



(21)申請案號：107145841

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 12 月 19 日

(51)Int. Cl. : C07C309/73 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

C09D5/24 (2006.01)

H01L51/52 (2006.01)

(30)優先權：2017/12/20 日本

2017-243631

(71)申請人：日商日產化學股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：太田博史 OTA, HIROFUMI (JP) ; 遠藤歲幸 ENDO, TOSHIYUKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 200800870A

DE 3434315A1

JP 2006-172861A

審查人員：侯鈺玲

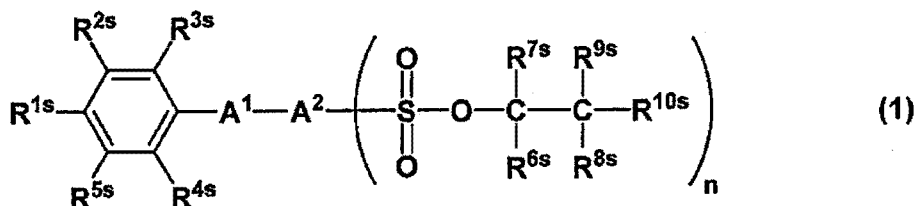
申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 83 頁

(54)名稱

磺酸酯化合物及其利用

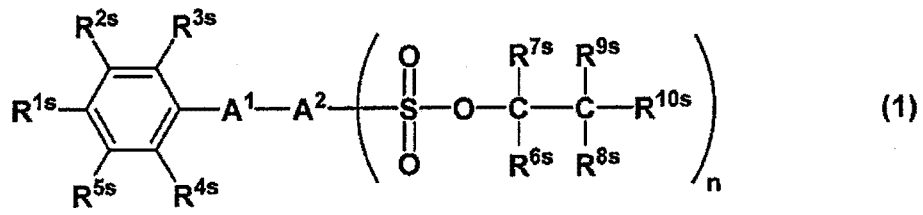
(57)摘要

本發明係提供一種磺酸酯化合物，其係以下述式(1)表示，

(式中， $\text{R}^{1s} \sim \text{R}^{5s}$ 各自獨立為氫原子、硝基、氟基、鹵素原子、烷基、鹵化烷基，或鹵化烯基； $\text{R}^{6s} \sim \text{R}^{9s}$ 各自獨立為氫原子、或直鏈狀或者分枝狀之 1 價脂肪族烴基； R^{10s} 為直鏈狀或者分枝狀之 1 價脂肪族烴基或 $-\text{OR}^{11s}$ 、 R^{11s} 為可取代之碳數 2 ~ 20 之 1 價烴基； A^1 為 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 或 $-\text{NH}-$ ； A^2 為 $(n+1)$ 價之芳香族基； n 為滿足 $1 \leq n \leq 4$ 之整數)。

特徵化學式：

式 1





I801471

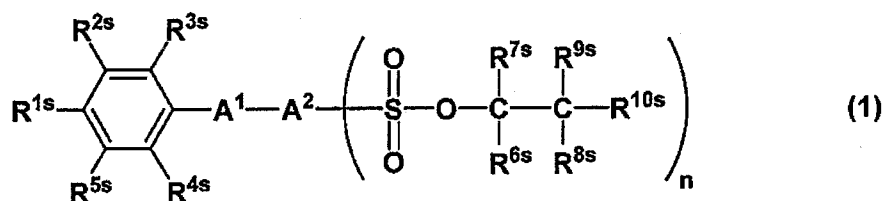
【發明摘要】

【中文發明名稱】

磺酸酯化合物及其利用

【中文】

本發明係提供一種磺酸酯化合物，其係以下述式(1)表示，



(式中， $\text{R}^{1s} \sim \text{R}^{5s}$ 各自獨立為氫原子、硝基、氰基、鹵素原子、烷基、鹵化烷基，或鹵化烯基；

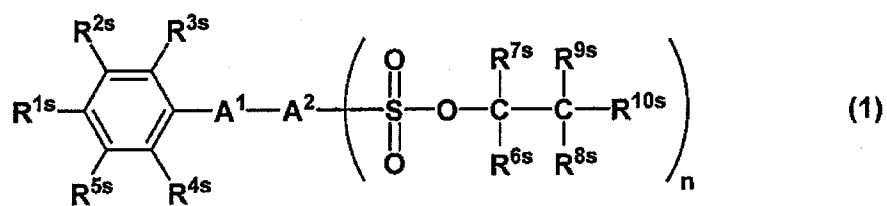
$\text{R}^{6s} \sim \text{R}^{9s}$ 各自獨立為氫原子、或直鏈狀或者分枝狀之1價脂肪族烴基；

R^{10s} 為直鏈狀或者分枝狀之1價脂肪族烴基或 $-\text{OR}^{11s}$ 、 R^{11s} 為可取代之碳數2~20之1價烴基； A^1 為 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 或 $-\text{NH}-$ ； A^2 為 $(n+1)$ 價之芳香族基； n 為滿足 $1 \leq n \leq 4$ 之整數)。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】式 1



【發明說明書】

【中文發明名稱】

磺酸酯化合物及其利用

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種磺酸酯化合物及其利用。

【先前技術】

【0002】有機電致發光(EL)元件使用作為發光層或電荷注入層之由有機化合物所成的電荷傳輸性薄膜。特別是電洞注入層擔任在陽極與電洞傳輸層或發光層之電荷授受，為了達成有機EL元件之低電壓驅動及高亮度，而完成重要的功能。

【0003】近年，有發現使低分子寡聚苯胺系材料或寡聚噻吩系材料溶解於有機溶劑中之由均勻系溶液所成的電荷傳輸性清漆，藉由將由此清漆所得的電洞注入層插入有機EL元件中，可得到底層基板之平坦化效果或優異的有機EL元件特性的報告(專利文獻1~3)。進而，也有藉由使用作為電子接受性物質之1,4-苯并二噁烷磺酸化合物(專利文獻4~6)，可降低有機EL元件之驅動電壓的報告。

【0004】但是，磺酸化合物通常對有機溶劑的溶解性低，故調製有機溶液之情形時所使用的溶劑容易受限定，必須使用N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮等之溶解力高的高極性有機溶劑。含有高極性有機溶劑的有機溶液，

有時會使噴墨塗佈裝置之一部分或、形成於基板上之絕緣膜及隔牆等的有機構造物受傷。又，當含有高極性有機溶劑的清漆長期地暴露於大氣時，由於吸水，清漆導電率隨時間增加，藉此亦有噴墨吐出為不安定化之課題。而且，磺酸化合物係因高極性，故藉由矽膠管柱層析之純化、藉由分液萃取、及水洗等的操作，除去鹽類困難。

【0005】 另外，磺酸酯化合物對於各種有機溶劑之溶解性高，因加熱或化學作用等之外在刺激產生有機強酸的材料已為人知。以加熱產生磺酸之化合物的具體例，有磺酸環己酯等的報告(非專利文獻1)，此磺酸酯化合物在熱酸增殖劑的概念亦受矚目(專利文獻7、非專利文獻2)。但是，特別是具有芳香族二磺酸酯等之缺電子(**electron deficient**)性之芳香環的磺酸酯化合物，僅以少許的熱或、與水、鹼性物質等之反應容易產生分解，故期望製造安定性高的磺酸酯化合物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]日本特開2002-151272號公報

[專利文獻2]國際公開第2004/043117號

[專利文獻3]國際公開第2005/043962號

[專利文獻4]國際公開第2005/000832號

[專利文獻5]國際公開第2009/096352號

[專利文獻6]國際公開第2015/111654號

[專利文獻7]日本特開平7-134416號公報

[專利文獻8]日本專利第5136795號公報

[非專利文獻]

【0007】

[非專利文獻1]Chemische Berichte, 90, pp. 585-592 (1957)

[非專利文獻2]機能材料、24卷、pp. 72-82、2004年

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0008】本發明人等為了解決前述問題點，因此提出具有高安定性，同時對廣範圍之有機溶劑具有高溶解性的磺酸酯化合物的報告(專利文獻8)。但是前述磺酸酯化合物係相較於以往使用之磺酸化合物或磺酸酯化合物，安定性或對有機溶劑之溶解性更優異，但是欲使溶解於低極性溶劑時，必須在高溫下且長時間攪拌，又，製成溶液之情形時，在長期間保存時，有析出的情形，對有機溶劑之溶解性或安定性仍有改良的餘地

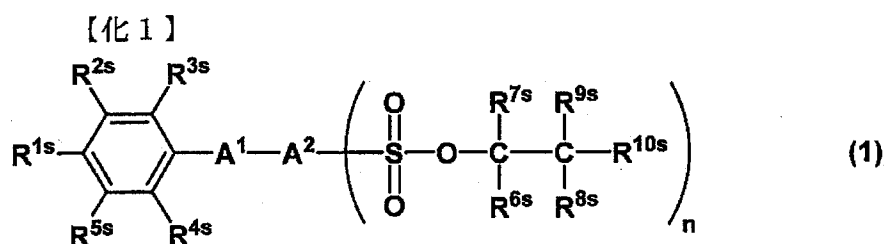
【0009】本發明有鑑於前述的情形而完成者，本發明之目的係提供對低極性溶劑之溶解性或清漆之安定性優異，使用於有機EL元件之情形時，可實現優異之元件特性的磺酸酯化合物、由該磺酸酯化合物所成電子接受性物質前驅物及包含其之電荷傳輸性清漆。

[用以解決課題之手段]

【0010】本發明人等為了達成前述目的，精心研究的結果發現由特定之磺酸化合物與乙二醇醚類或脂肪族醇化合物所得的酯，相較於以往磺酸酯化合物，對低極性溶劑之溶解性更優異，此外，製成溶液時之保存安定性亦優異並可作為發揮電子接受性物質前驅物之機能，而完成本發明。

【0011】因此，本發明係提供下述磺酸酯化合物及其利用。

1.一種磺酸酯化合物，其係以下述式(1)表示，



(式中， $\text{R}^{1s} \sim \text{R}^{5s}$ 各自獨立為氫原子、硝基、氰基、鹵素原子、碳數1~10之烷基、碳數1~10之鹵化烷基，或碳數2~10之鹵化烯基；

$\text{R}^{6s} \sim \text{R}^{9s}$ 各自獨立為氫原子、或直鏈狀或者分枝狀之碳數1~20之1價脂肪族烴基；

R^{10s} 為直鏈狀或者分枝狀之碳數1~20之1價脂肪族烴基或 $-\text{OR}^{11s}$ 、 R^{11s} 為可取代之碳數2~20之1價烴基；

A^1 為 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 或 $-\text{NH}-$ ；

A^2 為 $(n+1)$ 價之芳香族基；

n 為滿足 $1 \leq n \leq 4$ 之整數)。

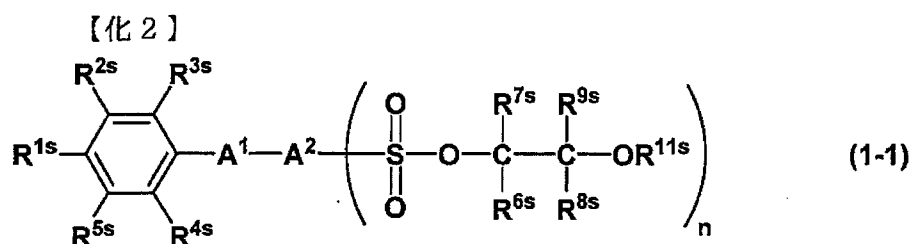
2.如1之磺酸酯化合物，其中 R^{1s} 為硝基、氰基、碳數1~10之鹵化烷基，或碳數2~10之鹵化烯基。

3.如1或2之磺酸酯化合物，其中 $R^{2s} \sim R^{5s}$ 全為氟原子。

4.如1~3中任一項之磺酸酯化合物，其中 A^2 為由萘所衍生之基。

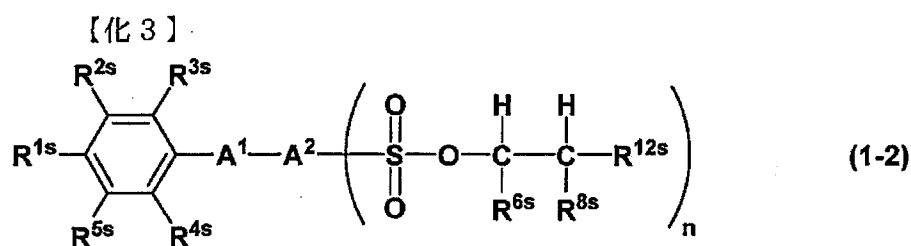
5.如1~4中任一項之磺酸酯化合物，其中 n 為2。

6.如1~5中任一項之磺酸酯化合物，其係以下述式(1-1)所表示，



(式中， $R^{1s} \sim R^{9s}$ 、 R^{11s} 、 A^1 、 A^2 ，及 n 為與前述相同)。

7.如1~5中任一項之磺酸酯化合物，其係以下述式(1-2)所表示，



(式中， $R^{1s} \sim R^{6s}$ 、 R^{8s} 、 A^1 、 A^2 ，及 n 為與前述相

同， R^{12s} 為直鏈狀或分枝狀之碳數1~20之1價脂肪族烴基)。

8.一種電子接受性物質前驅物，其係由如1~7中任一項之磺酸酯化合物所成。

9.一種電荷傳輸性清漆，其係包含如8之電子接受性物質前驅物、電荷傳輸性物質及有機溶劑。

10.如9之電荷傳輸性清漆，其中前述有機溶劑為低極性有機溶劑。

11.如9或10之電荷傳輸性清漆，其中前述電荷傳輸性物質為苯胺衍生物。

12.一種電荷傳輸性薄膜，其係由如9~11中任一項之電荷傳輸性清漆所得。

13.一種有機電致發光元件，其係具備如12之電荷傳輸性薄膜。

[發明效果]

【0012】本發明之磺酸酯化合物係對於包含低極性溶劑之廣範圍的有機溶劑，顯示高溶解性，故使用低極性溶劑，或即使降低高極性溶劑之比率，也可調製電荷傳輸性清漆。又，製成溶液時之保存安定性亦優異。低極性有機溶劑系的電荷傳輸性清漆，不僅可以溶劑耐性有問題的噴墨塗佈裝置進行塗佈，而且在基板上存在有絕緣膜或隔牆等之耐溶劑性有問題之構造物的情形時也可使用，結果可無問題地製造具有高平坦性的非晶質固體薄膜。

【0013】又，由本發明之電荷傳輸性清漆所得的薄膜因顯示高電荷傳輸性，故作為電洞注入層或電洞傳輸層使用的情形時，可使有機電致發光(EL)元件之驅動電壓降低。利用該薄膜之高平坦性及高電荷傳輸性，亦可應用於太陽能電池之電洞傳輸層、燃料電池用電極、電容器電極保護膜、抗靜電膜。

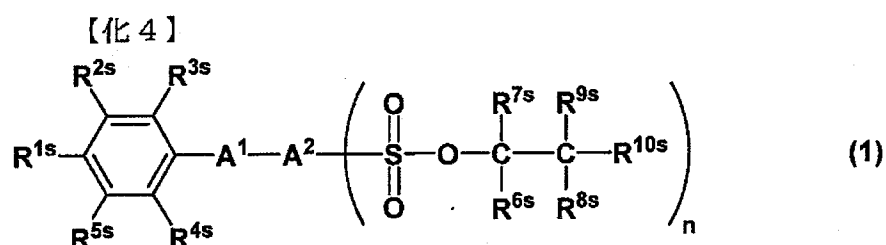
【實施方式】

[實施發明之形態]

【0014】

[磺酸酯化合物]

本發明之磺酸酯化合物係以下述式(1)表示者。



【0015】式(1)中， $\text{R}^{1s} \sim \text{R}^{5s}$ 各自獨立為氫原子、硝基、氰基、鹵素原子、碳數1~10之烷基、碳數1~10之鹵化烷基，或碳數2~10之鹵化烯基。

【0016】前述碳數1~10之烷基可為直鏈狀、分枝狀、環狀之任一者，其具體例可列舉甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、s-丁基、tert-丁基、n-戊基、環戊基、n-己基、環己基、n-庚基、n-辛基、n-壬

基、n-癸基等。

【0017】前述碳數1~10之鹵化烷基，只要碳數1~10之烷基之氫原子之一部分或全部為經鹵素原子取代之基即可，不特別限定。前述鹵化烷基可為直鏈狀、分枝狀、環狀之任一者，其具體例可列舉三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、1,1,2,2,2-五氟乙基、3,3,3-三氟丙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、1,1,2,2,3,3,3-七氟丙基、4,4,4-三氟丁基、3,3,4,4,4-五氟丁基、2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基、1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁基等。

【0018】前述碳數2~10之鹵化烯基，只要碳數2~10之烯基之氫原子之一部分或全部為經鹵素原子取代之基即可，不特別限定。其具體例可列舉全氟乙烯基、全氟-1-丙烯基、全氟-2-丙烯基、全氟-1-丁烯基、全氟-2-丁烯基、全氟-3-丁烯基等。

【0019】此等之中，作為 R^{1s} ，以硝基、氰基、碳數1~10之鹵化烷基、碳數2~10之鹵化烯基等為較佳，以硝基、氰基、碳數1~4之鹵化烷基、碳數2~4之鹵化烯基等為又較佳，以硝基、氰基、三氟甲基、全氟-1-丙烯基、全氟-2-丙烯基等為又更較佳。又，作為 $R^{2s} \sim R^{5s}$ ，以鹵素原子為較佳，以氟原子為又較佳。

【0020】式(1)中， $R^{6s} \sim R^{9s}$ 各自獨立為氫原子、或直鏈狀或者分枝狀之碳數1~20之1價脂肪族烴基。

【0021】前述1價脂肪族烴基可列舉甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基、

n-戊基、n-己基、n-庚基、n-辛基、n-壬基、n-癸基、n-十一烷基、n-十二烷基等之碳數1~20之烷基；乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、異丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、己烯基等之碳數2~20之烯基等。此等之中，以碳數1~20之烷基為較佳，以碳數1~10之烷基為又較佳，以碳數1~8之烷基為又較佳。

【0022】式(1)中， R^{10s} 為直鏈狀或者分枝狀之碳數1~20之1價脂肪族烴基、或 $-OR^{11s}$ 。 R^{11s} 為可取代之碳數2~20之1價烴基。

【0023】作為 R^{10s} 所表示之直鏈狀或分枝狀之碳數1~20之1價脂肪族烴基可列舉與前述同樣者。當 R^{10s} 為1價脂肪族烴基之時，作為 R^{10s} ，以碳數1~20之烷基為較佳，碳數1~10之烷基為又較佳，以碳數1~8之烷基為又更較佳。

【0024】除了前述之1價脂肪族烴基之中甲基以外，作為 R^{11s} 所表示之碳數2~20之1價烴基可列舉苯基、萘基、菲基等之芳基等。此等之中，作為 R^{11s} ，以碳數2~4之直鏈烷基或苯基為較佳。又，作為前述1價烴基可具有的取代基，可列舉氟基、碳數1~4之烷氧基、硝基、氰基等。

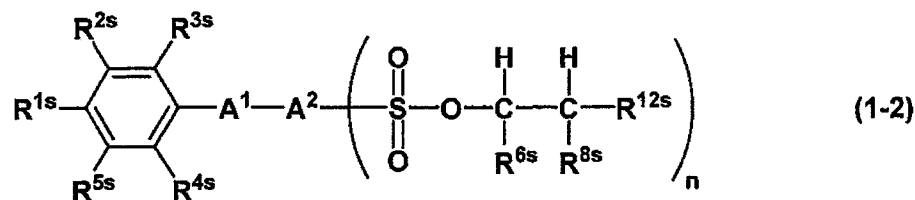
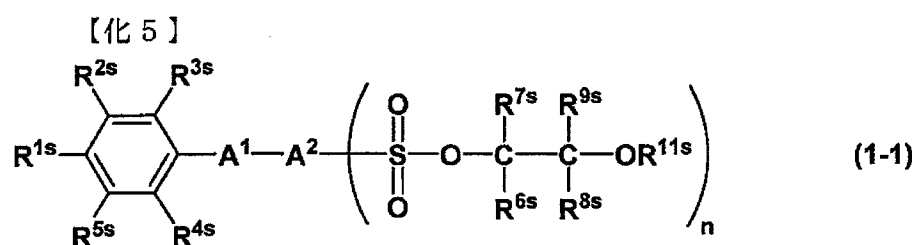
【0025】式(1)中， A^1 為 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NH-$ ，以 $-O-$ 為較佳。

【0026】式(1)中， A^2 為 $(n+1)$ 價之芳香族基。前述芳香族基係自芳香族化合物之芳香環上去除 $(n+1)$ 個之氫原

子所得之基。前述芳香族化合物，可列舉苯、甲苯、二甲苯、萘、蒽、菲等。此等之中，以A²由萘或蒽所衍生之基為較佳，以由萘所衍生之基為又較佳。

【0027】式(1)中，n為滿足 $1 \leq n \leq 4$ 之整數，以2為較佳。

【0028】作為式(1)所表示之磺酸酯化合物，特別是以下述式(1-1)或(1-2)所表示者為較佳。



【0029】式中，R^{1s}~R^{9s}、R^{11s}、A¹、A²及n係與前述相同。R^{12s}為直鏈狀或分枝狀之碳數1~20之1價脂肪族烴基，其具體例可列舉與R^{10s}之說明中提到同樣者。

【0030】式(1-1)所表示之磺酸酯化合物中，R^{6s}~R^{9s}之中，R^{6s}或R^{8s}為碳數1~3之直鏈烷基，其餘以氫原子為較佳。進而，R^{6s}為碳數1~3之直鏈烷基，R^{7s}~R^{9s}，以氫原子為較佳。作為前述碳數1~3之直鏈烷基，以甲基為較佳。又，作為R^{11s}，以碳數2~4之直鏈烷基或苯基為較佳。

佳。

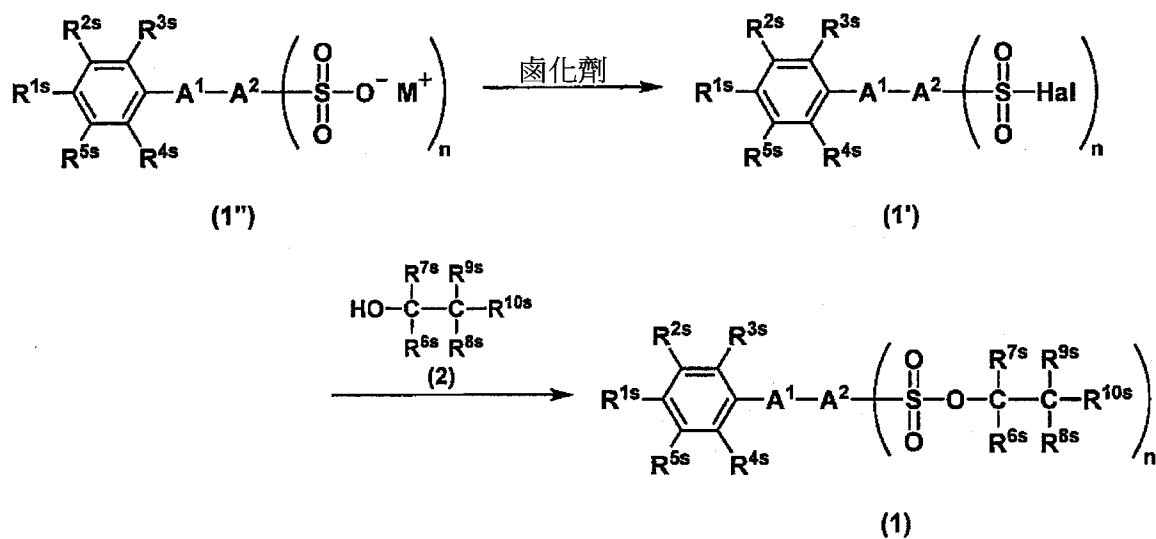
【0031】式(1-2)所表示之磺酸酯化合物中， R^{6s} 、 R^{8s} 及 R^{12s} 之碳數之合計，以6以上為較佳。 R^{6s} 、 R^{8s} 及 R^{12s} 之碳數之合計之上限，以20以下為較佳，以10以下為又較佳。此時，作為 R^{6s} ，以氫原子為較佳，作為 R^{8s} 及 R^{12s} ，以碳數1~6之烷基為較佳。又， R^{8s} 及 R^{12s} 可相互地相同，亦可相互地相異。

【0032】式(1)所表示之磺酸酯化合物係因對於包含低極性溶劑之廣範圍的溶劑顯示高溶解性，故可使用各種各樣的溶劑，調製溶液的物性，塗佈特性高。因此，以磺酸酯的狀態進行塗佈，在塗膜之乾燥時或煅燒時，產生磺酸為佳。由磺酸酯產生磺酸的溫度，在室溫下安定，且煅燒溫度以下為佳，故可為40~260℃。此外，考慮清漆內之高的安定性與煅燒時之脫離容易性時，以80~230℃為較佳，以120~180℃為又較佳。

【0033】式(1)所表示之磺酸酯化合物，可藉由例如下述(Scheme)A所示，使式(1'')所表示之磺酸鹽化合物與鹵化劑反應，合成下述式(1')所表示之磺醯鹵化合物(以下也稱為步驟1)，使該磺醯鹵化合物與式(2)所表示之化合物反應(以下也稱為步驟2)可合成。

【化 6】

Scheme A



(式中， $\text{R}^{1s} \sim \text{R}^{10s}$ 、 A^1 、 A^2 及 n 係與前述相同。 M^+ 為鈉離子、鉀離子、吡啶鎊離子、四級銨離子等之一價的陽離子。 Hal 為氯原子、溴原子等之鹵素原子。)

【0034】式(1'')所表示之磺酸鹽化合物，可依據習知的方法來合成。

【0035】步驟1中使用的鹵化劑，可列舉亞硫醯氯(Thionyl Chloride)、乙二醯氯(oxalyl chloride)、氧氯化磷(Phosphorus oxychloride)、氯化磷(V)等之鹵化劑，亞硫醯氯為較佳。鹵化劑的使用量係相對於磺酸鹽化合物，只要是1倍莫耳以上即可，不特別限定，相對於磺酸鹽化合物，以質量比使用2~10倍量為較佳。

【0036】步驟1中使用的反應溶劑，較佳為與鹵化劑不會反應的溶劑，可列舉氯仿、二氯乙烷、四氯化碳、己烷、庚烷等。又，亦可以無溶劑進行反應，此時，反應終了時，以成為均勻系溶液的量以上使用鹵化劑為較佳。

又，為了促進反應，可使用N,N-二甲基甲醯胺等之觸媒。反應溫度可為0~150℃左右，較佳為20~100℃，且使用之鹵化劑的沸點以下。反應終了後，一般而言，將藉由減壓濃縮等所得到之粗產物用於次步驟。

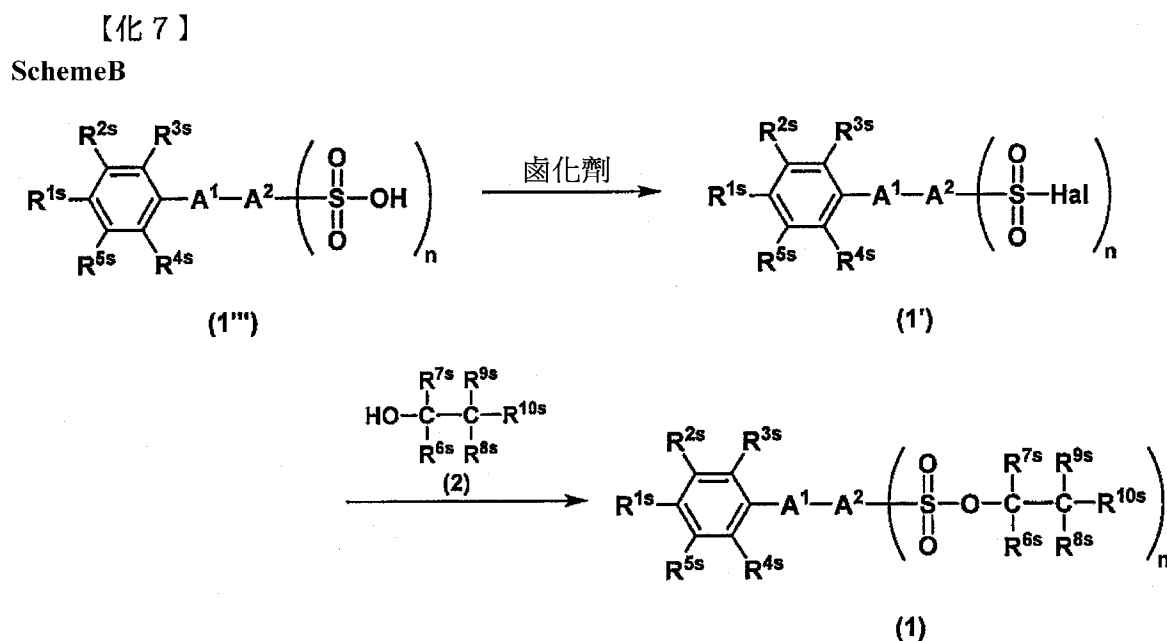
【0037】式(2)所表示之化合物之中 R^{10s} 為 $-OR^{11s}$ 者可列舉丙二醇單乙醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單丁醚、丙二醇單苯醚、乙二醇單丁醚、乙二醇單己醚等之乙二醇醚類。式(2)所表示之化合物之中 R^{10s} 為直鏈狀或者分枝狀之碳數1~20之1價烴基者可列舉2-乙基-1-己醇、2-丁基-1-辛醇、1-辛醇、3-壬醇等之醇類。

【0038】步驟2中，亦可併用鹼。可使用的鹼，可列舉氫化鈉、吡啶、三乙基胺、二異丙基乙基胺等，以氫化鈉、吡啶、三乙基胺為較佳。鹼的使用量係相對於磺醯鹵化合物(1')，以1倍莫耳~溶劑量為較佳。

【0039】步驟2中使用的反應溶劑，可使用各種有機溶劑，以四氫呋喃、二氯乙烷、氯仿、吡啶為較佳。反應溫度不特別限定，以0~80℃為較佳。反應終了後，使用減壓濃縮、分液萃取、水洗、再沉澱、再結晶、管柱層析法等之常法，進行後處理、純化，可得到純粹的磺酸酯化合物。尚，藉由對所得到之純粹的磺酸酯化合物施予熱處理等，亦可得到高純度的磺酸化合物。

【0040】又，式(1)所表示之磺酸酯化合物係如下述(Scheme) B所示，亦可自式(1''')所表示之磺酸化合物合成。尚，下述(Scheme)B中，使用於1階段及2階段之反應

之鹵化劑、式(2)所表示之化合物、反應溶劑及其他成分可使用與(Scheme)A中步驟1及2同樣者。



(式中， $R^{1s} \sim R^{10s}$ 、 A^1 、 A^2 、 n 及Hal係與前述相同)。

【0041】式(1'')所表示之磺酸化合物，可依據例如國際公開第2006/025342號記載的方法來合成。

【0042】

[電子接受性物質前驅物]

式(1)所表示之磺酸酯化合物係藉由加熱處理等產生磺酸及該磺酸化合物顯示電子接受性，故適合作為酸產生劑或電子接受性物質前驅物使用。於此，電子接受性物質係指提高電子傳輸能及成膜均勻性所用者，與電子接受性摻雜劑同義。

【0043】式(1)所表示之磺酸酯化合物係因對於包含低極性溶劑之廣範圍的溶劑顯示高溶解性，故可使用各種

各樣的溶劑，調製溶液的物性，塗佈特性高。因此，以磺酸酯的狀態進行塗佈，在塗膜之乾燥時或煅燒時，產生磺酸為較佳。由磺酸酯產生磺酸的溫度，在室溫下安定，且煅燒溫度以下為較佳，故可為40～260℃。此外，考慮清漆內之高的安定性與煅燒時之脫離容易性時，以80～230℃為較佳，以120～180℃為又較佳。

【0044】 式(1)所表示之磺酸酯化合物係藉由與電荷傳輸機構本體的電荷傳輸性物質一同溶解或分散於有機溶劑，可作為電荷傳輸性清漆。尚，前述磺酸酯化合物係可單獨1種或組合2種以上來使用。

【0045】

[電荷傳輸性清漆]

本發明之電荷傳輸性清漆係包含以式(1)所表示之化合物所成之電子接受性物質前驅物、電荷傳輸性物質、及有機溶劑。尚，本發明中，電荷傳輸性係與導電性同義。電荷傳輸性清漆可為其本身具有電荷傳輸性者，亦可為藉此所得之固形膜為具有電荷傳輸性者。

【0046】

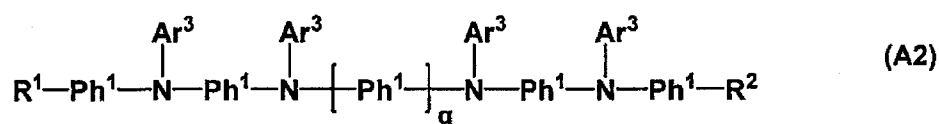
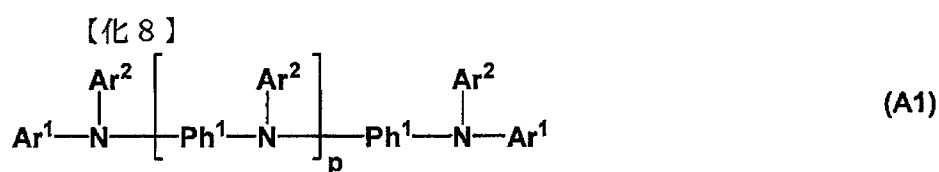
[電荷傳輸性物質]

前述電荷傳輸性物質，可使用在以往有機EL之領域使用者，具體而言，可列舉苯胺衍生物、噻吩衍生物、吡咯衍生物等之電荷傳輸性寡聚物。前述電荷傳輸性寡聚物的分子量，通常為200～8,000，從調製提供高電荷傳輸性薄膜之清漆的觀點而言，較佳為300以上，又較佳為400以

上，又更較佳為 500 以上，從調製提供高平坦性薄膜之均勻清漆的觀點而言，較佳為 6,000 以下，又較佳為 5,000 以下，又更較佳為 4,000 以下，更佳為 3,000 以下。

【0047】前述電荷傳輸性寡聚物之中，考慮對有機溶劑之溶解性與所得薄膜之電荷傳輸性之平衡時，以苯胺衍生物為較佳。作為苯胺衍生物，可列舉日本特開 2002-151272 號公報所記載的寡聚苯胺衍生物、國際公開第 2004/105446 號所記載的寡聚苯胺化合物、國際公開第 2008/032617 號所記載的寡聚苯胺化合物、國際公開第 2008/032616 號所記載的寡聚苯胺化合物、國際公開第 2013/042623 號記載之芳基二胺化合物、國際公開第 2015/050253 號、國際公開第 2016/190326 號記載之苯胺衍生物等。

【0048】前述苯胺衍生物可使用例如下述式 (A1) 或 (A2) 所表示之化合物。



【0049】式 (A2) 中， R^1 及 R^2 各自獨立為氫原子、鹵素原子、硝基或者氰基、或可被鹵素原子取代之碳數 1~20 之烷基、碳數 2~20 之烯基、碳數 2~20 之炔基、碳數 6~

20之芳基或者碳數2~20之雜芳基。

【0050】前述鹵素原子可列舉氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

【0051】前述碳數1~20之烷基，可為直鏈狀、分枝狀、環狀之任一者，其具體例可列舉甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、sec-丁基、tert-丁基、n-戊基、n-己基、n-庚基、n-辛基、n-壬基、n-癸基等之碳數1~20之直鏈狀或分枝狀烷基；環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基、環壬基、環癸基、雙環丁基、雙環戊基、雙環己基、雙環庚基、雙環辛基、雙環壬基、雙環癸基等之碳數3~20之環狀烷基等。

【0052】前述碳數2~20之烯基，可為直鏈狀、分枝狀、環狀之任一者，其具體例可列舉乙烯基、n-1-丙烯基、n-2-丙烯基、1-甲基乙烯基、n-1-丁烯基、n-2-丁烯基、n-3-丁烯基、2-甲基-1-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、1-乙基乙烯基、1-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、n-1-戊烯基、n-1-癸烯基、n-1-二十烯基等。

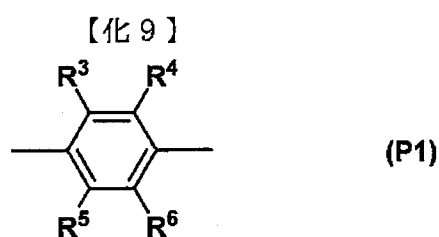
【0053】前述碳數2~20之炔基，可為直鏈狀、分枝狀、環狀之任一者，其具體例可列舉乙炔基、n-1-丙炔基、n-2-丙炔基、n-1-丁炔基、n-2-丁炔基、n-3-丁炔基、1-甲基-2-丙炔基、n-1-戊炔基、n-2-戊炔基、n-3-戊炔基、n-4-戊炔基、1-甲基-n-丁炔基、2-甲基-n-丁炔基、3-甲基-n-丁炔基、1,1-二甲基-n-丙炔基、n-1-己炔基、n-1-癸炔基、n-1-十五炔基、n-1-二十炔基等。

【0054】前述碳數6~20之芳基之具體例，可列舉苯基、1-萘基、2-萘基、1-蔥基、2-蔥基、9-蔥基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基、9-菲基等。

【0055】前述碳數2~20之雜芳基之具體例，可列舉2-噁吩基、3-噁吩基、2-呋喃基、3-呋喃基、2-噁唑基、4-噁唑基、5-噁唑基、3-異噁唑基、4-異噁唑基、5-異噁唑基、2-噁唑基、4-噁唑基、5-噁唑基、3-異噁唑基、4-異噁唑基、5-異噁唑基、2-咪唑基、4-咪唑基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基等。

【0056】此等之中，作為 R^1 及 R^2 ，以氫原子、氟原子、氰基、可被鹵素原子取代之碳數1~20之烷基、可被鹵素原子取代之碳數6~20之芳基、或可被鹵素原子取代之碳數2~20之雜芳基為較佳，以氫原子、氟原子、氰基、可被鹵素原子取代之碳數1~10之烷基、或可被鹵素原子取代之苯基為又較佳，以氫原子或氟原子又更較佳，以氫原子為最佳。

【0057】式(A1)及(A2)中， Ph^1 為式(P1)所表示之基。



【0058】式中， $R^3 \sim R^6$ 各自獨立為氫原子、鹵素原子、硝基或者氰基、或可被鹵素原子取代之碳數1~20之

烷基、碳數 2~20 之烯基、碳數 2~20 之炔基、碳數 6~20 之芳基或者碳數 2~20 之雜芳基。此等之具體例可列舉與於前述 R^1 及 R^2 說明者同樣。

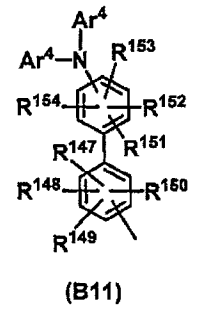
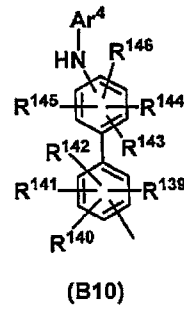
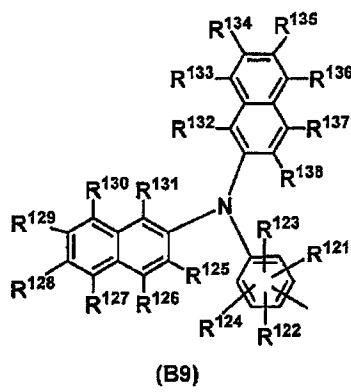
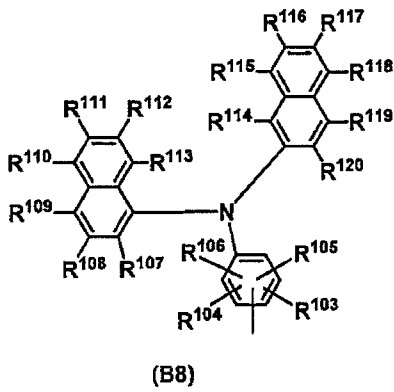
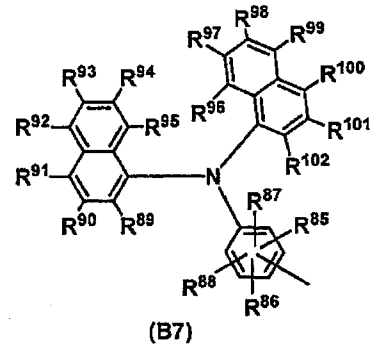
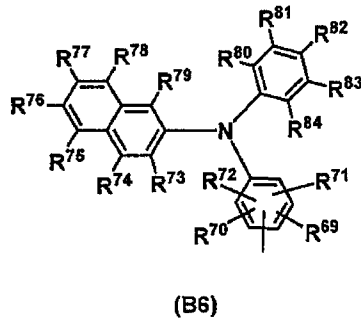
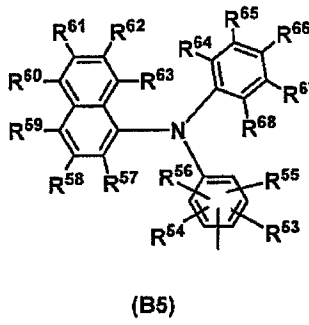
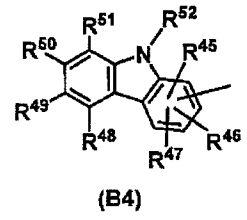
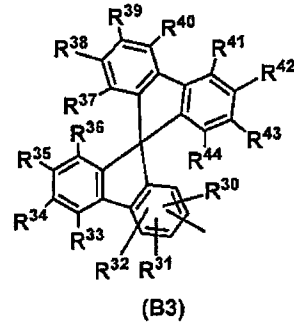
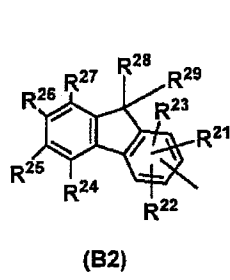
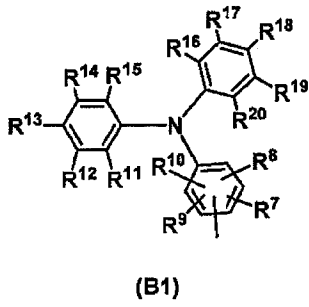
【0059】特別是，作為 $R^3 \sim R^6$ ，以氫原子、氟原子、氰基、可被鹵素原子取代之碳數 1~20 之烷基、可被鹵素原子取代之碳數 6~20 之芳基、或可被鹵素原子取代之碳數 2~20 之雜芳基為較佳，以氫原子、氟原子、氰基、可被鹵素原子取代之碳數 1~10 之烷基、或可被鹵素原子取代之苯基為又較佳，以氫原子或氟原子為又更較佳，以氫原子為最佳。

【0060】作為 Ph^1 之較佳的基可列舉 1,4-伸苯基等，但不限定於此等。

【0061】式 (A1) 中， Ar^1 各自獨立為式 (B1)~(B11) 之任一者所表示之基，特別是以式 (B1')~(B11') 之任一者所表示之基為較佳。

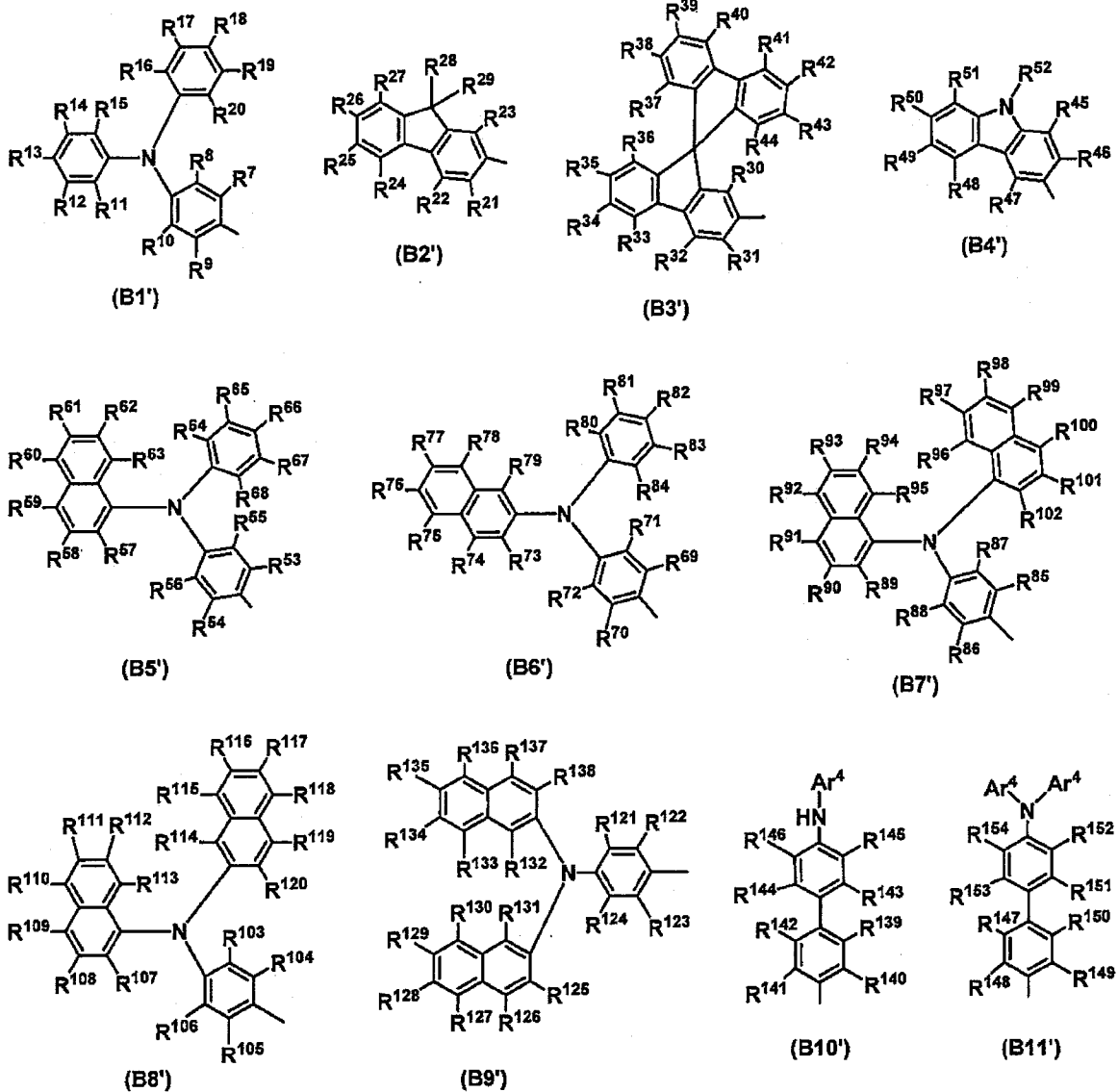
【0062】

【化10】



【0063】

【化 1 1】



【 0064 】 式 (B1) ~ (B11) 及 式 (B1') ~ (B11') 中， $R^7 \sim R^{27}$ 、 $R^{30} \sim R^{51}$ 及 $R^{53} \sim R^{154}$ 各自獨立為氫原子、鹵素原子、硝基或者氰基、或可被鹵素原子取代之二苯基胺基、碳數 1 ~ 20 之烷基、碳數 2 ~ 20 之烯基、碳數 2 ~ 20 之炔基、碳數 6 ~ 20 之芳基或者碳數 2 ~ 20 之雜芳基。 R^{28} 及 R^{29} 各自獨立為可被 Z^1 取代之碳數 6 ~ 20 之芳基或碳數 2 ~ 20 之雜芳基。 R^{52} 為可被 Z^1 取代之碳數 6 ~ 20 之芳基或者碳數 2 ~ 20

之雜芳基。

【0065】 Z^1 為鹵素原子、硝基或者氰基、或可被 Z^2 取代之碳數1~20之烷基、碳數2~20之烯基或者碳數2~20之炔基。 Z^2 為鹵素原子、硝基或者氰基、或可被 Z^3 取代之碳數6~20之芳基或者碳數2~20之雜芳基。 Z^3 為鹵素原子、硝基或氰基。

【0066】特別是，作為 $R^7 \sim R^{27}$ 、 $R^{30} \sim R^{51}$ 及 $R^{53} \sim R^{154}$ ，以氫原子、氟原子、氰基、可被鹵素原子取代之二苯基胺基、可被鹵素原子取代之碳數1~20之烷基、可被鹵素原子取代之碳數6~20之芳基、或可被鹵素原子取代之碳數2~20之雜芳基為較佳，以氫原子、氟原子、氰基、可被鹵素原子取代之碳數1~10之烷基、或可被鹵素原子取代之苯基為又較佳，以氫原子或氟原子為又更較佳，以氫原子為最佳。

【0067】作為 R^{28} 及 R^{29} ，以可被鹵素原子取代之碳數6~14之芳基、或可被鹵素原子取代之碳數2~14之雜芳基為較佳，以可被鹵素原子取代之苯基、或可被鹵素原子取代之萘基為又較佳，以可被鹵素原子取代之苯基為又更較佳，以苯基為更佳。

【0068】作為 R^{52} ，以氫原子、可被 Z^1 取代之碳數6~20之芳基為較佳，以氫原子、可被 Z^1 取代之苯基、或可被 Z^1 取代之萘基為又較佳，以可被 Z^1 取代之苯基為又更較佳，以苯基為更佳。

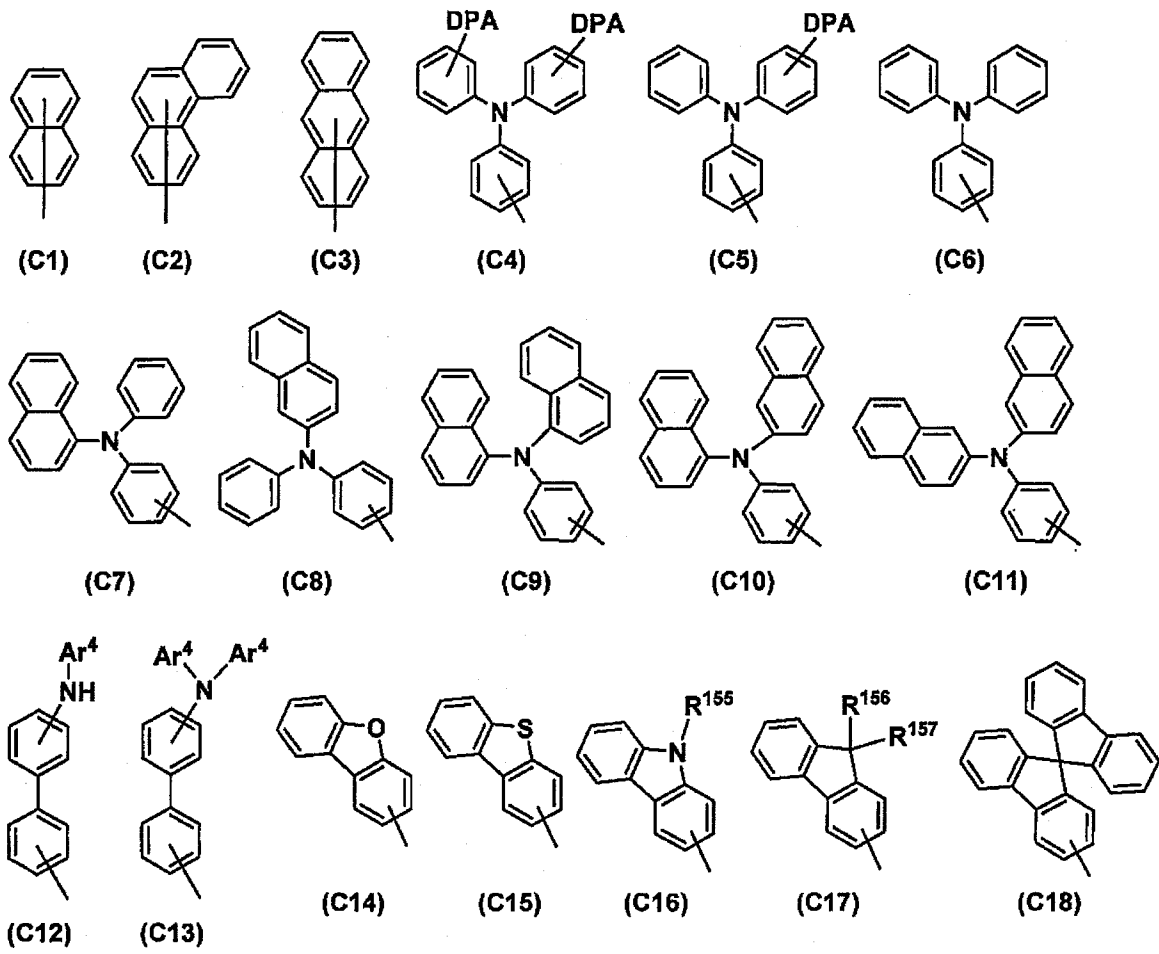
【0069】式(B10)、(B11)、(B10')及(B11')中， Ar^4 各

自獨立為每個之芳基為可被作為碳數 6~20 之芳基之二芳基胺基取代之碳數 6~20 之芳基。作為碳數 6~20 之芳基之具體例可列舉與於前述 R^1 及 R^2 說明者同樣，前述二芳基胺基之具體例可列舉二苯基胺基、1-萘基苯基胺基、二(1-萘基)胺基、1-萘基-2-萘基胺基、二(2-萘基)胺基等。

【0070】 Ar^4 較佳為苯基、1-萘基、2-萘基、1-蔥基、2-蔥基、9-蔥基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基、9-菲基、*p*-(二苯基胺基)苯基、*p*-(1-萘基苯基胺基)苯基、*p*-(二(1-萘基)胺基)苯基、*p*-(1-萘基-2-萘基胺基)苯基、*p*-(二(2-萘基)胺基)苯基等，以 *p*-(二苯基胺基)苯基為又較佳。

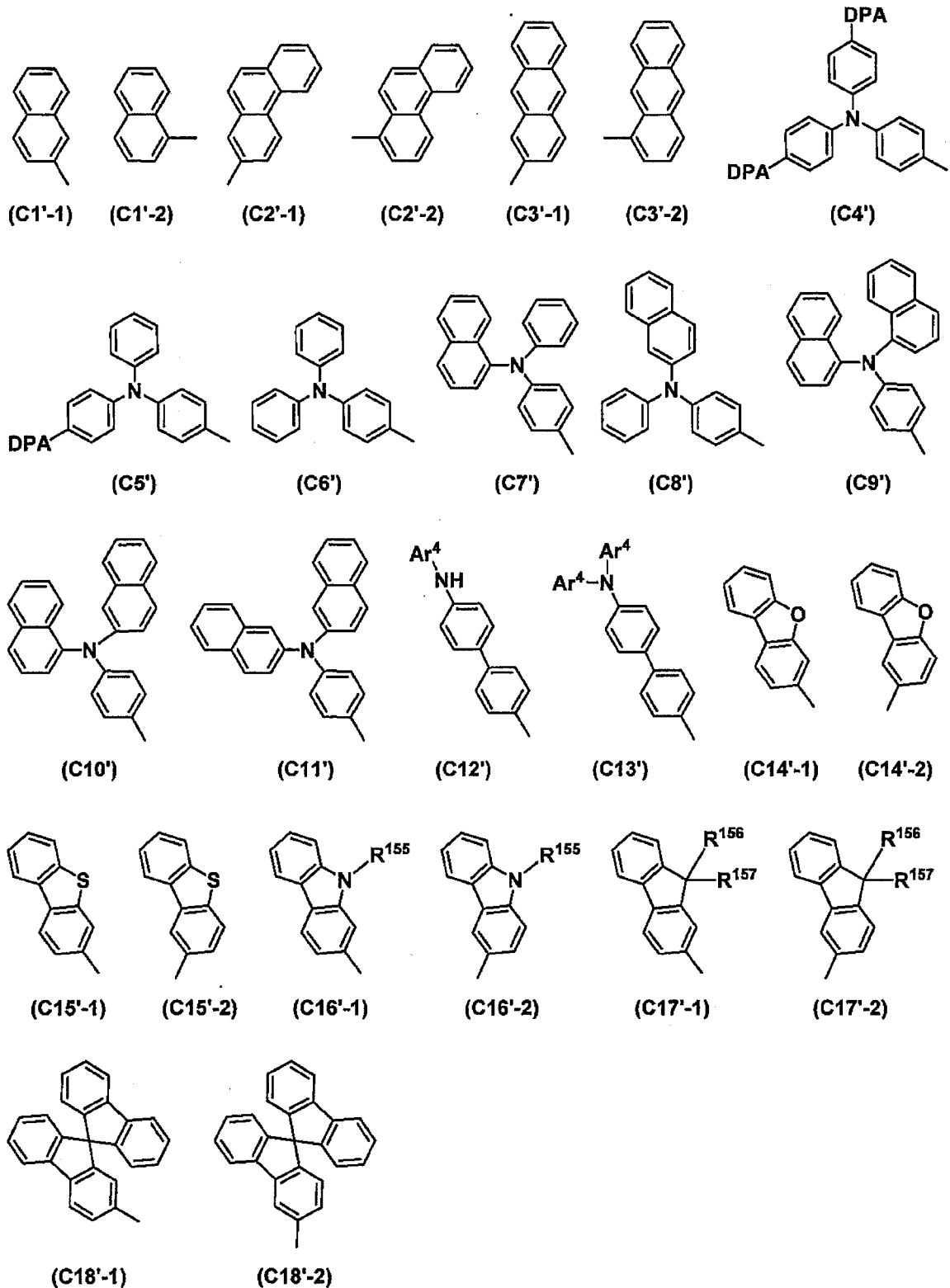
【0071】式(A1)中， Ar^2 各自獨立為式(C1)~(C18)之任一者所表示之基，特別是以式(C1'-1)~(C18'-2)之任一者所表示之基為較佳。尚，下述式中， Ar^4 係與前述相同，DPA 為二苯基胺基。

【化 1 2】



【 0072】

【化13】



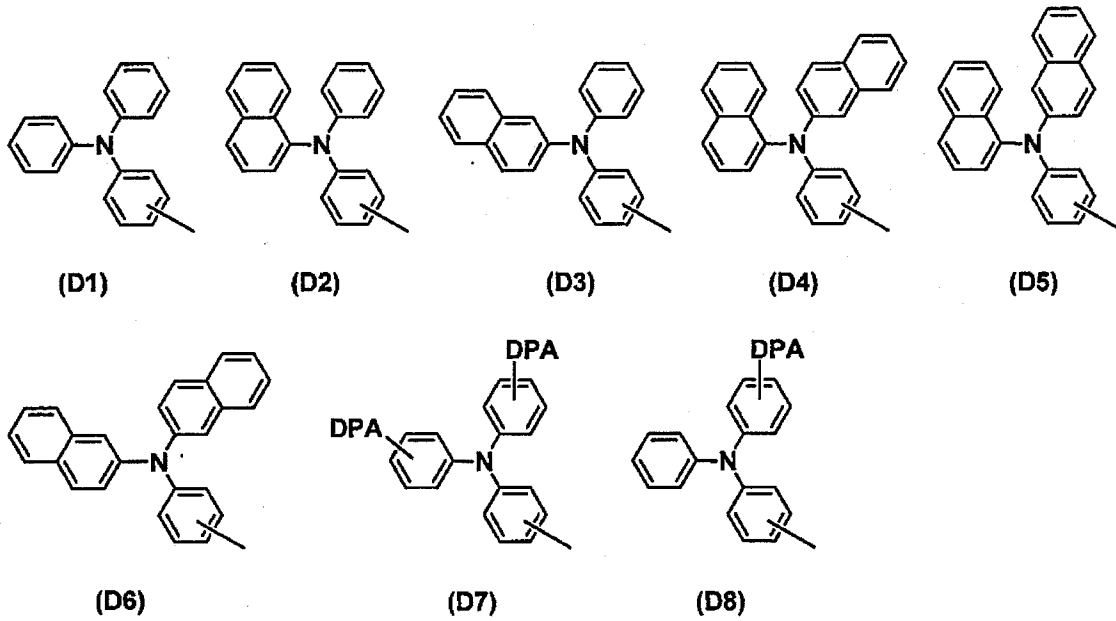
【0073】式(C16)、(C16'-1)及(C16'-2)中，R¹⁵⁵為氫原子、可被Z¹取代之碳數6~14之芳基、或可被Z¹取代之

碳數 2~14 之雜芳基。作為前述芳基及雜芳基可列舉與前述同樣者。此等之中，作為 R^{155} ，以氫原子、可被 Z^1 取代之苯基、可被 Z^1 取代之 1-萘基、可被 Z^1 取代之 2-萘基、可被 Z^1 取代之 2-吡啶基、可被苯基取代之 3-吡啶基且該苯基可被 Z^1 取代、或可被 Z^1 取代之 4-吡啶基為較佳，以可被 Z^1 取代之苯基為又更較佳，以苯基或 (2,3,5,6-四氟-4-(三氟甲基)苯基) 基為更佳。

【0074】式 (C17)、(C17'-1) 及 (C17'-2) 中， R^{156} 及 R^{157} 係可被苯基取代之碳數 6~14 之芳基且該苯基可被 Z^1 取代、可被苯基取代之碳數 2~14 之雜芳基且該苯基可被 Z^1 取代。作為前述芳基及雜芳基可列舉與前述同樣者。此等之中，作為 R^{156} 及 R^{157} ，以可被苯基取代之碳數 6~14 之芳基且該苯基可被 Z^1 取代為較佳、可被苯基取代之苯基且該苯基可被 Z^1 取代、可被苯基取代之 1-萘基且該苯基可被 Z^1 取代、或可被 Z^1 取代之 2-萘基為又較佳。

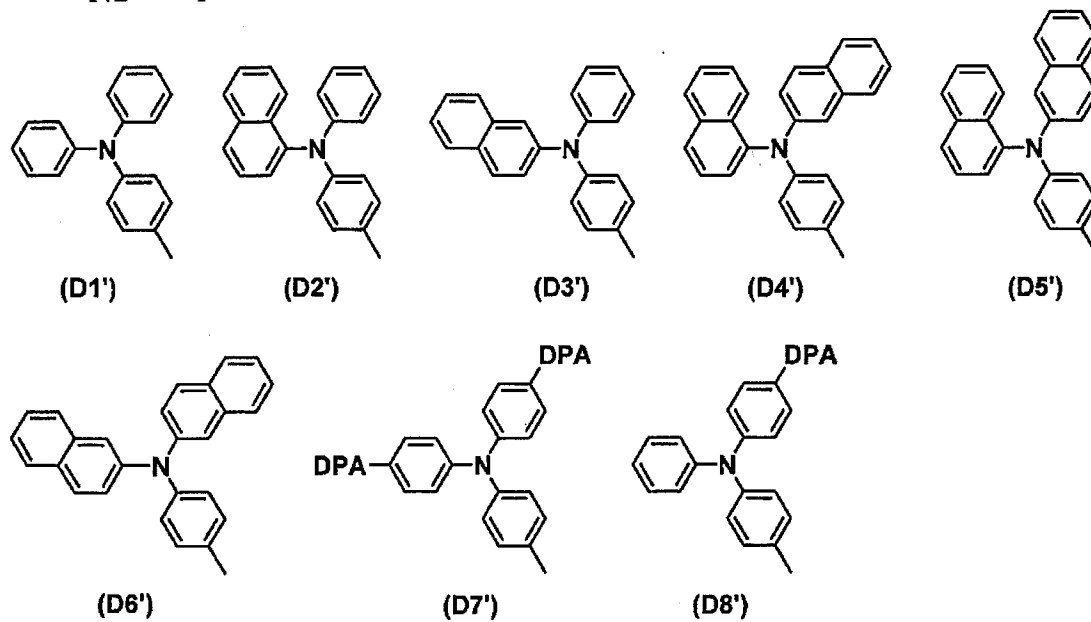
【0075】式 (A2) 中， Ar^3 為式 (D1)~(D8) 之任一者所表示之基，特別是以 (D1')~(D8') 之任一者所表示之基為較佳。

【化 1 4】



【 0076】

【化 1 5】

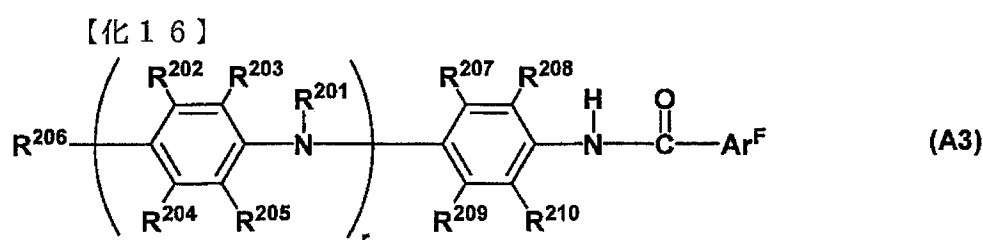


【 0077】 式(A1)中， p 為1~10之整數，由提高對於化合物之有機溶劑之溶解性之觀點而言，以1~5為較佳，以1~3為又較佳，以1或2為又更較佳，以1為最佳。式(A2)

中， q 為1或2。

【0078】式(A1)所表示之苯胺衍生物及式(A2)所表示之苯胺衍生物可依據例如國際公開第2015/050253號記載的方法來製造。

【0079】前述苯胺衍生物亦可使用下述式(A3)所表示之含有氟原子之寡聚苯胺衍生物。



【0080】式中， R^{201} 為氫原子、或可被 Z^{11} 取代之碳數1~20之烷基。 Z^{11} 為鹵素原子、硝基、氰基、醛基、羥基、巰基、磺酸基、羧基、可被 Z^{12} 取代之碳數6~20之芳基或可被 Z^{12} 取代之碳數2~20之雜芳基， Z^{12} 為鹵素原子、硝基、氰基、醛基、羥基、巰基、磺酸基或羧基。

【0081】 $R^{202} \sim R^{210}$ 各自獨立為氫原子、鹵素原子、硝基或者氰基、或可被鹵素原子取代之碳數1~20之烷基、碳數2~20之烯基、碳數2~20之炔基、碳數6~20之芳基或者碳數2~20之雜芳基。

【0082】前述鹵素原子、碳數1~20之烷基、碳數2~20之烯基、碳數2~20之炔基、碳數6~20之芳基及碳數2~20之雜芳基可列舉與前述同樣者。

【0083】此等之中，作為 R^{201} ，考慮含有氟原子之寡

聚苯胺衍生物對有機溶劑之溶解性時，以氫原子、或可被 Z^{11} 取代之碳數1~10之烷基為較佳，以氫原子、或可被 Z^{11} 取代之碳數1~4之烷基為又較佳，以氫原子為最佳。當 R^{201} 為氫原子之情形時，特別是可實現優異之電荷傳輸性。尚，複數個之 R^{201} 可各自相同亦可各自相異。

【0084】又，此等之中，作為 $R^{202} \sim R^{210}$ ，考慮含有氟原子之寡聚苯胺衍生物對有機溶劑之溶解性時，以氫原子、鹵素原子、硝基、氰基、或可被鹵素原子取代之碳數1~10之烷基為較佳，以氫原子、鹵素原子、或可被鹵素原子取代之碳數1~4之烷基為又較佳，考慮寡聚苯胺衍生物之對有機溶劑溶解性與電荷傳輸性之平衡時，以氫原子為最佳。尚，複數個之 $R^{202} \sim R^{205}$ 可各自相同亦可各自相異。

【0085】式(A3)中， Ar^F 為

可被氰基、氟原子、溴原子、碘原子、硝基或者碳數1~20之氟烷氧基取代之碳數1~20之氟烷基、碳數3~20之氟環烷基、碳數4~20之氟雙環烷基、碳數2~20之氟烯基或者碳數2~20之氟炔基；

可被氰基、氟原子、溴原子、碘原子、硝基、碳數1~20之烷基、碳數1~20之氟烷基或者碳數1~20之氟烷氧基取代之碳數6~20之氟芳基；

可被碳數1~20之氟烷基、碳數3~20之氟環烷基、碳數4~20之氟雙環烷基、碳數2~20之氟烯基或者碳數2~20之氟炔基取代之同時，可被氰基、鹵素原子或者碳數1

~ 20之氟烷氧基取代之碳數6~ 20之芳基(以下，為了方便起見，亦稱為取代芳基。);

可被氟基、氯原子、溴原子、碘原子、硝基、碳數1~ 20之氟烷氧基、碳數1~ 20之氟烷基、碳數3~ 20之氟環烷基、碳數4~ 20之氟雙環烷基、碳數2~ 20之氟烯基或者碳數2~ 20之氟炔基取代之碳數7~ 20之氟芳烷基；或

可被碳數1~ 20之氟烷基、碳數3~ 20之氟環烷基、碳數4~ 20之氟雙環烷基、碳數2~ 20之氟烯基或者碳數2~ 20之氟炔基取代之同時，可被氟基、鹵素原子或者碳數1~ 20之氟烷氧基取代之碳數7~ 20之芳烷基(以下，為了方便起見，亦稱為取代芳烷基)。

【0086】 前述氟烷基，只要是碳原子上之至少1個之氫原子為經氟原子取代之直鏈狀或分枝狀之烷基即可，不特別限定，可列舉例如氟甲基、二氟甲基、三氟甲基、1-氟乙基、2-氟乙基、1,2-二氟乙基、1,1-二氟乙基、2,2-二氟乙基、1,1,2-三氟乙基、1,2,2-三氟乙基、2,2,2-三氟乙基、1,1,2,2-四氟乙基、1,2,2,2-四氟乙基、1,1,2,2,2-五氟乙基、1-氟丙基、2-氟丙基、3-氟丙基、1,1-二氟丙基、1,2-二氟丙基、1,3-二氟丙基、2,2-二氟丙基、2,3-二氟丙基、3,3-二氟丙基、1,1,2-三氟丙基、1,1,3-三氟丙基、1,2,3-三氟丙基、1,3,3-三氟丙基、2,2,3-三氟丙基、2,3,3-三氟丙基、3,3,3-三氟丙基、1,1,2,2-四氟丙基、1,1,2,3-四氟丙基、1,2,2,3-四氟丙基、1,3,3,3-四氟丙基、2,2,3,3-四氟丙基、2,3,3,3-四氟丙基、1,1,2,2,3-五氟丙基、

1,2,2,3,3-五氟丙基、1,1,3,3,3-五氟丙基、1,2,3,3,3-五氟丙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、七氟丙基等。

【0087】前述氟環烷基，只要是碳原子上之至少1個之氫原子為經氟原子取代之環烷基即可，不特別限定，可列舉例如1-氟環丙基、2-氟環丙基、2,2-二氟環丙基、2,2,3,3-四氟環丙基、五氟環丙基、2,2-二氟環丁基、2,2,3,3-四氟環丁基、2,2,3,3,4,4-六氟環丁基、七氟環丁基、1-氟環戊基、3-氟環戊基、3,3-二氟環戊基、3,3,4,4-四氟環戊基、九氟環戊基、1-氟環己基、2-氟環己基、4-氟環己基、4,4-二氟環己基、2,2,3,3-四氟環己基、2,3,4,5,6-五氟環己基、十一氟環己基等。

【0088】前述氟雙環烷基，只要是碳原子上之至少1個之氫原子為經氟原子取代之雙環烷基即可，不特別限定，可列舉例如3-氟雙環[1.1.0]丁烷-1-基基、2,2,4,4-四氟雙環[1.1.0]丁烷-1-基基、五氟雙環[1.1.0]丁烷-1-基基、3-氟雙環[1.1.1]戊烷-1-基基、2,2,4,4,5-五氟雙環[1.1.1]戊烷-1-基基、2,2,4,4,5,5-六氟雙環[1.1.1]戊烷-1-基基、5-氟雙環[3.1.0]己烷-6-基基、6-氟雙環[3.1.0]己烷-6-基基、6,6-二氟雙環[3.1.0]己烷-2-基基、2,2,3,3,5,5,6,6-八氟雙環[2.2.0]己烷-1-基基、1-氟雙環[2.2.1]庚烷-2-基基、3-氟雙環[2.2.1]庚烷-2-基基、4-氟雙環[2.2.1]庚烷-1-基基、5-氟雙環[3.1.1]庚烷-1-基基、1,3,3,4,5,5,6,6,7,7-十氟雙環[2.2.1]庚烷-2-基基、十一氟雙環[2.2.1]庚烷-2-基基、3-氟雙環[2.2.2]辛烷-1-基基、4-氟雙環[2.2.2]辛烷-1-基基等。

【0089】前述氟烯基，只要是碳原子上之至少1個之氫原子為經氟原子取代之烯基即可，不特別限定，可列舉例如1-氟乙烯基、2-氟乙烯基、1,2-二氟乙烯基、1,2,2-三氟乙烯基、2,3,3-三氟-1-丙烯基、3,3,3-三氟-1-丙烯基、2,3,3,3-四氟-1-丙烯基、五氟-1-丙烯基、1-氟-2-丙烯基、1,1-二氟-2-丙烯基、2,3-二氟-2-丙烯基、3,3-二氟-2-丙烯基、2,3,3-三氟-2-丙烯基、1,2,3,3-四氟-2-丙烯基、五氟-2-丙烯基等。

【0090】前述氟炔基，只要是碳原子上之至少1個之氫原子為經氟原子取代之炔基即可，不特別限定，可列舉例如氟乙炔基、3-氟-1-丙炔基、3,3-二氟-1-丙炔基、3,3,3-三氟-1-丙炔基、1-氟-2-丙炔基、1,1-二氟-2-丙炔基等。

【0091】前述氟芳基，只要是碳原子上之至少1個之氫原子經氟原子取代之芳基即可，不特別限定，可列舉例如2-氟苯基、3-氟苯基、4-氟苯基、2,3-二氟苯基、2,4-二氟苯基、2,5-二氟苯基、2,6-二氟苯基、3,4-二氟苯基、3,5-二氟苯基、2,3,4-三氟苯基、2,3,5-三氟苯基、2,3,6-三氟苯基、2,4,5-三氟苯基、2,4,6-三氟苯基、3,4,5-三氟苯基、2,3,4,5-四氟苯基、2,3,4,6-四氟苯基、2,3,5,6-四氟苯基、五氟苯基、2-氟-1-萘基、3-氟-1-萘基、4-氟-1-萘基、6-氟-1-萘基、7-氟-1-萘基、8-氟-1-萘基、4,5-二氟-1-萘基、5,7-二氟-1-萘基、5,8-二氟-1-萘基、5,6,7,8-四氟-1-萘基、七氟-1-萘基、1-氟-2-萘基、5-氟-2-萘基、6-氟-

2-萘基、7-氟-2-萘基、5,7-二氟-2-萘基、七氟-2-萘基等。

【0092】作為前述氟芳基，考慮含有氟原子之寡聚苯胺衍生物對有機溶劑之溶解性、含有氟原子之寡聚苯胺衍生物之電荷傳輸性、含有氟原子之寡聚苯胺衍生物之原料之易於取得性等之平衡時，以可被氫基、氯原子、溴原子、碘原子、硝基、碳數1~20之烷基、碳數1~20之氟烷基或者碳數1~20之氟烷氧基取代之經3以上之氟原子取代之苯基為較佳。

【0093】作為前述氟烷氧基，只要是碳原子上之至少1個之氫原子經氟原子取代之烷氧基即可，不特別限定，可列舉例如氟甲氧基、二氟甲氧基、三氟甲氧基、1-氟乙氧基、2-氟乙氧基、1,2-二氟乙氧基、1,1-二氟乙氧基、2,2-二氟乙氧基、1,1,2-三氟乙氧基、1,2,2-三氟乙氧基、2,2,2-三氟乙氧基、1,1,2,2-四氟乙氧基、1,2,2,2-四氟乙氧基、1,1,2,2,2-五氟乙氧基、1-氟丙氧基、2-氟丙氧基、3-氟丙氧基、1,1-二氟丙氧基、1,2-二氟丙氧基、1,3-二氟丙氧基、2,2-二氟丙氧基、2,3-二氟丙氧基、3,3-二氟丙氧基、1,1,2-三氟丙氧基、1,1,3-三氟丙氧基、1,2,3-三氟丙氧基、1,3,3-三氟丙氧基、2,2,3-三氟丙氧基、2,3,3-三氟丙氧基、3,3,3-三氟丙氧基、1,1,2,2-四氟丙氧基、1,1,2,3-四氟丙氧基、1,2,2,3-四氟丙氧基、1,3,3,3-四氟丙氧基、2,2,3,3-四氟丙氧基、2,3,3,3-四氟丙氧基、1,1,2,2,3-五氟丙氧基、1,2,2,3,3-五氟丙氧基、1,1,3,3,3-五氟丙氧基、1,2,3,3,3-五氟丙氧基、2,2,3,3,3-五氟丙氧基、七氟丙氧基

等。

【0094】前述取代芳基，只要是碳原子上之至少1個之氫原子為碳數1~20之氟烷基、碳數3~20之氟環烷基、碳數4~20之氟雙環烷基、碳數2~20之氟烯基或經碳數2~20之氟炔基取代之芳基即可，不特別限定，可列舉例如2-(三氟甲基)苯基、3-(三氟甲基)苯基、4-(三氟甲基)苯基、4-乙氧基-3-(三氟甲基)苯基、3-氟-4-三氟甲基苯基、4-氟-3-三氟甲基苯基、4-氟-2-三氟甲基苯基、2-氟-5-(三氟甲基)苯基、3-氟-5-(三氟甲基)苯基、3,5-二(三氟甲基)苯基、2,4,6-三(三氟甲基)苯基、4-(五氟乙基)苯基、4-(3,3,3-三氟丙基)苯基、2,3,5,6-四氟-4-三氟甲基苯基、4-(全氟乙烯基)苯基、4-(全氟丙烯基)苯基、4-(全氟丁烯基)苯基等。

【0095】作為前述取代芳基，考慮含有氟原子之寡聚苯胺衍生物對有機溶劑之溶解性、含有氟原子之寡聚苯胺衍生物之原料之易於取得性等之平衡時，以被碳數3~20之氟環烷基、碳數4~20之氟雙環烷基、碳數2~20之氟烯基或者碳數2~20之氟炔基取代之同時，可被氰基、鹵素原子或者碳數1~20之氟烷氧基取代之苯基(以下，為了方便起見，亦稱為取代苯基)為較佳，經1~3個之三氟甲基取代之苯基為又較佳，以p-三氟甲基苯基為又更較佳。

【0096】前述氟芳烷基，只要是碳原子上之至少1個之氫原子為經氟原子取代之芳烷基即可，不特別限定，可列舉例如2-氟苄基、3-氟苄基、4-氟苄基、2,3-二氟苄

基、2,4-二氟苄基、2,5-二氟苄基、2,6-二氟苄基、3,4-二氟苄基、3,5-二氟苄基、2,3,4-三氟苄基、2,3,5-三氟苄基、2,3,6-三氟苄基、2,4,5-三氟苄基、2,4,6-三氟苄基、2,3,4,5-四氟苄基、2,3,4,6-四氟苄基、2,3,5,6-四氟苄基、2,3,4,5,6-五氟苄基等。

【0097】前述取代芳烷基，只要是碳原子上之至少1個之氫原子為碳數1~20之氟烷基、碳數3~20之氟環烷基、碳數4~20之氟雙環烷基、碳數2~20之氟烯基或經碳數2~20之氟炔基取代之芳烷基即可，不特別限定，可列舉例如2-三氟甲基苄基、3-三氟甲基苄基、4-三氟甲基苄基、2,4-二(三氟甲基)苄基、2,5-二(三氟甲基)苄基、2,6-二(三氟甲基)苄基、3,5-二(三氟甲基)苄基、2,4,6-三(三氟甲基)苄基等。

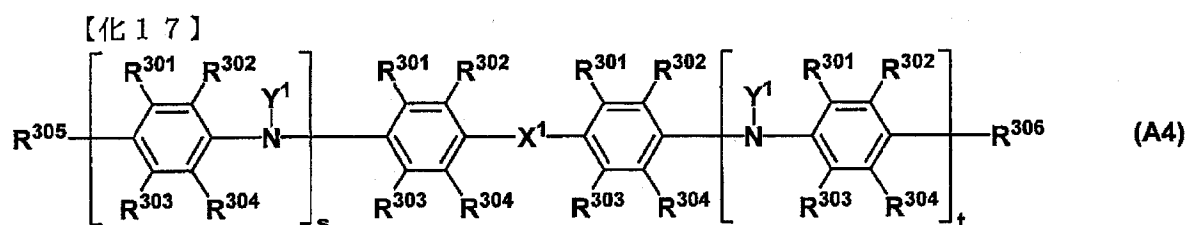
【0098】此等之中， Ar^F 係以前述可被取代之碳數1~20之氟烷基、前述可被取代之碳數6~20之氟芳基或前述取代芳基為較佳，以前述可被取代之碳數6~20之氟芳基或前述取代芳基為又較佳，以前述可被取代之氟苯基或前述取代苯基為又更較佳，以前述可被取代之三氟苯基、前述可被取代之四氟苯基、前述可被取代之五氟苯基或經1~3個之三氟甲基取代之苯基為更佳。

【0099】式(A3)中， r 為1~20之整數，由對於含有氟原子之寡聚苯胺衍生物之溶劑之溶解性之觀點而言，以10以下為較佳，以8以下為又較佳，以5以下為又更較佳，以4以下為更佳。又，由提高含有氟原子之寡聚苯胺衍生物

之電荷傳輸性之觀點而言，以2以上為較佳，以3以上為又較佳，考慮溶解性與電荷傳輸性之平衡時，以3為最佳。

【0100】式(A3)所表示之含有氟原子之寡聚苯胺衍生物係可依據例如國際公開第2016/117521號或國際公開第2016/190326號所記載之方法來製造。

【0101】又，前述苯胺衍生物亦可使用下述式(A4)所表示之苯胺衍生物。



【0102】式(A4)中， X^1 為 $-NY^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-(CR^{307}R^{308})_L-$ 或單鍵，當s或t為0之時，為 $-NY^1-$ 。

【0103】式(A4)中， Y^1 各自獨立為氫原子、或者可被 Z^{21} 取代之碳數1~20之烷基、碳數2~20之烯基或者碳數2~20之炔基、或可被 Z^{22} 取代之碳數6~20之芳基或者碳數2~20之雜芳基。

【0104】作為碳數1~20之烷基、碳數2~20之烯基、碳數2~20之炔基、碳數6~20之芳基及碳數2~20之雜芳基之具體例可列舉與前述同樣者。

【0105】 R^{307} 及 R^{308} 各自獨立為氫原子、氯原子、溴原子、碘原子、硝基、氰基、胺基、醛基、羥基、巰基、磺酸基或者羧基、或者可被 Z^{21} 取代之碳數1~20之烷基、

碳數 2~20 之烯基或者碳數 2~20 之炔基、或者可被 Z^{22} 取代之碳數 6~20 之芳基或者碳數 2~20 之雜芳基、或 $-NHY^2$ 、 $-NY^3Y^4$ 、 $-C(O)Y^5$ 、 $-OY^6$ 、 $-SY^7$ 、 $-SO_3Y^8$ 、 $-C(O)OY^9$ 、 $-OC(O)Y^{10}$ 、 $-C(O)NHY^{11}$ 或者 $-C(O)NY^{12}Y^{13}$ 基。

【0106】 $Y^2 \sim Y^{13}$ 各自獨立為可被 Z^{21} 取代之碳數 1~20 之烷基、碳數 2~20 之烯基或者碳數 2~20 之炔基、或可被 Z^{22} 取代之碳數 6~20 之芳基或者碳數 2~20 之雜芳基。

【0107】 Z^{21} 為氯原子、溴原子、碘原子、硝基、氰基、胺基、醛基、羥基、巰基、磺酸基或者羧基、或可被 Z^{23} 取代之碳數 6~20 之芳基或者碳數 2~20 之雜芳基。

【0108】 Z^{22} 為氯原子、溴原子、碘原子、硝基、氰基、胺基、醛基、羥基、巰基、磺酸基或者羧基、或可被 Z^{23} 取代之碳數 1~20 之烷基、碳數 2~20 之烯基或者碳數 2~20 之炔基。

【0109】 Z^{23} 為氯原子、溴原子、碘原子、硝基、氰基、胺基、醛基、羥基、巰基、磺酸基、或羧基。

【0110】 R^{307} 、 R^{308} 及 $Y^2 \sim Y^{13}$ 所表示之烷基、烯基、炔基、芳基及雜芳基可列舉與前述同樣者。

【0111】 此等之中，作為 R^{307} 及 R^{308} ，以氫原子或可被 Z^{21} 取代之碳數 1~20 之烷基為較佳，以氫原子或可被 Z^{21} 取代之甲基為又較佳，兩者以氫原子為最佳。

【0112】 又，L 表示以 $-(CR^{307}R^{308})-$ 所表示之 2 價基之數，為 1~20 之整數，以 1~10 為較佳，以 1~5 為又較佳，以 1~2 為又更較佳，以 1 為最佳。尚，當 L 為 2 以上之時，

複數個之 R^{307} 可相互相同亦可相異，複數個之 R^{308} 也可相互相同亦可相異。

【0113】特別是作為 X^1 ，以 $-NY^1$ - 或單鍵為較佳。又，作為 Y^1 ，以氫原子或可被 Z^{21} 取代之碳數 1~20 之烷基為較佳，以氫原子或可被 Z^{21} 取代之甲基為又較佳，以氫原子最佳。

【0114】式 (A4) 中， $R^{301} \sim R^{306}$ 各自獨立為氫原子、氯原子、溴原子、碘原子、硝基、氰基、胺基、醛基、羥基、巰基、磺酸基或者羧基、或者可被 Z^{21} 取代之碳數 1~20 之烷基、碳數 2~20 之烯基或者碳數 2~20 之炔基、或者可被 Z^{22} 取代之碳數 6~20 之芳基或者碳數 2~20 之雜芳基、或 $-NHY^2$ 、 $-NY^3Y^4$ 、 $-C(O)Y^5$ 、 $-OY^6$ 、 $-SY^7$ 、 $-SO_3Y^8$ 、 $-C(O)OY^9$ 、 $-OC(O)Y^{10}$ 、 $-C(O)NHY^{11}$ 或者 $-C(O)NY^{12}Y^{13}(Y^2 \sim Y^{13}$ 係與前述相同。)。此等烷基、烯基、炔基、芳基及雜芳基可列舉與前述同樣者。

【0115】特別是式 (A4) 中，作為 $R^{301} \sim R^{304}$ ，以氫原子、鹵素原子、可被 Z^{21} 取代之碳數 1~10 之烷基、或可被 Z^{22} 取代之碳數 6~14 之芳基為較佳，以氫原子、或碳數 1~10 之烷基為又較佳，以全部為氫原子為最佳。

【0116】又，作為 R^{305} 及 R^{306} ，以氫原子、氯原子、溴原子、碘原子、可被 Z^{21} 取代之碳數 1~10 之烷基、可被 Z^{22} 取代之碳數 6~14 之芳基、或可被 Z^{22} 取代之二苯基胺基 (即， Y^3 及 Y^4 為可被 Z^{22} 取代之苯基的 $-NY^3Y^4$ 基) 為較佳，以氫原子、或二苯基胺基為又較佳，同時以氫原子或二苯

基胺基為又更較佳。

【0117】此等之中， $R^{301} \sim R^{304}$ 為氫原子或碳數1~10之烷基、 R^{305} 及 R^{306} 為氫原子或二苯基胺基， X^1 為 $-NY^1-$ 或單鍵，且 Y^1 為氫原子或甲基之組合為較佳， $R^{301} \sim R^{304}$ 為氫原子， R^{305} 及 R^{306} 同時為氫原子或二苯基胺基， X^1 為 $-NH-$ 或單鍵之組合為又較佳。

【0118】式(A4)中， s 及 t 各自獨立為0以上之整數，滿足 $1 \leq s+t \leq 20$ ，但是考慮所得之薄膜之電荷傳輸性與苯胺衍生物之溶解性之平衡時，較佳為滿足 $2 \leq s+t \leq 8$ ，又較佳為滿足 $2 \leq s+t \leq 6$ ，又更較佳為滿足 $2 \leq s+t \leq 4$ 。

【0119】 $Y^1 \sim Y^{13}$ 及 $R^{301} \sim R^{308}$ 中， Z^{21} 較佳為氯原子、溴原子、碘原子、或可被 Z^{23} 取代之碳數6~20之芳基，又較佳為氯原子、溴原子、碘原子、或可被 Z^{23} 取代之苯基，最佳為不存在(即，非取代)。

【0120】 Z^{22} 較佳為氯原子、溴原子、碘原子、或可被 Z^{23} 取代之碳數1~20之烷基，又較佳氯原子、溴原子、碘原子、或可被 Z^{23} 取代之碳數1~4之烷基，最佳為不存在(即，非取代)。

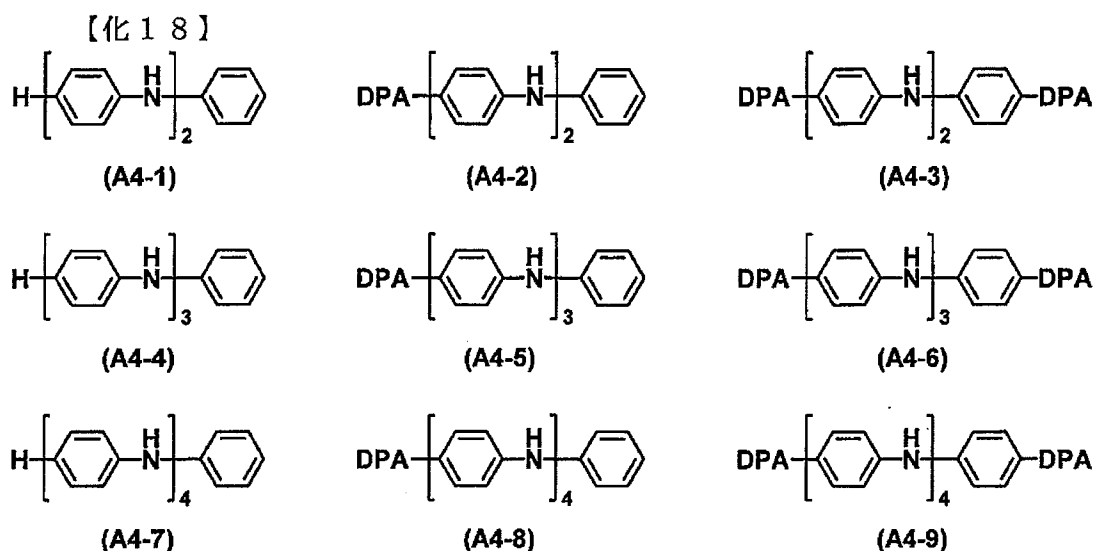
【0121】 Z^{23} 較佳為氯原子、溴原子或碘原子，最佳為不存在(即，非取代)。

【0122】 $Y^1 \sim Y^{13}$ 及 $R^{301} \sim R^{308}$ 中，烷基、烯基及炔基之碳數，較佳為10以下，又更佳為6以下，又更較佳為4以下。又，芳基及雜芳基之碳數，較佳為14以下，又較佳為10以下，又更較佳為6以下。

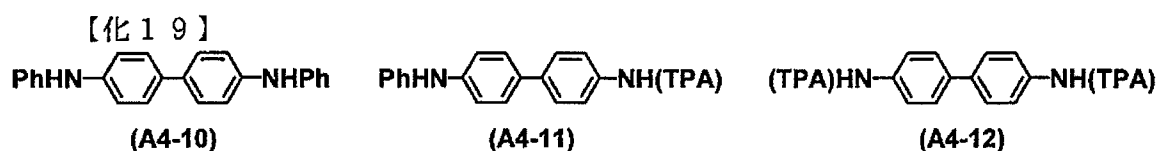
【0123】式(A4)所表示之苯胺衍生物，可依據例如 Bulletin of Chemical Society of Japan, 67, pp. 1749-1752 (1994)、Synthetic Metals, 84, pp. 119-120 (1997)、Thin Solid Films, 520(24), pp. 7157-7163 (2012)、國際公開第 2008/032617 號、國際公開第 2008/032616 號、國際公開第 2008/129947 號、國際公開第 2013/084664 號等所記載的方法來製造。

【0124】作為式(A4)表示之苯胺衍生物之具體例，可列舉下述式(A4-1)~(A4-12)表示者，但是不限定於此等。尚，下述式中，DPA為二苯基胺基，Ph為苯基，TPA為p-(二苯基胺基)苯基。

【0125】



【0126】



【0127】尚，前述電荷傳輸性物質係可單獨1種或組合2種以上來使用。

【0128】

[有機溶劑]

作為調製本發明之電荷傳輸性清漆時所用的有機溶劑，可使用可良好地溶解前述苯胺衍生物及前述磺酸酯化合物的高溶解性溶劑。為了溶解未經酯化之磺酸化合物，對於必須含有至少1種的高極性溶劑，而前述磺酸酯化合物，不拘溶劑之極性，可溶解於溶劑中。本發明中，低極性溶劑係定義為在頻率100kHz下之比介電常數未達7者，高極性溶劑係定義為在頻率100kHz下之比介電常數為7以上者。

【0129】

低極性溶劑，可列舉例如氯仿、氯苯等之氯系溶劑；甲苯、二甲苯、四氫萘(tetralin)、環己基苯、癸基苯等之芳香族烴系溶劑；

1-辛醇、1-壬醇、1-癸醇等之脂肪族醇系溶劑；四氫呋喃、二噁烷、苯甲醚、4-甲氧基甲苯、3-苯氧基甲苯、二苄醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇丁基甲醚、三乙二醇二甲醚、三乙二醇丁基甲醚等之醚系溶劑；

苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸異戊酯、鄰苯二甲酸雙(2-乙基己基)酯、馬來酸二丁酯、草酸二丁酯、乙酸己酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯等之酯系溶劑等。

【0130】又，高極性溶劑，可列舉例如N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基異丁基醯胺、N-甲基吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等之醯胺系溶劑；

乙基甲基酮、異佛爾酮、環己酮等之酮系溶劑；

乙腈、3-甲氧基丙腈等之氰基系溶劑；

乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇等之多元醇系溶劑；二乙二醇單甲醚、二乙二醇單苯醚、三乙二醇單甲醚、二丙二醇單甲醚、苄醇、2-苯氧基乙醇、2-苄氧基乙醇、3-苯氧基苄醇、四氫糠醇等之脂肪族醇以外之一元醇系溶劑；

二甲基亞砷等之亞砷系溶劑。此等之溶劑可配合用途，使用單獨1種或混合2種以上來使用。

【0131】尚，電荷傳輸性物質均完全溶解於前述溶劑中，或成為均勻分散的狀態為較佳，又較佳為完全溶解。

【0132】作為電荷傳輸性清漆之調製法，不特別限定，但可列舉例如以任意之順序或同時將電荷傳輸性物質、電子接受性物質前驅物等添加於溶劑之方法。又，當有機溶劑有複數個之情形時，首先使電荷傳輸性物質、電子接受性物質前驅物等溶解於1種之溶劑，可對於其添加其他之溶劑，可依序或同時使電荷傳輸性物質、摻雜劑等溶解於複數個之有機溶劑之混和溶劑中。

【0133】前述電荷傳輸性清漆從可再現性佳得到更高平坦性之薄膜的觀點而言，使電荷傳輸性物質、電子接受性物質前驅物等溶解於有機溶劑後，使用次微米(Sub-

micro)等級的過濾器等進行過濾為佳。

【0134】本發明之清漆中之固體成分濃度，從抑制電荷傳輸性物質之析出同時，確保充分的膜厚的觀點而言，通常為0.1~20質量%左右，較佳為0.5~10質量%。尚，在此所謂的固體成分係指自清漆所包含之成分中去除溶劑後的成分。本發明之清漆的黏度，通常在25℃下為1~50mPa·s。

【0135】又，前述固體成分中，電子接受性物質前驅物之含量係以莫耳比表示，相對於電荷傳輸性物質1，較佳為0.01~20左右，又較佳為0.05~15左右。

【0136】本發明之電荷傳輸性清漆可進而包含有機矽烷化合物。作為前述有機矽烷化合物可列舉二烷氧基矽烷化合物、三烷氧基矽烷化合物或四烷氧基矽烷化合物。作為有機矽烷化合物，特別是以二烷氧基矽烷化合物或三烷氧基矽烷化合物為較佳，以三烷氧基矽烷化合物為又較佳。有機矽烷化合物可單獨1種或組合2種以上來使用。

【0137】相對於電荷傳輸性物質及摻雜劑的總質量，有機矽烷化合物的含量通常為0.1~50質量%左右，考慮抑制所獲得薄膜之電荷傳輸性降低，並且可提高以在被稱為電洞傳輸層或發光層的陽極的相反側向與電洞注入層接觸的方式層合的層注入電洞的能力，其含量較佳為0.5~40質量%左右，又較佳為0.8~30質量%左右，又更較佳為1~20質量%左右。

【0138】

[電荷傳輸性薄膜]

藉由將本發明之電荷傳輸性清漆塗佈於基材上使乾燥，可在基材上形成電荷傳輸性薄膜。

【0139】作為清漆之塗佈方法，可列舉浸漬法、旋轉塗佈法、轉印印刷法、輥塗法、刷毛塗佈、噴墨法、噴霧法、狹縫塗佈法等，但是不限定於此等。配合塗佈方法，調節清漆之黏度及表面張力為較佳。

【0140】又，使用本發明之清漆的情形時，液膜之乾燥條件亦無特別限定，例如有使用加熱板之加熱煅燒。通常為 $100\sim 260^{\circ}\text{C}$ 左右的範圍內，以1分鐘～1小時左右的加熱煅燒，可得到乾燥膜。尚，煅燒環境亦不特別限定。

【0141】電荷傳輸性薄膜之膜厚，不特別限定，作為有機EL元件之機能層使用之情形時，較佳為 $5\sim 200\text{nm}$ 。作為改變膜厚的方法，例如有改變清漆中之固體成分濃度，或改變塗佈時之基板上之溶液量等的方法。

【0142】

[有機EL元件]

本發明之有機EL元件係具有一對電極，在此等電極之間，具備前述本發明之電荷傳輸性薄膜者。

【0143】作為有機EL元件之代表的構成，可列舉下述(a)～(f)，但是不限定於此等。尚，下述構成中，必要時，亦可在發光層與陽極之間設置電子阻擋層等，在發光層與陰極之間設置電洞(hole)阻擋層等。又，電洞注入層、電洞傳輸層或電洞注入傳輸層亦可兼具作為電子阻擋

層(electron blocking layer)等的功能，電子注入層、電子傳輸層或電子注入傳輸層，亦可兼具作為電洞阻擋層等的功能。

(a)陽極/電洞注入層/電洞傳輸層/發光層/電子傳輸層/電子注入層/陰極

(b)陽極/電洞注入層/電洞傳輸層/發光層/電子注入傳輸層/陰極

(c)陽極/電洞注入傳輸層/發光層/電子傳輸層/電子注入層/陰極

(d)陽極/電洞注入傳輸層/發光層/電子注入傳輸層/陰極

(e)陽極/電洞注入層/電洞傳輸層/發光層/陰極

(f)陽極/電洞注入傳輸層/發光層/陰極

【0144】「電洞注入層」、「電洞傳輸層」及「電洞注入傳輸層」係指在發光層與陽極之間所形成的層，具有將電洞由陽極傳輸至發光層之機能者。在發光層與陽極之間，設置僅1層電洞傳輸性材料層的情形時，此為「電洞注入傳輸層」，在發光層與陽極之間，設置2層以上之電洞傳輸性材料層的情形時，接近陽極的層為「電洞注入層」，此以外的層為「電洞傳輸層」。特別是電洞注入層及電洞注入傳輸層，可使用不僅來自陽極之電洞接受性，且各自對電洞傳輸層及發光層之電洞注入性也亦優異的薄膜。

【0145】「電子注入層」、「電子傳輸層」及「電子

注入傳輸層」係指在發光層與陰極之間所形成的層，具有將電子自陰極傳輸至發光層之機能者。發光層與陰極之間，設置僅1層電子傳輸性材料層的情形時，此為「電子注入傳輸層」，在發光層與陰極之間設置2層以上之電子傳輸性材料之層的情形時，接近陰極的層為「電子注入層」，此外的層為「電子傳輸層」。

【0146】「發光層」係指具有發光機能之有機層，於採用摻雜系統的情形時，包含主體材料與摻雜劑材料。此時，主體材料主要為促進電子與電洞之再結合，具有使激子關閉於發光層內之機能，摻雜劑材料為具有使再結合所得到之激子有效率地發光的機能。磷光元件的情形時，主體材料主要為具有以摻雜劑生成之激子關閉於發光層內的機能。

【0147】使用本發明之電荷傳輸性清漆製作有機EL元件情形時的使用材料或製作方法，可列舉如下述者，但並不限定於此等。

【0148】使用的電極基板，預先以洗劑、醇、純水等進行液體洗淨淨化為較佳，例如陽極基板係在使用前，進行UV臭氧處理、氧-電漿處理等的表面處理為較佳。但是陽極材料以有機物為主成份之情形時，亦可不進行表面處理。

【0149】由本發明之電荷傳輸性清漆所得的薄膜為電洞注入層之情形時的本發明之有機EL元件之製作方法之一例，如下述。

基-萸、N,N'-雙(萘-1-基)-N,N'-雙(苯基)-9,9-二甲基-萸、N,N'-雙(3-甲基苯基)-N,N'-雙(苯基)-9,9-二苯基-萸、N,N'-雙(萘-1-基)-N,N'-雙(苯基)-9,9-二苯基-萸、N,N'-雙(萘-1-基)-N,N'-雙(苯基)-2,2'-二甲基聯苯胺、2,2',7,7'-四(N,N-二苯基胺基)-9,9-旋環雙萸、9,9-雙[4-(N,N-雙-聯苯基-4-基-胺基)苯基]-9H-萸、9,9-雙[4-(N,N-雙-萘-2-基-胺基)苯基]-9H-萸、9,9-雙[4-(N-萘-1-基-N-苯基胺基)-苯基]-9H-萸、2,2',7,7'-四[N-萘基(naphthalenyl)(苯基)-胺基]-9,9-旋環雙萸、N,N'-雙(菲-9-基)-N,N'-雙(苯基)-聯苯胺、2,2'-雙[N,N-雙(聯苯基-4-基)胺基]-9,9-旋環雙萸、2,2'-雙(N,N-二苯基胺基)-9,9-旋環雙萸、二-[4-(N,N-二(p-甲基苯基)胺基)-苯基]環己烷、2,2',7,7'-四(N,N-二(p-甲基苯基)胺基)-9,9-旋環雙萸、N,N,N',N'-四-萘-2-基-聯苯胺、N,N,N',N'-四-(3-甲基苯基)-3,3'-二甲基聯苯胺、N,N'-二(萘基)-N,N'-二(萘-2-基)-聯苯胺、N,N,N',N'-四(萘基)-聯苯胺、N,N'-二(萘-2-基)-N,N'-二苯基聯苯胺-1,4-二胺、N¹,N⁴-二苯基-N¹,N⁴-二(m-甲基苯基)苯-1,4-二胺、N²,N²,N⁶,N⁶-四苯基萘-2,6-二胺、參(4-(喹啉-8-基)苯基)胺、2,2'-雙(3-(N,N-二(p-甲基苯基)胺基)苯基)聯苯、4,4',4''-三[3-甲基苯基(苯基)胺基]三苯基胺(m-MTDATA)、4,4',4''-三[1-萘基(苯基)胺基]三苯基胺(1-TNATA)等之三芳基胺類、5,5''-雙-{4-[雙(4-甲基苯基)胺基]苯基}-2,2':5',2''-第三噻吩(BMA-3T)等之寡聚噻吩類等之電洞傳輸性低分子材料等。

【0154】作為形成發光層之材料，可列舉三(8-羥基喹啉(hydroxyquinolinato))鋁(III)(Alq₃)、雙(8-羥基喹啉)鋅(II)(Znq₂)、雙(2-甲基-8-羥基喹啉)-4-(p-苯基苯酚)鋁(III)(BALq)、4,4'-雙(2,2-二苯基乙烯基)聯苯、9,10-二(萘-2-基)蒽、2-tert-丁基-9,10-二(萘-2-基)蒽、2,7-雙[9,9-二(4-甲基苯基)-芴-2-基]-9,9-二(4-甲基苯基)芴、2-甲基-9,10-雙(萘-2-基)蒽、2-(9,9-旋環雙芴(spirobifluorene)-2-基)-9,9-旋環雙芴、2,7-雙(9,9-旋環雙芴-2-基)-9,9-旋環雙芴、2-[9,9-二(4-甲基苯基)-芴-2-基]-9,9-二(4-甲基苯基)芴、2,2'-二芴基-9,9-旋環雙芴、1,3,5-三(芴-1-基)苯、9,9-雙[4-(芴基)苯基]-9H-芴、2,2'-二(9,10-二苯基蒽)、2,7-二芴基-9,9-旋環雙芴、1,4-二(芴-1-基)苯、1,3-二(芴-1-基)苯、6,13-二(聯苯-4-基)稠五苯(pentacene)、3,9-二(萘-2-基)芴、3,10-二(萘-2-基)芴、三[4-(芴基)-苯基]胺、10,10'-二(聯苯-4-基)-9,9'-二蒽、N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基-[1,1':4',1'':4'',1'''-聯四苯(Quaterphenyl)]-4,4'''-二胺、4,4'-二[10-(萘-1-基)蒽-9-基]聯苯、二苯并{[f,f']-4,4',7,7'-四苯基}二蒽並[1,2,3-cd:1',2',3'-lm]芴、1-(7-(9,9'-二蒽-10-基)-9,9-二甲基-9H-芴-2-基)芴、1-(7-(9,9'-二蒽-10-基)-9,9-二己基-9H-芴-2-基)芴、1,3-雙(咔唑-9-基)苯、1,3,5-三(咔唑-9-基)苯、4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺、4,4'-雙(咔唑-9-基)聯苯(CBP)、4,4'-雙(咔唑-9-基)-2,2'-二甲基聯苯、2,7-雙(咔唑-9-基)-9,9-二甲基芴、2,2',7,7'-四(咔唑-9-基)-9,9-旋環雙芴、2,7-雙(咔唑-9-基)-

9,9-二(p-甲苯基)蒾、9,9-雙[4-(咪唑-9-基)-苯基]蒾、2,7-雙(咪唑-9-基)-9,9-旋環雙蒾、1,4-雙(三苯基矽烷基)苯、1,3-雙(三苯基矽烷基)苯、雙(4-N,N-二乙胺基-2-甲基苯基)-4-甲基苯基甲烷、2,7-雙(咪唑-9-基)-9,9-二辛基蒾、4,4''-二(三苯基矽烷基)-p-聯三苯、4,4'-二(三苯基矽烷基)聯苯、9-(4-tert-丁基苯基)-3,6-雙(三苯基矽烷基)-9H-咪唑、9-(4-tert-丁基苯基)-3,6-二(三苯基(三苯基(trityl))-9H-咪唑、9-(4-tert-丁基苯基)-3,6-雙(9-(4-甲氧基苯基)-9H-蒾-9-基)-9H-咪唑、2,6-雙(3-(9H-咪唑-9-基)苯基)吡啶、三苯基(4-(9-苯基-9H-蒾-9-基)苯基)矽烷、9,9-二甲基-N,N-二苯基-7-(4-(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基)苯基)-9H-蒾-2-胺、3,5-雙(3-(9H-咪唑-9-基)苯基)吡啶、9,9-旋環雙蒾-2-基-二苯基-膦(phosphine)氧化物、9,9'-(5-(三苯基矽烷基)-1,3-伸苯基)雙(9H-咪唑)、3-(2,7-雙(磷酸二苯基(Diphenylphosphoryl))-9-苯基-9H-蒾-9-基)-9-苯基-9H-咪唑、4,4,8,8,12,12-六(p-甲苯基)-4H-8H-12H-12C-氮雜二苯并[cd,mn]蒾、4,7-二(9H-咪唑-9-基)-1,10-啡繞啉(phenanthroline)、2,2'-雙(4-(咪唑-9-基)苯基)聯苯、2,8-雙(磷酸二苯基)二苯并[b,d]噻吩、雙(2-甲基苯基)二苯基矽烷、雙[3,5-二(9H-咪唑-9-基)苯基]二苯基矽烷、3,6-雙(咪唑-9-基)-9-(2-乙基-己基)-9H-咪唑、3-(磷酸二苯)-9-(4-(磷酸二苯)苯基)-9H-咪唑、3,6-雙[(3,5-二苯基)苯基]-9-苯基咪唑等。可藉由此等材料與發光性摻雜劑進行共蒸鍍，而形成發光層。

【0155】作為發光性摻雜劑，可列舉3-(2-苯并噻唑基)-7-(二乙胺基)香豆素、2,3,6,7-四氫-1,1,7,7-四甲基-1H,5H,11H-10-(2-苯并噻唑基)喹啉基(quinolizino)[9,9a,1gh]香豆素、喹吡啶酮、N,N'-二甲基-喹吡啶酮、三(2-苯基吡啶)銻(III)(Ir(ppy)₃)、雙(2-苯基吡啶)(乙醯丙酮(acetylacetonate))銻(III)(Ir(ppy)₂(acac))、三[2-(p-甲苯基)吡啶]銻(III)(Ir(mppy)₃)、9,10-雙[N,N-二(p-甲苯基)胺基]蒽、9,10-雙[苯基(m-甲苯基)胺基]蒽、雙[2-(2-羥基苯基)苯並噻唑(benzothiazolato)]鋅(II)、N¹⁰,N¹⁰,N¹⁰,N¹⁰-四(p-甲苯基)-9,9'-二蒽-10,10'-二胺、N¹⁰,N¹⁰,N¹⁰,N¹⁰-四苯基-9,9'-二蒽-10,10'-二胺、N¹⁰,N¹⁰-二苯基-N¹⁰,N¹⁰-二萘基-9,9'-二蒽-10,10'-二胺、4,4'-雙(9-乙基-3-咪唑乙烯基(carbazovinylylene))-1,1'-聯苯、芘、2,5,8,11-四-tert-丁基芘、1,4-雙[2-(3-N-乙基咪唑基)乙烯基]苯、4,4'-雙[4-(二-p-甲苯胺基)苯乙炔基]聯苯、4-(二-p-甲苯胺基)-4'-[(二-p-甲苯胺基)苯乙炔基]萘、雙[3,5-二氟-2-(2-吡啶基)苯基-(2-羧基吡啶基)]銻(III)、4,4'-雙[4-(二苯胺基)苯乙炔基]聯苯、雙(2,4-二氟苯基吡啶(pyridinato))四(1-吡啶基)硼酸銻(III)、N,N'-雙(萘-2-基)-N,N'-雙(苯基)-三(9,9-二甲基伸萘基(fluorenylene))、2,7-雙{2-[苯基(m-甲苯基)胺基]-9,9-二甲基-萘-7-基}-9,9-二甲基-萘、N-(4-((E)-2-(6((E)-4-(二苯胺基)苯乙炔基)萘-2-基)乙烯基)苯基)-N-苯基苯胺、fac-銻(III)三(1-苯基-3-甲基苯并咪唑啉-2-亞基-C,C²)、mer-銻(III)三(1-苯基-3-甲基苯并咪唑啉-2-亞基-C,C²)、2,7-雙[4-

(二苯胺基)苯乙炔基]-9,9-旋環雙萘、6-甲基-2-(4-(9-(4-(6-甲基苯并[d]噻唑-2-基)苯基)蔥-10-基)苯基)苯并[d]噻唑、1,4-二[4-(N,N-二苯基)胺基]苯乙炔基苯、1,4-雙(4-(9H-吡啶-9-基)苯乙炔基)苯、(E)-6-(4-(二苯胺基)苯乙炔基)-N,N-二苯基萘-2-胺、雙(2,4-二氟苯基吡啶)(5-(吡啶-2-基)-1H-四唑鹽)銻(III)、雙(3-三氟甲基-5-(2-吡啶基)吡啶)((2,4-二氟苄基)二苯基磷酸酯)銻(III)、雙(3-三氟甲基-5-(2-吡啶基)吡啶鹽)(苄基二苯基磷酸酯)銻(III)、雙(1-(2,4-二氟苄基)-3-甲基苯并咪唑鹽)(3-(三氟甲基)-5-(2-吡啶基)-1,2,4-三唑(triazolate))銻(III)、雙(3-三氟甲基-5-(2-吡啶基)吡啶鹽)(4',6'-二氟苯基吡啶鹽(pyridinate))銻(III)、雙(4',6'-二氟苯基吡啶(pyridinato))(3,5-雙(三氟甲基)-2-(2'-吡啶基)吡咯鹽)銻(III)、雙(4',6'-二氟苯基吡啶)(3-(三氟甲基)-5-(2-吡啶基)-1,2,4-三唑)銻(III)、(Z)-6-三甲苯基-N-(6-三甲苯基喹啉-2(1H)-亞基)喹啉-2-胺-BF₂、(E)-2-(2-(4-(二甲胺基)苯乙炔基)-6-甲基-4H-吡喃-4-亞基)丙二腈、4-(二氰基亞甲基)-2-甲基-6-久洛尼啶基-9-二烯基-4H-吡喃、4-(二氰基亞甲基)-2-甲基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛尼啶基-9-二烯基)-4H-吡喃、4-(二氰基亞甲基)-2-tert-丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛尼啶-4-基-乙炔基)-4H-吡喃、三(二苯甲醯基甲烷)啡繞啉(phenanthroline)銻(III)、5,6,11,12-四苯基稠四苯、雙(2-苯并[b]噻吩-2-基-吡啶)(乙醯丙酮)銻(III)、三(1-苯基異喹啉)銻(III)、雙(1-苯基異喹啉)(乙醯丙酮)銻(III)、雙[1-(9,9-二甲基-9H-萘-

2-基)-異喹啉](乙醯丙酮)銻(III)、雙[2-(9,9-二甲基-9H-蒽-2-基)喹啉](乙醯丙酮)銻(III)、三[4,4'-二-tert-丁基-(2,2')-聯吡啶]鈦(III)·雙(六氟磷酸酯)、三(2-苯基喹啉)銻(III)、雙(2-苯基喹啉)(乙醯丙酮)銻(III)、2,8-二-tert-丁基-5,11-雙(4-tert-丁基苯基)-6,12-二苯基稠四苯、雙(2-苯基苯并偶氮(benzodiazoleate))(乙醯丙酮)銻(III)、5,10,15,20-四苯基四苯并卟啉鉑、鐵(II)雙(3-三氟甲基-5-(2-吡啶)-吡啶鹽)二甲基苯基膦(phosphine)、鐵(II)雙(3-(三氟甲基)-5-(4-tert-丁基吡啶基)-1,2,4-三唑)二苯基甲基膦、鐵(II)雙(3-(三氟甲基)-5-(2-吡啶基)-1,2,4-三唑)二甲基苯基膦、鐵(II)雙(3-(三氟甲基)-5-(4-tert-丁基吡啶基)-1,2,4-三唑)二甲基苯基膦、雙[2-(4-n-己基苯基)喹啉](乙醯丙酮)銻(III)、三[2-(4-n-己基苯基)喹啉]銻(III)、三[2-苯基-4-甲基喹啉]銻(III)、雙(2-苯基喹啉)(2-(3-甲基苯基)吡啶鹽)銻(III)、雙(2-(9,9-二乙基-蒽-2-基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑鹽)(乙醯丙酮)銻(III)、雙(2-苯基吡啶)(3-(吡啶-2-基)-2H-苯并哌喃-2-酮)銻(III)、雙(2-苯基喹啉)(2,2,6,6-四甲基庚烷-3,5-二酮)銻(III)、雙(苯基異喹啉)(2,2,6,6-四甲基庚烷-3,5-二酮)銻(III)、銻(III)雙(4-苯基噁吩并[3,2-c]吡啶(pyridinato)-N,C²)乙醯丙酮、(E)-2-(2-tert-丁基-6-(2-(2,6,6-三甲基-2,4,5,6-四氫-1H-吡咯[3,2,1-ij]喹啉-8-基)乙烯基)-4H-吡喃-4-亞基)丙二腈、雙(3-三氟甲基-5-(1-異喹啉基)吡啶鹽)(甲基二苯基膦)鈦、雙[(4-n-己基苯基)異喹啉](乙醯丙酮)銻(III)、鉑(II)八乙基卟吩、雙(2-甲基二苯

并[f,h]喹啉(quinoxaline))(乙醯丙酮)鋇(III)、三[(4-n-己基苯基)異喹啉]鋇(III)等。

【0156】作為形成電子傳輸層的材料，可列舉8-羥基喹啉(quinolinato)-鋇、2,2',2''-(1,3,5-石油醚(benzine)甲苯基)-三(1-苯基-1-H-苯并咪唑)、2-(4-聯苯)5-(4-tert-丁基苯基)-1,3,4-噁二唑、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡繞啉、4,7-二苯基-1,10-啡繞啉、雙(2-甲基-8-喹啉)-4-(苯基苯酚(Phenolato))鋇、1,3-雙[2-(2,2'-聯吡啶-6-基)-1,3,4-氧雜重氮-5-基]苯、6,6'-雙[5-(聯苯-4-基)-1,3,4-氧雜重氮-2-基]-2,2'-聯吡啶、3-(4-聯苯基)-4-苯基-5-tert-丁基苯基-1,2,4-三唑、4-(萘-1-基)-3,5-二苯基-4H-1,2,4-三唑、2,9-雙(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-啡繞啉、2,7-雙[2-(2,2'-聯吡啶-6-基)-1,3,4-氧雜重氮-5-基]-9,9-二甲基芴、1,3-雙[2-(4-tert-丁基苯基)-1,3,4-氧雜重氮-5-基]苯、三(2,4,6-三甲基-3-(吡啶-3-基)苯基)硼烷、1-甲基-2-(4-(萘-2-基)苯基)-1H-咪唑并[4,5f][1,10]啡繞啉、2-(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-啡繞啉、苯基-二芘基磷氧化物、3,3',5,5'-四[(m-吡啶基)-酚-3-基]聯苯、1,3,5-三[(3-吡啶基)-酚-3-基]苯、4,4'-雙(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)聯苯、1,3-雙[3,5-二(吡啶-3-基)苯基]苯、雙(10-羥基苯并[h]喹啉)鋇、二苯基雙(4-(吡啶-3-基)苯基)矽烷、3,5-二(芘-1-基)吡啶等。

【0157】作為形成電子注入層之材料，可列舉氧化鋇(Li_2O)、氧化鎂(MgO)、氧化鋁(Al_2O_3)、氟化鋇(LiF)、氟化鈉(NaF)、氟化鎂(MgF_2)、氟化銫(CsF)、氟化銲

(SrF_2)、三氧化鉬(MoO_3)、鋁、乙醯丙酮鋰($\text{Li}(\text{acac})$)、乙酸鋰、苯甲酸鋰等。

【0158】作為陰極材料可列舉鋁、鎂-銀合金、鋁-鋰合金、鋰、鈉、鉀、銫等。

【0159】又，由本發明之電荷傳輸性清漆所得的薄膜為電洞注入層之情形時，本發明之有機EL元件之製作方法之其他的例，如下述。

【0160】前述有機EL元件製作方法中，取代進行電洞傳輸層、發光層、電子傳輸層、電子注入層之真空蒸鍍操作，而藉由依序形成電洞傳輸層、發光層，可製作具有以本發明之電荷傳輸性清漆形成之電荷傳輸性薄膜的有機EL元件。具體而言，在陽極基板上，塗佈本發明之電荷傳輸性清漆，藉由前述方法製作電洞注入層，其上依序形成電洞傳輸層、發光層，進一步蒸鍍陰極材料，作為有機EL元件。

【0161】使用的陰極及陽極材料，可使用與前述同樣者，可進行同樣的洗淨處理、表面處理。

【0162】作為電洞傳輸層及發光層之形成方法，可列舉在電洞傳輸性高分子材料或發光性高分子材料、或此等中添加有摻雜劑的材料中，添加溶劑進行溶解，或均勻地分散，分別塗佈於電洞注入層或電洞傳輸層上後，藉由煅燒進行成膜的方法。

【0163】作為電洞傳輸性高分子材料，可列舉聚[(9,9-二己基芴基-2,7-二基)-co-(N,N'-雙{p-丁基苯基}-1,4-

二胺基伸苯基)]、聚[(9,9-二辛基芡基-2,7-二基)-co-(N,N'-雙{p-丁基苯基}-1,1'-亞聯苯基-4,4-二胺)]、聚[(9,9-雙{1'-戊烯-5'-基}芡基-2,7-二基)-co-(N,N'-雙{p-丁基苯基}-1,4-二胺基伸苯基)]、聚[N,N'-雙(4-丁基苯基)-N,N'-雙(苯基)-聯苯胺]-聚倍半矽氧烷封端、聚[(9,9-雙(二辛基芡基)-2,7-二基)-co-(4,4'-(N-(p-丁基苯基))二苯基胺)](TFB)等。

【0164】作為發光性高分子材料，可列舉聚(9,9-二烷基芡)(PDAF)等之聚芡衍生物、聚(2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-苯乙炔)(MEH-PPV)等之聚苯乙炔衍生物、聚(3-烷基噻吩)(PAT)等之聚噻吩衍生物、聚乙炔基吡啶(PVCz)等。

【0165】作為溶劑可列舉甲苯、二甲苯、氯仿等。作為溶解或均勻分散法，可列舉攪拌、加熱攪拌、超音波分散等的方法。

【0166】作為塗佈方法不特別限定，可列舉噴墨法、噴霧法、浸漬法、旋轉塗佈法、轉印印刷法、輥塗法、刷毛塗佈等。尚，塗佈係在氮、氬等的惰性氣體下進行為佳。

【0167】煨燒方法可列舉在惰性氣體下或真空中，以烤箱或加熱板加熱的方法。

【0168】由本發明之電荷傳輸性清漆所得的薄膜為電洞注入傳輸層之情形時，本發明之有機EL元件之製作方法之一例如下述。

【0169】陽極基板上形成電洞注入傳輸層，在此電洞

注入傳輸層上，依序設置發光層、電子傳輸層、電子注入層、陰極。發光層、電子傳輸層及電子注入層之形成方法及具體例，可列舉與前述同樣者。

【0170】作為陽極材料、發光層、發光性摻雜劑、形成電子傳輸層及電子阻擋層的材料、陰極材料，可列舉與前述同樣者。

【0171】尚，電極及前述各層間之任意之間，必要時可設置電洞阻擋層(hole blocking layer)、電子阻擋層(electron blocking layer)等。例如形成電子阻擋層的材料，可列舉三(苯基吡唑)銻等。

【0172】構成陽極與陰極及此等之間所形成之層的材料係因製造具備底部發光(Bottom Emission)構造、頂部發光(Top Emission)構造之任一者的元件而異，故考慮該點來選擇適宜材料。

【0173】通常，底部發光構造的元件，在基板側使用透明陽極，由基板側取出光，相對於此，而頂部發光構造的元件則是使用由金屬所成的反射陽極，由與基板相反方向之透明電極(陰極)側取出光。因此，例如就陽極材料而言，製造底部發光構造的元件時，使用ITO等的透明陽極，而製造頂部發光構造的元件時，使用Al/Nd等的反射陽極。

【0174】本發明之有機EL元件，為了防止特性惡化，可使用通常方法，必要時與捕水劑等一同封裝。

[實施例]

【0175】以下，舉實施例及比較例，更具體地說明本發明，但本發明並不受限於下述實施例。尚，實施例中，試料調製及物性分析用的裝置係如以下所示。

(1)¹H-NMR測量：Bruker公司製、Ascend 500

(2)LC/MS：Waters公司製、ZQ 2000

(3)基板洗淨：長州產業(股)製，基板洗淨裝置(減壓電漿方式)

(4)清漆之塗佈：三傘(股)製、旋轉塗佈機MS-A100

(5)膜厚測定：小坂研究所(股)製，微細形狀測定機SURFCORDAR ET-4000

(6)HOD之製作：長州產業(股)製、多機能蒸鍍裝置系統C-E2L1G1-N

(7)HOD之電流-電壓測定：(股)EHC製、I-V-L測定系統

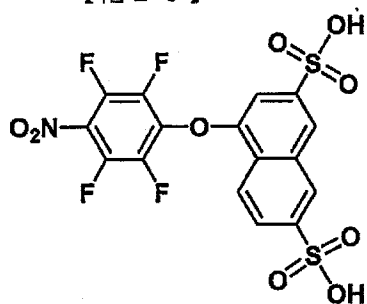
【0176】

[1]化合物之合成

[比較例1-1]磺酸化合物4FNS-4之合成

依據國際公開第2015/111654號所記載的方法，合成下述式所表示之磺酸化合物4FNS-4。

【化20】



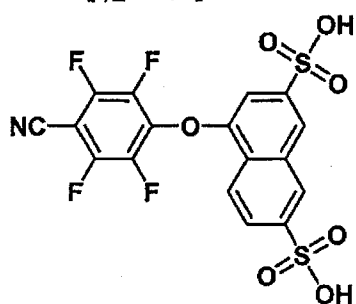
4FNS-4

【0177】

[比較例 1-2] 磺酸化合物 4FNS-2 之合成

依據國際公開第 2009/096352 號所記載的方法，合成下述式所表示之磺酸化合物 4FNS-2。

【化21】

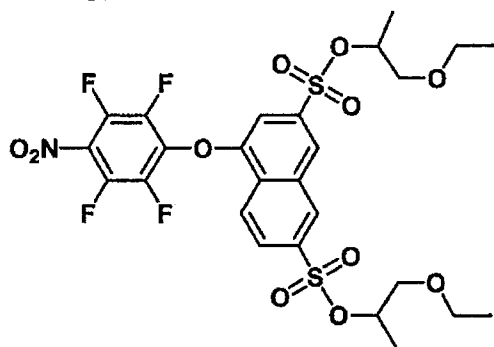


4FNS-2

【0178】

[實施例 1-1] 磺酸酯化合物 4FNS-4-PGEE 之合成

【化22】



4FNS-4-PGEE

【0179】在4FNS-4(4.97g、10mmol)中，加入亞硫醯氯(25g)及作為觸媒之N,N-二甲基甲醯胺(0.4mL)，進行1小時加熱迴流後，餾除亞硫醯氯，得到包含4FNS-4之酸性氯化物(acid chloride)的固體。本化合物未進行進一步純化，而使用於下一步驟。

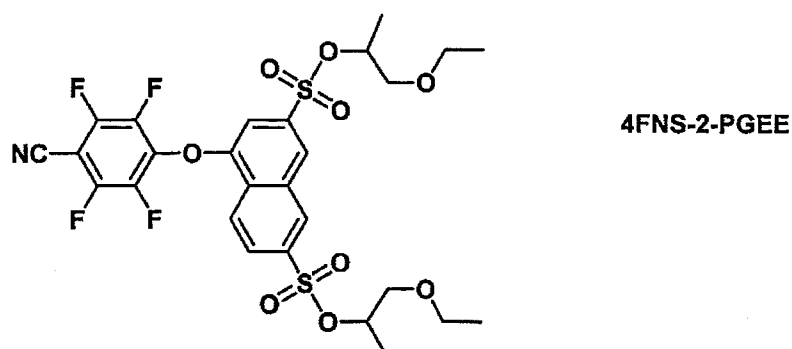
在前述固體中，添加氯仿(30mL)及吡啶(20mL)，於0℃下添加丙二醇單乙醚6.24g(60mmol)。昇溫至室溫，然後攪拌1.5小時。餾除溶劑後添加水，以乙酸乙酯萃取，以硫酸鈉使有機層乾燥。過濾、濃縮後，將所得之粗產物以矽膠管柱層析(己烷/乙酸乙酯)純化，得到磺酸酯化合物4FNS-4-PGEE1.32g的白色固體(收率20%(自4FNS-4之2階段收率))。¹H-NMR及LC/MS之測量結果如以下所示。

¹H-NMR(500MHz, CDCl₃): δ 0.89-0.95(m, 6H), 1.34 and 1.39(a pair of d, J=6.5Hz, 6H), 3.28-3.50(m, 8H), 4.81-4.87(m, 2H), 7.26(s, 1H), 8.22(d, J=9.0Hz, 1H), 8.47(s, 1H), 8.54(d, J=9.0Hz, 1H), 8.68(s, 1H)。

LC/MS (ESI⁺) m/z ; 687 [M+NH₄]⁺

【0180】

[實施例1-2]磺酸酯化合物4FNS-2-PGEE之合成



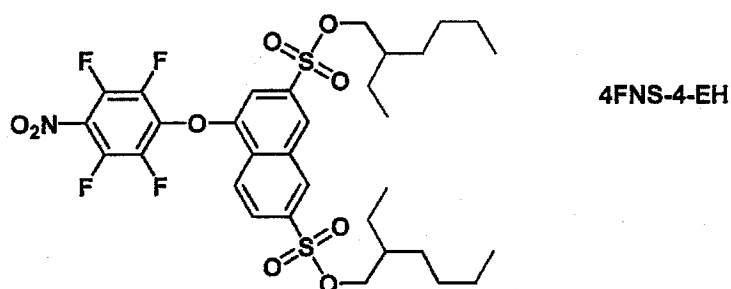
【0181】除了使用4FNS-2(4.77g、10mmol)取代4FNS-4外，與實施例1-1同樣地進行合成，得到磺酸酯化合物4FNS-2-PGEE1.04g的白色固體(收率16%(自4FNS-2之2階段收率))。¹H-NMR及LC/MS之測量結果如以下所示。

¹H-NMR(500MHz, CDCl₃): δ 0.89-0.95(m, 6H), 1.33 and 1.39(a pair of d, J=6.5Hz, 6H), 3.28-3.50(m, 8H), 4.77-4.89(m, 2H), 7.25(s, 1H), 8.22(d, J=8.8Hz, 1H), 8.45(s, 1H), 8.52(d, J=8.8Hz, 1H), 8.68(s, 1H)。

LC/MS (ESI⁺) m/z ; 667 [M+NH₄]⁺

【0182】

[實施例1-3]磺酸酯化合物4FNS-4-EH之合成



【0183】除了使用2-乙基-1-己醇取代丙二醇單乙醚外，與實施例1-1同樣地進行合成，得到自4FNS-4(4.97g、10mmol)之磺酸酯化合物4FNS-4-EH1.48g的白色固體(收率21%(自4FNS-4之2階段收率))。¹H-NMR之測量結果如以下所示。

¹H-NMR(500MHz, CDCl₃): δ 0.77-0.84(m, 12H), 1.13-1.39(m, 16H), 1.54-1.62(m, 2H), 3.99-4.05(m, 2H), 4.05-4.11(m, 2H), 7.24(s, 1H), 8.20(d, J=8.9Hz, 1H), 8.45(s, 1H),

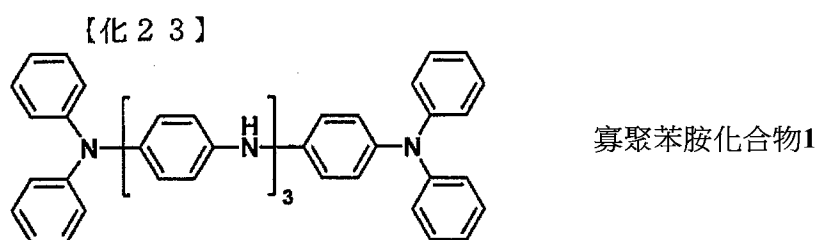
8.60(d, J=8.9Hz, 1H), 8.69(s, 1H)。

【0184】

[2]電荷傳輸性清漆之調製及溶解性之評估

[實施例 2-1]電荷傳輸性清漆 A1 之調製

將 4FNS-4-PGEE(348mg)及寡聚苯胺化合物 1(178mg)添加於 3-苯氧基甲苯(3g、比介電常數：2.7)及苯甲酸丁酯(7g、比介電常數：2.5)之混合溶劑中，於 50℃、以 350rpm 加熱攪拌 10 分鐘。藉此，4FNS-4-PGEE 完全溶解於溶劑。將所得之溶液使用孔徑 0.2μm 的 PTFE 製過濾器過濾，得到電荷傳輸性清漆 A1(固體成分濃度 5 質量%)。尚，寡聚苯胺化合物 1 係依據國際公開第 2013/084664 號記載的方法合成。



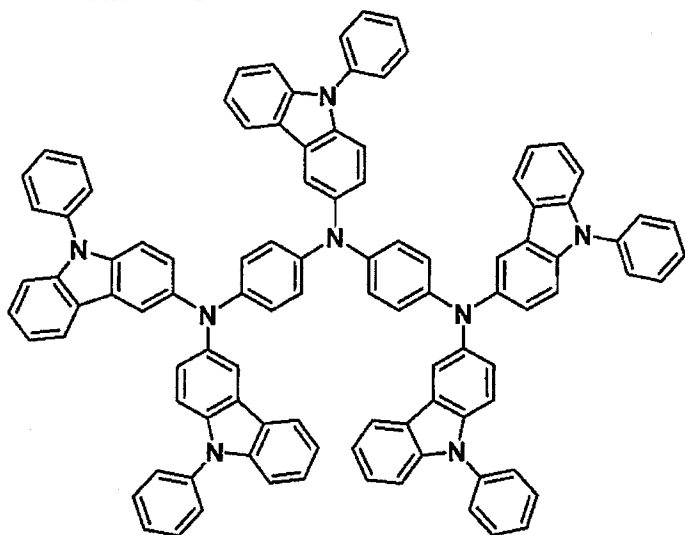
【0185】

[實施例 2-2]電荷傳輸性清漆 A2 之調製

將 4FNS-4-PGEE(257mg)及寡聚苯胺化合物 2(270mg)添加於 3-苯氧基甲苯(3g)及苯甲酸丁酯(7g)之混合溶劑中，於 50℃、以 350rpm 加熱攪拌 10 分鐘。藉此，4FNS-4-PGEE 完全溶解於溶劑。將所得之溶液使用孔徑 0.2μm 的 PTFE 製過濾器過濾，得到電荷傳輸性清漆 A2(固體成分濃度 5 質量%)。尚，寡聚苯胺化合物 2 係依據國際公開第

2015/050253號之合成例18記載的方法合成。

【化24】



寡聚苯胺化合物2

【0186】

[實施例2-3]電荷傳輸性清漆A3之調製

將4FNS-2-PGEE(253mg)及寡聚苯胺化合物2(274mg)添加於3-苯氧基甲苯(3g)及苯甲酸丁酯(7g)之混合溶劑中，於50℃、以350rpm加熱攪拌10分鐘。藉此，4FNS-2-PGEE完全溶解於溶劑。將所得之溶液使用孔徑0.2μm的PTFE製過濾器過濾，得到電荷傳輸性清漆A3(固體成分濃度5質量%)。

【0187】

[實施例2-4]電荷傳輸性清漆A4之調製

將4FNS-4-EH(267mg)及寡聚苯胺化合物2(260mg)添加於3-苯氧基甲苯(3g)及苯甲酸丁酯(7g)之混合溶劑中，於50℃、以350rpm加熱攪拌10分鐘。藉此，4FNS-4-EH完全溶解於溶劑。將所得之溶液使用孔徑0.2μm的PTFE製過濾器

器過濾，得到電荷傳輸性清漆 A4(固體成分濃度 5 質量%)。

【 0188】

[實施例 2-5]電荷傳輸性清漆 A5 之調製

將 4FNS-4-EH(357mg)及寡聚苯胺化合物 1(170mg)添加於 3-苯氧基甲苯(3g)及苯甲酸丁酯(7g)之混合溶劑中，於 50℃、以 350rpm 加熱攪拌 10 分鐘。藉此，4FNS-4-EH 完全溶解於溶劑。將所得之溶液使用孔徑 0.2 μ m 的 PTFE 製過濾器過濾，得到電荷傳輸性清漆 A5(固體成分濃度 5 質量%)。

【 0189】

[實施例 2-6]電荷傳輸性清漆 A6 之調製

將 4FNS-2-PGEE(345mg)及寡聚苯胺化合物 1(182mg)添加於 3-苯氧基甲苯(3g)及苯甲酸丁酯(7g)之混合溶劑中，於 50℃、以 350rpm 加熱攪拌 10 分鐘。藉此，4FNS-2-PGEE 完全溶解於溶劑。將所得之溶液使用孔徑 0.2 μ m 的 PTFE 製過濾器過濾，得到電荷傳輸性清漆 A6(固體成分濃度 5 質量%)。

【 0190】

[實施例 2-7]電荷傳輸性清漆 B1 之調製

將 4FNS-4-PGEE(135mg)及寡聚苯胺化合物 1(69mg)添加於 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(3.3g、比介電常數：26.0)、2,3-丁二醇(4g、比介電常數：17.0)及二乙二醇單乙醚(2.7g、比介電常數：7.9)之混合溶劑中，於 50℃、以 350rpm 加熱攪拌 10 分鐘。藉此，4FNS-4-PGEE 完全溶解於溶劑。將所得之溶液使用孔徑 0.2 μ m 的 PTFE 製過濾器過

濾，得到電荷傳輸性清漆 B1(固體成分濃度 2 質量%)。

【 0191】

[實施例 2-8]電荷傳輸性清漆 B2 之調製

將 4FNS-4-PGEE(100mg)及寡聚苯胺化合物 2(105mg)添加於二乙二醇(4g、比介電常數：25.2)及三乙二醇二甲醚(6g、比介電常數：5.1)之混合溶劑中，於 50℃、以 350rpm 加熱攪拌 10 分鐘。藉此，4FNS-4-PGEE 完全溶解於溶劑。將所得之溶液使用孔徑 0.2 μ m 的 PTFE 製過濾器等過濾，得到電荷傳輸性清漆 B2(固體成分濃度 2 質量%)。

【 0192】

[實施例 2-9]電荷傳輸性清漆 B3 之調製

將 4FNS-2-PGEE(98mg)及寡聚苯胺化合物 2(106mg)添加於二乙二醇(4g)及三乙二醇二甲醚(6g)之混合溶劑中，於 50℃、以 350rpm 加熱攪拌 10 分鐘。藉此，4FNS-2-PGEE 完全溶解於溶劑。將所得之溶液使用孔徑 0.2 μ m 的 PTFE 製過濾器等過濾，得到電荷傳輸性清漆 B3(固體成分濃度 2 質量%)。

【 0193】

[實施例 2-10]電荷傳輸性清漆 B4 之調製

將 4FNS-4-EH(103mg)及寡聚苯胺化合物 2(101mg)添加於二乙二醇(4g)及三乙二醇二甲醚(6g)之混合溶劑中，於 50℃、以 350rpm 加熱攪拌 10 分鐘。藉此，4FNS-4-EH 完全溶解於溶劑。將所得之溶液使用孔徑 0.2 μ m 的 PTFE 製過濾器等過濾，得到電荷傳輸性清漆 B4(固體成分濃度 2 質量%)。

【 0194】

[實施例 2-11]電荷傳輸性清漆 B5 之調製

將 4FNS-4-EH(138mg)及寡聚苯胺化合物 1(66mg)添加於 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(3.3g)、2,3-丁二醇(4g)及二乙二醇單乙醚(2.7g)之混合溶劑中，於 50℃、以 350rpm 加熱攪拌 10 分鐘。藉此，4FNS-4-EH 完全溶解於溶劑。將所得之溶液使用孔徑 0.2 μ m 的 PTFE 製過濾器等過濾，得到電荷傳輸性清漆 B5(固體成分濃度 2 質量%)。

【 0195】

[比較例 2-1]

將 4FNS-4(312mg)及寡聚苯胺化合物 1(215mg)添加於 3-苯氧基甲苯(3g)及苯甲酸丁酯(7g)之混合溶劑中，於 50℃ 下，以 350rpm 加熱攪拌 60 分鐘，但是 4FNS-4 完全未溶解。

【 0196】

[比較例 2-2]

將 4FNS-4(218mg)及寡聚苯胺化合物 2(308mg)添加於 3-苯氧基甲苯(3g)及苯甲酸丁酯(7g)之混合溶劑中，於 50℃ 下，以 350rpm 加熱攪拌 60 分鐘，但是 4FNS-4 完全未溶解。

【 0197】

[比較例 2-3]

將 4FNS-2(306mg)及寡聚苯胺化合物 1(220mg)添加於 3-苯氧基甲苯(3g)及苯甲酸丁酯(7g)之混合溶劑中，於 50

℃下，以350rpm加熱攪拌60分鐘，但是4FNS-2完全未溶解。

【0198】

[比較例2-4]

將4FNS-2(213mg)及寡聚苯胺化合物2(313mg)添加於3-苯氧基甲苯(3g)及苯甲酸丁酯(7g)之混合溶劑中，於50℃下，以350rpm加熱攪拌60分鐘，但是4FNS-2完全未溶解。

【0199】

[比較例2-5]電荷傳輸性清漆C1之調製

將4FNS-4(121mg)及寡聚苯胺化合物1(83mg)添加於1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(3.3g)、2,3-丁二醇(4g)及二乙二醇單乙醚(2.7g)之混合溶劑中，於50℃下，以350rpm加熱攪拌10分鐘。藉此，4FNS-4完全溶解於溶劑。將所得之溶液使用孔徑0.2μm的PTFE製過濾器過濾，得到電荷傳輸性清漆C1(固體成分濃度2質量%)。

【0200】

[比較例2-6]電荷傳輸性清漆C2之調製

將4FNS-4(85mg)及寡聚苯胺化合物2(120mg)添加於二乙二醇(4g)及三乙二醇二甲醚(6g)之混合溶劑中，於50℃下，以350rpm加熱攪拌10分鐘。藉此，4FNS-4完全溶解於溶劑。將所得之溶液使用孔徑0.2μm的PTFE製過濾器過濾，得到電荷傳輸性清漆C2(固體成分濃度2質量%)。

【0201】

[比較例 2-7]電荷傳輸性清漆 C3 之調製

將 4FNS-2(119mg)及寡聚苯胺化合物 1(85mg)添加於 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(3.3g)、2,3-丁二醇(4g)及二乙二醇單乙醚(2.7g)之混合溶劑中，於 50°C 下，以 350rpm 加熱攪拌 10 分鐘。藉此，4FNS-2 完全溶解於溶劑。將所得之溶液使用孔徑 0.2 μ m 的 PTFE 製過濾器過濾，得到電荷傳輸性清漆 C3(固體成分濃度 2 質量%)。

【 0202 】

[比較例 2-8]電荷傳輸性清漆 C4 之調製

將 4FNS-2(83mg)及寡聚苯胺化合物 2(122mg)添加於二乙二醇(4g)及三乙二醇二甲醚(6g)之混合溶劑中，於 50°C 下，以 350rpm 加熱攪拌 10 分鐘。藉此，4FNS-2 完全溶解於溶劑。將所得之溶液使用孔徑 0.2 μ m 的 PTFE 製過濾器過濾，得到電荷傳輸性清漆 C4(固體成分濃度 2 質量%)。

【 0203 】 4FNS-4-PGEE、4FNS-2-PGEE 及 4FNS-4-EH 係在 50°C 下，以 350rpm 加熱攪拌 10 分鐘的條件下，完全溶解於低極性溶劑的 3-苯氧基甲苯及苯甲酸丁酯之混合溶劑中，然而 4FNS-4 及 4FNS-2 未溶解於前述混合溶劑。又，對於高極性溶劑，4FNS-4-PGEE、4FNS-2-PGEE、4FNS-4-EH、4FNS-4、4FNS-2 皆完全溶解。即，可了解將如本發明之磺酸化合物藉由酯化，變成可溶於低極性溶劑及高極性溶劑之任一種，並且溶劑選擇性擴展。

【 0204 】

[3]上層蒸鍍型電洞元件(Hole only device, HOD)之製作及

特性評估

以下實施例及比較例中，ITO基板係使用ITO在表面上，且膜厚150nm，經圖型化之25mm×25mm×0.7t的玻璃基板，使用在使用前藉由O₂電漿洗淨裝置(150W、30秒鐘)除去表面上之雜質者。

【0205】

[實施例3-1]

使用旋轉塗佈機，將電荷傳輸性清漆A1塗佈於ITO基板後，在大氣下，以120℃預煅燒1分鐘，接著於230℃下進行本煅燒15分鐘，在ITO基板上形成40nm的薄膜。

其上，使用蒸鍍裝置(真空度 2.0×10^{-5} Pa)，依序層合 α -NPD及鋁的薄膜，得到HOD。以蒸鍍速率0.2nm/秒的條件進行蒸鍍。 α -NPD及鋁之薄膜的膜厚，分別為30nm及80nm。

尚，為了防止因空氣中之氧、水等的影響造成特性劣化，HOD係以封裝基板封裝後，評價其特性。依以下順序進行封裝。

氧濃度2ppm以下、露點-85℃以下的氮環境中，將HOD收納於封裝基板之間，藉由接著材((股)MORESCO製Moresco Moisture cut WB90US(P))貼合封裝基板。此時，將捕水劑(Dynic(股)製HD-071010W-40)與HOD一同收納於封裝基板內。對於貼合後的封裝基板，照射UV光(波長365nm、照射量6,000mJ/cm²)後，於80℃下進行1小時退火處理，使接著材硬化。

【 0206】

[實施例 3-2]

除了使用電荷傳輸性清漆 A2 取代電荷傳輸性清漆 A1 外，與實施例 3-1 同樣的方法製作 HOD。

【 0207】

[實施例 3-3]

除了使用電荷傳輸性清漆 A3 取代電荷傳輸性清漆 A1 外，與實施例 3-1 同樣的方法製作 HOD。

【 0208】

[實施例 3-4]

除了使用電荷傳輸性清漆 A4 取代電荷傳輸性清漆 A1 外，與實施例 3-1 同樣的方法製作 HOD。

【 0209】

[實施例 3-5]

除了使用電荷傳輸性清漆 A5 取代電荷傳輸性清漆 A1 外，與實施例 3-1 同樣的方法製作 HOD。

【 0210】

[實施例 3-6]

除了使用電荷傳輸性清漆 A6 取代電荷傳輸性清漆 A1 外，與實施例 3-1 同樣的方法製作 HOD。

【 0211】

[實施例 3-7]

除了使用電荷傳輸性清漆 B1 取代電荷傳輸性清漆 A1 外，與實施例 3-1 同樣的方法製作 HOD。

【 0212】

[實施例 3-8]

除了使用電荷傳輸性清漆 B2 取代電荷傳輸性清漆 A1 外，與實施例 3-1 同樣的方法製作 HOD。

【 0213】

[實施例 3-9]

除了使用電荷傳輸性清漆 B3 取代電荷傳輸性清漆 A1 外，與實施例 3-1 同樣的方法製作 HOD。

【 0214】

[實施例 3-10]

除了使用電荷傳輸性清漆 B4 取代電荷傳輸性清漆 A1 外，與實施例 3-1 同樣的方法製作 HOD。

【 0215】

[實施例 3-11]

除了使用電荷傳輸性清漆 B5 取代電荷傳輸性清漆 A1 外，與實施例 3-1 同樣的方法製作 HOD。

【 0216】

[比較例 3-1]

除了使用電荷傳輸性清漆 C1 取代電荷傳輸性清漆 A1 外，與實施例 3-1 同樣的方法製作 HOD。

【 0217】

[比較例 3-2]

除了使用電荷傳輸性清漆 C2 取代電荷傳輸性清漆 A1 外，與實施例 3-1 同樣的方法製作 HOD。

【 0218】

[比較例 3-3]

除了使用電荷傳輸性清漆 C3 取代電荷傳輸性清漆 A1 外，與實施例 3-1 同樣的方法製作 HOD。

【 0219】

[比較例 3-4]

除了使用電荷傳輸性清漆 C4 取代電荷傳輸性清漆 A1 外，與實施例 3-1 同樣的方法製作 HOD。

【 0220】對於實施例 3-1～3-11 及比較例 3-1～3-4 製作之各 HOD，測量驅動電壓 4V 之電流密度。結果如表 1～4 所示。

【 0221】

【表 1】

	電荷傳輸性清漆	主體	摻雜劑	電流密度 (mA/cm ²)
實施例 3-1	A1	寡聚苯胺化合物1	4FNS-4-PGEE	1,999
實施例 3-7	B1	寡聚苯胺化合物1	4FNS-4-PGEE	2,039
實施例 3-5	A5	寡聚苯胺化合物1	4FNS-4-EH	1,970
實施例 3-11	B5	寡聚苯胺化合物1	4FNS-4-EH	1,490
比較例 3-1	C1	寡聚苯胺化合物1	4FNS-4	722

【 0222】

【表 2】

	電荷傳輸性 清漆	主體	摻雜劑	電流密度 (mA/cm ²)
實施例 3-2	A2	寡聚苯胺 化合物2	4FNS-4-PGEE	2,370
實施例 3-8	B2	寡聚苯胺 化合物2	4FNS-4-PGEE	2,086
實施例 3-4	A4	寡聚苯胺 化合物2	4FNS-4-EH	1,680
實施例 3-10	B4	寡聚苯胺 化合物2	4FNS-4-EH	2,110
比較例 3-2	C2	寡聚苯胺 化合物2	4FNS-4	97

【0223】

【表 3】

	電荷傳輸性 清漆	主體	摻雜劑	電流密度 (mA/cm ²)
實施例 3-6	A6	寡聚苯胺 化合物1	4FNS-2-PGEE	433
比較例 3-3	C3	寡聚苯胺 化合物1	4FNS-2	157

【0224】

【表 4】

	電荷傳輸性 清漆	主體	摻雜劑	電流密度 (mA/cm ²)
實施例 3-3	A3	寡聚苯胺 化合物2	4FNS-2-PGEE	1,250
實施例 3-9	B3	寡聚苯胺 化合物2	4FNS-2-PGEE	2,070
比較例 3-4	C4	寡聚苯胺 化合物2	4FNS-2	1,141

【0225】如表 1~4 所示，包含本發明之磺酸酯化合物的電荷傳輸性清漆，相較於包含未酯化之以往之磺酸化合物之電荷傳輸性清漆，顯示高的電洞傳輸性。

【0226】

[4]電荷傳輸性清漆之調製及保存安定性評估

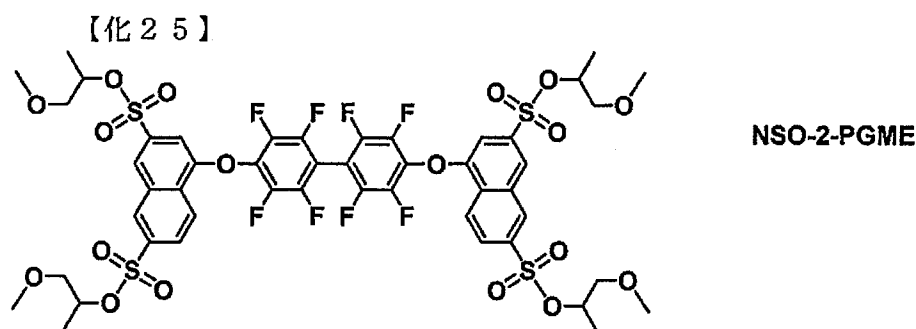
[實施例 4-1]電荷傳輸性清漆 D 之調製

將 4FNS-4-PGEE(348mg)及寡聚苯胺化合物 1(178mg)添加於 3-苯氧基甲苯(5g、比介電常數：2.7)及四氫萘(tetralin)(5g、比介電常數：2.2)之混合溶劑中，於 50℃、以 350rpm 加熱攪拌 10 分鐘。藉此，4FNS-4-PGEE 完全溶解於溶劑。將所得之溶液使用孔徑 0.2 μ m 的 PTFE 製過濾器過濾，得到電荷傳輸性清漆 D(固體成分濃度 5 質量%)。

【 0227 】

[比較例 4-1]電荷傳輸性清漆 E 之調製

將 NSO-2-PGME(384mg)及寡聚苯胺化合物 1(142mg)添加於 3-苯氧基甲苯(5g)及四氫萘(tetralin)(5g)之混合溶劑中，於 50℃、以 400rpm 加熱攪拌 30 分鐘，但是產生溶解殘渣。藉由於 70℃、以 400rpm 加熱攪拌 20 分鐘，NSO-2-PGME 完全溶解於溶劑。將所得之溶液使用孔徑 0.2 μ m 的 PTFE 製過濾器過濾，得到電荷傳輸性清漆 E(固體成分濃度 5 質量%)。尚，NSO-2-PGME 係依據專利文獻 6 所記載之方法來合成。



【0228】電荷傳輸性清漆 D 及 E 於 2℃ 下進行冷藏保存，以目視觀測保存開始後經過 7 日之時間點之析出物之有無。結果表示於表 5。

【0229】

【表 5】

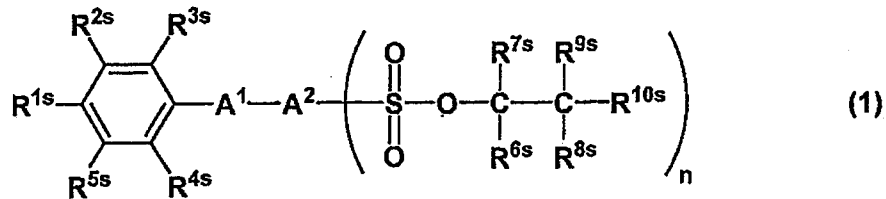
	電荷傳輸性清漆	磺酸酯化合物	析出物之有無
實施例 4-1	D	4FNS-4-PGEE	無
比較例 4-1	E	NSO-2-PGME	有

【0230】如表 5 所示，包含本發明之磺酸酯化合物之電荷傳輸性清漆係保存安定性優異。

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】

一種磺酸酯化合物，其係以下述式(1)表示，



(式中， R^{1s} 各自獨立為氫原子、硝基、氰基、鹵素原子、碳數 1~10 之烷基、碳數 1~10 之鹵化烷基，或碳數 2~10 之鹵化烯基；

$\text{R}^{2s} \sim \text{R}^{5s}$ 為氟原子；

$\text{R}^{6s} \sim \text{R}^{9s}$ 各自獨立為氫原子、或直鏈狀或者分枝狀之碳數 1~20 之 1 價脂肪族烴基；

R^{10s} 為直鏈狀或者分枝狀之碳數 1~20 之 1 價脂肪族烴基或 $-\text{OR}^{11s}$ 、 R^{11s} 為可取代之碳數 2~20 之 1 價烴基；

A^1 為 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 或 $-\text{NH}-$ ；

A^2 為 $(n+1)$ 價之芳香族基；

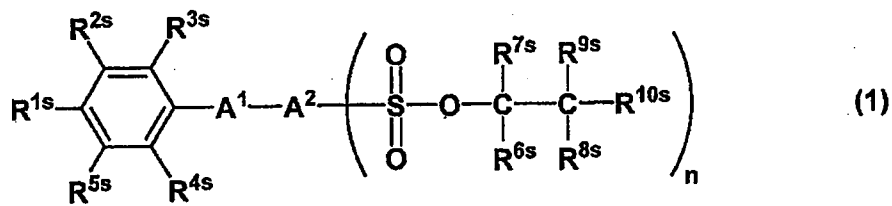
n 為滿足 $1 \leq n \leq 4$ 之整數)。

【第 2 項】

如請求項 1 之磺酸酯化合物，其中 A^2 為由萘所衍生之基。

【第 3 項】

一種磺酸酯化合物，其係以下述式(1)表示，



(式中， $\text{R}^{1s} \sim \text{R}^{5s}$ 各自獨立為氫原子、硝基、氰基、鹵素原子、碳數 1~10 之烷基、碳數 1~10 之鹵化烷基，或碳數 2~10 之鹵化烯基；

$\text{R}^{6s} \sim \text{R}^{9s}$ 各自獨立為氫原子、或直鏈狀或者分枝狀之碳數 1~20 之 1 價脂肪族烴基；

R^{10s} 為直鏈狀或者分枝狀之碳數 1~20 之 1 價脂肪族烴基或 $-\text{OR}^{11s}$ 、 R^{11s} 為可取代之碳數 2~20 之 1 價烴基；

A^1 為 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 或 $-\text{NH}-$ ；

A^2 為由萘所衍生之 $(n+1)$ 價之芳香族基；

n 為滿足 $1 \leq n \leq 4$ 之整數)。

【第 4 項】

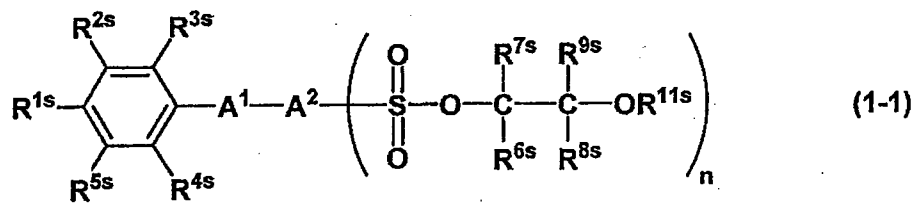
如請求項 1~3 中任一項之磺酸酯化合物，其中 R^{1s} 為硝基、氰基、碳數 1~10 之鹵化烷基，或碳數 2~10 之鹵化烯基。

【第 5 項】

如請求項 1~3 中任一項之磺酸酯化合物，其中 n 為 2。

【第 6 項】

如請求項 1 或 2 之磺酸酯化合物，其係以下述式(1-1)所表示，



(式中， R^{1s} 各自獨立為氫原子、硝基、氰基、鹵素原子、碳數 1~10 之烷基、碳數 1~10 之鹵化烷基，或碳數 2~10 之鹵化烯基；

$\text{R}^{2s} \sim \text{R}^{5s}$ 為氟原子；

$\text{R}^{6s} \sim \text{R}^{9s}$ 各自獨立為氫原子、或直鏈狀或者分枝狀之碳數 1~20 之 1 價脂肪族烴基；

R^{11s} 為可取代之碳數 2~20 之 1 價烴基；

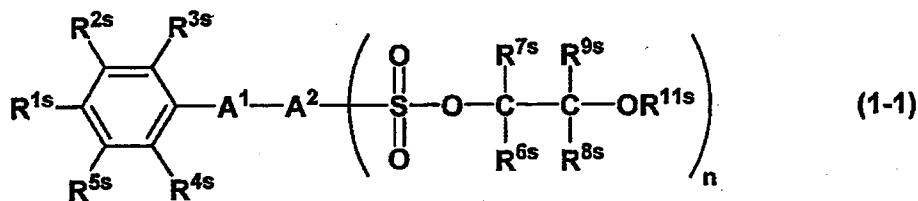
A^1 為 -O-、-S-或 -NH-；

A^2 為 $(n+1)$ 價之芳香族基；

n 為滿足 $1 \leq n \leq 4$ 之整數)。

【第 7 項】

如請求項 3 之磺酸酯化合物，其係以下述式 (1-1) 所表示，



(式中， $\text{R}^{1s} \sim \text{R}^{5s}$ 各自獨立為氫原子、硝基、氰基、鹵素原子、碳數 1~10 之烷基、碳數 1~10 之鹵化烷基，或碳數 2~10 之鹵化烯基；

$\text{R}^{6s} \sim \text{R}^{9s}$ 各自獨立為氫原子、或直鏈狀或者分枝狀之

碳數 1~20 之 1 價脂肪族烴基；

R^{11s} 為可取代之碳數 2~20 之 1 價烴基；

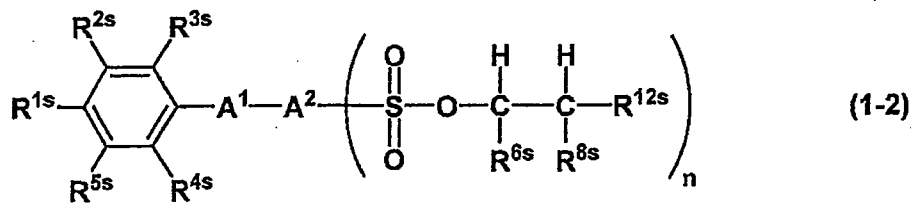
A^1 為 -O-、-S- 或 -NH-；

A^2 為由萘所衍生之 (n+1) 價之芳香族基；

n 為滿足 $1 \leq n \leq 4$ 之整數)。

【第 8 項】

如請求項 1 或 2 之磺酸酯化合物，其係以下述式 (1-2) 所表示，



(式中， R^{1s} 各自獨立為氫原子、硝基、氰基、鹵素原子、碳數 1~10 之烷基、碳數 1~10 之鹵化烷基，或碳數 2~10 之鹵化烯基；

$R^{2s} \sim R^{5s}$ 為氟原子；

R^{6s} 及 R^{8s} 各自獨立為氫原子、或直鏈狀或者分枝狀之碳數 1~20 之 1 價脂肪族烴基；

A^1 為 -O-、-S- 或 -NH-；

A^2 為 (n+1) 價之芳香族基；

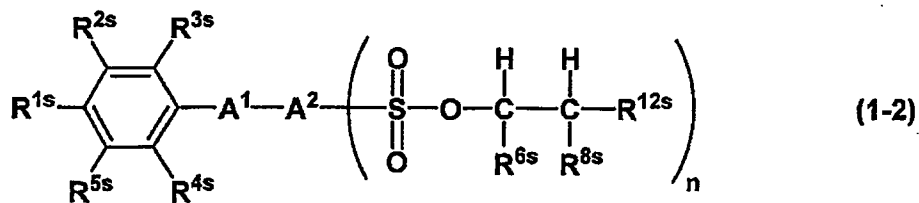
n 為滿足 $1 \leq n \leq 4$ 之整數；

R^{12s} 為直鏈狀或分枝狀之碳數 1~20 之 1 價脂肪族烴基)。

【第 9 項】

如請求項 3 之磺酸酯化合物，其係以下述式 (1-2) 所表

示，



(式中， $\text{R}^{1s} \sim \text{R}^{5s}$ 各自獨立為氫原子、硝基、氰基、鹵素原子、碳數 1~10 之烷基、碳數 1~10 之鹵化烷基，或碳數 2~10 之鹵化烯基；

R^{6s} 及 R^{8s} 各自獨立為氫原子、或直鏈狀或者分枝狀之碳數 1~20 之 1 價脂肪族烴基；

A^1 為 -O-、-S-或 -NH-；

A^2 為由萘所衍生之 $(n+1)$ 價之芳香族基；

n 為滿足 $1 \leq n \leq 4$ 之整數；

R^{12s} 為直鏈狀或分枝狀之碳數 1~20 之 1 價脂肪族烴基)。

【第 10 項】

一種電子接受性物質前驅物，其係由如請求項 1~9 中任一項之磺酸酯化合物所成。

【第 11 項】

一種電荷傳輸性清漆，其係包含如請求項 10 之電子接受性物質前驅物、電荷傳輸性物質及有機溶劑。

【第 12 項】

如請求項 11 之電荷傳輸性清漆，其中前述有機溶劑為低極性有機溶劑。

【第 13 項】

如請求項 11 或 12 之電荷傳輸性清漆，其中前述電荷傳輸性物質為苯胺衍生物。

【第 14 項】

一種電荷傳輸性薄膜，其係由如請求項 11～13 中任一項之電荷傳輸性清漆所得。

【第 15 項】

一種有機電致發光元件，其係具備如請求項 14 之電荷傳輸性薄膜。