

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006年1月19日 (19.01.2006)

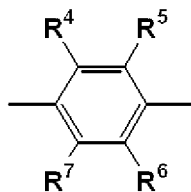
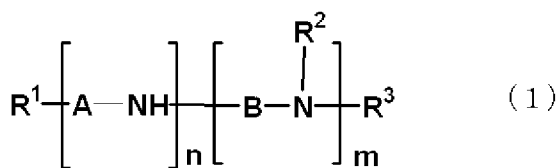
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/006459 A1

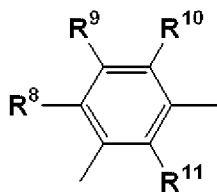
- (51) 国際特許分類: C08G 73/02, C07C 209/84, 211/54, H01B 1/12, H05B 33/14, 33/22
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/012454
- (22) 国際出願日: 2005年7月6日 (06.07.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-202715 2004年7月9日 (09.07.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加藤 拓 (KATO, Taku) [JP/JP]; 〒2748507 千葉県船橋市坪井町7-2-2番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 吉本 卓司 (YOSHIMOTO, Takuji) [JP/JP]; 〒2748507 千葉県船橋市坪井町7-2-2番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 小島 隆司 (KOJIMA, Takashi); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PURIFICATION OF OLIGOANILINES AND OLIGOANILINES

(54) 発明の名称: オリゴアニリン化合物の精製方法およびオリゴアニリン化合物



(2)



(3)

(57) Abstract: Oligoanilines of the general formula (1) exhibiting absorption coefficients ( $\epsilon$ ) of 30 or below at 560 nm are obtained by dissolving a crude oligoaniline which contains an oligoaniline of the general formula (1) and oxides thereof and exhibits an absorption coefficient ( $\epsilon$ ) of 80 to 1000 at 560 nm in a solvent to form an oligoaniline solution, treating the solution with 4 to 20 % by mass of activated carbon based on the crude oligoaniline, and subjecting the resulting solution to recrystallization. According to the process, oligoanilines which little contain impurities and can exert electroluminescent characteristics with high reproducibility can be obtained. (1) [wherein  $R^1$  to  $R^3$  are each independently hydrogen, hydroxyl, or the like; A and B are each independently a divalent group represented by the general formula (2) or (3),  $R^4$  to  $R^{11}$  are each independently hydrogen, hydroxyl, or the like; and m and n are each independently an integer of 1 or above and satisfy the relationship:  $m + n \leq 20$ ]

[続葉有]

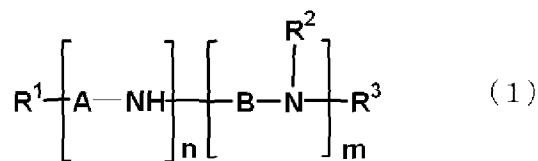


WO 2006/006459 A1

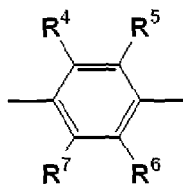


(57) 要約:

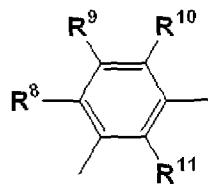
製造後の未精製の式(1)で表されるオリゴアニリン化合物や、酸化体を含み、560nmにおける吸光係数  $\epsilon$  が80~1000である式(1)で表されるオリゴアニリン化合物を、溶媒に溶かしてオリゴアニリン化合物含有溶液を調製し、この溶液を、オリゴアニリン化合物に対して4~20質量%の活性炭で処理した後、さらに再結晶処理し、560nmにおける吸光係数  $\epsilon$  が30以下の式(1)で表されるオリゴアニリン化合物を得る。この精製方法により、不純物の含有量が少なく、優れたEL素子特性を再現性よく発揮できるオリゴアニリン化合物を得ることができる。



(式中、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立して、水素、水酸基等を示し、AおよびBは、それぞれ独立して、下記一般式(2)または(3)



(2)



(3)

で表される二価の基であり、 $R^4 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して、水素、水酸基等を示し、mおよびnは、それぞれ独立して、1以上の整数で、 $m+n \leq 20$ を満足する。)

## 明 細 書

## オリゴアニリン化合物の精製方法およびオリゴアニリン化合物

## 技術分野

[0001] 本発明は、オリゴアニリン化合物の精製方法およびオリゴアニリン化合物に関する。

## 背景技術

[0002] 本出願人は、低分子オリゴアニリン化合物からなる電荷輸送性物質を用いた有機溶媒系の電荷輸送性ワニスを見出すとともに、これを使用して得られる電荷輸送性薄膜を使用した有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、有機EL素子と略す)が、優れた特性を有することを見出した(特許文献1:特表平10-509751号公報参照)。

オリゴアニリン化合物への不純物の混入は、有機EL素子の寿命を縮めたり、有機EL素子特性の再現性を低下させたりする等の問題を引き起こす原因となる。

混入する不純物としては、微量の金属分が考えられる。例えば、製造時に、人為的に、もしくは装置的に混入するCa、Fe、Naや、オリゴアニリン化合物の製造に使用される金属試薬に由来する残存金属が挙げられる。

[0003] 近年の環境への配慮に対する期待および社会的責任、さらには電子材料分野において詳細な金属管理項目が規定される潮流になっていることに鑑みれば、オリゴアニリン(有機EL素子)中に残存する金属分をできる限り減少させることが必要となる。

また、優れた特性を有する有機EL素子を、一定の品質で、かつ、再現性よく製造することは、工業的製造法という観点から特に重要な課題である。工業的スケールで再現性を保持するためには、一般的に、煩雑な操作を必要としない手法が望まれる。

。

[0004] 一方、上述した低分子オリゴアニリン化合物は、長期保存や製造の段階で空気中の酸素や、溶媒中の酸素などによって容易に酸化され、キノジイミン構造を含む酸化体となり易い。この酸化体の生成量が増加すると、薄膜の均一性が損なわれるなど、成膜の再現性に問題が生じることがある。

本出願人は、この酸化体を除去するためにヒドラジン等の還元剤でオリゴアニリン化合物を処理する方法(特許文献2:国際公開第03/071559号パンフレット参照)や

、高い均一性を有する薄膜を作成するためにワニス調製溶剤として高粘度溶剤を用いる方法(特許文献3:国際公開第04/043117号パンフレット参照)等を見出し、薄膜の均一性に関する改良を既に行ってきた。

[0005] しかし、これらの改良法を用いる場合であっても、当該方法を工業的スケールで再現性よく実施するとともに、製造工程における管理の容易化を図るためには、原料となるオリゴアニリン化合物への酸化体の含有割合ができるだけ少なく、かつ、一定であることが望まれる。

このように、原料となるオリゴアニリン化合物の純度は、安定したEL素子特性を再現するために重要な要素であることから、その優れた精製方法の開発が望まれる。

[0006] 特許文献1:特表平10-509751号公報

特許文献2:国際公開第03/071559号パンフレット

特許文献3:国際公開第04/043117号パンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、不純物の含有量が少なく、優れた有機EL素子特性を再現性よく発揮させ得るオリゴアニリン化合物を得ることができ、オリゴアニリン化合物の効率的な精製方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

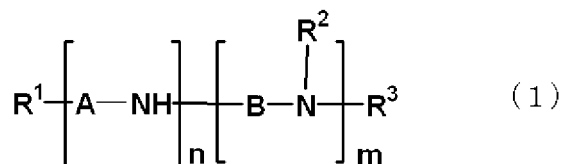
[0008] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、所定量以上の酸化体を含有するオリゴアニリン化合物の溶液を調製し、これを所定量の活性炭で処理した後、再結晶させることで、オリゴアニリン化合物中の酸化体および残存金属成分の含有量を著しく低減し得るとともに、酸化体および残存金属成分の含有量の低いオリゴアニリン化合物から得られる電荷輸送性薄膜を備えた有機EL素子が、優れたEL素子特性を再現性よく発揮し得ることを見出し、本発明を完成した。

[0009] すなわち、本発明は、

1. 製造後の未精製の式(1)で表されるオリゴアニリン化合物を、溶媒に溶かしてオリゴアニリン化合物含有溶液を調製し、このオリゴアニリン化合物含有溶液を、前記オリゴアニリン化合物に対して4~20質量%の活性炭で処理した後、さらに再結晶処理

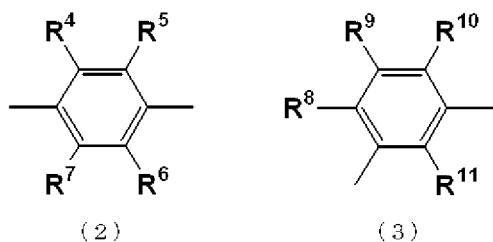
し、560nmにおける吸光係数  $\epsilon$  が30以下である式(1)で表されるオリゴアニリン化合物を得ることを特徴とするオリゴアニリン化合物の精製方法、

[化1]



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ独立して、水素、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、シラノール基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、リン酸エステル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、ニトロ基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基またはスルホン基を示し、AおよびBは、それぞれ独立して、下記一般式(2)または(3)

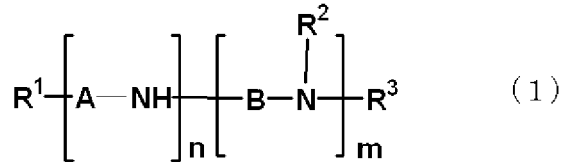
[化2]



で表される二価の基であり、 $R^4 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して、水素、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、シラノール基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、リン酸エステル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、ニトロ基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基またはスルホン基を示し、mおよびnは、それぞれ独立して、1以上の整数で、 $m+n \leq 20$ を満足する。)

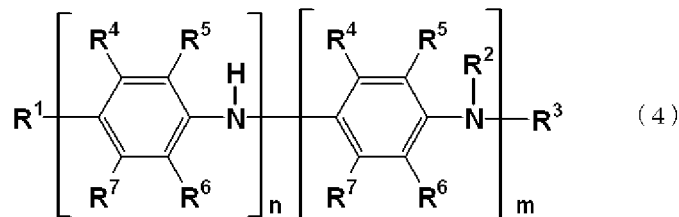
2. 酸化体を含み、560nmにおける吸光係数  $\epsilon$  が80～1000である式(1)で表されるオリゴアニリン化合物を、溶媒に溶かしてオリゴアニリン化合物含有溶液を調製し、このオリゴアニリン化合物含有溶液を、前記オリゴアニリン化合物に対して4～20質量%の活性炭で処理した後、さらに再結晶処理し、560nmにおける吸光係数  $\epsilon$  が30以下である式(1)で表されるオリゴアニリン化合物を得ることを特徴とするオリゴアニリン化合物の精製方法、

[化3]

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、AおよびBは、上記と同じ。)

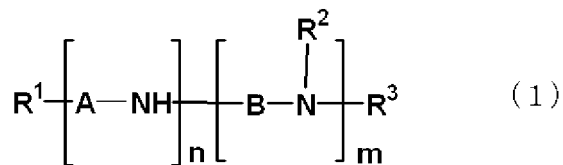
3. Li、Mg、Ca、Fe、Cu、Zn、Ti、Sn、NaおよびKの各金属成分の含有量が1ppm以下である式(1)で表されるオリゴアニリン化合物を得る1または2のオリゴアニリン化合物の精製方法、
4. 前記オリゴアニリン化合物が、式(4)で表されるオリゴアニリン化合物である1～3のいずれかのオリゴアニリン化合物の精製方法、

[化4]

(式中、 $R^1 \sim R^7$ 、 $m$ 、 $n$ は、上記と同じ。)

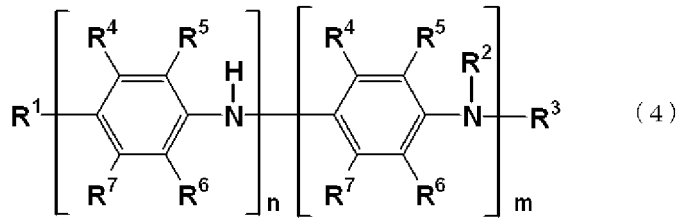
5. Li、Mg、Ca、Fe、Cu、Zn、Ti、Sn、NaおよびKの各金属成分の含有量が1ppm以下であることを特徴とする式(1)で表されるオリゴアニリン化合物、

[化5]

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、AおよびBは、上記と同じ。)

6. 560nmにおける吸光係数  $\epsilon$  が、400以下である5のオリゴアニリン化合物、
7. 式(4)で表される5または6のオリゴアニリン化合物、

[化6]



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^7$ 、 $m$ 、 $n$ は、前記と同じ意味を示す。)

8. 5～7のいずれかのオリゴアニリン化合物を含むことを特徴とする電荷輸送性ワニス、
9. 8の電荷輸送性ワニスから作製され、表面平均粗さ $R_a$ が1nm以下であることを特徴とする電荷輸送性薄膜、
10. 9の電荷輸送性薄膜を備えることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

### 発明の効果

- [0010] 本発明によれば、オリゴアニリン化合物に含まれる酸化体および残存金属量を著しく低減できる。これにより、当該オリゴアニリン化合物を用いてなる電荷輸送性薄膜における異物発生等を抑制でき、この薄膜を備えた有機EL素子の長寿命化を達成できる上、素子特性の再現性を確保することもできる。また、酸化体の含有割合を一定以下にすることができるため、オリゴアニリン製造工程の管理が容易になるだけでなく、再現性よく一定の品質のオリゴアニリンを得ることができる。

### 図面の簡単な説明

- [0011] [図1]実施例9の原子間力顕微鏡写真を示す図である。  
 [図2]実施例10の原子間力顕微鏡写真を示す図である。  
 [図3]比較例6の原子間力顕微鏡写真を示す図である。  
 [図4]実施例12のOLED素子を8Vで駆動した時の発光面を示す図である。  
 [図5]実施例13のOLED素子を8Vで駆動した時の発光面を示す図である。  
 [図6]実施例14のOLED素子を8Vで駆動した時の発光面を示す図である。  
 [図7]比較例7のOLED素子を8Vで駆動した時の発光面を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

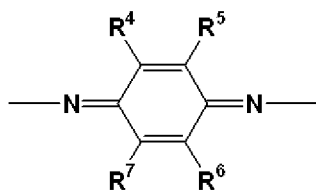
[0012] 以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明に係る第1のオリゴアニリン化合物の精製方法は、製造後の未精製の上記式(1)で表されるオリゴアニリン化合物を、溶媒に溶かしてオリゴアニリン化合物含有溶液を調製し、このオリゴアニリン化合物含有溶液を、オリゴアニリン化合物に対して4～20質量%の活性炭で処理した後、さらに再結晶処理し、560nmにおける吸光係数 $\epsilon$ が30以下である上記式(1)で表されるオリゴアニリン化合物とするものである。すなわち、活性炭処理と再結晶処理とを組み合わせることで、再結晶処理のみ、活性炭処理のみ、セライト処理のみなどでは、達成し得ない精製度のオリゴアニリン化合物を得るものである。

[0013] 本発明の第1の精製方法に供されるオリゴアニリン化合物は、製造(合成)直後の未精製のものや、未精製の状態で所定期間保存後のものであり、通常は、一定量以上の酸化体を含んでいる。

この酸化体は、560nmに吸収極大波長を有する、下記式で示されるキノンジイミン構造を部分構造として有しており、一般的な手法により得られたオリゴアニリン化合物は、未精製の場合、製造直後の560nmにおける吸光係数 $\epsilon$ が80～100以上であることが多く、また、大気雰囲気下、常温で、例えば、720日間以下程度の期間保存後のオリゴアニリン化合物は、同吸光係数 $\epsilon$ が400～1000程度であることが多い。

[0014] [化7]



(式中、 $R^4 \sim R^6$ は上記と同じ。)

[0015] そこで、この560nmにおける吸光係数 $\epsilon$ を酸化体含有量の指標とし、本発明に係る第2のオリゴアニリン化合物の精製方法は、酸化体を含み、560nmにおける吸光係数 $\epsilon$ が80～1000である上記式(1)で表されるオリゴアニリン化合物を、溶媒に溶かしてオリゴアニリン化合物含有溶液を調製し、このオリゴアニリン化合物含有溶液を、オリゴアニリン化合物に対して4～20質量%の活性炭で処理した後、さらに再結晶処理し、560nmにおける吸光係数 $\epsilon$ が30以下である上記式(1)で表されるオリゴア

ニリン化合物とするものである。

この第2の精製方法に供されるオリゴアニリン化合物は、上記吸光係数  $\epsilon$  を有しているものであれば、未精製のものでも、再結晶などの一般的な精製処理が施されたものでもよく、さらには、本発明の精製処理を施した後、所定期間保存して上記吸光係数を与える程度に再度酸化体が増加したものであってもよい。

- [0016] 本発明において、オリゴアニリン化合物含有溶液の調製および再結晶処理に使用可能な溶媒としては、オリゴアニリン化合物を溶解し得る溶媒であれば特に限定されるものではなく、例えば、1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサラン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、アセトニトリルなどを用いることができるが、1, 4-ジオキサンが好適である。

オリゴアニリン化合物が、溶媒中の酸素で酸化される可能性があることから、オリゴアニリン化合物含有溶液の調製および再結晶処理に使用される溶媒は、脱気処理が施されていることが好ましい。脱気処理法は、特に限定されるものではなく、超音波脱気、真空脱気などの公知の脱気法から適宜選択すればよい。脱気後の溶媒中の酸素濃度(DO)は、特に限定されるものではないが、5%以下程度とすることが好ましく、より好ましくは3%以下、より一層好ましくは1%以下である。

また、オリゴアニリン化合物含有溶液中のオリゴアニリン濃度は、オリゴアニリンが完全に溶解し得る濃度以内であればよいが、活性炭処理時の操作性や、再結晶処理での精製度と回収率とのバランスなどを考慮すると、0.1~10質量%が好ましく、1~6質量%がより好ましい。

- [0017] 本発明の第1および第2の精製方法(以下、両者を併せて単に精製方法という)では、調製したオリゴアニリン化合物含有溶液を、オリゴアニリン化合物に対して4~20質量%の活性炭にて活性炭処理を行う。この場合、活性炭の種類は特に限定されないが、粉末状の活性炭が好適である。また、活性炭処理にあたっては、オリゴアニリン化合物含有溶液中に活性炭を加える手法、活性炭中にオリゴアニリン含有溶液を加える手法のどちらも用いてもよい。

活性炭処理後、使用した活性炭を除去する手法に特に制限はないが、オリゴアニリン化合物が溶解している状態で熱時ろ過する手法が簡便である。また、ろ過の際に

は、固定相としてセライトを用いることが好ましい。この際、セライト使用量は任意であるが、活性炭に対して、10～300質量%程度が好適である。

[0018] 本発明の精製方法において、活性炭使用量が4質量%未満であると、オリゴアニリン化合物中に含まれる不純物、特に微量金属分、の除去効果が不十分となる。また、20質量%を超えると、活性炭除去時のろ過性などが悪化し、オリゴアニリン化合物の回収率が低下する。工業的製造プロセスの観点から、回収率は非常に重要なファクターであり、微量金属分が十分に除去できても、オリゴアニリン化合物の回収率が低下してしまつては歩留まり、安定供給の面で問題となる。

この点を考慮し、微量金属成分の除去効果を十分に発揮させつつ、オリゴアニリン化合物の回収率を90%以上とするためには、活性炭使用量を4～15質量%とすることが好ましく、さらにオリゴアニリン化合物の回収率を95%以上とするためには、活性炭使用量を4～10質量%とすることが好ましい。

なお、活性炭添加の基準となるオリゴアニリン化合物質量は、不純物を含む値である。

[0019] 本発明の精製方法では、活性炭を除去した後、さらに再結晶処理を行う。この処理は、活性炭除去後のろ液から溶媒を除去して得た一次精製オリゴアニリン化合物を再度溶媒に溶かして行うこともできるが、ろ過にて活性炭を除去した後のろ液をそのまま用いると、溶媒除去などの余分な操作を必要としないため効率的な処理が可能となる。

再結晶時の冷却温度は、溶解しているオリゴアニリン化合物が析出する温度以下であれば、特に制限はないが、通常、熱時ろ過したろ液を室温(20℃)程度まで放冷する手法が用いられる。

[0020] 再結晶にてオリゴアニリン化合物が析出した後、析出したオリゴアニリン化合物をろ過などの適宜な手段を用いて回収し、さらに乾燥する。オリゴアニリン化合物は、空気中の酸素でも酸化され易い性質を有しているため、この回収作業は、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましく、また、その後の乾燥工程は、真空乾燥機などを用いて減圧下で行うことが好ましい。この際、乾燥温度および時間は任意であるが、一般的には室温(20℃)程度から200℃程度の温度で、1～48時間程度乾

燥させる。

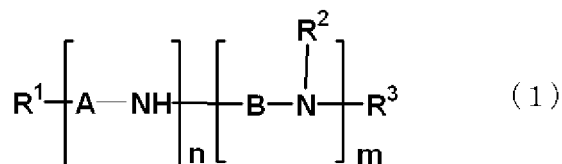
[0021] なお、本発明の精製方法では、活性炭処理および再結晶処理をそれぞれ複数回行っても、活性炭処理および再結晶処理の一連の処理を繰り返し行ってもよいが、活性炭処理およびこれに続く再結晶処理の一連の処理を一回行えば、通常は、560 nmにおける吸光係数  $\epsilon$  が30以下である式(1)で表されるオリゴアニリン化合物を得ることができる。

このような酸化体の含有量の低いオリゴアニリン化合物を用いて作製された電荷輸送性薄膜は、成膜性に優れたものとなる。

また、オリゴアニリン化合物を用いて作製される電荷輸送性薄膜を、電子デバイス用途に用いるためには、微量金属成分を1ppm以下など最小限まで減少させることが好ましいが、本発明の精製方法によれば、オリゴアニリン化合物中のLi、Mg、Ca、Fe、Cu、Zn、Ti、Sn、NaおよびKの各金属成分の含有量を1ppm以下まで減少することもできる。

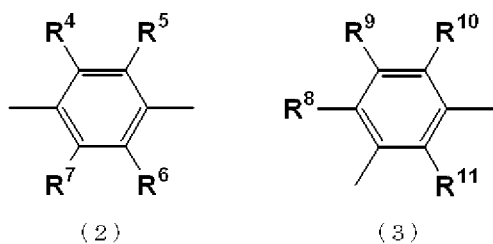
[0022] 次に、本発明の精製方法に共されるオリゴアニリン化合物について説明する。本発明で使用されるオリゴアニリン化合物は、式(1)で表される。

[0023] [化8]



[0024] 式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ独立して、水素、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、シラノール基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、リン酸エステル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、ニトロ基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基またはスルホン基を示す。AおよびBは、それぞれ独立して、下記一般式(2)または(3)で表される二価の基を示す。

[0025] [化9]



( $R^4 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して、水素、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、シラノール基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、リン酸エステル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、ニトロ基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基またはスルホン基を示し、 $m$ および $n$ は、それぞれ独立して、1以上の整数で、 $m+n \leq 20$ を満足する。)

[0026] 一価炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビスシクロヘキシル基等のビスシクロアルキル基、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-メチルー2-プロペニル基、1または2または3-ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、キシリル基、トリル基、ビフェニル基、ナフチル基等のアリアル基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルシクロヘキシル基等のアラルキル基などや、これらの一価炭化水素基の水素原子の一部または全部がハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基などで置換されたものが挙げられる。

[0027] オルガノオキシ基の具体例としては、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリアルオキシ基などが挙げられ、これらのアルキル基、アルケニル基、アリアル基としては、上記で例示したと同様のものが挙げられる。

オルガノアミノ基の具体例としては、フェニルアミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、ラウリルアミノ基等のアルキルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジペンチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、ジヘプチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、ジノニルアミノ基、ジデシルアミノ基等のジアルキルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、モルホリノ基などが挙げられる。

[0028] オルガノシリル基の具体例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリブチルシリル基、トリペンチルシリル基、トリヘキシルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基などが挙げられる。

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

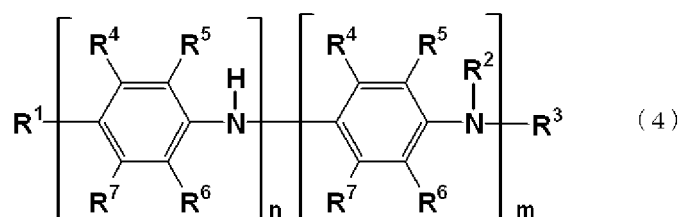
[0029] アシル基の具体例としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基、イソバレリル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

アルキル基、アルコキシ基、チオアルキル基、アルキルアミノ基、オルガノシロキシ基、オルガノシリル基などにおける炭素数は、特に限定されるものではないが、一般に炭素数1~20、好ましくは1~8である。

好ましい置換基としては、フッ素、スルホン酸基、置換もしくは非置換のオルガノオキシ基、アルキル基、オルガノシリル基が挙げられる。

[0030] さらに、本発明のオリゴアニリン化合物は、電荷輸送性薄膜の電荷輸送性を向上させる点を考慮すると、分子内の $\pi$ 共役系をなるべく拡張させた式(4)で表されるオリゴアニリン化合物が好ましい。ここで電荷輸送性とは、導電性と同義であり、正孔輸送性、電子輸送性、正孔および電子の両電荷輸送性のいずれかを意味する。本発明においては、オリゴアニリン化合物を用いて作成される電荷輸送性ワニス自体に電荷輸送性があるものでもよく、当該ワニスを使用して得られる薄膜に電荷輸送性があるものでもよい。

[0031] [化10]



(式中、 $R^1 \sim R^7$ 、 $m$ 、 $n$ は、上記と同じ意味を示す。)

[0032] 式(4)において、 $R^1$ および $R^2$ としては、水素原子、炭素数1~20、特に炭素数1~4のアルキル基、それぞれ炭素数1~4のアルキル基もしくはアルコキシ基の置換基を有してもよいフェニル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ビフェニル基、ビスシクロヘキシル基もしくはフェニルシクロヘキシル基、炭素数2~4のアシル基が好ましい。 $R^3$ としては、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、置換基としてアルコキシ基を有していてもよいフェニル基が好ましい。

特に $R^1$ が水素原子で、かつ $R^3$ がフェニル基である化合物、すなわちオリゴアニリン化合物の両末端がフェニル基で封止されているものが好ましい。

[0033] 置換基 $R^4 \sim R^{11}$ としては、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルケニル基、アシル基、スルホン酸基、水酸基、それぞれ炭素数1~4のアルキル基またはアルコキシ基の置換基を有していてもよいフェニル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ビフェニル基、ビスシクロヘキシル基もしくはフェニルシクロヘキシル基が好ましい。

[0034] 中でも、 $R^4 \sim R^{11}$ としては、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、アルコキシ基の炭素数が1~20でありアルキル基の炭素数が1~20のアルコキシアルキル基、炭素数2~4のアルケニル基、炭素数2~4のアシル基、ベンゾイル基、スルホン酸基、水酸基、それぞれ置換基(該置換基は炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基である)を有していてもよいフェニル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ビフェニル基、ビスシクロヘキシル基もしくはフェニルシクロヘキシル基がより好ましい。特に、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、アルコキシ基の炭素数1~4でありアルキル基の炭素数が1~4のアルコキシアルキル基、ビニル基、2-プロペニル基、アセチル基、ベンゾイル基、スルホン酸基、水酸基、それぞれ置換基(該置換基は炭素数1~4のアルキル基または炭素数1~4のアルコキシ基である)を有していてもよいフェニル基、シクロヘキシル基、ビフェニル基、ビスシクロヘキシル基もしくはフェニルシクロヘキシル基が好適である。

なお、式(4)中の2つのベンゼン環において、同一の符号を付した置換基同士は互いに同一でも、異なってもよい。

[0035] 本発明におけるオリゴアニリン化合物は、溶解性を高めるとともに、電荷輸送性を均一にするということを考慮すると、分子量分布のない、言い換えると分散度が1のオリゴアニリン化合物であることが好ましい。また、その分子量は、材料の揮発の抑制および電荷輸送性発現のために、下限として通常200以上、好ましくは400以上であり、また溶解性向上のために、上限として通常5000以下、好ましくは2000以下である。

[0036] 一般式(1)および(4)において、 $m+n$ は、良好な電荷輸送性を発揮させるという点から4以上であることが好ましく、溶媒に対する溶解性の確保するという点から16以下であることが好ましい。

このような化合物の具体例としては、フェニルテトラアニリン、フェニルペンタアニリン等の有機溶媒に可溶なオリゴアニリン化合物が挙げられる。

上記オリゴアニリン化合物の合成法としては特に限定されないが、一般的には、ブレイティン・オブ・ケミカル・ソサエティ・オブ・ジャパン (Bulletin of Chemical Society of Japan)、1994年、第67巻、p.1749-1752、およびシンセティック・メタルズ (Synthetic Metals)、米国、1997年、第84巻、p.119-120に記載された方法が用いられる。

[0037] 本発明に係る電荷輸送性ワニスは、Li、Mg、Ca、Fe、Cu、Zn、Ti、Sn、NaおよびKの各金属成分の含有量が1ppm以下のオリゴアニリン化合物を含むものである。

ここで、金属成分の含有量が低く、電子材料用途に好適なオリゴアニリン化合物であっても、酸化体の含有量が多い場合には、そのオリゴアニリン化合物を用いてなるワニスから作製した電荷輸送性薄膜の表面平均粗さRaが増大し、その結果、この薄膜を備える有機EL素子は、均一発光し得ない可能性が高い。

そこで、本発明の電荷輸送性ワニスから得られる薄膜中の異物発生などを抑制して薄膜の平坦化性を高めるとともに、有機EL素子の発光面の均一化を図るためには、560nmでの吸光係数 $\epsilon$ を好ましくは400以下、より好ましくは250以下、さらに好ましくは100以下、より一層好ましくは30以下まで低下させることが望ましい。

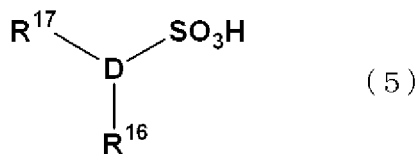
このような金属成分および酸化体の含有量が少ないオリゴアニリン化合物としては、例えば、上述の精製方法で得られるオリゴアニリン化合物が挙げられる。

[0038] この電荷輸送性ワニスを調製する際に用いられる溶媒としては、オリゴアニリン化合物を溶解または分散し得るものであれば特に限定はなく、例えば、シクロヘキサノー

ル、エチレングリコール、エチレングリコールジクリシジルエーテル、1, 3-オクチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-メチルホルムアニリド、N, N'-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、クロロホルム、トルエン、メタノール等を1種単独で、または2種以上混合して用いることができる。

[0039] また、電荷輸送性ワニス中には、従来公知の電子受容性ドーパントや正孔輸送性ドーパントなどの電荷輸送物質を適宜な量で配合することもできる。特に本発明においては、下記一般式(5)で示されるスルホン酸誘導体が好ましい。このスルホン酸誘導体の具体例としては、スルホサリチル酸誘導体、例えば、5-スルホサリチル酸などが挙げられる。

[化11]



(式中、Dはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環または複素環を表し、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>はそれぞれ独立してカルボキシル基もしくはヒドロキシル基を表す。)

[0040] 本発明に係る電荷輸送性薄膜は、上述の電荷輸送性ワニスから作製され、表面平均粗さRaが1nm以下のものである。

ここで、Raが1nmを超えると、有機EL素子特性における発光効率が低下し、発光面が不均一になる可能性が高い。

この薄膜は、例えば、電荷輸送性ワニスを基材上に塗布し、溶剤を蒸発させることで、作製できる。ワニスの塗布方法としては特に限定されるものではなく、ディップ法、スピンコート法、転写印刷法、ロールコート法、インクジェット法、スプレー法、刷毛塗り等が挙げられる。

溶剤の蒸発法は、例えば、ホットプレートやオープンを用いて、適宜な雰囲気下で

蒸発を行えばよい。焼成温度は溶剤を蒸発させる温度であればよく、例えば、40～250℃程度を採用できる。

電荷輸送性薄膜の膜厚は特に限定されないが、有機EL素子内で電荷注入層として用いる場合、5～200nmが好適である。

[0041] 上記電荷輸送性薄膜は、有機EL素子を構成する薄膜として好適に用いることができる。

具体的には、陰極および陽極と、これら各極間に介在する、電子輸送層、発光層、正孔輸送層、電荷注入層などの有機薄膜層とを備える有機EL素子において、特に電荷注入層として好適に用いることができる。

なお、有機EL素子を構成する陰極、陽極、電子輸送層、正孔輸送層および発光層を構成する材料などは、公知のものから適宜選択して用いればよい。

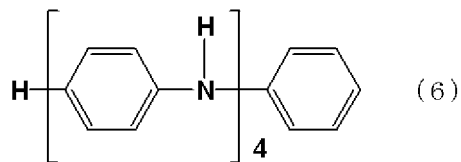
### 実施例

[0042] 次に実施例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

[0043] [合成例1]

式(6)に示されるフェニルテトラアニリン(以下、PTAと略す)を、プレティン・オブ・ケミカル・ソサエティ・オブ・ジャパン(Bulletin of Chemical Society of Japan)、1994年、第67巻、p.1749-1752に従って、p-ヒドロキシジフェニルアミンとp-フェニレンジアミンとから合成した(薄青色固体、収率85%)。

[0044] [化12]



[0045] [1]オリゴアニリン化合物の精製方法

[実施例1]

1L三口丸底フラスコに、合成例1で得たPTA 20g(0.0452mmol)と、活性炭(純正化学(株)製) 2.0g(PTAに対して10質量%)と、超音波を用いて脱気した脱水1,4-ジオキサン(関東化学(株)製)500gとを、窒素雰囲気下で加えた。

次いで、オイルバスを使用して内温を90℃に保持したまま、1時間加熱攪拌し、PTAを完全に溶解させた。その後、桐山ガラス(S-60)、桐山ろ紙(3C)、固定相としてセライト(セライト545、純正化学(株)製) 50gを用いて、温度コントローラ付き水循環装置を90℃に保温したまま熱時ろ過を行い、活性炭を除去した。

[0046] ろ液は、内温が20℃になるまで放冷した。放冷後、PTAが析出した薄紫色溶液は反応容器に入れたまま、グローブボックスに移し、相対湿度が5%になるまで窒素フローを行った。相対湿度5%を保持して、PTAをグローブボックス中でブフナーロートを用いて吸引ろ過した。ブフナーロート上のPTAを、1, 4-ジオキサン200mL、脱水トルエン200mL、ジエチルエーテル200mLの順序で洗浄した。洗浄後のPTAを、グローブボックス中でフッ素樹脂マイクロスパーテルにて100mL丸底フラスコに移し取り、3方コックを用いて減圧後、窒素パージした。

その後、120℃に保持した真空乾燥機中で24時間減圧乾燥した。白色固体のPTA 19.34gが得られた(回収率96.7%)。

なお、超音波を用いて脱気した後の溶媒(脱水1, 4-ジオキサン)中の酸素濃度(DO)は1%未満であった。溶媒中の酸素濃度(DO)は、蛍光式酸素計[FO-960(センサー:標準型 WPH-130), (株)オートマチックシステムリサーチ製]を用いて測定した。この際、窒素を測定した時にDOは0%、空気を測定した時に20.9%として校正した。

以下、超音波を用いて脱気した溶媒は全てDOが1%未満であることを確認して使用した。

[0047] [比較例1]

1L三口丸底フラスコに、合成例1で得たPTA 20g(0.0452mmol)と、超音波を用いて脱気した脱水1, 4-ジオキサン500gとを窒素雰囲気下で加えた。

次いで、オイルバスを使用して内温を90℃に保持したまま、1時間加熱攪拌し、PTAを完全に溶解させた。その後、桐山ガラス(S-60)、桐山ろ紙(3C)、固定相としてセライト(セライト545) 50gを用いて、温度コントローラ付き水循環装置を90℃に保温したまま熱時ろ過を行った。

[0048] ろ液は、内温が20℃になるまで放冷した。放冷後、PTAが析出した薄紫色溶液は

反応容器に入れたまま、グローブボックスに移し、相対湿度が5%になるまで窒素フローを行った。相対湿度5%を保持して、PTAをグローブボックス中でブフナーロートを用いて吸引ろ過した。ブフナーロート上のPTAを、1, 4-ジオキサン200mL、脱水トルエン200mL、ジエチルエーテル200mLの順序で洗浄した。洗浄後のPTAを、グローブボックス中でフッ素樹脂マイクロスパーテルにて100mL丸底フラスコに移し取り、3方コックを用いて減圧後、窒素パージした。その後、120°Cに保持した真空乾燥機中で24時間減圧乾燥した。白色固体のPTA19.44g(回収率97.2%)が得られた。

[0049] [比較例2]

1L三口丸底フラスコに、合成例1で得たPTA 20g(0.0452mmol)と活性炭 2g(PTAに対して10質量%)と、超音波を用いて脱気した脱水1, 4-ジオキサン500gとを、窒素雰囲気下にて加えた。

次いで、オイルバスを使用して内温を90°Cに保持したまま、1時間加熱攪拌し、PTAを完全に溶解させた。次いで、桐山ガラス(S-60)、桐山ろ紙(3C)、固定相としてセライト(セライト545) 50gを用いて、温度コントローラ付き水循環装置を90°Cに保温したまま熱時ろ過を行い、活性炭を除去した。

[0050] ろ液は、内温が20°Cになるまで放冷した。放冷後、PTAが析出した薄紫色溶液は反応容器に入れたまま、グローブボックスに移し、相対湿度が5%になるまで窒素フローを行った。相対湿度5%を保持して、PTAをグローブボックス中でブフナーロートを用いて吸引ろ過した。ブフナーロート上のPTAを、1, 4-ジオキサン200mL、脱水トルエン200mL、ジエチルエーテル200mLの順序で洗浄した。洗浄後のPTAを、グローブボックス中でフッ素樹脂マイクロスパーテルにて100mL丸底フラスコに移し取り、3方コックを用いて減圧後、窒素パージした。その後、120°Cに保持した真空乾燥機中で24時間減圧乾燥した。白色固体のPTA19.08gが得られた(回収率95.4%)。

[0051] 一方、吸引ろ過後の濃紺色のろ液を、グローブボックス中で1Lの丸底フラスコに移し、3方コックを用いて減圧し、窒素パージした後に大気暴露し、エバポレーターを用いて、溶媒を完全に留去した。

得られた青色のPTAを、グローブボックス中でジエチルエーテル200mLにて洗浄した。洗浄後のPTAを、グローブボックス中でフッ素樹脂マイクロスピーテルにて100mL丸底フラスコに移し取り、3方コックを用いて減圧後、窒素パージした。その後、120℃に保持した真空乾燥機中で24時間減圧乾燥した。青色固体のPTA0.82g(回収率4.1%)が得られた。

溶媒中で析出した白色固体のPTAと、ろ液から回収した青色固体のPTAとを均一に混合し、活性炭処理のみの効果を確認するPTAとした。

[0052] [比較例3]

1L三口丸底フラスコに、合成例1で得たPTA 20g(0.0452mmol)と、超音波を用いて脱気した脱水1,4-ジオキサン500gとを窒素雰囲気下で加えた。

次いで、オイルバスを使用して内温を90℃に保持したまま、1時間加熱攪拌し、PTAを完全に溶解させた。その後、内温が20℃になるまで放冷した。放冷後、PTAが析出した紫色溶液は反応容器に入れたまま、グローブボックスに移し、相対湿度が5%になるまで窒素フローを行った。相対湿度5%を保持して、PTAはグローブボックス中でブフナーロートを用いて吸引ろ過した。ブフナーロート上のPTAを、1,4-ジオキサン200mL、脱水トルエン200mL、ジエチルエーテル200mLの順序で洗浄した。洗浄後のPTAをグローブボックス中でフッ素樹脂マイクロスピーテルにて100mL丸底フラスコに移し取り、3方コックを用いて減圧後、窒素パージした。その後、120℃に保持した真空乾燥機中で24時間減圧乾燥した。白色固体のPTA19.58g(回収率97.9%)が得られた。

[0053] (1) 560nmにおける吸光係数  $\epsilon$  の測定

PTAは芳香環由来の320nm付近に、PTAの酸化体はキノンジイミン構造由来の560nm付近に吸収極大を有している。したがって、560nm付近の吸光係数  $\epsilon$  が大きくなればなるほど、酸化体を多く含んでいることになる。吸光係数  $\epsilon$  は材料によって固有の数値であることから、定量の信頼性は高い物性値である。そこで、上記実施例1および比較例1～3で得られたPTAに含有する酸化体の割合を調べるため、紫外-可視吸収(UV-VIS)スペクトルを、下記手法により測定し、吸光係数  $\epsilon$  を求めた。なお、溶液調整、測定に要する時間は、溶液中で各々のPTAが酸化されて  $\epsilon$  の値

が不正確にならないように全て規格化した。なお、UV-VISスペクトルの測定は、紫外可視吸光光度計(UV-3100PC、(株)島津製作所製)を用いて行った。

[0054] 合成例1で得られた直後のPTA(対照)、並びに実施例1および比較例1~3で精製したそれぞれのPTAを、100mLの褐色メスフラスコに0.0028g(6.326  $\mu$  mol)秤量した。次いで、脱気した高速液体カラムクロマトグラフィー用のアセトニトリル(純度99.8%以上、関東化学(株)製)を加えて完全にPTAを溶解させた後、正確にメスアップした(溶液濃度は6.3260  $\times 10^{-5}$  mol/L)。この際、固体を秤量し、メスアップし終えるまでに要した時間は5分間に統一した。

メスアップ後、メスフラスコ内の溶液に濃度勾配が生じないように、2分間かけて溶液を振とうした。次いで、3分間かけてアセトニトリルのベースラインを補正した。完全に均一に溶解したPTAの調整溶液をUV-VISスペクトルにてベースライン補正の1分後に測定した。なお、UV-VISスペクトル測定に使用したセルは、溶液の厚みが1cmとなる石英セルを使用した。

UV-VISスペクトル測定において、吸収極大波長( $\lambda_{\max}$ )が560nm付近に現れたPTAの酸化体に起因する吸光度Aを表1に示す。また、この吸光度Aからランベルト-ベールの式( $A = \epsilon cl$ :溶液の厚み=c[cm]、溶液の濃度=l[mol/L])にしたがって吸光係数 $\epsilon$ を算出した。その値も併せて表1に示す。

[0055] [表1]

|      | $\lambda_{\max}$<br>(nm) | 溶液濃度<br>( $10^{-5}$ mol/L) | 吸光度A   | 吸光係数 $\epsilon$ |
|------|--------------------------|----------------------------|--------|-----------------|
| 実施例1 | 560                      | 6.326                      | 0.0018 | 28.4540         |
| 比較例1 | 560                      | 6.326                      | 0.0061 | 96.4274         |
| 比較例2 | 560                      | 6.326                      | 0.0076 | 1097.0598       |
| 比較例3 | 560                      | 6.326                      | 0.0065 | 102.7506        |
| 対照   | 560                      | 6.326                      | 0.0083 | 131.2046        |

[0056] 表1に示されるように、活性炭処理および再結晶処理を行った実施例1の吸光係数 $\epsilon$ が比較例および対照に比べて著しく低く、酸化体含有量が大幅に低減されていることがわかる。これに対し、再結晶のみの比較例1およびセライト処理のみの比較例3では、酸化体含有量が比較的多く、十分に除去されていないことがわかる。

また、活性炭処理のみの比較例2では、吸光係数 $\epsilon$ が格段に上昇しているが、これ

は、溶媒を濃縮して得たPTAでは、酸化体の量が増大していることが原因であると考えられる。なお、ろ液から取り出したPTAのみを用いて、上記と同様に吸光度を測定し、吸光係数  $\epsilon$  を算出すると5556.4338であり、非常に高い値を示した。このことから、活性炭処理、ろ液濃縮という操作では、PTAを精製できないことがわかる。

[0057] (2)微量金属分析

合成例1で得られた直後のPTA(対照)、並びに実施例1および比較例1～3で精製したそれぞれのPTAに含まれるLi、Mg、Ca、Fe、Cu、Zn、Ti、Sn、NaおよびKの各金属量を、下記手法により分析した。結果を表2に示す。

微量金属分析は、誘導結合プラズマ発光分析装置(Vista-Pro、セイコーインスツルメンス社製)を用い、PTA200mgを硝酸3mL、硫酸1mLでマイクロウェーブ分解後、20g(100倍希釈)で回収し、ICP発光にて測定した。

[0058] [表2]

|      | 金属含有量(ppm) |    |     |     |    |    |    |    |    |    |
|------|------------|----|-----|-----|----|----|----|----|----|----|
|      | Li         | Mg | Ca  | Fe  | Cu | Zn | Ti | Sn | Na | K  |
| 実施例1 | <1         | <1 | <1  | <1  | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| 比較例1 | <1         | <1 | <1  | <1  | <1 | <1 | 32 | <1 | <1 | <1 |
| 比較例2 | <1         | <1 | <1  | <1  | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| 比較例3 | <1         | <1 | <1  | <1  | <1 | <1 | 41 | <1 | <1 | <1 |
| 対照   | <1         | <1 | 2.7 | 1.7 | <1 | <1 | 56 | <1 | 2  | <1 |

[0059] 表2に示されるように、対照として用いた合成直後のPTAには、製造時に人為的あるいは装置的に混入したと思われるCa、Fe、Naを含み、さらに触媒として加えたチタンアルコシキドに由来するTiが比較的多く含まれていることがわかる。

これに対し、活性炭処理および再結晶処理を行った実施例1のPTAは、残存金属分がLi、Mg、Ca、Fe、Cu、Zn、Ti、Sn、NaおよびKの全てにおいて1ppm以下となっていることがわかる。

また、再結晶処理のみの比較例1およびセライト処理のみの比較例3で得られたPTAでは、残存Tiを十分に除去できていないことがわかる。

一方、活性炭処理のみを行った比較例2では、実施例1同様全ての金属分が1ppm以下となっていることから、微量金属分の除去には、活性炭処理が効果を発揮する

ことが伺える。

以上示したように、PTAに含まれる酸化体および微量金属成分の双方を、簡便かつ効率的に除去する方法として、活性炭処理および再結晶処理の2つの処理を施す実施例1の精製方法が最適であることがわかる。

[0060] [実施例2～7、比較例4, 5]

活性炭の使用量を、0. 2g (PTAに対して1質量%, 比較例4)、0. 4g (同2質量%, 比較例5)、0. 8g (同4質量%, 実施例2)、1. 2g (同6質量%, 実施例3)、1. 6g (同8質量%, 実施例4)、2. 0g (同10質量%, 実施例5)、3. 0g (同15質量%, 実施例6)、4. 0g (同20質量%, 実施例7)に代えた以外は、実施例1と同様にして、PTAを精製した。実施例2～7および比較例4, 5におけるPTAの回収量および回収率を表3に示す。なお、実施例2～7および比較例4, 5で得られたPTAは、全て白色固体であった。

さらに、実施例2～7および比較例4, 5で精製した各PTAについて、上記の微量金属成分を測定した。結果を併せて表3に示す。

[0061] [表3]

|      | 活性炭<br>(質量%) | 回収量<br>(g) | 回収率<br>(%) | 金属含有量(ppm) |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|------|--------------|------------|------------|------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
|      |              |            |            | Li         | Mg | Ca | Fe | Cu | Zn | Ti | Sn | Na | K  |    |
| 比較例4 | 1            | 19.42      | 97.1       | <1         | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | 6  | <1 | <1 | <1 |
| 比較例5 | 2            | 19.44      | 97.2       | <1         | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | 2  | <1 | <1 | <1 |
| 実施例2 | 4            | 19.22      | 96.1       | <1         | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| 実施例3 | 6            | 19.42      | 97.1       | <1         | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| 実施例4 | 8            | 19.33      | 96.7       | <1         | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| 実施例5 | 10           | 19.33      | 96.7       | <1         | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| 実施例6 | 15           | 18.03      | 90.2       | <1         | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| 実施例7 | 20           | 16.27      | 81.4       | <1         | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 |

[0062] 表3に示されるように、比較例4, 5の結果から、活性炭処理に使用する活性炭量がPTAに対して4質量%未満であると、残留Tiを十分に除去できないことがわかる。

これに対し、4質量%以上使用している実施例2～7では、Tiを1ppm以下まで削減できていることがわかる。ただし、実施例6, 7の結果から、活性炭量が15質量%を超えると、PTAの回収率が低下することがわかる。

[0063] [実施例8]

実施例1で得られたPTAを、23°C、相対湿度45%の環境下で720日間保存した。この保存後のPTAについて、再度、実施例1と同様の精製を行い、白色固体のPTA 19.30g(回収率96.5%)を得た。720日間保存後のPTA(対照)およびこれを精製して得られたPTAについて、実施例1と同様に、溶液を調製後、UV-VISスペクトルを測定した。UV-VISスペクトル測定において、吸収極大波長が560nm付近に現れた酸化体に起因する吸光度Aおよび吸光係数 $\epsilon$ を表4に示す。

[0064] [表4]

|      | $\lambda_{\max}$<br>(nm) | 吸光係数 $\epsilon$ |
|------|--------------------------|-----------------|
| 実施例8 | 560                      | 27.8090         |
| 対照   | 560                      | 409.4214        |

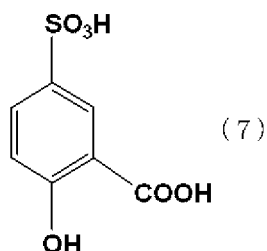
[0065] 表4に示されるように、実施例1による精製後、上記環境下で720日間保存したPTAの吸光係数 $\epsilon$ は409.4214と非常に高い値を示し、保存中、空気酸化などにより生成した酸化体が多く含まれていることがわかる。このPTAを、活性炭処理および再結晶処理にて精製したPTAの $\epsilon$ は27.8090と実施例1と同等の値を示し、酸化体が多く含まれているPTAであっても、本発明の精製方法で純度の高いPTAとし得ることがわかる。

[0066] [2]電荷輸送性ワニスおよび電荷輸送性薄膜

[実施例9]

実施例1で精製したPTA 0.0500g(0.1130mmol)と、式(7)に示される5-スルホサリチル酸(5-SSA) 0.0986g(0.4520mmol)とを、窒素雰囲気下、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 0.8757gに完全に溶解させた。得られた溶液にシクロヘキサノール(c-HexOH) 2.6270gを加えて攪拌し、電荷輸送性ワニスを調製した(固形分4.2%)。

[0067] [化13]



## [0068] [実施例10]

実施例1で得られたPTAを室温23℃、湿度45%で370日間保存した。370日間保存したPTAは、実施例1と同様にして、溶液を調製後、UV-VISスペクトルを測定し、吸収極大波長560nm付近に現れた酸化体に起因する吸光係数 $\epsilon$ を算出したところ、211.8242と高い値を示し、酸化体が多く含まれていることがわかった。なお、370日間保存後のPTAは、既に活性炭処理、セライトろ過、再結晶工程からなる精製を施していることから、微量金属成分およびそれらの含有量は実施例1と同一であり、酸化体の含有量だけが異なっている。

このPTAを用い、実施例9と同様にして電荷輸送性ワニスを調製した。

## [0069] [実施例11]

実施例8で精製したPTAを用い、実施例9と同様にして電荷輸送性ワニスを調製した。

## [0070] [比較例6]

実施例8で調製し、精製に使用した720日間保存後のPTAを用い、実施例9と同様にして電荷輸送性ワニスを調製した。なお、このPTAの吸収極大波長560nm付近に現れた酸化体に起因する吸光係数 $\epsilon$ は上述のとおり、409.4214である。このPTAも、既に活性炭処理、セライトろ過、再結晶工程からなる精製を施していることから、微量金属成分およびそれらの含有量は実施例1と同一であり、酸化体の含有量だけが異なっている。

[0071] 上記実施例9～11および比較例6で調製した各電荷輸送性ワニスを、ITO付きガラス基板上にスピコート法にて塗布し、30nmの正孔輸送性薄膜を形成した。

これらの薄膜について、原子間力顕微鏡(AFM、ナノスコープIV型 デイメンション3100、ビーコインstrument社デジタルInstrument製)にて観察を行うとともに、 $5 \times 5 \mu\text{m}$ の範囲で表面平均粗さ(Ra)を測定した。なお、AFM測定は、走査が1Hz、zレンジが100nmとしてTapping法を使用して行った。

図1に実施例9のAFM図を、図2に実施例10のAFM図を、図3に比較例6のAFM図を示す。また、実施例9～11および比較例6のRa値を表5に示す。

## [0072] [表5]

|       | 吸光係数<br>$\epsilon$ | Ra<br>(nm) |
|-------|--------------------|------------|
| 実施例9  | 28.4540            | 0.270      |
| 実施例10 | 211.8242           | 0.286      |
| 実施例11 | 27.8090            | 0.261      |
| 比較例6  | 409.4214           | 6.302      |

[0073] 表4に示されるように、酸化体に由来する560nmでの $\epsilon$ が実施例1の初期値では28.4540であったのに対し、370日保存した同PTAは211.8242、720日保存したPTAは409.4214となり、PTAが空気中で経時的に酸化されていることがわかる。

比較例6の結果に示されるように、吸光係数 $\epsilon$ が409.4214と、酸化体を多く含むPTAを使用した電荷輸送性ワニスから得られた電荷輸送性薄膜のRaは、6.302nmとなり、実施例9～10のRaと比べて約20倍程粗くなっていることがわかる。

また、図1、2と図3とを比較すると、比較例6の薄膜を示した図3では、電荷輸送性薄膜の膜表面に海島状に局在化する1 $\mu$ m前後の異物が発生していることがわかる。これらの結果から、酸化体が一定量以上含まれていると、成膜性が著しく悪化することがわかる。

[0074] [3]有機EL素子

[実施例12]

実施例9で調製した電荷輸送性ワニスを、ITO付きガラス基板上にスピコート法にて塗布し、30nmの正孔輸送性薄膜を形成した。その後、薄膜を形成した基板を真空蒸着装置内に導入し、 $\alpha$ -NPD、Alq<sub>3</sub>、LiF、およびAlを順次蒸着し、OLED素子を作製した。膜厚は、それぞれ40nm、60nm、0.5nm、100nmとし、それぞれ $8 \times 10^{-4}$ Pa以下の圧力となってから蒸着操作を行った。その際の蒸着レートはLiF以外の材料については0.3～0.4nm/s、LiFについては0.02～0.04nm/sとした。一連の蒸着操作は全ての層を蒸着するまで真空下で行った。

[0075] [実施例13]

実施例10で調製した電荷輸送性ワニスを用いた以外は、実施例12と同様にしてOLED素子を作製した。

[0076] [実施例14]

実施例11で調製した電荷輸送性ワニスを用いた以外は、実施例12と同様にしてOLED素子を作製した。

[0077] [比較例7]

比較例7で調製した電荷輸送性ワニスを用いた以外は、実施例12と同様にしてOLED素子を作製した。

上記実施例12～14および比較例7で作製したOLED素子について、素子特性を測定した。素子特性、 $I_p$ 、導電率を表6に示す。

[0078] [表6]

|       | 膜厚<br>(nm) | $I_p$<br>(eV) | 導電率<br>$100\text{mA}/\text{cm}^2$<br>( $10^{-7}\text{S}/\text{cm}$ ) | $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 通電時 |                                  |                                | $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 通電時 |                                  |                                | $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 通電時 |                                  |                                |
|-------|------------|---------------|--|-------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
|       |            |               |  | 電圧<br>(V)                     | 輝度<br>( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) | 効率<br>( $\text{cd}/\text{A}$ ) | 電圧<br>(V)                     | 輝度<br>( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) | 効率<br>( $\text{cd}/\text{A}$ ) | 電圧<br>(V)                      | 輝度<br>( $\text{cd}/\text{m}^2$ ) | 効率<br>( $\text{cd}/\text{A}$ ) |
| 実施例12 | 30         | 5.33          | 5.07   | 6.03                          | 382                              | 3.81                           | 7.38                          | 2210                             | 4.41                           | 7.92                           | 4820                             | 4.82                           |
| 実施例13 | 30         | 5.33          | 5.01   | 6.21                          | 389                              | 3.78                           | 7.29                          | 2100                             | 4.35                           | 7.82                           | 4720                             | 4.51                           |
| 実施例14 | 30         | 5.33          | 5.26   | 6.11                          | 377                              | 3.79                           | 7.33                          | 2150                             | 4.38                           | 7.88                           | 4800                             | 4.70                           |
| 比較例7  | 30         | 5.33          | 5.39   | 5.95                          | 361                              | 2.12                           | 7.01                          | 1990                             | 2.26                           | 7.55                           | 4400                             | 2.41                           |

[0079] なお、OLED素子の特性は、有機EL発光効率測定装置(EL1003、プレサイグージ社製)を使用して測定し、発光開始電圧または $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 、 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ および $100\text{mA}/\text{cm}^2$ を閾値とした時の電圧、輝度、発光効率を示した。

導電率は、ITO付きガラス基板上に正孔輸送性薄膜を形成した後、真空蒸着装置内に導入し、Alを100nm蒸着し、膜厚30nm、 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 通電時の電流－電圧特性から算出した。なお、膜厚は表面形状測定装置(DEKTAK3ST、日本真空技術社製)を、 $I_p$ は、光電子分光装置(AC-2、理研計器社製)を使用して測定した。

さらに、実施例12で作製したOLED素子を8Vで駆動した時の発光面を図4に、実施例13で作製したOLED素子を8Vで駆動した時の発光面を図5に、実施例14で作製したOLED素子を8Vで駆動した時の発光面を図6に、比較例7で作製したOLED素子を8Vで駆動した時の発光面を図7に示す。なお、発光面の観察は、光学顕微鏡ECLIPSE ME600((株)ニコン製)を使用し、倍率10倍で観察し、撮影した。

[0080] 表6に示されるように、吸光係数 $\epsilon$ が409.4214である、酸化体を多く含むPTAから得られた電荷輸送性薄膜を正孔注入層として備える比較例7のOLED素子では、これよりも酸化体の少ないPTAから得られた電荷輸送性薄膜を正孔注入層として備える実施例12～14のOLED素子と比較して、10、50、 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ の全ての閾

値電流において、駆動電圧は低下しているものの、発光効率もかなり低下していることがわかる。有機EL素子特性上、駆動電圧の低下は好ましい現象であるが、発光効率の低下は好ましくない現象である。

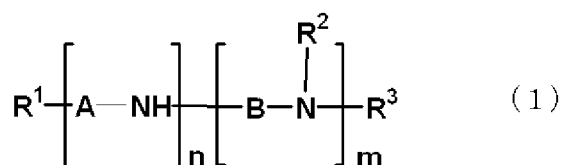
駆動電圧が低下するにも関わらず、発光効率が低下する原因は、図4～7を比較、検討するとわかる。すなわち、実施例12～14で作製したOLED素子では、図4～6に示されるように、駆動して発光している発光面が均一であることが確認できる。一方、比較例7で作製したOLED素子では、図7に示されるように、発光面内でダークスポットあるいは輝点などが多く、発光面が不均一であることが確認できる。すなわち、比較例7のOLED素子では、ダークスポットや輝点部分に電荷が集中し、駆動電圧は低下するものの、面内での発光均一性が損なわれるために発光効率が低下していると考えられる。ダークスポットや輝点などの電界発光における不均一部分は、正孔注入層の表面粗さに関係しているものと推測されるが、当該部分は、有機EL素子の電気短絡を促進し、発光ムラの原因となり、プロセスマージンを拡大し、安価で生産効率のよい有機EL素子が提供できなくなる要因の一つである。

なお、実施例14から明らかなように、酸化体が多量に生じたPTAであっても、本発明の精製方法を用いて再度精製して使用すれば、もともと酸化体が少ないPTAを用いた実施例12と同程度の良好な素子特性を発揮するOLED素子が得られることがわかる。

## 請求の範囲

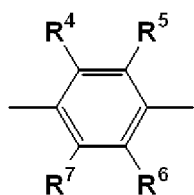
- [1] 製造後の未精製の式(1)で表されるオリゴアニリン化合物を、溶媒に溶かしてオリゴアニリン化合物含有溶液を調製し、このオリゴアニリン化合物含有溶液を、前記オリゴアニリン化合物に対して4~20質量%の活性炭で処理した後、さらに再結晶処理し、560nmにおける吸光係数  $\epsilon$  が30以下である式(1)で表されるオリゴアニリン化合物を得ることを特徴とするオリゴアニリン化合物の精製方法。

[化1]

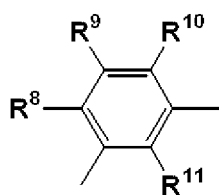


(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ独立して、水素、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、シラノール基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、リン酸エステル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、ニトロ基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基またはスルホン基を示し、AおよびBは、それぞれ独立して、下記一般式(2)または(3)

[化2]



(2)



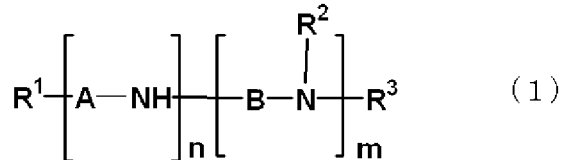
(3)

で表される二価の基であり、 $R^4 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して、水素、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、シラノール基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、リン酸エステル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、ニトロ基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基またはスルホン基を示し、mおよびnは、それぞれ独立して、1以上の整数で、 $m + n \leq 20$ を満足する。)

- [2] 酸化体を含み、560nmにおける吸光係数  $\epsilon$  が80~1000である式(1)で表されるオリゴアニリン化合物を、溶媒に溶かしてオリゴアニリン含有溶液を調製し、このオリゴ

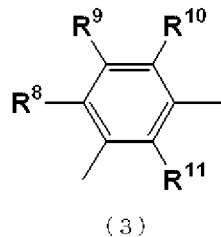
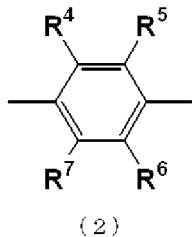
アニリン含有溶液を、前記オリゴアニリン化合物に対して4～20質量%の活性炭で処理した後、さらに再結晶処理し、560nmにおける吸光係数  $\epsilon$  が30以下である式(1)で表されるオリゴアニリン化合物を得ることを特徴とするオリゴアニリン化合物の精製方法。

[化3]



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ独立して、水素、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、シラノール基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、リン酸エステル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、ニトロ基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基またはスルホン基を示し、AおよびBは、それぞれ独立して、下記一般式(2)または(3)

[化4]



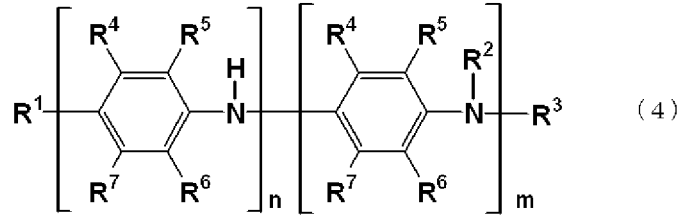
で表される二価の基であり、 $R^4 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して、水素、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、シラノール基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、リン酸エステル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、ニトロ基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基またはスルホン基を示し、mおよびnは、それぞれ独立して、1以上の整数で、 $m+n \leq 20$ を満足する。)

[3] Li、Mg、Ca、Fe、Cu、Zn、Ti、Sn、NaおよびKの各金属成分の含有量が1ppm以下である式(1)で表されるオリゴアニリン化合物を得る請求項1または2記載のオリゴアニリン化合物の精製方法。

[4] 前記オリゴアニリン化合物が、式(4)で表されるオリゴアニリン化合物である請求項

1～3のいずれか1項記載のオリゴアニリン化合物の精製方法。

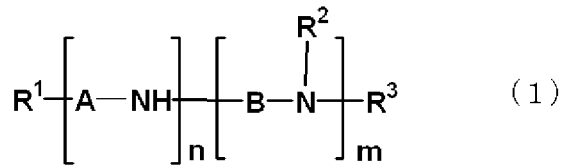
[化5]



(式中、 $R^1 \sim R^7$ 、 $m$ 、 $n$ は、前記と同じ意味を示す。)

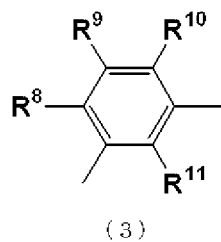
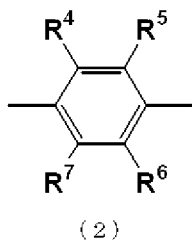
- [5] Li、Mg、Ca、Fe、Cu、Zn、Ti、Sn、NaおよびKの各金属成分の含有量が1ppm以下であることを特徴とする式(1)で表されるオリゴアニリン化合物。

[化6]



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ独立して、水素、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、シラノール基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、リン酸エステル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、ニトロ基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基またはスルホン基を示し、AおよびBは、それぞれ独立して、下記一般式(2)または(3)

[化7]



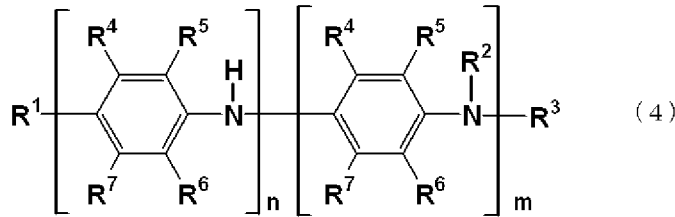
で表される二価の基であり、 $R^4 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して、水素、水酸基、ハロゲン基、アミノ基、シラノール基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、リン酸エステル基、エステル基、チオエステル基、アミド基、ニトロ基、一価炭化水素基、オルガノオキシ基、オルガノアミノ基、オルガノシリル基、オルガノチオ基、アシル基またはスルホン基を示し、 $m$ および $n$ は、それぞれ独立して、1以上の整数で、 $m+$

$n \leq 20$ を満足する。)

[6] 560nmにおける吸光係数  $\epsilon$  が、400以下である請求項5記載のオリゴアニリン化合物。

[7] 式(4)で表される請求項5または6記載のオリゴアニリン化合物。

[化8]



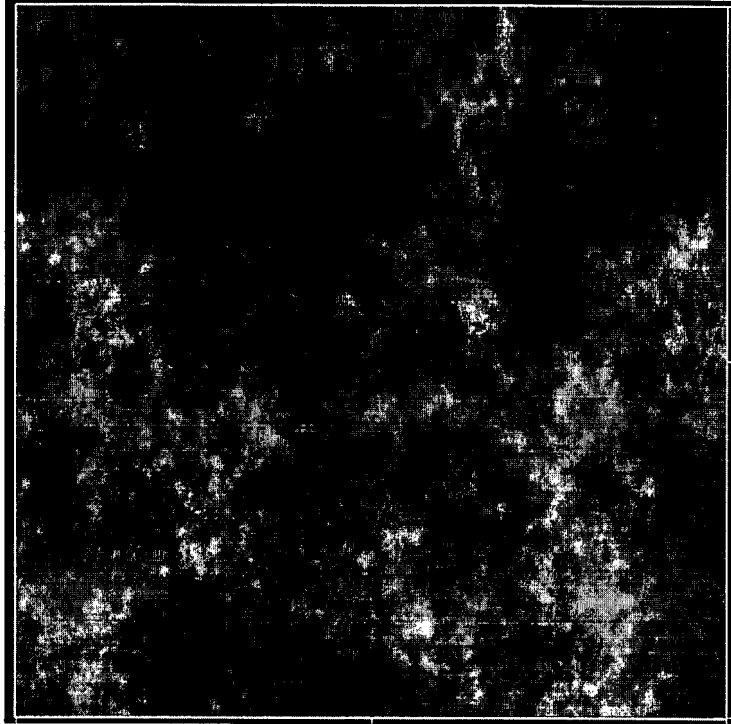
(式中、 $R^1 \sim R^7$ 、 $m$ 、 $n$ は、前記と同じ意味を示す。)

[8] 請求項5～7のいずれかに記載のオリゴアニリン化合物を含むことを特徴とする電荷輸送性ワニス。

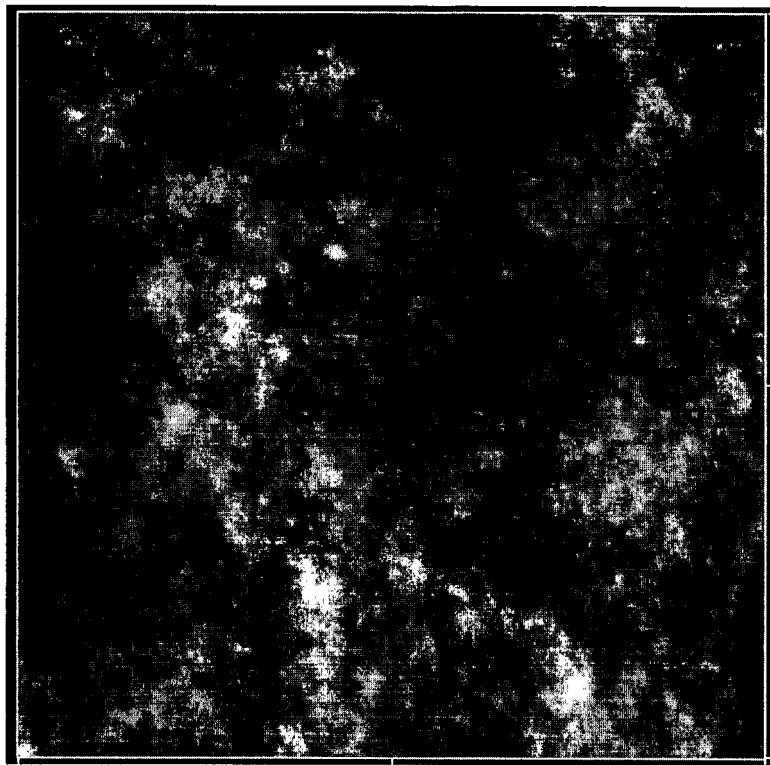
[9] 請求項8記載の電荷輸送性ワニスから作製され、表面平均粗さ $R_a$ が1nm以下であることを特徴とする電荷輸送性薄膜。

[10] 請求項9記載の電荷輸送性薄膜を備えることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

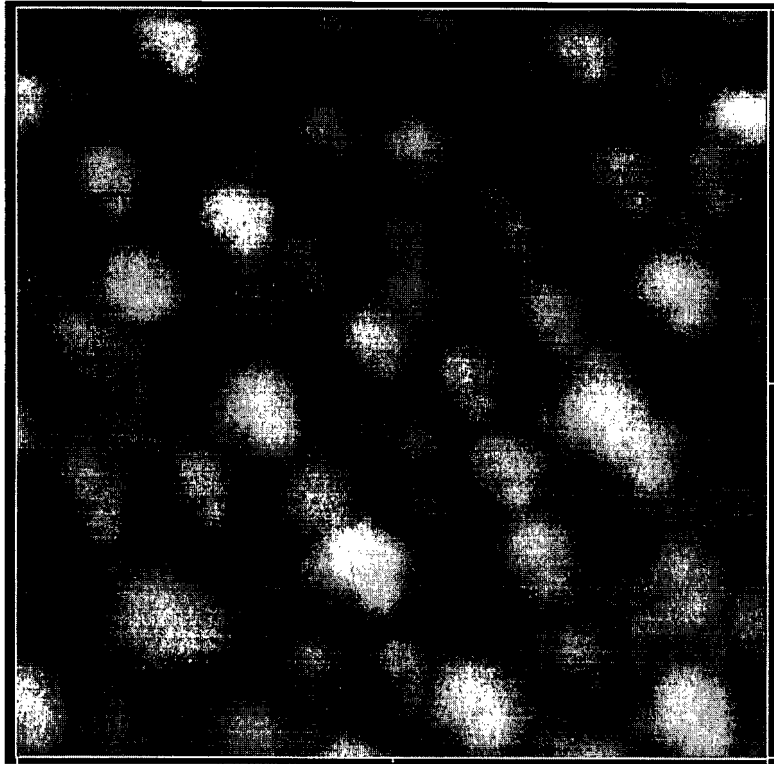
[図1]



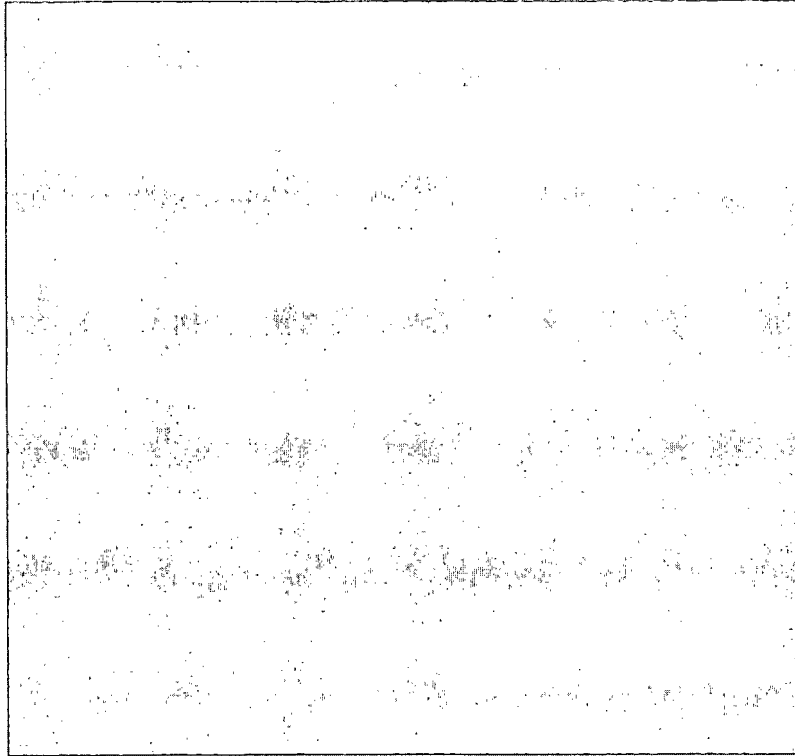
[図2]



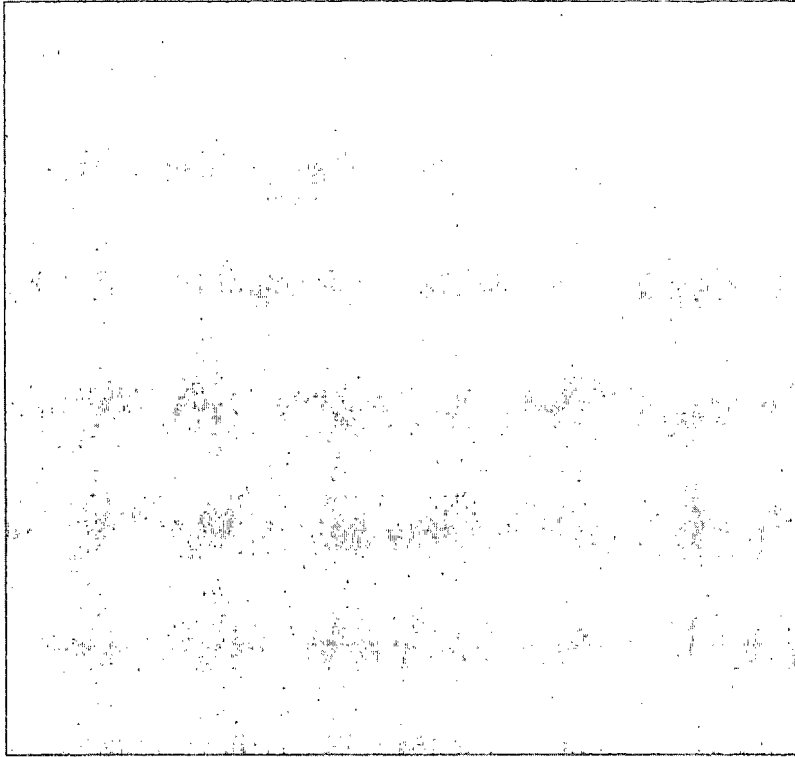
[図3]



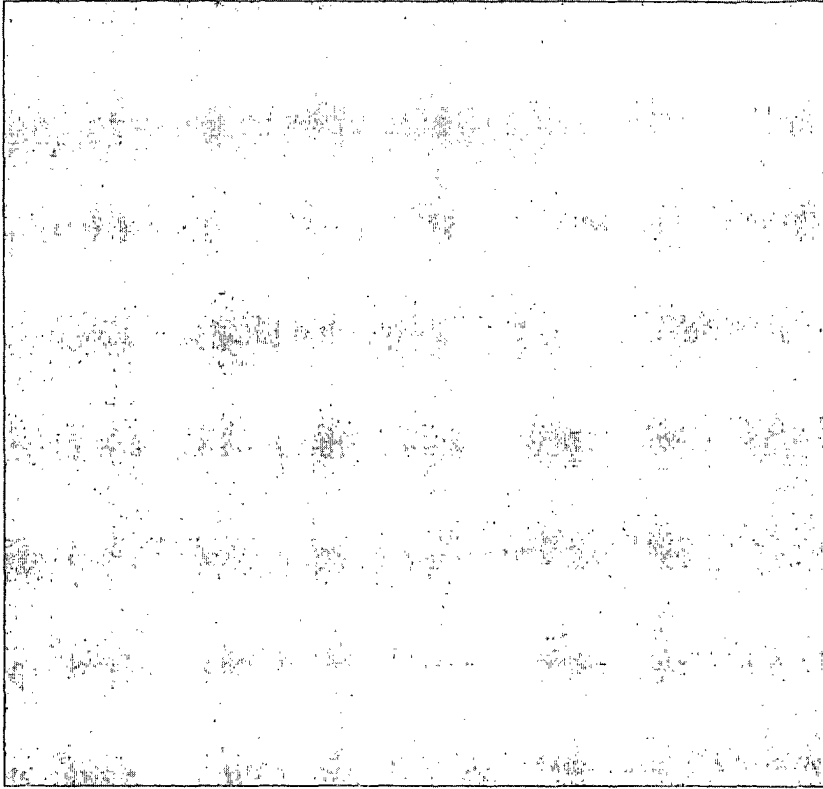
[図4]



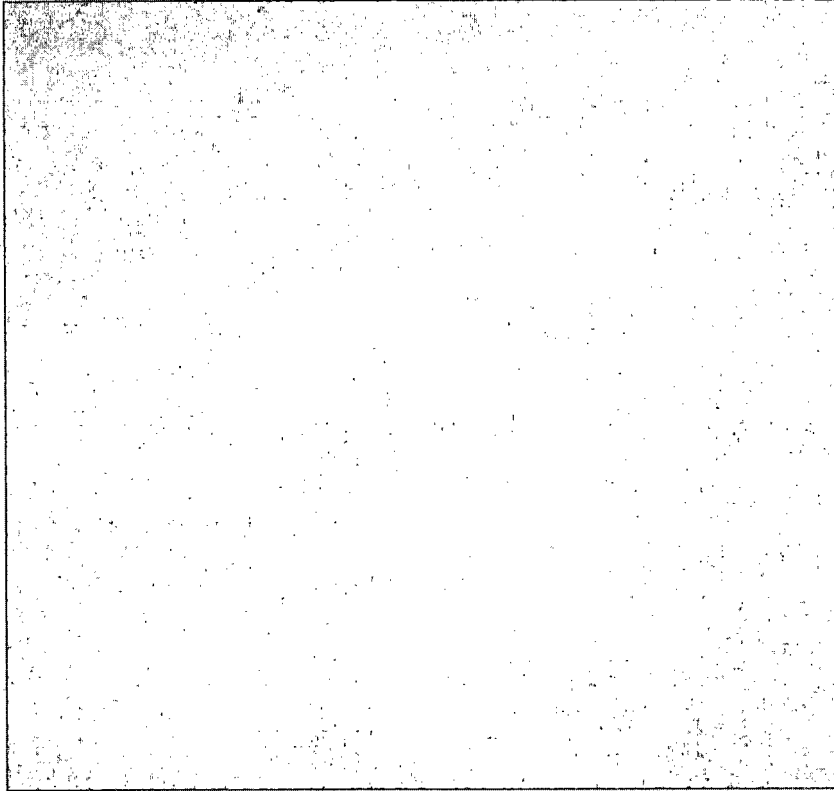
[図5]



[図6]



[図7]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/012454

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08G73/02, C07C209/84, 211/54, H01B1/12, H05B33/14, 33/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08G73/00-26, C07C209/84, 211/54-56, H01B1/12, H05B33/14, 33/22-24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2005 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2005 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2005 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG), JSTPlus (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X<br>Y    | JP 62-10108 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha),<br>19 January, 1987 (19.01.87),<br>Claims; page 1, right column, line 6 to page 2, upper left column, line 14, lower left column, lines 10 to 15, lower right column, line 16 to page 3, upper left column, line 9; examples (Family: none) | 5-7<br>1-4, 8-10      |
| Y         | WO 03/71559 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.),<br>28 August, 2003 (28.08.03),<br>Page 1, lines 5 to 12; page 2, lines 8 to 19;<br>page 7, line 28 to page 8, line 8; examples;<br>Claims<br>& EP 1477993 A1   | 1-10                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
15 August, 2005 (15.08.05)Date of mailing of the international search report  
06 September, 2005 (06.09.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/012454

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y<br>A    | WO 2004/43117 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.),<br>21 May, 2004 (21.05.04),<br>page 1, lines 5 to 7; page 7, lines 13 to 19;<br>examples; Claims<br>(Family: none)   | 9<br>1-8, 10          |
| A         | JP 6-239996 A (Korea Research Institute of Chemical Technology),<br>30 August, 1994 (30.08.94),<br>Claims; examples<br>& US 5500474 A1                      & US 5510532 A1<br>& KR 9611717 B                      & KR 9611916 B | 1-10                  |
| A         | US 5641859 A (NATIONAL SCIENCE COUNCIL OF TAIWAN),<br>24 June, 1997 (24.06.97),<br>Column 2, line 60 to column 3, line 62;<br>column 4, line 64 to column 5, line 5;<br>examples; Claims<br>(Family: none)                        | 1-10                  |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl.<sup>7</sup> C08G73/02, C07C209/84, 211/54, H01B1/12, H05B33/14, 33/22

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl.<sup>7</sup> C08G73/00-26, C07C209/84, 211/54-56, H01B1/12, H05B33/14, 33/22-24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
 WPI(DIALOG), JSTPlus(JOIS)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X<br>Y          | JP 62-10108 A (昭和電工株式会社) 1987.01.19, 特許請求の範囲,<br>第1頁右欄第6行-第2頁左上欄第14行, 第2頁左下欄第10-<br>15行, 第2頁右下欄第16行-第3頁左上欄第9行, 実施例 (フ<br>ァミリーなし)      | 5-7<br>1-4, 8-10 |
| Y               | WO 03/71559 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 2003.08.28,<br>第1頁第5-12行, 第2頁第8-19行, 第7頁第28行-第8<br>頁第8行, 実施例, 請求の範囲 & EP 1477993 A1 | 1-10             |

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー  
 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 15.08.2005  
 国際調査報告の発送日 06.9.2005

|   |  |     |      |
|---|--|-----|------|
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/J P)<br>郵便番号100-8915<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員)<br>富士 良宏<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3457 | 4 J | 8830 |
|---|--|-----|------|

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |   |                  |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| Y<br>A                | WO 2004/43117 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 2004.05.21,<br>第1頁第5-7行, 第7頁第13-19行, 実施例, 請求の範囲 (ファミリーなし)               | 9<br>1-8, 10     |
| A                     | JP 6-239996 A (財団法人韓国化学研究所) 1994.08.30, 特許請求の<br>範囲, 実施例 & US 5500474 A1 & US 5510532 A1 & KR 9611717 B &<br>KR 9611916 B   | 1-10             |
| A                     | US 5641859 A (NATIONAL SCIENCE COUNCIL OF TAIWAN) 1997.06.24,<br>第2欄第60行-第3欄第62行, 第4欄第64行-第5欄第5行,<br>実施例, 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-10             |