



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110226239 B

(45) 授权公告日 2022.08.09

(21) 申请号 201880007060.2

(72) 发明人 中家直树 吉武桂子

(22) 申请日 2018.01.18

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理  
有限责任公司 11204

(65) 同一申请的已公布的文献号

专利代理人 王达佐 洪欣

申请公布号 CN 110226239 A

(51) Int.Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

H05B 33/10 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.09.10

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

CN 1934725 A, 2007.03.21

2017-006991 2017.01.18 JP

CN 102132358 A, 2011.07.20

2017-126778 2017.06.28 JP

WO 2010013660 A1, 2010.02.04

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

CN 104371319 A, 2015.02.25

2019.07.16

TW 201024385 A, 2010.07.01

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 101679206 A, 2010.03.24

PCT/JP2018/001380 2018.01.18

CN 102364716 A, 2012.02.29

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 1938880 A, 2007.03.28

W02018/135580 JA 2018.07.26

审查员 孙宁宁

(73) 专利权人 日产化学株式会社

权利要求书3页 说明书25页 附图1页

地址 日本东京

(54) 发明名称

电荷传输性清漆和使用其的电荷传输性薄  
膜

(57) 摘要

本发明公开了一种包含特定的苯胺低聚物、受电子性掺杂剂、金属氧化物纳米粒子、以及有机溶剂的电荷传输性清漆，由该电荷传输性清漆制作的电荷传输性薄膜，具有该电荷传输性薄膜的电子器件和有机电致发光元件，以及使用该电荷传输性清漆的电荷传输性薄膜的制造方法。

1. 一种电荷传输性清漆, 其包含: 苯胺低聚物, 受电子性掺杂剂, 金属氧化物纳米粒子, 以及有机溶剂;

所述苯胺低聚物是平均分子量200~5000的由源自苯胺衍生物的多个相同或不同的结构单元所构成的化合物,

所述受电子性掺杂剂包含选自由芳基磺酸化合物、杂多酸化合物、含属于长式周期表的IIIA族或VA族的元素的离子化合物所构成的组中的至少一种,

所述金属氧化物纳米粒子是选自硼、硅、锗、砷、锑、碲、锡、钛、铝、锆、锌、铌、钽及钨的氧化物或者包含它们的混合氧化物的纳米粒子, 并且所述金属氧化物纳米粒子的一次粒子的平均粒径为500nm以下,

相对于所述金属氧化物纳米粒子与掺杂或未掺杂的所述苯胺低聚物的总重量, 所述金属氧化物纳米粒子的量为1重量%~98重量%;

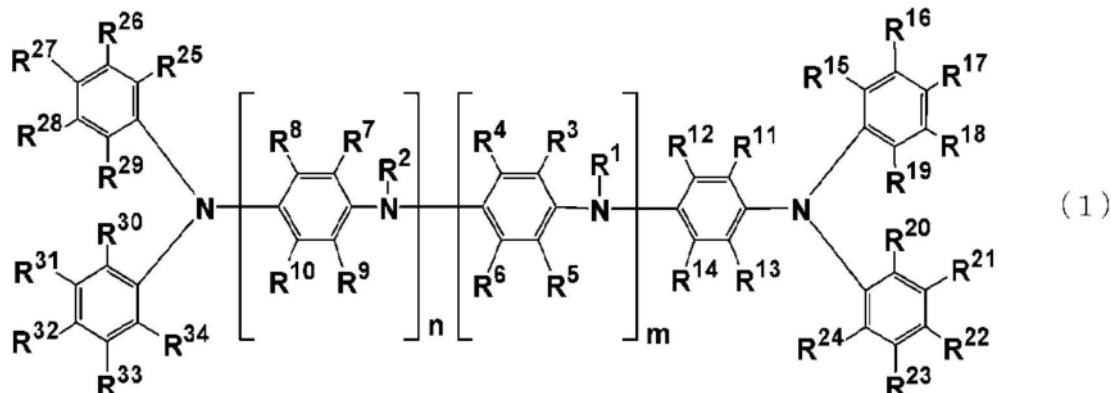
所述有机溶剂包含二醇系溶剂(A)以及除其之外的有机溶剂(B);

所述二醇系溶剂(A)包含选自由二醇二醚类、二醇酯醚类、二醇二酯类、二醇单醚类和二醇类所组成的组中的至少一种;

在设定所述二醇系溶剂(A)的总含量为重量wtA、所述有机溶剂(B)的总含量为重量wtB的情况下, 满足下列式(1-1):

$$0.05 \leq \frac{wtB}{(wtA+wtB)} \leq 0.50 \quad \text{式(1-1)。}$$

2. 如权利要求1所述的电荷传输性清漆, 其中, 所述苯胺低聚物是选自下列式(1)或式(1')所示的苯胺低聚物中的至少一种;

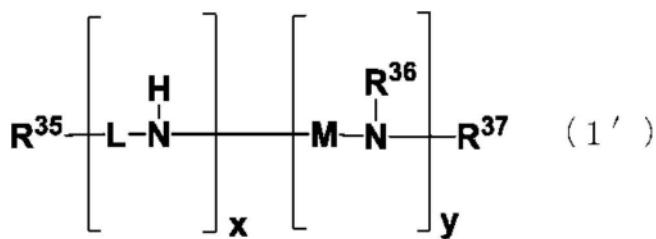


式(1)中,

R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>分别独立地表示氢原子、取代或未取代的一价烃基、叔丁氧基羰基或苄氧基羰基;

R<sup>3</sup>~R<sup>34</sup>分别独立地表示氢原子、羟基、硅烷醇基、硫醇基、羧基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、酰胺基、硝基、取代或未取代的一价烃基、有机氨基、有机氨基、甲硅烷基、有机硫基、酰基、磺酰基或卤素原子;

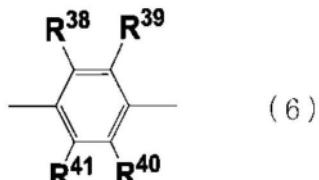
m和n各自独立为1以上的整数, 满足m+n≤20;



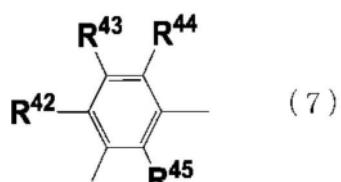
式(1')中，

R<sup>35</sup>、R<sup>36</sup>和R<sup>37</sup>分别独立地表示氢原子、未取代或取代的一价烃基或有机氧基；

L和M各自独立为下列通式(6)或(7)所示的二价的基；



(6)



(7)

R<sup>38</sup>~R<sup>45</sup>各自独立为氢原子、羟基、未取代或取代的一价烃基或有机氧基、酰基或磺酸基；

x和y各自独立为1以上的整数，满足x+y≤20。

3. 如权利要求2所述的电荷传输性清漆，其中，所述R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>各自独立为氢原子或叔丁氧基羰基；

所述R<sup>3</sup>~R<sup>34</sup>各自独立为氢原子、取代或未取代的一价烃基、有机氧基、有机氨基或卤素原子；

所述m和n各自独立为1以上的整数，满足m+n≤10。

4. 如权利要求2或3所述的电荷传输性清漆，其中，所述R<sup>3</sup>~R<sup>34</sup>各自独立为氢原子、取代或未取代的一价烃基、或卤素原子；

m和n各自独立为1以上的整数，满足m+n≤5。

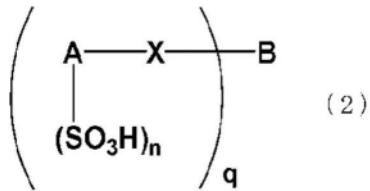
5. 如权利要求3所述的电荷传输性清漆，其中，所述R<sup>3</sup>~R<sup>34</sup>中的所述一价烃基是苯基、联苯基、萘基、或取代或未取代的芳基氨基。

6. 如权利要求3所述的电荷传输性清漆，其中，所述卤素原子是氟原子。

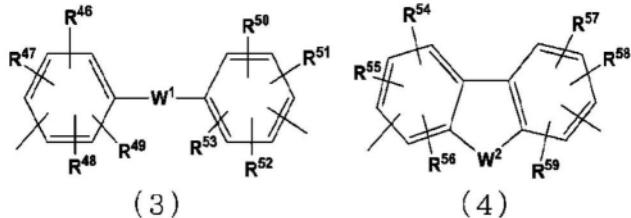
7. 如权利要求2所述的电荷传输性清漆，其中，所述R<sup>3</sup>~R<sup>34</sup>全部是氢原子。

8. 一种电荷传输性清漆，其包含：作为权利要求2所述的苯胺低聚物的氧化型的醌二亚胺化合物，受电子性掺杂剂，金属氧化物纳米粒子，以及有机溶剂。

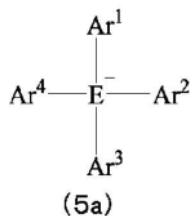
9. 如权利要求1~3以及5~8中任一项所述的电荷传输性清漆，其中，所述受电子性掺杂剂包含选自由杂多酸化合物、下列式(2)所示的芳基磺酸衍生物、以及下列式(5a)所示的阴离子与其抗衡阳离子组成的离子化合物所构成的组中的至少一种；



式(2)中,X表示O、S或NH,A表示任选具有除了X和n个(SO<sub>3</sub>H)基之外的取代基的萘环或蒽环,B表示未取代或取代的烃基、1,3,5-三嗪基、或者未取代或取代的下列式(3)或(4)所示的基团,n表示与A键合的磺酸基的数量且是满足1≤n≤4的整数,q表示B与X之间的键的数量且是满足1≤q的整数;



式(3)或(4)中,  $W^1$  和  $W^2$  分别独立地表示  $O$ 、 $S$ 、 $S(0)$  基、 $S(O_2)$  基、或者未取代或取代基所键合的  $N$ 、 $Si$ 、 $P$ 、 $P(0)$  基,  $W^1$  可以为单键,  $R^{46} \sim R^{59}$  分别独立地表示氢原子或卤素原子;



式(5a)中,E表示属于长式周期表的IIIA族或VA族的元素,Ar<sup>1</sup>~Ar<sup>4</sup>分别独立地表示任选具有取代基的芳香烃基或任选具有取代基的芳香杂环基。

10. 一种电荷传输性薄膜,其由权利要求1~9中任一项所述的电荷传输性清漆制作。

11. 如权利要求10所述的电荷传输性薄膜,其包含苯胺低聚物以及金属氧化物纳米粒子,其中,

通过包含金属氧化物纳米粒子,波长400nm~800nm的范围中的平均透过率提高。

12. 如权利要求10所述的电荷传输性薄膜,其包含苯胺低聚物以及金属氧化物纳米粒子,其中,

在石英基板上以50nm成膜时的波长400nm~800nm的范围中的平均透过率为90%以上。

13. 一种电子器件，其具有权利要求10所述的电荷传输性薄膜。

14. 一种有机电致发光元件,其具有权利要求10所述的电荷传输性薄膜。

15. 一种电荷传输性薄膜的制造方法,其包括下述步骤:将权利要求1~9中任一项所述的电荷传输性清漆涂布在基材上,并使溶剂蒸发。

## 电荷传输性清漆和使用其的电荷传输性薄膜

### 技术领域

[0001] 本申请为依据于2017年1月18日提出申请的日本特愿2017-006991及2017年6月28日提出申请的日本特愿2017-126778来主张优先权。这些日本申请的全部内容通过参考而明确地并入本说明书中。

[0002] 本发明涉及电荷传输性清漆。更详细而言,本发明涉及包含特定的成分的电荷传输性清漆和使用其形成的电荷传输性薄膜。

### 背景技术

[0003] 近年来,作为有机电致发光(以下称为“有机EL”)元件中的空穴注入层中的电荷传输性物质,逐渐使用苯胺低聚物(oligoaniline compound:低聚苯胺化合物),进行了改善该化合物的各种各样的特性。作为这种特性的例子,除了电荷传输性、用于有机EL元件时的发光效率和亮度特性之外,还可以举出用于在涂布含该化合物的电荷传输性清漆而形成空穴注入层时用于应对各种各样的涂布方式(旋转涂布、喷墨涂布、喷雾涂布等)的、特别是在有机溶剂中的溶解性等特性。

[0004] 本发明人等报告了具有特定的化学结构的苯胺低聚物显示出在有机溶剂中的良好溶解性的同时,若与电荷接受性物质组合使用,则显示出高电荷传输性,此外若用作有机EL元件的空穴注入层中的电荷传输性物质,则能够发挥出高发光效率和亮度特性(参照专利文献1)。

[0005] 有机EL元件的空穴注入层等电荷传输性薄膜期望在可见区域中的透光率高且未着色。目前已知,电荷传输性薄膜的着色会降低有机EL元件的颜色纯度和颜色重现性。而且,该着色在三色发光法、白色法和色彩转换法等有机EL显示器中的各种各样的全彩化技术中出现问题,成为稳定生产有机EL元件时的显著障碍。然而,苯胺低聚物通常是有色物质,因此存在的问题是,使用其制作的电荷传输性薄膜着色。苯胺低聚物通常在分子内具有包含多个相同的连续重复单元的结构,伴随该重复单元数的增加,该共轭体系越伸长,可见区域的吸光度越大(透光率越低),因此电荷传输性薄膜的着色越显著。

[0006] 目前已知:通过使用部分裁切了分子内的共轭体系的苯胺低聚物、部分包含由与苯胺单元不同的重复单元结构构成的共轭体系的苯胺低聚物,可以得到可见区域中的透光率高且着色受到抑制的电荷传输性薄膜(参照例如专利文献2)。然而,为了提高光的提取效率等,期望有着色更少的薄膜。此外,具有这种薄膜的有机EL元件中,在元件特性、寿命性能等方面还存在改善的余地。

[0007] 现有技术文献

- [0008] 专利文献1:国际公开第2008/129947号
- [0009] 专利文献2:国际公开第2008/032616号
- [0010] 专利文献3:日本特表2012-524834
- [0011] 专利文献4:日本特表2012-520381
- [0012] 专利文献5:日本专利第5381931号

[0013] 专利文献6:日本特开2002-151272

[0014] 非专利文献1:Advanced Materials,2011年,23 (6),p.740-745

## 发明内容

[0015] 发明所要解决的问题

[0016] 本发明就是鉴于这种情况而完成的,其目的在于提供一种在将苯胺低聚物用作电荷传输性物质的同时还给出可见区域中的透光率高且着色更少的电荷传输性薄膜的电荷传输性清漆,以及使用这种电荷传输性清漆而得到的电荷传输性薄膜。

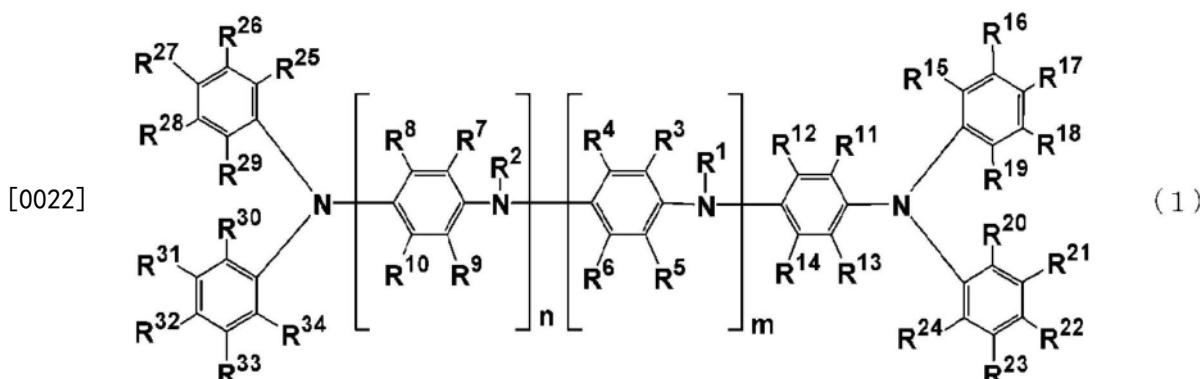
[0017] 解决问题的手段

[0018] 为了实现上述目的,本发明人等反复进行了深入研究。其结果是,出乎意料地发现,在电荷传输性清漆中,通过将特定的苯胺低聚物和用于赋予电荷传输性的受电子性掺杂剂一起与金属氧化物纳米粒子组合使用,即使苯胺低聚物自身的化学结构不变,所得电荷传输性薄膜的可见区域中的透光率也得到显著改善,因此,不仅大幅减少了电荷传输性薄膜的着色,而且还进一步提高了其他特性。本发明是基于上述新发现而得以完成。

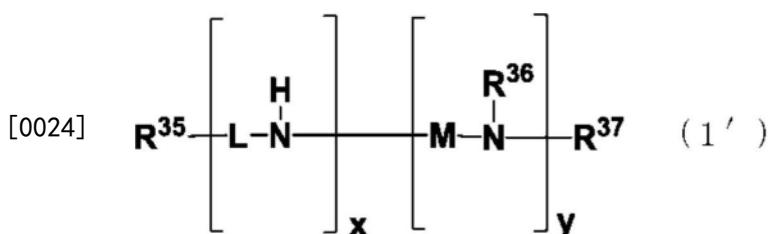
[0019] 即,本发明提供如下技术方案。

[0020] 1. 一种电荷传输性清漆,其包含:苯胺低聚物,受电子性掺杂剂,金属氧化物纳米粒子,以及有机溶剂。

[0021] 2. 如前项1所述的电荷传输性清漆,其中,前述苯胺低聚物是选自下列式(1)或式(1')所示的苯胺低聚物中的至少一种:

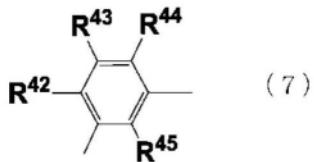
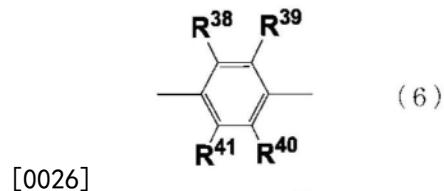


[0023] 式(1)中,  $R^1$  和  $R^2$  分别独立地表示氢原子、取代或未取代的一价烃基、叔丁氧基羰基或苄氧基羰基;  $R^3$  ~  $R^{34}$  分别独立地表示氢原子、羟基、硅烷醇基、硫醇基、羧基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、酰胺基、硝基、取代或未取代的一价烃基、有机氧基、有机氨基、甲硅烷基(organosilyl group)、有机硫基、酰基、磺酰基或卤素原子;  $m$  和  $n$  各自独立为1以上的整数且满足  $m+n \leq 20$ 。



[0025] 式(1')中,  $R^{35}$ 、 $R^{36}$  和  $R^{37}$  分别独立地表示氢原子、未取代或取代的一价烃基或有机

氧基;L和M各自独立为通式(6)或(7)所示的二价的基;



[0027] R<sup>38</sup>~R<sup>45</sup>各自独立为氢原子、羟基、未取代或取代的一价烃基或有机氧基、酰基或磺酸基;x和y各自独立为1以上的整数,满足x+y≤20。

[0028] 3.如前项2所述的电荷传输性清漆,其中,前述R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>各自独立为氢原子或叔丁氧基羰基;

[0029] 前述R<sup>3</sup>~R<sup>34</sup>各自独立为氢原子、取代或未取代的一价烃基、有机氧基、有机氨基或卤素原子;

[0030] 前述m和n各自独立为1以上的整数,满足m+n≤10。

[0031] 4.如前项2或3所述的电荷传输性清漆,其中,前述R<sup>3</sup>~R<sup>34</sup>各自独立为氢原子、取代或未取代的一价烃基、或卤素原子;

[0032] m和n各自独立为1以上的整数,满足m+n≤5。

[0033] 5.如前项3所述的电荷传输性清漆,其中,前述R<sup>3</sup>~R<sup>34</sup>中的一价烃基是苯基、联苯基、萘基、或取代或未取代的芳基氨基。

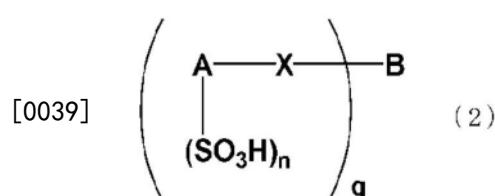
[0034] 6.如前项3所述的电荷传输性清漆,其中,前述卤素原子是氟原子。

[0035] 7.如前项2所述的电荷传输性清漆,其中,前述R<sup>3</sup>~R<sup>34</sup>全部是氢原子。

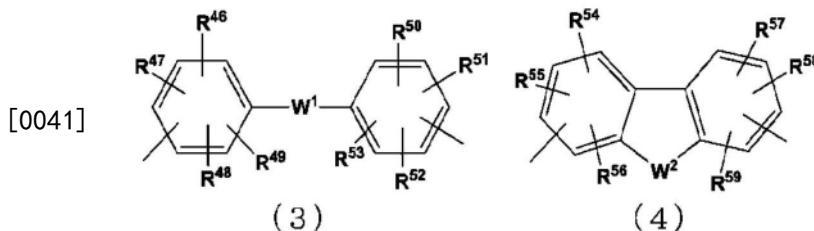
[0036] 8.一种电荷传输性清漆,其包含:作为前项2所述的苯胺低聚物的氧化型的醌二亚胺化合物,受电子性掺杂剂,金属氧化物纳米粒子,以及有机溶剂。

[0037] 9.如前项1~8中任一项所述的电荷传输性清漆,其中,前述受电子性掺杂剂物质包含选自由芳基磺酸化合物、杂多酸化合物、含属于长式周期表的IIIA族(第13族)的元素的离子化合物所构成的组中的至少一种。

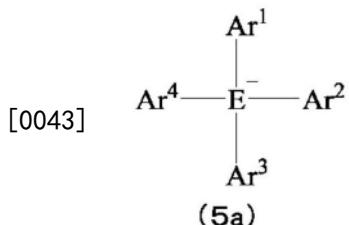
[0038] 10.如前项1~9中任一项所述的电荷传输性清漆,其中,前述受电子性掺杂剂物质包含选自由杂多酸化合物、下列式(2)所示的芳基磺酸衍生物、下列式(5a)所示的阴离子与其抗衡阳离子组成的离子化合物所构成的组中的至少一种;



[0040] 式(2)中,X表示O、S或NH,A表示任选具有除了X和n个(SO<sub>3</sub>H)基之外的取代基的萘环或蒽环,B表示未取代或取代的烃基、1,3,5-三嗪基、或者未取代或取代的下列式(3)或(4)所示的基团,n表示与A键合的磺酸基的数量且是满足1≤n≤4的整数,q表示B与X之间的键的数量且是满足1≤q的整数;



[0042] 式(3)或(4)中,  $W^1$ 和 $W^2$ 分别独立地表示0、S、 $S(O)$ 基、 $S(O_2)$ 基、或者未取代或取代基所键合的N、Si、P、 $P(O)$ 基,  $W^1$ 可以为单键,  $R^{46} \sim R^{59}$ 分别独立地表示氢原子或卤素原子;



[0044] 式(5a)中,  $E$ 表示属于长式周期表的IIIA族(第13族)或VA族(第15族)的元素,  $Ar^1 \sim Ar^4$ 分别独立地表示任选具有取代基的芳香烃基或任选具有取代基的芳香杂环基。

[0045] 11. 一种电荷传输性薄膜, 其由前项1~10中任一项记载的电荷传输性清漆制作。

[0046] 12. 一种电子器件, 其具有前项11所述的电荷传输性薄膜。

[0047] 13. 一种有机电致发光元件, 其具有前项11所述的电荷传输性薄膜。

[0048] 14. 一种电荷传输性薄膜的制造方法, 其包括下述步骤: 将前项1~10中任一项记载的电荷传输性清漆涂布在基材上, 并使溶剂蒸发。

[0049] 15. 一种电荷传输性薄膜, 其包含苯胺低聚物以及金属氧化物纳米粒子; 其中, 通过包含金属氧化物纳米粒子, 波长400nm~800nm的范围中的平均透过率提高。

[0050] 16. 一种电荷传输性薄膜, 其包含苯胺低聚物以及金属氧化物纳米粒子; 其中, 在石英基板上以50nm成膜时的波长400nm~800nm的范围中的平均透过率为90%以上。

[0051] 发明效果

[0052] 本发明的电荷传输性清漆包含作为有色物质的以往的苯胺低聚物作为电荷传输性物质, 尽管如此, 使用其制作的电荷传输性薄膜与使用以往电荷传输性清漆制作的物质相比, 可见区域中的透光率得到显著改善, 因此电荷传输性薄膜的着色大幅减少, 在此基础上其他特性方面也确认到显著提高。因此, 通过使用本发明的电荷传输性清漆, 可以在不改变以往的苯胺低聚物的化学结构的情况下, 使所得电荷传输性薄膜以及使用该薄膜而制造的有机EL元件的各种特性均得到显著改善。

## 附图说明

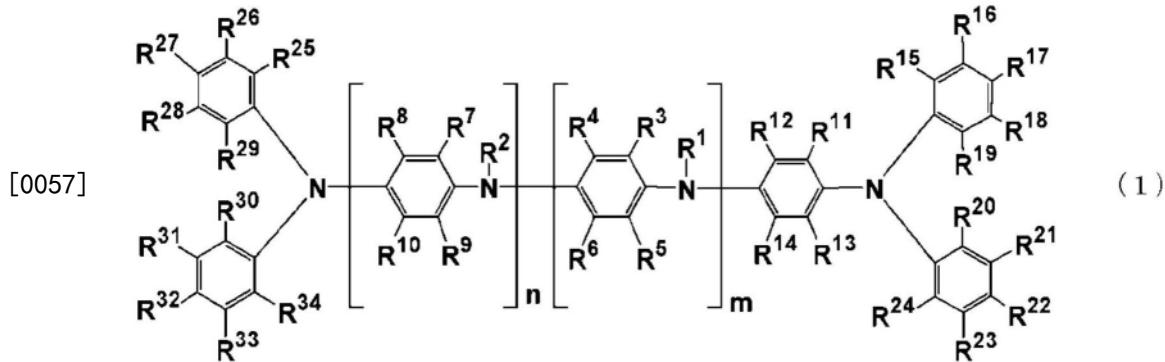
[0053] 图1是示出在石英基板上使用本发明的电荷传输性清漆和以往的电荷传输性清漆制作的薄膜(分别为实施例2-1和比较例2-1)在可见区域中的透光率的图表。

[0054] 图2是示出在石英基板上使用本发明的电荷传输性清漆和以往的电荷传输性清漆制作的薄膜(分别为实施例2-2和比较例2-2)在可见区域中的透光率的图表。

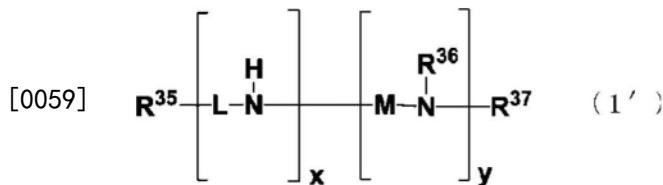
## 具体实施方式

[0055] 下面, 针对本发明进一步详细说明。

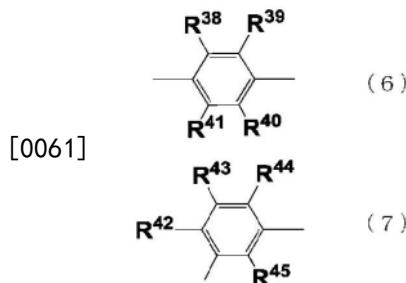
[0056] 本发明的电荷传输性清漆中包含的苯胺低聚物是平均分子量200~5000的由源自苯胺衍生物的多个结构单元(可以相同或不同)构成的化合物。苯胺低聚物中,相邻的两个前述结构单元彼此键合。此外,苯胺低聚物中包含两种以上的不同的前述结构单元的情况下,前述结构单元可以按任意的顺序排列。本发明中,作为电荷传输性物质,可以使用任意的苯胺低聚物,优选包含下列式(1)或(1')所示的苯胺低聚物(参照国际公开第2008/129947号(专利文献1)和日本特开2002-151272(专利文献6))。



[0058] 式(1)中,  $R^1$  和  $R^2$  分别独立地表示氢原子、取代或未取代的一价烃基、叔丁氧基羰基或苄氧基羰基;  $R^3$ ~ $R^{34}$  分别独立地表示氢原子、羟基、硅烷醇基、硫醇基、羧基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、酰胺基、硝基、取代或未取代的一价烃基、有机氧基、有机氨基、甲硅烷基、有机硫基、酰基、磺酰基或卤素原子;  $m$  和  $n$  各自独立为1以上的整数, 满足  $m+n \leq 20$ 。



[0060] 式(1')中,  $R^{35}$ 、 $R^{36}$  和  $R^{37}$  分别独立地表示氢原子、未取代或取代的一价烃基或有机氧基;  $L$  和  $M$  各自独立为下列通式(6)或(7)所示的二价的基;



[0062]  $R^{38}$ ~ $R^{45}$  各自独立为氢原子、羟基、未取代或取代的一价烃基或有机氧基、酰基或磺酸基;  $x$  和  $y$  各自独立为1以上的整数, 满足  $x+y \leq 20$ 。

[0063] 上述一价烃基中的碳原子数没有特别地限定, 碳原子数优选为1~20、更优选为1~8。

[0064] 作为取代或未取代一价烃基的具体例, 可以举出: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正己基、正辛基、2-乙基己基、癸基等烷基; 环戊基、环己基等环烷基; 双环己烷基等双环烷基; 乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、1或2或3-丁烯基、己烯基等烯基; 苯基、二甲苯基、甲苯基、联苯基、萘基等芳基; 苯甲基、苯基乙基、苯基环己

基等芳烷基等；这些一价烃基的氢原子中的一部分或全部被卤素原子、羟基、烷氧基、磺酰基等替代而得到的基团。

[0065] 需要说明的是，未取代是指键合有氢原子。此外，取代基中，可以包含取代基彼此连接成为环状的部分。

[0066] 上述R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>分别独立地优选为氢原子、甲基、乙基或叔丁氧基羰基，特别优选为氢原子、叔丁氧基羰基。即，适合的是，R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>均为氢原子，均为叔丁氧基羰基，R<sup>1</sup>为氢原子且R<sup>2</sup>为叔丁氧基羰基，R<sup>1</sup>为叔丁氧基羰基且R<sup>2</sup>为氢原子。

[0067] 上述式(1)中，R<sup>3</sup>～R<sup>34</sup>分别独立地表示氢原子、羟基、氨基、硅烷醇基、硫醇基、羧基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、酰胺基、硝基、取代或未取代的一价烃基、有机氧基、有机氨基、甲硅烷基、有机硫基、酰基、磺酰基、卤素原子等。

[0068] 作为取代或未取代的一价烃基的具体例，可以举出与上述相同的基团。

[0069] 作为有机氧基的具体例，可以举出烷氧基、烯基氧基、芳基氧基等，作为这些烷基、烯基，也可以举出与上述例示的取代基相同的基团。

[0070] 作为有机氨基的具体例，可以举出：甲基氨基、乙基氨基、丙基氨基、丁基氨基、戊基氨基、己基氨基、庚基氨基、辛基氨基、壬基氨基、癸基氨基、月桂基氨基等烷基氨基；二甲基氨基、二乙基氨基、二丙基氨基、二丁基氨基、二戊基氨基、二己基氨基、二庚基氨基、二辛基氨基、二壬基氨基、二癸基氨基等二烷基氨基；环己基氨基等环烷基氨基；二环己基氨基等二环烷基氨基；吗啉基；联苯基氨基等芳基氨基等。

[0071] 作为甲硅烷基的具体例，可以举出三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三丙基甲硅烷基、三丁基甲硅烷基、三戊基甲硅烷基、三己基甲硅烷基、戊基二甲基甲硅烷基、己基二甲基甲硅烷基、辛基二甲基甲硅烷基、癸基二甲基甲硅烷基等。

[0072] 作为有机硫基的具体例，可以举出甲硫基、乙硫基、丙硫基、丁硫基、戊硫基、己硫基、庚硫基、辛硫基、壬硫基、癸硫基、十二烷硫基等烷硫基。

[0073] 作为酰基的具体例，可以举出甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基、异戊酰基、苯甲酰基等。

[0074] 作为卤素原子，可以举出氯、溴、氟、碘原子。

[0075] 作为磷酸酯基，可以举出-P(0)(OQ<sup>1</sup>)(OQ<sup>2</sup>)。

[0076] 作为酯基，可以举出-C(0)OQ<sup>1</sup>、-OC(0)Q<sup>1</sup>。

[0077] 作为硫酯基，可以举出-C(S)OQ<sup>1</sup>、-OC(S)Q<sup>1</sup>。

[0078] 作为酰胺基，可以举出-C(0)NHQ<sup>1</sup>、-NHC(0)Q<sup>1</sup>、-C(0)NQ<sup>1</sup>Q<sup>2</sup>、-NQ<sup>1</sup>C(0)Q<sup>2</sup>。

[0079] 在此，上述Q<sup>1</sup>和Q<sup>2</sup>表示烷基、烯基或芳基，针对这些可以举出与上述一价烃基所例示的基团相同的基团。

[0080] R<sup>3</sup>～R<sup>34</sup>中，对于上述一价烃基、有机氧基、有机氨基、甲硅烷基、有机硫基、酰基、磷酸酯基、酯基、硫酯基和酰胺基等中的碳原子数没有特别地限定，一般而言碳原子数为1～20、优选为1～8。

[0081] 这些之中，作为R<sup>3</sup>～R<sup>34</sup>，优选彼此独立为氢原子、取代或未取代的一价烃基、有机氧基、有机氨基或卤素原子，特别适合是氢原子、取代或未取代的一价烃基、或卤素原子。

[0082] 在此，作为一价烃基，适合的是苯基、联苯基或萘基。

[0083] 作为卤素原子，适合的是氟原子。作为有机氨基，优选为芳基氨基，特别适合的是

联苯基氨基。

[0084] 一种实施方式中,  $R^3 \sim R^{34}$  全部是氢原子。

[0085] 一种实施方式中,  $R^{37}$  是任选具有取代基的苯基。

[0086] 上述式(1)中,  $m$  和  $n$  各自独立为 1 以上, 且是满足  $m+n \leq 20$  的整数, 特别地, 优选满足  $m+n \leq 10$ , 更优选满足  $m+n \leq 5$ 。

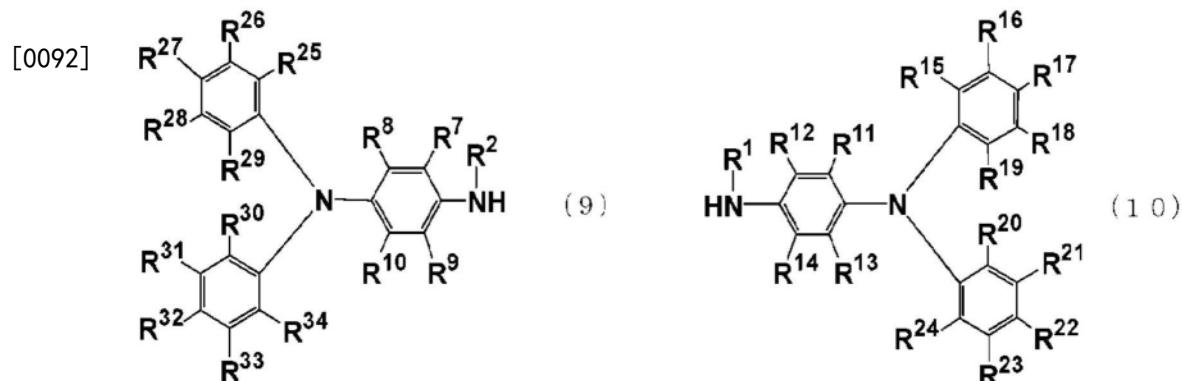
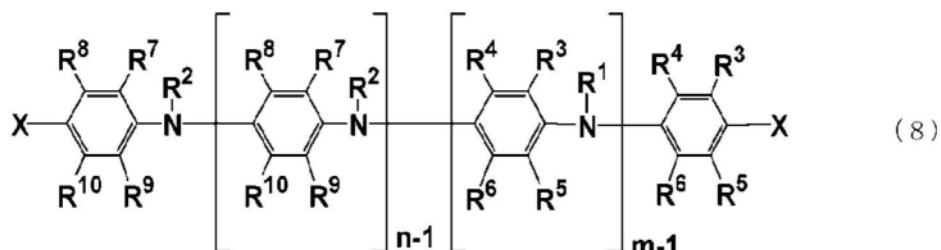
[0087] 通过调整为这些范围, 在发挥出良好的电荷传输性的同时, 容易确保对各种溶剂的溶解性。

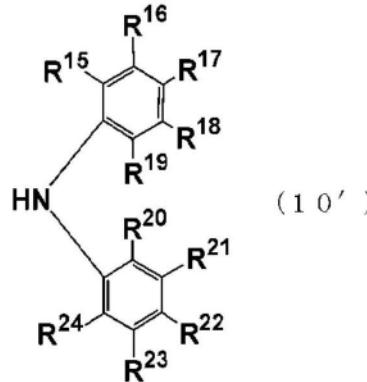
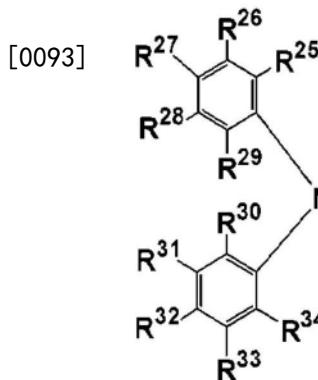
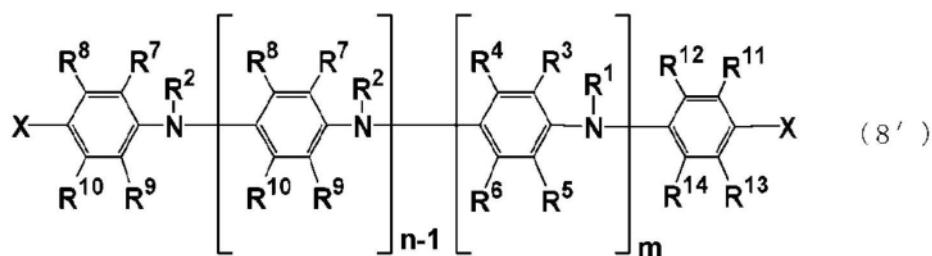
[0088] 式(1)的苯胺低聚物考虑到在提高溶解性的同时使电荷传输性达到均匀, 优选不具有分子量分布的苯胺低聚物, 换言之, 优选为分散度为 1 的苯胺低聚物。

[0089] 该分子量为了抑制材料的挥发和表现电荷传输性, 作为下限通常为 200 以上、优选为 400 以上; 此外, 为了提高溶解性, 作为上限通常为 5000 以下、优选为 3000 以下。

[0090] 作为上述式(1)所示的苯胺低聚物的制造方法, 可以举出如下方法。

[0091] 即, 使下述苯胺低聚物式(8)的卤素原子  $X$  与下列式(9)和(10)的具有三苯胺结构的胺化合物发生作用, 或者使下列式(8')的苯胺低聚物的卤素原子  $X$  与下列式(9')和(10')的具有二苯胺结构的胺化合物发生作用。在该情况下, 对于反应方法没有特别地限定, 例如可以使用常规的亲核取代反应。





[0094] 苯胺低聚物(8)和(8')还可以使用该结构中的氨基被保护的化合物。作为氨基的保护基,可以举出上述叔丁氧基羰基、苄氧基羰基等。

[0095] 式(9)和(9')或者式(10)和(10')的胺化合物的使用量相对于苯胺低聚物(8)或(8')适合为2倍摩尔。

[0096] 在使苯胺低聚物(8)与式(9)或(9')、或者式(10)或(10')的胺化合物反应的情况下,还可以使用催化剂。作为该催化剂,可以举出例如乙酸钯(II)、三(二苯甲叉基丙酮)钯(0)、双(二苯甲叉基丙酮)钯(0)、(1,1'-双-(二苯基膦基)二茂铁)二氯化钯等。此外,作为配体,可以举出(三叔丁基膦)、(2,2'-双(二苯基膦基)-1,1'-联萘)、(三邻甲苯甲酰基膦)等;作为碱,可以举出NaOtBu、CsCO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaOPh等;作为溶剂,可以举出甲苯、二甲苯、THF、NMP、DMF、1,4-二噁烷等。

[0097] 反应温度优选为0~160℃的范围。反应时间通常为0.1~100小时。反应结束后,可以通过如下方式进行提纯:蒸馏去除反应溶剂,利用固-液萃取或液-液萃取而去除无机盐,进行重结晶,利用硅胶柱色谱等。

[0098] 需要说明的是,使用氨基被保护的苯胺低聚物的情况下,可以通过使三氟乙酸、盐酸等强酸发生作用而去除保护基。

[0099] 此外,制成包含氨基被保护的苯胺低聚物和酸系的掺杂剂的电荷传输性清漆的情况下,在制作薄膜时保护基脱离,因此,在该情况下也可以直接将氨基被保护的苯胺低聚物用作电荷传输性物质。

[0100] 特别地,氨基被保护的苯胺低聚物与未保护的化合物相比,在有机溶剂中的溶解性更优异,能够适合地用作示出高溶解性的主体。

[0101] 式(1')的低聚苯胺部的取代基R<sup>35</sup>和R<sup>36</sup>~R<sup>45</sup>一般而言是氢,但为了提高在溶剂中的溶解性,适合为烷基、烷氧基、环己基、联苯基、双环己烷基、苯基环己基等。例如,作为烷基,一般而言有甲基、乙基、丙基等;作为碳原子数,一般而言为1至4,但可以导入碳原子数至20。低聚苯胺部分的x和y的数各自独立为1以上的整数,在考虑该导电性的情况下,期望

为2以上,此外,在考虑对该溶剂的溶解性的情况下,期望为20以下。

[0102] 取代基R<sup>36</sup>适合为氢原子、羟基、未取代或取代的一价烃基或有机氧基、酰基、碳原子数1~20的烷基、或碳原子数1~20的烷氧基。例如,作为烷基,一般而言有甲基、乙基、丙基等,作为碳原子数,一般而言为1至4,但可以导入碳原子数至20。

[0103] 本发明所涉及的电荷传输性清漆作为电荷传输性物质,包含式(1)或式(1')所示的苯胺低聚物、或作为苯胺低聚物的氧化型(oxidized form,日文为“酸化体”)的醌二亚胺化合物。

[0104] 在此,电荷传输性清漆是指将电荷传输机构的主体、即包含式(1)或式(1')的苯胺低聚物和受电子性掺杂剂的电荷传输性有机材料在至少一种溶剂中溶解或分散进而分散有金属氧化物纳米粒子而得到的物质。

[0105] 需要说明的是,电荷传输性是指与导电性相同的含义,是指空穴传输性、电子传输性、空穴和电子双电荷传输性中任一者。本发明的电荷传输性清漆本身可以具有电荷传输性,也可以是使用清漆而得到的固体膜具有电荷传输性。

[0106] 为了提高本发明的电荷传输性清漆的电荷传输能力等而使用的受电子性掺杂剂优选具有高受电子性。关于受电子性掺杂剂的溶解性,只要溶解于清漆中使用的至少一种溶剂,则没有特别限定。

[0107] 作为受电子性掺杂剂,使用无机酸、有机酸、有机或无机氧化剂等。

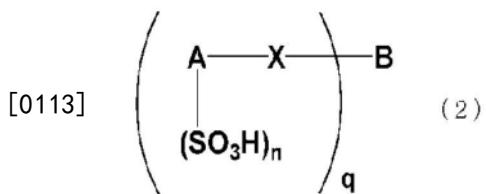
[0108] 作为有机酸,可使用聚合物有机酸和/或低分子有机酸(非聚合物有机酸)。

[0109] 一种实施方式中,有机酸是磺酸,也可以是其盐(-SO<sub>3</sub>M(在此,M是碱金属离子(例如Na<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>等)、铵(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)、单烷基铵、二烷基铵、以及三烷基铵(三乙铵等))。该磺酸之中,优选为芳基磺酸。

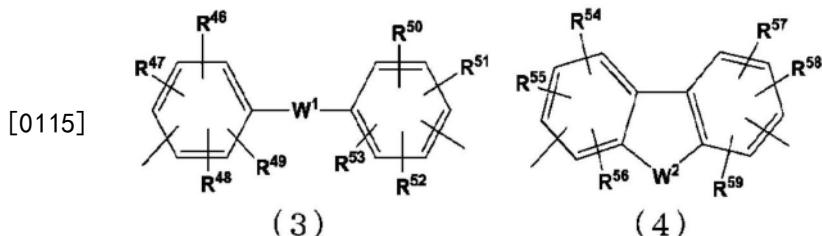
[0110] 在一些实施方式中,作为受电子性掺杂剂的具体例,可以举出但不限于这些:氯化氢、硫酸、硝酸、磷酸等无机强酸;氯化铝(III)(AlCl<sub>3</sub>)、四氯化钛(IV)(TiCl<sub>4</sub>)、三溴化硼(BBr<sub>3</sub>)、三氟化硼醚络合物(BF<sub>3</sub>•OEt<sub>2</sub>)、氯化铁(III)(FeCl<sub>3</sub>)、氯化铜(II)(CuCl<sub>2</sub>)、五氯化锑(V)(SbCl<sub>5</sub>)、五氟化砷(V)(AsF<sub>5</sub>)、五氟化磷(PF<sub>5</sub>)、三(4-溴苯基)铝六氯锑酸盐(TBPAH)等路易斯酸;聚苯乙烯磺酸等聚合物有机酸;苯磺酸、对甲苯磺酸、樟脑磺酸、羟基苯磺酸、5-磺基水杨酸、十二烷基苯磺酸、国际公开第2005/000832号中记载的1,4-苯并二噁烷二磺酸衍生物、国际公开第2006/025342号中记载的芳基磺酸衍生物、日本特开2005-108828号公报中记载的二壬基萘磺酸衍生物等低分子有机酸(非聚合物有机酸);7,7,8,8-四氟基醌二甲烷(TCNQ)、2,3-二氯-5,6-二氟基-1,4-苯醌(DDQ)、碘、杂多酸化合物等有机或无机氧化剂。

[0111] 在一些实施方式中,受电子性掺杂剂包含选自芳基磺酸化合物、杂多酸化合物、含属于长式周期表的IIIA族的元素的离子化合物所构成的组中的至少一种。

[0112] 作为特别优选的受电子性掺杂剂,可以举出:聚苯乙烯磺酸等聚合物有机酸、5-磺基水杨酸、十二烷基苯磺酸、国际公开第2005/000832号中记载的1,4-苯并二噁烷二磺酸衍生物、日本特开2005-108828号公报中记载的二壬基萘磺酸衍生物等低分子有机酸(非聚合物有机酸)。此外,也可以优选使用下列式(2)所示的磺酸衍生物。



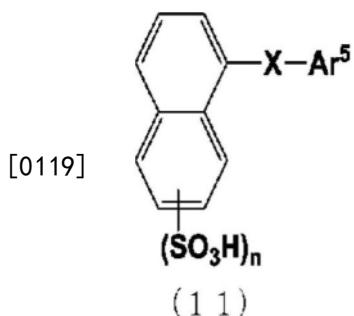
[0114] 式(2)中,X表示O、S或NH,A表示任选具有除了X和n个(SO<sub>3</sub>H)基之外的取代基的萘环或蒽环,B表示未取代或取代的烃基、1,3,5-三嗪基、或者未取代或取代的下列式(3)或(4)所示的基团,n表示与A键合的磺酸基的数量且是满足1≤n≤4的整数,q表示B与X之间的键的数量且是满足1≤q的整数;



[0116] 式(3)或(4)中,W<sup>1</sup>和W<sup>2</sup>分别独立地表示O、S、S(0)基、S(O<sub>2</sub>)基、或者未取代或取代基所键合的N、Si、P、P(0)基,W<sup>1</sup>可以为单键,R<sup>46</sup>~R<sup>59</sup>分别独立地表示氢原子或卤素原子。

[0117] 式(3)或(4)的R<sup>46</sup>~R<sup>59</sup>优选为氟原子,更优选全部为氟原子。式(3)的W<sup>1</sup>优选为单键。最优选的是,式(3)中的W<sup>1</sup>为单键,R<sup>46</sup>~R<sup>53</sup>全部为氟原子。

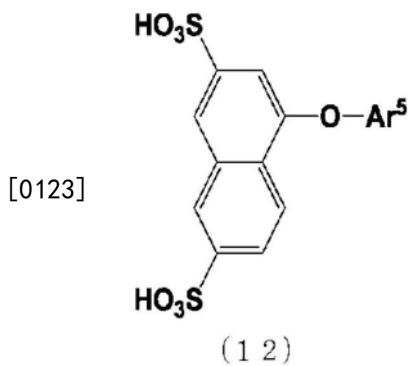
[0118] 本发明所涉及的芳基磺酸化合物还可以进一步使用下列式(11)所示的物质。



[0120] 式(11)中,X表示O、S或NH;Ar<sup>5</sup>表示芳基;n表示磺酰基的数量,且是满足1~4的整数。

[0121] 前述式(11)中,X表示O、S或NH,但从合成容易的观点出发,特别优选为O。

[0122] n表示与萘环键合的磺酰基的数量,且是满足1~4的整数,但考虑到对该化合物赋予高受电子性和高溶解性,优选n=1或2。其中,下列式(12)所示的化合物是适合的。

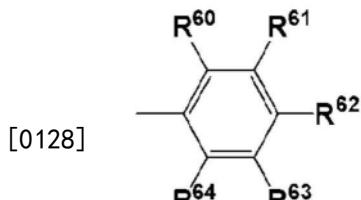


[0124] 式(12)中,Ar<sup>5</sup>表示芳基。

[0125] 作为式(11)和式(12)中的芳基,可以举出苯基、二甲苯基、甲苯基、联苯基、萘基等芳基,这些芳基可以具有取代基。

[0126] 作为该取代基,可以举出但不限定于羟基、氨基、硅烷醇基、硫醇基、羧基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、酰胺基、硝基、氰基基、一价烃基、有机氧基、有机氨基、甲硅烷基、有机硫基、酰基、磺酰基、卤素原子等。

[0127] 这些芳基之中,特别优选使用下列式(13)所示的芳基。



(13)

[0129] 式(13)中,R<sup>60</sup>~R<sup>64</sup>彼此独立地表示氢原子、卤素原子、硝基、碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的卤化烷基、碳原子数2~10的卤化烯基。

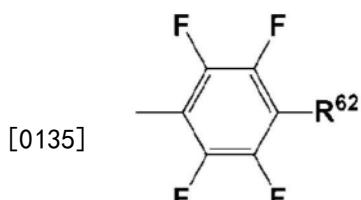
[0130] 式(13)中,作为卤素原子,可以为氯、溴、氟、碘原子中任一者,本发明中,特别适合为氟原子。

[0131] 作为碳原子数1~10的烷基,可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、2-乙基己基、正癸基、环戊基、环己基等。

[0132] 作为碳原子数1~10的卤化烷基,可以举出三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、1,1,2,2,2-五氟乙基、3,3,3-三氟丙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、1,1,2,2,3,3,3-七氟丙基、4,4,4-三氟丁基、3,3,4,4,4-五氟丁基、2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基、1,1,2,2,3,3,4,4-九氟丁基等。

[0133] 作为碳原子数2~10的卤化烯基,可以举出全氟乙烯基、全氟丙烯基(烯丙基)、全氟丁烯基等。

[0134] 这些之中,考虑到进一步提高在有机溶剂中的溶解性,特别优选使用下列式(14)所示的芳基。



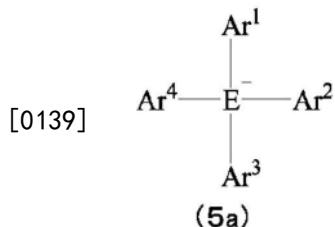
(14)

[0136] 式(14)中,R<sup>62</sup>表示氢原子、卤素原子、硝基、碳原子数1~10的烷基、碳原子数1~10的卤化烷基、碳原子数2~10的卤化烯基。

[0137] 式(14)中,R<sup>62</sup>特别优选为卤化烷基、卤化炔基、硝基,更优选为三氟甲基、全氟丙烯基、硝基。

[0138] 进一步,由下列式(5a)或Z<sup>1</sup>所示的阴离子和其抗衡阳离子(counter cation)所构

成的离子化合物也可以优先用作受电子性掺杂剂。



[0140] 式(5a)中, E表示属于长式周期表的IIIA族(第13族)或VA族(第15族)的元素, Ar<sup>1</sup>~Ar<sup>4</sup>分别独立地表示任选具有取代基的芳香烃基或任选具有取代基的芳香杂环基。

[0141] 式(5a)中, E在属于长式周期表的IIIA族或VA族的元素中优先为硼、镓、磷、锑, 更优先为硼。

[0142] 式(5a)中, 作为芳香烃基、芳香杂环基的例示, 可以举出源自5或6元环的单环或2~4个稠环的一价基团。其中, 从化合物的稳定性、耐热性的观点出发, 优先为源自苯环、萘环、吡啶环、吡嗪环、哒嗪环、嘧啶环、三嗪环、喹啉环、异喹啉环的一价基团。

[0143] 进一步, 更优先在Ar<sup>1</sup>~Ar<sup>4</sup>之中至少一个基团具有一个或两个以上的氟原子或氯原子作为取代基。

[0144] 特别地, 最优先为Ar<sup>1</sup>~Ar<sup>4</sup>的氢原子全部被氟原子替代而得到的全氟芳基。作为全氟芳基的具体例, 可以举出五氟苯基、七氟-2-萘基、四氟-4-吡啶基等。

[0145] 作为Z<sup>1</sup>, 可以举出: 下列式(5b)所示的离子、氢氧根离子、氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、氰离子、硝酸根离子、亚硝酸根离子、硫酸根离子、亚硫酸根离子、高氯酸根离子、高溴酸根离子、高碘酸根离子、氯酸根离子、亚氯酸根离子、次氯酸根离子、磷酸根离子、亚磷酸根离子、次磷酸根离子、硼酸根离子、异氰酸根离子、硫氢根离子、四氟硼酸根离子、六氟磷酸根离子、六氯锑酸根离子; 乙酸根离子、三氟乙酸根离子、苯甲酸根离子等羧酸根离子; 甲磺酸、三氟甲磺酸根离子等磺酸根离子; 甲氨基离子、叔丁氨基离子等烷氧基离子等。

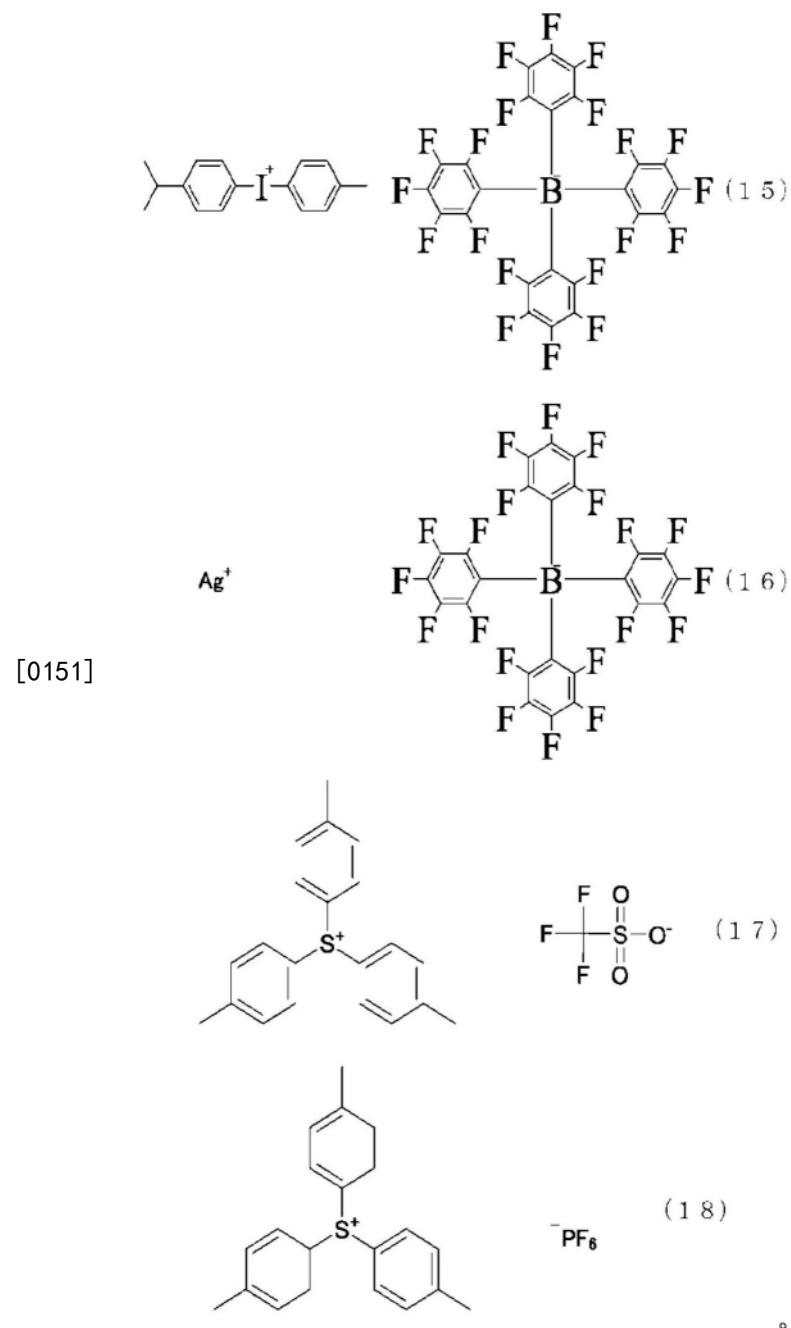
[0146] E<sup>2</sup>X<sub>6</sub><sup>-</sup> (5b)

[0147] 式(5b)中, E<sup>2</sup>表示属于长式周期表的第VA族的元素, X表示氟原子、氯原子、溴原子等卤素原子。

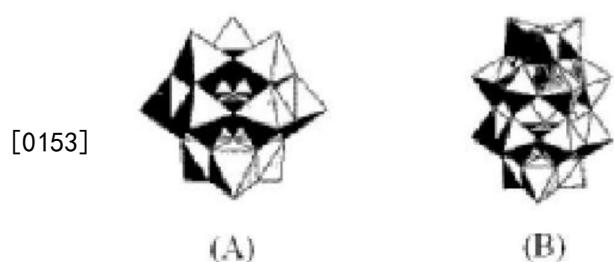
[0148] 式(5b)中, E<sup>2</sup>优先为磷原子、砷原子、锑原子, 从化合物的稳定性、合成和提纯的容易性、毒性的观点出发, 优先为磷原子。

[0149] X从化合物的稳定性、合成和提纯的容易性的观点出发, 优先为氟原子、氯原子, 最优先为氟原子。

[0150] 上述之中, 可以优先使用下列式(15)、(16)、(17)、(18)所示的阴离子与阳离子的组合、即离子化合物(参照日本专利第5381931号(专利文献5));



[0152] 此外,杂多酸化合物也特别优选作为受电子性掺杂剂。杂多酸化合物是由作为钒(V)、钼(Mo)、钨(W)等的含氧酸的同多酸(isopolyacid)与不同种类元素的含氧酸进行缩合而成的多元酸(缩多酸),且该多元酸代表地由以下列式(A)所示的Keggin型或者下列式(B)所示的Dawson型的化学结构来表示,具有杂原子位于分子的中心的结构。作为这种不同种类元素的含氧酸,主要可以举出硅(Si)、磷(P)、砷(As)的含氧酸。

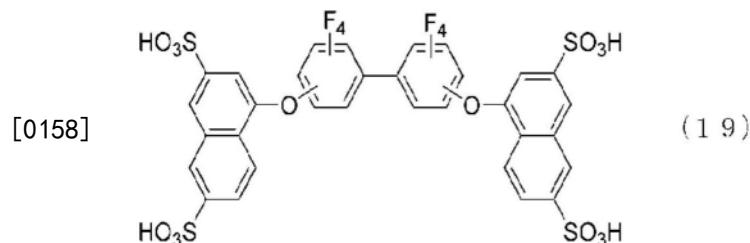


[0154] 作为杂多酸化合物的具体例,可以举出磷钼酸、硅钼酸、磷钨酸、磷钨钼酸、硅钨酸等,考虑到具有所得薄膜的有机EL元件的特性,适合为磷钼酸、磷钨酸、硅钨酸,更优选为磷钨酸。

[0155] 需要说明的是,这些杂多酸化合物可以通过公知的合成法而合成并使用,也可以作为市售品而获取。例如,磷钨酸(Phosphotungstic acid hydrate或12-Tungstophosphoric acid n-hydrate,化学式为 $H_3(PW_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$ ) ;磷钼酸(Phosphomolybdic acid hydrate或12-Molybdo(VI) phosphoric acid n-hydrate,化学式为 $H_3(PMo_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$  ( $n \approx 30$ ))可以由关东化学株式会社、以及光纯药株式会社、Sigma-AldrichJapan株式会社、日本无机化学工业株式会社、日本新金属株式会社等厂商获取。

[0156] 受电子性掺杂剂与电荷传输性物质的混合比率根据受电子性掺杂剂的分子结构、电荷传输性物质的分子结构、受电子性掺杂剂的分子量、电荷传输性物质的分子量、导电性膜的目标电导率而不同,在上述那样使用作为具有 $SO_3H$ 基团的有机强酸的受电子性掺杂剂的情况下,相对于电荷传输性物质中的NH结构,受电子性掺杂剂中的 $SO_3H$ 优选达到1:0.01~20(摩尔比),更优选NH: $SO_3H$ =1:0.05~10(摩尔比)。

[0157] 特别地,当式(1)或式(1')的苯胺低聚物与作为受电子性掺杂剂的下列式(19)所示的萘二磺酸低聚物(NS0-2)(国际公开第2006/025342号记载的化合物)的组合的情况下,从透明性(若主体量变少则透过率提高)、EL特性(主体在可见区域中具有吸收,容易引起来自激子的能量移动,因此混合比是重要的)的观点出发,最佳混合摩尔比为电荷传输性物质:受电子性掺杂剂=1:0.01~10.0、更优选为电荷传输性物质:受电子性掺杂剂=1:0.05~4.0。



[0159] 本发明的电荷传输性清漆包含一种以上的金属氧化物纳米粒子。为了提高有机EL元件的电荷传输性薄膜中的光学的特性等,已知使用金属氧化物纳米粒子(参照例如专利文献3、专利文献4和非专利文献1),但在将苯胺低聚物用作电荷传输性物质的体系中应用金属氧化物纳米粒子是未知的。特别地,本发明人首次发现,对于伴随使用有色的电荷传输性物质而发生的电荷传输性薄膜的着色进行改善而言,添加金属氧化物纳米粒子是有效的。

[0160] 本说明书中,“半金属”是指具有金属与非金属的化学和/或物理性质的中间性质或混合物的性质的元素。本说明书中,“半金属”是指硼(B)、硅(Si)、锗(Ge)、砷(As)、锑(Sb)和碲(Te)。

[0161] 本说明书中,“金属氧化物”是指锡(Sn)、钛(Ti)、铝(Al)、锆(Zr)、锌(Zn)、铌(Nb)、钽(Ta)和W(钨)等金属和上述半金属之中的一种或两种以上的组合的氧化物。

[0162] 在本说明书中使用时,术语“纳米粒子”是指纳米级的粒子,其一次粒子的平均直径典型地为500nm以下。一次粒子的平均直径能够利用从例如由透射型电子显微镜法(TEM)或BET法得到的比表面积来换算的方法等。

[0163] 在利用TEM测定粒径的方法中,以通过使用图像处理软件处理纳米粒子的投影图像后求出面积等效直径(其被定义为具有与纳米粒子相同面积的圆的直径)的方法来进行测定。典型地,使用与TEM(例如,透射型电子显微镜HT7700(可以从株式会社日立高新技术(Hitachi High-Technologies Corporation)来取得))一起提供的TEM的制造销售商所制作的影像处理软件来进行所述的投影图像的处理。平均粒径可以作为圆当量直径(等效圆直径)的数量平均而求出。

[0164] 本说明书中记载的金属氧化物纳米粒子的一次粒子的平均粒径为500nm以下、250nm以下、100nm以下、50nm以下或25nm以下。典型地,金属氧化物纳米粒子具有约1nm~约100nm、更典型的是具有约2nm~30nm的数均粒径。

[0165] 作为适合于本公开所使用的金属氧化物纳米粒子,可列举:硼(B)、硅(Si)、锗(Ge)、砷(As)、锑(Sb)、碲(Te)、锡(Sn)、钛(Ti)、铝(Al)、锆(Zr)、锌(Zn)、铌(Nb)、钽(Ta)及W(钨)等的氧化物或者包含它们的混合氧化物。适当的金属氧化物纳米粒子的非限定性的特定的例子包括但不限于含有 $B_2O_3$ 、 $B_2O$ 、 $SiO_2$ 、 $SiO$ 、 $GeO_2$ 、 $GeO$ 、 $As_2O_4$ 、 $As_2O_3$ 、 $As_2O_5$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $Sb_2O_5$ 、 $TeO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $ZnO$ 以及它们的混合物的纳米粒子。

[0166] 在一种实施方式中,本公开的电荷传输性清漆包含:含有 $B_2O_3$ 、 $B_2O$ 、 $SiO_2$ 、 $SiO$ 、 $GeO_2$ 、 $GeO$ 、 $As_2O_4$ 、 $As_2O_3$ 、 $As_2O_5$ 、 $SnO_2$ 、 $SnO$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $TeO_2$ 、或者它们的混合物的一种以上的金属氧化物纳米粒子。

[0167] 在一种实施方式中,本公开的电荷传输性清漆包含:含有 $SiO_2$ 的一种以上的金属氧化物纳米粒子。

[0168] 金属氧化物纳米粒子可以包含一种以上有机封端基团。这种有机封端基团可以是反应性,也可以是非反应性。反应性有机封端基团是在例如UV线或自由基引发剂的存在下可进行交联的有机封端基团。

[0169] 在一种实施方式中,金属氧化物纳米粒子包含一种以上的有机封端基团。

[0170] 作为适当的金属氧化物纳米粒子的例子,包括能够以日产化学工业株式会社(Nissan Chemical)作为ORGANOSILICASOL(商标)进行销售的各种溶剂(例如甲醇、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、N,N-二甲基乙酰胺、乙二醇、异丙醇、甲醇、乙二醇单丙基醚、环己酮、乙酸乙酯、甲苯和丙二醇单甲基醚乙酸酯等)中的分散液的形式来利用的 $SiO_2$ 纳米粒子。

[0171] 本说明书所述的电荷传输性清漆中使用的金属氧化物纳米粒子的量,能够以相对于金属氧化物纳米粒子与掺杂或未掺杂的式(1)或式(1')的苯胺低聚物的总重量而言的重量百分数的方式进行调节和测定。在一种实施方式中,相对于金属氧化物纳米粒子与掺杂或未掺杂的式(1)或式(1')的苯胺低聚物的总重量,金属氧化物纳米粒子的量为1重量%~98重量%、典型的是约2重量%~约95重量%、更典型的是约5重量%~约90重量%、更进一步典型的是约10重量%~约90重量%。在一种实施方式中,相对于金属氧化物纳米粒子与掺杂或未掺杂的式(1)或式(1')的苯胺低聚物的总重量,金属氧化物纳米粒子的量为约20重量%~约98%、典型的是约25重量%~约95重量%。

[0172] 本公开的电荷传输性清漆可以是非水性,也可以包含水,从喷墨涂布中的工艺适应性和墨液的保存稳定性的观点出发,优选为非水性。在本说明书中使用时,“非水性”是指本公开的电荷传输性清漆中的水的总量相对于电荷传输性清漆的总量为0~2重量%。典型而言,电荷传输性清漆中的水的总量相对于电荷传输性清漆的总量为0~1重量%、更典型

的是0~0.5重量%。在一种实施方式中,本公开的非水性电荷传输性清漆中基本上(实质上)不存在水。

[0173] 作为电荷传输性清漆中使用的有机溶剂,例如可以举出:N,N-二甲基甲酰胺(153℃)、N,N-二甲基乙酰胺(165℃)、N-甲基吡咯烷酮(202℃)、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮(225℃)、二甲基亚砜(189℃)、N-环己基-2-吡咯烷酮(284℃)、芳香烃[苯(80℃)、甲苯(111℃)、乙基苯(136℃)、对二甲苯(138℃)、邻二甲苯(138℃)、苯乙烯(145℃)等]、酮类[丙酮(56℃)、甲基乙基酮(80℃)、甲基异丙基酮(94℃)、二乙基酮(102℃)、甲基异丁基酮(117℃)、甲基正丁基酮(127℃)、环己酮(155℃)、乙基正戊基酮(167℃)]、酯类[乙酸乙酯(77℃)、乙酸异丙酯(85℃)、乙酸正丙酯(101℃)、乙酸异丁酯(116℃)、乙酸正丁酯(125℃)、乙酸正戊酯(142℃)、己酸甲酯(151℃)、乙酸-2-甲基戊基(162℃)、乳酸正丁酯(186℃)等]、二醇酯和二醇醚类[乙二醇二甲基醚(85℃)、丙二醇单甲基醚(119℃)、乙二醇单甲基醚(124℃)、丙二醇单乙基醚(132℃)、乙二醇单乙基醚(136℃)、乙二醇单异丙基醚(144℃)、乙二醇甲基醚乙酸酯(145℃)、丙二醇单甲基醚乙酸酯(146℃)、乙二醇乙基醚乙酸酯(156℃)、二乙二醇二甲基醚(162℃)、丙二醇单丁基醚(170℃)、乙二醇单丁基醚(171℃)、二乙二醇二乙基醚(188℃)、二丙二醇单甲基醚(189℃)、二乙二醇单甲基醚(194℃)、二丙二醇单乙基醚(198℃)、二乙二醇单乙基醚(202℃)、三乙二醇二甲基醚(216℃)、二乙二醇单乙基醚乙酸酯(217℃)、二乙二醇(244℃)等]、醇类[甲醇(65℃)、乙醇(78℃)、异丙醇(82℃)、叔丁醇(83℃)、烯丙醇(97℃)、正丙醇(97℃)、2-甲基-2-丁醇(102℃)、异丁醇(108℃)、正丁醇(117℃)、2-甲基-1-丁醇(130℃)、1-戊醇(137℃)、2-甲基-1-戊醇(148℃)、2-乙基己醇(185℃)、1-辛醇(196℃)、乙二醇(197℃)、己二醇(198℃)、三亚甲基二醇(214℃)、1-甲氧基-2-丁醇(135℃)、环己醇(161℃)、双丙酮醇(166℃)、糠醇(170℃)、四氢糠醇(178℃)、丙二醇(187℃)、苯甲醇(205℃)、1,3-丁二醇(208℃)等]、苯酚类[苯酚(182℃)、间甲酚(202℃)等]、醚类和羧酸与该衍生物[异丙基醚(68℃)、1,4-二噁烷(101℃)、苯甲醚(154℃)、乙酸(117℃)、γ-丁内酯(204℃)等]。

[0174] 这些有机溶剂可以单独使用或者组合使用两种以上。

[0175] 本发明中,可以使用能够良好地溶解电荷传输性物质和受电子性掺杂剂的高溶解性溶剂。作为这种高溶解性溶剂,可以举出例如N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、二乙二醇、二甲基亚砜、二甲基异丁酸酰胺等。这些溶剂可以单独使用一种或者混合使用两种以上,其使用量相对于清漆中使用的溶剂整体可以设为5~100质量%。

[0176] 需要说明的是,电荷传输性清漆优选形成各成分完全溶解或均匀分散于上述溶剂中的状态。

[0177] 此外,本发明的电荷传输性清漆在20℃下具有10~200mPa·s、特别是50~150mPa·s的粘度,适合含有至少一种在常压下沸点50~300℃、特别是150~250℃的高粘度有机溶剂。

[0178] 作为高粘度有机溶剂,可以举出例如环己醇、乙二醇、乙二醇二缩水甘油基醚、1,3-辛二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇、丙二醇、己二醇等。

[0179] 高粘度有机溶剂相对于本发明的清漆中使用的溶剂整体的添加比例优选在固体

不析出的范围内；在不析出固体的条件下，添加比例优选为5~80质量%。

[0180] 进一步地，为了提高对基板的润湿性、调整溶剂的表面张力、调整极性、调整沸点等，还可以在烧成时将能够赋予膜的平坦性的其他溶剂以相对于清漆中使用的溶剂整体为1~90质量%、优选为1~50质量%的比例进行混合。

[0181] 作为这种溶剂，可以举出例如丁基溶纤剂、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、三乙二醇二甲基醚、二丙二醇单甲基醚、乙基卡必醇、双丙酮醇、 $\gamma$ -丁内酯、乳酸乙酯等。

[0182] 作为这些溶剂的组合的具体例，没有限定，例如：

[0183] 作为两种溶剂的组合，可以举出：1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与环己醇、四乙二醇与二乙二醇单乙基醚乙酸酯、二丙二醇与二乙二醇单乙基醚乙酸酯、三乙二醇单甲基醚与二乙二醇异丙基醚、二乙二醇与二乙二醇单乙基醚乙酸酯、二乙二醇与三乙二醇二甲基醚、3-苯氧基甲苯与三乙二醇二甲基醚、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与己二醇、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与二乙二醇单乙基醚乙酸酯、N,N-二甲基乙酰胺与环己醇、N,N-二甲基乙酰胺与二乙二醇二甲基醚、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与二丙二醇单丙基醚、N,N-二甲基乙酰胺与正亚己基乙酸酯、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与二乙二醇单乙基醚乙酸酯、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与三乙二醇二甲基醚、3-苯氧基甲苯与四氢萘、二乙二醇与三乙二醇二甲基醚、3-苯氧基甲苯与三乙二醇二甲基醚、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与2,3-丁二醇、二乙二醇单甲基醚与丙二醇单甲基醚；

[0184] 作为三种溶剂的组合，可以举出：1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与环己醇与丙二醇、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与环己醇与丙二醇、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与2,3-丁二醇与二乙二醇单乙基醚乙酸酯、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与环己醇与2,3-丁二醇、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与环己醇与2,3-丁二醇、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与2,3-丁二醇与二丙二醇单甲基醚、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与2,3-丁二醇与丙二醇单甲基醚、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与三乙二醇单甲基醚与己二醇、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与2,3-丁二醇与二丙二醇单甲基醚、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与己二醇与二丙二醇单甲基醚、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与二乙二醇单甲基醚、四乙二醇与三乙二醇单甲基醚与三乙二醇二甲基醚、四乙二醇与三乙二醇单甲基醚与二乙二醇单甲基醚、二乙二醇与三乙二醇单甲基醚与二乙二醇单甲基醚、三乙二醇单甲基醚与三乙二醇二甲基醚与3-苯氧基苯甲醇、二乙二醇与三乙二醇二甲基醚与2-苄氧基乙醇、乙二醇与三乙二醇二甲基醚与2-苄氧基乙醇、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与2-苄氧基乙醇与三乙二醇二甲基醚、二乙二醇与乙二醇与三乙二醇单甲基醚与2-苄氧基乙醇、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与2,3-丁二醇与二乙二醇单乙基醚乙酸酯、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与己二醇与二乙二醇单乙基醚乙酸酯、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与三乙二醇单甲基醚与二丙二醇单甲基醚、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与二乙二醇单甲基醚与环己醇、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与二乙二醇与2,3-丁二醇与三乙二醇二甲基醚、二乙二醇与三乙二醇二甲基醚与2,3-丁二醇、二乙二醇与二丙二醇单甲基醚与二乙二醇单甲基醚、二乙二醇与二丙二醇单甲基醚与1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、二乙二醇与2-苄氧基乙醇与二丙二醇单甲基醚、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与二乙二醇与三乙二醇单甲基醚、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与二乙二醇与二丙二醇单甲基醚、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与二丙二醇与三丙二醇单甲基醚、N,N-二甲基乙酰胺与环己醇与二乙

二醇二甲基醚、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与二丙二醇单丙基醚与二乙二醇单乙基醚乙酸酯、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与二丙二醇与二丙二醇单甲基醚、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与2,3-丁二醇与二乙二醇单乙基醚乙酸酯、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与2-苯氧基乙醇与2,3-丁二醇、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与1,3-丁二醇与二乙二醇单乙基醚乙酸酯、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与苯甲酸甲酯与1,3-丁二醇、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与四乙二醇与三乙二醇单甲基醚、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与己二醇与二丙二醇、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与二乙二醇单甲基醚与二乙二醇、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与己二醇与三乙二醇二甲基醚、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与环己醇与二乙二醇单乙基醚乙酸酯、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与环己醇与二乙二醇单丁基醚乙酸酯、四乙二醇与三乙二醇单甲基醚与己二醇、四乙二醇与三乙二醇单甲基醚与二乙二醇单乙基醚乙酸酯、二丙二醇与二乙二醇单乙基醚乙酸酯与1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与二丙二醇与二乙二醇单乙基醚乙酸酯、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与三乙二醇二甲基醚与二乙二醇、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与2,3-丁二醇与二丙二醇单甲基醚、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与2,3-丁二醇与二丙二醇单甲基醚、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与二乙二醇单甲基醚与丙二醇单甲基醚；

[0185] 作为四种溶剂的组合,可以举出:二乙二醇与三乙二醇单甲基醚与二乙二醇单甲基醚与二丙二醇单甲基醚、二乙二醇与三乙二醇单甲基醚与二乙二醇单甲基醚与二乙二醇异丙基醚、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与三乙二醇单甲基醚与2,3-丁二醇与二乙二醇单乙基醚乙酸酯、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与二乙二醇与二乙二醇单苯基醚与二乙二醇单甲基醚、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与四乙二醇与三乙二醇单甲基醚与3-苯氧基苯甲醇、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与己二醇与2,3-丁二醇与四氢糠醇、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮与2-苯氧基乙醇与二乙二醇单乙基醚乙酸酯与2,3-丁二醇等。

[0186] 此外,在一实施方式中,本发明中的电荷传输性清漆中使用的有机溶剂包括:醚(例如,苯甲醚)、乙氧基苯、二甲氧基苯及二醇二醚(二醇二醚类)(例如,乙二醇二醚(1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷及1,2-二丁氧基乙烷等);二乙二醇二醚(二乙二醇二甲基醚及二乙二醇二乙基醚等);丙二醇二醚(丙二醇二甲基醚、丙二醇二乙基醚及丙二醇二丁基醚等);二丙二醇二醚(二丙二醇二甲基醚、二丙二醇二乙基醚及二丙二醇二丁基醚等);以及本说明书中所言及的乙二醇及丙二醇醚的更高级的类似物(即,三-及四-类似物,例如,三乙二醇二甲基醚、三乙二醇丁基甲基醚、四乙二醇二甲基醚等)。

[0187] 还可以考虑乙二醇单醚乙酸酯及丙二醇单醚乙酸酯等(二醇酯醚类)其它溶剂,其中,醚能够选自例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基及环己基。另外,还包含上述列举的更高级二醇醚类似物(二-、三-及四-等)。

[0188] 作为例子,包括但不限于丙二醇甲基醚乙酸酯、乙酸2-乙氧基乙酯、乙酸2-丁氧基乙酯、乙二醇单甲基醚乙酸酯、二乙二醇单甲基醚乙酸酯。

[0189] 还可以考虑乙二醇二乙酸酯等(二醇二酯类)其它溶剂,另外,还包含更高级二醇醚类似物(二-、三-及四-等)。

[0190] 作为例子,包括但不限于乙二醇二乙酸酯、三乙二醇二乙酸酯、丙二醇二乙酸酯。

[0191] 例如,也可以考虑在电荷传输性清漆中使用甲醇、乙醇、三氟乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇和亚烷基二醇单醚(二醇单醚类)等醇。作为适合的二醇单醚类的例子包括但不限于乙二醇单丙基醚、乙二醇单己基醚(己基溶纤剂)、丙二醇单丁基醚(Dowanol

PnB)、二乙二醇单乙基醚(乙基卡必醇)、二丙二醇正丁基醚(Dowanol DPnB)、乙二醇单丁基醚(丁基溶纤剂)、二乙二醇单丁基醚(丁基卡必醇)、二丙二醇单甲基醚(Dowanol DPM)、二异丁基甲醇、2-乙基己醇、甲基异丁基甲醇、丙二醇单丙基醚(Dowanol PnP)、二乙二醇单丙基醚(丙基卡必醇)、二乙二醇单己基醚(己基卡必醇)、2-乙基己基卡必醇、二丙二醇单丙基醚(Dowanol DPnP)、三丙二醇单甲基醚(Dowanol TPM)、二乙二醇单甲基醚(甲基卡必醇)和三丙二醇单丁基醚(Dowanol TPnB)。

[0192] 如本说明书中所公开那样,本说明书中所公开的有机溶剂能够按照各种比例用于电荷传输性清漆中,以改善例如基板润湿性、溶剂去除的容易性、粘性、表面张力及射出性等墨液特性。

[0193] 在一种实施方式中,电荷传输性清漆包含二甲基亚砜、乙二醇(二醇类)、四甲基脲或它们的混合物。

[0194] 作为适合的二醇类的例子没有限定,可以举出乙二醇、二乙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、丙二醇、三乙二醇等。

[0195] 将上述二醇二醚类、二醇酯醚类、二醇二酯类、二醇单醚类和二醇类等总称为“二醇系溶剂”。即,本发明中所称的“二醇系溶剂”是指式 $R^1-0-(R-O)_n-R^2$ (式中,各自的R各自独立为直链状 $C_2-C_4$ 未取代亚烷基,R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>各自独立为氢原子、直链状、支链状或环状 $C_1-C_8$ 未取代烷基、或者直链状或支链状 $C_1-C_8$ 未取代脂肪族酰基,n是1~6的整数)所示的、不具有一种以上的芳族结构的有机溶剂。前述R特别优选为 $C_2$ 或 $C_3$ 未取代亚烷基。作为前述烷基,优选为直链状、支链状或环状 $C_1-C_6$ 未取代烷基,更优选为直链状 $C_1-C_4$ 未取代烷基,特别优选为甲基和正丁基。作为前述酰基,优选为直链状或支链状 $C_2-C_6$ 未取代脂肪族酰基,更优选为直链状 $C_2-C_4$ 未取代酰基,特别优选为乙酰基和丙酰基。此外,前述n特别优选为1~4的整数。该二醇系溶剂包括例如以下的溶剂。

[0196] • 作为乙二醇、丙二醇或其低聚物(二聚体~四聚体,例如二乙二醇)的二醇类

[0197] • 作为前述二醇类的单烷基醚的二醇单醚类

[0198] • 作为前述二醇类的二烷基醚的二醇二醚类

[0199] • 作为前述二醇类的脂肪族羧酸单酯的二醇单酯类

[0200] • 作为前述二醇类的脂肪族羧酸二酯的二醇二酯类

[0201] • 作为前述二醇单醚类的脂肪族羧酸单酯的二醇酯醚类

[0202] 若考虑到利用喷墨法的涂布性,则优选使用包含二醇系溶剂的液体载体。

[0203] 在下面的记载中,为了方便起见,有时将所述二醇系溶剂与除其之外有机溶剂进行对比,用(A)来表示前者、(B)来表示后者。

[0204] 在一种实施方式中,电荷传输性清漆是包含一种以上的二醇系溶剂(A)的电荷传输性清漆。

[0205] 在一种实施方式中,电荷传输性清漆是包含一种以上的二醇系溶剂(A)、以及除了二醇系溶剂之外的一种以上的有机溶剂(B)的电荷传输性清漆。

[0206] 作为前述二醇系溶剂(A),可以优选举出二醇二醚类、二醇单醚类或二醇类,也可以将它们混合。

[0207] 作为例子,可列举将二醇二醚类与二醇类混合,但不限定于此。

[0208] 作为具体例,可以举出上述的二醇二醚类和二醇类的具体例;其中,优选地,作为

二醇二醚类,可以举出三乙二醇二甲基醚、三乙二醇丁基甲基醚,作为二醇类,可以举出乙二醇、二乙二醇。

[0209] 作为前述有机溶剂(B),可以优选举出腈类、醇类、芳族醚类、芳香烃类。

[0210] 就非限定性的示例而言,作为腈类,可以举出甲氧基丙腈、乙氧基丙腈;作为醇类,可以举出苯甲醇、2-(苯氧基)乙醇;作为芳族醚类,可以举出甲基苯甲醚、二甲基苯甲醚、乙基苯甲醚、丁基苯基醚、丁基苯甲醚、戊基苯甲醚、己基苯甲醚、庚基苯甲醚、辛基苯甲醚、苯氧基甲苯;作为芳香烃类,可以举出戊基苯、己基苯、庚基苯、辛基苯、壬基苯、环己基苯或四氢萘。

[0211] 这些之中,更优选为醇类,在醇类中更优选为2-(苯氧基)乙醇。

[0212] 通过向二醇系溶剂(A)中添加有机溶剂(B),在利用喷墨涂布而成膜时,能够在保持墨液固体成分的溶解性的状态下适当地控制金属氧化物纳米粒子的凝集,并形成更平坦的膜。

[0213] 在向二醇系溶剂(A)中添加有机溶剂(B)的情况下,前述二醇系溶剂(A)的含量即wtA(重量)与前述有机溶剂(B)的含量(重量)即wtB(重量)之间,优选满足式(1-1),更优选满足式(1-2),最优选满足式(1-3)。

[0214]  $0.05 \leq \text{wtB} / (\text{wtA} + \text{wtB}) \leq 0.50$  (1-1)

[0215]  $0.10 \leq \text{wtB} / (\text{wtA} + \text{wtB}) \leq 0.40$  (1-2)

[0216]  $0.15 \leq \text{wtB} / (\text{wtA} + \text{wtB}) \leq 0.30$  (1-3)

[0217] (在本发明的组合物中含有两种以上的二醇系溶剂(A)的情况下,wtA表示二醇系溶剂(A)的总含量(重量),在含有两种以上的有机溶剂(B)的情况下,wtB表示有机溶剂(B)的总含量(重量))

[0218] 电荷传输性清漆的固体成分考虑到在涂布清漆的情况下操作性,优选为0.001~50质量%、更优选为0.01~20质量%。

[0219] 将以上说明的电荷传输性清漆涂布在基材上,通过蒸发溶剂而能够在基材上形成电荷传输性薄膜。

[0220] 作为清漆的涂布方法,没有特别限定,可以举出浸渍法、旋转涂布法、转印印刷法、辊涂法、刷毛涂布、喷墨法、喷雾法等。

[0221] 作为溶剂的蒸发法,没有特别限定,例如可以使用加热板、烘箱在适当的氛围下、即通过大气、氮气等不活性气体、真空中等来进行蒸发。由此,可以得到具有均匀的成膜面的薄膜。

[0222] 烧成(煅烧)温度只要能够蒸发溶剂即可,没有特别限定,优选在40~250℃下进行。该情况下,为了显现出更高的均匀成膜性或者使反应在基材上进行,可以给予2个阶段以上的温度变化。

[0223] 对于电荷传输性薄膜的膜厚没有特别限定,在有机EL元件内用作电荷注入层的情况下,期望为5~200nm。作为使膜厚变化的方法,有使清漆中的固体成分浓度变化或者使涂布时的基板上的溶液量变化等方法。

[0224] 以上述方式得到的电荷传输性薄膜通过包含金属氧化物纳米粒子,波长400nm~800nm的范围中的平均透过率(%)提高。在此所称的“提高”是指包含金属氧化物纳米粒子的电荷传输性薄膜中的前述平均透过率大于不含金属氧化物纳米粒子的相应电荷传输性

薄膜中的所述平均透过率。与后者相比,前者的平均透过率通常提高1%以上、优选3%以上、更优选5%以上。

[0225] 其结果是,在使用有色物质的苯胺低聚物作为电荷传输性物质的情况下,本发明的电荷传输性薄膜在可见区域中的透光率也高,且与以往相比着色少。在本发明的电荷传输性薄膜中,在石英基板上以50nm成膜时,波长400nm~800nm的范围中的平均透过率通常为90%以上、优选为95%以上。

[0226] 本发明的电荷传输性清漆能够用于制作使用低分子发光材料的有机EL(以下称为“OLED”)元件、以及使用高分子发光材料的有机EL(以下称为“PLED”)元件中任一者。

[0227] 作为使用本发明的电荷传输性清漆而制作OLED元件的情况下所使用的材料、制作方法,可以举出但不限定于下述这些。

[0228] 所使用的电极基板优选预先利用洗涤剂、醇、纯水等的液体洗涤来进行净化,例如在阳极基板的情况下优选在即将使用之前进行臭氧处理、氧气-等离子体处理等表面处理。但是,当阳极材料以有机物作为主成分的情况下,也可以不进行表面处理。

[0229] 在将空穴传输性清漆用于OLED元件的情况下,可以举出以下的方法。

[0230] 在阳极基板上涂布该空穴传输性清漆,通过上述方法来进行蒸发、烧成,在电极上制作空穴传输性薄膜(空穴注入层)。将其导入真空蒸镀装置内,按顺序蒸镀空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、阴极金属,从而制作OLED元件。为了控制发光区域,可以在任意的层间设置载流子阻挡层。

[0231] 作为阳极材料,可以举出以氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)所代表的透明电极,优选进行了平坦化处理。还可以使用具有高电荷传输性的聚噻吩衍生物、聚苯胺衍生物。

[0232] 作为形成空穴传输层的材料,可以举出(三苯胺)二聚物衍生物(TPD)、(α-萘基二苯胺)二聚物(α-NPD)、[(三苯胺)二聚物]螺二聚物(螺TAD)等三芳胺类、4,4',4"-三[3-甲基苯基(苯基)氨基]三苯胺(m-MTDA)、4,4',4"-三[1-萘基(苯基)氨基]三苯胺(1-TNATA)等星爆型胺类(star-burst amines)、5,5"-双-{4-[双(4-甲基苯基)氨基]苯基}-2,2':5',2"-三联噻吩(BMA-3T)等低聚噻吩类。

[0233] 作为形成发光层的材料,可以举出三(8-羟基喹啉)铝(III)(Alq<sub>3</sub>)、双(8-羟基喹啉)锌(II)(Znq<sub>2</sub>)、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(对苯基苯酚)铝(III)(BA1q)和4,4'-双(2,2-二苯基乙烯基)联苯基(DPVBi)等,通过将电子传输材料或空穴传输材料与发光性掺杂剂进行共蒸镀,可以形成发光层。

[0234] 作为电子传输材料,可以举出Alq<sub>3</sub>、BA1q、DPVBi、(2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑)(PBD)、三唑衍生物(TAZ)、浴铜灵(BCP)、噻咯衍生物等。

[0235] 作为发光性掺杂剂,可以举出喹吖啶酮、红荧烯、香豆素540、4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-(对二甲基氨基苯乙烯基)-4H-吡喃(DCM)、三(2-苯基吡啶)铱(III)(Ir(ppy)<sub>3</sub>)、(1,10-菲咯啉)-三(4,4,4-三氟-1-(2-噻吩基)-丁-1,3-二酮)铕(III)(Eu(TTA)<sub>3</sub>phen)等。

[0236] 作为形成载流子阻挡层的材料,可以举出PBD、TAZ、BCP等。

[0237] 作为形成电子注入层的材料,可以举出氧化锂(Li<sub>2</sub>O)、氧化镁(MgO)、氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、氟化锂(LiF)、氟化镁(MgF<sub>2</sub>)、氟化锶(SrF<sub>2</sub>)、Li<sub>q</sub>、Li(acac)、乙酸锂、苯甲酸锂等。

[0238] 作为阴极材料,可以举出铝、镁-银合金、铝-锂合金、锂、钠、钾、铯等。

[0239] 使用本发明的电荷传输性清漆而制作PLED元件的方法没有特别限定,可以举出以

下的方法。

[0240] 在上述OLED元件制作中,替代进行空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层的真空蒸镀操作,通过形成发光性电荷传输性高分子层,可以制作包含由本发明的电荷传输性清漆形成的电荷传输性薄膜(空穴注入层)的PLED元件。

[0241] 具体而言,在阳极基板上,涂布电荷传输性清漆(空穴传输性清漆)而通过上述的方法制作空穴传输性薄膜,在其上部形成发光性电荷传输性高分子层,进一步蒸镀阴极电极,从而制成PLED元件。

[0242] 作为所使用的阴极材料,可以使用与上述OLED元件制作时相同的物质,可以进行相同的洗涤处理、表面处理。

[0243] 作为发光性电荷传输性高分子层的形成方法,可以举出如下成膜的方法:向发光性电荷传输性高分子材料或其中添加有发光性掺杂剂的材料中添加溶剂而溶解或均匀分散,在形成有空穴注入层的电极基板上涂布后,通过蒸发溶剂而成膜。

[0244] 作为发光性电荷传输性高分子材料,可以举出聚(9,9-二烷基芴)(PDAF)等聚芴衍生物、聚(2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基)(MEH-PPV)等聚亚苯基亚乙烯基衍生物、聚(3-烷基噻吩)(PAT)等聚噻吩衍生物、聚乙烯基咔唑(PVCz)等。

[0245] 作为溶剂,可以举出甲苯、二甲苯、氯仿等,作为溶解或均匀分散法,可以举出搅拌、加热搅拌、超声分散等方法。

[0246] 作为涂布方法,没有特别限定,可以举出喷墨法、喷雾法、浸渍法、旋转涂布法、转印印刷法、辊涂法、刷毛涂布等。需要说明的是,涂布期望在氮气、氩气等不活性气体下进行。

[0247] 作为溶剂的蒸发法,可以举出在不活性气体下或真空中用烘箱或加热板加热的方法。

#### [0248] 实施例

[0249] 下面,举出制造例和实施例来更具体说明本发明,但本发明不限定于下述的实施例。需要说明的是,所使用的装置如下所述。

[0250] (1) 基板洗涤:长州产业株式会社制造,基板洗涤装置(减压等离子体方式)

[0251] (2) 清漆的涂布:ミカサ株式会社制造,旋转涂布机MS-A100

[0252] (3) 膜厚测定:株式会社小坂研究所制造,微细形状测定机表面粗糙度计ET-4000

[0253] (4) EL元件的制作:长州产业株式会社制造,多功能蒸镀装置系统C-E2L1G1-N

[0254] (5) EL元件的亮度等测定:株式会社イーエッチシー制造,多通道IVL测定装置

[0255] (6) EL元件的寿命测定(半衰期的测定):株式会社イーエッチシー制造,有机EL亮度寿命评价系统PEL-105S

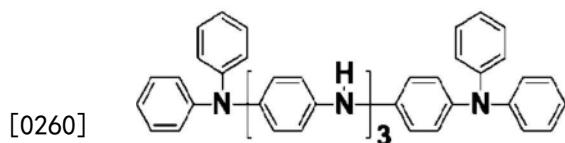
[0256] (7) 透过率的测定:岛津サイエンス株式会社紫外可见近红外分光光度计UV-3600

[0257] [1] 清漆的制作

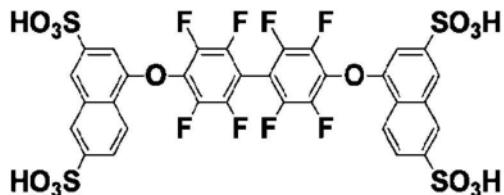
[0258] [实施例1-1]

[0259] 首先,在氮环境下,使按照国际公开第2013/084664号记载的方法合成的式(A1)所示的苯胺衍生物0.060g、以及按照国际公开第2006/025342号记载的方法合成的式(S1)所示的芳基磺酸0.120g溶解在1,3-二甲基-2-咪唑烷酮5.8g中。向其中,添加2,3-丁二醇7.8g和二丙二醇单甲基醚4.2g并搅拌,最后添加乙二醇分散硅溶胶(日产化学工业株式会社制

造,EG-ST,粒径10~15nm,SiO<sub>2</sub> 20.5质量%)2.029g并搅拌,得到空穴注入层形成用清漆。



(A1)



(S1)

[0261] [比较例1-1]

[0262] 以与实施例1-1相同的方式,使式(A1)所示的苯胺衍生物0.312g、以及式(S1)所示的芳基磺酸0.616g溶解在1,3-二甲基-2-咪唑烷酮9.0g中。向其中,添加2,3-丁二醇12.0g和二丙二醇单甲基醚9.0g并搅拌,得到空穴注入层形成用清漆。

[0263] [2]透过率评价

[0264] [实施例2-1]

[0265] 将实施例1-1中得到的清漆使用旋转涂布机涂布在石英基板上后,在大气烧成下、80℃下干燥1分钟。接着,将干燥的石英基板在大气氛围下、230℃下烧成15分钟,在石英基板上形成50nm的均匀薄膜。

[0266] [比较例2-1]

[0267] 以与实施例2-1相同的方式,使用比较例1-1中得到的清漆,在石英基板上形成50nm的均匀薄膜。

[0268] 使用实施例2-1和比较例2-1中得到的石英基板,用分光光度计进行透光率的测定。并将结果示于图1和表1。

[0269] 表1

|        | 400nm至800nm的平均透过率(%) |
|--------|----------------------|
| 实施例2-1 | 96.5                 |
| 比较例2-1 | 89.6                 |

[0271] 如图1和表1所示那样,通过添加有机硅溶胶,可见区域的平均透光率提高。

[0272] [3]有机EL元件的制作和特性评价

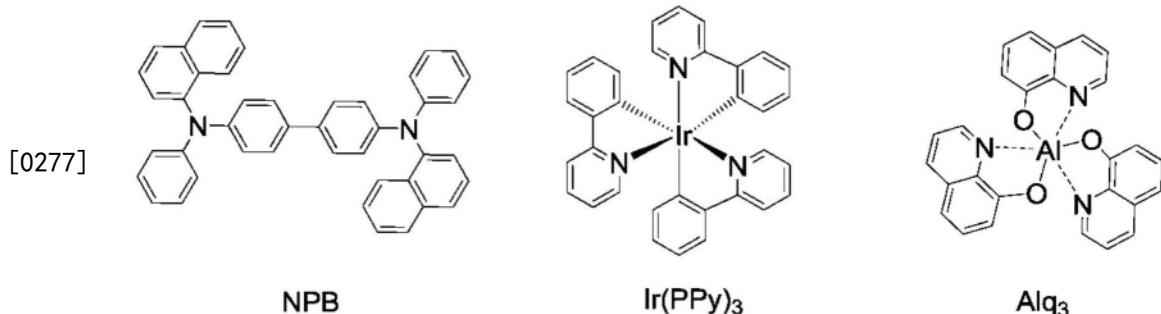
[0273] [实施例3-1]

[0274] 将实施例1-1中得到的清漆使用旋转涂布机涂布在ITO基板上后,在大气下、80℃下干燥1分钟。接着,将干燥的ITO基板在大气氛围下、230℃下烧成15分钟,在ITO基板上形成50nm的均匀薄膜。作为ITO基板,使用在表面上形成有经图案形成的厚度150nm的氧化铟锡(ITO)膜的25mm×25mm×0.7t的玻璃基板,在使用前通过O<sub>2</sub>等离子体洗涤装置(150W、30秒)去除表面上的杂质。

[0275] 接着,对形成有薄膜的ITO基板,使用蒸镀装置(真空间度 $1.0 \times 10^{-5}$ Pa),将α-NPD(N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基联苯胺)以0.2nm/秒成膜为120nm。接着,将关东化学公司制的电子阻挡材料HTEB-01成膜为10nm。接着,将新日铁住金化学株式会社制造的发光层主体材料NS60和发光层掺杂剂材料Ir(PPy)<sub>3</sub>进行共蒸镀。共蒸镀是指以Ir(PPy)<sub>3</sub>的浓度达到6%的方式控制蒸镀速率,层叠40nm。接着,按顺序层叠Alq<sub>3</sub>、氟化锂和铝的薄膜,得到有机EL元件。此时,蒸镀速率分别针对Alq<sub>3</sub>和铝以0.2nm/秒、针对氟化锂以0.02nm/秒的条件进行,膜

厚分别设为20nm、0.5nm和80nm。

[0276] 需要说明的是,为了防止因空气中的氧、水等影响而导致的特性劣化,有机EL元件通过密封基板进行密封后,评价其特性。密封按照以下的程序进行。在氧浓度2ppm以下、露点-76℃以下的氮环境中,将有机EL元件收纳在密封基板之间,通过粘接剂((株式会社MORESCO制造、MORESCO MOISTURE CUT WB90US (P))使密封基板贴合。此时,将捕水剂(Dynic株式会社制造,HD-071010W-40)与有机EL元件一起收纳于密封基板内。对贴合的密封基板照射UV光(波长为365nm,照射量为6000mJ/cm<sup>2</sup>)后,在80℃下进行退火处理1小时以使粘结剂固化。



[0278] [比较例3-1]

[0279] 除了使用比较例1-1中得到的清漆来替代实施例1-1中得到的清漆之外,重复实施例3-1的程序。

[0280] 针对实施例3-1和比较例3-1的各个元件,测定以亮度10000cd/m<sup>2</sup>驱动的情况中的驱动电压、电流密度和发光效率、以及亮度的半衰期(初始亮度10000cd/m<sup>2</sup>减少到一半所需的时间)。将结果示于表2。

[0281] 表2

[0282]

|         | 驱动电压<br>(V) | 电流密度<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | 电流效率<br>(cd/A) | 亮度半衰期<br>(小时) | 外量子效率<br>(%) |
|---------|-------------|-------------------------------|----------------|---------------|--------------|
| 实施例 3-1 | 7.2         | 21.1                          | 47.4           | 503           | 13.4         |
| 比较例 3-1 | 6.8         | 23.1                          | 43.3           | 435           | 12.1         |

[0283] 如表2所示,具有本发明的电荷传输性薄膜的EL元件通过添加有机硅溶胶,电流效率提高。此外,寿命特性也优异。

[0284] [1]清漆的制作

[0285] [实施例1-2]

[0286] 首先,在氮环境下,使按照国际公开第2013/084664号记载的方法合成的式(A1)所示的苯胺衍生物0.050g、以及磷钨酸0.250g溶解在1,3-二甲基-2-咪唑烷酮5.7g中。向其中,添加2,3-丁二醇7.6g和二丙二醇单甲基醚4.165g并搅拌,最后添加三乙二醇二甲基醚分散硅溶胶2.295g并搅拌,得到空穴注入层形成用清漆。

[0287] (三乙二醇二甲基醚分散硅溶胶的制作方法)

[0288] 向500ml的茄形瓶中,加入MEK分散硅溶胶(日产化学工业株式会社制造,MEK-ST,粒径10~15nm,SiO<sub>2</sub> 30质量%)250g和三乙二醇二甲基醚170g,安装在旋转蒸发仪上。减压浓缩直至重量达到250g,得到SiO<sub>2</sub> 30质量%的三乙二醇二甲基醚分散硅溶胶。

[0289] [比较例1-2]

[0290] 以与实施例1-2相同的方式,使式(A1)所示的苯胺衍生物0.175g、以及磷钨酸0.877g溶解在1,3-二甲基-2-咪唑烷酮6.0g中。向其中,添加2,3-丁二醇8.0g和二丙二醇单甲基醚6.0g并搅拌,得到空穴注入层形成用清漆。

[0291] [2]透过率评价

[0292] [实施例2-2]

[0293] 以与实施例2-1相同的方式,使用实施例1-2中得到的清漆,在石英基板上形成50nm的均匀薄膜。

[0294] [比较例2-2]

[0295] 以与实施例2-1相同的方式,使用比较例1-2中得到的清漆,在石英基板上形成50nm的均匀薄膜。

[0296] 使用实施例2-2和比较例2-2中得到的石英基板,用分光光度计进行透光率的测定。将结果示于图2和表3。

[0297] 表3

|        | 400nm至800nm的平均透过率(%) |
|--------|----------------------|
| 实施例2-2 | 96.8                 |
| 比较例2-2 | 75.4                 |

[0299] 如图2和表3所示,通过添加有机硅溶胶,可见区域的平均透光率提高。

[0300] [3]有机EL元件的制作和特性评价

[0301] [实施例3-2]

[0302] 除了使用实施例1-2中得到的清漆来替代实施例1-1中得到的清漆并且将 $\alpha$ -NPD的膜厚设为30nm之外,重复实施例3-1的程序。

[0303] [比较例3-2]

[0304] 除了使用比较例1-2中得到的清漆来替代实施例1-2中得到的清漆之外,重复实施例3-2的程序。

[0305] 针对实施例3-2和比较例3-2的各个元件,测定以亮度 $10000\text{cd}/\text{m}^2$ 驱动的情况下驱动电压、电流密度和发光效率、以及亮度的半衰期(初始亮度 $10000\text{cd}/\text{m}^2$ 减少至一半所需的时间)。将结果示于表4。

[0306] 表4

|         | 驱动电压<br>(V) | 电流密度<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | 电流效率<br>(cd/A) | 亮度半衰期<br>(小时) | 外量子效率<br>(%) |
|---------|-------------|-------------------------------|----------------|---------------|--------------|
| 实施例 3-2 | 5.9         | 19.2                          | 52.1           | 634           | 14.9         |
| 比较例 3-2 | 6.0         | 23.1                          | 43.4           | 431           | 12.5         |

[0308] 如表4所示,具有本发明的电荷传输性薄膜的EL元件通过添加有机硅溶胶,电流效率提高。此外,寿命特性也优异。

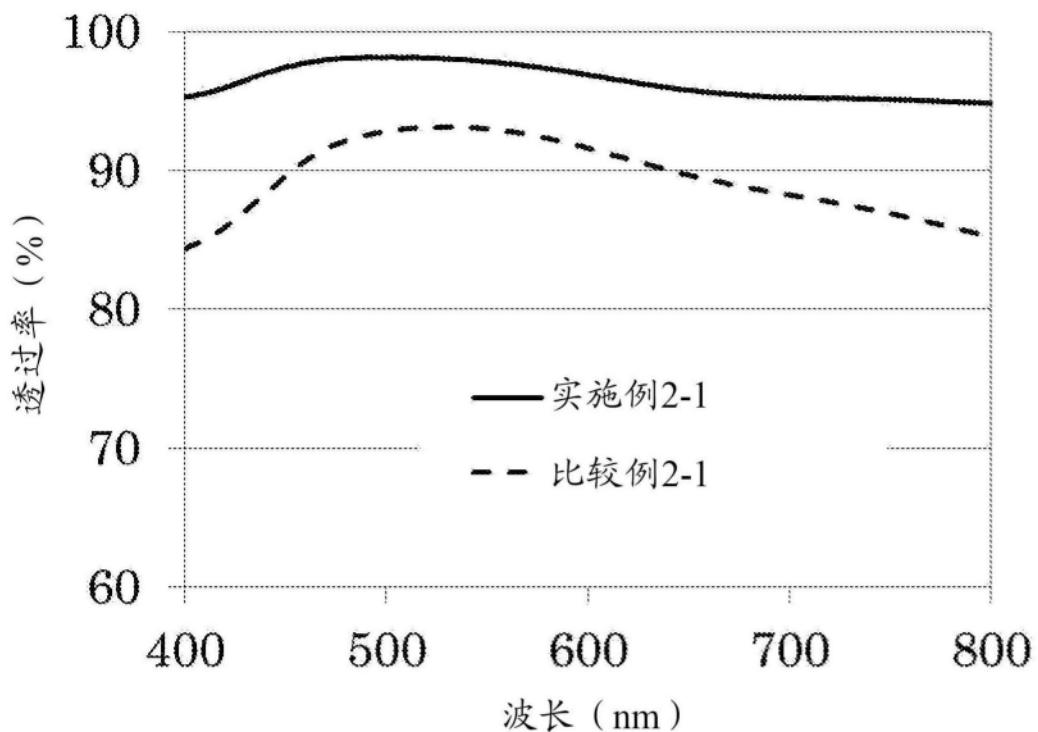


图1

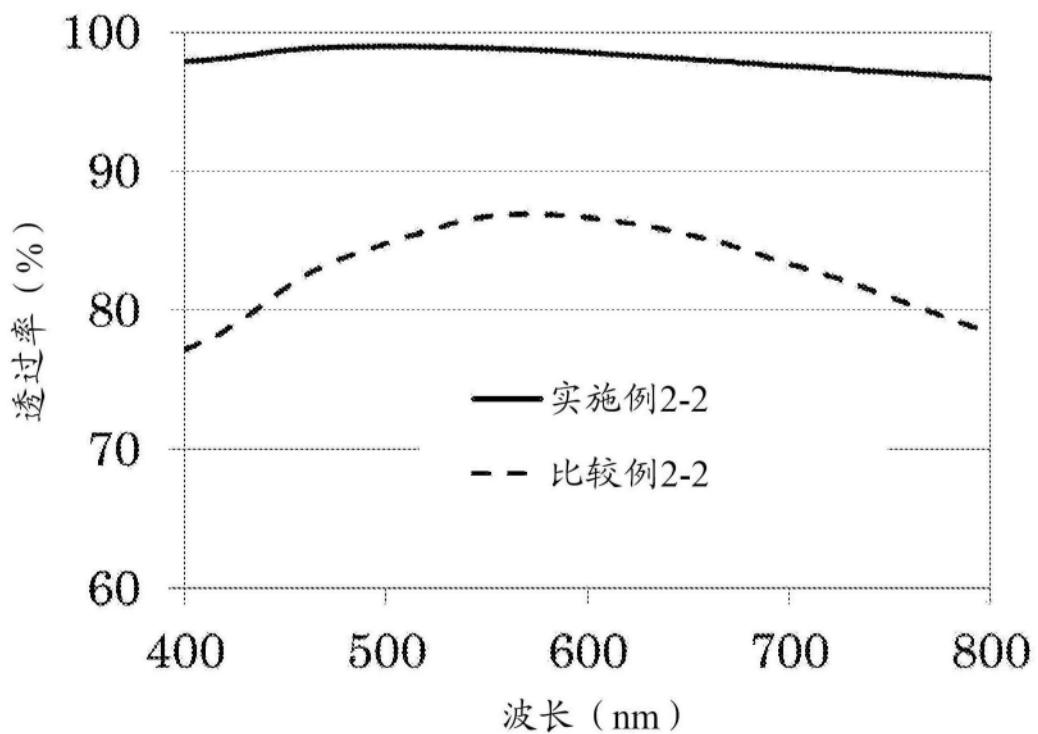


图2