

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5136795号  
(P5136795)

(45) 発行日 平成25年2月6日(2013.2.6)

(24) 登録日 平成24年11月22日(2012.11.22)

(51) Int.Cl.

F I

C09K 11/06 (2006.01)

C09K 11/06 690

C07C 309/73 (2006.01)

C07C 309/73 CSP

C07C 303/28 (2006.01)

C07C 303/28

C07C 309/74 (2006.01)

C07C 309/74

H01L 51/50 (2006.01)

H05B 33/14

A

請求項の数 16 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-502710 (P2008-502710)  
 (86) (22) 出願日 平成19年2月20日(2007.2.20)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2007/053009  
 (87) 国際公開番号 W02007/099808  
 (87) 国際公開日 平成19年9月7日(2007.9.7)  
 審査請求日 平成22年2月17日(2010.2.17)  
 (31) 優先権主張番号 特願2006-46760 (P2006-46760)  
 (32) 優先日 平成18年2月23日(2006.2.23)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000003986  
 日産化学工業株式会社  
 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1  
 (74) 代理人 100079304  
 弁理士 小島 隆司  
 (74) 代理人 100114513  
 弁理士 重松 沙織  
 (74) 代理人 100120721  
 弁理士 小林 克成  
 (74) 代理人 100124590  
 弁理士 石川 武史  
 (72) 発明者 吉本 卓司  
 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化  
 学工業株式会社 物質科学研究所内

最終頁に続く

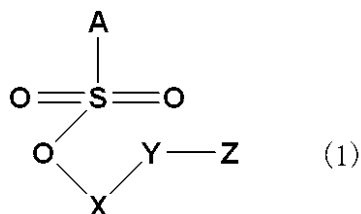
(54) 【発明の名称】 スルホン酸エステル化合物からなる電子受容性物質前駆体およびその利用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1)で表されるスルホン酸エステル化合物からなることを特徴とする電子受容性物質前駆体。

【化1】

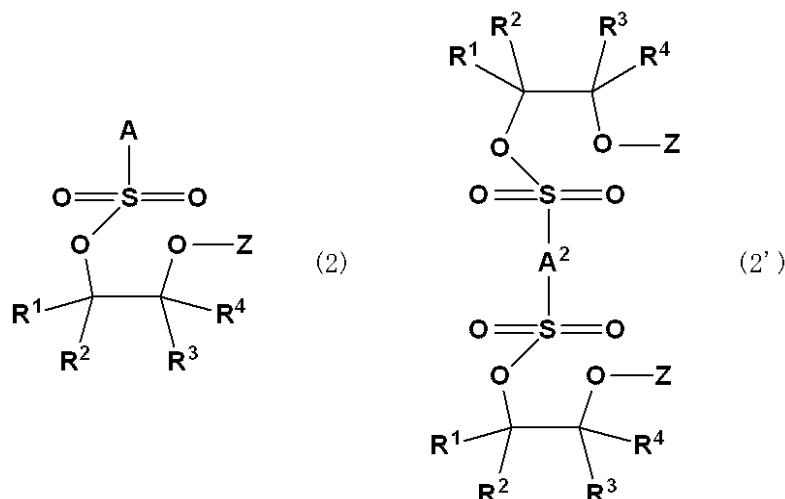


(式中、Aは置換または非置換の芳香環基を示し、Xは置換または非置換の、炭素数2～5のアルキレン基、炭素数1～2アルキレンオキシ炭素数1～2アルキレン基、炭素数1～2アルキレンチオ炭素数1～2アルキレン基、または炭素数1～2アルキレンカルボニル炭素数1～2アルキレン基を示し、YはO、S、または置換もしくは非置換の2価アミノ基を示し、Zは水素原子または置換もしくは非置換の一価炭化水素基を示す。)

【請求項2】

式(2)または式(2')で表される請求項1記載の電子受容性物質前駆体。

## 【化 2】



10

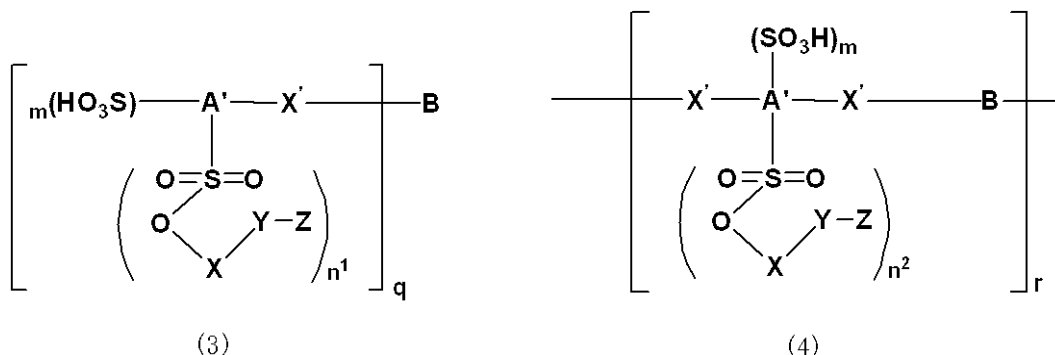
(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、またはハロゲン原子を示し、 $A^2$ は置換基を有していてもよいアリーレン基を示す。 $A$ および $Z$ は前記と同じ。)

## 【請求項 3】

式 (3) または式 (4) で表されるスルホン酸エステル化合物からなることを特徴とする電子受容性物質前駆体。

20

## 【化 3】

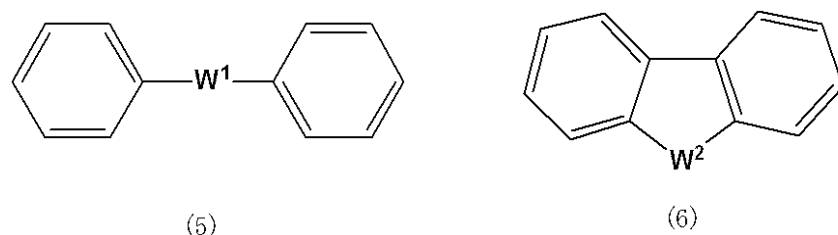


30

(式中、 $A$  は  $(SO_3H)_m$ 、 $X$  および  $(SO_3 - X - Y - Z) n^1$  または  $(SO_3 - X - Y - Z) n^2$  で置換されるとともに、非置換または置換の一価炭化水素基で置換されていてもよい芳香環基を示し、 $X$  は置換または非置換の、炭素数 2 ~ 5 のアルキレン基、炭素数 1 ~ 2 アルキレンオキシ炭素数 1 ~ 2 アルキレン基、炭素数 1 ~ 2 アルキレンチオ炭素数 1 ~ 2 アルキレン基、または炭素数 1 ~ 2 アルキレンカルボニル炭素数 1 ~ 2 アルキレン基を示し、 $Y$  は  $O$ 、 $S$ 、または置換もしくは非置換の 2 価アミノ基を示し、 $Z$  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、 $X$  は、 $O$ 、 $S$  または  $NH$  を示し、 $B$  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式 (5) もしくは (6)

40

## 【化 4】



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、 $S(O)$

50

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、qは、BとXとの結合数を示し、 $1 \leq q$ を満たす整数であり、rは繰り返し単位数を示し、 $1 \leq r$ を満たす整数であり、mは0以上の整数であり、 $n^1$ は1以上の整数であり、 $n^2$ は1以上の整数である。なお、 $n^1 + m$ は式(3)においてAが許容する置換数以下を満たし、 $n^2 + m$ は式(4)においてAの許容する置換数以下を満たす。)

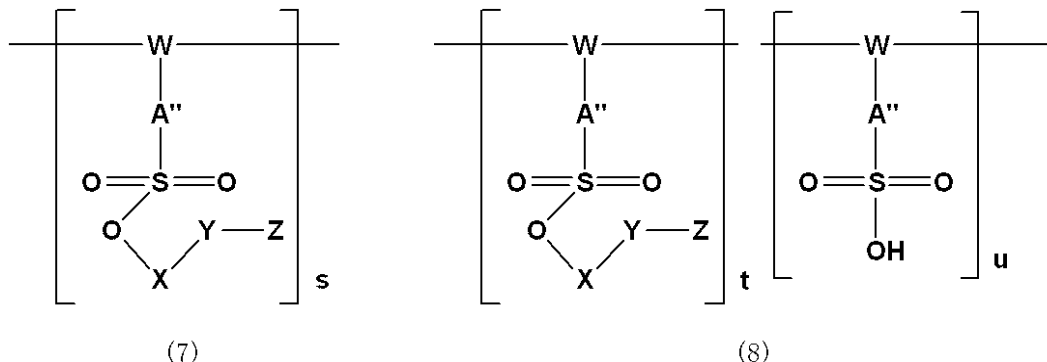
【請求項4】

前記mが0である請求項3記載の電子受容性物質前駆体。

【請求項5】

式(7)または式(8)で表されるスルホン酸エステル化合物からなることを特徴とする電子受容性物質前駆体。

【化5】

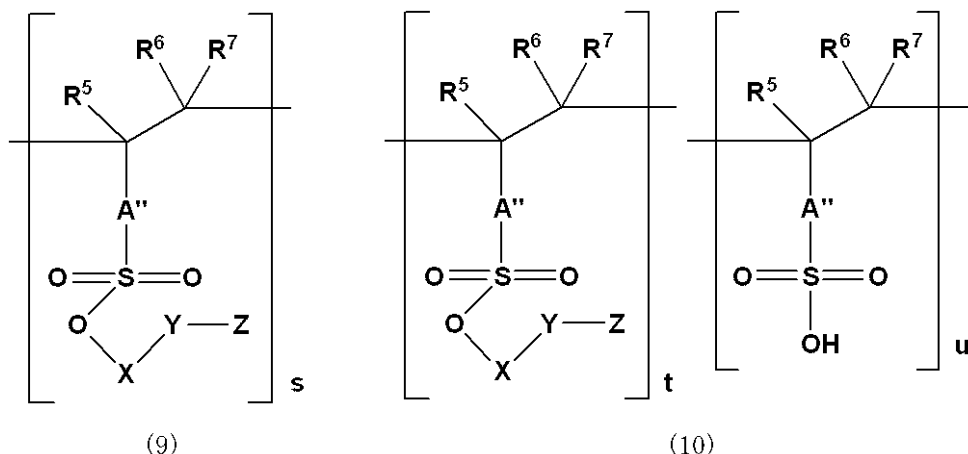


(式中、Wは、置換または非置換の3価炭化水素基を示し、A''は、置換もしくは非置換の2価芳香環基を示し、Xは置換または非置換の、炭素数2～5のアルキレン基、炭素数1～2アルキレンオキシ炭素数1～2アルキレン基、炭素数1～2アルキレンチオ炭素数1～2アルキレン基、または炭素数1～2アルキレンカルボニル炭素数1～2アルキレン基を示し、YはO、S、または置換もしくは非置換の2価アミノ基を示し、Zは、水素原子または置換もしくは非置換の一価炭化水素基を示す。sは、2～100000の整数を示す。tは、1～100000の整数を示し、uは、1～100000の整数を示し、t+uは、2～100000を満たす。)

【請求項6】

式(9)または式(10)で表される請求項5記載の電子受容性物質前駆体。

【化6】



(式中、 $R^5 \sim R^7$ は、それぞれ独立して、水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、またはハロゲン原子を示す。A''、X、Y、Z、s、tおよびuは、前記と同じ。)

【請求項7】

数平均分子量が、5000～1000000である請求項5または6記載の電子受容性物質前駆体。

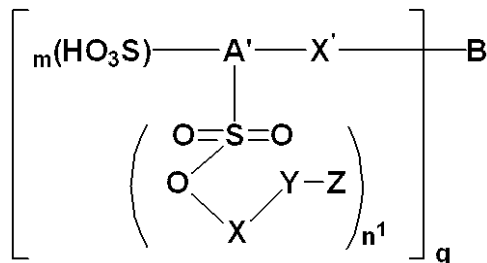
【請求項8】

前記 2 価アミノ基が、 $N(CH_3)$ 、 $N(C_2H_5)$ 、または  $N(C_3H_7)$  であり、前記 Z の一価炭化水素基が、メチル基、エチル基または n - プロピル基である請求項 1 および 3 ~ 7 のいずれか 1 項記載の電子受容性物質前駆体。

【請求項 9】

式 (3) で表されることを特徴とするスルホン酸エステル化合物。

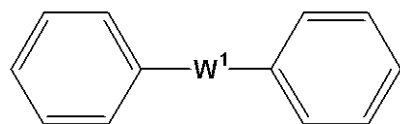
【化 7】



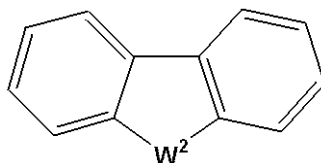
(3)

(式中、A' は  $(SO_3H)_m$ 、X' および  $(SO_3 - X - Y - Z)_{n^1}$  で置換されるとともに、非置換または置換の一価炭化水素基で置換されていてもよい芳香環基を示し、X は置換または非置換の、炭素数 2 ~ 5 のアルキレン基、炭素数 1 ~ 2 アルキレンオキシ炭素数 1 ~ 2 アルキレン基、炭素数 1 ~ 2 アルキレンチオ炭素数 1 ~ 2 アルキレン基、または炭素数 1 ~ 2 アルキレンカルボニル炭素数 1 ~ 2 アルキレン基を示し、Y は O、S、または置換もしくは非置換の 2 価アミノ基を示し、Z 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、X' は、O、S または NH を示し、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式 (5) もしくは (6) )

【化 8】



(5)



(6)

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、q は、B と X' との結合数を示し、2 ~ q を満たす整数であり、m は 0 以上の整数であり、 $n^1$  は 1 以上の整数である。なお、 $n^1 + m$  は A' が許容する置換数以下を満たす。) )

【請求項 10】

前記 2 価アミノ基が、 $N(CH_3)$ 、 $N(C_2H_5)$ 、または  $N(C_3H_7)$  であり、前記 Z の一価炭化水素基が、メチル基、エチル基または n - プロピル基である請求項 9 記載のスルホン酸エステル化合物。

【請求項 11】

請求項 9 または 10 記載のスルホン酸エステル化合物からなる酸発生剤。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載の電子受容性物質前駆体を含む電荷輸送性ワニス。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載の電子受容性物質前駆体を含む電荷輸送性薄膜。

【請求項 14】

請求項 12 記載の電荷輸送性ワニスから得られる電荷輸送性薄膜。

【請求項 15】

10

20

30

40

50

請求項 1 2 記載の電荷輸送性ワニスを基材上に塗布し、加熱することを特徴とする電荷輸送性薄膜の製造方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 3 または 1 4 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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スルホン酸エステル化合物およびその利用に関し、さらに詳述すると、分子内で環状錯体を形成し得るスルホン酸エステル化合物、並びにこの化合物の電子受容性物質としての利用および熱酸発生剤としての利用に関する。

10

【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、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。

20

【0003】

近年、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有機溶媒に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 : WO2004 - 043117、特許文献 4 : WO2005 - 043962)。

30

さらに、電子受容性物質として 1, 4 - ベンゾジオキサンスルホン酸化合物 (特許文献 5 : WO2005 - 000832) を使用することで、OLED 素子の駆動電圧を低下し得ることも報告されている。

【0004】

しかし、スルホン酸化合物は、一般に有機溶媒に対する溶解性が低いため、有機溶液を調製する場合に使用溶媒が限定されやすく、N, N - ジメチルアセトアミドや、N - メチルピロリドン等の溶解力の高い高極性有機溶媒を、高比率で用いる必要がある。高極性有機溶媒を高比率で含む有機溶液は、インクジェット塗布装置の一部や、基板上に形成される絶縁膜および隔壁等の有機構造物にダメージを与える場合がある。

40

しかも、スルホン酸化合物は、高極性であるためにシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製、分液抽出、および水洗等の操作による塩類の除去が困難である。

【0005】

一方、スルホン酸エステル化合物は、種々の有機溶媒に対する溶解性が高く、加熱や化学的作用等の外的刺激により有機強酸が発生する材料として知られている。

加熱によりスルホン酸が発生する化合物の具体例として、スルホン酸シクロヘキシルエステル等が報告されており (非特許文献 4 : ケミッシュ・ベリヒテ (Chemische Berichte)、ドイツ、1957 年、90 巻、p. 585 - 592)、近年、このスルホン酸エステルは、熱酸増殖剤という概念においても注目されている (特許文献 5 : 特開平 7 - 134416、非特許文献 5 : 機能材料、日本、2004 年、24 巻、p.

50

72 - 82)。

しかし、特に、芳香族ジスルホン酸等の電子欠乏性の芳香環に置換するスルホン酸エステルでは、わずかな熱や、水、塩基性物質等との反応による分解が生じ易く、安定性の高いスルホン酸エステル化合物の創出が望まれている。

【0006】

【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2004 / 043117号パンフレット

【特許文献4】国際公開第2005 / 043962号パンフレット

【特許文献5】国際公開第2005 / 000832号パンフレット

10

【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

【非特許文献4】ケミッシェ・ベリヒテ、ドイツ、1957年、90巻、p . 585 - 592

【非特許文献5】機能材料、日本、2004年、24巻、p . 72 - 82

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【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、高安定性を有するとともに、広範囲の有機溶媒に対して高溶解性を有しているため、均一溶液を形成し易く、OLED素子に適用した場合に優れた素子特性の実現を可能にする、電子受容性物質または熱酸発生剤として好適なスルホン酸エステル化合物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、エステル置換基に硫黄原子と配位し得る原子を有するスルホン酸エステル化合物が、当該原子の配位による環状錯体の形成により、スルホン酸エステル中の硫黄原子の電子密度が向上するために当該化合物合成時の水や塩基性物質による副反応を阻害するとともに、熱分解反応を阻害して高い安定性を示し、通常困難であるスルホン酸エステル化合物の合成および精製を容易にすること、およびこのスルホン酸エステル化合物が広範囲の低極性溶剤に対して高溶解性を示すことを見出した。さらに、このスルホン酸エステル化合物を薄膜に成膜後、加熱等の外的刺激を加えることで、良好な電子受容性物質として作用し、高電荷輸送性を発揮し得ることを見出すとともに、この薄膜をOLED素子の正孔注入層として用いた場合に、素子の低駆動電圧を可能にすることを見出し、本発明を完成した。

30

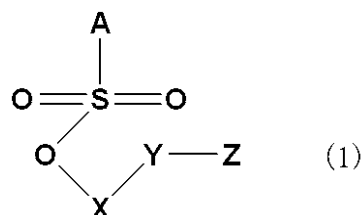
【0009】

すなわち、本発明は、

1. 式(1)で表されるスルホン酸エステル化合物からなることを特徴とする電子受容性物質前駆体、

40

【化1】

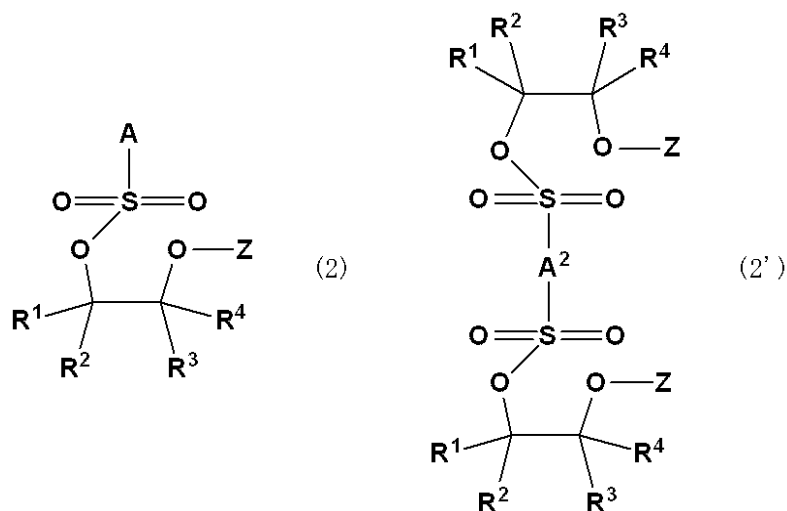


(式中、Aは置換または非置換の芳香環基を示し、Xは置換または非置換の、炭素数2～5のアルキレン基、炭素数1～2アルキレンオキシ炭素数1～2アルキレン基、炭素数1

50

～ 2 アルキレンチオ炭素数 1 ～ 2 アルキレン基、または炭素数 1 ～ 2 アルキレンカルボニル炭素数 1 ～ 2 アルキレン基を示し、Y は O、S、または置換もしくは非置換の 2 価アミノ基を示し、Z 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す。）

2. 式 (2) または式 (2') で表される 1 の電子受容性物質前駆体、  
【化 2】



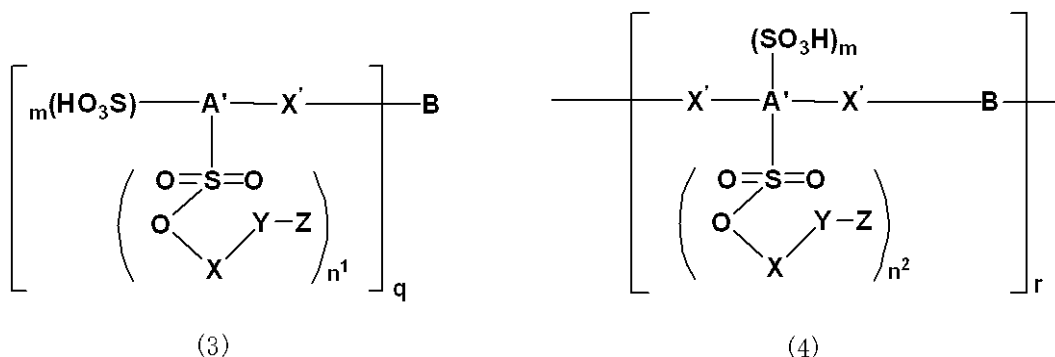
10

(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、またはハロゲン原子を示し、A<sup>2</sup>は置換基を有していてもよいアリーレン基を示す。A および Z は前記と同じ。)

20

3. 式 (3) または式 (4) で表されるスルホン酸エステル化合物からなることを特徴とする電子受容性物質前駆体、

【化 3】

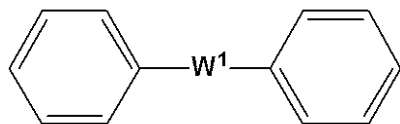


30

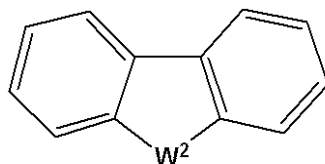
(式中、A は (SO<sub>3</sub>H)<sub>m</sub>、X および (SO<sub>3</sub>-X-Y-Z)<sub>n<sup>1</sup></sub>または (SO<sub>3</sub>-X-Y-Z)<sub>n<sup>2</sup></sub>で置換されるとともに、非置換または置換の一価炭化水素基で置換されていてもよい芳香環基を示し、X は置換または非置換の、炭素数 2 ～ 5 のアルキレン基、炭素数 1 ～ 2 アルキレンオキシ炭素数 1 ～ 2 アルキレン基、炭素数 1 ～ 2 アルキレンチオ炭素数 1 ～ 2 アルキレン基、または炭素数 1 ～ 2 アルキレンカルボニル炭素数 1 ～ 2 アルキレン基を示し、Y は O、S、または置換もしくは非置換の 2 価アミノ基を示し、Z 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、X は、O、S または NH を示し、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式 (5) もしくは (6)

40

## 【化 4】



(5)



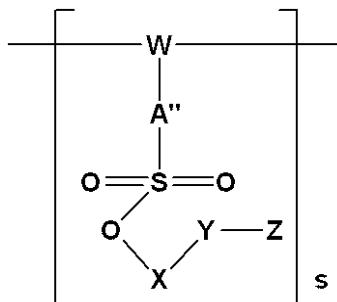
(6)

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)<sub>2</sub>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、qは、BとXとの結合数を示し、 $1 \leq q$ を満たす整数であり、rは繰り返し単位数を示し、 $1 \leq r$ を満たす整数であり、mは0以上の整数であり、 $n^1$ は1以上の整数であり、 $n^2$ は1以上の整数である。なお、 $n^1 + m$ は式(3)においてAが許容する置換数以下を満たし、 $n^2 + m$ は式(4)においてAの許容する置換数以下を満たす。）

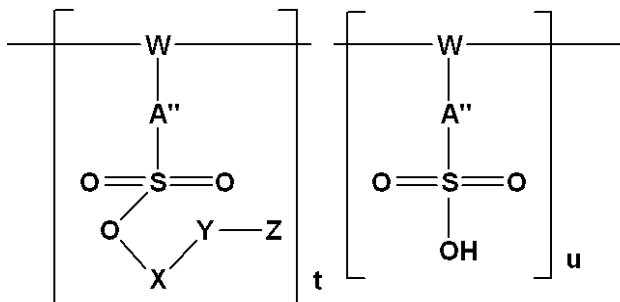
4. 前記mが0である3の電子受容性物質前駆体、

5. 式(7)または式(8)で表されるスルホン酸エステル化合物からなることを特徴とする電子受容性物質前駆体、

## 【化 5】



(7)

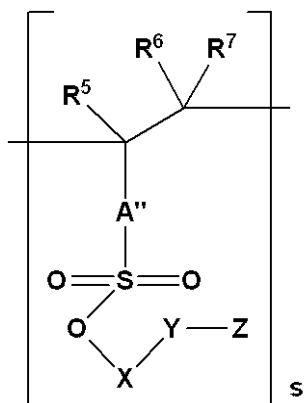


(8)

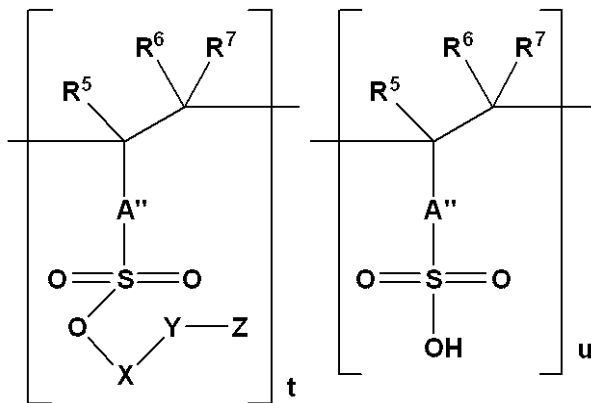
（式中、Wは、置換または非置換の3価炭化水素基を示し、A''は、置換もしくは非置換の2価芳香環基を示し、Xは置換または非置換の、炭素数2～5のアルキレン基、炭素数1～2アルキレンオキシ炭素数1～2アルキレン基、炭素数1～2アルキレンチオ炭素数1～2アルキレン基、または炭素数1～2アルキレンカルボニル炭素数1～2アルキレン基を示し、YはO、S、または置換もしくは非置換の2価アミノ基を示し、Zは、水素原子または置換もしくは非置換の一価炭化水素基を示す。sは、2～100000の整数を示す。tは、1～100000の整数を示し、uは、1～100000の整数を示し、 $t + u$ は、2～100000を満たす。）

6. 式(9)または式(10)で表される5の電子受容性物質前駆体、

## 【化 6】



(9)



(10)

10

20

30

40

50



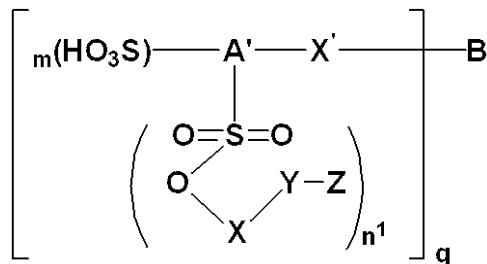
(式中、 $R^5 \sim R^7$ は、それぞれ独立して、水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、またはハロゲン原子を示す。 $A''$ 、 $X$ 、 $Y$ 、 $Z$ 、 $s$ 、 $t$ および $u$ は、前記と同じ。)

7. 数平均分子量が、5000～100000である5または6の電子受容性物質前駆体、

8. 前記2価アミノ基が、 $N(CH_3)$ 、 $N(C_2H_5)$ 、または $N(C_3H_7)$ であり、前記 $Z$ の一価炭化水素基が、メチル基、エチル基または $n$ -プロピル基である1および3～7のいずれかの電子受容性物質前駆体、

9. 式(3)で表されることを特徴とするスルホン酸エステル化合物、

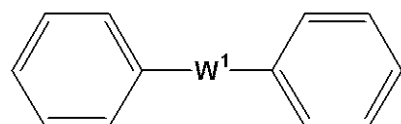
【化7】



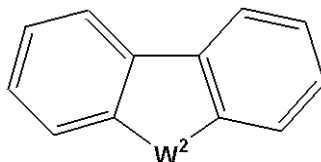
(3)

(式中、 $A$ は $(SO_3H)_m$ 、 $X$ および $(SO_3 - X - Y - Z)_{n^1}$ で置換されるとともに、非置換または置換の一価炭化水素基で置換されていてもよい芳香環基を示し、 $X$ は置換または非置換の、炭素数2～5のアルキレン基、炭素数1～2アルキレンオキシ炭素数1～2アルキレン基、炭素数1～2アルキレンチオ炭素数1～2アルキレン基、または炭素数1～2アルキレンカルボニル炭素数1～2アルキレン基を示し、 $Y$ は $O$ 、 $S$ 、または置換もしくは非置換の2価アミノ基を示し、 $Z$ 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、 $X$ は、 $O$ 、 $S$ または $NH$ を示し、 $B$ 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式(5)もしくは(6)

【化8】



(5)



(6)

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、 $q$ は、 $B$ と $X$ との結合数を示し、 $2 - q$ を満たす整数であり、 $m$ は0以上の整数であり、 $n^1$ は1以上の整数である。なお、 $n^1 + m$ は $A$ が許容する置換数以下を満たす。)

10. 前記2価アミノ基が、 $N(CH_3)$ 、 $N(C_2H_5)$ 、または $N(C_3H_7)$ であり、前記 $Z$ の一価炭化水素基が、メチル基、エチル基または $n$ -プロピル基である9のスルホン酸エステル化合物、

11. 9または10のスルホン酸エステル化合物からなる酸発生剤、

12. 1～8のいずれかの電子受容性物質前駆体を含む電荷輸送性ワニス、

13. 1～8のいずれかの電子受容性物質前駆体を含む電荷輸送性薄膜、

14. 12の電荷輸送性ワニスから得られる電荷輸送性薄膜、

15. 12の電荷輸送性ワニスを基材上に塗布し、加熱することを特徴とする電荷輸送性薄膜の製造方法、

16. 13または14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

を提供する。

【発明の効果】

【0010】

本発明のスルホン酸エステル化合物は、熱や水に対して安定性が高く、低極性溶剤を含む広範囲の有機溶剤に対して高溶解性を示すため、低極性溶媒を用いたり、高極性溶媒の比率を低下させたりしても電荷輸送性ワニスを調製することができる。このように、本発明のスルホン酸エステル化合物は、従来のスルホン酸化合物よりも電荷輸送性ワニスとする場合の適用溶媒が広いため、高平坦性を有する非晶質固体薄膜の作製がより簡便になる。

また、本発明のスルホン酸エステル化合物から得られた薄膜は、高電荷輸送性を示すため、正孔注入層または正孔輸送層として使用した場合に有機EL素子の駆動電圧を低下させることができる。この薄膜の高平坦性および高電荷輸送性を利用して、太陽電池の正孔輸送層、燃料電池用電極、コンデンサ電極保護膜、帯電防止膜への応用も可能である。

さらに、本発明のスルホン酸エステル化合物は、熱酸発生剤や陽イオン伝導性物質としての機能をも有するため、レジスト補助材料、イオン伝導膜、固体電解質への応用も可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

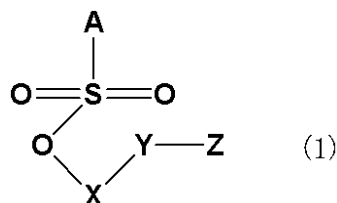
【0011】

以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明に係る第1のスルホン酸エステル化合物は、下記式(1)で表される。

【0012】

【化12】



【0013】

式(1)において、Aは置換または非置換の一価炭化水素基を示し、その具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビスシクロヘキシル基等のビスシクロアルキル基；ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、1または2または3-ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、キシリル基、トリル基、ピフェニル基、ナフチル基等の芳香環基（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や、これらの基の水素原子の一部または全部がさらに、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、スルホン酸エステル基、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、ハロゲン原子等で置換されたものが挙げられる。

【0014】

ここで、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子が挙げられる。

オルガノオキシ基の具体例としては、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基などが挙げられ、これらのアルキル基、アルケニル基およびアリール基としては、上記で例示した置換基と同様のものが挙げられる。

オルガノアミノ基の具体例としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、ラウリルアミノ基等のアルキルアミノ

基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジペンチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、ジヘプチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、ジノニルアミノ基、ジデシルアミノ基等のジアルキルアミノ基；シクロヘキシルアミノ基等のジシクロアルキルアミノ基；モルホリノ基などが挙げられる。

【 0 0 1 5 】

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

オルガノチオ基の具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ラウリルチオ基などのアルキルチオ基が挙げられる。

【 0 0 1 6 】

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。

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、フッ素、スルホン酸基、置換もしくは非置換のオルガノオキシ基、アルキル基、オルガノシリル基がより好ましい。

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、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。

【 0 0 1 7 】

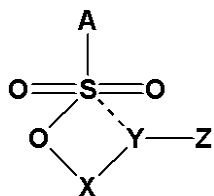
本発明のスルホン酸エステル化合物を電子受容性物質に応用することを考慮すると、A としては、特に、置換または非置換の芳香環基が好ましく、置換または非置換のフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等が好適であり、置換または非置換のフェニル基、ナフチル基が最適である。

【 0 0 1 8 】

式 ( 1 ) において、X は置換または非置換の二価炭化水素基を示し、その具体例としては、置換または非置換の炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、炭素数 1 ~ 2 アルキレンオキシ炭素数 1 ~ 2 アルキレン基、炭素数 1 ~ 2 アルキレンチオ炭素数 1 ~ 2 アルキレン基、炭素数 1 ~ 2 アルキレンカルボニル炭素数 1 ~ 2 アルキレン基等が挙げられるが、Y がスルホン酸エステルにおける S 原子と、下記式のような環状錯体を形成し易い基であることが好ましい。なお、置換基としては、上記と同様のものが挙げられる。

【 0 0 1 9 】

【 化 1 3 】



( 式中、A、X、Y、および Z は上記と同じ。 )

【 0 0 2 0 】

特に主鎖の構成原子数が 2 または 3 であると、スルホン酸エステル化合物 ( 1 ) が、5 員環または 6 員環錯体を形成し得ることから、X は、置換または非置換のエチレン基、トリメチレン基、メチレンオキシメチレン基、メチレンチオメチレン基等が好適である。

式 ( 1 ) において、Y は、スルホン酸エステル化合物の S 原子と環状錯体を形成し得る基であれば特に限定はないが、O、S、または置換もしくは非置換の 2 価アミノ基が好適であり、特に O が好ましい。

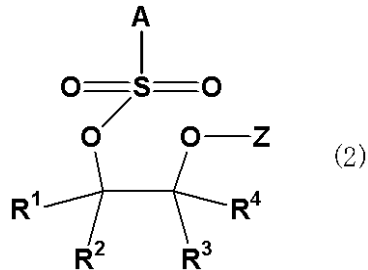
ここで、2価の置換アミノ基としては、 $-N(CH_3)-$ 、 $-N(C_2H_5)-$ 、 $-N(C_3H_7)-$ 等が挙げられる。

【0021】

特に、環状錯体の形成を容易にするという点から、Xが置換または非置換のエチレン基、YがOである下記式(2)で示される化合物や、下記式(2')で表される化合物が好適である。

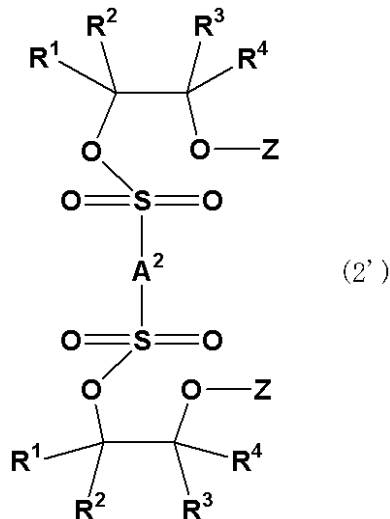
【0022】

【化14】



【0023】

【化15】



(式中、 $A^2$ は、置換基を有していてもよい二価炭化水素基を表す。)

【0024】

式(2)および(2')において、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、またはハロゲン原子であるが、中でも水素原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭素数1～6のアルキル基が好ましい。なお、その他の一価炭化水素基の具体例は、上述のとおりである。

式(1)、(2)および(2')において、Z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であれば、特に制限はない。一価炭化水素基の具体例は上述のとおりである。好ましくは、メチル基、エチル基、n-プロピル基が挙げられる。

40

式(2')において、 $A^2$ は、置換基を有していてもよい二価炭化水素基であり、例えば、置換基を有していてもよいアルキレン基(メチレン基、エチレン基、トリメチレン基等)、置換基を有していてもよいアリーレン基(フェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基等)等が挙げられる。置換基としては、水酸基、アミノ基、シラノール基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸エステル基、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、ハロゲン原子等で置換されたものが挙げられる。

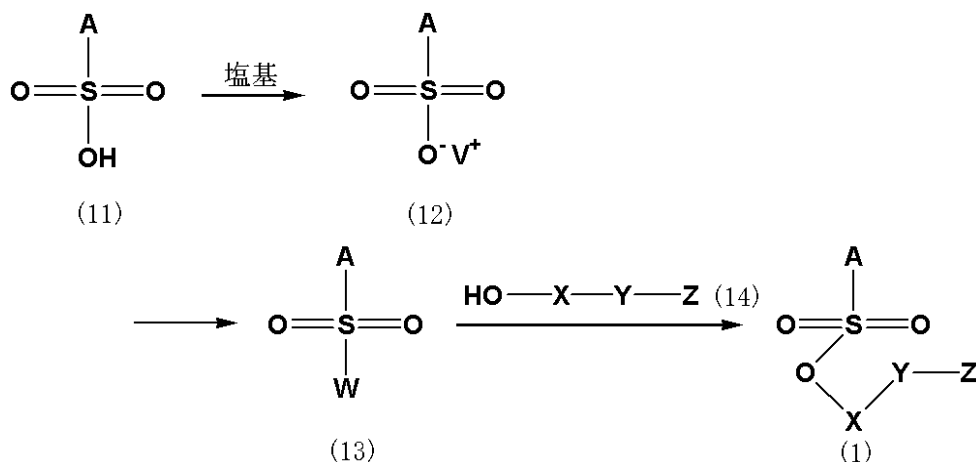
【0025】

式(1)で示される化合物の製造法としては、下記の方法が挙げられるが、これに制限されるものではない。

すなわち、式(11)で表されるスルホン酸化合物を、塩基と反応させて式(12)で表されるスルホン酸塩化合物に誘導し、このスルホン酸塩化合物をハロゲン化試薬と反応させて式(13)で表されるスルホニルハライド化合物に誘導し、このスルホニルハライド化合物を式(14)で表されるアルコール化合物と反応させて式(1)のスルホン酸エステル化合物を得ることができる。なお、式(11)で示されるスルホン酸化合物は、市販品を用いてもよく、また必要に応じて既知の方法(新実験化学講座14 有機化合物の合成と反応 I I I、p. 1773~1784)等を用いて合成することができる。

【0026】

【化16】



(式中、A、X、Y、およびZは上記と同じ。V<sup>+</sup>は、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ピリジニウムイオンまたは第4級アンモニウムイオンを示し、Wはハロゲン原子を示す。)

【0027】

式(11)で表されるスルホン酸化合物を、塩基と反応させて式(12)で表されるスルホン酸塩化合物に誘導する工程で用いられる塩基としては、水素化ナトリウム、水素化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、ピリジン、ピリミジン、トリエチルアミンなどの各種塩基が挙げられるが、スルホン酸塩化合物(11)の有機溶媒に対する溶解性を向上させ、かつ次工程の反応に影響を及ぼさない塩基として、ピリジン、ピリミジン、トリエチルアミン等のアミンが好ましく、特に、ピリジンが最適である。

塩基の使用量は、スルホン酸化合物(11)に対して1倍モル以上であれば限定されないが、1~5倍モルが好適である。

反応溶媒としては、スルホン酸化合物(11)を溶解し得るものが好ましく、水、N-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルイミダゾリジノン(DMI)、無水酢酸、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ピリジン等が好適である。

反応温度は特に限定されないが、0~150℃が好ましい。

反応終了後、溶媒の減圧留去、分液抽出操作、再沈殿、再結晶等の常法を用いて精製し、純粋なスルホン酸塩化合物を得ることができる。

【0028】

式(12)で表されるスルホン酸塩化合物を、ハロゲン化試薬と反応させて式(13)で表されるスルホニルハライド化合物に誘導する工程で用いられるハロゲン化試薬としては、塩化チオニル、オキシ塩化リン、塩化リン(V)等のハロゲン化試薬が挙げられるが、塩化チオニルが好適である。

ハロゲン化試薬の使用量は、スルホン酸塩化合物に対して1倍モル以上であれば限定されないが、スルホン酸塩化合物に対して質量比で2~10倍量用いることが好ましい。

反応溶媒としては、ハロゲン化試薬と反応しない溶媒が好ましく、クロロホルム、ジク

10

20

30

40

50

ロロエタン、四塩化炭素、ヘキサン、ヘプタン等を挙げることができるが、無溶媒が好適である。なお、無溶媒で反応を行う場合、反応終了時には均一系溶液となる量以上でハロゲン化試薬を用いることが好ましい。

反応温度は0～150 程度とすることができるが、20～100 、かつ、使用するハロゲン化試薬の沸点以下が好ましい。

反応終了後、一般的には、減圧濃縮などにより得た粗生成物を次工程に用いる。

#### 【0029】

式(13)で表されるスルホニルハライド化合物を、式(14)で表されるアルコール化合物と反応させる工程においては、塩基を併用することもできる。

使用可能な塩基としては、水素化ナトリウム、ピリジン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン等が挙げられるが、水素化ナトリウム、ピリジン、トリエチルアミンが好適である。

塩基の使用量は、スルホニルハライド化合物(13)に対して1倍モル～溶媒量用いることが好適である。

反応溶媒としては、各種有機溶媒を用いることができるが、テトラヒドロフラン、ジクロロエタン、ピリジンが好適である。

反応温度は特に限定されないが、0～80 が好適である。

反応終了後、減圧濃縮、分液抽出、水洗、再沈殿、再結晶、クロマトグラフィー等の常法を用いて後処理、精製し、純粋なスルホン酸エステル化合物を得ることができる。

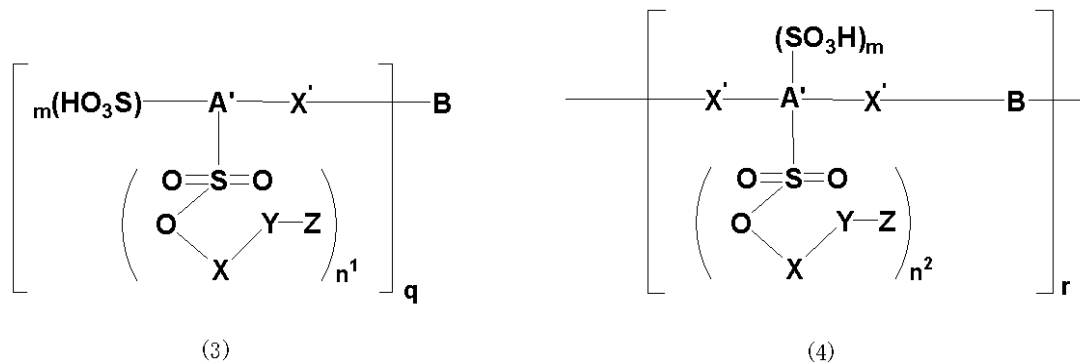
なお、得られた純粋なスルホン酸エステル化合物に熱処理などを施すことで、高純度のスルホン酸化合物に導くこともできる。

#### 【0030】

本発明に係る第2のスルホン酸エステル化合物は、下記式(3)または(4)で表される。

#### 【0031】

#### 【化17】



#### 【0032】

式(3)、(4)において、A' は、(SO<sub>3</sub>H)<sub>m</sub>、X' および(SO<sub>3</sub>-X-Y-Z)<sub>n<sup>1</sup></sub>で置換された炭化水素基を示し、この炭化水素基は、(SO<sub>3</sub>H)<sub>m</sub>、X' および(SO<sub>3</sub>-X-Y-Z)<sub>n<sup>1</sup></sub>以外の置換基で置換されていてもよい。このような置換基としては、上記置換または非置換の一価炭化水素基で説明した置換基と同様の基が挙げられる。A' の具体例としては、上記Aの水素原子を取り外して当該結合を結合手に変換し、多価とした同様の炭化水素基が挙げられ、好ましい炭化水素基についても同様である。

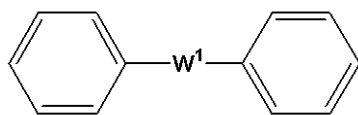
X' は、O、SまたはNHを示すが、特にOが好適である。式(3)における2つのX' は、互いに同一でも異なってもよい。

なお、X、Y、Zについては上記と同様である。

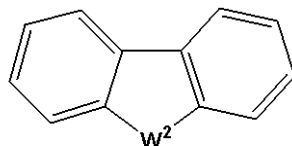
#### 【0033】

また、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(5)もしくは(6)で示される基である。

## 【化 18】



(5)



(6)

(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<sub>2</sub>)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。)

## 【0034】

10

上記式(3)、(4)の化合物の耐久性向上および電荷輸送性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価以上の非置換もしくは置換の炭化水素基、2価もしくは3価の1,3,5-トリアジン基、置換もしくは非置換の2価のジフェニルスルホン基が好ましく、特に、2価もしくは3価の置換もしくは非置換ベンジル基、2価の置換もしくは非置換p-キシリレン基、2価もしくは3価の置換もしくは非置換ナフチル基、2価もしくは3価の1,3,5-トリアジン基、2価の置換もしくは非置換ジフェニルスルホン基、2~4価のパーフルオロビフェニル基、2価の置換もしくは非置換2,2-ビス((ヒドロキシプロポキシ)フェニル)プロピル基、置換もしくは非置換ポリビニルベンジル基が好適である。

## 【0035】

20

mは、Aに結合したスルホン酸基数を示し、0以上の整数であるが、0~4が好ましく、式(3)、(4)で表される化合物の溶媒に対する溶解性を高めることを考慮すると0~2が好ましく、当該化合物の電子受容性を高めることを考慮すると、1または2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。

$n^1$ は1以上の整数、好ましくは1~4の整数であり、 $n^2$ は1以上の整数、好ましくは1~4の整数であるが、いずれも1が最適である。なお、 $n^1 + m$ は式(3)においてAが許容する置換数以下を満たし、 $n^2 + m$ は式(4)においてAの許容する置換数以下を満たす。

30

## 【0036】

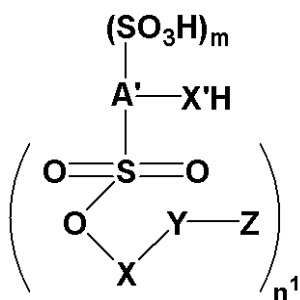
式(3)、(4)で表されるスルホン酸エステル化合物の製造方法としては、例えば、以下の方法を挙げることができる。

すなわち、上述した製法などを用いて製造したスルホン酸エステル化合物(15)または(16)のX-H基に対し、上述のBを与える(架橋)試薬を作用させて得ることができる。この際、反応の方法は、特に限定されるものではなく、例えば、一般的な求核置換反応を用いることができる。

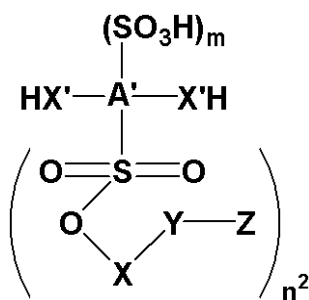
## 【0037】

40

## 【化 19】



(15)



(16)

50

## 【 0 0 3 8 】

このような試薬としては、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アルデヒド基、カルボキシル基、エステル基、またはアルコキシ基で置換された炭化水素化合物等が挙げられるが、上述の B の説明で述べたとおり、耐熱性、電荷輸送性、または有機溶剤に対する溶解性等を向上させるという点から、一つ以上の芳香環を含んでいる化合物が好ましい。

また、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アルデヒド基、カルボキシル基、エステル基、アルコキシ基等の置換基を 2 個以上含む炭化水素化合物等を用いると、当該化合物が架橋試薬として作用するため、架橋構造を有する化合物とすることもできる。q 個以上の反応性置換基（架橋部）を有する試薬を用いて、式（15）の化合物を q 量化する際、試薬の使用量は、式（15）の化合物に対して 1 / q 倍モルが好適である。

10

## 【 0 0 3 9 】

スルホン酸エステル化合物（15）または（16）の X—H 基と反応させる試薬の具体例としては、ベンズアルデヒド、安息香酸、安息香酸エステル、1-ナフトアルデヒド、2-ナフトアルデヒド、2, 4, 6-トリメトキシ-1, 3, 5-トリアジン、ビス（4-フルオロフェニル）スルホン、ビス（4-フルオロ-3-ニトロフェニル）スルホン、パーフルオロビフェニル、2, 2'-ビス（4-グリシジロキシフェニル）プロパン、ポリ塩化ビニルベンジル等が挙げられる。

## 【 0 0 4 0 】

スルホン酸エステル化合物（15）または（16）と上記試薬とを反応させる場合、触媒を用いることもできる。

20

触媒としては、例えば、リチウム、カリウム、水素化リチウム、水素化ナトリウム、t-ブトキシリチウム、t-ブトキシナトリウム、t-ブトキシカリウム、リチウム-ジイソプロピルアミド、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、リチウムヘキサメチルジシラジド、ナトリウムヘキサメチルジシラジド、カリウムヘキサメチルジシラジド、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、酸化バリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、トリエチレンジアミン、ピリジン、ジメチルアミノピリジン、イミダゾール等の塩基；塩酸、硫酸、五酸化ニリン、塩化アルミニウム（III）、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体、二塩化エチルアルミニウム、塩化ジエチルアルミニウム等の脱水縮合剤などを用いることができ、中でも、水素化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムを用いることが好適である。これらの触媒の使用量は特に制限はないが、式（15）または式（16）の化合物に対して 1 . 0 ~ 1 . 5 倍モル用いることが好ましい。

30

## 【 0 0 4 1 】

反応溶媒は、非プロトン性極性有機溶媒が好ましく、例えば、DMF、DMAc、NMP、DMI、DMSO、THF、ジオキサン等が好適である。スルホン酸基を複数個有する化合物は有機溶媒に対する溶解性が低いため、この場合には、スルホン酸化合物の溶解能が高く、熱分解性の低い溶媒である DMI、NMP が好適である。

反応温度は、通常、- 50 から使用する溶媒の沸点まで可能であるが、0 ~ 140 の範囲が好ましい。反応時間は、通常、0 . 1 ~ 100 時間である。

40

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

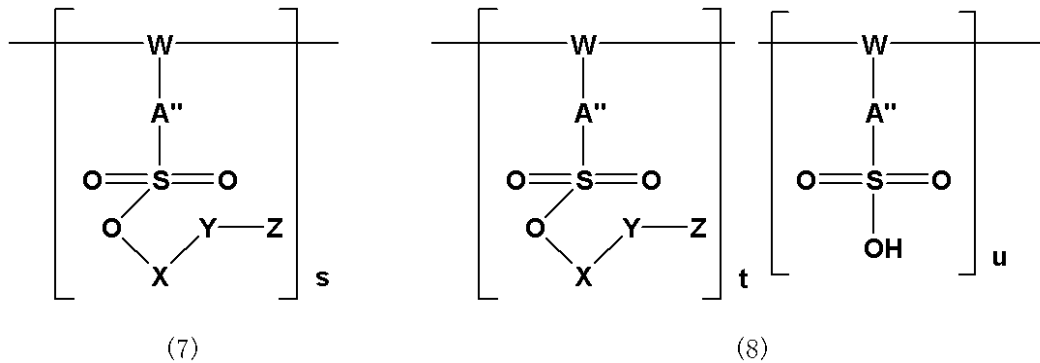
## 【 0 0 4 2 】

本発明に係る第 3 のスルホン酸エステル化合物は、下記式（7）または（8）で表される。

## 【 0 0 4 3 】



## 【化 2 0】



10

## 【 0 0 4 4】

式中Wは、置換または非置換の3価炭化水素基を示し、A''またはS原子との結合を少なくとも1つ有し、この結合以外の結合、すなわち高分子鎖形成に係る結合手を少なくとも2つ有していれば特に限定されない。

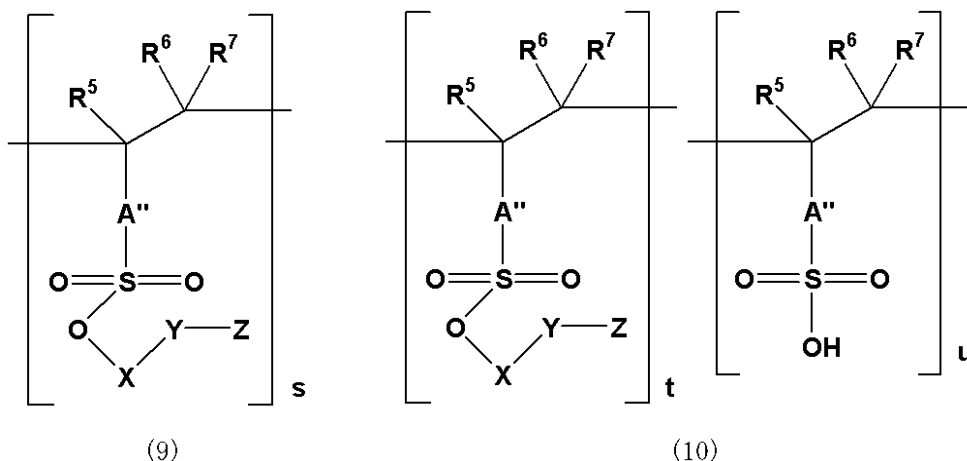
その具体例としては、少なくとも1つの水素が、A''またはS原子に置換されたエチレン(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)、ビニレン(-CH=CH-)、アセチレン(-C≡C-)、プロピレン(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)、イソプロピレン(-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-)、ビニルエチレン(-CH<sub>2</sub>CH(CH=CH<sub>2</sub>)-)、メトキシエチレン(-CH<sub>2</sub>CH(OCH<sub>3</sub>)-)、エトキシエチレン(-CH<sub>2</sub>CH(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)-)、(メチルアミノ)エチレン(-CH<sub>2</sub>CH(NHCH<sub>3</sub>)-)、(ジメチルアミノ)エチレン(-CH<sub>2</sub>CH(N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)-)、アクリル酸メチルエステル誘導体(-CH<sub>2</sub>CH(C(O)OCH<sub>3</sub>)-)、メタクリル酸メチルエステル誘導体(-CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)(C(O)OCH<sub>3</sub>)-)、フェニレン(-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-)、ピフェニレン(-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-)などが挙げられ、それぞれの水素はさらに1価炭化水素基と置換されていてもよい。

20

好ましくは、下記式(9)または(10)で示されるスルホン酸エステル化合物が挙げられる。

## 【 0 0 4 5】

## 【化 2 1】



30

## 【 0 0 4 6】

上記式中、R<sup>5</sup>~R<sup>7</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、またはハロゲン原子を示す。一価炭化水素基との具体例としては、上述と同様のものが挙げられる。

## 【 0 0 4 7】

A''は、2価の炭化水素基または単結合であり、2価の炭化水素基の具体例としては、上記Aで示した一価炭化水素基において、水素と結合している一つの結合部分を結合手に変換して2価としたものが挙げられるが、特に、置換もしくは非置換の2価芳香環基または単結合が好適である。なお、単結合の場合、WとS原子は直接結合する。

50

s は、2 ～ 1 0 0 0 0 0、好ましくは 2 0 ～ 5 0 0 0 の整数である。t は、1 ～ 1 0 0 0 0 0、好ましくは 2 0 ～ 5 0 0 0 の整数であり、u は、1 ～ 1 0 0 0 0 0 の整数、好ましくは、1 ～ 5 0 0 0 の整数、かつ、t + u は 2 ～ 1 0 0 0 0 0、好ましくは 2 0 ～ 5 0 0 0 を満たす。

X、Y、Z については上記式 ( 1 ) に記載した内容と同様である。

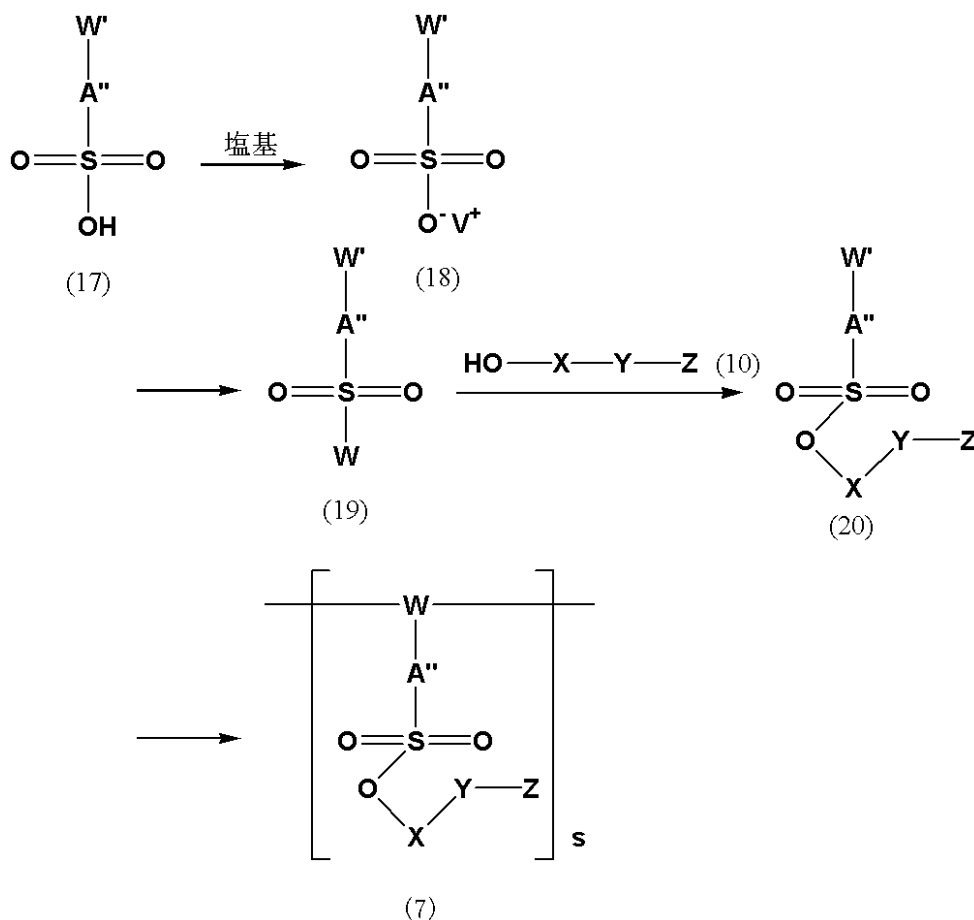
【 0 0 4 8 】

式 ( 7 ) または式 ( 8 ) で示される化合物の製造法としては、下記の方法が挙げられるが、これに制限されるものではない。

まず上記と同様の方法により、重合性官能基 ( W ' ) を含むスルホン酸化合物 ( 1 7 ) からスルホン酸エステル化合物 ( 2 0 ) を合成する。さらに重合反応に供し、式 ( 7 ) で示される化合物へと誘導する。その際、一部のスルホン酸エステルが遊離のスルホン酸となって、式 ( 8 ) で示される化合物となる場合がある。

【 0 0 4 9 】

【 化 2 2 】



【 0 0 5 0 】

上記式 ( 1 ) ～ ( 1 0 ) で表されるスルホン酸エステル化合物は、加熱処理などによりスルホン酸が生じること、およびこのスルホン酸化合物が電子受容性を示すことから、酸発生剤や電子受容性物質前駆体として好適に用いることができる。

スルホン酸エステル化合物は低極性溶媒を含む広範囲の溶媒に対して高溶解性を示すため、多種多様な溶媒を使用して溶液の物性を調製することが可能であり、塗布特性が高い。そのためスルホン酸エステルの状態で塗布し、塗膜の乾燥時または焼成時にスルホン酸を発生させることが好ましい。

スルホン酸エステルからスルホン酸が発生する温度は、室温で安定、かつ、焼成温度以下であることが好ましいため、40 ～ 300 が良い。さらにワニス内での高い安定性と焼成時の脱離の容易性を考慮すると、80 ～ 230 が好ましく、120 ～ 180 がより好ましい。

## 【0051】

上記式(1)～(10)で表されるスルホン酸エステル化合物はそれ自体電子受容性物質として用いることができる。特に式(3)、(4)の化合物において、mが1以上の場合、スルホン酸基が存在してそれ自身強い電子受容性を示すことから、電子受容性物質として好適に用いることができる。

上記式(4)および(7)～(10)で表されるスルホン酸エステル化合物は、高分子量物質として使用することが可能である。分子量は特に限定されないが、高溶解性を維持しつつ分子量を増大させると、膜内での移動性の抑制、成膜時の塗膜の安定化が期待出来るため、高分子量である事が望ましいが、分子量が大きすぎると溶解性の低下や凝集が生じる場合がある。具体的な範囲としては数平均分子量で5000～100000であると好ましく、20000～50000であるとさらに好ましい。

10

## 【0052】

上記式(1)～(10)で表されるスルホン酸エステル化合物は、電荷輸送機構の本体である電荷輸送性物質と一緒に溶剤に溶解または分散させることで、電荷輸送性ワニスとすることができる。ここで、電荷受容性物質は、電荷輸送能および成膜均一性を向上させるために用いられるものであり、電荷受容性ドーパント物質と同義である。

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

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

20

## 【0053】

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

30

置換基の具体例としては、それぞれ独立して水素、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、シラノール基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、リン酸エステル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、ニトロ基、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、スルホン基等が挙げられ、これらの官能基は、さらにいずれかの官能基で置換されていてもよい。

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。

## 【0054】

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、アシル基の具体例は、上述のとおりである。

40

好ましい置換基として、フッ素、スルホン酸基、置換もしくは非置換のオルガノオキシ基、アルキル基、オルガノシリル基が挙げられる。なお、共役単位が連結して形成される共役鎖は、環状である部分を含んでいてもよい。

## 【0055】

電荷輸送性物質の数平均分子量は、溶解性を高めることを考慮すると、5000以下であることが望ましく、低揮発性および電荷輸送性発現のために分子量200以上であることが望ましい。少なくとも一種の溶剤に対して高溶解性を示す物質がよく、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5000～50000であってもよい。

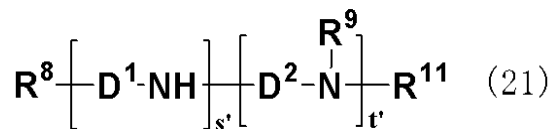
50

## 【 0 0 5 6 】

電荷輸送物質としては、特に、特開 2 0 0 2 - 1 5 1 2 7 2 号公報に記載のオリゴアニリン誘導体が好適に用いられる。すなわち、式 ( 2 1 ) で表されるオリゴアニリン誘導体が好適である。なお、以下における一価炭化水素基、オルガノオキシ基およびアシル基としては、先に述べた基と同様のものが挙げられる。

## 【 0 0 5 7 】

## 【 化 2 3 】

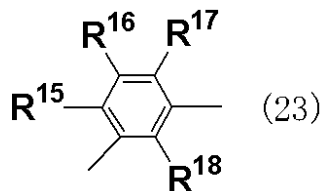
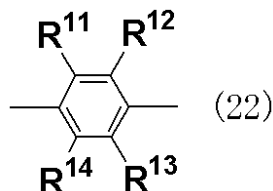


10

( 式中、 $R^8$ は、水素原子、一価炭化水素基、またはオルガノオキシ基を示し、 $R^9$ および $R^{11}$ は、それぞれ独立して水素原子または一価炭化水素基を示し、 $D^1$ および $D^2$ は、それぞれ独立して下記式 ( 2 2 ) または ( 2 3 )

## 【 0 0 5 8 】

## 【 化 2 4 】



20

## 【 0 0 5 9 】

で表される 2 価の基であり、 $R^{11} \sim R^{18}$ は、それぞれ独立して水素、水酸基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシル基、またはスルホン酸基を示し、 $s$  および  $t$  はそれぞれ独立に 1 以上の整数で、 $s + t = 20$  を満足する。)

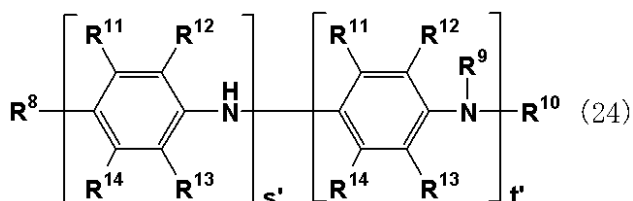
## 【 0 0 6 0 】

さらに、分子内の 共役系をなるべく拡張させた方が、得られる電荷輸送性薄膜の電荷輸送性が向上することから、特に、式 ( 2 4 ) で示されるオリゴアニリン誘導体、またはその酸化体であるキノンジイミン誘導体を用いることが好ましい。なお、式 ( 2 4 ) の 2 つのベンゼン環において、同一の符号を付した置換基は、同時に同一でも、異なっているもよい。

30

## 【 0 0 6 1 】

## 【 化 2 5 】



40

( 式中、 $R^8 \sim R^{14}$ 、 $s$  および  $t$  は、上記と同じ意味を示す。)

## 【 0 0 6 2 】

式 ( 2 1 ) および ( 2 4 ) において、 $s + t$  は、良好な電荷輸送性を発揮させるという点から、4 以上であることが好ましく、溶媒に対する溶解性を確保するという点から、16 以下であることが好ましい。

さらに、 $R^8$ が水素原子、かつ、 $R^{10}$ がフェニル基である場合、すなわち、式 ( 2 4 ) のオリゴアニリン誘導体の両末端がフェニル基で封止されていることが好ましい。

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

上記式 ( 2 1 ) で示される化合物の具体例としては、フェニルテトラアニリン、フェニ

50

ルペンタアニリン、テトラアニリン（アニリン４量体）、オクタアニリン（アニリン８量体）等の有機溶媒な可溶なオリゴアニリン誘導体が挙げられる。

【００６３】

さらに、その他の電荷輸送性物質の合成法としては、特に限定されないが、例えば文献、ブレティン・オブ・ケミカル・ソサエティ・オブ・ジャパン（Bulletin of Chemical Society of Japan）、１９９４年、第６７巻、p．１７４９－１７５２、シンセティック・メタルズ（Synthetic Metals）、米国、１９９７年、第８４巻、p．１１９－１２０に記載されているオリゴアニリン合成法や、例えば文献、ヘテロサイクルズ（Heterocycles）、１９８７年、第２６巻、p．９３９－９４２、ヘテロサイクルズ（Heterocycles）、１９８７年、第２６巻、p．１７９３－１７９６に記載されているオリゴチオフエン合成法などが挙げられる。

10

【００６４】

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

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

20

【００６５】

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

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

30

【００６６】

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

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

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

40

【００６７】

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

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

【００６８】

溶剤の蒸発法としても特に限定されるものではないが、ホットプレートやオーブンをを用いて、適切な雰囲気下、すなわち、大気、窒素等の不活性ガス、真空中等で蒸発を行い、

50

均一な成膜面を有する膜を得ることが可能である。

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

塗布および蒸発操作によって得られる電荷輸送性薄膜の膜厚は、特に限定されないが、有機EL素子内で電荷注入層として用いる場合、5～200 nmであることが望ましい。膜厚を変化させる方法としては、ワニス中の固形分濃度の変化や塗布時の基板上溶液量変化等の方法がある。

#### 【0069】

本発明の電荷輸送性ワニスを使用するOLED素子の作製方法、使用材料としては、以下の方法および材料を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

10

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

#### 【0070】

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

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

20

#### 【0071】

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

正孔輸送層を形成する材料としては、(トリフェニルアミン)ダイマー誘導体(TPD)、(1-ナフチルジフェニルアミン)ダイマー(NDP)、[(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。

30

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<sub>3</sub>)、ビス(8-キノリノラート)亜鉛(II)(Znq<sub>2</sub>)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(p-フェニルフェノラート)アルミニウム(III)(BALq)、4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニル)ピフェニル(DPVBi)等が挙げられる。なお、電子輸送材料または正孔輸送材料と、発光性ドーパントとを共蒸着することによって発光層を形成してもよい。

40

#### 【0072】

電子輸送材料としては、Alq<sub>3</sub>、BALq、DPVBi、(2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール)(PBD)、トリアゾール誘導体(TAZ)、バソクプロイン(BCP)、シロール誘導体等が挙げられる。

発光性ドーパントとしては、キナクリドン、ルブレン、クマリン540、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノステリル)-4H-ピラン(DCM)、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)(Ir(pppy)<sub>3</sub>)、(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)<sub>3</sub>phen)等が

50

挙げられる。

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

【0073】

電子注入層としては、酸化リチウム ( $\text{Li}_2\text{O}$ )、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、フッ化リチウム ( $\text{LiF}$ )、フッ化マグネシウム ( $\text{MgF}_2$ )、フッ化ストロンチウム ( $\text{SrF}_2$ )、リチウムキノノンリド ( $\text{Li q}$ )、リチウムアセチルアセトナート錯体 ( $\text{Li(acac)}$ )、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。

【0074】

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

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

【0075】

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

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

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

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

【0076】

陰極および陽極材料としては、上記OLED素子で例示したものと同様の物質が使用でき、同様の洗浄処理、表面処理を行うことができる。

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

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

【0077】

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

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

10

20

30

40

50

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

【実施例】

【0078】

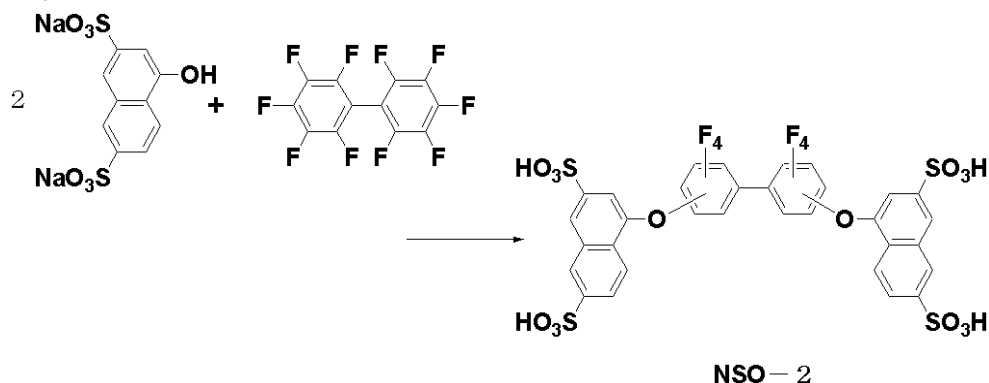
以下、合成例、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【合成例1】

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

【0079】

【化26】



【0080】

よく乾燥させた1-ナフトール-3,6-ジスルホン酸ナトリウム（東京化成工業（株）製）934mgに、窒素雰囲気下で、パーフルオロビフェニル450mg、60%水素化ナトリウム166mg、および無水N,N-ジメチルイミダゾリジノン50mlを順次加え、反応系を窒素置換した後、80℃で43時間撹拌した。

室温まで放冷後、水を加えて反応を停止させ、減圧下、濃縮乾固した。残渣にメタノール5mlを加え、得られた懸濁液をジエチルエーテル100mlに撹拌しながら加えた。室温で1時間撹拌後、析出した固体を濾取し、濾物にメタノール25mlを加え超音波で懸濁させた。不溶の固体を濾過によって除去し、濾液を減圧下濃縮乾固した。残渣にメタノール-水（1：2）12mlを加え溶解し、陽イオン交換樹脂ダウエックス650C（Hタイプ）約2mlを加え10分間撹拌した後に濾過し、濾液を陽イオン交換樹脂ダウエックス650C（Hタイプ約40ml、留出溶媒：メタノール-水（1：2））を用いたカラムクロマトグラフィーにより精製した。

【0081】

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

この黄色粉末をMALDI-TOF-MSにより分析した結果、NSO-2由来と考えられるメインピークが検出された。

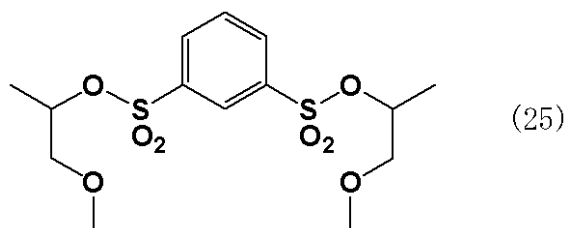
MS (MALDI-TOF-MS-)：m/z 901 (M-H)<sup>-</sup>

【0082】

【実施例1】



## 【化 2 7】



## 【 0 0 8 3】

1, 3 - ベンゼンジスルホン酸ジクロリド (アルドリッチ製) 998 mg に、窒素雰囲気下、脱水テトラヒドロフラン (以下、THF という) 20 mL を加えてこれを溶解させた。この溶液中に、氷浴下で脱水プロピレングリコールモノメチルエーテル (以下、PGME という) 0.85 mL、60% 水素化ナトリウム 325 mg を順次加え、そのまま 15 分間攪拌した。室温まで昇温して 40 分間攪拌し、さらに 60% 水素化ナトリウム 526 mg を加え、室温で 30 分間攪拌した。反応混合物をセライト濾過し、ジクロロエタン、PGME で順次洗浄し、合わせた濾液に CG-50 (アルドリッチ製) および水を加えて pH 7 とし、再度セライト濾過を行った。

濾液を濃縮した後ジクロロエタンを加え、シリカゲル濾過 (シリカゲル 18 g) し、ジクロロエタン洗浄を行った後に、合わせた濾液を濃縮乾固し、残渣をヘキサンで 3 回洗浄した後、減圧下で乾固して式 (25) で示されるスルホン酸エステル化合物 936 mg (無色油状物、収率 68%) を得た。

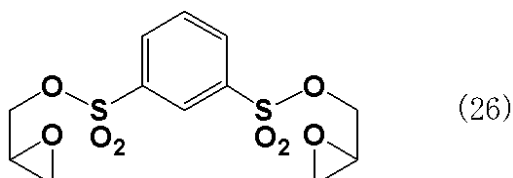
$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 1.35 (6H, d), 3.19 (6H, s), 3.3-3.5 (4H, m), 4.83 (2H, ddt), 7.72 (1H, dd), 8.16 (2H, dd), 8.50 (1H, dd).

Rf value (1,2-dichloroethane(DCE)): 0.13-0.36.

## 【 0 0 8 4】

## [ 実施例 2 ]

## 【化 2 8】



## 【 0 0 8 5】

1, 3 - ベンゼンジスルホン酸ジクロリド (アルドリッチ製) 998 mg に、窒素雰囲気下、脱水 THF 20 mL を加えてこれを溶解させた。この溶液中に、水浴 (20 ) 下、グリシドール 0.58 mL、60% 水素化ナトリウム 351 mg を順次加え、そのまま 2.5 時間攪拌した。反応混合物をセライト濾過し、ジクロロエタンで洗浄した後、合わせた濾液を減圧下で濃縮乾固した。残渣にジクロロエタンを加え、シリカゲル濾過 (シリカゲル 8 g) し、ジクロロエタン洗浄を行った。合わせた濾液を減圧下濃縮乾固し、残渣をヘキサンで 3 回洗浄した後減圧下乾固して式 (26) で示されるスルホン酸エステル化合物 472 mg (無色油状物、収率 37%) を得た。

Rf value (DCE): 0.22-0.54; (DCE:EtOAc=10:1): 0.50-0.67

## 【 0 0 8 6】

## [ 実施例 3 ]

合成例 1 で得られた NSO-2 2.664 g に、窒素雰囲気下、無水酢酸 11.7 mL を加え、超音波で均一に分散させた後、水浴 (20 ) 下、脱水ピリジン 4.8 mL を加え、室温で 26 時間攪拌した。その後、反応系内にジエチルエーテル 80 mL を加え、超音波で均一に分散させた後吸引濾過し、濾物を減圧下乾固して式 (27) で示されるスルホン酸ピリジン塩 2.977 g (白色粉末、収率 83%) を得た。

## 【 0 0 8 7】

10

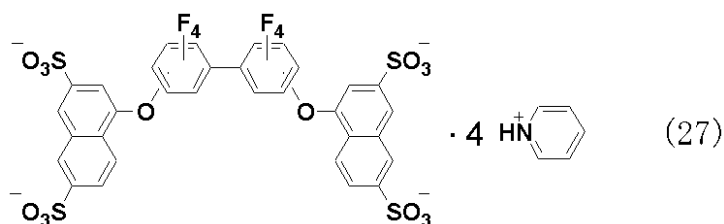
20

30

40

50

## 【化 29】



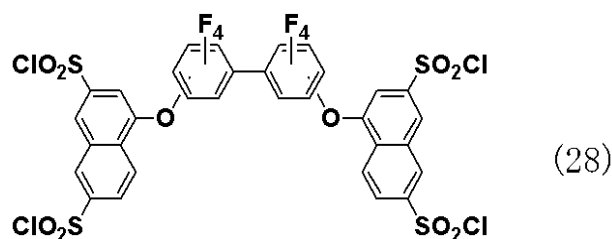
## 【0088】

得られたスルホン酸ピリジン塩 1.506 g に、窒素雰囲気下、塩化チオニル 7.5 mL を加えて 80 で 8 時間攪拌した。反応混合物を減圧下で濃縮乾固して式 (28) で表

10

## 【0089】

## 【化 30】



20

## 【0090】

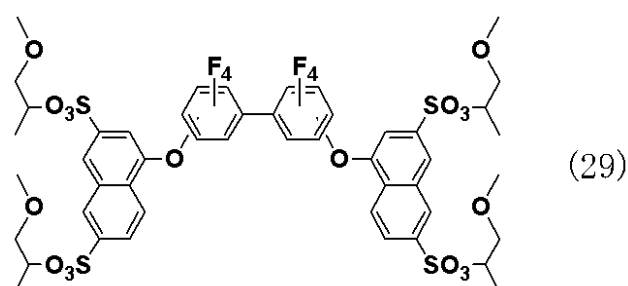
得られた褐色粉末に、水浴 (20 ) 下、脱水ピリジン 15 mL、脱水 P G M E 3 mL を順次加え、室温で 2 時間攪拌した。反応混合物を減圧下で濃縮乾固した後、ジクロロエタンで 2 回共沸し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (シリカゲル 50 g、ジクロロエタン : ジクロロエタン : 酢酸エチル 10 : 1) で精製し、R f 値 (ジクロロエタン : 酢酸エチル 10 : 1) 0.4 ~ 0.5 付近のフラクションを減圧下で濃縮乾固して式 (29) で表されるスルホン酸エステル化合物 712 mg (橙色油状物、収率 48%) を得た。

MS (ESI+, in MeOH-0.02M NH<sub>4</sub>OAc): 1207 [M+NH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

## 【0091】

30

## 【化 31】

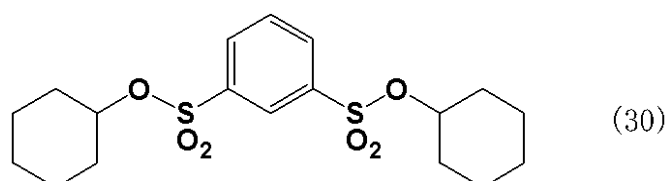


## 【0092】

40

## 【比較例 1】

## 【化 32】



## 【0093】

1,3-ベンゼンジスルホン酸ジクロリド (アルドリッチ製) 1.003 g に、窒素雰囲気下、ピリジン 10 mL を加えて溶解させた後、水浴 (20 ) 下、シクロヘキサノー

50

ル 0.90 mL を加え、室温で 20 時間攪拌した。反応混合物をジエチルエーテル 50 mL 中に注加し、不溶の固体を吸引濾過によって除去した。濾液を減圧下濃縮乾固し、トルエン共沸を 1 回行った後に、シリカゲル濾過（シリカゲル 20 g）し、ジクロロエタン洗浄を行った。合わせた濾液を減圧下で濃縮乾固して式（30）で示されるスルホン酸エステル化合物 529 mg（無色油状物、収率 36%）を得た。

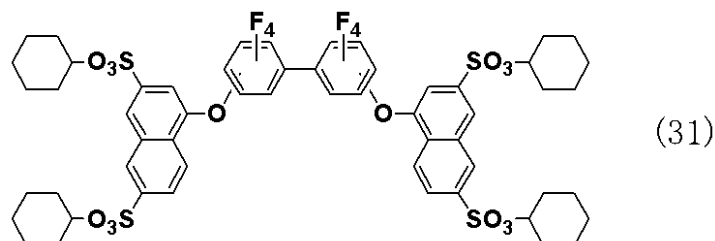
$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 1.2-1.9 (20H, m), 4.63 (2H, dddd), 7.75 (1H, dd), 8.16 (2H, dd), 8.45 (1H, dd).

Rf value (DCE): 0.5-0.6

【0094】

[比較例 2]

【化 33】



【0095】

実施例 3 に記載の方法でスルホン酸ピリジン塩（27）260 mg からスルホン酸塩化物（28）の粗生成物を得た。得られたスルホン酸塩化物（28）に対し、水浴（15）下で脱水ピリジン 2.5 mL を加え、超音波で均一に分散させた後、水浴（15）下で脱水シクロヘキサノール 0.5 mL を加え、室温で 7 時間攪拌した。反応混合物をジエチルエーテル 15 mL 中に注加し、不溶の固体を減圧濾過で除去し、濾液を減圧下で乾固し、トルエン共沸を 2 回行って式（31）で示されるスルホン酸エステル化合物を含む油状物 326 mg を得た。

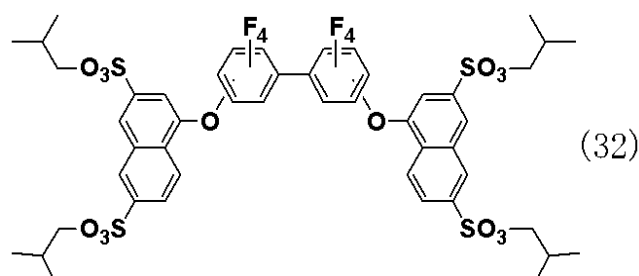
MS (ESI+, in MeOH-0.02M  $\text{NH}_4\text{OAc}$ ): 1247  $[\text{M}+\text{NH}_3]^+$ , 1165  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{10}+\text{NH}_3]^+$ , 1083  $[\text{M}-2\text{C}_6\text{H}_{10}+\text{NH}_3]^+$ .

上記 MS 分析値より、反応中または精製操作中に、シクロヘキシル基の脱離が生じ、最終物中に遊離のスルホン酸が含まれることが分かった。また得られた油状物は、酢酸エチルおよび水による分液洗浄処理やシリカゲル精製処理によって分解が生じ、これ以上の精製を行うことはできなかった。これらの事実より、シクロヘキシル基の脱離性が PGME 基と比較して高く、精製が困難であることがわかる。

【0096】

[比較例 3]

【化 34】



【0097】

実施例 3 に記載の方法でスルホン酸ピリジン塩（27）251 mg からスルホン酸塩化物（28）の粗生成物を得た。得られたスルホン酸塩化物（28）に、水浴（15）下、脱水ピリジン 2.0 mL を加え、超音波で均一に分散させた後、水浴（15）下、脱水イソブタノール 0.5 mL を加え、室温で 20 時間攪拌した。反応混合物をジエチルエーテル 12.5 mL 中に注加し、不溶の固体を減圧濾過で除去し、濾液を減圧下で乾固し

10

20

30

40

50

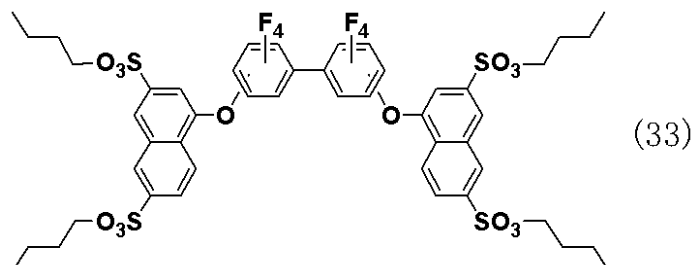
、トルエン共沸を 1 回行って式 ( 3 2 ) で示されるスルホン酸エステル化合物を含む油状物 8 4 m g を得た。

得られた油状物はトルエンおよび水による分液洗浄処理やシリカゲル精製処理によって分解が生じ、これ以上の精製を行うことはできなかった。これらの事実より、イソブチルエステルは分解性が高く、精製が困難であることが分かる。

【 0 0 9 8 】

[ 比較例 4 ]

【 化 3 5 】



10

【 0 0 9 9 】

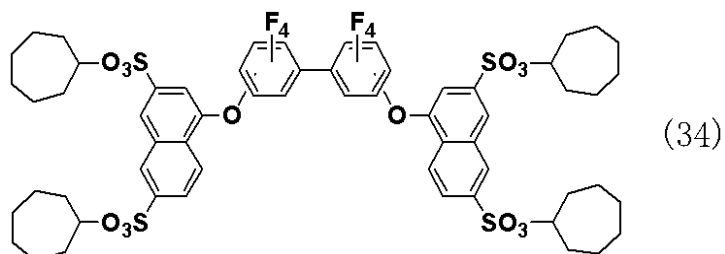
実施例 3 に記載の方法でスルホン酸ピリジン塩 ( 2 7 ) 1 0 1 m g からスルホン酸塩化物 ( 2 8 ) の粗生成物を得た。得られたスルホン酸塩化物 ( 2 8 ) に、水浴 ( 1 5 ) 下で脱水ピリジン 1 . 0 m L を加え、超音波で均一に分散させた後、水浴 ( 1 5 ) 下で脱水 n - ブタノール 0 . 2 m L を加え、室温で 4 時間攪拌した。T L C により反応を追跡したが目的物由来の低極性点はわずかに発生するにとどまった。この事実より n - ブチルエステル ( 3 3 ) は、反応性が低いか分解性が高いために、収率よく合成を行うことが困難であることが分かる。

20

【 0 1 0 0 】

[ 比較例 5 ]

【 化 3 6 】



30

【 0 1 0 1 】

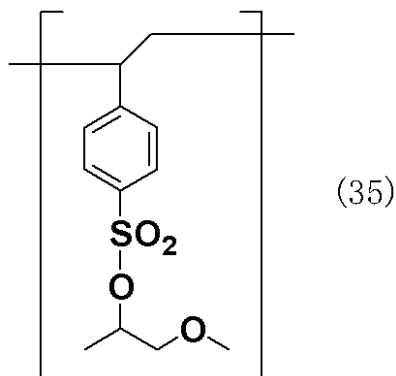
実施例 3 に記載の方法でスルホン酸ピリジン塩 ( 2 7 ) 1 0 0 m g からスルホン酸塩化物 ( 2 8 ) の粗生成物を得た。得られたスルホン酸塩化物 ( 2 8 ) に、水浴 ( 1 5 ) 下で脱水ピリジン 1 . 0 m L を加え、超音波で均一に分散させた後、水浴 ( 1 5 ) 下で脱水シクロヘプタノール 0 . 2 m L を加え、室温で 4 時間攪拌した。T L C により反応を追跡したが目的物由来の低極性点はわずかに発生するにとどまった。この事実よりシクロヘプチルエステル ( 3 4 ) は反応性が低いか分解性が高いために、収率よく合成を行うことが困難であることが分かる。

40

【 0 1 0 2 】

[ 実施例 4 ]

## 【化 3 7】



10

## 【0103】

4 - スチレンスルホン酸ナトリウム 50.00 g (アルドリッチ社製) に、純水 250 mL を加えて溶解し、陽イオン交換樹脂ダウエックス 650C (Hタイプ, 以下 650C と略す) 25 mL を加え 5 分間攪拌し、分取した上澄液に、650C 25 mL を加えて 5 分間攪拌し、さらに分取した上澄液に、650C を 50 mL を加えて 5 分間攪拌し、最終的に分取した上澄液を、650C (500 mL、留出溶媒: 水) を用いたカラムクロマトグラフィーにより精製した。

イオン交換されて得られた 4 - スチレンスルホン酸の水溶液に対し、メタノール 100 mL およびピリジン 27 mL を順次加え、10 分間攪拌した後、減圧下濃縮乾固し、メタノールを用いて 1 回共沸操作を行った後にメタノール 58 mL を加えて溶解し、得られた溶液をジエチルエーテル 1.16 L 中に攪拌しながら滴下した。室温で 15 分間攪拌した後、上澄液を除去し、残渣を減圧下乾固して 4 - スチレンスルホン酸ピリジン塩 50.20 g (白色粉末, 収率 85%) を得た。

20

## 【0104】

上記の方法により得られた 4 - スチレンスルホン酸ピリジン塩粗精製物 38.41 g に対し、塩化チオニル 115 mL を加え、12 分間加熱還流し、室温まで放冷後、減圧下濃縮乾固した。得られた淡黄色油状物に対して無水ピリジン 4 mL を加え溶解した後、無水 PGME 1.0 mL を加え、超音波およびガラス棒粉碎により懸濁させ、室温で 30 分間攪拌した。反応系を減圧下濃縮乾固し、1, 2 - ジクロロエタンで 1 回共沸した後、シリカゲル濾過した (シリカゲル 8 g, 溶媒および洗浄液: 1, 2 - ジクロロエタン)。濾液を減圧下濃縮乾固し、モノマーであるスルホン酸エステル化合物の粗精製物 22.77 g を得た。得られたモノマー粗精製物を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶媒: ジクロロエタン ジクロロエタン: 酢酸エチル = 20:1 10:1) により精製し、スルホン酸エステル化合物モノマー 11.98 g (無色液体, 収率 32%) を得た。

30

## 【0105】

上記の方法により得られたスルホン酸エステル化合物モノマー 9.31 g に対し、窒素雰囲気下、無水酢酸エチル 37 mL を加えて溶解し、窒素バブリングにより脱気した後、AIBN 23.5 mg の無水酢酸エチル 0.38 mL 溶液を窒素雰囲気下で加え、80 で 6 時間攪拌した。室温まで放冷後、約 30 mL になるまで減圧濃縮し、メタノール 200 mL に攪拌しながら注加した。室温で 20 分間攪拌した後、吸引濾過し、濾物を減圧乾燥して式 (35) で表されるポリスチレンスルホン酸エステル化合物 5.01 g (白色粉末, 収率 54%) を得た。

40

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 1.1-1.9 (6H, br), 3.1-3.3 (3H, br), 3.3-3.6 (2H, br), 4.6-4.9 (1H, br), 6.4-6.9 (2H, br), 7.5-7.9 (2H, br).

GPC: Mn (数平均分子量) 26408; Mw (重量平均分子量) 71420; Mz (Z平均分子量) 235146

## 【0106】

上記実施例 1 ~ 4 および比較例 1 で得られたスルホン酸エステル化合物について、TG-DTA を測定した。評価結果を表 1 に示す。なお、測定装置および条件は以下のとおりである。

50

測定装置：熱分析装置システムWS002、(株)マックスサイエンス製

昇温速度：5 / 分

【0107】

【表1】

	分解点 (発熱ピーク)
実施例1	138℃
実施例2	222℃
実施例3	134℃
実施例4	141℃
比較例1	86℃

10

【0108】

また、実施例1～4で得られた各スルホン酸エステル化合物およびNSO-2の各種溶媒に対する溶解性を、以下の手法により評価した。結果を表2に示す。

溶解性評価法

各サンプルに対して質量比20倍量の各溶媒を加え、室温攪拌、加熱攪拌、または超音波振動を加えて溶解を試みた。加熱攪拌したものについては室温まで冷却した後観察を行った。表中○は完全に溶解しており固体析出あるいは固体の残存が全く無いことを示し、  
20 表中×は固体析出あるいは固体残存があることを示している。

【0109】

【表2】

	ジメチルアセトアミド	アセトン	酢酸エチル	ジクロロエタン	トルエン	イソブチルアルコール
実施例1	○	○	○	○	○	×
実施例2	○	○	○	○	○	×
実施例3	○	○	○	○	○	×
実施例4	○	○	○	○	○	×
NSO-2	○	×	×	×	×	○

30

【0110】

表2に示されるように、実施例1～4で得られたスルホン酸エステル化合物は、遊離のスルホン酸を有するNSO-2と比較して、種々の有機溶媒に対して高い溶解性を示すことが分かる。

【0111】

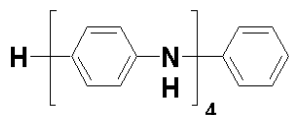
[実施例5]

実施例3で得られたスルホン酸エステル化合物(29)136mgと、ブレティン・オブ・ケミカル・ソサエティ・オブ・ジャパン(Bulletin of Chemical Society of Japan)、1994年、第67巻、p.1749-1752に記載されている方法に準じて合成した、下記式で示されるフェニルテトラアニリン(PTA)50mgとの混合物に対し、ジメチルアセトアミド(DMAc)1.44mlを、窒素雰囲気下に加えて溶解し、さらに窒素雰囲気下でシクロヘキサノール4.28mlを加えて室温で攪拌し、緑色透明のワニスを得た(固形分3.3質量%)。得られたワニスは、-25℃まで冷却しても固体析出が見られなかった。

40

【0112】

## 【化 3 8】



## 【 0 1 1 3 】

## [ 実施例 6 ]

実施例 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 基板の上にスピコートし、その後、焼成して膜厚 22 nm の電荷輸送性薄膜（正孔輸送性薄膜）を形成した。得られた電荷輸送性薄膜は非晶質固体であった。

10

## 【 0 1 1 4 】

## [ 実施例 7 ]

実施例 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 基板の上にスピコートし、その後、焼成して膜厚 67 nm の電荷輸送性薄膜（正孔輸送性薄膜）を形成した。得られた電荷輸送性薄膜は非晶質固体であった。

## 【 0 1 1 5 】

## [ 実施例 8 ]

実施例 4 で得られたスルホン酸エステル化合物（35）116 mg と、上記に示した PTA 50 mg との混合物に対し、ジメチルアセトアミド（DMAc）2.40 ml を窒素雰囲気下に加えて溶解し、さらに窒素雰囲気下でシクロヘキサノール 2.40 ml を加えて室温で攪拌し、緑色透明のワニスを得た（固形分 3.5 質量％）。得られたワニスは、0℃まで冷却しても固体析出が見られなかった。

20

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 基板の上にスピコートし、その後、焼成して膜厚 36 nm の電荷輸送性薄膜（正孔輸送性薄膜）を形成した。得られた電荷輸送性薄膜は非晶質固体であった。

## 【 0 1 1 6 】

## [ 比較例 6 ]

(+) - 10 - カンファスルホン酸 206 mg と、PTA 100 mg との混合物に、DMAc 1.87 ml を、窒素雰囲気下に加えて溶解し、さらにシクロヘキサノール 5.53 ml を加えて室温で攪拌し、緑色透明のワニスを得た（固形分 4.2 質量％）。得られたワニスを、実施例 6 に記載の方法によって膜厚 12 nm の電荷輸送性薄膜（正孔輸送性薄膜）を得た。得られた電荷輸送性薄膜は非晶質固体であった。

30

## 【 0 1 1 7 】

## [ 比較例 7 ]

比較例 6 と同様にして、膜厚 24 nm の電荷輸送性薄膜（正孔輸送性薄膜）を得た。得られた電荷輸送性薄膜は非晶質固体であった。

## 【 0 1 1 8 】

## [ 比較例 8 ]

PTA 1.000 g に、5 - スルホサリチル酸二水和物 2.298 g、および N, N - ジメチルアセトアミド（DMAc）17.50 g を窒素雰囲気下に加えて溶解し、得られた溶液にシクロヘキサノール 52.50 g を加えて攪拌し、ワニスを調製した（固形分 4.1 質量％）。

40

得られたワニスをスピコート法により 40 分間オゾン洗浄を行った ITO ガラス基板上に塗布した後、空气中 180℃で 2 時間焼成し、膜厚 21 nm の電荷輸送性薄膜（正孔輸送性薄膜）を得た。

## 【 0 1 1 9 】

上記実施例 6 ~ 8 および比較例 6 ~ 8 で使用したワニスの粘度、薄膜作製時の焼成条件、薄膜の膜厚、イオン化ポテンシャル（以下  $I_p$  と略す）値を表 3 に併せて示す。

なお、ワニス粘度、膜厚、 $I_p$  値は下記装置により測定した。

## [ 1 ] 粘度

50

E型粘度計（E L D - 5 0、東京計器社製）、測定温度：2 0

〔 2 〕膜厚

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

〔 3 〕 $I_p$ 値

光電子分光装置（A C - 2、理研計器（株）製）により測定した。

【 0 1 2 0 】

【表 3】

	ワニス固形分濃度 (質量%)	ワニス粘度 (mPa・s)	焼成条件	膜厚 (nm)	$I_p$
実施例6	3.3	10.5	220℃,30分	22	5.56
実施例7	3.3	10.5	220℃,30分	67	5.56
実施例8	3.5	4.8	220℃,30分	36	5.57
比較例6	4.2	11.5	180℃,2時間	12	5.49
比較例7	4.2	11.5	140℃,2時間	24	5.47
比較例8	4.1	11.8	180℃,2時間	21	5.37

10

【 0 1 2 1 】

表 3 に示されるように、実施例 6 ～ 8 で得られた薄膜の  $I_p$  値は十分に高い値を示しており、スルホン酸エステル化合物（ 2 9 ）,（ 3 5 ）は塗膜後の加熱処理によって良好な電荷受容性物質として機能することがわかる。

20

【 0 1 2 2 】

〔 実施例 9 〕

実施例 6 の方法で正孔輸送性薄膜を形成した I T O 基板を真空蒸着装置内に導入し、- N P D、A l q<sub>3</sub>、L i F、A l を順次蒸着し、O L E D 素子を得た。膜厚はそれぞれ 4 0 n m、6 0 n m、0 . 5 n m、1 0 0 n m とし、それぞれ  $8 \times 10^{-4}$  P a 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 L i F を除いて 0 . 3 ～ 0 . 4 n m / s とし、L i F については 0 . 0 2 ～ 0 . 0 4 n m / s とした。蒸着操作間の移動操作は真空中で行った。

【 0 1 2 3 】

30

〔 実施例 1 0 〕

実施例 8 の方法で正孔輸送性薄膜を形成した I T O 基板を真空蒸着装置内に導入し、実施例 9 と同条件で、- N P D、A l q<sub>3</sub>、L i F、A l を順次蒸着し、O L E D 素子を得た。

【 0 1 2 4 】

〔 比較例 9 〕

I T O ガラス基板を 4 0 分間オゾン洗浄した後、真空蒸着装置内に導入し、実施例 9 と同条件で、- N P D、A l q<sub>3</sub>、L i F、A l を順次蒸着し、O L E D 素子を得た。

【 0 1 2 5 】

〔 比較例 1 0 〕

40

比較例 6 の方法で正孔輸送性薄膜を形成した I T O 基板を真空蒸着装置内に導入し、実施例 9 と同条件で、- N P D、A l q<sub>3</sub>、L i F、A l を順次蒸着し、O L E D 素子を得た。

【 0 1 2 6 】

〔 比較例 1 1 〕

比較例 7 の方法で正孔輸送性薄膜を形成した I T O 基板を真空蒸着装置内に導入し、実施例 9 と同条件で、- N P D、A l q<sub>3</sub>、L i F、A l を順次蒸着し、O L E D 素子を得た。

【 0 1 2 7 】

〔 比較例 1 2 〕

50



比較例 8 の方法で正孔輸送性薄膜を形成した I T O 基板を真空蒸着装置内に導入し、実施例 9 と同条件で、 $\text{NPD}$ 、 $\text{Alq}_3$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{Al}$  を順次蒸着し、O L E D 素子を得た。

#### 【 0 1 2 8 】

上記実施例 9、10、比較例 9～12 で得られた O L E D 素子の特性を、下記装置を用いて測定した。結果を表 4 に示す。

[ 1 ] E L 測定システム：発光量子効率測定装置 ( E L 1 0 0 3、プレサイズゲージ製 )

[ 2 ] 電圧計 ( 電圧発生源 )：プログラマブル直流電圧 / 電流源 ( R 6 1 4 5、アドバンテスト製 )

[ 3 ] 電流計：デジタルマルチメータ ( R 6 5 8 1 D、アドバンテスト製 )

[ 4 ] 輝度計：L S - 1 1 0 ( ミノルタ製 )

#### 【 0 1 2 9 】

【表 4】

	膜厚 (nm)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	電圧 (V)	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電流効率 (cd/A)	発光開始電圧 (V)	最高輝度 (cd/m <sup>2</sup> )
実施例9	22	10.1	7.0	317	3.13	2.75	29830
実施例10	36	0.21	7.0	7.0	3.41	4.00	4167
		10	10.5	285	2.85		
比較例9	-	0.37	7.0	1.2	0.32	4.50	10640
		10	9.2	330	3.3	4.50	10640
比較例10	24	0.419	7.0	8.89	2.12	4.00	5540
比較例11	12	10	10.2	239	2.39	6.50	4410
比較例12	21	2.86	7.0	101	3.5	2.75	18799
		10	8.1	410	4.1	2.75	18799

#### 【 0 1 3 0 】

表 4 に示されるように、実施例 6 で得られたワニスから作製された正孔輸送性薄膜を備える O L E D 素子 ( 実施例 9 ) は、この正孔輸送性薄膜を含まない O L E D 素子と比較して駆動電圧が低下し、電流効率および最高輝度は同等以上であることがわかる。また実施例 9 の O L E D 素子は、ドーパントとして本発明に規定されるスルホン酸エステル化合物ではなく 5 - S S A を用いている比較例 1 2 の素子と比べても、駆動電圧が低下し最高輝度が上昇していることがわかる。なお、実施例 9 で作製した O L E D 素子の発光面の均一性は良好であり、ダークスポットは認められなかった。

実施例 1 0 の O L E D 素子は、実施例 9 の O L E D 素子とともに良好な電流効率を示していることがわかる。すなわち実施例 4 記載のスルホン酸エステル化合物が、成膜後、ホール注入層用電子受容性物質としてとして有効に機能していることがわかる。

#### 【 0 1 3 1 】

##### [ 実施例 1 1 ]

実施例 3 で得られたスルホン酸エステル化合物 ( 2 9 ) 2 4 . 5 m g と、特許文献 4 に記載の方法により合成した電荷輸送性ホスト物質 B B D 1 9 . 0 m g との混合物に、トルエン 3 . 2 4 m l を加え、室温で攪拌して赤橙色透明のワニスを得た ( 固形分濃度 1 . 5 質量 % )。得られたワニスは、 $-25^{\circ}\text{C}$  まで冷却しても固体析出が見られなかった。この結果より、当該スルホン酸エステル化合物は、B B D のような低極性溶媒に対して溶解性の高い電荷輸送性ホスト物質と併用することで、トルエンのような低極性溶媒のみを用いても、固体析出させずに電荷輸送性ワニスを調製可能であることが分かる。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 7 D 303/18 (2006.01) H 0 5 B 33/22 D  
C 0 8 F 12/30 (2006.01) C 0 7 D 303/18  
C 0 8 F 12/30

(72)発明者 中家 直樹  
千葉県船橋市坪井町 7 2 2 番地 1 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内

審査官 高橋 直子

(56)参考文献 米国特許出願公開第 2 0 0 2 / 0 0 6 8 2 4 1 ( U S , A 1 )  
特開 2 0 0 0 - 0 0 1 0 6 0 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 3 1 0 8 5 2 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09K 11/06  
C07C 303/28  
C07C 309/73  
C07C 309/74  
C07D 303/18  
C08F 12/30  
H01L 51/50  
CA/REGISTRY(STN)

专利名称(译)	包含磺酸酯化合物的电子受体前体及其用途		
公开(公告)号	<a href="#">JP5136795B2</a>	公开(公告)日	2013-02-06
申请号	JP2008502710	申请日	2007-02-20
[标]申请(专利权)人(译)	日产化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	产化学工业株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	产化学工业株式会社		
[标]发明人	吉本卓司 中家直樹		
发明人	吉本 卓司 中家 直樹		
IPC分类号	C09K11/06 C07C309/73 C07C303/28 C07C309/74 H01L51/50 C07D303/18 C08F12/30		
CPC分类号	C07C309/73 C07C309/75 C07C2601/14 C07C2601/18 H01L51/0035 H01L51/005 H01L51/0052		
FI分类号	C09K11/06.690 C07C309/73.CSP C07C303/28 C07C309/74 H05B33/14.A H05B33/22.D C07D303/18 C08F12/30		
代理人(译)	小岛隆 小林 克成 石川武		
审查员(译)	高桥尚子		
优先权	2006046760 2006-02-23 JP		
其他公开文献	JPWO2007099808A1		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

#### 摘要(译)

由于式(1)表示的磺酸酯化合物在各种有机溶剂中具有高稳定性和高溶解性,因此易于形成均匀溶液并应用于OLED器件,可以实现优异的器件特性,适合作为电子接受物质或热酸产生剂。(其中A代表取代或未取代的一价烷基,X代表取代或未取代的二价烷基,Y代表O,S或取代或未取代的二价氨基Z表示氢原子或取代或未取代的一价烷基。

(57) 【特許請求の  
【請求項1】  
式(1)で表さ  
質前駆体。  
【化1】

