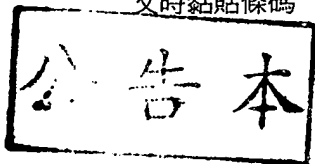


(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

753408

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93118169

※申請日期：93年06月23日

※IPC分類：

C07D³¹⁹/₂₀ (2006.01)**壹、發明名稱：**

(中) 1, 4-苯并二噁烷磺酸化合物及利用其做為電子接受性物質

(外) 1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物及び電子受容性物質としての利用

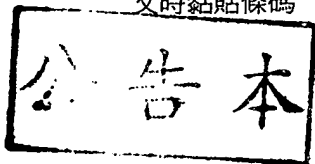
貳、申請人：(共 1 人)1. 姓名：(中) 日產化學工業股份有限公司
(英) NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.代表人：(中) 1. 藤本修一郎
(英)地址：(中) 日本國東京都千代田區神田錦町三丁目七番地一
(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 2 人)1. 姓名：(中) 吉本卓司
(英) YOSHIMOTO, TAKUJI地址：(中) 日本國千葉縣船橋市坪井町七二二番地一 日產化學工業股份有限
公司電子材料研究所內
(英) 日本国千葉県船橋市坪井町722番地1 日產化学工業株式会社
電子材料研究所內2. 姓名：(中) 山田智久
(英) YAMADA, TOMOHISA地址：(中) 日本國千葉縣船橋市坪井町七二二番地一 日產化學工業股份有限
公司電子材料研究所內
(英) 日本国千葉県船橋市坪井町722番地1 日產化学工業株式会社
電子材料研究所內**肆、聲明事項：**◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

753408

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：93118169

※申請日期：93年06月23日

※IPC分類：

C07D³¹⁹/₂₀ (2006.01)**壹、發明名稱：**

(中) 1, 4-苯并二噁烷磺酸化合物及利用其做為電子接受性物質

(外) 1, 4-ベンゾジオキサンスルホン酸化合物及び電子受容性物質としての利用

貳、申請人：(共 1 人)1. 姓名：(中) 日產化學工業股份有限公司
(英) NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.代表人：(中) 1. 藤本修一郎
(英)地址：(中) 日本國東京都千代田區神田錦町三丁目七番地一
(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 2 人)1. 姓名：(中) 吉本卓司
(英) YOSHIMOTO, TAKUJI地址：(中) 日本國千葉縣船橋市坪井町七二二番地一 日產化學工業股份有限
公司電子材料研究所內(英) 日本国千葉県船橋市坪井町722番地1 日產化学工業株式会社
電子材料研究所內2. 姓名：(中) 山田智久
(英) YAMADA, TOMOHISA地址：(中) 日本國千葉縣船橋市坪井町七二二番地一 日產化學工業股份有限
公司電子材料研究所內(英) 日本国千葉県船橋市坪井町722番地1 日產化学工業株式会社
電子材料研究所內**肆、聲明事項：**◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2003/06/25 ; 2003-181025 有主張優先權

(1)

玖、發明說明**【發明所屬之技術領域】**

本發明係有關於 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物，及利用該化合物做為電子接受性物質。其利用方式有，含該電子接受性物質之清漆，使用該清漆所成之電荷輸送性薄膜及使用該電荷輸送性薄膜之有機電致發光（以下略作 EL）元件等。

【先前技術】

有機 EL 元件，特別是低分子系有機 EL（以下略作 OLED）元件，經伊士曼柯達公司對於有機層的極薄膜化、多層化以謀功能分離、驅動電壓大幅下降等，其特性大大提升（參考例如 Applied Physics Letters，美國，1987 年，51 卷，p.913-915）。

劍橋大學開發出使用高分子發光材之 EL（以下略作 PLED）（參考例如，Nature，英國，1990 年，第 347 卷，p.539-541），近年來有機 EL 元件特性已提升至習知 OLED 所不能及。

另一方面，OLED 元件因設銅酞菁（CuPC）層做為正孔注入層，有驅動電壓下降、發光效率提升等初期特性提升，以至於壽命得以提升之報告（參考例如 Applied Physics Letters，美國，1996 年，69 卷，p.2160-2162）。

又，PLED 元件因以聚苯胺系材料（參考例如 Nature

(2)

，英國，1992年，第357卷，p.477-479；Applied Physics Letters，美國，1994年，64卷，p.1245-1247）、聚噻吩系材料（參考例如 Applied Physics Letters），美國，1998年，72卷，p.2660-2662）用做正孔輸送層（緩衝層），有可得與 OLED 元件同樣的效果之報告。

更因在這些元件之陰極側，以金屬氧化物（參考例如 IEEE Transactions on Electron Devices，美國，1997年，44卷，p.1245-1248）、金屬鹵化物（參考例如 Applied Physics Letters，美國，1997年，70卷，p.152-154）、金屬錯合物（參考例如 Japanese Journal of Applied Physics，1999年，第38卷，p.1348-1350）用做電子注入層，發現初期特性提升，這些電荷注入層、緩衝層似已漸受一般採用。

最近，發現使用低分子低聚苯胺系材料的有機溶液系之電荷輸送性清漆，以使用其而得之正孔注入層插入，發現呈優異之 EL 元件特性（參考例如特開 2002-151272 號公報）。

但是，OLED 元件中一般做為正孔注入材料之 CuPC 凹凸激烈，有因微量混入其它有機層而特性大幅下降等缺點。目前用於 PLED 元件之聚苯胺系材料、聚噻吩系材料所含問題有，含可能會促進元件劣化之水做為溶劑，溶劑之選擇受限，因材料之凝集、低溶解度可均勻成膜之塗敷方法有限等。使用含溶解度高之低分子低聚苯胺系材料的有機溶劑系電荷輸送性清漆時，有時會發生可用之電子接

(3)

受性摻質的種類有限，電子接受性摻質的耐熱性及非晶性低之類的問題。含低分子量電荷輸送物質及電荷接受性摻質物質之電荷輸出性清漆，尤以含結晶性物質之清漆，一般難以高度平坦成膜。

【發明內容】

本發明係鑑於上述實情而完成者，其目的在提供適做爲，因實現高度均勻成膜性，尤適用於 OLED 元件及 PLED 元件，而能實現驅動電壓低、發光效率高、壽命長等優良 EL 元件特性之電子接受性物質的 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物。

本發明人爲解決上述課題一再精心研討結果發現，式 (1) 至 (4) 之 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物係耐熱性高，呈非晶性，可溶於 N,N-二甲基甲酰胺 (以下略作 DMF) 等有機溶劑之材料。

並發現，以這些 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物與電荷輸送性主物質組合，則該化合物接受電荷輸送性主物質所具之電子而可提升電荷輸送性，故用做 OLED 元件等之正孔注入層時，可用低電壓驅動，發光效率提升。

更發現，以該化合物與結晶性之電荷輸送性主物質組合使用，所得電荷輸送性薄膜仍呈高度非晶性。

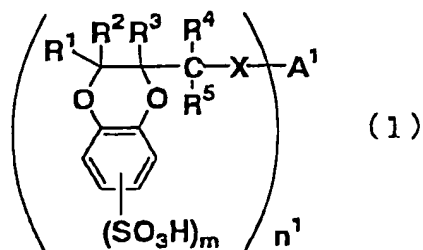
又，一般有機磺酸化合物於有機溶劑之溶解度低，難以使用通常之有機溶劑進行親核取代反應，故不易衍生出衍生物，本發明人等精心研討結果發現，以式 (7) 之化

(4)

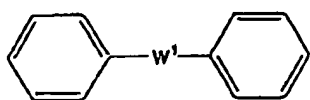
合物用於反應原料，即可於水單獨溶劑或水與有機溶劑之混合溶劑中進行親核取代反應，容易製造式(9)之1,4-苯并二噁烷磺酸化合物。

因此，本發明提供下述〔1〕至〔6〕之發明。

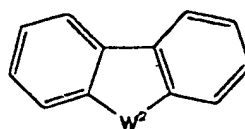
〔1〕 式(1)之1,4-苯并二噁烷磺酸化合物、式(2)之1,4-苯并二噁烷磺酸化合物、具有式(3)之重複單元的1,4-苯并二噁烷化合物，或具有式(4)之重複單元的1,4-苯并二噁烷磺酸化合物。



〔式中 R^1 至 R^5 各自獨立示氫原子、非取代或取代之1價烴基或鹵素原子， X 示單鍵、 O 、 S 或 NH_2 ， A^1 示氫原子、鹵素原子（唯 X 係單鍵時）、 S （唯 X 係單鍵時）、 $S(O)$ 基、 $S(O_2)$ 基、非取代或取代基所鍵結之 N 、 Si 、 P 、 $P(O)$ 基、非取代或取代之烴基、1,3,5-三吡基或取代或非取代的下式(5)或式(6)



(5)



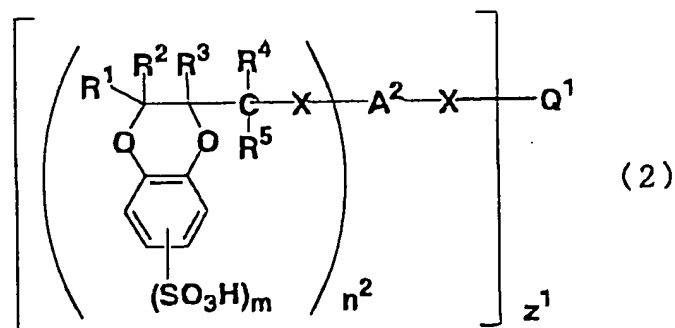
(6)

之基（式中 W^1 及 W^2 各自獨立，示 O 、 S 、 $S(O)$ 基、 $S(O_2)$ 基或非取代或取代基所鍵結之 N 、 Si 、 P 、 $P(O)$ 基。）
 n^1 等於 A^1 之價數，係滿足 $1 \leq n^1$ 之整數， m 示 1,4-苯并

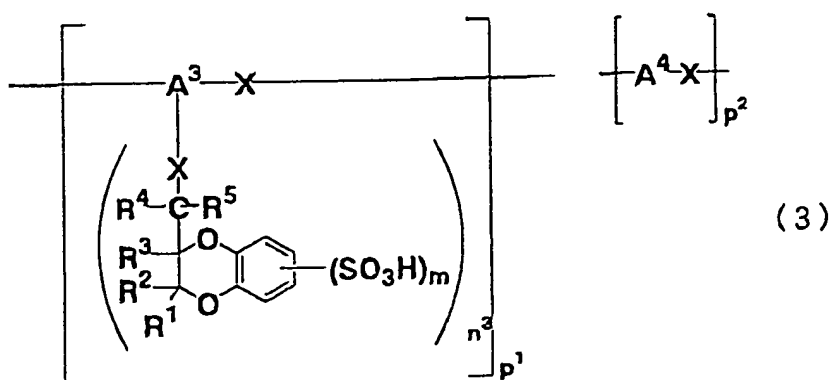
(5)

二噁烷骨架中苯環部分上鍵結之磺酸基個數， $1 \leq m \leq 4$ 。

]



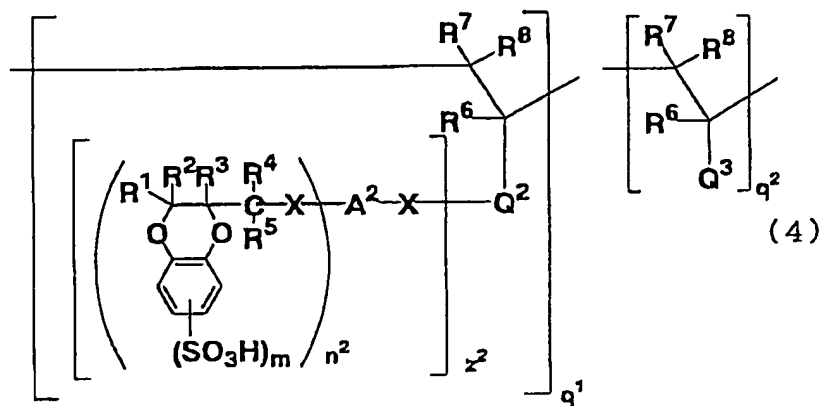
(式中 R^1 至 R^5 、 X 及 m 同上。 A^2 表非取代或取代之 2 價以上的烴基、2 價或 3 價之 1,3,5-三吡基或取代或非取代之上述式 (5) 或式 (6) 之基， Q^1 表氫原子、鹵素原子 (唯 X 係單鍵時)、 S (唯 X 係單鍵時)、 $S(O)$ 基、 $S(O_2)$ 基、非取代或取代基所鍵結之 N 、 Si 、 P 、 $P(O)$ 基、非取代或取代烴基、1,3,5-三吡基或取代或非取代之上述式 (5) 或式 (6) 之基， n^2 等於 (A^2 之價數 - 1)，係滿足 $1 \leq n^2$ 之整數， z^1 等於 Q^1 之價數，係滿足 $1 \leq z^1$ 之整數。)



(式中 R^1 至 R^5 、 X 及 m 同上。 A^3 表非取代或取代之 3 價以上的烴基、3 價之 1,3,5-三吡基或取代或非取代之

(6)

上述式 (5) 或式 (6) 之基， A^4 表非取代或取代之 2 價以上烴基、2 價或 3 價之 1,3,5-三吡基或取代或非取代之上述式 (5) 或式 (6) 之基， n^3 等於 (A^3 之價數 - 2)，係滿足 $1 \leq n^3$ 之整數， p^1 係滿足 $1 \leq p^1$ 之整數， p^2 係滿足 $0 \leq p^2$ 之整數，並滿足 $1 \leq p^1 + p^2 \leq 10000$ 。)



(式中 R^1 至 R^5 、 A^2 、 X 、 m 及 n^2 同上。 R^6 至 R^8 各自獨立示氫原子、非取代或取代之 1 價烴基或鹵素原子， Q^2 示非取代或取代之 2 價以上之烴基、2 價或 3 價之 1,3,5-三吡基或取代或非取代之上述式 (5) 或式 (6) 之基， Q^3 表非取代或取代烴基、1,3,5-三吡基或取代或非取代之上述式 (5) 或式 (6) 之基， z^2 等於 (Q^2 之價數 - 1)，係滿足 $1 \leq z^2$ 之整數， q^1 係滿足 $1 \leq q^1$ 之整數， q^2 係滿足 $0 \leq q^2$ 之整數，並滿足 $1 \leq q^1 + q^2 \leq 10000$ 。)

[2] [1] 之苯并二噁烷磺酸化合物所成之電子接受性物質。

[3] 含有 [1] 之苯并二噁烷磺酸化合物、電荷輸送性物質及溶劑之電荷輸送性清漆。

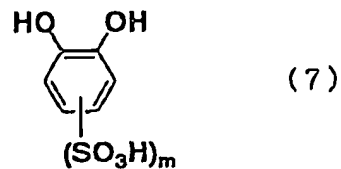
[4] 含有 [1] 之苯并二噁烷磺酸化合物之電荷

(7)

輸送性薄膜。

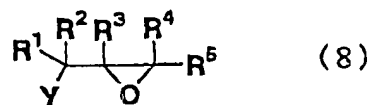
[5] 具有 [4] 之電荷輸送性薄膜之有機電致發光元件。

[6] 使式 (7)



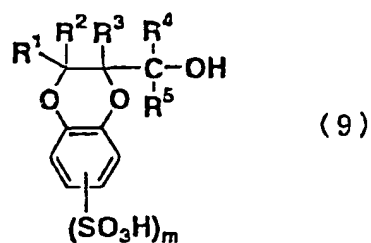
(式中 m 示二羥苯環部份所鍵結之磺酸基個數， $1 \leq m \leq 4$ 。)

之 (鄰二羥苯) 磺酸化合物，於觸媒之存在下，與式 (8)



(式中 R^1 至 R^5 各自獨立示氫原子、非取代或取代之一價烴基或鹵素原子， Y 示鹵素原子。)

之表鹵醇化合物反應為其特徵的式 (9)



(式中 R^1 至 R^5 及 m 同上。)

之 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物的製造方法。

本發明之 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物因係非晶質，於

(8)

各種有機溶劑之溶解度高，使用含該化合物做為摻質之有機溶劑系電荷輸送性清漆，可得非晶質固體薄膜。以含本發明之 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物之薄膜做為正孔注入層或正孔輸送層使用，即可降低有機 EL 元件之驅動電壓，提升發光之電流效率，得均勻之發光面。並且，1,4-苯并二噁烷磺酸化合物，不同於習知水溶液系電荷輸送性清漆，可僅用有機溶劑，可防水分混入 EL 元件內致使元件劣化。

含本發明之 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物做為電荷接受性摻質物質之有機溶劑系電荷輸送性清漆，亦可應用於電容器電極保護膜、抗靜電膜等。

【實施方式】

以下更詳細說明本發明。

式 (1) 至 (4) 之 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物中， R^1 至 R^8 若各自獨立係氫原子、非取代或取代之 1 價烴基或鹵素原子即無特殊限制。

在此，1 價烴基之具體例有甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、正己基、正辛基、2-乙己基及癸基等烷基，環戊基、環己基等環烷基，雙環己基等雙環烷基，乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、異丙烯基、1-甲-2-丙烯基、1 或 2 或 3-丁烯基及己烯基等脂烯基，苯基、二甲苯基、甲苯基、聯苯基及萘基等芳基，苯甲基、苯乙基及苯基環己基等芳烷基等，這些一價烴基之氫原

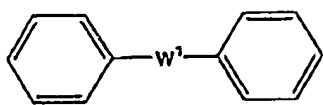
(9)

子的一部份或全部由鹵素原子、羥基、烷氧基及磺酸基等所取代者。

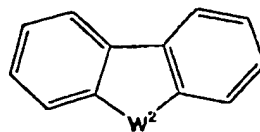
較佳之 R^1 至 R^8 有各自獨立之氫原子、甲基、乙基、異丙基、三級丁基、2-乙己基、氟原子或氯原子。

X 示單鍵、O、S 或 NH，無特殊限制，以 O 為較佳。單鍵意指，鄰接 X 之原子或原子團互相直接鍵結者。

A^1 及 Q^1 若係氫原子、鹵素原子（唯 X 係單鍵時）、S（唯 X 係單鍵時）、S(O)基、S(O₂)基、非取代或取代基所鍵結之 N、Si、P、P(O)基、非取代或取代之烴基、1,3,5-三吡基或取代或非取代之下述式（5）或（6）



(5)



(6)

之基（式中 W^1 及 W^2 各自獨立示 O、S、S(O)基、S(O₂)基或非取代或取代基所鍵結之 N、Si、P、P(O)基。）即無特殊限制。而非取代意指鍵結有氫原子。尤以考慮為求耐久性之提升及電荷輸送性之提升，則宜係氫原子、含一以上芳環之 2 價以上的非取代或取代烴基、2 價或 3 價之 1,3,5-三吡基或取代或非取代 2 價二苯基。更佳者有氫原子、2 價或 3 價之取代或非取代苯甲基、2 價之取代或非取代的對苯二甲基、2 價或 3 價之取代或非取代萘基、2 價或 3 價之 1,3,5-三吡基、2 價之取代或非取代二苯二基、2 至 4 價之全氟聯苯基、2 價之取代或非取代 2,2-雙（（羥丙氧）苯）丙基、取代或非取代聚乙烯苯甲

(10)

基。

n^1 示 A^1 之價數，係滿足 $1 \leq n^1$ 之整數即無特殊限制。

m 示 1,4-苯并二噁烷骨架中之苯環部份上鍵結之磺酸基個數，若係 $1 \leq m \leq 4$ 即無特殊限制，因電子接受性高及溶解度高 m 以 1 或 2 為宜。

A^2 、 A^3 、 A^4 、 Q^2 及 Q^3 的非取代或取代烴基無特殊限制，而因耐久性提升、電荷輸送性提升，適用者為含一以上芳環之烴基，例如非取代苯甲基、取代或非取代對苯二甲基、取代或非取代萘基、全氟聯苯基、2,2-雙（（羥丙氧）苯）丙基、取代或非取代聚乙烯苯甲基等，這些可於各基之規定範圍的價數使用。

A^2 、 A^3 、 A^4 、 Q^2 及 Q^3 的取代或非取代之上述式（5）或（6）之基無特殊限制，這些亦如同 A^1 及 Q^1 ，以使用各基的規定範圍之價數的二苯碓基為合適。

n^2 等於（ A^2 之價數 - 1），若係滿足 $1 \leq n^2$ 之整數即無特殊限制。

n^3 等於（ A^3 之價數 - 2），若係滿足 $1 \leq n^3$ 之整數即無特殊限制。

p^1 係滿足 $1 \leq p^1$ 之整數， p^2 係滿足 $0 \leq p^2$ 之整數， $1 \leq p^1 + p^2 \leq 10000$ ，較佳者為滿足 $1 \leq p^1 + p^2 \leq 5000$ 之整數。

q^1 係滿足 $1 \leq q^1$ 之整數， q^2 係滿足 $0 \leq q^2$ 之整數，且 $1 \leq q^1 + q^2 \leq 10000$ ，較佳者為滿足 $1 \leq q^1 + q^2 \leq 5000$ 之整數。

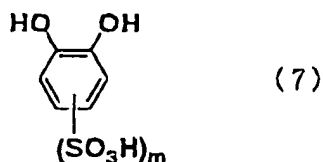
(11)

z^1 等於 Q^1 之價數，若係滿足 $1 \leq z^1$ 之整數即無特殊限制。

z^2 等於 (Q^2 之價數 - 1)，若係滿足 $1 \leq z^2$ 之整數即無特殊限制。

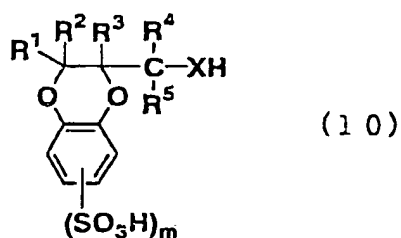
式 (1) 至 (4) 之 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物的製造方法可係例如以下。

亦即，以式 (7)



(式中 m 同上。)

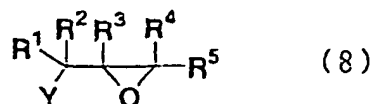
之 (鄰二羥苯) 磺酸化合物為原料，可得式 (10)



(式中 R^1 至 R^5 、 X 及 m 同上。)

之 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物。

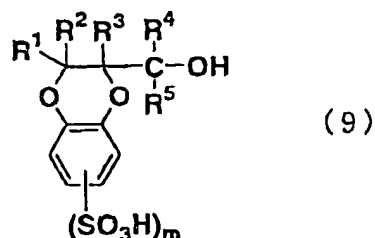
以 X 係氧原子者為一例即係，使上述式 (7) 之 (鄰二羥苯) 磺酸化合物，於觸媒存在下，與式 (8)



(12)

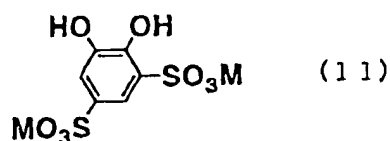
(式中 R^1 至 R^5 及 Y 同上。)

之表鹵醇化合物反應，可得式 (9)

(式中 R^1 至 R^5 及 m 同上。)

之 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物。

在此，式 (7) 之 (鄰二羥苯) 磺酸化合物，亦可使用其磺酸鹽，例如，式 (11)

(式中 M 示 Na 、 K 等鹼金屬。)

之 4,5-二羥-1,3-苯磺酸鹽等亦可適用。

另一原料，上述式 (8) 之表鹵醇類亦無特殊限制，合適者有例如表氟醇、表氯醇、表溴醇、表硫氯醇等。這些表鹵醇類係以相對於上述式 (11) 之 4,5-二羥-1,3-苯二磺酸鹽 0.8 至 1.5 倍莫耳使用為佳。

觸媒可用碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鈹、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀、氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈹等無機鹼，氫化鋰、氫化鈉、三級丁氧鋰、三級丁氧鈉、三級丁氧鉀、二異丙酰胺鋰、正丁鋰、二級丁鋰、三級丁鋰、六甲二矽疊氮鋰、六甲二矽疊氮鈉、六甲二矽疊氮鉀等強鹼

(13)

，鹽酸、硫酸、五氧化二磷、氯化鋁（III）、三氟化硼二乙醚錯合物、二氯化乙鋁、氯化二乙鋁等脫水縮合劑等。尤合適者為碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀等無機鹼。

反應時之溶劑，考慮原料式（1）之 4,5-二羥-1,3-苯二磺酸鹽，及目標之式（9）的 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物具高極性，為於均勻系進行反應，以使用極性溶劑為佳。尤以反應開始起至反應結束，可無固體析出，成為均勻溶液狀態之單一溶劑或混合溶劑之使用為宜。

如此之溶劑，合適者有例如水、甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、N,N-二甲基甲酰胺（DMF）、N,N-二甲基乙酰胺（DMAc）、N-甲基吡咯烷酮（NMP）、N,N-二甲基咪唑啉酮（DMI）、二甲亞砜（DMSO）、四氫呋喃（THF）、二噁烷，更佳者為水。這些溶劑亦可混合 2 種以上使用。

例如，以（鄰二羥苯）磺酸鹽用於反應物時，可以單獨用水，或使用水與上述有機溶劑之混合溶劑，於均勻系進行二噁烷化反應。

反應溫度通常可係 -50℃ 起至所用溶劑之沸點，20 至 200℃ 較佳，60 至 100℃ 尤佳。反應時間通常係 0.1 至 100 小時。

反應結束後，經反應溶劑之餾除、以甲醇等溶劑作萃取操作、利用有機溶劑之清洗操作等，可得 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物。

(14)

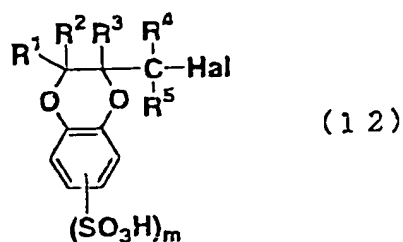
對於上述方法得之 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物使用陽離子交換樹脂，可得式 (9) 之 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物。

對於式 (9) 之 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物之 OH 基 (式 (10) 之 XH 基)，以交聯試劑作用可予低聚物化或聚合物化。

交聯試劑有由 2 以上之鹵素原子、羥基、胺基、醛基、羧基、酯基或烷氧基取代之烴化合物等，為提升耐熱性、電荷輸送性或於有機溶劑之溶解度等，宜含有一以上之芳環。

合適之交聯試劑有例如，苯甲醛、苯甲酸、苯甲酸酯、1-萘甲醛、2-萘甲醛、2,4,6-三甲氧-1,3,5-三吡、雙(4-氟苯)碲、雙(4-氟-3-硝基)碲、全氟聯苯、2,2-雙(4-環氧丙氧基)丙烷、聚氯乙烯苯甲基等。

式 (9) 之 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物可予鹵化，成式 (12)



(式中 R^1 至 R^5 及 m 同上，Hal 示鹵素原子。)

之 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物，亦可對於該化合物以交聯試劑作用。

此時，合適之交聯試劑有例如 (1,1'-聯苯)-4,4'-二

(15)

醇、4,4'-亞乙雙酚、4,4'-亞環己雙酚、4,4'-亞環戊雙酚、4,4'-（苯亞甲）雙酚、4,4'-（1-苯亞乙）雙酚、4,4'-亞甲雙酚、4,4'-（2-甲亞丙）雙酚、4,4'-亞甲雙（2-氟酚）、4,4'-亞異丙雙（2-氟酚）、4,4'-〔（4-氟苯）亞甲〕雙（2-氟酚）、4,4'-〔2,2,2-三氟-1-（三氟甲）亞乙〕雙酚、4,4'-（二苯亞甲）雙酚、4,4'-二羥-對三聯苯、4,4'-氧雙酚、4,4'-（二苯亞矽烷）雙酚等。

交聯反應之方法無特殊限制，例如可採用一般之親核取代反應。

使用有 n 個交聯部之交聯試劑，使式（9）（式（10））之化合物 n 量化之際，交聯試劑以相對於式（9）（式（10））之化合物使用 $1/n$ 倍莫耳為佳。

觸媒可用，氫化鋰、氫化鈉、三級丁氧鋰、三級丁氧鈉、三級丁氧鉀、二異丙酰胺鋰、正丁鋰、二級丁鋰、三級丁鋰、六甲二矽疊氮鋰、六甲二矽疊氮鈉、六甲二矽疊氮鉀等強鹼，鹽酸、硫酸、五氧化二磷、氯化鋁（III）、三氟化硼二乙醚錯合物、二氯化乙鋁、氯化二乙鋁等脫水縮合劑等。這些觸媒以相對於式（9）（式（10））之化合物使用 1.0 至 1.5 倍莫耳為佳。

溶劑以無質子極性有機溶劑為佳，合適者有例如 DMF、DMAc、NMP、DMI、DMSO、THF、二噁烷等。為溶解低溶解度之 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物，以用 DMI、DMSO 為佳。

反應溫度通常可係 -50°C 至所用溶劑之沸點，以 0 至

(16)

140°C 為較佳。反應時間通常係 0.1 至 100 小時。

反應結束後，經反應溶劑之餾除、以陽離子交換樹脂使磺酸鹽質子化、利用甲醇等溶劑之萃取操作、再沈澱操作等，可予純化。

本發明的式 (1) 之 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物之另一合成方法係，對於 1,4-苯并二噁烷，經使用濃硫酸、發煙硫酸、鹵硫酸的一般磺酸化反應，可得 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物。

如上得之本發明的式 (1) 之 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物，亦可更用交聯基交聯，成為式 (2) 之 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物。具體而言以使用間苯二酚、根皮三酚、2,2-雙(4-羥苯)六氟丙烷、八氟-4,4'-聯酚、(1,1'-聯苯)-4,4'-二醇、4,4'-亞乙雙酚、4,4'-亞環己雙酚、4,4'-亞環戊雙酚、4,4'-(苯亞甲)雙酚、4,4'-(1-苯亞乙)雙酚、4,4'-亞甲雙酚、4,4'-(2-甲亞丙)雙酚、4,4'-亞甲雙(2-氟酚)、4,4'-亞異丙雙(2-氟酚)、4,4'-[(4-氟苯)亞甲]雙(2-氟酚)、4,4'-[2,2,2-三氟-1-(三氟甲)亞乙]雙酚、4,4'-(二酚亞甲)雙酚、4,4'-二羥對聯三苯、4,4'-氧雙酚、4,4'-(二苯亞矽烷)雙酚等予以交聯為合適。

本發明的式 (1) 之 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物，亦可用高分子交聯基交聯，成為式 (2) 或式 (3) 之 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物。具體而言，以用聚(4-羥苯乙烯)、酚醛清漆樹脂等交聯為合適。

(17)

上述式(1)至(4)之1,4-苯并二噁烷磺酸化合物因具電子接受性，可用做電子接受性物質。

本發明中，電荷輸送性清漆係，溶劑中至少含有電荷輸送機構本體：電荷輸送性物質，及式(1)至(4)中任一的電子接受性物質2種物質者。電子接受性物質係用以提升電荷輸送能力及成膜均勻性者，與電荷接受性摻質物質同義。

本發明之電荷輸送性清漆中，這些物質可係以溶劑完全溶解，亦可係均勻分散。

電荷輸送性與導電性同義，本發明中係與正孔輸送性同義。電荷輸送性清漆可係其本身具有電荷輸送性，亦可係得自清漆之固體膜具電荷輸送性。

用於本發明之電荷輸送性物質，若係以溶劑溶解或均勻分散之電荷輸送性低聚物或聚合物即無特殊限制，但宜係具有一種之連續共軛單元的低聚物，或具有不同之連續共軛單元的組合之低聚物。

共軛單元若係可輸送電荷之原子、芳環、共軛基即無特殊限制，較佳者為取代或非取代之2至4價的苯胺基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、伸乙炔基、伸乙烯基、伸苯基、萘基、噁二唑基、喹啉基、矽代環戊二烯(silole)基、矽原子、吡啶基、伸苯伸乙烯基、萘基、咪唑基、三芳胺基、金屬-或無金屬-酞菁基，及金屬-或無金屬-卟啉基等。

在此取代基之具體例係，各自獨立之氫、羥基、鹵素

(18)

基、胺基、矽烷醇基、硫醇基、羧基、磺酸基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、酰胺基、硝基、1價烴基、有機氧基、有機胺基、有機矽烷基、有機硫基、酰基及礬基，亦可對於這些官能基更以任一官能基取代。

1價烴基有例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、正己基、正辛基、2-乙己基、癸基等烷基，環戊基、環己基等環烷基，雙環己基等雙環烷基，乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、異丙烯基、1-甲-2-丙烯基、1或2或3-丁烯基、己烯基等脂烯基，苯基、二甲苯基、甲苯基、聯苯基、萘基等芳基，苯甲基、苯乙基、苯基環己基等芳烷基等，及這些1價烴基之氫原子的一部份或全部以鹵素原子、羥基及烷氧基等取代者。

有機氧基有例如烷氧基、脂烯氧基、芳氧基等，這些之烷基、脂烯基及芳基有如同以上例示之基者。

有機胺基有例如甲胺基、乙胺基、丙胺基、丁胺基、戊胺基、己胺基、庚胺基、辛胺基、壬胺基、癸胺基、月桂胺基等烷胺基，二甲胺基、二乙胺基、二丙胺基、二丁胺基、二戊胺基、二己胺基、二庚胺基、二辛胺基、二壬胺基、二癸胺基等二烷基胺基，環己胺基等環烷胺基及嗎啉基等。

有機矽烷基有例如三甲矽烷基、三乙矽烷基、三丙矽烷基、三丁矽烷基、三戊矽烷基、三己矽烷基、戊基二甲矽烷基、己基二甲矽烷基、辛基二甲矽烷基及癸基二甲矽烷基等。

(19)

有機硫基有例如甲硫基、乙硫基、丙硫基、丁硫基、戊硫基、己硫基、庚硫基、辛硫基、壬硫基、癸硫基及月桂硫基等烷硫基等。

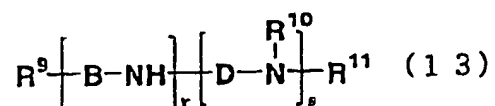
酰基有例如甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、異丁酰基、戊酰基、異戊酰基及苯甲酰基等。

上述之 1 價烴基、有機氧基、有機胺基、有機矽烷基、有機硫基及酰基等的碳原子數無特殊限制，一般係碳原子數 1 至 20，1 至 8 為較佳。

較佳之取代基有氟、磺酸基、取代或非取代之有機氧基、烷基及有機矽烷基。共軛單元所連結形成之共軛鏈，亦可含環狀部份。

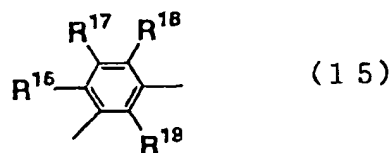
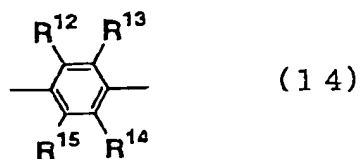
電荷輸送性物質之分子量，考慮溶解度之提高，宜在 5000 以下，而為低揮發性及電荷輸送性之實現則分子量宜在 200 以上。於至少一種溶劑具高溶解度之物質即可，若係於至少一種溶劑具高溶解度之物質，則數平均分子量可在 5000 至 500000。

尤適用之電荷輸送性物質係特開 2002-151272 號公報記載之低聚苯胺衍生物。亦即，以式 (13)



(式中 R^9 示氫原子、1 價烴基或有機氧基， R^{10} 及 R^{11} 各自獨立示氫原子或 1 價烴基，B 及 D 各自獨立示下述式 (14) 或 (15))

(20)

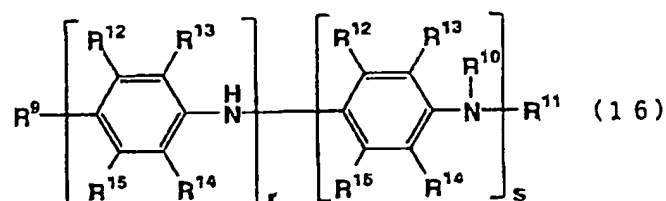


之 2 價基， R^{12} 至 R^{19} 各自獨立示氫、羥基、1 價烴基、有機氧基、酰基或磺酸基， r 及 s 各自獨立係 1 以上之整數，並滿足 $r+s \leq 20$ 。）

之低聚苯胺衍生物為合適。

R^9 至 R^{16} 中之 1 價烴基、有機氧基及酰基有前敘者。

盡量使分子內之 π 共軛系擴張者，因所得電荷輸送性薄膜之電荷輸送性提升故較佳，尤佳者為式 (16) 之低聚苯胺衍生物，或其氧化物醌二亞胺衍生物的使用。



(式中 R^9 至 R^{16} 、 r 及 s 同上。)

而式 (16) 之 2 苯環上，附以同一符號之取代基可均係相同，亦可係不同。

式 (13) 及 (16) 中，從發揮良好電荷輸送性之點， $r+s$ 係以 4 以上為佳，從確保於溶劑的溶解度之點，以在 16 以下為佳。

R^9 係氫且 R^{11} 係苯基者，亦即式 (16) 之低聚苯胺衍生物二末端封以苯基者為較佳。

(21)

這些電荷輸送物質可僅使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用。

上述式 (16) 之化合物，具體例有苯基四苯胺、苯基五苯胺、四苯胺（苯胺 4 聚物）、八苯胺（苯胺 8 聚物）等可溶於有機溶劑之低聚苯胺衍生物。

其它電荷輸送性物質之合成方法無特殊限制，有例如文獻 *Bulletin of Chemical Society of Japan*，1994 年，第 67 卷，p.1749-1752；*Synthetic Metals*，美國，1997 年，第 84 卷，p.119-120 記載之低聚苯胺合成法，例如文獻 *Heterocycles*，1987 年，第 26 卷，p.939-942；*Heterocycles*，1987 年，第 26 卷，p.1793-1796 記載之低聚噻吩合成法等。關於低聚苯胺衍生物，更以用肼進行還原操作為宜。

本發明之電荷輸送性清漆中，能良好溶解電荷輸送性物質及電荷接受性物質之高溶解度溶劑，相對於使用在該清漆之溶劑全體，可於 5 至 100 重量 % 之比率使用。此時，用高溶解度溶劑而該清漆完全溶解，或成為均勻分散之狀態為佳。

高溶解度溶劑無特殊限制，有例如水、甲醇、*N,N*-二甲基甲酰胺、*N,N*-二甲基乙酰胺、*N*-甲基吡咯烷酮、*N,N'*-二甲基咪唑啉酮、二甲亞碸、氯仿、甲苯等。

本發明之電荷輸送性清漆宜含至少一種 20℃ 之黏度為 10 至 200mPa·s，常壓沸點 50 至 300℃ 之高黏度有機溶劑。又，電荷輸送性清漆以含 20℃ 之黏度為 50 至

(22)

150 mPa · s，常壓沸點 150 至 250℃ 之有機溶劑為合適。

高黏度有機溶劑無特殊限制，有例如環己醇、乙二醇、乙二醇二環氧丙醚、1,3-辛二醇、二甘醇、二丙二醇、三甘醇、三伸丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、丙二醇及己二醇等。

相對於用在本發明之清漆的溶劑全體，高黏度有機溶劑之添加比率以在固體不析出之範圍內為佳，僅須無固體析出，添加比率以 5 至 80 質量%為佳。

而為提升對於基板之潤濕性，調整溶劑之表面張力，調整極性，調整沸點等，可將煅燒時能賦予膜以平坦性之其它溶劑相對於用在該清漆之溶劑全體，以 1 至 90 質量%，較佳者為 1 至 50 質量%之比率混合。

如此之溶劑無特殊限制，有例如丁賽路蘇、二甘醇二乙醚、二丙二醇-甲醚、乙卡必醇、二丙酮醇、 γ -丁內酯及乳酸乙酯等。

將以上說明之電荷輸送性清漆塗敷於基材上，使溶劑蒸發即可於基材上形成電荷輸送性塗膜。

清漆之塗敷方法無特殊限制，有浸沾法、旋塗法、轉印法、輥塗法、刷塗法等，任一皆可均勻成膜。

溶劑之蒸發方法無特殊限制，可用熱板、烘箱，在適當的環境氣體下，即大氣、氮等惰性氣體、真空中等進行蒸發，得具有均勻成膜面之膜。

煅燒溫度若能使溶劑蒸發即無特殊限制，以 40 至 250℃ 為佳。為得更高之均勻成膜性，並於基材上進行反

(23)

應，亦可分 2 階段以上變化溫度。

經塗敷及蒸發操作得之電荷輸送性薄膜之膜厚無特殊限制，用作有機 EL 元件內之電荷注入層時，宜係 5 至 200nm。變化膜厚之方法有，變化清漆中固體成分濃度、變化塗敷時基板上溶液量等方法。

使用本發明之電荷輸送性清漆的 OLED 元件之製作方法、使用材料可係以下方法及材料，但不限於這些。

所使用之電極基板係以洗劑、醇、純水等作液體清洗先予淨化，陽極基板以在即將使用前進行臭氧處理、氧電漿處理等表面處理為佳。唯陽極材料係以有機物為主要成分時，亦可不作表面處理。

使用正孔輸送性清漆於 OLED 元件時，有以下方法。對於陽極基板使用該正孔輸送性清漆依上述的膜之製作方法，於電極上製作正孔輸送性薄膜。將之導入真空蒸鍍裝置內，依序蒸鍍正孔輸送層、發光層、電子輸送層、電子注入層、陰極金屬成為 OLED 元件。此際，為控制發光範圍，亦可於任意層間設載子阻塞層。

陽極材料有，以銦錫氧化物 (ITO)、銦鋅氧化物 (IZO) 為代表之透明電極，以經施以平坦化處理者為佳。可以使用具有高電荷輸送性之聚噻吩衍生物、聚苯胺類。

形成正孔輸送層之材料有 (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 (Spiro-TAD) 等三芳胺類，4,4',4''-參 [3-甲苯 (苯) 胺] 三苯胺 (m-MTDATA)、

(24)

4,4',4''-參 [1-萘 (苯) 胺] 三苯胺 (1-TNATA) 等星爆胺類，及 5,5''-雙 { 4- [雙 (4-甲苯) 胺] 苯 } -2,2' : 5',2''三聯噻吩 (BMA-3T) 等低聚噻吩類。

形成發光層之材料有參 (8-喹啉酚根) 鋁 (III) (Alq_3)、雙 (8-喹啉酚根) 鋅 (III) (Znq_2)、雙 (2-甲-8-喹啉酚根) (對苯基酚根) 鋁 (III) ($BAlq$) 及 4,4'-雙 (2,2-二苯乙烯基) 聯苯 (DPVBi) 等。而，亦可將電子輸送材料或正孔輸送材料，與發光性摻質共蒸鍍形成發光層。

電子輸送材料有 Alq_3 、 $BAlq$ 、DPVBi、(2- (4-聯苯) -5- (4-三級丁苯基) -1,3,4-噁二唑) (PBD)、三唑衍生物 (TAZ)、(bathocuproine) (BCP) 及矽代環戊二烯 (silole) 衍生物等。

發光性摻質有喹吡酮、紅螢烯、COUMARIN 540、4- (二氰亞甲) -2-甲-6- (對二甲胺苯乙烯基) -4H-哌喃 (DCM)、參 (2-苯吡啶) 銨 (III) ($Ir(ppy)_3$) 及 (1,10-啡啉) 參 (4,4,4-三氟-1- (2-噻吩) 丁-1,3-二酮根) 銨 (III) ($Eu(TTA)_3phen$) 等。

形成載子阻塞層之材料有 PBD、TAZ 及 BCP。

電子注入層有氧化鋰 (Li_2O)、氧化鎂 (MgO)、氧化鋁 (Al_2O_3)、氟化鋰 (LiF)、氟化鎂 (MgF_2)、氟化銦 (SrF_2)、喹啉酚鋰 (Liq)、鋰乙酰丙酮根錯合物 ($Li(acac)$)、乙酸鋰及苯甲酸鋰等。

陰極材料有鋁、鎂-銀合金、鋁-鋰合金、鋰、鈉、鉀

(25)

及銻等。

使用本發明之電荷輸送性清漆於 OLED 元件時可有以下方法。

於陰極基板上用該電子輸送性清漆製作電子輸送性薄膜，將之導入真空蒸鍍裝置內，使用同上材料形成電子輸送層、發光層、正孔輸送層、正孔注入層後，將陽極材料以濺鍍等方法成膜製成 OLED 元件。

使用本發明之電荷輸送性清漆製作 PLED 元件之方法無特殊限制，有以下方法。

上述 OLED 元件之製作中，取代正孔輸送層、發光層、電子輸送層、電子注入層之真空蒸鍍操作，形成發光性電荷輸送性高分子層，可製作含以本發明之電荷輸送性清漆形成之電荷輸送性薄膜的 PLED 元件。

具體而言係對於陽極基板將該正孔輸送性清漆依上述方法塗敷於電極上製作正孔輸送性薄膜，於其上部形成發光性電荷輸送性高分子層，再蒸鍍陰極電極成爲 PLED 元件。

或者，對於陰極基板使用該電子輸送性清漆，依上述方法於電極上製作電子輸送性薄膜，於其上部形成發光性電荷輸送性高分子層，更以濺鍍、蒸鍍、旋塗等製作陽極電極製成 PLED 元件。

陰極及陽極材料可用如同上述 OLED 元件中例示之物質，可進行同樣之清洗處理、表面處理。

發光性電荷輸送性高分子層之形成方法有，對於發光

(26)

性電荷輸送性高分子材料，或於其加發光性摻質之材料加入溶劑，溶解或均勻分散，形成該正孔注入層，塗敷於其電極基板後，經溶劑之蒸發成膜的方法。

發光性電荷輸送性高分子材料有聚(9,9-二烷基芴)(PDAF)等聚芴衍生物，聚(2-甲氧-5-(2'-乙己氧)-1,4-伸苯伸乙烯基)(MEH-PPV)等聚伸苯伸乙烯基衍生物，聚(3-烷基噻吩)(PAT)等聚噻吩衍生物、聚乙烯吡啶(PVCz)等。

溶劑有甲苯、二甲苯、氯仿等，溶解或均勻分散方法有以攪拌、加熱攪拌、超音波分散等方法溶解或均勻分散之方法。

塗敷方法無特殊限制，有浸沾法、旋塗法、轉印法、輥塗法、刷塗法等。塗敷宜在氮、氬等惰性氣體下進行。

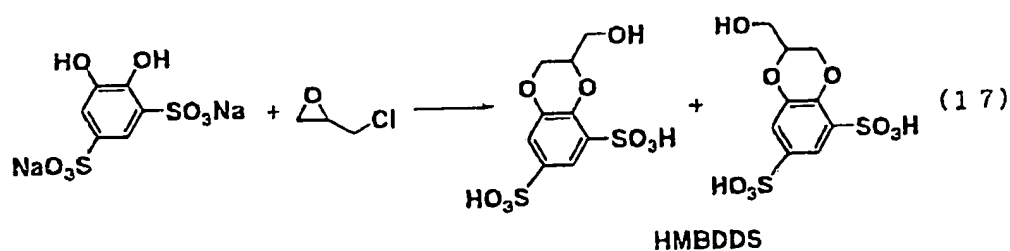
溶劑之蒸發方法有，惰性氣體下或真空中，以烘箱或熱板加熱之方法。

以下舉合成例、實施例及比較例更具體說明本發明，但本發明不限於以下實施例。

[實施例 1]

依下述反應式(17)合成 2-羥甲-1,4-苯并二噁烷二磺酸(以下略作 HMBDDS)。

(27)



對於 TAILON (4,5-二羥-1,3-苯二磺酸鈉鹽一水合物，關東化學公司製) 25.40g，依序加無水碳酸鈉 9.723g、純水 508ml，於室溫攪拌 10 分鐘使之溶解。於反應系加表氯醇 7.19ml，於室溫攪拌 2 小時後，於 70°C 攪拌 13 小時。放冷至室溫後，減壓下濃縮乾固，於殘渣加甲醇 630ml 細細粉碎，予以過濾。濾餅以甲醇清洗，合併之濾液在減壓下濃縮乾固。於殘渣加水 500ml 後，加乙酸乙酯 200ml 並分液，水層再以乙酸乙酯 200ml 清洗 2 次。水層在減壓下濃縮乾固，於殘渣加甲醇 420ml 細細粉碎後過濾，減壓下將濾液濃縮乾固得白色粉末 20.58g (收率 73%)。

所得白色粉末以 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 及 ESI-MS 作分析，得應係來自 HMBDDS 之 NMR 圖譜，及偵測出 m/z 325。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, D_2O) : δ 3.57 (2H, dd), 3.66 (2H, dd), 3.79 (1H, ddd), 7.53 (1H, d), 7.79 (1H, d)。

$^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz, D_2O) : δ 60.3, 62.6, 64.9, 72.2, 73.7, 74.9。

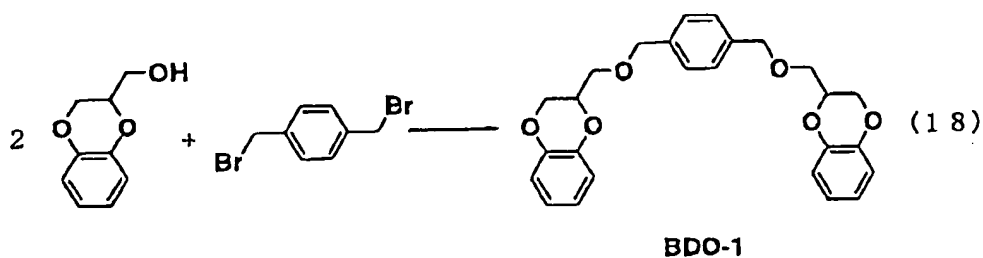
MS (ESI-) : m/z 325 (M-H) $^-$

(28)

對於所得白色粉末之 HMBDDS 二鈉鹽 616mg，用陽離子交換樹脂 DOWEX 650C (H 型，室町 CHEMICAL (股) 製) 質子化，得 HMBDDS 475mg (無色油狀物，離子交換操作時之收率 87%)。

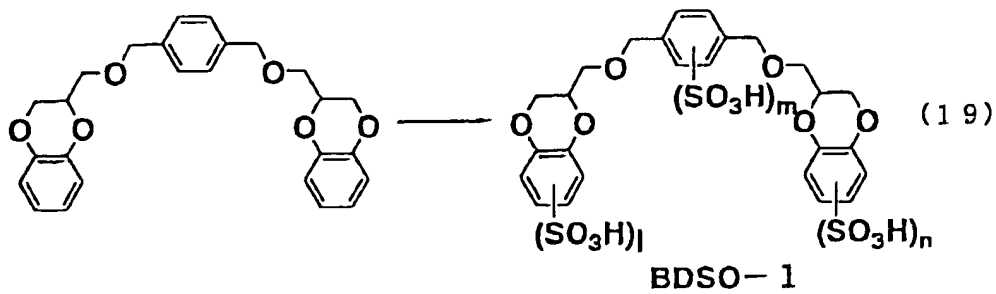
〔實施例 2〕

依以下方法合成式 (18) 之 1,4-苯并二噁烷化合物低聚物 1 (以下略作 BDO-1) 後，合成式 (19) 之 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物低聚物 1 (以下略作 BDSO-1)。



對於 2-羥甲-1,4-苯并二噁烷 15.07g，在氮氣環境下加脫水 DMF 300ml 溶解後，加 60% 氫化鈉 4.276g，在氮氣環境下於室溫攪拌 70 分鐘、40℃ 攪拌 70 分鐘。放冷至室溫後，加二溴化對二甲苯 9.974g，在氮氣環境下，於室溫攪拌 18 小時。加飽和氯化銨水溶液 70ml 使反應停止後，於減壓下濃縮乾固。於殘渣加乙酸乙酯 600ml 後，以純水 150ml 作 3 次分液清洗。有機層以無水硫酸鈉乾燥後，減壓下濃縮乾固，於殘渣加乙酸乙酯-己烷 (5:6) 再結晶得白色結晶 BDO-1 (收量 8.62g，收率 52%)。

(29)

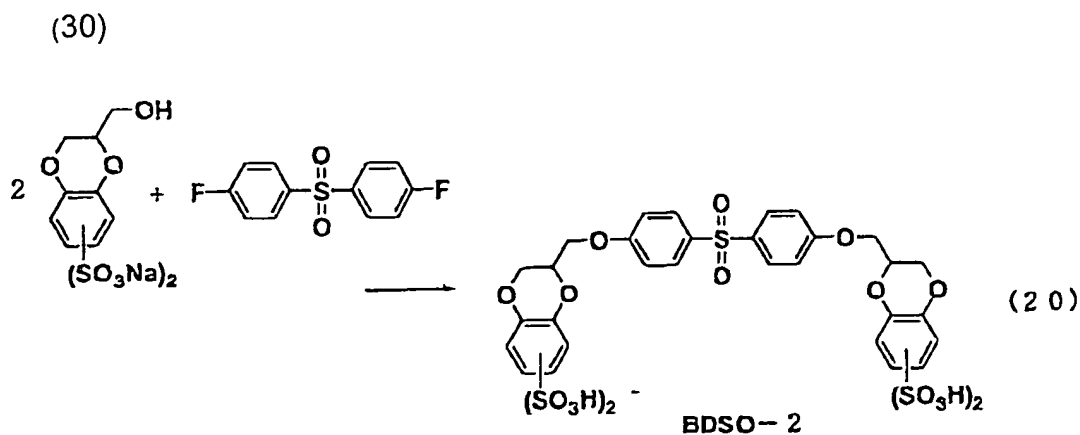


其次，對於冷卻至 0°C 之 30% 發煙硫酸 106g，攪拌下以 40 分鐘加 8.62g 之 BDO-1 後，於 0°C 攪拌 30 分鐘、室溫攪拌 4 小時。將反應液緩慢加進甲醇 150ml 中攪拌後，加二乙醚 750ml、甲醇 200ml 於室溫攪拌 2 小時，過濾。將濾餅溶解於甲醇 80ml，緩慢加進 500ml 之二乙醚中，室溫下攪拌 1 小時再沈澱，過濾。同樣的再沈澱操作再重複一次，所得固體減壓乾固後，以使用陽離子交換樹脂 DOWEX 650C (H 型) 之管柱層析純化，得褐色粉末 BDSO-1 (收量 5.83g，收率 35%)。

元素分析之結果，所得 BDSO-1 的碳、氫、硫元素比率各為 39.5%、4.4%、13%，磺酸基個數 $(1+m+n)$ 應係 2 至 4。

[實施例 3]

依下述反應式 (20)，合成 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物低聚物 2 (以下略作 BDSO-2)。



依實施例 1 之方法合成的 HMBDDS 二鈉鹽 2.003 g，在氮氣環境下依序加雙(4-氟苯)磺 688 mg、60%氫化鈉 351 mg、無水 N,N-二甲基咪唑啉酮 100 ml，反應系以氮取代後於 90°C 攪拌 63 小時。放冷至室溫後，加水使反應停止，減壓下濃縮乾固。於殘渣依序加純水 50 ml、陽離子交換樹脂 DOWEX 650C (H 型) 純 10 g 後過濾，減壓下將濾液濃縮乾固。於殘渣加甲醇 5 ml，過濾去除析出之固體，減壓下將濾液濃縮後加甲醇 2.5 ml，所得溶液於攪拌下加進 100 ml 之二乙醚中。於室溫攪拌 6 小時後，去除上澄液留下固體，殘渣以用陽離子交換樹脂 DOWEX 650C (H 型) 之管柱層析純化，得 1.939 g 之褐色粉末 (收率 83%)。

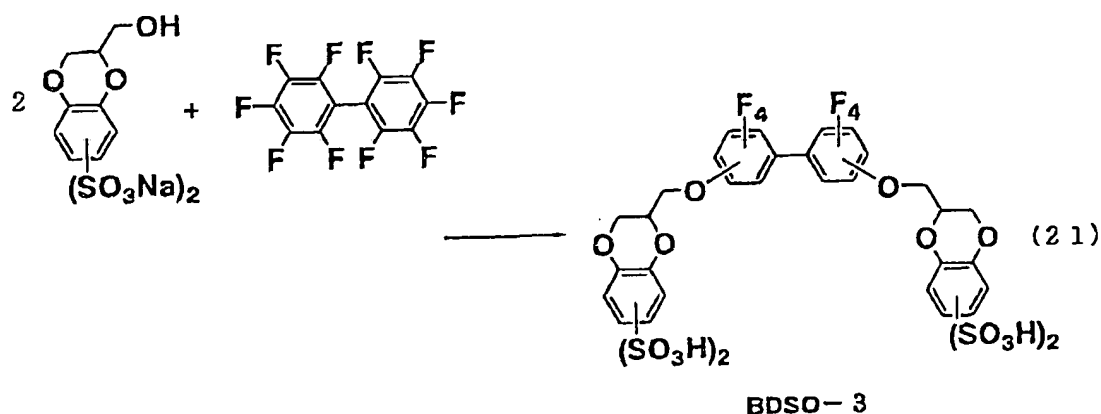
該褐色粉末以 ESI-MS 分析，結果偵測出應係來自 BDSO-2 之主峰 (m/z 883)。

MS (ESI-) : m/z 883 ($M+OH$)⁻

[實施例 4]

依下述反應式 (21) 合成 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物低聚物 3 (以下略作 BDSO-3)。

(31)



依實施例 1 之方法合成之 HMBDDS 二鈉鹽 1.999 g，在氮氣環境下依序加全氟聯苯 902 mg、60% 氫化鈉 348 mg、無水 N,N-二甲基咪唑啉酮 100 ml，反應系以氮取代後，於 90°C 攪拌 63 小時。放冷至室溫後，加水使反應停止，減壓下濃縮乾固。於殘渣依序加純水 50 ml、陽離子交換樹脂 DOE WX 650C (H 型) 純 10 g 後過濾，減壓下將濾液濃縮乾固。於殘渣加甲醇 5 ml，濾除析出之固體，減壓下將濾液濃縮後，加甲醇 2.5 ml，攪拌下一面將所得溶液加進 100 ml 之二乙醚中。於室溫攪拌 6 小時後，去除上澄液留下固體，殘渣以使用陽離子交換樹脂 DOWEX 650C (H 型) 之管柱層析純化，得 1.815 g 之黃色粉末 (收率 71%)。

以 ESI-MS 及 MALDI-TOF-MS 分析該黃色粉末，結果偵測出應係來自 BDSO-3 之主峰。

MS (ESI-) : m/z 963 (M+OH)⁻

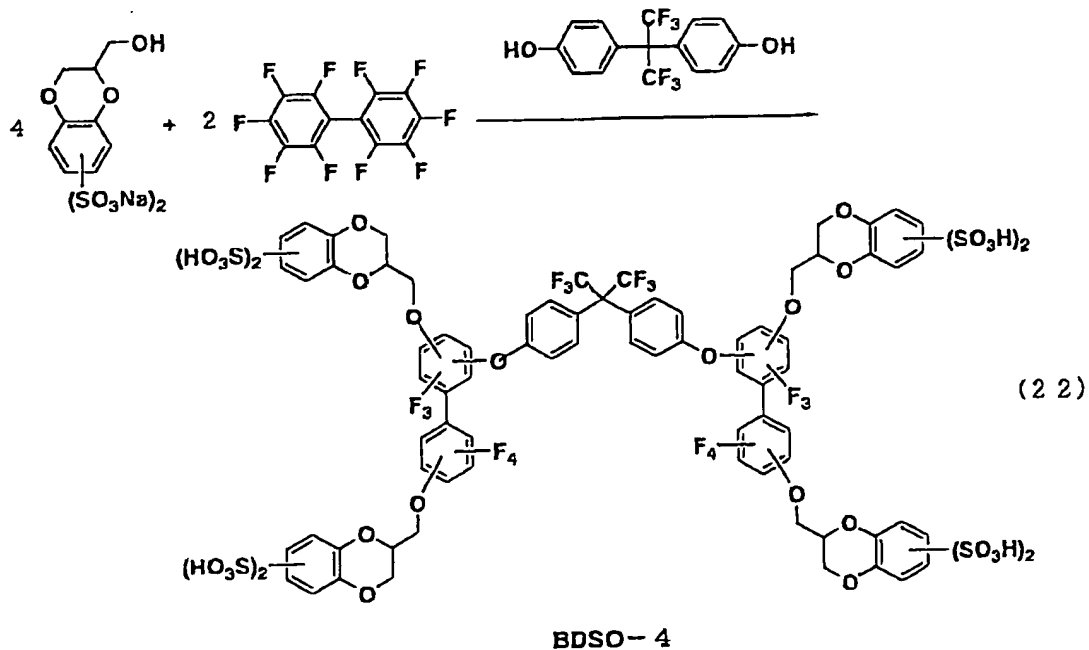
MS (ESI-) : m/z 964 (M+NH₄)⁺

MS (MALDI-TOF-MS-) : m/z 945 (M-OH)⁻

(32)

〔實施例 5〕

依下述反應式 (22)，合成 1,4-苯并二噁烷磺酸化化合物低聚物 4 (以下略作 BDSO-4)。



依實施例 1 之方法合成的 HMBDDS 二鈉鹽 0.993 g，在氮氣環境下依序加全氟聯苯 450mg、60%氫化鈉 160mg、無水 N,N-二甲基咪唑啉酮 50ml，反應系以氮取代後，於 80°C 攪拌 40 小時。保持反應系於 80°C，就此於系內加 60%氫化鈉 56mg 及 2,2'-雙(4-羥苯)六氟丙烷 227mg，再於 80°C 攪拌 33 小時。放冷至室溫後，加水 0.36ml 使反應停止，減壓下於浴溫 50 至 75°C 濃縮乾固。於殘渣加甲醇 5ml 均勻懸浮後，滴進攪拌下之二乙醚 100ml 中，再於室溫攪拌 1 小時。以抽吸過濾濾取析出之固體，濾餅以二乙醚清洗後，於濾餅加甲醇 25ml 均勻懸浮，抽吸過濾。所得濾液在減壓下濃縮後，以使用餾出溶劑 50%甲醇水，在即將使用前清洗陽離子交換樹脂 DOWEX 650C (H 型)

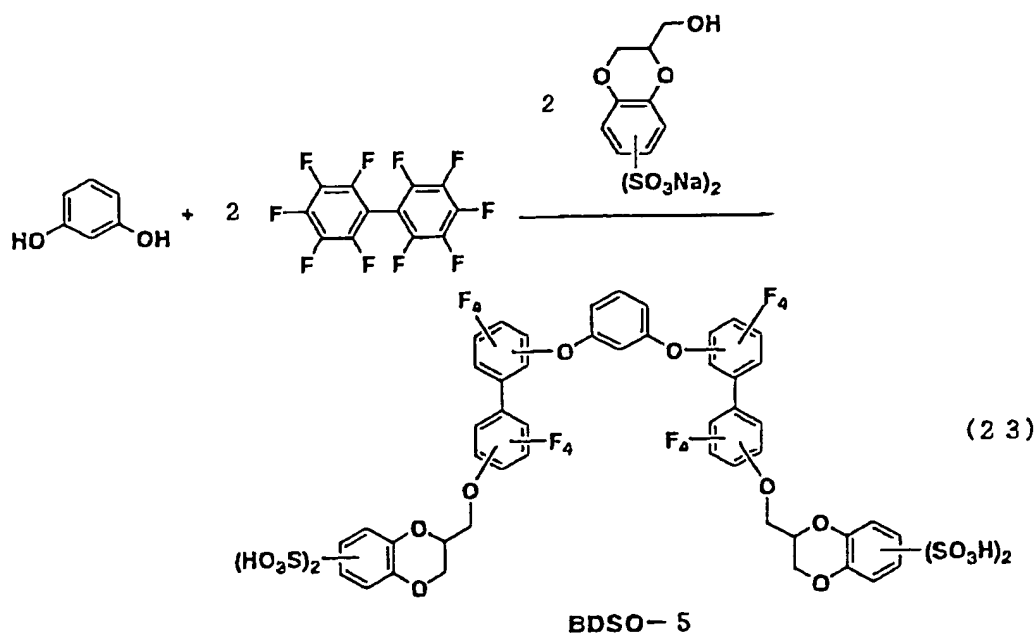
(33)

，容量約 40ml，作離子交換。餾除餾出溶劑而得之 BDSO-4，對其加異丙醇 3ml 溶解，滴進攪拌下之 60ml 的二乙醚中，於室溫攪拌 1 小時。去除上澄液，減壓下將殘渣乾固，得含 BDSO-4 之黃色粉末 511mg (收率 35%)。以 MALDI-TOF-MS 分析所得黃色粉末，結果偵測出應係來自 BDSO-4 之尖峰。

MS (MALDI-TOF-MS-) : m/z 2187 (M-H)⁻

[實施例 6]

依下述反應式 (23)，合成 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物低聚物 5 (以下略作 BDSO-5)。



對於全氟聯苯 904mg、間苯二酚 (關東化學公司製) 150mg 及 60%氫化鈉 166mg，在氮氣環境下加無水 DMI 50ml，於室溫攪拌 20 分鐘後，於 80℃ 攪拌 7 小時。保持反應系於 80℃ 就此依序加 60%氫化鈉 163mg 及依實施例

(34)

1 之方法合成的 HMBDDS 二鈉鹽 1.003g，於 80°C 攪拌 39 小時。放冷至室溫後，加水 0.36ml 使反應停止，減壓下於浴溫 50 至 75°C 濃縮乾固。

於殘渣加甲醇 5ml 均勻懸浮液，滴進 100ml 之攪拌下的二乙醚中，再於室溫攪拌 1 小時。以抽吸過濾濾取析出之固體，濾餅以二乙醚清洗後，於濾餅加甲醇 25ml 均勻懸浮，抽吸過濾。所得濾液於減壓下濃縮後，以使用餾出溶劑 50% 甲醇水在即將使用前清洗之陽離子交換樹脂 DOWEX 650C (H 型) 容量約 40ml 作離子交換。對於餾除餾出溶劑而得之粗 BDSO-5，加異丙醇 2.5ml 溶解成溶液，滴進 50ml 之攪拌下的二乙醚中，於室溫攪拌 1 小時。去除上澄液，將殘渣減壓乾燥，得主要成分係 BDSO-5 之淡黃色粉末 1.023g (收率 56%)。

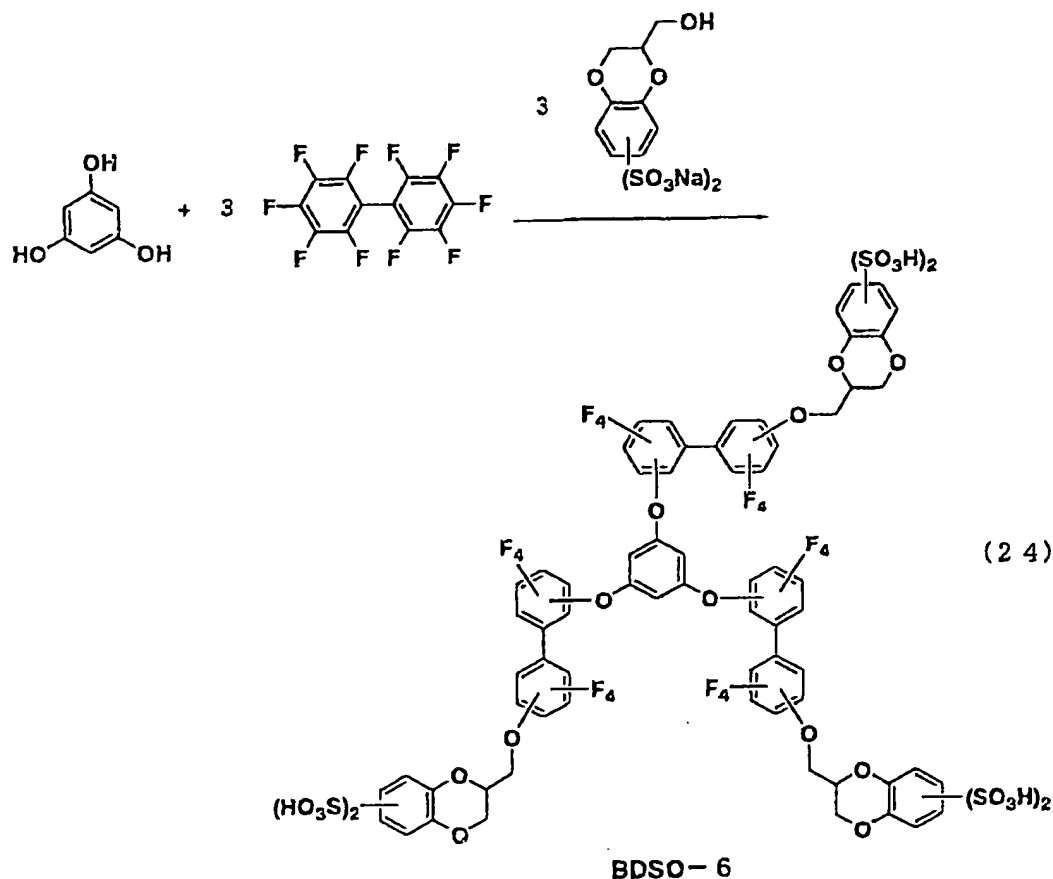
以 MALDI-TOF-MS 分析所得淡黃色粉末，結果偵測出應係來自 BDSO-5 之主峰。

MS (MALDI-TOF-MS-) : m/z 1349 (M-H)⁻

[實施例 7]

依下述反應式 (24)，合成 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物低聚物 6 (以下略作 BDSO-6)。

(35)



對於全氟聯苯 903mg、根皮三酚（關東化學公司製）116mg 及 60%氫化鈉 164mg，在氮氣環境下加無水 DMI 50ml，各於室溫 20 分鐘、80℃ 下 7 小時、100℃ 3 小時、120℃ 12 小時、140℃ 5 小時攪拌。將反應系冷卻至 80℃ 後，依序加 60%氫化鈉 166mg 及依實施例 1 之方法合成的 HMBDDS 二鈉鹽 1.029g，於 80℃ 攪拌 71 小時。

放冷至室溫後，加水 0.36ml 使反應停止，減壓下於浴溫 50 至 75℃ 濃縮乾固。於殘渣加甲醇 5ml 均勻懸浮液，滴進攪拌下之二乙醚 100ml 中，再於室溫攪拌 1 小時。以抽吸過濾濾取析出之固體，濾餅以二乙醚清洗後，於濾餅加甲醇 25ml 均勻懸浮，抽吸過濾。所得濾液於減壓下濃縮後，以使用餾出溶劑 10% 甲醇水，在即將使用前清洗

(36)

之陽離子交換樹脂 DOWEX 650C (H 型) 容量約 40ml 作離子交換。

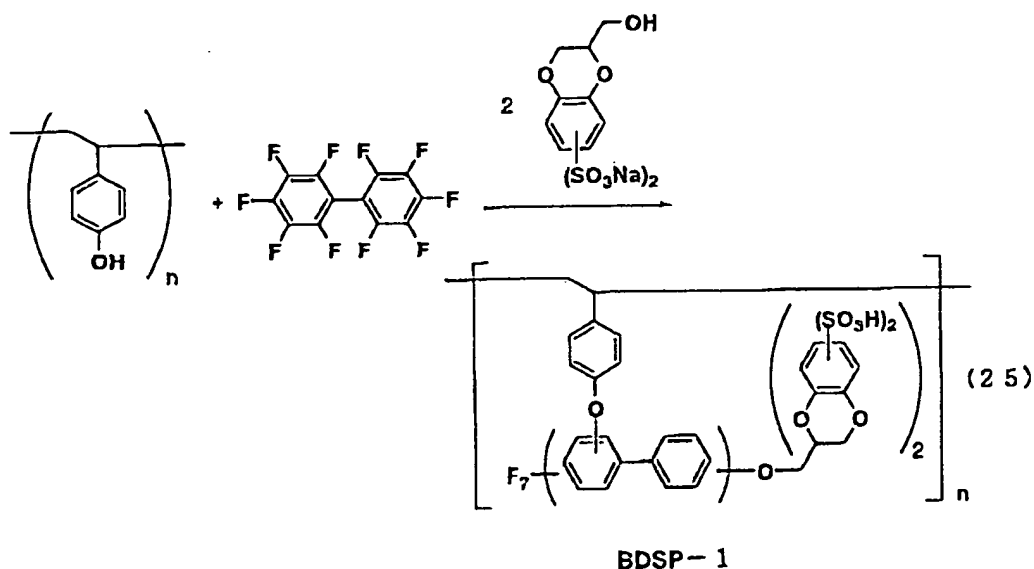
對於餾除餾出溶劑而得之粗 BDSO-6，加異丙醇 2ml 溶解成溶液，滴進攪拌下之 50ml 的二乙醚中，於室溫攪拌 1 小時。去除上澄液，將殘渣減壓乾固，得含 BDSO-6 之黃褐色粉末 1.362g (收率 75%)。

以 MALDI-TOF-MS 分析所得黃褐色粉末，結果偵測出應係來自 BDSO-6 之尖峰。

MS (MALDI-TOF-MS-) : m/z 1987 (M-H)⁻

[實施例 8]

依下述反應式 (25)，合成 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物低聚物 1 (以下略作 BDSP-1)。



對於全氟聯苯 1.042g 及 60% 氫化鈉 126mg，在氮氣環境下加脫水 NMP 20ml，攪拌下一面升溫至 80°C。對於所得懸浮液，將聚羥苯乙炔 (數平均分子量 2500，以下

(37)

略作 PHS) 254mg 在氮氣環境下加脫水 NMP 12.5ml 升溫至 80°C 得之 PHS-NMP 溶液，在氮氣環境下以 13 分鐘滴入，於 80°C 攪拌 23 小時。

放冷至室溫後，以己烷 10ml 作分液清洗 4 次，減壓下於浴溫 50°C 濃縮乾固。對於殘渣在氮氣環境下加依實施例 1 之方法合成的 HMBDDS 二鈉鹽 1.547g、60%氫化鈉 102mg 及脫水 DMI 70ml，於室溫下攪拌 10 分鐘後，於 80°C (浴溫 82°C) 攪拌 63 小時。放冷至室溫後加水 0.37ml 使反應停止，於減壓下浴溫 50 至 75°C 濃縮乾固。

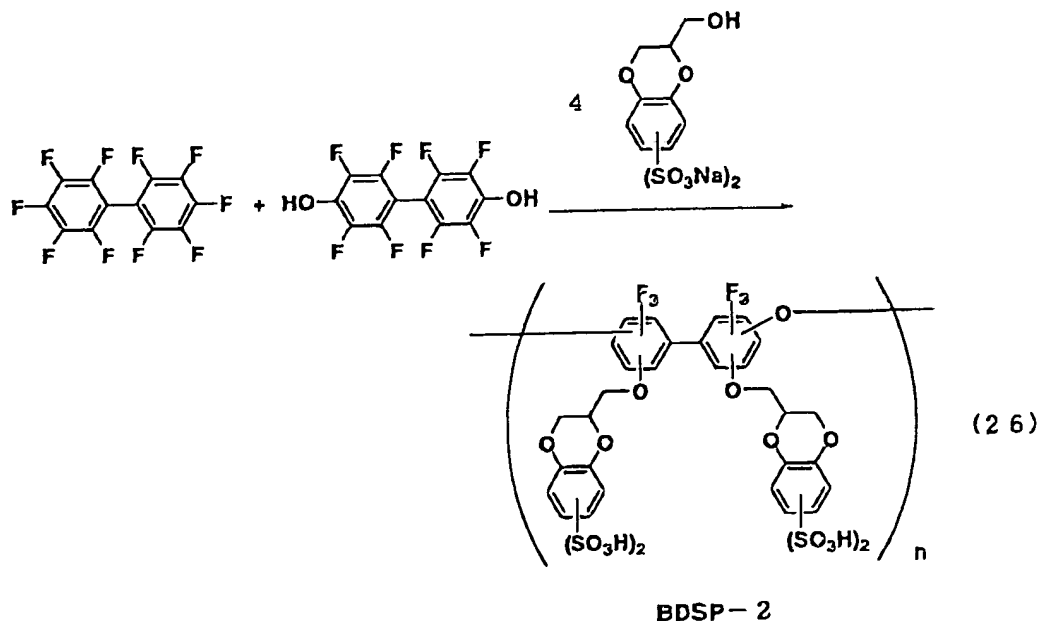
於殘渣加甲醇 5ml 均勻懸浮液，滴進攪拌下的 100ml 之二乙醚中，更於室溫下攪拌 1 小時。以抽吸過濾濾取析出之固體，濾餅以二乙醚清洗後，於濾餅加甲醇 45ml 均勻懸浮，抽吸過濾。所得濾液在減壓下濃縮後，以使用餾出溶劑 50% 甲醇水，在即將使用前清洗之陽離子交換樹脂 DOWEX 650C (H 型) 容量約 40ml 作離子交換。

餾除餾出溶劑得之 BDSP-1 加異丙醇 2ml 溶解成溶液，滴進攪拌下的 50ml 之二乙醚中，於室溫攪拌 1 小時。去除上澄液，將殘渣減壓乾固，得含 BDSP-1 之橙褐色固體 1.093g (收率 50%)。

[實施例 9]

依下述反應式 (26)，合成 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物聚合物 2 (以下略作 BDSP-2)。

(38)



對於全氟聯苯 452mg、八氟-4,4'-聯酚（東京化成公司製）446mg 及 60%氫化鈉 84mg，在氮氣環境下加無水 DMI 50ml，各於室溫 5 分鐘、60°C 下 4 分鐘、80°C 下 24 小時攪拌。保持反應系於 80°C 就此依序加依實施例 1 之方法合成的 HMBDDS 二鈉鹽 1.012g 及 60%氫化鈉 163mg，於 80°C 攪拌 50 小時。

放冷至室溫後，加水 0.33ml 使反應停止，減壓下於浴溫 50 至 70°C 濃縮乾固。於殘渣加甲醇 4ml 均勻懸浮後，滴進攪拌下之 100ml 的二乙醚中，在室溫下更攪拌 30 分鐘。以抽吸過濾濾取析出之固體，濾餅以二乙醚清洗後，於濾餅加甲醇 30ml 均勻懸浮，抽吸過濾。所得濾液於減壓下濃縮後，以用餾出溶劑 17%甲醇水，在即將使用前清洗之陽離子交換樹脂 DOWEX 650C（H 型）容量約 40ml 作離子交換。

餾除餾出溶劑得之 BDSP-2，加異丙醇 2.5ml 溶解成

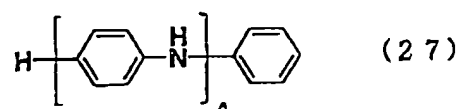
(39)

溶液，滴進攪拌下的 50ml 之二乙醚中，於室溫攪拌 1 小時。去除上澄液，將殘渣減壓乾固，得含 BDSP-2 成分之淡黃色粉末 864mg (收率 68%)。

[合成例 1]

(苯四苯胺之合成)

以實施例 1 至 9 得之 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物用作電子接受性物質，以式 (27)



之苯基四苯胺 (以下略作 PTA) 作為電荷輸送性物質調製電荷輸送性清漆。該清漆之調製方法如實施例 6 至 8，首先說明 PTA 之合成方法。

基於 Bulletin of Chemical Society of Japan, 1994 年, 第 67 卷, p.1749-1752 所記載之方法，依以下方法得苯基四苯胺 (PTA)。

亦即，溶解對苯二胺 12.977g 於甲苯 2 公升，加脫水縮合劑四正丁氧鈦 245.05g，於 70°C、30 分鐘溶解。然後添加對羥二苯胺 53.346g，在氮氣環境下，於反應溫度 100°C 反應 24 小時。反應結束後，過濾反應液，濾餅依序以甲苯、乙醚清洗後乾燥得銀色結晶。對於所得結晶加 25 質量份之二噁烷、0.2 當量之胼一水合物，反應系內以氮取代後，加熱回流使結晶溶解。於所得溶液加相對於結晶 25 質量份之甲苯使溶液懸浮，加熱回流後，再加二噁

(40)

烷 10 質量份加熱回流溶解，所得溶液趁熱過濾。

使從濾液析出之固體再結晶，在氮氣環境下，依序以甲苯-二噁烷（1：1）、乙醚清洗後過濾，所得結晶在減壓下於 60℃ 乾燥 10 小時。再重複一次同樣的再結晶操作，得白色結晶 39.60g（收率 75%）。

[實施例 10]

對於實施例 2 得之 95mg 的 BDSO-1 與 50mg 之合成例 1 得之 PTA 的混合物，在氮氣環境下依序加甲醇 1.90ml、N,N-二甲基乙酰胺（以下略作 DMAc）1.87ml 並溶解，再於氮氣環境下加環己醇 2.77ml 於室溫攪拌，得褐色透明清漆。

[實施例 11]

對於 196mg 之實施例 3 得之 BDSO-2 與 100mg 的合成例 1 得之 PTA 的混合物，在氮氣環境下加 DMF 7.38ml 溶解，得黃色透明清漆。所得清漆冷卻至 -25℃ 仍不見固體析出。

[實施例 12]

對於 214mg 的實施例 4 得之 BDSO-3 與合成例 1 得之 PTA 100mg 的混合物，在氮氣環境下加 DMF 7.38ml 溶解，得淡黃綠色透明清漆。所得清漆冷卻至 -25℃ 仍不見固體析出。

(41)

〔實施例 13〕

對於 107mg 之實施例 4 得之 BDSO-3 與合成例 1 得之 PTA 100mg 之混合物，在氮氣環境下加 DMF 7.38ml 溶解，得淡黃綠色透明清漆。所得清漆冷卻至 -25℃ 仍不見固體析出。

〔實施例 14〕

對於 50.1mg 的實施例 4 得之 BDSO-3 與合成例 1 得之 PTA 23.7mg 之混合物，在氮氣環境下加 DMAc 0.40ml 溶解後，加熱至 70℃，再依序加環己醇 1.19ml 及乙二醇 0.11ml 並攪拌，放冷至室溫得深綠色透明清漆。

〔實施例 15〕

對於 214mg 之實施例 4 得之 BDSO-3 與合成例 1 得之 PTA 100mg 的混合物，在氮氣環境下依序加 DMF 3.40ml 及乙二醇 0.97ml 溶解後，滴入加熱至 50℃ 之環己醇 10.21ml 並攪拌，放冷至室溫得深綠色透明清漆。所得清漆冷卻至 -25℃ 亦不見固體析出。

〔實施例 16〕

對於 107mg 的實施例 4 得之 BDSO-3 與合成例 1 得之 PTA 100mg 之混合物，在氮氣環境下依序加 DMF 3.40ml 及乙二醇 0.97ml 溶解後，滴入加熱至 50℃ 之環己醇

(42)

10.21ml，攪拌並放冷至室溫，得深綠色透明清漆。所得清漆冷卻至 -25℃ 亦不見固體析出。

[實施例 17]

對於 124mg 的實施例 5 得之 BDSO-4 與合成例 1 得之 PTA 51mg 之混合物，在氮氣環境下依序加 DMF 1.70ml 及乙二醇 0.49ml 溶解後，滴入加熱至 50℃ 之環己醇 5.11ml，攪拌並放冷至室溫得綠色透明清漆。所得清漆冷卻至 -25℃ 尚未見固體析出。

[實施例 18]

對於 152mg 之實施例 6 得之 BDSO-5 與合成例 1 得之 PTA 51mg 的混合物，在氮氣環境下依序加 DMF 1.70ml 及乙二醇 0.49ml 溶解後，滴入加熱至 50℃ 之環己醇 5.11ml，攪拌並放冷至室溫得綠色透明清漆。所得清漆冷卻至 -25℃ 亦不見固體析出。

[實施例 19]

對於 150mg 之實施例 7 得之 BDSO-6 與合成例 1 得之 PTA 51mg 的混合物，在氮氣環境下依序加 DMF 2.11ml 及乙二醇 0.90ml 溶解後，滴入加熱至 50℃ 之環己醇 4.21ml，攪拌並放冷至室溫得黃綠褐色透明清漆。所得清漆冷卻至 -25℃ 亦不見固體析出。

(43)

〔實施例 20〕

對於 115mg 的實施例 9 得之 BDSP-2 與合成例 1 得之 PTA 51mg 的混合物，在氮氣環境下依序加 DMF 1.70ml 及乙二醇 0.49ml 溶解後，滴入加熱至 50℃ 之環己醇 5.11ml，攪拌，放冷至室溫得淡綠色透明清漆。所得清漆冷卻至 -25℃ 亦不見固體析出。

以 E 型黏度計 (ELD-50，東京計器公司製) 測定上述各實施例 11 至 20 得之各清漆的黏度，結果列於表 1。

〔實施例 21〕

將上述各實施例 10 至 20 得之各清漆旋塗於即將塗敷前 40 分鐘以臭氧清潔之 ITO 基板上，然後煅燒，形成電荷輸出性薄膜。所得電荷輸送性薄膜皆係非晶質固體，於室溫、濕度 50% 放置 7 日亦不結晶。煅燒條件、膜厚、游離電位 (以下略作 I_p) 值併列於表 1。

將使用實施例 10 及 14 之清漆製作的各電荷輸送性薄膜導入真空蒸鍍裝置內，蒸鍍 Al 100nm 製作元件，測定這些元件的導電率。結果併列於表 1。

如表 1，得自實施例 10 及 14 得之清漆的薄膜，於 180℃ 煅燒 2 小時仍呈高導率。

膜厚、 I_p 值、導電率係用下述裝置測定。

〔1〕膜厚

以表面形狀測定裝置 (DEKTAK3ST，日本真空技術公司製) 測定。

(44)

[2] I_p 值

以光電子分光裝置 (AC-2 , 理研計器 (股) 製) 測定。

[3] 導電率

使用半導體參數分析儀 (4156C , Agilent Technologies 製) 測定電壓及電流值。

[實施例 22]

依實施例 21 之方法，於 ITO 基板上形成正孔輸送性薄膜後，導入真空蒸鍍裝置內，依序蒸鍍 α -NPD、Alq₃、LiF、Al。膜厚各為 40nm、60nm、0.5nm、100nm，各於達 8×10^{-4} Pa 以下之壓力起進行蒸鍍操作。蒸鍍速率除 LiF 外係 0.3 至 0.4nm/s，LiF 則為 0.02 至 0.04nm。蒸鍍操作間之移動操作係在真空中進行。所得 OLED 元件之特性列於表 2。

如表 2，具有實施例 10 至 13 及 15 至 20 得之清漆所製作的正孔輸送性薄膜之 OLED 元件，相較於不含該正孔輸送性薄膜之 OLED 元件，驅動電壓低，發光效率及最高亮度上升。該 OLED 元件發光面均勻性良好，未見有暗點。

而 EL 特性係用下述裝置測定。

[1] EL 測定系統：發光量子效率測定裝置 (EL1003 , PRECISECAGE 製)

[2] 電壓計 (電壓產生源)：可程式直流電壓 / 電流源

(45)

(R6145 , ADVANTEST 製)

[3] 電流計 : 數位多用電表 (R6581D , ADVANTEST 製)

[4] 亮度計 : LS-110 (MINOLTA 製)

[比較例 1]

ITO 玻璃基板於 40 分鐘臭氧清潔後 , 導入真空蒸鍍裝置內 , 以如同實施例 21 之方法 , 依序蒸鍍 α -NPD、Alq₃、LiF、Al。所得 OLED 元件之特性以同上手法測定。結果列於表 2。

[比較例 2]

對於 (+)-10-樟腦磺酸 206mg 與合成例 1 得之 PTA 100mg 的混合物 , 在氮氣環境下加 DMAc 1.87ml 溶解 , 再加環己醇 5.53ml 於室溫攪拌 , 得綠色透明清漆。

使用所得清漆 , 依實施例 21 之方法得電荷輸送性薄膜。所得電荷輸送性薄膜係非晶質固體。更依實施例 22 之方法製作 OLED 元件。

用上述裝置測定之清漆黏度、燬燒條件、膜厚、 I_p 值列於表 1 , OLED 元件之特性列於表 2。

(46)

表 1

清漆種類	固體成分 〔質量%〕	黏度 〔mPa·s〕	煅燒條件	膜厚 〔nm〕	導電率 〔S/cm〕	I _p
實施例 10	2.4	-	180°C ， 2 小時	14	1.9×10 ⁻⁷	-
實施例 11	4.1	1.1	180°C ， 2 小時	24		5.57
實施例 12	4.3	1.1	180°C ， 2 小時	24		5.78
實施例 13	2.9	1.0	140°C ， 2 小時	14		5.62
實施例 14	4.3	10.7	180°C ， 2 小時	86	4.6×10 ⁻⁷	5.79
實施例 15	2.2	9.0	220°C ， 15 分鐘	25	-	5.72
實施例 16	2.9	10.3	180°C ， 15 分鐘	39	-	5.62
比較例 2	4.2	11.5	140°C ， 2 小時	24	-	5.47
比較例 2	4.2	11.5	180°C ， 2 小時	12	-	5.49
實施例 17	2.4	9.0	220°C ， 15 分鐘	17	-	5.84
實施例 18	2.8	9.3	220°C ， 15 分鐘	26	-	5.72
實施例 19	2.8	9.3	220°C ， 15 分鐘	24	-	5.75
實施例 20	2.3	9.0	220°C ， 15 分鐘	17	-	5.76

(47)

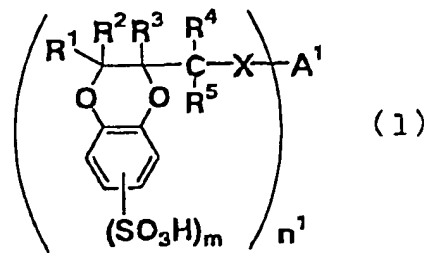
表 2

清漆種類	膜厚 [nm]	電流密度 [mA /cm ²]	電壓 [V]	亮度 [cd/m ²]	電流效率 [cd/A]	發光開始 電壓 [V]	最高亮度 [cd/m ²]
實施例 10	14	0.498	7.0	10.1	2.04	2.75	10410
實施例 11	24	10.2	7.0	376	3.68	2.75	12460
實施例 12	24	33.5	7.0	1194	3.56	2.75	19420
實施例 13	14	23.1	7.0	856	3.71	2.75	26500
實施例 15	25	44.1	7.0	2127	4.80	2.50	24770
實施例 16	39	12.1	7.0	392	3.24	2.75	20600
實施例 17	17	237	7.0	9001	3.84	2.50	18300
實施例 18	26	190	7.0	9344	4.92	2.50	22490
實施例 19	24	137	7.0	7082	5.18	2.50	26630
實施例 20	17	233	7.0	10570	4.37	2.50	19210
比較例 1	-	10	9.2	330	3.3	4.50	10640
比較例 1	-	0.37	7.0	1.2	0.32	4.50	10640
比較例 2	24	0.419	7.0	8.89	2.12	4.00	5540
比較例 2	12	10	10.2	239	2.39	6.50	4410

伍、中文發明摘要

發明之名稱：1,4-苯并二噁烷磺酸化合物及利用其做為電子接受性物質

含式(1)等所表之1,4-苯并二噁烷磺酸化合物做為電子接受性物質之電荷輸送性清漆所成之電荷輸送性薄膜，尤以使用於OLED元件及PLED元件中，可實現驅動電壓低、發光效率高、壽命長等之優良EL元件特性。



陸、英文發明摘要

發明之名稱：

公告本

拾、申請專利範圍

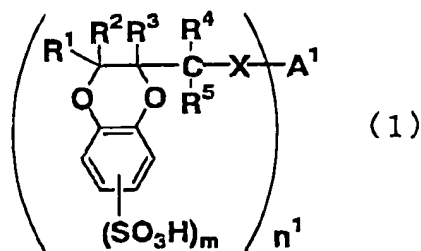
99年4月13日修(更)正本

第 93118169 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 99 年 4 月 13 日修正

1. 一種化合物，其特徵為如式 (1) 所示之 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物、式 (2) 所示之 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物、具有如式 (3) 所示之重複單元之 1,4-苯并二噁烷化合物、或具有如式 (4) 所表之重複單元之 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物，

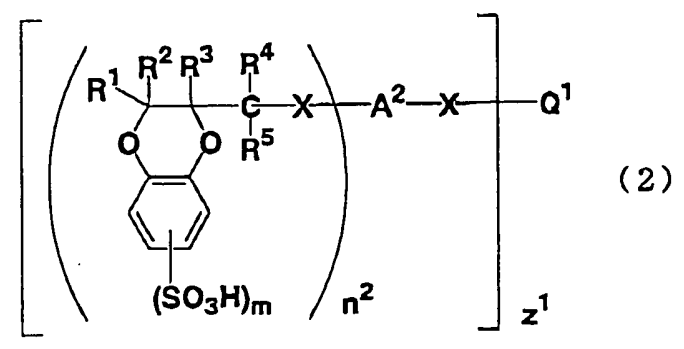


[式中 R^1 至 R^5 各自獨立表示氫原子或鹵素原子，

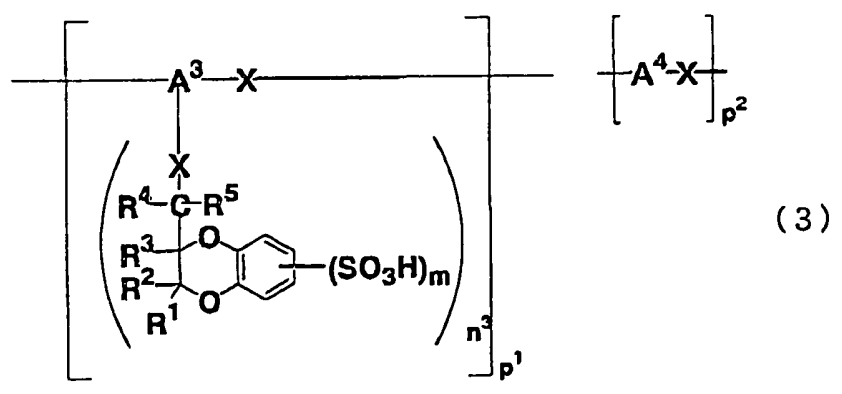
X 表示單鍵、 O 、 S 或 NH ，

A^1 表示氫原子、可被磺酸基取代之苯環、可被磺酸基取代之苄基、可被磺酸基取代之 p -伸苳基、可被磺酸基取代之萘基、可被磺酸基取代之二苯磺醯基、可被磺酸基或全氟烷基取代之二苯甲基、全氟聯苯基、可被磺酸基取代之聚乙烯苄基，

n^1 等於 A^1 之價數，係滿足 $1 \leq n^1$ 之整數， m 示鍵結於 1,4-苯并二噁烷骨架內之苯環部份的磺酸基個數， $1 \leq m \leq 4$]

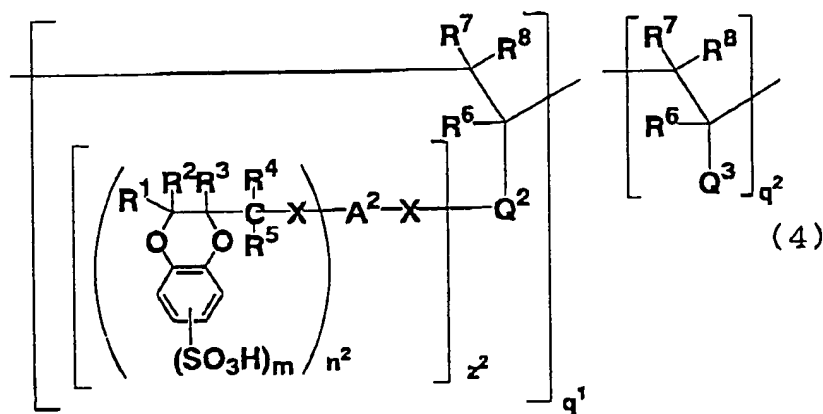


(式中 R^1 至 R^5 、 X 及 m 同上； A^2 表示可被磺酸基取代之苯環、可被磺酸基取代之苄基、可被磺酸基取代之 p -伸萘基、可被磺酸基取代之萘基、可被磺酸基取代之二苯磺醯基、可被磺酸基或全氟烷基取代之二苯甲基、全氟聯苯基、可被磺酸基取代之聚乙烯苄基， Q^1 表示可被磺酸基取代之苯環、可被磺酸基取代之苄基、可被磺酸基取代之 p -伸萘基、可被磺酸基取代之萘基、可被磺酸基取代之二苯磺醯基、可被磺酸基或全氟烷基取代之二苯甲基、全氟聯苯基、可被磺酸基取代之聚乙烯苄基， n^2 等於 (A^2 之價數 - 1)，係滿足 $1 \leq n^2$ 之整數， z^1 等於 Q^1 之價數，係滿足 $1 \leq z^1$ 之整數)



(式中 R^1 至 R^5 、 X 及 m 同上； A^3 表示可被磺酸基取代之苯環、可被磺酸基取代之苄基、可被磺酸基取代之

p-伸萘基、可被磺酸基取代之萘基、可被磺酸基取代之二苯磺醯基、可被磺酸基或全氟烷基取代之二苯甲基、全氟聯苯基、可被磺酸基取代之聚乙烯苳基， A^4 表示可被磺酸基取代之苯環、可被磺酸基取代之苳基、可被磺酸基取代之 p-伸萘基、可被磺酸基取代之萘基、可被磺酸基取代之二苯磺醯基、可被磺酸基或全氟烷基取代之二苯甲基、全氟聯苯基、可被磺酸基取代之聚乙烯苳基， n^3 等於 (A^3 之價數 -2)，係滿足 $1 \leq n^3$ 之整數， p^1 係滿足 $1 \leq p^1$ 之整數， p^2 係滿足 $0 \leq p^2$ 之整數，並滿足 $1 \leq p^1 + p^2 \leq 10000$)



(式中 R^1 至 R^5 、 A^2 、 X 、 m 及 n^2 同上； R^6 至 R^8 各自獨立表示氫原子或鹵素原子， Q^2 表示可被磺酸基取代之苯環、可被磺酸基取代之苳基、可被磺酸基取代之 p-伸萘基、可被磺酸基取代之萘基、可被磺酸基取代之二苯磺醯基、可被磺酸基或全氟烷基取代之二苯甲基、全氟聯苯基、可被磺酸基取代之聚乙烯苳基， Q^3 表示可被磺酸基取代之苯環、可被磺酸基取代之苳基、可被磺酸基取代之 p-伸萘基、可被磺酸基取代之萘基、可被磺酸基取代之

之二苯磺醯基、可被磺酸基或全氟烷基取代之二苯甲基、全氟聯苯基、可被磺酸基取代之聚乙烯苄基， z^2 等於（ Q^2 之價數 -1），係滿足 $1 \leq z^2$ 之整數， q^1 係滿足 $1 \leq q^1$ 之整數， q^2 係滿足 $0 \leq q^2$ 之整數，並滿足 $1 \leq q^1 + q^2 \leq 10000$ ）。

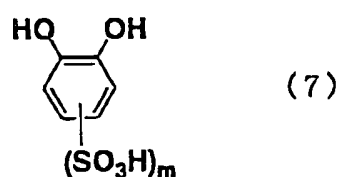
2. 一種電子接受性物質，其特徵為：由如申請專利範圍第 1 項之苯并二噁烷磺酸化合物所成。

3. 一種電荷輸送性清漆，其特徵為：含有如申請專利範圍第 1 項之苯并二噁烷磺酸化合物，電荷輸送性物質及溶劑。

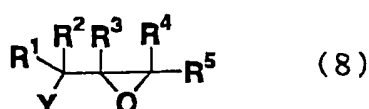
4. 一種電荷輸送性薄膜，其特徵為：含有如申請專利範圍第 1 項之苯并二噁烷磺酸化合物及電荷輸送性物質。

5. 一種有機電致發光元件，其特徵為：具有如申請專利範圍第 4 項之電荷輸送性物質。

6. 一種 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物之製造方法，其特徵為：使式（7）

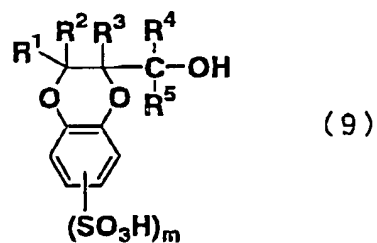


（式中， m 表示鍵結於二羥基苯環部份之磺酸基個數， $1 \leq m \leq 4$ ）所表示之（鄰二羥基苯）磺酸化合物，於觸媒之存在下，與式（8）



(式中 R^1 至 R^5 各自獨立表示氫原子或鹵素原子， Y 表示鹵素原子)

所表示之表鹵醇 (epihalohydrin) 化合物反應，得式 (9)



(式中 R^1 至 R^5 及 m 同上)

所表示之 1,4-苯并二噁烷磺酸化合物。

93年9月29日修(更)正替換頁

- 柒、(一)、本案指定代表圖為：無
 (二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

附註：...

- 捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

