

(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
2012年2月2日(02.02.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/015052 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) C07F 5/02 (2006.01)
C07C 209/12 (2006.01) C08G 61/10 (2006.01)
C07C 211/56 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
C07C 211/63 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/067550
- (22) 国際出願日: 2011年7月29日(29.07.2011)
- (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 2010-170252 2010年7月29日(29.07.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 八代 有弘 (YASHIRO Arihiro) [JP/JP]; 〒3050045 茨城県つくば市梅園2-34-28-B3 Ibaraki (JP). 東村 秀之 (HIGASHIMURA, Hideyuki) [JP/JP]; 〒3050045 茨城県つくば市梅園2-13-1-3-201 Ibaraki (JP). 石川 塁 (ISHIKAWA, Rui) [JP/JP]; 〒3080848 茨城県筑西市幸町3-17-4 Ibaraki (JP). 田中 正信 (TANAKA, Masanobu) [JP/JP]; 〒3050005 茨城県つくば市天久保2-13-10-402 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 岩見谷 周志, 外(IWAMIYA, Shushi et al.); 〒1010052 東京都千代田区神田小川町2-6-3 JP 小川町ビル 岩見谷国際特許事務所 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, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: LAYERED STRUCTURE, ELECTRONIC DEVICE USING SAME, AROMATIC COMPOUND, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAID COMPOUND

(54) 発明の名称: 積層構造体、それを用いた電子デバイス、芳香族化合物及び該化合物の製造方法

(57) Abstract: Disclosed are: a layered structure that has a substrate and a hole-injection and/or hole-transport layer that contains an aromatic compound that has, in a side chain, at least one species of group that has a cationic center; an electronic device that contains said layered structure; an aromatic compound that has, in a hydrocarbon side chain, at least one species of group that has a cationic center; an aromatic compound that has an elimination group in a hydrocarbon side chain; and a method in which said aromatic compound that has an elimination group in a hydrocarbon side chain is reacted with a specific nitrogen compound, phosphorus compound, sulfur compound, or a combination of two or more such compounds, thereby converting said aromatic compound into an onium salt thereof, said method being a method for manufacturing the abovementioned aromatic compound having, in a hydrocarbon side chain, at least one species of group that has a cationic center. As an electronic-device material—in particular a hole-transport and/or hole-injection material—said aromatic compound produces a higher current density at a given voltage.

(57) 要約: 基体と、カチオン中心を有する基の少なくとも1種を側鎖に有する芳香族化合物を含む正孔注入及び／又は正孔輸送層とを有する積層構造体; 該積層構造体を有する電子デバイス; カチオン中心を有する基の少なくとも1種を炭化水素側鎖に有する芳香族化合物; 脱離基を炭化水素側鎖に有する芳香族化合物; 脱離基を炭化水素側鎖に有する上記芳香族化合物を、特定の窒素化合物、リン化合物もしくは硫黄化合物又はそれら化合物の2種以上の組み合わせと反応させることにより、該芳香族化合物をそのオニウム塩に変換することを含む、カチオン中心を有する基の少なくとも1種を炭化水素側鎖に有する上記芳香族化合物の製造方法を提供する。該芳香族化合物は、電子デバイス用材料、特に正孔輸送及び／又は正孔注入材料として同じ電圧でより高い電流密度を確保できる。

WO 2012/015052 A1

明 細 書

発明の名称：

積層構造体、それを用いた電子デバイス、芳香族化合物及び該化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は積層構造体、それを用いた電子デバイス、芳香族化合物、該化合物の製造方法、並びに該化合物を含む正孔注入及び／又は正孔輸送材料に関する。

背景技術

[0002] 有機ＥＬデバイスを構成する各種材料の開発は近年鋭意進められている。有機ＥＬデバイス開発において、電荷注入性及び／又は電荷輸送性の高い材料の開発が重要な課題となっている。

[0003] 電荷注入及び／又は電荷輸送材料として、トリアリールアミン構造を含む化合物の開発が近年活発化している。例えば電荷注入性を向上させるアンモニウム塩をエーテル結合で連結したトリアリールアミン構造を含む高分子が開示されている（非特許文献１）。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献１：W. Shiら、Macromolecular Chem. And Phys. 2009年、2巻、150-160ページ。

[0005] しかしながらより性能の優れた電子デバイス開発のためには、同じ電圧でより高い電流密度を確保できる化合物の開発が必要であった。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] そこで、本発明の目的は、積層構造体、電子デバイス用材料、特に正孔輸送及び／又は正孔注入材料として同じ電圧でより高い電流密度を確保できる

新規な芳香族化合物、その製造方法、正孔注入及び／又は正孔輸送材料並びに電子デバイスを提供することにある。

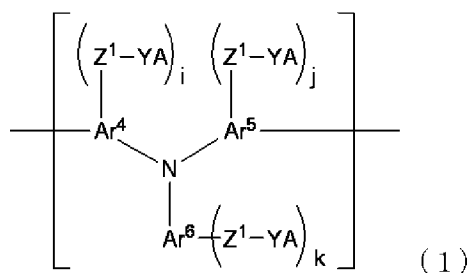
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下の＜１＞又は＜２＞記載の積層構造体を提供する。

＜１＞

基体と、下記式（１）で表される構造単位を有する芳香族化合物を含む正孔注入及び／又は正孔輸送層とを有する積層構造体。

[0008] [化1]



（式中、 Ar^4 は置換基を有していてもよい（ $i+2$ ）価の芳香族基を表し、 Ar^5 は置換基を有していてもよい（ $j+2$ ）価の芳香族基を表し、 Ar^6 は置換基を有していてもよい（ $k+1$ ）価の芳香族基を表し、但し、 Ar^4 、 Ar^5 及び Ar^6 の少なくとも２個が互いに結合して少なくとも１個の環を形成していてもよい。各 Z^1 は独立に２価の基を表し、各 Y は独立に下記式（２－１）、（２－２）又は（２－３）で表される基である。各 A は独立に１価又は２価以上のアニオンを表し、 A の少なくとも１個が２価以上のアニオンである場合、上記構造単位はさらに他のカチオンを有していてもよい。 i 、 j 及び k はそれぞれ独立に０以上の整数を表し、但し、 $i+j+k$ は１以上の整数である。）



(式(2-1)、(2-2)及び(2-3)の各々において、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、水素原子、又は置換基を有していてもよい1価の炭化水素基を表し、但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも2個が互いに結合して少なくとも1個の環を形成していてもよい。)

<2>

前記正孔注入及び／又は正孔輸送層が架橋構造を有する上記<1>記載の積層構造体。

[0009] また本発明は以下の<3>記載の電子デバイスを提供する。

<3>

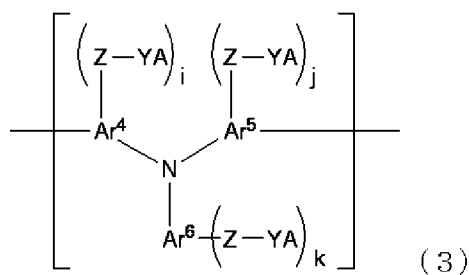
上記<1>又は<2>記載の積層構造体を有する電子デバイス。

[0010] また本発明は以下の<4>又は<5>記載の芳香族化合物、即ち、カチオン中心を有する基の少なくとも1種を炭化水素側鎖に有する芳香族化合物を提供する。

<4>

下記式(3)で表される構造単位を有する芳香族化合物。

[0011] [化2]



(式中、 Ar^4 は置換基を有していてもよい($i+2$)価の芳香族基を表し、 Ar^5 は置換基を有していてもよい($j+2$)価の芳香族基を表し、 Ar^6 は置換基を有していてもよい($k+1$)価の芳香族基を表し、但し、 Ar^4 、 Ar^5 及び Ar^6 の少なくとも2個が互いに結合して少なくとも1個の環を形成していてもよい。各Zは独立に置換基を有していてもよい2価の炭化水素基を表し、各Yは独立に下記式(2-1)、(2-2)又は(2-3)で表される基である。各Aは独立に1価又は2価以上のアニオンを表し、Aの少な

くとも1個が2価以上のアニオンである場合、上記構造単位はさらに他のカチオンを有していてもよい。 i 、 j 及び k はそれぞれ独立に0以上の整数を表し、但し、 $i + j + k$ は1以上の整数である。)

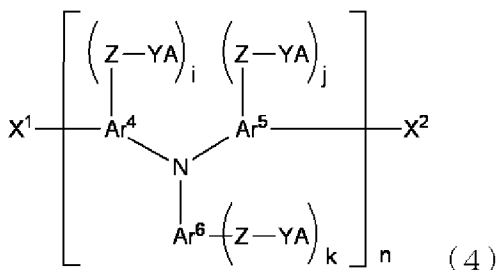


(式(2-1)、(2-2)及び(2-3)の各々において、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、水素原子、又は置換基を有していてもよい1価の炭化水素基を表し、但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも2個が互いに結合して少なくとも1個の環を形成していてもよい。)

<5>

下記式(4)で表される上記<4>記載の芳香族化合物。

[0012] [化3]



(式中、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 A 、 Y 、 Z 、 i 、 j 及び k は、前記と同じ意味を表し、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 A 、 Y 、 Z 、 i 、 j 及び k のいずれか1以上が複数個ある場合、各複数個中のおのおのは該複数個中のその他と互いに同一であっても異なってもよい。 n は1以上の整数を表す。 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に水素原子又は1価の基を表す。)

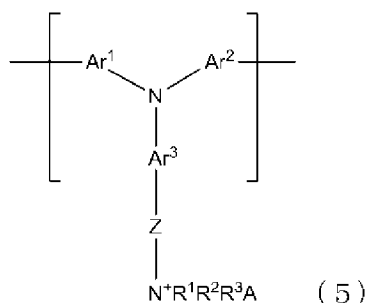
[0013] また本発明は以下の<6>又は<7>記載の芳香族化合物、即ち、第1級～第4級のアンモニウムイオンの少なくとも1種を炭化水素側鎖に有する芳香族化合物を提供する。

<6>

下記式(5)で表される構造単位を有する芳香族化合物である上記<4>

記載の芳香族化合物。

[0014] [化4]

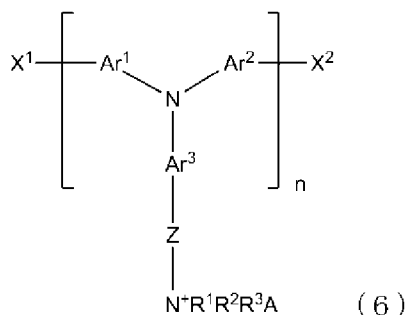


(式中、 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表し、但し、 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 の少なくとも2個が互いに結合して少なくとも1個の環を形成していてもよく、 Z は置換基を有していてもよい2価の炭化水素基を表し、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、水素原子、又は置換基を有していてもよい1価の炭化水素基を表し、但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも2個が互いに結合して少なくとも1個の環を形成していてもよい。 A は1価又は2価以上のアニオンを表し、 A が2価以上のアニオンである場合、上記構造単位はさらに他のカチオンを有していてもよい。)

<7>

下記式(6)で表される上記<6>記載の芳香族化合物。

[0015] [化5]



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 A 、 Z 、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、前記と同じ意味を表し、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 A 、 Z 、 R^1 、 R^2 及び R^3 のいずれか1以上が複数個ある場合、各複数個中のおのおのは該複数個中のその他と互いに

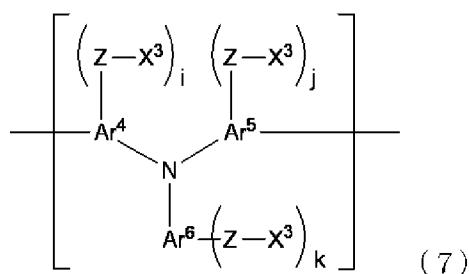
同一であっても異なってもよい。 n は1以上の整数を表す。 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に水素原子又は1価の基を表す。)

[0016] また本発明は以下の<8>又は<9>記載の芳香族化合物、即ち、脱離基を炭化水素側鎖に有する芳香族化合物を提供する。

<8>

下記式(7)で表される構造単位を有する芳香族化合物。

[0017] [化6]

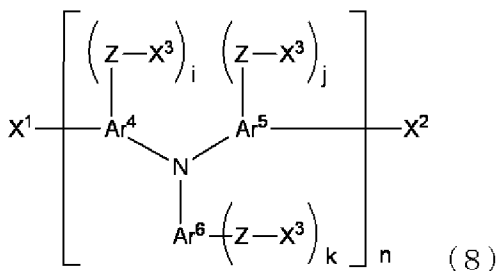


(式中、 Ar^4 は置換基を有していてもよい $(i+2)$ 価の芳香族基を表し、 Ar^5 は置換基を有していてもよい $(j+2)$ 価の芳香族基を表し、 Ar^6 は置換基を有していてもよい $(k+1)$ 価の芳香族基を表し、但し、 Ar^4 、 Ar^5 及び Ar^6 の少なくとも2個が互いに結合して少なくとも1個の環を形成していてもよい。各 Z は独立に置換基を有していてもよい2価の炭化水素基を表し、各 X^3 は独立に脱離基である。 i 、 j 及び k はそれぞれ独立に0以上の整数を表し、但し、 $i+j+k$ は1以上の整数である。)

<9>

下記式(8)で表される上記<8>記載の芳香族化合物。

[0018] [化7]



(式中、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 X^3 、 Z 、 i 、 j 及び k は、前記と同じ意味を表し、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 X^3 、 Z 、 i 、 j 及び k のいずれか1以上が

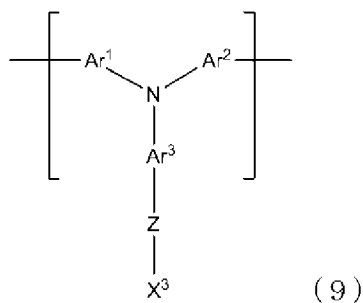
複数個ある場合、各複数個中のおのおのは該複数個中のその他と互いに同一であっても異なってもよい。 n は1以上の整数を表す。 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に水素原子又は1価の基を表す。)

[0019] また本発明は以下の<10>又は<11>記載の芳香族化合物、即ち、脱離基を炭化水素側鎖に有する芳香族化合物を提供する。

<10>

下記式(9)で表される構造単位を有する芳香族化合物である上記<8>記載の芳香族化合物。

[0020] [化8]

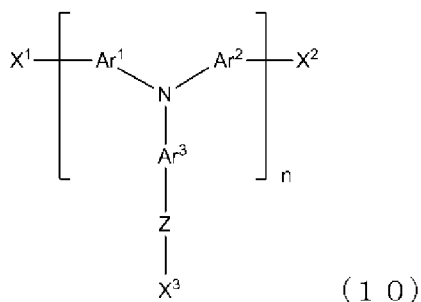


(式中、 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表し、但し、 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 の少なくとも2個が互いに結合して少なくとも1個の環を形成していてもよく、 Z は置換基を有していてもよい2価の炭化水素基を表し、 X^3 は脱離基を表す。)

<11>

下記式(10)で表される上記<10>記載の芳香族化合物。

[0021] [化9]



(式中、 Z 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及び X^3 は前記と同じ意味を表し、 Z 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及び X^3 のいずれか1以上が複数個ある場合、各複数個中

のおのおのは該複数個中のその他と互いに同一であっても異なってもよい。 n は1以上の整数を表す。 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に水素原子又は1価の基を表す。)

[0022] 更に、本発明は以下の<1 2>、<1 3>又は<1 4>記載の、芳香族化合物の製造方法を提供する。

<1 2>

上記<8>記載の式(7)で表される構造単位を有する芳香族化合物を、下記式(1 1-1)で表される窒素化合物、下記式(1 1-2)で表されるリン化合物、下記式(1 1-3)で表される硫黄化合物又はそれら化合物の2種以上の組み合わせと反応させることにより、該芳香族化合物をそのオニウム塩に変換することを含む上記<4>記載の式(3)で表される構造単位を有する芳香族化合物の製造方法。



(式(1 1-1)、(1 1-2)及び(1 1-3)の各々において、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、水素原子、又は置換基を有していてもよい1価の炭化水素基を表し、但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも2個が互いに結合して少なくとも1個の環を形成していてもよい。)

<1 3>

式(7)で表される構造単位を有する上記<8>記載の芳香族化合物が式(8)で表される上記<9>記載の芳香族化合物であり、式(3)で表される構造単位を有する上記<5>記載の芳香族化合物が式(4)で表される上記<5>記載の芳香族化合物である上記<1 2>記載の製造方法。

<1 4>

式(7)で表される構造単位を有する上記<8>記載の芳香族化合物中の X^3 で表される脱離基に、前記窒素化合物、前記リン化合物、前記硫黄化合物又はそれら化合物の2種以上の組み合わせを反応させる上記<1 2>記載の

製造方法。

[0023] 更に、本発明は以下の<15>又は<16>記載の、芳香族化合物の製造方法を提供する。

<15>

式(9)で表される構造単位を有する上記<10>記載の芳香族化合物中の X^3 で表される脱離基に、上記式(11-1)で表される窒素化合物を反応させることにより、式(5)で表される構造単位を有する上記<6>記載の芳香族化合物を製造する上記<14>記載の製造方法。

<16>

式(9)で表される構造単位を有する上記<10>記載の芳香族化合物が式(10)で表される上記<11>記載の芳香族化合物であり、式(5)で表される構造単位を有する上記<6>記載の芳香族化合物が式(6)で表される上記<7>記載の芳香族化合物である上記<15>記載の製造方法。

発明の効果

[0024] 本発明の芳香族化合物は、電子デバイスに応用でき、とりわけ正孔注入及び／又は正孔輸送材料として好適に利用でき、同じ電圧でより高い電流密度を確保できる。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明について、説明する。まず本明細書において汎用される用語について説明する。用語について特に限定されていなければ、以下の定義を用いる。

[0026] 本明細書において、「置換基を有していてもよい」とは、その直後に記載された化合物又は基を構成する水素原子が無置換の場合および水素原子の一部又は全部が置換基によって置換されている場合の双方を含み、置換基によって置換されている場合には、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、ニトロ基、炭素原子数1～30のヒドロカルビル基、炭素原子数1～30のヒドロカルビルオキシ基等の置換基によって置換されていることを意味し、これらの

中でも、ハロゲン原子、炭素原子数 1～18 のヒドロカルビル基、炭素原子数 1～18 のヒドロカルビルオキシ基で置換されていることが好ましく、炭素原子数 1～12 のヒドロカルビル基、炭素原子数 1～12 のヒドロカルビルオキシ基で置換されていることがより好ましく、炭素原子数 1～10 のヒドロカルビル基、炭素原子数 1～10 のヒドロカルビルオキシ基で置換されていることがさらに好ましく、炭素原子数 1～6 のヒドロカルビル基、炭素原子数 1～6 のヒドロカルビルオキシ基で置換されていることが特に好ましい。ヒドロカルビル基およびヒドロカルビルオキシ基等の置換基はそれぞれ、直鎖状、分岐鎖状、又は環状のいずれであってもよい。なお、本明細書においては、「置換基を有していてもよい」との表現に代わりに、「置換されていてもよい」又は「置換基を有し又は有しない」と言い換えてもよい。

[0027] 上記のハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、好ましくは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子であり、より好ましくは、フッ素原子、塩素原子である。

[0028] 上記のヒドロカルビル基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれでもよい。上記のヒドロカルビル基としては、例えば、メチル基、エチル基、1-プロピル基、2-プロピル基、1-ブチル基、2-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ノルボルニル基、アンモニウムエチル基、ベンジル基、 α , α -ジメチルベンジル基、1-フェネチル基、2-フェネチル基、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、オレイル基、エイコサペンタエニル基、ドコサヘキサエニル基、2,2-ジフェニルビニル基、1,2,2-トリフェニルビニル基、2-フェニル-2-プロペニル基、フェニル基、2-トリル基、4-トリル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-シアノフェニル基、2-ビフェニル基、3-ビフェニル基、4-ビフェニル基、ターフェニル基、3,5-ジフェニルフェニル基、3,4-ジ

フェニルフェニル基、ペンタフェニルフェニル基、4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル基、4-(1,2,2-トリフェニルビニル)フェニル基、フルオレニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-アントリル基、2-アントリル基、9-フェナントリル基、1-ピレニル基、クリセニル基、ナフタセニル基、コロニル基が挙げられ、好ましくはメチル基、エチル基、1-プロピル基、2-プロピル基、1-ブチル基、2-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、ベンジル基、 α , α -ジメチルベンジル基、1-フェネチル基、2-フェネチル基、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、オレイル基、エイコサペンタエニル基、ドコサヘキサエニル基、2,2-ジフェニルビニル基、1,2,2-トリフェニルビニル基、2-フェニル-2-プロペニル基、フェニル基、2-トリル基、4-トリル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-シアノフェニル基、2-ビフェニリル基、3-ビフェニリル基、4-ビフェニリル基、ターフェニリル基、3,5-ジフェニルフェニル基、3,4-ジフェニルフェニル基、ペンタフェニルフェニル基、4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル基、4-(1,2,2-トリフェニルビニル)フェニル基、フルオレニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-アントリル基、2-アントリル基、9-フェナントリル基であり、より好ましくはメチル基、エチル基、1-プロピル基、2-プロピル基、1-ブチル基、2-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、ベンジル基、フェニル基であり、さらに好ましくはメチル基、エチル基、1-プロピル基、2-プロピル基、1-ブチル基、2-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基である。

[0029] 上記のヒドロカルビルオキシ基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれでもよい。上記のヒドロカルビルオキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、1-プロパノキシ基、2-プロパノキシ基、1-ブトキシ基、2

ーブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基、シクロプロパノキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、1-アダマンチルオキシ基、2-アダマンチルオキシ基、ノルボルニルオキシ基、アンモニウムエチトキシ基、トリフルオロメトキシ基、ベンジロキシ基、 α, α -ジメチルベンジロキシ基、2-フェネチルオキシ基、1-フェネチルオキシ基、フェノキシ基、アルコキシフェノキシ基、アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、ペンタフルオロフェニルオキシ基が挙げられ、好ましくはメトキシ基、エトキシ基、1-プロパノキシ基、2-プロパノキシ基、1-ブトキシ基、2-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基であり、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基、1-プロパノキシ基、2-プロパノキシ基、1-ブトキシ基、2-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基である。

[0030] 本明細書において、Phはフェニル基を表し、ImはN-イミダゾリル基を表す。

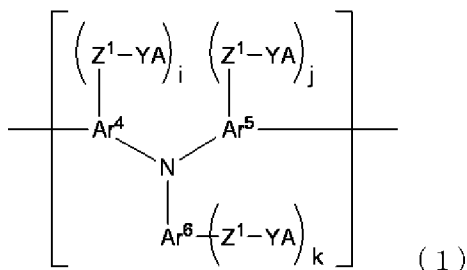
[0031] 本明細書において、「正孔注入及び／又は正孔輸送材料」とは、正孔注入性及び正孔輸送性のいずれか一方又は両方を有する材料をいう。また、本明細書において、「正孔注入及び／又は正孔輸送層」とは、正孔注入性及び正孔輸送性のいずれか一方又は両方を有する層をいう。

以下、本発明を実施するための一実施形態について説明する。

[0032] 本発明は、基体と、下記式(1)で表される構造単位を有する芳香族化合物を含む正孔注入及び／又は正孔輸送層とを有する積層構造体を提供する。

[0033]

[化10]



(式中、 Ar^4 は置換されていてもよい $(i+2)$ 価の芳香族基を表し、 Ar^5 は置換されていてもよい $(j+2)$ 価の芳香族基を表し、 Ar^6 は置換されていてもよい $(k+1)$ 価の芳香族基を表し、但し、 Ar^4 、 Ar^5 及び Ar^6 の少なくとも2個が互いに結合して少なくとも1個の環を形成していてもよい。各 Z^1 は独立に2価の基を表し、各 Y は独立に下記式(2-1)、(2-2)又は(2-3)で表される基である。各 A は独立に1価又は2価以上のアニオンを表し、 A の少なくとも1個が2価以上のアニオンである場合、上記構造単位はさらに他のカチオンを有していてもよい。 i 、 j 及び k はそれぞれ独立に0以上の整数を表し、但し、 $i+j+k$ は1以上の整数である。)

[0034] Ar^4 及び Ar^5 としては、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基等の単環性芳香族基；ナフタレン-1, 3-ジイル基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-1, 5-ジイル基、ナフタレン-1, 6-ジイル基、ナフタレン-1, 7-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、ナフタレン-2, 7-ジイル基等の縮合環系芳香族基；ピリジン-2, 5-ジイル基、ピリジン-2, 6-ジイル基、キノキサリン-2, 6-ジイル基、チオフェン-2, 5-ジイル基等のヘテロ芳香族基等を挙げることができる。これらのなかでも、単環性芳香族基及び縮合環系芳香族基が好ましく、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-1, 5-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基及びナフタレン-2, 7-ジイル基からなる群から選ばれるものがより好ましく、1, 3-フェニレン基又は1, 4-フェニレン基がさらに好ましく、1, 4-

フェニレン基が特に好ましい。これらの基は置換基を有していてもよい。

[0035] Ar^6 としては、フェニル基、フェニレン基（例えば、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基）等の単環性芳香族基；ナフタレン-1-イル基、ナフタレン-2-イル基、ナフタレンジイル基（例えば、ナフタレン-1, 3-ジイル基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-1, 5-ジイル基、ナフタレン-1, 6-ジイル基、ナフタレン-1, 7-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、ナフタレン-2, 7-ジイル基）等の縮合環系芳香族基；ピリジン-2, 5-ジイル基、ピリジン-2-イル基、キノキサリン-2-イル基、チオフェン-2-イル基等のヘテロ芳香族基等を挙げることができる。これらのなかでも、単環性芳香族基及び縮合環系芳香族基が好ましく、フェニレン基及びナフタレンジイル基からなる群から選ばれるものがより好ましく、フェニレン基がさらに好ましい。これらの基は置換基を有していてもよい。

[0036] Z^1 は2価の基を表す。該2価の基としては、置換されていてもよい2価の炭化水素基が好ましく用いられる。中でも、置換されていてもよい炭素原子数1～50の2価の炭化水素基が好ましく、置換されていてもよい炭素原子数2～40の2価の炭化水素基がより好ましく、溶媒溶解性を確保しやすく素子及びデバイスへの加工性が向上する点から、置換されていてもよい炭素原子数6～30の2価の炭化水素基が更に好ましい。—YAで表される部分の導入効果が大きくなりやすいため、 Z^1 の炭素原子数は50以下であることが好ましい。前記2価の炭化水素基の中では、溶媒溶解性を確保しやすく素子及びデバイスへの加工性が向上しやすい点から、アルキレン基が好ましい。アルキレン基としては直鎖のものが好ましい。

[0037] Yは、下記式(2-1)、(2-2)又は(2-3)で表される基であり、カチオン中心を有する1価の基に属する。



(式(2-1)、(2-2)及び(2-3)の各々において、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、水素原子、又は置換されていてもよい1価の炭化水素基を表し、但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも2個が互いに結合して少なくとも1個の環を形成していてもよい。)

[0038] R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、水素原子、又は置換されていてもよい1価の炭化水素基(ヒドロカルビル基)を表し、但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも2個が互いに結合して少なくとも1個の環を形成していてもよい。

該ヒドロカルビル基がアルキル基である場合、炭素原子数1~20であることが好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、2,2-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*n*-イコシル基等の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基が例示できる。

また、該ヒドロカルビル基がアリール基である場合は、炭素原子数6~20であることが好ましく、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、3-フェナントリル基、2-アントリル基等が挙げられる。

R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも2個が互いに結合して形成する環は、炭素環若しくは複素環又はその組み合わせであり、該複素環は、Zに結合した窒素原子、リン原子又は硫黄原子のみを含んでもよいし、該窒素原子、リン原子又は硫黄原子以外に窒素原子、酸素原子等のヘテロ原子を含んでもよい。

[0039] Aは1価又は2価以上のアニオンを表し、但し、2価以上のアニオンである場合、上記構造単位はさらに他のカチオンを有していてもよい。具体的には、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、硫酸イオン、硝酸イオン、炭酸イオン、酢酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、ヘキサフルオ

ロアンチモンイオン、ヘキサフルオロヒ素イオン、メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、パラトルエンスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、テトラフェニルボレートイオン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートイオン、テトラ（N-イミダゾリル）ボレートイオン、これらのイオンの構造を有する繰り返し単位を含む高分子化合物等が挙げられる。好ましくはフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、テトラフェニルボレートイオン、テトラ（N-イミダゾリル）ボレートイオンである。

他のカチオンとしては、例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンなどのアルカリ金属イオンが挙げられる。また、式（１）で表される一構造単位中の２価以上のアニオンAが、式（１）で表される他の構造単位中の N^+ 、 P^+ 、 S^+ などのカチオンと結合することで電荷が打ち消しあっているもよい。

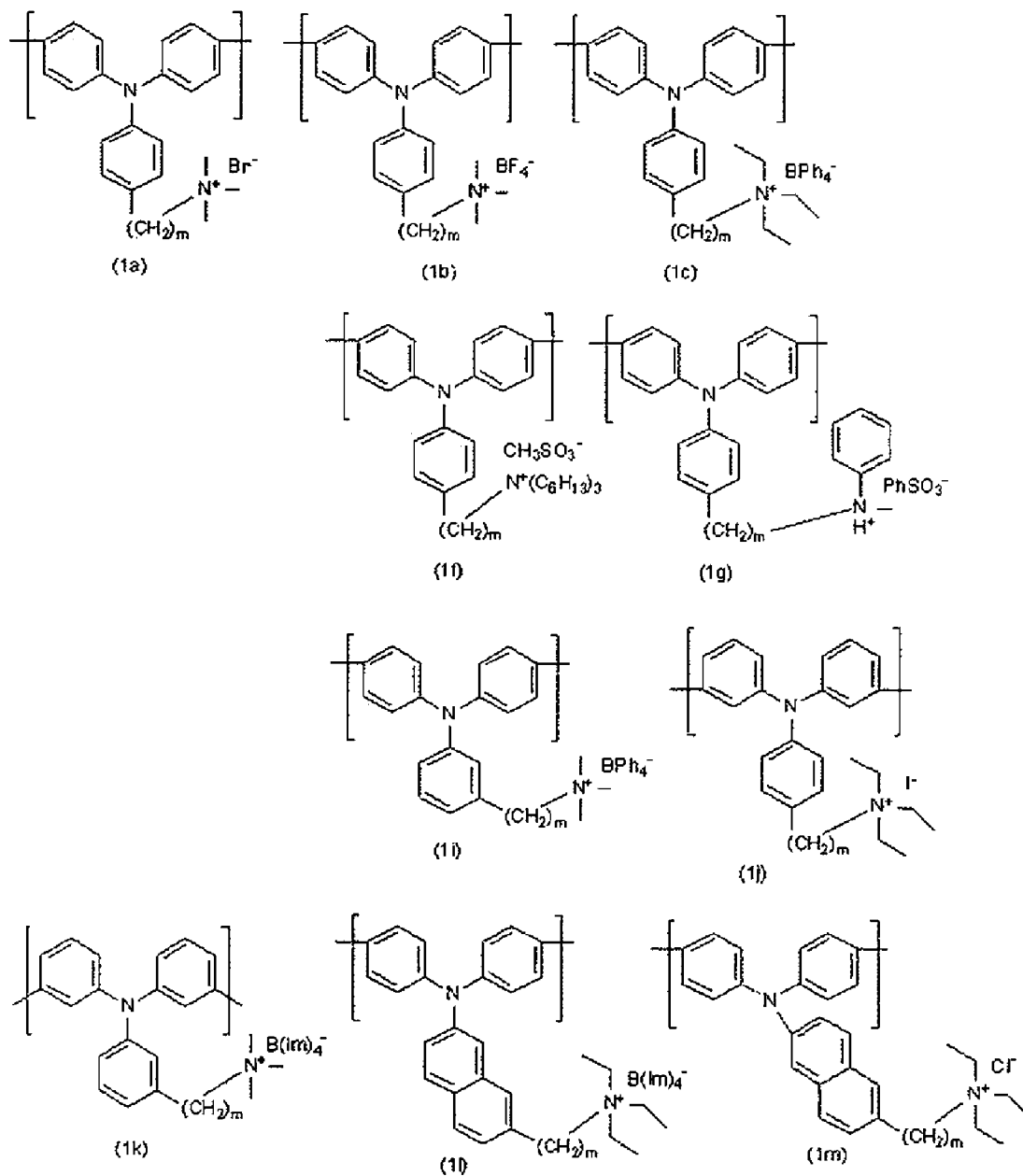
[0040] i 、 j 及び k はそれぞれ独立に 0 以上の整数を表す。但し、 $i + j + k$ は 1 以上の整数であり、好ましくは 1～6 の整数であり、より好ましくは 1～3 の整数であり、さらに好ましくは 1 である。

[0041] 前記式（１）で表される構造単位を有する芳香族化合物における構造単位の合計を 100 モル%としたとき、前記式（１）で表される構造単位の割合が 1 モル%以上 100 モル%以下の範囲であることが好ましく、1 モル%以上 99 モル%以下の範囲であることがより好ましく、5 モル%以上 90 モル%以下の範囲であることがさらに好ましく、10 モル%以上 80 モル%以下の範囲であることが一層好ましく、20 モル%以上 70 モル%以下の範囲であることが特に好ましい。該芳香族化合物は単独重合体であるよりも共重合体であることが好ましい。

[0042] 上記式（１）の具体例として、以下の構造単位（1 a）～（1 c）、（1 f）、（1 g）及び（1 i）～（1 z）が示される。なお式中、 m は 1～5

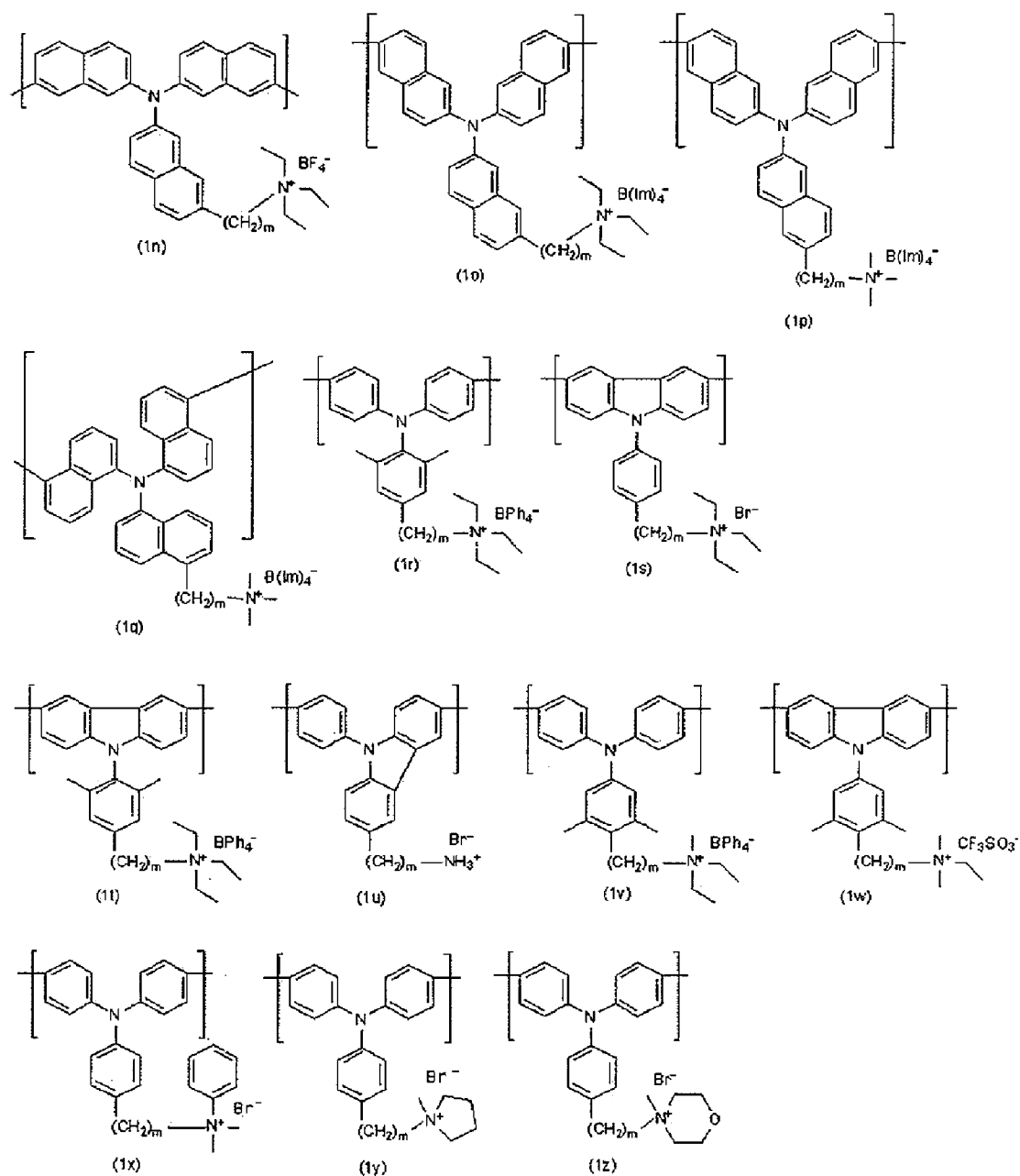
0の整数を表す。その中でもmは2～40の整数であることが好ましく、2～30の整数であることがより好ましく、6～30であることが更に好ましい。

[0043] [化11]



[0044]

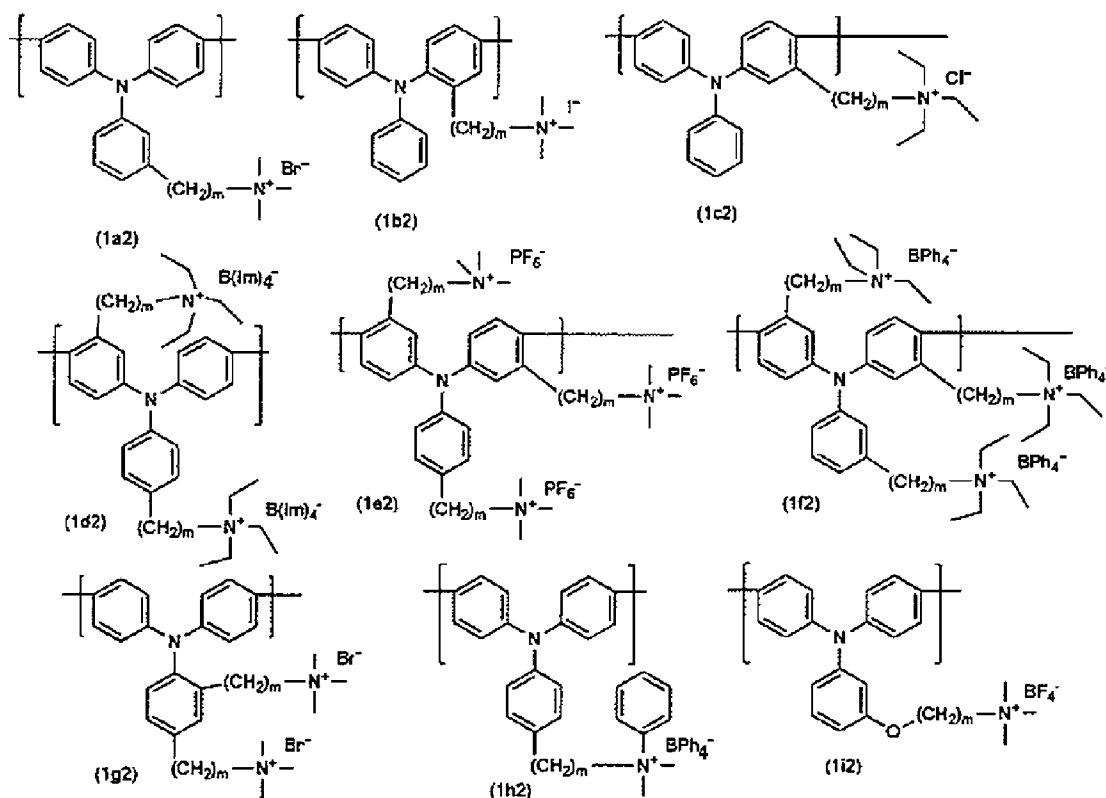
[化12]



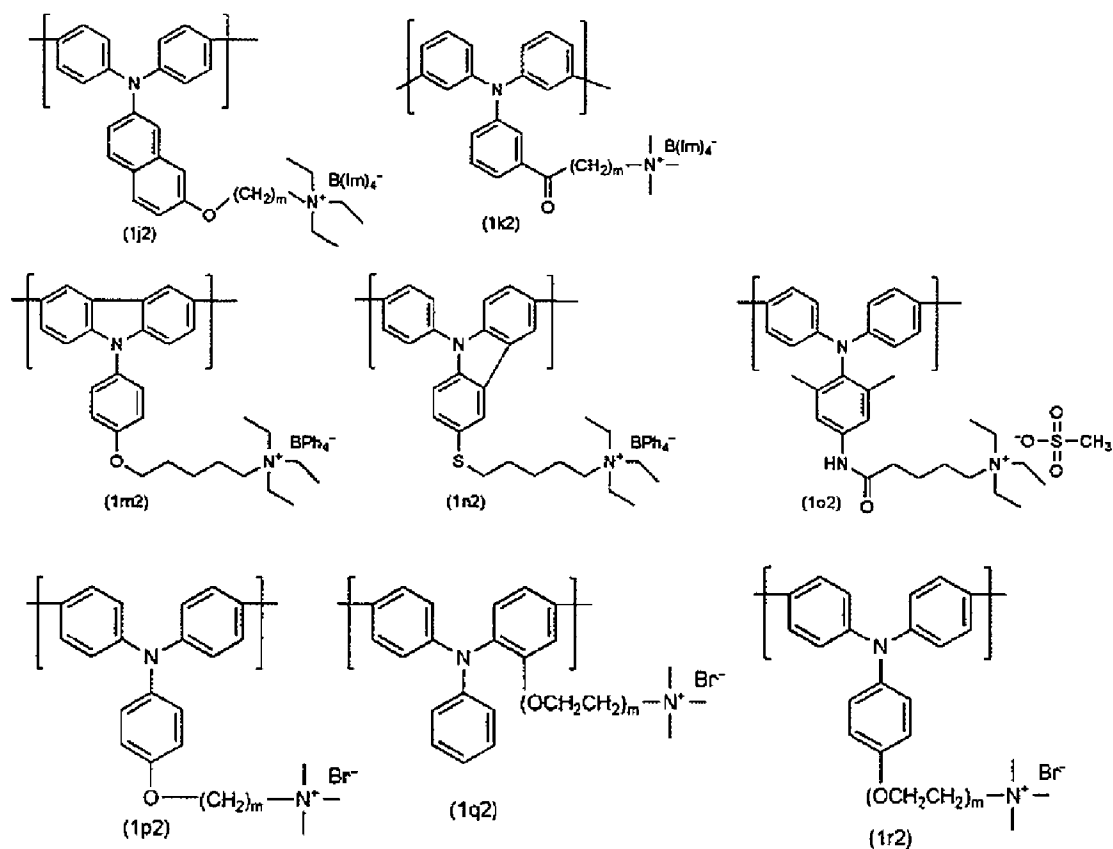
[0045] さらに上記式(1)の具体例として、以下の構造単位(1a2)～(1k2)及び(1m2)～(1r2)が示される。mは前記と同じ意味である。

[0046]

[化13]

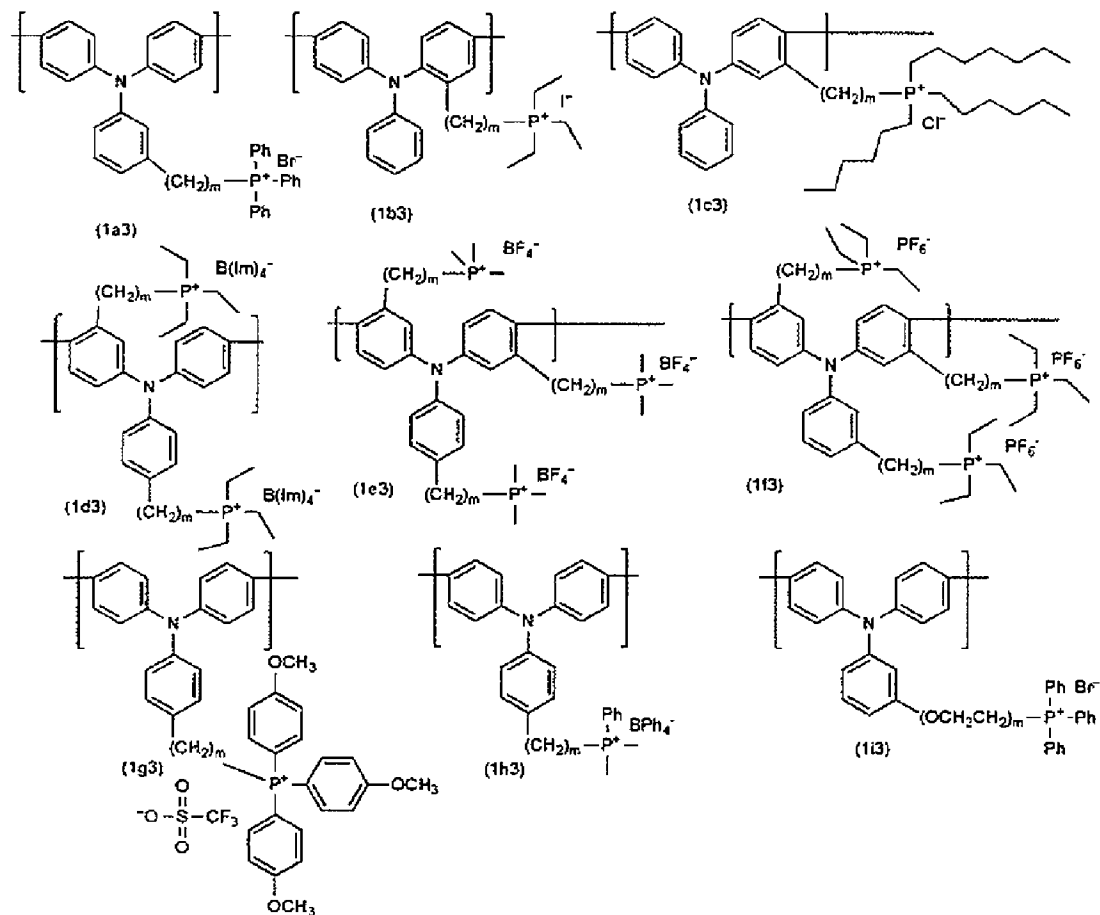


[0047] [化14]



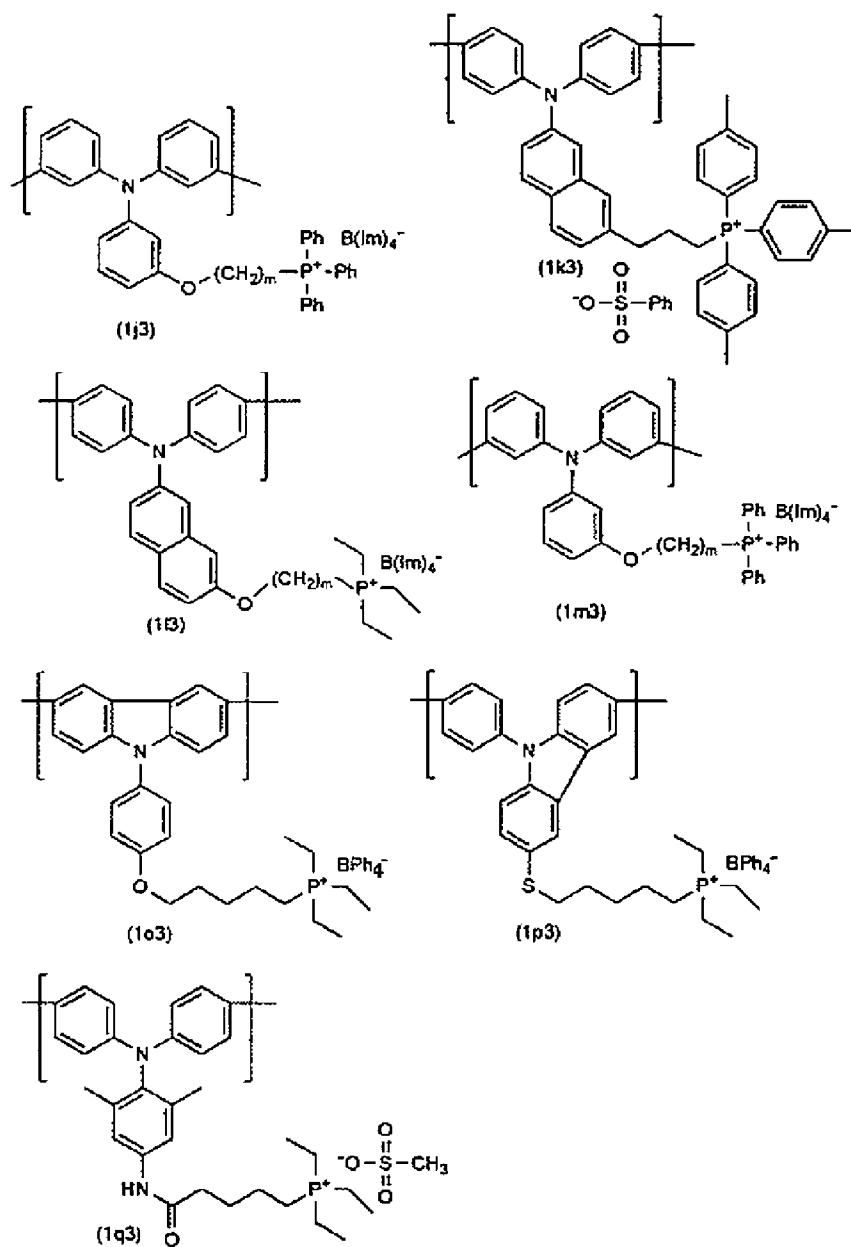
[0048] さらに上記式(1)の具体例として、以下の構造単位(1a3)～(1m3)及び(1o3)～(1q3)が示される。なおmは前記と同じ意味である。

[0049] [化15]



[0050]

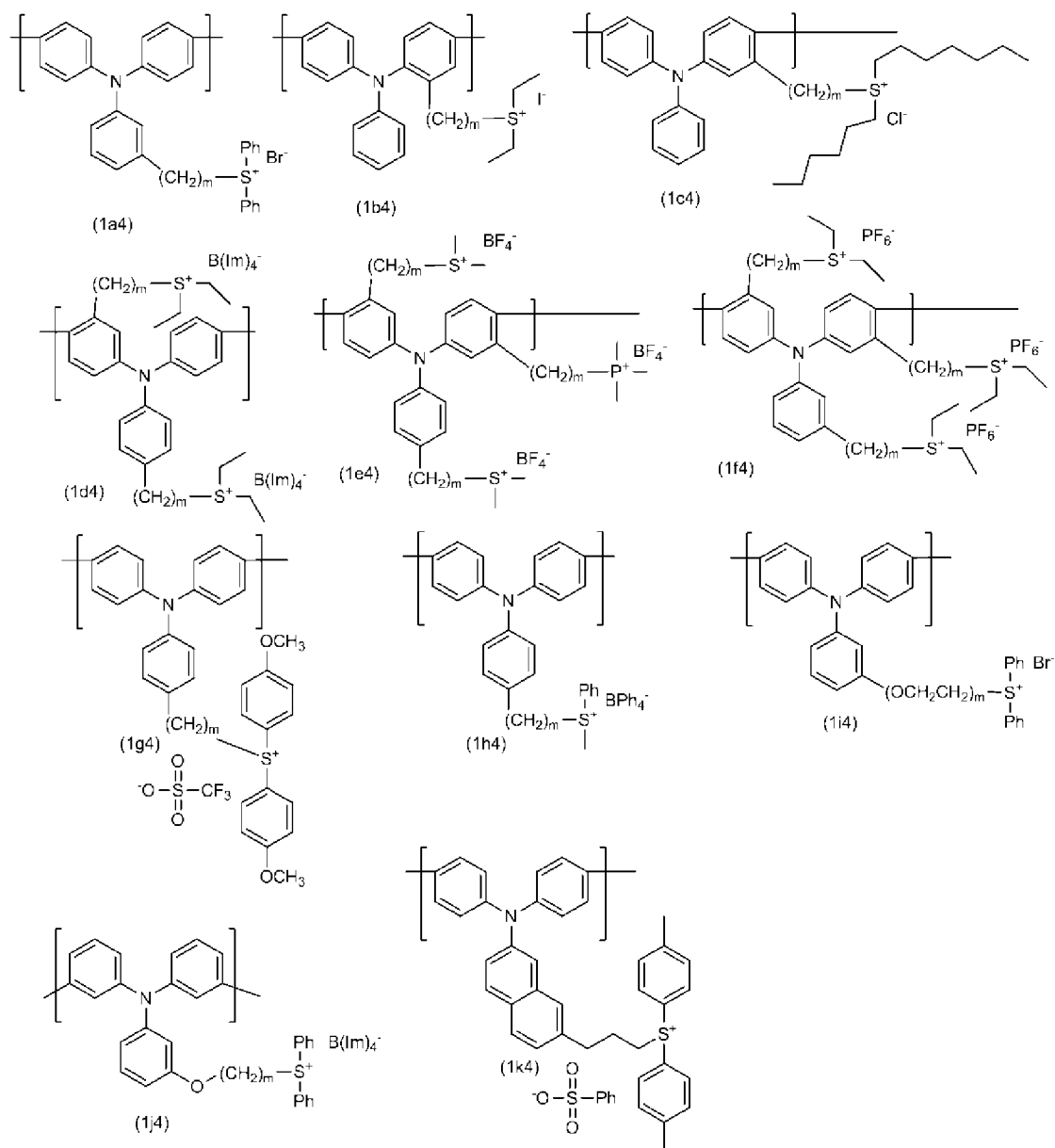
[化16]



[0051] さらに上記式(1)の具体例として、以下の構造単位(1a4)～(1q4)が示される。mは前記と同じ意味である。

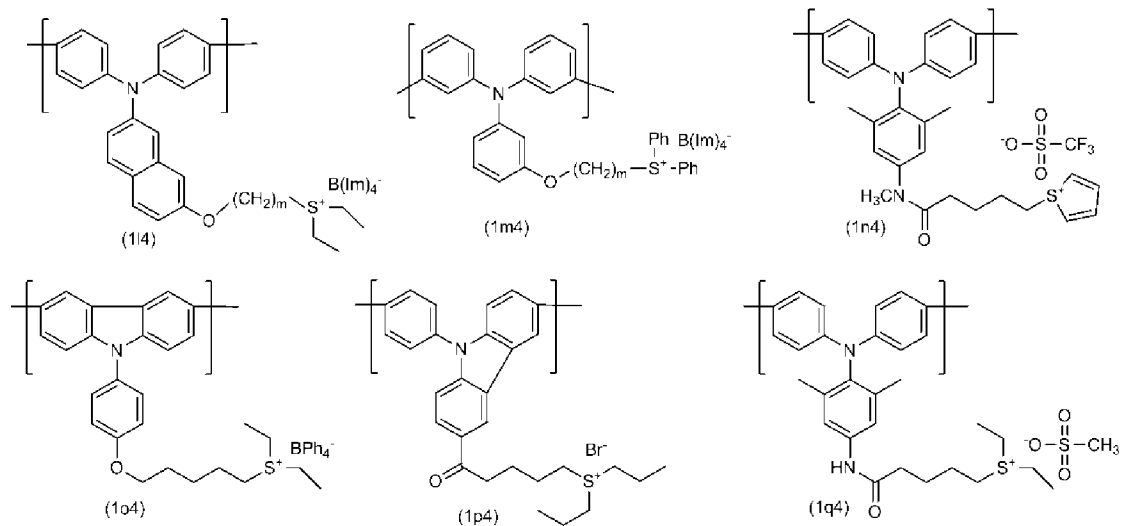
[0052]

[化17]



[0053]

[化18]

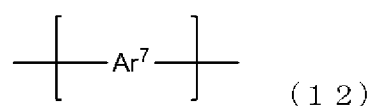


[0054] これらの(1a)～(1c)、(1f)、(1g)、(1i)～(1z)、(1a2)～(1k2)、(1m2)～(1r2)、(1a3)～(1m3)、(1o3)～(1q3)、及び(1a4)～(1q4)のうち、極性が高く、高極性溶媒にも溶解しやすい点、及び熱による分解が起こりにくい点から、(1a)～(1c)、(1f)、(1g)、(1i)～(1z)が好ましい。

これらの(1a)～(1c)、(1f)、(1g)、(1i)～(1z)のうちでも、(1a)、(1b)、(1c)、(1l)、(1k)、(1m)、(1n)、(1p)、(1q)、(1r)、(1s)、(1t)、(1v)、(1y)、(1z)が好ましく、(1a)、(1c)、(1l)、(1p)、(1q)、(1r)、(1t)、(1y)、(1z)がより好ましく、(1a)、(1c)、(1r)、(1t)、(1y)がさらに好ましい。

[0055] また、前記式(1)で表される構造単位を有する芳香族化合物には、繰り返し単位として上記式(1)で表される構造単位他に、以下の式(12)で表される構造単位を含んでもよい。

[0056] [化19]



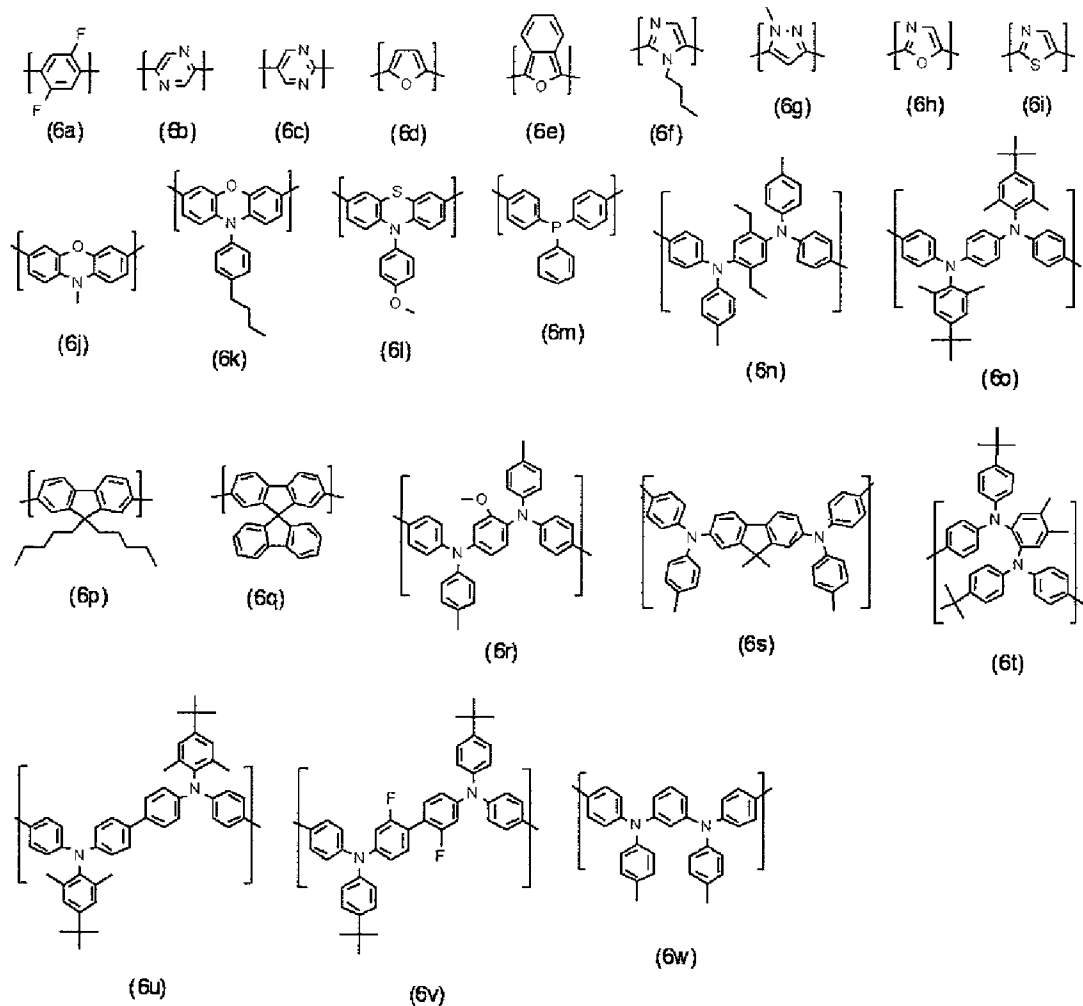
(式中、 Ar^7 は、2価の芳香族基を表し、該芳香族基における水素原子の一部又は全部は、フッ素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数6～20のアリール基、置換基を有していてもよい炭素原子数6～20のアリールオキシ基及び置換基を有していてもよい炭素原子数2～20のアシル基から選ばれる基で置換されていてもよい。)

[0057] 式(12)において、 Ar^7 としては、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基等の2価の単環性芳香族基；ナフタレン-1,3-ジイル基、ナフタレン-1,4-ジイル基、ナフタレン-1,5-ジイル基、ナフタレン-1,6-ジイル基、ナフタレン-1,7-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイル基、ナフタレン-2,7-ジイル基等の2価の縮合環系芳香族基；ピリジン-2,5-ジイル基、ピリジン-2,6-ジイル基、キノキサリン-2,6-ジイル基、チオフェン-2,5-ジイル基等の2価のヘテロ芳香族基等を挙げることができる。

[0058] 式(12)としては、上述した2価の芳香族基からなる構造単位に加えて、以下の式(6a)～(6w)で表される構造単位が挙げられる。このような構造単位を含むことにより、前記式(1)で表される構造単位を有する芳香族化合物の有する正孔注入性がさらに向上しうる。

[0059]

[化20]



[0060] これらのうち、(6a)、(6b)、(6c)、(6f)、(6n)、(6o)、(6t)、(6u)、(6v)、(6w)が好ましく、(6a)、(6b)、(6c)、(6o)、(6t)がより好ましい。

[0061] 本発明で用いる芳香族化合物を含む正孔注入材料及び／又は正孔輸送材料の利用形態としては、[1]正孔注入層のみに用いる形態、[2]正孔注入層と正孔輸送層の両方に用いる形態、及び[3]正孔輸送層のみに用いる形態、の3種が好ましく挙げられる。

これらのうち、正孔注入層と正孔輸送層の両方に用いる形態が、正極から発光材料への正孔移動がスムーズに行われるため、好ましい。また、正孔注入層と正孔輸送層とを同一の組成とし、1種の材料から同時に作製すれば、正孔注入層と正孔輸送層との界面での抵抗が少なくなる点、及び塗布層が一

つ減ることによりプロセスの負荷が軽くなる点から、好ましい。

[0062] 本発明で用いる芳香族化合物を含む正孔注入材料及び／又は正孔輸送材料の利用形態としてはさらに、陰極から注入された電子をブロックする機能を有する層としての利用形態も挙げられる。

[0063] <積層構造体>

次に、本発明の積層構造体について説明する。本発明の積層構造体は、基体と、式（１）で表される構造単位を有する芳香族化合物を含む正孔注入及び／又は正孔輸送層とを有する。基体としては、例えば、後述の基板が挙げられる。

[0064] <電子デバイス>

本発明の積層構造体を用いる電子デバイスについて説明する。該電子デバイスとしては、例えば、有機トランジスタ、太陽電池などの光電変換素子、電界発光素子等が挙げられる。

[0065] <有機トランジスタ>

前記有機トランジスタは、ソース電極、ドレイン電極及び絶縁されたゲート電極層を有するものである。この有機トランジスタは、基板、少なくとも１層の有機層を更に有していてもよい。該有機層の少なくとも１層は、式（１）で表される構造単位を有する芳香族化合物を含む正孔注入及び／又は正孔輸送層である。その際、本発明の積層構造体を用いることができる。

[0066] <光電変換素子>

前記光電変換素子は、陽極及び陰極からなる電極と、該電極間に設けられた少なくとも１層の有機層とを有するものであって、該有機層の少なくとも１層が電荷分離層であり、該有機層の少なくとも１層が式（１）で表される構造単位を有する芳香族化合物を含む正孔注入及び／又は正孔輸送層であるものである。この光電変換素子は、基板、正孔注入層、電子注入層、正孔輸送層、電子輸送層等を更に有していてもよい。その際、本発明の積層構造体を用いることができる。

[0067] <電界発光素子>

本発明の積層構造体を用いる電界発光素子は、例えば、陰極、陽極、前記陰極と前記陽極との間に位置する発光層、及び前記発光層と前記陽極との間に位置し、式（１）で表される構造単位を有する芳香族化合物を含む正孔注入及び／又は正孔輸送層を有する。本発明の電界発光素子は、基板を有することができ、かかる基板の面上に前記陰極、陽極、発光層及び式（１）で表される構造単位を有する芳香族化合物を含む正孔注入及び／又は正孔輸送層、並びに任意の構成要素を設けた構成とすることができる。

[0068] 本発明の積層構造体を用いる電界発光素子の一態様としては、基板上に陽極が設けられ、その上層に式（１）で表される構造単位を有する芳香族化合物を含む正孔注入及び／又は正孔輸送層が積層され、その上層に発光層が積層され、さらにその上層に陰極が積層される。

[0069] 他の態様としては、基板上に陽極が設けられ、その上層に式（１）で表される構造単位を有する芳香族化合物を含む正孔注入及び／又は正孔輸送層が積層され、発光層が積層され、その上層に式（１）で表される構造単位を有する芳香族化合物を含む正孔注入及び／又は正孔輸送層が積層され、さらにその上層に陰極が積層される。他の態様としては、陰極を基板上に設け、その上層に式（１）で表される構造単位を有する芳香族化合物を含む正孔注入及び／又は正孔輸送層が積層され、その上層に発光層が積層され、さらにその上層に陽極が積層される。他の態様としては、陰極を基板上に設け、その上層に発光層が積層され、その上層に式（１）で表される構造単位を有する芳香族化合物を含む正孔注入及び／又は正孔輸送層が積層され、さらにその上層に陽極が積層される。また、これらの態様において、さらに、保護層、バッファ層、反射層等の他の機能を有する層を設けてもよい。なお、本発明の積層構造体を用いる電界発光

素子の構成については、下記にて別途詳述する。該電界発光素子はさらに封止膜、或いは、封止基板が覆い被せられ、該電界発光素子が外気と遮断された発光装置が形成される。

[0070] 式(1)で表される構造単位を有する芳香族化合物を含む正孔注入及び／又は正孔輸送層は、公知の高分子又は低分子の電荷輸送材料、グラフェン、フラーレン、カーボンナノチューブ等の導電性炭素；金属；合金；金属酸化物、金属硫化物等の電気伝導性化合物；及びこれらの混合物等と混合されていてもよい。電荷輸送材料としては、以下の正孔輸送層又は電子輸送層に用いられるものを用いてもよく、金属、合金、金属酸化物、金属硫化物としては、以下の陽極又は陰極に用いられるものを用いてもよい。さらに、発光素子としての発光機能を損なわない範囲で、発光又は電荷輸送機能を有していない有機材料又は金属ハロゲン化物、金属水酸化物、金属炭酸塩等の金属塩、及びこれらの混合物等の無機材料が混合されていてもよい。金属塩としては、仕事関数が3.5eV以下の金属の金属塩であることが好ましく、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の金属塩であることがより好ましい。

[0071] 本発明の積層構造体を用いる電界発光素子は基板側から採光する所謂ボトムエミッションタイプ、基板と反対側から採光する所謂トップエミッションタイプ、両面採光型のいずれのタイプの電界発光素子であってもよい。

[0072] 式(1)で表される構造単位を有する芳香族化合物を含む正孔注入及び／又は正孔輸送層を形成する方法としては、例えば、式(1)で表される構造単位を有する芳香族化合物を含有する溶液を用いて成膜する方法が挙げられる。

[0073] このような溶液を用いる成膜に用いる溶媒としては、アルコール、エーテル、エステル、ニトリル化合物、ニトロ化合物、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール、チオール、スルフィド、スルホキシド、チオケトン、アミド、カルボン酸等の水を除く溶媒のうち、溶解度パラメーターが9.3以上の溶媒が好ましい。該溶媒の例（各括弧内の値は、各溶媒の溶解度パラメーターの値を表す。「溶剤ハンドブック（講談社サイエンティフィック、19

76年)」P. 39に記載の表2. 17の σ 値から引用。)としては、メタノール(12.9)、エタノール(11.2)、2-プロパノール(11.5)、1-ブタノール(10.7)、tert-ブチルアルコール(10.5)、アセトニトリル(11.8)、1,2-エタンジオール(14.7)、N,N-ジメチルホルムアミド(11.5)、ジメチルスルホキシド(12.8)、酢酸(12.4)、ニトロベンゼン(11.1)、ニトロメタン(11.0)、1,2-ジクロロエタン(9.7)、ジクロロメタン(9.6)、クロロベンゼン(9.6)、ブロモベンゼン(9.9)、ジオキサン(9.8)、炭酸プロピレン(13.3)、ピリジン(10.4)、二硫化炭素(10.0)、及びこれらの溶媒の混合溶媒が挙げられる。ここで、2種の溶媒(溶媒1及び溶媒2とする)を混合してなる混合溶媒について説明すると、該混合溶媒の溶解度パラメーター(δ_m)は、 $\delta_m = \delta_1 \times \phi_1 + \delta_2 \times \phi_2$ により求めることとする(δ_1 は溶媒1の溶解度パラメーター、 ϕ_1 は溶媒1の体積分率、 δ_2 は溶媒2の溶解度パラメーター、 ϕ_2 は溶媒2の体積分率である。)

これらの溶媒の中では、防災安全の観点からは、引火点の高い溶媒が好ましく用いられる。

また成膜に用いる溶媒が上記文献に値が掲載されていない場合は、以下の計算によって算出することも出来る。即ち、密度は文献値を用い、その密度に合わせて溶媒分子180個からなるモデルを作成し、力場compassを用いて分子動力学法でNVTアンサンブルにて計算する。十分時間を掛けてエネルギーが平衡状態に達したところで、サンプリングを行い、系の凝集エネルギー密度を計算する(統計量)。溶解度パラメータは凝集エネルギー密度の平方根として求めることができる。

この方法で溶解度パラメータを求めた、以下の溶媒も好ましく用いることが出来る。ジエチレングリコール(14.6)、N,N-ジメチルアセトアミド(11.1)、N-メチルピロリジノン(11.5)である。

なおこれらの溶解度パラメーターの単位は $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ である。

[0074] 溶液を用いる成膜方法としては、溶液を用いるスピンコート法、キャスト法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スリットコート法、キャピラリーコート法、スプレーコート法、ノズルコート法等のコート法、マイクログラビア印刷法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、反転印刷法、インクジェットプリント法等の印刷法等の塗布法を用いることができる。パターン形成が容易であるという点で、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、反転印刷法、インクジェットプリント法等の印刷法及びノズルコート法が好ましい。

[0075] 式(1)で表される構造単位を有する芳香族化合物を含む正孔注入及び／又は正孔輸送層の厚さとしては、用いる材料によって最適値が異なるため、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよく、ピンホールが発生しない厚さが必要である。素子の駆動電圧を低くする観点からは、該厚さは、1 nm～1 μ mであることが好ましく、2 nm～500 nmであることがより好ましく、2 nm～200 nmであることがさらに好ましい。発光層を保護する観点からは、該厚さは、5 nm～1 μ mであることが好ましい。

[0076] 本発明の積層構造体を用いる電界発光素子は、陰極及び陽極を有し、陰極と陽極間に発光層を有するが、さらに構成要素を備えることができる。

例えば、陽極と発光層との間には式(1)で表される構造単位を有する芳香族化合物を含む正孔注入及び／又は正孔輸送層を有することができる。この場合第1の電極は陽極となり、第2の電極は陰極となる。

[0077] ここで、陽極は、式(1)で表される構造単位を有する芳香族化合物を含む正孔注入及び／又は正孔輸送層に正孔を供給する電極であり、陰極は、電子注入層、電子輸送層、発光層等に電子を供給する電極である。

[0078] 発光層とは、電界を印加した際に、陽極側に隣接する層より正孔を受け取り、陰極側に隣接する層より電子を受け取る機能、受け取った電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる機能、及び電子と正孔の再結合の場を提供し、こ

れを発光につなげる機能を有する層をいう。

電子注入層及び電子輸送層とは、陰極から電子を受け取る機能、電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔をブロックする機能、及び発光層へ電子を供給する機能のいずれかを有する層をいう。

正孔注入層及び正孔輸送層とは、陽極から正孔を受け取る機能、正孔を輸送する機能、発光層へ正孔を供給する機能、及び陰極から注入された電子をブロックする機能のいずれかを有する層をいう。

なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶことがある。

また、電子注入層と正孔注入層を総称して電荷注入層と呼ぶことがある。

[0079] 即ち、本発明の積層構造体を用いた電界発光素子は下記の層構成（a）を有することができ、又は、層構成（a）から、正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層の1層以上を省略した層構成を有することもできる。層構成（a）において、本発明の芳香族化合物を含む層は、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、及び電子輸送層からなる群から選ばれる1つ以上の層として用いることができる。

[0080] （a）陽極－正孔注入層－（正孔輸送層）－発光層－（電子輸送層）－電子注入層－陰極

[0081] ここで、符号「－」は各層が隣接して積層されていることを示す。「（正孔輸送層）」は、正孔輸送層のみからなる層を示す。「（電子輸送層）」は、電子輸送層のみからなる層を示す。以下の層構成の説明においても同様である。

[0082] さらに、本発明の積層構造体を用いた電界発光素子は、1つの積層構造中に2層の発光層を有することができる。この場合、該電界発光素子は下記の層構成（b）を有することができ、又は、層構成（b）から、正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層、及び電極の1層以上を省略した層構成を有することもできる。層構成（b）において、式（1）で表される構造単位を有する芳香族化合物を含む正孔注入及び／又は正孔輸送層は、陽極と陽極に最も近い発光層との間に存在する層として用いられるか、陰極と陰極に

最も近い発光層との間に存在する層として用いられる。

[0083] (b) 陽極－正孔注入層－(正孔輸送層)－発光層－(電子輸送層)－電子注入層－電極－正孔注入層－(正孔輸送層)－発光層－(電子輸送層)－電子注入層－陰極

[0084] さらに、本発明の積層構造体を用いた電界発光素子は、1つの積層構造中に3層以上の発光層を有することができる。この場合、電界発光素子は下記の層構成(c)を有することができ、又は、層構成(c)から、正孔注入層、正孔輸送層、電子輸送層、電子注入層、及び電極の1層以上を省略した層構成を有することもできる。層構成(c)において、本発明の芳香族化合物を含む層は、陽極と陽極に最も近い発光層との間に存在する層として用いられるか、陰極と陰極に最も近い発光層との間に存在する層として用いられる。

[0085] (c) 陽極－正孔注入層－(正孔輸送層)－発光層－(電子輸送層)－電子注入層－単位Q－単位Q－・・・－陰極

ここで、「単位Q」は、電極－正孔注入層－(正孔輸送層)－発光層－(電子輸送層)－電子注入層という層構成を示す。

[0086] 本発明において、電荷注入層(電子注入層、正孔注入層)を設けた電界発光素子としては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた電界発光素子、陽極に隣接して電荷注入層を設けた電界発光素子が挙げられる。この電界発光素子の層構成としては、以下の(d)～(m)の構成が挙げられる。

(d) 陽極－電荷注入層－発光層－陰極

(e) 陽極－電荷注入層－発光層－電荷注入層－陰極

(f) 陽極－電荷注入層－正孔輸送層－発光層－陰極

(g) 陽極－正孔輸送層－発光層－電荷注入層－陰極

(h) 陽極－電荷注入層－正孔輸送層－発光層－電荷注入層－陰極

(i) 陽極－電荷注入層－発光層－電子輸送層－陰極

(j) 陽極－電荷注入層－発光層－電子輸送層－電荷注入層－陰極

(k) 陽極－電荷注入層－正孔輸送層－発光層－電子輸送層－陰極

(l) 陽極－正孔輸送層－発光層－電子輸送層－電荷注入層－陰極

(m) 陽極－電荷注入層－正孔輸送層－発光層－電子輸送層－電荷注入層－陰極

[0087] 上記電界発光素子は、さらに電極との密着性向上及び電極からの電荷（即ち正孔又は電子）の注入の改善のために、電極に隣接して絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層（即ち正孔輸送層又は電子輸送層）又は発光層の界面に薄いバッファ層を挿入してもよい。積層する層の順番及び数、並びに各層の厚さについては、発光効率及び素子寿命を勘案して用いることができる。

[0088] 次に、本発明の積層構造体を用いた電界発光素子を構成する各層の材料及び形成方法について、より詳しく説明する。

[0089] ー基板ー

上記電界発光素子を構成する基板は、電極を形成し、有機層を形成する際に化学的に変化しないものであればよく、例えば、ガラス、プラスチック、高分子フィルム、金属フィルム、シリコン基板、これらを積層した基板が用いられる。前記基板としては、市販のものが入手可能であり、又は公知の方法により製造することができる。

本発明の電界発光素子がディスプレイ装置の画素を構成する際には、当該基板上に画素駆動用の回路が設けられていてもよいし、当該駆動回路上に平坦化膜が設けられていてもよい。平坦化膜が設けられる場合には、該平坦化膜の中心線平均粗さ（Ra）が $Ra < 10\text{nm}$ を満たすことが好ましい。

Raは、日本工業規格JISのJIS-B0601-2001に基づいて、JIS-B0651からJIS-B0656及びJIS-B0671-1等を参考に計測できる。

[0090] ー陽極ー

上記電界発光素子を構成する陽極は、正孔注入層、正孔輸送層、発光層等で用いられる有機半導体材料への正孔供給性の観点から、かかる陽極の発光層側表面の仕事関数が 4.0eV 以上であることが好ましい。

陽極の材料には、金属、合金、金属酸化物、金属硫化物等の電気伝導性化合物、及びこれらの混合物等を用いることができる。具体的には、酸化錫、

酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（ITO）、酸化インジウム亜鉛（IZO）、酸化モリブデン等の導電性金属酸化物、及び、金、銀、クロム、ニッケル等の金属、これらの導電性金属酸化物と金属との混合物等が挙げられる。

前記陽極は、これら材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。多層構造である場合は、仕事関数が4.0eV以上である材料を発光層側の最表面層に用いることがより好ましい。

[0091] 陽極の作製方法としては、公知の方法が利用でき、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法、溶液を用いる成膜による方法（高分子バインダーとの混合溶液を用いてもよい）等が挙げられる。

[0092] 陽極の厚さは、通常10nm～10μmであり、好ましくは50nm～500nmである。また、短絡等の電氣的接続の不良を防止する観点から、陽極の発光層側表面の中心線平均粗さ（Ra）はRa<10nmを満たすこと好ましく、Ra<5nmを満たすことがより好ましい。

[0093] さらに、該陽極は上記方法にて作製された後に、UVオゾン、シランカップリング剤、2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン等の電子受容性化合物を含む溶液等で表面処理を施されることがある。表面処理によって該陽極に接する層との電氣的接続が改善される。

[0094] 上記電界発光素子において陽極を光反射電極として用いる場合には、かかる陽極が、高光反射性金属からなる光反射層と4.0eV以上の仕事関数を有する材料を含む高仕事関数材料層を組み合わせた多層構造が好ましい。

このような陽極の構成としては、

(i) Ag-MoO₃

(ii) (Ag-Pd-Cu合金) - (ITO及び／又はIZO)

(iii) (Al-Nd合金) - (ITO及び／又はIZO)

(iv) (Mo-Cr合金) - (ITO及び／又はIZO)

(v) (Ag-Pd-Cu合金) - (ITO及び／又はIZO) - MoO₃

が例示される。十分な光反射率を得る為に、Al、Ag、Al合金、Ag合金、Cr合金等の高光反射性金属層の厚さは50nm以上であることが好ましく、80nm以上であることがより好ましい。ITO、IZO、MoO₃等の高仕事関数材料層の厚さは通常、5nm～500nmの範囲である。

[0095] ー正孔注入層ー

本発明の積層構造体を用いる電界発光素子において、式(1)で表される構造単位を有する芳香族化合物以外の正孔注入層を形成する材料としては、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フルオレン誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、スターバースト型アミン、フタロシアニン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、有機シラン誘導体、及びこれらを含む重合体；酸化バナジウム、酸化タンタル、酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化アルミニウム等の導電性金属酸化物；ポリアニリン、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子及びオリゴマー；ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)・ポリスチレンスルホン酸、ポリピロール等の有機導電性材料及びこれらを含む重合体；アモルファスカーボン；テトラシアノキノジメタン誘導体（例えば、2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン）、1,4-ナフトキノン誘導体、ジフェノキノン誘導体、ポリニトロ化合物等のアクセプター性有機化合物；オクタデシルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤が好適に使用できる。

前記材料は単一の成分で用いても複数の成分からなる組成物として用いてもよい。また、前記正孔注入層は、前記材料のみからなる単層構造であって

もよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。また、正孔輸送層で用いることができる材料として例示する材料も正孔注入層で用いることができる。

[0096] 正孔注入層の成膜方法としては、以下の方法が挙げられる。即ち、溶液を用いる成膜方法としては、スピコート法、キャスト法、バーコート法、スリットコート法、スプレーコート法、ノズルコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法及び印刷法が挙げられ、昇華性化合物材料を用いる場合には、真空蒸着法、転写法等が挙げられる。溶液を用いる成膜に用いる溶媒としては、式（１）で表される構造単位を有する芳香族化合物を含有する溶液を用いて成膜する方法の説明中で例示した溶媒が挙げられる。

[0097] 正孔注入層に続いて、正孔輸送層、発光層等の有機化合物層を形成する場合、特に、両方の層を塗布法によって形成する場合には、先に塗布した層が後から塗布する層の溶液に含まれる溶媒に溶解して積層構造を作製できなくなることがある。この場合には、下層を溶媒不溶化する方法を用いることができる。溶媒不溶化する方法としては、高分子化合物に架橋基を付け、架橋させて不溶化する方法、芳香族ビスアジドに代表される芳香環を有する架橋基を持った低分子化合物を架橋剤として混合し、架橋させて不溶化する方法、アクリレート基に代表される芳香環を有しない架橋基を持った低分子化合物を架橋剤として混合し、架橋させて不溶化する方法、下層を紫外光に感光させて架橋させ、上層の製造に用いる有機溶媒に対して不溶化する方法、下層を加熱して架橋させ、上層の製造に用いる有機溶媒に対して不溶化する方法等が挙げられる。下層を加熱する場合の加熱の温度は通常１００℃～３００℃であり、時間は通常１分～１時間である。

また、架橋以外で下層を溶解させずに積層するその他の方法として、隣り合った層の製造に異なる極性の溶液を用いる方法があり、たとえば、下層に水溶性の高分子化合物を用い、上層に油溶性の高分子化合物を用いて、塗布しても下層が溶解しないようにする方法等がある。

[0098] 正孔注入層の厚さとしては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、ピンホールが発生しない厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔注入層の厚さは、通常、 $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ であり、好ましくは $2\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ であり、さらに好ましくは $10\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ である。

[0099] ー正孔輸送層ー

本発明の電界発光素子において、式（１）で表される構造単位を有する芳香族化合物以外の正孔輸送層を構成する材料としては、例えば、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フルオレン誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリジン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ（ N -ビニルカルバゾール）誘導体、有機シラン誘導体、及びこれらの構造を含む重合体；アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子及びオリゴマー；ポリピロール等の有機導電性材料が挙げられる。

前記材料は単成分であっても或いは複数の成分からなる組成物であってもよい。また、前記正孔輸送層は、前記材料のみからなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。また、正孔注入層で用いることができる材料として例示する材料も正孔輸送層で用いることができる。

[0100] 前記正孔輸送層を構成する材料としては、特開昭63-70257号公報、特開昭63-175860号公報、特開平2-135359号公報、特開平2-135361号公報、特開平2-209988号公報、特開平3-37992号公報、特開平3-152184号公報、特開平5-26307

3号公報、特開平6-1972号公報、W02005/52027、特開2006-295203号公報等に開示される化合物も有用であるが、これらの中でも、繰り返し単位として2価の芳香族アミン残基を含む重合体が、好適に用いられる。

[0101] 正孔輸送層の成膜方法としては、正孔注入層の成膜と同様の方法が挙げられる。溶液を用いる成膜に用いる溶媒としては、正孔注入層の成膜方法で例示した溶媒が挙げられる。

[0102] 正孔輸送層に続いて、発光層等の有機層を塗布法にて形成する際に、下層が後から塗布する層の溶液に含まれる溶媒に溶解する場合は、正孔注入層の成膜方法での例示と同様の方法で下層を溶媒不溶にすることができる。

[0103] 正孔輸送層の厚さは、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、ピンホールが発生しない厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層及びインターレイヤーの厚さは、通常、1 nm～1 μmであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～100 nmである。

[0104] ー発光層ー

上記電界発光素子において、発光層が高分子化合物を含む場合、該高分子化合物としては、ポリフルオレン誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリジアルキルフルオレン、ポリフルオレンベンゾチアジアゾール、ポリアルキルチオフェン等の共役高分子化合物を好適に用いることができる。

また、前記高分子化合物を含む発光層は、ペリレン系色素、クマリン系色素、ローダミン系色素等の高分子系色素化合物や、ルブレン、ペリレン、9,10-ジフェニルアントラセン、テトラフェニルブタジエン、ナイルレッド、クマリン6、キナクリドン等の低分子色素化合物を含有してもよい。また、該発光層は、ナフタレン誘導体、アントラセン及びその誘導体、ペリレン及びその誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系等の色素

類、8-ヒドロキシキノリン及びその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエン及びその誘導体、並びにテトラフェニルブタジエン及びその誘導体、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム等の燐光を発光する金属錯体を含有してもよい。

[0105] また、上記の電界発光素子が有する発光層は、非共役高分子化合物と前記有機色素や前記金属錯体等の発光性有機化合物との組成物から構成されてもよい。非共役高分子化合物としては、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂が挙げられる。前記の非共役高分子化合物は側鎖にカルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フルオレン誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリدين化合物、ポルフィリン化合物、及び有機シラン誘導体からなる群から選ばれる1つ以上の誘導体若しくは化合物の構造を有していてもよい。

[0106] 発光層が低分子化合物を含む場合、該低分子化合物としては、ルブレン、ペリレン、9,10-ジフェニルアントラセン、テトラフェニルブタジエン、ナイルレッド、クマリン6、カルバゾール、キナクリドン等の低分子色素化合物、ナフタレン誘導体、アントラセン及びその誘導体、ペリレン及びその誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系、インジゴ系等の色素類、8-ヒドロキシキノリン及びその誘導体の金属錯体、フタロシア

ニン及びその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエン及びその誘導体、並びにテトラフェニルブタジエン及びその誘導体等が挙げられる。

発光層が燐光を発光する金属錯体を含む場合、該金属錯体としては、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム、チエニルピリジン配位子含有イリジウム錯体、フェニルキノリン配位子含有イリジウム錯体、トリアザシクロノナン骨格含有テルビウム錯体等が挙げられる。

[0107] 発光層に用いられる高分子化合物としては、W097/09394、W098/27136、W099/54385、W000/22027、W001/19834、GB2340304A、GB2348316、US573636、US5741921、US5777070、EP0707020、特開平9-111233号公報、特開平10-324870号公報、特開2000-80167号公報、特開2001-123156号公報、特開2004-168999号公報、特開2007-162009号公報、「有機EL素子の開発と構成材料」(シーエムシー出版、2006年発行)等の開示されているポリフルオレン、その誘導体及び共重合体、ポリアリーレン、その誘導体及び共重合体、ポリアリーレンビニレン、その誘導体及び共重合体、芳香族アミン及びその誘導体の(共)重合体が例示される。

また、低分子化合物としては、特開昭57-51781号公報、「有機薄膜仕事関数データ集[第2版]」(シーエムシー出版、2006年発行)、「有機EL素子の開発と構成材料」(シーエムシー出版、2006年発行)等に記載されている化合物が例示される。

前記材料は単成分であっても或いは複数の成分からなる組成物であってもよい。また、前記発光層は、前記材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

[0108] 発光層の成膜方法としては、正孔注入層の成膜と同様の方法が挙げられる。溶液を用いる成膜に用いる溶媒としては、正孔注入層の成膜方法で例示した溶媒が挙げられる。

[0109] 発光層に続いて、電子輸送層等の有機化合物層を塗布法にて形成する際に

、下層が後から塗布する層の溶液に含まれる溶媒に溶解する場合は、正孔注入層の成膜方法での例示と同様の方法で下層を溶媒不溶にすることができる。

[0110] 発光層の厚さとしては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、ピンホールが発生しない厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、発光層の厚さは、通常、5 nm～1 μmであり、好ましくは10 nm～500 nmであり、さらに好ましくは30 nm～200 nmである。

[0111] ー電子輸送層ー

上記電界発光素子において、式（１）で表される構造単位を有する芳香族化合物以外の電子輸送層及び正孔ブロック層を構成する材料としては、公知のものが使用でき、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フルオレン誘導体、ベンゾキノン及びその誘導体、ナフトキノン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタン及びその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン及びその誘導体、ジフェノキノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、有機シラン誘導体、8-ヒドロキシキノリン及びその誘導体の金属錯体、ポリキノリン及びその誘導体、ポリキノキサリン及びその誘導体、ポリフルオレン及びその誘導体等が挙げられる。これらのうち、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、並びに8-ヒドロキシキノリン及びその誘導体の金属錯体、ポリキノリン及びその誘導体、ポリキノキサリ

ン及びその誘導体、ポリフルオレン及びその誘導体が好ましい。

前記材料は単成分であっても或いは複数の成分からなる組成物であってもよい。また、前記電子輸送層は、前記材料の1種又は2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。また、電子注入層で用いることができる材料として例示する材料も電子輸送層で用いることができる。

[0112] 電子輸送層の成膜方法としては、正孔注入層の成膜と同様の方法が挙げられる。溶液を用いる成膜に用いる溶媒としては、正孔注入層の成膜方法で例示した溶媒が挙げられる。

[0113] 電子輸送層に続いて、電子注入層等の有機化合物層を塗布法にて形成する際に、下層が後から塗布する層の溶液に含まれる溶媒に溶解する場合は、正孔注入層の成膜方法での例示と同様の方法で下層を溶媒不溶にすることができる。

[0114] 電子輸送層の厚さとしては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、ピンホールが発生しない厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該電子輸送層の厚さは、通常、1 nm～1 μmであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～100 nmである。

[0115] ー電子注入層ー

上記電界発光素子において、電子注入層を構成する材料としては、公知の化合物が使用でき、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、フルオレン誘導体、ベンゾキノン及びその誘導体、ナフトキノン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタン及びその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン及びその誘導体、ジフェノキノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピ

ラジン誘導体、ナフタレン、ペリレン等の芳香環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、有機シラン誘導体等が挙げられる。

前記材料は単成分であっても或いは複数の成分からなる組成物であってもよい。また、前記電子注入層は、前記材料のみからなる単層構造であってもよいし、同一組成又は異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。また、電子輸送層で用いることができる材料として例示する材料も電子注入層で用いることができる。

[0116] 電子注入層の成膜方法としては、正孔注入層の成膜と同様の方法が挙げられる。溶液を用いる成膜に用いる溶媒としては、正孔注入層の成膜方法で例示した溶媒が挙げられる。

[0117] 電子注入層の厚さとしては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、ピンホールが発生しない厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該電子注入層の厚さは、通常、1 nm～1 μmであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～100 nmである。

[0118] ー陰極ー

本発明の電界発光素子において、陰極は、単一の材料又は複数の材料からなる単層構造であってもよいし、複数層からなる多層構造であってもよい。陰極が単層構造である場合、陰極の材料としては、金、銀、銅、アルミニウム、クロム、スズ、鉛、ニッケル、チタン等の低抵抗金属及びこれらを含む合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（ITO）、酸化インジウム亜鉛（IZO）、酸化モリブデン等の導電性金属酸化物、これらの導電性金属酸化物と金属との混合物が挙げられる。多層構造である場合、第1陰極層とカバー陰極層の2層構造、又は第1陰極層、第2陰極層及びカバー陰極層の3層構造が好ましい。ここで、第1陰極層は、陰極の中

で最も発光層側にある層をいい、カバー陰極層は2層構造の場合は第1陰極層を、3層構造の場合は第1陰極層と第2陰極層を覆う層をいう。電子供給能の観点からは、第1陰極層の材料の仕事関数が3.5eV以下であることが好ましい。また、仕事関数が3.5eV以下の金属の酸化物、フッ化物、炭酸塩、複合酸化物等も第1陰極層材料として好適に用いられる。カバー陰極層の材料には、抵抗率が低く、水分への耐腐食性が高い金属、金属酸化物等が好適に用いられる。

[0119] 第1陰極層材料としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、前記金属を1種類以上含む合金、前記金属の酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、複合酸化物、及びこれらの混合物からなる群より選択される1つ以上の材料等が挙げられる。アルカリ金属又はその酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、複合酸化物の例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化ルビジウム、酸化セシウム、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化ルビジウム、フッ化セシウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、モリブデン酸カリウム、チタン酸カリウム、タングステン酸カリウム、モリブデン酸セシウムが挙げられる。アルカリ土類金属又はその酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、複合酸化物の例としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、モリブデン酸バリウム、タングステン酸バリウムが挙げられる。アルカリ金属又はアルカリ土類金属を1種類以上含む合金の例としては、Li-Al合金、Mg-Ag合金、Al-Ba合金、Mg-Ba合金、Ba-Ag合金、Ca-Bi-Pb-Sn合金が挙げられる。また、第1陰極層材料として例示した材料と電子注入層を構成する材料として例示した材料との組成物も第1陰極層に使用できる。第2陰極層の材料としては、第1陰極層の材料と同様の材料が例示される。

- [0120] カバー陰極層の材料の例としては、金、銀、銅、アルミニウム、クロム、スズ、鉛、ニッケル、チタン等の低抵抗金属及びこれらを含む合金、金属ナノ粒子、金属ナノワイヤー、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（ITO）、酸化インジウム亜鉛（IZO）、酸化モリブデン等の導電性金属酸化物、これらの導電性金属酸化物と金属との混合物、導電性金属酸化物のナノ粒子、グラフェン、フラーレン、カーボンナノチューブ等の導電性炭素が挙げられる。
- [0121] 陰極が多層構造である場合の例としては、Mg/Al、Ca/Al、Ba/Al、NaF/Al、KF/Al、RbF/Al、CsF/Al、Na₂CO₃/Al、K₂CO₃/Al、Cs₂CO₃/Al等の第1陰極層とカバー陰極層の2層構造、LiF/Ca/Al、NaF/Ca/Al、KF/Ca/Al、RbF/Ca/Al、CsF/Ca/Al、Ba/Al/Ag、KF/Al/Ag、KF/Ca/Ag、K₂CO₃/Ca/Ag等の第1陰極層、第2陰極層及びカバー陰極層の3層構造が挙げられる。ここで、符号「/」は各層が隣接していることを示す。なお、第2陰極層の材料が第1陰極層の材料に対して還元作用を有することが好ましい。ここで、材料間の還元作用の有無及び程度は、例えば、化合物間の結合解離エネルギー（ $\Delta_r H^\circ$ ）から見積もることができる。即ち、第2陰極層を構成する材料による、第1陰極層を構成する材料に対する還元反応において、結合解離エネルギーが正である組み合わせの場合、第2陰極層の材料が第1陰極層の材料に対して還元作用を有すると言える。結合解離エネルギーは、例えば「電気化学便覧第5版」（丸善、2000年発行）、「熱力学データベースMALT」（科学技術社、1992年発行）で参照できる。
- [0122] 陰極の作製方法としては公知の方法が利用でき、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、溶液を用いる成膜による方法（高分子バインダーとの混合溶液を用いてもよい）が例示される。金属、金属酸化物、フッ化物、炭酸塩を用いる場合は真空蒸着法が多用され、高沸点の金属酸化物及び金属複合酸化物並びに酸化インジウムスズ（ITO）等の導電性金属酸化物を用いる場合は、スパッタリング法、イオンプレーティング法が多用される。金属、金属酸化物、フッ化物、炭酸塩、高沸点の金属酸化物、金属

複合酸化物、導電性金属酸化物を2種以上併用して成膜する場合には、共蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等が用いられる。金属ナノ粒子、金属ナノワイヤー、導電性金属酸化物ナノ粒子の場合には、溶液を用いる成膜による方法が多用される。特に、低分子有機化合物と金属又は金属酸化物、フッ化物、炭酸塩との組成物を成膜する場合には共蒸着法が適する。

[0123] 陰極の厚さは用いる材料、層構造によって最適値が異なり、駆動電圧、発光効率、素子寿命が適度な値となるように選択すればよいが、通常、第1陰極層の厚さは0.5 nm～20 nmであり、カバー陰極層の厚さは10 nm～1 μmである。例えば、第1陰極層にBa又はCa、カバー陰極層にAlを用いる場合、Ba又はCaの厚さは2 nm～10 nm、Alの厚さは10 nm～500 nmであることが好ましく、第1陰極層にNaF又はKF、カバー陰極層にAlを用いる場合、NaF又はKFの厚さは1 nm～8 nm、Alの厚さは10 nm～500 nmであることが好ましい。

[0124] 上記の電界発光素子において陰極を光透過性電極として用いる場合には、カバー陰極層の可視光透過率が40%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましい。この可視光透過率は、カバー陰極層材料として酸化インジウムスズ (ITO)、酸化インジウム亜鉛 (IZO)、酸化モリブデン等の透明導電性金属酸化物を用いるか、或いは、金、銀、銅、アルミニウム、クロム、スズ、鉛等の低抵抗金属及びこれらを含む合金を用いたカバー陰極層の厚さを30nm以下にすることで達成される。

[0125] また、陰極側からの光透過率を向上させることを目的として、陰極のカバー陰極層上に反射防止層を設けることもできる。反射防止層に用いられる材料としては、屈折率が1.8～3.0であることが好ましく、この屈折率を満たす材料としては、例えば、ZnS、ZnSe、W03が挙げられる。反射防止層の厚さは材料の組み合わせによって異なるが、通常10 nm～150 nmである。

[0126] ー絶縁層ー

上記電界発光素子が任意に有しうる厚さ 5 nm 以下の絶縁層は、電極との密着性向上、電極からの電荷注入改善、隣接層との混合防止等の機能を有する層である。上記絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料（ポリメチルメタクリレート等）等が挙げられる。厚さ 5 nm 以下の絶縁層を設けた電界発光素子としては、陰極に隣接して厚さ 5 nm 以下の絶縁層を設けた素子、陽極に隣接して厚さ 5 nm 以下の絶縁層を設けた素子が挙げられる。

[0127] ーその他の構成要素ー

前記装置は、さらに、発光層等を挟んで基板と反対側に、封止部材を有することができる。また、さらに、カラーフィルター、蛍光変換フィルター等のフィルター、画素の駆動に必要な回路及び配線等の、ディスプレイ装置を構成するための任意の構成要素を有することができる。

[0128] ー本発明の積層構造体を用いた電界発光素子の製造方法ー

本発明の積層構造体を用いた電界発光素子は、例えば、基板上に各層を順次積層することにより製造することができる。具体的には、基板上に陽極を設け、その上に正孔注入層、正孔輸送層等の層を設け、その上に発光層を設け、その上に電子輸送層、電子注入層等の層を設け、さらにその上に、陰極を積層することにより、電界発光素子を製造することができる。他の製造方法としては、基板上に陰極を設け、その上に電子注入層、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層等の層を設け、さらにその上に、陽極を積層することにより、電界発光素子を製造することができる。更に他の製造方法としては、陽極又は陽極上に各層を積層した陽極側基材と陰極又は陰極上に各層を積層させた陰極側基材とを、対向させて接合することにより製造することができる。

[0129] また本発明は、上記積層構造体において、上記正孔注入及び／又は正孔輸送層が架橋構造を有する積層構造体を提供する。

[0130] 更に本発明は該積層構造体を有する電子デバイスを提供する。

[0131] 架橋の方法としては、以下の（a）及び（b）の方法が例としてあげられ

る。

(a) 上記式(1)で表される構造単位を有する芳香族化合物に、架橋反応性を有する官能基をあらかじめ導入しておき、積層構造体の形成途中あるいは形成後に、架橋反応を進行せしめる方法。

(b) 上記式(1)で表される構造単位を有する芳香族化合物に、架橋反応性を有する官能基を有する架橋剤をあらかじめ添加しておき、積層構造体の形成途中あるいは形成後に、架橋反応を進行せしめる方法。

[0132] 上記(a)の架橋方法に用いる、架橋性反応基を有する官能基としては、ビニル基、アセチレン基、ブテニル基、アクリロイル基、アクリルアミド基、メタクリロイル基、メタクリルアミド基、ビニルエーテル基、ビニルアミノ基、シラノール基、シクロプロピル基、シクロブチル基、エポキシ基、オキセタン基、ジケテン基、エピスルフィド基、ラクトン基、ラクタム基、およびベンゾシクロブテン基からなる群から少なくとも選ばれる1種選ばれる基があげられる。

[0133] 上記(b)の架橋方法に用いる、架橋反応性を有する官能基を有する架橋剤としては、ビニル基、アセチレン基、ブテニル基、アクリロイル基、アクリルアミド基、メタクリロイル基、メタクリルアミド基、ビニルエーテル基、ビニルアミノ基、シラノール基、シクロプロピル基、シクロブチル基、エポキシ基、オキセタン基、ジケテン基、エピスルフィド基、ラクトン基、ラクタム基、およびベンゾシクロブテン基からなる群から少なくとも選ばれる1種選ばれる基を2つ以上有する化合物があげられる。

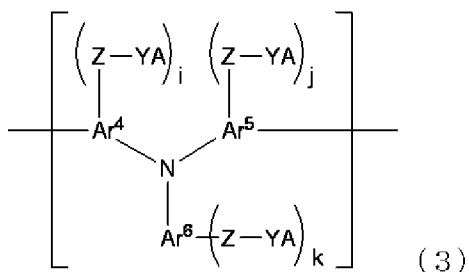
[0134] 用いる架橋反応としては、熱反応、光反応、ラジカル開始剤を用いる反応などがあげられる。

[0135] また本発明の、上記式(1)で表される構造単位を有する芳香族化合物を含む正孔注入及び／又は正孔輸送層の中で、上記架橋反応を進行せしめることにより、該正孔注入及び／又は正孔輸送層を溶媒に対して不溶化できる。これにより該正孔注入及び／又は正孔輸送層の作製に用いた溶媒と、同じ溶媒で正孔輸送層、発光層を塗布することも出来るようになり、積層構造体の

製造工程を簡略化できる場合がある。

[0136] また本発明は、下記式（３）で表される構造単位を有する芳香族化合物を提供する。

[0137] [化21]



（式中、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Y 、 A 、 i 、 j 及び k は前記のとおりであり、各 Z は独立に置換されていてもよい２価の炭化水素基を表す。）

[0138] Z は置換されていてもよい２価の炭化水素基を表す。 Z としては、置換されていてもよい炭素原子数１～５０の２価の炭化水素基（ヒドロカルビレン基）が好ましく、置換されていてもよい炭素原子数２～４０のヒドロカルビレン基がより好ましく、溶媒溶解性を確保しやすく素子及びデバイスへの加工性が向上する点から、置換されていてもよい炭素原子数６～３０のヒドロカルビレン基が更に好ましい。 $-\text{YA}$ で表される部分の導入効果が大きくなりやすいため、 Z の炭素原子数は５０以下であることが好ましい。前記ヒドロカルビレン基の中では、溶媒溶解性を確保しやすく素子及びデバイスへの加工性が向上しやすい点から、アルキレン基が好ましい。アルキレン基としては直鎖のものが好ましい。

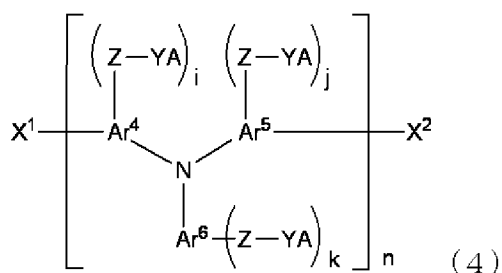
[0139] 本発明の、前記式（３）で表される構造単位を有する、芳香族化合物における構造単位の合計を１００モル％としたとき、前記式（３）で表される構造単位の割合が１モル％以上１００モル％以下の範囲であることが好ましく、１モル％以上９９モル％以下の範囲であることがより好ましく、５モル％以上９０モル％以下の範囲であることがさらに好ましく、１０モル％以上８０モル％以下の範囲であることが一層好ましく、２０モル％以上７０モル％以下の範囲であることが特に好ましい。

[0140] 上記式(3)の具体例として、上記で例示した構造単位(1a)～(1c)、(1f)、(1g)、(1i)～(1z)、(1a2)～(1h2)、(1a3)～(1h3)、(1k3)、(1a4)～(1i4)、(1k4)が挙げられる。極性が高くて高極性溶媒にも溶解しやすい点、及び熱による分解が起こりにくい点から、(1a)～(1c)、(1f)、(1g)及び(1i)～(1z)が好ましい。

これらの(1a)～(1c)、(1f)、(1g)及び(1i)～(1z)のうちでも、(1a)、(1b)、(1c)、(1l)、(1k)、(1m)、(1n)、(1p)、(1q)、(1r)、(1s)、(1t)、(1v)、(1y)、(1z)が好ましく、(1a)、(1c)、(1l)、(1p)、(1q)、(1r)、(1t)、(1y)、(1z)がより好ましく、(1a)、(1c)、(1r)、(1t)、(1y)がさらに好ましい。

[0141] また本発明は下記式(4)で表される芳香族化合物を提供する。

[0142] [化22]



(式中、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、A、Y、Z、i、j及びkは、前記と同じ意味を表し、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、A、Y、Z、i、j及びkのいずれか1以上が複数個ある場合、各複数個中のおのおのは該複数個中のその他と互いに同一であっても異なってもよい。nは1以上の整数を表す。 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に水素原子又は1価の基を表す。)

[0143] 1価の基である X^1 、 X^2 としては例えば、ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルオキシ基などが挙げられる。

[0144] 該ヒドロカルビル基がアルキル基である場合、炭素原子数1～20である

ことが好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*s*o*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*i*s*o*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、2,2-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*n*-イコシル基等の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基が例示できる。また、ここに例示するアルキル基において、水素原子の一部が、アルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアミノ基、又はハロゲン原子に置換されていてもよく、その場合、当該ヒドロカルビル基の炭素原子数は20以下になるようにする。

また、該ヒドロカルビル基がアリール基である場合は、炭素原子数6~20であることが好ましく、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、3-フェナントリル基、2-アントリル基等が挙げられる。ここに例示するアリール基において、水素原子の一部が、アルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アリール基又はハロゲン原子に置換されていてもよく、その場合、当該アリール基の炭素原子数は20以下になるようにする。

[0145] 該ヒドロカルビルオキシ基がアルコキシ基である場合、炭素原子数1~20であることが好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピルオキシ基、*i*s*o*-プロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、*sec*-ブチルオキシ基、*i*s*o*-ブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、2,2-ジメチルプロピルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、*n*-ウンデシルオキシ基、*n*-ドデシルオキシ基、*n*-トリデシルオキシ基、*n*-テトラデシルオキシ基、*n*-ペンタデシルオキシ基、*n*-ヘキサデシルオキシ基、*n*-ヘプタデシルオキシ基、*n*-オクタデシルオキシ基、*n*-ノナデシルオキシ基、*n*-イコシル

オキシ基等の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルコキシ基が例示できる。
また、ここに例示するアルコキシ基において、水素原子の一部が、アルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アリール基又はハロゲン原子に置換されていてもよく、その場合、当該アルコキシ基の炭素原子数は20以下になるようにする。

また、該ヒドロカルビルオキシ基がアリールオキシ基である場合は、炭素原子数6～20であることが好ましく、フェニルオキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、3-フェナントリルオキシ基、2-アントリルオキシ基等が挙げられる。ここに例示するアリールオキシ基において、水素原子の一部が、アルキル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアミノ基、又はハロゲン原子に置換されていてもよく、その場合、当該ヒドロカルビルオキシ基の炭素原子数は20以下になるようにする。

[0146] 1価の基である X^1 、 X^2 としてはさらに下記の基からなる群から選ばれる基が例示される。

$-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-OH$ 、 $-CN$ 、 $-CO_2H$ 、 $-CO_2R^7$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 、 $-Si(CH_3)_2C(CH_3)_3$ 、 $-B(OR^5)(OR^6)$ 、 $-CO_2R^7$ 、 $-COR^7$ 、 $-O-SO_2-CH_3$ 、 $-O-SO_2-CF_3$ 、 $-O-SO_2-(p-C_6H_4)-CH_3$ 、 $-O-SO_2-C_6H_5$ 、 $-P(C_6H_5)_2$ 、 $-P(=O)(C_6H_5)_2$ 、 $-Ar^8$

(R^5 、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立に1価の基を表し、該1価の基は、フッ素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数1～20のアルキル基及び置換基を有していてもよい炭素原子数6～20のアリール基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよい。また、 R^5 及び R^6 は互いに結合して環を形成していてもよい。 Ar^8 は1価の芳香族基を表し、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、3-フェナントリル基、2-アントリル基等が挙げられる。)

[0147] X^1 、 X^2 として特に好ましいものは水素原子及び下記の基からなる群から選

ばれる基であり、互いに同一であっても異なってもよい。

$-B(OR^5)(OR^6)$ 、 $-Ar^8$

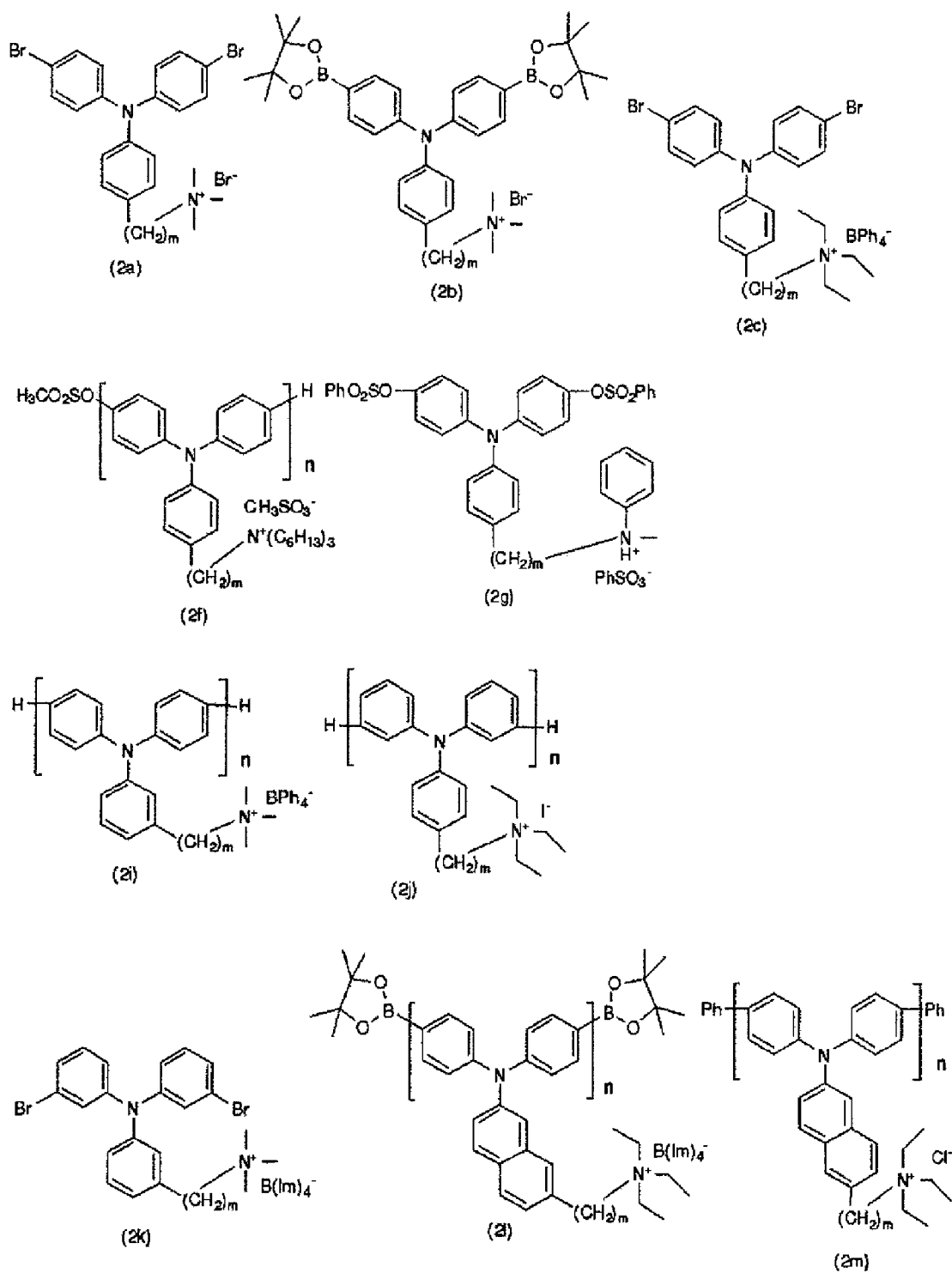
[0148] n は1以上の整数を表す。 n としては1以上1000000以下が好ましく、1以上500000以下がより好ましく、1以上100000以下がさらに好ましく、1以上1000以下が特に好ましい。

本発明の芳香族化合物のポリスチレン換算の数平均分子量(M_n)は100以上1000000以下であることが好ましく、500以上500000以下であることがより好ましく、1000以上200000以下であることが更に好ましい。ここでの M_n 値はサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)により求まる。

[0149] 上記式(4)で表される芳香族化合物の具体例としては下記式(2a)～(2c)、(2f)、(2g)及び(2i)～(2z)で表される芳香族化合物が挙げられる。

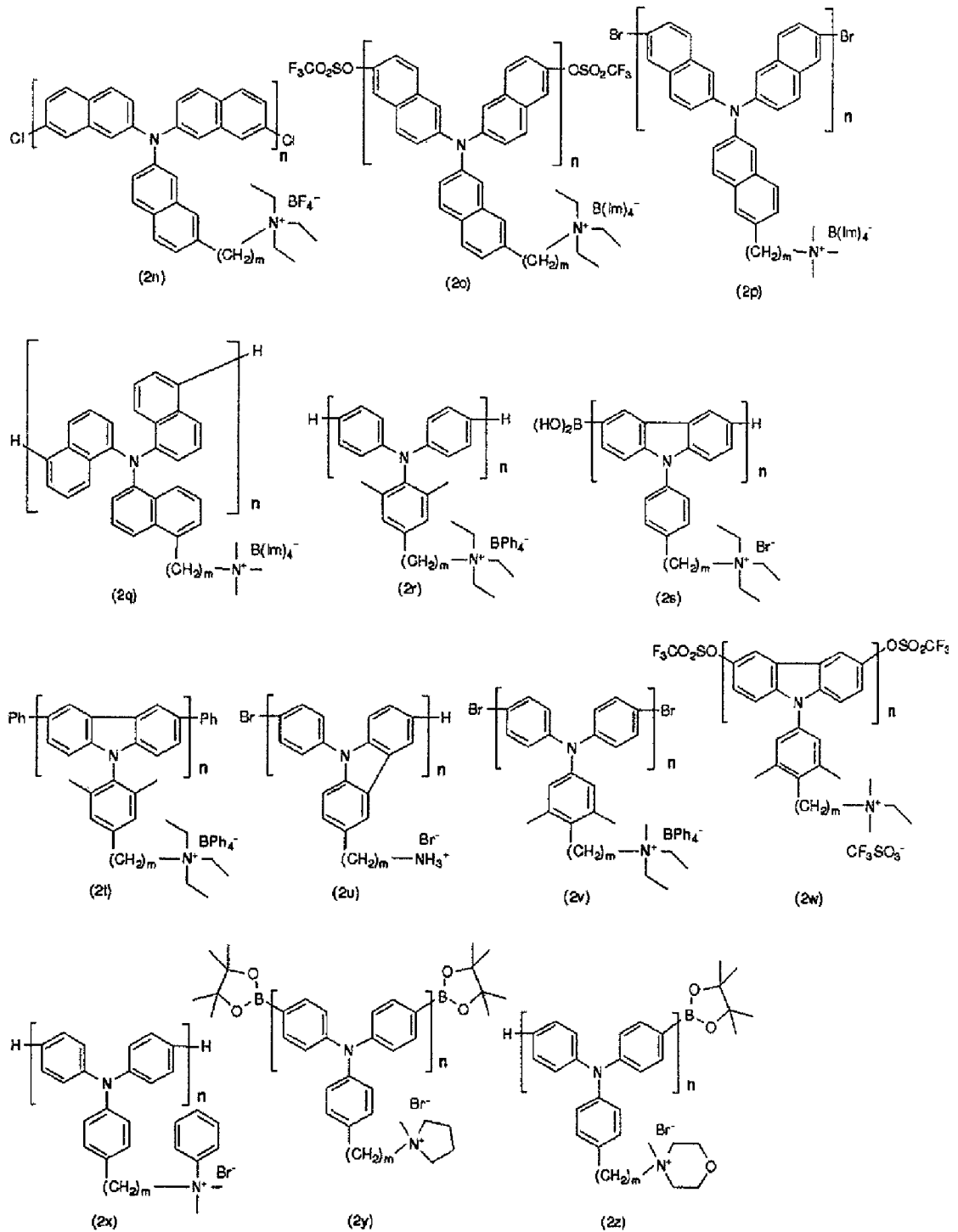
[0150]

[化23]



[0151]

[化24]

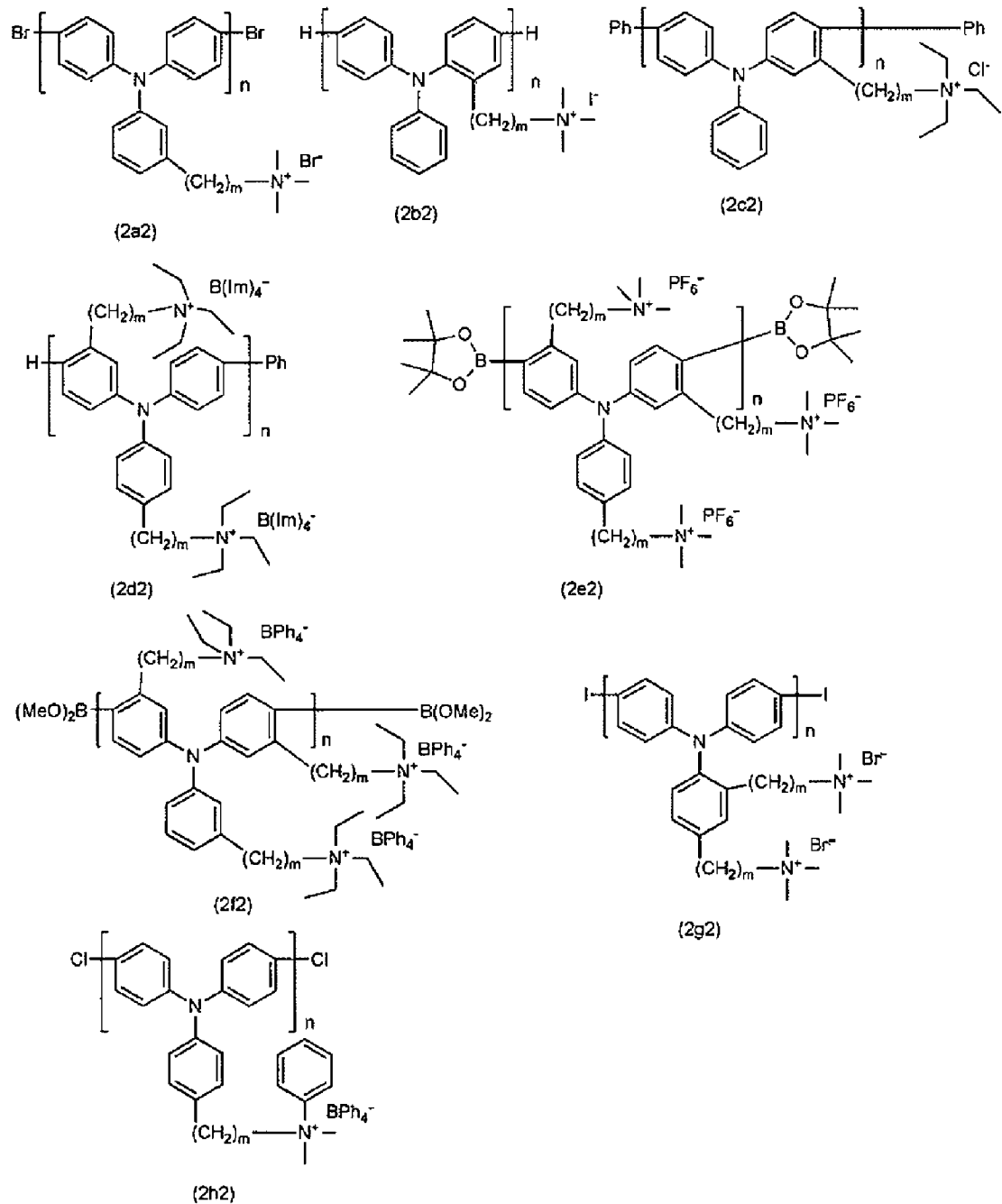


m及びnは前記と同じ意味を表す。

[0152] さらに上記式(4)で表される芳香族化合物の具体例としては下記式(2a2)～(2h2)で表される芳香族化合物が挙げられる。

[0153]

[化25]

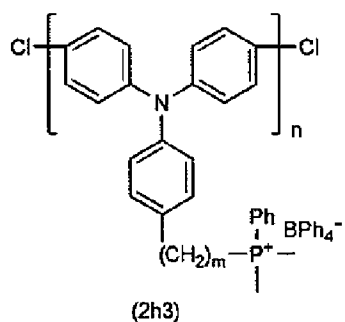
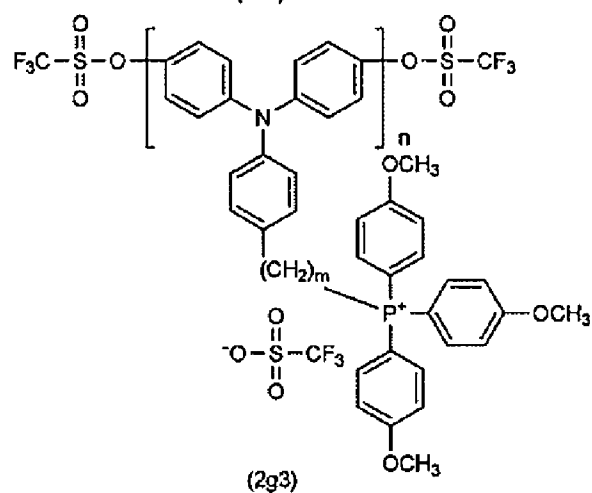
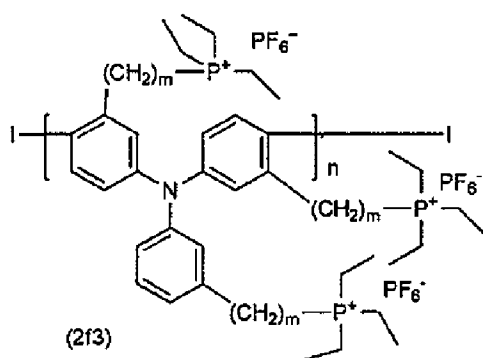
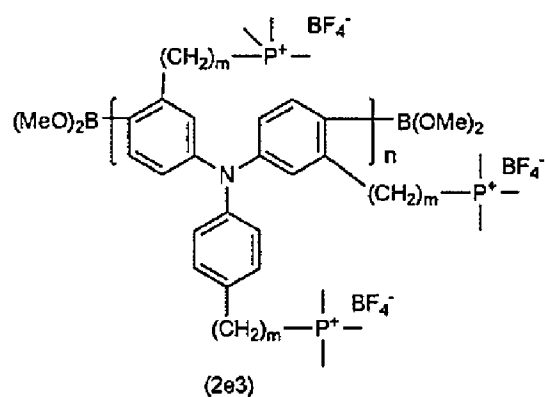
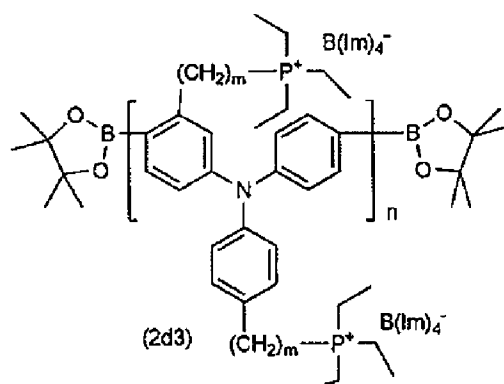
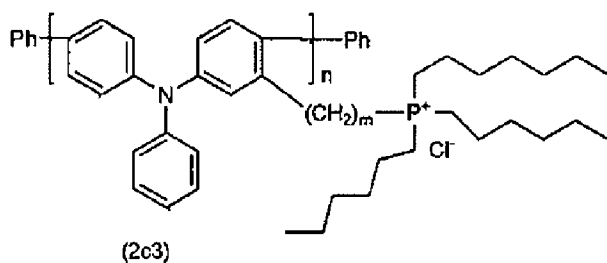
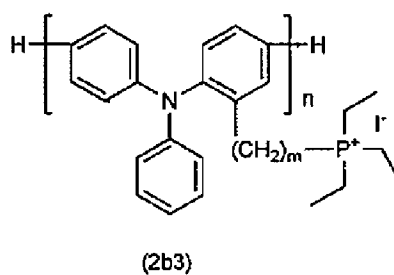
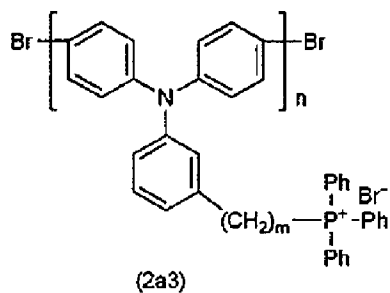


m及びnは前記と同じ意味を表す。

[0154] さらに上記式(4)で表される芳香族化合物の具体例としては下記式(2a3)～(2h3)で表される芳香族化合物が挙げられる。

[0155]

[化26]

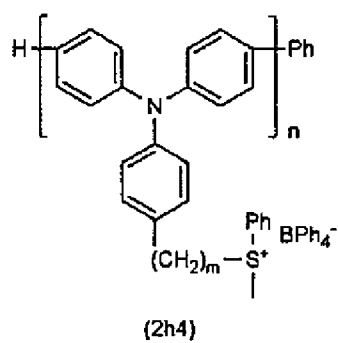
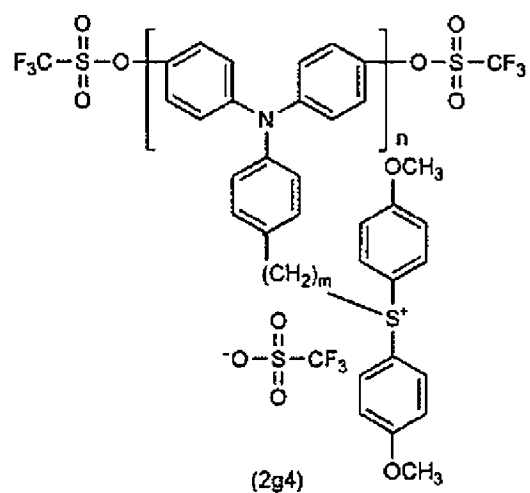
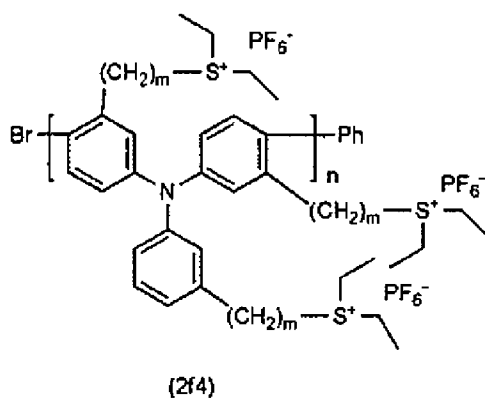
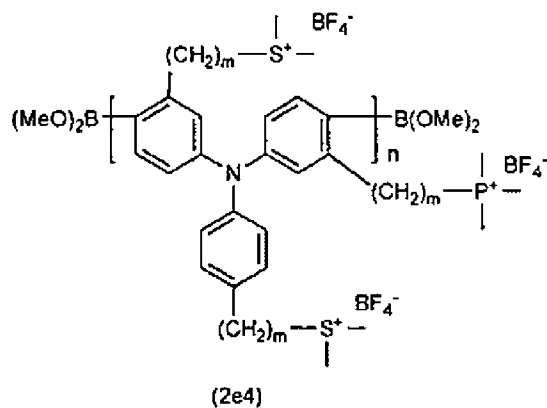
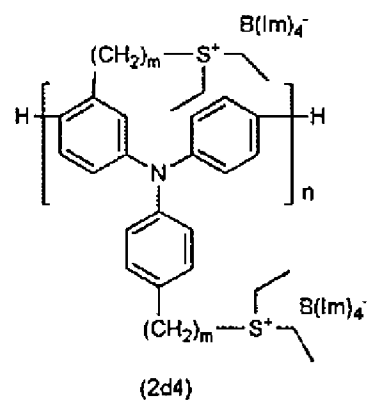
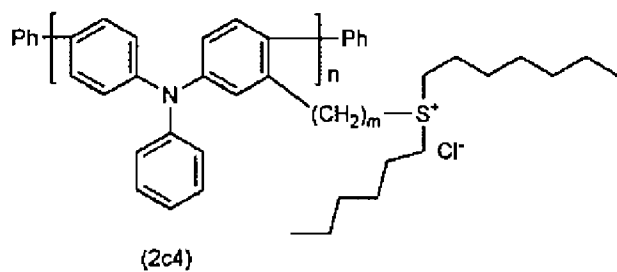
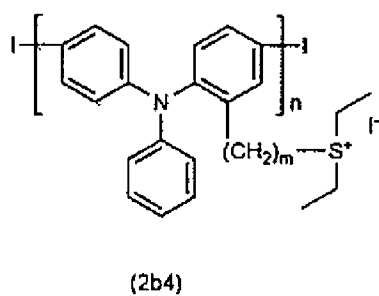
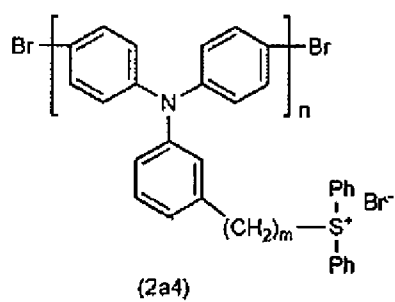


m及びnは前記と同じ意味を表す。

[0156] さらに上記式(4)で表される芳香族化合物の具体例としては下記式(2a4)～(2h4)で表される芳香族化合物が挙げられる。

[0157]

[化27]



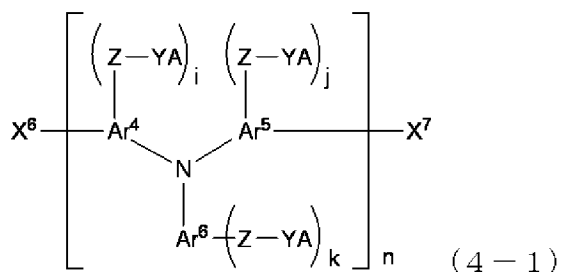
m及びnは前記と同じ意味を表す。

[0158] これらの(2a)～(2c)、(2f)、(2g)、(2i)～(2z)、(2a2)～(2h2)、(2a3)～(2h3)及び(2a4)～(2h4)のうち、極性が高くて高極性溶媒にも溶解しやすい点、及び熱による分解が起こりにくい点から、(2a)～(2c)、(2f)、(2g)及び(2i)～(2z)が好ましい。

これらの(2a)～(2c)、(2f)、(2g)及び(2i)～(2z)のうちでも、(2a)、(2b)、(2c)、(2l)、(2k)、(2m)、(2n)、(2p)、(2q)、(2r)、(2s)、(2t)、(2v)、(2y)、(2z)が好ましく、(2a)、(2c)、(2l)、(2p)、(2q)、(2r)、(2t)、(2y)、(2z)がより好ましく、(2a)、(2c)、(2r)、(2t)、(2y)がさらに好ましい。

[0159] 本発明の一実施形態において、上記式(4)で表される芳香族化合物は、 X^6 及び X^7 が下記の官能基群から選ばれる官能基であり、互いに同一であっても異なってもよく、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、A、Y、Z、i、j、k及びnが前記と同じ意味を表す、下記式(4-1)で表される芳香族化合物である。

[0160] [化28]



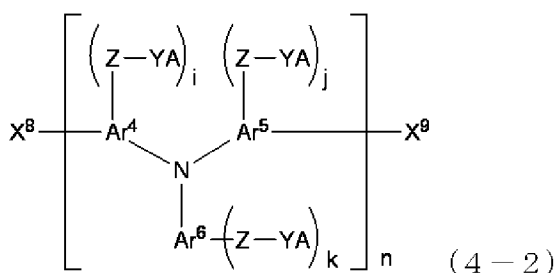
官能基群： $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-O-SO_2-CH_3$ 、 $-O-SO_2-CF_3$ 、 $-O-SO_2-(p-C_6H_4)-CH_3$ 、 $-O-SO_2-C_6H_5$

[0161] 上記式(4-1)の具体例としては、上記(2a)、(2c)、(2l)、(2f)、(2g)、(2k)、(2n)、(2o)、(2p)、(2u)

)、(2 v)、(2 w)、(2 a 2)、(2 g 2)、(2 h 2)、(2 a 3)、(2 f 3)、(2 g 3)、(2 h 3)、(2 a 4)、(2 b 4)、(2 g 4)が挙げられる。

[0162] 本発明の別の実施形態において、上記式(4)で表される芳香族化合物は、 X^8 及び X^9 が下記の官能基群から選ばれる官能基であり、互いに同一であっても異なってもよく、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 A 、 Y 、 Z 、 i 、 j 、 k 及び n が前記と同じ意味を表す、下記式(4-2)で表される芳香族化合物である。

[0163] [化29]



官能基群： $-B(OR^5)(OR^6)$ (式中、 R^5 及び R^6 は前記と同じ意味を表す。)

[0164] 上記式(4-2)の具体例としては、上記(2 b)、(2 l)、(2 y)、(2 z)、(2 e 2)、(2 f 2)、(2 d 3)、(2 e 3)、(2 e 4)、(2 g 4)が挙げられる。

[0165] さらに本発明は、上記式(4-1)及び／又は上記式(4-2)で表される芳香族化合物を用い、 sp^2 炭素- sp^2 炭素結合形成反応を行い、上記式(3)で表される構造単位の数及び／又は上記式(4)中の前記 n を増加せしめる製造方法を提供する。以下、好適な方法に関し説明する。

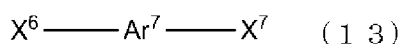
かかる製造方法としては、ゼロ価遷移金属錯体を触媒とするカップリング反応を単位反応とする重合が好適であり、ゼロ価遷移金属錯体と、当該ゼロ価遷移金属錯体の中心金属と配位できる二座以上の化合物(以下、「配位子化合物」ということがある)の存在下での重合がより好適である。

[0166] 上記式(4-1)で表される芳香族化合物のみを用い、 sp^2 炭素- sp^2

炭素結合形成反応を行う場合には、ゼロ価遷移金属錯体として、ニッケル（０）錯体を用いることが好ましい。

[0167] また上記式（４－１）で表される芳香族化合物とともに下記式（１３）で表される芳香族化合物を用い、 sp^2 炭素－ sp^2 炭素結合形成反応を行う場合にも、ゼロ価遷移金属錯体として、ニッケル（０）錯体を用いることが好ましい。

[0168] [化30]



（ Ar^7 、 X^6 及び X^7 は前記と同じ意味を表す。）

[0169] ニッケル（０）錯体としては、例えば、ニッケル（０）ビス（シクロオクタジエン）、ニッケル（０）（エチレン）ビス（トリフェニルホスフィン）、ニッケル（０）テトラキス（トリフェニルホスフィン）等のゼロ価ニッケル錯体（ニッケル（０）錯体）でもよく、ハロゲン化ニッケル（例えば、フッ化ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル等）、ニッケルカルボン酸塩（例えば、ギ酸ニッケル、酢酸ニッケル等）、硫酸ニッケル、炭酸ニッケル、硝酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトナート、（ジメトキシエタン）塩化ニッケル等の２価ニッケル化合物を反応系中で還元、錯体化してニッケル（０）錯体にしたものでもよい。これらの中でも、ニッケル（０）ビス（シクロオクタジエン）を使用するか、ハロゲン化ニッケルを反応系中でニッケル（０）錯体にしたものが、本発明の芳香族化合物を得るうえで好適である。

[0170] 前記ゼロ価遷移金属錯体の使用量は、使用する芳香族化合物の種類及び得られるカップリング生成物の分子量により適宜最適化できる。脱離基（ $-X^6$ 、 $-X^7$ ）１モルに対して、ゼロ価遷移金属錯体０．４～５モルの使用量が好適である。

[0171] ゼロ価遷移金属錯体に加え、配位子化合物を共存させることは、反応中のゼロ価遷移金属錯体自身の安定性が良好になり、反応が円滑に進行するうえで特に好適である。ニッケル（０）錯体を触媒として使用する場合において

、配位子化合物としては、2，2'-ビピリジン、1，10-フェナントロリン、メチレンビスオキサゾリン、N，N'-テトラメチルエチレンジアミンが好ましく、2，2'-ビピリジンが特に好ましい。このような配位子化合物を使用する場合、その使用量は、ゼロ価遷移金属錯体の中心金属（ニッケルなど）1モルに対して、通常0.2～2モルの範囲であり、好ましくは1～1.5モルの範囲である。

[0172] ゼロ価遷移金属錯体がニッケル（0）錯体の場合、ニッケル（0）錯体としては、2価ニッケル化合物を用い重合の反応系中でニッケル（0）錯体にしたものを用いることもできる。この場合、ニッケルを還元し得る還元剤が必要となる。該還元剤としては亜鉛が好ましく使用され、この亜鉛は通常粉末状のものが用いられる。亜鉛を使用する場合、その使用量は、使用するモノマー1モルに対して、通常等モル以上10モル倍以下、好ましくは等モル以上5モル倍以下から選択される。亜鉛の使用量の上限は、反応後の後処理が煩雑にならないように、また経済的にも不利にならないようにして選択される。なお、2価ニッケル化合物と亜鉛とを併用するのは、該2価ニッケル化合物の使用当量が、使用するモノマーの使用当量に対して下回る場合に特に有利である。

[0173] 反応は、通常溶媒の存在下に実施される。溶媒としては、使用するモノマー及び生成する本発明の芳香族化合物が溶解し得る溶媒であればよい。かかる溶媒の具体例としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒；テトラヒドロフラン、1，4-ジオキサン等のエーテル溶媒；ジメチルスルホキシド（DMSO）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N，N-ジメチルアセトアミド（DMAc）、ヘキサメチルホスホリクトリアミド等の非プロトン性極性溶媒；ジクロロメタン、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素溶媒等が挙げられる。かかる溶媒は、単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。なかでも、エーテル溶媒及び非プロトン性極性溶媒が好ましく、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、N，N-

ジメチルアセトアミド又はこれらから選ばれる2種以上の混合溶媒がより好ましい。溶媒の使用量は、多すぎると反応が進行し難くなる傾向にあり、少なすぎると反応液が著しく高粘度化して後処理が煩雑になるという場合があるため、反応せしめる芳香族化合物の合計重量に対して、通常1～200重量倍、好ましくは5～100重量倍とするのがよい。

[0174] 反応は、通常、窒素ガス等の不活性ガスの雰囲気下で実施される。

また反応温度は、通常0～250℃であり、好ましくは30～100℃である。

反応時間は、通常0.5～48時間から選ばれるが、例えば、反応途中の反応溶液を所定時間おきにサンプリングし、生成物の分子量測定等の分析を行って、所望の生成物が得られるようにして、反応時間を決定することが好ましい。

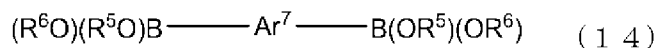
[0175] 反応後の反応溶液から、生成物を取り出すには各種公知の手段を用いればよい。典型的には、生成物を溶解し難い貧溶媒を、反応溶液と混合してポリマーを析出させ、析出した生成物を濾過等により分離するといった手段を用いればよく、かかる手段は操作が簡便であるという利点がある。なお、かかる貧溶媒としては例えば、水、メタノール、エタノール、アセトニトリル等が挙げられ、水及びメタノールが好ましい。得られたポリマーの分子量や化学構造は、ゲル浸透クロマトグラフィ、高速液体クロマトグラフィ、核磁気共鳴スペクトル(NMR)等の通常の分析手段により求めることができる。

[0176] ボロン官能基を有する芳香族化合物を用いて sp^2 炭素- sp^2 炭素結合形成反応を行う場合は、塩基存在下、ゼロ価遷移金属錯体としてパラジウムを用いる、Suzukiカップリングを利用する。

上記式(4-1)で表される芳香族化合物と上記式(4-2)で表される芳香族化合物を用いる場合、上記式(4-1)で表される芳香族化合物と下記式(14)で表される芳香族化合物を用いる場合、上記式(4-1)で表される芳香族化合物、上記式(4-2)で表される芳香族化合物、及び下記式(14)で表される芳香族化合物を用いる場合、などが例として挙げられ

る。

[0177] [化31]



(式中、 Ar^7 、 R^5 及び R^6 は前記と同じ意味を表す。)

[0178] 上記カップリング反応における反応性を有する基のうち、約50モルパーセントはボロン官能基より選ばれることが好ましい。

[0179] 本発明において用いるに適した有機溶媒は、モノマーを少なくとも1パーセント、より好ましくは少なくとも2パーセントの溶液濃度に溶解することのできるものを含む。好ましくは、この溶媒はC6-C20（即ち、炭素原子数6～20）の芳香族基含有化合物であり、より好ましくはベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、アニソール、又はこれらのフッ素化体である。これらのうち、トルエンが特に好ましい。反応中の溶媒の体積は、反応混合物はポリマーである芳香族化合物の分子量の増大により粘度が増加するために、還流において有効に混合できるようにでなければならない。これは通常、芳香族化合物1gに対して5～20mLであり、好ましくは芳香族化合物1gに対してトルエン約10mLである。

[0180] 本発明において有効な塩基の例は、アルカリ金属カーボネート及びバイカーボネートを含む。好ましくは、この塩基は水性アルカリ金属カーボネートの溶液、例えば1mol/L～2mol/Lの炭酸ナトリウムもしくはカリウムである。

[0181] Pd(II)塩又はPd(O)錯体としてパラジウムを加えてもよい。酢酸Pdが好ましいPd(II)塩であり、Pd(PH₃P)₄が好ましいPd(O)錯体である。Pd(II)塩を用いる場合、反応混合物に、Pd塩1モルに対して2～4モル当量のトリフェニルホスフィン(PH₃P)を加えることが有利である。または、Pd(II)-PH₃P錯体、例えばPdCl₂(PH₃P)₂を用いる。ボロン官能基に対するPdの量は、好ましくはボロン官能基2モルに対して1×10⁻⁶モル～1モル、より好ましくは1×10⁻⁵モル～1×10⁻¹モル、特に好ましくは1×10⁻⁴モル～1×10⁻³モルである。

[0182] 反応温度の好ましい上限は、水性塩基及び有機溶媒中のモノマーの溶液からなる不混和性液体混合物の沸点である。通常、反応温度を好ましくは150℃以下、より好ましくは130℃以下、特に好ましくは120℃以下に制限する。

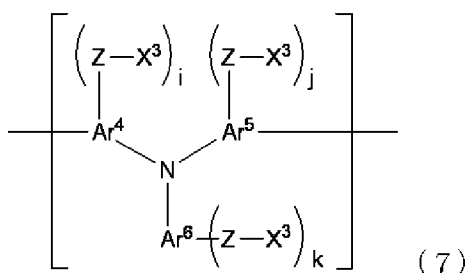
[0183] 反応は、通常、窒素ガス等の不活性ガスの雰囲気下で実施される。

反応時間は、通常0.5～48時間から選ばれるが、例えば、反応途中の反応溶液を所定時間おきにサンプリングし、生成物の分子量測定等の分析を行って、所望の生成物が得られるようにして、反応時間を決定することが好ましい。

[0184] 反応後の反応溶液から、生成物を取り出すには各種公知の手段を用いればよい。典型的には、生成物を溶解し難い貧溶媒を、反応溶液と混合してポリマー（芳香族化合物）を析出させ、析出した生成物を濾過等により分離するといった手段を用いればよく、かかる手段は操作が簡便であるという利点がある。なお、かかる貧溶媒としては例えば、水、メタノール、エタノール、アセトニトリル等が挙げられ、水及びメタノールが好ましい。得られたポリマーの分子量や化学構造は、ゲル浸透クロマトグラフィ、高速液体クロマトグラフィ、核磁気共鳴スペクトル（NMR）等の通常の実験手段により求めることができる。

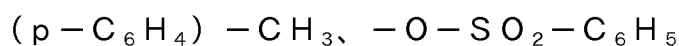
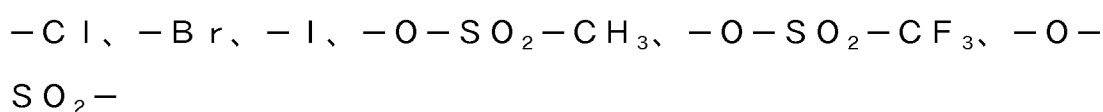
[0185] 本発明は下記式（7）で表される構造単位を有する芳香族化合物、即ち、脱離基を炭化水素側鎖に有する芳香族化合物を提供する。

[0186] [化32]



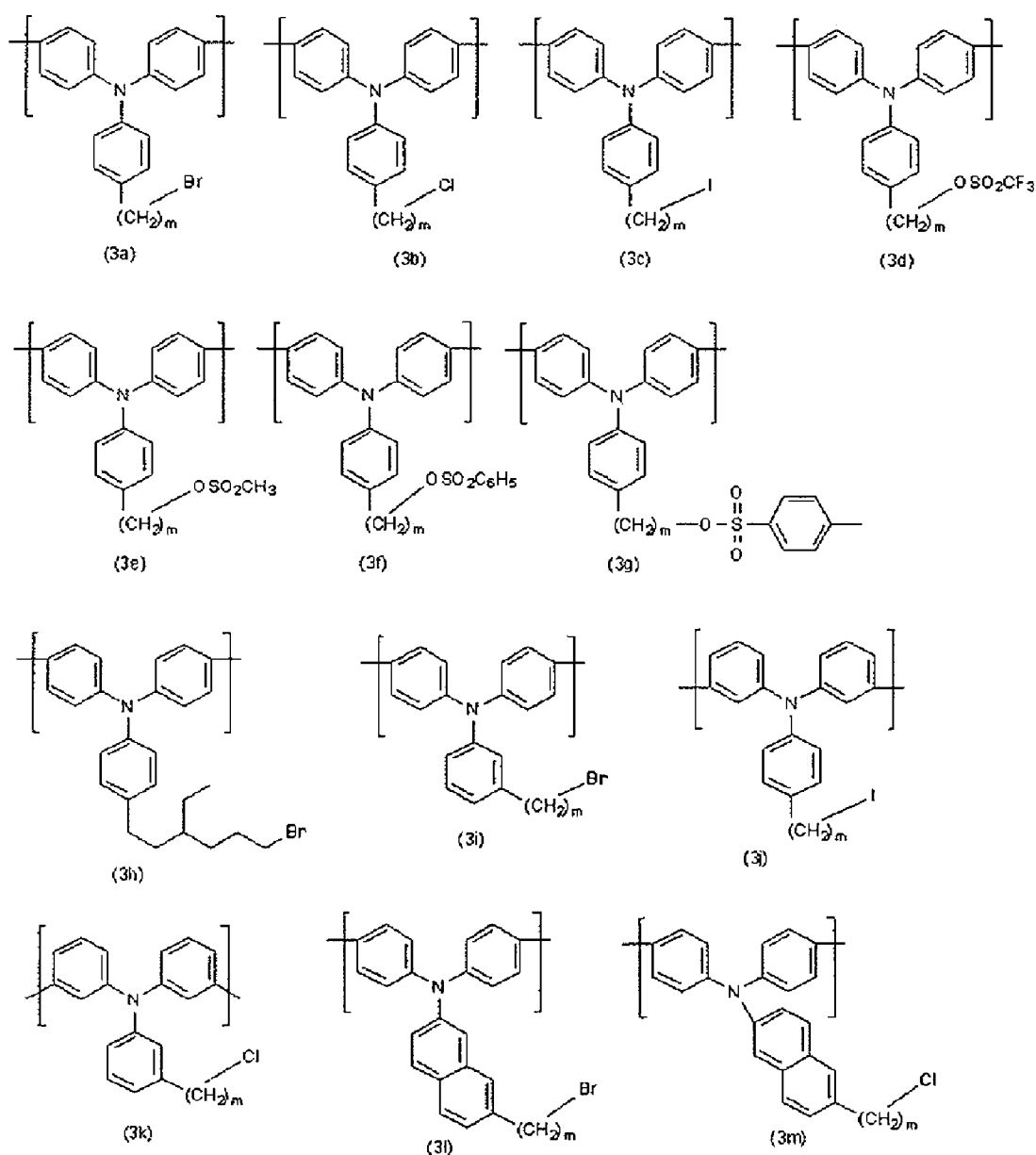
（式中、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Z 、 i 、 j 及び k は前記のとおりであり、各 X^3 は独立に脱離基である。）

[0187] 脱離基である X^3 の例としては、下記の官能基群から選ばれる基が挙げられる。 X^3 が2種類以上ある場合、それらは互いに同一であっても異なってもよい。

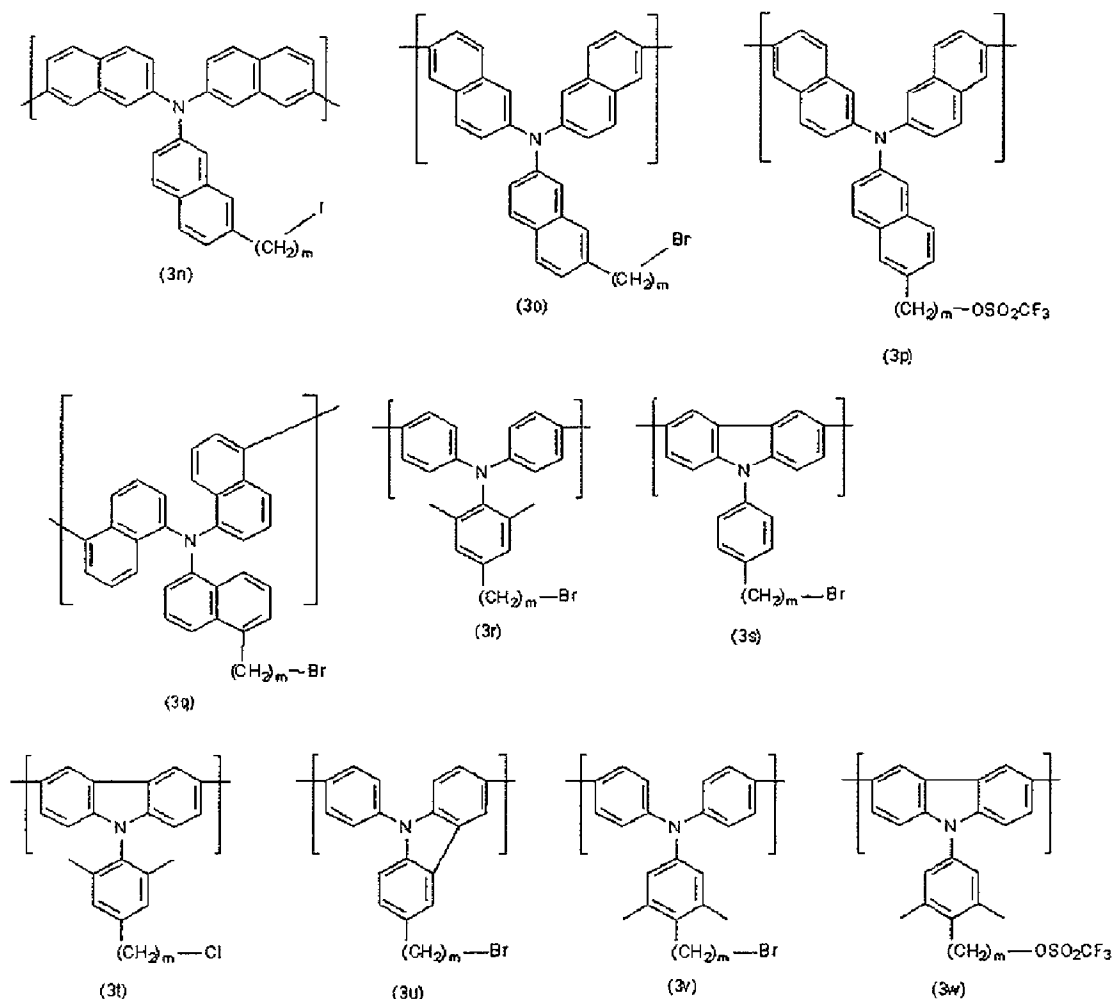


[0188] 上記式(7)で表される構造単位の例としては下記(3a)～(3w)が挙げられる。

[0189] [化33]



[0190] [化34]

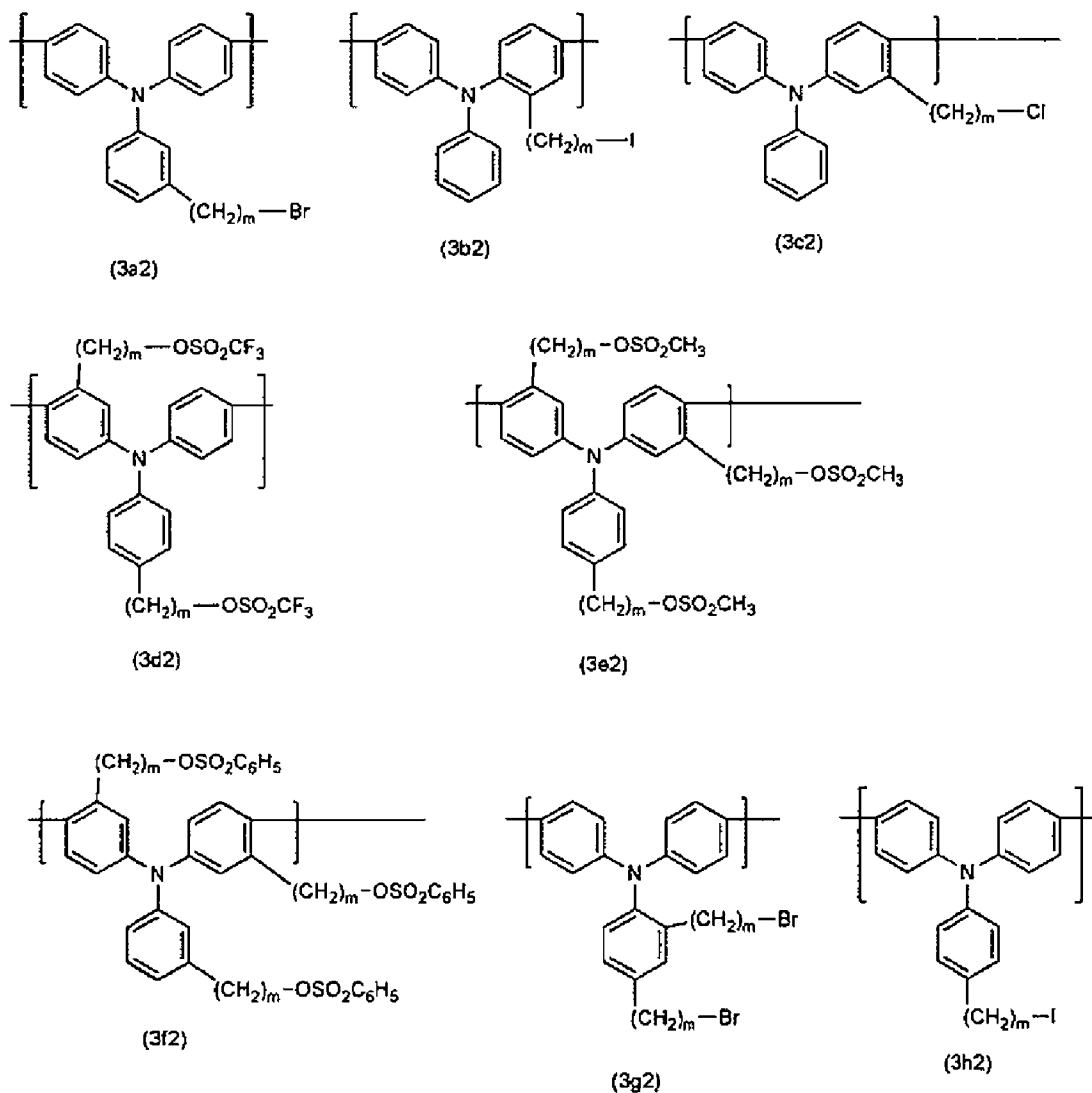


mは前記と同じ意味を表す。

[0191] さらに上記式(7)で表される構造単位的具体例としては下記(3a2)～(3h2)が挙げられる。mは前記と同じ意味を表す。

[0192]

[化35]



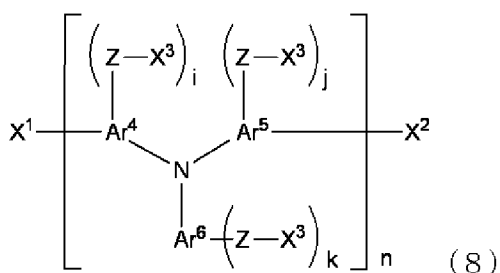
[0193] これらのうち、(3 a)、(3 b)、(3 c)、(3 d)、(3 e)、(3 f)、(3 g)、(3 i)、(3 j)、(3 l)、(3 n)、(3 o)、(3 p)、(3 q)、(3 r)、(3 s)、(3 v)、(3 w) が好ましく、(3 a)、(3 c)、(3 d)、(3 i)、(3 l)、(3 n)、(3 p)、(3 q)、(3 r)、(3 s)、(3 v)、(3 w) がより好ましく、(3 a)、(3 c)、(3 d)、(3 i)、(3 l)、(3 n)、(3 r)、(3 s)、(3 v) がさらに好ましく、(3 a)、(3 c)、(3 d)、(3 i)、(3 r)、(3 s) がより一層好ましい。

[0194] 本発明の、前記式(7)で表される構造単位を有する、芳香族化合物にお

ける構造単位の合計を100モル%としたとき、前記式(7)で表される構造単位の割合が1モル%以上100モル%以下の範囲であることが好ましく、1モル%以上99モル%以下の範囲であることがより好ましく、5モル%以上90モル%以下の範囲であることがさらに好ましく、10モル%以上80モル%以下の範囲であることが一層好ましく、20モル%以上70モル%以下の範囲であることが特に好ましい。

[0195] また本発明は下記式(8)で表される芳香族化合物、即ち、脱離基を炭化水素側鎖に有する芳香族化合物を提供する。

[0196] [化36]

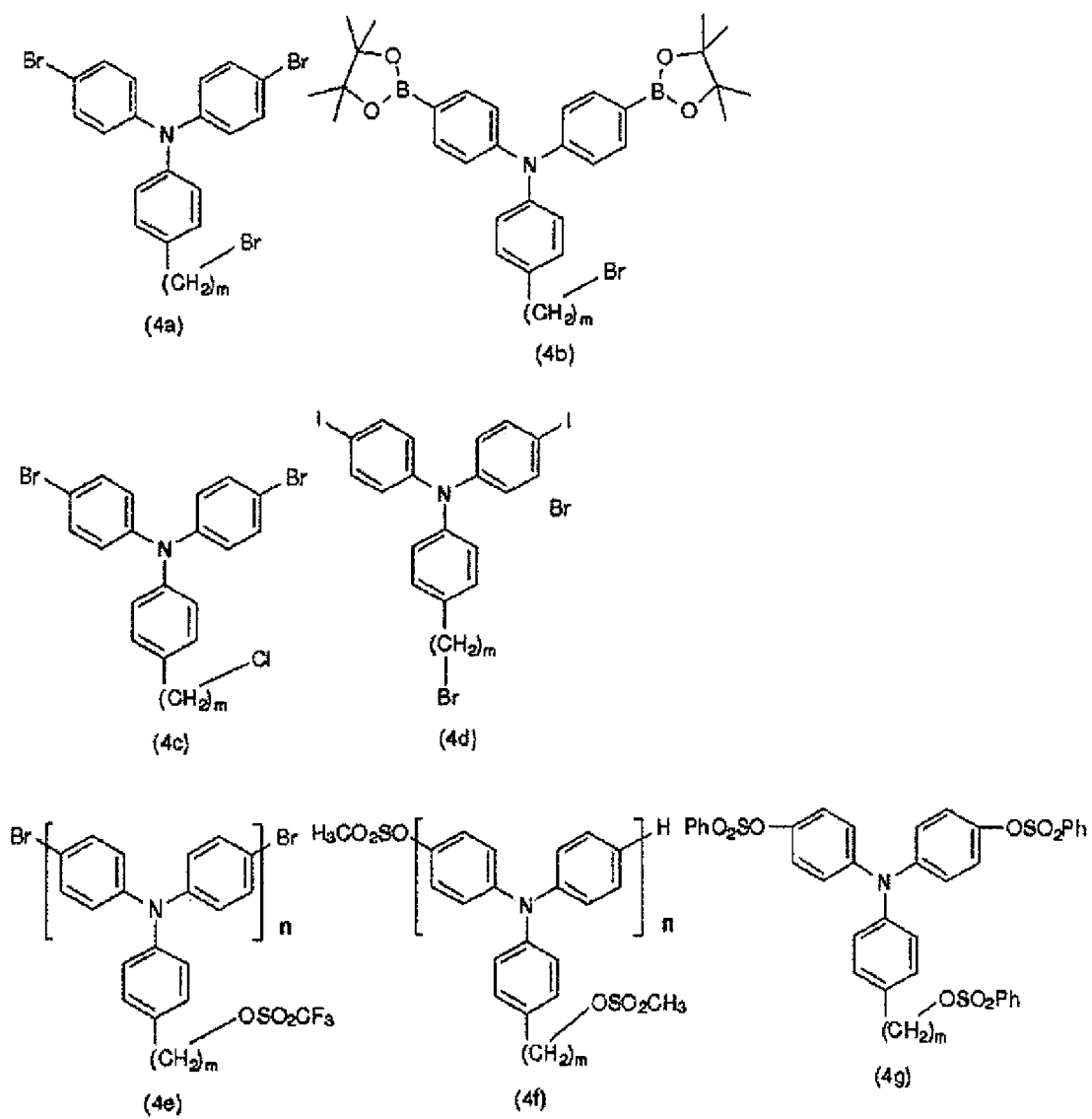


(式中、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 X^3 、 Z 、 i 、 j 及び k は、前記と同じ意味を表し、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 X^3 、 Z 、 i 、 j 及び k のいずれか1以上が複数個ある場合、各複数個中のおのおのは該複数個中のその他と互いに同一であっても異なってもよい。 n 、 X^1 及び X^2 は前記のとおりである。)

[0197] 上記式(8)の例としては下記式(4a)～(4z)が挙げられる。

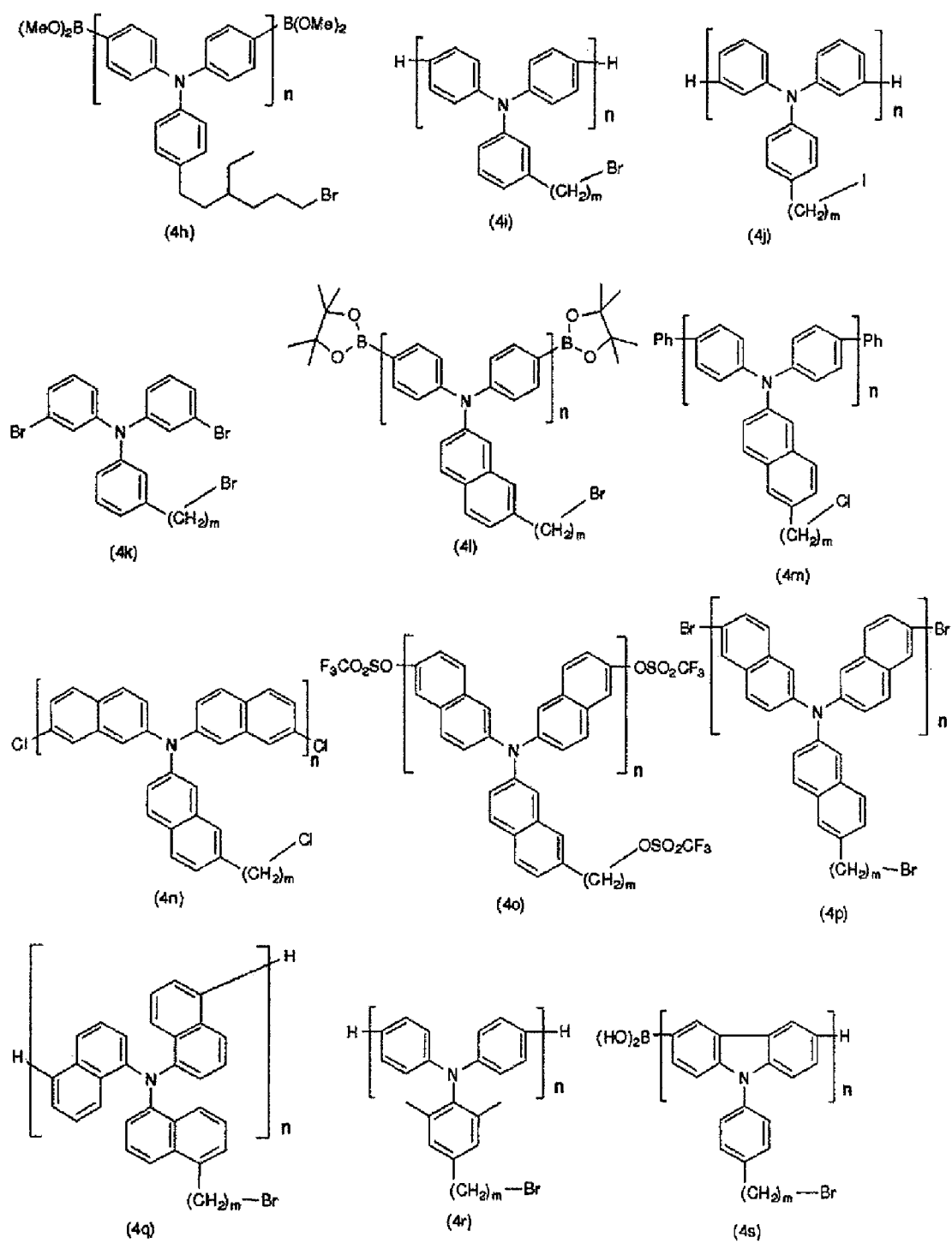
[0198]

[化37]



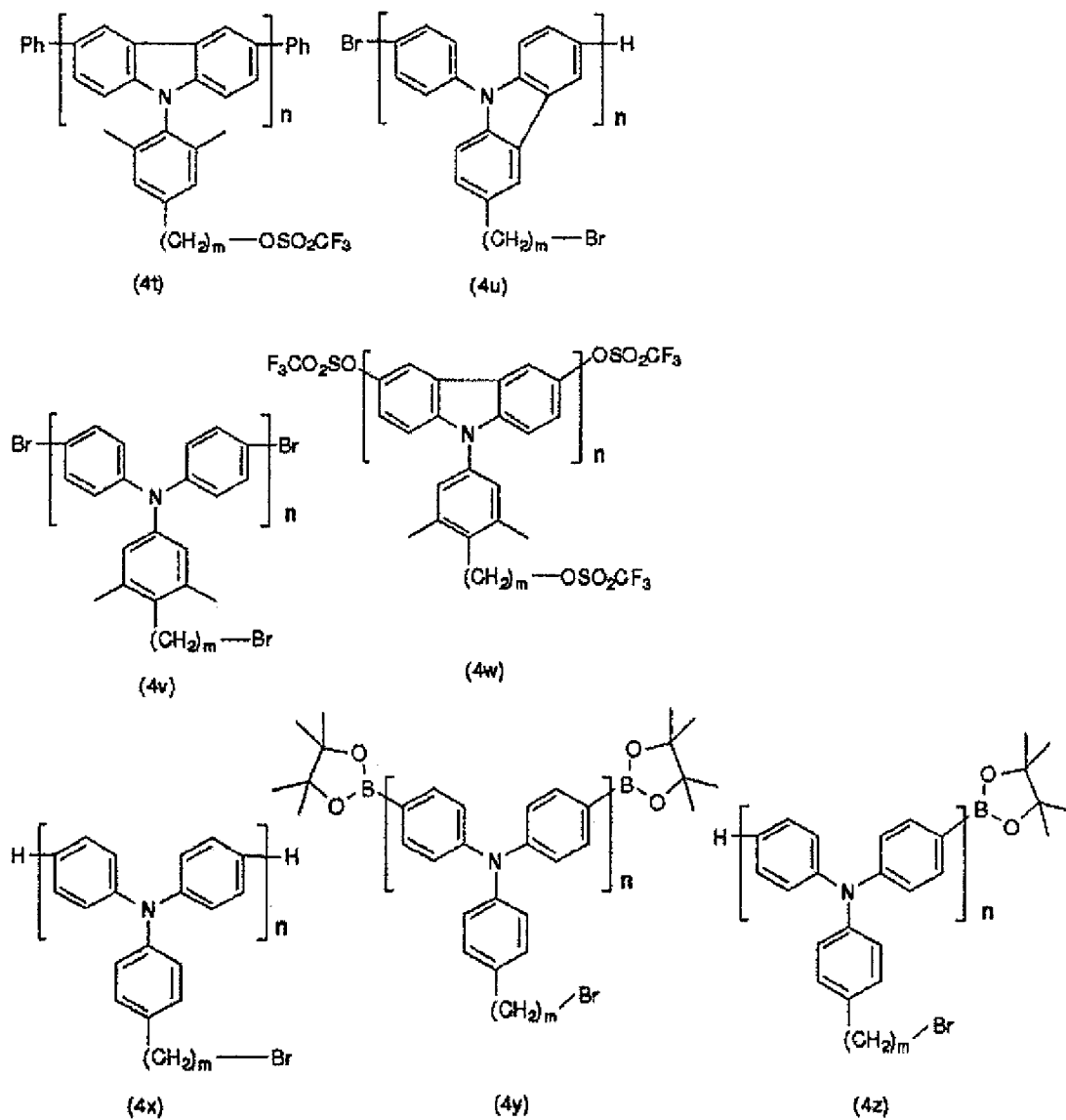
[0199]

[化38]



[0200]

[化39]

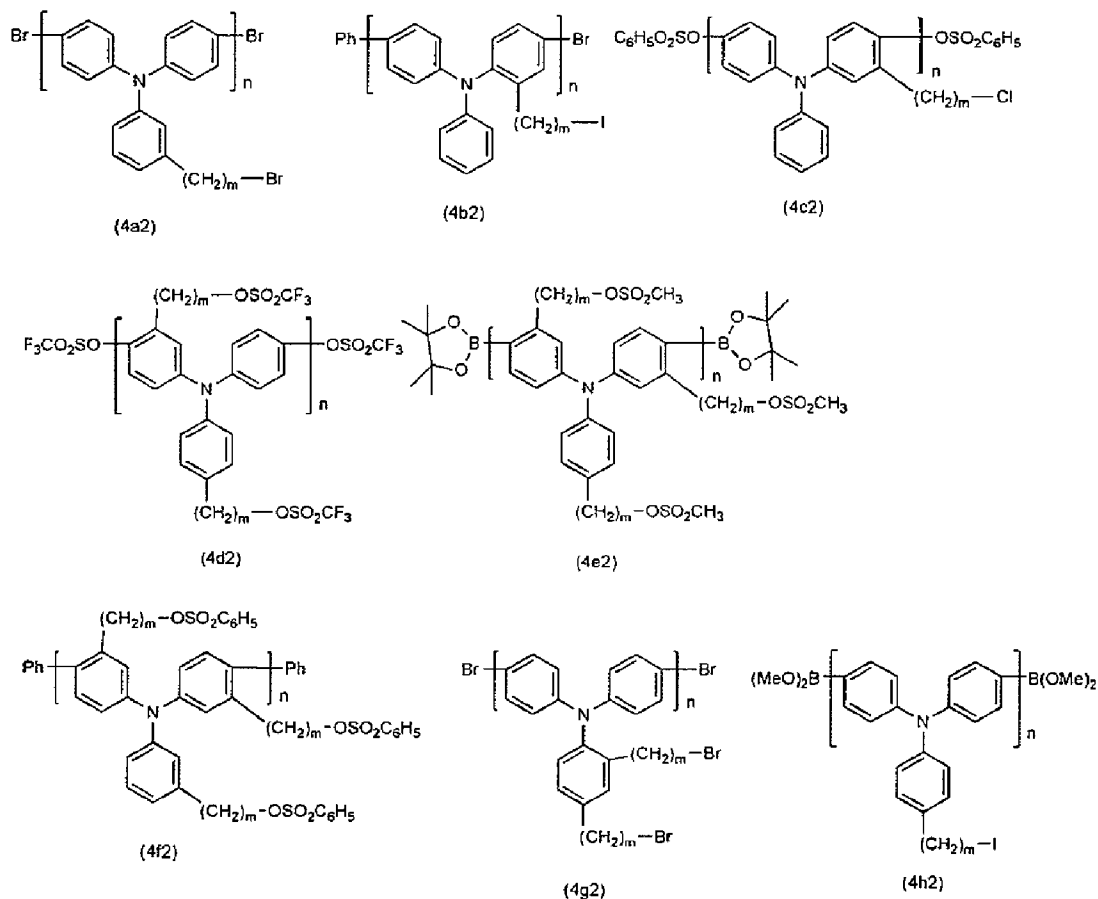


m及びnは前記と同じ意味を表す。

[0201] さらに上記式(8)の例としては下記式(4a2)～(4h2)が挙げられる。m及びnは前記と同じ意味を表す。

[0202]

[化40]

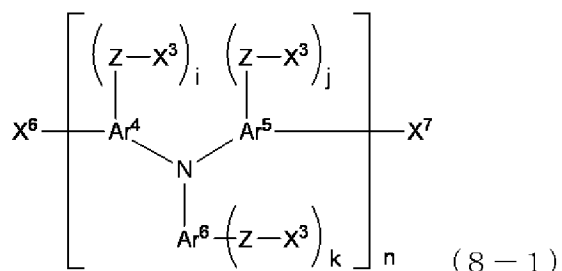


[0203] これらのうち、(4a)、(4b)、(4c)、(4d)、(4e)、(4f)、(4g)、(4i)、(4j)、(4l)、(4n)、(4o)、(4p)、(4q)、(4r)、(4s)、(4v)、(4w)、(4y)、(4z)が好ましく、(4a)、(4c)、(4d)、(4i)、(4l)、(4n)、(4p)、(4q)、(4r)、(4s)、(4v)、(4w)がより好ましく、(4a)、(4c)、(4d)、(4i)、(4l)、(4n)、(4r)、(4s)、(4v)がさらに好ましく、(4a)、(4c)、(4d)、(4i)、(4r)、(4s)がより一層好ましい。

[0204] 本発明の一実施形態において、上記式(8)で表される芳香族化合物は、 X^6 及び X^7 が前記と同様に下記の官能基群から選ばれる官能基であり、互いに同一であっても異なってもよく、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Z 、 X^3 、 i 、 j 、 k 及び n が前記と同じ意味を表す、下記式(8-1)で表される芳香

族化合物を提供する。

[0205] [化41]

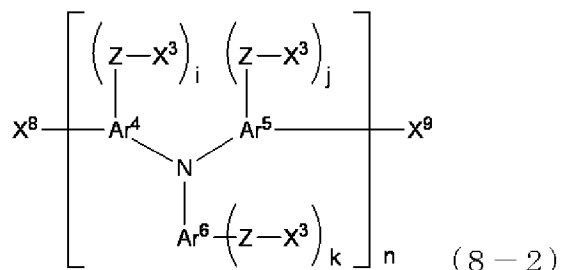


官能基群：-C l、-B r、-I、-O-SO₂-CH₃、-O-SO₂-CF₃、
-O-SO₂-(p-C₆H₄)-CH₃、-O-SO₂-C₆H₅

[0206] 上記式(8-1)の具体例としては、上記(4a)、(4c)、(4d)、
(4e)、(4f)、(4g)、(4h)、(4k)、(4n)、(4o)、
(4p)、(4v)、(4w)、(4a2)、(4c2)、(4d2)、
(4g2)が挙げられる。

[0207] 本発明の別の一実施形態において、上記式(8)で表される芳香族化合物
は、X⁸、X⁹が前記と同様に下記の官能基群から選ばれる官能基であり、互
いに同一であっても異なってもよく、Ar⁴、Ar⁵、Ar⁶、Z、X³、
i、j、k及びnが前記と同じ意味を表す、下記式(8-2)で表される芳
香族化合物を提供する。

[0208] [化42]



官能基群：-B(OR⁵)(OR⁶) (式中、R⁵及びR⁶は前記と同じ意味を
表す。)

[0209] 上記式(8-2)の具体例としては、上記(4b)、(4h)、(4l)、
(4y)、(4e2)、(4h2)が挙げられる。

[0210] 本発明はまた、上記式(8)で表される化合物を用い、sp²炭素-sp²

炭素結合形

成反応を行い、上記式（７）で表される構造単位の数及び／又は上記式（８）で表される芳香族化合物の上記 n を増加させる、製造方法を提供する。この場合、先述の式（３）で表される構造単位を有する芳香族化合物及び／又は式（４）で表される芳香族化合物の製造方法を同様に適用できる。

[0211] 特開 2009-242724 号公報記載の方法などの公知の方法で、上記式（８－１）又は（８－２）中の X^3 を、所望のアニオン A を有する $Y A$ に交換することができる。

[0212] 更に本発明は、上記式（７）で表される構造単位を有する芳香族化合物を、下記式（１１－１）で表される窒素化合物、下記式（１１－２）で表されるリン化合物、下記式（１１－３）で表される硫黄化合物又はそれら化合物の２種以上の組み合わせと反応させることにより、該芳香族化合物をそのオニウム塩に変換することを含む、上記式（３）で表される構造単位を有する芳香族化合物の製造方法を提供する。



（式（１１－１）、（１１－２）及び（１１－３）の各々において、 R^1 、 R^2 及び R^3 は前記のとおりである。）

[0213] 式（１１－１）で表される窒素化合物としては、第３級アミン化合物が好ましく用いられる。該窒素化合物の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリー１－プロピルアミン、トリー２－プロピルアミン、トリー n －ブチルアミン、トリー２－ブチルアミン、トリー１－ペンチルアミン、トリー２－ペンチルアミン、トリー３－ペンチルアミン、トリネオペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリー１－ヘキシルアミン、トリー２－ヘキシルアミン、トリー３－ヘキシルアミン、ピリジン、 N －メチルイミダゾール、 N －メチルピロリジン、 N －メチルモルホリン等が挙げられる。

[0214] 式(11-2)で表されるリン化合物としては、第3級ホスフィン化合物が好ましく用いられる。該ホスフィン化合物の具体例としては、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリー1-プロピルホスフィン、トリー2-プロピルホスフィン、トリーn-ブチルホスフィン、トリー2-ブチルホスフィン、トリー1-ペンチルホスフィン、トリー2-ペンチルホスフィン、トリー3-ペンチルホスフィン、トリネオペンチルホスフィン、トリシクロペンチルホスフィン、トリー1-ヘキシルホスフィン、トリー2-ヘキシルホスフィン、トリー3-ヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリ(4-メチルフェニル)ホスフィン、トリ(3-メチルフェニル)ホスフィン、トリ(2-メチルフェニル)ホスフィン、トリ(4-メトキシフェニル)ホスフィン、トリ(3-メトキシフェニル)ホスフィン、トリ(2-メトキシフェニル)ホスフィン等が挙げられる。

[0215] 式(11-3)で表される硫黄化合物としては、スルフィド化合物が好ましく用いられる。該スルフィド化合物の具体例としては、ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、ジ-1-プロピルスルフィド、ジ-2-プロピルスルフィド、ジ-n-ブチルスルフィド、ジ-2-ブチルスルフィド、ジ-1-ペンチルスルフィド、ジ-2-ペンチルスルフィド、ジ-3-ペンチルスルフィド、ジネオペンチルスルフィド、ジシクロペンチルスルフィド、ジ-1-ヘキシルスルフィド、ジ-2-ヘキシルスルフィド、ジ-3-ヘキシルスルフィド、ジフェニルスルフィド、ジ(4-メチルフェニル)スルフィド、ジ(3-メチルフェニル)スルフィド、ジ(2-メチルフェニル)スルフィド、ジ(4-メトキシフェニル)スルフィド、ジ(3-メトキシフェニル)スルフィド、ジ(2-メトキシフェニル)スルフィド等が挙げられる。

[0216] これらの式(11-1)、(11-2)及び(11-3)で表される化合物のうち、得られる芳香族化合物が高い極性を有し高極性溶媒にも溶解しやすい点、及び該芳香族化合物の熱による分解が起こりにくい点から、式(11-1)の窒素化合物を用いることが好ましい。

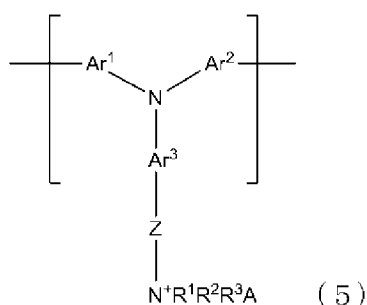
[0217] 本発明は上記式(7)で表される芳香族化合物が上記式(8)で表される

芳香族化合物であり、上記式（３）で表される芳香族化合物が上記式（４）で表される芳香族化合物である、上記製造方法を提供する。

[0218] 本発明の製造方法においては、上記式（７）で表される芳香族化合物中の X^3 で表される脱離基に、前記窒素化合物、前記リン化合物、前記硫黄化合物又はそれら化合物の２種以上の組み合わせを反応させることが好ましい。

[0219] 本発明は、下記式（５）で表される構造単位を有する芳香族化合物を提供する。

[0220] [化43]



（式中、 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 は、それぞれ独立に置換されていてもよい２価の芳香族基を表し、但し、 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 の少なくとも２個が互いに結合して少なくとも１個の環を形成していてもよく、 Z 、 A 、 R^1 、 R^2 及び R^3 は前記のとおりである。）

[0221] Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい、２価の芳香族基を表し、 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 の少なくとも２個は互いに結合して環を形成していてもよい。該２価の芳香族基としては、１，３－フェニレン基、１，４－フェニレン基等の２価の単環性芳香族基；ナフタレンー１，３－ジイル基、ナフタレンー１，４－ジイル基、ナフタレンー１，５－ジイル基、ナフタレンー１，６－ジイル基、ナフタレンー１，７－ジイル基、ナフタレンー２，６－ジイル基、ナフタレンー２，７－ジイル基等の２価の縮合環系芳香族基；ピリジンー２，５－ジイル基、ピリジンー２，６－ジイル基、キノキサリンー２，６－ジイル基、チオフェンー２，５－ジイル基等の２価のヘテロ芳香族基等を挙げることができる。これらのなかでも、２価の単環性芳香族基及び２価の縮合環系芳香族基が好ましく、１，３－フェ

ニレン基、1, 4-フェニレン基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-1, 5-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基及びナフタレン-2, 7-ジイル基からなる群から選ばれるものがより好ましく、1, 3-フェニレン基又は1, 4-フェニレン基がさらに好ましく、1, 4-フェニレン基が特に好ましい。

[0222] 本発明の、前記式(5)で表される構造単位を有する、芳香族化合物における構造単位の合計を100モル%としたとき、前記式(5)で表される構造単位の割合が1モル%以上100モル%以下の範囲であることが好ましく、1モル%以上99モル%以下の範囲であることがより好ましく、5モル%以上90モル%以下の範囲であることがさらに好ましく、10モル%以上80モル%以下の範囲であることが一層好ましく、20モル%以上70モル%以下の範囲であることが特に好ましい。

[0223] 上記式(5)の具体例として、上記で例示した構造単位(1a)～(1c)、(1f)、(1g)及び(1i)～(1z)が挙げられる。

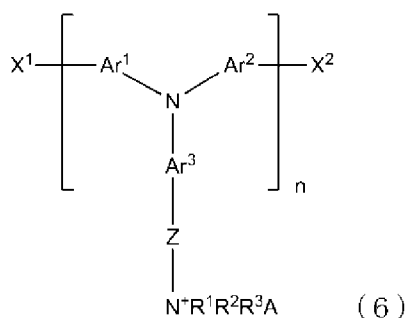
これらのうち、(1a)、(1b)、(1c)、(1l)、(1k)、(1m)、(1n)、(1p)、(1q)、(1r)、(1s)、(1t)、(1v)、(1y)、(1z)が好ましく、(1a)、(1c)、(1l)、(1p)、(1q)、(1r)、(1t)、(1y)、(1z)がより好ましく、(1a)、(1c)、(1r)、(1t)、(1y)がさらに好ましい。

[0224] また、本発明の芳香族化合物には、繰り返し単位として上記式(5)で表される構造単位の他に、上記式(12)で表される構造単位を含んでいてもよい。式(12)で表される構造単位具体例は上記のとおりである。このような構造単位を含むことにより、本発明の芳香族化合物の有する正孔注入性がさらに向上する。式(12)で表される構造単位の好ましい例及びより好ましい例も上記のとおりである。

[0225] 本発明はまた、下記式(6)で表される芳香族化合物を提供する。

[0226]

[化44]



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 A 、 Z 、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、前記と同じ意味を表し、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 A 、 Z 、 R^1 、 R^2 及び R^3 のいずれか1以上が複数個ある場合、各複数個中のおおのは該複数個中のその他と互いに同一であっても異なってもよい。 n 、 X^1 及び X^2 は前記のとおりである。)

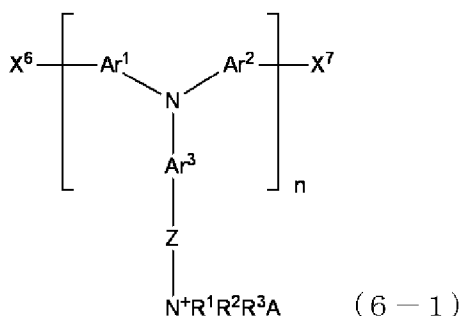
[0227] 上記式(6)で表される芳香族化合物の具体例としては、上記式(2a)～(2c)、(2f)、(2g)及び(2i)～(2z)で表される芳香族化合物が挙げられる。

[0228] これらのうち、(2f)、(2i)、(2j)、(2m)、(2q)、(2r)、(2s)、(2t)、(2u)、(2x)、(2z)が好ましく、(2i)、(2j)、(2m)、(2q)、(2r)、(2t)、(2x)がより好ましい。

[0229] 本発明の一実施形態において、上記式(6)で表される芳香族化合物は、 X^6 及び X^7 が下記の官能基群から選ばれる官能基であり、互いに同一であっても異なってもよく、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 A 、 Z 、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び n が前記と同じ意味を表す、下記式(6-1)で表される芳香族化合物である。

[0230]

[化45]

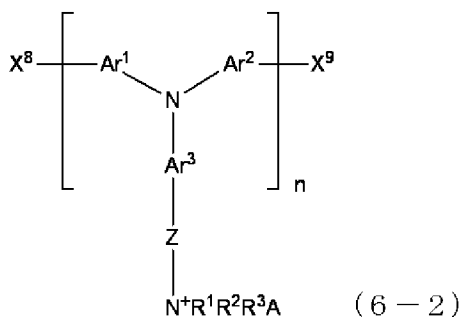


官能基群：－C l、－B r、－I、－O－S O₂－C H₃、－O－S O₂－C F₃、
 3、－O－S O₂－(p－C₆H₄)－C H₃、－O－S O₂－C₆H₅

[0231] 上記式(6-1)の具体例としては、上記(2a)、(2c)、(2l)、
 、(2f)、(2g)、(2k)、(2n)、(2o)、(2p)、(2u)
)、(2v)、(2w)が挙げられる。

[0232] 本発明の別の一実施形態において、上記式(6)で表される芳香族化合物
 は、X⁸及びX⁹が下記の官能基群から選ばれる官能基であり、互いに同一で
 あっても異なってもよく、A r¹、A r²、A r³、A、Z、R¹、R²、R³及びnが前記と同じ意味を表す、下記式(6-2)で表される芳香族化合物
 である。

[0233] [化46]



官能基群：－B (O R⁵) (O R⁶) (式中、R⁵及びR⁶は前記と同じ意味を
 表す。)

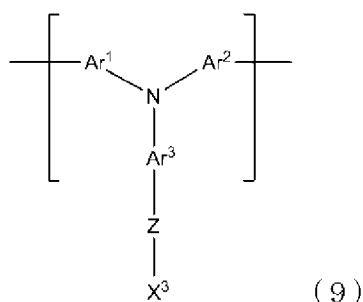
[0234] 上記式(6-2)の具体例としては、上記(2b)、(2l)、(2y)
 、(2z)が挙げられる。

[0235] さらに本発明は、上記式(6-1)及び／又は上記式(6-2)で表され

る芳香族化合物を用い、 sp^2 炭素- sp^2 炭素結合形成反応を行い、上記式(5)で表される構造単位の数及び／又は上記式(6)中の前記nを増加せしめる製造方法を提供する。この場合、先述の式(4-1)及び／又は(4-2)で表される芳香族化合物を用いて先述の式(3)で表される構造単位を有する芳香族化合物及び／又は式(4)で表される芳香族化合物を製造する方法と同様の方法を用いることができる。

[0236] 本発明は下記式(9)で表される構造単位を有する、芳香族化合物を提供する。

[0237] [化47]



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、Z及び X^3 は前記のとおりである。)

[0238] 上記式(9)で表される構造単位の例としては、上記で例示した構造単位(3a)～(3w)が挙げられる。

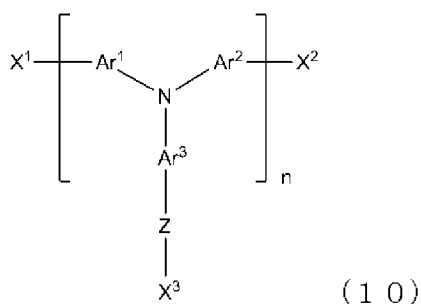
これらのうち、(3a)、(3b)、(3c)、(3d)、(3e)、(3f)、(3g)、(3i)、(3j)、(3l)、(3n)、(3o)、(3p)、(3q)、(3r)、(3s)、(3v)、(3w)が好ましく、(3a)、(3c)、(3d)、(3i)、(3l)、(3n)、(3p)、(3q)、(3r)、(3s)、(3v)、(3w)がより好ましく、(3a)、(3c)、(3d)、(3i)、(3l)、(3n)、(3r)、(3s)、(3v)がさらに好ましく、(3a)、(3c)、(3d)、(3i)、(3r)、(3s)がより一層好ましい。

[0239] 本発明の、前記式(9)で表される構造単位を有する、芳香族化合物における構造単位の合計を100モル%としたとき、前記式(9)で表される構造単位の割合が1モル%以上100モル%以下の範囲であることが好ましく

、 1 モル%以上 99 モル%以下の範囲であることがより好ましく、 5 モル%以上 90 モル%以下の範囲であることがさらに好ましく、 10 モル%以上 80 モル%以下の範囲であることが一層好ましく、 20 モル%以上 70 モル%以下の範囲であることが特に好ましい。

[0240] 本発明はまた、下記式 (10) で表される、芳香族化合物を提供する。

[0241] [化48]



(式中、Z、Ar¹、Ar²、Ar³及びX³は前記と同じ意味を表し、Z、Ar¹、Ar²、Ar³及びX³のいずれか1以上が複数個ある場合、各複数個中のおおのは該複数個中のその他と互いに同一であっても異なってもよい。n、X¹及びX²は前記のとおりである。)

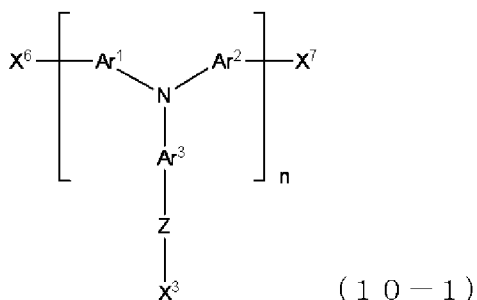
[0242] 上記式 (10) の例としては上記式 (4a) ~ (4z) が挙げられる。

これらのうち、(4a)、(4b)、(4c)、(4d)、(4e)、(4f)、(4g)、(4i)、(4j)、(4l)、(4n)、(4o)、(4p)、(4q)、(4r)、(4s)、(4v)、(4w)、(4y)、(4z) が好ましく、(4a)、(4c)、(4d)、(4i)、(4l)、(4n)、(4p)、(4q)、(4r)、(4s)、(4v)、(4w) がより好ましく、(4a)、(4c)、(4d)、(4i)、(4l)、(4n)、(4r)、(4s)、(4v) がさらに好ましく、(4a)、(4c)、(4d)、(4i)、(4r)、(4s) がより一層好ましい。

[0243] 本発明の一実施形態において、上記式 (10) で表される芳香族化合物は、X⁶及びX⁷が前記と同様に下記の官能基群から選ばれる官能基であり、互いに同一であっても異なってもよく、Ar¹、Ar²、Ar³、Z、X³及びnが前記と同じ意味を表す、下記式 (10-1) で表される芳香族化合物

を提供する。

[0244] [化49]

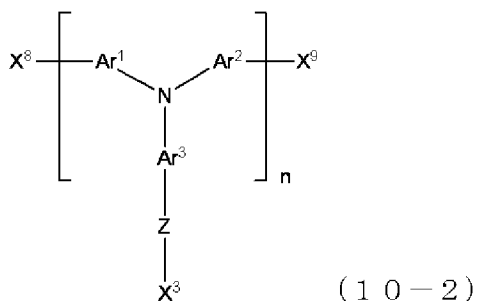


官能基群：—Cl、—Br、—I、—O—SO₂—CH₃、—O—SO₂—CF₃、—O—SO₂—(p-C₆H₄)—CH₃、—O—SO₂—C₆H₅

[0245] 上記式(10-1)の具体例としては、上記(4a)、(4c)、(4d)、(4e)、(4g)、(4h)、(4k)、(4n)、(4o)、(4p)、(4v)、(4w)が挙げられる。

[0246] 本発明の別の実施形態において、上記式(10)で表される芳香族化合物は、X⁸及びX⁹が前記と同様に下記の官能基群から選ばれる官能基であり、互いに同一であっても異なってもよく、Ar¹、Ar²、Ar³、Z、X³及びnが前記と同じ意味を表す、下記式(10-2)で表される芳香族化合物を提供する。

[0247] [化50]



官能基群：—B(OR⁵)(OR⁶) (式中、R⁵及びR⁶は前記と同じ意味を表す。)

[0248] 上記式(10-2)の具体例としては、上記(4b)、(4h)、(4i)、(4y)が挙げられる。

[0249] 本発明はまた、上記式(9)で表される芳香族化合物中のX³で表される脱

離基に、上記式（１１－１）で表される窒素化合物を反応させることにより、該芳香族化合物をアンモニウム塩に変換することを含む、上記式（５）で表される構造単位を有する芳香族化合物の製造方法を提供する。

[0250] 式（１１－１）で表される窒素化合物としては、第３級アミン化合物が好ましく用いられる。該窒素化合物の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリー１－プロピルアミン、トリー２－プロピルアミン、トリーｎ－ブチルアミン、トリー２－ブチルアミン、トリー１－ペンチルアミン、トリー２－ペンチルアミン、トリー３－ペンチルアミン、トリネオペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリー１－ヘキシルアミン、トリー２－ヘキシルアミン、トリー３－ヘキシルアミン、ピリジン、N-メチルイミダゾール、N-メチルピロリジン、N-メチルモルホリン等が挙げられる。

[0251] 本発明は上記式（９）で表される芳香族化合物が上記式（１０）で表される芳香族化合物であり、上記式（５）で表される芳香族化合物が上記式（６）で表される芳香族化合物である、上記製造方法を提供する。

また、本発明は上記式（９）で表される芳香族化合物が上記式（１０－１）で表される芳香族化合物であり、上記式（５）で表される芳香族化合物が上記式（６－１）で表される芳香族化合物である、上記製造方法を提供する。更に、本発明は上記式（９）で表される芳香族化合物が上記式（１０－１）で表される芳香族化合物であり、上記式（５）で表される芳香族化合物が上記式（６－１）で表される芳香族化合物である、上記製造方法を提供する。

[0252] 本発明はまた、上記式（１０）で表される化合物を用い、 sp^2 炭素－ sp^2 炭素結合形成反応を行い、上記式（９）で表される構造単位の数及び／又は（１０）で表される芳香族化合物の上記ｎを増加させる、製造方法を提供する。この場合、先述の式（３）で表される構造単位を有する芳香族化合物及び／又は式（４）で表される芳香族化合物の製造方法を同様に適用できる。

[0253] 本発明の芳香族化合物は、本発明の芳香族化合物を含む組成物として使用

することもできる。

[0254] 本発明の芳香族化合物を用いて、本発明の芳香族化合物及び／又はそれを含む組成物からなる膜とすることもできる。

[0255] 前記において、本発明の実施の形態について説明を行ったが、前記に開示された本発明

の実施の形態は、あくまで例示であって、本発明の範囲はこれらの実施の形態に限定され

ない。本発明の範囲は、特許請求の範囲によって示され、さらに特許請求の範囲の記載と

均等の意味及び範囲内でのすべての変更を含むものである。

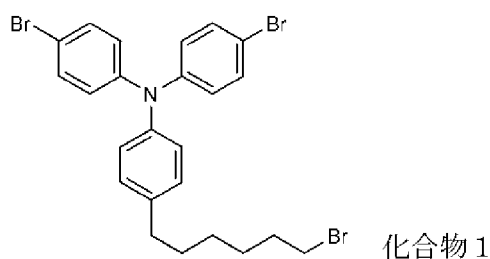
実施例

[0256] 以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定さ

れるものではない。

[0257] 実施例 1（化合物 1 の合成）

[0258] [化51]



[0259] トリ（４－ブロモフェニル）アミン／THF溶液（0.2 mol/L、トリ（４－ブロモフェニル）アミンの含有量は100 g、0.21 mol）を－60℃（内温、dry ice-acetone bath使用）に冷却し、温度が－55℃以上にならないようにtert-BuLi（1.6 mol/Lペンタン溶液、トリ（４－ブロモフェニル）アミンに対して1.5当量）を15分かけて加え、別途－60℃（内温）で用意した1,6－ジブロモヘキサン（1.0 mol/L THF溶液、トリ（４－ブロモフェニル）アミンに対して5.0当量）に、シリ

ンジで内温が -5.5°C 以上にならないように数回に分けて加えた。

この反応溶液を冷浴より出し、攪拌を続けながら30分かけて室温に戻した。内温 15°C になったところで反応を停止した。溶媒を減圧留去して得られたオイル状物質を、さらに減圧蒸留して残存している1,6-ジブロモヘキサンを除去して粘ちょうな黄色のオイル状物質を得た。これを酢酸エチル500 mLに溶解し、0.1 mol/L塩酸500 mL及び飽和食塩水500 mLで洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥した。溶媒を減圧留去して粗生成物115 gを得た。

シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：酢酸エチル／ヘキサン、体積比1／200から1／40までの直線的な濃度勾配を使用）による精製を行い、化合物1を含む混合物を無色粘稠オイル（26.9 g）として得た。この無色粘稠オイルを下記の条件でHPLCに供したところ、化合物1を単離することができた。HPLC面積百分率から、前記混合物中の化合物1の含有量を24.1 g（収率21%）と算出した。

[0260] HPLC条件

機種：SPD-10AV／LC-10AT／DGU-3A／SCL-10AVP／SIL-10A／C-R5A（Shimadzu）

カラム：Mightysil RP-18GP（ $5\mu\text{m}$ 、6 mm id、15 cm、関東化学）

移動相：アセトニトリル／水＝95／5（体積比）、流速1.0 mL/min

検出波長：254 nm

カラム温度： 40°C

[0261] $^1\text{H-NMR}$ （400 MHz、 CDCl_3 、機種：BRUKER ADVANCE 400）

： δ 1.3–2.6 ppm（m、化合物1の $-\text{CH}_2-$ ）、

3.4 ppm（t、化合物1の $-\text{CH}_2\text{Br}$ ）、

6.9–7.3 ppm（m、化合物1の芳香環）

[0262] ポリマー分子量測定法

ポリスチレン換算の数平均分子量 (M_n) 及び重量平均分子量 (M_w) はサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) により次の条件で求めた。

装置：東ソー製 HLC-8220GPC

カラム：下記4本のカラムを直列に繋げた。

TSK guard column SuperMPHZ-M (東ソー製) 1本

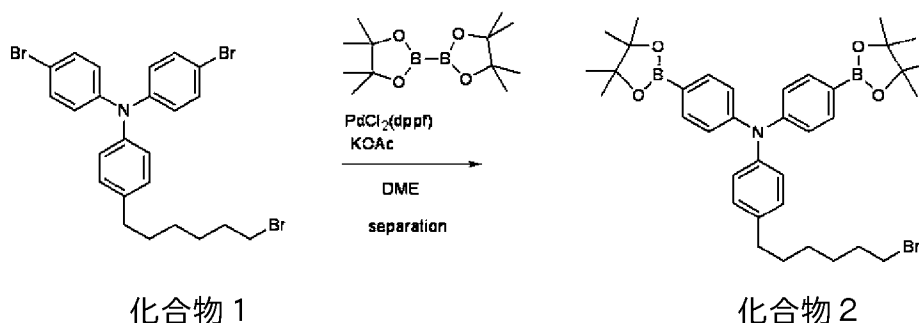
TSK gel SuperMultiporeHZ-M (東ソー製) 3本

移動相：テトラヒドロフラン

検出器：示差屈折率検出器

[0263] 実施例2 (化合物2の合成)

[0264] [化52]



[0265] 化合物1 (実施例1記載の混合物を12.5g用いた。純分として11.3g = 0.20mmol) の1,2-ジメトキシエタン溶液300mLを30分間窒素バブリングし、ビス(ピナコラート)ジボロン 27.7g (109mmol)、及び酢酸カリウム(48.3g、493mmol)を加えてよく攪拌し、ここへPdCl₂(dppf)/CH₂Cl₂溶液(PdCl₂(dppf)の含有量は1.0g、1.2mmol)を加え、80℃で2時間攪拌した。23℃に戻した反応液を水1500mLに投入し、酢酸エチル250mLで3回抽出した。酢酸エチル層を合一し飽和食塩水500mLで洗浄した後、無水硫酸ナトリウム上で乾燥した。溶媒を減圧留去して得られた混合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：酢酸エチル/ヘキサン、体積比1/100から1/10までの直線的な濃度勾配を使用)

により精製し、化合物 2 を 8.3 g 得た（白色固体、収率 65%、HPLC から純度 100%）。

なお、HPLC 条件、NMR 条件は化合物 1 と同一である。

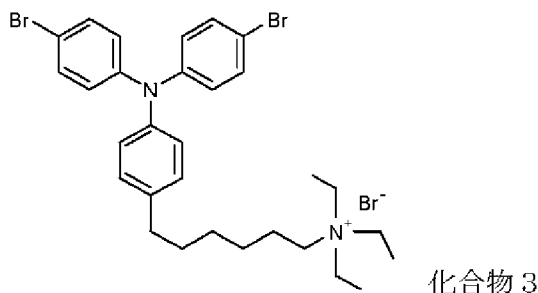
[0266] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz、 CDCl_3)

: δ 1.3 ppm (s、24 H、 $-\text{CH}_3$)、
 1.3–2.6 ppm (m、10 H、 $-\text{CH}_2-$)、
 3.4 ppm (t、2 H、 $-\text{CH}_2\text{Br}$)、
 7.0–7.7 ppm (m、化合物 2 の 12 H、芳香環)

[0267] 実施例 3（第 4 級アンモニウム塩化）

実施例 1 において得られた、化合物 1 を含む混合物を、トリエチルアミンと反応させれば、化合物 1 を第 4 級アンモニウム塩化合物（化合物 3）に変換することができる。

[0268] [化53]



[0269] 実施例 4（化合物 2 の高分子化）

実施例 2 において得られた化合物 2 とほぼ等モル量のアリーレンジハライド化合物との間で Suzuki カップリングによる縮重合を $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 及びアルカリの存在下で行えば、ブロモアルキル基を有するポリマーが得られる。該ポリマーをトリエチルアミンと反応させれば、第 4 級アンモニウム塩を有するポリマーに変換できる。該ポリマーは正孔注入材料として用いることができる。

[0270] 実施例 5（化合物 3 の高分子化）

実施例 3 において得られる化合物 3 同士で、 $\text{Ni}(0)$ 触媒によるカップリング反応にて縮重合を行えば、第 4 級アンモニウム塩を有するポリマーが

得られる。該ポリマーは正孔注入材料として用いることができる。

[0271] 実施例 6（化合物 2 の共重合による、ブロモアルキル基を有するポリマーの合成）

三口丸底フラスコを用い、窒素雰囲気中 23℃にて、実施例 2 において得られた化合物 2 0.98 g (1.48 mmol) と 2,5-ジメトキシ-1,4-ジブロモベンゼン 0.46 g (Aldrich 製、1.50 mmol) を THF 86 ml に溶解し、得られた溶液を 40 分間窒素バブリングした。バブリング終了後、該溶液を 80℃のオイルバスに浸漬し 80℃まで昇温した。続いて該溶液にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム Pd(PPh₃)₄ 0.019 g (Aldrich 製、0.016 mmol) を加えて反応混合物を得た。

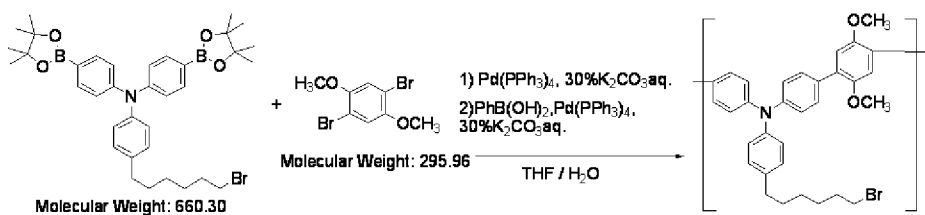
炭酸カリウム 1.02 g (和光純薬製、7.4 mmol) を純水 12 ml に溶解し、40 分間窒素バブリングして得た溶液を、上記反応混合物に 15 分間かけて滴下した。その後、オイルバスの温度を 80℃に保ち、7 時間攪拌した。反応混合物には固形分の析出は認められず、各成分は完溶していた。

反応混合物を 23℃まで冷却し、40 分間窒素バブリングした後、該反応混合物にフェニルボロン酸 0.018 g (Aldrich 製、0.15 mmol) を添加した。得られた混合物を 80℃のオイルバスに浸漬し、80℃まで昇温した。続いて該混合物にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム Pd(PPh₃)₄ 0.018 g (Aldrich 製、0.016 mmol) を添加して 9 時間攪拌した。

得られた反応混合物を 23℃まで冷却し、大過剰のメタノール：水 = 400 ml : 100 ml 混合液に滴下した。析出したポリマーを吸引ろ過で分離した後、メタノール：水 = 4 : 1（体積比）溶液で洗浄し、真空乾燥して、ポリマー 0.62 g（収率 77%）を得た。

[0272]

[化54]

[0273] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.3–1.9 ppm (m, 8H, $-\text{CH}_2-$),2.6 ppm (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{Ar}$),3.4 ppm (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{Br}$),4.8 ppm (s, 6H, $-\text{OCH}_3$),

6.8–7.7 ppm (m, 14H, 芳香環)

SEC

 $M_n = 4.7 \times 10^3$ $M_w = 6.3 \times 10^3$

[0274] 実施例7 (化合物2の共重合による、ブロモアルキル基を有するポリマーの合成)

三口丸底フラスコを用い、窒素雰囲気中23℃にて、実施例2において得られた化合物2 0.164 g (0.247 mmol) と1,3-ジブロモベンゼン 0.059 g (東京化成工業製、0.250 mmol) をTHF 16 ml に溶解し、得られた溶液を40分窒素バブリングした。バブリング終了後、該溶液を80℃のオイルバスに浸漬し80℃まで昇温した。続いて該溶液にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 0.0029 g (Aldrich製、0.0025 mmol) を加えて反応混合物を得た。

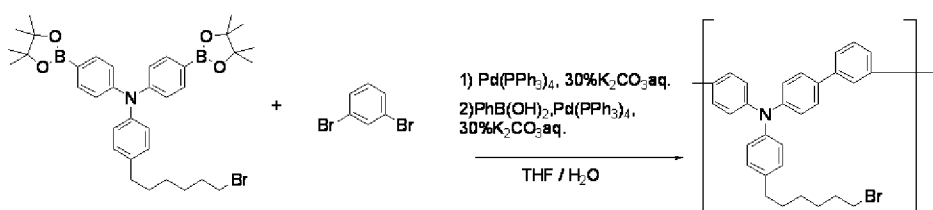
炭酸カリウム0.17 g (和光純薬製、1.23 mmol) を純水12 ml に溶解し、40分間窒素バブリングして得た溶液を、上記反応混合物に15分間かけて滴下した。その後、オイルバスの温度を80℃に保ち、6時間攪拌した。反応混合物には固形分の析出は認められず、各成分は完溶してい

た。

反応混合物を23℃まで冷却し、40分間窒素バブリングした後、該反応混合物にフェニルボロン酸0.0030g（Aldrich製、0.025mmol）を添加した。得られた混合物を80℃のオイルバスに浸漬し、80℃まで昇温した。続いて該混合物にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムPd(PPh₃)₄ 0.0029g（Aldrich製、0.0025mmol）を添加して9時間攪拌した。

得られた反応混合物を23℃まで冷却し、大過剰のメタノール：水＝100ml：20ml混合液に滴下した。析出したポリマーを吸引ろ過で分離した後、メタノール：水＝4：1（体積比）溶液で洗浄し、真空乾燥して、ポリマー0.077g（収率64%）を得た。

[0275] [化55]



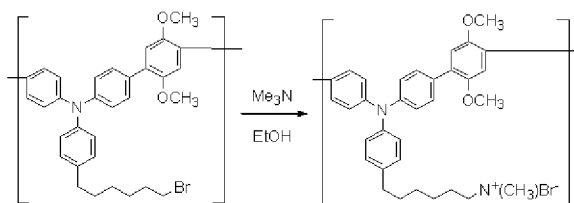
[0276] ¹H-NMR (300MHz、CDCl₃)

: δ 1.2–2.0 ppm (m、8H、–CH₂–)、
 2.6 ppm (t、2H、–CH₂–Ar)、
 3.4 ppm (t、2H、–CH₂Br)、
 6.8–7.9 ppm (m、14H、芳香環)

[0277] 実施例8（実施例6記載のポリマーの、第4級アンモニウム塩への変換）

実施例6記載の方法にて得たにて得られたポリマー0.70g（繰り返し構造単位基準で1.23mmol）をトリメチルアミンの4.2mol/Lエタノール溶液30ml（Aldrich製、126mmol）中に分散させ、23℃で3日間攪拌した。得られた反応混合物から溶媒を留去し、減圧乾燥して4級アンモニウム塩ポリマーを0.71g（収率96%）得た。得られたポリマーはメタノールに10重量%で溶解することを確認した。

[0278] [化56]

[0279] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz、 $\text{DMSO}-d_6$)

: δ 1.3–1.9 ppm (m、8H、 $-\text{CH}_2-$)、
 2.3 ppm (t、2H、 $-\text{CH}_2-\text{Ar}$)、
 3.1 ppm (s、9H、 $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$)、
 3.4 ppm (s、2H、 $-\text{CH}_2\text{N}^+$)、
 3.7–4.0 ppm (m、6H、 $-\text{OCH}_3$)、
 6.8–7.7 ppm (m、14H、芳香環)

元素分析 (Nはフラスコ燃焼法で、Brはフラスコ燃焼-イオンクロマトグラフ法で測定。以下同様)

N : 4.2重量% (計算値: 4.5重量%)

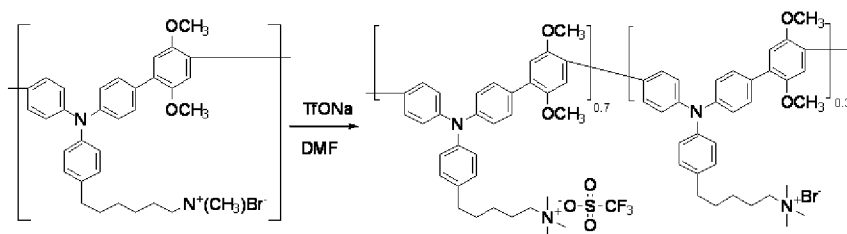
Br : 13.8重量% (計算値: 12.9重量%)

[0280] 実施例9 (実施例8記載の第4級アンモニウム塩のカウンターアニオンの交換)

実施例8記載の方法にて合成したポリマー0.30g (繰返し構造単位基準で486mmol) を窒素雰囲気下25℃でN,N-ジメチルホルムアミド (和光純薬製) 3.0ml に溶解し、得られた溶液にトリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム0.11g (631mmol、和光純薬製) を加え、10時間攪拌した。反応溶液をイオン交換水100ml に滴下し、析出したポリマーを吸引ろ過で取り出した。得られたポリマーを50ml のイオン交換水中に分散させて攪拌して洗浄し、吸引ろ過してポリマーを取り出した。これを2回繰り返した後、得られたポリマーを40℃で減圧乾燥して、トリフルオロメタンスルホン酸アニオンを導入した第4級アンモニウム塩ポリマー0.18gを得た。

元素分析の結果から、ブロモアニオンの70モル%がトリフルオロメタンスルホン酸アニオンに置換された、下記の組成式で表されるポリマーが得られたことが判明した。なおナトリウム分は検出されなかったことから、余剰のトリフルオロメタンスルホン酸ナトリウムは取り出し工程で除去されたことがわかった。

[0281] [化57]



[0282] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz、 DMSO-d_6)

: δ 1.3–1.9 ppm (m、8H、 $-\text{CH}_2-$)、
 2.6 ppm (t、2H、 $-\text{CH}_2-\text{Ar}$)、
 3.1 ppm (s、9H、 $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$)、
 3.3 ppm (t、2H、 $-\text{CH}_2\text{N}^+$)、
 3.7–4.0 ppm (m、6H、 $-\text{OCH}_3$)、
 7.0–7.6 ppm (m、14H、芳香環)

$^{19}\text{F-NMR}$ (280MHz、 DMSO-d_6)

: δ -78 ppm (s、3F、 $-\text{CF}_3$)

元素分析 (Fはフラスコ燃焼-イオンクロマトグラフ法で、Naは硫硝酸分解-塩酸溶解-ICP発光分析法で測定)

N : 4.0重量% (計算値: 4.2重量%)

Br : 4.7重量% (計算値: 3.6重量%)

F : 5.8重量% (計算値: 6.0重量%)

Na : 0.0重量% (計算値: 0.0重量%)

[0283] 実施例8及び9記載のポリマーのHOMO-LUMO測定を行った。ガラス基板上にポリマー溶液をスピコートした。

測定方法:

重合体の最高占有分子軌道（HOMO）の軌道エネルギーは、重合体のイオン化ポテンシャルを測定し、得られたイオン化ポテンシャルを該軌道エネルギーとすることにより求めた。一方、重合体の最低非占有分子軌道（LUMO）の軌道エネルギーは、HOMOとLUMOとのエネルギー差を求め、その値と前記で測定したイオン化ポテンシャルとの和を該軌道エネルギーとすることにより求めた。イオン化ポテンシャルの測定には光電子分光装置（理研計器株式会社製：AC-2）を用いた。また、HOMOとLUMOのエネルギー差は紫外・可視・近赤外分光光度計（Varian社製：Carry 5E）を用いて重合体の吸収スペクトルを測定し、その吸収末端より求めた。

実施例8のポリマー：HOMO -5.18 eV 、LUMO -2.31 eV

実施例9のポリマー：HOMO -5.35 eV 、LUMO -2.47 eV

[0284] 実施例10又は11（実施例8又は9記載のポリマーの正孔注入性評価）

ホールオンリーデバイスを作製し実施例8又は9記載のポリマー正孔注入性を評価した。素子構造は以下の構成とした。

ITO／実施例8又は9記載のポリマーからなる正孔注入・輸送層（30～40 nm）／正孔輸送層である中間層（100 nm）／Au（100 nm）

[0285] 実施例10（ホールオンリーデバイス1の作製）

[0286] 実施例8で合成したポリマー（以下、ポリマー1と呼称することもある）とメタノールを混合し、1.5重量%のポリマー1を含む正孔注入・輸送層形成用組成物を得た。

[0287] ガラス基板表面に成膜パターンニングされたITO陽極（厚さ：45 nm）上に、上記正孔注入・輸送層用組成物を塗布し、スピンコート法によって厚さが30 nmになるように正孔注入・輸送層を成膜した。正孔注入・輸送層が成膜されたガラス基板を不活性雰囲気下（窒素雰囲気下）、180℃で10分加熱し、その後、基板を室温まで自然冷却させて、正孔注入・輸送層が

形成された基板を得た。

[0288] 次に、正孔輸送性高分子材料とキシレンとを混合し、0.7重量%の正孔輸送性高分子材料を含む正孔輸送層形成用組成物を得た。

[0289] ここで、正孔輸送性高分子材料は、以下の方法で合成した。

不活性ガス雰囲気下、2,7-ジブロモ-9,9-ジ(オクチル)フルオレン(1.4g)、2,7-ビス(4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン-2-イル)-9,9-ジ(オクチル)フルオレン(6.4g)、N,N-ビス(4-ブromoフェニル)-N',N'-ビス(4-ブチルフェニル)-1,4-フェニレンジアミン(4.1g)、ビス(4-ブromoフェニル)ベンゾシクロブテンアミン(0.6g)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド(1.7g)、酢酸パラジウム(4.5mg)、トリ(2-メトキシフェニル)ホスフィン(0.03g)、及びトルエン(100mL)を混合し、得られた混合物を100℃で2時間加熱攪拌した。次いで、フェニルボロン酸(0.06g)を添加し、得られた混合物を10時間攪拌した。放冷後、水層を除去し、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム水溶液を添加し攪拌した。その後、水層を除去し、有機層を水、次いで3重量%酢酸水で洗浄した。有機層をメタノールに注いでポリマーを沈殿させた後、濾取したポリマーを再度トルエンに溶解させ、シリカゲル及びアルミナのカラムに通液した。ポリマーを含む溶出トルエン溶液を回収し、回収した前記トルエン溶液をメタノールに注いでポリマーを沈殿させた。沈殿したポリマーを濾取後50℃で真空乾燥し、正孔輸送性高分子材料を得た。正孔輸送性高分子材料のポリスチレン換算の重量平均分子量は 3.0×10^5 であった。

[0290] 上記で得た正孔注入・輸送層が形成された基板の正孔注入・輸送層の上に、正孔輸送層形成用組成物をスピンコート法により塗布し、厚さ100nmの塗膜を得た。この塗膜を設けた基板を不活性雰囲気下(窒素雰囲気下)、180℃で10分間加熱し、塗膜を不溶化させた後、基板を室温まで自然冷却させ、正孔輸送層が形成された基板を得た。

- [0291] 上記で得た正孔輸送層が形成された基板を真空装置内に挿入し、真空蒸着法によって該層の上にAuを100nm成膜し、陰極を形成させて、積層構造体1を製造した。
- [0292] 上記で得た積層構造体1を真空装置より取り出し、不活性雰囲気下（窒素雰囲気下）で、封止ガラスと2液混合型エポキシ樹脂にて封止し、ホールオンリーデバイス1を得た。
- [0293] 実施例11（ホールオンリーデバイス2の作製）
- [0294] 実施例9で合成したポリマー（以下、ポリマー2と呼称することがある）とメタノールを混合し、1.5重量%のポリマー2を含む正孔注入・輸送層形成用組成物を得た。
- [0295] ガラス基板表面に成膜パターンニングされたITO陽極（厚さ：45nm）上に、上記正孔注入・輸送層用組成物を塗布し、スピコート法によって厚さが40nmになるように正孔注入・輸送層を成膜した。正孔注入・輸送層が成膜されたガラス基板を不活性雰囲気下（窒素雰囲気下）、180℃で60分加熱し、その後、基板を室温まで自然冷却させて、正孔注入・輸送層が形成された基板を得た。
- [0296] 次に、正孔輸送性高分子材料とキシレンとを混合し、0.7重量%の正孔輸送性高分子材料を含む正孔輸送層形成用組成物を得た。ここで、正孔輸送性高分子材料は、実施例10記載の方法で合成したものであり、そのポリスチレン換算の重量平均分子量は 3.0×10^5 であった。
- [0297] 上記で得た正孔注入・輸送層が形成された基板の正孔注入・輸送層の上に、正孔輸送層形成用組成物をスピコート法により塗布し、厚さ100nmの塗膜を得た。この塗膜を設けた基板を不活性雰囲気下（窒素雰囲気下）、180℃で10分間加熱し、塗膜を不溶化させた後、基板を室温まで自然冷却させ、正孔輸送層が形成された基板を得た。
- [0298] 上記で得た正孔輸送層が形成された基板を真空装置内に挿入し、真空蒸着法によって該層の上にAuを100nm成膜し、陰極を形成させて、積層構造体2を製造した。

[0299] 上記で得た積層構造体 2 を真空装置より取り出し、不活性雰囲気下（窒素雰囲気下）で、封止ガラスと 2 液混合型エポキシ樹脂にて封止し、ホールオンリーデバイス 2 を得た。

[0300] 比較例 1（ホールオンリーデバイス C1 の作製）

実施例 10 において、正孔注入・輸送層を形成させない以外は、実施例 10 と同様に操作し、ホールオンリーデバイス C1 を得た。

[0301] [測定]

上記で得られたホールオンリーデバイス 1、2、及び C1 に 4.0 V の逆方向電圧を印加し、電流密度を測定した。結果を表 1 に示す。

[0302] [表 1]

	ポリマー	陰極	電流密度 (mA/cm ²)
実施例 10 (ホールオンリーデバイス 1)	ポリマー 1	Au	8.5×10^{-2}
実施例 11 (ホールオンリーデバイス 2)	ポリマー 2	Au	8.7×10^{-2}
比較例 1 (ホールオンリーデバイス C1)	なし	Au	1.9×10^{-3}

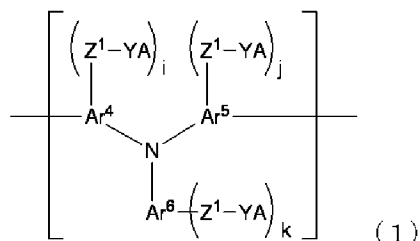
[0303] 表 1 から明らかなように、本発明の芳香族化合物を含むホールオンリーデバイスは、前記芳香族化合物を含まないホールオンリーデバイスに比べ、電流密度が優れる。

[0304] 以上より、オニウムイオン、特に第 1 級～第 4 級アンモニウムイオンの少なくとも 1 種、とりわけ第 4 級アンモニウムイオンを炭化水素側鎖、特にアルキル側鎖に有する本発明の芳香族化合物は、積層構造体及び電子デバイスに応用でき、とりわけ、同じ電圧でより高い電流密度を確保できる正孔注入材料として好適に利用でき、極めて有用である。

請求の範囲

[請求項1] 基体と、下記式（１）で表される構造単位を有する芳香族化合物を含む正孔注入及び／又は正孔輸送層とを有する積層構造体。

[化1]



（式中、 Ar^4 は置換基を有していてもよい（ $i+2$ ）価の芳香族基を表し、 Ar^5 は置換基を有していてもよい（ $j+2$ ）価の芳香族基を表し、 Ar^6 は置換基を有していてもよい（ $k+1$ ）価の芳香族基を表し、但し、 Ar^4 、 Ar^5 及び Ar^6 の少なくとも２個が互いに結合して少なくとも１個の環を形成していてもよい。各 Z^1 は独立に２価の基を表し、各 Y は独立に下記式（２－１）、（２－２）又は（２－３）で表される基である。各 A は独立に１価又は２価以上のアニオンを表し、 A の少なくとも１個が２価以上のアニオンである場合、上記構造単位はさらに他のカチオンを有していてもよい。 i 、 j 及び k はそれぞれ独立に０以上の整数を表し、但し、 $i+j+k$ は１以上の整数である。）



（式（２－１）、（２－２）及び（２－３）の各々において、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、水素原子、又は置換基を有していてもよい１価の炭化水素基を表し、但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも２個が互いに結合して少なくとも１個の環を形成していてもよい。）

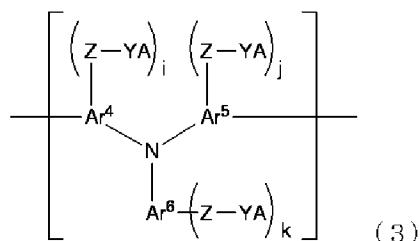
[請求項2] 前記正孔注入及び／又は正孔輸送層が架橋構造を有する請求項１記

載の積層構造体。

[請求項3] 請求項1又は2記載の積層構造体を有する電子デバイス。

[請求項4] 下記式(3)で表される構造単位を有する芳香族化合物。

[化2]



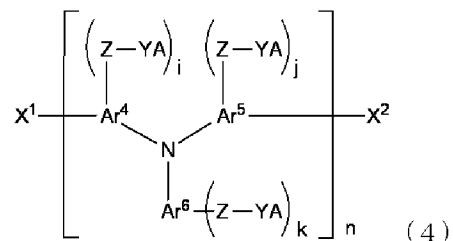
(式中、 Ar^4 は置換基を有していてもよい $(i+2)$ 価の芳香族基を表し、 Ar^5 は置換基を有していてもよい $(j+2)$ 価の芳香族基を表し、 Ar^6 は置換基を有していてもよい $(k+1)$ 価の芳香族基を表し、但し、 Ar^4 、 Ar^5 及び Ar^6 の少なくとも2個が互いに結合して少なくとも1個の環を形成していてもよい。各Zは独立に置換基を有していてもよい2価の炭化水素基を表し、各Yは独立に下記式(2-1)、(2-2)又は(2-3)で表される基である。各Aは独立に1価又は2価以上のアニオンを表し、Aの少なくとも1個が2価以上のアニオンである場合、上記構造単位はさらに他のカチオンを有していてもよい。 i 、 j 及び k はそれぞれ独立に0以上の整数を表し、但し、 $i+j+k$ は1以上の整数である。)



(式(2-1)、(2-2)及び(2-3)の各々において、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、水素原子、又は置換基を有していてもよい1価の炭化水素基を表し、但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも2個が互いに結合して少なくとも1個の環を形成していてもよい。)

[請求項5] 下記式(4)で表される請求項4記載の芳香族化合物。

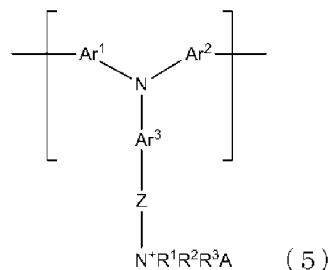
[化3]



(式中、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 A 、 Y 、 Z 、 i 、 j 及び k は、前記と同じ意味を表し、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 A 、 Y 、 Z 、 i 、 j 及び k のいずれか1以上が複数個ある場合、各複数個中のおのおのは該複数個中のその他と互いに同一であっても異なってもよい。 n は1以上の整数を表す。 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に水素原子又は1価の基を表す。)

[請求項6] 下記式(5)で表される構造単位を有する芳香族化合物である請求項4記載の芳香族化合物。

[化4]

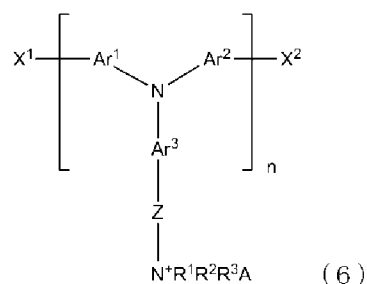


(式中、 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい2価の芳香族基を表し、但し、 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 の少なくとも2個が互いに結合して少なくとも1個の環を形成していてもよく、 Z は置換基を有していてもよい2価の炭化水素基を表し、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、水素原子、又は置換基を有していてもよい1価の炭化水素基を表し、但し、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも2個が互いに結合して少なくとも1個の環を形成していてもよい。 A は1価又は2価以上のアニオンを表し、 A が2価以上のアニオンである場合、上記構造単位はさらに他のカチオンを有していてもよい

o.)

[請求項7] 下記式（6）で表される請求項6記載の芳香族化合物。

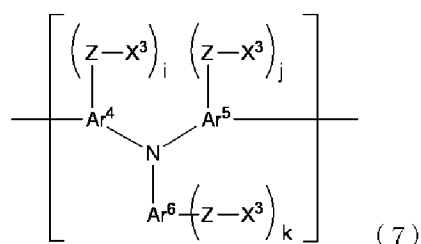
[化5]



(式中、 $A r^1$ 、 $A r^2$ 、 $A r^3$ 、 A 、 Z 、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、前記と同じ意味を表し、 $A r^1$ 、 $A r^2$ 、 $A r^3$ 、 A 、 Z 、 R^1 、 R^2 及び R^3 のいずれか1以上が複数個ある場合、各複数個中のおのおのは該複数個中のその他と互いに同一であっても異なってもよい。 n は1以上の整数を表す。 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に水素原子又は1価の基を表す。)

〔請求項8〕 下記式（7）で表される構造単位を有する芳香族化合物。

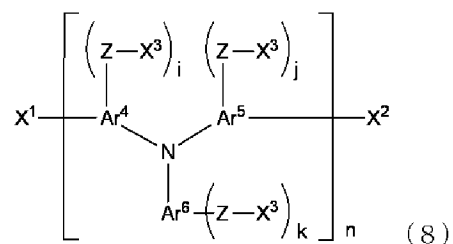
[化6]



(式中、 Ar^4 は置換基を有していてもよい $(i+2)$ 価の芳香族基を表し、 Ar^5 は置換基を有していてもよい $(j+2)$ 価の芳香族基を表し、 Ar^6 は置換基を有していてもよい $(k+1)$ 価の芳香族基を表し、但し、 Ar^4 、 Ar^5 及び Ar^6 の少なくとも2個が互いに結合して少なくとも1個の環を形成していてもよい。各 Z は独立に置換基を有していてもよい2価の炭化水素基を表し、各 X^3 は独立に脱離基である。 i 、 j 及び k はそれぞれ独立に0以上の整数を表し、但し、 $i+j+k$ は1以上の整数である。)

[請求項9] 下記式（８）で表される請求項８記載の芳香族化合物。

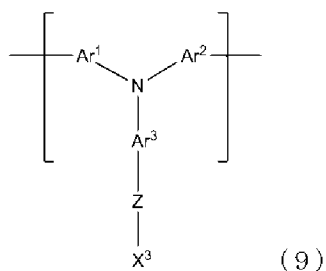
[化7]



（式中、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 X^3 、 Z 、 i 、 j 及び k は、前記と同じ意味を表し、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 X^3 、 Z 、 i 、 j 及び k のいずれか１以上が複数個ある場合、各複数個中のおのおのは該複数個中のその他と互いに同一であっても異なってもよい。 n は１以上の整数を表す。 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に水素原子又は１価の基を表す。）

[請求項10] 下記式（９）で表される構造単位を有する芳香族化合物である請求項８記載の芳香族化合物。

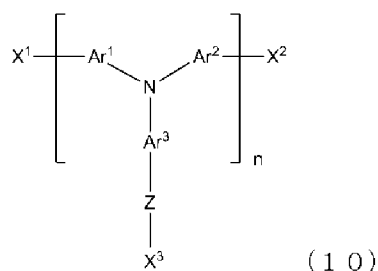
[化8]



（式中、 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 は、それぞれ独立に置換基を有していてもよい２価の芳香族基を表し、但し、 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 の少なくとも２個が互いに結合して少なくとも１個の環を形成していてもよく、 Z は置換基を有していてもよい２価の炭化水素基を表し、 X^3 は脱離基を表す。）

[請求項11] 下記式（１０）で表される請求項１０記載の芳香族化合物。

[化9]



(式中、Z、Ar¹、Ar²、Ar³及びX³は前記と同じ意味を表し、Z、Ar¹、Ar²、Ar³及びX³のいずれか1以上が複数個ある場合、各複数個中のおのおのは該複数個中のその他と互いに同一であっても異なってもよい。nは1以上の整数を表す。X¹及びX²はそれぞれ独立に水素原子又は1価の基を表す。)

[請求項12]

式(7)で表される構造単位を有する請求項8記載の芳香族化合物を、下記式(11-1)で表される窒素化合物、下記式(11-2)で表されるリン化合物、下記式(11-3)で表される硫黄化合物又はそれら化合物の2種以上の組み合わせと反応させることにより、該芳香族化合物をそのオニウム塩に変換することを含む式(3)で表される構造単位を有する請求項4記載の芳香族化合物の製造方法。



(式(11-1)、(11-2)及び(11-3)の各々において、R¹、R²及びR³はそれぞれ独立に、水素原子、又は置換基を有していてもよい1価の炭化水素基を表し、但し、R¹、R²及びR³の少なくとも2個が互いに結合して少なくとも1個の環を形成していてもよい。)

[請求項13]

式(7)で表される構造単位を有する請求項8記載の芳香族化合物が式(8)で表される請求項9記載の芳香族化合物であり、式(3)で表される構造単位を有する請求項4記載の芳香族化合物が式(4)

で表される請求項 5 記載の芳香族化合物である請求項 1 2 記載の製造方法。

[請求項14] 式 (7) で表される構造単位を有する請求項 8 記載の芳香族化合物中の X^3 で表される脱離基に、前記窒素化合物、前記リン化合物、前記硫黄化合物又はそれら化合物の 2 種以上の組み合わせを反応させる請求項 1 2 記載の製造方法。

[請求項15] 式 (9) で表される構造単位を有する請求項 1 0 記載の芳香族化合物中の X^3 で表される脱離基に、上記式 (1 1 - 1) で表される窒素化合物を反応させることにより、式 (5) で表される構造単位を有する請求項 6 記載の芳香族化合物を製造する請求項 1 4 記載の製造方法。

[請求項16] 式 (9) で表される構造単位を有する請求項 1 0 記載の芳香族化合物が式 (1 0) で表される請求項 1 1 記載の芳香族化合物であり、式 (5) で表される構造単位を有する請求項 6 記載の芳香族化合物が式 (6) で表される請求項 7 記載の芳香族化合物である請求項 1 5 記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067550

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50(2006.01)i, C07C209/12(2006.01)i, C07C211/56(2006.01)i, C07C211/63(2006.01)i, C07F5/02(2006.01)i, C08G61/10(2006.01)i, C09K11/06(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, C07C209/12, C07C211/56, C07C211/63, C07F5/02, C08G61/10, C09K11/06

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

CAPLUS (STN), 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	WO 2007/126929 A2 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA), 08 November 2007 (08.11.2007), paragraphs [0015], [0041], [0082], [0084], [0087], [0089], [0094], [0095], [000133], [000196], [000197], [000215], [000216]; claims & US 2008/0015269 A1	1-7 8-16
X	JP 8-239655 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 17 September 1996 (17.09.1996), paragraph [0082] (Family: none)	4, 5, 8-14

☒ 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
01 September, 2011 (01.09.11)

Date of mailing of the international search report
01 November, 2011 (01.11.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/067550

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-246801 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 27 September 2007 (27.09.2007), paragraphs [0129], [0130], [0132] to [0136] (Family: none)	4-7
X	WO 2006/137434 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 28 December 2006 (28.12.2006), paragraphs [0274], [0275], [0277] & JP 2007-31704 A & US 2010/0171100 A1 & GB 2442655 A & DE 112006001680 T & KR 10-2008-0020634 A & CN 101203539 A	8-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L51/50(2006.01)i, C07C209/12(2006.01)i, C07C211/56(2006.01)i, C07C211/63(2006.01)i, C07F5/02(2006.01)i, C08G61/10(2006.01)i, C09K11/06(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 (I P C))

Int.Cl. H01L51/50, C07C209/12, C07C211/56, C07C211/63, C07F5/02, C08G61/10, C09K11/06

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 (STN), 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	WO 2007/126929 A2 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 2007.11.08,	1-7
Y	段落[0015], [0041], [0082], [0084], [0087], [0089], [0094], [0095], [000133], [000196], [000197], [000215], [000216], 請求の範囲 & US 2008/0015269 A1	8-16
X	JP 8-239655 A (出光興産株式会社) 1996.09.17, 段落【0082】 (ファミリーなし)	4, 5, 8-14

☒ 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

0 1 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 1 . 1 1 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

川村 大輔

2 0

3 1 5 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

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	JP 2007-246801 A (東洋インキ製造株式会社) 2007. 09. 27, 段落【0129】、【0130】、【0132】 - 【0136】 (ファミリーなし)	4-7
X	WO 2006/137434 A1 (住友化学株式会社) 2006. 12. 28, 段落【0274】、【0275】、【0277】 & JP 2007-31704 A & US 2010/0171100 A1 & GB 2442655 A & DE 112006001680 T & KR 10-2008-0020634 A & CN 101203539 A	8-11