

(21)申請案號：111118783

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 05 月 20 日

(51)Int. Cl. : C08G61/12 (2006.01)

C08L65/00 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

H01L51/54 (2006.01)

H01L51/52 (2006.01)

(30)優先權：2021/05/21 日本

2021-086023

(71)申請人：日商保土谷化學工業股份有限公司(日本)HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.

(JP)

日本

(72)發明人：富樫和法 TOGASHI, KAZUNORI (JP)；三枝優太 SAEGUSA, YUTA (JP)；篠田美香 SHINODA, MIKA (JP)；北原秀良 KITAHARA, HIDEYOSHI (JP)；平井大貴 HIRAI, HIROKI (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：26 共 96 頁

(54)名稱

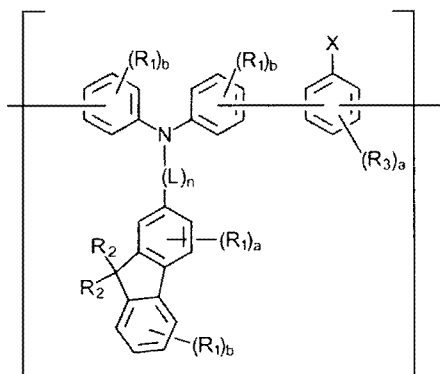
三芳香胺高分子量化合物及含有該等高分子量化合物之有機電致發光元件

(57)摘要

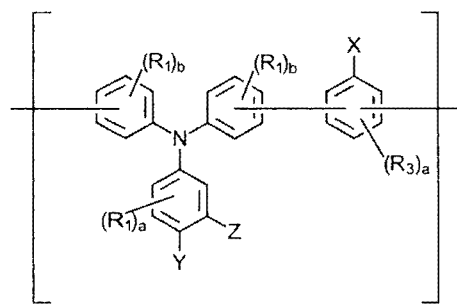
本發明之目的在於提供一種電洞之注入、傳輸性能優異，具有電子阻擋能力，於薄膜狀態下之穩定性較高之高分子材料。進而提供一種有機 EL 元件，其具有由上述高分子材料形成之有機層(薄膜)，且發光效率較高，壽命長。

本發明之高分子量化合物含有通式(1)所表示之重複單位及通式(2)所表示之重複單位，且具有以聚苯乙烯換算為 10,000 以上且未滿 1,000,000 之重量平均分子量。

[化1]



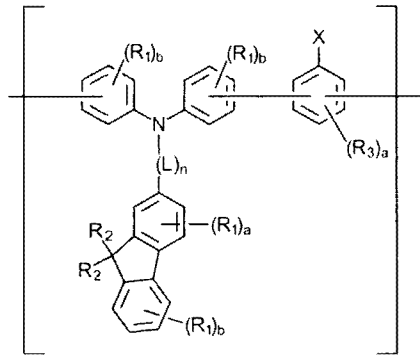
(1)



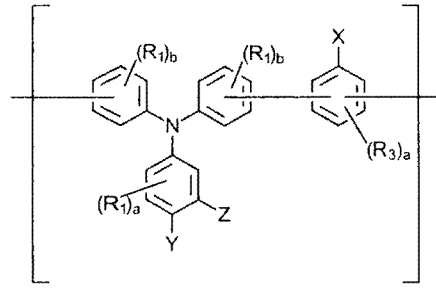
(2)

特徵化學式：

[化1]



(1)



(2)

## 【發明摘要】

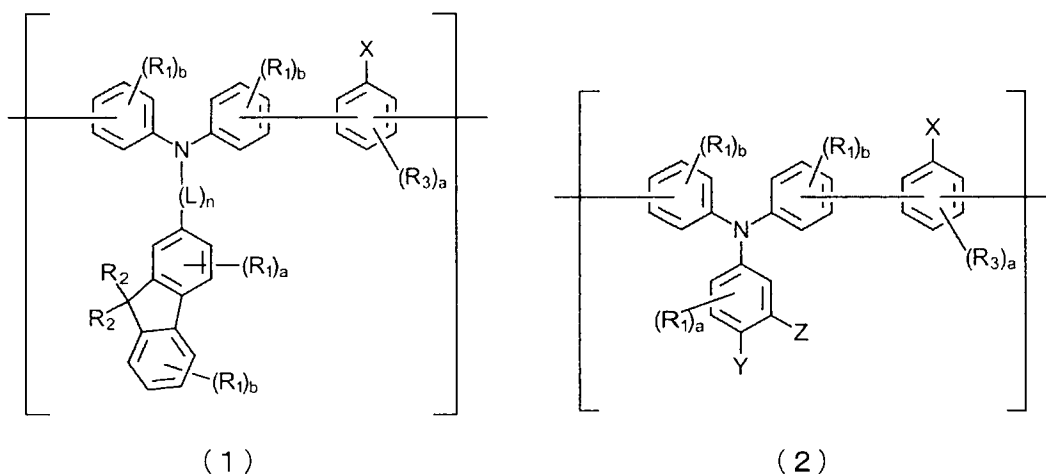
【中文發明名稱】 三芳香胺高分子量化合物及含有該等高分子量化合物之有機電致發光元件

### 【中文】

本發明之目的在於提供一種電洞之注入、傳輸性能優異，具有電子阻擋能力，於薄膜狀態下之穩定性較高之高分子材料。進而提供一種有機EL元件，其具有由上述高分子材料形成之有機層(薄膜)，且發光效率較高，壽命長。

本發明之高分子量化合物含有通式(1)所表示之重複單位及通式(2)所表示之重複單位，且具有以聚苯乙烯換算為10,000以上且未滿1,000,000之重量平均分子量。

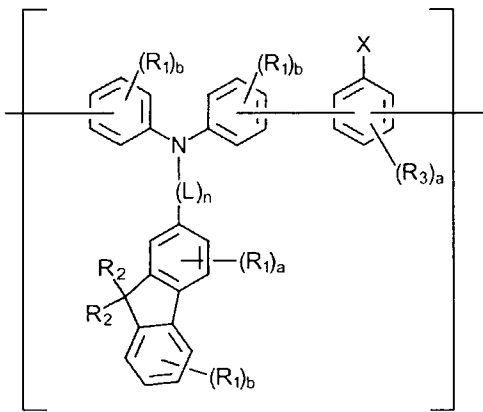
### [化1]



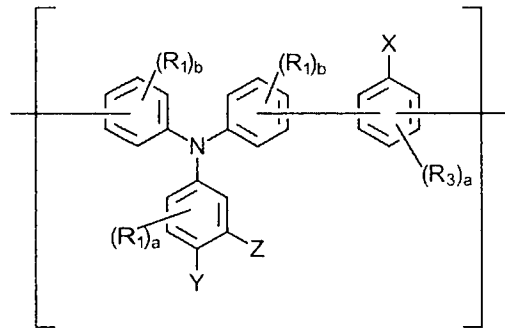
【指定代表圖】 無

【特徵化學式】

[化1]



(1)



(2)

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 三芳香胺高分子量化合物及含有該等高分子量化合物之有機電致發光元件

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種適合於各種顯示裝置之屬於自發光元件的有機電致發光元件(有機EL元件)所適用之高分子量化合物及該元件。

### 【先前技術】

【0002】 有機EL元件係自發光性元件，因此較液晶元件更為明亮，視認性優異，能夠實現清晰之顯示，因此對有機EL元件進行了積極研究。

【0003】 有機EL元件具有在陽極與陰極之間夾有有機化合物之薄膜(有機層)之構成。作為薄膜之形成方法，大致分為真空蒸鍍法與塗佈法。真空蒸鍍法係主要使用低分子化合物，於真空中在基板上形成薄膜之方法，該技術已得到實用化。另一方面，塗佈法係主要使用高分子化合物，使用噴墨或印刷等將溶液於基板上形成薄膜之方法，該方法由於材料之使用效率較高，適合大面積化、高清化，故而對於未來之大面積有機EL顯示器而言係不可或缺之技術。

【0004】 關於使用低分子材料之真空蒸鍍法，由於材料之使用效率極低，若進行大型化則蔽蔭遮罩之彎曲變大，故而對於大型基板之均勻蒸鍍較為困難。又，還有製造成本亦變高之問題。

**【0005】** 另一方面，關於高分子材料，藉由塗佈使之溶解於有機溶劑中所得之溶液，即便於大型基板上亦能夠形成均勻之膜，可利用此情形而使用以噴墨法或印刷法為代表之塗佈法。因此，可提高材料之使用效率，而可大幅削減元件製作之製造成本。

**【0006】** 在此之前，對使用高分子材料之有機EL元件已進行了各種研究，但有發光效率或壽命等元件特性不一定充分之問題(例如參照專利文獻1～專利文獻5)。

**【0007】** 又，在此之前，作為高分子有機EL元件所使用之具代表性之電洞傳輸材料，已知有稱為TFB之萸聚合物(參照專利文獻6～專利文獻7)。然而，TFB之電洞傳輸性不充分，且電子阻擋性不充分，因此存在電子之一部分穿過發光層，而無法期待發光效率提高之問題。又，存在因與鄰接層之膜密接性較低，故亦無法期待元件之長壽命化之問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

**【0008】**

專利文獻1：日本專利特開2005-272834號公報

專利文獻2：日本專利特開2007-119763號公報

專利文獻3：日本專利特開2007-162009號公報

專利文獻4：日本專利特開2007-177225號公報

專利文獻5：US7651746 B2

專利文獻6：國際公開第1999/054385號

專利文獻7：國際公開第2005/059951號

第2頁，共 70 頁(發明說明書)

## 【發明內容】

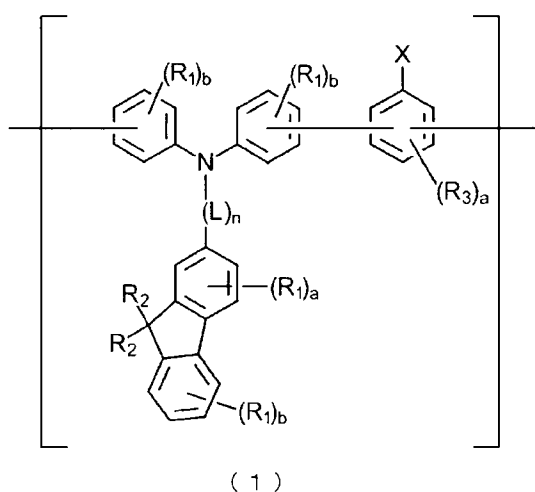
【0009】 本發明之目的在於提供一種電洞之注入、傳輸性能優異，具有電子阻擋能力，且於薄膜狀態下之穩定性較高之高分子材料。進而，提供一種具有由上述高分子材料形成之有機層(薄膜)，且發光效率較高、壽命長之有機EL元件。

【0010】 本案發明人等著眼於含有具有包含蒽構造之三芳香胺構造之重複單位的高分子量化合物乃具有較高之電洞注入、傳輸能力，進而亦可期待寬能隙化之情況，而合成包含具有各種三芳香胺構造之重複單位(以下亦稱為「三芳香胺重複單位」)之高分子量化合物並進行研究，結果遂完成本發明。

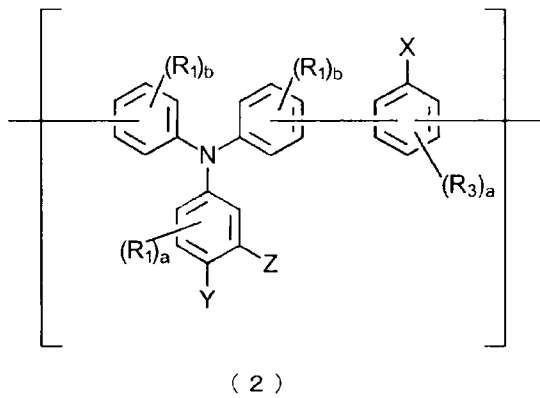
【0011】 即，本發明係如以下記載所示。

【0012】 [1]一種高分子量化合物，其含有下述通式(1)所表示之重複單位、及下述通式(2)所表示之重複單位，且具有以聚苯乙烯換算為10,000以上且未滿1,000,000之重量平均分子量。

【0013】 [化1]



【0014】 [化2]



【0015】 式中，

$R_1$ 及 $R_3$ 可相同亦可不同，表示氫原子、氰基、硝基、鹵素原子；各自碳數為40以下之烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、烯基、或芳氧基。

其中，通式(1)之 $R_1$ 與通式(2)之 $R_1$ 可相同亦可不同，但通式(1)之 $R_3$ 與通式(2)之 $R_3$ 表示相同之基。

$a$ 表示0~3之整數， $b$ 表示0~4之整數。

$R_2$ 表示各自碳數為3~40之烷基、環烷基、或烷氧基。

$L$ 表示伸苯基， $n$ 表示0~3之整數。

$X$ 表示氫原子、胺基、1價之芳基、或1價之雜芳基。

其中，通式(1)之 $X$ 與通式(2)之 $X$ 表示相同之基。

$Y$ 及 $Z$ 可相同亦可不同，表示氫原子、1價之芳基、或1價之雜芳基。

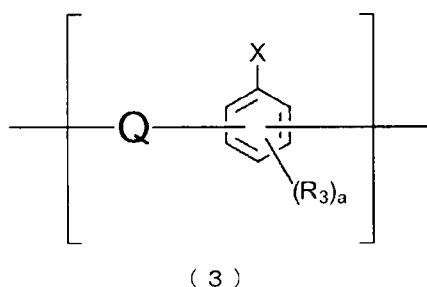
【0016】 [2]如[1]記載之高分子量化合物，其中，於上述通式(1)及(2)中， $a$ 及 $b$ 為0。

【0017】 [3]如[1]或[2]記載之高分子量化合物，其中，於上述通式(1)中， $R_2$ 為碳數3~40之烷基。

【0018】 [4]如[1]至[3]中任一項記載之高分子量化合物，其中，於上述通式(1)及(2)中，X為二苯基胺基、苯基、萘基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、菲基、萸基、呋唑基、茛并呋唑基、或吡啶基。

【0019】 [5]如[1]記載之高分子量化合物，其含有下述通式(3)所表示之包含熱交聯性構造單位Q之重複單位。

【0020】 [化3]



【0021】 式中，

$R_3$ 、X、及a均與通式(1)中所表示者相同。

【0022】 [6]如[5]記載之高分子量化合物，其中，熱交聯性構造單位Q係圖10及11所示之通式(4a)~(4z)所表示之構造單位。

【0023】 [7]一種有機電致發光元件，其係具有一對電極及夾於其間之有機層者，使用[1]至[6]中任一項記載之高分子量化合物作為上述有機層之構成材料。

【0024】 [8]如[7]記載之有機電致發光元件，其中，上述有機層為電洞傳輸層。

【0025】 [9]如[7]記載之有機電致發光元件，其中，上述有機層為電子阻擋層。

**【0026】** [10]如[7]記載之有機電致發光元件，其中，上述有機層為電洞注入層。

**【0027】** [11]如[7]記載之有機電致發光元件，其中，上述有機層為發光層。

**【0028】** 上述本發明之高分子量化合物之利用GPC(凝膠滲透層析法)所測得之以聚苯乙烯換算計的重量平均分子量為10,000以上且未滿1,000,000之範圍內。

**【0029】** 本發明之高分子量化合物具有如下特性：

- (1)電洞之注入特性良好。
- (2)電洞之遷移率較大。
- (3)寬能隙，電子阻擋能力優異。

**【0030】** 由本發明之高分子量化合物所形成之有機層可適合用作為電洞傳輸層、電子阻擋層、電洞注入層或發光層，藉由將上述有機層夾於一對電極間所形成之有機EL元件具有如下優點：

- (1)發光效率及功率效率較高。
- (2)實用驅動電壓較低。
- (3)壽命長。

#### **【圖式簡單說明】**

**【0031】**

圖1係適合作為通式(1)所表示之重複單位的構造單位1-1~1-6之化學構造。

圖2係適合作為通式(1)所表示之重複單位的構造單位1-7~1-12之化學構造。

圖3係適合作為通式(1)所表示之重複單位的構造單位1-13~1-20之化學構造。

圖4係適合作為通式(1)所表示之重複單位的構造單位1-21~1-28之化學構造。

圖5係適合作為通式(2)所表示之重複單位的構造單位2-1~2-9之化學構造。

圖6係適合作為通式(2)所表示之重複單位的構造單位2-10~2-21之化學構造。

圖7係適合作為通式(2)所表示之重複單位的構造單位2-22~2-33之化學構造。

圖8係適合作為通式(2)所表示之重複單位的構造單位2-34~2-48之化學構造。

圖9係適合作為通式(2)所表示之重複單位的構造單位2-49~2-58之化學構造。

圖10係熱交聯性構造單位Q之構造單位(4a)~(4p)之化學構造。

圖11係熱交聯性構造單位Q之構造單位(4q)~(4z)之化學構造。

圖12係適合作為通式(1)~(3)之取代基X適宜之取代基1~24之化學構造。

圖13係適合作為通式(1)~(3)之取代基X的取代基25~44之化學構造。

圖14係本發明之有機EL元件之層構成之一例。

圖15係本發明之有機EL元件之層構成之一例。

圖16係實施例1之高分子量化合物I之<sup>1</sup>H-NMR圖。

圖17係實施例2之高分子量化合物II之<sup>1</sup>H-NMR圖。

圖18係實施例3之高分子量化合物III之<sup>1</sup>H-NMR圖。

圖19係實施例4之高分子量化合物IV之<sup>1</sup>H-NMR圖。

圖20係實施例5之高分子量化合物V之<sup>1</sup>H-NMR圖。

圖21係實施例6之高分子量化合物VI之<sup>1</sup>H-NMR圖。

圖22係實施例7之高分子量化合物VII之<sup>1</sup>H-NMR圖。

圖23係實施例8之高分子量化合物VIII之<sup>1</sup>H-NMR圖。

圖24係實施例9之高分子量化合物IX之<sup>1</sup>H-NMR圖。

圖25係實施例10之高分子量化合物X之<sup>1</sup>H-NMR圖。

圖26係實施例11之高分子量化合物XI之<sup>1</sup>H-NMR圖。

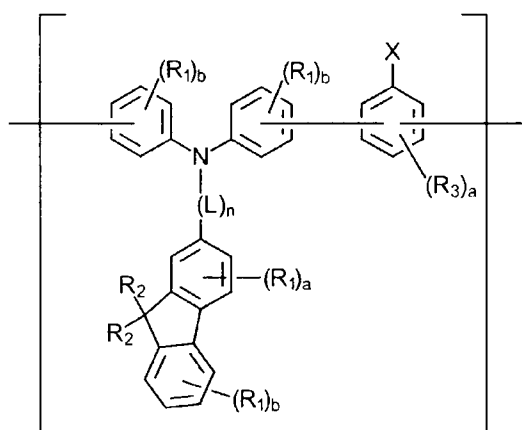
## 【實施方式】

### 【0032】

<三芳香胺重複單位>

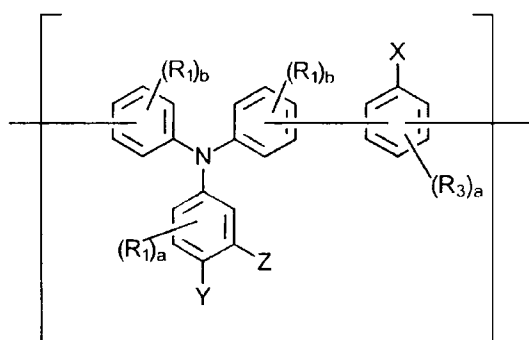
本發明之高分子量化合物所具有之2種三芳香胺重複單位分別為下述通式(1)及(2)所表示之構造。

### 【0033】 [化4]



(1)

【0034】 [化5]



(2)

【0035】 於上述通式(1)及(2)中， $R_1$ 及 $R_3$ 可相同亦可不同，表示氬原子、氫基、硝基；氟原子、氯原子、溴原子及碘原子等鹵素原子；各自碳數為40以下之烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、烯基、或芳氧基。

由電洞之注入、傳輸能力優異之方面而言， $R_1$ 及 $R_3$ 較佳為碳數為1至8之烷基或者烷氧基、碳數5至10之環烷基或者環烷氧基、碳數2至6之烯基、或芳氧基。

【0036】 作為上述烷基、烷氧基、環烷基、環烷氧基、烯基、及芳氧基，可例示以下之基。

烷基(碳數為1~8)；

甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、新戊基、正己基、異己基、新己基、正庚基、異庚基、新庚基、正辛基、異辛基、新辛基等。

烷氧基(碳數為1~8)；

甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基等。

環烷基(碳數為5~10)；

環戊基、環己基、1-金剛烷基、2-金剛烷基等。

環烷氧基(碳數為5~10)；

環戊氧基、環己氧基、環庚氧基、環辛氧基、1-金剛烷氧基、2-金剛烷氧基等。

烯基(碳數為2~6)；

乙烯基、烯丙基、異丙烯基、2-丁烯基等。

芳氧基；

苯氧基、甲苯氧基等。

**【0037】** 於上述通式(1)及(2)中，a表示0~3之整數，b表示0~4之整數。

**【0038】** 於本發明之高分子量化合物中，由合成方面而言，上述a、b適宜為0。

**【0039】** 上述通式(1)中，R<sub>2</sub>表示各自碳數為3~40之烷基、環烷基、或烷氧基。

由電洞之注入、傳輸能力優異之方面而言， $R_2$ 較佳為碳數為1~8之烷基或者烷氧基、或碳數5~10之環烷基或者環烷氧基。

【0040】 作為 $R_2$ 所表示之烷基、烷氧基、環烷基、及環烷氧基之例，可例舉與 $R_1$ 、 $R_3$ 中所示之基相同之基。

【0041】 本發明之高分子量化合物中，為了提高於有機溶劑中之溶解性，上述之 $R_2$ 最適宜為正己基或正辛基。

【0042】 於上述通式(1)及(2)中，取代基X表示氫原子、胺基、1價之芳基、或1價之雜芳基。

【0043】 作為X所表示之1價之芳基、1價之雜芳基，可例示以下之基。

芳基；

苯基、萘基、蔥基、菲基、蒽基、茛基、芘基、芘基、蒽蔥基等。

雜芳基；

吡啶基、嘧啶基、三吡基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、喹啉基、異喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、呋唑基、茛并呋唑基、苯并呋唑基、苯并噻唑基、喹啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、啉啶基、啡啉基、吡啶基、呋啉基等。

【0044】 又，上述之胺基、芳基及雜芳基亦可具有取代基。作為取代基，除氫原子、氫基、硝基等以外，還可例舉以下之基。

鹵素原子，例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子；

烷基、尤其是碳數為1~8者，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、新戊基、正己基、異己基、新己基、正庚基、異庚基、新庚基、正辛基、異辛基、新辛基；

烷氧基、尤其是碳數1~8者，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基；

烯基，例如乙烯基、烯丙基；

芳氧基，例如苯氧基、甲苯氧基；

芳基，例如苯基、聯苯基、聯三苯基、萘基、蒽基、菲基、蒾基、茛基、芘基、芘基、蒾蒽基、聯伸三苯基；

雜芳基，例如吡啶基、嘧啶基、三吡基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、喹啉基、異喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、咪唑基、茛并咪唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、喹啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、咪唑基；

芳基乙烯基，例如苯乙烯基、萘基乙烯基；

醯基，例如乙醯基、苯甲醯基；

**【0045】** 又，該等取代基亦可進而具有上述中所例示之取代基。

進而，該等取代基較佳為分別獨立地存在，但該等取代基彼此可經由單鍵、可具有取代基之亞甲基、氧原子或硫原子相互鍵結而形成環。

**【0046】** 例如，上述之芳基或雜芳基可具有苯基作為取代基，該苯基可進而具有苯基作為取代基。即，以芳基為例，該芳基亦可為聯苯基、聯三苯基、聯伸三苯基。

【0047】 由電洞之注入、傳輸能力優異之方面而言，較佳為上述通式(1)及(2)中之取代基X為氫原子、二苯基胺基、苯基、萘基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、菲基、萸基、吡啶基、茚并吡啶基、或吡啶基。

【0048】 上述通式(1)中，L表示伸苯基，n表示0~3之整數。

【0049】 上述之L可具有取代基。作為取代基，可例舉：與上述取代基X可具有之取代基相同之基，該等取代基可進而具有取代基。

【0050】 上述通式(1)及(2)中，Y及Z表示氫原子、1價之芳基、或1價之雜芳基。

【0051】 作為Y及Z所表示之1價之芳基、1價之雜芳基之例，可例舉與X中所示之基相同之基。

【0052】 Y及Z較佳為至少一者為1價之芳基，更佳為至少Y為1價之芳基。

由電洞之注入、傳輸能力優異之方面而言，較佳為Y及Z所表示之1價之芳基為苯基、萘基、菲基、聯苯基、萘基苯基、或(三苯基)苯基。

【0053】 Y及Z所表示之1價之芳基、或1價之雜芳基可具有X中所示之取代基(例如苯基)。又，Y與Z可經由單鍵、可具有取代基之亞甲基、氧原子或硫原子相互鍵結而形成環。

【0054】 本發明中，將上述通式(1)所表示之重複單位之具體例以重複單位1-1~1-28之形式示於圖1至圖4中。又，將上述通式(2)所表示之重複單位之具體例以重複單位2-1~2-58之形式示於圖5至圖9中。再者，於圖1至圖9所示之化學式中，虛線表示對於鄰接之重複單位之鍵結鍵，自環延伸出之前端無所屬之實線表示該無所屬之前端為甲基。重

複單位示出了較佳具體例，但本發明中所使用之重複單位並不限定於該等例。

**【0055】** 又，於本發明中，將上述通式(1)~(3)所具有之取代基X之具體例以取代基1~44之方式示於圖12及圖13。再者，於圖12及圖13所示之化學式中，波浪線表示鍵結部位。該等圖中示出了取代基X之較佳具體例，但本發明中之取代基X並不限定於該等例。

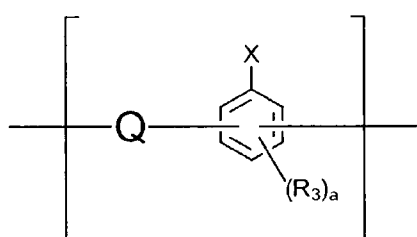
**【0056】**

< 高分子量化合物 >

由更為提高電洞之注入特性、電洞之遷移率、電子阻擋能力、薄膜穩定性、耐熱性等特性，且確保成膜性之觀點而言，由上述通式(1)所表示之重複單位、及通式(2)所表示之重複單位所構成之本發明之高分子量化合物的例如藉由GPC所測得之以聚苯乙烯換算為之重量平均分子量係10,000以上且未滿1,000,000、更佳為10,000以上且未滿500,000、進而較佳10,000以上且未滿300,000之範圍。

**【0057】** 為了提高薄膜狀態下之穩定性，本發明之高分子量化合物較佳為包含下述通式(3)所表示之包含熱交聯性構造單位Q之重複單位。

**【0058】** [化6]



(3)

【0059】 上述通式(3)中， $R_3$ 、 $X$ 、及 $a$ 均與通式(1)所示者相同。

【0060】 熱交聯性構造單位 $Q$ 係具有熱交聯性之官能基之構造單位。作為熱交聯性之官能基，可例舉：乙烯基、乙炔基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、共軛二烯、及環丁烷環等。

將熱交聯性構造單位 $Q$ 之具體例以通式(4a)~(4z)示於圖10及圖11。

【0061】 再者，於上述通式(4a)~(4z)中，虛線表示對於鄰接之構造單位之鍵結鍵，自環延伸出之前端無所屬之實線表示該前端為甲基。

【0062】 又，於上述通式(4a)~(4z)中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $a$ 及 $b$ 均與通式(1)所示者相同。

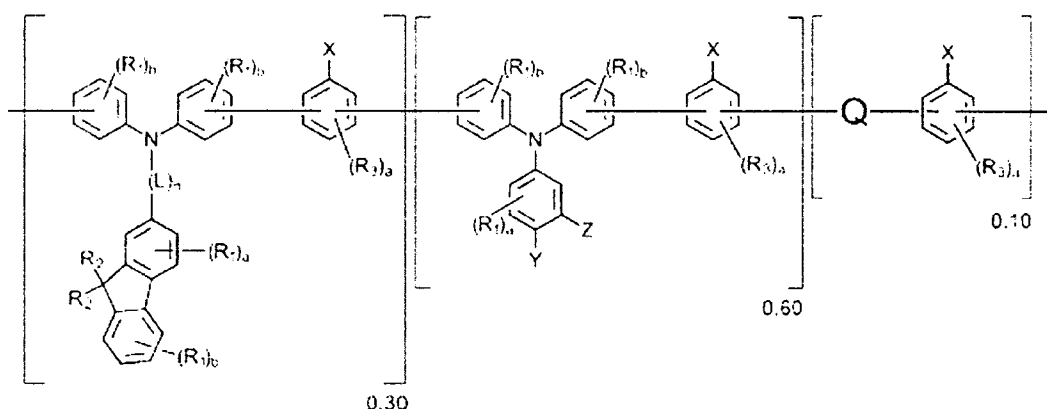
【0063】 本發明之高分子量化合物中，將通式(1)所表示之重複單位以 $A$ 表示，將通式(2)所表示之重複單位以 $B$ 表示，將通式(3)所表示之重複單位以 $C$ 表示時，全部重複單位中，較佳為含有1莫耳%以上、尤其是30莫耳%以上之重複單位 $A$ ，將以此種量包含重複單位 $A$ 作為條件，較佳為以1莫耳%以上、尤其是10~60莫耳%之量包含重複單位 $B$ ，進而以1莫耳%以上、尤其是10~20莫耳%之量包含重複單位 $C$ ，由形成有機EL元件之有機層之方面而言，以滿足此種條件之方式包含重複單位 $A$ 、 $B$ 及 $C$ 之高分子量化合物最為適宜。

【0064】 本發明之高分子量化合物係藉由利用鈴木聚合反應或HARTWIG-BUCHWALD聚合反應，分別形成C-C鍵或C-N鍵並將各構造單位連結而合成。具體而言，準備具有各構造單位之單位化合物，對

該單位化合物適當進行硼酸酯化或鹵化，並使用觸媒進行縮聚反應，藉此可合成本發明之高分子量化合物。

【0065】 例如包含30莫耳%之通式(1)所表示之重複單位A、60莫耳%之通式(2)所表示之重複單位B、10莫耳%之用以提高熱交聯性之重複單位C的高分子量化合物係由下述所示之通式(5)表示。

【0066】 [化7]



【0067】 上述本發明之高分子量化合物可溶解於苯、甲苯、二甲苯、大茴香醚等芳香族系有機溶劑中而製備塗佈液，將該塗佈液塗佈於既定基材上，進行加熱乾燥，藉此形成電洞注入性、電洞傳輸性、電子阻擋性等特性優異之薄膜。所形成之薄膜之耐熱性亦良好，進而與其他層之密接性亦良好。

【0068】 上述高分子量化合物可用作有機EL元件之電洞注入層及/或電洞傳輸層之構成材料。由此種高分子量化合物所形成之電洞注入層及電洞傳輸層相較於由習知材料所形成者，電洞之注入性較高，遷移率較大，電子阻擋性較高，可封閉發光層內所生成之激子，進而可使電

洞與電子再結合之機率提昇而獲得高發光效率，同時可實現驅動電壓降低，有機EL元件之耐久性提昇之優點。

**【0069】** 又，具有如上述之電特性之本發明之高分子量化合物相較於習知材料為寬能隙，而對於封閉激子較為有效，因此當然適宜用於電子阻擋層或發光層。

**【0070】**

<有機EL元件>

具備使用上述之本發明之高分子量化合物所形成之有機層的本發明之有機EL元件係具有一對電極及夾於其間之至少一層有機層者，例如具有圖14所示之構造。即，於玻璃基板1(亦可為透明樹脂基板等除玻璃以外之透明基板)之上設置有透明陽極2、電洞注入層3、電洞傳輸層4、發光層5、電子傳輸層6及陰極7。

**【0071】** 當然，本發明之有機EL元件並不限定於上述層構造，可於發光層5與電子傳輸層6之間設置電洞阻擋層，又，可如圖15所示之構造般，於電洞傳輸層4與發光層5之間設置電子阻擋層等，亦可於陰極7與電子傳輸層6之間設置電子注入層。進而，亦可省略若干層。例如可設為於玻璃基板1上設置有陽極2、電洞傳輸層4、發光層5、電子傳輸層6及陰極7之簡易層構造。又，亦可設為將具有相同功能之層重疊而成之2層構造。

**【0072】** 本發明之高分子量化合物其電洞注入性或電洞傳輸性等特性充分發揮，從而適宜用作上述設置於陽極2與陰極7之間之有機層，例如電洞注入層3、電洞傳輸層4、發光層5或電子阻擋層之形成材料。

**【0073】** 於上述有機EL元件中，透明陽極2可由本身公知之電極材料所形成，係藉由將ITO或金之類的功函數較大之電極材料蒸鍍於玻璃基板1(透明基板)上而形成。

**【0074】** 又，設置於透明陽極2上之電洞注入層3可使用使本發明之高分子量化合物溶解於例如甲苯、二甲苯、大茴香醚等芳香族系有機溶劑中所得之塗佈液而形成。具體而言，藉由旋轉塗佈、噴墨等將該塗佈液塗佈於透明陽極2上，藉此可形成電洞注入層3。

**【0075】** 又，於本發明之有機EL元件中，上述之電洞注入層3亦可不使用本發明之高分子量化合物，而使用習知公知之材料、例如以下材料而形成。

以酞菁銅為代表之卟啉化合物；

星射型三苯基胺衍生物；

具有以單鍵或不包含雜原子之2價基連結之構造的芳香胺(例如三苯基胺三聚體及四聚體)；

六氰基氮雜聯三伸苯之類的受體性雜環化合物；

塗佈型高分子材料、例如聚(3,4-乙二氧基噻吩)(PEDOT)、聚(苯乙烯磺酸鹽)(PSS)等。

**【0076】** 使用此種材料形成層(薄膜)時，可藉由蒸鍍法、或基於旋轉塗佈法、噴墨法等之塗佈來進行。其他層亦同樣如此，可以根據膜形成材料之種類而藉由蒸鍍法或塗佈法津形成膜。

**【0077】** 上述設置於電洞注入層3之上之電洞傳輸層4亦與電洞注入層3同樣地，可藉由使用使本發明之高分子量化合物溶解於有機溶劑中所得之塗佈液並利用旋轉塗佈或噴墨等進行塗佈而形成。

**【0078】** 又，於具備使用本發明之高分子量化合物所形成之有機層之有機EL元件中，亦可使用習知公知之電洞傳輸材料而形成電洞傳輸層4。作為此種電洞傳輸材料之代表性者係如下所示。

聯苯胺衍生物，例如

N,N'-二苯基-N,N'-二(間甲苯基)聯苯胺

(以下，縮寫為TPD)；

N,N'-二苯基-N,N'-二( $\alpha$ -萘基)聯苯胺

(以下，縮寫為NPD)；

N,N,N',N'-四聯苯基聯苯胺；

胺系衍生物，例如

1,1-雙[4-(二-4-甲苯基胺基)苯基]環己烷

(以下，縮寫為TAPC)；

各種三苯基胺三聚體及四聚體；

亦用作電洞注入層之塗佈型高分子材料；

**【0079】** 上述之電洞傳輸層材料包含本發明之高分子量化合物，可分別單獨地成膜，亦可混合2種以上成膜。又，亦可使用1種或多種上述化合物而形成多層，將上述多層積層而獲得多層膜，將所得之多層膜作為電洞傳輸層。

【0080】 又，於圖14所示之本發明之有機EL元件中，電洞注入層3與電洞傳輸層4亦可製成具有該等層之功能之1層電洞注入/傳輸層，此種電洞注入/傳輸層可使用PEDOT等高分子材料，藉由塗佈而形成。

【0081】 再者，於電洞傳輸層4(電洞注入層3亦同樣如此)中，可進而於該層通常使用之材料中P摻雜三溴苯基胺六氟銻或軸烯衍生物(例如參照WO2014/009310)等而成者。又，可使用具有TPD基本骨架之高分子化合物等而形成電洞傳輸層4(或電洞注入層3)。

【0082】 進而，如圖15所示，可於電洞傳輸層11與發光層13之間設置電子阻擋層12。電子阻擋層12可藉由使用使本發明之高分子量化合物溶解於有機溶劑中而成之塗佈液，利用旋轉塗佈或噴墨等進行塗佈而形成。

【0083】 又，於本發明之有機EL元件中，具有電子阻擋作用之公知之電子阻擋性化合物亦可使用例如咔唑衍生物、或具有三苯基矽烷基且具有三芳香胺構造之化合物等而形成電子阻擋層。咔唑衍生物及具有三芳香胺構造之化合物之具體例如以下所示。

咔唑衍生物之例

4,4',4''-三(N-咔唑基)三苯基胺

(以下，縮寫為TCTA)；

9,9-雙[4-(咔唑-9-基)苯基]芴；

1,3-雙(咔唑-9-基)苯

(以下，縮寫為mCP)；

2,2-雙(4-咔唑-9-基苯基)金剛烷

(以下，縮寫為Ad-Cz)；

具有三芳香胺構造之化合物之例

9-[4-(咔唑-9-基)苯基]-9-[4-(三苯基矽烷基)苯基]-9H-芴；

**【0084】** 電子阻擋層亦包含本發明之高分子量化合物，可分別單獨地成膜，但亦可混合2種以上而成膜。又，亦可使用1種或多種上述化合物而形成多層，將上述多層積層而獲得多層膜，將所得之多層膜作為電子阻擋層。

**【0085】** 於本發明之有機EL元件中，發光層5可使用以Alq<sub>3</sub>為代表之羥基喹啉衍生物之金屬錯合物、以及鋅或鈹、鋁等之各種金屬錯合物、蔥衍生物、雙苯乙烯基苯衍生物、芘衍生物、喹啉衍生物、聚對伸苯乙烯衍生物等發光材料而形成。

**【0086】** 又，發光層5亦可由主體材料及摻雜劑材料構成。作為該情形時之主體材料，除上述發光材料以外，還可使用噻啞衍生物、苯并咪啞衍生物、聚二烷基芴衍生物等，進而亦可使用上述本發明之高分子量化合物。作為摻雜劑材料，可使用喹吡酮、香豆素、紅螢烯、芘及其等之衍生物、苯并吡喃衍生物、玫瑰紅衍生物、胺基苯乙烯基衍生物等。

**【0087】** 此種發光層5可製成使用各發光材料之1種或2種以上之單層構成，亦可製成積層多層而成之多層構造。

**【0088】** 進而，亦可使用磷光發光材料作為發光材料而形成發光層5。作為磷光發光材料，可使用銱或鉑等之金屬錯合物之磷光發光體。例如可使用Ir(ppy)<sub>3</sub>等綠色之磷光發光體；FIrpic、FIr6等藍色之磷光發

光體；Btp<sub>2</sub>Ir(acac)等紅色之磷光發光體等，該等磷光發光材料係摻雜於電洞注入/傳輸性之主體材料或電子傳輸性之主體材料中來使用。

**【0089】** 再者，磷光性發光材料對於主體材料之摻雜較佳為於相對於發光層整體為1~30重量百分數之範圍內藉由共蒸鍍來進行，以避免濃度淬滅。

**【0090】** 又，亦可使用PIC-TRZ、CC2TA、PXZ-TRZ、4CzIPN等CDCB衍生物等會發射延遲螢光之材料作為發光材料。(參照Appl. Phys. Lett., 98, 083302 (2011), Chem. Commun., 48, 11392 (2012), Nature, 492, 234 (2012))。

**【0091】** 藉由使本發明之高分子量化合物載持所謂摻雜劑之螢光發光體或磷光發光體或者會發射延遲螢光之材料來形成發光層5，可實現驅動電壓降低，發光效率得到改善之有機EL元件。

**【0092】** 於具備使用本發明之高分子量化合物所形成之有機層之有機EL元件中，電洞注入/傳輸性之主體材料可使用本發明之高分子量化合物。除此以外，還可使用4,4'-二(N-咔唑基)聯苯(以下簡稱為CBP)、TCTA、mCP等咔唑衍生物等。

**【0093】** 又，於具備使用本發明之高分子量化合物所形成之有機層之有機EL元件中，電子傳輸性之主體材料可使用對雙(三苯基矽烷基)苯(以下簡稱為UGH2)或2,2',2''-(1,3,5-伸苯基)-三(1-苯基-1H-苯并咪唑)(以下簡稱為TPBI)等。

**【0094】** 於具備使用本發明之高分子量化合物所形成之有機層之有機EL元件中，設置於發光層5與電子傳輸層6之間之電洞阻擋層(圖

14中未顯示)可使用本身公知之具有電洞阻擋作用之化合物來形成。作為此種具有電洞阻擋作用之公知化合物之例，可例舉以下者。

浴銅靈(bathocuproine，以下，簡稱為BCP)等啡啉衍生物；

雙(2-甲基-8-喹啉)-4-苯基酚酸鋁(III)(以下，簡稱為BALq)等羥基喹啉衍生物之金屬錯合物；

各種稀土類錯合物；

三唑衍生物；

三吡啉衍生物；

噁二唑衍生物。

**【0095】** 該等材料亦可用於形成以下所述之電子傳輸層6，進而亦可用作電洞阻擋層兼電子傳輸層。

**【0096】** 此種電洞阻擋層可為單層構造，亦可製成多層之積層構造。各層可使用上述具有電洞阻擋作用之化合物之1種或2種以上來成膜。

**【0097】** 於具備使用本發明之高分子量化合物所形成之有機層之有機EL元件中，電子傳輸層6係使用本身公知之電子傳輸性化合物、例如以Alq<sub>3</sub>、BALq為代表之羥基喹啉衍生物之金屬錯合物、以及各種金屬錯合物、吡啶衍生物、嘧啶衍生物、三唑衍生物、三吡啉衍生物、噁二唑衍生物、噻二唑衍生物、噻二唑亞胺衍生物、喹啉衍生物、啡啉衍生物、噻咯衍生物、苯并咪唑衍生物等來形成。

**【0098】** 該電子傳輸層6可為單層構造，亦可製成多層之積層構造。各層係使用上述之電子傳輸性化合物之1種或2種以上來成膜。

**【0099】** 進而，於具備使用本發明之高分子量化合物所形成之有機層之有機EL元件中，視需要設置之電子注入層(圖14及15中未顯示)亦可使用本身公知之化合物、例如氟化鋰、氟化銫等鹼金屬鹽、氟化鎂等鹼土類金屬鹽、氧化鋁等金屬氧化物、喹啉鋰等有機金屬錯合物等來形成。

**【0100】** 作為具有使用本發明之高分子量化合物所形成之有機層之有機EL元件的陰極7，可使用鋁之類的功函數較低之電極材料、或鎂銀合金、鎂銮合金、鋁鎂合金之類的功函數更低之合金作為電極材料。

**【0101】** 如以上所述，使用本發明之高分子量化合物來形成電洞注入層、電洞傳輸層、發光層、及圖15所示之電子阻擋層之至少任一層，藉此可獲得發光效率及功率效率較高，實用驅動電壓較低，發光起始電壓亦較低，並具有極優異之耐久性的有機EL元件。尤其是該有機EL元件具有較高之發光效率，並且驅動電壓降低，電流耐性得到改善，最大發光亮度提昇。

#### [實施例]

**【0102】** 以下，藉由以下之實驗例來說明本發明。

再者，於以下之說明中，將本發明之高分子量化合物所具有之通式(1)所表示之重複單位表示為「重複單位A」，將通式(2)所表示之重複單位表示為「重複單位B」，將為了提高熱交聯性而導入之通式(3)所表示之重複單位表示為「重複單位C」。

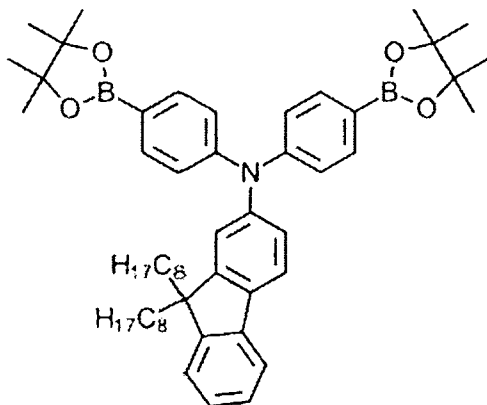
**【0103】** 又，所合成之化合物之純化係藉由利用管柱層析法之純化、利用溶劑之晶析法來進行。化合物之鑑定係藉由NMR分析來進行。

【0104】 為了製造本發明之高分子量化合物，而合成以下之中間物1~10。

【0105】

< 中間物1之合成 >

【0106】 [化8]



中間物1

【0107】 中間物1係用以導入屬於圖1所示之重複單位之構造單位1-1之部分構造。

【0108】 將下述成分加入至經氮氣置換之反應容器中，通入30分鐘氮氣。

N,N-雙(4-溴苯基)-9,9-二正辛基-9H-芴-2-胺：16.7 g

雙(頻哪醇根基)二硼：11.9 g

乙酸鉀：5.7 g

1,4-二噁烷：170 ml

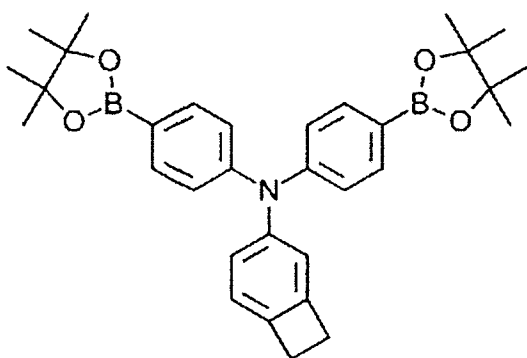
繼而，加入{1,1'-雙(二苯基膦)二茂鐵}二氯化鈣(II)之二氯甲烷加成物0.19 g並進行加熱，於100℃下攪拌7小時。冷卻至室溫後，加入水及甲苯，進行分液操作，藉此採集有機層。利用無水硫酸鎂將該有機層脫

水後，於減壓下進行濃縮，藉此獲得粗製物。藉由利用管柱層析法(乙酸乙酯/正己烷=1/20)對粗製物進行純化而獲得中間物1之白色粉體7.6 g(產率40%)。

**【0109】**

< 中間物2之合成 >

**【0110】** [化9]



中間物2

**【0111】** 中間物2係用以導入通式(3)所表示之重複單位中之熱交聯性構造單位Q(圖10之通式(4e))之部分構造。

**【0112】** 將下述成分加入至經氮氣置換之反應容器中，通入30分鐘氮氣。

N,N-雙(4-溴苯基)-N-(苯并環丁烯-4-基)-胺：8.0 g

雙(頻哪醇根基)二硼：9.9 g

乙酸鉀：4.6 g

1,4-二噁烷：80 ml

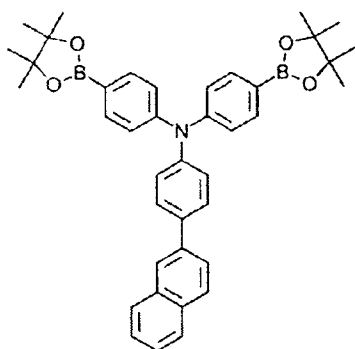
繼而，加入{1,1'-雙(二苯基膦)二茂鐵}二氯化鈹(II)之二氯甲烷加成物0.3 g並進行加熱，於90°C下攪拌11小時。冷卻至室溫後，加入自來水

及甲苯，進行分液操作，藉此採集有機層。利用無水硫酸鎂將該有機層脫水後，於減壓下進行濃縮，藉此獲得粗製物。藉由利用甲苯/甲醇 = 1/2 使粗製物再結晶而獲得中間物2之白色粉體3.4 g(產率35%)。

**【0113】**

< 中間物3之合成 >

**【0114】** [化10]



中間物3

**【0115】** 中間物3係用以導入屬於圖5所示之重複單位之構造單位2-1之部分構造。

**【0116】** 將下述成分加入至經氮氣置換之反應容器中，通入30分鐘氮氣。

雙(對溴苯基)[對(2-萘基)苯基]胺：7.3 g

雙(頻哪醇根基)二硼：7.4 g

乙酸鉀：4.1 g

1,4-二噁烷：50 ml

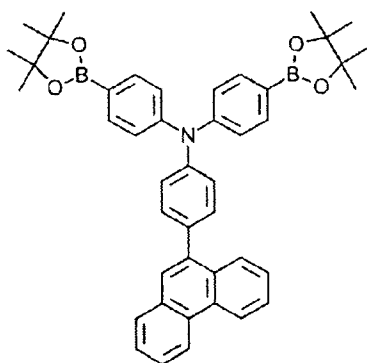
繼而，加入{1,1'-雙(二苯基膦)二茂鐵}二氯化鈣(II)之二氯甲烷加成物0.11 g並進行加熱，於100℃下攪拌11小時。冷卻至室溫後，加入甲醇

並攪拌1小時，進行過濾。使所獲得之固體溶解於氯仿中，加入矽膠40 g 進行吸附純化，於減壓下進行濃縮，藉此獲得粗製物。藉由利用氯仿/甲醇 = 1/6使粗製物再結晶，而獲得中間物3之白色粉體3.9 g(產率45%)。

**【0117】**

< 中間物4之合成 >

**【0118】** [化11]



中間物4

**【0119】** 中間物4係用以導入屬於圖5所示之重複單位之構造單位2-3之部分構造。

**【0120】** 將下述成分加入至經氮氣置換之反應容器中，通入30分鐘氮氣。

雙(對溴苯基)[對(9-菲基)苯基]胺：20.0 g

雙(頻哪醇根基)二硼：18.4 g

乙酸鉀：10.2 g

1,4-二噁烷：100 ml

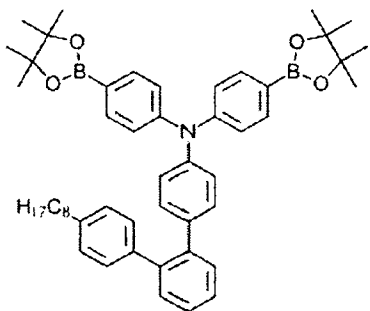
繼而，加入{1,1'-雙(二苯基膦)二茂鐵}二氯化鈹(II)之二氯甲烷加成物0.28 g並進行加熱，於96℃下攪拌7小時。冷卻至室溫後，進行過濾。

使所獲得之固體溶解於氯仿中，加入矽膠100 g進行吸附純化，於減壓下進行濃縮，藉此獲得粗製物。藉由利用甲苯將粗製物熱分散洗淨，而獲得中間物4之白色粉體12.9 g(產率55%)。

**【0121】**

< 中間物5之合成 >

**【0122】** [化12]



中間物5

**【0123】** 中間物5係用以導入屬於圖6所示之重複單位之構造單位2-18之部分構造。

**【0124】** 將下述成分加入至經氮氣置換之反應容器中，通入30分鐘氮氣。

雙(對溴苯基){對[鄰(對辛基苯基)苯基]苯基}胺：15.8 g

雙(頻哪醇根基)二硼：12.6 g

乙酸鉀：7.0 g

1,4-二噁烷：100 ml

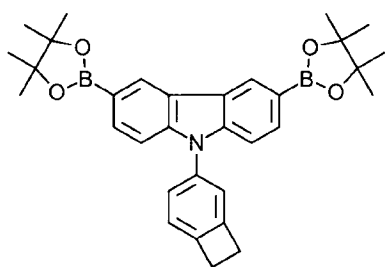
繼而，加入{1,1'-雙(二苯基膦)二茂鐵}二氯化鈣(II)之二氯甲烷加成物0.19 g並進行加熱，於96°C下攪拌10小時。冷卻至室溫後，加入水及甲苯，進行分液操作，藉此採集有機層。利用無水硫酸鎂將該有機層脫

水後，於減壓下進行濃縮，藉此獲得粗製物。藉由將粗製物利用管柱層析法(甲苯/乙酸乙酯 = 40/1)進行純化，而獲得中間物5之白色粉體4.7 g(產率26%)。

**【0125】**

< 中間物6之合成 >

**【0126】** [化13]



中間物6

**【0127】** 中間物6係用以導入通式(3)所表示之重複單位中之熱交聯性構造單位Q(圖10之通式(4g))之部分構造。

**【0128】** 將下述成分加入至經氮氣置換之反應容器中，通入30分鐘氮氣。

N-(苯并環丁烯-4-基)-3,6-二溴吡啶：19.6 g

雙(頻哪醇根基)二硼：24.5 g

乙酸鉀：13.5 g

1,4-二噁烷：120 ml

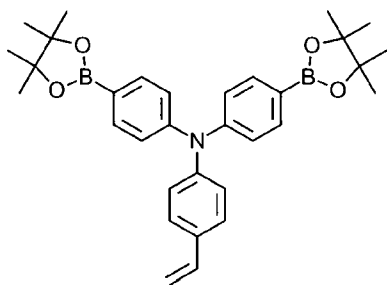
繼而，加入{1,1'-雙(二苯基膦)二茂鐵}二氯化鈣(II)之二氯甲烷加成物0.4 g並進行加熱，於97°C下攪拌5小時。冷卻至室溫後，加入自來水及甲苯，進行分液操作，藉此採集有機層。將該有機層利用無水硫酸鈉

脫水後，於減壓下進行濃縮，藉此獲得粗製物。藉由利用甲苯/甲醇 = 1/5 使粗製物再結晶，而獲得中間物6之白色粉體14.5 g(產率61%)。

**【0129】**

< 中間物7之合成 >

**【0130】** [化14]



中間物7

**【0131】** 中間物7係用以導入通式(3)所表示之重複單位中之熱交聯性構造單位Q(圖10之通式(4a))之部分構造。

**【0132】** 將下述成分加入至經氮氣置換之反應容器中，冷卻至0℃。

甲基三苯基溴化磷：11.5 g

四氫呋喃：75 ml

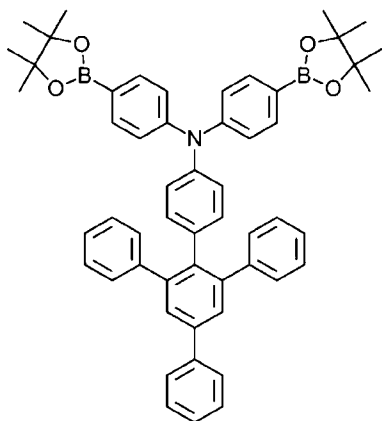
繼而，加入第三丁氧基鉀：3.6 g並攪拌1小時，使4-(雙(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜硼雜環戊烷-2-基)苯基)胺基)苯甲醛：11.3 g溶解於四氫呋喃：75 ml中。緩慢地加入溶液，緩慢地升溫至室溫並且攪拌5小時。加入自來水及甲苯，進行分液操作，藉此採集有機層。將該有機層利用無水硫酸鈉脫水後，於減壓下進行濃縮，藉此獲得粗製物。藉由將

粗製物利用管柱層析法(甲苯/乙酸乙酯 = 40/1)進行純化，而獲得中間物7之淡黃白色粉體3.6 g(產率32%)。

**【0133】**

< 中間物8之合成 >

**【0134】** [化15]



中間物8

**【0135】** 中間物8係用以導入屬於圖5所示之重複單位之構造單位2-21之部分構造。

**【0136】** 將下述成分加入至經氮氣置換之反應容器中，通入30分鐘氮氣。

雙(對溴苯基)[對(2,4,6-三苯基苯基)苯基]胺：23.9 g

雙(頻哪醇根基)二硼：18.0 g

乙酸鉀：9.9 g

1,4-二噁烷：120 ml

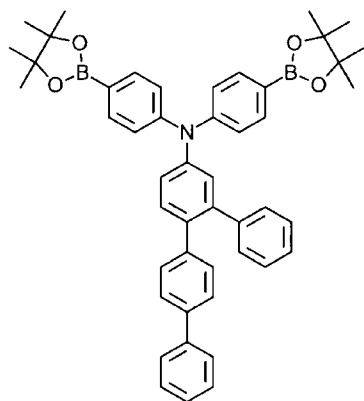
繼而，加入{1,1'-雙(二苯基膦)二茂鐵}二氯化鈣(II)之二氯甲烷加成物0.3 g並進行加熱，於98°C下攪拌4小時。冷卻至室溫後，加入自來水及甲苯，進行分液操作，藉此採集有機層。將該有機層利用無水硫酸鈉

脫水後，於減壓下進行濃縮，藉此獲得粗製物。藉由利用甲苯使粗製物再結晶，而獲得中間物8之白色粉體13.3 g(產率49%)。

**【0137】**

< 中間物9之合成 >

**【0138】** [化16]



中間物9

**【0139】** 中間物9係用以導入屬於圖7所示之重複單位之構造單位2-22之部分構造。

**【0140】** 將下述成分加入至經氮氣置換之反應容器中，通入30分鐘氮氣。

雙(對溴苯基)[3-苯基-4-(對苯基苯基)苯基]胺：17.0 g

雙(頻哪醇根基)二硼：14.4 g

乙酸鉀：7.9 g

1,4-二噁烷：85ml

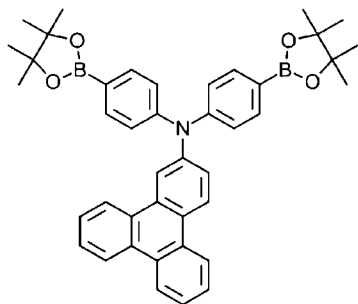
繼而，加入{1,1'-雙(二苯基膦)二茂鐵}二氯化鈣(II)之二氯甲烷加成物0.2 g並進行加熱，於99℃下攪拌6小時。冷卻至室溫後，加入自來水及甲苯，進行分液操作，藉此採集有機層。將該有機層利用無水硫酸鈉

脫水後，於減壓下進行濃縮，藉此獲得粗製物。藉由利用甲苯使粗製物再結晶，而獲得中間物9之類白色粉體7.0 g(產率36%)。

**【0141】**

< 中間物10之合成 >

**【0142】** [化17]



中間物10

**【0143】** 中間物10係用以導入屬於圖5所示之重複單位之構造單位2-7之部分構造。

**【0144】** 將下述成分加入至經氮氣置換之反應容器中，通入30分鐘氮氣。

雙(對溴苯基)-2-聯三苯基胺：31.7 g

雙(頻哪醇根基)二硼：30.6 g

乙酸鉀：16.9 g

1,4-二噁烷：160 ml

繼而，加入{1,1'-雙(二苯基膦)二茂鐵}二氯化鈣(II)之二氯甲烷加成物0.5 g並進行加熱，於100°C下攪拌10小時。冷卻至室溫後，加入自來水及氯仿，進行分液操作，藉此採集有機層。將該有機層利用無水硫酸

鈉脫水後，於減壓下進行濃縮，藉此獲得粗製物。藉由將粗製物進行甲苯洗淨而獲得中間物10之類白色粉體16.0 g(產率43%)。

### 【0145】

#### < 實施例1 >

高分子量化合物I之合成；

將下述成分加入至經氮氣置換之反應容器中，通入30分鐘氮氣。

中間物1：3.6 g

中間物3：1.4 g

中間物2：0.4 g

1,3-二溴苯：1.8 g

磷酸三鉀：7.5 g

甲苯：9 ml

水：5 ml

1,4-二噁烷：27 ml

繼而，加入乙酸鈣(II)1.5 mg、及三鄰甲苯基磷12.5 mg並進行加熱，於86°C下攪拌9.5小時。其後，加入苯基硼酸19 mg並攪拌1小時，繼而加入溴苯264 mg並攪拌1小時。加入甲苯50 ml、5 wt%之N,N-二乙基二硫代胺基甲酸鈉水溶液50 ml並進行加熱，於回流下攪拌2小時。冷卻至室溫後，進行分液操作，藉此採集有機層，利用飽和食鹽水洗淨3次。將有機層利用無水硫酸鈉脫水後，於減壓下進行濃縮，藉此獲得粗聚合物。使粗聚合物溶解於甲苯中，加入矽膠進行吸附純化，進行過濾而去除矽膠。將所獲得之濾液於減壓下進行濃縮，向乾燥物加入甲苯100 ml以使

之溶解，滴加至正己烷300 ml中，濾取所獲得之沈澱物。將該操作反覆3次並進行乾燥，藉此獲得2.5 g(產率57%)之高分子量化合物I。

【0146】 高分子量化合物I之藉由GPC所測得之平均分子量、分散度係如下所示。

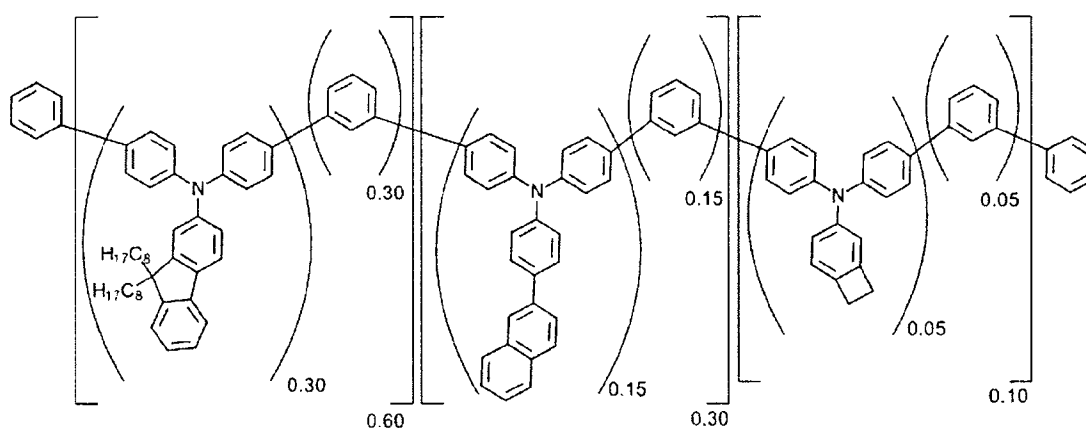
數量平均分子量 $M_n$ (聚苯乙烯換算)：65,000

重量平均分子量 $M_w$ (聚苯乙烯換算)：170,000

分散度( $M_w/M_n$ )：2.6

【0147】 又，針對高分子量化合物I進行NMR測定。根據圖16所示之 $^1\text{H}$ -NMR測定結果，高分子量化合物I之化學組成式係如以下所示。

【0148】 [化18]



(高分子量化合物I)

【0149】 根據上述化學組成可以理解到，該高分子量化合物I包含60莫耳%之通式(1)所表示之重複單位A，且包含30莫耳%之通式(2)所表示之重複單位B，並以10莫耳%之量含有為了提高熱交聯性而導入之通式(3)所表示之重複單位C。再者，各構造單位之莫耳比係根據 $^1\text{H}$ -NMR測定結果所獲得之推算值。

【0150】

## &lt; 實施例2 &gt;

高分子量化合物II之合成；

將下述成分加入至經氮氣置換之反應容器中，通入30分鐘氮氣。

中間物1：4.2 g

中間物4：1.0 g

中間物2：0.4 g

1,3-二溴苯：1.8 g

磷酸三鉀：7.4 g

甲苯：9 ml

水：5 ml

1,4-二噁烷：27 ml

繼而，加入乙酸鈮(II)1.5 mg、及三鄰甲苯基磷12.4 mg並進行加熱，於86°C下攪拌8.5小時。其後，加入苯基硼酸19 mg並攪拌1小時，繼而，加入溴苯262 mg並攪拌1小時。加入甲苯50 ml、5 wt%之N,N-二乙基二硫代胺基甲酸鈉水溶液50 ml並進行加熱，於回流下攪拌2小時。冷卻至室溫後，進行分液操作，藉此採集有機層，利用飽和食鹽水洗淨3次。將有機層利用無水硫酸鈉脫水後，於減壓下進行濃縮，藉此獲得粗聚合物。使粗聚合物溶解於甲苯中，加入矽膠進行吸附純化，進行過濾而去除矽膠。將所獲得之濾液於減壓下進行濃縮，向乾燥物加入甲苯100 ml以使之溶解，滴加至正己烷300 ml中，濾取所獲得之沈澱物。將該操作反覆3次並進行乾燥，藉此獲得2.8 g(產率62%)之高分子量化合物II。

【0151】 高分子量化合物II之利用GPC所測得之平均分子量、分散度係如以下所示。

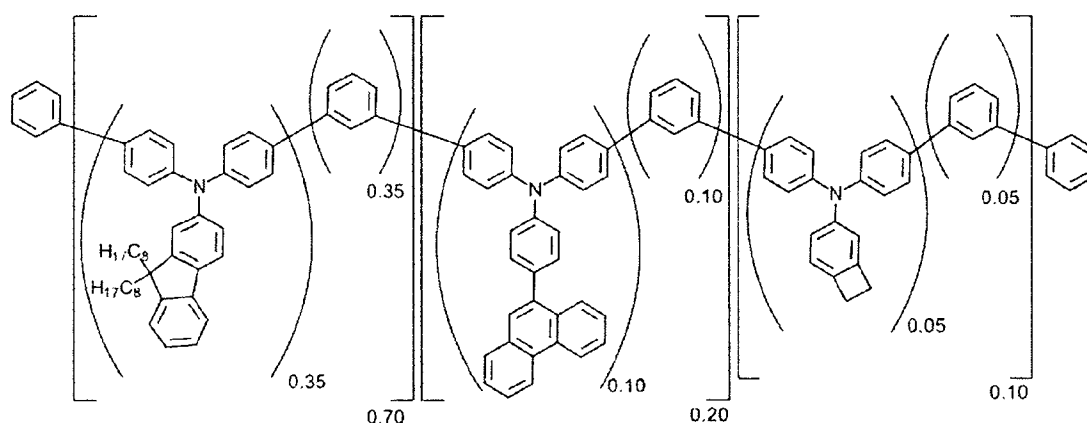
數量平均分子量Mn(聚苯乙烯換算)：55,000

重量平均分子量Mw(聚苯乙烯換算)：94,000

分散度(Mw/Mn)：1.7

【0152】 又，針對高分子化合物II進行NMR測定。根據圖17所示之<sup>1</sup>H-NMR測定結果，高分子化合物II之化學組成式係如以下所示。

【0153】 [化19]



(高分子量化合物II)

【0154】 根據上述化學組成可以理解到，該高分子化合物II包含70莫耳%之通式(1)所表示之重複單位A，且包含20莫耳%之通式(2)所表示之重複單位B，並以10莫耳%之量包含為了提高熱交聯性而導入之通式(3)所表示之重複單位C。再者，各構造單位之莫耳比係根據<sup>1</sup>H-NMR測定結果所得之推算值。

【0155】

< 實施例3 >

高分子量化合物III之合成；

將下述成分加入至經氮氣置換之反應容器中，通入30分鐘氮氣。

中間物1：1.8 g

中間物5：3.4 g

中間物2：0.4 g

1,3-二溴苯：1.8 g

磷酸三鉀：7.5 g

甲苯：9 ml

水：5 ml

1,4-二噁烷：27 ml

繼而，加入乙酸鈮(II)1.5 mg、及三鄰甲苯基磷12.5 mg並進行加熱，於90℃下攪拌9小時。其後，加入苯基硼酸19 mg並攪拌1小時，繼而加入溴苯263 mg並攪拌1小時。加入甲苯50 ml、5 wt%之N,N-二乙基二硫代胺基甲酸鈉水溶液50 ml並進行加熱，於回流下攪拌2小時。冷卻至室溫後，進行分液操作，藉此採集有機層，利用飽和食鹽水洗淨3次。將有機層利用無水硫酸鈉脫水後，於減壓下進行濃縮，藉此獲得粗聚合物。使粗聚合物溶解於甲苯中，加入矽膠進行吸附純化，進行過濾而去除矽膠。將所獲得之濾液於減壓下進行濃縮，向乾燥物加入甲苯100 ml以使之溶解，滴加至正己烷300 ml中，濾取所獲得之沈澱物。將該操作反覆3次並進行乾燥，藉此獲得3.3 g(產率71%)之高分子量化合物III。

**【0156】** 高分子量化合物III之利用GPC所測得之平均分子量、分散度係如以下所示。

數量平均分子量Mn(聚苯乙烯換算)：71,500

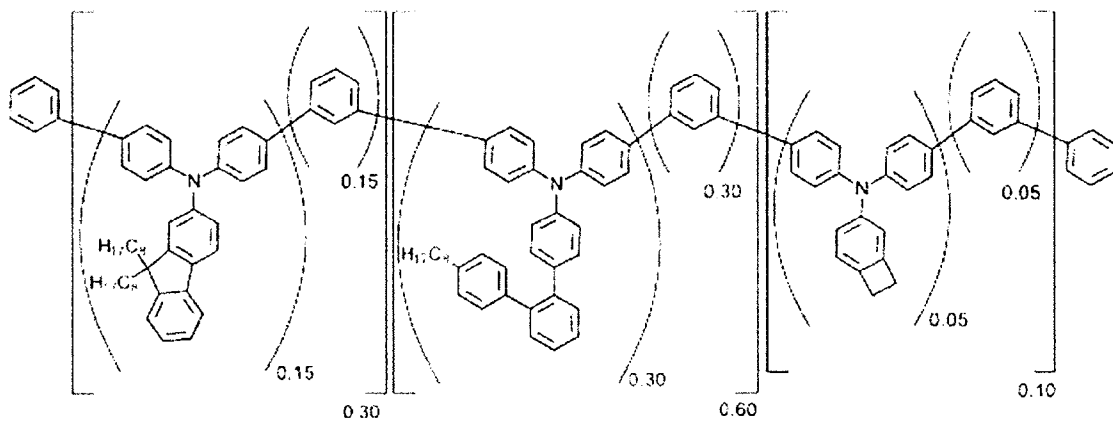
第39頁，共 70 頁(發明說明書)

重量平均分子量 $M_w$ (聚苯乙烯換算)：143,000

分散度( $M_w/M_n$ )：2.0

【0157】 又，針對高分子量化合物III進行NMR測定。根據圖18所示之 $^1\text{H-NMR}$ 測定結果，高分子量化合物III之化學組成式係如以下所示。

【0158】 [化20]



(高分子量化合物III)

【0159】 根據上述化學組成可以理解到，該高分子化合物III包含30莫耳%之通式(1)所表示之重複單位A，且包含60莫耳%之通式(2)所表示之重複單位B，並以10莫耳%之量包含為了提高熱交聯性而導入之通式(3)所表示之重複單位C。再者，各構造單位之莫耳比係根據 $^1\text{H-NMR}$ 測定結果所得之推算值。

【0160】

<實施例4>

高分子量化合物IV之合成；

將下述成分加入至經氮氣置換之反應容器中，通入30分鐘氮氣。

中間物1：3.6 g

中間物8：1.8 g

中間物2：0.4 g

1,3-二溴苯：1.8 g

磷酸三鉀：7.5 g

甲苯：9 ml

水：5 ml

1,4-二噁烷：27 ml

繼而，加入乙酸鈮(II)1.5 mg、及三鄰甲苯基磷12.5 mg並進行加熱，於85°C下攪拌9小時。其後，加入苯基硼酸19 mg並攪拌1小時，繼而，加入溴苯264 mg並攪拌1小時。加入甲苯50 ml、5 wt%之N,N-二乙基二硫代胺基甲酸鈉水溶液50 ml並進行加熱，於回流下攪拌2小時。冷卻至室溫後，進行分液操作，藉此採集有機層，利用飽和食鹽水洗淨3次。將有機層利用無水硫酸鈉脫水後，於減壓下進行濃縮，藉此獲得粗聚合物。使粗聚合物溶解於甲苯中，加入矽膠進行吸附純化，進行過濾而去除矽膠。將所獲得之濾液於減壓下進行濃縮，向乾燥物加入甲苯100 ml以使之溶解，滴加至正己烷300 ml中，濾取所獲得之沈澱物。將該操作反覆3次並進行乾燥，藉此獲得3.2 g(產率72%)之高分子量化合物IV。

**【0161】** 高分子量化合物IV之利用GPC所測得之平均分子量、分散度係如以下所示。

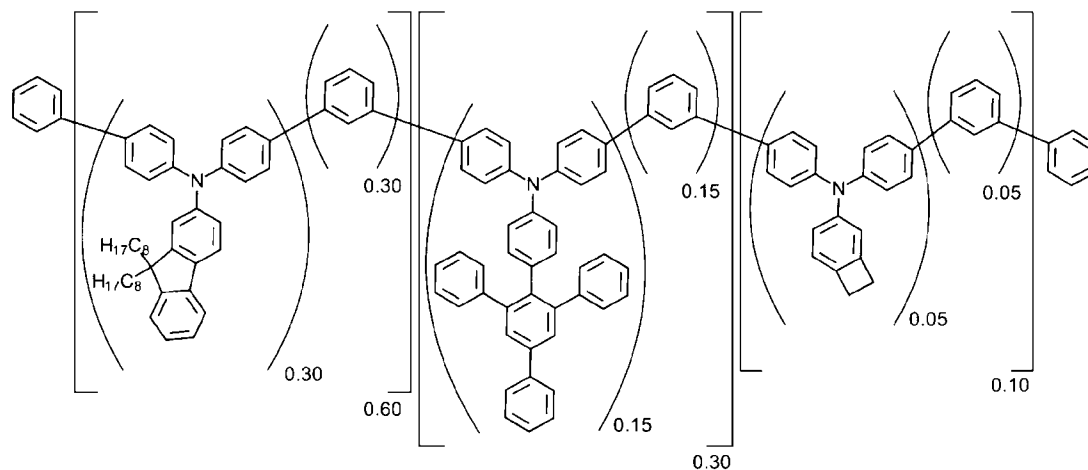
數量平均分子量Mn(聚苯乙烯換算)：72,000

重量平均分子量Mw(聚苯乙烯換算)：122,000

分散度(Mw/Mn)：1.7

【0162】 又，針對高分子量化合物IV進行NMR測定。根據圖19所示之<sup>1</sup>H-NMR測定結果，高分子量化合物IV之化學組成式如以下所示。

【0163】 [化21]



(高分子量化合物IV)

【0164】 根據上述化學組成可以理解到，該高分子化合物IV包含60莫耳%之通式(1)所表示之重複單位A，且包含30莫耳%之通式(2)所表示之重複單位B，並以10莫耳%之量包含為了提高熱交聯性而導入之通式(3)所表示之重複單位C。再者，各構造單位之莫耳比係根據<sup>1</sup>H-NMR測定結果所得之推算值。

【0165】

<實施例5>

高分子量化合物V之合成；

將下述成分加入至經氮氣置換之反應容器中，通入30分鐘氮氣。

中間物1：3.8 g

中間物9：1.7 g

中間物2：0.4 g

1,3-二溴苯：1.8 g

磷酸三鉀：7.8 g

甲苯：9 ml

水：5 ml

1,4-二噁烷：27 ml

繼而，加入乙酸鈮(II)1.6 mg、及三鄰甲基磷13 mg並進行加熱，於87°C下攪拌10小時。其後，加入苯基硼酸19 mg並攪拌1小時，繼而加入溴苯276 mg並攪拌1小時。加入甲苯50 ml、5 wt%之N,N-二乙基二硫代胺基甲酸鈉水溶液50 ml並進行加熱，於回流下攪拌2小時。冷卻至室溫後，進行分液操作，藉此採集有機層，利用飽和食鹽水洗淨3次。將有機層利用無水硫酸鈉脫水後，於減壓下進行濃縮，藉此獲得粗聚合物。使粗聚合物溶解於甲苯中，加入矽膠進行吸附純化，進行過濾而去除矽膠。將所獲得之濾液於減壓下進行濃縮，向乾燥物加入甲苯100 ml以使之溶解，滴加至正己烷300 ml中，濾取所獲得之沈澱物。將該操作反覆3次並進行乾燥，藉此獲得3.5 g(產率72%)之高分子量化合物V。

**【0166】** 高分子量化合物V之利用GPC所測得之平均分子量、分散度係如下所示。

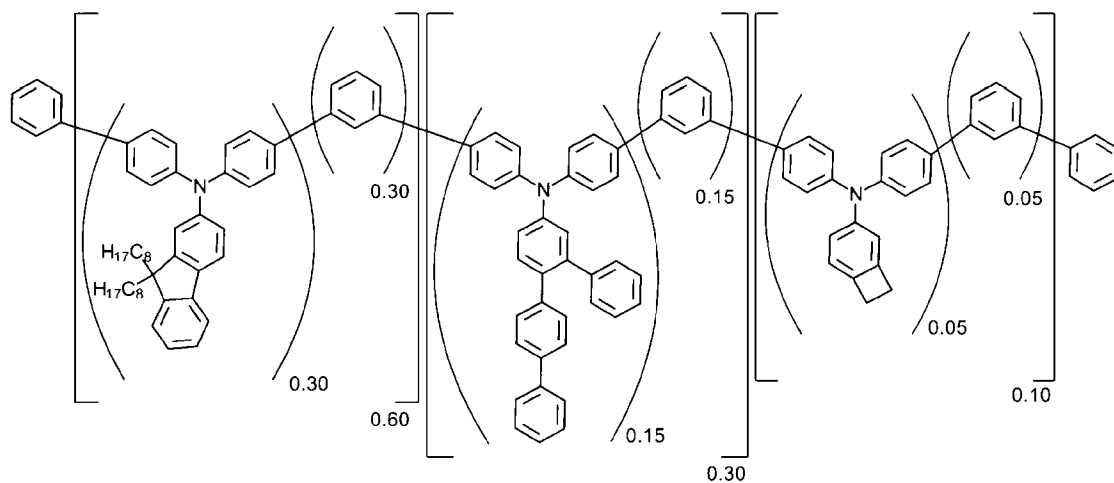
數量平均分子量Mn(聚苯乙烯換算)：65,000

重量平均分子量Mw(聚苯乙烯換算)：123,000

分散度(Mw/Mn)：1.9

【0167】 又，針對高分子量化合物V進行NMR測定。根據圖20所示之<sup>1</sup>H-NMR測定結果，高分子量化合物V之化學組成式係如以下所示。

【0168】 [化22]



(高分子量化合物V)

【0169】 根據上述化學組成可以理解到，該高分子化合物V包含60莫耳%之通式(1)所表示之重複單位A，且包含30莫耳%之通式(2)所表示之重複單位B，並以10莫耳%之量包含為了提高熱交聯性而導入之通式(3)所表示之重複單位C。再者，各構造單位之莫耳比係根據<sup>1</sup>H-NMR測定結果所得之推算值。

【0170】

<實施例6>

高分子量化合物VI之合成；

將下述成分加入至經氮氣置換之反應容器中，通入30分鐘氮氣。

中間物1：3.7 g

中間物3：1.4 g

中間物2：0.4 g

9-(3,5-二溴苯基)-9H-咪唑：3.1 g

磷酸三鉀：6.9 g

甲苯：9 ml

水：5 ml

1,4-二噁烷：27 ml

繼而，加入乙酸鈣(II)1.4 mg、及三鄰甲基苯基膦11.5 mg並進行加熱，於85°C下攪拌7小時。其後，加入苯基硼酸17 mg並攪拌2小時，繼而加入溴苯242 mg並攪拌2小時。加入甲苯50 ml、5 wt%之N,N-二乙基二硫代胺基甲酸鈉水溶液50 ml並進行加熱，於回流下攪拌2小時。冷卻至室溫後，進行分液操作，藉此採集有機層，利用飽和食鹽水洗淨3次。將有機層利用無水硫酸鈉脫水後，於減壓下進行濃縮，藉此獲得粗聚合物。使粗聚合物溶解於甲苯中，加入矽膠進行吸附純化，進行過濾而去除矽膠。將所獲得之濾液於減壓下進行濃縮，向乾燥物加入甲苯100 ml以使之溶解，滴加至正己烷300 ml中，濾取所獲得之沈澱物。將該操作反覆4次並進行乾燥，藉此獲得3.8 g(產率69%)之高分子量化合物VI。

**【0171】** 高分子量化合物VI之利用GPC所測得之平均分子量、分散度係如以下所示。

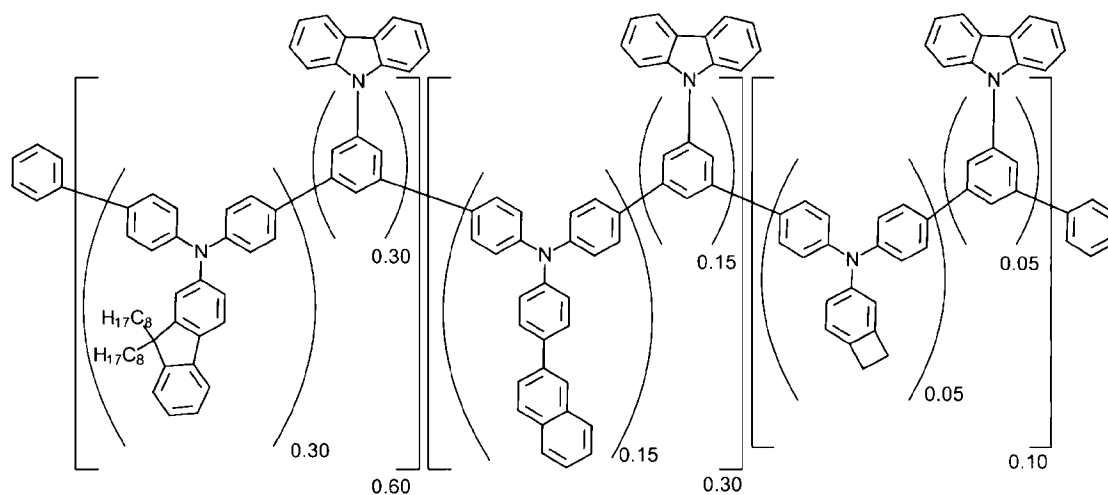
數量平均分子量Mn(聚苯乙烯換算)：135,000

重量平均分子量Mw(聚苯乙烯換算)：257,000

分散度(Mw/Mn)：1.9

【0172】 又，針對高分子量化合物VI進行NMR測定。根據圖21所示之<sup>1</sup>H-NMR測定結果，高分子量化合物VI之化學組成式如以下所示。

【0173】 [化23]



(高分子量化合物VI)

【0174】 根據上述化學組成可以理解到，該高分子化合物VI包含60莫耳%之通式(1)所表示之重複單位A，且包含30莫耳%之通式(2)所表示之重複單位B，並以10莫耳%之量包含為了提高熱交聯性而導入之通式(3)所表示之重複單位C。再者，各構造單位之莫耳比係根據<sup>1</sup>H-NMR測定結果所得之推算值。

【0175】

< 實施例7 >

高分子量化合物VII之合成；

將下述成分加入至經氮氣置換之反應容器中，通入30分鐘氮氣。

中間物1：3.6 g

中間物3：1.4 g

中間物6：0.4 g

1,3-二溴苯：1.8 g

磷酸三鉀：7.5 g

甲苯：9 ml

水：5 ml

1,4-二噶烷：27 ml

繼而，加入乙酸鈮(II)1.5 mg、及三鄰甲苯基磷12.5 mg並進行加熱，於87°C下攪拌9小時。其後，加入苯基硼酸19 mg並攪拌1小時，繼而，加入溴苯264 mg並攪拌1小時。加入甲苯50 ml、5 wt%之N,N-二乙基二硫代胺基甲酸鈉水溶液50 ml並進行加熱，於回流下攪拌2小時。冷卻至室溫後，進行分液操作，藉此採集有機層，利用飽和食鹽水洗淨3次。將有機層利用無水硫酸鈉脫水後，於減壓下進行濃縮，藉此獲得粗聚合物。使粗聚合物溶解於甲苯中，加入矽膠進行吸附純化，進行過濾而去除矽膠。將所獲得之濾液於減壓下進行濃縮，向乾燥物加入甲苯100 ml以使之溶解，滴加至正己烷300 ml中，濾取所獲得之沈澱物。將該操作反覆5次並進行乾燥，藉此獲得2.2 g(產率50%)之高分子量化合物VII。

**【0176】** 高分子量化合物VII之利用GPC所測得之平均分子量、分散度係如以下所示。

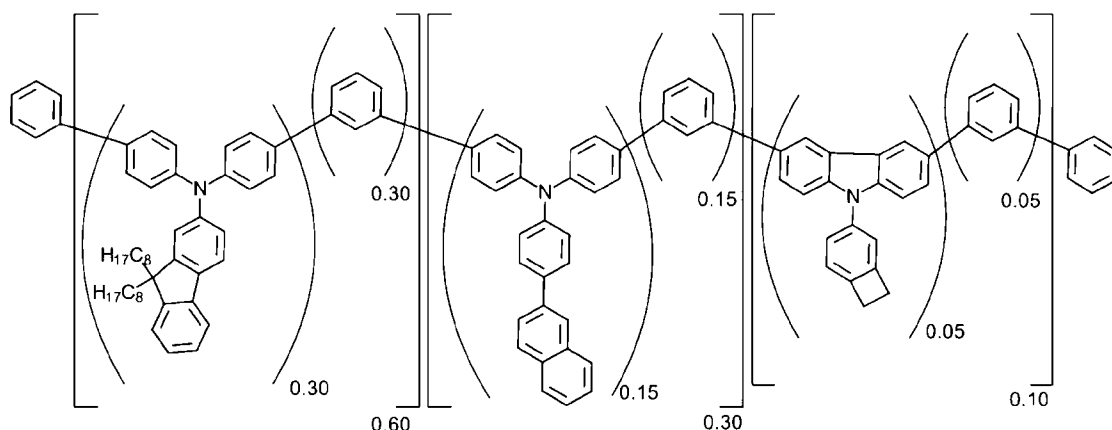
數量平均分子量Mn(聚苯乙烯換算)：54,000

重量平均分子量Mw(聚苯乙烯換算)：130,000

分散度(Mw/Mn)：2.4

【0177】 又，針對高分子量化合物VII進行NMR測定。根據圖22所示之<sup>1</sup>H-NMR測定結果，高分子量化合物VII之化學組成式係如以下所示。

【0178】 [化24]



(高分子量化合物VII)

【0179】 根據上述化學組成可以理解到，該高分子化合物VII包含60莫耳%之通式(1)所表示之重複單位A，且包含30莫耳%之通式(2)所表示之重複單位B，並以10莫耳%之量包含為了提高熱交聯性而導入之通式(3)所表示之重複單位C。再者，各構造單位之莫耳比係根據<sup>1</sup>H-NMR測定結果所得之推算值。

【0180】

< 實施例8 >

高分子量化合物VIII之合成；

將下述成分加入至經氮氣置換之反應容器中，通入30分鐘氮氣。

中間物1：3.7 g

中間物3：1.4 g

中間物6：0.4 g

9-(3,5-二溴苯基)-9H-吡啶：3.1 g

磷酸三鉀：6.9g

甲苯：9 ml

水：5 ml

1,4-二噁烷：27 ml

繼而，加入乙酸鈣(II)1.4 mg、及三鄰甲苯基磷11.5 mg並進行加熱，於85°C下攪拌8小時。其後，加入苯基硼酸17 mg並攪拌2小時，繼而，加入溴苯242 mg並攪拌2小時。加入甲苯50 ml、5 wt%之N,N-二乙基二硫代胺基甲酸鈉水溶液50 ml並進行加熱，於回流下攪拌2小時。冷卻至室溫後，進行分液操作，藉此採集有機層，利用飽和食鹽水洗淨3次。將有機層利用無水硫酸鈉脫水後，於減壓下進行濃縮，藉此獲得粗聚合物。使粗聚合物溶解於甲苯中，加入矽膠進行吸附純化，進行過濾而去除矽膠。將所獲得之濾液於減壓下進行濃縮，向乾燥物加入甲苯100 ml以使之溶解，滴加至正己烷300 ml中，濾取所獲得之沈澱物。將該操作反覆3次並進行乾燥，藉此獲得3.4 g(產率61%)之高分子量化合物VIII。

**【0181】** 高分子量化合物VIII之利用GPC所測得之平均分子量、分散度係如以下所示。

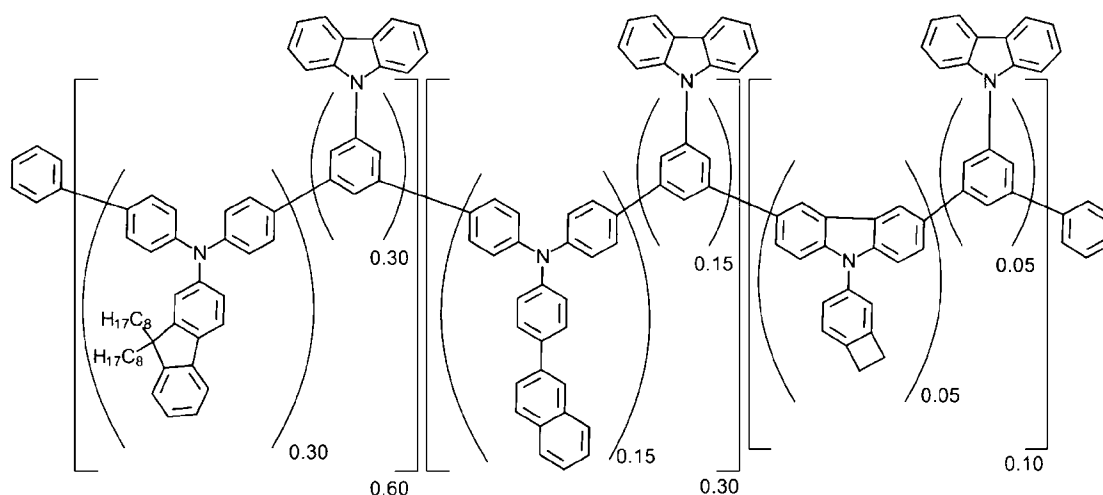
數量平均分子量Mn(聚苯乙烯換算)：123,000

重量平均分子量Mw(聚苯乙烯換算)：222,000

分散度(Mw/Mn)：1.8

【0182】 又，針對高分子量化合物VIII進行NMR測定。根據圖23所示之<sup>1</sup>H-NMR測定結果，高分子量化合物VIII之化學組成式係如下所示。

【0183】 [化25]



(高分子量化合物VIII)

【0184】 根據上述化學組成可以理解到，該高分子化合物VIII包含60莫耳%之通式(1)所表示之重複單位A，且包含30莫耳%之通式(2)所表示之重複單位B，並以10莫耳%之量包含為了提高熱交聯性而導入之通式(3)所表示之重複單位C。再者，各構造單位之莫耳比係根據<sup>1</sup>H-NMR測定結果所得之推算值。

【0185】

< 實施例9 >

高分子量化合物IX之合成；

將下述成分加入至經氮氣置換之反應容器中，通入30分鐘氮氣。

中間物1：3.5 g

中間物10：1.4 g

中間物2：0.4 g

1,3-二溴苯：1.7 g

磷酸三鉀：7.2 g

甲苯：9 ml

水：5 ml

1,4-二噁烷：27 ml

繼而，加入乙酸鈣(II)1.5 mg、及三鄰甲苯基磷12.0 mg並進行加熱，於85°C下攪拌6.5小時。其後，加入苯基硼酸18 mg並攪拌1小時，繼而加入溴苯255 mg並攪拌1小時。加入甲苯50 ml、5 wt%之N,N-二乙基二硫代胺基甲酸鈉水溶液50 ml並進行加熱，於回流下攪拌2小時。冷卻至室溫後，進行分液操作，藉此採集有機層，利用飽和食鹽水洗淨3次。將有機層利用無水硫酸鈉脫水後，於減壓下進行濃縮，藉此獲得粗聚合物。使粗聚合物溶解於甲苯中，加入矽膠進行吸附純化，進行過濾而去除矽膠。將所獲得之濾液於減壓下進行濃縮，向乾燥物加入甲苯100 ml以使之溶解，滴加至正己烷300 ml中，濾取所獲得之沈澱物。將該操作反覆6次並進行乾燥，藉此獲得2.6 g(產率62%)之高分子量化合物IX。

**【0186】** 高分子量化合物IX之利用GPC所測得之平均分子量、分散度係如以下所示。

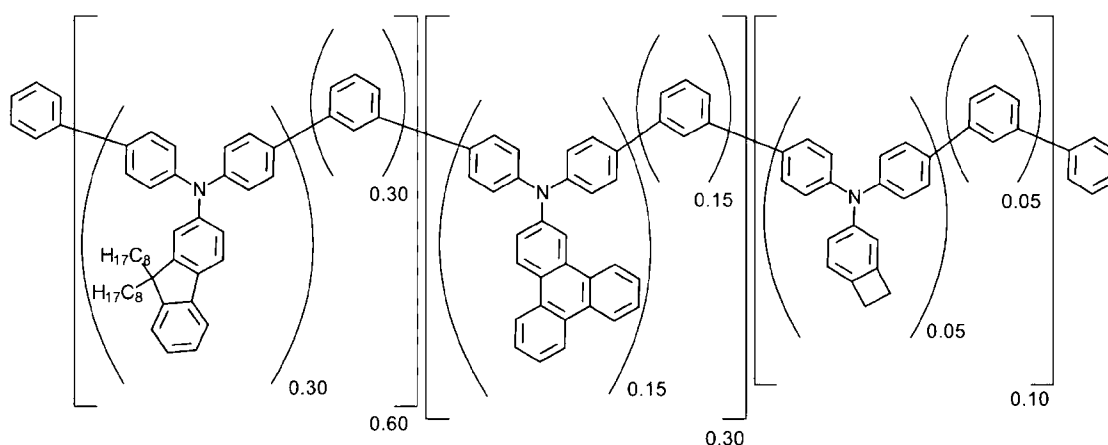
數量平均分子量Mn(聚苯乙烯換算)：55,000

重量平均分子量Mw(聚苯乙烯換算)：127,000

分散度(Mw/Mn)：2.3

【0187】 又，針對高分子量化合物IX進行NMR測定。根據圖24所示之<sup>1</sup>H-NMR測定結果，高分子量化合物IX之化學組成式係如以下所示。

【0188】 [化26]



(高分子量化合物IX)

【0189】 根據上述化學組成可以理解到，該高分子化合物IX包含60莫耳%之通式(1)所表示之重複單位A，且包含30莫耳%之通式(2)所表示之重複單位B，並以10莫耳%之量包含為了提高熱交聯性而導入之通式(3)所表示之重複單位C。再者，各構造單位之莫耳比係根據<sup>1</sup>H-NMR測定結果所得之推算值。

【0190】

< 實施例10 >

高分子量化合物X之合成；

將下述成分加入至經氮氣置換之反應容器中，通入30分鐘氮氣。

中間物1：3.6 g

中間物3：1.4 g

中間物2：0.3 g

中間物7：78 mg

1,3-二溴苯：1.8 g

磷酸三鉀：7.5 g

甲苯：9 ml

水：5 ml

1,4-二噁烷：27 ml

繼而，加入乙酸鈣(II)1.5 mg、及三鄰甲苯基磷12.5 mg並進行加熱，於88°C下攪拌6小時。其後，加入苯基硼酸19 mg並攪拌1小時，繼而，加入溴苯264 mg並攪拌1小時。加入甲苯50 ml、5 wt%之N,N-二乙基二硫代胺基甲酸鈉水溶液50 ml並進行加熱，於回流下攪拌2小時。冷卻至室溫後，進行分液操作，藉此採集有機層，利用飽和食鹽水洗淨3次。將有機層利用無水硫酸鈉脫水後，於減壓下進行濃縮，藉此獲得粗聚合物。使粗聚合物溶解於甲苯中，加入矽膠進行吸附純化，進行過濾而去除矽膠。將所獲得之濾液於減壓下進行濃縮，向乾燥物加入甲苯100 ml以使之溶解，滴加至正己烷200 ml中，濾取所獲得之沈澱物。將該操作反覆4次並進行乾燥，藉此獲得3.1 g(產率72%)之高分子量化合物X。

**【0191】** 高分子量化合物X之利用GPC所測得之平均分子量、分散度係如以下所示。

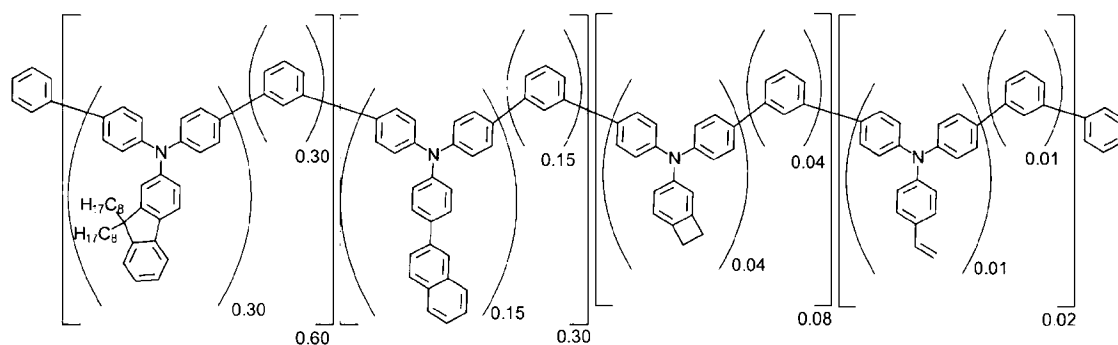
數量平均分子量 $M_n$ (聚苯乙烯換算)：88,000

重量平均分子量 $M_w$ (聚苯乙烯換算)：352,000

分散度( $M_w/M_n$ )：4.0

【0192】 又，針對高分子量化合物X進行NMR測定。根據圖25所示之<sup>1</sup>H-NMR測定結果，高分子量化合物X之化學組成式係如以下所示。

【0193】 [化27]



(高分子量化合物X)

【0194】 根據上述化學組成可以理解到，該高分子化合物X包含60莫耳%之通式(1)所表示之重複單位A，且包含30莫耳%之通式(2)所表示之重複單位B，包含8莫耳%之為了提高熱交聯性而導入之以通式(3)表示且包含部分構造(4e)之重複單位C，並以2莫耳%之量包含為了提高熱交聯性而導入之以通式(3)表示且包含部分構造(4a)之重複單位C。再者，各構造單位之莫耳比係根據<sup>1</sup>H-NMR測定結果所得之推算值。

【0195】

< 實施例11 >

高分子量化合物XI之合成；

將下述成分加入至經氮氣置換之反應容器中，通入30分鐘氮氣。

中間物1：3.6 g

中間物3：1.4 g

中間物6：0.3 g

中間物7：78 mg

1,3-二溴苯：1.8 g

磷酸三鉀：7.5 g

甲苯：9 ml

水：5 ml

1,4-二噁烷：27 ml

繼而，加入乙酸鈣(II)1.5 mg、及三鄰甲苯基磷12.5 mg並進行加熱，於85°C下攪拌6小時。其後，加入苯基硼酸19 mg並攪拌1小時，繼而，加入溴苯264 mg並攪拌1小時。加入甲苯50 ml、5 wt%之N,N-二乙基二硫代胺基甲酸鈉水溶液50 ml並進行加熱，於回流下攪拌2小時。冷卻至室溫後，進行分液操作，藉此採集有機層，利用飽和食鹽水洗淨3次。將有機層利用無水硫酸鈉脫水後，於減壓下進行濃縮，藉此獲得粗聚合物。使粗聚合物溶解於甲苯中，加入矽膠進行吸附純化，進行過濾而去除矽膠。將所獲得之濾液於減壓下進行濃縮，向乾燥物加入甲苯100 ml以使之溶解，滴加至正己烷200 ml中，濾取所獲得之沈澱物。將該操作反覆4次並進行乾燥，藉此獲得3.1 g(產率72%)之高分子量化合物XI。

**【0196】** 高分子量化合物XI之利用GPC所測得之平均分子量、分散度係如以下所示。

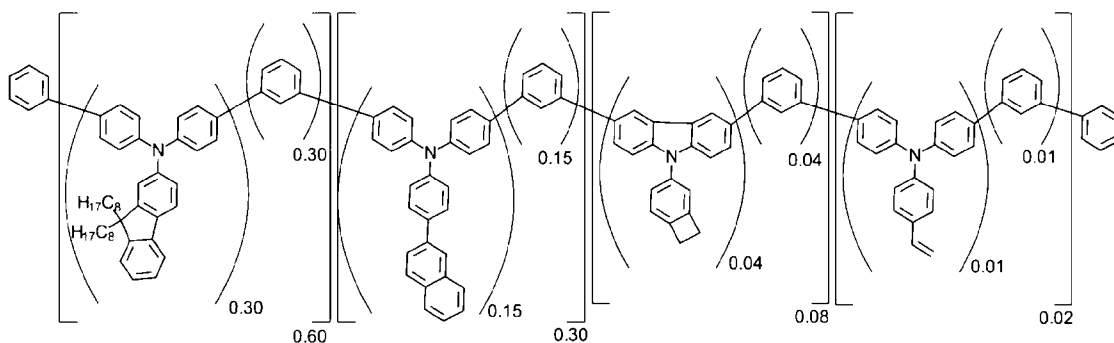
數量平均分子量Mn(聚苯乙烯換算)：61,000

重量平均分子量Mw(聚苯乙烯換算)：357,000

分散度(Mw/Mn)：5.9

【0197】 又，針對高分子量化合物XI進行NMR測定。根據圖26所示之<sup>1</sup>H-NMR測定結果，高分子量化合物XI之化學組成式係如以下所示。

【0198】 [化28]



(高分子量化合物XI)

【0199】 根據上述化學組成可以理解到，該高分子化合物XI包含60莫耳%之通式(1)所表示之重複單位A，且包含30莫耳%之通式(2)所表示之重複單位B，包含8莫耳%之為了提高熱交聯性而導入之以通式(3)表示且包含部分構造(4g)之重複單位C，並以2莫耳%之量包含為了提高熱交聯性而導入之以通式(3)表示且包含部分構造(4a)之重複單位C。再者，各構造單位之莫耳比係根據<sup>1</sup>H-NMR測定結果所得之推算值。

【0200】

< 實施例12 >

使用實施例1~11中所合成之高分子量化合物I~XI，於ITO基板之上製作膜厚80 nm之塗佈膜，利用游離電位測定裝置(住友重機械工業股份有限公司製造，PYS-202型)測定功函數。其結果如以下所示。

【0201】

[表1]

	功函數
高分子量化合物I(聚合物)	5.67 eV
高分子量化合物II(聚合物)	5.66 eV
高分子量化合物III(聚合物)	5.68 eV
高分子量化合物IV(聚合物)	5.67 eV
高分子量化合物V(聚合物)	5.66 eV
高分子量化合物VI(聚合物)	5.76 eV
高分子量化合物VII(聚合物)	5.67 eV
高分子量化合物VIII(聚合物)	5.75 eV
高分子量化合物IX(聚合物)	5.57 eV
高分子量化合物X(聚合物)	5.61 eV
高分子量化合物XI(聚合物)	5.75 eV

**【0202】** 可知相較於NPD、TPD等一般之電洞傳輸材料所具有之功函數5.4 eV，本發明之高分子量化合物I~XI顯示出適宜之能階，具有良好之電洞傳輸能力。

**【0203】**

< 實施例13 >

有機EL元件之製作及評價；

藉由以下之方法製作圖14所示之層構造之有機EL元件。

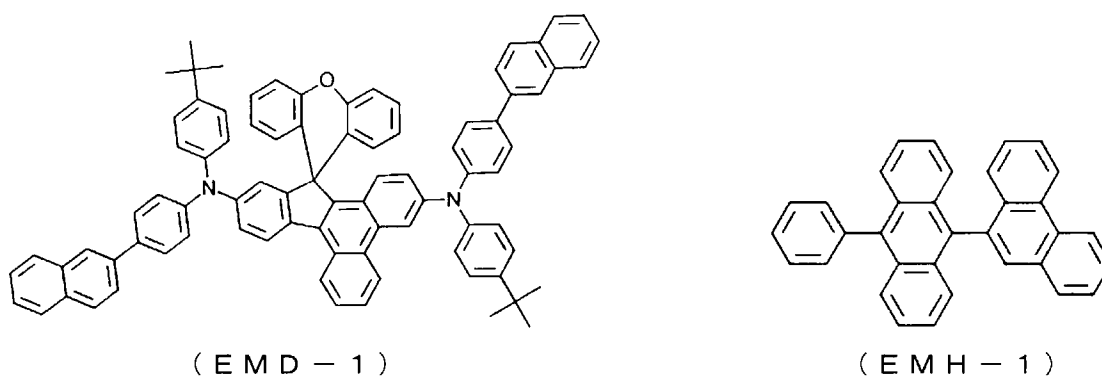
將成膜有膜厚50 nm之ITO(透明陽極2)之玻璃基板1利用有機溶劑洗淨後，利用UV/臭氧處理將透明陽極2之表面洗淨。以覆蓋設置於該玻璃基板1之透明陽極2之方式藉由旋轉塗佈法以50 nm之厚度成膜PEDOT/PSS(Ossila製造)，於加熱板上以200℃進行10分鐘乾燥，而形成電洞注入層3。

**【0204】** 使實施例1中所獲得之高分子量化合物I以0.6 wt%溶解於甲苯中而製備塗佈液。將以上述方式形成有電洞注入層3之基板移至

經乾燥氮氣置換之手套箱內，於加熱板上以230℃進行10分鐘乾燥後，使用上述塗佈液，藉由旋轉塗佈法於電洞注入層3之上形成25 nm厚度之塗佈層，進而於加熱板上以220℃進行30分鐘乾燥而形成電洞傳輸層4。

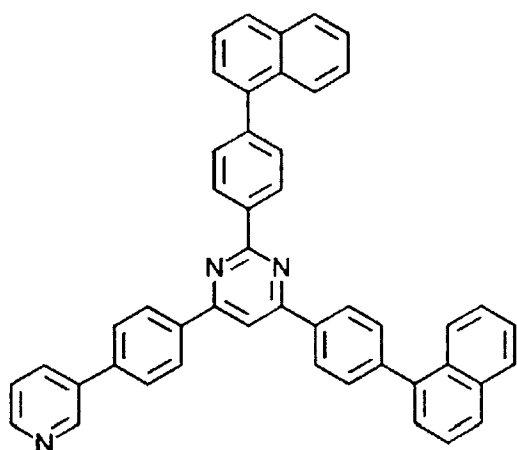
【0205】 將以上述方式形成有電洞傳輸層4之基板安裝於真空蒸鍍機內，減壓至0.001 Pa以下。於電洞傳輸層4之上，藉由下述構造式之藍色發光材料(EMD-1)與主體材料(EMH-1)之共蒸鍍而形成膜厚34 nm之發光層5。再者，於共蒸鍍中，將蒸鍍速度比設為EMD-1：EMH-1 = 4：96。

【0206】 [化29]

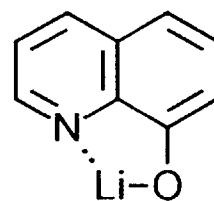


【0207】 電子傳輸材料係準備下述構造式之化合物(ETM-1)及(ETM-2)。

【0208】 [化30]



(ETM-1)



(ETM-2)

【0209】 於上述中所形成之發光層5之上，藉由使用上述電子傳輸材料(ETM-1)及(ETM-2)之共蒸鍍而形成膜厚20 nm之電子傳輸層6。再者，於共蒸鍍中，將蒸鍍速度比設為ETM-1：ETM-2 = 50：50。

【0210】 最後，將鋁以膜厚達到100 nm之方式進行蒸鍍而形成陰極7。

如此，將形成有透明陽極2、電洞注入層3、電洞傳輸層4、發光層5、電子傳輸層6及陰極7之玻璃基板移至經乾燥氮氣置換之手套箱內，使用UV硬化樹脂與用於密封之其他玻璃基板貼合，而製成有機EL元件。針對所製作之有機EL元件，於大氣中以常溫進行特性測定。又，測定對所製作之有機EL元件施加有直流電壓時之發光特性。將測定結果示於表2。

### 【0211】

#### < 實施例14 >

除使用代替高分子量化合物I而使實施例2之化合物(高分子量化合物II)以0.6 wt%溶解於甲苯中所製備之塗佈液來形成電洞傳輸層4以外，以與實施例13完全相同之方式製作有機EL元件。針對所製作之有機EL元件，以與實施例13相同之方式評價各種特性，將其結果示於表2。

**【0212】**

## &lt; 實施例15 &gt;

除使用代替高分子量化合物I而使實施例3之化合物(高分子量化合物III)以0.6 wt%溶解於甲苯中所製備之塗佈液來形成電洞傳輸層4以外，以與實施例13完全相同之方式製作有機EL元件。針對所製作之有機EL元件，以與實施例13相同之方式評價各種特性，將其結果示於表2。

**【0213】**

## &lt; 實施例16 &gt;

除使用代替高分子量化合物I而使實施例4之化合物(高分子量化合物IV)以0.6 wt%溶解於甲苯中所製備之塗佈液來形成電洞傳輸層4以外，以與實施例13完全相同之方式製作有機EL元件。針對所製作之有機EL元件，以與實施例13相同之方式評價各種特性，將其結果示於表2。

**【0214】**

## &lt; 實施例17 &gt;

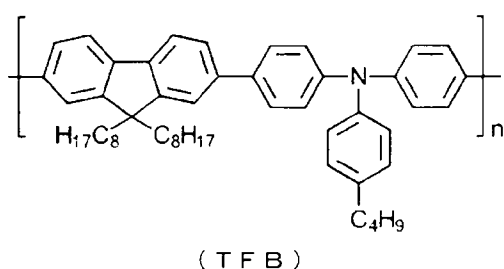
除使用代替高分子量化合物I而使實施例5之化合物(高分子量化合物V)以0.6 wt%溶解於甲苯中所製備之塗佈液來形成電洞傳輸層4以外，以與實施例13完全相同之方式製作有機EL元件。針對所製作之有機EL元件，以與實施例13相同之方式評價各種特性，將其結果示於表2。

**【0215】**

## &lt; 比較例1 &gt;

除使用代替高分子量化合物I而使下述TFB(電洞傳輸性聚合物)以0.6 wt%溶解於甲苯中所製備之塗佈液來形成電洞傳輸層4以外，以與實施例13完全相同之方式製作有機EL元件。

【0216】 [化31]



【0217】 TFB(電洞傳輸性聚合物)係聚[(9,9-二辛基芴基-2,7-二基)-共-(4,4'-(N-(4-第二丁基苯基))二苯基胺)](American Dye Source公司製造，Hole Transport Polymer ADS259BE)。針對該比較例1之有機EL元件，以與實施例13相同之方式評價各種特性，將其結果示於表2。

【0218】 再者，於各種特性之評價中，電壓、亮度、發光效率及功率效率係於流通電流密度10 mA/cm<sup>2</sup>之電流時之值。又，元件壽命係測定如下時間所得，即，將發光開始時之發光亮度(初期亮度)設為700 cd/m<sup>2</sup>，在進行定電流驅動時，發光亮度衰減至560 cd/m<sup>2</sup>(相當於將初期亮度設為100%時之80%：80%衰減)為止之時間即為元件壽命。

【0219】 [表2]

	電洞傳輸層	電壓 [V]	亮度 [cd/m <sup>2</sup> ]	發光效率 [cd/A]	功率效率 [lm/W]	元件壽命 80%衰減
實施例13	高分子量化合物I	4.12	903	9.03	6.89	123小時
實施例14	高分子量化合物II	4.23	943	9.43	7.01	97小時
實施例15	高分子量化合物III	4.53	992	9.92	6.88	9小時
實施例16	高分子量化合物IV	4.40	1009	10.10	7.20	14小時
實施例17	高分子量化合物V	4.23	942	9.42	7.00	26小時
比較例1	TFB	3.89	552	5.53	4.47	7小時

【0220】 如表2所示，關於流通電流密度 $10\text{ mA/cm}^2$ 之電流時之發光效率，相對於比較例1之有機EL元件之 $5.53\text{ cd/A}$ ，實施例14之有機EL元件為 $9.03\text{ cd/A}$ ，實施例15之有機EL元件為 $9.43\text{ cd/A}$ ，實施例16之有機EL元件為 $9.92\text{ cd/A}$ ，實施例17之有機EL元件為 $10.10\text{ cd/A}$ ，實施例18之有機EL元件為 $9.42\text{ cd/A}$ ，均為高效率。又，關於元件壽命(80%衰減)，相對於比較例1之有機EL元件之7小時，實施例14之有機EL元件為123小時，實施例15之有機EL元件為97小時，實施例16之有機EL元件為9小時，實施例17之有機EL元件為14小時，實施例18之有機EL元件為26小時，均為長壽命。

#### 【0221】

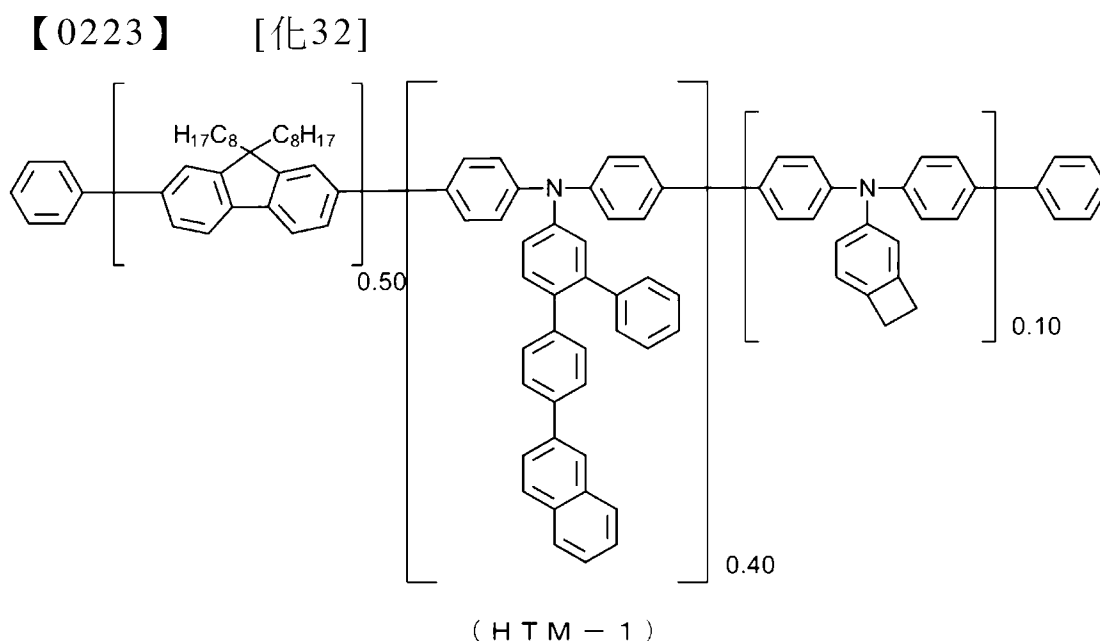
< 實施例18 >

藉由以下之方法製作圖15所示之層構造之有機EL元件。

將成膜有膜厚 $50\text{ nm}$ 之ITO(透明陽極9)之玻璃基板8利用有機溶劑洗淨後，利用UV/臭氧處理將透明陽極9表面洗淨。以覆蓋設置於該玻璃基板8之透明陽極9之方式，藉由旋轉塗佈法以 $50\text{ nm}$ 之厚度成膜PEDOT/PSS(Ossila製造)，於加熱板上以 $200^\circ\text{C}$ 進行10分鐘乾燥，而形成電洞注入層10。

【0222】 使下述構造式之高分子量化合物(HTM-1)以 $0.4\text{ wt}\%$ 溶解於甲苯中而製備塗佈液。將以上述方式形成有電洞注入層10之基板移至經乾燥氮氣置換之手套箱內，於加熱板上以 $230^\circ\text{C}$ 進行10分鐘乾燥後，於電洞注入層10之上，使用上述塗佈液，藉由旋轉塗佈法而形成厚

度15 nm之塗佈層，進而於加熱板上以220℃進行30分鐘乾燥而形成電洞傳輸層11。



【0224】 使實施例1中所獲得之高分子量化合物I以0.4 wt%溶解於甲苯中而製備塗佈液。於以上述方式形成之電洞傳輸層11之上，使用上述塗佈液，藉由旋轉塗佈法形成厚度15 nm之塗佈層，進而於加熱板上以220℃進行30分鐘乾燥而形成電子阻擋層12。

【0225】 將以上述方式形成有電子阻擋層12之基板安裝於真空蒸鍍機內，減壓至0.001 Pa以下。於電子阻擋層12之上，藉由藍色發光材料(EMD-1)與主體材料(EMH-1)之共蒸鍍而形成膜厚34 nm之發光層13。再者，於共蒸鍍中，將蒸鍍速度比設為EMD-1：EMH-1=4：96。

【0226】 於上述中所形成之發光層13之上，藉由使用電子傳輸材料(ETM-1)及(ETM-2)之共蒸鍍而形成膜厚20 nm之電子傳輸層14。再者，於共蒸鍍中，將蒸鍍速度比設為ETM-1：ETM-2=50：50。

**【0227】** 最後，將鋁以膜厚達到100 nm之方式進行蒸鍍而形成陰極15。

如上所述，將形成有透明陽極9、電洞注入層10、電洞傳輸層11、電子阻擋層12、發光層13、電子傳輸層14及陰極15之玻璃基板移至經乾燥氮氣置換之手套箱內，使用UV硬化樹脂貼合用於密封之其他玻璃基板，而製成有機EL元件。針對所製作之有機EL元件，於大氣中以常溫進行特性測定。又，測定對所製作之有機EL元件施加了直流電壓時之發光特性。上述之測定結果係示於表3。

**【0228】**

< 實施例19 >

除於電洞傳輸層11之上，使用高分子量化合物I之塗佈液，藉由旋轉塗佈法形成厚度15 nm之塗佈層，於加熱板上以210℃進行30分鐘加熱而形成電子阻擋層12以外，以與實施例18完全相同之方式製作有機EL元件。針對所製作之有機EL元件，以與實施例18相同之方式評價各種特性，將其結果示於表3。

**【0229】**

< 實施例20 >

除於電洞傳輸層11之上，使用高分子量化合物I之塗佈液，藉由旋轉塗佈法形成厚度15 nm之塗佈層，於加熱板上以220℃進行20分鐘加熱而形成電子阻擋層12以外，以與實施例18完全相同之方式製作有機EL元件。針對所製作之有機EL元件，以與實施例18相同之方式評價各種特性，將其結果示於表3。

**【0230】**

## &lt; 實施例21 &gt;

除使用代替高分子量化合物I而使實施例2之化合物(高分子量化合物II)以0.4 wt%溶解於甲苯中所製備之塗佈液來形成電子阻擋層12以外，以與實施例18完全相同之方式製作有機EL元件。針對所製作之有機EL元件，以與實施例18相同之方式評價各種特性，將其結果示於表3。

**【0231】**

## &lt; 實施例22 &gt;

除使用代替高分子量化合物I而使實施例3之化合物(高分子量化合物III)以0.4 wt%溶解於甲苯中所製備之塗佈液來形成電子阻擋層12以外，以與實施例18完全相同之方式製作有機EL元件。針對所製作之有機EL元件，以與實施例18相同之方式評價各種特性，將其結果示於表3。

**【0232】**

## &lt; 實施例23 &gt;

除使用代替高分子量化合物I而使實施例4之化合物(高分子量化合物IV)以0.4 wt%溶解於甲苯中所製備之塗佈液來形成電子阻擋層12以外，以與實施例18完全相同之方式製作有機EL元件。針對所製作之有機EL元件，以與實施例18相同之方式評價各種特性，將其結果示於表3。

**【0233】**

## &lt; 實施例24 &gt;

除使用代替高分子量化合物I而使實施例5之化合物(高分子量化合物V)以0.4 wt%溶解於甲苯中所製備之塗佈液來形成電子阻擋層12以

外，以與實施例18完全相同之方式製作有機EL元件。針對所製作之有機EL元件，以與實施例18相同之方式評價各種特性，將其結果示於表3。

**【0234】**

## &lt; 實施例25 &gt;

除使用代替高分子量化合物I而使實施例6之化合物(高分子量化合物VI)以0.4 wt%溶解於甲苯中所製備之塗佈液來形成電子阻擋層12以外，以與實施例18完全相同之方式製作有機EL元件。針對所製作之有機EL元件，以與實施例18相同之方式評價各種特性，將其結果示於表3。

**【0235】**

## &lt; 實施例26 &gt;

除使用代替高分子量化合物I而使實施例7之化合物(高分子量化合物VII)以0.4 wt%溶解於甲苯中所製備之塗佈液來形成電子阻擋層12以外，以與實施例18完全相同之方式製作有機EL元件。針對所製作之有機EL元件，以與實施例18相同之方式評價各種特性，將其結果示於表3。

**【0236】**

## &lt; 實施例27 &gt;

除使用代替高分子量化合物I而使實施例8之化合物(高分子量化合物VIII)以0.4 wt%溶解於甲苯中所製備之塗佈液來形成電子阻擋層12以外，以與實施例18完全相同之方式製作有機EL元件。針對所製作之有機EL元件，以與實施例18相同之方式評價各種特性，將其結果示於表3。

**【0237】**

## &lt; 實施例28 &gt;

除使用代替高分子量化合物I而使實施例9之化合物(高分子量化合物IX)以0.4 wt%溶解於甲苯中所製備之塗佈液來形成電子阻擋層12以外，以與實施例18完全相同之方式製作有機EL元件。針對所製作之有機EL元件，以與實施例18相同之方式評價各種特性，將其結果示於表3。

**【0238】****< 實施例29 >**

除使用代替高分子量化合物I而使實施例10之化合物(高分子量化合物X)以0.4 wt%溶解於甲苯中所製備之塗佈液來形成電子阻擋層12以外，以與實施例18完全相同之方式製作有機EL元件。針對所製作之有機EL元件，以與實施例18相同之方式評價各種特性，將其結果示於表3。

**【0239】****< 實施例30 >**

除使用代替高分子量化合物I而使實施例11之化合物(高分子量化合物XI)以0.4 wt%溶解於甲苯中所製備之塗佈液來形成電子阻擋層12以外，以與實施例18完全相同之方式製作有機EL元件。針對所製作之有機EL元件，以與實施例18相同之方式評價各種特性，將其結果示於表3。

**【0240】****< 比較例2 >**

除使用代替高分子量化合物I而使TFB(電洞傳輸性聚合物)以0.4 wt%溶解於甲苯中所製備之塗佈液來形成電子阻擋層12以外，以與實施例18完全相同之方式製作有機EL元件。針對該比較例2之有機EL元件，以與實施例18相同之方式評價各種特性，將其結果示於表3。

【0241】 再者，於各種特性之評價中，電壓、亮度、發光效率及功率效率係流通電流密度 $10 \text{ mA/cm}^2$ 之電流時之值。又，元件壽命係測定如下時間所得，即，將發光開始時之發光亮度(初期亮度)設為 $700 \text{ cd/m}^2$ ，在進行定電流驅動時，發光亮度衰減至 $560 \text{ cd/m}^2$ (相當於將初期亮度設為100%時之80%：80%衰減)為止之時間即為元件壽命。

【0242】 [表3]

	電子阻擋層	電子阻擋層 加熱條件	電壓 [V]	亮度 [ $\text{cd/m}^2$ ]	發光效率 [ $\text{cd/A}$ ]	功率效率 [ $\text{lm/W}$ ]	元件壽命 80%衰減
實施例18	高分子量化合物I	220°C 30分鐘	4.02	809	8.09	6.33	204小時
實施例19	高分子量化合物I	210°C 30分鐘	3.99	794	7.93	6.25	338小時
實施例20	高分子量化合物I	220°C 20分鐘	4.02	842	8.42	6.58	306小時
實施例21	高分子量化合物II	220°C 30分鐘	4.05	914	9.14	7.09	265小時
實施例22	高分子量化合物III	220°C 30分鐘	4.10	897	8.97	6.87	214小時
實施例23	高分子量化合物IV	220°C 30分鐘	3.99	795	7.95	6.27	258小時
實施例24	高分子量化合物V	220°C 30分鐘	3.97	846	8.46	6.69	242小時
實施例25	高分子量化合物VI	220°C 30分鐘	3.96	763	7.62	6.04	52小時
實施例26	高分子量化合物VII	220°C 30分鐘	3.89	747	7.47	6.04	229小時
實施例27	高分子量化合物VIII	220°C 30分鐘	3.96	815	8.15	6.46	105小時
實施例28	高分子量化合物IX	220°C 30分鐘	4.02	712	7.12	5.57	122小時
實施例29	高分子量化合物X	220°C 30分鐘	4.10	752	7.52	5.77	218小時
實施例30	高分子量化合物XI	220°C 30分鐘	4.06	686	6.86	5.31	295小時
比較例2	TFB	220°C 30分鐘	4.02	550	5.50	4.29	11小時

【0243】 如表3所示，關於流通電流密度 $10 \text{ mA/cm}^2$ 之電流時之發光效率，相對於比較例2之有機EL元件之 $5.50 \text{ cd/A}$ ，實施例18之有機EL元件為 $8.09 \text{ cd/A}$ ，實施例19之有機EL元件為 $7.93 \text{ cd/A}$ ，實施例20之有機EL元件為 $8.42 \text{ cd/A}$ ，均為高效率。又，關於元件壽命(80%衰減)，相對於比較例2之有機EL元件之11小時，實施例18之有機EL元件為204

小時，實施例19之有機EL元件為338小時，實施例20之有機EL元件為306小時，均為長壽命，於低溫或短時間之加熱條件下，出現了進一步長壽命化之趨勢。

【0244】 又，如表3所示，關於流通電流密度 $10 \text{ mA/cm}^2$ 之電流時之發光效率，相對於比較例2之有機EL元件之 $5.50 \text{ cd/A}$ ，實施例21之有機EL元件為 $9.14 \text{ cd/A}$ ，實施例22之有機EL元件為 $8.97 \text{ cd/A}$ ，實施例23之有機EL元件為 $7.95 \text{ cd/A}$ ，實施例24之有機EL元件為 $8.46 \text{ cd/A}$ ，實施例25之有機EL元件為 $7.62 \text{ cd/A}$ ，實施例26之有機EL元件為 $7.47 \text{ cd/A}$ ，實施例27之有機EL元件為 $8.15 \text{ cd/A}$ ，實施例28之有機EL元件為 $7.12 \text{ cd/A}$ ，實施例29之有機EL元件為 $7.52 \text{ cd/A}$ ，實施例30之有機EL元件為 $6.86 \text{ cd/A}$ ，均為高效率。

【0245】 又，如表3所示，關於元件壽命(80%衰減)，相對於比較例2之有機EL元件之11小時，實施例21之有機EL元件為265小時，實施例22之有機EL元件為214小時，實施例23之有機EL元件為258小時，實施例24之有機EL元件為242小時，實施例25之有機EL元件為52小時，實施例26之有機EL元件為229小時，實施例27之有機EL元件為105小時，實施例28之有機EL元件為122小時，實施例29之有機EL元件為218小時，實施例30之有機EL元件為295小時，均為長壽命。

(產業上之可利用性)

【0246】 本發明之高分子量化合物由於電洞傳輸能力較高，電子阻擋能力優異，故而作為塗佈型有機EL元件用之化合物優異。藉由使

用該化合物製作塗佈型有機EL元件，可獲得高發光效率及功率效率，並且可改善耐久性。例如能夠擴展用於家用電器或照明之用途。

**【符號說明】**

**【0247】**

1,8:玻璃基板

2,9:透明陽極

3,10:電洞注入層

4,11:電洞傳輸層

5,13:發光層

6,14:電子傳輸層

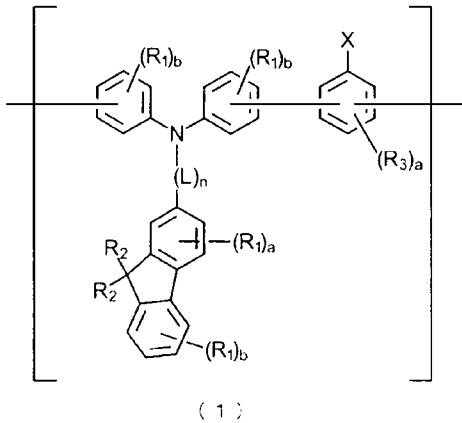
7,15:陰極

12:電子阻擋層

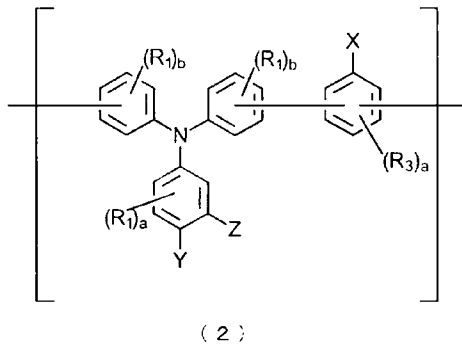
## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種高分子量化合物，其含有下述通式(1)所表示之重複單位、及下述通式(2)所表示之重複單位，且具有以聚苯乙烯換算為10,000以上且未滿1,000,000之重量平均分子量，

[化1]



[化2]



式中，

$R_1$ 及 $R_3$ 可相同亦可不同，表示氬原子、氰基、硝基、鹵素原子；各自碳數為40以下之烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、烯基、或芳氧基；

其中，通式(1)之 $R_1$ 與通式(2)之 $R_1$ 可相同亦可不同，但通式(1)之 $R_3$ 與通式(2)之 $R_3$ 表示相同之基；

a表示0~3之整數，b表示0~4之整數；

$R_2$ 表示各自碳數為3~40之烷基、環烷基、或烷氧基；

L表示伸苯基，n表示0~3之整數；

X表示氫原子、或可具有取代基之胺基、1價之芳基、或者1價之雜芳基，取代基彼此可經由單鍵、可具有取代基之亞甲基、氧原子或硫原子相互鍵結而形成環；

其中，通式(1)之X與通式(2)之X表示相同之基；

Y及Z可相同亦可不同，表示氫原子、或可具有取代基之1價之芳基、或者1價之雜芳基，Y與Z可經由單鍵、可具有取代基之亞甲基、氧原子或硫原子相互鍵結而形成環。

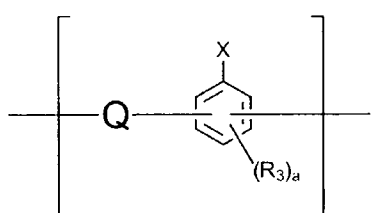
【請求項2】 如請求項1之高分子量化合物，其中，於上述通式(1)及(2)中，a及b為0。

【請求項3】 如請求項1之高分子量化合物，其中，於上述通式(1)中，R<sub>2</sub>為碳數3~40之烷基。

【請求項4】 如請求項1之高分子量化合物，其中，於上述通式(1)及(2)中，X為氫原子、二苯基胺基、苯基、萘基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、菲基、蒽基、吡啶基、喹啉基、或吲哚基。

【請求項5】 如請求項1之高分子量化合物，其含有下述通式(3)所表示之包含熱交聯性構造單位Q之重複單位，

[化3]



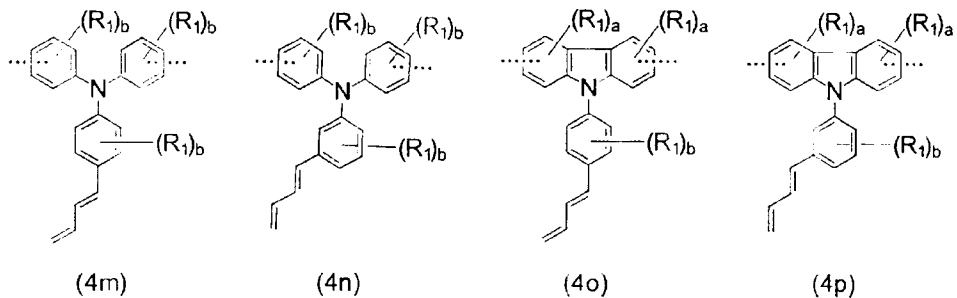
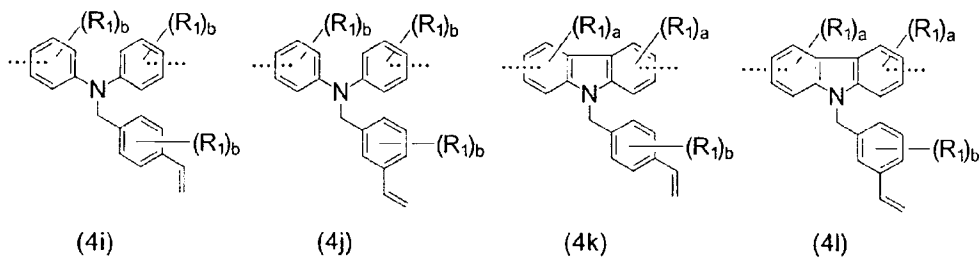
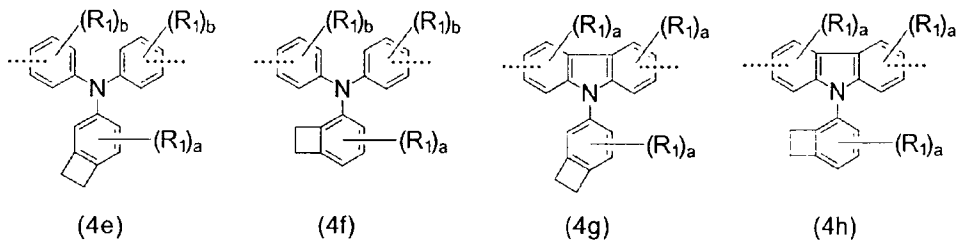
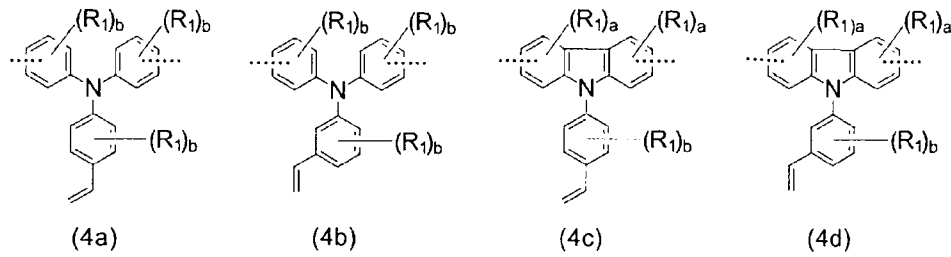
(3)

式中，

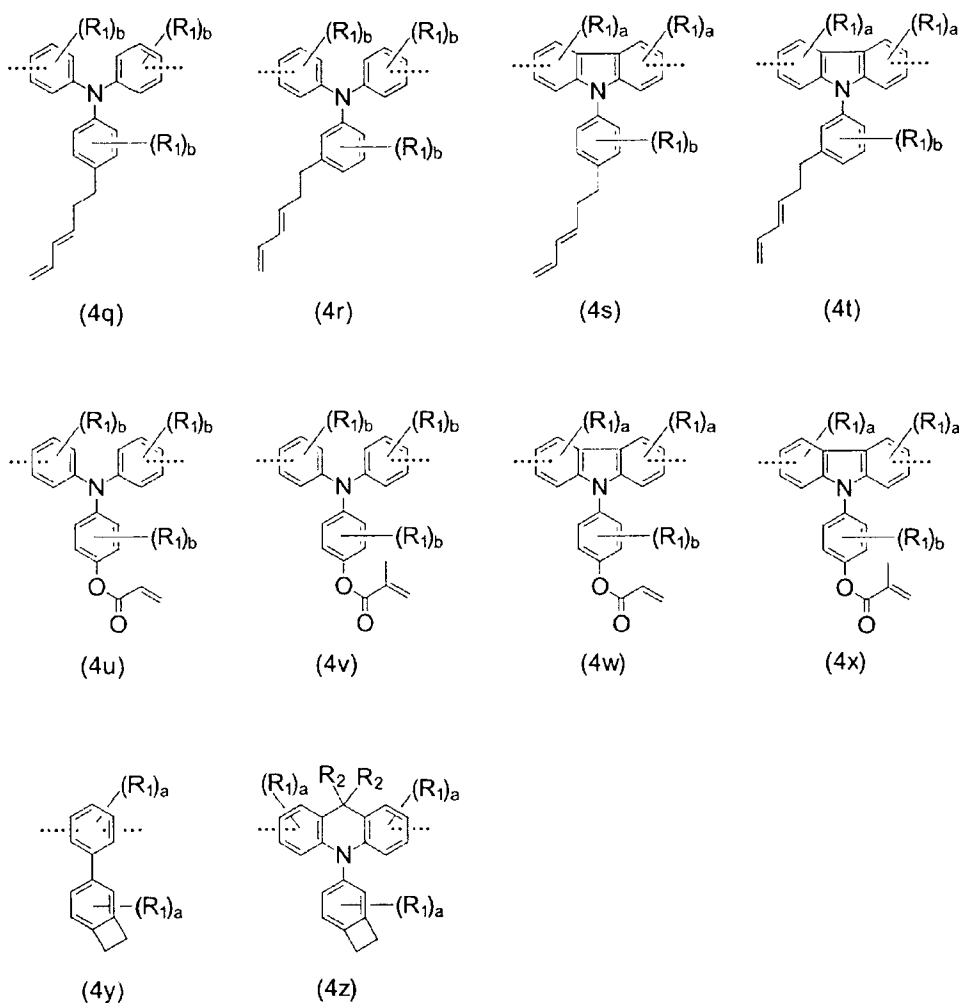
$R_3$ 、 $X$ 、及 $a$ 均與通式(1)中所表示者相同。

【請求項6】 如請求項5之高分子量化合物，其中，熱交聯性構造單位 $Q$ 係下述通式(4a)~(4z)所表示之構造單位；

[化4]



[化5]



式中，

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $a$ 及 $b$ 均與通式(1)中所表示者相同。

【請求項7】 一種有機電致發光元件，係具有一對電極及夾於一對電極間之有機層者，其使用請求項1至6中任一項之高分子量化合物作為上述有機層之構成材料。

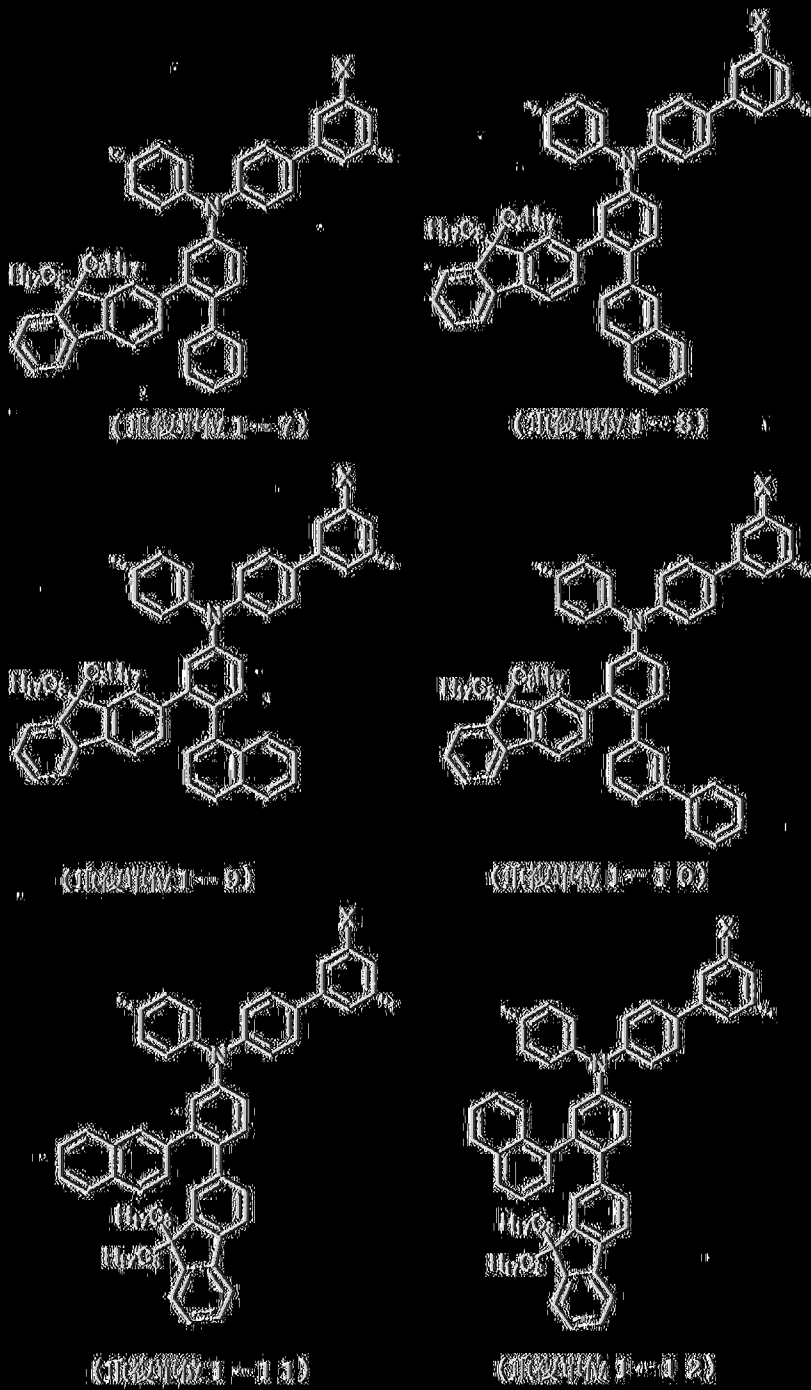
【請求項8】 如請求項7之有機電致發光元件，其中，上述有機層為電洞傳輸層。

【請求項9】 如請求項7之有機電致發光元件，其中，上述有機層為電子阻擋層。

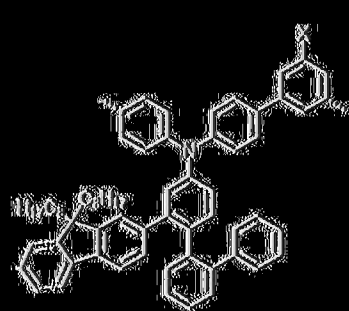
【請求項10】 如請求項7之有機電致發光元件，其中，上述有機層為電洞注入層。

【請求項11】 如請求項7之有機電致發光元件，其中，上述有機層為發光層。

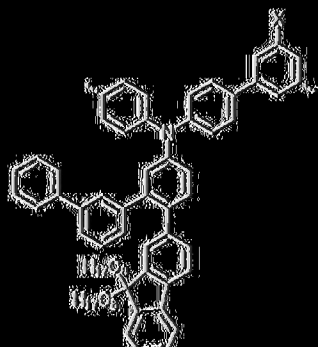




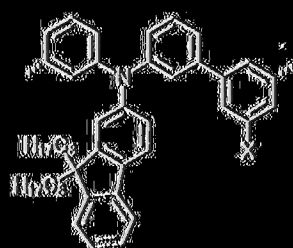
【圖2】



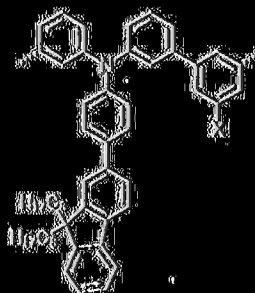
(化學式(1.14))



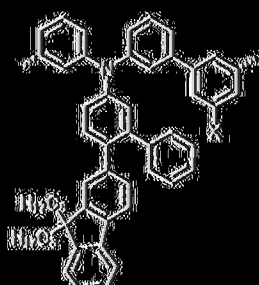
(化學式(1.15))



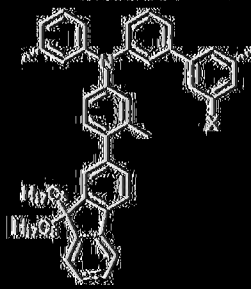
(化學式(1.16))



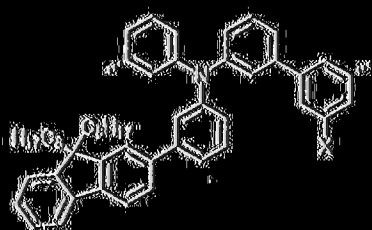
(化學式(1.17))



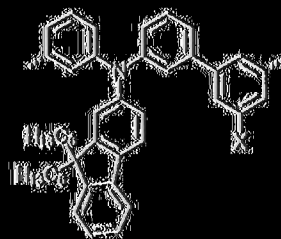
(化學式(1.18))



(化學式(1.19))

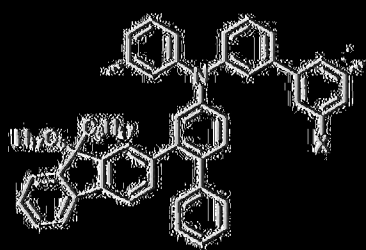


(化學式(1.20))

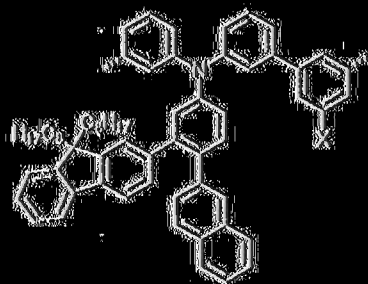


(化學式(1.21))

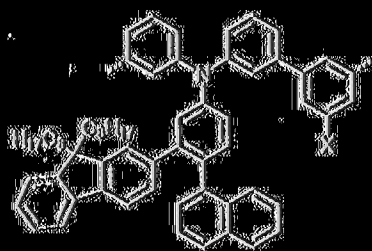
(化學式(1.22))



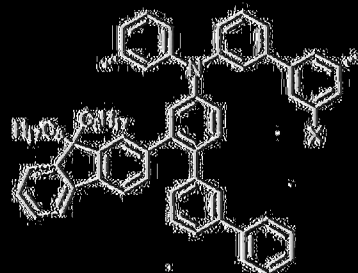
(Scheme 1-21)



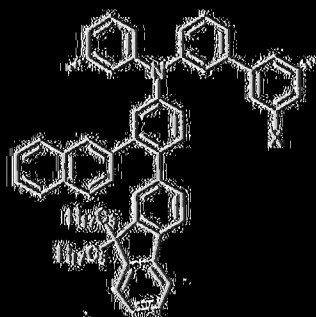
(Scheme 1-22)



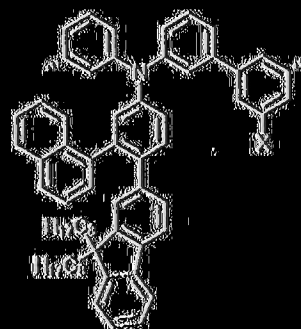
(Scheme 1-23)



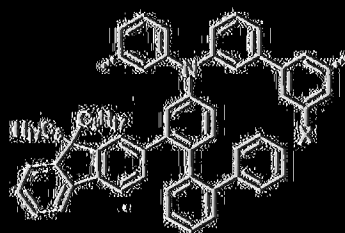
(Scheme 1-24)



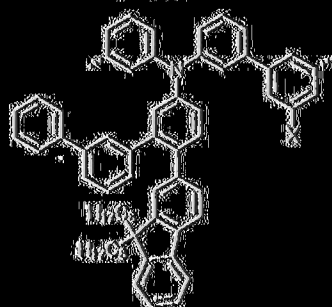
(Scheme 1-25)



(Scheme 1-26)

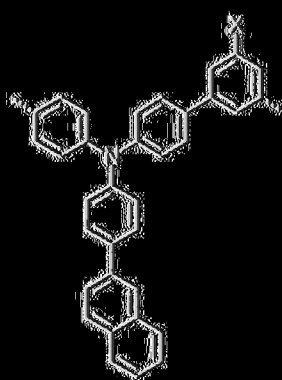


(Scheme 1-27)

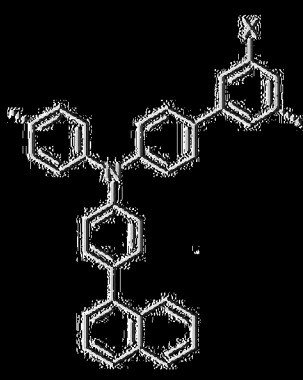


(Scheme 1-28)

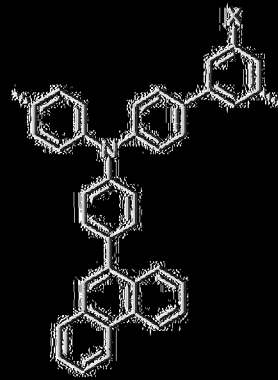
(continued)



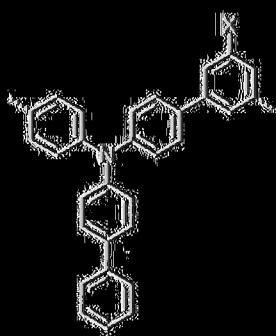
(a) (實施例 2-1)



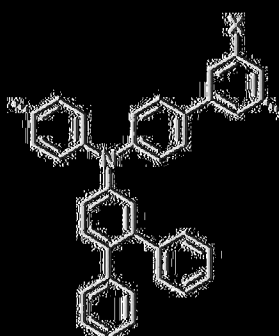
(b) (實施例 2-2)



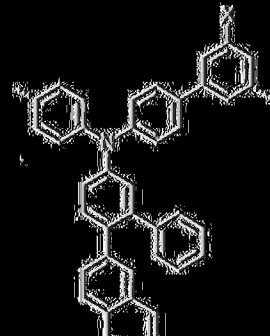
(c) (實施例 2-3)



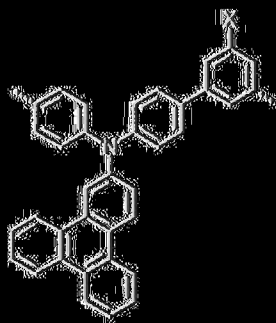
(d) (實施例 2-4)



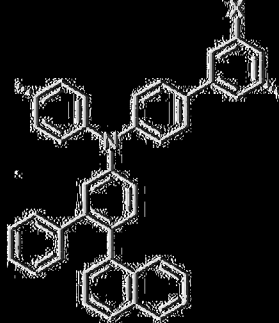
(e) (實施例 2-5)



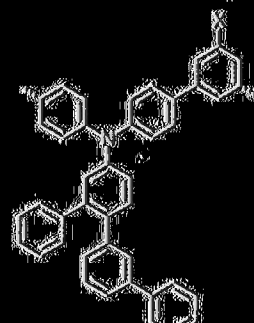
(f) (實施例 2-6)



(g) (實施例 2-7)



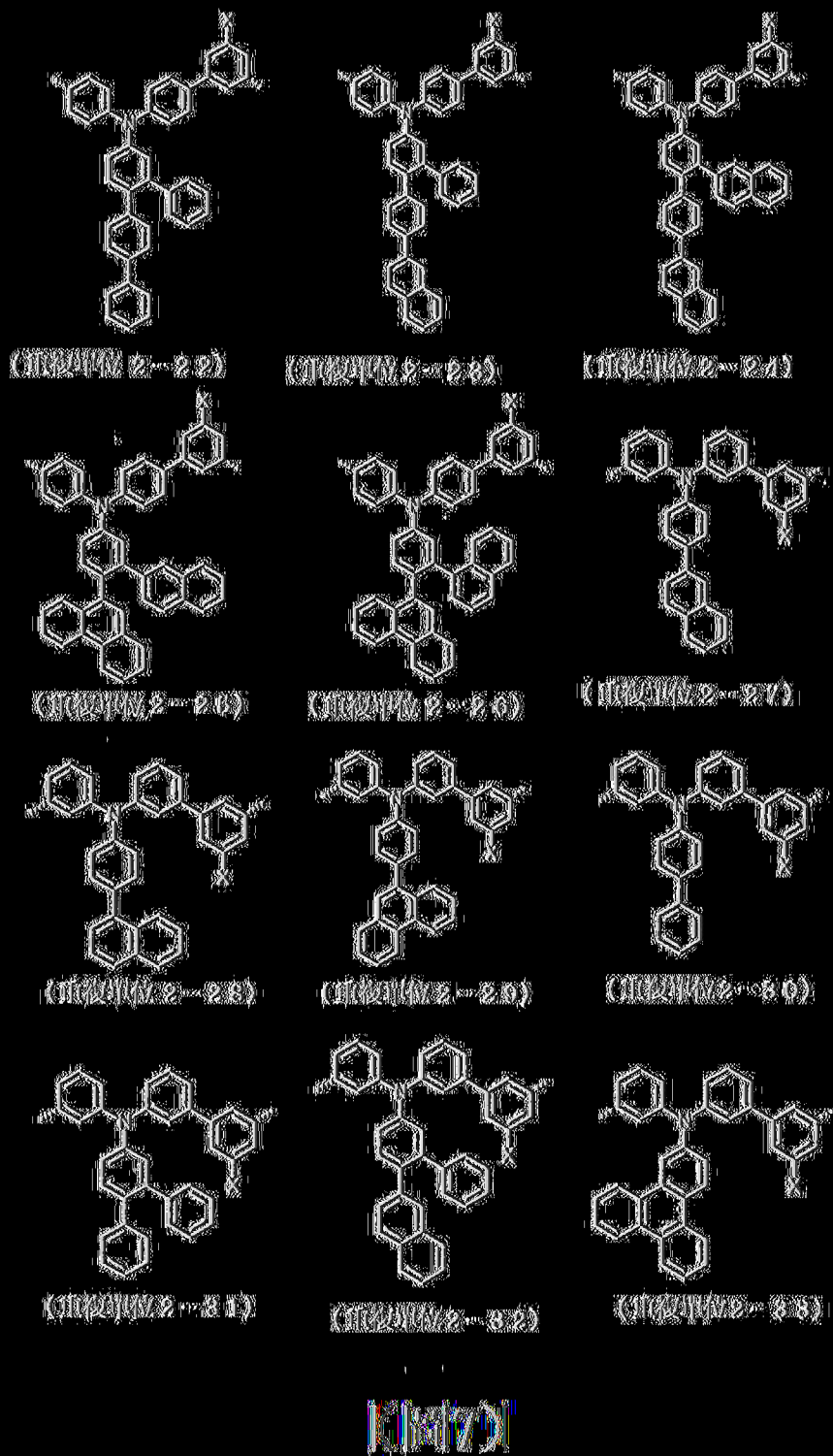
(h) (實施例 2-8)

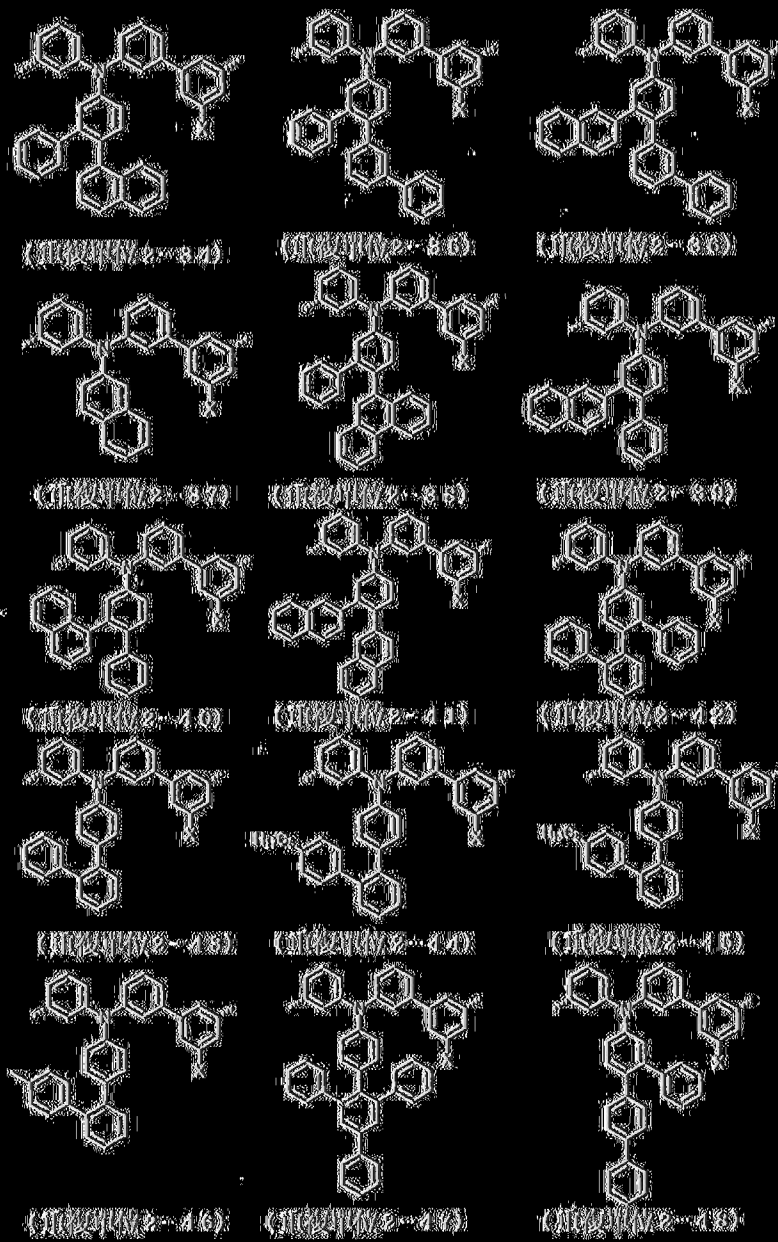


(i) (實施例 2-9)

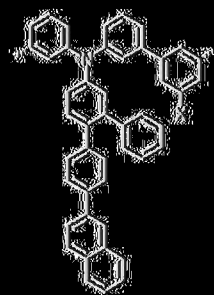
(b) (5)



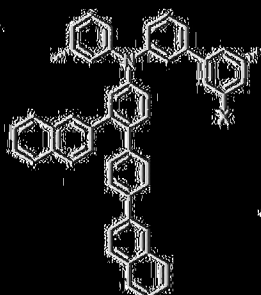




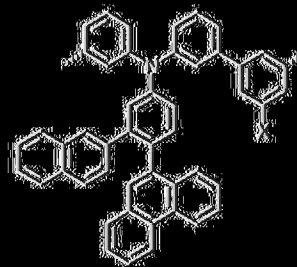
(18)



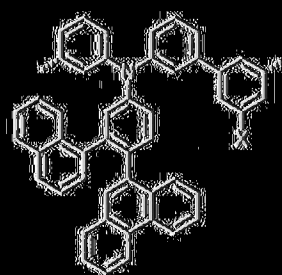
(化學式(2)-50)



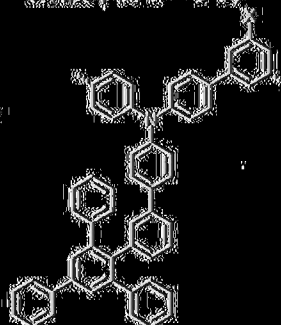
(化學式(2)-51)



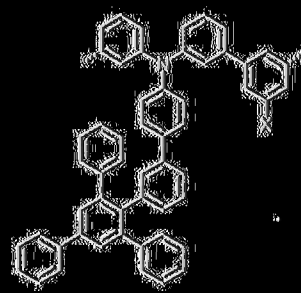
(化學式(2)-52)



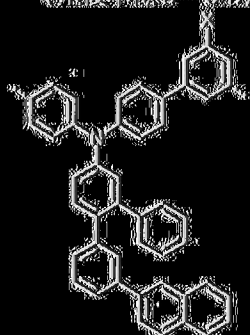
(化學式(2)-53)



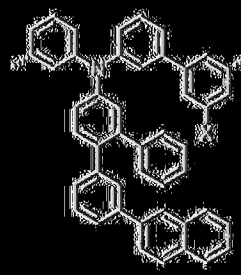
(化學式(2)-54)



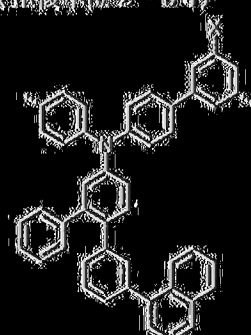
(化學式(2)-55)



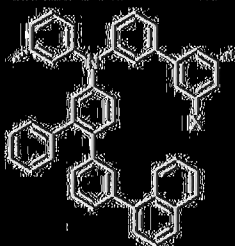
(化學式(2)-56)



(化學式(2)-57)



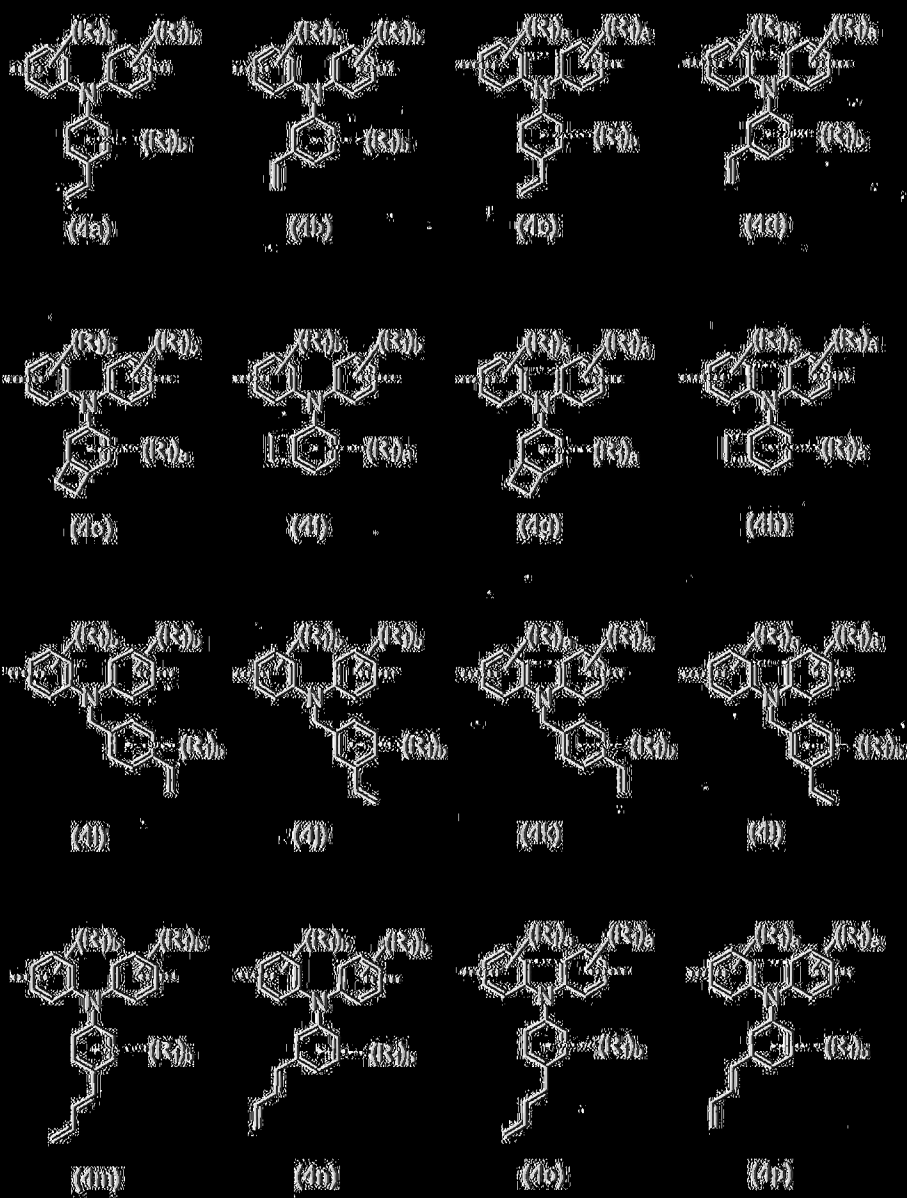
(化學式(2)-58)



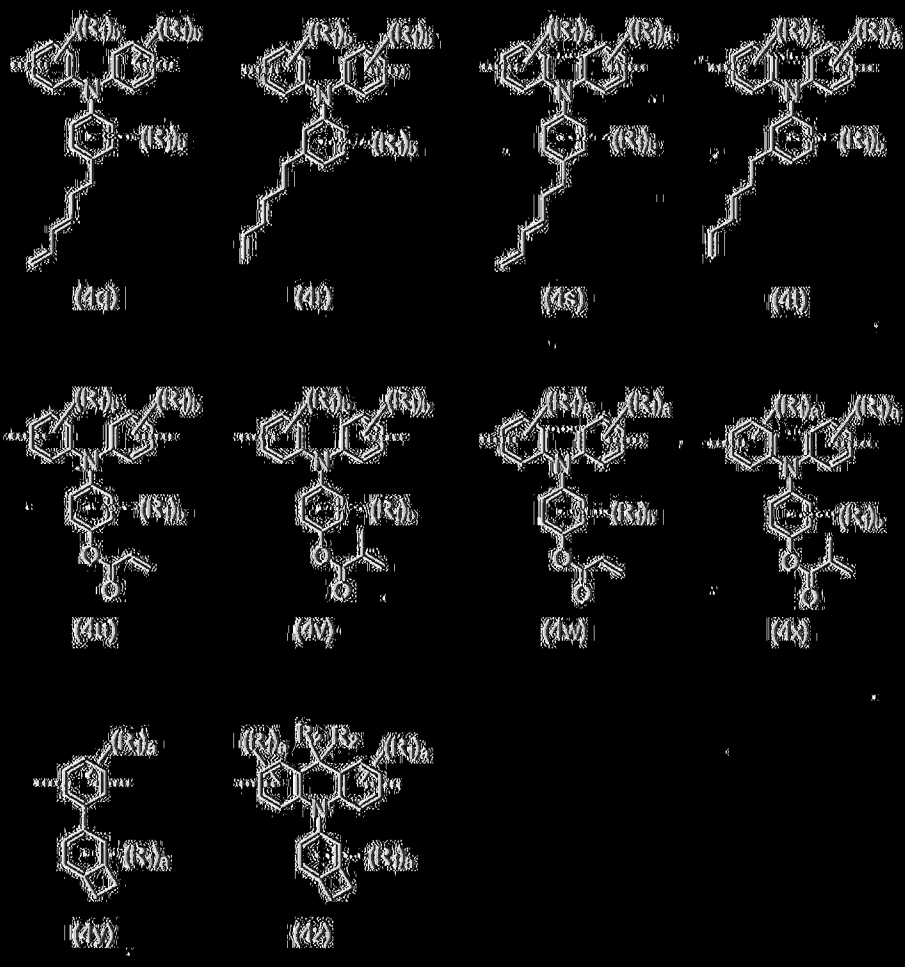
(化學式(2)-59)



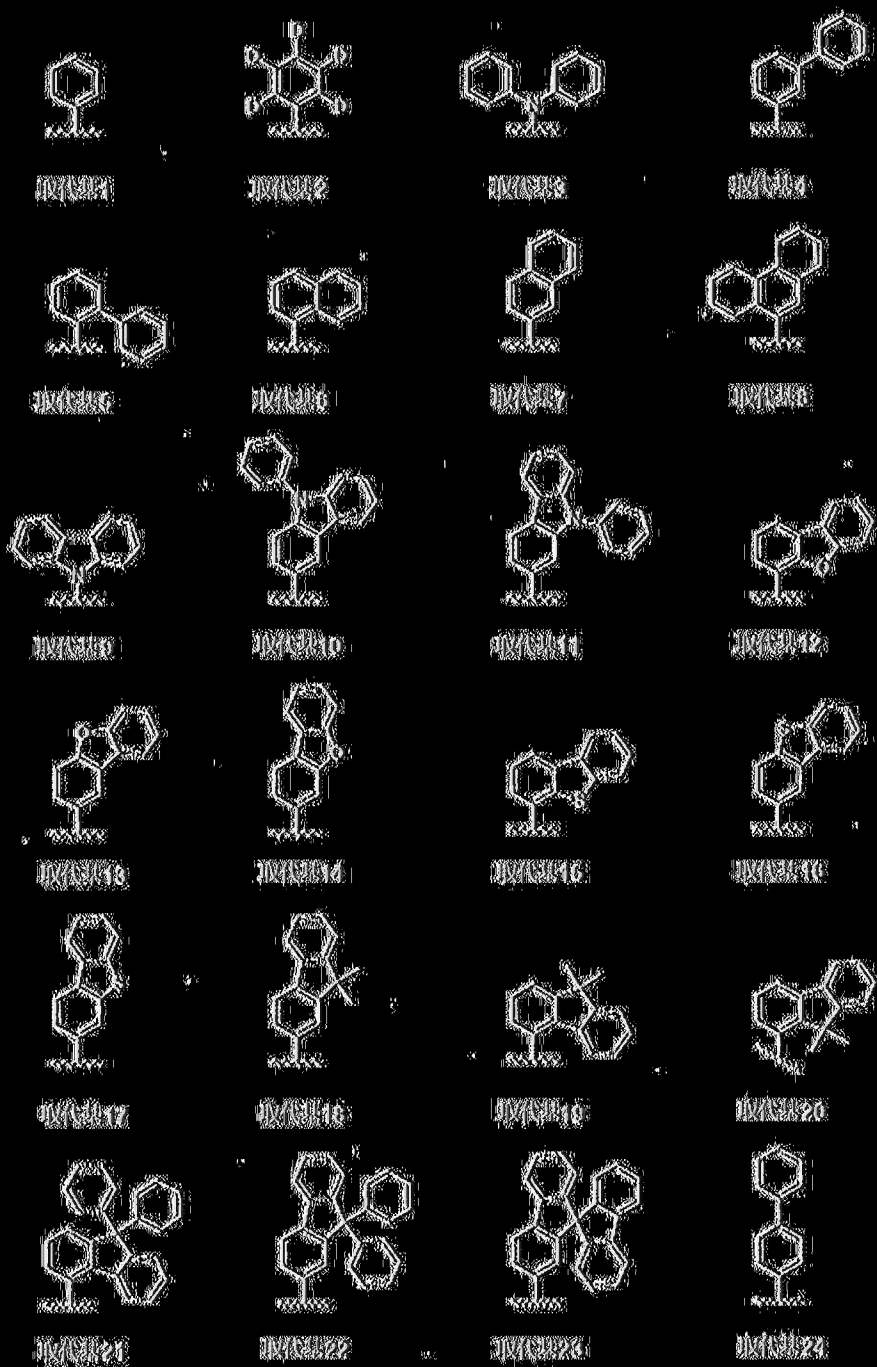
60



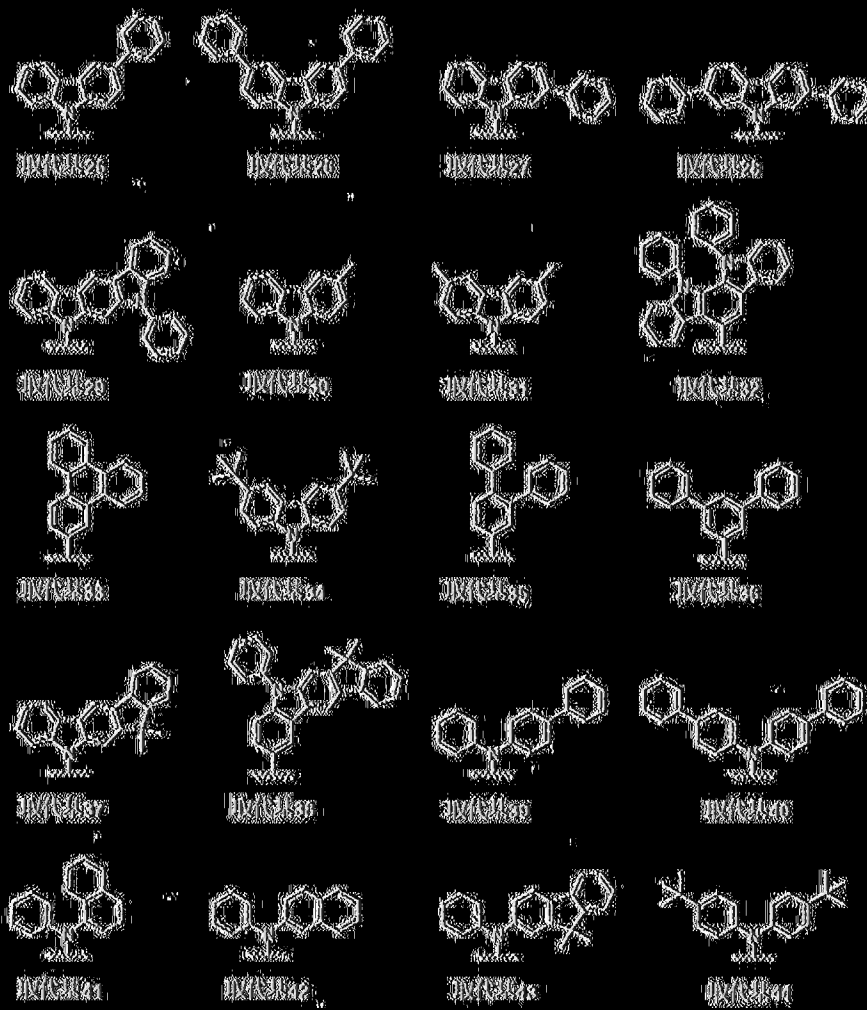
(10)



(53)



(圖 12)



【圖13】



【圖14】



圖15

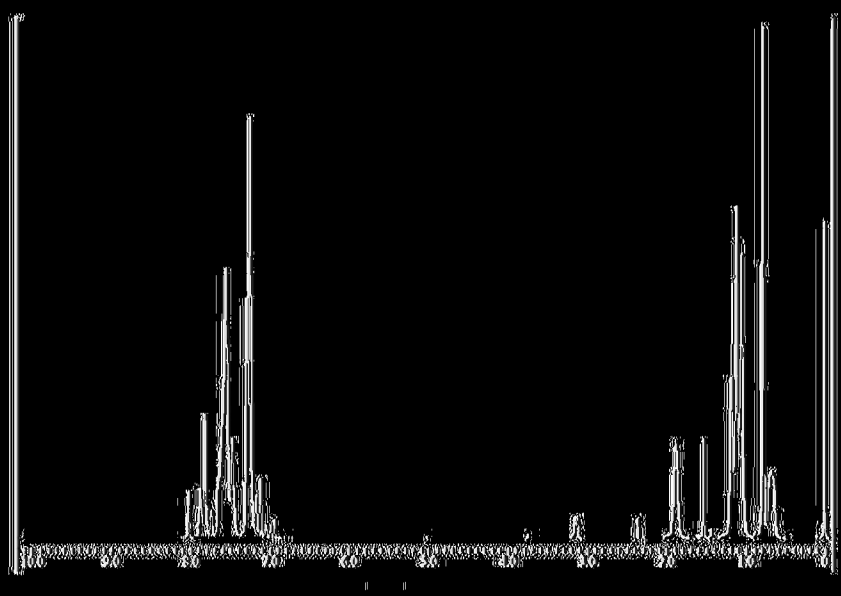
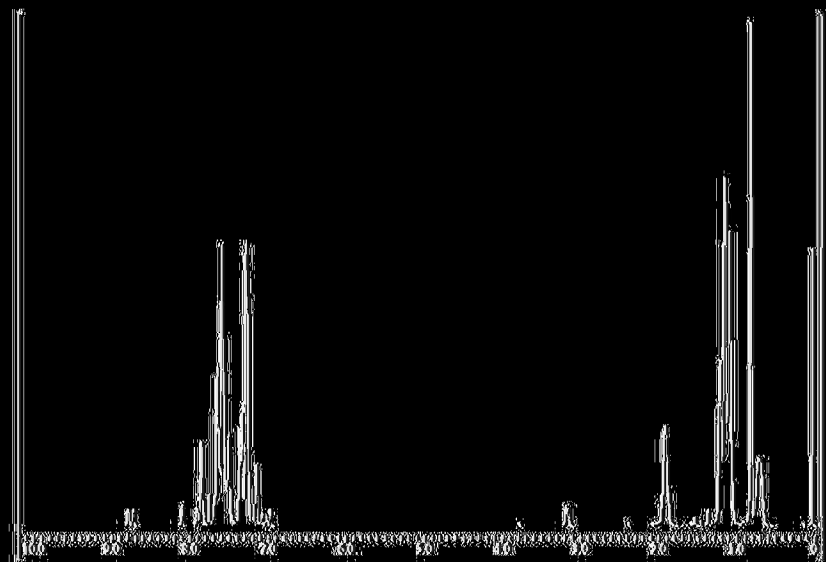
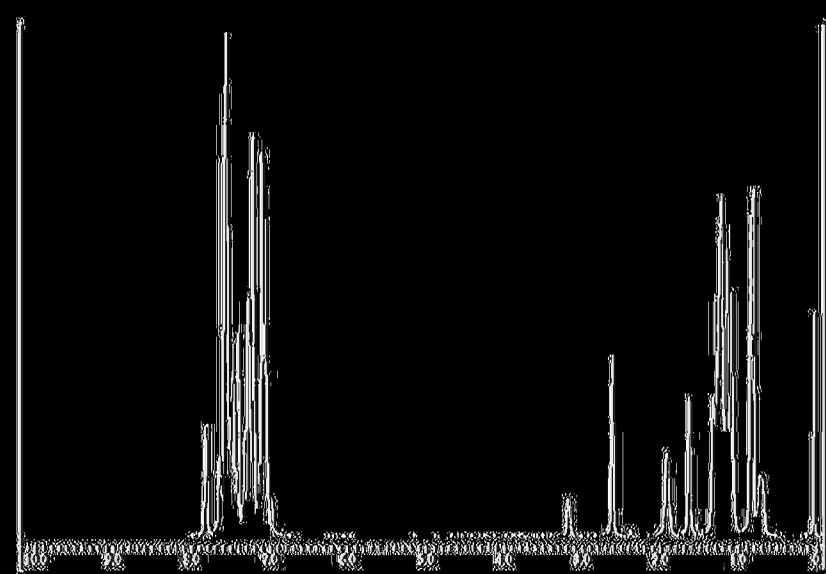


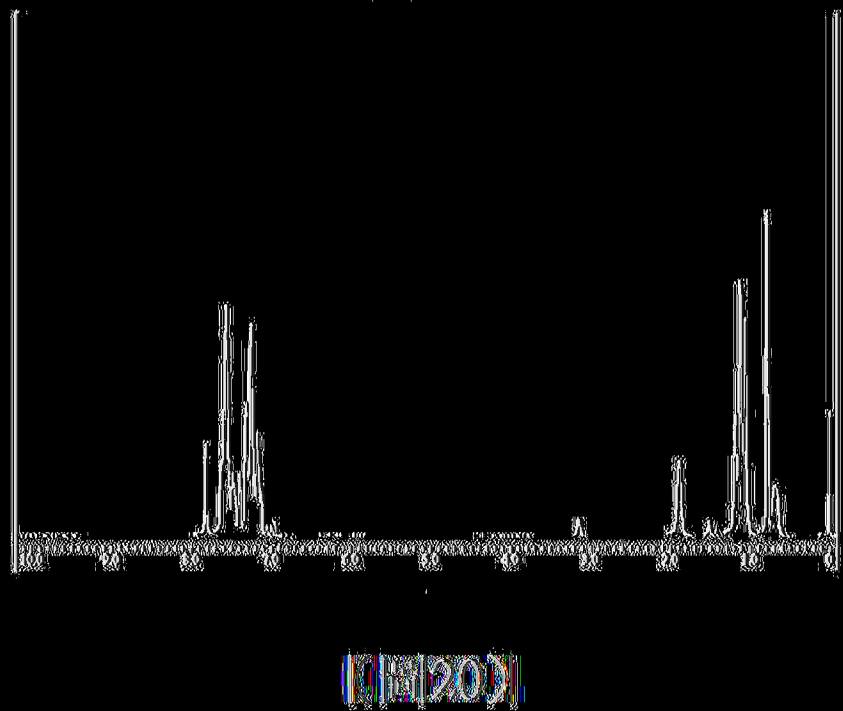
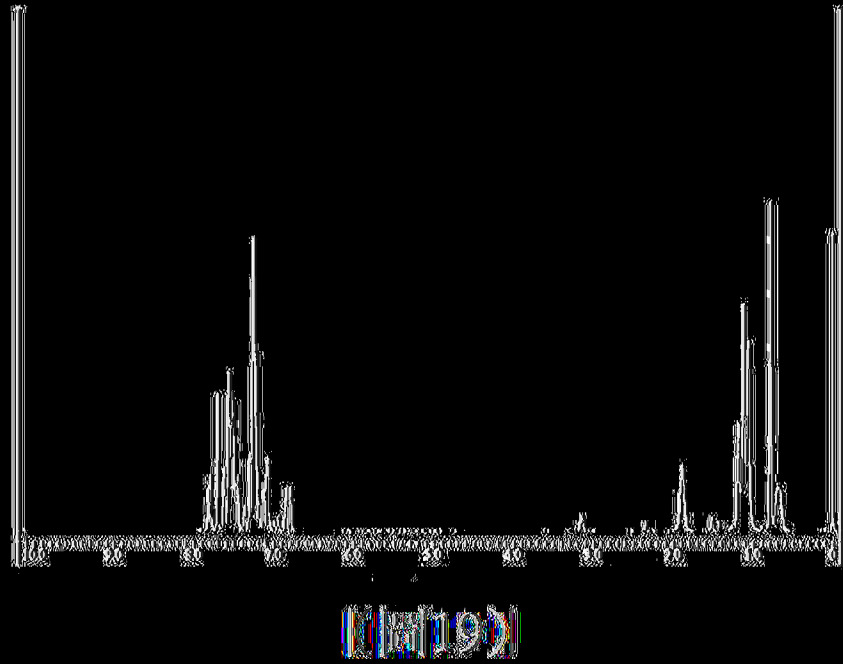
圖16



【圖17】



【圖18】



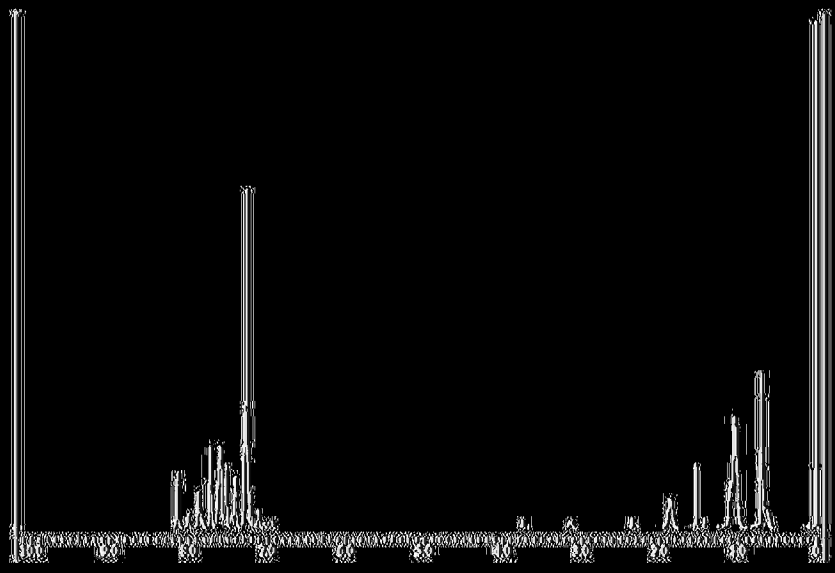


圖 21

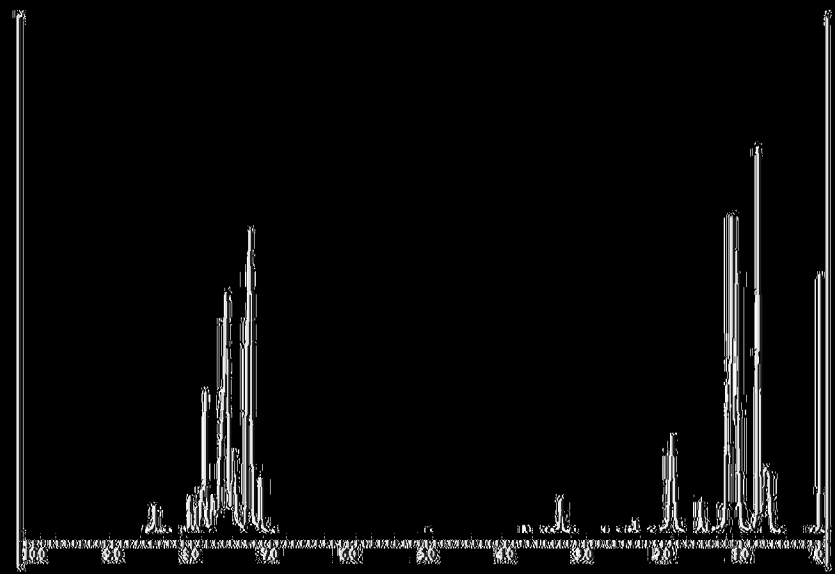
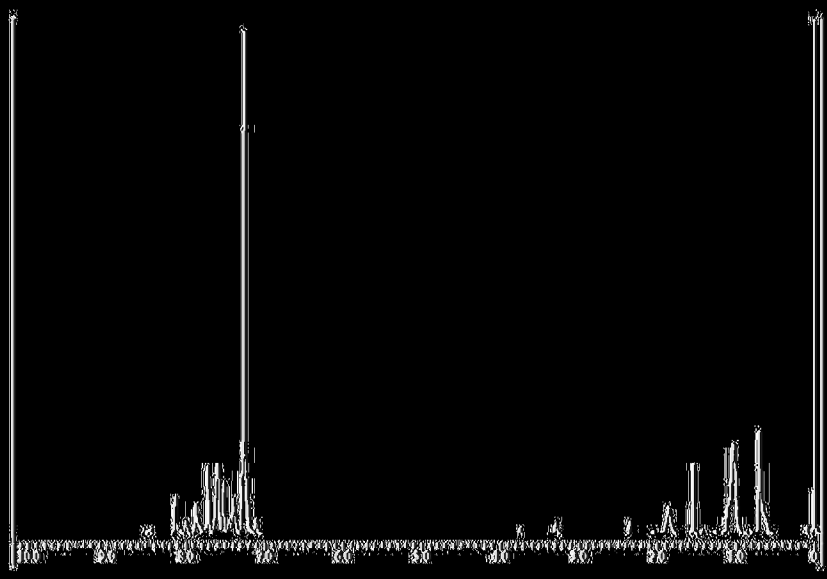
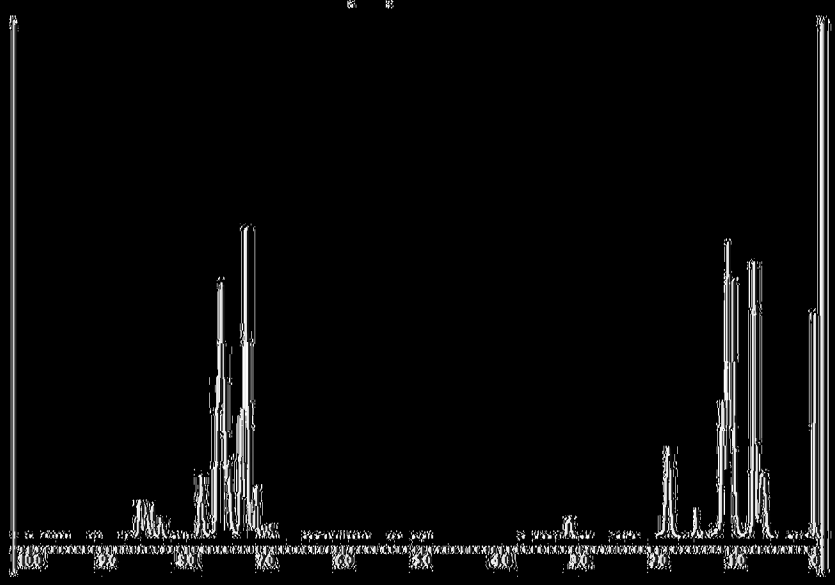


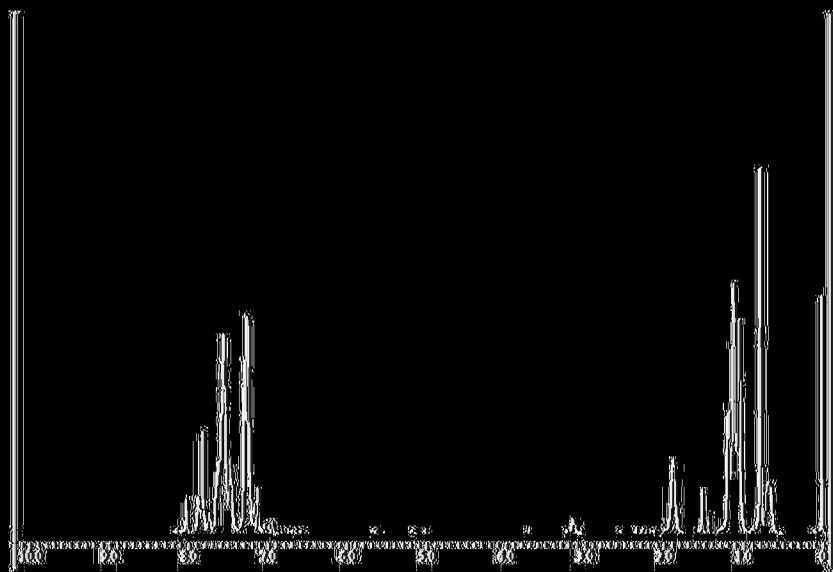
圖 22



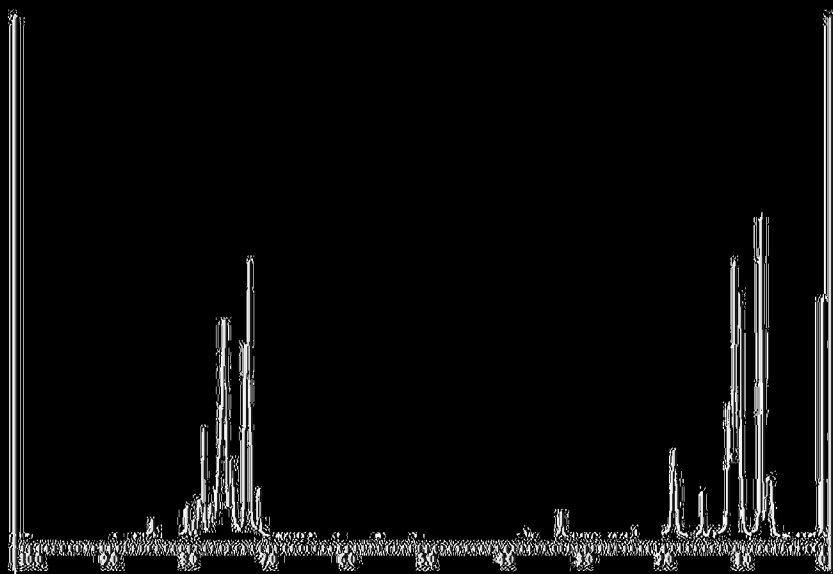
【圖23】



【圖24】



【圖25】



【圖26】