

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B1)

(11) 特許番号

特許第5288084号  
(P5288084)

(45) 発行日 平成25年9月11日 (2013.9.11)

(24) 登録日 平成25年6月14日 (2013.6.14)

(51) Int. Cl.	F I
<b>CO8G 61/12 (2006.01)</b>	CO8G 61/12
<b>HO1L 51/42 (2006.01)</b>	HO1L 31/08 T
<b>HO1L 51/50 (2006.01)</b>	HO5B 33/22 D

請求項の数 20 (全 51 頁)

(21) 出願番号	特願2013-514256 (P2013-514256)	(73) 特許権者	000004455
(86) (22) 出願日	平成24年9月26日 (2012.9.26)		日立化成株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/074687		東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
審査請求日	平成25年4月4日 (2013.4.4)	(74) 代理人	100083806
(31) 優先権主張番号	特願2011-209610 (P2011-209610)		弁理士 三好 秀和
(32) 優先日	平成23年9月26日 (2011.9.26)	(72) 発明者	舟生 重昭
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		茨城県つくば市和台48 日立化成株式会 社内
早期審査対象出願		(72) 発明者	浅野 直紀
			茨城県つくば市和台48 日立化成株式会 社内
		(72) 発明者	石塚 健一
			茨城県つくば市和台48 日立化成株式会 社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶解度が変化する組成物、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繰返し単位を有し、かつ、置換基を有していてもよいチエニル基を有するポリマー又はオリゴマー（A）、及び、チエニル基同士の結合反応を開始させるための開始剤（B）を含有する組成物に、熱、光、又は熱と光の両方を加えることにより、チエニル基同士を結合させる工程を有する有機層の製造方法。

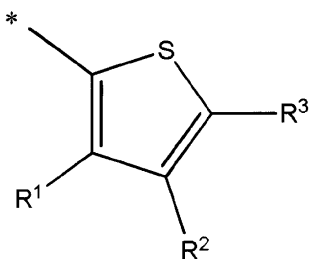
【請求項 2】

正孔輸送性を有する繰返し単位が、芳香族アミン構造を含む繰返し単位及びカルバゾール構造を含む繰返し単位からなる群から選択される少なくとも1種の繰返し単位を含む請求項1記載の製造方法。

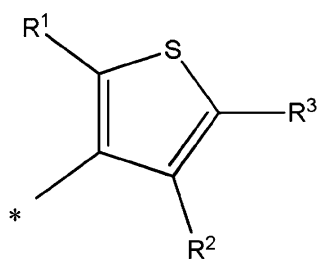
【請求項 3】

ポリマー又はオリゴマー（A）が、下記の式（I a）で表される構造及び式（I b）で表される構造からなる群から選択される少なくとも1種の構造を有する請求項1又は2記載の製造方法。

## 【化 1】



式 (I a)



式 (I b)

10

(式 (I a) 及び (I b) 中の  $R^1 \sim R^3$  は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 $R^1 \sim R^3$  の少なくとも 1 つは水素原子である。)

## 【請求項 4】

ポリマー又はオリゴマー (A) が、チエニル基を末端に有する請求項 1 ~ 3 いずれか記載の製造方法。

## 【請求項 5】

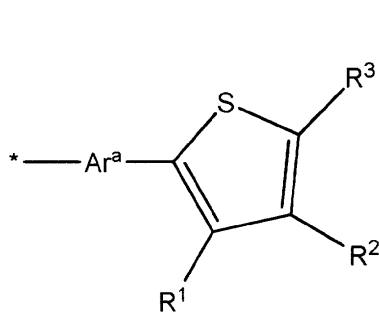
ポリマー又はオリゴマー (A) が、分岐構造を有し、かつ、3 つ以上の末端を有するポリマー又はオリゴマーであり、全ての末端中の 3 つ以上にチエニル基を有する請求項 1 ~ 4 いずれか記載の製造方法。

20

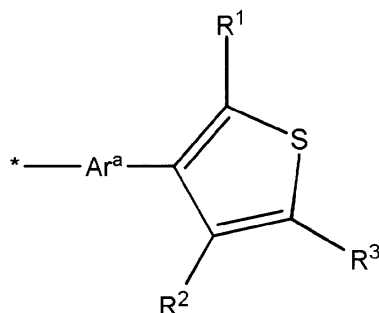
## 【請求項 6】

ポリマー又はオリゴマー (A) が、下記の式 (II a) で表される構造、式 (II b) で表される構造、式 (III a) で表される構造、及び式 (III b) で表される構造からなる群から選択される少なくとも 1 種の構造を有する請求項 1 ~ 5 いずれか記載の製造方法。

## 【化 2】



式 (II a)

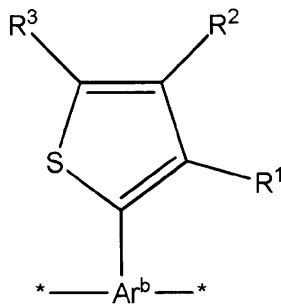


式 (II b)

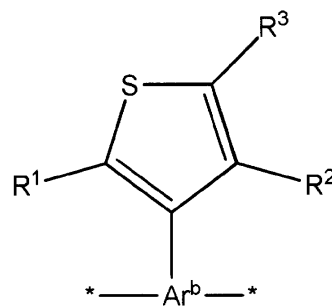
30

(式 (II a) 及び (II b) 中の  $R^1 \sim R^3$  は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 $R^1 \sim R^3$  の少なくとも 1 つは水素原子であり、 $Ar^a$  は、アレーンジイル基又はヘテロアレーンジイル基を表す。)

## 【化 3】



式 (III a)



式 (III b)

10

(式 (III a) 及び (III b) 中の  $R^1 \sim R^3$  は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 $R^1 \sim R^3$  の少なくとも1つは水素原子であり、 $Ar^b$  は、アレーントリイル基又はヘテロアレーントリイル基を表す。)

## 【請求項 7】

開始剤 (B) が、酸化剤である請求項 1 ~ 6 いずれか記載の製造方法。

## 【請求項 8】

開始剤 (B) が、オニウム塩である請求項 1 ~ 7 いずれか記載の製造方法。

20

## 【請求項 9】

ポリマー又はオリゴマー (A) の重量平均分子量が、1,000 ~ 1000,000 である請求項 1 ~ 8 いずれか記載の製造方法。

## 【請求項 10】

前記組成物が、溶媒 (C) をさらに含有する請求項 1 ~ 9 いずれか記載の製造方法。

## 【請求項 11】

前記組成物が正孔輸送材料組成物である請求項 1 ~ 10 いずれか記載の製造方法。

## 【請求項 12】

前記組成物がインク組成物である請求項 1 ~ 10 いずれか記載の製造方法。

## 【請求項 13】

陽極、陰極、並びに、前記陽極及び前記陰極の間に位置する有機層を有する有機エレクトロニクス素子の製造方法であって、陽極を形成する工程、陰極を形成する工程、及び、請求項 1 ~ 12 いずれか記載の製造方法により有機層を形成する工程を有する有機エレクトロニクス素子の製造方法。

30

## 【請求項 14】

陽極、陰極、並びに、前記陽極及び前記陰極の間に位置する発光層及び有機層を有する有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法であって、陽極を形成する工程、陰極を形成する工程、発光層を形成する工程、及び、請求項 1 ~ 12 いずれか記載の製造方法により有機層を形成する工程を有する有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法。

## 【請求項 15】

請求項 1 ~ 12 いずれか記載の製造方法により得られる有機層。

40

## 【請求項 16】

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 15 記載の有機層を有する有機エレクトロニクス素子。

## 【請求項 17】

陽極、請求項 15 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 18】

請求項 17 記載の有機エレクトロルミネセンス素子を用いた表示素子。

## 【請求項 19】

50

請求項 17 記載の有機エレクトロルミネセンス素子を用いた照明装置。

【請求項 20】

陽極、請求項 15 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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は、溶解度が変化する組成物、正孔輸送材料組成物、及びインク組成物に関する。また、本発明の他の実施形態は、溶解度が変化する組成物、正孔輸送材料組成物、又はインク組成物を用いた有機層、及び有機層の形成方法に関する。また、本発明の他の実施形態は、有機層を有する有機エレクトロニクス素子、有機エレクトロルミネ

10

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロニクス素子は、有機物を用いて電気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。

【0003】

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して、大面積ソリッドステート光源用途として注目されている。また、フラットパネルディスプレイ (FPD) 分野における液晶ディスプレイ (LCD) に置き換わる最有力の自発光ディスプレイとしても注目されており、製品化が進んでいる。

20

【0004】

有機 E L 素子は、用いる有機材料により、低分子型有機 E L 素子及び高分子型有機 E L 素子の 2 つに大別される。有機材料として、低分子型有機 E L 素子では低分子材料が使用され、高分子型有機 E L 素子では高分子材料が使用される。主に真空系で製膜が行われる低分子型有機 E L 素子と比較して、高分子型有機 E L 素子では、印刷又はインクジェットなどによる簡易製膜が可能である。そのため、高分子型有機 E L 素子は、今後の大画面有機 E L ディスプレイには不可欠な素子として期待されている。

30

【0005】

低分子型有機 E L 素子及び高分子型有機 E L 素子とも、これまで精力的に研究が行われてきたが、未だに発光効率、素子寿命等の素子特性の改善が課題となっている。この課題を解決する一つ的手段として、有機 E L 素子を構成する有機層の多層化が行われている。

【0006】

低分子型有機 E L 素子では、一般に蒸着法で製膜が行われるため、蒸着に用いる化合物を順次変更することで容易に多層化が達成できる。一方、高分子型有機 E L 素子では、多層化に困難を伴う。高分子型有機 E L 素子では、印刷又はインクジェットなどの湿式プロセスで製膜が行われるため、先に形成された下層が、上層を形成する時に溶解してしまうことがその理由である。高分子型有機 E L 素子を多層化するためには、上層を製膜する際に、既に製膜した下層が変化しないような方法が望まれる。

40

【0007】

多層化を実現するために、互いに溶解度が大きく異なる化合物を利用した検討がなされている。この典型的な例として、水分散液を用いて製膜されたポリチオフェン：ポリスチレンスルホン酸 (PEDOT:PSS) からなる正孔注入層と、トルエン等の芳香族系有機溶媒を用いて製膜された発光層との 2 層構造を有する素子が挙げられる。この場合、PEDOT:PSS からなる正孔注入層は芳香族系有機溶媒に溶解しないため、2 層構造を作製することが可能となっている。

【0008】

しかし、この素子においては、水を除去することが困難であり、水が有機 E L 素子の特

50

性を劣化させる原因となる。また、水の除去のために高温及び／又は長時間の乾燥が行われるため、樹脂基材を用いた有機ＥＬ素子の作製が困難である。また、水の除去のために減圧条件が必要とされるなどのプロセスへの大きな制限が生じる。

【０００９】

多層化を実現する他の方法として、化合物の反応を利用した検討がなされている（例えば、非特許文献１、特許文献１、又は特許文献２参照）。これらの文献には、化合物に導入された重合性置換基を反応させることによる多層化の方法が開示されている。例えば、シリル基、スチリル基、オキセタン基、又はアクリル基などの重合反応を利用した多層化、トリフルオロビニルエーテル基、又はベンゾシクロブテン基などの二量化を利用した多層化である。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１０】

【特許文献１】特開２００４－１９９９３５号公報

【特許文献２】国際公開第２００５／０５３０５６号

【非特許文献】

【００１１】

【非特許文献１】Carlos A. Zuniga, Stephen Barlow, and Seth R. Marder著、「Approaches to Solution-Processed Multilayer Organic Light-Emitting Diodes Based on Cross-Linking」、Chem. Mater., 2011, 23 (3), pp 658-681

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１２】

しかしながら、上記方法においては、有機ＥＬ素子を作製する際に、有機層の形成に用いる化合物にそれらの重合性置換基を導入しなければならない。

【００１３】

多層化に有効な方法は、隣接する２つの有機層を塗布により形成する有機エレクトロニクス素子全般で求められており、例えば、隣接する２つの有機層（例えば、バッファ層及び光電変換層）が塗布により形成される有機光電変換素子でも望まれている。

【００１４】

30

そこで、本発明の実施形態は、塗布法により有機層の多層化を可能とする組成物、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、塗布法により多層化することが可能な有機層、及び有機層の形成方法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、塗布法により製膜した有機層を有する有機エレクトロニクス素子、有機ＥＬ素子、及び有機光電変換素子を提供することを目的とする。さらに、本発明の他の実施形態は、塗布法により製膜した有機層を有する有機ＥＬ素子を用いた表示素子及び照明装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１５】

本発明者らは、鋭意検討した結果、正孔輸送性を有する繰り返し単位を有し、かつ、チエニル基を有するポリマー又はオリゴマーと開始剤とを含む組成物を用いて形成した薄膜に、熱及び／又は光を加えることにより、溶媒に対する薄膜の溶解度が変化することを見出し、本発明を完成させるに至った。

40

【００１６】

すなわち、本発明の実施形態は、正孔輸送性を有する繰り返し単位を有し、かつ、置換基を有していてもよいチエニル基を有するポリマー又はオリゴマー（Ａ）、及び開始剤（Ｂ）を含有し、熱、光、又は熱と光の両方を加えることにより溶解度が変化する組成物に関し、また、前記組成物を含有する正孔輸送材料組成物及びインク組成物に関する。

また、本発明の他の実施形態は、溶解度が変化する組成物、正孔輸送材料組成物、又は、インク組成物を塗布することにより形成した有機層（Ｉ）；前記有機層（Ｉ）の溶解度

50

を変化させる方法であって、前記有機層（Ⅰ）に熱、光、又は熱と光の両方を加える工程を有する方法；及び、前記有機層（Ⅰ）に熱、光、又は熱と光の両方を加えることにより得た有機層（Ⅱ）に関する。

また、本発明の他の実施形態は、有機層（Ⅱ）を有する有機エレクトロニクス素子、有機エレクトロルミネセンス素子、及び有機光電変換素子に関する。

さらに、本発明の他の実施形態は、有機エレクトロルミネセンス素子を用いた表示素子及び照明装置に関する。

#### 【 0 0 1 7 】

上記の実施形態の例を、以下に示す。

上記溶解度が変化する組成物の例として、正孔輸送性を有する繰り返し単位が、芳香族アミン構造を含む繰り返し単位及びカルバゾール構造を含む繰り返し単位からなる群から選択される少なくとも１種の繰り返し単位を含む組成物；ポリマー又はオリゴマー（Ａ）が、後述の式（Ⅰ a）で表される構造及び式（Ⅰ b）で表される構造からなる群から選択される少なくとも１種の構造を有する組成物；チエニル基を、ポリマー又はオリゴマー（Ａ）の末端に有する組成物；ポリマー又はオリゴマー（Ａ）が、分岐構造を有し、かつ、３つ以上の末端を有するポリマー又はオリゴマーであり、全ての末端中の３つ以上にチエニル基を有する組成物；ポリマー又はオリゴマー（Ａ）が、後述の式（Ⅱ a）で表される構造、式（Ⅱ b）で表される構造、式（Ⅲ a）で表される構造、及び式（Ⅲ b）で表される構造からなる群から選択される少なくとも１種の構造を有する組成物；開始剤（Ｂ）が、酸化剤である組成物；開始剤（Ｂ）が、オニウム塩である組成物；ポリマー又はオリゴマー（Ａ）の重量平均分子量が、１，０００～１０００，０００である組成物；又は、溶媒（Ｃ）をさらに含有する組成物、が挙げられる。

また、上記有機エレクトロニクス素子の例として、少なくとも２つの電極、及び、前記電極の間に位置する有機層（Ⅱ）を有する素子が挙げられ；有機エレクトロルミネセンス素子の例として、陽極、有機層（Ⅱ）、発光層、及び陰極を有する素子が挙げられ；さらに、上記有機光電変換素子の例として、陽極、有機層（Ⅱ）、光電変換層、及び陰極を有する素子、が挙げられる。

#### 【 0 0 1 8 】

本願の開示は、２０１１年９月２６日に出願された特願２０１１－２０９６１０号に記載の主題と関連しており、それらの開示内容は引用によりここに援用される。

#### 【発明の効果】

#### 【 0 0 1 9 】

本発明の実施形態によれば、塗布法により有機層の多層化を可能とする組成物、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。また、本発明の他の実施形態によれば、塗布法により多層化することが可能な有機層、及び有機層の形成方法を提供することができる。また、本発明の他の実施形態によれば、塗布法により製膜した有機層を有する有機エレクトロニクス素子、有機ＥＬ素子、及び有機光電変換素子を提供することができる。さらに、本発明の他の実施形態によれば、塗布法により製膜した有機層を有する有機ＥＬ素子を用いた表示素子及び照明装置を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【 0 0 2 0 】

【図１】図１は、実施例５及び比較例５において得られた素子の電流－電圧特性を示すグラフである。

【図２】図２は、実施例６及び比較例６において得られた素子の輝度の経時変化を示すグラフである。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【 0 0 2 1 】

本発明の実施形態を以下に説明する。

#### 〔溶解度が変化する組成物〕

本発明の実施形態である溶解度が変化する組成物は、正孔輸送性を有する繰り返し単位

10

20

30

40

50

を有し、かつ、置換基を有していてもよいチエニル基を有するポリマー又はオリゴマー（A）、及び開始剤（B）を含有し、熱、光、又は熱と光の両方を加えることにより溶解度が変化する組成物である。必要に応じ、溶解度が変化する組成物は、溶媒（C）を含有していてもよい。また、溶解度が変化する組成物は、ポリマー又はオリゴマー（A）、開始剤（B）、又は溶媒（C）を、それぞれ1種含有していても、また、それぞれ2種以上含有していてもよい。

【0022】

[ポリマー又はオリゴマー（A）]

正孔輸送性を有する繰返し単位としては、正孔を輸送する能力を有していればよく、例えば、芳香族アミン構造を含む繰返し単位、カルバゾール構造を含む繰返し単位、チオフェン構造を含む繰返し単位などが挙げられる。好ましくは芳香族アミン構造を含む繰返し単位及びカルバゾール構造を含む繰返し単位である。ポリマー又はオリゴマー（A）は、これらの単位を2種以上有していてもよい。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、かつ、末端が3つ以上あってもよい。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、分岐部から3方向以上に向かって繰返し単位を有する構造をいう。分岐構造を有し、かつ、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。

10

【0023】

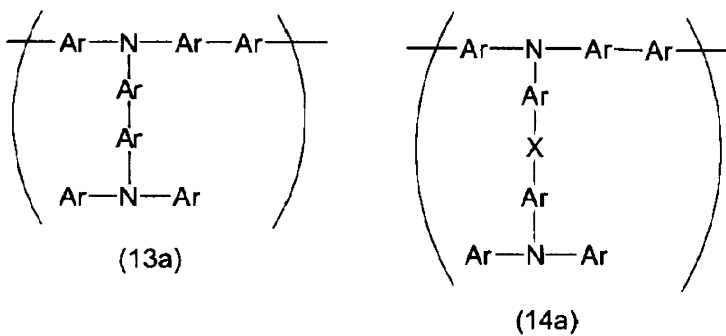
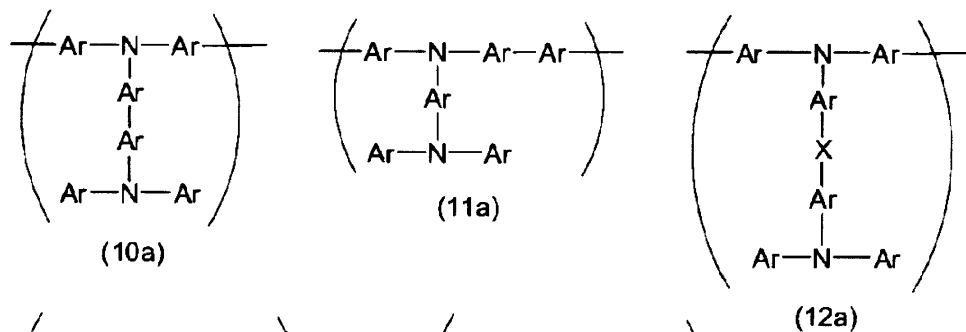
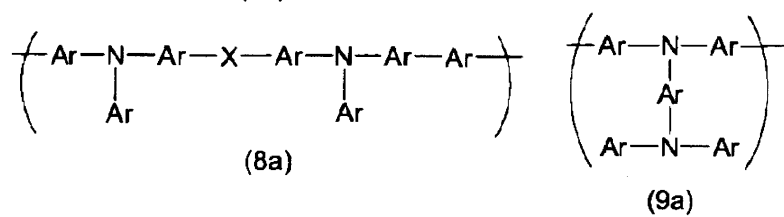
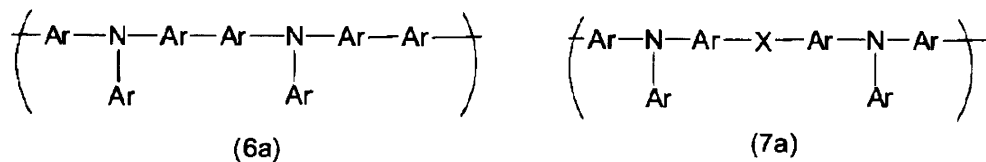
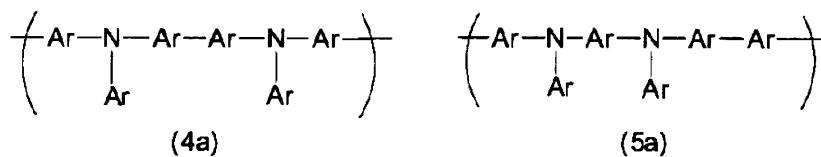
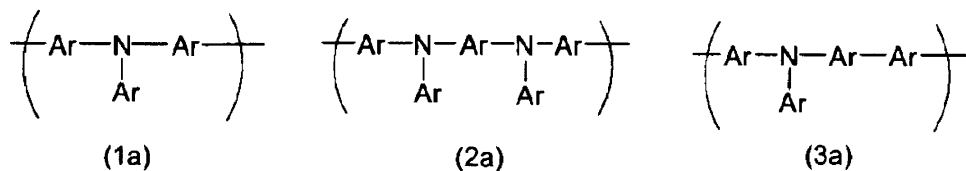
正孔輸送性を有する繰返し単位の例である式（1a）～（93a）を以下に列挙する。式（85a）～（93a）で表される繰返し単位は、分岐部を有している。

20

【0024】

<式（1a）～（84a）>

【化 1】

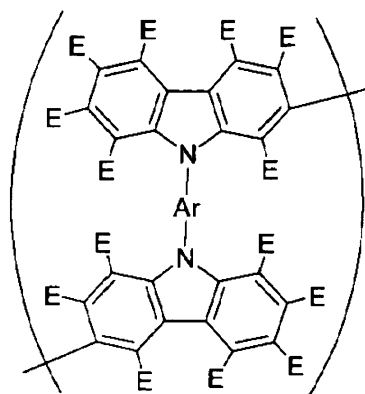


【 0 0 2 5 】

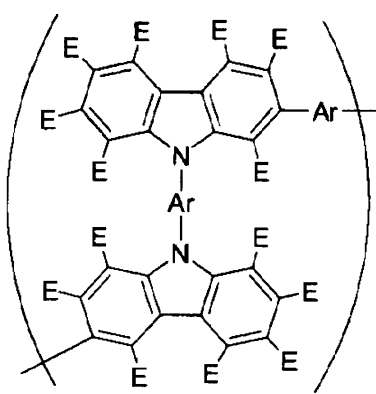
【 0 0 2 6 】



【化 3】

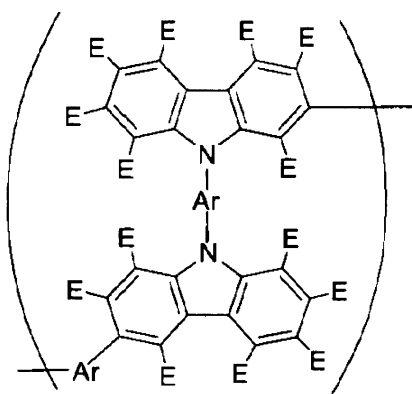


(29a)

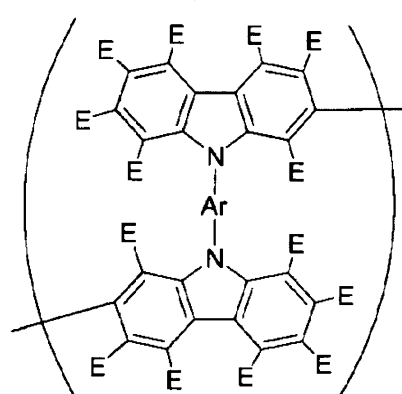


(30a)

10

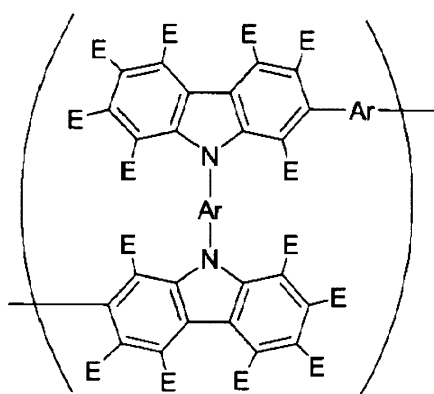


(31a)



(32a)

20

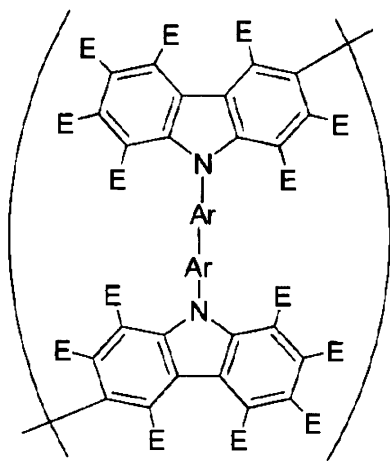


(33a)

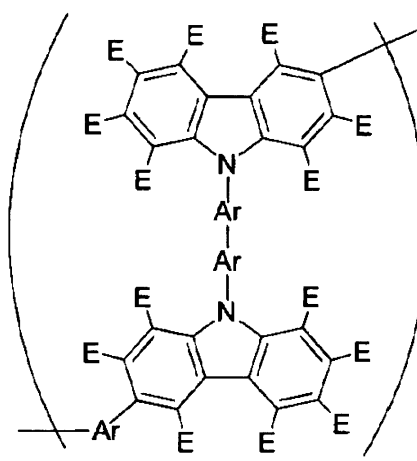
30

【 0 0 2 7 】

【化 4】

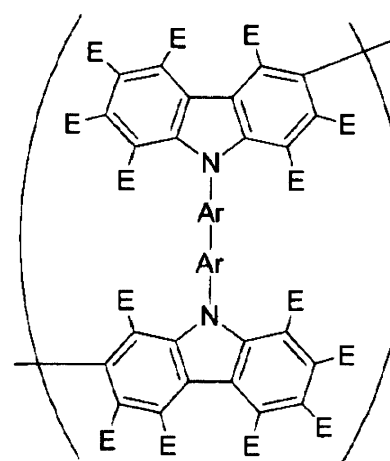


(34a)

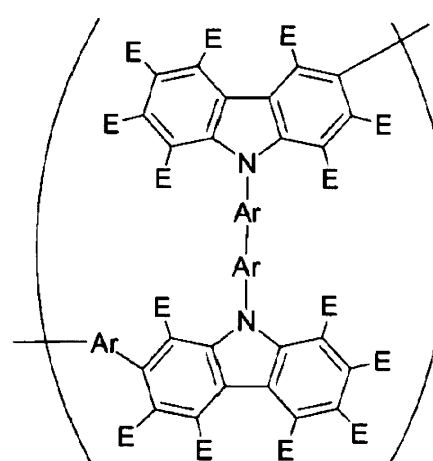


(35a)

10

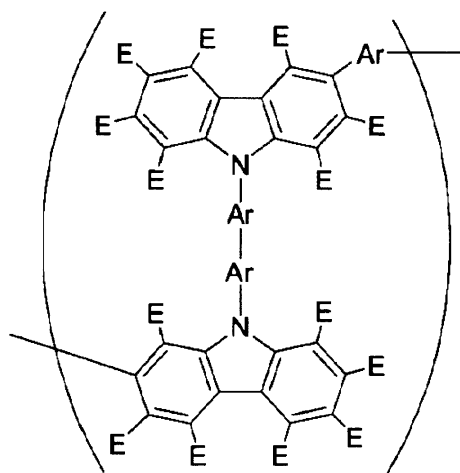


(36a)

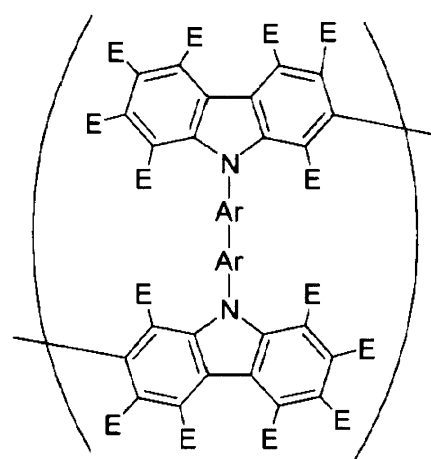


(37a)

20



(38a)



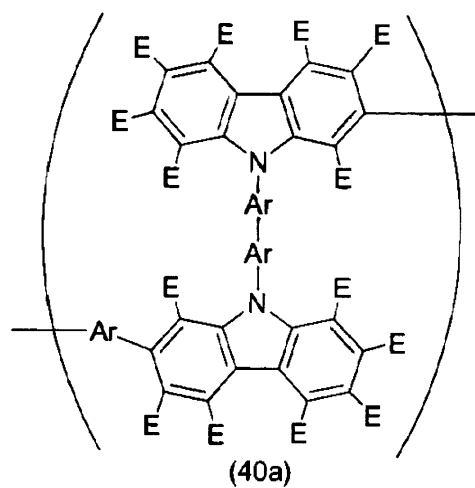
(39a)

30

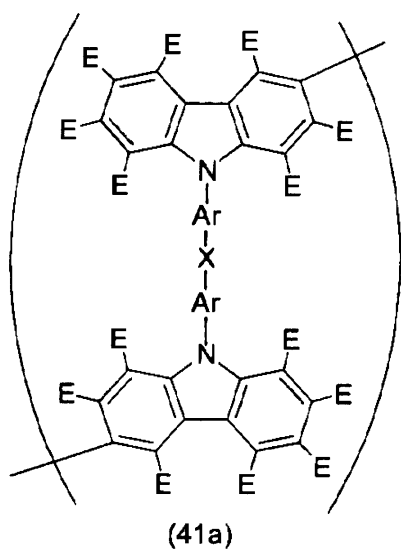
40

【 0 0 2 8 】

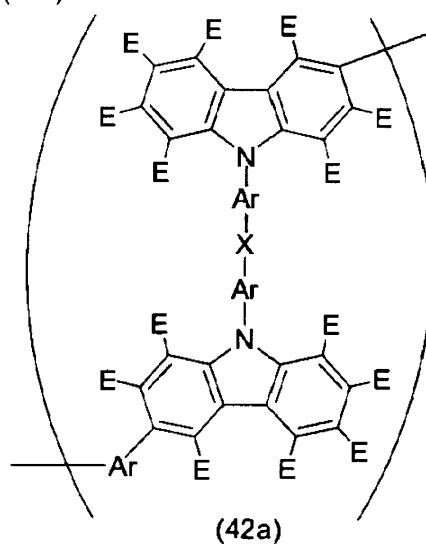
【化 5】



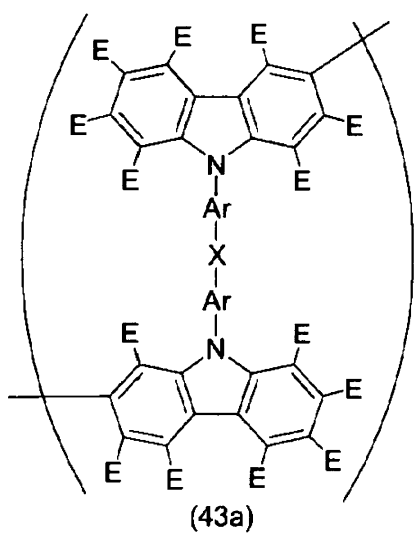
10



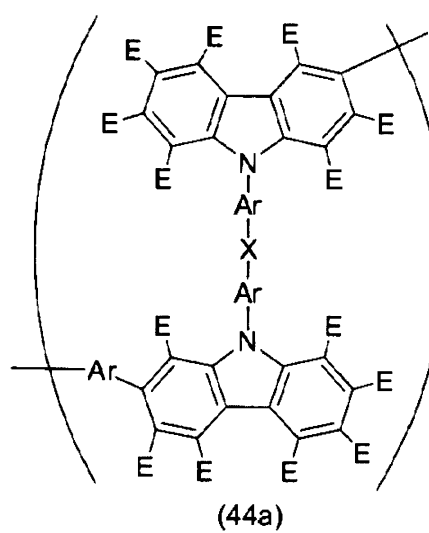
20



30

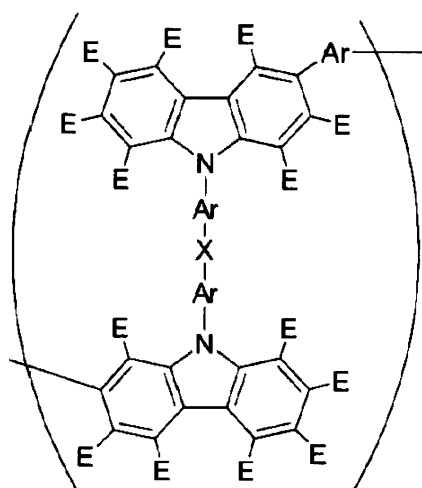


40

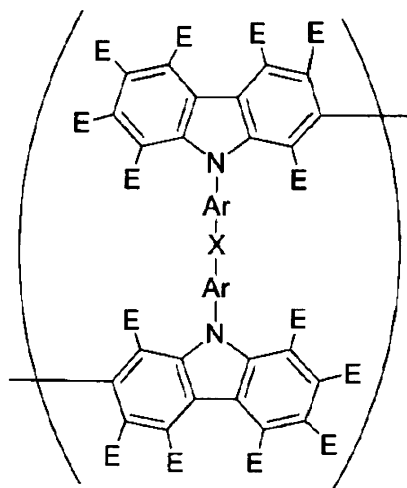


【 0 0 2 9 】

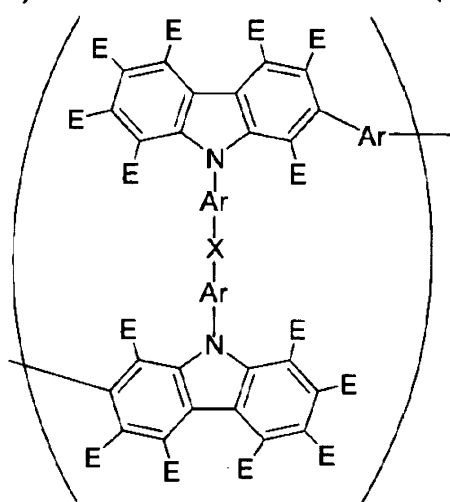
【化 6】



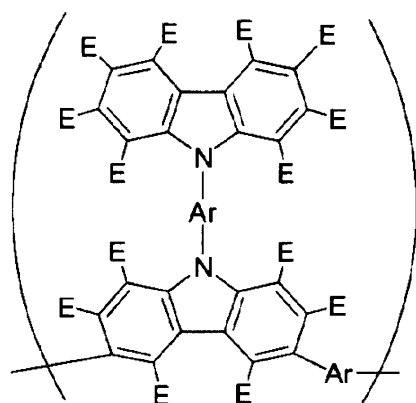
(45a)



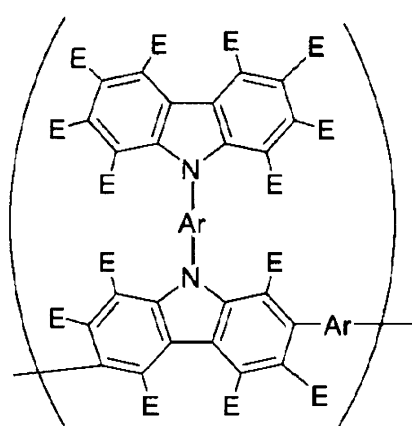
(46a)



(47a)



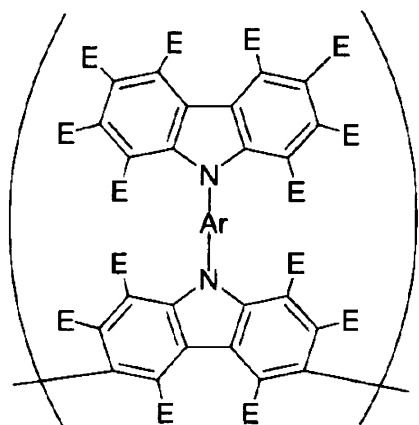
(48a)



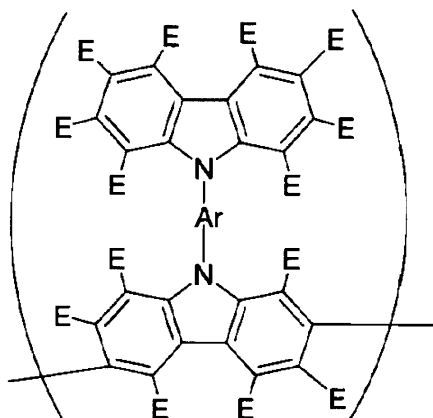
(49a)

【 0 0 3 0 】

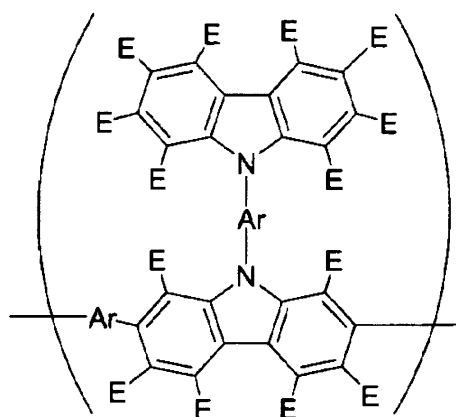
【化 7】



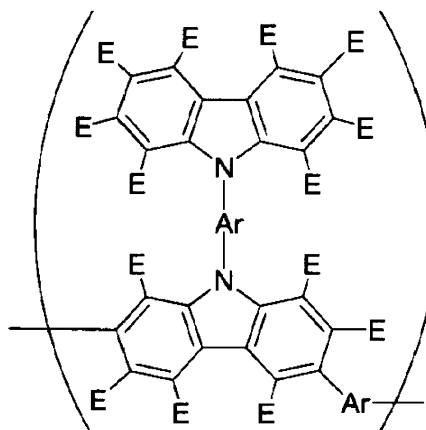
(50a)



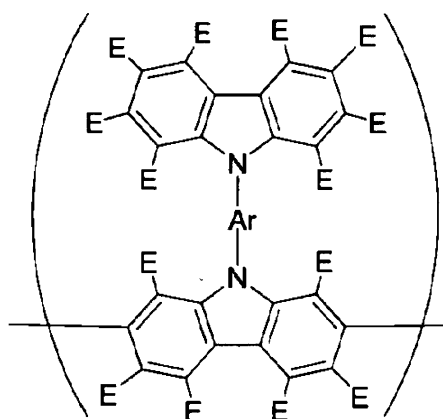
(51a)



(52a)



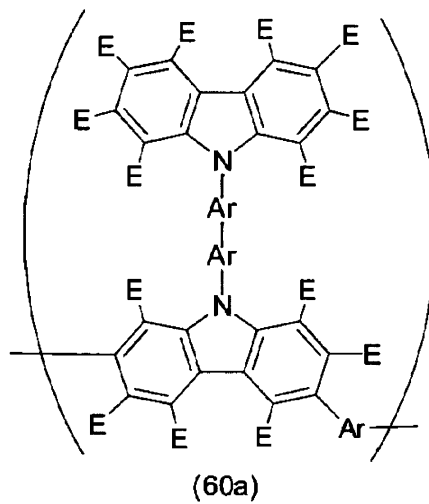
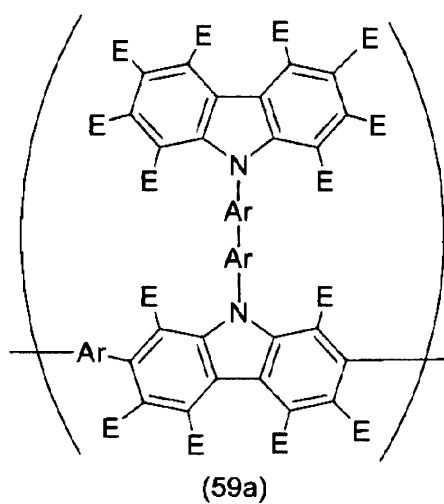
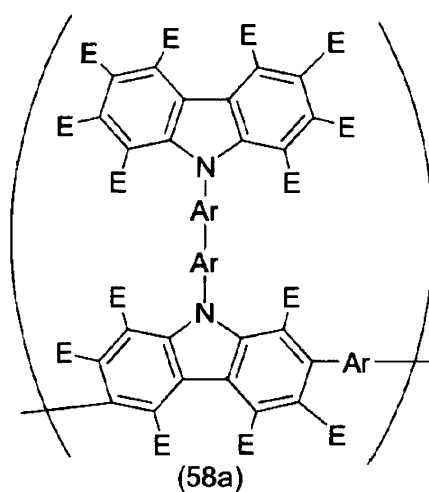
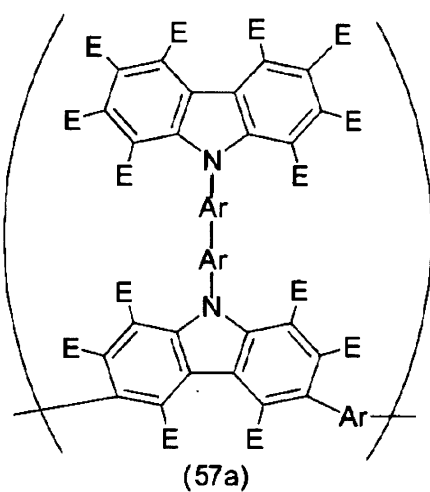
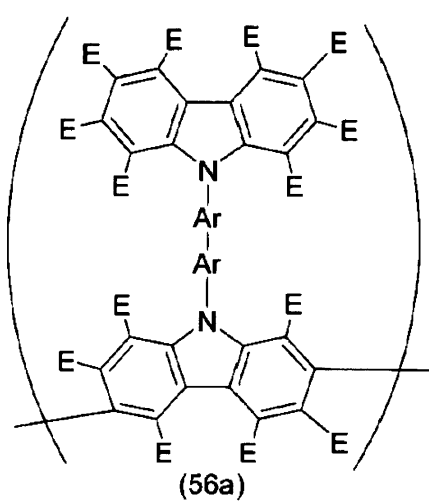
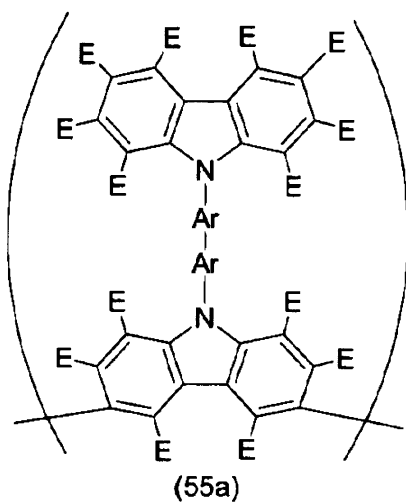
(53a)



(54a)

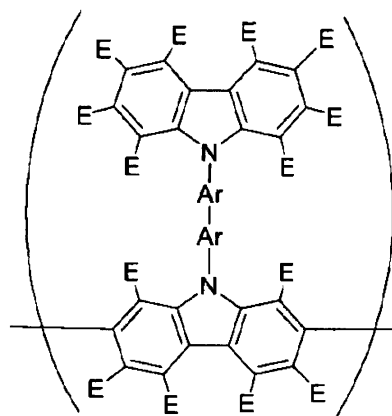
【 0 0 3 1 】

【化 8】



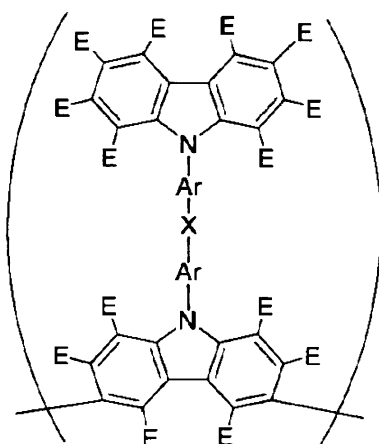
【 0 0 3 2 】

【化 9】

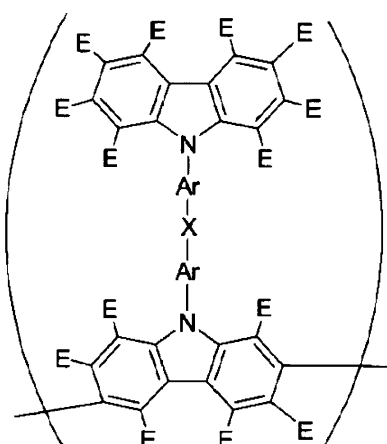


(61a)

10

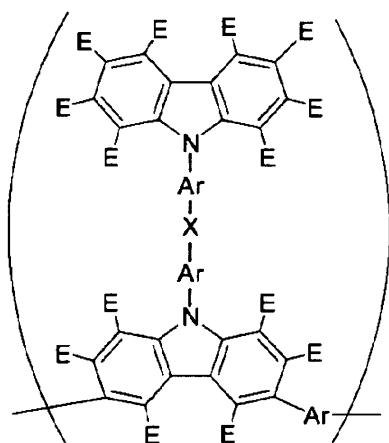


(62a)

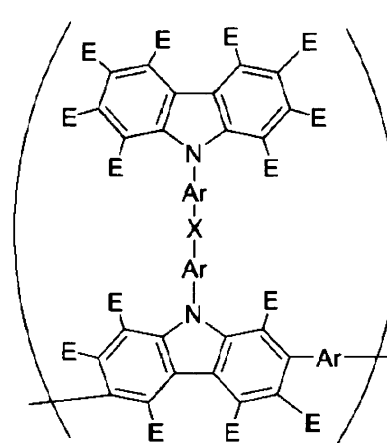


(63a)

20



(64a)



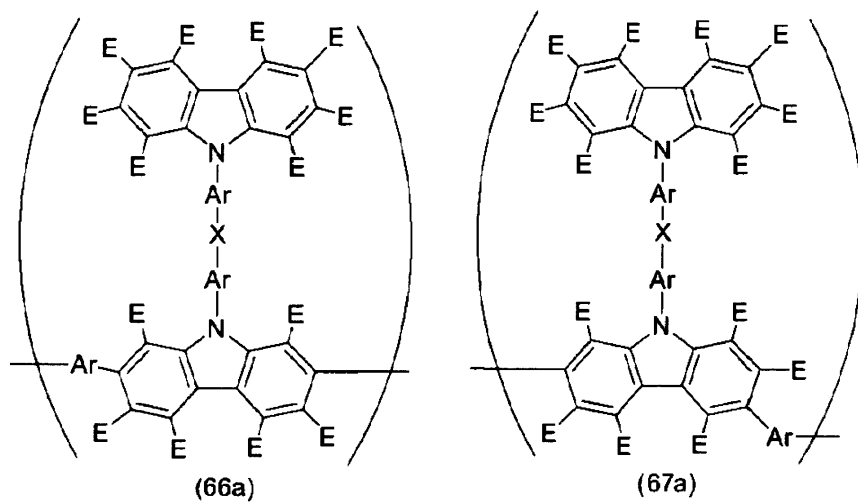
(65a)

30

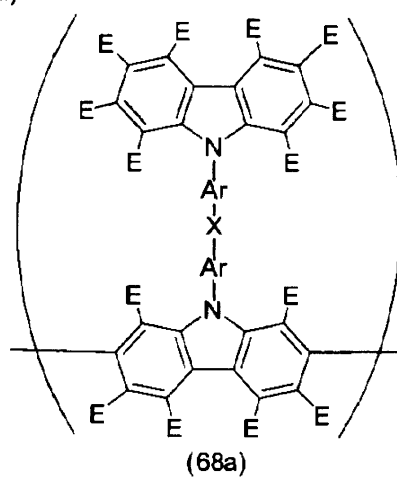
【 0 0 3 3 】

40

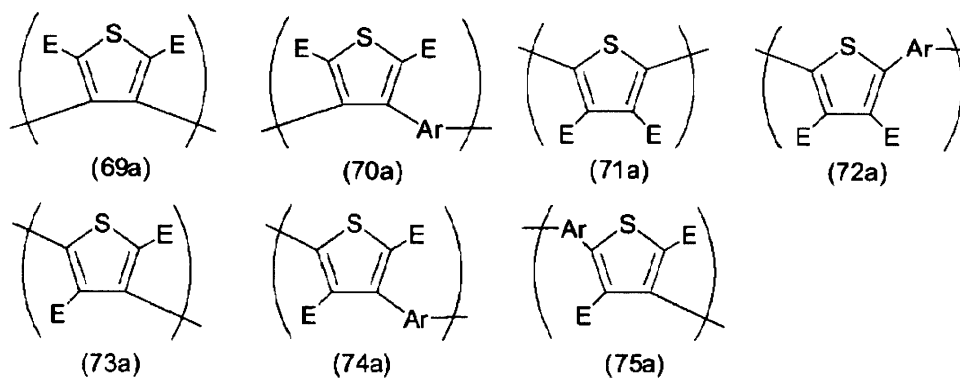
【化 1 0】



10



20

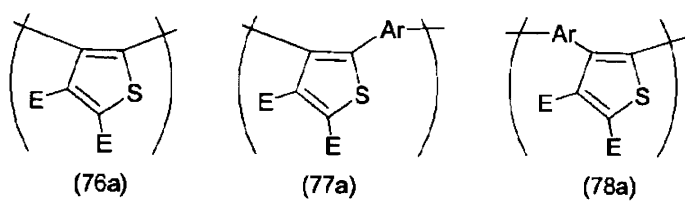


30

【 0 0 3 4】

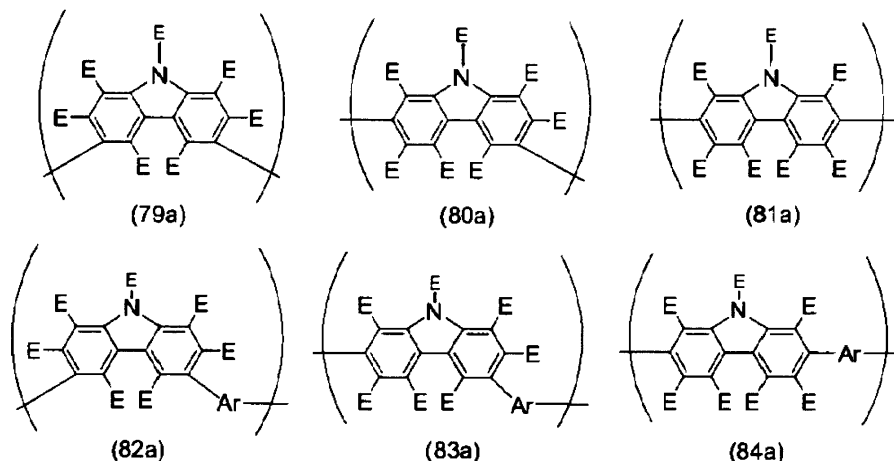
【化 1 1】

40



【 0 0 3 5】

## 【化 1 2】

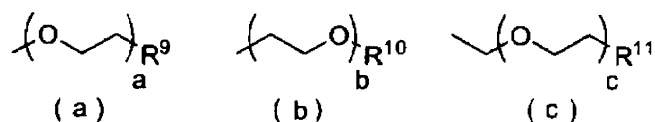


10

## 【0036】

式(1a)～(84a)において、Eは、それぞれ独立に、 $-R^1$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^3$ 、 $-OCOR^4$ 、 $-COOR^5$ 、 $-SiR^6R^7R^8$ 、及び下記式(a)～(c)

## 【化 1 3】



20

(ただし、 $R^1 \sim R^{11}$ は、水素原子、炭素数1～22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または炭素数2～30個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表し、a、bおよびcは、1以上の整数を表す。ここで、アリール基とは、芳香族炭化水素から水素原子1個を除いた原子団であり、置換基を有していてもよく、ヘテロアリール基とは、ヘテロ原子を有する芳香族化合物から水素原子1個を除いた原子団であり、置換基を有していてもよい。)のいずれかを表す。ここでの置換基としては、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、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基( $-(NH)-COR$ )、イミド基( $-N(COR)_2$ )、カルボキシ基、置換カルボキシ基、シアノ基、一価の複素環基等が挙げられる。また、a、bおよびcは、好ましくは1～4の整数を表す。

30

## 【0037】

上記において、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。アリール基としては、例えば、フェニル、ピフェニル-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

40

50

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、並びに、アリール基及びヘテロアリール基として、これらと同様の例を用いることができる。

【 0 0 3 8 】

Ar は、それぞれ独立に、炭素数 2 ~ 3 0 個のアリーレン基もしくはヘテロアリーレン基を表すか、あるいは、炭素数 2 ~ 3 0 個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表す。アリーレン基とは、芳香族炭化水素から水素原子 2 個を除いた原子団であり、置換基を有していてもよく、ヘテロアリーレン基とは、ヘテロ原子を有する芳香族化合物から水素原子 2 個を除いた原子団であり、置換基を有していてもよい。また、アリール基とは、芳香族炭化水素から水素原子 1 個を除いた原子団であり、置換基を有していてもよく、ヘテロアリール基とは、ヘテロ原子を有する芳香族化合物から水素原子 1 個を除いた原子団であり、置換基を有していてもよい。ここでの置換基としては、上記 E と同様の基が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

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、キノリン - ジイル、イソキノリン - ジイル、アクリジン - ジイル、フェナントロリン - ジイル、フラン - ジイル、ピロール - ジイル、チオフェン - ジイル、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、ベンゾチオフェン - 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（アレーンジイル基）及びヘテロアリーレン基（ヘテロアレーンジイル基）として、これらと同様の例を用いることができる。

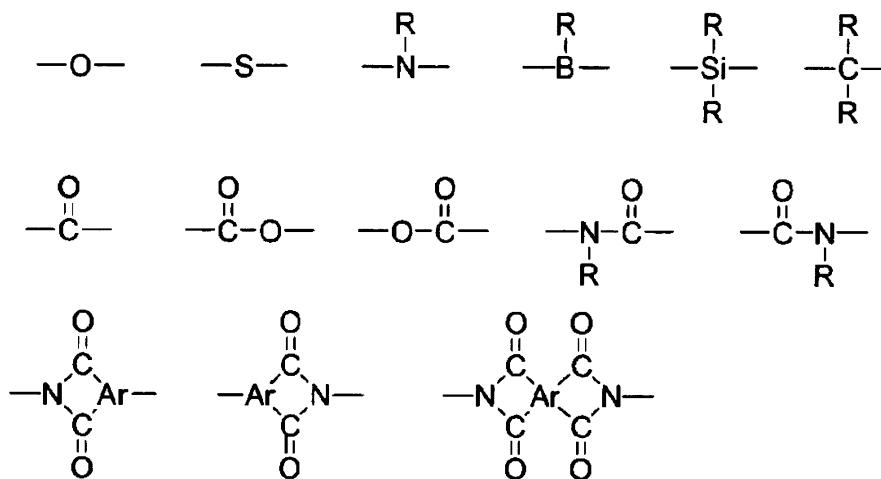
【 0 0 4 0 】

X および Z は、それぞれ独立に二価の連結基であり、特に制限はないが、前記 E のうち水素原子を 1 つ以上有する基から、さらに 1 つの水素原子を除去した基、又は、下記連結基群（A）で例示される基が好ましい。x は 0 ~ 2 の整数を表す。Y は三価の連結基であり、特に制限はないが、前記 E のうち水素原子を 2 つ以上有する基から、さらに 2 つの水素原子を除去した基が好ましい。

【 0 0 4 1 】

< 連結基群（A） >

【 化 1 4 】



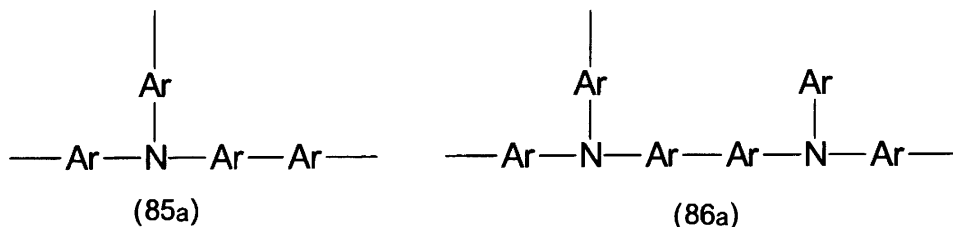
【 0 0 4 2 】

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、環状もしくは分岐アルキル基、または置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 30 個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表す。Ar は、三価又は四価の連結基を表し、炭素数 2 ~ 30 個のアリーレン基またはヘテロアリーレン基からさらに水素原子 1 個又は 2 個を除いた原子団であることが好ましい。

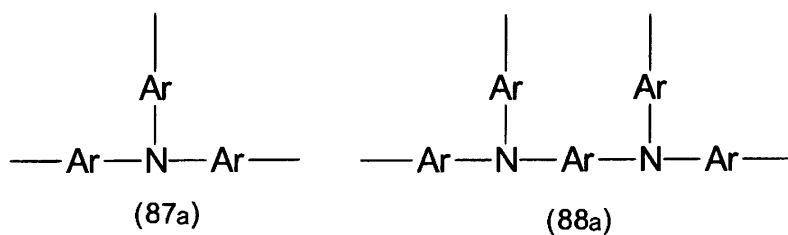
【 0 0 4 3 】

< 式 ( 8 5 a ) ~ ( 9 3 a ) >

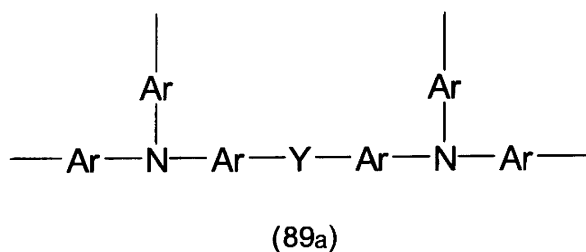
【 化 1 5 】



10



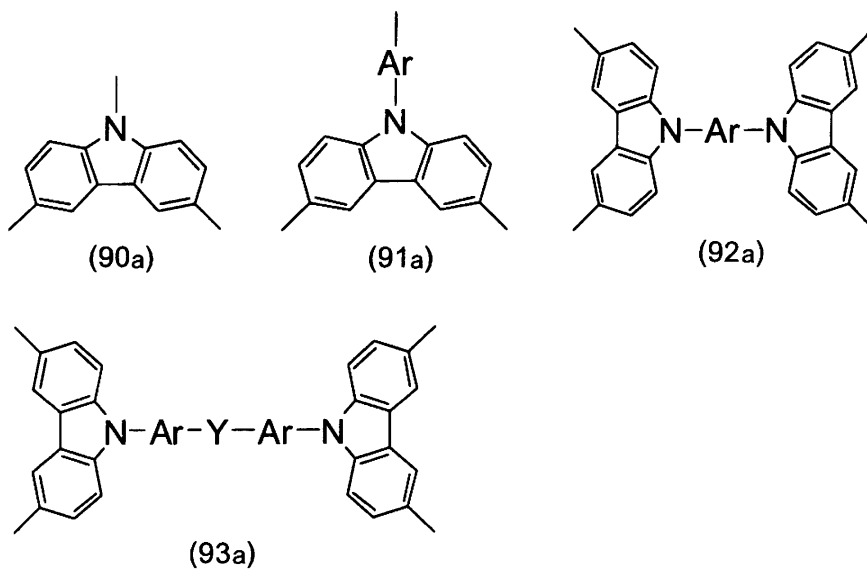
20



30

【 0 0 4 4 】

【 化 1 6 】



40

【 0 0 4 5 】

50

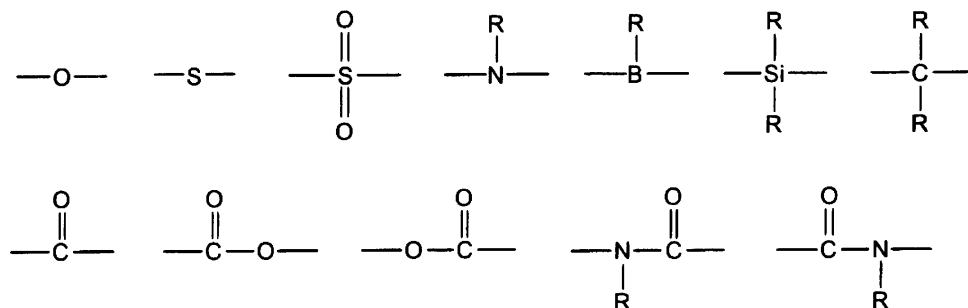
式(85a)～(93a)において、Arは、それぞれ独立に、炭素数2～30個のアリーレン基またはヘテロアリーレン基を表すか、あるいは、炭素数2～30個のアリール基またはヘテロアリール基を表し、Yは、二価の連結基を表す。式(85a)～(93a)で表される単位は置換基を有していてもよく、置換基としては式(1a)～(84a)におけるEと同様の基が挙げられる。

【0046】

前記式(89a)及び(93a)におけるYは、以下の式で表される二価の連結基であることが好ましい。

【0047】

【化17】



10

20

【0048】

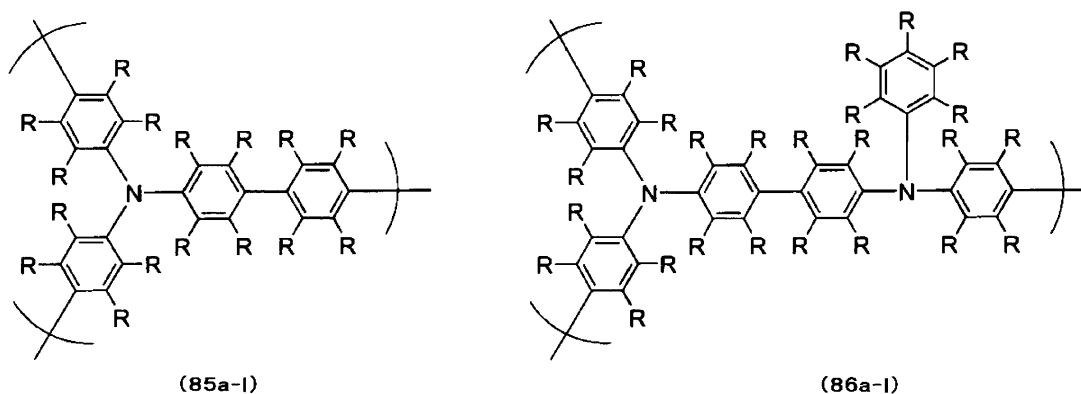
式中、Rは、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または置換基を有していてもよい炭素数2～30個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表す。

【0049】

式(85a)及び(86a)の一例として、以下の式(85a-1)及び(86a-1)が挙げられる。以下には、式(85a)及び(86a)の例のみ示すが、式(87a)～(89a)及び(91a)～(93a)の一例としても、同様に、Arが置換基を有していてもよいベンゼン環である単位が挙げられる。

【0050】

【化18】



(85a-1)

(86a-1)

40

【0051】

(85a-1)又は(86a-1)において、Rは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または一価の有機基を表す。Rが表す一価の有機基としては、例えば、炭素数1～22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、又は炭素数2～30個のアリール基もしくはヘテロアリール基が挙げられ、これらの基がエーテル結合を介して結合した基を有

50

していてもよい。

【 0 0 5 2 】

ポリマー又はオリゴマー（ A ）は繰返し単位を 2 種以上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、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する共重合体、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。

【 0 0 5 3 】

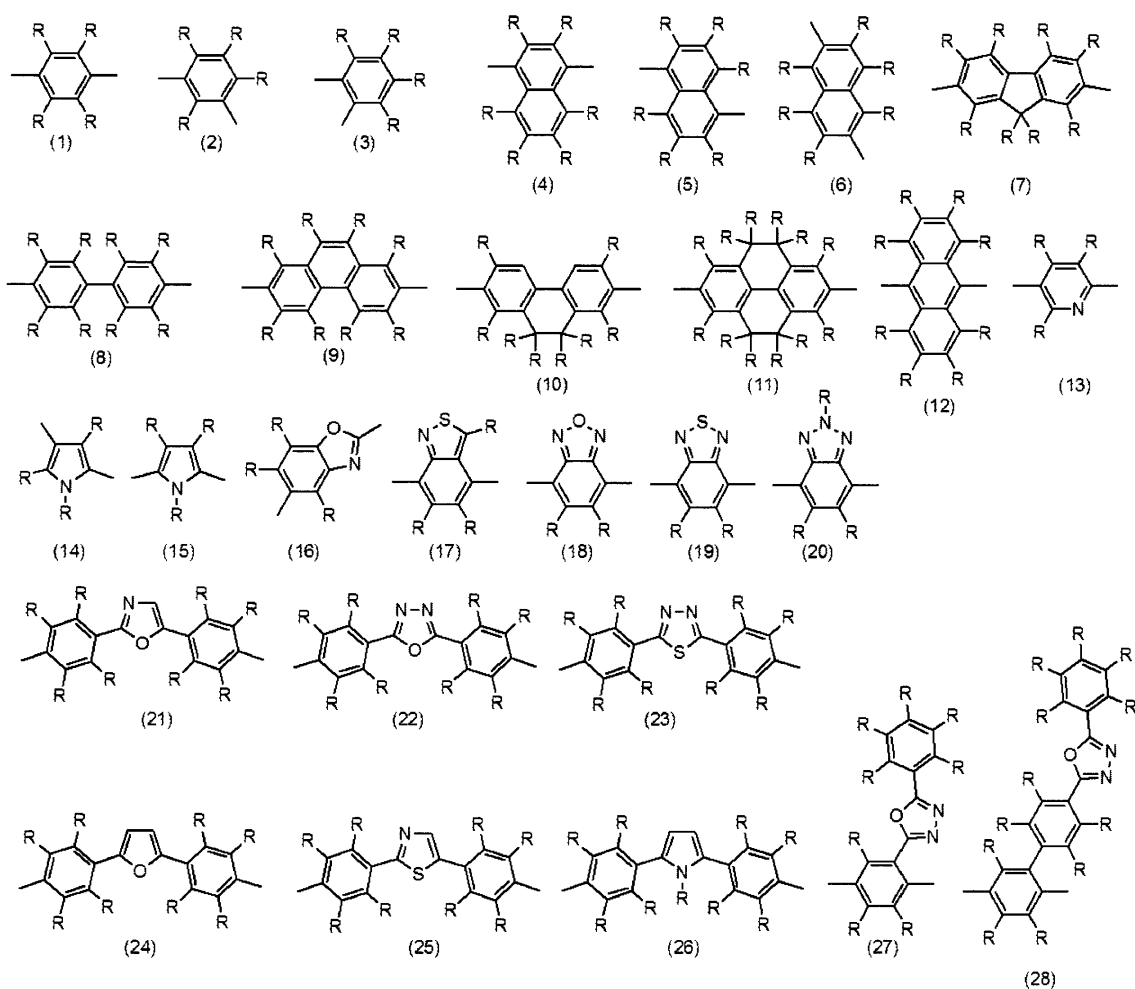
ポリマー又はオリゴマー（ A ）は、溶解度、耐熱性、又は電気的特性の調整のため、上記繰返し単位の他に、上述したアリーレン基もしくはヘテロアリーレン基、または下記式（ 1 ）～（ 3 2 ）で表される構造を、共重合繰返し単位として有する共重合体であっ

10

【 0 0 5 4 】

< 式（ 1 ）～（ 2 8 ） >

【 化 1 9 】



20

30

40

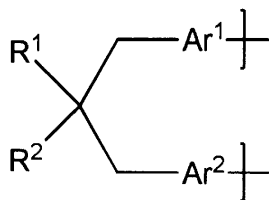
【 0 0 5 5 】

式（ 1 ）～（ 2 8 ）において、 R としては、式（ 1 a ）～（ 8 4 a ）における E と同様の基が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

< 式（ 2 9 ） >

## 【化 20】



(29)

10

## 【0057】

式(29)において、 $R^1$  及び  $R^2$  は、それぞれ独立に、水素、並びに、C、H 及び / 又は X (X はヘテロ原子である) からなる置換基からなる群より選択され、 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  は、それぞれ独立に、C 及び H からなる二価の芳香環、並びに、C、H 及び X (X はヘテロ原子である) からなる二価の芳香環からなる群から選択される基である。なお、 $R^1$  及び  $R^2$  が同時に水素となることはない。また、C は炭素原子であり、H は水素原子である。X としては、O (酸素原子)、N (窒素原子)、S (硫黄原子)、Si (珪素原子)、ハロゲン原子等が挙げられる。

## 【0058】

$R^1$  及び  $R^2$  が有する C、H 及び / 又は X からなる置換基としては、C 及び H からなる脂肪族置換基、C 及び H からなる芳香族置換基、C、H 及び X からなる芳香族置換基、これら以外の C、H 及び / 又は X からなる置換基 (脂肪族置換基を含む) 等を挙げることができる。 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  が有する C 及び H からなる二価の芳香環としては、単環、または、2 個以上、好ましくは 2 ~ 5 個の環が縮合してなる縮合環等の二価の芳香族炭化水素環が挙げられる。C、H 及び X (X はヘテロ原子である) からなる二価の芳香環としては、複素単環、または、2 個以上、好ましくは 2 ~ 5 個の環が縮合してなる縮合環等の二価の複素芳香環が挙げられる。 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  の基は置換基を有していてもよい。

20

## 【0059】

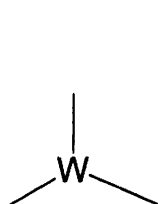
$R^1$  及び  $R^2$  として、具体的には、式(1a) ~ (84a)における E と同様の基が挙げられる。 $Ar^1$  及び  $Ar^2$  として、具体的には、式(1a) ~ (84a)における Ar と同様の基が挙げられる。

30

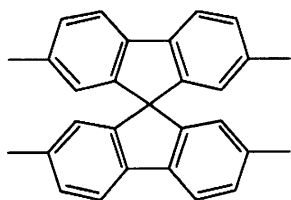
## 【0060】

<式(30) ~ (32)>

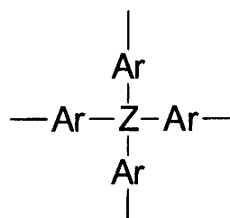
## 【化 21】



(30)



(31)



(32)

40

## 【0061】

式(30) ~ (32)において、W は、三価の連結基を表し、炭素数 2 ~ 30 個のアリーレン基またはヘテロアリーレン基からさらに水素原子 1 個を除いた原子団であることが好ましい。Ar は、それぞれ独立に、炭素数 2 ~ 30 個のアリーレン基またはヘテロアリーレン基を表し、Z は、炭素原子、ケイ素原子、またはリン原子のいずれかを表す。式(30) ~ (32)で表される単位は置換基を有していてもよく、置換基としては式(1a) ~ (84a)における E と同様の基が挙げられる。

50

## 【 0 0 6 2 】

ポリマー又はオリゴマー（Ａ）は、置換基を有していてもよいチエニル基を有する。ポリマー又はオリゴマー（Ａ）は、チエニル基を、主鎖又は側鎖を構成する繰り返し単位の置換基として有していてもよく、また、主鎖又は側鎖の末端に有していてもよい。主鎖又は側鎖を構成する繰り返し単位は、例えば、上述の式（１ａ）～（９３ａ）及び式（１）～（３２）で表される繰り返し単位である。

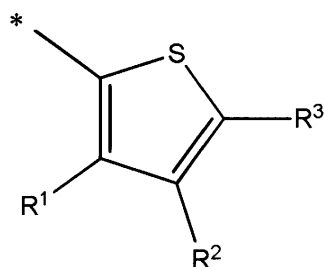
## 【 0 0 6 3 】

置換基を有していてもよいチエニル基としては、置換基を有していてもよい２－チエニル基、３－チエニル基が挙げられる。チエニル基は、例えば、下記式（Ｉａ）又は式（Ｉｂ）で表される。

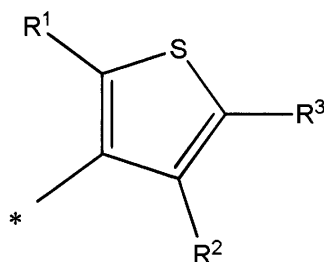
10

## 【 0 0 6 4 】

## 【化２２】



式（１ａ）



式（１ｂ）

20

（式（Ｉａ）及び（Ｉｂ）中の  $R^1 \sim R^3$  は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 $R^1 \sim R^3$  の少なくとも１つは水素原子である。）

アルキル基としては、例えば、炭素数１～２２個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基が挙げられ、直鎖アルキル基が好ましい。炭素数はより好ましくは１～１０個である。

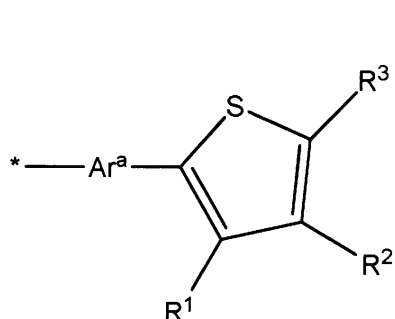
## 【 0 0 6 5 】

チエニル基を有するポリマー又はオリゴマー（Ａ）としては、例えば、下記式（ＩＩａ）～（ＩＩｂ）で表される構造を有するポリマー又はオリゴマーが挙げられる。

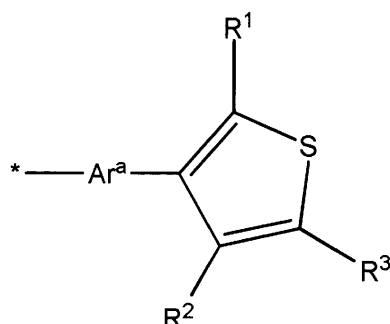
30

## 【 0 0 6 6 】

## 【化２３】



式（ＩＩａ）



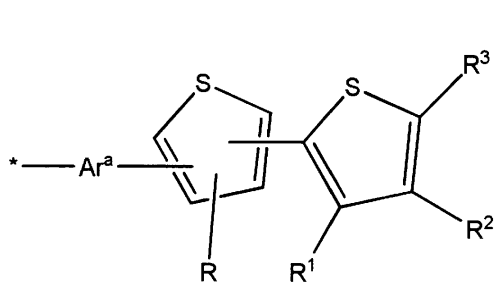
式（ＩＩｂ）

40

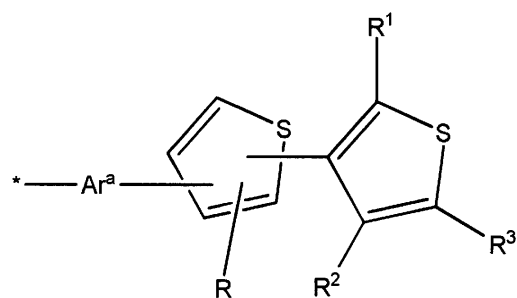
（式（ＩＩａ）及び（ＩＩｂ）中の  $R^1 \sim R^3$  は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 $R^1 \sim R^3$  の少なくとも１つは水素原子であり、 $Ar^a$  は、アリーニル基又はヘテロアリーニル基を表す。）

## 【 0 0 6 7 】

## 【化 2 4】



式 (IIa-1)



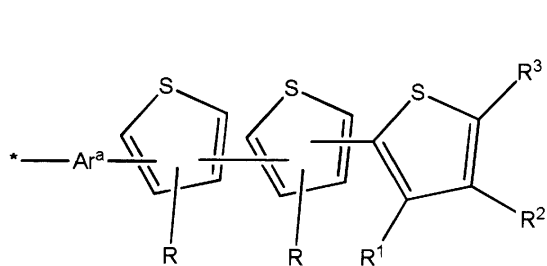
式 (IIb-1)

10

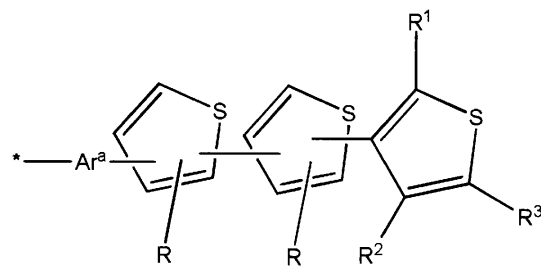
(式 (IIa-1) 及び (IIb-1) 中の R 及び  $R^1 \sim R^3$  は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 $R^1 \sim R^3$  の少なくとも1つは水素原子であり、 $Ar^a$  は、アレーンジイル基又はヘテロアレーンジイル基を表す。)

## 【0068】

## 【化 2 5】



式 (IIa-2)



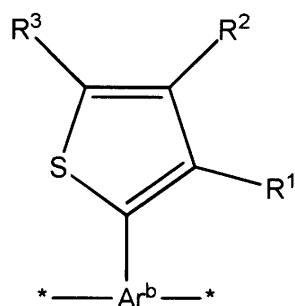
式 (IIb-2)

20

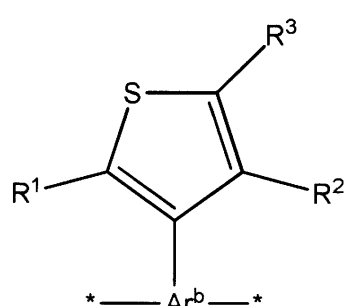
(式 (IIa-2) 及び (IIb-2) 中の R 及び  $R^1 \sim R^3$  は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 $R^1 \sim R^3$  の少なくとも1つは水素原子であり、 $Ar^a$  は、アレーンジイル基又はヘテロアレーンジイル基を表す。)

## 【0069】

## 【化 2 6】



式 (IIIa)



式 (IIIb)

40

(式 (IIIa) 及び (IIIb) 中の  $R^1 \sim R^3$  は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 $R^1 \sim R^3$  の少なくとも1つは水素原子であり、 $Ar^b$  は、アレーントリイル基又はヘテロアレーントリイル基を表す。)

50

## 【 0 0 7 0 】

ここで、 $Ar^a$ としては、例えば、炭素数2～30個のアレーンジイル基、もしくはヘテロアレーンジイル基を表す。アレーンジイル基とは芳香族炭化水素から水素原子2個を除いた原子団であり、置換基を有していてもよく、ヘテロアレーンジイル基とは、ヘテロ原子を有する芳香族化合物から水素原子2個を除いた原子団であり、置換基を有していてもよい。置換基としては、式(1a)～(84a)におけるEと同様の基が挙げられる。

## 【 0 0 7 1 】

また、 $Ar^b$ としては、例えば、炭素数2～30個のアレーントリイル基、もしくはヘテロアレーントリイル基を表す。アレーントリイル基とは芳香族炭化水素から水素原子3個を除いた原子団であり、置換基を有していてもよく、ヘテロアレーントリイル基とは、ヘテロ原子を有する芳香族化合物から水素原子3個を除いた原子団であり、置換基を有していてもよい。置換基としては、式(1a)～(84a)におけるEと同様の基が挙げられる。

10

## 【 0 0 7 2 】

なお、アリーレン-トリイル基としては、例えば、ベンゼン-トリイル、ビフェニル-トリイル、ターフェニル-トリイル、ナフタレン-トリイル、アントラセン-トリイル、テトラセン-トリイル、フルオレン-トリイル、フェナントレン-トリイル等が挙げられる。ヘテロアレーントリイル基としては、例えば、ピリジン-トリイル、ピラジン-トリイル、キノリン-トリイル、イソキノリン-トリイル、アクリジン-トリイル、フェナントロリン-トリイル、フラン-トリイル、ピロール-トリイル、チオフェン-トリイル、カルバゾール-トリイル、オキサゾール-トリイル、オキサジアゾール-トリイル、チアジアゾール-トリイル、トリアゾール-トリイル、ベンゾオキサゾール-トリイル、ベンゾオキサジアゾール-トリイル、ベンゾチアジアゾール-トリイル、ベンゾトリアゾール-トリイル、ベンゾチオフェン-トリイル等が挙げられる。

20

## 【 0 0 7 3 】

$Ar^a$ 及び $Ar^b$ は、具体的には、式(1a)～(93a)中の $Ar$ 、カルバゾール構造、チオフェン構造；式(85a-1)及び(86a-1)中のベンゼン環；式(1)～(28)中のアリーレン基、ヘテロアリーレン基；式(29)中の $Ar^1$ 、 $Ar^2$ ；式(30)中のW；式(31)中のフルオレン構造；式(32)中の $Ar$ 等である。

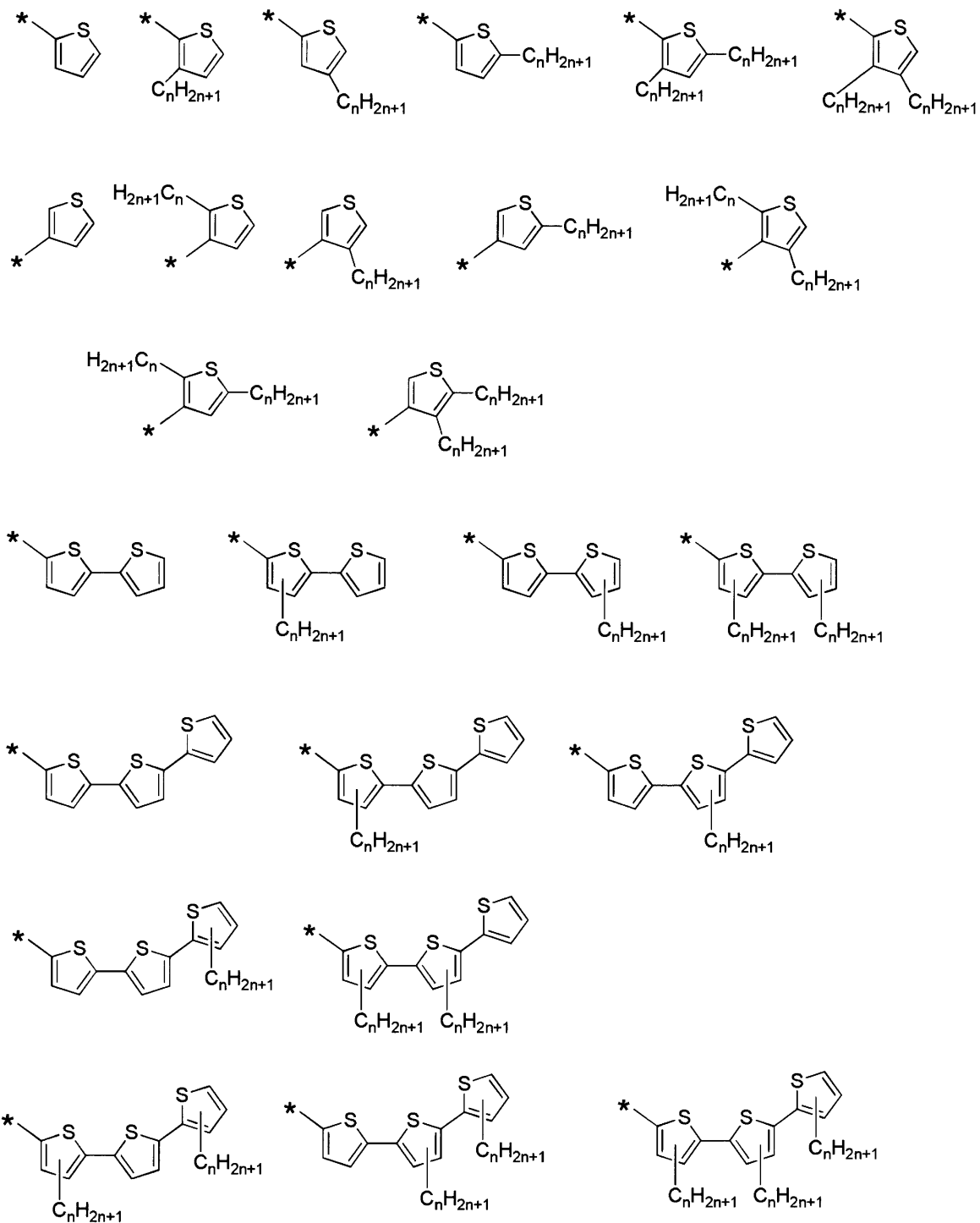
## 【 0 0 7 4 】

ポリマー又はオリゴマー(A)に含まれる具体的な構造を以下に列挙する。式中、nは1～22の整数であり、好ましくは1～10の整数である。

30

<チエニル基群(A)>

【化 27】



10

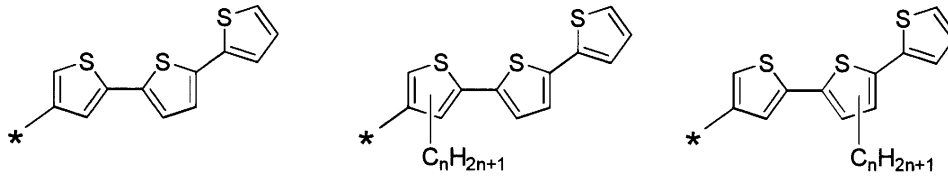
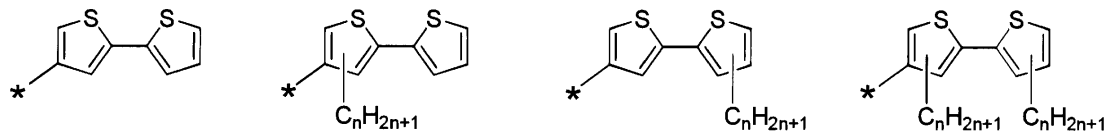
20

30

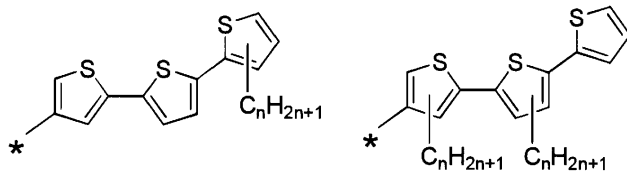
40

【 0 0 7 5 】

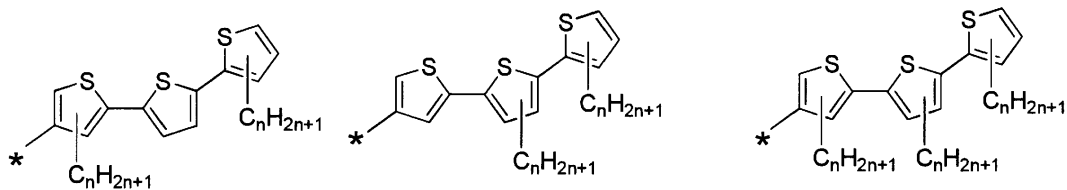
## 【化 2 8】



10



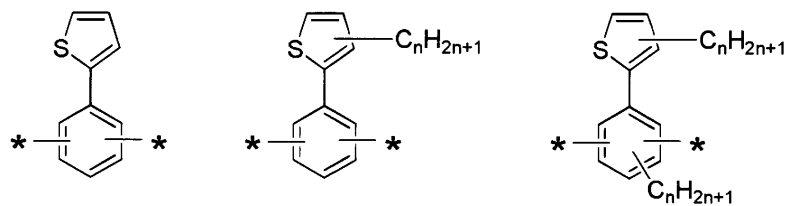
20



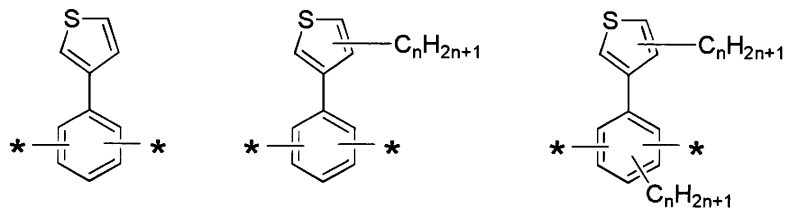
## 【 0 0 7 6】

&lt; チエニル基群 ( B ) &gt;

## 【化 2 9】



30



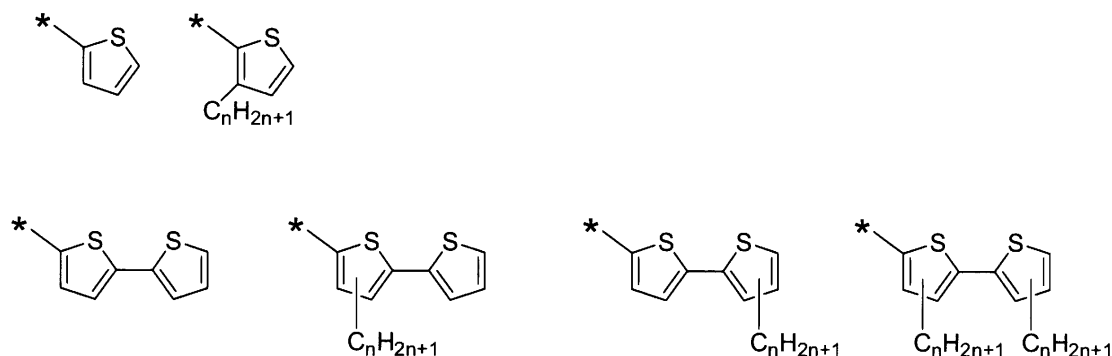
40

## 【 0 0 7 7】

上記の中でも、溶解度の変化を大きくする、正孔輸送部位のエネルギー準位への影響を低減する、生産性が向上するなどの観点から以下の構造が好ましい。

## 【 0 0 7 8】

## 【化 30】



10

## 【0079】

チエニル基を置換基として有する場合、例えば、ポリマー又はオリゴマー（A）が、チエニル基を有する繰り返し単位を含んでいればよい。チエニル基を有する繰り返し単位として、具体的には、一価のArのいずれか1つ以上がチエニル基である式（1a）～（14a）で表される単位；Eのいずれか1つ以上がチエニル基である式（15a）～（84a）で表される単位；Arがチエニル基を有する式（1a）～（93a）で表される単位；Rのいずれか1つ以上がチエニル基である式（1）～（28）で表される単位；Ar<sup>1</sup>及び/又はAr<sup>2</sup>がチエニル基を有する式（29）で表される単位；チエニル基を有する式（30）～（32）で表される単位等が挙げられる。

20

## 【0080】

チエニル基を末端に有する場合、末端は、主鎖の末端でも側鎖の末端でもよく、あるいは、主鎖と側鎖の両方の末端であってもよい。また、ポリマー又はオリゴマー（A）は、チエニル基を末端の全てに有していてもよく、あるいは、全末端中の一部に有していてもよい。具体的には、ポリマー及びオリゴマー（A）が2つの末端を有し、当該2つの末端にチエニル基を有する場合、ポリマー及びオリゴマー（A）が3つ以上の末端を有し、当該3つ以上の末端のうちの3つ以上にチエニル基を有する場合、などが挙げられる。

## 【0081】

ポリマー又はオリゴマー（A）は、特性向上、また、組成物の溶解度の変化を大きくするなどの観点から、チエニル基を末端に有していることが好ましく、末端のみに有していることがより好ましい。

30

## 【0082】

さらに、ポリマー又はオリゴマー（A）は、組成物の溶解度の変化を大きくするという観点から、チエニル基を末端の全てに有していることが好ましく、3つ以上の末端を有し、それらの全てにチエニル基を有していることがより好ましい。ポリマー又はオリゴマー（A）が3つ以上の末端を有するということ、すなわち、分岐構造を有するということは、重量平均分子量を大きくすることができる、ガラス転移温度を高くすることができ耐熱性向上に寄与するなどの観点からも好ましい。

40

## 【0083】

好ましいポリマー又はオリゴマー（A）は、式（85a）～（93a）及び式（30）～（32）のいずれかで表される繰り返し単位を有し、かつ、末端に式（Ia）又は（Ib）で表されるチエニル基を有する。末端に式（Ia）又は（Ib）で表されるチエニル基を有するポリマー又はオリゴマー（A）は、例えば、合成に用いるモノマーとして上記のチエニル基群（A）に対応するモノマーを用いることにより得ることができる。

## 【0084】

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以上であることがさらに好ましい。また、ポリマー又はオリゴ

50

マー（Ａ）の重量平均分子量は、溶媒への溶解度が向上し、後述する溶媒を含有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以下であることがさらに好ましい。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。

【００８５】

より具体的には、ポリマー又はオリゴマー（Ａ）の重量平均分子量は、１，０００～１，０００，０００であることが好ましい。より好ましくは２，０００～９００，０００、さらに好ましくは３，０００～８００，０００である。

【００８６】

ポリマー又はオリゴマー（Ａ）が有する繰返し単位の単位数の平均値は、良好な製膜安定性を得るという観点から、２以上が好ましく、５以上がより好ましく、１０以上がさらに好ましい。また、単位数の平均値は、組成物の溶解度が十分に変化し、容易に有機層を積層できるという観点から、１，０００以下が好ましく、５００以下がより好ましく、２００以下がさらに好ましい。なお、「繰返し単位の単位数の平均値」は、ポリマー又はオリゴマー（Ａ）の重量平均分子量、個々の繰返し単位の分子量、ポリマー又はオリゴマー（Ａ）中の繰返し単位の割合から求めることができる。また、「繰返し単位の割合」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、繰返し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。

【００８７】

より具体的には、ポリマー又はオリゴマー（Ａ）が有する繰返し単位の単位数の平均値は、２～１，０００が好ましく、５～５００がより好ましく、１０～２００がさらに好ましい。

【００８８】

また、ポリマー又はオリゴマー（Ａ）中の全繰返し単位に対する式（１ａ）～（９３ａ）で表される繰返し単位の割合は、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％以上がさらに好ましい。また、式（１ａ）～（９３ａ）で表される繰返し単位の割合は、１００％とすることも可能であるし、あるいは、末端にチエニル基を導入することなどを考慮した場合、９５％以下が好ましく、９０％以下がより好ましく、８０％以下がさらに好ましい。

【００８９】

より具体的には、ポリマー又はオリゴマー（Ａ）中の全繰返し単位に対する式（１ａ）～（９３ａ）で表される繰返し単位の割合は、１０～９５％が好ましく、２５～９０％がより好ましく、５０～８０％がさらに好ましい。

【００９０】

ポリマー又はオリゴマー（Ａ）が分岐構造を有する場合、ポリマー又はオリゴマー（Ａ）中の全繰返し単位に対する式（８５ａ）～（９３ａ）及び式（３０）～（３２）で表される繰返し単位の割合は、末端数を増やし、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％以上がさらに好ましい。また、式（８５ａ）～（９３ａ）及び式（３０）～（３２）で表される繰返し単位の割合は、ポリマー又はオリゴマー（Ａ）の合成時のゲル化による合成不良を防止するという観点から、５０％以下が好ましく、３０％以下がより好ましく、２５％以下がさらに好ましい。

【００９１】

より具体的には、ポリマー又はオリゴマー（Ａ）中の全繰返し単位に対する式（８５ａ）～（９３ａ）及び式（３０）～（３２）のいずれかで表される繰返し単位の割合は、１～５０％が好ましく、３～３０％がより好ましく、１０～２５％がさらに好ましい。

【００９２】

ポリマー又はオリゴマー（Ａ）中の全繰返し単位に対するチエニル基の割合は、組成物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

10

20

30

40

50

ましく、10%以上がさらに好ましい。また、チエニル基の割合は、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%以下がさらに好ましい。なお、ここでの「チエニル基の割合」とは、式(Ia)又は(Ib)で表される構造を有する単位の割合であり、好ましくは、チエニル基群(A)又は(B)で表される構造を有する単位の割合であり、より好ましくはチエニル基群(A)で表される構造を有する単位の割合である。

#### 【0093】

より具体的には、ポリマー又はオリゴマー(A)中の全繰り返し単位に対するチエニル基の割合は、1~80%が好ましく、3~60%がより好ましく、10~40%がさらに好ましい。

#### 【0094】

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単位が芳香族環を有し、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)、また、スズキ(A. Suzuki)のSynthetic Communications, Vol.11, No.7, p.513(1981)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。各モノマー単位としては、上記に例示した繰り返し単位に対応するモノマー単位、上記に例示したチエニル基に対応するモノマー単位を用いることができる。

#### 【0095】

スズキ(A. Suzuki)に記載されている方法は、芳香族ボロン酸(boronic acid)誘導体と芳香族ハロゲン化物の間で、Pd触媒を用いたクロスカップリング反応(通常、「鈴木反応」と呼ばれる)を起こさしめるものである。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。

#### 【0096】

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、芳香族反応体を基準として0.01~5mol%のPd(PH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、3級ホスフィンリガンドとのPd(OAc)<sub>2</sub>錯体、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>錯体及びPdCl<sub>2</sub>(dppf)錯体が好ましいPd源である。

#### 【0097】

この反応では、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もしくはバイカーボネート、または、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。

#### 【0098】

##### [開始剤(B)]

開始剤(B)は、組成物の溶解度を変化させるために用いられる。開始剤(B)としては、組成物中で酸化剤として作用し得る物質を用いることが可能である。ポリマー又はオリゴマー(A)に対して酸化剤として作用し得る物質を用いることは、正孔輸送性向上の観点から好ましい。開始剤(B)としてはカチオンとアニオンからなるオニウム塩が組成物の溶解度の変化の観点から好ましく、以下その詳細について述べる。

#### 【0099】

##### [カチオン]

カチオンとしては、例えば、H<sup>+</sup>、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、キサンチリウムイオン、ヨードニウムイオン、スルホニウ

10

20

30

40

50

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などが挙げられ、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。組成物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い。

#### 【0100】

##### [アニオン]

アニオンとしては、例えば、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ などのハロゲンイオン； $OH^-$ ； $ClO_4^-$ ； $FSO_3^-$ 、 $ClSO_3^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $C_6H_5SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ などのスルホン酸イオン類； $HSO_4^-$ 、 $SO_4^{2-}$ などの硫酸イオン類； $HCO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$ などの炭酸イオン類； $H_2PO_4^-$ 、 $HPO_4^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$ などのリン酸イオン類； $PF_6^-$ 、 $PF_5OH^-$ などのフルオロリン酸イオン類； $[(CF_3CF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3)_2CF)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3)_2CF)_2PF_4]^-$ 、 $[(CF_3)_2CFCF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3)_2CFCF_2)_2PF_4]^-$ などのフッ素化アルキルフルオロリン酸イオン類； $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ などのフルオロアルカンスルホニルメチド、イミドイオン類； $BF_4^-$ 、 $B(C_6F_5)_4^-$ 、 $B(C_6H_4CF_3)_4^-$ などのホウ酸イオン類； $SbF_6^-$ 、 $SbF_5OH^-$ などのフルオロアンチモン酸イオン類； $AsF_6^-$ 、 $AsF_5OH^-$ など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組成物の溶解度の変化特性の観点から、 $PF_6^-$ 、 $PF_5OH^-$ などのフルオロリン酸イオン類； $[(CF_3CF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3)_2CF)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3)_2CF)_2PF_4]^-$ 、 $[(CF_3)_2CFCF_2)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3)_2CFCF_2)_2PF_4]^-$ などのフッ素化アルキルフルオロリン酸イオン類； $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ などのフルオロアルカンスルホニルメチド、イミドイオン類； $BF_4^-$ 、 $B(C_6F_5)_4^-$ 、 $B(C_6H_4CF_3)_4^-$ などのホウ酸イオン類； $SbF_6^-$ 、 $SbF_5OH^-$ など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。

#### 【0101】

より具体的には、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1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1種とを含む開始剤が好ましい。この好ましい開始剤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。

#### 【0102】

開始剤(B)の含有量は、組成物の溶解度を变化させ、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)の重量に対し、0.1重量%以上であることが好ましく、0.2重量%以上であることがより好ましく、0.5重量%以上であることがさらに好ましい。また、開始剤(B)の含有量は、有機層中に残存する開始剤(B)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重量%以下であることが好ましく、25重量%以下であることがより好ましく、20重量%以下であることがさらに好ましい。開始剤(B)に由来する物質としては、開始剤(B)そのもの、開始剤(B)の分解物、反応物などがある。

#### 【0103】

より具体的には、開始剤(B)の含有量は、ポリマー又はオリゴマー(A)の重量に対し、0.1~30重量%の範囲であることが好ましく、0.2~25重量%の範囲であることがより好ましく、0.5~20重量%の範囲であることが特に好ましい。

#### 【0104】

組成物は、光照射及び／又は加熱によって、溶解度を変化させることができ、このため同種の溶媒により塗布による積層が可能となる。光照射には、例えば、200～800 nmの波長の光を使用することが可能である。また、加熱温度は60～300 であることが好ましく、80～250 であることがより好ましく、100～220 であることがさらに好ましい。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、1～10分間であることがさらに好ましい。

#### 【0105】

##### 〔溶媒（C）〕

溶解度が変化する組成物は、さらに溶媒を含んでいてもよい。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）及び開始剤（B）を溶解しうる溶媒を用いることができる。

10

#### 【0106】

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テル、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテルアセタート等の脂肪族エーテル；1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、アニソール、フェネトール、2-メトキシトルエン、3-メトキシトルエン、4-メトキシトルエン、2,3-ジメチルアニソール、2,4-ジメチルアニソール等の芳香族エーテル；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル等の脂肪族エステル；酢酸フェニル、プロピオン酸フェニル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸n-ブチル等の芳香族エステル；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、アセトン、クロロホルム、塩化メチレンなどが挙げられる。好ましくは芳香族炭化水素、脂肪族エステル、芳香族エステル、脂肪族エーテル、及び芳香族エーテルである。

20

#### 【0107】

組成物における溶媒の含有量は、種々の塗布方法へ適用することを考慮して定めることができる。例えば、溶媒の含有量は、溶媒に対するポリマー又はオリゴマー（A）の割合が、0.1重量%以上となる量が好ましく、0.2重量%以上となる量がより好ましく、0.5重量%以上となる量がさらに好ましい。また、溶媒の含有量は、溶媒に対するポリマー又はオリゴマー（A）の割合が、10重量%以下となる量が好ましく、5重量%以下となる量がより好ましく、3重量%以下となる量がさらに好ましい。

30

#### 【0108】

より具体的には、組成物における溶媒の含有量は、溶媒に対するポリマー又はオリゴマー（A）の割合が、0.1～10重量%となる量であることが好ましく、0.2～5重量%となる量であることがより好ましく、0.5～3重量%となる量であることがさらに好ましい。

#### 【0109】

組成物の溶解度が変化するメカニズムは明らかではないが、メカニズムの一例においては、チエニル基同士が結合を形成、例えばチエニル基同士が光及び／又は熱、並びに開始剤の作用によって共有結合を形成し、組成物の溶解度が変化すると推定される。ポリマー又はオリゴマー（A）は、炭素-炭素二重結合基、小員環を有する基などの結合を形成する基を有していてもよいが、素子特性を向上させる観点から、チエニル基以外には結合を形成する基を有していなくてもよい。組成物は溶解度が変化するものであるため、一実施形態として、組成物を硬化性樹脂組成物として用いることができる。

40

#### 【0110】

有機層を多層化するうえでは、溶媒に対する組成物の溶解度の変化の程度が大きいほうが好ましい。「組成物の溶解度が変化する」ことは、組成物を用いて形成された有機層の溶媒に対する溶解度が、光及び／又は熱を加える前後で変化するか否かにより確認するこ

50

とができる。具体的には、まず、ポリマー又はオリゴマー（Ａ）及び開始剤（Ｂ）並びに溶媒（１）を含有する組成物を用いて塗布法により有機層（１）を形成する。任意の乾燥工程を経た後、有機層（１）に光及び／又は熱を加え有機層（２）を得る。続いて、有機層（２）を溶媒（２）に接触させ、有機層（３）を得る。得られた有機層（３）の膜厚が大きいほど、その組成物は溶解度の変化の程度が大きいといえる。つまり、有機層（２）の膜厚に対する有機層（３）の膜厚の比率（すなわち、有機層の残存率）が大きいことが好ましい。具体的には、残存率が、好ましくは５０％以上、より好ましくは８０％以上、さらに好ましくは９０％以上である。残存率は、有機層（２）及び有機層（３）の膜厚測定値の比、又は、有機層（２）及び有機層（３）の吸光度測定値の比により求めることができる。

10

#### 【０１１１】

このとき、有機層（２）の厚さは、後述する本発明の実施形態である有機層の厚さと同様の範囲内とすればよい。また、溶媒（２）には、溶媒（１）と同じ溶媒、溶媒（１）が混合溶媒である場合は溶媒（１）に含まれる最も重量比が大きい溶媒、又は、トルエンを使用することができる。溶媒（１）、溶媒（１）に含まれる最も重量比が大きい溶媒、又は、トルエンを用いた確認のいずれかにおいて、有機層（３）の膜厚が前記以上であることが好ましい。溶媒（１）に含まれる最も重量比が大きい溶媒、又は、トルエンを用いた確認が簡便であり、特にトルエンを用いた確認が容易である。

#### 【０１１２】

溶解度が変化する組成物は、上述のとおり正孔輸送性を有する繰り返し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。

20

#### 【０１１３】

##### [正孔輸送材料組成物]

また、本発明の実施形態は、前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）及び開始剤（Ｂ）と、一般的には、これらを溶解あるいは分散しうる溶媒とを含んでいればよい。溶媒の例は上述のとおりである。正孔輸送材料組成物は、さらに、低分子化合物、ドーパントとして作用し得る物質などを含んでいてもよい。

30

#### 【０１１４】

##### [インク組成物]

また、本発明の実施形態は、前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）及び開始剤（Ｂ）と、一般的には、これらを溶解あるいは分散しうる溶媒とを含んでいればよい。溶媒の例は上述のとおりである。インク組成物は、さらに、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、界面活性剤などを含んでいてもよい。

#### 【０１１５】

##### [有機層]

また、本発明の実施形態は、前記溶解度が変化する組成物、正孔輸送材料組成物、又はインク組成物から形成した有機層（Ⅰ）及び（Ⅱ）（以下、有機層（Ⅰ）及び／又は有機層（Ⅱ）を単に「有機層」という場合もある。）に関する。有機層（Ⅰ）は、これらの組成物を塗布することにより形成することができる。

40

#### 【０１１６】

塗布の方法としては、例えば、インクジェット法、キャスト法、浸漬法、凸版印刷、凹版印刷、オフセット印刷、平板印刷、凸版反転オフセット印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷等の印刷法、スピンコーティング法などの公知の方法が挙げられる。塗布は、通常、－２０～＋３００の温度範囲、好ましくは１０～１００、特に好ましくは１５～５０で実施することができる。また、塗布後、得られた有機層（Ⅰ）を、ホットプレート

50

又はオープンによって、通常、+30～+300の温度範囲、好ましくは60～250、特に好ましくは80～220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1～10分間である。

#### 【0117】

塗布により形成した有機層(I)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(II)を得ることができる。光及び/又は熱を加える条件(光照射及び/又は加熱の条件)は、前述のとおりである。有機層(II)は溶媒に対する溶解性が低いために、有機層(II)の上に別の有機層を塗布溶液を用いて容易に形成することができる。別の有機層を形成する際の塗布溶液に含まれる溶媒は、上述の溶媒(2)に限定されない。

10

#### 【0118】

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、加熱は、ホットプレート上又はオープン内で行うことができる。

#### 【0119】

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、5nm～10μmとすることができる。特に、有機層を有機EL素子の正孔注入層及び/又は正孔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、溶解度が変化する前後共に、5nm以上が好ましく、10nm以上がより好ましく、20nm以上がさらに好ましい。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、500nm以下が好ましく、200nm以下がより好ましく、100nm以下がさらに好ましい。具体的には、5～500nmが好ましく、10～200nmがより好ましく、20～100nmがさらに好ましい。

20

#### 【0120】

[有機エレクトロニクス素子、表示素子、照明装置]

また、本発明の実施形態は、上述の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。

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

30

#### 【0121】

[有機EL素子]

本発明の実施形態の有機EL素子は、前記有機層を含む。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、電子輸送層などの他の層を有していてもよい。有機EL素子は、少なくとも上述の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使用することができ、好ましくは正孔注入層及び/又は正孔輸送層として使用することができる。したがって、有機EL素子の例は、陽極、正孔注入層及び/又は正孔輸送層としての有機層、発光層、及び陰極をこの順に有し、さらにこれらの層の間に任意の層を有していてもよい。以下、各層について詳細に説明する。

40

#### 【0122】

[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、 dendrimer 等も使用可能である。蛍光発光を利用する低分子化合物としては、ベリレン、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)(Alq<sub>3</sub>))、スチルベン、これらの誘導体などが挙げられる。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混

50

合物などが好適に利用できる。

#### 【0123】

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、イリジウムなどの重金属を含む金属錯体系燐光材料を、ホスト材料にドーピングすることで燐光発光を取り出す(M. A. Baldo et al., Nature, vol. 395, p. 151 (1998)、M. A. Baldo et al., Applied Physics Letters, vol. 75, p. 4 (1999)、M. A. Baldo et al., Nature, vol. 403, p. 750 (2000)参照)。

10

#### 【0124】

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などの中心金属を含む金属錯体などが好適に使用できる。具体的には、Ir錯体としては、例えば、青色発光を行うF Ir (pic) [イリジウム(III)ビス[(4,6-ジフルオロフェニル)-ピリジネート-N, C<sup>2</sup>]ピコリネート]、緑色発光を行うIr (ppy)<sub>3</sub> [ファクトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム] (前記M. A. Baldo et al., Nature, vol. 403, p. 750 (2000)参照)、又は赤色発光を行う(btp)<sub>2</sub> Ir (acac) {ビス[2-(2'-ベンゾ[4,5-]チエニル)ピリジナート-N, C<sup>3</sup>]イリジウム(アセチル-アセトネート)} (Adachi et al., Appl. Phys. Lett., 78 no. 11, 2001, 1622参照)、Ir (piq)<sub>3</sub> [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ド種、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。

20

#### 【0125】

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。

#### 【0126】

30

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)、NPB (4,4'-Bis[(1-naphthyl)phenylamino]-1,1'-biphenyl)などが使用できる。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、ポリフルオレンなどが使用でき、これらの誘導体も使用できる。

#### 【0127】

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、インクジェット法、キャスト法、浸漬法、凸版印刷、凹版印刷、オフセット印刷、平板印刷、凸版反転オフセット印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷等の印刷法、スピニング法などが挙げられる。

40

#### 【0128】

##### [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。

#### 【0129】

##### [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

50

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。

#### 【0130】

##### [電子輸送層、電子注入層]

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））、ビピリジン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレン、ペリレンなどの縮合環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体（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)（Alq<sub>3</sub>）、Bis(2-methyl-8-quinolino)-4-phenylphenolate aluminum(III)（BA1q））などが挙げられる。さらに、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も用いることができる。

#### 【0131】

##### [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。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。樹脂フィルムを用いた場合には、有機EL素子にフレキシブル性を与えることが可能であり（つまり、フレキシブル基板）、特に好ましい。

#### 【0132】

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

#### 【0133】

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コーティングして用いてもよい。

#### 【0134】

##### [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、後述する光電変換素子と同様の方法により封止されていてもよい。

#### 【0135】

##### [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。

#### 【0136】

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。

#### 【0137】

##### [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・青(RGB)の各画素に対応する素子として、前記有機EL素子を用いることで、カラーの表示素子が得られる。

画像の形成には、マトリックス状に配置した電極でパネルに配列された個々の有機EL素子を直接駆動する単純マトリックス型と、各素子に薄膜トランジスタを配置して駆動するアクティブマトリックス型とがある。前者は、構造は単純ではあるが垂直画素数に限界があるため、文字などの表示に用いられる。後者は、駆動電圧は低く電流が少なく済み、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。

#### 【0138】

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。さらに、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。

#### 【0139】

##### [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。さらに、変換効率または空気中の安定性を向上させる目的で、バッファ層、電子輸送層などの他の層を1種以上有していてもよい。有機光電変換素子は、少なくとも上述の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、さら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。

#### 【0140】

##### [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。

#### 【0141】

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。

#### 【0142】

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-CF<sub>3</sub>置換ポリマー等の-CN基または-CF<sub>3</sub>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(C<sub>60</sub>)、[6,6]-Phenyl-C<sub>61</sub>-butyric acid methyl ester(PCBM)、[6,6]-Phenyl-C<sub>71</sub>-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、キナクドリン；これらの誘導体等が好適に使用できる。

#### 【0143】

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。

#### 【0144】

## 〔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述のバッファ層を有し、さらに電子輸送層などの層を有していてもよい。バッファ層としては、上述の有機層を用いることができ、電子輸送層としては、 $\text{LiF}$ 、 $\text{TiO}_x$ 、 $\text{ZnO}_x$ 等が一般的に用いられる。

## 【0145】

## 〔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あるいは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、あるいはその合金（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、 $\text{FeCl}_3$ 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

## 【0146】

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。

20

## 【0147】

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。

## 【0148】

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。

## 【0149】

30

## 〔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あるい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。

40

## 【0150】

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。

## 【0151】

## 〔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、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。

50

## 【 0 1 5 2 】

封止の方法としては、特に限定されないが、たとえば、真空蒸着、スパッタ、塗布法等により有機光電変換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光電変換素子に張り合わせる方法等が使用可能である。

## 【実施例】

## 【 0 1 5 3 】

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。

## 【 0 1 5 4 】

< ポリマーの合成 >

10

( Pd 触媒の調整 )

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、室温下、サンプル管にトリス ( ジベンジリデンアセトン ) ジパラジウム ( 73 . 2 mg、80  $\mu$ mol ) を秤取り、アニソール ( 15 mL ) を加え、30分間攪拌した。同様に、サンプル管にトリ - tert - ブチルホスフィン ( 129 . 6 mg、640  $\mu$ mol ) を秤取り、アニソール ( 5 mL ) を加え、5分間攪拌した。これらの溶液を混合し、室温で30分間攪拌し触媒とした。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。

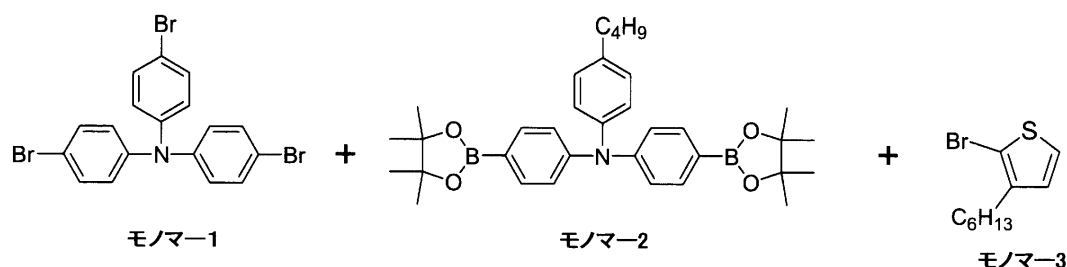
## 【 0 1 5 5 】

( 合成例 1 )

末端にチオフェン環を有するポリマー A

20

## 【化 3 1】



30

## 【 0 1 5 6 】

三口丸底フラスコに、モノマー 1 ( 1 . 0 mmol )、モノマー 2 ( 2 . 5 mmol )、モノマー 3 ( 2 . 0 mmol )、及びアニソール ( 20 mL ) を加え、さらに調製した Pd 触媒溶液 ( 1 . 0 mL ) を加えた。混合物を 30 分攪拌した後、10% テトラエチルアンモニウム水酸化物水溶液 ( 12 mL ) を加えた。すべての溶媒は 30 分以上、窒素バブルにより脱気した後、使用した。この混合物を 2 時間加熱・還流した。ここまでの全ての操作は窒素気流下で行った。

## 【 0 1 5 7 】

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、Triphenylphosphine, polymer-bound on styrene-divinylbenzene copolymer (Strem Chemicals 社、ポリマー 100 mg に対して 200 mg、以下「金属吸着剤」という。)を加えて、一晩攪拌した。攪拌終了後、金属吸着剤と不溶物をろ過して取り除き、ろ液を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、末端にチオフェンを有するポリマー A を得た。分子量は、溶離液にテトラヒドロフラン ( THF ) を用いた GPC ( ポリスチレン換算 ) により測定した。重量平均分子量は 42,000、収率は 38% であった。ポリマー A は、式 ( 87a ) ( モノマー 1 に対応 )、式 ( 1a ) ( モノマ

40

50

【 0 1 5 8 】

分子量標準物質：標準ポリスチレン

末端にビチオフェンを有するポリマー B

【化 3 2】



30

末端にチオフェン環を有するポリマーC

【化 3 3】



50

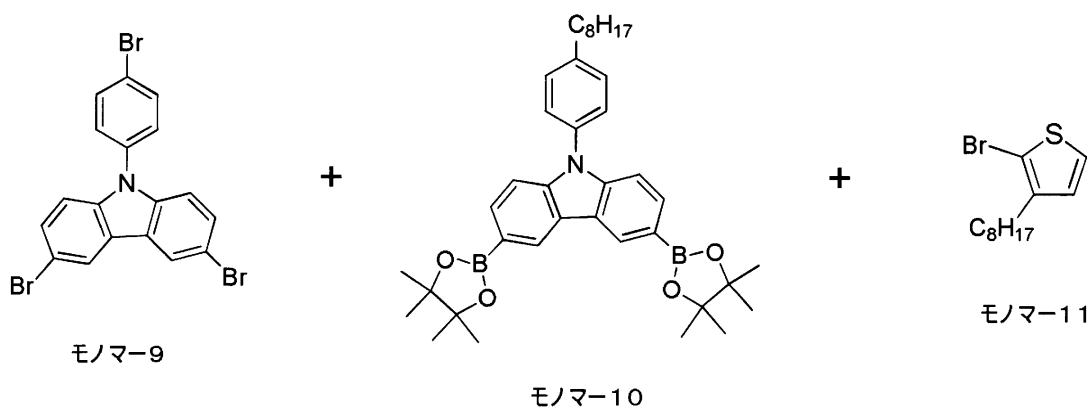
量は 8,000、収率は 44% であった。ポリマー C は、式 (7) (モノマー 6 に対応)、式 (1a) (モノマー 7 に対応)、及びチエニル基群 (A) (モノマー 3 に対応) の単位を有しており、それぞれの単位の割合は、45.5%、36.4%、及び 18.2% であった。また、式 (7)、式 (1a) 及びチエニル基群 (A) それぞれの単位数の平均値は、11、9、及び 5 であった。

#### 【0163】

(合成例 4)

末端にチオフェン環を有するポリマー D

#### 【化 34】



10

20

#### 【0164】

三口丸底フラスコに、モノマー 9 (1.0 mmol)、モノマー 10 (2.5 mmol)、モノマー 11 (2.0 mmol)、及びアニソール (8 mL) を加えた以外は合成例 1 と同様の方法で合成を行い、末端にチオフェンを有するポリマー D を得た。重量平均分子量は 35,000、収率は 40% であった。ポリマー D は、式 (91a) (モノマー 9 に対応)、式 (15a) (モノマー 10 に対応)、及びチエニル基群 (A) (モノマー 11 に対応) の単位を有しており、それぞれの単位の割合は、18.2%、45.5%、及び 36.4% であった。また、式 (91a)、式 (15a) 及びチエニル基群 (A) それぞれの単位数の平均値は、23、58、及び 46 であった。

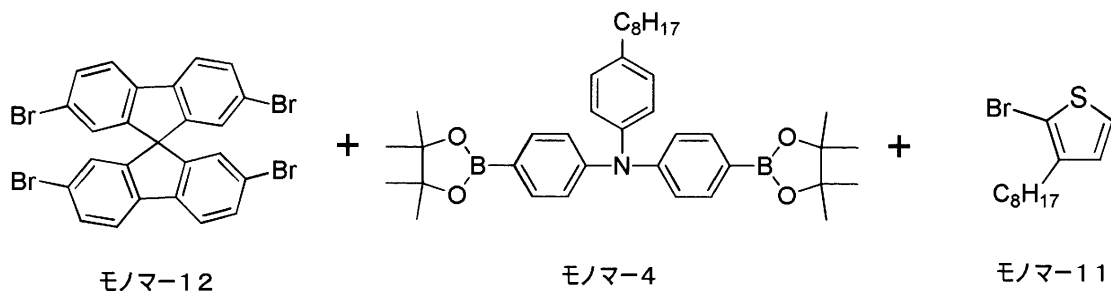
30

#### 【0165】

(合成例 5)

末端にチオフェン環を有するポリマー E

#### 【化 35】



40

#### 【0166】

三口丸底フラスコに、モノマー 12 (0.75 mmol)、モノマー 4 (2.5 mmol)、モノマー 11 (2.0 mmol)、及びアニソール (8 mL) を加えた以外は合成例 1 と同様の方法で合成を行い、末端にチオフェンを有するポリマー E を得た。重量平均分子量は 41,000、収率は 38% であった。ポリマー E は、式 (31) (モノマー 1

50

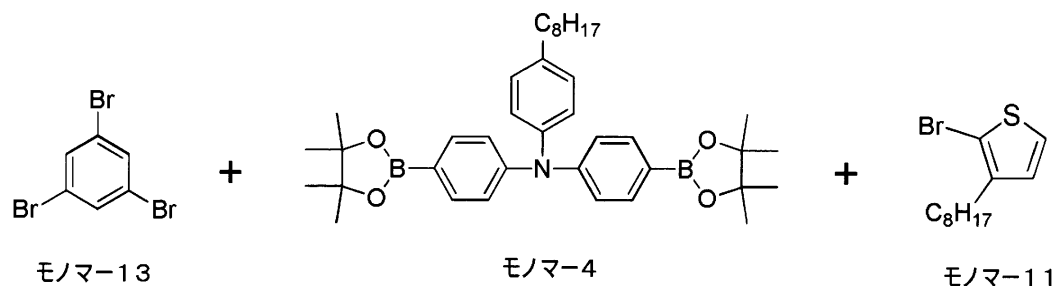
2 に対応)、式(1a)(モノマー4に対応)、及びチエニル基群(A)(モノマー11に対応)の単位を有しており、それぞれの単位の割合は、14.3%、47.6%、及び38.1%であった。また、式(31)、式(1a)及びチエニル基群(A)それぞれの単位数の平均値は、20、68、及び54であった。

【0167】

(合成例6)

末端にチオフェン環を有するポリマーF

【化36】



10

【0168】

三口丸底フラスコに、モノマー13(1.0mmol)、モノマー4(2.5mmol)、モノマー11(2.0mmol)、及びアニソール(8mL)を加えた以外は合成例1と同様の方法で合成を行い、末端にチオフェンを有するポリマーFを得た。重量平均分子量は13,000、収率は33%であった。ポリマーFは、式(30)(モノマー13に対応)、式(1a)(モノマー4に対応)、及びチエニル基群(A)(モノマー11に対応)の単位を有しており、それぞれの単位の割合は、18.2%、45.5%、及び36.4%であった。また、式(30)、式(1a)及びチエニル基群(A)それぞれの単位数の平均値は、7、24、及び20であった。

20

【0169】

<インク組成物の作製>

(実施例1)

上記で得たポリマーA~Fをそれぞれトルエンに溶解し(ポリマー4.5mg/465μL)、開始剤1~8の酢酸エチル溶液(50μL、開始剤濃度10μg/1μL)をそれぞれ加え、インク組成物を作製した。いずれのインク組成物も、均一な溶液として得られた。また、カチオンとして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、又はスルホニウムイオンを有する開始剤を用いたインク組成物は、保存安定性に特に優れていた。

30

【0170】

(比較例1)

開始剤を添加しない以外は、実施例1と同様の条件でインク組成物の作製を行なった。均一な溶液が得られた。

40

【0171】

<耐溶剤性を有する薄膜(有機層)の作製>

(残膜率評価)

実施例1及び比較例1で作製したインク組成物を22mm×29mm×厚さ1mmの石英ガラス板上に、室温(25℃)で、3000min<sup>-1</sup>でスピコートし、薄膜(1)を形成した。その後、薄膜(1)をホットプレート上で210℃、10分間加熱して硬化させ、薄膜(2)(50nm)を形成した。膜厚は、株式会社テックサイエンス製 触針式段差・表面形状測定装置XP-2を用いて測定した。この薄膜(2)を石英ガラス板ごとピンセットで掴んで、トルエン(25℃)を満たした200mLビーカーに浸漬し、10秒間に基板の厚み方向に10往復振動させることによりリンスし、薄膜(3)を得た。

50

リンス前後の薄膜の吸光度の比より、薄膜（３）の残存率（残膜率）を求めた。結果を表１にまとめた。

【０１７２】

吸光度の測定条件は以下のとおりである。

吸光度の測定は、分光光度計（（株）日立製作所製　Ｕ－３３１０）を用いて行った。薄膜について、３００～４２０ｎｍでの極大吸収における吸光度を求めた。

【０１７３】

【表１】

表１　薄膜の耐溶剤性評価結果

	残膜率（％）					
	ポリマー A	ポリマー B	ポリマー C	ポリマー D	ポリマー E	ポリマー F
開始剤１	９９	９９	８３	９３	９９	８５
開始剤２	５３	６６	５０	６０	５８	５４
開始剤３	６１	７０	５５	６０	６６	５６
開始剤４	８９	９６	８０	８５	９５	７７
開始剤５	９８	９９	８７	９８	９９	８８
開始剤６	９１	９５	８５	９０	９２	８３
開始剤７	９８	９９	８８	９３	９９	８０
開始剤８	９８	９８	８３	９３	９９	８３
なし (比較例)	６	１１	５	８	１０	８

【０１７４】

表１より明らかであるように、本発明の実施形態であるインク組成物を用いて得た薄膜（有機層）は、残存率が５０％以上という優れた結果を示した。溶解度が変化する組成物から得られる薄膜（有機層）は、組成物に含まれるポリマーがスチリル基、オキセタン基等の一般的な重合性置換基を含まない場合であっても、耐溶剤性を有していた。溶解度が変化する組成物を使用することにより、有機エレクトロニクス素子の塗布法による多層化が可能となる。

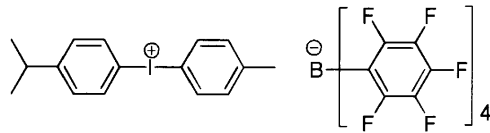
【０１７５】

10

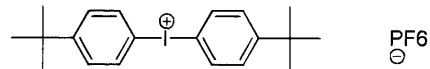
20

30

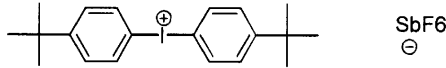
## 【化 3 7】



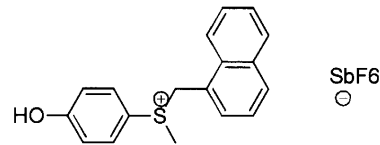
開始剤1



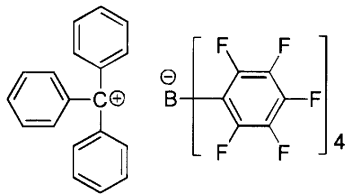
開始剤2



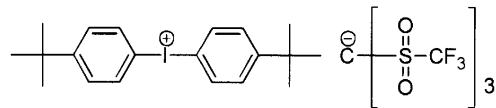
開始剤3



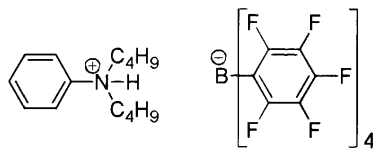
開始剤4



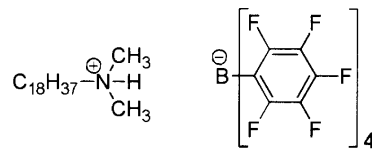
開始剤5



開始剤6



開始剤7



開始剤8

## 【0 1 7 6】

<有機EL素子の作製>

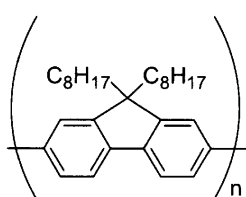
(実施例2：有機EL特性)

上記で得たポリマーAをトルエン（ポリマー4.5mg/465μL）に溶解し、開始剤1の酢酸エチル溶液（50μL、開始剤濃度10μg/1μL）を加え、インク組成物を作製した。ITOを1.6mm幅にパターンニングしたガラス基板上に、このインク組成物を3000min<sup>-1</sup>でスピコートし、薄膜を形成した。薄膜をホットプレート上で210℃、10分間加熱して硬化させ、正孔注入層（膜厚50nm）を形成した。

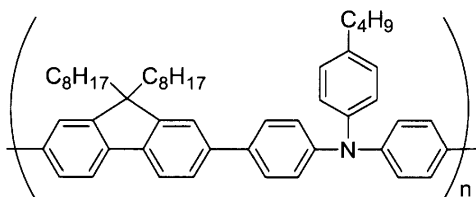
## 【0 1 7 7】

次いで、正孔注入層上に、下記構造式で表されるポリマー1（75重量%）、ポリマー2（20重量%）、ポリマー3（5重量%）からなる混合物の、トルエン溶液（1.0重量%）を3000min<sup>-1</sup>でスピコートし、薄膜を形成した。薄膜をホットプレート上で80℃、5分間加熱し、ポリマー発光層（膜厚80nm）を形成した。なお、正孔注入層を溶解させることなくポリマー発光層を積層することができた。

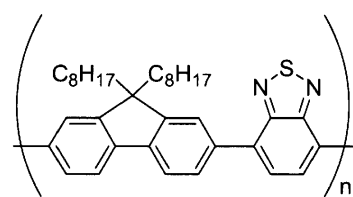
## 【化 3 8】



ポリマ1



ポリマ2



ポリマ3

10

20

30

40

## 【0178】

さらに、得られたガラス基板を真空蒸着機中に移し、上記ポリマー発光層上にBa（膜厚3nm）、Al（膜厚100nm）の順に電極を形成した。

## 【0179】

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0.7mmの無アルカリガラスに深さ0.4mmのザグリを入れ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、多層構造の高分子型有機EL素子を作製した。以後の評価は大気中、室温（25℃）で行った。

## 【0180】

この有機EL素子に、ITOを陽極、Alを陰極として電圧を印加したところ、約3Vで緑色発光が観測された。輝度5000cd/m<sup>2</sup>における電流効率は13.1cd/A、駆動電圧は5.0Vであった。なお、電流電圧特性はヒューレットパッカード社製の微小電流計4140Bで測定し、発光輝度はフォトリサーチ社製の輝度計プリチャード1980Bを用いて測定した。

10

## 【0181】

（比較例2：有機EL特性）

開始剤1を添加しない以外は、実施例2と同様な条件で有機EL素子の作製を行なった。ポリマー発光層の形成時に、正孔注入層とポリマー発光層が混ざり合い、積層構造を作製できなかった。この有機EL素子に、ITOを陽極、Alを陰極として電圧を印加したところ、均質な発光が得られなかった。

20

## 【0182】

<有機薄膜太陽電池の作製>

（実施例3：有機薄膜太陽電池特性）

上記で得たポリマーBをトルエン（ポリマー4.5mg/465μL）に溶解し、開始剤4の酢酸エチル溶液（50μL、開始剤濃度10μg/1μL）を加え、インク組成物を作製した。ITOを1.6mm幅にパターンニングしたガラス基板上に、このインク組成物を3000min<sup>-1</sup>でスピンコートし、薄膜を形成した。薄膜をホットプレート上で210℃、10分間加熱して硬化させ、バッファ層（膜厚50nm）を形成した。

## 【0183】

次に、バッファ層上に、各20mgのP3HTとPCBMを1mLのクロロベンゼンに溶解した混合溶液をスピンコートし、光電変換層（膜厚100nm）を形成した。なお、バッファ層を溶解させることなく光電変換層を積層することができた。

30

## 【0184】

次に、得られたガラス基板を真空蒸着機中に移し、上記光電変換層上にAl（膜厚100nm）を蒸着し、有機光電変換素子を作製した。

## 【0185】

得られた有機光電変換素子に、AM1.5G（100mW/cm<sup>2</sup>）の擬似太陽光を照射し、電流-電圧特性（J-V特性）を測定し、エネルギー変換効率を求めた。エネルギー変換効率は0.7%であった。

## 【0186】

（比較例3：有機薄膜太陽電池特性）

開始剤4を添加しない以外は、実施例3と同様な条件で有機光電変換素子の作製を行なった。光電変換層形成時に、バッファ層と光電変換層が混ざり合い、積層構造を作製できなかった。実施例3と同様にエネルギー変換効率を求めた。エネルギー変換効率は0.2%であった。

40

## 【0187】

<電荷輸送性評価素子の作製>

（実施例4）

ITOを1.6mm幅にパターンニングしたガラス基板上に、ポリマーA（100mg）、開始剤5（3.0mg）、及びアニソール（1.91mL）の混合溶液を3000mi

50

$n^{-1}$  でスピン塗布し、薄膜を形成した。薄膜をホットプレート上で 180、10 分間加熱して電荷輸送層（膜厚 125 nm）を作製した。次に得られたガラス基板を真空蒸着機中に移し、電荷輸送層上に Al（膜厚 100 nm）を蒸着した。

#### 【0188】

Al を蒸着後、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 のザグリを入れ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、電荷輸送性評価素子を作製した。

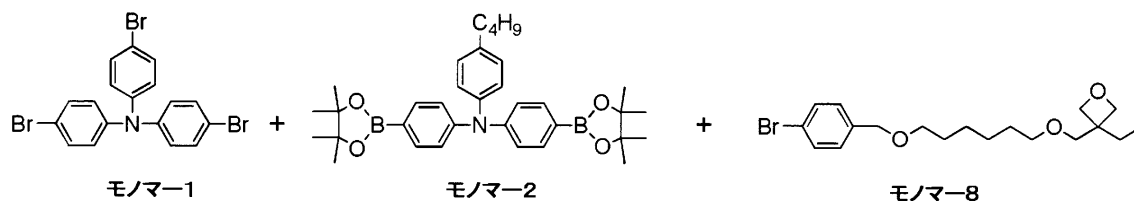
#### 【0189】

同様に、ポリマー A（100 mg）、開始剤 6（3.0 mg）、及びアニソール（1.91 mL）の混合溶液、ポリマー B（100 mg）、開始剤 5（3.0 mg）、及びアニソール（1.91 mL）の混合溶液、ポリマー B（100 mg）、開始剤 6（3.0 mg）、及びアニソール（1.91 mL）の混合溶液を用いて、電荷輸送性評価素子を作製した。

#### 【0190】

（比較例 4）

#### 【化 39】



#### 【0191】

三口丸底フラスコに、モノマー 1（2.0 mmol）、モノマー 2（5.0 mmol）、モノマー 8（4.0 mmol）、及びアニソール（20 mL）を加え、さらに調製した Pd 触媒溶液（7.5 mL）を加えた。混合物を 30 分撹拌した後、10% テトラエチルアンモニウム水酸化水溶液（20 mL）を加えた。すべての溶媒は 30 分以上、窒素バブルにより脱気した後、使用した。この混合物を 2 時間加熱・還流した。ここまでの全ての操作は窒素気流下で行った。

#### 【0192】

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（ポリマー 100 mg に対して 200 mg）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 4 を得た。得られたポリマー 4 の重量平均分子量は 31,000 であった。

#### 【0193】

実施例 4 と同様に、ポリマー 4（100 mg）、開始剤 5（3.0 mg）、及びアニソール（1.91 mL）の混合溶液、ポリマー 4（100 mg）、開始剤 6（3.0 mg）、及びアニソール（1.91 mL）の混合溶液を用いて、電荷輸送性評価素子を作製した。

#### 【0194】

（電荷輸送性の評価）

これら電荷輸送性評価素子に、ITO を陽極、Al を陰極として電圧を印加し、電圧印

加時の電流変化を測定した。表 2 に  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  通電に必要な電圧を示した。

【0195】

【表 2】

表 2  $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$  通電時の電圧

	ポリマー A	ポリマー B	ポリマー 4 (比較例)
開始剤 5	2.2 V	1.9 V	3.6 V
開始剤 6	3.3 V	3.0 V	5.1 V

10

【0196】

表 2 から明らかなように、実施例 4 の電荷輸送性評価素子は、比較例 4 の電荷輸送性評価素子に比べ、電荷輸送性が高く、低い電圧で同等の電流を流すことができた。また、アニオンとしてホウ酸イオン類を有する開始剤を用いた場合に、電荷輸送性評価素子は特に高い電荷輸送性を示した。

【0197】

(実施例 5)

実施例 4 と同様に、ポリマー A ( $100 \text{ mg}$ )、開始剤 1 ( $3.0 \text{ mg}$ )、及びアニソール ( $1.91 \text{ mL}$ ) の混合溶液を用いて、電荷輸送性評価素子を作製した。

【0198】

20

(比較例 5)

実施例 4 と同様に、ポリマー 4 ( $100 \text{ mg}$ )、開始剤 1 ( $3.0 \text{ mg}$ )、及びアニソール ( $1.91 \text{ mL}$ ) の混合溶液を用いて、電荷輸送性評価素子を作製した。

【0199】

(電荷輸送性の評価)

これら電荷輸送性評価素子に、ITO を陽極、Al を陰極として電圧を印加し、電圧印加時の電流変化を測定した。結果を図 1 に示す。実施例 5 の電荷輸送性評価素子では、比較例 5 の電荷輸送性評価素子と比べ、 $1 \text{ V}$  以下の低電圧領域で  $1000$  倍以上の電流が流れていた。本発明の実施形態である有機層は、素子の駆動電圧の低減に有用である。

【0200】

30

<有機 EL 素子の作製>

(実施例 6：有機 EL 信頼性)

上記で得たポリマー A ( $10 \text{ mg}$ )、開始剤 1 ( $0.5 \text{ mg}$ )、及びトルエン ( $1000 \mu\text{L}$ ) を混合した塗布溶液を調製した。ITO を  $1.6 \text{ mm}$  幅にパターンニングしたガラス基板上に、この塗布溶液を、 $3000 \text{ min}^{-1}$  でスピコートし、薄膜を形成した。薄膜をホットプレート上で  $180^\circ$ 、 $10$  分間加熱して硬化させ、正孔注入層 ( $30 \text{ nm}$ ) を形成した。ここまでは、大気下で行った。

【0201】

得られたガラス基板を真空蒸着機中に移し、上記正孔注入層上に NPD ( $50 \text{ nm}$ )、(CBP + Ir(pppy))<sub>3</sub> ( $100:6$ ,  $30 \text{ nm}$ )、BALq ( $10 \text{ nm}$ )、Alq<sub>3</sub> ( $30 \text{ nm}$ )、LiF (膜厚  $0.8 \text{ nm}$ )、Al (膜厚  $150 \text{ nm}$ ) の順に蒸着した。

40

【0202】

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  $0.7 \text{ mm}$  の無アルカリガラスに深さ  $0.4 \text{ mm}$  のザグリを入れた封止ガラスとガラス基板を、光硬化性エポキシ樹脂を用いて貼り合わせるにより封止を行い、多層構造の有機 EL 素子を作製した。以後の実験は大気中、室温 ( $25^\circ$ ) で行った。

【0203】

この有機 EL 素子に、ITO を陽極、Al を陰極として電圧を印加したところ、 $4.3 \text{ V}$  で緑色発光が観測された。輝度  $1000 \text{ cd} / \text{m}^2$  における電流効率は  $21 \text{ cd} / \text{A}$  で

50

あった。

【0204】

また、寿命特性として、定電流を印加しながらトプコン社製BM-7で輝度を測定し、輝度が初期輝度( $3000\text{ cd/m}^2$ )から半減する時間を測定したところ、400時間以上であった。結果を図2に示す。

【0205】

(比較例6：有機EL信頼性)

ITOを1.6mm幅にパターンニングしたガラス基板上に、PEDOT:PSS分散液(シュタルク・ヴィテック社製、AI4083 LVW142)を $1500\text{ min}^{-1}$ でスピコートし、ホットプレート上で空气中200℃、10分加熱して乾燥させ、正孔注入層(40nm)を形成した。その後、実施例6と同様の方法で多層構造の有機EL素子を作製した。

10

【0206】

実施例6と同様に評価を行ったところ、4.5Vで緑色発光が観測され、輝度 $1000\text{ cd/m}^2$ における電流効率は $20\text{ cd/A}$ であった。輝度が初期輝度( $3000\text{ cd/m}^2$ )から半減する時間は、37時間であった。

【0207】

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。実施例の組成物以外にも、上記で説明したポリマー又はオリゴマー(A)及び開始剤(B)を含む組成物によって、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組成物は、容易に調製でき、溶解度が十分に变化するものであるため、これを用いることにより有機層を容易に多層化することができる。また、特に、保存安定性に優れた開始剤(B)を使用した組成物は、長時間保存した場合であっても溶解度が十分に变化するため、作業性に優れている。

20

【0208】

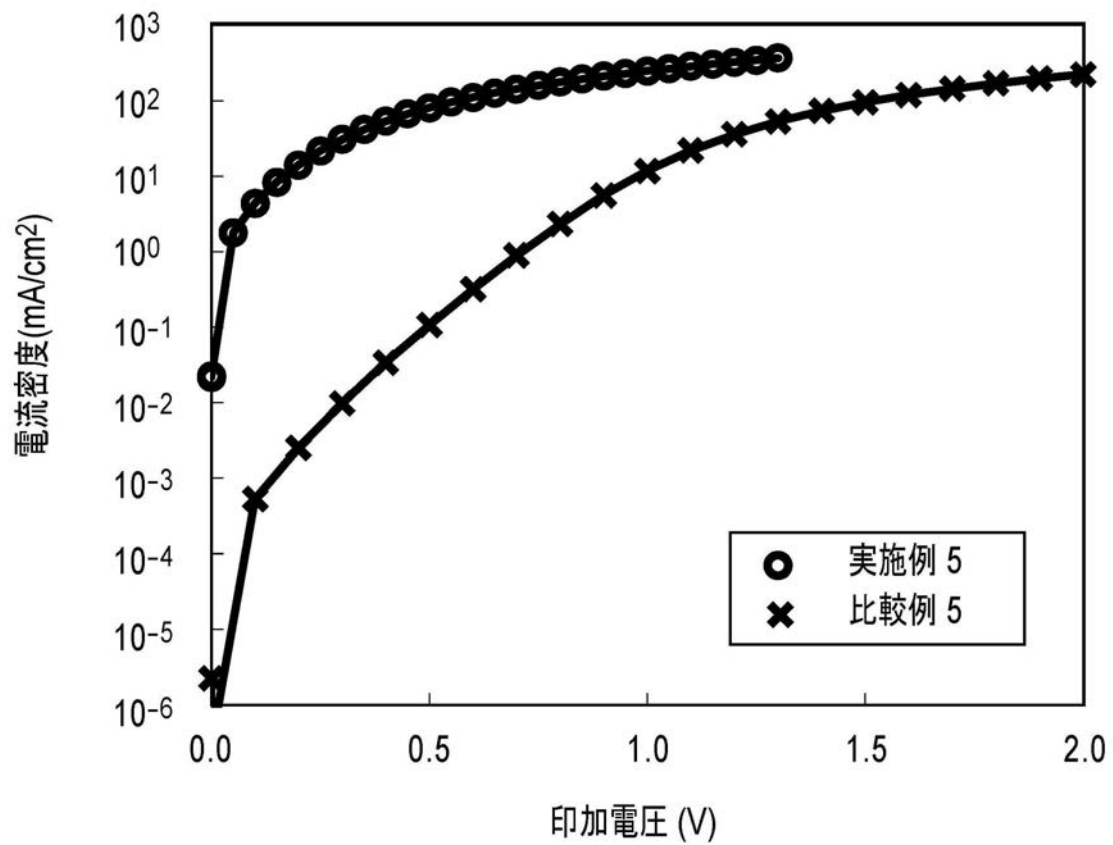
スチリル基、オキセタン基などの重合性置換基は、電荷輸送、電荷再結合、発光などの機能を担わない置換基であり、そのような重合性置換基を導入したポリマー又はオリゴマーを含む組成物を用いて形成した有機層においては、相対的に電荷輸送、電荷再結合、発光などの機能部位が希釈され、有機エレクトロニクス素子の特性が低下する可能性がある。本発明の実施形態である溶解度が变化する組成物を用いることにより、有機エレクトロニクス素子の駆動電圧を低減でき、発光効率、電力効率、又は寿命等を高めることができる。

30

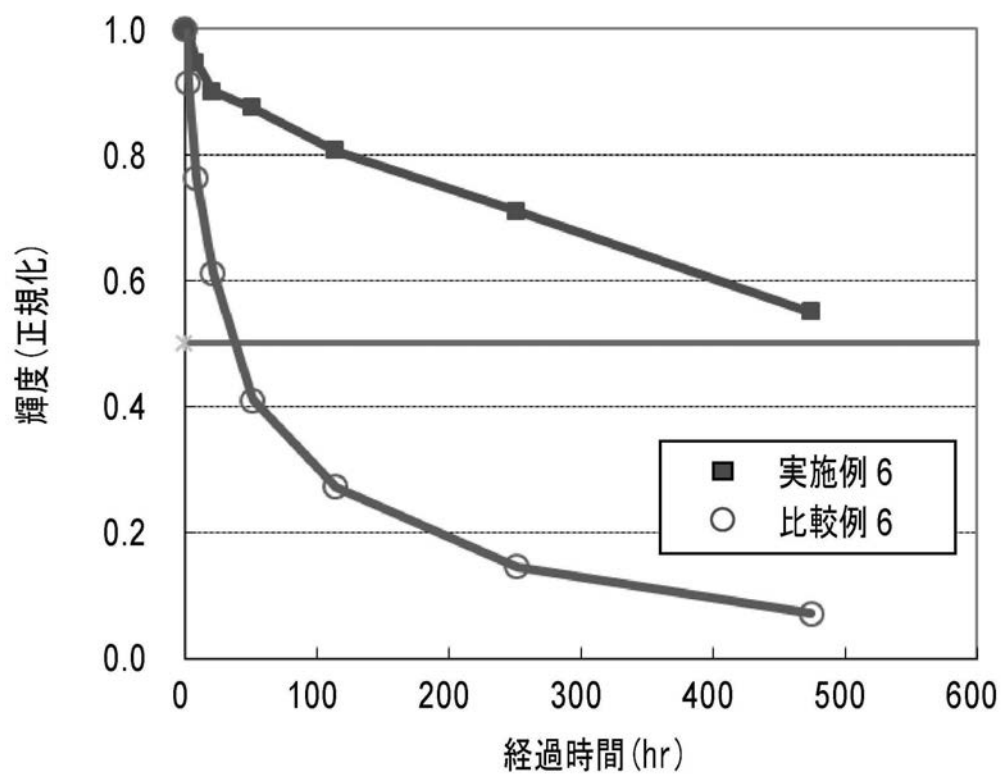
【要約】

本発明の実施形態は、正孔輸送性を有する繰り返し単位を有し、かつ、置換基を有していてもよいチエニル基を有するポリマー又はオリゴマー(A)、及び開始剤(B)を含有し、熱、光、又は熱と光の両方を加えることにより溶解度が变化する組成物に関する。

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

審査官 岩田 行剛

(56)参考文献 特開2007-302886(JP, A)  
国際公開第2009/102027(WO, A1)  
国際公開第2010/140553(WO, A1)  
国際公開第2011/078387(WO, A1)  
特開2004-199935(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08G 61/00 - 61/12  
H01L 51/42  
H01L 51/50