

(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  
2013年1月3日(03.01.2013)



(10) 国際公開番号  
WO 2013/002053 A1

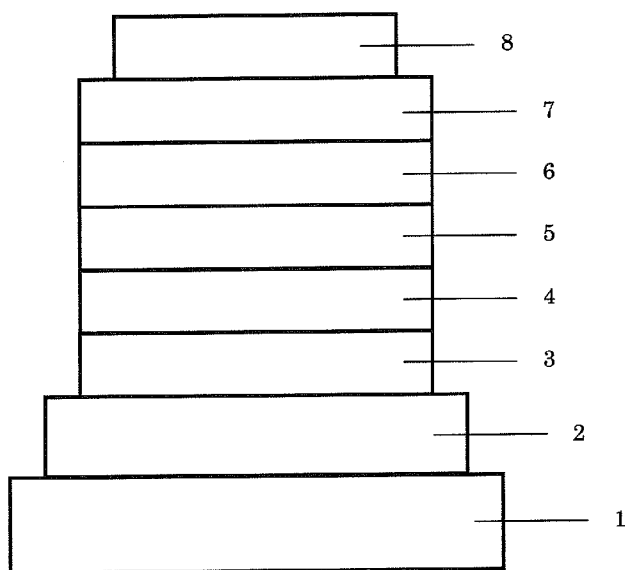
- (51) 国際特許分類:  
H01L 51/50 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)  
C08G 61/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/065489
- (22) 国際出願日: 2012年6月18日(18.06.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2011-141640 2011年6月27日(27.06.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 新日鉄住金化学株式会社(NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目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): 田中 博茂 (TANAKA Hiroshige) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鉄化学株式会社内 Fukuoka (JP). 浅利 徹 (ASARI Tohru) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鉄化学株式会社内 Fukuoka (JP). 白石 和人 (SHIRAIISHI Kazuto) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鉄化学株式会社内 Fukuoka (JP). 坂井 満 (SAKAI Mitsuru) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鉄化学株式会社内 Fukuoka (JP). 新名 将司 (NIINA Masashi) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鉄化学株式会社内 Fukuoka (JP). 吉村和明 (YOSHIMURA Kazuaki) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鉄化学株式会社内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 佐々木 一也, 外 (SASAKI Kazuya et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋2丁目11番5号 T K K西新橋ビル5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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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,

[続葉有]

(54) Title: POLYMER FOR USE IN ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT EMPLOYING SAME

(54) 発明の名称: 有機電界発光素子用重合体及びそれを用いた有機電界発光素子

[図1]



(57) Abstract: Disclosed are a polymer for use in an organic electroluminescent element which improves the efficiency of light emission by the element and is adaptable to a wet process, and an organic electroluminescent element obtained therefrom. The repeating units constituting the main chain of this polymer for use in an organic electroluminescent element have a repeating unit represented by  $[-(Z)_l-(A)_m-]_n$ . Between an anode and a cathode stacked on a substrate, the organic electroluminescent element has organic layers that include a hole transport layer and a light-emission layer, at least one layer of the organic layers including the aforementioned polymer for use in an organic electroluminescent element. In the aforementioned repeating unit, Z is an N-indolocarbazolyl group; A is a repeating unit different from Z; l and m represent the existing molar ratio, l being 5-100 mol% and m being 0-95 mol%; and n is 2-10,000.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/002053 A1



MZ, NA, RW, SD, SL, 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, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

---

素子の発光効率を改善し、かつウエットプロセスに適用可能な有機電界発光素子用重合体とそれから得られる有機電界発光素子を開示する。この有機電界発光素子用重合体は、主鎖を構成する繰り返し単位中に、 $[-(Z)_l-(A)_m-]_n$  で表される繰り返し単位を有する。また、有機電界発光素子は、基板上に積層された陽極と陰極の間に正孔輸送層及び発光層を含む有機層を有し、この有機層の少なくとも 1 層に上記有機電界発光素子用重合体を含む。上記繰り返し単位において、Z は N-インドロカルバゾリル基であり、A は Z とは異なる繰り返し単位であり、l 及び m は存在モル比を表わし、l は 5 ~ 100 モル%、m は 0 ~ 95 モル%であり、n は 2 ~ 10000 である。

## 明 細 書

発明の名称：

有機電界発光素子用重合体及びそれを用いた有機電界発光素子

### 技術分野

[0001] 本発明は、主鎖にインドロカルバゾール単位が含まれた構造を有する有機電界発光素子用重合体、及びそれを用いた有機電界発光素子に関するものである。

### 背景技術

[0002] 一般的に電界発光素子には、発光素子に無機化合物を用いる無機電界発光素子と、有機化合物を用いる有機電界発光素子があり、近年、低電圧で且つ高輝度の発光が得られるという特徴から有機電界発光素子の実用化研究が積極的に行われている。

[0003] 有機電界発光素子の構造は、インジウム-スズ酸化物（ITO）等の陽極材料の薄膜を蒸着したガラス板上に正孔注入層、更に発光層等の有機薄膜層を形成し、さらにその上に陰極材料の薄膜を形成して作られるものが基本であり、この基本構造に正孔輸送層や電子輸送層が適宜設けられた素子がある。有機電界発光素子の層構成は、例えば、陽極/正孔注入層/発光層/電子輸送層/陰極や、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極などである。

[0004] 近年、発光層と陽極の間に正孔注入層及び正孔輸送層等の電荷輸送層を組み込むことにより、発光層への正孔注入性が改善されること、電荷のバランスを最適化する緩衝層として作用し、素子の発光効率や寿命が大きく改善されることがわかっている。

[0005] 有機電界発光素子の正孔輸送層に用いられる正孔輸送材料には、大きく分類すると低分子系正孔輸送材料と高分子系正孔輸送材料がある。

[0006] 低分子系正孔輸送材料を用いた正孔輸送層の製膜方法としては、主に真空蒸着法が用いられており、その特徴として、異なる機能を持った種々の材料

を容易に多層化でき、高性能な有機電界発光素子を形成できる反面、パネルの大画面化、高精細化に伴う膜厚の均一制御や塗り分けが難しく、さらには大掛かりな真空装置を必要とするため、製造コストが高くなるという問題がある。

[0007] また、低分子系正孔輸送材料を用いた正孔輸送層の製膜方法として、低分子系正孔輸送材料の溶液塗布による製膜法についても実用化研究がなされているが、この手法では低分子化合物の結晶化に伴う偏析や相分離が観察され、実用化には改善が必要である。

[0008] 一方、高分子系正孔輸送材料の製膜方法としては、真空蒸着法では蒸着できない材料が殆どであるため、スピコート法、印刷法やインクジェット法等の溶液塗布法が用いられる。この方法は、大画面化が容易であり、量産化に優れている反面、塗膜の積層化が困難で、不純物が混入し易いという問題点がある。そのため、高分子系正孔輸送材料を用いた素子は、低分子系正孔輸送材料と比較すると、素子効率や寿命等の素子性能が劣っている。そこで、優れた正孔輸送性能と良好な製膜性を併せ持つ高分子系正孔輸送材料が求められていた。

[0009] このような要求特性を発現させるための試みとして、例えば非特許文献1には、ポリビニルカルバゾールやポリシランが、特許文献2や非特許文献2にはビニルトリフェニルアミンやトリフェニルアミンがメチレンで連結した構造を有する高分子が報告されている。しかしながら、これらを用いた有機電界発光素子では、発光効率と素子の安定性が悪く、十分な改善には至っていない。

[0010] また、有機電界発光素子の発光効率を高める手法として、 $\pi$ 共役高分子の主鎖にインドロカルバゾール単位が組み込まれた高分子材料及び発光素子が開示されている。すなわち、特許文献3では、インドロカルバゾールのペリフェラル位で結合した共役系高分子が、また特許文献4では、インドロカルバゾール単位がポリアリレン主鎖に導入された共役系高分子が開示されている。しかし、これらはいずれもインドロカルバゾール骨格がペリフェラル位

で結合した $\pi$ 共役高分子であり、これらは電荷移動性はよくなるもののHOMOエネルギーレベルが浅く、ホスト材料のエネルギーレベルとの差が大きくなり、結果として正孔注入性が悪くなり、発光効率が十分改善されているとはいえない。

## 先行技術文献

## 特許文献

- [0011] 特許文献1：特開平5-205377公報
- 特許文献2：特開平11-256148公報
- 特許文献3：特開2006-193729公報
- 特許文献4：特許4019042号公報

## 非特許文献

- [0012] 非特許文献1：Appl. Phys. Lett. , 59, 2760 (1995)
- 非特許文献2：Synthetic Metals, 55-57, 4163, (1993)

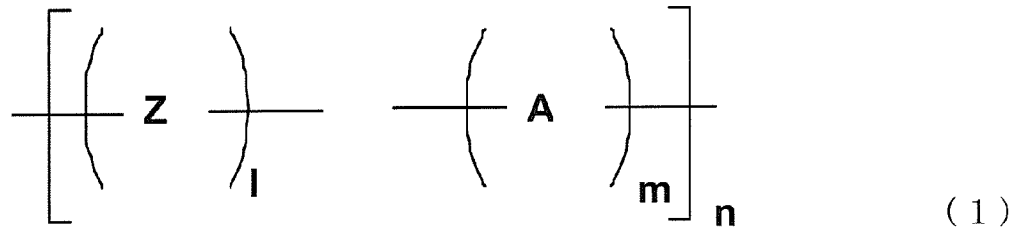
## 発明の概要

- [0013] 重合体を有機電界発光素子に応用するためには、素子の発光効率を改善し、且つ膜の安定性、溶剤に対する溶解性や製膜性を向上させる必要がある。
- [0014] 本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、高発光効率でウェットプロセスに適用可能な有機電界発光素子用の重合体を提供することを目的とする。また本発明は、照明装置、画像表示装置、表示装置用バックライト等に用いられる前記重合体を用いた有機電界発光素子を提供することを目的とする。
- [0015] 本発明者は、鋭意検討した結果、インドロカルバゾール骨格のN位で結合した共役及び非共役系重合体を用いることにより、発光性能が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0016] 本発明は、インドロカルバゾール骨格を高分子主鎖に含有する有機電界発光素子用重合体、及び基板上に積層された陽極層と陰極層の間に有機層を有する有機電界発光素子において、該有機層のうち少なくとも一層が該重合体

を含有する層である有機電界発光素子に関する。

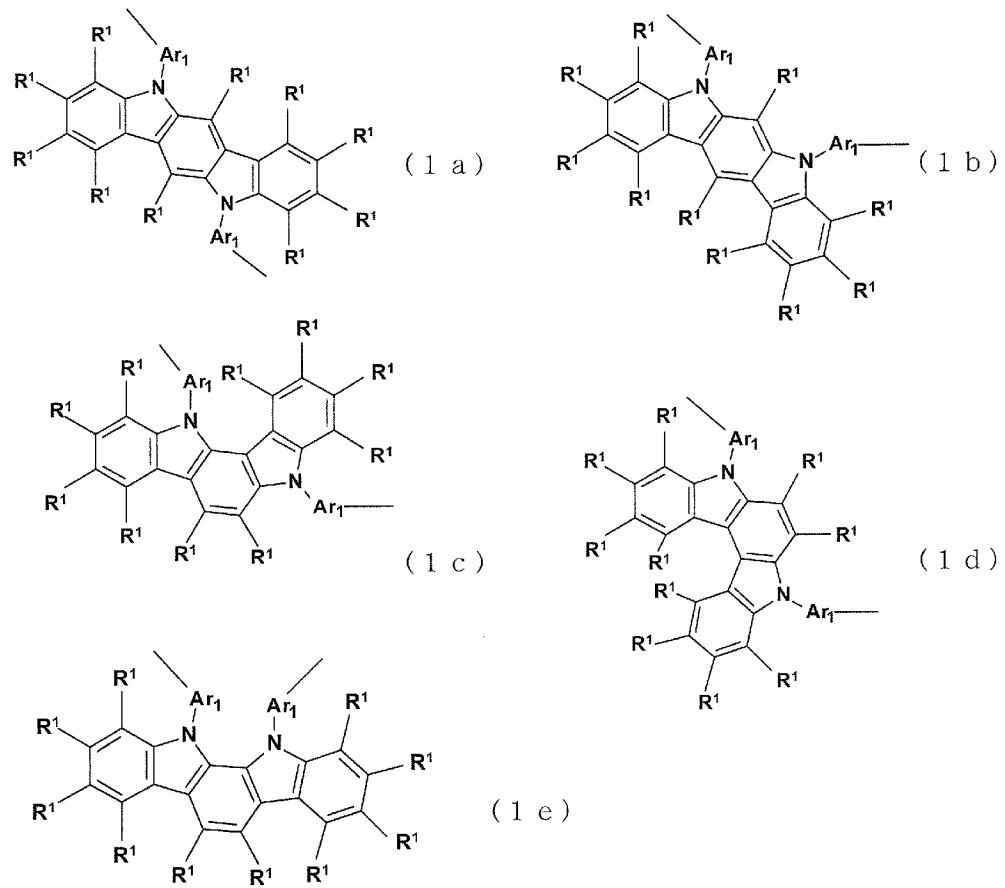
[0017] 本発明は、主鎖を構成する繰り返し単位中に、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有することを特徴とする有機電界発光素子用重合体に関する。

[0018]



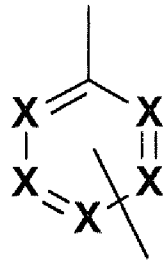
一般式(1)中、Zは下記式(1a)～(1e)で表わされるインドロカルバゾールから誘導される基から選択される1種又は2種以上の繰り返し単位であり、AはZとは異なる繰り返し単位である。l及びmは存在モル比を表わし、全繰り返し単位を100モル%としたとき、lは5～100モル%、mは0～95モル%である。nは平均の繰り返し数を表わし、2～1000である。

[0019]



式(1 a)～(1 e)中、 $Ar_1$ は独立に置換もしくは未置換の $C_6\sim C_{18}$ のアリーレン基、または置換もしくは未置換の $C_3\sim C_{18}$ のヘテロアリーレン基である。 $R^1$ はそれぞれ独立に、水素、 $C_1\sim C_{12}$ のアルキル基、 $C_1\sim C_{12}$ のアルコキシ基、 $C_6\sim C_{18}$ のアリール基、 $C_6\sim C_{18}$ のアリールオキシ基、 $C_7\sim C_{30}$ のアリールアルキル基、 $C_7\sim C_{30}$ のアリールアルキルオキシ基、 $C_3\sim C_{18}$ のヘテロアリール基、 $C_3\sim C_{18}$ のヘテロアリールオキシ基、又は $C_3\sim C_{18}$ のシクロアルキル基である。

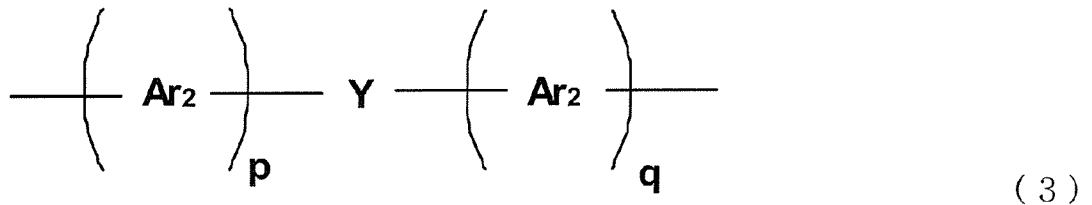
[0020] 本発明は、前記一般式(1)において、上記式(1 a)～(1 e)中、 $Ar_1$ が独立に下記式(2)で表される基である有機電界発光素子用重合体に関する。



(2)

式(2)中、Xは各々独立にN又はC-Lの何れかである。Lは独立に水素原子、C<sub>6</sub>~C<sub>18</sub>のアリール基、C<sub>3</sub>~C<sub>18</sub>のヘテロアリール基、C<sub>12</sub>~C<sub>36</sub>のジアリールアミノ基又は結合手を表し、Lのうち1つは結合手である。

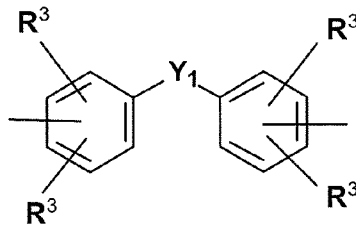
[0021] また、本発明は、一般式(1)において、Aが下記式(3)で表わされる繰り返し単位である有機電界発光素子用重合体に関する。



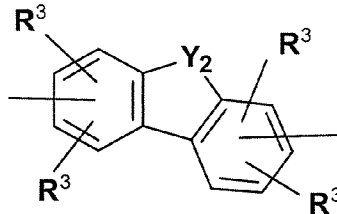
ここで、Ar<sub>2</sub>は独立に置換もしくは未置換のC<sub>6</sub>~C<sub>18</sub>のアリーレン基、または置換もしくは未置換のC<sub>3</sub>~C<sub>18</sub>のヘテロアリーレン基である。また、YはC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>のアルキレン基、O、S、NR<sup>2</sup>、CO、CO<sub>2</sub>、SO、SO<sub>2</sub>、SCO、NR<sup>2</sup>CO、CONR<sup>2</sup>CO又は単結合である。pおよびqは0~3の整数を表わし、pおよびqの少なくとも一方は1以上の整数であり、pおよびqの一方が0の場合、Yは単結合である。ここで、R<sup>2</sup>は、水素原子、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>のアルキル基、C<sub>3</sub>~C<sub>18</sub>のシクロアルキル基、C<sub>6</sub>~C<sub>18</sub>のアリール基、C<sub>7</sub>~C<sub>30</sub>のアリールアルキル基、C<sub>3</sub>~C<sub>18</sub>のヘテロアリール基、又はC<sub>4</sub>~C<sub>30</sub>のヘテロアリールアルキル基である。

[0022] 本発明は、一般式(1)において、Aが下記式(4a)又は(4b)で表わされる繰り返し単位である有機電界発光素子用重合体に関する。





(4 a)



(4 b)

ここで、 $Y_1$ は置換もしくは未置換の $C_1\sim C_6$ のアルキレン基、 $N-R^4$ 基、 $O$ 、 $S$ 又は単結合であり、 $Y_2$ は $C-(R^4)_2$ 基、 $N-R^4$ 基、 $O$ 、又は $S$ である。 $R^3$ はそれぞれ独立に、水素原子、 $C_1\sim C_{12}$ のアルキル基、 $C_1\sim C_{12}$ のアルコキシ基、 $C_6\sim C_{18}$ のアリール基、 $C_6\sim C_{18}$ のアリールオキシ基、 $C_7\sim C_{30}$ のアリールアルキル基、 $C_7\sim C_{30}$ のアリールアルキルオキシ基、 $C_3\sim C_{18}$ のヘテロアリール基、 $C_3\sim C_{18}$ のヘテロアリールオキシ基、又は $C_3\sim C_{18}$ のシクロアルキル基である。 $R^4$ は、水素原子、 $C_1\sim C_{12}$ のアルキル基、 $C_3\sim C_{18}$ のシクロアルキル基、 $C_6\sim C_{18}$ のアリール基、 $C_7\sim C_{30}$ のアリールアルキル基、 $C_3\sim C_{18}$ のヘテロアリール基、又は $C_4\sim C_{30}$ のヘテロアリールアルキル基である。

[0023] 本発明は、一般式(1)において、重量平均分子量が1000~1000000である有機電界発光素子用重合体に関する。また、本発明は、一般式(1)において、存在モル比を表す $m$ が10~90モル%である有機電界発光素子用重合体に関する。更に、本発明は、一般式(1)において、繰り返し単位である $A$ 及び $Z$ が交互に結合した交互共重合体である有機電界発光素子用重合体に関する。

[0024] 本発明は、基板上に積層された陽極層及び陰極層の間に有機層を有する有機電界発光素子であって、該有機層の少なくとも一層に上記の有機電界発光

素子用重合体を含有することを特徴とする有機電界発光素子に関する。前記有機電界発光素子用重合体を含有する有機層としては、正孔輸送層が挙げられる。正孔輸送層に含有される有機電界発光素子用重合体のHOMOエネルギーとゲスト材とホスト材を含む発光層に含有されるホスト材料のHOMOエネルギーの差が $\pm 0.5$  eV以内である有機電界発光素子であることが好ましい。

### 図面の簡単な説明

[0025] [図1]有機EL素子の構造例を示す断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。本発明の有機電界発光素子用重合体は、一般式(1)で表されるオリゴマー又は高分子である。ここで、本発明の有機電界発光素子用重合体は単独重合体であることも、共重合体であることもできる。

[0027] 本発明の有機電界発光素子用重合体は、優れた電荷輸送能力、特に正孔輸送能力を付与できるインドロカルバゾール骨格を、主鎖を構成する繰り返し単位中に有している。ここで、主鎖を構成する繰り返し単位は1種だけでなく、2種以上であってもよい。そして、必須の繰り返し単位としてZを含み、任意の繰り返し単位としてAを含む。

[0028] 一般式(1)において、nは繰り返し数であり、重量平均分子量によって定まるが、平均(数平均)の繰り返し数としては2~10000、好ましくは5~1000である。l及びmは、繰り返し単位としてZ及びAの存在割合を示し、Zの存在割合を示すlは、全繰り返し単位を100モル%とするとき、5~100モル%であり、mは0~95モル%である。好ましくは、10~90モル%、より好ましくは30~80モル%である。なお、lは100モル%であることも好ましい。mは、好ましくは10~90モル%、より好ましくは20~70モル%である。

[0029] また、本発明の有機電界発光素子用重合体は、一般式(1)に表われる繰り返し単位Z及びA以外の末端基を含んでもよい。繰り返し単位Aは、繰り返し

単位Z以外の繰り返し単位であり、1種であっても2種以上の繰り返し単位からなるものであってもよい。

[0030] 一般式(1)において、Zは、上記式(1a)～(1e)で表わされるインドロカルバゾールから誘導される基から選択される1種又は2種以上の繰り返し単位であり、これはインドロカルバゾール環の2つのNに結合する2つのAr<sub>1</sub>からの結合手を有する2価の基である。以下、この2価の基をN位で結合するインドロカルバゾリル基ともいう。また、このN位で結合するインドロカルバゾリル基は、インドロカルバゾール環を構成する炭素に置換基を有することができる。

[0031] このN位で結合するインドロカルバゾリル基は、インドール環とカルバゾール環との縮合可能な位置が複数存在するため、上記式(1a)～(1e)の5種類の構造異性体の基をとり得るが、いずれの構造異性体であってもよい。

[0032] 一般式(1)中のZで表されるN位で結合するインドロカルバゾリル基としては、上記式(1a)～(1e)に示す構造からなる群より選択されるいずれか1つ、もしくは2つ以上のインドロカルバゾリル基である。2つ以上である場合は、一般式(1)中のZは、2種類以上のインドロカルバゾリル基からなることになる。

[0033] 前記式(1a)～(1e)において、Ar<sub>1</sub>は置換もしくは未置換のC<sub>6</sub>～C<sub>18</sub>のアリーレン基、または置換もしくは未置換のC<sub>3</sub>～C<sub>18</sub>のヘテロアリーレン基である。

[0034] 上記未置換のアリーレン基及びヘテロアリーレン基の具体例としては、ベンゼン、ペンタレン、インデン、ナフタレン、アズレン、ヘプタレン、オクタレン、インダセン、アセナフチレン、フェナレン、フェナンスレン、アントラセン、トリンデン、フルオランテン、アセフェナントリレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、テトラフェン、テトラセン、プレイアデン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、テトラフェニレン、コラントリレン、ヘリセン、ヘキサフェン、ルビセン、コロネン

、トリナフチレン、ヘプタフェン、ピラントレン、オバレン、コラヌレン、フルミネン、アンタントレン、ゼトレン、テリレン、ナフタセノナフタセン、トルキセン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、キサンテン、オキサトレン、ジベンゾフラン、ペリキサンテノキサンテン、チオフェン、チオキサンテン、チアントレン、フェノキサチイン、チオナフテン、イソチアナフテン、チオフテン、チオファントレン、ジベンゾチオフェン、ピロール、ピラゾール、テルラゾール、セレナゾール、チアゾール、イソチアゾール、オキサゾール、フラザン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、インドリジン、インドール、イソインドール、インダゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、カルバゾール、イミダゾール、ナフチリジン、フタラジン、キナゾリン、ベンゾジアゼピン、キノキサリン、シンノリン、キノリン、プテリジン、フェナントリジン、アクリジン、ペリミジン、フェナントロリン、フェナジン、カルボリン、フェノテルラジン、フェノセレナジン、フェノチアジン、フェノキサジン、アンチリジン、テベニジン、キンドリン、キニンドリン、アクリンドリン、フタロペリン、トリフェノジチアジン、トリフェノジオキサジン、フェナントラジン、アントラジン、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、又はベンゾイソチアゾールから選ばれる芳香族化合物の芳香環から2つの水素を除いて生じる2価の基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましくは、ベンゼン、ナフタレン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、インドール、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェンから選ばれる芳香族化合物の芳香環から2つの水素を除いて生じる2価の基が挙げられる。

[0035] また、前記アリーレン基又はヘテロアリーレン基は、置換基を有していてもよい。置換のアリーレン基又はヘテロアリーレン基の場合、置換基の総数は1~10、好ましくは1~6であり、より好ましくは1~4である。置換基は限定されるものではないが、 $C_1 \sim C_{12}$ の直鎖、分岐、環状のアルキル基、 $C_6 \sim C_{12}$ のアリール基または $C_3 \sim C_{12}$ のヘテロアリール基等が好ましく挙げら

れる。置換基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、キノリル基、インドリル基、フラニル基、ピローリル基、チオフェニル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジニル基、カルバゾリル基、ベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾチオフェニル基等があげられ、置換基がアリール基またはヘテロアリール基の場合は、更に同様な置換基を有しても良い。置換基を2つ以上有する場合は、同一であっても異なっても良い。なお、 $A r_1$ は、2価の基であるが、芳香環を複数有する場合の2つの結合手は、同一の環又は同一の縮合環から生じる。

[0036] また、前記式(1a)～(1e)において、 $A r_1$ は上記式(2)で表される2価の基であることがより好ましい。式(2)において、 $X$ は各々独立にN又はC-Lの何れかである。好ましくは $X$ の0～3個がNである。Lは独立に水素原子、 $C_6\sim C_{18}$ のアリール基、 $C_3\sim C_{18}$ のヘテロアリール基、 $C_{12}\sim C_{36}$ のジアリールアミノ基又は結合手を表し、Lのうち1つは結合手である。この結合手は、式(2)中に現れる2つの結合手の内の1つである。

[0037] ここで、好ましいアリール基、ヘテロアリール基、又はジアリールアミノ基のアリール基としては、ベンゼン、ペンタレン、インデン、ナフタレン、アズレン、ヘプタレン、オクタレン、インダセン、アセナフチレン、フェナレン、フェナンスレン、アントラセン、トリンデン、フルオランテン、アセフェナントリレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、テトラフェン、テトラセン、プレイアデン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン、テトラフェニレン、コラントリレン、ヘリセン、ヘキサフェン、ルビセン、コロネン、トリナフチレン、ヘプタフェン、ピラントレン、オバレン、コラヌレン、フルミネン、アンタントレン、ゼトレン、テリレン、ナフタセノナフタセン、トルキセン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、キサントレン、オキサトレン、ジベンゾフラン、ペリキサントレン、チオフェン、チオキサントレン、チアントレン、フェノキサチイ

ン、チオナフテン、イソチアナフテン、チオフテン、チオファントレン、ジベンゾチオフエン、ピロール、ピラゾール、テルラゾール、セレナゾール、チアゾール、イソチアゾール、オキサゾール、フラザン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、インドリジン、インドール、イソインドール、インダゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、カルバゾール、イミダゾール、ナフチリジン、フタラジン、キナゾリン、ベンゾジアゼピン、キノキサリン、シンノリン、キノリン、プテリジン、フェナントリジン、アクリジン、ペリミジン、フェナントロリン、フェナジン、カルボリン、フェノテルラジン、フェノセレナジン、フェノチアジン、フェノキサジン、アンチリジン、テベニジン、キンドリン、キニンドリン、アクリンドリン、フタロペリン、トリフェノジチアジン、トリフェノジオキサジン、フェナントラジン、アントラジン、ベンゾチアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、又はベンゾイソチアゾールから水素を除いて生じる基、ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基等が挙げられる。より好ましくはベンゼン、ナフタレン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、インドール、カルバゾール、ジベンゾフラン、又はジベンゾチオフエンから水素を除いて生じる基、ジフェニルアミノ基が挙げられる。

[0038] また、前記アリール基、ヘテロアリール基、又はジアリールアミノ基のアリール基は、置換基を有していてもよく、置換基を有する場合、置換基の総数は1～10、好ましくは1～6であり、より好ましくは1～4である。その置換基としては、性能を阻害するものでなければ特に限定するものではないが、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、 $C_5 \sim C_{10}$ のシクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{12}$ のアリール基又は $C_3 \sim C_{12}$ のヘテロアリール基が好ましく、具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、キノリル基、インドリル基、フラニル基、ピローリル基、チオフエニル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジニル基、カルバゾリル基、ベンゾフラニル基、ジ

ベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾチオフェニル基等があげられ、置換基がアリール基またはヘテロアリール基の場合は、更に同様な置換基を有しても良い。

[0039] また、前記式 (1 a) ~ (1 e) において、R<sup>1</sup>は独立に、水素原子、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>のアルキル基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>のアルコキシ基、C<sub>6</sub>~C<sub>18</sub>のアリール基、C<sub>6</sub>~C<sub>18</sub>のアリールオキシ基、C<sub>7</sub>~C<sub>30</sub>のアリールアルキル基、C<sub>7</sub>~C<sub>30</sub>のアリールアルキルオキシ基、C<sub>3</sub>~C<sub>18</sub>のヘテロアリール基、C<sub>3</sub>~C<sub>18</sub>のヘテロアリールオキシ基、又はC<sub>3</sub>~C<sub>18</sub>のシクロアルキル基であり、同一であっても異なってもよい。これらの基に炭化水素鎖が含まれる場合は、直鎖であっても分岐鎖であってもよく、C、F等のハロゲンが置換していても構わない。好ましくは、水素原子、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>のアルキル基、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>のアルコキシ基、C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>のアリール基、C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>のアリールオキシ基、C<sub>7</sub>~C<sub>22</sub>のアリールアルキル基、C<sub>7</sub>~C<sub>22</sub>のアリールアルキルオキシ基、C<sub>3</sub>~C<sub>12</sub>のヘテロアリール基、C<sub>3</sub>~C<sub>12</sub>のヘテロアリールオキシ基、又はC<sub>3</sub>~C<sub>12</sub>のシクロアルキル基であり、より好ましくは、水素原子、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>のアルキル基、C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>のアリール基、又はC<sub>3</sub>~C<sub>12</sub>のヘテロアリール基である。また、これらの基はさらに置換基を有していても良い。その置換基としては、性能を阻害するものでなければ特に限定するものではないが、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>のアルキル基、C<sub>5</sub>~C<sub>10</sub>のシクロアルキル基、C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>のアリール基又はC<sub>3</sub>~C<sub>12</sub>のヘテロアリール基が好ましく、具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ナフチル基、キノリル基、インドリル基、フラニル基、ピローリル基、チオフェニル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジニル基、カルバゾリル基、ベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾチオフェニル基等があげられ、置換基がアリール基またはヘテロアリール基の場合は、更に同様な置換基を有しても良い。

[0040] 一般式 (1) において、AはZとは異なる繰り返し単位であり、Aは二価の基からなるものであれば特に限定されるものではないが、電荷輸送性の基

であることが好ましく、好ましいAとして、前記式(3)で表される二価の基がある。

[0041] 式(3)において、Yは $C_1 \sim C_{12}$ のアルキレン基、O、S、 $NR^2$ 、CO、 $CO_2$ 、SO、 $SO_2$ 、SCO、 $NR^2CO$ 、 $CONR^2CO$ 、又は単結合であり、好ましくは、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキレン基、O、S、 $NR^2$ 、又は単結合である。これらの基に炭化水素鎖が含まれる場合は、直鎖であっても分岐鎖であってもよく、Cl、F等のハロゲンが置換していても構わない。また、 $R^2$ は水素原子、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基、 $C_6 \sim C_{12}$ のアリール基又は $C_3 \sim C_{12}$ のヘテロアリール基が好ましく、具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、フェニル基、ナフチル基、キノリル基、インドリル基、フラニル基、ピローリル基、チオフェニル基、ピリジル基、ピリミジル基、トリアジニル基、カルバゾリル基、ベンゾフラニル基、ジベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンゾチオフェニル基等があげられ、置換基がアリール基またはヘテロアリール基の場合は、更に同様な置換基を有しても良い。また、*p*および*q*は0~3の整数を表し、好ましくは0~2である。但し、*p*および*q*の一方が0の場合、Yは単結合である。

[0042] また、式(3)において、 $Ar_2$ はそれぞれ独立に置換もしくは未置換の $C_6 \sim C_{18}$ のアリーレン基、または置換もしくは未置換の $C_3 \sim C_{18}$ のヘテロアリーレン基である。好ましい $Ar_2$ は前記式(1a)~(1e)中の $Ar_1$ で説明したアリーレン基、またはヘテロアリーレン基と同様である。また、アリーレン基、またはヘテロアリーレン基が置換基を有する場合も前記式(1a)~(1e)中の $Ar_1$ で説明したアリーレン基、またはヘテロアリーレン基の置換基の説明と同様である。

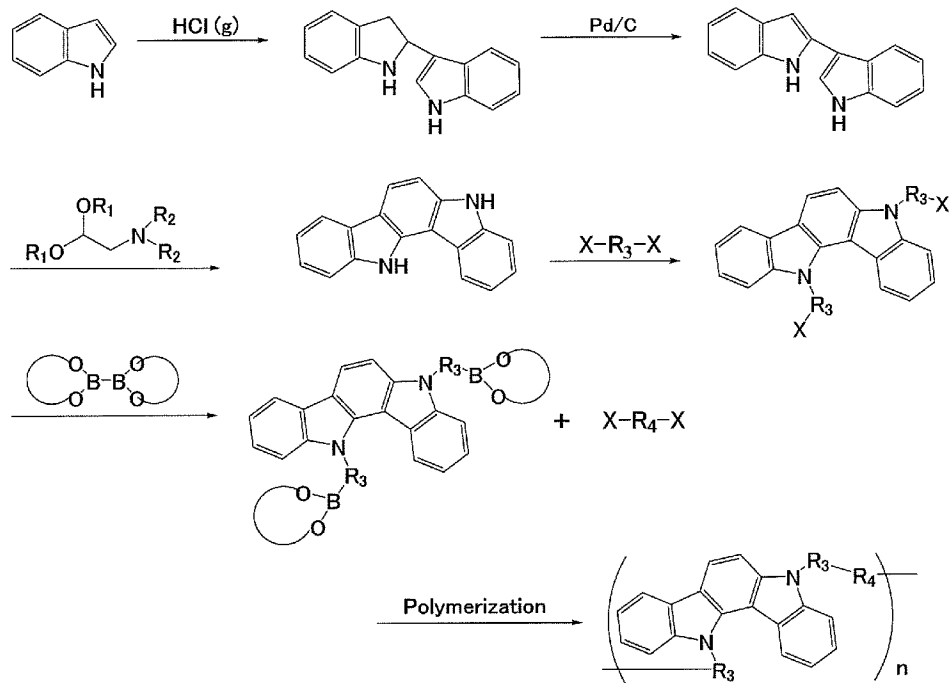
[0043] 式(3)で表される二価の基としては、前記式(4a)及び(4b)で表される基がより好ましい。 $Y_1$ は置換もしくは未置換の $C_1 \sim C_6$ のアルキレン基、 $N-R^4$ 基、O、S又は単結合であり、 $Y_2$ は $C-(R^4)_2$ 基、 $N-R^4$ 基、O、又はSである。 $R^3$ は前記式(1a)~(1e)中で説明した $R^1$ と同様であ



る。R<sup>4</sup>は前記式(3)中で説明したR<sup>2</sup>と同様である。Y<sub>1</sub>は鎖長が長くなるほど繰り返し単位中の電荷輸送能力が低下すると共に熱的にも不安定性になるため、C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>のアルキレン基、もしくはO、S又は単結合であることが好ましく、Y<sub>2</sub>はC-(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>基、O、又はSであることが好ましい。

[0044] 本発明のインドロカルバゾール環を主鎖に有する有機電界発光素子用重合体は、繰り返し単位Z、又はZとAを与えるモノマーを製造し、このモノマーを公知の方法で重合することにより容易に製造することができる。例えば、以下の反応式により製造することができる。重合方法は、重縮合、付加重合のいずれでもよいが、汎用的観点からスズキカップリング反応による重縮合が望ましい。

[0045]

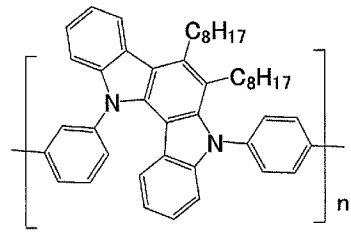


[0046] 上記反応例は、一般式(1)において、繰り返し単位Zがインドロカルバゾールの2つのNにR<sub>3</sub>が置換した2価の基で、AがR<sub>4</sub>であって、Z-Aが交互に結合し繰り返し単位となる例であるが、重合反応のハロゲン化合物の種類やモル比を制御することにより、一般式(1)中の存在割合のl、mを制御することが可能である。なお、上記反応例中のXはハロゲンを意味する。

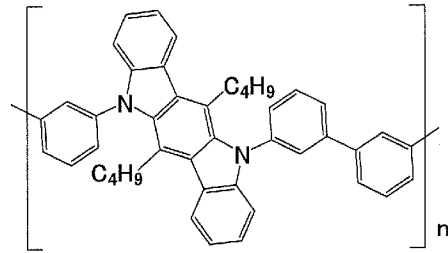
[0047] 本発明のインドロカルバゾール系重合体の重量平均分子量 $M_w$ は、1,000～1,000,000であり、好ましくは2,000～300,000である。 $M_w$ が1,000未満であると均一な膜を形成することが困難となり、1,000,000より大きくなると有機溶剤に対する溶解性が極端に悪くなり溶液塗布が困難となる。

[0048] 以下に、本発明のインドロカルバゾール骨格を有する重合体の一例を示すが、これらに限定されるものではない。

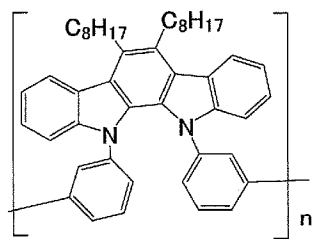
[0049]



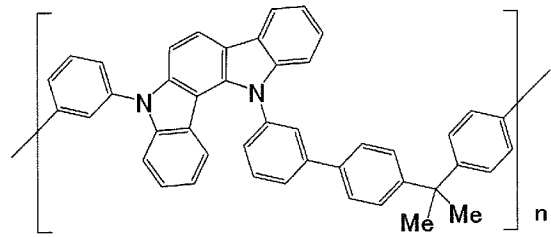
P-1



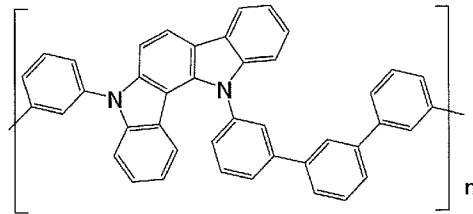
P-2



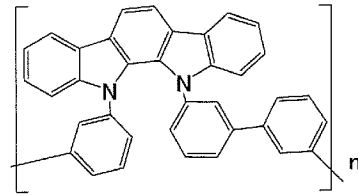
P-3



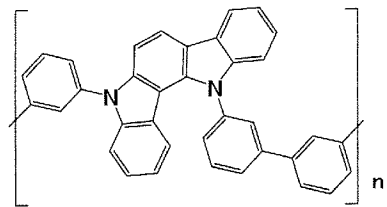
P-4



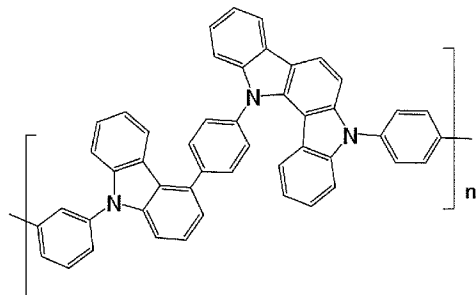
P-5



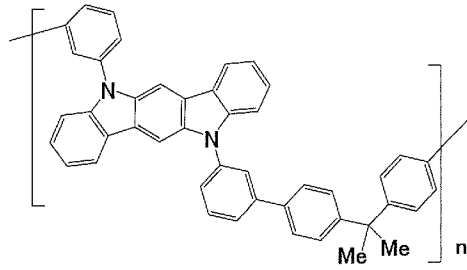
P-6



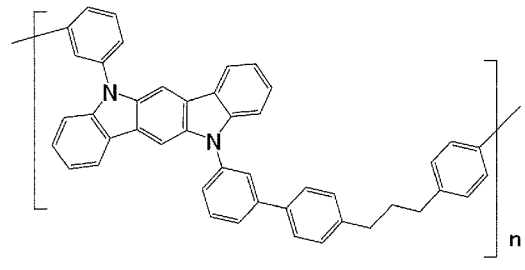
P-7



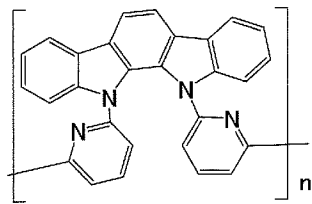
P-8



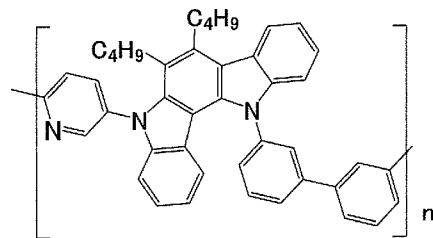
P-9



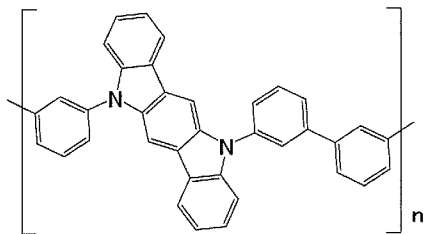
P-10



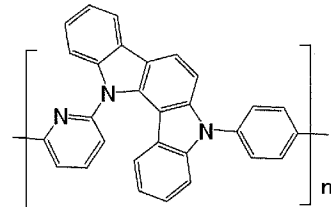
P-11



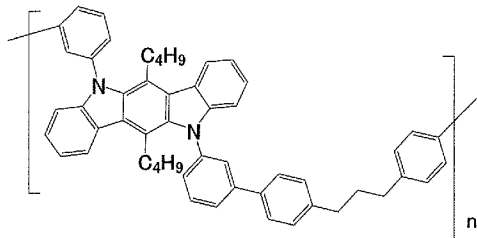
P-12



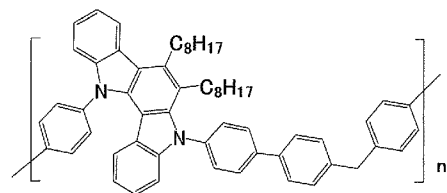
P-13



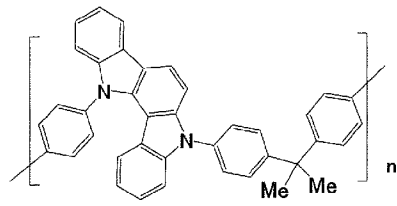
P-14



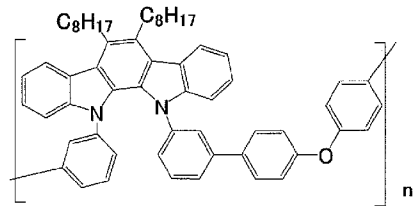
P-15



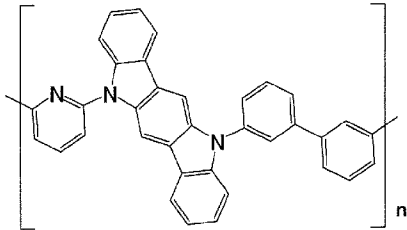
P-16



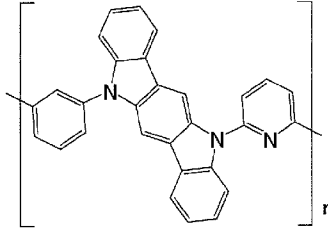
P-17



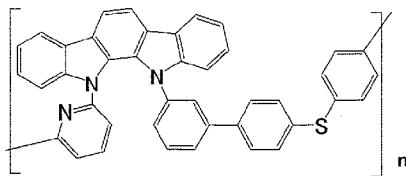
P-18



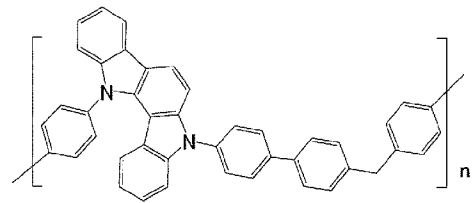
P-19



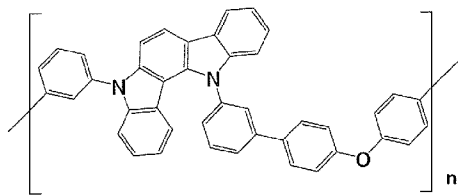
P-20



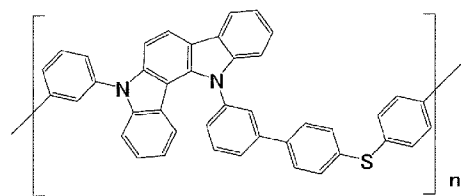
P-21



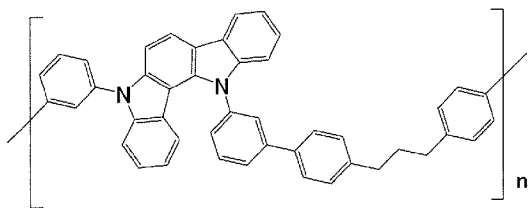
P-22



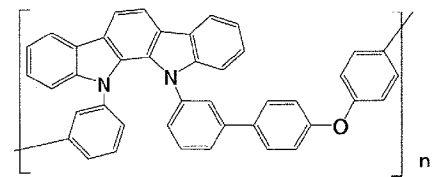
P-23



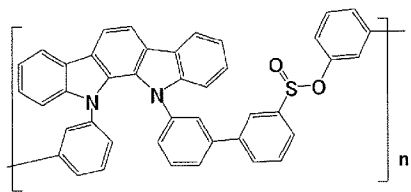
P-24



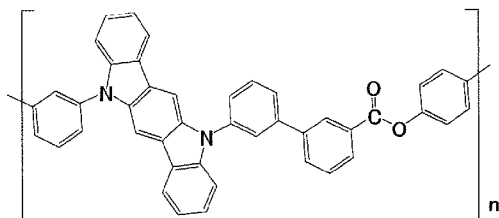
P-25



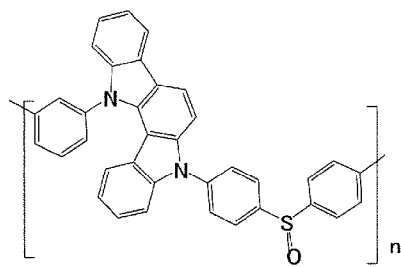
P-26



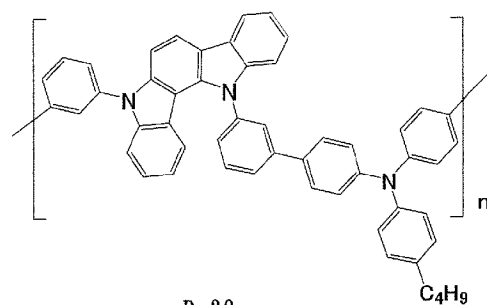
P-27



P-28

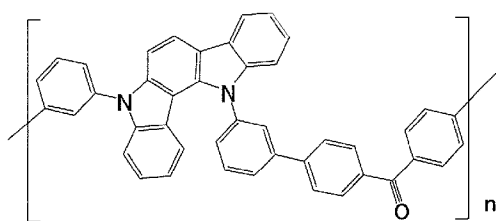


P-29

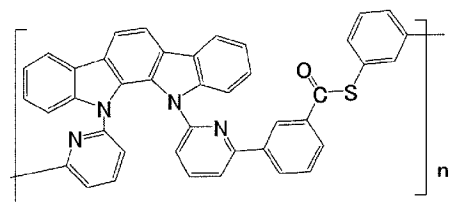


P-30

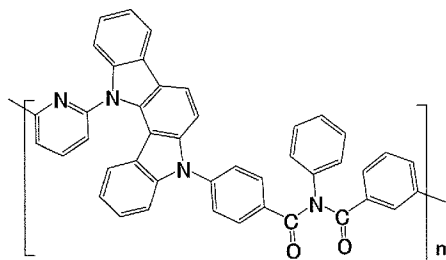
C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>



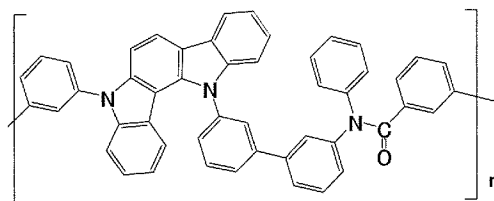
P-31



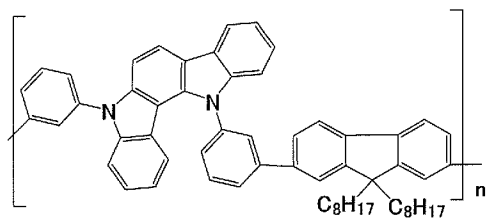
P-32



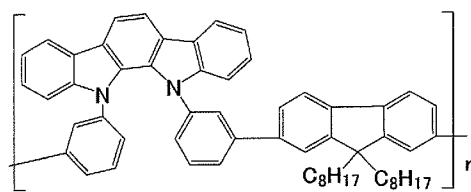
P-33



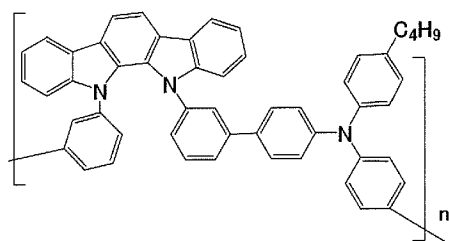
P-34



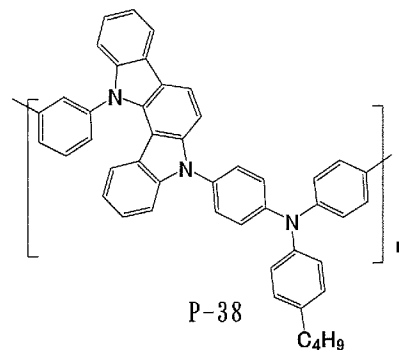
P-35



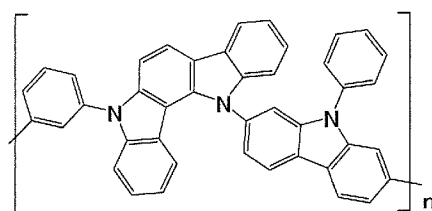
P-36



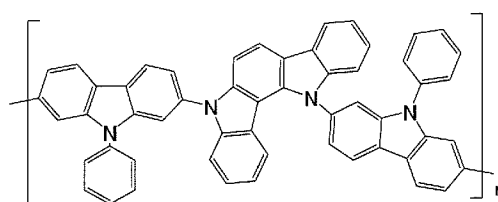
P-37



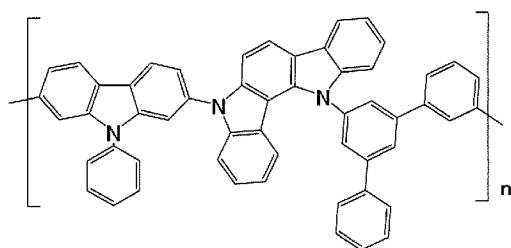
P-38



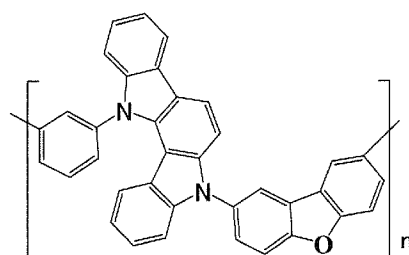
P-39



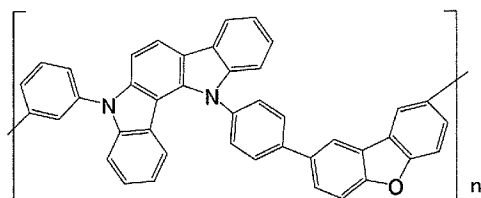
P-40



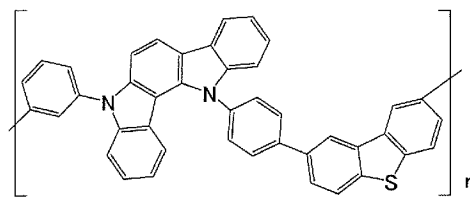
P-41



P-42



P-43



P-44

[0050] なお、本発明の有機電界発光素子用重合体は、単独重合体であっても、共重合体であってもよい。共重合体の場合の重合形式はランダムであっても、ブロックであっても、交互であっても差し支えないが、好ましくは上記式に示すように交互に重合した形式がよい。

[0051] また、本発明の有機電界発光素子用重合体は、有機EL素子の有機層に含有させることにより、優れた有機電界発光素子を与える。好ましくは、発光層、正孔輸送層、電子輸送層及び正孔阻止層から選ばれる少なくとも一つの有機層に含有させることがよい。更に好ましくは、正孔輸送層として含有させることがよい。発光層はホスト材料とゲスト材料を含む蛍光又は燐光発光型の発光層であることがよく、燐光発光型の発光層であることがより好ましい。

[0052] 本発明の有機電界発光素子用重合体のHOMOエネルギーは、正孔輸送層にこれが含有される場合、正孔輸送層と隣接する発光層に含有されるホスト材料のHOMOエネルギーとの差が小さいことが好ましい。また、隣接する発光層が複数の化合物を含む場合は、その主成分となる化合物との差が小さ



いことが好ましい。有機電界発光素子用重合体のHOMOエネルギーと、発光層に含まれる化合物（ホスト材料とゲスト材料を含む場合は主成分であるホスト材料となる化合物をいう）のHOMOエネルギーの差が、 $\pm 0.5$  eV以下、好ましくは $\pm 0.3$  eV以下であることがよい。有機電界発光素子用重合体のHOMOエネルギーと、発光層に含まれる化合物のHOMOエネルギーの差が、 $\pm 0.5$  eVを越えると正孔注入性が悪くなり、発光効率が低下する。

[0053] なお、本明細書でいうLUMOエネルギー及びHOMOエネルギーの値は、米国Gaussian社製の分子軌道計算用ソフトウェアであるGaussian 03を用いて求めた値であり、B3LYP/6-31G\*レベルの構造最適化計算により算出した値と定義する。重合体については3量体以上同様な値となるため、3量体での計算により算出した。

[0054] 次に、本発明の有機EL素子の構造について、図面を参照しながら説明するが、本発明の有機EL素子の構造は何ら図示のものに限定されるものではない。

[0055] 図1は本発明に用いられる一般的な有機EL素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は電子及び／又は励起子阻止層（EB層）、6は発光層、7は電子輸送層、8は陰極を各々表わす。本発明の有機EL素子では、必須の層として、陽極、正孔輸送層、発光層及び陰極を有する。好ましくは、陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層及び陰極を有する。

[0056] また、本発明の有機EL素子は必須の層以外の層に、電子輸送層、電子注入層、EB層、正孔阻止層を有することもできる。更に、正孔輸送層は正孔注入機能を有した正孔注入輸送層でもよく、電子輸送層は電子注入機能を有した電子注入輸送層でもよい。

[0057] なお、本発明の有機EL素子は、図1とは逆の構造、すなわち、基板1上に陰極8、電子輸送層7、発光層6、EB層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、この場合も、必要により層を追加したり、省

略したりすることが可能である。

[0058] 以下に、各部材及び各層について説明する。

[0059] -基板-

本発明の有機EL素子は、基板に支持されていることが好ましい。この基板については、特に制限はなく、従来から有機EL素子に慣用されているものであればよく、例えば、ガラス、透明プラスチック、石英などからなるものを用いることができる。

[0060] -発光層-

発光層は、発光材料を含有する層であり、蛍光発光層、燐光発光層のいずれでも良いが、燐光発光層であることが好ましい。

[0061] 発光層が蛍光発光層である場合、蛍光発光材料は少なくとも1種の蛍光発光材料を単独で使用しても構わないが、蛍光発光材料を蛍光発光ドーパントとして使用し、ホスト材料を含むことが好ましい。

[0062] 発光層における蛍光発光材料としては、一般式(1)で表される有機電界発光素子用重合体を用いることができるが、該化合物を他の何れかの有機層に使用する場合は、多数の特許文献等により知られているので、それらから選択することもできる。例えばベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、縮合芳香族化合物、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサジン誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、スチリルアミン誘導体、ジケトピロロピロール誘導体、芳香族ジメチリジン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体やピロメテン誘導体の金属錯体、希土類錯体、遷移金属錯体に代表される各種金属錯体等、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン等のポリマー化合物、有機シラン誘導体等が挙げられる。好ましく

は縮合芳香族化合物、スチリル化合物、ジケトピロロピロール化合物、オキサジン化合物、ピロメテン金属錯体、遷移金属錯体、ランタノイド錯体が挙げられ、より好ましくは、ナфтаセン、ピレン、クリセン、トリフェニレン、ベンゾ[*c*]フェナントレン、ベンゾ[*a*]アントラセン、ベンタセン、ペリレン、フルオランテン、アセナフソフルオランテン、ジベンゾ[*a, j*]アントラセン、ジベンゾ[*a, h*]アントラセン、ベンゾ[*a*]ナфтаセン、ヘキサセン、アンタントレン、ナフト[2, 1-*f*]イソキノリン、 $\alpha$ -ナфтаフェナントリジン、フェナントロオキサゾール、キノリノ[6, 5-*f*]キノリン、ベンゾチオファントレンなどが挙げられる。これらは置換基としてアリール基、ヘテロアリール基、ジアリールアミノ基、アルキル基を有していてもよい。

[0063] 前記蛍光発光材料を蛍光発光ドーパントとして使用し、ホスト材料を含む場合、蛍光発光ドーパントが発光層中に含有される量は、0.01~20重量%、好ましくは0.1~10重量%の範囲にあることがよい。

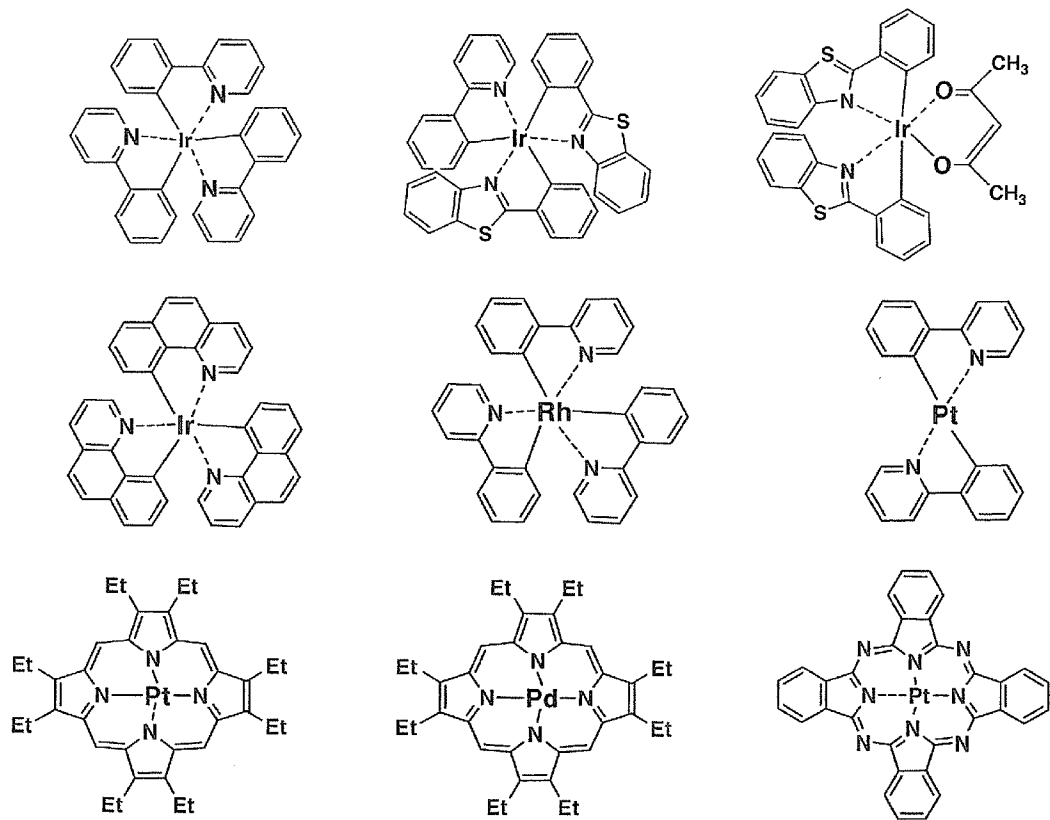
[0064] 通常、有機EL素子は、陽極、陰極の両電極より発光物質に電荷を注入し、励起状態の発光物質を生成し、発光させる。電荷注入型の有機EL素子の場合、生成した励起子のうち、励起一重項状態に励起されるのは25%であり、残り75%は励起三重項状態に励起されると言われている。Applied Physics Letters 98, 83302(2011)に示されているように、特定の蛍光発光物質は、系間交差等により励起三重項状態へとエネルギーが遷移した後、三重項-三重項消滅あるいは熱エネルギーの吸収により、励起一重項状態に逆系間交差され蛍光を放射し、熱活性遅延蛍光を発現することが知られている。本発明の化合物を用いた有機EL素子でも遅延蛍光を発現することができる。この場合、蛍光発光及び遅延蛍光発光の両方を含むこともできる。但し、発光の一部或いは部分的にホスト材料からの発光があっても良い。

[0065] 一方、燐光発光材料としては、燐光発光ドーパントとホスト材料を含む。燐光発光ドーパント材料としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金及び金から選ばれる少なくとも

一つの金属を含む有機金属錯体を含有するものがよい。かかる有機金属錯体は、多数の特許文献等で公知であり、これらが選択されて使用可能である。

[0066] 高い発光効率を得るための燐光発光材料としては、Ir等の貴金属元素を中心金属として有するIr(ppy)<sub>3</sub>等の錯体類、Ir(bt)<sub>2</sub>・acac<sub>3</sub>等の錯体類、PtOEt<sub>3</sub>等の錯体類が挙げられる。以下に、燐光発光材料を具体的に例示するが、これらに限定されるものではない。

[0067]



[0068] 発光材料の種類を変えることによって様々な発光波長を持つ有機電界発光素子とすることができる。

[0069] 前記発光材料をドーパントとして使用する場合、発光層中に含有される量は、1～50重量%の範囲にあることが好ましい。より好ましくは5～30重量%である。

[0070] 発光層におけるホスト材料としては、公知のホスト材料が使用可能で有り

、本発明の重合体をホスト材料として用いることもできる。また、本発明の重合体と他のホスト材料を併用してもよい。

[0071] 使用できる公知のホスト化合物としては、正孔輸送能、電子輸送能を有し、かつ発光の長波長化を防ぎ、なおかつ高いガラス転移温度を有する化合物であることが好ましい。

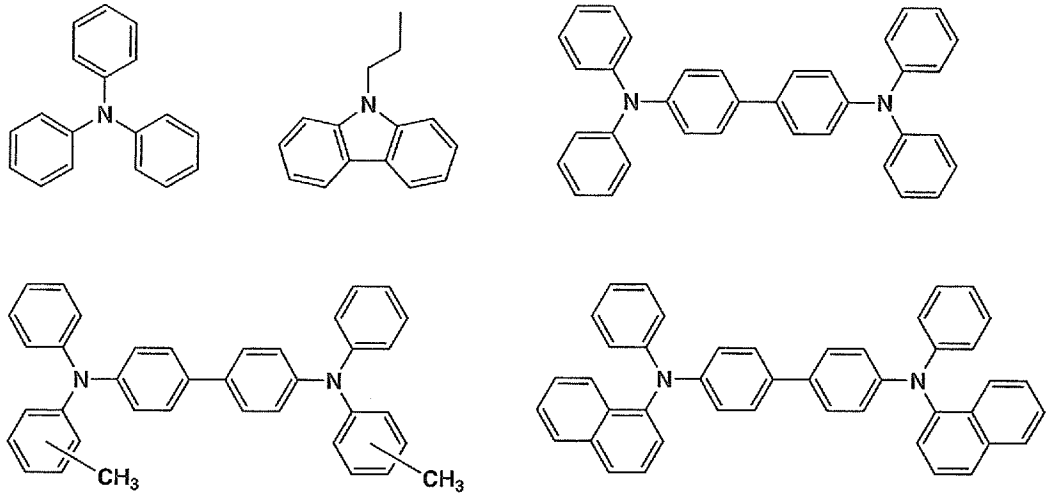
[0072] このような他のホスト材料は、多数の特許文献等により知られているので、それらから選択することができる。ホスト材料の具体例としては、特に限定されるものではないが、インドール誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾール誘導体の金属錯体に代表される各種金属錯体、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。

[0073] ー正孔輸送層ー

正孔輸送層を形成する正孔輸送性化合物としては、本発明の有機電界発光素子用重合体が有利に使用される。必要に応じて、本発明の目的を損なわない範囲で、第3級アミンのトリフェニルアミン誘導体、カルバゾール誘導体などが例示される。低分子正孔輸送性化合物などを添加剤として1種又は2種以上配合し、組成物として用いてもよい。以下に、正孔輸送性化合物を具

体的に例示するが、これらに限定されるものではない。

[0074]



[0075] ー電子阻止層ー

電子阻止層は正孔を輸送しつつ、電子が正孔輸送層へ到達することを阻止する役割があり、これにより発光層中での電子と正孔が再結合する確率を向上させることができる。電子阻止層の材料としては、が挙げられる。

[0076] ー励起子阻止層ー

励起子阻止層とは、発光層内で正孔と電子が再結合することにより生じた励起子が電荷輸送層に拡散することを阻止するための層であり、本層の挿入により励起子を効率的に発光層内に閉じ込めることが可能となり、素子の発光効率を向上させることができる。励起子阻止層は発光層に隣接して陽極側、陰極側のいずれにも挿入することができ、両方同時に挿入することも可能である。すなわち、励起子阻止層を陽極側に有する場合、正孔輸送層と発光層の間に、発光層に隣接して該層を挿入することができ、陰極側に挿入する場合、発光層と陰極との間に、発光層に隣接して該層を挿入することができる。また、陽極と、発光層の陽極側に隣接する励起子阻止層との間には、正孔注入層や電子阻止層などを有することができ、陰極と、発光層の陰極側に隣接する励起子阻止層との間には、電子注入層、電子輸送層、正孔阻止層な

どを有することができる。

[0077] 使用できる公知の励起子阻止層の材料としては、例えば、1, 3-ジカルバゾリルベンゼン (mCP) や、ビス (2-メチル-8-キノリノラト) -4-フェニルフェノラトアルミニウム (III) (BAIq) が挙げられる。

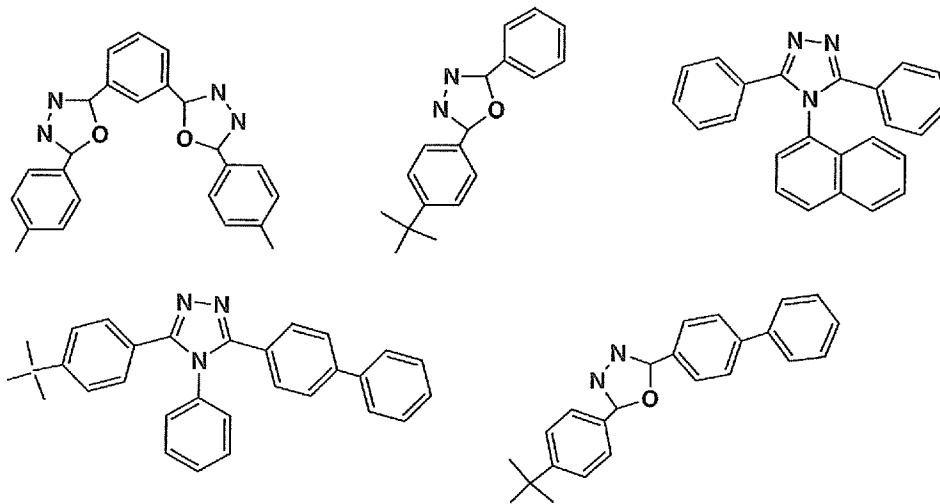
[0078] -電子及び／又は励起子阻止層 (EB層) -

EB層は、電子阻止層、励起子阻止層又は両者の機能を有する層であり、EB層を形成する材料としては、1, 3-ジカルバゾリルベンゼン (MCP) 等が挙げられる。

[0079] -電子輸送層-

電子輸送層を形成する電子輸送性化合物としては、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリアゾール誘導体などが例示される。必要に応じて、本発明の目的を損なわない範囲で、低分子電子輸送性化合物などを添加剤として1種又は2種以上配合し、組成物として用いてもよい。以下に、電子輸送性化合物を具体的に例示するが、これらに限定されるものではない。

[0080]



[0081] -正孔注入層-

陽極からの正孔注入効率を向上させるために陽極と正孔輸送層又は発光層

の間に正孔注入層を入れてもよい。正孔注入層を形成する正孔注入材料としては、ポリチオフェン誘導体、ポリピロール誘導体などの導電性高分子が使用できる。中でも、ポリチオフェン誘導体のポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリスチレンスルホン酸(PEDOT/PSS)が正孔注入効率の点から好ましい。正孔注入層を使用する場合、その厚さは好ましくは200nm以下、より好ましくは100nm以下である。

[0082] ー陽極ー

陽極は、正孔注入層、正孔輸送層または発光層などに正孔を供給するものであり、一般的にガラス基板上に形成される。本発明に用いられる陽極材料は特に限定されないが、具体的にはインジウム-スズ酸化物(ITO)、スズ酸化物などの導電性金属酸化物や金、銀、白金などの金属が挙げられる。また、市販のITO付ガラスを使用することもできる。市販のITO付ガラスは、通常、洗浄剤水溶液、溶剤洗浄後、UVオゾン照射装置又はプラズマ照射装置により清浄して使用される。

[0083] ー陰極ー

陰極は、電子輸送層または発光層に電子を供給するものであり、本発明に用いられる陽極材料は特に限定されないが、具体的にはLi、Mg、Ca、Alなどの金属やそれらの合金、例えばMg-Ag合金、Mg-Al合金などが挙げられる。

[0084] 陰極及び陽極は公知の方法、つまり真空蒸着法やスパッタリング法によって形成できる。陰極の厚さは、好ましくは300nm以下、より好ましくは200nm以下であり、一方、陽極の厚さは、好ましくは200nm以下、より好ましくは100nm以下である。

## 実施例

[0085] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0086] 実施例で合成した化合物は、<sup>1</sup>H-NMR(溶媒:重クロロホルム)、FD-MS、GPC、TGA、DSC、UV及びIR分析から選ばれる1種類以

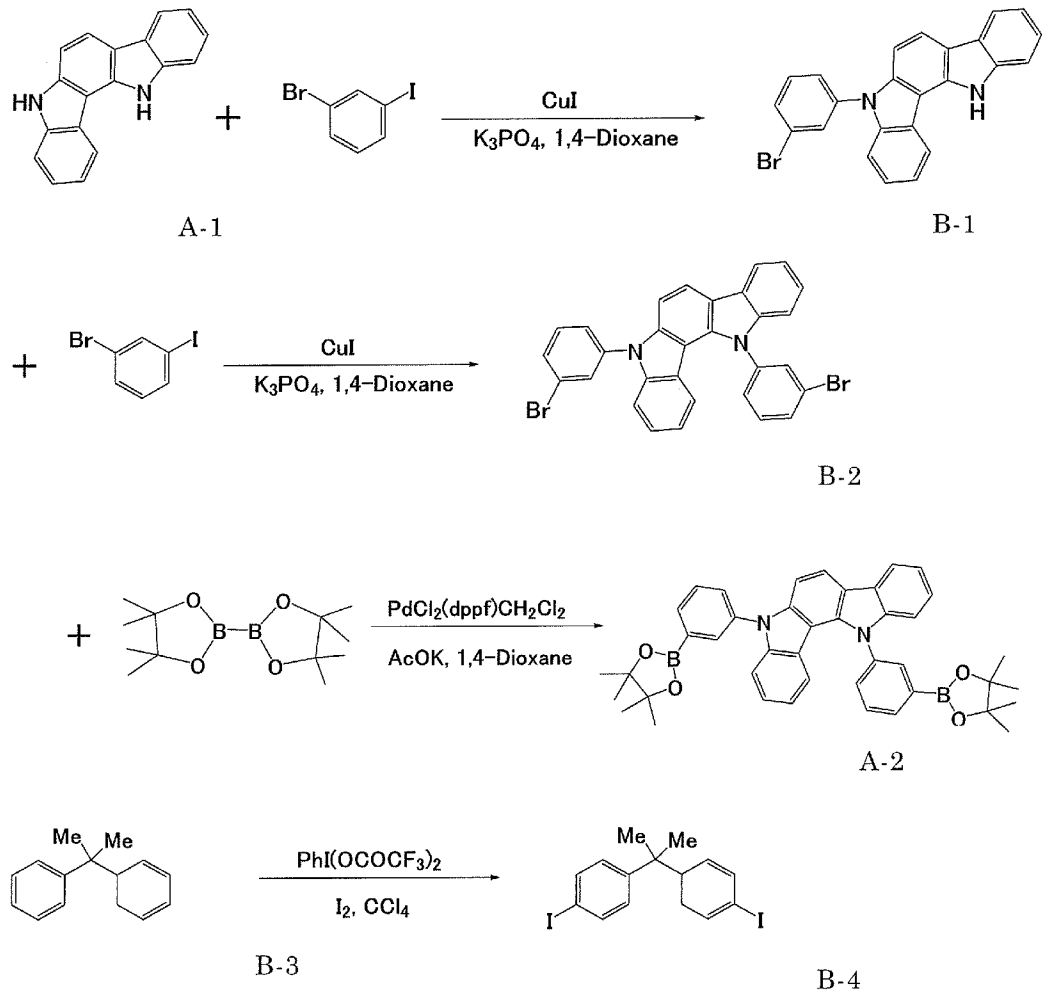


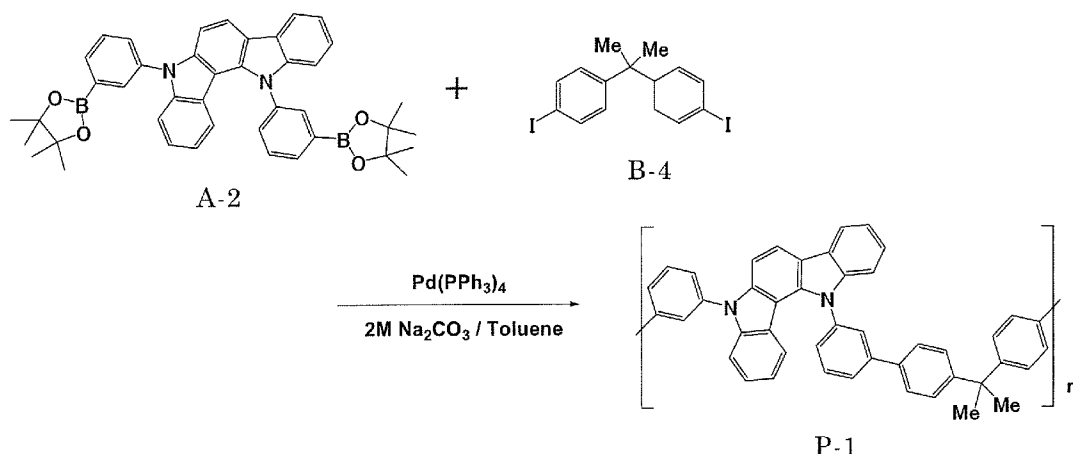
上の分析法により同定した。

[0087] 実施例 1

下記スキームに従い、化合物 (A-2) 及び化合物 (B-4) を合成し、次いで重合体 (P-1) を合成する。

[0088]





[0089] 窒素雰囲気下、500mlナスフラスコに、化合物(A-1)を10.00g(39.1mmol)、1-ブロモ-3-ヨードベンゼン12.2g(42.9mmol)、ヨウ化銅0.24g(1.2mmol)とリン酸三カリウム33.2g(156.3mmol)、1,4-ジオキサソラン200mlを加え、室温にて攪拌・溶解した。この後トランス-1,2-シクロヘキサジアミン1.34g(11.7mmol)を加えてバス温120℃で2.5時間加熱攪拌した。室温まで降温した後、固形分をろ別し、ろ液を減圧留去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して白色粉末の化合物(B-1)を14.6g(収率91%)得た。

[0090] 次いで、窒素雰囲気下、ジムロートを具備した200mlナスフラスコに、化合物(B-1)を6.00g(14.6mmol)、1-ブロモ-3-ヨードベンゼン176g(623mmol)、ヨウ化銅5.57g(29.2mmol)と炭酸カリウム8.1g(58.6mmol)を加え、室温にて攪拌・溶解した。この後7.5時間、バス温190℃にて加熱攪拌した。室温まで降温後、固形分をろ別し、過剰の1-ブロモ-3-ヨードベンゼンを減圧留去し、粗生成物15.1gを得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製後、ジクロロメタン/ヘキサソランにて2回再結晶を行い、化合物(B-2)を3.0g(収率83%)得た。

[0091] 得られた化合物(B-2)2.87g(5.07mmol)を窒素雰囲気下、200mlナスフラスコに入れ、次いでビスピナコラートジボロン3.

1 g (12.21 mmol)、酢酸カリウム1.50 g (15.27 mmol)、1,4-ジオキサン100 mlを入れてバス温60°Cで30分攪拌した。(1,1'-ビス(ジフェニルフォスフィノフェロセン))ジクロロパラジウム(II)ジクロロメタン錯体0.25 g (0.31 mmol)を投入しバス温80°Cで6.5時間加熱攪拌した。さらにビスピナコラートジボロン1.55 g (6.1 mmol)、(1,1'-ビス(ジフェニルフォスフィノフェロセン))ジクロロパラジウム(II)ジクロロメタン錯体0.25 g (0.31 mmol)を2回追加添加して40時間加熱攪拌した。室温まで降温後、固形分をろ別し、1,4-ジオキサンを減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製後、化合物(A-2)を3.00 g (収率90%)得た。

[0092] 化合物(A-2)の<sup>1</sup>H-NMR及びFD-MSスペクトルを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm); 8.12–8.17 (3H, m)、8.077 (1H, dt, J=8,2 Hz)、8.002 (1H, br d, J=2 Hz)、7.949 (1H, ddd, J=1,2,7 Hz)、7.63–7.67 (4H, m)、7.19–7.33 (6H, m)、6.766 (1H, ddd, J=2,7,8 Hz)、5.935 (1H, d, J=8 Hz)、1.352 (12H, s)、1.261 (12H, s)  
FD-MSスペクトル: 660 (M<sup>+</sup>, base)

[0093] 一方、化合物(B-3)32.4 g (0.31 mmol)を窒素雰囲気下、2000 mlナスフラスコに入れ、さらにビス(トリフルオロ酢酸)フェニルヨウ素75.3 g (175 mmol)、ヨウ素41.9 g (165 mmol)および四塩化炭素600 mlを加えてバス温50°Cで2時間加熱攪拌した。室温まで降温後、四塩化炭素を減圧留去し、EtOHを加えると固体が析出、ろ別した。これをEtOHを用いて2回再結晶することにより乾燥することにより化合物(B-4)を35.8 g (収率48%)得た。

[0094] 化合物(A-2)と化合物(B-4)を重合させて重合体(P-1)を合成した。具体的には、化合物(A-2)0.66 g (1.0 mmol)と化

合物 (B-4) 0.44 g (1.00 mmol) をトルエン 20 ml に溶解した、触媒としてテトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム (0) 10 mg、 $2\text{M Na}_2\text{CO}_3$  水溶液 10 ml を添加し、窒素置換後 70°C、3 時間半反応させた。室温まで降温後、反応液から水層分離後、フェニルボロン酸 243 mg (2 mmol)、ブロモベンゼン 314 mg (2 mmol) 及びテトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム (0) 10 mg を投入し、バス温 90°C で 20 時間反応させて末端封止した。室温まで降温後、MeOH を用いて再沈殿精製させた。精製したポリマー分を回収し、これを再度 MeOH に投入して繰り返しリサラリーすることにより、重合体 (P-1) を 0.40 g を得た。得られたポリマーは、GPC、TGA 及び DSC で同定した。Mw は、GPC (テトラヒドロフラン: THF) のポリスチレン換算で 4,700、分子量分布 1.8 であった。

#### [0095] 実施例 2

実施例 1 で得た重合体 (P-1) の素子評価を行った。まず、溶媒洗浄、UV オゾン処理した膜厚 150 nm からなる ITO 付ガラス基板に、正孔注入層としてポリ (3,4-エチレンジオキシチオフェン) / ポリスチレンスルホン酸 (PEDOT/PSS) : (エイチ・シー・シュタルク株式会社製、商品名: クレビオス PCH8000) を膜厚 25 nm で製膜した。次に、合成した重合体 (P-1) を THF に溶解して 0.4 wt% 溶液に調製し、スピンコート法により正孔輸送層として 20 nm を製膜した。次に、真空蒸着装置を用いて、発光層ドーパントとしてトリス (2-(p-トリル) ピリジン) イリジウム (III) を、発光層ホストとして 4,4'-ビス (9H-カルバゾル-9-イル) ビフェニルを用い、ドーパント濃度が 0.6 wt% となるように共蒸着し、40 nm 発光層を製膜した。その後、真空蒸着装置を用いて、トリス (8-ヒドロキシキノリネート) アルミニウム ( $\text{Alq}_3$ ) を 35 nm、陰極として LiF/Al を膜厚 170 nm で製膜し、この素子をグローブボックス内で封止することにより有機電界発光素子を作製した。

[0096] こうして得られた有機電界発光素子に外部電源を接続し、0~10Vの直

流電圧を印加した時に、表1のような発光特性を有することが確認された。ここで輝度、電圧及び発光効率は、 $20\text{ mA/cm}^2$ での駆動時の値を示した。なお、素子発光スペクトルの極大波長は $550\text{ nm}$ であり、イリジウム錯体由来の緑色発光が観測された。

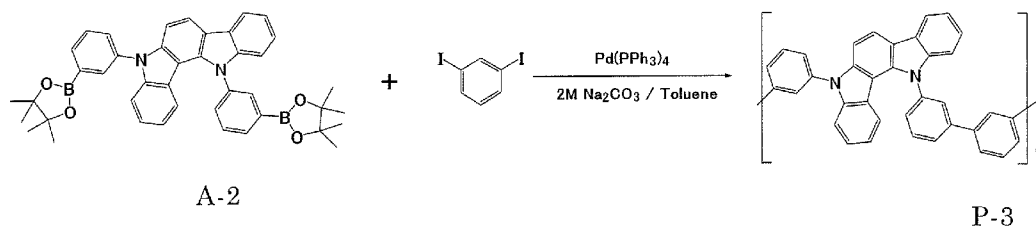
[0097] 実施例3

化合物(A-2)と化合物(B-4)を重合させる際、化合物(A-2)  $0.66\text{ g}$  ( $1.0\text{ mmol}$ )と化合物(B-4)  $0.40\text{ g}$  ( $0.9\text{ mmol}$ )を使用した以外は、実施例1と同様にして重合体(P-2)を得た。このポリマーのMwは $2,500$ 、分子量分布 $1.5$ であった。また素子評価は、実施例2と同様に行った。

[0098] 実施例4

下記スキームに従い化合物(A-2)と1,3-ジヨードベンゼンから重合体(P-3)を合成する。

[0099]

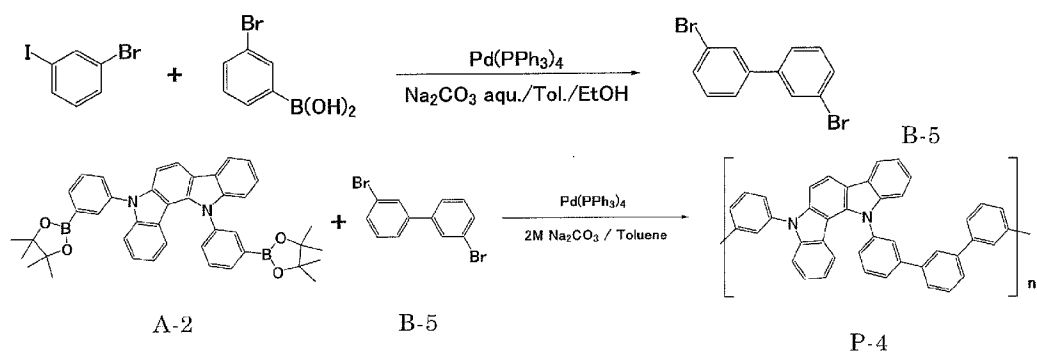


[0100] 具体的には、化合物(A-2)を $0.66\text{ g}$  ( $1.0\text{ mmol}$ )と1,3-ジヨードベンゼン $0.33\text{ g}$  ( $1.0\text{ mmol}$ )に変更した以外は、実施例1と同様にして重合体(P-3)を得た。このポリマーのMwは $7,500$ 、分子量分布 $2.2$ であった。また素子評価は、実施例2と同様に行った。

[0101] 実施例5

下記スキームに従い化合物(B-5)を合成し、次いで化合物(A-2)と化合物(B-5)から重合体(P-4)を合成する。

[0102]



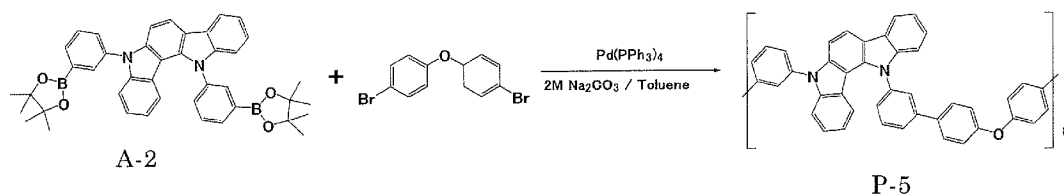
[0103] 温度計、還流管、窒素導入管を備えた2 L四つ口ナスフラスコに、1-ブromo-3-ヨードベンゼンを50.0 g (177 mmol)、m-ブromoフェニルボロン酸35.5 g (177 mmol)、トリフェニルホスフィンパラジウム(0) 3.37 g (2.92 mmol)、トルエン600 ml、EtOH 225 mlを入れて溶解した。窒素置換後、これに炭酸ナトリウム112.4 g (1.06 mol) および純水300 mlを加えて、バス温100°C 6時間加熱攪拌した。室温まで降温後、分液漏斗に移して油水分離した。有機層を洗浄後、無水硫酸マグネシウムで脱水し、溶媒を減圧留去し粗生成物62.1 gを得た。これを減圧蒸留することにより、化合物(B-5)を44.8 g (収率81%) 得た。

[0104] 次いで、化合物(A-2)を0.66 g (1.0 mmol)と化合物(B-5) 0.31 g (1.0 mmol)に変更した以外は、実施例1と同様にして重合体(P-4)を得た。このポリマーのMwは3,500、分子量分布1.7であった。また、素子評価は、実施例2と同様に行った。

[0105] 実施例6

下記スキームに従い化合物(A-2)とビス(4-ブromoフェニル)エーテルから重合体(P-5)を合成する。

[0106]

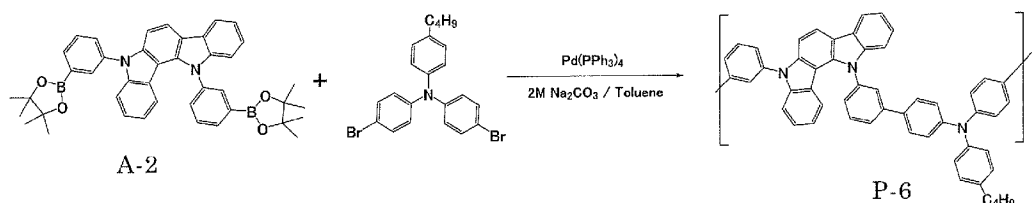


化合物 (A-2) 0.66 g (1.0 mmol) とビス (4-ブロモフェニル) エーテル 0.33 g (1.0 mmol) を使用した以外は実施例 1 と同様に重合及び後処理して重合体 (P-5) 0.10 g を得た。このポリマーの Mw は 5,200、分子量分布 1.9 であった。また素子評価は、実施例 2 と同様に行った。

#### [0107] 実施例 7

下記スキームに従い化合物 (A-2) と N-ブチルフェニル-N, N'-ビスジブロモジフェニルアミンから重合体 (P-6) を合成する。

#### [0108]



[0109] 化合物 (A-2) 0.66 g (1.0 mmol) と N-ブチルフェニル-N, N'-ビスジブロモジフェニルアミン 0.46 g (1.0 mmol) を使用した以外は実施例 1 と同様に重合及び後処理して重合体 (P-6) 0.33 g を得た。このポリマーの Mw は 15,000、分子量分布 1.9 であった。また素子評価は、実施例 2 と同様に行った。

#### [0110] 実施例 8

下記スキームに従い化合物 (A-3) と化合物 (B-4) から重合体 (P-7) を合成する。

#### [0111]





回、MeOH 50 ml で3回繰り返し洗浄し乾燥することにより、重合体（EP-1）0.67 gを得た。このポリマーのMwは4,200、分子量分布1.5であった。また素子評価は、実施例2と同様に行った。

[0116] Gaussian 03を用い、B3LYP/6-31G\*レベルの構造最適化計算により、ホスト材料としての4,4'-ビス(9H-カルバゾルー9-イル)ビフェニルのHOMOエネルギー値と、重合体P-1、P-3、P-6、EP-1の三量体単位のHOMOエネルギー値を算出し、ホスト材料と各重合体の差を計算し各々表1に示した。

[0117] [表1]

	HOMOエネルギーの差 (eV)
P-1	0.36
P-3	0.31
P-6	0.40
EP-1	0.84

[0118] 素子評価に使用した重合体と評価結果を表2に示す。重合体はいずれも正孔輸送層に使用したものである。なお、素子発光スペクトルの極大波長は550 nmであり、イリジウム錯体由来の緑色発光が観測された。

[0119]

[表2]

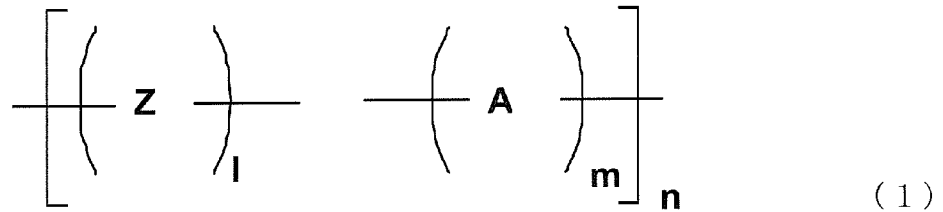
	重合体	Mw ( $\times 10^4$ )	輝度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )	電圧 (V)	発光効率 ( $\text{lm}/\text{W}$ )
実施例 2	P-1	4,700	5,200	8.1	10.1
実施例 3	P-2	2,500	4,900	8.3	9.3
実施例 4	P-3	7,500	5,000	7.9	9.9
実施例 5	P-4	3,500	4,800	8.0	9.4
実施例 6	P-5	5,200	4,500	8.1	8.7
実施例 7	P-6	15,000	5,500	8.0	10.8
実施例 8	P-7	5,200	5,400	8.4	10.1
例 9	EP-1	4,200	3,600	9.1	6.2

### 産業上の利用の可能性

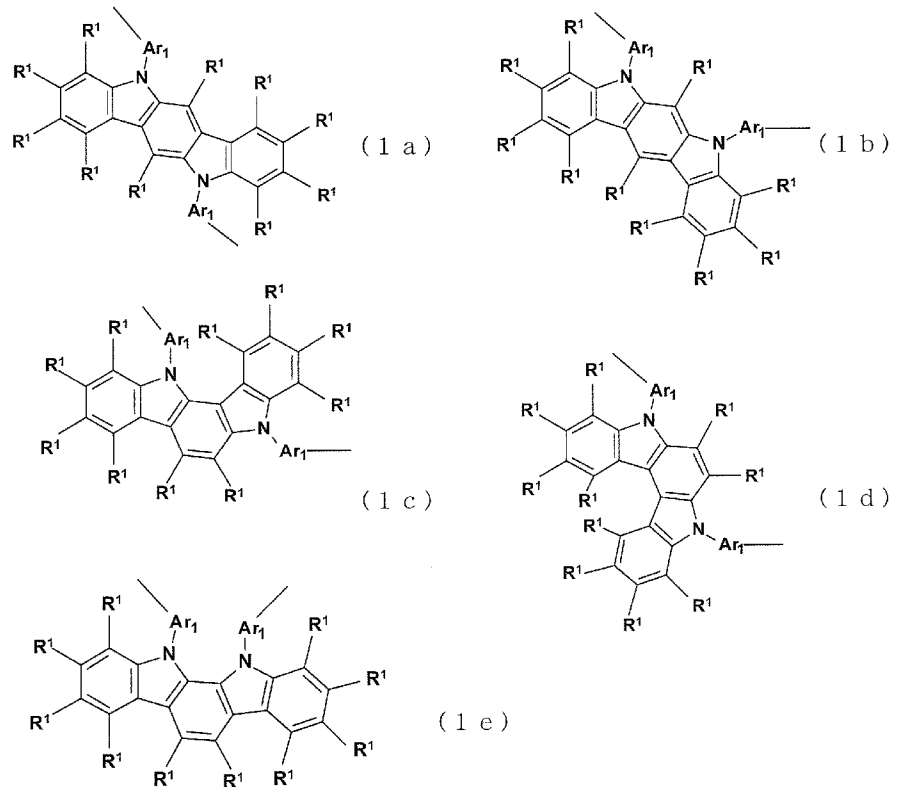
[0120] 本発明の有機電界発光素子用重合体を用いることにより、有機電界発光素子の正孔注入性が改善され、発光効率に優れるものとなる。また、塗布成膜法等による大面積素子が容易に作製可能となる。

## 請求の範囲

[請求項1] 主鎖を構成する繰り返し単位中に、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有することを特徴とする有機電界発光素子用重合体。



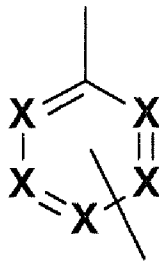
ここで、Zは下記式(1a)～(1e)で表わされるインドロカルバゾールから誘導される基から選択される1種又は2種以上の繰り返し単位であり、AはZとは異なる1種又は2種以上の繰り返し単位である。l及びmは存在モル比を表わし、全繰り返し単位を100モル%としたとき、lは5～100モル%、mは0～95モル%である。nは平均の繰り返し数を表わし、2～10000である。



式(1a)～(1e)中、 $Ar_1$ は独立に置換もしくは未置換の $C_6 \sim C_{18}$ のアリーレン基、または置換もしくは未置換の $C_3 \sim C_{18}$ のヘテロアリーレン基である。 $R^1$ はそれぞれ独立に、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルコキシ基、 $C_6 \sim C_{18}$ のアリール基、 $C_6 \sim C_{18}$ のアリールオキシ基、 $C_7 \sim C_{30}$ のアリールアルキル基、 $C_7 \sim C_{30}$ のアリールアルキルオキシ基、 $C_3 \sim C_{18}$ のヘテロアリール基、 $C_3 \sim C_{18}$ のヘテロアリールオキシ基、又は $C_3 \sim C_{18}$ のシクロアルキル基である。

[請求項2]

式(1a)～(1e)において、 $Ar_1$ が独立に下記式(2)で表される基である請求項1記載の有機電界発光素子用重合体。

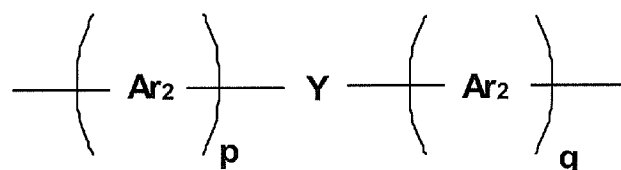


(2)

ここで、 $X$ は各々独立に $N$ 又は $C-L$ の何れかである。 $L$ は独立に水素原子、 $C_6 \sim C_{18}$ のアリール基、 $C_3 \sim C_{18}$ のヘテロアリール基、 $C_1 \sim C_{36}$ のジアリールアミノ基又は結合手を表し、 $L$ のうち1つは結合手である。

[請求項3]

一般式(1)において、 $A$ が下記式(3)で表わされる繰り返し単位である請求項1に記載の有機電界発光素子用重合体。

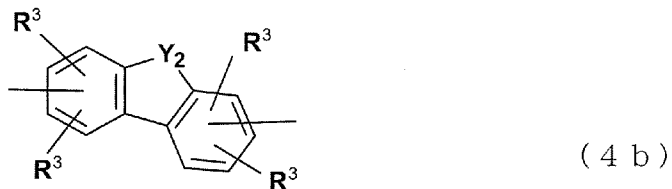
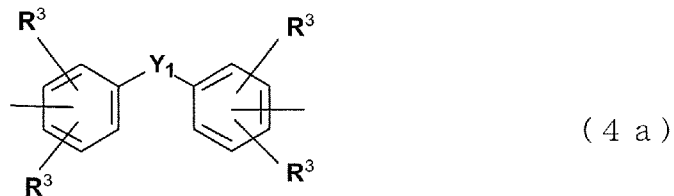


(3)

ここで、 $A r_2$ は独立に置換もしくは未置換の $C_6 \sim C_{18}$ のアリーレン基、または置換もしくは未置換の $C_3 \sim C_{18}$ のヘテロアリーレン基である。 $Y$ は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキレン基、 $O$ 、 $S$ 、 $NR^2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $SO$ 、 $SO_2$ 、 $SCO$ 、 $NR^2CO$ 、 $CONR^2CO$ もしくは単結合である。 $p$ および $q$ は $0 \sim 3$ の整数を表わし、 $p$ および $q$ の少なくとも一方は $1$ 以上の整数であり、 $p$ 又は $q$ が $0$ の場合は、 $Y$ は単結合である。ここで、 $R^2$ は水素原子、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、 $C_3 \sim C_{18}$ のシクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{18}$ のアリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ のアリールアルキル基、 $C_3 \sim C_{18}$ のヘテロアリール基、又は $C_4 \sim C_{30}$ のヘテロアリールアルキル基である。

## [請求項4]

一般式(1)において、 $A$ が下記式(4a)又は(4b)で表わされる繰り返し単位である請求項1に記載の有機電界発光素子用重合体。



ここで、 $Y_1$ は置換もしくは未置換の $C_1 \sim C_6$ のアルキレン基、 $N-R^4$ 基、 $O$ 、 $S$ 又は単結合であり、 $Y_2$ は $C-(R^4)_2$ 基、 $N-R^4$ 基、 $O$ 、又は $S$ である。 $R^3$ はそれぞれ独立に、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルコキシ基、 $C_6 \sim C_{18}$ のアリール基、 $C_6 \sim C_{18}$ のアリールオキシ基、 $C_7 \sim C_{30}$ のアリールアルキル基、 $C_7 \sim C_{30}$ のアリ

ールアルキルオキシ基、 $C_3 \sim C_{18}$ のヘテロアリール基、 $C_3 \sim C_{18}$ のヘテロアリールオキシ基、又は $C_3 \sim C_{18}$ のシクロアルキル基である。R<sup>4</sup>は、水素原子、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、 $C_3 \sim C_{18}$ のシクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{18}$ のアリール基、 $C_7 \sim C_{30}$ のアリールアルキル基、 $C_3 \sim C_{18}$ のヘテロアリール基、又は $C_4 \sim C_{30}$ のヘテロアリールアルキル基である。

[請求項5] 重量平均分子量が1,000~1,000,000である請求項1に記載の有機電界発光素子用重合体。

[請求項6] 一般式(1)において、存在モル比を表すmが10~90モル%である請求項1に記載の有機電界発光素子用重合体。

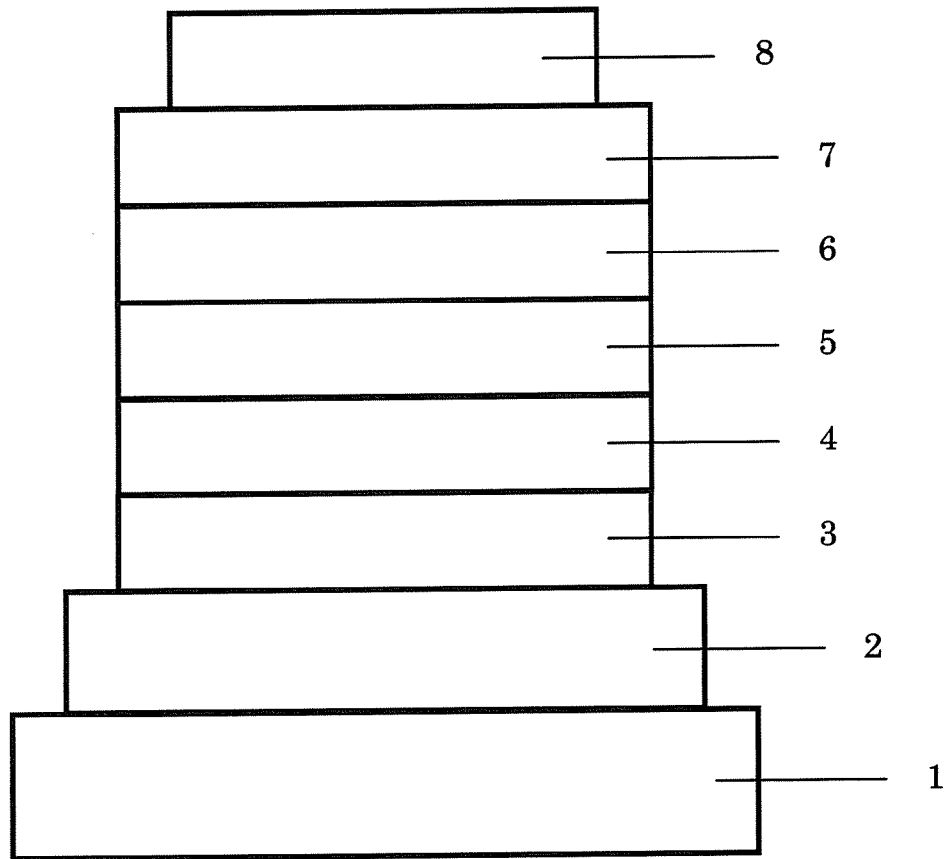
[請求項7] 一般式(1)において、繰り返し単位であるA及びZが交互に結合した交互共重合体である請求項1に記載の有機電界発光素子用重合体。

[請求項8] 基板上に積層された陽極層及び陰極層の間に少なくとも正孔輸送層と発光層及び電子輸送層を含む有機層を有する有機電界発光素子であって、該有機層の少なくとも一層に請求項1~7のいずれかに記載の有機電界発光素子用重合体を含有することを特徴とする有機電界発光素子。

[請求項9] 請求項1~7のいずれかに記載の有機電界発光素子用重合体を含有する有機層が正孔輸送層である請求項8に記載の有機電界発光素子。

[請求項10] 発光層が、ゲスト材料とホスト材料とを含む発光層であり、正孔輸送層に含有される有機電界発光素子用重合体のHOMOエネルギーと、発光層に含有されるホスト材料のHOMOエネルギーの差が±0.5 eV以内であることを特徴とする請求項9に記載の有機電界発光素子。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065489

## 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, 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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2010/098246 A1 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 02 September 2010 (02.09.2010), paragraphs [0037], [0039] & EP 2403028 A1 & CN 102326273 A & TW 201100518 A & KR 10-2011-0134885 A	1, 2, 4-9 10 3
X Y A	WO 2007/063754 A1 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 07 June 2007 (07.06.2007), paragraphs [0049] to [0051], [0032] & JP 4593631 B & US 2009/0302742 A1 & EP 1956022 A1 & CN 101321755 A & KR 10-2008-0085001 A	1, 2, 6-9 10 3-5

 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 August, 2012 (14.08.12)Date of mailing of the international search report  
11 September, 2012 (11.09.12)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065489

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2011-71460 A (Fujifilm Corp.), 07 April 2011 (07.04.2011), paragraphs [0200] to [0205], [0217], [0343] & JP 2011-91355 A & JP 4564584 B & WO 2011/025018 A1 & TW 201114773 A	1, 2, 6-9 10 3-5
Y	JP 2011-77032 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), paragraphs [0219], [0244] to [0246]; fig. 6, 7 & US 2011/0057178 A1 & WO 2011/027653 A1 & TW 201125165 A & CN 102484923 A	10
E, X	WO 2012/087955 A1 (E.I.DUPONT DE NEMOURS AND CO.), 28 June 2012 (28.06.2012), page 1, lines 10 to 14; page 31, lines 13 to 15; page 47, compounds H25 to H27; page 80, synthesis example 21; page 93, claim 1 (Family: none)	1, 2, 4, 6-8
P, X	WO 2011/136755 A1 (UNIVERSAL DISPLAY CORP., NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.), 03 November 2011 (03.11.2011), paragraph [0046] (Family: none)	1, 2, 8

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, 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 (IPC))  
 Int.Cl. H01L51/50, 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 1971-2012年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2012年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	WO 2010/098246 A1 (新日鐵化学株式会社) 2010.09.02, 段落【0037】、【0039】 & EP 2403028 A1 & CN 102326273 A & TW 201100518 A & KR 10-2011-0134885 A	1, 2, 4-9 10 3
X Y A	WO 2007/063754 A1 (新日鐵化学株式会社) 2007.06.07, 段落【0049】-【0051】、【0032】 & JP 4593631 B & US 2009/0302742 A1 & EP 1956022 A1 & CN 101321755 A & KR 10-2008-0085001 A	1, 2, 6-9 10 3-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日 14.08.2012	国際調査報告の発送日 11.09.2012
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) 池田 博一 電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2011-71460 A (富士フイルム株式会社) 2011.04.07, 段落【0200】－【0205】, 【0217】, 【0343】 & JP 2011-91355 A & JP 4564584 B & WO 2011/025018 A1 & TW 201114773 A	1, 2, 6－9 10 3－5
Y	JP 2011-77032 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 2011.04.14, 段落【0219】, 【0244】－【0246】, 図6, 図7 & US 2011/0057178 A1 & WO 2011/027653 A1 & TW 201125165 A & CN 102484923 A	10
E, X	WO 2012/087955 A1 (E. I. DUPONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2012.06.28, 第1頁第10－14行目, 第31頁第13－15行目, 第47頁のCompound H25－H27, 第80頁のSynthesis Example 21, 第93頁Claim 1 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6－8
P, X	WO 2011/136755 A1 (UNIVERSAL DISPLAY CORPORATION, NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) 2011.11.03, 段落【0046】 (ファミリーなし)	1, 2, 8