(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2008 年1 月24 日 (24.01.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/010474 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 251/22 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01) *H01B 1/12* (2006.01)
C09D 201/00 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/064060

(22) 国際出願日: 2007 年7 月17 日 (17.07.2007)

(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2006-195226 2006 年7 月18 日 (18.07.2006) 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): 吉本 卓司 (YOSHIMOTO, Takuji) [JP/JP]; 〒2748507 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 Chiba (JP). 山田 智久 (YAMADA, Tomohisa) [JP/JP]; 〒2748507 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 Chiba (JP). 加藤 拓 (KATO, Taku) [JP/JP]; 〒2748507 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 Chiba (JP).

(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).

(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, 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, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

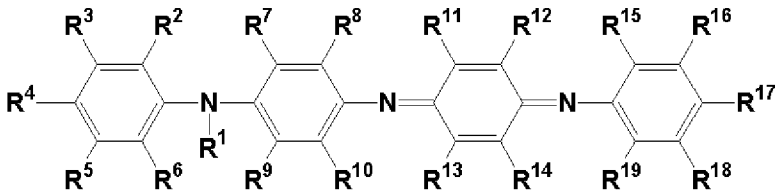
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** CHARGE-TRANSPORTING VARNISH

(54) 発明の名称: 電荷輸送性ワニス



(1)

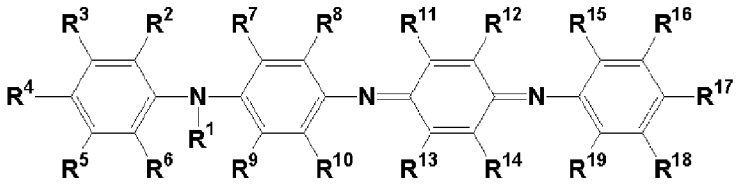
(57) **Abstract:** A charge-transporting varnish comprising a phenylamino-N,N'-diphenylquinonediimine derivative represented by the formula (1) as a charge-transporting substance. It becomes possible to provide a charge-transporting varnish comprising an oxidized oligoaniline, which has a high solubility in various organic solvents and also has a good filtration property because the varnish has no aggregation property. (1) wherein R^1 represents a hydrogen atom or a substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon group; and R^2 to R^{19} independently represent a hydrogen atom, a hydroxyl group, an amino group, a silanol group, a thiol group, a carboxyl group, a phosphoric acid group, a phosphate ester group, an ester group, a thioester group, an amide group, a nitro group, a substituted or unsubstituted monovalent hydrocarbon group, an organooxy group, an organoamino group, an organosilyl group, an organothio group, an acyl group, a sulfone group or a halogen atom.

[続葉有]

WO 2008/010474 A1

(57) 要約:

式(1)で表されるフェニルアミノ－N, N'－ジフェニルキノンジイミン誘導体を電荷輸送性物質として含む電荷輸送性ワニス。これにより、各種有機溶媒に対して高い溶解性を示すとともに、非凝集性を示すため濾過性が良好な酸化型オリゴアニリンを含む電荷輸送性ワニスを提供することができる。



(1)

(式中、R^1は、水素原子、または置換もしくは非置換の一価炭化水素基を示し、R^2～R^{19}は、互いに独立して水素原子、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、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、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、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、ハロゲン原子を示す。)

明 細 書

電荷輸送性ワニス

技術分野

[0001] 本発明は、電荷輸送性ワニスに関し、さらに詳述すると、フェニルアミノ－N, N'－ジフェニルキノンジイミン誘導体を含む電荷輸送性ワニスに関する。

背景技術

[0002] 低分子有機EL(以下、OLEDと略す)素子では、正孔注入層として銅フタロシアニン(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1: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、高分子発光材料を用いた有機EL(以下、PLEDと略す)素子では、ポリアニリン系材料(特許文献1:特開平3－273087号公報、非特許文献2:ネイチャー(Nature)、英国、1992年、第357巻、p. 477－479)や、ポリチオフェン系材料(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、1998年、72巻、p. 2660－2662)からなる薄膜を正孔輸送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。

[0003] 近年、高溶解性の低分子オリゴアニリン系材料やオリゴチオフェン系材料を利用し、有機溶媒に完全溶解させた均一系溶液からなる電荷輸送性ワニスが見出され、このワニスから得られる正孔注入層を有機EL素子中に挿入することで、下地基板の平坦化効果や、優れたEL素子特性が得られることが報告されている(特許文献2:特開2002－151272号公報、特許文献3:国際公開第2005／043962号パンフレット)。

当該低分子オリゴマー化合物は、それ自体の粘度が低いため、通常の有機溶媒を使用した場合、成膜操作におけるプロセスマージンが狭く、スピンコート、インクジェット塗布、スプレー塗布等の種々の塗布方式や、種々の焼成条件を用いる場合、高い均一性を有する成膜を行うことは困難であるが、各種添加溶媒を用いることで粘度調

整や沸点、蒸気圧の調整が可能となり、種々の塗布方式に対応して高い均一性を有する成膜面を得ることが可能になった(特許文献4:国際公開第2004／043117号パンフレット、特許文献5:国際公開第2005／107335号パンフレット)。

[0004] このように種々の溶媒添加を行っても固体の析出が起こらず、均一溶液性を維持できるのは、当該低分子オリゴマー化合物の高い溶解性、非凝集性に由来している。このため、塗布型電荷輸送性物質における溶解特性は非常に重要である。一方でオリゴアニリン化合物を予め酸化させて(事前酸化)一部キノイド構造として使用することにより、焼成時間の短縮が可能になることが報告されており(特許文献6:国際公開第2004／105446号パンフレット)、この手法は、160℃以下の低温焼成が必要といわれるフィルム基板上での成膜においても有効性が高い。

しかし、この事前酸化型オリゴアニリン化合物は溶解性が低く、凝集性が高いため、当該物質を用いて得られるワニスの濾過性、均一性に問題が発生する場合があった。ポリアニリンおよびオリゴアニリン化合物は、一般的に、還元型状態(ロイコエメラルディン)の溶解性が最も高く、導電性においては半酸化状態(エメラルディン)が最も高いが、一方で過度に酸化が進行するとキノイド構造が連続したパーニグラニリン状態となり、導電性が低下し、溶解性もさらに低下する。

[0005] 事前酸化型ポリアニリンおよびオリゴアニリン化合物では、パーニグラニリン状態とエメラルディン状態とが混合した状態であることが多く、一部に存在するパーニグラニリン状態のためにしばしば溶解性が低下したり、液中で凝集が発生したり、膜にした場合に欠陥や凹凸が発生したりする。このため焼成時間短縮、焼成温度低下等を目的として事前酸化型ポリアニリンおよびオリゴアニリン化合物を使用する場合、酸化状態としては、キノイド構造が連続しない、高度に分散した半酸化状態を形成する必要があるが、この形成は通常困難であり、問題の解決が望まれていた。

[0006] 非特許文献1:アプライド・フィジックス・レターズ、米国、1996年、69巻、p. 2160－2162

非特許文献2:ネイチャー、英国、1992年、第357巻、p. 477－479

非特許文献3:アプライド・フィジックス・レターズ、米国、1998年、72巻、p. 2660－2662

特許文献1:特開平3－273087号公報
特許文献2:特開2002－151272号公報
特許文献3:国際公開第2005／043962号パンフレット
特許文献4:国際公開第2004／043117号パンフレット
特許文献5:国際公開第2005／107335号パンフレット
特許文献6:国際公開第2004／105446号パンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、各種有機溶媒に対して高い溶解性を示すとともに、非凝集性を示すため濾過性が良好な酸化型オリゴアニリンを含む電荷輸送性ワニスを提供することを目的とする。

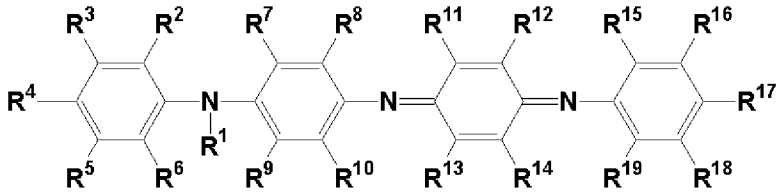
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、下記式(1)で示されるフェニルアミノ－N, N'－ジフェニルキノンジイミン誘導体が、酸化型化合物としてオリゴアニリン類縁化合物の中でも、特に高溶解性を示し、ワニス内においても凝集せずに良好な濾過性を示すことを見出すとともに、薄膜化した場合に、高い導電性および良好なOLED特性を示し、導電性材料、正孔注入材料として好適であることを見出し、本発明を完成した。

[0009] すなわち、本発明は、

1. 式(1)で表されるフェニルアミノ－N, N'－ジフェニルキノンジイミン誘導体からなる電荷輸送性物質、

[化1]



(1)

(式中、R^1は、水素原子、または置換もしくは非置換の一価炭化水素基を示し、R^2～R^{19}は、互いに独立して水素原子、水酸基、アミノ基、シラノール基、チオール基、カ

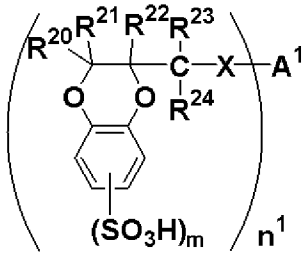
ルボキシル基、リン酸基、リン酸エステル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、ニトロ基、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基、スルホン基、またはハロゲン原子を示す。)

2. 1の電荷輸送性物質を含む電荷輸送性ワニス、

3. 前記R^1～R^{19}が、全て水素原子である2の電荷輸送性ワニス、

4. 式(8)で表される1,4－ベンゾジオキサンスルホン酸化合物、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、式(10)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、または式(11)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を含む2または3の電荷輸送性ワニス、

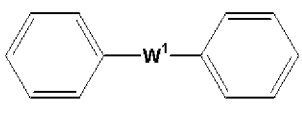
[化2]



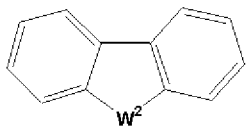
(8)

〔式中、R^{20}～R^{24}は、それぞれ独立して水素原子、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、またはハロゲン原子を示し、Xは、単結合、O、SまたはNHを示し、A^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、置換もしくは非置換の炭化水素基、1,3,5－トリアジン基、または置換もしくは非置換の下記式(12)もしくは式(13)

[化3]



(12)

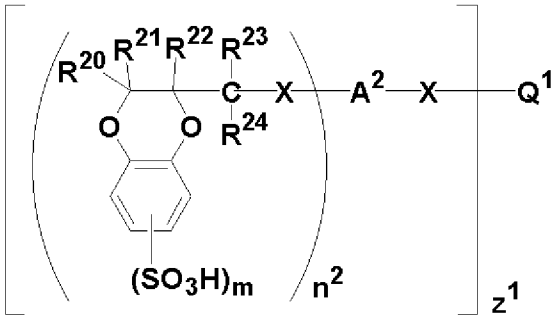


(13)

で示される基(式中、W^1およびW^2は、それぞれ独立して、O、S、S(O)基、$S(O_2)$基、また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、$1 \leqq n^1$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、$1 \leqq m \leqq 4$である。〕

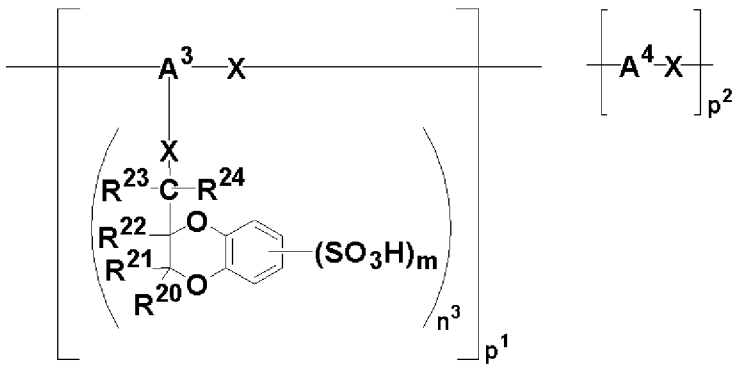
[化4]



（9）

（式中、R^{20}～R^{24}、XおよびmIは、前記と同じ意味を示す。A^2は、置換もしくは非置換の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、または置換もしくは非置換の前記式（12）もしくは式（13）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、置換もしくは非置換の炭化水素基、1，3，5－トリアジン基、または置換もしくは非置換の前記式（12）もしくは式（13）で示される基を表し、n^2は、（A^2の価数－1）と等しく、$1 \leqq n^2$を満足する整数であり、z^1は、Q^1の価数と等しく、$1 \leqq z^1$を満足する整数である。）

[化5]

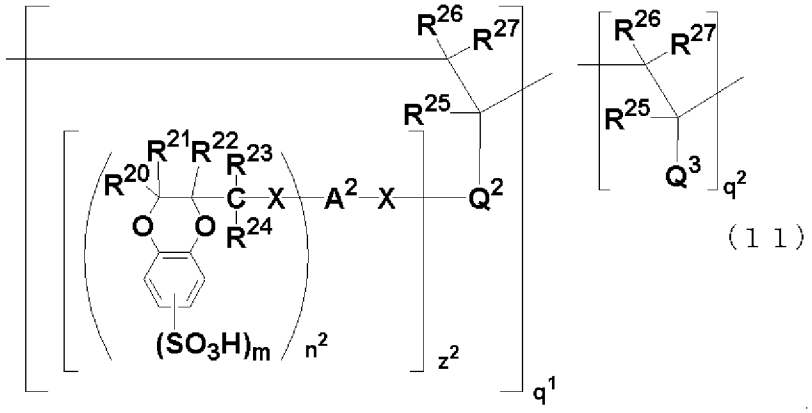


（10）

（式中、R^{20}～R^{24}、XおよびmIは、上記と同じ意味を示す。A^3は、置換もしくは非置換の3価以上の炭化水素基、3価の1，3，5－トリアジン基、または置換もしくは非置換の前記式（12）もしくは式（13）で示される基を表し、A^4は、置換もしくは非置換の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、または置換もしくは非

置換の前記式(12)もしくは式(13)で示される基を表し、n^3は、(A^3の価数－2)と等しく、$1 \leqq n^3$を満足する整数であり、p^1は、$1 \leqq p^1$を満足する整数であり、p^2は、$0 \leqq p^2$を満足する整数であり、$1 \leqq p^1 + p^2 \leqq 10000$を満足する。)

[化6]

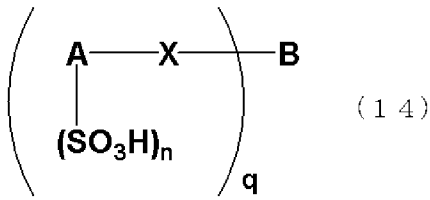


(11)

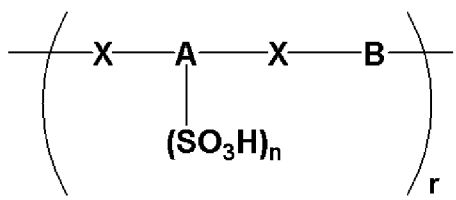
(式中、R^{20}～R^{24}、A^2、X、mおよびn^2は、前記と同じ意味を示す。R^{25}～R^{27}は、それぞれ独立して水素原子、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、またはハロゲン原子を示し、Q^2は、置換もしくは非置換の2価以上の炭化水素基、2価もしくは3価の1，3，5－トリアジン基、または置換もしくは非置換の前記式(12)もしくは式(13)で示される基を表し、Q^3は、置換もしくは非置換の炭化水素基、1，3，5－トリアジン基、または置換もしくは非置換の前記式(12)もしくは式(13)で示される基を表し、z^2は、(Q^2の価数－1)と等しく、$1 \leqq z^2$を満足する整数であり、q^1は、$1 \leqq q^1$を満足する整数であり、q^2は、$0 \leqq q^2$を満足する整数であり、$1 \leqq q^1 + q^2 \leqq 10000$を満足する。)

5. 式(14)または式(15)で表されるアリールスルホン酸化合物を含む2または3の電荷輸送性ワニス、

[化7]



(14)

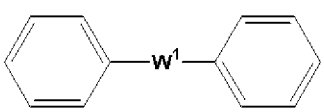


(15)

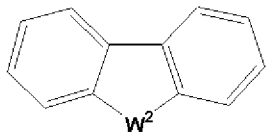
〔式中、Xは、O、SまたはNHを表し、Aは、Xおよびn個の(SO_3H)基以外の置換基を有していてもよいナフタレン環またはアントラセン環を表し、Bは、置換もしくは非置換の炭化水素基、1，3，5－トリアジン基、または置換もしくは非置換の下記式(12)

もしくは(13)

[化8]



(12)



(13)

で示される基(式中、W^1およびW^2は、それぞれ独立して、O、S、S(O)基、$S(O_2)$基、また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。)を表し、nは、Aに結合するスルホン酸基数を表し、1≦n≦4を満たす整数であり、qは、BとXとの結合数を示し、1≦qを満たす整数であり、rは、繰り返し単位の数を示し、1≦rを満たす整数である。]

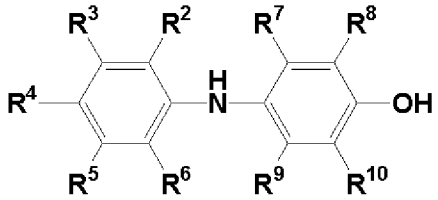
6. 2～5のいずれかの電荷輸送性ワニスを用いて作製される電荷輸送性薄膜、

7. 1の電荷輸送性物質を含む電荷輸送性薄膜、

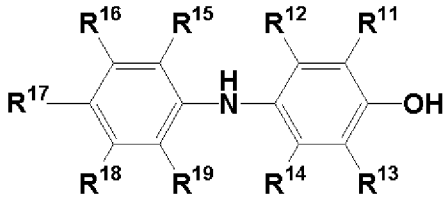
8. 6または7の電荷輸送性薄膜を備える有機エレクトロルミネッセンス素子、

9. 式(2)または(3)

[化9]



(2)

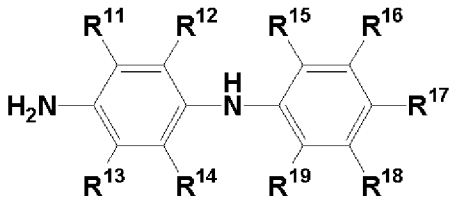


(3)

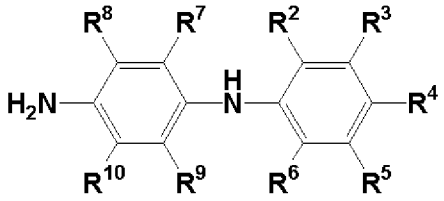
(式中、R^2～R^{19}は、前記と同じ意味を示す。)

で表される4－ヒドロキシジフェニルアミン化合物と、式(4)または(5)

[化10]



(4)

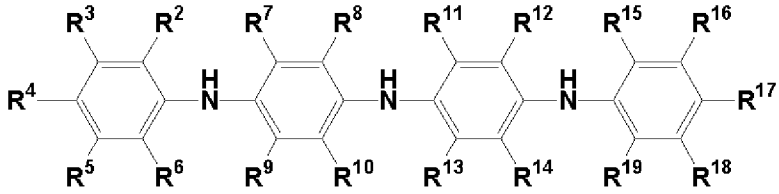


(5)

(式中、R^2～R^{19}は、前記と同じ意味を示す。)

で表される4－アミノジフェニルアミンとを、チタンアルコキシド触媒の存在下で反応させて、式(6)

[化11]

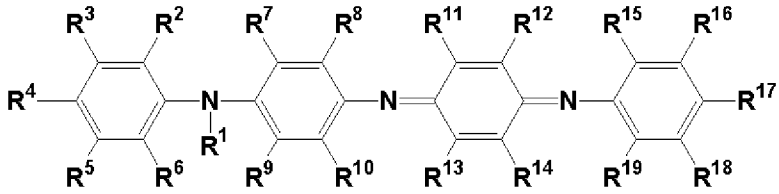


(6)

(式中、R^2～R^{19}は、前記と同じ意味を示す。)

で表されるフェニルテトラアニリン化合物を合成し、さらに酸化剤で処理することを特徴とする式(1)

[化12]



(1)

(式中、R^1～R^{19}は、前記と同じ意味を示す。)

で表されるフェニルアミノ－N, N'－ジフェニルキノンジイミン誘導体の製造方法を提供する。

発明の効果

[0010] 本発明の電荷輸送性ワニスに含まれる電荷輸送性物質であるフェニルアミノ－N,

N'－ジフェニルキノンジイミン誘導体は、高溶解性、非凝集性を示すため濾過性が良好であり、合成収率も高い。この有機溶媒に対する高溶解性を利用して、極性溶媒のみならず、比較的低極性なアルコール系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒を併用して電荷輸送性ワニスを調製することができるうえに、その液物性を容易に調整することができる。

また、上記誘導体は、酸化型オリゴアニリン化合物としては稀な高い結晶性を有するため、再結晶操作により容易にかつ高度に精製が可能であり、これにより不純物を除去することができ、しかも、ワニス内で完全均一系の溶液状態となるため、欠陥、凹凸を発生させずに薄膜を形成することができる。

[0011] さらに、上記誘導体は、アニリン繰り返し単位数が少ないにも関わらず、電子受容性物質と組み合わせて使用することにより高い電荷輸送性を示し、良好なOLED特性あるいはPLED特性を発揮させ得る。加えて還元型(ロイコエメラルディン型)のオリゴアニリン類縁化合物と比較して、短時間で焼成した場合や、低温で焼成した場合、あるいは窒素ガスのような不活性ガス雰囲気下で焼成した場合でも機能を発現できる。

以上のような特性を有する、フェニルアミノ－N, N'－ジフェニルキノンジイミン誘導体を電荷輸送性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、プロトンポリマー電池、太陽電池、帯電防止膜用途への応用も可能である。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例6で得られた電荷輸送性薄膜のレーザー共焦点顕微鏡(対物×20レンズ)写真を示す図である。

[図2]比較例11で得られた電荷輸送性薄膜のレーザー共焦点顕微鏡(対物×20レンズ)写真を示す図である。

[図3]比較例12で得られた電荷輸送性薄膜のレーザー共焦点顕微鏡(対物×20レンズ)写真を示す図である。

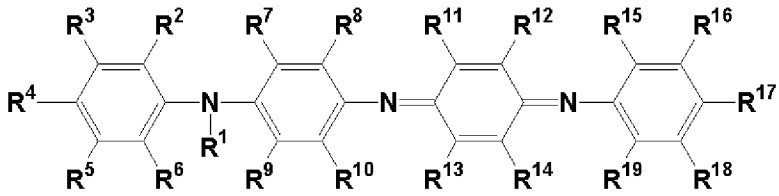
発明を実施するための最良の形態

[0013] 以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明に係る電荷輸送性ワニスは、電荷輸送性物質として、式(1)で表されるフェ

ニルアミノ－N, N'－ジフェニルキノンジイミン誘導体を含むものである。式(1)で表されるフェニルアミノ－N, N'－ジフェニルキノンジイミン誘導体は、電荷輸送性を有しており、電荷輸送性物質、特に正孔輸送性物質として好適に用いることができる。なお、電荷輸送性とは、導電性と同義である。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。

[0014] [化13]



(1)

[0015] 式(1)において、R^1は、水素原子、または置換もしくは非置換の一価炭化水素基を表す。

上記一価炭化水素基における炭素数は、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。

置換または非置換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、スルホン酸基などで置換されたものが挙げられる。

特に、R^1としては、水素原子、メチル基、エチル基が好ましい。

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。また、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いてもよい。

[0016] R^2～R^{19}は、互いに独立して水素原子、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、置換または非置換の一価炭化水素基、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、ハロゲン原子などを表す。

置換または非置換の一価炭化水素基の具体例としては上記と同様のものが挙げられる。

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、アリール基としても、上記で例示した置換基と同様のものが挙げられる。

[0017] 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。

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。

[0018] 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。

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。

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、およ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。

上述の各置換基の中でも、水素原子、置換また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より好ましい。

[0019] 本発明の電荷輸送性ワニスには、電荷輸送性物質として、式(1)で表されるフェニルアミノ－N, N'－ジフェニルキノンジイミン誘導体とともにその他の電荷輸送性物質を混合してもよい。

その他の電荷輸送性物質は、溶剤によって溶解または均一に分散する電荷輸送性モノマー、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か、相異なる連続した共役単位の組み合わせであるオリゴマーが望ましい。

ここで、共役単位と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で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－若しくは無金属－フタロシアニン基、金属－若しくは無金属－ポルフィリン基などが挙げられる。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。

[0020] 上記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、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、スルホン基などが挙げられ、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。

なお、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、アシル基の具体例としては、上述と同様のものが挙げられる。また、この場合も各置換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。

好ましい置換基としては、フッ素、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。

[0021] 溶解性向上のため電荷輸送性物質の分子量は5000以下が好ましく、低揮発性お

よび電荷輸送性発現のために分子量200以上が好ましい。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。

[0022] 本発明の電荷輸送性ワニスは、上述のように、電荷輸送機構の本体である電荷輸送性物質を少なくとも1種類含有するものであるが、電荷輸送能および成膜均一性を向上させるために電子受容性物質を加えることが望ましい。電子受容性物質は、電荷受容性ドーパント物質と同義である。電荷輸送性ワニス中で、これらの物質は溶剤に完全に溶解していることが望ましい。

[0023] 電子受容性物質（電荷受容性ドーパント物質）は、少なくとも一種の溶剤に溶解するものであれば特に限定されないが、高い電荷受容性を持つものが好ましい。

このような電子受容性ドーパント物質の具体例としては、塩化水素、硫酸、硝酸、リン酸等の無機強酸；塩化アルミニウム（III）（$AlCl_3$）、四塩化チタン（IV）（$TiCl_4$）、三臭化ホウ素（BBr_3）、三フッ化ホウ素エーテル錯体（$BF_3 \cdot OEt_2$）、塩化鉄（III）（$FeCl_3$）、塩化銅（II）（$CuCl_2$）、五塩化アンチモン（V）（$SbCl_5$）、五フッ化砒素（V）（AsF_5）、五フッ化リン（PF_5）、トリス（4－ブロモフェニル）アルミニウムヘキサクロロアンチモナート（TBPAH）等のルイス酸；ベンゼンスルホン酸、トシル酸、カンファスルホン酸、ヒドロキシベンゼンスルホン酸、5－スルホサリチル酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、国際公開第2005／000832号パンフレットに記載されている上記式（8）～（11）で示される1，4－ベンゾジオキサンジスルホン酸誘導体、国際公開第2006／025342号パンフレットに記載されているアリールスルホン酸誘導体、特開2005－108828号公報に記載されているジノニルナフタレンスルホン酸誘導体、国際公開第2006／025342号パンフレットに記載されている上記式（14），（15）に示されるナフタレンジスルホン酸誘導体等の有機強酸；7，7，8，8－テトラシアノキノジメタン（TCNQ）、2，3－ジクロロ－5，6－ジシアノ－1，4－ベンゾキノン（DDQ）、ヨウ素等の有機または無機酸化剤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。

[0024] 特に好ましい電荷受容性ドーパント物質としては、5－スルホサリチル酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、国際公開第2005／000832号パン

フレットに記載されている上記式(8)～(11)で示される1，4－ベンゾジオキサンジスルホン酸誘導体、特開2005－108828号公報に記載されているジノニルナフタレンスルホン酸誘導体、国際公開第2006／025342号パンフレットに記載されている上記式(14)，(15)に示されるナフタレンジスルホン酸誘導体等の有機強酸である電子受容性ドーパント物質を挙げることができる。

なお、基板への塗れ性の向上、焼成時の高平坦膜の形成、溶解性、耐熱性、感光性等の物性を付与するために一種類以上のドーパント物質を混合して用いてもよい。

[0025] 上記式(8)～(11)における一価炭化水素基、ハロゲン原子としては、上記と同様のものが挙げられる。好ましいR^{20}～R^{24}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、塩素原子が挙げられる。

Xとしては、好ましくはOである。なお、単結合とは、Xに隣接する原子または原子団同士が直接結合している場合を意味する。

[0026] A^1および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、$S(O_2)$基、非置換または置換基が結合したN、Si、P、P(O)基、非置換または置換の炭化水素基、1，3，5－トリアジン基、置換または非置換の上記式(12)，(13)で示される基であれば特に限定されない。特に、耐久性および電荷輸送性の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価以上の置換または非置換の炭化水素基、2価または3価の1，3，5－トリアジン基、置換または非置換の2価のジフェニルスルホン基が望ましい。さらに水素原子、2価または3価の置換または非置換ベンジル基、2価の置換または非置換p－キシリレン基、2価または3価の置換または非置換ナフチル基、2価または3価の1，3，5－トリアジン基、2価の置換または非置換ジフェニルスルホン基、2～4価のパーフルオロビフェニル基、2価の置換または非置換2，2－ビス((ヒドロキシプロポキシ)フェニル)プロピル基、置換または非置換ポリビニルベンジル基などが好適である。

[0027] n^1はA^1の価数を示し、$1 \leqq n^1$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≦m≦4であれば特に限定されないが、高電子受容性および高溶解性のためにmは1または2であることが望ましい。

A^2，A^3，A^4，Q^2およびQ^3における置換または非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、耐久性および電荷輸送性の向上のために、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、置換または非置換p－キシリレン基、置換または非置換ナフチル基、パーフルオロビフェニル基、2，2－ビス（（ヒドロキシプロポキシ）フェニル）プロピル基、置換また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。

A^2，A^3，A^4，Q^2およびQ^3における置換または非置換の上記式（12），（13）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および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。

[0028] n^2は、（A^2の価数－1）と等しく、$1 \leqq n^2$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、$1 \leqq n^3$を満足する整数であれば特に限定されない。

p^1は$1 \leqq p^1$を満足する整数であり、p^2は$0 \leqq p^2$を満足する整数であり、$1 \leqq p^1 + p^2 \leqq 10000$、好ましくは$1 \leqq p^1 + p^2 \leqq 5000$を満足する整数である。

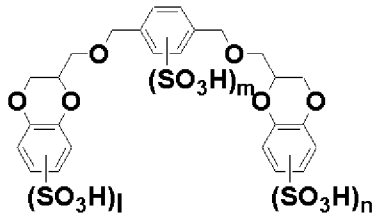
q^1は$1 \leqq q^1$を満足する整数であり、q^2は$0 \leqq q^2$を満足する整数であり、$1 \leqq q^1 + q^2 \leqq 10000$、好ましくは$1 \leqq q^1 + q^2 \leqq 5000$を満足する整数である

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

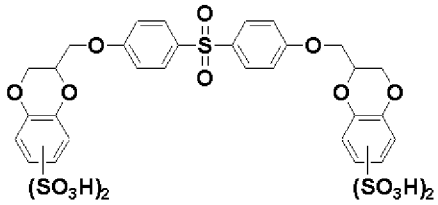
z^2は、（Q^2の価数－1）と等しく、$1 \leqq z^2$を満足する整数であれば、特に限定されない。

[0029] 1，4－ベンゾジオキサンスルホン酸化合物の具体例としては、下記式で示される1，4－ベンゾジオキサンスルホン酸化合物オリゴマー（以下、BDSOと略す）、1，4－ベンゾジオキサンスルホン酸化合物ポリマー（以下、BDSPと略す）などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

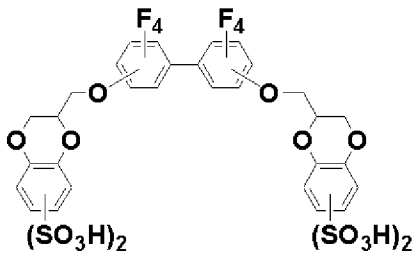
[0030] [化14]



BDSO－1

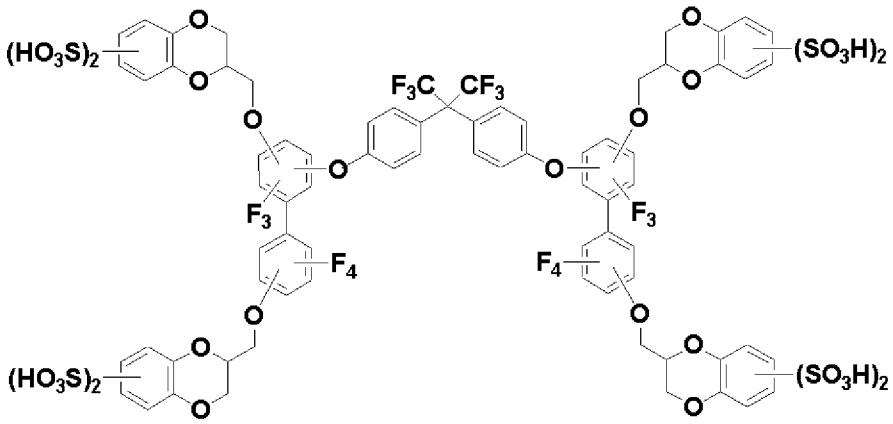


BDSO－2

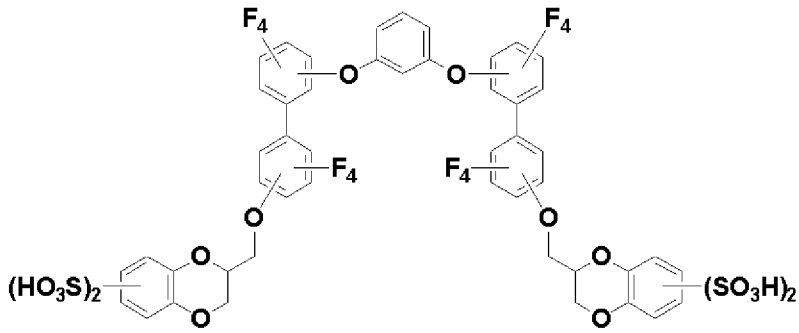


BDSO－3

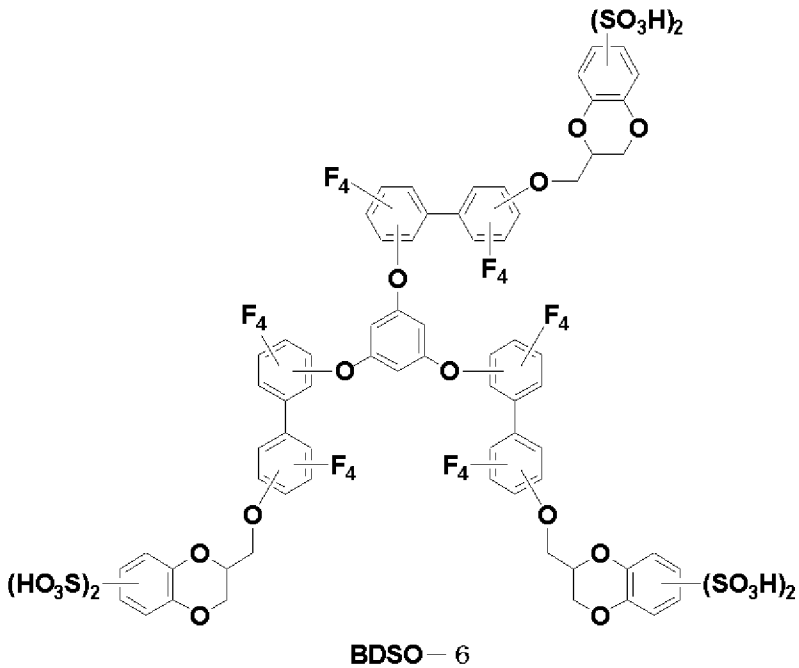
[0031] [化15]



BDSO－4

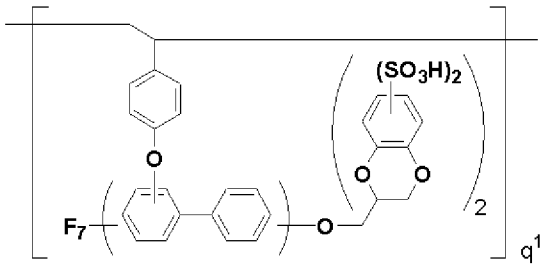


BDSO－5

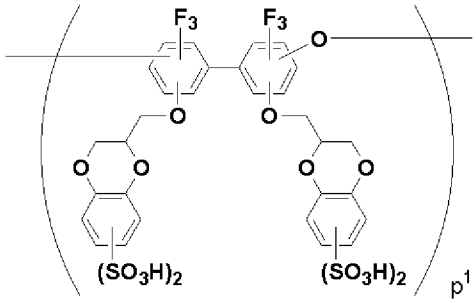


BDSO－6

[0032] [化16]



BDSP－1



BDSP－2

[0033] 一方、上記式(14)および(15)において、Xおよび(SO_3H)基以外の置換基の具体例としては、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、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。これら、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、ハロゲン原子の具体例としては、上述と同様のものが挙げられる。

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いてもよい。

[0034] Xは、Oが好適である。

Bは、非置換または置換の炭化水素基、1，3，5－トリアジン基、非置換または置換の上記式(13)もしくは(4)で示される基であれば特に限定されない。この場合も、耐久性および電荷輸送性の向上を図ることを考慮すると、Bとしては、一つ以上の芳香環を含んでいる2価以上の置換または非置換の炭化水素基、2価または3価の1，3，5－トリアジン基、置換または非置換の2価のジフェニルスルホン基が好ましく、特に、

2価または3価の置換または非置換ベンジル基、2価の置換または非置換p－キシリレン基、2価または3価の置換または非置換ナフチル基、2価または3価の1，3，5－トリアジン基、2価の置換または非置換ジフェニルスルホン基、2～4価のパーフルオロビフェニル基、2価の置換または非置換2，2－ビス((ヒドロキシプロポキシ)フェニル)プロピル基、置換または非置換ポリビニルベンジル基が好適である。

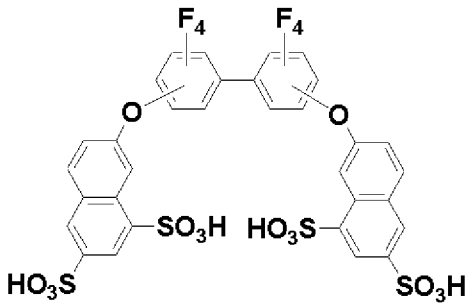
[0035] nは、アリール骨格であるAに結合したスルホン酸基数を示し、1≦n≦4であれば特に限定されないが、当該化合物に高電子受容性および高溶解性を付与することを考慮すると、1または2であることが好ましい。

qは、BとXとの結合数を示し、1≦qを満たす整数であれば特に限定はないが、2≦qであることが好ましい。

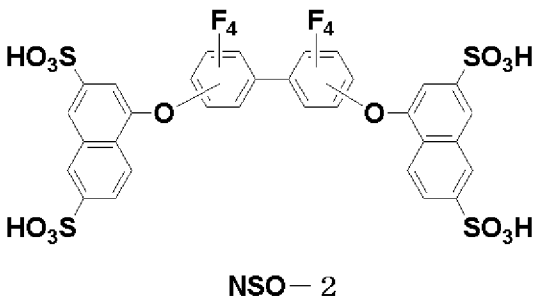
rは、繰り返し単位の数を示し、1≦rを満たす整数であれば特に限定はないが、2≦rであることが好ましい。

[0036] アリールスルホン酸化合物の具体例としては、下記式で示されるナフタレンジスルホン酸化合物オリゴマー(以下、NSOと略す)などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0037] [化17]



NSO－1



NSO－2

[0038] 電荷輸送性ワニスを調製する際に用いられる溶媒としては、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－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、トルエン等の有機溶剤を用いることができるが、上述した理由から、有機溶剤が好ましく、特に、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－イミダゾリジノンが好ましい。

[0039] また、上記溶剤の他に、粘度の向上、基板への濡れ性の向上、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する溶剤を、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%の割合で混合しても良い。

このような溶剤の具体例としては、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、2，3－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、1，3－プロパンジオール、ヘキシレングリコール、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、メチルカルビトール、ジアセトンアルコール、γ－ブチロラクトン、乳酸エチル、アセトニトリル、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、i－ブタノール、t－ブタノール、アセトン、2－ブタノン、二硫化炭素、ニトロメタン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0040] 上記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で基材上に電荷輸送性薄膜を形成させることができる。

塗布方法としては、特に限定されるものではなく、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、インクジェット法、スプレー法等が挙げられる。

溶剤の蒸発法としては、特に限定されるものではなく、例えば、ホットプレートやオーブンを用いて、適切な雰囲気下、即ち大気、窒素等の不活性ガス、真空中等で蒸発させればよい。これにより、均一な成膜面を有する薄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℃で行うことが好ましい。この場合、より高い均一成膜性を発現させたり、基材上で反応を進行させたりする目的で、2段階以上の温度変化をつけてもよい。

また、電荷輸送性薄膜は、式(1)で表されるフェニルアミノ－N，N’－ジフェニルキノンジイミン誘導体を蒸着することでも作製できる。

[0041] 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を変化させたり、塗布時の基板上の溶液量を変化させたりする等の方法がある。

[0042] 本発明の電荷輸送性ワニスを用いてOLED素子を作製する場合の使用材料や、作製方法としては、下記のようなものが挙げられるが、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予め行って浄化しておくことが好ましく、例えば、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、表面処理を行わなくともよい。

[0043] 正孔輸送性ワニスをOLED素子に使用する場合、以下の方法を挙げることができる。

陽極基板上に当該正孔輸送性ワニスを塗布し、上記の方法により蒸発、焼成を行い、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。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（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誘導体を用いることもできる。

[0044] 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。

[0045] 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）（Alq_3）

、ビス(8－キノリノラート)亜鉛(II)(Znq_2)、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、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。

電子輸送材料としては、Alq_3、BAlq、DPVBi、(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)(PBD)、トリアゾール誘導体(TAZ)、バソクプロイン(BCP)、シロール誘導体等が挙げられる。

[0046] 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)($Ir(ppy)_3$)、(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)($Eu(TTA)_3phen$)等が挙げられる。

[0047] キャリアブロック層を形成する材料としては、PBD、TAZ、BCP等が挙げられる。

電子注入層を形成する材料としては、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)、Liq、Li(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。

[0048] また、電子輸送性ワニスをOLED素子に使用する場合、以下の方法を挙げることができる。

陰極基板上に当該電子輸送性ワニスを塗布し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。

[0049] 本発明の電荷輸送性ワニスを用いたPLED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って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、陽極基板上に、電荷輸送性ワニス(正孔輸送性ワニス)を塗布して上記の方法により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、陰極基板上に、電荷輸送性ワニス(電子輸送性ワニス)を塗布して上記の方法により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、スピンコート等の方法により作製してPLED素子とする。

[0050] 使用する陰極および陽極材料としては、上記OLED素子作製時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溶剤を加えて溶解するか、均一に分散し、正孔注入層を形成してある電極基板に塗布した後、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)等を挙げることができる。

[0051] 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く、インクジェット法、スプレー法、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。なお、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。

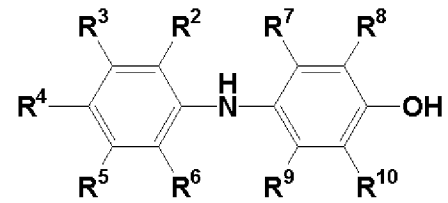
溶剤の蒸発法としては、不活性ガス下または真空中、オーブンまたはホットプレートで加熱する方法を挙げることができる。

[0052] 次に、上記式(1)で示されるフェニルアミノ－N, N'－ジフェニルキノンジイミン誘導体の製造法について説明する。

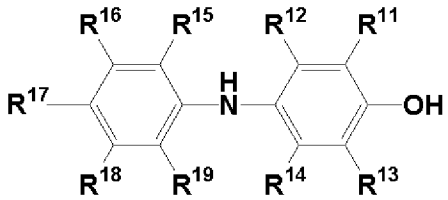
式(1)で表される誘導体の製造方法は、文献(Macromol. Rapid Commun., 20, 560－563(1999))に示されているが、高純度かつ短工程でフェニルトリアニリンおよびその酸化体を得るために、文献(Bull. Chem. Soc. Jpn., 67, 1749－1752(1994))に記載の方法を応用してフェニルトリアニリン化合物を合成し、次に酸化反応に供する方法が有効である。さらにアルキル化反応を行うことで、遊離のアミノ基に対し、一価炭化水素基を付加させることができる。

具体的には、第1工程として、式(2)または(3)

[化18]



(2)

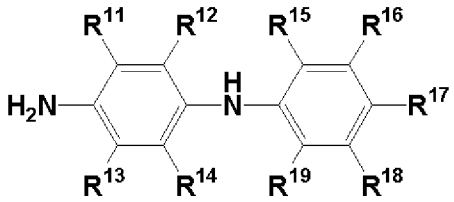


(3)

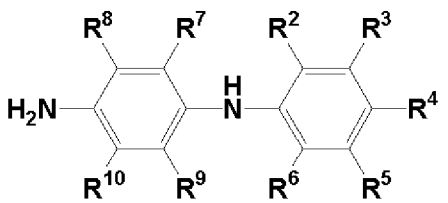
(式中、R^2～R^{19}は、上記と同じ意味を示す。)

[0053] で表される4－ヒドロキシジフェニルアミン化合物と、式(4)または(5)

[0054] [化19]



(4)

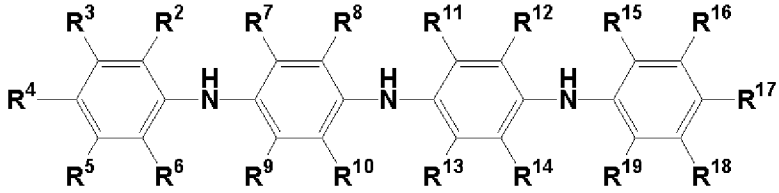


(5)

（式中、R^2～R^{19}は、上記と同じ意味を示す。）

[0055] で表される4－アミノジフェニルアミンとを、チタンアルコキシド触媒の存在下で反応させて、式(6)で表されるフェニルテトラアニリン化合物を合成する。

[0056] [化20]



(6)

（式中、R^2～R^{19}は、上記と同じ意味を示す。）

[0057] この場合、高純度かつ高収率で合成を行うために、(2)および(3)で表される4－ヒドロキシジフェニルアミン化合物、並びに(4)および(5)で表される4－アミノジフェニルアミン化合物は、それぞれ減圧蒸留や再結晶等の精製操作により、予め高度に精製しておくことが好ましく

反応を行う際の化合物(2)（または(3)）と化合物(4)（または(5)）とのモル比率は、副反応および未反応原料の残存を抑制するために2:1～1:2とすることが好ましく、1．2:1～1:1．2とすることがより好ましい。

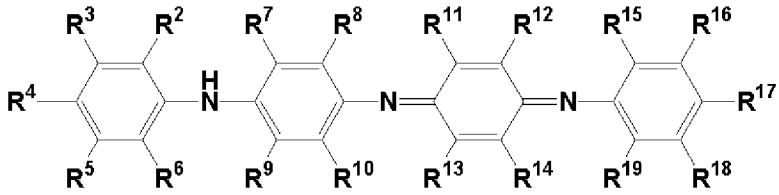
[0058] 触媒としては、チタンアルコキシド、特に、$Ti(O-n-Bu)_3(OC_6H_4CH_3)$、$Ti(O-n-Bu)_4$、$Ti(O-n-Pr)_4$が好ましく、$Ti(O-n-Bu)_3(OC_6H_4CH_3)$がより好ましい。

チタン触媒の使用量は、化合物(2)または(3)に対して1～5倍モル用いることが好ましく、1．2～3．0倍モルがより好ましい。

反応溶媒としては反応に関与しなければ特に限定されないが、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロエタン等の低極性で70℃程度以上の沸点を有する溶媒が好ましく、特にトルエン、キシレンが好適である。

[0059] 続いて、第2工程として、上記で合成したフェニルテトラアニリン化合物(6)を酸化剤で処理し、下記式(7)で表されるフェニルアミノ－N，N’－ジフェニルキノンジイミン誘導体を合成する。

[化21]



(7)

(式中、R^2～R^{19}は、上記と同じ意味を示す。)

[0060] この場合、酸化剤としては、酸化反応が進行してキノイド構造が生成し得るものであれば特に限定されないが、酸化銀(I)、塩化鉄(III)、硫酸鉄(III)等の無機酸化剤や、酸素、空気が好適であるが、反応を完全に進行させ、反応後の精製処理を容易にするために特に酸化銀(I)が好適である。

酸化剤、特に酸化銀(I)の使用量としては、フェニルトリアニリン化合物(6)に対して1．5～5倍モル用いると好適であるが、出発物質および目的物質の吸着や副反応を抑制し、かつ完全に反応を進行させるために1．7～3．0倍モル用いることが好ましい。

[0061] 反応溶媒としては出発物質を溶解しうるものであれば特に限定されないが、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、クロロホルム、1，2－ジクロロエタン、ジクロロメタン、アセトニトリル、酢酸、酢酸エチル、アセトン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノン、N－メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、トルエン、キシレンなどが挙げられ、特に、THF、ジオキサンが好適である。

[0062] 反応温度としては、酸化反応が進行しうる温度であれば特に限定されないが、0～50℃が好適である。

反応終了にあたっては、反応が進行して目的物が生成していることを、HPLCやTLC等の手段により確認し、副生物や出発物質と比較して、最も目的物が高い比率で生成している時点で反応を停止させることが好ましいが、反応時間としては、通常20分から3時間程度である。

反応終了後、セライト濾過、減圧濃縮、再結晶等の操作により精製を行うことができる。

[0063] さらに、上記式(7)の化合物に対して、触媒の存在下または非存在下で、求電子試薬を作用させることにより、アミノ基上に一価炭化水素基を導入することもできる。

実施例

[0064] 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。以下におけるNMR、MS、およびUV－VISスペクトルの測定装置は以下のとおりである。

[1]NMR

装置:日本電子(株)製 ECX－300

測定溶媒:純正化学(株)製 ジメチルスルホキシド－d6

[2]MS

装置(MALDI－TOF):Applied Biosystems社製 Voyager－DE™ PRO

装置(FAB):日本電子(株)製 JMS－700T

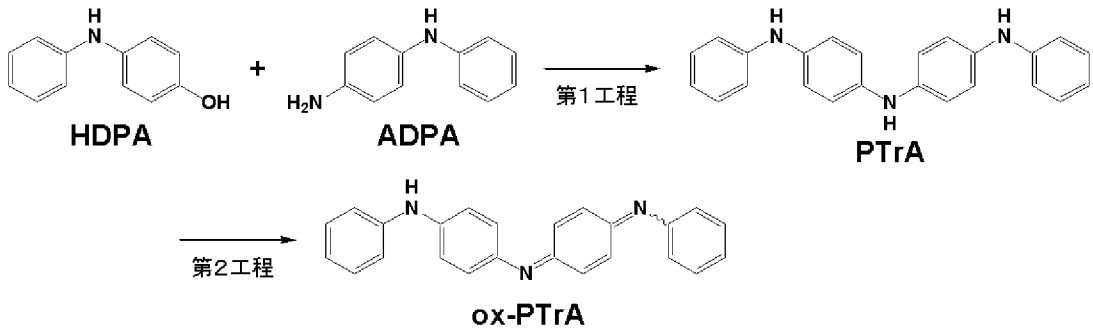
[3]UV－VIS

装置:(株)島津製作所製 UV－3100PC

[0065] [合成例1]酸化型フェニルトリアニリンの合成

以下の方法に従い、4－ヒドロキシジフェニルアミン(以下HDPAと略記)および4－アミノジフェニルアミン(以下ADPAと略記)を用いて製造したフェニルトリアニリン(以下PTrAと略記)を経由して、酸化型フェニルトリアニリン(以下ox－PTrAと略記)を製造した。

[0066] [化22]



[0067] [1] 第1工程

HDPA(東京化成工業(株)製)とADPA(東京化成工業(株)製)とのそれぞれを、真空ポンプを用い、加熱下(HDPA:187～188℃;ADPA:185～188℃)で減圧蒸留し、放冷して得られた結晶を用いて反応を行った。

HDPA50．36g（0．2719mol）およびADPA50．04g（0．2716mol）に、脱水トルエン550mlを加え、90℃まで昇温して溶解させた。

一方、Ti（O－n－Bu）$_4$（関東化学（株）製）138．80g（0．4078mol）および酢酸－p－トリル（東京化成工業（株）製）61．26g（0．4079mol）の混合液を、エバポレーターを用い、減圧（＜10Pa）下、65℃で2．5時間攪拌し、生成する酢酸ブチルを除去して反応触媒となるTi（O－n－Bu）$_3$（O－C$_6$H$_4$CH$_3$）を調製した。

[0068] 得られたTi触媒にトルエン200mlを加えて溶解し、90℃に保持した上記の反応系中に注加した。注加後の反応液を100℃まで昇温し、そのまま18時間攪拌した。室温まで放冷後、反応液を濾過し、得られた銀色結晶をトルエン700mlおよびジエチルエーテル300mlで順次洗浄し、減圧乾燥して粗PTrA85．44g（0．2431mol，収率90％）を得た。

得られた粗PTrA85．44gに、ジオキサン2Lおよび活性炭8gを加え、100℃の油浴中で加熱攪拌して粗PTrAを溶解し、熱時セライト濾過を行った。濾液にトルエン500mlを加えて室温まで放冷し、析出した結晶を濾取し、トルエン200mlで3回、ジエチルエーテル200mlで1回順次洗浄し、減圧乾燥して淡紫色結晶のPTrA70．88g（0．2017mol，再結晶収率83％，トータル74％）を得た。

得られたPTrAの^{1}H－NMRスペクトル測定結果を以下に示す。

^{1}H－NMR（300MHz，DMSO－d6）：δ 7．78（2H，s，NH），7．68（1H，s，NH），7．15（4H，dd，Ar－H），6．85－7．05（12H，m，Ar－H），6．68（2H，dd，Ar－H）

[0069] [2]第2工程

上記第1工程で得られたPTrA20．00g（56．91mmol）に、THF400mlを加え、室温で攪拌して溶解させた。得られた淡紫色透明溶液に酸化銀（I）（関東化学（株）製）26．38g（113．8mmol）を加え、室温で50分間攪拌した。反応液をセライト濾過し、THFで洗浄した後、合わせた濾液を減圧下濃縮乾固して粗ox－PTrAを得た。得られた粗ox－PTrAに、トルエン500mlを加えて100℃まで昇温して溶解し、ヘキサン200mlを加え、攪拌しながら室温まで放冷し、析出した結晶を濾取し、結晶を氷浴中で冷却したトルエン－ヘキサン（1：1）混合溶媒およびヘキサンで順次洗浄し、

減圧乾燥して赤色結晶のox－PTrA18．10g(51．80mmol，収率91％)を得た。

得られたox－PTrAの^{1}H－NMRスペクトルおよびMSスペクトル測定結果を以下に示す。

^{1}H－NMR(300MHz，DMSO－d6)：δ 6．7－7．5(18H，m，Ar－H)，5．83および5．81(1H，s，NH)(E体およびZ体の混合物)

MS(MALDI－TOF＋)：350[M＋H]$^+$

[0070] [参考例1]

上記合成例1[第1工程]で得られたPTrA99．6mg(0．283mmol)に、THF10mlを加え、室温で攪拌して溶解させた。得られた淡紫色透明溶液に酸化銀(I)80．4mg(0．347mmol、原料であるPTrAに対して約1．2当量)を加え、室温で攪拌した。室温15分間攪拌時にTLC(展開溶媒クロロホルム:酢酸エチル＝9:1)を用いて反応追跡を行ったところ、PTrAが約30％残存しており、室温50分間攪拌後も変化がなかった。さらに酸化銀(I)54．5mg(0．235mmol、原料であるPTrAに対して約0．8当量)を加え、室温で80分間攪拌したところ、原料消失が確認された。

この結果より、目的化合物の合成、すなわち原料であるオリゴアニリン化合物からキノイド構造を一つ形成するために(PTrAの酸化では、理論上、キノイド構造は1つしか形成できない。)、原料に対して当量～やや過剰量(約1．2当量)の酸化銀(I)では不十分であることが分かる。

[0071] [比較合成例1]酸化型フェニルテトラアニリンの合成

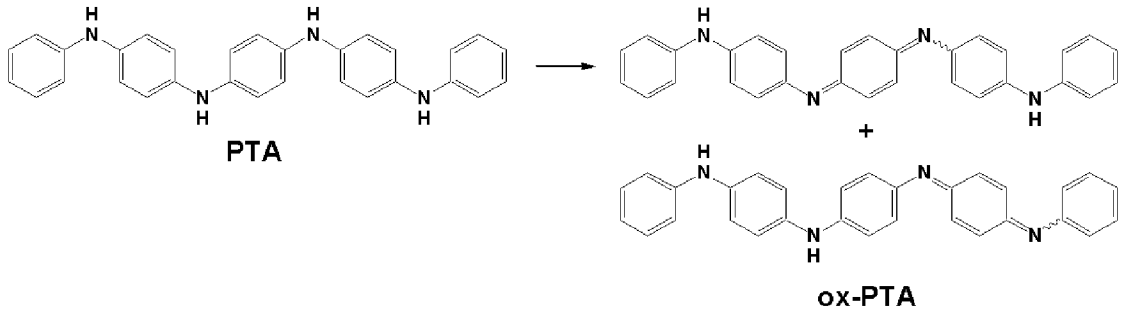
国際公開第2006／006459号パンフレットに記載の方法を用いてフェニルテトラアニリン(以下、PTAと略記)を合成した。ox－PTrA合成時と同様に溶媒としてTHFを用いると、出発原料であるPTAが溶解しなかったため、ジオキサンを用いてさらに100℃に加熱してPTAを溶解させて、以下の反応を行った。

PTA4．05g(9．15mmol)に、ジオキサン200mlを加え、100℃の油浴中で加熱して溶解し、酸化銀(I)4．24g(18．3mmol)を加えて100℃の油浴中で30分間攪拌した。反応液を熱時セライト濾過し、濾液を濃縮乾固して紫色粉末848mgを得た(収率21％)。生成した酸化型PTAは溶解性が低く、セライト上に固体が残存して収率が低下した。得られた粉末は再結晶不可能であり、純度を高めることができなかっ

た。得られた粉末のMS測定結果を以下に示す。

MS (FAB+): 440 [M(ox-PTA)]$^+$, 441 [M(ox-PTA)+H]$^+$, 442 [M(PTA)]$^+$, 443 [M(PTA)+H]$^+$

[0072] [化23]



[0073] ox－PTAはox－PTrAと比較して低溶解性あるいは高凝集性のため合成収率が悪い。また結晶性が低く、混入成分も多いことから純度が低いことがわかる。なお、ox－PTAについて、PTAを出発原料とした酸化反応後にキノイド部位の異なる2種類の異性体が存在していることは文献(Synthetic Metals, 84, 65－66(1997))に示されている。

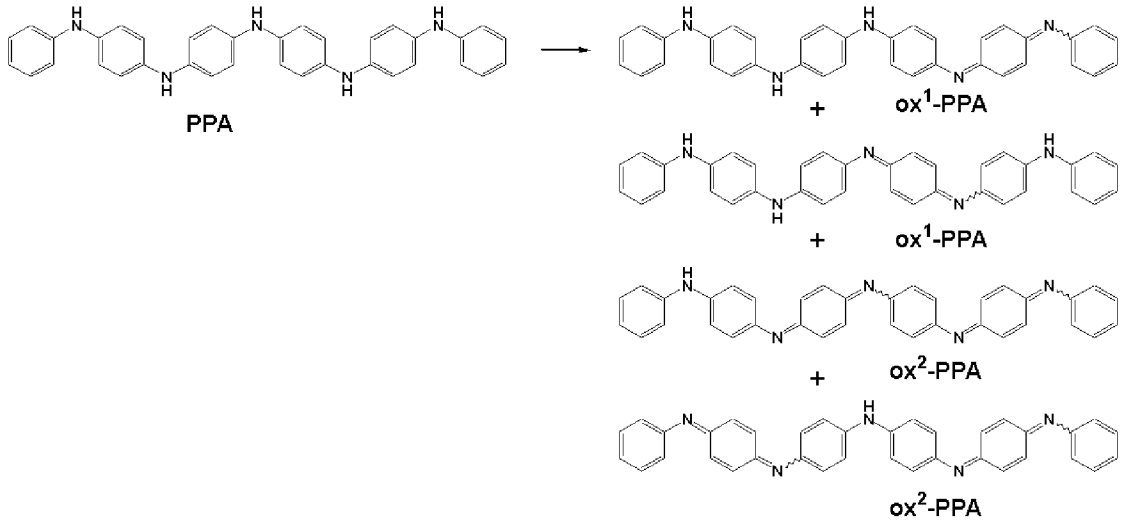
[0074] [比較合成例2]酸化型フェニルペンタアニリンの合成

文献(Bull. Chem. Soc. Jpn. , 67, 1749－1752(1994))記載の方法を用いてフェニルペンタアニリン(以下、PPAと略記)を合成した。次に、PPAの酸化反応を試みたが、ox－PTrA合成時と同様に溶媒としてTHFを用いると、出発原料であるPPAが溶解しなかったため、ジオキサンを用いてさらに100℃に加熱してPPAを溶解させて、以下の反応を行った。

PPA2. 03g(3. 80mmol)に、ジオキサン250mlを加え、100℃の油浴中で加熱して溶解し、酸化銀(I)1. 76g(7. 61mmol)を加えて100℃の油浴中で30分間攪拌した。放冷後、反応液をセライト濾過し、濾液を濃縮乾固して紫色粉末1. 97gを得た(収率97%)。得られた粉末は再結晶不可能であり、純度を高めることができなかった。得られた粉末のMS測定結果を以下に示す。

MS (FAB+): 530 [M(ox^2-PPA)+H]$^+$, 531 [M(ox-PPA)]$^+$, 532 [M(ox-PPA)+H]$^+$, 533 [M(PPA)]$^+$, 534 [M(PPA)+H]$^+$

[0075] [化24]



[0076] 酸化型PPAはox－PTrAと比較して結晶性が低く、混入成分も多いことから純度が低いことがわかる。

得られた酸化型PPAの混合物（ox^1－PPAおよびox^2－PPA）を、以下ox－PPAとする。モル数計算の際にはモノ酸化型（ox^1－PPA）構造を用いる。

[0077] ［実施例1］電荷輸送性ワニス

合成例1で得られたox－PTrA100mg（0．286mmol）、および5－スルホサリチル酸二水和物218mg（0．859mmol）の混合物に、DMAc1．79mlを加えて室温で攪拌して溶解し、これに50℃まで加熱して融解させたシクロヘキサノール5．31mlを加えて攪拌し、緑黒色透明溶液を得た。得られた溶液を、孔径0．2μmのPTFE製フィルター（昭和電工製MX－13P、直径13mm）を用いて濾過すると、目詰まりを生じずに濾過され、緑黒色透明の電荷輸送性ワニスが得られた。この結果より、ox－PTrAが溶媒［シクロヘキサノール－DMAc（3：1）］に対して良好な溶解性および濾過性を有していることがわかる。得られた電荷輸送性ワニスは－25℃で1日保存しても固体析出しなかった。

[0078] ［実施例2］電荷輸送性ワニス

実施例1で得られた緑黒色透明溶液をPTFE製フィルターで濾過せずにそのまま電荷輸送性ワニスとした。

[0079] ［比較例1］電荷輸送性ワニス

比較合成例1で得られたox－PTA100mg（0．227mmol）、および5－スルホサリチル酸二水和物231mg（0．908mmol）の混合物に、DMAc1．86mlを加えて室

温で攪拌したところ固体が残存し、完全に溶解しなかった。これに、50℃まで加熱して融解させたシクロヘキサノール5．51mlを加えて攪拌し、緑黒色懸濁液を得た。得られた懸濁液を、孔径0．2μmのPTFE製フィルターを用いて濾過すると、0．5ml程度濾過した時点で目詰まりが生じ、全量濾過することができなかった。濾液として緑黒色透明の電荷輸送性ワニスが得られた。得られた電荷輸送性ワニスは－25℃で1日保存しても固体析出しなかった。ox－PPAはox－PTrAと比較して溶解性が低く、不溶性粒子を多く含むことがわかる。

[0080] [比較例2]電荷輸送性ワニス

比較合成例2で得られたox－PPA100mg(0．188mmol)、および5－スルホサリチル酸二水和物239mg(0．940mmol)の混合物に、DMAc1．90mlを加えて室温で攪拌したところ少量固体が残存し、完全に溶解しなかった。これに、50℃まで加熱して融解させたシクロヘキサノール5．51mlを加えて攪拌し、少量の不溶物を含む緑黒色溶液を得た。得られた溶液を、孔径0．2μmのPTFE製フィルターを用いて濾過すると、0．5ml程度濾過した時点で目詰まりが生じ、全量濾過することができなかった。濾液として緑黒色透明の電荷輸送性ワニスが得られた。得られた電荷輸送性ワニスは－25℃で1日保存すると固体が析出した。50℃程度まで加熱すると再溶解した。ox－PPAはox－PTrAと比較して溶解性が低く、不溶性粒子を多く含むことがわかる。

[0081] [比較例3]電荷輸送性ワニス

還元型フェニルテトラアニリン(PTA)100mg(0．226mmol)、および5－スルホサリチル酸二水和物230mg(0．904mmol)の混合物にDMAc1．87mlを加えて室温で攪拌して溶解し、これに、50℃まで加熱して融解させたシクロヘキサノール5．53mlを加えて攪拌した。得られた淡緑色透明溶液を、孔径0．2μmのPTFE製フィルターを用いて濾過すると、目詰まりを生じずに濾過でき、淡緑色透明の電荷輸送性ワニスが得られた。

[0082] [比較例4]電荷輸送性ワニス

比較例1で得られた緑黒色懸濁液をPTFE製フィルターで濾過せずにそのまま電荷輸送性ワニスとした。

[0083] [比較例5]電荷輸送性ワニス

比較例2で得られた緑黒色溶液をPTFE製フィルターで濾過せずにそのまま電荷輸送性ワニスとした。

[0084] [実施例3～5]電荷輸送性薄膜

実施例1で得られたワニスを、直前まで40分間オゾン洗浄を行ったITO基板上にスピンコートし、その後、空気中で、表1に示される各条件にて焼成して電荷輸送性薄膜(正孔輸送性薄膜)を形成した。得られた電荷輸送性薄膜は均一な非晶質固体であった。

[0085] [実施例6]電荷輸送性薄膜

実施例2で得られたワニスを、直前まで40分間オゾン洗浄を行ったITO基板上にスピンコートし、その後、空気中で、表1に示される条件にて焼成して電荷輸送性薄膜(正孔輸送性薄膜)を形成した。得られた電荷輸送性薄膜は、図1に示されるように、均一な非晶質固体であった。

[0086] [実施例7]電荷輸送性薄膜

実施例1で得られたワニスを、直前まで40分間オゾン洗浄を行ったITO基板上に窒素雰囲気下(酸素濃度10ppm以下)スピンコートし、表1に示される条件にて焼成し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均一な非晶質固体であった。

[0087] [比較例6]電荷輸送性薄膜

比較例1で得られたワニスを、直前まで40分間オゾン洗浄を行ったITO基板上にスピンコートし、その後、空気中で、表1に示される条件にて焼成して電荷輸送性薄膜(正孔輸送性薄膜)を形成した。得られた電荷輸送性薄膜は均一な非晶質固体であった。

[0088] [比較例7]電荷輸送性薄膜

比較例2で得られたワニスを、直前まで40分間オゾン洗浄を行ったITO基板上にスピンコートし、その後、空気中で、表1に示される条件にて焼成して電荷輸送性薄膜(正孔輸送性薄膜)を形成した。得られた電荷輸送性薄膜は均一な非晶質固体であった。

[0089] [比較例8～10]電荷輸送性薄膜

比較例3で得られたワニスを、直前まで40分間オゾン洗浄を行ったITO基板上にスピンコートし、その後、空気中で、表1に示される各条件にて焼成して電荷輸送性薄膜(正孔輸送性薄膜)を形成した。得られた電荷輸送性薄膜は均一な非晶質固体であった。

[0090] [比較例11]電荷輸送性薄膜

比較例4で得られたワニスを、直前まで40分間オゾン洗浄を行ったITO基板上にスピンコートし、その後、空気中で、表1に示される各条件にて焼成して電荷輸送性薄膜(正孔輸送性薄膜)を形成した。得られた電荷輸送性薄膜は、図2に示されるように凹凸が大きく、膜厚測定ができなかった。

[0091] [比較例12]電荷輸送性薄膜

比較例5で得られたワニスを、直前まで40分間オゾン洗浄を行ったITO基板上にスピンコートし、その後、空気中で、表1に示される各条件にて焼成して電荷輸送性薄膜(正孔輸送性薄膜)を形成した。得られた電荷輸送性薄膜は、図3に示されるように、凹凸が大きく、膜厚測定ができなかった。

[0092] 上記実施例3～7および比較例6～12で得られた薄膜の膜厚およびイオン化ポテンシャル(以下、Ipと略記する)を表1に示す。また、使用したワニスの粘度も併せて表1に示す。なお、Ipは理研計器(株)製 光電子分光装置 AC－2を使用して測定した。粘度は、東機産業(株)製 E型粘度計を使用して25℃にて測定した。膜厚は、(株)小坂研究所製 サーフコーダET－4000Aを使用して測定した。

[0093] [表1]

	ワニス種	固形分濃度[質量%]	ワニス粘度[mPa・s]	焼成条件	膜厚[nm]	Ip[eV]
実施例3	実施例1	4.1	12	140℃,1hr	30	5.34
実施例4	実施例1	4.1	12	180℃,30min	30	5.36
実施例5	実施例1	4.1	12	220℃,30min	30	5.38
実施例6	実施例2	4.1	12	220℃,30min	30	5.39
実施例7	実施例1	4.1	12	200℃,10min	30	5.40
比較例6	比較例1	-	12	180℃,30min	30	5.62
比較例7	比較例2	-	12	180℃,30min	5	5.45
比較例8	比較例3	4.1	12	140℃,1hr	30	5.22
比較例9	比較例3	4.1	12	180℃,30min	30	5.37
比較例10	比較例3	4.1	12	220℃,30min	30	5.38
比較例11	比較例4	4.1	12	220℃,30min	-	5.39
比較例12	比較例5	4.1	12	220℃,30min	-	5.28

[0094] 表1に示されるように、比較例1で得られたワニスを用いて形成した薄膜(比較例6)は、その他の比較例の薄膜よりもIp値が大きいことから、ワニス調製操作中の固形分の析出と濾過による除去によって、ox－PTAと5－SSAの比率が変化していることが推測される。

比較例2で得られたワニスを用いて形成した薄膜(比較例7)は、膜厚が非常に薄いことから、ワニス調製時の濾過によって固形分の大半が除去されている可能性が高いと推測される。

比較例3で得られたワニス(還元型PTA使用)を用いて140℃で1時間焼成して得られた薄膜(比較例8)は、ox－PTAを用いて220℃で30分焼成した場合(比較例11)と比較して、Ipが低く、充分に酸化反応が進行していないことが推測される。一方ox－PTrAを用いて140℃焼成により得られた電荷輸送性薄膜(実施例3)では220℃で30分焼成した場合とIpに大きな差は無く、より低温での焼成で高いIpとなることがわかる。

また、実施例7で得られた薄膜のIpは5．40eVであり、大気中で焼成しなくても十分に高い値を示すことがわかる。

[0095] [実施例8]電荷輸送性ワニス

ox－PTrA50mg(0．143mmol)、および国際公開第2005／000832号パンフ

レットに記載の方法で合成した上記式で示されるBDSO－3 102mg(0．107mmol)の混合物にDMI3．38mlを加えて室温で撹拌して溶解し、さらに、1，2－プロパンジオール0．85ml、50℃まで加熱して融解させたシクロヘキサノール2．79ml、およびDMI1．69mlを加えて撹拌し、緑黒色透明溶液を得た。得られた溶液を、孔径0．2μmのPTFE製フィルターを用いて濾過すると、目詰まりを生じずに濾液でき、緑黒色透明の電荷輸送性ワニスが得られた。

[0096] [実施例9]電荷輸送性ワニス

合成例1で得られたox－PTrA20mg(0．057mmol)、合成例1の第1工程で得られたPTrA20mg(0．057mmol)およびBDSO－3 81mg(0．085mmol)の混合物に、DMI2．69mlを加えて室温で撹拌して溶解し、これに、プロピレングリコール0．68mlおよび50℃まで加熱して融解したシクロヘキサノール2．22mlを加えて撹拌し、緑黒色透明溶液を得た。得られた溶液を、孔径0．2μmのPTFE製フィルターを用いて濾過すると、目詰まりを生じずに濾過でき、緑黒色透明の電荷輸送性ワニスが得られた。

[0097] [実施例10]電荷輸送性ワニス

合成例1で得られたox－PTrA51mg(0．146mmol)および国際公開第2006／025342号パンフレットに記載の方法により合成した上記式で示されるNSO－2 98mg(0．109mmol)の混合物に、DMI1．95mlを加えて室温で撹拌して溶解し、これに、50℃まで加熱して融解したシクロヘキサノール3．27mlを加えて撹拌し、緑黒色透明溶液を得た。得られた溶液を、孔径0．2μmのPTFE製フィルターを用いて濾過すると、目詰まりを生じずに濾過され、緑黒色透明である電荷輸送性ワニスが得られた。

[0098] [比較例13]電荷輸送性ワニス

PTA(還元型)50mg(0．113mmol)、およびBDSO－3 107mg(0．113mmol)の混合物に、DMI1．74mlを加えて室温で撹拌して溶解し、さらに1，2－プロパンジオール0．94ml、および50℃まで加熱して融解させたシクロヘキサノール2．87mlを加えて撹拌し、淡緑色透明溶液を得た。得られた溶液を、孔径0．2μmのPTFE製フィルターを用いて濾過すると、目詰まりを生じずに濾液でき、淡緑色透明溶液の

電荷輸送性ワニスが得られた。

[0099] [実施例11]電荷輸送性薄膜

実施例8で得られたワニスを用い、実施例3～5に記載の各方法で電荷輸送性薄膜を形成した。得られた電荷輸送性薄膜は均一な非晶質固体であった。

[0100] [実施例12]電荷輸送性薄膜

実施例9で得られたワニスを用い、実施例3～5に記載の各方法で電荷輸送性薄膜を形成した。得られた電荷輸送性薄膜は均一な非晶質固体であった。

[0101] [実施例13]電荷輸送性薄膜

実施例10で得られたワニスを用い、実施例3～5に記載の各方法で電荷輸送性薄膜を形成した。得られた電荷輸送性薄膜は均一な非晶質固体であった。

[0102] [比較例14]電荷輸送性薄膜

比較例13で得られたワニスを用い、比較例8～10に記載の各方法で電荷輸送性薄膜を形成した。得られた電荷輸送性薄膜は均一な非晶質固体であった。

[0103] [実施例14～17]OLED素子

実施例3と同条件で処理したITOガラス基板上に、実施例8で得られたワニスをスピンコートにより塗布し、空気中で、表2に示される各種条件にて焼成し、正孔輸送性薄膜を形成した。続いて薄膜が形成された基板を真空蒸着装置内に導入し、α－NPD、Alq_3、LiF、Alを順次蒸着し、OLED素子を作製した。膜厚は、それぞれ35nm、50nm、0．5nm、100nm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った。蒸着レートは、α－NPDおよびAlq_3では0．35～0．40nm／s、LiFでは0．015～0．025nm／s、Alでは0．2～0．4nm／sとした。蒸着操作間の移動操作は真空中で行った。

[0104] [実施例18]

実施例3と同条件で処理したITOガラス基板上に、実施例9で得られたワニスをスピンコートにより塗布し、空気中で、表2に示される各種条件にて焼成し、正孔輸送性薄膜を形成した。この薄膜を用い、実施例14と同様にしてOLED素子を作製した。

[0105] [実施例19]

実施例3と同条件で処理したITOガラス基板上に、実施例10で得られたワニスをス

ピンコートにより塗布し、空気中で、表2に示される各種条件にて焼成し、正孔輸送性薄膜を形成した。この薄膜を用い、実施例14と同様にしてOLED素子を作製した。

[0106] [実施例20]

実施例3と同条件で処理したITOガラス基板上に、実施例10で得られたワニスをスピンコートにより塗布し、空気中で、表2に示される各種条件にて焼成し、正孔輸送性薄膜を形成した。得られた薄膜を窒素グローブボックス(酸素濃度10ppm以下)内に導入し、薄膜上に高分子青色発光材料(メルク社製、SPB－02T)の1．5質量%キシレン溶液を滴下し、スピンコート塗布、焼成により70nmの発光層を形成した。得られた積層膜付きITO基板を真空蒸着装置内に導入し、5×10^{-4}Pa以下まで減圧した後、陰極としてバリウム(膜厚0．9nm)、銀(膜厚130nm)を順次蒸着し、PLED素子を作製した。

[0107] [比較例15，16]OLED素子

実施例3と同条件で処理したITOガラス基板上に、比較例9で得られたワニスをスピンコートにより塗布し、空気中で、表2に示される各種条件にて焼成し、正孔輸送性薄膜を形成した。続いて薄膜が形成された基板を真空蒸着装置内に導入し、実施例14と同条件でα－NPD、Alq_3、LiF、Alを順次蒸着し、OLED素子を作製した。

[0108] [比較例17]OLED素子

実施例3と同条件で処理したITOガラス基板を真空蒸着装置内に導入し、実施例14と同条件でα－NPD、Alq_3、LiF、Alを順次蒸着し、OLED素子を作製した。

[0109] [比較例18]OLED素子

実施例3と同条件で処理したITOガラス基板を真空蒸着装置内に導入し、銅－フタロシアニン(CuPC)を厚み25nmで蒸着した後に、実施例14と同条件でα－NPD、Alq_3、LiF、Alを順次蒸着し、OLED素子を作製した。CuPC蒸着時の真空度および蒸着レートはα－NPDおよびAlq_3と同条件である。

[0110] [比較例19]OLED素子

実施例3と同条件で処理したITOガラス基板上に、ポリエチレンジオキシチオフェン－ポリスチレンスルホン酸水溶液(PEDOT、バイエル社製　CH8000)をスピンコート法により塗布し、空気中で表2に示される条件で焼成し、均一な正孔輸送性薄膜を

形成した。

さらに、実施例14と同条件でα－NPD、Alq_3、LiF、Alを順次蒸着し、OLED素子を作製した。

[0111] 上記実施例14～20および比較例15～19で得られた有機EL素子の特性を表2に併せて示す。

なお、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(株)製)を使用して測定した。

[0112] [表2]

	ワニス種	膜厚(nm)	焼成条件	電流密度(mA/cm^2)	電圧(V)	輝度(cd/m^2)	電流効率(cd/A)
実施例14	実施例8	30	140℃,1hr	175	7.0	5836	3.3
実施例15	実施例8	30	160℃,1Hr	259	7.0	9280	3.6
実施例16	実施例8	30	180℃,1hr	236	7.0	7920	3.4
実施例17	実施例8	30	220℃,30min	216	7.0	7542	3.5
実施例18	実施例9	30	180℃,1hr	187	7.0	7179	3.8
実施例19	実施例10	30	220℃,15min	54.6	7.0	1605	3.4
実施例20	実施例10	50	220℃,15min	188	7.0	3043	1.6
比較例15	比較例13	30	140℃,1hr	0.14	7.0	5.3	3.8
比較例16	比較例13	30	220℃,30min	256	7.0	9760	3.8
比較例17	-	-	-	0.37	7.0	1.2	0.32
比較例18	CuPC	25	-	53.1	7.0	1572	3.0
比較例19	PEDOT	40	120℃,1hr	11.4	7.0	253	2.2

[0113] 表2に示されるように、実施例14で得られたOLED素子の特性は、比較例15で得られたOLED素子と比較して電圧7．0Vにおける電流値がより高く、140℃焼成時の正孔注入特性がより高いことがわかる。すなわち、Ipが低く充分に酸化反応が進行していない電荷輸送性薄膜では正孔注入特性が低いことがわかる。

また、比較例17～19で得られたOLED素子は、7．0Vの電圧において、電流密度、輝度、電流効率の各特性が実施例14～19で得られた素子より劣っていることがわかる。

また、実施例20で得られたPLED素子もOLED素子と同様に低電圧で高い輝度を示すことがわかる。

[0114] [実施例21]真空蒸着

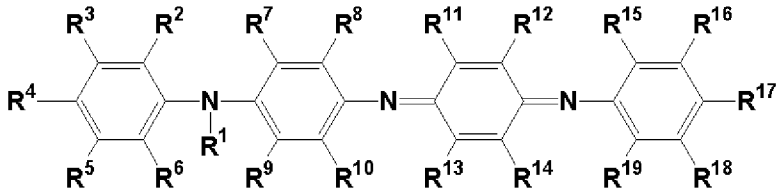
合成例1で得られたox－PTrAを、アオヤマエンジニアリング製真空蒸着装置の蒸着源上のるつぼ内に導入し、5×10^{-4}Pa以下になるまで減圧した。蒸着源フィラメント（日本バックスメタル製FB－2）に10～12Aの電流を流し、るつぼを加熱すると蒸着が開始され、石英基板上に膜厚50nmの薄膜が形成された。

UV－VIS（波長250～800nm）吸収ピーク波長：310nm，583nm

請求の範囲

[1] 式(1)で表されるフェニルアミノ－N, N'－ジフェニルキノンジイミン誘導体からなる電荷輸送性物質。

[化1]



(1)

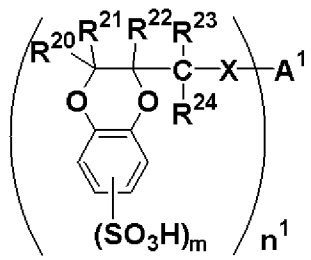
(式中、R^1は、水素原子、または置換もしくは非置換の一価炭化水素基を示し、R^2～R^{19}は、互いに独立して水素原子、水酸基、アミノ基、シラノール基、チオール基、カルボキシル基、リン酸基、リン酸エステル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、ニトロ基、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基、スルホン基、またはハロゲン原子を示す。)

[2] 請求項1記載の電荷輸送性物質を含む電荷輸送性ワニス。

[3] 前記R^1～R^{19}が、全て水素原子である請求項2記載の電荷輸送性ワニス。

[4] 式(8)で表される1, 4－ベンゾジオキサンスルホン酸化合物、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、式(10)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、または式(11)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を含む請求項2または3記載の電荷輸送性ワニス。

[化2]

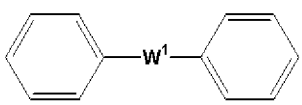


(8)

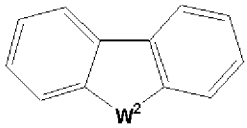
〔式中、R^{20}～R^{24}は、それぞれ独立して水素原子、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、またはハロゲン原子を示し、Xは、単結合、O、SまたはNHを示し、A^1は、水素

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、置換もしくは非置換の炭化水素基、1，3，5－トリアジン基、または置換もしくは非置換の下記式(12)もしくは式(13)

[化3]



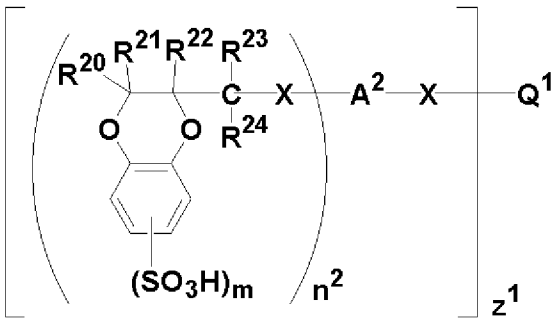
(12)



(13)

で示される基(式中、W^1およびW^2は、それぞれ独立して、O、S、S(O)基、S(O_2)基、また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、$1 \leqq n^1$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、$1 \leqq m \leqq 4$である。]

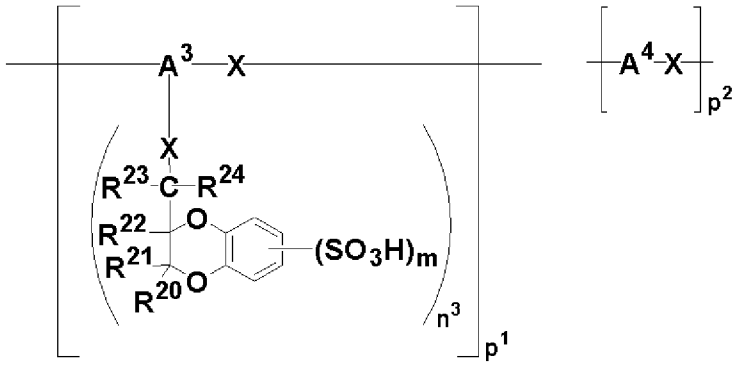
[化4]



(9)

(式中、R^{20}～R^{24}、Xおよびmは、前記と同じ意味を示す。A^2は、置換もしくは非置換の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、または置換もしくは非置換の前記式(12)もしくは式(13)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、置換もしくは非置換の炭化水素基、1，3，5－トリアジン基、または置換もしくは非置換の前記式(12)もしくは式(13)で示される基を表し、n^2は、(A^2の価数－1)と等しく、$1 \leqq n^2$を満足する整数であり、z^1は、Q^1の価数と等しく、$1 \leqq z^1$を満足する整数である。)

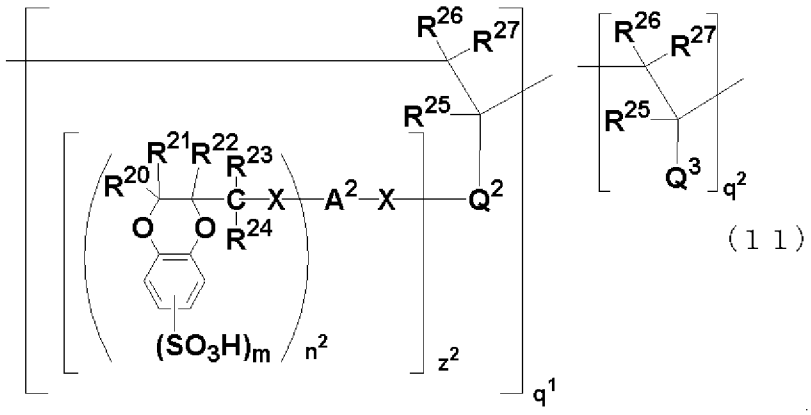
[化5]



（１０）

（式中、R^{20}～R^{24}、Xおよびmは、上記と同じ意味を示す。A^3は、置換もしくは非置換の3価以上の炭化水素基、3価の1，3，5－トリアジン基、または置換もしくは非置換の前記式(12)もしくは式(13)で示される基を表し、A^4は、置換もしくは非置換の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、または置換もしくは非置換の前記式(12)もしくは式(13)で示される基を表し、n^3は、(A^3の価数－2)と等しく、$1 \leqq n^3$を満足する整数であり、p^1は、$1 \leqq p^1$を満足する整数であり、p^2は、$0 \leqq p^2$を満足する整数であり、$1 \leqq p^1 + p^2 \leqq 10000$を満足する。）

[化6]



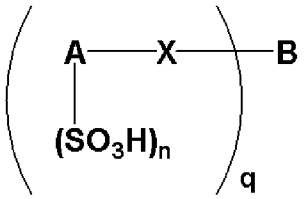
（１１）

（式中、R^{20}～R^{24}、A^2、X、mおよびn^2は、前記と同じ意味を示す。R^{25}～R^{27}は、それぞれ独立して水素原子、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、またはハロゲン原子を示し、Q^2は、置換もしくは非置換の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、または置換もしくは非置換の前記式(12)もしくは式(13)で示される基を表し、Q^3は、置換もしくは非置換の炭化水素基、1，3，5－トリアジン基、または置換もしくは非置換の前記式(12)もしくは式(13)で示される基を表し、z^2は、(Q^2の価数－1)と等しく、$1 \leqq z^2$を満足する整数であり、q^1は、$1 \leqq q^1$を満足する整数であ

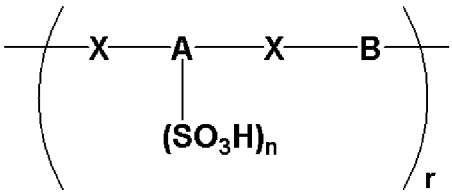
り、q^2は、$0 \leqq q^2$を満足する整数であり、$1 \leqq q^1 + q^2 \leqq 10000$を満足する。）

[5] 式（14）または式（15）で表されるアリールスルホン酸化合物を含む請求項2または3記載の電荷輸送性ワニス。

[化7]



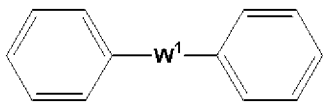
（１４）



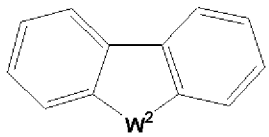
（１５）

〔式中、Xは、O、SまたはNHを表し、Aは、Xおよびn個の（SO_3H）基以外の置換基を有していてもよいナフタレン環またはアントラセン環を表し、Bは、置換もしくは非置換の炭化水素基、1，3，5－トリアジン基、または置換もしくは非置換の下記式（12）もしくは（13）

[化8]



（１２）



（１３）

で示される基（式中、W^1およびW^2は、それぞれ独立して、O、S、S（O）基、S（O_2）基、また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。）を表し、nは、Aに結合するスルホン酸基数を表し、$1 \leqq n \leqq 4$を満たす整数であり、qは、BとXとの結合数を示し、$1 \leqq q$を満たす整数であり、rは、繰り返し単位の数を示し、$1 \leqq r$を満たす整数である。〕

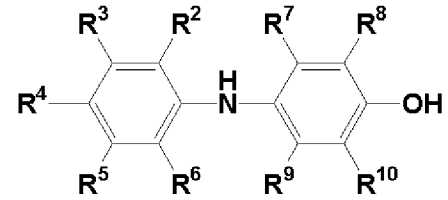
[6] 請求項2～5のいずれか1項記載の電荷輸送性ワニスを用いて作製される電荷輸送性薄膜。

[7] 請求項1記載の電荷輸送性物質を含む電荷輸送性薄膜。

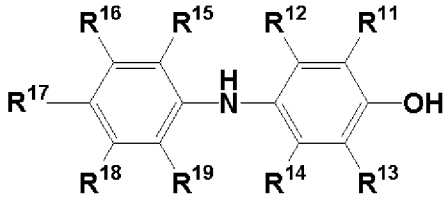
[8] 請求項6または7記載の電荷輸送性薄膜を備える有機エレクトロルミネッセンス素子。

[9] 式（2）または（3）

[化9]



(2)

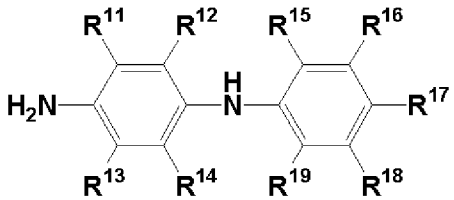


(3)

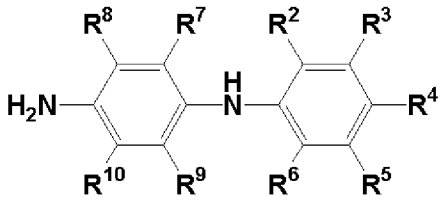
(式中、R^2～R^{19}は、互いに独立して水素原子、水酸基、アミノ基、シラノール基、チオール基、カルボキシル基、リン酸基、リン酸エステル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、ニトロ基、置換もしくは非置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基、スルホン基、またはハロゲン原子を示す。)

で表される4－ヒドロキシジフェニルアミン化合物と、式(4)または(5)

[化10]



(4)

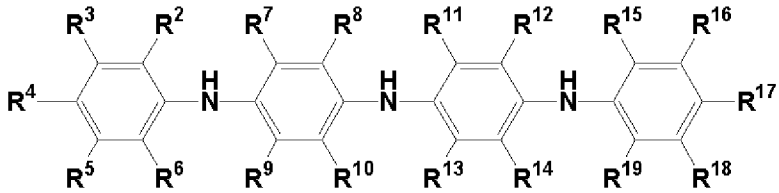


(5)

(式中、R^2～R^{19}は、前記と同じ意味を示す。)

で表される4－アミノジフェニルアミンとを、チタンアルコキシド触媒の存在下で反応させて、式(6)

[化11]

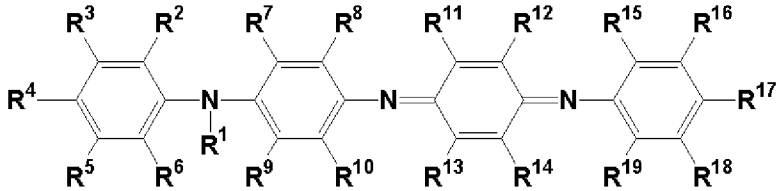


(6)

(式中、R^2～R^{19}は、前記と同じ意味を示す。)

で表されるフェニルテトラアニリン化合物を合成し、さらに酸化剤で処理することを特徴とする式(1)

[化12]

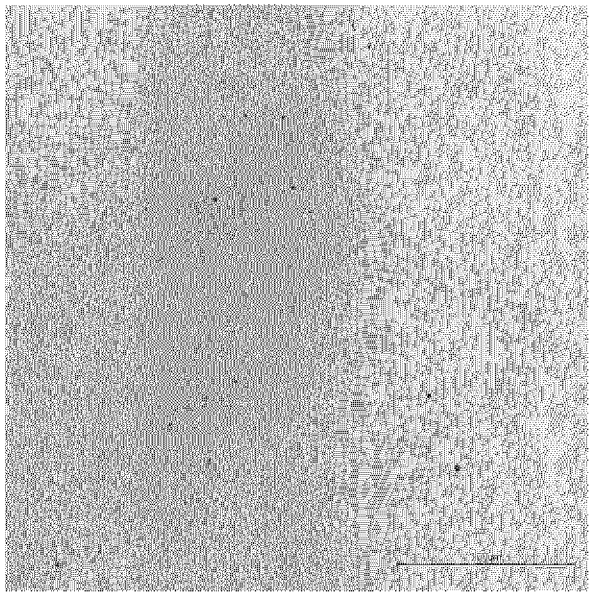


(1)

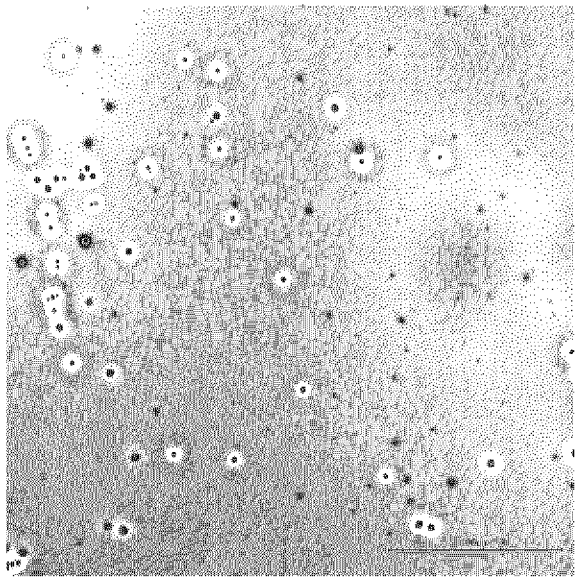
(式中、R^1は、水素原子、または置換もしくは非置換の一価炭化水素基を示し、R^2～R^{19}は、前記と同じ意味を示す。)

で表されるフェニルアミノ－N, N'－ジフェニルキノンジイミン誘導体の製造方法。

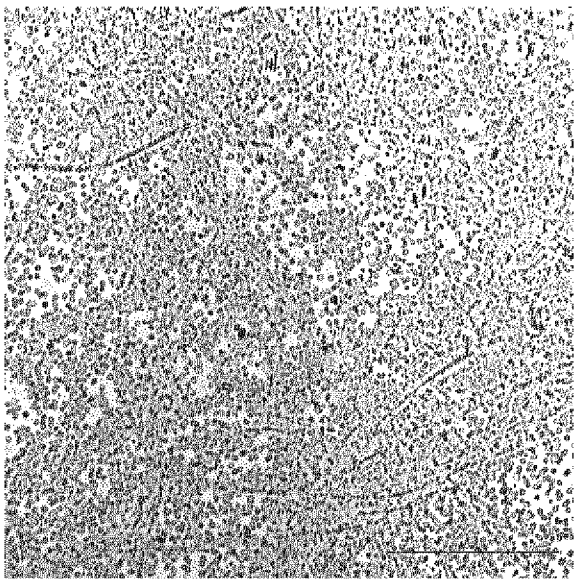
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/064060

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C251/22(2006.01)i, *C09D7/12*(2006.01)i, *C09D201/00*(2006.01)i, *C09K11/06*(2006.01)i, *H01B1/12*(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)
C07C251/00, C09D7/00, C09D201/00, C09K11/00, H01B1/00, H01L51/00

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 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

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	WO 2004/105446 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 02 December, 2004 (02.12.04), Pages 5 to 15 & US 2006/0225611 A1 & EP 1638372 A1	1-3,6-9
X	JP 2005-108828 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 21 April, 2005 (21.04.05), Pages 4 to 12 (Family: none)	1-3,6-9
X	WO 2005/000832 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 06 January, 2005 (06.01.05), Pages 5 to 15 & EP 1640372 A1	4-5

☒ 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	Date of mailing of the international search report
22 August, 2007 (22.08.07)	18 September, 2007 (18.09.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/064060

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/025342 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 09 March, 2006 (09.03.06), Pages 3 to 20 (Family: none)	4-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０６４０６０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C251/22(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i, C09K11/06(2006.01)i, H01B1/12(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C251/00, C09D7/00, C09D201/00, C09K11/00, H01B1/00, H01L51/00

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７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	関連する請求の範囲の番号
X	WO 2004/105446 A1(日産化学工業株式会社)2004.12.02　第5-15頁 & US 2006/0225611 A1 & EP 1638372 A1	1-3,6-9
X	JP 2005-108828 A(日産化学工業株式会社)2005.04.21　第4-12頁（ファミリーなし）	1-3,6-9
X	WO 2005/000832 A1(日産化学工業株式会社)2005.01.06　第5-15頁 & EP 1640372 A1	4-5

☑　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	国際調査報告の発送日
２２．０８．２００７	１８．０９．２００７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｈ　８３１８
前田　憲彦
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

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	関連する請求の範囲の番号
X	WO 2006/025342 A1(日産化学工業株式会社)2006.03.09　第3-20頁（ファミリーなし）	4-5