

發明專利說明書

公告本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：096133269

C07C 211/56 (2006.01)

C08G 73/00 (2006.01)

C09D 179/00 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

※申請日期：96 年 09 月 06 日

※IPC 分類：

C09D 5/24 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 低聚苯胺化合物及其利用
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 日產化學工業股份有限公司

(英) NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

代表人：(中) 1. 藤本修一郎

(英) 1. FUJIMOTO, NOBUICHIRO

地 址：(中) 日本國東京都千代田區神田錦町三丁目七番地一

(英) 7-1, Kandanishiki-cho 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 吉本卓司

(英) YOSHIMOTO, TAKUJI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 加藤拓

(英) KATO, TAKU

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

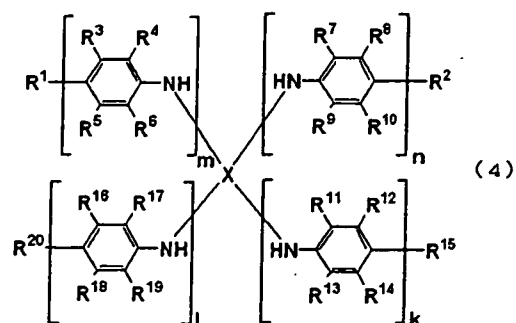
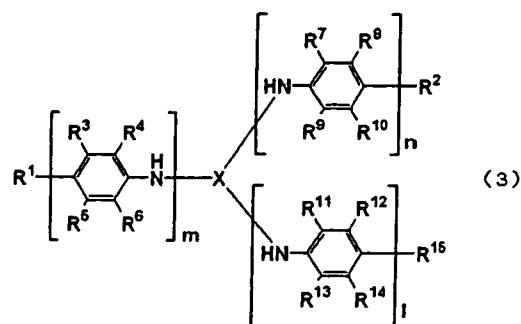
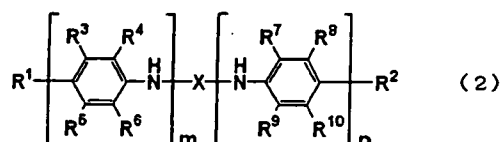
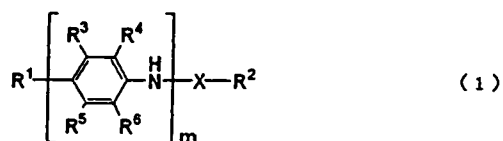
1. 日本 ; 2006/09/13 ; 2006-247605 ☒ 有主張優先權

767557

五、中文發明摘要

發明之名稱：低聚苯胺化合物及其利用

本發明之以式（1）、（2）、（3）或（4）所示之低聚苯胺化合物，係對低極性溶劑具高溶解性，適用於 OLED 元件時，可實現低驅動電壓等優異元件特性，亦適用為電荷輸送性物質。



（式中， $R^1 \sim R^{20}$ 分別獨立表示氫原子、鹵素原子、羥基、氨基、矽烷醇基、硫醇基、羧基、磺酸基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、醯胺基、硝基、一價烴基、有機氧基、有機胺基、有機矽烷基、有機硫基、醯基或砒基， m 、 n 、 l 以及 k 係分別滿足 $1 \leq m \leq 20$ 、 $1 \leq n \leq 20$ 、 $1 \leq l \leq 20$ 、 $1 \leq k \leq 20$ 之整數， X 係表示芳基氟。）

六、英文發明摘要

發明之名稱：

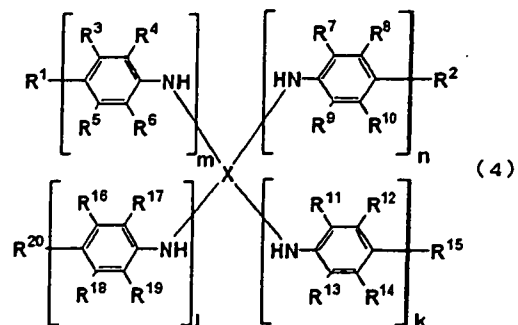
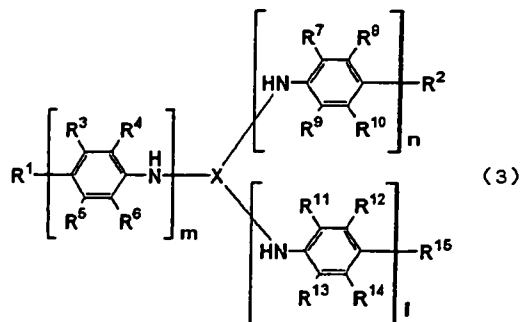
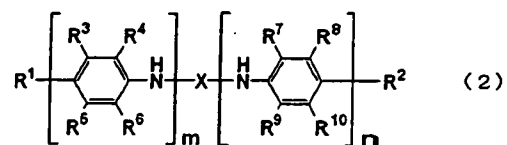
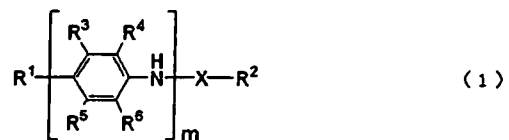
七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

[化 1]



九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於低聚苯胺化合物及其利用，進而詳述係關於含芳基氟之低聚苯胺化合物，及將該化合物利用為電荷輸送性物質。其利用係包含含有該化合物之清漆，使用該化合物而形成之電荷輸送性薄膜，以及使用該電荷輸送性薄膜之有機電致發光（以下略稱作有機 EL）元件等。

【先前技術】

於低分子有機 EL（以下略稱作 OLED）元件，被報告有藉由設置做為電洞注入層之銅酞菁（CuPC）層，而可提升驅動電壓低下及增加發光效率等初期特性，進而可實現增加壽命之特性（非專利文件 1：Applied Physics Letters，美國，1996 年，69 卷 p.2160-2162）。

另一方面，使用高分子發光材料之有機 EL（以下略稱作 PLED）元件，被報告有因使用由聚苯胺系材料（專利文件 1：特開平 3-273087 號公報、非專利文件 2：Nature，英國，1992 年，第 357 卷 p.477-479），及聚噻吩系材料（非專利文件 3：Applied Physics Letters，美國，1998 年，72 卷 p.2660-2662）所構成之薄膜做為電洞傳輸層，而可獲得與 OLED 元件相同之效果。

近年來，由於利用高溶解性之低分子低聚苯胺系材料及低聚噻吩系材料，而報告有發現了可使其完全溶解於有機溶劑中，由均一系溶液所形成之電荷輸送性清漆，再藉

由將該清漆所得之電洞注入層插入有機 EL 元件中，而獲得底層基板平坦化效果及優異的 EL 元件特性（專利文件 2：特開 2002-151272 號公報，專利文件 3：國際公開第 2005/043962 號）。

該低分子低聚合物，因其本身黏度低，使用於一般有機溶劑時，於成膜操作時製成範圍變窄，而使用旋轉鍍膜、噴墨式塗布、噴霧塗布等各種塗布方式，及各種燒成條件時，難以進行具高度均一性之成膜作業。然而，藉由使用各種添加溶劑，可調整黏度、沸點及蒸氣壓等，及可使對應於各種塗布方式獲得具高度均一性之成膜面（專利文件 4：國際公開第 2004/043117 號，專利文件 5：國際公開第 2005/107335 號）。

如此即便進行各種溶劑之添加仍未引起固體析出，而可維持均一溶液性的理由係來自於該低分子低聚合化合物之高溶解性及非凝結性。因此，於塗布性電荷傳輸物質中，其溶解特性是非常重要的。

近來，由於噴墨式塗布裝置之耐溶劑性，及絕緣膜、阻隔層等基板上之構造物會產生耐溶劑特性等問題，而特別希望尋求使用以低極性溶劑之電荷輸送清漆進行塗布之方法。

非專利文件 1：Applied Physics Letters，美國，1996 年，69 卷 p.2160-2162

非專利文件 2：Nature，英國，1992 年，第 357 卷 p.477-479

非專利文件 3：Applied Physics Letters，美國，1998 年，72 卷 p.2660-2662

專利文件 1：特開平 3-273087 號公報

專利文件 2：特開 2002-151272 號公報

專利文件 3：國際公開第 2005/043962 號

專利文件 4：國際公開第 2004/043117 號

專利文件 5：國際公開第 2005/107335 號

【發明內容】

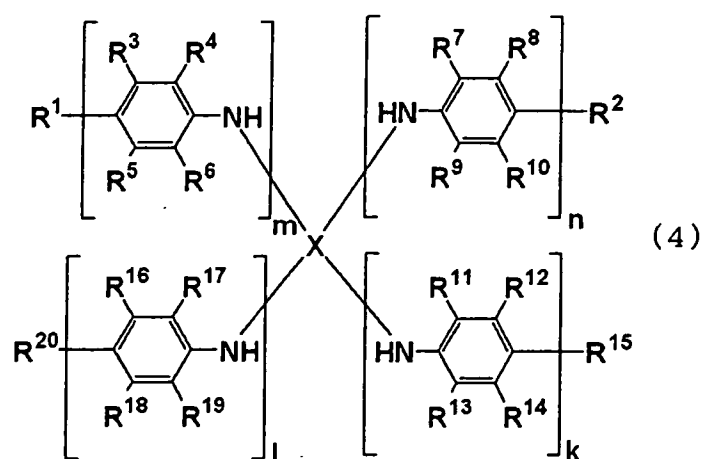
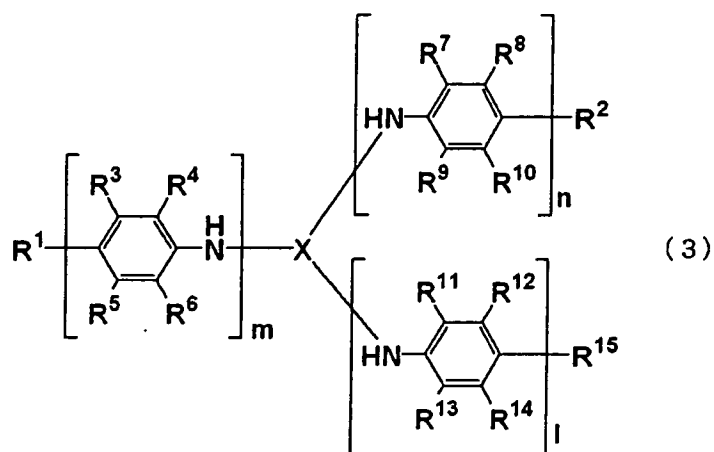
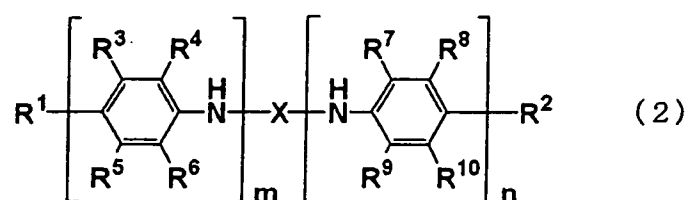
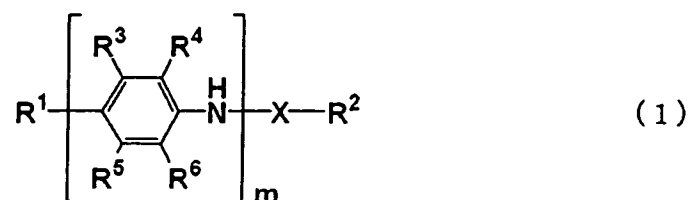
本發明有鑑於上述現況，以提供對低極性溶劑具高溶解性且適用於 OLED 元件時，可實現低驅動電壓等優異元件特性，亦適用為電荷輸送性物質之低聚苯胺化合物為目的。

本發明之發明者們，為達成上述目的重複專心檢討後結果，發現以下述式（1）～（4）所示之含芳基氟之低聚苯胺化合物，係對低極性溶劑具高溶解性，且藉由與電荷接受性物質組合使用而具有高電荷傳輸性，同時使用於 OLED 元件之電洞注入層時，可減低元件之驅動電壓，遂完成本發明。

亦即，本發明係提供

1. 一種低聚苯胺化合物，其係以式（1）、（2）、（3）或（4）表示，

[化 1]

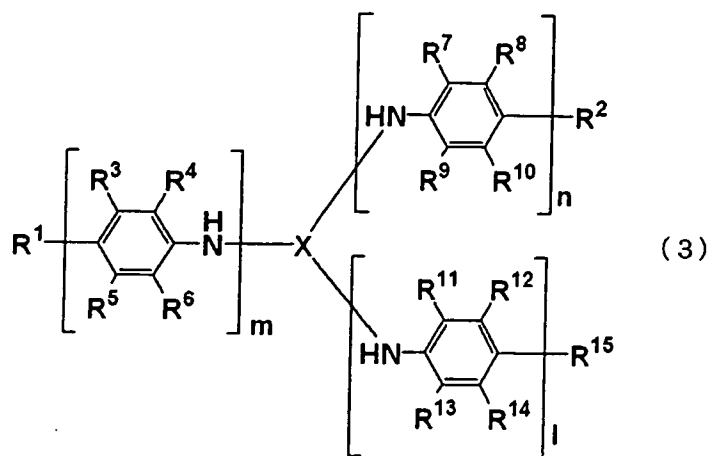
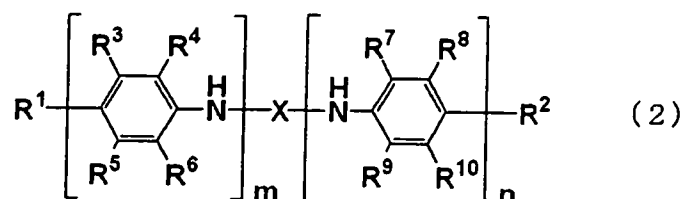
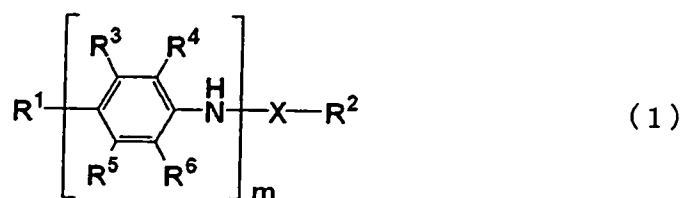


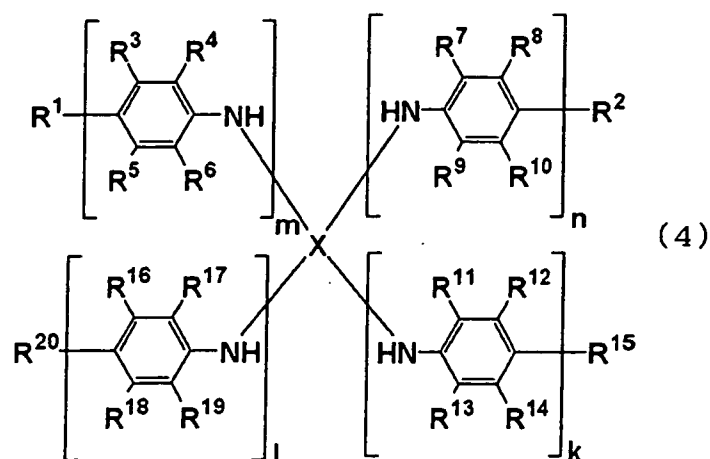
(式中， $R^1 \sim R^{20}$ 分別獨立表示氫原子、鹵素原子、
 羥基、氨基、矽烷醇基、硫醇基、羧基、磷酸基、磷酸酯
 基、酯基、硫酯基、醯胺基、硝基、一價烴基、有機氧基
 、有機胺基、有機矽烷基、有機硫基、醯基或礬基， m 、 n

、 l 以及 k 係分別滿足 $1 \leq m \leq 20$ 、 $1 \leq n \leq 20$ 、 $1 \leq l \leq 20$ 、 $1 \leq k \leq 20$ 之整數， X 係表示芳基氟）。

2. 一種低聚苯胺化合物，其中存在於以式（1）、（2）、（3）或（4）所示之化合物中之 1 級及／或 2 級胺基，係於以式（1）、（2）、（3）或（4）所示之化合物中之芳基氟進行分子間加成而得，

〔化 2〕





(式中， $R^1 \sim R^{20}$ 分別獨立表示氫原子、鹵素原子、
 羥基、氨基、矽烷醇基、硫醇基、羧基、磷酸基、磷酸酯
 基、酯基、硫酯基、醯胺基、硝基、一價烴基、有機氧基
 、有機胺基、有機矽烷基、有機硫基、醯基或磺基， m 、 n
 、 l 以及 k 係分別滿足 $1 \leq m \leq 20$ 、 $1 \leq n \leq 20$ 、 $1 \leq l \leq 20$
 、 $1 \leq k \leq 20$ 之整數， X 係表示芳基氟)。

3. 如第 1 或 2 項之低聚苯胺化合物，其中該 X 係氟
 化聯苯基、氟化苯基、氟化聯萘基或氟化萘基。

4. 如第 1 或 2 項之低聚苯胺化合物，其中該 X 係來
 自全氟聯苯之基、來自全氟苯之基、來自全氟聯萘之基或
 來自全氟萘之基。

5. 一種電荷輸送性清漆，其係含有如第 1 或 2 項之
 低聚苯胺化合物。

6. 一種電荷輸送性薄膜，其係含有如第 1 或 2 項之
 低聚苯胺化合物。

7. 一種電荷輸送性薄膜，其係由如第 5 項之電荷輸
 送性清漆所製作。

8. 一種有機電致發光元件，其係具備如第 6 或 7 項之電荷輸送性薄膜。

9. 一種太陽電池，其係具備如第 6 或 7 項之電荷輸送性薄膜。

本發明之含芳基氟之低聚苯胺化合物，係對以低極性溶劑為首之各種有機溶劑具有高溶解性。因此，含有該低聚苯胺化合物及電荷接受性物質之電荷輸送性物質，可於使用一部分或全量之低極性溶劑後，調製低極性有機溶劑系之電荷輸送性清漆。

藉由使用該低極性有機溶劑系之電荷輸送性清漆，可使用於有溶劑耐性問題之噴墨式塗布裝置，另外，即便於基板上絕緣膜及阻隔層等產生溶劑耐性問題之構造物存在時，亦可製作無問題且具高平坦性之非結晶質固體薄膜。

所得之薄膜因具有高電荷輸送性，可藉由將其使用為電洞注入層或電洞傳輸層，而減低有機 EL 元件之驅動電壓。

進而利用薄膜之高平坦性及高電荷輸送性，而可應用於太陽能電池之電洞傳輸層、燃料電池用電極、電容器電極保護膜及帶電防止膜。

以下針對本發明更詳盡地加以說明。

以式 (1)、(2)、(3) 及 (4) 所示之低聚苯胺化合物中， $R^1 \sim R^{20}$ 分別獨立表示氫原子、鹵素原子、羥基、氨基、矽烷醇基、硫醇基、羧基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、醯胺基、硝基、一價烴基、有機氧基、有

機胺基、有機矽烷基、有機硫基、醯基或砒基。

鹵素原子可舉出氯原子、溴原子、氟原子、碘原子。一價烴基可舉出甲基、乙基、丙基、丁基、第三丁基、己基、辛基、癸基等烷基；環戊基、環己基等環烷基；二環己基等二環烷基；乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、異丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、1或2或3-丁烯基、己烯基等烯基；苯基、二甲苯基、甲苯基、聯苯基、萘基等芳基；苯甲基、苯乙基、苯環己基等芳烷基等。

並且，這些一價烴基之氫原子的一部分或全部，可使用羥基、鹵素原子、氨基、矽烷醇基、硫醇基、羧基、砒基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、醯胺基、硝基、有機氧基、有機胺基、有機矽烷基、有機硫基、醯基、烷基、環烷基、二環烷基、烯基、芳基、芳烷基等進行取代。

有機氧基可舉出烷氧基、烯氧基、芳氧基等，其烷基、烯基、芳基可舉出與前述一價烴基所例舉之相同者。

有機胺基可舉出苯胺基、甲胺基、乙胺基、丙胺基、丁胺基、戊胺基、己胺基、庚胺基、辛胺基、壬胺基、癸胺基、十二胺基等烷胺基；二甲胺基、二乙胺基、二丙胺基、二丁胺基、二戊胺基、二己胺基、二庚胺基、二辛胺基、二壬胺基、二癸胺基等二烷胺基；環己胺基、嗎啉基等。

有機矽烷基可舉出三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、三丙基矽烷基、三丁基矽烷基、三戊基矽烷基、三己基矽烷

基、庚基二甲基矽烷基、己基二甲基矽烷基、辛基二甲基矽烷基、癸基二甲基矽烷基等。

有機硫基可舉出甲基硫基、乙基硫基、丙基硫基、丁基硫基、戊基硫基、己基硫基、庚基硫基、辛基硫基、壬基硫基、癸基硫基、十二基硫基等烷基硫基等。

醯基係可舉出甲醯基、乙醯基、丙醯基、丁醯基、異丁醯基、戊醯基、異戊醯基、苯甲醯基等。

磷酸酯基可舉出 $-P(O)(OQ^1)(OQ^2)$ 。

酯基可舉出 $-C(O)OQ^1$ 、 $-OC(O)Q^1$ 。

硫酯基可舉出 $-C(S)OQ^1$ 、 $-OC(S)Q^1$ 。

醯胺基可舉出 $-C(O)NHQ^1$ 、 $-NHC(O)Q^1$ 、 $-C(O)NQ^1NQ^2$ 、 $-NQ^1C(O)Q^2$ 。

前述之 Q^1 及 Q^2 係代表烷基、烯基或芳基，針對這些物質可舉出與前述一價烴基所例舉之相同者。

前述之一價烴基、有機氧基、有機胺基、有機矽烷基、有機硫基、醯基、磷酸酯基、酯基、硫酯基或醯胺基中之碳數並未特別加以限定，但一般以碳數 1~20 為佳，1~8 更佳。

於前述之各取代基中，以氟原子、碘基、取代或非取代之有機氧基、烷基、有機矽烷基為佳。

又，非取代係意指與氫原子結合。另外，於以上之取代基中，亦可包含相鄰之取代基連結在一起形成環狀之部分。

前述之 X 係表示芳基氟。並未特別限定該芳基，但以

聯苯基、苯基、聯萘基、萘基、蒽基、丁省、聯三苯基、四苯基、吡啶基、聯吡啶基、塞吩基、二塞吩基、吡咯基、二吡咯基、呋喃基、二呋喃基、咪唑基、菲咯啉基、茈基、喹啉基、異喹啉基、噻嗪基、嘧啶基、嘌呤基、吡啶基、吡嗪基、喹啉基、喹唑啉基、酞嗪基、吡啶基、苯呋喃基、苯塞吩基、吡唑基、異噁唑基、異噻唑基、吡唑基、苯異噁唑基、苯異噻唑基、咪唑基、噁唑基、噻唑基、苯咪唑基、苯噁唑基、苯噻唑基等。其中，以聯苯基、苯基、聯萘基、萘基為合適者。

這些芳基其環上可至少有一個氫原子被氟原子取代，針對未被氟原子取代之氫原子可使用其他的取代基進行取代，但為增加低聚苯胺化合物對低極性溶劑之溶解性，由於以環上所有的氫原子被氟原子所取代為佳，以使用來自全氟芳基之基為佳。因此，適合者為來自全氟聯苯之基、來自全氟苯之基、來自全氟聯萘之基或來自全氟萘之基。

其他取代基之具體例可舉出分別獨立的羥基、氫原子、溴原子、碘原子、氨基、矽烷醇基、硫醇基、羧基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、醯胺基、硝基、一價烴基、有機氧基、有機胺基、有機矽烷基、有機硫基、醯基、砒基等。

m 、 n 、 l 以及 k 係表示苯胺基之重複單位數，以分別滿足 $1 \leq m \leq 20$ 、 $1 \leq n \leq 20$ 、 $1 \leq l \leq 20$ 、 $1 \leq k \leq 20$ 之整數為佳， m 、 n 、 l 以及 k 均以 $2 \sim 8$ 為佳， $3 \sim 5$ 更佳。

式 (2) 中，以滿足 $m + n \leq 40$ 為佳，滿足 $4 \leq m + n \leq$

16 更佳，滿足 $6 \leq m + n \leq 10$ 最佳。

式 (3) 中，以滿足 $m + n + 1 \leq 60$ 為佳，滿足 $6 \leq m + n + 1 \leq 24$ 更佳，滿足 $9 \leq m + n + 1 \leq 15$ 最佳。

式 (4) 中，以滿足 $m + n + 1 + k \leq 80$ 為佳，滿足 $8 \leq m + n + 1 + k \leq 32$ 更佳，滿足 $12 \leq m + n + 1 + k \leq 20$ 最佳。

調整在這些範圍內時，除可使其發揮良好的電荷輸送性，亦可容易地確保對各種溶劑的溶解性。

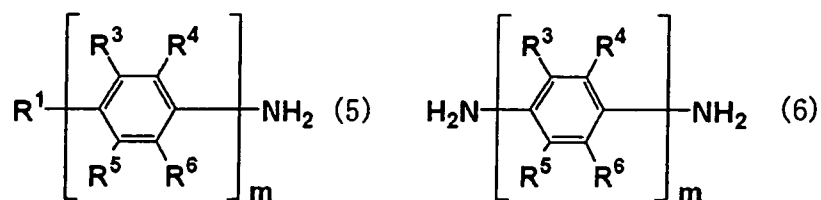
考慮以式 (1)、(2)、(3) 或 (4) 表示之含芳基氟之低聚苯胺化合物，於提高溶解性同時使電荷輸送性平均時，以無分子量分布，換言之分散度為 1 之低聚苯胺化合物為佳。其分子量由於為抑制材料揮發及表現電荷輸送性，下限一般為 200 以上，400 以上更佳，另為增加溶解性，上限一般為 5000 以下，2000 以下更佳。

以式 (1)、(2)、(3) 或 (4) 所示之低聚苯胺化合物，於其中存在 2 級胺基及／或 1 級胺基時，該 1 級胺基亦可為於其他之低聚苯胺化合物之芳基氟分子間進行加成而得之構造。

以上述 (1) ~ (4) 所示之芳基磺酸化合物之製造方法，可舉出例如以下之方法。

亦即，對於下述低聚苯胺化合物 (5) 或 (6) 之氨基，給予上述之式 (1) 中之芳基氟基 X 之試藥並使其作用。反應之方法並未特別限定，例如可使用一般性的親核取代反應。

[化 3]



($\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 與前述相同。)

使與低聚苯胺衍生物 (5) 或 (6) 之 NH 基反應 (交聯) 之試藥可舉出例如全氟聯苯、全氟苯、全氟聯萘、全氟萘等。

另外，使用含 3 個以上之氟原子之芳香族烴化合物時，因該化合物係作用為交聯試藥，亦可得以芳基氟基所進行交聯之化合物。使用具有 q ($3 \leq q$) 個以上之氟原子 (交聯份) 之試藥時，將式 (5) 之化合物進行 ($q-1$) 量化時，合適之試藥使用量相對於式 (5) 之化合物為 $1 / (q-1)$ 倍莫耳。

使低聚苯胺衍生物 (5) 或 (6) 與前述之試藥進行反應時，亦可使用觸媒。觸媒可使用例如鋰、鉀、氫化鋰、氫化鈉、第三丁氧基鋰、第三丁氧基鈉、第三丁氧基鉀、二異丙醯胺鋰、正丁基鋰、第二丁基鋰、第三丁基鋰、六甲基二矽基胺基鋰、六甲基二矽基胺基鈉、六甲基二矽基胺基鉀、氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋇、氧化鋇、碳酸鋰、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸銨、碳酸鈣、碳酸氫鈉、三乙基胺、二異丙基乙基胺、四甲基乙烯基二胺、三乙烯基二胺、砒啶、二甲基胺砒啶、咪唑等鹽基；鹽酸、硫酸、五氧化二磷、氯化鋁 (III)、三氟化硼二乙基醚

錯合物、二氯化乙鋁、氯化二乙鋁等脫水聚合劑等，其中，以氫化鈉、碳酸鈉、碳酸鉀為佳。這些觸媒的使用量並無特別限制，以使用相對於式（5）或式（6）之化合物為1.0～1.5倍莫耳為佳。

反應溶劑以非質子性極性有機溶劑為佳，例如適合的有N,N-二甲基甲醯胺（DMF）、N,N-二甲基乙醯胺（DMAc）、N-甲基吡咯酮（NMP）、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮（DMI）、二甲基亞砷（DMSO）、四氫呋喃（THF）、二噁烷等。其中合適的有二噁烷、NMP。

反應溫度一般自-50℃至所使用之溶劑的沸點均可，但以0～140℃為佳。反應時間一般為0.1～100小時。

完成反應後，去除反應溶劑，再以固-液萃取或液-液萃取而去除無機鹽，且可藉由再結晶、二氧化矽凝膠管柱層析法等進行純化。

上述反應之結果，存在於反應生成物之2級胺基，及／或存在1級胺基時，該1級胺基，有時可進而得自於其他反應生成物之芳基氟分子間進行加成而得之化合物。

與本發明有關之電荷輸送性清漆，其電荷輸送性物質，係包含以式（1）～（4）表示之低聚苯胺化合物，或存在於以式（1）、（2）、（3）或（4）所示之化合物中之2級胺基，及／或存在1級胺基時，該1級胺基係於以式（1）、（2）、（3）或（4）所示之化合物中之芳基氟進行分子間加成所得之低聚苯胺化合物。

此處所指之電荷輸送性清漆，係將做為電荷輸送性機

構之本體，為由本發明之低聚苯胺化合物所構成之電荷輸送性物質，或將該電荷輸送物質以及電子與電洞接受性摻雜物質所構成之電荷輸送性有機材料，溶解或分散於至少一種之溶劑中而成者。

電荷輸送性與導電性同義，均係指電洞傳輸性、電子傳輸性、電洞及電子之兩電荷傳輸性之意。本發明之電荷輸送性清漆，可為其本身具電荷傳輸性者，亦可為使用清漆後所得之固體膜具電荷傳輸性者。

為提升本發明之電荷輸送性清漆之電荷傳輸能等特性，可因應需求而加以使用之電荷接受性摻雜物質，對於電洞傳輸物質可使用電子接受性摻雜物質，對於電子傳輸性物質可使用電洞接受性摻雜物質，但以具高電荷接受性者為佳。有關電荷接受性摻雜物質之溶解性，若為可溶解於使用在清漆之至少一種之溶劑中者則無特別限制。

電子接受性摻雜物質之具體例可舉出氯化氫、硫酸、硝酸、磷酸等無機強酸；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 ）、五氟化砷（Ⅴ）（ AsF_5 ）、五氟化磷（ PF_5 ）、三個（4-溴苯基）鋁六氟銻酸鹽（ TBPAAH ）等路易斯酸；苯磺酸、甲苯磺酸、樟腦磺酸、羥基苯磺酸、磺基水楊酸、十二基苯磺酸、聚苯乙烯基磺酸、記載於國際公開第 2005/000832 號之 1,4-苯並二噁烷磺酸衍生物、記載於國際公開第 2006/025342

號之芳基磺酸衍生物、記載於特開 2005-108828 號公報之二壬基萘磺酸衍生物等有機強酸；7,7,8,8-四氟基萘二甲烷（TCNQ）、2,3-二氯-5,6-二氟-1,4-對苯醌（DDQ）、碘原子等有機或無機氧化劑，但並未限定於這些物質。

特佳之電子接受性摻雜物質可舉出為磺基水楊酸、十二基苯磺酸、聚苯乙烯基磺酸、記載於國際公開第 2005/000832 號之 1,4-苯並二噁烷磺酸衍生物、記載於特開 2005-108828 號公報之二壬基萘磺酸衍生物等有機強酸之電子接受性摻雜物質。

電洞接受性摻雜物之具體例可舉出鹼金屬（Li、Na、K、Cs）、羥基喹啉鋰（Li_q）、乙醯丙酮鋰（Li（acac））等金屬錯合物，但並非限定於這些物質。

調製電荷輸送性清漆時所使用之溶劑，可使用水；甲醇、DMF、DMAc、NMP、DMI、DMSO、氯仿、二氯乙烷、甲苯等有機溶劑。這些溶劑可以一種或混合二種以上而使用，其使用量可相對於清漆所使用之全部溶劑為 5～100 質量%。

本發明之低聚苯胺化合物，因對低極性溶劑具高溶解性，可使用含有少部分之甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯、三氯苯、二氯乙烷、氯仿、二氯甲烷等低極性溶劑之溶劑。

且電荷輸送性清漆可完全溶解於前述之溶劑，或可為呈現均勻分散之狀態。

本發明之電荷輸送性清漆，以含有至少一種於 20℃ 具

10～200mPa·s 之黏度，特別具有 50～150mPa·s 之黏度，於常壓下沸點為 50～300℃，特別為 150～250℃ 之高黏度有機溶劑為佳。

並未特別限定高黏度有機溶劑之種類，可舉出例如環己醇、乙二醇、乙二醇二縮水甘油醚、1,3-辛二醇、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。

相對於本發明之清漆所使用之全部溶劑之高黏度有機溶劑之添加比例，係以不會析出固體之範圍內為佳，而於不會析出固體之範圍內，添加比例以 5～80 質量%。

進而，為增加對基板之濡濕性，及調整溶劑之表面張力、調整極性、調整沸點等目的，可將於燒成時可獲得賦予膜平坦性之其他的溶劑，以相對於使用在清漆之全部溶劑之 1～90 質量%比例混合為佳，1～50 質量%更佳。

此類型的溶劑可舉出例如丁基溶纖劑、二乙二醇二乙基醚、二丙二醇單甲基醚、二甘醇乙醚、二丙酮醇、 γ -丁內酯、乳酸乙酯等，但並非限定於這些物質。

將以上說明之電荷輸送性清漆塗布於基材上，可藉由使溶劑蒸發而於基材上形成電荷輸送性薄膜。

清漆之塗布方法並無特別限定，可舉出浸鍍法、旋轉塗膜法、轉印法、滾筒附著法、刷毛塗布法、噴墨式塗布法、噴霧塗布法等。

溶劑之蒸發方法並無特別限定，例如可使用加熱板及烤箱，於適當之環境下，亦即於大氣、氮氣等惰性氣體、

真空中等而使其進行蒸發。藉此，可獲得具有均勻成膜面之薄膜。

燒成溫度若為可使溶劑蒸發則無特別限定，以於 40～250℃ 下進行為佳。此時，為達成使其表現更高的均勻成膜性，及於基板上使反應進行之目的，亦可採行二階段以上之溫度變化。

並未特別限定電荷輸送性薄膜之膜厚，但使用為有機 EL 元件內之電荷注入層時，以 5～200nm 為佳。而使膜厚變化之方法，有使清漆中之固形份濃度改變，及於塗布時使基板上之溶液量變化等方法。

使用本發明之電荷輸送性清漆製作 OLED 元件時之使用材料，及製作方法有如下所例舉者，但並未限定於此。

所使用的電極基板，以預先藉由洗劑、酒精、純水等進行洗淨者為佳，例如，陽極基板以於使用前進行臭氧處理、氧原子-電漿處理等表面處理為佳。但陽極材料以有機物為主成分時，可不需進行表面處理。

將電洞傳輸性清漆使用於 OLED 元件時，可舉出以下之方法。

將使用之電洞傳輸性清漆塗布於陽極基板上，以前述之方法進行蒸發、燒成，於電極上製作電洞傳輸性薄膜。再將其導入真空蒸鍍裝置內，依電洞傳輸層、發光層、電子輸送層、電子注入層、陰極金屬之順序進行蒸鍍，而製做為 OLED 元件。為控制發光範圍，可於任何一層間設置發光層。

電極材料可舉出以氧化銦錫 (ITO)、氧化銦鋅 (IZO) 爲代表之透明電極，以經進行平坦化處理者爲佳。亦可使用具高電荷輸送性之聚噻吩衍生物及聚苯胺衍生物。

形成電洞傳輸層之材料可舉出 (三苯基胺) 衍生物雙體 (TPD)、(α -萘基二苯基胺) 雙體 (α -NPD)、[(三苯基胺) 雙體] 螺環接雙體 (螺環接-TAD) 等三芳基胺類、4,4',4''-三 [3-甲基苯基 (苯基) 胺] 三苯基胺 (m-MTDATA)、4,4',4''-三 [1-萘基 (苯基) 胺] 三苯基胺 (1-TNATA) 等星爆型胺類、5,5''-雙 {4-[雙 (4-甲基苯基) 胺] 苯基} 2,2':5',2''-聯三噻吩 (BMA-3T) 等低聚噻吩類。

形成發光層之材料可舉出三 (8-羥基喹啉) 鋁 (III) (Alq_3)、雙 (8-羥基喹啉) 鋅 (II) (Znq_2)、雙 (2-甲基-8-羥基喹啉) (對-苯基苯酚) 鋁 (III) (BALq) 及 4,4'-雙 (2,2-二苯乙烯基) 聯苯 (DPVBi) 等，亦可藉由將電子傳輸材料或電洞傳輸材料與發光性摻雜物一同進行蒸鍍，而形成發光層。

電子傳輸材料可舉出 Alq_3 、 BALq 、DPVBi、2- (4-聯苯) -5- (4-第三丁基苯基-1,3,4-噁二唑) (PBD)、三唑衍生物 (TAZ)、浴銅靈 (BCP)、噻咯衍生物等。

發光性摻雜物可舉出喹吖酮、紅熒烯、香豆素 540、4-二氰基亞甲基-2-甲基-6- (對-二甲基胺基苯乙烯基) -4H-吡喃 (DCM)、三 (2-酚吡啶) 銱 (III) ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$)、(1,10-鄰二氮雜菲) 三 (4,4,4-三氟-1- (2-吩基) -

丁烷-1,3-二酮化物) 銻 (III) ($\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$) 等。

形成發光層之材料可舉出 PBD、TAZ、BCP 等。

形成電子傳輸層材料可舉出氧化鋰 (Li_2O)、氧化鎂 (MgO)、氧化鋁 (Al_2O_3)、氟化鋰 (LiF)、氟化鎂 (MgF_2)、氟化銦 (SrF_2)、Liq、Li(acac)、醋酸鋰、安息香酸鋰等。

陰極材料可舉出鋁、鎂-銀合金、鋁-鋰合金、鋰、鈉、鉀、銻等。

使用電子傳輸性清漆於 OLED 元件時，可舉出以下之方法。

於陰極基板上塗布該電子傳輸性清漆後製作電子傳輸性薄膜，再將其導入真空蒸鍍裝置內，使用與前述相同之材料形成電子傳輸層、發光層、電洞傳輸層、電洞注入層後，再將陽極材料以濺鍍等方法進行成膜後，形成 OLED 元件。

將本發明之電荷輸送性清漆使用於製作 PLED 元件時並無特別限定其方法，可舉出以下之方法。

於前述之製作 OLED 元件時，取代進行電洞傳輸層、發光層、電子傳輸層、電子注入層之真空蒸鍍操作，而可製作含有藉由形成發光性電荷輸送性高分子層，再根據本發明之電荷輸送性清漆所形成之電荷輸送性薄膜之 PLED 元件。

具體而言係於陽極基板上塗布該電荷輸送性清漆（電洞傳輸性清漆）後，再依據上述之方法製作電洞傳輸性薄

膜，於其上形成發光性電荷輸送性高分子層，再進而對陰極電極進行蒸鍍，而形成 PLED 元件。

或於陰極基板上塗布電荷輸送性清漆（電子傳輸性清漆）後，再依據上述之方法製作電子傳輸性薄膜，於其上形成發光性電荷輸送性高分子層，再藉由進行濺鍍、蒸鍍、旋轉鍍膜等方法製作陽極電極，而形成 PLED 元件。

所使用之陰極與陽極材料，可使用與製作前述之 OLED 元件相同之物質，亦可同樣地進行洗淨處理，表面處理。

形成發光性電荷輸送性高分子層之方法，可舉出將發光性電荷輸送性高分子材料，或將其加入發光性摻雜物之材料加入溶劑中而使其溶解，或均勻分散，塗布於形成電洞注入層後之電極基板後，將溶劑介由蒸發而成膜之方法。

發光性電荷輸送性高分子材料可舉出聚（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-對苯乙炔）（MEH-PPV）等聚對苯乙炔衍生物、聚（3-烷基噻吩）（PAT）等聚噻吩衍生物、聚乙炔咔唑（PVCz）等。

溶劑可舉出甲苯、二甲苯、氯仿等，溶解或均一分散法可舉出攪拌、加熱攪拌、超音波分散等方法。

並未特別限定塗布方式，可舉出噴墨式塗布、噴霧塗布、浸漬法、旋轉鍍膜法、轉印式印刷、滾筒塗布法、刷毛塗布法等。且於進行塗布時，以於氮氣、氬氣等惰性氣

體下進行為佳。

溶劑之蒸發法可舉出於惰性氣體或真空中，以烤箱或加熱板進行加熱之方法。

【實施方式】

實施例

以下舉實施例及比較例，將本發明更具體加以說明，但本發明並未限定於下述之實施例。以下所使用之 MS 光譜之測定裝置如下所述。

「MS 光譜」

裝置 (MALDI-TOF) : Applied Biosystems 公司製
Voyager-DETMPRO

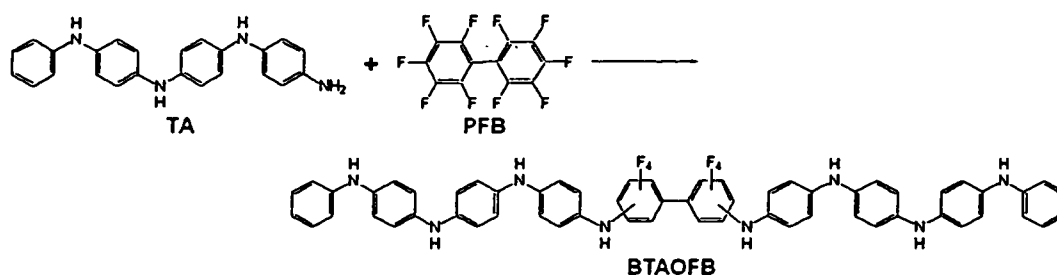
裝置 (FAB) : 日本電子 (股份有限公司) 製 JMS-700T

「1」低聚苯胺化合物之合成

「實施例 1」

根據以下之反應式，由苯胺四聚物（以下略稱作 TA）與全氟聯苯（以下略稱作 PFB）而合成雙苯胺四聚物八氟聯苯（以下略稱作 BTAOFB）。其中，苯胺四聚物係根據文獻（（Synthetic Metals），1997 年，84 期，p.119-120）而加以合成。

〔化 4〕



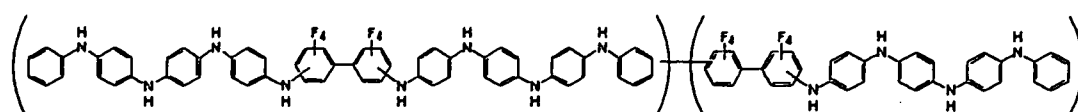
對 5.00 g 之 TA，2.73 g 之 PFB 及 2.74 g 之 60% 氫氧化鈉，於氮氣中，以超音波使其懸浮於 500 ml 之去水二噁烷。將所得之紫色懸浮液於氮氣中，升溫至 80℃，並持續攪拌 15 小時。

冷卻後，將反應溶液吸取過濾，以二噁烷洗淨濾物 3 次後，再將洗淨液以純水洗淨至 pH 為 7。將所得濾液進行濃縮，再加入純水 180 ml，以超音波進行分散後吸取過濾，再以純水洗淨濾物 2 次。將洗淨後濾物進行減壓乾燥後，使用二氧化矽膠體（二氧化矽膠體 190 g，餾出溶劑：二氯乙烷）進行純化。將分離出之液體進行減壓濃縮，而得 1.43 g 乾固之綠黑色粉末。

將所得之綠黑色粉末以 MS 光譜測定裝置進行分析後，可得來自 BTAOFB 及下記化合物之波峰。

LDI-TOF-MS (positive) : 1026 「M (BTAOFB)」⁺
 , 1686 「M (記化合物)」⁺

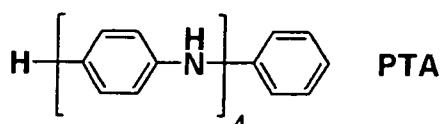
〔化 5〕



「比較例 1」

根據以下之方法合成不具有芳基氟之低聚苯胺化合物之苯基苯胺四聚物（以下略稱作 PTA）。亦即，係以（（*Bullentin of Chemical Society of Japan*），1994 年，67 期，p.1749-1752）所記載之方法為基礎，而以下述之方法獲得 PTA。

〔化 6〕



將 12.977g 之對苯二胺，溶解於 2L 之甲苯中，再加入 245.05g 之做為脫水縮合劑之四-n-丁氧基鈦，於 70℃ 下進行溶解 30 分鐘。之後，加入 53.346g 之對羥二苯胺，於氮氣中，以 100℃ 之反應溫度使其進行反應 24 小時。完成反應後，過濾反應液，將過濾液以甲苯，醚依次進行洗淨後，進行乾燥而得銀色結晶。再加入相對於所得之結晶為 25 質量份之二噁烷，及 0.2 當量之含水聯胺，將反應系內之氮氣取代後，進行加熱還流後使結晶溶解。於所得之溶液中，加入相對於結晶為 25 質量份之甲苯後使溶液懸浮，進行加熱還流後，再加入相對於結晶為 10 質量份之二噁烷後，進行加熱還流使結晶溶解，趁熱時過濾所得溶液。

將自濾液中析出之固體進行再結晶，於氮氣中，以甲苯-二噁烷（1：1），醚依次進行洗淨後再過濾，將所得之結晶於減壓、60℃ 下進行乾燥 10 小時。再重複操作一次相同再結晶步驟，而得 39.60g 之白色結晶（回收率

75%)。

檢討前述實施例 1 及比較例 1 所得之 BTAOFB 及 PTA 對低極性有機溶劑之溶解性。

對甲苯之溶解性

加入 1mL 之甲苯於 100mg 之 BTAOFB 中，升溫至 50℃ 且攪拌後即溶解，即便冷卻至室溫，亦未發現固體析出。

另一方面，加入 1mL 之甲苯於 100mg 之 PTA 中，升溫至 50℃ 並攪拌後仍有固體殘留，並未溶解。

對二氯乙烷之溶解性

加入 1mL 之二氯乙烷於 100mg 之 BTAOFB 中，升溫至 50℃ 且攪拌後即溶解，即便冷卻至室溫，亦未發現固體析出。

加入 1mL 之二氯乙烷於 100mg 之 PTA 中，升溫至 50℃ 並攪拌後仍有固體殘留，並未溶解。

自以上結果可知，含芳基氟之 BTAOFB 與未含其之 PTA 相比，對如甲苯及二氯乙烷等低極性溶劑，具較優異之溶解性。

「2」電荷輸送性清漆及電荷輸送性薄膜之製作

「實施例 2」

相對於 70mg 之 BTAOFB 及 139mg 之 5-磺基水楊酸雙水合物之混合物，於氮氣中加入 1.30mL 之 DMAc 並溶解，再加入 3.86mL 之加熱至 40℃ 且使其溶解後之環己醇，

冷卻至室溫後得綠色透明溶液。再將所得之溶液使用孔徑為 $0.2\ \mu\text{m}$ 之 PTFE 製過濾器進行過濾，而得綠色透明之電荷輸送性清漆。且於進行過濾時濾孔未產生阻塞。

於進行 40 分鐘臭氧洗淨後之 ITO 基板上，將所得之清漆以旋轉鍍膜法進行塗布，於加熱板上以 200°C 進行 1 小時之燒成後形成電荷輸送性薄膜。所得之薄膜係均勻的非晶質固體。

「比較例 2」

相對於 100mg 之 PTA 及 230mg 之 5-磺基水楊酸雙水合物之混合物，加入 1.87mL 之 DMAc 於室溫下進行攪拌並使其溶解後，再加入 5.53mL 之加熱至 40°C 且使其溶解後之環己醇，得綠黑色溶液。再將所得之溶液使用孔徑為 $0.2\ \mu\text{m}$ 之 PTFE 製過濾器進行過濾，而得綠黑色之電荷輸送性清漆。且於進行過濾時濾孔未產生阻塞。

於進行 40 分鐘臭氧洗淨後之 ITO 基板上，將所得之清漆以旋轉鍍膜法進行塗布，於加熱板上以 200°C 進行 1 小時之燒成後形成電荷輸送性薄膜。所得之薄膜係均勻的非晶質固體。

實施例 2 及比較例 2 之清漆固形份濃度，薄膜膜厚，及離子化位能 (I_p) 示於表 1。

膜厚及離子化位能係使用理研計器（股份有限）製之光電子分光裝置 AC-2 進行測定。膜厚係使用（股份有限）小坂研究所製之 SURF-CORDER ET-4000A 進行測定。

「表 1」

	固形份濃度 〔質量%〕	膜厚 〔nm〕	I _p 〔eV〕
實施例 2	4.1	25	5.45
比較例 2	4.1	25	5.38

「3」OLED 元件之製作

「實施例 3」

以與實施例 2 相同之方法於 ITO 基板上形成電洞傳輸性薄膜後，將該基板導入真空蒸鍍裝置內，依 α -NPD、Alq₃、LiF、Al 之順序進行蒸鍍而製作 OLED 元件。膜厚分別為 35nm、50nm、0.5nm、100nm，分別於壓力降至 8×10^{-4} Pa 以下再開始進行蒸鍍步驟。蒸鍍速度 α -NPD 及 Alq₃ 為 0.35 ~ 0.40nm/s，LiF 為 0.015 ~ 0.025nm/s，Al 為 0.2 ~ 0.4nm/s。蒸鍍步驟間之移動操作係於真空中進行。

「比較例 3」OLED 元件之製作

以與實施例 2 相同之方法於 ITO 基板上形成電荷傳輸性薄膜後，以與以與實施例 3 相同之方法進行各種膜之蒸鍍而製作 OLED 元件。

將實施例 3 及比較例 3 所得之元件特性合併示於表 2。

OLED 元件之特性係使用有機 EL 發光效率測定裝置

(EL1003 , P-GAUGES (股份有限) 製) 進行測定。

「表 2」

	膜厚 [nm]	電流密度 (mA/cm ²)	電壓 (V)	輝度 (cd/m ²)	電流效率 (cd/A)
實施例 3	25	5	6.6	160	3.2
比較例 3	25	5	7.0	166	3.3

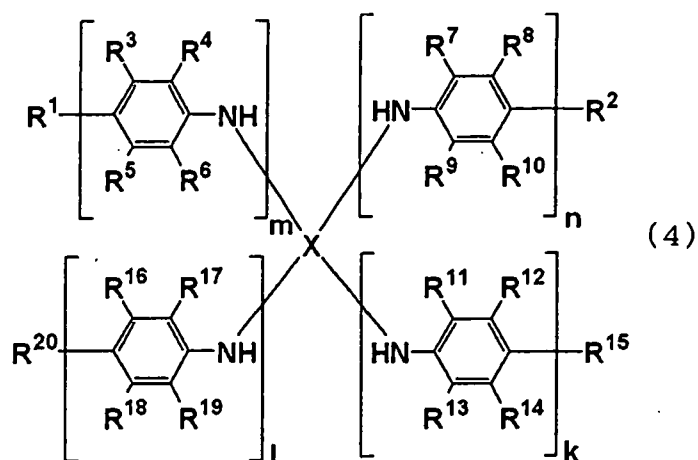
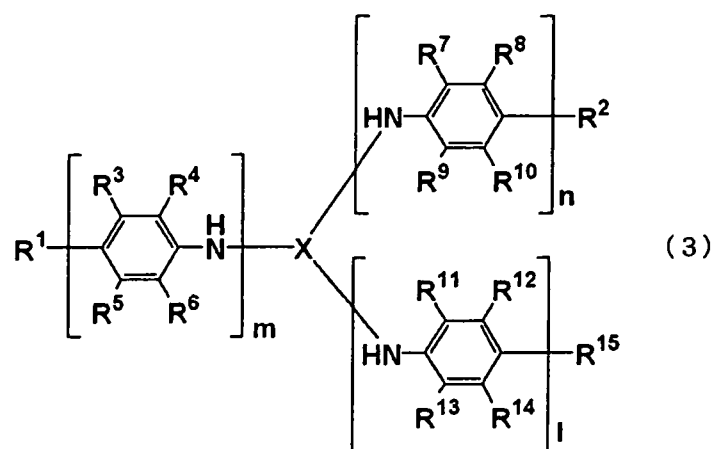
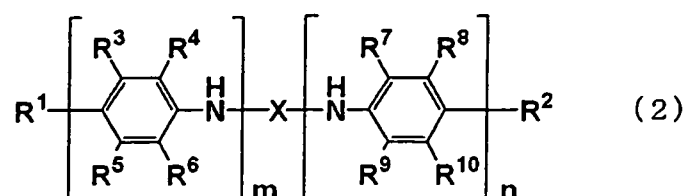
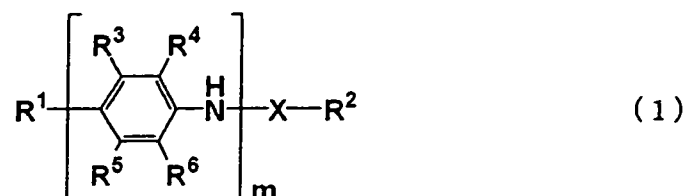
如表 2 所示，可知實施例 3 之 OLED 特性與實施例 2 之 OLED 特性相比，驅動電壓較低，電洞注入性較高。另外亦可知關於電流效率亦大致上同等。

空白頁

十、申請專利範圍

1. 一種低聚苯胺化合物，其係式（1）、（2）、（3）或（4）所表示者；

〔化 1〕



式中， $R^1 \sim R^{20}$ 分別獨立表示氫原子、鹵素原子、羥

基、矽烷醇基、硫醇基、羧基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、醯胺基、硝基、一價烴基、有機氧基、有機矽烷基、有機硫基、醯基或礬基， m 、 n 、 l 以及 k 係分別滿足 $1 \leq m \leq 20$ 、 $1 \leq n \leq 20$ 、 $1 \leq l \leq 20$ 、 $1 \leq k \leq 20$ 之整數；

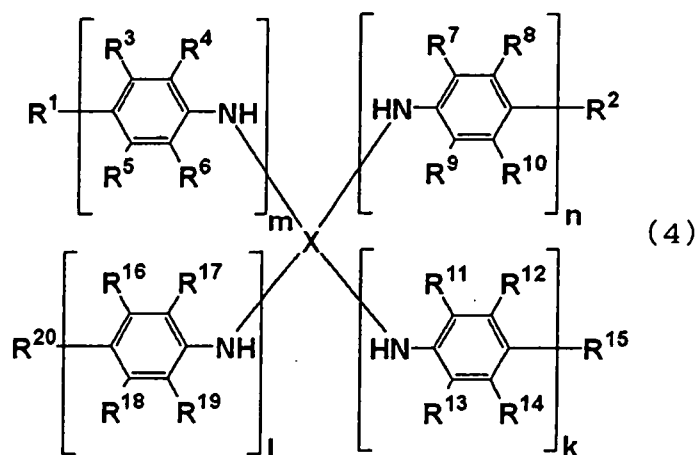
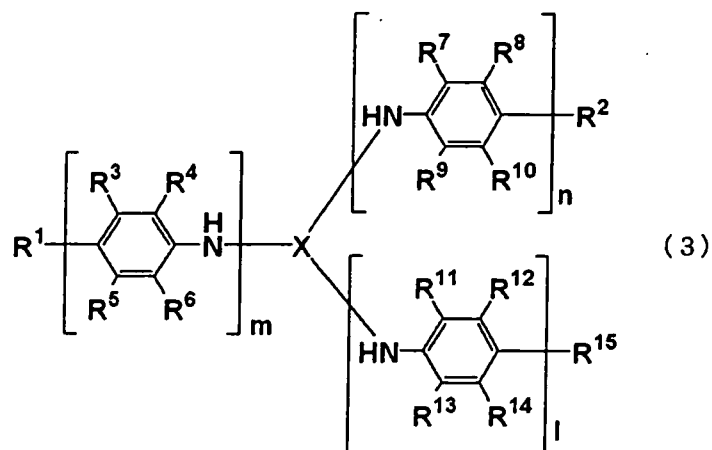
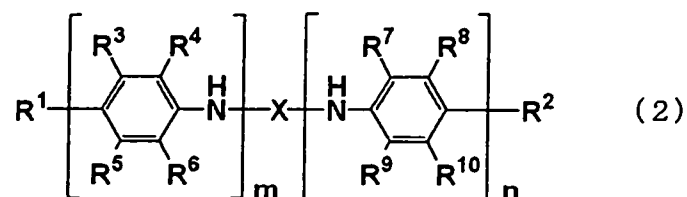
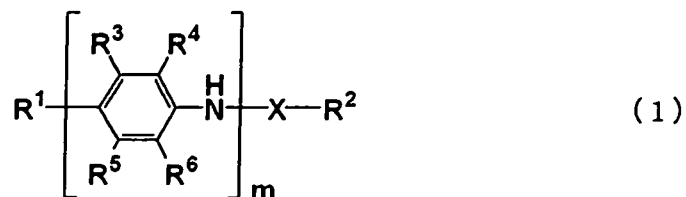
式 (1) 及 (2) 中之 X 表示 2 價之全氟聯苯、2 價之全氟苯、2 價之全氟萘或 2 價之氟化萘，

式 (3) 中之 X 表示 3 價之全氟聯苯、3 價之全氟苯、3 價之全氟萘或 3 價之氟化萘，

式 (4) 中之 X 表示 4 價之全氟聯苯、4 價之全氟苯、4 價之全氟萘或 4 價之氟化萘。

2. 一種低聚苯胺化合物，其為存在於式 (1)、(2)、(3) 或 (4) 所示之化合物中之 2 級胺基係於式 (1)、(2)、(3) 或 (4) 所示之化合物中之 X 進行分子間加成而得，

〔化 2〕



式中， $R^1 \sim R^{20}$ 分別獨立表示氫原子、鹵素原子、羥基、矽烷醇基、硫醇基、羧基、磷酸基、磷酸酯基、酯基、硫酯基、鹽胺基、硝基、一價烴基、有機氧基、有機

矽烷基、有機硫基、醯基或砜基， m 、 n 、 l 以及 k 係分別滿足 $1 \leq m \leq 20$ 、 $1 \leq n \leq 20$ 、 $1 \leq l \leq 20$ 、 $1 \leq k \leq 20$ 之整數；

式 (1) 及 (2) 中之 X 表示 2 價之全氟聯苯、2 價之全氟苯、2 價之全氟萘或 2 價之氟化萘，

式 (3) 中之 X 表示 3 價之全氟聯苯、3 價之全氟苯、3 價之全氟萘或 3 價之氟化萘，

式 (4) 中之 X 表示 4 價之全氟聯苯、4 價之全氟苯、4 價之全氟萘或 4 價之氟化萘。

3. 如申請專利範圍第 1 項之低聚苯胺化合物，其係前述式 (2) 所表示者。

4. 如申請專利範圍第 1~3 項中任一項之低聚苯胺化合物，其中前述 m 、 n 、 l 及 k 係分別滿足 $2 \leq m \leq 20$ 、 $2 \leq n \leq 20$ 、 $2 \leq l \leq 20$ 、 $2 \leq k \leq 20$ 之整數。

5. 一種電荷輸送性清漆，其係含有如申請專利範圍第 1~4 項中任一項之低聚苯胺化合物。

6. 一種電荷輸送性薄膜，其係含有如申請專利範圍第 1~4 項中任一項之低聚苯胺化合物。

7. 一種電荷輸送性薄膜，其係由如申請專利範圍第 5 項之電荷輸送性清漆所製作。

8. 一種有機電致發光元件，其係具備如申請專利範圍第 6 或 7 項之電荷輸送性薄膜。

9. 一種太陽電池，其係具備如申請專利範圍第 6 或 7 項之電荷輸送性薄膜。