

(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
2018年3月1日(01.03.2018)



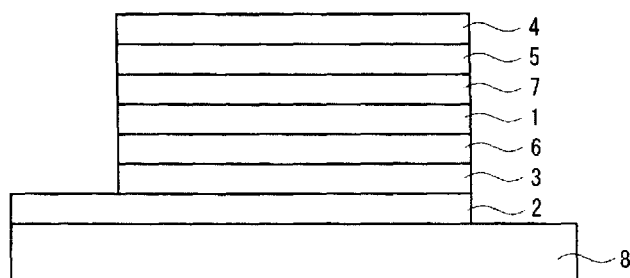
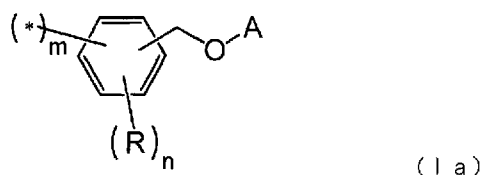
(10) 国際公開番号

WO 2018/037813 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
H01L 27/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/026860
- (22) 国際出願日: 2017年7月25日(25.07.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-164723 2016年8月25日(25.08.2016) JP
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 加茂 和幸(KAMO Kazuyuki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 浅野 直紀(ASANO Naoki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 龍崎 大輔(RYUZAKI Daisuke); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外(MIYOSHI Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: CHARGE TRANSPORT MATERIAL, INK COMPOSITION AND ORGANIC ELECTRONIC ELEMENT

(54) 発明の名称: 電荷輸送性材料、インク組成物、及び有機エレクトロニクス素子



(57) Abstract: One embodiment of the present invention relates to a charge transport material which contains a proton donor and a hole transport polymer having a group represented by formula (Ia).

(57) 要約: 一実施形態は、下記式(Ia)で表される基を有する正孔輸送性ポリマーと、プロトン供与体とを含有する、電荷輸送性材料に関する。

[続葉有]



WO 2018/037813 A1

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

電荷輸送性材料、インク組成物、及び有機エレクトロニクス素子

技術分野

[0001] 本開示は、電荷輸送性材料、インク組成物、有機層、有機エレクトロニクス素子、有機エレクトロルミネセンス素子（有機ＥＬ素子）、表示素子、照明装置、及び表示装置、並びに、有機層、有機エレクトロニクス素子、及び有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 有機エレクトロニクス素子は、有機物を用いて電氣的な動作を行う素子であり、省エネルギー、低価格、柔軟性等の特長を発揮できると期待され、従来のシリコンを主体とした無機半導体に替わる技術として注目されている。

[0003] 有機エレクトロニクス素子の例としては、有機ＥＬ素子、有機光電変換素子、有機トランジスタ等が挙げられる。

[0004] 有機エレクトロニクス素子の中でも有機ＥＬ素子は、例えば、白熱ランプ、ガス充填ランプ等の代替えとして、大面積ソリッドステート光源用途として注目されている。また、フラットパネルディスプレイ（ＦＰＤ）分野における液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）に置き換わる最有力の自発光ディスプレイとしても注目されており、製品化が進んでいる。

[0005] 有機ＥＬ素子は、使用される有機材料により、低分子型有機ＥＬ素子及び高分子型有機ＥＬ素子の２つに大別される。高分子型有機ＥＬ素子では、有機材料として高分子材料が用いられ、低分子型有機ＥＬ素子では、低分子材料が用いられる。高分子型有機ＥＬ素子は、主に真空系で成膜が行われる低分子型有機ＥＬ素子と比較して、印刷等の湿式プロセスによる簡易成膜が可能のため、今後の大画面有機ＥＬディスプレイには不可欠な素子として期待されている。

[0006] 一方、有機ＥＬ素子では、寿命、発光効率等の素子特性を向上させるため

、素子を構成する有機層の多層化が行われている。蒸着法では、用いる化合物を順次変更しながら蒸着を行うことで、容易に多層化が達成できる。しかし、湿式プロセスを用いて有機層を多層化するためには、下層を、上層を形成する際に溶解させない方法が求められる。そこで、下層を形成するための材料として、例えば、重合性基を有する化合物が検討されている（例えば、特許文献 1 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開 2006-279007 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

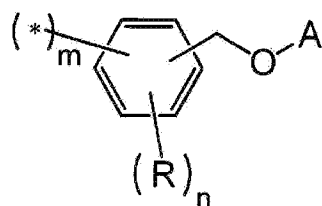
[0008] 本開示は、湿式プロセスを用いた有機層の多層化を容易にし得る電荷輸送性材料及びインク組成物、並びに、これらを用いた有機層を提供する。また、本開示は、耐溶剤性に優れた有機層を有する有機エレクトロニクス素子及び有機 EL 素子、並びに、これらを用いた表示素子、照明装置、及び表示装置を提供する。さらに、本開示は、有機層、有機エレクトロニクス素子、及び有機 EL 素子の簡便な製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0009] 実施形態の例を以下に列挙する。本発明は以下の実施形態に限定されない。

[0010] 一実施形態は、下記式（1a）で表される基を有する正孔輸送性ポリマーと、プロトン供与体とを含有する、電荷輸送性材料に関する。

[化1]

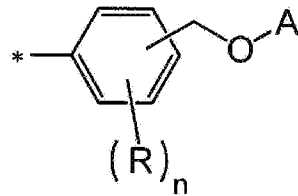


式（1a）

(式 (1a) 中、A は 1 価の有機基を表し、R は 1 価の置換基を表し、m は 1 ～ 3 の整数を表し、n は 0 ～ 4 の整数を表し、m + n は 5 以下である。)

[0011] 好ましい一実施形態において、前記式 (1a) で表される基は、下記式 (1b) で表される基を含む。

[化2]

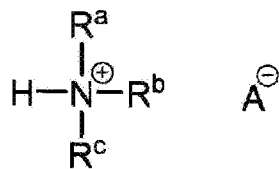


式 (1b)

(式 (1b) 中、A は 1 価の有機基を表し、R は 1 価の置換基を表し、n は 0 ～ 4 の整数を表す。)

[0012] 好ましい一実施形態において、前記プロトン供与体は、下記式 (11) で表される化合物を含む。

[化3]



式 (11)

(式 (11) 中、

$R^a \sim R^c$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリールアルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、 $R^a \sim R^c$ から選択される少なくとも 2 つの基は、互いに結合して環を形成していてもよい。

A は、アニオンを表す。)

[0013] 好ましい一実施形態において、前記正孔輸送性ポリマーは分岐構造を有する。

[0014] 好ましい一実施形態において、前記正孔輸送性ポリマーは、芳香族アミン構造及びカルバゾール構造からなる群から選択される少なくとも 1 種を有する。

[0015] また、好ましい一実施形態において、前記正孔輸送性ポリマーは、前記式(1a)で表される基を、少なくとも1つの末端に有する。

[0016] 他の一実施形態は、前記いずれかの電荷輸送性材料と溶媒とを含有する、インク組成物に関する。

[0017] 他の一実施形態は、前記いずれかの電荷輸送性材料により形成されている、有機層に関する。

[0018] また、他の実施形態は、前記有機層を有する、有機エレクトロニクス素子；及び、前記有機層を有する、有機エレクトロルミネセンス素子に関する。

[0019] また、他の実施形態は、前記有機エレクトロルミネセンス素子を備えた、表示素子；前記有機エレクトロルミネセンス素子を備えた、照明装置；及び、前記照明装置と、表示手段として液晶素子とを備えた、表示装置に関する。

[0020] さらに、他の実施形態は、前記インク組成物を塗布し、塗布層を形成する工程、及び、前記塗布層に、加熱処理及び光照射処理からなる群から選択される少なくとも1種の処理を加える工程を含む、有機層の製造方法；前記インク組成物を塗布し、塗布層を形成する工程、及び、前記塗布層に、加熱処理及び光照射処理からなる群から選択される少なくとも1種の処理を加え、有機層を形成する工程を含む、有機エレクトロニクス素子の製造方法；並びに、前記インク組成物を塗布し、塗布層を形成する工程、及び、前記塗布層に、加熱処理及び光照射処理からなる群から選択される少なくとも1種の処理を加え、有機層を形成する工程を含む、有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法に関する。

[0021] 本発明は、2016年8月25日に出願された特願2016-164723号に記載の主題と関連しており、その開示内容は、参照によりここに援用される。

発明の効果

[0022] 本開示によれば、湿式プロセスを用いた有機層の多層化を容易にし得る電荷輸送性材料及びインク組成物、並びに、これらを用いた有機層が提供さ

れる。また、本開示によれば、耐溶剤性に優れた有機層を有する有機エレクトロニクス素子及び有機EL素子、並びに、これらを用いた表示素子、照明装置、及び表示装置が提供される。さらに、本開示によれば、有機層、有機エレクトロニクス素子、及び有機EL素子の簡便な製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]一実施形態である有機EL素子の一例を示す断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0024] 本発明の実施形態について、以下に説明する。本発明は以下の実施形態に限定されない。

[0025] 本発明者らは、鋭意検討した結果、ベンゼン環に結合したオキシメチレン基（ベンジルエーテル結合）を有する正孔輸送性ポリマー及びプロトン供与体を含む電荷輸送性材料を用い、正孔輸送性ポリマーの溶解度を変化させることで、有機層の耐溶剤性を向上させることが可能であることを見出し、種々の実施形態を含む本発明を完成させるに至った。

[0026] <電荷輸送性材料>

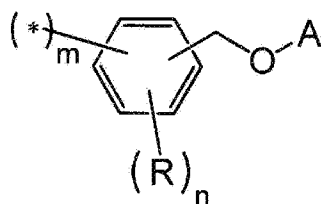
一実施形態によれば、電荷輸送性材料は、式（1a）で表される基を有する正孔輸送性ポリマー（以下、単に「正孔輸送性ポリマー」という場合がある。）と、プロトン供与体とを含む。電荷輸送性材料は、正孔輸送性ポリマーを1種のみ含有しても、又は、2種以上含有してもよい。また、電荷輸送性材料は、プロトン供与体を1種のみ含有しても、又は、2種以上含有してもよい。

[0027] [正孔輸送性ポリマー]

正孔輸送性ポリマーは、下記式（1a）で表される基を有する。プロトン供与体の存在下で正孔輸送性ポリマーに加熱処理及び／又は光照射処理を行うことで、有機溶剤に対する正孔輸送性ポリマーの溶解度を変化させることができる。

[0028]

[化4]

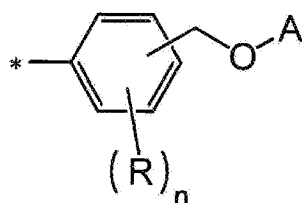


式(1a)

[0029] 式(1a)中、Aは1価の有機基を表し、Rは1価の置換基を表し、mは1～3の整数を表し、nは0～4の整数を表し、m+nは5以下である。「*」は他の構造との結合部位であり、mは結合部位の個数を表す。nはRの個数を表す。Rは、好ましくはそれぞれ独立に1価の置換基であり、Rが複数存在する場合、複数のRは、互いに同一であっても異なってもよい。

[0030] 正孔輸送性ポリマーは、好ましくは、下記式(1b)で表される基を有する。正孔輸送性ポリマーが式(1b)で表される基を有することにより、有機溶剤に対する正孔輸送性ポリマーの溶解度を効率よく変化させることができる。また、正孔輸送性ポリマーが末端に式(1b)で表される基を有することは、合成が容易であるという観点から好ましい。式(1b)で表される基は、式(1a)で表される基において、mが1である例である。

[0031] [化5]



式(1b)

[0032] 式(1b)中、Aは1価の有機基を表し、Rは1価の置換基を表し、nは0～4の整数を表す。「*」は他の構造との結合部位を表す。nはRの個数を表す。Rは、好ましくはそれぞれ独立に1価の置換基であり、Rが複数存在する場合、複数のRは、互いに同一であっても異なってもよい。

[0033] (式(1a)で表される基)

式(1a)で表される基において、Aは、有機基を表す。有機基としては

、例えば、置換又は非置換の脂肪族炭化水素基、置換又は非置換の芳香族炭化水素基、及びこれらが結合してなる炭化水素基が挙げられる。

[0034] 脂肪族炭化水素基の炭素数（置換基に含まれる炭素の数を除く）は、1以上であり、有機溶剤への溶解性向上の観点から、好ましくは2以上、より好ましくは3以上、更に好ましくは4以上である。また、脂肪族炭化水素基の炭素数（置換基に含まれる炭素の数を除く）は、式（1a）で表される基を導入するための試薬を容易に入手又は合成できる観点から、好ましくは22以下、より好ましくは12以下、更に好ましくは8以下である。脂肪族炭化水素基は、直鎖、分岐又は環状である。脂肪族炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、及びアルケニル基が挙げられ、好ましくはアルキル基であり、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、3,7-ジメチルオクチル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、エイコシル基等が挙げられる。

[0035] 芳香族炭化水素基の炭素数（置換基に含まれる炭素の数を除く）は、6以上である。また、芳香族炭化水素基の炭素数（置換基に含まれる炭素の数を除く）は、有機溶剤への溶解性向上の観点から、好ましくは30以下、より好ましくは14以下、更に好ましくは10以下である。芳香族炭化水素基としては、アリール基が挙げられ、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセン-1-イル基、テトラセン-1-イル基、ペンタセン-1-イル基、フェナントレン-1-イル基、クリセン-1-イル基、トリフェニレン-1-イル基、テトラフェン-1-イル基、ピレン-1-イル基、ピセン-1-イル基、ペンタフェン-1-イル基、ペリレン-1-イル基、ペンタヘリセン-1-イル基等が挙げられる。

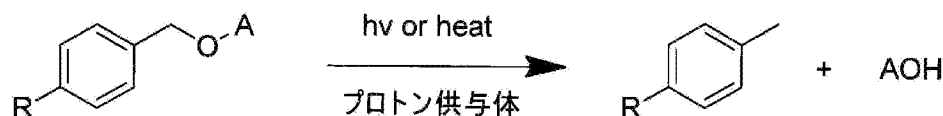
[0036] 置換又は非置換の脂肪族炭化水素基と置換又は非置換の芳香族炭化水素基とが結合してなる炭化水素基において、「脂肪族炭化水素基」及び「芳香族

炭化水素基」は上記のとおりである。該炭化水素基の炭素数（置換基に含まれる炭素の数を除く）は、7以上である。また、該炭化水素基の炭素数（置換基に含まれる炭素の数を除く）は、有機溶剤への溶解性向上の観点から、好ましくは30以下、より好ましくは14以下、更に好ましくは10以下である。該炭化水素基としては、アリールアルキル基及びアルキルアリール基が挙げられる。アリールアルキル基として、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ジフェニルメチル基等が挙げられる。アルキルアリール基として、具体的には、トリル基、エチルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基、キシリル基等が挙げられる。

[0037] Rは、1価の置換基を表し、例えば、後述する $-R^1$ （ただし、水素原子である場合を除く）、 $-OR^2$ 、 $-SR^3$ 、 $-OCOR^4$ 、 $-COOR^5$ 、 $-SiR^6R^7R^8$ 、ハロゲン原子等が挙げられる。nは、0～4の整数であり、好ましくは0又は1である。nが2～4である場合、Rは、互いに同一であっても異なってもよい。

[0038] 式(1a)で表される基は、プロトン供与体の存在下で、正孔輸送性ポリマーに加熱処理及び／又は光照射処理を施すことで、オキシメチレン基が開裂し、 $A-O-$ 基が脱離し、有機溶剤に対する親和性が変化すると考えられる。式(1a)で表される基においてmが1、nが0である場合を例に、反応式を以下に示す。正孔輸送性ポリマーの溶解度の変化は、式(1a)で表される基の一部が脱離することにより生じると推測される。以下、脱離する $A-O-$ 基を「原子団(A)」という場合がある。

[0039] [化6]



[0040] 上記の反応式におけるRは、正孔輸送性ポリマーのポリマー鎖を表す。

[0041] 例えば、式(1a)で表される基が有機溶剤に対する親和性が高い原子団

(A) を有する場合、正孔輸送性ポリマーは有機溶剤に対して溶解度が高い状態にある。式 (1a) で表される基から原子団 (A) が脱離すると、正孔輸送性ポリマーの有機溶剤に対する溶解度は低い状態に変化する。

[0042] この変化を利用することにより、正孔輸送性ポリマーを含有する電荷輸送性材料を、例えば、有機エレクトロニクス材料として好ましく用いることができる。具体的には、式 (1a) で表される基を有する正孔輸送性ポリマーを有機溶剤に溶解させ、塗布法により塗布層を形成する。その後、正孔輸送性ポリマーから原子団 (A) を脱離させ、正孔輸送性ポリマーの有機溶剤に対する溶解度を低下させる。これにより、有機溶剤に対する溶解度の低い正孔輸送性ポリマーを含む有機層が得られる。得られた有機層を下層とし、塗布法によって上層を形成する場合、下層の有機溶剤に対する溶解を抑え、上層を良好に形成できる。式 (1a) で表される基を有する正孔輸送性ポリマーを用いることにより、湿式プロセスによる有機層の多層化が容易となる。

[0043] 式 (1a) で表される基は、後述するプロトン供与体と反応しやすくするため、少なくとも、正孔輸送性ポリマーの 1 つ以上の末端に導入されていることが好ましい。末端とはポリマー鎖の端をいう。

[0044] 正孔輸送性ポリマー 1 分子に含まれる式 (1a) で表される基の数は特に限定されない。溶解度を変化させるためには 2 個以上が好ましく、3 個以上がより好ましい。また、十分な正孔輸送性を保つ観点から、1, 000 個以下が好ましく、500 個以下がより好ましい。

[0045] 正孔輸送性ポリマー中の式 (1a) で表される基の割合は、正孔輸送性ポリマーの溶解度を変化させるという観点から、全構造単位を基準として、5 モル%以上が好ましく、10 モル%以上がより好ましく、15 モル%以上が更に好ましい。また、正孔輸送性ポリマー中の式 (1a) で表される基の割合は、膜厚の減少を小さくするという観点から、95 モル%以下が好ましく、90 モル%以下がより好ましく、85 モル%以下が更に好ましい。なお、ここでの「式 (1a) で表される基の割合」とは、式 (1a) で表される基を有する構造単位の割合をいう。

[0046] (正孔輸送性ポリマーの構造)

正孔輸送性ポリマーは、直鎖状であっても、又は、分岐構造を有していてもよい。直鎖状の正孔輸送性ポリマーは、2個の末端を有し、分岐構造を有する正孔輸送性ポリマーは、3個以上の末端を有する。末端とは、ポリマー鎖の端をいう。正孔輸送性ポリマーの溶解度を効率よく変化させる観点、また、有機エレクトロニクス素子の寿命向上の観点から、正孔輸送性ポリマーは分岐構造を有していることが好ましい。

[0047] 正孔輸送性ポリマーは、好ましくは、正孔を輸送する能力を有する構造単位（「正孔輸送性を有する構造単位」という場合がある。）を含む。正孔輸送性ポリマーは、1種の構造単位を有する重合体であっても、又は、2種以上の構造単位を有する重合体であってもよい。正孔輸送性ポリマーが共重合体である場合、共重合体は、交互、ランダム、ブロック又はグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する共重合体、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。一実施形態において、構造単位は単量体単位を意味する。

[0048] 例えば、正孔輸送性ポリマーは、少なくとも正孔輸送性を有する2価の構造単位Lと末端部を構成する1価の構造単位Tとを含み、更に分岐部を構成する3価以上の構造単位Bを含んでもよい。すなわち、正孔輸送性ポリマーは、「正孔輸送性を有する構造単位」として少なくとも構造単位Lを有し、更に、構造単位T及び／又は構造単位Bが正孔輸送性を有する構造単位であってもよい。また、例えば、正孔輸送性ポリマーは、少なくとも正孔輸送性を有する3価の構造単位Bと末端部を構成する1価の構造単位Tとを含み、更に任意の2価の構造単位Lを含んでもよい。すなわち、正孔輸送性ポリマーは、「正孔輸送性を有する構造単位」として少なくとも構造単位Bを有し、更に、構造単位T及び／又は構造単位Lが正孔輸送性を有する構造単位であってもよい。正孔輸送性ポリマーは、各構造単位を、それぞれ1種のみ含んでいても、又は、それぞれ複数種含んでいてもよい。正孔輸送性ポリマーにおいて、各構造単位は、「1価」～「3価以上」の結合部位において互い

に結合している。

[0049] 式(1a)で表される基は、構造単位L、構造単位T、及び構造単位Bの少なくとも1種に含まれていればよい。効率よく溶解度を変化させる観点からは、構造単位Tが式(1a)で表される基を有することが好ましい。

[0050] 正孔輸送性ポリマーに含まれる部分構造の例として、以下が挙げられる。正孔輸送性ポリマーは以下の部分構造を有するものに限定されない。部分構造中、「L」は構造単位Lを、「T」は構造単位Tを、「B」は構造単位Bを表す。「*」は、他の構造単位との結合部位を表す。以下の部分構造中、複数のLは、互いに同一の構造単位であっても、互いに異なる構造単位であってもよい。T及びBについても、同様である。

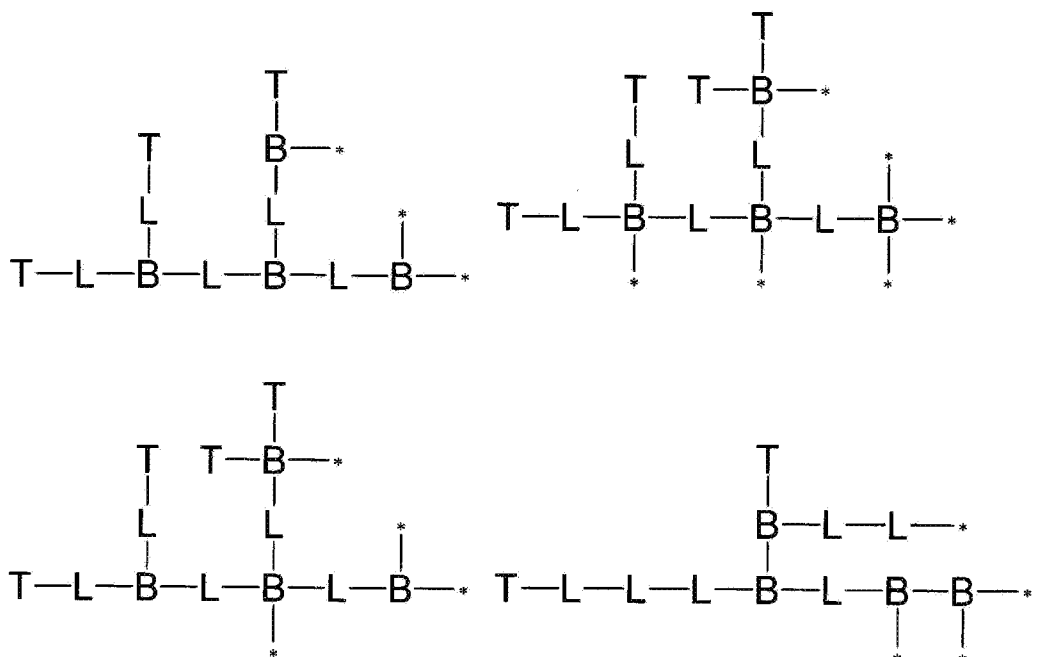
[0051] 直鎖状の正孔輸送性ポリマー

[化7]



[0052] 分岐構造を有する正孔輸送性ポリマー

[化8]



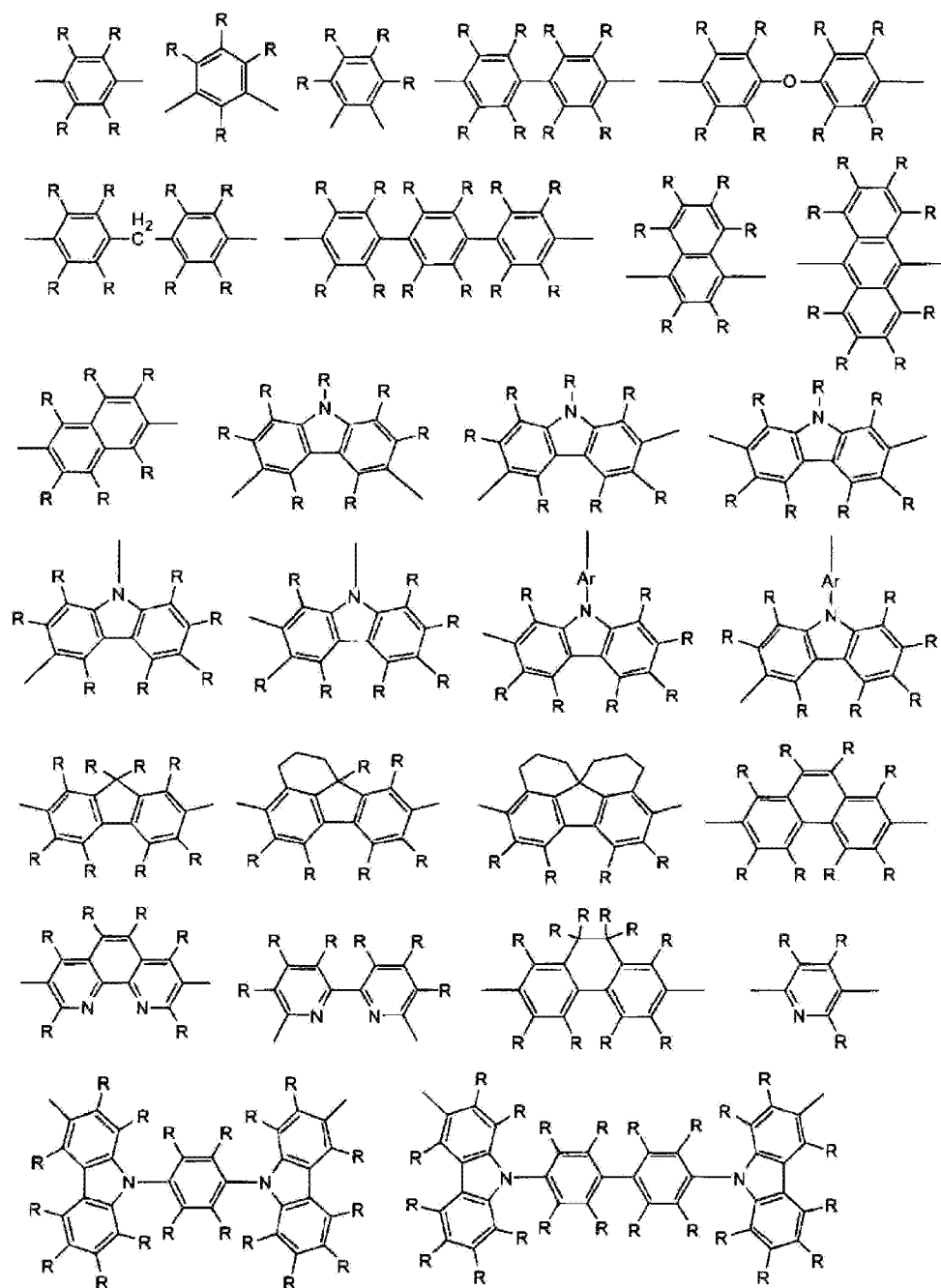
[0053] (構造単位L)

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

[0054] 一実施形態において、構造単位Lは、優れた正孔輸送性を得る観点から、置換又は非置換の、芳香族アミン構造、カルバゾール構造、チオフェン構造、フルオレン構造、ベンゼン構造、及び、これらの1種又は2種以上を含む構造から選択されることが好ましく、置換又は非置換の、芳香族アミン構造、カルバゾール構造、及び、これらの1種又は2種以上を含む構造から選択されることがより好ましい。

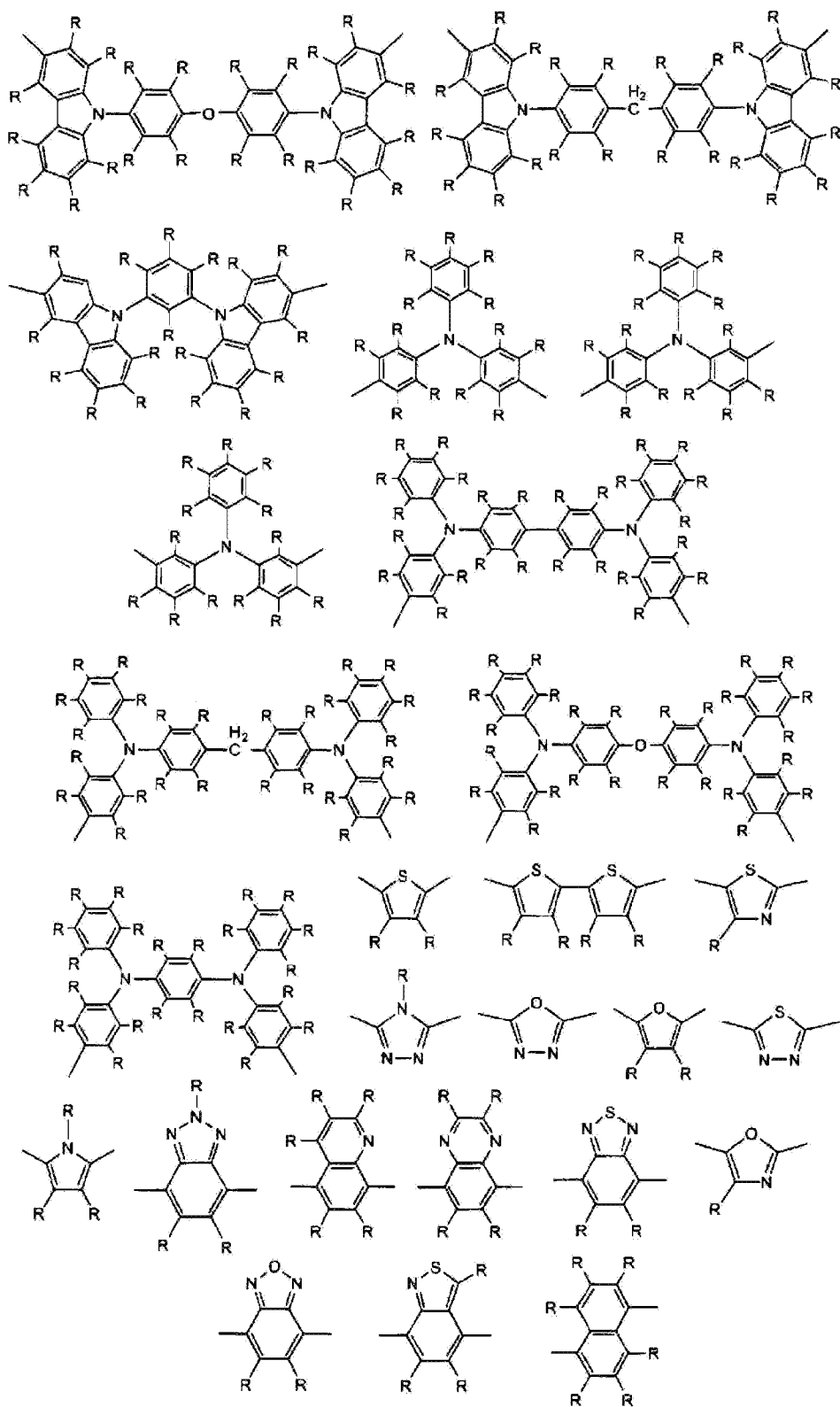
[0055] 構造単位Lの具体例として、以下が挙げられる。構造単位Lは、以下に限定されない。

[化9]



[0056]

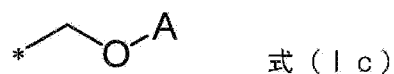
[化10]



[0057] Rは、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。好ましくは、Rは、

それぞれ独立に、 $-R^1$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^3$ 、 $-OCOR^4$ 、 $-COOR^5$ 、 $-SiR^6R^7R^8$ 、ハロゲン原子、上述の式(1b)で表される基、及び下記式(1c)で表される基からなる群から選択される。 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子；炭素数1～22個の直鎖、環状又は分岐アルキル基；又は、炭素数2～30個のアリール基又はヘテロアリール基を表す。アリール基は、芳香族炭化水素から水素原子1個を除いた原子団である。ヘテロアリール基は、芳香族複素環から水素原子1個を除いた原子団である。アルキル基は、更に、炭素数2～20個のアリール基又はヘテロアリール基により置換されていてもよく、アリール基又はヘテロアリール基は、更に、炭素数1～22個の直鎖、環状又は分岐アルキル基により置換されていてもよい。 R は、好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、アルキル置換アリール基である。 Ar は、炭素数2～30個のアリーレン基又はヘテロアリーレン基を表す。アリーレン基は、芳香族炭化水素から水素原子2個を除いた原子団である。ヘテロアリーレン基は、芳香族複素環から水素原子2個を除いた原子団である。 Ar は、好ましくはアリーレン基であり、より好ましくはフェニレン基である。

[0058] [化11]



[0059] A は、式(1a)で表される基における A と同じである。

[0060] ここでの芳香族炭化水素としては、単環、縮合環、又は、単環及び縮合環から選択される2個以上が単結合を介して結合した多環が挙げられる。芳香族複素環としては、単環、縮合環、又は、単環及び縮合環から選択される2個以上が単結合を介して結合した多環が挙げられる。後述するアレーントリイル基及びヘテロアレーントリイル基においても同じである。

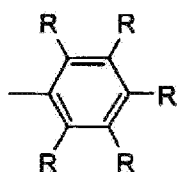
[0061] (構造単位T)

構造単位Tは、正孔輸送性ポリマーの末端部を構成する1価の構造単位である。構造単位Tは、特に限定されず、例えば、置換又は非置換の、芳香族

炭化水素構造、芳香族複素環構造、及び、これらの１種又は２種以上を含む構造から選択される。構造単位Ｔが構造単位Ｌと同じ構造を有していてもよい。一実施形態において、構造単位Ｔは、電荷の輸送性を低下させずに耐久性を付与するという観点から、置換又は非置換の芳香族炭化水素構造であることが好ましく、置換又は非置換のベンゼン構造であることがより好ましい。

[0062] 構造単位Ｔの具体例として、以下が挙げられる。構造単位Ｔは、以下に限定されない。

[化12]



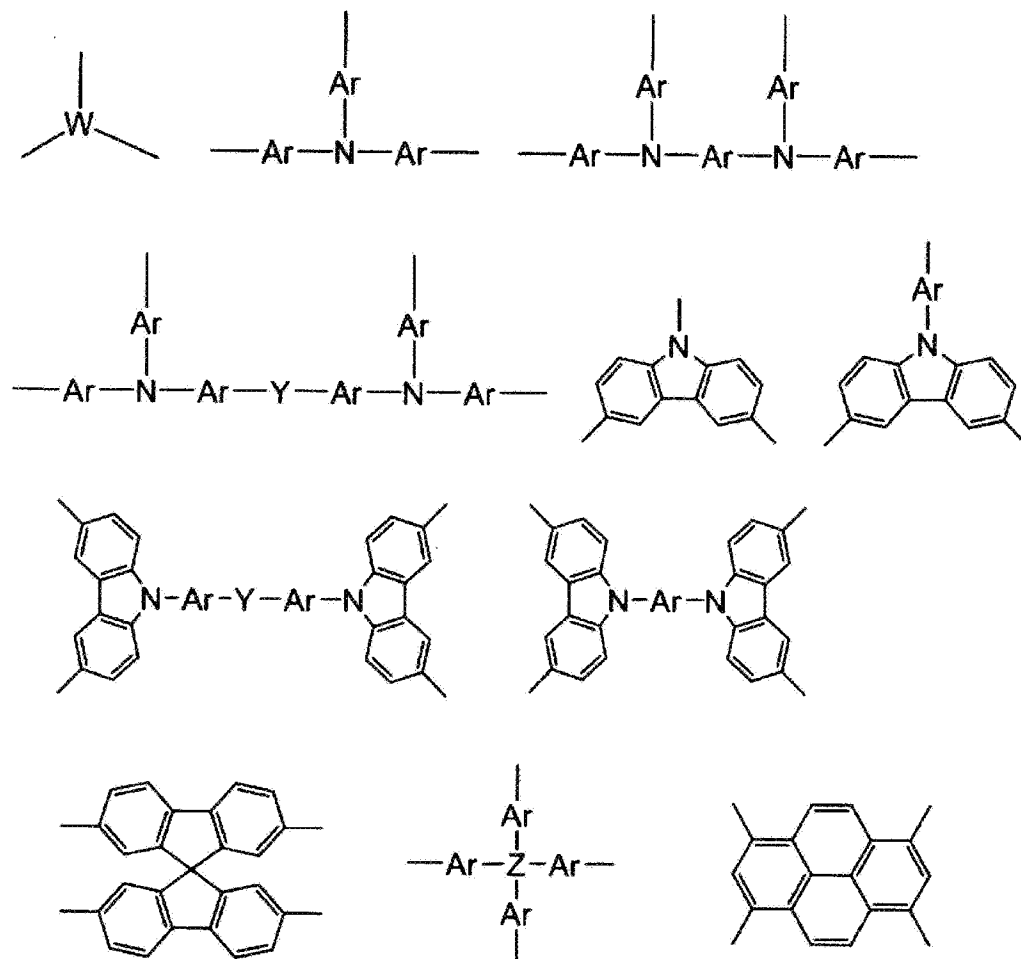
[0063] Rは、構造単位ＬにおけるRと同様である。正孔輸送性ポリマーが末端部に式（１a）で表される基を有する場合、好ましくは、Rのいずれか少なくとも１つが、上述の式（１b）で表される基又は式（１c）で表される基である。

[0064] （構造単位Ｂ）

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

[0065] 構造単位Ｂの具体例として、以下が挙げられる。構造単位Ｂは、以下に限定されない。

[化13]



[0066] Wは、3価の連結基を表し、例えば、炭素数2～30個のアレーントリイル基又はヘテロアレーントリイル基を表す。アレーントリイル基は、芳香族炭化水素から水素原子3個を除いた原子団である。ヘテロアレーントリイル基は、芳香族複素環から水素原子3個を除いた原子団である。Arは、それぞれ独立に2価の連結基を表し、例えば、それぞれ独立に、炭素数2～30個のアリーレン基又はヘテロアリーレン基を表す。Arは、好ましくはアリーレン基、より好ましくはフェニレン基である。Yは、2価の連結基を表し、例えば、構造単位LにおけるR（ただし、式（1b）で表される基及び式（1c）で表される基を除く。）のうち水素原子を1個以上有する基から、更に1個の水素原子を除いた2価の基が挙げられる。Zは、炭素原子、ケイ素原子、又はリン原子のいずれかを表す。構造単位中、ベンゼン環及びAr

は、置換基を有していてもよく、置換基の例として、構造単位LにおけるRが挙げられる。

[0067] (数平均分子量)

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

[0068] (重量平均分子量)

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

[0069] 数平均分子量及び重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により、標準ポリスチレンの検量線を用いて測定することができる。

[0070] (構造単位の割合)

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

- [0071] 正孔輸送性ポリマーに含まれる構造単位 T の割合は、有機エレクトロニクス素子の特性向上の観点、又は、粘度の上昇を抑え、正孔輸送性ポリマーの合成を良好に行う観点から、全構造単位を基準として、5 モル%以上が好ましく、10 モル%以上がより好ましく、15 モル%以上が更に好ましい。また、構造単位 T の割合は、十分な正孔輸送性を得る観点から、60 モル%以下が好ましく、55 モル%以下がより好ましく、50 モル%以下が更に好ましい。
- [0072] 正孔輸送性ポリマーが末端に式 (I a) で表される基を有する場合、正孔輸送性ポリマーの全末端における式 (I a) で表される基を有する構造単位の割合は、溶解度を十分に变化させるという観点から、全末端数を基準として25 モル%以上、より好ましくは30 モル%以上、更に好ましくは35 モル%以上である。上限は特に限定されず、100 モル%以下である。
- [0073] 正孔輸送性ポリマーが構造単位 B を含む場合、構造単位 B の割合は、有機エレクトロニクス素子の耐久性向上の観点から、全構造単位を基準として、1 モル%以上が好ましく、5 モル%以上がより好ましく、10 モル%以上が更に好ましい。また、構造単位 B の割合は、粘度の上昇を抑え、正孔輸送性ポリマーの合成を良好に行う観点、又は、十分な正孔輸送性を得る観点から、50 モル%以下が好ましく、40 モル%以下がより好ましく、30 モル%以下が更に好ましい。
- [0074] 正孔輸送性、耐久性、生産性等のバランスを考慮すると、正孔輸送性ポリマーが構造単位 L と構造単位 T とを含む場合、構造単位 L 及び構造単位 T の割合（モル比）は、 $L : T = 100 : 1 \sim 70$ が好ましく、 $100 : 3 \sim 50$ がより好ましく、 $100 : 5 \sim 30$ が更に好ましい。また、電荷輸送性ポリマーが構造単位 B を更に含む場合、構造単位 L、構造単位 T、及び構造単位 B の割合（モル比）は、 $L : T : B = 100 : 10 \sim 200 : 10 \sim 100$ が好ましく、 $100 : 20 \sim 180 : 20 \sim 90$ がより好ましく、 $100 : 40 \sim 160 : 30 \sim 80$ が更に好ましい。
- [0075] 構造単位の割合は、正孔輸送性ポリマーを合成するために使用した、各構

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

[0076] (正孔輸送性ポリマーの製造方法)

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

[0077] カップリング反応では、触媒として、例えば、Pd(0)化合物、Pd(II)化合物、Ni化合物等が用いられる。また、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)、酢酸パラジウム(II)等を前駆体とし、ホスフィン配位子と混合することにより発生させた触媒種を用いることもできる。正孔輸送性ポリマーの合成方法については、例えば、国際公開第WO 2010/140553号の記載を参照できる。

[0078] [プロトン供与体]

プロトン供与体は、電荷輸送性ポリマーにプロトンを与える化合物である。式(1a)で表される基は、プロトン供与体からプロトンの供与を受けることによって、オキシメチレン基が開裂すると考えられる。プロトン供与体として、例えば、カルボン酸、スルホン酸等の有機酸、無機酸、オニウム塩などが挙げられる。有機溶剤への溶解性の観点から、オニウム塩が好ましい。

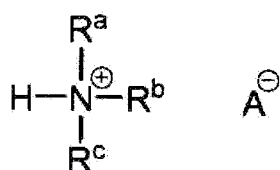
[0079] オニウム塩としては、電荷輸送性ポリマーに供与し得るプロトンを少なく

とも1つ有する化合物が用いられる。オニウム塩として、ホスホニウム塩、オキソニウム塩、スルホニウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。導電性向上の観点から、アンモニウム塩が好ましい。

[0080] アンモニウム塩は、窒素カチオンを含む。窒素カチオンとして、 NH_4^+ 、第一級窒素カチオン、第二級窒素カチオン、及び第三級窒素カチオンが挙げられる。

[0081] アンモニウム塩として、下記式(11)で表される化合物を用いることができる。

[化14]



式(11)

[0082] $\text{R}^a \sim \text{R}^c$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリールアルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、 $\text{R}^a \sim \text{R}^c$ から選択される少なくとも2つの基は、互いに結合して環を形成していてもよい。

Aは、アニオンを表す。

[0083] 式(11)で表される化合物は、電荷輸送性材料において、正孔輸送性ポリマーに含まれるオキシメチレン基を開裂させる機能と、正孔輸送性ポリマーに対するドーピング機能という2種類の機能を持つと考えられる。

[0084] 有機溶剤への溶解性向上の観点から、 $\text{R}^a \sim \text{R}^c$ の少なくとも1つが、アルキル基又はアリールアルキル基であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましい。 $\text{R}^a \sim \text{R}^c$ の全部が、アルキル基又はアリールアルキル基であることが更に好ましく、アルキル基であることが特に好ましい。すなわち、好ましくは、 $\text{R}^a \sim \text{R}^c$ の全部がアリール基及び／又はヘテロアリール基となることはない。

[0085] アルキル基は、直鎖、分岐又は環状のいずれでもよく、置換基を有していてもよく、炭素数は、好ましくは1～24、より好ましくは1～20であり

、更に好ましくは1～18ある。具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基、3,7-ジメチルオクチル基、ラウリル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基等が挙げられる。

[0086] 有機溶剤への溶解性向上等の観点から、 $R^a \sim R^c$ の少なくとも1つが、炭素数7以上のアルキル基であり、 $R^a \sim R^c$ の他の少なくとも1つが、炭素数6以下のアルキル基であることが好ましく； $R^a \sim R^c$ の1つが、炭素数7以上のアルキル基であり、 $R^a \sim R^c$ の他の2つが、炭素数6以下のアルキル基であることがより好ましい。

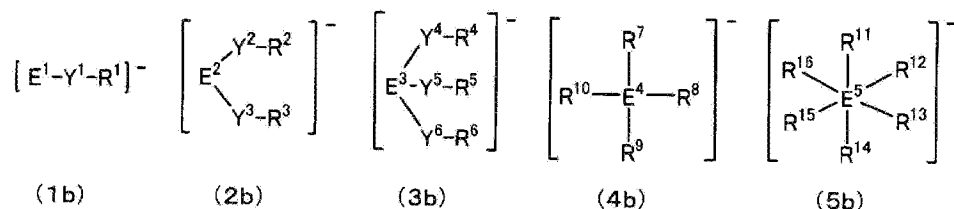
[0087] アリール基は置換基を有していてもよい。無置換の状態の1価のアリール基の炭素数は、好ましくは6～60であり、より好ましくは6～18である。具体的には、フェニル基、C1～C12アルコキシフェニル基（C1～C12は、置換基の炭素数が1～12であることを示す。以下も同様である。）、C1～C12アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、フェナントレン-1-イル基、ピレン-1-イル基、ペリレン-1-イル基、ペンタフルオロフェニル基等が例示され、C1～C12アルコキシフェニル基又はC1～C12アルキルフェニル基が好ましい。

[0088] ヘテロアリール基は置換基を有していてもよい。無置換の状態の1価のヘテロアリール基の炭素数は、好ましくは4～60であり、より好ましくは4～20である。具体的には、チエニル基、C1～C12アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、C1～C12アルキルピリジル基等が例示され、チエニル基、C1～C12アルキルチエニル基、ピリジル基、又はC1～C12アルキルピリジル基が好ましい。C1～C12は、前記のとおりである。

[0089] アリールアルキル基は、アルキル基が有する水素原子の少なくとも1つがアリール基により置換された基である。アリールアルキル基は置換基を有していてもよい。無置換の状態の1価のアリールアルキル基の炭素数は、好ましくは7～19、より好ましくは7～13である。アルキル基としては、前記アルキル基が例示され、アリール基としては、前記アリール基が例示される。具体的には、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ジフェニルメチル基等が例示される。

[0090] Aは、アニオンであり、例えば、ハロゲンイオン、水酸化物イオン、スルホン酸イオン、硫酸イオン、炭酸イオン、リン酸イオン、ホウ酸イオン、下記式(1b)～(5b)からなる群から選択されるアニオン等が挙げられる。好ましくは、下記式(4b)で表されるアニオンである。

[0091] [化15]



[0092] E^1 は酸素原子、 E^2 は窒素原子、 E^3 は炭素原子、 E^4 はホウ素原子又はガリウム原子、 E^5 はリン原子又はアンチモン原子を表し、

$Y^1 \sim Y^6$ は、それぞれ独立に単結合又は2価の連結基を表し、

$R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に電子求引性の1価の基を表し、 R^2 及び R^3 、 $R^4 \sim R^6$ から選択される少なくとも2つの基、 $R^7 \sim R^{10}$ から選択される少なくとも2つの基、及び $R^{11} \sim R^{16}$ から選択される少なくとも2つの基は、それぞれ互いに結合して環を形成していてもよい。

[0093] $R^1 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に電子求引性の1価の基を表す。電子求引性の1価の基とは、水素原子と比べて、結合する原子側から電子を引きつけやすい置換基をいう。 $R^1 \sim R^{16}$ は、有機基であることが好ましい。有機基とは、炭素原子を1つ以上有する原子団をいう。有機基について、以下同様である。 R^2 及び R^3 、 $R^4 \sim R^6$ から選択される少なくとも2つの基、 $R^7 \sim R^{10}$ か

ら選択される少なくとも2つの基、及び、 $R^{11} \sim R^{16}$ から選択される少なくとも2つの基は、それぞれ互いに結合していてもよい。結合した基は、環状になっていてもよい。

[0094] 電子求引性の1価の基の例としては、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（例えば炭素数1～12、好ましくは炭素数1～6）；トシル基等のアリールスルホニル基（例えば炭素数6～18、好ましくは炭素数6～12）；メトキシスルホニル基等のアルキルオキシスルホニル基（例えば炭素数1～12、好ましくは炭素数1～6）；フェノキシスルホニル基等のアリールオキシスルホニル基（例えば炭素数6～18、好ましくは炭素数6～12）；ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基（例えば炭素数1～12、好ましくは炭素数1～6）；ホルミルオキシ基、アセトキシ基等のアシルオキシ基（例えば炭素数1～20、好ましくは炭素数1～6）；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基（例えば炭素数2～10、好ましくは炭素数2～7）；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「アリールオキシカルボニル基又はヘテロアリールオキシカルボニル基」（例えば炭素数4～25、好ましくは炭素数5～15）；トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状の「アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基」にハロゲン原子が置換した「ハロアルキル基、ハロアルケニル基又はハロアルキニル基」（例えば炭素数1～10、好ましくは炭素数1～6）；ペンタフルオロフェニル基等のアリール基にハロゲン原子が置換したハロアリール基（例えば炭素数6～20、好ましくは炭素数6～12）；ペンタフルオロフェニルメチル基等のアリールアルキル基にハロゲン原子が置換したハロアリールアルキル基（例えば炭素数7～19、好ましくは炭素数7～13）等が挙げられる。

[0095] なお、アリール基及びヘテロアリール基は、 $R^a \sim R^c$ について説明したとおりである。

[0096] さらに、電子求引性の1価の基の例として、負電荷を効率よく非局在化できるという観点から、前記電子求引性の1価の基の例のうち「水素原子を有する有機基」から水素原子の一部又は全てをハロゲン原子で置換した基が好ましく挙げられる。例えば、パーフルオロアルキルスルホニル基、パーフルオロアリールスルホニル基、パーフルオロアルキルオキシスルホニル基、パーフルオロアリールオキシスルホニル基、パーフルオロアシル基、パーフルオロアシルオキシ基、パーフルオロアルコキシカルボニル基、パーフルオロアリールオキシカルボニル基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルケニル基、パーフルオロアルキニル基、パーフルオロアリール基、パーフルオロアリールアルキル基等が挙げられる。

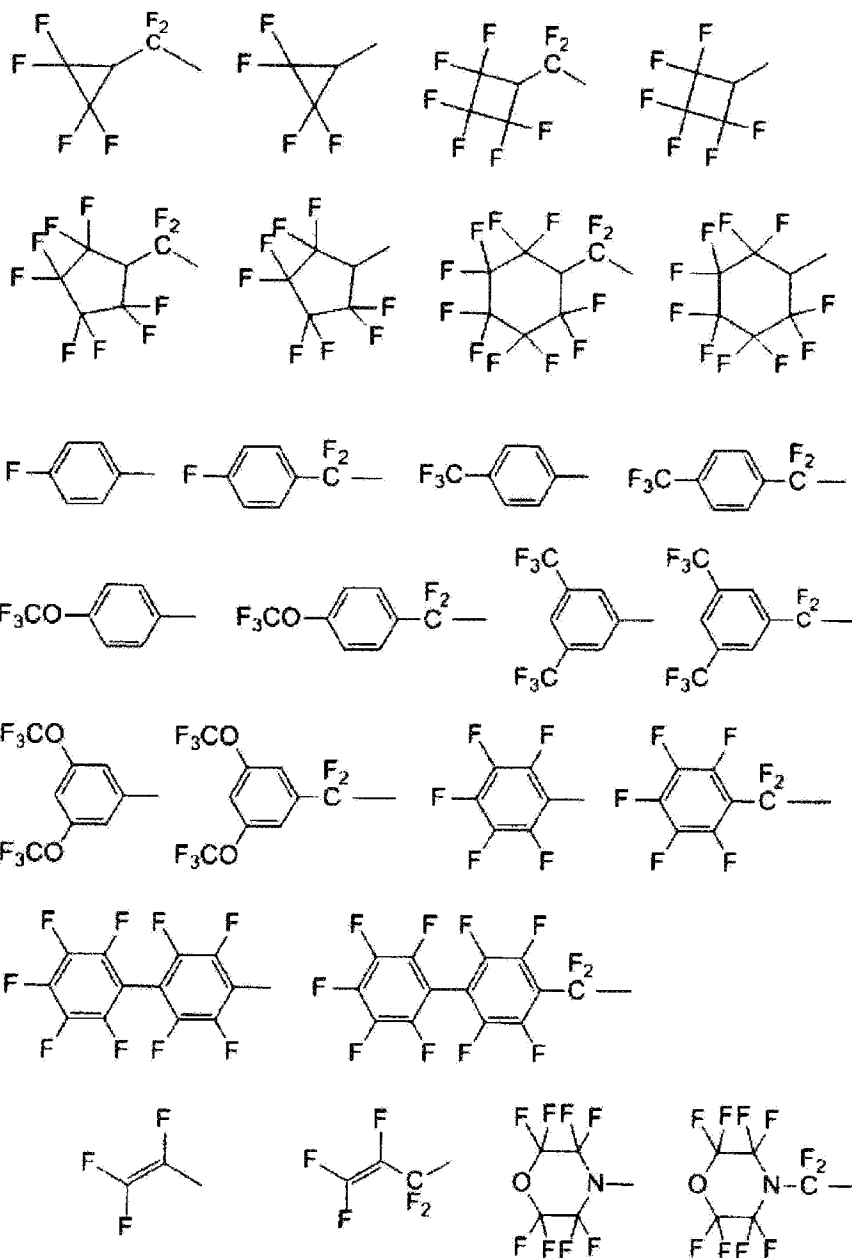
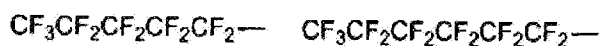
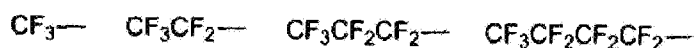
[0097] 電子求引性の1価の基の例としては、特に、炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状のパーフルオロアルキル基、炭素数3～6の環状パーフルオロアルキル基、又は、炭素数6～18のパーフルオロアリール基が好ましい。

[0098] 電子求引性の1価の基は、これらに限定されるものではない。以上に示した電子求引性の1価の基の例は、置換基を有していても、また、ヘテロ原子を有していてもよい。

[0099] 電子求引性の1価の基の例として、具体的には、以下の置換基群が挙げられる。

[0100]

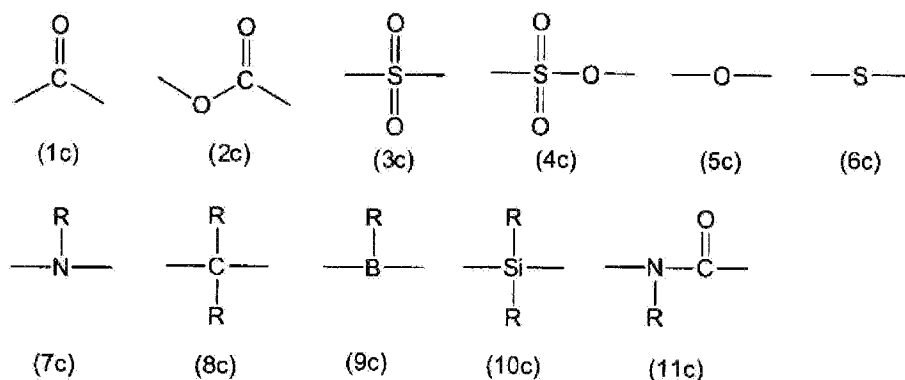
[化16]



[0101] 次に、 $Y^1 \sim Y^6$ は、それぞれ独立に単結合又は2価の連結基を表す。 $Y^1 \sim Y^6$ が単結合の場合、EとRとが直接結合していることを意味する。2価の連結基として、例えば、下記式(1c)～(11c)のいずれかで表される連

結基が挙げられる。

[0102] [化17]

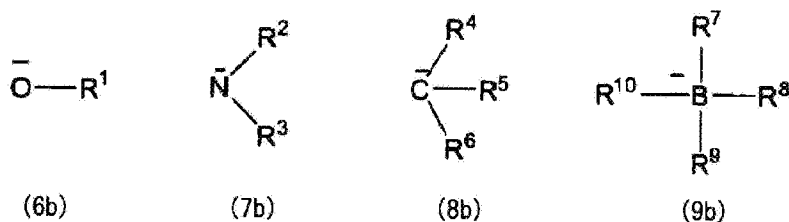


[0103] Rは、それぞれ独立に水素原子又は1価の基を表す。

[0104] Rは、有機基であることが好ましい。Rは、電子受容性の向上、溶媒への溶解性等の観点から、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロアリール基であることがより好ましい。これらの基は置換基を有していても、ヘテロ原子を有していてもよい。また、Rは、電子求引性の1価の基であることが好ましく、電子求引性の1価の基として、例えば、前記電子求引性の1価の基の例、前記置換基群において示される基等が挙げられる。

[0105] アニオンとしては、負電荷が主として酸素原子、窒素原子、炭素原子、ホウ素原子又はガリウム原子上にあるアニオンが好ましく、酸素原子、窒素原子、炭素原子又はホウ素原子上にあるアニオンがより好ましい。例えば、式(6b)～(9b)のいずれかで表されるアニオンが挙げられる。特に好ましくは、負電荷が主としてホウ素原子上にあるアニオンである。

[0106] [化18]



[0107] $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ は、それぞれ独立に電子求引性の1価の基 (R^2 及び R^3 、 $\text{R}^4 \sim$

R⁶から選択される少なくとも2つの基、及び、R⁷～R¹⁰から選択される少なくとも2つの基は、それぞれ互いに結合していてもよい。)を表す。

[0108] R¹～R¹⁰は、有機基であることが好ましい。電子求引性の1価の基としては、前記電子求引性の1価の基の例、前記置換基群において示される基等が挙げられ、例えば、前記置換基群において示される基が好ましい。特に好ましくは、パーフルオロアリール基を含む基である。

[0109] [他の任意成分]

電荷輸送性材料は、ドーパント、電荷輸送性低分子化合物、他の電荷輸送性ポリマー等を更に含有してもよい。

[0110] (ドーパント)

電荷輸送性材料は、ドーパントを含有してもよい。ドーパントは、正孔輸送性ポリマーに添加することでドーピング効果を発現させ、正孔の輸送性を向上させ得るものであればよく、特に制限はない。ドーパントは、1種を単独で、複数種を混合して使用できる。前記プロトン供与体は、ドーパントとしても機能し得る。

[0111] 正孔輸送性ポリマーに用いられるドーパントは、好ましくは電子受容性の化合物であり、例えば、ルイス酸、プロトン酸、遷移金属化合物、イオン化合物、ハロゲン化合物、 π 共役系化合物等が挙げられる。具体的には、ルイス酸としては、FeCl₃、PF₅、AsF₅、SbF₅、BF₅、BCl₃、BBr₃等；プロトン酸としては、HF、HCl、HBr、HNO₃、H₂SO₄、HClO₄等の無機酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、p-デシルベンゼンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、1-ブタンスルホン酸、ビニルフェニルスルホン酸、カンファスルホン酸等の有機酸；遷移金属化合物としては、FeOCl、TiCl₄、ZrCl₄、HfCl₄、NbF₅、AlCl₃、NbCl₅、TaCl₅、MoF₅；イオン化合物としては、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ酸イオン、トリス（トリフルオロメタンスルホニル）メチドイオン、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミ

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

[0112] [含有量]

式(1a)で表される置換基を有する正孔輸送性ポリマーの含有量は、良好な正孔輸送性を得る観点から、電荷輸送性材料の全質量に対して、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上が更に好ましい。また、式(1a)で表される置換基を有する正孔輸送性ポリマーの含有量は、溶解度を十分に变化させる観点、また、正孔輸送性を向上させる観点から、電荷輸送性材料の全質量に対して、99.99質量%以下が好ましく、99.9質量%以下がより好ましく、99.5質量%以下が更に好ましい。

[0113] プロトン供与体の含有量は、溶解度を十分に变化させる観点、また、正孔輸送性を向上させる観点から、正孔輸送性ポリマーに対して、0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、0.5質量%以上が更に好ましい。また、成膜性を良好に保つ観点から、正孔輸送性ポリマーに対して、50質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましく、20質量%以下が更に好ましい。

[0114] [溶解度を变化させる方法]

原子団(A)の脱離反応は、加熱、光照射等により行うことができ、プロセスが簡便である観点から加熱が好ましい。加熱温度及び時間は、脱離反応

を十分に進行させることができればよく、特に制限はない。加熱と光照射との両方を行ってもよい。

[0115] 加熱には、ホットプレート、オーブン等の加熱器を用いることができる。温度については、種々の基板を適用する観点から、好ましくは300℃以下、より好ましくは250℃以下、更に好ましくは230℃以下である。また、脱離反応を早める観点から、好ましくは40℃以上、より好ましくは100℃以上、更に好ましくは150℃以上である。時間は、生産性を上げる観点から、好ましくは2時間以下、より好ましくは1時間以下、更に好ましくは30分以下である。また、脱離反応を完全に進行させる観点から、好ましくは1分以上、より好ましくは3分以上、更に好ましくは5分以上である。

[0116] 光照射には、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、蛍光灯、発光ダイオード、太陽光等の光源を用いることができる。

[0117] <インク組成物>

一実施形態によれば、インク組成物は、前記電荷輸送性材料と該電荷輸送性材料を溶解又は分散し得る有機溶剤とを含有する。インク組成物を用いることによって、塗布法といった簡便な方法によって有機層を容易に形成できる。

[0118] (有機溶剤)

有機溶剤は特に限定されず、例えば、ポリマーを塗布する際に一般的に用いられる溶剤が挙げられる。例えば、脂肪族アルコール、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂肪族エーテル、芳香族エーテル、脂肪族エステル、芳香族エステル、アミド、スルホキシド、ケトン、有機ハロゲン化合物等が挙げられる。

脂肪族アルコールとしては、好ましくは、炭素数1～6のアルコールであり、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。

脂肪族炭化水素としては、好ましくは、炭素数5～10のアルカン、又は

、炭素数5～10のシクロアルカンであり、例えば、ペンタン、ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等が挙げられる。

芳香族炭化水素としては、好ましくは、炭素数6～13の芳香族炭化水素であり、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、ジフェニルメタン等が挙げられる。

脂肪族エーテルとしては、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テート等が挙げられる。

芳香族エーテルとしては、例えば、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が挙げられる。

脂肪族エステルとしては、例えば、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル等が挙げられる。

芳香族エステルとしては、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-ブチル等が挙げられる。

アミドとしては、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。

スルホキシドとしては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等が挙げられる。

ケトンとしては、例えば、テトラヒドロフラン、アセトン等が挙げられる。

有機ハロゲン化合物としては、例えば、クロロホルム、塩化メチレン等が挙げられる。

[0119] [含有量]

インク組成物における有機溶剤の含有量は、種々の塗布方法へ適用することを考慮して定めることができる。例えば、有機溶剤の含有量は、有機溶剤

に対し電荷輸送性材料の割合が、0.1質量%以上となる量が好ましく、0.2質量%以上となる量がより好ましく、0.5質量%以上となる量が更に好ましい。また、有機溶剤の含有量は、有機溶剤に対し電荷輸送性材料の割合が、20質量%以下となる量が好ましく、15質量%以下となる量がより好ましく、10質量%以下となる量が更に好ましい。

[0120] [添加剤]

インク組成物は、更に、任意成分として添加剤を含有してもよい。添加剤としては、例えば、重合禁止剤、安定剤、増粘剤、ゲル化剤、難燃剤、酸化防止剤、還元防止剤、酸化剤、還元剤、表面改質剤、乳化剤、消泡剤、分散剤、界面活性剤等が挙げられる。

[0121] <有機層>

一実施形態によれば、有機層は、前記電荷輸送性材料又はインク組成物を用いて形成された層である。また、一実施形態によれば、有機層の製造方法は、前記インク組成物を塗布し、塗布層を形成する工程、及び、前記塗布層を加熱処理及び／又は光照射処理する工程を含む。

[0122] インク組成物を用いることによって、塗布法により有機層を良好に形成できる。塗布方法としては、例えば、スピンコーティング法；キャスト法；浸漬法；凸版印刷、凹版印刷、オフセット印刷、平版印刷、凸版反転オフセット印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷等の有版印刷法；インクジェット法等の無版印刷法などの公知の方法が挙げられる。塗布法によって有機層を形成する場合、塗布後に得られた有機層（塗布層）を、ホットプレート又はオーブンを用いて乾燥させ、溶媒を除去してもよい。

[0123] 塗布後の有機層（塗布層）に加熱、光照射等の処理を行うことにより、正孔輸送性ポリマーから原子団（A）を脱離させ、有機層（塗布層）の溶解度を変化させることができる。例えば、溶解度を変化させた有機層に他の有機層を積層することで、有機エレクトロニクス素子の多層化を容易に図ることが可能となる。溶解度を変化させた有機層には、原子団（A）が脱離した後に生じる基、例えば、トリル基を有する正孔輸送性ポリマーが含まれる。

[0124] 上層の形成には、好ましくは、有機溶剤を含むインク組成物が用いられる。有機溶剤としては、前述の有機溶剤を使用でき、例えば下層に含まれる正孔輸送性ポリマーが非極性溶剤又は低極性溶剤に対する親和性が高い原子団（A）を有していた場合、当該非極性溶剤又は低極性溶剤を用いることが可能である。

[0125] 溶解度を変化させた後の有機層の厚さは、電荷輸送の効率を向上させる観点から、好ましくは0.1 nm以上であり、より好ましくは1 nm以上であり、更に好ましくは3 nm以上である。また、有機層の厚さは、電気抵抗を小さくする観点から、好ましくは300 nm以下であり、より好ましくは200 nm以下であり、更に好ましくは100 nm以下である。

[0126] <有機エレクトロニクス素子>

一実施形態によれば、有機エレクトロニクス素子は、少なくとも前記有機層を有する。また、一実施形態によれば、有機エレクトロニクス素子の製造方法は、インク組成物を塗布し、塗布層を形成する工程、及び、前記塗布層を加熱処理及び／又は光照射処理し、有機層を形成する工程を含む。有機エレクトロニクス素子として、例えば、有機EL素子、有機光電変換素子、有機トランジスタ等が挙げられる。有機エレクトロニクス素子は、好ましくは、少なくとも一对の電極の間に有機層が配置された構造を有する。

[0127] [有機EL素子]

一実施形態によれば、有機EL素子は、少なくとも前記有機層を有する。また、一実施形態によれば、有機EL素子の製造方法は、インク組成物を塗布し、塗布層を形成する工程、及び、前記塗布層を加熱処理及び／又は光照射処理し、有機層を形成する工程を含む。有機EL素子は、通常、発光層、陽極、陰極、及び基板を備えており、必要に応じて、正孔注入層、電子注入層、正孔輸送層、電子輸送層等の他の機能層を備えている。各層は、蒸着法により形成してもよく、塗布法により形成してもよい。有機EL素子は、好ましくは、有機層を発光層又は他の機能層として有し、より好ましくは機能層として有し、更に好ましくは正孔注入層及び正孔輸送層の少なくとも一方

として有する。

[0128] 図1は、有機EL素子の一実施形態を示す断面模式図である。図1の有機EL素子は、多層構造の素子であり、基板8、陽極2、前記有機層からなる正孔注入層3、正孔輸送層6、発光層1、電子輸送層7、電子注入層5、並びに陰極4をこの順に有している。以下、各層について説明する。

[0129] [発光層]

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

[0130] 蛍光材料として、ペリレン、クマリン、ルブレン、キナクリドン、スチルベン、色素レーザー用色素、アルミニウム錯体、これらの誘導体等の低分子化合物；ポリフルオレン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリビニルカルバゾール、フルオレンーベンゾチアジアゾール共重合体、フルオレンートリフェニルアミン共重合体、これらの誘導体等のポリマー；これらの混合物等が挙げられる。

[0131] 燐光材料として、Ir、Pt等の金属を含む金属錯体などを使用できる。Ir錯体としては、例えば、青色発光を行う $\text{Ir}(\text{pic})_3$ (イリジウム (111) ビス [(4, 6-ジフルオロフェニル) -ピリジネート-N, C²] ピコリネート)、緑色発光を行う $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (ファクトリス (2-フェニルピリジン) イリジウム)、赤色発光を行う $(\text{btp})_2\text{Ir}(\text{acc})$ (ビス [2-(2'-ベンゾ [4, 5- α] チエニル) ピリジナート-N, C³] イリジウム (アセチルアセトネート))、 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ (トリス (1-フェニルイソキノリン) イリジウム) 等が挙げられる。Pt錯体としては、例えば、赤色発光を行う PtOEP (2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-フォルフィンプラチナ) 等が挙げられる。

[0132] 発光層が燐光材料を含む場合、燐光材料の他に、更にホスト材料を含むこ

とが好ましい。ホスト材料としては、低分子化合物、ポリマー、又はデンドリマーを使用できる。低分子化合物としては、例えば、CBP（4，4′-ビス（9H-カルバゾール-9-イル）ビフェニル）、mCP（1，3-ビス（9-カルバゾリル）ベンゼン）、CDBP（4，4′-ビス（カルバゾール-9-イル）-2，2′-ジメチルビフェニル）、これらの誘導体等が、ポリマーとしては、前記有機エレクトロニクス材料、ポリビニルカルバゾール、ポリフェニレン、ポリフルオレン、これらの誘導体等が挙げられる。

[0133] 熱活性化遅延蛍光材料としては、例えば、Adv. Mater., 21, 4802-4906 (2009); Appl. Phys. Lett., 98, 083302 (2011); Chem. Comm., 48, 9580 (2012); Appl. Phys. Lett., 101, 093306 (2012); J. Am. Chem. Soc., 134, 14706 (2012); Chem. Comm., 48, 11392 (2012); Nature, 492, 234 (2012); Adv. Mater., 25, 3319 (2013); J. Phys. Chem. A, 117, 5607 (2013); Phys. Chem. Chem. Phys., 15, 15850 (2013); Chem. Comm., 49, 10385 (2013); Chem. Lett., 43, 319 (2014)等に記載の化合物が挙げられる。

[0134] [正孔輸送層、正孔注入層]

正孔輸送層及び正孔注入層に用いられる材料として、前記電荷輸送性材料が挙げられる。また、正孔注入層及び正孔輸送層に用いられる材料として、式（1a）で表される基を有しない正孔輸送性ポリマーが挙げられる。当該正孔輸送性ポリマーは、式（1a）で表される基を有しないことを除き、上述の式（1a）で表される基を有する正孔輸送性ポリマーと同様の構造を有することができる。すなわち、式（1a）で表される基を有しない正孔輸送性ポリマーは、例えば、構造単位L、構造単位T、及び／又は構造単位Bを有する。

[0135] さらに、公知の材料として、例えば、芳香族アミン系化合物（例えば、N，N′-ジ（ナフタレン-1-イル）-N，N′-ジフェニルベンジジン（ α -NPD）等の芳香族ジアミン）、フタロシアニン系化合物、チオフェン系化合物（例えば、ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）：ポリ（4-スチレンスルホン酸塩）（PEDOT：PSS）等のチオフェン系導電

性ポリマー)などが挙げられる。

[0136] [電子輸送層、電子注入層]

電子輸送層及び電子注入層に用いる材料としては、例えば、フェナントロリン誘導体、ビピリジン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレン、ペリレンなどの縮合環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、キノキサリン誘導体、アルミニウム錯体等が挙げられる。また、前記有機エレクトロニクス材料も使用できる。

[0137] [陰極]

陰極材料としては、例えば、Li、Ca、Mg、Al、In、Cs、Ba、Mg/Ag、LiF、CsF等の金属又は金属合金が用いられる。

[0138] [陽極]

陽極材料としては、例えば、金属（例えば、Au）又は導電性を有する他の材料が用いられる。他の材料として、例えば、酸化物（例えば、ITO：酸化インジウム／酸化錫）、導電性高分子（例えば、ポリチオフェンポリスチレンスルホン酸混合物（PEDOT：PSS））が挙げられる。

[0139] [基板]

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

[0140] 樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート等からなるフィルムが挙げられる。

[0141] 樹脂フィルムを用いる場合、水蒸気、酸素等の透過を抑制するために、樹

脂フィルムへ酸化珪素、窒化珪素等の無機物をコーティングして用いてもよい。

[0142] [発光色]

有機ＥＬ素子の発光色は特に限定されない。白色の有機ＥＬ素子は、家庭用照明、車内照明、時計又は液晶のバックライト等の各種照明器具に用いることができるため好ましい。

[0143] 白色の有機ＥＬ素子を形成する方法としては、複数の発光材料を用いて複数の発光色を同時に発光させて混色させる方法を用いることができる。複数の発光色の組み合わせとしては、特に限定されないが、青色、緑色及び赤色の３つの発光極大波長を含有する組み合わせ、青色と黄色、黄緑色と橙色等の２つの発光極大波長を含有する組み合わせが挙げられる。発光色の制御は、発光材料の種類と量の調整により行うことができる。

[0144] <表示素子、照明装置、表示装置>

一実施形態によれば、表示素子は、前記有機ＥＬ素子を備えている。例えば、赤、緑及び青（ＲＧＢ）の各画素に対応する素子として、有機ＥＬ素子を用いることで、カラーの表示素子が得られる。画像の形成方法には、マトリックス状に配置した電極でパネルに配列された個々の有機ＥＬ素子を直接駆動する単純マトリックス型と、各素子に薄膜トランジスタを配置して駆動するアクティブマトリックス型とがある。

[0145] また、一実施形態によれば、照明装置は、前記有機ＥＬ素子を備えている。さらに、一実施形態によれば、表示装置は、前記照明装置と、表示手段として液晶素子とを備えている。例えば、表示装置は、バックライトとして前記照明装置を用い、表示手段として公知の液晶素子を用いた表示装置、すなわち液晶表示装置とできる。

実施例

[0146] 以下に、実施例により本発明の実施形態を具体的に説明する。本発明の実施形態は以下の実施例に限定されるものではない。

[0147] <正孔輸送性ポリマーの合成>

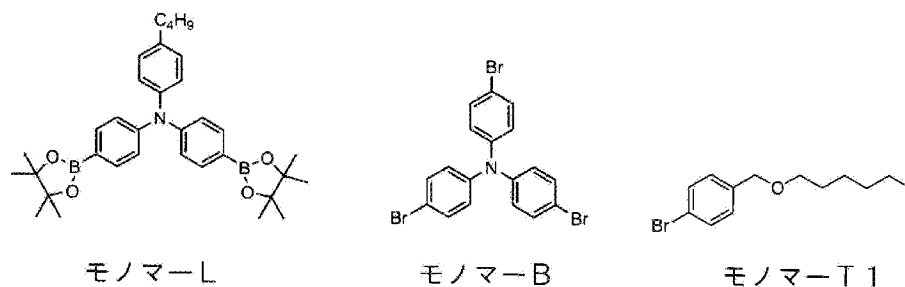
(Pd触媒の調製)

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、室温下、サンプル管にトリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（73.2 mg、80 μ mol）を秤取り、アニソール（15 mL）を加え、30分間攪拌した。同様に、サンプル管にトリス（*t*-ブチル）ホスフィン（129.6 mg、640 μ mol）を秤取り、アニソール（5 mL）を加え、5分間攪拌した。これらの溶液を混合し、室温で30分間攪拌し、触媒とした。全ての溶媒は、30分以上窒素バブルにより脱気した後、使用した。

[0148]（末端に式（1a）で表される基を含む正孔輸送性ポリマー1の合成）

三口丸底フラスコに、下記モノマーL（5.0 mmol）、下記モノマーB（2.0 mmol）、下記モノマーT1（4.0 mmol）、及びアニソール（20 mL）を加え、更に調製したPd触媒溶液（7.5 mL）を加えた。30分間攪拌した後、10%テトラエチルアンモニウム水酸化物水溶液（20 mL）を加えた。全ての溶媒は30分以上、窒素バブルにより脱気した後、使用した。得られた混合物を2時間、加熱還流した。ここまでの全ての操作は窒素気流下で行った。

[0149] [化19]



[0150] 反応終了後、有機層を水洗し、有機層をメタノール：水（9：1）に注いだ。生じた沈殿を吸引ろ過により回収し、メタノール：水（9：1）で洗浄した。得られた沈殿をトルエンに溶解し、メタノールから再沈殿した。得られた沈殿を吸引ろ過により回収し、トルエンに溶解し、金属吸着剤（Strem Chemicals社製「Triphenylphosphine, polymer-bound on styrene-divinylbenzene copolymer」、沈殿物100 mgに対して200 mg）を加えて、一晚

攪拌した。攪拌終了後、金属吸着剤と不溶物をろ過して取り除き、ろ液をロータリーエバポレーターで濃縮した。濃縮液をトルエンに溶解した後、メタノール-アセトン（８：３）から再沈殿した。生じた沈殿を吸引ろ過により回収し、メタノール-アセトン（８：３）で洗浄した。得られた沈殿を真空乾燥し、正孔輸送性ポリマー１を得た。得られた正孔輸送性ポリマー１の数平均分子量は１５，９００、重量平均分子量は４１，６００であった。

[0151] 数平均分子量及び重量平均分子量は、溶離液にテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）を用いたＧＰＣ（ポリスチレン換算）により測定した。測定条件は以下のとおりである。

送液ポンプ : L-6050 (株) 日立ハイテクノロジーズ

UV-Vis検出器 : L-3000 (株) 日立ハイテクノロジーズ

カラム : Gel pack (登録商標) GL-A160S/GL-A150S 日立化成(株)

溶離液 : THF (HPLC用、安定剤を含まない) 和光純薬工業(株)

流速 : 1 mL/min

カラム温度 : 室温

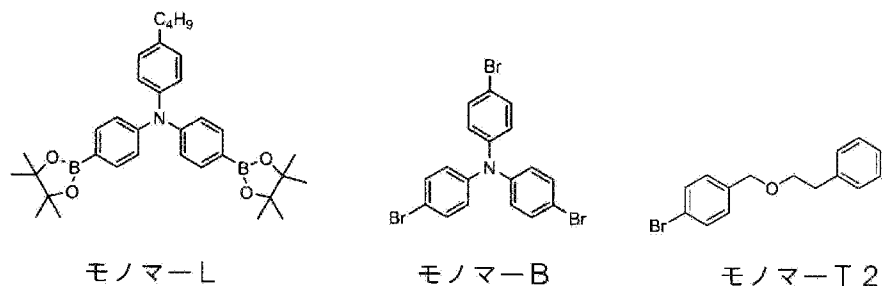
分子量標準物質 : 標準ポリスチレン

[0152] (末端に式(1a)で表される基を含む正孔輸送性ポリマー２の合成)

三口丸底フラスコに、下記モノマーL（５．０mmol）、下記モノマーB（２．０mmol）、下記モノマーT2（４．０mmol）、及びアニソール（２０mL）を加え、更に調製したPd触媒溶液（７．５mL）を加えた。以降は正孔輸送性ポリマー１の合成と同様にして、正孔輸送性ポリマー２を合成した。得られた正孔輸送性ポリマー２の数平均分子量は２０，２００、重量平均分子量は６９，０００であった。

[0153]

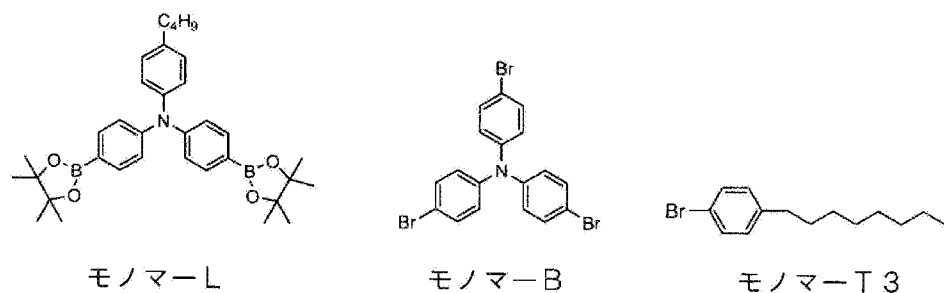
[化20]



[0154] (式(1a)で表される基を含まない正孔輸送性ポリマー3の合成)

三口丸底フラスコに、下記モノマーL (5.0 mmol)、下記モノマーB (2.0 mmol)、下記モノマーT3 (4.0 mmol)、及びアニソール (20 mL) を加え、更に調製したPd触媒溶液 (7.5 mL) を加えた。以降は正孔輸送性ポリマー1の合成と同様にして、正孔輸送性ポリマー3を合成した。得られた正孔輸送性ポリマー3の数平均分子量は15,800、重量平均分子量は141,100であった。

[0155] [化21]



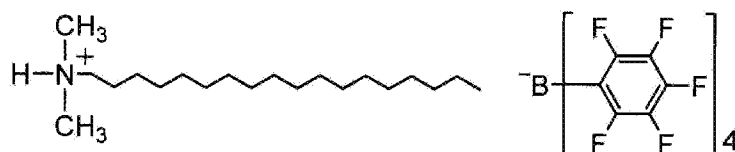
[0156] <電荷輸送性材料の溶解度変化の評価>

[実施例1]

正孔輸送性ポリマー1 (10.0 mg) をトルエン (1,991 μ L) に溶解し、ポリマー溶液を得た。また、下記オニウム塩 (0.309 mg) をトルエン (309 μ L) に溶解し、オニウム塩溶液を得た。得られたポリマー溶液とオニウム塩溶液とを混合し、塗布溶液 (電荷輸送性材料を含有するインク組成物) を調製した。塗布溶液を、室温 (25 $^{\circ}$ C) で回転数 3,000 min^{-1} で石英ガラス板上にスピンコートし、有機薄膜を形成した。次いで

、石英ガラス板をホットプレート上で、 180°C 、 10 分間の条件で加熱した。その後、石英ガラス板をピンセットで掴んで、トルエン (25°C) を満たした 200 mL ビーカーに浸漬し、石英ガラス板を、石英ガラス板の厚み方向に 10 秒間に 10 往復振動させた。浸漬前後の有機薄膜の UV-vis スペクトルにおける吸収極大 (λ_{max}) の吸光度 (A_{bs}) の比から、以下の式により有機薄膜の残膜率を求めた。残膜率が高いほど、電荷輸送性材料の溶解度変化が大きいといえる。

[0157] [化22]



オニウム塩

[0158] [数1]

$$\text{残膜率 (\%)} = \frac{\text{浸漬後の有機薄膜の } A_{\text{bs}}}{\text{浸漬前の有機薄膜の } A_{\text{bs}}} \times 100$$

[0159] 吸光度の測定には、分光光度計 ((株) 日立製作所製 U-3310) を用い、有機薄膜について $300 \sim 500\text{ nm}$ の波長範囲での極大吸収波長における吸光度を測定した。

[0160] また、加熱条件を 180°C 、 30 分間に変更した以外は、上記と同様に、電荷輸送性材料の溶解度変化の評価を行った。

[0161] [実施例2]

正孔輸送性ポリマー1 (10.0 mg) をトルエン ($1,189\text{ }\mu\text{L}$) に溶解し、ポリマー溶液を得た。また、上記オニウム塩 (1.01 mg) をトルエン ($1,111\text{ }\mu\text{L}$) に溶解し、オニウム塩溶液を得た。得られたポリマー溶液とオニウム塩溶液とを混合し、塗布溶液 (電荷輸送性材料を含有するインク組成物) を調製した。塗布溶液を、室温 (25°C) で回転数 $3,000\text{ min}^{-1}$ で石英ガラス板上にスピコートし、有機薄膜を形成した。次

いで、実施例 1 と同様に、電荷輸送性材料の溶解度変化の評価を行った。

[0162] [実施例 3]

正孔輸送性ポリマー 2 (10.0 mg) をトルエン (1,991 μL) に溶解し、ポリマー溶液を得た。また、上記オニウム塩 (0.309 mg) をトルエン (309 μL) に溶解し、オニウム塩溶液を得た。得られたポリマー溶液とオニウム塩溶液とを混合し、塗布溶液 (電荷輸送性材料を含有するインク組成物) を調製した。塗布溶液を、室温 (25 $^{\circ}\text{C}$) で回転数 3,000 min^{-1} で石英ガラス板上にスピンコートし、有機薄膜を形成した。次いで、実施例 1 と同様に、電荷輸送性材料の溶解度変化の評価を行った。

[0163] [比較例 1]

正孔輸送性ポリマー 1 (10.0 mg) をトルエン (2,301 μL) に溶解し、ポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液 (インク組成物) を室温 (25 $^{\circ}\text{C}$) で回転数 3,000 min^{-1} で石英ガラス板上にスピンコートし、有機薄膜を形成した。次いで、実施例 1 と同様に、正孔輸送性ポリマーの溶解度変化の評価を行った。

[0164] [比較例 2]

正孔輸送性ポリマー 3 (10.0 mg) をトルエン (1,991 μL) に溶解し、ポリマー溶液を得た。また、上記オニウム塩 (0.309 mg) をトルエン (309 μL) に溶解し、オニウム塩溶液を得た。得られたポリマー溶液とオニウム塩溶液とを混合し、塗布溶液 (インク組成物) を調製した。塗布溶液を、室温 (25 $^{\circ}\text{C}$) で回転数 3,000 min^{-1} で石英ガラス板上にスピンコートし、有機薄膜を形成した。次いで、実施例 1 と同様に、電荷輸送性材料の溶解度変化の評価を行った。

[0165] [比較例 3]

正孔輸送性ポリマー 3 (10.0 mg) をトルエン (1,189 μL) に溶解し、ポリマー溶液を得た。また、上記オニウム塩 (1.01 mg) をトルエン (1,111 μL) に溶解し、オニウム塩溶液を得た。得られたポリマー溶液とオニウム塩溶液とを混合し、塗布溶液 (インク組成物) を調製し

た。塗布溶液を、室温（25℃）で回転数3,000min⁻¹で石英ガラス板上にスピンコートし、有機薄膜を形成した。次いで、実施例1と同様に、電荷輸送性材料の溶解度変化の評価を行った。

[0166] 実施例1～3及び比較例1～3の評価結果を表1に示す。

[表1]

表1

	正孔輸送性 ポリマー 0.5質量% ^{*1}	オニウム塩 (質量% ^{*2})	加熱温度 (℃)	加熱時間 (min)	残膜率 (%)
実施例 1	ポリマー1	3	180	10	96.1
				30	98.1
実施例 2	ポリマー1	10	180	10	96.4
				30	98.3
実施例 3	ポリマー2	3	180	10	97.8
				30	98.9
比較例 1	ポリマー1	—	180	10	42.6
				30	78.7
比較例 2	ポリマー3	3	180	10	48.4
				30	67.9
比較例 3	ポリマー3	10	180	10	63.9
				30	77.7

*1：インク組成物の質量を基準とする濃度

*2：正孔輸送性ポリマーの質量を基準とする濃度

[0167] 式(1a)で表される基を有する正孔輸送性ポリマー及びプロトン供与体を含む電荷輸送性材料を使用することによって、正孔輸送性ポリマーの溶解度が変化した。実施例1～3の電荷輸送性材料により、高い残膜率が得られた。一方、プロトン供与体を含むしない電荷輸送性材料（比較例1）及び正孔輸送性ポリマーが式(1a)で表される基を有しない電荷輸送性材料（比較例2及び3）では、残膜率が低いという結果となった。

[0168] 実施例1～3における正孔輸送性ポリマーの溶解性の変化は、モノマーT1又はT2に由来するオキシメチレン基の開裂反応によるものと考えられる。つまり、正孔輸送性ポリマーにプロトン供与体を混合し、加熱することによって原子団(A)が脱離し、式(1a)で表される基がトリル基に変化し

、有機溶剤に対する親和性が変化したと考えられる。その結果、正孔輸送性ポリマーの有機溶剤に対する溶解度の変化が起こったと推測される。実施例1～3では、トルエンに対する正孔輸送性ポリマーの溶解度の低下が起こり、ひいては有機層の残膜率が向上したものと考えられる。

[0169] <有機EL素子の作製>

[実施例4]

正孔輸送性ポリマー1 (10.0 mg)、前記オニウム塩 (0.5 mg)、及びトルエン (2.3 mL) を混合し、インク組成物1を調製した。窒素雰囲気下で、ITOを1.6 mm幅にパターニングしたガラス基板上に、インク組成物1を回転数3,000 min⁻¹でスピコートした後、ホットプレート上で210℃、10分間加熱し、正孔注入層 (30 nm) を形成した。

[0170] 次に、正孔輸送性ポリマー3 (20.0 mg) 及びトルエン (2.3 mL) を混合し、インク組成物2を調製した。上記正孔注入層の上に、インク組成物2を回転数3,000 min⁻¹でスピコートし、ホットプレート上で200℃、10分間加熱して乾燥させ、正孔輸送層 (40 nm) を形成した。正孔注入層を溶解させることなく、正孔輸送層を形成することができた。

[0171] その後、ガラス基板を、真空蒸着機中に移し、正孔輸送層上にCBP: Ir (ppy)₃ (94:6、30 nm)、BALq (10 nm)、Alq₃ (30 nm)、LiF (0.8 nm)、及びAl (100 nm) の順に蒸着法で成膜し、封止処理を行って有機EL素子を作製した。

[0172] [実施例5]

正孔輸送性ポリマー1を正孔輸送性ポリマー2に代えた以外は実施例4と同様にして、有機EL素子を作製した。

[0173] [比較例4]

正孔輸送性ポリマー1を正孔輸送性ポリマー3に代えた以外は実施例4と同様にして、有機EL素子を作製した。正孔輸送層の形成時に正孔注入層が溶解し、多層構造を形成することができなかった。

[0174] 実施例 4、実施例 5 及び比較例 4 で得た有機 EL 素子に電圧を印加したところ緑色発光が確認された。それぞれの素子について、発光輝度 $1,000 \text{ cd/m}^2$ 時の駆動電圧及び発光効率、並びに、初期輝度 $3,000 \text{ cd/m}^2$ における発光寿命（輝度半減時間）を測定した。測定結果を表 2 に示す。

[0175] [表2]

表 2

	駆動電圧 (V)	発光効率 (cd/A)	発光寿命 (h)
実施例 4	8	7	48
実施例 5	8	10	49
比較例 4	8	7	40

[0176] 実施例 4 及び 5 の有機 EL 素子では、耐溶剤性に優れた有機層を含むことにより、多層構造を形成することができた。実施例 4 及び 5 の有機 EL 素子は、比較例 4 の有機 EL 素子に対し、長い発光寿命が得られた。

[0177] 以上に実施例により本発明の実施形態の効果が示された。また、実施例において用いた正孔輸送性ポリマー以外にも、上記で説明した正孔輸送性ポリマー及びプロトン供与体により有機エレクトロニクス素子の多層化が可能であり、得られた有機エレクトロニクス素子は、同様に優れた効果を示すものである。

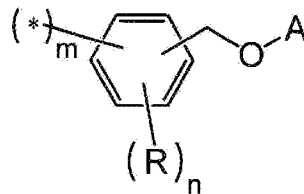
符号の説明

- [0178] 1 発光層
 2 陽極
 3 正孔注入層
 4 陰極
 5 電子注入層
 6 正孔輸送層
 7 電子輸送層
 8 基板

請求の範囲

[請求項1] 下記式 (I a) で表される基を有する正孔輸送性ポリマーと、プロトン供与体とを含有する、電荷輸送性材料。

[化1]

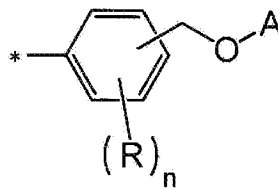


式 (I a)

(式 (I a) 中、A は 1 価の有機基を表し、R はそれぞれ独立に 1 価の置換基を表し、m は 1 ～ 3 の整数を表し、n は 0 ～ 4 の整数を表し、m + n は 5 以下である。)

[請求項2] 前記式 (I a) で表される基が、下記式 (I b) で表される基を含む、請求項 1 に記載の電荷輸送性材料。

[化2]

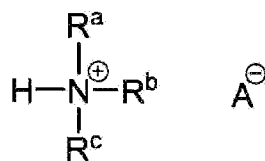


式 (I b)

(式 (I b) 中、A は 1 価の有機基を表し、R はそれぞれ独立に 1 価の置換基を表し、n は 0 ～ 4 の整数を表す。)

[請求項3] 前記プロトン供与体が、下記式 (I I) で表される化合物を含む、請求項 1 又は 2 に記載の電荷輸送性材料。

[化3]



式 (I I)

(式 (I I) 中、

$R^a \sim R^c$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリールアルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、 $R^a \sim R^c$ から選択される少なくとも2つの基は、互いに結合して環を形成していてもよい。

Aは、アニオンを表す。)

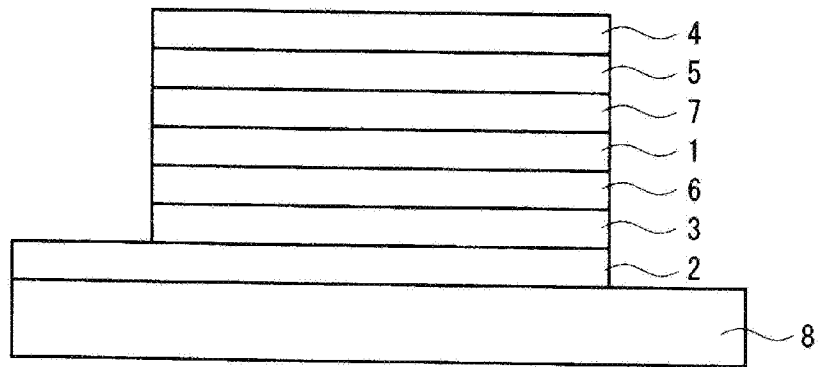
- [請求項4] 前記正孔輸送性ポリマーが分岐構造を有する、請求項1～3のいずれかに記載の電荷輸送性材料。
- [請求項5] 前記正孔輸送性ポリマーが、芳香族アミン構造及びカルバゾール構造からなる群から選択される少なくとも1種を有する、請求項1～4のいずれかに記載の電荷輸送性材料。
- [請求項6] 前記正孔輸送性ポリマーが、前記式(1a)で表される基を、少なくとも1つの末端に有する、請求項1～5のいずれかに記載の電荷輸送性材料。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載の電荷輸送性材料と溶媒とを含有する、インク組成物。
- [請求項8] 請求項1～6のいずれかに記載の電荷輸送性材料により形成されている、有機層。
- [請求項9] 請求項8に記載の有機層を有する、有機エレクトロニクス素子。
- [請求項10] 請求項8に記載の有機層を有する、有機エレクトロルミネセンス素子。
- [請求項11] 請求項10に記載の有機エレクトロルミネセンス素子を備えた、表示素子。
- [請求項12] 請求項10に記載の有機エレクトロルミネセンス素子を備えた、照明装置。
- [請求項13] 請求項12に記載の照明装置と、表示手段として液晶素子とを備えた、表示装置。
- [請求項14] 請求項7に記載のインク組成物を塗布し、塗布層を形成する工程、及び、前記塗布層に、加熱処理及び光照射処理からなる群から選択さ

れる少なくとも1種の処理を加える工程を含む、有機層の製造方法。

[請求項15] 請求項7に記載のインク組成物を塗布し、塗布層を形成する工程、及び、前記塗布層に、加熱処理及び光照射処理からなる群から選択される少なくとも1種の処理を加え、有機層を形成する工程を含む、有機エレクトロニクス素子の製造方法。

[請求項16] 請求項7に記載のインク組成物を塗布し、塗布層を形成する工程、及び、前記塗布層に、加熱処理及び光照射処理からなる群から選択される少なくとも1種の処理を加え、有機層を形成する工程を含む、有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/026860

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i, H05B33/10(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)

H01L51/50, H01L27/32, H05B33/10

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

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

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

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	JP 2015-159077 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 03 September 2015 (03.09.2015), paragraphs [0161] to [0162], [0164] to [0168], [0186] to [0189], [0191], [0196], [0202], [0214] to [0215]; example 13 (Family: none)	1-16

☒ 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
14 September 2017 (14.09.17)

Date of mailing of the international search report
03 October 2017 (03.10.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/026860

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2010/140553 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 09 December 2010 (09.12.2010), paragraphs [0204] to [0205], [0207] to [0217], [0238] to [0239], [0252] to [0254], [0256] to [0261], [0276] to [0278], [0280] to [0281]; examples 1, 8 & JP 2014-131049 A & US 2012/0074360 A1 paragraphs [0228] to [0232], [0234] to [0252], [0278] to [0279], [0293] to [0294], [0296] to [0302], [0323] to [0327], [0329]; examples 1, 8 & EP 2439804 A1 & CN 102449799 A & KR 10-2012-0020178 A & TW 201105703 A	1-16
X	JP 2007-257897 A (Seiko Epson Corp.), 04 October 2007 (04.10.2007), paragraphs [0109], [0129] to [0143], [0169] to [0176], [0178] to [0191], [0206] to [0217], [0220] to [0222]; example 1 & US 2007/0218190 A1 paragraphs [0193], [0239] to [0261], [0307] to [0317], [0320] to [0338], [0357] to [0370], [0373] to [0379]; example 1 & KR 10-2007-0095196 A	1-2, 5, 7-16
X	WO 2013/096921 A1 (Georgia Tech Research Corp.), 27 June 2013 (27.06.2013), description, page 1, lines 5 to 7; page 5, lines 7 to 10; polymer 5.40; page 39, line 1 to page 40, line 3; EML example 3 (Family: none)	1-2, 5, 7-16
A	JP 8-309990 A (Canon Inc.), 26 November 1996 (26.11.1996), paragraphs [0021] to [0022] (Family: none)	1
A	JP 2006-504853 A (Georgia Tech Research Corp.), 09 February 2006 (09.02.2006), fig. 6 & US 2004/0146803 A1 fig. 6 & WO 2004/042797 A2 & EP 2228401 A1 & CN 1717437 A & AU 2003291668 A & KR 10-2005-0071639 A	1
A	WO 2012/132556 A1 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 04 October 2012 (04.10.2012), paragraphs [0103] to [0105], [0113] to [0120]; examples 8 to 9 & US 2014/0008624 A1 & EP 2692751 A1 & CN 103403045 A & KR 10-2014-0020975 A & TW 201249956 A	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/026860

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-17231 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 29 January 2015 (29.01.2015), claims; paragraph [0049]; structural formulae no.10, 12; paragraphs [0056] to [0060] (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, H01L27/32(2006.01)i, H05B33/10(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. H01L51/50, H01L27/32, H05B33/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

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	JP 2015-159077 A（日立化成株式会社） 2015.09.03, 段落[0161]-[0162], [0164]-[0168], [0186]-[0189], [0191], [0196], [0202], [0214]-[0215], 実施例 13 (ファミリーなし)	1-16

☒ 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

14.09.2017

国際調査報告の発送日

03.10.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

本田 博幸

20

2905

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2010/140553 A1 (日立化成工業株式会社) 2010. 12. 09, 段落[0204]-[0205], [0207]-[0217], [0238]-[0239], [0252]-[0254], [0256]-[0261], [0276]-[0278], [0280]-[0281], 実施例 1, 8 & JP 2014-131049 A & US 2012/0074360 A1, 段落[0228]-[0232], [0234]-[0252], [0278]-[0279], [0293]-[0294], [0296]-[0302], [0323]-[0327], [0329], 実施例 1, 8 & EP 2439804 A1 & CN 102449799 A & KR 10-2012-0020178 A & TW 201105703 A	1-16
X	JP 2007-257897 A (セイコーエプソン株式会社) 2007. 10. 04, 段落[0109], [0129]-[0143], [0169]-[0176], [0178]- [0191], [0206]-[0217], [0220]-[0222], 実施例 1 & US 2007/0218190 A1, 段落[0193], [0239]-[0261], [0307]-[0317], [0320]-[0338], [0357]-[0370], [0373]-[0379], 実施例 1 & KR 10-2007-0095196 A	1-2, 5, 7-16
X	WO 2013/096921 A1 (GEORGIA TECH RESEARCH CORPORATION) 2013. 06. 27, 明細書第 1 頁第 5-7 行, 第 5 頁第 7-10 行, ポリマー 5. 40, 第 39 頁第 1 行-第 40 頁第 3 行, EML Example 3 (ファミリーなし)	1-2, 5, 7-16
A	JP 8-309990 A (キヤノン株式会社) 1996. 11. 26, 段落[0021]-[0022] (ファミリーなし)	1
A	JP 2006-504853 A (ジョージア テック リサーチ コーポレイシ ョン) 2006. 02. 09, 図 6 & US 2004/0146803 A1, 図 6 & WO 2004/042797 A2 & EP 2228401 A1 & CN 1717437 A & AU 2003291668 A & KR 10-2005-0071639 A	1
A	WO 2012/132556 A1 (新日鐵化学株式会社) 2012. 10. 04, 段落[0103]-[0105], [0113]-[0120], 実施例 8-9 & US 2014/0008624 A1 & EP 2692751 A1 & CN 103403045 A & KR 10-2014-0020975 A & TW 201249956 A	1-16
A	JP 2015-17231 A (凸版印刷株式会社) 2015. 01. 29, 特許請求の範囲, 段落[0049], 構造式 No. 10, 12, [0056]- [0060] (ファミリーなし)	1-16