

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580007448.5

[51] Int. Cl.

H05B 33/12 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

C07F 5/02 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 3 月 14 日

[11] 公开号 CN 1930921A

[22] 申请日 2005.3.7

[21] 申请号 200580007448.5

[30] 优先权

[32] 2004. 3. 11 [33] JP [31] 068958/2004

[32] 2005. 1. 28 [33] JP [31] 021983/2005

[86] 国际申请 PCT/JP2005/003920 2005. 3. 7

[87] 国际公布 WO2005/089024 日 2005. 9. 22

[85] 进入国家阶段日期 2006. 9. 8

[71] 申请人 三菱化学株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 饭田宏一郎 绪方朋行 田中麻人

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司
代理人 丁香兰 李建忠

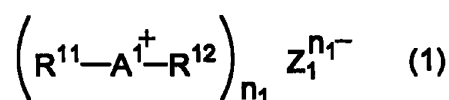
权利要求书 8 页 说明书 81 页 附图 2 页

[54] 发明名称

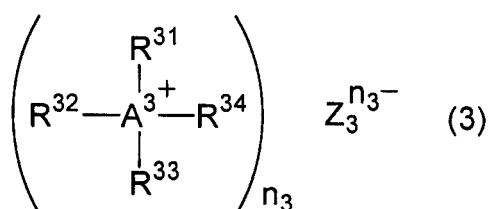
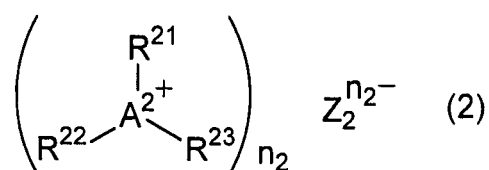
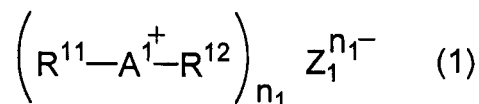
电荷输送膜用组合物和离子化合物、电荷输送膜和有机电致发光器件及其制造方法

[57] 摘要

本发明提供电荷输送膜用组合物和离子化合物、电荷输送膜和有机电致发光器件及其制造方法。所述组合物能够获得具有优异的耐热性和高空穴注入/输送能力且能够在低电压下驱动的有机电致发光器件。该组合物至少包含由通式(1)等表示的离子化合物和电荷输送性化合物。(在通式(1)中, R¹¹代表通过碳原子与 A¹结合的有机基团; R¹²代表任意基团; R¹¹和 R¹²可彼此结合成环; A¹代表长周期型周期表的第 17 族的第三周期或更高周期的元素; Z₁ⁿ¹⁻代表反荷阴离子; n1 代表反荷阴离子的离子价。)



1. 一种电荷输送膜用组合物, 所述组合物至少包含:
 电荷输送性化合物; 和
 选自以下列通式(1)~(3)表示的化合物中的离子化合物,
 [化学式 1]



其中, 在通式(1)~(3)中:

R^{11} 、 R^{21} 和 R^{31} 彼此独立地代表通过碳原子分别与 $A^1 \sim A^3$ 结合的有机基团;

R^{12} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 $R^{32} \sim R^{34}$ 彼此独立地代表任意基团; $R^{11} \sim R^{34}$ 的两个或两个以上相邻基团可以结合形成环;

$A^1 \sim A^3$ 各自代表属于周期表中第三周期和后续周期的元素;

A^1 代表属于长周期型周期表中第 17 族的元素;

A^2 代表属于长周期型周期表中第 16 族的元素;

A^3 代表属于长周期型周期表中第 15 族的元素;

$Z_1^{n_1-} \sim Z_3^{n_3-}$ 彼此独立地代表反荷阴离子; 和

$n_1 \sim n_3$ 彼此独立地代表所述反荷阴离子的离子价。

2. 如权利要求 1 所述的电荷输送膜用组合物, 其中在通式(1)~(3)

中, R^{11} 、 R^{21} 和 R^{31} 彼此独立地代表烷基、烯基、炔基、可具有取代基的芳香烃基团或芳香杂环基团。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的电荷输送膜用组合物, 其中在通式(1)~(3)中, R^{12} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 $R^{32} \sim R^{34}$ 彼此独立地代表烷基、烯基、炔基、可具有取代基的芳香烃基团或芳香杂环基团。

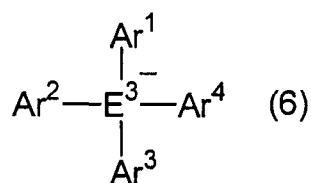
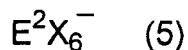
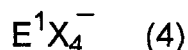
4. 如权利要求 1~3 任一项所述的电荷输送膜用组合物, 其中在通式(1)~(3)中, $R^{11} \sim R^{34}$ 彼此独立地代表可具有取代基的芳香烃基团或芳香杂环基团。

5. 如权利要求 1~4 任一项所述的电荷输送膜用组合物, 其中在通式(1)中, A^1 是溴原子或碘原子, 并且在通式(2)中, A^2 是硒原子或硫原子。

6. 如权利要求 1~5 任一项所述的电荷输送膜用组合物, 其中在通式(1)中, A^1 是碘原子。

7. 如权利要求 1~6 任一项所述的电荷输送膜用组合物, 其中在通式(1)~(3)中, $Z_1^{n1-} \sim Z_3^{n3-}$ 彼此独立地以通式(4)~(6)中的任一个代表,

[化学式 2]



其中在通式(1)~(3)中:

E^1 和 E^3 彼此独立地代表属于长周期型周期表中第 13 族的元素;

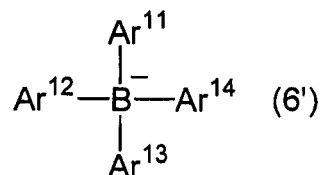
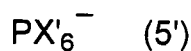
E^2 代表属于长周期型周期表中第 15 族的元素;

X 代表卤素原子; 和

$\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ 彼此独立地代表可具有取代基的芳香烃基团或芳香杂环基团。

8. 如权利要求 7 所述的电荷输送膜用组合物, 其中在通式(4)~(6)中, $Z_1^{n1-} \sim Z_3^{n3-}$ 彼此独立地以下列通式(4')~(6')中的任一个代表,

[化学式 3]



其中在通式(4')~(6')中:

X'代表氟原子或氯原子;

Ar¹¹~Ar¹⁴ 彼此独立地代表可具有取代基的芳香烃基团或可具有取代基的芳香杂环基团; 和

Ar¹¹~Ar¹⁴ 中至少一个基团具有一个或多个氟原子或氯原子作为取代基。

9. 如权利要求 1~8 任一项所述的电荷输送膜用组合物, 其中所述电荷输送膜用组合物是芳香叔胺化合物。

10. 如权利要求 9 所述的电荷输送膜用组合物, 其中所述芳香叔胺化合物是重均分子量大于或等于 1000 并小于或等于 1000000 的高分子化合物。

11. 如权利要求 1~10 任一项所述的电荷输送膜用组合物, 所述化合物还包含溶解所述电荷输送性化合物和所述离子化合物的醚溶剂和/或酯溶剂。

12. 如权利要求 1~11 任一项所述的电荷输送膜用组合物, 其中所述组合物用作用于有机电致发光器件的电荷输送层的材料。

13. 一种有机电致发光器件, 该有机电致发光器件包括:

基材;

形成在所述基材上的阳极和阴极;

布置在所述阳极和阴极之间的发光层; 和

通过使用权利要求 1~12 任一项所述的电荷输送膜用组合物形成在所述阳极和所述发光层之间的层。

14. 如权利要求 13 所述的有机电致发光器件, 其中在通过使用所述电荷输送膜用组合物形成的所述层中, 所述离子化合物的含量为大于或等于 0.1 重量%并小于或等于 50 重量%。

15. 如权利要求 13 或 14 所述的有机电致发光器件, 该有机电致发光器件还包括在所述阳极和所述发光层之间的空穴注入层和/或空穴输送层, 其中所述空穴注入层和/或所述空穴输送层是通过使用权利要求 1~12 任一项所述的电荷输送膜用组合物形成的。

16. 如权利要求 13~15 任一项所述的有机电致发光器件, 其中使用所述电荷输送膜用组合物的所述层是通过湿式成膜法形成的。

17. 一种有机电致发光器件, 该有机电致发光器件包括:

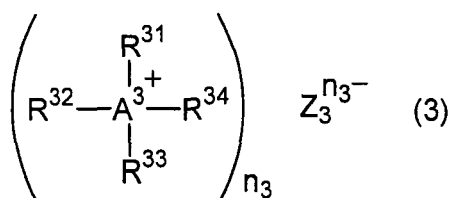
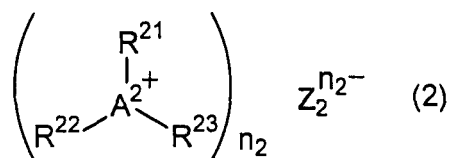
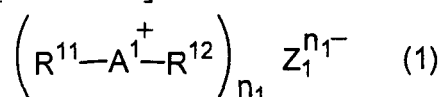
基材;

形成在所述基材上的阳极和阴极;

布置在所述阳极和阴极之间的发光层;

布置在所述阳极和所述阴极之间并包含选自由下列通式(1)~(3)代表的化合物中的离子化合物的层,

[化学式 4]



其中, 在通式(1)~(3)中:

R^{11} 、 R^{21} 和 R^{31} 彼此独立地代表通过碳原子分别与 $A^1 \sim A^3$ 结合的有机基团;

R^{12} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 $R^{32} \sim R^{34}$ 彼此独立地代表任意基团； $R^{11} \sim R^{34}$ 的两个或两个以上相邻基团可以结合形成环；

$A^1 \sim A^3$ 各自代表属于周期表中第三周期和后续周期的元素；

A^1 代表属于长周期型周期表中第 17 族的元素；

A^2 代表属于长周期型周期表中第 16 族的元素；

A^3 代表属于长周期型周期表中第 15 族的元素；

$Z_1^{n1-} \sim Z_3^{n3-}$ 彼此独立地代表反荷阴离子；和

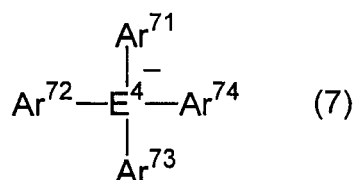
$n1 \sim n3$ 彼此独立地代表所述反荷阴离子的离子价。

18. 一种制造权利要求 13~16 任一项所述的有机电致发光器件的方法，该方法包括通过在比所述电荷输送性化合物的玻璃化转变温度更高的温度下进行加热来干燥所述电荷输送膜用组合物的步骤。

19. 通过湿式成膜法用权利要求 1~12 任一项所述的电荷输送膜用组合物制造电荷输送膜的方法，该方法包括通过在比所述电荷输送性化合物的玻璃化转变温度更高的温度下进行加热来干燥所述电荷输送膜用组合物的步骤。

20. 由电荷输送性化合物的阳离子基和反荷阴离子构成的离子化合物，其中所述反荷阴离子由下列通式(7)表达

[化学式 5]



其中在通式(7)中：

E^4 代表属于长周期型周期表中第 13 族的元素；

$\text{Ar}^{71} \sim \text{Ar}^{74}$ 彼此独立地代表可具有取代基的芳香烃基团或可具有取代基的芳香杂环基团。

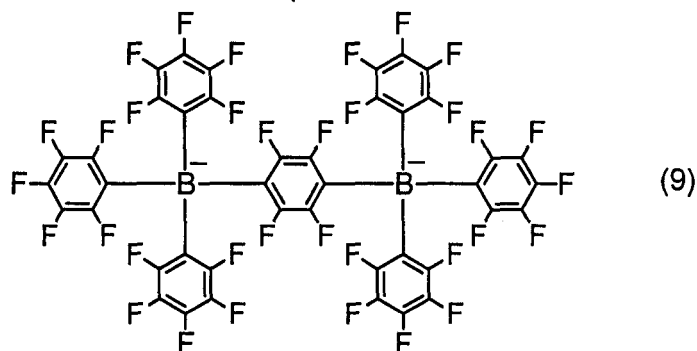
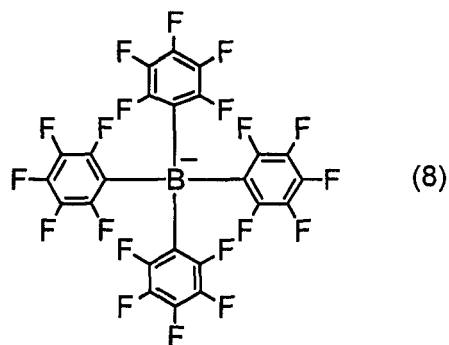
21. 如权利要求 20 所述的离子化合物，其中电荷输送性化合物的所述阳离子基是铵阳离子基。

22. 如权利要求 20 或 21 所述的离子化合物，其中在通式(7)中， E^4 是硼原子或镓原子，并且 $\text{Ar}^{71} \sim \text{Ar}^{74}$ 中的至少一个基团是具有一个或多个

吸电子取代基的基团或含氮的芳香杂环基团。

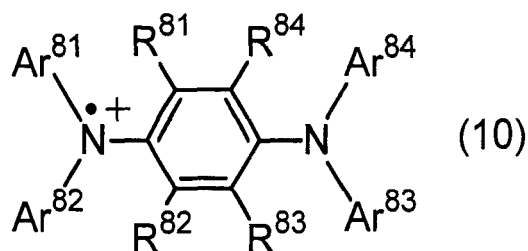
23. 如权利要求 20~22 任一项所述的离子化合物, 其中所述反荷阴离子由下式(8)或下式(9)表示

[化学式 6]



24. 如权利要求 20~23 任一项所述的离子化合物, 其中所述电荷输送性化合物的所述阳离子基由下列通式(10)表示,

[化学式 7]



其中在通式(10)中;

Ar⁸¹~Ar⁸⁴ 彼此独立地代表可具有取代基的芳香烃基团或可具有取代基的芳香杂环基团;

R⁸¹~R⁸⁴ 彼此独立地代表任意基团。

25. 如权利要求 20~24 任一项所述的离子化合物, 其中所述电荷输送性化合物的所述阳离子基具有通过从重均分子量为大于或等于 1000 并小于或等于 1000000 的芳香叔胺高分子化合物的重复单元中去除一个电

子而获得的结构。

26. 如权利要求 20~26 任一项所述的离子化合物, 其中所述化合物可用作电荷输送膜的组分。

27. 一种电荷输送膜用组合物, 该组合物包含权利要求 20~26 任一项所述的离子化合物。

28. 如权利要求 27 所述的电荷输送膜用组合物, 其中所述组合物可用作形成有机电致发光器件的电荷输送层的材料。

29. 一种电荷输送膜, 该电荷输送膜包含权利要求 20~26 任一项所述的离子化合物。

30. 一种有机电致发光器件, 该有机电致发光器件包括:

基材;

形成在所述基材上的阳极和阴极;

布置在所述阳极和阴极之间的发光层; 和

布置在所述阳极和所述阴极之间的层, 所述层包含权利要求 20~26 任一项所述的离子化合物。

31. 一种有机电致发光器件, 该有机电致发光器件包括:

基材;

形成在所述基材上的阳极和阴极;

布置在所述阳极和阴极之间的发光层; 和

布置在所述阳极和所述阴极之间的层, 所述层用权利要求 27 或 28 所述的电荷输送膜用组合物通过湿式成膜法而形成。

32. 与电荷输送性化合物一同包含在电荷输送膜中的受电子性化合物, 其中由所述受电子性化合物和所述电荷输送性化合物构成的电荷输送膜 1 的电阻率 RR_1 [Ωcm]和由电荷输送性化合物构成的电荷输送膜 2 的电阻率 RR_0 [Ωcm]满足下列关系:

$$RR_1/RR_0 < 8 \times 10^{-2}$$

条件是:

相同的化合物用作电荷输送膜 1 和电荷输送膜 2 中包含的电荷输送性化合物; 和

所述电阻率是{电场强度[V/cm]/电流密度[A/cm²]}的值,其中,当膜厚为 100 nm~200 nm 且载流面积为 0.04 cm² 的电荷输送膜被夹持在阳极和阴极之间,并以相当于 4 mA/cm²~6 mA/cm² 的电流密度通电时,由施加给电荷输送膜的电场强度获得所述{电场强度[V/cm]/电流密度[A/cm²]}

33. 一种电荷输送膜用组合物,该电荷输送膜用组合物包含:

电荷输送性化合物;和

权利要求 32 所述的受电子性化合物。

34. 一种电荷输送膜,该电荷输送膜包含:

电荷输送性化合物;和

权利要求 32 所述的受电子性化合物。

35. 一种有机电致发光器件,该器件包括权利要求 34 所述的电荷输送膜。

电荷输送膜用组合物和离子化合物、电荷输送膜和 有机电致发光器件及其制造方法

技术领域

本发明涉及电荷输送膜用组合物和离子化合物、使用它们的电荷输送膜和有机电致发光器件以及有机电致发光器件和电荷输送膜的制造方法。具体地，本发明涉及：能够用于制造具有优秀的耐热性能并能够在低电压下运行的有机电致发光器件的优秀的电荷输送膜用组合物和离子化合物；使用所述组合物或所述化合物的电荷输送膜和它们的制造方法；以及使用所述组合物或所述化合物的有机电致发光器件及其制造方法。

背景技术

近来，已经开发了以有机材料代替 ZnS 等无机材料的电致发光(EL)器件(有机电致发光器件)。有机电致发光器件的一个重要课题是如何实现高发光效率。通过利用包含芳族胺的空穴输送层和包含 8-羟基喹啉铝络合物的发光层已经在该方面取得了重大进展。

为了扩大对有机电致发光器件的需要，一个重要问题是如何减小其驱动电压。例如，需要便携式设备的显示器件能够在来自电池的低驱动电压下运行。除了便携用途之外，对于一般的用途，驱动 IC 的成本也取决于驱动电压，当驱动电压减小时成本降低。连续驱动时，驱动电压的逐渐增大也会在维持显示器件的显示性能的稳定方面显现严重问题。

为解决这些问题，已经尝试将受电子性化合物与空穴输送性化合物混合使用。

例如，在专利文献 1 中指出，通过将作为受电子性化合物的三(六氯锑酸-4-溴代苯基铵)(TBPAH)与空穴输送性高分子化合物混合，可获得能够在低电压下运行的有机电致发光器件。

在专利文献 2 中，描述了下述方法，其中，利用真空气相沉积使受

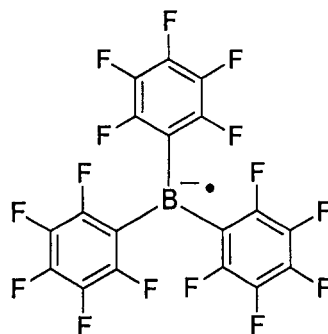
电子性化合物三氯化铁(III) (FeCl_3)与空穴输送性化合物混合。

在专利文献 3 中, 描述了下述方法, 其中, 利用湿式成膜法使受电子性化合物三(五氟苯基)硼烷(PPB)与空穴输送性高分子化合物混合, 以形成空穴注入层。

当空穴输送性化合物与受电子性化合物混合时, 电子由空穴输送性化合物转移至受电子性化合物, 并形成由空穴输送性化合物的阳离子基和来自受电子性化合物的反荷阴离子所构成的离子化合物。

当专利文献 1 中描述的 TPAH 用作受电子性化合物时, 反荷阴离子是 SbCl_6^- 。当专利文献 2 中描述的 FeCl_3 用作受电子性化合物时, 反荷阴离子是 Cl^- (或 FeCl_4^-)。当专利文献 3 中描述的 PPB 用作受电子性化合物时, 反荷阴离子是如下所示的阴离子基。

[化学式 1]



(阴离子基是指具有不成对电子和负电荷的化学物种。据认为负电荷遍布在整个分子上。然而, 上式显示的是被认为具有最大贡献的共振结构)。

在专利文献 4 中, 由铵阳离子基和 SbF_6^- 或 BF_4^- 构成的离子化合物被用作光电装置(有机太阳能电池)的电荷输送膜的成分。

专利文献 5 建议使用由铵阳离子基和反荷阴离子构成的离子化合物作为导电性涂膜(电荷输送膜)的成分。作为反荷阴离子, 举出诸如 I^- 等卤素离子、诸如 Br_3^- 等多卤化物离子、诸如 ClO_4^- 和 PO_3^- 等含氧酸离子、诸如 BF_4^- 、 FeCl_4^- 、 SiF_6^{2-} 和 RuCl_6^{2-} 等由中心元素和卤素构成的离子、诸如 CF_3COO^- 等羧酸根离子、诸如 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^-$ 等磺酸根离子、诸如 $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4\text{Al}^-$ 等来自磺酸根离子的酸根型络合物、 C_{60}^- 、 C_{60}^{2-} 和 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ 。

由铵阳离子基和反荷阴离子构成的离子化合物在近红外区具有吸收

带，并在专利文献 6 中指出，使用这些化合物作为红外线切割滤光器。举出四苯基硼酸根离子作为反荷阴离子。

[专利文献 1] 特开平 11-283750 号公报

[专利文献 2] 特开平 11-251067 号公报

[专利文献 3] 特开 2003-31365 号公报

[专利文献 4] 特开 2003-197942 号公报

[专利文献 5] 美国专利第 5853906 号公报

[专利文献 6] 特开 2000-229931 号公报

发明内容

本发明解决的问题

然而，专利文献 1 中描述的 TBPAH 的耐热性很差，并且在气相沉积时因受热而分解，导致其不适于通过共沉积形成空穴注入层。因而，该化合物通常与空穴输送性化合物通过湿式成膜法混合。然而，由于它的溶解性不良，因此也不适用于湿式成膜法。此外，TBPAH 的吸电子性很弱，且即使当与空穴输送性化合物混合时，器件的驱动电压的降低也有限度。另一个问题是 TBPAH 中包含的铋原子显示了很强的毒性，从这点考虑是不优选的。

专利文献 2 中描述的 FeCl_3 具有腐蚀性并损害真空气相沉积装置，导致其不适于在该装置中使用。另一方面，常规用作有机电致发光器件的阳极的 ITO(氧化铟锡)在其表面上具有一定的粗糙度 (Ra) (约 10 nm)，在很多情况中有许多局部突起，由于该性质而产生易于短路的缺陷。因而，优选通过湿式成膜法在阳极上形成空穴注入层。在这方面， FeCl_3 在溶剂中的溶解性极差，因此， FeCl_3 也不适于湿式成膜法。

当上面提及的 TBPAH 或 FeCl_3 用作受电子性化合物时，所形成的离子化合物的反荷阴离子是 SbCl_6^- 或 Cl^- (或 FeCl_4^-)。因为负电荷被定域在这些阴离子中，因此它们与空穴输送性化合物的自由基正离子强烈地相互作用，并使得正电荷的转移难以发生，结果导致驱动电压不能充分降低。

当专利文献 4 或 5 中描述的包含铵阳离子基和以下反荷阴离子的离子化合物被用作有机电致发光器件的空穴注入层的成分时, 由于负电荷被定域在阴离子内, 因此阴离子与铵阳离子基强烈地相互作用, 使得正电荷的转移难以发生, 结果导致驱动电压不能充分降低。所述反荷阴离子选自诸如 I^- 等卤素离子、诸如 Br_3^- 等多卤化物离子、诸如 ClO_4^- 和 PO_3^- 等含氧酸离子、诸如 BF_4^- 、 $FeCl_4^-$ 、 SiF_6^{2-} 和 $RuCl_6^{2-}$ 等由中心元素和卤素构成的离子、诸如 CF_3COO^- 等羧酸根反荷阴离子、诸如 $CF_3SO_2O^-$ 等磺酸根离子。

专利文献 3 中描述的 PPB 的耐热性很差, 因而包含 PPB 的有机电致发光器件的耐热性也很差, 导致其不适宜实际使用。此外, PPB 非常容易升华, 并且当在通过湿式成膜法形成包含 PPB 的空穴注入层的时候, 在例如大于或等于 $120^\circ C$ 的温度下进行加热干燥时, 该化合物由于升华而损失, 且所得有机电致发光器件的驱动电压比在低于例如 $120^\circ C$ 的温度下进行加热干燥时更高。在制造有机电致发光器件时, 优选使用能够在较高的温度, 例如 $200^\circ C$ 或更高的温度下被加热干燥的空穴注入层, 从而简化制造过程并获得稳定的器件性能。考虑到这些, 也不优选 PPB。另外, 由于 PPB 非常容易升华, 因此很难在共沉积时控制其浓度, 其也不适宜与空穴输送材料一起通过共沉积形成空穴注入层。

此外, 当专利文献 3 中描述的 PPB 用作受电子性化合物时, 生成的离子化合物的反荷阴离子是前述的阴离子基, 且不满足八隅规则。因而是热力学和电化学不稳定的, 这显现出稳定性问题, 其中包括涂布液(组合物) 和器件特性的耐热性问题。

当专利文献 5 中披露的包括铵阳离子基和以下反荷阴离子的离子化合物用作有机电致发光器件的空穴注入层的成分时, 由于反荷阴离子的结构导致该离子化合物是热力学和/或电化学不稳定的, 且认为器件的稳定性是不充分的, 其中包括涂布液(组合物) 和器件特性的耐热性问题。所述反荷阴离子选自诸如 CF_3COO^- 等羧酸根离子、诸如 $CF_3SO_2O^-$ 等磺酸根离子、诸如 $(CF_3SO_3)_4Al^-$ 等来自磺酸根离子的酸根型络合物、 C_{60}^- 、 C_{60}^{2-} 和 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 。

为解决这些问题而实现了本发明。本发明的目的是：提供优秀的电荷输送膜用组合物和离子化合物，所述电荷输送膜用组合物和离子化合物能够用来获得以下有机电致发光器件，所述有机电致发光器件具有优异的耐热性，具有高空穴注入/输送能力，能够在低驱动电压下运行，并具有包括耐热性在内的优异的驱动稳定性；提供使用上述材料的有机电致发光器件和制造该器件的方法，所述有机电致发光器件能够在低电压下驱动，并具有包括耐热性在内的优异的驱动稳定性；还提供使用上述材料的电荷输送膜及其制造方法。

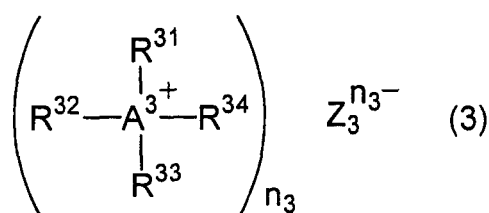
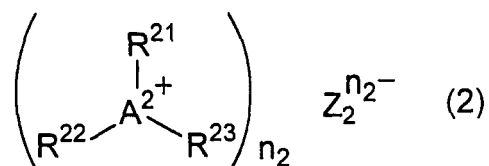
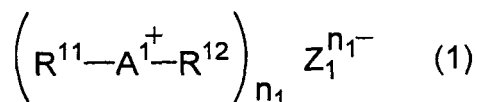
解决问题的手段

本发明人进行了深入研究发现，通过将受电子性化合物与电荷输送性化合物混合作为离子化合物，可以获得具有优异的耐热性和高空穴注入/输送能力的电荷输送膜用组合物，在所述离子化合物中，至少一个有机基团通过碳原子与属于周期表中第15~17族的元素结合。同时也发现，通过使用上述组合物，可获得能够在低电压下运行的有机电致发光器件。这些发现导致了上述问题的有效解决。

此外，对由电荷输送性化合物的阳离子基和反荷阴离子所构成的离子化合物进行了深入的研究，其中，当受电子性化合物与电荷输送性化合物混合时形成所述离子化合物。结果，通过使用包含电荷输送性化合物的阳离子基和以下反荷阴离子的离子化合物，可获得具有优异的耐热性和高空穴注入/输送能力的电荷输送膜用组合物，所述反荷阴离子具有属于周期表中第13族的元素并具有四个与该元素结合的芳香取代基。此外，通过使用该组合物，可获得能够在低电压下运行的有机电致发光器件。因而，我们发现了有效解决上述问题的方法并完成了本发明。

本发明的一个方面提供一种电荷输送膜用组合物，该组合物至少包含：电荷输送性化合物；和选自以下列通式(1)~(3)表示的化合物中的离子化合物(为方便起见，该电荷输送性化合物的阳离子基以下称为“受电子性离子化合物”，从而与包含由下列通式(7)表示的反荷阴离子的离子化合物区分)，

[化学式 2]



其中，在通式(1)~(3)中： R^{11} 、 R^{21} 和 R^{31} 彼此独立地代表通过碳原子分别与 $A^1 \sim A^3$ 结合的有机基团； R^{12} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 $R^{32} \sim R^{34}$ 彼此独立地代表任意基团； $R^{11} \sim R^{34}$ 中的两个或两个以上相邻基团可以彼此结合成环； $A^1 \sim A^3$ 各自代表属于周期表中第三周期和后续周期的元素； A^1 代表属于长周期型周期表中第17族的元素； A^2 代表属于长周期型周期表中第16族的元素； A^3 代表属于长周期型周期表中第15族的元素； $Z_1^{n_1-} \sim Z_3^{n_3-}$ 彼此独立地代表反荷阴离子；和 $n_1 \sim n_3$ 彼此独立地代表所述反荷阴离子的离子价。

本发明的另一方面提供一种有机电致发光器件，该器件包括：基材；形成在所述基材上的阳极和阴极；布置在所述阳极和所述阴极之间的发光层；和通过使用前述的电荷输送膜用组合物形成在所述阳极和所述发光层之间的层。

本发明的再一方面提供一种有机电致发光器件，该器件包括：基材；形成在所述基材上的阳极和阴极；布置在所述阳极和所述阴极之间的发光层；布置在所述阳极和所述阴极之间并包含选自由上述通式(1)~(3)代表的化合物中的至少一种受电子性离子化合物的层。

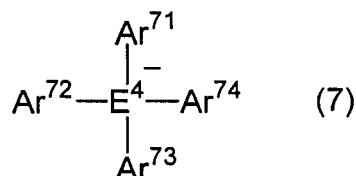
本发明的再一方面提供上述有机电致发光器件的制造方法，该方法

包括通过在比所述电荷输送性化合物的玻璃化转变温度更高的温度下进行加热来干燥所述电荷输送膜用组合物的步骤。

本发明的再一方面提供通过湿式成膜法用上述电荷输送膜用组合物制造电荷输送膜的方法，该方法包括通过在比所述电荷输送性化合物的玻璃化转变温度更高的温度下进行加热来干燥所述电荷输送膜用组合物的步骤。

本发明的再一方面提供由电荷输送性化合物的阳离子基和反荷阴离子构成的离子化合物(为方便起见，需要时，以下称为“离子基化合物”，从而与选自上述通式(1)~(3)表示的化合物中的离子化合物区分)，其中所述反荷阴离子由下列通式(7)表示，

[化学式 3]



其中在通式(7)中： E^4 代表属于长周期型周期表中第 13 族的元素； $\text{Ar}^{71} \sim \text{Ar}^{74}$ 彼此独立地代表可具有取代基的芳香烃基团或可具有取代基的芳香杂环基团。

本发明的再一方面提供电荷输送膜用组合物，该组合物至少包含如上所述的离子基化合物。

本发明的再一方面提供电荷输送膜，该电荷输送膜至少包含如上所述的离子基化合物。

本发明的再一方面提供一种有机电致发光器件，该器件包括至少包含上述离子基化合物的层。

本发明的再一方面提供与电荷输送性化合物一同包含在电荷输送膜中的受电子性化合物，其中，由所述受电子性化合物和所述电荷输送性化合物构成的电荷输送膜 1 的电阻率 RR_1 [Ωcm]和由电荷输送性化合物构成的电荷输送膜 2 的电阻率 RR_0 [Ωcm]满足下列关系：

$$\text{RR}_1/\text{RR}_0 < 8 \times 10^{-2}$$

条件是：将相同的化合物用作电荷输送膜 1 中和电荷输送膜 2 中所

包含的电荷输送性化合物；和所述电阻率是{电场强度[V/cm]/电流密度[A/cm²]}的值，其中，当膜厚为100 nm~200 nm且载流面积为0.04 cm²的电荷输送膜被夹持在阳极和阴极之间，并以相当于4 mA/cm²~6 mA/cm²的电流密度通电时，由施加给电荷输送膜的电场强度获得所述{电场强度[V/cm]/电流密度[A/cm²]}。

本发明的再一方面提供包含上述受电子性化合物和电荷输送性化合物的电荷输送膜用组合物和电荷输送膜，并提供包括所述电荷输送膜的有机电致发光器件。

发明效果

本发明的电荷输送膜用组合物除了包含电荷输送性化合物之外还包含上述受电子性离子化合物。结果，形成的电荷输送膜具有优异的耐热性能，并显示了很高的空穴注入/输送能力。

本发明的有机电致发光器件在存在于阴极和阳极或发光层之间的层中包含上述受电子性离子化合物。结果，该器件显示了优异的耐热性能，并能够在低电压下运行，从而产生驱动稳定性。

此外，根据本发明的有机电致发光器件和电荷输送膜的制造方法，当通过湿式成膜法用上述电荷输送膜用组合物形成层或膜时，该方法可包括在高温下的加热干燥过程。因而可以期待该制造方法变得简单，并改善器件特性或薄膜特性的稳定性。

本发明的离子化合物(离子基化合物)由电荷输送性化合物的阳离子基和以通式(7)表示的反荷阴离子构成。以通式(7)表示的反荷阴离子既具有热力学稳定性又具有电化学稳定性。因而，本发明的离子化合物(离子基化合物)具有优异的耐热性能和电化学耐久性。此外，在以通式(7)表示的反荷阴离子中，负电荷扩散而不定域，鉴于此，它与阳离子的相互作用很弱，几乎不会妨碍电荷的输送。

本发明的电荷输送膜用组合物包含上述离子基化合物。结果，形成的电荷输送膜具有优异的耐热性能，优异的电化学耐久性，并显示了很高的空穴注入/输送能力。

本发明的电荷输送膜包含上述离子基化合物。结果，它具有优异的耐热性能和优异的电化学耐久性，并显示了很高的空穴注入/输送能力。

此外，本发明的有机电致发光器件包括至少包含上述离子基化合物的层。结果，该器件具有优异的耐热性能，能够在低电压下运行，并具有优异的驱动稳定性。

附图说明

[图 1] 图 1(a)~1(c)是描述本发明的一个实施方式中有机电致发光器件结构的例子的截面示意图。

[图 2]目的化合物 3、例示化合物(A-1)和目的化合物 4 在 $1 \times 10^{-4} \text{M}$ 的二氯甲烷溶液中的吸收光谱。

符号说明

100a、100b、100c: 有机电致发光器件

101: 基材

102: 阳极

103: 空穴注入层

104: 空穴输送层

105: 发光层

106: 电子输送层

107: 阴极

具体实施方式

下面将参考一个实施方式对本发明进行详细描述。然而，应当理解，下列关于构成要件的说明是本发明的实施方式的典型例子，本发明不限于这些构成要件。

[I. 离子化合物(离子基化合物)]

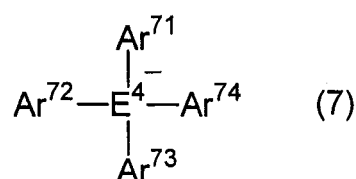
本发明的离子化合物包含电荷输送性化合物的阳离子基和由下列通

式(7)表示的反荷阴离子。在下列描述中, 为方便起见, 该离子化合物称为“离子基化合物”。顺便提及, 在本发明中, 电荷输送性化合物通常是空穴输送性化合物。因而, 在该说明书中, 除非另有说明, 将在电荷输送性化合物是空穴输送性化合物的假定下进行说明。

[I-1.反荷阴离子]

作为本发明的离子基化合物的阴离子, 反荷阴离子是由下列通式(7)表示的化学物种。

[化学式 4]



(在通式(7)中, E^4 代表属于长周期型周期表中第 13 族的元素, 且 $\text{Ar}^{71} \sim \text{Ar}^{74}$ 彼此独立地代表可具有取代基的芳香烃基团或可具有取代基的芳香杂环基团。)

在通式(7)中, E^4 彼此独立地代表属于长周期型周期表中第 13 族的元素。优选硼原子、铝原子或镓原子。特别优选硼原子, 这是因为由此形成的化合物化学稳定, 易于合成并易于提纯。

在通式(7)中, $\text{Ar}^{71} \sim \text{Ar}^{74}$ 彼此独立地代表芳香烃基团或芳香杂环基团。

优选来自 5 或 6 元单环或来自具有 2~5 个稠合的环的化合物的一价基团作为芳香烃基团。环结构的例子包括苯、萘、蒽、菲、二萘嵌苯、并四苯、苝、苯并苝、蒽 (chrysene)、苯并[9,10]菲、芘和芴。在这些环结构中, 特别优选来自苯、萘、菲、苝和芴的一价基团, 因为它们是化学稳定的并耐热。

优选来自 5 或 6 元单环或来自具有 2~4 个稠合的环的化合物的一价基团作为芳香杂环基团。环结构的例子包括呋喃、苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、吡咯、吡唑、三唑、咪唑、噁二唑、吡啶、吡嗪、吡咯并咪唑、吡咯并吡唑、噻吩并吡咯、噻吩并噻吩、呋喃并吡咯、呋

喃并呋喃、噻吩并呋喃、苯并异噁唑、苯并异噻唑、苯并咪唑、吡啶、吡嗪、哒嗪、嘧啶、三嗪、喹啉、异喹啉、噌啉、喹噁啉、菲啶、苯并咪唑、蔡嵌间二氮杂苯、喹唑啉和甘菊环烃。在这些环结构中，特别优选来自吡啶、吡嗪、嘧啶、三嗪、喹啉、异喹啉、喹噁啉和菲啶的一价基团，因为它们是化学稳定的，耐热，并能够有效地使负电荷离域。

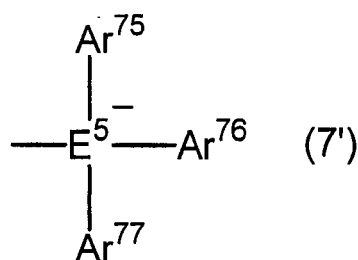
作为 $\text{Ar}^{71} \sim \text{Ar}^{74}$ 的例子的芳香烃基团和芳香杂环基团可携带取代基，只要它们不脱离本发明的范围即可。对取代基的种类没有具体限定，任何取代基都可以。然而，优选是吸电子的基团。

优选作为 $\text{Ar}^{71} \sim \text{Ar}^{74}$ 的取代基的吸电子的基团包括下列例子：诸如氟原子、氯原子和溴原子等卤素原子；氰基；氰硫基；硝基；诸如甲磺酰基等烷磺酰基；诸如甲苯磺酰基等芳基磺酰基；通常具有 1~12 个且优选小于或等于 6 个碳原子的诸如甲酰基、乙酰基和苯甲酰基等酰基；通常具有 2~10 个且优选小于或等于 7 个碳原子的诸如甲氧基羰基和乙氧基羰基等烷氧基羰基；诸如苯氧基羰基和吡啶氧基羰基等芳氧基羰基，其中包含通常具有 3 个或 3 个以上，优选 4 个或 4 个以上并通常小于或等于 25 个，优选小于或等于 15 个碳原子的芳香烃基团或芳香杂环基团；氨基羰基；氨基磺酰基；诸如三氟甲基和五氟乙基等卤代烃基团，所述卤代烃基团具有通常包含 1~10 个且优选小于或等于 6 个碳原子并具有例如氟或氯等卤素取代基的直链、支链或环烷烃基团。

特别地，优选 $\text{Ar}^{71} \sim \text{Ar}^{74}$ 中的至少一个基团具有一个或多个氟原子或氯原子作为取代基。考虑到负电荷的有效离域和适宜的升华性质，最优选 $\text{Ar}^{71} \sim \text{Ar}^{74}$ 的所有的氢原子都被氟原子取代而得到全氟芳基。可以举出五氟苯基、七氟-2-萘基和四氟-4-吡啶基作为全氟芳基的例子。

此外，优选 $\text{Ar}^{71} \sim \text{Ar}^{74}$ 具有以下式(7')表示的取代基。

[化学式 5]



(在式(7')中, E^5 代表属于长周期型周期表中第 13 族的元素。 $Ar^{75} \sim Ar^{77}$ 彼此独立地代表可具有取代基的芳香烃基团或可具有取代基的芳香杂环基团。)

在式(7')中, E^5 彼此独立地代表属于长周期型周期表中第 13 族的元素。优选硼原子、铝原子或镓原子。特别优选硼原子, 这是因为由此形成的化合物化学稳定, 易于合成并易于提纯。

在式(7')中, $Ar^{75} \sim Ar^{77}$ 彼此独立地代表可具有取代基的芳香烃基团或可具有取代基的芳香杂环基团。取代基的具体例和优选例与上面关于 $Ar^{71} \sim Ar^{74}$ 的相同。

优选以式(7)表示的反荷阴离子在其结构中具有两个或两个以上由式(7')表示的部分结构。当它具有两个或两个以上该部分结构时, 该部分结构可以是不同结构或者是相同结构。优选它们是相同结构。

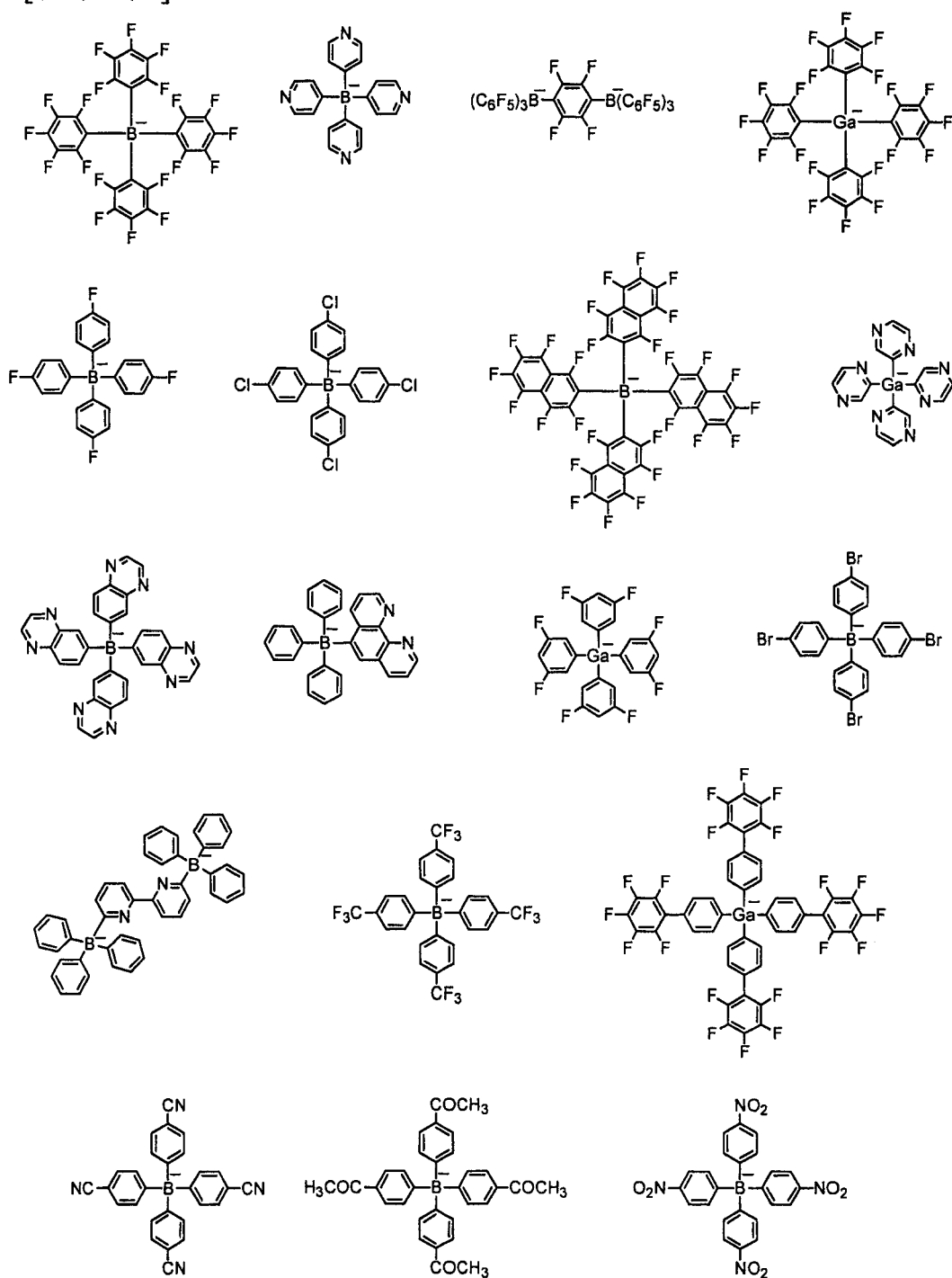
包括取代基的 $Ar^{71} \sim Ar^{74}$ 的分子量通常为小于或等于 1000, 优选小于或等于 500, 更优选小于或等于 300。

反荷阴离子的分子量通常为大于或等于 100, 优选大于或等于 200, 更优选大于或等于 300。通常为小于或等于 4000, 优选小于或等于 2000, 更优选小于或等于 1000。如果反荷阴离子的分子量过小, 则负电荷的离域不充分且与阳离子的相互作用过强, 导致电荷输送能力降低。如果反荷阴离子的分子量过大, 则反荷阴离子本身阻碍电荷的输送。

在本发明中, “可具有取代基” 的表述是指 “可以具有至少一个取代基”。

下面将举例说明作为本发明的离子基化合物的阴离子的反荷阴离子。应当理解它们只是被引为例子而绝非限制性的。

[化学式 6]



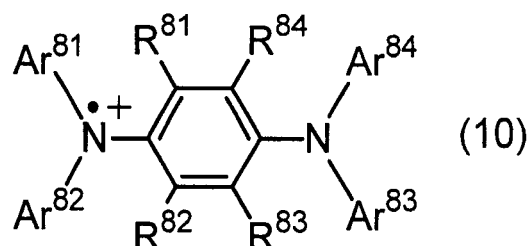
[I-2.空穴输送性化合物的阳离子基]

作为本发明的离子基化合物的阳离子，空穴输送性化合物的阳离子基是从在后面的[II-2.空穴输送性化合物]中所示的电中性的化合物中去除一个电子的化学物种。在空穴输送性化合物是高分子化合物的情况中，

所述空穴输送性化合物是从其重复单元中去除一个电子的化学物种。其具体例和优选例与后述的空穴输送性化合物的相同。

特别地, 优选空穴输送性化合物的阳离子基具有以下列通式(10)表示的结构, 这是因为, 此时阳离子基具有适宜的氧化-还原电势并是化学稳定的。

[化学式 7]



(在通式(10)中, $\text{Ar}^{81} \sim \text{Ar}^{84}$ 彼此独立地代表可具有取代基的芳香烃基团或可具有取代基的芳香杂环基团; $\text{R}^{81} \sim \text{R}^{84}$ 彼此独立地代表任意基团。)

$\text{Ar}^{81} \sim \text{Ar}^{84}$ 的具体例和优选例、可被引入的取代基的例子和优选取代基的例子与后面描述的关于 Ar^{21} 和 Ar^{22} 的相同。 $\text{R}^{81} \sim \text{R}^{84}$ 的优选例是氢原子或后面描述的关于[取代基组 W]的取代基。更优选氢原子、烷基、烷氧基、氨基、芳香烃基团和芳香杂环基团。

此外, 考虑到耐热性和成膜的简便性, 优选空穴输送性化合物的阳离子基是从重均分子量为大于或等于 1000 并小于或等于 1000000 的芳香叔胺高分子化合物的重复单元中去除一个电子的化学物种。可以举出在后面的[II-2.空穴输送性化合物]中描述的那些化合物作为该芳香叔胺高分子化合物。其优选例也与后面的相同。

[I-3.其他]

本发明的离子基化合物可以通过将包含在[I-1.反荷阴离子]中所示的阴离子作为反荷阴离子的离子化合物(后述的“受电子性离子化合物”)与在后面的[II-2.空穴输送性化合物]中描述的空穴输送性化合物混合而合成。该离子基化合物易于溶解在各种溶剂中。

除了当阳离子基来自高分子化合物时之外, 本发明的离子基化合物的分子量通常为大于或等于 300, 优选大于或等于 500, 更优选大于或等

于 700，并通常小于或等于 9000，优选小于或等于 5000，更优选小于或等于 3000。

[II.电荷输送膜用组合物]

本发明的电荷输送膜用组合物是下列组合物中的任意一种：

(A) 至少包含选自由后述通式(1)~(3)表示的化合物中的一种或多种离子化合物和电荷输送性化合物(空穴输送性化合物)的组合物(以下适当地称为本发明的电荷输送膜用组合物(A))；

(B) 至少包含由空穴输送性化合物的阳离子基和由前述通式(7)表示的反荷阴离子所构成的离子化合物(离子基化合物)的组合物(以下适当地称为本发明的电荷输送膜用组合物(B))。

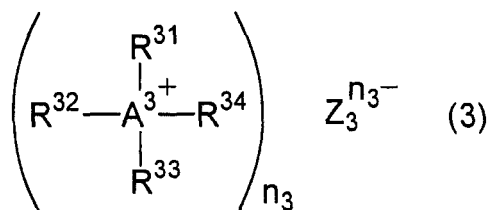
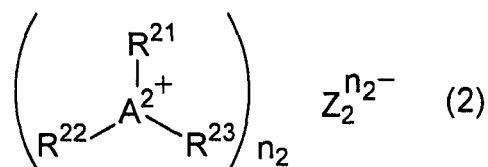
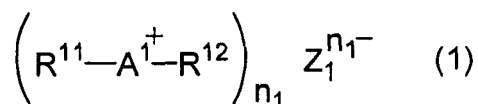
本发明的电荷输送膜用组合物(A)和电荷输送膜用组合物(B)是能够广泛用作电荷输送材料的组合物(电荷输送材料用组合物)。由于这些材料通常被制成膜并用作电荷输送材料膜，也就是作为“电荷输送膜”，因此在本说明书中将它们称为“电荷输送膜用组合物”。

本发明的电荷输送膜用组合物(B)中包含的电荷输送性化合物通常也是空穴输送性化合物。因而，在本说明书中，除非另作说明，将在电荷输送性化合物是空穴输送性化合物的假定下进行说明。

[II-1.离子化合物]

本发明的电荷输送膜用组合物中包含的离子化合物是由下列通式(1)~(3)表示的化合物。为方便起见，该离子化合物以下称为“受电子性离子化合物”。

[化学式 8]



通式(1)~(3)中的 R^{11} 、 R^{21} 和 R^{31} 彼此独立地代表通过碳原子分别与 $A^1 \sim A^3$ 结合的有机基团。 R^{12} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 $R^{32} \sim R^{34}$ 彼此独立地代表任意基团； $R^{11} \sim R^{34}$ 的两个或两个以上相邻基团可以结合成环。

在本发明的范围内，对 R^{11} 、 R^{21} 和 R^{31} 的种类不作具体限定，只要它们是在与 $A^1 \sim A^3$ 结合的部分具有碳原子的有机基团即可。包括取代基的 R^{11} 、 R^{21} 和 R^{31} 的分子量通常为小于或等于 1000，优选小于或等于 500。考虑到正电荷的离域，作为 R^{11} 、 R^{21} 和 R^{31} 的优选例可以举出烷基、烯基、炔基、芳香烃基团和芳香杂环基团。考虑到正电荷的离域和耐热性，特别优选芳香烃基团或芳香杂环基团。

举出来自 5 或 6 元单环或来自具有 2~5 个稠合的环的化合物的并能够在该基团上使正电荷离域的一价基团作为芳香烃基团。其例子包括来自苯、萘、蒽、菲、二萘嵌苯、并四苯、芘、苯并芘、蒽、苯并[9,10]菲、茈和芴的一价基团。

举出来自 5 或 6 元单环或来自具有 2~5 个稠合的环的化合物的并能够在该基团上使正电荷离域的一价基团作为芳香杂环基团。其环结构的例子可以举出来自呋喃、苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、吡咯、吡唑、三唑、咪唑、噁二唑、吲哚、咔唑、吡咯并咪唑、吡咯并吡唑、吡咯并吡

咯、噻吩并吡咯、噻吩并噻吩、呋喃并吡咯、呋喃并呋喃、噻吩并呋喃、苯并异噻唑、苯并异噻唑、苯并咪唑、吡啶、吡嗪、哒嗪、嘧啶、三嗪、喹啉、异喹啉、噌啉、喹噁啉、菲啶、苯并咪唑、蔡嵌间二氮杂苯、喹啉、喹啉酮和甘菊环烃的一价基团。

可以举出的烷基是碳原子数通常为 1~12 个且优选小于或等于 6 个的直链、支链或环状烷基。例子包括甲基、乙基、正丙基、2-丙基、正丁基、异丁基、叔丁基和环己基。

作为烯基，可以举出碳原子数通常为 2~12 个且优选小于或等于 6 个的基团。例子包括乙烯基、烯丙基和 1-丁烯基。

作为炔基，可以举出碳原子数通常为 2~12 个且优选小于或等于 6 个的基团。例子包括乙炔基和炔丙基。

对 R^{12} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 $R^{32} \sim R^{34}$ 的种类不作具体限定，只要不脱离本发明的范围即可。包括其取代基的 R^{12} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 $R^{32} \sim R^{34}$ 的分子量通常小于或等于 1000 并优选小于或等于 500。 R^{12} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 $R^{32} \sim R^{34}$ 的例子包括烷基、烯基、炔基、芳香烃、芳香杂环、氨基、烷氧基、芳氧基、酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、烷基羰氧基、烷硫基、芳硫基、磺酰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、氰基、羟基、硫醇基和甲硅烷基。其中，优选具有能够使它们与 $A^1 \sim A^3$ 结合的碳原子的有机基团，这是因为它们具有与 R^{11} 、 R^{21} 和 R^{31} 相类似的强烈的吸电子性质。其优选例包括烷基、烯基、炔基、芳香烃基团和芳香杂环基团。特别优选芳香烃基团和芳香杂环基团，这是因为除了强烈的吸电子性质外，它们还具有耐热性。

可以举出与前述用于 R^{11} 、 R^{21} 和 R^{31} 的相同的基团作为烷基、烯基、炔基、芳香烃基团和芳香杂环基团。

氨基的例子包括烷氨基、芳氨基和酰氨基。

作为烷氨基，可以举出具有一个或多个碳原子数通常为 1~12 且优选小于或等于 6 的烷基的烷氨基。具体例包括甲氨基、二甲氨基、二乙氨基和二苄氨基。

作为芳氨基，可以举出具有一个或多个碳原子数通常为大于或等于 3，优选大于或等于 4 并通常小于或等于 25，优选小于或等于 15 的芳香

烃基团或芳香杂环基团的芳氨基。具体例包括苯氨基、二苯氨基、甲基氨基、吡啶氨基和噻吩氨基。

作为酰氨基，可以举出具有一个或多个碳原子数通常为 2~25 且优选小于或等于 15 的酰基的酰氨基。具体例包括乙酰氨基和苯甲酰氨基。

作为烷氧基，可以举出碳原子数通常为 1~12 且优选小于或等于 6 的烷氧基。具体例包括甲氧基、乙氧基和丁氧基。

作为芳氧基，可以举出具有碳原子数通常为大于或等于 3，优选大于或等于 4 并通常小于或等于 25，优选小于或等于 15 的芳香烃基团或芳香杂环基团的芳氧基。具体例包括苯氧基、萘氧基、吡啶氧基和噻吩氧基。

作为酰基，可以举出碳原子数通常为 1~25 且优选小于或等于 15 的酰基。具体例包括甲酰基、乙酰基和苯甲酰基。

作为烷氧基羰基，可以举出碳原子数通常为 2~10 且优选小于或等于 7 的烷氧基羰基。具体例包括甲氧基羰基和乙氧基羰基。

作为芳氧基羰基，可以举出具有碳原子数通常为大于或等于 3，优选大于或等于 4 并通常小于或等于 25，优选小于或等于 15 的芳香烃基团或芳香杂环基团的芳氧基羰基。具体例包括苯氧基羰基和吡啶氧基羰基。

作为烷氧基羰基，可以举出具有通常 2~10 个且优选小于或等于 7 个碳原子的烷氧基羰基。具体例包括乙酰氧基和三氟乙酰氧基。

作为烷硫基，可以举出通常具有 1~12 且优选小于或等于 6 个碳原子的烷硫基。具体例包括甲硫基和乙硫基。

作为芳硫基，可以举出具有通常为大于或等于 3 个，优选大于或等于 4 个碳原子且通常为小于或等于 25 个，优选小于或等于 14 个碳原子的芳硫基。具体例包括苯硫基、萘硫基和吡啶硫基。

烷基磺酰基和芳基磺酰基的具体例包括甲磺酰基和甲苯磺酰基。

磺酰氧基的具体例包括甲磺酰氧基和甲苯磺酰氧基。

甲硅烷基的具体例包括三甲基甲硅烷基和三苯基甲硅烷基。

作为 R^{11} 、 R^{21} 、 R^{31} 和 R^{12} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 $R^{32} \sim R^{34}$ 所列举的上述基团可具有其他取代基，只要它们不脱离本发明的范围即可。对取代基的种类

不作具体限定。除了上述举出的 R^{11} 、 R^{21} 、 R^{31} 和 R^{12} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 $R^{32} \sim R^{34}$ 的基团之外，例子包括卤素原子、氰基、氰硫基和硝基。优选的基团包括烷基、烯基、炔基、烷氧基、芳氧基、芳香烃基团和芳香杂环基团，这是因为它们不会妨碍离子化合物(受电子性离子化合物)的耐热性和吸电子性质。

在通式(1)~(3)中， $A^1 \sim A^3$ 代表属于周期表中第三和后续周期的元素(第三周期至第六周期)。 A^1 代表属于长周期型周期表中第 17 族的元素。 A^2 代表属于长周期型周期表中第 16 族的元素。 A^3 代表属于长周期型周期表中第 15 族的元素。

其中，考虑到吸电子性质和易得性，优选属于周期表第五周期或其前面周期(第三周期至第五周期)的元素。用于 A^1 的优选元素是碘原子、溴原子和氯原子中的一个。用于 A^2 的优选元素是碲原子、硒原子和硫原子中的一个。用于 A^3 的优选元素是铋原子、砷原子和磷原子中的一个。

考虑到吸电子性质和化学稳定性，优选在通式(1)中 A^1 是溴原子或碘原子的离子化合物，和在通式(2)中 A^2 是硒原子或硫原子的离子化合物。更优选在通式(1)中 A^1 是碘原子的离子化合物。

在通式(1)~(3)中， $Z_1^{n1-} \sim Z_3^{n3-}$ 彼此独立地代表反荷阴离子。对反荷阴离子的种类不作具体限定。可以为单原子离子或络离子。然而，络离子比单个原子更优选，原因是当反荷阴离子的尺寸增大时，负电荷更多的离域因而正电荷离域，由此得到更强的吸电子性质。

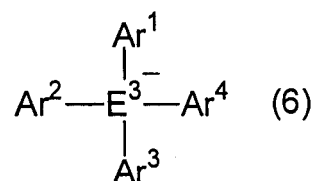
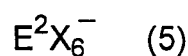
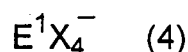
同样， $n1 \sim n3$ 彼此独立地代表对应于反荷阴离子 $Z_1^{n1-} \sim Z_3^{n3-}$ 的离子价的任意正整数。对 $n1 \sim n3$ 的值不作具体限定。然而，对于它们所有来说优选为 1 或 2 的值，且最优选为 1。

$Z_1^{n1-} \sim Z_3^{n3-}$ 的例子包括氢氧根离子、氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、氰化物离子、硝酸根离子、亚硝酸根离子、硫酸根离子、亚硫酸根离子、过氯酸根离子、过溴酸根离子、过碘酸根离子、氯酸根离子、亚氯酸根离子、次氯酸根离子、磷酸根离子、亚磷酸根离子、次磷酸根离子、硼酸根离子、异氰酸根离子、氢硫化物离子、四氟硼酸根离子、六氟磷酸根离子、六氯铋酸根离子；诸如乙酸根离子、三氟乙酸根离子和

苯甲酸根离子等羧酸根离子；诸如甲烷磺酸根离子和三氟甲烷磺酸根离子等磺酸根离子；和诸如甲氧基离子和叔丁氧基离子等烷氧基离子。

考虑到化学稳定性和在溶剂中的溶解性，优选由通式(4)~(6)表示的络离子作为反荷阴离子 $Z_1^{n1-} \sim Z_3^{n3-}$ 。特别优选由通式(6)表示的络离子，这是因为它的尺寸很大，因而负电荷离域，而且正电荷可以随之离域，由此得到更强的吸电子能力。

[化学式 9]



通式(4)和(6)中的 E^1 和 E^3 彼此独立地代表属于长周期型周期表第 13 族的元素。在这些元素中，优选硼原子、铝原子和镓原子。考虑到化学稳定性和合成与提纯的简易性，特别优选硼原子。

通式(5)中的 E^2 代表属于长周期型周期表第 15 族的元素。在这些元素中，优选磷原子、砷原子和锑原子。考虑到化学稳定性，合成与提纯的简易性，以及毒性，特别优选磷原子。

通式(4)和(5)中的 X 代表诸如氟原子、氯原子和溴原子等卤素原子。考虑到化学稳定性和合成与提纯的简易性，优选氟原子和氯原子。最优选氟原子。

通式(6)中的 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ 彼此独立地代表芳香烃基团或芳香杂环基团。作为芳香烃基团和芳香杂环基团的例子可以举出与前面举出的用于 R^{11} 、 R^{21} 和 R^{31} 相同的来自 5 或 6 元单环或来自具有 2~4 个稠合的环的化合物的一价基团。其中，考虑化学稳定性和耐热性，优选来自苯、萘、吡啶、吡嗪、哒嗪、嘧啶、三嗪、喹啉或异喹啉的环结构的一价基团。

作为 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ 的所示芳香烃基团和芳香杂环基团可携带其他的取代基，只要它们不脱离本发明的范围即可。对取代基的种类不作具体限定，

任何取代基都可以。然而，优选吸电子基团。

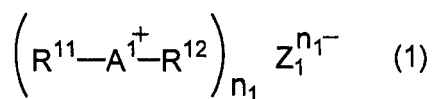
优选作为 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ 的取代基的吸电子基团包括：诸如氟原子、氯原子和溴原子等卤素原子；氰基；氰硫基；硝基；诸如甲磺酰基等烷基磺酰基；诸如甲苯磺酰基等芳基磺酰基；通常具有 1~12 个且优选小于或等于 6 个碳原子的诸如甲酰基、乙酰基和苯甲酰基等酰基；通常具有 2~10 个且优选小于或等于 7 个碳原子的诸如甲氧基羰基和乙氧基羰基等烷氧基羰基；诸如苯氧基羰基和吡啶氧基羰基等芳氧基羰基，其中包含具有通常为大于或等于 3，优选大于或等于 4 并通常小于或等于 25，优选小于或等于 15 个碳原子的芳香烃基团或芳香杂环基团；氨基羰基；氨基磺酰基；诸如三氟甲基和五氟乙基等卤代烃基团，所述卤代烃基团包含具有通常 1~10 个且优选小于或等于 6 个碳原子并具有例如氟或氯等卤素取代基的直链、支链或环烷烃基团。

特别地，优选 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ 中至少一个基团具有一个或多个氟原子或氯原子作为取代基。考虑负电荷的有效离域和适宜的升华性质，最优选 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ 中所有的氢原子都被氟原子取代得到全氟芳基。全氟芳基的例子包括五氟苯基、七氟-2-萘基和四氟-4-吡啶基。

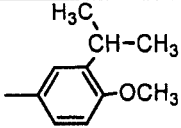
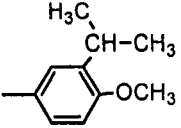
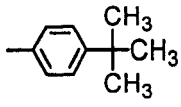
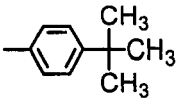
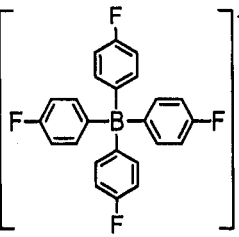
本发明的受电子性离子化合物的分子量通常大于或等于 100，优选大于或等于 300，更优选大于或等于 400。通常小于或等于 5000，优选小于或等于 3000，更优选小于或等于 2000。如果受电子性离子化合物的分子量过低，则负电荷和正电荷的离域不够充分，导致吸电子能力下降。如果受电子性离子化合物的分子量过高，则受电子性离子化合物本身妨碍电荷的输送。

下面将举出在本发明中使用的受电子性离子化合物的例子。应当理解它们只是例子而非限制性的。

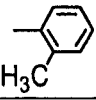
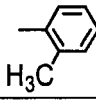
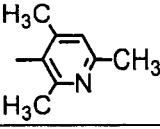
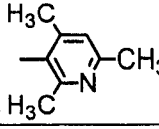
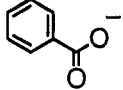
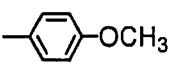
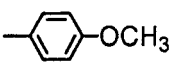
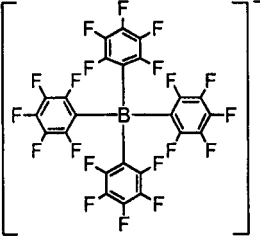
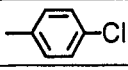
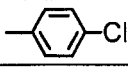
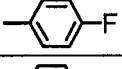
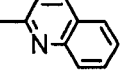
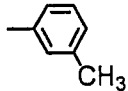
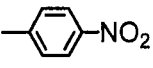
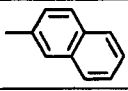
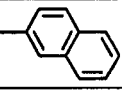
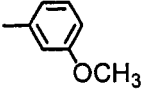
[表 1]

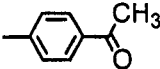
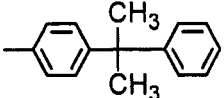
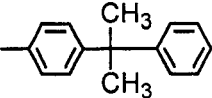
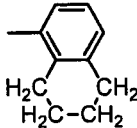
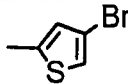
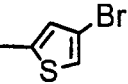
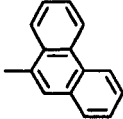
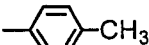
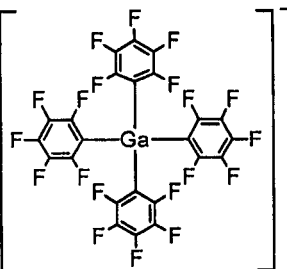


编号	A ¹	-R ¹¹	-R ¹²	Z ⁿ⁻
A-1	I			
A-2	I			
A-3	I			
A-4	I			
A-5	I			PF ₆ ⁻
A-6	I			SbF ₆ ⁻
A-7	I			BF ₄ ⁻
A-8	I			ClO ₄ ⁻
A-9	I			I ⁻
A-10	I			CF ₃ SO ₃ ⁻
A-11	I			CH ₃ CO ₂ ⁻
A-12	I			AsF ₆ ⁻

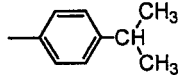
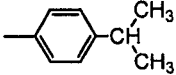
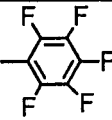
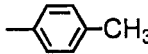
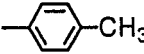
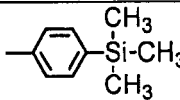
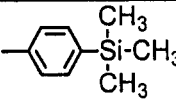
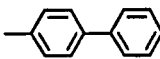
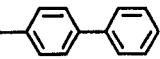
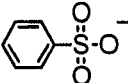
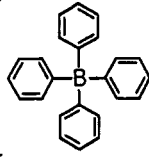
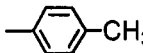
A-13	I			BF_4^-
A-14	I			

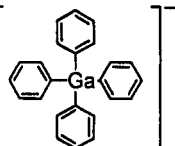
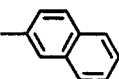
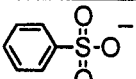
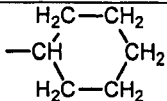
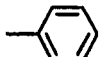
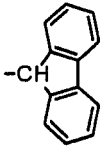
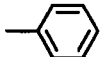
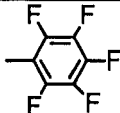
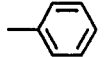
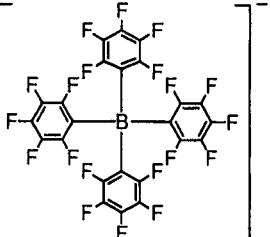
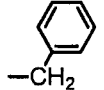
[表 2]

编号	A ^I	-R ¹¹	-R ¹²	Z ⁿ⁻
A-15	I			NO_3^-
A-16	I			$\text{CH}_3\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2\text{O}^-$
A-17	I			PF_6^-
A-18	I			
A-19	I			
A-20	I			GaF_4^-
A-21	I			IO_3^-
A-22	I			Cl^-
A-23	I			Br^-
A-24	I			PF_6^-
A-25	I			CF_3CO_2^-

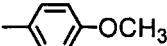
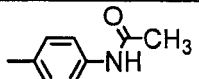
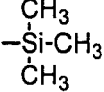
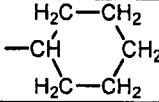
A-26	I			F^-
A-27	I			SO_4^{2-}
A-28	I			NO_3^-
A-29	I			BF_4^-
A-30	I			ClO_4^-
A-31	I			

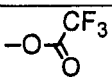
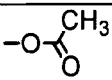
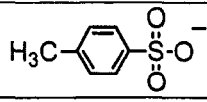
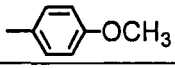
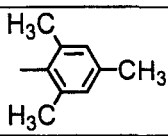
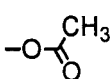
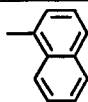
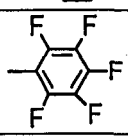
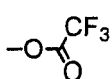
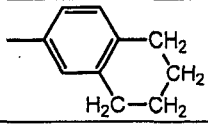
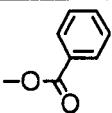
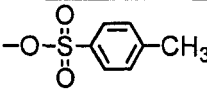
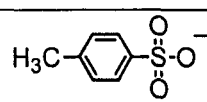
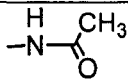
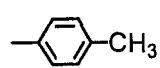
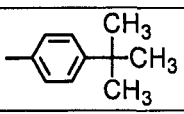
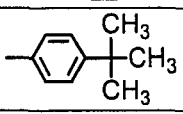
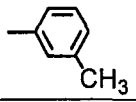
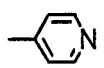
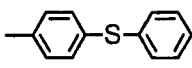
[表 3]

编号	A ¹	-R ¹¹	-R ¹²	Z ⁿ⁻
A-32	I			NO_3^-
A-33	I			PF_6^-
A-34	I			Cl^-
A-35	I			$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$
A-36	I			
A-37	I	$-\text{CH}_3$		
A-38	I			NO_3^-
A-39	I		$-\text{CH}=\text{CH}_2$	ClO_4^-

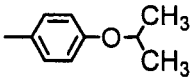
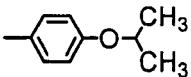
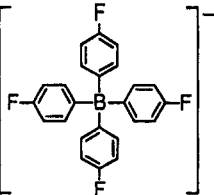
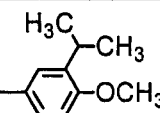
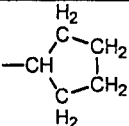
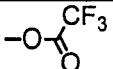
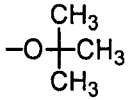
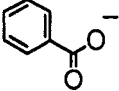
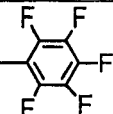
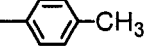
A-40	I		$-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	
A-41	I			PF_6^-
A-42	I	$-\text{CF}_2\text{CF}_3$		
A-43	I			I^-
A-44	I	$-\text{CF}_3$		BF_4^-
A-45	I		$-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	CF_3SO_3^-
A-46	I		$-\text{CF}_3$	GaF_4^-
A-47	I		$-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	
A-48	I		$-\text{CH}_3$	Br^-

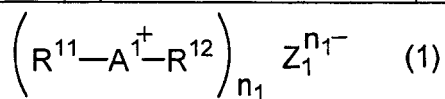
[表 4]

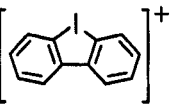
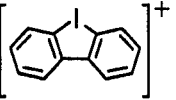
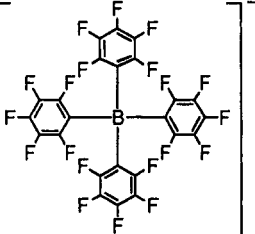
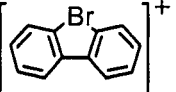
编号	A ¹	-R ¹¹	-R ¹²	Z ⁿ⁻
A-49	I			BrO_4^-
A-50	I	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$		NO_2^-
A-51	I			CF_3SO_3^-
A-52	I	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$		PO_4^{3-}
A-53	I	$-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_3$		OH^-

A-54	I			CF_3CO_2^-
A-55	I			CH_3CO_2^-
A-56	I		$-\text{OH}$	
A-57	I	$-\text{OCH}_2\text{CH}_3$		BF_4^-
A-58	I			PF_6^-
A-59	I		$-\text{OH}$	OH^-
A-60	I			CF_3CO_2^-
A-61	I			NO_3^-
A-62	I			
A-63	I	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$		SbF_6^-
A-64	I		$-\text{OCH}_3$	$\left[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B} \begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{F}_4 \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \right]^{2-}$
A-65	Br			BF_4^-
A-66	Br			PF_6^-
A-67	Br			Br^-
A-68	Br			$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$

[表 5]

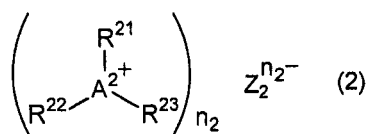
编号	A ¹	-R ¹¹	-R ¹²	Z ⁿ⁻
A-69	Br			
A-70	Br			ClO ₄ ⁻
A-71	Br		-CH ₂ -CH=CH-CH ₃	GaF ₄ ⁻
A-72	Br		-CF ₂ CF ₂ CF ₃	SO ₄ ²⁻
A-73	Br			CF ₃ CO ₂ ⁻
A-74	Br	-CH=CH ₂		
A-75	Cl			PF ₆ ⁻
A-76	Cl	-CH ₂ CH ₃		Cl ⁻
A-77	Cl			CF ₃ CO ₂ ⁻



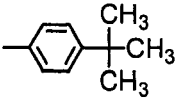
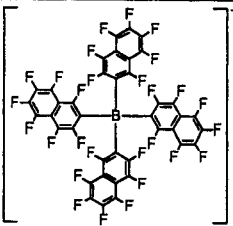
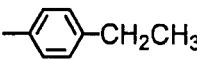
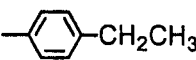
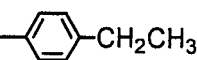
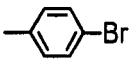
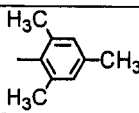
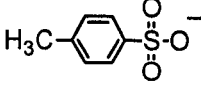
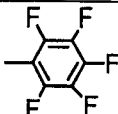
编号	R ¹¹ -A ¹⁺ -R ¹²	Z ⁿ⁻
A-79		SO ₄ ²⁻
A-80		
A-81		BF ₄ ⁻

A-82		PF_6^-
A-83		CF_3CO_2^-
A-84		

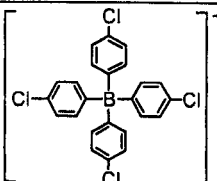
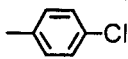
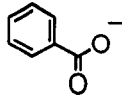
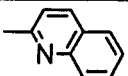
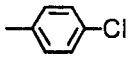
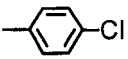
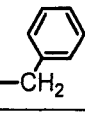
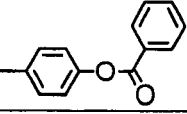
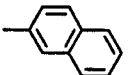
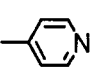
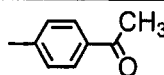
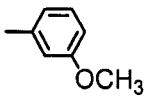
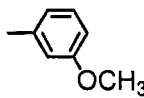
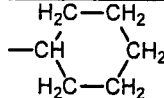
[表 6]

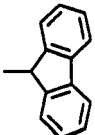
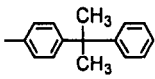
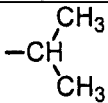
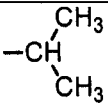
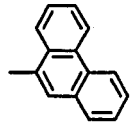
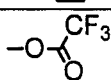
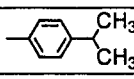
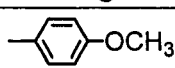
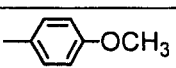
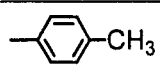
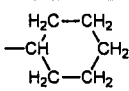
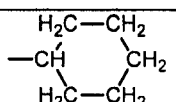


编号	A^2	$-\text{R}^{21}$	$-\text{R}^{22}$	$-\text{R}^{23}$	Z^{n-}
B-1	S				
B-2	S				
B-3	S				
B-4	S				CF_3SO_3^-
B-5	S				PF_6^-
B-6	S			$-\text{CH}_3$	CF_3SO_3^-
B-7	S				BF_4^-
B-8	S				ClO_4^-
B-9	S				PF_6^-

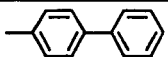
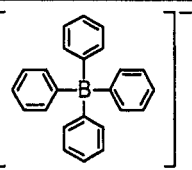
B-10	S				
B-11	S				CH_3CO_2^-
B-12	S				AsF_6^-
B-13	S				
B-14	S				NO_3^-

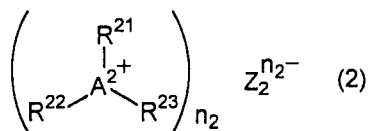
[表 7]

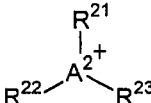
编号	A ²	-R ²¹	-R ²²	-R ²³	Z ⁿ⁻
B-15	S		$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$		
B-16	S	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$		PF_6^-
B-17	S				Cl^-
B-18	S				
B-19	S				GaF_4^-
B-20	S				NO_3^-
B-21	S		$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$		CF_3CO_2^-
B-22	S			$-\text{CH}=\text{CH}_2$	Cl^-
B-23	S			$-\text{CH}_3$	SbF_6^-
B-24	S				PF_6^-
B-25	S				SO_4^{2-}

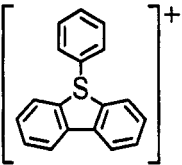
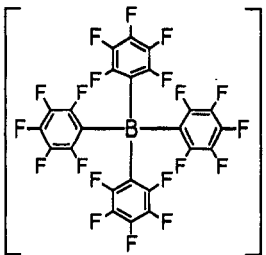
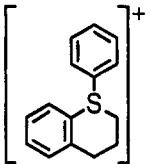
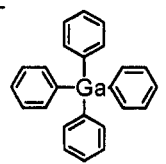
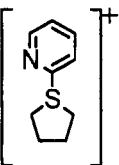
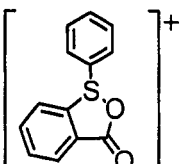
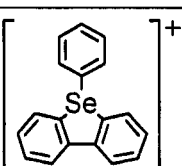
B-26	S	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$		$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	NO_3^-
B-27	S				PF_6^-
B-28	S		$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	BF_4^-
B-29	S	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	I^-
B-30	S				BF_4^-
B-31	S				CF_3CO_2^-
B-32	Se				ClO_4^-
B-33	Se				PF_6^-
B-34	Se		$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	I^-
B-35	Se				$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$

[表 8]

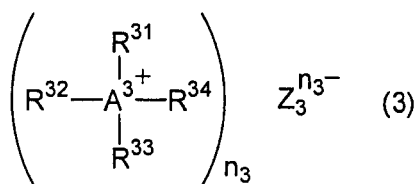
编号	A^2	$-\text{R}^{21}$	$-\text{R}^{22}$	$-\text{R}^{23}$	Z^{n-}
B-36	Te				PF_6^-
B-37	Te	$-\text{CH}_3$		$-\text{CH}_3$	
B-38	Te				NO_3^-

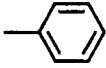
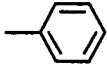
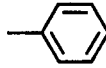
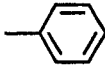
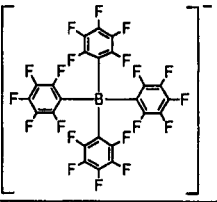
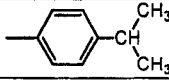
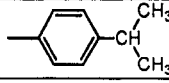
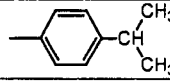
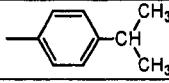
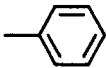
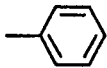
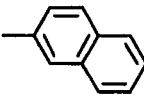
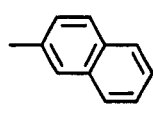
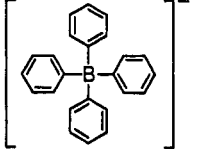


编号		Z^{n-}
----	---	-----------------

B-39		
B-40		
B-41		PF_6^-
B-42		BF_4^-
B-43		NO_3^-

[表 9]

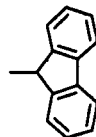
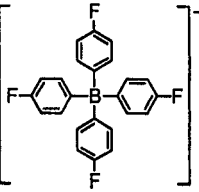
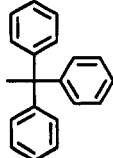
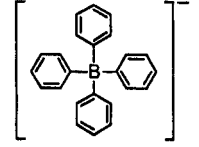
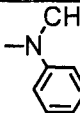
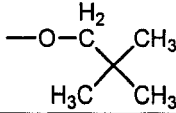
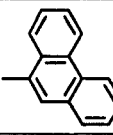
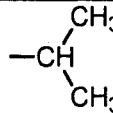
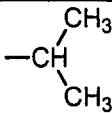


编号	A^3	$-\text{R}^{31}$	$-\text{R}^{32}$	$-\text{R}^{33}$	$-\text{R}^{34}$	Z^{n-}
C-1	P					
C-2	P					PF_6^-
C-3	P					

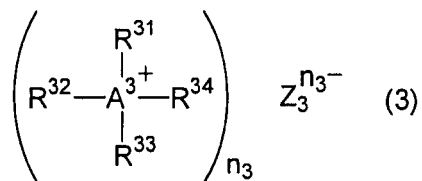
C-4	P					CF_3SO_3^-
C-5	P	$-\text{CH}_3$				BF_4^-
C-6	P		$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$			ClO_4^-
C-7	P			$-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$		PF_6^-
C-8	P					AsF_6^-
C-9	P					$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^-$
C-10	P					
C-11	P			$\text{O}=\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2-$		Cl^-
C-12	P					AsF_6^-
C-13	P		$\text{H}_2\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$			Br^-
C-14	P					NO_3^-

[表 10]

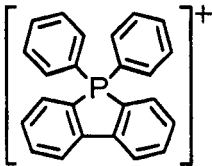
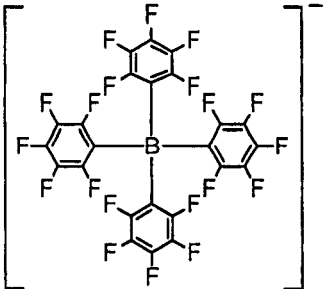
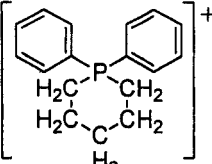
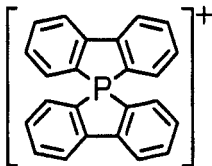
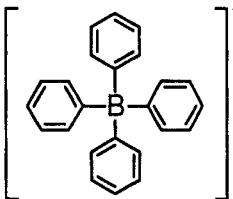
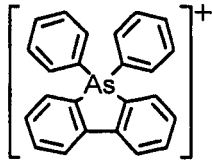
编号	A^3	$-\text{R}^{31}$	$-\text{R}^{32}$	$-\text{R}^{33}$	$-\text{R}^{34}$	Z^{n-}
C-15	P				$-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$
C-16	P	$-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$				PF_6^-
C-17	P					I^-
C-18	P	$-\text{CH}_3$			$-\text{CH}_3$	I^-

C-19	P					
C-20	P					NO_3^-
C-21	P					
C-22	P			$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	SO_4^{2-}
C-23	P					PF_6^-
C-24	P					ClO_4^-
C-25	As					BF_4^-
C-26	As					NO_3^-
C-27	As					PF_6^-
C-28	As					BF_4^-
C-29	Sb	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$			I^-
C-30	Sb					BF_4^-

[表 11]



编号	$\begin{array}{c} \text{R}^{31} \\ \\ \text{R}^{32}-\text{A}^{3+}-\text{R}^{34} \\ \\ \text{R}^{33} \end{array}$	Z^{n-}
----	--	-----------------

C-31		
C-32		NO_3^-
C-33		
C-34		BF_4^-

在这些例子中,考虑吸电子性质、耐热性和溶解性,优选诸如A-1~A-48、A-54、A-55、A-60~A-62、A-64~A-75、A-79~A-83、B-1~B-20、B-24、B-25、B-27、B-30~B-37、B-39~B-43、C-1~C-10、C-19~C-21、C-25~C-27、C-30和C-31的化合物。更优选A-1~A-9、A-12~A-15、A-17、A-19、A-24、A-29、A-31~A-33、A-36、A-37、A-65、A-66、A-69、A-80~A-82、B-1-3、B-5、B-7~B-10、B-16、B-30、B-33、B-39、C-1~C-3、C-5、C-10、C-21、C-25和C-31。最优选A-1~A-7和A-80。

对上述受电子性离子化合物的制造方法不作具体限定。可以采用各种方法。在Chem. Rev., 第66卷,第243页,1966年和J. Org. Chem., 第53卷,第5571页,1988年中描述了这些方法的例子。

本发明的电荷输送膜用组合物(A)可以包含上述任何一种受电子性离子化合物,或包含按任意比例任意组合的两种或两种以上的受电子性离子化合物。在包含两种或两种以上的受电子性离子化合物的情况中,可以包含两种或两种以上属于通式(1)~(3)中任何一个式的该化合物,或

可以包含两种或两种以上属于通式(1)~(3)的不同式的该化合物。

相对于后述的空穴输送性化合物来说,受电子性离子化合物在本发明的电荷输送膜用组合物(A)中的含量通常大于或等于 0.1 重量%,优选大于或等于 1 重量%,通常小于或等于 100 重量%,优选小于或等于 40 重量%。当受电子性离子化合物的含量过低时,生成的自由载流子(空穴输送性化合物的阳离子基)不足。另一方面,当受电子性离子化合物的含量过高时,电荷输送能力倾向于降低,这也是不优选的。当结合使用两种或两种以上的受电子性离子化合物时,它们的总含量应当在上述指定范围内。

[II-2.空穴输送性化合物]

下面将对本发明的电荷输送膜用组合物中包含的空穴输送性化合物(以下适当地简称为“本发明的空穴输送性化合物”)进行描述。

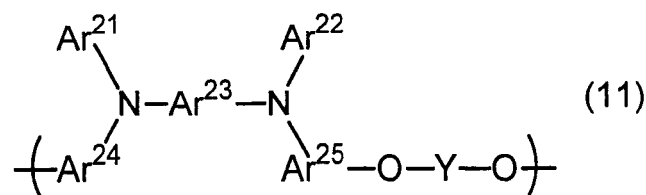
考虑到空穴输送能力,优选具有 4.5 eV~5.5 eV 的电离电势的化合物作为上述空穴输送性化合物。例子包括芳族胺化合物、酞菁衍生物、紫菜碱衍生物或低聚噻吩衍生物。考虑到无定形性质、在溶剂中的溶解性和可见光的透射率,特别优选芳族胺化合物。

在芳族胺化合物中,在本发明中特别优选芳族叔胺化合物。本发明中的芳族叔胺化合物是指具有芳族叔胺结构的化合物并包括具有来自芳族叔胺的基团的化合物。

对芳族叔胺化合物的种类不作具体限定。然而,考虑到表面上的平滑化效果,优选具有重均分子量为大于或等于 1000 并小于或等于 1000000 的高分子化合物。

作为优选的芳族叔胺高分子化合物可以举出具有以下式(11)表示的重复单元的高分子化合物。

[化学式 10]

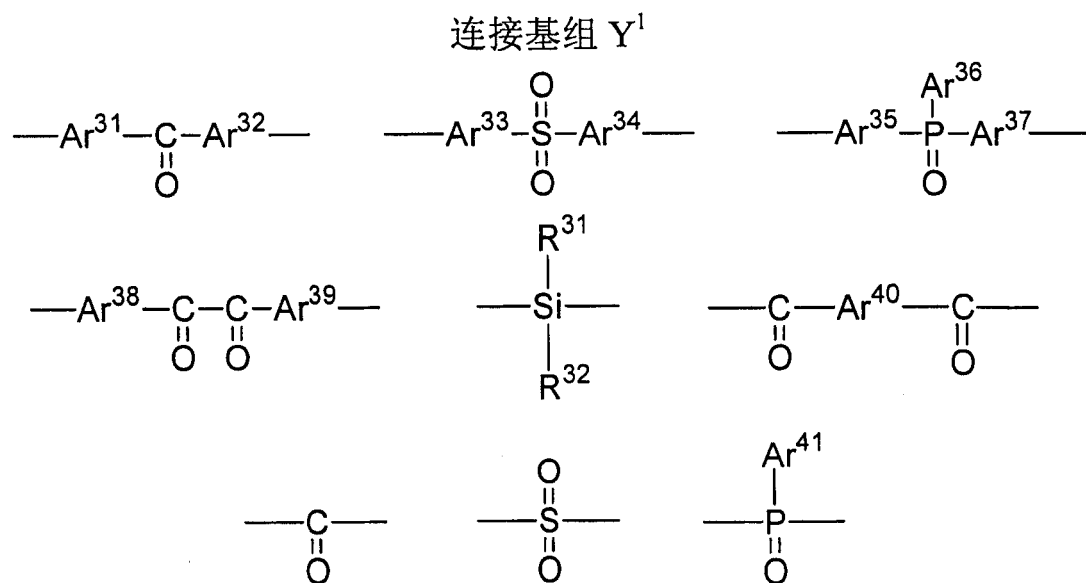


(式(11)中的 $\text{Ar}^{21} \sim \text{Ar}^{22}$ 彼此独立地代表可具有取代基的芳香烃基团或可具有取代基的芳香杂环基团。

$\text{Ar}^{23} \sim \text{Ar}^{25}$ 彼此独立地代表可具有取代基的二价芳香烃基团或可具有取代基的二价芳香杂环基团。

Y 代表选自下列连接基组 Y^1 的连接基部分。)

[化学式 11]



(上式中的 $\text{Ar}^{31} \sim \text{Ar}^{41}$ 彼此独立地代表来自可具有取代基的芳香烃环或可具有取代基的芳香杂环的一价或二价基团。

R^{31} 和 R^{32} 彼此独立地代表氢原子或任意取代基。)

可以应用来自任意的芳香烃环或芳香杂环的一价或二价基团作为 $\text{Ar}^{21} \sim \text{Ar}^{25}$ 和 $\text{Ar}^{31} \sim \text{Ar}^{41}$ 。它们可以为彼此相同的基团或为彼此不同的基团。它们可以携带任意取代基。

可以举出 5 或 6 元单环或具有 2~5 个稠合的环的环结构作为芳香烃环。具体例是诸如苯、萘、蒽、菲、二萘嵌苯、并四苯、芘、苯并芘、蒽、苯并[9,10]菲、茚、茚并[1,2-b]呋喃和各种环结构。

可以举出 5 或 6 元单环或具有 2~4 个稠合的环的环结构作为芳香杂环基团。环结构的例子包括呋喃、苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、吡咯、吡唑、咪唑、噁二唑、吡啶、吡啶并咪唑、吡啶并吡唑、吡啶并吡咯、噻吩并吡咯、噻吩并噻吩、呋喃并吡咯、呋喃并呋喃、噻吩并呋喃

喃、苯并异噁唑、苯并异噻唑、苯并咪唑、吡啶、吡嗪、哒嗪、嘧啶、三嗪、喹啉、异喹啉、噌啉、喹噁啉、菲啶、苯并咪唑、蔡嵌间二氮杂苯、喹唑啉、喹唑啉酮和甘菊环。

此外，通过将来自一种或多种芳香烃环和/或芳香杂环的两个或两个以上二价基团连接而形成的基团可以用作 $\text{Ar}^{23} \sim \text{Ar}^{25}$ 、 $\text{Ar}^{31} \sim \text{Ar}^{35}$ 和 $\text{Ar}^{37} \sim \text{Ar}^{40}$ 。

$\text{Ar}^{21} \sim \text{Ar}^{41}$ 的芳香烃环和/或芳香杂环可具有其他取代基，只要其不脱离本发明的范围即可。取代基的分子量通常小于或等于 400，优选小于或等于 250。对取代基的种类不作具体限定。可以举出一种或多种选自下列取代基组 W 的取代基作为例子。

[取代基组 W]

具有通常为 1~10 个且优选小于或等于 8 个碳原子的诸如甲基和乙基等烷基；具有通常 2~11 个且优选小于或等于 5 个碳原子的诸如乙烯基等烯基；具有通常 2~11 个且优选小于或等于 5 个碳原子的诸如乙炔基等炔基；具有通常为 1~10 个且优选小于或等于 6 个碳原子的诸如甲氧基和乙氧基等烷氧基；诸如苯氧基、蔡氧基和吡啶氧基等芳氧基，所述芳氧基具有通常大于或等于 4 个碳原子，优选大于或等于 5 个碳原子，且通常小于或等于 25 个碳原子，优选小于或等于 14 个碳原子；具有通常 2~11 个且优选小于或等于 7 个碳原子的诸如甲氧基羰基和乙氧基羰基等烷氧基羰基；具有通常 2~20 个且优选小于或等于 12 个碳原子的诸如二甲氨基和二乙氨基等二烷基氨基；诸如二苯基氨基、二甲苯基氨基和 N-咔唑基等二芳基氨基，所述二芳基氨基具有通常大于或等于 10 个碳原子，优选大于或等于 12 个碳原子，且通常小于或等于 30 个碳原子，优选小于或等于 22 个碳原子；诸如苯基甲基氨基等芳基烷基氨基，所述芳基烷基氨基具有通常大于或等于 6 个碳原子，优选大于或等于 7 个碳原子，且通常小于或等于 25 个碳原子，优选小于或等于 17 个碳原子；具有通常 2~10 个且优选小于或等于 7 个碳原子的诸如乙酰基和苯甲酰基等酰基；诸如氟原子、氯原子等卤原子；具有通常为 1~8 个且优选小

于或等于 4 个碳原子的诸如三氟甲基等卤代烷基；具有通常为 1~10 个且优选小于或等于 6 个碳原子的诸如甲硫基和乙硫基等烷硫基；诸如苯硫基、萘硫基和吡啶硫基等芳硫基，所述芳硫基具有通常大于或等于 4 个碳原子，优选大于或等于 5 个碳原子，且通常小于或等于 25 个碳原子，优选小于或等于 14 个碳原子；诸如三甲基甲硅烷基和三苯基甲硅烷基等甲硅烷基，所述甲硅烷基具有通常大于或等于 2 个碳原子，优选大于或等于 3 个碳原子，且通常小于或等于 33 个碳原子，优选小于或等于 26 个碳原子；诸如三甲基甲硅烷氧基和三苯基甲硅烷氧基等甲硅烷氧基，所述甲硅烷氧基具有通常大于或等于 2 个碳原子，优选大于或等于 3 个碳原子，且通常小于或等于 33 个碳原子，优选小于或等于 26 个碳原子；氰基；具有通常 6~30 个且优选小于或等于 18 个碳原子的诸如苯基和萘基等芳香烃基团；和诸如噻吩基和吡啶基等芳香杂环基团，所述芳香杂环基团具有通常大于或等于 3 个碳原子，优选大于或等于 4 个碳原子，且通常小于或等于 28 个碳原子，优选小于或等于 17 个碳原子。

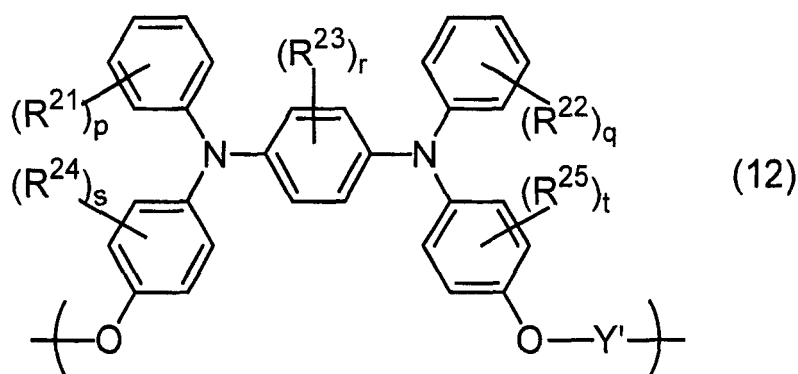
考虑到高分子化合物的溶解性、耐热性和空穴注入/输送性质，优选来自苯、萘、菲、噻吩和吡啶的环结构的一价基团作为 Ar^{21} 和 Ar^{22} 。特别优选苯基和萘基。

考虑到耐热性和包括氧化/还原电势的空穴注入/输送性质，优选来自苯、萘、蒽和菲的环结构的二价基团作为 $\text{Ar}^{23} \sim \text{Ar}^{25}$ 。特别优选亚苯基、亚联苯基和亚萘基。

氢原子或任意取代基适宜用作 R^{31} 和 R^{32} 。它们可以是一个相同的取代基或为不同的取代基。对取代基的种类不作具体限定，只要它们不脱离本发明的范围即可。适宜的取代基的例子包括烷基、烯基、炔基、烷氧基、甲硅烷基、甲硅烷氧基、芳香烃基团和芳香杂环基团。在[取代基组 W]中举出的各种取代基可以作为例子。

在具有如式(11)中所示的重复单元的高分子化合物中，特别优选那些具有如式(12)中所示的重复单元的化合物，这是因为它们具有优异的空穴注入/输送性质。

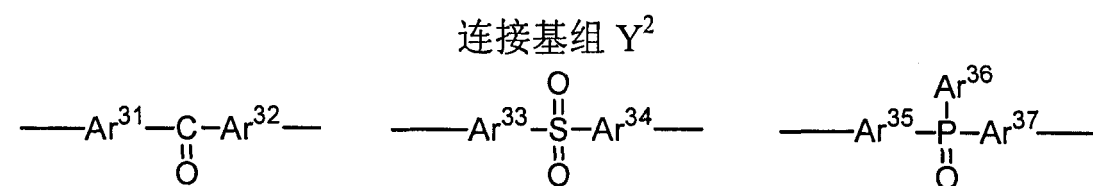
[化学式 12]



(在式(12)中, $R^{21} \sim R^{25}$ 彼此独立地代表任意取代基, $R^{21} \sim R^{25}$ 的取代基的例子与式(11)中描述的 $Ar^{21} \sim Ar^{25}$ 的取代基相同(即, 在[取代基组 W]中描述的取代基);

p 和 q 彼此独立地表示大于或等于 0 且小于或等于 5 的整数; 和 r 、 s 和 t 彼此独立地表示大于或等于 0 且小于或等于 4 的整数。)

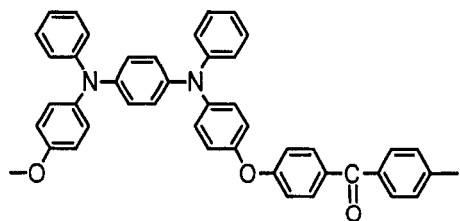
Y' 代表选自下列连接基组 Y^2 的连接部分。



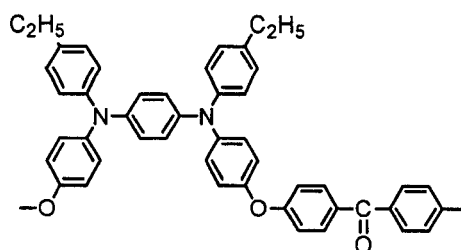
上式中的 $Ar^{31} \sim Ar^{37}$ 彼此独立地代表来自可具有取代基的芳香烃环或芳香杂环的一价或二价基团。 $Ar^{31} \sim Ar^{37}$ 与上述的 $Ar^{31} \sim Ar^{37}$ 相同。

下面将对能够应用于本发明的由式(11)表示重复单元的优选例进行说明。然而, 本发明不限于这些例子。

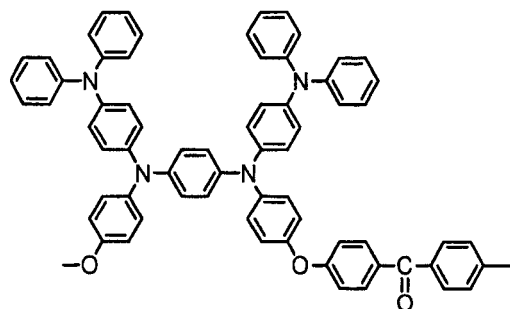
[化学式 14]



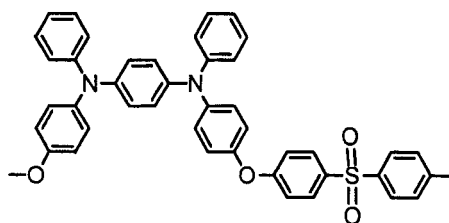
(P-1)



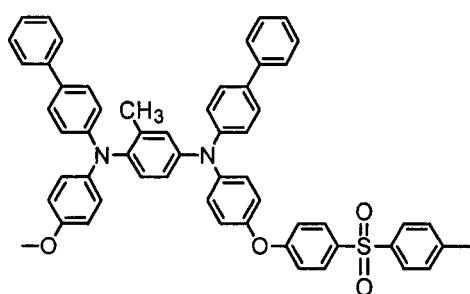
(P-2)



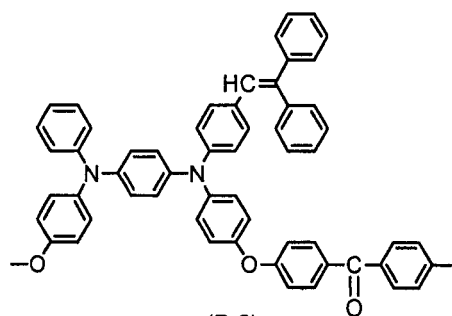
(P-3)



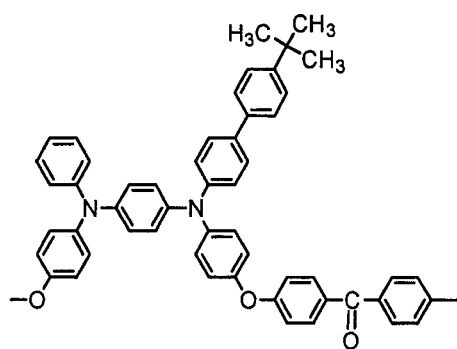
(P-4)



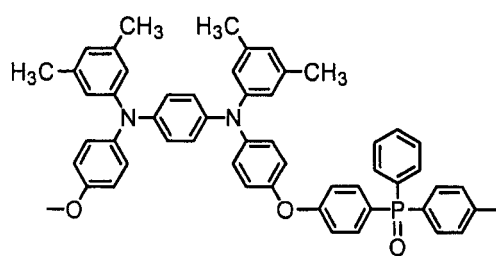
(P-5)



(P-6)

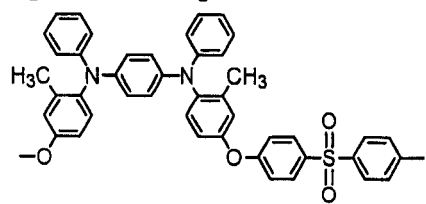


(P-7)

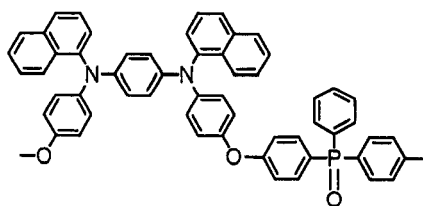


(P-8)

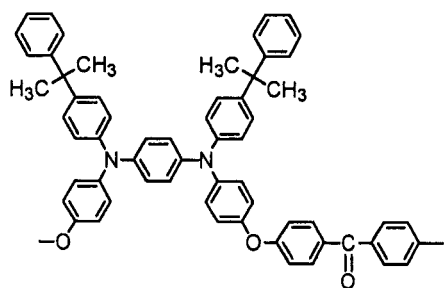
[化学式 15]



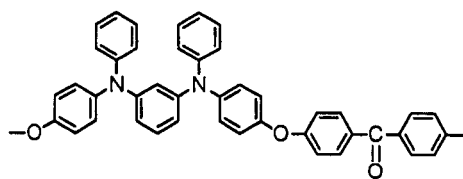
(P-9)



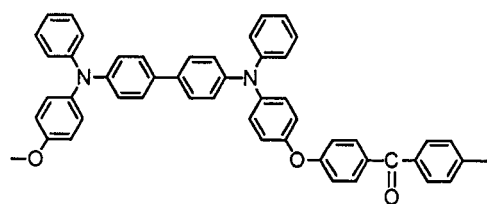
(P-10)



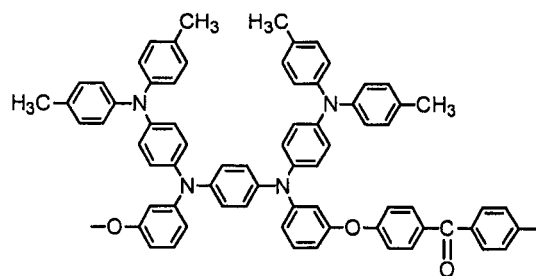
(P-11)



(P-12)

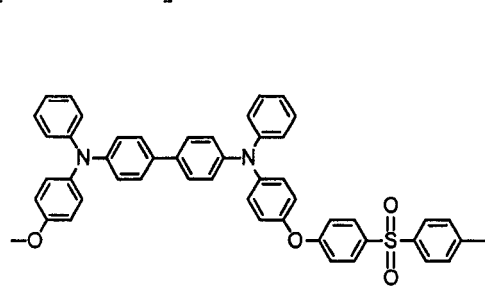


(P-13)

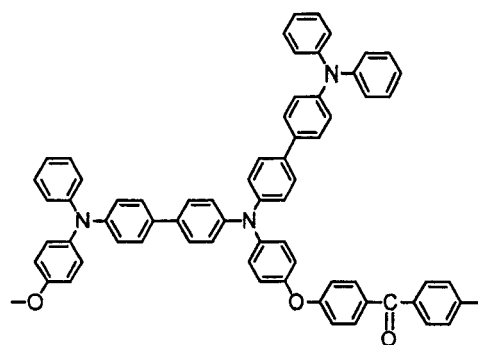


(P-14)

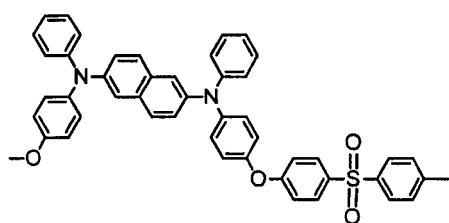
[化学式 16]



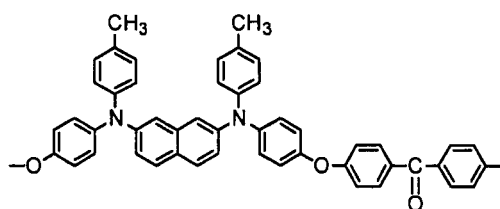
(P-15)



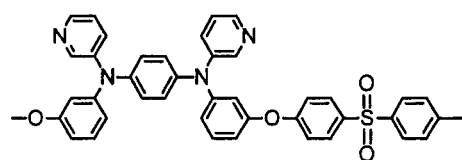
(P-16)



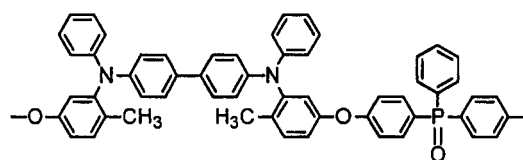
(P-17)



(P-18)

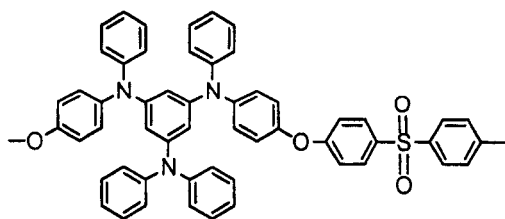


(P-19)

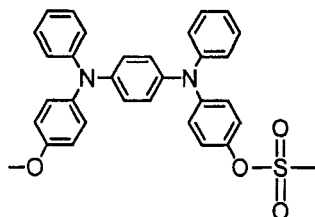


(P-20)

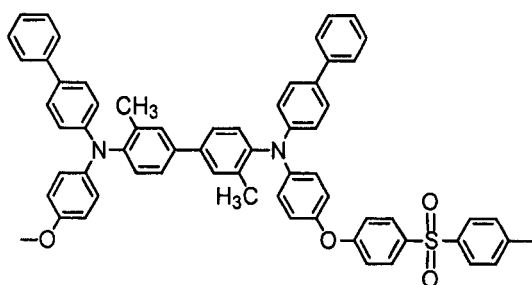
[化学式 17]



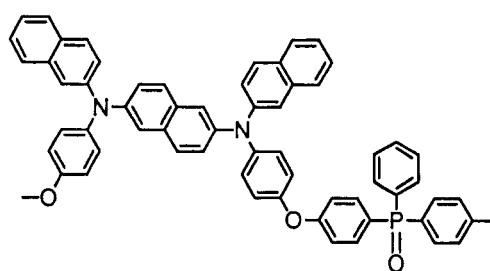
(P-21)



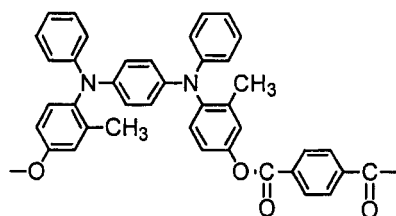
(P-22)



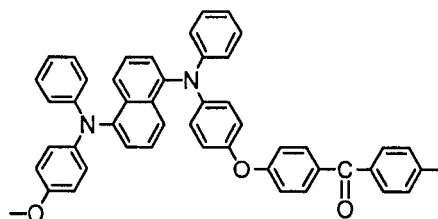
(P-23)



(P-24)



(P-25)

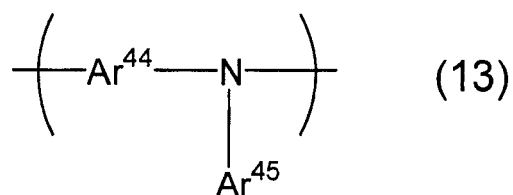


(P-26)

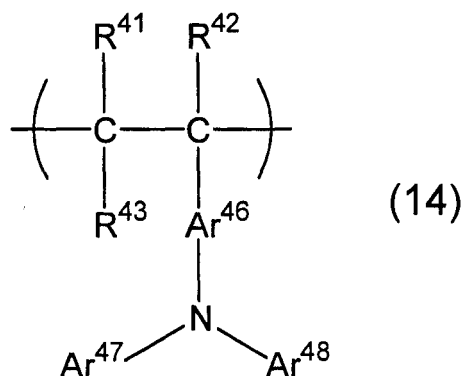
在上面的例子中,考虑到耐热性和电荷输送能力,更优选 P-1~P-11、P13~P18、P-20、P-21、P-23、P-25 和 P-26 的重复单元。进一步更优选 P-1、P-3、P-4、P-6、P-9 和 P-10 的重复单元。

可以举出包含以下式(13)和/或(14)表示的重复单元的高分子化合物作为芳族叔胺高分子化合物的其他优选例。

[化学式 18]



[化学式 19]

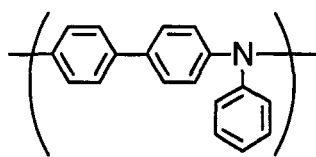


(在式(13)和(14)中, Ar^{45} 、 Ar^{47} 和 Ar^{48} 彼此独立地代表可具有取代基的芳香烃基团或可具有取代基的芳香杂环基团。 Ar^{44} 和 Ar^{46} 彼此独立地代表可具有取代基的二价芳香烃基团或可具有取代基的二价芳香杂环基团。 $\text{R}^{41} \sim \text{R}^{43}$ 彼此独立地代表氢原子或任意取代基。)

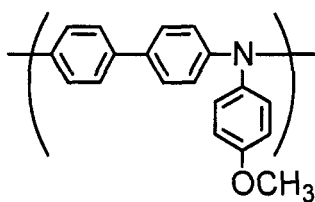
Ar^{45} 、 Ar^{47} 、 Ar^{48} 和 Ar^{44} 和 Ar^{46} 的具体例、优选例、能够被引入的取代基的例子和优选取代基的例子分别与 Ar^{21} 、 Ar^{22} 和 $\text{Ar}^{23} \sim \text{Ar}^{25}$ 的那些相同。优选氢原子或在[取代基组 W]中描述的取代基作为 $\text{R}^{41} \sim \text{R}^{43}$ 。更优选氢原子、烷基、烷氧基、氨基、芳香烃基团和芳香杂环基团。

下面将对能够应用于本发明的由式(13)和(14)表示重复单元的优选例进行说明。这些例子仅是描述性的而非限制性的。

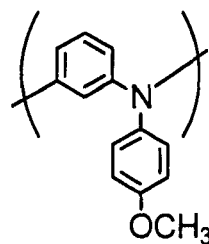
[化学式 20]



(P-31)

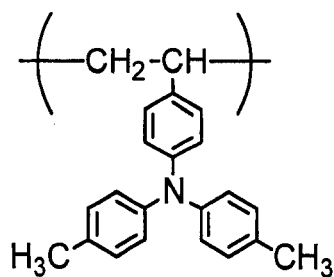


(P-32)

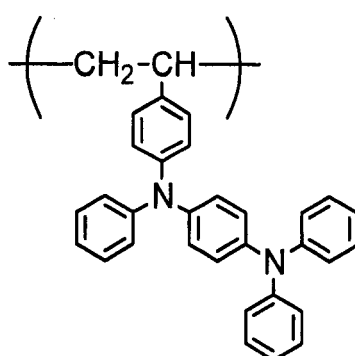


(P-33)

[化学式 21]



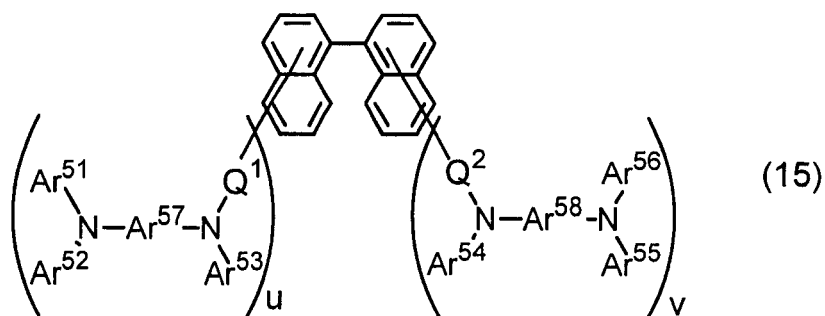
(P-34)



(P-35)

当通过湿式成膜法用本发明的电荷输送膜用组合物(A)形成薄膜时, 优选易于溶解在各种溶剂中的空穴输送性化合物。作为芳族叔胺化合物, 例如, 优选由下列通式(15)表示的联萘化合物。适当时, 也可以从以前用作有机电致发光器件的空穴注入/输送成膜材料的化合物中选择易于溶解在各种溶剂中的化合物。

[化学式 22]



通式(15)中的 $\text{Ar}^{51} \sim \text{Ar}^{58}$ 的彼此独立地代表可具有取代基的芳香烃基团或可具有取代基的芳香杂环基团。 Ar^{51} 和 Ar^{52} , 以及 Ar^{55} 和 Ar^{56} , 可以彼此结合以形成环。 $\text{Ar}^{51} \sim \text{Ar}^{58}$ 的具体例、优选例、能够被引入的取代基的例子和优选取代基的例子与 $\text{Ar}^{21} \sim \text{Ar}^{25}$ 的那些相同。

同样, u 和 v 彼此独立地表示大于或等于 0 且小于或等于 4 的整数。它们应当满足关系 $u+v \geq 1$ 。特别优选的组合是 $u=1$ 和 $v=1$ 。

Q^1 和 Q^2 彼此独立地表示直接连接或二价连接基。

通式 (15) 中的萘环除了取代基 $-(Q^1\text{NAr}^{53}\text{Ar}^{57}(\text{NAr}^{51}\text{Ar}^{52}))$ 和 $-(Q^2\text{NAr}^{54}\text{Ar}^{58}(\text{NAr}^{55}\text{Ar}^{56}))$ 之外可具有任意取代基。此外, 取代基 $(Q^1\text{NAr}^{53}\text{Ar}^{57}(\text{NAr}^{51}\text{Ar}^{52}))$ 和 $-(Q^2\text{NAr}^{54}\text{Ar}^{58}(\text{NAr}^{55}\text{Ar}^{56}))$ 可在萘环的任意位

置。特别地，更优选在 C-4 和 C-4' 位具有取代基的联萘化合物。

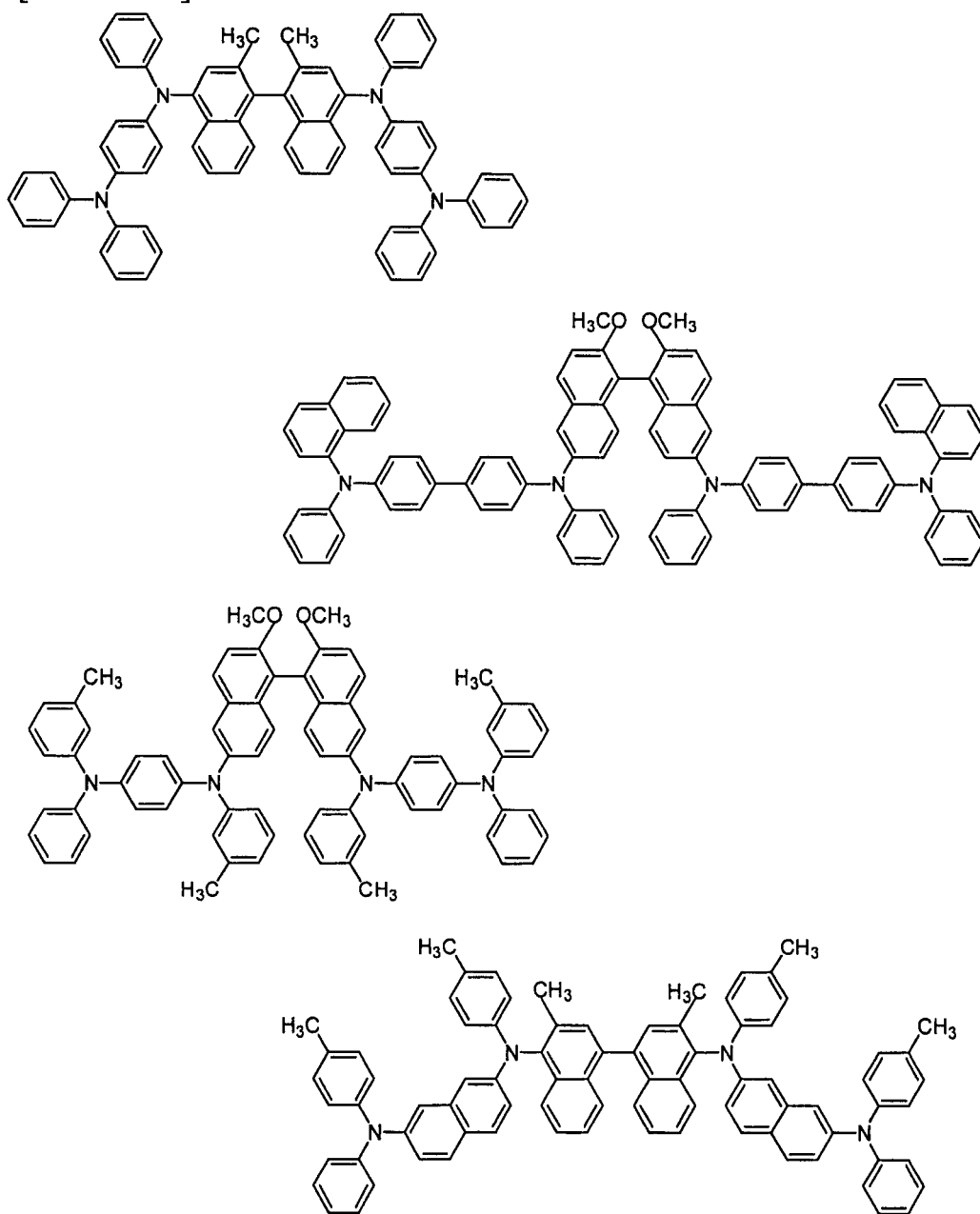
优选以通式(15)表示的化合物的联亚萘基结构在 C-2 和 C-2' 位具有取代基。能够举出可具有取代基的烷基、可具有取代基的烷氧基、可具有取代基的烯基和可具有取代基的烷氧基羰基作为在 C-2 和 C-2' 位的取代基。

以通式(15)表示的化合物的联亚萘基结构可在除了 C-2 和 C-2' 位之外的位置具有任意取代基。可以举出上述对于 C-2 和 C-2' 的相同的取代基作为取代基。据认为可能是由于在 C-2 和 C-2' 位的取代基而导致在以通式(15)表示的化合物中的两个萘环呈现扭曲构型，这将引起化合物的溶解度增大。

以通式(15)表示的联萘化合物的分子量通常小于或等于 2000，优选小于或等于 1200，且通常大于或等于 500，优选大于或等于 700。

下面将对能够应用于本发明中的以通式(15)表示的联萘化合物的优选例进行说明。然而，本发明决不限于这些例子。

[化学式 23]



作为用作本发明的空穴输送性化合物的其他芳族胺化合物，可以举出以前已知用作有机电致发光器件的空穴注入/输送层形成材料的化合物。例子包括：芳族二胺化合物，其中连接了诸如 1,1-双(4-二-对甲苯基氨基苯基)环己烷等芳族叔胺单元(特开昭 59-194393 号公报)；芳族胺，其中包含以 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯表示的两个或两个以上叔胺，并且其中的氮具有两个或两个以上稠芳环取代基(特开平 5-234681 号公报)；具有星形放射状结构的三苯基苯衍生物的芳族三胺(美国专利第 4,923,774 号公报)；诸如 N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)联苯-4,4'-二胺

等芳族二胺(美国专利第 4,764,625 号公报); $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基- α,α' -双(4-二-对甲苯基氨基苯基)对二甲苯(特开平 3-269084 号公报); 分子整体上空间不对称的三苯基胺衍生物(特开平 4-129271 号公报); 其中的茈基具有多于一个芳族二胺基取代基的化合物(特开平 4-175395 号公报); 其中的芳族叔胺单元通过亚乙基连接的芳族二胺(特开平 4-264189 号公报); 具有苯乙烯基结构的芳族二胺(特开平 4-290851 号公报); 其中的芳族叔胺单元通过噻吩基团连接的化合物(特开平 4-304466 号公报); 星形放射状结构的芳族三胺(特开平 4-308688 号公报); 苄基苯基化合物(特开平 4-364153 号公报); 其中的叔胺通过苄基连接的化合物(特开平 5-25473 号公报); 三胺化合物(特开平 5-239455 号公报); 双二吡啶基氨基联苯(特开平 5-320634 号公报); N,N,N-三苯基胺衍生物(特开平 6-1972 号公报); 具有吩噻嗪结构的芳族二胺(特开平 7-138562 号公报); 二氨基苯基菲啉衍生物(特开平 7-252474 号公报); 脲化合物(特开平 2-311591 号公报); 硅氮烷化合物(美国专利第 4,950,950 号公报); 甲硅烷胺衍生物(特开平 6-49079 号公报); 磷胺(phosphamine)衍生物(特开平 6-25659 号公报); 和喹吡啶酮化合物。如果需要, 这些芳族胺化合物可以用作一种以上的化合物的混合物。

可以举出包含二芳基氨基的 8-羟基喹啉衍生物的金属络合物作为适宜用作本发明的空穴输送性化合物的芳族胺化合物的其他例子。上述金属络合物包含选自碱金属、碱土金属、Sc、Y、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Sm、Eu 和 Tb 的中心金属。配体 8-羟基喹啉携带一个或多个二芳基氨基作为取代基, 并可携带除了二芳基氨基之外的其他任意取代基。

适宜用作本发明的空穴输送性化合物的酞菁衍生物或紫菜碱衍生物的优选例包括: 紫菜碱、5,10,15,20-四苯基-21H,23H-紫菜碱、5,10,15,20-四苯基-21H,23H-紫菜碱钴(II)、5,10,15,20-四苯基-21H,23H-紫菜碱铜(II)、5,10,15,20-四苯基-21H,23H-紫菜碱锌(II)、5,10,15,20-四苯基-21H,23H-紫菜碱氧化钒(IV)、5,10,15,20-四(4-吡啶基)-21H,23H-紫菜碱、29H,31H-酞菁铜(II)、酞菁锌(II)、酞菁钛、酞菁氧化镁、酞菁铅、酞菁铜(II)和 4,4',4'',4'''-

四氮杂-29H,31H-酞菁。

适宜用作本发明的空穴输送性化合物的低聚噻吩衍生物的优选例包括 α -六噻吩。

除了包含上述特定重复单元的高分子化合物之外，这些空穴输送性化合物的分子量通常小于或等于 5000，优选小于或等于 3000，更优选小于或等于 2000，进一步小于或等于 1700，最优选小于或等于 1400，并通常大于或等于 200，优选大于或等于 400，更优选大于或等于 600。当空穴输送性化合物的分子量过高时，其合成和提纯变得困难，而这是不优选的。另一方面，当分子量过低时，它的耐热性降低，这也是不优选的。

本发明的电荷输送膜用组合物(A)包含任意一种上述的空穴输送性化合物或包含两种或两种以上的空穴输送性化合物。在其包含两种或两种以上的空穴输送性化合物的情况中，化合物的组合是任意的。然而，优选一种或多种芳族叔胺高分子化合物与一种或多种其他空穴输送性化合物组合使用。优选芳族胺化合物作为与上述高分子化合物组合使用的空穴输送性化合物。

空穴输送性化合物在本发明的电荷输送膜用组合物(A)中的含量应当在以前指定的对于离子化合物的比例范围内。在两种或两种以上的电荷输送膜用组合物组合使用的情况中，总含量应当在上述范围内。

[II-3.离子化合物(离子基化合物)]

本发明的电荷输送膜用组合物(B)可包含前述任意一种离子化合物(离子基化合物)，或包含两种或两种以上离子化合物(离子基化合物)。优选单独包含一种离子化合物(离子基化合物)。

优选本发明的电荷输送膜用组合物(B)除了包含离子化合物(离子基化合物)之外还包含在[I-2.空穴输送性化合物]中描述的空穴输送性化合物。相对于离子化合物(离子基化合物)，空穴输送性化合物在本发明的电荷输送膜用组合物(B)中的含量优选等于或大于 10 重量%，更优选等于或大于 100 重量%，并优选小于或等于 10000 重量%。

通过使正电荷从离子化合物(离子基化合物)转移至临近的中性空穴

输送性化合物，由本发明的由电荷输送膜用组合物(B)形成的电荷输送膜显示了很高的空穴注入/输送能力。因而，优选离子化合物(离子基化合物)和中性空穴输送性化合物都存在，且它们的比率约为 1:100~100:1。更优选这两种化合物以约为 1:20~20:1 的比率存在。

正如在后面的[II-5.其他]中将要描述的，在包含以通式(1)~(3)表示的受电子性离子化合物和空穴输送性化合物的本发明的电荷输送膜用组合物(A)中，出现了电子由空穴输送性化合物向受电子性离子化合物的转移，并形成了由空穴输送性化合物的阳离子基和反荷阴离子构成的离子化合物。

[II-4.溶剂及其它]

除了上述的受电子性离子化合物和空穴输送性化合物之外，本发明的电荷输送膜用组合物(A)在需要时可包含其他成分，例如，溶剂或各种类型的添加剂。特别地，当电荷输送膜是通过湿式成膜法用本发明的电荷输送膜用组合物形成时，优选使用溶剂使上述受电子性离子化合物和空穴输送性化合物保持溶解状态。

本发明的离子基化合物是通过将以下化合物混合而制得：受电子性离子化合物，该化合物具有在前面的[I-1.反荷阴离子]中所描述的作为反荷阴离子的阴离子；和在前面的[II-2.空穴输送性化合物]中所描述的空穴输送性化合物。换言之，离子基化合物是来自受电子性化合物和空穴输送性化合物的化合物。因而，与电荷输送膜用组合物(A)类似，包含离子基化合物的本发明的电荷输送膜用组合物(B)需要时可包含其他成分，并且当电荷输送膜通过湿式成膜法形成时，优选使用溶剂使本发明的离子基化合物保持溶解状态。

关于在本发明的电荷输送膜用组合物(A)中包含的溶剂，对其种类不作具体限定，只要该溶剂能够同时溶解前述的受电子性离子化合物和前述的空穴输送性化合物即可。关于在本发明的电荷输送膜用组合物(B)中包含的溶剂，对其种类不作具体限定，只要该溶剂能够溶解本发明的离子基化合物即可。关于这点，能够溶解前述的受电子性离子化合物和前

述的空穴输送性化合物的溶剂是指以下溶剂：能够将空穴输送性化合物溶解至通常大于或等于 0.005 重量%，优选大于或等于 0.5 重量%，更优选大于或等于 1 重量%的溶剂，和能够将离子化合物溶解至通常大于或等于 0.001 重量%，优选大于或等于 0.1 重量%，更优选大于或等于 0.2 重量%的溶剂。前述的本发明的离子化合物具有很高的溶解度，因而，各种溶剂都适宜。能够溶解本发明的离子基化合物的溶剂是指能够将本发明的离子基化合物溶解至通常大于或等于 0.001 重量%，优选大于或等于 0.1 重量%，更优选大于或等于 0.2 重量%的溶剂。

作为在本发明的电荷输送膜用组合物(A)中包含的溶剂，优选使用不包含可能导致受电子性化合物、空穴输送性化合物和来自二者混合的自由载流子(阳离子基)失活的化合物的那些溶剂，或不包含可能生成失活物质的化合物的那些溶剂。相似的，作为在本发明的电荷输送膜用组合物(B)中包含的溶剂，优选使用不包含可能导致本发明的离子基化合物失活的化合物的那些溶剂，或不包含可能生成失活物质的化合物的那些溶剂。

本发明的受电子性离子化合物和空穴输送性化合物、来自二者混合的自由载流子(阳离子基)以及本发明的离子基化合物都是热力学稳定和电化学稳定的化合物。因而，可以使用各种溶剂。例如，可以举出醚型溶剂和酯型溶剂作为优选溶剂。醚型溶剂的例子包括：诸如乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇-1-单甲醚乙酸酯(PGMEA)等脂肪醚；和诸如 1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、苯甲醚、苯乙醇、2-甲氧基甲苯、3-甲氧基甲苯、4-甲氧基甲苯、2,3-二甲基苯甲醚、2,4-二甲基苯甲醚等芳香醚。酯型溶剂例如包括：诸如乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乳酸乙酯、乳酸正丁酯等脂肪酯；和诸如乙酸苯酯、丙酸苯酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯和苯甲酸正丁酯等芳香酯。这些溶剂可以单独使用或作为任意比例的两种或两种以上的任意混合物使用。

除了上述醚型溶剂和酯型溶剂之外，适宜的溶剂还可以举出诸如苯、甲苯和二甲苯等芳香烃溶剂、诸如 N,N-二甲基甲酰胺和 N,N-二甲基乙酰胺等酰胺型溶剂以及二甲基亚砷等。这些溶剂可以单独使用或作为任意比例的两种或两种以上的任意混合物使用。一种或多种这些溶剂也可以

与一种或多种上述醚型溶剂和酯型溶剂混合使用。由于诸如苯、甲苯和二甲苯等芳香烃溶剂溶解受电子性化合物和自由载流子(阳离子基)的能力很差,因而优选将它们与醚型溶剂和酯型溶剂组合使用。

应当注意,不优选含有卤素的溶剂,因为它们对环境产生很重的负荷。可以举出诸如苯甲醛等醛型溶剂,和在 α 位具有氢原子的诸如甲基乙基酮、环己酮和苯乙酮等酮型溶剂,作为包含可能使前述离子化合物、空穴输送性化合物、自由载流子(阳离子基)和本发明的离子基化合物失活的化合物的溶剂,或作为包含可能生成失活物质的化合物的溶剂。这些醛型溶剂和酮型溶剂不优选的原因是,这些溶剂分子间可能发生缩合反应或由于它们与自由载流子(阳离子基)的反应而生成杂质。

在使用溶剂的情况中,相对于本发明的电荷输送膜用组合物(A)、(B)来说,溶剂的浓度通常大于或等于10重量%,优选大于或等于30重量%,更优选大于或等于50重量%,并通常小于或等于99.999重量%,优选小于或等于99.99重量%,更优选小于或等于99.9重量%。在两种或两种以上的溶剂混合使用的情况中,溶剂的总含量应当落入上述范围内。

通过将包含许多有机化合物的层堆叠而构造有机电致发光器件。当使用电荷输送膜用组合物(A)或(B)构造有机电致发光器件时,要求各层是均匀的。当通过湿式成膜法形成层时,如果成膜用溶液(电荷输送膜用组合物)中存在水,水会污染形成的膜,导致损坏薄膜的均匀性。因而,优选使溶液中的水含量尽可能的低。此外,有机电致发光器件通常多使用在水的存在下会严重恶化的材料,例如阴极。因而,考虑到防止器件的恶化,优选不存在水。

具体地,优选本发明的电荷输送膜用组合物(A)、(B)中水的含量通常保持为小于或等于1重量%,优选小于或等于0.1重量%,更优选小于或等于0.05重量%。

减少组合物中水含量的方法例如包括:以氮气密封、使用干燥剂、将溶剂预脱水和使用水在其中的溶解度很低的溶剂。特别地,考虑到防止由于涂布过程中溶液涂膜吸收空气中的水分而导致的白化现象,优选使用水在其中的溶解度很低的溶剂。

优选当通过湿式成膜法成膜时，本发明的电荷输送膜用组合物(A)、(B)包含水在其中的溶解度很低的溶剂。更具体地，优选使用 25℃下水在其中的溶解度小于或等于 1 重量%，优选小于或等于 0.1 重量%的溶剂。溶剂在全部组合物中的含量通常大于或等于 10 重量%，优选大于或等于 30 重量%，更优选大于或等于 50 重量%。

本发明的电荷输送膜用组合物(A)、(B)可包含的其他成分还包括粘合剂树脂、涂布改良剂等。这些成分的种类和含量可以根据电荷输送膜用组合物的用途选择。

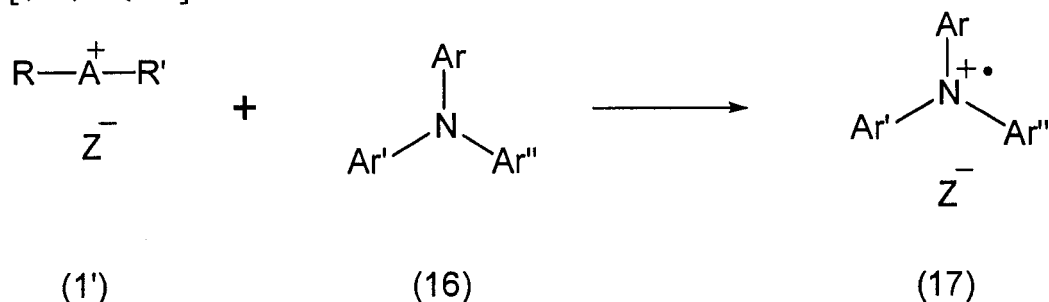
[II-5.其他]

由本发明的电荷输送膜用组合物(A)形成的电荷输送膜具有优异的耐热性和很高的空穴注入/输送能力。下面将对这些优异性质的原因进行说明。

本发明的电荷输送膜用组合物(A)包含以通式(1)~(3)表示的受电子性离子化合物和空穴输送性化合物。通式(1)~(3)的受电子性离子化合物的阳离子具有超原子价中心原子，其正电荷广泛离域。因而，它具有很高的吸电子能力。这导致电子由空穴输送性化合物向受电子性离子化合物的阳离子转移，从而形成由空穴输送性化合物的阳离子基和反荷阴离子构成的离子基化合物。空穴输送性化合物的该阳离子基充当电荷的载体，从而增强电荷输送膜的导电性。

例如，当电子从由下式(16)表示的空穴输送性化合物转移至由下式(1')表示的受电子性离子化合物时，形成由空穴输送性化合物的阳离子基和反荷阴离子构成的由式(17)表示的离子基化合物。

[化学式 24]



前述通式(1)~(3)的受电子性离子化合物的特征在于,其有效地形成了由空穴输送性化合物的阳离子基和反荷阴离子构成的离子基化合物,而不易升华或分解。通过这些特征,通式(1)~(3)的受电子性离子化合物和由空穴输送性化合物的阳离子基与反荷阴离子构成的离子化合物显示了优异的耐热性和电化学耐久性。因而,电荷输送膜用组合物的耐热性和电化学耐久性得到改善。

此外,本发明的电荷输送膜用组合物(B)包含具有优异的耐热性和电化学耐久性的离子基化合物。结果,电荷输送膜用组合物(B)具有优异的耐热性和电化学耐久性。

因此,由本发明的电荷输送膜用组合物(A)、(B)形成的电荷输送膜,和包含本发明的离子化合物的电荷输送膜具有优异的耐热性和很高的空穴注入/输送能力。因而,它们能够有利地用在诸如有机电致发光器件、电子照相感光体、光电转换器件、有机太阳能电池或有机整流器件等各种领域中。特别地,优选将它们用作形成有机电致发光器件的材料。高度优选使用它们形成电致发光器件的电荷输送层。此外,通过形成存在于有机电致发光器件的阳极和发光层之间的中间层,尤其是空穴注入层,阳极与空穴输送层或发光层之间的电连接得到改善,导致连续操作时驱动电压的降低和稳定性的提高。

当将由本发明的电荷输送膜用组合物(A)、(B)形成的电荷输送膜,或包含本发明的离子化合物的电荷输送膜用于各种用途时,优选将其制成膜状。对成膜方法不作具体限定。由于受电子性化合物和离子基化合物在溶剂中具有优异的溶解度,因此它们能够方便地通过湿式成膜法成膜。

此外,当使用本发明的电荷输送膜用组合物(A)、(B)形成电荷输送膜时,在成膜时可以应用高温下的加热干燥。该操作有助于简化生产过程并增强器件特性的稳定性。当有机电致发光器件的空穴注入层是通过湿式成膜法形成时,作为减少涂布膜中水含量的方法,其优点尤其显著。在高温下进行加热干燥能够减少造成器件明显恶化的水的含量和残留溶剂。此外,由本发明的电荷输送膜用组合物(A)、(B)形成的电荷输送膜具有优异的耐热性,因而,所制造的有机电致发光器件的耐热性得到显著

改善。

由于本发明的受电子性离子化合物具有优异的耐热性和适度的升华性质以及很高的吸电子性质，因此它们能够通过除了上述的湿式成膜法之外的真空沉积法成膜。有机电致发光器件的设计更通用和灵活。

[III. 有机电致发光器件]

下面，将参考图 1(a)~1(c)对本发明的有机电致发光器件进行说明。图 1(a)~1(c)是描述本发明一个实施方式中有机电致发光器件结构的例子的截面示意图。

图 1(a)中所示的有机电致发光器件 100a 包括基材 101，其上依次层叠阳极 102、空穴注入层 103、发光层 105 和阴极 107。

基材 101 是有机电致发光器件 100a 的支持体。可以举出石英板、玻璃板、金属板、金属箔、塑料膜、塑料片材等作为用于形成基材 101 的材料。其中，优选玻璃板和诸如聚酯、聚甲基丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚砒等透明塑料片材。在使用塑料形成基材 101 的情况中，为增强阻气性，优选在基材 101 的一面或两面上设置质地致密的薄膜，如二氧化硅膜等。

设置在基材 101 上面的阳极 102 具有将空穴注入至空穴注入层 103 的功能。作为用于形成阳极 102 的材料，可以举出：诸如铝、金、银、镍、钯、铂等金属；诸如铟和/或锡的氧化物等导电金属氧化物；诸如碘化铜等卤化金属；炭黑；和诸如聚(3-甲基噻吩)、聚吡咯、聚苯胺等导电高分子。作为阳极 102 的制造方法通常可以举出：在基材 101 上的溅射、真空沉积等；将分散在适宜的粘合剂树脂溶液中的如银等金属颗粒、如碘化铜等颗粒、炭黑、导电金属氧化物的颗粒或导电高分子颗粒涂布在基材 101 上的方法；通过电解聚合直接在基材 101 上形成导电聚合物薄膜的方法；将导电高分子溶液涂布在基材 101 上的方法等。阳极 102 的可见光透射率通常大于或等于 60%，特别优选大于或等于 80%。阳极 102 的厚度通常小于或等于 1000 nm，优选小于或等于 500 nm，并通常大于或等于 5 nm，优选大于或等于 10 nm。

在阳极 102 上形成空穴注入层 103。

空穴注入层 103 优选是包括前面提及的在[II-1.受电子性离子化合物]中描述的受电子性离子化合物和前面提及的在[II-2.空穴输送性化合物]中描述的空穴输送性化合物的层。在该情况中,受电子性离子化合物在空穴注入层 103 中的含量通常大于或等于 0.1 重量%,优选大于或等于 1 重量%,并通常小于或等于 50 重量%,优选小于或等于 25 重量%。当受电子性离子化合物的含量过高时,电荷输送能力倾向于下降。另一方面,当该含量过低时,自由载流子(阳离子基)的生成不够充分,这也是不优选的。应当注意,这里所规定的受电子性离子化合物的含量范围是,它与将包含受电子性离子化合物的层设置为器件中空穴注入层以外的层的情况相同。

当受电子性离子化合物和空穴输送性化合物是低分子化合物时,通过湿式成膜法或真空沉积法在上述阳极 102 上形成空穴注入层 103,当那些化合物是高分子化合物时,通过湿式成膜法成层。

另外,空穴注入层 103 优选是包含在上述[I.离子化合物(离子基化合物)]中描述的离子基化合物的层。在该情况中,本发明的离子基化合物在空穴注入层 103 中的含量通常大于或等于 0.1 重量%,优选大于或等于 1 重量%,且通常小于或等于 99 重量%,优选小于或等于 95 重量%。由于通过正电荷由离子基化合物向临近的电中性化合物的转移,空穴注入层 103 显示了很高的空穴注入/输送能力,因此离子基化合物的含量过高以及过低都是不优选的。应当注意,这里所规定的离子基化合物的含量范围与将包含离子基化合物的层设置为器件中空穴注入层以外的层的情况相同。

当离子基化合物是低分子化合物时,通过湿式成膜法或真空沉积法在上述阳极 102 上形成空穴注入层 103,当所述化合物是高分子化合物时,通过湿式成膜法成层。

由于前面描述的本发明的离子基化合物和受电子性离子化合物具有优异的耐热性、高吸电子性、适宜的升华性和在溶剂中优异的溶解性,因此它们能够通过真空沉积法成层和湿式成膜法成层。

当通过真空沉积法成层时,将受电子性离子化合物和空穴输送性化

合物装入布置在真空容器中的各自的坩锅中，并以适宜的真空泵进行抽真空，直至真空度达到约 10^{-4} Pa。然后，通过加热各坩锅使受电子性离子化合物和空穴输送性化合物蒸发，独立地控制它们的蒸发量。因此，在朝向坩锅布置的基材的阳极 102 上形成空穴注入层 103。

另外，将离子基化合物装入布置在真空容器中的坩锅中并以适宜的真空泵进行抽真空，直至真空度达到约 10^{-4} Pa。然后，通过加热坩锅使离子基化合物蒸发，控制其蒸发量。因此，在朝向坩锅布置的基材的阳极 102 上形成空穴注入层 103。优选将空穴输送性化合物放入与用于离子基化合物的不同的坩锅中并蒸发，控制其蒸发量，随后在阳极 102 上形成由离子基化合物和空穴输送性化合物构成的空穴注入层 103。

当通过湿式成膜法成层时，使用预定量的受电子性离子化合物和空穴输送性化合物，如果需要，添加不会捕捉电荷的粘合剂树脂或涂布改良剂来制备涂布液，即电荷输送膜用组合物(A)。然后，通过诸如旋涂、浸涂等湿式成膜法将溶液涂布在阳极 102 上，随后进行干燥，以形成空穴注入层 103。

另外，使用预定量的离子基化合物，如果需要，添加空穴输送性化合物、不会捕捉电荷的粘合剂树脂或涂布改良剂来制备涂布液，即电荷输送膜用组合物(B)。然后，通过诸如旋涂、浸涂等湿式成膜法将溶液涂布在阳极 102 上，随后进行干燥，以形成空穴注入层 103。

当在阳极 102 上形成具有自由载流子(阳离子基)的空穴注入层 103 时，优选通过湿式成膜法用本发明的电荷输送膜用组合物(A)或(B)形成空穴注入层 103，从而降低前述阳极表面上的粗糙度。在该过程中形成的空穴注入层 103 的膜厚通常大于或等于 5 nm，优选大于或等于 10 nm，通常小于或等于 1000 nm，优选小于或等于 500 nm。

发光层 105 设置在空穴注入层 103 上，并且发光层 105 由以下材料形成，所述材料能够在施加了电场的电极之间将从阴极 107 注入的电子和从空穴注入层 103 输送的空穴有效地再结合，且通过再结合而有效发光。用于形成发光层 105 的材料的例子是：诸如 8-羟基喹啉的铝络合物等金属络合物、10-羟基苯并[h]喹啉的金属络合物、二苯乙烯基苯衍生物、

二苯乙烯基亚芳基衍生物、(2-羟基苯基)苯并噻唑的金属络合物、噻咯(silole)衍生物等低分子发光材料;由与诸如聚(对亚苯基-1,2-亚乙烯基)、聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-亚苯基-1,2-亚乙烯基]、聚(3-烷基噻吩)、聚乙烯吡唑等高分子化合物混合的发光材料和电子转移材料构成的体系;等等。

可通过使用如 8-羟基喹啉的铝络合物等金属络合物作为基质材料(host material),并将稠合多环芳香环的化合物(诸如四苯基蔡并蔡(rubrene)等蔡并蔡衍生物、喹吖啶酮衍生物、二蔡嵌苯等)掺入基质材料而增强器件的发光特性,尤其是增强器件的驱动稳定性,其中,相对于基质材料,其掺入量通常大于或等于 0.1 重量%并小于或等于 10 重量%。

这些材料经真空沉积法或湿式成膜法涂布在空穴注入层 103 上而在空穴注入层 103 上形成薄膜。在该步骤中形成的发光层 105 的膜厚通常大于或等于 10 nm,优选大于或等于 30 nm,通常小于或等于 200 nm,优选小于或等于 100 nm。

阴极 107 具有向发光层 105 注入电子的功能。优选将具有低功函数的金属作为用于形成阴极 107 的材料。例如,可使用锡、镁、铟、钙、铝、银或其他适宜的金属,或这些金属的合金。具体例包括:由诸如镁-银合金、镁-铟合金和铝-锂合金等具有低功函数的合金形成的电极。阴极 107 的膜厚通常与阳极 102 的范围相似。考虑到提高器件的稳定性,为保护具有低功函数的阴极 107,在阴极 107 上堆叠具有高功函数因而具有高大气稳定性的金属层是有效的。为达到该目的,可使用诸如铝、银、铜、镍、铬、金、铂等金属。此外,将由 LiF、MgF₂、Li₂O 等形成的极薄的绝缘薄膜(膜厚 0.1 nm~5 nm)插入阴极 107 与发光层 105 之间的界面能够提高器件的效率。

图 1(b)描述了功能分离型的发光器件。在图 1(b)中所示的有机电致发光器件 100b 中,为提高器件的发光特性,在空穴注入层 103 和发光层 105 之间提供空穴输送层 104。其他层与图 1(a)中所示的有机电致发光器件 100a 的那些层相同。作为用于空穴输送层 104 的材料,必须选择能够

保持来自空穴注入层 103 的高空穴注入效率并能够有效地输送注入的空穴的材料。为满足这些要求, 该材料应当具有适宜的电离电势、高空穴迁移度、优异的化学稳定性, 并且不易生成在制造和使用作为陷阱(trap)的杂质。另外, 由于其是直接与发光层 105 相接触的层, 因此优选不包含消光材料。

作为用于形成空穴输送层 104 的材料, 可以举出与本发明的电荷输送膜用组合物和有机电致发光器件中包含的空穴输送性化合物相同的化合物。这些空穴输送化合物经湿式成膜法或真空沉积法涂布在空穴注入层 103 上而形成空穴输送层 104。在该步骤中形成的空穴输送层 104 的膜厚通常大于或等于 10 nm, 优选大于或等于 30 nm, 通常小于或等于 300 nm, 优选小于或等于 100 nm。

图 1(c)描述了功能分离型的发光器件的另一实施方式。在图 1(c)中所示的有机电致发光器件 100c 中, 在发光层 105 和阴极 107 之间提供电子输送层 106。其他层与图 1(b)中所示的有机电致发光器件 100b 的那些层相同。作为用于电子输送层 106 的化合物, 必须选择来自阴极 107 的电子易于注入并具有更大的电子输送能力的材料。作为该电子输送材料, 例如可举出: 8-羟基喹啉的铝络合物、噁二唑衍生物或它们分散在诸如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等树脂中的体系、菲咯啉衍生物、2-叔丁基-9,10-N,N'-二氰基蒽醌二亚胺、n 型无定形氢化碳化硅、n 型硫化锌、n 型硒化锌等等。电子输送层 106 的膜厚通常大于或等于 5 nm, 优选大于或等于 10 nm, 通常小于或等于 200 nm, 优选小于或等于 100 nm。

图 1(a)~1(c)中所示的有机电致发光器件 100a~100c 并不限于在这些附图中所示的例子。例如, 有机电致发光器件可具有与图 1(a)~1(c)相反的结构。换言之, 可以按照下述方式形成: 即在基材 101 上依次使阴极 107、发光层 105、空穴注入层 103 和阳极 102 堆叠成层。另外, 在图 1(a)~1(c)中所示的各层之间可提供任何其他适当的层, 或整体提供两层或两层以上的层, 只要这些变化不背离本发明的范围即可。作为另一个例子, 有机电致发光器件可设置在两个基材之间, 至少其中一个基材具有高透明性。

包含本发明的离子化合物的层不必是与阳极 102 接触的空穴注入层 103，而可以是在阳极 102 和阴极 107 之间提供的任何一层或多层。不过优选它是位于阳极 102 和发光层 105 之间的一层或多层，即，空穴注入层 103 或空穴输送层 104。更优选是空穴注入层 103。

以下更具体地说明具有经湿式成膜法由本发明的电荷输送膜用组合物形成的薄层的有机电致发光器件 100a~100c 的制造方法。为制造有机电致发光器件 100a~100c，通过溅射、真空沉积等在基材 101 上形成阳极 102。在已形成的阳极 102 上，通过湿式成膜法用本发明的电荷输送膜用组合物然后形成空穴注入层 103 和空穴输送层 104 中的至少一层。然后，通过真空沉积法或湿式成膜法在所形成的空穴注入层 103 和/或空穴输送层 104 上形成发光层 105。如果需要，随后由真空沉积法或湿式成膜法在所形成的发光层 105 上形成电子输送层 106。阴极 107 随后形成在电子输送层 106 上。

当空穴注入层 103 和空穴输送层 104 中的至少一层通过湿式成膜法形成时，通常通过使用预定量的离子化合物和空穴输送性化合物，如果需要的话，添加不会捕捉电荷的粘合剂树脂或涂布改良剂等添加剂，并将其溶解为溶液，由此制备涂布液，即电荷输送膜用组合物。然后，通过诸如旋涂、浸涂等湿式成膜法将溶液涂布在阳极 102 上，随后进行干燥，以形成空穴注入层 103 和空穴输送层 104 中的至少一层。

考虑到空穴迁移率，相对于这些层的每一层来说，粘合剂树脂的含量通常优选小于或等于 50 重量%，更优选小于或等于 30 重量%，最优选基本上为 0。

由本发明的电荷输送膜用组合物(A)或(B)形成的薄膜的结构进行干燥后，再通过热处理，从而可以达到极高的耐热性，原因是热处理激活了所得膜中包含的分子的移动。这样得到的有利结果是，提高了膜表面的平滑度，并且降低了薄膜中的含水量，薄膜中水分会造成器件的恶化。

更具体地，为获得光滑表面和脱水的充分效果，优选在通过湿式成膜法成膜和干燥后，在通常为大于或等于 60℃，优选大于或等于 90℃，更优选大于或等于 120℃，进一步优选大于或等于 150℃，并通常小于或

等于 350℃ 的温度下进行热处理。然而，在组合物包含空穴输送性化合物并且空穴输送性化合物具有很高的结晶性的情况中，热处理优选在比空穴输送性化合物的玻璃化转变温度 T_g 低的温度下进行，优选在低于 10℃ 或低于 10℃ 以上的温度下进行，以防止由于受热导致的结晶化，从而造成膜表面的平滑度的下降。与此相反，在该组合物中所包含的空穴输送性化合物具有很高的无定形性的情况中，为提高膜表面的平滑度，热处理优选在比空穴输送性化合物的玻璃化转变温度 T_g 高的温度下进行，这是因为，据认为空穴输送性化合物的分子移动在该情形中被激活。

在本发明中，空穴输送性化合物具有“很高的结晶性”是指，在大于或等于玻璃化转变温度 T_g 并小于或等于 350℃ 的温度范围内，DSC 测定可观测到结晶化温度 T_c ，或是指小于或等于 350℃ 的温度范围内，DSC 测定不能清晰观测到玻璃化转变温度 T_g 。与此相反，空穴输送性化合物具有“很高的无定形性”是指在大于或等于玻璃化转变温度 T_g 并小于或等于 350℃ 的温度范围内，DSC 测定不能观测到结晶化温度 T_c 。

加热时间通常大于或等于 1 分钟，优选大于或等于 5 分钟，更优选大于或等于 10 分钟，并通常小于或等于 8 小时，优选小于或等于 3 小时，更优选小于或等于 90 分钟。

因而，由于通过湿式成膜法用本发明的电荷输送膜用组合物(A)、(B)形成的层的表面是光滑的，因此在制造器件时，由 ITO 等的阳极 102 的表面粗糙导致的短路问题得到解决。

另外，本发明也涉及与电荷输送性化合物一同包含在电荷输送膜中的受电子性化合物，其中由所述受电子性化合物和所述电荷输送性化合物构成的电荷输送膜 1 的电阻率 RR_1 [Ωcm]和由电荷输送性化合物构成的电荷输送膜 2 的电阻率 RR_0 [Ωcm]满足下列关系

$$RR_1/RR_0 < 8 \times 10^{-2}$$

(条件是，将相同的化合物用作电荷输送膜 1 和电荷输送膜 2 中包含的电荷输送性化合物；上述电阻率是{电场强度[V/cm]/电流密度[A/cm²]}的值，其中，当膜厚为 100 nm~200 nm 且载流面积为 0.04 cm² 的电荷输送膜被夹持在阳极和阴极之间，并以相当于 4 mA/cm²~6 mA/cm² 的电流

密度通电时,由施加给电荷输送膜的电场强度获得所述{电场强度[V/cm]/电流密度[A/cm²]})。)

这里,受电子性化合物可以是能够氧化电荷输送性化合物的任何化合物。具体地,可以是能够满足上述关系的任何化合物,其化合物的例子是本发明的离子化合物(受电子性离子化合物和离子基化合物)、路易斯酸等。优选本发明的离子化合物。

上述电阻率通过下述方法测定。

首先,通过下述方法制备包含受电子性化合物和电荷输送性化合物的电荷输送膜1。电荷输送膜被夹持在阳极和阴极之间用于测定。

通过对沉积有120 nm厚的氧化铟锡(ITO)透明导电膜的玻璃基材采用常规的光刻技术并进行氯化氢蚀刻,由此形成宽度为2 mm的条形图案,由此制备阳极。

对形成有图案的该ITO基材依次进行在表面活性剂水溶液中的超声波洗涤、超纯水洗涤、在超纯水中的超声波洗涤和超纯水洗涤,随后以压缩空气进行干燥,最后进行紫外线-臭氧清洁。

之后,制备由受电子性化合物、电荷输送性化合物和溶剂构成的组合物。该组合物包含1.0重量%的受电子性化合物和5.0重量%的电荷输送性化合物。苯甲醚通常用作溶剂。如果苯甲醚不能溶解大于或等于1重量%的受电子性化合物和电荷输送性化合物,则使用能够溶解大于或等于1重量%的上述两种材料的另外的适宜溶剂。

该组合物被旋涂在上述ITO基材上,形成厚度为100 nm~200 nm的均匀薄膜状电荷输送膜1。

通常在空气中,在23℃和40%相对湿度的环境条件下进行旋涂。旋涂器在1500 ppm的旋转速度旋涂30秒。

电荷输送膜形成后,通过在加热板上在50℃~100℃下加热1分钟来干燥,然后在炉中在80℃~250℃下加热干燥15分钟。

干燥后,2 mm宽的条形荫罩板用作用于阴极气相沉积的掩模,其以相对于阳极的ITO条成直角的方式与器件接触,并被放置在空气被抽空直至真空度达到小于或等于 3×10^{-4} Pa的真空气相沉积装置中。通过加热

钼蒸发皿, 在 $0.2 \text{ nm/s} \sim 1.0 \text{ nm/s}$ 的沉积速度和真空度为 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 下形成厚度为 80 nm 的铝层, 从而形成阴极。在上述通过气相沉积形成阴极的同时, 基材的温度维持在室温。通过该步骤, 得到由夹持在 ITO 阳极和阴极之间的电荷输送膜构成的载流面积为 0.04 cm^2 ($2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$) 的不发光器件 1。

以相似的步骤制造包含电荷输送性化合物的电荷输送膜 2。换言之, 除了使用仅包含电荷输送性化合物和溶剂的组合物且在 ITO 基材上进行旋涂以形成电荷输送膜之外, 以与上述电荷输送膜 1 相似的步骤制造不发光器件 2。这里, 用于制造电荷输送膜 2 的电荷输送性化合物和溶剂分别与在电荷输送膜 1 的制造步骤中使用的化合物和溶剂相同。

当电流通过各器件时, 测定不发光器件 1 和不发光器件 2 的电阻率。

当与 $5 \text{ mA/cm}^2 \sim 6 \text{ mA/cm}^2$ 的电流密度相当的电流通过不发光器件时测定电压。根据该测定, 过低的电流密度会导致极大的测量误差, 而过高的电流密度带来诸如在被测量的器件中出现短路的问题。因而在 $5 \text{ mA/cm}^2 \sim 6 \text{ mA/cm}^2$ 的电流密度下进行测量是非常重要的。电场强度 $[\text{V/cm}]$ 根据电压的测量值 V 和电荷输送膜的膜厚确定。电阻率根据(电场强度 $[\text{V/cm}]$)/(电流密度 $[\text{A/cm}^2]$) 计算。

RR_1/RR_0 的值优选小于 8×10^{-2} , 更优选小于 1×10^{-2} , 特别优选小于 3×10^{-3} 。这里, 相对于电荷输送膜的电荷输送特性, 已知当 RR_1/RR_0 的值越小时, 受电子性化合物的添加效果越大。

满足 $RR_1/RR_0 < 8 \times 10^{-2}$ 关系的受电子性化合物能够制造具有低电阻率的电荷输送膜。因而, 当包含受电子性化合物和电荷输送性化合物的电荷输送膜用于有机电致发光器件时, 能够实现在低驱动电压下进行工作的器件。结果, 该受电子性化合物用于形成有机电致发光器件是理想的。

与前面的描述相似的是, 作为用于包含受电子性化合物和电荷输送性化合物的电荷输送膜的优选的电荷输送性化合物, 可以举出前面作为空穴输送性化合物所例示的化合物。如果需要, 薄膜可包含除了受电子性化合物或电荷输送性化合物之外的成分。由于该电荷输送膜的电阻率低, 因此优选使用它形成有机电致发光器件。然而, 它也能够在于诸如电

子照相感光体、光电转换器件、有机太阳能电池或有机整流器件等各种其他领域中使用。

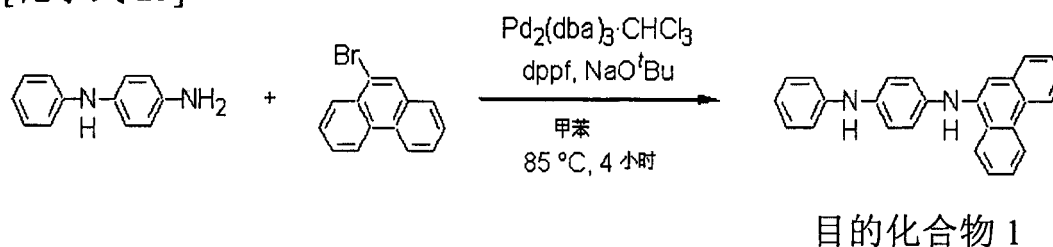
通常优选通过湿式成膜法用包含受电子性化合物和电荷输送性化合物的电荷输送膜用组合物来形成该电荷输送膜。该组合物中包含的电荷输送性化合物与前述的相同。当该组合物用于湿式成膜法时，其通常包含溶剂。溶剂的例子与用于包含前述离子化合物的电荷输送膜用组合物所例示的相同。组合物还可包含除受电子性化合物、电荷输送性化合物和溶剂之外的其他组分。

实施例

下面，将参考实施例对本发明进行更详细的描述。应当理解，这些实施例是为了进行详细说明而非限制本发明。只要不脱离本发明的范围，可以对它们进行变化。在下述实施例中，[^tBu]表示叔丁基。

[目的化合物 1 的合成]

[化学式 25]

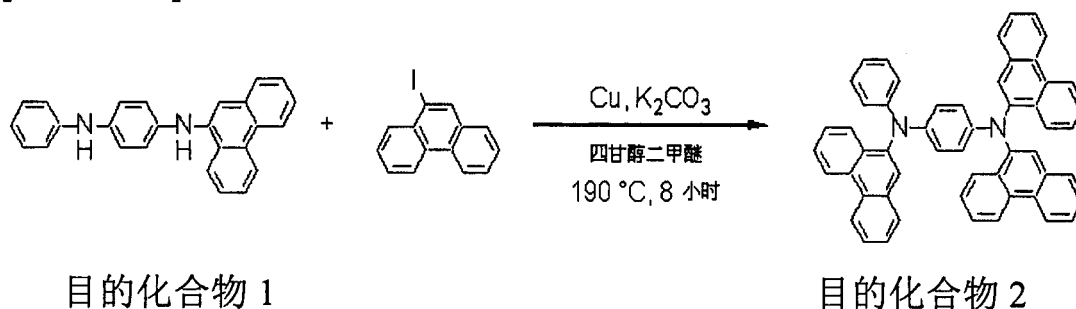


在氮气气氛中，将由 N-苯基-1,4-亚苯基二胺(23.3g)、9-溴代菲(25.0g)、叔丁氧基钠(13.1g)和甲苯(190ml)所构成的混合物加热至 60℃，在氮气气氛中将三(二亚苄基丙酮)二钯(0)氯仿络合物 (Pd₂(dba)₃·CHCl₃) (0.25g)、1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁 (dppf) (0.40g)和甲苯(10ml)构成的溶液在 60℃下搅拌 10 分钟制得溶液，将所述溶液加入上述混合物中，在 85℃下搅拌 4 小时，然后冷却至室温。随后向该混合物中加入甲苯(200ml)和活性粘土(60g)，在回流下搅拌加热 10 分钟。冷却至室温后，滤出活性粘土，加入其它活性粘土(20g)，并在室温下搅拌 20 分钟。将滤去活性粘

土的溶液用蒸发器浓缩，然后加入己烷(150ml)。滤出析出的晶体，减压干燥，得到目的化合物 1(31.6g，产率 90%)的浅黄色粉末。

[目的化合物 2 的合成]

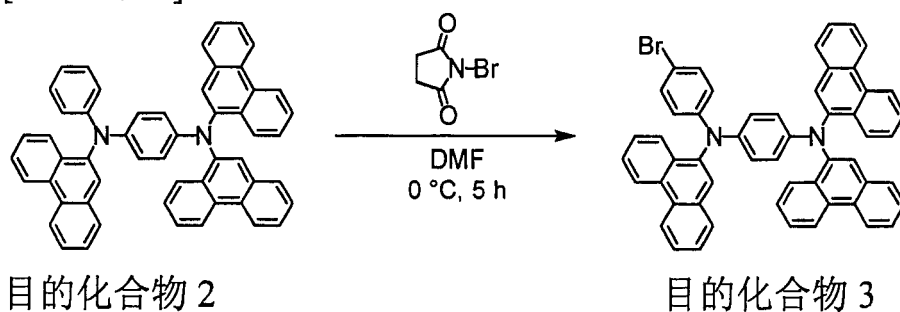
[化学式 26]



在氮气气氛中，将目的化合物 1(10.2g)、9-碘代菲(23.2g)、铜粉(5.01g)、碳酸钾(15.6g)和四甘醇二甲醚(50ml)在 190℃下加热搅拌 8 小时，冷却至室温。反应结束后，将乙酸乙酯加入反应液中，滤去不溶物。减压蒸馏除去滤液中所含的乙酸乙酯，加入甲醇。加热至 50℃，悬浮洗净后，通过过滤回收析出物。使用硅胶柱色谱(正己烷/甲苯=2/1)进行提纯。以二氯甲烷和甲醇的混合液洗涤之后，减压干燥得到目的化合物 2(12.8g，产率 65%)的黄色粉末。

[目的化合物 3 的合成]

[化学式 27]

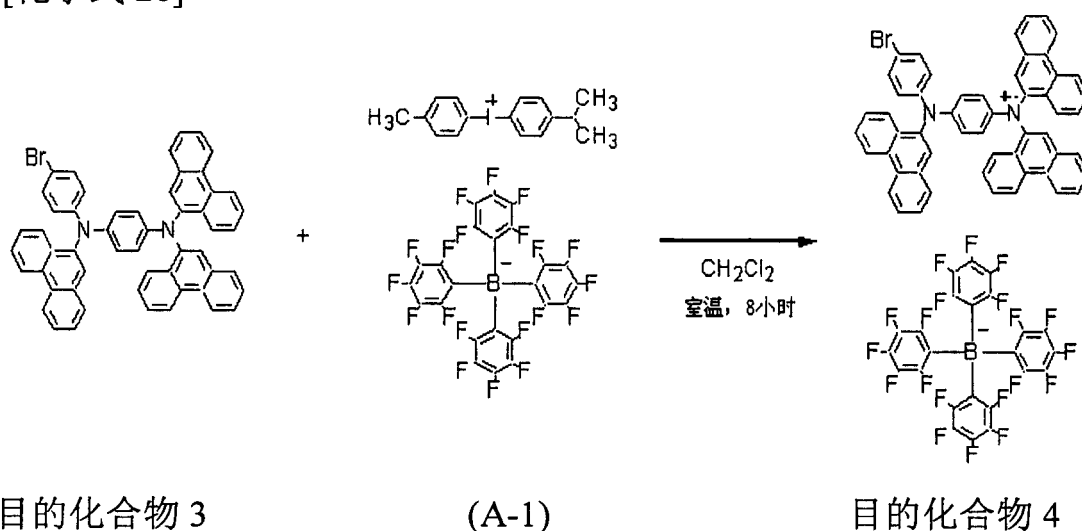


在氮气气氛中，在 1 小时内将 N-溴代琥珀酰亚胺(2.50g)的 DMF (二甲基甲酰胺) 溶液(17ml)滴入冷却至 0℃的目的化合物 3(10.0g)的 DMF

溶液(60ml)中,之后在 0℃搅拌 4 小时。将反应液加入水(200ml)中,然后以甲苯(250ml)萃取。有机层以水(100ml)洗净,然后使用蒸发器浓缩。浓缩物用硅胶柱色谱(正己烷/甲苯=2/1)提纯。以二氯甲烷和甲醇的混合液洗涤之后,减压干燥得到目的化合物 3(10.5g, 产率 95%)的黄色粉末。

[目的化合物 4 的合成]

[化学式 28]



在氮气气氛中,将目的化合物 3(0.500g)、例示化合物(A-1) (4-异丙基-4'-甲基二苯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐) (0.670g)和二氯甲烷(50ml)在室温下搅拌 5 小时。使用蒸发器减压蒸馏除去二氯甲烷。用己烷悬浮洗涤后,过滤回收所得析出物。减压干燥得到目的化合物 4(0.846g, 产率 91%)的暗绿色粉末。

目的化合物 3、例示化合物(A-1)和目的化合物 4 的 1×10^{-4} M 的二氯甲烷溶液的吸收光谱如图 2 所示。如图 2 中所示,在目的化合物 4 中观察到了在 700 nm~1200 nm 附近具有最大吸收的宽的铵阳离子基的特征吸收带,而在目的化合物 3 和例示化合物(A-1)中看不到这种特征吸收带。这表明生成了目的化合物 4 的离子化合物。

在目的化合物 4 的质谱分析(MALDI-TOF-MS 方法)中,在正离子测定中观测到了对应于目的化合物离子的 m/z 790(M^+),在负离子测定中观测到了对应于目的化合物离子的 m/z 679(M^-)。

[实施例 1]

通过下述方法制备具有与图 1(b)中所示的有机电致发光器件 100b 相似的层构成的有机电致发光器件。

通过对沉积有 120 nm 厚的氧化铟锡 (ITO)透明导电膜的玻璃基材 (三容真空社制的溅射成膜品)采用常规的光刻技术并进行氯化氢蚀刻,由此形成宽度为 2 mm 的条形图案,从而制备阳极。对形成有图案的该 ITO 基材依次进行在表面活性剂水溶液中的超声波洗涤、超纯水洗涤、在超纯水中的超声波洗涤和超纯水洗涤,随后以压缩空气进行干燥,最后进行紫外线-臭氧清洁。

将以下组合物在如下表 12 中所示的条件下旋涂在上述玻璃基材上,形成厚度为 30 nm 的均匀薄膜,所述组合物包含具有表 1 中所示的结构 (A-1)的离子化合物、具有前述重复结构单元(P-1)的电荷输送性高分子化合物(重均分子量 29600; 玻璃化转变温度 177℃)和如下面的结构式(H-2)所示的空穴输送性化合物(玻璃化转变温度 147℃)。在空气中在 23℃的室温和 40%的相对湿度的条件下进行旋涂。

[化学式 29]

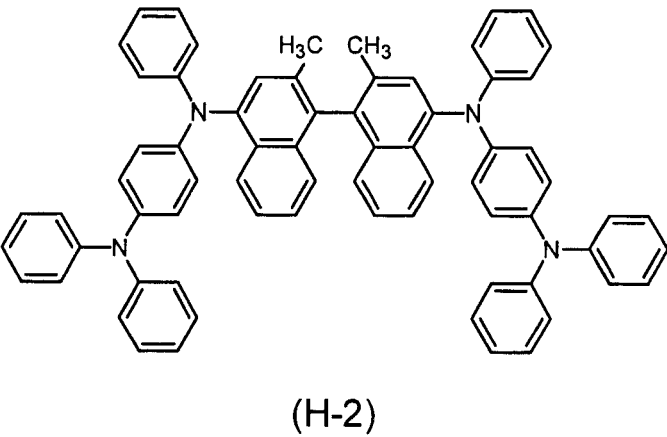
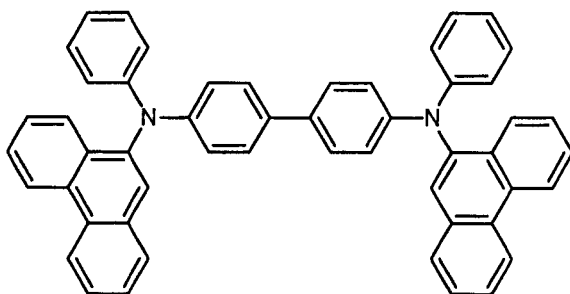


表 12

溶剂	苯甲酸乙酯	
涂布液的浓度	离子化合物(A-1)	0.20 重量%
	电荷输送性高分子化合物 (P-1)	0.33 重量%
	空穴输送性化合物 (H-2)	1.67 重量%
旋涂器的转数	1500 rpm	
旋涂器的旋转时间	30 秒	
干燥条件	加热板上 80℃, 1 分钟后, 炉中 200℃, 60 分钟	

其次,将通过涂布形成有空穴注入层的基材放在真空气相沉积装置中,并首先以油封旋转泵进行初步抽空,随后在使用具有液氮冷阱的油扩散泵进行最终抽空,直至真空度达到 2×10^{-6} Torr (托) (约 2.7×10^{-4} Pa) 以下。然后,在瓷坩埚中放入如下列结构式(H-1)所示的芳族胺化合物 4,4'-双[N-(9-菲基)-N-苯基氨基]联苯,将该瓷坩埚放入该装置中进行加热,由此来进行气相沉积。气相沉积时的真空度为 1.3×10^{-6} Torr (约 1.7×10^{-4} Pa),沉积速率为 0.2 nm/秒。通过该过程,通过将厚度为 45 nm 的薄膜层叠在空穴注入层上而形成空穴输送层。

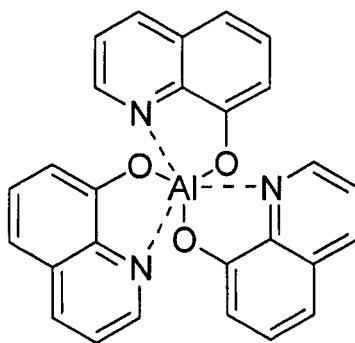
[化学式 30]



(H-1)

随后,将具有下列结构式(E-1)的 8-羟基喹啉铝的络合物 $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ 作为发光层材料,将其放在坩埚中并通过加热进行气相沉积。气相沉积时的真空度为 1.3×10^{-6} Torr (约 1.7×10^{-4} Pa),沉积速率为 0.2 nm/秒。将厚度为 60 nm 的膜层叠在空穴输送层上,从而形成空穴输送层。

[化学式 31]



(E-1)

气相沉积空穴输送层和发光层时的基材温度维持在室温。将进行至该发光层的气相沉积阶段的器件从真空气相沉积装置中取出,放入空气

中。作为用于阴极气相沉积的掩模,2 mm 宽的条形荫罩板以与阳极的 ITO 条纹成直角的角度与该器件接触,放置在另一个真空气相沉积装置中,并抽空空气,直至真空度达到与有机层气相沉积时同样的 2×10^{-6} Torr (约 2.7×10^{-4} Pa) 以下。作为阴极,使用钼蒸发皿以 0.01 nm/秒的沉积速度和 7.0×10^{-6} Torr (约 9.3×10^{-4} Pa) 的真空度首先在发光层上形成厚度为 0.5 nm 的氟化锂(LiF)膜。随后,以相似的方式通过在钼蒸发皿中加热铝,以 0.5 nm/秒的沉积速度和 1×10^{-6} Torr (约 1.3×10^{-4} Pa) 的真空度在上面形成厚度为 80 nm 的铝膜,从而形成阴极。在上述两层型阴极的气相沉积时,基材的温度维持在室温。通过该方法,获得发光面积为 2mm×2mm 的有机电致发光器件,其发光特性如下面的表 15 所示。

如表 15 所示,当包含离子化合物(A-1)的空穴注入层通过在 200℃下加热干燥 60 分钟而形成时,可获得能够在低电压下发光的器件。据认为,这是因为电子由电荷输送性高分子化合物(P-1)和空穴输送性化合物(H-2)向离子化合物(A-1)转移,并且生成了阳离子基(自由载流子),导致形成具有优异电荷输送性(空穴注入/输送性)的空穴注入层。

[实施例 2]

除了加入 0.2 重量%的如上表中所示的化合物(B-30)作为离子化合物来代替离子化合物(A-1)之外,执行与实施例 1 中相同的步骤,从而制备有机电致发光器件。所得器件的发光特性如表 15 中所示。获得了即使在 200℃的加热干燥温度下也能在低电压下发光的器件。

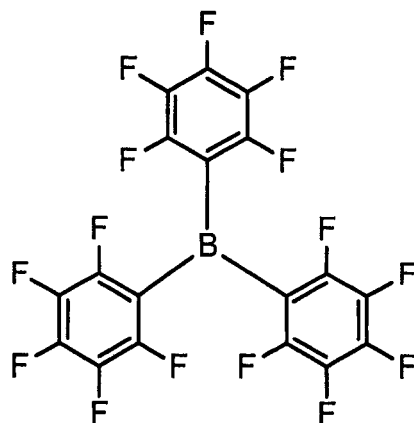
[比较例 1]

除了在表 13 中所示的条件下制备空穴注入层之外,执行与实施例 1 中相同的步骤以获得有机电致发光器件。

表 13

溶剂	苯甲酸乙酯	
涂布液的浓度	三(五氟苯基)硼烷(PPB: 其结构如下所示的化合物)	0.20 重量%
	电荷输送性高分子化合物 (P-1)	0.33 重量%
	空穴输送性化合物 (H-2)	1.67 重量%
旋涂器的转数	1500 rpm	
旋涂器的旋转时间	30 秒	
干燥条件	加热板上 80℃, 1 分钟后, 炉中 200℃, 60 分钟	

[化学式 32]



(PPB)

所得器件的发光特性如表 15 中所示。正如表 15 中所示, 当通过在 200℃下加热干燥 60 分钟而形成包含三(五氟苯基)硼烷(PPB)的空穴注入层时, 驱动电压非常高。这是由于 PPB 的耐热性低导致的。

[比较例 2]

除了在表 14 中所示的条件下制备空穴注入层之外, 执行与实施例 1 中相同的步骤以获得有机电致发光器件。

表 14

溶剂	苯甲酸乙酯	
涂布液的浓度	三(五氟苯基)硼烷(PPB)	0.20 重量%
	电荷输送性高分子化合物 (P-1)	0.33 重量%
	空穴输送性化合物 (H-2)	1.67 重量%
旋涂器的转数	1500 rpm	
旋涂器的旋转时间	30 秒	
干燥条件	加热板上 80℃, 1 分钟后, 炉中 100℃, 60 分钟	

所得器件的发光特性如下表 15 中所示。正如表 15 中所示, 当在 100℃ 下加热干燥 60 分钟来形成包含三(五氟苯基)硼烷(PPB)的空穴注入层时, 所得器件的驱动电压非常高。据认为, 这是因为形成空穴注入层时的加热温度太低, 且 PPB 的吸电子性质较弱(与实施例 1 的离子化合物(A-1)比较), 由此导致器件特性的恶化。

表 15

	加热干燥温度 [℃]	亮度为 100cd/m ² 的 驱动电压[V]	亮度为 1000cd/m ² 的 驱动电压[V]
实施例 1 (A-1)	200	3.5	5.1
实施例 2 (B-30)	200	6.8	9.7
比较例 1 (PPB)	200	8.2	11.1
比较例 2 (PPB)	100	4.2	6.3

[实施例 3]

除了在下面所示的条件下制备空穴注入层之外, 执行与实施例 1 中相同的步骤以获得有机电致发光器件。

表 16

溶剂	苯甲酸乙酯	
涂布液的浓度	离子化合物(上面例示的化合物(A-1))	0.40 重量%
	电荷输送性高分子化合物(上面例示的化合物(P-1))	0.33 重量%
	电荷输送性化合物 (上面例示的化合物(H-2))	1.67 重量%
旋涂器的转数	1500 rpm	
旋涂器的旋转时间	30 秒	
干燥条件	加热板上 80℃, 1 分钟后, 炉中 230℃, 15 分钟	

所得器件的发光特性如表 20 中所示。正如表 20 中所示, 在 230℃ 和 15 分钟的加热干燥条件下, 可获得在低电压下发光的器件。

[实施例 4]

除了在下面所示的条件下制备空穴注入层之外, 执行与实施例 1 中相同的步骤以获得有机电致发光器件。

表 17

溶剂	苯甲酸乙酯	
涂布液的浓度	离子化合物(目的化合物 4)	0.40 重量%
	电荷输送性高分子化合物(上面例示的化合物(P-1))	0.33 重量%
	电荷输送性化合物 (上面例示的化合物(H-2))	1.67 重量%
旋涂器的转数	1500 rpm	
旋涂器的旋转时间	30 秒	
干燥条件	加热板上 80℃, 1 分钟后, 炉中 230℃, 15 分钟	

所得器件的发光特性如表 20 中所示。正如表 20 中清晰所示, 在 230℃ 和 15 分钟的加热干燥条件下, 可获得在低电压下发光的器件。

[实施例 5]

除了在下面所示的条件下制备空穴注入层之外, 执行与实施例 1 中相同的步骤以获得有机电致发光器件。

表 18

溶剂	苯甲酸乙酯	
涂布液的浓度	离子化合物(目的化合物 4)	0.80 重量%
	电荷输送性高分子化合物(上面例示的化合物(P-1))	0.33 重量%
	电荷输送性化合物 (上面例示的化合物(H-2))	1.67 重量%
旋涂器的转数	1500 rpm	
旋涂器的旋转时间	30 秒	
干燥条件	加热板上 80℃, 1 分钟后, 炉中 230℃, 15 分钟	

所得器件的发光特性如表 20 中所示。正如表 20 中清晰所示, 在 230℃ 加热干燥 15 分钟的条件, 可获得在低电压下发光的器件。

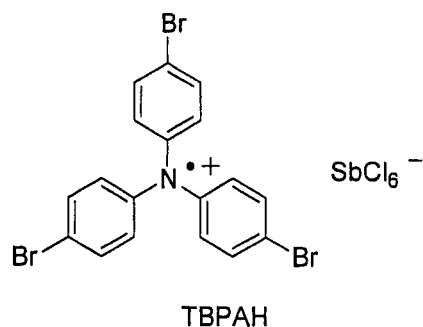
[比较例 3]

除了在下面所示的条件下制备空穴注入层之外, 执行与实施例 1 中相同的步骤以获得有机电致发光器件。

表 19

溶剂	苯甲酸乙酯	
涂布液的浓度	TBPAH(六氯锑酸三(4-溴代苯基)铵)	0.40 重量%
	电荷输送性高分子化合物(上面例示的化合物(P-1))	0.33 重量%
	电荷输送性化合物 (上面例示的化合物(H-2))	1.67 重量%
旋涂器的转数	1500 rpm	
旋涂器的旋转时间	30 秒	
干燥条件	加热板上 80℃, 1 分钟后, 炉中 230℃, 15 分钟	

[化学式 33]



所得器件的发光特性如表 20 中所示。正如从表 20 中结果清晰可见，当涂布了包含 TBPAH 的组合物的空穴注入层在 230℃下加热干燥 15 分钟时，器件的驱动电压很高。据认为，这是因为作为阴离子的六氯锑酸盐与空穴输送性化合物的自由基正离子强烈地相互作用，抑制了正电荷的转移，这导致驱动电压不够低。

表 20

	涂布液中受电子性化合物的浓度[重量%]	加热干燥温度[℃]	亮度为 100cd/m ² 的驱动电压[V]	亮度为 1000cd/m ² 的驱动电压[V]
实施例 3 (A-1)	0.40	230	4.0	5.6
实施例 4 (目的化合物 4)	0.40	230	4.0	5.8
实施例 5 (目的化合物 4)	0.80	230	4.0	5.7
比较例 3 (TBPAH)	0.40	230	8.3	11.2

[实施例 6]

使用实施例 3 中描述的方法制备器件，对所得器件进行下列密封处理，以防止储存时因空气中的水分导致的器件的恶化。

在充有氮气的手套箱中，将约为 1 mm 宽的光硬化树脂涂布在玻璃板(20 mm×60 mm)的边缘部分，并将干燥剂片(SAES Getters Co.制造的 Getter Drier)放在中心区域。将完成了实施例 1 所示的阴极的气相沉积的基材放置在玻璃板上，以使气相沉积的表面朝向干燥剂片贴合。使用紫外光照射使光硬化树脂硬化。

密封处理后，将基材从干燥箱中取出，通过使 7.5 mA/cm² 的正向电流流过而使器件发光，并测量电压。之后，将基材在空气中保持在 100℃的恒温室中存贮 500 小时。存贮后将器件取出，通过使 7.5 mA/cm² 的正向电流流过而使器件发光，并测量电压。存贮前和存贮后的电压如表 21 中所示。包括含有例示化合物(A-1)的空穴注入层的器件在 100℃下存贮 500 小时后仅使其驱动电压稍微升高。

[比较例 4]

除了使用 TBPAH 代替例示化合物(A-1)并且其在组合物中的浓度调节为 0.40 重量%之外, 以与实施例 6 中描述的相同的方法制备器件。测定在 100℃下存贮前和存贮后的电压。结果如表 21 中所示。包括含有 TBPAH 的空穴注入层的器件在制备后即刻显示了很高的电压, 并在 100℃下存贮 500 小时前后的电压差也很大。

表 21

	涂布液中受电子性化合物的浓度 [重量 %]	当通过 $7.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的正向电流时的器件电压[V]		
		刚制备完的器件	在 100℃下存贮 500 小时后的器件	存贮前后的差值
实施例 6 (A-1)	0.40	4.2	4.7	0.5
比较例 4 (TBPAH)	0.40	4.4	5.3	0.9

[实施例 7]

对于与实施例 6 中相同的方法制备的器件, 在室温(24℃)下使 $21\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒定电流连续通过, 同时测定器件的驱动电压。通电开始时的器件电压和通电 1000 小时后的器件电压见表 22。对于具有由包含 0.40 重量%的例示化合物(A-1)的涂布液形成的空穴注入层的器件, 在连续通电时其驱动电压仅有微小增大。

[实施例 8]

由包含 0.20 重量%的例示化合物(A-1)的涂布液代替包含 0.40 重量%的例示化合物(A-1)的涂布液来形成空穴注入层的膜, 此外, 以与实施例 6 中相同的方法制备器件。在室温(24℃)下使 $21\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒定电流连续通过该器件, 同时测定器件的驱动电压。通电开始时的器件电压和通电 1000 小时后的器件电压见表 22。对于具有由包含 0.20 重量%的例示化合物(A-1)的涂布液形成的空穴注入层的器件, 在连续通电时其驱动电压仅有微小增大。

[实施例 9]

由包含 0.60 重量%的例示化合物(A-1)的涂布液代替包含 0.40 重量%的例示化合物(A-1)的涂布液来形成空穴注入层的膜, 此外, 以与实施例 6 中相同的方法制备器件。在室温(24℃)下使 $21\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒定电流连续通过该器件, 同时测定器件的驱动电压。通电开始时的器件电压和通电 1000 小时后的器件电压见表 22。对于具有由包含 0.60 重量%的例示化合物(A-1)的涂布液形成的空穴注入层的器件, 在连续通电时其驱动电压仅有微小增大。

[实施例 10]

由包含 0.80 重量%的例示化合物(A-1)的涂布液代替包含 0.40 重量%的例示化合物(A-1)的涂布液来形成空穴注入层的膜, 此外, 以与实施例 6 中相同的方法制备器件。在室温(24℃)下使 $21\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒定电流连续通过该器件, 同时测定器件的驱动电压。通电开始时的器件电压和通电 1000 小时后的器件电压见表 22。对于具有由包含 0.80 重量%的例示化合物(A-1)的涂布液形成的空穴注入层的器件, 在连续通电时其驱动电压仅有微小增大。

[比较例 5]

由包含 0.80 重量%的 TBPAH 的涂布液代替包含 0.40 重量%的例示化合物(A-1)的涂布液来形成空穴注入层的膜, 此外, 以与实施例 6 中相同的方法制备器件。在室温(24℃)下使 $21\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒定电流连续通过该器件, 同时测定器件的驱动电压。通电开始时的器件电压和通电 1000 小时后的器件电压见表 22。对于具有由包含 0.80 重量%的 TBPAH 的涂布液形成的空穴注入层的器件, 在通电开始时器件的电压高, 在连续通电时其驱动电压的上升也大。

[比较例 6]

由包含 0.20 重量%的 TBPAH 的涂布液代替包含 0.40 重量%的例示

化合物(A-1)的涂布液来形成空穴注入层的膜，此外，以与实施例 6 中相同的方法制备器件。在室温(24℃)下使 21mA/cm² 的恒定电流连续通过该器件，同时测定器件的驱动电压。通电开始时的器件电压和通电 1000 小时后的器件电压见表 22。对于具有由包含 0.20 重量%的 TBPAH 的涂布液形成的空穴注入层的器件，与具有由包含 0.80 重量%的 TBPAH 的涂布液形成的空穴注入层的器件相比，前者在通电开始时器件的电压较高，在连续通电时其驱动电压的上升也大。

表 22

	涂布液中受电子性化合物的浓度[重量 %]	当连续通过 21mA/cm ² 的正向电流时的器件电压[V]		
		开始通电时	通电 1000 小时后	通电 1000 小时前后的电压差
实施例 7 (A-1)	0.40	4.5	5.2	0.7
实施例 8 (A-1)	0.20	4.5	5.1	0.6
实施例 9 (A-1)	0.60	4.4	5.0	0.6
实施例 10 (A-1)	0.80	4.4	5.1	0.7
比较例 5 (TBPAH)	0.80	4.7	5.7	1.0
比较例 6 (TBPAH)	0.20	5.2	6.4	1.2

[实施例 11]

(电荷输送膜 1 和不发光器件 1)

在以实施例 1 所述的顺序形成了阳极图案后经过洗涤处理的 ITO 基材上，将包含受电子性化合物(例示化合物(A-1)和电荷输送性化合物(例示化合物(P-1)，重均分子量 29,600；玻璃化转变温度 177℃)和溶剂的组合物在以下条件下旋涂在上述玻璃基材上，以形成电荷输送膜 1，即厚度为 200 nm 的均匀薄膜。旋涂在空气中在 23℃和 40%的相对湿度下进行。

表 23

溶剂	苯甲醚	
涂布液的浓度	离子化合物(上面例示的化合物(A-1))	1.0 重量%
	电荷输送性高分子化合物(上面例示的化合物(P-1))	5.0 重量%
旋涂器的转数	1500 rpm	
旋涂器的旋转时间	30 秒	
干燥条件	加热板上 80℃, 1 分钟后, 炉中 230℃, 15 分钟	

干燥后, 将 2 mm 宽的条形荫罩板用作用于阴极气相沉积的掩模, 其以相对于阳极的 ITO 条成直角的方式与器件接触, 并被放置在空气被抽空直至真空度达到小于或等于 3×10^{-4} Pa 的真空气相沉积装置中。通过使用钼蒸发皿加热铝, 在 0.5 nm/s 的沉积速度和真空度为 5×10^{-4} Pa 下形成厚度为 80nm 的铝层作为阴极。在上述阴极的气相沉积时的基材温度维持在室温。该过程因此制得具有载流面积为 2mm×2mm 和夹持在 ITO 阳极与阴极之间的电荷输送膜 1 的不发光器件 1。

当向该器件施加 0.6V 的电压时, 相当于由公式(施加的电压/电荷输送膜的厚度)所计算的 3.0×10^4 [V/cm] 的电场强度的电流密度是 5.7×10^{-3} [A/cm²]。

由公式(电场强度 [V/cm]/ 电流密度 [A/cm²]) 计算的电阻率是 5.3×10^7 [Ωcm]。

(电荷输送膜 2 和不发光器件 2)

除了电荷输送膜的形成条件如下方所示以外, 以与电荷输送膜 1 的相同的方法制备电荷输送膜 2, 以与不发光器件 1 的相同的方法制备不发光器件 2。电荷输送膜 2 的厚度为 180 nm。

表 24

溶剂	苯甲醚	
涂布液的浓度	电荷输送性高分子化合物(上面例示的化合物(P-1))	5.0 重量%
旋涂器的转数	1500 rpm	
旋涂器的旋转时间	30 秒	
干燥条件	加热板上 80℃, 1 分钟后, 炉中 230℃, 15 分钟	

当向该器件施加 24V 的电压时，相当于由公式(施加的电压/电荷输送膜的厚度)所计算的 1.3×10^6 [V/cm] 的电场强度的电流密度是 5.4×10^{-3} [A/cm²]。

由公式(电场强度 [V/cm]/ 电流密度 [A/cm²]) 计算的电阻率是 2.4×10^{10} [Ωcm]。

电荷输送膜 1 和电荷输送膜 2 的电阻率的值以及它们的比率如表 27 中所示。

[比较例 7]

(电荷输送膜 1'和不发光器件 1')

除了电荷输送膜的形成条件如下方所示以外，以与实施例 11 的电荷输送膜 1 的相同方法制备电荷输送膜 1'，且以与不发光器件 1 的相同方法制备不发光器件 1'。电荷输送膜 1'的厚度为 120 nm。

表 25

溶剂	苯甲醚	
涂布液的浓度	PPB(三(五氟苯基)硼烷)	1.0 重量%
	电荷输送性化合物(上面例示的化合物(H-2))	5.0 重量%
旋涂器的转数	1500 rpm	
旋涂器的旋转时间	30 秒	
干燥条件	加热板上 80℃，1 分钟后，炉中 100℃，1 小时	

当向该器件施加 1.1V 的电压时，相当于由公式(施加的电压/电荷输送膜的厚度)所计算的 9.5×10^4 [V/cm] 的电场强度的电流密度是 5.4×10^{-3} [A/cm²]。

由公式(电场强度 [V/cm]/ 电流密度 [A/cm²]) 计算的电阻率是 1.8×10^7 [Ωcm]。

(电荷输送膜 2'和不发光器件 2')

除了电荷输送膜的形成条件如下方所示以外，以与电荷输送膜 1'的相同方法制备电荷输送膜 2'，以与不发光器件 1'的相同方法制备不发光器

件 2'。电荷输送膜 2'的厚度为 100 nm。

表 26

溶剂	苯甲醚	
涂布液的浓度	电荷输送性化合物(上面例示的化合物(H-2))	5.0 重量%
旋涂器的转数	1500 rpm	
旋涂器的旋转时间	30 秒	
干燥条件	加热板上 80℃, 1 分钟后, 炉中 230℃, 15 分钟	

当向该器件施加 10V 的电压时, 相当于由公式(施加的电压/电荷输送膜的厚度)所计算的 1.0×10^6 [V/cm] 的电场强度的电流密度是 4.8×10^{-3} [A/cm²]。

由公式 (电场强度 [V/cm]/ 电流密度 [A/cm²]) 计算的电阻率是 2.1×10^8 [Ωcm]。

电荷输送膜 1'和电荷输送膜 2'的电阻率的值以及它们的比率如表 27 中所示。

表 27

		电荷输送性化合物	受电子性化合物	膜厚方向的电阻率[ΩCm]	电阻率的相对比率 ¹⁾
实施例 11	电荷输送膜 1	上面例示的化合物 (P-1)	上面例示的化合物(A-1)	5.3×10^7	2.2×10^{-3}
	电荷输送膜 2	上面例示的化合物 (P-1)	无	2.4×10^{10}	1.0
比较例 7	电荷输送膜 1'	上面例示的化合物 (H-2)	PPB	1.8×10^7	8.5×10^{-2}
	电荷输送膜 2'	上面例示的化合物 (H-2)	无	2.1×10^8	1.0

¹⁾假定由不包含受电子性化合物的组合物所形成的电荷输送膜的电阻率为 1 时, 由在所述组合物中加入受电子性化合物的组合物所形成的电荷输送膜的电阻率。

由实施例 11 和比较例 7 显然可见, 通过使用本发明的受电子性化合物可以获得低电阻率的薄膜。因而可以预期, 基于包含本发明的受电子

性化合物的电荷输送膜的有机电致发光器件为具有低驱动电压的器件。

以上参考具体实施方式对本发明进行了详细说明。然而，本领域的技术人员明白，在不脱离本发明的主旨和范围的情况下可以进行各种变更。

本申请基于2004年3月11日提交的特愿2004-68958号说明书、2005年1月28日提交的特愿2005-21983号说明书和2005年3月7日提交的特愿2005-62541号说明书，其全部内容这里以参考的方式引入。

工业实用性

本发明的电荷输送膜用组合物包含耐热性高的离子化合物和通过电子向该离子化合物的转移而形成的热稳定性自由载流子。结果，该组合物耐热性高并具有优异的电荷输送能力(空穴注入/输送能力)。因而，该组合物优选用作诸如有机电致发光器件、电子照相感光体、光电转换器件、有机太阳能电池或有机整流器件等各种用途的电荷输送材料。

此外，本发明的有机电致发光器件在存在于阳极和阴极或发光层之间的层中包含上述离子化合物。这提供了优异的耐热性并使得在低电压下驱动成为可能。因而，可以将该器件应用于平板显示器(例如，办公自动化(OA)计算机和壁挂式电视)、利用表面发光的光源(例如，复印机的光源、液晶显示器和仪表类的背光源)、显示板和标识灯。其特别的价值将是用作要求极高耐热性的车载显示器件。

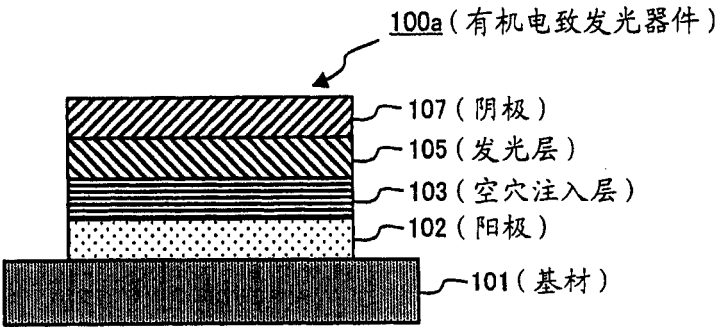


图 1 (a)

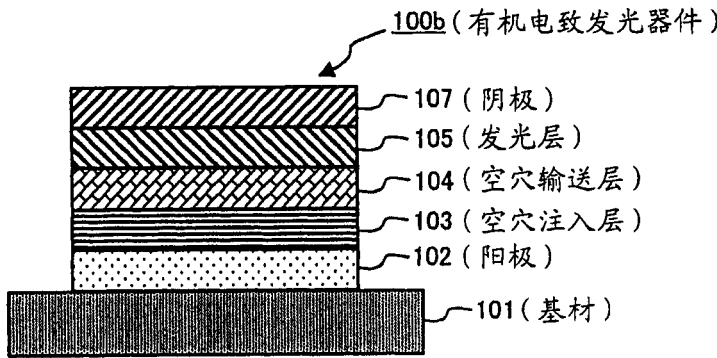


图 1 (b)

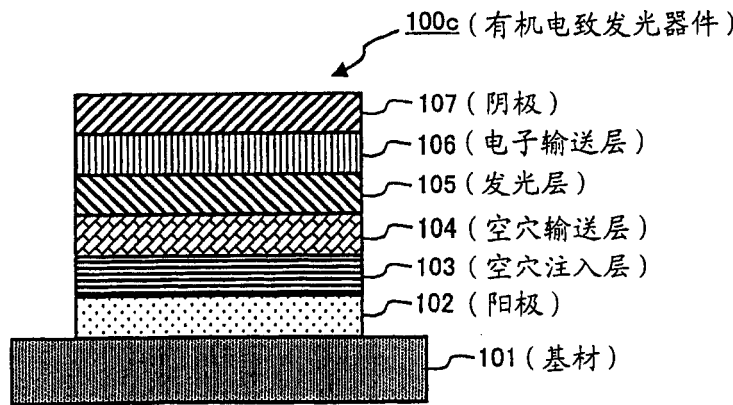


图 1 (c)

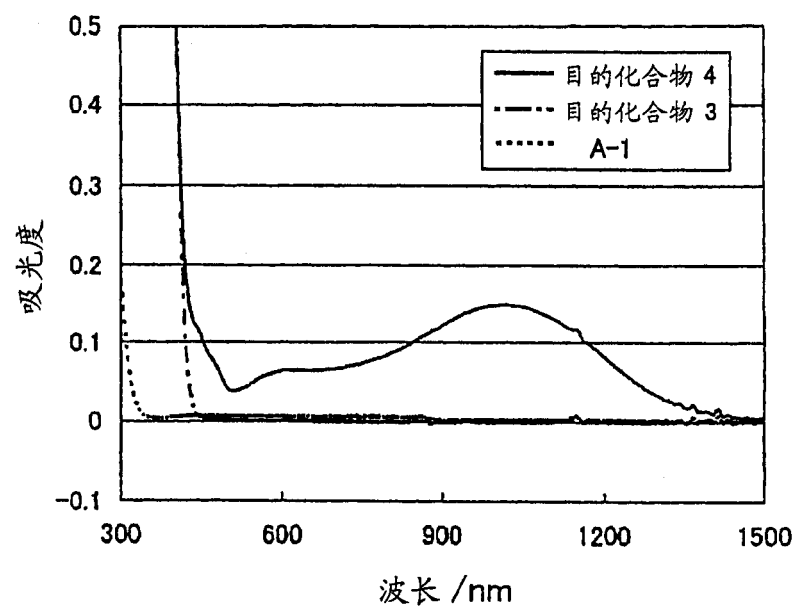


图 2

专利名称(译)	电荷输送膜用组合物和离子化合物、电荷输送膜和有机电致发光器件及其制造方法		
公开(公告)号	CN1930921A	公开(公告)日	2007-03-14
申请号	CN200580007448.5	申请日	2005-03-07
[标]申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三菱化学株式会社		
[标]发明人	饭田宏一朗 绪方朋行 田中麻人		
发明人	饭田宏一朗 绪方朋行 田中麻人		
IPC分类号	H05B33/12 H05B33/14 C07F5/02 C09K11/06		
代理人(译)	李建忠		
优先权	2004068958 2004-03-11 JP 2005021983 2005-01-28 JP		
其他公开文献	CN100486396C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供电荷输送膜用组合物和离子化合物、电荷输送膜和有机电致发光器件及其制造方法。所述组合物能够获得具有优异的耐热性和高空穴注入/输送能力且能够在低电压下驱动的有机电致发光器件。该组合物至少包含由通式(1)等表示的离子化合物和电荷输送性化合物。(在通式(1)中，R¹¹代表通过碳原子与A¹结合的有机基团；R¹²代表任意基团；R¹¹和R¹²可彼此结合成环；A¹代表长周期型周期表的第17族的第三周期或更高周期的元素；Zⁿ¹⁻代表反荷阴离子；n₁代表反荷阴离子的离子价。)

