

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101039899 B

(45) 授权公告日 2010.09.29

(21) 申请号 200580034728.5
 (22) 申请日 2005.08.30
 (30) 优先权数据
 251774/2004 2004.08.31 JP
 (85) PCT申请进入国家阶段日
 2007.04.11
 (86) PCT申请的申请数据
 PCT/JP2005/015689 2005.08.30
 (87) PCT申请的公布数据
 W02006/025342 JA 2006.03.09
 (73) 专利权人 日产化学工业株式会社
 地址 日本东京都
 (72) 发明人 吉本卓司 小野豪
 (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

代理人 陈昕
 (51) Int. Cl.
 C07C 309/43 (2006.01)
 H01L 51/50 (2006.01)
 (56) 对比文件
 JP 2002-151272 A, 2002.05.24, 全文.
 CN 1413235 A, 2003.04.23, 权利要求 5, 实施
 例第一部分的 A、B、C、D 合成例.
 JP 2000-204158 A, 2000.07.25, 全文.
 WO 03/071559 A1, 2003.08.28, 全文.
 林静、陈明旦、陈立、林敏、黄海水. 取代萘磺
 化反应的分子力学研究. 厦门大学学报(自然
 科学版) 33 6. 1994, 33(6), 表 2 的 1-8 行.
 林静, 邹友思. 甲氧基萘的磺化反应. 应用
 化学 12 1. 1995, 12(1), 表 2 的 2 行、4-5 行.

审查员 李满宇

权利要求书 1 页 说明书 14 页

(54) 发明名称
 芳基磺酸化合物及其作为电子接收性物质的
 利用

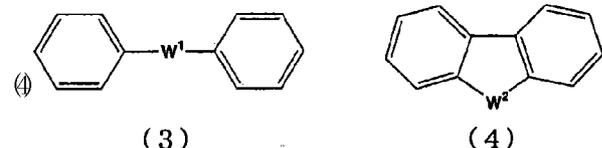
(57) 摘要

本发明通过使用含有通式 (1) 或 (2) 表示的
 芳基磺酸化合物作为电子接收性物质的电荷输
 送性清漆制成的电荷输送性薄膜,特别是在 OLED
 元件和 PLED 元件中使用,能够提供具有低驱动电
 压、高发光效率、使用寿命长等优点的 EL 元件。

S(O₂) 基,或者未取代或与取代基结合的 N、Si、P、
 P(O) 基。), n 表示与 A 结合的磺酸基数,且是满
 足 1 ≤ n ≤ 4 的整数, q 表示 B 与 X 的键合数,且
 是满足 q ≥ 1 的整数, r 表示重复单元的数,且是
 满足 r ≥ 1 的整数。]

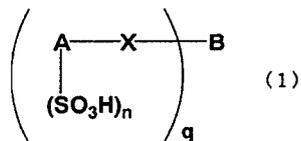


[X 表示 O、S 或 NH, A 表示可以含有除 X 和
 n 个 (SO₃H) 基以外的取代基的萘环或蒽
 环, B 表示未取代或取代的烃基、1,3,5-三
 嗪基,或者未取代或取代的通式 (3) 或



表示的基团 (W¹和 W²分别独立,表示 O、S、S(O) 基、

1. 芳基磺酸化合物,其特征在于,如通式(1)所示,



式中, X 表示 O 或 S;

A 表示萘环或蒽环;

B 表示 2 价萘基或 2 价全氟联苯基;

n 表示与 A 结合的磺基数, 且是满足 $1 \leq n \leq 4$ 的整数;

q 表示 B 与 X 的键合数, 且 q 为 2。

2. 权利要求 1 所述的芳基磺酸化合物, 其中, X 为 O。
3. 电子接收性物质, 含有权利要求 1 或 2 所述的芳基磺酸化合物。
4. 电荷输送性清漆, 含有权利要求 3 所述的电子接收性物质、电荷输送性物质和溶剂。
5. 电荷输送性薄膜, 含有权利要求 3 所述的电子接收性物质、和电荷输送性物质。
6. 有机电致发光元件, 具有权利要求 5 所述的电荷输送性薄膜。

芳基磺酸化合物及其作为电子接收性物质的利用

技术领域

[0001] 本发明涉及芳基磺酸化合物和这类化合物作为电子接收性物质的利用。作为这种利用,包括具有含有芳基磺酸化合物的电子接收性物质的清漆,使用该清漆制成的电荷输送性薄膜或使用了该电荷输送性薄膜的有机电致发光(以下简称为有机 EL)元件等。

背景技术

[0002] Eastman Kodak 公司为实现有机 EL 元件、特别是低分子有机 EL(以下简称为 OLED)元件的有机层超薄膜化、利用多层化进行功能分离,大幅降低驱动电压等,大大提高了其特性(非专利文献 1:Applied Physics Letters, 美国,1987 年,51 卷, p. 913-915)。

[0003] 另外,剑桥大学提出了使用高分子发光材料的有机 EL(以下简称为 PLED)元件(非专利文献 2:Nature, 英国,1990 年,第 347 卷, p. 539-541),近年来的高分子有机 EL 元件的特性不断提高,已达到与此前的 OLED 相比毫不逊色的水平。

[0004] 文献报道,上述 OLED 元件中,通过设置铜酞菁(CuPC)层作为空穴注入层,能够实现降低驱动电压或提高发光效率等的初期特性的提高,进一步地实现寿命特性的提高(非专利文献 3:Applied Physics Letters, 美国,1996 年,69 卷, p. 2160-2162)。

[0005] 另一方面,在 PLED 元件中,有文献报道,将聚苯胺系材料(非专利文献 4:Nature, 英国,1992 年,第 357 卷, p. 477-479;Applied Physics Letters, 美国,1994 年,64 卷, p. 1245-1247)或聚噻吩系材料(非专利文献 5:Applied Physics Letters, 美国,1998 年,72 卷, p. 2660-2662)作为空穴输送层(缓冲层)使用,可得到和 OLED 元件相同的效果。

[0006] 进而发现,通过在这些元件的阴极侧使用金属氧化物(非专利文献 6:IEEE Transactions on Electron Devices, 美国,1997 年,44 卷, p. 1245-1248)、金属卤化物(非专利文献 7:Applied Physics Letters, 美国,1997 年,70 卷, p. 152-154)、金属配合物(非专利文献 8:Japanese Journal of Applied Physics, 1999 年,第 38 卷, p. L1348-1350)等作为电子注入层,提高了初期特性,这些电荷注入层、缓冲层可被广泛利用。

[0007] 最近,出现了使用低分子低聚苯胺系材料的有机溶液系的电荷输送性清漆,通过插入使用其得到的空穴注入层,显示了优良的 EL 元件特性(专利文献 1:特开 2002-151272 号公报)。

[0008] 但是, OLED 元件中作为通常的空穴注入材料的 CuPC 存在表面凹凸不平,当其微量混入其他有机层时会大幅降低特性等不足。

[0009] 另外,目前用于 PLED 元件的聚苯胺系材料、聚噻吩系材料还存在一些问题,如含有可能促使元件劣化的水作为溶剂、溶剂的选择范围受限、由于材料的凝集或低溶解性而使可均匀成膜的涂布方法受到限制等。

[0010] 进而,即使在使用含有高溶解性低分子低聚苯胺系材料的有机溶剂系电荷输送性清漆时,也存在可使用的电子接收性掺杂剂的种类有限,会产生电子接收性掺杂剂的耐热性和非晶性低等问题。含有低分子量的电荷输送性物质和电子接收性掺杂剂的电荷输送性清漆,特别是含有结晶性物质的清漆,通常难以形成具有高平坦性的薄膜。

- [0011] 专利文献 1:特开 2002-151272 号公报
- [0012] 非专利文献 1:Applied Physics Letters,美国,1987 年,51 卷,p. 913-915
- [0013] 非专利文献 2:Nature,英国,1990 年,第 347 卷,p. 539-541
- [0014] 非专利文献 3:Applied Physics Letters,美国,1996 年,69 卷,p. 2160-2162
- [0015] 非专利文献 4:Nature,英国,1992 年,第 357 卷,p. 477-479
- [0016] 非专利文献 5:Applied Physics Letters,美国,1994 年,64 卷,p. 1245-1247
- [0017] 非专利文献 6:Applied Physics Letters,美国,1998 年,72 卷,p. 2660-2662
- [0018] 非专利文献 7:IEEE Transactions on Electron Devices,美国,1997 年,44 卷,p. 1245-1248
- [0019] 非专利文献 8:Japanese Journal of Applied Physics,1999 年,第 38 卷,p. L1348-1350

发明内容

[0020] 发明要解决的课题

[0021] 本发明正是鉴于上述情况完成的,目的是提供实现高均匀成膜性、特别是通过应用于 OLED 元件和 PLED 元件,能够实现具有低驱动电压、高发光效率、寿命长等的优良的 EL 元件特性的、适用作电子接收性物质的芳基磺酸化合物。

[0022] 解决课题的方法

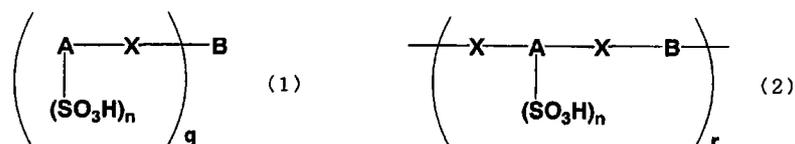
[0023] 本发明人等为了解决上述课题进行深入研究的结果发明,通式 (1) 所示的芳基磺酸化合物耐热性高、显示了非晶性,同时是可溶于 N,N-二甲基甲酰胺(以下简称为 DMF)等有机溶剂的材料,以及由于将这些芳基磺酸化合物与电荷输送性宿主物质相组合时,该化合物接受电荷输送性宿主物质的电子,可提高电荷输送性,所以在作为 OLED 元件等空穴注入层使用时,能够实现低电压驱动、提高发光效率。

[0024] 进而发现,该化合物也可与结晶性电荷输送性宿主物质组合使用,所得电荷输送性薄膜显示了高非晶性。

[0025] 即,本发明提供了下述 [1] ~ [5] 项发明。

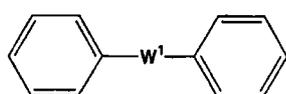
[0026] [1] 芳基磺酸化合物,其特征在于,如通式 (1) 或通式 (2) 所示。

[0027]

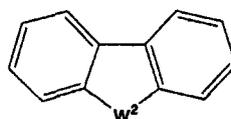


[0028] [式中,X 表示 O、S 或 NH,A 表示可含有除 X 和 n 个 (SO₃H) 基以外的取代基的萘环或蒽环,B 表示未取代或取代的烃基、1,3,5-三嗪基,或者未取代或取代的下列通式 (3) 或 (4)]

[0029]



(3)



(4)

[0030] 表示的基团 (W^1 和 W^2 分别独立, 表示 O、S、S(O) 基、S(O)₂ 基, 或者未取代或与取代基结合的 N、Si、P、P(O) 基。), n 表示与 A 结合的磺酸基数, 且是满足 $1 \leq n \leq 4$ 的整数, q 表示 B 与 X 的键合数, 且是满足 $q \geq 1$ 的整数, r 表示重复单元的数, 且是满足 $r \geq 1$ 的整数。]

[0031] [2][1] 的芳基磺酸化合物, 其中, 上述 B 为 2 价或 3 价的取代或未取代苄基、2 价的取代或未取代 *p*- 亚二甲苯基、2 价或 3 价的取代或未取代萘基、2 价或 3 价的 1,3,5- 三嗪基、2 价的取代或未取代二苯砷基、2 ~ 4 价的全氟联苯基、2 价的取代或未取代 2,2- 双((羟基丙氧基) 苯基) 丙基、或者是取代或未取代聚乙烯基苄基。

[0032] [3] 电子接收性物质, 含有 [1] 或 [2] 的芳基磺酸化合物。

[0033] [4] 电荷输送性清漆, 含有 [3] 的电子接收性物质、电荷输送性物质和溶剂。

[0034] [5] 电荷输送性薄膜, 含有 [3] 的电子接收性物质和电荷输送性物质。

[0035] [6] 有机电致发光元件, 含有 [5] 的电荷输送性薄膜。

[0036] 发明效果

[0037] 本发明的芳基磺酸化合物, 因其不仅在室温下显示了非晶固体的性质, 而且在各种有机溶剂中具有高溶解性, 所以通过将该化合物作为掺杂剂用于有机溶剂系的电荷输送性清漆, 能够容易地制作非晶性固体薄膜。

[0038] 并且, 通过将含有本发明的芳基磺酸化合物形成的薄膜, 作为空穴注入层或空穴输送层使用, 可降低有机 EL 元件的驱动电压、提高发光的电流效率, 得到均匀的发光面。

[0039] 进一步地, 本发明的芳基磺酸化合物, 与此前使用的水溶液类的电荷输送性清漆不同, 可以只使用有机溶剂, 从而能够防止水分混入 EL 元件内部而导致元件劣化。

[0040] 含有本发明芳基磺酸化合物作为电子接收性掺杂剂物质的有机溶剂类的电荷输送性清漆也能够应用于电容器电极保护膜、抗静电膜、离子传导膜、太阳能电池用途及燃料电池等。

具体实施方式

[0041] 以下对本发明进行更详细地说明。

[0042] 在通式 (1) 或通式 (2) 所示的芳基磺酸化合物中, A 表示可以含有除 X 和 n 个 (SO₃H) 基以外的取代基的萘环或蒽环。

[0043] 在这里, 作为 X 和 (SO₃H) 基以外的取代基的具体例子, 可举出羟基、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、有机基氧基、有机氨基、有机甲硅烷基、有机硫基、酰基、砷基、卤原子等, 但不仅限于此。

[0044] 作为一价烃基的具体例子, 可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正己基、正辛基、2- 乙基己基、癸基等烷基; 环戊基、环己基等环烷基、二环己基等二环烷基; 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、己烯基等烯基; 苯基、二甲苯基、甲苯基、联苯基、萘基等芳基; 苄基、苯乙基、苯基环己基等芳烃基等, 或者这些一价烃基的部分或全部氢原子被卤原子、羟基、烷氧基、磺酸基等取代的基团。

[0045] 作为有机基氧基的具体例子, 可举出烷氧基、烯氧基、芳氧基等, 作为这些烷基、烯基和芳基, 可举出与上述示例的取代基相同的基团。

[0046] 作为有机氨基的具体例子,可举出甲氨基、乙氨基、丙氨基、丁氨基、戊氨基、己氨基、庚氨基、辛氨基、壬氨基、癸氨基、十二烷氨基等烷氨基;二甲氨基、二乙氨基、二丙氨基、二丁氨基、二戊氨基、二己氨基、二庚氨基、二辛氨基、二壬氨基、二癸氨基等二烷氨基;二环己氨基等二环烷基氨基;吗啉代基等。

[0047] 作为有机甲硅烷基的具体例子,可举出三甲硅烷基、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、癸基二甲基甲硅烷基等。

[0048] 作为有机硫基的具体例子,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、十二烷硫基等烷硫基。

[0049] 作为酰基的具体例子,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、苯甲酰基等。

[0050] 上述一价烃基、有机基氧基、有机氨基、有机甲硅烷基、有机硫基和酰基等中的碳数无特别限定,通常为碳数 1~20,优选为 1~8。

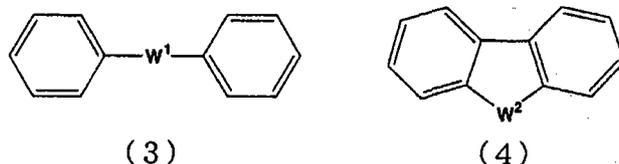
[0051] 在上述各取代基中,更优选为氟、磺酸基、取代或未取代的有机基氧基、烷基、有机甲硅烷基。

[0052] 另外,未取代意味着与氢原子相结合。而且,在上述取代基中,也可以含有取代基之间相联结而形成的环状部分。

[0053] X 表示 O、S 或 NH,其中优选为 O。

[0054] B 表示取代或未取代的烃基、1,3,5-三嗪基、或者未取代或取代的如下述通式 (3) 或 (4) 表示的基团。

[0055]



[0056] (式中 W^1 和 W^2 分别独立,表示 O、S、S(O) 基、S(O)₂ 基,或者未取代或与取代基结合的 N、Si、P、P(O) 基。)

[0057] 考虑到要提高耐久性和电荷输送性,作为 B,优选为含有一个以上芳环的 2 价以上的未取代或取代烃基、2 价或 3 价的 1,3,5-三嗪基、取代或未取代的 2 价二苯砜基,特别优选为 2 价或 3 价的取代或未取代苄基、2 价的取代或未取代对亚二甲苯基、2 价或 3 价的取代或未取代萘基、2 价或 3 价的 1,3,5-三嗪基、2 价的取代或未取代二苯砜基,2~4 价的全氟联苯基、2 价的取代或未取代 2,2-双((羟基丙氧基)苯基)丙基、取代或未取代聚乙烯基苄基。

[0058] n 表示与芳基骨架 A 结合的磺酸基数,只要 $1 \leq n \leq 4$ 就无特别限定,但考虑到对该化合物赋予高电子接收性和高溶解性,优选为 1 或 2。

[0059] q 表示 B 和 X 的键合数,只要满足 $q \geq 1$ 就无特别限定,但优选为 $q \geq 2$ 。

[0060] r 表示重复单元的数,只要满足 $r \geq 1$ 就无特别限定,但优选为 $r \geq 2$ 。

[0061] 作为通式 (1) 或通式 (2) 表示的芳基磺酸化合物的制备方法,例如可举出以下方法。

[0062] 即,可以通过使能给出上述 B 的(交联)试剂与下述芳基磺酸化合物(5)或(6)的 XH 基团相作用而得到。反应方法无特别限定,例如,可以使用通常的亲核取代反应。

[0063]



[0064] 作为这种试剂,例如可举出被卤原子、羟基、氨基、醛基、羧基、酯基或烷氧基取代的烃类化合物等,但正如上述 B 的说明中所述,从提高耐热性、电荷输送性或对有机溶剂的溶解性等方面考虑,优选为含有一个以上芳环的化合物。

[0065] 并且,在使用含有 2 个以上的卤原子、羟基、氨基、醛基、羧基、酯基、烷氧基等取代基的烃类化合物等时,由于将该化合物作为交联试剂使用,故也可以制成具有交联结构的化合物。使用含 q 个以上的反应性取代基(交联部分)的试剂,使通式(5)的化合物进行 q 个量化,试剂的使用量优选为相当于通式(5)化合物的 1/q 倍摩尔量。

[0066] 作为与芳基磺酸化合物(5)或(6)的 XH 基团反应的试剂,例如可举出苯甲醛、苯甲酸、苯甲酸酯、1-萘甲醛、2-萘甲醛、2,4,6-三甲氧基-1,3,5-三嗪、双(4-氟苯基)砒、双(4-氟-3-硝基苯基)砒、全氟联苯、2,2-双(4-缩水甘油氧基苯基)丙烷、聚氯乙烯等。

[0067] 在芳基磺酸化合物(5)或(6)与上述试剂进行反应时,也可以使用催化剂。作为催化剂,例如可使用锂、钾、氯化锂、氯化钠、叔丁氧基锂、叔丁氧基钠、叔丁氧基钾、二异丙酰胺锂、正丁基锂、伯丁基锂、叔丁基锂、六甲基二硅氮烷基锂、六甲基二硅氮烷基钠、六甲基二硅氮烷基钾、氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡、氧化钡、碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯、碳酸钙、碳酸氢钠、三乙胺、二异丙基乙基胺、四甲基乙二胺、三乙二胺、吡啶、二甲氨基吡啶、咪唑等碱类;盐酸、硫酸、五氧化二磷、三氯化铝(III)、三氟化硼二乙醚配合物、乙基二氯化铝、氯化二乙基铝等脱水缩合剂等,其中,优选为使用氯化钠、碳酸钠、碳酸钾。这些催化剂的使用量无特别限定,优选为相当于通式(5)或通式(6)化合物的 1.0 ~ 1.5 倍摩尔的使用量。

[0068] 反应溶剂优选极性非质子性有机溶剂,例如优选为 DMF、DMAc、NMP、DMI、DMSO、THF、二噁烷等。因芳基磺酸化合物对有机溶剂呈低溶解性,优选对该化合物溶解能力高、热分解性低的溶剂,所以在上述溶剂中优选 DMI、NMP。

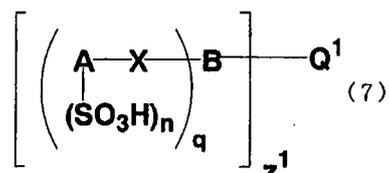
[0069] 反应温度通常为从 -50℃ 至所用溶剂的沸点,优选为 0 ~ 140℃ 的范围。反应时间通常为 0.1 ~ 100 小时。

[0070] 反应结束后,通过蒸馏除去反应溶剂,用阳离子交换树脂将磺酸盐质子化,用甲醇等溶剂进行的萃取操作、再沉淀操作等,进行纯化。

[0071] 另外,作为本发明的通式(1)或(2)表示的芳基磺酸化合物的其他合成方法,可以通过对芳基化合物进行使用浓硫酸、发烟硫酸、卤代硫酸的通常的磺酸化反应得到芳基磺酸化合物。

[0072] 本发明的通式(1)表示的芳基磺酸化合物,可以进一步地与含有交联基的化合物相交联,成为通式(7)所示的芳基磺酸化合物。

[0073]

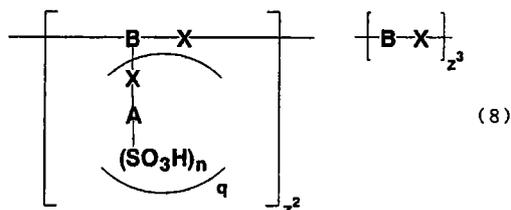


[0074] (式中, A、B、X、n 和 q 与上述相同。Q¹ 为氢原子、卤原子、S、S(O) 基、S(O)₂ 基、未取代或与取代基相结合的 N、Si、P、P(O) 基、未取代或取代的烃基、1,3,5-三嗪基、或者取代或未取代的上述通式 (3) 或通式 (4) 表示的基团, z¹ 与 Q¹ 的价数相同, 且是满足 z¹ ≥ 1 的整数。)

[0075] 具体地, 优选使用间苯二酚、间苯三酚、2,2-双(4-羟基苯基)六氟丙烷、八氟-4,4-双酚、(1,1'-联苯基)-4,4'-二醇、4,4'-亚乙基双酚、4,4'-亚环己基双酚、4,4'-亚环戊基双酚、4,4'-(苯基亚甲基)双酚、4,4'-(1-苯基亚乙基)双酚、4,4'-亚甲基双酚、4,4'-(2-甲基亚丙基)双酚、4,4'-亚甲基双(2-氟苯酚)、4,4'-亚异丙基双(2-氟苯酚)、4,4'-[(4-氟苯基)亚甲基]双(2-氟苯酚)、4,4'-[2,2,2-三氟-1-(三氟甲基)亚乙基]双酚、4,4'-(二苯基亚甲基)双酚、4,4'-二羟基-p-三联苯双酚、4,4'-氧代双酚、4,4'-(联苯基亚甲硅烷基)双酚等进行交联。

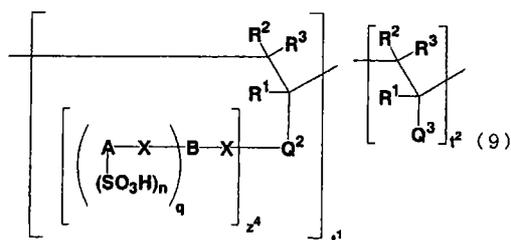
[0076] 此外, 本发明的通式 (1) 表示的芳基磺酸化合物, 也可与含交联基的高分子化合物进行交联, 得到下述通式 (8) 或通式 (9) 表示的芳基磺酸化合物。此时, 作为优选的高分子交联剂, 可举出聚(4-羟基苯乙烯)、酚醛清漆树脂等。

[0077]



[0078] (式中, A、B、X、n 和 q, 含义与上述相同。z² 是满足 z² ≥ 1 的整数, z³ 是满足 z³ ≥ 0 的整数, 同时满足 1 ≤ z²+z³ ≤ 10000。)

[0079]



[0080] (式中, A、B、X、n 和 q, 含义与上述相同。R¹ ~ R³ 分别独立, 表示氢原子、未取代或取代的一价烃基、或卤原子, Q² 表示未取代或取代的 2 价以上的烃基、2 价或 3 价的 1,3,5-三嗪基、或者是取代或未取代的上述通式 (3) 或通式 (4) 表示的基团, Q³ 表示未取代或取代的一价烃基、1,3,5-三嗪基、或者是取代或未取代的上述通式 (3) 或通式 (4) 表示的基团, z⁴ 等于 (Q² 的价数 - 1), 且是满足 z⁴ ≥ 1 的整数, t¹ 是满足 t¹ ≥ 1 的整数, t² 是满足 t² ≥ 0 的整数, 同时满足 1 ≤ t¹+t² ≤ 10000。)

[0081] 上述通式 (1)、(2) 和 (6) ~ (9) 表示的芳基磺酸化合物具有电子接收性, 能够良

好地作为电子接收性物质使用。

[0082] 在本发明中,电荷输送性清漆是指溶剂中至少含有作为电荷输送物本身的电荷输送性物质和上述通式(1)、(2)和(6)~(9)中任一项表示的电子接收性物质等两种物质的制品。电子接收性物质是为了提高电荷输送性能和成膜均匀性而使用的,与电荷接收性掺杂剂物质同义。

[0083] 在本发明的电荷输送性清漆中,这些物质既可以完全溶解于溶剂中,也可以在其中均匀的分散。

[0084] 另外,电荷输送性与导电性含义相同,在本发明中与空穴输送性含义相同。电荷输送性清漆可以是其自身具有电荷输送性,也可以是由清漆所得的固体膜具有电荷输送性。

[0085] 本发明中所使用的电荷输送性物质,只要是可溶解于或均匀分散于溶剂的电荷输送性低聚物或聚合物就无特别限定,但优选为含有同一种类的连续共轭单元的低聚物、或是具有不同连续共轭单元的组合的低聚物。

[0086] 共轭单元只要是可以输送电荷的原子、芳环、共轭基就无特别限定,优选为取代或未取代的2~4价的苯胺基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、亚乙炔基、亚乙烯基、亚苯基、萘基、噁二唑基、喹啉基、噻咯(silole)基、硅原子、吡啶基、苯乙炔基、茱基、咪唑基、三芳胺基、金属-或无金属-酞菁染料、以及金属-或无金属卟啉基等。

[0087] 作为取代基的具体例子,分别独立地可举出氢原子、羟基、卤原子、氨基、硅烷醇基、硫醇基、羧基、磺酸基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酸基、酰胺基、硝基、一价烃基、有机基氧基、有机氨基、有机甲硅烷基、有机硫基、酰基、砷基等,这些官能团可以进一步地被任一官能团所取代。

[0088] 作为一价烃基的具体例子,例如可举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正己基、正辛基、2-乙基己基、癸基等烷基;环戊基、环己基等环烷基、二环己基等二环烷基;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、己烯基等烯基;苯基、二甲苯基、甲苯基、联苯基、萘基等芳基;苄基、苯乙基、苯基环己基等芳烃基等,或这些一价烃基的部分或全部氢原子被卤原子、羟基、烷氧基等取代的基团。

[0089] 作为有机基氧基的具体例子,可举出烷氧基、烯氧基、芳氧基等,作为这些烷基、烯基和芳基,可举出与上述示例的基团相同的基团。

[0090] 作为有机氨基的具体例子,可举出甲氨基、乙氨基、丙氨基、丁氨基、戊氨基、己氨基、庚氨基、辛氨基、壬氨基、癸氨基、十二烷基氨基等烷基氨基;二甲氨基、二乙氨基、二丙氨基、二丁氨基、二戊氨基、二己氨基、二庚氨基、二辛氨基、二壬氨基、二癸氨基等二烷基氨基,环己氨基等环烷基氨基,吗啉代基等。

[0091] 作为有机甲硅烷基的具体例子,可举出三甲硅烷基、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、癸基二甲基甲硅烷基等。

[0092] 作为有机硫基的具体例子,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、十二烷基硫基等烷基硫基。

[0093] 作为酰基的具体例子,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、苯甲酰基等。

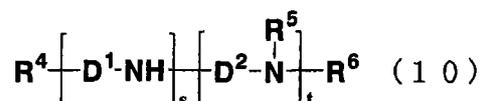
[0094] 上述一价烃基、有机基氧基、有机氨基、有机甲硅烷基、有机硫基和酰基等中的碳数无特别限定,通常为碳数 1 ~ 20,优选为 1 ~ 8。

[0095] 作为优选的取代基,可举出氟、磺酸基、取代或未取代的有机基氧基、烷基、有机甲硅烷基。另外,共轭单元连结而成的共轭链也可以含有环状部分。

[0096] 考虑到提高溶解性,电荷输送性物质的数均分子量优选为 5000 以下,又因低挥发性和呈现电荷输送性、优选为分子量在 200 以上。对至少一种溶剂显示高溶解性的物质为佳,只要是对至少一种溶剂显示高溶解性的物质,其数均分子量在 5000 ~ 500000 均可。

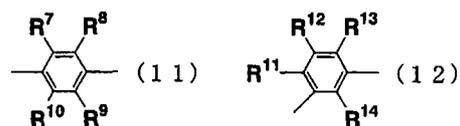
[0097] 作为电荷输送性物质,特别优选使用特开 2002-151272 号公报所述的低聚苯胺衍生物。即,优选通式 (10) 表示的低聚苯胺衍生物。另外,作为下述 $R^7 \sim R^{14}$ 中的一价烃基、有机基氧基和酰基,可举出与前述取代基相同的基团。

[0098]



[0099] (式中, R^4 表示氢原子、一价烃基、或有机基氧基, R^5 和 R^6 分别独立,表示氢原子或一价烃基, D^1 和 D^2 分别独立,为下述通式 (11) 或 (12)

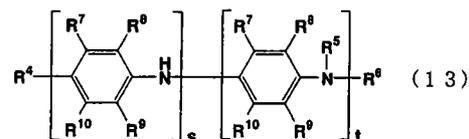
[0100]



[0101] 表示的 2 价基团, $R^7 \sim R^{14}$ 分别独立,表示氢原子、羟基、一价烃基、有机基氧基、酰基或磺酸基, s 和 t 分别独立、是 1 以上的整数,且满足 $s+t \leq 20$ 。)

[0102] 进一步地,由于分子内的 π 共轭系越扩张,越能够提高所得电荷输送性薄膜的电荷输送性,因此特别优选使用通式 (13) 表示的低聚苯胺衍生物,或其氧化物酞二亚胺衍生物。另外,通式 (13) 的两个苯环中,用同一符号表示的取代基,可以同时相同,也可以不同。

[0103]



[0104] (式中, $R^4 \sim R^{10}$ 、 s 和 t 表示与上述相同的含义。)

[0105] 在通式 (10) 和 (13) 中,从发挥良好的电荷输送性出发考虑, $s+t$ 优选为 4 以上,从确保对溶剂的溶解性出发考虑,优选为 16 以下。

[0106] 进而,当 R^4 为氢原子、且 R^6 为苯基时,优选通式 (13) 的低聚苯胺衍生物的两端以苯基封端。

[0107] 这些电荷输送性物质可以只使用一种,也可以组合使用两种以上的物质。

[0108] 作为上述通式 (13) 所示化合物的具体例子,可举出苯基四苯胺、苯基五苯胺、四苯胺(苯胺四聚体)、八苯胺(苯胺八聚体)等可溶于有机溶剂的低聚苯胺衍生物。

[0109] 进一步地,作为其他的电荷输送性物质的合成方法无特别限定,例如可举出文献 Bulletin of Chemical Society of Japan, 1994 年,第 67 卷, p. 1749-1752; Synthetic Metals, 美国, 1997 年,第 84 卷, p. 119-120 中所述的低聚苯胺合成法,或例如文献

Heterocycles, 1987 年, 第 26 卷, p. 939-942, Heterocycles, 1987 年, 第 26 卷, p. 1793-1796 中所述的低聚噻吩合成法等。

[0110] 在本发明的电荷输送性清漆中, 所使用的能够良好溶解电荷输送性物质和电荷接收性物质的高溶解性溶剂, 相对于该清漆使用的全部溶剂的比例为 5 ~ 100 重量%。此时, 根据高溶解性溶剂的不同, 优选该清漆完全溶解、或呈均匀分散的状态。

[0111] 高溶解性溶剂无特别限定, 例如可举出水、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'- 二甲基咪唑烷酮、二甲亚砜、氯仿、甲苯、甲醇等。

[0112] 并且, 本发明的电荷输送性清漆, 优选含有至少一种在 20°C 下具有 10 ~ 200mPa · s 的粘度、常压下沸点为 50 ~ 300°C 的高粘度有机溶剂。电荷输送性清漆更优选含有 20°C 下具有 50 ~ 150mPa · s 的粘度、常压下沸点为 150 ~ 250°C 的有机溶剂。

[0113] 作为高粘度有机溶剂无特别限定, 例如可举出环己醇、乙二醇、乙二醇二缩水甘油醚、1, 3- 辛二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇、1, 3- 丁二醇、1, 4- 丁二醇、丙二醇、己二醇等。

[0114] 高粘度有机溶剂相对于本发明清漆所使用的所有溶剂的添加比例为, 优选为不析出固体的范围, 只要不析出固体, 添加比例可以为 5 ~ 80 质量%。

[0115] 另外, 为了提高对基板的润湿性, 调整溶剂的表面张力、极性、沸点等, 在烧结时可使膜平坦的其他溶剂相对于本发明清漆所使用的所有溶剂的混合比例为 1 ~ 90 质量%, 优选为 1 ~ 50 质量%。

[0116] 作为该类溶剂无特别限定, 例如可举出乙二醇-丁醚、二乙二醇二乙醚、二丙二醇单甲醚、乙基卡必醇、二丙酮醇、 γ - 丁内酯、乳酸乙酯等。

[0117] 将以上所说明的电荷输送性清漆涂于基材上, 蒸发溶剂后, 可在基材上形成电荷输送性涂膜。

[0118] 作为清漆的涂布方法无特别限定, 可举出浸渍法、旋转涂布、喷涂法、喷墨法、转印印刷法、辊涂法、刷涂法等, 都可以均匀的成膜。

[0119] 作为溶剂的蒸发方法无特别限定, 使用热板或烘箱等, 在适当的气氛下、即空气、氮气等惰性气体或真空中进行蒸发, 能够得到具有均匀成膜面的膜。

[0120] 烧结温度只要可使溶剂蒸发就无特别限定, 优选为在 40 ~ 250°C 下进行。为实现更高的均匀成膜性、并且能在基材上进行反应, 也可以分为 2 个阶段以上的温度变化进行。

[0121] 通过涂布和蒸发操作所得的电荷输送性薄膜的膜厚度无特别限定, 在有机 EL 元件内作为电荷注入层使用时, 优选为 5 ~ 200nm。作为改变膜厚度的方法, 有改变清漆中的固体成分浓度或改变涂布时基板上的溶液量等方法。

[0122] 使用本发明电荷输送性清漆的 OLED 元件的制作方法、使用材料可举出以下方法和材料, 但不限于此。

[0123] 使用的电极基板用洗涤剂、乙醇、纯水等液体洗净、进行预净化处理, 对于阳极基板, 优选在即将使用前进行臭氧处理、氧- 等离子体处理等表面处理。不过当阳极材料以有机物为主成分时, 可以不进行表面处理。

[0124] 在 OLED 元件中使用空穴输送性清漆时, 可采用例如以下方法。

[0125] 即, 对阳极基板使用该空穴输送性清漆, 通过上述的膜制作方法, 在电极上制作空穴输送性薄膜。将其导入真空蒸镀装置内, 依次蒸镀空穴输送层、发光层、电子输送层、

电子注入层、阴极金属,制成 OLED 元件。此时,为控制发光区域,可在任意层间设置载体块 (CarrierBlock) 层。

[0126] 作为阳极材料,可举出以氧化铟锡 (ITO)、氧化铟锌 (IZO) 为代表的透明电极,优选进行平坦化处理后的材料。也可以使用具有高电荷输送性的聚噻吩衍生物或聚苯胺类。

[0127] 作为形成空穴输送层的材料,可举出 (三苯胺) 二聚体衍生物 (TPD)、(α -萘基二苯胺) 二聚体 (α -NPD)、[(三苯胺) 二聚体] 螺二聚体 (Spiro-TAD) 等三芳胺类、4,4',4''-三 [3-甲基苯基 (苯基) 氨基] 三苯胺 (m-MTDATA)、4,4',4''-三 [1-萘基 (苯基) 氨基] 三苯胺 (1-TNATA) 等星型胺类、5,5''-双-{4-[双(4-甲基苯基)氨基]苯基}-2,2':5',2''-三噻吩 (BMA-3T) 等低聚噻吩类。

[0128] 作为形成发光层的材料,可举出三 (8-羟基喹哪啶) 铝 (III) (Alq_3)、双 (8-羟基喹哪啶) 锌 (II) (Znq_2)、双 (2-甲基-8-羟基喹哪啶) (对苯基苯酚) 铝 (III) ($BA1q$)、4,4'-双 (2,2-二苯乙烯基) 联苯 (DPVBi) 等。另外,也可以通过将电子输送材料或空穴输送材料与发光性掺杂剂进行共同蒸镀形成发光层。

[0129] 作为电子输送材料,可举出 Alq_3 、 $BA1q$ 、DPVBi、(2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噻二唑) (PBD)、三唑衍生物 (TAZ)、浴铜灵 (BCP)、噻咯衍生物等。

[0130] 作为发光性掺杂剂,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-(p-二甲氨基苯乙烯基)-4H-吡喃 (DCM)、三 (2-苯基吡啶) 铱 (III) ($Ir(ppy)_3$)、(1,10-二氮杂菲)-三 (4,4,4-三氟-1-(2-噻吩基)-丁烷-1,3-二酮) 铈 (III) ($Eu(TTA)_3phen$) 等。

[0131] 作为形成载体块层的材料,可举出 PBD、TAZ 和 BCP。

[0132] 作为电子注入层,可举出氧化锂 (Li_2O)、氧化镁 (MgO)、氧化铝 (Al_2O_3)、氟化锂 (LiF)、氟化镁 (MgF_2)、氟化锶 (SrF_2)、8-羟基喹啉锂 (Liq)、乙酰丙酮合锂配合物 ($Li(acac)$)、乙酸锂、苯甲酸锂等。

[0133] 作为阴极材料,可举出铝、镁-银合金、铝-锂合金、锂、钠、钾、铯等。

[0134] 在 OLED 元件中使用本发明的电荷输送性清漆时,可采用例如以下方法。

[0135] 使用该电子输送性清漆在阴极基板上制作电荷输送性薄膜,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输送层、发光层、空穴输送层、空穴注入层后,通过溅射等方法使阳极材料成膜,得到 OLED 元件。

[0136] 使用本发明电荷输送性清漆的 PLED 元件的制作方法,例如可举出以下方法,但不限于此。

[0137] 在制作上述 OLED 元件中,替代空穴输送层、发光层、电子输送层、电子注入层的真空蒸镀操作,通过形成发光性电荷输送性高分子层,可以制作得到含有由本发明电荷输送性清漆形成的电荷输送性薄膜的 PLED 元件。

[0138] 具体地,通过上述方法将该空穴输送性清漆涂布于阳极基板上,在电极上制作空穴输送性薄膜,其上部形成发光性电荷输送性高分子层,再蒸镀阴极电极制成 PLED 元件。

[0139] 或者,在阴极基板上使用该电荷输送性清漆,通过上述方法在电极上制作电子输送性薄膜,在其上部形成发光性电荷输送性高分子层,再通过溅射、蒸镀、旋转涂布等制作阳极电极,制成 PLED 元件。

[0140] 阴极和阳极材料可以使用与上述 OLED 元件示例相同的物质,进行同样的洗涤处

理、表面处理。

[0141] 作为发光性电荷输送性高分子层的形成方法,可举出向发光性电荷输送性高分子材料或已在其中加入发光性掺杂剂的材料中加入溶剂,使之溶解或均匀分散,将其涂布于已形成空穴输送性薄膜的电极基板上后,蒸发溶剂、成膜。

[0142] 作为发光性电荷输送性高分子材料,例如可举出聚(9,9-二烷基芴)(PDAF)等聚芴衍生物、聚(2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯)(MEH-PPV)等聚亚苯基亚乙烯衍生物、聚(3-烷基噻吩)(PAT)等聚噻吩衍生物、聚乙烯咔唑(PVCz)等。

[0143] 作为溶剂,可举出甲苯、二甲苯、氯仿等,作为溶解或均匀分散的方法,可举出通过搅拌、加热搅拌、超声分散等方法进行溶解或均匀分散的方法。

[0144] 作为涂布方法无特别限定,例如可举出浸渍法、旋转涂布法、转印印刷法、辊涂法、刷涂法等。优选在氮气、氩气等惰性气体下进行涂布。

[0145] 作为蒸发溶剂的方法,可举出在惰性气体下或真空中,用烘箱或热板加热的方法。

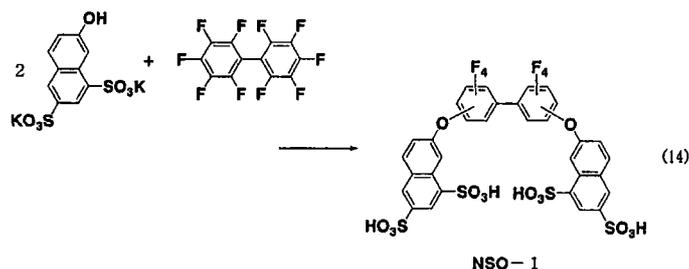
[0146] 实施例

[0147] 下面举出合成例、实施例和比较例对本发明进行具体说明,但本发明并不局限下述实施例。

[0148] [实施例 1]

[0149] 按照下述反应式(14),合成萘二磺酸化合物低聚物 1(以下简称为 NSO-1)。

[0150]



[0151] 即,在氮气气氛下,向充分干燥后的 2-萘酚-6,8-二磺酸二钾(东京化成工业(株)制)1.020g 中,依次加入全氟联苯 449mg、60%氢氧化钠 161mg 和无水 N,N-二甲基咪唑烷酮 50ml,将反应体系内用氮气置换后,于 80℃下搅拌 43 小时。

[0152] 放冷至室温后,加水停止反应,减压、浓缩蒸干。向残渣中加入甲醇 5ml,在搅拌的同时,将所得混悬液加入二乙醚 100ml 中。室温搅拌 1 小时后,滤取析出的固体,向过滤物中加入甲醇 50ml、超声混悬。过滤除去不溶的固体,将滤液减压浓缩蒸干。残渣中加入纯水 3ml、溶解,加入阳离子交换树脂“DOWEX 650C”(H 型)约 2ml,搅拌 10 分钟后过滤,将滤液通过使用阳离子交换树脂“DOWEX 650C”(H 型约 40ml,洗脱剂:乙腈-水(1:10))的柱色谱,进行纯化。

[0153] 将 pH1 以下的极分减压浓缩蒸干,用异丙醇进行一次共沸后,向残渣中加入异丙醇 2ml,在搅拌的同时,将所得溶液加入到二乙醚 50ml 中。室温下搅拌 1 小时后,除去上清液,将残渣在减压下蒸干,得 1.043g 黄色粉末(收率 86%)。

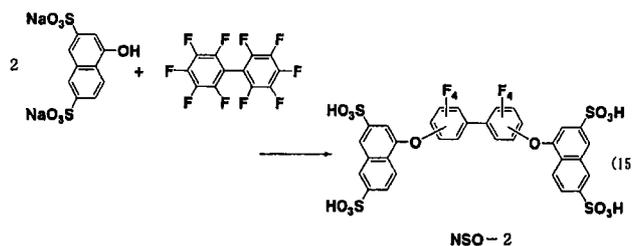
[0154] 使用 MALDI-TOF-MS 对该黄色粉末进行分析的结果,检出了确认来自 NSO-1 的主峰。

[0155] MS(MALDI-TOF-MS-):m/z 901(M-H)⁻

[0156] [实施例 2]

[0157] 按照下述反应式 (15), 合成萘二磺酸化合物低聚物 2 (以下简称为 NSO-2)。

[0158]



[0159] 即, 在氮气气氛下, 向充分干燥后的 1-萘酚-3,6-二磺酸钠 (东京化成工业 (株) 制) 934mg 中, 依次加入全氟联苯 450mg、60% 氢氧化钠 166mg 和无水 N, N-二甲基咪唑烷酮 50ml, 将反应体系内用氮气置换后, 于 80℃ 下搅拌 43 小时。

[0160] 放冷至室温后, 加水停止反应, 减压下浓缩蒸干。向残渣中加入甲醇 5ml, 在搅拌的同时, 将所得混悬液加入到二乙醚 100ml 中。室温搅拌 1 小时后, 滤取析出的固体, 向过滤物中加入甲醇 25ml、超声混悬。过滤除去不溶的固体, 将滤液减压浓缩蒸干。向残渣中加入甲醇-水 (1 : 2) 12ml、溶解, 加入阳离子交换树脂“DOWEX 650C”(H 型) 约 2ml, 搅拌 10 分钟后过滤, 将滤液通过使用阳离子交换树脂“DOWEX 650C”(H 型约 40ml, 洗脱剂: 甲醇-水 (1 : 2)) 的柱色谱, 进行纯化。

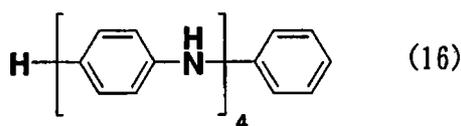
[0161] 将 pH1 以下的极分在减压下浓缩蒸干, 用异丙醇进行一次共沸后, 向残渣中加入异丙醇 2ml, 在搅拌的同时, 将所得溶液加入到二乙醚 50ml 中。室温下搅拌 1 小时后, 除去上清液, 将残渣减压蒸干, 得 984mg 黄色粉末 (收率 81%)。

[0162] 使用 MALDI-TOF-MS 对该黄色粉末进行分析的结果, 检出了确认是由 NSO-2 而来的主峰。

[0163] MS (MALDI-TOF-MS-) : m/z 901 (M-H)⁻

[0164] [合成例 1] 苯基四苯胺的合成

[0165]



[0166] 以 Bulletin of Chemical Society of Japan, 1994 年, 第 67 卷, p. 1749-1752 所述的方法为基础, 按照以下方法制得苯基四苯胺 (PTA)。

[0167] 即, 将对苯二胺 12.977g 溶解于甲苯 2L 中, 向其中加入脱水缩合剂四正丁氧基钛 245.05g, 于 70℃ 下、30 分钟内溶解。之后, 添加对羟基二苯胺 53.346g, 在氮气气氛下, 于反应温度 100℃ 反应 24 小时。反应结束后, 过滤反应液, 将过滤物依次用甲苯、乙醚洗涤后, 干燥得银色结晶。向所得结晶中加入 25 质量份的二噁烷、0.2 当量的一水合肼, 将反应体系内用氮气置换后, 加热回流, 结晶溶解。向所得溶液中加入相当于结晶的 25 质量份的甲苯, 将溶液混悬, 加热回流后, 再次加入 10 质量份的二噁烷, 加热回流、溶解, 将所得溶液趁热过滤。

[0168] 将从滤液中析出的固体重结晶, 在氮气气氛下, 依次用甲苯-二噁烷 (1 : 1)、乙醚洗涤, 滤取固体, 所得结晶在减压、60℃ 下干燥 10 小时。再次进行相同的重结晶操作, 得白

色结晶 39.60g(收率 75%)。

[0169] 将实施例 1 和 2 所得的芳基磺酸化合物用作电子接收性物质,将上述通式 (16) 表示的苯基四苯胺(以下简称为 PTA) 作为电荷输送性物质调制电荷输送性清漆。这些清漆的调制方法如实施例 3 和 4 所示。

[0170] [实施例 3]

[0171] 在氮气气氛下,向实施例 1 所得 NSO-1102mg 和合成例 1 所得 PTA 50mg 的混合物中,加入 N,N-二甲基甲酰胺(以下简称为 DMF) 1.70ml 溶解,接着,在氮气气氛下,依次加入乙二醇 0.49ml 和环己醇 2.77ml,室温搅拌,得绿色透明的清漆。

[0172] [实施例 4]

[0173] 在氮气气氛下,向实施例 2 所得 NSO-2102mg 和合成例 1 所得 PTA 50mg 的混合物中,加入 N,N-二甲基甲酰胺(以下简称为 DMF) 1.70ml 溶解,接着,在氮气气氛下,依次加入乙二醇 0.49ml 和环己醇 2.77ml,室温搅拌,得绿色透明的清漆。

[0174] [实施例 5,6]

[0175] 将根据实施例 3,4 所述方法所得的各清漆用旋转涂布法涂布于 ITO 基板上后,在热板上烧结,形成空穴输送性薄膜,然后将其导入真空蒸镀装置内,依次蒸镀 α -NPD、Alq₃、LiF、Al。其膜厚分别为 35nm、50nm、0.5nm、100nm,分别在 8×10^{-4} Pa 以下的压力下进行蒸镀操作。蒸镀率分别为: α -NPD 和 Alq₃ 为 0.35 ~ 0.40nm/s、LiF 为 0.015 ~ 0.025nm/s、Al 为 0.2 ~ 0.4nm/s。蒸镀操作间的移动操作在真空中进行。

[0176] [比较例 1]

[0177] 将 ITO 玻璃基板用臭氧洗涤 40 分钟后,导入真空蒸镀装置内,在与实施例 5 所述方法相同的条件下,依次蒸镀 α -NPD、Alq₃、LiF、Al。

[0178] [比较例 2]

[0179] 在氮气气氛下,向 (+)-10-樟脑磺酸 206mg 和合成例 1 所得 PTA 100mg 的混合物中,加入 DMAc 1.87ml 溶解,接着加入环己醇 5.53ml,室温搅拌,得绿色透明的清漆。

[0180] 使用所得清漆,通过实施例 5 所述的方法得到电荷输送性薄膜。所得电荷输送性薄膜为非晶固体。接着,通过实施例 5 所述的方法制作 OLED 元件。

[0181] [比较例 3]

[0182] 在氮气气氛下,向 PTA 1.000g(2.260mmol) 中加入 5-磺基水杨酸二水合物(以下简称为 5-SSA) 2.298g(9.039mmol) 和 N,N-二甲基乙酰胺(DMAc) 17.50g,溶解,向所得溶液中加入环己醇(c-HexOH,粘度:68mPa·s(20℃)) 52.50g,搅拌,制得清漆(固体成分浓度 4.2 质量%)。

[0183] 将所得清漆用旋转涂布法涂布于经臭氧洗涤 40 分钟后的 ITO 玻璃基板上后,于空气中、180℃下烧结 2 小时,得均匀的薄膜。

[0184] 将其导入真空蒸镀装置内,依次蒸镀 α -NPD、Alq₃、LiF、Al。膜厚分别为 40nm、60nm、0.5nm、100nm,分别在 8×10^{-4} Pa 以下的压力下进行蒸镀操作。蒸镀率除 LiF 外均为 0.3 ~ 0.4nm/s, LiF 为 0.02 ~ 0.04nm/s。另外,蒸镀操作间的移动操作在真空中进行。所得 OLED 元件的特性如表 2 所示。

[0185] 上述实施例 5,6 和比较例 2 所用的清漆的粘度、烧结条件、膜厚、I_p 值如表 1 所示,上述实施例 5,6 和比较例 1 ~ 3 制作的 OLED 元件的特性如表 2 所示。

- [0186] 另外,膜厚、 I_p 值和电导率、EL 特性,以及粘度通过以下装置测定。
- [0187] [1] 膜厚度
- [0188] 使用表面形状测定仪 (DEKTA3ST, 日本真空技术社制) 进行测定。
- [0189] [2] I_p 值
- [0190] 使用光电子能谱仪 (AC-2, 理研计器 (株) 制) 进行测定。
- [0191] [3] EL 测定系统: 发光量子效率测定装置 (EL1003, PreciseGauges 公司制)
- [0192] [4] 电压计 (电压发生源): 可编程直流电压 / 电流源 (R6145, Advantest 公司制)
- [0193] [5] 电流计: 数字万用表 (R6581D, Advantest 公司制)
- [0194] [6] 辉度计: LS-110 (Konica Minolta 公司制)
- [0195] [7] 粘度计: E 型粘度计 (ELD-50, 东京计器社制), 测定温度: 20°C
- [0196] [表 1]
- [0197]

	清漆种类	固体成分 [质量%]	粘度 [mPa · s]	烧结条件	膜厚 [nm]	I_p
实施例 5	实施例 3	2.1	9.0	220°C, 15 分	18	5.46
	实施例 3	2.1	9.0	220°C, 15 分	24	5.46
实施例 6	实施例 4	2.1	9.0	220°C, 15 分	18	5.55
	实施例 4	2.1	9.0	220°C, 15 分	26	5.56
比较例 2		4.2	11.5	180°C, 2 小时	12	5.49
		4.2	11.5	180°C, 2 小时	24	5.47

[0198] [表 2]

[0199]

	膜厚 [nm]	电流密度 [mA/cm ²]	电压 [V]	辉度 [cd/ m ²]	电流效率 [cd/A]	发光起始电 压 [V]	最高辉度 [cd/m ²]
实施例 5	18	45.7	7.0	2365	5.17	2.75	35100
实施例 6	18	71.4	7.0	3804	5.33	2.75	28080
比较例 1	-	10	9.2	330	3.3	4.50	10640
比较例 1	-	0.37	7.0	1.2	0.32	4.50	10640
比较例 2	24	0.419	7.0	8.89	2.12	4.00	5540
比较例 2	12	10	10.2	239	2.39	6.50	4410
比较例 3	21	10	8.1	410	4.1	2.75	18799
比较例 3	21	2.86	7.0	101	3.5	2.75	18799

[0200] 如表 2 所示可知, 具有由实施例 3, 4 所得清漆制作的空穴输送性薄膜的 OLED 元件 (实施例 5, 6), 与不含该空穴输送性薄膜的 OLED 元件相比, 驱动电压降低, 电流效率和最高辉度上升。而且可知, 实施例 5, 6 的 OLED 元件, 与使用作为掺杂剂的、非本发明规定芳基磺酸化合物 5-SSA 的比较例 3 的元件相比, 电流效率和最高辉度上升。另外, 实施例 5, 6 中制作的 OLED 元件的发光面均匀性良好, 确认未见暗点。

专利名称(译)	芳基磺酸化合物及其作为电子接收性物质的利用		
公开(公告)号	CN101039899B	公开(公告)日	2010-09-29
申请号	CN200580034728.5	申请日	2005-08-30
[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	H01L51/50 C07C309/43		
CPC分类号	C07C309/43 H01L51/5052 H01L51/0058		
代理人(译)	陈昕		
审查员(译)	李满宇		
优先权	2004251774 2004-08-31 JP		
其他公开文献	CN101039899A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明通过使用含有通式(1)或(2)表示的芳基磺酸化合物作为电子接收性物质的电荷输送性清漆制成的电荷输送性薄膜，特别是在OLED元件和PLED元件中使用，能够提供具有低驱动电压、高发光效率、使用寿命长等优点的EL元件。[X表示O、S或NH，A表示可以含有除X和n个(SO₃H)基以外的取代基的苯环或萘环，B表示未取代或取代的烃基、1,3,5-三嗪基，或者未取代或取代的通式(3)或(4)表示的基团(W1和W2分别独立，表示O、S、S(O)基、S(O₂)基，或者未取代或与取代基结合的N、Si、P、P(O)基)，n表示与A结合的磺酸基数，且是满足1≤n≤4的整数，q表示B与X的键合数，且是满足q≥1的整数，r表示重复单元的数，且是满足r≥1的整数]。

