

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7497724号

(P7497724)

(45)発行日 令和6年6月11日(2024.6.11)

(24)登録日 令和6年6月3日(2024.6.3)

(51)国際特許分類

F I

H 1 0 K	50/155 (2023.01)	H 1 0 K	50/155
C 0 8 K	3/22 (2006.01)	C 0 8 K	3/22
C 0 8 K	5/17 (2006.01)	C 0 8 K	5/17
C 0 8 L	65/00 (2006.01)	C 0 8 L	65/00
H 1 0 K	50/17 (2023.01)	H 1 0 K	50/17

請求項の数 16 (全37頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-511473(P2021-511473)
 (86)(22)出願日 令和2年3月23日(2020.3.23)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2020/012688
 (87)国際公開番号 WO2020/203407
 (87)国際公開日 令和2年10月8日(2020.10.8)
 審査請求日 令和5年3月10日(2023.3.10)
 (31)優先権主張番号 特願2019-66695(P2019-66695)
 (32)優先日 平成31年3月29日(2019.3.29)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)
 (31)優先権主張番号 特願2019-172421(P2019-172421)
 (32)優先日 令和1年9月24日(2019.9.24)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 000003986
 日産化学株式会社
 東京都中央区日本橋二丁目5番1号
 (74)代理人 110002240
 弁理士法人英明国際特許事務所
 (72)発明者 牧島 知佳
 千葉県船橋市鈴身町4-8-8番地6 日産
 化学株式会社 材料科学研究所内
 審査官 岩井 好子

最終頁に続く

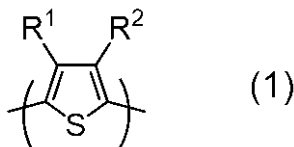
(54)【発明の名称】 電荷輸送性ワニス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

電荷輸送性物質と、表面処理剤で表面修飾された酸化チタン含有粒子と、有機溶媒と、ドーパント物質とを含み、
 上記電荷輸送性物質が、式(1)で表される繰り返し単位を含むポリチオフェン誘導体またはそのアミン付加体である電荷輸送性ワニス。

【化1】

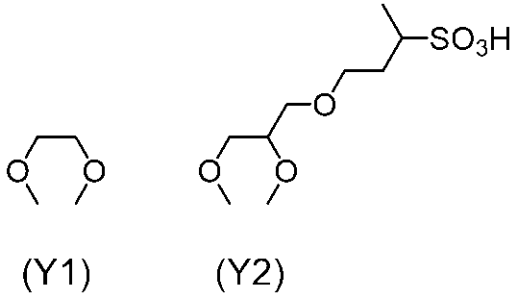


(式中、 R^1 は、スルホン酸基であり、
 R^2 は、 $-O[C(R^aR^b)-C(R^cR^d)-O]_p-R^e$ または $-OR^f$ であり、
 $R^a \sim R^d$ は、互いに独立して、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のフルオロアルキル基、またはフェニル基であり、
 R^e は、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のフルオロアルキル基、またはフェニル基であり、
 p は、1～5であり、
 R^f は、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のフルオロアルキル基、また

はフェニル基である、

または R^1 および R^2 が結合して形成される下記式 (Y1) および (Y2) で表される基である。))

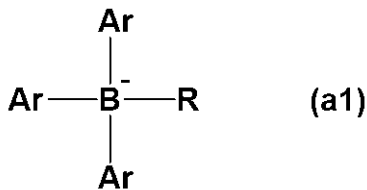
【化2】



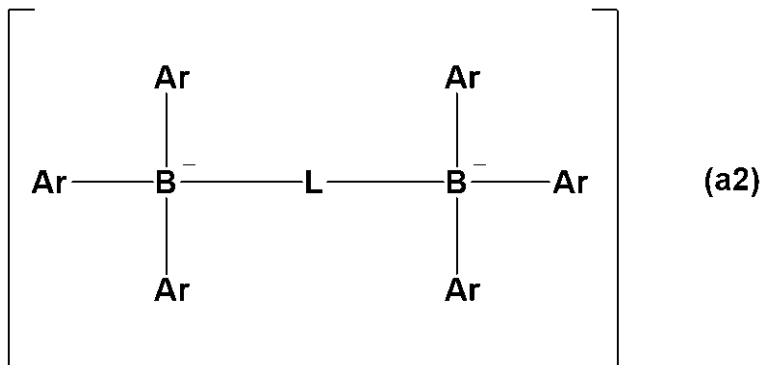
10

[ただし、上記ドーパント物質は、下記式 (a1) で表されるアニオンおよび下記式 (a2) で表される 1 価または 2 価のアニオンからなる群より選択される少なくとも 1 種のアニオンと、対カチオンとからなるオニウムポレート塩 (ただし、電気的中性な塩である) を含まない。

【化3】



20



30

(式中、Ar は、それぞれ独立して、置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよいヘテロアリール基であり、R は、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のフルオロアルキル基、炭素数 7 ~ 10 のアラルキル基または炭素数 7 ~ 10 のフルオロアラルキル基であり、L は、アルキレン基、-NH-、酸素原子、硫黄原子または -CN⁺- である。)]

40

【請求項2】

上記表面処理剤で表面修飾された酸化チタン含有粒子に含まれる酸化チタン含有粒子が、コロイド粒子である請求項1記載の電荷輸送性ワニス。

【請求項3】

上記表面処理剤で表面修飾された酸化チタン含有粒子が、酸化チタンを含むコロイド粒子(A)を核(核粒子(A))として、その表面が金属酸化物コロイド粒子(B)(被覆物(B))で被覆された変性酸化チタン含有コロイド粒子(C)(変性コロイド粒子(C))の表面が両親媒性の表面処理剤で表面修飾されたコロイド粒子(D)(表面修飾コロイド粒子(D))である請求項2記載の電荷輸送性ワニス。

【請求項4】

50

上記表面処理剤が、両親媒性の表面処理剤である請求項 1 または 2 記載の電荷輸送性ワニス。

【請求項 5】

上記両親媒性の表面処理剤が、有機ケイ素化合物、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤またはリン系界面活性剤である請求項 3 または 4 記載の電荷輸送性ワニス。

【請求項 6】

さらに、ヘテロポリ酸を含む請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の電荷輸送性ワニス。

【請求項 7】

上記ヘテロポリ酸が、リンタングステン酸である請求項 6 記載の電荷輸送性ワニス。

10

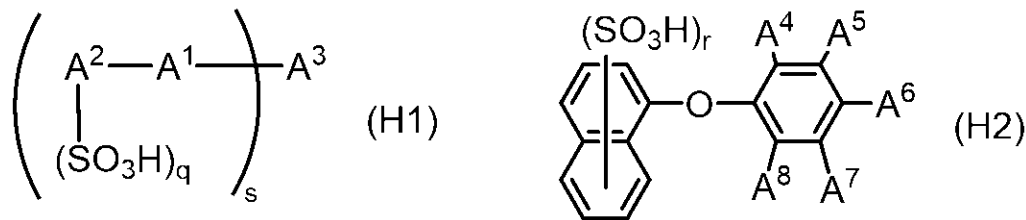
【請求項 8】

上記ドーパント物質が、アリアルスルホン酸化合物を含む請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載の電荷輸送性ワニス。

【請求項 9】

上記アリアルスルホン化合物が、下記式 (H1) または (H2) で表されるアリアルスルホン酸化合物である請求項 8 記載の電荷輸送性ワニス。

【化 4】



20

(式 (1) 中、 A^1 は、 O または S を表し、 A^2 は、ナフタレン環またはアントラセン環を表し、 A^3 は、2 ~ 4 個のパーフルオロピフェニル基を表し、 s は、2 ~ 4 を満たす整数を表し、 q は、1 ~ 4 を満たす整数を表す。

(式 (2) 中、 $A^4 \sim A^8$ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン化アルキル基、または炭素数 2 ~ 20 のハロゲン化アルケニル基を表し、 $A^4 \sim A^8$ のうち少なくとも 3 つは、ハロゲン原子であり、 r は、1 ~ 4 を満たす整数を表す。)

30

【請求項 10】

さらに、有機シラン化合物を含む請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載の電荷輸送性ワニス。

【請求項 11】

上記有機シラン化合物が、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシランである請求項 10 記載の電荷輸送性ワニス。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項記載の電荷輸送性ワニスから得られる電荷輸送性薄膜。

【請求項 13】

請求項 12 記載の電荷輸送性薄膜を有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

【請求項 14】

上記電荷輸送性薄膜が、正孔注入層または正孔輸送層である請求項 13 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項記載の電荷輸送性ワニスを基材上に塗布し、溶媒を蒸発させることを特徴とする電荷輸送性薄膜の製造方法。

【請求項 16】

請求項 15 記載の電荷輸送性薄膜を用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、電荷輸送性ワニスに関する。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス（以下、有機ELという）素子には、発光層や電荷注入層として、有機化合物からなる電荷輸送性薄膜が用いられる。特に、正孔注入層は、陽極と、正孔輸送層あるいは発光層との電荷の授受を担い、有機EL素子の低電圧駆動および高輝度を達成するために重要な機能を果たす。

正孔注入層の形成方法は、蒸着法に代表されるドライプロセスと、スピンコート法に代表されるウェットプロセスとに大別され、これら各プロセスを比べると、ウェットプロセスの方が大面積に平坦性の高い薄膜を効率的に製造できる。それゆえ、有機ELディスプレイの大面積化が進められている現在、ウェットプロセスで形成可能な正孔注入層が望まれている。

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

【0003】

一方、これまで、有機EL素子を高性能化するために様々な取り込みがなされてきているが、光取出し効率を向上させる等の目的で、用いる機能膜の屈折率を調整する取り組みがなされている。具体的には、素子の全体構成や隣接する他の部材の屈折率を考慮して、相対的に高いあるいは低い屈折率の正孔注入層や正孔輸送層を用いることで、素子の高効率化を図る試みがなされている（例えば、特許文献4、5参照）。

このように、屈折率は有機EL素子の設計上重要な要素であり、有機EL素子用材料では、屈折率も考慮すべき重要な物性値と考えられている。

【0004】

また、有機EL素子に用いられる電荷輸送性薄膜の着色は、有機EL素子の色純度および色再現性を低下させる等の事情から、近年、有機EL素子用の電荷輸送性薄膜は、可視領域での透過率が高く、高透明性を有することが望まれている（例えば、特許文献6参照）。

この点に鑑み、本出願人は、可視領域での着色が抑制された、透明性に優れた電荷輸送性薄膜を与えるウェットプロセス用材料を既に見出している（例えば、特許文献6、7参照）。

しかしながら、有機ELディスプレイの大面積化が進められている現在、ウェットプロセスを用いた有機ELディスプレイの実用化に向けてその開発が精力的に行われており、高透明性の電荷輸送性薄膜を与えるウェットプロセス用材料は常に求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】国際公開第2008/129947号

【文献】国際公開第2015/050253号

【文献】国際公開第2017/217457号

【文献】特表2007-536718号公報

【文献】特表2017-501585号公報

【文献】国際公開第2013/042623号

【文献】国際公開第2008/032616号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

20

30

40

50

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、高い屈折率および透明性を有し、電荷輸送性に優れる電荷輸送性薄膜を再現性よく与える電荷輸送性ワニス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】

【0007】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、電荷輸送性物質と、表面処理剤で表面修飾された酸化チタン含有粒子と、有機溶媒とを含む電荷輸送性ワニスから、平坦性に優れ、高い屈折率および透明性を有し、電荷輸送性にも優れる電荷輸送性薄膜が再現性よく得られること、並びに当該薄膜を有機EL素子に適用した場合に、優れた輝度特性を実現し得ることを見出し、本発明を完成させた。

10

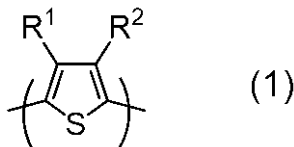
【0008】

すなわち、本発明は、以下の電荷輸送性ワニスを提供する。

1. 電荷輸送性物質と、表面処理剤で表面修飾された酸化チタン含有粒子と、有機溶媒とを含むことを特徴とする電荷輸送性ワニス。
2. 上記表面処理剤で表面修飾された酸化チタン含有粒子に含まれる酸化チタン含有粒子が、コロイド粒子である1の電荷輸送性ワニス。
3. 上記表面処理剤で表面修飾された酸化チタン含有粒子が、酸化チタンを含むコロイド粒子(A)を核(核粒子(A))として、その表面が金属酸化物コロイド粒子(B)(被覆物(B))で被覆された変性酸化チタン含有コロイド粒子(C)(変性コロイド粒子(C))の表面が両親媒性の表面処理剤で表面修飾されたコロイド粒子(D)(表面修飾コロイド粒子(D))である2の電荷輸送性ワニス。
4. 上記表面処理剤が、両親媒性の表面処理剤である1または2の電荷輸送性ワニス。
5. 上記両親媒性の表面処理剤が、有機ケイ素化合物、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤またはリン系界面活性剤である3または4の電荷輸送性ワニス。
6. 電荷輸送性物質が、式(1)で表される繰り返し単位を含むポリチオフェン誘導体またはそのアミン付加体である1~5のいずれかの電荷輸送性ワニス。

20

【化1】



30

(式中、R¹およびR²は、互いに独立して、水素原子、炭素数1~40のアルキル基、炭素数1~40のフルオロアルキル基、炭素数1~40のアルコキシ基、炭素数1~40のフルオロアルコキシ基、炭素数6~20のアリールオキシ基、-O-[Z-O]_p-R^e、もしくはスルホン酸基であり、またはR¹およびR²が結合して形成される-O-Y-O-であり、Yは、エーテル結合を含んでもよく、スルホン酸基で置換されていてもよい炭素数1~40のアルキレン基であり、Zは、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~40のアルキレン基であり、pは、1以上の整数であり、R^eは、水素原子、炭素数1~40のアルキル基、炭素数1~40のフルオロアルキル基、または炭素数6~20のアリール基である。)

40

7. 上記R¹が、スルホン酸基であり、上記R²が、炭素数1~40のアルコキシ基もしくは-O-[Z-O]_p-R^eである、または上記R¹およびR²が結合して形成される-O-Y-O-である1~6のいずれかの電荷輸送性ワニス。
8. さらに、ヘテロポリ酸を含む1~7のいずれかの電荷輸送性ワニス。
9. 上記ヘテロポリ酸が、リンタングステン酸である8の電荷輸送性ワニス。
10. 1~9のいずれかの電荷輸送性ワニスから得られる電荷輸送性薄膜。
11. 10の電荷輸送性薄膜を有する有機エレクトロルミネッセンス素子。
12. 上記電荷輸送性薄膜が、正孔注入層または正孔輸送層である11の有機エレクトロルミネッセンス素子。

50

13. 1～9のいずれかの電荷輸送性ワニスを基材上に塗布し、溶媒を蒸発させることを特徴とする電荷輸送性薄膜の製造方法。

14. 13の電荷輸送性薄膜を用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明の電荷輸送性ワニスをを用いることで、平坦性に優れ、高い屈折率（高い n ）および透明性（低い消衰係数 k ）を有し、電荷輸送性薄膜にも優れる電荷輸送性薄膜が得られる。

このような本発明の電荷輸送性薄膜を、有機EL素子の正孔注入層や正孔輸送層、好ましくは正孔注入層に適用することで、良好な輝度特性を示す有機EL素子を実現し得る。

また、本発明の電荷輸送性ワニスは、スピンコート法やインクジェット法等、大面積に成膜可能な各種ウェットプロセスを用いた場合でも電荷輸送性に優れた薄膜を再現性よく製造できるため、近年の有機EL素子の分野における進展にも十分対応できる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明の電荷輸送性ワニスは、電荷輸送性物質と、表面処理剤で表面修飾された酸化チタン含有粒子（以下、表面修飾酸化チタン含有粒子と表記することもある。）と、有機溶媒とを含むものである。

なお、本発明においては、本発明の電荷輸送性ワニスに関する「固形分」とは、当該ワニスに含まれる溶媒以外の成分を意味する。また、電荷輸送性とは、導電性と同義であり、正孔輸送性とも同義である。本発明の電荷輸送性ワニスは、それ自体に電荷輸送性があるものでもよく、ワニスを使用して得られる固体膜に電荷輸送性があるものでもよい。

【0011】

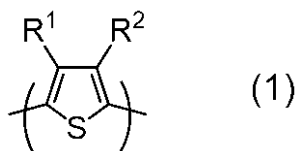
本発明で用いる電荷輸送性物質としては、特に限定されるものではなく、有機ELの分野等で用いられる電荷輸送性化合物、電荷輸送性オリゴマー、電荷輸送性ポリマー等から適宜選択して用いることができる。

その具体例としては、オリゴアニリン誘導体、 N, N' -ジアリールベンジジン誘導体、 N, N, N', N' -テトラアリールベンジジン誘導体等のアリールアミン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、チエノチオフェン誘導体、チエノベンゾチオフェン誘導体等のチオフェン誘導体、オリゴピロール等のピロール誘導体などの各種電荷輸送性化合物や電荷輸送性オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリアニリン誘導体、ポリピロール誘導体等の電荷輸送性ポリマー等が挙げられ、特にポリチオフェン誘導体が好ましい。

好ましい一態様においては、上記電荷輸送性物質は、式(1)で表される繰り返し単位を含むポリチオフェン誘導体またはそのアミン付加体である。

【0012】

【化2】



【0013】

式中、 R^1 および R^2 は、互いに独立して、水素原子、炭素数1～40のアルキル基、炭素数1～40のフルオロアルキル基、炭素数1～40のアルコキシ基、炭素数1～40のフルオロアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、 $-O-[Z-O]_p-R^e$ 、もしくはスルホン酸基であり、または R^1 および R^2 が結合して形成される $-O-Y-O-$ であり、 Y は、エーテル結合を含んでいてもよく、スルホン酸基で置換されていてもよい炭素数1～40のアルキレン基であり、 Z は、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素

10

20

30

40

50

数 1 ~ 40 のアルキレン基であり、 p は、1 以上の整数であり、 R^e は、水素原子、炭素数 1 ~ 40 のアルキル基、炭素数 1 ~ 40 のフルオロアルキル基、または炭素数 6 ~ 20 のアリール基である。

【0014】

炭素数 1 ~ 40 のアルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよく、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 s -ブチル基、 t -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、 n -トリデシル基、 n -テトラデシル基、 n -ペンタデシル基、 n -ヘキサデシル基、 n -ヘプタデシル基、 n -オクタデシル基、 n -ノナデシル基、 n -エイコサニル基、ベヘニル基、トリアコンチル基およびテトラコンチル基が挙げられる。本発明においては、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基がより好ましい。

10

【0015】

炭素数 1 ~ 40 のフルオロアルキル基としては、炭素原子上の少なくとも 1 個の水素原子がフッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 40 のアルキル基であれば特に限定されないが、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、パーフルオロメチル基、1-フルオロエチル基、2-フルオロエチル基、1,2-ジフルオロエチル基、1,1-ジフルオロエチル基、2,2-ジフルオロエチル基、1,1,2-トリフルオロエチル基、1,2,2-トリフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、1,1,2,2-テトラフルオロエチル基、1,2,2,2-テトラフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、1-フルオロプロピル基、2-フルオロプロピル基、3-フルオロプロピル基、1,1-ジフルオロプロピル基、1,2-ジフルオロプロピル基、1,3-ジフルオロプロピル基、2,2-ジフルオロプロピル基、2,3-ジフルオロプロピル基、3,3-ジフルオロプロピル基、1,1,2-トリフルオロプロピル基、1,1,3-トリフルオロプロピル基、1,2,3-トリフルオロプロピル基、1,3,3-トリフルオロプロピル基、2,2,3-トリフルオロプロピル基、2,3,3-トリフルオロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、1,1,2,2-テトラフルオロプロピル基、1,1,2,3-テトラフルオロプロピル基、1,2,2,3-テトラフルオロプロピル基、1,3,3,3-テトラフルオロプロピル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、2,3,3,3-テトラフルオロプロピル基、1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロピル基、1,2,2,3,3-ペンタフルオロプロピル基、1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基、1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロヘプチル基およびパーフルオロオクチル基が挙げられる。

20

30

【0016】

炭素数 1 ~ 40 のアルコキシ基としては、その中のアルキル基が直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 c -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 i -ブトキシ基、 s -ブトキシ基、 t -ブトキシ基、 n -ペントキシ基、 n -ヘキソキシ基、 n -ヘプチルオキシ基、 n -オクチルオキシ基、 n -ノニルオキシ基、 n -デシルオキシ基、 n -ウンデシルオキシ基、 n -ドデシルオキシ基、 n -トリデシルオキシ基、 n -テトラデシルオキシ基、 n -ペンタデシルオキシ基、 n -ヘキサデシルオキシ基、 n -ヘプタデシルオキシ基、 n -オクタデシルオキシ基、 n -ノナデシルオキシ基および n -エイコサニルオキシ基が挙げられる。

40

【0017】

炭素数 1 ~ 40 のフルオロアルコキシ基としては、炭素原子上の少なくとも 1 個の水素原子がフッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 40 のアルコキシ基であれば特に限定されないが、例えば、フルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、パーフルオロメトキシ基、1-フルオロエトキシ基、2-フルオロエトキシ基、1,2-ジフルオロエトキシ基、1,1-ジフルオロエトキシ基、2,2-ジフルオロエトキシ基、1,1,2-トリフルオロ

50

エトキシ基、1, 2, 2 - トリフルオロエトキシ基、2, 2, 2 - トリフルオロエトキシ基、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエトキシ基、1, 2, 2, 2 - テトラフルオロエトキシ基、パーフルオロエトキシ基、1 - フルオロプロポキシ基、2 - フルオロプロポキシ基、3 - フルオロプロポキシ基、1, 1 - ジフルオロプロポキシ基、1, 2 - ジフルオロプロポキシ基、1, 3 - ジフルオロプロポキシ基、2, 2 - ジフルオロプロポキシ基、2, 3 - ジフルオロプロポキシ基、3, 3 - ジフルオロプロポキシ基、1, 1, 2 - トリフルオロプロポキシ基、1, 1, 3 - トリフルオロプロポキシ基、1, 2, 3 - トリフルオロプロポキシ基、1, 3, 3 - トリフルオロプロポキシ基、2, 2, 3 - トリフルオロプロポキシ基、2, 3, 3 - トリフルオロプロポキシ基、3, 3, 3 - トリフルオロプロポキシ基、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 2, 3 - テトラフルオロプロポキシ基、1, 2, 2, 3 - テトラフルオロプロポキシ基、1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロポキシ基、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 2, 2, 3 - ペンタフルオロプロポキシ基、1, 2, 2, 3, 3 - ペンタフルオロプロポキシ基、1, 1, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロポキシ基、1, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロポキシ基およびパーフルオロプロポキシ基が挙げられる。

10

【0018】

炭素数1~40のアルキレン基としては、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよく、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ウンデシレン基、ドデシレン基、トリデシレン基、テトラデシレン基、ペンタデシレン基、ヘキサデシレン基、ヘプタデシレン基、オクタデシレン基、ノナデシレン基およびエイコサニレン基が挙げられる。

20

【0019】

炭素数6~20のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、1 - アントリル基、2 - アントリル基、9 - アントリル基、1 - フェナントリル基、2 - フェナントリル基、3 - フェナントリル基、4 - フェナントリル基、および9 - フェナントリル基が挙げられ、フェニル基、トリル基およびナフチル基が好ましい。

【0020】

炭素数6~20のアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、アントラセノキシ基、ナフトキシ基、フェナントレノキシ基およびフルオレノキシ基が挙げられる。

30

【0021】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられる。

【0022】

上記式(1)中、 R^1 および R^2 は、互いに独立して、水素原子、炭素数1~40のフルオロアルキル基、炭素数1~40のアルコキシ基、 $-O[C(R^aR^b)-C(R^cR^d)-O]_p-R^e$ 、 $-OR^f$ 、もしくはスルホン酸基であるか、または R^1 および R^2 が結合して形成される $-O-Y-O-$ が好ましい。

40

$R^a \sim R^d$ は、互いに独立して、水素原子、炭素数1~40のアルキル基、炭素数1~40のフルオロアルキル基、または炭素数6~20のアリール基を表し、これらの基の具体例としては上記で挙げたものと同じである。

中でも、 $R^a \sim R^d$ は、互いに独立して、水素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数1~8のフルオロアルキル基、またはフェニル基が好ましい。

R^e は、水素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数1~8のフルオロアルキル基、またはフェニル基であるが、水素原子、メチル基、プロピル基、またはブチル基が好ましい。

また、 p は、1~5が好ましく、1、2または3がより好ましい。

【0023】

R^f は、水素原子、炭素数1~40のアルキル基、炭素数1~40のフルオロアルキル基

50

または炭素数 6 ~ 20 のアリール基であるが、水素原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 1 ~ 8 のフルオロアルキル基、またはフェニル基が好ましく、 $-CH_2CF_3$ がより好ましい。

【0024】

本発明においては、 R^1 は、好ましくは水素原子またはスルホン酸基、より好ましくはスルホン酸基であり、かつ、 R^2 は、好ましくは炭素数 1 ~ 40 のアルコキシ基または $-O-[Z-O]_p-R^e$ 、より好ましくは $-O[C(R^aR^b)-C(R^cR^d)-O]_p-R^e$ または $-OR^f$ 、より一層好ましくは $-O[C(R^aR^b)-C(R^cR^d)-O]_p-R^e$ 、 $-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_3$ 、 $-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-OH$ または $-O-CH_2CH_2-OH$ であるか、または、 R^1 および R^2 が互いに結合して形成される $-O-Y-O-$ である。

10

【0025】

例えば、本発明の好ましい態様に係る上記ポリチオフェン誘導体は、 R^1 が、スルホン酸基であり、 R^2 が、スルホン酸基以外である繰り返し単位を含むか、または R^1 および R^2 が結合して形成される $-O-Y-O-$ である繰り返し単位を含む。

好ましくは、上記ポリチオフェン誘導体は、 R^1 が、スルホン酸基であり、 R^2 が、炭素数 1 ~ 40 のアルコキシ基もしくは $-O-[Z-O]_p-R^e$ である繰り返し単位を含むか、または R^1 および R^2 が結合して形成される $-O-Y-O-$ である繰り返し単位を含む。

より好ましくは、上記ポリチオフェン誘導体は、 R^1 が、スルホン酸基であり、 R^2 が、 $-O[C(R^aR^b)-C(R^cR^d)-O]_p-R^e$ または $-OR^f$ である繰り返し単位を含む。

20

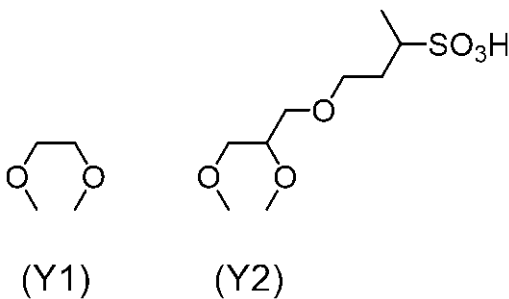
より一層好ましくは、上記ポリチオフェン誘導体は、 R^1 が、スルホン酸基であり、 R^2 が、 $-O[C(R^aR^b)-C(R^cR^d)-O]_p-R^e$ である繰り返し単位を含むか、または R^1 および R^2 が結合して形成される $-O-Y-O-$ である繰り返し単位を含む。

更に好ましくは、上記ポリチオフェン誘導体は、 R^1 が、スルホン酸基であり、 R^2 が、 $-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_3$ 、 $-O-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-OH$ 、もしくは $-O-CH_2CH_2-OH$ である繰り返し単位を含むか、または R^1 および R^2 が互いに結合して、下記式 (Y1) および (Y2) で表される基である繰り返し単位を含む。

【0026】

30

【化3】



40

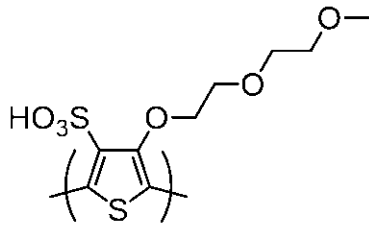
【0027】

上記ポリチオフェン誘導体の好ましい具体例としては、例えば、下記式 (1-1) ~ (1-5) で表される繰り返し単位を少なくとも 1 種含むポリチオフェンを挙げることができる。

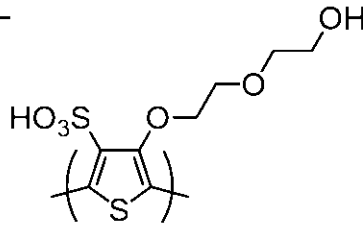
【0028】

50

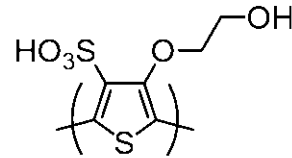
【化4】



(1-1)

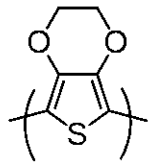


(1-2)

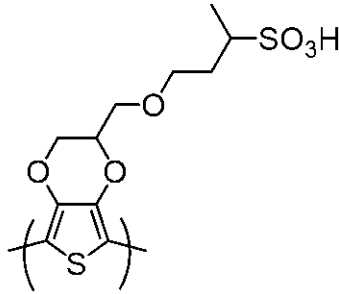


(1-3)

10



(1-4)



(1-5)

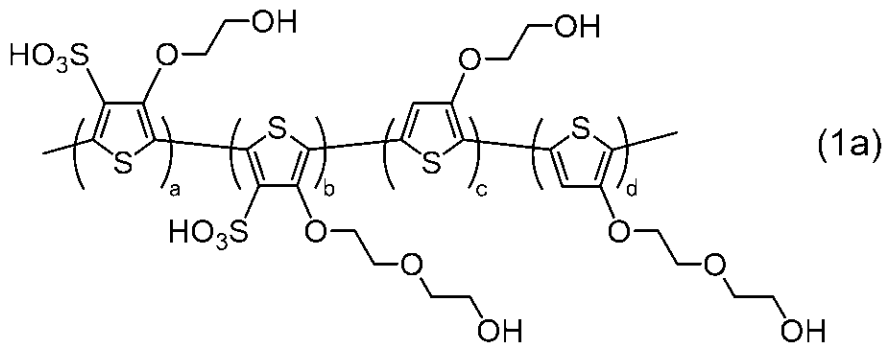
20

【0029】

また、上記ポリチオフェン誘導体の好適な構造としては、例えば、下記式(1a)で表される構造を有するポリチオフェン誘導体を挙げることができる。なお、下記式において、各単位はランダムに結合していても、ブロック重合体として結合していてもよい。

【0030】

【化5】



(1a)

30

【0031】

式中、 $a \sim d$ は、各単位のマール比を表し、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 < a + b \leq 1$ 、 $0 \leq c < 1$ 、 $0 \leq d < 1$ 、 $a + b + c + d = 1$ を満足する。

40

【0032】

さらに、上記ポリチオフェン誘導体は、ホモポリマーまたはコポリマー(統計的、ランダム、勾配、およびブロックコポリマーを含む)であってよい。モノマーAおよびモノマーBを含むポリマーとしては、ブロックコポリマーは、例えば、A-Bジブロックコポリマー、A-B-Aトリブロックコポリマー、および(A-B)_m-マルチブロックコポリマーを含む。ポリチオフェンは、他のタイプのモノマー(例えば、チエノチオフェン、セレノフェン、ピロール、フラン、テルロフェン、アニリン、アリールアミン、およびアリーレン(例えば、フェニレン、フェニレンビニレン、およびフルオレン等)等)から誘導される繰り返し単位を含んでいてもよい。

【0033】

50

本発明において、ポリチオフェン誘導体における式(1)で表される繰り返し単位の含有量は、ポリチオフェン誘導体に含まれる全繰り返し単位中、50モル%超が好ましく、80モル%以上がより好ましく、90モル%以上がより一層好ましく、95モル%以上がさらに好ましく、100モル%が最も好ましい。

【0034】

本発明において、重合に使用される出発モノマーの純度に応じて、形成されるポリマーは、不純物から誘導される繰り返し単位を含有してもよい。本発明において、上記の「ホモポリマー」という用語は、1つのタイプのモノマーから誘導される繰り返し単位を含むポリマーを意味するものであるが、不純物から誘導される繰り返し単位を含んでいてもよい。本発明において、上記ポリチオフェン誘導体は、基本的に全ての繰り返し単位が、上記式(1)で表される繰り返し単位であるポリマーであることが好ましく、上記式(1-1)~(1-5)で表される繰り返し単位の少なくとも1つを含むポリマーであることがより好ましい。

10

【0035】

本発明において、上記ポリチオフェン誘導体が、スルホン酸基を有する繰り返し単位を含む場合、有機溶媒に対する溶解性や分散性をより向上させる観点から、ポリチオフェン誘導体に含まれるスルホン酸基の少なくとも一部にアミン化合物が付加したアミン付加体とすることが好ましい。

【0036】

アミン付加体の形成に使用できるアミン化合物としては、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*s*-ブチルアミン、*t*-ブチルアミン、*n*-ペンチルアミン、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン、*n*-ウンデシルアミン、*n*-ドデシルアミン、*n*-トリデシルアミン、*n*-テトラデシルアミン、*n*-ペンタデシルアミン、*n*-ヘキサデシルアミン、*n*-ヘプタデシルアミン、*n*-オクタデシルアミン、*n*-ノナデシルアミン、*n*-エイコサニルアミン等のモノアルキルアミン化合物；アニリン、トリルアミン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、1-アントリルアミン、2-アントリルアミン、9-アントリルアミン、1-フェナントリルアミン、2-フェナントリルアミン、3-フェナントリルアミン、4-フェナントリルアミン、9-フェナントリルアミン等のモノアリールアミン化合物等の一級アミン化合物；*N*-エチルメチルアミン、*N*-メチル-*n*-プロピルアミン、*N*-メチルイソプロピルアミン、*N*-メチル-*n*-ブチルアミン、*N*-メチル-*s*-ブチルアミン、*N*-メチル-*t*-ブチルアミン、*N*-メチルイソブチルアミン、ジエチルアミン、*N*-エチル-*n*-プロピルアミン、*N*-エチルイソプロピルアミン、*N*-エチル-*n*-ブチルアミン、*N*-エチル-*s*-ブチルアミン、*N*-エチル-*t*-ブチルアミン、ジプロピルアミン、*N*-*n*-プロピルイソプロピルアミン、*N*-*n*-プロピル-*n*-ブチルアミン、*N*-*n*-プロピル-*s*-ブチルアミン、ジイソプロピルアミン、*N*-*n*-ブチルイソプロピルアミン、*N*-*t*-ブチルイソプロピルアミン、ジ(*n*-ブチル)アミン、ジ(*s*-ブチル)アミン、ジイソブチルアミン、アジリジン(エチレンイミン)、2-メチルアジリジン(プロピレンイミン)、2,2-ジメチルアジリジン、アゼチジン(トリメチレンイミン)、2-メチルアゼチジン、ピロリジン、2-メチルピロリジン、3-メチルピロリジン、2,5-ジメチルピロリジン、ペペリジン、2,6-ジメチルペペリジン、3,5-ジメチルペペリジン、2,2,6,6-テトラメチルペペリジン、ヘキサメチレンイミン、ヘプタメチレンイミン、オクタメチレンイミン等のジアルキルアミン化合物；ジフェニルアミン、*N*-フェニル-1-ナフチルアミン、*N*-フェニル-2-ナフチルアミン、1,1'-ジナフチルアミン、2,2'-ジナフチルアミン、1,2'-ジナフチルアミン、カルバゾール、7*H*-ベンゾ[*c*]カルバゾール、11*H*-ベンゾ[*a*]カルバゾール、7*H*-ジベンゾ[*c*,*g*]カルバゾール、13*H*-ジベンゾ[*a*,*i*]カルバゾール等のジアリールアミン化合物；*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、*N*-*n*-プロピルアニリン、*N*-イソプロピルアニリン、*N*-*n*-ブチルアニリン、*N*-*s*-ブチルア

20

30

40

50

ニリン、N - イソブチルアニリン、N - メチル - 1 - ナフチルアミン、N - エチル - 1 - ナフチルアミン、N - n - プロピル - 1 - ナフチルアミン、インドリン、イソインドリン、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロキノリン、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロイソキノリン等のアルキルアリアルアミン化合物等の二級アミン化合物；N, N - ジメチルエチルアミン、N, N - ジメチル - n - プロピルアミン、N, N - ジメチルイソプロピルアミン、N, N - ジメチル - n - ブチルアミン、N, N - ジメチル - s - ブチルアミン、N, N - ジメチル - t - ブチルアミン、N, N - ジメチルイソブチルアミン、N, N - ジエチルメチルアミン、N - メチルジ (n - プロピル) アミン、N - メチルジイソプロピルアミン、N - メチルジ (n - ブチル) アミン、N - メチルジイソブチルアミン、トリエチルアミン、N, N - ジエチル - n - ブチルアミン、N, N - ジイソプロピルエチルアミン、N, N - ジ (n - ブチル) エチルアミン、トリ (n - プロピル) アミン、トリ (i - プロピル) アミン、トリ (n - ブチル) アミン、トリ (i - ブチル) アミン、1 - メチルアセチジン、1 - メチルピロリジン、1 - メチルピペリジン等のトリアルキルアミン化合物；トリフェニルアミン等のトリアリアルアミン化合物；N - メチルジフェニルアミン、N - エチルジフェニルアミン、9 - メチルカルバゾール、9 - エチルカルバゾール等のアルキルジアリアルアミン化合物；N, N - ジエチルアニリン、N, N - ジ (n - プロピル) アニリン、N, N - ジ (i - プロピル) アニリン、N, N - ジ (n - ブチル) アニリン等のジアルキルアリアルアミン化合物等の三級アミン化合物が挙げられるが、アミン付加体の溶解性、得られる電荷輸送性薄膜の電荷輸送性等のバランスを考慮すると、三級アミン化合物が好ましく、トリアルキルアミン化合物がより好ましく、トリエチルアミンがより一層好ましい。

10

20

アミン付加体は、アミン自体またはその溶液にポリチオフェン誘導体を投入し、よく攪拌することで得ることができる。

【 0 0 3 7 】

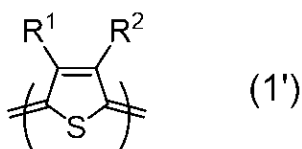
本発明においては、上記のポリチオフェン誘導体またはそのアミン付加体は、還元剤で処理したものをを用いてもよい。

ポリチオフェン誘導体またはそのアミン付加体では、それらを構成する繰り返し単位の一部において、その化学構造が「キノイド構造」と呼ばれる酸化型の構造となっている場合がある。用語「キノイド構造」は、用語「ベンゼノイド構造」に対して用いられるもので、芳香環を含む構造である後者に対し、前者は、その芳香環内の二重結合が環外に移動し（その結果、芳香環は消失する）、環内に残る他の二重結合と共役する2つの環外二重結合が形成された構造を意味する。当業者にとって、これらの両構造の関係は、ベンゾキノンとヒドロキノンの構造の関係から容易に理解できるものである。種々の共役ポリマーの繰り返し単位についてのキノイド構造は、当業者にとって周知である。一例として、上記式 (1) で表される繰り返し単位を含むポリチオフェン誘導体の繰り返し単位に対応するキノイド構造を、下記式 (1') に示す。

30

【 0 0 3 8 】

【 化 6 】



40

(式中、R¹およびR²は、上記式 (1) において定義されたとおりである。)

【 0 0 3 9 】

このキノイド構造は、上記式 (1) で表される繰り返し単位を含むポリチオフェン誘導体がドーパントにより酸化反応を受けるプロセス、いわゆるドーピング反応によって生じ、ポリチオフェン誘導体に電荷輸送性を付与する「ポーラロン構造」および「バイポーラロン構造」と称される構造の一部を成すものである。これらの構造は公知である。有機EL素子の作製において、「ポーラロン構造」および/または「バイポーラロン構造」の導

50

入は必須であり、実際、有機EL素子作成時、電荷輸送性ワニスから形成された薄膜を焼成処理するとき、上記のドーピング反応を意図的に起こさせて、これを達成している。このドーピング反応を起こさせる前のポリチオフェン誘導体にキノイド構造が含まれているのは、ポリチオフェン誘導体が、その製造過程（特に、その中のスルホン化工程）において、ドーピング反応と同等の、意図しない酸化反応を起こしたためと考えられる。

【0040】

上記ポリチオフェン誘導体に含まれるキノイド構造の量と、ポリチオフェン誘導体の有機溶媒に対する溶解性や分散性の間には相関があり、キノイド構造の量が多くなると、その溶解性や分散性は低下する傾向にある。このため、電荷輸送性ワニスから薄膜が形成された後でのキノイド構造の導入は問題を生じないが、上記の意図しない酸化反応により、ポリチオフェン誘導体にキノイド構造が過剰に導入されていると、電荷輸送性ワニスの製造に支障をきたす場合がある。ポリチオフェン誘導体においては、有機溶媒に対する溶解性や分散性にばらつきがあることが知られているが、その原因の1つは、上記の意図しない酸化反応によりポリチオフェンに導入されたキノイド構造の量が、各々のポリチオフェン誘導体の製造条件の差に応じて変動することであると考えられる。

そこで、上記ポリチオフェン誘導体を、還元剤を用いる還元処理に付すと、ポリチオフェン誘導体にキノイド構造が過剰に導入されていても、還元によりキノイド構造が減少し、ポリチオフェン誘導体の有機溶媒に対する溶解性や分散性が向上するため、均質性に優れた薄膜を与える良好な電荷輸送性ワニスを、安定的に製造することが可能になる。

【0041】

還元処理の条件は、上記キノイド構造を還元して非酸化型の構造、すなわち、上記ベンゼノイド構造に適切に変換する（例えば、上記式（1）で表される繰り返し単位を含むポリチオフェン誘導体においては、上記式（1'）で表されるキノイド構造を、上記式（1）で表される構造に変換する）ことができるものである限り特に制限はないが、例えば、適当な溶媒の存在下または非存在下、単にポリチオフェン誘導体やアミン付加体を還元剤と接触させることにより、この処理を行うことができる。

このような還元剤も還元が適切にされる限り特に制限はないが、例えば、市販品で入手が容易であるアンモニア水、ヒドラジン等が適当である。

また、還元剤の量は、用いる還元剤の量に応じて異なるため一概に規定できないが、処理すべきポリチオフェン誘導体やアミン付加体100質量部に対し、通常、還元が適切にされる観点から、0.1質量部以上であり、過剰な還元剤が残存しないようにする観点から、10質量部以下である。

【0042】

還元処理の具体的な方法の一例としては、ポリチオフェン誘導体やアミン付加体を28%アンモニア水中で、室温にて終夜攪拌する。このような比較的温和な条件下での還元処理により、ポリチオフェン誘導体やアミン付加体の有機溶媒に対する溶解性や分散性は十分に向上する。

【0043】

本発明の電荷輸送性ワニスにおいて、ポリチオフェン誘導体のアミン付加体を使用する場合、上記還元処理は、アミン付加体を形成する前に行っても、アミン付加体を形成した後に行ってもよい。

【0044】

なお、この還元処理によりポリチオフェン誘導体またはそのアミン付加体の溶媒に対する溶解性や分散性が変化する結果、処理の開始時には反応系に溶解していなかったポリチオフェン誘導体またはそのアミン付加体が、処理の完了時には溶解している場合がある。そのような場合には、ポリチオフェン誘導体またはそのアミン付加体と非相溶性の有機溶媒（スルホン化ポリチオフェンの場合、アセトン、イソプロピルアルコール等）を反応系に添加して、ポリチオフェン誘導体またはそのアミン付加体の沈殿を生じさせ、ろ過する等の方法により、ポリチオフェン誘導体またはそのアミン付加体を回収することができる。

【0045】

式(1)で表される繰り返し単位を含むポリチオフェン誘導体またはそのアミン付加体の重量平均分子量は、約1,000~1,000,000が好ましく、約5,000~100,000がより好ましく、約10,000~約50,000がより一層好ましい。重量平均分子量を下限以上とすることで、良好な導電性が再現性よく得られ、上限以下とすることで、溶媒に対する溶解性が向上する。なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算値である。

【0046】

本発明の電荷輸送性ワニスに含まれるポリチオフェン誘導体またはそのアミン付加体は、式(1)で表される繰り返し単位を含むポリチオフェン誘導体またはそのアミン付加体1種のみであってもよく、2種以上であってもよい。

10

また、式(1)で表される繰り返し単位を含むポリチオフェン誘導体は、市販品を用いても、チオフェン誘導体などを出発原料とした公知の方法によって重合したものを用いてもよいが、いずれの場合も再沈殿やイオン交換等の方法により精製されたものを用いることが好ましい。精製したものをを用いることで、本発明の電荷輸送性ワニスから得られる薄膜を備えた有機EL素子の特性をより高めることができる。

【0047】

なお、共役ポリマーのスルホン化およびスルホン化共役ポリマー(スルホン化ポリチオフェンを含む)は、S e s h a d r iらの米国特許第8,017,241号に記載されている。また、スルホン化ポリチオフェンについては、国際公開第2008/073149号および国際公開第2016/171935号に記載されている。

20

【0048】

本発明においては、電荷輸送性ワニスに含まれる式(1)で表される繰り返し単位を含むポリチオフェン誘導体またはそのアミン付加体の少なくとも一部は、有機溶媒に溶解している。

【0049】

本発明においては、電荷輸送性物質として、式(1)で表される繰り返し単位を含むポリチオフェン誘導体またはそのアミン付加体と、それ以外の電荷輸送性化合物からなる電荷輸送性物質を併用してよいが、式(1)で表される繰り返し単位を含むポリチオフェン誘導体またはそのアミン付加体のみが含まれることが好ましい。

【0050】

30

本発明の電荷輸送性ワニス中の電荷輸送性物質の含有量は、通常、所望の膜厚やワニスの粘度等を勘案し、固形分中、0.05~40質量%、好ましくは0.1~35質量%の範囲で適宜決定される。

【0051】

本発明の電荷輸送性ワニスは、表面修飾酸化チタン含有粒子を含む。当該粒子に含まれる酸化チタンとしては、アナターズ型、ルチル型、アナターズ・ルチル混合型、ブルッカイト型のいずれの結晶構造を有するものであってもよいが、これらの中でも、得られる薄膜の屈折率および透明性を考慮すると、ルチル型を含むものが好ましい。

【0052】

本発明において、上記表面修飾酸化チタン含有粒子に含まれる酸化チタン含有粒子は、コロイド粒子であることが好ましく、酸化チタンを含むコロイド粒子(A)を核として(以下、核粒子(A)と表記する)、その表面が金属酸化物コロイド粒子(B)(以下、被覆物(B)と表記する)で被覆された変性酸化チタン含有コロイド粒子(C)(以下、変性コロイド粒子(C)と表記する)の表面が両親媒性の表面処理剤で表面修飾されたコロイド粒子(D)(以下、表面修飾コロイド粒子(D)と表記する)がより好ましい。

40

【0053】

上記核粒子(A)は、公知の方法、例えば、イオン交換法、解膠法、加水分解法、反応法により製造することができる。イオン交換法の例としては、Tiの酸性塩を水素型イオン交換樹脂で処理する方法、または、その塩基性塩を水酸基型陰イオン交換樹脂で処理する方法が挙げられる。解膠法の例としては、上記Tiの酸性塩を塩基で中和する方法、ま

50

たは、その塩基性塩を酸で中和させることによって得られるゲルを洗浄した後、酸または塩基で解膠する方法が挙げられる。加水分解法の例としては、Tiのアルコキシドを加水分解する方法、またはその塩基性塩を加熱下加水分解した後、不要の酸を除去する方法が挙げられる。反応法の例としては、Tiの粉末と酸とを反応させる方法が挙げられる。

【0054】

上記核粒子(A)は、本発明の効果を損なわない範囲において、Ti以外の金属の酸化物を含んでもよい。このような金属酸化物としては、例えば、Al、Fe、Cu、Zn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ba、Hf、Ta、W、Pb、BiおよびCeからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物を挙げることができる。これらの金属の酸化物の中では、酸化スズ(SnO₂)が好ましい。

10

【0055】

核粒子(A)におけるTi以外の金属の酸化物の含有量(金属酸化物換算値)は、得られる薄膜の屈折率および透明性を考慮すると、金属酸化物中25質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましい。下限は特に限定されるものでなく、0質量%であってもよいが、ルチル型構造の酸化チタンの得やすさを考慮すると、0.1質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましい。

【0056】

なお、核粒子(A)は、例えば、国際公開第2013/081136号に記載の方法に従って合成することができる。

【0057】

被覆物(B)は、金属酸化物コロイド粒子であるが、金属酸化物として酸化チタン(TiO₂)を含まない点において上記核粒子(A)と異なるものである。ただし、この場合における「酸化チタン(TiO₂)を含まない」とは、例えば、不純物として含まれ得る酸化チタンの存在をも否定するものではない。

20

被覆物(B)に用いられる金属酸化物は、Si、Al、Sn、Zr、Mo、SbおよびWからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物のコロイド粒子であることが好ましい。上記被覆物(B)は、金属酸化物の形態として、例えば、SiO₂、Al₂O₃、SnO₂、ZrO₂、MoO₃、Sb₂O₅、WO₃等を例示することができる。そして、これらの金属酸化物は単独で用いることも組み合わせて用いることもできる。組み合わせる方法としては、上記金属酸化物を数種類混合する方法や、上記金属酸化物を複合化させる方法、または上記金属酸化物を原子レベルで固溶体化する方法が挙げられる。

30

【0058】

例えば、SnO₂粒子とWO₃粒子とがその界面で化学的な結合を生じて複合化されたSnO₂-WO₃複合コロイド粒子、SnO₂粒子とSiO₂粒子とがその界面で化学的な結合を生じて複合化されたSnO₂-SiO₂複合コロイド粒子、SnO₂粒子とWO₃粒子とSiO₂粒子とがその界面で化学的な結合を生じて複合化されたSnO₂-WO₃-SiO₂複合コロイド粒子、SnO₂粒子とMoO₃粒子とSiO₂粒子とがその界面で化学的な結合を生じて複合化されたSnO₂-MoO₃-SiO₂複合コロイド粒子、Sb₂O₅粒子とSiO₂粒子とがその界面で化学的な結合を生じて複合化されたSb₂O₅-SiO₂複合コロイド粒子が挙げられる。

40

【0059】

被覆物(B)として複数種の金属酸化物を含むコロイド粒子を使用する場合、含有する金属酸化物の割合(質量比)は特に制限されるものではないが、例えば、SnO₂-SiO₂複合コロイド粒子では、SiO₂/SnO₂の質量比は0.1~5が好ましく、Sb₂O₅-SiO₂複合コロイド粒子では、Sb₂O₅/SiO₂の質量比は0.1~5が好ましい。

【0060】

被覆物(B)は、公知の方法、例えば、イオン交換法、酸化法により製造することができる。イオン交換法の例としては、上記金属の酸性塩を水素型イオン交換樹脂で処理する方法で処理する方法が挙げられる。酸化法の例としては、上記金属または上記金属の酸化物の粉末と過酸化水素とを反応させる方法が挙げられる。

50

【 0 0 6 1 】

変性コロイド粒子（C）は、上記核粒子（A）と上記被覆物（B）とを適宜な割合で混合し、所定時間加熱することにより得ることができる。核粒子（A）と上記被覆物（B）との混合比は、（B）／（A）で表される質量比（金属酸化物換算値）で0.05～0.5とすることが好ましい。

核粒子（A）と上記被覆物（B）とを混合する際の加熱温度は、通常1～100であり、20～60が好ましい。そして、混合後の加熱温度は、70～350が好ましく、70～150がより好ましい。また、混合後の加熱時間は、通常10分間～5時間であり、30分間～4時間が好ましい。

【 0 0 6 2 】

変性コロイド粒子（C）は、通常、水分散液として調製することができ、当該水分散液は、例えば、国際公開第2017/170275号に記載されている第1および第2の方法に従って調製することができる。

【 0 0 6 3 】

変性コロイド粒子（C）の水分散液は、本発明の効果を損なわない範囲で、他の任意成分を含有してもよい。特に、オキシカルボン酸類を含有させることにより、変性コロイド粒子（C）の分散性等の性能を更に向上させることができる。上記オキシカルボン酸としては、例えば、乳酸、酒石酸、クエン酸、グルコン酸、リンゴ酸およびグリコール酸等が挙げられる。上記オキシカルボン酸類の含有量は、変性コロイド粒子（C）の全金属酸化物に対して、約30質量%以下とすることが好ましい。

【 0 0 6 4 】

また、変性コロイド粒子（C）の分散液は、アルカリ成分を含有してもよい。上記アルカリ成分としては、例えば、Li、Na、K、Rb、Cs等のアルカリ金属水酸化物；アンモニア、エチルアミン、イソプロピルアミン、n-プロピルアミン、n-ブチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエチルアミン、トリアミルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-オクチルアミン、ジメチルプロピルアミン、ジメチルブチルアミン、ジメチルヘキシルアミン等の1～3級アルキルアミン；ベンジルアミン、ジメチルベンジルアミン等のアラルキルアミン；ピペリジン等の脂環式アミン；モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩を挙げることができる。これらは1種単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。上記アルカリ成分の含有量は、変性コロイド粒子（C）の全金属酸化物に対して、約30質量%以下とすることが好ましい。また、これらのアルカリ成分は、上記オキシカルボン酸と併用することができる。

【 0 0 6 5 】

変性コロイド粒子（C）の水分散液の濃度を更に高めたいときは、最大約65質量%まで常法により濃縮することができる。その方法としては、例えば、蒸発法、限外ろ過法が挙げられる。また、この水分散液のpHを調整したいときには、上記アルカリ金属水酸化物、アミン、第4級アンモニウム塩、オキシカルボン酸等を加えればよい。

本発明において、上記変性コロイド粒子（C）の溶媒分散液の全金属酸化物濃度は、10～60質量%が好ましく、20～50質量%がより好ましい。

【 0 0 6 6 】

変性コロイド粒子（C）の水分散液は、その水媒体を親水性有機溶媒で置換することにより有機溶媒分散液が得られる。この置換は、蒸留法、限外ろ過法等の通常の方法により行うことができる。上記親水性有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-プロパノール等の低級アルコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、ジメチルホルムアミド、N,N'-ジメチルアセトアミド等の直鎖アミド類、N-メチル-2-ピロリドン等の環状アミド類、エチルセロソルブ、エチ

10

20

30

40

50

レングリコール等のグリコール類が挙げられる。

【0067】

表面修飾コロイド粒子(D)は、好ましくは変性コロイド粒子(C)の表面が両親媒性の表面処理剤で表面修飾されたものであり、より好ましくは変性コロイド粒子(C)の表面が親水性基としてポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基またはポリオキシブチレン基から選択される1種以上を有し、疎水性基として炭素数1~18のアルキレン基またはビニレン基から選択される1種以上を有する両親媒性の表面処理剤で表面修飾されたものであり、さらに好ましくは変性コロイド粒子(C)の表面に親水性基としてポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基またはポリオキシブチレン基から選択される1種以上を有し、疎水性基として炭素数1~18のアルキレン基またはビニレン基から選択される1種以上を有する両親媒性の有機ケイ素化合物が結合したものである。

10

【0068】

上記表面修飾酸化チタン含有粒子の別の好ましい態様としては、例えば、上記核粒子(A)の表面が両親媒性の表面処理剤で表面修飾されたコロイド粒子を挙げることができる。

【0069】

表面処理剤としては、粒子のワニス中での分散性を向上させることを考慮すると、両親媒性の表面処理剤が好ましい。本発明において、両親媒性の表面処理剤としては、例えば、有機ケイ素化合物、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤およびリン系界面活性剤を好適に用いることができ、有機ケイ素化合物がより好ましい。さらに、これらの中でも、親水性基としてポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基またはポリオキシブチレン基から選択される1種以上を有し、疎水性基として炭素数1~18のアルキレン基またはビニレン基から選択される1種以上を有する両親媒性の表面処理剤がより好ましい。

20

【0070】

上記親水性基であるポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基またはポリオキシブチレン基は、両親媒性の有機ケイ素化合物1分子中に3~40モル含まれるものであることが好ましい。

【0071】

炭素数1~18のアルキレン基としては、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよく、例えば、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、シクロプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、s-ブチレン基、t-ブチレン基、シクロブチレン基、1-メチル-シクロプロピレン基、2-メチル-シクロプロピレン基、n-ペンチレン基、1-メチル-n-ブチレン基、2-メチル-n-ブチレン基、3-メチル-n-ブチレン基、1,1-ジメチル-n-プロピレン基、1,2-ジメチル-n-プロピレン基、2,2-ジメチル-n-プロピレン基、1-エチル-n-プロピレン基、シクロペンチレン基、1-メチル-シクロブチレン基、2-メチル-シクロブチレン基、3-メチル-シクロブチレン基、1,2-ジメチル-シクロプロピレン基、2,3-ジメチル-シクロプロピレン基、1-エチル-シクロプロピレン基、2-エチル-シクロプロピレン基、n-ヘキシレン基、1-メチル-n-ペンチレン基、2-メチル-n-ペンチレン基、3-メチル-n-ペンチレン基、4-メチル-n-ペンチレン基、1,1-ジメチル-n-ブチレン基、1,2-ジメチル-n-ブチレン基、1,3-ジメチル-n-ブチレン基、2,2-ジメチル-n-ブチレン基、2,3-ジメチル-n-ブチレン基、3,3-ジメチル-n-ブチレン基、1-エチル-n-ブチレン基、2-エチル-n-ブチレン基、1,1,2-トリメチル-n-プロピレン基、1,2,2-トリメチル-n-プロピレン基、1-エチル-1-メチル-n-プロピレン基、1-エチル-2-メチル-n-プロピレン基、n-ヘブチレン基、n-オクチレン基、n-ノニレン基、シクロヘキシレン基、1-メチル-シクロペンチレン基、2-メチル-シクロペンチレン基、3-メチル-シクロペンチレン基、1-エチル-シクロブチレン基、2-エチル-シクロブチレン基、3-エチル-シクロブチレン基、1,2-ジメチル-シクロブチレン基、1,3-ジメチル-シクロブチレン基、2,2-ジメチル-シクロブチレン基、2,3-ジメチル-シクロ

30

40

50

ブチレン基、2, 4 - ジメチル - シクロブチレン基、3, 3 - ジメチル - シクロブチレン基、1 - n - プロピル - シクロプロピレン基、2 - n - プロピル - シクロプロピレン基、1 - イソプロピル - シクロプロピレン基、2 - イソプロピル - シクロプロピレン基、1, 2, 2 - トリメチル - シクロプロピレン基、1, 2, 3 - トリメチル - シクロプロピレン基、2, 2, 3 - トリメチル - シクロプロピレン基、1 - エチル - 2 - メチル - シクロプロピレン基、2 - エチル - 1 - メチル - シクロプロピレン基、2 - エチル - 2 - メチル - シクロプロピレン基および2 - エチル - 3 - メチル - シクロプロピレン基が挙げられる。

【0072】

両親媒性の有機ケイ素化合物としては、例えば、メトキシトリエチレンオキシプロピルトリメトキシシラン、メトキシトリエチレンオキシオクチルトリメトキシシラン、メトキシトリエチレンオキシプロピルトリエトキシシラン、メトキシトリエチレンオキシプロピルトリプロポキシシラン、メトキシトリエチレンオキシプロピルトリアセトキシシラン、メトキシトリプロピレンオキシプロピルトリメトキシシラン、メトキシトリプロピレンオキシオクチルトリメトキシシラン、メトキシトリプロピレンオキシプロピルトリエトキシシラン、メトキシトリプロピレンオキシプロピルトリプロポキシシラン、メトキシトリプロピレンオキシプロピルトリアセトキシシラン、メトキシトリブチレンオキシプロピルトリメトキシシラン、メトキシトリブチレンオキシオクチルトリメトキシシラン、メトキシトリブチレンオキシプロピルトリエトキシシラン、メトキシトリブチレンオキシプロピルトリプロポキシシラン、メトキシトリブチレンオキシプロピルトリアセトキシシラン、メトキシトリエチレンプロピルジメトキシメチルシラン、メトキシトリプロピレンオキシジメトキシメチルシラン、メトキシトリブチレンオキシジメトキシメチルシラン、メトキシトリエチレンプロピルジエトキシメチルシラン、メトキシトリプロピレンオキシジエトキシメチルシラン、メトキシトリブチレンオキシジエトキシメチルシラン、メトキシトリエチレンプロピルジメチルメトキシシラン、メトキシトリプロピレンプロピルジメチルメトキシシラン、メトキシトリブチレンプロピルジメチルメトキシシラン、メトキシトリエチレンプロピルジメチルエトキシシラン、メトキシトリプロピレンプロピルジメチルエトキシシラン、メトキシトリブチレンプロピルジメチルエトキシシラン、ビス - (メトキシトリエチレンプロピル) ジメトキシシラン、ビス - (メトキシトリプロピレンプロピル) ジメトキシシラン、ビス - (メトキシトリブチレンプロピル) ジメトキシシラン、[メトキシ(ポリエチレンオキシ) n プロピル] トリメトキシシラン、[メトキシ(ポリエチレンオキシ) n プロピル] トリエトキシシラン、[メトキシ(ポリエチレンオキシ) n プロピル] トリプロポキシシラン、[メトキシ(ポリエチレンオキシ) n プロピル] トリアセトキシシラン、[メトキシ(ポリプロピレンオキシ) n プロピル] トリエトキシシラン、[メトキシ(ポリプロピレンオキシ) n プロピル] トリプロポキシシラン、「メトキシ(ポリプロピレンオキシ) n プロピル」トリアセトキシシラン、[メトキシ(ポリブチレンオキシ) n プロピル] トリメトキシシラン、[メトキシ(ポリブチレンオキシ) n プロピル] トリプロポキシシラン、[メトキシ(ポリブチレンオキシ) n プロピル] トリアセトキシシラン、[メトキシ(ポリエチレンオキシ) n プロピル] ジメトキシメチルシラン、[メトキシ(ポリエチレンオキシ) n プロピル] ジエトキシメチルシラン、[メトキシ(ポリエチレンオキシ) n プロピル] ジプロポキシメチルシラン、[メトキシ(ポリエチレンオキシ) n プロピル] ジアセトキシメチルシラン、[メトキシ(ポリプロピレンオキシ) n プロピル] ジメトキシメチルシラン、[メトキシ(ポリプロピレンオキシ) n プロピル] ジエトキシメチルシラン、[メトキシ(ポリプロピレンオキシ) n プロピル] ジプロポキシメチルシラン、[メトキシ(ポリブチレンオキシ) n プロピル] ジメトキシメチルシラン、[メトキシ(ポリブチレンオキシ) n プロピル] ジエトキシメチルシラン、[メトキシ(ポリブチレンオキシ) n プロピル] ジプロポキシメチルシラン、[メトキシ(ポリブチレンオキシ) n プロピル] ジアセトキシメチルシランが挙げられる。

【0073】

10

20

30

40

50

両親媒性のチタネートカップリング剤および両親媒性のアルミネートカップリング剤の具体例としては、味の素ファインテクノ（株）製のプレニアクト等が、両親媒性のリン系界面活性剤の具体例としては、ビックケミー社製のDisperbyk、東邦化学工業（株）製のフォスファノール等がそれぞれ挙げられるが、これらに限定されない。

【0074】

変性コロイド粒子（C）の表面への両親媒性の表面修飾剤の結合量は、変性コロイド粒子（C）の全金属酸化物に対して0.1～30質量%が好ましく、1～15質量%が好ましく、1～10質量%がより一層好ましい。

【0075】

本発明において、例えば、表面修飾コロイド粒子（D）は、変性コロイド粒子（C）の水分散液または親水性有機溶媒分散液に上記両親媒性の表面修飾剤であって加水分解性基を有するものを所定量添加し、希塩酸等の触媒により該表面修飾剤を加水分解させて、変性コロイド粒子（C）の表面に結合させることにより得ることができる。

10

【0076】

本発明の表面修飾酸化チタン含有粒子の水分散液または親水性有機溶媒分散液は、更に疎水性有機溶媒へ置換することができる。この置換方法は、蒸留法、限外ろ過法等の通常の方法により行なうことができる。疎水性溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等の環状ケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類が挙げられる。

【0077】

本発明の表面修飾酸化チタン含有粒子の有機溶媒分散液は、本発明の効果を損なわない範囲において、他の任意成分を含有してもよい。特に、リン酸、リン酸誘導体、リン酸系界面活性剤、オキシカルボン酸等を含有させることにより、表面修飾酸化チタン含有粒子の分散性等を更に向上させることができる。リン酸系誘導体としては、フェニルホスホン酸およびその金属塩が挙げられる。リン酸系界面活性剤としては、Disperbyk（ビックケミー社製）、フォスファノール（東邦化学工業（株）製）、ニッコール（日光ケミカルズ（株）製）等が挙げられる。オキシカルボン酸としては、乳酸、酒石酸、クエン酸、グルコン酸、リンゴ酸、グリコール酸等が挙げられる。これら任意成分の含有量は、表面修飾酸化チタン含有粒子の全金属酸化物に対して、約30質量%以下とすることが好ましい。

20

【0078】

上記表面修飾酸化チタン含有粒子の有機溶媒分散液の全金属酸化物濃度は、表面修飾酸化チタン含有粒子の分散安定性を考慮すると、10～60質量%が好ましく、30～50質量%がより好ましい。

30

【0079】

核粒子（A）、被覆物（B）、変性コロイド粒子（C）および表面修飾コロイド粒子（D）の一次粒子径は、分散安定性、得られる薄膜の屈折率および透明性を考慮すると、以下の範囲とすることが好ましい。

核粒子（A）の一次粒子径は、1～60nmが好ましく、2～30nmが好ましく、2～20nmがより一層好ましい。

40

被覆物（B）の一次粒子径は、5nm以下が好ましく、1～5nmがより好ましく、1～4nmがより一層好ましい。

変性コロイド粒子（C）の一次粒子径は、2～100nmが好ましい。

表面修飾コロイド粒子（D）の一次粒子径は、2～100nmが好ましく、5～50nmがより好ましく、5～20nmがより一層好ましい。

本発明において、上記の一次粒子径は、透過型電子顕微鏡観察によって測定することができる。

【0080】

本発明の電荷輸送性ワニスに含まれる表面修飾酸化チタン含有粒子は、ワニス中に均一に分散していることが好ましい。

50

【 0 0 8 1 】

本発明の電荷輸送性ワニスにおいて、表面修飾酸化チタン含有粒子の含有量は、特に限定されるものではないが、電荷輸送性物中での粒子の凝集を抑制する、再現性よく平坦性に優れた薄膜を得る等の観点から、固形分中30～65質量%が好ましく、40～60質量%がより好ましく、50～60質量%が最も好ましい。

【 0 0 8 2 】

本発明の電荷輸送性ワニスは、有機溶媒を含む。このような有機溶媒としては、本発明の電荷輸送性ワニスに用いられる有機溶媒以外の成分を分散または溶解するものであれば特に限定されるものではない。その具体例としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼン等の芳香族またはハロゲン化芳香族炭化水素溶媒；*n*-ヘプタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；酢酸エチル、酢酸ノルマルヘキシル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、マロン酸ジイソプロピル等のエステル系溶媒；塩化メチレン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素溶媒；*N*,*N*-ジメチルホルムアミド、*N*,*N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等のアミド系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、シクロヘキサノール、ジアセトンアルコール、2-ベンゾオキシエタノール等のアルコール系溶媒；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテル系溶媒；エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール、1,3-オクチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール等のグリコール系溶媒などの中から適宜選択して用いればよい。

なお、これらの有機溶媒は、それぞれ単独で、または2種以上混合して用いることができる。

【 0 0 8 3 】

本発明の電荷輸送性ワニスには、溶媒として水も含まれ得るが、水の含有量は、耐久性に優れる有機EL素子を再現性よく得る観点から、溶媒全体の10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、溶媒として有機溶媒のみを用いることが最適である。なお、この場合における「有機溶媒のみ」とは、溶媒として用いるものが有機溶媒だけであることを意味し、使用する有機溶媒や固形分等に微量に含まれる「水」の存在までも否定するものではない。

【 0 0 8 4 】

本発明の電荷輸送性ワニスは、有機EL素子の正孔注入層として用いた場合において低駆動電圧を実現する観点等から、ヘテロポリ酸を含有することが好ましい。ヘテロポリ酸とは、代表的に式(A)で示されるKeggin型あるいは式(B)で示されるDawson型の化学構造で示される、ヘテロ原子が分子の中心に位置する構造を有し、バナジウム(V)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)等の酸素酸であるイソポリ酸と、異種元素の酸素酸とが縮合してなるポリ酸である。このような異種元素の酸素酸としては、主にケイ素(Si)、リン(P)、ヒ素(As)の酸素酸が挙げられる。

【 0 0 8 5 】

10

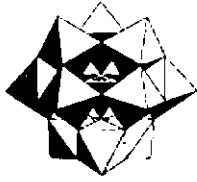
20

30

40

50

【化 7】



(A)



(B)

【0086】

10

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

特に、1種類のヘテロポリ酸のみを含む場合、その1種類のヘテロポリ酸は、タングステンを含むことが好ましい。すなわち、リントングステン酸、ケイトングステン酸、リントングストモリブデン酸等が好ましく、リントングステン酸、ケイトングステン酸がより好ましい。

【0087】

20

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

すなわち、例えば、一般的には、リントングステン酸は化学式 $H_3(PW_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$ で示されるが、定量分析において、この式中のP(リン)、O(酸素)またはW(タングステン)の数が多く、または少ないものであっても、それが市販品として入手したもの、あるいは、公知の合成方法に従い適切に合成したものである限り、本発明において用いることができる。この場合、本発明に規定されるヘテロポリ酸の質量とは、合成物や市販品中における純粋なリントングステン酸の質量(リントングステン酸含量)ではなく、市販品として入手可能な形態および公知の合成法にて単離可能な形態において、水和水やその他の不純物等を含んだ状態での全質量を意味する。

30

【0088】

本発明の電荷輸送性ワニスが、ヘテロポリ酸を含む場合、その含有量は、質量比で電荷輸送性物質1に対して1.0~11.0程度、好ましくは1.1~10.0程度、より好ましくは1.2~9.5程度、より一層好ましくは1.3~9.0程度、さらに好ましくは1.4~8.5程度とすることで、有機EL素子に用いた場合に高輝度を与える電荷輸送性薄膜を再現性よく得ることができる。

【0089】

本発明の電荷輸送性ワニスでは、得られる薄膜の用途に応じ、その電荷輸送能の向上等を目的としてドーパント物質を含んでもよい。ドーパント物質としては、ワニスに使用する少なくとも一種の溶媒に溶解するものであれば特に限定されず、無機系のドーパント物質、有機系のドーパント物質のいずれも使用できる。

40

【0090】

無機系のドーパント物質としては、塩化水素、硫酸、硝酸、リン酸等の無機強酸；塩化アルミニウム(III)($AlCl_3$)、四塩化チタン(IV)($TiCl_4$)、三臭化ホウ素(BBr_3)、三フッ化ホウ素エーテル錯体($BF_3 \cdot OEt_2$)、塩化鉄(III)($FeCl_3$)、塩化銅(II)($CuCl_2$)、五塩化アンチモン(V)($SbCl_5$)、五フッ化砒素(V)(AsF_5)、五フッ化リン(PF_5)等の金属ハロゲン化物、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、 ICl 、 ICl_3 、 IBr 、 IF_4 等のハロゲンなどが挙げられる。

【0091】

また、有機系のドーパント物質としては、7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン

50

(TCNQ)、2,5-ジフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン等のテトラシアノキノジメタン類；テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(F₄TCNQ)、テトラクロロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン、2-フルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン、2-クロロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン、2,5-ジフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン、2,5-ジクロロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン等のハロテトラシアノキノジメタン(ハロTCNQ)類；テトラクロロ-1,4-ベンゾキノン(クロラニル)、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン(DDQ)等のベンゾキノン誘導体；ベンゼンスルホン酸、トシル酸、p-スチレンスルホン酸、2-ナフタレンスルホン酸、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、p-ドデシルベンゼンスルホン酸、ジヘキシルベンゼンスルホン酸、2,5-ジヘキシルベンゼンスルホン酸、ジブチルナフタレンスルホン酸、6,7-ジブチル-2-ナフタレンスルホン酸、ドデシルナフタレンスルホン酸、3-ドデシル-2-ナフタレンスルホン酸、ヘキシルナフタレンスルホン酸、4-ヘキシル-1-ナフタレンスルホン酸、オクチルナフタレンスルホン酸、2-オクチル-1-ナフタレンスルホン酸、ヘキシルナフタレンスルホン酸、7-ヘキシル-1-ナフタレンスルホン酸、6-ヘキシル-2-ナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、2,7-ジノニル-4-ナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸、2,7-ジノニル-4,5-ナフタレンジスルホン酸、国際公開第2005/000832号記載の1,4-ベンゾジオキサジスルホン酸誘導体、国際公開第2006/025342号記載のアリールスルホン酸誘導体、特開2005-108828号公報記載のジノニルナフタレンスルホン酸誘導体等のアリールスルホン酸化合物や、ポリスチレンスルホン酸等の芳香族スルホン化合物；10-カンファースルホン酸等の非芳香族スルホン化合物などが挙げられる。

10

20

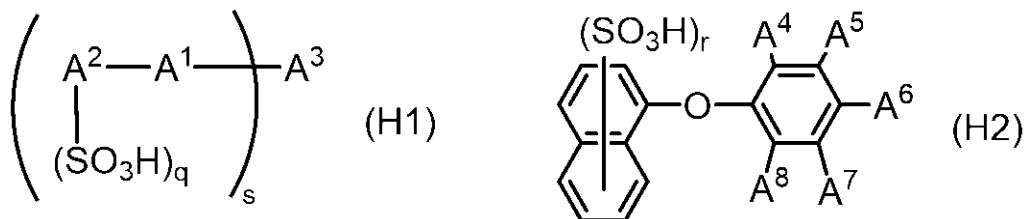
これら無機系および有機系のドーパント物質は、1種類単独で用いてもよく、2種類以上組み合わせて用いてもよい。

【0092】

本発明におけるドーパント物質として好ましいアリールスルホン酸化合物の例としては、式(H1)または(H2)で表されるアリールスルホン酸化合物が挙げられる。

【0093】

【化8】



30

【0094】

A¹は、OまたはSを表すが、Oが好ましい。

A²は、ナフタレン環またはアントラセン環を表すが、ナフタレン環が好ましい。

40

A³は、2~4個のパーフルオロビフェニル基を表し、sは、A¹とA³との結合数を示し、2 ≤ s ≤ 4を満たす整数であるが、A³がパーフルオロビフェニルジイル基、好ましくはパーフルオロビフェニル-4,4'-ジイル基であり、かつ、sが2であることが好ましい。

qは、A²に結合するスルホン酸基数を表し、1 ≤ q ≤ 4を満たす整数であるが、2が最適である。

【0095】

A⁴~A⁸は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のハロゲン化アルキル基、または炭素数2~20のハロゲン化アルケニル基を表すが、A⁴~A⁸のうち少なくとも3つは、ハロゲン原子である。

50

【0096】

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

【0097】

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

10

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

【0098】

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

20

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

【0099】

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

【0100】

ドーパント物質として有機化合物を用いる場合、その分子量は、有機溶媒への溶解性を考慮すると、好ましくは3,000以下、より好ましくは2,500以下である。

30

特に、ドーパント物質として用いるアリールスルホン酸化合物の分子量は、特に限定されるものではないが、有機溶媒への溶解性を考慮すると、好ましくは2,000以下、より好ましくは1,500以下である。

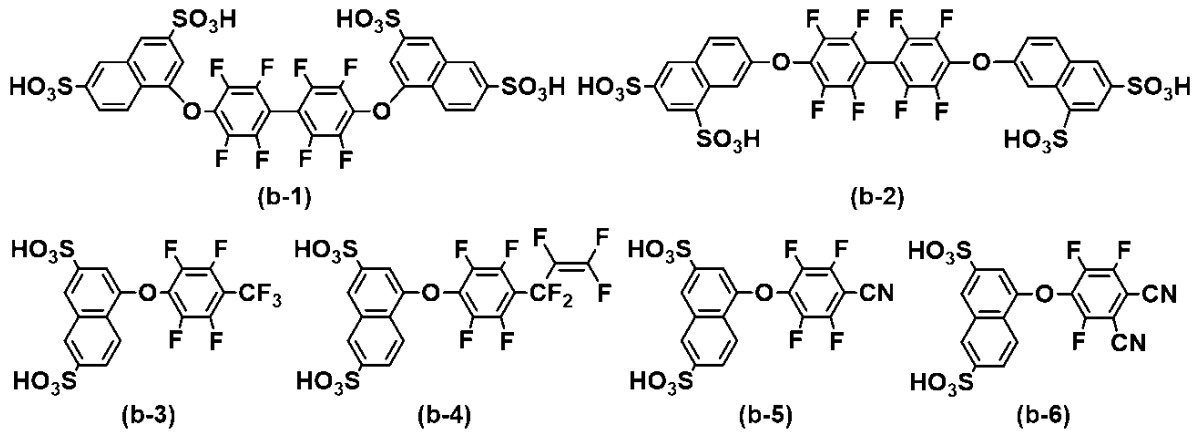
【0101】

本発明において、好適に用いることができるアリールスルホン酸化合物の例としては、以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【0102】

40

【化 9】



10

【0103】

本発明の電荷輸送性ワニスが、ドーパント物質を含む場合、その含有量は、電荷輸送性物質の種類や量等を勘案して適宜設定されるものではあるが、通常、質量比で、電荷輸送性物質1に対して0.1～10程度である。

【0104】

本発明の電荷輸送性ワニスでは、ポリチオフェン誘導体またはそのアミン付加体の分散性や溶解性を向上させる等の目的で、アミン化合物を含んでもよい。

20

このようなアミン化合物は、ワニスに使用する少なくとも一種の溶媒に溶解するものであれば特に限定されず、1種単独であっても、2種以上であってもよい。

【0105】

一級アミン化合物の具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*s*-ブチルアミン、*t*-ブチルアミン、*n*-ペンチルアミン、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン、*n*-ウンデシルアミン、*n*-ドデシルアミン、*n*-トリデシルアミン、*n*-テトラデシルアミン、*n*-ペンタデシルアミン、*n*-ヘキサデシルアミン、*n*-ヘプタデシルアミン、*n*-オクタデシルアミン、*n*-ノナデシルアミン、*n*-エイコサニルアミン等のモノアルキルアミン化合物；アニリン、トリルアミン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、1-アントリルアミン、2-アントリルアミン、9-アントリルアミン、1-フェナントリルアミン、2-フェナントリルアミン、3-フェナントリルアミン、4-フェナントリルアミン、9-フェナントリルアミン等のモノアリーールアミン化合物等が挙げられる。

30

【0106】

二級アミン化合物の具体例としては、*N*-エチルメチルアミン、*N*-メチル-*n*-プロピルアミン、*N*-メチルイソプロピルアミン、*N*-メチル-*n*-ブチルアミン、*N*-メチル-*s*-ブチルアミン、*N*-メチル-*t*-ブチルアミン、*N*-メチルイソブチルアミン、ジエチルアミン、*N*-エチル-*n*-プロピルアミン、*N*-エチルイソプロピルアミン、*N*-エチル-*n*-ブチルアミン、*N*-エチル-*s*-ブチルアミン、*N*-エチル-*t*-ブチルアミン、ジプロピルアミン、*N*-*n*-プロピルイソプロピルアミン、*N*-*n*-プロピル-*n*-ブチルアミン、*N*-*n*-プロピル-*s*-ブチルアミン、ジイソプロピルアミン、*N*-*n*-ブチルイソプロピルアミン、*N*-*t*-ブチルイソプロピルアミン、ジ(*n*-ブチル)アミン、ジ(*s*-ブチル)アミン、ジイソブチルアミン、アジリジン(エチレンジイミン)、2-メチルアジリジン(プロピレンジイミン)、2,2-ジメチルアジリジン、アゼチジン(トリメチレンジイミン)、2-メチルアゼチジン、ピロリジン、2-メチルピロリジン、3-メチルピロリジン、2,5-ジメチルピロリジン、ピペリジン、2,6-ジメチルピペリジン、3,5-ジメチルピペリジン、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ヘキサメチレンジイミン、ヘプタメチレンジイミン、オクタメチレンジイミン等のジアルキルアミン化合物；ジフェニルアミン、*N*-フェニル-1-ナフチルアミン、*N*-フェニル-2

40

50

- ナフチルアミン、1, 1' - ジナフチルアミン、2, 2' - ジナフチルアミン、1, 2' - ジナフチルアミン、カルバゾール、7H - ベンゾ [c] カルバゾール、11H - ベンゾ [a] カルバゾール、7H - ジベンゾ [c , g] カルバゾール、13H - ジベンゾ [a , i] カルバゾール等のジアリールアミン化合物；N - メチルアニリン、N - エチルアニリン、N - n - プロピルアニリン、N - イソプロピルアニリン、N - n - ブチルアニリン、N - s - ブチルアニリン、N - イソブチルアニリン、N - メチル - 1 - ナフチルアミン、N - エチル - 1 - ナフチルアミン、N - n - プロピル - 1 - ナフチルアミン、インドリン、イソインドリン、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロキノリン、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロイソキノリン等のアルキルアリールアミン化合物等が挙げられる。

【0107】

三級アミン化合物の具体例としては、N, N - ジメチルエチルアミン、N, N - ジメチル - n - プロピルアミン、N, N - ジメチルイソプロピルアミン、N, N - ジメチル - n - ブチルアミン、N, N - ジメチル - s - ブチルアミン、N, N - ジメチル - t - ブチルアミン、N, N - ジメチルイソブチルアミン、N, N - ジエチルメチルアミン、N - メチルジ (n - プロピル) アミン、N - メチルジイソプロピルアミン、N - メチルジ (n - ブチル) アミン、N - メチルジイソブチルアミン、トリエチルアミン、N, N - ジエチル - n - ブチルアミン、N, N - ジイソプロピルエチルアミン、N, N - ジ (n - ブチル) エチルアミン、トリ (n - プロピル) アミン、トリ (i - プロピル) アミン、トリ (n - ブチル) アミン、トリ (i - ブチル) アミン、1 - メチルアセチジン、1 - メチルピロリジン、1 - メチルペリジン等のトリアルキルアミン化合物；トリフェニルアミン等のトリアリールアミン化合物；N - メチルジフェニルアミン、N - エチルジフェニルアミン、9 - メチルカルバゾール、9 - エチルカルバゾール等のアルキルジアリールアミン化合物；N, N - ジエチルアニリン、N, N - ジ (n - プロピル) アニリン、N, N - ジ (i - プロピル) アニリン、N, N - ジ (n - ブチル) アニリン等のジアルキルアリールアミン化合物等が挙げられる。

【0108】

とりわけ、本発明の電荷輸送性ワニスがアミン化合物を含む場合、本発明で用いるポリチオフェン誘導体またはそのアミン付加体の分散性や溶解性を向上させる能力に優れることから、当該アミン化合物は、一級アミン化合物を含むことが好ましく、モノアルキルアミン、特に炭素数2以上20以下のモノアルキルアミンを含むことが好ましい。

【0109】

本発明の電荷輸送性ワニスがアミン化合物を含む場合、その含有量は、本発明で用いるポリチオフェン誘導体またはそのアミン付加体に対して、通常200質量%以下であり、当該アミン化合物による上記効果を得るためには50質量%以上が好ましい。

【0110】

本発明の電荷輸送性ワニスは、公知の有機シラン化合物を含んでいてもよい。このような有機シラン化合物を電荷輸送性ワニスに含めることで、当該ワニスから得られる電荷輸送性薄膜を有機EL素子の正孔注入層として用いる場合にそれに接するように設けられる正孔輸送層への正孔注入性を向上させることができる。

有機シラン化合物としては、アルコキシシランが好ましく、トリアルコキシシランおよびテトラアルコキシシランがより好ましい。上記アルコキシシランとしては、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、3, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン等を挙げることができる。本発明では、これらの中でも、TEOS (テトラエトキシシラン)、テトラメトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、を好適に使用し得る。これらの有機シラン化合物は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0111】

本発明の電荷輸送性ワニス、有機シラン化合物を含む場合、その含有量は、固形分中

、通常0.1～50質量%程度であるが、得られる薄膜の平坦性の向上や電荷輸送性の低下の抑制等のバランスを考慮すると、好ましくは0.5～40質量%程度、より好ましくは0.8～30質量%程度、より一層好ましくは1～20質量%程度である。

【0112】

本発明の電荷輸送性ワニスの粘度は、通常、25で1～50mPa・sであり、表面張力は、通常、25で20～50mN/mである。本発明の電荷輸送性ワニスの粘度と表面張力は、用いる塗布方法、所望の膜厚等の各種要素を考慮して、用いる有機溶媒の種類やそれらの比率、固形分濃度等を変更することで調整可能である。

【0113】

また、本発明における電荷輸送性ワニスの固形分濃度は、ワニスの粘度および表面張力等や、作製する薄膜の厚み等を勘案して適宜設定されるものではあるが、通常0.1～15質量%程度であり、ワニス中の電荷輸送性物質や表面修飾酸化チタン含有粒子の凝集を抑制する等の観点から、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下、より一層好ましくは6質量%以下である。

10

【0114】

本発明の電荷輸送性ワニスは、電荷輸送性物質と、表面修飾酸化チタン含有粒子と、有機溶媒と、必要に応じて他の成分とを混合することで製造できる。その混合順序は特に限定されるものではないが、容易にかつ再現性よく、本発明の電荷輸送性ワニスを製造できる方法としては、例えば、電荷輸送性物質を有機溶媒に溶解し、その溶液に、予め準備した他の成分またはその溶液と表面修飾酸化チタン含有粒子の水分散液または有機溶媒分散液とを加える方法や、表面修飾酸化チタン含有粒子の水分散液または有機溶媒分散液に、予め準備した電荷輸送性物質の溶液と他の成分またはその溶液とを加える方法が挙げられる。この場合において、必要であれば、最後に更に有機溶媒を追加で加えたり、溶媒に比較的溶けやすい一部の成分を混合物中に含めないでそれを最後に加えたりしてもよいが、構成成分の凝集や分離を抑制し、均一性に優れる電荷輸送性ワニスを再現性よく調製する観点から、良好な分散状態の表面修飾酸化チタン含有粒子の水分散液または有機溶媒分散液およびその他の成分を含む混合物を各別に準備し、両者を混ぜ、その後によく攪拌することが好ましい。なお、電荷輸送性物質や表面修飾酸化チタン含有粒子は、共に混ぜられる溶媒の種類や量によっては、混ぜられた際に凝集または沈殿する可能性がある点を留意する。また、上記表面修飾コロイド粒子(D)を用いてワニスを調製する場合、最終的に得られるワニス中の金属酸化物が所望の量となるように、表面修飾コロイド粒子(D)の濃度やその使用量を定める必要がある点も留意する。

20

30

ワニスの調製では、成分が分解したり変質したりしない範囲で、適宜加熱してもよい。

【0115】

本発明においては、電荷輸送性ワニスは、より平坦性の高い薄膜を再現性よく得る目的で、ワニスを製造する途中段階でまたは全ての成分を混合した後に、サブマイクロメートルオーダーのフィルター等を用いてろ過してもよい。

【0116】

以上で説明した電荷輸送性ワニスを基材上に塗布して焼成することで、基材上に電荷輸送性薄膜を形成することができる。

40

【0117】

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

【0118】

また、本発明の電荷輸送性ワニスをを用いる場合、焼成雰囲気も特に限定されるものではなく、大気雰囲気だけでなく、窒素等の不活性ガスや真空中でも均一な成膜面および高い電荷輸送性を有する薄膜を得ることができる。焼成温度は、得られる薄膜の用途、得られる薄膜に付与する電荷輸送性の程度、溶媒の種類や沸点等を勘案して、100～260

50

程度の範囲内で適宜設定されるものではあるが、得られる薄膜を有機EL素子の正孔注入層として用いる場合、140～250程度が好ましく、145～240程度がより好ましい。なお、焼成の際、より高い均一成膜性を発現させたり、基材上で反応を進行させたりする目的で、2段階以上の温度変化をつけてもよく、加熱は、例えば、ホットプレートやオープン等、適当な機器を用いて行えばよい。

【0119】

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

10

【0120】

以上説明した本発明の電荷輸送性薄膜は、400～800nmの波長領域の平均値で、通常、1.50以上の屈折率(n)と0.500以下の消衰係数(k)を示すが、ある態様においては1.60以上の屈折率(n)を、その他のある態様においては1.70以上の屈折率(n)を示し、更にその他のある態様においては1.75以上の屈折率(n)を示し、また、ある態様においては0.100以下の消衰係数(k)を、その他のある態様においては0.070以下の消衰係数(k)を、更にその他のある態様においては0.050以下の消衰係数(k)を示す。

【0121】

本発明の有機EL素子は、一对の電極を有し、これら電極の間に、上述の本発明の電荷輸送性薄膜からなる電荷輸送層を有するものである。

20

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

(a) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極

(b) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 電子注入輸送層 / 陰極

30

(c) 陽極 / 正孔注入輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 / 陰極

(d) 陽極 / 正孔注入輸送層 / 発光層 / 電子注入輸送層 / 陰極

(e) 陽極 / 正孔注入層 / 正孔輸送層 / 発光層 / 陰極

(f) 陽極 / 正孔注入輸送層 / 発光層 / 陰極

【0122】

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

40

「電子注入層」、「電子輸送層」および「電子注入輸送層」とは、発光層と陰極との間に形成される層であって、電子を陰極から発光層へ輸送する機能を有するものであり、発光層と陰極の間に、電子輸送性材料の層が1層のみ設けられる場合、それが「電子注入輸送層」であり、発光層と陰極の間に、電子輸送性材料の層が2層以上設けられる場合、陰極に近い層が「電子注入層」であり、それ以外の層が「電子輸送層」である。

「発光層」とは、発光機能を有する有機層であって、ドーピングシステムを採用する場合、ホスト材料とドーパント材料を含んでいる。このとき、ホスト材料は、主に電子と正孔の再結合を促し、励起子を発光層内に閉じ込める機能を有し、ドーパント材料は、再結

50

合で得られた励起子を効率的に発光させる機能を有する。燐光素子の場合、ホスト材料は主にドーパントで生成された励起子を発光層内に閉じ込める機能を有する。

【0123】

本発明の電荷輸送性ワニスから作製された電荷輸送性薄膜は、有機EL素子において、陽極と発光層との間に形成される機能層として用い得るが、正孔注入層、正孔輸送層、正孔注入輸送層として好適であり、正孔注入層、正孔輸送層としてより好適であり、正孔注入層としてより一層好適である。

【0124】

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

10

【0125】

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

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

20

【0126】

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

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

【0127】

正孔輸送層を形成する材料としては、(トリフェニルアミン)ダイマー誘導体、[(トリフェニルアミン)ダイマー]スピロダイマー、N,N'-ビス(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ビス(フェニル)-ベンジジン(-NPD)、4,4',4''-トリス[3-メチルフェニル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(m-MTDATA)、4,4',4''-トリス[1-ナフチル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(1-TNATA)等のトリアリールアミン類、5,5''-ビス-{4-[ビス(4-メチルフェニル)アミノ]フェニル}-2,2':5',2''-ターチオフェン(BMA-3T)等のオリゴチオフェン類などが挙げられる。

30

【0128】

発光層を形成する材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体等の金属錯体、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体、ビススチリルベンゼン誘導体、ビススチリルアリーレン誘導体、(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールの金属錯体、シロール誘導体等の低分子発光材料；ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]、ポリ(3-アルキルチオフェン)、ポリビニルカルバゾール等の高分子化合物に発光材料と電子移動材料を混合した系等が挙げられるが、これらに限定されない。

40

また、蒸着で発光層を形成する場合、発光性ドーパントと共蒸着してもよく、発光性ドーパントとしては、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)(Ir(pppy)₃)等の金属錯体や、ルプレン等のナフタセン誘導体、キナクリドン誘導体、ペリレン等の縮合多環芳香族環等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0129】

50

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

【0130】

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

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

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

10

【0131】

正孔輸送性高分子としては、ポリ [(9 , 9 - ジヘキシルフルオレニル - 2 , 7 - ジイル) - c o - (N , N ' - ビス { p - ブチルフェニル } - 1 , 4 - ジアミノフェニレン)]、ポリ [(9 , 9 - ジオクチルフルオレニル - 2 , 7 - ジイル) - c o - (N , N ' - ビス { p - ブチルフェニル } - 1 , 1 ' - ビフェニレン - 4 , 4 - ジアミン)]、ポリ [(9 , 9 - ビス { 1 ' - ペンテン - 5 ' - イル } フルオレニル - 2 , 7 - ジイル) - c o - (N , N ' - ビス { p - ブチルフェニル } - 1 , 4 - ジアミノフェニレン)]、ポリ [N , N ' - ビス (4 - ブチルフェニル) - N , N ' - ビス (フェニル) - ベンジジン] - エンドキャップド ウィズ ポリシルシスキノキサリン、ポリ [(9 , 9 - ジジオクチルフルオレニル - 2 , 7 - ジイル) - c o - (4 , 4 ' - (N - (p - ブチルフェニル)) ジフェニルアミン)] 等が挙げられる。

20

【0132】

発光性高分子としては、ポリ (9 , 9 - ジアルキルフルオレン) (P D A F) 等のポリフルオレン誘導体、ポリ (2 - メトキシ - 5 - (2 ' - エチルヘキソキシ) - 1 , 4 - フェニレンビニレン) (M E H - P P V) 等のポリフェニレンビニレン誘導体、ポリ (3 - アルキルチオフェン) (P A T) 等のポリチオフェン誘導体、ポリビニルカルバゾール (P V C z) 等が挙げられる。

【0133】

陽極と陰極およびこれらに形成される層を構成する材料は、ボトムエミッション構造、トップエミッション構造のいずれを備える素子を製造するかで異なるため、その点を考慮して、適宜材料選択する。

30

通常、ボトムエミッション構造の素子では、基板側に透明陽極が用いられ、基板側から光が取り出されるのに対し、トップエミッション構造の素子では、金属からなる反射陽極が用いられ、基板と反対方向にある透明電極 (陰極) 側から光が取り出されることから、例えば陽極材料について言えば、ボトムエミッション構造の素子を製造する際は I T O 等の透明陽極を、トップエミッション構造の素子を製造する際は A l / N d 等の反射陽極を、それぞれ用いる。

【0134】

本発明の有機 E L 素子は、特性悪化を防ぐため、定法に従い、必要に応じて捕水剤などととも封止してもよい。

40

【0135】

本発明の電荷輸送性ワニスは、上述した通り有機 E L 素子の陽極と発光層との間に形成される機能層の形成に好適に用いられるが、その他にも有機光電変換素子、有機薄膜太陽電池、有機ペロブスカイト光電変換素子、有機集積回路、有機電界効果トランジスタ、有機薄膜トランジスタ、有機発光トランジスタ、有機光学検査器、有機光受容器、有機電場消光素子、発光電子化学電池、量子ドット発光ダイオード、量子レーザー、有機レーザーダイオードおよび有機プラスモン発光素子等の電子素子における電荷輸送性薄膜の形成にも利用することができる。

【実施例】

50

【 0 1 3 6 】

以下、実施例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、物性の測定方法および使用した装置は以下のとおりである。

【 0 1 3 7 】

[表面修飾酸化チタン含有粒子の物性の測定]

(1) 水分量：カールフィッシャー滴定法にて求めた。

(2) 一次粒子径：分散液を銅メッシュ上で乾燥させ、透過型電子顕微鏡にて観察し、1000個の粒子径を測定し、その平均値を一次粒子径として求めた。

(3) 比重：浮き秤法にて求めた (5 0) 。

(4) 粘度：オストワルド粘度計にて求めた (5 0) 。

(5) 動的光散乱法による粒子径：Malvern製、Zetasizer Nanoで測定して求めた。

(6) 固形分濃度：600 で焼成した際の残存固形物より求めた。

(7) 有機シラン化合物の結合量：変性金属酸化物コロイド粒子に結合した有機シラン化合物の量は、元素分析により求めた。

装置：PerkinElmer製、Series II CHNS/O Analyzer 2400

【 0 1 3 8 】

[電荷輸送性ワニスの調製および評価]

(1) 基板洗浄：長州産業 (株) 製、基板洗浄装置 (減圧プラズマ方式)

(2) ワニスの塗布：ミカサ (株) 製、スピンコーターMS-A100

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

(4) 膜の光学特性の測定：J. A. Woollam社製、多入射角回転補償子型高速分光エリプソメーターM-2000UI

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

(6) EL素子の輝度等の測定：(有) テック・ワールド製、I-V-L測定システム

【 0 1 3 9 】

[1] 表面修飾酸化チタン含有コロイド粒子の製造

[製造例 1 - 1] 核粒子 (A) の製造

1リットルの容器に純水126.2gを入れ、メタスズ酸17.8g (SnO₂換算で15g含有、昭和化工 (株) 製)、チタンテトライソプロポキシド284g (TiO₂換算で80g含有、日本曹達 (株) 製 A - 1)、シュウ酸二水和物98g (シュウ酸換算で70g含有、宇部興産 (株) 製)、35質量%水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液438g (セイケムジャパン製) を攪拌下に添加した。得られた混合溶液は、シュウ酸 / チタン原子のモル比0.78、水酸化テトラエチルアンモニウム / チタン原子のモル比1.04であった。該混合溶液950gを、80 で2時間保持し、更に580 Torrまで減圧して2時間保持し、チタン混合溶液を調製した。調製後のチタン混合溶液のpHは4.7、電導度は27.2 mS / cm、金属酸化物濃度10.0質量%であった。3リットルのガラスライニングされたオートクレーブ容器に上記チタン混合溶液950g、純水950gを投入し、140 で5時間水熱処理を行った。室温に冷却後、取り出された水熱処理後の溶液は淡い乳白色の酸化チタン含有コロイド粒子の水分散液であった。得られた分散液は、pH3.9、電導度19.7 mS / cm、TiO₂濃度4.2質量%、水酸化テトラエチルアンモニウム濃度8.0質量%、シュウ酸濃度3.7質量%、動的光散乱法粒子径16nm、透過型電子顕微鏡観察では、一次粒子径5~15nmの楕円粒子が観察された。得られた分散液を110 で乾燥させた粉末のX線回折分析を行い、ルチル型結晶であることが確認された。得られた酸化チタン含有コロイド粒子を核粒子 (A) とした。

【 0 1 4 0 】

[製造例 1 - 2] 被覆物 (B) の製造

珪酸ナトリウム水溶液 (J I S 3号珪酸ソーダ、SiO₂として34質量%含有、富士化

10

20

30

40

50

学(株)製) 27.9 gを純水27.9 gにて希釈した後、スズ酸ナトリウム・3水和物(SnO₂として55質量%含有、昭和化工(株)製) 8.6 gを添加し、攪拌下で溶解し、珪酸-スズ酸ナトリウム水溶液を得た。得られた珪酸-スズ酸ナトリウム水溶液64.4 gを純水411 gで希釈し、水素型陽イオン交換樹脂(アンバーライト(登録商標)IR-120B)を充填したカラムに通液することにより、二酸化ケイ素-二酸化スズ複合酸化物コロイド粒子の水分散液(pH 2.7、SnO₂として0.83質量%、SiO₂として1.67質量%を含有、SiO₂/SnO₂質量比2.0) 570 gを得た。

【0141】

次いで、得られた二酸化ケイ素-二酸化スズ複合酸化物コロイド粒子の水分散液にジイソプロピルアミンを2.9 g添加した。得られた分散液はアルカリ性の二酸化ケイ素-二酸化スズ複合酸化物コロイド粒子の水分散液であり、pH 8.2、一次粒子径5 nm以下のコロイド粒子であった。得られたアルカリ性の二酸化ケイ素-二酸化スズ複合酸化物コロイド粒子を被覆物(B)とした。

10

【0142】

[製造例1-3] 変性コロイド粒子(C)の製造

攪拌下、25 で上記核粒子(A)の水分散液1,900 gに上記被覆物(B) 570 gを添加した後、温度95 で3時間保持し、変性コロイド粒子(C)の水分散液を得た。その後、得られた水分散液を、水素型陽イオン交換樹脂(アンバーライトIR-120B)を充填したカラムに通し、酸性の変性酸化チタン複合コロイド粒子の水分散液2,730 gを得た。得られた分散液はpH 2.7、全金属酸化物濃度は4.0質量%、(B)/(A)で表される質量比(金属酸化物換算値)は0.15であった。得られた分散液にジイソブチルアミンを2.2 g添加した。得られた分散液のpHは4.5であった。次いで、この分散液をナス型フラスコ付きエバポレータに投入して濃縮し、メタノールを添加しながら600 Torrで水を留去することにより、変性コロイド粒子(C)のメタノール分散液533 gを得た。得られたメタノール分散液は、比重0.949、粘度1.2 mPa·s、pH 4.8(分散液と同質量の水で希釈)、全金属酸化物濃度20.5質量%、水分量3.1質量%であった。

20

【0143】

[製造例1-4] 表面修飾コロイド粒子(D)の製造

製造例1-3で得られた変性コロイド粒子(C)のメタノール分散液533 gにポリエーテル変性シラン(信越化学工業(株)製、商品名:X-12-641)を5.5 g添加し、70 で還留加熱を5時間行い、ポリエーテル基を表面に結合させた変性コロイド粒子(C)のメタノール分散液を得た。次いで、エバポレータを用いて80 Torrでプロピレングリコールモノメチルエーテルを添加しながらメタノールを留去することによりメタノールをプロピレングリコールモノメチルエーテルに置換して、ポリエーテル変性シランが表面に結合した表面修飾コロイド粒子(D)のプロピレングリコールモノメチルエーテル分散液(以下、分散液Xという)が270 g得られた。得られた分散液Xは比重1.353、粘度7.0 mPa·s、全金属酸化物濃度40.3質量%、透過型電子顕微鏡観察による一次粒子径は5~10 nm、動的光散乱法粒子径は9 nmであった。得られた表面修飾コロイド粒子(D)において、変性コロイド粒子(C)の表面に結合したポリエーテル変性シランは、変性コロイド粒子(C)の全金属酸化物に対して4.0質量%であった。

30

40

【0144】

[2] 化合物の合成

[製造例2-1]

繰り返し単位が式(1a)で表される繰り返し単位を含むポリマーであるポリチオフェン誘導体の水分散液(固形分濃度0.6質量%) 500 gをトリエチルアミン0.9 gと混合し、得られた混合物を回転蒸発により乾固した。そして、得られた乾燥物を真空オーブン中、50 で一晩更に乾燥し、スルホン酸基にアミンが付加したポリチオフェン誘導体Aを4 g得た。

50

【 0 1 4 5 】

[製造例 2 - 2]

ポリチオフェン誘導体 A 2 . 0 0 g を、2 8 % アンモニア水（純正化学（株）製）1 0 0 m L に溶解させ、得られた溶液を室温にて終夜撹拌した。得られた反応混合物を、アセトン 1 , 5 0 0 m L による再沈殿処理に付し、析出物をろ過にて回収した。得られた析出物を、水 2 0 m L およびトリエチルアミン（東京化成工業（株）製）7 . 5 9 g に再度溶解させ、6 0 °C で 1 時間撹拌した。得られた反応混合物を冷却後、イソプロピルアルコール 1 , 0 0 0 m L とアセトン 5 0 0 m L の混合溶媒による再沈殿処理を行い、析出物をろ過にて回収した。得られた析出物を、減圧下、5 0 °C にて 1 時間真空乾燥し、アミン処理がされたポリチオフェン誘導体アミン付加体 1 . 3 0 g を得た。

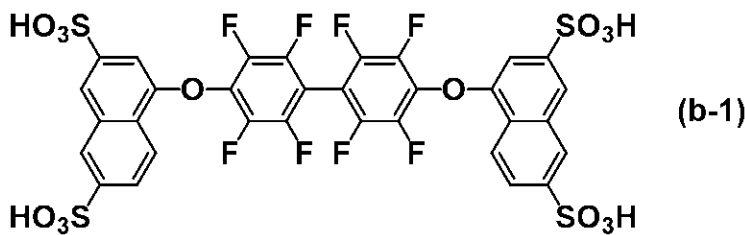
10

【 0 1 4 6 】

[製造例 2 - 3]

国際公開第 2 0 0 6 / 0 2 5 3 4 2 号の記載の方法に従って、式 (b - 1) で表されるアリールスルホン酸化合物 B を合成した。

【 化 1 0 】



20

【 0 1 4 7 】

[3] ワニス調製用組成物の調製

[調製例 1 - 1]

アリールスルホン酸化合物 B が 1 0 質量% 含まれるジプロピレングリコール溶液を調製した。上記溶液は、ホットスターラーを用い、4 0 0 r p m、5 0 °C で 1 時間撹拌することで調製した。

【 0 1 4 8 】

[調製例 1 - 2]

リンタングステン酸（日本新金属（株）製、PWA）が 1 0 質量% 含まれるプロピレンカーボネート溶液を調製した。上記溶液は、スターラーを用い、4 0 0 r p m、室温で 1 0 分間撹拌することで調製した。

30

【 0 1 4 9 】

[調製例 1 - 3]

アリールスルホン酸化合物 B が 1 0 質量% 含まれる 1 , 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン溶液を調製した。上記溶液は、ホットスターラーを用い、4 0 0 r p m、5 0 °C で 1 時間撹拌することで調製した。

【 0 1 5 0 】

[調製例 1 - 4]

アリールスルホン酸化合物 B が 1 0 質量% 含まれるプロピレングリコール溶液を調製した。上記溶液は、ホットスターラーを用い、4 0 0 r p m、5 0 °C で 1 時間撹拌することで調製した。

40

【 0 1 5 1 】

[4] 電荷輸送性ワニスの調製

[実施例 1 - 1]

アミン処理がされたポリチオフェン誘導体アミン付加体 0 . 0 5 0 g を、ジプロピレングリコール（純正化学（株）製）0 . 4 9 g および 2 - エチルヘキシルアミン（東京化成工業（株）製）0 . 0 8 0 g に入れ、ホットスターラーを用いて 8 0 °C で 3 時間撹拌した。得られた混合物に、トリプロピレングリコール（東京化成工業（株）製）1 . 8 8 g、

50

プロピレンカーボネート（東京化成工業（株）製）0.51g、トリエチレングリコールモノブチルエーテル（東京化成工業（株）製）1.88g、およびマロン酸ジイソプロピル（東京化成工業（株）製）2.83gを加え、スターラーを用いて400rpm、室温で10分間攪拌した。次いで、得られた混合物に、アリアルスルホン酸化合物Bの10質量%ジプロピレングリコール溶液0.50g、リタングステン酸の10質量%プロピレンカーボネート溶液1.25g、製造例1-4で得られた分散液X0.50g、および3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（株）製、KBM-7103）0.025gを加え攪拌した。最後に、得られた混合物を孔径0.2μmのPPシリンジフィルターでろ過して、電荷輸送性ワニスを得た。

【0152】

[実施例1-2]

アミン処理がされたポリチオフェン誘導体アミン付加体0.050gを、ジプロピレングリコール（純正化学（株）製）0.49gおよび2-エチルヘキシルアミン（東京化成工業（株）製）0.080gに入れ、ホットスターラーを用い、80で3時間攪拌した。得られた混合物に、トリプロピレングリコール（東京化成工業（株）製）1.88g、プロピレンカーボネート（東京化成工業（株）製）0.92g、トリエチレングリコールモノブチルエーテル（東京化成工業（株）製）1.88g、およびマロン酸ジイソプロピル（東京化成工業（株）製）2.83gを加え、スターラーを用いて400rpm、室温で10分間攪拌した。次いで、得られた混合物に、アリアルスルホン酸化合物Bの10質量%ジプロピレングリコール溶液0.50g、リタングステン酸の10質量%プロピレンカーボネート溶液0.75g、製造例1-4で得られた分散液X0.59g、および3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（株）製、KBM-7103）0.025gを加え攪拌した。得られた混合物を孔径0.2μmのPPシリンジフィルターでろ過して、電荷輸送性ワニスを得た。

【0153】

[実施例1-3]

アミン処理がされたポリチオフェン誘導体アミン付加体0.050gを、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（関東化学（株）製）0.83g、ジプロピレングリコール（関東化学（株）製）1.28g、および2-エチルヘキシルアミン（東京化成工業（株）製）0.080gに入れ、ホットスターラーを用いて80で3時間攪拌した。得られた混合物に、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（関東化学（株）製）1.89gを加え、スターラーを用いて400rpm、室温で10分間攪拌した。次いで、得られた混合物に、アリアルスルホン酸化合物Bの1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン10質量%溶液0.63g、製造例1-4で得られた分散液X0.25g、および3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（株）製、KBM-7103）0.013gを加え攪拌した。得られた混合物を孔径0.2μmのPPシリンジフィルターでろ過して、電荷輸送性ワニスを得た。

【0154】

[実施例1-4]

アミン処理がされたポリチオフェン誘導体アミン付加体0.050gを、プロピレングリコール（純正化学（株）製）0.49gおよび2-エチルヘキシルアミン（東京化成工業（株）製）0.080gに入れ、ホットスターラーを用いて80で3時間攪拌した。得られた混合物に、トリプロピレングリコール（東京化成工業（株）製）2.83g、プロピレンカーボネート（東京化成工業（株）製）2.46g、トリエチレングリコールモノブチルエーテル（東京化成工業（株）製）0.94g、およびマロン酸ジイソプロピル（東京化成工業（株）製）1.88gを入れ、スターラーを用いて400rpm、室温で10分間攪拌した。次いで、得られた混合物に、アリアルスルホン酸化合物Bの10質量%プロピレングリコール溶液0.50g、製造例1-4で得られた分散液X0.74g、および3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（株）製、KBM-7103）0.025gを加え攪拌した。得られた混合物を孔径0.2μmのP

10

20

30

40

50

Pシリンジフィルターでろ過して、電荷輸送性ワニスを得た。

【0155】

[比較例1-1]

アミン処理がされたポリチオフェン誘導体アミン付加体0.050gを、プロピレングリコール(純正化学(株)製)0.66gおよび2-エチルヘキシルアミン(東京化成工業(株)製)0.080gに入れ、ホットスターラーを用いて80で3時間攪拌した。得られた混合物に、トリプロピレングリコール(東京化成工業(株)製)1.26g、プロピレンカーボネート(東京化成工業(株)製)2.83g、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル(関東化学(株)製)0.27g、およびマロン酸ジイソプロピル(東京化成工業(株)製)1.88gを加え、スターラーを用いて400rpm、室温で10分間攪拌した。次いで、得られた混合物に、アリアルスルホン酸化合物Bの10質量%プロピレングリコール溶液0.33g、リタングステン酸の10質量%ジプロピレングリコールモノブチルエーテル溶液0.75gを入れ、攪拌した。次に、製造例1-3で得られた変性コロイド粒子(C)を10質量%トリプロピレングリコール分散液とし、3.0gを添加したところ、溶液が白濁し、電荷輸送性薄膜の形成に用い得るほど十分に均一な電荷輸送性ワニスを得られなかった。

10

【0156】

[5]膜物性の評価

実施例1-1および1-2で得られたワニスを、各々スピンコーターを用いて石英基板に塗布した後、120で1分間焼成した。次いで、230で15分間焼成し、基板上に膜厚35nmの薄膜を形成した。

20

得られた薄膜付き石英基板を用いて、多入射角回転補償子型高速分光エリプソメーターにて屈折率nおよび消衰係数kの測定を行った。結果を表1に示す。なお、表1には、波長400~800nmの範囲で測定されたn値およびk値の平均値を示した。

【0157】

【表1】

	屈折率n	消衰係数k
実施例1-1	1.83	0.035
実施例1-2	1.80	0.038

30

【0158】

表1の結果より、本発明の電荷輸送性ワニスから得られた薄膜は、高い屈折率および透明性を有することが確認された。

【0159】

[6]素子の作製および特性評価

以下の実施例において、ITO基板としては、ITOが表面上に膜厚50nmでパターニングされた25mm×25mm×0.7tのガラス基板を用い、使用前にO₂プラズマ洗浄装置(150W、30秒間)によって表面上の不純物を除去したものを使用した。

【0160】

40

[6-1]ホールオンリーデバイス(HOD)の作製および特性評価

[実施例2-1]

実施例1-1で得られたワニスを、スピンコーターを用いてITO基板に塗布した後、120で1分間焼成した。次いで、230で15分間焼成し、基板上に35nmの薄膜を形成した。上記薄膜を形成したITO基板に対し、蒸着装置(真空度 1.0×10^{-5} Pa)を用いて、-NPDを0.2nm/秒にて30nm成膜した。その上に、蒸着装置(真空度 4.0×10^{-5} Pa)を用いてアルミニウム薄膜を形成してHODを得た。蒸着は、蒸着レート0.2nm/秒の条件で行った。アルミニウム薄膜の膜厚は80nmとした。なお、空気中の酸素、水等の影響による特性劣化を防止するため、HODは封止基板により封止した後、その特性を評価した。封止は、以下の手順で行った。酸素濃度2p

50

p m以下、露点 - 7 6 以下の窒素雰囲気中で、HODを封止基板の間に収め、封止基板を接着剤（（株）MORESCO製、モレスコモイスターカット WB90US（P））により貼り合わせた。この際、捕水剤（ダイニック（株）製、HD-071010W-40）を有機EL素子と共に封止基板内に収めた。貼り合わせた封止基板に対し、UV光を照射（波長：365nm、照射量：6,000mJ/cm²）した後、80 で1時間、アニーリング処理して接着剤を硬化させた。

【0161】

[実施例2-2、2-4]

実施例1-1で得られたワニスの代わりに、それぞれ実施例1-2、1-4で得られたワニスを用いた以外は、実施例2-1と同様の方法でHODを作製した。

10

【0162】

[実施例2-3]

実施例1-1で得られたワニスの代わりに、実施例1-3で得られたワニスを用い、200 で1分間の焼成に変更した以外は、実施例2-1と同様の方法でHODを作製した。

【0163】

得られたHODを5Vで駆動した場合の電流密度を測定した。結果を表2に示す。

【0164】

【表2】

	電荷輸送性ワニス	電流密度(mA/cm ²)
実施例2-1	実施例1-1	545.2
実施例2-2	実施例1-2	484.3
実施例2-3	実施例1-3	170.8
実施例2-4	実施例1-4	55.5

20

【0165】

表2に示される通り、本発明の電荷輸送性ワニスから得られた電荷輸送性薄膜は、正孔輸送層に相当する - NPDからなる膜に良好なホール注入性を示した。

【0166】

[6-2]有機EL素子の作製および特性評価

30

[実施例3-1]

実施例1-1で得られたワニスを、スピンコーターを用いてITO基板に塗布した後、120 で1分間焼成した。次いで、230 で15分間焼成し、基板上に35nmの薄膜を形成した。次いで、薄膜を形成したITO基板に対し、蒸着装置（真空度1.0×10⁻⁵Pa）を用いて、 - NPDを0.2nm/秒にて30nm成膜した。次に、関東化学（株）製の電子ブロック材料HTEB-01を10nm成膜した。次いで、新日鉄住金化学（株）製の発光層ホスト材料NS60と発光層ドーパント材料Ir（PPy）₃を共蒸着した。共蒸着は、Ir（PPy）₃の濃度が6%になるように蒸着レートをコントロールし、40nm積層させた。次いで、Alq₃、フッ化リチウムおよびアルミニウムの薄膜を順次積層して、有機EL素子を得た。この際、蒸着レートは、Alq₃およびアルミニウムについては0.2nm/秒、フッ化リチウムについては0.02nm/秒の条件でそれぞれ行い、膜厚は、それぞれ20nm、0.5nmおよび80nmとした。なお、実施例2-1と同様の方法で素子を封止した後、特性を評価した。

40

【0167】

[実施例3-2]

実施例1-1で得られたワニスの代わりに、実施例1-2で得られたワニスを用いた以外は、実施例3-1と同様の方法で有機EL素子を作製した。

【0168】

[実施例3-3、3-4]

それぞれ、実施例1-1で得られたワニスの代わりに、実施例1-3、1-4で得られ

50

たワニスを用い、120 で1分間焼成する代わりに、200 で1分間焼成した以外は、実施例3-1と同様の方法で有機EL素子を作製した。

【0169】

得られた有機EL素子を輝度10,000 cd/m²で駆動した場合の駆動電圧、電流密度および電流効率を測定した。結果を表3に示す。

【0170】

【表3】

	電荷輸送性ワニス	駆動電圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	電流効率 (cd/A)
実施例3-1	実施例1-1	4.2	1.8	57.6
実施例3-2	実施例1-2	4.2	1.8	58.4
実施例3-3	実施例1-3	4.7	2.1	48.2
実施例3-4	実施例1-4	4.9	2.2	47.3

10

【0171】

表3に示される通り、本発明の電荷輸送性ワニスから得られた電荷輸送性薄膜を備える有機EL素子は、良好に駆動した。

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

<i>H 1 0 K</i>	<i>59/10 (2023.01)</i>	<i>H 1 0 K</i>	<i>59/10</i>
<i>H 1 0 K</i>	<i>71/12 (2023.01)</i>	<i>H 1 0 K</i>	<i>71/12</i>
<i>H 1 0 K</i>	<i>85/10 (2023.01)</i>	<i>H 1 0 K</i>	<i>85/10</i>
<i>H 1 0 K</i>	<i>85/60 (2023.01)</i>	<i>H 1 0 K</i>	<i>85/60</i>

(56)参考文献

国際公開第 2 0 1 9 / 0 4 9 8 6 7 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 1 7 / 1 7 0 2 7 5 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 1 8 / 1 4 7 2 0 4 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 1 8 / 1 3 5 5 8 2 (W O , A 1)
 米国特許出願公開第 2 0 2 0 / 0 0 2 0 8 6 0 (U S , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H 1 0 K 5 0 / 1 5 5
C 0 8 K 3 / 2 2
C 0 8 K 5 / 1 7
C 0 8 L 6 5 / 0 0
H 1 0 K 5 0 / 1 7
H 1 0 K 5 9 / 1 0
H 1 0 K 7 1 / 1 2
H 1 0 K 8 5 / 1 0
H 1 0 K 8 5 / 6 0
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)