



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1887033 B

(45) 授权公告日 2010.12.15

(21) 申请号 200480035466. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2004.10.29

H05B 33/14 (2006.01)

(30) 优先权数据

H05B 33/22 (2006.01)

371782/2003 2003.10.31 JP

C07D 409/14 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2006.05.30

US 4319033 A, 1982.03.09, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

JP 昭 56-49304 A, 1981.05.02, 全文.

PCT/JP2004/016095 2004.10.29

Juzo Nakayama et al. PREPARATION

(87) PCT申请的公布数据

OF α -QUATER-, AND α -SEPTITHIOP.

W02005/043962 JA 2005.05.12

HETEROCYCLES26 4. 1987, 26(4), 1-3.

(73) 专利权人 日产化学工业株式会社

Juzo Nakayama et al. PREPARATION

地址 日本东京都

OF α -QUATER-, α -SEXI-, AND

(72) 发明人 吉本卓司 小野豪

 α -OCTITHIOPHENES. HETEROCYCLES26

7. 1987, 26(7), 1.

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

审查员 刘军

代理人 王健

权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图 2 页

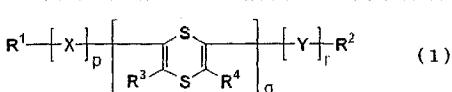
(54) 发明名称

含带有 1,4- 二噻因环的化合物的电荷传输
性有机材料

(57) 摘要

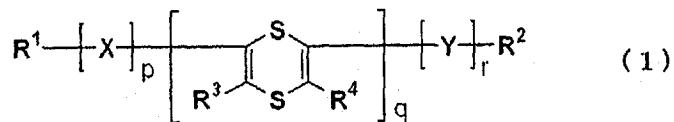
含下述式(1)表示的有 1,4- 二噻因环的化
合物的电荷传输性有机材料。通过在低分子系
有机电致发光 (OLED) 元件及高分子系有机电致
发光 (PLED) 元件中使用这种有机材料构成的薄
膜, 可以提高 EL 元件特性, 如低驱动电压、高发光
效率等。另外, 含下述式(1)表示的有 1,4- 二
噻因环的化合物的电荷传输性清漆, 由于有良好
的加工性, 由该漆制得的薄膜有高的电荷传输特
性, 故在电容器电极保护膜方面的应用, 或在抗静
电膜、太阳能电池、燃料电池方面的应用也有效。

CN 1887033 B



(1)

1. 电荷传输性有机材料, 其包含电子受容性掺杂物质或空穴受容性掺杂物质, 以及通式 (1) 表示的有 1,4-二噻因环的化合物,



式中, R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 独立地表示氢、羟基、卤基、氨基、硅烷醇基、硫醇基、羧基、磺酸基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、酰胺基、硝基、一价烃基、有机含氧基、有机胺基、有机甲硅烷基、有机硫基、酰基或砜基, X 及 Y 独立地表示选自作为取代或未取代并且 2 价的共轭单元的苯胺、噻吩、呋喃、吡咯、亚乙炔基、亚乙烯基、亚苯基、萘、蒽、咪唑、噁唑、噁二唑、喹啉、喹喔啉、吡啶、嘧啶、吡嗪、亚苯基亚乙烯基、芴、咔唑、三芳基胺、金属或无金属酞菁、金属或无金属卟啉的至少 1 种, 二噻因环所含的 2 个硫原子独立地是 SO 基或 SO_2 基, p 及 r 独立地是 0 或 1 以上的整数, q 是 1 以上的整数, 是满足 $p+q+r \leq 20$ 的数。

2. 权利要求 1 所述的电荷传输性有机材料, 其中前述通式 (1) 中的 p 、 q 、 r 满足 $3 \leq p+q+r \leq 10$ 。

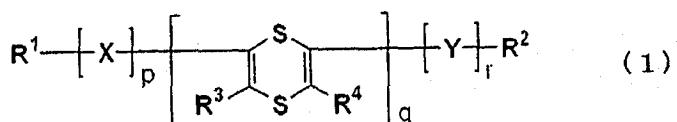
3. 含权利要求 1 或 2 所述的电荷传输性有机材料和溶剂的电荷传输性清漆。

4. 使用权利要求 3 所述的电荷传输性清漆制作的电荷传输性薄膜。

5. 含权利要求 4 所述的电荷传输性薄膜的有机电致发光元件。

6. 具有第 1 工序、第 2 工序及第 3 工序的式 (1) 表示的有 1,4-二噻因环的化合物的制造法,

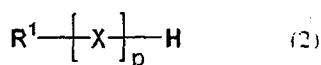
式 (1)



式中, R^1 、 R^2 、 X 、 Y 、 p 及 r 与下述式 (2) 和 (3) 中所述的相同, R^3 及 R^4 独立地表示氢、羟基、卤基、氨基、硅烷醇基、硫醇基、羧基、磺酸基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、酰胺基、硝基、一价烃基、有机含氧基、有机胺基、有机甲硅烷基、有机硫基、酰基或砜基, 二噻因环所含的 2 个硫原子独立地是 SO 基或 SO_2 基, q 是 1 以上的整数, 是满足 $p+q+r \leq 20$ 的数,

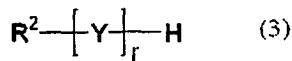
前述第 1 工序是在作为酸催化剂的二氯乙基铝或一氯二乙基铝存在下使式 (2) 或式 (3) 表示的化合物与式 (4) 表示的酰卤化物反应制造式 (5) 或式 (6) 表示的酰基化合物的工序,

式 (2)



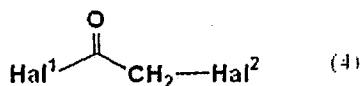
式中, R^1 表示氢、羟基、卤基、氨基、硅烷醇基、硫醇基、羧基、磺酸基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、酰胺基、硝基、一价烃基、或有机含氧基, X 表示选自作为取代或未取代并且 2 价的共轭单元的苯胺、噻吩、呋喃、吡咯、亚乙炔基、亚乙烯基、亚苯基、萘、蒽、咪唑、噁唑、噁二唑、喹啉、喹喔啉、吡啶、嘧啶、吡嗪、亚苯基亚乙烯基、芴、咔唑、三芳基胺、金属或无金属酞菁、金属或无金属卟啉的至少 1 种, p 表示 0 或 1 以上的整数,

式 (3)

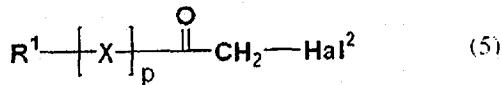


式中, R^2 表示氢、羟基、卤基、氨基、硅烷醇基、硫醇基、羧基、磺酸基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、酰胺基、硝基、一价烃基或有机含氧基, Y 表示选自作为取代或未取代并且 2 价的共轭单元的苯胺、噻吩、呋喃、吡咯、亚乙炔基、亚乙烯基、亚苯基、萘、蒽、咪唑、噁唑、噁二唑、喹啉、喹喔啉、吡啶、嘧啶、吡嗪、亚苯基亚乙烯基、芴、咔唑、三芳基胺、金属或无金属酞菁、金属或无金属卟啉的至少 1 种, r 表示 0 或 1 以上的整数,

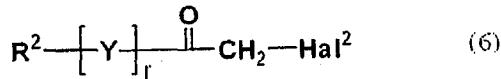
式 (4)

式中, Hal 表示卤原子,

式 (5)

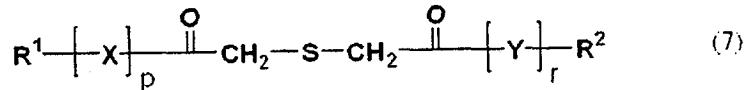
式中, R^1 、 X 、 p 与上述式 (2) 中所述的相同, Hal 与上述相同,

式 (6)

式中, R^2 、 Y 、 r 与上述式 (3) 中所述的相同, Hal 与上述相同,

第 2 工序是使式 (5) 表示的酰基化合物、式 (6) 表示的酰基化合物与碱金属硫化物反应, 制造式 (7) 表示的硫化物的工序,

式 (7)

式中, R^1 、 R^2 、 X 、 Y 、 p 及 r 与上述式 (2) 和 (3) 中所述的相同,

第 3 工序是使硫代羰基化试剂与式 (7) 表示的硫化物作用, 进行闭环的工序。

含带有 1,4- 二噻因环的化合物的电荷传输性有机材料

技术领域

[0001] 本发明涉及含带有 1,4- 二噻因 (dithiin) 环的化合物的电荷传输性有机材料, 及使用该有机材料的电荷传输性薄膜及有机电致发光 (以下简称 EL) 元件。

背景技术

[0002] 有机 EL 元件大致可分成低分子系有机 EL (以下简称 OLED) 元件与高分子系有机 EL (以下简称 PLED) 元件。

[0003] 发现 OLED 元件通过设铜酞菁 (CuPC) 层为空穴注入层, 可降低驱动电压, 提高发光效率等初期特性, 并可提高寿命特性 (例如, 参照非专利文献 1)。

[0004] 另外, 发现 PLED 元件通过使用聚苯胺系材料 (例如, 参照非专利文献 2 及 3) 或聚噻吩系材料 (例如, 参照非专利文献 4) 作为空穴传输层 (缓冲层), 可获得同样的效果。

[0005] 此外, 还发现阴极侧通过使用金属氧化物 (例如, 参照非专利文献 5)、金属卤化物 (例如, 参照非专利文献 6)、金属络合物 (例如, 参照非专利文献 7) 作为电子注入层, 可提高初期特性, 因此一般在这些电荷注入层或缓冲层中使用。

[0006] 此外, 最近还发现了使用低分子低聚聚苯胺系材料的有机溶液系的电荷传输性清漆, 通过在 EL 元件中插入使用该清漆得到的空穴注入层, 显示优异的 EL 元件特性 (例如, 参照专利文献 1)。

[0007] OLED 元件用空穴注入材料广泛使用蒸镀系材料, 作为这种蒸镀系材料的问题, 可举出必须是非晶固体, 有升华性、高耐热性及适宜的离子化势能 (以下简称 Ip) 等的各种特性, 因此材料体系受到限制等。

[0008] 另外, 蒸镀系材料掺杂困难, 因此难以使蒸镀法得到的膜发挥高的电荷传输性, 结果难以提高电荷注入效率。

[0009] 此外, 作为空穴注入材料使用的 CuPC, 由于凹凸严重, 微量混入 EL 元件中的其他的有机层中, 有使特性降低等的缺点。

[0010] 可是, 共轭系低聚物或聚合物是有高电荷传输性的材料, 由于该材料往往溶解性低, 难形成清漆, 故大多数物质只能采用蒸镀法成膜。特别是无取代噻吩低聚物の場合, 5 聚体以上时, 则对所有的溶剂几乎不溶。

[0011] 作为 PLED 元件用空穴传输材料, 要求高的电荷传输性, 对甲苯等的发光聚合物溶剂的不溶性, 适宜的 Ip 等的特性。现在经常使用的聚苯胺系材料、聚噻吩系材料, 存在含有可能促进元件老化的水为溶剂、溶解性低、故溶剂的选择受到限制、材料容易凝聚、可均匀成膜的方法受到限制等的问题。

[0012] 另外, 文献 (例如, 参照非专利文献 8 ~ 10) 报道了有关带有 1,4- 二噻因环的化合物的合成, 非专利文献 9 及 10 所示的带有 1,4- 二噻因环的化合物的制造方法, 不仅是工序多、难以大量制造的方法, 而且是低收率, 故必须改进。

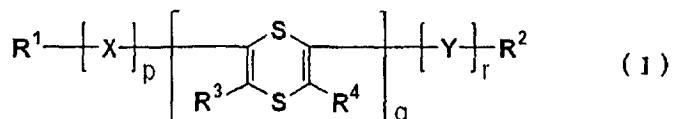
[0013] 非专利文献 1 :Applied Physics Letters, 美国 1996 年, 69 卷, p. 2160-2162

[0014] 非专利文献 2 :Nature, 英国, 1992 年, 第 357 卷, p. 477-479

- [0015] 非专利文献 3 :Applied Physics Letters, 美国, 1994 年, 64 卷, p. 1245-1247
- [0016] 非专利文献 4 :Applied Physics Letters, 美国, 1998 年, 72 卷, p. 2660-2662
- [0017] 非专利文献 5 :IEEE Transactions on Electron Devices, 美国, 1997 年, 44 卷, p. 1245-1248
- [0018] 非专利文献 6 :Applied Physics Letters, 美国, 1997 年, 70 卷, p. 152-154
- [0019] 非专利文献 7 :Japanese Journal of Applied Physics, 1999 年, 第 38 卷, P. L 1348-1350
- [0020] 非专利文献 8 :Journal of American Chemical Society, 1953 年, 第 75 卷, p. 1647-1651
- [0021] 非专利文献 9 :Heterocycles, 1984 年, 第 22 卷, p. 1527
- [0022] 非专利文献 10 :Heterocycles, 1987 年, 第 26 卷, p. 939-942
- [0023] 专利文献 1 :特开 2002-151272 号公报

发明内容

- [0024] 发明要解决的课题
- [0025] 本发明是鉴于上述状况而完成的研究, 其目的在于提供 -- 特别是在 OLED 元件和 PLED 元件中使用的场合, 含可确保优异的 EL 元件特性即低驱动电压、高发光效率的带有 1,4- 二噻因环的化合物的电荷传输性有机材料和电荷传输性清漆及使用这些的电荷传输性薄膜和有机电致发光元件。
- [0026] 解决课题的方法
- [0027] 本发明人为了达到上述目的潜心进行研究的结果, 发现带有 1,4- 二噻因环的化合物是在 N,N- 二甲基甲酰胺 (以下, 简称 DMF) 等的有机溶剂中可溶的材料, 同时发现与电子受容性掺杂物质或空穴受容性掺杂物组合时呈现电荷传输性, 通过作为 OLED 元件的空穴注入层等的电荷传输性薄膜使用, 能低电压驱动, 提高发光效率, 从而完成了本发明。
- [0028] 即, 本发明提供下述的 [1] ~ [11] 的发明。
- [0029] 含通式 (1) 表示的带有 1,4- 二噻因环的化合物的电荷传输性有机材料。
- [0030]



- [0031] (式中, R¹、R²、R³ 及 R⁴ 分别单独表示氢、羟基、卤基、氨基、硅烷醇基、硫醇基、羧基、磺酸基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、酰胺基、硝基、一价烃基、有机含氧基、有机胺基、有机甲硅烷基、有机硫基、酰基或砜基, X 及 Y 分别单独表示选自作为取代或未取代, 并且 2 价的共轭单元的苯胺、噻吩、呋喃、吡咯、亚乙炔基、亚乙烯基、亚苯基、萘、蒽、咪唑、噁唑、噁二唑、喹啉、喹喔啉、吡啶、嘧啶、吡嗪、对苯乙炔 (phenylenevinylene)、芴、咔唑、三芳基胺、金属或无金属酞菁、金属或无金属卟啉的至少 1 种, 二噻因环所含的 2 个硫原子可以分别单独是 S0 基或 S0₂ 基, p、q 及 r 分别单独是 0 或 1 以上的整数, 是满足 p+q+r ≤ 20 的数。)
- [0032] 上述 [1] 的电荷传输性有机材料, 其中还含电子受容性掺杂物质或空穴受容性掺

杂质。

[0033] 上述 [1] 或 [2] 的电荷传输性有机材料, 其中前述通式 (1) 中的 p、q、r 满足 $3 \leq p+q+r \leq 10$ 。

[0034] 含 [1] ~ [3] 的任何一项的电荷传输性有机材料和溶剂的电荷传输性清漆。

[0035] 使用 [4] 的电荷传输性清漆制作的电荷传输性薄膜。

[0036] 含 [5] 的电荷传输性薄膜的有机电致发光元件。

[0037] 具有第 1 工序、第 2 工序及第 3 工序的式 (1) 表示的带有 1,4-二噻因环的化合物的制造法,

[0038] 前述第 1 工序是在酸催化剂下使式 (2) 或式 (3) 表示的化合物与式 (4) 表示的酰卤化物反应制造式 (5) 或式 (6) 表示的酰基化合物的工序,

[0039] 式 (2)

[0040] $R^1-[X]_p-H$ (2)

[0041] (式中, R^1 表示氢、羟基、卤基、氨基、硅烷醇基、硫醇基、羧基、磺酸基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、酰胺基、硝基、一价烃基、有机含氧基, X 表示选自作为取代或未取代并且 2 价的共轭单元的苯胺、噻吩、呋喃、吡咯、亚乙炔基、亚乙烯基、亚苯基、萘、蒽、咪唑、噁唑、噁二唑、喹啉、喹喔啉、吡啶、嘧啶、吡嗪、对苯乙炔、芴、咔唑、三芳基胺、金属或无金属酞菁、金属或无金属卟啉的至少 1 种。 p 表示 0 或 1 以上的整数。)

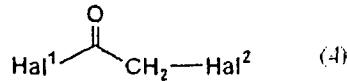
[0042] 式 (3)

[0043] $R^2-[Y]_r-H$ (3)

[0044] (式中, R^2 表示氢、羟基、卤基、氨基、硅烷醇基、硫醇基、羧基、磺酸基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、酰胺基、硝基、一价烃基、有机含氧基, Y 表示选自作为取代或未取代并且 2 价的共轭单元的苯胺、噻吩、呋喃、吡咯、亚乙炔基、亚乙烯基、亚苯基、萘、蒽、咪唑、噁唑、噁二唑、喹啉、喹喔啉、吡啶、嘧啶、吡嗪、对苯乙炔、芴、咔唑、三芳基胺、金属或无金属酞菁、金属或无金属卟啉的至少 1 种。 r 表示 0 或 1 以上的整数。)

[0045] 式 (4)

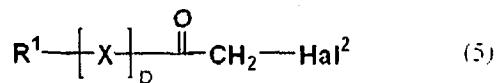
[0046]



[0047] (式中, Hal 表示卤原子。)

[0048] 式 (5)

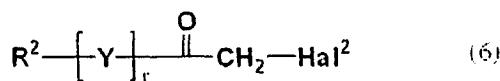
[0049]



[0050] (式中, R^1 、 X 、 p 及 Hal 与上述相同)

[0051] 式 (6)

[0052]

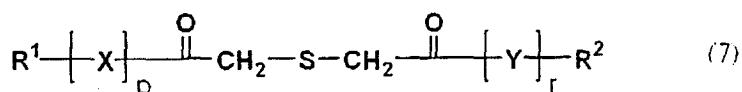


[0053] (式中, R^2 、 Y 、 r 及 Hal 与上述相同。)

[0054] 第2工序是使式(5)表示的酰基化合物、式(6)表示的酰基化合物及碱金属硫化物反应,制造式(7)表示的硫化物的工序,

[0055] 式(7)

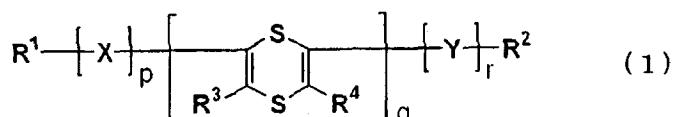
[0056]



[0057] (式中, R^1 、 R^2 、 X 、 Y 、 p 及 r 与上述相同。)

[0058] 第3工序是使硫代羧基化试剂与式(7)表示的硫化物作用,进行闭环的工序。

[0059]



[0060] (式中, R^1 、 R^2 、 X 、 Y 、 p 及 r 与上述相同。 R^3 及 R^4 分别单独表示氢、羟基、卤基、氨基、硅烷醇基、硫醇基、羧基、磺酸基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、酰胺基、硝基、一价烃基、有机含氧基、有机胺基、有机甲硅烷基、有机硫基、酰基或砜基,二噻因环含的2个硫原子可以分别单独是 SO_2 基或 SO_2O 基。 q 是0或1以上的整数,是满足 $p+q+r \leq 20$ 的数。)

[0061] 在酸催化剂下使式(2)或式(3)表示的化合物与式(4)表示的酰卤化物反应的式(5)或式(6)表示的酰基化合物的制造法。

[0062] 式(2)

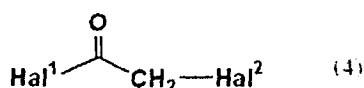
[0063] $\text{R}^1 \leftarrow \text{X} \leftarrow \text{H}_p$ (2)

[0064] (式中, R^1 表示氢、羟基、卤基、氨基、硅烷醇基、硫醇基、羧基、磺酸基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、酰胺基、硝基、一价烃基、有机含氧基, X 表示选自作为取代或未取代并且2价共轭单元的苯胺、噻吩、呋喃、吡咯、亚乙炔基、亚乙烯基、亚苯基、萘、蒽、咪唑、噁唑、噁二唑、喹啉、喹喔啉、吡啶、嘧啶、吡嗪、对苯乙炔、芴、咔唑、三芳基胺、金属或无金属酞菁、金属或无金属卟啉的至少1种。 p 表示0或1以上的整数。)

[0065] $\text{R}^2 \leftarrow \text{Y} \leftarrow \text{H}_r$ (3)

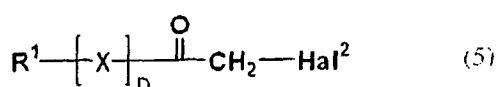
[0066] (式中, R^2 表示氢、羟基、卤基、氨基、硅烷醇基、硫醇基、羧基、磺酸基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、酰胺基、硝基、一价烃基、有机含氧基, Y 表示选自作为取代或未取代并且2价共轭单元的苯胺、噻吩、呋喃、吡咯、亚乙炔基、亚乙烯基、亚苯基、萘、蒽、咪唑、噁唑、噁二唑、喹啉、喹喔啉、吡啶、嘧啶、吡嗪、吡嗪、对苯乙炔、芴、咔唑、三芳基胺、金属或无金属酞菁、金属或无金属卟啉的至少1种。 r 表示0或1以上的整数。)

[0067]



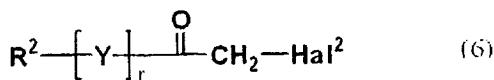
[0068] (式中, Hal 表示卤原子。)

[0069]



[0070] (式中, R¹、X、p 及 Hal 与上述相同。)

[0071]



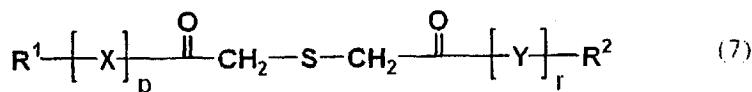
[0072] (式中, R²、Y、r 及 Hal 与上述相同。)

[0073] 上述 [8] 的酰基化合物的制造法, 其中前述酸催化剂是二氯乙基铝或二乙基氯化铝。

[0074] 使 [8] 或 [9] 制得的式 (5) 表示的酰基化合物、式 (6) 表示的酰基化合物及碱金属硫化物反应为特征的式 (7) 表示的硫化物的制造法,

[0075] 式 (7)

[0076]

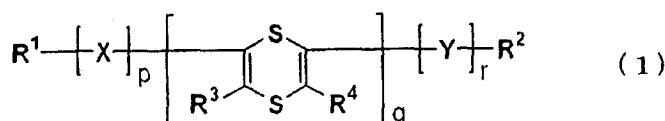


[0077] (式中, R¹、R²、X、Y、p 及 r 与上述相同。)

[0078] 使硫代羰基化试剂与 [10] 制得的式 (7) 表示的硫化物作用进行闭环的式 (1) 表示的有 1,4- 二噻因环的化合物的制造法。

[0079] 式 (1)

[0080]



[0081] (式中, R¹、R²、X、Y、p 及 r 与上述相同。R³ 及 R⁴ 分别单独表示氢、羟基、卤基、氨基、硅烷醇基、硫醇基、羧基、磺酸基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、酰胺基、硝基、一价烃基、有机含氧基、有机胺基、有机甲硅烷基、有机硫基、酰基或砜基, 二噻因环含的 2 个硫原子可以分别单独是 SO 基或 SO₂ 基。q 是 0 或 1 以上的整数, 是满足 p+q+r ≤ 20 的数。)

[0082] 发明效果

[0083] 通过由含本发明的电荷传输性有机材料的电荷传输性清漆在电极表面形成电荷传输性薄膜、将其作为有机 EL 元件的电荷注入层使用, 可以降低电极与有机层的电荷注入障碍, 降低驱动电压及提高发光效率。

[0084] 这种电荷传输性清漆与以往使用的水溶液系的电荷传输性清漆不同, 可以只使用有机溶剂, 不仅能防止导致器件劣化的水分的混入, 而且能使用湿工艺容易地进行涂膜, 所以不需要采用真空蒸镀法进行成膜。因此, 对缺乏升华性、耐热性的共轭系低聚物群也能适用于有机 EL 元件。此外, 本发明的电荷传输性有机材料所含的带有 1,4- 二噻因环的化合物可以使用电荷受容性掺杂物质容易地进行掺杂。

[0085] 本发明的电荷传输性清漆有良好的加工性, 另外, 由该漆形成的薄膜由于有高的电荷传输性, 故在电容器电极保护膜方面的应用, 或在抗静电膜、太阳能电池、燃料电池方面的应用也有效。

[0086] 附图简单说明

[0087] 图 1 是表示实施例 7 制得的 OLED 元件的发光面照片的图。

[0088] 图 2 是表示比较例 4 制得的 OLED 元件的发光面照片的图。

[0089] 实施发明的最佳方案

[0090] 以下,对本发明更详细地进行说明。

[0091] 本发明所述的电荷传输性有机材料(电荷传输性清漆)是含作为电荷传输机构主体的电荷传输性物质的材料。

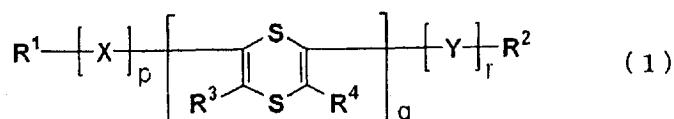
[0092] 作为电荷传输性有机材料,也可以使电荷传输性物质与提高电荷传输性物质的电荷传输性的电荷受容性掺杂物组合。

[0093] 作为电荷传输性清漆,是含电荷传输性物质和溶剂的 2 种的组合的漆,或含电荷传输性物质和电荷受容性掺杂物质与溶剂的 3 种的组合的漆,这些漆完全被溶剂溶解,或均匀地分散。

[0094] 这里,电荷传输性与导电性意思相同,意味着空穴传输性、电子传输性、空穴及电子的两电荷传输性的任何一种。电荷传输性清漆,可以是该漆本身有电荷传输性,也可以是由漆形成的固体膜有电荷传输性。

[0095] 本发明的电荷传输性有机材料(电荷传输性清漆)所含的电荷传输性物质,是下述式(1)表示的有 1,4-二噻因环的化合物。

[0096]



[0097] (式中, R¹、R²、R³ 及 R⁴ 分别单独表示氢、羟基、卤基、氨基、硅烷醇基、硫醇基、羧基、磺酸基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、酰胺基、硝基、一价烃基、有机含氧基、有机胺基、有机甲硅烷基、有机硫基、酰基或砜基,X 与 Y 分别单独表示选自作为取代或未取代并且 2 价的共轭单元的苯胺、噻吩、呋喃、吡咯、亚乙炔基、亚乙烯基、亚苯基、萘、蒽、咪唑、噁唑、噁二唑、喹啉、喹喔啉、吡啶、嘧啶、吡嗪、对苯乙炔、芴、咔唑、三芳基胺、金属或无金属酞菁、金属或无金属卟啉的至少 1 种,二噻因环所含的 2 个硫原子可以分别单独是 SO 基或 SO₂ 基。p、q 及 r 分别单独是 0 或 1 以上的整数,是满足 p+q+r ≤ 20 的数。)

[0098] 式中, p、q 及 r 从提高该化合物的溶解性的观点考虑,优选是 p+q+r ≤ 20,更优选 p+q+r ≤ 10,此外,从呈现高的电荷传输性的观点考虑,优选是 3 ≤ p+q+r,特别优选是 5 ≤ p+q+r。

[0099] 式中 X 与 Y 表示的共轭单元只要是能传输电荷的原子、芳香环、共轭基,则没有特殊限定,可举出取代或未取代且 2 价的苯胺、噻吩、呋喃、吡咯、亚乙炔基、亚乙烯基、亚苯基、萘、蒽、咪唑、噁唑、噁二唑、喹啉、喹喔啉、吡啶、嘧啶、吡嗪、对苯乙炔、芴、咔唑、三芳基胺、金属或无金属酞菁及金属或无金属卟啉,可优选举出噻吩、呋喃、吡咯、亚苯基、三芳基胺。

[0100] 这里,作为取代基的具体例,可分别单独举出羟基、卤基、氨基、硅烷醇基、硫醇基、羧基、磺酸基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、酰胺基、硝基、一价烃基、有机含氧基、有机胺基、有机甲硅烷基、有机硫基、酰基及砜基,对这些的官能团,也可以取代任意的官能团。

[0101] 作为一价烃基的具体例,可举出甲基、乙基、丙基、丁基、叔丁基、己基、辛基及癸基

等的烷基,环戊基、环己基等的环烷基,双环己基等的双环烷基,乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、异丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、1-或2-或3-丁烯基及己烯基等的链烯基,苯基、二甲苯基、甲苯基、联苯基及萘基等的芳基,苯甲基、苯乙基、及苯基环己基等的芳烷基等或这些的一价烃基的氢原子的一部或全部被卤原子、羟基及烷氧基等取代的基团。

[0102] 作为有机含氧基,可举出烷氧基、链烯氧基、芳氧基等,作为这些的烷基、链烯基及芳基,可举出与上述例举的同样的基团。

[0103] 作为有机胺基,可举出甲胺基、乙胺基、丙胺基、丁胺基、戊胺基、己胺基、庚胺基、辛胺基、壬胺基、癸胺基及月桂胺基等的烷胺基,二甲胺基、二乙胺基、二丙胺基、二丁胺基、二戊胺基、二己胺基、二庚胺基、二辛胺基、二壬胺基及二癸胺基等的二烷胺基,环己胺基及吗啉基等。

[0104] 作为有机甲硅烷基,可举出三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三丙基甲硅烷基、三丁基甲硅烷基、三戊基甲硅烷基、三己基甲硅烷基、戊基二甲基甲硅烷基、己基二甲基甲硅烷基、辛基二甲基甲硅烷基及癸基二甲基甲硅烷基等。

[0105] 作为有机硫基,可举出甲硫基、乙硫基、丙硫基、丁硫基、戊硫基、己硫基、庚硫基、辛硫基、壬硫基、癸硫基及月桂硫基等的烷硫基。

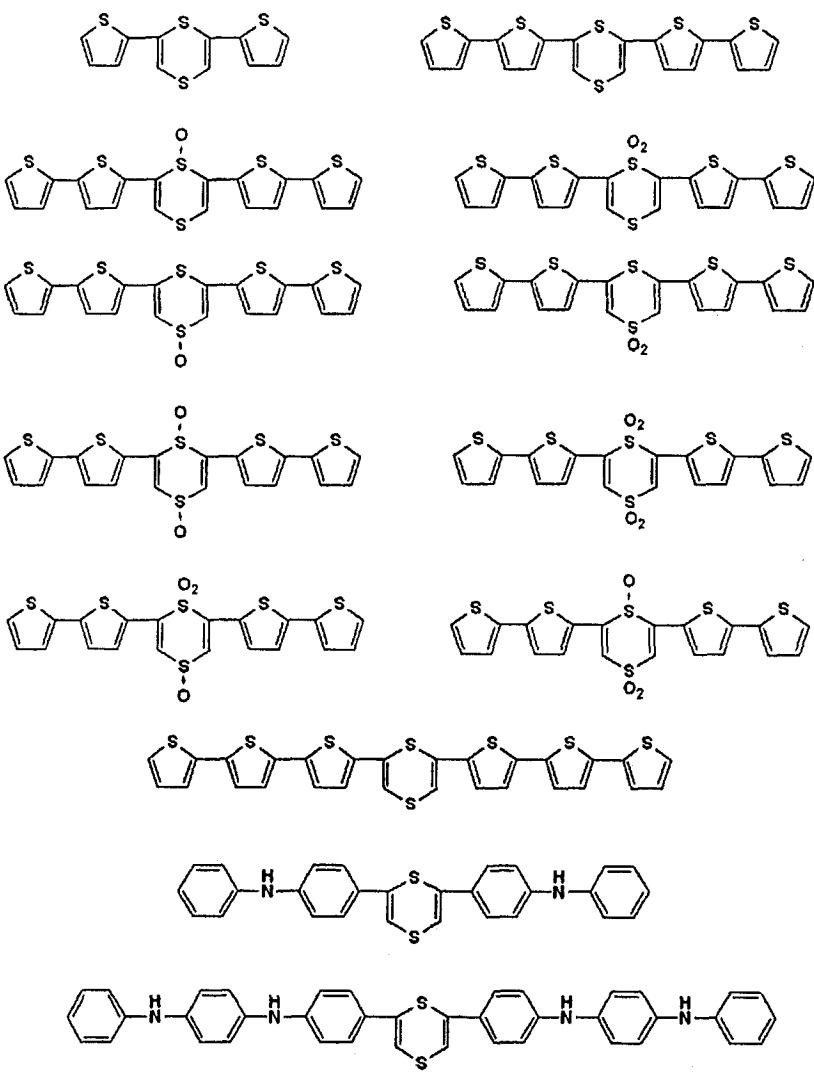
[0106] 作为酰基,可举出甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基、异戊酰基及苯甲酰基等。

[0107] 一价烃基、有机氧基、有机胺基、有机甲硅烷基、有机硫基及酰基等中的碳原子数没特殊限定,但一般碳原子数是1~20、优选是1~8。

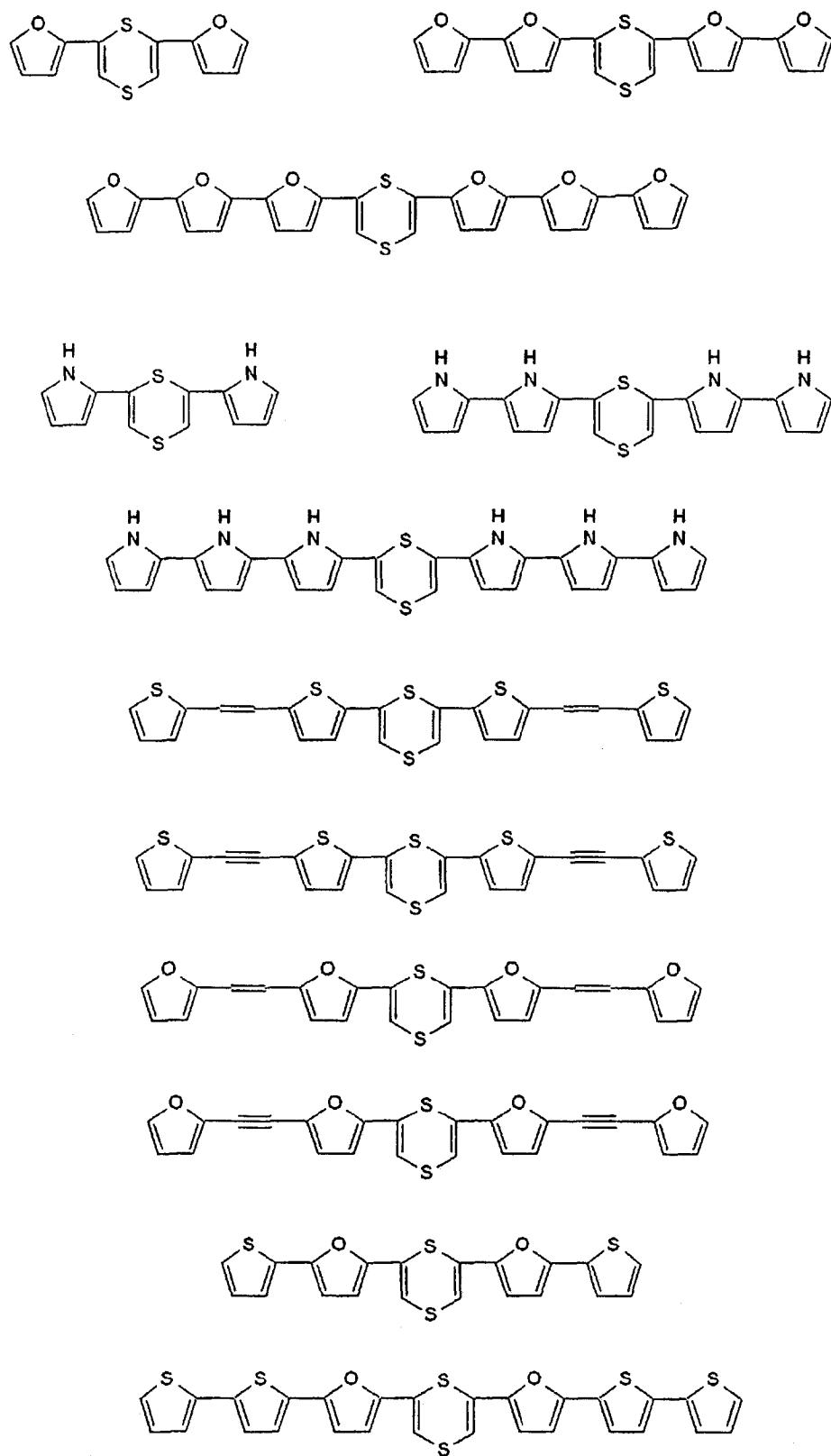
[0108] 作为优选的取代基,可举出氟、磷酸基、取代或未取代的有机氧基、烷基及有机甲硅烷基。

[0109] 共轭单元连接所形成的共轭链也可以含作为环状的部分。但,该环状部分为了呈现高电荷传输性,最好没有任何的取代基。作为上述式(1)表示的化合物的具体例,可举出以下的化合物。

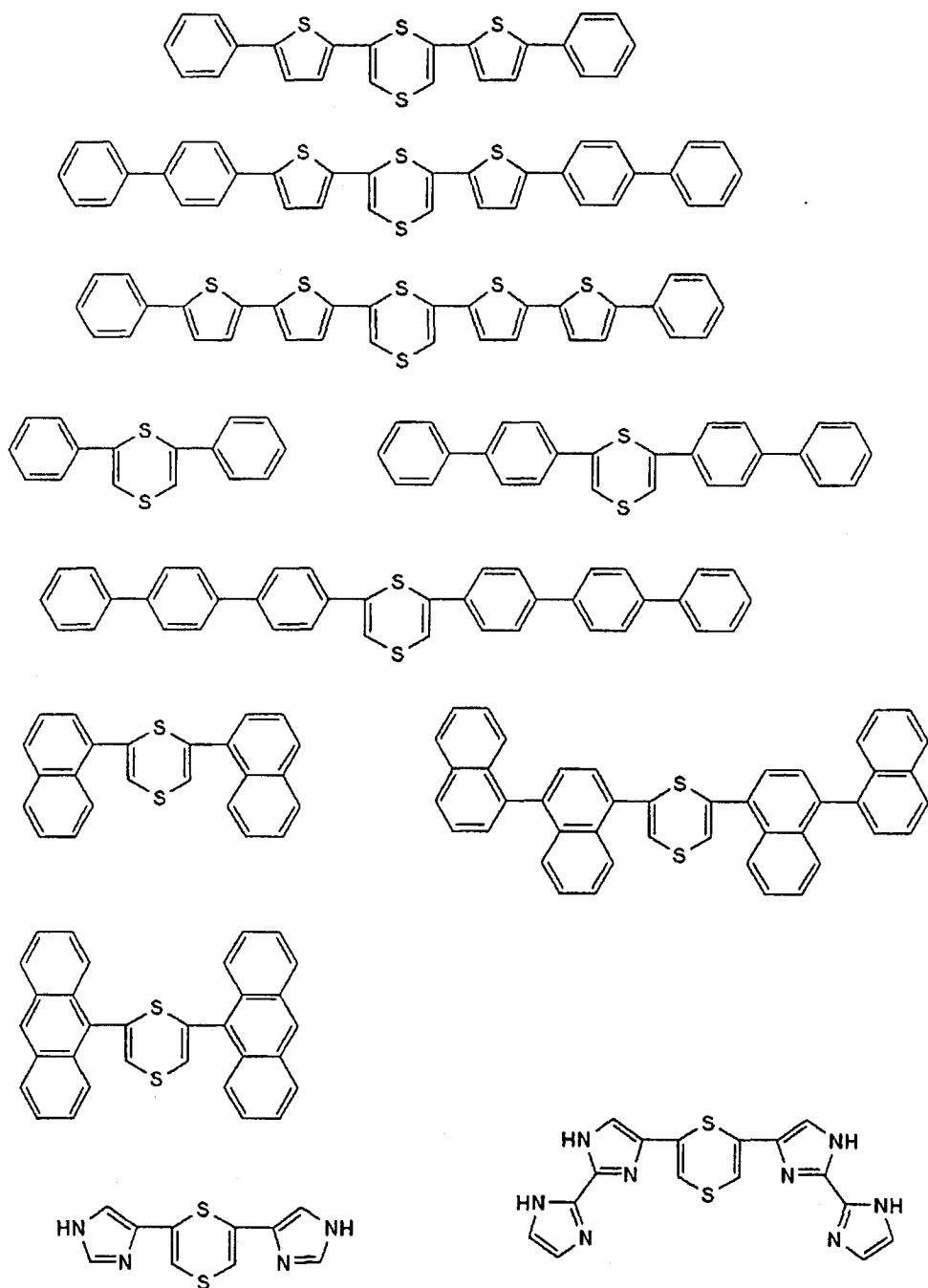
[0110]



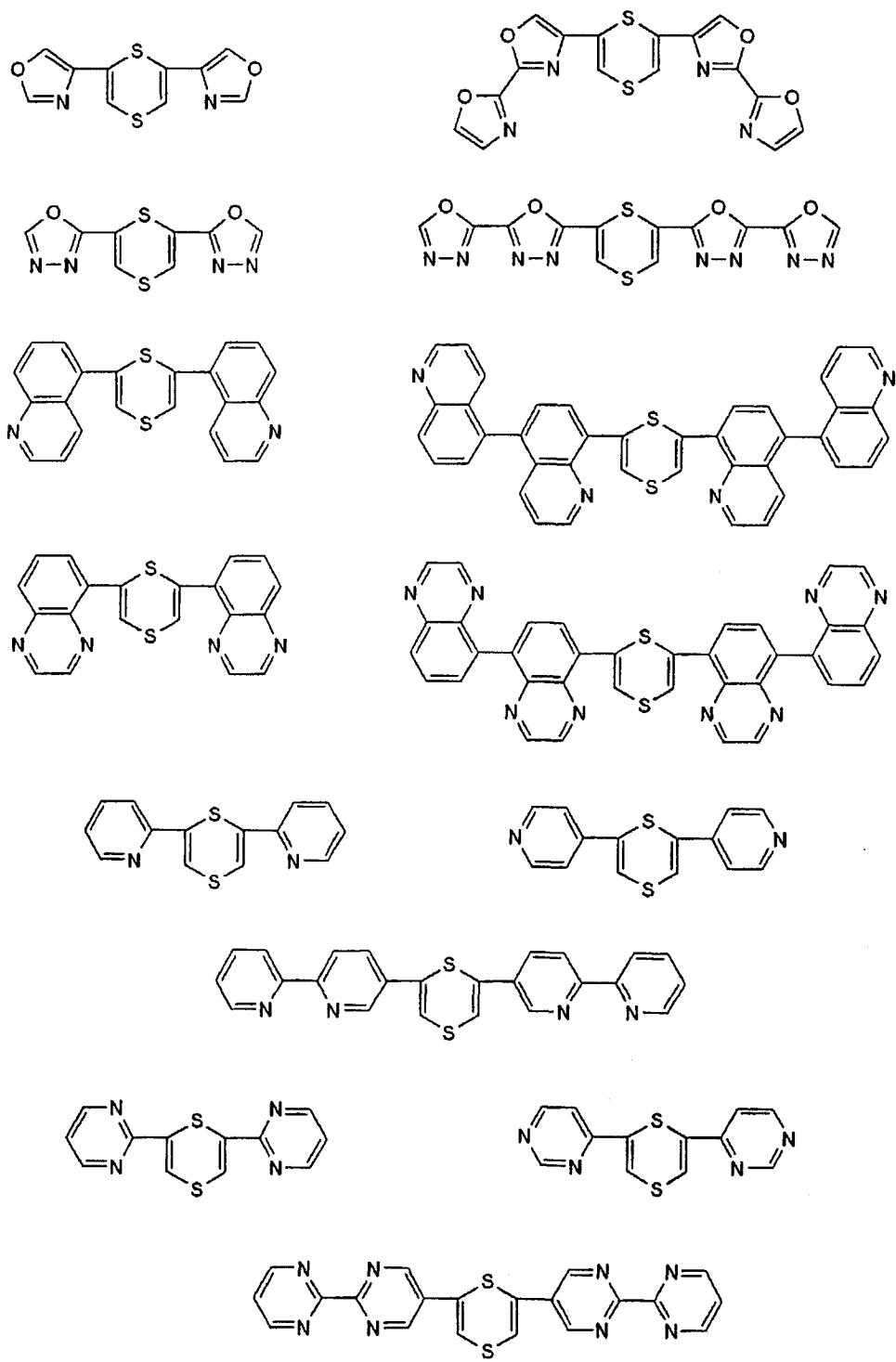
[0111]



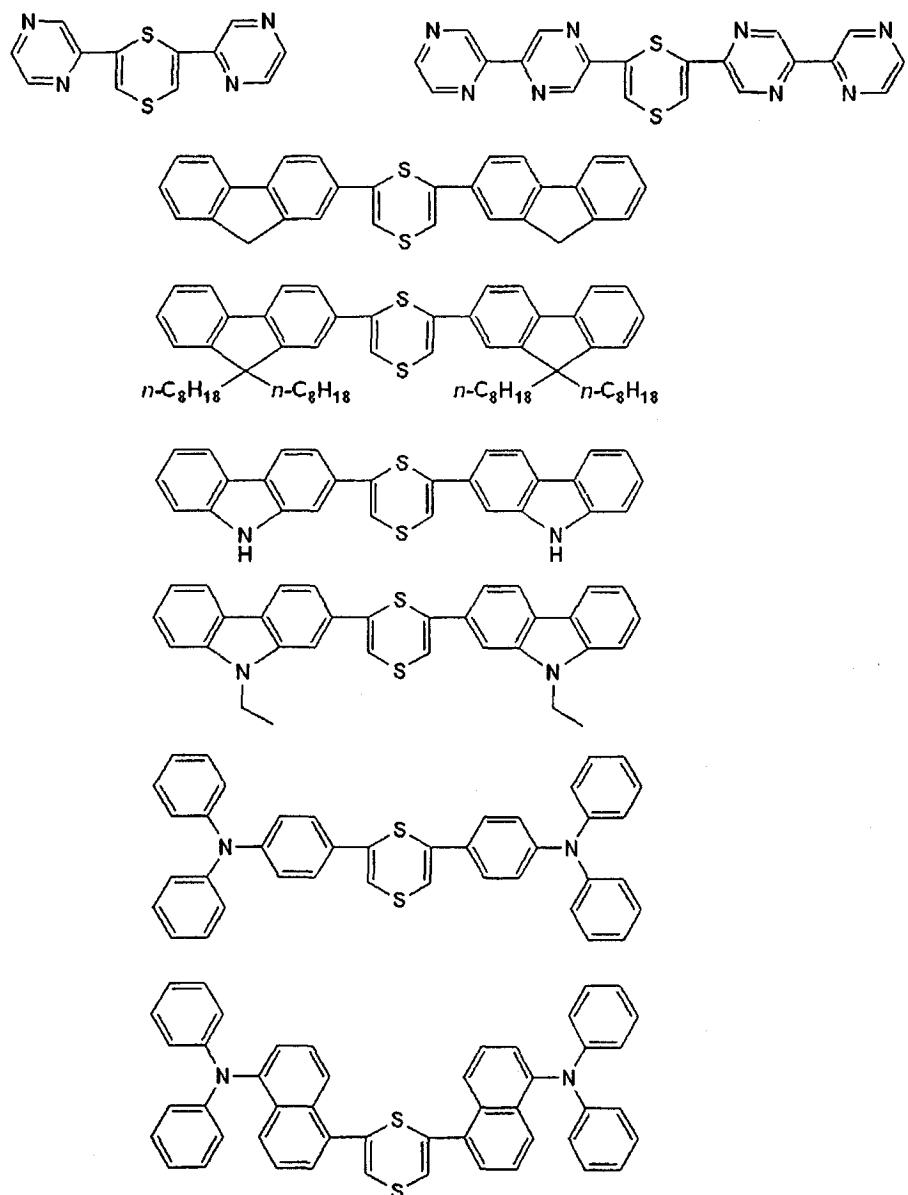
[0112]



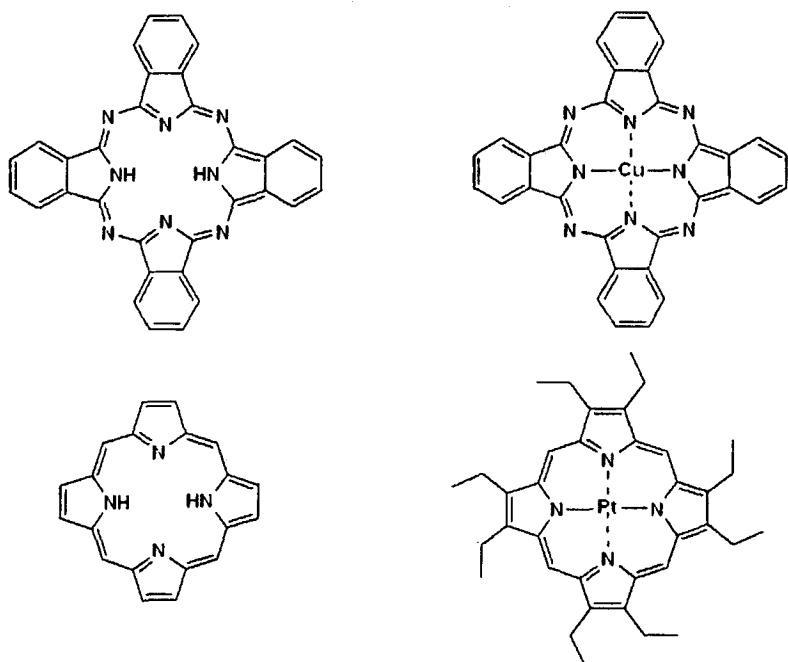
[0113]



[0114]

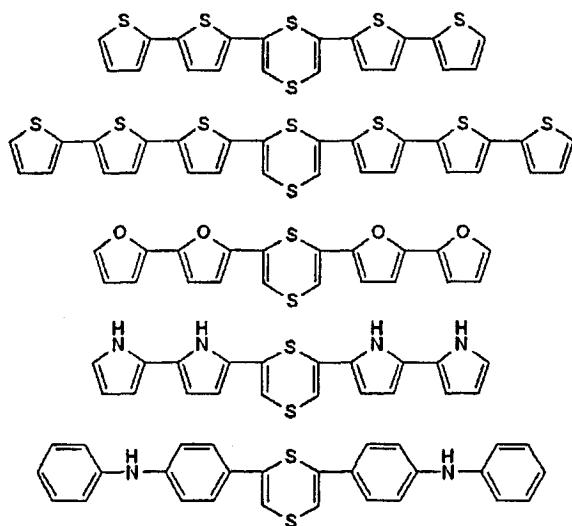


[0115]



[0116] 上述各化合物中,更优选使用下述化合物。

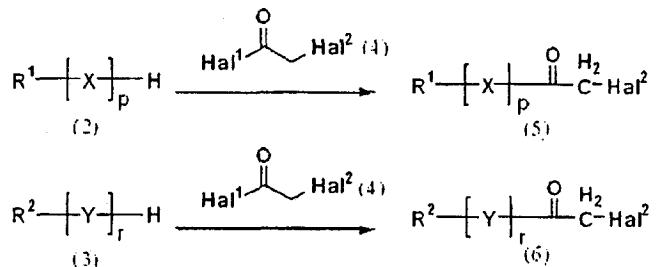
[0117]



[0118] 作为含 1,4- 二噻因环的化合物的合成法,没有特殊限定,例如,可举出文献 Heterocycles、1987 年,第 26 卷, p. 939-942 及 Heterocycles, 1987 年第 26 卷, p. 1793 ~ 1796 所述的方法,但本发明中特别优选采用包括下述的 3 个工序的制造法。

[0119] 第 1 工序

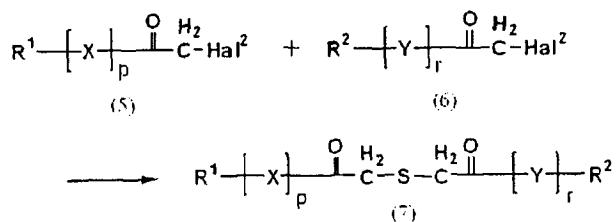
[0120]



[0121] (式中, R¹、R²、X、Y、p 及 r 与上述相同。Hal 表示卤原子。)

[0122] 第 2 工序

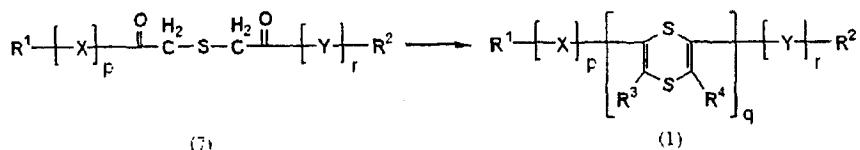
[0123]



[0124] (式中, R^1 、 R^2 、 X 、 Y 、 p 、 r 及 Hal^2 与上述相同。)

[0125] 第 3 工序

[0126]



[0127] (式中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 X 、 Y 、 p 、 q 及 r 与上述相同。)

[0128] 第 1 工序是使用酸催化剂将作为起始物质的式 (2) 或式 (3) 表示的化合物进行酰化的工序。

[0129] 作为式 (2) 及 (3) 表示的化合物的具体例, 可举出噻吩、2,2' - 联噻吩 (以下简称 BT)、2,2' :5' ,2'' - 三噻吩、二苯胺、N,N' - 二苯基 -1,4- 苯二胺、呋喃、2,2' - 联二呋喃、2,2' :5' ,2'' - 三呋喃、吡咯、2,2' - 联吡咯、2,2' :5' ,2'' - 三吡咯、1,2- 二 (2- 噻吩基) 乙烯、1,2- 二 (2- 噻吩基) 乙炔、1,2- 二 (2- 呋喃基) 乙烯、1,2- 二 (2- 呋喃基) 乙炔、2- 呋喃基噻吩、5- 呋喃基 -2,2' - 联噻吩、2- 苯基噻吩、2- 联苯基噻吩、5- 苯基 -2,2' - 联噻吩、苯、联苯、对三联苯、萘、联萘、蒽、咪唑、联二咪唑、噁唑、联噁唑、噁二唑、联噁二唑、喹啉、联喹啉、喹喔啉、联喹喔啉、吡啶、联吡啶、嘧啶、联嘧啶、吡嗪、联吡嗪、芴、咔唑、三苯基胺、无金属酞菁、铜酞菁、无金属卟啉、铂 - 吲啉衍生物等。更优选是 2,2' - 联噻吩、2,2' :5' ,2'' - 三噻吩、二苯胺、2,2' - 联吡咯等。

[0130] 酰基化试剂是式 (4) 表示的化合物, 具体地可举出 2- 氯乙酰氯、2- 氯乙酰氟、2- 氯乙酰溴、2- 氯乙酰碘、2- 氟乙酰氯、2- 溴乙酰氯、2- 碘乙酰氯, 特别优选 2- 氯乙酰氯。

[0131] 酰基化试剂的使用量, 相对于式 (2) 或式 (3) 表示的起始物质 优选是 0.8 ~ 1.5 倍摩尔, 特别优选 1.0 ~ 1.2 倍摩尔。

[0132] 作为酸催化剂, 优选路易斯酸, 特别优选二氯乙基铝氯化物及一氯二乙基铝氯化物。

[0133] 酸催化剂的使用量, 相对于式 (2) 或式 (3) 表示的起始物质, 优选是 0.1 ~ 5.0 倍摩尔, 特别优选 1.0 ~ 1.2 倍摩尔。

[0134] 反应溶剂优选二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、四氯化碳、硝基甲烷、乙腈、二异丙醚、环己烷等的非质子性溶剂, 特别优选二氯甲烷及二氯乙烷。

[0135] 反应溶剂的使用量相对于式 (2) 或式 (3) 表示的起始物质, 优选重量比 1 ~ 200 倍, 特别优选 5 ~ 30 倍量。

[0136] 反应温度通常是 -80 ~ 50°C 左右, 特别优选 -20 ~ 30°C。

[0137] 反应的进行可以利用薄层色谱 (以下简写为 TLC) 或液相色谱 (以下简写为 LC)

检测。

[0138] 反应结束后,可采用液-液萃取操作、水洗操作、固液萃取操作、热时过滤操作、浓缩操作及干燥操作精制,只经这些的简单操作便可进入下一个工序,但通过再结晶操作或硅胶柱色谱法可进一步提高纯度。

[0139] 通过以上的操作可得到式(5)或式(6)表示的酰基化合物。

[0140] 第2工序是由第1工序制得的式(5)及(6)表示的酰基化合物制造式(7)表示的硫化物的工序。

[0141] 式(5)表示的酰基化合物与式(6)表示的酰基化合物的比例没有特殊限定,优选是1:1,或者分别是相同化合物。

[0142] 作为硫化反应试剂,可举出硫化锂、硫化钠、硫化钾、硫化铯等,其中特别优选硫化钠。

[0143] 作为硫化反应试剂的使用量,相对于反应中使用的(5)表示的酰基化合物与式(6)表示的酰基化合物的摩尔数之和,优选0.2~1.2倍摩尔,特别优选0.45~0.55倍摩尔。

[0144] 反应溶剂只要是将起始物质及碱金属硫化物的一部分或全部进行溶解的溶剂,则没有特殊限定,但优选丙酮、2-丁酮、四氢呋喃、二噁烷、硝基甲烷、乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、1,3-二甲基咪唑啉酮、二甲基亚砜、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、2-甲氧基乙醇、1,2-丙二醇、二乙二醇二乙醚等的有水溶性的有机溶剂与水的混合溶剂。

[0145] 有机溶剂与水的混合比例没有特殊限定,优选混合溶剂中的水分量为10~50重量%。

[0146] 反应溶剂的使用量,相对于反应中使用的式(5)表示的酰基化合物与式(6)表示的酰基化合物的总量,优选重量比1~200倍量、特别优选5~30倍量。

[0147] 反应温度通常是-20~100℃左右,特别优选0~60℃。反应的进行可采用TLC或LC检测。

[0148] 反应结束后,可采用液-液萃取操作、水洗操作、浓缩操作及干燥操作精制,只通过这些简易的操作便可进入下一个工序,但通过再结晶操作或硅胶柱色谱可进一步提高纯度。

[0149] 通过以上的操作可制得式(7)表示的硫化物。

[0150] 第3工序是使硫代羰基化试剂对第2工序制得的式(7)表示的硫化物作用使其环化,制造式(1)表示的有1,4-二噁因环的化合物的工序。

[0151] 作为硫代羰基化试剂,可举出劳逊(Lawson)试剂、硫化钠及硫化氢等,但特别优选劳逊试剂。

[0152] 硫代羰基化试剂的使用量,相对于起始物质,式(7)表示的硫化物优选是0.3~5.0倍摩尔、特别优选0.8~1.5倍摩尔。

[0153] 反应溶剂没有特殊限定,但优选二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、四氯化碳、硝基甲烷、乙腈、二异丙基醚、四氢呋喃、二噁烷、甲苯、二甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N,N'-二甲基咪唑啉酮、二甲基亚砜,特别优选二氯乙烷、二噁烷及

甲苯。

[0154] 反应溶剂的使用量,相对于式 (7) 表示的硫化物,优选重量比 1 ~ 200 倍量、特别优选 5 ~ 50 倍量。

[0155] 硫代羰基化反应的反应温度通常是 0 ~ 120℃ 左右,特别优选 10 ~ 80℃。硫代羰基化反应的进行可采用 TLC 或 LC 检测。

[0156] 硫代羰基化反应结束后,顺序地进行环化反应,生成 1,4- 二噁因环,但环化反应进行时,也可改成适于环化反应的反应温度。该环化反应的反应温度优选 0 ~ 120℃、特别优选 10 ~ 80℃。

[0157] 此外,环化反应的进行也可采用 TLC 或 LC 检测。

[0158] 环化反应结束后,只通过浓缩操作、硅胶柱色谱操作便可得到足够纯度的目的物。

[0159] 通过以上的操作可得到式 (1) 表示的有 1,4- 二噁因环的化合物。

[0160] 如前所述,使式 (1) 表示的有 1,4- 二噁因环的化合物溶解或均匀分散在溶剂中,或再与电荷受容性掺杂物质并用,可制造电荷传输性清漆。

[0161] 作为电荷受容性掺杂物质,优选有高的电荷受容性,有关溶解性只要是溶解于至少一种的溶剂中的物质,则没有特殊限定。

[0162] 作为电子受容性掺杂物质的具体例,可举出氯化氢、硫酸、硝酸及磷酸等的无机强酸;氯化铝 (III) ($AlCl_3$)、四氯化钛 (IV) ($TiCl_4$)、三溴化硼 (BBr_3)、三氟化硼乙醚络合物 ($BF_3 \cdot OEt_2$)、氯化铁 (III) ($FeCl_3$)、氯化铜 (II) ($CuCl_2$)、五氯化锑 (V) ($SbCl_5$)、五氟化砷 (V) (AsF_5)、五氟化磷 (PF_5)、六氯锑酸三 (4- 溴苯基) 铝 (TBPAH) 等的路易斯酸;苯磺酸、甲苯磺酸、莰磺酸、羟基苯磺酸、5- 磺基水杨酸、十二烷基苯磺酸、聚苯乙烯磺酸、特愿 2003-181025 号说明书所述的 1,4- 苯并二噁烷二磺酸衍生物、特愿 2004-251774 号说明书所述的芳基磺酸衍生物、特愿 2003-320072 号说明书所述的二壬基萘磺酸衍生物等的有机强酸;7,7,8,8- 四氰基奎诺二甲烷 (TCNQ)、2,3- 二氯-5,6- 二氰基-1,4- 苯醌 (DDQ)、碘等的有机或无机氧化剂,但不限于这些。

[0163] 作为空穴受容性掺杂物质的具体例,可举出碱金属 (Li、Na、K、Cs)、羟基喹啉铝 (Li_q)、乙酰丙酮合锂 (Licacac) 等的金属络合物,但不限于这些。

[0164] 作为特别优选的电荷受容性掺杂物质,可举出 5- 磺基水杨酸、十二烷基苯磺酸、聚苯乙烯磺酸、特愿 2003-181025 号说明书所述的 1,4- 苯并二噁烷二磺酸衍生物、特愿 2003-320072 号公报所述的二壬基萘磺酸衍生物等的作为有机强酸的电子受容性掺杂物质。

[0165] 作为制备电荷传输性清漆时使用的溶剂,可以使用水;甲醇、N, N- 二甲基甲酰胺、N, N- 二甲基乙酰胺、N- 甲基吡咯烷酮、N, N' - 二甲基咪唑啉二酮、二甲基亚砜、氯仿、甲苯等的有机溶剂,但因上述的理由,优选有机溶剂,特别优选 N, N- 二甲基甲酰胺、N, N- 二甲基乙酰胺、N- 甲基吡咯烷酮及 N, N' - 二甲基咪唑啉二酮。

[0166] 此外,除了上述溶剂外,为了提高对基板的润湿性、调节溶剂的表面张力、调节极性、调节沸点等,也可以相对于该漆使用的溶剂总量,按 1 ~ 90 质量 %,优选按 1 ~ 50 质量 % 的比例混合烧成时赋予膜平坦性的溶剂。

[0167] 作为这种溶剂的具体例,可举出丁基溶纤剂、二乙二醇二乙醚、二丙二醇单甲醚、乙基卡必醇、双丙酮醇、r- 丁内酯、乳酸乙酯、乙腈、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、

叔丁醇、丙酮、2-丁酮、二硫化碳、硝基甲烷等,但不限于这些。

[0168] 通过把上述电荷传输性清漆涂布在基材上,使溶剂蒸发,可在基材上形成电荷传输性涂膜。

[0169] 作为涂布方法,没有特殊限定,可举出浸渍法、旋涂法、转印法、辊涂法、毛刷涂布、喷墨法、喷涂法等。

[0170] 作为溶剂的蒸发法,没有特殊限定,例如,可使用热板或烘箱,在适宜的环境气氛下,即在大气、氮气等的惰性气体、真空中等进行蒸发,得到均匀的成膜面。

[0171] 烧成温度只要是可以使溶剂蒸发,则没有特殊限定,优选在40~250℃进行。该场合,为了呈现更高的均匀成膜性,或为了在基材上进行反应,也可以有2阶段以上的温度变化。

[0172] 通过涂布及蒸发操作得到的电荷传输性薄膜的膜厚没有特殊限定,但在有机EL器件内,作为电荷注入层使用的场合,最好是5~200nm。作为使膜厚变化的方法,有使清漆中的固体成分浓度变化的方法,或使涂布时的基板上的溶液量变化等的方法。

[0173] 使用本发明的电荷传输性清漆的OLED元件的制作方法、使用材料,可举出下述的方法和材料,但不限定于这些。

[0174] 使用的电极基板,优选预先使用清洗剂、醇、纯水等进行液体洗涤洗净,例如,阳极基板在刚使用前最好进行臭氧处理、氧等离子体处理等的表面处理。但阳极材料以有机物为主要成分的场合,也可以不进行表面处理。

[0175] OLED元件使用空穴传输性清漆的场合,可举出以下的方法。在阳极基板上涂布该空穴传输性清漆,采用上述的方法在电极上制作空穴传输性薄膜。然后将其导入真空蒸镀装置内,顺序地蒸镀空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、阴极金属,制成OLED器件。为了控制发光范围,也可以在任意的层间设载流子区层。

[0176] 阳极材料可举出铟锡氧化物(ITO)、铟锌氧化物(IZO)所代表的透明电极,优选进行平坦化处理。也可以使用有高电荷传输性的聚噻吩衍生物或聚苯胺类。

[0177] 作为形成空穴传输层的材料,可举出(三苯基胺)二聚物衍生物(TPD)、(α-萘基二苯胺)二聚物(α-NPD)、[(三苯基胺)二聚物]螺二聚物(Spiro-TAD)等的三芳基胺类、4,4',4''-三[3-甲基苯基(苯基)氨基]三苯基胺(m-MTDATA)、4,4',4''-三[1-萘基(苯基)氨基]三苯基胺(1-TNATA)等的繁星式(star burst)胺类、及5,5''-双-{4-[双(4-甲基苯基)氨基]苯基}-2,2':5',2''-三噻吩(BMA-3T)等的低聚噻吩类。

[0178] 作为形成发光层的材料,可举出三(8-羟基喹啉)铝(III)(Alq₃)、双(8-羟基喹啉)锌(II)(Znq₂)、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(对-苯基酚盐)铝(III)(BA1q)及4,4'-双(2,2-二苯基乙烯基)联苯(DPVBi)等,通过共蒸镀电子传输材料或空穴传输材料和发光性掺杂物,可形成发光层。

[0179] 作为电子传输材料,可举出Alq₃、BA1q、DPVBi、(2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑)(PBD)、三唑衍生物(TAZ)、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲绕啉(BCP)、sy101衍生物等。

[0180] 作为发光性掺杂物,可举出喹吖啶酮、红荧烯、香豆素540、4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-(对二甲氨基苯乙烯基)-4H-吡喃(DCM)、三(2-苯基吡啶)铱(III)(Ir(ppy)₃)及(1,10-菲绕啉)-三(4,4,4-三氟-1-(2-噻吩基)-丁烷-1,3-二醇盐)铕

(III) (Eu(TTA)₃phen) 等。

[0181] 作为形成载流子区层的材料,可举出 PBD、TAZ、BCP 等。

[0182] 作为形成电子注入层的材料,可举出氧化锂 (Li₂O)、氧化镁 (MgO)、三氧化二铝 (Al₂O₃)、氟化锂 (LiF)、氟化镁 (MgF₂)、氟化锶 (SrF₂)、Li_qLi (acac)、醋酸锂、苯甲酸锂等。

[0183] 作为阴极材料,可举出铝、镁 - 银合金、铝 - 锂合金、锂、钠、钾及铯等。

[0184] 使用本发明的电荷传输性清漆的 OLED 元件的制造方法没有特殊限定,可举出以下的方法。

[0185] 在阴极基板上涂布该电子传输性清漆,制作电子传输性薄膜,将其导入真空蒸镀装置内,使用与上述同样的材料形成电子传输层、发光层、空穴传输层、空穴注入层后,溅射阳极材料等,由此成膜,得到 OLED 元件。

[0186] 使用本发明的电荷传输性清漆的 PLED 元件的制作方法没有特别限定,可列举以下方法。

[0187] 制作上述 OLED 元件,形成发光性电荷传输性高分子层代替进行空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层的真空蒸镀操作,可以制作含本发明的电荷传输性清漆形成的电荷传输性薄膜的 PLED 元件。

[0188] 具体地,在阳极基板上涂布该空穴传输性清漆,采用上述的方法制作空穴传输性薄膜,在该薄膜的上部形成发光性电荷传输性高分子层,再蒸镀阴极电极,制成 PLED 元件。

[0189] 或者,在阴极基板上涂布该电子传输性清漆,采用上述的方法制作电子传输性薄膜,在该薄膜的上部形成发光性电荷传输性高分子层,再采用溅射、蒸镀、旋转涂布等的方法制作阳极电极,制成 PLED 元件。

[0190] 作为使用的阴极及阳极材料,可以使用与上述 OLED 元件制作时同样的物质,可以进行同样的清洗处理、表面处理。

[0191] 作为发光性电荷传输性高分子层的形成法,可举出在发光性电荷传输性高分子材料、或在所述材料中加有发光性掺杂物的材料中加入溶剂进行溶解、或均匀地分散,涂布在形成有该空穴注入层的电极基板上后,通过溶剂的蒸发进行成膜的方法。

[0192] 作为发光性电荷传输性高分子材料,可举出聚 (9,9- 二烷基芴) (PDAF) 等的聚芴衍生物、聚 (2- 甲氧基-5-(2' - 乙基己氧基)-1,4- 对苯乙炔) (MEH-PPV) 等的聚对苯乙炔衍生物、聚 (3- 烷基噻吩 (PAT) 等的聚噻吩衍生物、聚乙烯基咔唑 (PVC_x) 等。

[0193] 作为溶剂,可举出甲苯、二甲苯、氯仿等,作为溶解或均匀分散法,可举出采用搅拌、加热搅拌、超声波分散等的方法进行溶解或均匀地分散的方法。

[0194] 作为涂布方法,没有特殊限定,可举出喷墨法、喷雾法、浸渍法、旋涂法、转印法、辊涂法、毛刷涂布等。再者,最好在氮气、氩等的惰性气体下进行涂布。

[0195] 作为溶剂的蒸发方法,可举出惰性气体下或真空中使用烘箱或热板进行加热的方法。

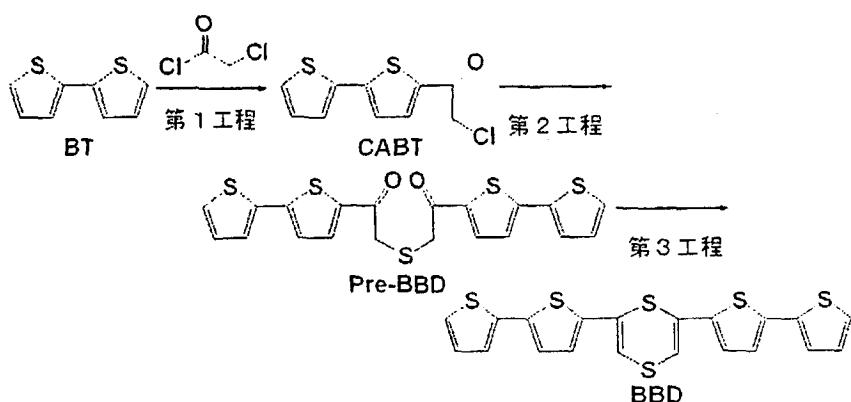
[0196] 实施例

[0197] 以下,举出实施例及比较例具体地说明本发明,但本发明不限于下述实施例。

[0198] [实施例 1]

[0199] 按照以下的方法制造 2,6- 双 (2,2' - 联噻吩基)-1,4- 二噻因 (以下简称 BBD)。

[0200]



[0201] 以下对第1工序进行描述。在氮气环境气氛下,相对于作为起始物质的2,2' - 联噻吩(简称BT,东京化成工业株式会社制)12.00g(72.18mmol),加入脱水二氯甲烷240ml(关东化学株式会社制)溶解,冷却到0℃后,用13分钟滴加二氯乙基铝的0.96M正己烷溶液82.70ml(79.39mmol)。将反应体系顺序地在0℃搅拌150分钟、在20℃搅拌2小时后,把向反应体系内加入氯仿250ml得到的溶液,注加到强烈搅拌的饱和碳酸氢钠500ml与氯仿250ml的悬浮液中。分液后,对水层使用100ml氯仿萃取2次,把合并的有机层使用500ml纯水洗涤1次后,使用芒硝进行干燥,减压下进行浓缩干固后,得到4-氯乙酰基-2,2' - 联噻吩(简称CABT)16.95g(69.82mmol,收率97%)。

[0202] 以下对第2工序进行描述。在相对于采用上述方法制得的CABT5.32g(21.92mmol),加入丙酮106ml(纯正化学株式会社制)溶解得到的溶液中,用15分钟滴加在硫化钠9水合物2.632g(10.96mmol)中加入53ml纯水得到的溶液。将反应体系顺序地在20℃搅拌3小时,在50℃搅拌30分钟后,放冷到室温,减压浓缩馏去丙酮。对制得的悬浮液使用300ml氯仿萃取后,顺序地用100ml饱和碳酸氢钠水溶液洗1次,用100ml纯水洗1次,用芒硝干燥后,减压下浓缩干固,制得2,6-双(2,2' - 联噻吩基)-1,4-二噻因前体(简称pre-BBD)4.68g(10.48mmol,收率96%)。

[0203] 以下对第3工序进行描述。相对于采用上述方法制得的pre-BBD1.999g(4.475mmol),在氮气环境气氛下顺序地加入劳逊试剂2.172g(5.370mmol,东京化成工业株式会社制)及脱水二氯乙烷(纯正化学株式会社制,使用4A分子筛干燥)60ml,在浴温65℃(内温升到61℃)下搅拌40分钟。放冷到室温后,减压下浓缩干固,用甲苯共沸1次后,向残渣中加入硅胶2.5g,采用硅胶色谱进行精制(硅胶50g,己烷:甲苯=2:1→氯仿),制得BBB 1.012g(2.276mmol,收率51%)。

[0204] 在大气中,相对于制得的BBB 1.000g(2.249mmol),顺序地加入特愿2003-181025号说明书中所述方法制得的电子受容性掺杂物质BDSO-31.064g(1.124mmol)及二甲基乙酰胺(DMAc)70g,边搅拌边加热到60℃使之溶解,放冷到室温,制得清漆。制得的清漆是红橙色透明溶液,在25℃下的粘度是1.6mPa·s。

[0205] 在进行40分钟臭氧洗涤过的ITO玻璃基板上采用旋涂法涂布上述制得的清漆,在大气中,使用热板进行烧成制得薄膜。把薄膜对烧成条件的离子化势能(以下简称Ip)示于表1。

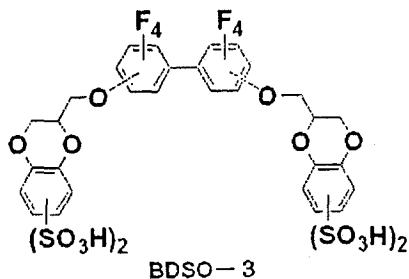
[0206] 采用同样的方法,采用该漆在ITO玻璃基板上形成空穴传输性薄膜,导入真空蒸镀装置内,顺序地蒸镀 α -NPD、Alq₃、LiF、Al。膜厚分别为40nm、60nm、0.5nm、100nm,分别成为 8×10^{-4} Pa以下的压力后进行蒸镀操作。蒸镀速度除LiF外均为0.3~0.4nm/s, LiF为

0.01 ~ 0.03 nm/s。蒸镀操作间的移动操作在真空中进行。把制得的 OLED 元件的特性示于表 2。

[0207] [实施例 2]

[0208] 相对于实施例 1 所述的方法制得的 BBD 1.000g (2.249mmol), 及特愿 2003-181025 号说明书中所述的方法制得的电子受容性掺杂质物质 BDSO-31.064g (1.124mmol)、加入 DMAc 70g, 边搅拌边加热到 60℃ 溶解, 放冷到室温, 制得清漆。制得的清漆是红橙色透明溶液, 在 -20℃ 保存一周, 也没出现固体的析出。

[0209]



[0210] [实施例 3]

[0211] 相对于实施例 1 所述的方法制得的 BBD45.5mg (0.102mmol), 及 特愿 2003-181025 号说明书所述的方法制得的电子受容性掺杂物质 BDSO-3 48.4mg (0.0511mmol), 顺序加入 DMAc 2.02g, 边搅拌边加热到 50℃ 溶解后, 加入环己醇 1.01g, 搅拌, 放冷到室温, 制得漆。制得的漆是红橙色透明溶液, 在 -20℃ 保存一周, 也没出现固体的析出。

[0212] [实施例 4]

[0213] 相对于实施例1所述的方法制得的 BBD 30.0mg(0.0675mmol)，及特愿2003-181025号说明书所述的方法制得的电子受容性掺杂物质BDSO-3 63.9mg(0.0675mmol)，顺序加入 DMAc 2.02g，边搅拌边加热到 50℃溶解后，加入环己醇 1.01g，搅拌，放冷到室温，制得漆。制得的漆是红橙色透明溶液，在 -20℃保存一周，也没出现固体的析出。

[0214] 「实施例 5」

[0215] 相对于实施例1所述的方法制得的BBD 17.9mg(0.0403mmol)及特愿2003-181025号说明书所述的方法制得的电子受容性掺杂物质BDSO-3 76.0mg(0.0803mmol),顺序加入DMAc 2.02g,边搅拌边加热到50℃溶解后,加入环己醇1.01g,搅拌,放冷到室温,制得漆。制得的漆是红橙色透明溶液,在-20℃保存一周,也没出现固体的析出。

〔0216〕 〔实施例 6〕

[0217] 使用实施例 2 所述的方法制得的漆，在进行 40 分钟臭氧清洗过的 ITO 玻璃基板上采用旋转涂布法进行涂布，使用热板在大气中进行烧成，制得薄膜。把薄膜对烧成条件的离子化势能（以下简称 I_p ）示于表 1。

[0218] 采用同样的方法,使用该漆在 ITO 玻璃基板上形成空穴传输性薄膜,导入真空蒸镀装置内,顺序蒸镀 α -NPD、Alq₃、LiF、Al。膜厚分别为 40nm、60nm、0.5nm、100nm,分别成为 8×10^{-4} Pa 以下的压力后进行蒸镀操作,蒸镀速度除 LiF 外均为 0.35~0.40nm/s,LiF 为 0.01~0.03nm/s。蒸镀操作间的移动操作在真空中进行。对制得的 OLED 元件外加电压时,发光面全部均匀地发光,没有缺陷。把制得的 OLED 元件的特性示于表 2。

[0219] [实施例 7]

[0220] 使用实施例 3 所述的方法制得的漆,采用实施例 6 所述的方法在 ITO 玻璃基板上进行成膜操作,制成 OLED 元件。对制得的 OLED 元件外加电压时,发光面全部均匀地发光,没出现缺陷。把制得的 OLED 元件的发光面照片示于图 1。把制得的薄膜的 I_p 与 OLED 特性分别示于表 1 及表 2。

[0221] [实施例 8]

[0222] 使用实施例 4 所述的方法制得的漆,采用实施例 6 所述的方法在 ITO 玻璃基板上进行成膜操作,制成 OLED 元件。对制得的 OLED 元件外加电压时,发光面全部均匀地发光,没出现缺陷。把制得的薄膜的 I_p 和 OLED 特性分别示于表 1 及表 2。

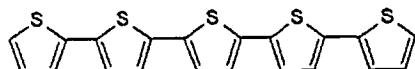
[0223] [实施例 9]

[0224] 使用实施例 5 所述的方法制得的漆,采用实施例 6 所述的方法在 ITO 玻璃基板上进行成膜操作,制成 OLED 元件。对制得的 OLED 元件外加电压时,发光面全部均匀地发光,没出现缺陷。把制得的薄膜的 I_p 和 OLED 特性分别示于表 1 及表 2。

[0225] [比较例 1]

[0226] 按照非专利文献 10 所述的方法合成噻吩 5 聚体。制得的噻吩 5 聚体对 DMAc 不溶,液体仍是无色透明。

[0227]



[0228] 噻吩 5 聚体

[0229] [比较例 2]

[0230] 把与实施例 6 相同条件的 ITO 玻璃基板导入真空蒸镀装置内,不形成空穴注入层而采用与实施例 1 所述的方法相同的条件顺序蒸镀 α -NPD、Alq₃、LiF、Al。把使用的 ITO 玻璃基板的 I_p 示于表 1,把制得的 OLED 元件的特性示于表 2。看出,在 5V 及 7V 的各电压下,电流密度、辉度、电流效率的 OLED 元件特性比实施例 6 ~ 8 差。

[0231] [比较例 3]

[0232] 采用旋涂法在与实施例 6 相同条件的 ITO 玻璃基板上涂布聚亚乙二氧噻吩-聚苯乙烯磺酸水溶液后进行烧成,形成均匀的薄膜。把烧成条件及制得的薄膜的 I_p 示于表 1。

[0233] 采用同样的方法在 ITO 玻璃基板上形成空穴传输性薄膜,采用与实施例 1 所述的方法相同的条件制作 OLED 元件。把制得的 OLED 元件的特性示于表 2。由表看出在 5V 及 7V 各电压下,辉度,电流效率的 OLED 元件特性比实施例 6 ~ 8 差。

[0234] [比较例 4]

[0235] 作为空穴注入层使用 CuPC(膜厚 25nm、蒸镀速度 0.35 ~ 0.40nm/s),采用与实施例 1 所述方法相同条件顺序蒸镀 α -NPD、Alq₃、LiF、Al。把制得的 OLED 元件的发光面照片示于图 2。

[0236] 在上述实施例及比较例中,使用东京仪器制 E 型粘度计 ELD-50 测定粘度。使用日本真空技术制表面形状测定装置 DEKTAK 3 ST 测定膜厚。电流计使用横河电机制数码万能表 7555,电压发生器使用 Advantes t 制 DC Voltage Current Source R6145,辉度计使用 Topcon 制辉度计 BM-8,离子化势能使用理研仪器制光电子分光装置 AC-2 进行测定。

[0237] [表 1]

[0238]

	烧成条件	Ip [eV]
实施例 6(1)	180°C 30 分	5.67
实施例 6(2)	220°C 15 分	5.69
实施例 7	180°C 30 分	5.76
实施例 8	180°C 30 分	5.82
实施例 9	180°C 30 分	6.01
比较例 2	-	5.10
比较例 3	120°C 1 小时	5.61

[0239] [表 2]

[0240]

	电压 [V]	电流密度 [mA/cm ²]	辉度 [cd/m ²]	电流效率 [cd/A]	发光开始电压 [V]	最高辉度 [cd/m ²]
实施例 6(1)	5.0 7.0	0.17 2.3	9.4 161	5.6 6.9	2.5	23650
实施例 6(2)	5.0 7.0	0.81 8.2	40 507	5.0 6.2	2.5	26210
实施例 7	5.0 7.0	4.3 24	133 893	3.1 3.8	2.5	20530
实施例 8	5.0 7.0	1.4 7.6	45 305	3.2 4.90	2.5	14760
实施例 9	5.0 7.0	0.11 0.45	3.2 17	3.0 3.7	2.5	5012
比较例 2	5.0 7.0	0.14 0.37	0.02 1.2	0.01 0.31	4.50	10640
比较例 3	5.0 7.0	0.22 11	3.1 253	1.4 2.9	2.75	5610

图 1

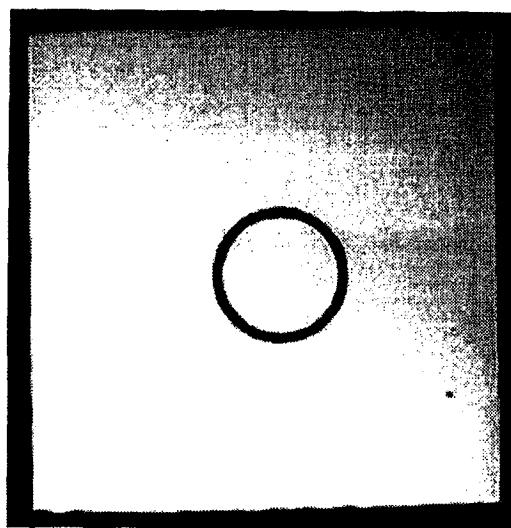
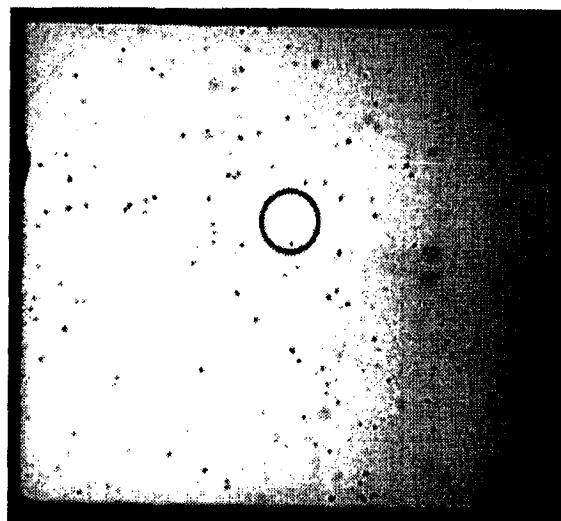


图2



专利名称(译)	含带有1,4-二噻因环的化合物的电荷传输性有机材料		
公开(公告)号	CN1887033B	公开(公告)日	2010-12-15
申请号	CN200480035466.X	申请日	2004-10-29
[标]申请(专利权)人(译)	日产化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	日产化学工业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	日产化学工业株式会社		
[标]发明人	吉本卓司 小野豪		
发明人	吉本卓司 小野豪		
IPC分类号	H05B33/14 H05B33/22 C07D409/14 C09K11/06 C07D339/06 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0068 H01L51/0036 H01L51/5052 C07D409/14 H01L51/0078 C07D339/06 H01L51/007 H01L51/0087 H01L51/5048 H01L51/0071 H01L51/0061 H01L51/0067 H01L51/5088 H01L51/006 H01L51/5092 Y02E10/549 H05B33/14 H01L51/0052 Y02P70/521		
代理人(译)	王健		
审查员(译)	刘军		
优先权	2003371782 2003-10-31 JP		
其他公开文献	CN1887033A		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

含下述式(1)表示的有1,4-二噻因环的化合物的电荷传输性有机材料。通过在低分子系有机电致发光(OLED)元件及高分子系有机电致发光(PLED)元件中使用这种有机材料构成的薄膜,可以提高EL元件特性,如低驱动电压、高发光效率等。另外,含下述式(1)表示的有1,4-二噻因环的化合物的电荷传输性清漆,由于有良好的加工性,由该漆制得的薄膜有高的电荷传输特性,故在电容器电极保护膜方面的应用,或在抗静电膜、太阳能电池、燃料电池方面的应用也有效。

