

(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
2020年1月9日(09.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/009184 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 51/50 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/026611

(22) 国際出願日: 2019年7月4日(04.07.2019)

(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 2018-127980 2018年7月5日(05.07.2018) JP

(71) 出願人: 日産化学株式会社(NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 遠藤 歳幸(ENDO Toshiyuki); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4-8-8番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 太田 博史(OTA Hirofumi); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4-8-8番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所(PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING CHARGE-TRANSPORTING THIN FILM

(54) 発明の名称: 電荷輸送性薄膜形成用組成物

(57) Abstract: This composition for forming a charge-transporting thin film, which contains an organic solvent and a charge-transporting substance precursor that has a 9-t-butoxycarbonyl carbazole structure in the molecule, yields a thin film that exhibits excellent charge transport properties even when firing is performed at a low temperature. As pertains to the charge-transporting substance precursor, the composition can be prepared using a low-polarity solvent that causes less damage to a substrate or a member comprising an organic compound than is the case with a high-polarity amide-based solvent, etc.

(57) 要約: 9-t-ブトキシカルボニルカルバゾール構造を分子内に有する電荷輸送性物質前駆体と、有機溶媒とを含む電荷輸送性薄膜形成用組成物は、低温で焼成した場合であっても良好な電荷輸送性を示す薄膜を与え、また、上記電荷輸送性物質前駆体は、高極性のアミド系溶媒等と比較して有機化合物からなる基板や部材へのダメージが低い低極性溶媒を用いて組成物を調製可能である。



WO 2020/009184 A1

明 細 書

発明の名称：電荷輸送性薄膜形成用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、電荷輸送性薄膜形成用組成物に関する。

背景技術

[0002] 電子素子、特に、有機エレクトロルミネッセンス（以下、有機ＥＬという）素子には、発光層や電荷注入層として、有機化合物からなる電荷輸送性薄膜が用いられる。特に、正孔注入層は、陽極と、正孔輸送層あるいは発光層との電荷の授受を担い、有機ＥＬ素子の低電圧駆動および高輝度を達成するために重要な機能を果たす。

[0003] 正孔注入層の形成方法は、蒸着法に代表されるドライプロセスと、スピンコート法に代表されるウェットプロセスとに大別され、これら各プロセスを比べると、ウェットプロセスの方が大面積に平坦性の高い薄膜を効率的に製造できる。それゆえ、有機ＥＬディスプレイの大面積化が進められている現在、ウェットプロセスで形成可能な正孔注入層が望まれている。

[0004] このような事情に鑑み、本発明者らは、各種ウェットプロセスに適用可能であるとともに、有機ＥＬ素子の正孔注入層に適用した場合に優れたＥＬ素子特性を実現できる薄膜を与える電荷輸送性材料や、それに用いる有機溶媒に対する溶解性の良好な化合物を開発してきている（例えば特許文献１～４参照）。

[0005] また、近年の有機ＥＬの分野においては、素子の軽量化・薄型化・フレキシブル化の潮流から、ガラス基板の代わりに有機化合物からなる基板や部材が用いられるようになってきている。そのため、従来品よりも低温で焼成でき、或いはそのような基板や部材へのダメージが低い有機溶媒を用いて調製でき、またその場合にも良好な電荷輸送性を有する薄膜を与える組成物が求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：国際公開第2008/067276号
特許文献2：国際公開第2008/129947号
特許文献3：国際公開第2006/025342号
特許文献4：国際公開第2010/058777号
特許文献5：国際公開第2006/025290号
特許文献6：特開2012-236777号公報

非特許文献

- [0007] 非特許文献1：Advanced Functional Materials (2013), 23(5), 619-628.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、低温で焼成した場合であっても得られる薄膜が良好な電荷輸送性を示し、或いは高極性のアミド系溶媒等と比較して有機化合物からなる基板や部材へのダメージが低い低極性溶媒を用いて組成物を調製可能であり、且つ正孔注入層として用いた場合に優れた輝度特性を有する有機EL素子を実現できる電荷輸送性薄膜を与える電荷輸送性薄膜形成用組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、9-tert-ブトキシカルボニルカルバゾール構造を分子内に有する電荷輸送性物質前駆体が低極性溶媒への優れた溶解性を有し、当該電荷輸送性物質前駆体を含む電荷輸送性薄膜形成用組成物から得られる薄膜が、低温で焼成した場合であっても良好な電荷輸送性を示すこと、および当該薄膜を有機EL素子に適用した場合に優れた素子特性が実現できることを見出し、本発明を完成させた。

なお、本発明において、「低温で焼成する」とは、「200℃以下の温度

で焼成する」ことを意味する。

また、例えば、特許文献5、6および非特許文献1にカルバゾールの9位（N位）が α -ブトキシカルボニル基で保護された化合物が中間体として開示されているが、いずれの文献にも、9- α -ブトキシカルボニルカルバゾール構造を分子内に有する電荷輸送性物質前駆体と、有機溶媒とを含む電荷輸送性薄膜形成用組成物は開示されていない。

[0010] すなわち、本発明は、

1. 9- α -ブトキシカルボニルカルバゾール構造を分子内に有する電荷輸送性物質前駆体と、有機溶媒とを含む電荷輸送性薄膜形成用組成物、
 2. 更に、ドーパント物質を含む1の電荷輸送性薄膜形成用組成物、
 3. 1または2の電荷輸送性薄膜形成用組成物から得られる電荷輸送性薄膜、
 4. 3の電荷輸送性薄膜を有する電子素子、
 5. 3の電荷輸送性薄膜を有する有機エレクトロルミネッセンス素子、
 6. 上記電荷輸送性薄膜が、正孔注入層または正孔輸送層である5の有機エレクトロルミネッセンス素子、
 7. 1または2の電荷輸送性薄膜形成用組成物を基材上に塗布し、焼成して上記電荷輸送性物質前駆体から9- α -ブトキシカルボニル基を脱離させることを特徴とする電荷輸送性薄膜の製造方法
- を提供する。

発明の効果

[0011] 本発明で用いる9- α -ブトキシカルボニルカルバゾール構造を分子内に有する電荷輸送性物質前駆体は、高極性のアミド系溶媒等と比較して有機化合物からなる基板や部材へのダメージが低い低極性溶媒に溶解させて容易に電荷輸送性薄膜形成用組成物を調製することができる。また、当該電荷輸送性物質前駆体は、ドーパント物質と共にでも、そのような溶媒に溶解させて容易に電荷輸送性薄膜形成用組成物を調製することができる。そして、本発明の電荷輸送性薄膜形成用組成物から作製した薄膜は、高温だけでなく、低

温で焼成した場合であっても良好な電荷輸送性を示す。

このような本発明の電荷輸送性薄膜形成用組成物から得られる電荷輸送性薄膜は、有機EL素子をはじめとした電子素子用の薄膜として好適に用いることができる。特に、本発明の電荷輸送性薄膜を正孔注入層として用いることで、輝度特性に優れる有機EL素子を得ることができる。

また、本発明の電荷輸送性薄膜形成用組成物は、スリットコート法やインクジェット法等、大面積に成膜可能な各種ウェットプロセスを用いた場合でも電荷輸送性に優れた薄膜を再現性よく製造できるため、近年の有機EL素子の分野における進展にも十分対応できる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明の電荷輸送性薄膜形成用組成物は、9-tertブトキシカルボニルカルバゾール構造を分子内に有する電荷輸送性物質前駆体を含む。

ここで、本発明において、電荷輸送性とは、導電性と同義であり、正孔輸送性と同義である。電荷輸送性物質とは、電荷輸送性薄膜形成用組成物を用いて得た固形膜に電荷輸送性を付与する物質であり、それ自体に電荷輸送性があるものでもよく、電荷受容性物質（ドーパント物質ともいう。）と共に用いた際に電荷輸送性があるものでもよい。そして、電荷輸送性物質前駆体とは、電荷輸送性薄膜形成用組成物を外部刺激（例えば、熱）によって固体膜にする過程においてそれとは異なる構造の電荷輸送性物質となり（例えば、前駆体中の分子内の保護基が脱離することで構造変化する。）、その結果、電荷輸送性が発現または向上して固体膜に電荷輸送性を付与する物質をいう。電荷輸送性物質前駆体やそれから得られる電荷輸送性物質は、それ自体に電荷輸送性があってもよいが、電荷受容性物質と共に用いた際に電荷輸送性を発現するものでもよい。

[0013] 本発明においては、カルバゾール構造の9位の窒素原子がtertブトキシカルボニル基（以下、Boc基ともいう。）で保護されていることにより、Boc基で保護されていない、NH基がむき出しのカルバゾール構造の場合と

比較して、例えば、トルエンなどの低極性溶媒への溶解性を高めることが可能となるとともに、9位の窒素原子がBoc基で保護されたカルバゾール構造を分子内に有する電荷輸送性物質前駆体を溶媒に溶解させて得られる電荷輸送性薄膜形成用組成物を基材上に塗布して焼成することによって、Boc基が脱離してNH基がむき出しとなり、電荷輸送性に優れる薄膜を得ることができる。

[0014] 本発明で用いる電荷輸送性物質前駆体は、9-tertブトキシカルボニルカルバゾール構造を有する限り特に限定されるものではなく、典型的には、アニリン骨格、チオフェン骨格、ピロール骨格、カルバゾール骨格（インドロカルバゾール骨格）を含む、フルオレン骨格（スピロフルオレン骨格を含む）等の繰り返し単位を持つ電荷輸送性オリゴマー化合物や電荷輸送性ポリマー化合物（直鎖型、デンドリマー型）に9-tertブトキシカルボニルカルバゾール構造が含まれているものが挙げられる。

[0015] このような電荷輸送性オリゴマー化合物や電荷輸送性ポリマー化合物において、9-tertブトキシカルボニルカルバゾール構造は、分子の末端に存在しても、それ以外に存在しても、それら両方に存在してもよい。例えば、繰り返し構造があるオリゴマーやポリマーである場合には、その主鎖に含まれていてもよく、側鎖がある場合には側鎖に存在してもよい。

[0016] また、必ずしも全ての9-tertブトキシカルボニルカルバゾール構造が等価である必要はなく、例えば、一部は、カルバゾール構造を構成する環に置換基を有し、その他は、カルバゾール構造を構成する環に置換基を有しなくてもよい。また、例えば、一部は、カルバゾール構造を構成するベンゼン環を他の構造と共有し、その他は、カルバゾール構造を構成するベンゼン環を他の構造と共有していなくてもよい。

更に、9-tertブトキシカルボニルカルバゾール構造は、電荷輸送性化合物にランダムに存在してもよく、ブロックとして偏って存在してもよい。

[0017] 本発明で用いる電荷輸送性物質前駆体が、9-tertブトキシカルボニルカルバゾール構造を2以上有する場合、2以上の当該構造は、それらの構造中

のベンゼン環を共有していてもよい。

また、本発明で用いる電荷輸送性物質前駆体中の 9-tert-ブトキシカルボニルカルバゾール構造の数は、分子構造や分子量に応じて異なるため一概に規定できないが、通常 1～1,000 である。

[0018] 本発明で用いる電荷輸送性物質前駆体が、電荷輸送性オリゴマー化合物である場合、その分子量は通常 200～5,000 であるが、焼成時の昇華を抑制する観点や電荷輸送性を向上させる観点から、好ましくは 300 以上、より好ましくは 500 以上、より一層好ましくは 700 以上、更に好ましくは 1,000 以上であり、有機溶媒への良好な溶解性を確保する観点から、好ましくは 4,500 以下、より好ましくは 4,000 以下、より一層好ましくは 3,500 以下、更に好ましくは 3,000 以下である。

[0019] また、本発明で用いる電荷輸送性物質前駆体が、電荷輸送性ポリマー化合物である場合、その重量平均分子量は、通常 6,000～200,000 であるが、電荷輸送性を向上させる観点から、好ましくは 7,000 以上、より好ましくは 8,000 以上、より一層好ましくは 9,000 以上、更に好ましくは 10,000 以上であり、有機溶媒への良好な溶解性を確保する観点から、好ましくは 150,000 以下、より好ましくは 100,000 以下、更に好ましくは 75,000 以下である。

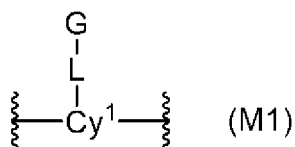
なお、本発明において重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）分析による標準ポリスチレン換算で得られる平均分子量である。

[0020] とりわけ、本発明で用いる電荷輸送性物質前駆体が、後述の式（M2）で表される部分構造を含む電荷輸送性オリゴマー化合物である場合、電荷輸送性、前駆体の有機溶媒への溶解性、ハンドリング性のバランスの観点等から、当該前駆体中の 9-tert-ブトキシカルボニルカルバゾール構造の数は、通常 2 以上 100 以下、好ましくは 75 以下、より好ましくは 50 以下である。

[0021] 本発明で用いる電荷輸送性物質前駆体の好ましい一例としては、下記式（

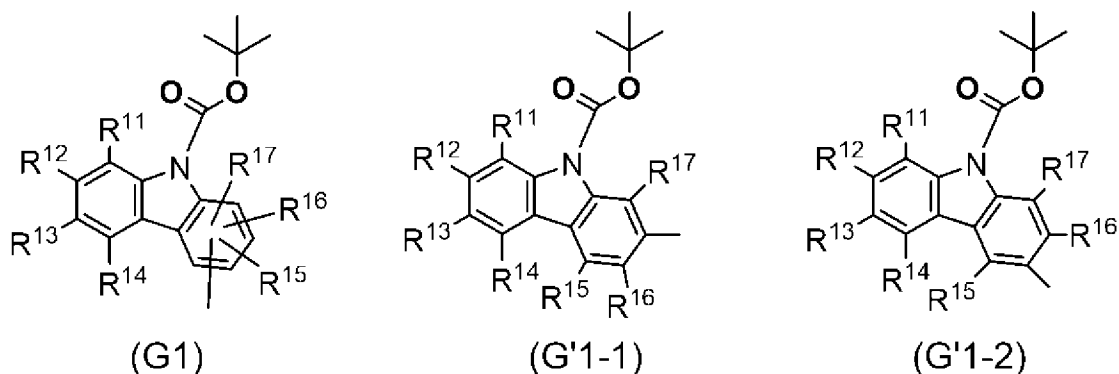
M1) で表される部分構造を含む電荷輸送性物質前駆体が挙げられるが、これに限定されるわけではない。

[0022] [化1]



[0023] 式中、Gは、下記式 (G1) で表される1価の基であり、電荷輸送性を高める観点や原料化合物の入手容易性の観点から、式 (G' 1-1) または式 (G' 1-2) で表される基が好ましい。

[0024] [化2]



[0025] 式中、R¹¹~R¹⁷は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、またはハロゲン原子で置換されていてもよい、ジフェニルアミノ基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、炭素数6~20のアリール基もしくは炭素数2~20のヘテロアリール基を表す。

[0026] ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられるが、フッ素原子が好ましい。

[0027] 炭素数1~20のアルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基およびn-デシル基等の炭素数1~20の直鎖または分岐鎖状アルキル基；シ

クロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、ビスシクロブチル基、ビスシクロペンチル基、ビスシクロヘキシル基、ビスシクロヘプチル基、ビスシクロオクチル基、ビスシクロノニル基およびビスシクロデシル基等の炭素数3～20の環状アルキル基が挙げられる。

[0028] 炭素数2～20のアルケニル基の具体例としては、エテニル基、 $n-1$ プロペニル基、 $n-2$ プロペニル基、1-メチルエテニル基、 $n-1$ ブテニル基、 $n-2$ ブテニル基、 $n-3$ ブテニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-エチルエテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、 $n-1$ ペンテニル基、 $n-1$ デセニル基および $n-1$ エイコセニル基等が挙げられる。

[0029] 炭素数2～20のアルキニル基の具体例としては、エチニル基、 $n-1$ プロピニル基、 $n-2$ プロピニル基、 $n-1$ ブチニル基、 $n-2$ ブチニル基、 $n-3$ ブチニル基、1-メチル-2-プロピニル基、 $n-1$ ペンチニル基、 $n-2$ ペンチニル基、 $n-3$ ペンチニル基、 $n-4$ ペンチニル基、1-メチル- n -ブチニル基、2-メチル- n -ブチニル基、3-メチル- n -ブチニル基、1, 1-ジメチル- n -プロピニル基、 $n-1$ ヘキシニル基、 $n-1$ デシニル基、 $n-1$ ペンタデシニル基および $n-1$ エイコシニル基等が挙げられる。

[0030] 炭素数6～20のアリール基の具体例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基および9-フェナントリル基等が挙げられる。

[0031] 炭素数2～20のヘテロアリール基の具体例としては、2-チエニル基、3-チエニル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基および4-ピリジル基等が挙げられる。

[0032] 特に、 $R^{11} \sim R^{17}$ としては、水素原子、フッ素原子、シアノ基、ハロゲン原

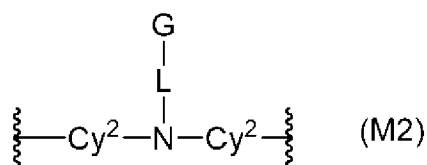
子で置換されていてもよい炭素数 1～20 のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 6～20 のアリール基、およびハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 2～20 のヘテロアリール基が好ましく、水素原子、フッ素原子、シアノ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数 1～10 のアルキル基、およびハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基がより好ましく、水素原子、フッ素原子、メチル基およびトリフルオロメチル基がより一層好ましく、全て水素原子が最適である。

[0033] 式中、L は、単結合を表すか、炭素数 1～20 の 2 価の脂肪族炭化水素基、炭素数 6～20 の 2 価の芳香族炭化水素基または炭素数 2～20 の 2 価の複素芳香族炭化水素基を表し、これらの基は置換基で置換されていてもよい。

[0034] Cy¹ は、ベンゼン骨格、ナフタレン骨格、アントラセン骨格、ピレン骨格、チオフェン骨格、フラン骨格、ピロール骨格、ベンゾチオフェン骨格、ベンゾフラン骨格、ベンゾピロール骨格、ジベンゾチオフェン骨格、ジベンゾフラン骨格、カルバゾール骨格、フルオレン骨格、スピロフルオレン骨格、トリアリールアミン骨格、ジアリールアミン骨格、モノアリールアミン骨格、チエノチオフェン骨格、チエノベンゾチオフェン骨格、インドロカルバゾール骨格等の芳香環または複素芳香環を含む骨格であり、当該骨格に含まれる芳香環若しくは複素芳香環上に存在する水素原子またはアミン上の水素原子の代わりに－L－G 基が結合している。また、これらの骨格は、－L－G 基以外の置換基を有していてもよい。

[0035] 本発明の電荷輸送性物質前駆体のより好適な態様としては、下記式 (M2) で表される部分構造を含む電荷輸送性物質前駆体を挙げることができるが、これに限定されるわけではない。

[0036] [化3]

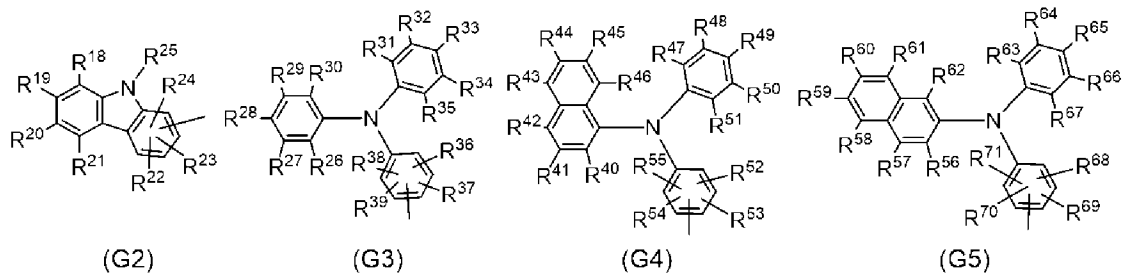


[0037] 式中、 Cy^2 は、互いに独立して、ベンゼン環、ナフタレン環等の炭素数6～20の芳香族炭化水素骨格を表し、2つの Cy^2 は、互いに結合して環を形成していてもよい。また、芳香族炭化水素骨格は、置換基を有していてもよい。

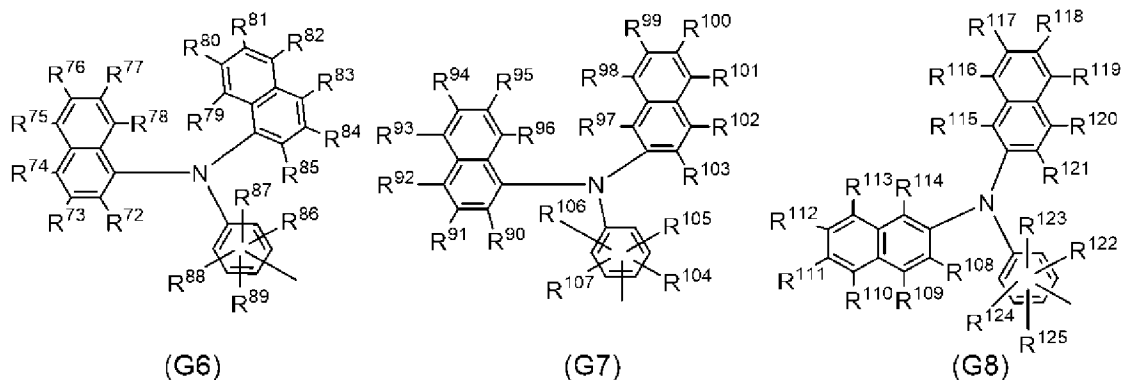
GおよびLは、上記と同じ意味を示す。

[0038] 式(M2)で表される部分構造を含む電荷輸送性物質前駆体は、電荷輸送性の観点から、式(G1)表される基に加えて、下記式(G2)～(G16)のいずれかで表される基の少なくとも1つをその分子内に更に含んでいてもよい。

[0039] [化4]

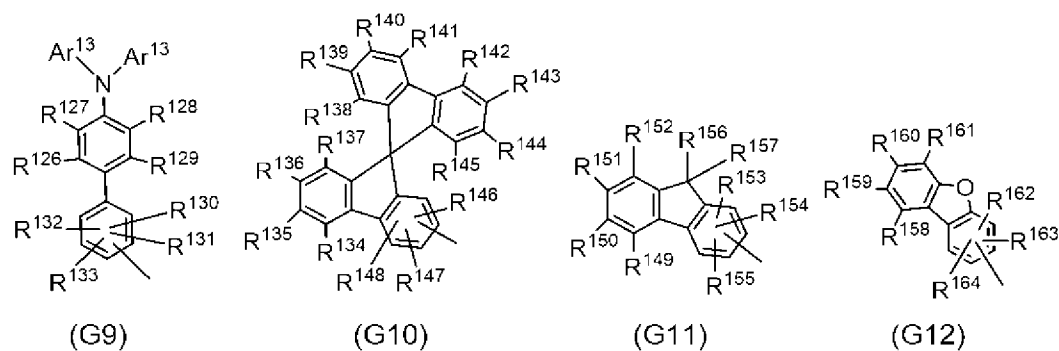


[0040] [化5]

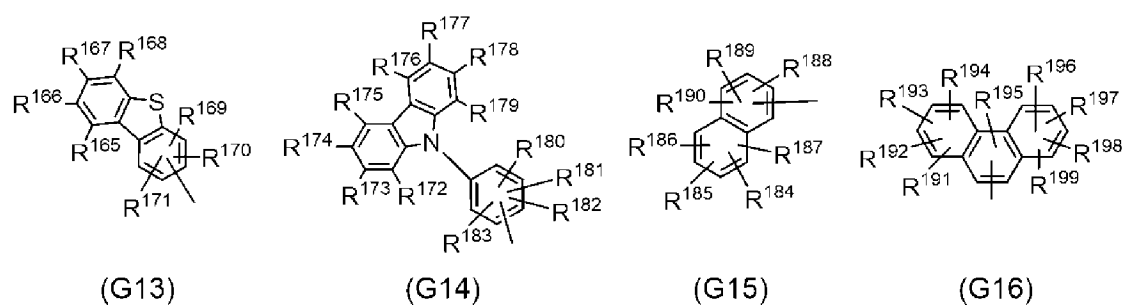


[0041]

[化6]

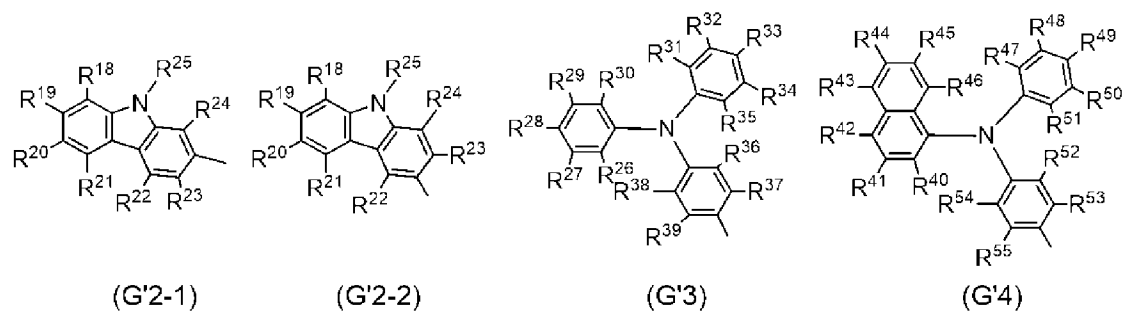


[0042] [化7]



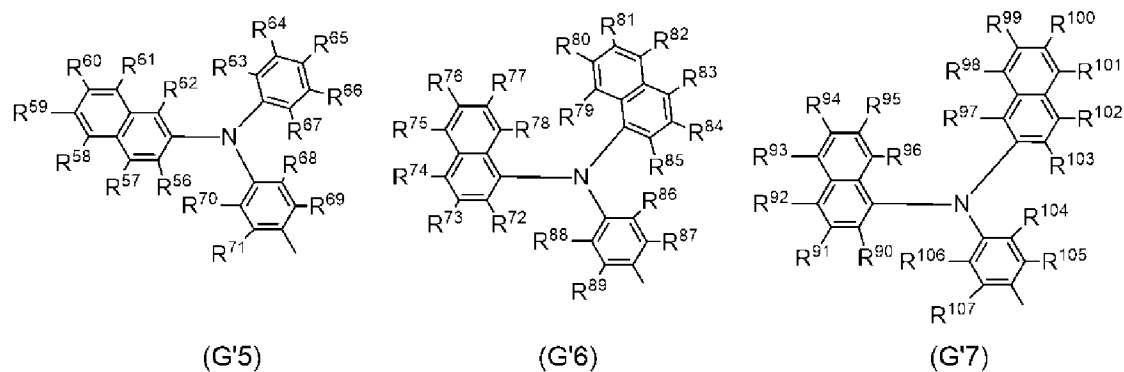
[0043] 式 (G2) ~ (G16) のいずれかで表される基は、原料化合物の入手容易性や前駆体の合成容易性等の観点から、下記式 (G'2-1) ~ (G'16-5) のいずれかで表される基が好ましい。

[0044] [化8]

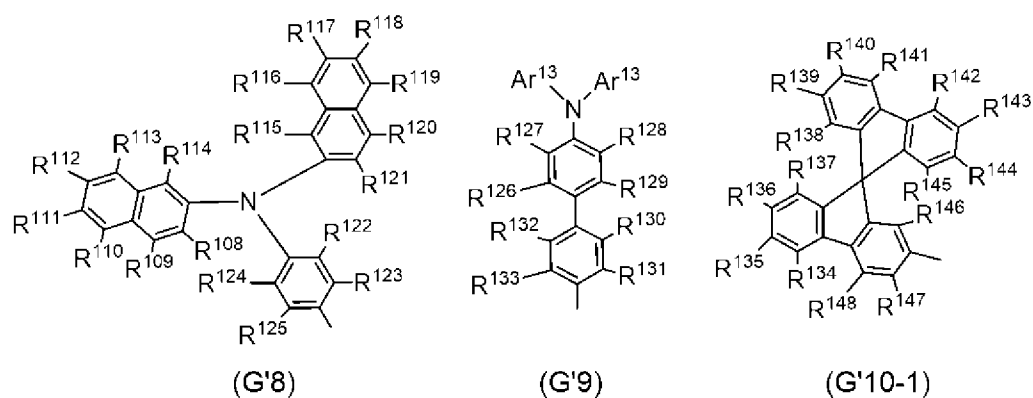


[0045]

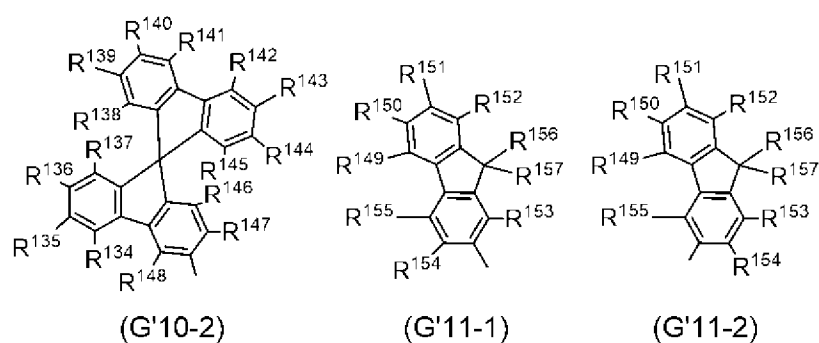
[化9]



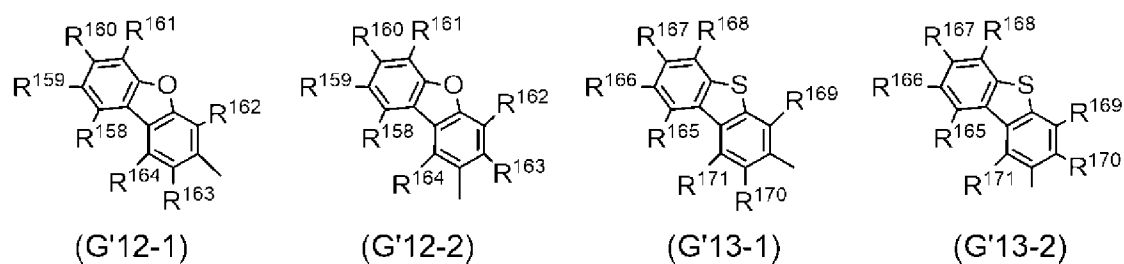
[0046] [化10]



[0047] [化11]

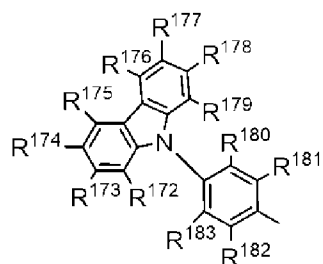


[0048] [化12]

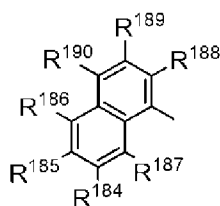


[0049]

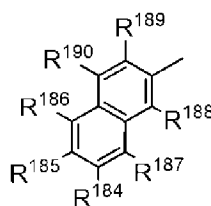
[化13]



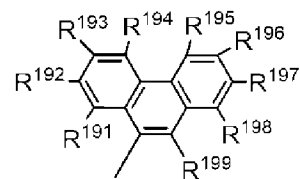
(G'14)



(G'15-1)

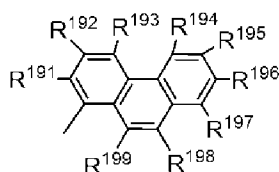


(G'15-2)

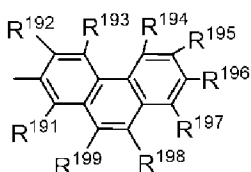


(G'16-1)

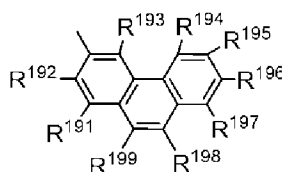
[0050] [化14]



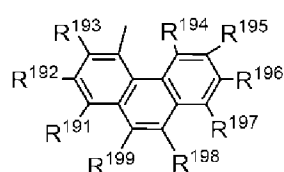
(G'16-2)



(G'16-3)



(G'16-4)



(G'16-5)

[0051] ここで、 $R^{18} \sim R^{24}$ 、 $R^{26} \sim R^{155}$ および $R^{158} \sim R^{199}$ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、またはハロゲン原子で置換されていてもよい、ジフェニルアミノ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数6～20のアリール基もしくは炭素数2～20のヘテロアリール基を表し、 R^{156} および R^{157} は、互いに独立して、 Z^1 で置換されていてもよい、炭素数6～20のアリール基または炭素数2～20のヘテロアリール基を表し、 R^{25} は、水素原子、 Z^4 で置換されてもよい、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基もしくは炭素数2～20のアルキニル基、または Z^1 で置換されてもよい、炭素数6～20のアリール基もしくは炭素数2～20のヘテロアリール基を表し、 Z^1 は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、または Z^2 で置換されていてもよい、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基もしくは炭素数2～20のアルキニル基を表し、 Z^2 は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、または Z^3 で置換されていてもよい、炭素数6～20のアリール基もしくは炭素数2～20のヘテロアリール基を表し、 Z^3 は、ハロゲン原子、ニトロ基またはシアノ基を表し、 Z^4 は、ハロゲン原子、ニト

ロ基、シアノ基、または Z^5 で置換されていてもよい、炭素数6～20のアリール基もしくは炭素数2～20のヘテロアリール基を表し、 Z^5 は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、または Z^3 で置換されていてもよい、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基もしくは炭素数2～20のアルキニル基を表し、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数6～20のアリール基および炭素数2～20のヘテロアリール基の具体例としては、上記 $R^{11} \sim R^{17}$ で説明したものと同様のものが挙げられる。

[0052] 特に、 $R^{18} \sim R^{24}$ 、 $R^{26} \sim R^{155}$ および $R^{158} \sim R^{199}$ としては、水素原子、フッ素原子、シアノ基、ハロゲン原子で置換されていてもよいジフェニルアミノ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～20のヘテロアリール基が好ましく、水素原子、フッ素原子、シアノ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基がより好ましく、水素原子、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基がより一層好ましく、水素原子が最適である。

[0053] また、 R^{25} としては、水素原子、 Z^1 で置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基、 Z^1 で置換されていてもよい炭素数2～20のヘテロアリール基、 Z^4 で置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基が好ましく、水素原子、 Z^1 で置換されていてもよい炭素数6～14のアリール基、 Z^1 で置換されていてもよい炭素数2～14のヘテロアリール基、 Z^4 で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基がより好ましく、水素原子、 Z^1 で置換されていてもよい炭素数6～14のアリール基、 Z^1 で置換されていてもよい炭素数2～14の含窒素ヘテロアリール基、 Z^4 で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基がより一層好ましく、水素原子、 Z^1 で置換されていてもよいフェニル基、 Z^1 で置換されていてもよい1-ナフチル基、 Z^1 で置換されていてもよい2-ナフチル基、 Z^1 で置換されていてもよい2-ピリジル基

、 Z^1 で置換されていてもよい3-ピリジル基、 Z^1 で置換されていてもよい4-ピリジル基、 Z^4 で置換されていてもよいメチル基が更に好ましい。

[0054] そして、 R^{156} および R^{157} としては、 Z^1 で置換されていてもよい炭素数6～14のアリール基、 Z^1 で置換されていてもよい炭素数2～14のヘテロアリール基が好ましく、 Z^1 で置換されていてもよい炭素数6～14のアリール基がより好ましく、 Z^1 で置換されていてもよいフェニル基、 Z^1 で置換されていてもよい1-ナフチル基、 Z^1 で置換されていてもよい2-ナフチル基がより一層好ましい。

[0055] また、 $A_{r^{13}}$ は、互いに独立して、ジ（炭素数6～20のアリール基）アミノ基で置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基を表す。炭素数6～20のアリール基の具体例としては、 R^{11} ～ R^{17} で説明したものと同様のものが挙げられ、ジ（炭素数6～20のアリール基）アミノ基の具体例としては、ジフェニルアミノ基、1-ナフチルフェニルアミノ基、ジ（1-ナフチル）アミノ基、1-ナフチル-2-ナフチルアミノ基、ジ（2-ナフチル）アミノ基等が挙げられる。

[0056] $A_{r^{13}}$ としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、p-（ジフェニルアミノ）フェニル基、p-（1-ナフチルフェニルアミノ）フェニル基、p-（ジ（1-ナフチル）アミノ）フェニル基、p-（1-ナフチル-2-ナフチルアミノ）フェニル基、p-（ジ（2-ナフチル）アミノ）フェニル基が好ましく、p-（ジフェニルアミノ）フェニル基がより好ましい。

[0057] なお、 R^{25} 、 R^{156} および R^{157} において、 Z^1 は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、 Z^2 で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基、 Z^2 で置換されていてもよい炭素数2～10のアルケニル基、 Z^2 で置換されていてもよい炭素数2～10のアルキニル基が好ましく、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、 Z^2 で置換されていてもよい炭素数1～3のアルキル基、 Z^2 で置換さ

れていてもよい炭素数2～3のアルケニル基、 Z^2 で置換されていてもよい炭素数2～3のアルキニル基がより好ましく、フッ素原子、 Z^2 で置換されていてもよい炭素数1～3のアルキル基、 Z^2 で置換されていてもよい炭素数2～3のアルケニル基、 Z^2 で置換されていてもよい炭素数2～3のアルキニル基がより一層好ましい。

[0058] R^{25} 、 R^{156} および R^{157} において、 Z^4 は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、 Z^5 で置換されていてもよい炭素数6～14のアリール基が好ましく、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、 Z^5 で置換されていてもよい炭素数6～10のアリール基がより好ましく、フッ素原子、 Z^5 で置換されていてもよい炭素数6～10のアリール基がより一層好ましく、フッ素原子、 Z^5 で置換されていてもよいフェニル基が更に好ましい。

[0059] R^{25} 、 R^{156} および R^{157} において、 Z^2 は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、 Z^3 で置換されていてもよい炭素数6～14のアリール基が好ましく、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、 Z^3 で置換されていてもよい炭素数6～10のアリール基がより好ましく、フッ素原子、 Z^3 で置換されていてもよい炭素数6～10のアリール基がより一層好ましく、フッ素原子、 Z^3 で置換されていてもよいフェニル基が更に好ましい。

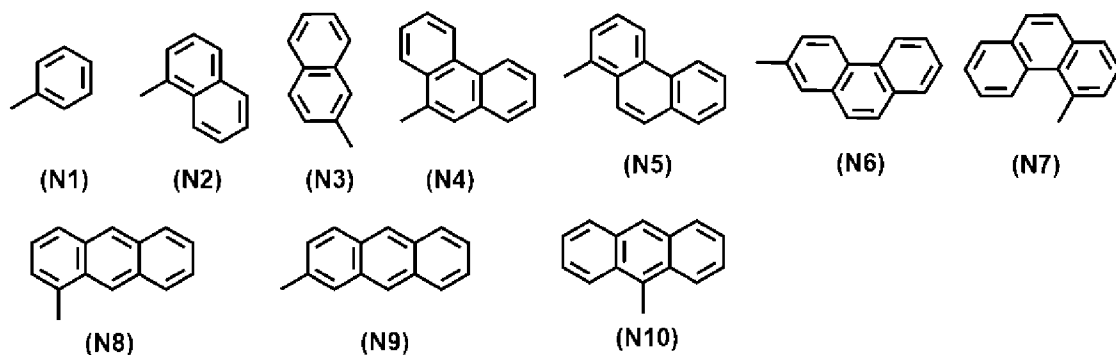
[0060] R^{25} 、 R^{156} および R^{157} において、 Z^5 は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、 Z^3 で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基、 Z^3 で置換されていてもよい炭素数2～10のアルケニル基、 Z^3 で置換されていてもよい炭素数2～10のアルキニル基が好ましく、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、 Z^3 で置換されていてもよい炭素数1～3のアルキル基、 Z^3 で置換されていてもよい炭素数2～3のアルケニル基、 Z^3 で置換されていてもよい炭素数2～3のアルキニル基がより好ましく、フッ素原子、 Z^3 で置換されていてもよい炭素数1～3のアルキル基、 Z^3 で置換されていてもよい炭素数2～3のアルケニル基、 Z^3 で置換されていてもよい炭素数2～3のアルキニル基がより一層好ましい。

[0061] R^{25} 、 R^{156} および R^{157} において、 Z^3 は、ハロゲン原子が好ましく、フッ素原

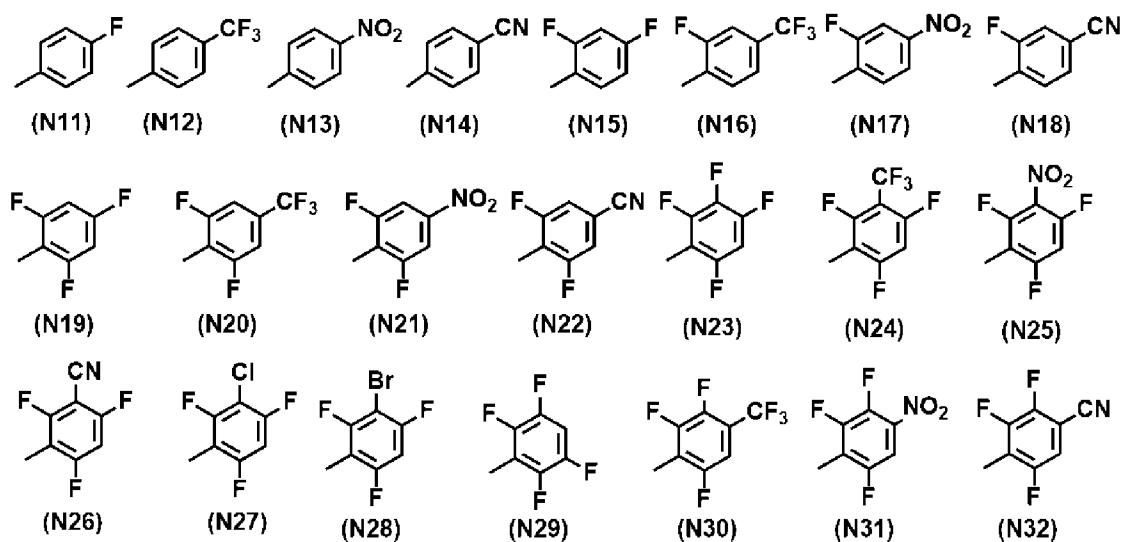
子がより好ましい。

[0062] 本発明において、 R^{25} として好適な基の具体例としては、以下の基が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

[0063] [化15]

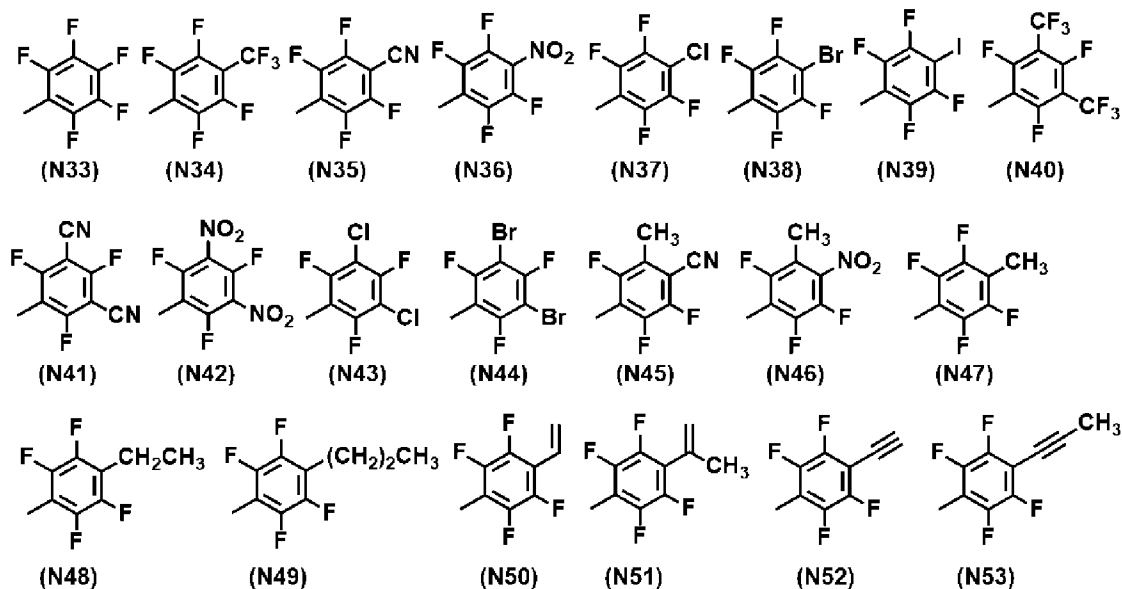


[0064] [化16]

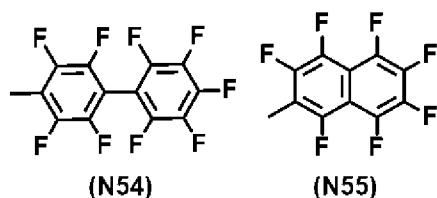


[0065]

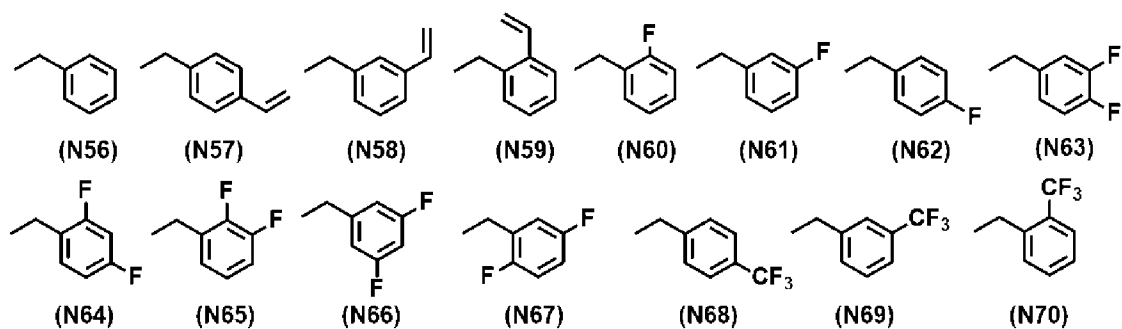
[化17]



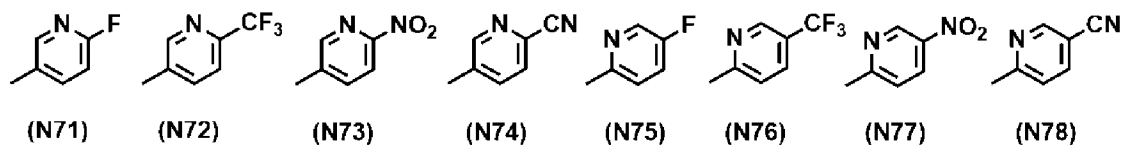
[0066] [化18]



[0067] [化19]

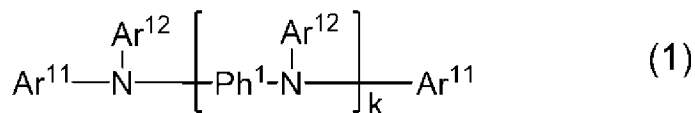


[0068] [化20]

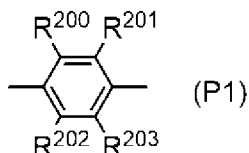


[0069] これに限定されるわけではないが、電荷輸送性物質前駆体として好適な典型例としては、下記式（１）で表されるアニリン誘導体が挙げられる。

[0070] [化21]

[0071] 上記式(1)における Ph^1 は、式(P1)で表される基を表す。

[0072] [化22]



[0073] $\text{R}^{200} \sim \text{R}^{203}$ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、またはハロゲン原子で置換されていてもよい、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数6～20のアリール基もしくは炭素数2～20のヘテロアリール基を表し、これらハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数6～20のアリール基および炭素数2～20のヘテロアリール基の具体例としては、上記 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{17}$ で説明したものと同様のものが挙げられる。

[0074] 特に、 $\text{R}^{200} \sim \text{R}^{203}$ としては、水素原子、フッ素原子、シアノ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～20のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数6～20のアリール基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数2～20のヘテロアリール基が好ましく、水素原子、フッ素原子、シアノ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基がより好ましく、水素原子、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基がより一層好ましく、水素原子が最適である。

[0075] 一方、式(1)における Ar^{11} および Ar^{12} は、互いに独立して、上記式(G1)～(G16)のいずれかで表される基を表すが、少なくとも1つは、上記式(G1)で表される基を表す。

また、好ましくは、 Ar^{11} および Ar^{12} は、上記式(G'1-1)～(G'

16-5) のいずれかで表される基を表すが、少なくとも1つは、上記式 (G' 1) で表される基を表す。

[0076] 式(1)中、 k は、1～20の整数であるが、電荷輸送性の観点から、好ましくは2以上、前駆体の有機溶媒への溶解性の観点から、好ましくは10以下、より好ましくは5以下である。

[0077] 式(1)においては、原料化合物の入手容易性や前駆体の合成容易性等の観点から、好ましくは全ての Ar^{11} および全ての Ar^{12} は同一の基を表すか、全ての Ar^{11} は同一の基を表し、且つ、全ての Ar^{12} は同一の基を表す。

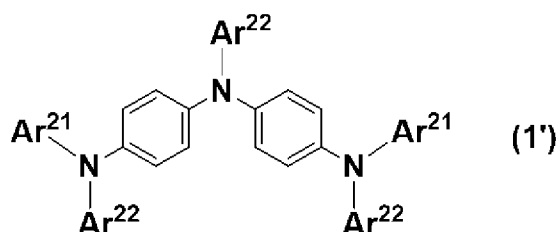
更に、式(1)における $R^{11} \sim R^{199}$ および Ar^{13} 並びにそれらに含まれる基の好ましい条件は、上述と同様である。

[0078] 本発明において、上記アルキル基、アルケニル基およびアルキニル基の炭素数は、好ましくは10以下であり、より好ましくは6以下であり、より一層好ましくは4以下である。

また、上記アリール基およびヘテロアリール基の炭素数は、好ましくは14以下であり、より好ましくは10以下であり、より一層好ましくは6以下である。

[0079] 本発明において、アニリン誘導体の原料の入手容易性、化合物の溶解性、得られる電荷輸送性薄膜の電荷輸送性等のバランスを考慮すると、好ましいアニリン誘導体の一例は式(1')で表される。

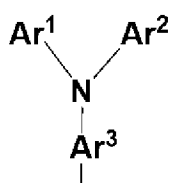
[0080] [化23]



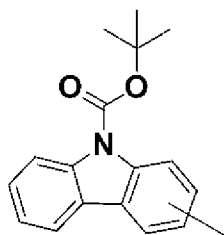
[0081] 式(1')において、 Ar^{21} および Ar^{22} は、互いに独立して、水素原子、式(2)で表される基または式(3)で表される基であるが、2つの Ar^{21} および3つ Ar^{22} の少なくとも1つは式(3)で表される基である。

[0082]

[化24]



(2)



(3)

[0083] 式(2)において、 Ar^1 および Ar^2 は、互いに独立して、炭素数6～20のアリール基を表し、 Ar^3 は、炭素数6～20のアリーレン基を表すが、 $Ar^1 \sim Ar^3$ のいずれか2つが互いに結合して窒素原子とともに環を形成していてもよい。

[0084] 炭素数6～20のアリール基の具体例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基等が挙げられる。

[0085] 炭素数6～20のアリーレン基の具体例としては、ベンゼン-1, 2-ジイル(ortho-フェニレン)基、ベンゼン-1, 3-ジイル(meta-フェニレン)基、ベンゼン-1, 4-ジイル(para-フェニレン)基、ナフタレン-1, 2-ジイル基、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-1, 8-ジイル基等が挙げられる。

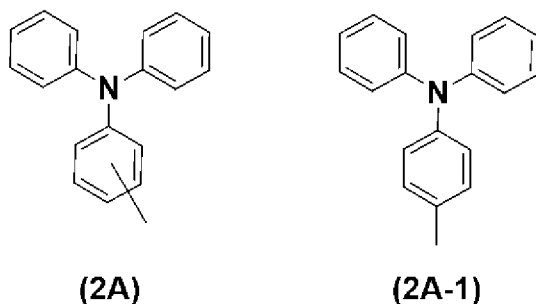
[0086] また、 $Ar^1 \sim Ar^3$ のいずれか2つが結合して窒素原子とともに形成する環としては、カルバゾール環等が挙げられる。

[0087] これらの中でも、 Ar^1 および Ar^2 は、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

また、 Ar^3 は、ベンゼン-1, 2-ジイル基、ベンゼン-1, 3-ジイル基、ベンゼン-1, 4-ジイル基が好ましく、ベンゼン-1, 4-ジイル基がより好ましい。

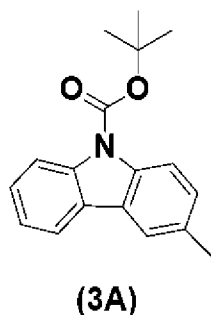
したがって、式（２）で表される基は、式（２Ａ）で表される基が好ましく、式（２Ａ－１）で表される基がより好ましい。

[0088] [化25]



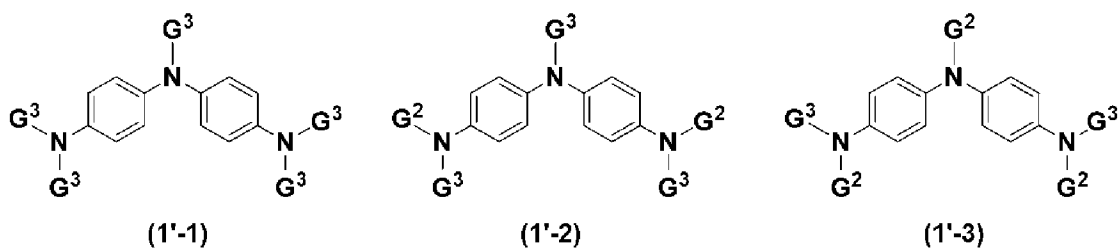
[0089] 上記式（３）で表される基としては、下記式（３Ａ）で表される基が好ましい。

[0090] [化26]



[0091] 上記式（１'）で表されるアニリン誘導体は、合成の容易性の観点から、対称性をもつことが好ましい。その具体例としては、全ての Ar^{21} および全ての Ar^{22} が同一の基であるもの（例えば、式（１'－１））や、全ての Ar^{21} が同一の基であり、且つ、全ての Ar^{22} が同一の基であるもの（例えば、式（１'－２）および式（１'－３））が挙げられる。

[0092] [化27]

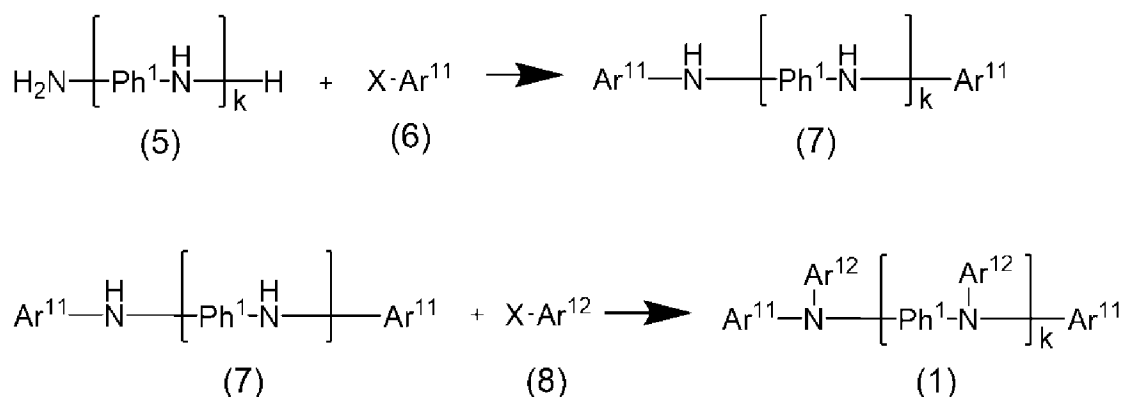


（式中、 G^2 は、上記式（２Ａ－１）で表される基を示し、 G^3 は、上記式（３

A) で表される基を示す。)

[0093] 本発明で用いる式(1)で表されるアニリン誘導体は、式(5)で表されるアミン化合物と、式(6)で表されるアリール化合物とを触媒存在下で反応させて式(7)で表されるアミン化合物を得、式(7)で表されるアミン化合物と式(8)で表されるアリール化合物とを触媒存在下で反応させることで製造できる。

[0094] [化28]



(式中、Xは、ハロゲン原子または擬ハロゲン基を表し、Ar¹¹、Ar¹²、Ph¹およびkは、上記と同じ意味を表す。)

[0095] ハロゲン原子としては、上記と同様のものが挙げられる。

擬ハロゲン基としては、メタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、ノナフルオロブタンスルホニルオキシ基等の(フルオロ)アルキルスルホニルオキシ基；ベンゼンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基等の芳香族スルホニルオキシ基などが挙げられる。

[0096] 式(5)で表されるアミン化合物と、式(6)で表されるアリール化合物との仕込み比は、アミン化合物に対して、アリール化合物を2当量以上とすることができるが2～2.4当量程度が好適である。なお、この反応においては、式(5)で表されるアミノ基(−NH₂)は、立体障害が低い等の理由のため、両端へのAr¹¹基の導入が優位に進む。

また、式(7)で表されるアミン化合物と、式(8)で表されるアリール化合物との仕込み比は、アミン化合物に対して、アリール化合物を2当量以

上とすることができるが2～2.4当量程度が好適である。

なお、 Ar^{11} と Ar^{12} が同じ基である式(1)で表されるアニリン誘導体を製造する場合、上述のように、式(7)で表されるアミン化合物を得て、式(1)で表されるアニリン誘導体を得るという2段階で製造してもよいが、1段階で製造することもできる。その場合の仕込みは、式(5)で表されるアミン化合物に対して、対応するアリール化合物(式(6)および式(8)で表される化合物)を4～4.8当量程度である。

[0097] 上記反応に用いられる触媒としては、例えば、塩化銅、臭化銅、ヨウ化銅等の銅触媒； $Pd(PPh_3)_4$ (テトラキス(トリフェニルフォスフィン)パラジウム)、 $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (ビス(トリフェニルフォスフィン)ジクロロパラジウム)、 $Pd(dba)_2$ (ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム)、 $Pd_2(dba)_3$ (トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム)、 $Pd(P-t-Bu_3)_2$ (ビス(トリ(*t*-ブチルフォスフィン))パラジウム)、 $Pd(OAc)_2$ (酢酸パラジウム)等のパラジウム触媒などが挙げられる。これらの触媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、これらの触媒は、公知の適切な配位子とともに使用してもよい。

[0098] このような配位子としては、トリフェニルフォスフィン、トリ-*o*-トリルフォスフィン、ジフェニルメチルフォスフィン、フェニルジメチルフォスフィン、トリメチルフォスフィン、トリエチルフォスフィン、トリブチルフォスフィン、トリ-*t*-ブチルフォスフィン、ジ-*t*-ブチル(フェニル)フォスフィン、ジ-*t*-ブチル(4-ジメチルアミノフェニル)フォスフィン、1,2-ビス(ジフェニルフォスフィノ)エタン、1,3-ビス(ジフェニルフォスフィノ)プロパン、1,4-ビス(ジフェニルフォスフィノ)ブタン、1,1'-ビス(ジフェニルフォスフィノ)フェロセン等の3級フォスフィン、トリメチルフォスファイト、トリエチルフォスファイト、トリフェニルフォスファイト等の3級フォスファイトなどが挙げられる。

[0099] 触媒の使用量は、上記アリール化合物1molに対して、0.2mol程

度とすることができるが、0.15mol程度が好適である。

また、配位子を用いる場合、その使用量は、使用する金属錯体に対し0.1～5当量とすることができるが、1～2当量が好適である。

[0100] 原料化合物が全て固体である場合あるいは目的とするアニリン誘導体を効率よく得る観点から、上記各反応は溶媒中で行なう。溶媒を使用する場合、その種類は、反応に悪影響を及ぼさないものであれば特に制限はない。具体例としては、脂肪族炭化水素類（ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-オクタン、*n*-デカン、デカリン等）、ハロゲン化脂肪族炭化水素類（クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素等）、芳香族炭化水素類（ベンゼン、ニトロベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、メシチレン等）、ハロゲン化芳香族炭化水素類（クロロベンゼン、ブromoベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、*m*-ジクロロベンゼン、*p*-ジクロロベンゼン等）、エーテル類（ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、*γ*-*n*-ブチルケトン、シクロヘキサノン等）、アミド類（*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド等）、ラクタムおよびラクトン類（*N*-メチルピロリドン、*γ*-ブチロラクトン等）、尿素類（*N,N*-ジメチルイミダゾリジノン、テトラメチルウレア等）、スルホキシド類（ジメチルスルホキシド、スルホラン等）、ニトリル類（アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル等）などが挙げられ、これらの溶媒は1種を単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

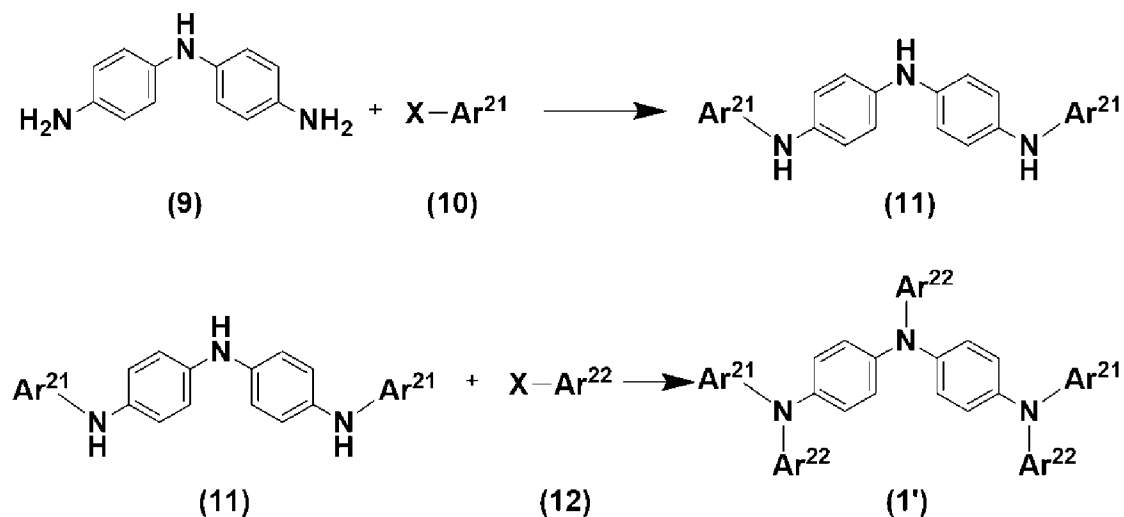
[0101] 反応温度は、用いる溶媒の融点から沸点までの範囲で適宜設定すればよいが、特に、0～200℃程度が好ましく、20～150℃がより好ましい。

反応終了後は、常法にしたがって後処理をし、目的とするアニリン誘導体を得ることができる。

[0102] また、本発明で用いる式（1'）で表されるアニリン誘導体は、下記式（

9) で表されるアミン化合物と、式 (10) で表されるアリール化合物とを触媒存在下で反応させて式 (11) で表されるアミン化合物を得、式 (12) で表されるアミン化合物と式 (8) で表されるアリール化合物とを触媒存在下で反応させて得ることで、製造できる。この場合において、反応の諸条件 (仕込み比、触媒、溶媒等) は、式 (1) について上記説明した内容を参考とすることができる。

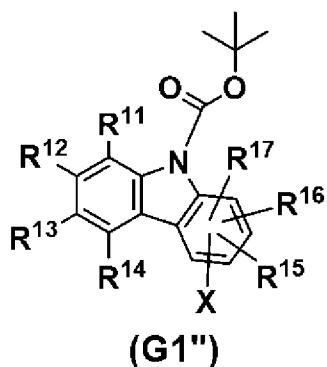
[0103] [化29]



(式中、X、 Ar^{21} および Ar^{22} は、上記と同じ意味を表す。)

[0104] なお、本発明で用いる原料である下記式 (G1'') で表される化合物は、対応するカルバゾールを、ピリジンやトリエチルアミン等の塩基存在下、ジ-*t*-ブチルジカルボネート等のBoc化試薬と反応させる公知の手法によって得ることができる。

[0105] [化30]



(式中、XおよびR¹¹～R¹⁷は、上記と同じ意味を表す。)

[0106] また、本発明で用いる9-*t*-ブトキシカルボニルカルバゾール構造を分子内に有する電荷輸送性物質前駆体、例えば、式(1)または式(1')で表されるアニリン誘導体は、カルバゾール部位の9位にBoc基以外のその他の基を有する化合物から当該その他の基を外して、カルバゾール部位の9位がプロトンである化合物を得、得られた化合物中のカルバゾール部位の9位にBoc基を導入することで、製造することもできる。

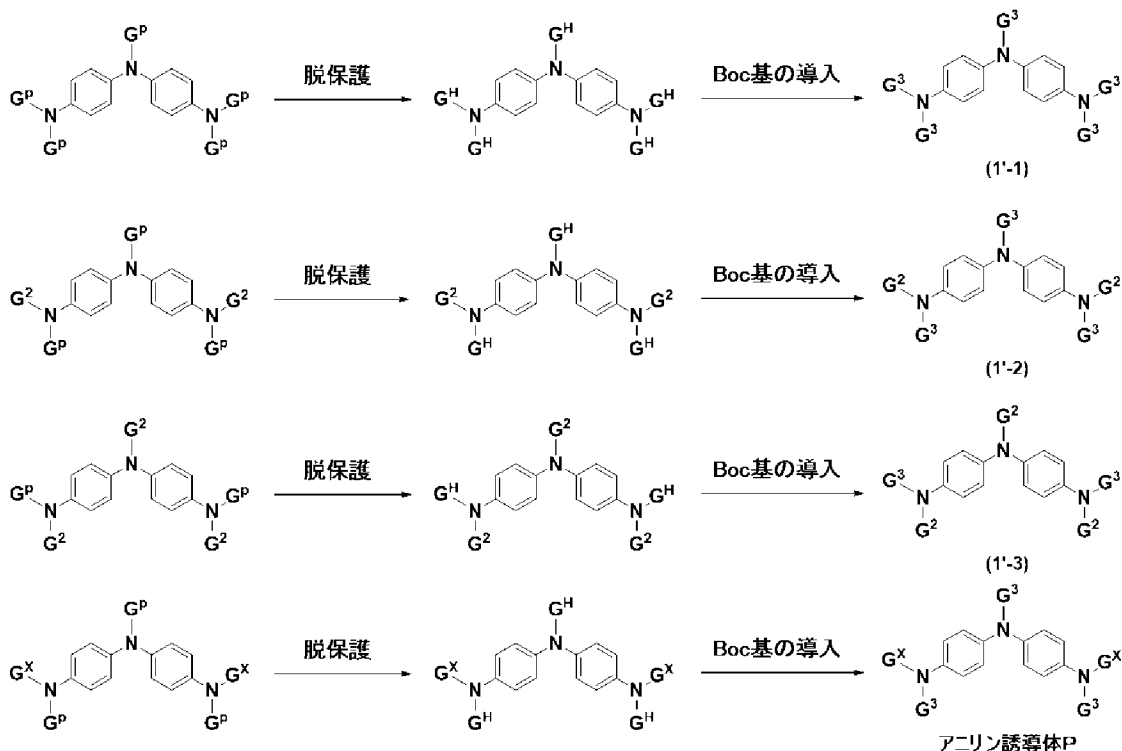
このようなその他の基としては、適切に外すことができる基である限り特に限定されないが、典型的には、*t*-ブチルジメチルシリル基、ベンジル基等といった比較的温和な条件で脱離可能な保護基が挙げられるが、これらに限定されない。また、その他の基の脱離は、酸性または塩基性条件下で処理する方法や、酸化または還元条件下で処理する方法等により行うことができ、例えば、GREEN'S PROTECTIVE GROUPS in Organic Synthesis, 4th Editionを参考に、その他の基の性質等を考慮して適切な公知の方法で行えばよい。

Boc基の導入は、カルバゾール部位の9位がプロトンである化合物を、ピリジンやトリエチルアミン等の塩基存在下、ジ-*t*-ブチルジカルボネート等のBoc化試薬と反応させる公知の手法によって行うことができる。

下記に反応の具体例を挙げるが、これらに限定されない。

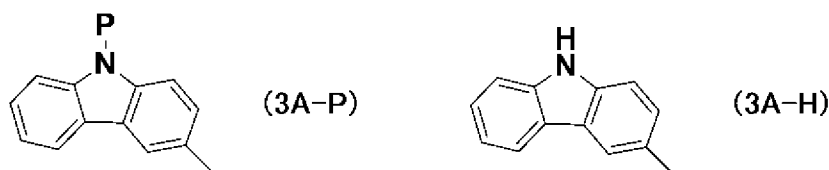
[0107]

[化31]



(式中、 G^P は、下記式(3A-P)で表される基を表し、 G^H は、下記式(3A-H)で表される基を表し、 G^X は、4-ジフェニルアミノフェニル基を表し、 G^2 および G^3 は、上記と同じ意味を表す。)

[0108] [化32]

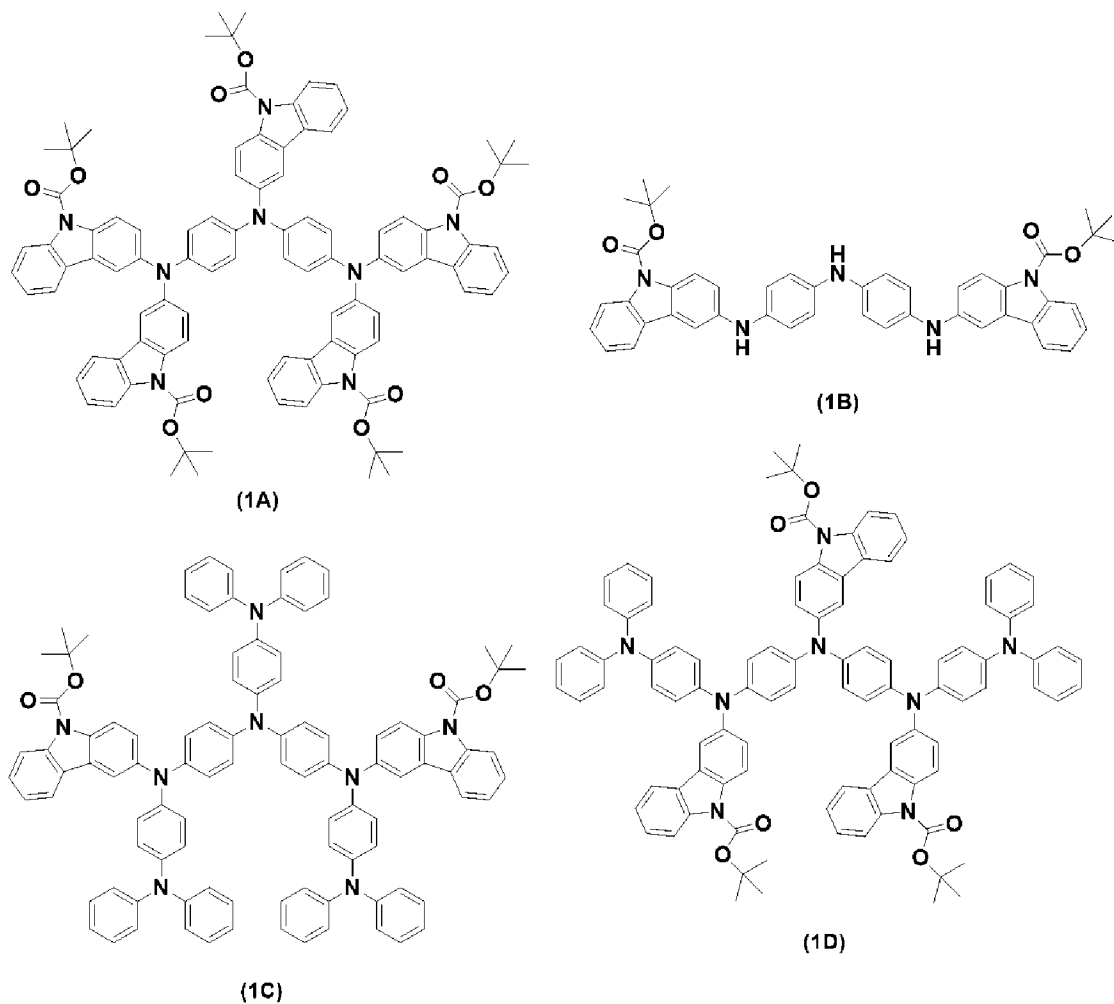


(Pは、Boc基以外の保護基を表す。)

[0109] 上記式(1)で表されるアニリン誘導体は、合成の容易性の観点から、対称性をもつことが好ましい。その具体例としては、 $R^1 \sim R^5$ の全てが上記式(3A)で表される基である下記式(1A)で示される化合物、 R^1 、 R^3 および R^5 が水素原子であり、 R^2 および R^4 が上記式(3A)で表される基である下記式(1B)で示される化合物、 R^1 、 R^3 および R^5 が上記式(2A-1)で表される基であり、 R^2 および R^4 が上記式(3A)で表される基である下記式(1C)で示される化合物、 R^1 、 R^3 および R^5 が上記式(3A)で表される基であ

り、および、 R^2 および R^4 が上記式（2A-1）で表される基である下記式（1D）で示される化合物等が例示されるが、これらに限定されるものではない。

[0110] [化33]

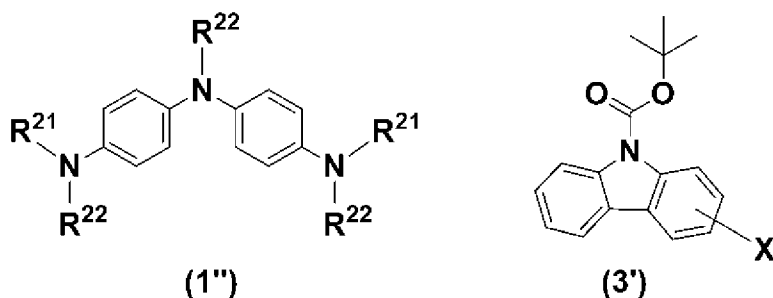


[0111] 本発明で用いる式（1'）で表されるアニリン誘導体は、下記式（1''）で表されるアミン化合物を、触媒および塩基の存在下、下記式（3'）で表されるカルバゾール化合物とカップリング反応させることで製造できる。

なお、式（3'）で表される化合物は、対応するカルバゾールを、ピリジンやトリエチルアミン等の塩基存在下、ジ-*t*-ブチルジカルボネート等のBoc化試薬と反応させる公知の手法によって得ることができる。

[0112]

[化34]



(式中、X、R²¹～R²²は、上記と同じ意味を表す。)

[0113] 本発明の電荷輸送性薄膜形成用組成物は、9-tert-ブトキシカルボニルカルバゾール構造を分子内に有する電荷輸送性物質前駆体と、有機溶媒とを含むものであるが、得られる薄膜の用途に応じ、その電荷輸送能の向上等を目的としてドーパント物質を含んでいてもよい。

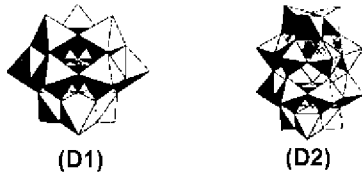
ドーパント物質としては、組成物に使用する少なくとも一種の溶媒に溶解するものであれば特に限定されず、無機系のドーパント物質、有機系のドーパント物質のいずれも使用できる。

更にドーパント物質は、組成物から固体膜である電荷輸送性薄膜を得る過程で、例えば、焼成時の加熱といった外部からの刺激によって、分子内の一部が外れることによってドーパント物質としての機能が初めて発現または向上するようになる物質、例えば、スルホン酸基が脱離しやすい基で保護されたアリールスルホン酸エステル化合物であってもよい。

[0114] 無機系のドーパント物質としては、ヘテロポリ酸が好ましく、その具体例としては、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、リントングステン酸、リントングストモリブデン酸、ケイトングステン酸等が挙げられる。

[0115] ヘテロポリ酸とは、代表的に式(D1)で示されるKeggin型あるいは式(D2)で示されるDawson型の化学構造で示される、ヘテロ原子が分子の中心に位置する構造を有し、バナジウム(V)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)等の酸素酸であるイソポリ酸と、異種元素の酸素酸とが縮合してなるポリ酸である。このような異種元素の酸素酸としては、主にケイ素(Si)、リン(P)、ヒ素(As)の酸素酸が挙げられる。

[0116] [化35]



[0117] ヘテロポリ酸の具体例としては、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、リントングステン酸、ケイトングステン酸、リントングストモリブデン酸等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。なお、本発明で用いるヘテロポリ酸は、市販品として入手可能であり、また、公知の方法により合成することもできる。

特に、1種類のヘテロポリ酸を用いる場合、その1種類のヘテロポリ酸は、リントングステン酸またはリンモリブデン酸が好ましく、リントングステン酸が最適である。また、2種類以上のヘテロポリ酸を用いる場合、その2種類以上のヘテロポリ酸の1つは、リントングステン酸またはリンモリブデン酸が好ましく、リントングステン酸がより好ましい。

なお、ヘテロポリ酸は、元素分析等の定量分析において、一般式で示される構造から元素の数が多いもの、または少ないものであっても、それが市販品として入手したもの、あるいは、公知の合成方法にしたがって適切に合成したものである限り、本発明において用いることができる。

すなわち、例えば、一般的には、リントングステン酸は化学式 $H_3(PW_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$ で、リンモリブデン酸は化学式 $H_3(PMo_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$ でそれぞれ示されるが、定量分析において、この式中のP（リン）、O（酸素）またはW（タングステン）もしくはMo（モリブデン）の数が多いもの、または少ないものであっても、それが市販品として入手したもの、あるいは、公知の合成方法にしたがって適切に合成したものである限り、本発明において用いることができる。この場合、本発明に規定されるヘテロポリ酸の質量とは、合成物や市販品中における純粋なリントングステン酸の質量（リントングステン酸含量）ではなく、市販品として入手可能な形態および公知の合成法にて単離可能な形態において、水和水やその他の不純物等を含んだ状態

での全質量を意味する。

[0118] 本発明の電荷輸送性薄膜形成用組成物に含まれるヘテロポリ酸は、質量比で、電荷輸送性物質 1 に対して 0.01～50 程度とすることができるが、好ましくは 0.1～10 程度、より好ましくは 1.0～5.0 程度である。

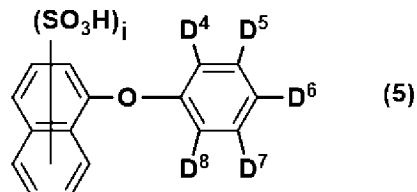
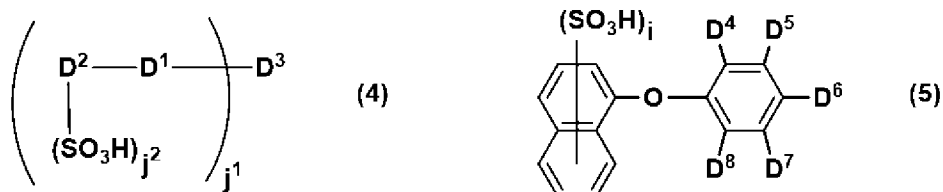
[0119] また、有機系のドーパント物質としては、アリールスルホン酸、アリールスルホン酸エステル、所定のアニオンとその対カチオンとからなるイオン化合物、テトラシアノキノジメタン誘導体やベンゾキノン誘導体等が挙げられる。

[0120] テトラシアノキノジメタン誘導体としては、7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン (TCNQ) や 2-フルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン、2,5-ジフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン、テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン (F4TCNQ)、テトラクロロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン、2-フルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン、2-クロロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン、2,5-ジフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン、2,5-ジクロロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン等が挙げられる。

[0121] ベンゾキノン誘導体としては、テトラクロロ-1,4-ベンゾキノン (クロラニル)、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン (DDQ) 等が挙げられる。

[0122] 特に、アリールスルホン酸としては下記式 (4) または (5) で表される化合物を好適に使用し得る。

[化36]



[0123] 式 (4) 中、D¹は、-O-または-S-を表すが、-O-が好ましい。D²

は、ナフタレン環またはアントラセン環を表すが、ナフタレン環が好ましい。 D^3 は、2～4 価のパーフルオロビフェニル基を表し、 j^1 は、 D^1 と D^3 との結合数を表し、 $2 \leq j^1 \leq 4$ を満たす整数であるが、 D^3 が2 価のパーフルオロビフェニル基であり、かつ、 j^1 が2 であることが好ましい。 j^2 は、 D^2 に結合するスルホン酸基数を表し、 $1 \leq j^2 \leq 4$ を満たす整数であるが、2 が好適である。

[0124] 式(5)中、 $D^4 \sim D^8$ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のハロゲン化アルキル基または炭素数2～20のハロゲン化アルケニル基を表すが、 $D^4 \sim D^8$ のうち少なくとも3つはハロゲン原子である。 i は、ナフタレン環に結合するスルホン酸基数を表し、 $1 \leq i \leq 4$ を満たす整数であるが、2～4 が好ましく、2 がより好ましい。

[0125] 炭素数1～20のアルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよく、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基等の炭素数1～20の直鎖または分岐鎖状アルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、ビスシクロブチル基、ビスシクロペンチル基、ビスシクロヘキシル基、ビスシクロヘプチル基、ビスシクロオクチル基、ビスシクロノニル基、ビスシクロデシル基等の炭素数3～20の環状アルキル基等が挙げられる。

[0126] 炭素数1～20のハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、パーフルオロプロピル基、4, 4, 4-トリフルオロブチル基、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル基、パーフルオロブチル基等が挙げられる。炭素数2～

20のハロゲン化アルケニル基としては、パーフルオロビニル基、1-パーフルオロプロペニル基、パーフルオロアリル基、パーフルオロブテニル基等が挙げられる。

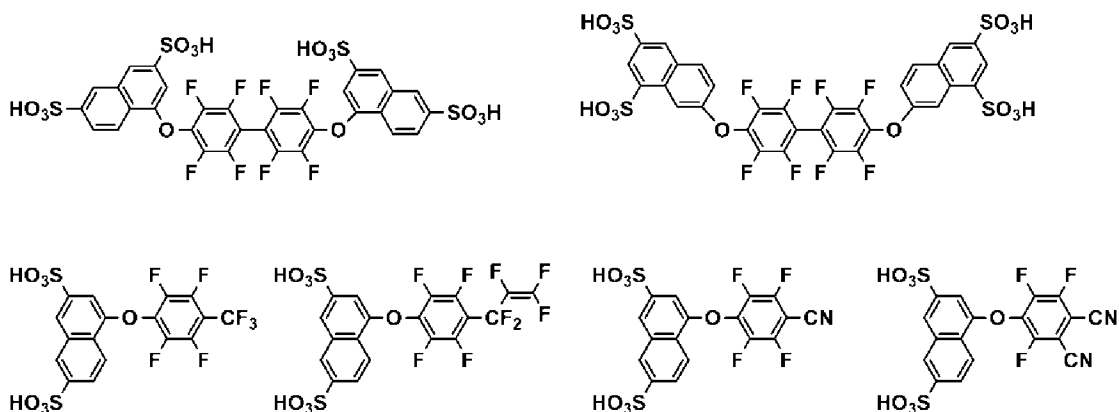
[0127] ハロゲン原子の例としては上記と同様のものが挙げられるが、フッ素原子が好ましい。

[0128] これらの中でも、 $D^4 \sim D^8$ は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基または炭素数2～10のハロゲン化アルケニル基であり、かつ $D^4 \sim D^8$ のうち少なくとも3つはフッ素原子であることが好ましく、水素原子、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のフッ化アルキル基または炭素数2～5のフッ化アルケニル基であり、かつ $D^4 \sim D^8$ のうち少なくとも3つはフッ素原子であることがより好ましく、水素原子、フッ素原子、シアノ基、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基または炭素数1～5のパーフルオロアルケニル基であり、かつ D^4 、 D^5 および D^8 がフッ素原子であることがより一層好ましい。

[0129] なお、パーフルオロアルキル基とは、アルキル基の水素原子全てがフッ素原子に置換された基であり、パーフルオロアルケニル基とは、アルケニル基の水素原子全てがフッ素原子に置換された基である。

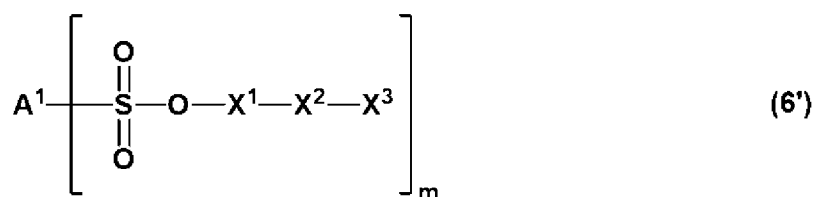
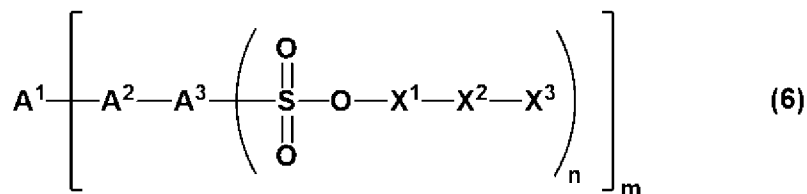
[0130] 好適なアリールスルホン酸の具体例としては、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0131] [化37]



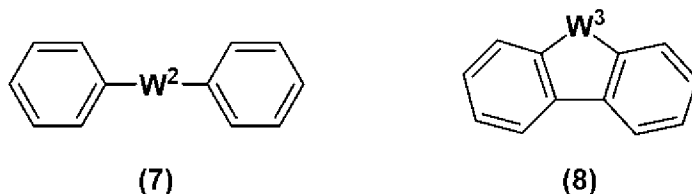
[0132] 特に組成物の保存安定性の観点から、アリールスルホン酸エステル化合物が好適であり、例えば、下記式（6）または（6'）で表されるアリールスルホン酸エステル化合物を好適に用いることができる。

[0133] [化38]



[0134] 式（6）および（6'）中、A¹は、置換基を有していてもよい、1つ以上の芳香環を含む炭素数6～20のm個の炭化水素基または下記式（7）若しくは（8）で表される化合物から誘導されるm個の基である。

[0135] [化39]



（式中、W²およびW³は、互いに独立して、－O－、－S－、－S（O）－若しくは－S（O₂）－、または置換基を有していてもよい－N－、－Si－、－P－若しくは－P（O）－である。）

[0136] 上記1つ以上の芳香環を含む炭素数6～20のm個の炭化水素基は、1つ以上の芳香環を含む炭素数6～20の炭化水素からm個の水素原子を取り除いて得られる基である。上記1つ以上の芳香環を含む炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、ピレン等が挙げられる。これらのうち、上記炭化水素基としては、ベンゼン、ビフェニル等から誘導される基が好ましい。

- [0137] 上記炭化水素基は、その水素原子の一部または全部が、更に置換基で置換されていてもよい。上記置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミノ基、シラノール基、チオール基、カルボキシ基、スルホン酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、1価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基、スルホ基等で置換されていてもよい。
- [0138] ここで、上記1価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、シクロペンチル基、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-デシル基等の炭素数1～10のアルキル基；ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2～10のアルケニル基；フェニル基、キシリル基、トリル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等の炭素数6～20のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基等の炭素数7～20のアラルキル基等が挙げられる。
- [0139] 上記オルガノオキシ基としては、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基等が挙げられる。これらに含まれるアルキル基、アルケニル基およびアリール基としては、前述したものと同様のものが挙げられる。
- [0140] 上記オルガノアミノ基としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、ドデシルアミノ基等の炭素数1～12のアルキルアミノ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジペンチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジヘプチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、ジノニルアミノ基、ジデシルアミノ基等の各アルキル基が炭素数1～12のアルキル基である。

ジアルキルアミノ基；モルホリノ基等が挙げられる。

[0141] 上記オルガノシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリブチルシリル基、トリペンチルシリル基、トリヘキシルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基等の各アルキル基が炭素数1～10のアルキル基であるトリアルキルシリル基が挙げられる。

[0142] 上記オルガノチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ドデシルチオ基等の炭素数1～12のアルキルチオ基が挙げられる。

[0143] 上記アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ベンゾイル基等の炭素数1～10アシル基が挙げられる。

[0144] なお、上記1価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基およびアシル基の炭素数は、1～8が好ましい。

[0145] これら各置換基の中でも、フッ素原子、スルホン酸基、アルキル基、オルガノオキシ基、オルガノシリル基がより好ましい。

[0146] 式(6)中、 A^2 は、 $-O-$ 、 $-S-$ または $-NH-$ である。これらのうち、合成が容易であることから、 $-O-$ が好ましい。

[0147] 式(6)中、 A^3 は、炭素数6～20の $(n+1)$ 価の芳香族基である。上記芳香族基は、炭素数6～20の芳香族化合物から芳香環上の $(n+1)$ 個の水素原子を取り除いて得られる基である。なお、本発明において芳香族化合物は、芳香族炭化水素および芳香族複素環式化合物を意味する。上記芳香族化合物としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、ピレン等が挙げられるが、これらのうち、 A^3 で表される芳香族基としては、ナフタレンまたはアントラセンから誘導される基が好ま

しい。

[0148] 式(6)および(6')中、 X^1 は、炭素数2～5のアルキレン基である、また、上記アルキレン基は、その炭素原子間に、 $-O-$ 、 $-S-$ またはカルボニル基が介在していてもよく、その水素原子の一部または全部が、更に炭素数1～20のアルキル基で置換されていてもよい。 X^1 としては、エチレン基、トリメチレン基、メチレンオキシメチレン基、メチレンチオメチレン基等が好ましく、これらの基の水素原子の一部または全部が、更に炭素数1～20のアルキル基で置換されていてもよい。上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、シクロペンチル基、 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、ビスクロヘキシル基等が挙げられる。

[0149] 式(6)および(6')中、 X^2 は、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ または $-NR^a$ である。 R^a は、水素原子または炭素数1～10の1価炭化水素基である。上記1価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基等のアルキル基が好ましい。 X^2 としては、単結合、 $-O-$ または $-S-$ が好ましく、単結合または $-O-$ がより好ましい。

[0150] 式(6)および(6')中、 X^3 は、置換されていてもよい炭素数1～20の1価炭化水素基である。上記1価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、シクロペンチル基、 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、ビスクロヘキシル基等の炭素数1～20のアルキル基；ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2～20のアルケニル基；フェニル基、キシリル基、トリル基、1-ナフチル基、2-

ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、2-ビフェニル基、3-ビフェニル基、4-ビフェニル基等の炭素数6~20のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルシクロヘキシル基等の炭素数7~20のアラルキル基等が挙げられる。また、上記1価炭化水素基の水素原子の一部または全部が、更に置換基で置換されていてもよい。上記置換基としては、A¹の説明において述べたものと同様のものが挙げられる。X³としては、炭素数1~20のアルキル基、または炭素数6~20のアリール基が好ましい。

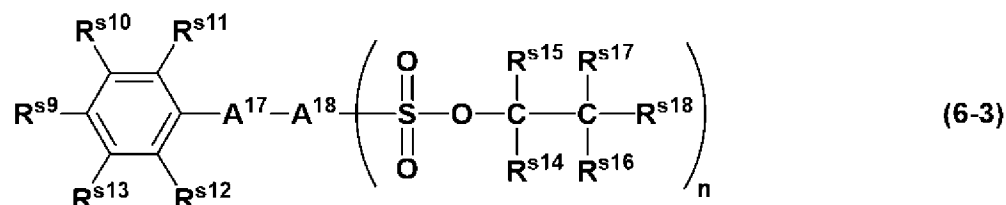
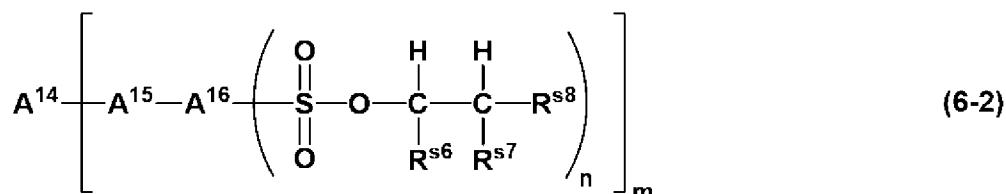
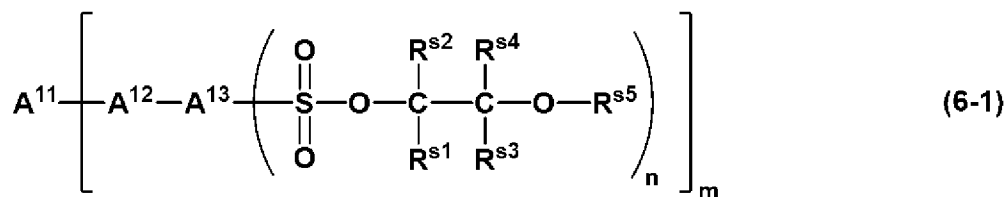
[0151] 式(6)および(6')中、mは、 $1 \leq m \leq 4$ を満たす整数であるが、2が好ましい。nは、 $1 \leq n \leq 4$ を満たす整数であるが、2が好ましい。

[0152] 式(6)または(6')で表されるアリールスルホン酸エステル化合物は低極性溶媒を含む広範囲の溶媒に対して高溶解性を示すため、多種多様な溶媒を使用して溶液の物性を調製することが可能であり、塗布特性が高い。そのため、スルホン酸エステルの状態で塗布し、塗膜の乾燥時または焼成時にスルホン酸を発生させることが好ましい。スルホン酸エステルからスルホン酸が発生する温度は、室温で安定、かつ焼成温度以下であることが好ましいため、40~260℃がよい。更に、組成物内での高い安定性と焼成時の脱離の容易性を考慮すると、80~230℃が好ましく、120~180℃がより好ましい。

[0153] 式(6)で表されるアリールスルホン酸エステル化合物としては、下記式(6-1)~(6-3)のいずれかで表されるものが好ましい。

[0154]

[化40]



(式中、mおよびnは、上記と同じ。)

[0155] 式(6-1)中、 A^{11} は、パーフルオロビフェニルから誘導されるm個の基である。 A^{12} は、 $-\text{O}-$ または $-\text{S}-$ であるが、 $-\text{O}-$ が好ましい。 A^{13} は、ナフタレンまたはアントラセンから誘導される($n+1$)個の基であるが、ナフタレンから誘導される基が好ましい。

[0156] 式(6-1)中、 $\text{R}^{s1} \sim \text{R}^{s4}$ は、互いに独立して、水素原子、または直鎖状若しくは分岐状の炭素数1~6のアルキル基であり、 R^{s5} は、置換されていてもよい炭素数2~20の1価炭化水素基である。

[0157] 上記直鎖状若しくは分岐状のアルキル基としては、特に限定されないが、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ヘキシル基等が挙げられる。これらのうち、炭素数1~3のアルキル基が好ましい。

[0158] 上記炭素数2~20の1価炭化水素基としては、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基等のアリール基等が挙げられる。

- [0159] $R^{s1} \sim R^{s4}$ のうち、 R^{s1} または R^{s3} が、炭素数1～3の直鎖アルキル基であり、残りが、水素原子であるか、 R^{s1} が、炭素数1～3の直鎖アルキル基であり、 $R^{s2} \sim R^{s4}$ が、水素原子であることが好ましい。上記炭素数1～3の直鎖アルキル基としては、メチル基が好ましい。また、 R^{s5} としては、炭素数2～4の直鎖アルキル基またはフェニル基が好ましい。
- [0160] 式(6-2)中、 A^{14} は、置換されていてもよい、1つ以上の芳香環を含む炭素数6～20のm価の炭化水素基である。上記炭化水素基は、1つ以上の芳香環を含む炭素数6～20の炭化水素からm個の水素原子を取り除いて得られる基である。上記炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等が挙げられる。また、上記炭化水素基は、その水素原子の一部または全部が、更に置換基で置換されていてもよく、上記置換基としては、 A^1 の説明において述べたものと同様のものが挙げられる。 A^{14} として好ましくは、 A^1 の好適例として説明したものと同様のものが挙げられる。
- [0161] 式(6-2)中、 A^{15} は、 $-O-$ または $-S-$ であるが、 $-O-$ が好ましい。
- [0162] 式(6-2)中、 A^{16} は、炭素数6～20の $(n+1)$ 価の芳香族基である。上記芳香族基は、炭素数6～20の芳香族化合物の芳香環上から $(n+1)$ 個の水素原子を取り除いて得られる基である。上記芳香族化合物としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、ピレン等が挙げられる。これらのうち、 A^{16} としては、ナフタレンまたはアントラセンから誘導される基であることが好ましく、ナフタレンから誘導される基であることがより好ましい。
- [0163] 式(6-2)中、 R^{s6} および R^{s7} は、互いに独立して、水素原子、または直鎖状若しくは分岐状の1価脂肪族炭化水素基である。 R^{s8} は、直鎖状若しくは分岐状の1価脂肪族炭化水素基である。ただし、 R^{s6} 、 R^{s7} および R^{s8} の炭素数の合計は6以上である。 R^{s6} 、 R^{s7} および R^{s8} の炭素数の合計の上限は、特に限定されないが、20以下が好ましく、10以下がより好ましい。

- [0164] 上記直鎖状若しくは分岐状の1価脂肪族炭化水素基としては、特に限定されないが、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基等の炭素数1~20のアルキル基；ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数2~20のアルケニル基等が挙げられる。
- [0165] R^{s6} としては、水素原子が好ましく、 R^{s7} および R^{s8} としては、炭素数1~6のアルキル基が好ましい。この場合、 R^{s7} および R^{s8} は、同一であっても異なってもよい。
- [0166] 式(6-2)中、 m は、 $1 \leq m \leq 4$ を満たす整数であるが、2が好ましい。 n は、 $1 \leq n \leq 4$ を満たす整数であるが、2が好ましい。
- [0167] 式(6-3)中、 $R^{s9} \sim R^{s13}$ は、互いに独立して、水素原子、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のハロゲン化アルキル基、または炭素数2~10のハロゲン化アルケニル基である。
- [0168] 上記炭素数1~10のアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、*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*-デシル基等が挙げられる。
- [0169] 上記炭素数1~10のハロゲン化アルキル基は、炭素数1~10のアルキル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基であれば、特に限定されない。上記ハロゲン化アルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1, 2, 2, 2-ペンタフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオ

ロプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘptaフルオロプロピル基、4, 4, 4-トリフルオロブチル基、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘptaフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ノナフルオロブチル基等が挙げられる。

[0170] 上記炭素数2～10のハロゲン化アルケニル基としては、炭素数2～10のアルケニル基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子で置換された基であれば、特に限定されない。その具体例としては、パーフルオロビニル基、パーフルオロ-1-プロペニル基、パーフルオロ-2-プロペニル基、パーフルオロ-1-ブテニル基、パーフルオロ-2-ブテニル基、パーフルオロ-3-ブテニル基等が挙げられる。

[0171] これらのうち、 R^{s9} としては、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、炭素数2～10のハロゲン化アルケニル基等が好ましく、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～4のハロゲン化アルキル基、炭素数2～4のハロゲン化アルケニル基等がより好ましく、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、パーフルオロプロペニル基等がより一層好ましい。また、 $R^{s10} \sim R^{s13}$ としては、ハロゲン原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。

[0172] 式(6-3)中、 A^{17} は、-O-、-S-または-NH-であるが、-O-が好ましい。

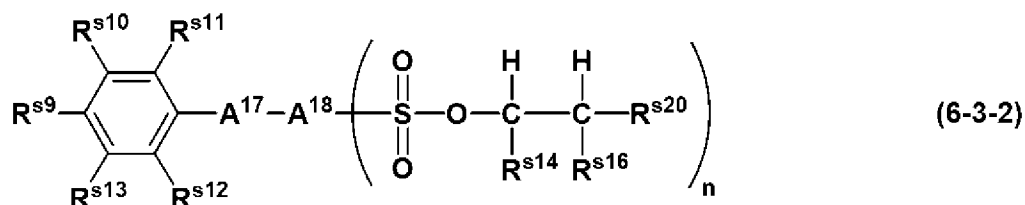
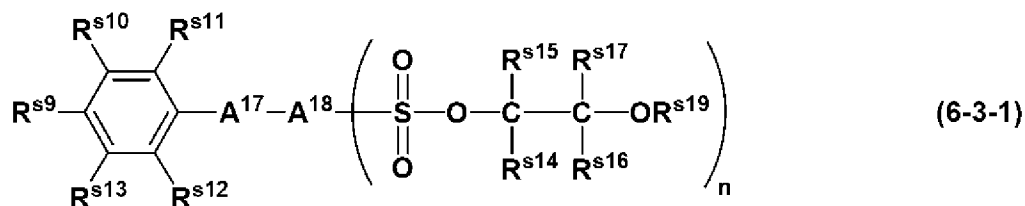
[0173] 式(6-3)中、 A^{18} は、炭素数6～20の(n+1)価の芳香族基である。上記芳香族基は、炭素数6～20の芳香族化合物の芳香環上から(n+1)個の水素原子を取り除いて得られる基である。上記芳香族化合物としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ビフェニル、ナフタレン、アントラセン、ピレン等が挙げられる。これらのうち、 A^{18} としては、ナフタレンまたはアントラセンから誘導される基であることが好ましく、ナフタレンから誘導される基であることがより好ましい。

[0174] 式(6-3)中、 $R^{s14} \sim R^{s17}$ は、互いに独立して、水素原子、または直鎖状若しくは分岐状の炭素数1～20の1価脂肪族炭化水素基である。

- [0175] 上記 1 価脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、*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*-ドデシル基等の炭素数 1~20 のアルキル基；ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、ヘキセニル基等の炭素数 2~20 のアルケニル基等が挙げられる。これらのうち、炭素数 1~20 のアルキル基が好ましく、炭素数 1~10 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1~8 のアルキル基がより好ましい。
- [0176] 式 (6-3) 中、 R^{s18} は、直鎖状若しくは分岐状の炭素数 1~20 の 1 価脂肪族炭化水素基、または OR^{s19} である。 R^{s19} は、置換されていてもよい炭素数 2~20 の 1 価炭化水素基である。
- [0177] R^{s18} で表される直鎖状または分岐状の炭素数 1~20 の 1 価脂肪族炭化水素基としては、前述したものと同様のものが挙げられる。 R^{s18} が 1 価脂肪族炭化水素基である場合、 R^{s18} としては、炭素数 1~20 のアルキル基が好ましく、炭素数 1~10 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1~8 のアルキル基がより一層好ましい。
- [0178] R^{s19} で表される炭素数 2~20 の 1 価炭化水素基としては、前述した 1 価脂肪族炭化水素基のうちメチル基以外のもののほか、フェニル基、ナフチル基、フェナントリル基等のアリール基等が挙げられる。これらのうち、 R^{s19} としては、炭素数 2~4 の直鎖アルキル基またはフェニル基が好ましい。また、上記 1 価炭化水素基が有していてもよい置換基としては、フルオロ基、炭素数 1~4 のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。
- [0179] 式 (6-3) 中、 n は、 $1 \leq n \leq 4$ を満たす整数であるが、2 が好ましい。
- [0180] 式 (6-3) で表されるアリールスルホン酸エステル化合物としては、特に、下記式 (6-3-1) または (6-3-2) で表されるものが好ましい。

。

[0181] [化41]



[0182] 式中、 A^{17} 、 A^{18} 、 $R^{\text{s}9} \sim R^{\text{s}17}$ 、 $R^{\text{s}19}$ および n は、上記と同じ。 $R^{\text{s}20}$ は、直鎖状または分岐状の炭素数1～20の1価脂肪族炭化水素基であり、その具体例としては、 $R^{\text{s}18}$ の説明において述べたものと同様のものが挙げられる。

[0183] 式(6-3-1)で表されるアリールスルホン酸エステル化合物においては、 $R^{\text{s}14} \sim R^{\text{s}17}$ のうち、 $R^{\text{s}14}$ または $R^{\text{s}16}$ が炭素数1～3の直鎖アルキル基であり、残りが水素原子であるか、 $R^{\text{s}14}$ が、炭素数1～3の直鎖アルキル基であり、 $R^{\text{s}15} \sim R^{\text{s}17}$ が水素原子であることが好ましい。上記炭素数1～3の直鎖アルキル基としては、メチル基が好ましい。また、 $R^{\text{s}19}$ としては、炭素数2～4の直鎖アルキル基またはフェニル基が好ましい。

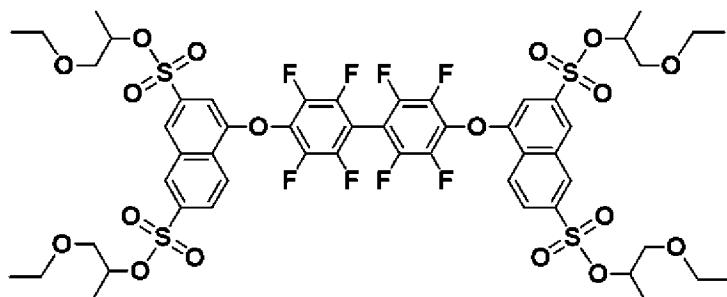
[0184] 式(6-3-2)で表されるアリールスルホン酸エステル化合物においては、 $R^{\text{s}14}$ 、 $R^{\text{s}16}$ および $R^{\text{s}20}$ の炭素数の合計は6以上であることが好ましい。 $R^{\text{s}14}$ 、 $R^{\text{s}16}$ および $R^{\text{s}20}$ の炭素数の合計の上限は、20以下が好ましく、10以下がより好ましい。この場合、 $R^{\text{s}14}$ としては、水素原子が好ましく、 $R^{\text{s}16}$ および $R^{\text{s}20}$ としては、炭素数1～6のアルキル基が好ましい。また、 $R^{\text{s}16}$ および $R^{\text{s}20}$ は、互いに同一であっても異なってもよい。

[0185] 式(6)および(6')で表されるアリールスルホン酸エステル化合物は、1種単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0186] なお、好適なアリールスルホン酸エステルの具体例としては、以下に示す

ものが挙げられるが、これに限定されない。

[化42]



[0187] 有機系のドーパント物質の場合、その分子量は、有機溶媒への溶解性の観点から、好ましくは5,000以下、より好ましくは3,000以下、より一層好ましくは2,000以下である。

[0188] また、本発明の電荷輸送性薄膜形成用組成物が有機系のドーパント物質を含む場合、その含有量は、モル比で、電荷輸送性物質1に対し、通常0.01～20程度である。

[0189] 更に、得られる薄膜を有機EL素子の正孔注入層として用いる場合、正孔注入層への注入性の向上、素子の寿命特性等の改善を目的として、本発明の電荷輸送性薄膜形成用組成物は、有機シラン化合物を含んでいてもよく、その含有量は、電荷輸送性物質に対して、通常1～30質量%程度である。

[0190] 本発明の電荷輸送性薄膜形成用組成物を調製する際に用いられる有機溶媒としては、9-tert-ブトキシカルボニルカルバゾール構造を分子内に有する電荷輸送性物質前駆体を良好に溶解し得る高溶解性溶媒を用いることができる。カルバゾール基の窒素原子上に置換基の無いカルバゾール構造を分子内に有する電荷輸送性物質前駆体を溶解させるためには、少なくとも1種の高極性溶媒含有させることが必要であるのに対し、本発明で用いる9-tert-ブトキシカルボニルカルバゾール構造を分子内に有する電荷輸送性物質前駆体はカルバゾール基の窒素原子上にtert-ブトキシカルボニル基を有するため、溶媒の極性を問わず、溶媒中に溶解することが可能である。また、必要に応じて、高極性溶媒よりもプロセス適合性に優れている点で低極性溶媒を用いてもよい。本発明において、低極性溶媒とは周波数100kHzでの比誘電

率が7未満のものを、高極性溶媒とは周波数100kHzでの比誘電率が7以上のものと定義する。

[0191] 低極性溶媒としては、例えば、

クロロホルム、クロロベンゼン等の塩素系溶媒；

トルエン、キシレン、テトラリン、シクロヘキシルベンゼン、デシルベンゼン等のアルキルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；

1-オクタノール、1-ノナノール、1-デカノール等の脂肪族アルコール系溶媒；

テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール、4-メトキシトルエン、3-フェノキシトルエン、ジベンジルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル等のエーテル系溶媒；

安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、安息香酸イソアミル、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)、マレイン酸ジブチル、シュウ酸ジブチル、酢酸ヘキシル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエステル系溶媒等が挙げられる。

[0192] また、高極性溶媒としては、例えば、

N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルイソブチルアミド、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等のアミド系溶媒；

エチルメチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；

アセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等のシアノ系溶媒；

エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール等の多価アルコール系溶媒；

ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノフェ

ニルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルアルコール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、3-フェノキシベンジルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール等の脂肪族アルコール以外の1価アルコール系溶媒；

ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒

等が挙げられる。

[0193] 本発明の電荷輸送性薄膜形成用組成物の粘度は、通常、25℃で1～50 mPa・sであり、表面張力は、通常、25℃で20～50 mN/mである。

本発明の電荷輸送性薄膜形成用の粘度と表面張力は、用いる塗布方法、所望の膜厚等の各種要素を考慮して、用いる有機溶媒の種類やそれらの比率、固形分濃度等を変更することで調整可能である。

[0194] 本発明の電荷輸送性薄膜形成用組成物は、上記説明した成分を混合することで製造することができる。

組成物を調製する際には、成分が分解したり変質したりしない範囲で、適宜加熱してもよい。

本発明においては、電荷輸送性薄膜形成用組成物は、より平坦性の高い薄膜を再現性よく得る目的で、組成物を製造する途中段階で、または全ての成分を混合した後に、サブマイクロオーダーのフィルター等を用いてろ過してもよい。

[0195] 以上で説明した電荷輸送性薄膜形成用組成物を基材上に塗布して焼成することで、基材上に電荷輸送性薄膜を形成させることができる。本発明では、焼成の際に、上記有機溶媒が蒸発するとともに上記電荷輸送性物質前駆体から9-tert-ブトキシカルボニル基が脱離することにより、電荷輸送性に優れた薄膜を得ることができる。

[0196] 組成物の塗布方法としては、特に限定されるものではなく、ディップ法、スピンコート法、転写印刷法、ロールコート法、刷毛塗り、インクジェット

法、スプレー法等が挙げられ、塗布方法に応じて組成物の粘度および表面張力を調節することが好ましい。

[0197] また、本発明の組成物を用いる場合、焼成雰囲気も特に限定されるものではなく、大気雰囲気だけでなく、窒素等の不活性ガスや真空中でも均一な成膜面および高い電荷輸送性を有する薄膜を得ることができる。

[0198] 焼成温度は、得られる薄膜の用途、得られる薄膜に付与する電荷輸送性の程度、溶媒の種類や沸点等を勘案して、100～260℃程度の範囲内で適宜設定されるものではあるが、得られる薄膜を有機EL素子の正孔注入層として用いる場合、140～250℃程度が好ましく、145～240℃程度がより好ましい。特に、本発明の組成物は、200℃以下の低温焼成が可能という特徴を有することから、比較的低温で焼成した場合であっても、電荷輸送性に優れた薄膜を実現できる。

なお、焼成の際、より高い均一成膜性を発現させたり、基材上で反応を進行させたりする目的で、2段階以上の温度変化をつけてもよく、加熱は、例えば、ホットプレートやオープン等、適当な機器を用いて行えばよい。

[0199] 電荷輸送性薄膜の膜厚は、特に限定されないが、有機EL素子内で正孔注入層として用いる場合、5～200nmが好ましい。膜厚を変化させる方法としては、組成物中の固形分濃度を変化させたり、塗布時の基板上の溶液量を変化させたりする等の方法がある。

[0200] 本発明の有機EL素子は、一对の電極を有し、これら電極の間に、上述の本発明の電荷輸送性薄膜を有するものである。

有機EL素子の代表的な構成としては、下記(a)～(f)が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。なお、下記構成において、必要に応じて、発光層と陽極の間に電子ブロック層等を、発光層と陰極の間にホール(正孔)ブロック層等を設けることもできる。また、正孔注入層、正孔輸送層あるいは正孔注入輸送層が電子ブロック層等としての機能を兼ね備えていてもよく、電子注入層、電子輸送層あるいは電子注入輸送層がホール(正孔)ブロック層等としての機能を兼ね備えていてもよい。更に、必要に応じて

各層の間に任意の機能層を設けることも可能である。

(a) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／電子輸送層／陰極

(b) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極

(c) 陽極／正孔注入輸送層／発光層／電子注入層／電子輸送層／陰極

(d) 陽極／正孔注入輸送層／発光層／電子注入輸送層／陰極

(e) 陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／陰極

(f) 陽極／正孔注入輸送層／発光層／陰極

[0201] 「正孔注入層」、「正孔輸送層」および「正孔注入輸送層」とは、発光層と陽極との間に形成される層であって、正孔を陽極から発光層へ輸送する機能を有するものであり、発光層と陽極の間に、正孔輸送性材料の層が1層のみ設けられる場合、それが「正孔注入輸送層」であり、発光層と陽極の間に、正孔輸送性材料の層が2層以上設けられる場合、陽極に近い層が「正孔注入層」であり、それ以外の層が「正孔輸送層」である。特に、正孔注入（輸送）層は、陽極からの正孔受容性だけでなく、正孔輸送（発光）層への正孔注入性にも優れる薄膜が用いられる。

「電子注入層」、「電子輸送層」および「電子注入輸送層」とは、発光層と陰極との間に形成される層であって、電子を陰極から発光層へ輸送する機能を有するものであり、発光層と陰極の間に、電子輸送性材料の層が1層のみ設けられる場合、それが「電子注入輸送層」であり、発光層と陰極の間に、電子輸送性材料の層が2層以上設けられる場合、陰極に近い層が「電子注入層」であり、それ以外の層が「電子輸送層」である。

「発光層」とは、発光機能を有する有機層であって、ドーピングシステムを採用する場合、ホスト材料とドーパント材料を含んでいる。このとき、ホスト材料は、主に電子と正孔の再結合を促し、励起子を発光層内に閉じ込める機能を有し、ドーパント材料は、再結合で得られた励起子を効率的に発光させる機能を有する。燐光素子の場合、ホスト材料は主にドーパントで生成された励起子を発光層内に閉じ込める機能を有する。

[0202] 本発明の電荷輸送性薄膜は、有機ＥＬ素子において、正孔注入層、正孔輸送層、正孔注入輸送層として用い得るが、正孔注入層に好適である。

[0203] 本発明の電荷輸送性薄膜形成用組成物を用いてＥＬ素子を作製する場合の使用材料や、作製方法としては、下記のようなものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0204] 本発明の電荷輸送性薄膜形成用組成物から得られる薄膜をからなる正孔注入層を有するＯＬＥＤ素子の作製方法の一例は、以下のとおりである。なお、電極は、電極に悪影響を与えない範囲で、アルコール、純水等による洗浄や、ＵＶオゾン処理、酸素－プラズマ処理等による表面処理を予め行うことが好ましい。

陽極基板上に、上記の方法により、本発明の電荷輸送性薄膜からなる正孔注入層を形成する。これを真空蒸着装置内に導入し、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子輸送層／ホールブロック層、陰極金属を順次蒸着する。あるいは、当該方法において蒸着で正孔輸送層と発光層を形成する代わりに、正孔輸送性高分子を含む正孔輸送層形成用組成物と発光性高分子を含む発光層形成用組成物を用いてウェットプロセスによってこれらの層を形成する。なお、必要に応じて、発光層と正孔輸送層との間に電子ブロック層を設けてよい。

[0205] 陽極材料としては、インジウム錫酸化物（ＩＴＯ）、インジウム亜鉛酸化物（ＩＺＯ）に代表される透明電極や、アルミニウムに代表される金属やこれらの合金等から構成される金属陽極が挙げられ、平坦化処理を行ったものが好ましい。高電荷輸送性を有するポリチオフェン誘導体やポリアニリン誘導体を用いることもできる。

なお、金属陽極を構成するその他の金属としては、金、銀、銅、インジウムやこれらの合金等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

[0206] 正孔輸送層を形成する材料としては、（トリフェニルアミン）ダイマー誘導体、〔（トリフェニルアミン）ダイマー〕スピロダイマー、Ｎ，Ｎ’－ビス（ナフタレン－１－イル）－Ｎ，Ｎ’－ビス（フェニル）－ベンジジン（

α -NPD)、4, 4', 4''-トリス[3-メチルフェニル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(m-MTDATA)、4, 4', 4''-トリス[1-ナフチル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(1-TNATA)等のトリアリールアミン類、5, 5''-ビス-{4-[ビス(4-メチルフェニル)アミノ]フェニル}-2, 2':5', 2''-ターチオフェン(BMA-3T)等のオリゴチオフェン類などが挙げられる。

[0207] 発光層を形成する材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体等の金属錯体、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体、ビススチリルベンゼン誘導体、ビススチリルアリーレン誘導体、(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾールの金属錯体、シロール誘導体等の低分子発光材料；ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]、ポリ(3-アルキルチオフェン)、ポリビニルカルバゾール等の高分子化合物に発光材料と電子移動材料を混合した系等が挙げられるが、これらに限定されない。

また、蒸着で発光層を形成する場合、発光性ドーパントと共蒸着してもよく、発光性ドーパントとしては、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)等の金属錯体や、ルブレン等のナфтаセン誘導体、キナクリドン誘導体、ペリレン等の縮合多環芳香族環等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0208] 電子輸送層／ホールブロック層を形成する材料としては、オキシジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、フェニルキノキサリン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ピリミジン誘導体等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0209] 電子注入層を形成する材料としては、酸化リチウム(Li_2O)、酸化マグネシウム(MgO)、アルミナ(Al_2O_3)等の金属酸化物、フッ化リチウム(LiF)、フッ化ナトリウム(NaF)の金属フッ化物が挙げられるが、これらに限定されない。

陰極材料としては、アルミニウム、マグネシウム-銀合金、アルミニウム

ーリチウム合金等が挙げられるが、これらに限定されない。

電子ブロック層を形成する材料としては、トリス（フェニルピラゾール）イリジウム等が挙げられるが、これに限定されない。

[0210] 正孔輸送性高分子としては、ポリ〔（9，9－ジヘキシルフルオレニル－2，7－ジイル）－c o－（N，N’－ビス {p－ブチルフェニル}－1，4－ジアミノフェニレン）〕、ポリ〔（9，9－ジオクチルフルオレニル－2，7－ジイル）－c o－（N，N’－ビス {p－ブチルフェニル}－1，1’－ビフェニレン－4，4－ジアミン）〕、ポリ〔（9，9－ビス {1’－ペンテン－5’－イル} フルオレニル－2，7－ジイル）－c o－（N，N’－ビス {p－ブチルフェニル}－1，4－ジアミノフェニレン）〕、ポリ〔N，N’－ビス（4－ブチルフェニル）－N，N’－ビス（フェニル）－ベンジジン〕－エンドキャップド ウィズ ポリシルシスキノキサソ、ポリ〔（9，9－ジジオクチルフルオレニル－2，7－ジイル）－c o－（4，4’－（N－（p－ブチルフェニル））ジフェニルアミン）〕等が挙げられる。

[0211] 発光性高分子としては、ポリ（9，9－ジアルキルフルオレン）（PDAF）等のポリフルオレン誘導体、ポリ（2－メトキシ－5－（2’－エチルヘキソキシ）－1，4－フェニレンビニレン）（MEH－PPV）等のポリフェニレンビニレン誘導体、ポリ（3－アルキルチオフェン）（PAT）等のポリチオフェン誘導体、ポリビニルカルバゾール（PV Cz）等が挙げられる。

[0212] 本発明の電荷輸送性薄膜形成用組成物は、上述した通り有機EL素子の正孔注入層または正孔輸送層の形成に好適に用いられるが、その他にも有機光電変換素子、有機薄膜太陽電池、有機ペロブスカイト光電変換素子、有機集積回路、有機電界効果トランジスタ、有機薄膜トランジスタ、有機発光トランジスタ、有機光学検査器、有機光受容器、有機電場消光素子、発光電子化学電池、量子ドット発光ダイオード、量子レーザー、有機レーザーダイオードおよび有機プラスモン発光素子等の電子素子における電荷輸送性薄膜の形

成にも利用することができる。

実施例

[0213] 以下、実施例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、使用した装置は以下のとおりである。

(1) $^1\text{H-NMR}$: ブルカー・バイオスピン (株) 製 核磁気共鳴分光計
A V A N C E I I I H D 5 0 0 M H z

(2) 基板洗浄 : 長州産業 (株) 製 基板洗浄装置 (減圧プラズマ方式)

(3) 組成物の塗布 : ミカサ (株) 製 スピンコーター M S - A 1 0 0

(4) 膜厚測定 : (株) 小坂研究所製 微細形状測定機サーフコーダ E T - 4 0 0 0

(5) E L 素子の作製 : 長州産業 (株) 製 多機能蒸着装置システム C - E 2 L 1 G 1 - N

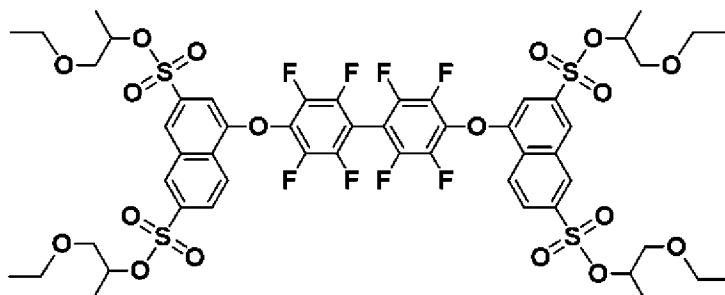
(6) E L 素子の電流密度等の測定 : (株) イーエッチシー製 多チャンネル I V L 測定装置

[0214] [1] 化合物の合成

[合成例1] アリールスルホン酸エステルの合成

下記式で示されるアリールスルホン酸エステル S を国際公開 2 0 1 7 / 2 1 7 4 5 5 号に従って合成した。

[0215] [化43]

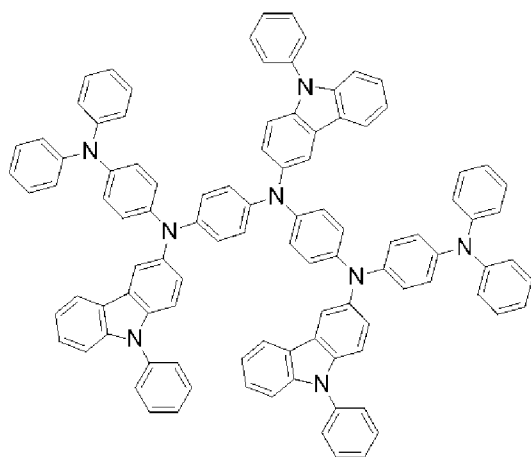


[0216] [合成例2] アニリン誘導体 A、B および C の合成

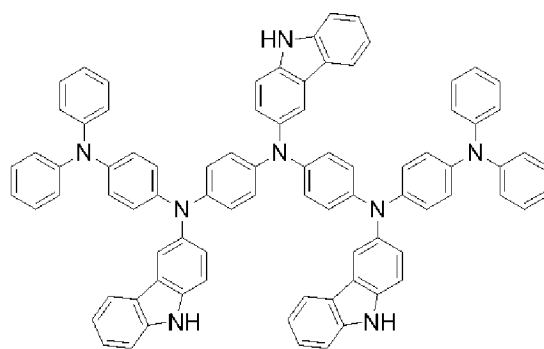
下記アニリン誘導体 A および B は、それぞれ国際公開第 2 0 1 5 / 0 5 0

253号の製造例11および9に記載の方法に従って合成した。

[0217] [化44]



アニリン誘導体A



アニリン誘導体B

[0218] アニリン誘導体Cは、次の方法により合成した。

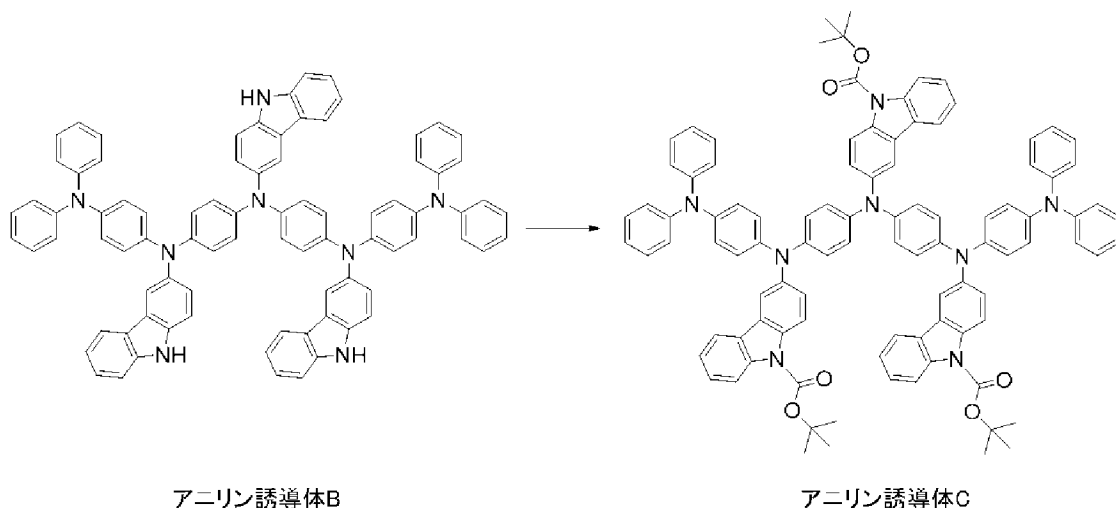
アニリン誘導体B (1.18 g、1 mmol) のTHF (テトラヒドロフラン) 懸濁液 (25 mL) に二炭酸ジ-*t*-ブチル (982 mg、4.5 mmol) と4-ジメチルアミノピリジン (367 mg、3 mmol) を加え、得られた混合物を室温で3時間攪拌した。

その後、反応液をメタノール (125 mL) に滴下し、析出した固体をろ取し、ろ物を乾燥してアニリン誘導体Cを得た (1.46 g)。¹H-NMR の測定結果を以下に示す。

¹H-NMR (500 MHz, THF-*d*₈) δ [ppm] : 1.78 (s, 27H), 6.95–7.01 (m, 8H), 7.05–7.09 (m, 20H), 7.22–7.25 (m, 8H), 7.29–7.32 (m, 6H), 7.45 (dd, *J* = 7.5, 8.5 Hz, 3H), 7.89 (d, *J* = 2.0 Hz, 3H), 7.98 (d, *J* = 7.5 Hz, 3H), 8.25 (d, *J* = 9.0 Hz, 3H), 8.34 (d, *J* = 8.5 Hz, 3H) .

[0219]

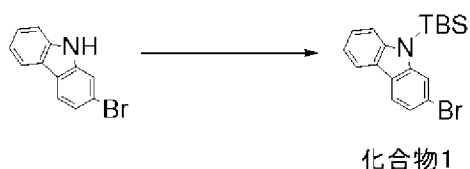
[化45]



[0220] [合成例3] アニリン誘導体DおよびEの合成

(1) 化合物1の合成

[化46]



[0221] 60%水素化ナトリウム(4.8g, 120mmol)のTHF懸濁液(150mL)に氷冷下、2-ブロモカルバゾール(24.6g, 100mmol)のTHF溶液(200mL)を滴下した後、室温で30分撹拌した。氷冷下、tert-ブチルジメチルシリルクロリド(18.1g, 120mmol)のTHF溶液(40mL)を滴下し、室温で2時間撹拌した。水(66mL)を加え、酢酸エチル(50mL)で3回抽出した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、ろ過、溶媒留去し、淡褐色固体を得た。ヘキサン(150mL)を加え、ろ過した。ろ物にメタノール(333mL)を加え、30分還流させた後、室温まで冷却し、ろ過することにより、化合物1を白色固体(27.1g, 収率: 75%)として得た。¹H-NMRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃) δ [ppm] : 0.75 (s, 6H), 1.04 (s, 9H), 7.24 (t, J=7.5Hz, 1H), 7

. 34 (d, $J=8.0\text{ Hz}$, 1H), 7.38 (t, $J=7.5\text{ Hz}$, 1H), 7.59 (d, $J=8.5\text{ Hz}$, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.90 (d, $J=8.5\text{ Hz}$, 1H), 8.02 (d, $J=7.5\text{ Hz}$, 1H).

[0222] (2) 化合物2の合成

[化47]

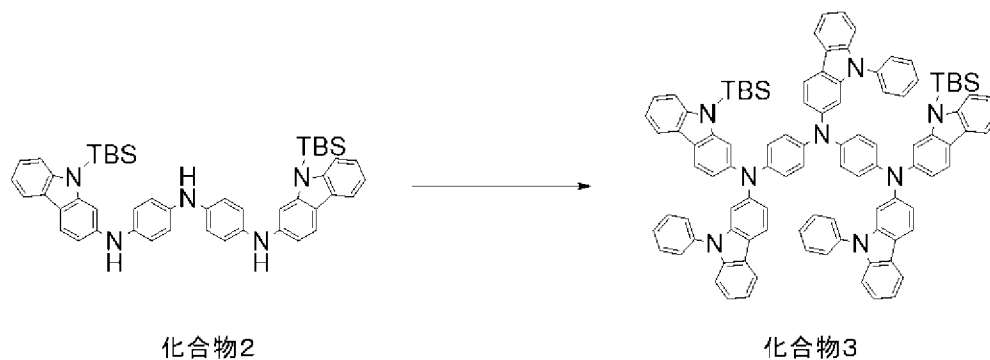


[0223] 4, 4'-ジアミノジフェニルアミン (3 g, 15 mmol) および化合物1 (11.1 g, 30.75 mmol) のトルエン溶液 (60 mL) に、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (173 mg, 0.3 mmol)、 $[(t\text{-Bu})_3\text{P}]\text{BF}_4$ (174 mg, 0.6 mmol)、 $t\text{-BuONa}$ (3.17 g, 33 mmol) を加え、 80°C で2時間加熱攪拌した。飽和食塩水 (60 mL) で洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥させ、ろ過、溶媒留去し、カラムクロマトグラフィーで精製することにより、化合物2を白色固体 (3.6 g, 収率: 32%) として得た。 $^1\text{H-NMR}$ の測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ [ppm]: 0.67 (s, 12H), 0.96 (s, 18H), 6.85 (d, $J=8.5\text{ Hz}$, 2H), 7.02 (d, $J=8.5\text{ Hz}$, 4H), 7.08 (d, $J=8.5\text{ Hz}$, 4H), 7.11 (t, $J=7.5\text{ Hz}$, 2H), 7.18–7.22 (m, 4H), 7.53 (d, $J=8.0\text{ Hz}$, 2H), 7.76 (brs, 1H), 7.87 (d, $J=8.5\text{ Hz}$, 2H), 7.90 (d, $J=7.5\text{ Hz}$, 2H), 7.96 (brs, 2H).

[0224] (3) 化合物3の合成

[化48]

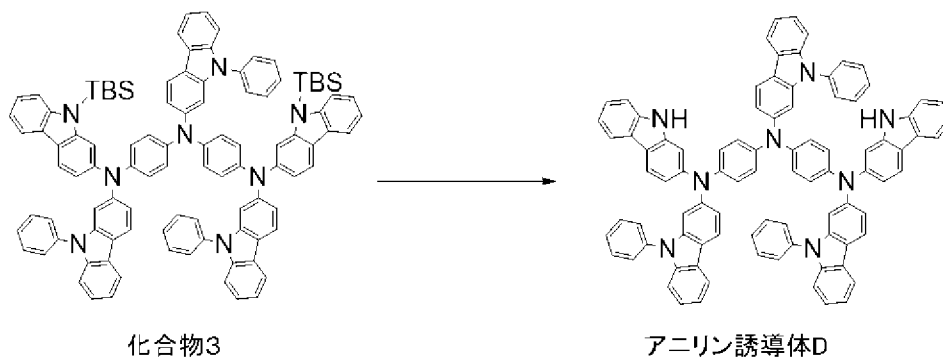


[0225] 化合物2 (3.45 g, 4.56 mmol) および2-ブロモ-9-フェニルカルバゾール (4.63 g, 14.36 mmol) のトルエン溶液 (35 mL) に $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (155 mg, 0.27 mmol)、 $[(t\text{-Bu})_3\text{PH}]\text{BF}_4$ (160 mg, 0.55 mmol)、 $t\text{-BuONa}$ (1.84 g, 19.15 mmol) を加え、90℃で2時間加熱撹拌した。飽和食塩水 (35 mL) で洗浄し、シリカゲル (90 g) を通過させた後、さらにシリカゲルにトルエン (520 mL) を流した。得られた溶液を140 gまで濃縮した後、酢酸エチル (260 mL) / メタノール (780 mL) の混合液に滴下し、室温で2時間撹拌した。析出した固体をろ過することにより、化合物3を黄色固体 (5.35 g, 収率: 79%) として得た。 $^1\text{H-NMR}$ の測定結果を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF-d_8) δ [ppm]: 0.50 (s, 12H), 0.86 (s, 18H), 7.03–7.08 (m, 15H), 7.11–7.21 (m, 8H), 7.26–7.34 (m, 10H), 7.42–7.58 (m, 15H), 7.88 (d, $J=8.5\text{ Hz}$, 2H), 7.92 (d, $J=7.5\text{ Hz}$, 2H), 8.00–8.06 (m, 6H).

[0226] (4) アニリン誘導体Dの合成

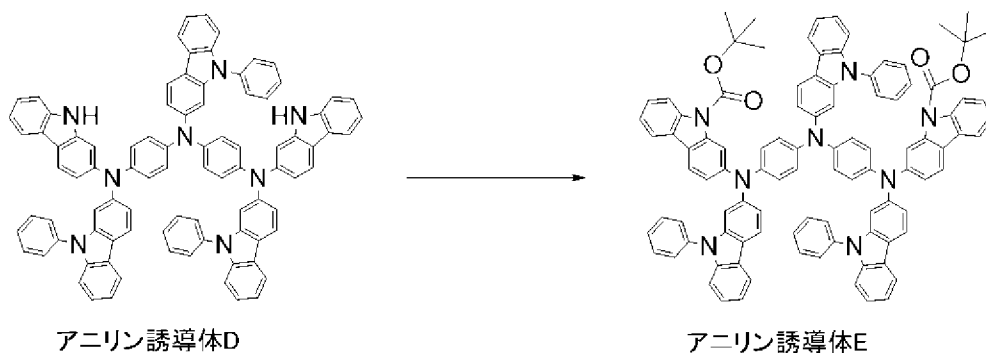
[化49]



[0227] 化合物3 (5.28 g, 3.56 mmol) のTHF溶液 (25 mL) に、氷冷下、1 mol/L のテトラブチルアンモニウムフルオリド/THF 溶液 (10.7 mL, 10.7 mmol) を滴下し、室温で2時間攪拌した。反応液をメタノール (90 mL) に滴下し、析出した固体をろ過することにより、アニリン誘導体Dを黄色固体 (4.16 g, 収率: 93%) として得た。¹H-NMR (500 MHz, THF-d₈) δ [ppm]: 6.96–7.12 (m, 17H), 7.17–7.35 (m, 18H), 7.41–7.60 (m, 13H), 7.89–7.94 (m, 4H), 7.99–8.05 (m, 6H), 10.00 (brs, 2H).
MALDI-TOF-MS m/z found: 1253.52 ([M+H]⁺) calcd: 1253.49)

[0228] (5) アニリン誘導体Eの合成

[化50]



[0229] アニリン誘導体D (1.25 g, 1 mmol) のTHF懸濁液 (25 mL

）に二炭酸ジ-*t*-ブチル（655 mg, 3 mmol）と4-ジメチルアミノピリジン（244 mg, 2 mmol）を加え、得られた混合物を室温で3時間攪拌した。

その後、反応液をメタノール（125 mL）に滴下し、析出した固体をろ取し、ろ物を乾燥してアニリン誘導体Eを得た（1.38 g, 収率：95%）。¹H-NMRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR（500 MHz, THF-*d*₈） δ [ppm]：1.41（s, 18H），7.06–7.13（m, 12H），7.19–7.35（m, 19H），7.43–7.61（m, 13H），7.84（d, *J* = 8.5 Hz, 2H），7.90（d, *J* = 7.5 Hz, 2H），8.02–8.07（m, 8H），8.30（d, *J* = 8.5 Hz, 2H）。

[0230] [2] 電荷輸送性薄膜形成用組成物の調製（組成物調製用溶媒の選定）

[実施例1-1]

アニリン誘導体C（0.526 g）を芳香族炭化水素系溶媒のシクロヘキシルベンゼン（10 g）に加え加熱攪拌した結果、完全溶解し、組成物C1を得た。

[0231] [実施例1-2]

アニリン誘導体C（0.526 g）を極性基含有の低極性溶媒である安息香酸ブチル（7 g）と3-フェノキシトルエン（3 g）からなる混合溶媒に加え加熱攪拌した結果、完全溶解し、組成物C2を得た。

[0232] [実施例1-3]

アニリン誘導体C（0.526 g）を極性基含有の高極性溶媒である1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（7 g）、2,3-ブタンジオール（2 g）およびジプロピレングリコールモノメチルエーテル（1 g）からなる混合溶媒に加え加熱攪拌した結果、完全溶解し、組成物C3を得た。

[0233] [実施例1-4]

アニリン誘導体E（0.526 g）をシクロヘキシルベンゼン（10 g）に加え加熱攪拌した結果、完全溶解し、組成物E1を得た。

[0234] [実施例 1-5]

アニリン誘導体 E (0.526 g) を安息香酸ブチル (7 g) と 3-フェノキシトルエン (3 g) からなる混合溶媒に加え加熱攪拌した結果、完全溶解し、組成物 E 2 を得た。

[0235] [実施例 1-6]

アニリン誘導体 E (0.526 g) を 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (7 g)、2, 3-ブタンジオール (2 g) およびジプロピレングリコールモノメチルエーテル (1 g) からなる混合溶媒に加え加熱攪拌した結果、完全溶解し、組成物 E 3 を得た。

[0236] [比較例 1-1]

アニリン誘導体 A (0.526 g) を芳香族炭化水素系溶媒のシクロヘキシルベンゼン (10 g) に加え加熱攪拌した結果、完全溶解し、組成物 A 1 を得た。

[0237] [比較例 1-2]

アニリン誘導体 A (0.526 g) を安息香酸ブチル (7 g) と 3-フェノキシトルエン (3 g) からなる混合溶媒に加え加熱攪拌した結果、完全溶解し、組成物 A 2 を得た。

[0238] [比較例 1-3]

アニリン誘導体 A (0.526 g) を 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (7 g)、2, 3-ブタンジオール (2 g) およびジプロピレングリコールモノメチルエーテル (1 g) からなる混合溶媒に加え加熱攪拌した結果、完全溶解し、組成物 A 3 を得た。

[0239] [比較例 1-4]

アニリン誘導体 B (0.526 g) を芳香族炭化水素系溶媒のシクロヘキシルベンゼン (10 g) に加え加熱攪拌した結果、完全溶解しなかった。

[比較例 1-5]

[0240] アニリン誘導体 B (0.526 g) を安息香酸ブチル (7 g) と 3-フェノキシトルエン (3 g) からなる混合溶媒に加え加熱攪拌した結果、完全溶

解しなかった。

[0241] [比較例 1-6]

アニリン誘導体 B (0.526 g) を 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (7 g)、2, 3-ブタンジオール (2 g) およびジプロピレングリコールモノメチルエーテル (1 g) からなる混合溶媒に加え加熱攪拌した結果、完全溶解し、組成物 B 3 を得た。

[0242] [比較例 1-7]

アニリン誘導体 D (0.526 g) を芳香族炭化水素系溶媒のシクロヘキシルベンゼン (10 g) に加え加熱攪拌した結果、完全溶解しなかった。

[0243] [比較例 1-8]

アニリン誘導体 D (0.526 g) を安息香酸ブチル (7 g) と 3-フェノキシトルエン (3 g) からなる混合溶媒に加え加熱攪拌した結果、完全溶解し、組成物 D 2 を得た。

[0244] [比較例 1-9]

アニリン誘導体 D (0.526 g) を 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (7 g)、2, 3-ブタンジオール (2 g) およびジプロピレングリコールモノメチルエーテル (1 g) からなる混合溶媒に加え加熱攪拌した結果、完全溶解し、組成物 D 3 を得た。

[0245] 実施例 1-1 ~ 1-6 および比較例 1-1 ~ 1-9 の結果を表 1 にまとめて示す。これらの結果から、以下のことが確認された。

実施例で用いたアニリン誘導体 C およびアニリン誘導体 E は、高極性溶媒および低極性溶媒のいずれに対しても良好な溶解性を示した。比較例で用いたアニリン誘導体 A も、高極性溶媒および低極性溶媒のいずれに対しても良好な溶解性を示した。

一方、比較例で用いたアニリン誘導体 B は、高極性溶媒には溶解するが、低極性溶媒には完全溶解しなかった。また、比較例で用いたアニリン誘導体 D は、高極性溶媒や極性基を有する低極性溶媒には溶解するが、極性基を有さない低極性溶媒には完全溶解しなかった。

[0246] [表1]

	組成物	アニリン誘導体	用いた溶媒の説明	溶解性
実施例1-1	C 1	アニリン誘導体C	極性基を有さない低極性	○
実施例1-2	C 2	アニリン誘導体C	極性基を有する低極性	○
実施例1-3	C 3	アニリン誘導体C	高極性	○
実施例1-4	E 1	アニリン誘導体E	極性基を有さない低極性	○
実施例1-5	E 2	アニリン誘導体E	極性基を有する低極性	○
実施例1-6	E 3	アニリン誘導体E	高極性	○
比較例1-1	A 1	アニリン誘導体A	極性基を有さない低極性	○
比較例1-2	A 2	アニリン誘導体A	極性基を有する低極性	○
比較例1-3	A 3	アニリン誘導体A	高極性	○
比較例1-4	-	アニリン誘導体B	極性基を有さない低極性	×
比較例1-5	-	アニリン誘導体B	極性基を有する低極性	×
比較例1-6	B 3	アニリン誘導体B	高極性	○
比較例1-7	-	アニリン誘導体D	極性基を有さない低極性	×
比較例1-8	D 2	アニリン誘導体D	極性基を有する低極性	○
比較例1-9	D 3	アニリン誘導体D	高極性	○

[0247] [3] 電荷輸送性薄膜形成用組成物の調製

[実施例2-1]

3-フェノキシトルエン（3 g）および安息香酸ブチル（7 g）からなる混合溶媒にアニリン誘導体C（0.155 g）と、アリールスルホン酸エステルS（0.261 g）とを加え加熱攪拌し、電荷輸送性薄膜形成用組成物C4を調製した。

[0248] [実施例2-2]

1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（7 g）、2,3-ブタンジオール（2 g）およびジプロピレングリコールモノメチルエーテル（1 g）からなる混合溶媒にアリールスルホン酸エステルS（0.261 g）を溶解後、アニリン誘導体C（0.155 g）を加え加熱攪拌し、電荷輸送性薄膜形成用組成物C5を調製した。

[0249] [実施例2-3]

3-フェノキシトルエン（3 g）および安息香酸ブチル（7 g）からなる混合溶媒にアリールスルホン酸エステルS（0.263 g）を溶解後、アニリン誘導体E（0.153 g）を加え加熱攪拌し、電荷輸送性薄膜形成用組成物E4を調製した。

[0250] [実施例 2-4]

1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (7 g)、2, 3-ブタンジオール (2 g) およびジプロピレングリコールモノメチルエーテル (1 g) からなる混合溶媒にアリールスルホン酸エステル S (0.263 g) を溶解後、アニリン誘導体 E (0.153 g) を加え加熱攪拌し、電荷輸送性薄膜形成用組成物 E 5 を調製した。

[0251] [比較例 2-1]

3-フェノキシトルエン (3 g) および安息香酸ブチル (7 g) からなる混合溶媒に、下記式で表されるアニリン誘導体 A (0.151 g) と、アリールスルホン酸エステル S (0.266 g) とを加え加熱攪拌し、電荷輸送性薄膜形成用組成物 A 4 を調製した。

[0252] [比較例 2-2]

1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (7 g)、2, 3-ブタンジオール (2 g) およびジプロピレングリコールモノメチルエーテル (1 g) からなる混合溶媒にアリールスルホン酸エステル S (0.266 g) を溶解後、アニリン誘導体 A (0.151 g) を加え加熱攪拌し、電荷輸送性薄膜形成用組成物 A 5 を調製した。

[0253] [比較例 2-3]

3-フェノキシトルエン (3 g) および安息香酸ブチル (7 g) からなる混合溶媒に、アニリン誘導体 B (0.134 g) と、アリールスルホン酸エステル S (0.283 g) とを加え攪拌し、電荷輸送性薄膜形成用組成物 B 4 の調製を試みたが、完全溶解せず、薄膜の形成に使用し得る組成物は得られなかった。

[0254] [比較例 2-4]

1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (7 g)、2, 3-ブタンジオール (2 g) およびジプロピレングリコールモノメチルエーテル (1 g) からなる混合溶媒にアリールスルホン酸エステル S (0.283 g) を溶解後、アニリン誘導体 B (0.134 g) を加え加熱攪拌し、電荷輸送性薄膜形

成用組成物 B 5 を調製した。

[0255] 上記実施例および比較例で調製した電荷輸送性薄膜形成用組成物を表 2 にまとめた。表 2 に示した結果から、以下のことが確認された。

実施例 2-1 ～ 2-4 では、使用したアニリン誘導体が高極性溶媒および低極性溶媒のいずれに対しても良好な溶解性を示し、均一な電荷輸送性薄膜形成用組成物が得られることが確認された。

比較例 2-1 および 2-2（カルバゾール基の窒素原子上にフェニル基を有するアニリン誘導体を使用した場合）は、上記実施例と同様、アニリン誘導体が高極性溶媒および低極性溶媒のいずれに対しても良好な溶解性を示し、均一な電荷輸送性薄膜形成用組成物が得られることが確認された。

一方、比較例 2-3 および 2-4（カルバゾール基の窒素原子上に置換基を有しないアニリン誘導体を使用した場合）は、使用したアニリン誘導体は高極性溶媒に溶解したものの、低極性溶媒には完全に溶解せず、適用可能な有機溶媒に限られることが確認された。

[0256] [表2]

	組成物	アニリン誘導体	組成物の溶媒種	溶解性
実施例2-1	C 4	アニリン誘導体 C	低極性	○
実施例2-2	C 5	アニリン誘導体 C	高極性	○
実施例2-3	E 4	アニリン誘導体 E	低極性	○
実施例2-4	E 5	アニリン誘導体 E	高極性	○
比較例2-1	A 4	アニリン誘導体 A	低極性	○
比較例2-2	A 5	アニリン誘導体 A	高極性	○
比較例2-3	B 4	アニリン誘導体 B	低極性	×
比較例2-4	B 5	アニリン誘導体 B	高極性	○

[0257] [4] 単層素子（SLD）の作製および特性評価

以下の実施例および比較例において、ITO 基板としては、ITO が表面上に膜厚 150 nm でパターニングされた 25 mm × 25 mm × 0.7 t のガラス基板を用い、使用前に O₂ プラズマ洗浄装置（150 W、30 秒間）によって表面上の不純物を除去したものを使用した。

[0258] [実施例 3-1]

実施例 2-1 で得られた電荷輸送性薄膜形成用組成物 C 4 を、スピコー

ターを用いてITO基板に塗布した後、大気下で、120℃で1分間仮焼成をし、次いで200℃で15分間本焼成をし、ITO基板上に50nmの薄膜を形成した。

その上に、蒸着装置（真空度 4.0×10^{-5} Pa）を用いてアルミニウム薄膜を形成してSLDを得た。蒸着は、蒸着レート0.2nm/秒の条件で行った。アルミニウム薄膜の膜厚は80nmとした。

なお、空気中の酸素、水等の影響による特性劣化を防止するため、SLDは封止基板により封止した後、その特性を評価した。封止は、以下の手順で行った。

酸素濃度2ppm以下、露点-85℃以下の窒素雰囲気中で、SLDを封止基板の間に収め、封止基板を接着材（（株）MORESCO製モレスコモイスチャーカットWB90US（P））により貼り合わせた。この際、捕水剤（ダイニック（株）製HD-071010W-40）をSLDと共に封止基板内に収めた。貼り合わせた封止基板に対し、UV光を照射（波長365nm、照射量6,000mJ/cm²）した後、80℃で1時間、アニーリング処理して接着材を硬化させた。

[0259] [実施例3-2～3-4、比較例3-1～3-3]

実施例2-1で得られた電荷輸送性薄膜形成用組成物C4の代わりに、それぞれ実施例2-2～2-4、比較例2-1、2-2または2-4で得られた電荷輸送性薄膜形成用組成物C2、E1、E2、A1、A2またはB2を用いた以外は、実施例3-1と同様の方法でSLDを作製した。

[0260] 上記実施例および比較例で作製した各SLDについて、駆動電圧3Vにおける電流密度を測定した。結果を表3に示す。

[0261]

[表3]

	組成物	電流密度 (mA/cm ²)
実施例3-1	C4	4,550
実施例3-2	C5	4,490
比較例3-1	A4	4,130
比較例3-2	A5	3,700
比較例3-3	B5	4,200
実施例3-3	E4	1,790
実施例3-4	E5	2,080

[0262] 表3の結果から、9-tert-ブトキシカルボニルカルバゾール構造を分子内に有する電荷輸送性物質前駆体を含む組成物から得られた薄膜は、そのような9-tert-ブトキシカルボニルカルバゾール構造を有さず、そのN位に9-tert-ブトキシカルボニルではなく、例えば水素原子を持つカルバゾール構造を有する電荷輸送性物質を含む組成物から得られた薄膜と比べ、高い正孔輸送性を示した。

[0263] [5] ホールオンリー素子 (HOD) の作製および特性評価

以下の実施例および比較例において、ITO基板としては、上記と同様のものを使用した。

[0264] [実施例4-1]

実施例2-1で得られた電荷輸送性薄膜形成用組成物C4を、スピコーターを用いてITO基板に塗布した後、大気下で、120℃で1分間仮焼成をし、次いで200℃で15分間本焼成をし、ITO基板上に50nmの薄膜を形成した。

その上に、蒸着装置（真空度 2.0×10^{-5} Pa）を用いて α -NPDおよびアルミニウムの薄膜を順次積層し、HODを得た。蒸着は、蒸着レート0.2nm/秒の条件で行った。 α -NPDおよびアルミニウムの薄膜の膜厚は、それぞれ30nmおよび80nmとした。

なお、空気中の酸素、水等の影響による特性劣化を防止するため、HODは封止基板により封止した後、その特性を評価した。封止は、以下の手順で

行った。

酸素濃度 10 ppm 以下、露点 -75°C 以下の窒素雰囲気中で、HOD を封止基板の間に収め、封止基板を接着材（（株）MORESCO 製モレスコモイスチャーカット WB90US（P））により貼り合わせた。この際、捕水剤（ダイニック（株）製 HD-071010W-40）を HOD と共に封止基板内に収めた。貼り合わせた封止基板に対し、UV 光を照射（波長 365 nm、照射量 6,000 mJ/cm²）した後、 80°C で 1 時間、アニーリング処理して接着材を硬化させた。

[0265] [実施例 4-2～4-4、比較例 4-1～4-2]

電荷輸送性薄膜形成用組成物 C4 の代わりに、それぞれ実施例 2-2～2-4、比較例 2-1 または 2-4 で得られた電荷輸送性薄膜形成用組成物 C5、E4、E5、A4、A5 または B5 を用いた以外は、実施例 3-1 と同様の方法で HOD を作製した。

[0266] 上記実施例および比較例で作製した各 HOD について、駆動電圧 3 V における電流密度を測定した。結果を表 4 に示す。

[0267] [表 4]

	組成物	電流密度 (mA/cm ²)
実施例 4-1	C4	1,300
実施例 4-2	C5	1,410
比較例 4-1	A4	850
比較例 4-2	A5	870
実施例 4-3	E4	542
実施例 4-4	E5	464

[0268] 表 4 の結果から、9-tert-ブトキシカルボニルカルバゾール構造を分子内に有する電荷輸送性物質前駆体を含む組成物から得られた薄膜は、そのような 9-tert-ブトキシカルボニルカルバゾール構造を有さず、その N 位に 9-tert-ブトキシカルボニルではなく、例えば水素原子を持つカルバゾール構造を有する電荷輸送性物質を含む組成物から得られた薄膜と比べ、正孔輸送層としてよく用いられる α -NPD への優れた正孔注入性を示した。

[0269] [実施例 5 - 1]

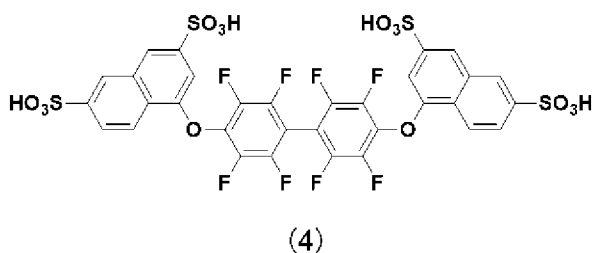
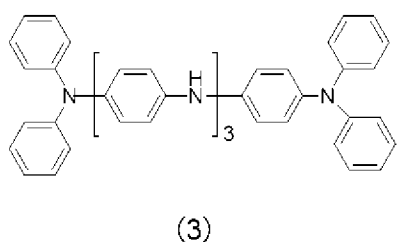
後述の方法で得た正孔注入層形成用組成物をスピコートにより塗布し、大気中、ホットプレート上で 80℃ に加熱して 1 分間乾燥後、さらに 230℃ で 15 分間の加熱焼成を行い、正孔注入層としての電荷輸送性薄膜（膜厚：30 nm）を形成した。

次に、実施例 1 - 1 で得られた電荷輸送性薄膜形成用組成物 C 1 を、スピコーターを用いて正孔注入層上に塗布した後、大気雰囲気下、200℃ で 15 分間焼成し、40 nm の正孔輸送層としての電荷輸送性薄膜を形成した。

この上に、蒸着装置（真空度 1.0×10^{-5} Pa）を用いて 0.2 nm/秒にて 80 nm のアルミニウム薄膜を形成してホールオンリー素子（HOD）を得た。

なお、正孔注入層形成用組成物は、次の手順で調製した。国際公開第 2013/084664 号記載の方法に従って合成した式（3）で表されるアニリン誘導体 0.137 g と、国際公開第 2006/025342 号記載の方法に従って合成した式（4）で表されるアリールスルホン酸 0.271 g とを、窒素雰囲気下で 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン 6.7 g に溶解させた。得られた溶液に、シクロヘキサノール 10 g、プロピレングリコール 3.3 g を順次加えて攪拌し、正孔注入層形成用組成物を得た（以下同様）。

[0270] [化51]



[0271] [実施例 5 - 2、比較例 5 - 1 ~ 5 - 2]

電荷輸送性薄膜形成用組成物 C 1 の代わりに、実施例 1 - 4、比較例 1 - 1 または 1 - 8 で得られた電荷輸送性薄膜形成用組成物 E 1、A 1 または D

2をそれぞれ用いた以外は、実施例5-1と同様の方法でHODを作製した。なお、高極性溶媒を含む電荷輸送性薄膜形成用組成物A3、B3、C3、D3またはE3を用いた場合は、いずれも下層の正孔注入層がダメージを受け、電気特性の評価が可能なHODを作製することができなかった。

[0272] 上記実施例および比較例で作製した各HODについて、駆動電圧4Vにおける電流密度を測定した。結果を表5に示す。

[0273] [表5]

	組成物	電流密度 (mA/cm ²)
実施例5-1	C 1	2,820
実施例5-2	E 1	1,140
比較例5-1	A 1	995
比較例5-2	D 2	446

[0274] 表5の結果から、9-tert-ブトキシカルボニルカルバゾール構造を分子内に有する電荷輸送性物質前駆体を含む組成物から得られた薄膜は、そのような9-tert-ブトキシカルボニルカルバゾール構造を有さず、そのN位に9-tert-ブトキシカルボニルではなく、例えば水素原子を持つカルバゾール構造を有する電荷輸送性物質を含む組成物から得られた薄膜と比べ、正孔輸送層としても良好に機能することが確認できた。

請求の範囲

- [請求項1] 9-tert-ブトキシカルボニルカルバゾール構造を分子内に有する電荷輸送性物質前駆体と、有機溶媒とを含む電荷輸送性薄膜形成用組成物。
- [請求項2] 更に、ドーパント物質を含む請求項1記載の電荷輸送性薄膜形成用組成物。
- [請求項3] 請求項1または2記載の電荷輸送性薄膜形成用組成物から得られる電荷輸送性薄膜。
- [請求項4] 請求項3記載の電荷輸送性薄膜を有する電子素子。
- [請求項5] 請求項3記載の電荷輸送性薄膜を有する有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項6] 上記電荷輸送性薄膜が、正孔注入層または正孔輸送層である請求項5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- [請求項7] 請求項1または2記載の電荷輸送性薄膜形成用組成物を基材上に塗布し、焼成して上記電荷輸送性物質前駆体から9-tert-ブトキシカルボニル基を脱離させることを特徴とする電荷輸送性薄膜の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/026611

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01L51/50, H05B33/10

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	BERNS, Belinda et al., "Electrochromic polyiminocarbazolylenes with latent hydrogen bonding", Polymer Chemistry, June 2015, 4887-4901	1, 3-4, 7 2, 5-6
X Y	YANG, Long et al., "Systematic investigation on synthesis and light-absorption broadening of a novel diketopyrrolopyrrole conjugated polymer of low and high molecular weight with thermo-labile groups", Polymer Chemistry, 18 August 2015, 1-10	1, 3-4, 7 2, 5-6



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
04 September 2019 (04.09.2019)

Date of mailing of the international search report
24 September 2019 (24.09.2019)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/026611

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-78158 A (TOSOH CORP.) 23 April 2015, claims & WO 2015/034093 A1 & CN 105531262 A & KR 10-2016-0051742 A	2, 5-6
Y	JP 7-286170 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 31 October 1995, claims (Family: none)	2, 5-6
Y	JP 2016-113397 A (SAMSUNG DISPLAY CO., LTD.) 23 June 2016, claims & US 2016/0172597 A1, claims & KR 10-2016-0073287 A	2, 5-6
A	YANG, Long et al., "In-situ fabrication of diketopyrrolopyrrole-carbazole-based conjugated polymer/TiO ₂ heterojunction for enhanced visible light photocatalysis", Applied Surface Science, 27 October 2017, 434, 796-805	1-7
A	JP 2015-193555 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 05 November 2015, claims (Family: none)	1-7
A	WO 2014/119468 A1 (FUJIFILM CORP.) 07 August 2014, paragraphs [0187], [0200]-[0201] & JP 2014-146681 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L51/50, H05B33/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	BERNS, Belinda et al., Electrochromic polyiminocarbazolylenes with latent hydrogen bonding, Polymer Chemistry, 2015.06, 4887-4901	1, 3-4, 7 2, 5-6
X Y	YANG, Long et al., Systematic investigation on synthesis and light-absorption broadening of a novel diketopyrrolopyrrole conjugated polymer of low and high molecular weight with thermo-labile groups, Polymer Chemistry, 2015.08.18, 1-10	1, 3-4, 7 2, 5-6

☒ 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 | 「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

04.09.2019

国際調査報告の発送日

24.09.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

川村 大輔

20

3155

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2015-78158 A (東ソー株式会社) 2015. 04. 23, [特許請求の範囲] & WO 2015/034093 A1 & CN 105531262 A & KR 10-2016-0051742 A	2, 5-6
Y	JP 7-286170 A (東レ株式会社) 1995. 10. 31, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	2, 5-6
Y	JP 2016-113397 A (三星ディスプレイ株式会社) 2016. 06. 23, [特許請求の範囲] & US 2016/0172597 A1, 特許請求の範囲 & KR 10-2016-0073287 A	2, 5-6
A	YANG, Long et al., In-situ fabrication of diketopyrrolopyrrole-carbazole-based conjugated polymer/TiO ₂ heterojunction for enhanced visible light photocatalysis, Applied Surface Science, 2017. 10. 27, 434, 796-805	1-7
A	JP 2015-193555 A (日本化薬株式会社) 2015. 11. 05, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1-7
A	WO 2014/119468 A1 (富士フイルム株式会社) 2014. 08. 07, [0187], [0200]-[0201] & JP 2014-146681 A	1-7