(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 4 月 9 日(09.04.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/050232 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 73/02 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/076459

(22) 国際出願日: 2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-209111 2013 年 10 月 4 日(04.10.2013) JP
特願 2014-013358 2014 年 1 月 28 日(28.01.2014) JP

(71) 出願人: 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 飯田　宏一朗(IIDA Koichiro); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 李　延軍(LI Yanjun); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地　株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 梅基　友和(UMEMOTO Tomokazu); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 濱田　百合子, 外(HAMADA Yuriko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 虎ノ門イーストビルディング１０階　栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

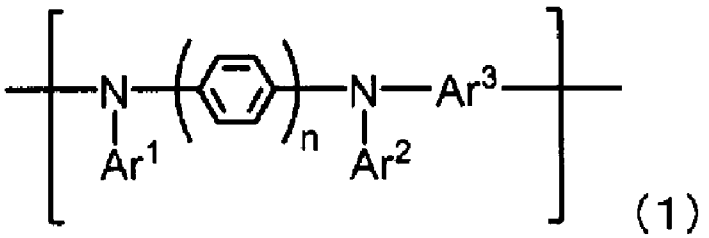
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: POLYMER, COMPOSITION FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT, ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT, ORGANIC EL DISPLAY DEVICE, AND ORGANIC EL LIGHTING

(54) 発明の名称 : 重合体、有機電界発光素子用組成物、有機電界発光素子、有機ＥＬ表示装置及び有機ＥＬ照明



(1)

(57) **Abstract**: Provided is a polymer having a repeating unit represented by the following formula (1). In the formula, Ar^1, Ar^2, and Ar^3 each independently represent an aromatic hydrocarbon group or aromatic heterocyclic group, which may optionally have a substituent group, and n represents an integer equal to 4 or greater. Multiple aromatic hydrocarbon groups and aromatic heterocyclic groups may be linked directly, or through linking groups.

(57) 要約: 下記式（１）で表される繰り返し単位を有する重合体。式中、Ａｒ^1、Ａｒ^{2}及びＡｒ^{3}は、各々独立して、置換基を有していても良い、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表し、ｎは４以上の整数を表す。前記芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基は、直接又は連結基を介して、複数個連結したものでも良い。

WO 2015/050232 A1

明　細　書

発明の名称 ：

重合体、有機電界発光素子用組成物、有機電界発光素子、有機ＥＬ表示装置及び有機ＥＬ照明

技術分野

[0001] 本発明は重合体に関し、特に、有機電界発光素子の正孔注入層及び正孔輸送層として有用な重合体、該重合体を含有する有機電界発光素子用組成物、並びに、この有機電界発光素子を有する有機ＥＬディスプレイ及び有機ＥＬ照明に関する。

背景技術

[0002] 有機電界発光素子における有機層の形成方法としては、真空蒸着法と湿式成膜法が挙げられる。真空蒸着法は積層化が容易であるため、陽極及び／又は陰極からの電荷注入の改善、励起子の発光層封じ込めが容易であるという利点を有する。一方で、湿式成膜法は真空プロセスが要らず、大面積化が容易で、様々な機能をもった複数の材料を混合した塗布液を用いることにより、容易に、様々な機能をもった複数の材料を含有する層を形成できる等の利点がある。

しかしながら、湿式成膜法は積層化が困難であるため、真空蒸着法による素子に比べて駆動安定性に劣り、一部を除いて実用レベルに至っていないのが現状である。

そこで、湿式成膜法による積層化を行うために、架橋性基を有する電荷輸送性ポリマーが所望され、またその開発が行われている。例えば、特許文献１～５には、特定の繰り返し単位を有する重合体を含有し、湿式成膜法によって、積層化された有機電界発光素子が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第２００９／１２３２６９号

特許文献2：国際公開第２０１０／０１８８１３号

特許文献3：国際公開第２０１１／０７８３８７号

特許文献4：国際公開第２０１１／０９３４２８号

特許文献5：日本国特許第５２４６３８６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献１～５に記載のこれらの素子は駆動電圧が高く、発光輝度が低く、駆動寿命が短いという問題点があった。そのため、電荷輸送材料の電荷注入輸送能や耐久性の向上が求められていた。

そこで、本発明は、正孔注入輸送能が高く、耐久性の高い重合体及び該重合体を含む有機電界発光素子用組成物を提供することを課題とする。また本発明は、輝度が高く、駆動寿命が長い有機電界発光素子を提供することを課題とする。

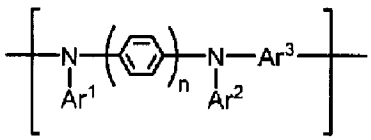
課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、鋭意検討した結果、特定の繰り返し単位を有する重合体を用いることで、上記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、以下に関する。

〔１〕下記式（１）で表される繰り返し単位を有する重合体。

[0006] [化1]



(1)

[0007] （式中、Ａｒ^{1}、Ａｒ^{2}及びＡｒ^{3}は、各々独立して、置換基を有していても良い、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表し、ｎは４以上の整数を表す。前記芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基は、直接又は連結基を介して、複数個連結したものでも良い。）

〔２〕

Ａｒ[1]、Ａｒ[2]及びＡｒ[3]の少なくとも１つ以上に置換基として架橋性基を有する〔１〕に記載の重合体。

〔３〕

架橋性基が、ベンゾシクロブテン環を含む基である〔２〕に記載の重合体。

〔４〕

上記式（１）で表される繰り返し単位を２種以上有し、少なくとも１種の繰り返し単位には架橋性基を含み、少なくとも１種の繰り返し単位には架橋性基を含まない、〔２〕または〔３〕に記載の重合体。

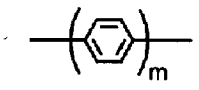
〔５〕

Ａｒ[1]およびＡｒ[2]のうち少なくとも一方が、置換基を有しても良い２－フルオレニル基である〔１〕～〔４〕いずれか一項に記載の重合体。

〔６〕

Ａｒ[3]が、下記式（２）で表される基である〔１〕～〔５〕いずれか一項に記載の重合体。

[0008] [化2]


(2)

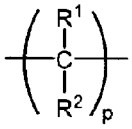
[0009] （式中、ｍは１～３の整数を表す。）

〔７〕

Ａｒ[3]が、下記式（３）で表される連結基を介して複数個連結された芳香族炭化水素基または芳香族複素環基である〔１〕～〔５〕いずれか一項に記載の重合体。

[0010]

[化3]



(3)

[0011] （式中、ｐは１～１０の整数を表す。Ｒ[1]、Ｒ[2]は、各々独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基、芳香族炭化水素基、又は芳香族複素環基を表す。Ｒ[1]、Ｒ[2]が複数個存在する場合、同じであっても異なっていても良い。）

〔８〕

重量平均分子量（Ｍｗ）が２０，０００以上であり、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）が２．５以下である〔１〕～〔７〕いずれか一項に記載の重合体。

〔９〕

〔１〕～〔８〕のいずれか一項に記載の重合体を含有する、有機電界発光素子用組成物。

〔１０〕

基板上に、陽極、陰極、及び該陽極と該陰極の間に有機層を有する有機電界発光素子であって、

該有機層が、〔９〕に記載の有機電界発光素子用組成物を用いて、湿式成膜法で形成された層を含む、有機電界発光素子。

〔１１〕

前記湿式成膜法で形成された層が、正孔注入層及び正孔輸送層のうちの少なくとも一つである、〔１０〕に記載の有機電界発光素子。

〔１２〕

陽極と陰極の間に正孔注入層、正孔輸送層及び発光層を含み、前記正孔注入層、正孔輸送層及び発光層は、全て湿式成膜法により形成されたものである、〔１０〕又は〔１１〕に記載の有機電界発光素子。

〔１３〕

〔１０〕～〔１２〕のいずれか一項に記載の有機電界発光素子を有する有

機ＥＬ表示装置。

〔１４〕

〔１０〕～〔１２〕のいずれか一項に記載の有機電界発光素子を有する有機ＥＬ照明。

発明の効果

[0012] 本発明の重合体は、非共有電子対をもつ窒素原子と窒素原子の間に、４つ以上の連続したｐ－フェニレン基を有し、ＨＯＭＯが十分に広く非局在化するため、正孔輸送能に優れる。ｐ－フェニレン基に置換基を有すると、立体障害によって各ｐ－フェニレン基間の２面角が大きくなり、軌道の非局在化が妨げられため、高い正孔輸送能は得られないが、本発明の重合体中のｐ－フェニレン基は置換基を有さないため、十分に軌道が非局在化し、高い正孔輸送能を有する。

[0013] さらに、本発明の重合体は、２つの窒素原子の間にｐ－フェニレン基を４つ以上有するため、ｐ－フェニレン基が３つ以下に比べて、窒素原子間の相互作用が小さく、イオン化ポテンシャルが大きくなり、発光層への正孔注入に優れる。正孔輸送層から発光層への正孔注入が向上すると、正孔輸送層、発光層間の正孔の蓄積が抑えられるため、有機電界発光素子の耐久性が向上する。

[0014] また、本発明の重合体は、４つ以上の連続したｐ－フェニレン基を有し、ＬＵＭＯが十分に広く非局在化するため、電子や励起子に対する耐久性に優れる。４つ以上の連続したｐ－フェニレン基のうち、２つの窒素原子から遠い位置にある２つ以上の連続したｐ－フェニレン基にＬＵＭＯが分布することにより、電子や励起子に弱い窒素原子周辺には相対的にＬＵＭＯが分布しなくなるために耐久性に優れる。ｐ－フェニレン基に置換基を有すると、立体障害によって各ｐ－フェニレン基間の２面角が大きくなり、軌道の非局在化が妨げられるため、高い耐久性は得られないが、本発明の重合体中のｐ－フェニレン基は置換基を有さないため、十分に軌道が非局在化し、高い耐久性を有する。

[0015] また、本発明の重合体を含有する有機電界発光素子用組成物を用いて湿式成膜することにより得られる層は、クラックなどが生じることがなく、平坦である。本発明における有機電界発光素子によれば、輝度が高く、駆動寿命が長い。

[0016] また、本発明の重合体は、電気化学的安定性に優れる為、該重合体を用いて形成された層を含む素子は、フラットパネル・ディスプレイ（例えばＯＡコンピュータ用や壁掛けテレビ）、車載表示素子、携帯電話表示や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図１は、本発明の有機電界発光素子の構造例を示す断面の模式図である。

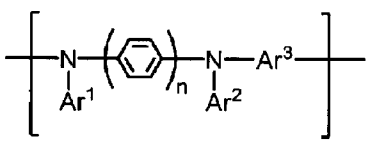
発明を実施するための形態

[0018] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、本発明はその要旨を超えない限り、これらの内容に特定されない。

本明細書において“質量％”と“重量％”とは同義である。

本発明の重合体は、下記式（１）で表される繰り返し単位を有する重合体である。

[0019] [化4]



(1)

[0020] （式中、Ａｒ[1]、Ａｒ[2]及びＡｒ[3]は、各々独立して、置換基を有していても良い、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表し、ｎは４以上の整数を表す。前記芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基は、直接又は連結基を介して、

複数個連結したものでも良い。）

[0021] ［Ａｒ[1]、Ａｒ[2]について］

Ａｒ[1]、Ａｒ[2]は、置換基を有していても良い、１価の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。

芳香族炭化水素基としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、アセナフテン環、フルオランテン環、フルオレン環などの、６員環の単環又は２～５縮合環の１価の基が挙げられる。

[0022] 芳香族複素環基としては、例えば、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シンノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環などの、５又は６員環の単環又は２～４縮合環の１価の基が挙げられる。

[0023] 電荷輸送性が優れる点、耐久性に優れる点から、Ａｒ[1]、Ａｒ[2]は、芳香族炭化水素基が好ましく、中でもベンゼン環、フルオレン環の１価の基、すなわち、フェニル基、フルオレニル基がより好ましく、フルオレニル基が更に好ましく、２－フルオレニル基が特に好ましい。

[0024] 芳香族炭化水素基、芳香族複素環基が有しても良い置換基としては、本重合体の特性を著しく低減させないものであれば、特に制限はないが、例えば、下記置換基群Ｚから選ばれる基が挙げられ、アルキル基、アルコキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基が好ましく、アルキル基がより好ましい

。

[0025] ［置換基群Ｚ］

例えばメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ヘキシル基、シクロヘキシル基、ドデシル基などの、炭素数が通常１以上であり、通常２４以下、好ましくは１２以下である、直鎖、分岐、又は環状のアルキル基；

例えばビニル基等の、炭素数が通常２以上であり、通常２４以下、好ましくは１２以下であるアルケニル基；

例えばエチニル基等の、炭素数が通常２以上であり、通常２４以下、好ましくは１２以下であるアルキニル基；

例えばメトキシ基、エトキシ基等の、炭素数が通常１以上であり、通常２４以下、好ましくは１２以下であるアルコキシ基；

例えばフェノキシ基、ナフトキシ基、ピリジルオキシ基等の、炭素数が通常４以上、好ましくは５以上であり、通常３６以下、好ましくは２４以下であるアリールオキシ基；

例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の、炭素数が通常２以上であり、通常２４以下、好ましくは１２以下であるアルコキシカルボニル基；

例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の、炭素数が通常２以上であり、通常２４以下、好ましくは１２以下であるジアルキルアミノ基；

例えばジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、Ｎ－カルバゾリル基等の、炭素数が通常１０以上、好ましくは１２以上であり、通常３６以下、好ましくは２４以下のジアリールアミノ基；

例えばフェニルメチルアミノ基等の、炭素数が通常７以上であり、通常３６以下、好ましくは２４以下であるアリールアルキルアミノ基；

例えばアセチル基、ベンゾイル基等の、炭素数が通常２以上であり、通常２４以下、好ましくは１２以下であるアシル基；

例えばフッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；

例えばトリフルオロメチル基等の、炭素数が通常１以上であり、通常１２以下、好ましくは６以下のハロアルキル基；

例えばメチルチオ基、エチルチオ基等の、炭素数が通常１以上であり、通常２４以下、好ましくは１２以下のアルキルチオ基；

例えばフェニルチオ基、ナフチルチオ基、ピリジルチオ基等の、炭素数が通常４以上、好ましくは５以上であり、通常３６以下、好ましくは２４以下であるアリールチオ基；

例えばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基等の、炭素数が通常２以上、好ましくは３以上であり、通常３６以下、好ましくは２４以下であるシリル基；

例えばトリメチルシロキシ基、トリフェニルシロキシ基等の、炭素数が通常２以上、好ましくは３以上であり、通常３６以下、好ましくは２４以下であるシロキシ基；

シアノ基；

例えばフェニル基、ナフチル基等の、炭素数が通常６以上であり、通常３６以下、好ましくは２４以下である芳香族炭化水素基；

例えばチエニル基、ピリジル基等の、炭素数が通常３以上、好ましくは４以上であり、通常３６以下、好ましくは２４以下である芳香族複素環基。

これらの置換基の中でも、溶解性の点から、炭素数１～１２のアルキル基及び炭素数１～１２のアルコキシ基が好ましい。

また、上記各置換基がさらに置換基を有していてもよく、その例としては前記（置換基群Ｚ）の項に例示した基から選択される。

[0026] ［Ａｒ^{3}について］

Ａｒ^{3}は、置換基を有していてもよい、２価の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。前記芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基は、複数個、結合したものでも良い。

芳香族炭化水素基としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アント

ラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、アセナフテン環、フルオランテン環、フルオレン環などの、６員環の単環又は２～５縮合環の２価の基が挙げられる。

[0027] 芳香族複素環基としては、例えば、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シンノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環などの、５又は６員環の単環又は２～４縮合環の２価の基が挙げられる。

[0028] 電荷輸送性が優れる点、耐久性に優れる点から、Ａｒ^{3}については、芳香族炭化水素基が好ましく、中でもベンゼン環、フルオレン環の２価の基、すなわち、フェニレン基、フルオレニレン基がより好ましく、１，３－フェニレン基、１，４－フェニレン基、２，７－フルオレニル基が更に好ましい。

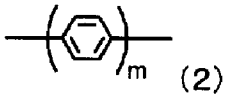
[0029] 芳香族炭化水素基、芳香族複素環基が有しても良い置換基としては、本重合体の特性を著しく低減させないものであれば特に制限はないが、例えば、前記置換基群Ｚから選ばれる基が挙げられ、アルキル基、アルコキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

[0030] Ａｒ^{3}が前記芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基が複数個、結合した基である場合、電荷輸送性が優れる点、耐久性に優れる点から、それらの基が２～６個連結されていることが好ましい。連結される芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基は、１種であっても、複数種であってもよい。

[0031] Ａｒ^{3}は、下記式（２）で表されるｐ－フェニレン基が１～３個結合した基

であることが、電荷輸送性、耐久性の他、陽極側からの正孔注入に優れる点で、特に好ましい。

[0032] [化5]



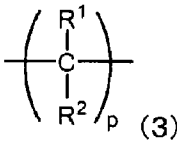
(2)

[0033] （式中、ｍは１～３の整数を表す。）

[0034] また、Ａｒ^{3}が前記芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基が複数個、結合した基である場合、連結基を介して結合していても良い。この場合、連結基としては、－ＣＲ^{1}Ｒ^{2}－、－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＮＲ^{3}－、及び－Ｓ－からなる群より選ばれる基、及びそれらを２～１０連結した基が好ましい。また、２以上連結される場合、連結基は１種であっても、複数種であってもよい。ここでＲ^{1}～Ｒ^{3}は、各々独立して、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。アルキル基、芳香族炭化水素基、または芳香族複素環基としては、前述の置換基群Ｚに記載してある基と同様の基が好ましい。連結基としては、耐久性の点で－ＣＲ^{1}Ｒ^{2}－、及び、２～６連結した－ＣＲ^{1}Ｒ^{2}－が特に好ましく、－ＣＲ^{1}Ｒ^{2}－がより好ましい。

Ａｒ^{3}は、下記式（３）で表される連結基を介して複数個連結された芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基であることが耐久性の点で特に好ましい。

[0035] [化6]



(3)

[0036] （式中、ｐは１～１０の整数を表す。Ｒ^{1}、Ｒ^{2}は、各々独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基、芳香族炭化水素基、又は芳香族複素環基を表す。アルキル基、芳香族炭化水素基、または芳香族複素環基

としては、前述の置換基群Ｚに記載してある基と同様の基が好ましい。Ｒ[1]、Ｒ[2]が複数個存在する場合、同じであっても異なっていても良い。）

[0037] ［ｎについて］

ｎは４以上の整数を表す。正孔輸送能が高く陽極側からの正孔注入に優れる点で、ｎは４が好ましい。正孔輸送能が高く発光層へ正孔注入に優れる点で、ｎは５が好ましい。

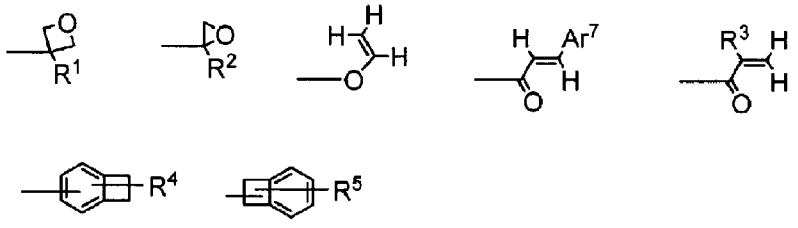
[0038] ［架橋性基について］

本発明の重合体は、Ａｒ[1]、Ａｒ[2]及びＡｒ[3]の少なくとも１つ以上に置換基として架橋性基を有することが好ましい。架橋性基を有することで、熱及び／又は活性エネルギー線の照射により起こる反応（難溶化反応）の前後で、有機溶媒に対する溶解性に大きな差を生じさせることができる。耐久性の点から、Ａｒ[3]の置換基として架橋性基を有することがさらに好ましい。

[0039] 架橋性基とは、熱及び／又は活性エネルギー線の照射により、該架橋性基の近傍に位置する他の分子を構成している基と反応して、新規な化学結合を生成する基のことをいう。この場合、反応する基は架橋性基と同一の基でも異なった基でもよい。架橋性基としては、例えば、以下の架橋性基群Ｔに示す基が挙げられる。

〈架橋性基群Ｔ〉

[0040] [化7]



[0041] （式中、Ｒ[1]～Ｒ[3]は、水素原子又はアルキル基を表す。Ｒ[4]、Ｒ[5]は、水素原子、アルキル基又はアルコキシ基を表す。Ａｒ[7]は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。）

[0042] Ｒ[1]～Ｒ[5]のアルキル基としては、通常、炭素数が６以下である直鎖又は分

岐の鎖状アルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、２－プロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基等である。より好ましくはメチル基又はエチル基である。R^1～R^5の炭素数が６以下であれば、架橋反応を立体的に阻害することもなく、膜の不溶化が起こりやすい傾向にある。

[0043] R^4、R^5のアルコキシ基としては、通常、炭素数が６以下である直鎖又は分岐の鎖状アルコキシ基が好ましく、例えばメトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロポキシ基、２－プロポキシ基、ｎ－ブトキシ基等である。より好ましくはメトキシ基、エトキシ基である。R^4、R^5の炭素数が６以下であれば、架橋反応を立体的に阻害することもなく、膜の不溶化が起こりやすい傾向にある。

[0044] また、Ar^7の置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基としては、例えば、１個の遊離原子価を有する、ベンゼン環、ナフタレン環などの６員環の単環又は２～５縮合環が挙げられる。特に１個の遊離原子価を有するベンゼン環が好ましい。また、Ar^7は、これらの置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基を２以上結合させた基であっても良い。このような基としては、ビフェニレン基、ターフェニレン基などが挙げられ、４，４’－ビフェニレン基が好ましい。

[0045] これらのうち、エポキシ基、オキセタン基などの環状エーテル基、ビニルエーテル基などのカチオン重合によって架橋反応する基が、反応性が高く、架橋による不溶化が容易な点で好ましい。中でも、カチオン重合の速度を制御しやすい点でオキセタン基がより好ましく、カチオン重合の際に素子の劣化をまねくおそれのあるヒドロキシル基が生成しにくい点でビニルエーテル基が好ましい。

また、シンナモイル基などアリールビニルカルボニル基、１価の遊離原子価を有するベンゾシクロブテン環などの環化付加反応する基が、素子の電気化学的安定性をさらに向上させる点で好ましい。

また、架橋性基の中でも、架橋後の構造が特に安定な点で、１価の遊離原

子価を有するベンゾシクロブテン環が特に好ましい。

[0046] 本発明の重合体において、架橋性基は、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、及び／又は、連結基に直接結合していてもよいし、芳香族炭化水素基及び／又は芳香族複素環基以外の基に直接結合してもよいし、これらの基に任意の２価の基を介して結合してもよい。任意の２価の基としては、－Ｏ－基、－Ｃ（＝Ｏ）－基及び（置換基を有していてもよい）－ＣＨ$_2$－基から選ばれる基を任意の順番で１～３０個連結してなる基が好ましい。

[0047] 本発明の重合体が有する架橋性基は、架橋することにより十分に不溶化し、その上に湿式成膜法で他の層を形成しやすくなる点では、多い方が好ましい。一方で、形成された層にクラックが生じ難く、未反応架橋性基が残りにくく、有機電界発光素子（有機ＥＬ素子）が長寿命になりやすい点では、架橋性基は少ないことが好ましい。

[0048] 本発明の重合体における、１つのポリマー鎖の中に存在する架橋性基は、通常平均１以上、好ましくは平均２以上、また通常２００以下、好ましくは１００以下である。

[0049] また、本発明の重合体が有する架橋性基の数は、重合体の分子量１０００あたりの数で表すことができる。

[0050] 本発明の重合体が有する架橋性基の数を、重合体の分子量１０００あたりの数で表した場合、分子量１０００あたり、通常３．０個以下、好ましくは１．０個以下、より好ましくは０．５個以下、さらに好ましくは０．２個以下、また通常０個以上、好ましくは０．０１個以上、より好ましくは０．０２個以上、更に好ましくは０．０５個以上である。

[0051] 架橋性基の数が上記範囲内であると、クラックなどが起き難く、平坦な膜が得られ易い。また、架橋密度が適度であるため、架橋反応後の層内に残る未反応の架橋性基が少なく、得られる素子の寿命に影響し難い。

[0052] さらに、架橋反応後の、有機溶媒に対する難溶性が十分であるため、湿式成膜法での多層積層構造が形成し易い。

[0053] ここで、重合体の分子量１０００あたりの架橋性基の数は、重合体からそ

の末端基を除いて、合成時の仕込みモノマーのモル比と、構造式から算出することができる。

例えば、後述の合成例１で合成した目的ポリマー１の場合で説明すると、目的ポリマー１において、末端基を除いた繰り返し単位の分子量は平均１１４８．６９であり、また架橋性基は、１繰り返し単位当たり平均０．１１５６個である。これを単純比例により計算すると、分子量１０００あたりの架橋性基の数は、０．１０個と算出される。

[0054] ［重合体の分子量について］

本発明の重合体の重量平均分子量は、通常３，０００，０００以下、好ましくは１，０００，０００以下、より好ましくは５００，０００以下、さらに好ましくは２００，０００以下であり、また通常２，５００以上、好ましくは５，０００以上、より好ましくは１０，０００以上、さらに好ましくは３０，０００以上である。

[0055] 重合体の重量平均分子量が上記上限値を超えると、溶媒に対する溶解性が低下するため、成膜性が損なわれるおそれがある。また、重合体の重量平均分子量が上記下限値を下回ると、重合体のガラス転移温度、融点及び気化温度が低下するため、耐熱性が低下する場合がある。

[0056] また、本発明の重合体における数平均分子量（Ｍｎ）は、通常２，５００，０００以下、好ましくは７５０，０００以下、より好ましくは４００，０００以下であり、また通常２，０００以上、好ましくは４，０００以上、より好ましくは８，０００以上、さらに好ましくは２０，０００以上である。

[0057] さらに、本発明の重合体における分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は、好ましくは３．５以下であり、さらに好ましくは２．５以下、特に好ましくは２．０以下である。尚、分散度は値が小さい程よいため、下限値は理想的には１である。該重合体の分散度が、上記上限値以下であると、精製が容易で、また溶媒に対する溶解性や電荷輸送能が良好である。

[0058] 通常、重合体の重量平均分子量はＳＥＣ（サイズ排除クロマトグラフィー）測定により決定される。ＳＥＣ測定では高分子量成分ほど溶出時間が短く

、低分子量成分ほど溶出時間が長くなるが、分子量既知のポリスチレン（標準試料）の溶出時間から算出した校正曲線を用いて、サンプルの溶出時間を分子量に換算することによって、重量平均分子量が算出される。

[0059] ［具体例］

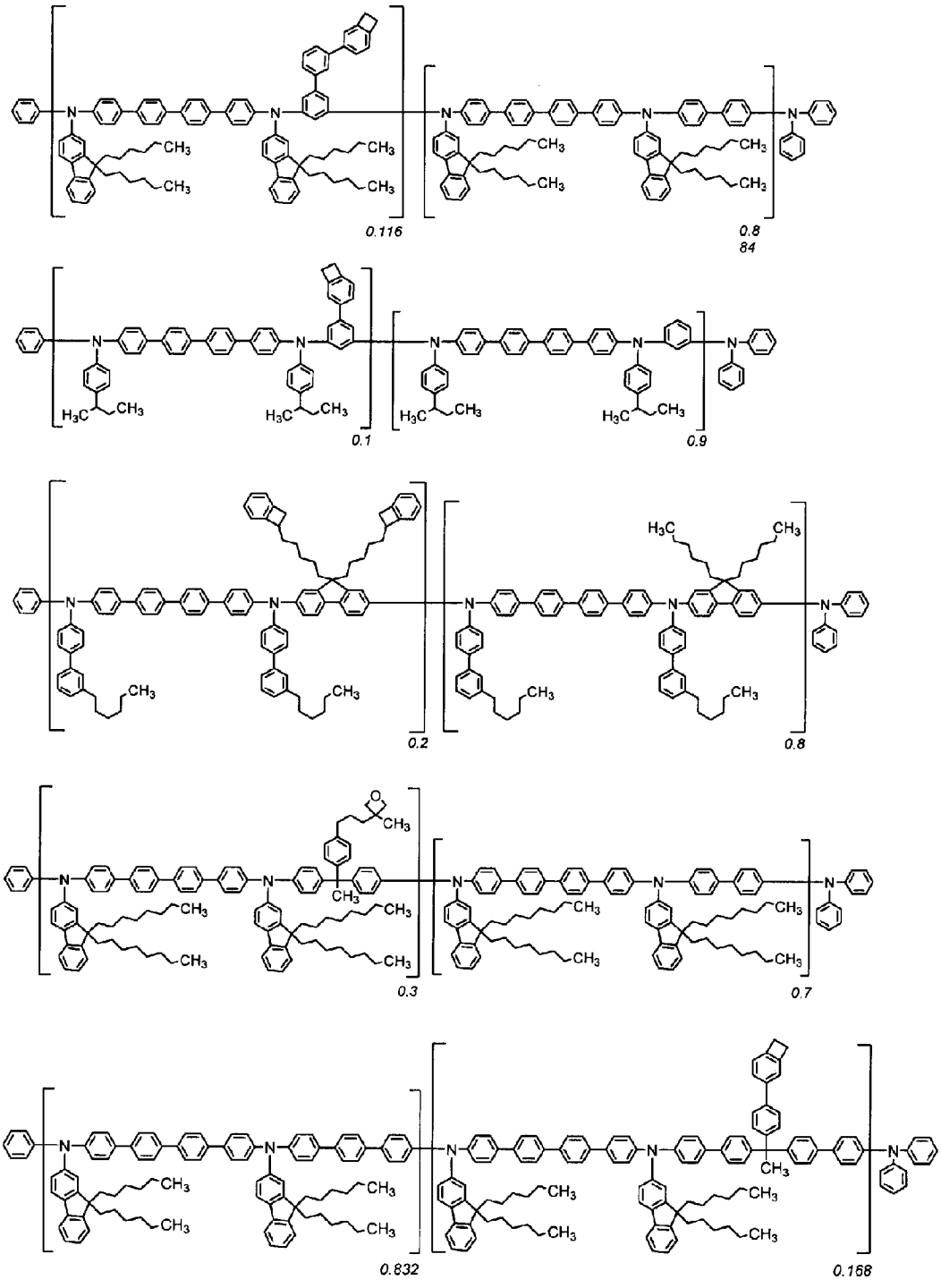
本発明の重合体の具体例を以下に示すが、本発明の重合体はこれらに限定されるものではない。なお、化学式中の数字は繰返し単位のモル比を表す。

化学式中の数字は繰返し単位のモル比に関して、例えば、上記式（１）において、架橋性基を有する繰り返し単位と架橋性基を有さない繰り返し単位が含まれる重合体の場合、モル比は、架橋性基を有する繰り返し単位に対して、架橋性基を有さない繰り返し単位が通常０以上、好ましくは１以上、より好ましくは２以上、更に好ましくは５以上であり、また通常１００以下、好ましくは５０以下、より好ましくは２０以下、更に好ましくは１０以下である。架橋性基を有する繰り返し単位のモル比が小さすぎると架橋反応後の、有機溶媒に対する難溶性が十分ではなく、湿式成膜法での多層積層構造が困難になる傾向があり、大きすぎるとクラックなどが起きやすく、平坦な膜が得られにくくなる傾向がある。

これらの重合体は、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、又はグラフト共重合体などのいずれでもよく、単量体の配列順序には限定されない。

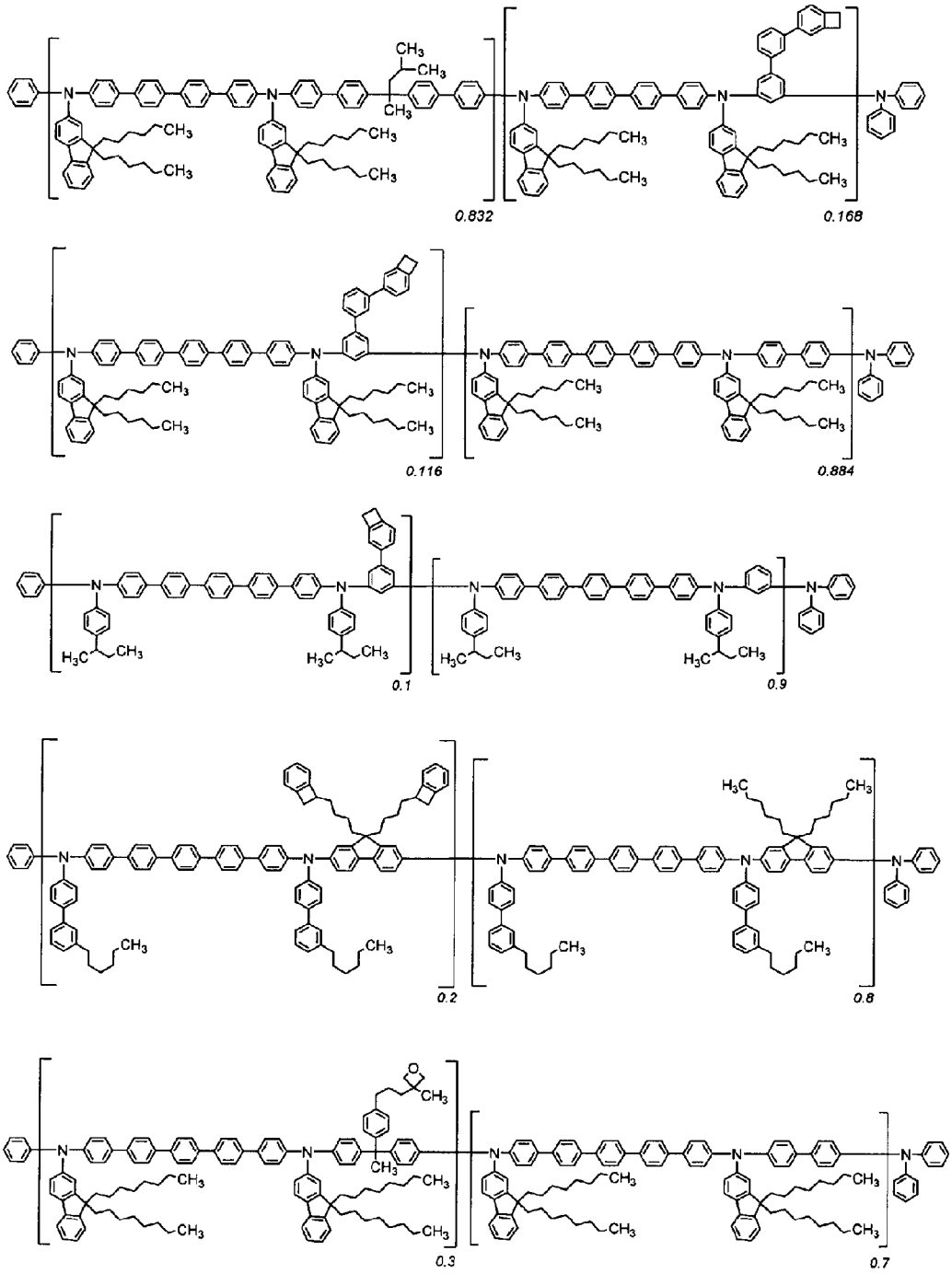
[0060]

[化8]



[0061]

[化9]



[0062] ＜重合体の製造方法＞

本発明の重合体の製造方法は特には制限されず、本発明の重合体が得られ

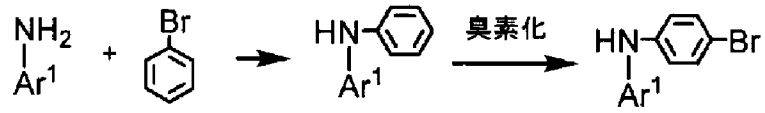
る限り任意である。例えば、Ｓｕｚｕｋｉ反応、Ｇｒｉｇｎａｒｄ反応、Ｕｌｌｍａｎｎ反応、Ｂｕｃｈｗａｌｄ－Ｈａｒｔｗｉｇ反応等のＣ－Ｃ結合形成反応及びＣ－Ｎ結合形成反応を組み合わせることによって、製造することができる。ただし、本発明の重合体の特徴である、４つ以上の連続したｐ－フェニレン基の部分は、溶解性に乏しい構造であるため、$Ａｒ^{1}$及び／又は$Ａｒ^{2}$に溶解性を高める置換基を導入した後に、４つ以上の連続したｐ－フェニレン基の部分を構築するといった工夫を行うことが好ましい。このような工夫により、単量体（繰り返し単位）の純度が高められ、所望の重合度及び分子量分布の重合体が得られやすくなる。

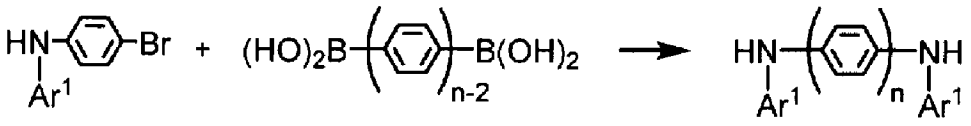
具体的には、９，９－ジアルキル－２－アミノフルオレン等の溶解性の高い１級アミンとブロモベンゼンを反応させ、２級アミンを得た後、アミノ基のｐ－位を、Ｎ－ブロモスクシンイミド等で臭素化し、さらに、４，４’－ビフェニルジボロン酸、４，４”－ｐ－テルフェニルジボロン酸またはそれらのエステル誘導体等と反応させて、中間体１を構築することが好ましい。中間体１とジハロゲン化物とを反応させることで本発明の重合体が得られる。

[0063] ４，４’－ビフェニルジボロン酸、４，４”－ｐ－テルフェニルジボロン酸またはそれらのエステル誘導体等と臭化物との反応を、片側ずつ行うことで、中間体１の２つの$Ａｒ^{1}$を互いに異なる基とすることができる。

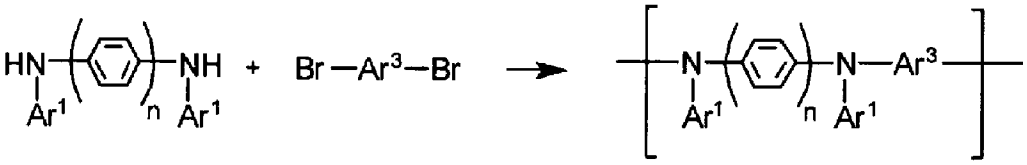
[0064]

[化10]





中間体1

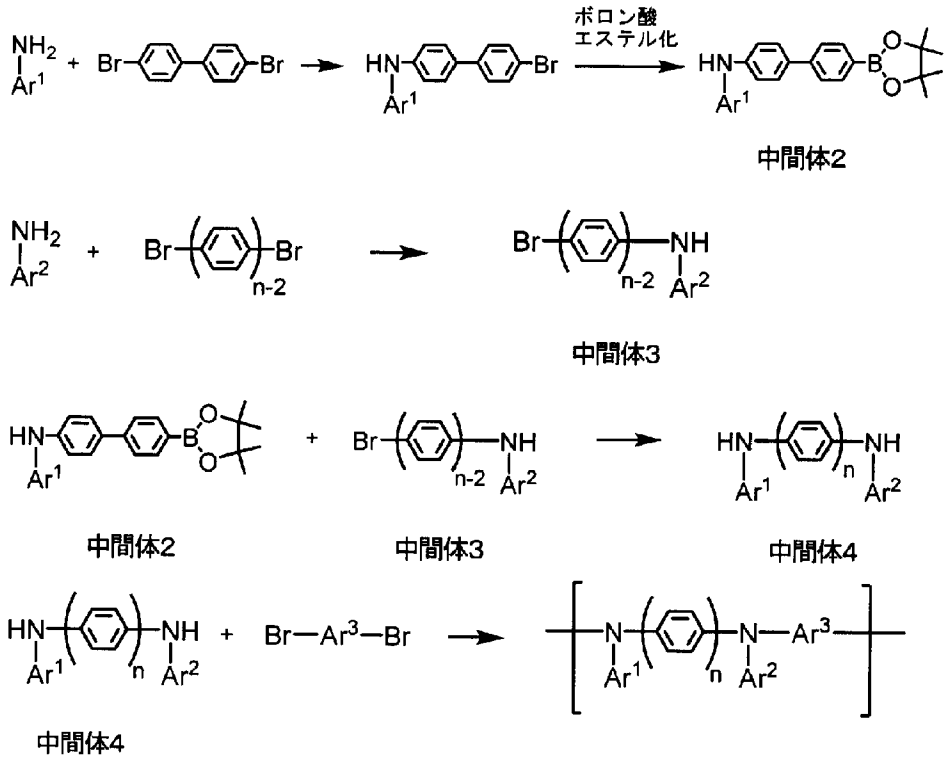


中間体1

[0065] また、９，９－ジアルキル－２－アミノフルオレン等の溶解性の高い１級アミンと４，４’－ジブロモビフェニルとを反応させ、２級アミン部位を有するモノ臭化物を得た後、ビス（ピナコラト）ジボロン等でボロン酸エステルに変換し中間体２を得て、さらに、溶解性の高い１級アミンと４，４’－ジブロモビフェニル、４，４”－ジブロモ－ｐ－テルフェニル等のジハロゲン化物を反応させて中間体３を得て、中間体２と中間体３を反応させて中間体４を構築することが好ましい。この中間体４とジハロゲン化物とを反応させることで本発明の重合体が得られる。

[0066]

[化11]



[0067] なお、通常、１級または２級アミン化合物とハロゲン化物との反応工程は、例えば炭酸カリウム、ｔｅｒｔ－ブトキシナトリウム、トリエチルアミン等の塩基存在下で行う。また、例えば銅やパラジウム錯体等の遷移金属触媒存在下で行うこともできる。

なお、通常、ホウ素誘導体とハロゲン化物との反応工程は例えば炭酸カリウム、ｔｅｒｔ－ブトキシナトリウム、トリエチルアミン等の塩基存在下で行う。また、必要に応じて、例えば銅やパラジウム錯体等の遷移金属触媒存在下で行うこともできる。さらにホウ素誘導体との反応工程では、例えば、炭酸カリウム、りん酸カリウム、ｔｅｒｔ－ブトキシナトリウム、トリエチルアミン等の塩基、又は、パラジウム錯体等の遷移金属触媒の存在下で行うことができる。

[0068] ＜有機電界発光素子材料＞

本発明の重合体は、有機電界発光素子材料として用いられることが好まし

い。つまり、本発明の重合体は有機電界発光素子材料であることが好ましい。

本発明の重合体が有機電界発光素子材料として用いられる場合は、有機電界発素子における正孔注入層及び正孔輸送層の少なくとも一方を形成する材料、つまり電荷輸送材料として用いることが好ましい。

電荷輸送材料として用いる場合、本発明の重合体を１種類含有するものであってもよく、２種類以上を任意の組み合わせ及び任意の比率で含有するものであってもよい。

[0069] 本発明の重合体を用いて有機電界発光素子の正孔注入層及び正孔輸送層の少なくとも一方を形成する場合、正孔注入層及び／又は正孔輸送層中の本発明の重合体の含有量は、通常１～１００質量%、好ましくは５～１００質量%、さらに好ましくは１０～１００質量%である。上記の範囲であると、正孔注入層及び／又は正孔輸送層の電荷輸送性が向上し、駆動電圧が低減し、駆動安定性が向上するため好ましい。

[0070] 本発明に係る重合体が、前記正孔注入層及び／又は正孔輸送層中で１００質量%でない場合に、正孔注入層及び／又は正孔輸送層を構成する成分としては後述する正孔輸送性化合物等が挙げられる。

また、有機電界発光素子を簡便に製造することができることから、本発明の重合体は、湿式成膜法で形成される有機層に用いることが好ましい。

[0071] ［有機電界発光素子用組成物］

本発明の有機電界発光素子用組成物は、本発明の重合体を含有するものである。なお、本発明の有機電界発光素子用組成物は、本発明の重合体を１種類含有するものであってもよく、２種類以上を任意の組み合わせ及び任意の比率で含有するものであってもよい。

[0072] ｛重合体の含有量｝

本発明の有機電界発光素子用組成物中の本発明の重合体の含有量は、通常０．０１～７０質量%、好ましくは０．１～６０質量%、さらに好ましくは０．５～５０質量%である。

上記範囲内であると、形成した有機層に欠陥が生じ難く、また膜厚ムラが生じ難いため好ましい。

本発明における有機電界発光素子用組成物は、本発明に係る重合体以外に溶媒等を含むことができる。

[0073] {溶媒}

本発明の有機電界発光素子用組成物は、通常、溶媒を含有する。この溶媒は、本発明の重合体を溶解するものが好ましい。具体的には、本発明の重合体を、室温で通常０．０５質量％以上、好ましくは０．５質量％以上、さらに好ましくは１質量％以上溶解する溶媒が好適である。

溶媒の具体例としては、トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族系溶媒；１，２－ジクロロエタン、クロロベンゼン、ｏ－ジクロロベンゼン等の含ハロゲン溶媒；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール－１－モノメチルエーテルアセタート（ＰＧＭＥＡ）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等のエーテル系溶媒；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、安息香酸イソプロピル、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等のエステル系溶媒；などの有機溶媒、その他、後述の正孔注入層形成用組成物や正孔輸送層形成用組成物に用いられる有機溶媒が挙げられる。

なお、溶媒は、１種類を用いてもよく、２種類以上を任意の組み合わせ及び任意の比率で併用してもよい。

[0074] 中でも、本発明の有機電界発光素子用組成物に含有される溶媒としては、２０℃における表面張力が、通常４０ｄｙｎ／ｃｍ未満、好ましくは３６ｄｙｎ／ｃｍ以下、より好ましくは３３ｄｙｎ／ｃｍ以下である溶媒が好まし

い。

[0075] 本発明の有機電界発光素子用組成物を用いて湿式成膜法により塗膜を形成し、本発明の重合体を架橋させて有機層を形成する場合、溶媒と下地の親和性が高いことが好ましい。これは、膜質の均一性が有機電界発光素子の発光の均一性及び安定性に大きく影響するためである。従って、湿式成膜法に用いる有機電界発光素子用組成物には、よりレベリング性が高く均一な塗膜を形成しうるように表面張力が低いことが求められる。そこで前記のような低い表面張力を有する溶媒を使用することにより、本発明の重合体を含有する均一な層を形成することができ、ひいては均一な架橋層を形成することができることから、好ましい。

[0076] 低表面張力の溶媒の具体例としては、前述したトルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン等の芳香族系溶媒、安息香酸エチル等のエステル系溶媒、アニソール等のエーテル系溶媒、トリフルオロメトキシアニソール、ペンタフルオロメトキシベンゼン、３－（トリフルオロメチル）アニソール、エチル（ペンタフルオロベンゾエート）等が挙げられる。

[0077] また一方で、本発明の有機電界発光素子用組成物に含有される溶媒としては、２５℃における蒸気圧が、通常１０ｍｍＨｇ以下、好ましくは５ｍｍＨｇ以下であり、通常０．１ｍｍＨｇ以上であるものが好ましい。このような溶媒を使用することにより、有機電界発光素子を湿式成膜法により製造するプロセスに好適で、本発明の重合体の性質に適した有機電界発光素子用組成物を調製することができる。

[0078] このような溶媒の具体例としては、前述したトルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族系溶媒、エーテル系溶媒及びエステル系溶媒が挙げられる。

[0079] ところで、水分は有機電界発光素子の性能劣化を引き起こす可能性があり、中でも特に連続駆動時の輝度低下を促進する可能性がある。そこで、湿式成膜中に残留する水分をできる限り低減するために、前記の溶媒の中でも、２５℃における水の溶解度が１質量％以下であるものが好ましく、０．１質量％以下である溶媒がより好ましい。

[0080] 本発明の有機電界発光素子用組成物に含有される溶媒の含有量は、通常１０質量％以上、好ましくは３０質量％以上、より好ましくは５０質量％以上、特に好ましくは８０質量％以上である。溶媒の含有量が上記下限以上であることにより、形成される層の平坦さ及び均一さを良好にすることができる。

[0081] ＜電子受容性化合物＞

本発明の有機電界発光素子用組成物は、正孔注入層を形成するために用いる場合、低抵抗化する点で、さらに電子受容性化合物を含有することが好ましい。

[0082] 電子受容性化合物としては、酸化力を有し、本発明の重合体から一電子受容する能力を有する化合物が好ましい。具体的には、電子親和力が４ｅＶ以上である化合物が好ましく、５ｅＶ以上である化合物がさらに好ましい。

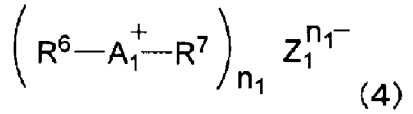
[0083] このような電子受容性化合物としては、例えば、トリアリールホウ素化合物、ハロゲン化金属、ルイス酸、有機酸、オニウム塩、アリールアミンとハロゲン化金属との塩、及び、アリールアミンとルイス酸との塩よりなる群から選ばれる１種又は２種以上の化合物等が挙げられる。

[0084] 具体的には、４－イソプロピル－４’－メチルジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラート、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボラート等の有機基の置換したオニウム塩（国際公開第２００５／０８９０２４号）；塩化鉄（ＩＩＩ）（日本国特開平１１－２５１０６７号公報）、ペルオキソ二硫酸アンモニウム等の高原子価の無機化合物；テトラシアノエチレン等のシアノ化合物；トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン（日本国特開２００３－３１３６５号公報）等の芳香族ホウ素化合物；フラーレン誘導体及びヨウ素等が挙げられる。

[0085] このような化合物として、長周期型周期表（以下、特に断り書きの無い限り「周期表」という場合には、長周期型周期表を指すものとする。）の第１５～１７族に属する元素に、少なくとも一つの有機基が炭素原子で結合した構造を有するイオン化合物であることが好ましく、特に、下記式（４）で表

される化合物であることが好ましい。

[0086] [化12]



(4)

[0087] 式（４）中、Ｒ^{6}は、Ａ$_{1}$と炭素原子で結合する有機基を表し、Ｒ^{7}は、任意の置換基を表す。Ｒ^{6}及びＲ^{7}は、互いに結合して環を形成していてもよい。

Ｒ^{6}としては、Ａ$_{1}$との結合部分に炭素原子を有する有機基であれば、本発明の趣旨に反しない限り、その種類は特に制限されない。Ｒ^{6}の分子量は、置換基を含めた値で、通常１０００以下、好ましくは５００以下の範囲である。

[0088] Ｒ^{6}の好ましい例としては、正電荷を非局在化させる点から、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基が挙げられる。中でも、正電荷を非局在化させるとともに熱的に安定であることから、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が好ましい。

[0089] 芳香族炭化水素基としては、１個の遊離原子価を有する、５員環若しくは６員環の単環又は２～５縮合環であり、正電荷を当該基上により非局在化させられる基が挙げられる。その具体例としては、１個の遊離原子価を有する、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、アセナフテン環、フルオレン環等が挙げられる。

[0090] 芳香族複素環基としては、１個の遊離原子価を有する、５員環若しくは６員環の単環又は２～４縮合環であり、正電荷を当該基上により非局在化させられる基が挙げられる。その具体例としては、１個の遊離原子価を有する、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピ

ロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シンノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環等が挙げられる。

[0091] アルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基であって、その炭素数が通常１以上、また、通常１２以下、好ましくは６以下のものが挙げられる。具体例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、２－プロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

[0092] アルケニル基としては、炭素数が通常２以上、通常１２以下、好ましくは６以下のものが挙げられる。具体例としては、ビニル基、アリル基、１－ブテニル基等が挙げられる。

[0093] アルキニル基としては、炭素数が通常２以上、通常１２以下、好ましくは６以下のものが挙げられる。具体例としては、エチニル基、プロパルギル基等が挙げられる。

[0094] R^7は、本発明の趣旨に反しない限り特に制限されない。R^7の分子量は、置換基を含めた値で、通常１０００以下、好ましくは５００以下の範囲である。

[0095] R^7の例としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基、アミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、シアノ基、水酸基、チオール基、シリル基等が挙げられる。

[0096] 中でも、R^6と同様、電子受容性が大きい点から、A_1との結合部分に炭素原子を有する有機基が好ましく、例としては、アルキル基、アルケニル基、

アルキニル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基が好ましい。特に、電子受容性が大きいとともに熱的に安定であることから、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基が好ましい。

[0097] R^7のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基としては、R^6について先に説明したものと同様のものが挙げられる。

[0098] アミノ基としては、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アシルアミノ基等が挙げられる。

[0099] アルキルアミノ基としては、炭素数が通常１以上、また、通常１２以下、好ましくは６以下のアルキル基を１つ以上有するアルキルアミノ基が挙げられる。具体例としては、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基等が挙げられる。

[0100] アリールアミノ基としては、炭素数が通常３以上、好ましくは４以上、また、通常２５以下、好ましくは１５以下の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を１つ以上有するアリールアミノ基が挙げられる。具体例としては、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、トリルアミノ基、ピリジルアミノ基、チエニルアミノ基等が挙げられる。

[0101] アシルアミノ基としては、炭素数が通常２以上、また、通常２５以下、好ましくは１５以下のアシル基を１つ以上有するアシルアミノ基が挙げられる。具体例としては、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等が挙げられる。

[0102] アルコキシ基としては、炭素数が通常１以上、また、通常１２以下、好ましくは６以下のアルコキシ基が挙げられる。具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。

[0103] アリールオキシ基としては、炭素数が通常３以上、好ましくは４以上、また、通常２５以下、好ましくは１５以下の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を有するアリールオキシ基が挙げられる。具体例としては、フェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、ピリジルオキシ基、チエニルオキシ基等が挙げ

られる。

[0104] アシル基としては、炭素数が通常１以上、また、通常２５以下、好ましくは１５以下のアシル基が挙げられる。具体例としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

[0105] アルコキシカルボニル基としては、炭素数が通常２以上、また、通常１０以下、好ましくは７以下のアルコキシカルボニル基が挙げられる。具体例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられる。

[0106] アリールオキシカルボニル基としては、炭素数が通常３以上、好ましくは４以上、また、通常２５以下、好ましくは１５以下の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を有するものが挙げられる。具体例としては、フェノキシカルボニル基、ピリジルオキシカルボニル基等が挙げられる。

[0107] アルキルカルボニルオキシ基としては、炭素数が通常２以上、また、通常１０以下、好ましくは７以下のアルキルカルボニルオキシ基が挙げられる。具体例としては、アセトキシ基、トリフルオロアセトキシ基等が挙げられる。

[0108] アルキルチオ基としては、炭素数が通常１以上、また、通常１２以下、好ましくは６以下のアルキルチオ基が挙げられる。具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基等が挙げられる。

[0109] アリールチオ基としては、炭素数が通常３以上、好ましくは４以上、また、通常２５以下、好ましくは１４以下のアリールチオ基が挙げられる。具体例としては、フェニルチオ基、ナフチルチオ基、ピリジルチオ基等が挙げられる。

[0110] アルキルスルホニル基及びアリールスルホニル基の具体例としては、メシル基、トシル基等が挙げられる。

[0111] スルホニルオキシ基の具体例としては、メシルオキシ基、トシルオキシ基等が挙げられる。

[0112] シリル基の具体例としては、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる。

[0113] 以上、R^6及びR^7として例示した基は、本発明の趣旨に反しない限りにおいて、更に他の置換基によって置換されていてもよい。置換基の種類は特に制限されないが、例としては、上記R^6及びR^7、としてそれぞれ例示した基の他、ハロゲン原子、シアノ基、チオシアノ基、ニトロ基等が挙げられる。中でも、イオン化合物（電子受容性化合物）の耐熱性及び電子受容性の妨げにならない観点から、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、芳香族炭化水素基、芳香族複素環基が好ましい。

[0114] 式（４）中、A_1は、周期表の第１７族に属する元素であることが好ましく、電子受容性及び入手容易性の観点から、周期表の第５周期以前（第３～第５周期）の元素が好ましい。即ち、A_1としてはヨウ素原子、臭素原子、塩素原子のうち何れかが好ましい。

[0115] 特に、電子受容性、化合物の安定性の面から、式（４）におけるA_1が臭素原子又はヨウ素原子であるイオン化合物が好ましく、ヨウ素原子であるイオン化合物が最も好ましい。

[0116] 式（４）中、Z_1^{n1-}は、対アニオンを表す。対アニオンの種類は特に制限されず、単原子イオンであっても錯イオンであってもよい。但し、対アニオンのサイズが大きいほど負電荷が非局在化し、それに伴い正電荷も非局在化して電子受容能が大きくなるため、単原子イオンよりも錯イオンの方が好ましい。

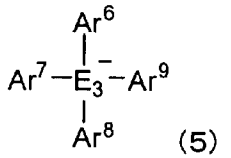
[0117] n_1は、対アニオンZ_1^{n1-}のイオン価に相当する任意の正の整数である。n_1の値は特に制限されないが、１又は２であることが好ましく、１であることが最も好ましい。

[0118] Z_1^{n1-}の具体例としては、水酸化物イオン、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、シアン化物イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、硫酸イオン、亜硫酸イオン、過塩素酸イオン、過臭素酸イオン、過ヨウ素酸イオン、塩素酸イオン、亜塩素酸イオン、次亜塩素酸イオン、リン酸イオン、亜リン酸イオン、次亜リン酸イオン、ホウ酸イオン、イソシアン酸イオン、硫化水素イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオ

ロリン酸イオン、ヘキサクロロアンチモン酸イオン；酢酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、安息香酸イオン等のカルボン酸イオン；メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等のスルホン酸イオン；メトキシイオン、ｔ－ブトキシイオン等のアルコキシイオンなどが挙げられ、テトラフルオロホウ素酸イオン及びヘキサフルオロホウ素酸イオンが好ましい。

[0119] また、対アニオンZ_1^{n1-}としては、化合物の安定性、溶媒への溶解性の点及び、サイズが大きいという点で、負電荷が非局在化し、それに伴い正電荷も非局在化して電子受容能が大きくなるため、下記式（５）で表される錯イオンが特に好ましい。

[0120] [化13]



(5)

[0121] 式（５）中、E_3は、各々独立に、長周期型周期表の第１３族に属する元素を表す。中でもホウ素原子、アルミニウム原子、ガリウム原子が好ましく、化合物の安定性、合成及び精製のし易さの点から、ホウ素原子が好ましい。

[0122] 式（５）中、Ar^6～Ar^9は、各々独立に、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表す。芳香族炭化水素基、芳香族複素環基の例示としては、R^6について先に例示したものと同様の、１個の遊離原子価を有する、５員環若しくは６員環の単環又は２～４縮合環が挙げられる。中でも、化合物の安定性、耐熱性の点から、１個の遊離原子価を有する、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環が好ましい。

[0123] Ar^6～Ar^9として例示した芳香族炭化水素基、芳香族複素環基は、本発明の趣旨に反しない限りにおいて、更に別の置換基によって置換されていてもよい。置換基の種類は特に制限されず、任意の置換基が適用可能であるが、電子吸引性の基であることが好ましい。

[0124] Ａｒ^{6}～Ａｒ^{9}が有してもよい置換基として好ましい電子吸引性の基を例示するならば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；シアノ基；チオシアノ基；ニトロ基；メシル基等のアルキルスルホニル基；トシル基等のアリールスルホニル基；ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等の、炭素数が通常１以上、通常１２以下、好ましくは６以下のアシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の、炭素数が通常２以上、通常１０以下、好ましくは７以下のアルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル基、ピリジルオキシカルボニル基等の、炭素数が通常３以上、好ましくは４以上、通常２５以下、好ましくは１５以下の芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を有するアリールオキシカルボニル基；アミノカルボニル基；アミノスルホニル基；トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等の、炭素数が通常１以上、通常１０以下、好ましくは６以下の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基にフッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子が置換したハロアルキル基、などが挙げられる。

[0125] 中でも、Ａｒ^{6}～Ａｒ^{9}のうち少なくとも１つの基が、フッ素原子又は塩素原子を置換基として１つ又は２つ以上有することがより好ましい。特に、負電荷を効率よく非局在化する点、及び、適度な昇華性を有する点から、Ａｒ^{6}～Ａｒ^{9}の水素原子がすべてフッ素原子で置換されたパーフルオロアリール基であることが最も好ましい。パーフルオロアリール基の具体例としては、ペンタフルオロフェニル基、ヘプタフルオロ－２－ナフチル基、テトラフルオロ－４－ピリジル基等が挙げられる。

[0126] 本発明における電子受容性化合物の分子量は、通常１００～５０００、好ましくは３００～３０００、更に好ましくは４００～２０００である。

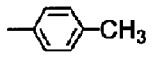
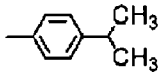
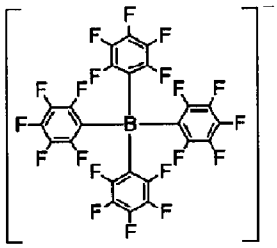
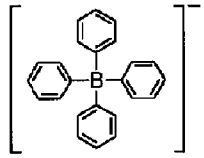
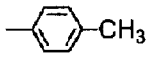
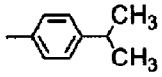
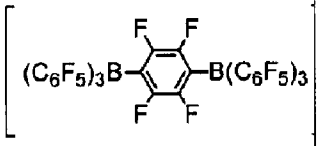
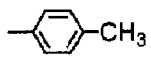
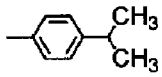
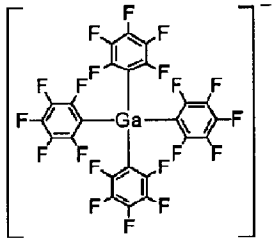
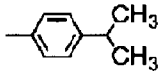
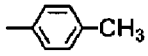
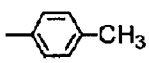
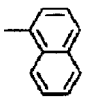
[0127] 上記範囲内であると、正電荷及び負電荷が十分に非局在化し、電子受容能が良好で、また電荷輸送の妨げになり難い点で好ましい。

以下に、本発明に好適な電子受容性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

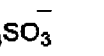
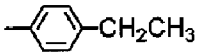
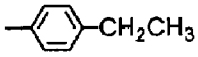
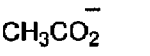
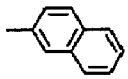
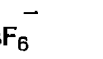
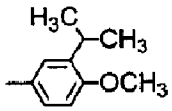
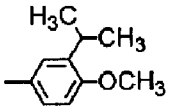
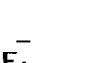
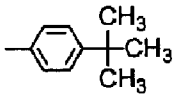
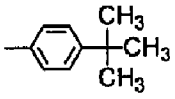
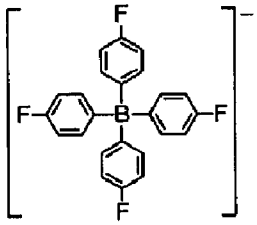
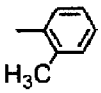
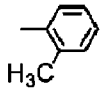
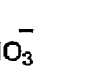
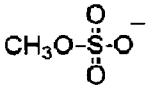
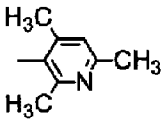
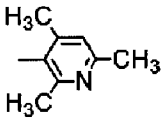
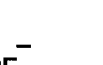
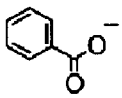
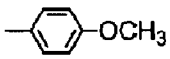
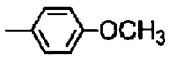
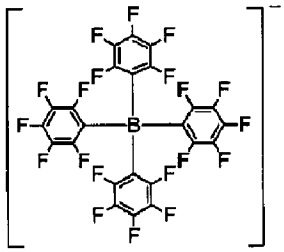
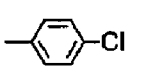
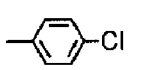
[0128]

[表1]

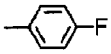
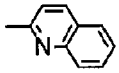
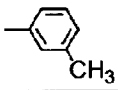
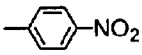
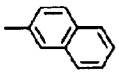
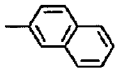
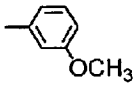
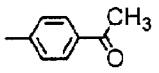
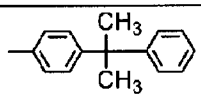
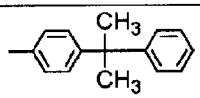
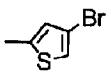
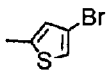
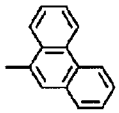
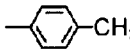
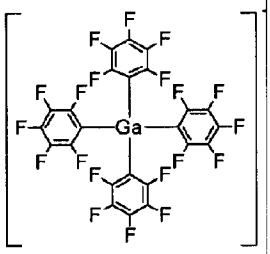
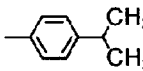
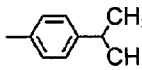
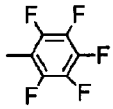
$$\left(R^6—A_1^+—R^7\right)_{n_1} Z_1^{n_1-} \quad (7)$$

番号	A_1	$-R^6$	$-R^7$	Z_1^{n1-}
A-1	I			
A-2	I			
A-3	I			
A-4	I			
A-5	I			PF_6^-
A-6	I			SbF_6^-
A-7	I			BF_4^-
A-8	I			ClO_4^-
A-9	I			I^-

[0129] [表2]

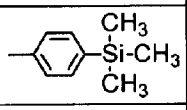
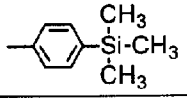
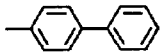
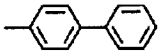
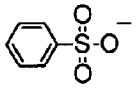
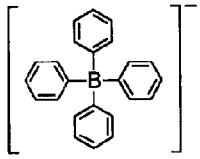
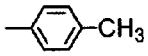
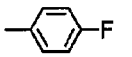
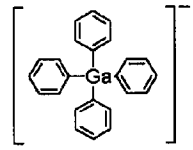
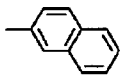
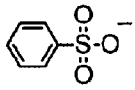
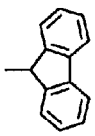
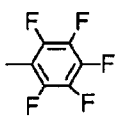
番号	A_1	$-R^6$	$-R^7$	Z_1^{n1-}
A−10	I			
A−11	I			
A−12	I			
A−13	I			
A−14	I			
A−15	I			
A−16	I			
A−17	I			
A−18	I			
A−19	I			
A−20	I			

[0130] [表3]

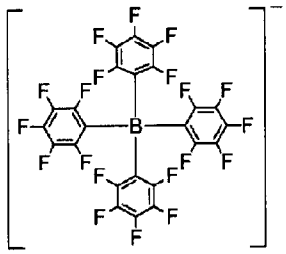
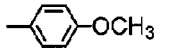
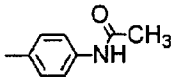
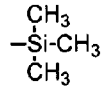
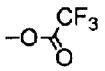
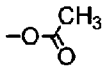
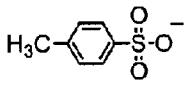
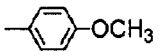
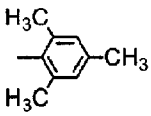
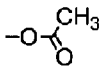
番号	A_1	$-R^6$	$-R^7$	Z_1^{n1-}
A-21	I			IO_3^-
A-22	I			Cl^-
A-23	I			Br^-
A-24	I			PF_6^-
A-25	I			$CF_3CO_2^-$
A-26	I			F^-
A-27	I			SO_4^{2-}
A-28	I			NO_3^-
A-29	I			BF_4^-
A-30	I			ClO_4^-
A-31	I			
A-32	I			NO_3^-
A-33	I			PF_6^-

[0131]

[表4]

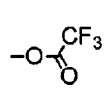
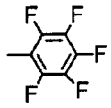
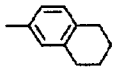
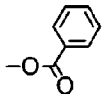
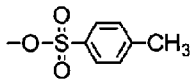
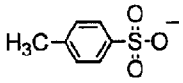
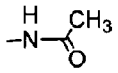
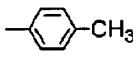
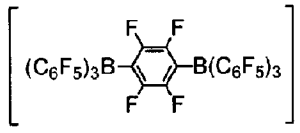
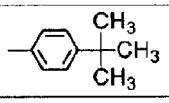
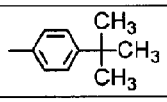
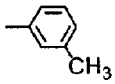
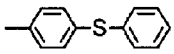
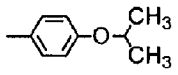
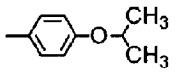
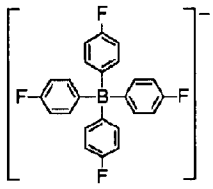
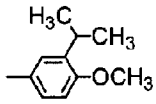
番号	A_1	$-R^6$	$-R^7$	Z_1^{n1-}
A−34	I			Cl^-
A−35	I			$CF_3CF_2SO_3^-$
A−36	I			
A−37	I	$-CH_3$		
A−38	I			NO_3^-
A−39	I		$-CH=CH_2$	ClO_4^-
A−40	I		$-CH_2-C\equiv CH$	
A−41	I			PF_6^-
A−42	I	$-CF_2CF_3$		
A−43	I			I^-
A−44	I	$-CF_3$		BF_4^-
A−45	I		$-CF_2CF_2CF_3$	$CF_3SO_3^-$
A−46	I		$-CF_3$	GaF_4^-

[0132] [表5]

番号	A_1	$-R^6$	$-R^7$	Z_1^{n1-}
A−47	I		$-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$	
A−48	I		$-CH_3$	Br^-
A−49	I			BrO_4^-
A−50	I	$-CH_2CH_3$		NO_2^-
A−51	I			$CF_3SO_3^-$
A−52	I	$-CH_2-CH=CH_2$		PO_4^{3-}
A−53	I	$-CH_2O-CH_3$		OH^-
A−54	I			$CF_3CO_2^-$
A−55	I			$CH_3CO_2^-$
A−56	I		$-OH$	
A−57	I	$-OCH_2CH_3$		BF_4^-
A−58	I			PF_6^-
A−59	I	$-OH$		OH^-

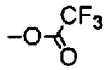
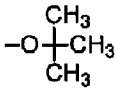
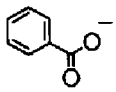
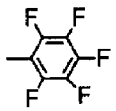
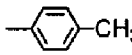
[0133]

[表6]

番号	A_1	$-R^6$	$-R^7$	Z_1^{n1-}
A−60	I			$CF_3CO_2^-$
A−61	I			NO_3^-
A−62	I			
A−63	I	$-CH_2CH_3$		SbF_6^-
A−64	I		$-OCH_3$	
A−65	Br			BF_4^-
A−66	Br			PF_6^-
A−67	Br			Br^-
A−68	Br			$CF_3CF_2SO_3^-$
A−69	Br			
A−70	Br			ClO_4^-
A−71	Br		$-CH_2-CH=CH-CH_3$	GaF_4^-

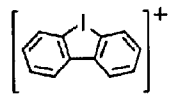
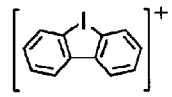
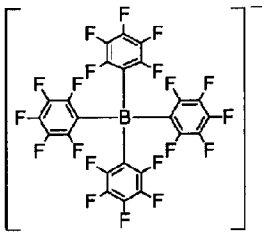
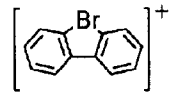
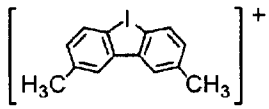
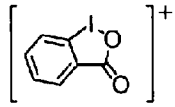
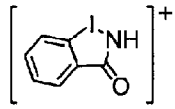
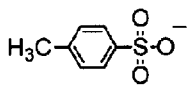
[0134]

[表7]

番号	A_1	$-R^6$	$-R^7$	Z_1^{n1-}
A−72	Br		$-CF_2CF_2CF_3$	SO_4^{2-}
A−73	Br			$CF_3CO_2^-$
A−74	Br		$-CH=CH_2$	
A−75	Cl			PF_6^-
A−76	Cl	$-CH_2CH_3$		Cl^-
A−77	Cl			$CF_3CO_2^-$

[0135]

[表8]

番号	$[R^6-A^1-R^7]^+$	Z_1^{n1-}
A-78		SO_4^{2-}
A-79		
A-80		BF_4^-
A-81		PF_6^-
A-82		$CF_3CO_2^-$
A-83		

[0136] 本発明の有機電界発光素子用組成物は、上記のような電子受容性化合物の１種を単独で含んでいてもよく、また２種以上を任意の組み合わせ、及び比率で含んでいてもよい。

[0137] 本発明の有機電界発光素子用組成物が電子受容性化合物を含む場合、本発明の有機電界発光素子用組成物の電子受容性化合物の含有量は通常０．０００５質量％以上、好ましくは０．００１質量％以上で、通常２０質量％以下、好ましくは１０質量％以下である。また、有機電界発光素子用組成物中の本発明の重合体に対する電子受容性化合物の割合は、通常０．５質量％以上、好ましくは１質量％以上、より好ましくは３質量％以上で、通常８０質量

％以下、好ましくは６０質量％以下、さらに好ましくは４０質量％以下である。

[0138] 有機電界発光素子用組成物中の電子受容性化合物の含有量が上記下限以上であると重合体から電子受容体が電子を受容し、形成した有機層が低抵抗化するため好ましく、上記上限以下であると形成した有機層に欠陥が生じ難く、また膜厚ムラが生じ難いため好ましい。

[0139] ＜カチオンラジカル化合物＞

本発明の有機電界発光素子用組成物は更にカチオンラジカル化合物を含有していてもよい。

カチオンラジカル化合物としては、正孔輸送性化合物から一電子取り除いた化学種であるカチオンラジカルと、対アニオンとからなるイオン化合物が好ましい。但し、カチオンラジカルが正孔輸送性の高分子化合物由来である場合、カチオンラジカルは高分子化合物の繰り返し単位から一電子取り除いた構造となる。

[0140] カチオンラジカルとしては、正孔輸送性化合物として前述した化合物から一電子取り除いた化学種であることが好ましい。正孔輸送性化合物として好ましい化合物から一電子取り除いた化学種であることが、非晶質性、可視光の透過率、耐熱性、及び溶解性などの点から好適である。

[0141] ここで、カチオンラジカル化合物は、前述の正孔輸送性化合物と前述の電子受容性化合物を混合することにより生成させることができる。即ち、前述の正孔輸送性化合物と前述の電子受容性化合物とを混合することにより、正孔輸送性化合物から電子受容性化合物へと電子移動が起こり、正孔輸送性化合物のカチオンラジカルと対アニオンとからなるカチオンイオン化合物が生成する。

[0142] 本発明の有機電界発光素子用組成物がカチオンラジカル化合物を含む場合、本発明の有機電界発光素子用組成物のカチオンラジカル化合物の含有量は通常０．０００５質量％以上、好ましくは０．００１質量％以上で、通常４０質量％以下、好ましくは２０質量％以下である。カチオンラジカル化合物

の含有量が上記下限以上であると形成した有機層が低抵抗化するため好ましく、上記上限以下であると形成した有機層に欠陥が生じ難く、また膜厚ムラが生じ難いため好ましい。

なお、本発明の有機電界発光素子用組成物には、上記の成分以外に、後述の正孔注入層形成用組成物や正孔輸送層形成用組成物に含まれる成分を、後述の含有量で含有していてもよい。

[0143] ［有機電界発光素子］

本発明の有機電界発光素子は、基板上に、陽極及び陰極と、該陽極と該陰極の間に有機層を有する有機電界発光素子において、該有機層が、本発明の重合体を含む本発明の有機電界発光素子用組成物を用いて湿式成膜法により形成された層を含むことを特徴とする。

本発明の有機電界発光素子において、湿式成膜法により形成された層は、正孔注入層及び正孔輸送層の少なくとも一方であることが好ましく、特に、この有機層が正孔注入層、正孔輸送層及び発光層を備え、これら正孔注入層、正孔輸送層及び発光層の全てが湿式成膜法により形成された層であることが好ましい。

[0144] 本発明において湿式成膜法とは、成膜方法、即ち、塗布方法として、例えば、スピンコート法、ディップコート法、ダイコート法、バーコート法、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法、キャピラリーコート法、インクジェット法、ノズルプリンティング法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、フレキソ印刷法等の湿式で成膜させる方法を採用し、この塗布膜を乾燥させて膜形成を行う方法をいう。これらの成膜方法の中でも、スピンコート法、スプレーコート法、インクジェット法、ノズルプリンティング法などが好ましい。

[0145] 以下に、本発明の有機電界発光素子の層構成及びその一般的形成方法等の実施の形態の一例を、図１を参照して説明する。

図１は本発明の有機電界発光素子１０の構造例を示す断面の模式図であり、図１において、１は基板、２は陽極、３は正孔注入層、４は正孔輸送層、

５は発光層、６は正孔阻止層、７は電子輸送層、８は電子注入層、９は陰極を各々表す。

[0146] {基板}

基板１は、有機電界発光素子の支持体となるものであり、通常、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシート等が用いられる。これらのうち、ガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホン等の透明な合成樹脂の板が好ましい。基板は、外気による有機電界発光素子の劣化が起こり難いことからガスバリア性の高い材質とするのが好ましい。このため、特に合成樹脂製の基板等のようにガスバリア性の低い材質を用いる場合は、基板の少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を上げるのが好ましい。

[0147] {陽極}

陽極２は、発光層５側の層に正孔を注入する機能を担う。

陽極２は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属；インジウム及び／又はスズの酸化物等の金属酸化物；ヨウ化銅等のハロゲン化金属；カーボンブラック及びポリ（３－メチルチオフェン）、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子等により構成される。

[0148] 陽極２の形成は、通常、スパッタリング法、真空蒸着法等の乾式法により行われることが多い。また、銀等の金属微粒子、ヨウ化銅等の微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末等を用いて陽極を形成する場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散させて、基板上に塗布することにより形成することもできる。また、導電性高分子の場合は、電解重合により直接基板上に薄膜を形成したり、基板上に導電性高分子を塗布して陽極を形成することもできる（Ａｐｐｌ．Ｐｈｙｓ．Ｌｅｔｔ．，６０巻，２７１１頁，１９９２年）。

[0149] 陽極２は、通常、単層構造であるが、適宜、積層構造としてもよい。陽極２が積層構造である場合、１層目の陽極上に異なる導電材料を積層してもよい。

陽極２の厚みは、必要とされる透明性と材質等に応じて、決めればよい。特に高い透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率が６０％以上となる厚みが好ましく、８０％以上となる厚みが更に好ましい。陽極２の厚みは、通常５ｎｍ以上、好ましくは１０ｎｍ以上であり、また、通常１０００ｎｍ以下、好ましくは５００ｎｍ以下とするのが好ましい。一方、透明性が不要な場合は、陽極２の厚みは必要な強度等に応じて任意に厚みとすればよく、この場合、陽極２は基板と同一の厚みでもよい。

[0150] 陽極２の表面に他の層を成膜する場合は、成膜前に、紫外線／オゾン、酸素プラズマ、アルゴンプラズマ等の処理を施すことにより、陽極２上の不純物を除去すると共に、そのイオン化ポテンシャルを調整して正孔注入性を向上させておくことが好ましい。

[0151] {正孔注入層}

陽極２側から発光層５側に正孔を輸送する機能を担う層は、通常、正孔注入輸送層又は正孔輸送層と呼ばれる。そして、陽極２側から発光層５側に正孔を輸送する機能を担う層が２層以上ある場合に、より陽極側に近い方の層を正孔注入層３と呼ぶことがある。正孔注入層３は、陽極２から発光層５側に正孔を輸送する機能を強化する点で、形成することが好ましい。正孔注入層３を形成する場合、通常、正孔注入層３は、陽極２上に形成される。

[0152] 正孔注入層３の膜厚は、通常１ｎｍ以上、好ましくは５ｎｍ以上、また、通常１０００ｎｍ以下、好ましくは５００ｎｍ以下である。

[0153] 正孔注入層の形成方法は、真空蒸着法でも、湿式成膜法でもよい。成膜性が優れる点では、湿式成膜法により形成することが好ましい。

正孔注入層３は、正孔輸送性化合物を含むことが好ましく、正孔輸送性化合物と電子受容性化合物とを含むことがより好ましい。更には、正孔注入層中にカチオンラジカル化合物を含むことが好ましく、カチオンラジカル化合物と正孔輸送性化合物とを含むことが特に好ましい。

[0154] 以下に、一般的な正孔注入層の形成方法について説明するが、本発明の有機電界発光素子において、正孔注入層は、本発明の有機電界発光素子用組成

物を用いて湿式成膜法により形成されることが好ましい。

[0155] ＜正孔輸送性化合物＞

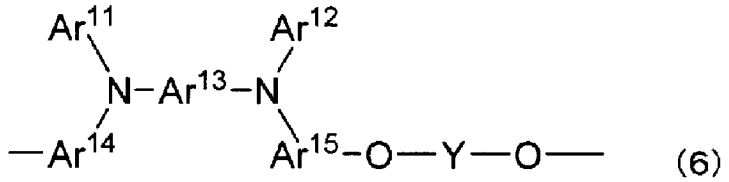
正孔注入層形成用組成物は、通常、正孔注入層３となる正孔輸送性化合物を含有する。また、湿式成膜法の場合は、通常、更に溶媒も含有する。正孔注入層形成用組成物は、正孔輸送性が高く、注入された正孔を効率よく輸送できるのが好ましい。このため、正孔移動度が大きく、トラップとなる不純物が製造時や使用時等に発生し難いことが好ましい。また、安定性に優れ、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光に対する透明性が高いことが好ましい。特に、正孔注入層が発光層と接する場合は、発光層からの発光を消光しないものや発光層とエキサイプレックスを形成して、発光効率を低下させないものが好ましい。

正孔輸送性化合物としては、陽極から正孔注入層への電荷注入障壁の観点から、４．５ｅＶ～６．０ｅＶのイオン化ポテンシャルを有する化合物が好ましい。正孔輸送性化合物の例としては、芳香族アミン系化合物、フタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、オリゴチオフェン系化合物、ポリチオフェン系化合物、ベンジルフェニル系化合物、フルオレン基で３級アミンを連結した化合物、ヒドラゾン系化合物、シラザン系化合物、キナクリドン系化合物等が挙げられる。

[0156] 上述の例示化合物のうち、非晶質性及び可視光透過性の点から、芳香族アミン化合物が好ましく、芳香族三級アミン化合物が特に好ましい。ここで、芳香族三級アミン化合物とは、芳香族三級アミン構造を有する化合物であって、芳香族三級アミン由来の基を有する化合物も含む。

芳香族三級アミン化合物の種類は、特に制限されないが、表面平滑化効果により均一な発光を得やすい点から、重量平均分子量が１０００以上、１０００００以下の高分子化合物（繰り返し単位が連なる重合型化合物）を用いることが好ましい。芳香族三級アミン高分子化合物の好ましい例としては、下記式（６）で表される繰り返し単位を有する高分子化合物等が挙げられる。

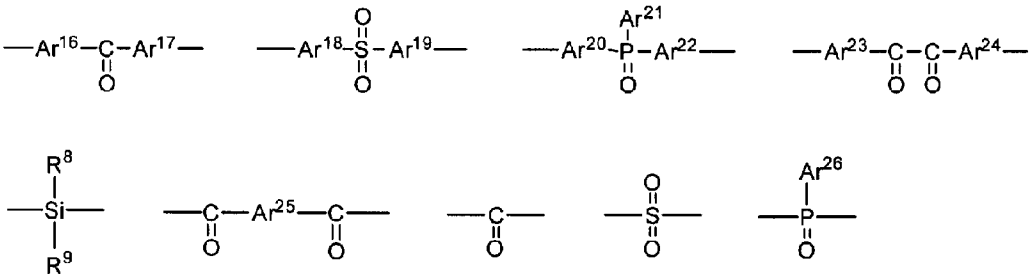
[0157] [化14]



(6)

[0158] （式（６）中、Ａｒ[11]及びＡｒ[12]は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。Ａｒ[13]～Ａｒ[15]は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。Ｙは、下記に示す連結基群の中から選ばれる連結基を表す。また、Ａｒ[11]～Ａｒ[15]のうち、同一のＮ原子に結合する二つの基は互いに結合して環を形成してもよい。）

[0159] [化15]



[0160] （上記各式中、Ａｒ[16]～Ａｒ[26]は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表す。Ｒ[8]及びＲ[9]は、それぞれ独立して、水素原子又は任意の置換基を表す。）

[0161] Ａｒ[16]～Ａｒ[26]の芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基としては、高分子化合物の溶解性、耐熱性、正孔注入輸送性の点から、１個又は２個の遊離原子価を有する、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環、チオフェン環、ピリジン環が好ましく、１個又は２個の遊離原子価を有する、ベンゼン

環、ナフタレン環がさらに好ましい。

[0162] 式（４）で表される繰り返し単位を有する芳香族三級アミン高分子化合物の具体例としては、国際公開第２００５／０８９０２４号に記載のもの等が挙げられる。

[0163] 正孔注入層３には、正孔輸送性化合物の酸化により、正孔注入層の導電率を向上させることができるため、前述の電子受容性化合物や、前述のカチオンラジカル化合物を含有していることが好ましい。

[0164] ＰＥＤＯＴ／ＰＳＳ（Ａｄｖ．Ｍａｔｅｒ．，２０００年，１２巻，４８１頁）やエメラルジン塩酸塩（Ｊ．Ｐｈｙｓ．Ｃｈｅｍ．，１９９０年，９４巻，７７１６頁）等の高分子化合物由来のカチオンラジカル化合物は、酸化重合（脱水素重合）することによっても生成する。

[0165] ここでいう酸化重合は、モノマーを酸性溶液中で、ペルオキソ二硫酸塩等を用いて化学的に、又は、電気化学的に酸化するものである。この酸化重合（脱水素重合）の場合、モノマーが酸化されることにより高分子化されるとともに、酸性溶液由来のアニオンを対アニオンとする、高分子の繰り返し単位から一電子取り除かれたカチオンラジカルが生成する。

[0166] ＜湿式成膜法による正孔注入層の形成＞

湿式成膜法により正孔注入層３を形成する場合、通常、正孔注入層となる材料を可溶な溶媒（正孔注入層用溶媒）と混合して成膜用の組成物（正孔注入層形成用組成物）を調製し、この正孔注入層形成用組成物を正孔注入層の下層に該当する層（通常は、陽極）上に塗布して成膜し、乾燥させることにより形成する。

[0167] 正孔注入層形成用組成物中における正孔輸送性化合物の濃度は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、膜厚の均一性の点では、低い方が好ましく、また、一方、正孔注入層に欠陥が生じ難い点では、高い方が好ましい。具体的には、０．０１質量％以上であるのが好ましく、０．１質量％以上であるのが更に好ましく、０．５質量％以上であるのが特に好ましく、また、一方、７０質量％以下であるのが好ましく、６０質量％以下である

のが更に好ましく、５０質量％以下であるのが特に好ましい。

溶媒としては、例えば、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、アミド系溶媒などが挙げられる。

[0168] エーテル系溶媒としては、例えば、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（ＰＧＭＥＡ）等の脂肪族エーテル及び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等が挙げられる。

[0169] エステル系溶媒としては、例えば、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等が挙げられる。

[0170] 芳香族炭化水素系溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキシルベンゼン、３－イソプロピルビフェニル、１，２，３，４－テトラメチルベンゼン、１，４－ジイソプロピルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、メチルナフタレン等が挙げられる。アミド系溶媒としては、例えば、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が挙げられる。

これらの他、ジメチルスルホキシド等も用いることができる。

[0171] 正孔注入層３の湿式成膜法による形成は、通常、正孔注入層形成用組成物を調製後に、これを、正孔注入層３の下層に該当する層（通常は、陽極２）上に塗布成膜し、乾燥することにより行われる。

正孔注入層３は、通常、成膜後に、加熱や減圧乾燥等により塗布膜を乾燥させる。

[0172] ＜真空蒸着法による正孔注入層の形成＞

真空蒸着法により正孔注入層３を形成する場合には、通常、正孔注入層３の構成材料（前述の正孔輸送性化合物、電子受容性化合物等）の１種類又は

２種類以上を真空容器内に設置された坩堝に入れ（２種類以上の材料を用いる場合は、通常各々を別々の坩堝に入れ）、真空容器内を真空ポンプで１０$^{-4}$Ｐａ程度まで排気した後、坩堝を加熱して（２種類以上の材料を用いる場合は、通常各々の坩堝を加熱して）、坩堝内の材料の蒸発量を制御しながら蒸発させ（２種類以上の材料を用いる場合は、通常各々独立に蒸発量を制御しながら蒸発させ）、坩堝に向き合って置かれた基板上の陽極上に正孔注入層を形成する。なお、２種類以上の材料を用いる場合は、それらの混合物を坩堝に入れ、加熱、蒸発させて正孔注入層を形成することもできる。

[0173] 蒸着時の真空度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、通常０．１×１０$^{-6}$Ｔｏｒｒ（０．１３×１０$^{-4}$Ｐａ）以上、９．０×１０$^{-6}$Ｔｏｒｒ（１２．０×１０$^{-4}$Ｐａ）以下である。蒸着速度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、通常０．１Å／秒以上、５．０Å／秒以下である。蒸着時の成膜温度は、本発明の効果を著しく損なわない限り限定されないが、好ましくは１０℃以上、５０℃以下で行われる。

なお、正孔注入層３は、後述の正孔輸送層４と同様に架橋されていてもよい。

[0174] {正孔輸送層}

正孔輸送層４は、陽極２側から発光層５側に正孔を輸送する機能を担う層である。正孔輸送層４は、本発明の有機電界発光素子では、必須の層では無いが、陽極２から発光層５に正孔を輸送する機能を強化する点では、この層を形成することが好ましい。正孔輸送層４を形成する場合、通常、正孔輸送層４は、陽極２と発光層５の間に形成される。また、上述の正孔注入層３がある場合は、正孔注入層３と発光層５の間に形成される。

正孔輸送層４の膜厚は、通常５ｎｍ以上、好ましくは１０ｎｍ以上であり、また、一方、通常３００ｎｍ以下、好ましくは１００ｎｍ以下である。

正孔輸送層４の形成方法は、真空蒸着法でも、湿式成膜法でもよい。成膜性が優れる点では、湿式成膜法により形成することが好ましい。

[0175] 以下に一般的な正孔輸送層の形成方法について説明するが、本発明の有機

電界発光素子において、正孔輸送層は、本発明の有機電界発光素子用組成物を用いて湿式成膜法により形成されることが好ましい。

[0176] 正孔輸送層４は、通常、正孔輸送性化合物を含有する。正孔輸送層４に含まれる正孔輸送性化合物としては、特に、４，４’－ビス［Ｎ－（１－ナフチル）－Ｎ－フェニルアミノ］ビフェニルで代表される、２個以上の３級アミンを含み２個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン（日本国特開平５－２３４６８１号公報）、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等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物（Ｊ．Ｌｕｍｉｎ．，７２－７４巻、９８５頁、１９９７年）、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物（Ｃｈｅｍ．Ｃｏｍｍｕｎ．，２１７５頁、１９９６年）、２，２’，７，７’－テトラキス－（ジフェニルアミノ）－９，９’－スピロビフルオレン等のスピロ化合物（Ｓｙｎｔｈ．Ｍｅｔａｌｓ，９１巻、２０９頁、１９９７年）、４，４’－Ｎ，Ｎ’－ジカルバゾールビフェニルなどのカルバゾール誘導体などが挙げられる。また、例えばポリビニルカルバゾール、ポリビニルトリフェニルアミン（日本国特開平７－５３９５３号公報）、テトラフェニルベンジジンを含有するポリアリーレンエーテルサルホン（Ｐｏｌｙｍ．Ａｄｖ．Ｔｅｃｈ．，７巻、３３頁、１９９６年）等も好ましく使用できる。

[0177] ＜湿式成膜法による正孔輸送層の形成＞

湿式成膜法で正孔輸送層を形成する場合は、通常、上述の正孔注入層を湿式成膜法で形成する場合と同様にして、正孔注入層形成用組成物の代わりに正孔輸送層形成用組成物を用いて形成させる。

湿式成膜法で正孔輸送層を形成する場合は、通常、正孔輸送層形成用組成物は、更に溶媒を含有する。正孔輸送層形成用組成物に用いる溶媒は、上述の正孔注入層形成用組成物で用いる溶媒と同様の溶媒を使用することができる。

正孔輸送層形成用組成物中における正孔輸送性化合物の濃度は、正孔注入層形成用組成物中における正孔輸送性化合物の濃度と同様の範囲とすること

ができる。

正孔輸送層の湿式成膜法による形成は、前述の正孔注入層成膜法と同様に行うことができる。

[0178] ＜真空蒸着法による正孔輸送層の形成＞

真空蒸着法で正孔輸送層を形成する場合についても、通常、上述の正孔注入層を真空蒸着法で形成する場合と同様にして、正孔注入層形成用組成物の代わりに正孔輸送層形成用組成物を用いて形成させることができる。蒸着時の真空度、蒸着速度及び温度などの成膜条件などは、前記正孔注入層の真空蒸着時と同様の条件で成膜することができる。

[0179] {発光層}

発光層５は、一対の電極間に電界が与えられた時に、陽極２から注入される正孔と陰極９から注入される電子が再結合することにより励起され、発光する機能を担う層である。発光層５は、陽極２と陰極９の間に形成される層であり、発光層は、陽極の上に正孔注入層がある場合は、正孔注入層と陰極の間に形成され、陽極の上に正孔輸送層がある場合は、正孔輸送層と陰極の間に形成される。

発光層５の膜厚は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、膜に欠陥が生じ難い点では厚い方が好ましく、また、一方、薄い方が低駆動電圧としやすい点で好ましい。このため、３ｎｍ以上であるのが好ましく、５ｎｍ以上であるのが更に好ましく、また、一方、通常２００ｎｍ以下であるのが好ましく、１００ｎｍ以下であるのが更に好ましい。

発光層５は、少なくとも、発光の性質を有する材料（発光材料）を含有するとともに、好ましくは、電荷輸送性を有する材料（電荷輸送性材料）とを含有する。

[0180] ＜発光材料＞

発光材料は、所望の発光波長で発光し、本発明の効果を損なわない限りは特に制限はなく、公知の発光材料を適用可能である。発光材料は、蛍光発光材料でも、燐光発光材料でもよいが、発光効率が良好である材料が好ましく

、内部量子効率の観点から燐光発光材料が好ましい。

蛍光発光材料としては、例えば、以下の材料が挙げられる。

青色発光を与える蛍光発光材料（青色蛍光発光材料）としては、例えば、ナフタレン、ペリレン、ピレン、アントラセン、クマリン、クリセン、ｐ－ビス（２－フェニルエテニル）ベンゼン及びそれらの誘導体等が挙げられる。

緑色発光を与える蛍光発光材料（緑色蛍光発光材料）としては、例えば、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体、Ａｌ（$C_9H_6NO)_3$などのアルミニウム錯体等が挙げられる。

黄色発光を与える蛍光発光材料（黄色蛍光発光材料）としては、例えば、ルブレン、ペリミドン誘導体等が挙げられる。

赤色発光を与える蛍光発光材料（赤色蛍光発光材料）としては、例えば、ＤＣＭ（４－（ｄｉｃｙａｎｏｍｅｔｈｙｌｅｎｅ）－２－ｍｅｔｈｙｌ－６－（ｐ－ｄｉｍｅｔｈｙｌａｍｉｎｏｓｔｙｒｙｌ）－４Ｈ－ｐｙｒａｎ）系化合物、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、ベンゾチオキサンテン誘導体、アザベンゾチオキサンテン等が挙げられる。

[0181] また、燐光発光材料としては、例えば、長周期型周期表の第７～１１族から選ばれる金属を含む有機金属錯体等が挙げられる。周期表の第７～１１族から選ばれる金属として、好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金等が挙げられる。

[0182] 有機金属錯体の配位子としては、（ヘテロ）アリールピリジン配位子、（ヘテロ）アリールピラゾール配位子などの（ヘテロ）アリール基とピリジン、ピラゾール、フェナントロリンなどが連結した配位子が好ましく、特にフェニルピリジン配位子、フェニルピラゾール配位子が好ましい。ここで、（ヘテロ）アリールとは、アリール基又はヘテロアリール基を表す。

[0183] 好ましい燐光発光材料として、具体的には、例えば、トリス（２－フェニルピリジン）イリジウム、トリス（２－フェニルピリジン）ルテニウム、トリス（２－フェニルピリジン）パラジウム、ビス（２－フェニルピリジン）

白金、トリス（２－フェニルピリジン）オスミウム、トリス（２－フェニルピリジン）レニウム等のフェニルピリジン錯体及びオクタエチル白金ポルフィリン、オクタフェニル白金ポルフィリン、オクタエチルパラジウムポルフィリン、オクタフェニルパラジウムポルフィリン等のポルフィリン錯体等が挙げられる。

[0184] 高分子系の発光材料としては、ポリ（９，９－ジオクチルフルオレン－２，７－ジイル）、ポリ［（９，９－ジオクチルフルオレン－２，７－ジイル）－ｃｏ－（４，４’－（Ｎ－（４－ｓｅｃ－ブチルフェニル））ジフェニルアミン）］、ポリ［（９，９－ジオクチルフルオレン－２，７－ジイル）－ｃｏ－（１，４－ベンゾ－２｛２，１’－３｝－トリアゾール）］などのポリフルオレン系材料、ポリ［２－メトキシ－５－（２－ヘチルヘキシルオキシ）－１，４－フェニレンビニレン］などのポリフェニレンビニレン系材料が挙げられる。

[0185] ＜電荷輸送性材料＞

電荷輸送性材料は、正電荷（正孔）又は負電荷（電子）輸送性を有する材料であり、本発明の効果を損なわない限り、特に制限はなく、公知の発光材料を適用可能である。

電荷輸送性材料は、従来、有機電界発光素子の発光層に用いられている化合物等を用いることができ、特に、発光層のホスト材料として使用されている化合物が好ましい。

電荷輸送性材料としては、具体的には、芳香族アミン系化合物、フタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、オリゴチオフェン系化合物、ポリチオフェン系化合物、ベンジルフェニル系化合物、フルオレン基で３級アミンを連結した化合物、ヒドラゾン系化合物、シラザン系化合物、シラナミン系化合物、ホスファミン系化合物、キナクリドン系化合物等の正孔注入層の正孔輸送性化合物として例示した化合物等が挙げられる他、アントラセン系化合物、ピレン系化合物、カルバゾール系化合物、ピリジン系化合物、フェナントロリン系化合物、オキサジアゾール系化合物、シロール系化合物等の

電子輸送性化合物等が挙げられる。

[0186] また、例えば、４，４’－ビス［Ｎ－（１－ナフチル）－Ｎ－フェニルアミノ］ビフェニルで代表される２個以上の３級アミンを含み２個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン（日本国特開平５－２３４６８１号公報）、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等のスターバースト構造を有する芳香族アミン系化合物（Ｊ．Ｌｕｍｉｎ．，７２－７４巻、９８５頁、１９９７年）、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン系化合物（Ｃｈｅｍ．Ｃｏｍｍｕｎ．，２１７５頁、１９９６年）、２，２’，７，７’－テトラキス－（ジフェニルアミノ）－９，９’－スピロビフルオレン等のフルオレン系化合物（Ｓｙｎｔｈ．Ｍｅｔａｌｓ，９１巻、２０９頁、１９９７年）、４，４’－Ｎ，Ｎ’－ジカルバゾールビフェニルなどのカルバゾール系化合物等の正孔輸送層の正孔輸送性化合物として例示した化合物等も好ましく用いることができる。また、この他、２－（４－ビフェニリル）－５－（ｐ－ターシャルブチルフェニル）－１，３，４－オキサジアゾール（ｔＢｕ－ＰＢＤ）、２，５－ビス（１－ナフチル）－１，３，４－オキサジアゾール（ＢＮＤ）などのオキサジアゾール系化合物、２，５－ビス（６’－（２’，２’’－ビピリジル））－１，１－ジメチル－３，４－ジフェニルシロール（ＰｙＰｙＳＰｙＰｙ）等のシロール系化合物、バソフェナントロリン（ＢＰｈｅｎ）、２，９－ジメチル－４，７－ジフェニル－１，１０－フェナントロリン（ＢＣＰ、バソクプロイン）などのフェナントロリン系化合物等も挙げられる。

[0187] ＜湿式成膜法による発光層の形成＞

発光層の形成方法は、真空蒸着法でも、湿式成膜法でもよいが、成膜性に優れることから、湿式成膜法が好ましく、スピンコート法及びインクジェット法が更に好ましい。特に、本発明の有機電界発光素子用組成物を用いて、発光層の下層となる正孔注入層又は正孔輸送層を形成すると、湿式成膜法による積層化が容易であるため、湿式成膜法を採用することが好ましい。湿式

成膜法により発光層を形成する場合は、通常、上述の正孔注入層を湿式成膜法で形成する場合と同様にして、正孔注入層形成用組成物の代わりに、発光層となる材料を可溶な溶媒（発光層用溶媒）と混合して調製した発光層形成用組成物を用いて形成する。

溶媒としては、例えば、正孔注入層の形成について挙げたエーテル系溶媒、エステル系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、アミド系溶媒の他、アルカン系溶媒、ハロゲン化芳香族炭化水素系溶媒、脂肪族アルコール系溶媒、脂環族アルコール系溶媒、脂肪族ケトン系溶媒及び脂環族ケトン系溶媒などが挙げられる。以下に溶媒の具体例を挙げるが、本発明の効果を損なわない限り、これらに限定されるものではない。

[0188] 例えば、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（ＰＧＭＥＡ）等の脂肪族エーテル系溶媒；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、ジフェニルエーテル等の芳香族エーテル系溶媒；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系溶媒；トルエン、キシレン、メシチレン、シクロヘキシルベンゼン、テトラリン、３－イロプロピルビフェニル、１，２，３，４－テトラメチルベンゼン、１，４－ジイソプロピルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素系溶媒；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ｎ－デカン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカリン、ビシクロヘキサン等のアルカン系溶媒；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素系溶媒；ブタノール、ヘキサノール等の脂肪族アルコール系溶媒；シクロヘキサノール、シクロオクタノール等の脂環族アルコール系溶媒；メチルエチルケトン、ジブチルケトン等の脂肪族ケトン系溶媒；シ

クロヘキサノン、シクロオクタノン、フェンコン等の脂環族ケトン系溶媒等が挙げられる。これらのうち、アルカン系溶媒及び芳香族炭化水素系溶媒が特に好ましい。

[0189] {正孔阻止層}

発光層５と後述の電子注入層８との間に、正孔阻止層６を設けてもよい。正孔阻止層６は、発光層５の上に、発光層５の陰極９側の界面に接するように積層される層である。

この正孔阻止層６は、陽極２から移動してくる正孔を陰極９に到達するのを阻止する役割と、陰極９から注入された電子を効率よく発光層５の方向に輸送する役割とを有する。正孔阻止層６を構成する材料に求められる物性としては、電子移動度が高く正孔移動度が低いこと、エネルギーギャップ（ＨＯＭＯ、ＬＵＭＯの差）が大きいこと、励起三重項準位（Ｔ１）が高いことが挙げられる。

このような条件を満たす正孔阻止層の材料としては、例えば、ビス（２－メチル－８－キノリノラト）（フェノラト）アルミニウム、ビス（２－メチル－８－キノリノラト）（トリフェニルシラノラト）アルミニウム等の混合配位子錯体、ビス（２－メチル－８－キノラト）アルミニウム－μ－オキソ－ビス－（２－メチル－８－キノリラト）アルミニウム二核金属錯体等の金属錯体、ジスチリルビフェニル誘導体等のスチリル化合物（日本国特開平１１－２４２９９６号公報）、３－（４－ビフェニルイル）－４－フェニル－５（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）－１，２，４－トリアゾール等のトリアゾール誘導体（日本国特開平７－４１７５９号公報）、バソクプロイン等のフェナントロリン誘導体（日本国特開平１０－７９２９７号公報）などが挙げられる。更に、国際公開第２００５／０２２９６２号に記載の２，４，６位が置換されたピリジン環を少なくとも１個有する化合物も、正孔阻止層の材料として好ましい。

[0190] 正孔阻止層６の形成方法に制限はない。従って、湿式成膜法、蒸着法や、その他の方法で形成できる。

正孔阻止層６の膜厚は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、通常０．３ｎｍ以上、好ましくは０．５ｎｍ以上であり、また、通常１００ｎｍ以下、好ましくは５０ｎｍ以下である。

[0191] {電子輸送層}

電子輸送層７は素子の電流効率をさらに向上させることを目的として、発光層５と電子注入層８との間に設けられる。

電子輸送層７は、電界を与えられた電極間において陰極９から注入された電子を効率よく発光層５の方向に輸送することができる化合物より形成される。電子輸送層７に用いられる電子輸送性化合物としては、陰極９又は電子注入層８からの電子注入効率が高く、かつ、高い電子移動度を有し、注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。

電子輸送層に用いる電子輸送性化合物としては、具体的には、例えば、８－ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体（日本国特開昭５９－１９４３９３号公報）、１０－ヒドロキシベンゾ［ｈ］キノリンの金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルビフェニル誘導体、シロール誘導体、３－ヒドロキシフラボン金属錯体、５－ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンズオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスベンズイミダゾリルベンゼン（米国特許第５６４５９４８号公報）、キノキサリン化合物（日本国特開平６－２０７１６９号公報）、フェナントロリン誘導体（日本国特開平５－３３１４５９号公報）、２－ｔ－ブチル－９，１０－Ｎ，Ｎ’－ジシアノアントラキノンジイミン、ｎ型水素化非晶質炭化シリコン、ｎ型硫化亜鉛、ｎ型セレン化亜鉛などが挙げられる。

電子輸送層７の膜厚は、通常１ｎｍ以上、好ましくは５ｎｍ以上であり、また、通常３００ｎｍ以下、好ましくは１００ｎｍ以下である。

電子輸送層７は、前記と同様にして湿式成膜法、或いは真空蒸着法により正孔阻止層６上に積層することにより形成される。通常は、真空蒸着法が用いられる。

[0192] {電子注入層}

電子注入層８は、陰極９から注入された電子を効率よく、電子輸送層７又は発光層５へ注入する役割を果たす。

電子注入を効率よく行うには、電子注入層８を形成する材料は、仕事関数の低い金属が好ましい。例としては、ナトリウムやセシウム等のアルカリ金属、バリウムやカルシウムなどのアルカリ土類金属等が用いられる。その膜厚は通常０．１ｎｍ以上、５ｎｍ以下が好ましい。

更に、バソフェナントロリン等の含窒素複素環化合物や８－ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体に代表される有機電子輸送材料に、ナトリウム、カリウム、セシウム、リチウム、ルビジウム等のアルカリ金属をドープする（日本国特開平１０－２７０１７１号公報、日本国特開２００２－１００４７８号公報、日本国特開２００２－１００４８２号公報などに記載）ことも、電子注入・輸送性が向上し優れた膜質を両立させることが可能となるため好ましい。

電子注入層８の膜厚は通常５ｎｍ以上、好ましくは１０ｎｍ以上、また、通常２００ｎｍ以下、好ましくは１００ｎｍ以下の範囲である。

電子注入層８は、湿式成膜法或いは真空蒸着法により、発光層５又はその上の正孔阻止層６や電子輸送層７上に積層することにより形成される。

湿式成膜法の場合の詳細は、前述の発光層の場合と同様である。

[0193] {陰極}

陰極９は、発光層５側の層（電子注入層又は発光層など）に電子を注入する役割を果たす。

陰極９の材料としては、前記の陽極２に使用される材料を用いることが可能であるが、効率良く電子注入を行なう上では、仕事関数の低い金属を用いることが好ましく、例えば、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の金属又はそれらの合金などが用いられる。具体例としては、例えば、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、アルミニウム－リチウム合金等の低仕事関数の合金電極などが挙げられる。

素子の安定性の点では、陰極の上に、仕事関数が高く、大気に対して安定

な金属層を積層して、低仕事関数の金属からなる陰極を保護することが好ましい。積層する金属としては、例えば、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が挙げられる。

陰極の膜厚は通常、陽極と同様である。

[0194] {その他の層}

本発明の有機電界発光素子は、本発明の効果を著しく損なわなければ、更に他の層を有していてもよい。すなわち、陽極と陰極との間に、上述の他の任意の層を有していてもよい。

{その他の素子構成}

本発明の有機電界発光素子は、上述の説明とは逆の構造、即ち、基板上に陰極、電子注入層、電子輸送層、正孔阻止層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層、陽極の順に積層することも可能である。

本発明の有機電界発光素子を有機電界発光装置に適用する場合は、単一の有機電界発光素子として用いても、複数の有機電界発光素子がアレイ状に配置された構成にして用いても、陽極と陰極がＸ－Ｙマトリックス状に配置された構成にして用いてもよい。

[0195] ［有機ＥＬ表示装置］

本発明の有機電界発光素子表示装置（有機ＥＬ表示装置）は、上述の本発明の有機電界発光素子を用いたものである。本発明の有機ＥＬ表示装置の型式や構造については特に制限はなく、本発明の有機電界発光素子を用いて常法に従って組み立てることができる。

例えば、「有機ＥＬディスプレイ」（オーム社、平成１６年８月２０日発行、時任静士、安達千波矢、村田英幸著）に記載されているような方法で、本発明の有機ＥＬ表示装置を形成することができる。

[0196] ［有機ＥＬ照明］

本発明の有機電界発光素子照明（有機ＥＬ照明）は、上述の本発明の有機電界発光素子を用いたものである。本発明の有機ＥＬ照明の型式や構造については特に制限はなく、本発明の有機電界発光素子を用いて常法に従って組

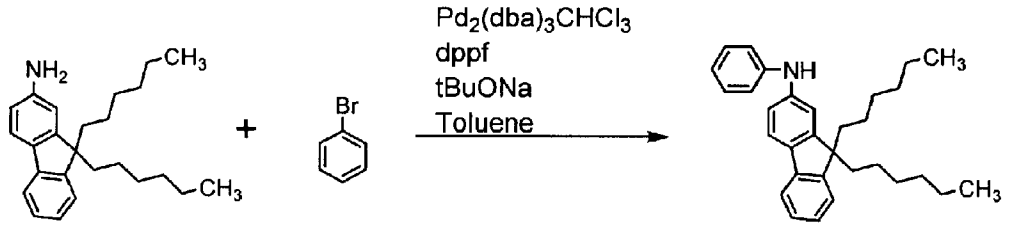
み立てることができる。

実施例

[0197] 以下、実施例を示して本発明について更に具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、本発明はその要旨を逸脱しない限り任意に変更して実施できる。

＜モノマーの合成＞

[0198] [化16]

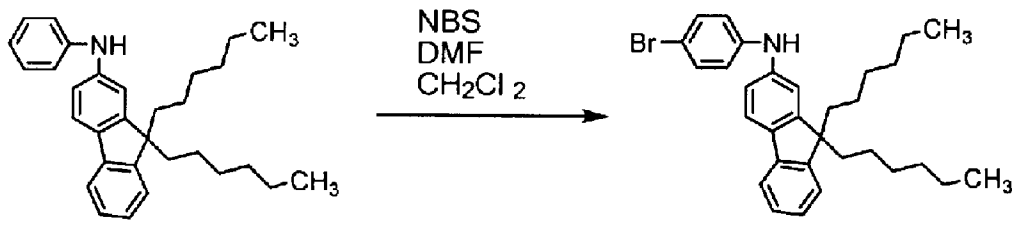


化合物1 化合物2

[0199] 化合物１（１０．０ｇ、２８．６１ｍｍｏｌ）、ブロモベンゼン（４．２７ｇ、２７．１８ｍｍｏｌ）及びｔｅｒｔ－ブトキシナトリウム（７．４ｇ、７７．２５ｍｍｏｌ）、トルエン（１５０ｍｌ）を仕込み、系内を窒素置換して、６０℃まで加温した（溶液Ａ）。トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウムクロロホルム錯体（０．０８９ｇ、０．０８６ｍｍｏｌ）のトルエン１５ｍｌ溶液に、１，１’－ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン（０．１９ｇ、０．３４４ｍｍｏｌ）を加え、６０℃まで加温した（溶液Ｂ）。窒素気流中、溶液Ａに溶液Ｂを添加し、３．０時間、加熱還流した。室温まで放冷した後、反応液を酢酸エチル（３００ｍｌ）および食塩水（１００ｍｌ）を加え攪拌後、分液し、水層を酢酸エチル（１００ｍｌ×２回）で抽出し、有機層を合わせ、硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮した。さらに、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ｎ－ヘキサン／塩化メチレン＝３／１）で精製することにより、淡黄色油状の化合物２（１０．４ｇ）を得た。

[0200]

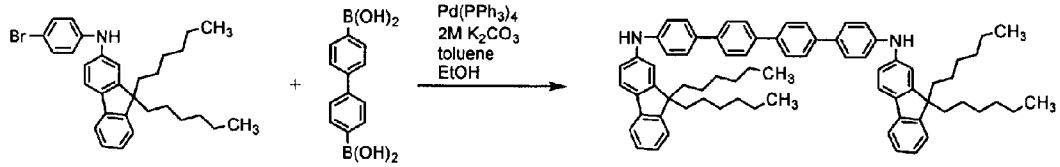
[化17]



化合物2 化合物3

[0201] 化合物２（１０．４ｇ、２４．４３ｍｍｏｌ）にＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（２００ｍｌ）および塩化メチレン（２００ｍｌ）を加え、氷浴で冷却した。ここにＮ－ブロモスクシンイミド（４．３５ｇ、２４．４３ｍｍｏｌ）のＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（５０ｍｌ）および塩化メチレン（５０ｍｌ）溶液を滴下し、撹拌しながら３時間かけて室温まで昇温した。反応液に水を加え、塩化メチレンで抽出を行った。有機層を濃縮し、カラムクロマトグラフィー（展開液：ヘキサン／塩化メチレン＝３／１）で精製することにより、淡黄色油状の化合物３（１０．８ｇ）を得た。

[0202] [化18]

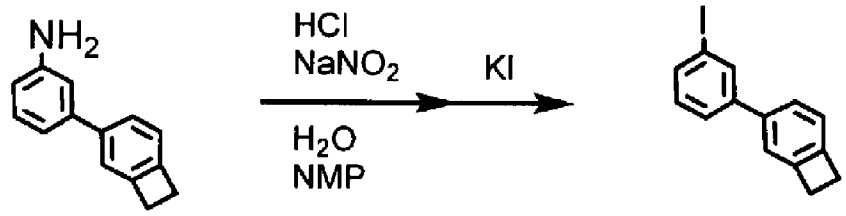


化合物3 化合物4

[0203] 化合物３（１５．９５ｇ、３１．６１ｍｍｏｌ）、４，４’－ビフェニルジボロン酸（３．９ｇ、１６．１３ｍｍｏｌ）、炭酸カリウム（１０．９ｇ、７９．０３ｍｍｏｌ）、及びトルエン（１２０ｍｌ）、エタノール（６０ｍｌ）、水（４０ｍｌ）をフラスコに仕込み、系内を十分に窒素置換して８０℃まで加温した。テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（１．８ｇ、１．５８ｍｍｏｌ）を加え、８０℃で４時間撹拌した。反応液に水

を加え、トルエンで抽出を行った。有機層を濃縮し、カラムクロマトグラフィー（展開液：ヘキサン／トルエン＝２／１）により精製した。続いて再度カラムクロマトグラフィー（展開液：ＴＨＦ／アセトニトリル＝１／２）により精製した。化合物４（８．５ｇ、収率５２．６％）を得た。化合物４のＨＰＬＣ純度は９９．７面積％であった。

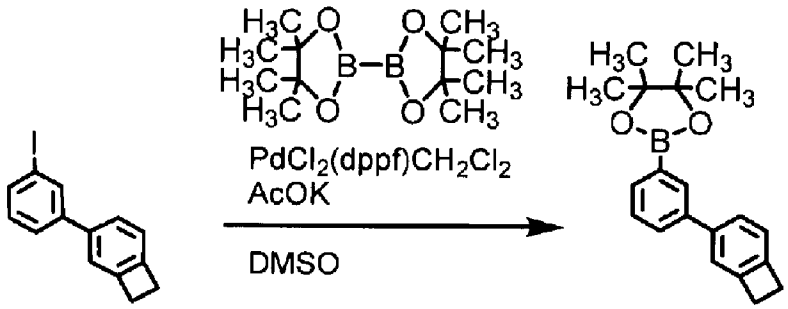
[0204] [化19]



[0205] ４－（３－アミノフェニル）ベンゾシクロブテン（８．７７ｇ、４５ｍｍｏｌ）およびＮ－メチルピロリドン（６０ｍｌ）を混合し、－５ ℃まで冷却した。濃塩酸（８．５９ｍｌ、９９ｍｍｏｌ）、脱塩水（３０ｍｌ）を加え、３０分攪拌した。続いて、－５℃まで冷却した亜硝酸ナトリウム（３．２０ｇ、４６．３５ｍｍｏｌ）水溶液（３０ｍｌ）を５℃以下で加え、３０分攪拌し、ジアゾニウム塩溶液とした。６０℃に加熱したヨウ化カリウム（２２６３ｇ、１３６．３５ｍｍｏｌ）水溶液（４００ｍｌ）に、上記ジアゾニウム塩溶液を滴下し、２時間攪拌した。反応液に、ジクロロメタンを加えて、抽出し、水洗、チオ硫酸ナトリウム溶液での洗浄後、硫酸マグネシウムを加え、攪拌後、ろ過し、濾液を濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ｎ－ヘキサン）により精製し、４－（３－ヨードフェニル）ベンゾシクロブテン（７．８ｇ、収率５６．６％）を得た。

[0206]

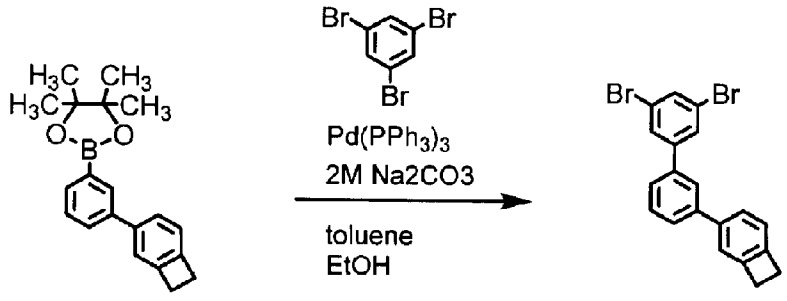
[化20]



化合物5

[0207] 窒素気流下、ジメチルスルホキシド（１００ｍｌ）、４－（３－ヨードフェニル）ベンゾシクロブテン（５．００ｇ、１６．３ｍｍｏｌ）、ビス（ピナコラト）ジボロン（５．３９ｇ、２１．２ｍｍｏｌ）、酢酸カリウム（４．００ｇ、４０．８ｍｍｏｌ）をフラスコに仕込み、６０℃で３０分間撹拌した。続いて、１，１’－ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン－パラジウム（ＩＩ）ジクロリド－ジクロロメタン〔ＰｄＣｌ$_2$（ｄｐｐｆ）ＣＨ$_2$Ｃｌ$_2$〕（０．３３ｇ、０．４１ｍｍｏｌ）を加え、８５℃で８時間加熱撹拌した。反応液にトルエンを加え、水洗し、硫酸マグネシウムを加え、撹拌後、濾過した。濾液に活性白土を加え、撹拌後、濾過した。濾液を濃縮し、無色固体の化合物６（４．７１ｇ、収率９４．２％）を得た。

[0208] [化21]

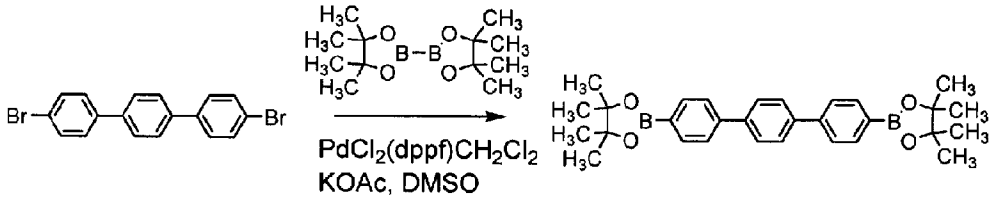


化合物6

[0209] 窒素気流下、トルエン（１００ｍｌ）、エタノール（５０ｍｌ）、化合物６（４．００ｇ、１３．１ｍｍｏｌ）、１，３，５－トリブロモベンゼン（

４．１１ｇ、１３．１ｍｍｏｌ）、２Ｍの炭酸ナトリウム水溶液（５０ｍｌ）をフラスコに仕込み、６０℃で３０分間加熱撹拌した。続いて、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（０．３０ｇ、０．２６ｍｍｏｌ）を加え、２時間還流した。反応液に水を加え、トルエンで抽出し、硫酸マグネシウムおよび活性白土を加え、撹拌後、ろ過し、濾液を濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ｎ－ヘキサン：トルエン＝５：１）により精製し、無色オイルの化合物７（３．８９ｇ、収率７１．９％）を得た。

[0210] [化22]

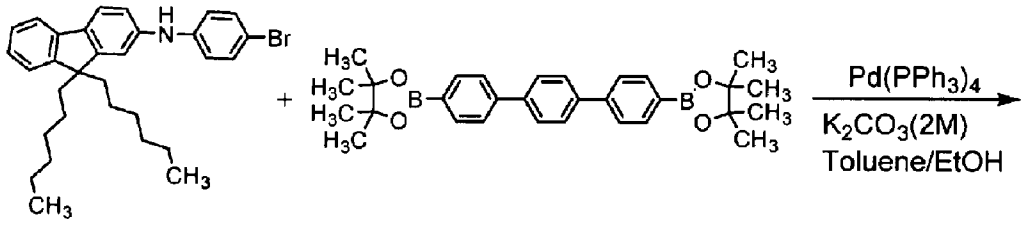


化合物7

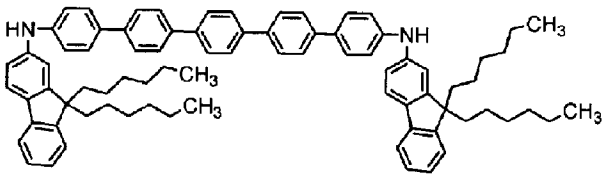
[0211] 窒素気流下、ジメチルスルホキシド（３００ｍｌ）、４，４”－ジブロモ－ｐ－テルフェニル、３．０ｇ（７．７３ｍｍｏｌ）、ビス（ピナコラト）ジボロン４．７１ｇ（１８．５５ｍｍｏｌ）、酢酸カリウム４．５５ｇ（４６．３８ｍｍｏｌ）を仕込み、系内を窒素置換して、６０℃で３０分間撹拌した。続いて、１，１’－ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセンパラジウム（ＩＩ）ジクロリドジクロロメタン付加物０．３２ｇ（０．３８７ｍｍｏｌ）を加え、８３℃で４時間反応した。反応液を減圧濾過し、濾液に水を加え、トルエンで抽出を行った。有機層に無水硫酸マグネシウム、活性白土を加え、撹拌した後、減圧濾過し、濾液を濃縮した。析出した固体をメタノールで懸濁洗浄し、無色固体の化合物７を得た（収量２．８ｇ、収率７５％）。

[0212]

[化23]



化合物3　　化合物7



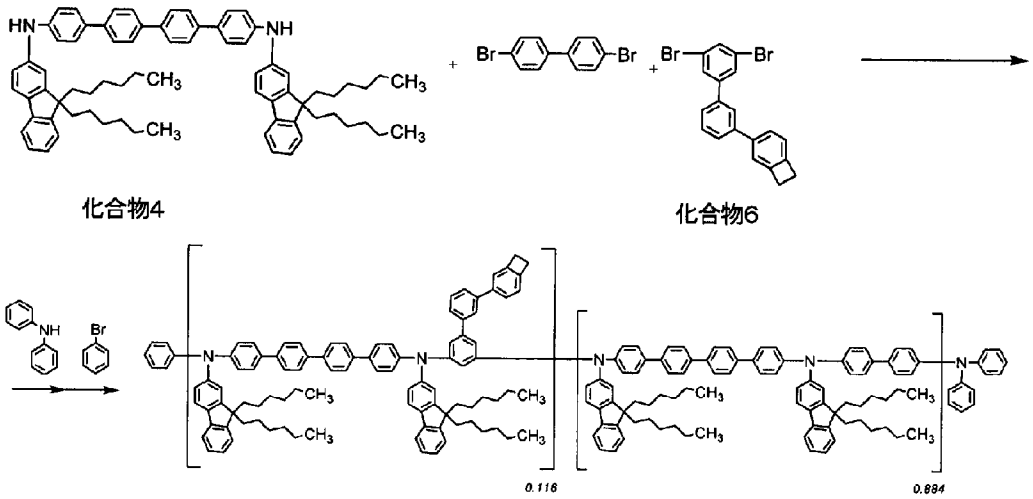
化合物8

[0213] 化合物３（４．９５ｇ、９．９５ｍｍｏｌ）、化合物７（２．３６ｇ、４．９７ｍｍｏｌ）、炭酸カリウム（５．５３ｇ、４０．０ｍｍｏｌ）、及びトルエン（６０ｍｌ）、エタノール（２０ｍｌ）、水（２０ｍｌ）を仕込み、系内を十分に窒素置換して６０℃まで加温した。テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（０．２９ｇ、０．２５ｍｍｏｌ）を加え、８０℃で４時間攪拌した。反応液に水を加え、トルエンで抽出を行った。有機層を濃縮し、カラムクロマトグラフィー（展開液：ヘキサン／塩化メチレン＝２／１）により精製し、化合物８（２．７７ｇ、収率５１．７％）を得た。

[0214] ＜重合体１の合成＞

[0215]

[化24]



重合体1

[0216] 化合物４（２．０ｇ、１．９９７ｍｍｏｌ）、化合物６（０．０９５ｇ、０．２２９６ｍｍｏｌ）、及びｔｅｒｔ－ブトキシナトリウム（１．４８ｇ、１５．３８ｍｍｏｌ）、トルエン（３０ｍｌ）を仕込み、系内を窒素置換して、６０℃まで加温した（溶液Ａ）。トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウムクロロホルム錯体（０．０４２ｇ、０．０３９９ｍｍｏｌ）のトルエン溶液（５ｍｌ）に、［４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）フェニル］ジ－ｔｅｒｔ－ブチルホスフィン（０．０８５ｇ、０．３１９５ｍｍｏｌ）を加え、６０℃まで加温した（溶液Ｂ）。窒素気流中、溶液Ａに溶液Ｂを添加し、１．０時間、加熱還流した。続いて、４，４’－ジブロモビフェニル（０．５２ｇ、１．６６７ｍｍｏｌ）を添加した。１．０時間、加熱還流後、４，４’－ジブロモビフェニル（０．０２５ｇ、０．０８ｍｍｏｌ）を追添加した。３０分後、反応液を放冷して、反応液をエタノール５００ｍｌ中に滴下し、粗ポリマーを晶出させた。

得られた粗ポリマーをトルエン（９０ｍｌ）に溶解させ、Ｎ，Ｎ－ジフェニルアミン（０．０６８ｇ、０．４０３ｍｍｏｌ）、ｔｅｒｔ－ブトキシナトリウム（０．７４ｇ、７．７ｍｍｏｌ）を仕込み、系内を窒素置換して、６０℃まで加温した（溶液Ｃ）。トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウムクロロホルム錯体（０．０２１ｇ、０．０２０３ｍｍｏｌ）のトルエ

ン溶液（３ｍｌ）に、［４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）フェニル］ジ－ｔｅｒｔ－ブチルホスフィン（０．０４３ｇ、０．１５９８ｍｍｏｌ）を加え、６０℃まで加温した（溶液Ｄ）。窒素気流中、溶液Ｃに溶液Ｄを添加し、３時間、加熱還流した。この反応液に、ブロモベンゼン（０．３５ｇ、０．２２２９ｍｍｏｌ）を添加した。トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウムクロロホルム錯体（０．０２１ｇ、０．０２０３ｍｍｏｌ）のトルエン溶液（３ｍｌ）に、［４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）フェニル］ジ－ｔｅｒｔ－ブチルホスフィン（０．０４３ｇ、０．１５９８ｍｍｏｌ）を加え、６０℃まで加温した（溶液Ｅ）。窒素気流中、反応液に溶液Ｅを添加し、３時間、加熱還流した。反応液を放冷し、エタノール／水（１５００ｍｌ／１００ｍｌ）溶液に滴下し、エンドキャップした粗ポリマーを得た。

このエンドキャップした粗ポリマーをトルエンに溶解し、アセトンで再沈殿させ、析出したポリマーをトルエンに再溶解させ、希塩酸にて洗浄し、アンモニア含有エタノールにて再沈殿した。濾取したポリマーをカラムクロマトグラフィーにより精製し、重合体１（１．０ｇ）を得た。

重量平均分子量（Ｍｗ）＝４７１００

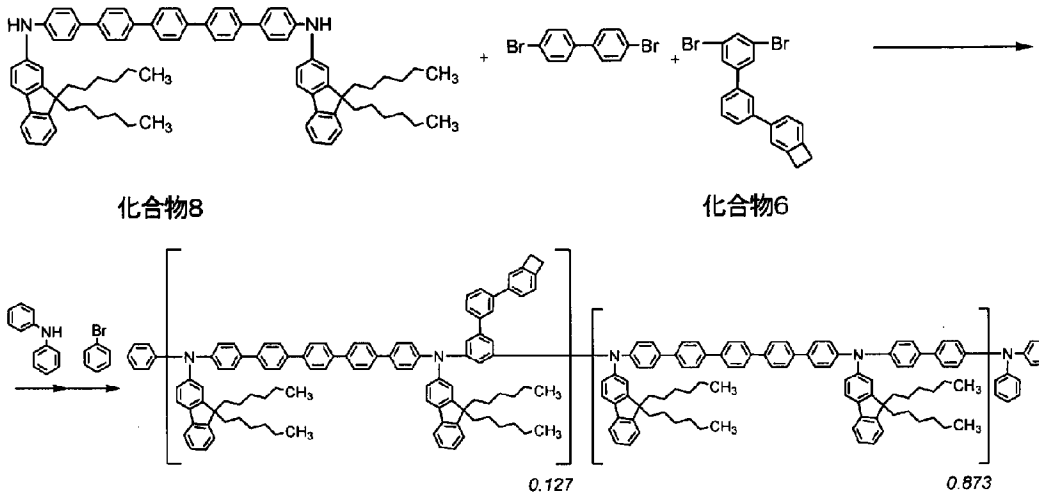
数平均分子量（Ｍｎ）＝３３４００

分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．４１

[0217] ＜重合体２の合成＞

[0218]

[化25]



重合体2

[0219] 化合物８（２．１５５ｇ、２．００ｍｍｏｌ）、化合物６（０．０９５ｇ、０．２３ｍｍｏｌ）、及びｔｅｒｔ－ブトキシナトリウム（１．４８ｇ、１５．４ｍｍｏｌ）、トルエン（３５ｍｌ）を仕込み、系内を窒素置換して、６０℃まで加温した（溶液Ａ）。トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウムクロロホルム錯体（０．０４１ｇ、０．０４１ｍｍｏｌ）のトルエン溶液（５ｍｌ）に、［４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）フェニル］ジ－ｔｅｒｔ－ブチルホスフィン（０．０８５ｇ、０．３２ｍｍｏｌ）を加え、６０℃まで加温した（溶液Ｂ）。窒素気流中、溶液Ａに溶液Ｂを添加し、１．０時間、加熱還流した。続いて、４，４’－ジブロモビフェニル（０．４９３ｇ、１．５８ｍｍｏｌ）を添加した。１．０時間、加熱還流後、反応液を放冷して、反応液をエタノール５００ｍｌ中に滴下し、粗ポリマーを晶出させた。

得られた粗ポリマーをトルエン（１５０ｍｌ）に溶解させ、Ｎ，Ｎ－ジフェニルアミン（０．０６８ｇ、０．０４０ｍｍｏｌ）、ｔｅｒｔ－ブトキシナトリウム（０．７４ｇ、７．７ｍｍｏｌ）を仕込み、系内を窒素置換して、６０℃まで加温した（溶液Ｃ）。トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウムクロロホルム錯体（０．０２１ｇ、０．０２０３ｍｍｏｌ）のトル

エン溶液（３ｍｌ）に、［４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）フェニル］ジ－ｔｅｒｔ－ブチルホスフィン（０．０４３ｇ、０．１６ｍｍｏｌ）を加え、６０℃まで加温した（溶液Ｄ）。窒素気流中、溶液Ｃに溶液Ｄを添加し、３時間、加熱還流した。この反応液に、ブロモベンゼン（０．３５ｇ、０．２２３ｍｍｏｌ）を添加した。トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウムクロロホルム錯体（０．０２１ｇ、０．０２０３ｍｍｏｌ）のトルエン溶液（３ｍｌ）に、［４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）フェニル］ジ－ｔｅｒｔ－ブチルホスフィン（０．０４３ｇ、０．１５９８ｍｍｏｌ）を加え、６０℃まで加温した（溶液Ｅ）。窒素気流中、反応液に溶液Ｅを添加し、３時間、加熱還流した。反応液を放冷し、エタノール／水（１５００ｍｌ／１００ｍｌ）溶液に滴下し、エンドキャップした粗ポリマーを得た。

このエンドキャップした粗ポリマーをトルエンに溶解し、アセトンで再沈殿させ、析出したポリマーをトルエンに再溶解させ、希塩酸にて洗浄し、アンモニア含有エタノールにて再沈殿した。濾取したポリマーをカラムクロマトグラフィーにより精製し、重合体２を得た（１．２ｇ）。

重量平均分子量（Ｍｗ）＝１１００００

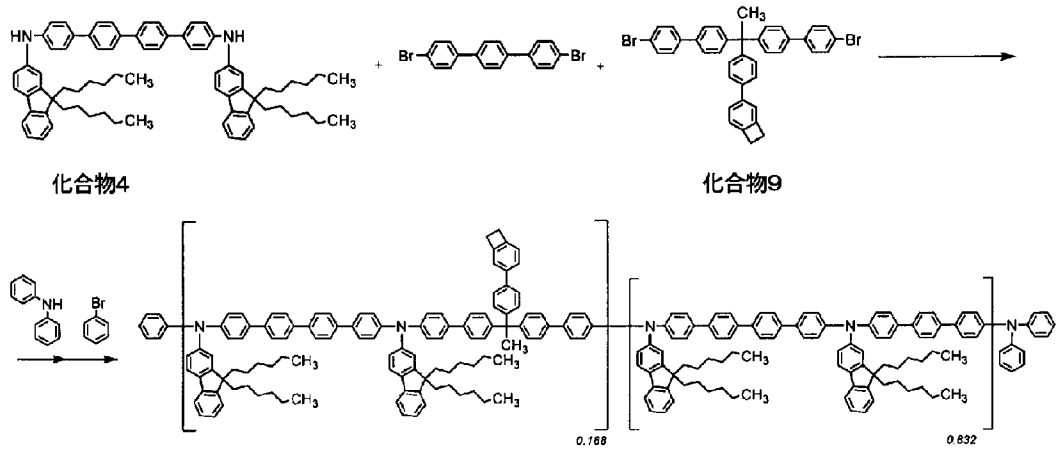
数平均分子量（Ｍｎ）＝４８２００

分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）＝２．２８

[0220] ＜重合体３の合成＞

[0221]

[化26]



化合物4 化合物9

重合体3

[0222] 化合物４（９．０ｇ、８．９９ｍｍｏｌ）、化合物９（０．９１１ｇ、１．３６ｍｍｏｌ）、及びｔｅｒｔ－ブトキシナトリウム（６．６６ｇ、６９．３ｍｍｏｌ）、トルエン（１８７ｍｌ）を仕込み、系内を十分に窒素置換して、６０℃まで加温した（溶液Ａ）。トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウムクロロホルム錯体（０．１８６ｇ、１．８ｍｍｏｌ）のトルエン３１ｍｌ溶液に、［４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）フェニル］ジ－ｔｅｒｔ－ブチルホスフィン（０．３８２ｇ、１．４ｍｍｏｌ）を加え、６０℃まで加温した（溶液Ｂ）。窒素気流中、溶液Ａに溶液Ｂを添加し、１．０時間、加熱還流反応した。続いて、４，４”－ジブロモ－ｐ－テルフェニル（２．５４６ｇ、６．５６ｍｍｏｌ）を添加した。１．０時間加熱還流した。反応液を放冷して、トルエン（１２５ｍｌ）を入れ、反応液をエタノール１２５０ｍｌ中に滴下し、粗ポリマーを晶出させた。

得られた粗ポリマーをトルエン２２４ｍｌに溶解させ、Ｎ，Ｎ－ジフェニルアミン（０．５７３ｇ、３．４ｍｍｏｌ）、ｔｅｒｔ－ブトキシナトリウム（３．１２５ｇ、３２．５ｍｍｏｌ）を仕込み、系内を十分に窒素置換して、６０℃まで加温した（溶液Ｃ）。トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウムクロロホルム錯体（０．０８８ｇ、０．１ｍｍｏｌ）のトルエン１２．５ｍｌ溶液に、［４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）フェニル］ジ－ｔ

ｅｒｔ－ブチルホスフィン（０．１８ｇ、０．７ｍｍｏｌ）を加え、６０℃まで加温した（溶液Ｄ）。窒素気流中、溶液Ｃに溶液Ｄを添加し、３時間、加熱還流反応した。この反応液に、ブロモベンゼン（２．６５９ｇ、１６．９ｍｍｏｌ）を添加した。トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウムクロロホルム錯体（０．０８８ｇ、０．１ｍｍｏｌ）のトルエン１２．５ｍｌ溶液に、［４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）フェニル］ジ－ｔｅｒｔ－ブチルホスフィン（０．１８ｇ、０．７ｍｍｏｌ）を加え、６０℃まで加温した（溶液Ｅ）。窒素気流中、反応液に溶液Ｅを添加し、３時間、加熱還流反応した。反応液を放冷し、エタノール／水（１１２０ｍｌ／１０８ｍｌ）溶液に滴下し、エンドキャップした粗ポリマーを得た。

このエンドキャップした粗ポリマーをトルエンに溶解し、アセトンで再沈殿させ、析出したポリマーをトルエンに再溶解させ、希塩酸にて洗浄し、アンモニア含有エタノールにて再沈殿した。濾取したポリマーをカラムクロマトグラフィーにより精製し、重合体３を得た（４．３ｇ）。

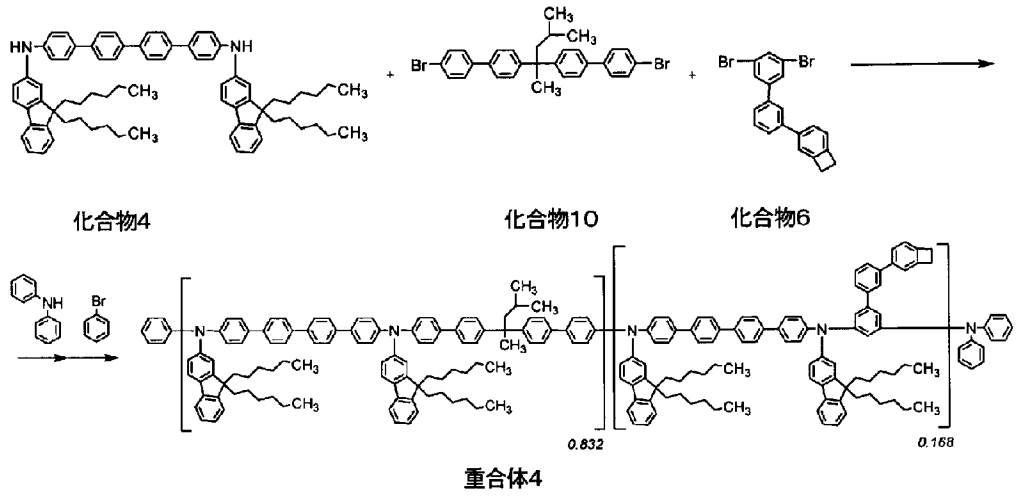
重量平均分子量（Ｍｗ）＝３５９００

数平均分子量（Ｍｎ）＝２７６００

分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．３０

[0223] ＜重合体４の合成＞

[0224] [化27]



重合体4

[0225] 化合物４（５．０ｇ、４．９９ｍｍｏｌ）、化合物６（０．３１３ｇ、０．７５６ｍｍｏｌ）、及びｔｅｒｔ－ブトキシナトリウム（３．６９９ｇ、３８．５ｍｍｏｌ）、トルエン（１０４ｍｌ）を仕込み、系内を十分に窒素置換して、６０℃まで加温した（溶液Ａ）。トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウムクロロホルム錯体（０．１０３ｇ、０．１ｍｍｏｌ）のトルエン１７ｍｌ溶液に、［４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）フェニル］ジ－ｔｅｒｔ－ブチルホスフィン（０．２１２ｇ、０．８ｍｍｏｌ）を加え、６０℃まで加温した（溶液Ｂ）。窒素気流中、溶液Ａに溶液Ｂを添加し、１．０時間、加熱還流反応した。続いて、化合物１０（２．０５３ｇ、３．７４ｍｍｏｌ）を添加した。１．０時間加熱還流した。

Ｎ，Ｎ－ジフェニルアミン（０．３３８ｇ、２．０ｍｍｏｌ）、１時間、加熱還流反応した。この反応液に、ブロモベンゼン（１．５６８ｇ、１０ｍｍｏｌ）を添加した。２時間、加熱還流反応した。反応液を放冷し、エタノール／水（３４２ｍｌ／１００ｍｌ）溶液に滴下し、エンドキャップした粗ポリマーを得た。

このエンドキャップした粗ポリマーをトルエンに溶解し、アセトンで再沈殿させ析出したポリマーをトルエンに再溶解させ、希塩酸にて洗浄し、アンモニア含有エタノールにて再沈殿した。濾取したポリマーをカラムクロマトグラフィーにより精製し、重合体４を得た（２．１ｇ）。

重量平均分子量（Ｍｗ）＝３８８００

数平均分子量（Ｍｎ）＝２９８００

分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．３０

[0226] ＜有機電界発光素子の作製＞

（実施例１）

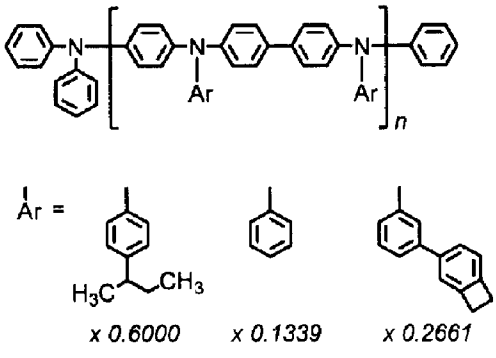
図１に示す有機電界発光素子を作製した。

ガラス基板１上に、インジウム・スズ酸化物（ＩＴＯ）透明導電膜をスパッタ成膜により堆積したものを、通常のフォトリソグラフィー技術と塩酸エッチングを用いて２ｍｍ幅のストライプにパターニングして膜厚７０ｎｍの

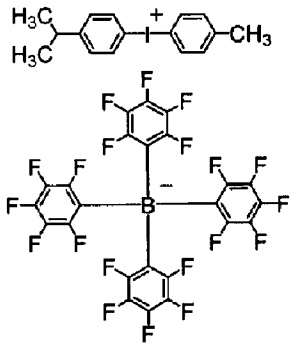
陽極２を形成した。パターン形成したＩＴＯ基板を、界面活性剤水溶液による超音波洗浄、超純水による水洗、超純水による超音波洗浄、超純水による水洗の順で洗浄後、圧縮空気で乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。

次に、下の構造式（Ｐ１）に示すアリールアミンポリマー、構造式（Ａ１）に示す４－イソプロピル－４’－メチルジフェニルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボラートおよび安息香酸エチルを含有する正孔注入層形成用塗布液を調製した。この塗布液を下記条件で陽極２上にスピンコートにより成膜して、膜厚３１ｎｍの正孔注入層を得た。

[0227] [化28]



(P1)



(A1)

[0228] ＜正孔注入層形成用塗布液＞

溶媒	安息香酸エチル
塗布液濃度	Ｐ１：２．５重量％
	Ａ１：０．５重量％

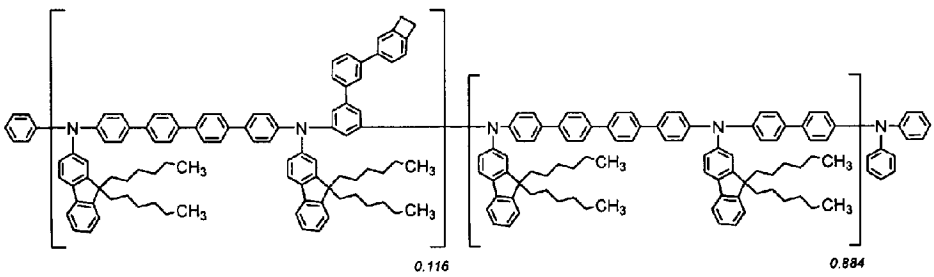
＜正孔注入層３の成膜条件＞

スピナ回転数	３１００ｒｐｍ
スピナ回転時間	３０秒
スピンコート雰囲気	大気中
加熱条件	大気中　２４０℃　１時間

引き続き、下記に示す構造式を有する重合体１（Ｐ２）を含有する正孔輸送層形成用塗布液を調製し、下記の条件で正孔注入層３上にスピンコートに

より成膜、加熱して膜厚２０ｎｍの正孔輸送層を形成した。

[0229] [化29]



(P2)

[0230] ＜正孔輸送層形成用塗布液＞

溶媒	シクロヘキシルベンゼン
塗布液濃度	１．５重量％

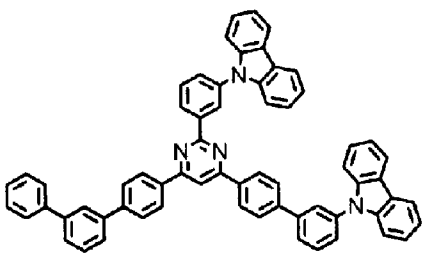
＜正孔輸送層４の成膜条件＞

スピナ回転数	１９５０ｒｐｍ
スピナ回転時間	１２０秒
スピンコート雰囲気	窒素中
加熱条件	窒素中　２３０℃　１時間

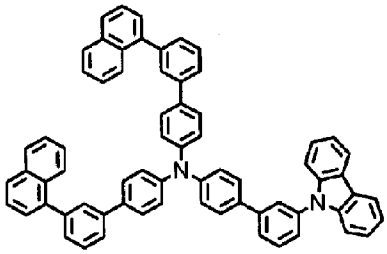
次に、以下の構造式に示す、化合物（Ｈ１）、（Ｈ２）、および（Ｄ１）を含有する発光層形成用塗布液を調製し、下記の条件でスピンコートにより成膜を行い、加熱することで膜厚５０ｎｍの発光層を正孔輸送層４上に形成した。

[0231]

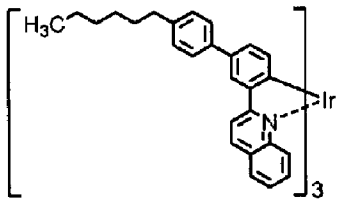
[化30]



(H1)



(H2)



(D1)

[0232] ＜発光層形成用塗布液＞

溶媒	シクロヘキシルベンゼン
塗布液濃度	Ｈ１：１．２重量％
	Ｈ２：３．６重量％
	Ｄ１：０．４８重量％

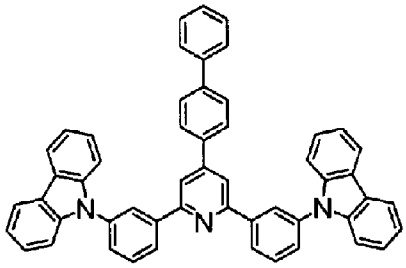
＜発光層５の成膜条件＞

スピナ回転数	２０５０ｒｐｍ
スピナ回転時間	１２０秒
スピンコート雰囲気	窒素中
加熱条件	窒素中　１３０℃　１０分

[0233] ここで、発光層までを成膜した基板を、真空蒸着装置内に移し、装置内の真空度が２．０ｘ１０$^{-4}$Ｐａ以下になるまで排気した後、下記に示す構造を有する有機化合物（Ｅ１）を真空蒸着法にて蒸着速度を０．９～１．０Å／秒の範囲で制御し、発光層５の上に積層させ、膜厚１０ｎｍの正孔阻止層６を得た。

[0234]

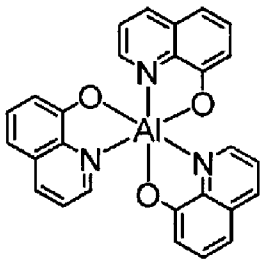
[化31]



(E1)

[0235] 次に、下記に示す構造を有する有機化合物（Ｅ２）を真空蒸着法にて蒸着速度を０．９～１．９Å／秒の範囲で制御し、正孔阻止層６の上に積層させ、膜厚２０ｎｍの電子輸送層７を得た。

[0236] [化32]



(E2)

[0237] ここで、電子輸送層７までの蒸着を行った素子を別の真空蒸着装置に移し、陰極蒸着用のマスクとして２ｍｍ幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極２のＩＴＯストライプとは直交するように素子に密着させ、装置内の真空度が３．１ｘ１０$^{-4}$Ｐａ以下になるまで排気した。

電子注入層８として、先ずフッ化リチウム（ＬｉＦ）を、モリブデンボートを用いて、蒸着速度０．１Å／秒で制御し、０．５ｎｍの膜厚で電子輸送層７の上に成膜した。次に、陰極９としてアルミニウムを同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度１．１～８．８Å／秒の範囲で制御して膜厚８０ｎｍのアルミニウム層を形成した。以上の２層の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

引き続き、素子が保管中に大気中の水分等で劣化することを防ぐため、以

下に記載の方法で封止処理を行った。

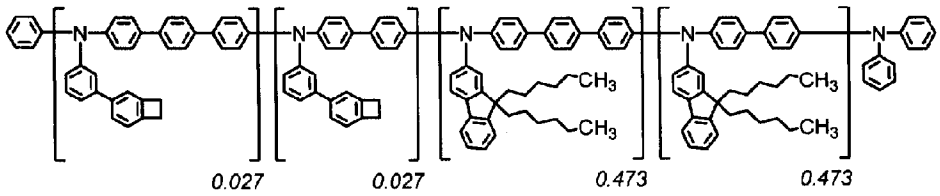
窒素グローブボックス中で、２３ｍｍ×２３ｍｍサイズのガラス板の外周部に、約１ｍｍの幅で光硬化性樹脂（スリーボンドファインケミカル株式会社製３０Ｙ－４３７）を塗布し、中央部に水分ゲッターシート（ダイニック株式会社製）を設置した。この上に、陰極形成を終了した基板を、蒸着された面が乾燥剤シートと対向するように貼り合わせた。その後、光硬化性樹脂が塗布された領域のみに紫外光を照射し、樹脂を硬化させた。

以上の様にして、２ｍｍ×２ｍｍのサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の特性を表１に示す。

[0238] （比較例１）

正孔輸送層４を、下記に示す構造式で示される（Ｐ３）を含有する正孔輸送層形成用塗布液を調製し、下記の条件で正孔注入層３上にスピンコートにより成膜、加熱して膜厚１９ｎｍの正孔輸送層を形成したほかは、実施例１と同様にして有機電界発光素子を作製した。得られた素子の特性を表９に示す。

[0239] [化33]



[0240] ＜正孔輸送層形成用塗布液＞

溶媒	シクロヘキシルベンゼン
塗布液濃度	１．５重量％

＜正孔輸送層４の成膜条件＞

スピナ回転数	１８５０ｒｐｍ
スピナ回転時間	１２０秒
スピンコート雰囲気	窒素中

加熱条件　　窒素中　２３０℃　１時間

[0241] [表9]

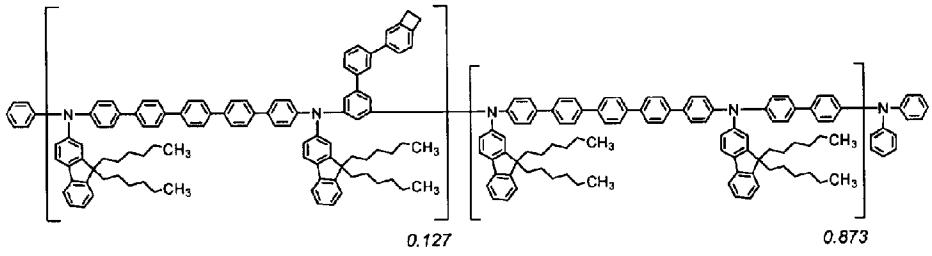
	正孔輸送層4	10mA／cm^{2}通電時の電圧／V
実施例1	P2	6.6
比較例1	P3	6.9

[0242] 表９から明らかなように、本発明の重合体を使用した有機電界発光素子は電圧が低い。

[0243] （実施例２）

正孔輸送層４を、下記に示す構造式で示される重合体２（Ｐ４）を含有する正孔輸送層形成用塗布液を調製し、下記の条件で正孔注入層３上にスピンコートにより成膜、加熱して膜厚２０ｎｍの正孔輸送層を形成した。

[0244] [化34]



(P4)

[0245] ＜正孔輸送層形成用塗布液＞

溶媒　　シクロヘキシルベンゼン

塗布液濃度　　１．５重量％

＜正孔輸送層４の成膜条件＞

スピナ回転数　　３０００ｒｐｍ

スピナ回転時間　　１２０秒

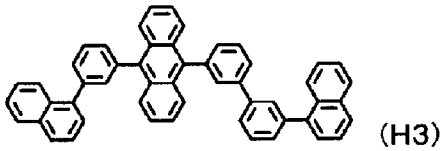
スピンコート雰囲気　　窒素中

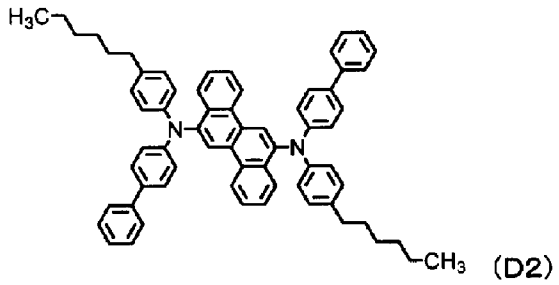
加熱条件　　窒素中　２３０℃　１時間

発光層５を、以下の構造式に示す、化合物（Ｈ３）および（Ｄ２）を含有する発光層形成用塗布液を調製し、下記の条件でスピンコートにより成膜を行い、加熱することで膜厚４１ｎｍの発光層を正孔輸送層４上に形成した。

ほかは、実施例１と同様にして有機電界発光素子を作製した。得られた素子の特性を表１０に示す。

[0246] [化35]


(H3)



(D2)

[0247] ＜発光層形成用塗布液＞

溶媒	シクロヘキシルベンゼン
塗布液濃度	Ｈ３：３．５重量％
	Ｄ２：０．３５重量％

＜発光層５の成膜条件＞

スピナ回転数	１８５０ｒｐｍ
スピナ回転時間	１２０秒
スピンコート雰囲気	窒素中
加熱条件	窒素中　１３０℃　１０分

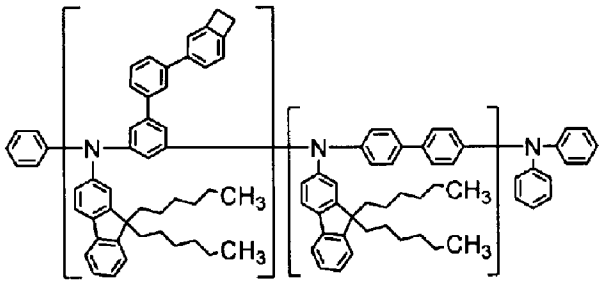
[0248] （比較例２）

正孔輸送層４を、構造式（Ｐ３）の化合物を含有する正孔輸送層形成用塗布液を比較例１と同様に成膜、加熱して膜厚１９ｎｍの正孔輸送層を形成したほかは、実施例２と同様にして有機電界発光素子を作製した。得られた素子の特性を表１０に示す。

[0249] （比較例３）

正孔輸送層４を、下記に示す構造式で示される（Ｐ５）を含有する正孔輸送層形成用塗布液を調製し、下記の条件で正孔注入層３上にスピンコートにより成膜、加熱して膜厚２０ｎｍの正孔輸送層を形成したほかは、実施例２と同様にして有機電界発光素子を作製した。得られた素子の特性を表１０に示す。

[0250] [化36]



(P5)

[0251] ＜正孔輸送層形成用塗布液＞

溶媒	シクロヘキシルベンゼン
塗布液濃度	１．５重量％

＜正孔輸送層４の成膜条件＞

スピナ回転数	１８５０ｒｐｍ
スピナ回転時間	１２０秒
スピンコート雰囲気	窒素中
加熱条件	窒素中　２３０℃　１時間

[0252] [表10]

	正孔輸送層4	1，000cd／m^2時の電圧／V	1，000cd／m^2時の電流効率／cd／A
実施例2	P4	7．3	4．3
比較例2	P3	7．7	1．7
比較例3	P5	7．6	1．5

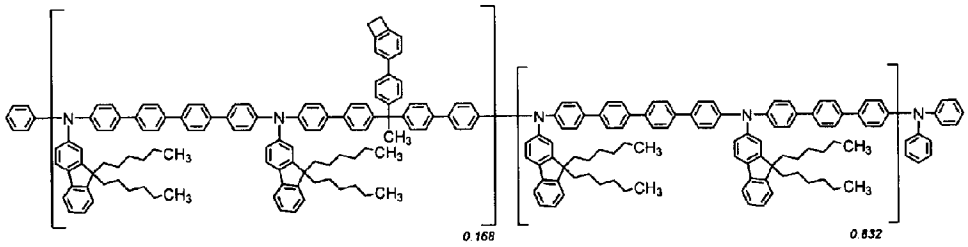
[0253] 表１０から明らかなように、本発明の重合体を使用した有機電界発光素子は電圧が低く、高効率である。

[0254] ＜正孔移動度の測定＞

（実施例３）

Ｔｉｍｅ ｏｆ Ｆｌｉｇｈｔ（ＴＯＦ）法を用いて、日本国特開２０１４－５１６６７号公報に記載された方法と同様にして、重合体３（Ｐ６）の正孔移動度を測定した。

[0255] [化37]



(P6)

[0256] まず、ガラス基板上に、ＩＴＯ透明導電膜（ＩＴＯストライプ）を７０ｎｍの厚さに堆積した基板（ジオマテック社製）に対して、界面活性剤水溶液による超音波洗浄、超純水による水洗、超純水による超音波洗浄、超純水による水洗の順で洗浄後、圧縮空気で乾燥させた後、紫外線オゾン洗浄を施した。

トルエンとシリコーンオイル（信越シリコーン社製：ＫＦ－９６）を混合させた溶媒に、（Ｐ６）を１０質量％の濃度で溶解させた溶液を作製し、この洗浄した基板上にスピンコート法にて成膜した。なお、成膜は全て窒素雰囲気中で行った。以上により、膜厚２μｍの目的ポリマー１の膜を得た。次に，真空蒸着装置の真空チャンバーへサンプルを搬送した。陰極蒸着用のマスクとして２ｍｍ幅のストライプ状シャドーマスクを、ＩＴＯストライプと直交するように素子に密着させて設置した。その後、装置内を真空度が８．０×１０$^{-4}$Ｐａ以下になるまで排気した後、アルミニウムをモリブデンボートを用いて加熱することにより、サンプル上に厚さ８０ｎｍの電極を形成し

た。なお、アルミニウムの成膜中は、チャンバー内の真空度を２．０×１０$^{-3}$Ｐａ以下、かつ蒸着速度０．６～１０．０Å／秒に保った。

このサンプルについて、ＩＴＯ膜が陽極、アルミニウム電極が陰極となるように電界強度をかけた状態で、スペクトラフィジクス社製「ＶＳＬ－３３７ＮＤ－Ｓ（窒素レーザー）」（励起波長３３７ｎｍ、パルス幅＜４ｎｓ）を用いて過渡光電流の測定を行った。なお、光照射エネルギーは反射型のＮＤフィルターで１０μＪに１パルス当たりの光量を調整し、ＩＴＯ電極側から照射した。過渡光電流波形はオシロスコープ（テクトロニクス社製「ＴＤＳ２０２２」）を用いて測定し、屈曲点から電荷移動度を算出した。この測定は、電界強度１６０ｋＶ／ｃｍを印加した状態で行った。

正孔移動度の算出結果は、後掲の構造式（Ｐ７）の化合物の正孔移動度の算出結果を「１．０」としたときの相対値（規格化正孔移動度）で示した。結果を表１１に示す。

[0257] （比較例４）

構造式（Ｐ６）の化合物を、構造式（Ｐ７）の化合物に変更したこと以外は、実施例３と同様にして、（Ｐ７）の測定を行い、算出された正孔移動度を１．０とした。

[0258] [表11]

	サンプル	規格化正孔移動度
実施例3	P6	1.4
比較例4	P7	1.0

[0259] 表１１から明らかなように、本発明の重合体は正孔移動度が大きい。

[0260] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は２０１３年１０月４日出願の日本特許出願（特願２０１３－２０９１１１）、及び２０１４年１月２８日出願の日

本特許出願（特願２０１４－０１３３５８）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

[0261] １．基板

２．陽極

３．正孔注入層

４．正孔輸送層

５．発光層

６．正孔阻止層

７．電子輸送層

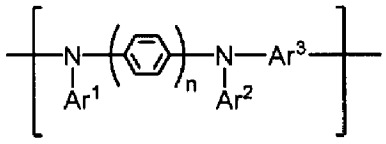
８．電子注入層

９．陰極

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される繰り返し単位を有する重合体。

[化1]



(1)

（式中、Ａｒ[1]、Ａｒ[2]及びＡｒ[3]は、各々独立して、置換基を有していても良い、芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基を表し、ｎは４以上の整数を表す。前記芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基は、直接又は連結基を介して、複数個連結したものでも良い。）

[請求項2] Ａｒ[1]、Ａｒ[2]及びＡｒ[3]の少なくとも１つ以上に置換基として架橋性基を有する請求項１に記載の重合体。

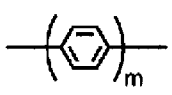
[請求項3] 架橋性基が、ベンゾシクロブテン環を含む基である請求項２に記載の重合体。

[請求項4] 上記式（１）で表される繰り返し単位を２種以上有し、少なくとも１種の繰り返し単位には架橋性基を含み、少なくとも１種の繰り返し単位には架橋性基を含まない、請求項２または３に記載の重合体。

[請求項5] Ａｒ[1]およびＡｒ[2]のうち少なくとも一方が、置換基を有しても良い２－フルオレニル基である請求項１～４いずれか一項に記載の重合体。

[請求項6] Ａｒ[3]が、下記式（２）で表される基である請求項１～５いずれか一項に記載の重合体。

[化2]

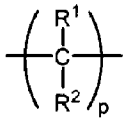


(2)

（式中、ｍは１～３の整数を表す。）

[請求項7] Ａｒ^{3}が、下記式（３）で表される連結基を介して複数個連結された芳香族炭化水素基または芳香族複素環基である請求項１～５いずれか一項に記載の重合体。

[化3]



(3)

（式中、ｐは１～１０の整数を表す。Ｒ^{1}、Ｒ^{2}は、各々独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい、アルキル基、芳香族炭化水素基、又は芳香族複素環基を表す。Ｒ^{1}、Ｒ^{2}が複数個存在する場合、同じであっても異なっていても良い。）

[請求項8] 重量平均分子量（Ｍｗ）が２０，０００以上であり、分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）が２．５以下である請求項１～７いずれか一項に記載の重合体。

[請求項9] 請求項１～８のいずれか一項に記載の重合体を含有する、有機電界発光素子用組成物。

[請求項10] 基板上に、陽極、陰極、及び該陽極と該陰極の間に有機層を有する有機電界発光素子であって、

該有機層が、請求項９に記載の有機電界発光素子用組成物を用いて、湿式成膜法で形成された層を含む、有機電界発光素子。

[請求項11] 前記湿式成膜法で形成された層が、正孔注入層及び正孔輸送層のうちの少なくとも一つである、請求項１０に記載の有機電界発光素子。

[請求項12] 陽極と陰極の間に正孔注入層、正孔輸送層及び発光層を含み、前記正孔注入層、正孔輸送層及び発光層は、全て湿式成膜法により形成されたものである、請求項１０又は１１に記載の有機電界発光素子。

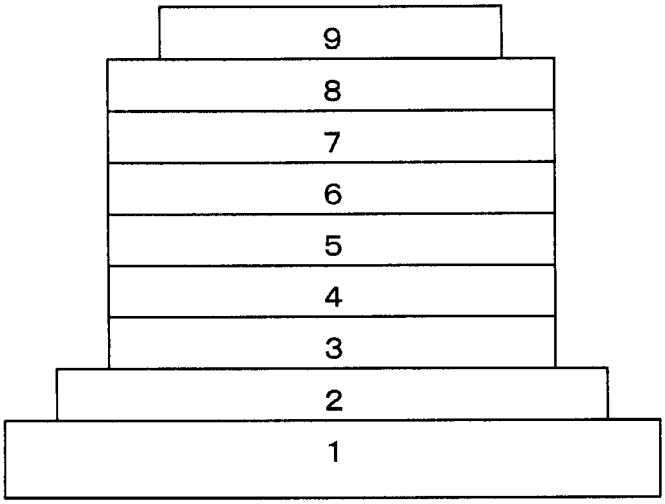
[請求項13] 請求項１０～１２のいずれか一項に記載の有機電界発光素子を有する有機ＥＬ表示装置。

[請求項14] 請求項１０～１２のいずれか一項に記載の有機電界発光素子を有す

る有機ＥＬ照明。

WO 2015/050232 PCT/JP2014/076459

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/076459

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G73/02(2006.01)i, *H01L51/50*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G73/02, H01L51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2012/87977 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.), 28 June 2012 (28.06.2012), claims; page 10, lines 11 to 22; page 14, lines 16 to 17; page 16, lines 3 to 12; page 30, line 1 to page 35, line 5; page 36, line 14 to page 37, line 3; page 40, lines 15 to 18; page 41, line 25 to page 42, line 3; page 42, lines 28 to 31 & US 2013/0248848 A1 & KR 10-2014-0017528 A & JP 2014-503106 A	1-4,8-14 3-4,6,8-14 5,7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 November, 2014 (20.11.14)	02 December, 2014 (02.12.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/076459

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2012-511086 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 17 May 2012 (17.05.2012), claims; paragraphs [0073], [0077] to [0078], [0083] to [0089], [0100], [0103], [0126] & US 2010/0187507 A1 & WO 2010/065700 A2 & TW 201029958 A & KR 10-2011-0099294 A	1-4,8-14 3-4,6,8-14 5,7
X Y A	JP 2011-506626 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 03 March 2011 (03.03.2011), claims; paragraphs [0049], [0073] to [0077], [0082], [0092], [0095] to [0101], [0112], [0116], [0177], [0188], [0206] & US 2011/0095269 A1 & US 2012/0013245 A1 & US 2012/0065432 A1 & US 2013/0193423 A1 & WO 2009/067419 A1 & KR 10-2010-0098533 A & TW 200940481 A	1-4,6,8-14 3-4,6,8-14 5,7
X Y A	JP 2013-534026 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 29 August 2013 (29.08.2013), claims; paragraphs [0053], [0059], [0113] to [0118], [0122] to [0124], [0134], [0138], [0143] & US 2013/0087779 A1 & WO 2011/159876 A2 & TW 201200975 A & CN 102934029 A & KR 10-2013-0098984 A	1-4,6,8-14 3-4,6,8-14 5,7
X Y A	JP 2013-531658 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 08 August 2013 (08.08.2013), claims; paragraphs [0079] to [0082], [0084], [0088] to [0092], [0095], [0101], [0106] to [0109], [0238] & US 2013/0082251 A1 & WO 2011/159872 A1 & TW 201204687 A & KR 10-2013-0021446 A	1-2,4,6,8-14 3-4,6,8-14 5,7
X A	JP 2009-43896 A (Canon Inc.), 26 February 2009 (26.02.2009), claims; paragraphs [0074] to [0075], [0096] to [0099] (Family: none)	1,6,8-14 2-5,7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７６４５９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G73/02(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G73/02, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y A	WO 2012/87977 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2012.06.28, CLAIMS,第 10 頁第 11-22 行, 第 14 頁第 16-17 行, 第 16 頁第 3-12 行, 第 30 頁第 1 行－第 35 頁第 5 行,第 36 頁第 14 行－第 37 頁第 3 行, 第 40 頁第 15-18 行, 第 41 頁第 25 行－第 42 頁第 3 行, 第 42 頁第 28-31 行 & US 2013/0248848 A1　& KR 10-2014-0017528 A & JP 2014-503106 A	1-4,8-14 3-4,6,8-14 5,7

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２０．１１．２０１４	０２．１２．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　９５５３
内田　靖恵
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y A	JP 2012-511086 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2012.05.17, 特許請求の範囲, [0073], [0077]-[0078],[0083]-[0089],[0100],[0103],[0126] & US 2010/0187507 A1 & WO 2010/065700 A2 & TW 201029958 A & KR 10-2011-0099294 A	1-4,8-14 3-4,6,8-14 5,7
X Y A	JP 2011-506626 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2011.03.03, 特許請求の範囲, [0049], [0073]-[0077],[0082],[0092],[0095]-[0101],[0112],[0116], [0177],[0188],[0206] & US 2011/0095269 A1 & US 2012/0013245 A1 & US 2012/0065432 A1 & US 2013/0193423 A1 & WO 2009/067419 A1 & KR 10-2010-0098533 A & TW 200940481 A	1-4,6,8-14 3-4,6,8-14 5,7
X Y A	JP 2013-534026 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2013.08.29, 特許請求の範囲, [0053],[0059], [0113]-[0118],[0122]-[0124],[0134],[0138],[0143] & US 2013/0087779 A1 & WO 2011/159876 A2 & TW 201200975 A & CN 102934029 A & KR 10-2013-0098984 A	1-4,6,8-14 3-4,6,8-14 5,7
X Y A	JP 2013-531658 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2013.08.08, 特許請求の範囲, [0079]-[0082],[0084],[0088]-[0092],[0095],[0101],[0106]-[0109],[0238] & US 2013/0082251 A1 & WO 2011/159872 A1 & TW 201204687 A & KR 10-2013-0021446 A	1-2,4,6,8-14 3-4,6,8-14 5,7
X A	JP 2009-43896 A (キヤノン株式会社) 2009.02.26, 特許請求の範囲, [0074]-[0075],[0096]-[0099]　(ファミリーなし)	1,6,8-14 2-5,7