



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I627242 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：105116456

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 26 日

(51)Int. Cl. : *C09D5/24 (2006.01)* *C09D179/02 (2006.01)*
C09D7/12 (2006.01) *H05B33/22 (2006.01)*
C09K11/06 (2006.01) *H01L51/50 (2006.01)*
C08G73/02 (2006.01)

(30)優先權：2015/05/27 日本 2015-107093

(71)申請人：日產化學工業股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：遠藤歲幸 ENDO, TOSHIYUKI (JP)；中澤太一 NAKAZAWA, TAICHI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201502155A

D. CHAO., et al, "JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A: POLYMER CHEMISTRY, 2011 vol.49, NO.7, P.1605-1641.

審查人員：洪鈴雅

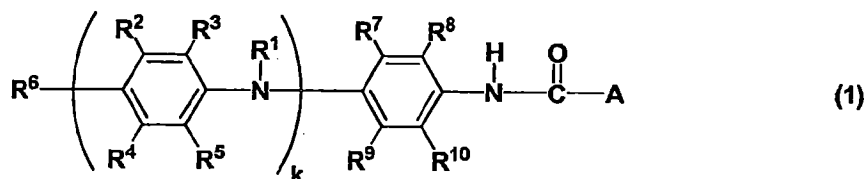
申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 89 頁

(54)名稱

電荷輸送性塗料以及有機電致發光元件

(57)摘要

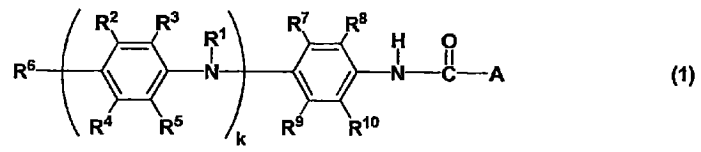
本發明提供含有由以下述式(1)表示之寡聚苯胺衍生物所成之電荷輸送物質、不含氟原子之電荷輸送性物質、及有機溶劑之電荷輸送性塗料以及含有由該塗料所得之薄膜之有機 EL 元件：



(式中， R^1 表示氫原子或可經取代之烷基， $R^2 \sim R^{10}$ 分別獨立表示氫原子、鹵原子、硝基、氰基、或可經取代之烷基、烯基、炔基、芳基或雜芳基，A 表示特定之含氟取代基，k 表示 1~20 之整數)。

特徵化學式：

式(1)



發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

電荷輸送性塗料以及有機電致發光元件

【技術領域】

[0001] 本發明係有關電荷輸送性塗料以及有機電致發光(EL)元件。

【先前技術】

[0002] 有機 EL 元件中，作為發光層或電荷注入層，係使用由有機化合物所成之電荷輸送性薄膜。尤其，電洞注入層負責陽極與電洞輸送層或發光層間之電荷授受，發揮用以達成有機 EL 元件之低電壓驅動及高亮度之重要功能。

[0003] 電洞注入層之形成方法，大致分為以蒸鍍法為代表之乾式製程及以旋塗為代表之濕式製程。若比較該等各製程，則濕式製程可有效地製造大面積且平坦性高的薄膜。因此，於已進展有機 EL 顯示器之大面積化之現在，期望能以濕式製程形成之電洞注入層。

[0004] 鑑於此等情況，本發明人等開發出可應用於各種濕式製程、並且可獲得應用於有機 EL 元件之電洞注入層時可實現優異特性之薄膜之電荷輸送性材料，或對於其所使用之有機溶劑之溶解性良好之化合物及電荷輸送性

塗料(例如參考專利文獻 1~4)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0005]

[專利文獻 1] 國際公開第 2008/032616 號

[專利文獻 2] 國際公開第 2008/129947 號

[專利文獻 3] 國際公開第 2006/025342 號

[專利文獻 4] 國際公開第 2010/058777 號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

[0006] 本發明之目的，與迄今已開發之前述專利文獻之技術同樣，在於提供可獲得應用於有機 EL 元件之電洞注入層時可實現優異特性之薄膜之電荷輸送性塗料，及包含由該塗料所得之薄膜之有機 EL 元件。

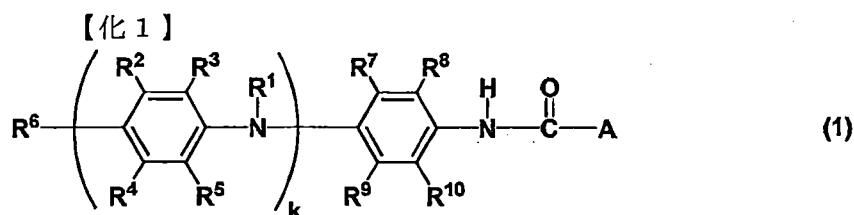
[用以解決課題之手段]

[0007] 本發明人等為達成前述目的而重複積極檢討之結果，發現由含有特定氟原子之寡聚苯胺衍生物所成之電荷輸送物質、不含氟原子之電荷輸送性物質、有機溶劑、及根據必要之摻雜劑之電荷輸送性塗料所得之薄膜具有高的電荷輸送性，將該薄膜應用於有機 EL 元件之電洞注入層時，可實現優異電特性，因而完成本發明。

[0008] 亦即，本發明提供下述電荷輸送性塗料及有

機 EL 元件。

1. 一種電荷輸送性塗料，其特徵係含有由以下述式 (1) 表示之含氟原子之寡聚苯胺衍生物所成之電荷輸送物質、不含氟原子之電荷輸送性物質、及有機溶劑，



(式中， R^1 表示氫原子或可經 Z 取代之碳數 1~20 之烷基，Z 表示鹵原子、硝基、氰基、醛基、羥基、硫醇基、磺酸基、羧基、可經 Z' 取代之碳數 6~20 之芳基或可經 Z' 取代之碳數 2~20 之雜芳基，Z' 表示鹵原子、硝基、氰基、醛基、羥基、硫醇基、磺酸基、或羧基；

$\text{R}^2 \sim \text{R}^{10}$ 分別獨立表示氫原子、鹵原子、硝基、氰基、或可經鹵原子取代之碳數 1~20 之烷基、碳數 2~20 之烯基、碳數 2~20 之炔基、碳數 6~20 之芳基或碳數 2~20 之雜芳基；

A 表示

可經氰基、氯原子、溴原子、碘原子、硝基或碳數 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 之氟烯基或碳數 2~20 之氟炔基，

可經氰基、氯原子、溴原子、碘原子、硝基、碳數

1~20 之烷基、碳數 1~20 之氟烷基或碳數 1~20 之氟烷氧基取代之碳數 6~20 之氟芳基，

可經碳數 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 之氟烯基或碳數 2~20 之氟炔基取代並且可經氰基、鹵原子或碳數 1~20 之氟烷氧基取代之碳數 6~20 之芳基，

可經氰基、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 之氟烯基或碳數 2~20 之氟炔基取代之碳數 7~20 之氟芳烷基，或

可經碳數 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 之氟烯基或碳數 2~20 之氟炔基取代並且可經氰基、鹵原子或碳數 1~20 之氟烷氧基取代之碳數 7~20 之芳烷基，

k 表示 1~20 之整數)。

2. 如 1 之電荷輸送性塗料，其中 A 係可經氰基、氯原子、溴原子、碘原子、硝基或碳數 1~20 之氟烷氧基取代之碳數 1~20 之氟烷基，可經氰基、氯原子、溴原子、碘原子、硝基、碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之氟烷基或碳數 1~20 之氟烷氧基取代之碳數 6~20 之氟芳基，或可經碳數 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 之氟烯基或碳數 2~20 之氟炔基取代並且可經氰基、鹵原子或碳數 1~20 之氟烷氧基取代之碳數 6~20 之芳基。

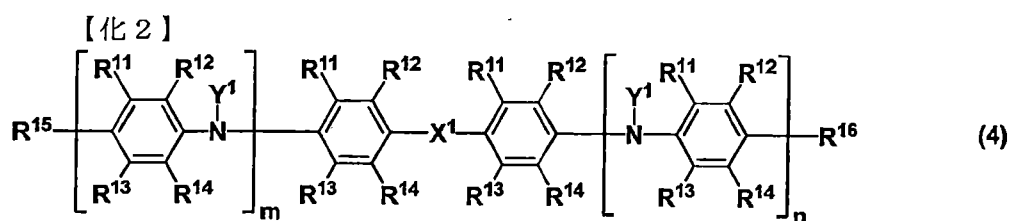
3. 如 2 之電荷輸送性塗料，其中 A 係可經氰基、氯原子、溴原子、碘原子、硝基、碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之氟烷基或碳數 1~20 之氟烷氧基取代之經 3 個以上氟原子取代之苯基，或可經碳數 3~20 之氟環烷基、碳數 4~20 之氟雙環烷基、碳數 2~20 之氟烯基或碳數 2~20 之氟炔基取代並且可經氰基、鹵原子或碳數 1~20 之氟烷氧基取代之苯基。

4. 如 1~3 中任一項之電荷輸送性塗料，其中 R^1 為氫原子。

5. 如 1~4 中任一項之電荷輸送性塗料，其中 $R^2 \sim R^{10}$ 為氫原子。

6. 如 1~5 中任一項之電荷輸送性塗料，其中 k 為 2~10 之整數。

7. 如 1~6 中任一項之電荷輸送性塗料，其中前述不含氟原子之電荷輸送性物質係以下述式(4)表示者：



(式中， X^1 表示 $-NY^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-(CR^{17}R^{18})_L-$ 或單鍵，但 m 或 n 為 0 時，表示 $-NY^1-$ ；

Y^1 分別獨立為氫原子、可經 Z^{11} 取代之碳數 1~20 之烷基、碳數 2~20 之烯基或碳數 2~20 之炔基、或可經 Z^{12}

取代之碳數 6~20 之芳基或碳數 2~20 之雜芳基；

R^{17} 及 R^{18} 分別獨立表示氫原子、鹵原子、硝基、氰基、胺基、醛基、羥基、硫醇基、磺酸基、羧基、或可經 Z^{11} 取代之碳數 1~20 之烷基、碳數 2~20 之烯基、或碳數 2~20 之炔基、可經 Z^{12} 取代之碳數 6~20 之芳基或碳數 2~20 之雜芳基，或表示 $-NHY^2$ 、 $-NY^3Y^4$ 、 $-C(O)Y^5$ 、 $-OY^6$ 、 $-SY^7$ 、 $-SO_3Y^8$ 、 $-C(O)OY^9$ 、 $-OC(O)Y^{10}$ 、 $-C(O)NHY^{11}$ 或 $-C(O)NY^{12}Y^{13}$ 基；

$R^{11} \sim R^{16}$ 分別獨立表示氫原子、鹵原子、硝基、氰基、胺基、醛基、羥基、硫醇基、磺酸基、羧基、或可經 Z^{11} 取代之碳數 1~20 之烷基、碳數 2~20 之烯基、或碳數 2~20 之炔基、可經 Z^{12} 取代之碳數 6~20 之芳基或碳數 2~20 之雜芳基，或表示 $-NHY^2$ 、 $-NY^3Y^4$ 、 $-C(O)Y^5$ 、 $-OY^6$ 、 $-SY^7$ 、 $-SO_3Y^8$ 、 $-C(O)OY^9$ 、 $-OC(O)Y^{10}$ 、 $-C(O)NHY^{11}$ 或 $-C(O)NY^{12}Y^{13}$ 基；

$Y^2 \sim Y^{13}$ 分別獨立表示可經 Z^{11} 取代之碳數 1~20 之烷基、碳數 2~20 之烯基、或碳數 2~20 之炔基、或可經 Z^{12} 取代之碳數 6~20 之芳基或碳數 2~20 之雜芳基；

Z^{11} 表示鹵原子、硝基、氰基、胺基、醛基、羥基、硫醇基、磺酸基、羧基、或可經 Z^{13} 取代之碳數 6~20 之芳基或碳數 2~20 之雜芳基；

Z^{12} 表示鹵原子、硝基、氰基、胺基、醛基、羥基、硫醇基、磺酸基、羧基、或可經 Z^{13} 取代之碳數 1~20 之烷基、碳數 2~20 之烯基或碳數 2~20 之炔基；

Z^{13} 表示鹵原子、硝基、氰基、胺基、醛基、羥基、硫醇基、磺酸基或羧基；

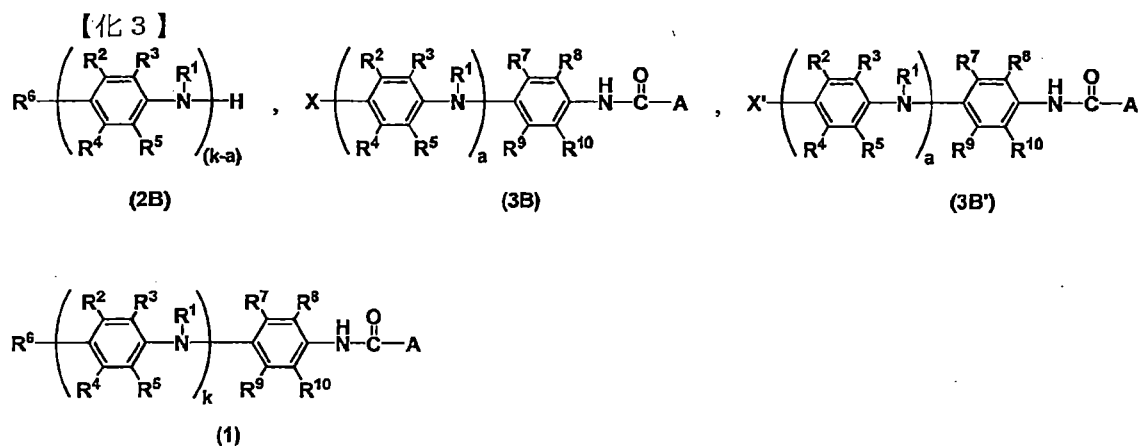
m 及 n 分別獨立表示 0 以上之整數，且滿足 $1 \leq m+n \leq 20$ 。

8. 如 1~7 中任一項之電荷輸送性塗料，其中進而含有摻雜劑。

9. 一種電荷輸送性薄膜，其係使用如 1~8 中任一項之電荷輸送性塗料製作者。

10. 一種有機電致發光元件，其具有如 9 之電荷輸送性薄膜。

11. 一種下述式(1)表示之含氟原子之寡聚苯胺衍生物之製造方法，其特徵為使式(2B)表示之胺化合物與以式(3B)或(3B')表示之含氟原子之化合物在鹼存在下反應：



(式中， $R^1 \sim R^{10}$ 、A 及 k 與前述相同，X 表示鹵原子，X' 表示擬鹵原子； a 表示 0~19 之整數，且滿足 $k > a$)。

[發明效果]

[0009] 由本發明之電荷輸送性塗料製作之薄膜顯示非常高的電荷輸送性。因此，可較好地使用作為以有機 EL 原件為代表之電子裝置用薄膜。尤其藉由將該薄膜應用於有機 EL 元件之電洞注入層，可獲得亮度特性優異之有機 EL 元件。

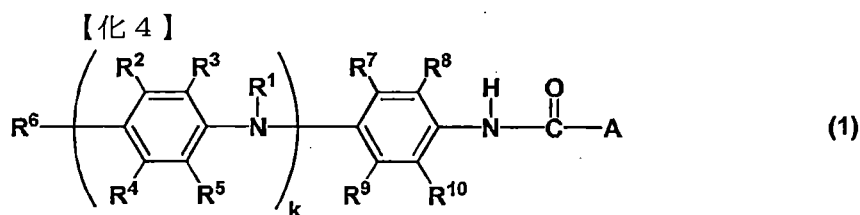
[0010] 又，本發明之電荷輸送性塗料由於即使以旋塗法或狹縫塗佈法等之可大面積成膜之各種濕式製程時，亦可再現性良好地製造電荷輸送性優異之薄膜，故亦可充分對應於近幾年之有機 EL 元件領域之進展。

【實施方式】

[0011]

[由含氟之寡聚苯胺衍生物所成之電荷輸送物質]

本發明之電荷輸送性塗料含有由以下述式(1)表示之寡聚苯胺衍生物所成之電荷輸送物質。又，所謂電荷輸送性與導電性同義，亦與電洞輸送性同義。又，本發明之電荷輸送性塗料可為本身具有電荷輸送性，亦可於使用塗料所得之固體膜具有電荷輸送性。



[0012] 式中， R^1 表示氫原子或可經 Z 取代之碳數 1~20 之烷基。Z 表示鹵原子、硝基、氰基、醛基、羥基、硫醇基、磺酸基、羧基、可經 Z' 取代之碳數 6~20 之芳基或可經 Z' 取代之碳數 2~20 之雜芳基，Z' 表示鹵原子、硝基、氰基、醛基、羥基、硫醇基、磺酸基、或羧基。

[0013] $R^2 \sim R^{10}$ 分別獨立表示氫原子、鹵原子、硝基、氰基、或可經鹵原子取代之碳數 1~20 之烷基、碳數 2~20 之烯基、碳數 2~20 之炔基、碳數 6~20 之芳基或碳數 2~20 之雜芳基。

[0014] 作為鹵原子舉例為氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

[0015] 碳數 1~20 之烷基可為直鏈狀、分支鏈狀、環狀之任一種，其具體例列舉為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基等碳數 1~20 之直鏈或分支鏈狀烷基；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、雙環癸基等碳數 3~20 之環狀烷基。

[0016] 碳數 2~20 之烯基可為直鏈狀、分支鏈狀、環狀之任一種，其具體例列舉為乙烯基、正-1-丙烯基、正-2-丙烯基、1-甲基乙烯基、正-1-丁烯基、正-2-丁烯基、正-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、正-1-戊

烯基、正-1-癸烯基、正-1-二十碳烯基等。

[0017] 碳數 2~20 之炔基可為直鏈狀、分支鏈狀、環狀之任一種，其具體例列舉為乙炔基、正-1-丙炔基、正-2-丙炔基、正-1-丁炔基、正-2-丁炔基、正-3-丁炔基、1-甲基-2-丙炔基、正-1-戊炔基、正-2-戊炔基、正-3-戊炔基、正-4-戊炔基、1-甲基-正-丁烯基、2-甲基-正-丁烯基、3-甲基-正-丁烯基、1,1-二甲基-正-丙烯基、正-1-己炔基、正-1-癸炔基、正-1-十五碳炔基、正-1-二十碳炔基等。

[0018] 碳數 6~20 之芳基之具體例列舉為苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基、9-菲基等。

[0019] 碳數 2~20 之雜芳基之具體例列舉為 2-噻吩基、3-噻吩基、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-噻唑基、4-噻唑基、5-噻唑基、3-異噻唑基、4-異噻唑基、5-異噻唑基、2-咪唑基、4-咪唑基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基等。

[0020] 該等中，作為 R^1 ，考慮寡聚苯胺衍生物對有機溶劑之溶解性時，較好為氫原子或可經 Z 取代之碳數 1~10 之烷基，更好為氫原子或可經 Z 取代之碳數 1~4 之烷基，最宜為氫原子。又，複數個 R^1 各可相同亦可不同。

[0021] R^1 為氫原子時，與芳基磺酸、雜聚酸等之質

子酸等之摻雜劑一起使用時，可實現特別優異之電荷輸送性。

[0022] 又，該等中，作為 $R^2 \sim R^{10}$ ，考慮寡聚苯胺衍生物對有機溶劑之溶解性時，較好為氫原子、鹵原子、硝基、氰基、或可經鹵原子取代之碳數 1~10 之烷基，更好為氫原子、鹵原子、或可經鹵原子取代之碳數 1~4 之烷基，考慮寡聚苯胺衍生物對有機溶劑之溶解性與電荷輸送性之平衡時，最宜為氫原子。又，複數個 $R^2 \sim R^5$ 各可相同亦可不同。

[0023] 式(1)中，A 表示：可經氰基、氯原子、溴原子、碘原子、硝基或碳數 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 之氟烯基或碳數 2~20 之氟炔基；可經氰基、氯原子、溴原子、碘原子、硝基、碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之氟烷基或碳數 1~20 之氟烷氧基取代之碳數 6~20 之氟芳基；可經碳數 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 之氟烯基或碳數 2~20 之氟炔基取代並且可經氰基、鹵原子或碳數 1~20 之氟烷氧基取代之碳數 6~20 之芳基；可經氰基、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 之氟烯基或碳數 2~20 之氟炔基取代之碳數 7~20 之氟芳烷基；或可經碳數 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 之氟烯基或碳數 2~20 之氟炔基取代並且可經氟基、鹵原子或碳數 1~20 之氟烷氧基取代之碳數 7~20 之芳烷基。

[0024] 前述氟烷基若為碳原子上之至少 1 個氫原子經氟原子取代之直鏈狀或分支鏈狀之烷基則未特別限定，舉例為例如氟甲基、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。

[0025] 前述氟環烷基若為碳原子上之至少 1 個氫原子經氟原子取代之環烷基則未特別限定，舉例為例如 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。

[0026] 前述氟雙環烷基若為碳原子上之至少 1 個氫原子經氟原子取代之雙環烷基則未特別限定，舉例為例如 3-氟雙環[1.1.0]丁-1-基、2,2,4,4-四氟雙環[1.1.0]丁-1-基、五氟雙環[1.1.0]丁-1-基、3-氟雙環[1.1.1]戊-1-基、2,2,4,4,5-五氟雙環[1.1.1]戊-1-基、2,2,4,4,5,5-六氟雙環[1.1.1]戊-1-基、5-氟雙環[3.1.0]己-6-基、6-氟雙環[3.1.0]己-6-基、6,6-二氟雙環[3.1.0]己-2-基、2,2,3,3,5,5,6,6-八氟雙環[2.2.0]己-1-基、1-氟雙環[2.2.1]庚-2-基、3-氟雙環[2.2.1]庚-2-基、4-氟雙環[2.2.1]庚-1-基、5-氟雙環[3.1.1]庚-1-基、1,3,3,4,5,5,6,6,7,7-十氟雙環[2.2.1]庚-2-基、十一氟雙環[2.2.1]庚-2-基、3-氟雙環[2.2.2]辛-1-基、4-氟雙環[2.2.2]辛-1-基等。

[0027] 前述氟烯基若為碳原子上之至少 1 個氫原子經氟原子取代之烯基則未特別限定，舉例為例如 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。

[0028] 前述氟炔基若為碳原子上之至少 1 個氫原子經氟原子取代之炔基則未特別限定，舉例為例如氟乙炔

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。

[0029] 前述氟芳基若為碳原子上之至少 1 個氫原子經氟原子取代之芳基則未特別限定，舉例為例如 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。

[0030] 作為氟芳基，考慮寡聚苯胺衍生物對有機溶劑之溶解性、寡聚苯胺衍生物之電荷輸送性、寡聚苯胺衍生物之原料獲得容易性等之平衡時，亦可經氰基、氯原子、溴原子、碘原子、硝基、碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之氟烷基或碳數 1~20 之氟烷氧基取代，較好經 3 個以上之氟原子取代之苯基。

[0031] 作為前述氟烷氧基，若為碳原子上之至少 1 個氫原子經氟原子取代之烷氧基則未特別限定，舉例為例如氟甲氧基、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、七氟丙基等。

[0032] 作為前述可經碳數 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 之氟烯基或碳數 2~20 之氟炔基取代並且可經氰基、鹵原子或碳數 1~20 之氟烷氧基取代之碳數 6~20 之芳基(以下方便起見，亦稱為經取代之芳基)，若為碳原子上之至少 1 個氫原子經碳數 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 之氟烯基或碳數 2~20 之氟炔基取代之芳基，則未特別限定，舉例為例如 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-(全氟乙炔基)苯基、4-(全氟丙炔基)苯基、4-(全氟丁炔基)苯基等。

[0033] 作為前述經取代之芳基，考慮寡聚苯胺衍生物對有機溶劑之溶解性、寡聚苯胺衍生物之電荷輸送性、寡聚苯胺衍生物之原料獲得容易性等之平衡時，較好為可經碳數 3~20 之氟環烷基、碳數 4~20 之氟雙環烷基、碳數 2~20 之氟烯基或碳數 2~20 之氟炔基取代並且可經氰基、鹵原子或碳數 1~20 之氟烷氧基取代之苯基(以下方便起見，亦稱為經取代之苯基)，更好經 1~3 個三氟甲基取代之苯基，又更好為對-三氟甲基苯基。

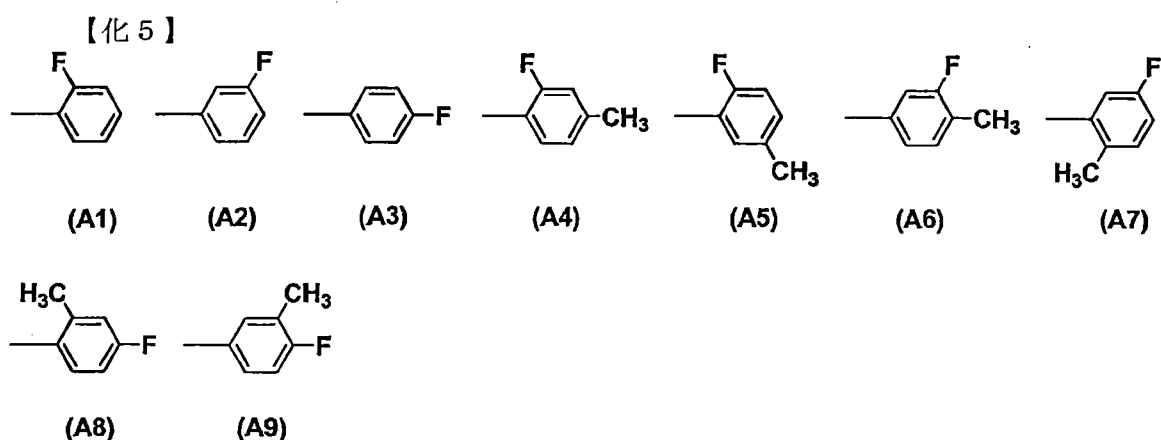
[0034] 作為前述氟芳烷基若為碳原子上之至少 1 個氫原子經氟原子取代之芳烷基則未特別限定，舉例為例如 2-氟苄基、3-氟苄基、4-氟苄基、2,3-二氟苄基、2,4-二氟苄基、2,5-二氟苄基、2,6-二氟苄基、3,4-二氟苄基、3,5-二氟苄基、2,3,4-三氟苄基、2,3,5-三氟苄基、2,3,6-三氟苄基、2,4,5-三氟苄基、2,4,6-三氟苄基、2,3,4,5-四氟苄基、2,3,4,6-四氟苄基、2,3,5,6-四氟苄基、2,3,4,5,6-五氟苄基等。

[0035] 作為前述可經碳數 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 之氟烯基或碳數 2~20 之氟炔基取代並且可經氰基、鹵原子或碳數 1~20 之氟烷氧基取代之碳數 7~20 之芳烷基，若為碳原

子上之至少 1 個氫原子經碳數 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 之氟烯基或碳數 2~20 之氟炔基取代之芳烷基，則未特別限定，舉例為例如 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。

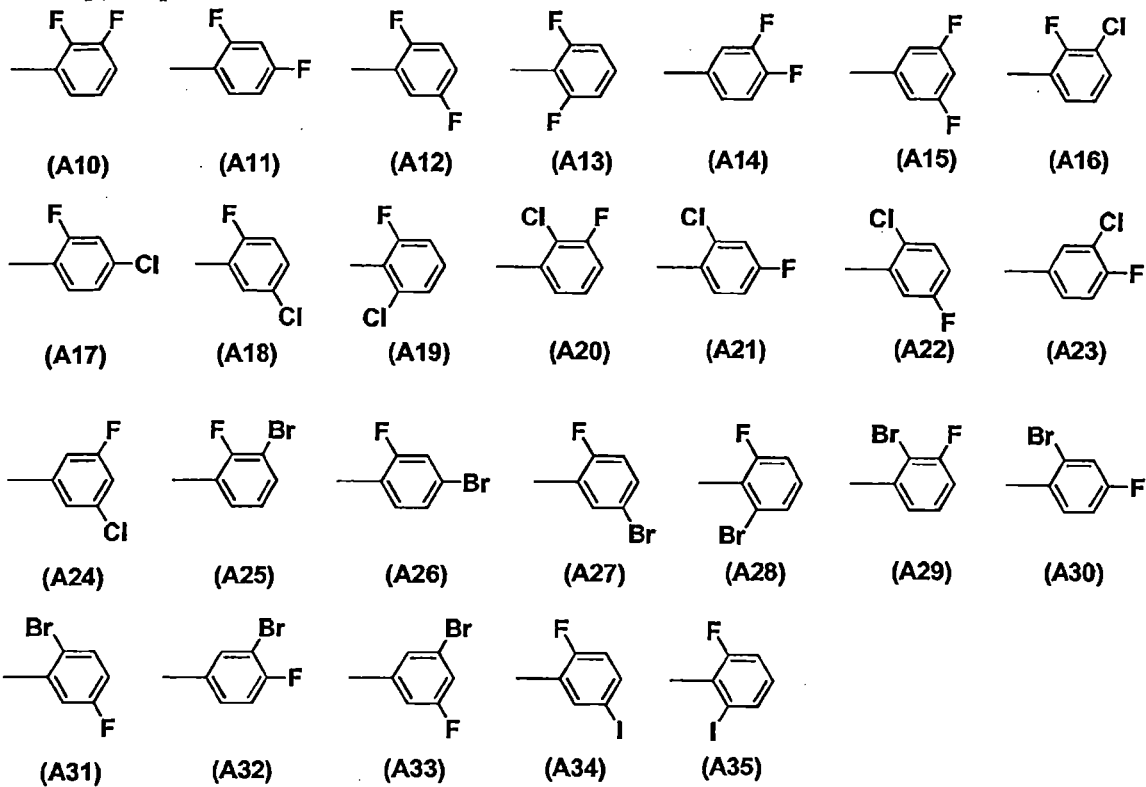
[0036] 該等中，A 更好為前述可經取代之碳數 1~20 之氟烷基、前述可經取代之碳數 6~20 之氟芳基或前述可經取代之芳基，更好為前述可經取代之碳數 6~20 之氟芳基或前述可經取代之芳基，又更好為前述可經取代之氟苯基或前述可經取代之苯基，再更好為前述可經取代之三氟苯基、前述可經取代之四氟苯基、前述可經取代之五氟苯基或經 1~3 個三氟甲基取代之苯基。

[0037] 以下，列舉作為 A 之較佳基之具體例，但不限定於此。



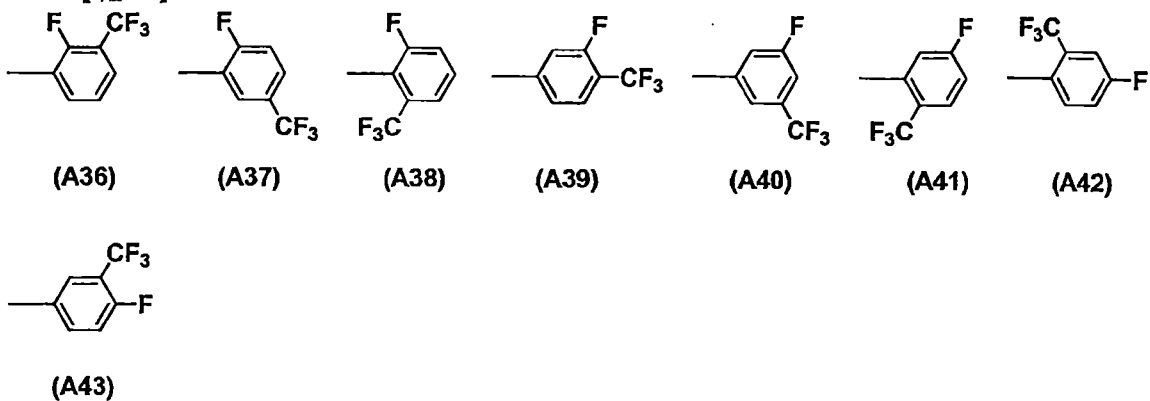
[0038]

【化6】



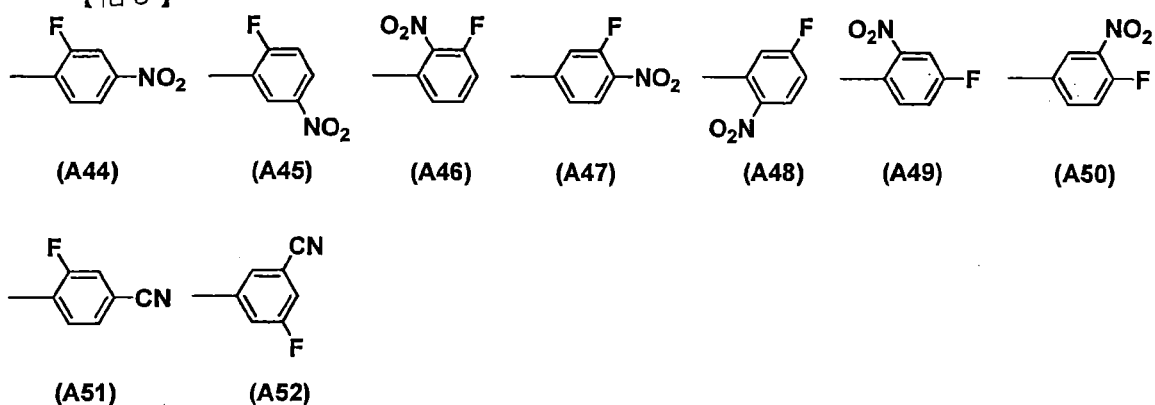
[0039]

【化7】



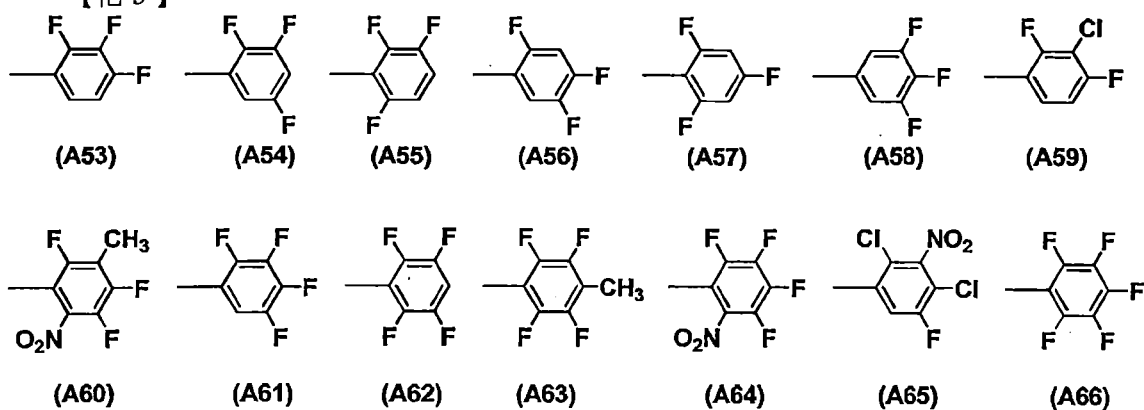
[0040]

【化 8】



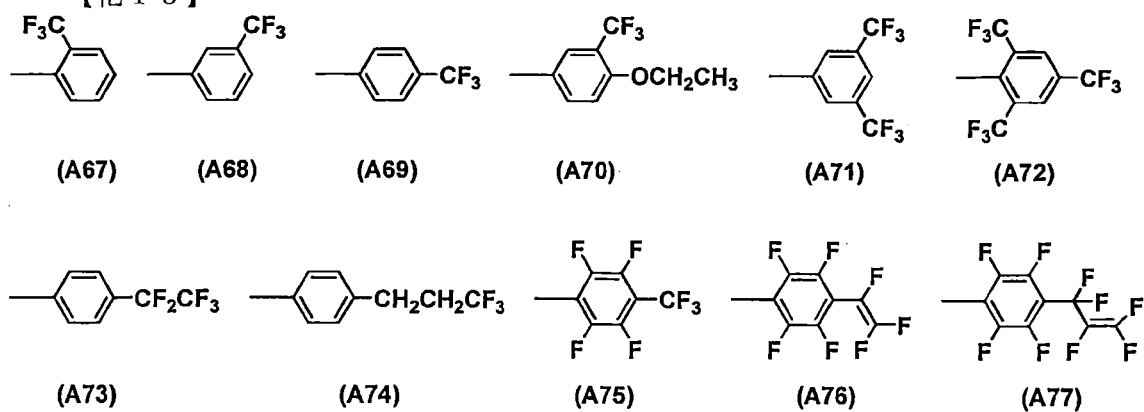
[0041]

【化 9】



[0042]

【化 10】



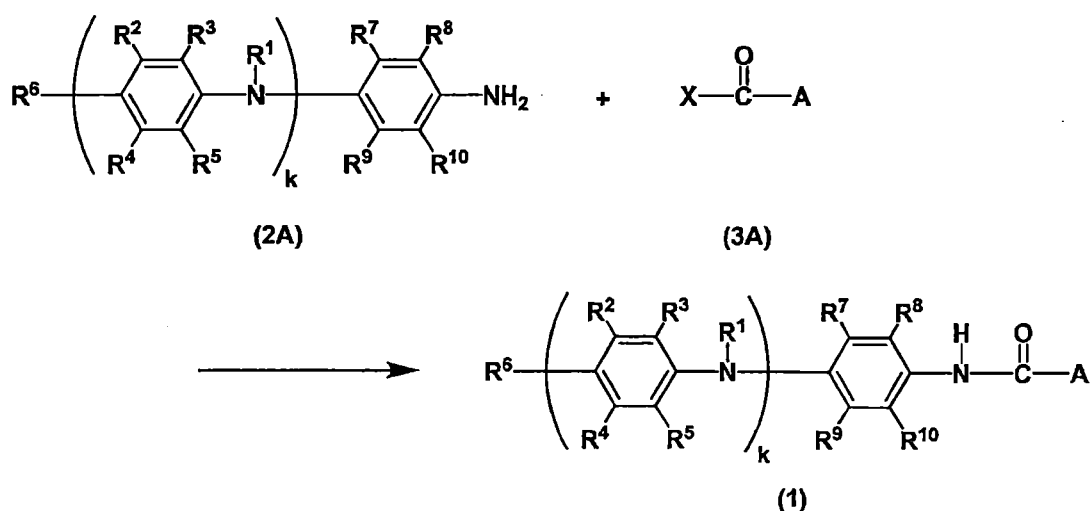
[0043] 且，式(1)中， k 為 1~20 之整數，但基於寡聚苯胺衍生物對溶劑之溶解性之方面，較好為 10 以下，更好為 8 以下，又更好為 5 以下，再更好為 4 以下，且基於提高寡聚苯胺衍生物之電荷輸送性之方面，較好為 2 以上，更好為 3 以上，考慮溶解性與電荷輸送性之平衡時，最好為 3。

[0044]

[含氟原子之寡聚苯胺衍生物之合成方法]

前述含氟原子之寡聚苯胺衍生物可如下述反應流程圖 A 表示般，藉由使式(2A)表示之胺化合物與式(3A)表示之含氟原子之酸鹵化物反應而合成。此時，為了更有效率地進行反應，較好在鹼存在下進行反應。

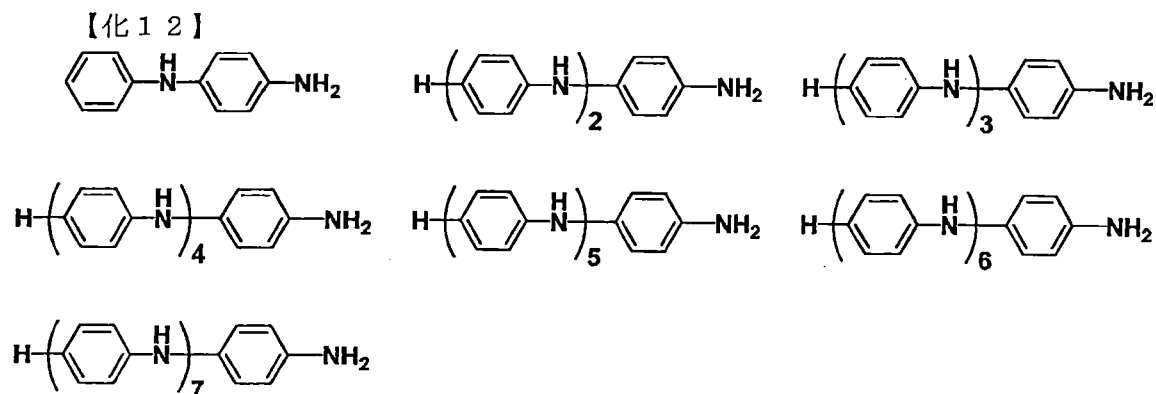
【化 1 1】
反應流程圖 A



(式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ 、A 及 k 與前述相同，X 表示氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等之鹵原子，但較好為氯原子或

溴原子)。

[0045] 式(2A)表示之胺化合物舉例為例如下述式表示者，但不限定於此。



[0046] 作為式(3A)表示之含氟原子之酸鹵化物舉例為 2-氟苯甲醯氯、3-氟苯甲醯氯、4-氟苯甲醯氯、2-氟-4-甲基苯甲醯氯、2-氟-5-甲基苯甲醯氯、3-氟-4-甲基苯甲醯氯、3-氟-6-甲基苯甲醯氯、4-氟-2-甲基苯甲醯氯、4-氟-3-甲基苯甲醯氯、2,3-二氟苯甲醯氯、2,4-二氟苯甲醯氯、2,5-二氟苯甲醯氯、2,6-二氟苯甲醯氯、3,4-二氟苯甲醯氯、3,5-二氟苯甲醯氯、3-氯-2-氟苯甲醯氯、4-氯-2-氟苯甲醯氯、5-氯-2-氟苯甲醯氯、2-氯-6-氟苯甲醯氯、2-氯-3-氟苯甲醯氯、2-氯-4-氟苯甲醯氯、2-氯-5-氟苯甲醯氯、3-氯-4-氟苯甲醯氯、3-氯-5-氟苯甲醯氯、3-溴-2-氟苯甲醯氯、4-溴-2-氟苯甲醯氯、5-溴-2-氟苯甲醯氯、2-溴-6-氟苯甲醯氯、2-溴-3-氟苯甲醯氯、2-溴-4-氟苯甲醯氯、2-溴-5-氟苯甲醯氯、3-溴-4-氟苯甲醯氯、3-溴-5-氟苯甲醯氯、2-氟-5-碘苯甲醯氯、2-氟-6-碘苯甲醯氯、2-氟

-3-(三氟甲基)苯甲醯氯、2-氟-5-(三氟甲基)苯甲醯氯、2-氟-6-(三氟甲基)苯甲醯氯、3-氟-4-(三氟甲基)苯甲醯氯、3-氟-5-(三氟甲基)苯甲醯氯、3-氟-6-(三氟甲基)苯甲醯氯、4-氟-2-(三氟甲基)苯甲醯氯、4-氟-3-(三氟甲基)苯甲醯氯、2-氟-4-硝基苯甲醯氯、2-氟-5-硝基苯甲醯氯、3-氟-2-硝基苯甲醯氯、3-氟-4-硝基苯甲醯氯、3-氟-6-硝基苯甲醯氯、4-氟-2-硝基苯甲醯氯、4-氟-3-硝基苯甲醯氯、4-氟基-2-氟苯甲醯氯、3-氟基-5-氟苯甲醯氯、2,3,4-三氟苯甲醯氯、2,3,5-三氟苯甲醯氯、2,3,6-三氟苯甲醯氯、2,4,5-三氟苯甲醯氯、2,4,6-三氟苯甲醯氯、3,4,5-三氟苯甲醯氯、4-氯-2,4-二氟苯甲醯氯、2,4-二氯-5-氟-4-硝基苯甲醯氯、2,4,5-三氟-3-甲基-6-硝基苯甲醯氯、2,3,4,5-四氟苯甲醯氯、2,3,5,6-四氟苯甲醯氯、2,3,5,6-四氟-4-甲基-苯甲醯氯、2,3,4,5-四氟-6-硝基苯甲醯氯、2,3,4,5,6-五氟苯甲醯氯、2-(三氟甲基)苯甲醯氯、3-(三氟甲基)苯甲醯氯、4-(三氟甲基)苯甲醯氯、3-三氟甲基-4-乙氧基苯甲醯氯、3,5-雙(三氟甲基)苯甲醯氯、2,4,6-三(三氟甲基)苯甲醯氯、4-(五氟乙基)苯甲醯氯、4-(3-四氟丙基)苯甲醯氯、2,3,5,6-四氟-4-(三氟甲基)苯甲醯氯、2,3,5,6-四氟-4-(三氟乙烯基)苯甲醯氯、2,3,5,6-四氟-4-(五氟烯丙基)苯甲醯氯等。

[0047] 作為鹼舉例為第三丁氧化鈉(t-BuONa)、第三丁氧化鉀等之烷氧化物；氟化鋰、氟化鉀、氟化銫等之氟化物鹽類；碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀等之碳

酸鹽類；三甲胺、三乙胺、二異丙基乙胺、四甲基乙二胺、吡啶、嗎啉、N-甲基嗎啉、奎寧環、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷、4-二甲胺基吡啶等之胺類，但若為該反應中所用者則未特別限定。尤其，基於處理容易，較好為三乙胺、吡啶、二異丙基乙胺等。

[0048] 反應溶劑較好為非質子性極性有機溶劑，例如 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、二甲基亞砷、四氫呋喃、二噁烷等。基於反應後之反應溶劑之去除容易性觀點，較好為 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、四氫呋喃、二噁烷等。

[0049] 反應溫度雖考慮所用原料化合物或觸媒種類或量，而自溶劑之熔點至沸點之範圍適當設定，但通常為 0~200℃ 左右，較好為 20~150℃。且反應時間由於根據所用原料化合物或觸媒種類或量、反應溫度等而異故無法一概而論，但通常為 1~24 小時左右。

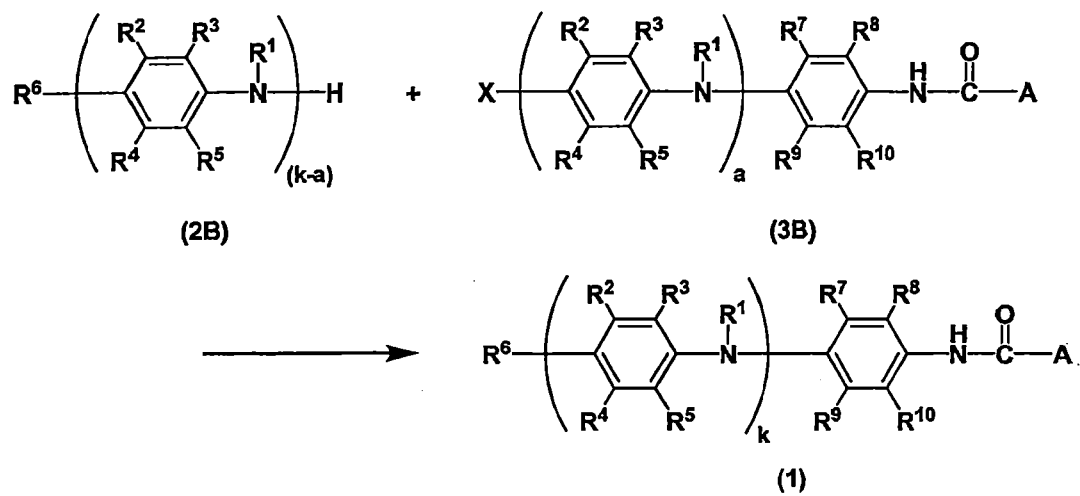
[0050] 反應結束後，依據常用方法進行後處理，可獲得成為目的之含氟原子之寡聚苯胺衍生物。

[0051] 又，式(3A)表示之含氟原子之酸鹵化物可藉由使對應之含氟羧酸與例如亞硫醯氯或草醯氯、磷醯氯、硫醯氯、三氯化磷、五氯化磷等之親電子之鹵化劑反應而獲得。且，對應之含氟羧酸可使用市售品，亦可以習知方法(例如日本特開平 9-67303 號公報、日本特開平 9-67304 號公報、日本特開 2002-284733 號公報)合成。

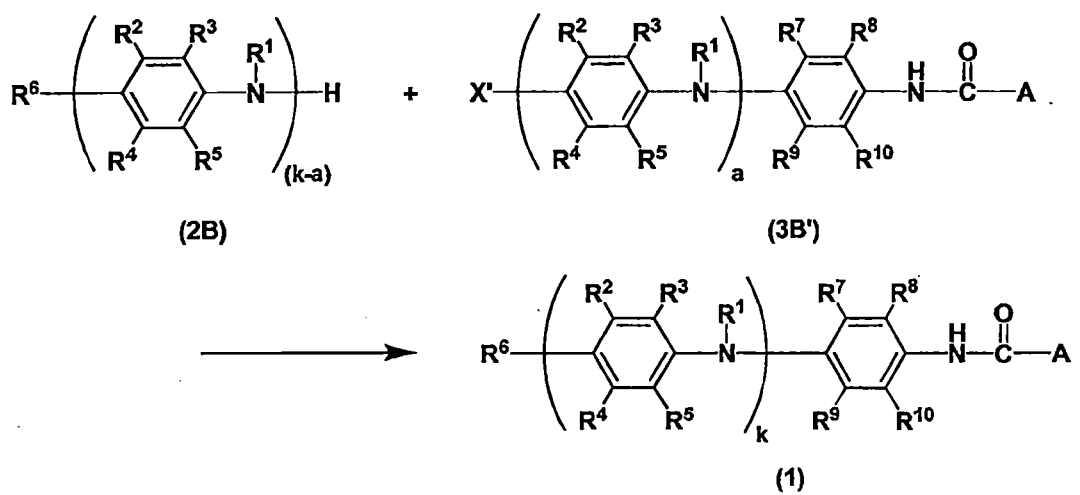
[0052] 前述含氟原子之寡聚苯胺衍生物亦可如下述反應流程圖 B 或 C 表示般，使式(2B)表示之胺化合物與式(3B)或(3B')表示之含氟化合物在鹼存在下反應而合成。

[0053]

【化 1 3】
反應流程圖 B



反應流程圖 C



(式中， $R^1 \sim R^{10}$ 、A 及 k 與前述相同，X 表示鹵原子，X' 表示擬鹵原子，a 表示 0~19 之整數，且滿足 $k > a$)。

[0054] 作為鹵原子，舉例為與前述相同者，但較好

為溴原子、碘原子。作為擬鹵原子舉例甲烷磺醯氧基、三氟甲烷磺醯氧基、九氟丁烷磺醯氧基等之(氟)烷基磺醯氧基；苯磺醯氧基、甲苯磺醯氧基等之芳香族磺醯氧基等。

[0055] 作為式(2B)表示之胺化合物，除了苯胺以外，舉例為與作為式(2A)表示之化合物所例示者。

[0056] 式(2B)表示之胺化合物與式(3B)或(3B')表示之含氟原子之化合物之饋入比，相對於胺化合物，含氟化合物可為當量以上，但宜為 1~1.2 當量。

[0057] 作為反應所用之觸媒舉例為氯化銅、溴化銅、碘化銅等之銅觸媒；肆(三苯膦)鈀($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)、雙(三苯膦)二氯鈀($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$)、雙(二亞苺基丙酮)鈀($\text{Pd}(\text{dba})_2$)、三(二亞苺基丙酮)二鈀($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)、雙(三-第三丁基膦)鈀($\text{Pd}(\text{P}-t\text{-Bu}_3)_2$)、乙酸鈀($\text{Pd}(\text{OAc})_2$)等之鈀觸媒等之金屬觸媒。該等觸媒可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用。

[0058] 又，基於更有效率獲得成為目的之化合物之觀點，亦可與觸媒一起使用習知適當之配位基。作為此等配位基舉例為三苯膦、三-鄰-甲苯膦、二苯基甲基膦、苯基二甲基膦、三甲基膦、三乙基膦、三丁基膦、三-第三丁基膦、二-第三丁基(苯基)膦、二-第三丁基(4-二甲胺基苯基)膦、1,2-雙(二苯基膦醯基)乙烷、1,3-雙(二苯基膦醯基)丙烷、1,4-雙(二苯基膦醯基)丁烷、1,1'-雙(二苯基膦醯基)二茂鐵等之 3 級膦、亞磷酸三甲酯、亞磷酸三乙酯、亞磷酸三苯酯等之 3 級亞磷酸酯等。

[0059] 觸媒之使用量相對於式(2B)表示之胺化合物 1mol，可為 0.01~0.5 mol 左右，較好為 0.03~0.07mol 左右。且，使用配位基時，其使用量相對於使用之金屬錯合物，可為 0.1~5 當量，較好為 1~4 當量。

[0060] 作為鹼之具體例及較佳之鹼，舉例為與反應流程圖 A 所示之反應有關所例示者相同者。

[0061] 反應溶劑只要對該種反應不帶來不良影響者即未特別限定，作為其具體例舉例為脂肪族烴類(戊烷、正己烷、正辛烷、正癸烷、十氫萘等)、鹵化脂肪族烴類(氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷、四氯化碳等)、芳香族烴類(苯、硝基苯、甲苯、鄰-二甲苯、間-二甲苯、對-二甲苯、均三甲苯等)、鹵化芳香族烴類(氯苯、溴苯、鄰-二氯苯、間-二氯苯、對-二氯苯等)、醚類(二乙醚、二異丙醚、第三丁基甲基醚、四氫呋喃、二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷等)、酮類(丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、二-正丁基酮、環己酮等)、醯胺類(N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等)、內醯胺及內酯類(N-甲基吡咯啉酮、 γ -丁內酯等)、尿素類(N,N-二甲基咪唑啉酮、四甲基脲等)、亞砒類(二甲基亞砒、環丁砒等)、腈類(乙腈、丙腈、丁腈等)等。該等溶劑可單獨使用 1 種，亦可混合 2 種以上。其中，較好為甲苯、鄰-二甲苯、間-二甲苯、對-二甲苯、二噁烷等。

[0062] 反應溫度雖考慮所用原料化合物或觸媒種類或量、溶劑種類等，而自溶劑之熔點至沸點之範圍適當設

定，但通常為 0~200℃ 左右，較好為 20~150℃。且反應時間由於根據所用原料化合物或觸媒種類或量、反應溫度等而異故無法一概而論，但通常為 1~12 小時左右。

[0063] 反應結束後，依據常用方法進行後處理，可獲得成為目的之寡聚苯胺衍生物。

[0064] 式(3B)表示之含氟化合物可如下述反應流程圖 D 表示般，以鹵化劑鹵化式(4B)表示之化合物而製造。

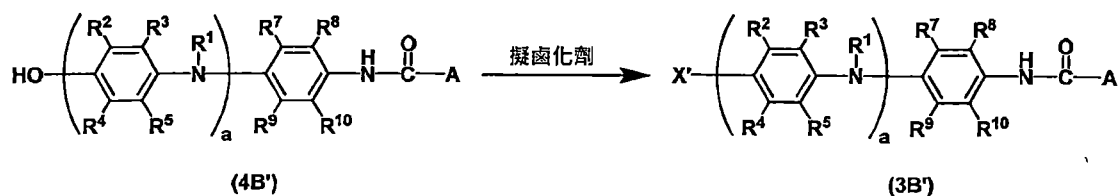
【化 1 4】
反應流程圖 D



(式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ 、A、X 及 a 與前述相同)。

[0065] 又，式(3B')表示之含氟化合物可如下述反應流程圖 E 表示般，以擬鹵化劑擬鹵化式(4B')表示之化合物而製造。

【化 1 5】
反應流程圖 E



(式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ 、A、X' 及 a 與前述相同)。

[0066] 作為鹵化劑之具體例舉例為碘、N-碘琥珀醯

亞胺、苄基三甲基銨二碘、1,3-二碘-5,5-二甲基乙內醯脲、碘化氫、溴、N-溴琥珀醯亞胺、苄基三甲基銨三溴化物、N-溴乙醯胺、2-溴-2-氰基-N,N-二甲基乙醯胺、溴二甲基銻溴化物、N-溴苯二醯亞胺、N-溴糖精、1,3-二溴-5,5-二甲基乙內醯脲、二溴異氰尿酸、5,5-二溴米氏酸、4-二甲胺基吡啶鎘溴化物全溴化物、吡啶鎘溴化物全溴化物、2,4,4,6-四溴-2,5-環己烷二烯酮、四丁基銨三溴化物、三甲基苯基銨三溴化物、三苯基膦二溴化物、氯、N-氯琥珀醯亞胺、苄基三甲基銨四碘碘化物、氯胺 B、氯胺 T·3 水合物、鄰-氯胺、N-氯苯二醯亞胺、三聚氰氯、二氯胺 T、二氯異氰尿酸鈉、三氯異氰尿酸等。

[0067] 作為擬鹵化劑之具體例舉例為甲烷磺醯氯、甲烷磺醯溴、甲烷磺酸酐、三氟甲烷磺醯氯、三氟甲烷磺酸酐、九氟丁烷磺醯氯、(氟)烷基磺醯氯；苯磺醯氯、甲苯磺醯氯等。

[0068] 鹵化劑或擬鹵化劑之使用量，相對於式(4B)或(4B')表示之化合物 1mol，可為 1~3mol 左右，但較好為 1.0~1.1mol 左右。

[0069] 反應溶劑只要對該種反應不帶來不良影響者即未特別限定，作為其具體例舉例為與前述含氟原子之寡聚苯胺衍生物之製造方法中之溶劑具體例同樣者。其中，較好為 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、氯仿、二氯甲烷。

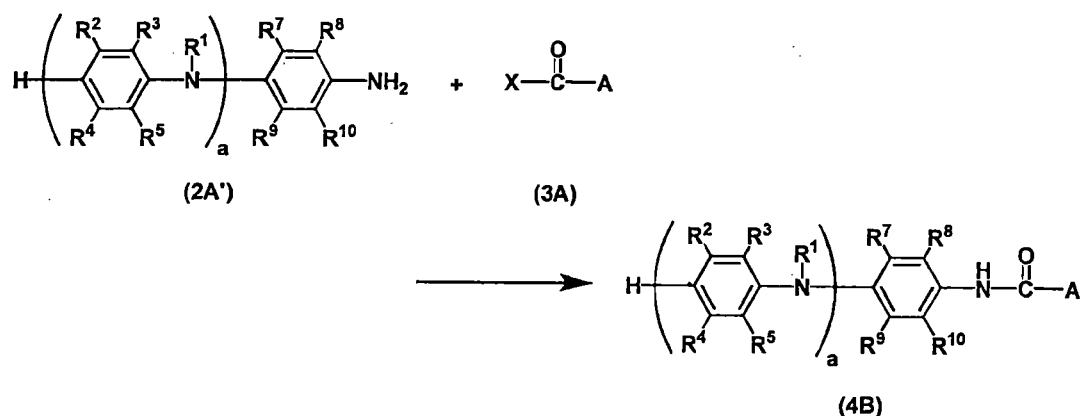
[0070] 反應溫度雖考慮所用原料化合物或觸媒種類

或量、溶劑種類等，而自溶劑之熔點至沸點之範圍適當設定，但通常為 0~200℃ 左右，較好為 0~50℃。且反應時間由於根據所用原料化合物或觸媒種類或量、反應溫度而異故無法一概而論，但通常為 1~12 小時左右。

[0071] 反應結束後，依據常用方法進行後處理，可獲得成為目的之化合物。

[0072] 式(4B)表示之化合物可如下述反應流程圖 F 表示般，使式(2A')表示之胺化合物與式(3A)表示之含氟酸鹵化物根據必要在與前述者同樣之鹼存在下反應而製造。

【化 1 6】
反應流程圖 F



(式中， $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$ 、A、X 及 a 與前述相同)。

[0073] 作為式(2A')表示之胺化合物，除了苯胺以外，舉例為與作為式(2A)表示之胺化合物所例示者同樣者。且，作為式(3A)表示之含氟酸鹵化物舉例為與前述同樣者。

[0074] 反應溶劑只要對該種反應不帶來不良影響者

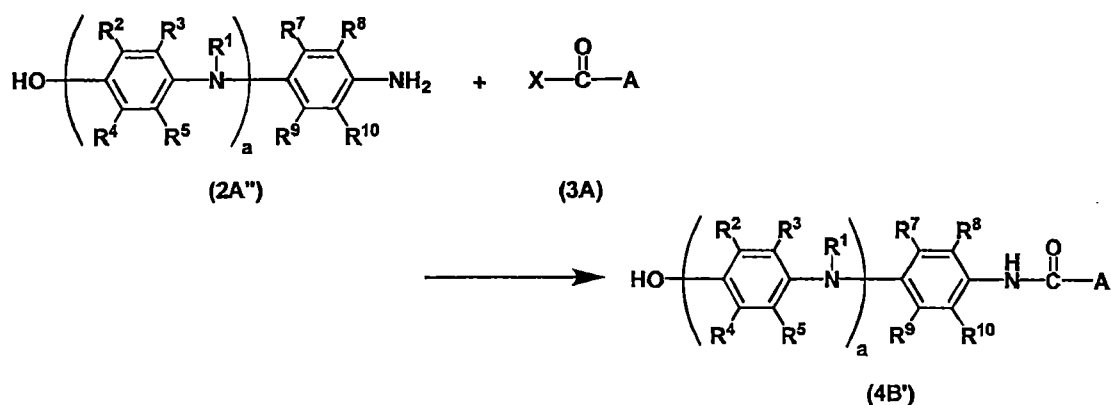
即未特別限定，作為其具體例舉例為與前述含氟原子之寡聚苯胺衍生物之製造方法中之溶劑具體例同樣者。其中，較好為 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、氯仿、二氯甲烷。

[0075] 反應溫度雖考慮所用原料化合物或觸媒種類或量、溶劑種類等，而自溶劑之熔點至沸點之範圍適當設定，但通常為 0~200℃ 左右，較好為 0~50℃。且反應時間由於根據所用原料化合物或觸媒種類或量、反應溫度等而異故無法一概而論，但通常為 1~12 小時左右。

[0076] 反應結束後，依據常用方法進行後處理，可獲得成為目的之化合物。

[0077] 且，式(4B')表示之化合物可如下述反應流程圖 G 表示般，使式(2A'')表示之胺化合物與式(3A)表示之含氟酸鹵化物根據必要在與前述者同樣之鹼存在下反應而製造。此等反應之參考文獻舉例為例如 J. Med. Chem., 52(4), 1115-1125, (2009)。

【化 1 7】
反應流程圖 G



(式中， $R^1 \sim R^{10}$ 、A、X 及 a 與前述相同)。

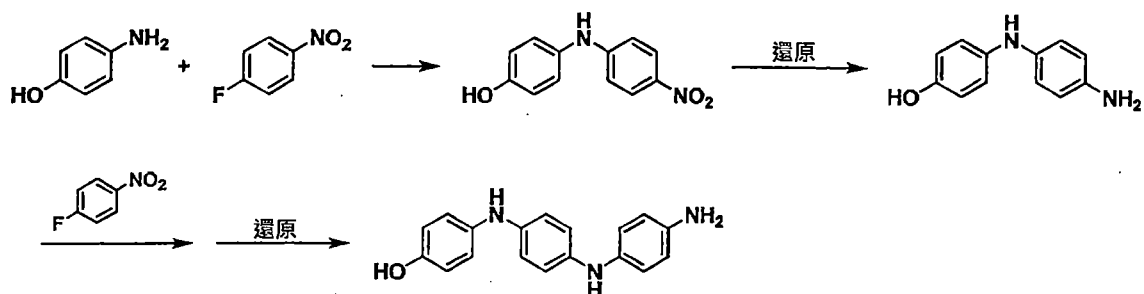
[0078] 反應溶劑只要對該種反應不帶來不良影響者即未特別限定，作為其具體例舉例為與前述含氟原子之寡聚苯胺衍生物之製造方法中之溶劑具體例同樣者。其中，較好為 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、氯仿、二氯甲烷。

[0079] 反應溫度雖考慮所用原料化合物或觸媒種類或量、溶劑種類等，而自溶劑之熔點至沸點之範圍適當設定，但通常為 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ 左右，較好為 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ 。且反應時間由於根據所用原料化合物或觸媒種類或量、反應溫度而異故無法一概而論，但通常為 1~12 小時左右。

[0080] 反應結束後，依據常用方法進行後處理，可獲得成為目的之化合物。

[0081] 且，式(2A")表示之胺化合物可藉由習知方法合成。若舉一例，則可根據下述反應流程圖 H，合成期望鏈長之化合物。

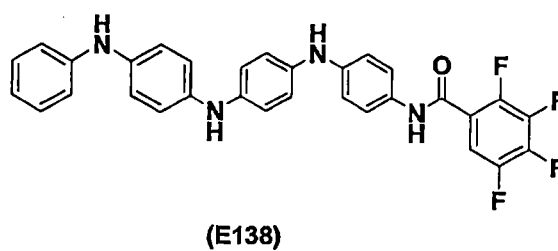
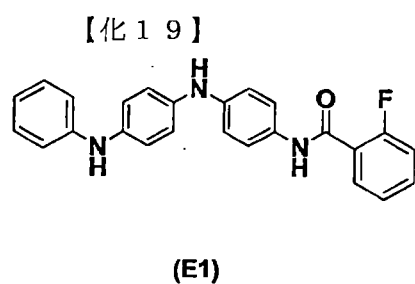
【化 18】
反應流程圖 H



[0082] 以下，列舉式(1)表示之寡聚苯胺衍生物之具

體例，但不限定於此。又，表中之「 $R^1 \sim R^{10}$ 」、「A」及「k」係表示各行中所示之各化合物相關之式(1)中之規定者，例如式(E1)表示之化合物及式(E138)表示之化合物分別如下。

[0083]



[0084]

【表 1】

化合物	R ¹ ~R ¹⁰	A	k	化合物	R ¹ ~R ¹⁰	A	k	化合物	R ¹ ~R ¹⁰	A	k
(E1)	H	(A1)	2	(E29)	H	(A29)	2	(E57)	H	(A57)	2
(E2)	H	(A2)	2	(E30)	H	(A30)	2	(E58)	H	(A58)	2
(E3)	H	(A3)	2	(E31)	H	(A31)	2	(E59)	H	(A59)	2
(E4)	H	(A4)	2	(E32)	H	(A32)	2	(E60)	H	(A60)	2
(E5)	H	(A5)	2	(E33)	H	(A33)	2	(E61)	H	(A61)	2
(E6)	H	(A6)	2	(E34)	H	(A34)	2	(E62)	H	(A62)	2
(E7)	H	(A7)	2	(E35)	H	(A35)	2	(E63)	H	(A63)	2
(E8)	H	(A8)	2	(E36)	H	(A36)	2	(E64)	H	(A64)	2
(E9)	H	(A9)	2	(E37)	H	(A37)	2	(E65)	H	(A65)	2
(E10)	H	(A10)	2	(E38)	H	(A38)	2	(E66)	H	(A66)	2
(E11)	H	(A11)	2	(E39)	H	(A39)	2	(E67)	H	(A67)	2
(E12)	H	(A12)	2	(E40)	H	(A40)	2	(E68)	H	(A68)	2
(E13)	H	(A13)	2	(E41)	H	(A41)	2	(E69)	H	(A69)	2
(E14)	H	(A14)	2	(E42)	H	(A42)	2	(E70)	H	(A70)	2
(E15)	H	(A15)	2	(E43)	H	(A43)	2	(E71)	H	(A71)	2
(E16)	H	(A16)	2	(E44)	H	(A44)	2	(E72)	H	(A72)	2
(E17)	H	(A17)	2	(E45)	H	(A45)	2	(E73)	H	(A73)	2
(E18)	H	(A18)	2	(E46)	H	(A46)	2	(E74)	H	(A74)	2
(E19)	H	(A19)	2	(E47)	H	(A47)	2	(E75)	H	(A75)	2
(E20)	H	(A20)	2	(E48)	H	(A48)	2	(E76)	H	(A76)	2
(E21)	H	(A21)	2	(E49)	H	(A49)	2	(E77)	H	(A77)	2
(E22)	H	(A22)	2	(E50)	H	(A50)	2				
(E23)	H	(A23)	2	(E51)	H	(A51)	2				
(E24)	H	(A24)	2	(E52)	H	(A52)	2				
(E25)	H	(A25)	2	(E53)	H	(A53)	2				
(E26)	H	(A26)	2	(E54)	H	(A54)	2				
(E27)	H	(A27)	2	(E55)	H	(A55)	2				
(E28)	H	(A28)	2	(E56)	H	(A56)	2				

[0085]

【表 2】

化合物	R ¹ ~R ¹⁰	A	k	化合物	R ¹ ~R ¹⁰	A	k	化合物	R ¹ ~R ¹⁰	A	k
(E78)	H	(A1)	3	(E106)	H	(A29)	3	(E134)	H	(A57)	3
(E79)	H	(A2)	3	(E107)	H	(A30)	3	(E135)	H	(A58)	3
(E80)	H	(A3)	3	(E108)	H	(A31)	3	(E136)	H	(A59)	3
(E81)	H	(A4)	3	(E109)	H	(A32)	3	(E137)	H	(A60)	3
(E82)	H	(A5)	3	(E110)	H	(A33)	3	(E138)	H	(A61)	3
(E83)	H	(A6)	3	(E111)	H	(A34)	3	(E139)	H	(A62)	3
(E84)	H	(A7)	3	(E112)	H	(A35)	3	(E140)	H	(A63)	3
(E85)	H	(A8)	3	(E113)	H	(A36)	3	(E141)	H	(A64)	3
(E86)	H	(A9)	3	(E114)	H	(A37)	3	(E142)	H	(A65)	3
(E87)	H	(A10)	3	(E115)	H	(A38)	3	(E143)	H	(A66)	3
(E88)	H	(A11)	3	(E116)	H	(A39)	3	(E144)	H	(A67)	3
(E89)	H	(A12)	3	(E117)	H	(A40)	3	(E145)	H	(A68)	3
(E90)	H	(A13)	3	(E118)	H	(A41)	3	(E146)	H	(A69)	3
(E91)	H	(A14)	3	(E119)	H	(A42)	3	(E147)	H	(A70)	3
(E92)	H	(A15)	3	(E120)	H	(A43)	3	(E148)	H	(A71)	3
(E93)	H	(A16)	3	(E121)	H	(A44)	3	(E149)	H	(A72)	3
(E94)	H	(A17)	3	(E122)	H	(A45)	3	(E150)	H	(A73)	3
(E95)	H	(A18)	3	(E123)	H	(A46)	3	(E151)	H	(A74)	3
(E96)	H	(A19)	3	(E124)	H	(A47)	3	(E152)	H	(A75)	3
(E97)	H	(A20)	3	(E125)	H	(A48)	3	(E153)	H	(A76)	3
(E98)	H	(A21)	3	(E126)	H	(A49)	3	(E154)	H	(A77)	3
(E99)	H	(A22)	3	(E127)	H	(A50)	3				
(E100)	H	(A23)	3	(E128)	H	(A51)	3				
(E101)	H	(A24)	3	(E129)	H	(A52)	3				
(E102)	H	(A25)	3	(E130)	H	(A53)	3				
(E103)	H	(A26)	3	(E131)	H	(A54)	3				
(E104)	H	(A27)	3	(E132)	H	(A55)	3				
(E105)	H	(A28)	3	(E133)	H	(A56)	3				

[0086]

【表 3】

化合物	R ¹ ~R ¹⁰	A	k	化合物	R ¹ ~R ¹⁰	A	k	化合物	R ¹ ~R ¹⁰	A	k
(E155)	H	(A1)	4	(E183)	H	(A29)	4	(E211)	H	(A57)	4
(E156)	H	(A2)	4	(E184)	H	(A30)	4	(E212)	H	(A58)	4
(E157)	H	(A3)	4	(E185)	H	(A31)	4	(E213)	H	(A59)	4
(E158)	H	(A4)	4	(E186)	H	(A32)	4	(E214)	H	(A60)	4
(E159)	H	(A5)	4	(E187)	H	(A33)	4	(E215)	H	(A61)	4
(E160)	H	(A6)	4	(E188)	H	(A34)	4	(E216)	H	(A62)	4
(E161)	H	(A7)	4	(E189)	H	(A35)	4	(E217)	H	(A63)	4
(E162)	H	(A8)	4	(E190)	H	(A36)	4	(E218)	H	(A64)	4
(E163)	H	(A9)	4	(E191)	H	(A37)	4	(E219)	H	(A65)	4
(E164)	H	(A10)	4	(E192)	H	(A38)	4	(E220)	H	(A66)	4
(E165)	H	(A11)	4	(E193)	H	(A39)	4	(E221)	H	(A67)	4
(E166)	H	(A12)	4	(E194)	H	(A40)	4	(E222)	H	(A68)	4
(E167)	H	(A13)	4	(E195)	H	(A41)	4	(E223)	H	(A69)	4
(E168)	H	(A14)	4	(E196)	H	(A42)	4	(E224)	H	(A70)	4
(E169)	H	(A15)	4	(E197)	H	(A43)	4	(E225)	H	(A71)	4
(E170)	H	(A16)	4	(E198)	H	(A44)	4	(E226)	H	(A72)	4
(E171)	H	(A17)	4	(E199)	H	(A45)	4	(E227)	H	(A73)	4
(E172)	H	(A18)	4	(E200)	H	(A46)	4	(E228)	H	(A74)	4
(E173)	H	(A19)	4	(E201)	H	(A47)	4	(E229)	H	(A75)	4
(E174)	H	(A20)	4	(E202)	H	(A48)	4	(E230)	H	(A76)	4
(E175)	H	(A21)	4	(E203)	H	(A49)	4	(E231)	H	(A77)	4
(E176)	H	(A22)	4	(E204)	H	(A50)	4				
(E177)	H	(A23)	4	(E205)	H	(A51)	4				
(E178)	H	(A24)	4	(E206)	H	(A52)	4				
(E179)	H	(A25)	4	(E207)	H	(A53)	4				
(E180)	H	(A26)	4	(E208)	H	(A54)	4				
(E181)	H	(A27)	4	(E209)	H	(A55)	4				
(E182)	H	(A28)	4	(E210)	H	(A56)	4				

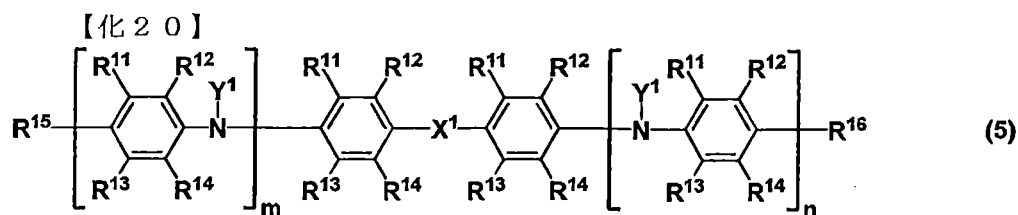
[0087]

[不含氟原子之電荷輸送性物質]

本發明之電荷輸送性塗料含有不含氟原子之電荷輸送性物質。作為不含氟原子之電荷輸送性物質，列舉為苯胺衍生物、噻吩衍生物、吡咯衍生物等之電荷輸送性寡聚物。前述電荷輸送性寡聚物之分子量通常為 200~5,000，但基於調製供獲得電荷輸送性高的薄膜之塗料之觀點，較好為 300 以上，更好為 400 以上，又更好為 500 以上，基於調製供獲得平坦性高的薄膜之均一塗料之觀點，較好為 4,000 以下，更好 3,000 以下，又更好 2,000 以下。

[0088] 前述電荷輸送性寡聚物中，考慮對有機溶劑之溶解性與所得薄膜之電荷輸送性之平衡時，較好為苯胺衍生物。作為苯胺衍生物舉例為日本特開 2002-151272 號公報中記載之寡聚苯胺衍生物、國際公開第 2004/105446 號中記載之寡聚苯胺化合物、國際公開第 2008/032617 號中記載之寡聚苯胺化合物、國際公開第 2008/032616 號中記載之寡聚苯胺化合物、國際公開第 2013/042623 號中記載之芳基二胺化合物等。

[0089] 又，亦可較好地使用下述式(5)表示之苯胺衍生物。



[0090] 式(5)中， X^1 表示 $-NY^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-(CR^{17}R^{18})_L-$ 或單鍵，但 m 或 n 為 0 時，表示 $-NY^1-$ 。

[0091] Y^1 分別獨立為氫原子、可經 Z^{11} 取代之碳數 1~20 之烷基、碳數 2~20 之烯基或碳數 2~20 之炔基、或可經 Z^{12} 取代之碳數 6~20 之芳基或碳數 2~20 之雜芳基。

[0092] 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 之雜芳基之具體例舉例為與前述者相同者。

[0093] R^{17} 及 R^{18} 分別獨立表示氫原子、氟原子、溴原子、碘原子、硝基、氰基、胺基、醛基、羥基、硫醇基、磺酸基、羧基、或可經 Z^{11} 取代之碳數 1~20 之烷基、碳數 2~20 之烯基、碳數 2~20 之炔基、可經 Z^{12} 取代之碳數 6~20 之芳基或碳數 2~20 之雜芳基，或表示 $-NHY^2$ 、 $-NY^3Y^4$ 、 $-C(O)Y^5$ 、 $-OY^6$ 、 $-SY^7$ 、 $-SO_3Y^8$ 、 $-C(O)OY^9$ 、 $-OC(O)Y^{10}$ 、 $-C(O)NHY^{11}$ 或 $-C(O)NY^{12}Y^{13}$ 基。

[0094] $Y^2 \sim Y^{13}$ 分別獨立表示可經 Z^{11} 取代之碳數 1~20 之烷基、碳數 2~20 之烯基、或碳數 2~20 之炔基、或可經 Z^{12} 取代之碳數 6~20 之芳基或碳數 2~20 之雜芳基。

[0095] Z^{11} 表示氟原子、溴原子、碘原子、硝基、氰基、胺基、醛基、羥基、硫醇基、磺酸基、羧基、或可經 Z^{13} 取代之碳數 6~20 之芳基或碳數 2~20 之雜芳基。

[0096] Z^{12} 表示氟原子、溴原子、碘原子、硝基、氰基、胺基、醛基、羥基、硫醇基、磺酸基、羧基、或可經

Z^{13} 取代之碳數 1~20 之烷基、碳數 2~20 之烯基或碳數 2~20 之炔基。

[0097] Z^{13} 表示氯原子、溴原子、碘原子、硝基、氰基、胺基、醛基、羥基、硫醇基、磺酸基或羧基。

[0098] R^{17} 、 R^{18} 及 $Y^2 \sim Y^{13}$ 之烷基、烯基、炔基、芳基及雜芳基舉例為與前述相同者。

[0099] 該等中，作為 R^{17} 及 R^{18} ，較好為氫原子或可經 Z^{11} 取代之碳數 1~20 之烷基，更好為氫原子或可經 Z^{11} 取代之甲基，尤其最好為氫原子。

[0100] L 表示 $-(CR^{17}R^{18})$ -表示之 2 價基之數，較好為 1~20 之整數，但較好為 1~10，更好為 1~5，又更好為 1~2，最好為 1。又， L 為 2 以上時，複數個 R^{17} 可相互相同亦可不同，複數個 R^{18} 亦可相互相同亦可不同。

[0101] 尤其，作為 X^1 較好為 $-NY^1$ -或單鍵。且作為 Y^1 ，較好為氫原子或可經 Z^{11} 取代之碳數 1~20 之烷基，更好為氫原子或可經 Z^{11} 取代之甲基，最好為氫原子。

[0102] 式(5)中， $R^{11} \sim R^{16}$ 分別獨立表示氫原子、氯原子、溴原子、碘原子、硝基、氰基、胺基、醛基、羥基、硫醇基、磺酸基、羧基、或可經 Z^{11} 取代之碳數 1~20 之烷基、碳數 2~20 之烯基或碳數 2~20 之炔基、可經 Z^{12} 取代之碳數 6~20 之芳基或碳數 2~20 之雜芳基，或表示 $-NHY^2$ 、 $-NY^3Y^4$ 、 $-C(O)Y^5$ 、 $-OY^6$ 、 $-SY^7$ 、 $-SO_3Y^8$ 、 $-C(O)OY^9$ 、 $-OC(O)Y^{10}$ 、 $-C(O)NHY^{11}$ 或 $-C(O)NY^{12}Y^{13}$ 基 ($Y^2 \sim Y^{13}$ 表示與前述相同意義)。該等烷基、烯基、炔基、

芳基及雜芳基舉例為與前述相同者。

[0103] 尤其，式(5)中，作為 $R^{11} \sim R^{14}$ ，較好為氫原子、鹵原子、可經 Z^{11} 取代之碳數 1~10 之烷基、或可經 Z^{12} 取代之碳數 6~14 之芳基，更佳為氫原子或碳數 1~10 之烷基，最好全部為氫原子。

[0104] 又，作為 R^{15} 及 R^{16} ，較好為氫原子、氟原子、溴原子、碘原子、可經 Z^{11} 取代之碳數 1~10 之烷基、可經 Z^{12} 取代之碳數 6~14 之芳基、或可經 Z^{12} 取代之二苯基胺基(Y^3 及 Y^4 為可經 Z^{12} 取代之苯基的 $-NY^3Y^4$ 基)，更好為氫原子或二苯基胺基，再更好同時為氫原子或二苯基胺基。

[0105] 該等中，較好係 $R^{11} \sim R^{14}$ 為氫原子或碳數 1~10 之烷基， R^{15} 及 R^{16} 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，更好係 $R^{11} \sim R^{14}$ 為氫原子， R^{15} 及 R^{16} 同時為氫原子或二苯基胺基， X^1 為 $-NH-$ 或單鍵之組合。

[0106] 式(5)中， m 及 n 分別獨立表示 0 以上之整數，且滿足 $1 \leq m+n \leq 20$ ，但考慮所得薄膜之電荷輸送性與苯胺衍生物之溶解性之平衡，較好滿足 $2 \leq m+n \leq 8$ ，更好滿足 $2 \leq m+n \leq 6$ ，又更好滿足 $2 \leq m+n \leq 4$ 。

[0107] $Y^1 \sim Y^{13}$ 及 $R^{11} \sim R^{18}$ 中， Z^{11} 較好為氟原子、溴原子、碘原子、或可經 Z^{13} 取代之碳數 6~20 之芳基，更好為氟原子、溴原子、碘原子、或可經 Z^{13} 取代之苯基，最好為未存在(亦即為非取代)。

[0108] Z^{12} 較好為氯原子、溴原子、碘原子、或可經 Z^{13} 取代之碳數 1~20 之烷基，更好為氯原子、溴原子、碘原子、可經 Z^{13} 取代之碳數 1~4 之烷基，最好為未存在(亦即為非取代)。

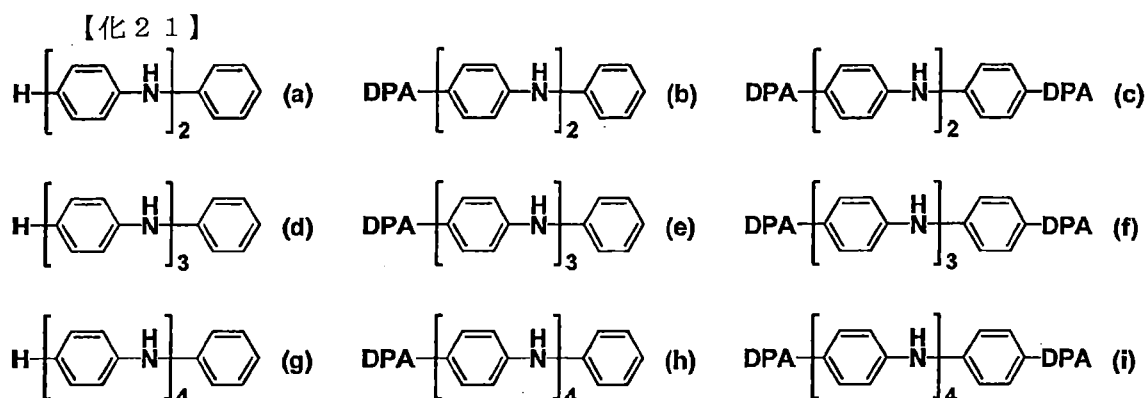
[0109] Z^{13} 較好為氯原子、溴原子或碘原子，最好為未存在(亦即為非取代)。

[0110] $Y^1 \sim Y^{13}$ 及 $R^{11} \sim R^{18}$ 中，烷基、烯基及炔基之碳數較好為 10 以下，更好為 6 以下，又更好為 4 以下。且，芳基及雜芳基之碳數較好為 14 以下，更好為 10 以下，又更好為 6 以下。

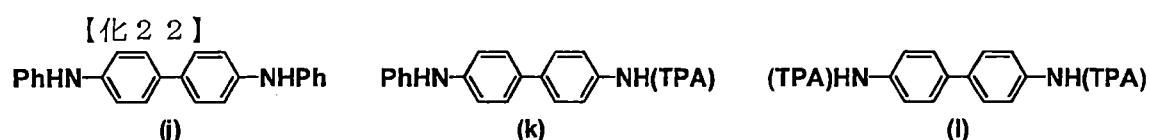
[0111] 又，前述苯胺衍生物之合成法並未特別限定，但舉例為 Bulletin of Chemical Society of Japan, 67, pp, 1749-1752 (1994)、Synthetic Metals, 84, pp. 119-120 (1997)、Thin Solid Films, 520(24), pp. 7157-7163 (2012)、國際公開第 2008/032617 號、國際公開第 2008/032616 號、國際公開第 2008/129947 號、國際公開第 2013/084664 號等所記載之方法。

[0112] 式(5)表示之苯胺衍生物之具體例舉例為下述式表示者，但不限定於此。又，下述式中，DPA 表示二苯基胺基，Ph 表示苯基，TPA 表示對-(二苯基胺基)苯基。

[0113]



[0114]



[0115] 本發明之塗料中之電荷輸送性物質之含量，基於抑制電荷輸送性物質析出之觀點，塗料中較好為 0.1~20 質量%左右。且，由含氟原子之寡聚苯胺衍生物所成之電荷輸送物質與不含氟原子之電荷輸送性物質之使用比例，若考慮更提高所得有機 EL 元件之亮度特性，則對於由含氟原子之寡聚苯胺衍生物所成之電荷輸送物質 1，以莫耳比計，不含氟原子之電荷輸送性物質較好為 0.05~20 左右，更好為 0.5~5 左右。

[0116]

[有機溶劑]

調製本發明之電荷輸送性塗料時所用之有機溶劑可使用可良好地溶解電荷輸送性物質及摻雜劑之高溶解性溶劑。

[0117] 作為此種高溶解性溶劑，舉例為例如環己酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基異丁醯胺、N-甲基吡咯啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮等之有機溶劑，但不限定於此。該等溶劑可單獨使用 1 種或可混合 2 種以上使用，其使用量可為塗料中所用之全部溶劑中之 5~100 質量%。

[0118] 又，較好電荷輸送性物質及摻雜劑均完全溶解於前述溶劑或成為均一分散狀態，更好完全溶解。

[0119] 又，本發明中，塗料於 25℃ 具有為 10~200 mPa·s，特別是 35~150mPa·s 之黏度，可含有至少 1 種在常壓(大氣壓)下沸點 50~300℃，尤其是 150~250℃ 之高黏度有機溶劑。藉由添加此溶劑，可容易地調整塗料黏度，可再現性良好地給予平坦性高之薄膜，可根據所用塗佈方法調製塗料。

[0120] 作為高黏度有機溶劑舉例為例如環己醇、乙二醇、乙二醇二縮水甘油醚、1,3-辛二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇、丙二醇、己二醇等，但不限於此。

[0121] 本發明之塗料中高黏度有機溶劑相對於所用之溶劑全體之添加比例，較好為不使固體析出之範圍內，在不使固體析出，添加比例較好為 5~90 質量%。

[0122] 進而，為了提高對基板之濡濕性、調整溶劑之表面張力、調整極性、調整沸點等之目的，亦可以塗料中使用之全部溶劑中 1~90 質量%，較好 1~50 質量%之比

例混合其他溶劑。

[0123] 作為此等溶劑，舉例為例如丙二醇單甲醚、二乙二醇單丁醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、二丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚、二丙酮醇、 γ -丁內酯、乳酸乙酯、乙酸正己酯等，但不限於此。該等溶劑可單獨使用 1 種或混合 2 種以上使用。

[0124] 本發明之塗料之黏度係根據所製作之薄膜厚度等或固體成分濃度適當設定，但通常在 25℃ 為 1~50mPa·s。又，本發明之電荷輸送性塗料之固體成分濃度係考量塗料之黏度及表面張力等，或製作之薄膜之厚度等適當設定，但通常為 0.1~10.0 質量%左右，若考慮提高塗料之塗佈性，則較好為 0.5~5.0 質量%，更好為 1.0~3.0 質量%。又，所謂固體成分意指塗料成分中有機溶劑除外者。

[0125]

[摻雜劑]

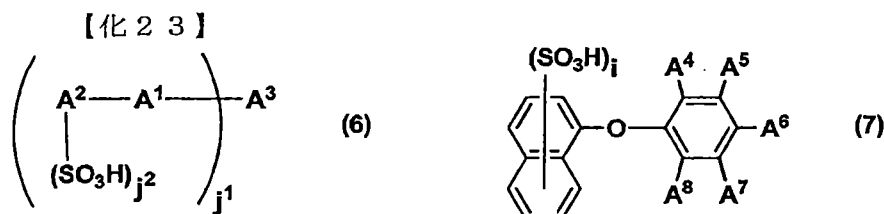
本發明之電荷輸送性塗料，根據所得薄膜之用途，以提高其電荷輸送能等之目的亦可包含摻雜劑。摻雜劑只要能溶解於塗料中使用之至少一種溶劑者即可無特別限制，可使用無機系之摻雜劑、有機系之摻雜劑之任一種。無機系之摻雜劑及有機系之摻雜劑可單獨使用 1 種亦可混合 2 種以上使用。

[0126] 本發明之電荷輸送性塗料含摻雜劑時，其含量對於不含氟原子之電荷輸送性物質 1，以莫耳比計，較好為 0.01~20.0 左右，更好為 0.4~5.0 左右。

[0127] 作為無機系之摻雜劑列舉為氯化氫、硫酸、硝酸、磷酸等之無機酸；氯化鋁(III)(AlCl_3)、四氯化鈦(IV)(TiCl_4)、三溴化硼(BBr_3)、三氟化硼醚錯合物($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$)、氯化鐵(III)(FeCl_3)、氯化銅(II)(CuCl_2)、五氯化銻(V)(SbCl_5)、五氟化銻(V)(SbF_5)、五氟化砷(V)(AsF_5)、五氟化磷(PF_5)、三(4-溴苯基)鋁六氯銻酸鹽(TBPAH)等之金屬鹵化物； Cl_2 、 Br_2 、 I_2 、 ICl 、 ICl_3 、 IBr 、 IF_4 等之鹵素；磷鉬酸、磷鎢酸等之雜多酸等。該等中，較好為磷鉬酸、磷鎢酸等之雜多酸。

[0128] 作為有機矽之摻雜劑列舉為苯磺酸、甲苯磺酸、對-苯乙烯磺酸、2-萘磺酸、4-羥基苯磺酸、5-磺基水楊酸、對-十二烷基苯磺酸、二己基苯磺酸、2,5-二己基苯磺酸、二丁基萘磺酸、6,7-二丁基-2-萘磺酸、十二烷基萘磺酸、3-十二烷基-2-萘磺酸、己基萘磺酸、4-己基-1-萘磺酸、辛基萘磺酸、2-辛基-1-萘磺酸、己基萘磺酸、7-己基-1-萘磺酸、6-己基-2-萘磺酸、二壬基萘磺酸、2,7-二壬基-4-萘磺酸、二壬基萘二磺酸、2,7-二壬基-4,5-萘二磺酸、國際公開第 2005/000832 號記載之 1,4-苯并二噁烷二磺酸化合物、國際公開第 2006/025342 號記載之芳基磺酸化合物、國際公開第 2009/096352 號記載之芳基磺酸化合物、聚苯乙烯磺酸等之芳基磺酸化合物等。

[0129] 又，下述式(6)或(7)表示之芳基磺酸化合物亦可較好地使用作為摻雜劑。



[0130] 式(6)中， A^1 表示 -O- 或 -S-，較好為 -O-。 A^2 表示萘環或蒽環，但較好為萘環。 A^3 表示 2~4 價之全氟聯苯基， j^1 表示 A^1 與 A^3 之鍵結數，為滿足 $2 \leq j^1 \leq 4$ 之整數，但較好 A^3 表示 2 價之全氟聯苯基，且 j^1 為 2。 j^2 表示鍵結於 A^2 之磺酸基數，且為滿足 $1 \leq j^2 \leq 4$ 之整數，但較好為 2。

[0131] 式(7)中， $\text{A}^4 \sim \text{A}^8$ 分別獨立表示氫原子、鹵原子、氰基、碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之鹵化烷基或碳數 2~20 之鹵化烯基，但 $\text{A}^4 \sim \text{A}^8$ 中至少 3 個為鹵原子。 i 表示鍵結於萘環之磺酸基數，且為滿足 $1 \leq i \leq 4$ 之整數，但較好為 2~4，更好為 2。

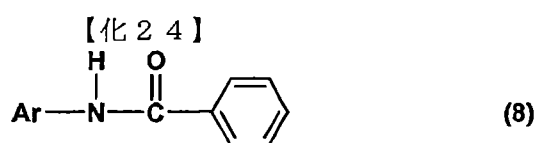
[0132] 作為碳數 1~20 之鹵化烷基舉例為三氟甲基、2,2,2-三氟乙基、全氟乙基、3,3,3-三氟丙基、2,2,3,3,3-五氟丙基、全氟丙基、4,4,4-三氟丁基、3,3,4,4,4-五氟丁基、2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基、全氟丁基等。作為碳數 2~20 之鹵化烯基舉例為全氟乙烯基、1-全氟丙烯基、全氟烯丙基、全氟丁烯基等。

[0133] 作為鹵原子、碳數 1~20 之烷基舉例為與前述相同者，作為鹵原子較好為氟原子。

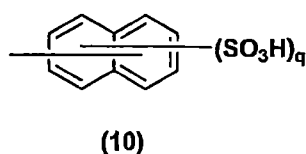
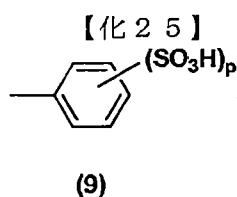
[0134] 該等中， $A^4 \sim A^8$ 較好為氫原子、鹵原子、氰基、碳數 1~10 之烷基、碳數 1~10 之鹵化烷基或碳數 2~10 之鹵化烯基，且 $A^4 \sim A^8$ 中至少 3 個為氟原子，更好為氫原子、氟原子、氰基、碳數 1~5 之烷基、碳數 1~5 之氟化烷基或碳數 2~5 之氟化烯基，且 $A^4 \sim A^8$ 中至少 3 個為氟原子，又更好為氫原子、氟原子、氰基、碳數 1~5 之全氟烷基或碳數 1~5 之全氟烯基，且 A^4 、 A^5 及 A^8 為氟原子。

[0135] 又，所謂全氟烷基係烷基之氫原子全部取代為氟原子之基，所謂全氟烯基係烯基之氫原子全部取代為氟原子之基。

[0136] 進而，下述式(8)表示之芳基磺酸化合物亦可較好地作為摻雜劑使用。



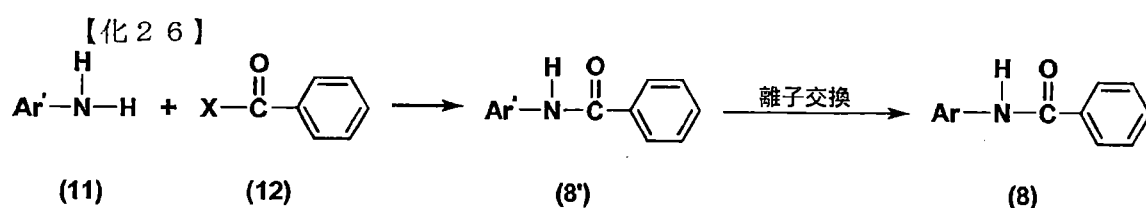
[式中，Ar 表示式(9)或(10)表示之基。



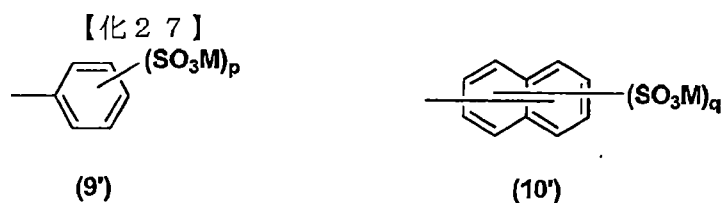
(式中，p 表示 1~5 之整數，q 表示 1~7 之整數)]。

[0137] 述式(8)表示之芳基磺酸化合物可藉由使式(11)表示之胺化合物與式(12)表示之酸鹵化物反應而獲得式(8')表示之芳基磺酸鹽，並藉離子交換處理該鹽而獲得。

[0138]



[式中，Ar 及 X 與前述相同，Ar'表示式(9')或(10')表示之基，



(式中，p 及 q 與前述相同，M 表示鈉、鉀等之鹼金屬原子)]。

[0139] 作為式(11)表示之胺化合物，舉例為苯胺-2,4-二磺酸二鈉、苯胺-2,5-二磺酸二鈉、8-胺基-萘-1,5-二磺酸二鈉、2-胺基-萘-1,5-二磺酸二鈉、2-胺基-萘-3,6-二磺酸二鈉、7-胺基萘-1,5-二磺酸二鈉、7-胺基萘-2,4-二磺酸二鈉、7-胺基萘-1,3-二磺酸二鈉等，但不限於此。又，式

(11)表示之胺化合物亦可使用水合物。

[0140] 作為式(12)表示之酸鹵化物舉例為苯甲醯氯、苯甲醯溴等。

[0141] 反應溶劑較好為非質子性極性有機溶劑，例如 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、二甲基亞砷、四氫呋喃、二噁烷等。基於反應後之反應溶劑之去除容易性之觀點，較好為 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、四氫呋喃、二噁烷等。

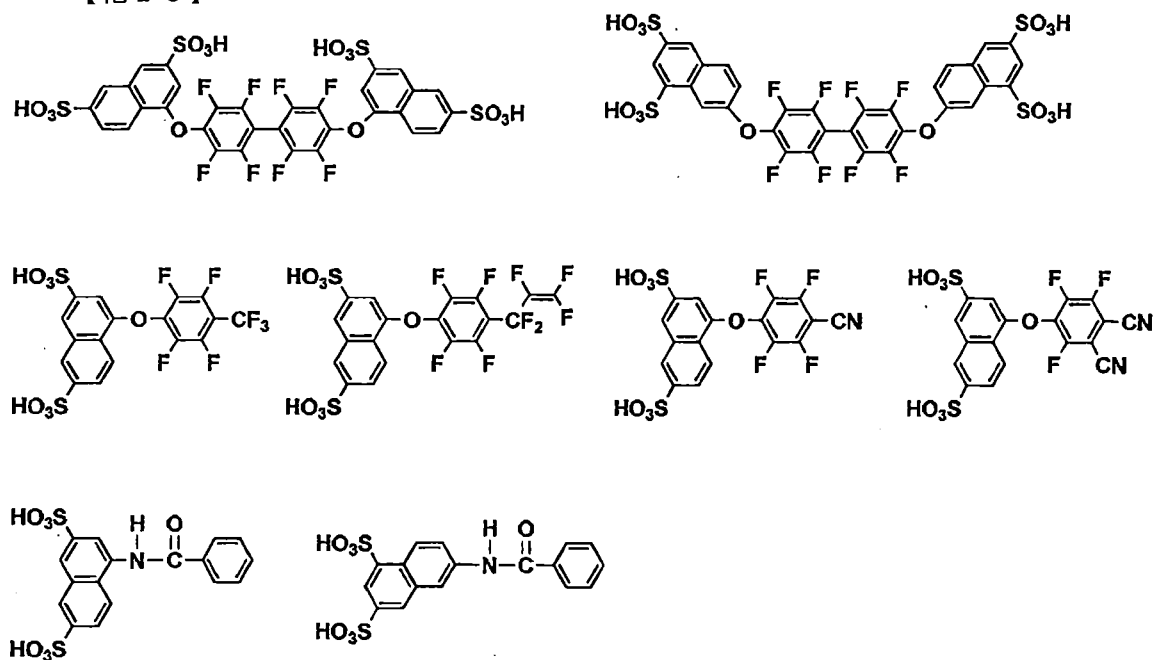
[0142] 反應溫度通常可為自 -50°C 至使用之溶劑沸點，但較好為 $0\sim 140^{\circ}\text{C}$ 之範圍。反應時間通常為 $0.1\sim 100$ 小時。

[0143] 反應結束後，藉由過濾、餾除反應溶劑等回收式(8')表示之芳基磺酸鹽後，藉由例如陽離子交換樹脂將磺酸鹽質子化，可製造式(8)表示之芳基磺酸化合物。

[0144] 又，式(12)表示之酸鹵化物可藉由使苯甲酸與例如亞硫醯氯或草醯氯、磷醯氯、硫醯氯、三氯化磷、五氯化磷等之親電子之鹵化劑反應而獲得。

[0145] 作為較佳之摻雜劑之具體例，舉例為磷鉬酸、磷鎢酸及以下所示者，但不限於此。

【化 28】



[0146] 又，本發明之電荷輸送性塗料，在不損及本發明效果之範圍內，亦可含習知之其他電荷輸送性物質。

[0147] 電荷輸送性塗料之調製法並未特別限制，舉例為例如將本發明之寡聚苯胺衍生物溶解於高溶解性溶劑，於其中添加高黏度有機溶劑之方法，或混合高溶解性溶劑與高黏度有機溶劑，於其中溶解本發明之寡聚苯胺衍生物之方法。

[0148] 本發明中，電荷輸送性塗料基於再現性良好地獲得平坦性更高之薄膜之觀點，期望將電荷輸送性物質、摻雜劑等溶解於有機溶劑後，使用次微米等級之過濾器過濾。

[0149]

[電荷輸送性薄膜]

藉由將本發明之電荷輸送性塗料塗佈於基材上並燒

成，可於基材上形成電荷輸送性薄膜。

[0150] 塗料之塗佈方法舉例為浸漬法、旋塗法、轉印印刷法、輥塗佈法、刷毛塗佈法、噴墨法、噴霧法、狹縫塗佈法等，但不限於此。較好根據塗佈方法，調節塗料之黏度及表面張力。

[0151] 又，使用本發明之塗料時，燒成氛圍亦未特別限定，不僅可為大氣氛圍，即使於氮等之惰性氣體或真空中，亦可獲得具有均一成膜面及電荷輸送性之薄膜，但考慮再現性良好地獲得高電荷輸送性薄膜時，較好為大氣氛圍。

[0152] 燒成溫度可考慮所得薄膜之用途、對所得薄膜賦予之電荷輸送性程度等，而於 100~260℃ 左右之範圍內適當設定，但所得薄膜使用作為有機 EL 元件之電洞注入層時，較好為 140~250℃ 左右，更好為 145~240℃ 左右。

[0153] 且燒成時間由於根據燒成溫度而變化故無法一概而論，但通常為 1 分鐘~1 小時左右。

[0154] 又，燒成時，為展現更高均一成膜性而在基材上進行反應，亦可施以 2 階段以上之溫度變化。加熱只要使用例如加熱板或烘箱等適當機器進行即可。

[0155] 電荷輸送性薄膜之膜厚並未特別限定，但在有機 EL 元件內使用作為電洞注入層時，較好為 5~200 nm。改變膜厚之方法有改變塗料中之固體成分濃度，改變塗佈時之基板上之溶液量等方法。

[0156] 本發明之電荷輸送性薄膜可較好地於有機 EL 元件中作為電洞注入層使用，但亦可使用作為電洞注入輸送層等之電荷輸送性功能層。

[0157]

[有機 EL 元件]

本發明之有機 EL 元件係具有一對電極，於該等電極間具有前述之本發明電荷輸送性薄膜者。

[0158] 作為有機 EL 元件之代表構成舉例為下述 (a)~(f)，但不限於此。又，下述構成中，根據需要，於發光層與陽極之間亦可設置電子阻斷層，於發光層與陰極之間設置電洞(hole)阻斷層等。且，電洞注入層、電洞輸送層或電洞注入輸送層亦可兼具作為電子阻斷層等之功能，電子注入層、電子輸送層或電子注入輸送層亦可兼具作為電洞(hole)阻斷層等之功能。

(a) 陽極/電洞注入層/電洞輸送層/發光層/電子輸送層/電子注入層/陰極

(b) 陽極/電洞注入層/電洞輸送層/發光層/電子注入輸送層/陰極

(c) 陽極/電洞注入輸送層/發光層/電子輸送層/電子注入層/陰極

(d) 陽極/電洞注入輸送層/發光層/電子注入輸送層/陰極

(e) 陽極/電洞注入層/電洞輸送層/發光層/陰極

(f) 陽極/電洞注入輸送層/發光層/陰極

[0159] 所謂「電洞注入層」、「電洞輸送層」及「電洞注入輸送層」係形成於發光層與陽極之間之層，具有將電洞自陽極輸送至發光層之功能者。於發光層與陽極之間，僅設置 1 層電洞輸送性材料之層時，其為「電洞注入輸送層」，於發光層與陽極之間，設置 2 層以上之電洞輸送性材料之層時，接近陽極之層為「電洞注入層」，其以外之層為「電洞輸送層」。尤其，電洞注入層及電洞注入輸送層係使用不僅自陽極之電洞接收性優異，對電洞輸送層及發光層各者之電洞注入性亦優異之薄膜。

[0160] 所謂「電子注入層」、「電子輸送層」及「電子注入輸送層」係形成於發光層與陰極之間之層，具有將電子自陰極輸送至發光層之功能者。於發光層與陰極之間，僅設置 1 層電子輸送性材料之層時，其為「電子注入輸送層」，於發光層與陰極之間，設置 2 層以上之電子輸送性材料之層時，接近陰極之層為「電子注入層」，其以外之層為「電子輸送層」。

[0161] 所謂「發光層」係具有發光功能之有機層，於採用摻雜系統時，包含主體材料與摻雜劑材料。此時，主體材料具有主要促進電子與電洞之再結合，將激子封閉於發光層內之功能，摻雜劑材料具有將再結合所得之激子有效率地發光之功能。磷光元件時，主體材料具有將主要由摻雜劑生成之激子封閉於發光層內之功能。

[0162] 使用本發明之電荷輸送性塗料作為製作有機 EL 元件時之使用材料或製作方法舉例為如下述者，但不

限定於此。

[0163] 使用之電極基板較好為以洗劑、醇、純水等預先進行液體洗淨而淨化，例如陽極基板較好在使用前進行 UV 臭氧處理、氧-電漿處理等之表面處理。但陽極材料以有機物作為主成分時，亦可不進行表面處理。

[0164] 由本發明之電荷輸送性塗料獲得之薄膜為電洞輸送層時之本發明之有機 EL 元件之製作方法之一例如以下。

[0165] 藉由前述方法，將本發明之電荷輸送性塗料塗佈於陽極基板上並燒成，於電極上製作電洞注入層。於該電洞注入層上，依序設置電洞輸送層、發光層、電子輸送層、電子注入層、陰極。電洞輸送層、發光層、電子輸送層及電子注入層係根據所用材料之特性，以蒸鍍法或塗佈法(溼式製程)之任一種形成即可。

[0166] 作為陽極材料列舉為由以銦錫氧化物(ITO)、銦鋅氧化物(IZO)為代表之透明電極，或以鋁為代表之金屬或該等之合金等所構成之金屬陽極，較好為進行平坦化處理者。亦可使用具有高電荷輸送性之聚噻吩衍生物或聚苯胺衍生物。

[illegible]

但並不限於此。

[0168] 作為形成電洞輸送層之材料列舉為(三苯基胺)二聚物衍生物、[(三苯基胺)二聚物]螺二聚物、N,N'-雙(萘-1-基)-N,N'-雙(苯基)-聯苯胺(α -NPD)、N,N'-雙(萘-2-基)-N,N'-雙(苯基)-聯苯胺、N,N'-雙(3-甲基苯基)-N,N'-雙(苯基)-聯苯胺、N,N'-雙(3-甲基苯基)-N,N'-雙(苯基)-9,9-螺聯萘、N,N'-雙(萘-1-基)-N,N'-雙(苯基)-9,9-螺聯萘、N,N'-雙(3-甲基苯基)-N,N'-雙(苯基)-9,9-二甲基-萘、N,N'-雙(萘-1-基)-N,N'-雙(苯基)-9,9-二甲基-萘、N,N'-雙(3-甲基苯基)-N,N'-雙(苯基)-9,9-二苯基-萘、N,N'-雙(萘-1-基)-N,N'-雙(苯基)-9,9-二苯基-萘、N,N'-雙(萘-1-基)-N,N'-雙(苯基)-2,2'-二甲基聯苯胺、2,2',7,7'-肆(N,N-二苯基胺基)-9,9-螺聯萘、9,9-雙[4-(N,N-雙-聯苯-4-基-胺基)苯基]-9H-萘、9,9-雙[4-(N,N-雙-萘-2-基-胺基)苯基]-9H-萘、9,9-雙[4-(N-萘-1-基-N-苯基胺基)-苯基]-9H-萘、2,2',7,7'-肆[N-萘基(苯基)-胺基]-9,9-螺聯萘、N,N'-雙(菲-9-基)-N,N'-雙(苯基)-聯苯胺、2,2'-雙[N,N-雙(聯苯-4-基)胺基]-9,9-螺聯萘、2,2'-雙(N,N-二苯基胺基)-9,9-螺聯萘、二-[4-(N,N-二(對-甲苯基)胺基)-苯基]環己烷、2,2',7,7'-肆(N,N-二(對-甲苯基)胺基)-9,9-螺聯萘、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(間-

甲苯基)苯-1,4-二胺、 N^2,N^2,N^6,N^6 -四苯基萘-2,6-二胺、參(4-(喹啉-8-基)苯基)胺、2,2'-雙(3-(N,N -二(對-甲苯基)胺基)苯基)聯苯、4,4',4''-參[3-甲基苯基(苯基)胺基]三苯基胺(m-MTDATA)、4,4',4''-參[1-萘基(苯基)胺基]三苯基胺(1-TNATA)等三芳基胺類，5,5''-雙-{4-[雙(4-甲基苯基)胺基]苯基}-2,2':5',2''-三聯噻吩(BMA-3T)等寡聚噻吩類等之電洞輸送性低分子材料等。

[0169] 形成發光層之材料列舉為參(8-羥基喹啉(quinolinato))鋁(III)(Alq₃)、雙(8-羥基喹啉)鋅(II)(Znq₂)、雙(2-甲基-8-羥基喹啉)-4-(對-苯基酚酸)鋁(III)(BALq)、4,4'-雙(2,2-二苯基乙烯基)聯苯、9,10-二(萘-2-基)蒽、2-第三丁基-9,10-二(萘-2-基)蒽、2,7-雙[9,9-二(4-甲基苯基)-蒾-2-基]-9,9-二(4-甲基苯基)蒾、2-甲基-9,10-雙(萘-2-基)蒽、2-(9,9-螺聯蒾-2-基)-9,9-螺聯蒾、2,7-雙(9,9-螺聯蒾-2-基)-9,9-螺聯蒾、2-[9,9-二(4-甲基苯基)-蒾-2-基]-9,9-二(4-甲基苯基)蒾、2,2'-二芘基-9,9-螺聯蒾、1,3,5-參(芘-1-基)苯、9,9-雙[4-(芘基)苯基]-9H-蒾、2,2'-聯(9,10-二苯基蒽)、2,7-二芘基-9,9-螺聯蒾、1,4-二(芘-1-基)苯、1,3-二(芘-1-基)苯、6,13-二(聯苯-4-基)五并苯、3,9-二(萘-2-基)芘、3,10-二(萘-2-基)芘、參[4-(芘基)-苯基]胺、10,10'-二(聯苯-4-基)-9,9'-聯蒽、 N,N' -二(萘-1-基)- N,N' -二苯基-[1,1':4',1'':4'',1''':4''']-四聯苯]-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}二蒽并[1,2,3-cd:1',2',3'-lm]芘、1-(7-(9,9'-聯蒽-10-基)-9,9-

二甲基-9H-芴-2-基)芘、1-(7-(9,9'-聯蒽-10-基)-9,9-二己基-9H-芴-2-基)芘、1,3-雙(呋啞-9-基)苯、1,3,5-參(呋啞-9-基)苯、4,4',4''-參(呋啞-9-基)三苯基胺、4,4'-雙(呋啞-9-基)聯苯(CBP)、4,4'-雙(呋啞-9-基)-2,2'-二甲基聯苯、2,7-雙(呋啞-9-基)-9,9-二甲基芴、2,2',7,7'-肆(呋啞-9-基)-9,9-螺聯芴、2,7-雙(呋啞-9-基)-9,9-二(對-甲苯基)芴、9,9-雙[4-(呋啞-9-基)-苯基]芴、2,7-雙(呋啞-9-基)-9,9-螺聯芴、1,4-雙(三苯基矽烷基)苯、1,3-雙(三苯基矽烷基)苯、雙(4-N,N-二乙基胺基-2-甲基苯基)-4-甲基苯基甲烷、2,7-雙(呋啞-9-基)-9,9-二辛基芴、4,4''-二(三苯基矽烷基)-對-聯三苯、4,4'-二(三苯基矽烷基)聯苯、9-(4-第三丁基苯基)-3,6-雙(三苯基矽烷基)-9H-呋啞、9-(4-第三丁基苯基)-3,6-二三苯甲基-9H-呋啞、9-(4-第三丁基苯基)-3,6-雙(9-(4-甲氧基苯基)-9H-芴-9-基)-9H-呋啞、2,6-雙(3-(9H-呋啞-9-基)苯基)吡啶、三苯基(4-(9-苯基-9H-芴-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]呋啞-2-基)苯基)-9H-芴-2-胺、3,5-雙(3-(9H-呋啞-9-基)苯基)吡啶、9,9-螺聯芴-2-基-二苯基-膦氧化物、9,9'-(5-(三苯基矽烷基)-1,3-仲苯基)雙(9H-呋啞)、3-(2,7-雙(二苯基膦基)-9-苯基-9H-芴-9-基)-9-苯基-9H-呋啞、4,4,8,8,12,12-六(對-甲苯基)-4H-8H-12H-12C-氮雜二苯并[cd,mn]芘、4,7-二(9H-呋啞-9-基)-1,10-菲繞啉、2,2'-雙(4-(呋啞-9-基)苯基)聯苯、2,8-雙(二苯基膦基)二苯并[b,d]噻吩、雙(2-甲基苯基)二苯基矽烷、雙[3,5-二(9H-呋啞-9-基)苯基]二苯基矽

烷、3,6-雙(呋唑-9-基)-9-(2-乙基-己基)-9H-呋唑、3-(二苯基膦基)-9-(4-(二苯基膦基)苯基)-9H-呋唑、3,6-雙[(3,5-二苯基)苯基]-9-苯基呋唑等。藉由該等材料與發光性摻雜物共蒸鍍，亦可形成發光層。

[0170] 作為發光性摻雜劑列舉為 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)喹啉并[9,9a,1gh]香豆素、喹吡啶酮、N,N'-二甲基-喹吡啶酮、參(2-苯基吡啶)銦(III) (Ir(ppy)₃)、雙(2-苯基吡啶)(乙醯基丙酮酸)銦(III) (Ir(ppy)₂(acac))、參[2-(對-甲苯基)吡啶]銦(III) (Ir(mppy)₃)、9,10-雙[N,N-二(對-甲苯基)胺基]蒽、9,10-雙[苯基(間-甲苯基)胺基]蒽、雙[2-(2-羥基苯基)苯并噻唑]鋅(II)、N¹⁰,N¹⁰,N¹⁰,N¹⁰-四(對-甲苯基)-9,9'-聯蒽-10,10'-二胺、N¹⁰,N¹⁰,N¹⁰,N¹⁰-四苯基-9,9'-聯蒽-10,10'-二胺、N¹⁰,N¹⁰-二苯基-N¹⁰,N¹⁰-二蔡-9,9'-聯蒽-10,10'-二胺、4,4'-雙(9-乙基-3-呋唑伸乙烯基)-1,1'-聯苯、芘、2,5,8,11-四第三丁基芘、1,4-雙[2-(3-N-乙基呋唑基)乙烯基]苯、4,4'-雙[4-(二-對-甲苯基胺基)苯乙烯基]聯苯、4-(二-對-甲苯基胺基)-4'-[(二-對-甲苯基胺基)苯乙烯基]二苯基乙烯、雙[3,5-二氟-2-(2-吡啶基)苯基-(2-羧基吡啶基)銦(III)、4,4'-雙[4-(二苯基胺基)苯乙烯基]聯苯、雙(2,4-二氟苯基吡啶酸根)鎇(1-吡啶基)硼酸銦(III)、N,N'-雙(蔡-2-基)-N,N'-雙(苯基)-參(9,9-二甲基伸萘基)、2,7-雙{2-[苯基(間-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-(二苯基胺基)苯乙烯基)萘-2-基)乙烯基)苯基)-N-苯基苯胺、fac-銻(III)參(1-苯基-3-甲基苯并咪唑-2-亞基-C,C²)、mer-銻(III)參(1-苯基-3-甲基苯并咪唑-2-亞基-C,C²)、2,7-雙[4-(二苯基胺基)苯乙烯基]-9,9-螺聯萸、6-甲基-2-(4-(9-(4-(6-甲基苯并[d]噻唑-2-基)苯基)蒽-10-基)苯基)苯并[d]噻唑、1,4-二[4-(N,N-二苯基)胺基]苯乙烯基苯、1,4-雙(4-(9H-吡啶-9-基)苯乙烯基)苯、(E)-6-(4-(二苯基胺基)苯乙烯基)-N,N-二苯基萘-2-胺、雙(2,4-二萸苯基吡啶酸根)(5-(吡啶-2-基)-1H-四唑酸根)銻(III)、雙(3-三氟甲基-5-(2-吡啶)吡啶)((2,4-二氟苄基)二苯基膦酸根)銻(III)、雙(3-三氟甲基-5-(2-吡啶基)吡啶酸根)(苄基二苯基膦酸根)銻(III)、雙(1-(2,4-二氟苄基)-3-甲基苯并咪唑鎗)(3-(三氟甲基)-5-(2-吡啶基)-1,2,4-三唑酸根)銻(III)、雙(3-三氟甲基-5-(2-吡啶基)吡啶酸根)(4',6'-二氟苯基吡啶酸根)銻(III)、雙(4',6'-二氟吡啶酸根)(3,5-雙(三氟甲基)-2-(2'-吡啶基)吡咯酸根)銻(III)、雙(4',6'-二氟苯基吡啶酸根)(3-(三氟甲基)-5-(2-吡啶基)-1,2,4-三唑酸根)銻(III)、(Z)-6-均三甲苯基-N-(6-均三甲苯基喹啉-2(1H)-亞基)喹啉-2-胺-BF₂、(E)-2-(2-(4-(二甲胺基)苯乙烯基)-6-甲基-4H-吡喃-4-亞基)丙二腈、4-(二氰基亞甲基)-2-甲基-6-九洛尼啉(julolidyl)-9-烯基-4H-吡喃、4-(二氰基亞甲基)-2-甲基-6-(1,1,7,7-四甲基九洛尼啉-9-烯基)-4H-吡喃、4-(二氰基亞甲基)-2-第三丁基-6-(1,1,7,7-四甲基九洛尼啉-4-基-乙烯基)-4H-吡喃、參(二苯甲醯基甲烷)菲繞啉鎗

(III)、5,6,11,12-四苯基蔡、雙(2-苯并[b]噻吩-2-基-吡啶)(乙醯基丙酮酸根)銻(III)、參(1-苯基異喹啉)銻(III)、雙(1-苯基異喹啉)(乙醯基丙酮酸根)銻(III)、雙[1-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-異喹啉](乙醯基丙酮酸根)銻(III)、雙[2-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)喹啉](乙醯基丙酮酸根)銻(III)、參[4,4'-二-第三丁基-(2,2')-聯吡啶]鈦(III)・雙(六氟磷酸鹽)、參(2-苯基喹啉)銻(III)、雙(2-苯基喹啉)(乙醯基丙酮酸根)銻(III)、2,8-二-第三丁基-5,11-雙(4-第三丁基苯基)-6,12-二苯基四并苯、雙(2-苯基苯并噻唑基)(乙醯基丙酮酸根)銻(III)、5,10,15,20-四苯基四苯并吡啶鉑、鐵(II)雙(3-三氟甲基-5-(2-吡啶)-吡啶酸根)二甲基苯基膦、鐵(II)雙(3-(三氟甲基)-5-(4-第三丁基吡啶基)-1,2,4-三唑酸根)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-第三丁基吡啶基)-1,2,4-三唑酸根)二甲基苯基膦、雙[2-(4-正己基苯基)喹啉](乙醯基丙酮酸根)銻(III)、參[2-(4-正己基苯基)喹啉]銻(III)、參[2-苯基-4-甲基喹啉]銻(III)、雙(2-苯基喹啉)(2-(3-甲基苯基)吡啶酸根)銻(III)、雙(2-(9,9-二乙基-芴-2-基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑酸根)(乙醯基丙酮酸根)銻(III)、雙(2-苯基吡啶)(3-(吡啶-2-基)-2H-色烯-2-酸根)銻(III)、雙(2-苯基喹啉)(2,2,6,6-四甲基庚-3,5-二酸根)銻(III)、雙(苯基異喹啉)(2,2,6,6-四甲基庚-3,5-二酸根)銻(III)、銻(III)雙(4-苯基噻吩并[3,2-c]吡啶酸根-N,C²)乙醯基丙酮酸鹽、(E)-2-(2-第三丁基-6-(2-(2,6,6-三甲基-

2,4,5,6-四氫-1H-吡咯并[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)吡啶酸根)(甲基二苯基膦)鈦、雙[(4-正己基苯基)異喹啉](乙醯基丙酮酸根)銻(III)、鉑(II)八乙基卟啉、雙(2-甲基二苯并[f,h]喹啉)(乙醯基丙酮酸根)銻(III)、參[(4-正己基苯基)喹啉]銻(III)等。

[0171] 作為形成電子輸送層之材料列舉為 8-羥基喹啉酸鋰、2,2',2''-(1,3,5-苯三基)-參(1-苯基-1-H-苯并咪唑)、2-(4-聯苯)-5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲繞啉、4,7-二苯基-1,10-菲繞啉、雙(2-甲基-8-羥基喹啉)-4-(苯基酚酸)鋁、1,3-雙[2-(2,2'-聯吡啶-6-基)-1,3,4-噁二唑-5-基]苯、6,6'-雙[5-(聯苯-4-基)-1,3,4-噁二唑-2-基]-2,2'-聯吡啶、3-(4-聯苯基)-4-苯基)-5-第三丁基苯基-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-菲繞啉、2,7-雙[2-(2,2'-聯吡啶-6-基)-1,3,4-噁二唑-5-基]-9,9-二甲基芴、1,3-雙[2-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-5-基]苯、參(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]菲繞啉、2-(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-菲繞啉、苯基-二苧基膦氧化物、3,3',5,5'-四[(間-吡啶基)-苯-3-基]聯苯、1,3,5-參[(3-吡啶基)-苯-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]喹啉酸根)鉍、二苯基雙(4-(吡啶-3-基)苯基)矽烷、3,5-二

(茈-1-基)吡啶等。

[0172] 作為形成電子注入層之材料列舉為氧化鋰 (Li_2O)、氧化鎂 (MgO)、氧化鋁 (Al_2O_3)、氟化鋰 (LiF)、氟化鈉 (NaF)、氟化鎂 (MgF_2)、氟化銫 (CsF)、氟化銦 (SrF_2)、三氧化鉬 (MoO_3)、鋁、乙醯基丙酮酸鋰 ($\text{Li}(\text{acac})$)、乙酸鋰、苯甲酸鋰等。

[0173] 作為陰極材料列舉為鋁、鎂-銀合金、鋁-鋰合金、鋰、鈉、鉀、銫等。

[0174] 又，由本發明之電荷輸送性塗料所得之薄膜為電洞注入層時之本發明之有機 EL 元件之製作方法之其他例如以下。

[0175] 上述有機 EL 元件製作中，代替進行電洞輸送層、發光層、電子輸送層、電子注入層之真空蒸鍍操作，亦可藉由依序形成電洞輸送層、發光層製作具有利用本發明之電荷輸送性塗料形成之電洞輸送性薄膜之有機 EL 元件。具體而言，在陽極基板塗佈本發明之電荷輸送性塗料且以上述方法製作電洞注入層，於其上依序形成電洞輸送層、發光層，進而蒸鍍陰極材料而成為有機 EL 元件。

[0176] 使用之陰極及陽極材料可使用與前述者相同者，且可進行相同之洗淨處理、表面處理。

[0177] 作為電洞輸送層及發光層之形成法列舉為將電洞輸送性高分子材料或發光性高分子材料、或於該等中添加摻雜劑之材料中添加溶劑而溶解或均一分散，且分別塗佈於電洞注入層或電洞輸送層上後，燒成而成膜之方

法。

[0178] 作為電洞輸送性高分子材料列舉為聚[(9,9-二己基芴-2,7-二基)-共聚-(N,N'-雙{對-丁基苯基}-1,4-二胺基伸苯基)]、聚[(9,9-二辛基芴-2,7-二基)-共聚-(N,N'-雙{對-丁基苯基}-1,1'-聯伸苯基-4,4'-二胺)]、聚[(9,9-雙{1'-戊烯-5'-基}芴-2,7-二基)-共聚-(N,N'-雙{對-丁基苯基}-1,4-二胺基伸苯基)]、以聚倍半矽氧烷封端之聚[N,N'-雙(4-丁基苯基)-N,N'-雙(苯基)-聯苯胺]、聚[(9,9-二辛基芴-2,7-二基)-共聚-(4,4'-(N-(對-丁基苯基))二苯基胺)]等。

[0179] 作為發光性高分子材料列舉為聚(9,9-二烷基芴)(PDAF)等聚芴衍生物、聚(2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-伸苯基伸乙烯基)(MEH-PPV)等聚伸苯基伸乙烯基衍生物、聚(3-烷基噻吩)(PAT)等聚噻吩衍生物、聚乙烯基咔唑(PVCz)等。

[0180] 作為溶劑列舉為甲苯、二甲苯、氯仿等，溶解或均一分散法列舉為攪拌、加熱攪拌、超音波分散等方法。

[0181] 塗佈方法並無特別限制，列舉為噴墨法、噴霧法、浸漬法、旋塗法、轉印印刷法、輥塗法、刷毛塗佈等。又，塗佈較好在氮氣、氬氣等惰性氣體下進行。

[0182] 作為燒成方法列舉為在惰性氣體下或真空中，以烘箱或加熱板加熱之方法。

[0183] 由本發明之電荷輸送性塗料所得之薄膜為電洞注入輸送層時之本發明之有機 EL 元件之製作方法之一

例如以下。

[0184] 在陽極基板形成電洞注入輸送層，於該電洞注入輸送層上依序設置發光層、電子輸送層、電子注入層、陰極。發光層、電子輸送層及電子注入層之形成方法及具體例舉例為與前述者相同者。

[0185] 作為陽極材料、形成發光層、發光性摻雜劑、電子輸送層及電子阻斷層之材料、陰極材料舉例為與前述者相同者。

[0186] 又，於電極及前述各層之間之任意之間，根據需要亦可設置電洞阻斷層、電子阻斷層等。例如作為電子阻斷層之材料舉例為參(苯基吡啶)銥等。

[0187] 構成陽極與陰極及形成於該等之間之層之材料，由於製造具備底部發射構造、頂部發射構造之哪一者之元件並不相同，故係考慮該點而選擇適當材料。

[0188] 通常，於底部發射構造之元件，基板側係使用透明陽極，於基板側取出光，相對於此，於頂部發射構造之元件，係使用由金屬所成之反射陽極，自位於與基板相反方向之透明電極(陰極)側取出光。因此，若針對例如陽極材料而言，製造底部發射構造之元件時使用 ITO 等之透明陽極，於製造頂部發射構造之元件時使用 Al/Nd 等之反射陽極。

[0189] 本發明之有機 EL 元件，為了防止特性惡化，亦可依據規定方法根據需要與捕水劑一起封入。

[實施例]

[0190] 以下，列舉實施例及比較例更具體說明本發明，但本發明並不受限於下述之實施例。又，使用之裝置如以下。

(1) ^1H -NMR 測定：日本電子(股)製，JNM-ECP300 FT NMR SYSTEM

(2) 基板洗淨：長州產業(股)製，基板洗淨裝置(減壓電漿方式)

(3) 塗料之塗佈：MIKASA(股)製，旋轉塗佈器 MS-A100

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

(5) EL 元件之製作：長州產業(股)製，多功能蒸鍍裝置系統 C-E2L1G1-N

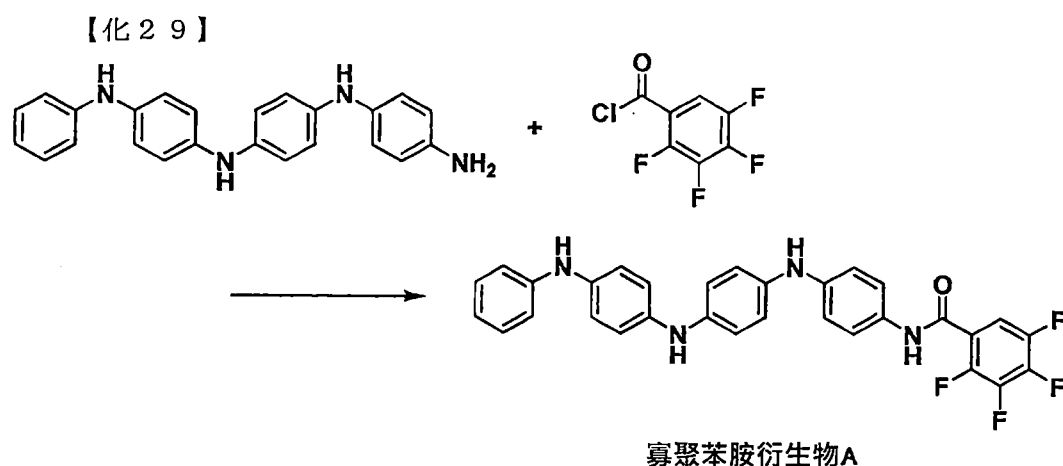
(6) EL 元件之亮度等之測定：TEC WORLD(有)製，I-V-L 測定系統

(7) EL 元件之壽命等之測定：EHC(股)製，有機 EL 亮度壽命評價系統 PEL-105S

[0191]

[1] 化合物之合成

[合成例 1] 寡聚苯胺衍生物 A 之合成



[0192] 於燒瓶內，饋入四苯胺 3.0g、2,3,4,5-四氟苯甲醯氯 1.91g 及 N,N-二甲基乙醯胺 60g 後，對燒瓶內進行氮氣置換，於室溫攪拌 1 小時。

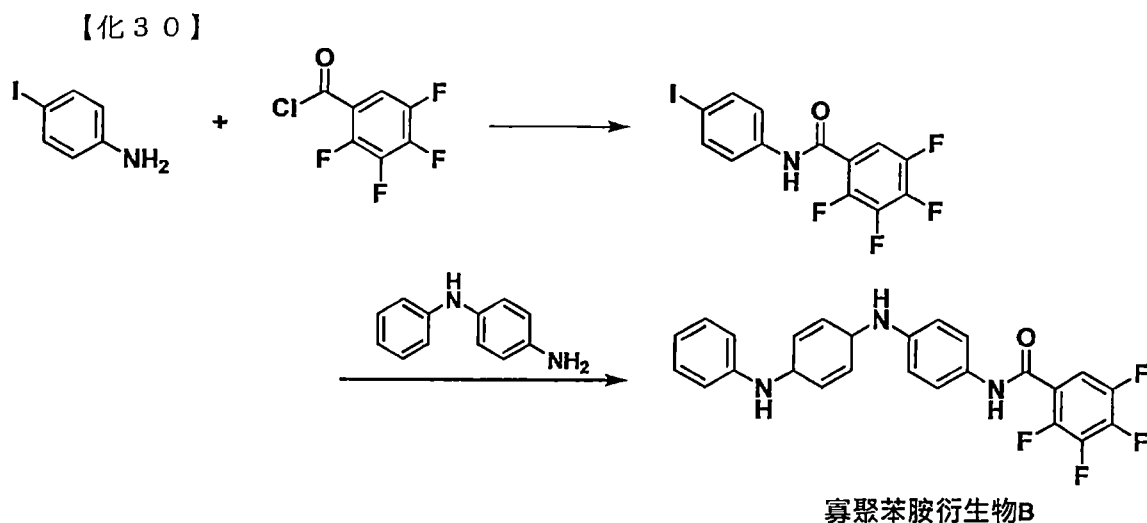
攪拌結束後，添加 30mL 之 5mol/L 氫氧化鈉水溶液，進而攪拌 30 分鐘。於反應液中混合乙酸乙酯及飽和食鹽水，直至 pH 為 7，進行分液處理(3 次)。所得有機層以硫酸鈉乾燥，其次進行減壓濃縮。於該濃縮液中添加 THF 15mL。將該溶液滴加於異丙醇 210mL 中，所得漿料於室溫攪拌 30 分鐘。

最後，過濾漿料，使所得過濾物乾燥，獲得目的之寡聚苯胺衍生物 A(收量 2.94g)。¹H-NMR 測定結果示於以下。

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) δ[ppm]: 10.35(s, 1H), 7.83(s, 1H), 7.79-7.68(m, 3H), 7.49(d, J=8.0Hz, 2H), 7.15(t, J=8.0Hz, 2H), 7.01-6.90(m, 12H), 6.68(t, J=8.0Hz, 1H)

[0193]

[合成例 2] 寡聚苯胺衍生物 B 之合成



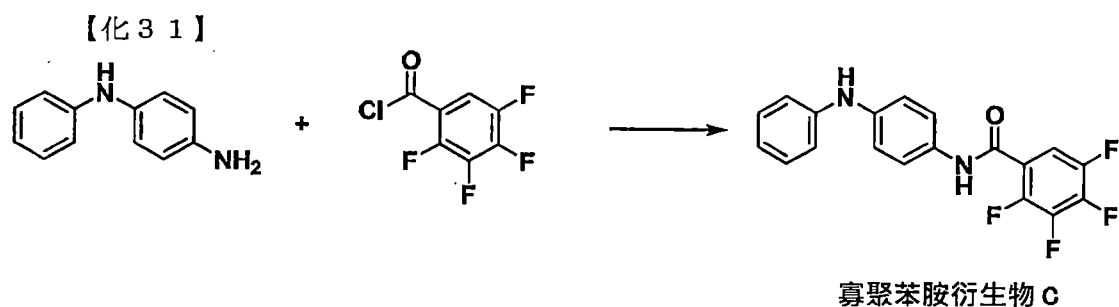
[0194] 於燒瓶內，饋入 4-碘苯胺 2.54g、N,N-二甲基乙醯胺 25mL 及三乙胺 1.6mL 後，進行氮氣置換，滴加 2,3,4,5-四氟苯甲醯氯 2.72g，於室溫攪拌 2 小時。攪拌結束後，將反應液滴加於離子交換水 250mL 中，於室溫攪拌 1 小時。過濾懸浮液，獲得 2,3,4,5-四氟-N-(4-碘苯基)苯甲醯胺(收量 3.67g)。

其次，於燒瓶內，饋入 N1-苯基苯-1,4-二胺 0.63g、2,3,4,5-四氟-N-(4-碘苯基)苯甲醯胺 1.51g、Pd(dba)₂ 80mg 及 t-BuONa 1.67g 後，進行氮氣置換，添加甲苯 20mL 及另外預先調製之苯基-二(第三丁基)膦之甲苯溶液(濃度：75g/L) 0.82mL，於 50℃ 攪拌 3.5 小時。使反應液冷卻至室溫後，進行過濾，於過濾物中添加 N,N-二甲基甲醯胺 20mL 調製溶液，將該溶液滴加於離子交換水中，於室溫進行攪拌。過濾懸浮物，使所得過濾物乾燥。針對乾固之

固體，使用 1,4-二噁烷進行再結晶，獲得目的之寡聚苯胺衍生物 B(收量 0.49g)。

[0195]

[合成例 3] 寡聚苯胺衍生物 C 之合成

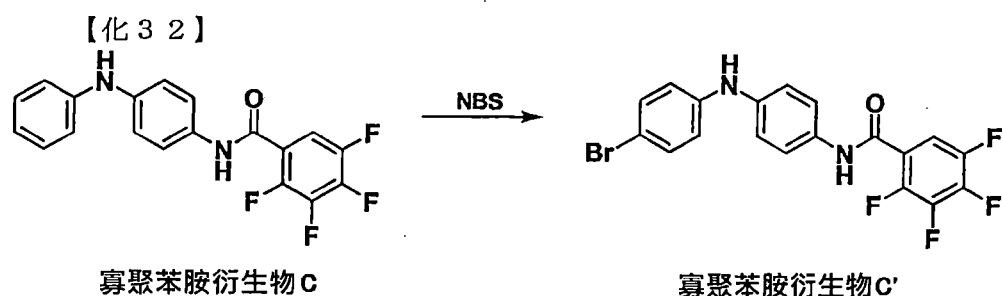


[0196] 於燒瓶內，饋入 N1-苯基本-1,4-二胺 5.01g、N,N-二甲基乙醯胺 25mL 及三乙胺 4.5mL 後，進行氮氣置換，滴加 2,3,4,5-四氟苯甲醯氯 6.36g，於室溫攪拌 2 小時。攪拌結束後，將反應液滴加於離子交換水 250mL 中，於室溫攪拌 1 小時。過濾懸浮液，於所得過濾物中添加 1,4-二噁烷 10g 及乙醇 15g，進行再結晶，獲得目的之寡聚苯胺衍生物 C(收量 3.36g)。¹H-NMR 測定結果示於以下。

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) δ[ppm]: 10.41(s, 1H), 8.13(s, 1H), 7.71-7.73(m, 1H), 7.53(d, J=7.2Hz, 2H), 7.18(t, J=7.6Hz, 2H), 7.04(d, J=7.2Hz, 2H), 7.01(d, J=7.6Hz, 2H), 6.74-6.78(m, 1H).

[0197]

[合成例 4] 寡聚苯胺衍生物 C'之合成

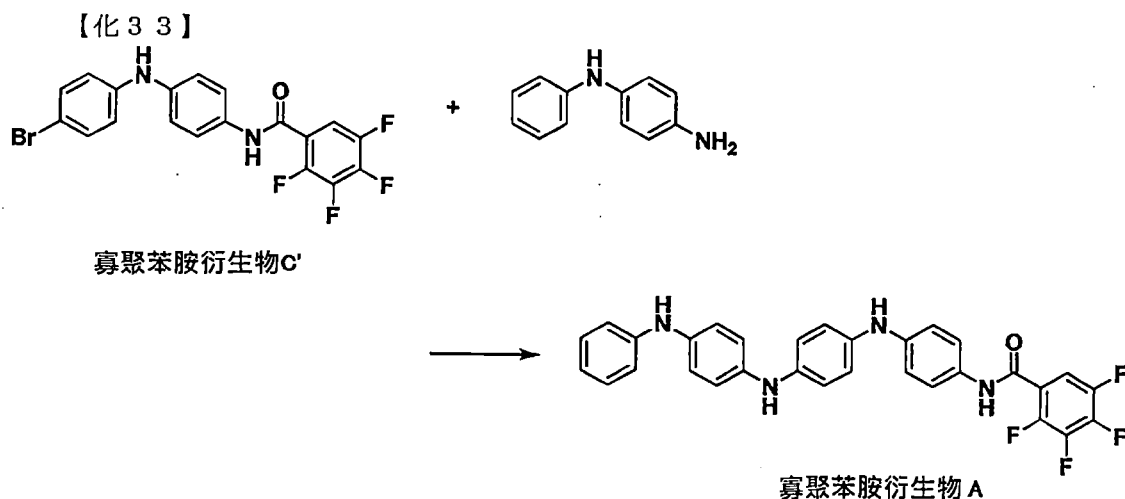


[0198] 於燒瓶內，饋入寡聚苯胺衍生物 C 9.85g、N,N-二甲基甲醯胺 100mL 及 N-溴琥珀醯亞胺 5.08g 後，進行氮氣置換，於室溫攪拌 3 小時。攪拌結束後，將反應液滴加於離子交換水 1L 中，於室溫攪拌。進行懸浮液之過濾，使過濾物乾燥後，於所得過濾物中添加 1,4-二噁烷 10g 及乙醇 15g，進行再結晶，獲得目的之寡聚苯胺衍生物 C' (收量 6.55g)。¹H-NMR 測定結果示於以下。

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆) δ[ppm]: 8.16-8.19(m, 1H), 7.83-7.86(m, 1H), 7.53(d, J=8.8Hz, 2H), 7.36(d, J=8.8Hz), 7.08(d, J=8.8Hz, 2H), 6.93(d, J=8.8Hz, 2H).

[0199]

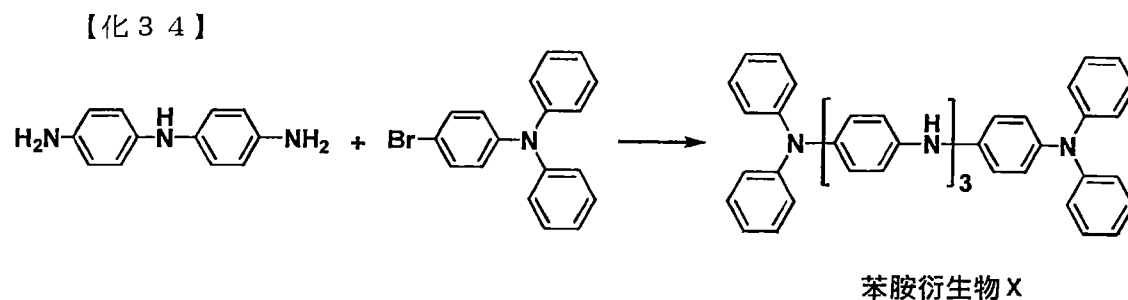
[合成例 5] 寡聚苯胺衍生物 A 之合成



[0200] 於燒瓶內，饋入寡聚苯胺衍生物 C' 1.31g、N1-苯基苯-1,4-二胺 0.50g、Pd(dba)₂ 63mg 及 t-BuONa 1.34g，進行氬氣置換後，添加甲苯 15mL 及另外預先調製之苯基-二(第三丁基)膦之甲苯溶液(濃度：88g/L) 0.55mL，於 50℃ 攪拌 5.5 小時。使反應液冷卻至室溫後，進行過濾，將所得過濾物溶解於 N,N-二甲基甲醯胺中，進行過濾。將該濾液滴加於離子交換水中，於室溫攪拌。過濾所得懸浮物，使過濾物乾燥後，以 1,4-二噁烷進行再結晶，獲得目的之寡聚苯胺衍生物 A(收量 0.72g)。¹H-NMR 測定結果與合成例 1 相同。

[0201]

[合成例 6] 苯胺衍生物 X 之合成



[0202] 於燒瓶內饋入 4,4'-二胺基二苯基胺(3.18g，16.0mmol)、4-溴三苯基胺(11.4g，35.2mmol)、Pd(dba)₂ (0.185g，0.322mmol)、t-BuONa (3.38g，35.2mmol)，進行氬氣置換後，添加甲苯(200mL)及 PhP(t-Bu)₂ (0.142g，0.639mmol)，於 80℃ 攪拌 5 小時。反應混合物冷卻至室溫

後，添加水停止反應，藉由分液分離有機層。有機層以飽和食鹽水洗淨，以 MgSO_4 乾燥後，減壓餾除溶劑，獲得粗產物。所得粗產物以矽膠管柱層析(甲苯/乙酸乙酯)純化，獲得目的之苯胺衍生物 X(收量：6.83g)。

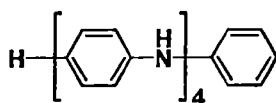
[0203]

[2] 電荷輸送性塗料之調製

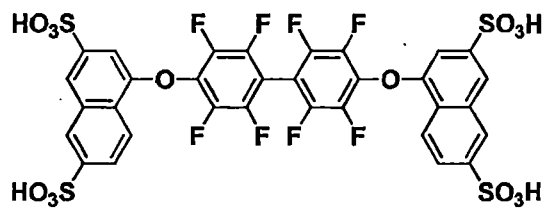
[實施例 1-1] 電荷輸送性塗料 A 之調製

在氮氣氛圍下，將合成例 1 中合成之寡聚苯胺衍生物 A 0.051g、下述式表示之苯基四苯胺 0.169g 及下述式表示之芳基磺酸 A 0.344g 溶解於 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(DMI) 6.7g、環己醇(CHA) 10g 及丙二醇(PG) 3.3g 之混合溶劑中，調製電荷輸送性塗料 A。又，苯基四苯胺係依據 Bulletin of Chemical Society of Japan, 1994, 67, pp. 1749-1752 中記載之方法合成。且芳基磺酸 A 係依據國際公開第 2006/025342 號合成。

【化 3 5】



苯基四苯胺



芳基磺酸A

[0204]

[實施例 1-2] 電荷輸送性塗料 B 之調製

在氮氣氛圍下，將合成例 1 中合成之寡聚苯胺衍生物

A 0.083g、合成例 6 中合成之苯胺衍生物 X0.139g 及磷鎢酸(關東化學(股)製) 0.694g 溶解於 DMI 6.7g、CHA 10g 及 PG 3.3g 之混合溶劑中，調製電荷輸送性塗料 B。

[0205]

[實施例 1-3] 電荷輸送性塗料 C 之調製

在氮氣氛圍下，將合成例 1 中合成之寡聚苯胺衍生物 A 0.051g、合成例 6 中合成之苯胺衍生物 X0.129g 及芳基磺酸 A 0.383g 溶解於 DMI 6.7g、CHA 10g 及 PG 3.3g 之混合溶劑中，調製電荷輸送性塗料 C。

[0206]

[實施例 1-4] 電荷輸送性塗料 D 之調製

在氮氣氛圍下，將合成例 1 中合成之寡聚苯胺衍生物 A 0.073g、N,N'-二苯基聯苯胺(東京化成工業(股)製) 0.362g 及芳基磺酸 A 0.384g 溶解於 DMI 14g、2,3-丁二醇 4g 及二丙二醇單甲醚 2g 之混合溶劑中，調製電荷輸送性塗料 D。

[0207]

[實施例 1-5] 電荷輸送性塗料 E 之調製

在氮氣氛圍下，將合成例 2 中合成之寡聚苯胺衍生物 B 0.051g、合成例 6 中合成之苯胺衍生物 X 0.129g 及芳基磺酸 A 0.383g 溶解於 DMI 6.7g、CHA 10g 及 PG 3.3g 之混合溶劑中，調製電荷輸送性塗料 E。

[0208]

[實施例 1-6] 電荷輸送性塗料 F 之調製

在氮氣氛圍下，將合成例 3 中合成之寡聚苯胺衍生物 C 0.051g、合成例 6 中合成之苯胺衍生物 X 0.129g 及芳基磺酸 A 0.383g 溶解於 DMI 6.7g、CHA 10g 及 PG 3.3g 之混合溶劑中，調製電荷輸送性塗料 F。

[0209]

[3] 元件之製作及特性評價

以下之實施例及比較例中，係使用作為 ITO 基板係使用於表面上以膜厚 150nm 圖型化 ITO 之 25mm×25mm×0.7t 之玻璃基板，於使用前藉 O₂ 電漿洗淨裝置(150W，30 秒)去除表面上之雜質者。

[0210]

[3-1] 單層元件(SLD)之製作及特性評價

[實施例 2-1]

使用旋轉塗佈器將實施例 1-1 所得之塗料塗佈於 ITO 基板後，於大氣下，於 80℃ 燒成 1 分鐘，其次於 230℃ 正式燒成 15 分鐘，於 ITO 基板上形成 40nm 之薄膜。

使用蒸鍍裝置(真空鍍 4.0×10^{-5} Pa)於其上形成鋁膜獲得單層元件。蒸鍍係以蒸鍍速率 0.2nm/秒之條件進行。鋁薄膜膜厚為 100nm。

又，為防止因空氣中之氧、水等之影響造成之特性劣化，故利用密封基板密封 SLD 後，評價其特性。密封係藉以下順序進行。

在氧濃度 2ppm 以下、露點 -85℃ 以下之氮氣氛圍中，將 SLD 放置在密封基板之間，以接著材(MORESCO(股)製

之 MORESCO MOISTURE CUT WB90US(P))貼合密封基板。此時，將捕水劑(DYNIC(股)製，HD-071010W-40)與SLD一起收納於密封基板內。對貼合之密封基板照射UV光(波長 365nm，照射量 $6,000\text{mJ}/\text{cm}^2$)後，在 80°C 下退火處理 1 小時，使接著材硬化。

[0211]

[實施例 2-2~2-6]

除了使用實施例 1-2~1-6 所得之塗料代替實施例 1-1 所得之塗料以外，餘與實施例 2-1 相同之方法製造 SLD。

[0212]

[比較例 1]

代替實施例 1-1 所得之塗料而使用聚乙二氧基噻吩-聚苯乙烯磺酸水溶液(H.C. Starck 公司製，AI4083)，代替於 230°C 燒成 15 分鐘而在 150°C 燒成 30 分鐘以外，以與實施例 2-1 同樣方法製作 SLD。

[0213]

[3-2] 僅電洞元件(HOD)之製作及特性評價

[實施例 3-1]

使用旋轉塗佈器將實施例 1-1 所得之塗料塗佈於 ITO 基板後，在大氣下於 80°C 燒成 1 分鐘，其次於 230°C 正式燒成 15 分鐘，於 ITO 基板上形成 40nm 之薄膜(電洞注入層)。

使用蒸鍍裝置(真空鍍 $2.0 \times 10^{-5}\text{Pa}$)於其上依序積層 α -NPD 及鋁膜，獲得僅電洞元件。蒸鍍係以蒸鍍速率

0.2nm/秒之條件進行。 α -NPD 及鋁薄膜膜厚分別設為 20nm 及 100nm。

又，為防止因空氣中之氧、水等之影響造成之特性劣化，故利用密封基板密封 HOD 後，評價其特性。密封係藉與前述同樣方法進行。

[0214]

[實施例 3-2~3-6]

除了使用實施例 1-2~1-6 所得之塗料代替實施例 1-1 所得之塗料以外，餘與實施例 3-1 相同之方法製造 HOD。

[0215]

[比較例 2]

代替實施例 1-1 所得之塗料而使用聚乙二氧基噻吩-聚苯乙烯磺酸水溶液(H.C. Starck 公司製，AI4083)，代替於 230℃ 燒成 15 分鐘而在 150℃ 燒成 30 分鐘以外，以與實施例 3-1 同樣方法製作 HOD。

[0216] 針對前述實施例及比較例製作之各 SLD 及 HOD，測定驅動電壓 3V 之電流密度。結果示於表 4。且於同電壓中，一起顯示 HOD 電流密度相對於 SLD 電流密度之相對強度。又，該相對強度高時，表示可效率良好地實現對電洞輸送層之電洞供給。

[0217]

【表 4】

	電荷輸送性塗料	電流密度 (mA/cm ²)		HOD/SLD (%)
		SLD	HOD	
實施例 2-1,3-1	A	3160	1050	33.1
實施例 2-2,3-2	B	4810	1340	27.8
實施例 2-3,3-3	C	2800	1130	40.5
實施例 2-4,3-4	D	1410	222	15.8
實施例 2-5,3-5	E	3010	808	26.8
實施例 2-6,3-6	F	2990	1140	38.1
比較例 1,2	PEDOT:PSS水溶液	3210	328	10.2

[0218] 如表 4 所示可知，使用由本發明之電荷輸送性塗料製作之電洞注入層之元件，HOD 電流密度相對於 SLD 電流密度之相對強度均較高。

[0219]

[3-3] 有機 EL 元件之製作及特性評價-1

[實施例 4-1]

使用旋轉塗佈器將實施例 1-1 所得之塗料塗佈於 ITO 基板後，於 80℃ 乾燥 1 分鐘，進而於大氣氛圍下，於 230℃ 燒成 15 分鐘，於 ITO 基板上形成 40nm 之均一薄膜（電洞注入層）。

使用蒸鍍裝置（真空鍍 2.0×10^{-5} Pa）於其上積層 α -NPD 20nm。此時之蒸鍍速率為 0.2nm/秒。其次共蒸鍍 CBP 與 Ir(ppy)₃。共蒸鍍係以 Ir(ppy)₃ 濃度成為 6%之方式控制蒸鍍速率，而積層 40nm。其次，依序積層 BAlq、氟化鋰及鋁之薄膜，獲得有機 EL 元件。此時，蒸鍍速率對於 BAlq 及鋁為 0.2nm/秒，對於氟化鋰為 0.02nm/秒。BAlq、氟化鋰及鋁之薄膜膜厚分別設為 20nm、0.5nm 及 100nm。

又，為防止因空氣中之氧、水等之影響造成之特性劣化，故利用密封基板密封有機 EL 元件後，評價其特性。密封係藉與前述同樣方法進行。

[0220]

[實施例 4-2~4-4]

除了使用實施例 1-2~1-4 所得之塗料代替實施例 1-1 所得之塗料以外，餘與實施例 4-1 相同之方法製造有機 EL 元件。

[0221]

[比較例 3]

代替實施例 1-1 所得之塗料而使用聚乙二氧基噻吩-聚苯乙烯磺酸水溶液(H.C. Starck 公司製，AI4083)，代替於 230℃ 燒成 15 分鐘而在 150℃ 燒成 30 分鐘以外，以與實施例 4-1 同樣方法製作有機 EL 元件。

[0222] 針對該等元件，測定亮度 5,000cd/m² 之電壓、電流密度、電流效率、半衰期(初期亮度 5,000cd/m²)。結果示於表 5。又，各元件之發光面尺寸之面積為 2mm×2mm。

[0223]

【表 5】

	電荷輸送性塗料	電壓 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	電流效率 (cd/A)	半衰期 (h)
實施例4-1	A	9.62	18.86	26.53	159
實施例4-2	B	9.62	21.71	23.01	170
實施例4-3	C	9.77	18.22	27.46	132
實施例4-4	D	9.69	17.90	27.94	156
比較例3	PEDOT:PSS水溶液	9.84	18.12	27.60	26.5

[0224] 如表 5 所示，藉由本發明之電荷輸送性塗料，獲得驅動電壓低、半衰期長之有機 EL 元件。

[0225]

[3-4] 有機 EL 元件之製作及特性評價-2

[實施例 5-1]

使用旋轉塗佈器將實施例 1-3 所得之塗料塗佈於 ITO 基板後，於 80℃ 乾燥 1 分鐘，進而於大氣氛圍下，於 230℃ 燒成 15 分鐘，於 ITO 基板上形成 40nm 之均一薄膜(電洞注入層)。

此用旋轉塗佈器於其上塗佈聚[(9,9-二辛基芴-2,7-二基)-共聚-(4,4'-(N-(對-丁基苯基))二苯基胺)](和光純藥工業(股)製)之 0.7 質量%二甲苯溶液後，於 150℃ 燒成 10 分鐘，於電洞注入層上形成 20nm 之均一薄膜(電洞輸送層)。

進而使用蒸鍍裝置(真空鍍 2.0×10^{-5} Pa)於其上共蒸鍍 CBP 與 Ir(ppy)₃。共蒸鍍係以 Ir(ppy)₃ 濃度成為 6%之方式控制蒸鍍速率，而積層 40nm。其次，依序積層 BAlq、氟化鋰及鋁之薄膜，獲得有機 EL 元件。此時，蒸鍍速率對於 BAlq 及鋁為 0.2nm/秒，對於氟化鋰為 0.02nm/秒。BAlq、氟化鋰及鋁之薄膜膜厚分別設為 20nm、0.5nm 及 100nm。

又，為防止因空氣中之氧、水等之影響造成之特性劣化，故利用密封基板密封有機 EL 元件後，評價其特性。密封係藉與前述同樣方法進行。

[0226]

[實施例 5-2~5-3]

除了使用實施例 1-5、1-6 所得之塗料代替實施例 1-3 所得之塗料以外，餘與實施例 5-1 相同之方法製造有機 EL 元件。

[0227] 針對該等元件，測定亮度 $1,000\text{cd/m}^2$ 之電壓、電流密度、電流效率、半衰期(初期亮度 $1,000\text{cd/m}^2$)。結果示於表 6。又，各元件之發光面尺寸之面積為 $2\text{mm}\times 2\text{mm}$ 。

[0228]

【表 6】

	電荷輸送性塗料	電壓 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	電流效率 (cd/A)	半衰期 (h)
實施例 5-1	C	7.95	3.76	26.57	130
實施例 5-2	E	7.19	3.69	27.10	158
實施例 5-3	F	7.67	3.64	27.42	133

[0229] 如表 6 所示，藉由本發明之電荷輸送性塗料，獲得驅動電壓低、半衰期長之有機 EL 元件。

發明摘要

※申請案號：105116456

※申請日：105 年 05 月 26 日

※IPC 分類：

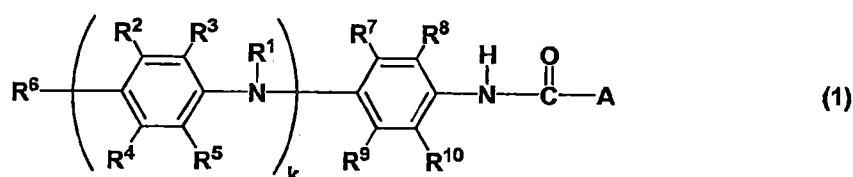
C09D 5/24 (2006.01)
 C09D 179/02 (2006.01)
 C09D 7/12 (2006.01)
 H05B 33/22 (2006.01)
 C09K 11/06 (2006.01)
 H01L 51/50 (2006.01)
 C08G 73/02 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

電荷輸送性塗料以及有機電致發光元件

【中文】

本發明提供含有由以下述式(1)表示之寡聚苯胺衍生物所成之電荷輸送物質、不含氟原子之電荷輸送性物質、及有機溶劑之電荷輸送性塗料以及含有由該塗料所得之薄膜之有機 EL 元件：



(式中， R^1 表示氫原子或可經取代之烷基， $\text{R}^2 \sim \text{R}^{10}$ 分別獨立表示氫原子、鹵原子、硝基、氰基、或可經取代之烷基、烯基、炔基、芳基或雜芳基，A 表示特定之含氟取代基，k 表示 1~20 之整數)。

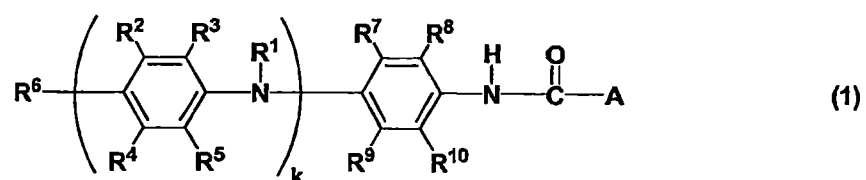
【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

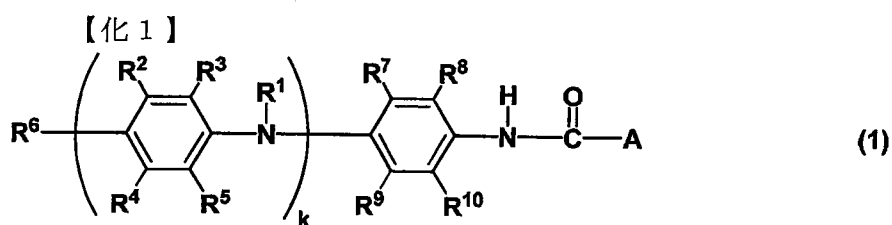
【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：式(1)



申請專利範圍

1. 一種電荷輸送性塗料，其特徵係含有由以下述式(1)表示之含氟原子之寡聚苯胺衍生物所成之電荷輸送物質、不含氟原子之電荷輸送性物質及有機溶劑，上述不含氟原子之電荷輸送性物質為苯胺衍生物、噻吩衍生物或吡咯衍生物，



(式中， R^1 表示氫原子或可經 Z 取代之碳數 1~20 之烷基，Z 表示鹵原子、硝基、氰基、醛基、羥基、硫醇基、磺酸基、羧基、可經 Z' 取代之碳數 6~20 之芳基或可經 Z' 取代之碳數 2~20 之雜芳基，Z' 表示鹵原子、硝基、氰基、醛基、羥基、硫醇基、磺酸基或羧基；

$R^2 \sim R^{10}$ 分別獨立表示氫原子、鹵原子、硝基、氰基、或可經鹵原子取代之碳數 1~20 之烷基、碳數 2~20 之烯基、碳數 2~20 之炔基、碳數 6~20 之芳基或碳數 2~20 之雜芳基；

A 表示

可經氰基、氯原子、溴原子、碘原子、硝基或碳數 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

基或碳數 2~20 之氟炔基，

可經氰基、氯原子、溴原子、碘原子、硝基、碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之氟烷基或碳數 1~20 之氟烷氧基取代之碳數 6~20 之氟芳基，

可經碳數 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 之氟烯基或碳數 2~20 之氟炔基取代並且可經氰基、鹵原子或碳數 1~20 之氟烷氧基取代之碳數 6~20 之芳基，

可經氰基、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 之氟烯基或碳數 2~20 之氟炔基取代之碳數 7~20 之氟芳烷基，或

可經碳數 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 之氟烯基或碳數 2~20 之氟炔基取代並且可經氰基、鹵原子或碳數 1~20 之氟烷氧基取代之碳數 7~20 之芳烷基，

k 表示 1~20 之整數)。

2. 如請求項 1 之電荷輸送性塗料，其中 A 係可經氰基、氯原子、溴原子、碘原子、硝基或碳數 1~20 之氟烷氧基取代之碳數 1~20 之氟烷基，可經氰基、氯原子、溴原子、碘原子、硝基、碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之氟烷基或碳數 1~20 之氟烷氧基取代之碳數 6~20 之氟芳基，或可經碳數 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 之氟烯基或碳數 2~20 之

氟炔基取代並且可經氰基、鹵原子或碳數 1~20 之氟烷氧基取代之碳數 6~20 之芳基。

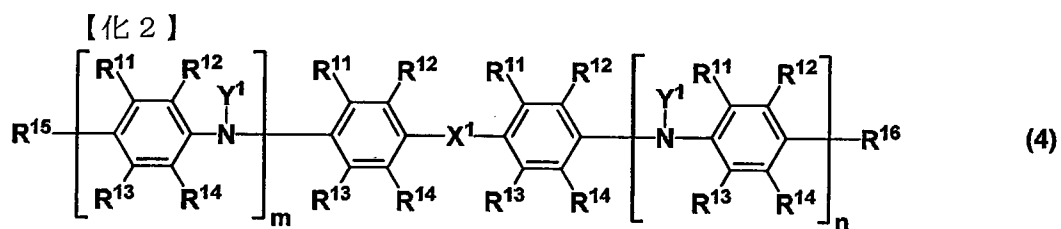
3. 如請求項 2 之電荷輸送性塗料，其中 A 係可經氰基、氯原子、溴原子、碘原子、硝基、碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之氟烷基或碳數 1~20 之氟烷氧基取代之經 3 個以上氟原子取代之苯基，或可經碳數 3~20 之氟環烷基、碳數 4~20 之氟雙環烷基、碳數 2~20 之氟烯基或碳數 2~20 之氟炔基取代並且可經氰基、鹵原子或碳數 1~20 之氟烷氧基取代之苯基。

4. 如請求項 1~3 中任一項之電荷輸送性塗料，其中 R^1 為氫原子。

5. 如請求項 1~3 中任一項之電荷輸送性塗料，其中 $R^2 \sim R^{10}$ 為氫原子。

6. 如請求項 1~3 中任一項之電荷輸送性塗料，其中 k 為 2~10 之整數。

7. 如請求項 1~3 中任一項之電荷輸送性塗料，其中前述不含氟原子之電荷輸送性物質係以下述式(4)表示者：



(式中， X^1 表示 $-NY^1-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-(CR^{17}R^{18})_L-$ 或單

鍵，但 m 或 n 為 0 時，表示 $-NY^1-$ ；

L 為 1~20 之整數；

Y^1 分別獨立為氫原子、可經 Z^{11} 取代之碳數 1~20 之烷基、碳數 2~20 之烯基或碳數 2~20 之炔基、或可經 Z^{12} 取代之碳數 6~20 之芳基或碳數 2~20 之雜芳基；

R^{17} 及 R^{18} 分別獨立表示氫原子、氯原子、溴原子、碘原子、硝基、氰基、胺基、醛基、羥基、硫醇基、磺酸基、羧基、或可經 Z^{11} 取代之碳數 1~20 之烷基、碳數 2~20 之烯基、或碳數 2~20 之炔基、可經 Z^{12} 取代之碳數 6~20 之芳基或碳數 2~20 之雜芳基，或表示 $-NHY^2$ 、 $-NY^3Y^4$ 、 $-C(O)Y^5$ 、 $-OY^6$ 、 $-SY^7$ 、 $-SO_3Y^8$ 、 $-C(O)OY^9$ 、 $-OC(O)Y^{10}$ 、 $-C(O)NHY^{11}$ 或 $-C(O)NY^{12}Y^{13}$ 基；

$R^{11} \sim R^{16}$ 分別獨立表示氫原子、氯原子、溴原子、碘原子、硝基、氰基、胺基、醛基、羥基、硫醇基、磺酸基、羧基、或可經 Z^{11} 取代之碳數 1~20 之烷基、碳數 2~20 之烯基、或碳數 2~20 之炔基、可經 Z^{12} 取代之碳數 6~20 之芳基或碳數 2~20 之雜芳基，或表示 $-NHY^2$ 、 $-NY^3Y^4$ 、 $-C(O)Y^5$ 、 $-OY^6$ 、 $-SY^7$ 、 $-SO_3Y^8$ 、 $-C(O)OY^9$ 、 $-OC(O)Y^{10}$ 、 $-C(O)NHY^{11}$ 或 $-C(O)NY^{12}Y^{13}$ 基；

$Y^2 \sim Y^{13}$ 分別獨立表示可經 Z^{11} 取代之碳數 1~20 之烷基、碳數 2~20 之烯基、或碳數 2~20 之炔基、或可經 Z^{12} 取代之碳數 6~20 之芳基或碳數 2~20 之雜芳基；

Z^{11} 表示氯原子、溴原子、碘原子、硝基、氰基、胺基、醛基、羥基、硫醇基、磺酸基、羧基、或可經 Z^{13} 取代之碳數 6~20 之芳基或碳數 2~20 之雜芳基；

Z^{12} 表示氯原子、溴原子、碘原子、硝基、氰基、胺基、醛基、羥基、硫醇基、磺酸基、羧基、或可經 Z^{13} 取代之碳數 1~20 之烷基、碳數 2~20 之烯基或碳數 2~20 之炔基；

Z^{13} 表示氯原子、溴原子、碘原子、硝基、氰基、胺基、醛基、羥基、硫醇基、磺酸基或羧基；

m 及 n 分別獨立表示 0 以上之整數，且滿足 $1 \leq m+n \leq 20$ 。

8. 如請求項 1~3 中任一項之電荷輸送性塗料，其中進而含有摻雜劑。

9. 如請求項 1 之電荷輸送性塗料，上述可經氰基、氯原子、溴原子、碘原子、硝基、碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之氟烷基或碳數 1~20 之氟烷氧基取代之碳數 6~20 之氟芳基，其係可經氰基、氯原子、溴原子、碘原子、硝基、碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之氟烷基或碳數 1~20 之氟烷氧基取代之 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、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-萘基或七氟-2-萘基。

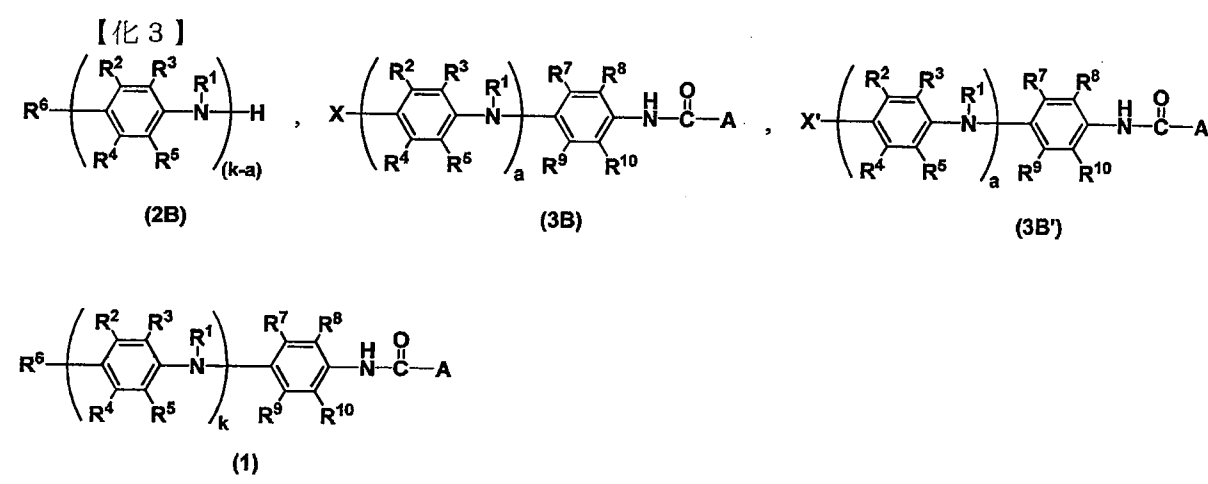
10. 如請求項 2 之電荷輸送性塗料，上述可經氟基、氯原子、溴原子、碘原子、硝基、碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之氟烷基或碳數 1~20 之氟烷氧基取代之碳數 6~20 之氟芳基，其係可經氟基、氯原子、溴原子、碘原子、硝基、碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之氟烷基或碳數 1~20 之氟烷氧基取代之 2-氟苯基、3-氟苯基、4-氟苯基、2,3-二氟苯基、2,4-二氟苯基、2,5-二氟苯基、3,4-二氟苯基、3,5-二氟苯基、2,3,4-三氟苯基、2,3,5-三氟苯基、2,3,6-三氟苯基、2,4,5-三氟苯基、2,4,6-三氟苯基、3,4,5-三氟苯基、2,3,4,5-四氟苯基、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-萘基或七氟-2-萘基。

11. 一種電荷輸送性薄膜，其係使用如請求項 1~10 中任一項之電荷輸送性塗料製作者。

12. 一種有機電致發光元件，其具有如請求項 11

之電荷輸送性薄膜。

13. 一種下述式(1)表示之含氟原子之寡聚苯胺衍生物之製造方法，其特徵為使式(2B)表示之胺化合物與以式(3B)或(3B')表示之含氟原子之化合物在鹼存在下反應：



(式中，R¹表示氫原子或可經 Z 取代之碳數 1~20 之烷基，Z 表示鹵原子、硝基、氰基、醛基、羥基、硫醇基、磺酸基、羧基、可經 Z'取代之碳數 6~20 之芳基或可經 Z'取代之碳數 2~20 之雜芳基，Z'表示鹵原子、硝基、氰基、醛基、羥基、硫醇基、磺酸基或羧基；

R²~R¹⁰ 分別獨立表示氫原子、鹵原子、硝基、氰基、或可經鹵原子取代之碳數 1~20 之烷基、碳數 2~20 之烯基、碳數 2~20 之炔基、碳數 6~20 之芳基或碳數 2~20 之雜芳基；

A 表示

可經氰基、氯原子、溴原子、碘原子、硝基或碳數 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 之氟烯基或碳數 2~20 之氟炔基，

可經氰基、氯原子、溴原子、碘原子、硝基、碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之氟烷基或碳數 1~20 之氟烷氧基取代之碳數 6~20 之氟芳基，

可經碳數 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 之氟烯基或碳數 2~20 之氟炔基取代並且可經氰基、鹵原子或碳數 1~20 之氟烷氧基取代之碳數 6~20 之芳基，

可經氰基、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 之氟烯基或碳數 2~20 之氟炔基取代之碳數 7~20 之氟芳烷基，或

可經碳數 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 之氟烯基或碳數 2~20 之氟炔基取代並且可經氰基、鹵原子或碳數 1~20 之氟烷氧基取代之碳數 7~20 之芳烷基，

k 表示 1~20 之整數；

X 表示鹵原子，X' 為(氟)烷基磺醯氧基或芳香族磺醯氧基；

a 表示 0~19 之整數，且滿足 $k > a$ 。

14. 如請求項 13 之寡聚苯胺衍生物之製造方法，上述可經氰基、氯原子、溴原子、碘原子、硝基、碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之氟烷基或碳數 1~20 之氟烷氧

基取代之碳數 6~20 之氟芳基，其係可經氟基、氯原子、溴原子、碘原子、硝基、碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之氟烷基或碳數 1~20 之氟烷氧基取代之 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、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-萘基或七氟-2-萘基。