



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201418259 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：102132029

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 05 日

(51)Int. Cl. : C07D495/04 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

H05B33/10 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(30)優先權：2012/09/13 日本

2012-201346

(71)申請人：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：橫山紀昌 YOKOYAMA, NORIMASA (JP)；樺澤直朗 KABASAWA, NAOAKI (JP)；林秀一 HAYASHI, SHUICHI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：3 共 57 頁

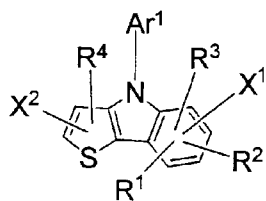
(54)名稱

新穎之噻吩并吡啶衍生物及使用該衍生物之有機電致發光元件

NOVEL THIENOINDOLE DERIVATIVES AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES
USING SAID DERIVATIVES

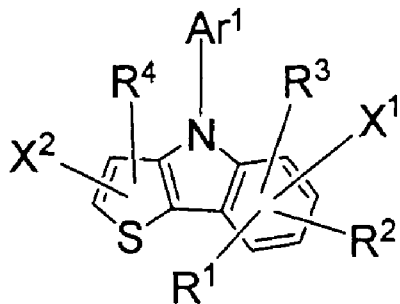
(57)摘要

本發明之噻吩并吡啶衍生物係以下列通式(1)表示；



(1)

通式(1)中，Ar¹ 為芳香族烴基，X¹ 及 X² 至少其中一方係為具有芳香族三級胺基結構之基，其他之基可為氫原子。此化合物，係關於對於噻吩并吡啶環結構導入芳香族三級胺基結構，具有(A)電洞之注入特性佳、(B)電洞之移動度大、(C)電子阻擋能力優秀、(D)薄膜狀態係穩定及(E)耐熱性優秀之特性，作為使用於有機 EL 元件之電洞輸送物質係為有用。



(1)



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201418259 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：102132029

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 05 日

(51)Int. Cl.：

C07D495/04 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

H05B33/10 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(30)優先權：2012/09/13

日本

2012-201346

(71)申請人：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：橫山紀昌 YOKOYAMA, NORIMASA (JP)；樺澤直朗 KABASAWA, NAOAKI (JP)；林秀一 HAYASHI, SHUICHI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：3 共 57 頁

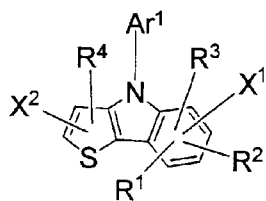
(54)名稱

新穎之噻吩并吡啶衍生物及使用該衍生物之有機電致發光元件

NOVEL THIENOINDOLE DERIVATIVES AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES
USING SAID DERIVATIVES

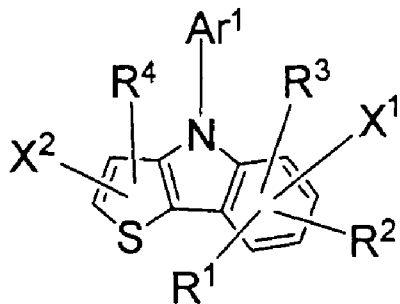
(57)摘要

本發明之噻吩并吡啶衍生物係以下列通式(1)表示；



(1)

通式(1)中，Ar¹ 為芳香族烴基，X¹ 及 X² 至少其中一方係為具有芳香族三級胺基結構之基，其他之基可為氫原子。此化合物，係關於對於噻吩并吡啶環結構導入芳香族三級胺基結構，具有(A)電洞之注入特性佳、(B)電洞之移動度大、(C)電子阻擋能力優秀、(D)薄膜狀態係穩定及(E)耐熱性優秀之特性，作為使用於有機 EL 元件之電洞輸送物質係為有用。



(1)

發明摘要

※ 申請案號：102132029

※ 申請日：102.9.5

※IPC 分類：

C07D 485/04 (2006.01)
 C09K 11/06 (2006.01)
 H05B 33/00 (2006.01)
 H01L 51/50 (2006.01)

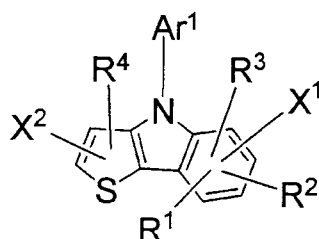
【發明名稱】(中文/英文)

新穎之噻吩并吡啶衍生物及使用該衍生物之有機電致發光元件

NOVEL THIENOINDOLE DERIVATIVES AND ORGANIC
 ELECTROLUMINESCENT DEVICES USING SAID DERIVATIVES

【中文】

本發明之噻吩并吡啶衍生物係以下列通式(1)表示；

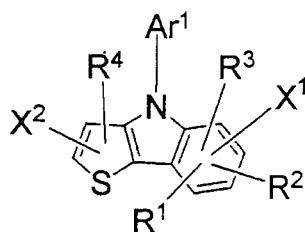


(1)

通式(1)中，Ar¹為芳香族烴基，X¹及X²至少其中一方係為具有芳香族三級胺基結構之基，其他之基可為氫原子。此化合物，係關於對於噻吩并吡啶環結構導入芳香族三級胺基結構，具有(A)電洞之注入特性佳、(B)電洞之移動度大、(C)電子阻擋能力優秀、(D)薄膜狀態係穩定及(E)耐熱性優秀之特性，作為使用於有機EL元件之電洞輸送物質係為有用。

【英文】

Thienopyrrole derivatives of the invention are represented by the following general formula (1).



(1)

In the formula (1), Ar¹ is an aromatic hydro carbon group, at least one of the A1 and A2 is a group having aromatic tertiary amine structure, and the other

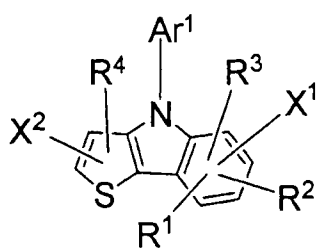
group may be hydrogen atom. The compound has a structure in which an aromatic tertiary amine is introduced into a thienoindol ring. Owing to this structure, the compound exhibits (A) favorable hole injection property, (B) large hole mobility, (C) excellent electron blocking power, (D) stability in their thin-film state, and (E) excellent heat resistance. The compounds are useful as hole transporting materials for use in the organic EL devices.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



(1)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

新穎之噻吩并吡咯衍生物及使用該衍生物之有機電致發光元件

NOVEL THIENOINDOLE DERIVATIVES AND ORGANIC
ELECTROLUMINESCENT DEVICES USING SAID DERIVATIVES

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種新穎之化合物(噻吩并吡咯衍生物)，該化合物適用於可理想地使用在適於各種顯示裝置之係自發光元件的有機電致發光元件，並係關於具有含有該化合物之有機層之有機電致發光元件。

【先前技術】

【0002】

有機電致發光元件(以下，亦稱為有機EL元件)係自發光性元件，故較液晶元件明亮且視讀性優秀，可鮮明地顯示，故已被積極地研究。

【0003】

於1987年伊士曼·柯達公司的C.W.Tang等人因為開發出將各種任務分配於各材料的疊層結構元件，使利用有機材料作為有機EL元件成為實用。該疊層結構元件，係藉由將可輸送電子的螢光體與可輸送電洞的芳香族胺化合物進行疊層而構成者，將兩者之電荷注入螢光體層之中使其發光，藉此能夠以10V以下的電壓獲得1000cd/m²以上的高亮度。

【0004】

截至現今，為了有機EL元件實用化已進行許多改良。例如，有更為細分化各種任務，在基板上依序設置陽極、電洞注入層、電洞輸送層、發光層、電子輸送層、電子注入層、陰極之電致發光元件，藉此達成高效率與耐久性。

【0005】

又，以更加提昇發光效率作為目的，已有人嘗試利用三重態激子、探

討利用磷光發光體。

另，也已開發利用藉由熱活化延遲螢光(TADF)進行發光之元件。於2011年九州大學的安達等人，藉由使用熱活化延遲螢光材料之元件實現5.3%的外部量子效率 (例如，參照非專利文獻1)。

【0006】

發光層，一般而言，也可於被稱為主體材料之電荷輸送性的化合物摻雜螢光體與磷光發光體予以製作。有機EL元件中之有機材料的選擇，給予此元件的效率或耐久性等各特性很大的影響。

【0007】

在有機EL元件中，從兩電極注入之電荷在發光層再結合而獲得發光，其中，如何以良好地效率將電洞、電子的兩電荷移交予發光層係為重要。例如，藉由提高電洞注入性，且提高阻擋從陰極所注入之電子的電子阻擋性，提昇電洞與電子再結合的機率，更者，藉由封住發光層內生成之激子，可獲得高發光效率。所以，電洞輸送材料達成的任務係重要，正尋求電洞注入性高、電洞移動度大、電子阻擋性高、而且對電子之耐久性高之電洞輸送材料。

【0008】

又，關於元件的壽命，材料的耐熱性或非晶性也係重要。在耐熱性低的材料，於元件驅動時產生的熱導致即使低溫亦發生熱分解，造成材料劣化。在非晶性低的材料，即使短時間亦發生薄膜的結晶化，造成材料劣化。因此對於使用的材料來說，要求耐熱性高、非晶性良好的性質。

【0009】

作為使用於有機EL元件之電洞輸送材料，已知有N,N'-二苯基-N,N'-(α -萘基)聯苯胺(其後、簡稱為NPD)或各種的芳香族胺衍生物 (例如，參照專利文獻1及專利文獻2)。

NPD擁有良好的電洞輸送能力，但成為耐熱性指標之玻璃轉移點(Tg)係低為96℃，在高溫條件下會發生因結晶化導致元件特性的降低。(例如，參照非專利文獻2)。

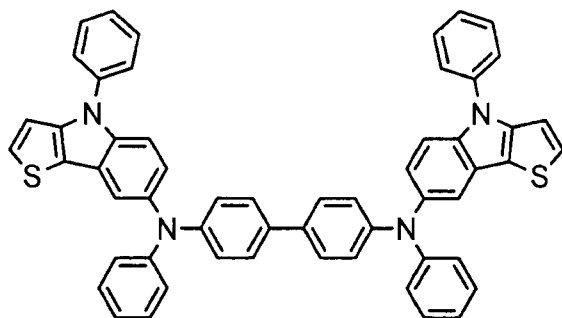
又，在專利文獻1或專利文獻2記載之芳香族胺衍生物中，有具有電洞的移動度為 $10^{-3}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上之優良移動度者，但電子阻擋性不足，故部份電

子穿過發光層，無法期待發光效率之提昇等，爲了更爲高效率化，正尋求電子阻擋性更高、薄膜更穩定且耐熱性高之材料。

【0010】

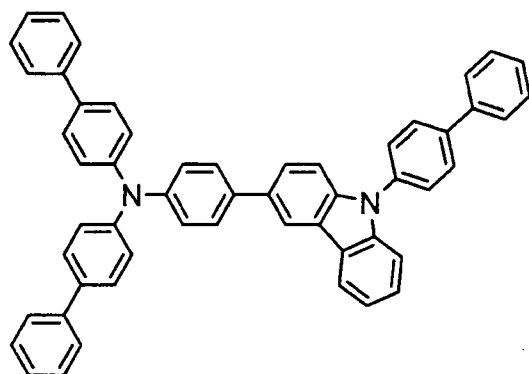
作爲改善耐熱性或電洞注入性等之特性之化合物，在專利文獻3及4，已有人提出以下列通式表示之具有取代噻吩并吡啶結構的芳基胺化合物A及具有取代呋喃結構之芳基胺化合物B。

【0011】



(化合物 A)

【0012】

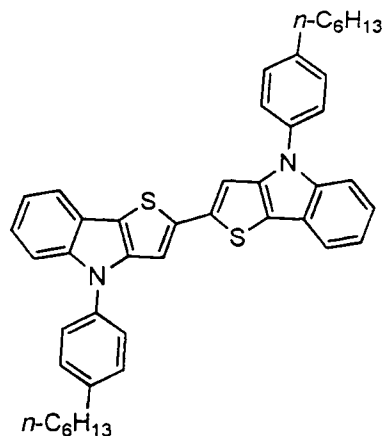


(化合物 B)

【0013】

又，在專利文獻5揭示以下列通式表示之具有取代噻吩并吡啶結構之芳基胺化合物C，由於其移動度及穩定性有人提議可作爲有機電晶體進行使用。

【0014】



(化合物 C)

【0015】

然而，將化合物A及B使用於電洞注入層或電洞輸送層之元件，雖改善了發光效率等，然而尙未能稱之足夠，又，低電壓化或電流效率也尙未能稱之足夠，正尋求將更加高發光效率化成為可能之化合物。

又，尙未有將如化合物C之取代噻吩并吲哚衍生物使用於有機EL元件的例子，針對其有效性也未被確認。

【先前技術文獻】**【專利文獻】****【0016】**

【專利文獻1】 日本特開平8-48656號公報

【專利文獻2】 日本專利第3194657號公報

【專利文獻3】 日本特開2010-205815號公報

【專利文獻4】 WO2008/62636號公報

【專利文獻5】 日本特開2010-205982號公報

【非專利文獻】**【0017】**

【非專利文獻1】 Appl.Phys.Let.,98,083302(2011)

【非專利文獻2】 有機EL討論會第三次例會論文集13~14頁(2006)

【發明內容】**【發明所欲解決之問題】****【0018】**

因此，本發明之目的係提供一新穎有機化合物，其可理想地使用於作

為製作高效率、高耐久性的有機電致發光元件的材料，且不但電洞的注入、輸送性能優秀、且具有電子阻擋能力、在薄膜狀態的穩定性高、而且耐熱性亦優良。

本發明其他的目的，係為提供一種有機電致發光元件，其具備含有前述有機化合物之有機層。

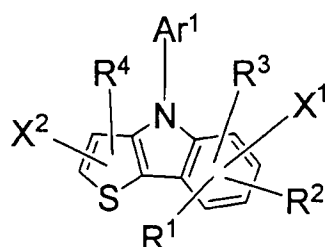
【解決問題之方式】

【0019】

本案發明人等，著眼於芳香族三級胺結構具有高電洞注入、輸送能力、且噻吩并吡啶環結構具有電子阻擋性、更者如此之次結構具有之耐熱性或薄膜穩定性良好，而致力進行設計具有噻吩并吡啶環結構之各種的化合物進行化學合成、並使用該化合物試作各種有機電致發光元件、進行元件的特性評價的結果，確認獲得高效率及優良耐久性，而終至完成本發明。

【0020】

根據本發明，提供以下列通式(1)表示之噻吩并吡啶衍生物。



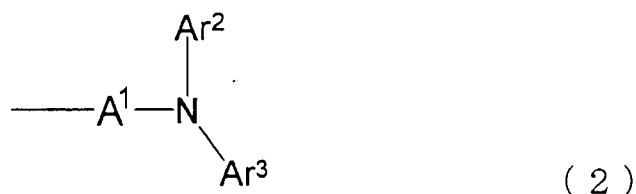
(1)

式中，

Ar^1 表示芳香族烴基或芳香族雜環基，

$\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 分別為氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、碳原子數1~6之烷基、碳原子數5~10之環烷基、碳原子數2~6之烯基、碳原子數1~6之烷氧基、碳原子數5~10之環烷氧基、芳香族烴基、芳香族雜環基或芳氧基； $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ ，也可藉由單鍵、亦可具有取代基之亞甲基、氧原子或硫原子互相鍵結形成環，

X^1 及 X^2 ，以至少任一方係以下列結構式(2)表示之1價基作為條件，分別為氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、碳原子數1~6之烷基、碳原子數5~10之環烷基、碳原子數2~6之烯基、碳原子數1~6之烷氧基、碳原子數5~10之環烷氧基、芳香族烴基、芳香族雜環基或芳氧基、或以下列結構式(2)表示之1價基。



式中，

A^1 ，表示2價之芳香族烴基、2價之芳香族雜環基或單鍵，

Ar^2 及 Ar^3 ，分別表示芳香族烴基或芳香族雜環基； Ar^2 與 Ar^3 ，也可藉由單鍵、亦可具有取代基之亞甲基、氧原子或硫原子互相鍵結形成環； A^1 為2價之芳香族烴基時， A^1 與 Ar^2 ，也可藉由單鍵、亦可具有取代基之亞甲基、氧原子或硫原子互相鍵結形成環。

【0021】

根據本發明，又可提供一種有機電致發光元件，其係具有一對的電極與夾於其之間之至少一層的有機層，其特徵為，前述有機層之至少一層，含有前述噻吩并吡啶衍生物。

【0022】

更者，本發明之有機EL元件中，作為含有前述噻吩并吡啶衍生物之有機層，有例如：電洞輸送層、電子阻擋層、電洞注入層或發光層。

【發明之效果】

【0023】

以前述通式(1)表示之噻吩并吡啶衍生物，係為新穎之化合物，藉由對於噻吩并吡啶環導入了芳香族三級胺基(二取代芳香族胺基)之結構，具有如下之特性。

- (A)電洞之注入特性佳。
- (B)電洞之移動度大。
- (C)電子阻擋能力優秀。
- (D)薄膜狀態係穩定。
- (E)耐熱性優秀。

【0024】

因此，本發明之噻吩并吡啶衍生物，作為使用於有機EL元件之電洞輸送性物質係為有用，且薄膜狀態係穩定，因此特別可作為設置於有機EL元

件之有機層使用，且可賦予有機EL元件如下之特性。

(F)發光效率或電力效率高。

(G)發光起始電壓低。

(H)實用驅動電壓低。

(I)元件壽命長(展現高耐久性)。

【0025】

例如，使用本發明之噻吩并吡啶衍生物形成了的電洞注入層及/或電洞輸送層之有機EL元件，由於電洞的注入·移動速度快速、電子阻擋性高、而且對電子之穩定性高，因此可封住發光層內產生之激子，進而提昇電洞與電子再結合之機率，可獲得高發光效率，同時驅動電壓降低，亦可實現耐久性的提升。

【0026】

又，具有使用本發明之噻吩并吡啶衍生物之電子阻擋層之有機EL元件，由於優良的電子阻擋能力與優良的電洞輸送性，具有高發光效率、並且驅動電壓低、電流耐性有所改善，最大發光亮度提升。

【0027】

再者，本發明之噻吩并吡啶衍生物，與習知之材料相比，電洞輸送性優秀，且亦具有能帶間隙寬闊之特性，因此可作為發光層之主體材料使用，例如，藉由載持被稱作摻雜物之螢光發光體或磷光發光體作為發光層使用，可降低有機EL元件的驅動電壓，改善發光效率。

尤其，本發明之噻吩并吡啶衍生物之中尤以結構式(2)中之A¹與Ar²形成環之型者(例如後述之化合物18等)，如後述之實施例3及4所示，不僅玻璃轉移點高，薄膜穩定性優秀，且功函數亦大，電洞輸送能力係特別良好。

【0028】

如此，本發明之苯并噻吩并吡啶衍生物，作為有機EL元件的電洞注入層、電洞輸送層、電子阻擋層或發光層的構成材料極為有用，電子阻擋能力優良、薄膜狀態安定且耐熱性優良，可提昇有機EL元件的發光效率及電力效率、降低實用驅動電壓、降低發光起始電壓，並提高耐久性。

【圖式簡單說明】

【0029】

圖1係顯示實施例1之化合物(化合物10)之 ^1H -NMR光譜圖。

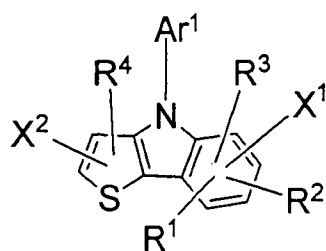
圖2係顯示實施例2之化合物(化合物18)之 ^1H -NMR光譜圖。

圖3係顯示有機EL元件之層結構之一例之圖。

【實施方式】

【0030】

本發明之噻吩并吡啶衍生物，係以下列通式(1)表示者，具有於噻吩并吡啶環至少鍵結一個後述之以結構式(2)表示之芳香族三級胺基(-NAr²Ar³)之結構。



(1)

【0031】

<基Ar¹>

在上述通式(1)中，鍵結於噻吩并吡啶環的氮原子之Ar¹，表示芳香族烴基或芳香族雜環基。該芳香族烴基或芳香族雜環基，亦可為具有單環結構者，且亦可為具有縮合多環結構者。

作為此等之芳香族基，可舉例如：苯基、聯苯基、聯三苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、茚基、芘基、蒽基、丙二烯合芴基、聯三伸苯基、吡啶基、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、吡啶基、呋喃基、吡咯基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、喹啉基、異喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吡啶基、呋喃基、吡咯基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基及吡啶基等。

又，在前述之芳香族基中，作為芳香族雜環基宜為噻吩基、苯并噻吩基、苯并噻唑基、二苯并噻吩基等之含硫芳香族雜環基；呋喃基、苯并呋喃基、苯并咪唑基、二苯并呋喃基等之含氧芳香族雜環基。

【0032】

前述之芳香族基也可具有取代基。作為此等之取代基可舉例如：氖原子；氫基；硝基；氖原子、氬原子、溴原子、碘原子等之鹵素原子；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、正己基等之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀之烷基;甲氧基、乙氧基、丙氧基等之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀之烷氧基;乙烯基、烯丙基等之烯基;苯氧基、甲苯氧基等之芳氧基;苄氧基、苯乙氧基等之芳烷氧基;苯基、聯苯基、聯三苯基、萘基、蒽基、菲基、蒾基、茚基、芘基、茱基、丙二烯合茱基、聯三伸苯基等之芳香族烴基;吡啶基、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、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、呋喃基等之芳香族雜環基;苯乙烯基、萘基乙烯基等之芳基乙烯基;乙醯基、苯甲醯基等之醯基;等。

又，此等之取代基，也可更具有取代基，作為其取代基，可舉例如與前述之 Ar^1 亦可具有之取代基為同樣者。

【0033】

<基 $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ >

在所述之通式(1)中， $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ ，分別表示氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氫基、硝基、碳原子數1~6之烷基、碳原子數5~10之環烷基、碳原子數2~6之烯基、碳原子數1~6之烷氧基、碳原子數5~10之環烷氧基、芳香族烴基、芳香族雜環基或芳氧基。

【0034】

在所述之 $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ 中，作為碳原子數1~6之烷基、碳原子數5~10之環烷基、碳原子數2~6之烯基、碳原子數1~6之烷氧基、碳原子數5~10之環烷氧基之具體例，可舉例如下述者。另，前述之烷基、烯基、烷氧基，也可為直鏈狀也可為分枝狀。

烷基;

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、正己基等。

環烷基;

環戊基、環己基、1-金剛烷基、2-金剛烷基等。

烯基;

乙烯基、烯丙基、異丙烯基、2-丁烯基等。

烷氧基;

甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、三級丁氧基、正戊氧基、正己氧基、環戊氧基等。

環烷氧基;

環己氧基、環庚氧基、環辛氧基、1-金剛氧基、2-金剛氧基等。

【0035】

上述之烷基、環烷基、烯基、烷氧基及環烷氧基，亦可更具有取代基。作為其取代基，係與在前述之 Ar^1 表示之芳香族基亦可具有之取代基相同(但，烷基、芳基乙烯基及鹽基除外)。

【0036】

前述 $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ 中之芳香族烴基或芳香族雜環基，也是與在前述之 Ar^1 例示之取代基為同樣的基，在芳香族雜環基中，理想為噻吩基、苯并噻吩基、苯并噻唑基、二苯并噻吩基等之含硫芳香族雜環基。

【0037】

前述以 $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ 表示之芳香族烴基及芳香族雜環基，亦可更具有取代基。

作為其取代基，除了前述以 Ar^1 表示之芳香族基亦可具有之取代基以外，尚，可舉例如：三氟甲基、苄基、萘基、萘基甲基、苄基等之芳烷基、二甲胺基、二乙胺基等之二烷基；二苯胺基、二萘胺基等經芳香族烴基取代之二取代胺基；二苄胺基、二苄基胺基等之二芳烷基；二吡啶胺基、二噻吩胺基等經芳香族雜環基取代之二取代胺基；二烯丙胺基等之二烯基；經由從烷基、芳香族烴基、芳烷基、芳香族雜環基或烯基中選出二種之取代基所取代之二取代胺基。

【0038】

作為前述 $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ 中之芳氧基可舉例如：苯氧基、聯苯氧基、聯三苯氧基、萘氧基、蒽氧基、菲氧基、蒽氧基、茚氧基、芘氧基、芴氧基等。

此等之芳氧基亦可具有取代基，作為其取代基，可舉例如與在前述 Ar^1 表示之芳香族基之取代基相同者。

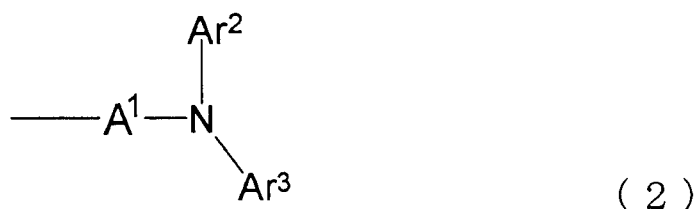
【0039】

前述之 $\text{R}^1\sim\text{R}^4$ 之中， $\text{R}^1\sim\text{R}^3$ 或其取代基也可藉由單鍵、亞甲基(亦可具有甲基等之取代基)、氧原子或硫原子互相鍵結形成環。

【0040】

<基 X^1 及 X^2 >

在前述之通式(1)中， X^1 及 X^2 ，分別係氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、碳原子數1~6之烷基、碳原子數5~10之環烷基、碳原子數2~6之烯基、碳原子數1~6之烷氧基、碳原子數5~10之環烷氧基、芳香族烴基、芳香族雜環基或芳氧基、或以下列結構式(2)表示之1價基，且至少 X^1 及 X^2 任一者係下列結構式(2)表示之1價基(具有三級胺基結構之基)。



【0041】

基 A^1 ;

在前述結構式(2)中， A^1 表示2價之芳香族烴基、2價之芳香族雜環基(從芳香族烴及芳香族雜環取去2個氫原子而成之基)或單鍵。

作為前述之2價之基所具有之芳香族烴環及芳香族雜環的環結構的具體例，可例示以下之環。

芳香族烴環;

苯、聯苯、聯三苯、聯四苯、蔡、蒽、芘、菲、二氫茚、芘。

芳香族雜環;

吡啶、嘧啶、三氮雜苯、吡咯、呋喃、噻吩、喹啉、異喹啉、苯并呋喃、苯并噻吩、吲哚啉、吡啶、吡啶、苯并吡啶、苯并噻啶、喹啶、苯并咪啶、吡啶、二苯并呋喃、二苯并噻吩、蔡啶、啡啶、吡啶。

在本發明中，較佳為2價之芳香族烴基，特別理想係為具有苯環之2價之芳香族烴基。

【0042】

又， A^1 表示之2價之芳香族烴基及芳香族雜環基，亦可更具有取代基，作為其取代基，可舉例如與前述之 Ar^1 亦可具有之取代基同樣者。

再者，前述之2價之芳香族烴基，也可藉由亦可具有烷基等之取代基之亞甲基、氧原子、硫原子或單鍵而與後述之基 Ar^2 鍵結形成環。尤其，2價的

芳香族烴基與基 Ar^2 鍵結形成環者，薄膜穩定性優秀，且展現了特別優良的電洞輸送能力。如此之環，係以卟啉環為代表性者。

【0043】

基 Ar^2 及 Ar^3 ;

在前述結構式(2)中， Ar^2 及 Ar^3 ，表示芳香族烴基及芳香族雜環基。

作為如此之芳香族基(芳香族烴基及芳香族雜環基)的具體例，可舉例如與前述通式(1)之 Ar^1 同樣者。

又， Ar^2 與 Ar^3 ，也可藉由亦可具有烷基等之取代基之亞甲基、氧原子、硫原子或單鍵互相鍵結而與胺基的氮原子一同形成環。

再者， A^1 與 Ar^2 作為彼此獨立之基而存在，但在 A^1 為2價之芳香族烴基時， A^1 與 Ar^2 ，可藉由單鍵、亞甲基、氧原子或硫原子互相鍵結形成環。

【0044】

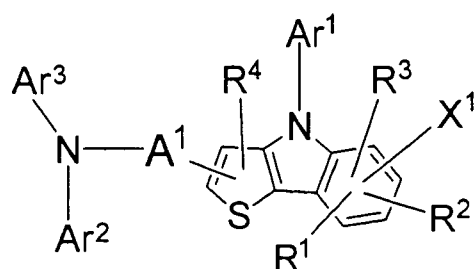
<噻吩并吡啉衍生物之具體例>

以上述通式(1)表示之本發明之噻吩并吡啉衍生物，係具有來自於基 X^1 或 X^2 之芳香族三級胺基結構($-NAr^2Ar^3$)者，對應該基 X^1 及 X^2 的結構，分類為3型:僅有基 X^2 為具有以結構式(2)表示之結構者(A型)，僅有基 X^1 為具有以結構式(2)表示之結構者(B型)，及基 X^1 與 X^2 雙方為具有以結構式(2)表示之結構者(C型)。

【0045】

A型之噻吩并吡啉衍生物;

此種之化合物，以下列通式(1-1)表示。



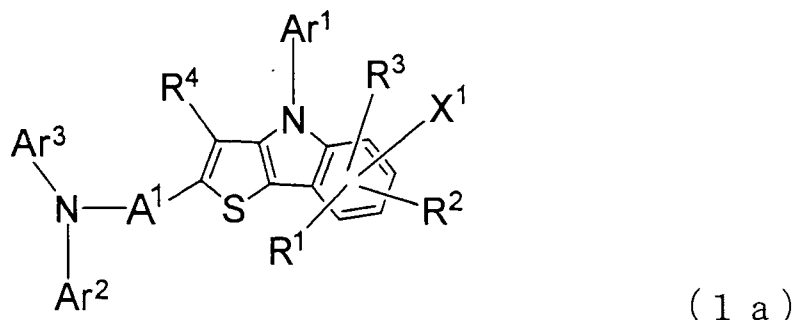
(1 - 1)

式中，

Ar^1 、 $R^1 \sim R^4$ 、 X^1 、 A^1 、 Ar^2 及 Ar^3 ，係如於前述通式(1)及結構式(2)所記載(但，在 X^1 中，不包含以結構式(2)表示之基)。

【0046】

在本發明中，以前述通式(1-1)表示之A型之噻吩并吡啶衍生物之中，尤其以下列之通式(1a)表示者為理想，亦即於噻吩并吡啶環的2位(硫原子的隔壁的碳原子)鍵結具有芳香族三級胺基結構(-NAr²Ar³)之基者。



式中，

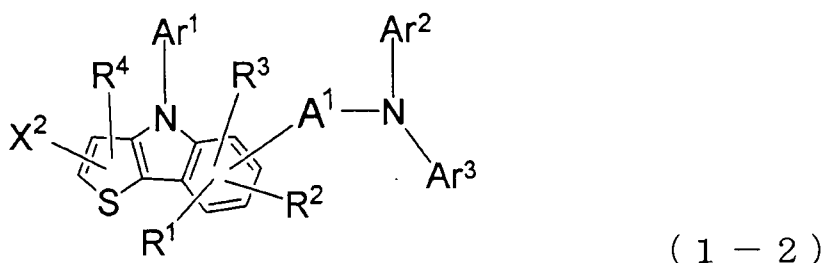
Ar¹~Ar³、R¹~R⁴、A¹及X¹，係如於前述通式(1-1)所記載。

在如此之A型之噻吩并吡啶衍生物中，A¹與Ar²鍵結而形成環者(例例如後述之化合物17-19、36-38、50、55、60)，在薄膜穩定性或電洞輸送能力的點特別理想。

【0047】

B型之噻吩并吡啶衍生物;

此種之化合物，以下列通式(1-2)表示。

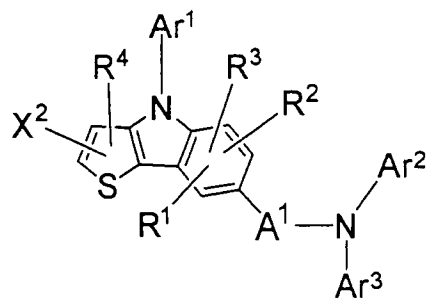


式中，

Ar¹、R¹~R⁴、X²、A¹、Ar²及Ar³，係如於前述通式(1)及結構式(2)所記載(但，在X²中，不包含結構式(2)表示之基)。

【0048】

在本發明中，以前述通式(1-2)表示之噻吩并吡啶衍生物之中，尤其以下列通式(1b)表示之化合物為理想，亦即於噻吩并吡啶環的7位鍵結具有芳香族三級胺基結構(-NAr¹Ar²)之基者。



(1b)

式中，

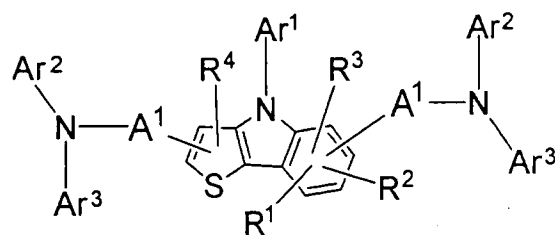
$Ar^1 \sim Ar^3$ 、 $R^1 \sim R^4$ 、 A^1 及 X^2 ，係如於前述通式(1-2)所記載。

又，在如此之B型之噻吩并吡啶衍生物中，尤以 A^1 與 Ar^2 鍵結而形成環者(例如後述之化合物42、54)，在薄膜穩定性或電洞輸送能力的點係特別理想。

【0049】

C型之噻吩并吡啶衍生物；

此型係基 X^1 及 X^2 雙方為結構式(2)表示之基(具有芳香族三級胺基結構之基)者，以下列通式(1-3)表示。



(1-3)

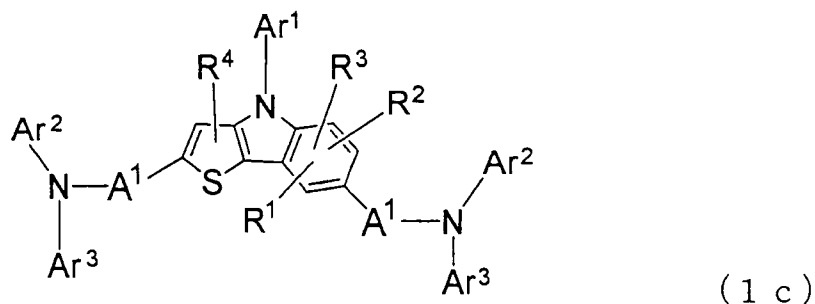
式中，

$Ar^1 \sim Ar^3$ 、 $R^1 \sim R^4$ 及 A^1 ，係如於前述通式(1)及結構式(2)所記載。

在此，多數之 A^1 、 Ar^2 、 Ar^3 ，可分別相同或相異。

【0050】

在本發明中，在以前述通式(1-3)表示之C型之噻吩并吡啶衍生物之中，具有芳香族三級胺基結構($-NAr^2Ar^3$)之基鍵結於噻吩并吡啶環的2位(硫原子的隔壁的碳原子)及7位之結構者，具體而言，以下列通式(1c)表示之噻吩并吡啶衍生物較理想。



式中，

$\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^3$ 、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 及 A^1 ，係如於前述通式(1-3)所記載。

又，在如此之C型之噻吩并吡啶生物中，尤以 A^1 與 Ar^2 進行鍵結而形成環者(例如後述之化合物16)，於薄膜穩定性或電洞輸送能力的點係特別理想。

【0051】

<噻吩并吡啶生物之合成>

本發明之噻吩并吡啶生物係新穎之化合物，例如，能夠以如下述之方式進行合成。

首先，作為起始原料，使用於4位的氮原子導入芳基且對應於通式(1)具有基 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 之噻吩并吡啶，將此噻吩并吡啶，利用溴或N-溴琥珀醯亞胺等進行溴化，而合成已導入溴於既定之位置(欲鍵結基 X^1 或 X^2 之位置)的溴取代體。在此，藉由變更溴化之試藥、條件，能夠獲得不同取代位置的溴取代體或二取代體。

【0052】

再者，準備三芳胺的溴取代體與頻那醇硼烷(pinacol boron)或雙(頻那酸)二硼烷(bis(pinacolate)diboron)等進行反應合成之硼酸或硼酸酯(例如，參照J.Org.Chem.,60,7508(1995))。藉由使此硼酸或硼酸酯，與前述之噻吩并吡啶的溴取代體進行鈴木偶聯等之交叉偶聯反應(例如，參照Chem.Rev.,95,2457(1995))，可合成本發明之噻吩并吡啶生物。

【0053】

又，藉由使頻那醇硼烷(pinacol boron)或雙(頻那酸)二硼烷(bis(pinacolate)diboron)等對前述之噻吩并吡啶的溴取代體進行反應，而合成對應通式(1)之噻吩并吡啶生物之硼酸或硼酸酯，並將此硼酸或硼酸酯與三芳胺的鹵素取代體進行鈴木偶聯等之交叉偶聯反應，藉此亦可合成本發

明之噻吩并吡啶衍生物。

【0054】

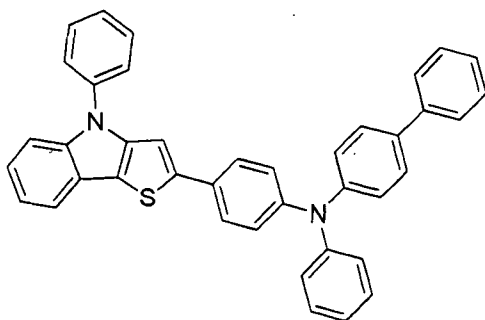
又，此等之化合物的精製，可藉由利用管柱層析之精製，利用矽膠、活性碳、活性白土等之吸附精製，利用溶媒之再結晶或晶析法等實施。化合物之鑑別，可藉由NMR分析實施。

【0055】

<噻吩并吡啶衍生物之理想例>

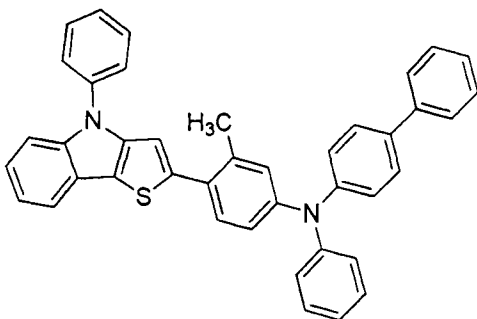
將上述以通式(1)表示之噻吩并吡啶衍生物之中，理想的化合物的具體例展現如下，但本發明不限定於該等化合物。

【0056】



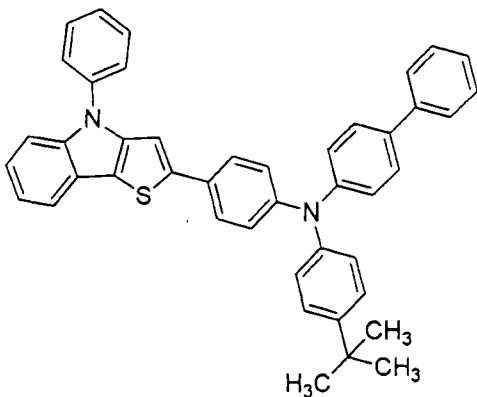
(化合物 1) A 型

【0057】



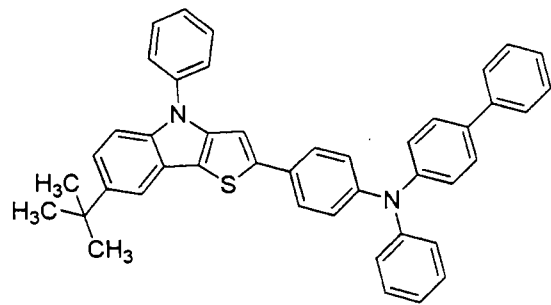
(化合物 2) A 型

【0058】



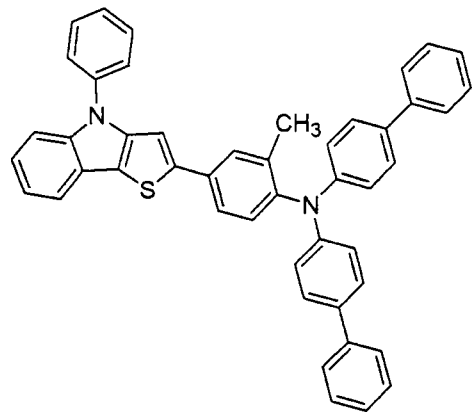
(化合物 3) A 型

【0059】



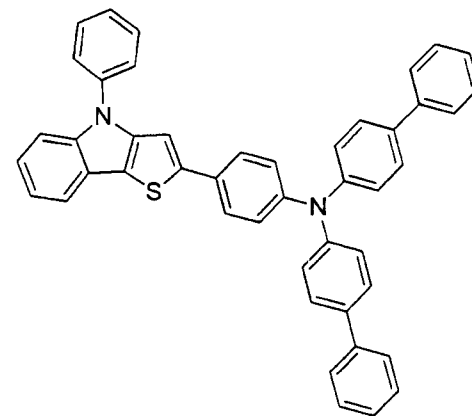
(化合物 4) A 型

【0060】



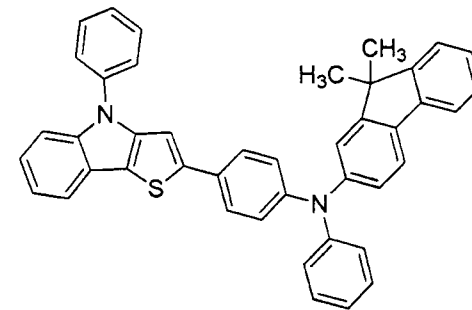
(化合物 5) A 型

【0061】



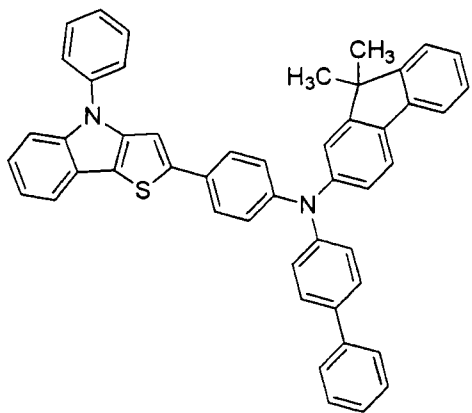
(化合物 6) A 型

【0062】



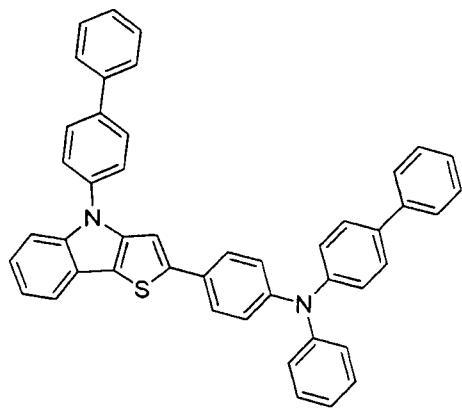
(化合物 7) A 型

【0063】



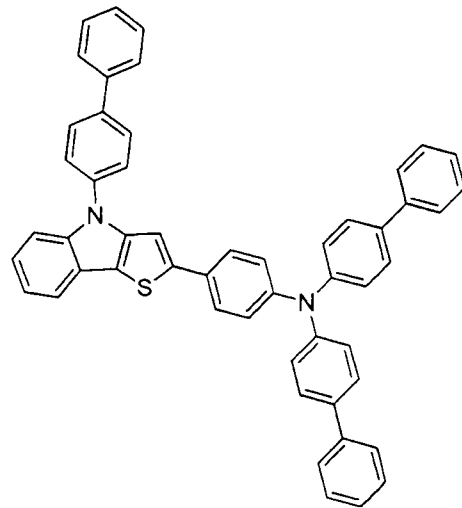
(化合物 8) A 型

【0064】



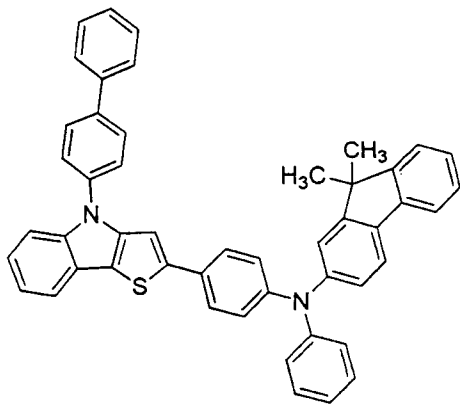
(化合物 9) A 型

【0065】



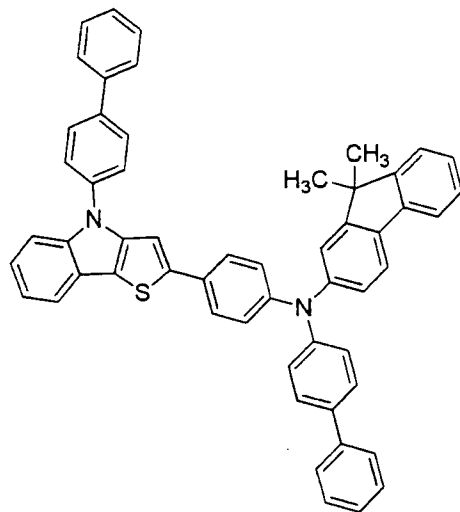
(化合物 1 0) A 型

【0066】



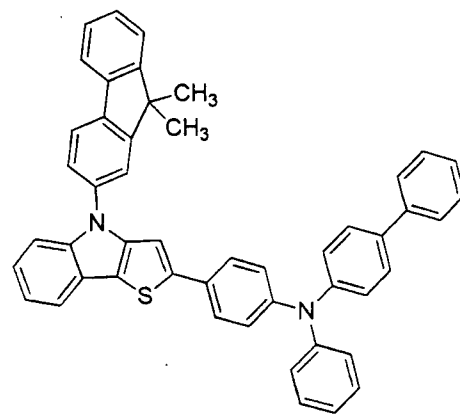
(化合物 1 1) A 型

【0067】



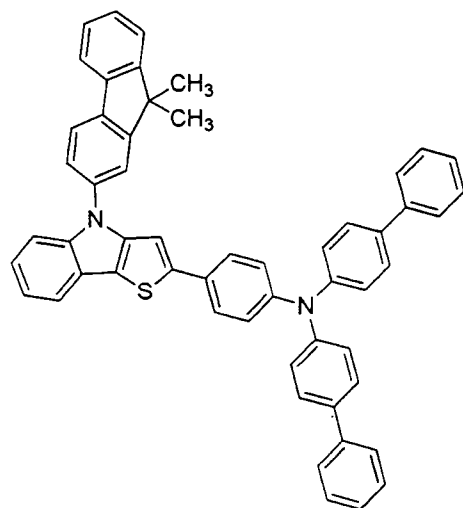
(化合物 1 2) A 型

【0068】



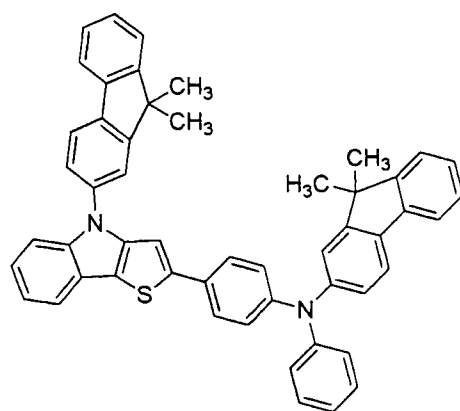
(化合物 1 3) A 型

【0069】



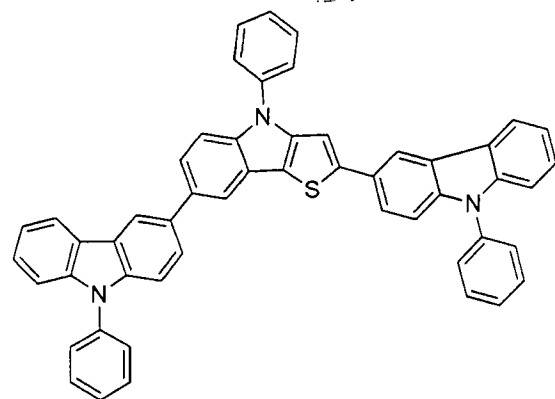
(化合物 1 4) A 型

【0070】



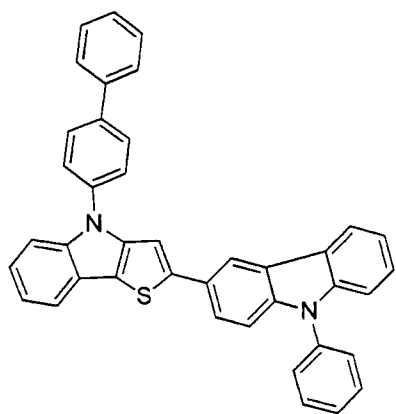
(化合物 1 5) A 型

【0071】



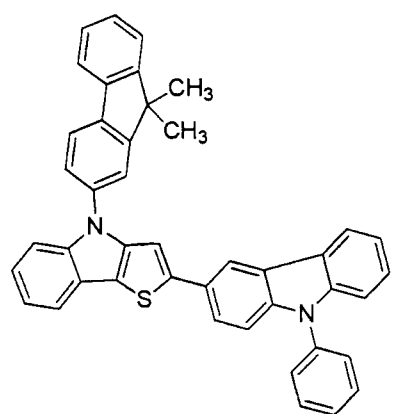
(化合物 1 6) C 型

【0072】



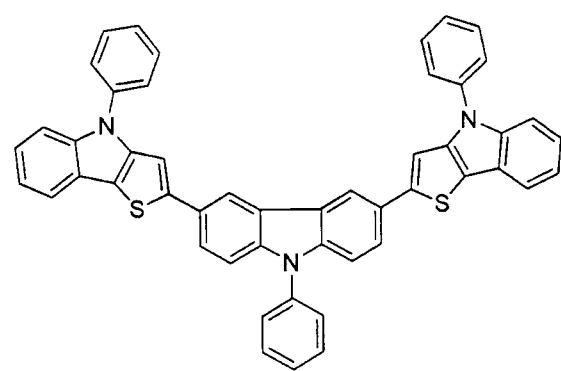
(化合物 1 7) A 型

【0073】



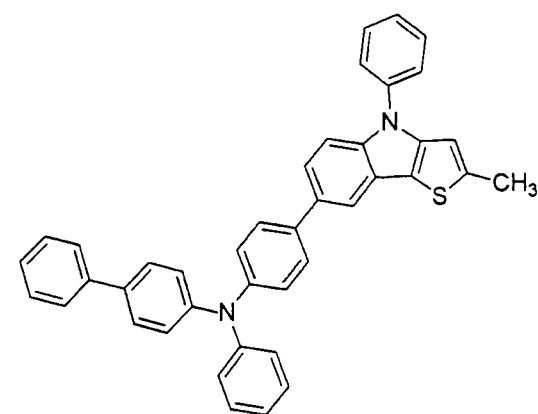
(化合物 1 8) A 型

【0074】



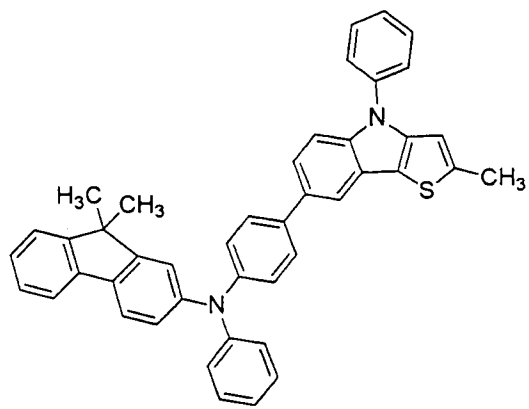
(化合物 1 9) A 型

【0075】



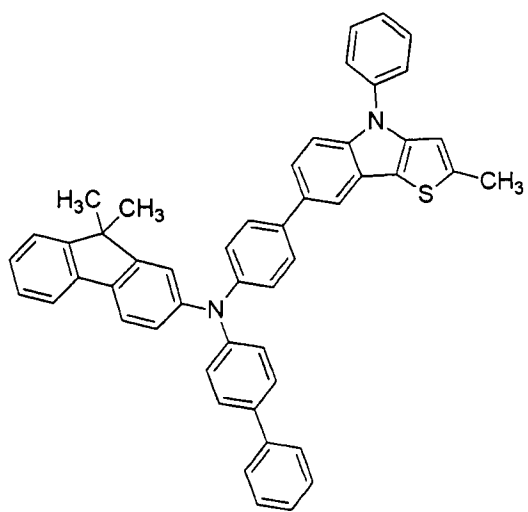
(化合物 2 0) B 型

【0076】



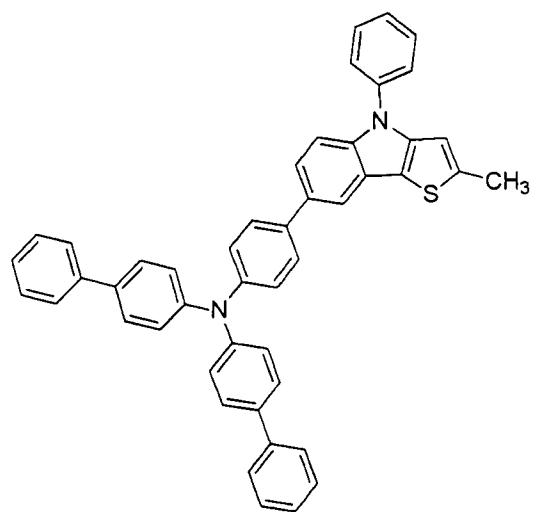
(化合物 2 1) B 型

【0077】



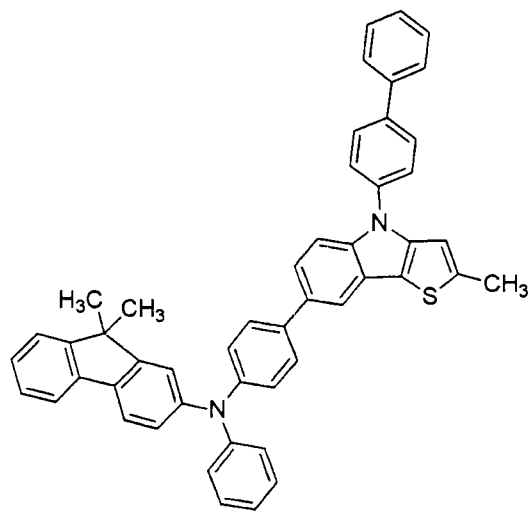
(化合物 2 2) B 型

【0078】



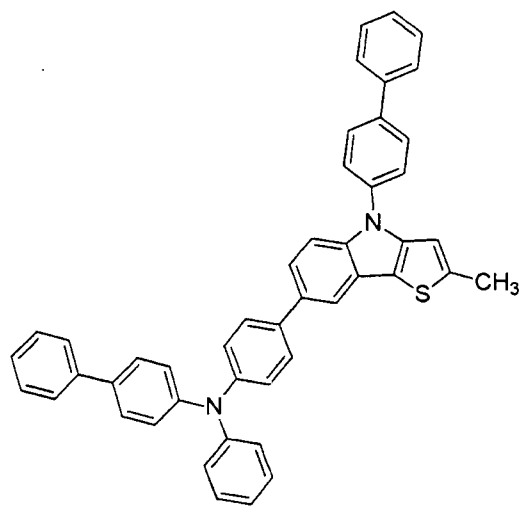
(化合物 2 3) B 型

【0079】



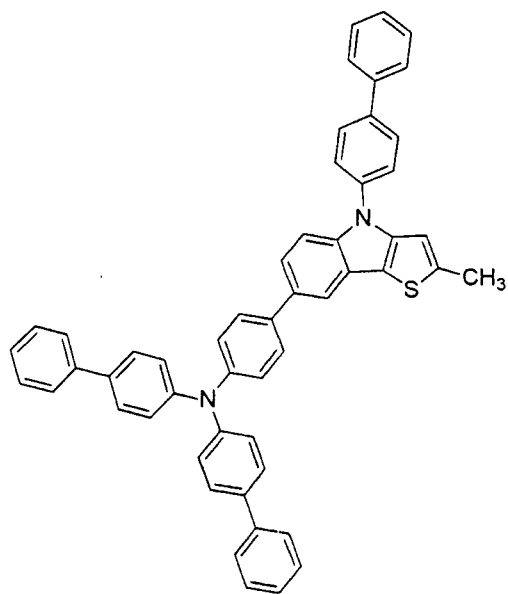
(化合物 2 4) B 型

【0080】



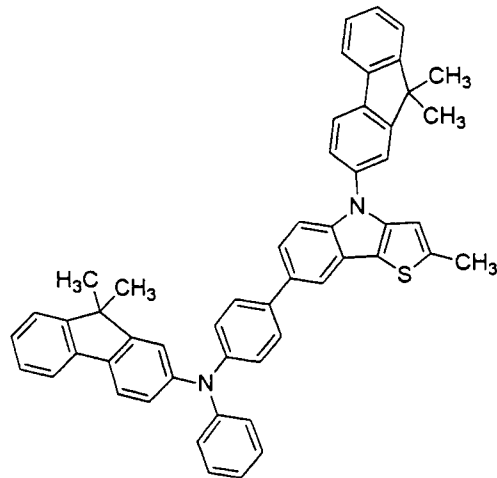
(化合物 2 5) B 型

【0081】



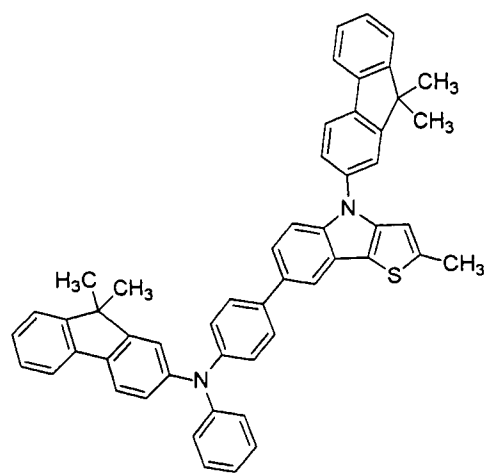
(化合物 2 6) B 型

【0082】



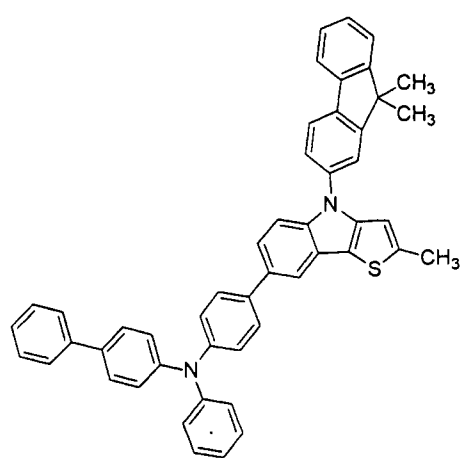
(化合物 27) B 型

【0083】



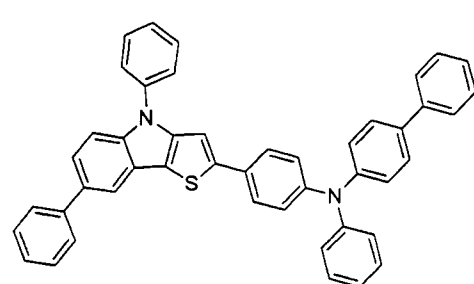
(化合物 28) B 型

【0084】



(化合物 29) B 型

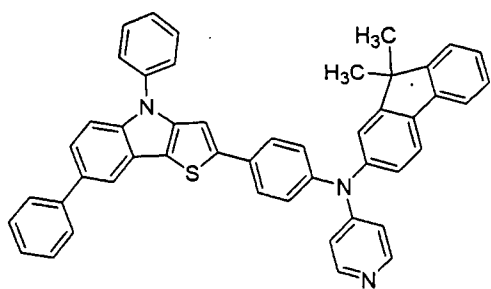
【0085】



(化合物 30) A 型

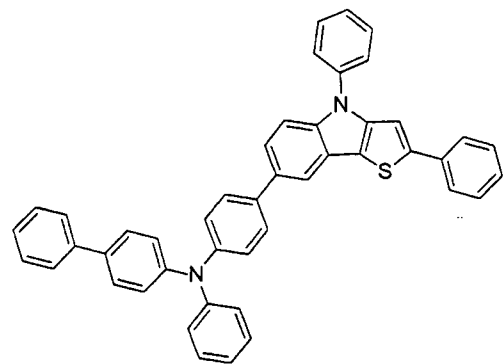


【0086】



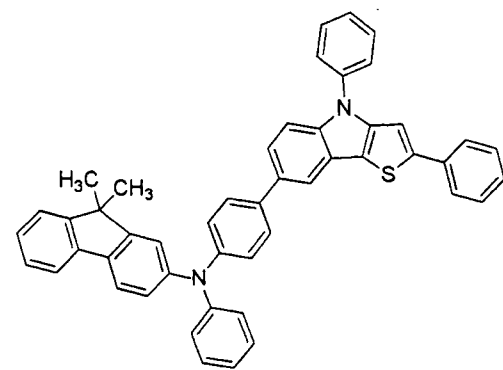
(化合物 3 1) A 型

【0087】



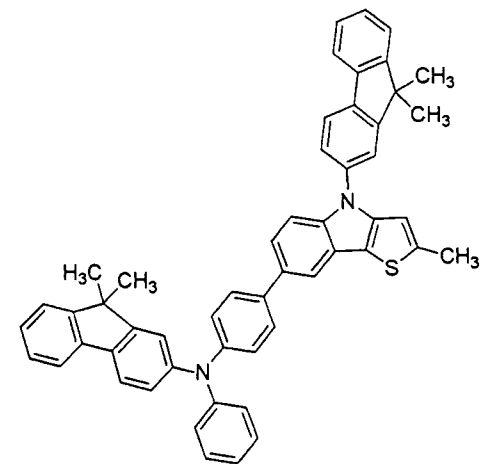
(化合物 3 2) B 型

【0088】



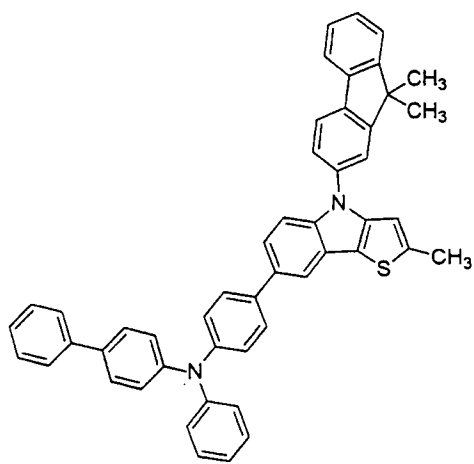
(化合物 3 3) B 型

【0089】



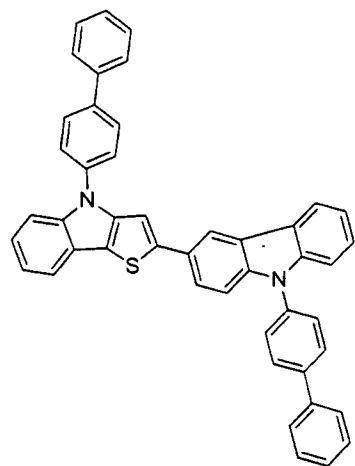
(化合物 3 4) B 型

【0090】



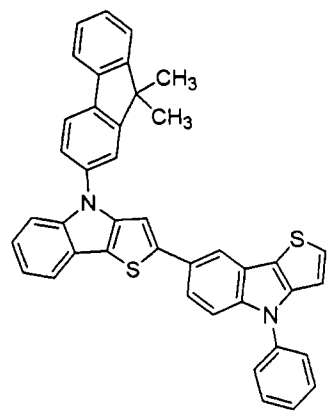
(化合物 3 5) B 型

【0091】



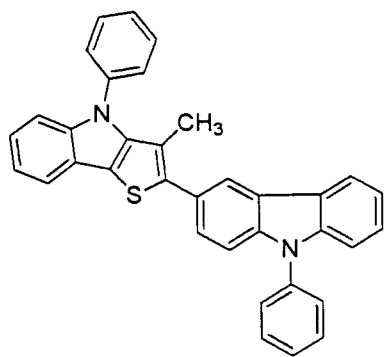
(化合物 3 6) A 型

【0092】



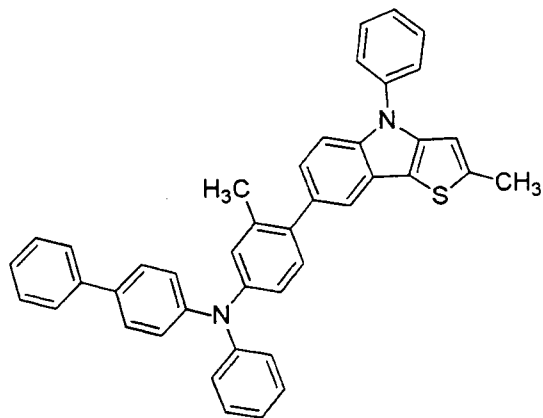
(化合物 3 7) A 型

【0093】



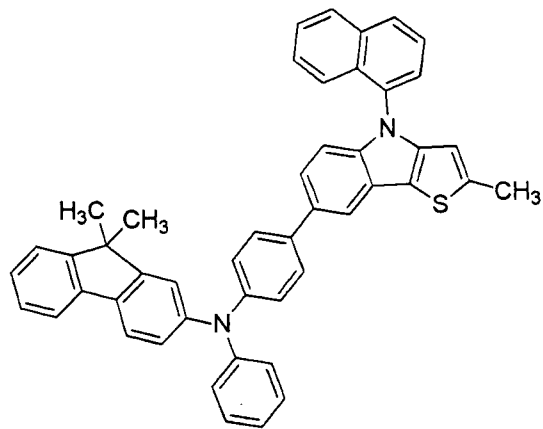
(化合物 38) A 型

【0094】



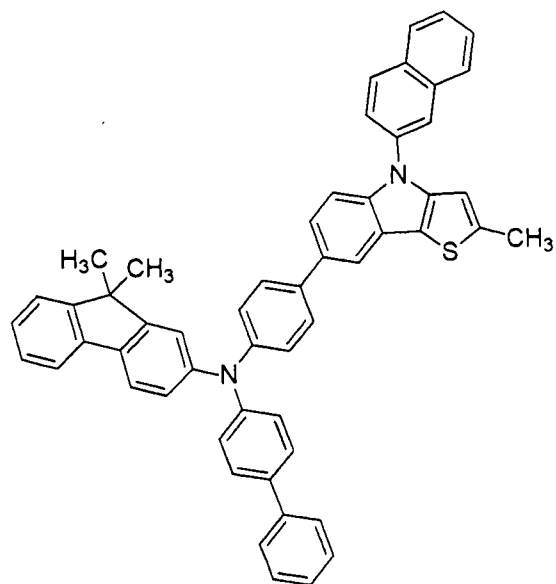
(化合物 39) B 型

【0095】



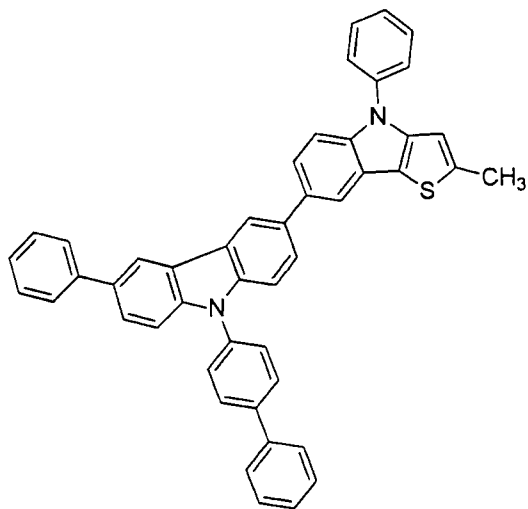
(化合物 40) B 型

【0096】



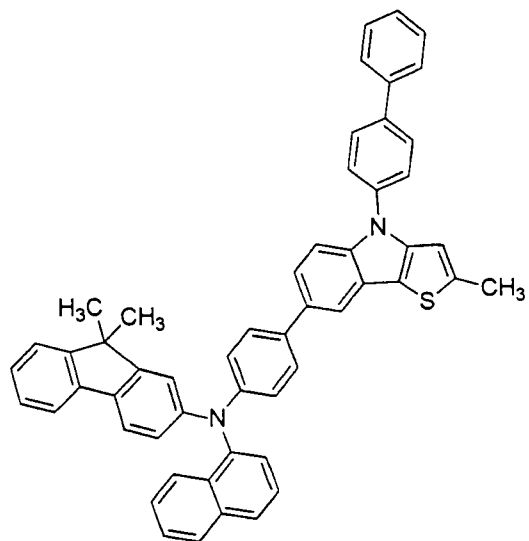
(化合物 4 1) B 型

【0097】



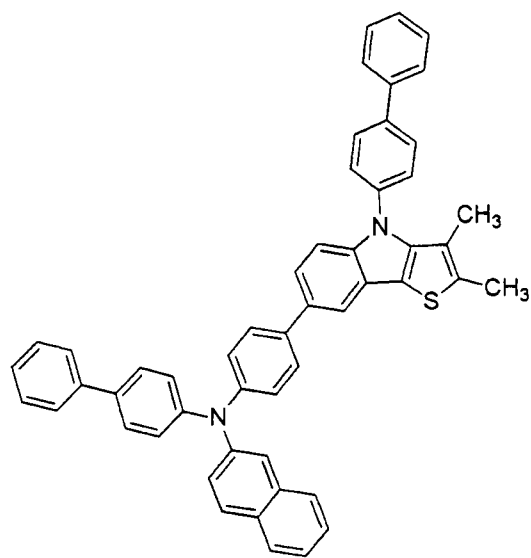
(化合物 4 2) B 型

【0098】



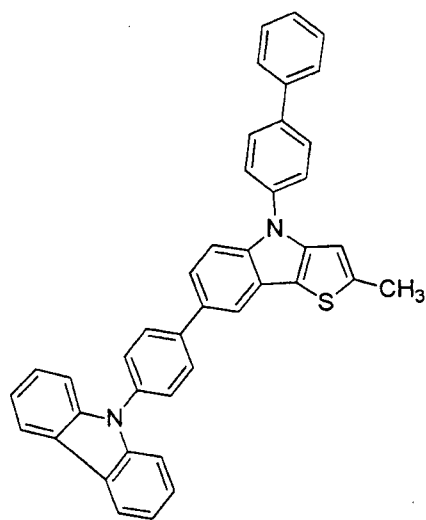
(化合物 4 3) B 型

【0099】



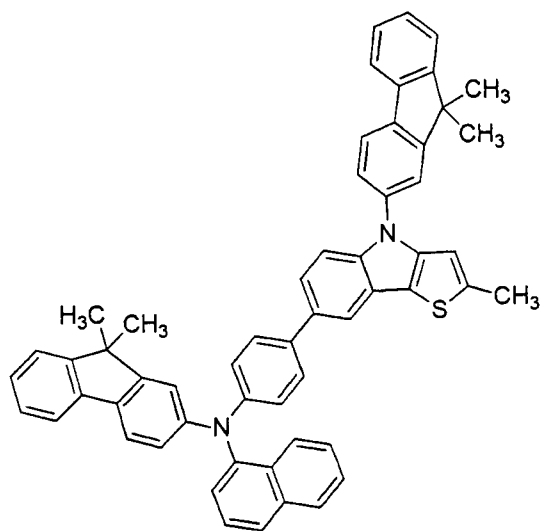
(化合物 4 4) B 型

【0100】



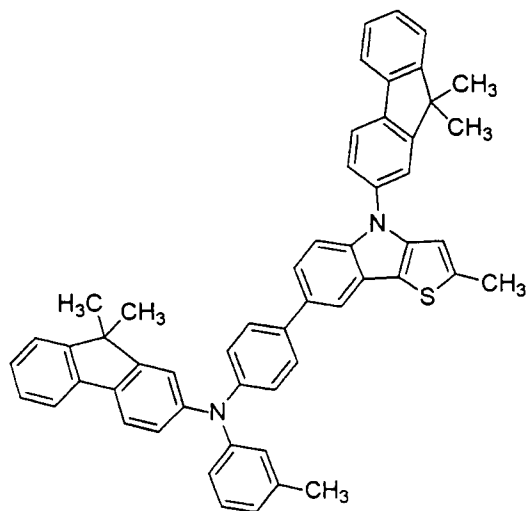
(化合物 4 5) B 型

【0101】



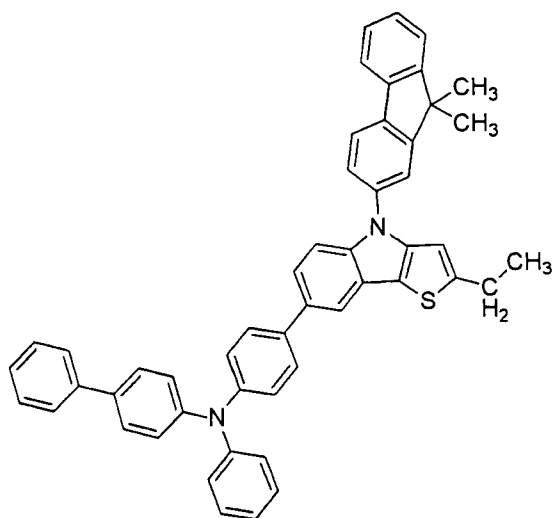
(化合物 4 6) B 型

【0102】



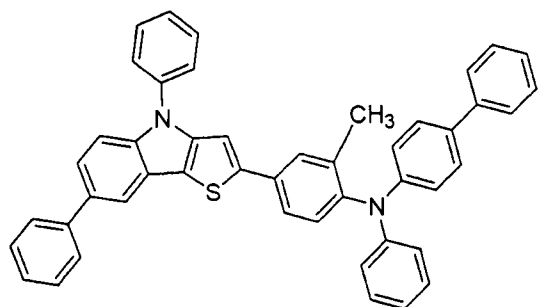
(化合物 47) B 型

【0103】



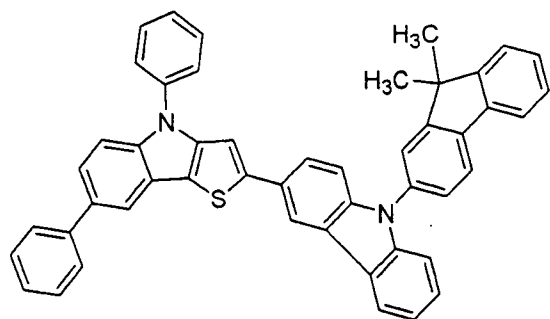
(化合物 48) B 型

【0104】



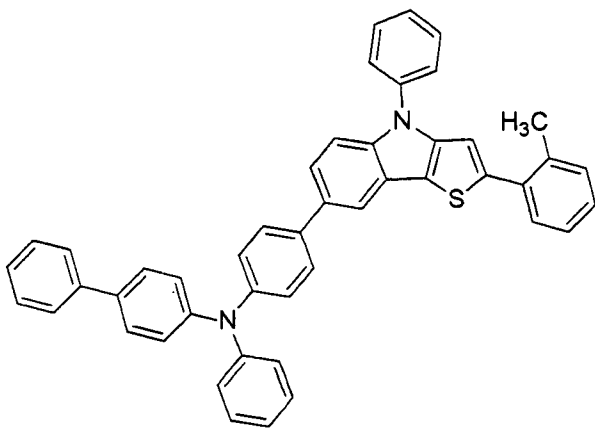
(化合物 49) A 型

【0105】



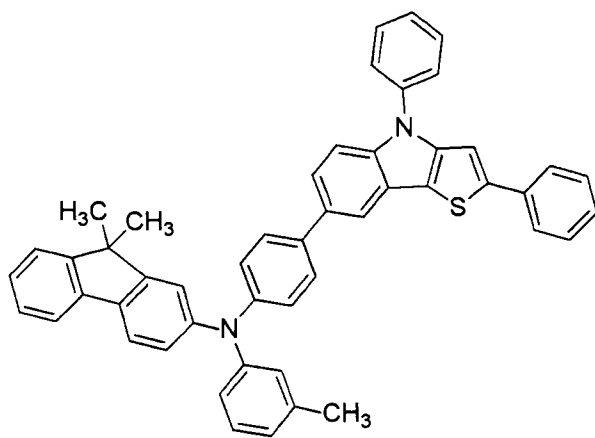
(化合物 50) A 型

【0106】



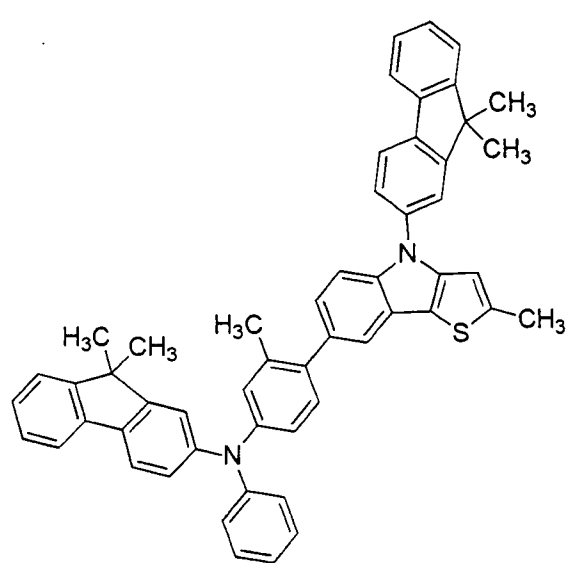
(化合物 5 1) B 型

【0107】



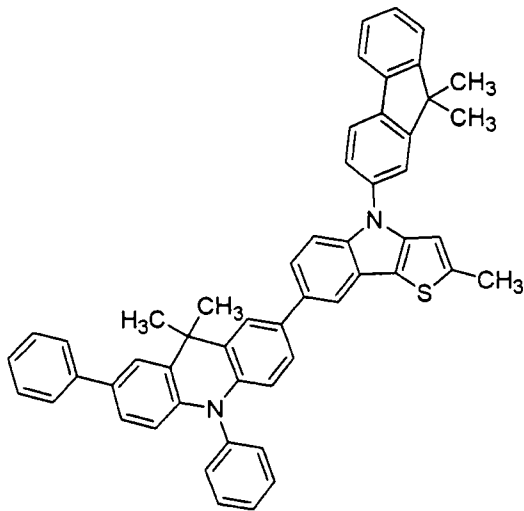
(化合物 5 2) B 型

【0108】



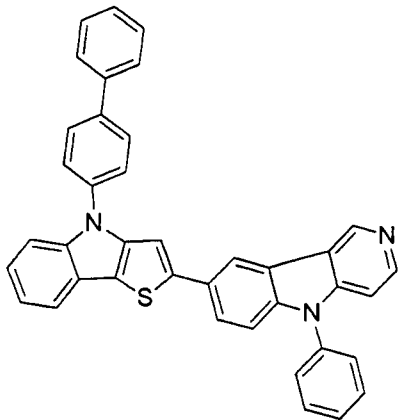
(化合物 5 3) B 型

【0109】



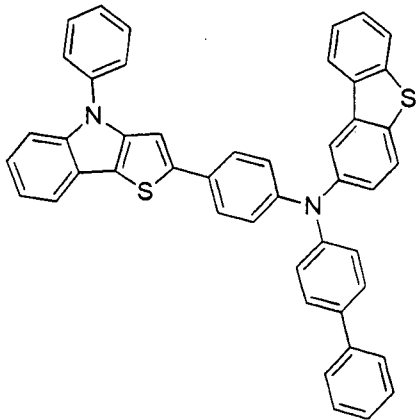
(化合物 5 4) B 型

【0110】



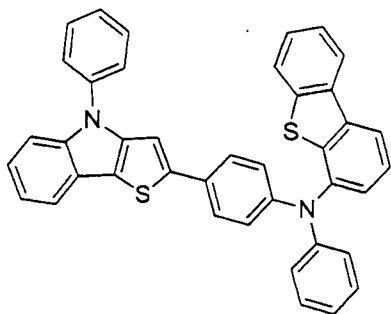
(化合物 5 5) A 型

【0111】



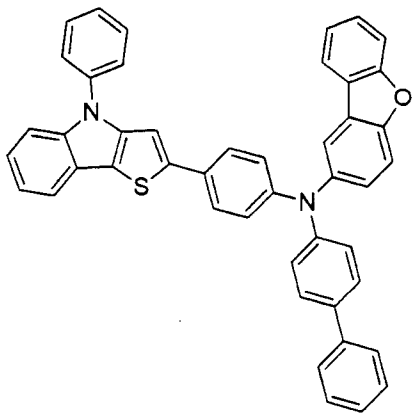
(化合物 5 6) A 型

【0112】



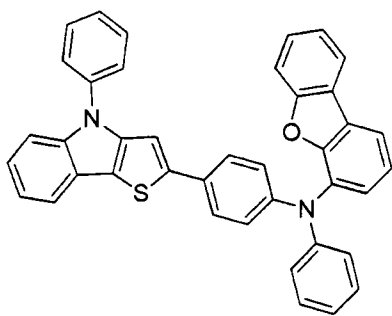
(化合物 5 7) A 型

【0113】



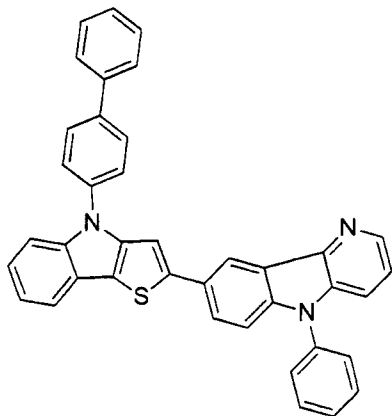
(化合物 58) A 型

【0114】



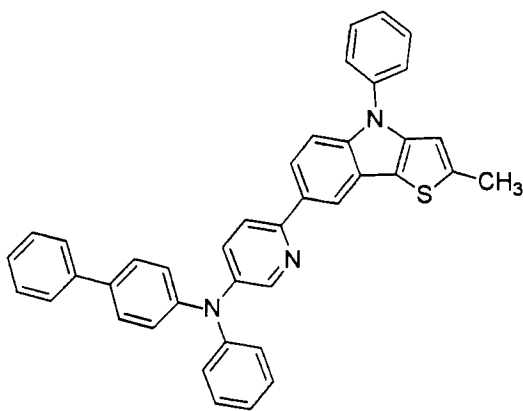
(化合物 59) A 型

【0115】



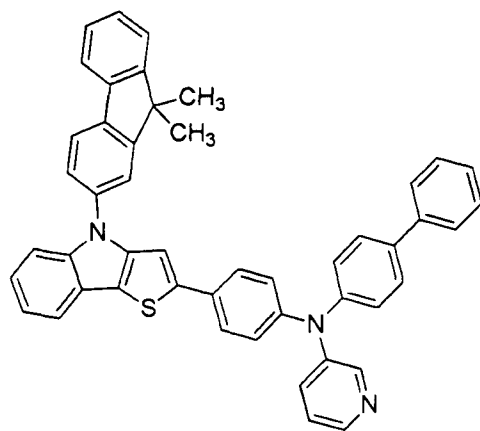
(化合物 60) A 型

【0116】



(化合物 61) B 型

【0117】



(化合物 6-2) A 型

【0118】

上述本發明之噻吩并吡啶衍生物，與以往公知的電洞輸送材料相比，玻璃轉移點(Tg)或熔點高，可形成耐熱性優良的薄膜，並可穩定地保持薄膜狀態。又，電子的阻擋能力強，例如，若使用本發明之噻吩并吡啶衍生物形成膜厚100nm的蒸鍍層，並測定其功函數，展現極高之值。

在本發明之噻吩并吡啶衍生物中，A型者展現作為有機EL元件用之材料最為優秀的性能。

【0119】

<有機EL元件>

具備有使用上述本發明之噻吩并吡啶衍生物形成之有機層有機EL元件，具有例如圖3表示之結構。

亦即，於玻璃基板1(透明樹脂基板等，為透明基板即可)之上，設置透明陽極2、電洞注入層3、電洞輸送層4、發光層5、電子輸送層6、電子注入層7及陰極8。

當然，應用本發明之噻吩并吡啶衍生物之有機EL元件，並不限定於前述之層結構，可在電洞輸送層4與發光層5與之間設置電子阻擋層，或發光層5與電子輸送層6之間設置電洞阻擋層等。又，可作成省略電子注入層7或電洞注入層3等之簡單的層結構。例如，在前述的多層結構中，也可省略數層。例如也可製成於基板1上設置陽極2、電洞輸送層3、發光層5、電子輸送層6及陰極8之簡單的層結構。

【0120】

亦即，本發明之噻吩并吡啶衍生物，可理想地使用於作為設置於前述

陽極2與陰極8之間的有機層(例如電洞注入層3、電洞輸送層4、未圖示之電子阻擋層、或發光層5)的形成材料。

【0121】

在前述的有機EL元件中，透明陽極2，其本身可以公知之電極材料進行形成，藉由將如ITO或金之功函數大的電極材料蒸鍍於基板1(玻璃基板等之透明基板)上進行形成。

【0122】

又，作為設置於透明陽極2上的電洞注入層3，除了可使用上述本發明之噻吩并吡啶生物進行形成以外，也可使用以往公知的材料，例如以下的材料進行形成。

以銅酞花青為代表之卟啉化合物；

星爆型之三苯胺衍生物；

各種三苯胺四聚物等材料；

如六氰基氮雜聯三伸苯之受體性的雜環化合物；

塗佈型高分子材料，例如聚(3, 4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)，聚(苯乙烯磺酸酯)(PSS)等。

【0123】

使用前述材料進行層(薄膜)的形成，除了蒸鍍法以外，可藉由旋塗法或噴墨法等之公知的方法等進行成膜。

【0124】

設置於前述之電洞注入層3上的電洞輸送層4，也可使用前述本發明之噻吩并吡啶生物進行形成，且也能夠使用如下述以往公知的電洞輸送材料進行形成。

聯苯胺衍生物，例如，

N,N'-二苯基-N,N'-二(間甲苯基)聯苯胺
(以下簡稱為TPD);

N,N'-二苯基-N,N'-二(α -萘基)聯苯胺
(以下簡稱為NPD);

N,N,N',N'-四聯苯基聯苯胺;

胺系衍生物

1,1-雙[4-(二-4-甲苯胺基)苯基]環己烷

(以下簡稱爲TAPC);

各種三苯胺3聚物及4聚物;

亦作爲電洞注入層用使用之前述之塗佈型高分子材料。

【0125】

如此之電洞輸送層之化合物，亦可個別單獨成膜，亦可混合2種以上成膜。又，亦可使用1種或多種前述化合物進行多數層的形成，並將如此之層所疊層之多層膜作爲電洞輸送層。

【0126】

又，也可做成兼作爲電洞注入層3與電洞輸送層4之層，如此之電洞注入·輸送層，可藉由使用PEDOT等之高分子材料之塗覆形成。

【0127】

又，在電洞輸送層4(電洞注入層3亦相同)中，可使用針對通常使用於該層之材料進一步將參溴苯胺六氟銻等進行P型摻雜而成者。又，可使用具有TPD基本骨架之高分子化合物等進行電洞輸送層4(或電洞注入層3)的形成。

【0128】

再者，未圖示之電子阻擋層(可設置於發光層5與電洞輸送層3之間)，可使用具有電子阻擋作用之本發明之噻吩并吡啶衍生物形成，但亦可使用公知之電子阻擋性化合物，例如，咔唑衍生物、或具有三苯基矽基且具有三芳胺結構之化合物等進行形成。咔唑衍生物及具有三芳胺結構之化合物之具體例係如下。

<咔唑衍生物>

4,4',4''-三(N-咔唑基)三苯胺

(以下簡稱爲TCTA);

9,9-雙[4-(咔唑-9-基)苯基]蒽;

1,3-雙(咔唑-9-基)苯

(以下簡稱爲mCP);

2,2-雙(4-咔唑-9-基苯基)金剛烷

(以下簡稱爲Ad-Cz);

<具有三芳胺結構之化合物>

9-[4-(呋唑-9-基)苯基]-9-[4-(三苯基矽基)苯基]-9H-芴。

【0129】

電子阻擋層，係使用單獨1種或使用2種以上之本發明之噻吩并吡啶化合物或如前述之公知的電洞輸送材料進行形成，但也可使用1種或多種此等之電洞輸送材料形成多數的層並將如此之層所疊層而成之多層膜作為電子阻擋層。

【0130】

作為有機EL元件的發光層5，可使用如Alq₃之羥基喹啉衍生物的金屬錯合物，此外可使用鋅或鋁、鋁等各種金屬的錯合物、蔥衍生物、雙苯乙烯基苯衍生物、茈衍生物、噁唑衍生物、聚對伸苯基伸乙烯基衍生物等之發光材料進行形成。

【0131】

又，發光層5也可以由主體材料與摻雜物材料構成。

作為此情形的主體材料，除了本發明之噻吩并吡啶衍生物、加上前述之發光材料以外，亦可使用噻唑衍生物、苯并咪唑衍生物、聚二烷基芴衍生物等。

作為摻雜物材料，可使用喹吖啶酮、香豆素、紅螢烯、茈及此等之衍生物、苯并吡喃衍生物、若丹明(rhodamine)衍生物、胺基苯乙烯基衍生物等。

【0132】

如此之發光層5，也可製成使用1種或2種以上各發光材料之單層結構，也可製成將多數的層進行疊層而成的多層結構。

【0133】

再者，也可使用磷光發光材料作為發光材料進行發光層5的形成。

作為磷光發光材料，可使用銥或鉑等之金屬錯合物的磷光發光體。例如，可使用Ir(ppy)₃等之綠色的磷光發光體，FIrpic、FIr6等之藍色的磷光發光體，Btp₂Ir(acac)等之紅色的磷光發光體等，此等之磷光發光材料，係摻雜於電洞注入·輸送性的主體材料或電子輸送性的主體材料而使用。

【0134】

作為電洞注入·輸送性的主體材料，可使用本發明之噻吩并吡啶衍生

物，或4,4'-二(N-咔唑基)聯苯(以下簡稱為CBP)或TCTA、mCP等之咔唑衍生物等。

又，作為電子輸送性的主體材料，可使用對雙(三苯基矽基)苯(以下簡稱為UGH2)或2,2',2''-(1,3,5-伸苯基)-參(1-苯基-1H-苯并咪唑)(以下簡稱為TPBI)等。

【0135】

另，磷光性的發光材料對主體材料進行摻雜時，為了避免濃度消光，故理想為在相對於發光層全體1~30重量%的範圍，藉由共蒸鍍進行摻雜。

【0136】

又，作為發光材料，也可使用如前述非專利文獻1所揭示之CDCB衍生物(例如PIC-TRZ、CC2TA、PXZ-TRZ、4CzIPN)等之發出延遲螢光的材料。

【0137】

可設置於發光層5與電子輸送層6之間之電洞阻擋層(未圖示在圖3中)，可使用其本身公知之具有電洞阻擋作用之化合物形成。

作為如此之具有電洞阻擋作用之公知化合物之例，除了浴銅靈(以下簡稱為BCP)等之啡啉衍生物，或雙(2-甲基-8-羥基喹啉)-4-苯基酚鋁(III)(以下簡稱為BALq)等之羥基喹啉衍生物的金屬錯合物以外，可舉例如：各種稀土錯合物、三唑衍生物、三吡啶衍生物、噁二唑衍生物等。

此等之材料，也可使用於以下敘述之電子輸送層6之形成，而且，亦可兼用此電洞阻擋層與電子輸送層6。

【0138】

如此之電洞阻擋層，亦可作成單層或多層的疊層結構，各層使用1種或2種以上之上述具有電洞阻擋作用之化合物而成膜。

【0139】

電子輸送層6，使用其本身為公知之電子輸送性之化合物，例如如Alq₃、BALq之羥基喹啉衍生物之金屬錯合物以外，各種金屬錯合物、三唑衍生物、三吡啶衍生物、噁二唑衍生物、噻二唑衍生物、碳二醯亞胺衍生物、噻啉衍生物、啡啉衍生物、矽羅衍生物等進行形成。

此電子輸送層6，亦可作成單層或多層的疊層結構，各層使用1種或2種以上使用上述之電子輸送性化合物而成膜。

【0140】

再者，電子注入層7，亦可使用其本身為公知者，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等進行形成。

【0141】

作為有機EL元件之陰極8，可使用如鋁之功函數低的電極材料，或如鎂銀合金、鎂銮合金、鋁鎂合金之功函數更低的合金作為電極材料。

【0142】

使用本發明之噻吩并吡啶衍生物形成了至少一層有機層(例如電洞注入層3、電洞輸送層4、電子阻擋層或者發光層5)之有機EL元件，其發光效率及電力效率高、實用驅動電壓低、發光起始電壓亦低、具有極為優良之耐久性。

【實施例】

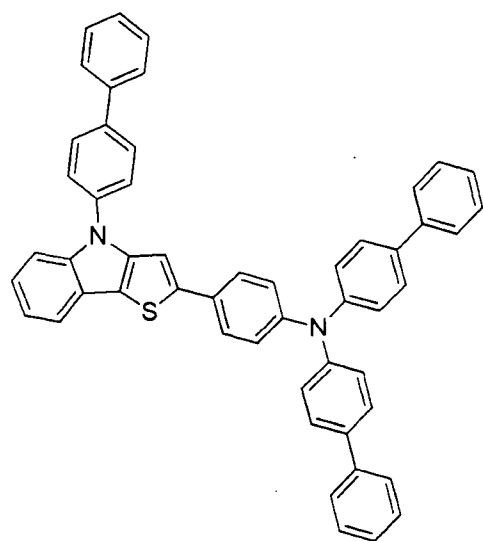
【0143】

以下，藉由實施例具體說明本發明，但本發明並不限定於下述之實施例。

【0144】

<實施例1>

雙(聯苯-4-基)-[4-{4-(聯苯-4-基)噻吩并[3,2-b]吡啶-2-基}苯基]胺的合成;(化合物10之合成)



(化合物 10) A 型

【0145】

將2-溴-4-(聯苯-4-基)噻吩并[3,2-b]吡啶 11.3g、

雙(聯苯-4-基)-{4-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧雜硼烷-2-基)苯基}胺
16.7g、

甲苯/乙醇(4/1、v/v)之混合溶媒 130ml、

2M碳酸鉀水溶液 21ml、

添加至經氮氣取代之反應容器，於照射超音波的同時通入氮氣30分鐘。

然後，添加肆(三苯基膦)鉀0.67g並加熱，回流攪拌27.5小時。放冷至室溫，且添加甲醇100ml後，藉由過濾收集析出之粗製物。

添加甲苯500ml至此粗製物，藉由加熱至80℃而溶解，使用矽膠19g進行吸附精製。在減壓下進行濃縮後，藉由甲苯/乙醇的混合溶媒進行晶析，利用乙醇實施回流洗滌，藉此獲得雙(聯苯-4-基)-[4-{4-(聯苯-4-基)噻吩并[3,2-b]呋喃-2-基}苯基]胺(化合物10)之黃色粉體17.6g(產率87%)。

【0146】

針對獲得之黃色粉體使用NMR鑑定結構。¹H-NMR測定結果表示於圖1。

【0147】

在¹H-NMR(THF-d₈)檢測出以下36個氫的訊號。

δ(ppm)=7.93(2H)

7.82-7.60(16H)

7.54-7.38(8H)

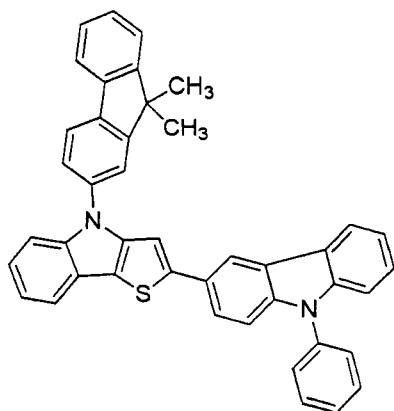
7.30-7.19(10H)

【0148】

<實施例2>

3-{4-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)噻吩并[3,2-b]呋喃-2-基}-9-苯基吡啶之合成;

(化合物18之合成)



(化合物 18) A 型

【0149】

將2-溴-4-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)噻吩并[3,2-b]吡啶 14.7g、

(9-苯基-9H-吡嗪-3-基)硼酸 10.9g、

甲苯/乙醇(4/1、v/v)的混合溶媒 190ml、

2M碳酸鉀水溶液 25ml、

添加至經氮氣取代之反應容器，於照射超音波的同時通入氮氣30分鐘。

然後，添加肆(三苯基磷)鈾0.76g進行加熱，且回流攪拌5.5小時。放冷至室溫，且藉由實施分液操作收集有機層後，實施藉由無水硫酸鎂之脫水，在減壓下進行濃縮藉此獲得粗製物。

藉由將此粗製物以管柱層析(擔體:矽膠、溶離液:庚烷/甲苯)進行精製後，重複進行使用甲苯/甲醇的混合溶媒之晶析，藉此獲得3-{4-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)噻吩并[3,2-b]吡啶-2-基}-9-苯基吡嗪(化合物18)之黃白色粉體 15.3g(產率76%)。

【0150】

針對獲得的黃白色粉體使用NMR鑑定結構。將¹H-NMR測定結果表示於圖2。

【0151】

在¹H-NMR(DMSO-d₆)檢測出以下30個氫的訊號。

$\delta(\text{ppm})=8.72(1\text{H})$

8.36(1H)

8.12(1H)

7.99-7.90(2H)

7.89-7.80(2H)

7.74-7.52(8H)

7.50-7.22(9H)

1.62(6H)

【0152】

<實施例3>

(玻璃轉移溫度之測定)

針對在實施例1及2獲得的噻吩并吡啶衍生物，利用高感度差示掃描型熱量計(Bruker AXS製、DSC3100S)求得熔點及玻璃轉移點。

其結果係如下。

	熔點	玻璃轉移點
實施例1之化合物	264°C	130°C
實施例2之化合物	242°C	129°C

由此表示噻吩并吡啶衍生物係具有100°C以上之玻璃轉移點，且薄膜狀態係穩定者。

【0153】

<實施例4>

使用在實施例1及2獲得的噻吩并吡啶衍生物，於ITO基板上製作膜厚100nm之蒸鍍膜，以游離電位測定裝置(住友重機械工業股份有限公司、PYS-202)測定功函數。

	功函數
實施例1之化合物	5.55eV
實施例2之化合物	5.72eV

從前述的結果得知，本發明之噻吩并吡啶衍生物，與NPD、TPD等之普通的電洞輸送材料具有的功函數5.54eV相較，展現適當的能位(energy level)，具有良好的電洞輸送能力。

【0154】

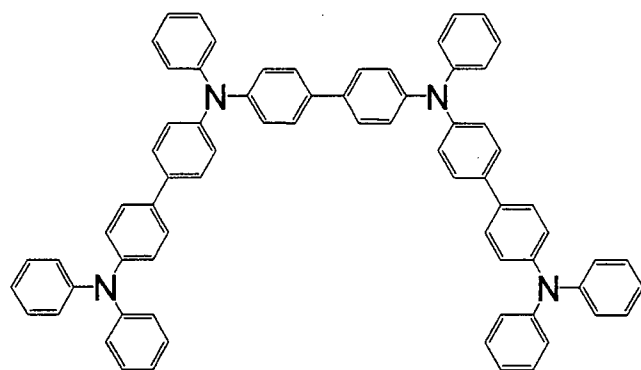
<實施例5>

(有機EL元件之特性評價)

製作圖3所示之結構之有機EL元件，其具備使用在實施例1獲得之噻吩并吡啶衍生物(化合物10)所形成之電洞輸送層。

【0155】

具體而言，將已形成膜厚150nm之ITO之玻璃基板1以有機溶媒洗滌後，以氧電漿處理清洗表面。其後，將此附有ITO電極之玻璃基板安裝至真空蒸鍍機內，減壓至0.001Pa以下，在此狀態，使用下列結構式之化合物63，進行膜厚20nm的電洞注入層3的形成，以覆蓋透明陽極2。

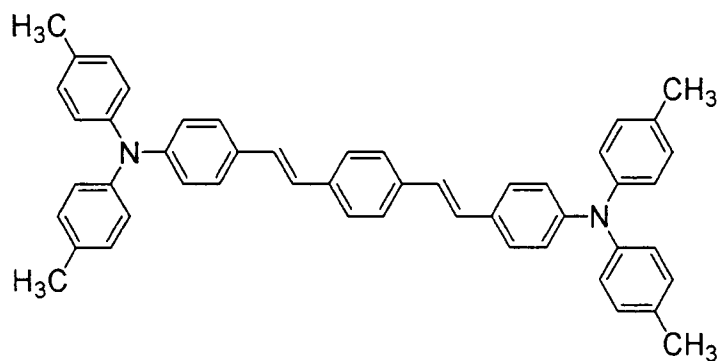


(化合物 6 3)

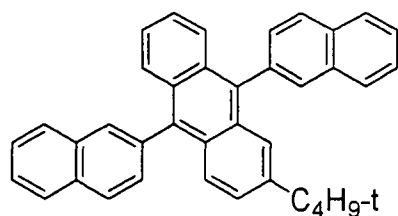
【0156】

於如此方式形成之電洞注入層3之上，將在實施例1獲得之噻吩并吡啶衍生物(化合物10)進行蒸鍍形成膜厚40nm之電洞輸送層4。

於此電洞輸送層4之上，使用下列結構式之化合物64與化合物65，以蒸鍍速度比為化合物64:化合物65=5:95之蒸鍍速度實施二元蒸鍍，進行膜厚30nm之發光層5的形成。



(化合物 6 4)



(化合物 65)

【0157】

然後，使用Alq₃，於前述發光層5之上進行膜厚30nm之電子輸送層6的形成。

再者，使用氟化鋰，於前述電子輸送層6之上進行膜厚0.5nm之電子注入層7的形成。

最後，蒸鍍鋁使膜厚為150nm以進行陰極8的形成，獲得圖3表示之結構之有機EL元件。

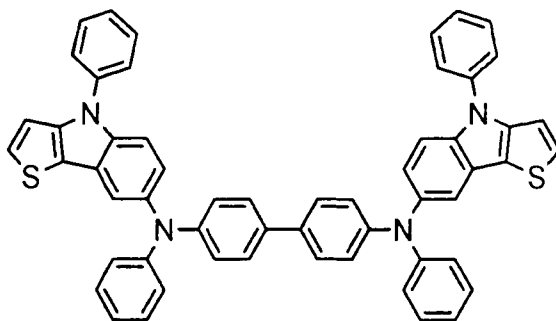
【0158】

將針對以如前述之方法製作之有機EL元件於大氣中、常溫下施加直流電壓時之發光特性之測定結果彙整於表1。

【0159】

<比較例1>

除了以使用下列結構式之化合物A替代實施例1之噻吩并吡啶衍生物(化合物10)進行膜厚40nm之電洞輸送層4的形成以外，係以與實施例5完全同樣之方法製作有機EL元件。



(化合物 A)

【0160】

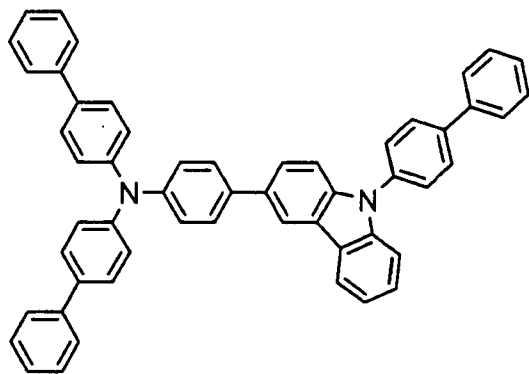
針對此方式獲得之有機EL元件，以與實施例5同樣的方式測定發光特性，將其結果彙整表示於表1。

【0161】

<比較例2>

除了以使用下列結構式之化合物B替代實施例1之噻吩并吡啶衍生物

(化合物10)進行膜厚40nm之電洞輸送層4的形成以外，係以與實施例5完全同樣之方法製作有機EL元件，且針對獲得之有機EL元件，以與實施例5同樣的方式測定發光特性，將其結果彙整表示於表1。

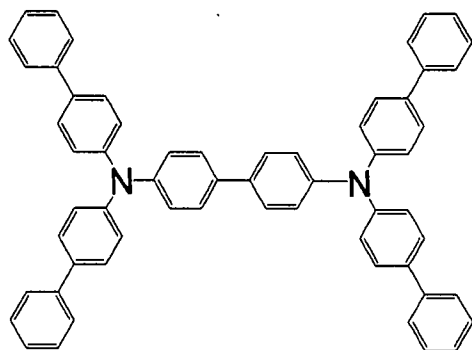


(化合物 B)

【0162】

<比較例3>

除了以使用下列結構式之化合物66替代實施例1之噻吩并吡啶衍生物(化合物10)進行膜厚40nm之電洞輸送層4的形成以外，係以與實施例5完全同樣之方法製作有機EL元件，且針對獲得之有機EL元件，以與實施例5同樣的方式測定發光特性，將其結果彙整表示於表1。



(化合物 6 6)

【0163】

【表1】

	化合物	電壓 [V] (@10mA/cm ²)	亮度 [cd/m ²] (@10mA/cm ²)	發光效率 [cd/A] (@10mA/cm ²)	電力效率 [lm/W] (@10mA/cm ²)
實施例 5	化合物 10	4.78	923	9.22	6.06
比較例 1	化合物 A	5.18	857	8.57	5.20
比較例 2	化合物 B	5.62	908	9.07	5.06
比較例 3	化合物 66	4.87	783	7.84	5.06

【0164】

如表1所示，流過電流密度10mA/cm²之電流時之驅動電壓，使用化合物A之有機EL元件為5.18V及使用化合物B之有機EL元件為5.62V，相對於此，

使用實施例1之化合物(化合物10)之有機EL元件則為4.78V係低電壓。

又，在電力效率方面，使用化合物A之有機EL元件為5.20lm/W，使用化合物B之有機EL元件為5.06lm/W及使用化合物66之有機EL元件為5.06lm/W，相對於此，使用實施例1之化合物(化合物10)之有機EL元件則為6.06lm/W，也已大幅提升。

【0165】

從以上結果明顯得知，使用本發明之噻吩并吡啶衍生物之有機EL元件，即使與係使用公知材料之前述化合物A及B及前述化合物66之有機EL元件相比較，亦可達成電力效率的提升，或實用驅動電壓之降低。

【0166】

又，針對實施例5及比較例1~3獲得的有機EL元件，測定發光起始電壓，其結果如下所示。

有機EL元件	化合物	發光起始電壓[V]
實施例5	化合物10	2.7
比較例1	化合物A	2.9
比較例2	化合物B	2.9
比較例3	化合物66	2.8

【0167】

從此結果可瞭解，分別使用前述化合物A及B及前述化合物66之有機EL元件，與使用本發明之噻吩并吡啶衍生物(化合物10)之有機EL元件相較，發光起始電壓高。

【產業上利用性】

【0168】

本發明之具有噻吩并吡啶衍生物之化合物，係電洞輸送能力高、電子阻擋能力優秀、薄膜狀態穩定，故作為有機EL元件用之化合物為優秀。藉由使用該化合物製作有機EL元件，可獲得高發光效率及電力效率，且可降低實用驅動電壓，改善耐久性。例如，能夠展開對於家庭電化製品或照明之用途。

【符號說明】

【0169】

- 1 玻璃基板
- 2 透明陽極
- 3 電洞注入層
- 4 電洞輸送層
- 5 發光層
- 6 電子輸送層
- 7 電子注入層
- 8 陰極

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

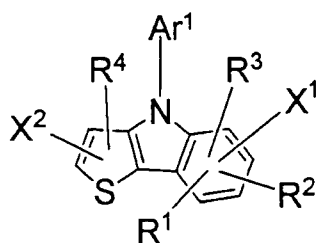
無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

申請專利範圍

1. 一種噻吩并吡啶衍生物，係以下列通式(1)表示；



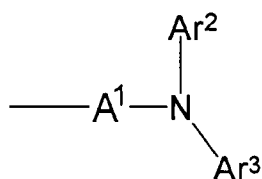
(1)

式中，

Ar¹表示芳香族烴基或芳香族雜環基，

R¹~R⁴分別為氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、碳原子數1~6之烷基、碳原子數5~10之環烷基、碳原子數2~6之烯基、碳原子數1~6之烷氧基、碳原子數5~10之環烷氧基、芳香族烴基、芳香族雜環基或芳氧基；R¹~R³，也可藉由單鍵，亦可具有取代基之亞甲基、氧原子或硫原子互相鍵結形成環，

X¹及X²，以至少任一者係以下列結構式(2)表示之1價基作為條件，分別係為氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、碳原子數1~6之烷基、碳原子數5~10之環烷基、碳原子數2~6之烯基、碳原子數1~6之烷氧基、碳原子數5~10之環烷氧基、芳香族烴基、芳香族雜環基或芳氧基、或以下列結構式(2)表示之1價基，



(2)

式中，

A¹表示2價之芳香族烴基、2價之芳香族雜環基或單鍵，

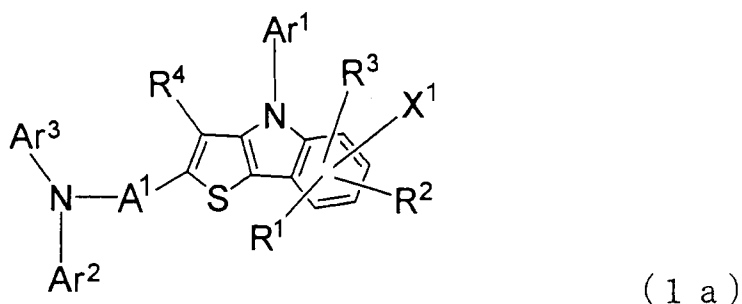
Ar²及Ar³，分別表示芳香族烴基或芳香族雜環基；Ar²與Ar³，也可藉由單鍵、亦可具有取代基之亞甲基、氧原子或硫原子互相鍵結形成環；A¹為2價之芳香族烴基時，A¹與Ar²，也可藉由單鍵、亦可具有取代基之亞甲基、氧原子或硫原子互相鍵結形成環。

2. 如申請專利範圍第1項之噻吩并吡啶衍生物，其中，在該結構式(2)中，A¹與Ar²形成環。

3. 如申請專利範圍第2項之噻吩并吡啶衍生物，其中，由 A^1 與 Ar^2 形成之該環係呋唑環。

4. 如申請專利範圍第1項之噻吩并吡啶衍生物，其中，在該通式(1)中之 X^1 及 X^2 之中，僅 X^2 為結構式(2)表示之基。

5. 如申請專利範圍第4項之噻吩并吡啶衍生物，係以下列通式(1a)表示：



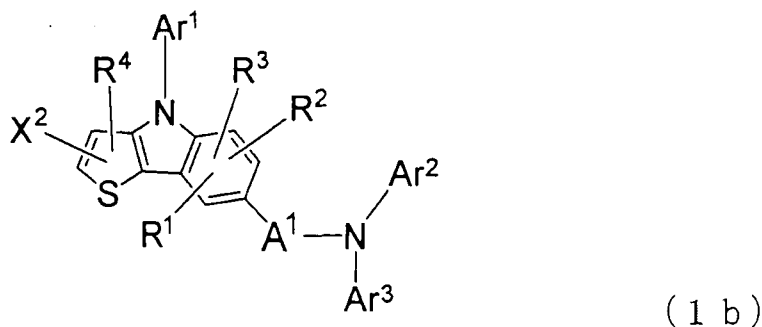
式中，

$Ar^1 \sim Ar^3$ 、 $R^1 \sim R^4$ 、 A^1 及 X^1 係如同在該通式(1)及結構式(2)中之意義。

6. 如申請專利範圍第5項之噻吩并吡啶衍生物，其中，在該通式(1a)中， A^1 與 Ar^2 形成環。

7. 如申請專利範圍第1項之噻吩并吡啶衍生物，其中，在該通式(1)中之 X^1 及 X^2 之中，僅 X^1 為該結構式(2)表示之基。

8. 如申請專利範圍第7項之噻吩并吡啶衍生物，係以下列通式(1b)表示：

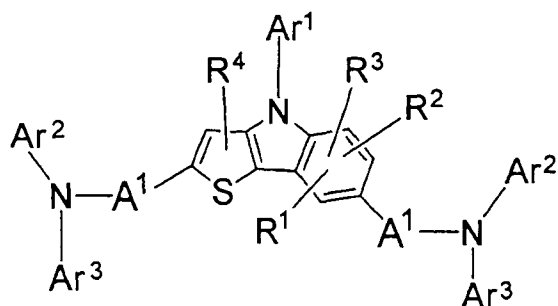


式中，

$Ar^1 \sim Ar^3$ 、 $R^1 \sim R^4$ 、 X^2 及 A^1 係如同在該通式(1)及該結構式(2)中之意義。

9. 如申請專利範圍第1項之噻吩并吡啶衍生物，其中，在該通式(1)中之 X^1 及 X^2 兩者均為該結構式(2)表示之基。

10. 如申請專利範圍第9項之噻吩并吡啶衍生物，係以下列通式(1c)表示：



(1 c)

式中，

Ar¹~Ar³、R¹~R⁴及A¹係如同在該通式(1)及該結構式(2)中之意義，多數之A¹、Ar²、Ar³可分別相同或相異。

11. 一種有機電致發光元件，其係具有一對電極與夾於其之間之至少一層之有機層，其特徵在於，該有機層之至少1層含有如專利申請範圍第1項之噻吩并吡啶衍生物。

12. 如申請專利範圍第11項之有機電致發光元件，其中，該含有噻吩并吡啶衍生物之有機層係為電洞輸送層。

13. 如申請專利範圍第11項之有機電致發光元件，其中，該含有噻吩并吡啶衍生物之有機層係為電子阻擋層。

14. 如申請專利範圍第11項之有機電致發光元件，其中，該含有噻吩并吡啶衍生物之有機層係為電洞注入層。

15. 如申請專利範圍第11項之有機電致發光元件，其中，該含有噻吩并吡啶衍生物之有機層係為發光層。

圖式

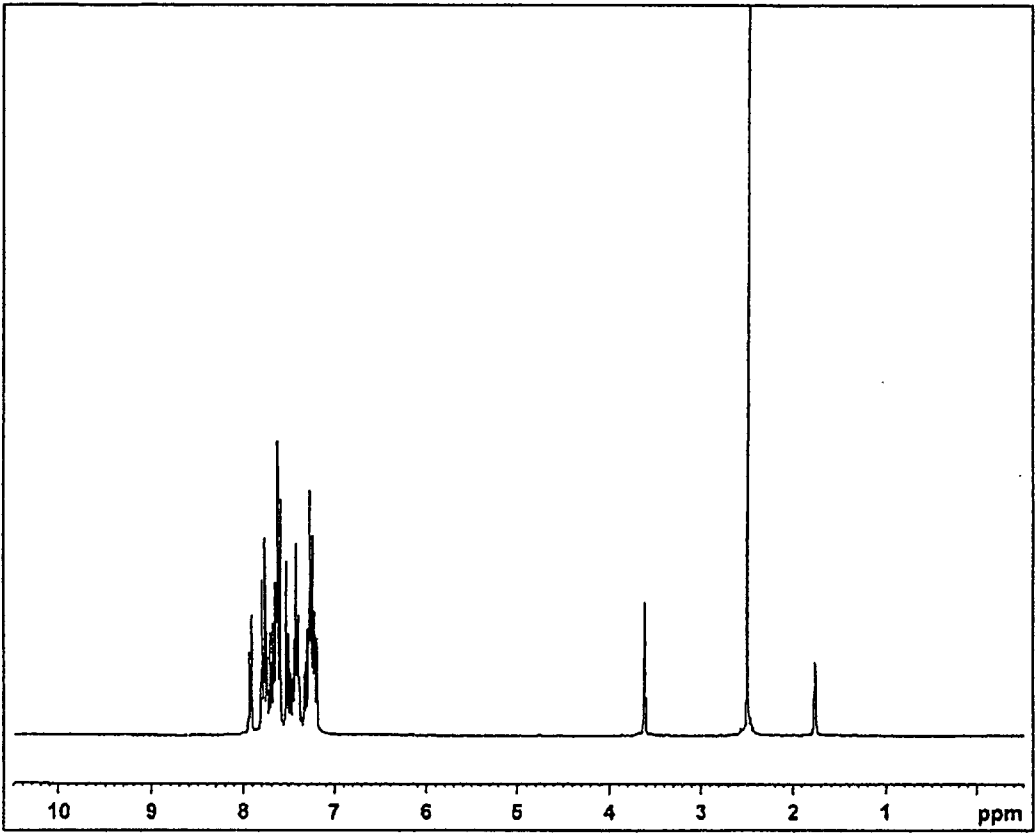


圖 1

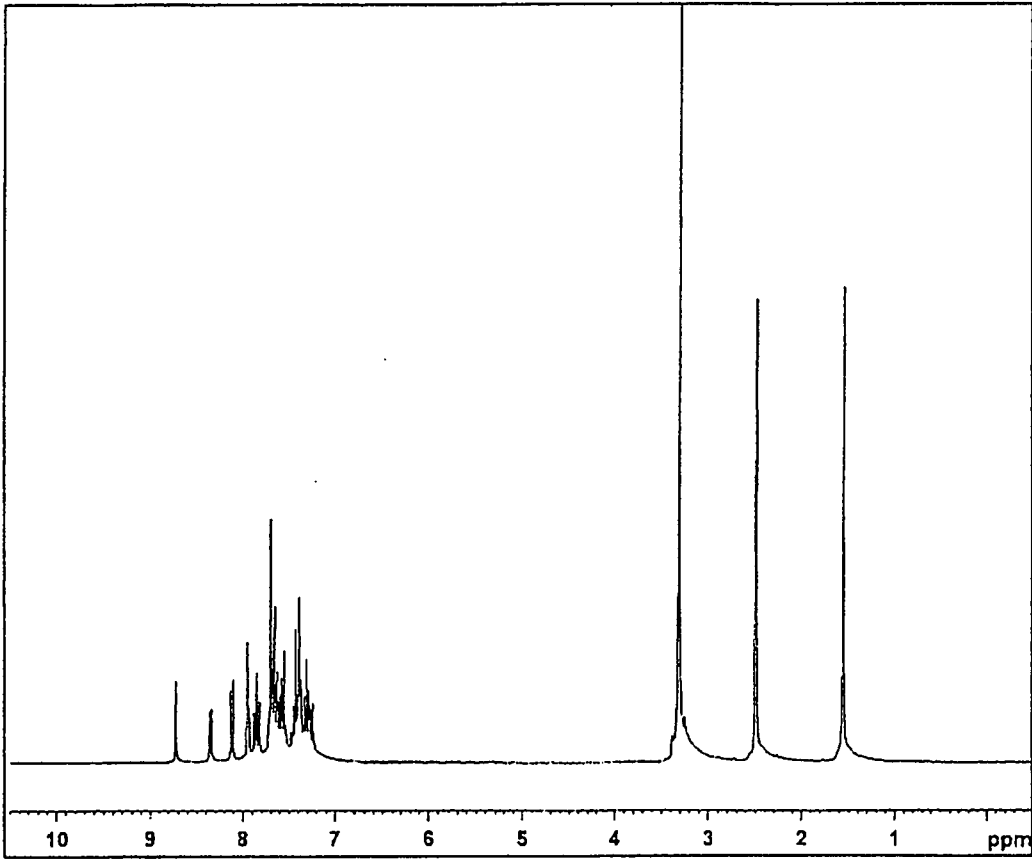


圖 2

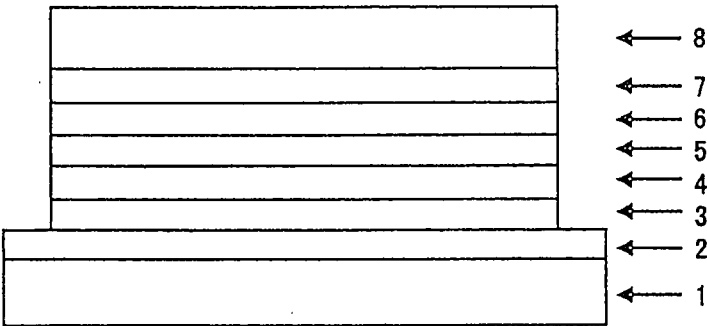


圖 3