

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002 - 69013

(P2002 - 69013A)

(43)公開日 平成14年3月8日 (2002.3.8)

(51) Int. Cl ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C 0 7 C 15/60		C 0 7 C 15/60	3 K 0 0 7
13/70		13/70	4 C 0 5 5
211/54		211/54	4 C 0 5 6
C 0 7 D207/335		C 0 7 D207/335	4 C 0 6 2
209/86		209/86	4 C 0 6 9

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 19数) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001 - 171926(P2001 - 171926)

(22)出願日 平成13年6月7日 (2001.6.7)

(31)優先権主張番号 0037784

(32)優先日 平成12年7月3日 (2000.7.3)

(33)優先権主張国 韓国 (KR)

(71)出願人 592132833

財団法人韓国化学研究所

大韓民国大田広域市儒城区長洞100

(72)発明者 李 昌珍

大韓民国 デジョン ユースン - ク ユン

ミン - ドン エクスポ アパートメント

510 - 1103

(72)発明者 姜 英求

大韓民国 ユースン - ク シンスン - ドン

160 - 1 ハンウール アパートメント

111 - 1604

(74)代理人 100059959

弁理士 中村 稔 (外 9 名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アセチレン基を含む有機化合物、その蒸着重合法、その蒸着重合薄膜及びその薄膜を使用した電気発光素子

(57)【要約】

【課題】 低温の熱、あるいは紫外線により容易に重合反応を起こすアセチレン基を含む有機化合物；上記の化合物を使用して、ラジカル及び副産物を生成することなく、均一な厚さの有機薄膜を得ることができる蒸着重合法；上記の方法により製造された、熱安定性が増加した蒸着重合薄膜；及び上記の薄膜を使用した電気発光素子を提供すること。

【解決手段】 1つ以上のアセチレン基を含む芳香族化合物、又は多環式脂肪族化合物を真空条件下で蒸着と同時に、あるいは蒸着後に熱処理又は紫外線照射により重合させて有機薄膜を製造する蒸着重合法、その方法に従って製造された蒸着重合薄膜及びその薄膜を1層以上に使用した電気発光素子に関する。この蒸着重合薄膜は均一な厚さと優れた熱安定性をもち、必要に応じてパターンを形成することができるので、半導体の層間絶縁薄膜、電気発光素子、太陽電池、複写機、レーザプリンタ等に応用が可能である。

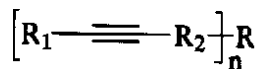
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の構造式1で表されるアセチレン基を含む有機化合物。

【化1】

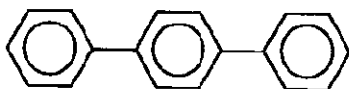


式中、

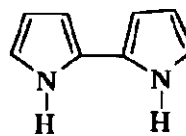
R¹はH、あるいはフェニルであり、



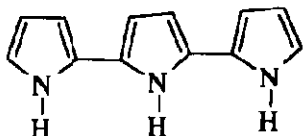
,



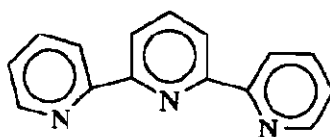
,



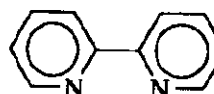
,



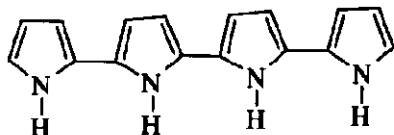
,



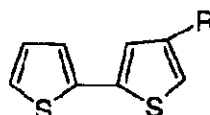
,



,



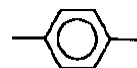
,



,

*R²は単結合、あるいは

【化2】

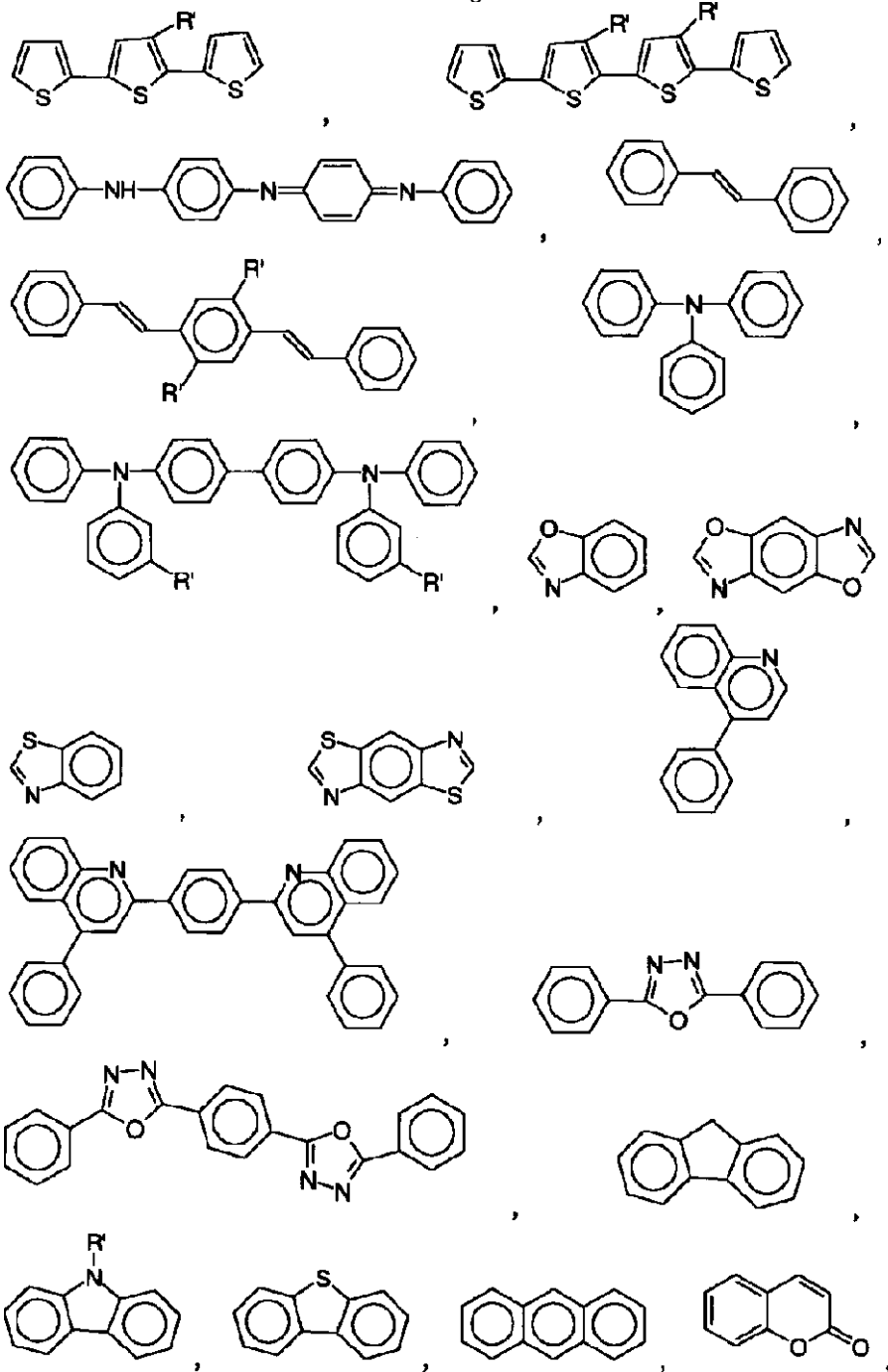


であり；Rは次の基からなる群から選ばれた基であり；及び、nは1以上の整数である。

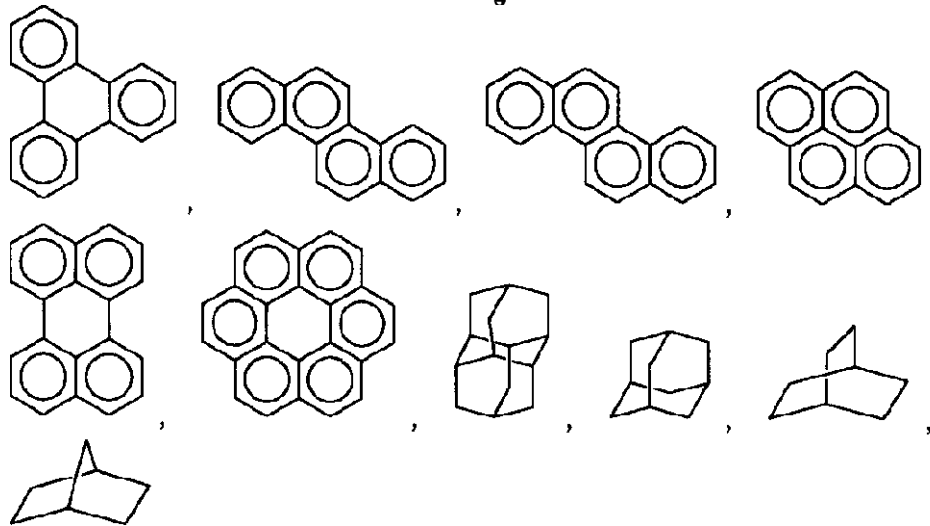
【化3】

【化4】

3



【化5】



式中、 R^1 はH及び $C_{1\sim 2}$ の炭化水素からなる群から選ばれる。

【請求項2】 真空蒸着器で有機薄膜を基質の上に形成させる蒸着重合法において、上記の有機薄膜は請求項1記載のアセチレン基を含む有機化合物の少なくとも1種を真空条件下で基質上に蒸着と同時に、あるいは蒸着した後に熱処理あるいは紫外線を照射することにより重合させて形成されることを特徴とする蒸着重合法。

【請求項3】 上記の紫外線を照射した後に、熱処理がもう一度行われることを特徴とする請求項2記載の蒸着重合法。

【請求項4】 上記の紫外線を照射する時にマスクによりパターンを転写し、硬化されない部分を除去してパターンを形成することを特徴とする請求項2又は3記載の蒸着重合法。

【請求項5】 請求項1記載のアセチレン基を含む有機化合物の少なくとも1種を真空条件下で基質上に蒸着と同時に、あるいは蒸着した後に熱処理あるいは紫外線を照射することにより重合させて形成されることを特徴とする蒸着重合薄膜。

【請求項6】 上記の紫外線を照射した後に、熱処理がもう一度行われることを特徴とする請求項5記載の蒸着重合薄膜。

【請求項7】 ITO電極、電気発光層及び金属電極を含む電気発光素子において、上記の電気発光層が、請求項1記載のアセチレン基を含む有機化合物の少なくとも1種を真空条件下で基質の上に蒸着と同時に、あるいは蒸着した後に熱処理あるいは紫外線の照射により重合させて形成されることを特徴とする電気発光素子。

【請求項8】 ITO電極、正孔輸送層、電気発光層及び金属電極を含む電気発光素子において、上記の正孔輸送層及び電気発光層の少なくとも1つが、請求項1記載のアセチレン基を含む有機化合物の少なくとも1種を真空条件下で基質の上に蒸着と同時に、あるいは蒸着した後に熱処理あるいは紫外線の照射により重合させて形成さ

れることを特徴とする電気発光素子。

【請求項9】 ITO電極、正孔輸送層、電気発光層、電子輸送層及び金属電極を含む電気発光素子において、上記の正孔輸送層、電気発光層及び電子輸送層の少なくとも1つが、請求項1記載のアセチレン基を含む有機化合物の少なくとも1種を真空条件下で基質の上に蒸着と同時に、あるいは蒸着した後に熱処理あるいは紫外線の照射により重合させて形成されることを特徴とする電気発光素子。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アセチレン基を含む有機化合物、その化合物を利用した蒸着重合法、その方法により製造された蒸着重合薄膜及びその薄膜を使用した電気発光素子に関するもので、より詳細には1つ以上のアセチレン基を含む有機化合物、その化合物を真空条件下で蒸着と同時に、あるいは蒸着の後に熱処理及び/或は紫外線の照射により重合させて有機薄膜を製造する蒸着重合法、その方法に従って製造された蒸着重合薄膜及びその薄膜を1層以上に使用した電気発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】最近、TFT-LCD、有機高分子の発光素子、圧電素子及び光学部品等に機能性有機薄膜(或は高分子薄膜)を採用することが多いが、これは素子の多機能化と小型化等に有利であるからである。上記の有機薄膜は、一般的に高分子溶液による浸漬(dipping)やスピンコーティング等の湿式方法により製造される。芳香族ポリアミドのような溶媒に溶解しない高分子は前駆体をコーティングした後に、再度熱処理して薄膜を形成しなければならない不便さがある。また、このような湿式法の短所としては、1)溶媒により汚染されやすい、2)薄膜の厚さの調節が難しいこと、特に100nm以下の均一な薄膜を製造することが難しいこと、3)半導体の製造工程のように連係された工程が乾式工程であれば避けられる等

が挙げられている。

【0003】その反面、蒸着重合法は、高真空下で熱エネルギーにより前駆物質を気化させて所望の基質上で直接に重合することにより有機薄膜を製造する方法である。蒸着重合法の特徴としては、1)触媒と溶媒を使用せずに簡単な真空装置を用いて容易に重合薄膜を生成する、2)高真空化で乾式法により薄膜を製造するので、不純物の混合を防ぐことができる、3)分子配列の制御及び厚さの制御等が容易である、4)難加工性の高分子を薄膜化することが容易である、5)マスクによりパターンの形成が可能である等が挙げられている。蒸着重合薄膜は、未来の情報産業から脚光を浴びる各種の情報電子素子に有用に使用されると予想されるので、蒸着重合による有機薄膜の形成技術は非常に重要である。

【0004】一般的に、よく知られている蒸着重合薄膜の製造方法にはラジカル系蒸着重合法と縮合重合法の2つがある。ラジカル系蒸着重合法とは、前駆物質が気化した後に、基質上に蒸着重合される過程で熱エネルギーや紫外線照射により前駆物質が化学反応を起こしてラジカルを生成した後に、互いに重合して高分子の薄膜を形成する方法であり、フッ素化されたポリ(p-キシレン) (参照：A. Greiner, Trends in Polymer, 5(1997), 12)、ポリナフタレン(参照：D. W. Smith et al., J. Am. Chem. Soc., 120(1998) 9078)、ポリベンゾシクロブテン或はポリ(p-フェニレンピニレン) (参照：K. M. Vaeth et al., MACROMOLECULES, 31(1998) 6789) 及びTeflon AF(参照：T. C. Nason et al., Appl. Phys. Lett., 60(1992), 1866)等の薄膜製造が可能である。このようなラジカル系の蒸着重合薄膜はフィルムの形成が容易であり、高い耐熱性と低い誘電常数を有するので、次世代半導体の層間絶縁物質として使用可能なものと知られている。

【0005】一方、縮合重合法は、2つの前駆物質を同時に基質上に蒸着させた後に、縮合重合を起こして高分子薄膜を形成する方法であり、ポリイミド(参照：S. Ukiyama et al., Thin Solid Films, 308-309(1997) 479)、ポリアミド(参照：A. Kubono et al., Thin Solid Films, 289(1996) 107)、ポリウレア(参照：F. Fukuda, Key Eng. Mater., 92-93(1994) 143)、ポリアゾメタン(参照：S. Tatsuura et al., Appl. Phys. Lett., 62 (1993) 2182)等の薄膜がこの方法により製造される。こ*

*のような縮合系蒸着重合薄膜は、圧電性、非線型光学特性、強誘電性のように既存の高分子物質として使用可能な電気及び光学的特性を示すので、高機能性薄膜素材として注目され始めている。

【0006】しかし、ラジカル系蒸着重合法では一旦前駆物質が分解されてラジカルを生成するが、その分解温度が大部分400 以上であるので、工程面で有利ではない。また、縮合系蒸着重合法では縮合する時に生成する水等の副産物が発生するので、実際の適用の時には有利ではない。従って、高温の熱処理による前駆物質の分解工程を経ることなく、重合反応の時に副産物が生成しない蒸着重合法及びその適な前駆物質の開発が急を要する実情である。

【0007】

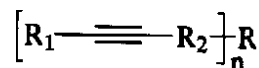
【発明が解決しようとする課題】本発明の第1の目的は、低温の熱あるいは紫外線により容易に重合反応を起こすアセチレン基を含む有機化合物を提供することである。本発明の第2の目的は、上記の化合物を使用してラジカル及び副産物が生成されずに、均一な厚さの有機薄膜を得ることができる蒸着重合法を提供することである。本発明の第3の目的は、上記の方法により製造された蒸着重合薄膜の熱安定性が増加したものを提供することである。本発明の第4の目的は、上記の薄膜を使用した電気発光素子を提供することである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、次の構造式1で表されるアセチレン基を含む有機化合物を提供するものである。

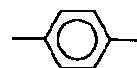
【0009】

【化6】



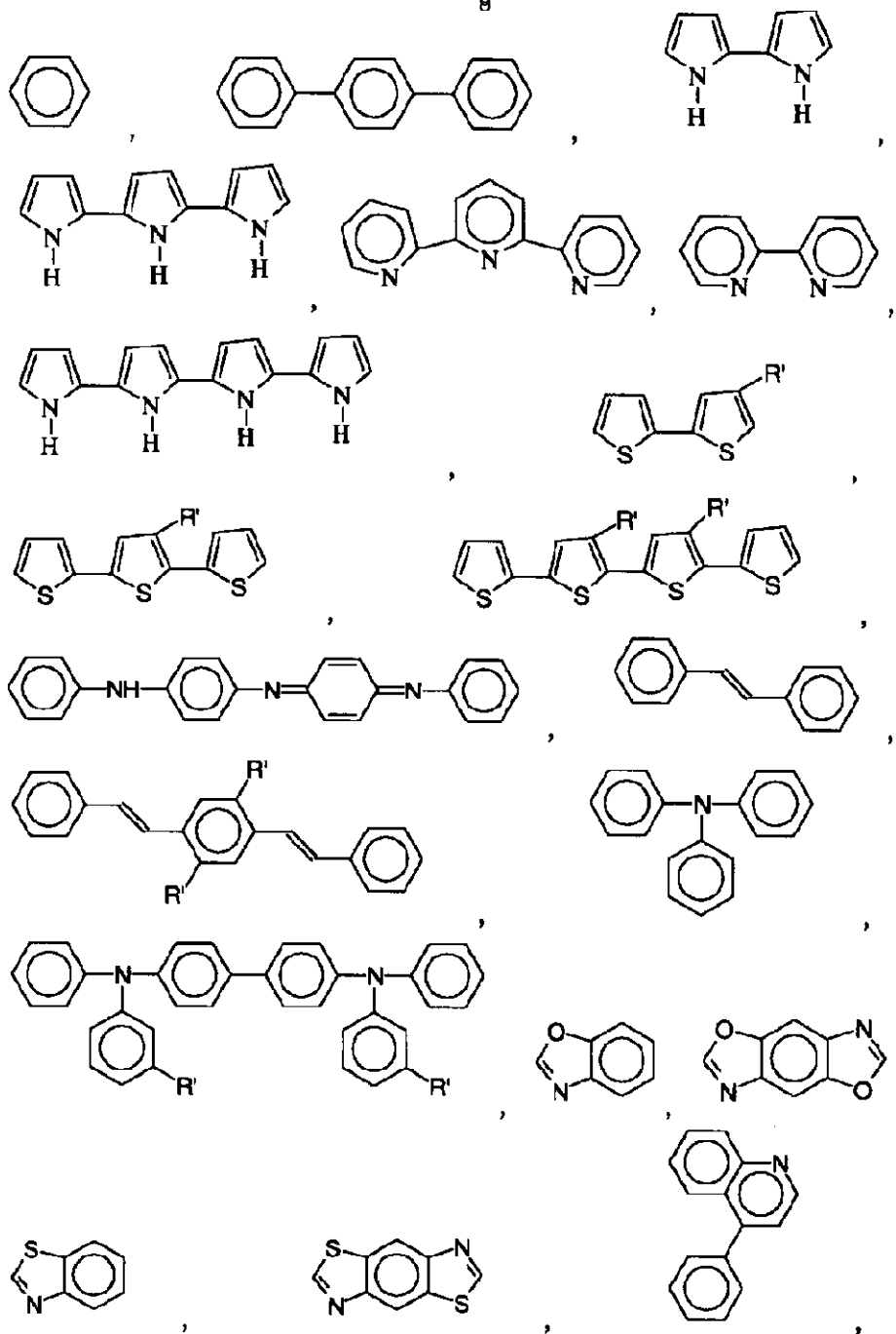
式中、R¹はH、あるいはフェニルであり、; R²は単結合、あるいは

【化7】



であり; Rは次の構造式で表される基から選ばれ; 及び、nは1以上の整数である。

【化8】

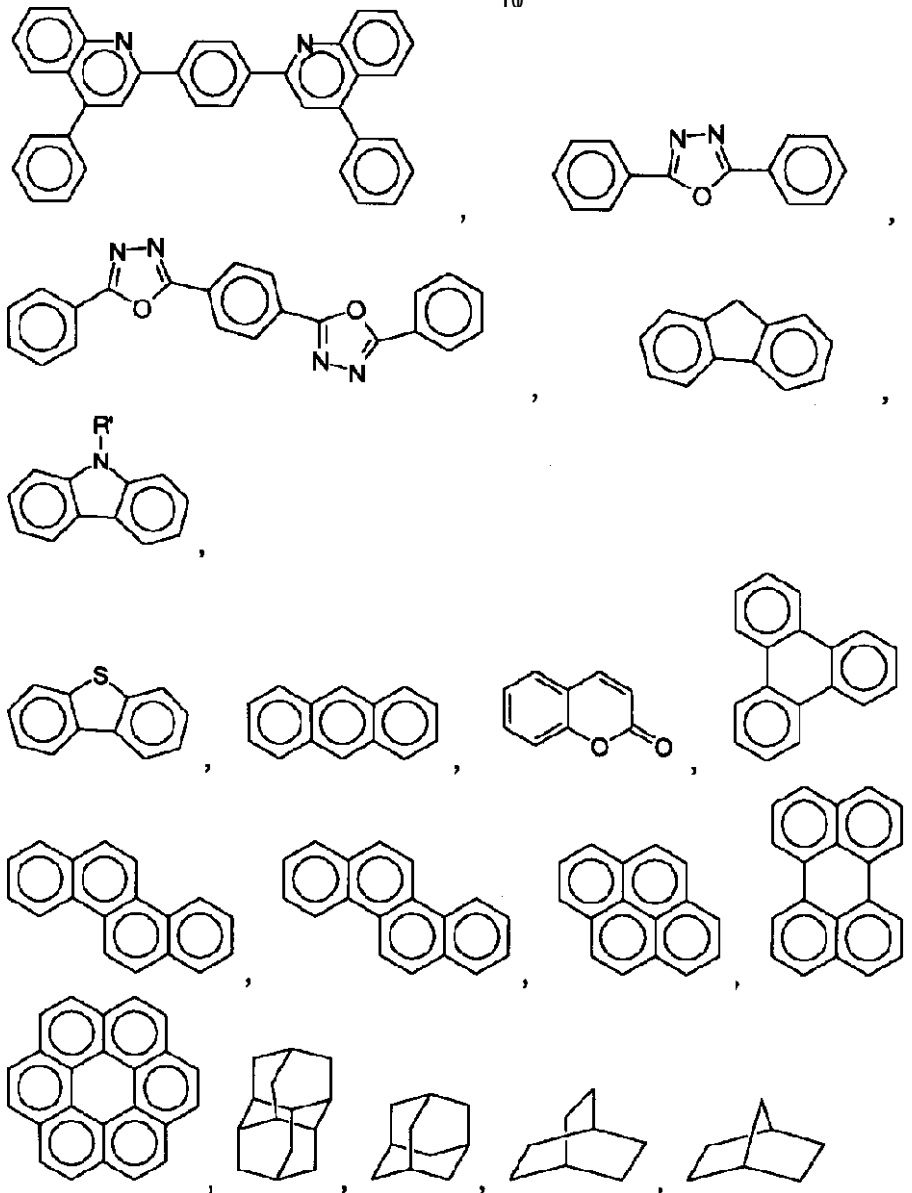


【0010】

【化9】

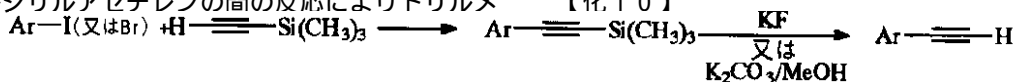
(7)

10



上記の化合物の中、R¹はH又はC₁~C₁₂の炭化水素基から選ばれる。

【0011】一般的に、アセチレン基で置換された芳香族化合物は次の反応式(1)から見るように、パラジウム触媒の存在下で沃化アリル(ArI)、或は臭化アリルとトリルメチルシリルアセチレンの間の反応によりトリルメ

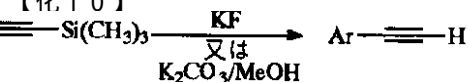


【0012】従って、上記の構造式(1)の化合物は、その大部分がモノ-、ジ-、トリ-或はテトラ-プロモ(或はヨウ素)化合物から上記の反応式(1)により容易に合成することができる。一方、このように製造された構造式(1)のアセチレン基を含む有機化合物は熱及び紫外線により容易に硬化(或は重合)が進行するので、蒸着重合法により有機薄膜を製造する時に蒸着と同時に熱硬化や紫外線硬化、又は蒸着の後に熱硬化や紫外線の硬化を行う

チルシリルアセチレンで置換された芳香族化合物を合成し、この芳香族化合物のトリルメチルシリル基を塩基やフッ素イオンの存在下でメタノールの水素基で置換し、アセチレン基を形成して製造する。

反応式 1

【化10】



10 ことがすべて可能である。

【0013】従って、本発明のアセチレン基を含む有機化合物を使用した蒸着重合法は、真空蒸着器により上記の構造式(1)の有機化合物の少なくとも1種の重合体からなる高分子薄膜をガラス板あるいはシリコンウェハの基質上に形成することにおいて、上記の重合体は上記の化合物の蒸着と同時に、あるいは蒸着した後に熱処理あるいは紫外線を照射することにより形成されることを特

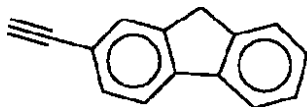
徴とする。この時、必要に応じて上記の紫外線を照射した後に熱処理を再度行って重合反応を完全に終わることができる。このような蒸着重合が可能な真空蒸着器を図1に示す。上記の蒸着器には基質を直接に加熱することができるヒータと紫外線のランプを備えており、必要であれば紫外線または熱により蒸着と同時に、或は蒸着の後に有機化合物の重合薄膜を生成することができ、同時に2種以上の有機化合物を蒸着させることができる。

【0014】また、本発明の方法によると、上記の構造式(1)のアセチレン基を含む化合物に紫外線を照射して重合体を形成する時に、マスクによりパターンを形成することができる。詳しく述べると、マスクにより紫外線を受けた部分だけを硬化させ、硬化されない部分は真空の中で除去、又は溶媒を使用して除去することができるので、所望のパターンを容易に生成することができる長所がある。上に述べた本発明の方法により製造された蒸着重合薄膜は熱安定性が増加することにより、半導体の層間絶縁薄膜、電気発光素子の正孔輸送層或は電気発光層、太陽電池、複写機とレーザープリンタのドラム及びあらゆるセンサ等をはじめ、多様な分野でその応用が可能である。

【0015】本発明の蒸着重合薄膜を使用した電気発光素子は図2に示すように、基本的にITO電極、電気発光層及び金属電極を含み、上記の電気発光層は上記の構造式(1)のアセチレン基を含む有機化合物の少なくとも1種の真空蒸着重合により製造された薄膜である。電気発光素子は、電気発光層の下部に正孔輸送層を有することができる。この時、上記の電気発光層と正孔輸送層の中、少なくとも1つは本発明の蒸着重合薄膜であることを特徴とする。また、本発明の電気発光素子は、電気発光層の下部に正孔輸送層の追加と共にその上部に電子輸送層が追加される。この時にも、やはり上記の電気発光層、正孔輸送層及び電子輸送層の中、少なくとも1つは本発明の蒸着重合薄膜であることを特徴とする。

【0016】実施例1：2-エチニルフルオレンの合成

【化11】



【0017】300mlの酢酸にフルオレン(10g、0.06 mol)とヨウ素(15.23g、0.06 mol)を添加して攪拌した後に、1.2mlの硝酸と12mlの硫酸が混合された溶液を徐々に滴下した。上記の反応混合物を35℃で2時間にわたって反応させた後に、2Lの蒸留水を添加した。未反応のフルオレンを100mlの冷たい酢酸で洗浄除去し、残っていた沈殿物を100mlの5%ヨウ化カリウム溶液と100mlの5%チオ硫酸ナトリウム(sodium thiosulfate)溶液で順に洗浄した後に、再び蒸留水で洗浄した。洗浄された沈殿物を空气中で乾燥させた後に、石油エーテル(petroleum ethe

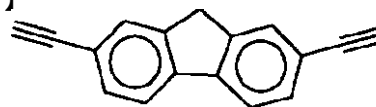
r)でソックスレー(soxlet)抽出した。抽出された溶液を冷却させて7.89g(収率：45%)の黄色針状の2-ヨードフルオレン(2-iodofluorene)を得た。

【0018】つづいて、150mlのトリエチルアミンに上記から得た7.89gの2-ヨードフルオレンとビス[トリフェニルホスフィン]パラジウム二塩化物(379mg、0.54 mmol)とヨウ化銅(51mg、0.27 mmol)を添加して攪拌し、4.2mlのトリメチルシリルアセチレン(29.7 mmol)を徐々に滴下した。上記の反応混合物を常温で8時間にわたって反応させた後に、減圧して溶媒を除去した。残った物質をベンゼンと蒸留水で抽出した後に、ベンゼン溶液から回転式蒸発器により溶媒を除去して6.02g(収率：85%)の2-トリメチルシリルエチニルフルオレン(2-trimethylsilylethynylfluorene)を得た。その後、100mlのメタノールに上記から得られた2-トリメチルシリルエチニルフルオレン(6.02mg、22.9 mmol)を添加して攪拌しながら、25mlの1N水酸化カリウム水溶液を徐々に滴下した。上記の反応混合物を常温で3時間にわたって反応させた後に、減圧して溶媒を除去した。残った物質をエーテルと蒸留水で抽出し、この反応混合物を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後に、溶媒を減圧下で除去した。得られた固体をヘキサン/エチル酢酸(15/1)を溶媒としてシリカカラムクロマトグラフィーで精製した後に、昇華法(sublimation)により60 / 2 torrの条件下で精製して最終的に3.71g(収率：87%)の2-エチニルフルオレン(2-ethynylfluorene)を得た。上記した2-エチニルフルオレンのNMRスペクトルを図3に示す。融点は85℃であった。

【0019】また、上記した2-エチニルフルオレンの示差走査熱量分析図(DSC thermogram)を図4に示す。図4から見るように、アセチレン基の1つで置換された2-エチニルフルオレンは約230℃で重合反応が起こることが認められた。従って、蒸着する時に基質温度を約230℃付近に維持することにより、2-エチニルフルオレンが基質上に蒸着と同時に重合を起こすように誘導することができる。さらに、上記の2-エチニルフルオレンが熱硬化された後の熱安定性を熱重量分析法により調べた結果を図5に示す。図5の熱重量分析図(TGA thermogram)から見るように、2-エチニルフルオレンを窒素雰囲気中で230℃、30分間熱処理して重合された高分子は約260℃まで熱に対して安定性を示した。

【0020】実施例2：2,7-ジエチニルフルオレンの合成

【化12】



100mlのプロピレン炭酸塩にフルオレン(10g、0.06 mol)とN-ブロモスクシンイミド(22.43g、0.126 mol)を添加して75℃で6時間にわたって反応させた後に、200mlの蒸

留水を添加して沈殿物を得た。上記の沈殿物をエチル酢酸塩で数回反復して再結晶してから10.89g(収率:56%)の2,7-ジブロモフルオレン(2,7-dibromofluorene)を得た。つづいて、150mlのジイソプロピルアミンに上記から得られた2,7-ジブロモフルオレン(10.89g, 33.6mmol)、ビス[トリフェニルホスフィン]パラジウム二塩化物(941mg, 1.34mmol)及びヨウ化銅(128mg, 0.67mmol)を溶解させた後に、常温で2時間にわたって攪拌させた。上記の反応混合物に10.45mlのトリメチルシリルアセチレン(73.9mmol)を徐々に滴下し、8時間にわたって還流させた。反応混合物を冷却させた後に、減圧して溶媒を除去した。残った物質をベンゼンと蒸留水で抽出し、ベンゼン溶液から回転式蒸発器により溶媒を除去して10.12g(収率:85%)の2,7-ジ(トリメチルシリルエチニル)フルオレン(2,7-di(trimethylsilylethynyl)fluorene)を得た。

【0021】その後、150mlのメタノールに上記から得た2,7-ジ(トリメチルシリルエチニル)フルオレン(10.12g, 28.2mmol)を添加して攪拌させながら、60mlの1N水酸化カリウム水溶液を徐々に滴下した。上記の反応混合物を常温で3時間にわたって攪拌させた後に、減圧して溶媒を除去した。残った物質をエーテルと蒸留水で抽出し、この反応混合物を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後に、溶媒を減圧下で除去した。得られた固体をヘキサン/酢酸エチル(15/1)を溶媒としてシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した後に、昇華法(sublimation)により60/2torrの条件下で精製して最終的に4.35g(収率:72%)の2,7-ジエチニルフルオレン(2,7-diethynylfluorene)を得た。上記した2,7-ジエチニルフルオレンの融点は125であった。

【0022】また、上記した2,7-ジエチニルフルオレンの示差走査熱量分析図(DSC thermogram)を図4に示す。図4から見るように、2つのアセチレン基で置換された2,7-ジエチニルフルオレンは約198で重合反応が起こることが認められた。従って、蒸着する時に基質温度を約200付近に維持することにより、2,7-ジエチニルフルオレンが基質上に蒸着と同時に重合を起こすように誘導することができる。さらに、上記の2,7-ジエチニルフルオレンが熱硬化した後の熱安定性を熱重量分析法により調べた結果を図5に示す。図5の熱重量分析図から見るように、2,7-ジエチニルフルオレンを窒素雰囲気中198、30分間熱処理して重合された高分子は約385まで熱に対する安定性を示した。その結果、熱硬化の後に重合された高分子は、2つのアセチレン基で置換されたジエチニルフルオレンが1つのアセチレン基で置換されたエチニルフルオレンよりもその熱安定性が増加したことが認められる。この結果は架橋度が高い高分子の熱安定性が増加する一般的な事実とよく一致する。

【0023】実験例1:熱照射による重合

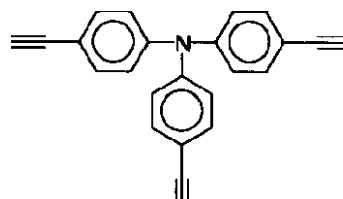
本発明のアセチレン基を含む有機化合物が熱処理により*

重合されたことを赤外線分光ベクトルで確認するために、上記の実施例1から得られた2-エチニルフルオレンと上記の実施例2から得られた2,7-ジエチニルフルオレンを、図1の真空蒸着器によりそれぞれシリコンウェハ上に蒸着した。蒸着の時に真空度は 2×10^{-4} torr、蒸着の厚さは約1500であった。2-エチニルフルオレン及び2,7-ジエチニルフルオレンを蒸着した後に、熱処理前と窒素の雰囲気中で熱処理後の赤外線分光ベクトルの変化を図6及び7に示す。この時、2-エチニルフルオレンの熱処理は230で30分、2,7-ジエチニルフルオレンの熱処理は198で30分間行われた。図6及び7に示したように、2-エチニルフルオレンと2,7-ジエチニルフルオレンはすべて熱処理する前には $3283(\text{cm}^{-1})$ に三重結合の炭素-炭素伸縮振動(stretching vibration)の強いピークが認められ、 $2099(\text{cm}^{-1})$ に三重結合の炭素-炭素伸縮振動の弱いピークが認められた。30分間熱処理の後、即ち重合の終わった後に $3283(\text{cm}^{-1})$ と $2099(\text{cm}^{-1})$ でのピークは消え、 $1600 \sim 1700(\text{cm}^{-1})$ の範囲に二重結合の炭素-炭素伸縮振動に該当するピークが認められた。この結果は本発明のアセチレン基を含む有機化合物、即ち2,7-ジエチニルフルオレンがUV照射により三重結合が二重結合に変わって重合されたことを意味する。

【0024】実験例2:紫外線の照射による重合
本発明のアセチレン基を含む有機化合物が熱処理により重合されたことをUV吸収スペクトルで確認するために、上記の実施例2から得られた2,7-ジエチニルフルオレンを、図1の真空蒸着器によりガラス上に蒸着した。蒸着の時に真空度は 2×10^{-1} torr、蒸着の厚さは約300であった。蒸着の後に紫外線の照射によるUV吸収スペクトルの変化を図8に示す。図8から見るように、UVの照射時間が長くなることにより、340nmでの最大吸収ピークの幅が徐々に広がって長波長のほうにややシフトすることが観察され、共役二重結合の長さが増加することが認められた。この結果は本発明のアセチレン基を含む有機化合物、即ち2-エチニルフルオレンと2,7-ジエチニルフルオレンがUV照射により三重結合が二重結合に変わって重合されたことを意味する。

【0025】実施例3:トリ(4-エチニルフェニル)アミンの合成

【化13】



150mlのクロロホルムにトリフェニルアミン(10g, 0.0408mol)を添加して攪拌させた後に、クロロホルムに溶解された臭素(19.54g, 0.122mol)溶液を徐々に滴下して常温で2時間にわたって反応させた。反応の終わった後、

上記の反応混合物に400mlの熱いエタノールを添加し、常温で放置して沈殿物を生成した。上記の沈殿物をメタノールでソックスレー(soxlet)抽出して15.54g(収率:79%)のトリ(4-ブロモフェニル)アミン(tri(4-bromophenyl)amine)を得た。

【0026】つづいて、200mlのジイソプロピルアミンに上記から得られたトリ(4-ブロモフェニル)アミン(15.54g, 0.032 mol)、ビス[トリフェニルホスフィン]パラジウム二塩化物(1.35g, 1.92 mmol)及びヨウ化銅(183mg, 0.96 mmol)を添加し、常温で2時間にわたって攪拌した。上記の反応混合物に10.45mlのトリメチルシリルアセチレン(9.43g, 96 mmol)を徐々に滴下し、8時間にわたって還流させた。上記の反応混合物を冷却させた後に、減圧して溶媒を除去した。残った物質をベンゼンと蒸留水で抽出し、ベンゼン溶液から回転式蒸発器により溶媒を除去して13.84g(収率:81%)のトリ(4-トリメチルシリルエチニルフェニル)アミン(tri(4-trimethylsilyl ethynylphenyl)amine)を得た。

【0027】その後、180mlのテトラヒドロフラン(THF)と240mlのメタノールに上記から得られたトリ(4-トリメチルシリルエチニルフェニル)アミン(13.84g, 0.026 mol)とフッ化カリウム(4.53g, 0.078 mol)を添加し、50度で5時間にわたって反応させた。反応の終わった後に、常温に温度を低めて減圧により溶媒を除去した。残った物質をエーテルと蒸留水で抽出し、エーテル溶液を減圧・濃縮して生成された物質をヘキサンを溶媒として使用するシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して6.182g(収率:75%)のトリ(4-エチニルフェニル)アミン(tri(4-ethynylphenyl)amine)を得た。上記したトリ(4-エチニルフェニル)アミンのNMRスペクトルを図9に示し、融点は115度であった。

【0028】また、上記したトリ(4-エチニルフェニル)アミンの示差走査熱量分析図(DSC thermogram)を図10に示す。図10から見るように、3つのアセチレン基で置換されたトリ(4-エチニルフェニル)アミンは約185度で重合反応が起こることが認められた。さらに、上記のトリ(4-エチニルフェニル)アミンが熱硬化された後の熱安定性を熱重量分析法により調べて図11に示す。図11の熱重量分析図から見るように、トリ(4-エチニルフェニル)アミンを窒素雰囲気中で185度、30分間熱処理して重合された高分子は約375度まで熱に対して安定性を示した。

【0029】実験例3:紫外線の照射による重合
上記の実施例3から得られたトリ(4-エチニルフェニル)アミンが紫外線の照射により重合されたことを赤外線分光スペクトルで確認するために、(4-エチニルフェニル)アミンを、図1の真空蒸着器によりシリコンウェハ上に蒸着した。蒸着の時に真空度は 2×10^{-5} torr、蒸着の厚さは約1500Åであった。蒸着の後に紫外線の照射による赤外線分光スペクトルの変化を図12に示す。図12から見るように、紫外線を照射する前には $3277(\text{cm}^{-1})$ に三重結

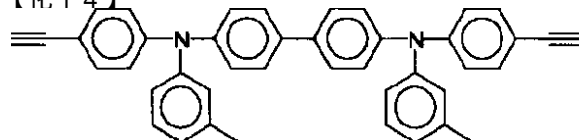
*合の炭素-炭素伸縮振動の強いピークが認められ、 $2102(\text{cm}^{-1})$ に三重結合の炭素-炭素伸縮振動の弱いピークが認められた。紫外線を照射した後、即ち重合の終わった後に $3277(\text{cm}^{-1})$ と $2102(\text{cm}^{-1})$ のピークは消え、 $1600 \sim 1700(\text{cm}^{-1})$ の範囲に二重結合の炭素-炭素伸縮振動に該当するピークが認められた。

【0030】また、トリ(4-エチニルフェニル)アミンが紫外線の照射により重合されたことをUV吸収スペクトルで確認した。即ち、トリ(4-エチニルフェニル)アミンを 2×10^{-4} torrの真空度で約300Åの厚さで蒸着した。UV吸収スペクトルの変化を図13に示す。図13から見るように、UVの照射時間が長くなることによりUVピークの幅が最も広がり、長波長のほうにシフトすることが認められた。この結果は本発明のトリ(4-エチニルフェニル)アミンが紫外線の照射により重合されたことを意味する。

【0031】一方、トリ(4-エチニルフェニル)アミンの蒸着されたガラス基板にマスクを使用して波長が254 nm或は320 nmのUVを照射した後に、クロロホルムで硬化されない部分を溶かしてパターンを形成し、上記のパターンの写真を図14に示す。このように、本発明のアセチレン基を含む有機化合物は紫外線による硬化ができることによりマスクを使用したパターンの形成が容易であるので、本発明の有機化合物を使用してネガティブレジストとしてその活用が可能な蒸着重合薄膜を製造することができる。

【0032】実施例4: N,N-ビス(3-メチルフェニル)N,N-ジ(4-エチニルフェニル)ベンジジンの合成

【化14】



50mlのジイソプロピルアミンにN,N-ビス(3-メチルフェニル)N,N'-ジ(4-ブロモフェニル)ベンジジン(3.3g, 4.89 mmol)、ビス[トリフェニルホスフィン]パラジウム二塩化物(137mg, 0.196 mmol)及びヨウ化銅(18.7mg, 0.098 mmol)を添加し、常温で2時間にわたって攪拌した。上記の反応混合物にトリメチルシリルアセチレン(0.96g, 9.78 mmol)を徐々に滴下し、8時間にわたって還流させた。反応混合物を冷却させた後に、減圧して溶媒を除去した。残った物質をベンゼンと蒸留水で抽出し、ベンゼン溶液から回転式蒸発器により溶媒を除去して2.705g(収率:78%)のN,N-ビス(3-メチルフェニル)N,N'-ジ(4-トリメチルシリルエチニルフェニル)ベンジジン(N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-di(4-trimethylsilylethynylphenyl)benzidine)を得た。

【0033】つづいて、60mlのTHFと80mlのメタノールに上記から得た N,N-ビス(3-メチルフェニル)N,N'-ジ(4-トリメチルシリルエチニルフェニル)ベンジジン (2.705

g, 3.814 mmol)とKF(0.443g, 7.628 mmol)を溶解させた後に、50 で5時間にわたって反応させた。反応を完了させた後に、常温に温度を低めて溶媒を除去した。残った固体を蒸留水とクロロホルムで抽出し、クロロホルム溶液を減圧・濃縮して生成された物質をヘキサン/酢酸エチル(9/1)を溶媒として使用するシリカゲルカラムク*

*ロマトグラフィーで精製して1.852g(収率:86%)のN,N-ビス(3-メチルフェニル)N,N-ジ(4-エチルフェニル)ベンジジンを得た。

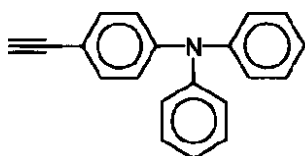
【0034】

【表1】N,N-ビス(3-メチルフェニル)N,N-ジ(4-エチルフェニル)ベンジジンの元素分析

	C	H	N
測定値	89.27%	5.77%	4.94%
理論値	89.33%	5.71%	4.96%

【0035】実施例5:(4-エチルフェニル)ジフェニルアミンの合成

【化15】



*ベンジジン(N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-di(4-bromophenyl)benzidine)の代わりに(4-プロモフェニル)ジフェニルアミン(3.0g, 9.25 mmol)を使用したことを除き、上記の実施例4と同様な方法により1.503g(収率:71%)の(4-エチルフェニル)ジフェニルアミンを得た。

【0036】

【表2】(4-エチルフェニル)ジフェニルアミンの元素

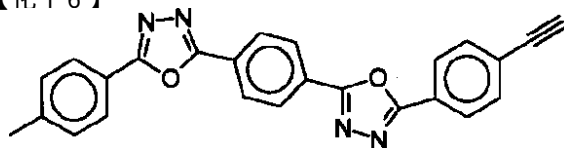
20 分析

N,N-ビス(3-メチルフェニル)N,N-ジ(4-プロモフェニル)*

	C	H	N
測定値	89.16%	5.70%	5.14%
理論値	89.19%	5.61%	5.20%

【0037】実施例6:1,3-ジ(5-(4-(エチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾル)ベンゼン)の合成

【化16】



30 ベンジジン(N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-di(4-bromophenyl)benzidine)の代わりに1,3-ジ(5-(4-プロモフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール)ベンゼン(5.0g, 9.54 mmol)を使用したことを除き、上記の実施例4と同様な方法により1.75g(収率:65%)の1,3-ジ(5-(4-(エチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール)ベンゼン)を得た。

【0038】

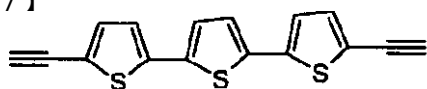
【表3】1,3-ジ(5-(4-(エチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール)ベンゼン)の元素分析

N,N-ビス(3-メチルフェニル)N,N-ジ(4-プロモフェニル)

	C	H	N
測定値	75.29%	3.44%	13.49%
理論値	75.65%	3.41%	13.52%

【0039】実施例7:5,5-ジエチル-2,2:5,2-ターチオフェンの合成

【化17】



ophenyl)benzidine)の代わりに5,5-ジプロモ-2,2:5,2-ターチオフェン(5.0g, 12.3 mmol)を使用したことを除き、上記の実施例4と同様な方法により2.37g(収率:65%)の5,5-ジエチル-2,2:5,2-ターチオフェンを得た。

【0040】

【表4】5,5-ジエチル-2,2:5,2-ターチオフェンの元素分析

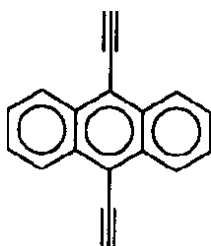
N,N-ビス(3-メチルフェニル)N,N-ジ(4-プロモフェニル)ベンジジン(N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-di(4-brom 50

20

	C	H
測定値	64.8%	2.76%
理論値	64.83%	2.72%

【0041】実施例8：9,10-ジエチルアントラセンの合成

【化18】



*N,N-ビス(3-メチルフェニル)N,N-ジ(4-プロモフェニル)ベンジジン(N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-di(4-bromophenyl)benzidine)の代わりに9,10-ジプロモアントラセン(5.0g, 14.9 mmol)を使用したことを除き、上記の実施例4と同様な方法により2.42g(収率：72%)の9,10-ジエチルアントラセンを得た。

【0042】

【表5】9,10-ジエチルアントラセンの元素分析

10

	C	H
測定値	95.53%	4.47%
理論値	95.55%	4.45%

【0043】実施例9：1,4-ジ(4-エチルフェニル)アダマンタンの合成

【化19】



1,4-ジフェニルアダマンタン(5.0g, 21.9 mmol)を臭素と反応させて5.86g(収率：60%)の1,4-ジ(4-プロモフェニル)アダマンタン(1,4-di(4-bromophenyl)adamantane)を合成した。上記の1,4-ジ(4-プロモフェニル)アダマン

タン(5g, 11.2 mmol)をN,N-ビス(3-メチルフェニル)N,N-ジ(4-プロモフェニル)ベンジジン(N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-di(4-bromophenyl)benzidine)の代わりに使用したことを除き、上記の実施例4と同様な方法により2.63g(収率：70%)の1,4-ジ(4-エチルフェニル)アダマンタンを得た。

【0044】

【表6】1,4-ジ(4-エチルフェニル)アダマンタンの元素分析

	C	H
測定値	92.78%	7.22%
理論値	92.8%	7.19%

【0045】実施例10

上記の実施例3から得られたトリ(4-エチルフェニル)アミンを蒸着重合させた薄膜を正孔輸送層、トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム(tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium、以下“Alq₃”という)を電気発光層として使用し電気発光素子を製造した。まず、ITOガラス電極をアセトンとイソプロピルアルコールを入れて超音波洗浄機により数回洗浄した。つづいて、上記のITO電極上にトリ(4-エチルフェニル)アミンを、図1の真空蒸着器により2.0×10⁻⁵ torrの真空度で0.5 /secの速度で蒸着して厚さが80 である薄膜を形成し、蒸着する間に紫外線の照射により上記のトリ(4-エチルフェ

ニル)アミン単量体の重合を誘発して正孔輸送層を形成した。重合の終わった後、上記の正孔輸送層の上にAlq₃を真空蒸着器により2.0×10⁻⁵ torrの真空度と2.0 /secの速度で蒸着して厚さが500 である電気発光層を完成した。その後、上記の電気発光層の上にアルミニウムを真空蒸着器により2.0×10⁻⁵ torrの真空度で5.0 /secの速度で蒸着して厚さが1500 である金属電極層を形成した。このように製造されたITO/トリ(4-エチルフェニル)アミン/Alq₃/Al電気発光素子の電気発光スペクトルを図15に示す。この時、上記のITO電極は陽極、アルミニウム電極は陰極に連結した。また、限界駆動電圧は3.5V、電流は0.5mAであった。

【0046】

【発明の効果】上に述べたように、本発明によりアセチレン基を1つ以上を含む有機化合物を蒸着重合薄膜の製造に利用すれば高温でのラジカル形成工程を経ることなく、ただ真空の条件下で蒸着と同時に、あるいは蒸着の後に熱処理あるいは紫外線の照射により高分子薄膜を容易に得ることができ、不必要な副産物も発生しない。このように製造された蒸着重合薄膜は均一な厚さと共に優れた熱安定性を持ち、必要に応じてパターンを形成することができるので、半導体の層間絶縁薄膜、電気発光素子、太陽電池、複写機、レーザプリンタ等のようなあらゆる分野にその応用が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】熱硬化及び紫外線硬化ができる真空蒸着器の概略的な構造を示す図面である。

【図2】本発明による電気発光素子の概略的な構造を示す図面である。

【図3】2-エチニルフルオレンのNMRスペクトルである。

【図4】2-エチニルフルオレンと2,7-ジエチニルフルオレンの走査熱量分析図(DSC thermogram)である。

【図5】2-エチニルフルオレンと2,7-ジエチニルフルオ

*レンを熱硬化させた後の熱重量分析図である。

【図6】2-エチニルフルオレンの熱硬化による紫外線の分光スペクトルである。

【図7】2,7-ジエチニルフルオレンの熱硬化による紫外線の分光スペクトルである。

【図8】2,7-ジエチニルフルオレンの紫外線の硬化によるUV吸収スペクトルである。

【図9】トリ(4-エチニルフェニル)アミンのNMRスペクトルである。

【図10】トリ(4-エチニルフェニル)アミンの走査熱量分析図(DSC thermogram)である。

【図11】トリ(4-エチニルフェニル)アミンの熱硬化による熱重量分析図である。

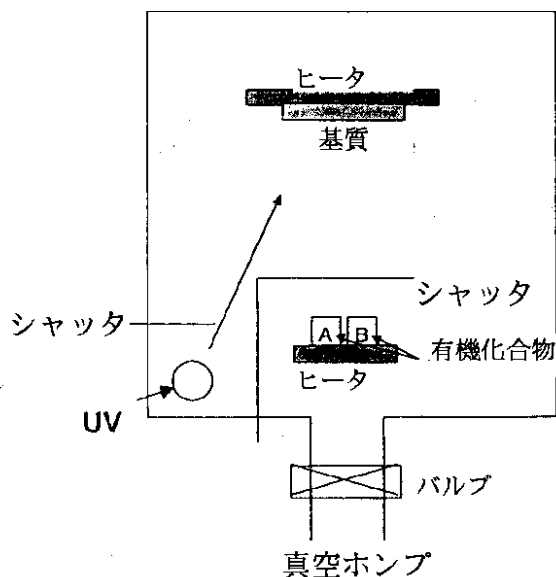
【図12】トリ(4-エチニルフェニル)アミンの紫外線硬化によるUV吸収スペクトルである。

【図13】トリ(4-エチニルフェニル)アミンの紫外線硬化によるUV吸収スペクトルである。

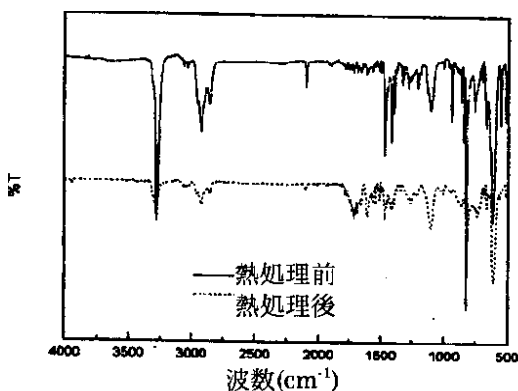
【図14】トリ(4-エチニルフェニル)アミンの薄膜に形成されたパターンの写真である。

【図15】ITO/トリ(4-エチニルフェニル)アミン/Alq3/Alからなる電気発光素子の電気発光スペクトルである。

【図1】



【図7】



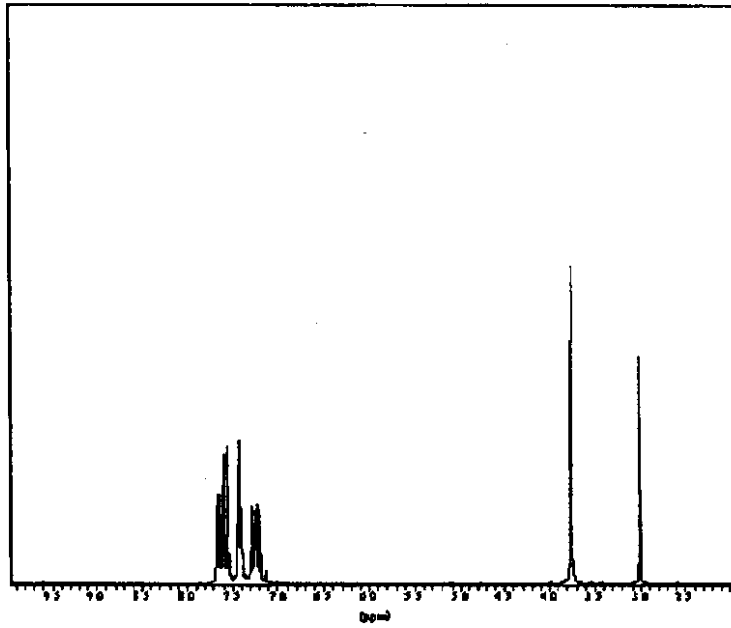
【図2】

金属電極
電気発光層
ITO電極

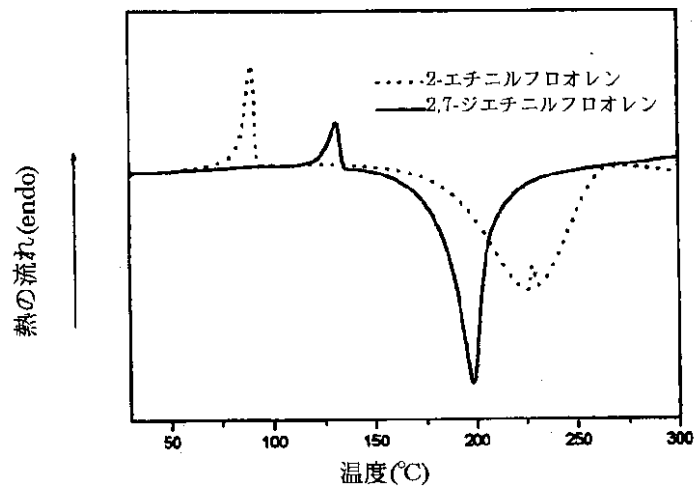
金属電極
電気発光層
正孔輸送層
ITO電極

金属電極
電子輸送層
電気発光層
正孔輸送層
ITO電極

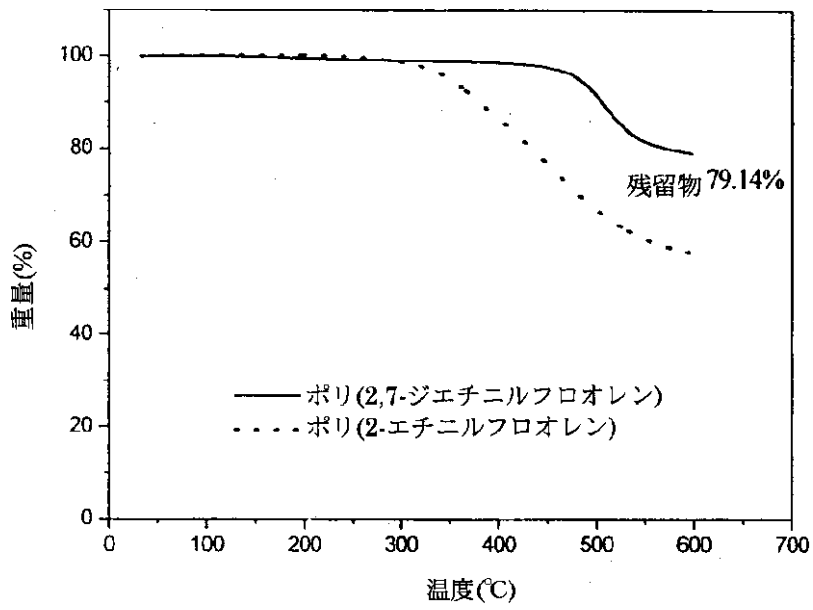
【図3】



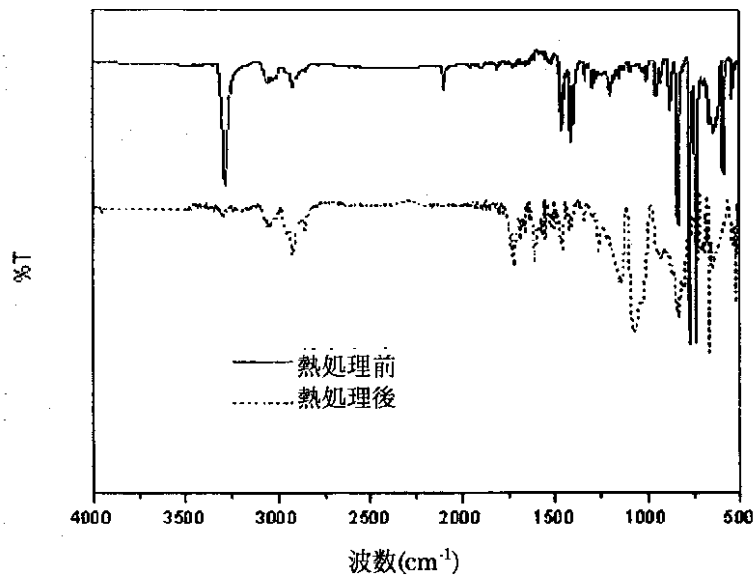
【図4】



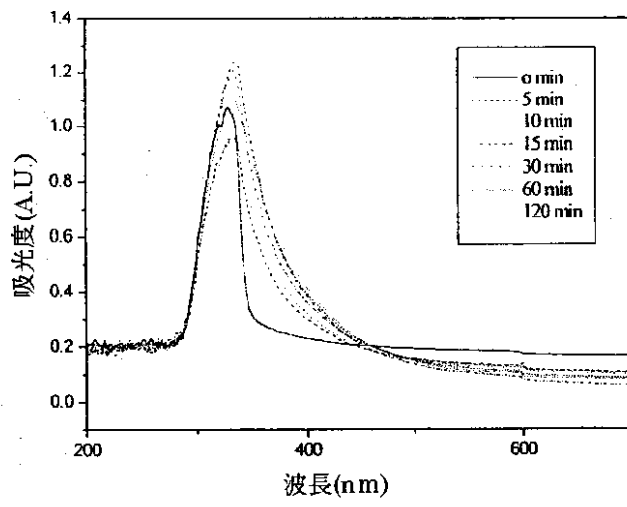
【図5】



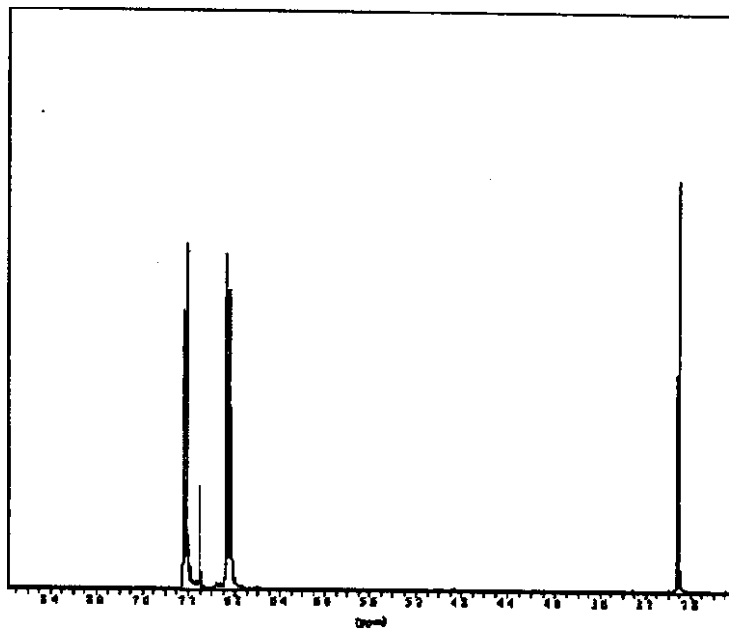
【図6】



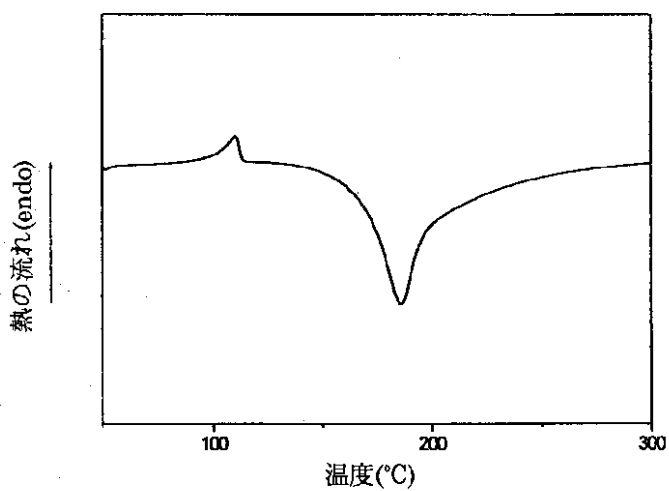
【図8】



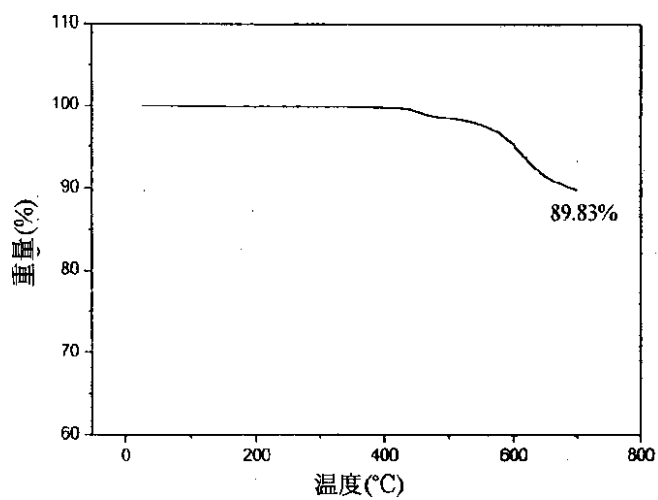
【図9】



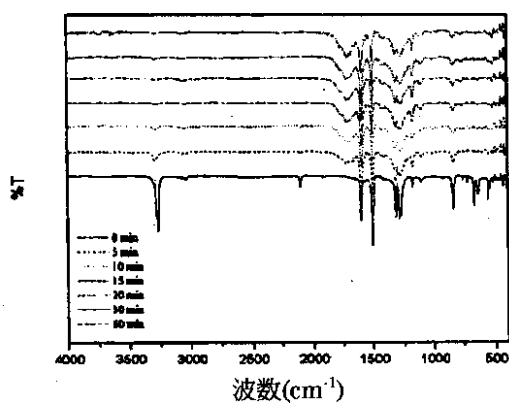
【図10】



【図11】

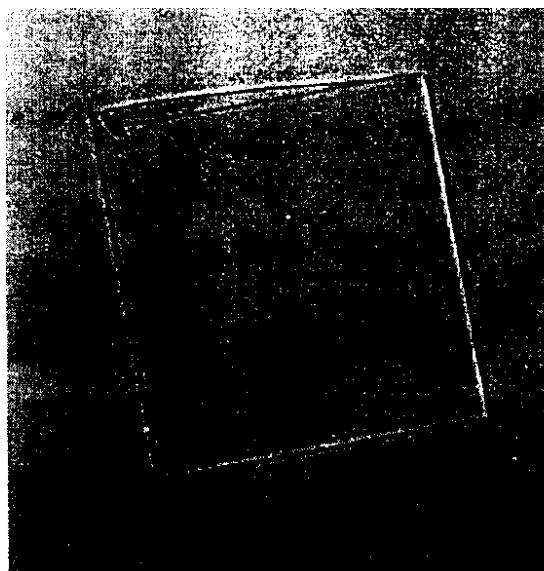
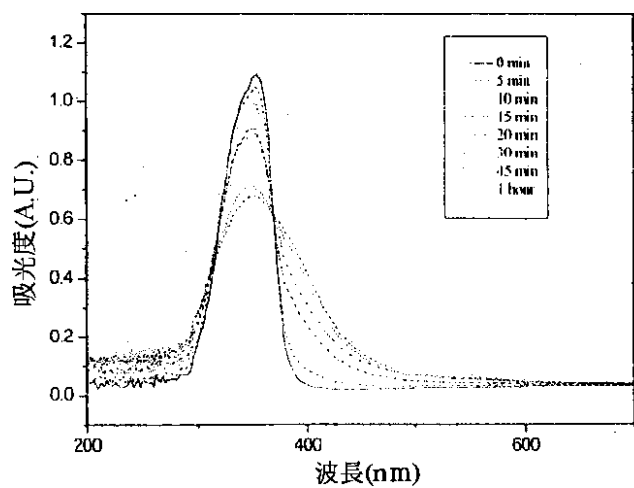


【図12】

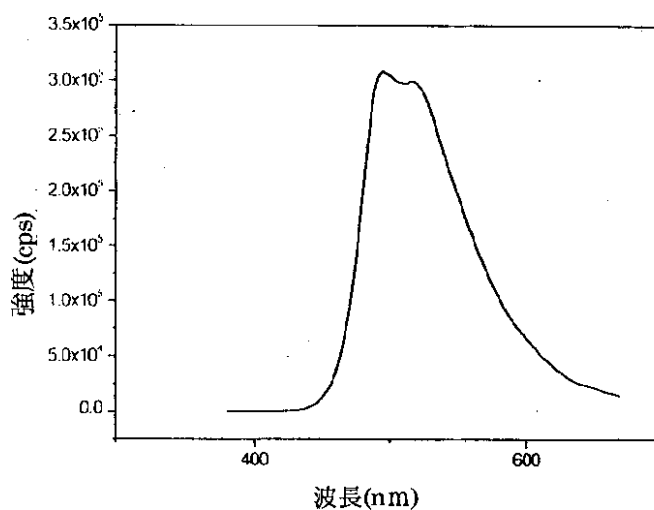


【図14】

【図13】



【図15】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード [*] (参考)
C 0 7 D 213/22		C 0 7 D 213/22	4 C 0 7 2
215/04		215/04	4 C 2 0 4
263/56		263/56	4 H 0 0 6
271/10		271/10	4 J 0 1 1
277/64		277/64	4 J 1 0 0
311/08		311/08	4 K 0 2 9
333/18		333/18	
333/76		333/76	
498/04	1 0 1	498/04	1 0 1
513/04	3 0 1	513/04	3 0 1
C 0 8 F 38/00		C 0 8 F 38/00	
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	
33/14		33/14	B
33/22		33/22	B
			D
// C 0 8 F 2/00		C 0 8 F 2/00	C
C 2 3 C 14/12		C 2 3 C 14/12	
14/58		14/58	C

(72)発明者 李 晟求
 大韓民国 キュンキ-ド スンナム ブン
 ダン-ク イメア-ドン ハンシン アパ
 ートメント 209-1306

(72)発明者 金 禧廷
 大韓民国 プサン ドンラエ-ク ミュン
 ヤン ドン ヨヤン マンション 1-
 407

(72)発明者 鄭 相 ヒュン
 大韓民国 チョンチュンナム-ド タエア
 ン-クン ソウォン メウン モハン-リ
 528

F ターム(参考) 3K007 AA03 AB14 DA02 DB03 EB00
FA01 FA03
4C055 AA01 BA02 BA03 BA25 CA01
DA01
4C056 AA01 AB01 AC02 AD03 CA01
CC01 CD01
4C062 EE02
4C069 AC07 BB03 BB34
4C072 AA01 AA07 BB02 BB06 CC02
CC12 CC17 EE03 EE13 FF11
FF13 GG01
4C204 BB05 CB25 EB02 FB04 GB01
4H006 AA01 AA03 AB92
4J011 CA02 CA08 CB03 CC04 CC09
CC10
4J100 AT05P AT13P AT20P BA11P
BA27P BA28P BA30P BC07P
BC08P BC09P BC43P BC48P
BC53P BC69P BC79P BC83P
CA01 CA04 FA17 FA27 JA43
4K029 BA62 BC07 BD00 CA11 GA01

专利名称(译)	含有乙炔基的有机化合物，其气相沉积聚合方法，气相沉积聚合物薄膜和电致发光元件		
公开(公告)号	JP2002069013A	公开(公告)日	2002-03-08
申请号	JP2001171926	申请日	2001-06-07
申请(专利权)人(译)	财团法人韩国化学研究所		
[标]发明人	李昌珍 姜英求 李晟求 鄭相ヒユン 金禧廷		
发明人	李昌珍 姜英求 李晟求 鄭相▲ヒユン▼ 金禧廷		
IPC分类号	H05B33/10 C07C13/567 C07C13/70 C07C15/28 C07C15/48 C07C15/60 C07C211/54 C07D207/335 C07D209/86 C07D213/22 C07D215/04 C07D263/56 C07D271/10 C07D271/107 C07D277/64 C07D311/08 C07D333/18 C07D333/76 C07D498/04 C07D513/04 C08F2/00 C08F38/00 C23C14/12 C23C14/58 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/40 H01L51/50 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/0041 C07C13/567 C07C15/28 C07C211/54 C07D271/107 C07D333/18 C08F38/00 H01L51/0008 H01L51/0052 H01L51/0059 H01L51/0068 H01L51/007 H01L51/0081 H01L51/5012 H01L2251/308 Y02E10/549 Y02P70/521 Y10T428/31504 Y10T428/31855		
FI分类号	C07C15/60 C07C13/70 C07C211/54 C07D207/335 C07D209/86 C07D213/22 C07D215/04 C07D263/56 C07D271/10 C07D277/64 C07D311/08 C07D333/18 C07D333/76 C07D498/04.101 C07D513/04.301 C08F38/00 H05B33/10 H05B33/14.B H05B33/22.B H05B33/22.D C08F2/00.C C23C14/12 C23C14/58.C		
F-TERM分类号	3K007/AA03 3K007/AB14 3K007/DA02 3K007/DB03 3K007/EB00 3K007/FA01 3K007/FA03 4C055/AA01 4C055/BA02 4C055/BA03 4C055/BA25 4C055/CA01 4C055/DA01 4C056/AA01 4C056/AB01 4C056/AC02 4C056/AD03 4C056/CA01 4C056/CC01 4C056/CD01 4C062/EE02 4C069/AC07 4C069/BB03 4C069/BB34 4C072/AA01 4C072/AA07 4C072/BB02 4C072/BB06 4C072/CC02 4C072/CC12 4C072/CC17 4C072/EE03 4C072/EE13 4C072/FF11 4C072/FF13 4C072/GG01 4C204/BB05 4C204/CB25 4C204/EB02 4C204/FB04 4C204/GB01 4H006/AA01 4H006/AA03 4H006/AB92 4J011/CA02 4J011/CA08 4J011/CB03 4J011/CC04 4J011/CC09 4J011/CC10 4J100/AT05P 4J100/AT13P 4J100/AT20P 4J100/BA11P 4J100/BA27P 4J100/BA28P 4J100/BA30P 4J100/BC07P 4J100/BC08P 4J100/BC09P 4J100/BC43P 4J100/BC48P 4J100/BC53P 4J100/BC69P 4J100/BC79P 4J100/BC83P 4J100/CA01 4J100/CA04 4J100/FA17 4J100/FA27 4J100/JA43 4K029/BA62 4K029/BC07 4K029/BD00 4K029/CA11 4K029/GA01 3K107/AA01 3K107/CC24 3K107/CC45 3K107/DD60 3K107/DD71 3K107/DD74 3K107/DD79 3K107/GG04 3K107/GG11 3K107/GG28		
优先权	1020000037784 2000-07-03 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：获得具有乙炔基的有机化合物，该乙炔基易于通过低温热或紫外线引起聚合反应；获得具有均匀厚度的有机薄膜，而无需使用自由基和副产物。一种汽相沉积聚合方法，其能够：通过上述方法制造并具有提高的热稳定性的汽相沉积聚合薄膜；以及使用上述薄膜的电致发光器件。一种气相沉积方法，用于通过在气相沉积的同时在真空条件下聚合包含一个或多个乙炔基的芳族化合物或多环脂肪族化合物，或者通过气相沉积后的热处理或紫外线照射来制备有机薄膜。气相沉积聚合薄膜以及使用该薄膜的电致

发光器件技术领域本发明涉及通过该方法制备的气相沉积聚合薄膜以及使用一种或多种薄膜的电致发光器件。这种气相沉积的聚合薄膜具有均匀的厚度和出色的热稳定性，并可根据需要形成图案，因此适用于半导体层间绝缘薄膜，电致发光器件，太阳能电池，复印机，激光打印机等。可以应用。

