

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008年1月24日 (24.01.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/010487 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01)
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI, Hidekazu et al.);
〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門
琴平タワー Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/064090
- (22) 国際出願日: 2007年7月17日 (17.07.2007)
- (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2006-196780 2006年7月19日 (19.07.2006) JP
特願2007-016898 2007年1月26日 (26.01.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿二丁目1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): 星 陽介 (HOSHI, Yousuke). 舟生 重昭 (FUNYUU, Shigeaki). 森下 芳伊 (MORISHITA, Yoshii).
- (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, JP, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC ELECTRONIC MATERIAL, ORGANIC ELECTRONIC DEVICE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE

(54) 発明の名称: 有機エレクトロニクス用材料、有機エレクトロニクス素子および有機エレクトロルミネセンス素子



(57) Abstract: Disclosed is an organic electronic material which can be easily formed into a multilayer structure. Also disclosed are an organic electronic device and an organic EL device, each having more excellent luminous efficiency and longer emission life than conventional ones. Specifically disclosed is an organic electronic material containing a polymer or oligomer which contains a repeating unit having one or more polymerizable substituents and hole transporting property.

(57) 要約: 本発明は、容易に多層化が可能な有機エレクトロニクス用材料を提供することを目的とする。さらに、本発明は、従来よりも優れた発光効率、発光寿命を有する有機エレクトロニクス素子及び有機EL素子を提供することを目的とする。そして、これら目的を達成するために、1つ以上の重合可能な置換基を有し、かつ正孔輸送性を有する繰り返し単位を有するポリマー又はオリゴマーを含む、有機エレクトロニクス用材料を提供する。

WO 2008/010487 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

有機エレクトロニクス用材料、有機エレクトロニクス素子および有機エレクトロルミネセンス素子

技術分野

[0001] 本発明は、有機エレクトロニクス用材料、ならびに当該有機エレクトロニクス用材料を用いた有機エレクトロニクス素子および有機エレクトロルミネセンス素子(以下、有機EL素子ということもある)に関する。

背景技術

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

[0003] 有機エレクトロニクス素子の中でも有機EL素子は、例えば、白熱ランプ、ガス充填ランプの代替えとして、大面積ソリッドステート光源用途として注目されている。また、フラットパネルディスプレイ(FPD)分野における液晶ディスプレイ(LCD)に置き換わる最有力の自発光ディスプレイとしても注目されており、製品化が進んでいる。

[0004] 有機EL素子は、用いる材料及び製膜方法から低分子型有機EL素子、高分子型有機EL素子の2つに大別される。高分子型有機EL素子は、有機材料が高分子材料により構成されており、真空系での成膜が必要な低分子型有機EL素子と比較して、印刷やインクジェットなどの簡易成膜が可能なため、今後の大画面有機ELディスプレイには不可欠な素子である。

[0005] 低分子型有機EL素子および高分子型有機EL素子の双方について、これまで精力的に研究が行われてきたが、未だに発光効率の低さ、素子寿命の短さが大きな問題となっている。この問題を解決する一つの手段として、低分子型有機EL素子では多層化が行われている。

[0006] 図1に多層化された有機EL素子の一例を示す。図1において、発光を担う層を発光層1、それ以外の層を有する場合、陽極2に接する層を正孔注入層3、陰極4に接する層を電子注入層5と記述する。さらに、発光層1と正孔注入層3の間に異なる層

が存在する場合、正孔輸送層6と記述し、さらに発光層1と電子注入層5の間に異なる層が存在する場合、電子輸送層7と記述する。なお、図1において、8は基板である。

- [0007] 低分子型有機EL素子は蒸着法で製膜を行うため、用いる化合物を順次変更しながら蒸着を行うことで容易に多層化が達成できる。一方、高分子型有機EL素子は印刷やインクジェットといった湿式プロセスを用いて製膜を行うため、多層化するためには、新たな層を製膜する際に既に製膜した層が変化しないような方法が必要である。
- [0008] 実際、ほとんどの高分子型有機EL素子は、水分散液を用いて製膜を行うポリチオフェン:ポリスチレンスルホン酸(PEDOT:PSS)からなる正孔注入層、トルエン等の芳香族系有機溶媒を用いて製膜を行う発光層の2層構造からなる素子がほとんどである。この場合、PEDOT:PSS層はトルエンに溶解しないため、2層構造を作製することが可能となっている。
- [0009] 高分子型有機EL素子でさらなる多層化が困難であったのは、類似溶媒で積層を行った場合に下層が溶解してしまうことが原因である。この問題に対処するために、溶解度の大きく異なる化合物を利用した3層構造の素子が提唱されている(例えば、非特許文献1参照)。他に、光硬化反応を利用した正孔輸送層を有する3層構造の素子も報告されている(例えば、非特許文献2参照)。他に、シロキサン化合物の架橋反応を利用した正孔輸送層を有する3層構造の素子も報告されている(例えば、非特許文献3参照)。これらは重要な手法であるが、溶解度の観点から使用できる材料が制限されたり、シロキサン化合物は空気中の水分に不安定といった問題点があり、また、いずれも素子特性が十分ではなかった。
- 特許文献1:米国特許第4, 539, 507号
- 特許文献2:米国特許第5, 151, 629号
- 特許文献3:国際公開第90/13148号パンフレット
- 特許文献4:欧州特許公開第0 443 861号
- 非特許文献1:Y. Goto, T. Hayashida, M. Noto, IDW '04 Proceedings of The 11th International Display Workshop, 1343-1346(2004)

非特許文献2:廣瀬健吾、熊木大介、小池信明、栗山晃、池畑誠一郎、時任静士、第53回応用物理学関係連合講演会、26p-ZK-4(2006)

非特許文献3:H. Yan, P. Lee, N. R. Armstrong, A. Graham, G. A. Evmenenko, P. Dutta, T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 127, 3172-4183(2005)

非特許文献4:T. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Jap., 51巻、7号、2091頁(1978)

非特許文献5:M. Zembayashi, Tet. Lett., 47巻4089頁(1977)

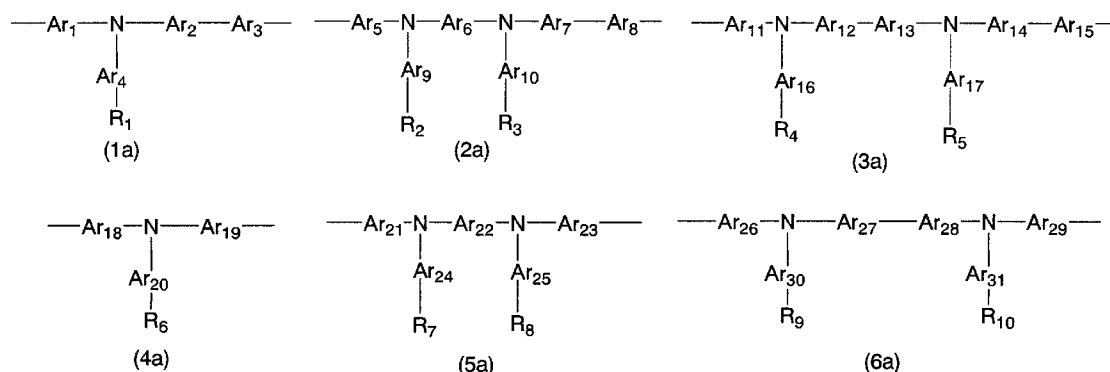
非特許文献6:Synthetic Communications, Vol. 11, No. 7, p. 513 (1981)

発明の開示

- [0010] 有機EL素子の高効率化、長寿命化のためには、有機層を多層化し、各々層の機能を分離することが望ましいが、高分子型有機EL素子を製造する場合において、大面積でも製膜が容易な湿式プロセスを用いて有機層を多層化するためには、下層が上層製膜時に溶解しないようにする必要があった。
- [0011] 本発明は、上記した問題に鑑み、容易に多層化が可能な有機エレクトロニクス用材料を提供することを目的とする。さらに、本発明は、従来よりも優れた発光効率、発光寿命を有する有機エレクトロニクス素子及び有機EL素子を提供することを目的とするものである。
- [0012] 本発明者らは、鋭意検討した結果、1つ以上の重合可能な置換基を有し、かつ正孔輸送性を有する繰り返し単位を有するポリマー又はオリゴマーを含む混合物が、安定的かつ容易に薄膜を形成でき、また重合反応によって溶解度が変化することを見出し、さらにこの混合物が、有機エレクトロニクス用材料として有用であることを見出し、本研究を完成させるに至った。
- [0013] すなわち、本発明は、下記(1)～(18)の事項をその特徴とするものである。
- [0014] (1) 1つ以上の重合可能な置換基を有し、かつ正孔輸送性を有する繰り返し単位を有するポリマー又はオリゴマーを含む、有機エレクトロニクス用材料。
- [0015] (2) 前記ポリマー又はオリゴマーの正孔輸送性を有する繰り返し単位が、下記一般

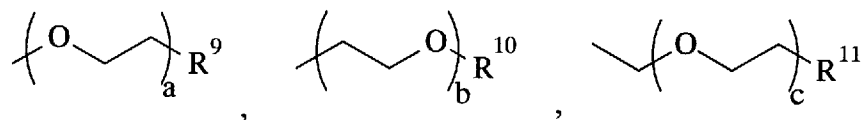
式(1a)、(2a)、(3a)、(4a)、(5a)、(6a)のいずれかであることを特徴とする上記(1)に記載の有機エレクトロニクス用材料。

[化1]



[0016] (式中、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_{31}$ は、それぞれ独立に置換もしくは非置換のアリーレン基、ヘテロアリーレン基を表し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_{10}$ は、それぞれ独立に $-\text{R}^1$ 、 $-\text{OR}^2$ 、 $-\text{SR}^3$ 、 $-\text{OCOR}^4$ 、 $-\text{COOR}^5$ 、 $-\text{SiR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ または下記一般式

[化2]



[0017] (ただし、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{11}$ は、水素原子、炭素数1～22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または炭素数2～30個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表し、a、bおよびcは、1以上の整数を表す。)を表す。)

[0018] (3) 前記ポリマー又はオリゴマーの重合可能な置換基が、オキセタン基、エポキシ基、ビニル基、アクリレート基、メタクリレート基のいずれかであることを特徴とする上記(1)または(2)に記載の有機エレクトロニクス用材料。

[0019] (4) 前記ポリマー又はオリゴマーの重合可能な置換基が、該ポリマー又はオリゴマーの末端に導入されていることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかに記載の有機エレクトロニクス用材料。

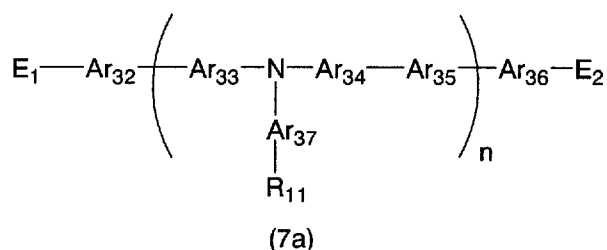
[0020] (5) 前記ポリマー又はオリゴマーの数平均分子量が、1,000以上100,000以下

であることを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載の有機エレクトロニクス用材料。

[0021] (6)前記ポリマー又はオリゴマーの多分散度が1.0より大きいことを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載の有機エレクトロニクス用材料。

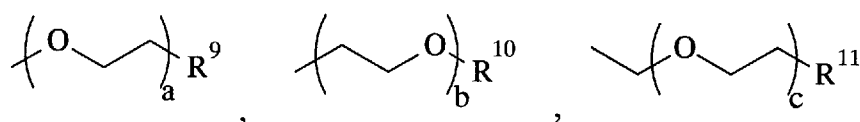
[0022] (7)前記ポリマー又はオリゴマーが、下記一般式(7a)で表される構造を有することを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載の有機エレクトロニクス用材料。

[化3]



[0023] (式中、 $\text{Ar}_{32} \sim \text{Ar}_{37}$ は、それぞれ独立に置換もしくは非置換のアリーレン基、ヘテロアリーレン基を表し、 E_1 、 E_2 は重合可能な置換基を有する基を表し、 R_{11} は、 $-\text{R}^1$ 、 $-\text{OR}^2$ 、 $-\text{SR}^3$ 、 $-\text{OCOR}^4$ 、 $-\text{COOR}^5$ 、 $-\text{SiR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ または下記一般式

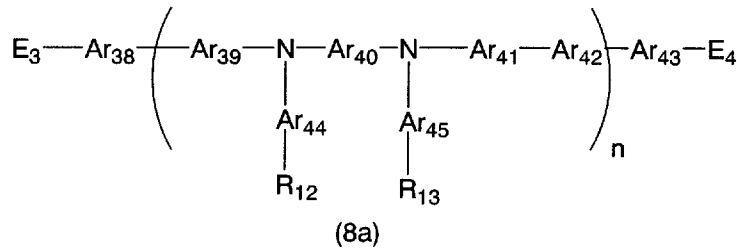
[化4]



[0024] (ただし、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{11}$ は、水素原子、炭素数1～22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または炭素数2～30個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表し、 a 、 b および c は、1以上の整数を表す。)を表す。)

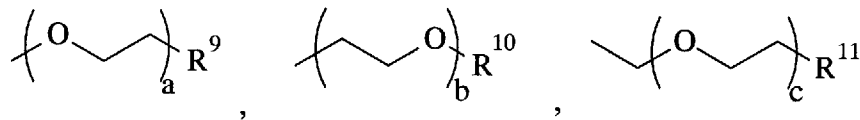
[0025] (8)前記ポリマー又はオリゴマーが、下記一般式(8a)で表される構造を有することを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載の有機エレクトロニクス用材料。

[化5]



[0026] (式中、 $\text{Ar}_{38} \sim \text{Ar}_{45}$ は、それぞれ独立に置換もしくは非置換のアリーレン基、ヘテロアリーレン基を表し、 E_3 、 E_4 は重合可能な置換基を有する基を表し、 R_{12} 、 R_{13} はそれぞれ独立に、 $-\text{R}^1$ 、 $-\text{OR}^2$ 、 $-\text{SR}^3$ 、 $-\text{OCOR}^4$ 、 $-\text{COOR}^5$ 、 $-\text{SiR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ または下記一般式

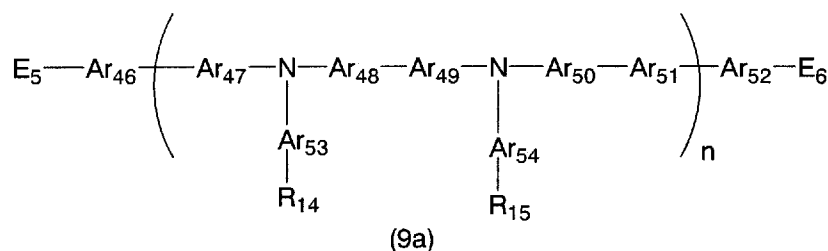
[化6]



[0027] (ただし、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{11}$ は、水素原子、炭素数1～22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または炭素数2～30個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表し、 a 、 b および c は、1以上の整数を表す。)を表す。)

[0028] (9)前記ポリマー又はオリゴマーが、下記一般式(9a)で表される構造を有することを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載の有機エレクトロニクス用材料。

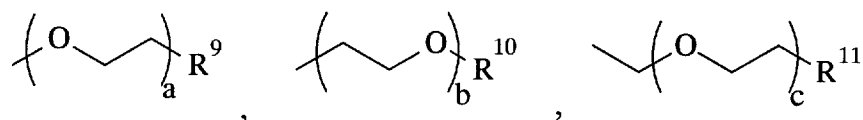
[化7]



[0029] (式中、 $\text{Ar}_{46} \sim \text{Ar}_{54}$ は、それぞれ独立に置換もしくは非置換のアリーレン基、ヘテロアリーレン基を表し、 E_5 、 E_6 は重合可能な置換基を有する基を表し、 R_{14} 、 R_{15} はそれぞれ独立に、 $-\text{R}^1$ 、 $-\text{OR}^2$ 、 $-\text{SR}^3$ 、 $-\text{OCOR}^4$ 、 $-\text{COOR}^5$ 、 $-\text{SiR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ または下

記一般式

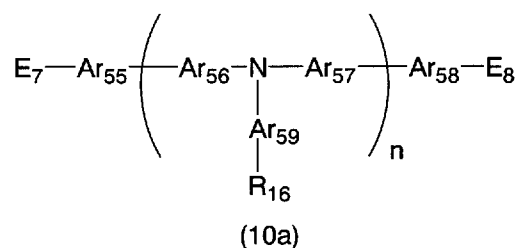
[化8]



[0030] (ただし、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{11}$ は、水素原子、炭素数1～22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または炭素数2～30個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表し、a、bおよびcは、1以上の整数を表す。)を表す。)

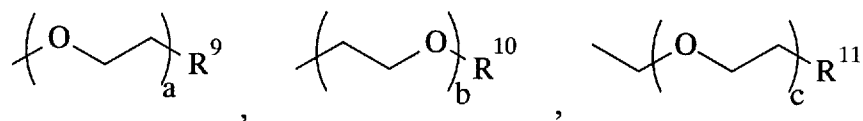
[0031] (10)前記ポリマー又はオリゴマーが、下記一般式(10a)で表される構造を有することを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載の有機エレクトロニクス用材料。

[化9]



[0032] (式中、 $\text{Ar}_{55} \sim \text{Ar}_{59}$ は、それぞれ独立に置換もしくは非置換のアリーレン基、ヘテロアリーレン基を表し、 E_7 、 E_8 は重合可能な置換基を有する基を表し、 R_{16} は、 $-\text{R}^1$ 、 $-\text{OR}^2$ 、 $-\text{SR}^3$ 、 $-\text{OCOR}^4$ 、 $-\text{COOR}^5$ 、 $-\text{SiR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ または下記一般式

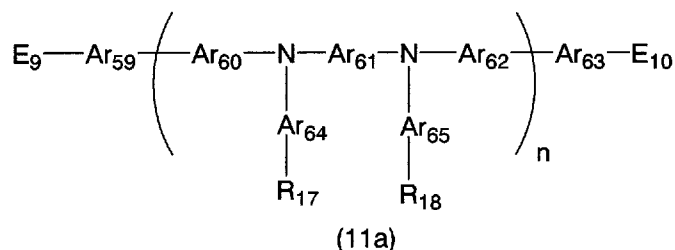
[化10]



[0033] (ただし、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{11}$ は、水素原子、炭素数1～22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または炭素数2～30個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表し、a、bおよびcは、1以上の整数を表す。)を表す。)

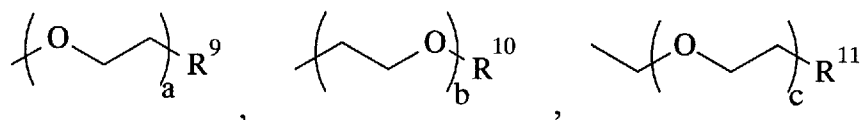
[0034] (11)前記ポリマー又はオリゴマーが、下記一般式(11a)で表される構造を有することを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載の有機エレクトロニクス用材料。

[化11]



[0035] (式中、 $\text{Ar}_{59} \sim \text{Ar}_{65}$ は、それぞれ独立に置換もしくは非置換のアリーレン基、ヘテロアリーレン基を表し、 E_9 、 E_{10} は重合可能な置換基を有する基を表し、 R_{17} 、 R_{18} はそれぞれ独立に、 $-\text{R}^1$ 、 $-\text{OR}^2$ 、 $-\text{SR}^3$ 、 $-\text{OCOR}^4$ 、 $-\text{COOR}^5$ 、 $-\text{SiR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ または下記一般式

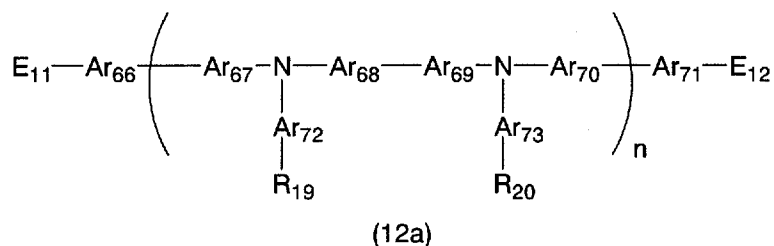
[化12]



[0036] (ただし、 $R^1 \sim R^{11}$ は、水素原子、炭素数1～22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または炭素数2～30個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表し、a、bおよびcは、1以上の整数を表す。)を表す。)

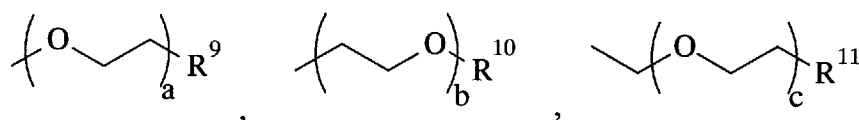
[0037] (12)前記ポリマー又はオリゴマーが、下記一般式(12a)で表される構造を有することを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載の有機エレクトロニクス用材料。

[化13]



[0038] (式中、 $\text{Ar}_{66} \sim \text{Ar}_{73}$ は、それぞれ独立に置換もしくは非置換のアリーレン基、ヘテロアリーレン基を表し、 E_{11} 、 E_{12} は重合可能な置換基を有する基を表し、 R_{19} 、 R_{20} はそれぞれ独立に、 $-\text{R}^1$ 、 $-\text{OR}^2$ 、 $-\text{SR}^3$ 、 $-\text{OCOR}^4$ 、 $-\text{COOR}^5$ 、 $-\text{SiR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ または下記一般式

[化14]



[0039] (ただし、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{11}$ は、水素原子、炭素数1～22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または炭素数2～30個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表し、a、bおよびcは、1以上の整数を表す。)を表す。)

[0040] (13)前記一般式(7a)、(8a)、(9a)、(10a)、(11a)または(12a)におけるnの数平均が、2から20であることを特徴とする上記(7)～(12)のいずれかに記載の有機エレクトロニクス用材料。

[0041] (14)更に重合開始剤を含むことを特徴とする上記(1)～(13)のいずれかに記載の有機エレクトロニクス用材料。

[0042] (15)上記(1)～(14)のいずれかに記載の有機エレクトロニクス用材料を用いて作製されたことを特徴とする有機エレクトロニクス素子。

[0043] (16)上記(1)～(14)のいずれかに記載の有機エレクトロニクス用材料を用いて作製されたことを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

[0044] (17)少なくとも陽極、正孔注入層、発光層および陰極を積層してなる有機エレクトロルミネセンス素子であって、前記正孔注入層が上記(1)～(14)のいずれかに記載の有機エレクトロニクス用材料により形成された層であることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

[0045] (18)少なくとも陽極、正孔輸送層、発光層および陰極を積層してなる有機エレクトロルミネセンス素子であって、前記正孔輸送層が上記(1)～(14)のいずれかに記載の有機エレクトロニクス用材料により形成された層であることを特徴とする有機エレクト

ロルミネセンス素子。

[0046] 本発明の有機エレクトロニクス用材料は、安定的かつ容易に薄膜を形成でき、また重合反応によって溶解度が変化するため、有機薄膜層の多層化を容易に行うことができ、それゆえ、有機エレクトロニクス素子、特に高分子型有機EL素子の発光効率や発光寿命、さらには生産性を向上させる上で極めて有用な材料である。

[0047] なお、本出願は、同出願人により先にされた日本国特許出願第2006-196780号(出願日2006年7月19日)および日本国特許出願第2007-016898号(出願日2007年1月26日)に基づく優先権主張を伴うものであって、これらの明細書を参照のためにここに組み込むものとする。

図面の簡単な説明

[0048] [図1]多層化された有機EL素子の一例を示す模式図である。

[図2]モノマー合成例1で合成したモノマーAの¹H-NMRスペクトルである。

[図3]モノマー合成例2で合成したモノマーBの¹H-NMRスペクトルである。

[図4]オリゴマー合成例2で合成したオリゴマーBのゲル浸透クロマトグラムである。

[図5]実施例1と比較例1の有機EL素子の輝度-電流効率特性を示すグラフである。
。

[図6]実施例1と比較例1の有機EL素子の寿命特性を示すグラフである。

[図7]実施例2、実施例3、比較例2の有機EL素子の輝度-電流効率特性グラフである。

[図8]実施例2、実施例3、比較例2の有機EL素子の寿命特性を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

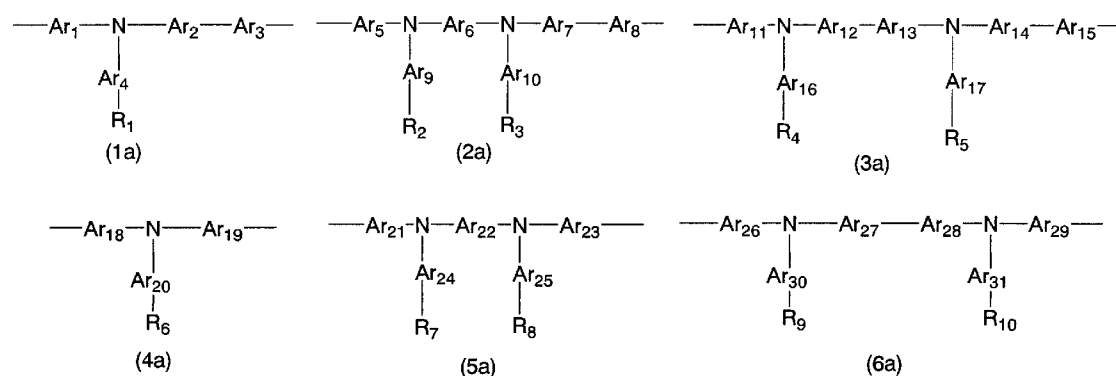
[0049] 本発明の有機エレクトロニクス用材料は、1つ以上の重合可能な置換基を有し、かつ正孔輸送性を有する繰り返し単位を有するポリマー又はオリゴマーを含むことをその特徴とするものである。

[0050] ここで、上記「正孔輸送性を有する繰り返し単位」とは、正孔を輸送する能力を有した原子団であり、以下、その詳細について述べる。

[0051] 上記正孔輸送性を有する繰り返し単位としては、正孔を輸送する能力を有しているモノマー単位であればよく、特に限定されないが、特に芳香環を有するアミン構造で

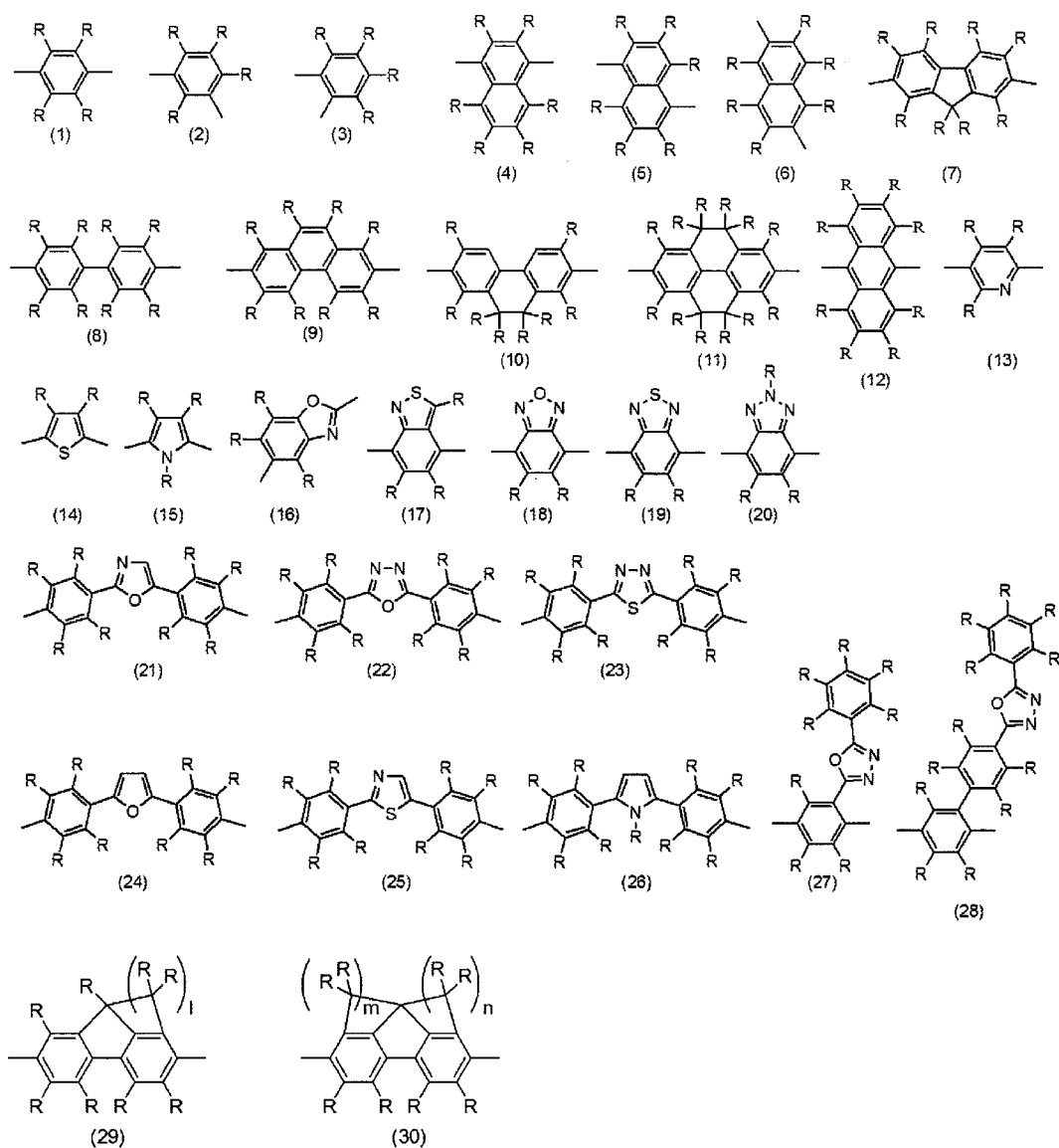
あることが好ましく、例えば、下記一般式(1a)、(2a)、(3a)、(4a)、(5a)、(6a)などが挙げられる。

[化15]



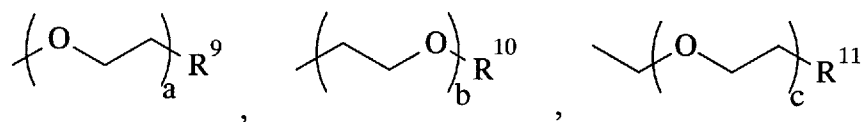
[0052] 上記一般式(1a)、(2a)、(3a)、(4a)、(5a)、(6a)中の $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_{31}$ は、それぞれ独立に置換もしくは非置換のアリーレン基、ヘテロアリーレン基を表す。ここで、アリーレン基とは、芳香族炭化水素から水素原子2個を除いた原子団であり、ヘテロアリーレン基とは、ヘテロ原子を有する芳香族化合物から水素原子2個を除いた原子団である。また、アリーレン基、ヘテロアリーレン基は、置換または非置換であってもよい。アリーレン基としては、例えば、フェニレン、ビフェニルージイル、ターフェニルージイル、ナフタレンージイル、アントラセンージイル、テトラセンージイル、フルオレンージイル、フェナントレンージイルなどが挙げられ、ヘテロアリーレン基としては、例えば、ピリジンージイル、ピラジンージイル、キノリンージイル、イソキノリンージイル、アクリジンージイル、フェナントロリンージイル、フランージイル、ピロールージイル、チオフェンージイル、オキサゾールージイル、オキサジアゾールージイル、チアジアゾールージイル、トリアゾールージイル、ベンゾオキサゾールージイル、ベンゾオキサジアゾールージイル、ベンゾチアジアゾールージイル、ベンゾトリアゾールージイル、ベンゾチオフェンージイルなどが挙げられる。また、置換または非置換であってもよいアリーレン基またはヘテロアリーレン基の例を下記構造式(1)～(30)に示す。

[化16]



[0053] 上記一般式(1a)、(2a)、(3a)、(4a)、(5a)、(6a)の置換基 $R_1 \sim R_{10}$ 、及び上記構造式(1)～(30)における置換基Rとしては、特に限定されないが、例えば、 $-R^1$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^3$ 、 $-OCOR^4$ 、 $-COOR^5$ 、 $-SiR^6R^7R^8$ またはポリエーテルである下記一般式

[化17]



[0054] (式中、 $R^1 \sim R^{11}$ は、水素原子、炭素数1～22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または炭素数2～30個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表し、 a 、 b および c は、1以上の整数、好ましくは1～4の整数を表す。)

で表される置換基を挙げることができ、それぞれは同一であっても異なってもよい。これらの置換基のうち、上記 $R_1 \sim R_{10}$ または R としては、それぞれ独立して、未置換のもの、すなわち水素原子であるか、あるいは $-R^1$ で表されるアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基が直接置換したもの、 $-OR^2$ で表される水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基が、重合反応性および耐熱性の点から好ましい。

[0055] また、上記一般式(1a)、(2a)、(3a)、(4a)、(5a)、(6a)において、窒素原子に直接結合していないアリーレン基又はヘテロアリーレン基(式中、 Ar_3 、 Ar_8 、 Ar_{15})は、溶解度や化学的安定性の観点から、フェニレン基、フルオレネージイル基、フェナントレンージイル基、縮環構造を有する上記の構造式(29)、式(30)が好ましい。なお、上記構造式(29)、(30)における l 、 m 、 n は1から5の整数であり、2から4の整数であることが好ましい。また、本発明の有機エレクトロニクス用材料を有機EL素子の正孔輸送層や正孔注入層に用いる場合、発光層に電子を効率よく閉じ込めて発光効率を向上させるために、正孔輸送層や正孔注入層のLUMOレベルが高いことが望ましい。この観点から、多環構造を有する上記の構造式(29)、式(30)がより好ましい。

[0056] また、本発明で用いるポリマー又はオリゴマーは、溶解度や耐熱性、電気的特性の調整のため、正孔輸送性を有する繰り返し単位の他に、上記アリーレン基、ヘテロアリーレン基を共重合繰り返し単位として有する共重合体でもよい。この場合、共重合体では、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。また、本発明で用いるポリマー又はオリゴマーは、主鎖中に枝分かれを有し、末端が3つ以上あってもよい。

[0057] また、本発明で用いるポリマー又はオリゴマーは、「重合可能な置換基」を1つ以上有する。ここで、上記「重合可能な置換基」とは、重合反応を起こすことにより2分子以

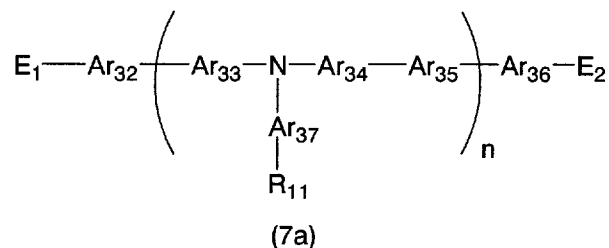
上の分子間で結合を形成可能な置換基のことであり、以下、その詳細について述べる。

[0058] 上記重合可能な置換基としては、炭素-炭素多重結合を有する基(例えば、ビニル基、アセチレン基、ブテニル基、アクリル基、アクリレート基、アクリルアミド基、メタクリル基、メタクリレート基、メタクリルアミド基、アレーン基、アリル基、ビニルエーテル基、ビニルアミノ基、フリル基、ピロール基、チオフェン基、シロール基等を挙げることができる)、小員環を有する基(たとえばシクロプロピル基、シクロブチル基、エポキシ基、オキセタン基、ジケテン基、エピスルフィド基等)、ラクトン基、ラクタム基、またはシロキサン誘導体を含む基等が挙げられる。また、上記基の他に、エステル結合やアミド結合を形成可能な基の組み合わせなども利用できる。例えば、エステル基とアミノ基、エステル基とヒドロキシル基などの組み合わせである。重合可能な置換基としては、特に、オキセタン基、エポキシ基、ビニル基、アクリレート基、メタクリレート基が反応性の観点から好ましい。

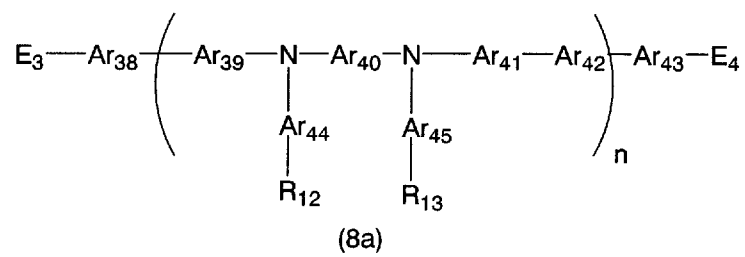
[0059] また、重合可能な置換基は、ポリマー又はオリゴマーの側鎖として導入されていても、末端に導入されていてもよく、側鎖と末端の両方に導入されていてもよい。

[0060] 以下、重合可能な置換基が、ポリマー又はオリゴマーの末端に導入されている場合の詳細について述べる。重合可能な置換基がポリマー又はオリゴマーの末端に導入され、かつ、正孔輸送性を有する繰り返し単位が上記一般式(1a)、(2a)、(3a)、(4a)、(5a)、(6a)のいずれかである場合の本発明におけるポリマー又はオリゴマーとしては、例えば、下記一般式(7a)、(8a)、(9a)、(10a)、(11a)、(12a)が例示される。

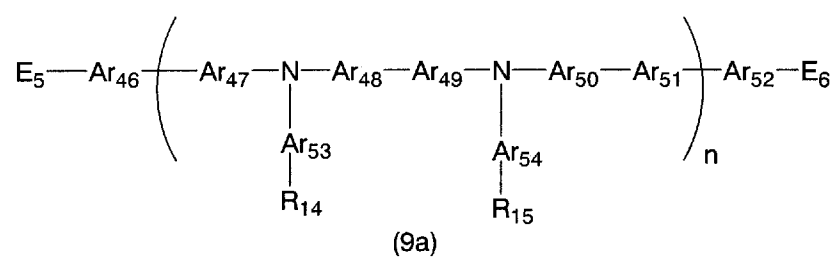
[化18]



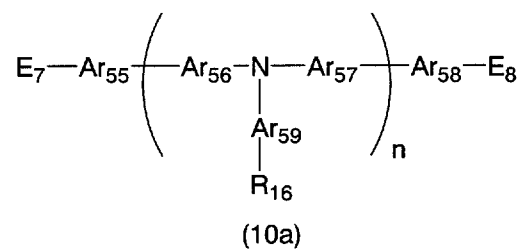
[化19]



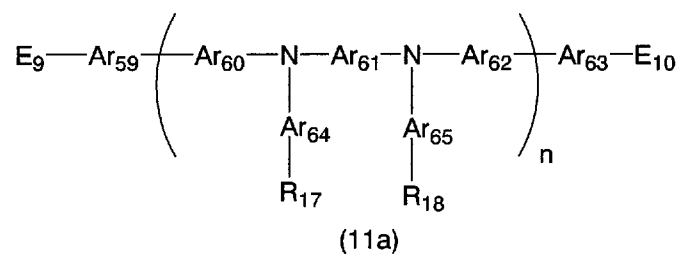
[化20]



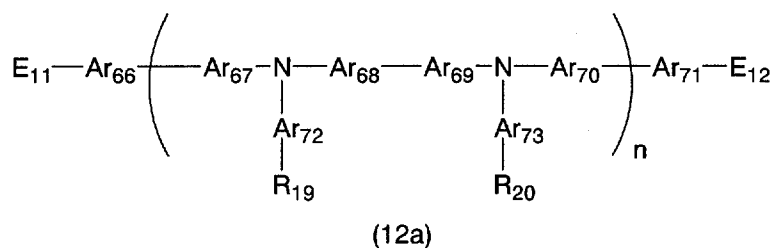
[化21]



[化22]

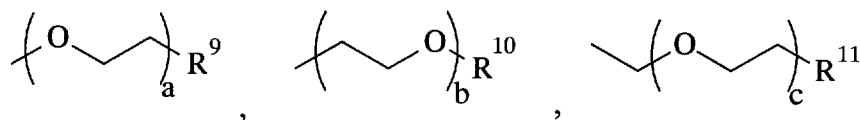


[化23]



[0061] (上記一般式(7a)、(8a)、(9a)、(10a)、(11a)、(12a)中、 $\text{Ar}_{32} \sim \text{Ar}_{73}$ は、それぞれ独立に置換もしくは非置換のアリーレン基、ヘテロアリーレン基を表し、 $\text{E}_1 \sim \text{E}_{12}$ は重合可能な置換基を有する基を表し、 $\text{R}_{11} \sim \text{R}_{20}$ はそれぞれ独立に、 $-\text{R}^1$ 、 $-\text{OR}^2$ 、 $-\text{SR}^3$ 、 $-\text{OCOR}^4$ 、 $-\text{COOR}^5$ または $-\text{SiR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ または下記一般式

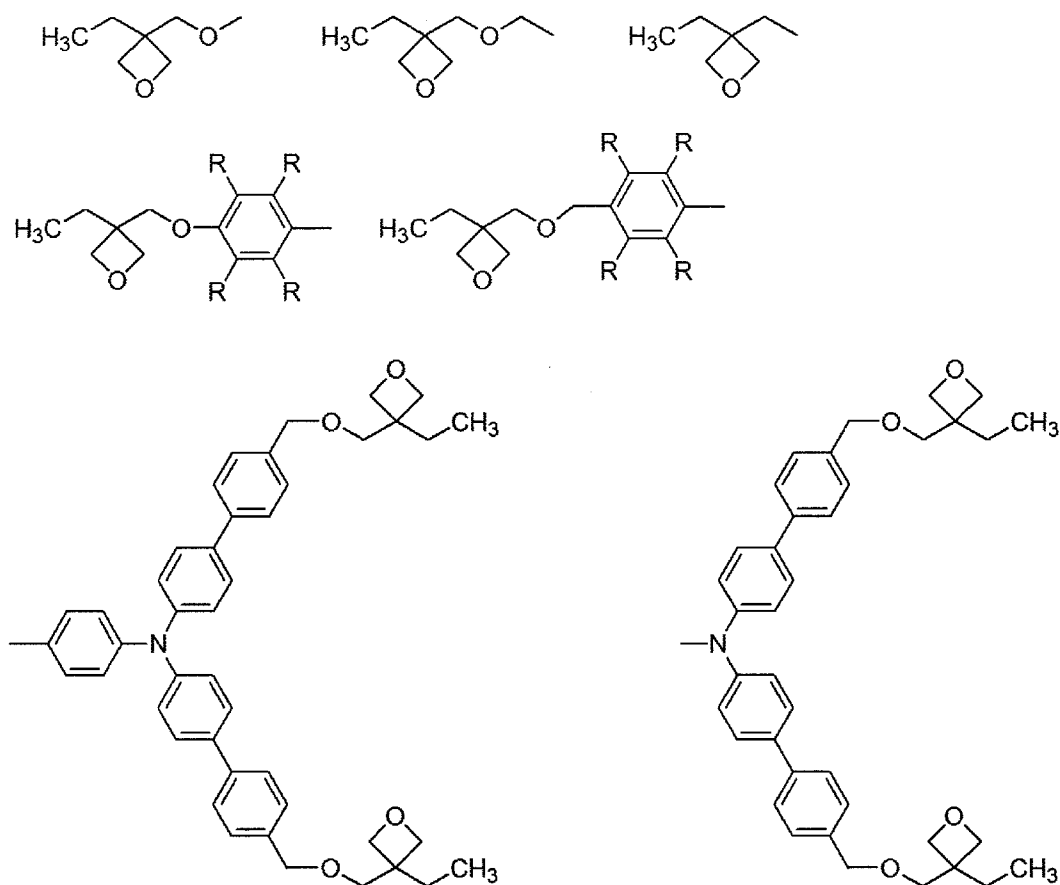
[化24]



[0062] (ただし、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{11}$ は、水素原子、炭素数1～22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または炭素数2～30個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表し、a、bおよびcは、1以上の整数、好ましくは1～4の整数を表す。)を表し、nは1以上の整数を表す。)

上記 $\text{E}_1 \sim \text{E}_{12}$ は、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリーレン基、ヘテロアリール基、ヘテロアリーレン基などに前述の重合可能な置換基が1つ以上結合した基であり、アリールアミン構造を有する基でも良い。 $\text{E}_1 \sim \text{E}_{12}$ として、好ましくはオキセタン含有基であり、例えば、

[化25]



[0063] などが例示される。

[0064] また、上記一般式(7a)、(8a)、(9a)、(10a)、(11a)、(12a)において、繰り返し数 n の数平均は、2以上100以下が好ましく、2以上20以下がより好ましい。 n が小さすぎると製膜安定性が低下し、大きすぎると重合反応を行っても溶解度の変化が小さく、積層化が困難になる。

[0065] また、本発明で用いるポリマー又はオリゴマーの数平均分子量は、1,000以上100,000以下であることが好ましく、1,000以上10,000以下であることがより好ましい。分子量が1,000未満であると製膜安定性が低下し、100,000を越えると重合反応を行っても溶解度の変化が小さく、積層化が困難になる。なお、ポリマー又はオリゴマーの数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて、ポリスチレン換算で測定したときの数平均分子量のことである。

[0066] また、本発明で用いるポリマー又はオリゴマーの多分散度は、1.0より大きいことが好ましく、1.1以上5.0以下がより好ましく、1.2以上3.0以下が最も好ましい。多分

散度が小さすぎると、成膜後に凝集しやすくなる傾向があり、大きすぎると素子特性が低下する傾向がある。なお、ポリマー又はオリゴマーの多分散度は、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて、ポリスチレン換算で測定したときの(重量平均分子量/数平均分子量)のことである。

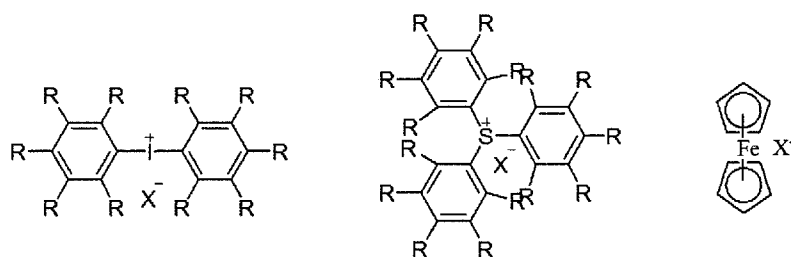
[0067] 本発明で用いるポリマー又はオリゴマーは、種々の当業者公知の合成法により製造できる。例えば、各モノマー単位が芳香族環を有し、芳香族環同士を結合させたポリマーを製造する場合には、ヤマモト(T. Yamamoto)らのBull. Chem. Soc. Jap.、51巻、7号、2091頁(1978)およびゼンバヤシ(M. Zembayashi)らのTet. Lett.、47巻4089頁(1977)に記載されている方法を用いることができるが、スズキ(A. Suzuki)によりSynthetic Communications, Vol. 11, No. 7, p. 513 (1981)において報告されている方法がポリマーの製造には一般的である。この反応は、芳香族ボロン酸(boronic acid)誘導体と芳香族ハロゲン化物の間でPd触媒化クロスカップリング反応(通常、「鈴木反応」と呼ばれる)を起こさせるものであり、対応する芳香族環同士を結合する反応に用いることにより、本発明で用いるポリマー又はオリゴマーを製造することができる。

[0068] また、この反応はPd(II)塩もしくはPd(0)錯体の形態の可溶性Pd化合物を必要とする。芳香族反応体を基準として0.01～5モルパーセントの $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ 、3級ホスフィンリガンドとの $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 錯体および $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ 錯体が一般に好ましいPd源である。この反応は塩基も必要とし、水性アルカリカーボネートもしくはバイカーボネートが最も好ましい。また、相間移動触媒を用いて、非極性溶媒中で反応を促進することもできる。溶媒としては、N, N-ジメチルホルムアミド、トルエン、アニソール、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等が用いられる。

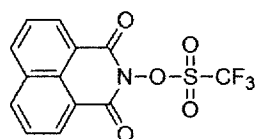
[0069] 本発明の有機エレクトロニクス用材料には、上記ポリマー又はオリゴマーの他に、さらに重合開始剤を配合することもできる。この重合開始剤としては、熱、光、マイクロ波、放射線、電子線等の印加によって、重合可能な置換基を重合させる能力を発現するものであればよく、特に限定されないが、光照射および/または加熱によって重合を開始させるものであることが好ましく、光照射によって重合を開始させるもの(以後、光開始剤と記す)であることがより好ましい。光開始剤としては、200nmから800

nmの光照射によって重合可能な置換基を重合させる能力を発現するものであればよく、特に限定されないが、例えば、重合可能な置換基がオキセタン基の場合には、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、フェロセン誘導体が反応性の観点から好ましく、以下の化合物が例示される。

[化26]



X=SbF₆, (C₆F₅)₄B, CF₃SO₃, PF₆, BF₄, C₄F₉SO₃, CH₃C₆H₄SO₃



- [0070] また、上記光開始剤は、感光性を向上させるために光増感剤と併用してもよい。光増感剤としては、例えば、アントラセン誘導体、チオキサントン誘導体が挙げられる。
- [0071] また、重合開始剤の配合割合は、有機エレクトロニクス用材料の全重量に対して0.1重量%か10重量%の範囲であることが好ましく、0.2重量%から8重量%の範囲であることがより好ましく、0.5から5重量%の範囲であることが特に好ましい。重合開始剤の配合割合が0.1重量%未満であると積層化が困難になる傾向があり、10重量%を越えると素子特性が低下する傾向がある。
- [0072] また、本発明の有機エレクトロニクス用材料には、電気特性を調整するために、上記ポリマー又はオリゴマーの他に、さらに炭素材料を配合することもできる。
- [0073] 本発明の有機エレクトロニクス用材料を用いて有機エレクトロニクス素子等に用いられる各種の層を形成するためには、例えば、本発明の有機エレクトロニクス用材料を含む溶液を、例えば、インクジェット法、キャスト法、浸漬法、凸版印刷、凹版印刷、オフセット印刷、平板印刷、凸版反転オフセット印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷等の印刷法、スピンコーティング法などの公知の方法で所望の基体上に塗布した後、

光照射や加熱処理等によりポリマーまたはオリゴマーの重合反応を進行させ、塗布層の溶解度を変化(硬化)させることによって行うことができる。このような作業を繰り返すことで高分子型の有機エレクトロニクス素子や有機EL素子の多層化を図ることが可能となる。

[0074] 上記のような塗布方法は、通常、 $-20\sim+300^{\circ}\text{C}$ の温度範囲、好ましくは $10\sim100^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $15\sim50^{\circ}\text{C}$ で実施することができ、また、上記溶液に用いる溶媒としては、特に限定されないが、例えば、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、アニソール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセロソルブアセテート等を挙げることができる。

[0075] また、上記光照射には、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、蛍光灯、発光ダイオード、太陽光等の光源を用いることができる。また、上記加熱処理は、ホットプレート上やオープン内で行うことができ、 $0\sim+300^{\circ}\text{C}$ の温度範囲、好ましくは $20\sim250^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $80\sim200^{\circ}\text{C}$ で実施することができる。

[0076] 本発明の有機エレクトロニクス用材料は、単独で有機エレクトロニクス素子の機能材料として使用することができる。また、本発明の有機エレクトロニクス用材料は、単独で有機EL素子の正孔注入層、正孔輸送層、電子ブロック層、発光層、正孔ブロック層、電子輸送層、電子注入層として使用することができる。さらに、種々の添加剤を添加させた状態でも有機エレクトロニクス素子や有機EL素子に使用することができる。添加剤としては、例えば、有機EL素子の発光層に用いるのであればIrやPtなどの中心金属を含む金属錯体などが、正孔注入層、正孔輸送層に用いるのであればトリフェニルアミン誘導体、テトラシアノキノジメタン等の電子受容体、種々の酸化剤が使用可能である。

[0077] 本発明の有機エレクトロニクス素子および有機EL素子は、本発明の有機エレクトロニクス用材料を含む層を備えるものであればよく、その構造などは特に限定されない。なお、有機ELの一般的な構造は、例えば、米国特許第4,539,507号や米国特許第5,151,629号等の開示されているものがあり、また、ポリマー含有の有機EL

素子については、例えば、国際公開WO第90/13148号や欧州特許公開第0443861号等に開示されている。これらは通常、電極の少なくとも1つが透明であるカソード(陰極)とアノード(陽極)との間に、エレクトロルミネセント層(発光層)を含むものである。さらに、1つ以上の電子注入層及び／又は電子輸送層がエレクトロルミネセント層(発光層)とカソードとの間に挿入されているもの、1つ以上の正孔注入層及び／又は正孔輸送層がエレクトロルミネセント層(発光層)とアノードとの間に挿入されているものもある。

[0078] 上記カソード材料としては、例えば、Li、Ca、Mg、Al、In、Cs、Ba、Mg/Ag、LiF、CsF等の金属又は金属合金であることが好ましい。アノードとしては、透明基体(例えば、ガラス又は透明ポリマー)上に、金属(例えば、Au)又は金属導電率を有する他の材料、例えば、酸化物(例えば、ITO:酸化インジウム/酸化錫)を使用することもできる。

[0079] 本発明の有機エレクトロニクス用材料は、前述のとおり、有機エレクトロニクス素子の正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層などとして使用することができるが、特に有機EL素子の正孔注入層、正孔輸送層、発光層として用いることが好ましく、正孔注入層、正孔輸送層として用いることがより好ましく、正孔輸送層として用いることが最も好ましい。また、これら層の膜厚は、特に限定されないが、10～100nmであることが好ましく、より好ましくは20～60nm、さらに好ましくは20～40nmである。

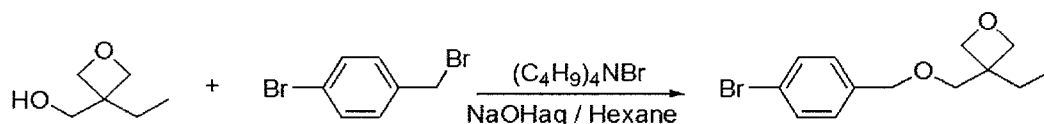
実施例

[0080] 本発明を以下の実施例により説明するが、これらに限定されるものではない。

[0081] <重合可能な置換基を有するモノマーの合成例>

(モノマー合成例1)

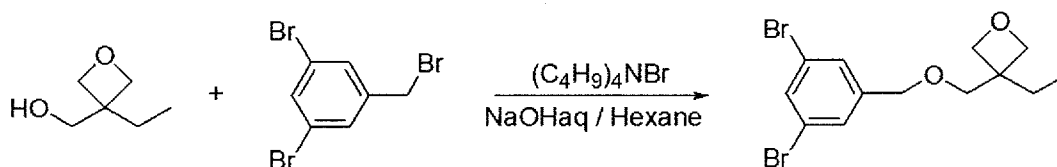
[化27]



[0082] 丸底フラスコに、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタン(50mmol)、4-ブロモベンジルブロミド(50mmol)、n-ヘキサン(200mL)、テトラブチルアンモニウムブロミド(2.5mmol)、50重量%水酸化ナトリウム水溶液(36g)を加え、窒素下、70℃で6時間加熱攪拌した。室温(25℃)まで冷却後、水200mLを加え、n-ヘキサンで抽出した。溶媒留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーと減圧蒸留によって精製し、重合可能な置換基を有するモノマーAを無色油状物として9.51g得た。収率67重量%。 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , δ ppm); 0.86(t, $J=7.5\text{Hz}$, 3H), 1.76(t, $J=7.5\text{Hz}$, 2H), 3.57(s, 2H), 4.39(d, $J=5.7\text{Hz}$, 2H), 4.45(d, $J=5.7\text{Hz}$, 2H), 4.51(s, 2H), 7.22(d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H), 7.47(d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H)。図2に、重合可能な置換基を有するモノマーAの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示した。

[0083] (モノマー合成例2)

[化28]

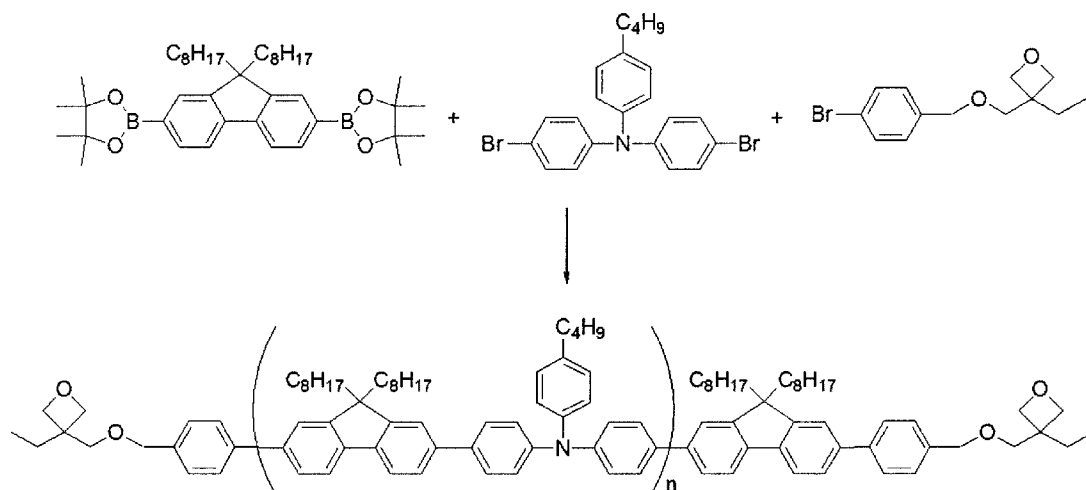


[0084] 丸底フラスコに、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタン(5mmol)、3,5-ジブロモベンジルブロミド(5mmol)、n-ヘキサン(20mL)、テトラブチルアンモニウムブロミド(0.25mmol)、50重量%水酸化ナトリウム水溶液(3.6g)を加え、窒素下、70℃で6時間加熱攪拌した。室温(25℃)まで冷却後、水20mLを加え、トルエンで抽出した。溶媒留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって精製し、重合可能な置換基を有するモノマーBを無色固体として1.75g得た。収率96重量%。 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , δ ppm); 0.88(t, $J=7.5\text{Hz}$, 3H), 1.78(t, $J=7.5\text{Hz}$, 2H), 3.59(s, 2H), 4.40(d, $J=5.7\text{Hz}$, 2H), 4.48(d, $J=5.7\text{Hz}$, 2H), 4.49(s, 2H), 7.41(m, 2H), 7.59(m, 1H)。図3に、重合可能な置換基を有するモノマーBの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示した。

[0085] <オリゴマーの合成>

(オリゴマー合成例1)

[化29]



[0086] 密閉可能なフッ素樹脂製容器に、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(0. 4mmol)、4, 4'-ジブロモ-4''-n-ブチルトリフェニルアミン(0. 32mmol)、重合可能な置換基を有するモノマーA(0. 16mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0. 008mmol)、2M炭酸カリウム水溶液(5. 3ml)、Aliquat336(0. 4mmol)、アニソール(4ml)を入れ、窒素雰囲気下、密閉容器中、マイクロ波を照射して90℃、2時間加熱攪拌した。反応溶液をメタノール／水混合溶媒(9:1)に注ぎ、析出したポリマーをろ別した。再沈殿を2回繰り返し行って精製し、重合可能な置換基を有しかつ正孔輸送性を有する繰り返し単位を有するオリゴマーAを得た。得られたオリゴマーAの数平均分子量はポリスチレン換算で4652、多分散度は1. 83であった。

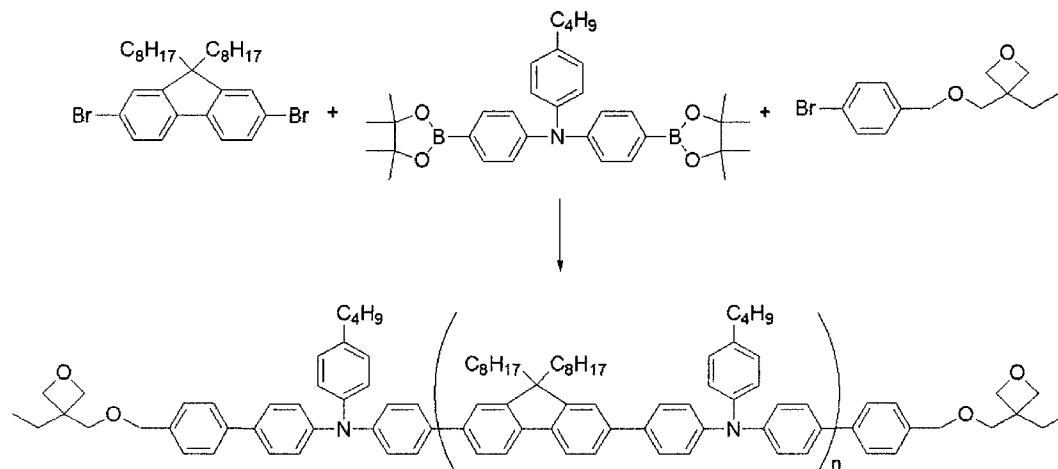
[0087] (オリゴマー合成例2)

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(0. 4mmol)、4, 4'-ジブロモ-4''-n-ブチルトリフェニルアミン(0. 24mmol)、重合可能な置換基を有するモノマーA(0. 32mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0. 008mmol)、2M炭酸カリウム水溶液(5. 3ml)、Aliquat336(0. 4mmol)、アニソール(4ml)を用い、オリゴマー合成例1と同様の方法で合成を行い、重合可能な置換基を有しかつ正孔輸送性を有する繰り返し

返し単位を有するオリゴマーBを得た。得られたオリゴマーBの数平均分子量はポリスチレン換算で3456、多分散度は1.48であった。図4に、オリゴマーBのゲル浸透クロマトグラムを示した。

[0088] (オリゴマー合成例3)

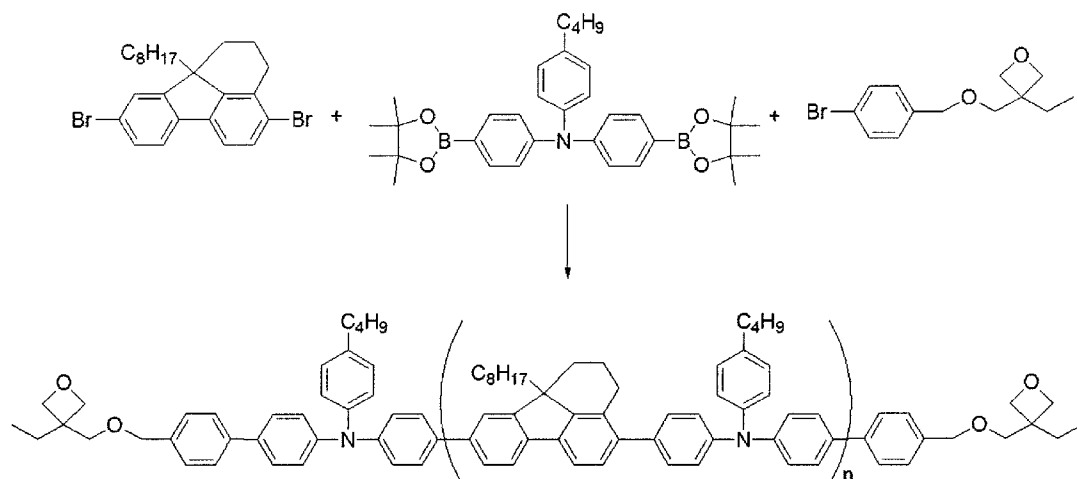
[化30]



[0089] 4,4'-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)-4''-n-ブチルトリフェニルアミン(0.4mmol)、2,7-ジブロモ-9,9-ジオクチルフルオレン(0.32mmol)、重合可能な置換基を有するモノマーA(0.16mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0.008mmol)、2M炭酸カリウム水溶液(5.3ml)、Aliquat336(0.4mmol)、アニソール(4ml)を用い、オリゴマー合成例1と同様の方法で合成を行い、重合可能な置換基を有しかつ正孔輸送性を有する繰返し単位を有するオリゴマーCを得た。得られたオリゴマーCの数平均分子量はポリスチレン換算で3065、多分散度は1.46であった。

[0090] (オリゴマー合成例4)

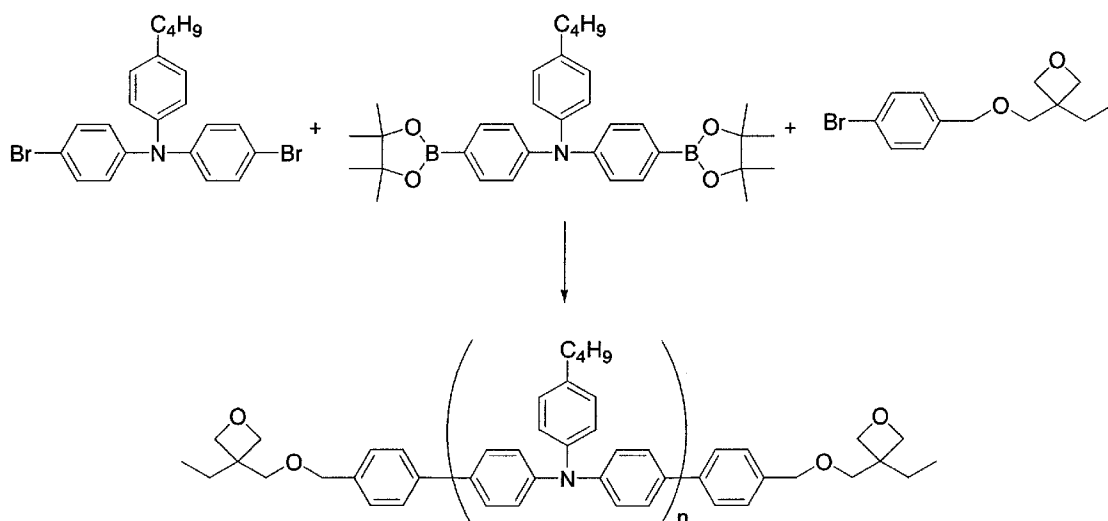
[化31]



[0091] 4, 4'-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)-4''-n-ブチルトリフェニルアミン(0. 4mmol)、4, 9-ジブロモ-10b-オクチル-1, 2, 3, 10b-テトラヒドロフルオランテン(0. 32mmol)、重合可能な置換基を有するモノマーA(0. 16mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0. 008mmol)、2M炭酸カリウム水溶液(5. 3ml)、Aliquat336(0. 4mmol)、アニソール(4 ml)を用い、オリゴマー合成例1と同様の方法で合成を行い、重合可能な置換基を有しかつ正孔輸送性を有する繰り返し単位を有するオリゴマーDを得た。得られたオリゴマーDの数平均分子量はポリスチレン換算で2886、多分散度は1. 83であった。

[0092] (オリゴマー合成例5)

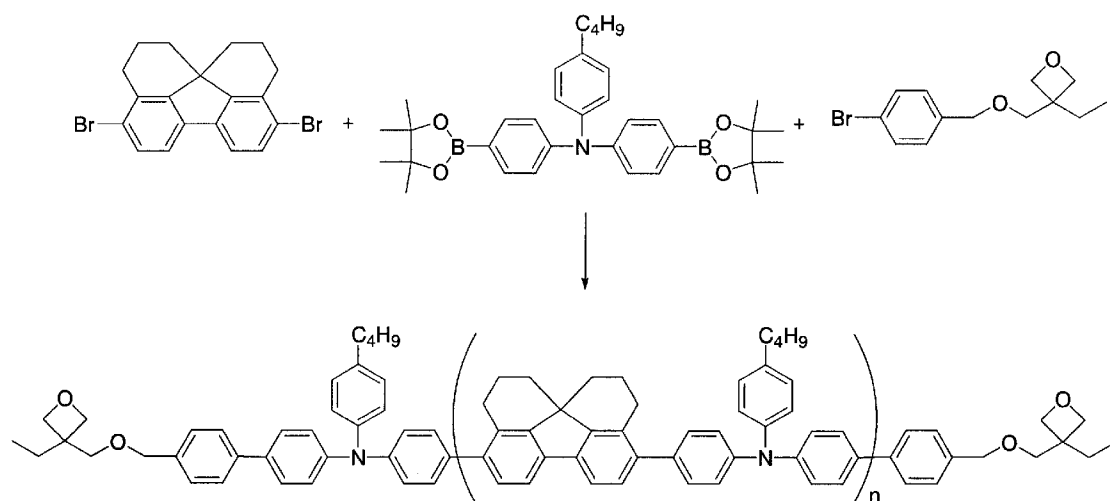
[化32]



[0093] 4, 4'-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)-4''-n-ブチルトリフェニルアミン(0. 4mmol)、4, 4'-ジブromo-4''-n-ブチルトリフェニルアミン(0. 32mmol)、重合可能な置換基を有するモノマーA(0. 16mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0. 008mmol)、2M炭酸カリウム水溶液(5. 3ml)、Aliquat336(0. 4mmol)、アニソール(4ml)を用い、オリゴマー合成例1と同様の方法で合成を行い、重合可能な置換基を有しかつ正孔輸送性を有する繰り返し単位を有するオリゴマーEを得た。得られたオリゴマーEの数平均分子量はポリスチレン換算で2856、多分散度は1. 54であった。

[0094] (オリゴマー合成例6)

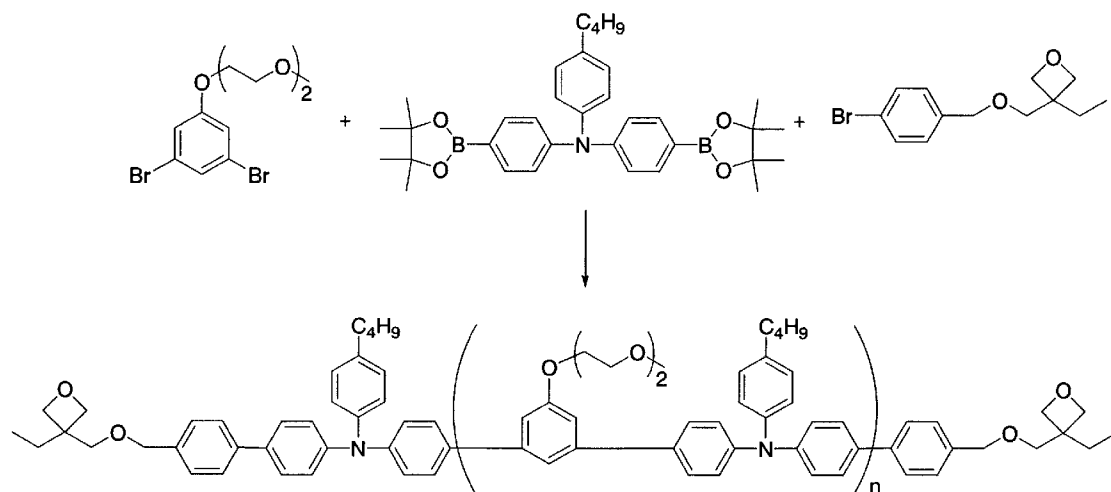
[化33]



[0095] 4, 4'-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)-4''-n-ブチルトリフェニルアミン(0. 4mmol)、6, 13-ジブromoペンタシクロ[12. 3. 1. 1, 10, 14]ヘキサ-5, 7, 9(19), 10, 12, 14(19)-ヘキサエン(0. 32mmol)、重合可能な置換基を有するモノマーA(0. 16mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0. 008mmol)、2M炭酸カリウム水溶液(5. 3ml)、Aliquat336(0. 4mmol)、アニソール(4ml)を用い、オリゴマー合成例1と同様の方法で合成を行い、重合可能な置換基を有しかつ正孔輸送性を有する繰り返し単位を有するオリゴマーFを得た。得られたオリゴマーFの数平均分子量はポリスチレン換算で4830であった。

[0096] (オリゴマー合成例7)

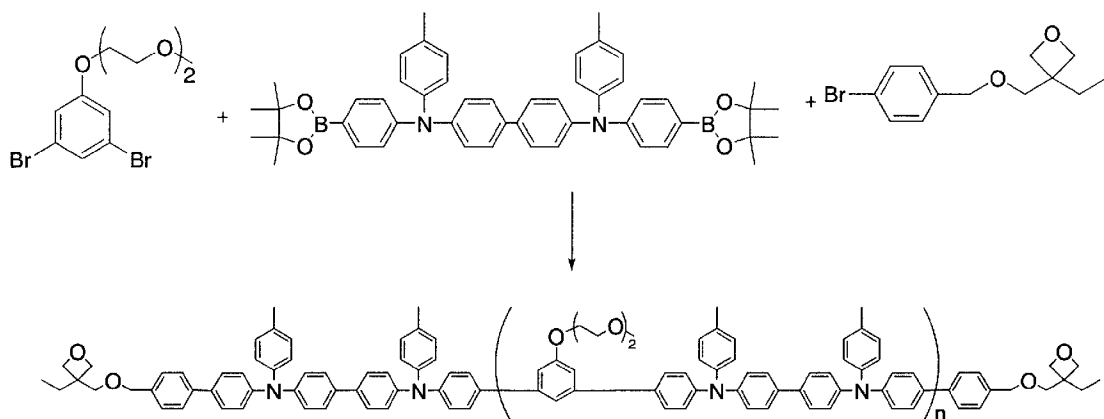
[化34]



[0097] 4, 4'-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)-4''-n-ブチルトリフェニルアミン(0. 4mmol)、1, 3-ジブromo-5-[2-(2-メトキシエトキシ)-エトキシ]-ベンゼン(0. 32mmol)、重合可能な置換基を有するモノマーA(0. 16mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0. 008mmol)、2M炭酸カリウム水溶液(5. 3ml)、Aliquat336(0. 4mmol)、アニソール(4ml)を用い、オリゴマー合成例1と同様の方法で合成を行い、重合可能な置換基を有しかつ正孔輸送性を有する繰り返し単位を有するオリゴマーGを得た。得られたオリゴマーGの数平均分子量はポリスチレン換算で4010であった。

[0098] (オリゴマー合成例8)

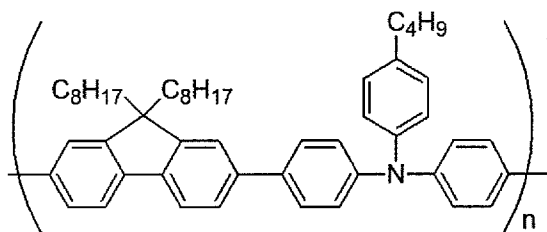
[化35]



[0099] $N^4, N^{4'}$ -ビス-[4-(4, 4, 5, 5-テトラメチル-[1, 3, 2]ジオキサボロラン-2-イル)-フェニル]- $N^4, N^{4'}$ -ジ-p-トリル-ビフェニル-4, 4'-ジアミン (0. 4 mmol)、1, 3-ジブromo-5-[2-(2-メトキシ-エトキシ)-エトキシ]-ベンゼン (0. 32mmol)、重合可能な置換基を有するモノマーA (0. 16mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0. 008mmol)、2M炭酸カリウム水溶液 (5. 3ml)、Aliquat336 (0. 4mmol)、アニソール (4ml) を用い、オリゴマー合成例1と同様の方法で合成を行い、重合可能な置換基を有しかつ正孔輸送性を有する繰り返し単位を有するオリゴマーHを得た。得られたオリゴマーHの数平均分子量はポリスチレン換算で4120であった。

[0100] <比較ポリマー合成例>

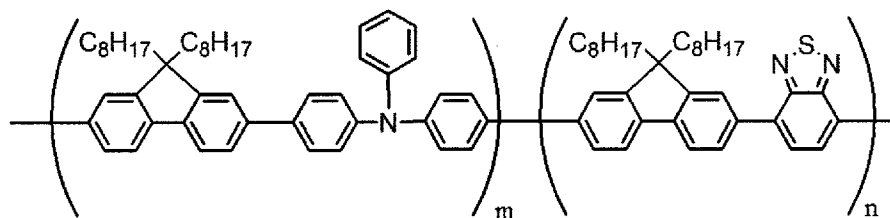
[化36]



[0101] 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 (0. 4mmol)、4, 4'-ジブromo-4''-n-ブチルトリフェニルアミン (0. 4mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (0. 004mmol)、2M炭酸カリウム水溶液 (5. 3ml)、Aliquat336 (0. 4mmol)、アニソール (4ml) を用い、オリゴマー合成例1と同様の方法で合成を行い、重合可能な置換基を有さず、正孔輸送性を有する繰り返し単位のみからなる比較ポリマーAを得た。得られた比較ポリマーAの数平均分子量はポリスチレン換算で60, 216であった。

[0102] <発光ポリマー合成例>

[化37]



[0103] 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(0.4mmol)、4,4'-ジブロモトリフェニルアミン(0.08mmol)、4,7-ジブromo-2,1,3-ベンゾチアジアゾール(0.32mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(0.004mmol)、2M炭酸カリウム水溶液(5.3ml)、Aliquat336(0.4mmol)、アニソール(4ml)を用い、オリゴマー合成例1と同様の方法で合成を行い、黄色発光ポリマーを得た。

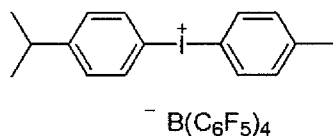
[0104] <有機EL素子の作製>

(実施例1)

ITOを1.6mm幅にパターンニングしたガラス基板の上に、PEDOT:PSS分散液(シユタルク・ヴィテック社製、CH8000 LVW233)を4000rpmでスピン塗布し、ホットプレート上で空气中200℃/10分加熱乾燥して正孔注入層(40nm)を形成した。以後の実験は乾燥室素環境下で行った。

[0105] ついで、正孔注入層上に、上記オリゴマー合成例1で得たオリゴマーA(4.4mg)、下記化学式

[化38]



で表される光開始剤(0.13mg)、トルエン(1.2ml)を混合した塗布溶液を、3000rpmでスピンコートした後、メタルハライドランプを用いて光照射(3J/cm²)し、ホットプレート上で180℃、60分間加熱して硬化させ、正孔輸送層(40nm)を形成した。

[0106] 次に、正孔輸送層上に、上記発光ポリマー合成例で得た黄色発光ポリマーのト

ルエン溶液(1.5重量%)を3000rpmでスピンコートし、ホットプレート上で80℃、5分間加熱し、ポリマー発光層(膜厚100nm)を形成した。なお、正孔輸送層と発光層は互いに溶解することなく積層することができた。

[0107] さらに、得られたガラス基板を真空蒸着機中に移し、上記発光層上にBa(膜厚3nm)、Al(膜厚100nm)の順に電極を形成した。

[0108] 電極形成後、大気開放することなく、乾燥窒素環境中に基板を移動し、0.7mmの無アルカリガラスに0.4mmのザグリを入れた封止ガラスとITO基板を、光硬化性エポキシ樹脂を用いて貼り合わせるにより封止を行い、多層構造の高分子型有機EL素子を作製した。以後の実験は大気中、室温(25℃)で行った。

[0109] 上記で得た有機EL素子のITOを正極、Alを陰極として電圧を印加したところ、約5Vで黄色発光が観測され、輝度 $6000\text{cd}/\text{m}^2$ における電流効率は $5.4\text{cd}/\text{A}$ であった。なお、電流電圧特性はヒューレットパッカード社製の微小電流計4140Bで測定し、発光輝度はフォトリサーチ社製の輝度計プリチャード1980Bを用いて測定した。

[0110] また、寿命特性として、0.5mAの定電流を印加しながらトプコン社製BM-7で輝度を測定し、輝度が初期輝度($1000\text{cd}/\text{m}^2$)から半減する時間を測定したところ、30時間であった。

[0111] (比較例1)

正孔輸送層を形成しなかった以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。この有機EL素子に電圧を印加したところ、約5Vで黄色発光が観測され、輝度 $6000\text{cd}/\text{m}^2$ における電流効率は $2.8\text{cd}/\text{A}$ であり、実施例1の方が1.9倍高い効率が得られた。また、寿命特性を測定したところ、1.5時間で輝度が半減し、実施例1の方が20倍長寿命であった。図5には、実施例1と比較例1の有機EL素子の輝度-電流効率特性を、図6には、実施例1と比較例1の有機EL素子の寿命特性を示した。

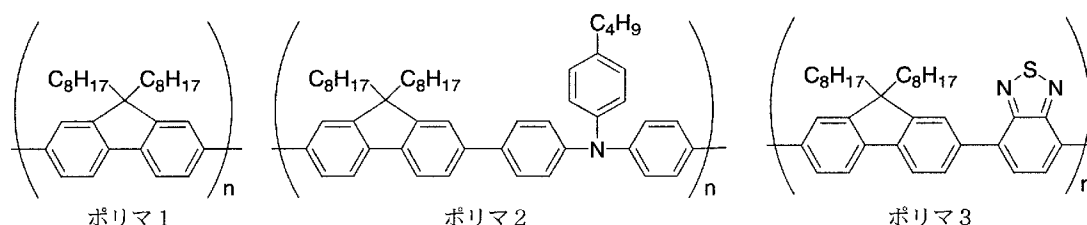
[0112] (実施例2)

乾燥窒素環境下、ITOを1.6mm幅にパターンニングしたガラス基板上に、上記オリゴマー合成例1で得たオリゴマーA(4.4mg)、実施例1で用いた光開始剤(0.13mg)、トルエン(500 μl)を混合した塗布溶液を、3000rpmでスピンコートした。つい

で、メタルハライドランプを用いて光照射 ($3\text{J}/\text{cm}^2$) し、ホットプレート上で 120°C で 15 分間、 180°C で 60 分間加熱して硬化させ、正孔注入層 (50nm) を形成した。

[0113] 次いで、正孔注入層上に、下記構造式で表されるポリマ 1 (75 重量部)、ポリマ 2 (20 重量部) およびポリマ 3 (5 重量部) からなる混合物のトルエン溶液 (1.0 重量%) を 3000rpm でスピコートし、ホットプレート上で 80°C 、5 分間加熱し、ポリマー発光層 (膜厚 80nm) を形成した。なお、正孔注入層と発光層は互いに溶解することなく積層することができた。さらに、実施例 1 と同様に Ba/Al 電極の形成、封止を行い高分子型有機 EL 素子を作製した。

[化 39]



[0114] 上記で得た有機 EL 素子の ITO を正極、Al を陰極として電圧を印加したところ、約 4 V で緑色発光が観測され、輝度 $5000\text{cd}/\text{m}^2$ における電流効率は $12.1\text{cd}/\text{A}$ であった。また、寿命特性として、輝度が初期輝度 ($2000\text{cd}/\text{m}^2$) から半減する時間を測定したところ、25 時間であった。

[0115] (実施例 3)

正孔注入層材料として、オリゴマー A の代わりに上記オリゴマー合成例 5 で得たオリゴマー E を用いた以外は、実施例 2 と同様にして有機 EL 素子を作成した。なお、この場合にも正孔注入層と発光層は互いに溶解することなく積層することができた。

[0116] この有機 EL 素子の、輝度 $5000\text{cd}/\text{m}^2$ における電流効率は $10.4\text{cd}/\text{A}$ であった。また、寿命特性として、輝度が初期輝度 ($2000\text{cd}/\text{m}^2$) から半減する時間を測定したところ、25 時間であった。

[0117] (比較例 2)

ITO を 1.6mm 幅にパターンニングしたガラス基板上に、PEDOT:PSS 分散液 (シユタルク・ヴィテック社製、CH8000 LVW233) を 4000rpm でスピコートし、ホット

プレート上で空气中200℃/10分加熱乾燥して正孔注入層(40nm)を形成した。

以後、実施例2と同様にして発光層の形成、Ba/Al電極の形成、封止を行い、有機EL素子を作成した。

[0118] この有機EL素子の、輝度5000cd/m²における電流効率は6.8cd/Aであった。また、寿命特性として、輝度が初期輝度(2000cd/m²)から半減する時間を測定したところ、17時間であった。

[0119] 実施例2、3および比較例2の結果をまとめると、実施例2および3の有機EL素子の電流効率は、比較例2のそれに対して、それぞれ1.78倍、1.53倍高効率であった。また、実施例2および3の有機EL素子の寿命は、比較例2のそれに対して、共に1.47倍長寿命であった。図7には、実施例2、実施例3、比較例2の有機EL素子の輝度—電流効率特性を、図8には、実施例2、実施例3、比較例2の有機EL素子の寿命特性を示す。

[0120] <多層薄膜構造作製例>

(実施例4)

実施例1において正孔輸送層を形成するのに用いた塗布溶液を、石英基板上に3000rpmでスピコートした後、メタルハライドランプを用いて光照射(3J/cm²)し、ホットプレート上で180℃、60分間加熱して硬化させ、第1層を作製した。この第1層の膜厚を触針式段差計(AMBIOS社製XP-2)で測定したところ、40nmであった。

[0121] 次いで、実施例1で用いた黄色発光ポリマーのトルエン溶液を3000rpmでスピコートし、ホットプレート上で80℃、5分間加熱し、ポリマー発光層(膜厚100nm)を形成した。触針式段差計で総膜厚を測定したところ、140nmであり、第1層が残存していることが確認された。

[0122] (比較例3)

上記で得た比較ポリマーA(4.4mg)、実施例1で用いた光開始剤(0.13mg)、トルエン(1.2ml)を混合した塗布溶液を、石英基板上に3000rpmでスピコートした後、メタルハライドランプを用いて光照射(3J/cm²)し、ホットプレート上で180℃、60分間加熱し、第1層を作製した。この第1層の膜厚は40nmであった。

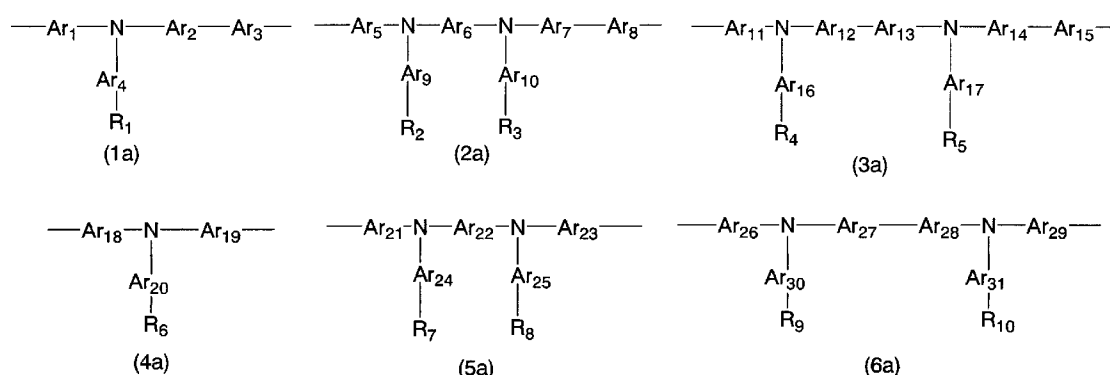
[0123] 次いで、実施例1で用いた黄色発光ポリマーのトルエン溶液を3000rpmでスピコ

ートし、ホットプレート上で80℃、5分間加熱し、ポリマー発光層(膜厚100nm)を形成した。総膜厚を測定したところ、100nmであった。つまり、比較例3では、第1層が溶解し、多層構造が作製できなかった。

請求の範囲

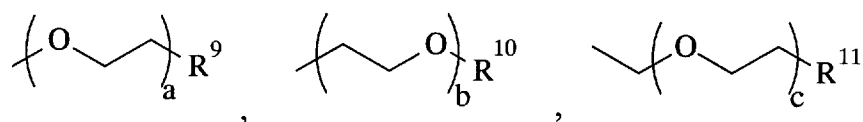
- [1] 1つ以上の重合可能な置換基を有し、かつ正孔輸送性を有する繰り返し単位を有するポリマー又はオリゴマーを含む、有機エレクトロニクス用材料。
- [2] 前記ポリマー又はオリゴマーの正孔輸送性を有する繰り返し単位が、下記一般式(1a)、(2a)、(3a)、(4a)、(5a)、(6a)のいずれかであることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロニクス用材料。

[化1]



(式中、 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_{31}$ は、それぞれ独立に置換もしくは非置換のアリーレン基、ヘテロアリーレン基を表し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_{10}$ は、それぞれ独立に $-\text{R}^1$ 、 $-\text{OR}^2$ 、 $-\text{SR}^3$ 、 $-\text{OCOR}^4$ 、 $-\text{COOR}^5$ 、 $-\text{SiR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ または下記一般式

[化2]



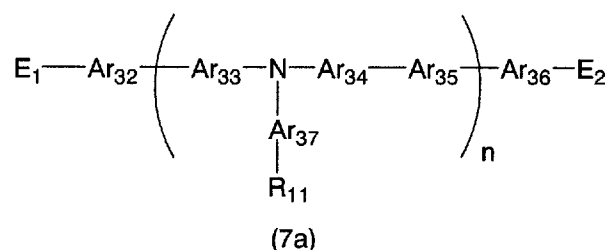
(ただし、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{11}$ は、水素原子、炭素数1～22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または炭素数2～30個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表し、a、bおよびcは、1以上の整数を表す。)を表す。)

- [3] 前記ポリマー又はオリゴマーの重合可能な置換基が、オキセタン基、エポキシ基、ビニル基、アクリレート基、メタクリレート基のいずれかであることを特徴とする請求項1

または2に記載の有機エレクトロニクス用材料。

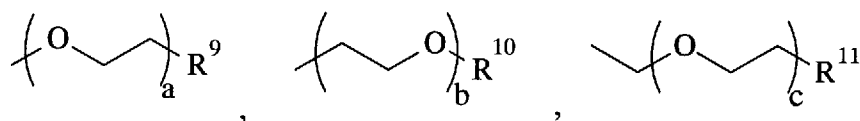
- [4] 前記ポリマー又はオリゴマーの重合可能な置換基が、該ポリマー又はオリゴマーの末端に導入されていることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の有機エレクトロニクス用材料。
- [5] 前記ポリマー又はオリゴマーの数平均分子量が、1,000以上100,000以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の有機エレクトロニクス用材料。
- [6] 前記ポリマー又はオリゴマーの多分散度が1.0より大きいことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の有機エレクトロニクス用材料。
- [7] 前記ポリマー又はオリゴマーが、下記一般式(7a)で表される構造を有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の有機エレクトロニクス用材料。

[化3]



(式中、 $\text{Ar}_{32} \sim \text{Ar}_{37}$ は、それぞれ独立に置換もしくは非置換のアリーレン基、ヘテロアリーレン基を表し、 E_1 、 E_2 は重合可能な置換基を有する基を表し、 R_{11} は、 $-\text{R}^1$ 、 $-\text{OR}^2$ 、 $-\text{SR}^3$ 、 $-\text{OCOR}^4$ 、 $-\text{COOR}^5$ 、 $-\text{SiR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ または下記一般式

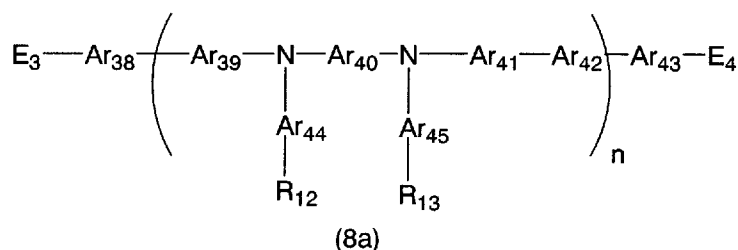
[化4]



(ただし、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{11}$ は、水素原子、炭素数1～22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または炭素数2～30個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表し、a、bおよびcは、1以上の整数を表す。)を表す。)

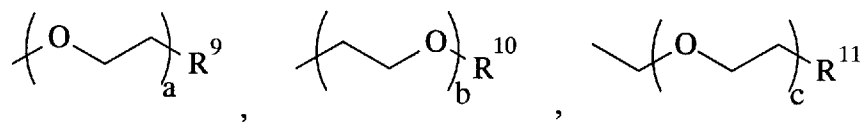
- [8] 前記ポリマー又はオリゴマーが、下記一般式(8a)で表される構造を有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の有機エレクトロニクス用材料。

[化5]



(式中、 $Ar_{38} \sim Ar_{45}$ は、それぞれ独立に置換もしくは非置換のアリーレン基、ヘテロアリーレン基を表し、 E_3 、 E_4 は重合可能な置換基を有する基を表し、 R_{12} 、 R_{13} はそれぞれ独立に、 $-R^1$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^3$ 、 $-OCOR^4$ 、 $-COOR^5$ 、 $-SiR^6R^7R^8$ または下記一般式

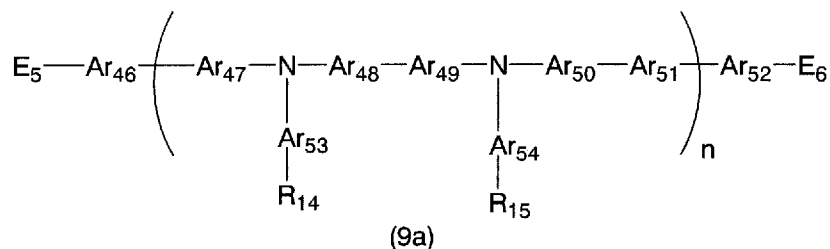
[化6]



(ただし、 $R^1 \sim R^{11}$ は、水素原子、炭素数1～22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または炭素数2～30個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表し、 a 、 b および c は、1以上の整数を表す。)を表す。)

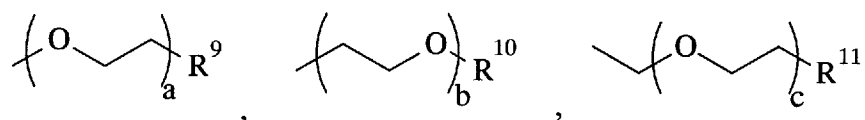
- [9] 前記ポリマー又はオリゴマーが、下記一般式(9a)で表される構造を有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の有機エレクトロニクス用材料。

[化7]



(式中、 $\text{Ar}_{46} \sim \text{Ar}_{54}$ は、それぞれ独立に置換もしくは非置換のアリーレン基、ヘテロアリーレン基を表し、 E_5 、 E_6 は重合可能な置換基を有する基を表し、 R_{14} 、 R_{15} はそれぞれ独立に、 $-\text{R}^1$ 、 $-\text{OR}^2$ 、 $-\text{SR}^3$ 、 $-\text{OCOR}^4$ 、 $-\text{COOR}^5$ 、 $-\text{SiR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ または下記一般式

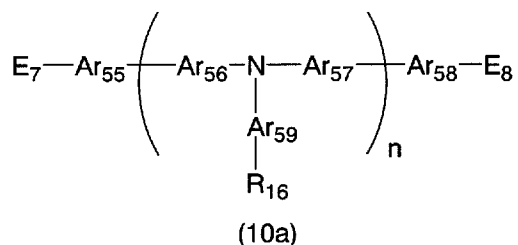
[化8]



(ただし、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{11}$ は、水素原子、炭素数1～22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または炭素数2～30個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表し、a、bおよびcは、1以上の整数を表す。)を表す。)

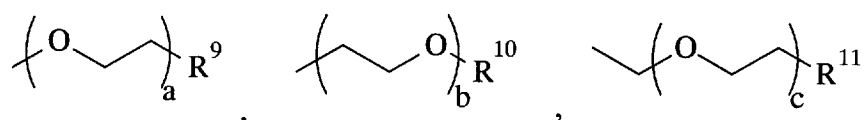
- [10] 前記ポリマー又はオリゴマーが、下記一般式(10a)で表される構造を有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の有機エレクトロニクス用材料。

[化9]



(式中、 $\text{Ar}_{55} \sim \text{Ar}_{59}$ は、それぞれ独立に置換もしくは非置換のアリーレン基、ヘテロアリーレン基を表し、 E_7 、 E_8 は重合可能な置換基を有する基を表し、 R_{16} は、 $-\text{R}^1$ 、 $-\text{OR}^2$ 、 $-\text{SR}^3$ 、 $-\text{OCOR}^4$ 、 $-\text{COOR}^5$ 、 $-\text{SiR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ または下記一般式

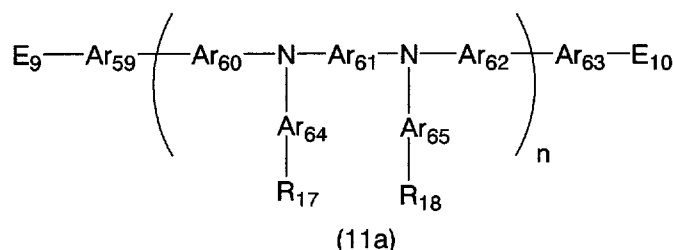
[化10]



(ただし、 $R^1 \sim R^{11}$ は、水素原子、炭素数1～22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または炭素数2～30個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表し、 a 、 b および c は、1以上の整数を表す。)を表す。)

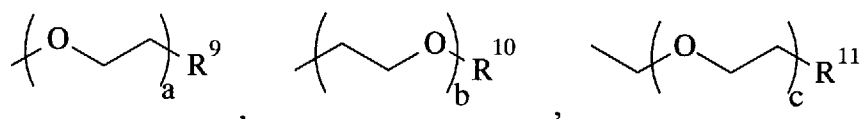
- [11] 前記ポリマー又はオリゴマーが、下記一般式(11a)で表される構造を有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の有機エレクトロニクス用材料。

[化11]



(式中、 $Ar_{59} \sim Ar_{65}$ は、それぞれ独立に置換もしくは非置換のアリーレン基、ヘテロアリーレン基を表し、 E_9 、 E_{10} は重合可能な置換基を有する基を表し、 R_{17} 、 R_{18} はそれぞれ独立に、 $-R^1$ 、 $-OR^2$ 、 $-SR^3$ 、 $-OCOR^4$ 、 $-COOR^5$ 、 $-SiR^6R^7R^8$ または下記一般式

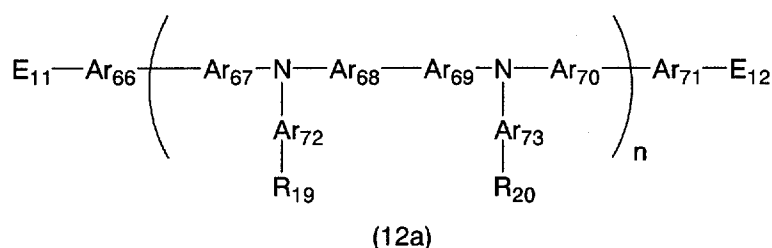
[化12]



(ただし、 $R^1 \sim R^{11}$ は、水素原子、炭素数1～22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または炭素数2～30個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表し、 a 、 b および c は、1以上の整数を表す。)を表す。)

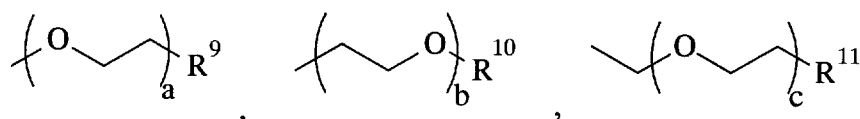
- [12] 前記ポリマー又はオリゴマーが、下記一般式(12a)で表される構造を有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の有機エレクトロニクス用材料。

[化13]



(式中、 $\text{Ar}_{66} \sim \text{Ar}_{73}$ は、それぞれ独立に置換もしくは非置換のアリーレン基、ヘテロアリーレン基を表し、 E_{11} 、 E_{12} は重合可能な置換基を有する基を表し、 R_{19} 、 R_{20} はそれぞれ独立に、 $-\text{R}^1$ 、 $-\text{OR}^2$ 、 $-\text{SR}^3$ 、 $-\text{OCOR}^4$ 、 $-\text{COOR}^5$ 、 $-\text{SiR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ または下記一般式

[化14]



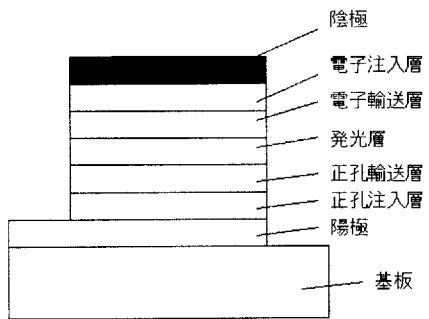
(ただし、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{11}$ は、水素原子、炭素数1～22個の直鎖、環状もしくは分岐アルキル基、または炭素数2～30個のアリール基もしくはヘテロアリール基を表し、 a 、 b および c は、1以上の整数を表す。)を表す。)

- [13] 前記一般式(7a)、(8a)、(9a)、(10a)、(11a)または(12a)における n の数平均が、2から20であることを特徴とする請求項7～12のいずれかに記載の有機エレクトロニクス用材料。
- [14] 更に重合開始剤を含むことを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の有機エレクトロニクス用材料。
- [15] 請求項1～14のいずれかに記載の有機エレクトロニクス用材料を用いて作製されたことを特徴とする有機エレクトロニクス素子。
- [16] 請求項1～14のいずれかに記載の有機エレクトロニクス用材料を用いて作製されたことを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。
- [17] 少なくとも陽極、正孔注入層、発光層および陰極を積層してなる有機エレクトロルミネセンス素子であって、前記正孔注入層が請求項1～14のいずれかに記載の有機

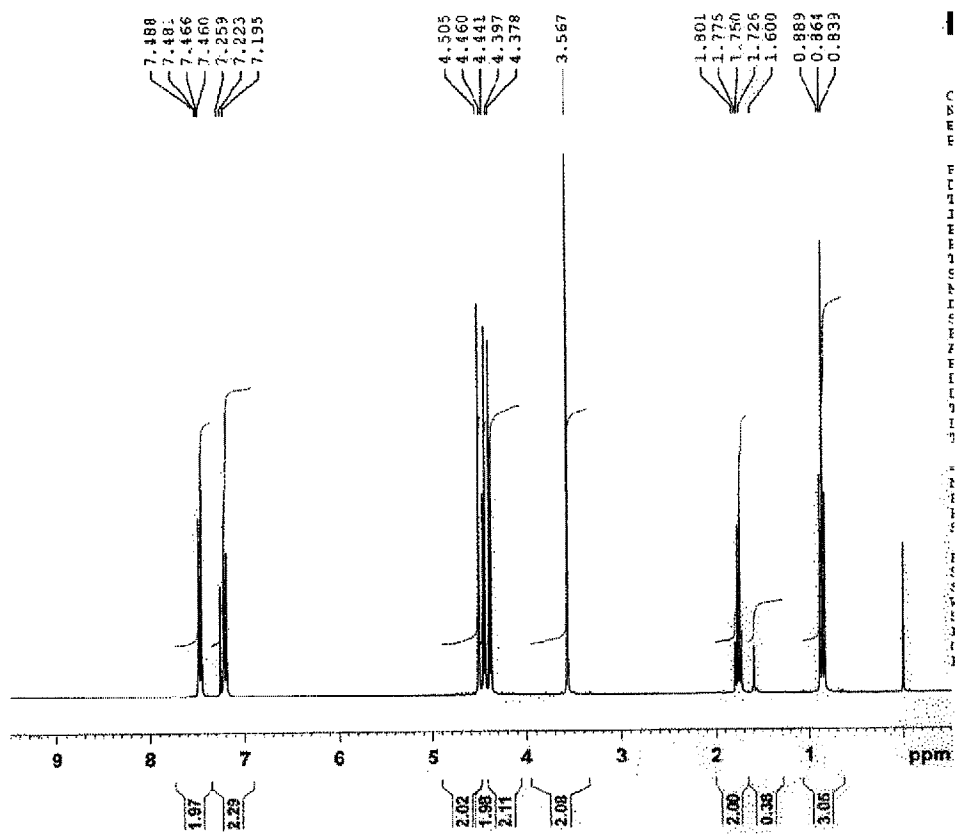
エレクトロニクス用材料により形成された層であることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

- [18] 少なくとも陽極、正孔輸送層、発光層および陰極を積層してなる有機エレクトロルミネセンス素子であって、前記正孔輸送層が請求項1～14のいずれかに記載の有機エレクトロニクス用材料により形成された層であることを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子。

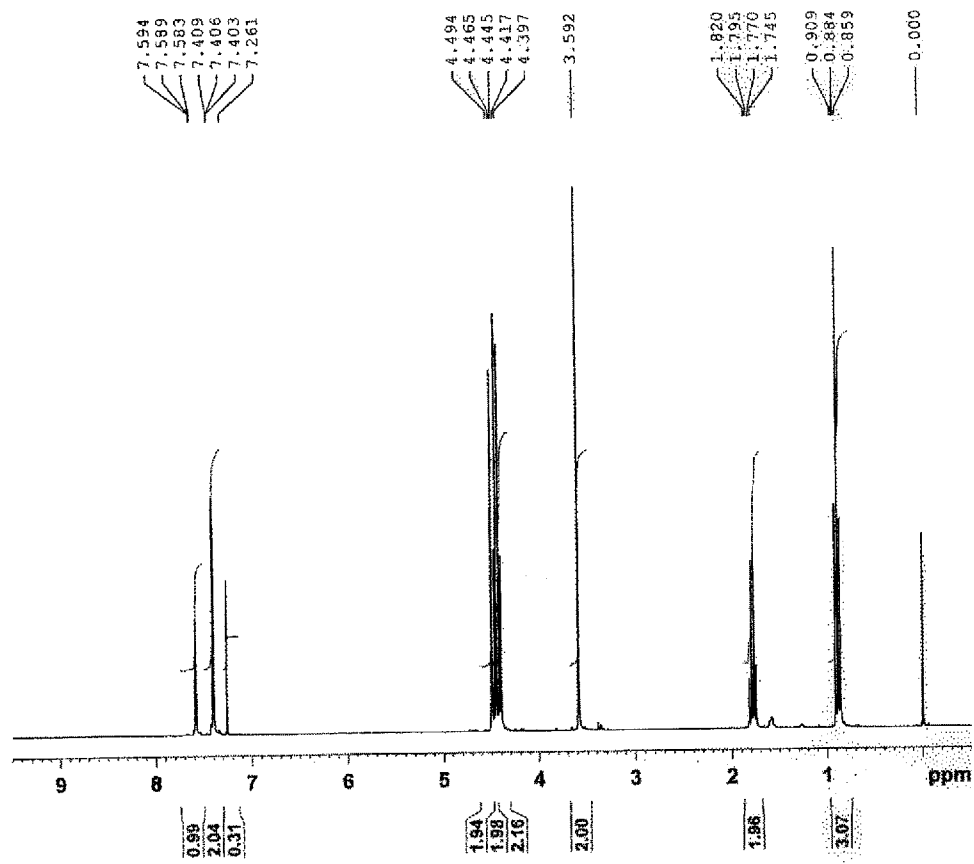
[図1]



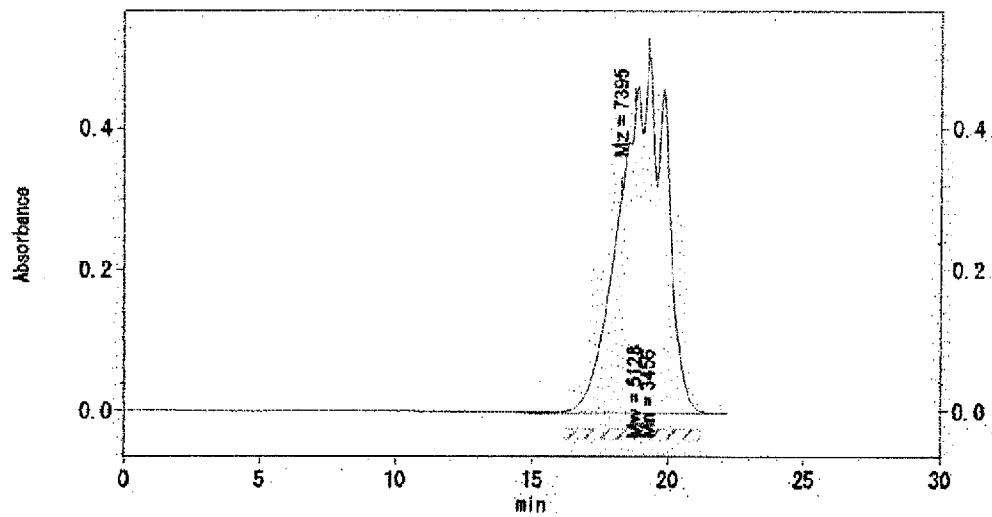
[図2]



[図3]



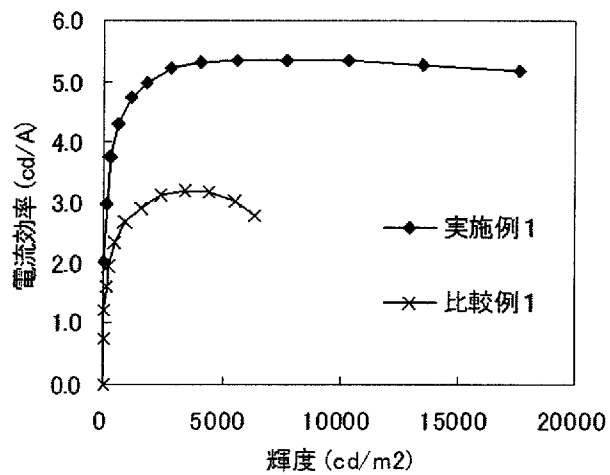
[図4]



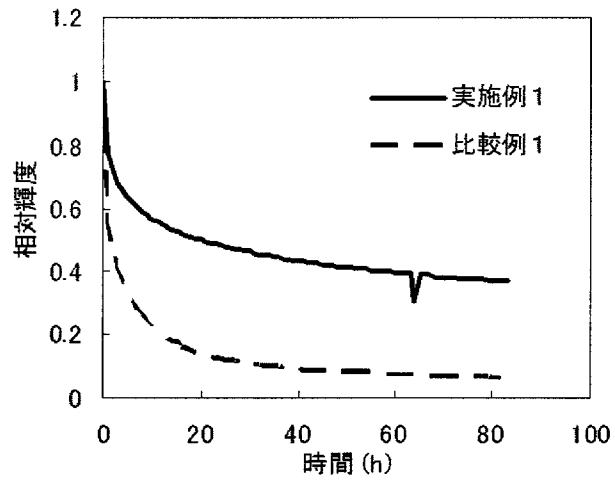
SEC Summary information

UV-VIS 2
 Processing Start Time(min) = 16.158
 Processing Stop Time(min) = 21.194
 Number of Slices = 302
 Weight Average Molecular Weight = 5128
 Number Average Molecular Weight = 3456
 Z Average Molecular Weight = 7395
 Z+1 Average Molecular Weight = 9970
 Polydispersity index = 1.484
 Peak Molecular Weight = 3469
 Z Average / Weight Average = 1.442
 Z+1 Average / Weight Average = 1.944

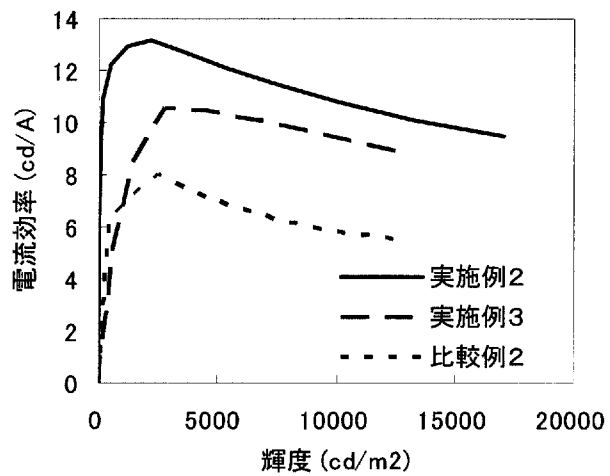
[図5]



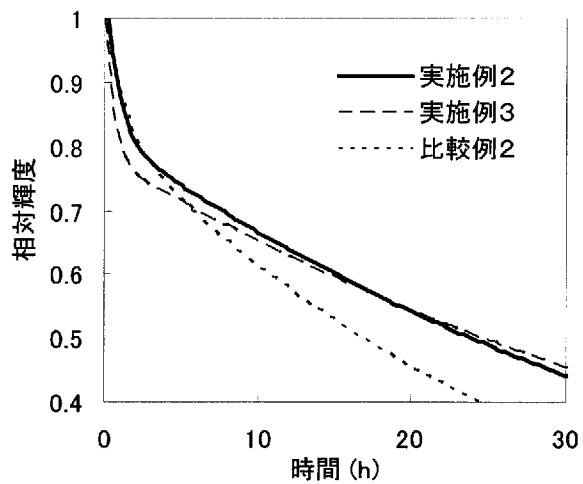
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/064090

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/50(2006.01)i, C08G61/12(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)

H01L51/50-51/56, C08G61/12, 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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-243300 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 08 September, 2005 (08.09.05), Par. Nos. [0003] to [0008], [0026], [0035], [0052], [0132] to [0139] & US 2005/0186106 A1	1-7, 9, 10, 12-18 8, 11
Y		
X	WO 2005/059951 A2 (CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY LTD.), 30 June, 2005 (30.06.05), Claims 1, 3, 7; page 21, lines 12 to 21 & JP 2007-520858 A	1, 2, 15-18 8, 11
Y		
X	JP 2005-251734 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 15 September, 2005 (15.09.05), Claims 1, 3, 9; Par. Nos. [0053], [0138] & WO 2005/074329 A1 & GB 000617194 D	1-3, 15-18



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
29 August, 2007 (29.08.07)

Date of mailing of the international search report
11 September, 2007 (11.09.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/064090

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 2004-119393 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 15 April, 2004 (15.04.04), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0010], [0075] to [0083] (Family: none)	1-3, 15-18

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, C08G61/12(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. H01L51/50-51/56, C08G61/12, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2007年
日本国実用新案登録公報	1996-2007年
日本国登録実用新案公報	1994-2007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）

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 請求の範囲の番号
X Y	J P 2 0 0 5 - 2 4 3 3 0 0 A （三洋電機株式会社） 2 0 0 5 . 0 9 . 0 8、段落【0003】乃至【0008】、【0026】、 【0035】、【0052】、【0132】乃至【0139】 & U S 2 0 0 5 / 0 1 8 6 1 0 6 A 1	1-7、9、10、 12-18 8、11
X Y	W O 2 0 0 5 / 0 5 9 9 5 1 A 2 (CAMBRIDGE DISPLAY TECHNOLOGY LIMITED) 2 0 0 5 . 0 6 . 3 0、Claim 1、3、7、page 21 line 12-21 & J P 2 0 0 7 - 5 2 0 8 5 8 A	1、2、15-1 8 8、11

☒ 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	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
29.08.2007

国際調査報告の発送日
11.09.2007

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100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）	20	3911
笹野 秀生		
電話番号 03-3581-1101 内線 3271		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2 0 0 5 - 2 5 1 7 3 4 A (住友化学株式会社) 2 0 0 5 . 0 9 . 1 5、請求項 1、3、9、段落【0 0 5 3】、【0 1 3 8】 & W O 2 0 0 5 / 0 7 4 3 2 9 A 1 & G B 0 0 0 6 1 7 1 9 4 D	1-3、15-1 8
X	J P 2 0 0 4 - 1 1 9 3 9 3 A (凸版印刷株式会社) 2 0 0 4 . 0 4 . 1 5、請求項 1 乃至 3、段落【0 0 1 0】、 【0 0 7 5】乃至【0 0 8 3】 (ファミリーなし)	1-3、15-1 8