

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009年8月6日 (06.08.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/096352 A1(51) 国際特許分類:
C07C 309/43 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)(74) 代理人: 小島 隆司 (KOJIMA, Takashi); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル
2階 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/051169

(22) 国際出願日: 2009年1月26日 (26.01.2009)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2008-017139 2008年1月29日 (29.01.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中家 直樹 (NAKAIE, Naoki) [JP/JP]; 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 吉本 卓司 (YOSHIMOTO, Takuji) [JP/JP]; 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP).

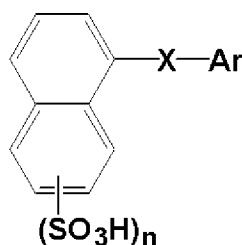
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: ARYLSULFONIC ACID COMPOUND AND USE THEREOF AS ELECTRON-ACCEPTOR MATERIAL

(54) 発明の名称: アリールスルホン酸化合物および電子受容性物質としての利用



(57) Abstract: Disclosed is an arylsulfonic acid compound characterized by being represented by formula (1). By using this compound as an electron-acceptor material, highly uniform film formability can be achieved. By using a thin film containing the arylsulfonic acid compound in an OLED device or a PLED device, there can be obtained excellent EL device characteristics such as low driving voltage, high luminous efficiency and long life. [In the formula, X represents O, S or NH; Ar represents an aryl group; and n represents the number of sulfonic groups, which is an integer of 1-4.]

(57) 要約: 式(1)で表されることを特徴とするアリールスルホン酸化合物。この化合物を電子受容性物質として用いることで、高い均一成膜性を実現し得、これを含む薄膜を、OLED素子およびPLED素子に適用することによって、低駆動電圧、高発光効率、長寿命化等に優れたEL素子特性の実現を可能にする。(式中、Xは、O、SまたはNHを表し、Arは、アリール基を表し、nは、スルホン基数を表し、1~4を満たす整数である。)

WO 2009/096352 A1

明 細 書

アリールスルホン酸化合物および電子受容性物質としての利用
技術分野

[0001] 本発明は、アリールスルホン酸化合物、およびこの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、アリールスルホン酸化合物からなる電子受容性物質を含むワニス、このワニスを用いてなる電荷輸送性薄膜、およびこの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、有機ELと略す)素子などがある。

背景技術

[0002] 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(非特許文献1: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)。

また、ケンブリッジ大によって高分子発光材料を用いた有機EL(以下、PLEDと略す)素子が見出され(非特許文献2:ネイチャー(Nature)、英国、1990年、第347巻、p. 539-541)、近年の高分子有機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。

[0003] 上記OLED素子では、正孔注入層として銅フタロシアン(CuPC)層を設けることによって、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(非特許文献3: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)。

一方、PLED素子では、ポリアニリン系材料(非特許文献4:ネイチャー(Nature)、英国、1992年、第357巻、p. 477-479、非特許文献5: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)や、ポリチオフェン系材料(非特許文献6: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)を、正孔輸送層(バッファ層)として用いることで、OLED素子と同様の効果が得られることが報告されている。

[0004] さらに、これらの素子の陰極側においては、金属酸化物(非特許文献7:アイイー

ーイー・トランザクションズ・オン・エレクトロン・デバイスズ (IEEE Transactions on Electron Devices)、米国、1997年、44巻、p. 1245-1248)、金属ハロゲン化物(非特許文献8: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)、金属錯体(非特許文献9: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)などを、電子注入層として用いることで、初期特性が向上することが見出され、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。

[0005] 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ことによって、優れたEL素子特性を示すことが見出されている(特許文献1:特開2002-151272号公報)。

しかし、OLED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こと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、PLED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こと、溶剤の選択肢が限られること、および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ことなどの問題点を含んでいる。

さらに、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たり、電子受容性ドーパントの耐熱性および非晶性が低い等の問題が生じたりする場合がある。また、低分子量の電荷輸送性物質およ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。

[0006] 特許文献1:特開2002-151272号公報

特許文献2:国際公開第2006/025342号パンフレット

非特許文献1: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

非特許文献2:ネイチャー (Nature)、英国、1990年、第347巻、p. 539-541

非特許文献3: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

非特許文献4:ネイチャー(Nature)、英国、1992年、第357巻、p. 477-479、

非特許文献5: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

非特許文献6: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

非特許文献7: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・デバイシズ(IEEE Transactions on Electron Devices)、米国、1997年、44巻、p. 1245-1248

非特許文献8: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

非特許文献9: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

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、高い均一成膜性を実現し得、特にOLED素子およびPLED素子に適用することによって、低駆動電圧、高発光効率、長寿命化等に優れた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アリールスルホン酸化合物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは、高い均一成膜性を実現し得、特にOLED素子およびPLED素子に適用することによって、低駆動電圧、高発光効率、長寿命化等に優れた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アリールスルホン酸化合物を見出し、既に報告している(特許文献2:国際公開第2006/025342号パンフレット)。

このアリールスルホン酸化合物は、有機溶剤に可溶ではあるものの、その溶解性については改良の余地があった。

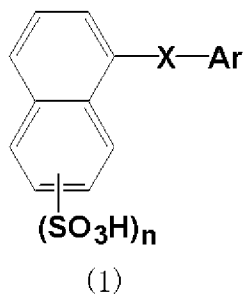
そこで、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、有機溶剤に対する溶解性に優れた

式(1)で示されるアリールスルホン酸化合物を見出すとともに、このアリール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、当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、OLED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ことを見出し、本発明を完成した。

[0009] すなわち、本発明は、

1. 式(1)で表されることを特徴とするアリールスルホン酸化合物、

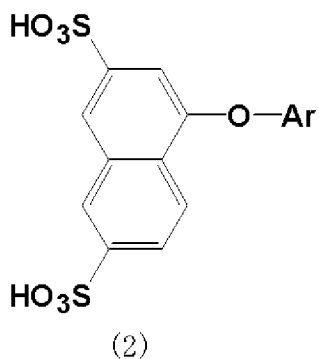
[化1]



(式中、Xは、O、SまたはNHを表し、Arは、アリール基を表し、nは、スルホン基数を表し、1～4を満たす整数である。)

2. 式(2)で表される1のアリールスルホン酸化合物、

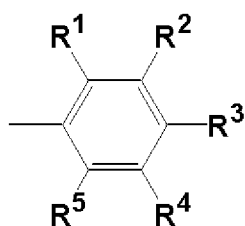
[化2]



(式中、Arは、アリール基を表す。)

3. 前記Arが、下記式(3)で示される1または2のアリールスルホン酸化合物、

[化3]

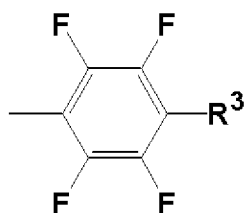


(3)

(式中、 $R^1 \sim R^5$ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、炭素数2～10のハロゲン化アルケニル基を示す。)

4. 前記Arが、下記式(4)で示される3のアリールスルホン酸化合物、

[化4]



(4)

(式中、 R^3 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、炭素数2～10のハロゲン化アルケニル基を示す。)

5. 1～4のいずれかのアリールスルホン酸化合物からなる電子受容性物質、
 6. 5の電子受容性物質、電荷輸送性物質、および溶剤を含む電荷輸送性ワニス、
 7. 5の電子受容性物質、および電荷輸送性物質を含む電荷輸送性薄膜、
 8. 7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
- を提供する。

発明の効果

[0010] 本発明のアリールスルホン酸化合物は、室温で非晶質固体性を示すだけでなく、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を使用することで、非晶質固体薄膜を容易に作製することができる。

また、本発明のアリールスルホン酸化合物を含んで形成された薄膜を、正孔注入層

または正孔輸送層として使用することで、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ことができる上、均一な発光面を得ることができる。

さらに、本発明のアリール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することができ、EL素子内への水分混入による素子劣化を防ぐこともできる。

本発明のアリール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、帯電防止膜、イオン伝導膜、太陽電池用途および燃料電池等への応用も可能である。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例9～11および比較例3で作製したOLED素子の電圧－輝度特性を示す図である。

[図2]実施例9～11および比較例3で作製したOLED素子の電圧－電流密度特性を示す図である。

[図3]実施例12～14および比較例3で作製したOLED素子の電圧－輝度特性を示す図である。

[図4]実施例12～14および比較例3で作製したOLED素子の電圧－電流密度特性を示す図である。

[図5]実施例15および比較例3で作製したOLED素子の電圧－輝度特性を示す図である。

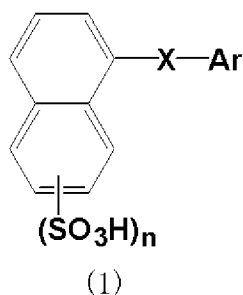
[図6]実施例15および比較例3で作製したOLED素子の電圧－電流密度特性を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明に係るアリールスルホン酸化合物は、式(1)で示されるものである。

[化5]

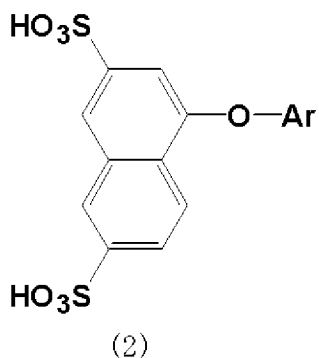


[0013] 式(1)中、Xは、O、SまたはNHを表すが、合成が容易であることから、特に、Oが好ましい。

nは、ナフタレン環に結合するスルホン基数を表し、1～4を満たす整数であるが、当該化合物に高電子受容性および高溶解性を付与することを考慮すると、n=1または2が好ましい。

中でも、下記式(2)で示される化合物が、好適である。

[0014] [化6]



[0015] 上記式(1)および(2)において、Arは、アリール基を意味する。

ここで、アリール基としては、フェニル基、キシリル基、トリル基、ビフェニル基、ナフチル基等のアリール基が挙げられ、これらのアリール基は置換基を有していてもよい。

この置換基としては、水酸基、アミノ基、シラノール基、チオール基、カルボキシル基、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、シアノ基、一価炭化水素基、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、スルホン基、ハロゲン原子等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0016] 一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、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、ビスシクロヘキシル基等のビスシクロアルキル基；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または2または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、ビフェニル基、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等や、これらの一価炭化水素基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、スルホン基などで置換されたものが挙げられる。

[0017] オルガノオキシ基の具体例としては、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、およびアリール基としては、上記で例示した置換基と同様のものが挙げられる。

オルガノアミノ基の具体例としては、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ジシクロアルキルアミノ基；モルホリノ基などが挙げられる。

[0018] オルガノシリル基の具体例としては、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、デシルジメチルシリル基などが挙げられる。

オルガノチオ基の具体例としては、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、ラウリルチオ基などのアルキルチオ基が挙げられる。

[0019] アシル基の具体例としては、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、ベンゾイル基等が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が挙げられる

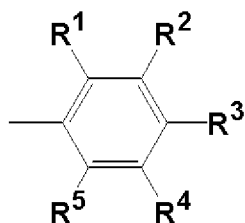
上記一価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基の炭素数は、特に限定されるものではないが、一般に炭素数1～20、好ましくは1～8である。

上述の各置換基の中でも、フッ素原子、スルホン基、シアノ基、オルガノオキシ基、アルキル基、オルガノシリル基がより好ましい。

なお、以上の置換基において、置換基同士が連結されて環状である部分を含んでもよい。

[0020] 特に、本発明においては、下記式(3)で示されるアリール基が好適に用いられる。

[化7]



(3)

[0021] ここで、 $R^1 \sim R^5$ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、炭素数2～10のハロゲン化アルケニル基を示す。

ハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素原子のいずれでもよいが、本発明においては、特にフッ素原子が好適である。

炭素数1～10のアルキル基としては、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*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、2-エチルヘキシル基、*n*-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

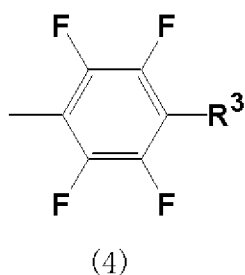
[0022] 炭素数1～10のハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1, 2, 2, 2-ペンタフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘ

プタフルオロプロピル基、4, 4, 4-トリフルオロブチル基、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ノナフルオロブチル基等が挙げられる。

炭素数2～10のハロゲン化アルケニル基としては、パーフルオロビニル基、パーフルオロプロペニル基(アリル基)、パーフルオロブテニル基等が挙げられる。

[0023] これらの中でも、有機溶剤に対する溶解性をより高めることを考慮すると、特に、下記式(4)で示されるアリール基を用いることが好ましい。

[化8]

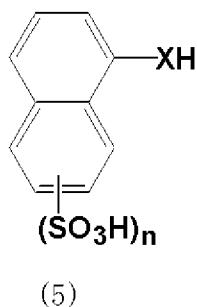


[0024] ここで、 R^3 は、上記と同様、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、炭素数2～10のハロゲン化アルケニル基を示すが、特に、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルキニル基が好ましく、トリフルオロメチル基、パーフルオロプロペニル基がより好ましい。

[0025] 式(1)で表されるアリールスルホン酸化合物の製造方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知の各種手法から適宜選択できる。

例えば、下記式(5)で示されるナフタレンスルホン酸化合物のXH基に対し、上述のアリール基を与える試薬を作用させて得ることができる。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ことができる。

[0026] [化9]



[0027] このような試薬としては、例えば、パーフルオロベンゼン、パーフルオロトルエン、3-（ペンタフルオロフェニル）ペンタフルオロ-1-プロペン、パーフルオロビフェニル、オクタフルオロナフタレン、パーフルオロブチルベンゼン、パーフルオロフェナンスレン、パーフルオロアセナフチレン、パーフルオロフルオレン等のハロゲン原子で置換された芳香族（アリール）化合物が挙げられる。

[0028] アリールスルホン酸化合物(5)と上記試薬とを反応させる場合、触媒を用いることもできる。

触媒としては、例えば、リチウム、カリウム、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、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、酸化バリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、トリエチレンジアミン、ピリジン、ジメチルアミノピリジン、イミダゾール等の塩基；塩酸、硫酸、五酸化二リン、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ことができ、中でも、水素化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムを用いることが好適である。これらの触媒の使用量は特に制限はないが、式(5)の化合物に対して1.0～1.5倍モル用いることが好ましい。

[0029] 反応溶媒は、非プロトン性極性有機溶媒が好ましく、例えば、*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、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が好適である。アリールスルホン酸化合物(5)は有機溶媒に対する溶解性が比較的低いため、この化合物の溶解能が高く、熱分解性の低い溶媒が好ましいことから、上記溶媒の中でも1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、*N*-メチルピロリドンが好適である。

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、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、精製することができる。

[0030] なお、本発明のアリールスルホン酸化合物の別の合成法として、アリール化合物に対し、濃硫酸、発煙硫酸、ハロ硫酸を用いた一般的なスルホン酸化反応によりアリールスルホン酸化合物を得ることができる。

[0031] 上述した本発明のアリールスルホン酸化合物は、電子受容性を有しており、電子受容性物質として好適に用いることができる。

本発明において、電荷輸送性ワニスとは、電荷輸送機構の本体である電荷輸送性物質と、上記式(1)で表される電子受容性物質との少なくとも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、電荷輸送能およ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、ワニスから得られる固体膜に電荷輸送性があってもよい。

[0032] 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。

[0033] 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価のアニリン基、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－もしくは無金属－フタロシアニン基、金属－もしくは無金属－ポルフィリン基等が挙げられる。

[0034] 置換基の具体例としては、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、水酸基、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、一価炭化水素基、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、アシル基等が挙げられ、これらの官能基は、さらにいずれかの官能基で置換されていてもよい。

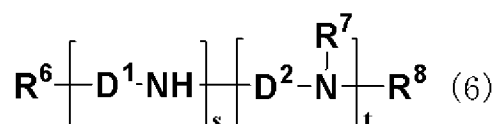
ここで、ハロゲン原子、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、およびアシル基の具体例としては、上述と同様のものが挙げられる。

好ましい置換基として、フッ素原子、スルホン基、置換もしくは非置換のオルガノオキシ基、アルキル基、オルガノシリル基が挙げられる。なお、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。

[0035] 電荷輸送性物質の数平均分子量は、溶解性を高めることを考慮すると、5000以下であることが望ましく、低揮発性および電荷輸送性発現のために分子量200以上であることが望ましい。少なくとも一種類の溶剤に対して高溶解性を示す物質が良く、少なくとも一種類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であつてもよい。

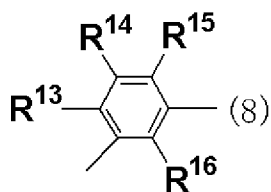
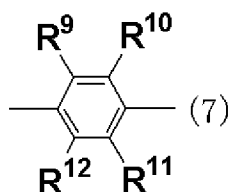
[0036] 電荷輸送物質としては、特に、特開2002-151272号公報記載のオリゴアニリン誘導体が好適に用いられる。すなわち、式(6)で表されるオリゴアニリン誘導体が好適である。なお、下記 $R^6 \sim R^{16}$ における一価炭化水素基、オルガノオキシ基およびアシル基としては、先に述べた置換基と同様のものが挙げられる。

[0037] [化10]



(式中、 R^6 は、水素原子、一価炭化水素基、またはオルガノオキシ基を示し、 R^7 および R^8 は、それぞれ独立して水素原子または一価炭化水素基を示し、 D^1 および D^2 は、それぞれ独立して下記式(7)または(8)

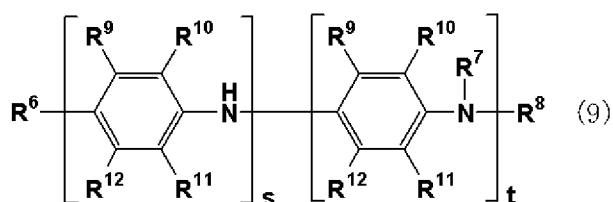
[0038] [化11]



[0039] で表される2価の基であり、 $R^9 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して水素原子、水酸基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシル基、またはスルホン基を示し、 s および t はそれぞれ独立に1以上の整数で、 $s+t \leq 20$ を満足する。)

[0040] さらに、分子内の π 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(9)で示されるオリゴアニリン誘導体、また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。なお、式(9)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。

[0041] [化12]



(式中、 $R^6 \sim R^{12}$ 、 s および t は、上記と同じ意味を示す。)

[0042] 式(6)および(9)において、 $s+t$ 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^6 が水素原子、かつ、 R^8 がフェニル基である場合、すなわち、式(9)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て使用してもよい。

[0043] 上記式(9)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量体)等の有機溶媒に可溶なオリゴアニリン誘導体が挙げられる。

[0044] 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が挙げられる。

[0045] 本発明の電荷輸送性ワニスにおける電荷輸送性物質とアリールスルホン酸化合物との配合割合は特に限定されるものではないが、得られる有機EL素子の輝度特性や電流密度特性をより高めることを考慮すると、上述したオリゴアニリン誘導体を電荷輸送性物質として用いる場合、電荷輸送性物質中の窒素原子と、アリールスルホン酸化合物中のスルホン基とのモル比が、 $\text{SO}_3\text{H}/\text{N}=0.1\sim10$ となる量が好ましく、特に、 $0.5\sim2$ となる量が好ましい。

[0046] 本発明の電荷輸送性ワニスにおいて、電荷輸送性物質および電荷受容性物質を良好に溶解し得る高溶解性溶剤を、当該ワニスに使用する溶剤全体に対して5~100質量%の割合で使用してもよい。この場合、高溶解性溶剤によって、当該ワニス中で、電荷輸送性物質および電荷受容性物質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ことが好ましい。

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、1,3-ジメチルー2-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、メタノール等が挙げられる。

[0047] 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ことが望ましい。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。

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、ヘキシレングリコール等が挙げられる。

[0048] 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ことが好ましく、固体が析出しない限りにおいて、添加割合は、5～80質量%とすることができる。

- [0049] 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、当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、γ-ブチロラクトン、乳酸エチル等が挙げられる。

- [0050] 以上で説明した電荷輸送性ワニスを基材上に塗布し、溶剤を蒸発させることによって基材上に電荷輸送性薄膜を形成することができる。

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、スピコート法、スプレー法、インクジェット法、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。

- [0051] 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、すなわち、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ことが可能である。

焼成温度は、溶剤を蒸発させることができれば特に限定されないが、40～250℃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よい。

- [0052] 塗布およ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、有機EL素子内で電荷注入層として用いる場合、5～200nmであることが望ましい。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の変化等の方法がある。

- [0053] 本発明の電荷輸送性ワニスを使用するOLED素子の作製方法、使用材料としては、以下の方法および材料を挙げることができるが、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ことが好ましい。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。

[0054] 正孔輸送性ワニスをOLED素子に使用する場合、例えば、以下の方法を採用すればよい。

すなわち、陽極基板に対して当該正孔輸送性ワニスを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OLED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。

[0055] 陽極材料としては、インジウム錫酸化物(ITO)、インジウム亜鉛酸化物(IZO)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こともできる。

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(TPD)、(α -ナフチルジフェニルアミン)ダイマー(α -NPD)、[(トリフェニルアミン)ダイマー]スピロダイマー(Spiro-TAD)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-MTDATA)、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-TNATA)等のスターバーストアミン類、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(BMA-3T)等のオリゴチオフェン類を挙げることができる。

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(III)(Alq₃)、ビス(8-キノリノラート)亜鉛(II)(Znq₂)、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(III)(BALq)、4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)等が挙げられる。なお、電子輸送材料または正孔輸送材料と、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。

[0056] 電子輸送材料としては、Alq₃、BALq、DPVBi、(2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール)(PBD)、トリアゾール誘導体(TA

Z)、バソクプロイン(BCP)、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)-4H-ピラン(DCM)、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III) ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)、(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(III) ($\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$)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、PBD、TAZ、およびBCPが挙げられる。

[0057] 電子注入層としては、酸化リチウム(Li_2O)、酸化マグネシウム(MgO)、アルミナ(Al_2O_3)、フッ化リチウム(LiF)、フッ化マグネシウム(MgF_2)、フッ化ストロンチウム(SrF_2)、リチウムキノノリド(Liq)、リチウムアセチルアセトナート錯体($\text{Li}(\text{acac})$)、酢酸リチウム、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、セシウム等が挙げられる。

[0058] 本発明の電荷輸送性ワニスをOLED素子に使用する場合、例えば、以下の方法を採用すればよい。

陰極基板上に当該電子輸送性ワニスを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OLED素子とする。

[0059] 本発明の電荷輸送性ワニスをを用いたPLED素子の作製方法は、例えば、以下の方法が挙げられるが、これに限られるものではない。

上記OLED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ことにより、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PLED素子を作製することができる。

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PLED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PLED素子とする。

[0060] 陰極および陽極材料としては、上記OLED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、表面処理を行うことができる。

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、また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、溶解または均一に分散させ、正孔輸送性薄膜を形成した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)(PD AF)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)等を挙げることができる。

[0061] 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ことができ、溶解また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または均一に分散する方法が挙げられる。

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ことが望ましい。

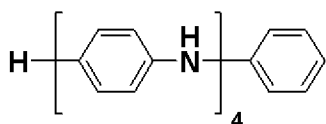
溶剤の蒸発法としては不活性ガス下または真空中で、オープンまたはホットプレートで加熱する方法を挙げることができる。

実施例

[0062] 以下、合成例、実施例および比較例を挙げて、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。

[0063] [合成例1]フェニルテトラアニリンの合成

[0064] [化13]



[0065] 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。

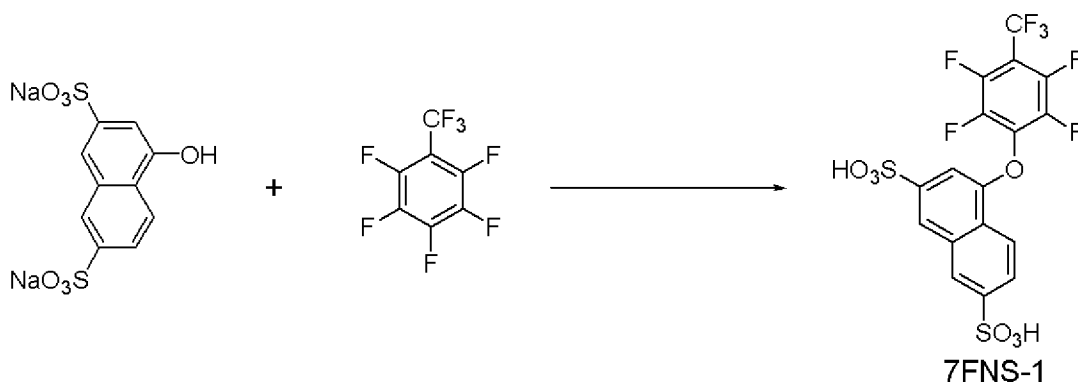
p-フェニレンジアミン12.977gを、トルエン2リットルに溶解し、これに脱水縮合剤であるテトラ-n-ブトキシチタン245.05gを加え、70℃で30分間溶解した。その後、p-ヒドロキシジフェニルアミン53.346gを添加し、窒素雰囲気下、反応温度100℃で24時間反応させた。反応終了後、反応液を濾過し、濾物をトルエン、エーテルで順次洗浄した後、乾燥して銀色結晶を得た。得られた結晶に対して25質量部のジオキサン、0.2当量のヒドラジーン水和物を加え、反応系内を窒素置換した後、加熱還流して結晶を溶解した。得られた溶液に、トルエンを結晶に対して25質量部加えて溶液を懸濁し、加熱還流後、さらにジオキサンを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に濾取し、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39.60gを得た(収率75%)。

[0066] [実施例1]

下記反応式に従い、パーフルオロトルエンナフタレンスルホン酸化合物(以下、7FNS-1と略す)を合成した。

[0067] [化14]



[0068] 1-ナフトール-3, 6-ジスルホン酸ナトリウム(東京化成工業(株)製)10gに、窒素雰囲気下で、パーフルオロトルエン6.78g、炭酸カリウム4.37g、およびN, N-ジメチルホルムアミド500mlを順次加え、反応系を窒素置換した後、100℃で5時間撹拌した。

5時間後、炭酸カリウムを除去するために濾過を行った。得られた濾液を、減圧下、濃縮乾固した。残渣にメタノール50mlを加え、30分間洗浄を行った後、懸濁液を濾過した。得られた濾物を減圧下で乾固した後、純水500mlを加え溶解し、陽イオン交換樹脂ダウエックス650C(Hタイプ約200ml、留出溶媒:水)を用いたカラムクロマトグラフィーにより精製した。

pH1以下の分画を減圧下で濃縮乾固し、白色粉末12.1gを得た(収率81%)。

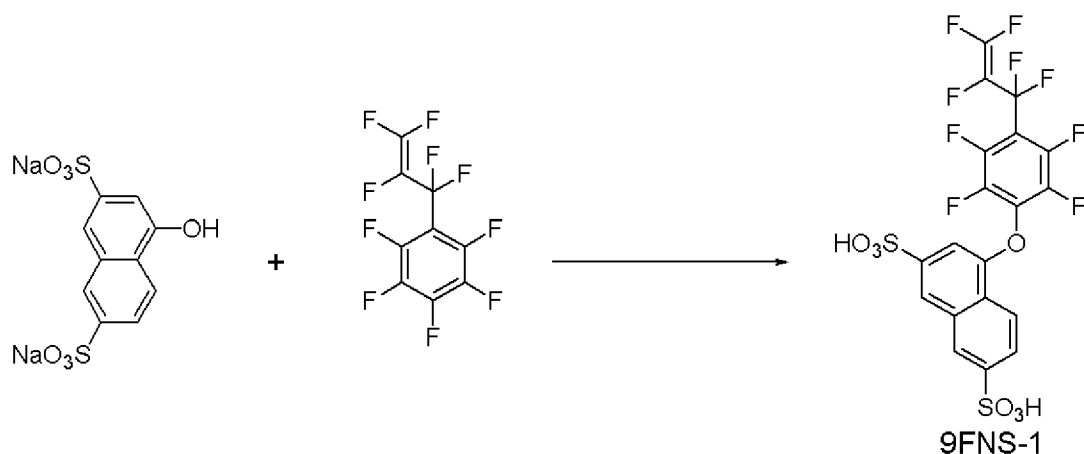
分子量;520.35

MALDI-TOF;519.0[M-H]⁻

[0069] [実施例2]

下記反応式に従い、パーフルオロアリルベンゼンナフタレンスルホン酸化合物(以下、9FNS-1と略す)を合成した。

[0070] [化15]



[0071] 1-ナフトール-3, 6-ジスルホン酸ナトリウム(東京化成工業(株)製)3gに、窒素雰囲気下で、3-(ペンタフルオロフェニル)ペンタフルオロ-1-プロペン3.08g、炭酸カリウム1.31g、およびN, N-ジメチルホルムアミド150mlを順次加え、反応系を窒素置換した後、100℃で8時間撹拌した以外は、実施例1と同様にして、白色粉末3.1gを得た(収率62%)。

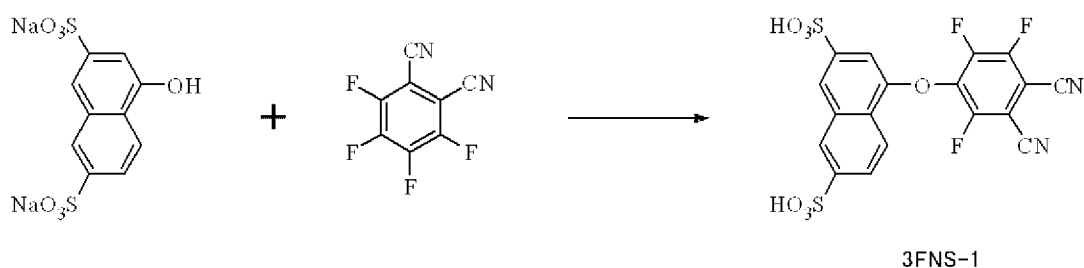
分子量;582.37

MALDI-TOF;581.0[M-H]⁻

[0072] [実施例3]

下記反応式に従い、ジシアノパーフルオロトルエンスルホン酸化合物(以下、3FNS-1と略す)を合成した。

[0073] [化16]



[0074] 1-ナフトール-3,6-ジスルホン酸ナトリウム(東京化成工業(株)製)5gに、窒素雰囲気下で、テトラフルオロフタロニトリル3.38g、炭酸カリウム1.87g、およびN,N-ジメチルホルムアミド50mlを順次加え、反応系を窒素置換した後、100℃で2時間撹拌した。

2時間後、析出している反応物を溶解させるため50mlのDMFを加えた。次に、炭酸カリウムを除去するために濾過を行った。得られた濾液を200mlのIPAに滴下し、再沈殿を行った。濾過して得られた濾物を減圧下で乾固した後、純水50mlを加えて溶解し、陽イオン交換樹脂ダウエックス650C(Hタイプ約100ml、留出溶媒:水)を用いたカラムクロマトグラフィーにより精製した。

pH1以下の分画を減圧下で濃縮乾固し、白色粉末5.31gを得た(収率97%)

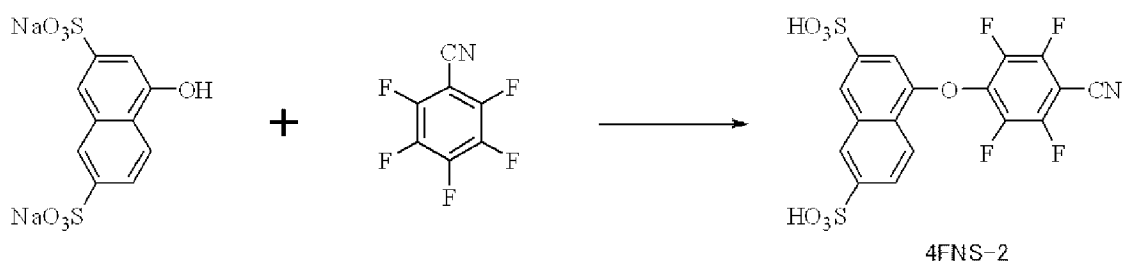
分子量;484.38

LC-MS;482.96[M-H]⁻

[0075] [実施例4]

下記反応式に従い、シアノパーフルオロトルエンスルホン酸化合物(以下、4FNS-2と略す)を合成した。

[0076] [化17]



[0077] 1-ナフトール-3,6-ジスルホン酸ナトリウム(東京化成工業(株)製)5.0gに、窒素雰囲気下で、ペンタフルオロベンゾニトリル3.26g、炭酸カリウム1.87g、およびN,N-ジメチルホルムアミド50mlを順次加え、反応系を窒素置換した後、100℃で2時間撹拌した以外は、実施例3と同様にして、白色粉末5.28gを得た(収率98%)。

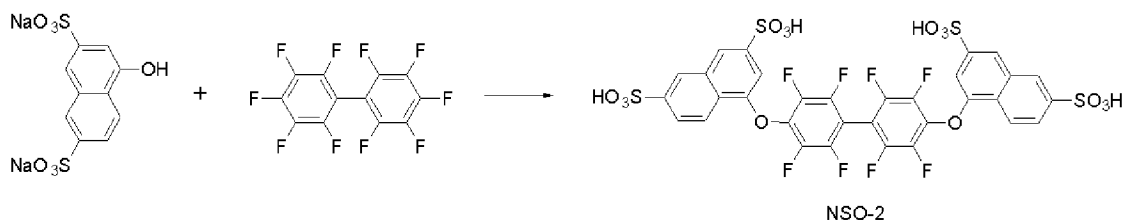
分子量;477.36

LC-MS;475.95[M-H]⁻

[0078] [比較例1]

下記反応式に従い、ナフタレンジスルホン酸化合物(以下、NSO-2と略す)を合成した。

[0079] [化18]



[0080] NSO-2は、国際公開第2006/025342号パンフレットに従って合成した。

よく乾燥させた1-ナフトール-3,6-ジスルホン酸ナトリウム(東京化成工業(株)製)934mgに、窒素雰囲気下で、パーフルオロビフェニル450mg、60%水素化ナトリウム166mg、および無水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43時間撹拌した。

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。残渣にメタノール5mlを加え、得られた懸濁液をジエチルエーテル100mlに撹拌しながら加えた。室温で1時間撹拌後、析出した固体を濾取し、濾物にメタノール25mlを加え超音波で懸濁させた。不溶の固体を濾過によって除去し、濾液を減圧下濃縮乾固した。残渣にメタノール-水(1:2)12mlを加え溶解し、陽イオン交換樹脂ダウエックス65

OC (Hタイプ約40ml、留出溶媒：メタノール－水(1:2))を用いたカラムクロマトグラフィーにより精製した。

pH1以下の分画を減圧下で濃縮乾固し、イソプロパノールで一回共沸した後、残渣にイソプロパノール2mlを加え、得られた溶液をジエチルエーテル50ml中に撹拌しながら加えた。室温で1時間撹拌後、上澄み液を除去し、残渣を減圧下で乾固して黄色粉末984mgを得た(収率81%)。

[0081] [溶解性試験]

上記実施例1～4および比較例1で得られた各アリアルスルホン酸化合物について、下記手法により溶媒への溶解性試験を行った。結果を表1に示す。

[実施例5～8]

実施例1～4で得られた各アリアルスルホン酸化合物と、これに対して0.5モル当量のPTAとを、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(以下、DMIと略す)1gに固形分7.0質量%となるように溶解させてワニスを調製した。

得られたワニスに、シクロヘキサノール(以下、CHAと略す)を加えていき、ワニスが白濁したときのCHA量を溶解性の指標とした。

[0082] [比較例2]

比較例1で得られたNSO-2と、これに対して1.0モル当量のPTAとを、DMI1gに固形分7.0質量%となるように溶解させてワニスを調製した。

得られたワニスに、CHAを加えていき、ワニスが白濁したときのCHA量を溶解性の指標とした。

[0083] [表1]

	アリアルスルホン酸 化合物	CHA溶解量 (g)
比較例2	NSO-2	3.3
実施例5	7FNS-1	>10
実施例6	9FNS-1	>10
実施例7	3FNS-1	8.0
実施例8	4FNS-2	>10

[0084] 表1に示されるように、実施例5～8のCHA溶解量は、比較例2に比べて著しく大き

いことがわかる。

[0085] [2]低分子エレクトロルミネッセンス(以下、OLEDと略す)素子の作製

[比較例3]

合成例1で得られたPTAと、これに対して1.0モル当量の比較例1で得られたNSO-2とを、DMI:CHA:プロピレングリコール(以下PGと略す)=2:3:1(質量比)の割合の溶媒に、固形分2.8質量%になるように溶解させてワニスを調製した。

このワニスを用いてITOガラス基板上へスピンコート法により約30nmの均一な薄膜を作製した後、真空蒸着装置内に導入し、 α -NPD、Alq₃、LiF、Alを順次蒸着し、OLED素子を得た。膜厚はそれぞれ、30nm、50nm、1nm、120nmとし、それぞれ 8×10^{-4} Pa以下の圧力となってから蒸着操作を行い、蒸着レートはLiFを除いて、0.3~0.4nm/sとし、LiFについては、0.02~0.04nm/sとした。蒸着操作間の移動操作は真空中で行った。

[0086] [実施例9]

合成例1で得られたPTAと、これに対して2.0モル当量の実施例1で得られた7FNS-1とを、DMI:CHA:PG=2:3:1(質量比)の割合の溶媒に、固形分2.8質量%になるように溶解させてワニスを調製した。

このワニスを用い、比較例3と同様にして薄膜を作製した後、比較例3と同様にして蒸着操作を行い、OLED素子を得た。

[0087] [実施例10]

1.0モル当量の実施例1で得られた7FNS-1を用いた以外は、実施例9と同様にして、OLED素子を得た。

[0088] [実施例11]

3.0モル当量の実施例1で得られた7FNS-1を用いた以外は、実施例9と同様にして、OLED素子を得た。

[0089] [実施例12]

合成例1で得られたPTAと、これに対して2.0モル当量の実施例2で得られた9FNS-1とを、DMI:CHA:PG=2:3:1(質量比)の割合の溶媒に、固形分2.8質量%になるように溶解させてワニスを調製した。

このワニスを用い、比較例3と同様にして薄膜を作製した後、比較例3と同様にして蒸着操作を行い、OLED素子を得た。

[0090] [実施例13]

1. 0モル当量の実施例2で得られた9FNS-1を用いた以外は、実施例12と同様にして、OLED素子を得た。

[0091] [実施例14]

3. 0モル当量の実施例2で得られた9FNS-1を用いた以外は、実施例12と同様にして、OLED素子を得た。

[0092] [実施例15]

2. 0モル当量の実施例4で得られた4FNS-2を用いた以外は、実施例12と同様にして、OLED素子を得た。

[0093] 上記実施例9～15および比較例3で作製したOLED素子の特性を評価した。実施例9～11および比較例3の比較を図1および図2に、実施例12～14および比較例3の比較を図3および図4に、実施例15および比較例3の比較を図5および図6に示す。

なお、OLED素子の特性は、有機EL発光効率測定装置(EL1003、プレサイスゲージ製)を使用して測定した。

[0094] 図1, 2に示されるように、実施例9, 10で作製したOLED素子は、比較例3の素子と比べて電圧－輝度、電圧－電流密度において特に優れていることがわかる。また、実施例11では、電圧が10V以下の領域において、比較例3よりも輝度、電流密度が優れていることがわかる。

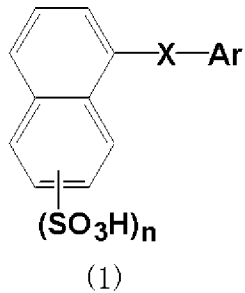
図3, 4に示されるように、実施例12で作製したOLED素子は、比較例3の素子と比べて電圧－輝度、電圧－電流密度において特に優れていることがわかる。また、実施例13, 14では、電圧が10V以下の領域において、比較例3よりも輝度、電流密度が優れていることがわかる。

図5, 6に示されるように実施例15で作製したOLED素子は、比較例3の素子と同等以上の性質を有していることがわかる。

請求の範囲

- [1] 式(1)で表されることを特徴とするアリールスルホン酸化合物。

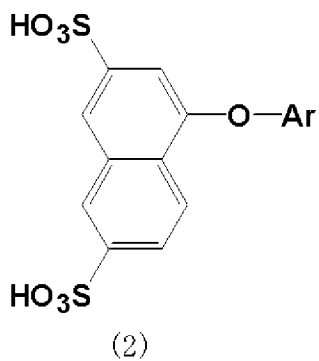
[化1]



(式中、Xは、O、SまたはNHを表し、Arは、アリール基を表し、nは、スルホン基数を表し、1～4を満たす整数である。)

- [2] 式(2)で表される請求項1記載のアリールスルホン酸化合物。

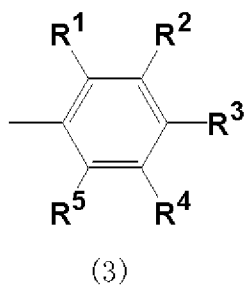
[化2]



(式中、Arは、アリール基を表す。)

- [3] 前記Arが、下記式(3)で示される請求項1または2記載のアリールスルホン酸化合物。

[化3]

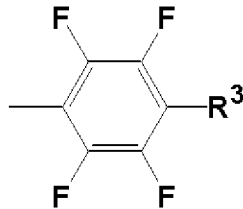


(式中、R¹～R⁵は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアル

キル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、炭素数2～10のハロゲン化アルケニル基を示す。)

- [4] 前記Arが、下記式(4)で示される請求項3記載のアリールスルホン酸化合物。

[化4]

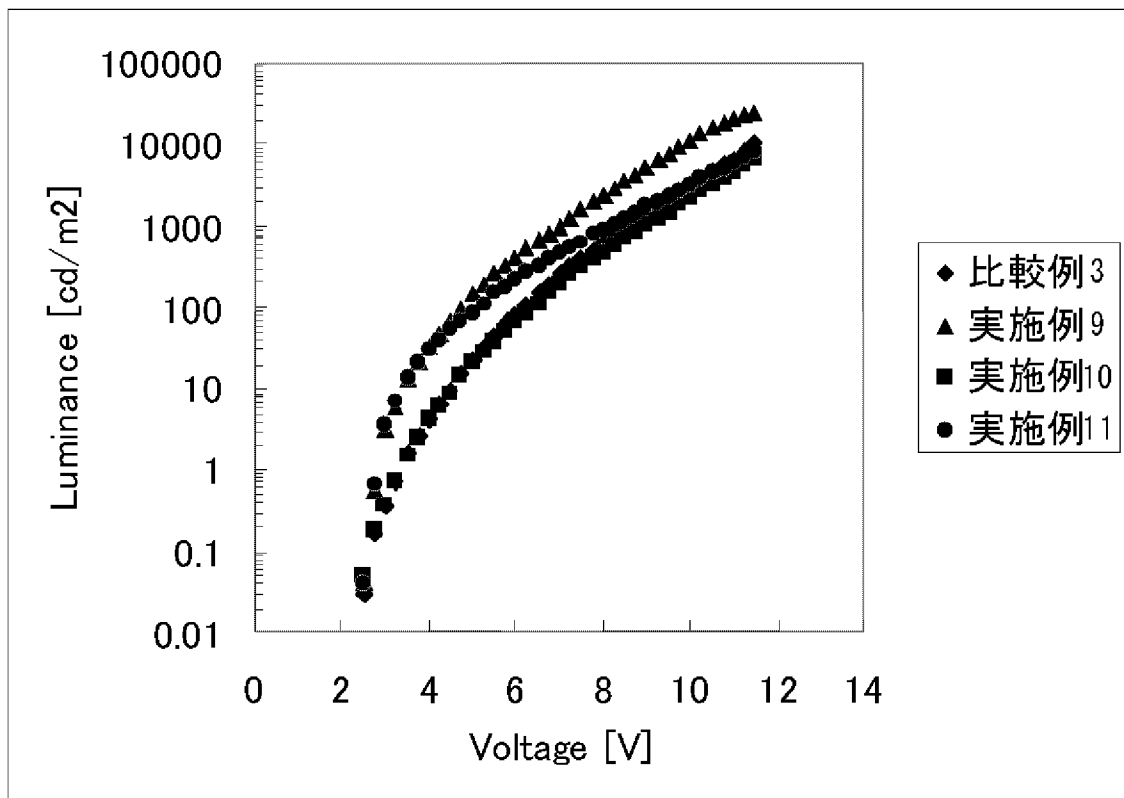


(4)

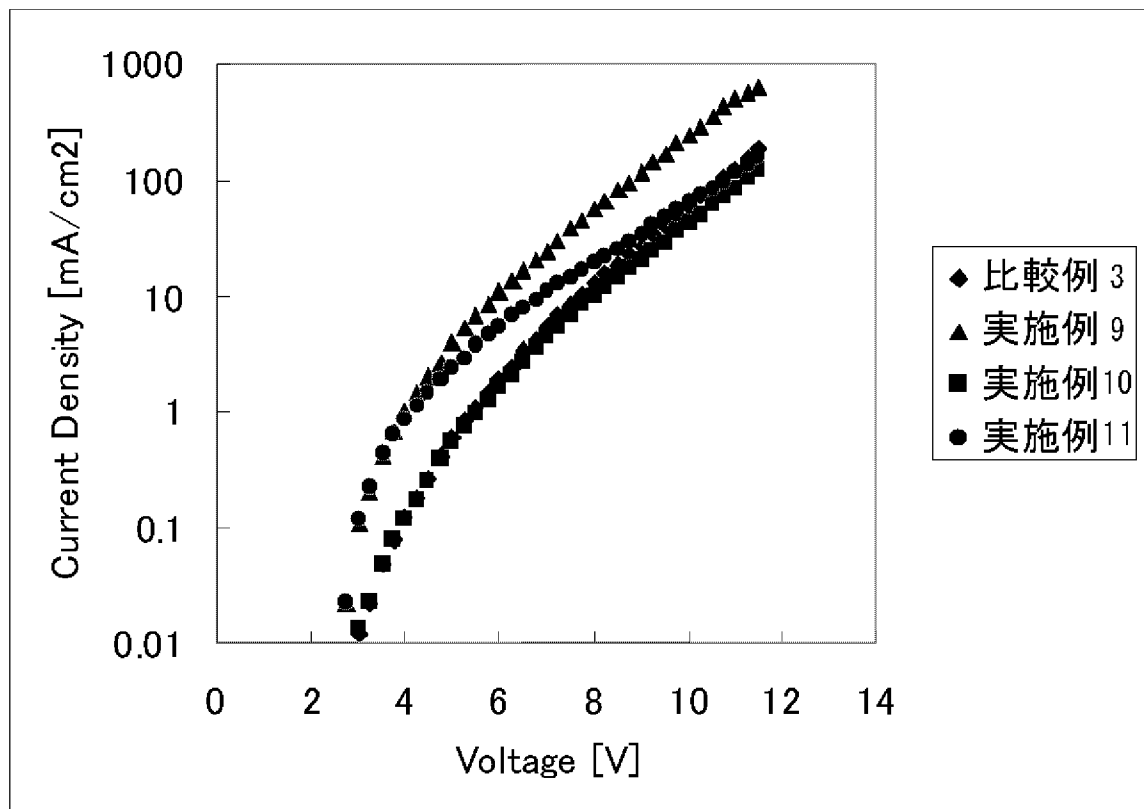
(式中、R³は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、炭素数2～10のハロゲン化アルケニル基を示す。)

- [5] 請求項1～4のいずれか1項記載のアリールスルホン酸化合物からなる電子受容性物質。
- [6] 請求項5記載の電子受容性物質、電荷輸送性物質、および溶剤を含む電荷輸送性ワニス。
- [7] 請求項5記載の電子受容性物質、および電荷輸送性物質を含む電荷輸送性薄膜。
- [8] 請求項7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。

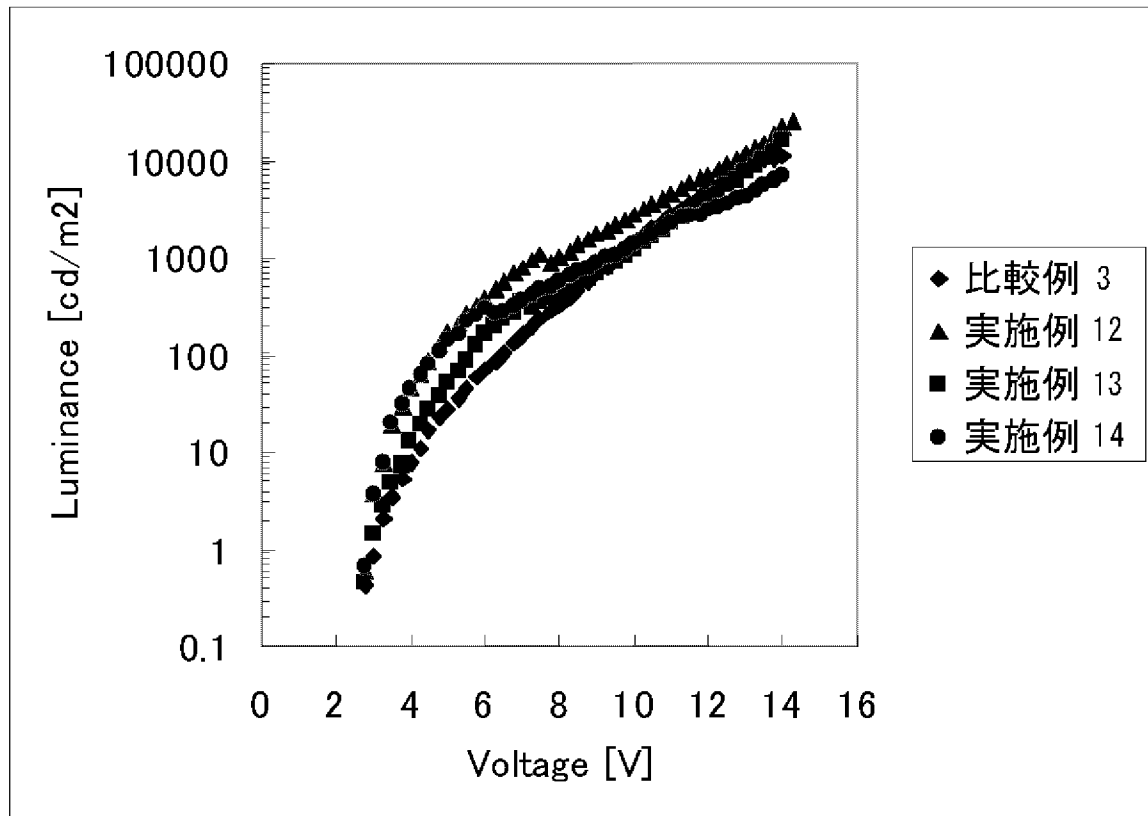
[図1]



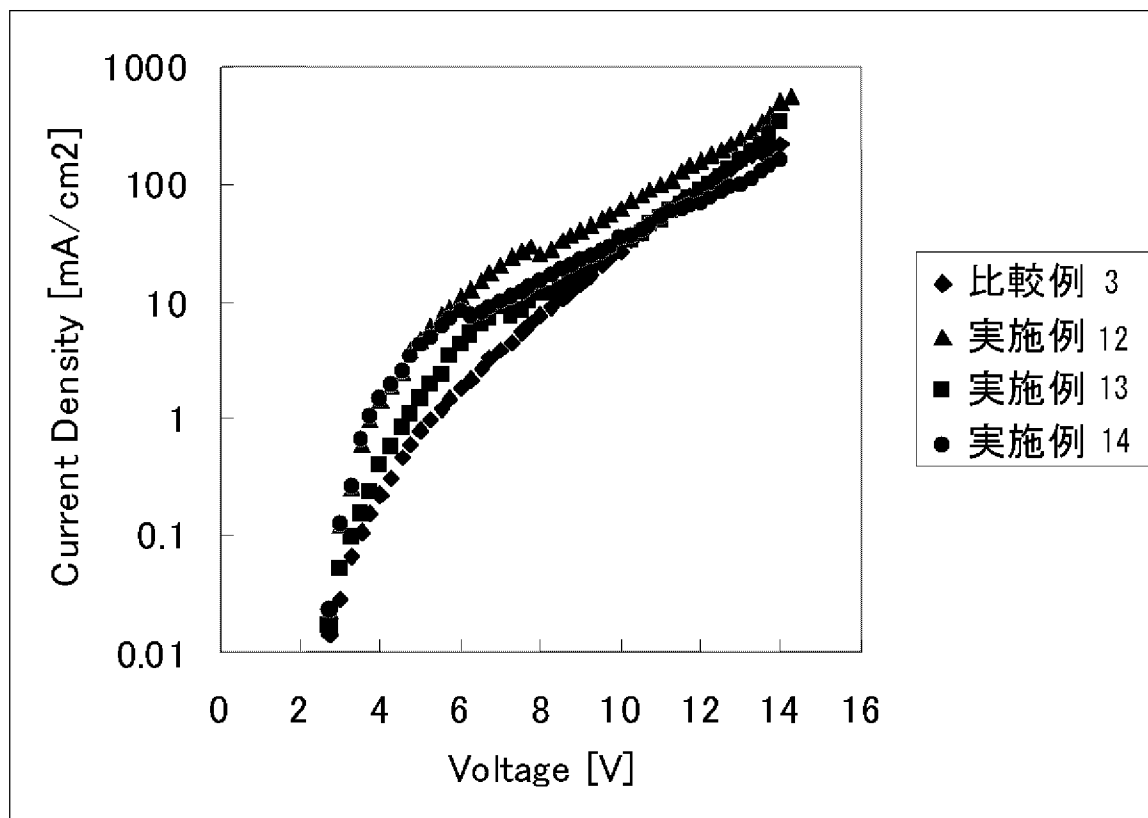
[図2]



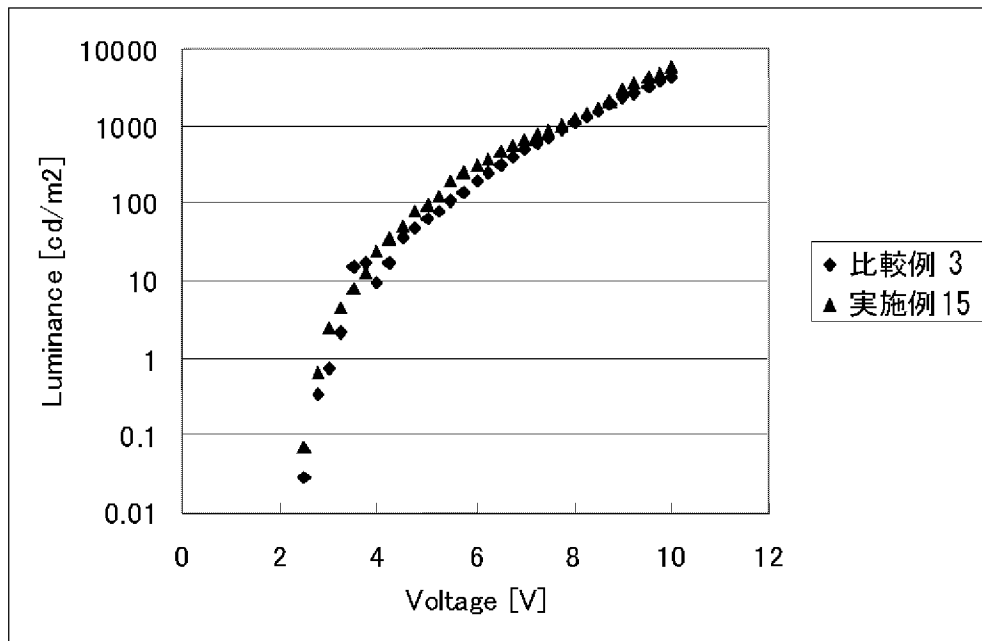
[図3]



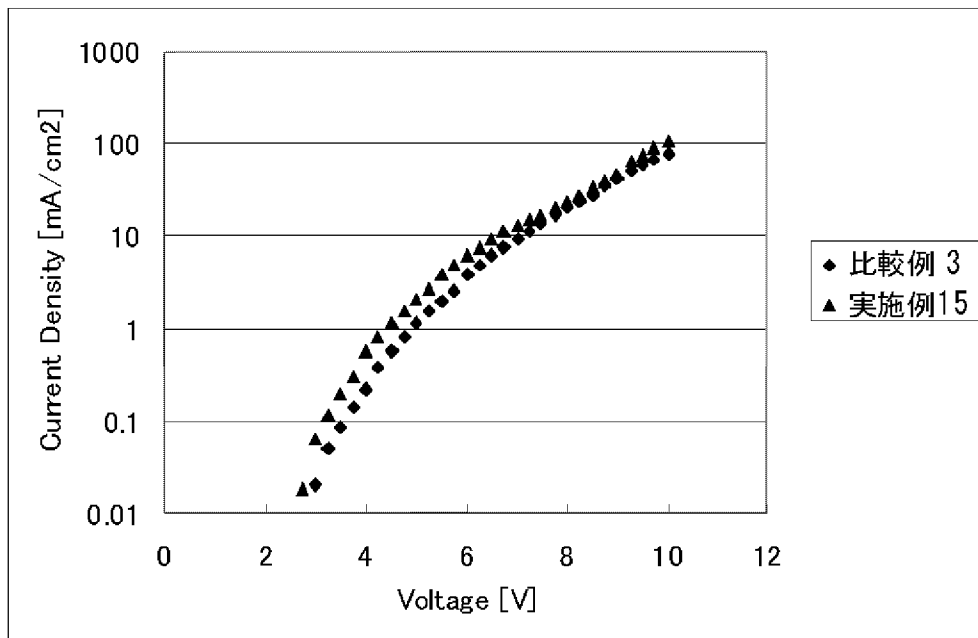
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/051169

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C309/43(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C309/43, C09K11/06, H01L51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Caplus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	KOSOWER, Edward M. et al., Intramolecular donor-acceptor systems. 10. Multiple fluorescences from 8-(N-phenylamino)-1-naphthalenesulfonates, Journal of the American Chemical Society, 1983, 105(20), 6236-43	1, 3, 5-8 2, 4
X A	JP 9-158091 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 17 June, 1997 (17.06.97), Claims; pages 6 to 7, 12; examples (Family: none)	1-2 3-4
X A	JP 2-67262 A (Bayer AG.), 07 March, 1990 (07.03.90), Claims; isomer group (Ie) & US 4952235 A & EP 354329 A & DE 3823318 A	1, 3 2, 4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 April, 2009 (02.04.09)

Date of mailing of the international search report
14 April, 2009 (14.04.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C309/43 (2006.01)i, C09K11/06 (2006.01)i, H01L51/50 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C309/43, C09K11/06, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	KOSOWER, Edward M. et al., Intramolecular donor-acceptor systems. 10. Multiple fluorescences from 8-(N-phenylamino)-1-naphthalenesulfonates, Journal of the American Chemical Society, 1983, 105(20), 6236-43	1, 3, 5-8 2, 4
X A	JP 9-158091 A (日本化薬株式会社) 1997.06.17, 特許請求の範囲、6～7頁、12頁、実施例 (ファミリーなし)	1-2 3-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 2 . 0 4 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 4 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂 裕司

4 H

9 0 4 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2-67262 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1990.03.07, 特許請求の範囲、異性体群 (I e) & US 4952235 A & EP 354329 A & DE 3823318 A	1, 3 2, 4