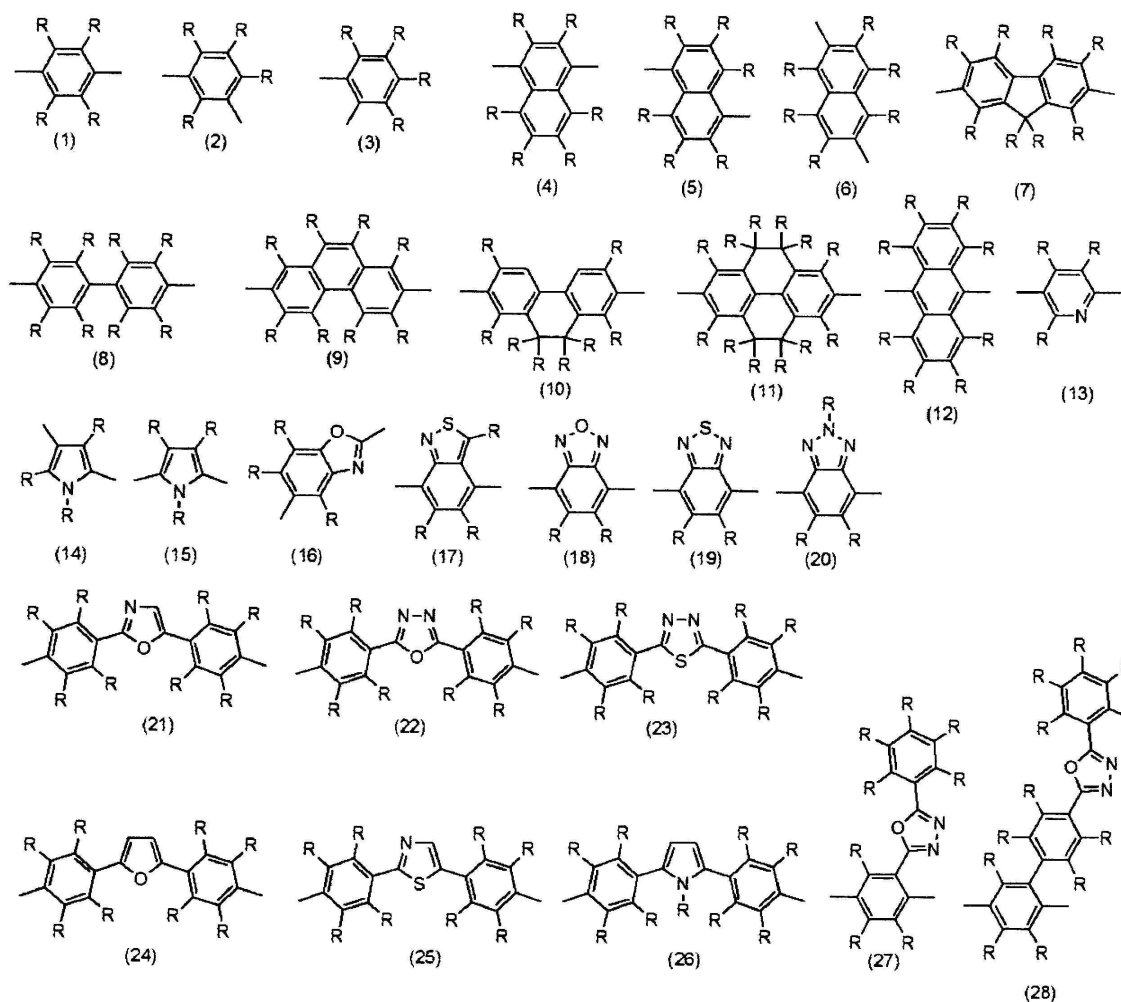
〔共重合単位〕

ポリマー又はオリゴマー（A）は、電気的特性の調整のため、又は、有機基（a1）及び/又は重合性置換基（b）を導入するため、上記単位の他に、他の共重合単位を有してもよい。他の共重合単位として、上記アリーレン基若しくはヘテロアリーレン基、又は、下記構造単位（1）～（28）が挙げられる。ポリマー又はオリゴマー（A）は、他の共重合単位を、一種のみ有していても、又は、二種以上有していてもよい。

【 0 0 5 3】

< 構造単位 (1) ~ (28) >

【化 1 6】



10

20

【 0 0 5 4 】

Rとしては、上記 E と同様の基が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

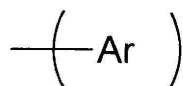
[末端構造]

ポリマー又はオリゴマー (A) の末端の構造単位は、特に限定されない。例えば、上記構造単位 (1 a) ~ (84 a) のいずれか、又は、芳香族炭化水素構造若しくは芳香族化合物構造を有する構造単位が挙げられる。芳香族炭化水素構造若しくは芳香族化合物構造を有する構造単位として、例えば、以下に示す構造単位 (1 c) が挙げられる。ポリマー又はオリゴマー (A) は、末端の構造単位を、一種のみ有していても、又は、二種以上有していてもよい。

【 0 0 5 6 】

< 構造単位 (1 c) >

【化 1 7】



【 0 0 5 7 】

Ar 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。Ar は置換基を有してもよく、置換基としては、上記 E と同様の基が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

30

40

50

〔有機基（a）〕

ポリマー又はオリゴマー（A）は、エステル結合を有する基、カルボニル結合を有する基（但し、「エステル結合を有する基」、「アミド結合を有する基」、及び「イミド結合を有する基」に該当する基を除く。）、アミド結合を有する基、及びイミド結合を有する基からなる群から選択される少なくとも一種の有機基（a）を有する。有機基（a）は、一価若しくは二価の置換基（有機基（a1））、又は、二価の連結基（有機基（a2））であり、一価若しくは二価の置換基であることが好ましい。例えば、有機基（a1）は、1個又は2個の水素原子の代わりに導入され得る基であり、有機基（a2）は、単結合に代わり導入され得る基である。一実施形態において、有機基（a）は、後述する重合可能な基とは異なる基であり、また、重合性置換基（b）と異なる基であってよい。

10

【0059】

また、他の実施形態において、有機基（a）は、重合可能な基を含む基であってもよい。すなわち、有機基（a）は、後述する重合可能な基から選択でき、また、重合性置換基（b）から選択できる。

【0060】

有機基（a）を有するポリマー又はオリゴマー（A）を用いることにより、優れた寿命特性を有する有機エレクトロニクス素子を得ることができる。その一因は、例えば、次のように推測される。但し、本発明は以下によって限定されるものではない。有機基（a）は、分極した構造を持つ。そのため、例えば、ポリマー又はオリゴマー（A）を用いて形成した有機層（下層）上に更に有機層（上層）を積層する際に、ポリマー又はオリゴマー（A）と上層の形成に用いられる有機材料との間で、大きな分子間相互作用が得られる。その結果、上層の製膜性が向上し、優れた寿命特性が得られる。また、ポリマー又はオリゴマー（A）を用いて形成した有機層上に、塗布溶液（すなわち、有機材料と溶媒とを含有する組成物）を用いて上層を形成する場合、塗布溶液に対する有機層の濡れ性が向上し、均一性に優れた上層を得ることができる。更に、有機基（a）を有することにより、ポリマー又はオリゴマー（A）を用いて形成した有機層自体の製膜性及び正孔輸送性も向上する。

20

【0061】

ポリマー又はオリゴマー（A）が有機基（a）を有する位置は、特に限定されない。ポリマー又はオリゴマー（A）は、有機基（a）を、末端の構造単位に有していても、末端以外の構造単位に有していても、末端の構造単位と末端以外の構造単位の両方に有していてもよい。

30

【0062】

ポリマー又はオリゴマー（A）の合成が容易であるという観点、また、ポリマー又はオリゴマー（A）に所期の機能を容易に付与できるという観点から、有機基（a）を末端の構造単位に有することが好ましい。特に、構造内に重合可能な基を有する有機基（a）を末端の構造単位に導入することによって、優れた正孔輸送性を維持しつつ、効率よく、寿命特性の向上と良好な硬化性を実現できる。

【0063】

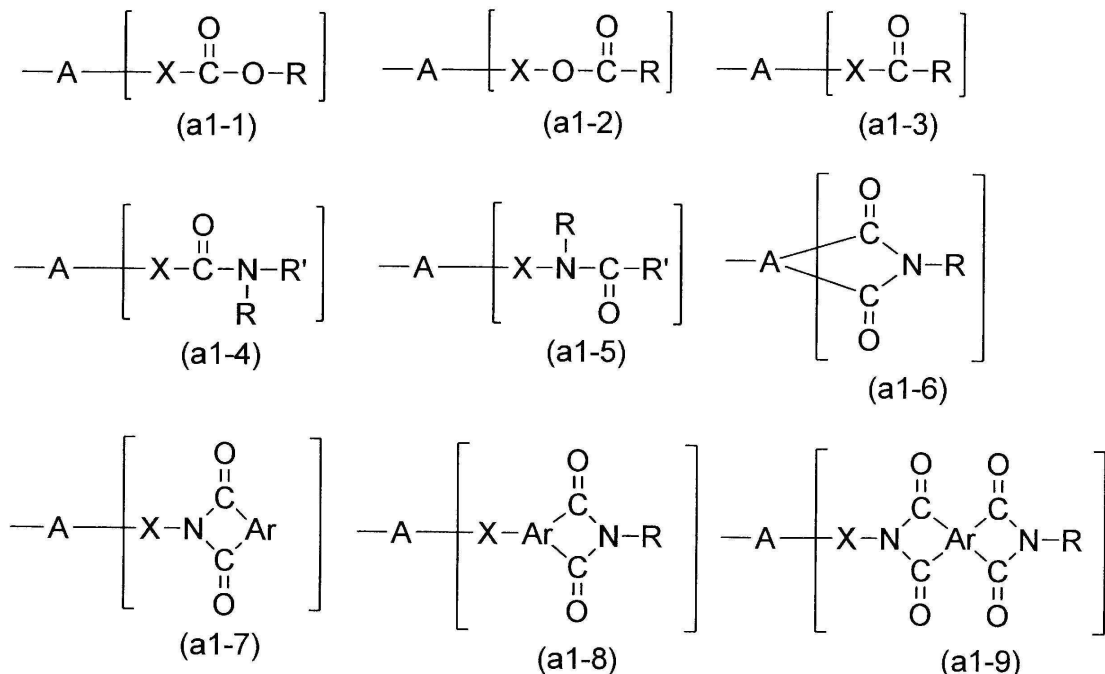
ポリマー又はオリゴマー（A）一分子あたりの有機基（a）の数は、有機エレクトロニクス素子の寿命向上の観点から、1個以上が好ましく、2個以上がより好ましく、3個以上が更に好ましい。また、有機基（a）の数は、ポリマー又はオリゴマー（A）の溶解性の観点から、1,000個以下が好ましく、500個以下がより好ましく、200個以下が更に好ましい。

40

【0064】

有機基（a1）及び有機基（a2）の具体例を以下に示す。
<有機基（a1-1）～（a1-9）>

【化 18】



10

20

【0065】

式中、括弧内に示した部位が有機基（a1）の具体例である。

Aは、ポリマー又はオリゴマー（A）に含まれる構造単位の一部又は全部であり、有機基（a1）の説明のために上記に加えられている。Aは、例えば、ポリマー又はオリゴマー（A）を構成する構造単位に含まれる、炭素数2～30個のアリール基又はヘテロアリール基から、更に水素原子1個又は2個を除いた基を表す。但し、有機基（a1）が結合する位置はこれに限定されない。「炭素数2～30個のアリール基又はヘテロアリール基」とは、例えば、構造単位（1a）中の「-Ar」基、構造単位（1c）中の「-Ar」基等をいう。

【0066】

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

Xは、単結合；炭素数1～22個の直鎖、環状若しくは分岐アルキレン基；又は、炭素数2～30のアリーレン基若しくはヘテロアリーレン基を表す。

Arは、炭素数2～30個のアリーレン基若しくはヘテロアリーレン基；炭素数2～30個のアレーン-トリイル基若しくはヘテロアレーン-トリイル基；又は、炭素数2～30個のアレーン-テトライル基若しくはヘテロアレーン-テトライル基を表す。

【0067】

本実施形態において、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、n-ブチレン基、n-ペンチレン基、n-ヘキシレン基、n-ヘプチレン基、n-オクチレン基、n-ノニレン基、n-デシレン基、n-ウンデシレン基、n-ドデシレン基、イソプロピレン基、イソブチレン基、sec-ブチレン基、tert-ブチレン基、2-エチルヘキシレン基、3,7-ジメチルオクチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基等が挙げられる。

【0068】

本実施形態において、アレーン-トリイル基若しくはヘテロアレーン-トリイル基、及び、アレーン-テトライル基若しくはヘテロアレーン-テトライル基は、それぞれ、芳香族炭化水素又はヘテロ原子を有する芳香族化合物から、水素原子3個又は4個を除いた原子団である。これらの例として、上記アリーレン基及びヘテロアリーレン基の具体例から

30

40

50

、更に水素原子 1 個又は 2 個を除いた基が挙げられる。

【 0 0 6 9 】

R 及び R' としては、寿命特性の向上の観点から、炭素数 1 ~ 22 個の直鎖、環状若しくは分岐アルキル基が好ましく、炭素数は、より好ましくは 2 ~ 16 個、更に好ましくは 3 ~ 12 個、特に好ましくは 4 ~ 8 個である。溶媒への溶解性と上層材料に対する濡れ性との両立の観点から、n - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、n - ヘプチル基、n - オクチル基、n - ノニル基、n - デシル基、n - ウンデシル基、n - ドデシル基、イソブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、2 - エチルヘキシル基、3, 7 - ジメチルオクチル基、及びシクロヘキシル基が特に好ましい。

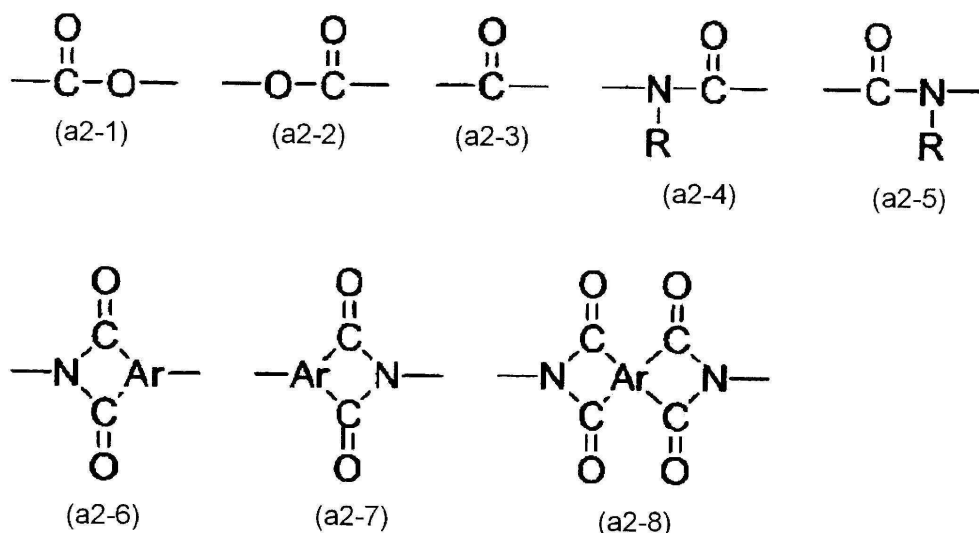
X としては、単結合、又は、炭素数 1 ~ 22 個の直鎖、環状若しくは分岐アルキレン基が好ましく、単結合がより好ましい。

Ar としては、アリーレン基、アレーン - トリイル基、又はアレーン - テトライル基が好ましく、フェニレン、ベンゼン - トリイル、又はベンゼン - テトライルがより好ましい。

【 0 0 7 0 】

< 有機基 (a 2 - 1) ~ (a 2 - 8) >

【 化 1 9 】



【 0 0 7 1 】

式中、R は、水素原子；炭素数 1 ~ 22 個の直鎖、環状若しくは分岐アルキル基；又は、炭素数 2 ~ 30 個のアリール基若しくはヘテロアリール基を表す。

Ar は、炭素数 2 ~ 30 個のアレーン - トリイル基若しくはヘテロアレーン - トリイル基；又は、炭素数 2 ~ 30 個のアレーン - テトライル基若しくはヘテロアレーン - テトライル基を表す。

【 0 0 7 2 】

ポリマー又はオリゴマー (A) は、有機基 (a 1) を有することが好ましい。ポリマー又はオリゴマー (A) が有機基 (a 1) を末端の構成単位に有する場合、末端の構成単位として、具体的には、置換基として有機基 (a 1) を有する構造単位 (1 c) が挙げられる。また、ポリマー又はオリゴマー (A) が有機基 (a 1) を末端以外の構成単位に有する場合、末端以外の構成単位として、具体的には、R として有機基 (a 1) を有する構造単位 (1) ~ (2 8) が挙げられる。

【 0 0 7 3 】

[重合性置換基 (b)]

ポリマー又はオリゴマー (A) は、「重合可能な基」を有する置換基 (重合性置換基 (b)) を有してもよい。「重合可能な基」とは、重合反応を起こすことにより二分子以上の分子間で結合を形成することが可能な基をいう。重合反応により、ポリマー又はオリゴ

マー（Ａ）を用いて形成した有機層の溶媒への溶解度が変化し、ウエットプロセスによる上層の形成が容易になる。「重合性置換基（ｂ）」という場合、その範囲には「重合可能な基」そのものも含まれるものとする。

【００７４】

ポリマー又はオリゴマー（Ａ）が重合性置換基（ｂ）を有する位置は、特に限定されない。重合反応を起こすことにより二分子以上の分子間で結合を形成することができる位置であればよい。ポリマー又はオリゴマー（Ａ）は、重合性置換基（ｂ）を末端の構造単位に有していても、重合性置換基（ｂ）を末端以外の構造単位に有していても、末端の構造単位と末端以外の構造単位の両方に有していてもよい。好ましくは、重合性置換基（ｂ）を少なくとも末端の構成単位に有する。

10

【００７５】

重合可能な基としては、炭素 - 炭素多重結合を有する基；環状構造を有する基；芳香族複素環構造を有する基；シロキサン誘導体を含む基；エステル結合又はアミド結合を形成することが可能な二種の基の組み合わせ等が挙げられる。

【００７６】

炭素 - 炭素多重結合を有する基としては、炭素 - 炭素二重結合を有する基及び炭素 - 炭素三重結合を有する基が挙げられ、具体的には、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、スチリル基、アリル基、ブテニル基、ビニル基（但し、前記基を除く）等のアルケニル基；エチニル基等のアルキニル基などが挙げられる。

20

【００７７】

環状構造を有する基としては、環状アルキル構造を有する基、環状エーテル構造を有する基、ラクトン基（環状エステル構造を有する基）、ラクタム基（環状アミド構造を有する基）等が挙げられ、具体的には、シクロプロピル基、シクロブチル基、カルデン基（１，２ - ジヒドロベンゾシクロブテン基）、エポキシ基（オキシラン基）、オキセタン基（オキセタニル基）、ジケテン基、エピスルフィド基、 α - ラクトン基、 β - ラクトン基、 α - ラクタム基、 β - ラクタム基等が挙げられる。

【００７８】

芳香族複素環構造を有する基としては、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 - イル基等が挙げられる。

30

【００７９】

エステル結合又はアミド結合を形成することが可能な二種の基の組み合わせとしては、カルボキシル基とヒドロキシル基の組み合わせ、カルボキシル基とアミノ基の組み合わせ等が挙げられる。

【００８０】

重合可能な基は、好ましくは環状構造を有する基であり、より好ましくは環状エーテル構造を有する基であり、更に好ましくはオキセタン基である。

【００８１】

ポリマー又はオリゴマー（Ａ）一分子あたりの重合性置換基（ｂ）の数は、硬化性に優れる観点から、２個以上が好ましく、３個以上がより好ましい。また、重合性置換基（ｂ）の数は、ポリマー又はオリゴマー（Ａ）の安定性の観点から、１，０００個以下が好ましく、５００個以下がより好ましく、２００個以下が更に好ましい。

40

【００８２】

重合可能な基の自由度を上げ、重合反応を生じさせやすくする観点から、重合性置換基（ｂ）がアルキレン部位を有し、重合可能な基が当該アルキレン部位に結合していることが好ましい。アルキレン部位としては、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン等の直鎖状のアルキレン部位が挙げられる。アルキレン部位の炭素数は１～８であることが好ましい。

【００８３】

50

I T O等の親水性電極との親和性を向上させる観点から、重合性置換基 (b) が親水性部位を有し、重合可能な基が当該親水性部位に結合していることが好ましい。親水性部位としては、例えば、オキシメチレン構造、オキシエチレン構造等のオキシアルキレン構造；ポリオキシメチレン構造、ポリオキシエチレン構造等のポリアルキレンオキシ構造などの直鎖状の親水性部位が挙げられる。親水性部位の炭素数は 1 ~ 8 であることが好ましい。

【 0 0 8 4 】

また、ポリマー又はオリゴマー (A) の調製が容易になるという観点から、重合性置換基 (b) は、アルキレン部位又は親水性部位と、重合可能な基及び / 又は電荷を輸送する能力を有する原子団との連結部に、エーテル結合、エステル結合等を含んでいてもよい。

10

【 0 0 8 5 】

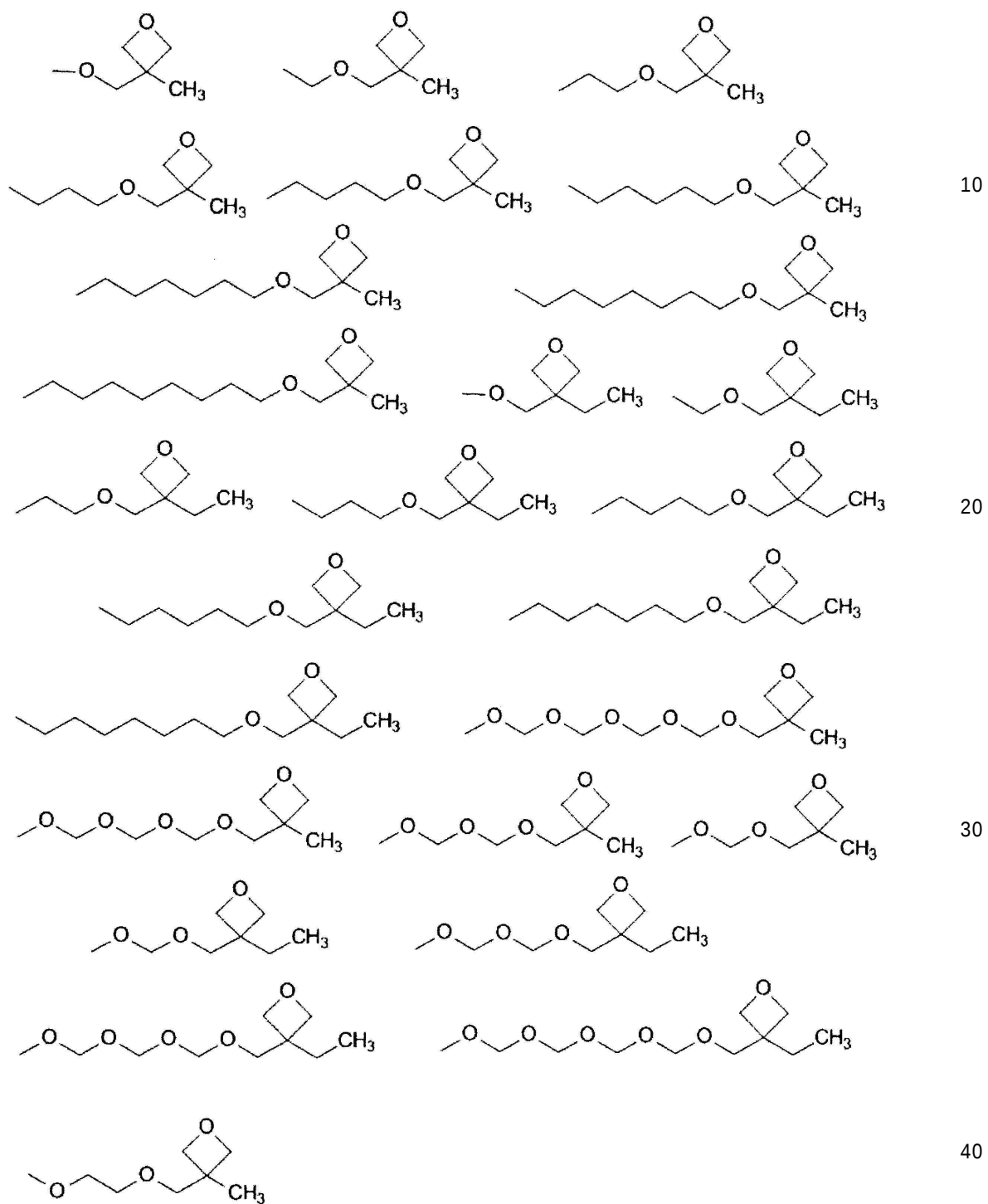
重合性置換基 (b) の具体例として、置換基群 (A) ~ (C) を以下に示す。

< 置換基群 (A) ~ (C) >

【 0 0 8 6 】

【化 20】

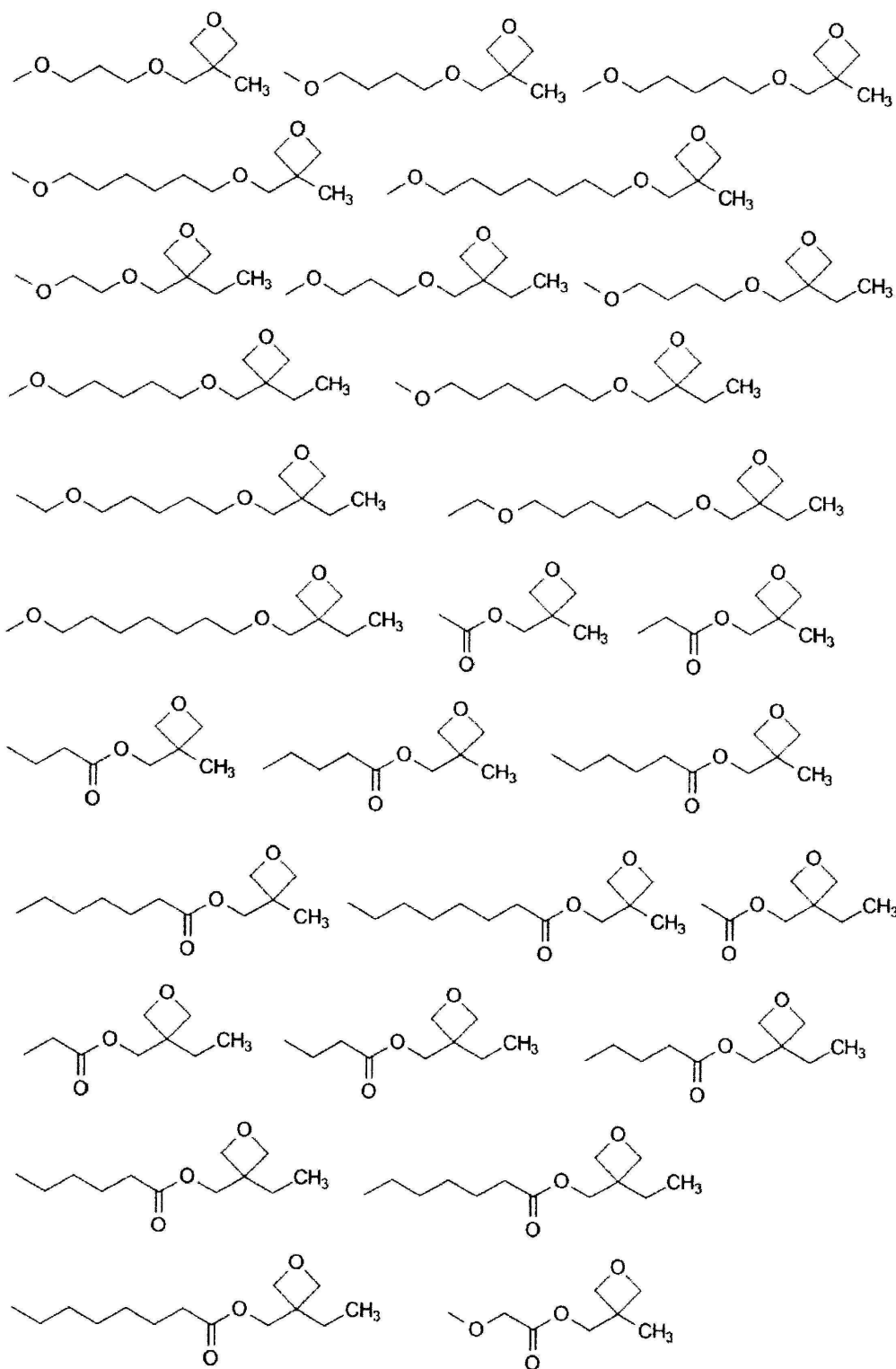
置換基群 (A)



【0087】

【化 2 1】

置換基群 (B)



10

20

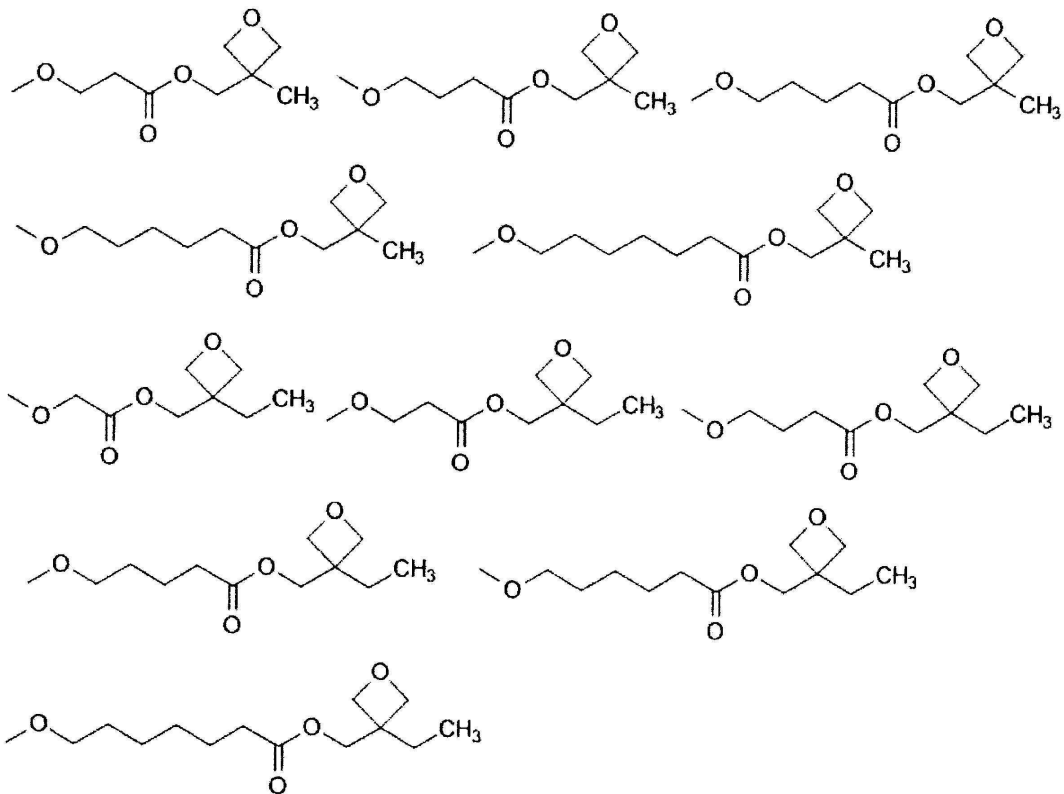
30

40

【 0 0 8 8 】

【化 2 2】

置換基群 (C)



10

20

【0089】

ポリマー又はオリゴマー (A) は、重合性置換基 (b) を分子鎖の末端に有することが好ましい。この場合、ポリマー又はオリゴマー (A) は、末端の構造単位として、重合性置換基 (b) を有する構造単位を有すればよい。具体的には、重合性置換基 (b) を有する構造単位 (1c) が挙げられる。

【0090】

ポリマー又はオリゴマー (A) は、一種の構造単位を有する単独重合体であっても、二種以上の構造単位を有する共重合体であってもよい。共重合体は、交互、ランダム、ブロック又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共重合体、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。

【0091】

ポリマー又はオリゴマー (A) の重量平均分子量は、結晶化を抑え、良好な製膜性を得るという観点から、1,000以上であることが好ましく、2,000以上であることがより好ましく、3,000以上であることが更に好ましい。また、ポリマー又はオリゴマー (A) の重量平均分子量は、溶媒への溶解度が向上し、後述する組成物を容易に作製することができるという観点から、1,000,000以下であることが好ましく、900,000以下であることがより好ましく、800,000以下であることが更に好ましい。なお、「重量平均分子量」とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) による標準ポリスチレン換算の重量平均分子量をいう。

30

40

【0092】

ポリマー又はオリゴマー (A) が構造単位 (1a) ~ (84a) のいずれかを有する場合、ポリマー又はオリゴマー (A) 中の全構造単位数に対する構造単位 (1a) ~ (84a) の全数の割合は、優れた正孔輸送性を得るという観点から、10%以上が好ましく、25%以上がより好ましく、50%以上が更に好ましい。また、構造単位 (1a) ~ (84a) の全数の割合は、100%とすることも可能であるし、或いは、末端に有機基 (a1) 及び/又は重合性置換基 (b) を容易に導入することなどを考慮した場合、95%以

50

下が好ましく、90%以下がより好ましく、80%以下が更に好ましい。

【0093】

「構造単位の割合」とは、ポリマー又はオリゴマー(A)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比(モル比)により求めることができる。

【0094】

ポリマー又はオリゴマー(A)が構造単位(1b)~(11b)のいずれかを有する場合、ポリマー又はオリゴマー(A)中の全構造単位数に対する構造単位(1b)~(11b)の全数の割合は、キャリア輸送性を向上させる観点から、1%以上が好ましく、3%以上がより好ましく、10%以上が更に好ましい。また、構造単位(1b)~(11b)の全数の割合は、合成時のゲル化による収率低下を防止する観点から、50%以下が好ましく、30%以下がより好ましく、25%以下が更に好ましい。

10

【0095】

ポリマー又はオリゴマー(A)が構造単位(1)~(28)のいずれかを有する場合、ポリマー又はオリゴマー(A)中の全構造単位数に対する構造単位(1)~(28)の全数の割合は、有機エレクトロニクス素子の寿命の観点から、0.1%以上が好ましく、0.2%以上がより好ましく、1.0%以上が更に好ましい。また、構造単位(1)~(28)の全数の割合は、有機エレクトロニクス素子の寿命の観点から、40%以下が好ましく、35%以下がより好ましく、30%以下が更に好ましい。

【0096】

ポリマー又はオリゴマー(A)が構造単位(1c)を有する場合、ポリマー又はオリゴマー(A)中の全構造単位数に対する構造単位(1c)の割合は、有機エレクトロニクス素子の寿命の観点から、0.1%以上が好ましく、0.2%以上がより好ましく、1.0%以上が更に好ましい。また、構造単位(1c)の割合は、有機エレクトロニクス素子の寿命の観点から、40%以下が好ましく、35%以下がより好ましく、30%以下が更に好ましい。

20

【0097】

ポリマー又はオリゴマー(A)中の全構造単位数に対する有機基(a)の割合は、有機エレクトロニクス素子の寿命を向上させる観点から、1%以上が好ましく、3%以上がより好ましく、10%以上が更に好ましい。また、有機基(a)の割合は、ポリマー又はオリゴマー(A)の溶解性の観点から、80%以下が好ましく、60%以下がより好ましく、40%以下が更に好ましい。なお、ここでの「有機基(a)の割合」とは、有機基(a)を有する構造単位の割合であり、好ましくは、有機基(a1)を有する構造単位の割合である。

30

【0098】

ポリマー又はオリゴマー(A)が重合性置換基(b)を有する場合、ポリマー又はオリゴマー(A)中の全構造単位数に対する重合性置換基(b)の割合は、有機層の溶解度の変化を大きくするという観点から、1%以上が好ましく、3%以上がより好ましく、10%以上が更に好ましい。また、重合性置換基(b)の割合は、正孔輸送性部位のエネルギー準位への影響を低減するという観点から、80%以下が好ましく、60%以下がより好ましく、40%以下が更に好ましい。なお、ここでの「重合性置換基(b)の割合」とは、重合性置換基(b)を有する構造単位の割合である。

40

【0099】

好ましい一実施形態によれば、正孔輸送性を有する構造単位を有し、且つ、「有機基(a)を有する構造単位」を有するポリマー又はオリゴマー(A)が提供される。当該ポリマー又はオリゴマー(A)を用いることにより、優れた寿命特性が得られる。

【0100】

好ましい一実施形態によれば、正孔輸送性を有する構造単位を有し、且つ、「有機基(a)を有する構造単位」と、「有機基(a)とは異なる重合性置換基(b)を有する構造単位」とを有するポリマー又はオリゴマー(A)が提供される。当該ポリマー又はオリゴマー(A)を用いることにより、有機層の積層が容易となり、かつ、優れた寿命特性が得

50

られる。有機基 (a) の形態には、「重合可能な基を含む有機基 (a) 」と、「重合可能な基を含まない有機基 (a) 」とが含まれる。

【0101】

また、好ましい一実施形態によれば、正孔輸送性を有する構造単位を有し、且つ、「重合可能な基を含む有機基 (a) 」を有する構造単位」を有するポリマー又はオリゴマー (A) が提供される。当該ポリマー又はオリゴマー (A) により、有機層の積層が容易となり、優れた寿命特性が得られる。また、当該ポリマー又はオリゴマー (A) によれば、特に、優れた正孔輸送性を維持しつつ、高い硬化性 (低温硬化性) を実現することが可能であるため、有機エレクトロニクス素子の特性の向上と生産性の向上とを両立できる。

【0102】

ポリマー又はオリゴマー (A) は、種々の当業者公知の合成法により製造できる。例えば、ポリマー又はオリゴマー (A) の合成に用いる各モノマーが芳香族環を有し、芳香族環同士を結合させたポリマー又はオリゴマー (A) を製造する場合には、ヤマモト (T. Yamamoto) らの Bull. Chem. Soc. Jpn., 51巻, 7号, 2091頁 (1978); ゼンバヤシ (M. Zembayashi) らの Tet. Lett., 47巻, 4089頁 (1977); スズキ (A. Suzuki) の Synthetic Communications, 11巻, 7号, 513頁 (1981) 等に記載されている方法を用いることができる。特に、スズキ (A. Suzuki) に記載されている方法がポリマー又はオリゴマー (A) の製造には一般的である。各モノマーとしては、上記に例示した構造単位に対応するモノマーを用いることができる。

【0103】

スズキ (A. Suzuki) に記載されている方法では、芳香族ボロン酸 (boronic acid) 誘導体と芳香族ハロゲン化物との間で、Pd 触媒を用いたクロスカップリング反応 (通常、「鈴木反応」と呼ばれる。) を起こす。所望とする芳香族環同士を結合反応に用いることにより、ポリマー又はオリゴマー (A) を製造することができる。

【0104】

また、鈴木反応では、Pd 触媒として、一般的に Pd (II) 塩又は Pd (0) 錯体の形態の可溶性 Pd 化合物が用いられる。例えば、芳香族環反応体を基準として 0.01 ~ 5 mol % の Pd (Ph₃P)₄、3 級ホスフィンリガンドとの Pd (OAc)₂ 錯体、Pd₂ (dba)₃ 錯体、PdCl₂ (dppf) 錯体等が好ましい Pd 源である。

【0105】

鈴木反応では、一般的に塩基も用いられ、塩基としては水性アルカリカーボネート若しくはバイカーボネート、又は、テトラアルキルアンモニウムの水酸化物が好ましい。また、相間移動触媒を用いて、非極性溶媒中で反応を促進することもできる。溶媒としては、N, N - ジメチルホルムアミド、トルエン、アニソール、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等が用いられる。

【0106】

[組成物]

本発明の他の実施形態である組成物は、ポリマー又はオリゴマー (A) 及び溶媒 (B) を含有する。組成物は、更にイオン性化合物 (C) を含有してもよい。組成物は、それぞれを一種含有していても、また、それぞれを二種以上含有していてもよい。

【0107】

[溶媒 (B)]

組成物は、溶媒 (B) を含有する。溶媒としては、組成物を用いて塗布層を形成することが可能な溶媒を用いることができ、好ましくはポリマー又はオリゴマー (A) 及び必要に応じて用いられるイオン性化合物 (C) を溶解し得る溶媒を用いることができる。

【0108】

溶媒としては、例えば、水; 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

10

20

30

40

50

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、クロロベンゼ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、及び芳香族エーテルである。

10

【0109】

〔イオン性化合物(C)〕

組成物は、イオン性化合物(C)を含有してもよい。イオン性化合物とは、少なくとも
 一種のアニオンと、少なくとも一種のカチオンとを有する化合物である。イオン性化合物
 は、通常、アニオンとカチオンとを、それらの電荷がつりあうように有する。イオン性化
 合物を用いることによって、ポリマー又はオリゴマー(A)を用いて形成した有機層の正
 孔輸送性を向上させることができる。また、イオン性化合物は、重合可能な基に対する重
 合開始剤としても作用し得るため、重合反応を効率よく進めることができる。カチオン及
 びアニオンの例を以下に示す。

【0110】

20

〔カチオン〕

カチオンとしては、例えば、 H^+ 、カルベニウムイオン、アンモニウムイオン、アニリ
 ニウムイオン、ピリジニウムイオン、イミダゾリウムイオン、ピロリジニウムイオン、キ
 ノリニウムイオン、イモニウムイオン、アミニウムイオン、オキシニウムイオン、ピリリ
 ウムイオン、クロメニリウムイオン、キサンチリウムイオン、ヨードニウムイオン、スル
 ホニウムイオン、ホスホニウムイオン、トロピリウムイオン、遷移金属を有するカチオン
 等が挙げられ、カルベニウムイオン、アンモニウムイオン、アニリニウムイオン、アミニ
 ウムイオン、ヨードニウムイオン、スルホニウムイオン、トロピリウムイオンが好ましい
 。有機層の溶解度の変化特性及び保存安定性との両立の観点から、アンモニウムイオン、
 アニリニウムイオン、ヨードニウムイオン、スルホニウムイオンがより好ましく、ヨード
 ニウムイオンが更に好ましい。ヨードニウムイオンとしては、例えば、ジフェニルヨード
 ニウム、ジ - p - トリルヨードニウム、ビス(4 - ドデシルフェニル)ヨードニウム、ビ
 ス(4 - メトキシフェニル)ヨードニウム、(4 - オクチルオキシフェニル)フェニルヨ
 ードニウム、ビス(4 - デシルオキシフェニル)ヨードニウム、4 - (2 - ヒドロキシテ
 トラデシルオキシ)フェニルフェニルヨードニウム、4 - イソプロピルフェニル(p - ト
 リル)ヨードニウム、イソブチルフェニル(p - トリル)ヨードニウムなどが挙げられる
 。

30

【0111】

〔アニオン〕

アニオンとしては、例えば、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等のハロゲンイオン； OH^-
 ； ClO_4^- ； FSO_3^- 、 $ClSO_3^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $C_6H_5SO_3^-$ 、 CF_3
 SO_3^- 等のスルホン酸イオン類； HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 等の硫酸イオン類； HCO_3^-
 CO_3^{2-} 等の炭酸イオン類； $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等のリン酸
 イオン類； PF_6^- 、 PF_5OH^- 等のフルオロリン酸イオン類； $[(CF_3CF_2)_3$
 $PF_3]^-$ 、 $[(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3)_2CF)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3)_2CF)_2PF_4]^-$ 、 $[(CF_3)_2CF)_2PF_4]^-$ 等のフッ素化アルキルフルオロリン酸イ
 オン類； $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 等のフルオロアルカンスルホ
 ニルメチド、イミドイオン類； BF_4^- 、 $B(C_6F_5)_4^-$ 、 $B(C_6H_4CF_3)_4^-$
 等のホウ酸イオン類； SbF_6^- 、 SbF_5OH^- 等のフルオロアンチモン酸イオン類

40

50

； AsF_6^- 、 AsF_5OH^- 等のフルオロヒ素酸イオン類； AlCl_4^- 、 BiF_6^- 等が挙げられる。前述のカチオンと組み合わせて用いたときの有機層の溶解度の変化特性の観点から、 PF_6^- 、 PF_5OH^- 等のフルオロリン酸イオン類； $[(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{PF}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3)_2\text{CF})_3\text{PF}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3)_2\text{CF})_2\text{PF}_4]^-$ 、 $[(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2)_3\text{PF}_3]^-$ 、 $[(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2)_2\text{PF}_4]^-$ 等のフッ素化アルキルフルオロリン酸イオン類； $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等のフルオロアルカンスルホニルメチド、イミドイオン類； BF_4^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4^-$ 等のホウ酸イオン類； SbF_6^- 、 SbF_5OH^- 等のフルオロアンチモン酸イオン類が好ましく、なかでもホウ酸イオン類が特に好ましい。

10

【0112】

具体的には、アンモニウムイオン、アニリニウムイオン、ヨードニウムイオン、及びスルホニウムイオンから選択される一種と、フルオロリン酸イオン類、フッ素化アルキルフルオロリン酸イオン類、フルオロアルカンスルホニルメチド、イミドイオン類、ホウ酸イオン類、及びフルオロアンチモン酸イオン類から選択される一種とを含むイオン性化合物が好ましい。この好ましいイオン性化合物に含まれるアニオン及びカチオンの具体例は上記に限定されず、公知のアニオン及びカチオンを使用することができる。

【0113】

ポリマー又はオリゴマー（A）が重合可能な基を有する場合、組成物がイオン性化合物（C）を含有しない場合であっても、光照射及び/又は加熱によって、重合可能な基を反応させ、ポリマー又はオリゴマー（A）を重合させることができる。組成物がイオン性化合物（C）を含有する場合は、有機層の溶解度の変化が大きくなるという傾向がある。また、低温及び短時間の加熱により重合可能な基を反応させることができる。ウェットプロセスによる積層化を容易に行うという観点から、組成物がイオン性化合物（C）を含有することが好ましい。

20

【0114】

組成物におけるポリマー又はオリゴマー（A）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、ポリマー又はオリゴマー（A）の含有量は、0.1質量%以上が好ましく、0.2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、ポリマー又はオリゴマー（A）の含有量は、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下が更に好ましい。

30

【0115】

組成物がイオン性化合物（C）を含有する場合、その含有量は、正孔輸送性を向上させる、又は、有機層の溶解度を変化させ積層化を容易に行うという観点から、ポリマー又はオリゴマー（A）に対し、0.1質量%以上であることが好ましく、0.2質量%以上であることがより好ましく、0.5質量%以上であることが更に好ましい。また、イオン性化合物（C）の含有量は、有機層中に残存するイオン性化合物（C）に由来する物質による素子特性の低下を防止するという観点から、30質量%以下であることが好ましく、25質量%以下であることがより好ましく、20質量%以下であることが更に好ましい。イオン性化合物（C）に由来する物質としては、イオン性化合物（C）そのもの、イオン性化合物（C）の分解物、反応物などがある。

40

【0116】

[正孔輸送材料組成物]

本発明の他の実施形態は、上記組成物を含む正孔輸送材料組成物に関する。

正孔輸送材料組成物とは、ポリマー又はオリゴマー（A）及び必要に応じイオン性化合物（C）と、これらを溶解又は分散し得る溶媒（B）とを含んでいればよい。組成物は、上述のとおり正孔輸送性を有する構造単位を有するポリマー又はオリゴマー（A）を含有しているため、有機EL素子、有機光電変換素子等の有機エレクトロニクス素子の形成に用いられる正孔輸送材料組成物として、好ましく用いることができる。正孔輸送材料組成物は、更に、低分子化合物、ドーパントとして作用し得る物質等を含んでいてもよい。

50

【 0 1 1 7 】

[インク組成物]

本発明の他の実施形態は、上記組成物を含むインク組成物に関する。

インク組成物とは、ポリマー又はオリゴマー（Ａ）及び必要に応じイオン性化合物（Ｃ）と、これらを溶解又は分散し得る溶媒（Ｂ）とを含んでいればよい。インク組成物は、更に、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、界面活性剤等を含んでいてもよい。

【 0 1 1 8 】

[有機層]

本発明の他の実施形態は、上記組成物、正孔輸送材料組成物、又はインク組成物から形成される有機層に関する。有機層は、これらの組成物を、任意の電極、層等の上に塗布することにより形成できる。

【 0 1 1 9 】

塗布の方法としては、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る。また、塗布後、得られた有機層を、ホットプレート又はオープンによって、通常、 $+30 \sim +300$ の温度範囲、好ましくは $60 \sim 250$ 、特に好ましくは $80 \sim 220$ で乾燥させ、溶媒を除去してもよい。乾燥時間は、通常、 10 秒間～ 2 時間、好ましくは 1 分間～ 1 時間、特に好ましくは $1 \sim 10$ 分間である。

【 0 1 2 0 】

ポリマー又はオリゴマー（Ａ）が重合可能な基を有する場合、塗布により形成した有機層に、熱、光、又は熱と光の両方を加えることにより、加える前とは異なる溶解度を有する有機層を得ることができる。

【 0 1 2 1 】

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。照射する光の波長は、例えば、 $200 \sim 800$ nmである。

【 0 1 2 2 】

加熱には、ホットプレート又はオープンを用いることができる。加熱温度は、 $60 \sim 300$ であることが好ましく、 $80 \sim 250$ であることがより好ましく、 $100 \sim 220$ であることが更に好ましい。加熱時間は、 10 秒間～ 2 時間であることが好ましく、 1 分間～ 1 時間であることがより好ましく、 $1 \sim 10$ 分間であることが更に好ましい。

【 0 1 2 3 】

熱、光、又は熱と光の両方を加えた有機層は、溶媒に対する溶解性が低いために、本実施形態の有機層（下層）の上に更に有機層（上層）を、塗布溶液を用いて容易に形成することができる。また、ポリマー又はオリゴマー（Ａ）が有機基（a）を有するため、均一性に優れた有機層（上層）を得ることができる。塗布溶液に用いる溶媒としては、上記溶媒（Ｂ）として例示した溶媒の他、特表 $2012-531012$ 号公報に開示された溶媒（例えば、 1 -テトラロン、 2 -テトラロン等の芳香族ケトン； 3 -フェノキシトルエン、 1 -ブトキシベンゼン等の芳香族エーテルなど）、特開 $2006-66294$ 号公報に開示された溶媒（例えば、 o -キシレン、 $1,3,5$ -トリメチルベンゼン等の芳香族化合物又はアニソール、 4 -メチルアニソール等のアニソール誘導体と、 2 -エチル- 1 -ブタノール、 2 -エチル- 1 -ヘキサノール等の多価アルコール化合物との混合溶媒）、特開 $2010-157751$ 号公報に開示された溶媒（メシチレン、クメン、ドデシルベンゼン等のベンゼン誘導体（非極性溶媒）； α -ブチロラクトン、 N -メチルピロリドン、 $1,3$ -ジメチル- 2 -イミダゾリジノン及びその誘導体、並びにグリコールエーテル等の

極性溶媒；これらの混合溶媒）などを用いることができる。また、塗布溶液として、上記組成物を用いることも可能である。

【 0 1 2 4 】

有機層の厚さは、用途により適宜設定することが可能である。例えば、5 nm ~ 10 μmとすることができる。特に、有機層を有機EL素子の正孔注入層、正孔輸送層、及び／又は正孔注入輸送層に使用する場合、有機層の厚さは、陽極の表面粗さを緩和し短絡を低減させる観点から、5 nm以上が好ましく、10 nm以上がより好ましく、20 nm以上が更に好ましい。また、有機層の厚さは、有機EL素子の駆動電圧を低減させる観点から、500 nm以下が好ましく、200 nm以下がより好ましく、100 nm以下が更に好ましい。

10

【 0 1 2 5 】

[有機エレクトロニクス素子、表示素子、照明装置、表示装置]

本発明の他の実施形態は、上記有機層を有する有機EL素子、有機光電変換素子等の有機エレクトロニクス素子に関する。有機エレクトロニクス素子は、少なくとも2つの電極、及び、電極の間に位置する有機層を有する。

更に、本発明の実施形態は、有機EL素子を用いた表示素子、照明装置、及び表示装置に関する。

【 0 1 2 6 】

[有機EL素子]

本発明の実施形態である有機EL素子は、上記有機層を含む。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、正孔注入層、電子注入層、正孔輸送層、電子輸送層、正孔注入輸送層、電子注入輸送層等の他の層を有していてもよい。有機EL素子は、少なくとも上記有機層を有しており、例えば、有機層を発光層及び他の層として有することができ、好ましくは正孔注入層、正孔輸送層、及び／又は正孔注入輸送層として有することができる。したがって、有機EL素子の例は、陽極；正孔注入層、正孔輸送層、及び／又は正孔注入輸送層としての有機層；発光層；及び陰極をこの順に有し、更にこれらの層の間に任意の層を有していてもよい。有機EL素子の例を図1及び図2に示す。

20

【 0 1 2 7 】

例えば、有機EL素子は、正孔注入層、正孔輸送層、及び／又は正孔注入輸送層として上記有機層を形成する他は、特表2012-531012号公報、特開2006-66294号公報、特開2010-157751号公報等の開示に従い、作製することができる。また、以下に例示する各層を形成し、有機EL素子を作製することもできる。

30

【 0 1 2 8 】

[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、ポリマー又はオリゴマーであってもよく、 dendritic 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、ルブレン、キナクリドン、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-hydroxyquinolino)aluminum(III) (Alq₃))、スチルベン、これらの誘導体等が挙げられる。蛍光発光を利用するポリマー又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-トリフェニルアミン共重合体、これらの誘導体、及びこれらの混合物等が好適に利用できる。

40

【 0 1 2 9 】

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、イリジウム等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

50

., Applied Physics Letters, vol. 75, p. 4 (1999); M. A. Baldo et al., Nature, vol. 403, p. 750 (2000)参照)。

【0130】

本発明の実施形態である有機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可能である。燐光材料としては、Ir、Pt等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 $\text{FIr}(\text{pic})[\text{イリジウム(III)ビス}[(4,6\text{-ジフルオロフェニル})\text{-ピリジネート-N}, \text{C}^2]\text{ピコリネート}]$ 、緑色発光を行う $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ [ファクトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム] (M. A. Baldo et al., Nature, vol. 403, p. 750 (2000)参照)、又は赤色発光を行う $(\text{btp})_2\text{Ir}(\text{acac})\{\text{ビス}[2-(2'\text{-ベンゾ}[4,5-\alpha]\text{チエニル})\text{ピリジナート-N}, \text{C}^3]\text{イリジウム(アセチルアセトネート)}\}$ (Adachi et al., Appl. Phys. Lett., 78, no. 11, p. 1622 (2001)参照)、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2、3、7、8、12、13、17、18-オクタエチル-21H、23H-フォルフインプラチナ(PtOEP)等が挙げられる。燐光材料は、低分子化合物又はデンドライト種、例えば、イリジウム核デンドリ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。

10

【0131】

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、ポリマー又はオリゴマーであってもよく、デンドリマーなども使用できる。

20

【0132】

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)、 α -NPD(4,4'-Bis[(1-naphthyl)phenylamino]-1,1'-biphenyl)等が使用できる。ポリマー又はオリゴマーとしては、例えば、ポリビニルカルバゾール、ポリフェニレン、ポリフルオレン等が使用でき、これらの誘導体も使用できる。

【0133】

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、公知の塗布法で所望の基体上に塗布することで行うことができる。塗布法としては、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が挙げられる。

30

【0134】

[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。

【0135】

40

[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を使用することができる。他の材料としては、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。

【0136】

[電子輸送層、電子注入層、電子注入輸送層]

電子輸送層及び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))、ピピリジン誘導体、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

50

レン、ペリレン等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（例えば、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-hydroxyquinolino)aluminum (III)（Alq₃）、Bis(2-methyl-8-quinolino)-4-phenylphenolate aluminum (III)（BALq））などが挙げられる。更に、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。

【0137】

〔基板〕

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い。基板はフレキシブル基板であることが好ましい。また、透明の基板が好ましく、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（つまり、フレキシブル基板）、特に好ましい。

【0138】

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

【0139】

また、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積層して用いてもよい。

【0140】

〔封止〕

本発明の実施形態である有機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、PET、PEN等のプラスチックフィルム、酸化珪素、窒化珪素等の無機物等を用いることができる。

【0141】

封止の方法としては、特に限定されないが、例えば、真空蒸着、スパッタ、塗布法等により有機EL素子上に直接形成する方法、ガラス又はプラスチックフィルムを接着剤により有機EL素子に貼り合わせる方法等が使用可能である。

【0142】

〔発光色〕

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。

【0143】

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、緑色及び赤色の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。

【0144】

〔表示素子、照明装置、表示装置〕

本発明の実施形態である表示素子は、既述の有機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、上記有機EL素子を

10

20

30

40

50

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られる。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。

【0145】

また、本発明の実施形態である照明装置は、既述の有機EL素子を備えている。更に、本発明の実施形態である表示装置は、照明装置と、表示手段として液晶素子と、を備えている。バックライト（白色発光光源）として前記照明装置を用い、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前記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。

10

【0146】

[有機光電変換素子]

有機光電変換素子には、有機太陽電池及び有機光センサーが含まれ、通常、光電変換層、電極、及び基板を備えている。更に、変換効率又は空気中の安定性を向上させる目的で、バッファ層、電子輸送層等の他の層を一種以上有していてもよい。有機光電変換素子は、少なくとも上記有機層を有しており、有機層を光電変換層及びバッファ層として使用することができ、バッファ層として使用することが好ましい。したがって、有機光電変換素子の例は、陽極、バッファ層としての有機層、光電変換層、及び陰極をこの順に有し、更にこれらの層の間に任意の層を有していてもよい。以下に有機光電変換素子の構成について記載する。

20

【0147】

[光電変換層]

光電変換層には、光を吸収して電荷分離を起こし、起電力を発生するものであれば任意の材料を用いることができる。特に、変換効率の観点から、p型有機半導体と、n型有機半導体とをブレンドした混合物が好ましい。

【0148】

p型有機半導体としては、例えば、オリゴチオフェン、ポリアルキルチオフェン、ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)、ポリフェニレンビニレン(PPV)等のポリマー又はオリゴマー；ポルフィリン、フタロシアニン、銅フタロシアニン；これらの誘導体等が好適に使用できる。

30

【0149】

n型有機半導体としては、例えば、CN-ポリ(フェニレン-ビニレン)(CN-PPV)、MEH-CN-PPV、それらの-CF₃置換ポリマー等の-CN基又は-CF₃基含有ポリマー又はオリゴマー；ポリ(フルオレン)誘導体、フルオレン-ベンゾチアジアゾール共重合体等のポリマー又はオリゴマー；フラーレン(C₆₀)、[6,6]-Phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester(PCBM)、[6,6]-Phenyl-C₇₁-butyric acid methyl ester(PCBM)、ナフタレンテトラカルボン酸無水物(NTCDA)、ペリレンテトラカルボン酸無水物(PTCDA)、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド、キナクリドン；これらの誘導体等が好適に使用できる。

40

【0150】

光電変換層の形成方法としては、特に限定されず、蒸着法により形成しても、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、有機光電変換素子を安価に製造することができ、より好ましい。塗布法により形成する方法としては、発光層の形成方法で述べた方法を用いることができる。

【0151】

[その他の層]

また、有機光電変換素子は、光電変換層以外に上記バッファ層を有し、更に電子輸送層

50

などの層を有していてもよい。バッファ層としては、上記有機層を用いることができ、電子輸送層としては、 LiF 、 TiO_x 、 ZnO_x 等が一般的に用いられる。

【0152】

[電極]

電極は、導電性を有するものであれば任意の材料を用いることが可能である。電極としては、例えば、白金、金、銀、アルミニウム、クロム、ニッケル、銅、チタン、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ナトリウム、フッ化リチウム等の金属、それらの合金又は塩；酸化インジウム、酸化錫等の金属酸化物又はその合金（ITO）；ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン等の導電性高分子；塩酸、硫酸、スルホン酸等の酸、 FeCl_3 等のルイス酸、ヨウ素等のハロゲン原子、ナトリウム、カリウム等の金属原子などのドーパントを添加した前記導電性高分子；金属粒子、カーボンブラック、フラーレン、カーボンナノチューブ等の導電性粒子をポリマーバインダー等のマトリクスに分散した導電性の複合材料などが挙げられる。また、これらを組み合わせて用いてもよい。

10

【0153】

また、電極は少なくとも一対（2個）設けられるが、少なくとも一方は透明電極である。透明電極としては、例えば、酸化インジウム錫（ITO）、酸化インジウム亜鉛（IZO）等の酸化物；金属薄膜；PEDOT：PSS等の導電性高分子などが挙げられる。

【0154】

電極は、光電変換層内に生じた正孔及び電子を捕集する機能を有するものであり、正孔及び電子の捕集に適した電極材料を対にして用いることが好ましい。正孔の捕集に適した電極材料としては、例えば、Au、ITO等の高い仕事関数を有する材料が挙げられる。一方、電子の捕集に適した電極材料としては、例えば、Alのような低い仕事関数を有する材料が挙げられる。

20

【0155】

電極の形成方法は、特に制限はないが、例えば、真空蒸着、スパッタ、塗布法等を用いることができる。

【0156】

[基板]

基板は、各層を支持できるものであれば任意の材料を用いることが可能である。基板としては、例えば、ガラス等の無機材料；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）、ポリイミド（PI）、ポリエーテルイミド（PEI）、シクロオレフィンポリマー（COP）、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、ナイロン、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、フッ素樹脂、塩化ビニル、セルロース、ポリ塩化ビニリデン、アラミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリノルボルネン、ポリ乳酸等の有機材料；絶縁性を付与するために表面をコート又はラミネートしたステンレス、チタン、アルミニウム等の金属等の複合材料などが挙げられる。また、ガスバリア性の付与のために、酸化珪素、窒化珪素等の無機物を積層した基板を用いてもよい。

30

【0157】

特に、PET、PEN、PES、PI、PEI、COP、PPS等の有機材料からなるフィルムは、透明性、フレキシブル性を付与でき、好ましい。

40

【0158】

[封止]

本発明の実施形態である有機光電変換素子は、外気の影響を低減させて長寿命化させるため、有機EL素子と同様の方法により封止されていてもよい。

【実施例】

【0159】

以下、実施例により本発明の実施形態を説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

50

【 0 1 6 0 】

[末端の構造単位に有機基 (a) を有するポリマー]

[有機 E L 素子の作製]

(実施例 1)

(P d 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 m g 、 80 μ m o l) を秤取り、アニソール (15 m L) を加え、30 分間撹拌した。同様に、サンプル管にトリ - t e r t - ブチルホスフィン (129 . 6 m g 、 640 μ m o l) を秤取り、アニソール (5 m L) を加え、5 分間撹拌した。これらの溶液を混合し、室温で30 分間撹拌し触媒とした。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。

10

【 0 1 6 1 】

(ポリマーの合成)

三口丸底フラスコに、表 1 に示すモノマー 1 (1 . 5 m m o l)、モノマー 2 (2 . 5 m m o l)、モノマー 3 (2 . 0 m m o l)、及びアニソール (20 m l) を加え、更に調製した P d 触媒溶液 (1 . 0 m L) を加えた。混合物を30 分撹拌した後、10 質量 % テトラエチルアンモニウム水酸化物水溶液 (12 m L) 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。

【 0 1 6 2 】

20

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 100 m g に対して 200 m g) 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、ポリマーを得た。重量平均分子量は 6 , 000、収率は 55 % であった。ポリマーは、構造単位 (1 a) (モノマー 1 及びモノマー 2 に由来)、及び、有機基 (a) を有する構造単位 (1 c) (モノマー 3 に由来) を有し、それぞれの構造単位の割合は、66 . 7 % 及び 33 . 3 % であった。

30

【 0 1 6 3 】

重量平均分子量は、溶離液にテトラヒドロフラン (T H F) を用いた G P C (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。

送液ポンプ : L - 6050 (株) 日立ハイテクノロジーズ
 UV - V i s 検出器 : L - 3000 (株) 日立ハイテクノロジーズ
 カラム : G e l p a c k ^(R) G L - A160S / G L - A150S
 日立化成 (株)
 溶離液 : T H F (H P L C 用、安定剤を含まない) 和光純薬工業 (株)
 流速 : 1 m L / 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

40

【 0 1 6 4 】

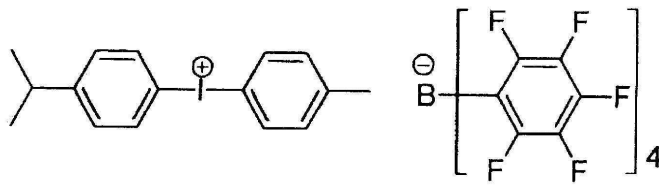
(有機 E L 素子の作製)

ポリマー (10 m g)、下記イオン性化合物 1 (0 . 5 m g)、及びトルエン (1 , 000 μ L) を混合し、組成物を調製した。ITO を 1 . 6 m m 幅にバターニングしたガラス基板 (縦 22 m m × 横 29 m m × 厚さ 0 . 7 m m) 上に、組成物を回転数 3 , 000 m i n⁻¹ でスピンコートし、薄膜 (有機層) を形成した。薄膜をホットプレート上で 180、10 分間加熱して溶媒を除去して、正孔注入輸送層 (膜厚 30 n m) を形成した。

50

【 0 1 6 5 】

【 化 2 3 】



イオン性化合物 1

10

【 0 1 6 6 】

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

【 0 1 6 7 】

真空蒸着後、大気開放することなく、乾燥窒素環境中にガラス基板を移動した。厚さ 0.7 mm の無アルカリガラスに深さ 0.4 mm の凹部を設けた封止ガラスとガラス基板とを、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、多層構造の有機 EL 素子を作製した。

20

【 0 1 6 8 】

(実施例 2 ~ 4 及び比較例 1)

表 1 に示すモノマーを用いた以外は実施例 1 と同様にポリマーを合成した。ポリマーの重量平均分子量及び収率を表 2 に示す。得られたポリマーを用い、実施例 1 と同様に有機 EL 素子を作製した。表中、「↑」は「上記と同じ」を意味する。

【 0 1 6 9 】

【表 1】

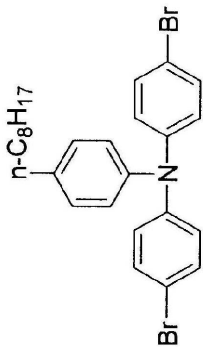
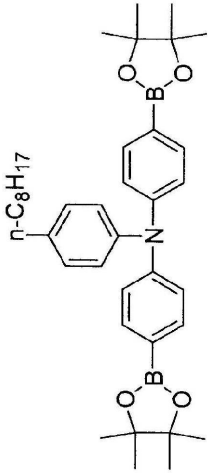
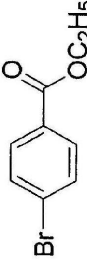
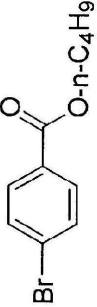
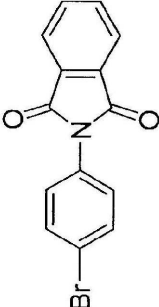
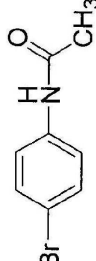
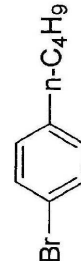
	モノマー 1	モノマー 2	モノマー 3
実施例 1			
実施例 2	↑	↑	
実施例 3	↑	↑	
実施例 4	↑	↑	
比較例 1	↑	↑	

表 1

【 0 1 7 0 】

10

20

30

40

【表 2】

表 2

	重量平均分子量	収率 [%]
実施例 1	6, 000	55
実施例 2	7, 200	62
実施例 3	4, 800	54
実施例 4	5, 500	60
比較例 1	8, 200	66

10

【0171】

[有機EL素子の評価]

実施例 1～4 及び比較例 1 で得た有機EL素子を大気中（室温 25℃）に移した。有機EL素子それぞれに、ITOを陽極、Alを陰極として電圧を印加し、輝度 $1,000 \text{ cd/m}^2$ における電流効率を測定した。また、寿命特性として、定電流を印加しながら輝度を測定し、輝度が初期輝度（ $3,000 \text{ cd/m}^2$ ）から半減する時間を測定した。輝度の測定には、トプコン社製「BM-7」を用いた。表 3 に、測定結果を、比較例 1 を 100 とした相対値で示す。

【0172】

20

【表 3】

表 3

	効率 [相対値]	寿命 [相対値]
実施例 1	120	180
実施例 2	110	200
実施例 3	100	130
実施例 4	100	150
比較例 1	100	100

30

【0173】

有機基（a）を末端の構造単位に有するポリマー又はオリゴマー（A）を用いることによって、有機EL素子の寿命特性が向上した。特に、有機基（a）がエステル結合を有する基（実施例 1、実施例 2）である場合、寿命が大きく向上した。

【0174】

[末端以外の構造単位に有機基（a）を有するポリマー]

[有機EL素子の作製]

（実施例 5 及び比較例 2）

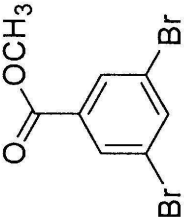
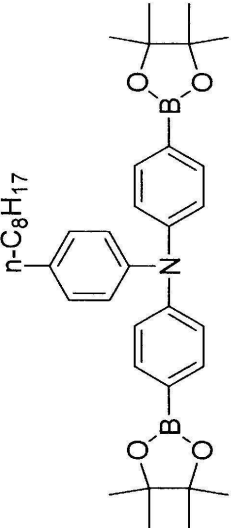
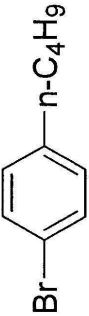
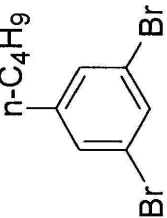
表 4 に示すモノマーを用いた以外は実施例 1 と同様にポリマーを合成した。ポリマーの重量平均分子量及び収率を表 5 に示す。ポリマーは、構造単位（1a）（モノマー 2 に由来）、有機基（a）を有する構造単位（2）（モノマー 1 に由来）、及び、構造単位（1b）（モノマー 3 に由来）を有し、それぞれの構造単位の割合は、41.7%、25.0%、及び 33.3% であった。得られたポリマーを用い、実施例 1 と同様に有機EL素子を作製した。

40

【0175】

【表 4】

表 4

	モノマー1	モノマー2	モノマー3
実施例 5			
比較例 2		↑	↑

【 0 1 7 6 】

10

20

30

40

【表 5】

表 5

	重量平均分子量	収率 [%]
実施例 5	4, 300	54
比較例 2	3, 800	54

【0177】

[有機 EL 素子の評価]

10

実施例 1 と同様に有機 EL 素子それぞれについて、電流効率及び寿命特性を評価した。表 6 に、評価結果を、比較例 2 を 100 とした相対値で示す。

【0178】

【表 6】

表 6

	効率 [相対値]	寿命 [相対値]
実施例 5	140	220
比較例 2	100	100

20

【0179】

有機基 (a) を末端以外の構造単位に有するポリマー又はオリゴマー (A) を用いることによって、有機 EL 素子の寿命特性が向上した。

【0180】

[有機基 (a) 及び重合性置換基 (b) を有するポリマー]

[有機 EL 素子の作製]

(実施例 6 ~ 10 及び比較例 3)

(ポリマーの合成)

表 7 に示すモノマー 1 (1.0 mmol)、モノマー 2 (2.5 mmol)、モノマー 3 (1.5 mmol)、及びモノマー 4 (0.5 mmol) を用いた以外は実施例 1 と同様にポリマーを合成した。ポリマーの重量平均分子量及び収率を表 8 に示す。ポリマーは、構造単位 (1a) (モノマー 2 に由来)、構造単位 (2b) (モノマー 1 に由来)、有機基 (a) を有する構造単位 (1c) (モノマー 3 に由来)、及び、重合性置換基 (b) を有する構造単位 (1c) (モノマー 4 に由来) を有し、それぞれの構造単位の割合は、45.5%、18.2%、27.3%、及び 9.1% であった。

30

【0181】

【表 7】

表 7

	モノマー 1	モノマー 2	モノマー 3	モノマー 4
実施例 6				
実施例 7	↑	↑		↑
実施例 8	↑	↑		↑
実施例 9	↑	↑		↑
実施例 10		↑		↑
比較例 3		↑		↑

【 0 1 8 2 】

10

20

30

40

【表 8】

表 8

	重量平均分子量	収率 [%]
実施例 6	30,000	64
実施例 7	40,000	60
実施例 8	62,000	70
実施例 9	22,000	59
実施例 10	34,000	55
比較例 3	45,000	61

10

【0183】

(有機 EL 素子の作製)

ポリマー (10 mg)、上記イオン性化合物 1 (0.5 mg)、及びトルエン (1,000 μL) を混合し、組成物 1 を調製した。ITO を 1.6 mm 幅にパターンニングしたガラス基板 (縦 22 mm $\times$ 横 29 mm $\times$ 厚さ 0.7 mm) 上に、組成物 1 を回転数 3,000 min^{-1} でスピコートし、薄膜 (有機層) を形成した。薄膜をホットプレート上で 180、10 分間加熱して溶媒を除去し、薄膜 (有機層) を硬化させ、正孔注入輸送層 (膜厚 45 nm) を形成した。

20

【0184】

CBP (12.6 mg)、Ir (piq)₃ (1.4 mg)、及びクロロベンゼン (2 mL) を混合し、組成物 2 を調製した。正孔注入輸送層上に、組成物 2 を回転数 3,000 min^{-1} でスピコートした後、ホットプレート上で 80、5 分間加熱して溶媒を除去し、発光層 (膜厚 40 nm) を形成した。

【0185】

得られたガラス基板を真空蒸着機中に移し、BALq (膜厚 10 nm)、Alq₃ (膜厚 30 nm)、LiF (膜厚 0.8 nm)、及び Al (膜厚 150 nm) を、この順に蒸着した。

30

【0186】

電極形成後、大気開放することなく、乾燥窒素環境中にガラス基板を移動した。厚さ 0.7 mm の無アルカリガラスに深さ 0.4 mm の凹部を設けた封止ガラスとガラス基板とを、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、多層構造の有機 EL 素子を作製した。

【0187】

[有機 EL 素子の評価]

実施例 1 と同様に有機 EL 素子それぞれについて、電流効率及び寿命特性を評価した。表 9 に、評価結果を、比較例 3 を 100 とした相対値で示す。また、有機 EL 素子の発光状態を目視にて観察し、発光均一性を以下の基準に基づき評価した。

40

良好：輝度ムラ (斑) 及びダークスポットがない。

不良：輝度ムラ及びダークスポットがある。

【0188】

【表 9】

表 9

	発光均一性	効率 [相対値]	寿命 [相対値]
実施例 6	良好	100	4,000
実施例 7	良好	100	3,500
実施例 8	良好	110	2,800
実施例 9	良好	100	2,000
実施例 10	良好	110	3,200
比較例 3	不良	100	100

10

【0189】

有機基 (a) 及び重合性置換基 (b) を有するポリマー又はオリゴマー (A) を用いることによって、上層をウェットプロセスで形成することができ、また、有機 EL 素子の寿命特性が著しく向上した。特に、有機基 (a) がエステル結合を有する基 (実施例 6、実施例 7、実施例 10) である場合、寿命が大きく向上した。

【0190】

[有機基 (a) 及び重合性置換基 (b) を有するポリマー、及び、重合可能な基を含む有機基 (a) を有するポリマー]

20

[有機 EL 素子の作製]

(ポリマーの合成)

(実施例 11)

表 10 に示すモノマー 1 (1.0 mmol)、モノマー 2 (2.5 mmol)、モノマー 3 (1.5 mmol)、及びモノマー 4 (0.5 mmol) を用いた以外は実施例 6 と同様にポリマーを合成した。ポリマーの重量平均分子量及び収率を表 11 に示す。

【0191】

(実施例 12)

表 10 に示すモノマー 1 (1.0 mmol)、モノマー 2 (2.5 mmol)、及びモノマー 3 (2.0 mmol) を用いた以外は実施例 1 と同様にポリマーを合成した。ポリマーの重量平均分子量及び収率を表 11 に示す。ポリマーは、構造単位 (1a) (モノマー 2 に由来)、構造単位 (2b) (モノマー 1 に由来)、並びに、重合可能な基を含む有機基 (a) を有する構造単位 (1c) (モノマー 3 に由来) を有し、それぞれの構造単位の割合は、45.5%、18.2%、及び 36.4% であった。

30

【0192】

(比較例 4)

表 10 に示すモノマー 1 (1.0 mmol)、モノマー 2 (2.5 mmol)、及びモノマー 4 (2.0 mmol) を用いた以外は実施例 1 と同様にポリマーを合成した。ポリマーの重量平均分子量及び収率を表 11 に示す。ポリマーは、構造単位 (1a) (モノマー 2 に由来)、構造単位 (2b) (モノマー 1 に由来)、及び、重合性置換基 (b) を有する構造単位 (1c) (モノマー 4 に由来) を有し、それぞれの構造単位の割合は、45.5%、18.2%、及び 36.4% であった。

40

【0193】

【表 10】

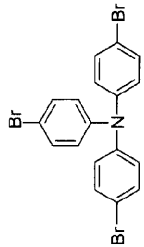
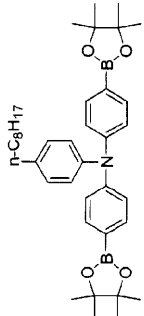
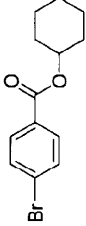
	モノマー1	モノマー2	モノマー3	モノマー4
実施例11				
実施例12	↑	↑		無し
比較例4	↑	↑	無し	

表10

【 0 1 9 4 】

10

20

30

40

【表 1 1】

表 1 1

	重量平均分子量	収率 [%]
実施例 11	54,000	54
実施例 12	42,000	55
比較例 4	42,000	58

【0195】

(有機 EL 素子の作製)

薄膜の加熱条件を 220、20 分間に変更した以外は実施例 6 と同様に、有機 EL 素子を作製した。

【0196】

[有機 EL 素子の評価]

実施例 1 と同様に有機 EL 素子それぞれについて、電流効率及び寿命特性を評価した。表 1 2 に、評価結果を、比較例 3 を 100 とした相対値で示す。また、有機 EL 素子の発光状態を目視にて観察し、発光均一性を以下の基準に基づき評価した。

良好：輝度ムラ（斑）及びダークスポットがない。

不良：輝度ムラ及びダークスポットがある。

【0197】

【表 1 2】

表 1 2

	発光均一性	効率 [相対値]	寿命 [相対値]
実施例 11	良好	110	4,600
実施例 12	良好	100	3,800
比較例 4	良好	100	1,200
比較例 3	不良	100	100

【0198】

有機基 (a) 及び重合性置換基 (b) を有するポリマー、及び、重合可能な基を含む有機基 (a) を有するポリマー又はオリゴマー (A) を用いることによって、上層をウェットプロセスで形成することができ、また、有機 EL 素子の寿命特性が著しく向上した。

実施例 11 及び実施例 12 では、比較例 4 に対しても、大きな寿命向上の効果が得られた。その理由は、ポリマー又はオリゴマー (A) を用いることにより、上層の製膜性がより向上し、ポリマー又はオリゴマー (A) を用いて形成した有機層自体の製膜性及び正孔輸送性もより向上しているためと推測される。

また、実施例 11 及び実施例 12 により、ポリマー又はオリゴマー (A) が、高温での加熱に対する耐久性にも優れていることを確認できた。

【0199】

[硬化性（残膜率）の評価]

ポリマー又はオリゴマー (A) の低温での硬化性（残膜率）を評価した。実施例 6、実施例 11、実施例 12、及び比較例 3 で作製したポリマー (5.0 mg) と、イオン性化合物 1 (0.15 mg) とをトルエン (1,000 μ L) に溶解し、インク組成物を調製した。得られたインク組成物を、回転数 3,000 min^{-1} で、22 mm $\times$ 29 mm $\times$ 厚さ 1 mm の石英板上にスピンコートし、薄膜を形成した。次いで、ホットプレート上で、石英板を 120 又は 180 で 10 分間加熱して、ポリマーの重合反応を行った。加熱後にトルエン (25) に石英板を 1 分間浸漬し、薄膜の洗浄を行った。洗浄前後の薄膜について、UV-vis スペクトルにおける吸収極大 (λ_{max}) の吸光度 (Abs)

を測定し、それらの比から、残膜率を測定した。吸光度の測定には、分光光度計（（株）日立製作所製 U - 3 3 1 0 ）を用いた。測定結果を表 1 3 に示す。

【 0 2 0 0 】

【表 1 3】

表 1 3

	硬化温度（120℃）	硬化温度（180℃）
	残膜率（%）	残膜率（%）
実施例 6	4 2	9 9
実施例 11	3 8	9 9
実施例 12	9 4	9 9
比較例 3	2 8	9 9

10

【 0 2 0 1 】

実施例 1 2 から、重合可能な基を含む有機基（a）を有するポリマー又はオリゴマー（A）は、低温での硬化性に優れていることがわかる。重合可能な基を含む有機基（a）を有するポリマー又はオリゴマー（A）を用いることによって、良好な寿命特性と低温硬化性との両立を達成できる。

【 0 2 0 2 】

20

以上に実施例を用いて本発明の実施形態の効果を示した。実施例で用いたポリマー又はオリゴマー（A）以外にも、上記で説明したポリマー又はオリゴマー（A）によって、同様に優れた効果を得ることができる。すなわち、本発明の実施形態であるポリマー又はオリゴマー（A）は、有機基（a）を有しており、これを用いることにより有機エレクトロニクス素子の寿命特性を改善することができる。また、特に、有機基（a）及び重合性置換基（b）を有するポリマー又はオリゴマー（A）を用いることにより、上層をウェットプロセスで、均一性よく形成することができ、その結果、有機エレクトロニクス素子の寿命特性を大幅に改善することができる。更に、ポリマー又はオリゴマー（A）が、重合可能な基を含む有機基（a）を有することによって、広い温度範囲で良好な硬化性を得ることができるため、生産性を向上させることも可能である。

30

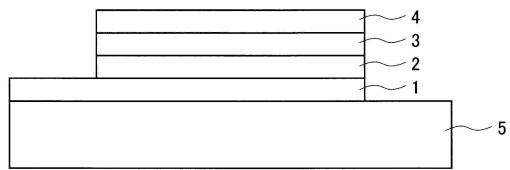
【符号の説明】

【 0 2 0 3 】

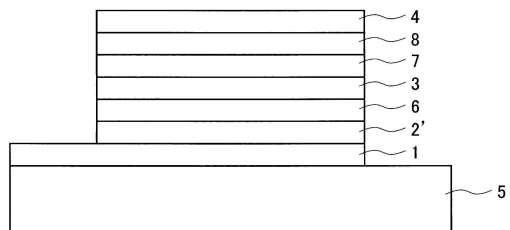
- 1 陽極
- 2 有機層（正孔注入輸送層）
- 3 発光層
- 4 陰極
- 5 基板
- 2' 有機層（正孔注入層）
- 6 正孔輸送層
- 7 電子輸送層
- 8 電子注入層

40

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 福島 伊織
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
- (72)発明者 石塚 健一
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
- (72)発明者 浅野 直紀
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
- (72)発明者 龍崎 大輔
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成テクノサービス株式会社内

審査官 工藤 友紀

- (56)参考文献 国際公開第2008/093821(WO, A1)
国際公開第2012/132149(WO, A1)
特開2014-019755(JP, A)
特開2013-229614(JP, A)
国際公開第2005/089024(WO, A1)
特開2009-059846(JP, A)
特開2013-155294(JP, A)
特表2011-508732(JP, A)
特表2009-536656(JP, A)
特開2004-273881(JP, A)
特表2011-503286(JP, A)
特開2010-163570(JP, A)
特表2013-513554(JP, A)
特開2002-124389(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 61/12
C09D 11/30
H01L 51/50
CAplus/REGISTRY(STN)