

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4596165号  
(P4596165)

(45) 発行日 平成22年12月8日(2010.12.8)

(24) 登録日 平成22年10月1日(2010.10.1)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C07D 319/20</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 D 319/20	C S P
<b>C09K 11/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 K 11/06	6 9 0
<b>H01L 51/50</b>	<b>(2006.01)</b>	H O 5 B 33/14	A
		H O 5 B 33/22	D

請求項の数 6 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2005-511093 (P2005-511093)	(73) 特許権者	000003986
(86) (22) 出願日	平成16年6月23日 (2004. 6. 23)		日産化学工業株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2004/009210		東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
(87) 国際公開番号	W02005/000832	(74) 代理人	100079304
(87) 国際公開日	平成17年1月6日 (2005. 1. 6)		弁理士 小島 隆司
審査請求日	平成19年5月21日 (2007. 5. 21)	(74) 代理人	100114513
(31) 優先権主張番号	特願2003-181025 (P2003-181025)		弁理士 重松 沙織
(32) 優先日	平成15年6月25日 (2003. 6. 25)	(74) 代理人	100120721
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	吉本 卓司
			千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内

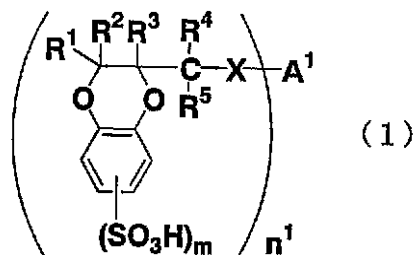
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物及び電子受容性物質としての利用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

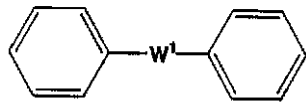
式(1)で表される1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物、式(2)で表される1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物、式(3)で表される繰り返し単位を有する1, 4-ベンゾジオキサン化合物、又は式(4)で表される繰り返し単位を有する1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物。



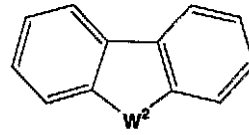
〔式中、R<sup>1</sup> ~ R<sup>5</sup> はそれぞれ独立して水素原子、非置換もしくは置換の1価炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、

X は単結合、O、S 又はNHを示し、

A<sup>1</sup> は水素原子、ハロゲン原子(但し、Xが単結合の場合)、S(但し、Xが単結合の場合)、S(O)基、S(O<sub>2</sub>)基、非置換もしくは置換基が結合したN、Si、P、P(O)基、非置換もしくは置換の炭化水素基、1, 3, 5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の下記式(5)もしくは式(6)



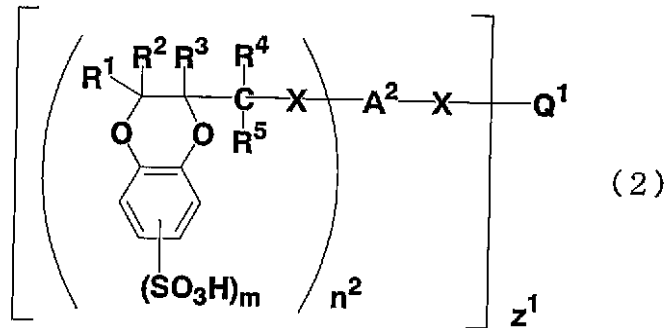
(5)



(6)

で示される基（式中 $W^1$ 及び $W^2$ はそれぞれ独立して、 $O$ 、 $S$ 、 $S(O)$ 基、 $S(O_2)$ 基、又は非置換もしくは置換基が結合した $N$ 、 $Si$ 、 $P$ 、 $P(O)$ 基を示す。）を示し、 $n^1$ は $A^1$ の価数と等しく、 $1 \leq n^1$ を満足する整数であり、 $m$ は1,4-ベンゾジオキサン骨格のうちベンゼン環部分に結合したスルホン酸基数を示し、 $1 \leq m \leq 4$ である。）

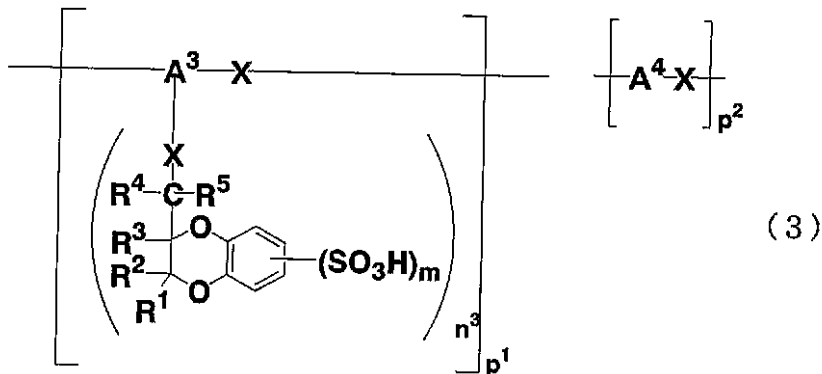
10



(2)

（式中、 $R^1 \sim R^5$ 、 $X$ 及び $m$ は、上記と同じ意味を示す。 $A^2$ は非置換もしくは置換の2価以上の炭化水素基、2価もしくは3価の1,3,5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の前記式(5)もしくは式(6)で示される基を表し、 $Q^1$ は水素原子、ハロゲン原子（但し、 $X$ が単結合の場合）、 $S$ （但し、 $X$ が単結合の場合）、 $S(O)$ 基、 $S(O_2)$ 基、非置換もしくは置換基が結合した $N$ 、 $Si$ 、 $P$ 、 $P(O)$ 基、非置換もしくは置換の炭化水素基、1,3,5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の前記式(5)もしくは式(6)で示される基を表し、 $n^2$ は( $A^2$ の価数 - 1)と等しく、 $1 \leq n^2$ を満足する整数であり、 $z^1$ は $Q^1$ の価数と等しく、 $1 \leq z^1$ を満足する整数である。）

20

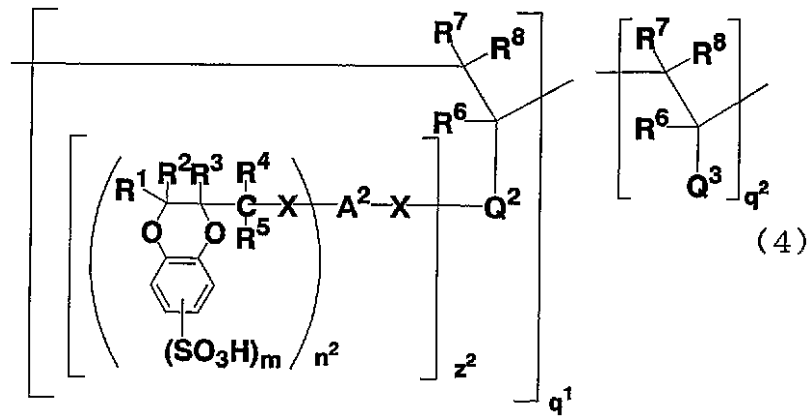


(3)

（式中、 $R^1 \sim R^5$ 、 $X$ 及び $m$ は、上記と同じ意味を示す。 $A^3$ は非置換もしくは置換の3価以上の炭化水素基、3価の1,3,5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の前記式(5)もしくは式(6)で示される基を表し、 $A^4$ は非置換もしくは置換の2価以上の炭化水素基、2価もしくは3価の1,3,5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の前記式(5)もしくは式(6)で示される基を表し、 $n^3$ は( $A^3$ の価数 - 2)と等しく、 $1 \leq n^3$ を満足する整数であり、 $p^1$ は $1 \leq p^1$ を満足する整数であり、 $p^2$ は $0 \leq p^2$ を満足する整数であり、 $1 \leq p^1 + p^2 \leq 10000$ を満足する。）

30

40



10

(式中、 $R^1 \sim R^5$ 、 $A^2$ 、 $X$ 、 $m$ 及び $n^2$ は、上記と同じ意味を示す。 $R^6 \sim R^8$ はそれぞれ独立して水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、 $Q^2$ は非置換もしくは置換の2価以上の炭化水素基、2価もしくは3価の1, 3, 5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の前記式(5)もしくは式(6)で示される基を表し、 $Q^3$ は非置換もしくは置換の炭化水素基、1, 3, 5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の前記式(5)もしくは式(6)で示される基を表し、 $z^2$ は( $Q^2$ の価数 - 1)と等しく、 $1 \leq z^2$ を満足する整数であり、 $q^1$ は $1 \leq q^1$ を満足する整数であり、 $q^2$ は $0 \leq q^2$ を満足する整数であり、 $1 \leq q^1 + q^2 \leq 10000$ を満足する。)

【請求項2】

20

請求の範囲第1項記載のベンゾジオキサンスルホン酸化合物よりなる電子受容性物質。

【請求項3】

請求の範囲第1項記載のベンゾジオキサンスルホン酸化合物、電荷輸送性物質及び溶剤を含有する電荷輸送性ワニス。

【請求項4】

請求の範囲第1項記載のベンゾジオキサンスルホン酸化合物及び電荷輸送性物質を含有する電荷輸送性薄膜。

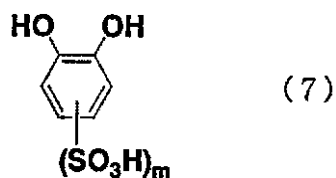
【請求項5】

請求の範囲第4項記載の電荷輸送性薄膜を有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】

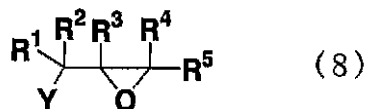
30

式(7)



(式中、 $m$ はジヒドロキシベンゼン環部分に結合したスルホン酸基数を示し、 $1 \leq m \leq 4$ である。)

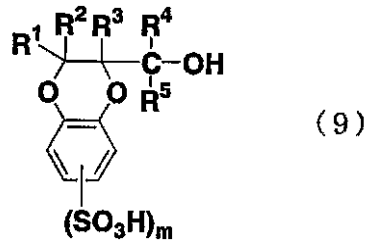
で表される(o-ジヒドロキシベンゼン)スルホン酸化合物を、触媒の存在下、式(8)



40

(式中、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立して水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、 $Y$ はハロゲン原子を示す。)

で表されるエピハロヒドリン化合物と反応させることを特徴とする、式(9)



(式中、 $R^1 \sim R^5$  及び  $m$  は、上記と同じ意味を示す。)

で表される 1, 4 - ベンジオキサンスルホン酸化合物の製造法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

本発明は、1, 4 - ベンジオキサンスルホン酸化合物、及び該化合物の電子受容性物質としての利用に関する。この利用としては、該電子受容性物質を含むワニス、該ワニスを用いてなる電荷輸送性薄膜又は該電荷輸送性薄膜を用いた有機エレクトロルミネッセンス(以下 EL と略す)素子等がある。

【背景技術】

有機 EL 素子、特に低分子系有機 EL (以下 OLED と略す)素子は、イーストマンコダック社によって有機層の極薄膜化、多層化による機能分離が図られ、駆動電圧が大幅に低下する等、その特性は大きく向上した(例えば、アプライド・フィジックス・レターズ (Applied Physics Letters)、米国、1987年、51巻、p . 913 - 915 参照)。

20

また、ケンブリッジ大によって高分子発光材料を用いた EL (以下 PLED と略す)素子が見出され(例えば、ネイチャー (Nature)、英国、1990年、第347巻、p . 539 - 541 参照)、近年の有機 EL 素子の特性は、従来の OLED 素子に引けを取らないレベルにまで向上している。

一方、OLED 素子では銅フタロシアニン (CuPC) 層を正孔注入層として設ける事によって、駆動電圧の低下や発光効率向上等の初期特性向上、さらには寿命特性向上を実現し得ることが報告されている(例えば、アプライド・フィジックス・レターズ (Applied Physics Letters)、米国、1996年、69巻、p . 2160 - 2162 参照)。

30

また、PLED 素子では、ポリアニリン系材料(例えば、ネイチャー (Nature)、英国、1992年、第357巻、p . 477 - 479、アプライド・フィジックス・レターズ (Applied Physics Letters)、米国、1994年、64巻、p . 1245 - 1247 参照)や、ポリチオフェン系材料(例えば、アプライド・フィジックス・レターズ (Applied Physics Letters)、米国、1998年、72巻、p . 2660 - 2662 参照)を、正孔輸送層(バッファ層)として用いる事によって、OLED 素子と同様の効果が得られる事が報告されている。

さらに、これらの素子の陰極側においては、金属酸化物(例えば、アイイーイーイー・トランザクションズ・オン・エレクトロン・デバイス (IEEE Transactions on Electron Devices)、米国、1997年、44巻、p . 1245 - 1248 参照)、金属ハロゲン化物(例えば、アプライド・フィジックス・レターズ (Applied Physics Letters)、米国、1997年、70巻、p . 152 - 154 参照)、金属錯体(例えば、ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス (Japanese Journal of Applied Physics)、1999年、第38巻、p . L1348 - 1350 参照)を、電子注入層として用いる事によって、初期特性が向上する事が見出され、これらの電荷注入層、バッファ層は一般的に使用されるようになった。

40

最近では、低分子オリゴアニリン系材料を用いた有機溶液系の電荷輸送性ワニスが見出され、これを使用して得られる正孔注入層を挿入する事によって、優れた EL 素子特性を示す事が見出されている(例えば、特開 2002 - 151272 号公報参照)。

50

しかし、OLE D素子における一般的な正孔注入材料であるCuPCは凹凸が激しく、他の有機層に微量混入する事によって大きく特性を低下させるなどの欠点がある。また、現在、PLE D素子に用いられているポリアニリン系材料、ポリチオフェン系材料は、素子劣化を促進する可能性のある水を溶剤として含む事、溶剤の選択肢が限られる事、材料の凝集や低溶解性によって均一な成膜ができる塗布法が限られる事などの問題点を含んでいる。溶解性の高い低分子オリゴアニリン系材料を含む有機溶剤系の電荷輸送性ワニスを用いた場合にも、使用可能な電子受容性ドーパントの種類が限られる、電子受容性ドーパントの耐熱性及び非晶性が低い、等の問題が生じる場合がある。低分子量の電荷輸送性物質及び電荷受容性ドーパント物質を含む電荷輸送性ワニス、特に結晶性物質を含むワニスにおいては、一般に高い平坦性を示す成膜が難しい場合がある。

10

#### 【発明の開示】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、高い均一成膜性を実現し、特にOLE D素子及びPLE D素子に適用する事によって、低駆動電圧、高発光効率、長寿命化等の優れたEL素子特性の実現を可能にする電子受容性物質として好適な1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物を提供することを目的とする。

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、式(1)~(4)で示される1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物が、耐熱性が高く、非晶性を示し、N,N-ジメチルホルムアミド(以下DMFと略す)等の有機溶剤に可溶の材料である事を見出した。

また、これらの1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物を電荷輸送性ホスト物質と組み合わせると、該化合物が電荷輸送性ホスト物質の有する電子を受容して電荷輸送性を向上し得るため、OLE D素子等の正孔注入層として用いた場合に、低電圧駆動、発光効率の向上を可能にする事を見出した。

20

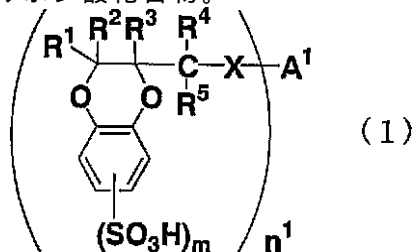
さらに、当該化合物を、結晶性の電荷輸送性ホスト物質と組み合わせて使用しても、得られる電荷輸送性薄膜は高い非晶性を示すことを見出した。

また、一般的に有機スルホン酸化合物は、有機溶媒に対する溶解性が低く、通常有機溶媒を使用する求核置換反応を行うことが困難であるため、誘導体への展開が難しいが、本発明者は、鋭意検討した結果、式(7)を反応原料に用いた場合、水単独溶媒又は水と有機溶媒との混合溶媒において求核置換反応が進行し、式(9)で示される1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物を容易に製造し得ることを見出した。

30

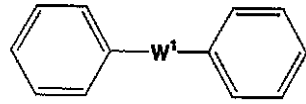
したがって、本発明は、下記[1]~[6]の発明を提供する。

[1]式(1)で表される1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物、式(2)で表される1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物、式(3)で表される繰り返し単位を有する1,4-ベンゾジオキサン化合物、又は式(4)で表される繰り返し単位を有する1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物。

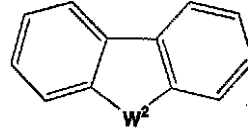


40

[式中、R<sup>1</sup>~R<sup>5</sup>はそれぞれ独立して水素原子、非置換もしくは置換の1価炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、Xは単結合、O、S又はNHを示し、A<sup>1</sup>は水素原子、ハロゲン原子(但し、Xが単結合の場合)、S(但し、Xが単結合の場合)、S(O)基、S(O<sub>2</sub>)基、非置換もしくは置換基が結合したN、Si、P、P(O)基、非置換もしくは置換の炭化水素基、1,3,5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の下記式(5)もしくは式(6)

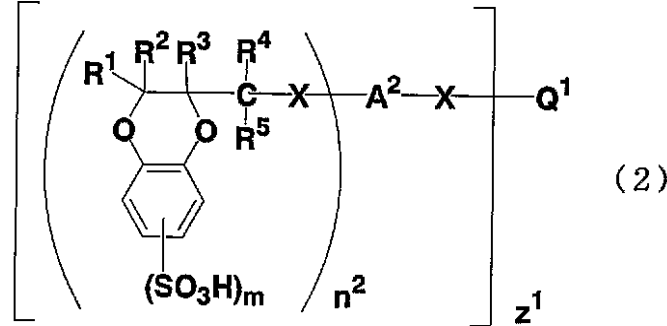


(5)



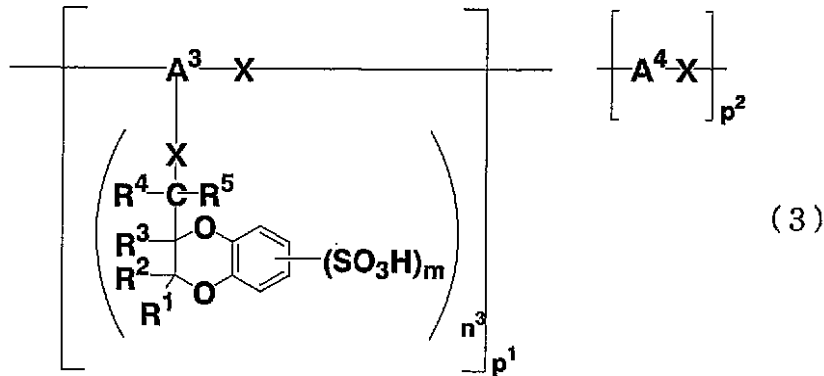
(6)

で示される基（式中 $W^1$ 及び $W^2$ はそれぞれ独立して、 $O$ 、 $S$ 、 $S(O)$ 基、 $S(O_2)$ 基、又は非置換もしくは置換基が結合した $N$ 、 $Si$ 、 $P$ 、 $P(O)$ 基を示す。）を示し、 $n^1$ は $A^1$ の価数と等しく、 $1 \leq n^1$ を満足する整数であり、 $m$ は1, 4-ベンゾジオキサン骨格のうちベンゼン環部分に結合したスルホン酸基数を示し、 $1 \leq m \leq 4$ である。）



(2)

（式中、 $R^1 \sim R^5$ 、 $X$ 及び $m$ は、上記と同じ意味を示す。 $A^2$ は非置換もしくは置換の2価以上の炭化水素基、2価もしくは3価の1, 3, 5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の前記式(5)もしくは式(6)で示される基を表し、 $Q^1$ は水素原子、ハロゲン原子（但し、 $X$ が単結合の場合）、 $S$ （但し、 $X$ が単結合の場合）、 $S(O)$ 基、 $S(O_2)$ 基、非置換もしくは置換基が結合した $N$ 、 $Si$ 、 $P$ 、 $P(O)$ 基、非置換もしくは置換の炭化水素基、1, 3, 5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の前記式(5)もしくは式(6)で示される基を表し、 $n^2$ は( $A^2$ の価数 - 1)と等しく、 $1 \leq n^2$ を満足する整数であり、 $z^1$ は $Q^1$ の価数と等しく、 $1 \leq z^1$ を満足する整数である。）



(3)

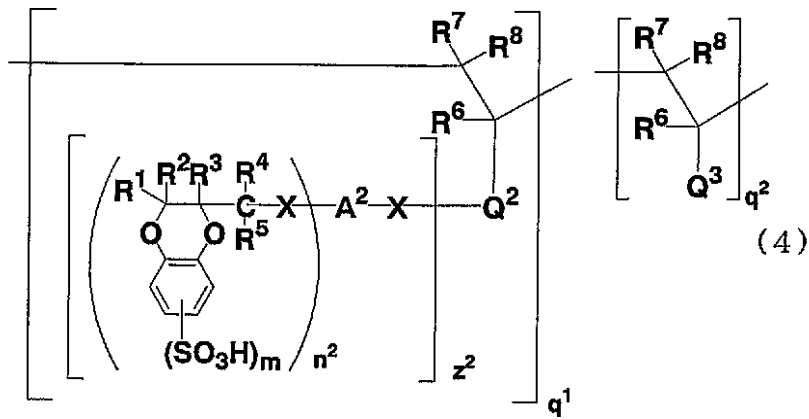
（式中、 $R^1 \sim R^5$ 、 $X$ 及び $m$ は、上記と同じ意味を示す。 $A^3$ は非置換もしくは置換の3価以上の炭化水素基、3価の1, 3, 5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の前記式(5)もしくは式(6)で示される基を表し、 $A^4$ は非置換もしくは置換の2価以上の炭化水素基、2価もしくは3価の1, 3, 5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の前記式(5)もしくは式(6)で示される基を表し、 $n^3$ は( $A^3$ の価数 - 2)と等しく、 $1 \leq n^3$ を満足する整数であり、 $p^1$ は $1 \leq p^1$ を満足する整数であり、 $p^2$ は $0 \leq p^2$ を満足する整数であり、 $1 \leq p^1 + p^2 \leq 10000$ を満足する。）

10

20

30

40



10

(式中、 $R^1 \sim R^5$ 、 $A^2$ 、 $X$ 、 $m$ 及び $n^2$ は、上記と同じ意味を示す。 $R^6 \sim R^8$ はそれぞれ独立して水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、 $Q^2$ は非置換もしくは置換の2価以上の炭化水素基、2価もしくは3価の1, 3, 5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の前記式(5)もしくは式(6)で示される基を表し、 $Q^3$ は非置換もしくは置換の炭化水素基、1, 3, 5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の前記式(5)もしくは式(6)で示される基を表し、 $z^2$ は( $Q^2$ の価数 - 1)と等しく、 $1 \leq z^2$ を満足する整数であり、 $q^1$ は $1 \leq q^1$ を満足する整数であり、 $q^2$ は $0 \leq q^2$ を満足する整数であり、 $1 \leq q^1 + q^2 \leq 10000$ を満足する。)

[2] [1]のベンゾジオキサンスルホン酸化合物よりなる電子受容性物質。

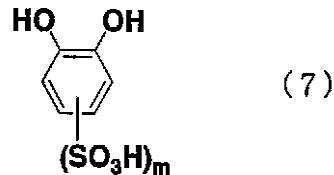
20

[3] [1]のベンゾジオキサンスルホン酸化合物、電荷輸送性物質及び溶剤を含有する電荷輸送性ワニス。

[4] [1]のベンゾジオキサンスルホン酸化合物を含有する電荷輸送性薄膜。

[5] [4]の電荷輸送性薄膜を有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

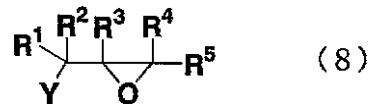
[6] 式(7)



30

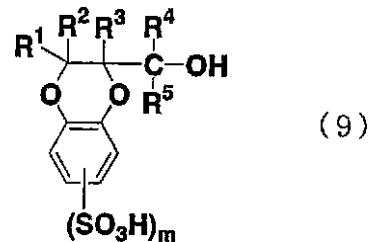
(式中、 $m$ はジヒドロキシベンゼン環部分に結合したスルホン酸基数を示し、 $1 \leq m \leq 4$ である。)

で表される(o-ジヒドロキシベンゼン)スルホン酸化合物を、触媒の存在下、式(8)



(式中、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立して水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、又はハロゲン原子を示し、 $Y$ はハロゲン原子を示す。)

で表されるエピハロヒドリン化合物と反応させることを特徴とする、式(9)



40

(式中、 $R^1 \sim R^5$ 及び $m$ は、上記と同じ意味を示す。)

で表される1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物の製造法。

本発明の1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物は、非晶質で各種有機溶媒に対する溶解性が高いため、この化合物をドーパントとして含む有機溶剤系の電荷輸送性ワニス

50

を使用する事により、非晶質固体薄膜を得る事ができる。また、本発明の1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物を含む薄膜を正孔注入層又は正孔輸送層として使用する事により、有機EL素子の駆動電圧を低下させ、発光の電流効率を向上させる事ができ、均一な発光面を得る事が可能である。さらに、1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物は、従来使用されている水溶液系の電荷輸送性ワニスとは異なり、有機溶剤のみで使用できる、EL素子内への水分混入による素子劣化を防ぐ事も可能である。

本発明の1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物を電荷受容性ドーパント物質として含む有機溶剤系の電荷輸送性ワニスは、コンデンサ電極保護膜や帯電防止膜等への応用も可能である。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

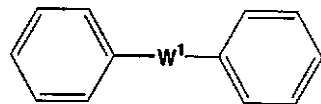
式(1)~(4)で表される1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物において、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ独立して水素原子、非置換もしくは置換の1価炭化水素基又はハロゲン原子であれば特に限定されない。

ここで、1価炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基及びデシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビシクロヘキシル基等のビシクロアルキル基、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、1又は2又は3-ブテニル基及びヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、キシリル基、トリル基、ピフェニル基及びナフチル基等のアリアル基、ベンジル基、フェニルエチル基及びフェニルシクロヘキシル基等のアラルキル基などや、これらの一価炭化水素基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基及びスルホン酸基などで置換されたものを挙げる事ができる。

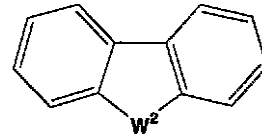
好ましい $R^1 \sim R^8$ としては、それぞれ独立して水素原子、メチル基、エチル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基、フッ素原子又は塩素原子を挙げる事ができる。

Xは単結合、O、S又はNHを示し、特に限定されないが、好ましくはOを挙げる事ができる。なお、単結合とは、Xに隣接する原子又は原子団同士が直接結合している場合を意味する。

$A^1$ 及び $Q^1$ は、水素原子、ハロゲン原子(但し、Xが単結合の場合のみ)、S(但し、Xが単結合の場合のみ)、S(O)基、S(O<sub>2</sub>)基、非置換もしくは置換基が結合したN、Si、P、P(O)基、非置換もしくは置換の炭化水素基、1,3,5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の下記式(5)もしくは(6)



(5)



(6)

で示される基(式中 $W^1$ 及び $W^2$ はそれぞれ独立して、O、S、S(O)基、S(O<sub>2</sub>)基、又は非置換もしくは置換基が結合したN、Si、P、P(O)基を示す。)であれば特に限定されない。なお、非置換とは水素原子が結合していることを意味する。特に、耐久性向上及び電荷輸送性向上を図ることを考慮すると、水素原子、一つ以上の芳香環を含んでいる2価以上の非置換もしくは置換の炭化水素基、2価もしくは3価の1,3,5-トリアジン基、又は置換もしくは非置換の2価のジフェニルスルホン基であることが望ましい。さらに好ましくは、水素原子、2価もしくは3価の置換もしくは非置換ベンジル基、2価の置換もしくは非置換*p*-キシリレン基、2価もしくは3価の置換もしくは非置換ナフチル基、2価もしくは3価の1,3,5-トリアジン基、2価の置換もしくは非置換ジフェニルスルホン基、2~4価のパーフルオロピフェニル基、2価の置換もしくは非置換2,2-ビス((ヒドロキシプロポキシ)フェニル)プロピル基、置換もしくは非置換

10

20

30

40

50

ポリビニルベンジル基を挙げる事ができる。

$n^1$  は  $A^1$  の価数を示し、 $1 \leq n^1$  を満足する整数であれば特に限定されない。

$m$  は 1, 4 - ベンゾジオキサン骨格のうちベンゼン環部分に結合したスルホン酸基数を示し、 $1 \leq m \leq 4$  であれば特に限定されないが、高電子受容性及び高溶解性のために  $m$  は 1 又は 2 であることが望ましい。

$A^2$  ,  $A^3$  ,  $A^4$  ,  $Q^2$  及び  $Q^3$  における非置換もしくは置換の炭化水素基としては、特に限定されるものではないが、耐久性向上及び電荷輸送性向上のために、一つ以上の芳香環を含んでいる炭化水素基、例えば、非置換ベンジル基、置換もしくは非置換 *p* - キシリレン基、置換もしくは非置換ナフチル基、パーフルオロピフェニル基、2, 2 - ビス( (ヒドロキシプロポキシ) フェニル) プロピル基、置換もしくは非置換ポリビニルベンジル基等が好適に用いられ、これらをそれぞれの基に規定された範囲の価数で用いることができる。

10

$A^2$  ,  $A^3$  ,  $A^4$  ,  $Q^2$  及び  $Q^3$  における置換もしくは非置換の上記式 (5) もしくは式 (6) で示される基としては、特に限定されるものではないが、これらにおいても  $A^1$  及び  $Q^1$  と同様、それぞれの基に規定された範囲の価数のジフェニルスルホン基を用いることが好適である。

$n^2$  は、( $A^2$  の価数 - 1) と等しく、 $1 \leq n^2$  を満足する整数であれば特に限定されない。

$n^3$  は、( $A^3$  の価数 - 2) と等しく、 $1 \leq n^3$  を満足する整数であれば特に限定されない。

20

$p^1$  は  $1 \leq p^1$  を満足する整数であり、 $p^2$  は  $0 \leq p^2$  を満足する整数であり、 $1 \leq p^1 + p^2 \leq 5$  を満足する整数である。

$q^1$  は  $1 \leq q^1$  を満足する整数であり、 $q^2$  は  $0 \leq q^2$  を満足する整数であり、 $1 \leq q^1 + q^2 \leq 5$  を満足する整数である。

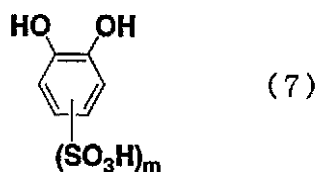
$z^1$  は、 $Q^1$  の価数と等しく、 $1 \leq z^1$  を満足する整数であれば、特に限定されない。

$z^2$  は、( $Q^2$  の価数 - 1) と等しく、 $1 \leq z^2$  を満足する整数であれば、特に限定されない。

式 (1) ~ (4) で表される 1, 4 - ベンゾジオキサンスルホン酸化合物の製造方法としては、例えば、以下の方法を挙げる事ができる。

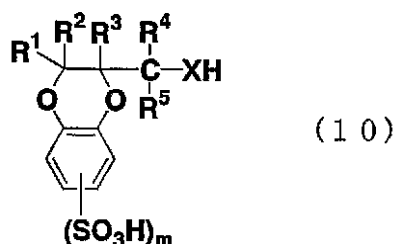
すなわち、式 (7)

30



(式中、 $m$  は上記と同じ。)

で表される ( *o* - ジヒドロキシベンゼン ) スルホン酸化合物を原料とし、式 (10)



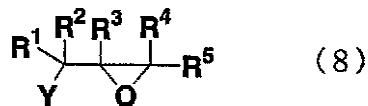
40

(式中、 $R^1 \sim R^5$ 、 $X$  及び  $m$  は上記と同じ。)

で表される 1, 4 - ベンゾジオキサンスルホン酸化合物を得ることができる。

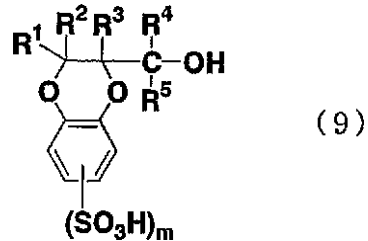
一例として、 $X$  が酸素原子の場合を示すと、上記式 (7) で表される ( *o* - ジヒドロキシベンゼン ) スルホン酸化合物を、触媒の存在下、式 (8)

式 (8)



(式中、 $R^1 \sim R^5$  及び  $Y$  は上記と同じ。)

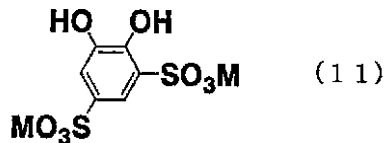
で表されるエピハロヒドリン化合物と反応させ、式(9)



(式中、 $R^1 \sim R^5$  及び  $m$  は、上記と同じ意味を示す。)

で表される 1, 4 - ベンゾジオキサンスルホン酸化合物を得ることができる。

ここで、式(7)で表される(o-ジヒドロキシベンゼン)スルホン酸化合物は、そのスルホン酸塩も好適に使用でき、例えば、式(11)



(式中、 $M$  は、 $Na$  ,  $K$  等のアルカリ金属を示す。)

で表される 4, 5 - ジヒドロキシ - 1, 3 - ベンゼンスルホン酸塩等を好適に用いることができる。

なお、もう一方の原料である上記式(8)で表されるエピハロヒドリン類も特に限定されないが、例えば、エピフルオロヒドリン、エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、エピチオクロロヒドリン等が好適である。これらのエピハロヒドリン類は、上記式(11)で表される 4, 5 - ジヒドロキシ - 1, 3 - ベンゼンジスルホン酸塩に対して 0.8 ~ 1.5 倍モル用いるのが好ましい。

触媒としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等の無機塩基、水素化リチウム、水素化ナトリウム、*t*-ブトキシリチウム、*t*-ブトキシナトリウム、*t*-ブトキシカリウム、リチウム-ジイソプロピルアミド、*n*-ブチルリチウム、*s*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、リチウムヘキサメチルジシラジド、ナトリウムヘキサメチルジシラジド、カリウムヘキサメチルジシラジド等の強塩基、塩酸、硫酸、五酸化ニリン、塩化アルミニウム(III)、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体、二塩化エチルアルミニウム、塩化ジエチルアルミニウム等の脱水縮合剤などを用いる事ができる。特に、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の無機塩基が好適である。

反応時の溶媒としては、原料の式(11)で表される 4, 5 - ジヒドロキシ - 1, 3 - ベンゼンジスルホン酸塩、及び目的物である式(9)で表される 1, 4 - ベンゾジオキサンスルホン酸化合物が高極性である事を考慮し、均一系で反応を行うために極性溶媒を使用する事が好ましい。特に、反応開始後から反応終了後まで、固体の析出のない均一な溶液状態にする事のできる単一溶媒あるいは混合溶媒を用いる事が望ましい。

このような溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)、*N,N*-ジメチルアセトアミド(DMAc)、*N*-メチルピロリドン(NMP)、*N,N*-ジメチルイミダゾリジノン(DMI)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサンが好適であり、より好ましくは水である。これらの溶媒は 2 種以上混合して用いる事もできる。

例えば、(o-ジヒドロキシベンゼン)スルホン酸塩を反応基質に用いた場合、水単独

10

20

30

40

50

溶媒、又は水と上記有機溶媒との混合溶媒を使用することで、均一系でジオキサン化反応を進行させる事ができる。

反応温度は、通常、 $-50$  から使用する溶媒の沸点まで可能であるが、 $20 \sim 200$ 、特に、 $60 \sim 100$  の範囲が好ましい。反応時間は、通常、 $0.1 \sim 100$  時間である。

反応終了後、反応溶媒の留去、メタノール等の溶媒による抽出操作、有機溶媒による洗浄操作等を行う事により、 $1, 4$ -ベンゾジオキサンスルホン酸塩化合物を得る事ができる。

上記の方法によって得られる $1, 4$ -ベンゾジオキサンスルホン酸塩化合物に対し、陽イオン交換樹脂を用いて式(9)で表される $1, 4$ -ベンゾジオキサンスルホン酸化合物

10

を得る事ができる。さらに、式(9)の $1, 4$ -ベンゾジオキサンスルホン酸化合物のOH基(式(10)のXH基)に対し、架橋試薬を作用させる事によってオリゴマー化あるいはポリマー化する事が可能である。

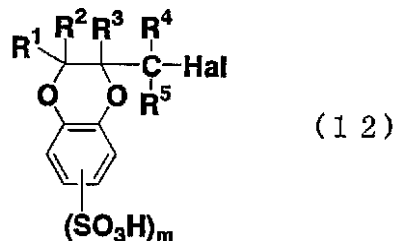
架橋試薬としては、2つ以上のハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アルデヒド基、カルボキシル基、エステル基、又はアルコキシ基で置換された炭化水素化合物等が挙げられるが、耐熱性、電荷輸送性、又は有機溶剤に対する溶解性等を向上させるという点から、一つ以上の芳香環を含んでいる事が望ましい。

好適な架橋試薬としては、例えば、ベンズアルデヒド、安息香酸、安息香酸エステル、 $1$ -ナフトアルデヒド、 $2$ -ナフトアルデヒド、 $2, 4, 6$ -トリメトキシ- $1, 3, 5$ -

20

トリアジン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン、ビス(4-フルオロ-3-ニトロフェニル)スルホン、パーフルオロビフェニル、 $2, 2$ -ビス(4-グリシジロキシフェニル)プロパン、ポリ塩化ビニルベンジル等を挙げる事ができる。

また、式(9)で示される $1, 4$ -ベンゾジオキサンスルホン酸化合物は、これをハロゲン化して式(12)



30

(式中、 $R^1 \sim R^5$  及び  $m$  は、上記と同じ意味を示し、 $Hal$  はハロゲン原子を示す。) で表される $1, 4$ -ベンゾジオキサンスルホン酸化合物とすることができ、この化合物に対して架橋試薬を作用させることもできる。

この場合、好適な架橋試薬としては、例えば、(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジオール、4, 4'-エチリデンビスフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、4, 4'-シクロペンチリデンビスフェノール、4, 4'-(フェニルメチレン)ビスフェノール、4, 4'-(1-フェニルエチリデン)ビスフェノール、4, 4'-メチレンビスフェノール、4, 4'-(2-メチルプロピリデン)ビスフェノール、4, 4'-メチレンビス(2-フルオロフェノール)、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-フルオロフェノール)、4, 4'-[(4-フルオロフェニル)メチレン]ビス(2-フルオロフェノール)、4, 4'-[2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール、4, 4'-(ジフェニルメチレン)ビスフェノール、4, 4'-ジヒドロキシ-p-ターフェニル、4, 4'-オキシビスフェノール、4, 4'-(ジフェニルシリレン)ビスフェノール等が挙げられる。

40

架橋反応の方法は、特に限定されるものではなく、例えば、一般的な求核置換反応を用いる事ができる。

$n$  個の架橋部を有する架橋試薬を用いて、式(9)(式(10))の化合物を  $n$  量化する際、架橋試薬は、式(9)(式(10))の化合物に対して  $1/n$  倍モル用いる事が好

50

ましい。

触媒としては、水素化リチウム、水素化ナトリウム、*t*-ブトキシリチウム、*t*-ブトキシナトリウム、*t*-ブトキシカリウム、リチウム-ジイソプロピルアミド、*n*-ブチルリチウム、*s*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、リチウムヘキサメチルジシラジド、ナトリウムヘキサメチルジシラジド、カリウムヘキサメチルジシラジド等の強塩基、塩酸、硫酸、五酸化ニリン、塩化アルミニウム(III)、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体、二塩化エチルアルミニウム、塩化ジエチルアルミニウム等の脱水縮合剤などを用いる事ができる。これらの触媒は、式(9)(式(10))の化合物に対して1.0~1.5倍モル用いる事が好ましい。

溶媒は、非プロトン性極性有機溶媒が好ましく、例えば、DMF、DMAc、NMP、DMI、DMSO、THF、ジオキサン等が好適である。特に、溶解性の低い1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物を溶解させるために、DMI、DMSOを用いることが好ましい。

反応温度は、通常、-50 から使用する溶媒の沸点まで可能であるが、0~140の範囲が好ましい。反応時間は、通常、0.1~100時間である。

反応終了後、反応溶媒の留去、陽イオン交換樹脂によるスルホン酸塩のプロトン化、メタノール等の溶媒による抽出操作、再沈殿操作等により、精製する事ができる。

また、本発明の式(1)で表される1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物の別の合成法として、1,4-ベンゾジオキサン化合物に対し、濃硫酸、発煙硫酸、八口硫酸を用いた一般的なスルホン酸化反応により1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物を得る事ができる。

以上のようにして得られた本発明の式(1)で表される1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物は、さらに架橋基を用いて架橋させて式(2)で表される1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物としてもよい。具体的には、レソルシノール、フロログルシノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、オクタフルオロ-4,4-ピフェノール、(1,1'-ピフェニル)-4,4'-ジオール、4,4'-エチリデンビスフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、4,4'-シクロペンチリデンビスフェノール、4,4'-(フェニルメチレン)ビスフェノール、4,4'-(1-フェニルエチリデン)ビスフェノール、4,4'-メチレンビスフェノール、4,4'-(2-メチルプロピリデン)ビスフェノール、4,4'-メチレンビス(2-フルオロフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-フルオロフェノール)、4,4'-[(4-フルオロフェニル)メチレン]ビス(2-フルオロフェノール)、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール、4,4'-(ジフェニルメチレン)ビスフェノール、4,4'-ジヒドロキシ-p-ターフェニル、4,4'-オキシビスフェノール、4,4'-(ジフェニルシリレン)ビスフェノール等を用いて架橋させることが好適である。

また、本発明の式(1)で表される1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物は、高分子の架橋基を用いて架橋させて、式(2)又は式(3)で表される1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物とすることもできる。具体的には、ポリ(4-ヒドロキシスチレン)、ノボラック樹脂等を用いて架橋させることが好適である。

上記式(1)~(4)で表される1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物は、電子受容性を示すことから、電子受容性物質として用いる事ができる。

本発明において、電荷輸送性ワニスとは、少なくとも電荷輸送機構の本体である電荷輸送性物質と、式(1)~(4)のいずれかで表される電子受容性物質との2種の物質を溶剤中に含有するものである。電子受容性物質は、電荷輸送能及び成膜均一性を向上させるために用いられるものであり、電荷受容性ドーパント物質と同義である。

本発明の電荷輸送性ワニスにおいて、これらの物質は、溶剤によって完全に溶解していてもよく、均一に分散していてもよい。

また、電荷輸送性とは、導電性と同義であり、本発明においては正孔輸送性と同義である。電荷輸送性ワニスは、そのもの自体に電荷輸送性があってもよく、ワニスから得られ

10

20

30

40

50

る固体膜に電荷輸送性があってもよい。

本発明に用いられる電荷輸送性物質は、溶剤によって溶解または均一に分散する電荷輸送性オリゴマーまたはポリマーであれば特に限定されないが、一種類の連続した共役単位を持つオリゴマーであるか、相異なる連続した共役単位の組み合わせを持つオリゴマーが望ましい。

共役単位は、電荷を輸送できる原子、芳香環、共役基であれば特に限定されるものではないが、好ましくは置換もしくは非置換の2～4個のアニン基、チオフェン基、フラン基、ピロール基、エチニレン基、ビニレン基、フェニレン基、ナフタレン基、オキサジアゾール基、キノリン基、シロール基、シリコン原子、ピリジン基、フェニレンビニレン基、フルオレン基、カルバゾール基、トリアリールアミン基、金属-若しくは無金属-フタロシアン基、及び金属-若しくは無金属-ポルフィリン基等を挙げる事ができる。

10

ここで置換基の具体例としては、それぞれ独立して水素、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、シラノール基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、リン酸エステル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、ニトロ基、1価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基、及びスルホン基が挙げられ、これらの官能基に対してさらにいずれかの官能基が置換されていてもよい。

1価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ピシクロヘキシル基等のピシクロアルキル基、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、1又は2又は3-ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、キシリル基、トリル基、ピフェニル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルシクロヘキシル基等のアラルキル基などや、これらの1価炭化水素基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子、水酸基及びアルコキシ基などで置換されたものを例示することができる。

20

オルガノオキシ基としては、例えば、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基などが挙げられ、これらのアルキル基、アルケニル基及びアリール基としては、上記で例示した基と同様のものが挙げられる。

30

オルガノアミノ基としては、例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、ラウリルアミノ基等のアルキルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジペンチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、ジヘプチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、ジノニルアミノ基、ジデシルアミノ基等のジアルキルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基等のシクロアルキルアミノ基、及びモルホリノ基などが挙げられる。

オルガノシリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリブチルシリル基、トリペンチルシリル基、トリヘキシルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、及びデシルジメチルシリル基などが挙げられる。

40

オルガノチオ基としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、及びラウリルチオ基などのアルキルチオ基などが挙げられる。

アシル基としては、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基及びベンゾイル基等が挙げられる。

上述の1価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、及びアシル基などにおける炭素数は特に限定されるものではないが、一般に炭素数1～20、好ましくは1～8である。

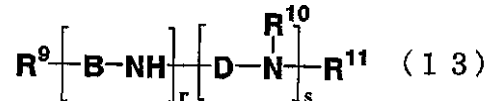
好ましい置換基として、フッ素、スルホン酸基、置換もしくは非置換のオルガノオキシ

50

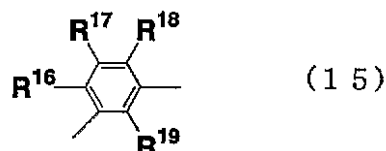
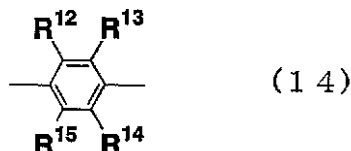
基、アルキル基、及びオルガノシリル基を挙げる事ができる。共役単位が連結して形成される共役鎖は、環状である部分を含んでいてもよい。

電荷輸送性物質の分子量は、溶解性を高めることを考慮すると、5000以下である事が望ましく、低揮発性及び電荷輸送性発現のために分子量200以上である事が望ましい。少なくとも一種の溶剤に対して高溶解性を示す物質が良く、少なくとも一種の溶剤に対して高溶解性を示す物質であるならば、数平均分子量5000~500000であってもよい。

電荷輸送物質としては、特に、特開2002-151272号公報に記載のオリゴアニリン誘導体が好適に用いられる。即ち、式(13)



(式中、 $R^9$  は、水素原子、1価炭化水素基、又はオルガノオキシ基を示し、 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  は、それぞれ独立して水素原子又は1価炭化水素基を示し、B及びDはそれぞれ独立して下記式(14)又は(15)

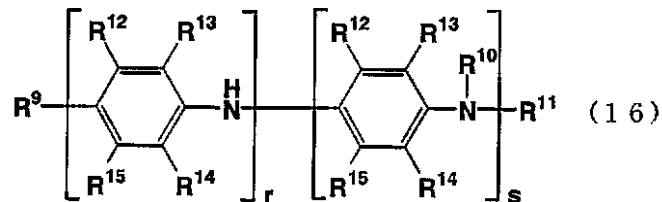


で表される2価の基であり、 $R^{12} \sim R^{19}$  は、それぞれ独立して水素、水酸基、1価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシル基、又はスルホン酸基を示し、 $r$  及び  $s$  はそれぞれ独立に1以上の整数で、 $r + s \geq 20$  を満足する。) )

で表されるオリゴアニリン誘導体が好適である。

$R^9 \sim R^{16}$  における1価炭化水素基、オルガノオキシ基及びアシル基としては、先に述べたものが挙げられる。

さらに、分子内の共役系をなるべく拡張させた方が、得られる電荷輸送性薄膜の電荷輸送性が向上することから、特に、式(16)で示されるオリゴアニリン誘導体、又はその酸化体であるキノンジイミン誘導体を用いることが好ましい。



(式中、 $R^9 \sim R^{16}$ 、 $r$  及び  $s$  は、上記と同じ意味を示す。)

なお、式(16)の2つのベンゼン環において、同一の符号を付した置換基は、同時に同一でも、異なってもよい。

式(13)および(16)において、 $r + s$  は、良好な電荷輸送性を発揮させるという点から、4以上であることが好ましく、溶媒に対する溶解性を確保するという点から、16以下であることが好ましい。

さらに、 $R^9$  が水素原子、かつ、 $R^{11}$  がフェニル基である場合、すなわち、式(16)のオリゴアニリン誘導体の両末端がフェニル基で封止されていることが好ましい。

これらの電荷輸送物質は1種類のみを使用してもよく、また2種類以上の物質を組み合わせ使用してもよい。

上記式(16)で示される化合物の具体例としては、フェニルテトラアニリン、フェニルペンタアニリン、テトラアニリン(アニリン4量体)、オクタアニリン(アニリン8量

10

20

30

40

50

体)等の有機溶媒な可溶なオリゴアニリン誘導体が挙げられる。

さらに、その他の電荷輸送性物質の合成法としては、特に限定されないが、例えば文献、ブレティン・オブ・ケミカル・ソサエティ・オブ・ジャパン(Bulletin of Chemical Society of Japan)、1994年、第67巻、p.1749-1752、シンセティック・メタルズ(Synthetic Metals)、米国、1997年、第84巻、p.119-120に記載されているオリゴアニリン合成法や、例えば文献、ヘテロサイクルズ(Heterocycles)、1987年、第26巻、p.939-942、ヘテロサイクルズ(Heterocycles)、1987年、第26巻、p.1793-1796に記載されているオリゴチオフェン合成法などを挙げる事ができる。なお、オリゴアニリン誘導体に関しては、ヒドラジンによる還元操作を行うと更に望ましい。

10

本発明の電荷輸送性ワニスにおいて、電荷輸送性物質及び電荷受容性物質を良好に溶解し得る高溶解性溶剤を、該ワニスに使用する溶剤全体に対して5~100重量%の割合で使用しても良い。この場合、高溶解性溶剤によって、該ワニスは完全に溶解しているか、均一に分散している状態となっている事が好ましい。

高溶解性溶剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、水、メタノール、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N,N'-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、クロロホルム、トルエン、及びメタノール等が挙げられる。

また、本発明の電荷輸送性ワニスは、20℃で10~200mPa・sの粘度を有し、常圧で沸点50~300℃の高粘度有機溶剤を、少なくとも一種類含有する事が望ましい。さらに、電荷輸送性ワニスは、20℃で50~150mPa・sの粘度、常圧で沸点150~250℃の有機溶剤を含有することが好適である。

20

高粘度有機溶剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、シクロヘキサノール、エチレングリコール、エチレングリコールジクリシジルエーテル、1,3-オクチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、プロピレングリコール、及びヘキシレングリコール等が挙げられる。

本発明のワニスに用いられる溶剤全体に対する高粘度有機溶剤の添加割合は、固体が析出しない範囲内である事が好ましく、固体が析出しない限りにおいて、添加割合は、5~80質量%である事が好ましい。

30

なお、基板に対する濡れ性の向上、溶剤の表面張力の調整、極性の調整、沸点の調整等の目的で、焼成時に膜の平坦性を付与し得るその他の溶剤を、該ワニスに使用する溶剤全体に対して1~90質量%、好ましくは1~50質量%の割合で混合することもできる。

このような溶剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチルカルビトール、ジアセトンアルコール、 $\gamma$ -ブチロラクトン、及び乳酸エチル等が挙げられる。

以上で説明した電荷輸送性ワニスを基材上に塗布し、溶剤を蒸発させる事によって基材上に電荷輸送性塗膜を形成させる事ができる。

40

ワニスの塗布方法としては、特に限定されるものではないが、ディップ法、スピンコート法、転写印刷法、ロールコート法、刷毛塗り等が挙げられ、いずれにおいても均一な成膜が可能である。

溶剤の蒸発法としても特に限定されるものではないが、ホットプレートやオープンを用いて、適切な雰囲気下、即ち、大気、窒素等の不活性ガス、真空中等で蒸発を行い、均一な成膜面を有する膜を得る事が可能である。

焼成温度は、溶剤を蒸発させる事ができれば特に限定されないが、40~250℃で行うのが好ましい。より高い均一成膜性を発現させるため、また基材上で反応を進行させるために、2段階以上の温度変化をつけても良い。

塗布及び蒸発操作によって得られる電荷輸送性薄膜の膜厚は、特に限定されないが、有

50

機 E L 素子内で電荷注入層として用いる場合、5 ~ 200 nm である事が望ましい。膜厚を変化させる方法としては、ワニス中の固形分濃度の変化や塗布時の基板上溶液量変化等の方法がある。

本発明の電荷輸送性ワニスを使用する O L E D 素子の作製方法、使用材料としては、以下の方法及び材料を挙げる事ができるが、これらに限定されるものではない。

使用する電極基板は、洗剤、アルコール、純水等による液体洗浄を行って予め浄化しておき、陽極基板では、使用直前にオゾン処理、酸素 - プラズマ処理等の表面処理を行う事が好ましい。ただし陽極材料が有機物を主成分とする場合、表面処理は行わなくともよい。

正孔輸送性ワニスを O L E D 素子に使用する場合は、以下の方法を挙げる事ができる。陽極基板に対して当該正孔輸送性ワニスを用いて上記の膜作製方法により、電極上に正孔輸送性薄膜を作製する。これを真空蒸着装置内に導入し、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層、陰極金属を順次蒸着して O L E D 素子とする。この際、発光領域をコントロールするために任意の層間にキャリアブロック層を設けてもよい。

陽極材料としては、インジウム錫酸化物 ( I T O )、インジウム亜鉛酸化物 ( I Z O ) に代表される透明電極が挙げられ、平坦化処理を行ったものが好ましい。高電荷輸送性を有するポリチオフェン誘導体や、ポリアニリン類を用いる事もできる。

正孔輸送層を形成する材料としては (トリフェニルアミン) ダイマー誘導体 ( T P D )、( - ナフチルジフェニルアミン) ダイマー ( - N P D )、[ (トリフェニルアミン) ダイマー ] スピロダイマー ( S p i r o - T A D ) 等のトリアリールアミン類、4, 4', 4'' - トリス [ 3 - メチルフェニル (フェニル) アミノ ] トリフェニルアミン ( m - M T D A T A )、4, 4', 4'' - トリス [ 1 - ナフチル (フェニル) アミノ ] トリフェニルアミン ( 1 - T N A T A ) 等のスターバーストアミン類、及び 5, 5'' - ビス - { 4 - [ ビス ( 4 - メチルフェニル) アミノ ] フェニル } - 2, 2' : 5', 2'' ターチオフェン ( B M A - 3 T ) 等のオリゴチオフェン類を挙げる事ができる。

発光層を形成する材料としてはトリス ( 8 - キノリノラート ) アルミニウム ( I I I ) ( A l q <sub>3</sub> )、ビス ( 8 - キノリノラート ) 亜鉛 ( I I ) ( Z n q <sub>2</sub> )、ビス ( 2 - メチル - 8 - キノリノラート ) ( p - フェニルフェノラート ) アルミニウム ( I I I ) ( B A l q )、及び 4, 4' - ビス ( 2, 2 - ジフェニルビニル ) ビフェニル ( D P V B i ) 等が挙げられる。なお、電子輸送材料又は正孔輸送材料と、発光性ドーパントとを共蒸着することによって発光層を形成してもよい。

電子輸送材料としては、A l q <sub>3</sub>、B A l q、D P V B i、( 2 - ( 4 - ビフェニル ) - 5 - ( 4 - t - ブチルフェニル ) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール ) ( P B D )、トリアゾール誘導体 ( T A Z )、バソクプロイン ( B C P )、及びシロール誘導体等が挙げられる。

発光性ドーパントとしては、キナクリドン、ルブレン、クマリン 540、4 - ( ジシアノメチレン ) - 2 - メチル - 6 - ( p - ジメチルアミノスチリル ) - 4 H - ピラン ( D C M )、トリス ( 2 - フェニルピリジン ) イリジウム ( I I I ) ( I r ( p p y ) <sub>3</sub> )、及び ( 1, 10 - フェナントロリン ) - トリス ( 4, 4, 4 - トリフルオロ - 1 - ( 2 - チエニル ) - ブタン - 1, 3 - ジオナート ) ユーロピウム ( I I I ) ( E u ( T T A ) <sub>3</sub> p h e n ) 等が挙げられる。

キャリアブロック層を形成する材料としては、P B D、T A Z、及び B C P が挙げられる。

電子注入層としては、酸化リチウム ( L i <sub>2</sub> O )、酸化マグネシウム ( M g O )、アルミナ ( A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )、フッ化リチウム ( L i F )、フッ化マグネシウム ( M g F <sub>2</sub> )、フッ化ストロンチウム ( S r F <sub>2</sub> )、リチウムキノノリド ( L i q )、リチウムアセチルアセトナート錯体 ( L i ( a c a c ) )、酢酸リチウム、及び安息香酸リチウム等が挙げられる。

陰極材料としては、アルミニウム、マグネシウム - 銀合金、アルミニウム - リチウム合金、リチウム、ナトリウム、カリウム、及びセシウム等が挙げられる。

10

20

30

40

50

本発明の電荷輸送性ワニスをOLE D素子に使用する場合は、以下の方法を挙げる事ができる。

陰極基板上に当該電子輸送性ワニスを用いて電子輸送性薄膜を作製し、これを真空蒸着装置内に導入し、上記と同様の材料を用いて電子輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層を形成した後、陽極材料をスパッタリング等の方法により成膜してOLE D素子とする。

本発明の電荷輸送性ワニスを用いたPLE D素子の作製方法は、特に限定されないが、以下の方法が挙げられる。

上記OLE D素子作製において、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層の真空蒸着操作を行う代わりに、発光性電荷輸送性高分子層を形成する事により、本発明の電荷輸送性ワニスによって形成される電荷輸送性薄膜を含むPLE D素子を作製する事ができる。

10

具体的には、陽極基板に対して当該正孔輸送性ワニスを上記の方法により塗布して電極上に正孔輸送性薄膜を作製し、その上部に発光性電荷輸送性高分子層を形成し、さらに、陰極電極を蒸着してPLE D素子とする。

あるいは、陰極基板に対して当該電子輸送性ワニスを用い、上記の方法により電極上に電子輸送性薄膜を作製し、その上部に発光性電荷輸送性高分子層を形成し、さらに陽極電極をスパッタリング、蒸着、スピンコート等で作製してPLE D素子とする。

陰極及び陽極材料としては、上記OLE D素子で例示したものと同様の物質が使用でき、同様の洗浄処理、表面処理を行う事ができる。

20

発光性電荷輸送性高分子層の形成法としては、発光性電荷輸送性高分子材料、又はこれに発光性ドーパントを加えた材料に対して溶剤を加え、溶解又は均一に分散させ、当該正孔注入層を形成し、ある電極基板に塗布した後に、溶剤の蒸発により成膜する方法が挙げられる。

発光性電荷輸送性高分子材料としては、ポリ(9,9-ジアルキルフルオレン)(PDAF)等のポリフルオレン誘導体、ポリ(2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキソキシ)-1,4-フェニレンビニレン)(MEH-PPV)等のポリフェニレンビニレン誘導体、ポリ(3-アルキルチオフェン)(PAT)などのポリチオフェン誘導体、ポリビニルカルバゾール(PVCz)等を挙げる事ができる。

溶剤としては、トルエン、キシレン、クロロホルム等を挙げる事ができ、溶解又は均一分散法としては、攪拌、加熱攪拌、超音波分散等の方法により溶解又は均一に分散する方法が挙げられる。

30

塗布方法としては、特に限定されるものではないが、ディップ法、スピンコート法、転写印刷法、ロールコート法、刷毛塗り等が挙げられる。塗布は、窒素、アルゴン等の不活性ガス下で行う事が望ましい。

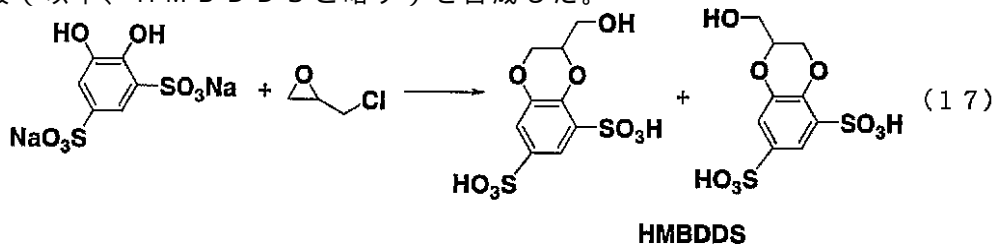
溶剤の蒸発法としては不活性ガス下あるいは真空中、オープンあるいはホットプレートでの加熱による方法を挙げる事ができる。

以下、合成例、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、下記の実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

40

下記反応式(17)に従い、2-ヒドロキシメチル-1,4-ベンゾジオキサジスルホン酸(以下、HMBDDSと略す)を合成した。



タイロン(4,5-ジヒドロキシ-1,3-ベンゼンジスルホン酸二ナトリウム塩一水

50

和物、関東化学社製) 25.40 g に対し、無水炭酸ナトリウム 9.723 g、純水 508 ml を順次加え、室温で 10 分間攪拌して溶解させた。反応系にエピクロルヒドリン 7.19 ml を加え、室温で 2 時間攪拌した後、70 で 13 時間攪拌した。室温まで放冷した後、減圧下濃縮乾固し、残渣にメタノール 630 ml を加えてよく粉砕し、濾過した。濾物をメタノールで洗浄し、合わせた濾液を減圧下濃縮乾固した。残渣に水 500 ml を加えた後、酢酸エチル 200 ml を加えて分液し、水層を酢酸エチル 200 ml でさらに 2 回洗浄した。水層を減圧下濃縮乾固し、残渣にメタノール 420 ml を加えてよく粉砕した後濾過し、減圧下、濾液を濃縮乾固して 20.58 g の白色粉末を得た (収率 73%)。

得られた白色粉末を  $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  及び ESI-MS により分析したところ、HMBDDS 由来と考えられる NMR スペクトルが得られ、 $m/z$  325 が検出された。

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ): 3.57 (2H, dd), 3.66 (2H, dd), 3.79 (1H, dddd), 7.53 (1H, d), 7.79 (1H, d)

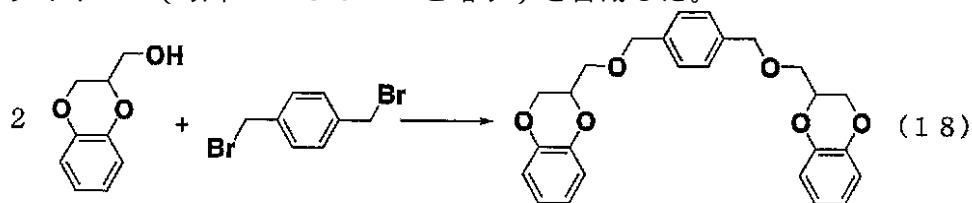
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ): 60.3, 62.6, 64.9, 72.2, 73.7, 74.9

MS (ESI-):  $m/z$  325 (M-H)<sup>-</sup>

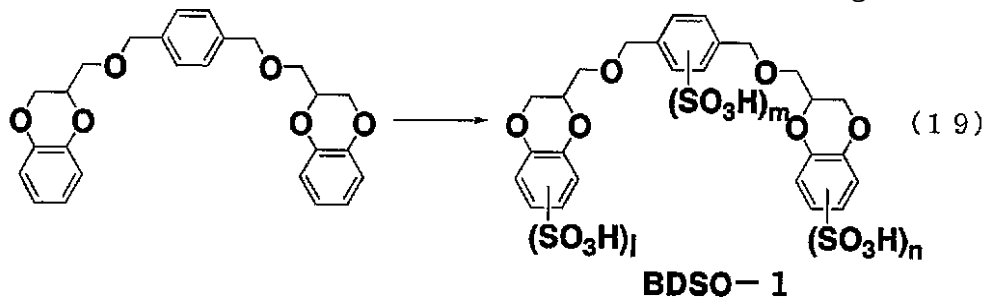
得られた白色粉末の HMBDDS 二ナトリウム塩 616 mg に対し、陽イオン交換樹脂ダウエックス 650C (Hタイプ、室町ケミカル(株)製) を用いてプロトン化し、HMBDDS 475 mg を得た (無色油状物、イオン交換操作時の収率 87%)。

#### 【実施例 2】

以下の方法に従い、式 (18) の 1,4-ベンゾジオキサン化合物オリゴマー 1 (以下 BDO-1 と略す) を合成した後、式 (19) の 1,4-ベンゾジオキサンスルホン化合物オリゴマー 1 (以下 BDSO-1 と略す) を合成した。



2-ヒドロキシメチル-1,4-ベンゾジオキサン 15.07 g に対し、窒素雰囲気下、脱水 DMF 300 ml を加えて溶解させた後、60%水素化ナトリウム 4.276 g を加え、窒素雰囲気下、室温で 70 分間、40 で 70 分間攪拌した。室温まで放冷後、p-キシレンジブロミド 9.974 g を加え、窒素雰囲気下、室温で 18 時間攪拌した。飽和塩化アンモニウム水溶液 70 ml を加えて反応を停止させた後、減圧下で濃縮乾固した。残渣に酢酸エチル 600 ml を加えた後、純水 150 ml で 3 回分液洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下、濃縮乾固し、残渣を酢酸エチル-ヘキサン (5:6) から再結晶して白色結晶の BDO-1 を得た (収量 8.62 g、収率 52%)。



次に、冷却して 0 とした 30% 発煙硫酸 106 g に対して 8.62 g の BDO-1 を攪拌しながら 40 分間かけて加えた後、0 で 30 分間、室温で 4 時間攪拌した。反応液をメタノール 150 ml にゆっくり加えて攪拌した後、ジエチルエーテル 750 ml、メ

10

20

30

40

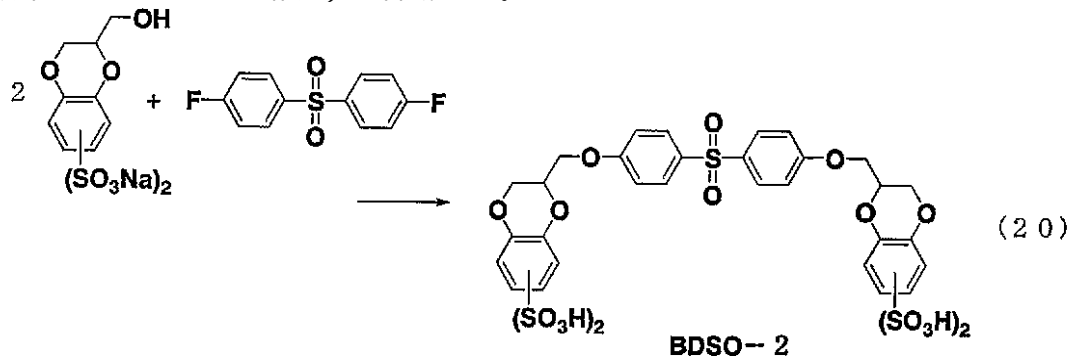
50

タノール 200 ml を加えて室温で 2 時間攪拌し、濾過した。濾物をメタノール 80 ml に溶解し、ジエチルエーテル 500 ml にゆっくり加え、室温で 1 時間攪拌して再沈殿させ、濾過した。同様の再沈殿操作をもう一度繰り返し、得られた固体を減圧乾固した後、陽イオン交換樹脂ダウエックス 650 C (Hタイプ) を用いたカラムクロマトグラフィーにより精製し、褐色粉末の BDSO-1 が得られた (収量 5.83 g、収率 35%)。

元素分析の結果、得られた BDSO-1 の炭素、水素、硫黄元素比率は、それぞれ 39.5%、4.4%、13% であり、スルホン酸基数 (1 + m + n) は 2 ~ 4 と考えられる。

#### 【実施例 3】

下記反応式 (20) に従い、1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物オリゴマー 2 (以下 BDSO-2 と略す) を合成した。



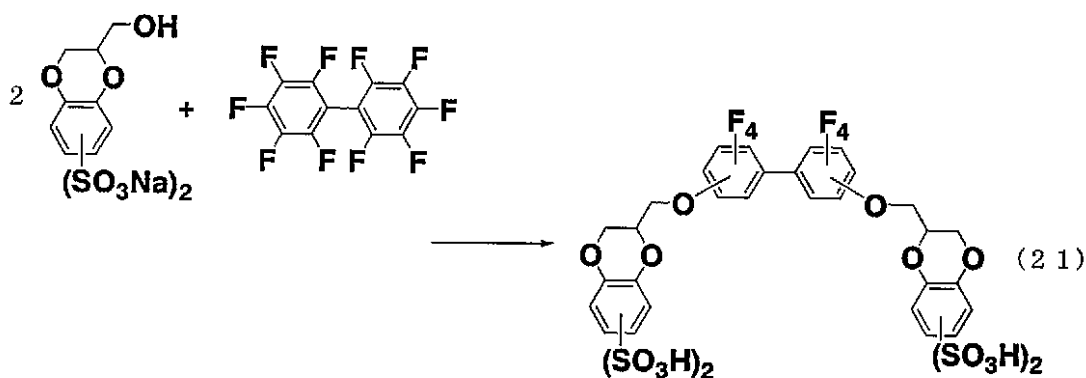
実施例 1 に記載の方法により合成した HMBDD S 二ナトリウム塩 2.003 g に対し、窒素雰囲気下ピス (4-フルオロフェニル) スルホン 688 mg、60% 水素化ナトリウム 351 mg、無水 N,N-ジメチルイミダゾリジノン 100 ml を順次加え、反応系を窒素置換した後 90 ° で 63 時間攪拌した。室温まで放冷後、水を加えて反応を停止させ、減圧下、濃縮乾固した。残渣に純水 50 ml、陽イオン交換樹脂ダウエックス 650 C (Hタイプ) 約 10 g を順次加えた後濾過し、濾液を減圧下濃縮乾固した。残渣にメタノール 5 ml を加え、析出した固体を濾過によって除去し、減圧下、濾液を濃縮後、メタノールを 2.5 ml 加え、得られた溶液をジエチルエーテル 100 ml に攪拌しながら加えた。室温で 6 時間攪拌後、固体を残して上澄み液を除去し、残渣を陽イオン交換樹脂ダウエックス 650 C (Hタイプ) を用いたカラムクロマトグラフィーにより精製し、1.939 g の褐色粉末を得た (収率 83%)。

この褐色粉末を ESI-MS により分析した結果、BDSO-2 由来と考えられるメインピーク (m/z 883) が検出された。

MS (ESI-) : m/z 883 (M + OH)<sup>-</sup>

#### 【実施例 4】

下記反応式 (21) に従い、1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物オリゴマー 3 (以下 BDSO-3 と略す) を合成した。



BDSO-3

実施例 1 に記載の方法により合成した HMBDD S 二ナトリウム塩 1.999 g に対し、窒素雰囲気下、パーフルオロビフェニル 902 mg、60% 水素化ナトリウム 348 mg

10

20

30

40

50

g、無水N,N-ジメチルイミダゾリジノン100mlを順次加え、反応系を窒素置換した後、90℃で63時間攪拌した。室温まで放冷後、水を加えて反応を停止させ、減圧下、濃縮乾固した。残渣に純水50ml、陽イオン交換樹脂ダウエックス650C(Hタイプ)約10gを順次加えた後、濾過し、減圧下、濾液を濃縮乾固した。残渣にメタノール5mlを加え、析出した固体を濾過によって除去し、減圧下、濾液を濃縮後、メタノールを2.5ml加え、得られた溶液をジエチルエーテル100mlに攪拌しながら加えた。室温で6時間攪拌後、固体を残して上澄み液を除去し、残渣を陽イオン交換樹脂ダウエックス650C(Hタイプ)を用いたカラムクロマトグラフィーにより精製し、1.815gの黄色粉末を得た(収率71%)。

この黄色粉末をESI-MS及びMALDI-TOF-MSにより分析した結果、BDSO-3由来と考えられるメインピークが検出された。

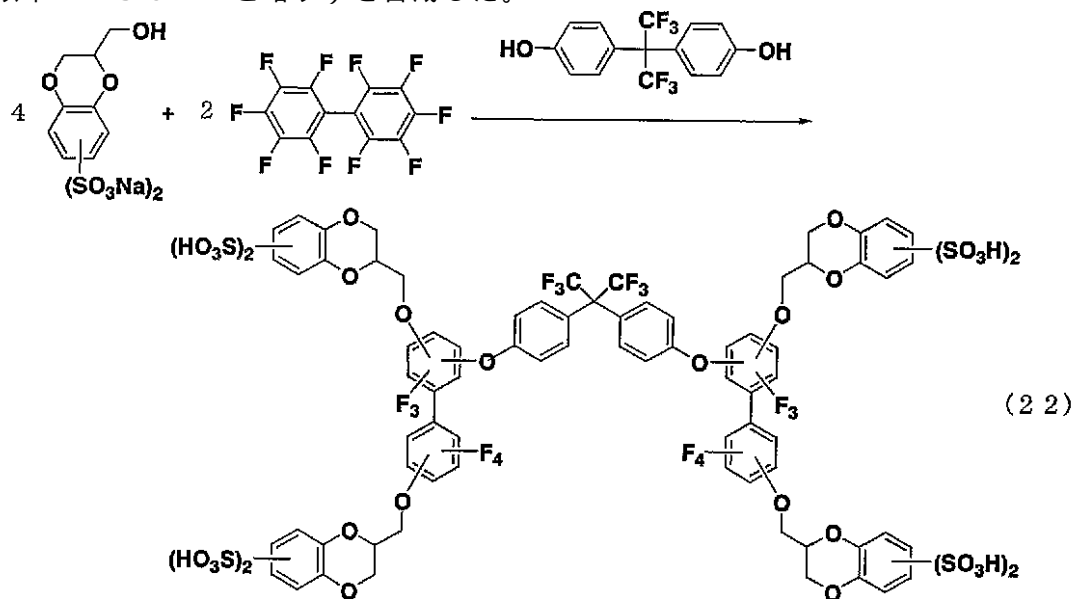
MS(ESI-): m/z 963 (M+OH)<sup>-</sup>

MS(ESI+): m/z 964 (M+NH<sub>4</sub>)<sup>+</sup>

MS(MALDI-TOF-MS-): m/z 945 (M-H)<sup>-</sup>

#### 【実施例5】

下記反応式(22)に従い、1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物オリゴマー4(以下BDSO-4と略す)を合成した。



#### BDSO-4

実施例1に記載の方法により合成したHMBDDSN二ナトリウム塩0.993gに対し、窒素雰囲気下パーフルオロピフェニル450mg、60%水素化ナトリウム160mg、無水N,N-ジメチルイミダゾリジノン50mlを順次加え、反応系を窒素置換した後、80℃で40時間攪拌した。反応系を80℃に保ったまま60%水素化ナトリウム56mg及び2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン227mgを系内に加え、さらに80℃で33時間攪拌した。室温まで放冷後、水0.36mlを加えて反応を停止させ、減圧下浴温50~75℃で濃縮乾固した。残渣にメタノール5mlを加えて均一に懸濁させた後、攪拌したジエチルエーテル100ml中に滴下し、室温でさらに1時間攪拌した。析出した固体を吸引濾過により濾取し、濾物をジエチルエーテルで洗浄後、濾物にメタノール25mlを加えて均一に懸濁させ、吸引濾過した。得られた濾液を減圧下濃縮した後、留出溶媒として50%メタノール水を用いて、使用直前に洗浄した陽イオン交換樹脂ダウエックス650C(Hタイプ)容量約40mlによりイオン交換した。留出溶媒を留去して得られる粗BDSO-4に対し、イソプロパノール3mlを加え溶解させ、攪拌したジエチルエーテル60ml中に滴下し、室温で1時間攪拌した。上澄み液を除去し、残渣を減圧乾固する事により、BDSO-4を含む黄色粉末511mgが得られた(収率35%)。得られた黄色粉末をMALDI-TOF-MSにより分析

10

20

30

40

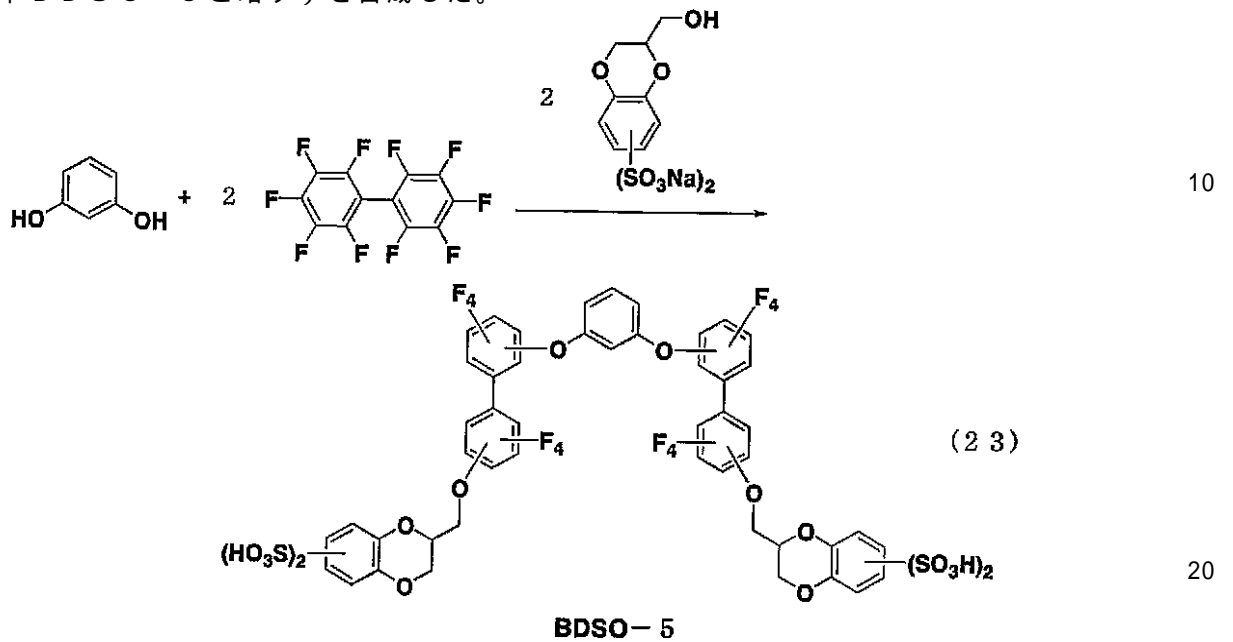
50

した結果、BDSO-4由来と考えられるピークが検出された。

MS (MALDI-TOF-MS-) :  $m/z$  2187 (M-H)<sup>-</sup>

【実施例6】

下記反応式(23)に従い、1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物オリゴマー5 (以下BDSO-5と略す)を合成した。



パーフルオロピフェニル904 mg、レソルシノール(関東化学社製)150 mg及び60%水素化ナトリウム166 mgに対し、窒素雰囲気下、無水DMI 50 mlを加え、室温で20分攪拌した後、80℃で7時間攪拌した。反応系を80℃に保ったまま60%水素化ナトリウム163 mg及び実施例1に記載の方法により合成したHMBDDS二ナトリウム塩1.003 gを順次加え、80℃で39時間攪拌した。室温まで放冷後、水0.36 mlを加えて反応を停止させ、減圧下浴温50~75℃で濃縮乾固した。

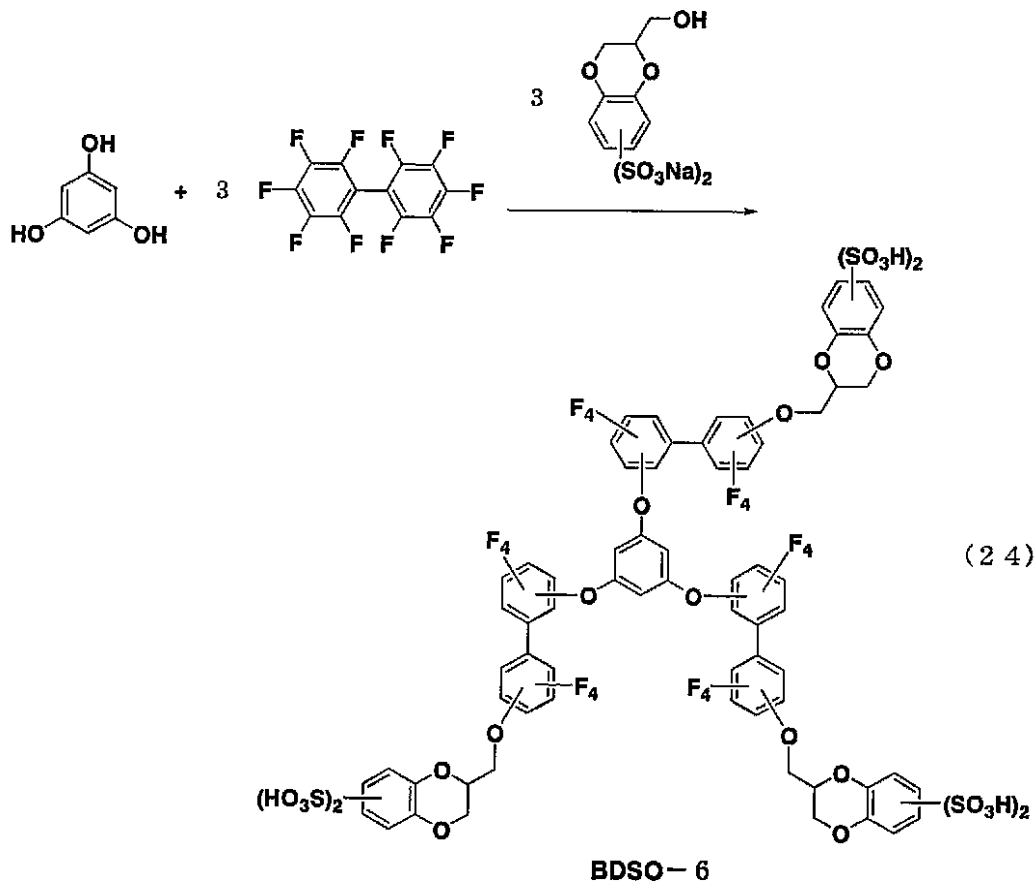
残渣にメタノール5 mlを加え均一に懸濁させた後、攪拌したジエチルエーテル100 ml中に滴下し、室温でさらに1時間攪拌した。析出した固体を吸引濾過により濾取し、濾物をジエチルエーテルで洗浄後、濾物にメタノール25 mlを加え均一に懸濁させ、吸引濾過した。得られた濾液を減圧下濃縮した後、留出溶媒として50%メタノール水を用いて、使用直前に洗浄した陽イオン交換樹脂ダウエックス650C(Hタイプ)容量約40 mlによりイオン交換した。留出溶媒を留去して得られた粗BDSO-5に対し、イソプロパノール2.5 mlを加えて溶解させた溶液を、攪拌したジエチルエーテル50 ml中に滴下し、室温で1時間攪拌した。上澄み液を除去し、残渣を減圧乾固する事により、BDSO-5を主成分とする淡黄色粉末1.023 gを得た(収率56%)。

得られた淡黄色粉末をMALDI-TOF-MSにより分析した結果、BDSO-5由来と考えられるメインピークが検出された。

MS (MALDI-TOF-MS-) :  $m/z$  1349 (M-H)<sup>-</sup>

【実施例7】

下記反応式(24)に従い、1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物オリゴマー6 (以下BDSO-6と略す)を合成した。



10

20

パーフルオロピフェニル 903 mg、フロログルシノール（関東化学社製）116 mg 及び 60% 水素化ナトリウム 164 mg に対し、窒素雰囲気下、無水 DMI 50 ml を加え、室温で 20 分、80 で 7 時間、100 で 3 時間、120 で 12 時間、140 で 5 時間それぞれ攪拌した。反応系を 80 まで冷却した後、60% 水素化ナトリウム 166 mg 及び実施例 1 に記載の方法により合成した HMBDD S 二ナトリウム塩 1.029 g を順次加え、80 で 71 時間攪拌した。

室温まで放冷後、水 0.36 ml を加えて反応を停止させ、減圧下、浴温 50 ~ 75 で濃縮乾固した。残渣にメタノール 5 ml を加えて均一に懸濁させた後、攪拌したジエチルエーテル 100 ml 中に滴下し、室温でさらに 1 時間攪拌した。析出した固体を吸引濾過により濾取し、濾物をジエチルエーテルで洗浄後、濾物にメタノール 25 ml を加えて均一に懸濁させ、吸引濾過した。得られた濾液を減圧下濃縮した後、留出溶媒として 10% メタノール水を用いて、使用直前に洗浄した陽イオン交換樹脂ダウエックス 650C（H タイプ）容量約 40 ml によりイオン交換した。

30

留出溶媒を留去して得られた粗 BDSO-6 に対し、イソプロパノール 2 ml を加えて溶解させた溶液を、攪拌したジエチルエーテル 50 ml 中に滴下し、室温で 1 時間攪拌した。上澄み液を除去し、残渣を減圧乾固する事により、BDSO-6 を含む黄褐色粉末 1.362 g を得た（収率 75%）。

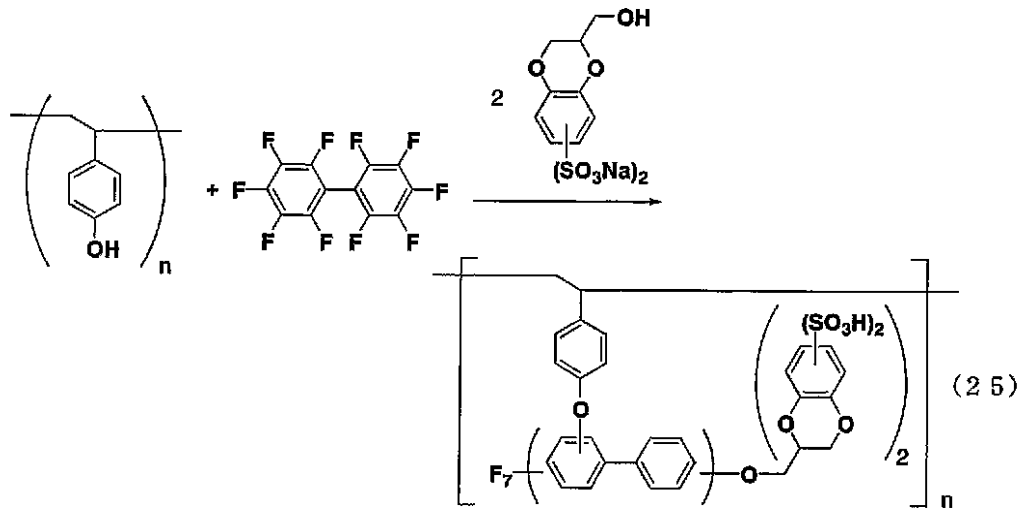
40

得られた黄褐色粉末を MALDI-TOF-MS により分析した結果、BDSO-6 由来と考えられるピークが検出された。

MS (MALDI-TOF-MS-) :  $m/z$  1987 (M-H)<sup>-</sup>

#### 【実施例 8】

下記反応式 (25) に従い、1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物ポリマー 1（以下 BDS P-1 と略す）を合成した。



10

**BDSP-1**

パーフルオロビフェニル 1.042 g 及び 60% 水素化ナトリウム 126 mg に対し、窒素雰囲気下、脱水 NMP 20 ml を加え、攪拌しながら 80 °C まで昇温した。得られた懸濁液に対し、ポリヒドロキシスチレン（数平均分子量 2500、以下 PHS と略す）254 mg に窒素雰囲気下で脱水 NMP 12.5 ml を加えて 80 °C まで昇温して得られた PHS - NMP 溶液を、窒素雰囲気下、13 分間かけて滴下し、80 °C で 23 時間攪拌した。

20

室温まで放冷後、ヘキサン 10 ml で 4 回分液洗浄し、減圧下、浴温 50 °C で濃縮乾固した。残渣に対し、実施例 1 に記載の方法により合成した HMBDDS 二ナトリウム塩 1.547 g、60% 水素化ナトリウム 102 mg 及び脱水 DMI 70 ml を窒素雰囲気下に加え、室温で 10 分攪拌した後、80 °C（浴温 82 °C）で 63 時間攪拌した。室温まで放冷後、水 0.37 ml を加えて反応を停止させ、減圧下浴温 50 ~ 75 °C で濃縮乾固した。

残渣にメタノール 5 ml を加え均一に懸濁させた後、攪拌したジエチルエーテル 100 ml 中に滴下し、室温でさらに 1 時間攪拌した。析出した固体を吸引濾過により濾取し、濾物をジエチルエーテルで洗浄後、濾物にメタノール 45 ml を加えて均一に懸濁させ、吸引濾過した。得られた濾液を減圧下濃縮した後、留出溶媒として 50% メタノール水を用いて、使用直前に洗浄した陽イオン交換樹脂ダウエックス 650C（Hタイプ）容量約 40 ml によりイオン交換した。

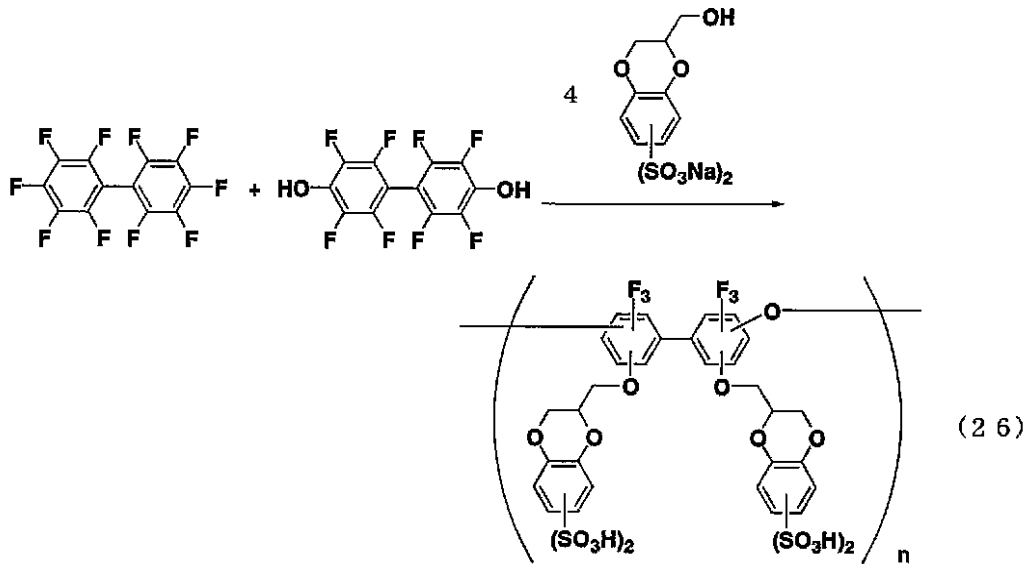
30

留出溶媒を留去して得られた粗 BDSP-1 に対し、イソプロパノール 2 ml を加え溶解させた溶液を、攪拌したジエチルエーテル 50 ml 中に滴下し、室温で 1 時間攪拌した。上澄み液を除去し、残渣を減圧乾固する事により、BDSP-1 を成分として含有する橙褐色固体 1.093 g を得た（収率 50%）。

**【実施例 9】**

下記反応式 (26) に従い、1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物ポリマー 2（以下 BDSP-2 と略す）を合成した。

40

**BDSP-2**

パーフルオロビフェニル 452 mg、オクタフルオロ-4,4'-ビフェノール（東京化成社製）446 mg 及び 60% 水素化ナトリウム 84 mg に対し、窒素雰囲気下、無水 DMI 50 ml を加え、室温で 5 分、60 で 4 時間、80 で 24 時間それぞれ攪拌した。反応系を 80 に保ったまま実施例 1 に記載の方法により合成した HMBDDS 二ナトリウム塩 1.012 g 及び 60% 水素化ナトリウム 163 mg を順次加え、80 で 50 時間攪拌した。

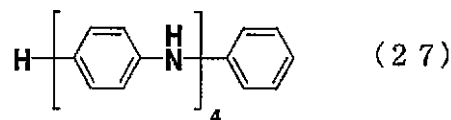
室温まで放冷後、水 0.33 ml を加えて反応を停止させ、減圧下、浴温 50 ~ 70 で濃縮乾固した。残渣にメタノール 4 ml を加え均一に懸濁させた後、攪拌したジエチルエーテル 100 ml 中に滴下し、室温でさらに 30 分攪拌した。析出した固体を吸引濾過により濾取し、濾物をジエチルエーテルで洗浄後、濾物にメタノール 30 ml を加え均一に懸濁させ、吸引濾過した。得られた濾液を減圧下濃縮した後、留出溶媒として 17% メタノール水を用いて、使用直前に洗浄した陽イオン交換樹脂ダウエックス 650C（Hタイプ）容量約 40 ml によりイオン交換した。

留出溶媒を留去して得られた粗 BDSP-2 に対し、イソプロパノール 2.5 ml を加え溶解させた溶液を、攪拌したジエチルエーテル 50 ml 中に滴下し、室温で 1 時間攪拌した。上澄み液を除去し、残渣を減圧乾固する事により、BDSP-2 を成分として含有する淡黄色粉末 864 mg を得た（収率 68%）。

[合成例 1]

（フェニルテトラアニリンの合成）

実施例 1 ~ 9 で得られた 1,4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物を電子受容性物質として用い、式 (27)



で表されるフェニルテトラアニリン（以下 PTA と略す）を電荷輸送性物質として電荷輸送性ワニスを調製した。該ワニスの調製方法を実施例 6 ~ 8 に示すが、先に PTA の合成法を述べる。

ブレティン・オブ・ケミカル・ソサエティ・オブ・ジャパン（Bulletin of Chemical Society of Japan）、1994 年、第 67 巻、p. 1749 - 1752 に記載されている方法を基に、以下の方法に従いフェニルテトラアニリン（PTA）を得た。

即ち、p-フェニレンジアミン 12.977 g を、トルエン 2 リットルに溶解し、これに脱水縮合剤であるテトラ-n-プトキシチタン 245.05 g を加え、70 で 30 分間溶解した。その後、p-ヒドロキシジフェニルアミン 53.346 g を添加し、窒素雰

10

20

30

40

50

雰囲気下、反応温度 100 で 24 時間反応させた。反応終了後、反応液を濾過し、濾物をトルエン、エーテルで順次洗浄した後乾燥して銀色結晶を得た。得られた結晶に対して 25 質量部のジオキサン、0.2 当量のヒドラジン-水和物を加え、反応系内を窒素置換した後、加熱還流して結晶を溶解した。得られた溶液に、トルエンを結晶に対して 25 質量部加えて溶液を懸濁し、加熱還流後、さらにジオキサンを 10 質量部加えて加熱還流して溶解し、得られた溶液を熱時濾過した。

濾液から析出した固体を再結晶し、窒素雰囲気下、トルエン-ジオキサン(1:1)、エーテルで順次洗浄した後濾取し、得られた結晶を減圧下、60 で 10 時間乾燥した。同様の再結晶操作をもう一度繰り返して白色結晶 39.60 g を得た(収率 75%)。

【実施例 10】

実施例 2 で得られた B D S O - 1 95 mg と合成例 1 で得られた P T A 50 mg との混合物に対し、メタノール 1.90 ml、N,N-ジメチルアセトアミド(以下 D M A c と略す) 1.87 ml を窒素雰囲気下、順次加えて溶解し、さらに、窒素雰囲気下、シクロヘキサノール 2.77 ml を加えて室温で攪拌し、褐色透明のワニスを得た。

【実施例 11】

実施例 3 で得られた B D S O - 2 196 mg と合成例 1 で得られた P T A 100 mg との混合物に対し、窒素雰囲気下、D M F 7.38 ml を加えて溶解し、黄色透明のワニスを得た。得られたワニスは、-25 まで冷却しても固体析出が見られなかった。

【実施例 12】

実施例 4 で得られた B D S O - 3 214 mg と合成例 1 で得られた P T A 100 mg との混合物に対し、窒素雰囲気下、D M F 7.38 ml を加えて溶解し、淡黄緑色透明のワニスを得た。得られたワニスは、-25 まで冷却しても固体析出が見られなかった。

【実施例 13】

実施例 4 で得られた B D S O - 3 107 mg と合成例 1 で得られた P T A 100 mg との混合物に対し、窒素雰囲気下、D M F 7.38 ml を加えて溶解し、淡黄緑色透明のワニスを得た。得られたワニスは、-25 まで冷却しても固体析出が見られなかった。

【実施例 14】

実施例 4 で得られた B D S O - 3 50.1 mg と合成例 1 で得られた P T A 23.7 mg との混合物に対し、窒素雰囲気下、D M A c 0.40 ml を加えて溶解した後、70 に加熱し、さらにシクロヘキサノール 1.19 ml 及びエチレングリコール 0.11 ml を順次加えて攪拌し、室温まで放冷して濃緑色透明のワニスを得た。

【実施例 15】

実施例 4 に記載の方法によって得られた B D S O - 3 214 mg と、合成例 1 に記載の方法によって得られた P T A 100 mg との混合物に対し、窒素雰囲気下、D M F 3.40 ml 及びエチレングリコール 0.97 ml を順次加えて溶解した後、50 に加熱したシクロヘキサノール 10.21 ml を滴下、攪拌し、室温まで放冷して濃緑色透明のワニスを得た。得られたワニスは -25 まで冷却しても固体析出が見られなかった。

【実施例 16】

実施例 4 に記載の方法によって得られた B D S O - 3 107 mg と合成例 1 に記載の方法によって得られた P T A 100 mg との混合物に対し、窒素雰囲気下、D M F 3.40 ml 及びエチレングリコール 0.97 ml を順次加えて溶解した後、50 に加熱したシクロヘキサノール 10.21 ml を滴下、攪拌し、室温まで放冷して濃緑色透明のワニスを得た。得られたワニスは -25 まで冷却しても固体析出が見られなかった。

【実施例 17】

実施例 5 に記載の方法によって得られた B D S O - 4 124 mg と合成例 1 に記載の方法によって得られた P T A 51 mg との混合物に対し、窒素雰囲気下、D M F 1.70 ml 及びエチレングリコール 0.49 ml を順次加えて溶解した後、50 に加熱したシクロヘキサノール 5.11 ml を滴下、攪拌し、室温まで放冷して緑色透明のワニス

10

20

30

40

50

を得た。得られたワニスは - 25 °C まで冷却しても固体析出が見られなかった。

【実施例 18】

実施例 6 に記載の方法によって得られた B D S O - 5 152 mg と合成例 1 に記載の方法によって得られた P T A 51 mg との混合物に対し、窒素雰囲気下、DMF 1.70 ml 及びエチレングリコール 0.49 ml を順次加えて溶解した後、50 °C に加熱したシクロヘキサノール 5.11 ml を滴下、攪拌し、室温まで放冷して緑色透明のワニスを得た。得られたワニスは - 25 °C まで冷却しても固体析出が見られなかった。

【実施例 19】

実施例 7 に記載の方法によって得られた B D S O - 6 150 mg と合成例 1 に記載の方法によって得られた P T A 51 mg との混合物に対し、窒素雰囲気下 DMF 2.11 ml 及びエチレングリコール 0.90 ml を順次加え溶解させた後、50 °C に加熱したシクロヘキサノール 4.21 ml を滴下、攪拌し、室温まで放冷して黄緑褐色透明のワニスを得た。得られたワニスは - 25 °C まで冷却しても固体析出が見られなかった。

【実施例 20】

実施例 9 に記載の方法によって得られた B D S P - 2 115 mg と合成例 1 に記載の方法によって得られた P T A 51 mg との混合物に対し、窒素雰囲気下、DMF 1.70 ml 及びエチレングリコール 0.49 ml を順次加えて溶解した後、50 °C に加熱したシクロヘキサノール 5.11 ml を滴下、攪拌し、室温まで放冷して淡緑色透明のワニスを得た。得られたワニスは - 25 °C まで冷却しても固体析出が見られなかった。

上記各実施例 11 ~ 20 で得られた各ワニスの粘度を、E 型粘度計 ( E L D - 50、東京計器社製 ) により測定した。結果を表 1 に示す。

【実施例 21】

上記各実施例 10 ~ 20 で得られた各ワニスを、直前まで 40 分間オゾン洗浄を行った I T O 基板の上にスピコートし、その後、焼成する事によって、電荷輸送性薄膜を形成した。得られた電荷輸送性薄膜は、いずれも非晶質固体であり、室温、湿度 50 % で 7 日間放置しても結晶化は生じなかった。焼成条件、膜厚、イオン化ポテンシャル ( 以下  $I_p$  と略す ) 値を表 1 に併せて示す。

さらに、実施例 10 及び 14 のワニスをを用いて作製した各電荷輸送性薄膜を、真空蒸着装置内に導入し、Al を 100 nm 蒸着する事によって素子を作製し、これらの素子の導電率を測定した。結果を併せて表 1 に示す。

表 1 に示されるように、実施例 10 及び 14 で得られたワニスから得られた薄膜は、180 °C、2 時間の焼成を行っても高い導電率を示した。

なお、膜厚、 $I_p$  値、導電率は、下記装置により測定した。

[ 1 ] 膜厚

表面形状測定装置 ( D E K T A K 3 S T、日本真空技術社製 ) により測定した。

[ 2 ]  $I_p$  値

光電子分光装置 ( A C - 2、理研計器 ( 株 ) 製 ) により測定した。

[ 3 ] 導電率

半導体パラメータアナライザ ( 4156C、アジレントテクノロジーズ ( A g i l e n t T e c h n o l o g i e s ) 製 ) を用いて電圧及び電流値を測定した。

【実施例 22】

実施例 21 に記載の方法によって、I T O 基板の上に正孔輸送性薄膜を形成した後、真空蒸着装置内に導入し、 $\text{Li-NPD}$ 、 $\text{Alq}_3$ 、LiF、Al を順次蒸着した。膜厚はそれぞれ 40 nm、60 nm、0.5 nm、100 nm とし、それぞれ  $8 \times 10^{-4}$  Pa 以下の圧力となつてから蒸着操作を行った。蒸着レートは LiF を除いて 0.3 ~ 0.4 nm / s とし、LiF については 0.02 ~ 0.04 nm / s とした。蒸着操作間の移動操作は真空中で行った。得られた O L E D 素子の特性を表 2 に示す。

表 2 に示されるように、実施例 10 ~ 13 及び 15 ~ 20 で得られたワニスから作製された正孔輸送性薄膜を備える O L E D 素子は、該正孔輸送性薄膜を含まない O L E D 素子と比較して駆動電圧が低下し、発光効率及び最高輝度は上昇した。該 O L E D 素子の発光

面の均一性は良好であり、ダークスポットは認められなかった。

なお、EL特性は、下記装置を用いて測定した。

[ 1 ] EL測定システム：発光量子効率測定装置（EL1003、プレサイズゲージ製）

[ 2 ] 電圧計（電圧発生源）：プログラブル直流電圧/電流源（R6145、アドバンテスト製）

[ 3 ] 電流計：デジタルマルチメータ（R6581D、アドバンテスト製）

[ 4 ] 輝度計：LS-110（ミノルタ製）

[ 比較例 1 ]

ITOガラス基板を40分間オゾン洗浄した後、真空蒸着装置内に導入し、実施例21に記載の方法と同条件で、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Alq}_3$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{Al}$ を順次蒸着した。得られたOLED素子の特性を、上記と同様の手法で測定した。結果を表2に示す。

[ 比較例 2 ]

(+) - 10 - カンファスルホン酸206mgと、合成例1で得られたPTA 100mgの混合物に対し、DMAc 1.87mlを、窒素雰囲気下で加えて溶解し、さらにシクロヘキサノール5.53mlを加えて室温で攪拌し、緑色透明のワニスを得た。

得られたワニスをを用い、実施例21に記載の方法によって電荷輸送性薄膜を得た。得られた電荷輸送性薄膜は非晶質固体であった。さらに、実施例22に記載の方法によりOLED素子を作製した。

上述の装置により測定したワニスの粘度、焼成条件、膜厚、 $I_p$ 値を表1に、OLED素子の特性を表2に示す。

[表1]

ワニス種	固形分 [質量%]	粘度 [mPa·s]	焼成条件	膜厚 [nm]	導電率 [S/cm]	$I_p$
実施例10	2.4	-	180°C, 2時間	14	$1.9 \times 10^{-7}$	-
実施例11	4.1	1.1	180°C, 2時間	24	-	5.57
実施例12	4.3	1.1	180°C, 2時間	24	-	5.78
実施例13	2.9	1.0	140°C, 2時間	14	-	5.62
実施例14	4.3	10.7	180°C, 2時間	86	$4.6 \times 10^{-7}$	5.79
実施例15	2.2	9.0	220°C, 15分間	25	-	5.72
実施例16	2.9	10.3	180°C, 15分間	39	-	5.62
比較例2	4.2	11.5	140°C, 2時間	24	-	5.47
比較例2	4.2	11.5	180°C, 2時間	12	-	5.49
実施例17	2.4	9.0	220°C, 15分間	17	-	5.84
実施例18	2.8	9.3	220°C, 15分間	26	-	5.72
実施例19	2.8	9.3	220°C, 15分間	24	-	5.75
実施例20	2.3	9.0	220°C, 15分間	17	-	5.76

[表 2]

ワニス種	膜厚 [nm]	電流密度 [mA/cm <sup>2</sup> ]	電圧 [V]	輝度 [cd/m <sup>2</sup> ]	電流効率 [cd/A]	発光開始 電圧 [V]	最高輝度 [cd/m <sup>2</sup> ]
実施例10	14	0.498	7.0	10.1	2.04	2.75	10410
実施例11	24	10.2	7.0	376	3.68	2.75	12460
実施例12	24	33.5	7.0	1194	3.56	2.75	19420
実施例13	14	23.1	7.0	856	3.71	2.75	26500
実施例15	25	44.1	7.0	2127	4.80	2.50	24770
実施例16	39	12.1	7.0	392	3.24	2.75	20600
実施例17	17	237	7.0	9001	3.84	2.50	18300
実施例18	26	190	7.0	9344	4.92	2.50	22490
実施例19	24	137	7.0	7082	5.18	2.50	26630
実施例20	17	233	7.0	10570	4.37	2.50	19210
比較例1	-	10	9.2	330	3.3	4.50	10640
比較例1	-	0.37	7.0	1.2	0.32	4.50	10640
比較例2	24	0.419	7.0	8.89	2.12	4.00	5540
比較例2	12	10	10.2	239	2.39	6.50	4410

10

20

---

フロントページの続き

(72)発明者 山田 智久

千葉県船橋市坪井町7 2 2 番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内

審査官 三上 晶子

(56)参考文献 特開平08 - 245463 (JP, A)  
特開2003 - 128665 (JP, A)  
特開2001 - 106782 (JP, A)  
特開平06 - 199825 (JP, A)  
仏国特許出願公開第02747678 (FR, A1)  
特開昭51 - 112838 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D317/00-325/00

C09K 11/00-11/89

H01L 51/50

CAplus/REGISTRY(STN)