

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6545619号  
(P6545619)

(45) 発行日 令和1年7月17日(2019.7.17)

(24) 登録日 令和1年6月28日(2019.6.28)

(51) Int. Cl.	F I
CO8L 65/00 (2006.01)	CO8L 65/00
CO8G 61/12 (2006.01)	CO8G 61/12
HO1L 51/50 (2006.01)	HO5B 33/22 D
CO9K 11/06 (2006.01)	HO5B 33/14 A
	HO5B 33/22 C
請求項の数 8 (全 45 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2015-533469 (P2015-533469)	(73) 特許権者	597035528
(86) (22) 出願日	平成25年9月5日(2013.9.5)		メルク パテント ゲーエムベーハー
(65) 公表番号	特表2016-501915 (P2016-501915A)		ドイツ国, D-64293 ダルムスタット
(43) 公表日	平成28年1月21日(2016.1.21)		ド フランクフルター ストラッセ 25
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/002672		O
(87) 国際公開番号	W02014/048542	(74) 代理人	100108855
(87) 国際公開日	平成26年4月3日(2014.4.3)		弁理士 蔵田 昌俊
審査請求日	平成28年9月2日(2016.9.2)	(74) 代理人	100103034
(31) 優先権主張番号	12006747.5		弁理士 野河 信久
(32) 優先日	平成24年9月27日(2012.9.27)	(74) 代理人	100075672
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 峰 隆司
		(74) 代理人	100153051
			弁理士 河野 直樹
		(74) 代理人	100140176
			弁理士 砂川 克
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミッセンス素子のための材料

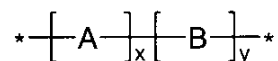
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の a) および b) および過フッ素スルホン酸、ポリベンズイミダゾール、スルホン化ポリエーテルケトン、スルホン化ナフタレン酸ポリイミド、ポリエチレンオキサイドおよびそれらの誘導体の群から選ばれるイオン伝導化合物を含む有機組成物：

a) 一般式(1)のポリマーセグメントを含む共役ポリマーであるかまたは、一般式(2)の共役ブロックコポリマーのポリマーセグメントである正孔輸送化合物、

【化 1】



式(1)

【化 2】



式(2)

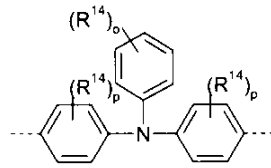
式中、使用される記号と添え字は、以下の意味を有し：

式中、添え字 q は、単位 - A - B - が、ポリマー中の反復単位であることを示すことを意図し；

xとyは、単位AとBが、共役ポリマー中の反復単位の形態であることを示すことを意図し；

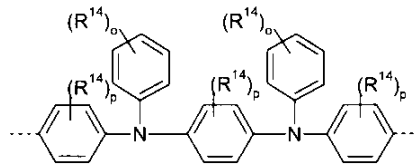
Bは、出現毎に同一であるか異なり、式(7)～(11)の構造単位から選ばれる反復単位であり；

【化3】



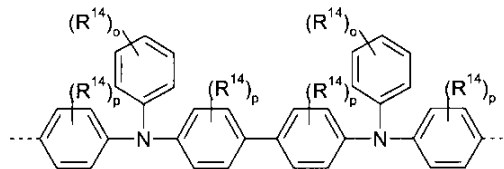
式(7)

10



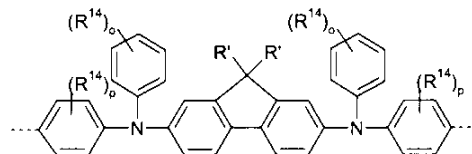
式(8)

20



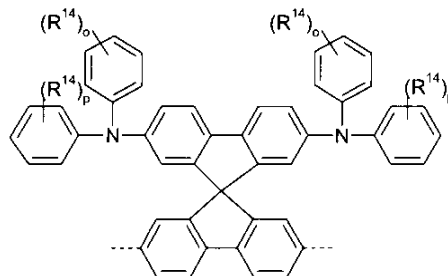
式(9)

30



式(10)

40



式(11)

R<sup>14</sup>は、それぞれ、1もしくは3～12個のC原子を有する直鎖、分岐あるいは環式アルキル基またはそれぞれ、2もしくは3～12個のC原子を有する直鎖、分岐あるいは環式アルケニル基であり；

R'は、互いに独立して、以下のR<sup>2</sup>またはR<sup>3</sup>の定義と同じ意味を有し；

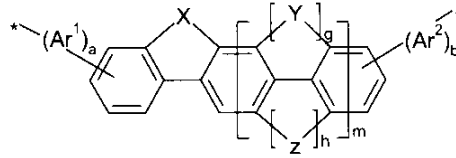
oは、各場合に、互いに独立して、0または1であり、および

pは、各場合に、互いに独立して、0または1であり；

50

Aは、出現毎に同一であるか異なり、式(3)の構造単位の群から選ばれる反復単位であり：

【化4】



式(3)

式中、使用される記号と添え字は、以下の意味を有し：

式(3)において、X、YおよびZは、出現毎に互いに独立して、二価基-CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>-であり；

R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、出現毎に互いに独立して、1~40個のC原子を有する炭化水素基であり；

g、hは、出現毎に各場合に互いに独立して、0または1であり、ここで、同じ単位中のgに対応する各hは、gとは異なり、各場合に0または1であり、；

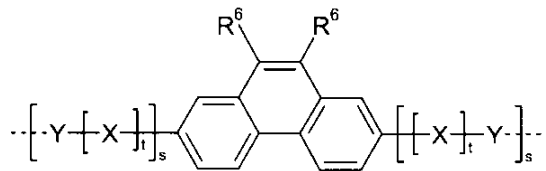
mは、0または1であり；

Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>は、出現毎に同一であるか異なり、1以上のR<sup>2</sup>基により置換されていてもよい6もしくは5~40個の環原子を有する二価の芳香族もしくは複素環式芳香族単位であり、ここで、環構造は、一般式(3)の構造単位の7,8または8,9位上で縮合してもよく；および

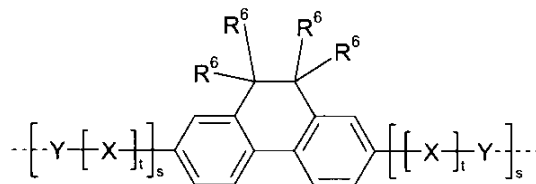
aとbは、各場合に互いに独立して、0または1であるか、

または、Aは、一般式(4-1)もしくは(4-2)の構造単位であり：

【化5】



式(4-1)



式(4-2)

式中、使用される記号と添え字は、以下の意味を有し：

R<sup>6</sup>は、出現毎に同一であるか異なり、1もしくは3~40個のC原子をそれぞれ有する直鎖、分岐あるいは環式アルキル基であり；

式(4-1)および(4-2)におけるXは、出現毎に同一であるか異なり、-CR<sup>7</sup>=CR<sup>7</sup>-、-C-C-またはN-Ar<sup>3</sup>であり；

Yは、出現毎に同一であるか異なり、1以上のR<sup>7</sup>基により置換されてよい6もしくは5~40個の環原子をそれぞれ有する二価の芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；

R<sup>7</sup>は、出現毎に同一であるか異なり、H、1もしくは3~22個のC原子をそれぞれ有する直鎖、分岐あるいは環式アルキルもしくはアルコキシ基、5~40個のC原子を有するアリアル、ヘテロアリアル、アリアルオキシもしくはヘテロアリアルオキシ基であり

10

20

30

40

50

;

$Ar^3$  は、出現毎に同一であるか異なり、それぞれ、 $R^7$  により置換されてよい6もしくは5~40個の環原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；

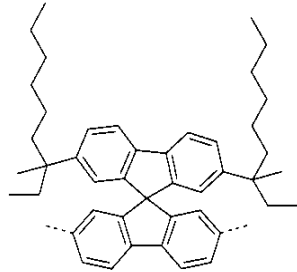
t は、出現毎に同一であるか異なり、0または1であり；

s は、出現毎に同一であるか異なり、0、1または2であり；

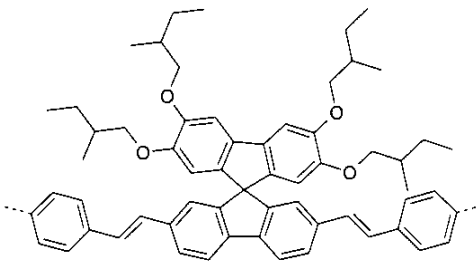
ここで、破線の結合は、ポリマー中の結合を示し；

または、A は、式(44)、(46)、(49)、(50)、(51)および(53)の構造単位であり；

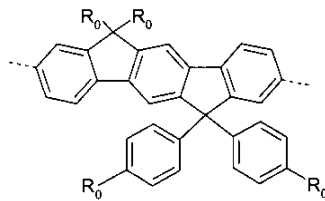
【化6】



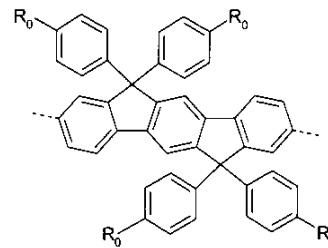
式 (44)



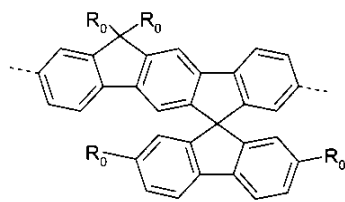
式 (46)



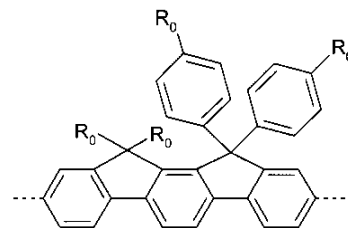
式 (49)



式 (50)



式 (51)



式 (53);

式中、 $R^0$  は、H、F、メチル、i-プロピル、t-ブチル、n-ペンチキシまたはトリフルオロメチルであり；

b) ドーピング化合物：

ここで、ドーピング化合物は、イオン性化合物であり、ここで、カチオンがアルカリおよびアルカリ土類金属イオンから成るカチオンの群から選ばれ、アニオンが以下より成るアニオンの群から選ばれ：

$[HSO_4]^-$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[BF_4]^-$ 、 $[(R_F)BF_3]^-$ 、 $[(R_F)_2BF_2]^-$ 、 $[(R_F)_3BF]^-$ 、 $[(R_F)_4B]^-$ 、 $[B(CN)_4]^-$ 、 $[PO_4]^{3-}$ 、 $[HPO_4]^{2-}$ 、 $[H_2PO_4]^-$ 、 $[アルキル-OPO_3]^{2-}$ 、 $[(アルキル-O)_2PO_2]^-$ 、 $[アルキルPO_3]^{2-}$ 、 $[R_FPO_3]^{2-}$ 、 $[(アルキル)_2PO_2]^-$ 、 $[(R_F)_2PO_2]^-$ 、 $[R_FSO_3]^-$ 、 $[HOSO_2(CF_2)_kSO_2O]^-$ 、 $[OSO_2(CF_2)_kSO_2O]^{2-}$ 、 $[アルキル-SO_3]^-$ 、 $[HOSO_2(CH_2)_kSO_2O]^-$ 、 $[OSO_2(CH_2)_kSO$

10

20

30

40

50

$2 O ]^{2-}$ 、 $[ \text{アルキル-O-S-O}_3 ]^{-}$ 、 $[ \text{アルキル-C(O)O} ]^{-}$ 、 $[ \text{HO(O)C(CH}_2)_k \text{C(O)O} ]^{-}$ 、 $[ \text{R}_F \text{C(O)O} ]^{-}$ 、 $[ \text{HO(O)C(CF}_2)_k \text{C(O)O} ]^{-}$ 、 $[ \text{O(O)C(CF}_2)_k \text{C(O)O} ]^{2-}$ 、 $[ (\text{R}_F \text{SO}_2)_2 \text{N} ]^{-}$ 、 $[ (\text{FSO}_2)_2 \text{N} ]^{-}$ 、 $[ ((\text{R}_F)_2 \text{P(O)})_2 \text{N} ]^{-}$ 、 $[ (\text{R}_F \text{SO}_2)_3 \text{C} ]^{-}$ 、 $[ (\text{FSO}_2)_3 \text{C} ]^{-}$ 、 $\text{Cl}^{-}$  および/または  $\text{Br}^{-}$ 、 $\text{PF}_6^{-}$ 、 $[ \text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3 ]^{-}$ 、 $[ \text{PF}_3(\text{CF}_3)_3 ]^{-}$ 、 $[ \text{B(COOCOO)} ]_2^{-}$ 、 $[ (\text{CF}_3 \text{SO}_2)_2 \text{N} ]^{-}$ 、 $[ (\text{C}_2\text{F}_5 \text{SO}_2)_2 \text{N} ]^{-}$ 、 $[ (\text{CF}_3 \text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9 \text{SO}_2) \text{N} ]^{-}$ 、 $[ (\text{CN})_2 \text{N} ]^{-}$ 、 $[ \text{CF}_3 \text{SO}_2 ]_3 \text{C} ]^{-}$  および  $[ (\text{CN})_3 \text{C} ]^{-}$   
 $\text{R}_F$  は、フッ素化アリアルもしくはアルキルアリアル基または式  $(\text{C}_o \text{F}_{2o-p+1} \text{H}_p)$  のフッ素化アルキルであり、ここで、 $o$  は 1 ~ 12 の整数であり、 $p$  は 0 ~ 7 の整数であり；

10

$k$  は、1 ~ 8 の整数であり、

上記アルキルは、1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖アルキル基、3 ~ 20 個の C 原子を有する分岐アルキル基である。

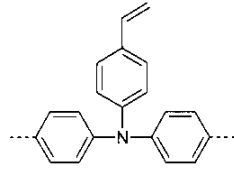
**【請求項 2】**

ポリマーは、架橋または非架橋ポリマーである、請求項 1 記載の組成物。

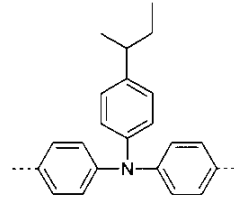
**【請求項 3】**

反復単位 B は、式  $(12) \sim (13)$  および  $(15) \sim (23)$  から選ばれる、請求項 1 または 2 記載の組成物：

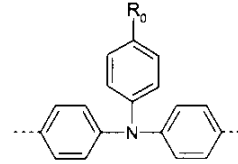
## 【化7】



式 (12)

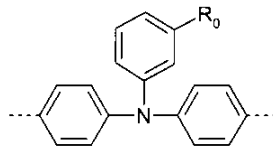


式 (13)

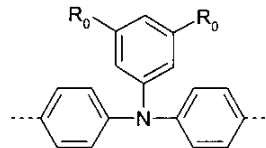


式 (15)

10

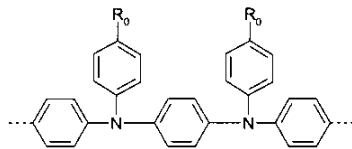


式 (16)

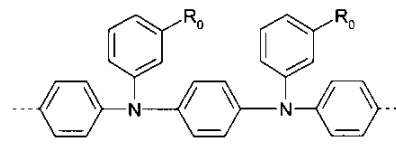


式 (17)

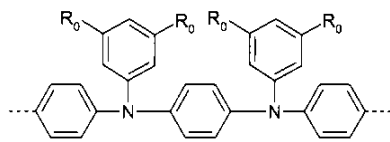
20



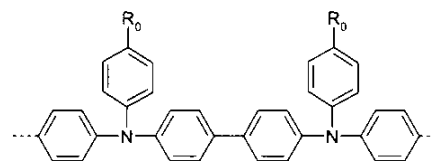
式 (18)



式 (19)

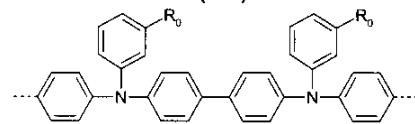


式 (20)

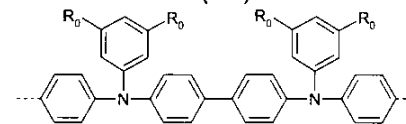


式 (21)

30



式 (22)



式 (23)

式中、 $R^0$  は、H、メチル、i-プロピル、t-ブチルまたはn-ペンチシである。

## 【請求項4】

請求項1～3何れか1項記載の組成物と、少なくとも一つの溶媒を含む、調合物。

40

## 【請求項5】

請求項1～3何れか1項記載の組成物の電子素子での使用、または請求項4記載の調合物の電子素子製造のための使用。

## 【請求項6】

請求項1～3何れか1項記載の組成物を含む電子素子。

## 【請求項7】

有機もしくはポリマーエレクトロルミッセンス素子(OLED、PLED)、有機電界効果トランジスター(OFET)、有機集積回路(OIC)、有機薄膜トランジスター(OTFT)、有機発光トランジスター(OLET)、帯電防止被覆もしくは薄層、有機太陽電池(OSC)、「染料増感性太陽電池」(DSSC)、有機光検査素子、有機レーザ

50

ーダイオード (O-l a s e r)、有機電場消光素子 (O F Q D)、発光電子化学電池 (O L E C、L E E C、L E C)、「有機プラズモン発光素子」および光電池 (O P V) 要素もしくは素子または有機光受容器 (O P C) より成る群から選ばれる、請求項 6 記載の電子素子。

【請求項 8】

アノード、カソード、活性層およびアノードと活性層との間にバッファ層を含み、バッファ層が、請求項 1 ~ 3 何れか 1 項記載の組成物を含み、活性層が、発光層もしくは電荷生成層であることを特徴とする、電子素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、正孔輸送化合物としての共役ポリマーとドーピング化合物とを含む有機組成物に関する。さらに、本発明は、本発明の組成物の、有機エレクトロルミッセンス素子での、特に、そのような素子のいわゆるバッファ層での使用に関する。本発明は、また、本発明の組成物と溶媒とを含む調合物と本発明の組成物を含む有機エレクトロルミッセンス素子に関する。

【0002】

過去においては、主として、小分子は、有機エレクトロルミッセンス素子において、特に、燐光エミッターとして有用な成分として用いられていた。有機エレクトロルミッセンス素子における小分子の使用は (S M O L E D) は、良好な色座標、長い寿命と必要な低い駆動電圧とを促進する。しかしながら、このようなシステムの不利益は、錯体の製造である。このように、たとえば、小分子の層堆積は、たとえば、熱コーティングプロセス等の錯体プロセスを必要とし、限定された最大素子サイズをもたらす。

20

【0003】

それゆえに、対応する特性を有する共役ポリマーは、回転コーティングまたは印刷コーティングにより、層として簡単にかつ安価に適用できることから、光電子用途にしばらくの間使用されてきた。さらに、この型のシステムは、通常長寿命を有する。共役ポリマーは、O L E D (有機発光ダイオード) における極めて有望な材料として、しばらくの間集中的にすでに研究されてきた。ここでまた、有機材料としてポリマーを含む O L E D は、P L E D (ポリマー発光素子) として知られることが多い。それらの簡単な製造は、対応

30

【0004】

P L E D は、それ自体に O L E D の全機能 (電荷注入、電荷輸送、再結合) を可能な限り結合することができる一層のみから成るか、または、個々のもしくは幾つかの場合に結合されたそれぞれの機能を有する複数の層から成るかの何れかである。対応する機能を果たす相異なるモノマーが、対応する特性を有するポリマーの製造のための重合のために使用される。

【0005】

図 1 は、複数の層から成る O L E D を示す。この型の O L E D は、好ましくは、カソード、発光層 (E M L)、中間層、バッファ層およびアノードとして錫酸化物 (I T O) とを含む。

40

【0006】

バッファ層は、一般的に P L E D / O L E D の性能に主たる影響を有する。それらは、通常以下の二種の異なる機能を有する； 1) いわゆる「ダークスポット」の生成を防止するために I T O の表面を平滑化すること； 2) 有機層への正孔注入をサポートすること。

【0007】

しかしながら、バッファ層のために現在商業的に入手可能な材料は、リダクションへのまたは電子への高い安定性を有しておらず、これは、それらの使用が O L E D / P L E D の非常に良好な寿命をもたらすものではないことを意味する。

50

## 【0008】

それゆえに、この問題を解決するために先行技術で最初になされた試みは、バッファ層とEMLとの間の中間層の使用を通じてであり、ここで、PLED/OLEDの効率を改善することを目的として、中間層が、正孔輸送層としてかつ電子ブロック層として使用される。しかしながら、完全に電子をブロックすることができる中間層は、これまでに知られていない。したがって、リダクションへのまたは電子に抵抗性であるバッファ層を有することが、極めて望ましい。

## 【0009】

したがって、本発明の目的は、PLED/OLEDにおいて、電子とリダクションへの優れた抵抗性を有するバッファ層として使用することができる組成物を提供することである。本発明のさらなる目的は、新規なバッファ層を使用するPLED/OLEDにおいて必要な層の数を減少することであった。

10

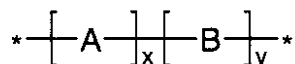
## 【0010】

本発明の目的は、以下の成分を含む有機組成物の提供により達成された：

- a) 正孔輸送化合物、および
- b) イオン性化合物から選ばれるドーピング化合物

ここで、正孔輸送化合物は、一般式(1)のポリマーセグメントを含むかまたは一般式(1)のポリマーセグメントから成る共役ポリマーであり：

## 【化1】



式(1)

20

## 【0011】

式中、使用される記号と添え字は、以下の意味を有し：

Bは、出現毎に同一であるか異なり、アミン、トリアリールアミン、チオフェン、カルバゾール、フェナントレン、デヒドロフェナントレン、フルオレン、スピロピフルオレン、ベンゾフルオレン、ジベンゾフルオレン、インデノフルオレン、インドロカルバゾールおよびそれらの誘導体より成る基から選ばれる反復単位であり、ここで、トリアリールアミン、フェナントレンまたはそれらの誘導体が、好ましく；

30

Aは、出現毎に同一であるか異なり、フェニレンピニレン、フェナントレン、デヒドロフェナントレン、フルオレン、スピロピフルオレン、ベンゾフルオレン、ジベンゾフルオレン、インデノフルオレン、インドロカルバゾールおよびそれらの誘導体より成る基から選ばれる反復単位でありここで、フルオレン、インデノフルオレン、スピロピフルオレン、フェナントレンまたはそれらの誘導体が、好ましく；

xとyは、単位AとBが、共役ポリマー中の反復単位の形態であることを示すことを意図しており、ここで、単位AとBの互いの比は、比x:yにより表現することができ、比x:yは、好ましくは、9:1~1:9の範囲、より好ましくは、6:1~1:6の範囲、最も好ましくは、3:2~2:3の範囲であり；

40

nは、0、1、2、3または4であり、ここで、0または1が、好ましく、0が、特に好ましく、および

rは、1以上であり、ここで、1、2または3が、好ましく、1または2が、特に好ましい。

## 【0012】

本発明にしたがうと、反復単位AとBは互いに相異なることが好ましい。上記言及した化合物の範囲に入る反復単位の例は、たとえば、WO2004/041901A1、EP01491568A1、WO2005/104264A1、DE10337346A1、WO2003/099901A1、US5,962,631、WO2006/052457A2、WO2006/118345A1、WO2005/056633A1、EP1344788A1およびWO2007/043495A1に開示されている。

50



## 【0013】

アルキルアミノ基とアリールアミノ基は、アルキル基またはアリール基に結合する一級アミノ基の意味で使用される。ジアルキルアミノ基とジアリールアミノ基は、二個のアルキル基、二個のアリール基または一個のアルキル基と一個のアリール基の何れかが結合する二級アミノ基の意味で使用される。

## 【0014】

本発明の目的のために、アルキル基は、好ましくは、直鎖、分岐あるいは環式アルキル基の意味で使用される。直鎖アルキル基は、好ましくは、1~40個、より好ましくは、1~20個および最も好ましくは、1~6個の炭素原子を有する。分岐あるいは環式アルキル基は、好ましくは、3~40個、より好ましくは、3~20個および最も好ましくは、3~6個の炭素原子を有する。全ての三つの場合に、好ましいのは、1もしくは3~6個の炭素原子を有する、特に、好ましくは、1~3個の炭素原子を有するアルキル基である。これらのアルキル基上の一以上の水素原子は、好ましくは、フッ素原子で置き代えられてもよい。さらに、これらの単位の一以上のCH<sub>2</sub>基は、NR、OもしくはSで置き代えられてよい(ここで、Rは、HとC<sub>1-6</sub>-アルキルより成る基から選ばれる。)。一以上のCH<sub>2</sub>基が、NR、OもしくはSで置き代えられるならば、これらの基の唯一つが、特に、好ましくは、O原子により置き代えられることが、特に、好ましい。このような化合物の例は、以下を含む：メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、2-メチルブチル、n-ペンチル、s-ペンチル、シクロペンチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、n-ヘプチル、シクロヘプチル、n-オクチル、シクロオクチル、2-エチルヘキシル、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチルおよび2,2,2-トリフルオロエチル。

## 【0015】

本発明の意味でのアリール基は、単環式もしくは多環式芳香族もしくは複素環式芳香族炭化水素基の意味で使用される。これらは、好ましくは、5~20個、より好ましくは、5~10個、最も好ましくは、5~6個の芳香族環原子を含む。基が芳香族単位であるならば、それは、好ましくは、6~20個、より好ましくは、6~10個、最も好ましくは、6個の炭素原子を環原子として含む。基が複素環式芳香族単位であるならば、それは、5~20個、より好ましくは、5~10個、最も好ましくは、5個の芳香族環原子を含み、その中の少なくとも一つは、ヘテロ原子である。ヘテロ原子は、好ましくは、N、Oおよび/またはSから選ばれる。ここで、芳香族もしくは複素環式芳香族単位は、簡単な芳香族環、すなわち、ベンゼン、または、簡単な複素環式芳香族環、たとえば、ピリジン、ピリミジン、チオフェン等、または、縮合アリールもしくはヘテロアリール基、たとえば、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、キノリン、イソキノリン、ベンゾチオフェン、ベンゾフランおよびインドール等の何れかであるという意味で使用される。

## 【0016】

芳香族もしくは複素環式芳香族単位の本発明の例は、以下である：ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ベンズアントラセン、ペリレン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、イソベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ピロール、インドール、イソインドール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、ベンゾ-5,6-キノリン、ベンゾ-6,7-キノリン、ベンゾ-7,8-キノリン、フェノチアジン、フェノキサジン、ピラゾール、インダゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、フェナンスリイミダゾール、ピリドイミダゾール、ピラジンイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、アントロオキサゾール、フェナンスロオキサゾール、イソオキサゾール、1,2-チアゾール、1,3-チアゾール、ベンゾチアゾール、ピリダジン、ベンゾピリダジン、ピリミジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、1,5-ジアザアントラセン、2,7-ジアザピレン、2,3-ジアザピレン、1,6-ジアザピレン、1,8-ジアザピレン、4,5-ジアザピレン、4,5,9,10-テトラアザペリレン、ピラジン、フェナジン、フェノキサ

ジン、フェノチアジン、フルオルピン、ナフチリジン、ベンゾカルボリン、フェナントロリン、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1,2,3-オキサジアゾール、1,2,4-オキサジアゾール、1,2,5-オキサジアゾール、1,3,4-オキサジアゾール、1,2,3-チアジアゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,2,5-チアジアゾール、1,3,4-チアジアゾール、1,3,5-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,2,3-トリアジン、テトラゾール、1,2,4,5-テトラジン、1,2,3,4-テトラジン、1,2,3,5-テトラジン、プリン、プテリジン、インドリジンおよびベンゾチアジアゾール。

【0017】

本出願において、用語ポリマーは、ポリマー化合物、オリゴマー化合物およびデンドリマーの双方の意味で使用される。本発明によるポリマー化合物は、好ましくは、10～100000個、特に、好ましくは、20～5000個および、特に、50～2000個の構造単位を有する。本発明によるオリゴマー化合物は、好ましくは、2～9個の構造単位を有する。ここで、ポリマーの分岐ファクターは、0（直鎖ポリマー、分岐点なし）と1（完全に分岐したデンドリマー）との間である。

10

【0018】

本発明の組成物における共役ポリマーは、架橋もしくは非架橋ポリマーであり得る。本発明のポリマーが非架橋ポリマーであるならば、それでも、好ましくは、側鎖中に架橋可能基を含んでよい。架橋可能基（架橋のための基）は、好ましくは、ビニルもしくはアリル基である。共役ポリマーの架橋のための基は、好ましくは、共役ポリマーおよび/またはイオン性化合物に共有結合する。

20

【0019】

正孔輸送化合物および/またはドーピング化合物は、好ましくは、有機溶媒中に可溶性である。使用される有機溶媒は、ジクロロメタン、トリクロロメタン、モノクロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、テトラヒドロフラン、アニソール、メシチレン、モルホリン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、1,4-ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、ジメチルアセトアミド、テトラリン、デカリン、インダン、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、プロピレンカーボネート、ジクロロメタン（DCM）、テトラヒドロフラン（THF）、酢酸エチル、アセトン、アセトニトリル、ギ酸、*n*-ブタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、酢酸、エタノール、メタノールまたはそれらの混合物でもあり、ここで、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、プロピレンカーボネート、ギ酸および*n*-ブタノールが、本発明にしたがうと好ましい。

30

【0020】

本発明の化合物は、好ましくは、イオン性化合物を含む。イオン性化合物として、当業者は、どのイオンが問題となるかに応じて、種々の化合物もしくは調合物を使用することができるだろう。リチウムイオンとプロトンの例が、以下のとおり説明される。

【0021】

適したリチウムイオン伝導体は、一以上の以下のポリマーを含む調合物または混合物である：過フッ素スルホン酸、ポリベンズイミダゾール、スルホン化ポリエーテルケトン、スルホン化ナフタレン酸ポリイミド、ポリエチレンオキシドおよびそれらの誘導体である。特に、好ましい*Li*イオン伝導体は、ポリエチレンオキシドおよびそれらの誘導体である。

40

【0022】

適したプロトン伝導性ポリマーは、燃料電池用プロトン交換膜用ポリマーから選ぶことができる。このようなポリマーは、当業者に周知である。それらの例は、Hicker et al. in Chemical Reviews 2004, 104, 4587-4612に開示されている。

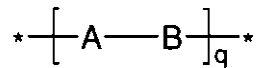
【0023】

本発明の組成物中の共役ポリマーは、共役ブロックコポリマーまたは共役ランダムコポ

50

リマーであることができ、ここで、後者における単位AとBは、ランダム分布である。しかしながら、ポリマーは、ランダムに分布したセグメントと一般式(2)のセグメントを含むかまたは一般式(2)のセグメントだけを含み：

【化2】



式(2)

10

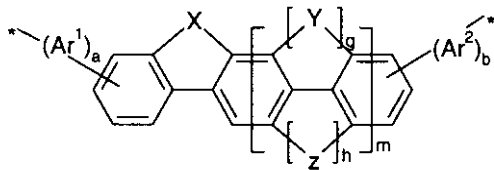
【0024】

式中、添え字qは、単位-A-B-が、ポリマー中の反復単位で形であることを示すことを意図している。式(2)中のAとBは、上記定義と同じ意味を有する。

【0025】

反復単位BおよびAは、特に、Aは、互いに独立して、一般式(3)の構造単位であることができ：

【化3】



式(3)

20

【0026】

式中、使用される記号と添え字は、以下の意味を有し：

X、YおよびZは、出現毎に互いに独立して、-CR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>-、-NR<sup>2</sup>-、-PR<sup>2</sup>-、-O-、-S-、SO<sub>2</sub>-、-CO-、-CS-、-CSe-、-P(=O)R<sup>2</sup>-、-P(=S)R<sup>2</sup>-およびSR<sup>2</sup>R<sup>3</sup>より成る基から選ばれる二価基であり；

30

R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、出現毎に互いに独立して、H、ハロゲン、-CN-、-NC-、-NCO-、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>、-C(=O)X、-C(=O)R<sup>4</sup>、-NH<sub>2</sub>、-NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>、-SH、-SR<sup>4</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-SO<sub>2</sub>R<sup>4</sup>、OH、-NO<sub>2</sub>、-CF<sub>3</sub>、-SF、置換されてよく、一以上のヘテロ原子を含んでよい1~40個のC原子を有する随意に置換されたシリルもしくは炭化水素基であり、ここで、基R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>は、一緒になってカルビル基を形成してよく、またはそれらが結合するフルオレン基と一緒に形成してよく；

R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は、出現毎に互いに独立して、H、一以上のヘテロ原子を含んでよい1~40個のC原子を有する随意に置換された炭化水素基であり、ここで、基R<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>は、一緒になってカルビル基を形成してよく；

40

g、hは、出現毎に各場合に互いに独立して、0または1であり、ここで、同じ単位中のgに対応する各hは、gとは異なり、各場合に0または1であり、；

Xは、ハロゲンであり；

mは、0、1、2または3、好ましくは、0または1であり；

Ar<sup>1</sup>およびAr<sup>2</sup>は、出現毎に同一であるか異なり、1以上のR<sup>2</sup>基により置換されていてもよい5~40個の環原子を有する二価の芳香族もしくは複素環式芳香族単位であり、ここで、環構造は、一般式(3)の構造単位の7,8または8,9位上で縮合してもよく；および

aとbは、各場合に互いに独立して、0または1である。

50

## 【0027】

本発明での「シリル」は、一般的実験式  $S i_n H_{2n+2}$  で、 $n$  は好ましくは、1 ~ 5 であり、一以上のH原子は上記定義されるとおりのアルキルもしくはアリアル基で置換されてよい化合物の意味で使用される。

## 【0028】

1 ~ 40 個のC元素を有する炭化水素基は、用語「アルキル基」または「アリアル基」に関して上記定義されるとおりの基の意味で使用される。

## 【0029】

本発明の意味でのカルビル基は、基  $C-R''''_2$  であって、 $R''''$  は、各場合に、互いに独立して、上記定義されるとおりの炭化水素基の意味で使用される。

10

## 【0030】

6もしくは5 ~ 40 個、より好ましくは、6もしくは5 ~ 20 個、最も好ましくは、6もしくは5 ~ 10 個の芳香族環原子を含む二価の芳香族もしくは複素環式芳香族単位は、それぞれ、単環式もしくは多環式単位であることができる。単位が芳香族単位であるならば、それは、好ましくは、6 ~ 40 個、より好ましくは、6 ~ 20 個、最も好ましくは、6 ~ 10 個の炭素原子を環原子として含む。単位が複素環式芳香族単位であるならば、それは、好ましくは、5 ~ 40 個、より好ましくは、5 ~ 20 個、最も好ましくは、5 ~ 10 個の芳香族環原子を含み、その中の少なくとも一つはヘテロ原子である。ヘテロ原子は、好ましくは、N、Oおよび/またはSから選ばれる。ここで、芳香族もしくは複素環式芳香族単位は、簡単な芳香族環、すなわちベンゼン、または、簡単な複素環式芳香族環、

20

## 【0031】

芳香族もしくは複素環式芳香族単位の本発明の例は、以下である：ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ベンズアントラセン、ペリレン、ナフタセン、ペンタセン、ベンゾピレン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、イソベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ピロール、インドール、イソインドール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、

30

## 【0032】

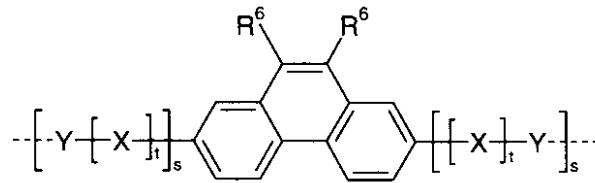
二価単位として、上記言及した化合物は、式(3)で示されるとおりに、二個の水素置換基が存在せず、これらの化合物が、これらの位置で結合するように存在する

反復単位BとAは、同様に、互いに独立して、一般式(4-1)および(4-2)の構

50

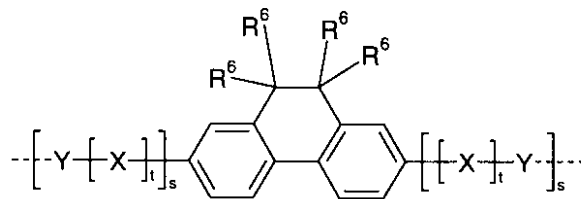
造単位であることができ：

【化 4】



式 (4-1)

10



式 (4-2)

20

【 0 0 3 3 】

式中、使用される記号と添え字は、以下の意味を有し：

R<sup>6</sup> は、出現毎に同一であるか異なり、H、1もしくは3～40個のC原子をそれぞれ有する直鎖、分岐あるいは環式アルキル基であり、夫々はR<sup>7</sup>により置換されてよく、ここで、さらに、1以上の隣接していないC原子は、N-R<sup>7</sup>、O、S、O-CO-O、CO-O、-CR<sup>7</sup>=CR<sup>7</sup>-もしくは-C-C-で置き換えられてよく、ただし、ヘテロ原子はフェナントレン単位に直接結合しておらず、また加えて、1以上のH原子は、F、ClもしくはCNで置き換えられてよく、または1以上の基R<sup>7</sup>により置換されていてよい6もしくは5～40個の環原子をそれぞれ有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり、ここで、2個の基R<sup>6</sup>は、さらなる単環式もしくは多環式の芳香族環もしくは脂肪族環構造を互いに形成してよいが、ただし、少なくとも一つの基R<sup>6</sup>は、各場合にHではなく；

30

Xは、出現毎に同一であるか異なり、-CR<sup>7</sup>=CR<sup>7</sup>-、-C-C-またはN-Ar<sup>3</sup>であり；

Yは、出現毎に同一であるか異なり、1以上のR<sup>7</sup>基により置換されていてよい6もしくは5～40個の環原子をそれぞれ有する二価の芳香族もしくは複素環式芳香族環単位であり；

R<sup>7</sup> は、出現毎に同一であるか異なり、H、1もしくは3～22個のC原子をそれぞれ有する直鎖、分岐あるいは環式アルキルもしくはアルコキシ基であり、ここで、1以上の隣接していないC原子は、N-R<sup>8</sup>、O、S、O-CO-O、CO-O、-CR<sup>9</sup>=CR<sup>9</sup>-もしくは-C-C-で置き換えられてよく、加えて、1以上のH原子は、F、Cl、Br、IもしくはCNで置き換えられていてもよく、または1以上の非芳香族基R<sup>7</sup>により置換されていてよい5～40個のC原子を有するアリール、ヘテロアリール、アリールオキシもしくはヘテロアリールオキシ基であり、ここで、2個以上の基R<sup>7</sup>は、互いにおよび/またはR<sup>6</sup>と環構造を形成してよく；またはF、Cl、CN、N(R<sup>10</sup>)<sub>2</sub>、Si(R<sup>10</sup>)<sub>3</sub>またはB(R<sup>10</sup>)<sub>3</sub>であり；

40

R<sup>8</sup> は、出現毎に同一であるか異なり、Hまたは1～20個のC原子を有する炭化水素基であり；

50

R<sup>9</sup> は、出現毎に同一であるか異なり、H、1もしくは3~22個のC原子をそれぞれ有する直鎖、分岐あるいは環式アルキルもしくはアルコキシ基であり、ここで、さらに、1以上の隣接していないC原子は、N-R<sup>8</sup>、O、S、O-CO-O、CO-O、-C C-で置き換えられてよく、また加えて、1以上のH原子は、F、Cl、Br、IもしくはCNで置き換えられてよく、または各場合に1以上の非芳香族基R<sup>9</sup>により置換されていてよい5~40個のC原子を有するアリアルもしくはアリアルオキシ基であり、ここで、2個以上の基R<sup>9</sup>は、互いにおよび/またはR<sup>6</sup>もしくはR<sup>7</sup>と環構造を形成してよく；またはF、Cl、CN、N(R<sup>10</sup>)<sub>2</sub>、Si(R<sup>10</sup>)<sub>3</sub>もしくはB(R<sup>10</sup>)<sub>3</sub>であり；

R<sup>10</sup> は、出現毎に同一であるか異なり、Hまたは1~20個のC原子を有する脂肪族もしくは芳香族炭化水素基であり；

Ar<sup>3</sup> は、出現毎に同一であるか異なり、それぞれ、R<sup>7</sup>により置換されてよい6もしくは5~40個のC原子を有する芳香族もしくは複素環式芳香族環構造であり；

t は、出現毎に同一であるか異なり、0または1であり；

s は、出現毎に同一であるか異なり、0、1または2であり、ここで、s は、好ましくは、0であり；

ここで、破線の結合は、ポリマー中の結合を示す。

#### 【0034】

本発明の意味で6~40個の環原子、より好ましくは、6~20個および最も好ましくは、6~10個の環原子を有する芳香族環構造は、好ましくは、単環式もしくは多環式構造の意味で使用される。本発明の意味での芳香族環構造は、必ずしも芳香族基のみを含む構造ではなく、加えて、複数の芳香族基は、たとえば、sp<sup>3</sup>混成のC、O、N等の短い非芳香族単位（H以外の原子は、10%より少なく、好ましくは、5%より少ない）により中断されていてよい構造の意味で使用されることを意図されている。これらの芳香族環構造は、単環式もしくは多環式であってもよく、すなわち、それらは一個の環（たとえば、フェニル）または二個以上の環を含んでもよく、縮合（たとえば、ナフチル）、共有結合（たとえば、ビフェニル）または縮合環と連結環の組み合わせを含んでもよい。

#### 【0035】

好ましい芳香族環構造は、たとえば、フェニル、ビフェニル、トリフェニル、ナフチル、アントラシル、ピナフチル、フェナンスリル、ジヒドロフェナンスリル、ピレン、ジヒドロピレン、クリセン、ペリレン、テトラセン、ペンタセン、ベンゾピレン、フルオレンおよびインデンである。

#### 【0036】

本発明の意味で5~40個の環原子、好ましくは、5~30個および特に、好ましくは、5~14個の環原子を有する複素環式芳香族環構造は、単環式もしくは多環式構造の意味で使用される。複素環式芳香族環構造は、N、OおよびSから選ばれる少なくとも一つのヘテロ原子を含む（残りの原子は、炭素である。）。さらに、複素環式芳香族環構造は、必ずしも芳香族もしくは複素環式芳香族基のみを含む構造ではなく、加えて、複数の芳香族もしくは複素環式芳香族基は、たとえば、sp<sup>3</sup>混成のC、OもしくはN等の短い非芳香族単位（H以外の原子は、10%より少なく、好ましくは、5%より少ない）により中断されていてよい構造の意味で使用されることを追加的に意図されている。これらの複素環式芳香族環構造は、単環式もしくは多環式であってもよく、すなわち、それらは一個の環（たとえば、ピリジル）または二個以上の環を含んでもよく、縮合または共有結合または縮合環と連結環の組み合わせであってもよい。

#### 【0037】

好ましい複素環式芳香族環構造は、たとえば、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、1,2,3-トリアゾール、1,2,4-トリアゾール、テトラゾール、フラン、チオフェン、セレノフェン、オキサゾール、イソオキサゾール、1,2-チアゾール、1,3-チアゾール、1,2,3-オキサジアゾール、1,2,4-オキサジアゾール、1,2,5-オキサジアゾール、1,3,4-オキサジアゾール、1,2,3-チアジアゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,2,5-チアジアゾール、1,3,4-

10

20

30

40

50

チアジアゾール等の五員環、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、1,3,5-トリアジン、1,2,4-トリアジン、1,2,3-トリアジン、1,2,4,5-テトラジン、1,2,3,4-テトラジン、1,2,3,5-テトラジン等の六員環、インドール、イソインドール、インドリジン、インダゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、プリン、ナフトチイミダゾール、フェナンスリイミダゾール、ピリドイミダゾール、ピラジンイミダゾール、キノキサリンイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、アンスロオキサゾール、フェナンスロオキサゾール、イソオキサゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ジベンゾフラン、キノリン、イソキノリン、プテリジン、ベンゾ-5,6-キノリン、ベンゾ-6,7-キノリン、ベンゾ-7,8-キノリン、ベンズイソキノリン、アクリジン、フェノチアジン、フェノキサジン、ベンゾピリダジン、ベンゾピリミジン、キノキサリン、フェナジン、ナフチリジン、アザカルバゾール、ベンゾカルボリン、フェナンスリジン、フェナンスロリン、チエノ[2,3b]チオフェン、チエノ[3,2b]チオフェン、ジチエノチオフェン、イソベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、ベンゾチアジアゾチオフェン等の縮合基またはこれらの基の組み合わせである。イミダゾール、ベンズイミダゾールおよびピリジンが、特に、好ましい。

10

## 【0038】

式(4-1)と(4-2)に関して言及された5~40個の環原子を有する二価の芳香族もしくは複素環式芳香族単位は、上記定義されるとおりである。

## 【0039】

式(4-1)と(4-2)に関して用語「アリール基」は、上記定義と同じ意味を有することを意図している。

20

## 【0040】

「アリールオキシ基」は、酸素原子を介して結合する上記定義されるとおりのアリール基の意味で使用されることを意図している。

## 【0041】

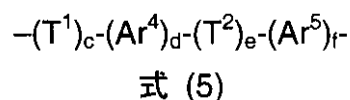
本出願の意味での1~20個のC原子を有する炭化水素基は、上記定義されるとおりの炭化水素基であるが、1~20個のC原子のみを有する炭化水素基の意味で使用される。

## 【0042】

同様に、反復単位BとAは、一般式(5)のチオフェン化合物であることができ、：

## 【化5】

30



## 【0043】

式中、使用される記号と添え字には、以下が適用され：

$T^1$ 、 $T^2$ は、各場合に、互いに独立して、それぞれ1以上の基 $R^{11}$ により置換されていてもよいチオフェン、セレノフェン、チエノ[2,3b]チオフェン、チエノ[3,2b]チオフェン、ジチエノチオフェンもしくはピロールであり；

40

$R^{11}$ は、出現毎に同一であるか異なり、ハロゲン、-CN-、-NC、-NCO、-NCS、-OCN、-SCN、-C(=O)NR<sup>12</sup>R<sup>13</sup>、-C(=O)X、-C(=O)R<sup>12</sup>、-NH<sub>2</sub>、-NR<sup>12</sup>R<sup>13</sup>-、-SH、-SR<sup>12</sup>、-SO<sub>3</sub>H、-SO<sub>2</sub>R<sup>12</sup>、OH、NO<sub>2</sub>、-CF<sub>3</sub>、-SF<sub>5</sub>、1~40個のC原子を有する随意に置換されたシリルもしくは炭化水素基であり、ここで、一以上のヘテロ原子が存在してよく、2個以上の隣接する基 $R^{12}$ は、それらが結合する原子/環と一緒にあって随意にポリ環構造を形成してもよく、ここで、二個の $R^{11}$ は、一緒にあってカルビル基を形成してもよく；

$R^{12}$ 、 $R^{13}$ は、各場合に、互いに独立して、Hまたは一以上のヘテロ原子を含む1~40個のC原子を有する随意に置換された炭化水素基であり；

50

$Ar^4$ 、 $Ar^5$  は、各場合に、互いに独立して、二価の芳香族もしくは複素環式芳香族単位であり、随意に置換されていてもよく、一以上の隣接するチオフェンもしくはセレノフェン基の2,8位に結合してよく；

$c$  と  $e$  は、互いに独立して、0、1、2、3または4であり、ここで、 $1 < c + e < 6$  であり、；および

$d$  と  $f$  は、互いに独立して、0、1、2、3または4である。

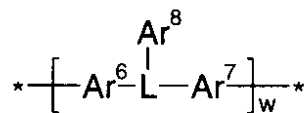
【0044】

式(5)に関して、用語「シリル」、「1~40個のC原子を有する炭化水素基」および「二価の芳香族もしくは複素環式芳香族単位」は、上記定義と同じ意味を有する。

【0045】

同様に、反復単位BとA、特に、Bは、一般式(6)のトリアリールアミン化合物であることができ；

【化6】



式(6)

【0046】

式中、使用される記号と添え字には、以下が適用され；

$L$  は、各場合に、互いに独立して、 $N$ 、 $P$ 、 $P=O$ 、 $PF_2$ 、 $P=S$ 、 $As$ 、 $As=O$ 、 $As=S$ 、 $Sb$ 、 $Sb=O$ または $Sb=S$ であり；

$Ar^6$  は、出現毎に各場合に互いに独立して、共有単結合または二価の芳香族もしくは複素環式芳香族単位であり、

$Ar^7$  は、出現毎に各場合に互いに独立して、二価の芳香族もしくは複素環式芳香族単位であり、

$Ar^8$  は、出現毎に各場合に互いに独立して、置換もしくは非置換芳香族もしくは複素環式芳香族基であり、一以上の $R^{1-4}$ により置換されてよくおよび/または二価基を介して一般式(6)のさらなる反復単位にブリッジしてよく；

$R^{1-4}$  は、それぞれ、1もしくは3~12個のC原子を有する直鎖、分岐あるいは環式アルキル基またはそれぞれ、2もしくは3~12個のC原子を有する直鎖、分岐あるいは環式アルケニル基であり； $R^{1-4}$  は、特に、好ましくは、ビニルもしくはsec-ブチルであり；および

$w$  は、1、2または3である。

【0047】

式(6)に関して、用語「二価の芳香族もしくは複素環式芳香族単位」、「芳香族もしくは複素環式芳香族基」および「1もしくは3~12個のC原子をそれぞれ有する直鎖、分岐あるいは環式アルキル基」は、上記定義と同じ意味を有する。

【0048】

2もしくは3~12個のC原子を有する直鎖、分岐あるいは環式アルケニル基は、それぞれ、一個のH原子が存在せず、基がこの位置に結合するアルキル基である。

【0049】

本発明の組成物において、Bがトリアリールアミンであり、Aが、インデノフルオレン、フルオレン、スピロビフルオレン、フェナントレンまたはその誘導体であることが、特に、好ましい。Bがフェナントレンまたはその誘導体であり、Aが、インデノフルオレンまたはその誘導体であることが、さらに、好ましい。ここで、これらの化合物の上記言及

10

20

30

40

50

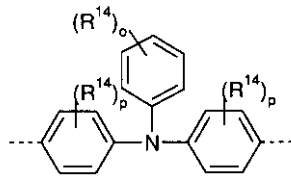


した誘導体が、各場合に好ましい。

【 0 0 5 0 】

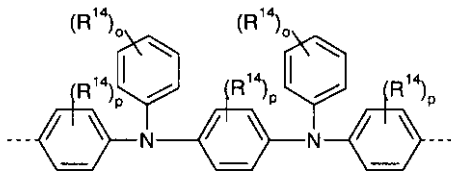
好ましい反復単位 B の例は、以下の式 ( 7 ) ~ ( 1 1 ) に示され ;

【 化 7 】



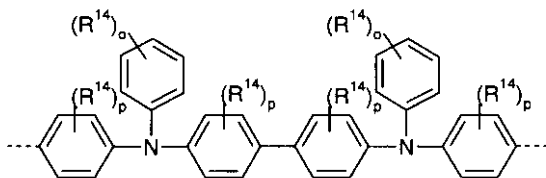
式 ( 7 )

10



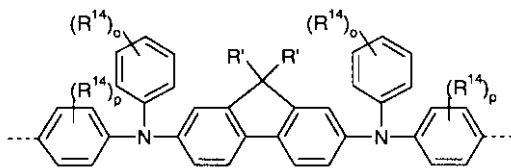
式 ( 8 )

20



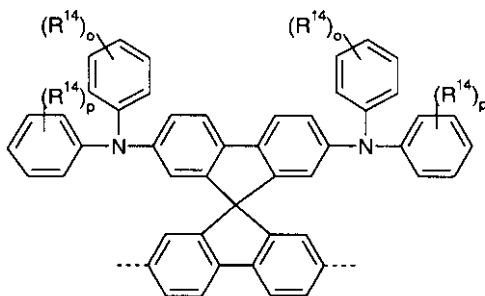
式 ( 9 )

30



式 ( 10 )

40



式 ( 11 )

【 0 0 5 1 】

50

式中

$R^{1-4}$  は、互いに独立して、上記定義と同じ意味を有し；

$R'$  は、互いに独立して、 $R^2$  または  $R^3$  の上記定義と同じ意味を有し；

$o$  は、各場合に、互いに独立して、0、1または2、好ましくは、0または1であり、  
および

$p$  は、各場合に、互いに独立して、0、1、2、3または4、好ましくは、0または1  
である。

【0052】

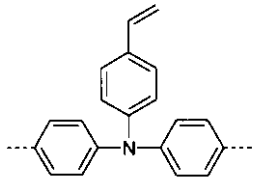
しかしながら、式(6)中で、 $w$ が1であり、 $Ar^6$ と $Ar^7$ がフェニル単位であり、  
 $Ar^8$ がフェニル基であり、好ましくは、パラ位で $R^{1-4}$ により置換されるものが最も好  
ましい。

10

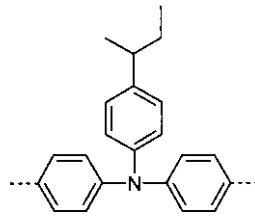
【0053】

反復単位Bの特に、好ましい例は、以下であり；

【化 8 - 1】

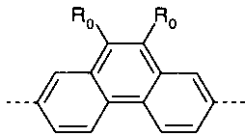


式 (12)

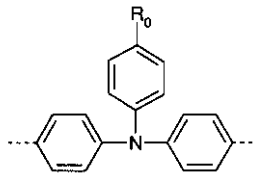


式 (13)

10

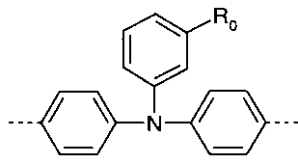


式 (14)

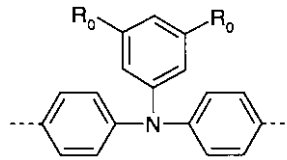


式 (15)

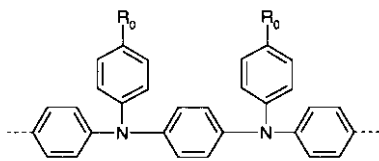
20



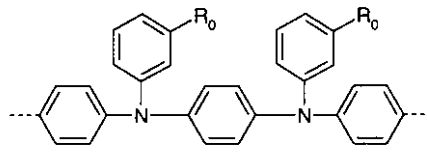
式 (16)



式 (17)



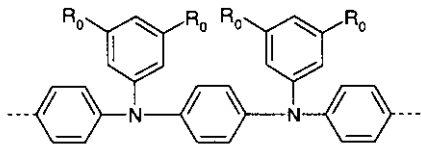
式 (18)



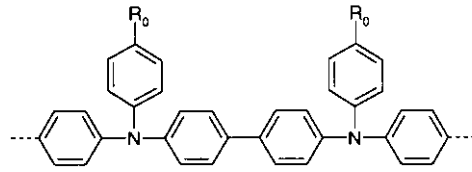
式 (19)

30

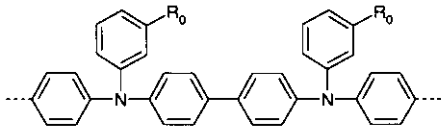
【化 8 - 2】



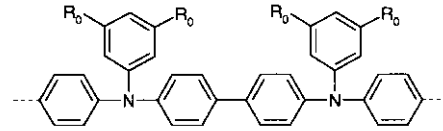
式 (20)



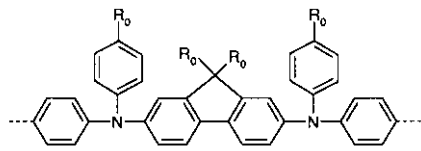
式 (21)



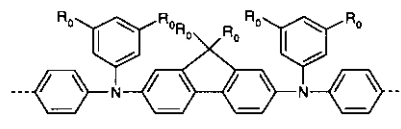
式 (22)



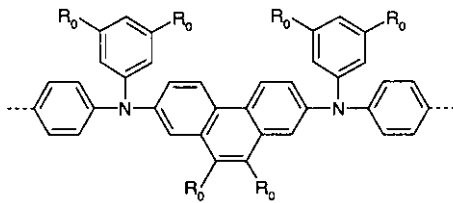
式 (23)



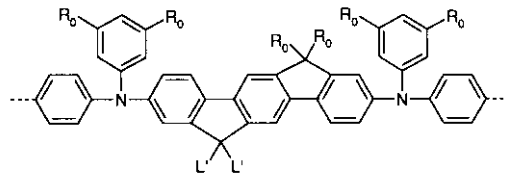
式 (24)



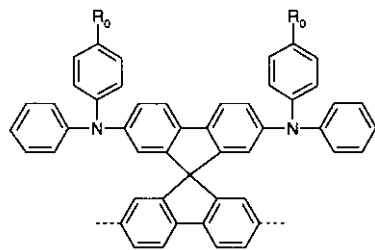
式 (25)



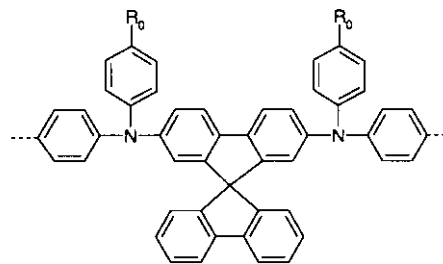
式 (26)



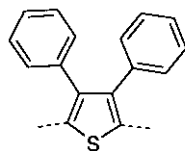
式 (27)



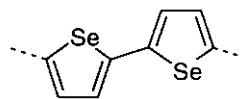
式 (28)



式 (29)



式 (30)



式 (31)

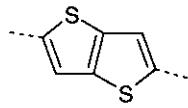
10

20

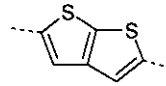
30

40

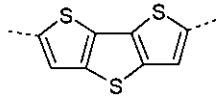
## 【化 8 - 3】



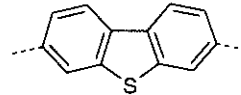
式 (32)



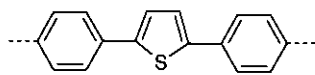
式 (33)



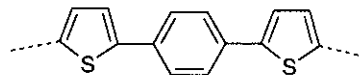
式 (34)



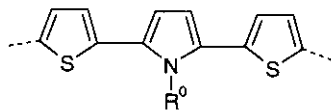
式 (35)



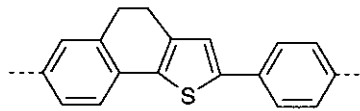
式 (36)



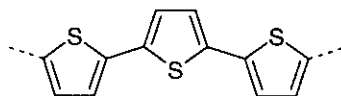
式 (37)



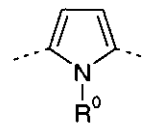
式 (38)



式 (39)



式 (40)



式 (41)

## 【 0 0 5 4 】

式中、 $R^0$  は、H、ハロゲンもしくは随意にフッ素化された 1 ~ 12 個の C 原子を有する直鎖あるいは分岐アルキルもしくはアルコキシ基であり、 $R^0$  は、好ましくは、H、F、メチル、i-プロピル、t-ブチル、n-ペンチキシまたはトリフルオロメチルである。

## 【 0 0 5 5 】

反復単位 A の特に、好ましい例は、以下である。

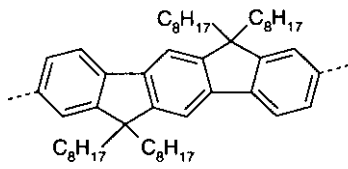
10

20

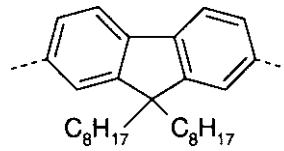
30

40

【化 9 - 1】

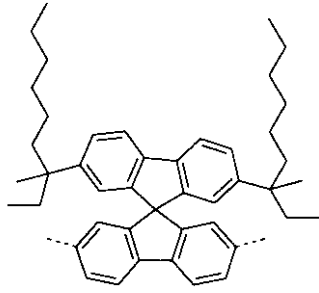


式 (42)

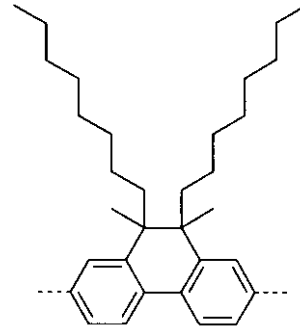


式 (43)

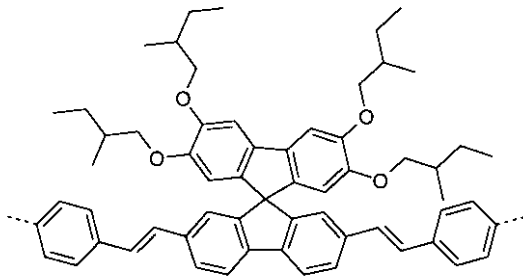
【化 9 - 2】



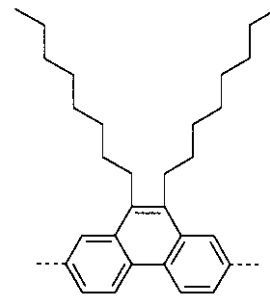
式 (44)



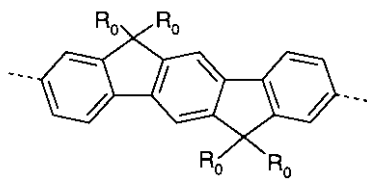
式 (45)



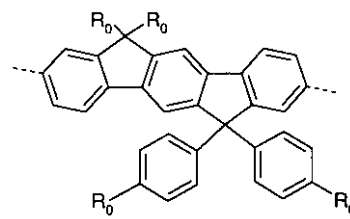
式 (46)



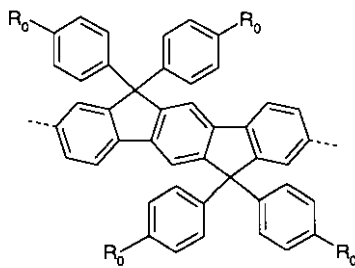
式 (47)



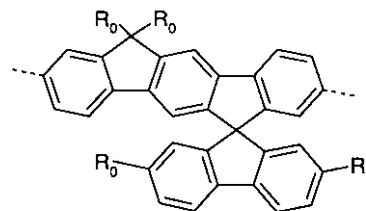
式 (48)



式 (49)



式 (50)



式 (51)

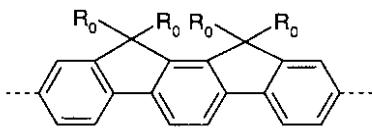
10

20

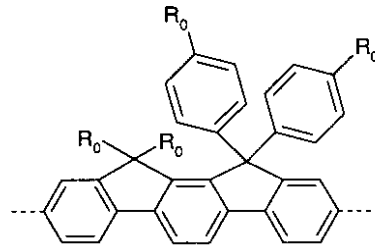
30

40

## 【化 9 - 3】



式 (52)



式 (53)

10

## 【 0 0 5 6】

本発明にしたがうと、特に、好ましい共役ポリマーは、以下の反復単位の組み合わせである：

- 式 ( 4 2 )、式 ( 1 2 ) と式 ( 1 3 ) からポリマー；
- 式 ( 4 3 )、式 ( 1 2 ) と式 ( 1 3 ) からポリマー；
- 式 ( 4 4 )、式 ( 1 2 ) と式 ( 1 3 ) からポリマー；
- 式 ( 4 5 )、式 ( 1 2 ) と式 ( 1 3 ) からポリマー；
- 式 ( 4 6 )、式 ( 1 2 ) と式 ( 1 3 ) からポリマー；
- 式 ( 4 7 )、式 ( 1 2 ) と式 ( 1 3 ) からポリマー；
- 式 ( 4 8 )、式 ( 1 2 ) と式 ( 1 3 ) からポリマー；
- 式 ( 4 9 )、式 ( 1 2 ) と式 ( 1 3 ) からポリマー；
- 式 ( 5 0 )、式 ( 1 2 ) と式 ( 1 3 ) からポリマー；
- 式 ( 5 1 )、式 ( 1 2 ) と式 ( 1 3 ) からポリマー；
- 式 ( 5 2 )、式 ( 1 2 ) と式 ( 1 3 ) からポリマー；
- 式 ( 5 3 )、式 ( 1 2 ) と式 ( 1 3 ) からポリマー；
- 式 ( 4 2 ) と式 ( 4 2 ) からポリマー；
- 式 ( 4 2 ) と式 ( 4 3 ) からポリマー；
- 式 ( 4 2 ) と式 ( 4 4 ) からポリマー；
- 式 ( 4 2 ) と式 ( 4 5 ) からポリマー；
- 式 ( 4 2 ) と式 ( 4 6 ) からポリマー；
- 式 ( 4 2 ) と式 ( 4 7 ) からポリマー；
- 式 ( 4 2 ) と式 ( 5 2 ) からポリマー；
- 式 ( 4 2 ) と式 ( 5 3 ) からポリマー；
- 式 ( 4 2 ) と式 ( 1 3 ) からポリマー；
- 式 ( 4 3 ) と式 ( 1 3 ) からポリマー；
- 式 ( 4 4 ) と式 ( 1 3 ) からポリマー；
- 式 ( 4 5 ) と式 ( 1 3 ) からポリマー；
- 式 ( 4 6 ) と式 ( 1 3 ) からポリマー；
- 式 ( 4 7 ) と式 ( 1 3 ) からポリマー；
- 式 ( 4 2 ) と式 ( 1 6 ) からポリマー；
- 式 ( 4 2 ) と式 ( 1 8 ) からポリマー；
- 式 ( 4 2 ) と式 ( 2 0 ) からポリマー；
- 式 ( 4 2 ) と式 ( 2 2 ) からポリマー；
- 式 ( 4 2 ) と式 ( 2 4 ) からポリマー；
- 式 ( 4 2 ) と式 ( 2 6 ) からポリマー；
- 式 ( 4 2 ) と式 ( 2 8 ) からポリマー；
- 式 ( 4 2 ) と式 ( 3 0 ) からポリマー；
- 式 ( 4 2 ) と式 ( 3 2 ) からポリマー；

20

30

40

50



式(42)と式(33)からのポリマー；

式(42)と式(34)からのポリマー；

本発明の組成物に使用されるポリマーは、一般的に少なくとも一つのモノマーがポリマー中に反復単位Aを生じ、少なくとも一つのモノマーがポリマー中に反復単位Bを生じる型のモノマーの重合により調製されうる。適切な重合反応は、当業者に知られ、文献に記載されている。C-CもしくはC-N結合を生じる、特に、適切で、好ましい重合反応は、以下のものである。

【0057】

(A) スズキ重合；

(B) ヤマモト重合；

(C) スチル(STILLE)重合；

(D) ヘック(HECK)重合；

(E) ネギシ(NEGISHI)重合；

(F) ソノガシラ(SONOGASHIRA)重合；

(G) ヒヤマ(HIYAMA)重合；および

(H) ハートウィッグ-ブーフバルト(HARTWIG-BUCHWALD)重合；

これらの方法により重合を行うことができる方法および次いでポリマーを反応媒体から分離し純化することのできる方法は、当業者に知られ、文献、たとえば、WO 2003/048225 A2、WO 2004/037887 A2およびWO 2004/037887 A2に記載されている。

【0058】

C-C結合反応は、好ましくは、スズキカップリング、ヤマモトカップリングおよびスチルカップリングより成る群から選ばれ、C-N結合反応は、好ましくは、ハートウィッグ-ブーフバルトカップリングである。

【0059】

本発明による dendrimer は、当業者に知られた方法によりもしくはそれに類似して調製することができる。適切な方法は、文献、たとえば、Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive polymers", *Reactive & Functional Polymers* (1995), 26(1-3), 127-36; Janssen, H. M.; Meijer, E. W., "The synthesis and characterization of dendritic molecules", *Materials Science and Technology* (1999), 20 (Synthesis of Polymers), 403-458; Tomalia, Donald A., "Dendrimer molecules", *Scientific American* (1995), 272(5), 62-6, WO 02/067343 A1 および WO 2005/026144 A1に記載されている。

【0060】

本発明の組成物において、ドーピング化合物は、好ましくは、式  $G^+ A^-$  のイオン性化合物であり、式中、 $G^+$  と  $A^-$  は、以下の意味を有する；

$A^-$  は、 $[HSO_4]^-$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[BF_4]^-$ 、 $[(R_F)BF_3]^-$ 、 $[(R_F)_2BF_2]^-$ 、 $[(R_F)_3BF]^-$ 、 $[(R_F)_4B]^-$ 、 $[B(CN)_4]^-$ 、 $[PO_4]^{3-}$ 、 $[HPO_4]^{2-}$ 、 $[H_2PO_4]^-$ 、 $[アルキル-OPO_3]^{2-}$ 、 $[(アルキル-O)_2PO_2]^-$ 、 $[アルキルPO_3]^{2-}$ 、 $[R_FPO_3]^{2-}$ 、 $[(アルキル)_2PO_2]^-$ 、 $[(R_F)_2PO_2]^-$ 、 $[R_FSO_3]^-$ 、 $[HOSO_2(CF_2)_kSO_2O]^-$ 、 $[OSO_2(CF_2)_kSO_2O]^{2-}$ 、 $[アルキル-SO_3]^-$ 、 $[HOSO_2(CH_2)_kSO_2O]^-$ 、 $[OSO_2(CH_2)_kSO_2O]^{2-}$ 、 $[アルキル-OSO_3]^-$ 、 $[アルキル-C(O)O]^-$ 、 $[HO(O)C(CH_2)_kC(O)O]^-$ 、 $[R_F C(O)O]^-$ 、 $[HO(O)C(CF_2)_kC(O)O]^-$ 、 $[O(O)C(CF_2)_kC(O)O]^{2-}$ 、 $[(R_FSO_2)_2N]^-$ 、 $[(FSO_2)_2N]^-$ 、 $[(R_F)_2P(O))_2N]^-$ 、 $[(R_FSO_2)_3C]^-$ 、 $[(FSO_2)_3C]^-$ 、 $Cl^-$  および/または  $Br^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$ 、 $[PF_3(CF_3)_3]^-$ 、 $[B(COOCOO)_2]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ 、 $[(C_2F_5SO_2)_2N]^-$ 、 $[(CF_3SO_2)(C_4F_9SO$

10

20

30

40

50

$2) N]^-$ 、 $[(CN)_2 N]^-$ 、 $[CF_3 SO_2]_3 C]^-$  および  $[(CN)_3 C]^-$  より成るアニオンから選ばれ；

ここで、

k は、1 ~ 8 の整数であり、および

$R_F$  は、フッ素化アリールもしくはアルキルアリール基または式  $(C_o F_{2o-p+1} H_p)$  のフッ素化アルキルであり、ここで、o は 1 ~ 12 の整数であり、p は 0 ~ 7 の整数であり、ここで、 $R_F$  は、好ましくは、 $CF_3$ 、 $C_2 F_5$ 、 $C_3 F_7$  または  $C_4 F_9$  である。

【0061】

上記言及したアルキル基は、好ましくは、1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖アルキル基、3 ~ 20 個の C 原子を有する分岐アルキル基であり、C 原子の最大数は、各場合に、好ましくは、14 個、さらに、より好ましくは、4 個である。用語「アリール基」、「アルキルアリール基」または「アルキル基」は、他で定義されるとおりである。

10

【0062】

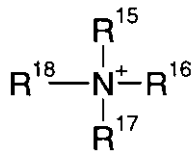
$G^+$  は、アルカリ（好ましくは、 $Li^+$ 、 $Na^+$  および  $K^+$ ）およびアルカリ土類金属イオン、アンモニウム、ホスホニウム、チオウロニウム、チオキソニウム、グアニジニウムカチオン、複素環カチオンおよびその誘導体より成るカチオンから選ばれる。

【0063】

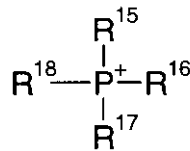
アンモニウム、ホスホニウム、チオウロニウム、グアニジニウムカチオンおよびその誘導体の好ましい例は、式 (54) ~ (58) で示され、複素環カチオンのより好ましい例は、式 (59) ~ (86) で示される。

20

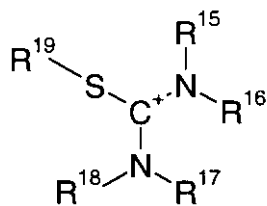
【化10】



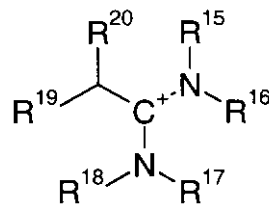
式 (54)



式 (55)

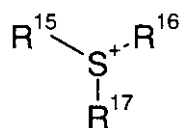


式 (56)



式 (57)

30



式 (58)

40

【0064】

式中

基  $R^{15} \sim R^{20}$  は、各場合に、1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖アルキル基、3 ~ 20 個の C 原子を有する分岐アルキル基、2 もしくは 3 ~ 20 個の C 原子と一以上の非共役二重結合とを夫々有する直鎖もしくは分岐アルケニル残基、2 もしくは 3 ~ 20 個の C 原子と一以上の非共役二重結合とを有する直鎖もしくは分岐アルキニル残基および 1 ~ 6 個の C 原子を有するさらなるアルキル基で置換されてよい 3 ~ 7 個の C 原子を有する飽和、部分もしくは完全非飽和のシクロアルキル基から選ばれることができ、ここで、一以上の

50

基  $R^{15} \sim R^{20}$  は、 $-F$  および/または  $-Cl$  により部分的にもしくは完全に置換されてよく、または  $-OR'$ 、 $-CN$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)NR'_2$ 、 $-SO_2NR'_2$ 、 $-SO_2OH$ 、 $-SO_2X$ 、 $-NO_2$  により部分的に置換されてよく、ここで、 $R^{15} \sim R^{20}$  からの一以上の隣接しない非炭素原子は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N^+R''_2-$ 、 $-C(O)NR''-$ 、 $-SO_2NR''-$  および  $-POR''$  から選ばれる基により置換されてよく、ここで、 $R''$  は、 $H$ 、非置換、 $F$  により部分もしくは完全に置換された  $1 \sim 6$  個の  $C$  原子を有するアルキル基、 $3 \sim 7$  個の  $C$  原子を有するシクロアルキル基または非置換もしくは置換フェニルであり、 $X =$  ハロゲンである。

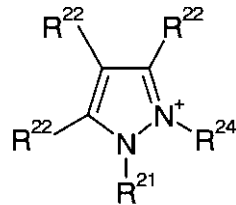
## 【0065】

用語「アルキル基」は、上記定義されるとおりの同じ意味を有する。アルケニル基もしくはアルキニル基は、 $C-C$  二重結合または  $C-C$  三重結合を含むアルキル基の意味で使用される。

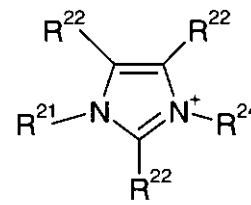
## 【0066】

式(54)中で、 $R^{15} \sim R^{18}$  は、 $H$  であってよいが、ただし基  $R^{15} \sim R^{18}$  の少なくとも一つは、 $H$  ではない。式(55)中で、 $R^{15} \sim R^{18}$  は、 $H$  および  $NR''_2$  であってよく、ここで、 $R''$  は上記定義のとおりである。式(56)中で、 $R^{15} \sim R^{19}$  は、 $H$  であってよい。式(57)中で、 $R^{15} \sim R^{20}$  は、 $H$ 、 $CN$  および  $NR'_2$  であってよく、ここで、 $R''$  は上記定義のとおりである。

## 【化11-1】



式 (59)  
イミダゾリウム



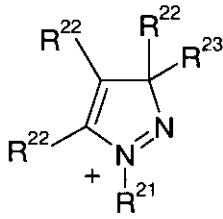
式 (60)  
1H-ピラゾリウム

10

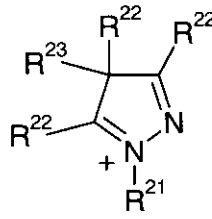
20

30

【化 1 1 - 2】

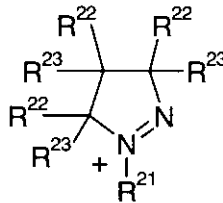


式 (61)  
3H-ピラゾリウム

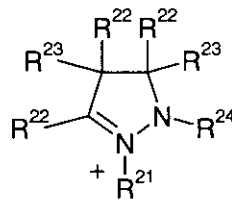


式 (62)  
4H-ピラゾリウム

10

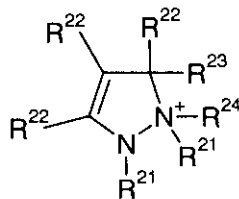


式 (63)  
1-ピラゾリニウム

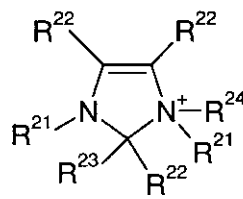


式 (64)  
2-ピラゾリニウム

20

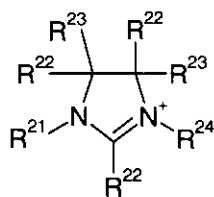


式 (65)  
3-ピラゾリニウム

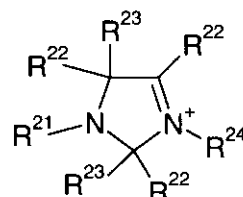


式 (66)  
2,3-ジヒドロイミダゾリニウム

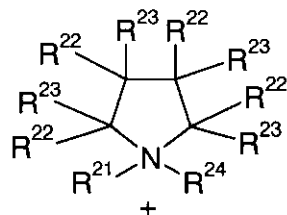
30



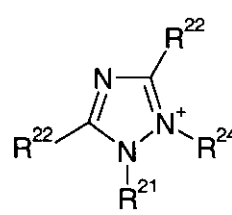
式 (67)  
4,5-ジヒドロイミダゾリニウム



式 (68)  
2,5-ジヒドロイミダゾリニウム



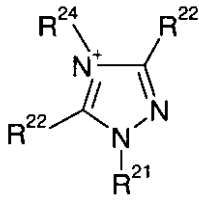
式 (69)  
ピロリジニウム



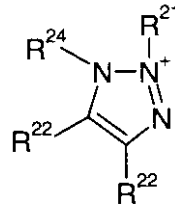
式 (70)  
1,2,4-トリアゾリウム

40

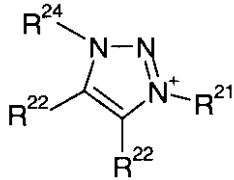
【化 1 1 - 3】



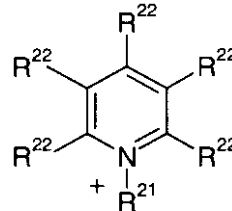
式 (71)  
1,2,4-トリアゾリウム



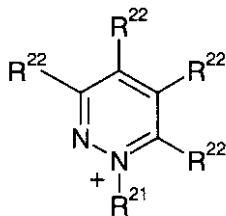
式 (72)  
1,2,3-トリアゾリウム



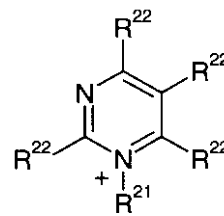
式 (73)  
1,2,3-トリアゾリウム



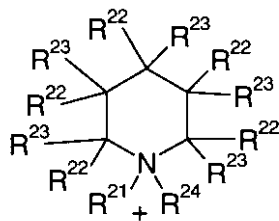
式 (74)  
ピリジニウム



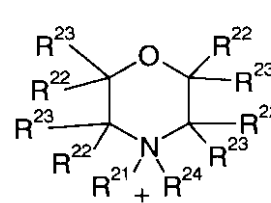
式 (75)  
ピリダジニウム



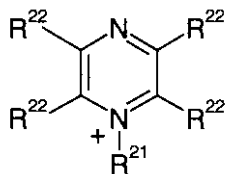
式 (76)  
ピリミジニウム



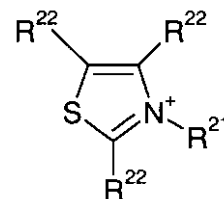
式 (77)  
ピペリジニウム



式 (78)  
モルホリニウム



式 (79)  
ピラジニウム



式 (80)  
チアゾリウム

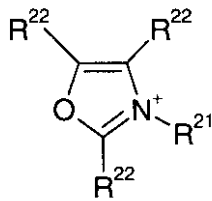
10

20

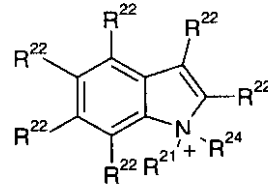
30

40

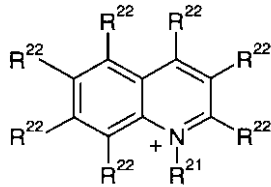
## 【化 1 1 - 4】



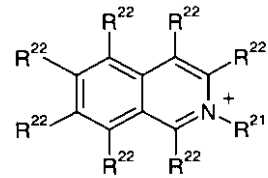
式 (81)  
オキサゾリウム



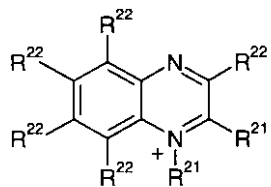
式 (82)  
インドリウム



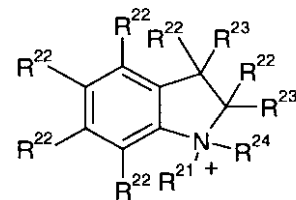
式 (83)  
キノリニウム



式 (84)  
イソキノリニウム



式 (85)  
キノキサリニウム



式 (86)  
インドリニウム

## 【 0 0 6 7 】

式中、置換基  $R^{21} \sim R^{24}$  は、各場合に互いに独立して、H、CN、1もしくは3～20個のC原子をそれぞれ有する直鎖もしくは分岐アルキル残基、2もしくは3～20個のC原子と一以上の非共役二重結合とをそれぞれ有する直鎖もしくは分岐アルケニル基、2もしくは3～20個のC原子と一以上の非共役三重結合とを夫々有する直鎖もしくは分岐アルキニル残基および1～6個のC原子を有するアルキル基で置換されてよい3～7個のC原子を有する部分もしくは完全非飽和のシクロアルキル基、飽和、部分もしくは完全非飽和のアリール基、アリールアルキル基もしくはアルキル基から選ばれ、ここで、置換基  $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$  および/または  $R^{24}$  は、一緒に環を形成することができ、ここで、一以上の置換基  $R^{21} \sim R^{24}$  は、ハロゲン、特に、-Fおよび/または-Clおよび-OR<sup>n</sup>、-CN、-C(O)OH、-C(O)NR<sup>n</sup><sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>NR<sup>n</sup><sub>2</sub>、-C(O)X、-SO<sub>2</sub>OH、-SO<sub>2</sub>Xもしくは-NO<sub>2</sub>により部分的にもしくは完全に置換されてよく、ここで、置換基  $R^{21}$  および  $R^{24}$  は、化合物中でハロゲンで同時に置換されず、ヘテロ原子に隣接しないか、もしくは結合しない置換基  $R^{21}$  および  $R^{22}$  の一もしくは二個の炭素原子は、-O-、-S-、-S(O)-、-SO<sub>2</sub>-、-N<sup>+</sup>R<sup>n</sup><sub>2</sub>-、-C(O)NR<sup>n</sup>-、-SO<sub>2</sub>NR<sup>n</sup>-および-POR<sup>n</sup>-より成る基から選ばれる単位により置換されてよく、ここで、R<sup>n</sup>は、H、Fにより置換されない、Fにより部分的もしくは完全に置換された1～6個のC原子をもつアルキル基、3～7個のC原子をもつシクロアルキル基または非置換もしくは置換フェニルであり、X = ハロゲンである。用語「アリール基」、「アリール基」および「アリールアルキル基」は、上記定義されるとおりの同じ意味を有する。アルケニル基もしくはアルキニル基は、C-C二重結合またはC-C三重結合を含むアルキル基の

10

20

30

40

50

意味で使用される。

【0068】

R<sup>22</sup>は、好ましくは、-OR<sup>n</sup>、NR<sup>n</sup><sub>2</sub>、-C(O)OH、-C(O)NR<sup>n</sup><sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>NR<sup>n</sup><sub>2</sub>、-SO<sub>2</sub>OH、-SO<sub>2</sub>Xおよび-NO<sub>2</sub>から選ばれる。

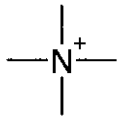
【0069】

G<sup>+</sup>に対するさらに好ましい移動性イオンは、たとえば、US2007/0262694 A1に開示されている。

【0070】

有機イオンG<sup>+</sup>に対するさらに、より好ましいカチオンは、以下に示される式(87)の構造を有する。これらは、N,N,N-トリメチルブチルアンモニウムイオン、N-エチル-N,N-ジメチルプロピルアンモニウムイオン、N-エチル-N,N-ジメチルブチルアンモニウムイオン、N,N-ジメチル-N-プロピルブチルアンモニウムイオン、N-(2-メトキシエチル)-N,N-ジメチルエチルアンモニウムイオン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムイオン、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムイオン、1-エチル-3,4-ジメチルイミダゾリウムイオン、1-エチル-2,3,4-トリメチルイミダゾリウムイオン、1-エチル-2,3,5-トリメチルイミダゾリウムイオン、N-メチル-N-プロピルピロリジニウムイオン、N-ブチル-N-メチルピロリジニウムイオン、N-sec-ブチル-N-メチルピロリジニウムイオン、N-(2-メトキシエチル)-N-メチルピロリジニウムイオン、N-(2-エトキシエチル)-N-メチルピロリジニウムイオン、N-メチル-N-プロピルピペリジニウムイオン、N-ブチル-N-メチルピペリジニウムイオン、N-sec-ブチル-N-メチルピペリジニウムイオン、N-(2-メトキシエチル)-N-メチルピペリジニウムイオン、N-(2-エトキシエチル)-N-メチルピペリジニウムイオンを含む。

【化12】



式(87)

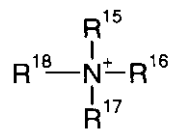
【0071】

非常に、特に、好ましいのは、N-メチル-N-プロピルピペリジニウムである。

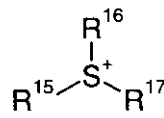
【0072】

有機イオン性化合物のさらに好ましいカチオンG<sup>+</sup>は、本発明にしたがって、一般式(88)~(93)の化合物から選ばれる。

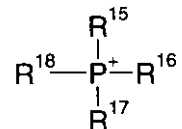
【化13】



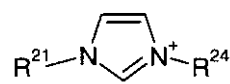
式(88)



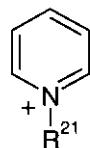
式(89)



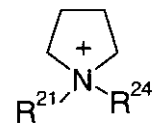
式(90)



式(91)



式(92)



式(93)

【0073】

式中、R<sup>15</sup>~R<sup>18</sup>は、式(54)、(55)および(58)で定義されたとおりであり、R<sup>21</sup>およびR<sup>24</sup>は、式(59)、(73)および(69)で定義されたとおり

10

20

30

40

50

である。

【0074】

本発明のさらなる態様は、本発明の組成物と溶媒とを含む調合物、たとえば、溶液、分散液もしくはミニエマルジョン、特に、溶液に関する。

【0075】

本発明の組成物中の溶媒は、溶液、分散液もしくはミニエマルジョンを本発明の組成物にしたがって調製することができる任意の溶媒であることができる、

適切で好ましい有機溶媒の例は、限定されるものではないが、ジクロロメタン、トリクロロメタン、モノクロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、テトラヒドロフラン、アニソール、メシチレン、モルホリン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、1,4-ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、ジメチルアセトアミド、テトラリン、デカリン、インダン、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、プロピレンカーボネート、ジクロロメタン(DCM)、テトラヒドロフラン(THF)、酢酸エチル、アセトン、アセトニトリル、ギ酸、*n*-ブタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、酢酸、エタノール、メタノールおよび/またはそれらの混合物である。

【0076】

本発明の調合物は、好ましくは、極性溶媒、特に、好ましくは、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、プロピレンカーボネート、ギ酸および*n*-ブタノールを含む。

【0077】

溶液中の組成物の濃度は、溶液の全重量に基づいて、好ましくは、0.1~10重量%、非常に、好ましくは、0.5~5重量%である。溶液は、WO2005/055248 A1およびWO2011/076325に記載されるとおり、レオロジカル特性を確保するために、一以上のバインダーを随意に含んでもよい。

【0078】

溶媒混合物(溶媒ブレンド)を、また、「Solvents, WHEllis, Federation of Societies for Coatings Technology, p9-10, 1986」に記載されるとおりに使用し、同定することができる。この型の手順は、ブレンド中に少なくとも一つの真溶媒を有することが望ましいことから、組成物を溶解する非溶媒の混合物を生じてよい。

【0079】

調合物のさらに好ましい態様は、分散液またはエマルジョンであり、ミニエマルジョンが非常に好ましく、固体ナノ粒子または安定なナノ液滴を含む不連続相が第2の連続相中に分散した異相系である。本発明は、分散液またはエマルジョンに関し、組成物の種々の成分は、同じ相中か、異なる相中の何れかに位置する。好ましい分布は以下のとおりである：

- 1) 主なまたは全ての正孔輸送化合物は、不連続相に位置し、主なまたは全てのイオン性化合物は、連続相に位置する；
- 2) 主なまたは全てのイオン性化合物は、不連続相に位置し、主なまたは全ての正孔輸送化合物は、連続相に位置する；
- 3) 主なまたは全ての正孔輸送化合物は、不連続相に位置し、少なくとも幾つかのイオン性化合物は、二相間の境界に位置する。

【0080】

以下の二つの調合物、1)連続相が極性相である分散液またはエマルジョン、および2)連続相が非極性相である分散液またはエマルジョンが、本発明で使用された。好ましい調合物は、極性連続相を有する分散液またはミニエマルジョンである。分散液またはエマルジョンの力学的安定性を増加するために、一以上の界面活性剤を添加することもできる。安定な分散液またはミニエマルジョンを製造することができることを目的として、溶媒、界面活性剤および加工法の選択は、当分野の当業者には困難性は全くない。それらの例



は、たとえば、Landfester in Annu. Rev, Mater. Res. (06), 36, p. 231等の先行技術に記載されている。

【0081】

本発明の調合物は、好ましくは、薄層を製造するために使用される。たとえば、OLED等の素子の溶液からのコーティングが、真空堆積技術によるコーティングよりも、好ましい。好ましいコーティング技術は、限定するものではないが、浸漬コーティング、スピンコーティング、インクジェット印刷、活版印刷、スクリーン印刷、ナイフコーティング、ロール印刷、逆ロール印刷、オフセット平板印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷、ロール印刷、ウェブ印刷、噴霧コーティング、ブラシあるいはパッド印刷およびスロットダイコーティングを含む。ここで、高解像度表示装置の製造を可能とすることから、インクジェット印刷プロセスが、特に、好ましい。したがって、本発明は、また、本発明の組成物を含むまたは本発明の組成物から成るいわゆる薄層に関する。

10

【0082】

本発明の組成物または調合物は、特に、膜もしくはコーティングの製造、たとえば、本発明の組成物中の架橋可能基の熱あるいは光誘導性架橋による構造化されたコーティングの製造のために適している。

【0083】

本発明は、また、本発明の組成物の電子素子での使用に関する。同様に、本発明は、また、本発明の調合物の電子素子の製造での使用に関する。電子素子は、好ましくは有機電子素子、特に、有機もしくはポリマー有機エレクトロルミッセンス素子(OLED、PLED)、有機電界効果トランジスター(OFET)、有機集積回路(OIC)、有機薄膜トランジスター(OTFT)、有機発光トランジスター(OLET)、帯電防止被覆もしくは薄層、有機太陽電池(OSC)、染料増感性太陽電池(DSSC)、有機光検出素子、有機レーザーダイオード(O-laser)、有機電場消光素子(OFQD)、発光電子化学電池(OLEC、LEEC、LEC)、「有機プラズモン発光素子」、有機発光電子化学電池(OPV)および光電池(OPV)要素もしくは素子または有機光受容器(OPC)、特に、好ましくは、有機もしくはポリマー有機エレクトロルミッセンス素子(OLED、PLED)、特に、ポリマー有機エレクトロルミッセンス素子(PLED)である。

20

【0084】

好ましい態様では、本発明の組成物は、上記記載される電子素子での薄層の形態である。本発明の目的のために、薄層は、1nm~100μmの範囲の、好ましくは、2nm~10μmの範囲の、非常に、好ましくは、3nm~1μmの、非常に、特に、好ましくは、5nm~0.1μmの範囲の厚さを有する層の意味で使用される。

30

【0085】

したがって、本発明は、また、アノード、カソード、活性層およびアノードと活性層間のバッファ層を含み、バッファ層が、本発明の組成物を含む電子素子に関する。

【0086】

本発明の電子素子の活性層は、発光層もしくは電荷生成層であることができる。

【0087】

本発明の目的のために、電荷生成層は、光子を吸収し、次いで、必要なら電界の助けにより、遊離電荷キャリアーを生成することができる層の意味で使用される。光子エネルギーは、UVまたはIR領域であり得る。この型の電荷生成層を含む電子素子は、1)有機光電池(Bundgaard et al., Solar Energy Materials & Solar Cells 91 (2007) 954-985); 2)染料増感性太陽電池(DSSC)(Gratzel in J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Reviews, 4, 145 (2003)); 3)有機光受容器(DPC)(「Organic Photoreceptors for Xerography」, by Paul M. Borsenberger and David S. Weiss, Marcel Dekker, Inc. (1998)); 4)有機フォトダイオード(Campbell et al., Appl. Phys. Lett. 95, 263302 (2009))を含む。

40

【0088】

50

発光層 ( E M L ) は、好ましくは、可視域で発光する層である。発光層は、一つの層または複数の発光層から成る。複数の発光層が存在するならば、これらは、好ましくは、380 nm ~ 750 nm間に全体で複数の最大発光波長を有し、全体として、白色発光が生じるものであり、換言すれば、蛍光もしくは燐光を発することができる種々の発光化合物 ( 燐光または蛍光エミッター化合物 ) が、発光層中に使用される。特に、好ましいものは、3個の発光層を有する構造であり、ここで、その3層は青色、緑色およびオレンジ色もしくは赤色発光を呈する ( 基本構造については、たとえば、WO 2005/011013参照。 ) 。ここで、全発光層が蛍光層であるか、全発光層が燐光層であるか、一以上の発光層が蛍光層であり、一以上の他の発光層が燐光層であることが可能である。

【 0 0 8 9 】

本発明の意味での蛍光化合物は、励起一重項状態から室温でルミネッセンスを呈する化合物である。本発明の目的のために、重原子を含まない、すなわち、36を超える原子数を有する原子を含まないすべてのルミネッセンス化合物が、蛍光化合物とみなされる。多くの公知の蛍光化合物が先行技術から当業者に知られており、当業者は、困難性もなく、進歩性を要することもなく、選択することができよう。

【 0 0 9 0 】

燐光エミッター化合物は、特に、好ましくは、発光層中で使用される。燐光エミッター化合物は、一般的に、比較的高いスピン多重度を有する励起状態から、ルミネッセンスを呈する化合物の意味で使用される。スピン量子数  $S$  が1以上であるならば、比較的高いスピン多重度が存在する。したがって、燐光は、三重項状態 (  $S = 1$ 、 $2S + 1 = 3$  ; 三重項エミッター ) から、M L C T混合状態または四重項状態 (  $S = 2$ 、四重項エミッター ) からの発光の場合に存在する。

【 0 0 9 1 】

適切な燐光エミッター化合物は、特に、適切な励起により、好ましくは、可視域で発光する化合物であり、加えて、38より大で、84より小な、特に、好ましくは、56より大で、80より小な原子番号を有する少なくとも一つの原子を含む。好ましい燐光エミッターは、銅、モリブデン、タングステン、レニウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金、銀、金またはユウロピウムを含む化合物、特に、イリジウム、白金または銅を含む化合物である。上記エミッターの例は、出願WO 00/7065、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP1191613、EP1191612、EP1191614およびWO 2005/033244により明らかにされる。一般的に、燐光O L E Dのために先行技術にしたがって使用され、有機エレクトロルミネッセンス分野で当業者により知られるあらゆる燐光化合物が適切である。

【 0 0 9 2 】

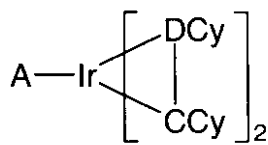
特に、好ましい有機電子素子は、少なくとも一つの式 ( 9 4 ) ~ ( 9 7 ) の化合物を燐光エミッター化合物として含む。

10

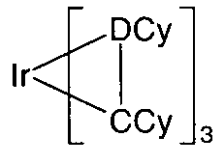
20

30

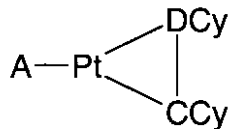
## 【化14】



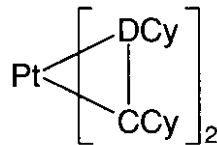
式 (94)



式 (95)



式 (96)



式 (97)

10

## 【0093】

式中

DCyは、出現毎に同一であるか異なり、それを介して環式の基が金属に結合する、少なくとも一つのドナー原子、好ましくは、窒素、カルベンの形態の炭素もしくは燐を含む環式の基であり、順に一以上の置換基 R<sup>2-5</sup> を有してよく、基 DCy と CCy は、共有結合を介して互いに結合し、

20

CCyは、出現毎に同一であるか異なり、それを介して環式の基が金属に結合する炭素原子を含む環式の基であり、順に一以上の置換基 R<sup>2-5</sup> を有してよく、

Aは、出現毎に同一であるか異なり、モノアニオン性二座キレートリガンド、好ましくは、ジケトネートリガンドであり、および

R<sup>2-5</sup>は、各場合に互いに独立して、出現毎に、R<sup>6</sup>のように定義される。

## 【0094】

DCyとCCy間のブリッジは、また、複数の基 R<sup>2-5</sup> の間の環構造の形成を通じて存在してよい。

30

## 【0095】

エミッター化合物等の活性材料は、活性層中に、特に、マトリックス材料（ホスト材料）中に埋め込まれる、

三重項エミッターのために使用されるマトリックス材料は、一般的に、この目的のために当業者に先行技術から知られる全ての材料であり得る。マトリックス材料の三重項準位がエミッターの三重項準位より高いならば、好適である。

## 【0096】

適切な三重項マトリックス材料は、たとえば、WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627もしくはWO 2010/006680にしたがうケトン、ホスフィンオキシドもしくはスルホキシドおよびスルホン、トリアリールアミン、カルバゾール誘導体、たとえば、CBP（N,N-ビスカルバゾリルピフェニル）m-CBPまたは、WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527、WO 2008/086851もしくはUS 2009/0134784に記載されたカルバゾール誘導体、たとえば、WO 2007/063754もしくはWO 2008/056746にしたがうインドロカルバゾール誘導体、たとえば、WO 2010/136109もしくはWO 2011/0004556にしたがうインデノカルバゾール誘導体、たとえば、EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160にしたがうアザカルバゾール誘導体、たとえば、WO 2007/137725にしたがうバイポーラーマトリックス材料、たとえば、WO 2005/111172にしたがうシラン、たとえば、WO 2006/117052にしたがうアザボロールもしくはボロン酸エステル、たとえば、WO 2010/054729にしたがうジアザシロール誘導体、たとえば、WO 2010/054730にしたがうジアザホ

40

50

スホール誘導体、たとえば、WO 2010/015306、WO 2007/063754もしくはWO 2008/056746にしたがうトリアジン誘導体、たとえば、EP 652273もしくはWO 2009/062578にしたがう亜鉛錯体、たとえば、WO 2009/148015にしたがうジベンゾフラン誘導体、または、たとえば、US2009/0136779、WO2010/050778、WO2011/042107もしくはWO2011/088877にしたがう架橋カルバゾール誘導体である。

【0097】

一重項エミッターのために使用されるマトリックスもしくはホスト材料は、一般的に、この目的のために当業者に先行技術から知られる全ての材料であり得る。マトリックス材料の一重項準位がエミッターの一重項準位より高いならば、好適である。

【0098】

本発明の目的のための適切な一重項ホスト材料は、種々のクラスの物質からの材料である。好ましいホスト材料は、オリゴアリーレン（たとえば、EP 676461にしたがう2,2',7,7'-テトラフェニルスピロピフルオレンもしくはジナフチルアントラセン）、特に、縮合芳香族基を含むオリゴアリーレン、オリゴアリーレンピニレン（たとえば、D P V B iもしくはEP 676461にしたがうスピロ-D P V B i）、ポリポダル金属錯体（たとえば、WO 2004/081017にしたがう）、正孔伝導化合物（たとえば、WO 2004/058911にしたがう）、電子伝導化合物、特に、ケトン、ホスフィンオキシド、スルホキシド等（たとえば、WO 2005/084081およびWO 2005/084082にしたがう）、アトロプ異性体（たとえば、WO 2006/048268にしたがう）、ボロン酸誘導体（たとえば、WO 2006/177052にしたがう）のクラスから選択される。特に、好ましいホスト材料は、ナフタレン、アントラセンおよび/またはピレンを含むオリゴアリーレンもしくはこれら化合物のアトロプ異性体、オリゴアリーレンピニレン、ケトン、ホスフィンオキシドおよびスルホキシドのクラスから選択される。非常に、特に、好ましいホスト材料は、本発明の化合物とは別に、アントラセンおよび/またはピレンを含むオリゴアリーレンもしくはこれら化合物のアトロプ異性体、ホスフィンオキシドおよびスルホキシドのクラスから選択される。本発明の意味でのオリゴアリーレンは、少なくとも三個のアリールもしくはアリーレン基が互いに結合した化合物の意味で使用されることを意図している。

【0099】

カソードは、先行技術にしたがって使用される種々の材料から成ってよい。特に、適するカソード材料の例は、一般的に低い仕事関数を有する金属であり、それに、アルミニウムの層または銀の層が続く。それらの例は、セシウム、バリウム、カルシウム、イッテルビウムおよびサマリウムであり、各場合にアルミニウムまたは銀の層が続く。また、適切なものは、マグネシウムと銀の合金である

アノードは、好ましくは、高い仕事関数を有する材料を含む。アノードは、好ましくは、真空に対して4.5 eVより高い仕事関数を有する。この目的に適切なものは、一方で、たとえば、Ag、PtもしくはAuのような高い還元電位を有する金属である。他方で、金属/金属酸化物電極（たとえば、Al/Ni/NiO<sub>x</sub>、Al/PtO<sub>x</sub>）も好ましいかもしれない。いくつかの用途のためには、少なくとも一つの電極は、有機材料の照射（有機太陽電池）もしくは光のアウトカップリング（OLED、O-laser）の何れかを容易にするために、透明でなければならない。好ましい構造は、透明アノードを使用する。ここで、好ましいアノード材料は、伝導性混合金属酸化物である。特に、好ましいものは、インジウム錫酸化物（ITO）もしくはインジウム亜鉛酸化物（IZO）である。さらに好ましいものは、伝導性のドーブされた有機材料、特に、伝導性のドーブされたポリマーである。

【0100】

本発明の組成物と素子は、先行技術を超える以下の驚くべき優位性を有する：

1. 本発明の組成物により、バッファ層と中間層を結合することができる。これにより、より簡単な素子が可能である。

【0101】

2. 組成物に使用されるイオンは、イオン性二重層の形成により、アノードでのエネルギー

10

20

30

40

50

一障壁を最小化することができる。

【0102】

3．組成物は、より安価な素子の製造を可能とする。特に、組成物は、大量生産での費用減少に適している。

【0103】

4．本発明の組成物は、さらに、有機溶媒をもつ無水調合物の調整を可能とし、それにより、電子素子の安定性を増加する。

【0104】

5．本発明にしたがうバッファ層は、先行技術からのバッファ層と比べて、電子に対してより安定である。

10

【0105】

6．原則として、本発明の素子では、あらゆる金属をアノードとして使用することができる。

【0106】

本発明で説明された態様の変形が、本発明の範囲に入ることを指摘する必要がある。本発明で開示された各特長は、特に断らなければ、同じか、等価か、類似する目的に役立つ代替的特徴により置き換えられてよい。したがって、特に断らなければ、本発明で開示された各特長は、一般的な一連の例としてか、等価か類似する特長とみなされねばならない。

【0107】

20

本明細書のすべての特長は、ある特徴および/または工程が相互に排除しないならば、互いに任意に組み合わせることができる。これは、特に、本発明の好ましい特徴にあてはまる。同様に、非本質的な組み合わせの特徴は、(組み合わせではなく)別に、使用されることができる。

【0108】

本発明の多くの特徴と、特に、好ましい態様は、それ自身で発明性があり、本発明の態様の単なる部分としてだけ見なされないことに留意する必要がある。これらの特徴に対して現在クレームされた各発明に加えてまたその代替として、独立した保護が追及されてよい。

【0109】

30

本発明で開示された技術に関する教示を抽出し、他の開示された例と組み合わせることができる。

【0110】

本発明は、以下の図と例によって、より詳細に説明されるが、それにより、限定するものではない。

【図面の簡単な説明】

【0111】

【図1】図1は、OLEDとRef1に対する電圧の関数としての電流密度を示す。

【図2】図2は、OLEDとRef1に対する電圧の関数としての輝度密度を示す。

【0112】

40

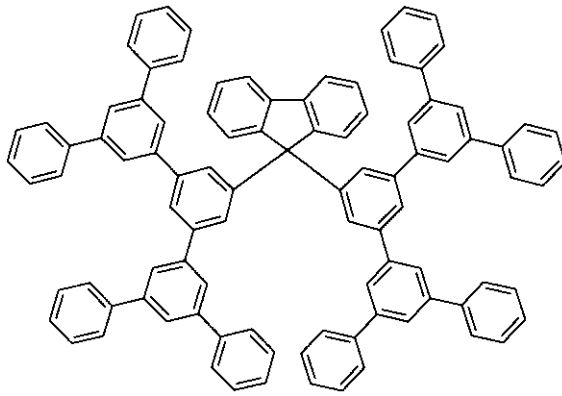
例

例1

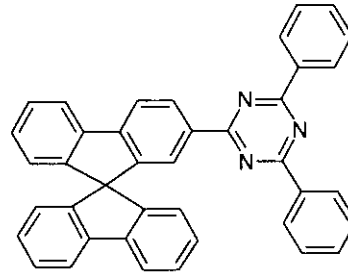
使用する材料

電子ブロック中間層のないOLEDの製造のために、以下の材料をエミッター層の製造に使用する：

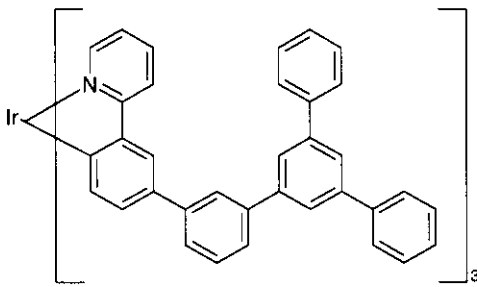
## 【化15】



H1



H2



TG1

10

20

## 【0113】

H1とH2は、WO 2009/124627とDE 102008036982にしたがって合成することのできるホスト材料である。TG1はDE 102009041414にしたがって合成された緑色三重項エミッターである。

30

## 【0114】

以下の材料をバッファー層の製造に使用する：

使用するイオン電導性材料は、ポリ(エチレンオキシド)(PEO、平均 $M_v = 1 \times 10^6$ 、アルドリッチ)である。リチウムトリフルオロメタンスルホネート(LiTrf、99.995%メタルベース、アルドリッチ)をイオン化合物として使用する。

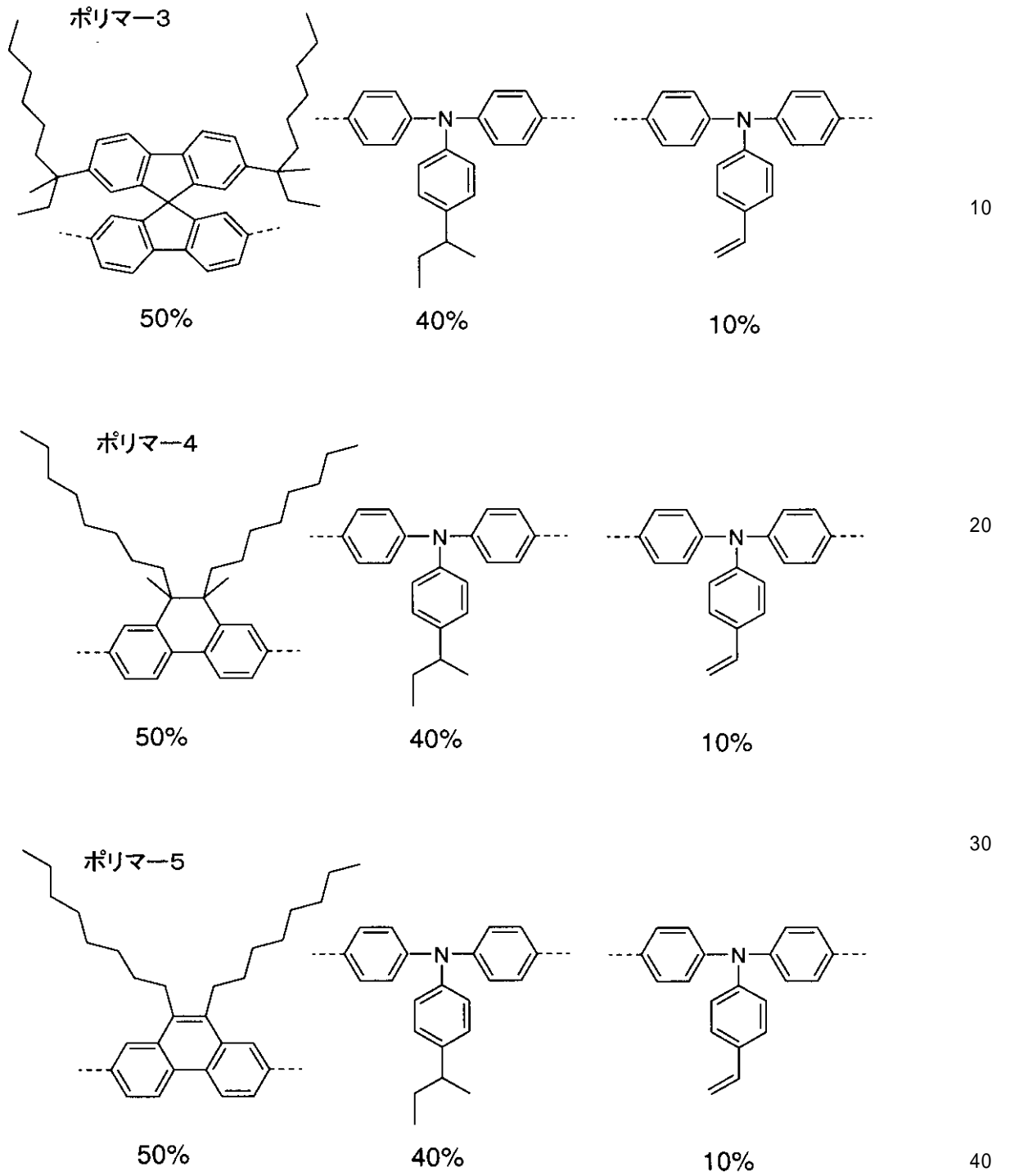
## 【0115】

以下の正孔輸送ポリマーをWO 2003/048225、WO 2010/097155、WO 2008/009343にしたがいスズキカップリングによって合成する。ここで示すパーセンテージはモノマーのモル%である。全てのポリマーの分子量は200,000~300,000g/モルである(GPC測定：THF；1ml/分、Plgel 10 $\mu$ m mixed-B 2x300x7.5mm<sup>2</sup>、35、ポリスチレンに対してRI検出校正された)。

40



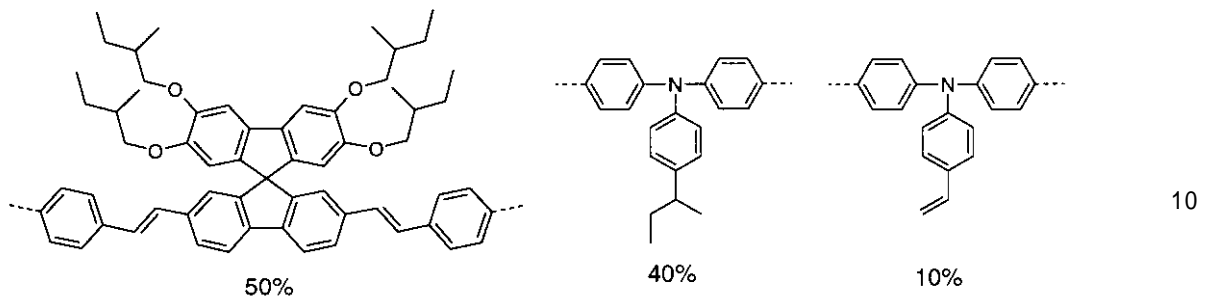
【化16-2】



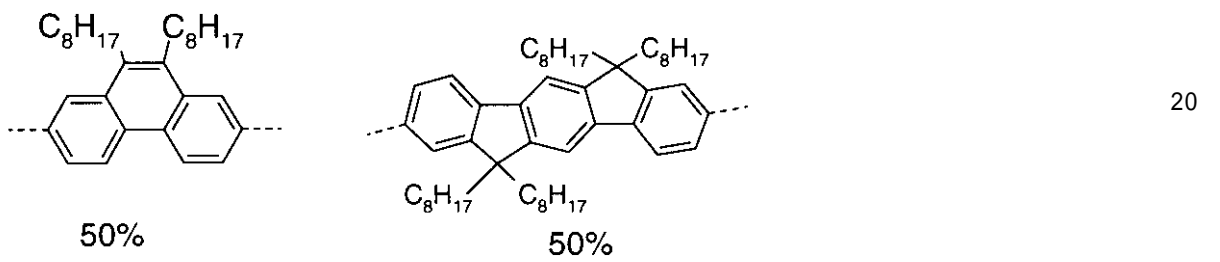


【化16-3】

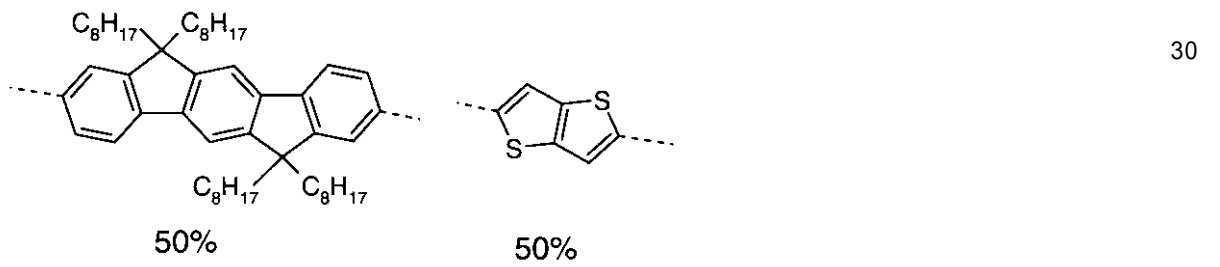
ポリマー6



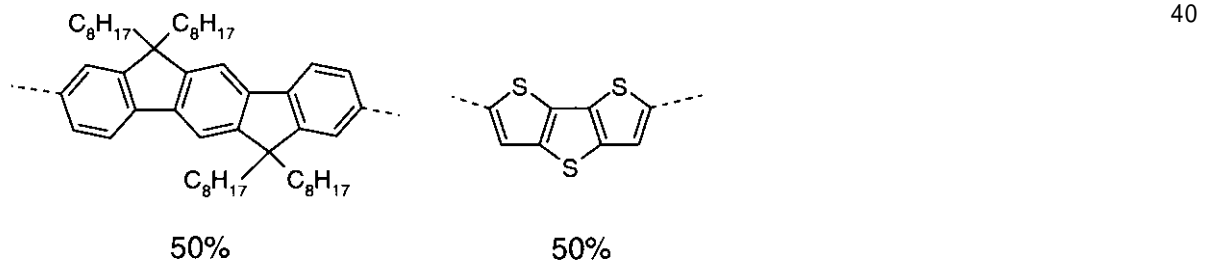
ポリマー7



ポリマー8



ポリマー9



【0116】

例2

10

20

30

40

50

## 調合物の調製

組成が表 1 に示されている 9 つの異なる溶液を調製する。これを行うため、最初に、指示された比率で「組成」の列に示された 100 mg の構成成分を 10 ml のシクロヘキサノン（純度 99.90%）中に溶解させ、溶液が透明になるまで攪拌する。溶液をその後、Millipore Millex LS、疎水性 PTFE 5.0 μm フィルタを使用して濾過する。

【表 1】

表 1: 溶液の組成

溶液	組成	(重量に基づいた) 比	濃度
1	ポリマー1+PEO+LiTrf	1:0.1:0.05	10 mg/ml
2	ポリマー2+PEO+LiTrf	1:0.1:0.05	10 mg/ml
3	ポリマー3+PEO+LiTrf	1:0.1:0.05	10 mg/ml
4	ポリマー4+PEO+LiTrf	1:0.1:0.05	10 mg/ml
5	ポリマー5+PEO+LiTrf	1:0.1:0.05	10 mg/ml
6	ポリマー6+PEO+LiTrf	1:0.1:0.05	10 mg/ml
7	ポリマー7+PEO+LiTrf	1:0.1:0.05	10 mg/ml
8	ポリマー8+PEO+LiTrf	1:0.1:0.05	10 mg/ml
9	ポリマー9+PEO+LiTrf	1:0.1:0.05	10 mg/ml

10

20

## 【0117】

## 例 3

## OLED の製造

アノード/バッファ層/EML/カソード構造を有する OLED 1 乃至 6 を、例 2 で調製した溶液 1 乃至 6 を使用して、以下のように製造する：

1) ITO 被覆されたガラス基板に、グローブ・ボックス中でスピンコーティングによる溶液の適用によって 80 nm 厚でバッファ層を被覆する；

2) グローブ・ボックス中で、1 時間、180 ° で加熱することによりバッファ層を乾燥させる；

3) グローブ・ボックス中で、H1 (40 重量%) + H2 (40 重量%) + TG1 (20 重量%) 混合物のトルエン中の溶液をスピンコーティングすることによって、80 nm 厚でエミッター層 (EML) をバッファ層へ適用する；

4) グローブ・ボックス中で、10 分間、180 ° で加熱することにより、素子を乾燥させる；

5) 気相堆積により、Ba/Al カソード (3 nm + 150 nm) を適用し、

6) デバイスを封入する。

30

40

## 【0118】

## 比較例：

参照 OLED の Ref 1 乃至 Ref 6 を、例 3 と同じ方法で製造するが、唯一の違いは、ポリマー 1 - 6 を除いて、バッファ層の製造に、さらなる化合物を使用しないことである。

## 【0119】

さらに、さらなる参照素子 Ref 0 を、バッファ層として PEDOT を使用して、製造することができる。Ref 0 を OLED 1 - 6 と同じように製造し、この場合、工程 1) と 2) を以下のように行う：

1) クリーンルーム中で、スピンコーティングによる分散液の適用によって、バッファ

50

一層として、80nm厚のPEDOT層(Clevios(登録商標)PVPAl4083)により、ITO被覆されたガラス基板を被覆する；

2)クリーンルーム中で、10分間、180℃で加熱することにより、バッファ層を乾燥させる。

【0120】

例4

OLEDの特性決定

このようにして得られたOLEDは、当業者によく知られている標準方法により特性決定される。次の特性をここで測定する：UIL特性、エレクトロルミネセンススペクトル、効率、駆動電圧。特に、ここでは、効率を1000nitsで比較する。この結果を以下の表2に要約し、ここでは、Ref1-6は比較としての役割をもち、Ref0は先行技術による役割をもつ。

【表2】

表2

	1knitsにおける効率	1knitsにおけるV
OLED1	19	9.5
Ref1	0.95	17
OLED2	20.1	9.1
Ref2	1.2	16
OLED3	21.2	9.3
Ref3	1	17
OLED3	23	8.8
Ref3	0.8	16
OLED4	18.5	8.6
Ref4	2.1	19
OLED5	24.3	8.5
Ref5	3	17
OLED6	17	10
Ref6	0.6	16.6

【0121】

Ref0は、1knitsにおいて約16cd/Aの効率を与える。

【0122】

図1および2は、電圧の関数として、OLED1とRef1の電流密度と輝度を示している。

【0123】

本発明による本発明の技術的教示に基づいて、進歩性を加えずに様々な可能性を用いることによって、さらなる最適化を実現することができる。したがって、さらなる最適化は、例えば他のイオン化合物、他のコ-マトリックスまたは他のエミッターを使用することからなることができる。

【0124】

例 5

ポリマー 7、ポリマー 8、ポリマー 9 を含む組成物を含んでいる伝導性層

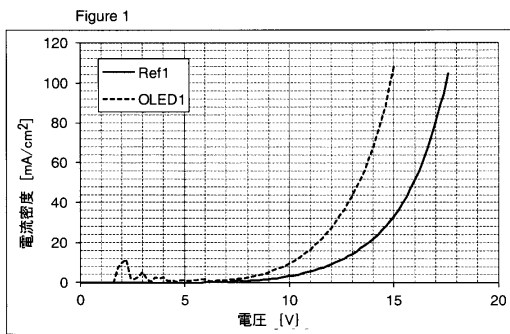
ポリマー 7、ポリマー 8、ポリマー 9 は架橋結合可能なポリマーではなく、バッファ層として OLED に組み込まれない。80 nm の薄層を、スピコートによる溶液（溶液 7 乃至溶液 9）の適用によって、クリーンルーム中でガラス基板に適用する。参照層（80 nm）の製造については、ポリマー 1 乃至 6 以外には、さらなる化合物を使用しない。層の伝導性は 4-コンダクター測定（4 点プローブ法）により測定される。夫々の場合では、本発明による組成物を含む薄層は、対応する参照層よりも少なくとも一桁より高い。

【 0 1 2 5 】

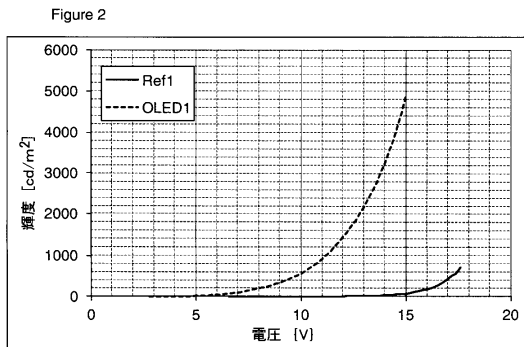
ポリマー 7、ポリマー 8、ポリマー 9 など、架橋結合可能なポリマーを与えるように容易に変更することができ、その結果、これらは他の電子装置にも使用することができる。

10

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 9 K 11/06 6 8 0

(74)代理人 100124394

弁理士 佐藤 立志

(74)代理人 100112807

弁理士 岡田 貴志

(74)代理人 100111073

弁理士 堀内 美保子

(72)発明者 パン、ジュンヨウ

ドイツ連邦共和国、6 0 3 2 0 フランクフルト・アム・マイン、ハンザーレー 1 3 0

審査官 尾立 信広

(56)参考文献 特開2009-001789(JP,A)

特開2007-049153(JP,A)

特表2008-519140(JP,A)

特開2004-339193(JP,A)

特表2007-534815(JP,A)

特開2008-034788(JP,A)

特表2007-504657(JP,A)

特開2012-007022(JP,A)

特開平05-028825(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 G 2 / 0 0 - 2 / 3 8

C 0 8 G 6 1 / 0 0 - 6 1 / 1 2

H 0 1 L 2 7 / 3 2

H 0 5 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 2 8

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4