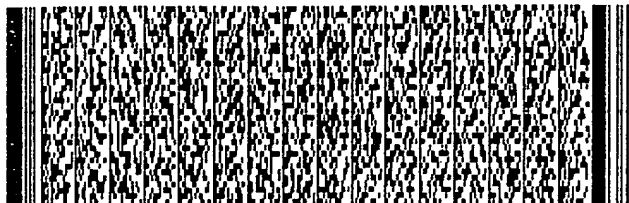


申請日期: 92.7.26	IPC分類
申請案號: 92106133	607C 211/54

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	1, 3, 5-三(芳胺基型)苯類
	英文	NOVEL 1, 3, 5-TRIS(ARYLAMINO)BENZENES
二、 發明人 (共4人)	姓名 (中文)	1. 赤司信隆
	姓名 (英文)	1. NOBUTAKA AKASHI
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP
	住居所 (中文)	1. 日本國兵庫縣神戶市兵庫區明和通3丁目2番15號 邦都化學股份有限公司內
	住居所 (英文)	1. c/o BANDO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD., 2-15, Meiwadori 3-chome, Hyogo-ku, Kobe-shi, Hyogo, Japan
三、 申請人 (共2人)	名稱或 姓名 (中文)	1. 邦都化學股份有限公司 2. 城田靖彦
	名稱或 姓名 (英文)	1. BANDO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. 2. YASUHIKO SHIROTA
	國籍 (中英文)	1. 日本 JP 2. 日本 JP
	住居所 (營業所) (中文)	1. 日本國兵庫縣神戶市兵庫區明和通3丁目2番15號 (本地址與前向貴局申請者相同) 2. 日本國大阪府豐中市大黑町3丁目5番7號 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英文)	1. 2-15, Meiwadori 3-chome, Hyogo-ku, Kobe-shi, Hyogo, Japan 2. 5-7, Daikokucho 3-chome, Toyonaka-shi, Osaka, Japan
	代表人 (中文)	1. 小椋昭夫 2.
	代表人 (英文)	1. AKIO OGURA 2.



314249 pid

申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人 (共4人)	姓 名 (中 文)	2. 則定英樹
	姓 名 (英 文)	2. HIDEKI NORISADA
	國 籍 (中 英 文)	2. 日本 JP
	住 居 所 (中 文)	2. 日本國兵庫縣神戶市兵庫區明和通3丁目2番15號 邦都化學股份有限公司內
	住 居 所 (英 文)	2. c/o BANDO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD., 2-15, Meiwadori 3-chome, Hyogo-ku, Kobe-shi, Hyogo, Japan
三、 申請人 (共2人)	名稱或 姓 名 (中 文)	
	名稱或 姓 名 (英 文)	
	國 籍 (中 英 文)	
	住 居 所 (營 業 所) (中 文)	
	住 居 所 (營 業 所) (英 文)	
	代 表 人 (中 文)	
	代 表 人 (英 文)	



申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人 (共4人)	姓 名 (中文)	3. 林知子 4. 城田靖彦
	姓 名 (英文)	3. TOMOKO HAYASHI 4. YASUHIKO SHIROTA
	國 籍 (中英文)	3. 日本 JP 4. 日本 JP
	住居所 (中 文)	3. 日本國兵庫縣神戶市兵庫區明和通3丁目2番15號 邦都化學股份有限公司內 4. 日本國大阪府豐中市大黒町3丁目5番7號
	住居所 (英 文)	3. c/o BANDO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD., 2-15, Meiwadori 3-chome, Hyogo-ku, Kobe-shi, Hyogo, Japan 4. 5-7, Daikokucho 3-chome, Toyonaka-shi, Osaka, Japan
三、 申請人 (共2人)	名稱或 姓 名 (中文)	
	名稱或 姓 名 (英文)	
	國 籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中 文)	
	住居所 (營業所) (英 文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	



一、本案已向

國家(地區)申請專利	申請日期	案號	主張專利法第二十四條第一項優先權
日本 JP	2002/03/27	特願2002-089490	有
日本 JP	2002/03/27	特願2002-089491	有

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間

日期：

四、☐有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

☐熟習該項技術者易於獲得, 不須寄存。



五、發明說明 (1)

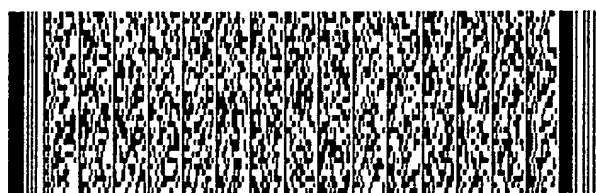
[發明所屬之技術領域]

本發明係有關做為有機半導體有用的新穎 1, 3, 5-三(芳胺基)苯類。詳細地說, 本發明係關於以塗膜法或真空蒸鍍法可以容易地製造安定的有機半導體膜, 且因氧化還原過程中之可逆性優越, 而適用於各種電子裝置, 例如, 電子照像裝置中之電荷輸送劑、太陽電池中之有機半導體等的新穎有用之 1, 3, 5-三(芳胺基)苯類。

[先前技術]

近年, 在各種電子裝置中已使用由有機物質之不定形膜所做成之有機半導體, 例如在日本特開平 11-174707 號公報中所揭示, 於電子照像裝置中, 將如聚碳酸酯樹脂之黏著劑樹脂與具有光、電轉換機能之三苯胺衍生物類之低分子量有機化合物溶解到適當之有機溶劑中, 將其塗布、乾燥成為有機不定形膜, 以此做為正孔輸送層使用。又, 於太陽電池中, 例如在日本特開 2000-174657 號公報中揭示, 同樣地, 將所謂之「星爆(starburst)」化合物溶解到適當之有機溶劑中, 將其塗布, 乾燥、做成有機不定形膜後, 以其做為有機 p 型半導體膜使用。

以往, 如此, 將有光、電轉換機能之低分子量有機化合物與黏著劑樹脂共同做成塗膜組合物後, 將其適當塗布在基材上, 乾燥, 形成由有機不定形膜所成之有機半導體膜。然而以往, 已知之多種低分子量有機化合物, 因氧化電位低, 所以如上述般, 在藉由塗膜法形成有機半導體膜之際, 所使用之低分子量有機化合物很容易被氧化而不易



五、發明說明 (2)

製得薄膜，又，在氧化還原過程中因可逆性不足，而有很難形成耐久性優異之實用有機半導體膜之問題。再者，所得之有機半導體膜因耐熱性不足，利用此等之電子裝置有安定性及耐久性差之問題。

另外，以往，如此，做為形成有機不定形膜用之有光、電轉換機能的低分子量有機化合物，代表的雖然已知有， N,N,N,N' -四甲基聯苯胺、 N,N,N',N' -四苯基-(1,1'-聯苯基)-4,4'-二胺、 N,N' -二乙基- N,N' -二苯基-(1,1'-聯苯基)-4,4'-二胺、 N,N,N',N' -四(3-甲基苯基)-4,4'-二胺基二苯乙烯等，但此等低分子量有機化合物，在有機感光體中，當做電荷輸送劑使用時，在其本身中，因不定形膜之安定性差，所以如上述般，高分子量之樹脂係當做黏著劑用，在其中溶解，或分散(即在稀釋狀態下)，藉由塗布在基材上，而形成有機不定形膜。

如是，依據以往之有機不定形膜，具有光：電轉換機能之低分子量有機化合物，會受到黏著劑樹脂基材之影響，同時，因被稀釋之故，所以不能充分發揮其本來之特性。再者，以往之此種低分子量有機化合物，借著黏著劑之助，即使在常溫下也可以形成比較安定之不定形膜，但因其玻璃移轉溫度低，耐熱性差，所得之電子裝置有安定性及壽命之問題。

在此，近年來正進行開發在常溫以上溫度中，其本身可以形成不定形膜之低分子量有機化合物做為具有光電轉

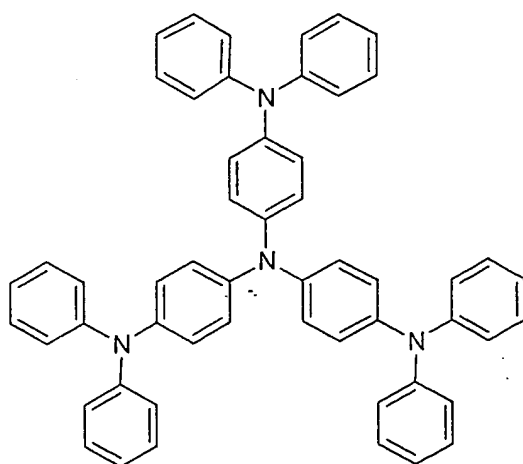


五、發明說明 (3)

換機能之低分子量有機化合物，有提議指出，被稱為「星爆」分子群的各種含氮多核芳香族化合物可用來做為此種材料。

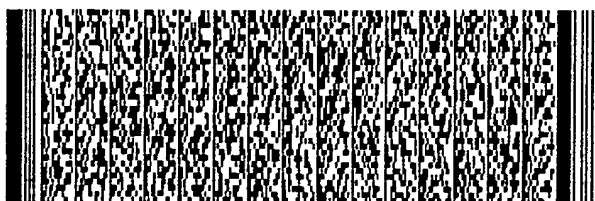
此種星爆分子群，依其分子構造大致區分成三群，即，有三苯基胺骨幹之(三苯基胺類)，與有三胺基苯骨幹之(三胺基苯類)，與有三苯基苯骨幹之(三苯基苯類)，除此之外也有揭示具有三苯基甲烷骨幹者。

其中，已知之三苯基胺類者，例如 4,4',4''-三(N,N-二苯基胺基)三苯基胺(TDATA, Tris C diphenyl amino)triphenyl amine(1)

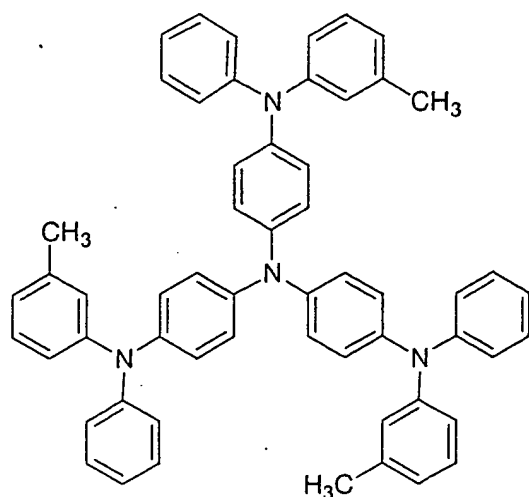


(1)

(日本特開平 1-224353 號公報)或 4,4',4''-三(N-苯基-N-m-甲苯基胺基)三苯基胺(m-MTDATA,)(2)

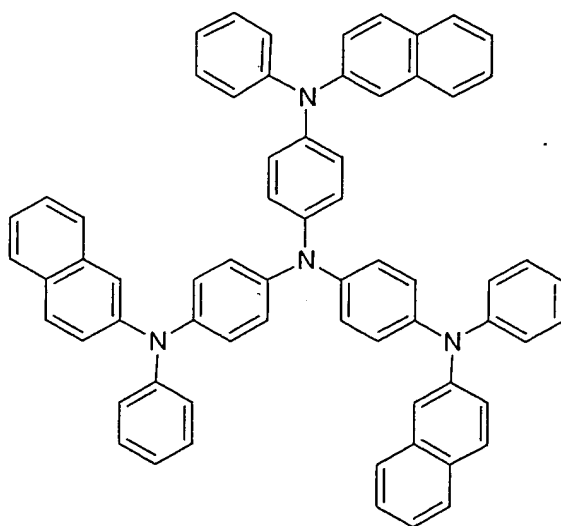


五、發明說明 (4)



(2)

(特開平 1- 224353號公報)、4, 4', 4''-三 [N- (2-萘基)-N-苯基胺基]三苯基胺 (2- TNATA)(3)



(3)

(特開平 8- 291115號公報)、4, 4', 4''-三 [N- (1-萘基)-N-苯基胺基]三苯基胺 (1- TNATA)等。

此種三苯基胺類，雖氧化還原過程是可逆的，但因氧

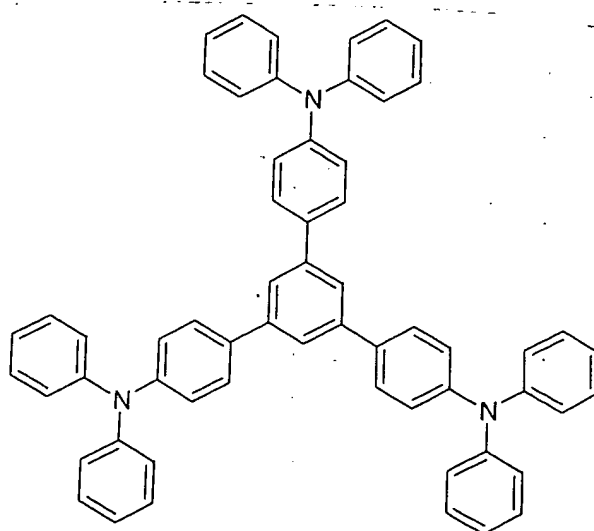


五、發明說明 (5)

化電位 (對 Ag/Ag^+ 電極之氧化電位，以下相同) 約 0.1V 或是比此更小，所以如上述般，在藉由塗膜法製造有機半導體膜之際，有容易被氧化之問題。

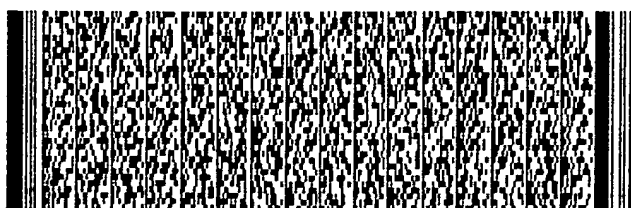
又， m -MTDATA 之玻璃轉移溫度約 77°C ，在實際之電子裝置中使用，很難有耐熱性。 2 -或是 1 -TNATA 有 110°C 左右之玻璃轉移溫度，雖可形成耐熱性優異之有機不定形膜，但因比較容易結晶，所以不定形膜有安定性及壽命方面之缺點問題。

已知之三苯基苯類，例如有 $1, 3, 5$ -三(4- N , N -二苯基胺基苯基)苯 (TDAPB, Tris Di phenyl amino phenyl, benylene) (4)

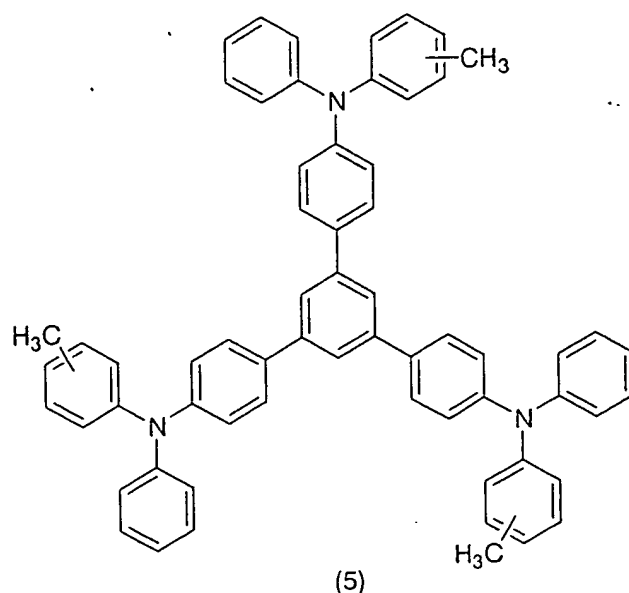


(4)

及 $1, 3, 5$ -三(4-(N -甲苯基- N -苯基胺基苯基)苯 (MTDAPB) (5)



五、發明說明 (6)

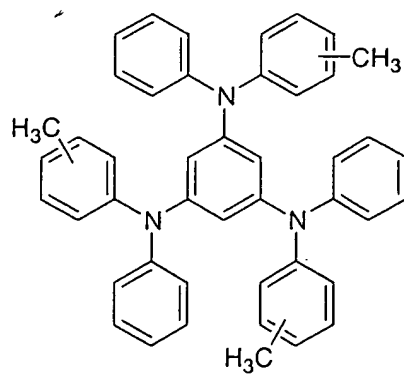


(5)

(「Band Technical Report」(Band化學株式會社發行), 第2號第9至18頁(1998年))

此種三苯基苯類形成之不定形膜，雖有0.6至0.7V範圍之氧化電位，但因氧化還原過程為不可逆之故，所以不適於當做實用之有機半導體使用。

已知之三胺基苯類，例如，有1, 3, 5-三(N-甲基苯基-N-苯基氨基)苯(MTDAB)(6)



(6)



五、發明說明 (7)

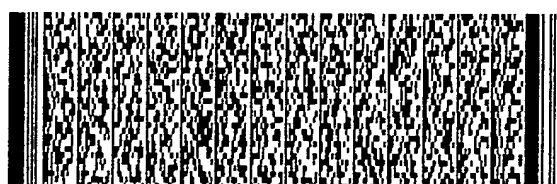
等，(「Band Technical Report」(Band化學株式會社發行)，第2號第9至18頁(1998年))。

此種三胺基苯類雖然也有0.5至0.6V程度之氧化電位，但與上述三苯基苯類相同，每一個氧化還原過程都為不可逆，再者，玻璃轉移溫度約60°C或是比此更低，因此，不適於做為實用之有機半導體，再者，耐熱性方面也有問題。

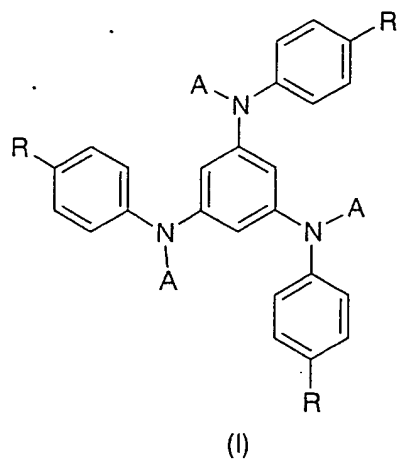
[發明內容]

本發明之目的是提供為了解決以往做為有機半導體材料之具有三胺基苯骨幹的星爆分子中此種問題者，亦即係提供氧化電位有0.5至0.6V程度，在氧化還原過程中可逆性優異，具有高的玻璃轉移溫度，再者，因耐熱性也優異，所以藉由塗膜法或真空蒸鍍法，可以容易製得實用性優越之有機半導體膜，並且，在常溫以上之溫度中，即本身無需黏著劑樹脂幫助亦可形成安定之不定形膜，所以由其本身即可形成安定且耐久性優越之高性能有機半導體膜的新穎1,3,5-三(芳胺基)苯類。

依據本發明，係提供一般式(1)所示之1,3,5-三(芳胺基)苯類。



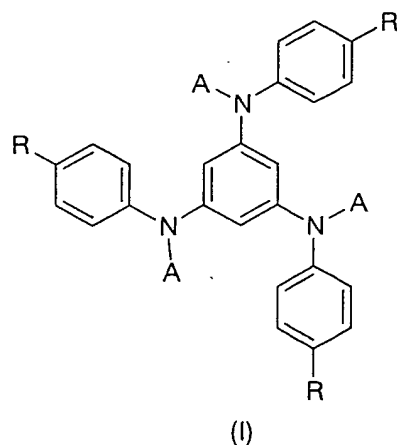
五、發明說明 (8)



(式中，A表示萘基、蒽基、菲基、聯苯基或是聯三苯基，R表示碳原子數1至6之烷基或是碳原子數5或6之環烷基。)

[實施方式]

依據本發明1,3,5-三(芳胺基)苯類是以一般式(I)



表示，A表示萘基、蒽基、菲基、聯苯基或是聯三苯基，較好是1-或是2-萘基、1-、2或是9-蒽基、1-、2-、3-、4-或是9-菲基、2-、3-或是4-聯苯基、2-、3-、4-、2"-或是3"-p-聯三苯基、其中尤其以1-或是2-萘基、9-菲基、4-聯苯基或是4-p-聯三苯



五、發明說明 (9)

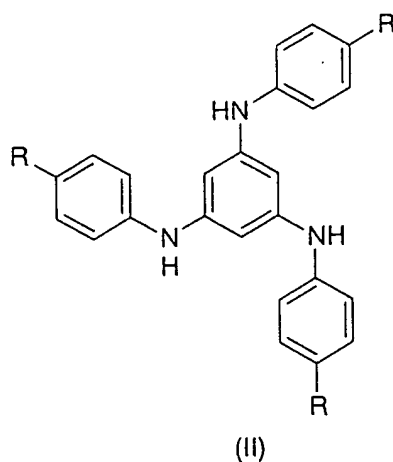
基最佳。

依據本發明，此種萘基、蒽基、菲基、聯苯基或是聯三苯基也可具有對 1, 3, 5-三(芳胺基)苯類之氧化電位、氧化還原過程之可逆性、玻璃轉移溫度等無不良影響之取代基。

如種取代基可以例舉如烷基、烷氧基、芳氧基、芳烷基、烷基芳基、一級、二級或三級胺基、硝基、氰基、鹵原子等。然而，在本發明的 1, 3, 5-三(芳胺基)苯類中，A 較佳是不具如種取代基之 1-或 2-萘基或是 4-聯苯基。

又上述一般式 (1) 所示 1, 3, 5-三(芳胺基)苯類中，R 表示碳原子數 1 至 6 之烷基或是碳原子數 5 或 6 之環烷基，詳細地說，上述烷基是甲基、丙基、丁基、戊基或己基，碳原子數 3 以上之烷基可為直鏈狀者也可為分枝鏈狀者，又，上述環烷基是環戊基或環己基，然而在本發明中，R 最好是甲基或三級丁基。

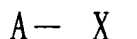
依據本發明 1, 3, 5-三(芳胺基)苯類是以一般式 (II)



五、發明說明 (10)

(式中，R是與前述相同)

所示之 1, 3, 5- 三 (p- 烷基苯基胺基) 苯類中，對應目的之 1, 3, 5- 三 (芳胺基) 苯類，係將一般式 (III)



(III)

(式中，A是與上述相同，X表示鹵原子。)

所示之芳基鹵，例如，使用如 18- 冠 - 6 (1, 4, 7, 10, 13, 16 - 六噁環十八烷) 類之冠醚做觸媒，在鹼與銅粉存在下，於氮氣、氬氣、氦氣等惰性氣體包圍氣氛下，視需求，在反應溶劑中進行反應即可製得。

上述芳基鹵者，例如，較好使用碘化物或溴化物，但對應需求，也可使用氯化物。例如在製造 1, 3, 5- 三 (N- (p- 甲基苯基) - N- (1- 萘基) 胺基) 苯 (p- MTPNAB) 或 1, 3, 5- 三 (N- (p- 三級丁基苯基) - N- (1- 萘基) 胺基) 苯時，上述芳基鹵以使用 1- 碘萘較佳。

同時，例如，在製造 1, 3, 5- 三 (N- (p- 甲基苯基) - N- (4- 聯苯基) 胺基) 苯 (p- MTPBAB) 時，上述芳基鹵以使用 4- 碘聯苯較佳。

如此之芳基鹵，於對 1, 3, 5- 三 (p- 烷基苯基胺基) 苯類是使用過量，較佳是相當於 1 莫爾份之 1, 3, 5- 三 (p- 烷基苯基胺基) 苯類以使用 3 莫爾份以上，較佳是 3 至 10 莫爾份，尤其以 3.5 至 5 莫爾份最佳。

鹼是使用如氫氧化鉀般之鹼金屬氫氧化物，或鹼金屬之碳酸鹽或碳酸氫鹽等，尤其，以使用鈉或鉀之碳酸鹽或



五、發明說明 (11)

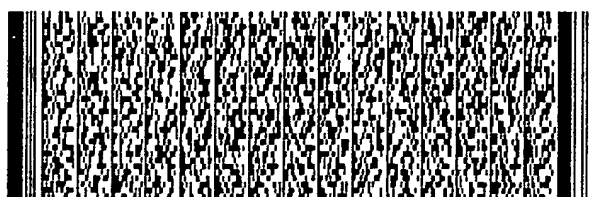
碳酸氫鹽為宜，其中，以使用碳酸鉀為佳，又，上述反應溶劑，只要不阻害反應，並無特別之限定，但通常以使用如苯烷、三甲基苯、庚烷等碳化氫溶劑為佳。反應溫度雖無特別之限定，但通常在 140 至 190°C 之範圍，反應時間，通常是在 5 至 30 小時之範圍。

反應終了後，將反應生成物溶解到有機溶劑中，濾除觸媒，接著，使用適當之洗提液將反應生成物以管柱色層分析分離精製，可以高收率得到高純度品。

依據本發明之 1, 3, 5-三(芳胺基)苯類，氧化電位約在 0.5 至 0.6V 之範圍，構造上，第 1, 1, 3, 5-三(芳胺基)苯骨幹之各各氮原子的一個取代基為對位烷基苯基，藉此，將此化合物之反應活性點覆蓋，並且，在氧化還原反應中可以確保其逆性，第 2，各各氮原子的另一取代基為萘基、蒽基、菲基、聯苯基或聯三苯基，藉此，可以提高玻璃轉移溫度，而具有優異之耐熱性，再者，在氧化還原反應中，也可以提高其可逆性。

因而，依據本發明之 1, 3, 5-三(芳胺基)苯類，可以藉由塗膜法或真空蒸鍍法形成適當之有機半導體膜，並且，所得有機半導體膜具有優異之安定性與耐熱性。再者，本發明之 1, 3, 5-三(芳胺基)苯類，在常溫以上之溫度下因本身可以形成不定形膜，所以本身可以形成高性能、有優異耐久性之有機半導體膜。

因而，本發明之 1, 3, 5-三(芳胺基)苯類，並為無任何限定，但可以適用在各種電子裝置，例如，在電子照相



五、發明說明 (13)

	C	H	N
計算值	88.68	5.88	5.44
測定值	8.58	6.00	5.43

質量分析： $M^+ = 771$

紅外線吸收光譜：示於第1圖。

差示掃描熱量測定 (DSC)：

秤取試料 p-MTPNAB 約 5mg，在差示掃描熱量測定裝置中一次融解後，以 $50^\circ\text{C}/\text{分}$ 之速度冷卻到室溫，試料不結晶，變成不定形之玻璃狀，接著，以鋁板做為參考，在 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 昇溫速度下測定熱特性。DSC圖型如第2圖所示，玻璃轉移點 (T_g) 為 87°C ，結晶溫度 (T_c) 為 167°C 。

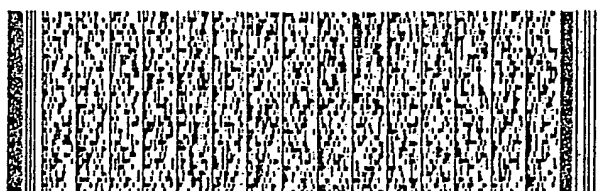
周期伏安測量法 (CV)：

將 p-MTPNAB 溶解到二氯甲烷中，調整到 10^{-3}M 濃度，使用過氯酸四丁基銨 ($(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4 (0.1\text{M})$) 當支持電解質，使用 Ag/Ag^+ 當做參考電極，測定在 $50\text{mV}/\text{秒}$ 掃描速度之氧化還原特性，如第3圖所示之周期伏安測量圖。氧化電位是 0.6V (相對於 Ag/Ag^+)，於重覆 50 次測定中，在氧化還原過程中有可逆性，確定可以適當地做為有機正孔輸送劑使用。

螢光光譜：

使用真空蒸鍍裝置，製作厚度 $500\text{\AA}$ 之蒸鍍膜 (不定形膜)，針對此，使用 320nm 之波長激勵光測定螢光光譜。如第4圖所示，在 435.4nm 有發光峰。

實施例 2



五、發明說明 (17)

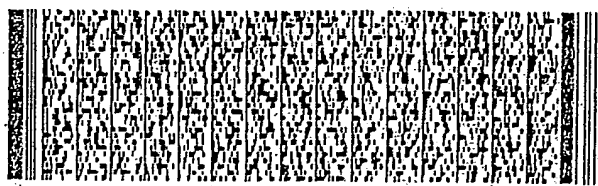
以過氯酸四丁基銨 ($(n-C_4H_9)_4NClO_4(0.1M)$) 做為支持電解質，使用 Ag/Ag^+ 做為參考電極，測定在 $50mV/秒$ 掃描速度之氧化還原特性，如第 10 圖所示之周期伏安測量圖，氧化電位是 $0.6V$ (相對於 Ag/Ag^+)，於重覆 50 次測定中，確認在氧化還原過程中有可逆性，可以適當地做為有機正孔輸送劑使用。

螢光光譜：

使用真空蒸鍍裝置，製作厚度 $500\text{\AA}$ 之蒸鍍膜 (不定形膜)，對此，使用 $320nm$ 波長之激勵光測定螢光光譜。如第 11 圖所示般，在 $415.0nm$ 有發光峰。

產業上之利用可能性

依據本發明係提供新穎之 1, 3, 5-三 (芳胺基) 苯類，此種 1, 3, 5-三 (芳胺基) 苯類有 0.5 至 $0.6V$ 範圍之氧化電位，在氧化還原過程中有優異之可逆性，且玻璃轉移溫度高，有優異之耐熱性，並且，藉由塗膜法或真空蒸鍍法即可容易地製作適於作為有機半導體之不定形膜，再者，依據本發明，1, 3, 5-三 (芳胺基) 苯類在常溫以上之溫度，因本身可以形成不定形膜，所以可以適於做為有機不定形材料，用途廣泛，例如可用於做為電子照像裝置中之電荷輸送劑、太陽電池中之有機半導體等。



圖式簡單說明

[圖式簡單說明]

第 1 圖是本發明之 1, 3, 5-三 (N- (p- 甲基苯基) - N- (1- 萘基) 胺基) 苯 (p- MTPNAB) 之紅外線吸收光譜。

第 2 圖是本發明之 1, 3, 5-三 (N- (p- 甲基苯基) - N- (1- 萘基) 胺基) 苯 (p- MTPNAB) 之差示掃描熱量測定 (DSC) 曲線。

第 3 圖是本發明之 1, 3, 5-三 (N- (p- 甲基苯基) - N- (1- 萘基) 胺基) 苯 (p- MTPNAB) 之周期伏安測量。

第 4 圖是本發明之 1, 3, 5-三 (N- (p- 甲基苯基) - N- (1- 萘基) 胺基) 苯 (p- MTPNAB) 之螢光光譜。

第 5 圖是本發明之 1, 3, 5-三 (N- (p- 三級丁基苯基) - N- (1- 萘基) 胺基) 苯之紅外線吸收光譜。

第 6 圖是本發明之 1, 3, 5-三 (N- (p- 三級丁基苯基) - N- (1- 萘基) 胺基) 苯之差示掃描熱量測定 (DSC) 曲線。

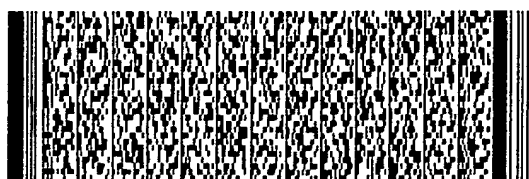
第 7 圖是本發明之 1, 3, 5-三 (N- (p- 三級丁基苯基) - N- (1- 萘基) 胺基) 苯之周期伏安測量。

第 8 圖是本發明之 1, 3, 5-三 (N- (p- 甲基苯基) - N- (4- 聯苯基) 胺基) 苯 (p- MTPBAB) 之紅外線吸收光譜。

第 9 圖是本發明之 1, 3, 5-三 (N- (p- 甲基苯基) - N- (4- 聯苯基) 胺基) 苯 (p- MTPBAB) 之差示掃描熱量測定 (DSC) 曲線。

第 10 圖是本發明之 1, 3, 5-三 (N- (p- 甲基苯基) - N- (4- 聯苯基) 胺基) 苯 (p- MTPBAB) 之周期伏安測量。

第 11 圖是本發明之 1, 3, 5-三 (N- (p- 甲基苯基) - N



圖式簡單說明

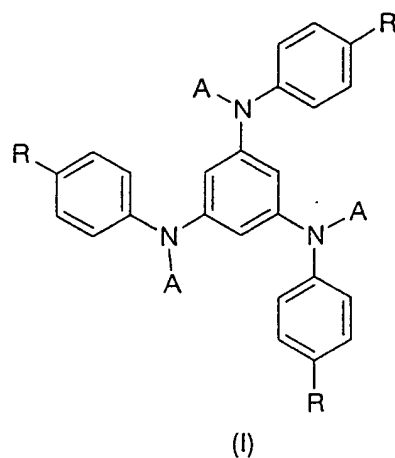
— (4- 聯 苯 基) 胺 基) 苯 (p- MTPBAB) 之 螢 光 光 譜 。

(本 案 圖 式 無 元 件 符 號 及 其 所 代 表 之 意 義)



四、中文發明摘要 (發明名稱：1,3,5-三(芳胺基型)苯類)

依據本發明係提供一般式 (I)



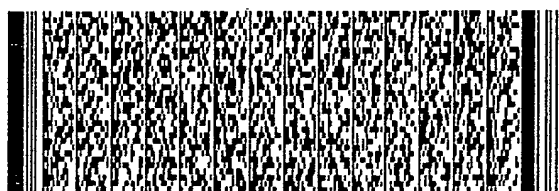
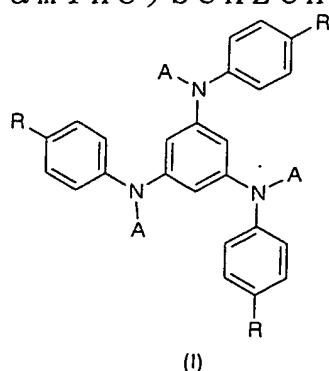
(式中，A表示萘基、蒽基、菲基、聯苯基或是聯三苯基，R表示碳原子數1至6之烷基或是碳原子數5或是6之環烷基。)

所示之1,3,5-三(芳胺基型)苯類。

此種1,3,5-三(芳胺基)苯類，氧化電位為0.5至0.6V程度，在氧化還原過程中可逆性優，同時，玻璃轉移點

六、英文發明摘要 (發明名稱：NOVEL 1,3,5-TRIS(ARYLAMINO)BENZENES)

The present invention provides 1,3,5-tris(arylamino)benzen represented by formula (I) :



四、中文發明摘要 (發明名稱：1,3,5-三(芳胺基型)苯類)

高，並且，在常溫以上之溫度中，因本身，亦即無需黏著劑樹脂之幫助亦可形成安定之不定形膜，所以由其本身即可形成安定的、耐久性優之高性能有機半導體膜。

本案代表圖：第1圖

(該代表圖無元件符號及其所代表之意義)

六、英文發明摘要 (發明名稱：NOVEL 1,3,5-TRIS(ARYLAMINO)BENZENES)

(wherein, A represents naphthyl group, anthryl group, phenanthryl group, biphenyl group or terphenyl group, R represents C1-6 alkyl group or C5-6 cycloalkyl group.).

These 1,3,5-tris(arylamino)benzen compounds have a redox potential about 0.5-0.6V, an excellent



四、中文發明摘要 (發明名稱：1,3,5-三(芳胺基型)苯類)

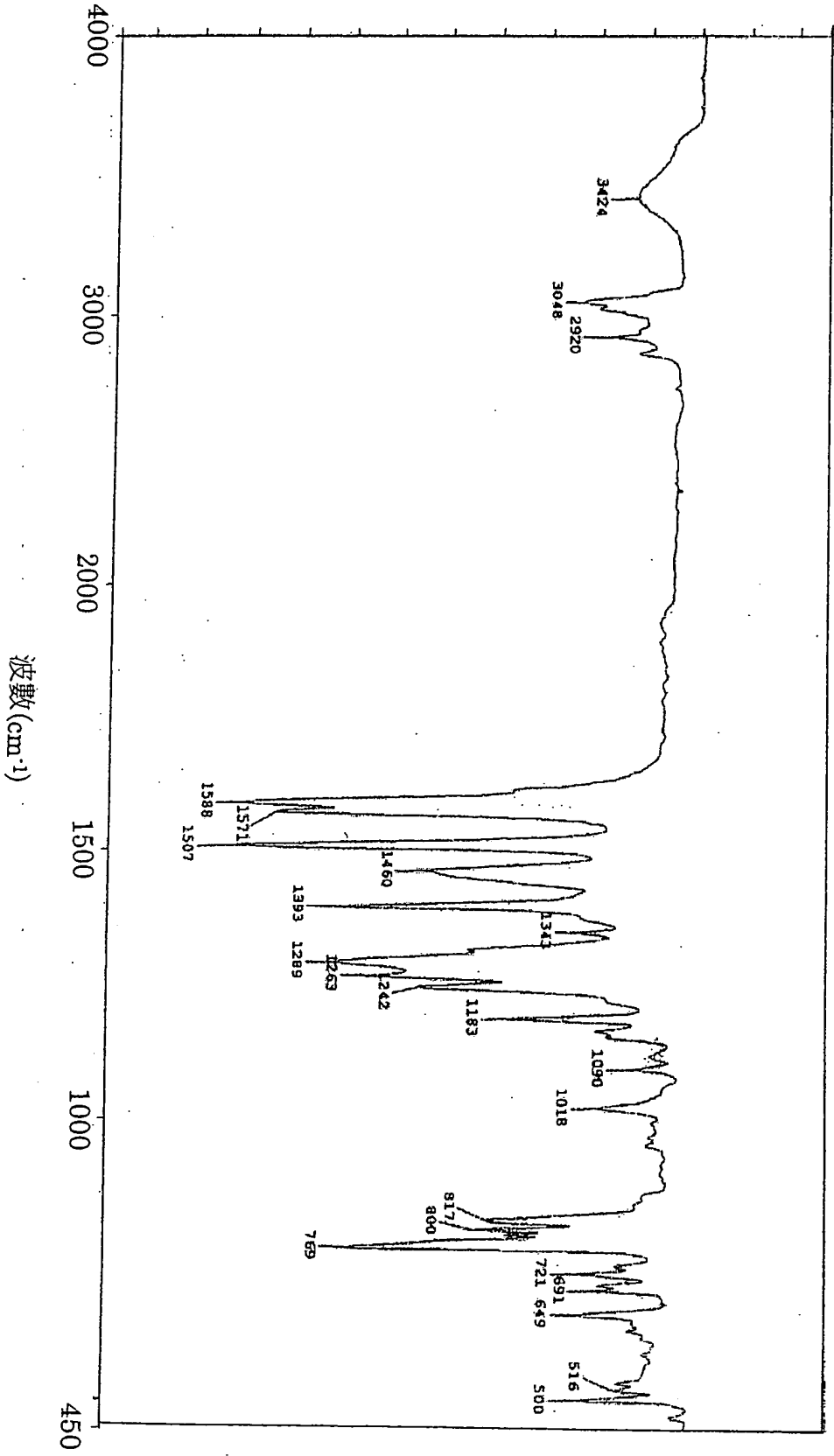
六、英文發明摘要 (發明名稱：NOVEL 1,3,5-TRIS(ARYLAMINO)BENZENES)

reversibility during redox processing, and high glass transition point. Even at the temperature higher than room temperature, it can form a stable amorphous film by itself without the aids of binder resin, so these compounds can form a high quality organic semiconductor film with a superior stability and durability by itself.

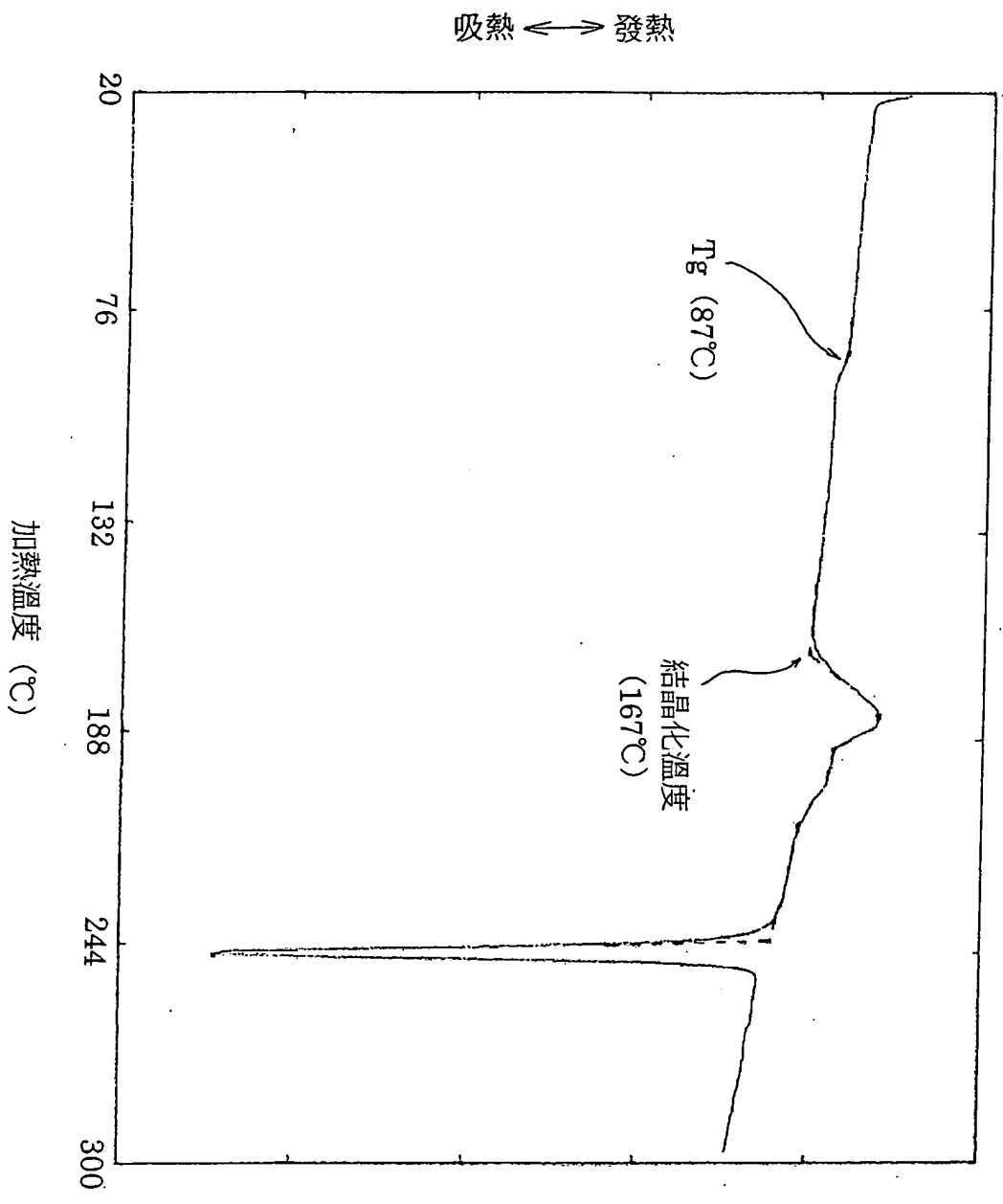


公告本

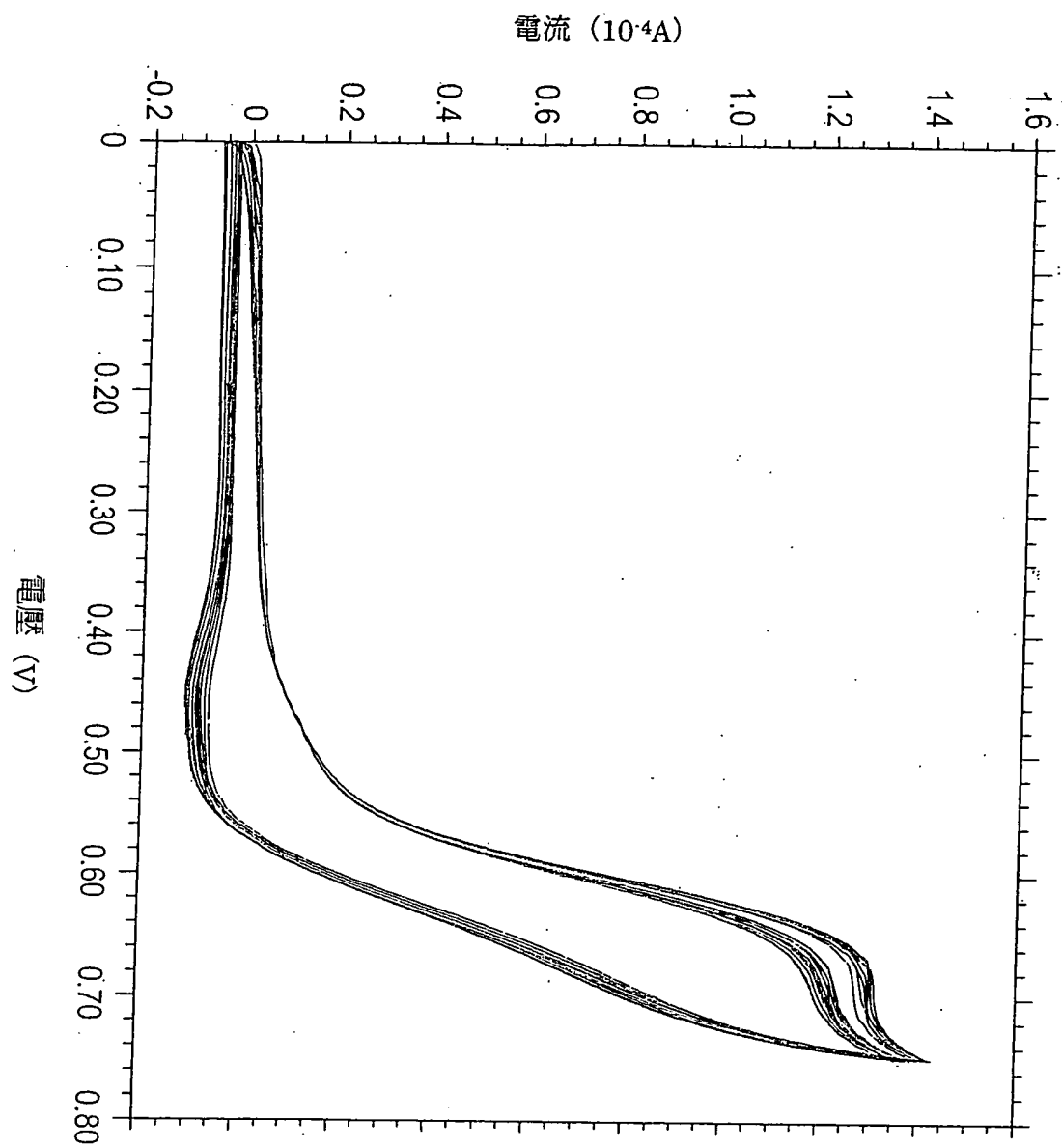
透過率



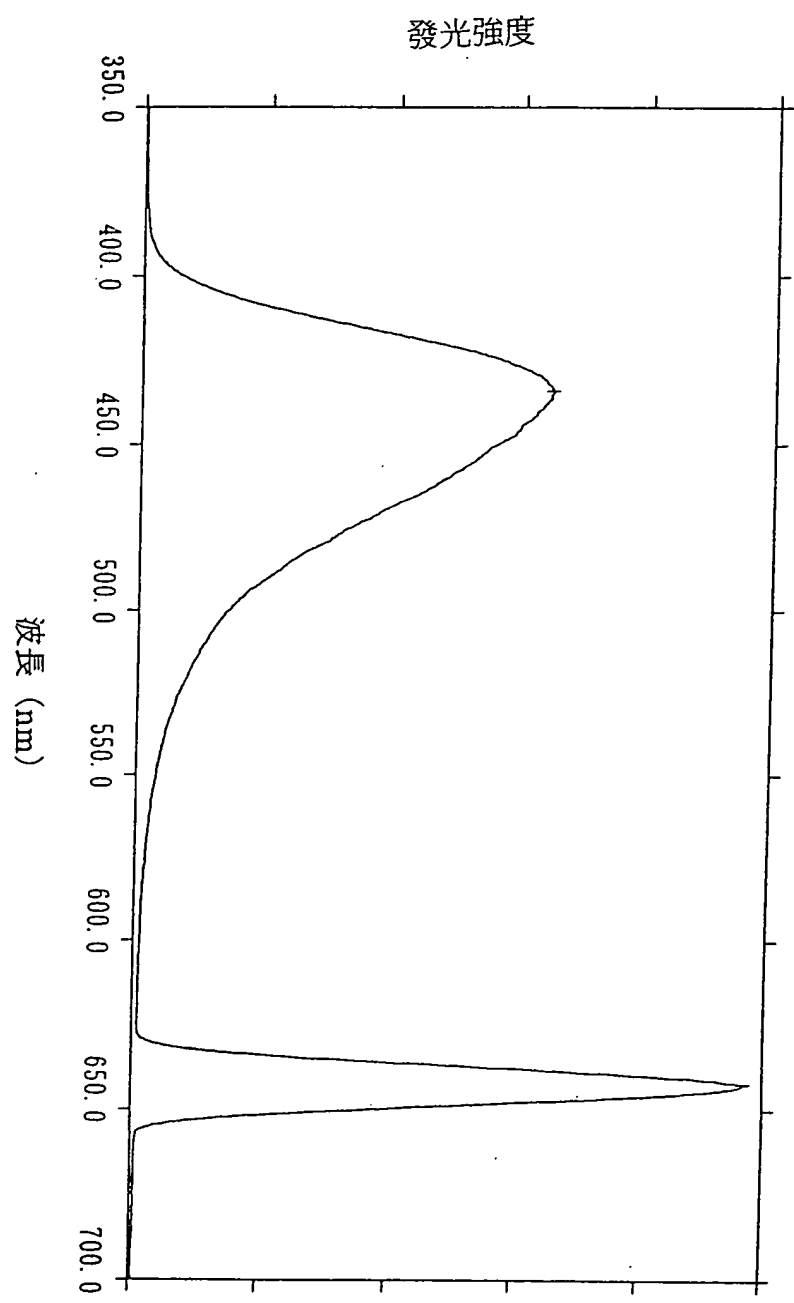
第1圖



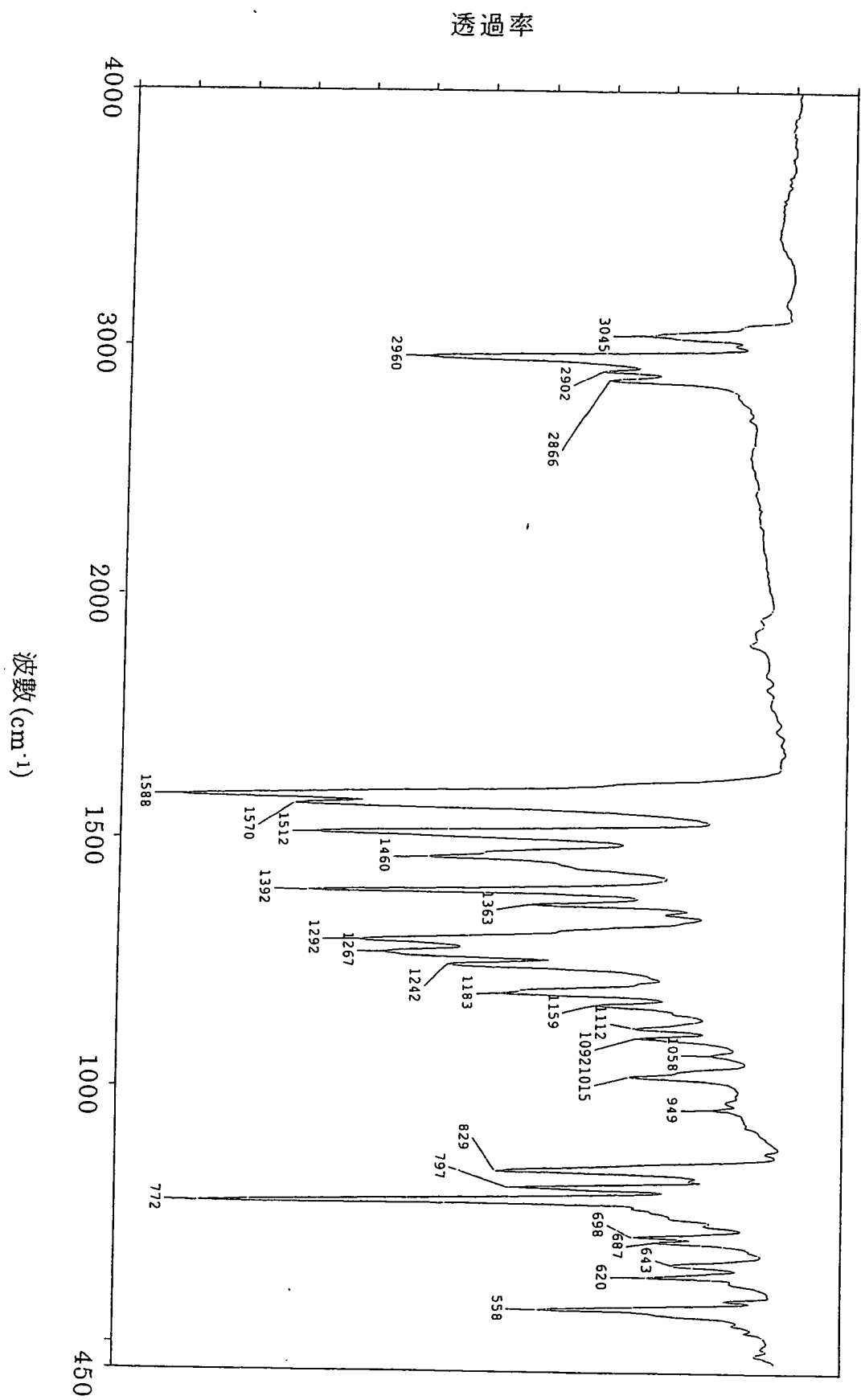
第2圖



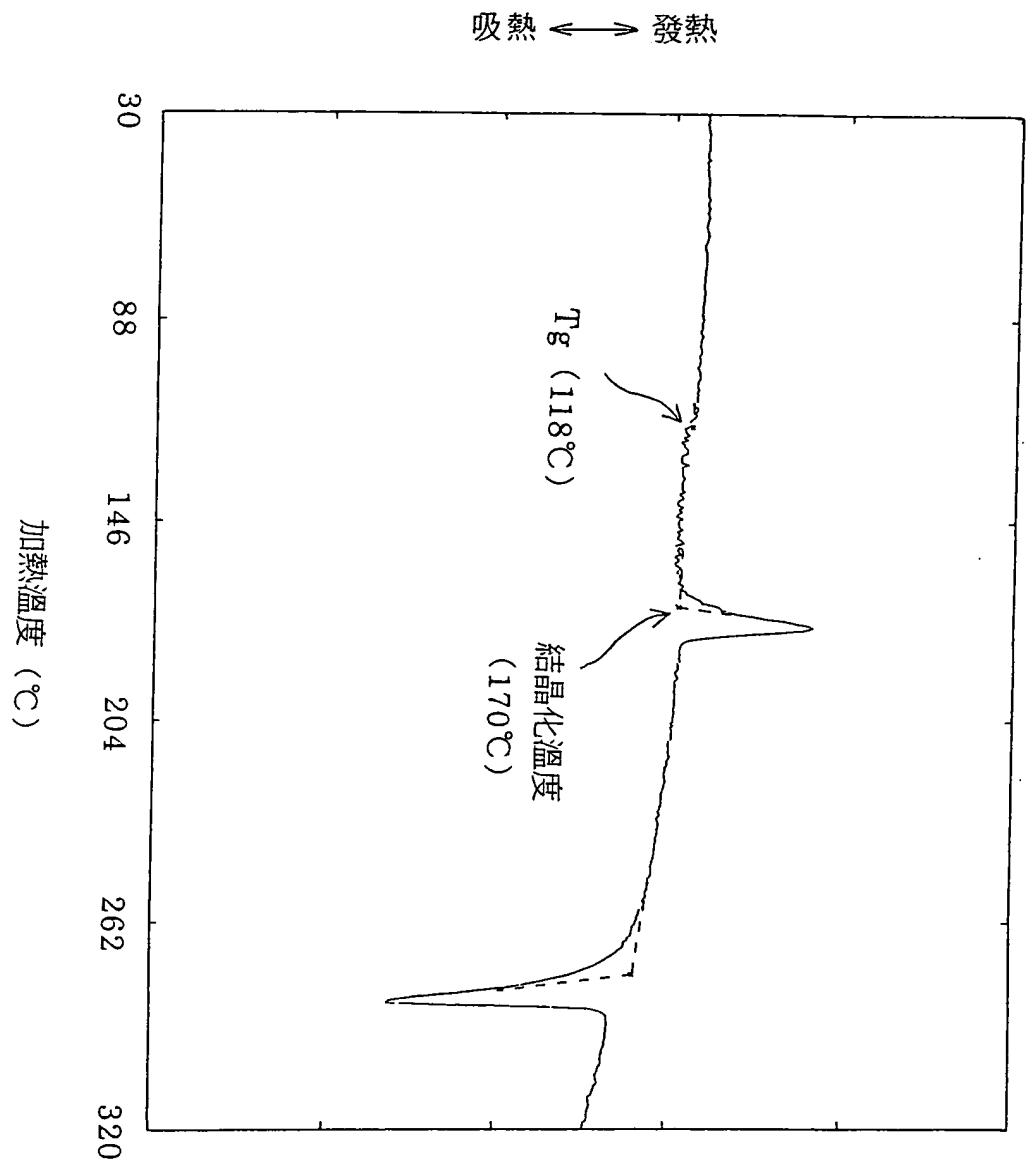
第3圖



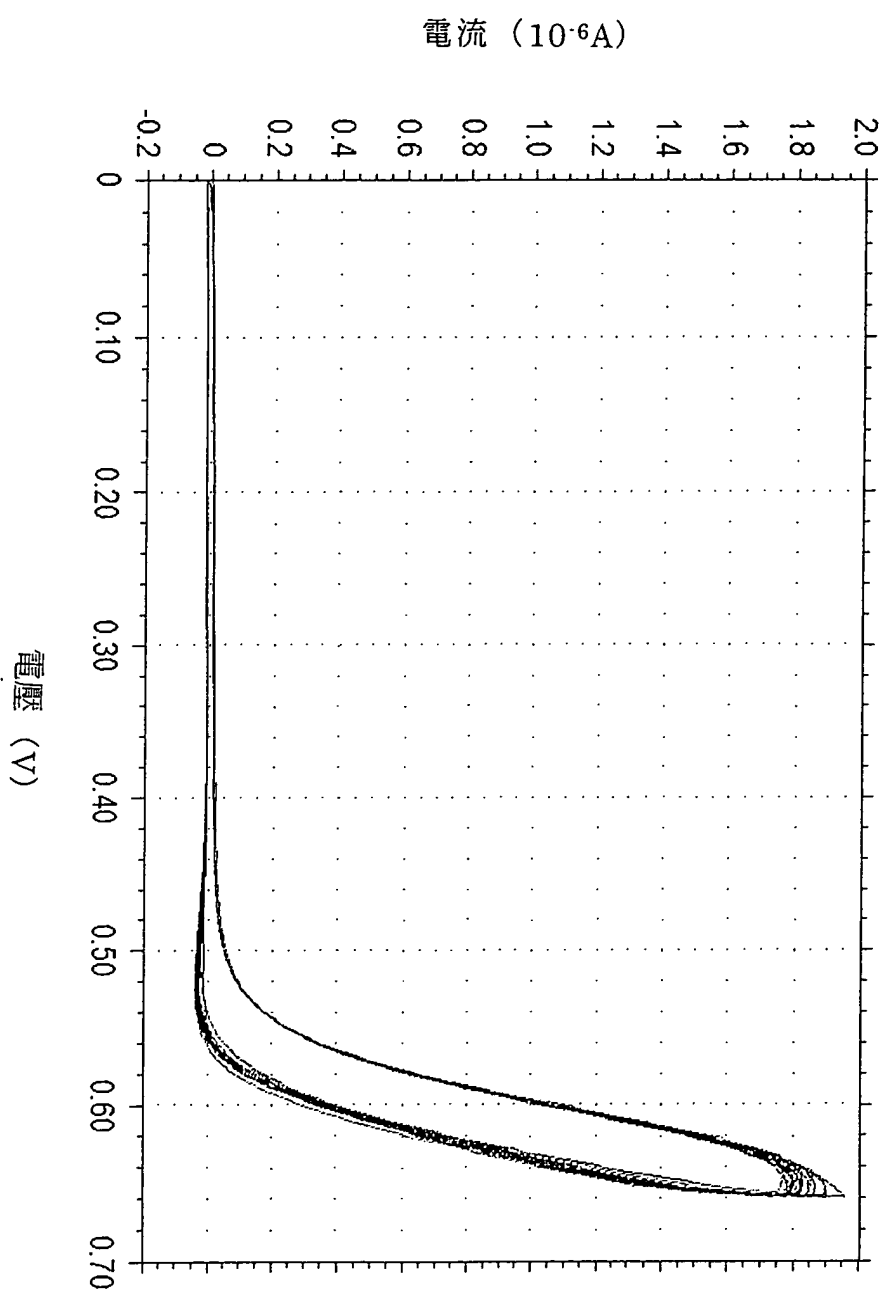
第4圖



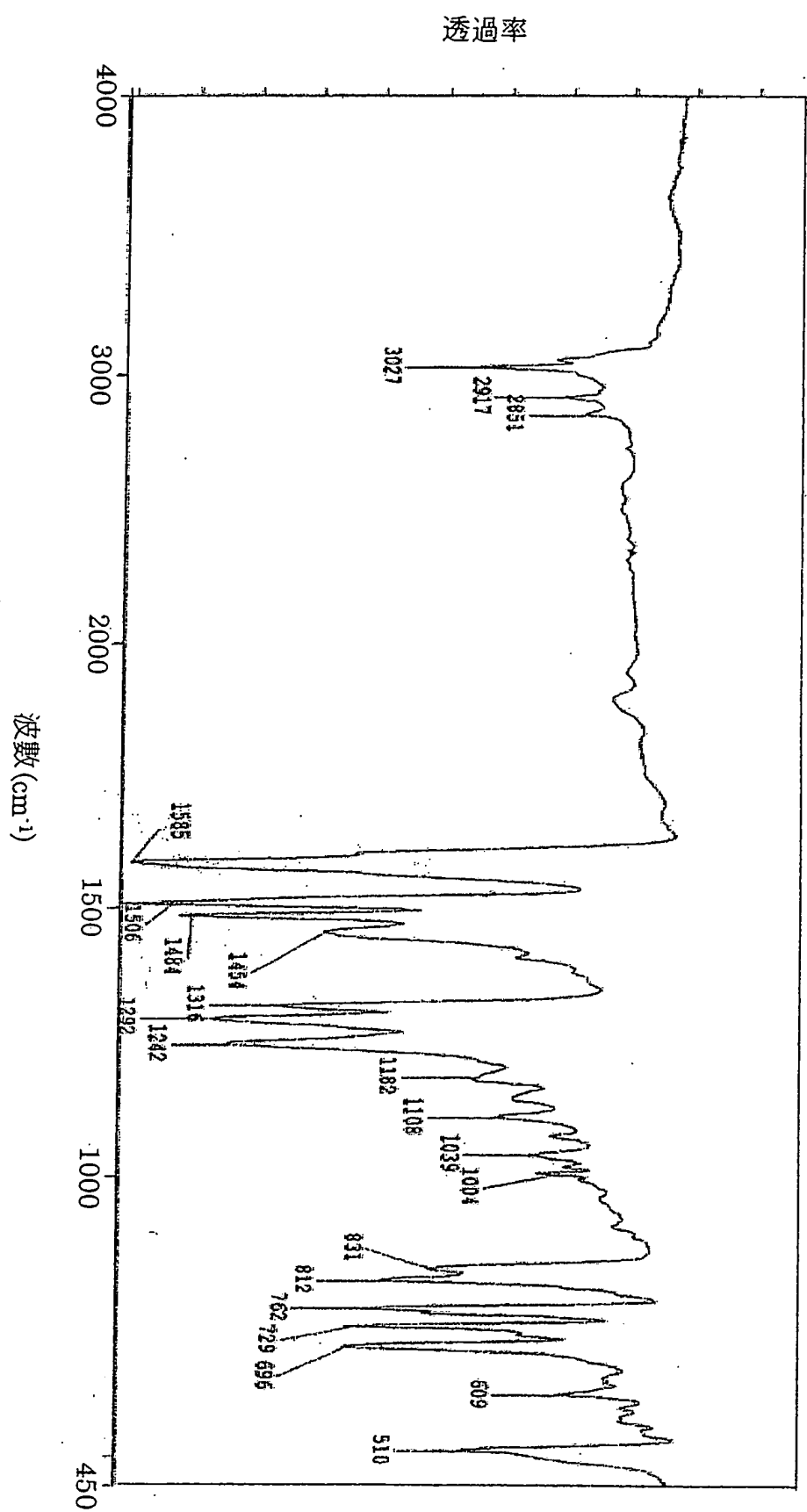
第5圖



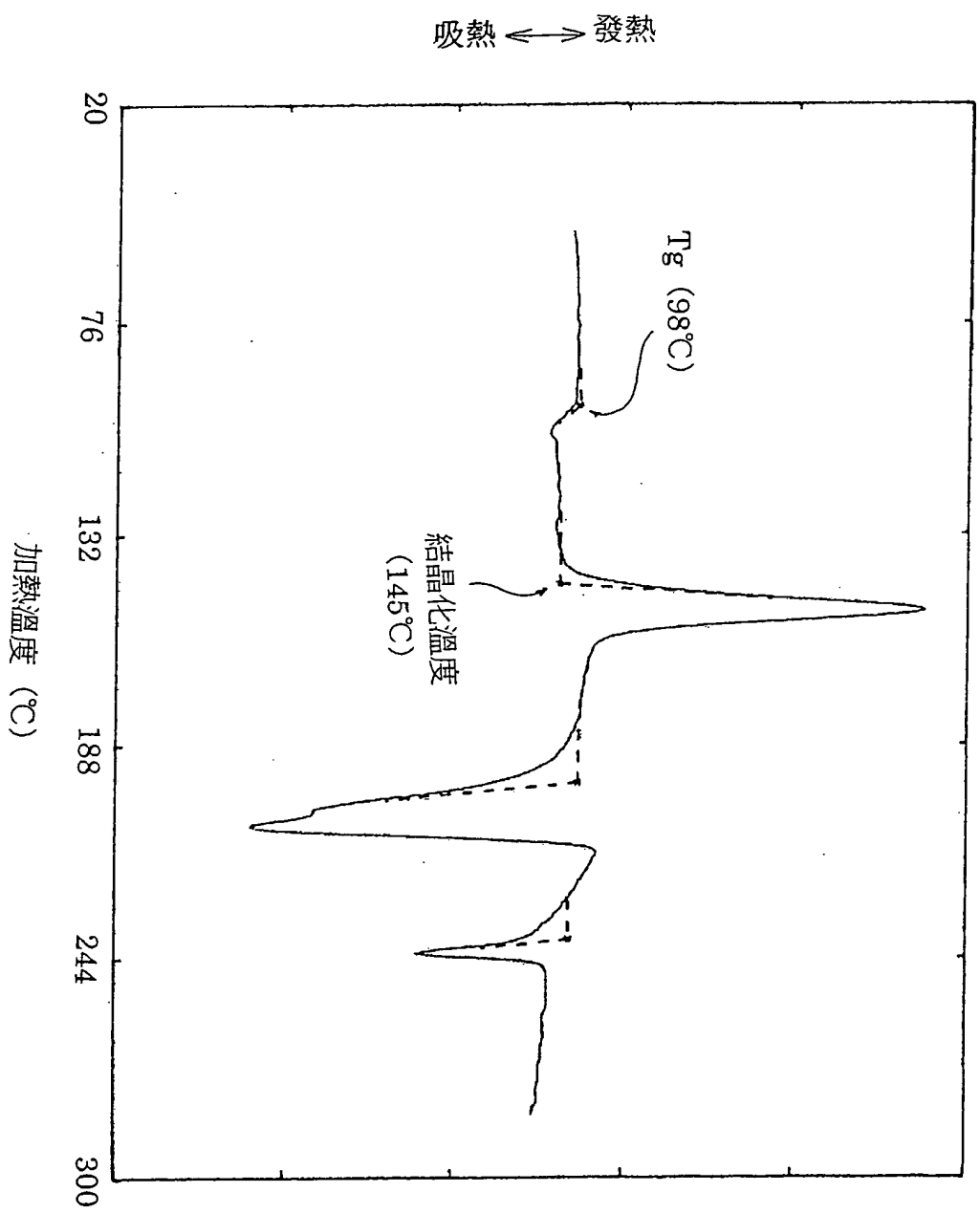
第6圖



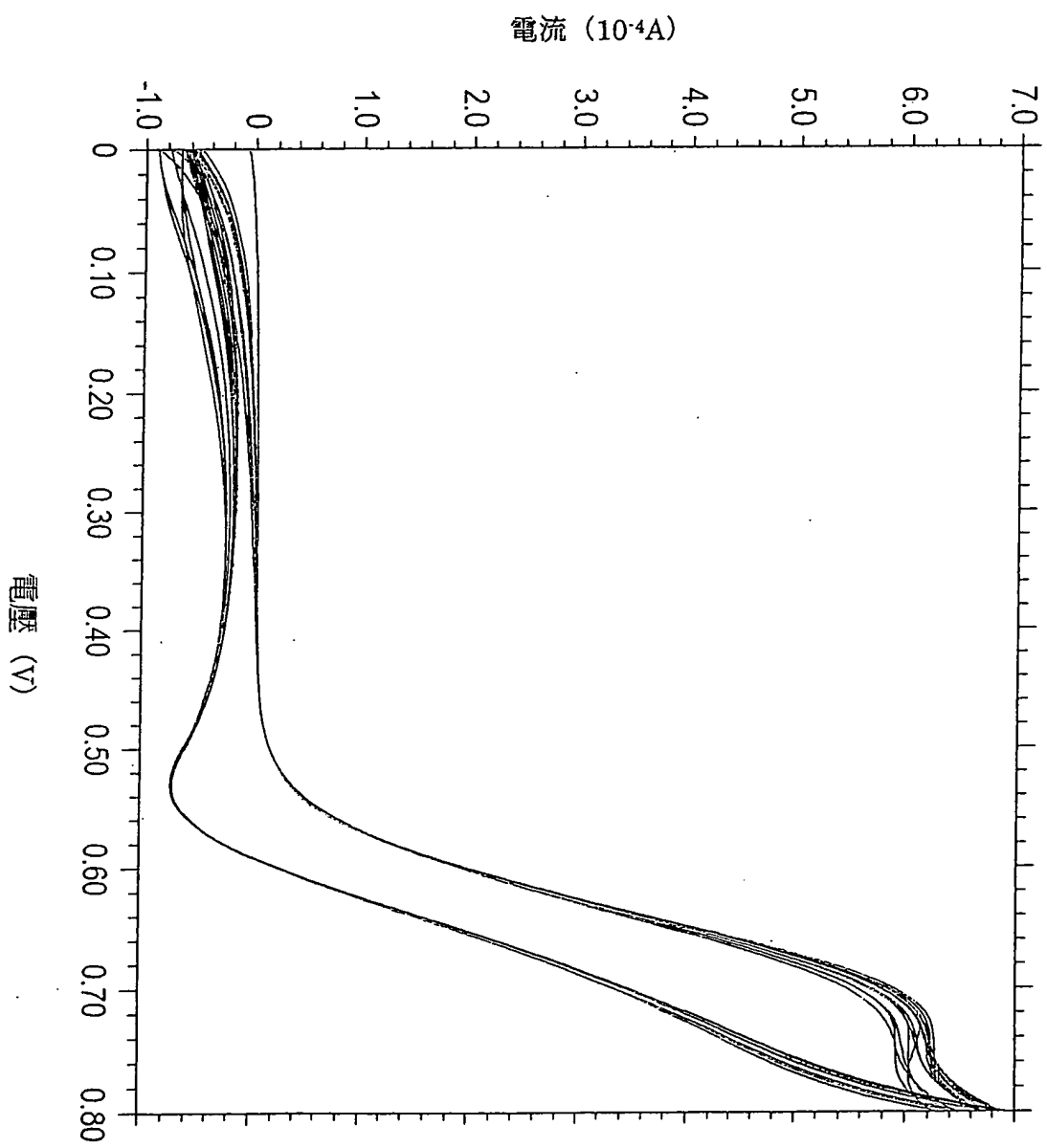
第7圖



第8圖

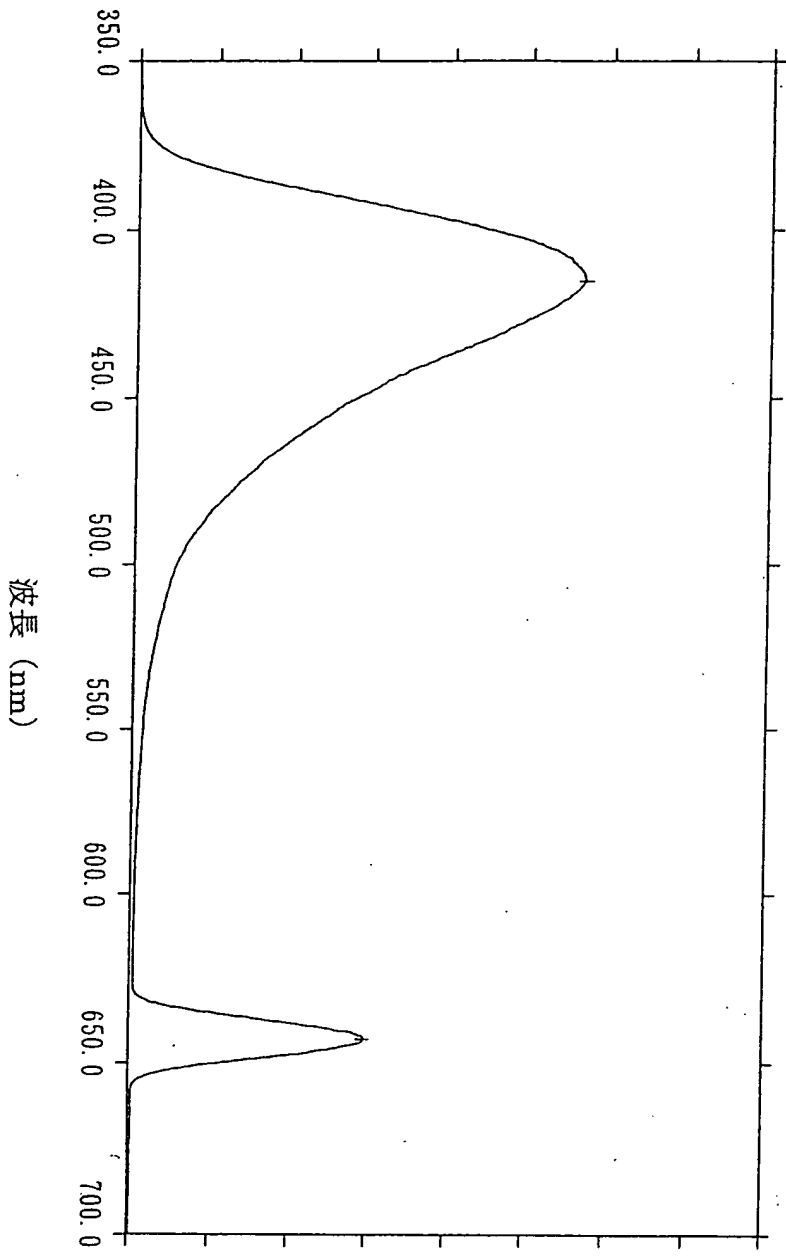


第 9 圖



第10圖

發光強度



波長 (nm)

第11圖

五、發明說明 (12)

裝置中做為電荷輸送劑、太陽電池中做為有機半導體等。
實施例

以下例舉實施例來說明本發明，但本發明範圍並不受限此等實施例者。

實施例 1

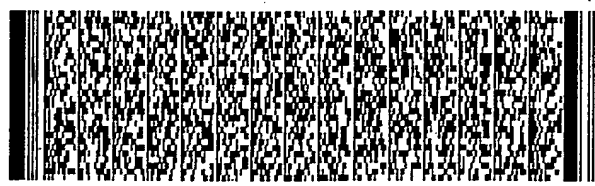
(1, 3, 5-三(p-甲苯醯胺基)苯之製造)

將間苯三酚 11.8g、p-甲苯胺 50g及碘 0.5g放入 300ml 容量之三口燒瓶中，在氮氣包圍氣氛下，於 150°C 中加熱攪拌 15 小時，反應終了後，將所得反應混合物以甲醇、己烷、甲醇之順序洗淨、使乾燥，成為稍微紅色狀固體，可以得到目的物的 1, 3, 5-三(p-甲苯醯胺基)苯 31.9g，收率為 86.5%。

(1, 3, 5-三(N-(p-甲基苯基)-N-(1-萘基)胺基)苯(p-MTPNAB)之製造)

將 1, 3, 5-三(p-甲苯醯胺基)苯 2.0g、1-碘萘 6.4g、碳酸鉀 6.9g、銅粉 1g及 18-冠-6(1, 4, 7, 10, 13, 16-六噁環十八烷)0.7g與反應溶劑均三甲苯 15ml共同放入 100 毫升容量之玻璃燒瓶中，在氮氣包圍氣氛下於 170°C 反應 18 小時，反應終了後，將所得反應混合物以甲苯萃取，將此甲苯溶液利用矽膠層析法，分取反應生成物，此反應生成物經再結晶精製後，昇華精製，可獲得目的物 1, 3, 5-三(N-(p-甲基苯基)-N-(1-萘基)胺基)苯(p-MTPNAB)2.2g。收率為 57%。

元素分析值(%):



五、發明說明 (14)

(1, 3, 5-三(p-三級丁基苯基胺基)苯之製造)

將間苯三酚 4.0g、p-三級丁基苯胺 23.8g及碘 0.2g放入容量 100ml之三口燒瓶中，在氮氣包圍氣氛下，於 160°C 加熱攪拌 2.5 小時，反應終了後，以己烷洗淨所得反應混合物、自甲乙酮/乙醇再結晶，乾燥，成為白色固體，可得目的物 1, 3, 5-三(p-三級丁基苯基胺基)苯 7.4g，收率為 44.7%。

(1, 3, 5-三(N-(p-三級丁基苯基)-N-(1-萘基)胺基)苯之製造)

將 1, 3, 5-三(p-三級丁基苯基胺基)苯 2.6g、1-碘萘 6.4g、碳酸鉀 6.9g、銅粉 1g及 18-冠-6(1, 4, 7, 10, 13, 16-六噁環十八烷)0.7g與反應溶劑均三甲苯 20ml共同放入 100 毫升容量之三口燒瓶中，在氮氣包圍氣氛下於 170°C 反應 16.5 小時，反應終了後，將所得反應混合物以甲苯萃取，將此甲苯溶液利用矽膠層析法，分取反應生成物，此反應生成物經再結晶精製後，昇華精製，可得目的物 1, 3, 5-三(N-(p-三級丁基苯基)-N-(1-萘基)胺基)苯 2.8g。收率為 62%。

元素分析值(%):

	C	H	N
計算值	88.25	7.07	4.68
測定值	88.23	7.18	4.65

質量分析：M⁺= 897

紅外線吸收光譜：示於第 5 圖。



五、發明說明 (15)

差示掃描熱量測定 (DSC):

秤取試料 1, 3, 5-三 (N- (p-三級丁基苯基)-N- (1-萘基)胺基)苯約 5mg, 在差示掃描熱量測定裝置中一次融解後, 以 50°C /分之速度冷卻到室溫, 試料不結晶化, 變成不定形之玻璃狀, 接著, 以鋁板做為參考, 在 5°C /分昇溫速度下測定熱特性。DSC圖形如第 6圖所示, 玻璃轉移點 (T_g)為 118°C, 結晶溫度 (T_c)為 170°C。

周期伏安測量法 (CV):

將 1, 3, 5-三 (N- (p-三級丁基苯基)-N- (1-萘基)胺基)苯溶解到二氯甲烷中, 調整到 $10^{-3}M$ 濃度, 使用過氯酸四丁基銨 ($(n-C_4H_9)_4NClO_4(0.1M)$) 當做支持電解質, 使用 Ag/Ag^+ 做為參考電極, 以 10/mV/秒之掃描速度在測定氧化還原特性, 如第 7圖所示周期伏安測量圖, 氧化電位是 0.6V (相對於 Ag/Ag^+), 在重覆 50次測定中, 確認氧化還原過程中有可逆性, 可以適當地做為有機正孔輸送劑使用。

實施例 3

(1, 3, 5-三 (p-甲苄醯胺基)苯之製造)

將間苯三酚 11.8g、P-甲苄胺 50g及碘 0.5g放入 300ml 容量之三口燒瓶中, 在氮氣包圍氣氛下, 於 150°C 中加熱攪拌 15小時, 反應終了後, 將所得反應混合物以甲醇、己烷、甲醇之順序洗淨、使乾燥, 成為稍微紅色狀之固體, 而得到目的物 1, 3, 5-三 (p-甲苄醯胺基)苯 31.9g, 收率為 86.5%。

(1, 3, 5-三 (N- (p-甲基苯基)-N- (4-聯苯基)胺



五、發明說明 (16)

基)苯(p-MTPBAB)之製造)

將 2.0g 1,3,5-三(p-甲苯鹽胺基)苯、7.0g 4-碘聯苯、6.9g 碳酸鉀、1g 銅粉及 0.7g 18-冠-6(1,4,7,10,13,16-六噁環十八烷)與 15ml 均三甲苯反應溶劑共同放入 100 毫升容量玻璃燒瓶中，在氮氣包圍氣氛下於 170°C 反應 15 小時，反應終了後，將所得反應混合物以甲苯萃取，將此甲苯溶液利用矽膠層析法分取反應生成物，此反應生成物經再結晶精製後，昇華精製，可獲得目的物 1,3,5-三(N-(p-甲基苯基)-N-(4-聯苯基)胺基)苯(p-MTPBAB) 0.7g。收率為 16%。

元素分析值(%)：

	C	H	N
計算值	89.07	5.91	5.03
測定值	88.87	6.09	4.95

質量分析： $M^+ = 849$

紅外線吸收光譜：示於第 8 圖。

差示掃描熱量測定(DSC)：

稱取試料 p-MTPBAB 約 5mg，在差示掃描熱量測定裝置中一次融解後，以 50°C / 分之速度冷卻到室溫，試料不結晶化，變成不定形之玻璃狀，接著，以鋁板做為參考，在 5°C / 分昇溫速度下測定熱特性。DSC 圖型如第 9 圖所示般，玻璃轉移點(T_g)為 98°C，結晶溫度(T_c)為 145°C。

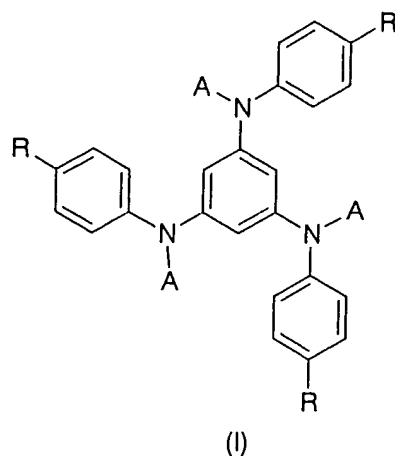
周期伏安測量法(CV)：

將 p-MTPBAB 溶解於二氯甲烷中，調整到 $10^{-3}M$ 濃度，



六、申請專利範圍

1. 一種一般式 (I) 表示之 1, 3, 5-三 (芳胺基) 苯類化合物：



式中，A 表示萘基或聯苯基，R 表示碳原子數 1 至 6 之烷基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中，在一般式 (I) 中之 A 為聯苯基。
3. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其係 1, 3, 5-三 (N-(p-甲苯基)-N-(4-聯苯基) 胺基) 苯。
4. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中，在一般式 (I) 中之 A 為萘基。
5. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其係 1, 3, 5-三 (N-(p-甲苯基)-N-(1-萘基) 胺基) 苯。
6. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其係 1, 3, 5-三 (N-(p-三級丁基苯基)-N-(1-萘基) 胺基) 苯。
7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之化合物，其係作為有機半導體、正孔輸送劑、或不定形膜之用途。

