

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97112502

※申請日期：97年04月07日

※IPC分類：H05B 33/14 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 有機電致發光元件

(英)

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/10 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 出光興產股份有限公司
(英) IDEMITSU KOSAN CO., LTD.

代表人：(中) 1. 天坊昭彥
(英) 1. TEMBO, AKIHIKO

地址：(中) 日本國東京都千代田區丸之內三丁目一番一號
(英) 1-1, Marunouchi 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 4 人)

1. 姓名：(中) 佐土貴康
(英) SADO, TAKAYASU
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 池田潔
(英) IKEDA, KIYOSHI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 福岡賢一
(英) FUKUOKA, KENICHI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

4. 姓名：(中) 細川地潮
(英) HOSOKAWA, CHISHIO
國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/04/06 ; 2007-100849 有主張優先權

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/04/06 ; 2007-100849 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關有機電致發光元件及有機化合物材料之選擇方法。更詳係為，關於有機電致發光元件中，一種使組成有機發光層之有機化合物材料中含羥基之化合物所成之雜質濃度降至一定數值以下之有機電致發光元件及前述有機化合物材料之選擇方法。

【先前技術】

有機電致發光元件（以下、記載為有機 EL 元件）自伊氏曼柯達公司之 C. W. Tang 等發表藉由層合型元件之低電壓驅動有機 EL 元件之報告（C.W. Tang, S.A. Vanslyke, 應用物理論壇（Applied Physics Letters）, 51 卷，913 頁，1987 年等）以來，有機材料作為組成材料之元件之研究正盛行著。有機 EL 元件係於至少一對之電極間至少夾持有有機發光層之發光元件，當外加電場時，利用藉由陽極注入之電洞與由陰極注入之電子的再鍵結能量使螢光性物質發光之原理的自發光元件，具有高效率發光・低花費・輕量・薄型等種種之特性。

有機 EL 元件之課題，已知有伴隨驅動，經時的降低發光亮度的現象，為抑制此發光亮度降低，嘗試種種改良。

產生發光亮度降低的原因之一，已知於包含有機 EL 元件之組成材料之有機發光層之有機化合物層中混入種種

之雜質，有藉由降低彼等雜質，改善有機 EL 元件之發光半衰期之嘗試。

如，於基板洗淨時混入之雜質（專利文獻 1 作參考）、吸附之水蒸氣或氣體般雜質（專利文獻 2 作參考）、含有鹵素之化合物（專利文獻 3~5 作參考）、具有胺基之取代咪唑化合物（專利文獻 6 作參考）、金屬離子等（專利文獻 7 作參考）、及偶極矩值大之溶劑（專利文獻 8 作參考）等。

上述各報告皆為具有羥基之化合物，其中與組成有機發光層之有機化合物材料幾乎具有相同基本骨架，並未揭示推測具有作為有機 EL 元件用有機化合物之機能之前驅物或副產物的含羥基之化合物藉由作為雜質即使微量混入，而降低元件之發光半衰期、及藉由降低彼等而改善。

尤其，前驅物或副產物之含羥基之化合物構造類似，分離、純化困難之情況多，從前並未視作賦予不良影響之雜質。

關於雜質之影響，以下作具體說明。合成有機 EL 元件用有機化合物時，有於化合物中殘留羥基之情形，合成路徑中，包含生成作為前驅物之含羥基之化合物之步驟時，維持前驅物狀態或於最終反應化合物中以相當量含有作為副產物之含羥基之化合物係無法避免。作為前驅物或副產物之含羥基之化合物與主生成物之骨架構造係為相同或類似，故有一但含有除非刻意要除去，並不易除去的問題。本發明者努力研究之結果，明確知道由可想到之雜質中

含羥基之雜質對發光壽命有非常大的影響。因合成路徑的不同，含羥基之化合物作為前驅物或副產物生成時，因含大量此含羥基化合物，變成有很大的問題。

於此，有機 EL 領域之技術中，雜質存在與元件性能具有複雜之關係。如，已知藉由於主體材料摻雜特定雜質，大幅提升發光效率及壽命，使有機 EL 技術到達實用程度。然而，在如此之摻雜技術中，偏離最適摻雜濃度之範圍，則會產生濃度消光或壽命劣化。另外，已知某些種雜質的存在會使色純度劣化、驅動電壓上昇、壽命劣化等負面影響。

雖然已知如此之種類雜質的添加或除去係於有機 EL 領域相當重要，而適當管理可能存在之全部雜質濃度係非常花時間與金錢，對有機 EL 的實用化有很大障礙。本發明中，特定雜質方面，特定含 OH 基之化合物作為雜質控制之標的。

[專利文獻 1]特開平 10-255972 號公報

[專利文獻 2]特開平 11-92915 號公報

[專利文獻 3]WO 00/041443 (專利第 3290432 號) 號公報

[專利文獻 4]特開 2002-175885 號公報

[專利文獻 5]特開 2004-327454 號公報

[專利文獻 6]特開 2004-311415 號公報

[專利文獻 7]特開 2005-150099 號公報

[專利文獻 8]特開 2006-236629 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

此狀況下，本發明之目的為在組成有機 EL 元件之有機化合物材料中，藉由控制含羥基化合物之濃度，使有機 EL 元件長壽命化。

[為解決課題之手段]

本發明者們，達成前述目的努力研究之結果，發現藉由降低雜質即具羥基之化合物、尤其係於組成有機發光層之有機化合物材料中混入之同材料的前驅物或副產物即含羥基之化合物，可達成該目的。本發明係基於相關知識完成者。

即，本發明如下述（1）～（17）

（1）一種有機電致發光元件，其係具有包含夾持在至少一對電極間之有機發光層之有機化合物層之有機電致發光元件，其特徵係藉由含有未滿 0.15 質量%之含羥基化合物之有機化合物材料來形成該有機發光層。

（2）如（1）之有機電致發光元件，其中該含羥基化合物係該有機化合物材料之前驅物或副產物。

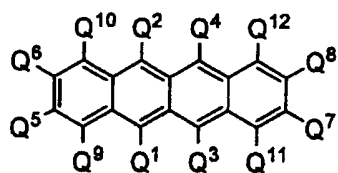
（3）如（1）或（2）之有機電致發光元件，其中該含羥基化合物係二醇體。

（4）如（1）或（2）之有機電致發光元件，其中該有機化合物材料為選自菲繞啉衍生物、三苯二胺衍生物、

芪衍生物、香豆素衍生物、四苯基丁二烯衍生物、蔥基伸芳基衍生物、二苯乙烯基伸芳基衍生物、三苯乙烯基伸芳基衍生物、寡伸芳基衍生物、苯基蔥衍生物、雙蔥衍生物、p-聚伸苯基伸乙烯基衍生物、聚苄基衍生物、胺基二苯並苄衍生物、苯並噻二唑衍生物、咪唑衍生物、二胺基芪衍生物、矽烷環戊二烯衍生物、聯蔥衍生物、丁省系化合物、蔥系化合物、並四苯系化合物、含氮雜環化合物（吡嗪化合物、喹啉化合物、喹喔啉化合物）、含氮雜環化合物、含螺鍵結化合物、芳基胺系化合物、含螢蔥骨架化合物、芳香族二次甲基系化合物、芳香族寡胺衍生物、縮合芳香族烴取代聯苯衍生物、苯並噻吩衍生物、二苯並三苯撐衍生物、含胺單或聚（二、三、四）苯乙烯基衍生物之至少一種。

(5) 如(1)或(2)之有機電致發光元件，其中該有機化合物材料係以下式(1)所示之丁省衍生物，

[化1]



(1)

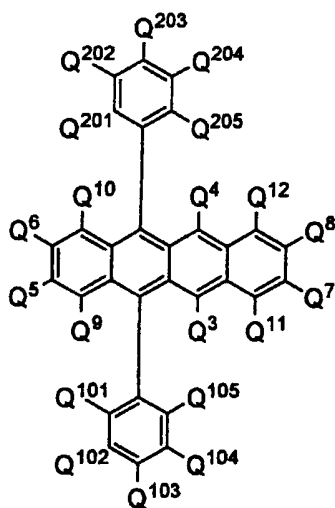
[式(1)中，Q¹~Q¹²各自獨立，表示氫原子、取代或無取代之碳數1~20之烷基、取代或無取代之碳數6~30之芳基、取代或無取代之胺基、取代或無取代之碳數1~20之烷氧基、取代或無取代之碳數1~20之烷硫基、取代或無取代之碳數6~30之芳氧基、取代或無取代之碳數6~

30 之芳硫基、取代或無取代之碳數 1~20 之烯基、取代或無取代之碳數 7~30 之芳烷基或取代或無取代之雜環基，此等可為相同或相異]。

(6) 如 (5) 之有機電致發光元件，其中該 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 及 Q^4 之至少一者以上係取代或無取代之碳數 6~30 之芳基。

(7) 如 (6) 之有機電致發光元件，其中式 (1) 所示之丁省衍生物係以下式 (2) 所表示，

[化2]



(2)

[式 (2) 中， $Q^3 \sim Q^{12}$ 、 $Q^{101} \sim Q^{105}$ 、 $Q^{201} \sim Q^{205}$ 係各自獨立，表示與該一般式 (1) 中 $Q^3 \sim Q^{12}$ 相同之基，此等可為相同或相異，彼此相鄰之 2 個以上可互相鍵結形成環]。

(8) 如 (7) 之有機電致發光元件，其中該式 (2) 所示之丁省衍生物中 Q^{101} 、 Q^{105} 、 Q^{201} 及 Q^{205} 之至少一者以上係為取代或無取代之碳數 6~30 之烷基、取代或無取

代之碳數 6~30 之芳基、取代或無取代之碳數 6~30 之胺基、取代或無取代之碳數 6~30 之烷氧基、取代或無取代之碳數 6~30 之芳氧基、取代或無取代之碳數 6~30 之烷硫基、取代或無取代之碳數 6~30 之芳硫基、取代或無取代之碳數 6~30 之烯基、取代或無取代之碳數 6~30 之芳烷基或取代或無取代之碳數 6~30 之雜環基，且此等可為相同或相異。

(9) 如 (1) 或 (2) 之有機電致發光元件，其中該有機化合物層係由電洞注入層/電洞輸送層/有機發光層/電子注入層所組成。

(10) 如 (1) 或 (2) 之有機電致發光元件，其中使用以昇華法純化之有機化合物材料，作為形成該有機發光層之有機化合物材料中之至少一者。

(11) 如 (1) 或 (2) 之有機電致發光元件，其中使用藉由再結晶法、再沈澱純化法、再結晶法與再沈澱純化法之併用方法中之任一種方法所純化之有機化合物材料，作為形成該有機發光層之有機化合物材料中之至少一者。

(12) 一種有機電致發光元件用之有機化合物材料的選擇方法，其特徵係針對形成該有機發光層之有機化合物材料中之至少一者，定量該有機化合物材料中由含羥基化合物所成雜質之含量，並選擇該含量未達 0.15 質量% 之有機化合物材料，使用於該有機發光層之形成材料。

(13) 如 (12) 之有機電致發光元件用之有機化合物材料的選擇方法，其中該有機化合物材料中由含羥基化合

物所成雜質之含量係藉由高速液體層析法所定量。

(14) 一種有機電致發光元件用之塗佈膜形成用油墨，其特徵係由(1)~(8)中任一項之有機化合物材料與有機溶劑所成。

(15) 一種薄膜之形成方法，其特徵係將(14)之塗佈膜形成用油墨以濕式法塗佈於基板上後，加熱乾燥而薄膜化。

(16) 一種有機電致發光元件之製造方法，其特徵係將由(15)之薄膜之形成方法所得到的基板夾持於陽極及陰極之間。

(17) 一種提供以(16)之製造方法所製作之有機電致發光元件者。

[發明之效果]

根據本發明，藉由降低雜質即特定化合物之含量，可抑制有機EL元件之發光亮度降低、大幅改善壽命。

更具體地，藉由控制含羥基之雜質濃度在特定值，即，未達0.15質量%，可使元件之壽命長壽命化。較佳為藉由控制含羥基之雜質濃度在0.001~0.15質量%，可長壽命化。

根據本發明，因合成路徑等之狀況，而有含多量之可能性，且管理、降低對元件壽命有大影響之特定雜質濃度，可以少步驟且低花費，劃時代地使有機EL元件之元件壽命長壽命化。

[實施發明之最佳形態]

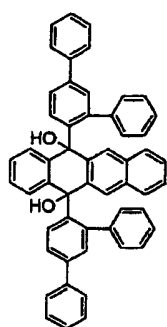
本發明中，組成有機發光層之有機化合物材料並無特別限制。

具體上，可舉例如菲繞啉衍生物、三苯二胺衍生物、芪衍生物、香豆素衍生物、四苯基丁二烯衍生物、蔥基伸芳基衍生物、二苯乙烯基伸芳基衍生物、三苯乙烯基伸芳基衍生物、寡伸芳基衍生物、苯基蔥衍生物、雙蔥衍生物、p-聚伸苯基伸乙烯基衍生物、聚苐基衍生物、胺基二苯並苐衍生物、苯並噻二唑衍生物、咪唑衍生物、二胺基芪衍生物、矽烷環戊二烯衍生物、聯蔥衍生物、丁省系化合物、蔥系化合物、並四苯系化合物、含氮雜環化合物（吡嗪化合物、喹啉化合物、喹喔啉化合物）、含氮雜環化合物、含螺鍵結化合物、芳基胺系化合物、含螢蔥骨架化合物、芳香族二次甲基系化合物、芳香族寡胺衍生物、縮合芳香族烴取代聯苯衍生物、苯並噻吩衍生物、二苯並三苯撐衍生物、含胺單或聚（二、三、四）苯乙烯基衍生物等。

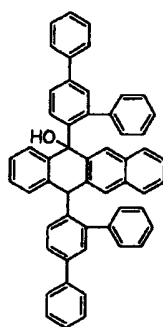
本發明中之雜質即含羥基之化合物係指前述列舉之有機化合物材料的前驅物或副產物中含羥基之化合物。

前述例舉之有機化合物材料方面如，為前述式（1）所表示之並四苯化合物時，該前驅物為下述式（B-1）所表示之化合物。副產物方面，在前述式（1）時，可舉例如下述式（B-2）、（B-3）所示之化合物等。

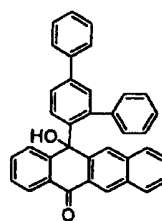
[化3]



(B-1)



(B-2)



(B-3)

本發明中，要求含羥基化合物之濃度低於 0.15 質量 %。更佳為含羥基化合物之濃度為 0.001 ~ 0.15 質量 %。經由令含羥基化合物之濃度未達 0.15 質量 %，可防止有機 EL 元件之壽命降低。

本發明中含羥基化合物之濃度為可經由紅外線吸收法、氣體層析-氫炎檢測 (FID) 法、氣體層析-質量分析法、高速液體層析-示差折射計法、高速液體層析-紫外線吸光度計法、高速液體層析-質量分析法等進行分析。

作為前述例舉之有機化合物材料之純化法，有昇華純化法、再結晶法或再沈澱純化法、或再結晶法與再沈澱純化法之併用、區域熔煉法、管柱純化法、吸附法等。其中，基本上以不使用溶劑之昇華純化法為佳。

但，如昇華純化法般基本上不使用溶劑之純化法，在以液體狀態進行操作之最終步驟使用溶劑之情況多，尤其使用含羥基之溶劑時，溶劑殘留 ppm 等級，即對元件性能有大影響，需要注意。

以再結晶法或再沈澱純化法、或併用彼等之方法所用溶劑方面，可舉例如丙酮、甲基乙基酮、四氫呋喃、甲醇、乙醇、丙醇、n-己烷、二甲苯、環丙烯、環己烯、1,2-丁二烯、1-丁烯、苯、甲苯等沸點比較低之溶劑，其中，以使用不含羥基之丙酮、甲基乙基酮、n-己烷、苯、甲苯般溶劑為佳。

有機化合物層係以上述組成中，含有以在陽極、陰極間所挾持之有機發光層為首之各層，組成有機 EL 元件之有機化合物層的此等各層中任一種有機化合物層中含羥基化合物之濃度未達 0.15 質量%之有機化合物材料所形成之有機 EL 元件。

有機發光層可僅以主體材料或主體材料與摻雜材料之組合。又，摻雜材料可含於主體材料全體，或含於部分。摻雜材料可積層、分散、或為兩者。

摻雜材料之使用量相對於主體材料 100 質量份，通常為 0.1~50 質量份、較佳為 0.5~10 質量份。藉由摻雜材料使用量在上述範圍，可提供高效率、長壽命、且色純度優之有機 EL 元件。

又，本發明提供使用作為有機發光層之形成材料的有機電致發光元件用之有機化合物材料之選擇方法。

本發明之有機 EL 元件所用之有機發光層形成材料中，雜質濃度定量以採用高速液體層析法為佳，此方法比其他方法，可迅速且精度佳，進行適合形成有機發光層材料之選擇。

此高速液體層析法中，因使移動相以高壓幫浦（壓力：35~50 MPa 左右）進行送液，分離時間短，故可迅速定量。又，在此所用之充填劑因為全多孔性粒子粒徑在 5~10 μm 左右的小值、表面積大，所以分離性能優。接著，檢測器可與高感度檢測器接續，可高精度分析。進一步，因可定流量，而再現性優。有關此高速液體層析法中充填劑及分離模式，代表者如表 1 所示。

表 1

分離模式	分離性能	主要充填劑
分配層析法	溶解度	化學結合型矽膠 聚合物膠、碳 化學結合型多孔質玻璃
吸附層析法	吸附力	矽膠、氧化鋁 多孔質玻璃、碳
離子交換層析法	離子交換性	離子交換性聚苯乙烯膠體 離子交換性化學結合型矽膠 離子交換性親水性聚合物膠體
尺寸排除層析法	分子大小	聚苯乙烯膠體 親水性聚合物膠體 化學結合型矽膠
親和層析法	生化學的親和性	配位基結合型親水性聚合物 配位基結合型矽膠

高速液體層析法，因固定相與移動相組合之不同，而分離方式相異，但可以任意選擇。

本發明之方法中，進行前述發光層形成材料中雜質的定量時，使用分類在分配層析法之化學鍵結型矽膠的 ODS（十八烷基化學鍵結型二氧化矽）的逆相層析，分離性能

良好。此 ODS 充填劑亦為高速液體層析法中充填劑中的代表者，合適於廣範圍之化合物群。接著，做為此逆相層析狀況之溶劑，可使用甲醇、丙烯腈、四氫呋喃等之極性有機溶劑或該混合溶劑、雖進而可使用此等有機溶劑與水之混合溶劑，但特佳之溶劑為丙烯腈或丙烯腈與四氫呋喃之混合溶劑。

又，此高速液體層析法所用之檢測器方面，可適用紫或示差折射計（RI）或紫外光吸光光度計（UV）、質量分析計（MS）等任意者。與示差折射計相較，使用紫外光吸光光度計之檢測感度高、基線（BASE LINE）之安定性佳，不受溫度影響或流速影響，可進行高感度檢測。又，質量分析計，檢測感度比前述 2 法高，但缺乏檢測感度安定性、再現性、定量性。

故，此高速液體層析法之充填劑與溶劑、檢測器之組合，藉由作為充填劑使用 ODS、作為溶劑使用丙烯腈或丙烯腈四氫呋喃之混合溶劑的逆相層析進行分析、作為檢測器使用紫外光吸光光度計般之組合為最合適。

[有機 EL 元件之組成]

以下，說明有關本發明之有機 EL 元件之組成。

本發明之有機 EL 元件係於至少一對之電極間夾持含前述例舉之有機化合物材料所組成之有機發光層之有機化合物層所組成，該代表的元件組成如：

- (1) 陽極 / 有機發光層 / 陰極
- (2) 陽極 / 電洞注入層 / 有機發光層 / 陰極

- (3) 陽極 / 有機發光層 / 電子注入層 / 陰極
- (4) 陽極 / 電洞注入層 / 有機發光層 / 電子注入層 / 陰極
- (5) 陽極 / 有機半導體層 / 有機發光層 / 陰極
- (6) 陽極 / 有機半導體層 / 電子障壁層 / 有機發光層 / 陰極
- (7) 陽極 / 有機半導體層 / 有機發光層 / 附著改善層 / 陰極
- (8) 陽極 / 電洞注入層 / 電洞輸送層 / 有機發光層 / 電子注入層 / 陰極
- (9) 陽極 / 絕緣層 / 有機發光層 / 絕緣層 / 陰極
- (10) 陽極 / 無機半導體層 / 絕緣層 / 有機發光層 / 絕緣層 / 陰極
- (11) 陽極 / 有機半導體層 / 絕緣層 / 有機發光層 / 絕緣層 / 陰極
- (12) 陽極 / 絕緣層 / 電洞注入層 / 電洞輸送層 / 有機發光層 / 絕緣層 / 陰極
- (13) 陽極 / 絕緣層 / 電洞注入層 / 電洞輸送層 / 有機發光層 / 電子注入層 / 陰極

等之形態所例示。

此等中通常 (2) 、 (3) 、 (4) 、 (5) 、 (8) 、 (9) 及 (11) 之任一組成爲佳。

以下、說明有關有機 EL 元件各層之機能等。

[透光性基板]

係為發光由基板側射出之下面發光型或底部發光型之有機 EL 元件的情況，本發明之有機 EL 元件係於透光性之基板上製作。此所謂之透光性基板係支持有機 EL 元件之基板，以 400~700 nm 的可見光區域之光透過率為 50% 以上，平滑之基板為佳。

具體可舉出玻璃板，聚合物板等。作為玻璃板，特別可舉出鹼石灰玻璃、含鋇・鋇玻璃、鉛玻璃、鋁矽酸玻璃、硼矽酸玻璃、鋇硼矽酸玻璃、石英等。又，作為聚合物板可舉出聚碳酸酯、丙烯酸酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚醚硫化物、聚矽等。又，亦可為形成有驅動用 TFT 之 TFT 基板。

又，發光係由元件之上部射出之上面發光型或頂發光型的有機 EL 元件的情況，於上述基板上須設置鋁等適當的金屬反射光。

[陽極]

本發明之有機 EL 元件之陽極為具有使電洞注入電洞輸送層或發光層功能者，具 4.5 eV 以上之功函數為有效果。本發明所用之陽極材料具體例，可使用氧化銦錫合金 (ITO)、氧化錫 (NESA)、銦-鋅氧化物 (IZO)、金、銀、鉑、銅等。

此等材料雖可單獨使用，亦可適當選擇此等材料彼此之合金或添加其他元素之材料。

陽極可經由使此等電極物質以蒸鍍法或濺鍍法等方法形成薄膜而製作。

為下面發光型或底部發光型之有機 EL 元件時，對陽極之發光的透過率以比 10% 大為佳。又陽極之薄片電阻以數百 Ω / \square 以下為佳。陽極之膜厚因材料而異，通常為 10 nm ~ 1 μm 、較佳為 10 ~ 200 nm 之範圍。

[發光層]

有機 EL 元件之發光層係一併具有以下之功能者，即：

(1) 注入功能；在外加電場時可自陽極或電洞注入·輸送層注入電洞，自陰極或電子注入·輸送層使電子注入之功能

(2) 輸送功能；將注入之電荷（電子與電洞）以電場之力移動之功能

(3) 發光功能；提供電子與電洞之再結合之場所，使其與發光相關連之功能。

但電洞之注入容易性與電子之注入容易性可相異，又以電洞與電子之移動度所示之輸送能雖可有大小之分，至少任一方之電荷予以移動為佳。

形成此發光層方法方面，可使用如蒸鍍法、旋轉塗佈法、LB 法等公知方法。發光層尤其以分子堆積膜為佳。

在此分子堆積膜係指由氣相狀態之材料化合物沈著所形成之薄膜或由溶液狀態或液相狀態之材料化合物固體化

所形成之膜者，通常此分子堆積膜與經 LB 法所形成之薄膜（分子累積膜）藉由凝集構造、高次構造之不同或因前述因素造成機能的不同，而可區分。

又，如特開昭 57-51781 號公報所揭示般，使樹脂等黏著劑與材料化合物溶於溶劑成爲溶液後，亦可將此以旋轉塗佈法等進行薄膜化，形成發光層。

本發明中，組成有機發光層之有機化合物材料並無特別限制。

具體上，可舉例如菲繞啉衍生物、三苯二胺衍生物、芪衍生物、香豆素衍生物、四苯基丁二烯衍生物、蔥基伸芳基衍生物、二苯乙烯基伸芳基衍生物、三苯乙烯基伸芳基衍生物、寡伸芳基衍生物、苯基蔥衍生物、雙蔥衍生物、p-聚伸苯基伸乙烯基衍生物、聚芴基衍生物、胺基二苯並芴衍生物、苯並噻二唑衍生物、咪唑衍生物、二胺基芪衍生物、矽烷環戊二烯衍生物、聯蔥衍生物、丁省系化合物、蔥系化合物、並四苯系化合物、含氮雜環化合物（吡嗪化合物、喹啉化合物、喹喔啉化合物）、含氮雜環化合物、含螺鍵結化合物、芳基胺系化合物、含螢蔥骨架化合物、芳香族二次甲基系化合物、芳香族寡胺衍生物、縮合芳香族烴取代聯苯衍生物、苯並噻吩衍生物、二苯並三苯撐衍生物、含胺單或聚（二、三、四）苯乙烯基衍生物等。

較佳可舉例前述式（1）所表示之丁省系化合物。

前述（1）中、 $Q^1 \sim Q^{12}$ 各自表示氫、取代或無取代之

碳數 1~20 之烷基、取代或無取代之碳數 6~30 之芳基、取代或無取代之胺基、取代或無取代之碳數 1~20 之烷氧基、取代或無取代之碳數 1~20 之烷硫基、取代或無取代之碳數 6~30 之芳氧基、取代或無取代之碳數 6~30 之芳硫基、取代或無取代之碳數 1~20 之烯基、取代或無取代之碳數 7~30 之芳烷基或取代或無取代之雜環基，此等可為相同或相異者。

前述式 (1) 中、 $Q^1 \sim Q^4$ 以氫、或取代或無取代之碳數 1~20 之烷基、取代或無取代之碳數 6~30 之芳基、取代或無取代之胺基、取代或無取代之雜環基及取代或無取代之碳數 1~20 之烯基之任一為佳。又，更佳為芳基。又，尤其， Q^3 、 Q^4 以氫且 Q^1 、 Q^2 為上述取代基者為佳。

又， $Q^1 \sim Q^4$ 雖各自為相同者為佳，但亦可相異。

$Q^5 \sim Q^8$ 以氫、取代或無取代之碳數 1~20 之烷基、取代或無取代之碳數 6~30 之芳基、取代或無取代之胺基、取代或無取代之碳數 1~20 之烯基及取代或無取代之雜環基之任一為佳，特佳為氫或取代或無取代之碳數 6~30 之芳基。又， Q^5 與 Q^6 、 Q^7 與 Q^8 雖以各自相同者為佳，亦可相異。又， $Q^9 \sim Q^{12}$ 以氫為佳。

$Q^1 \sim Q^{12}$ 所表示之烷基方面，可具有取代基，可為直鏈狀或具有分支。烷基較佳之具體例方面，可舉例如甲基、乙基、(n,i)-丙基、(n,i,sec,tert)-丁基、(n,i,neo,tert)-戊基等。

$Q^1 \sim Q^{12}$ 所表示之芳基可為單環或多環者，亦包含縮

合環或環集合。可具有取代基。Q¹~Q¹² 所表示之芳基方面，較佳為苯基、(o-,m-,p-) 甲苯基、苈基、茈基、暈苯基、(1-、及 2-) 萘基、蔥基、(o-,m-,p-) 聯苯基、三聯苯基、菲基等。

Q¹~Q¹² 所表示之胺基方面，雖可無取代，但以具有取代基較為佳，為烷基胺基、芳基胺基、芳烷基胺基等任一皆可。此等以具有總碳數 1~6 之脂肪族、及/或 1~4 環芳香族碳環為佳。具體上，可舉例如二甲基胺基、二乙基胺基、二丁基胺基、二苯基胺基、二甲苯基胺基、雙二苯基胺基、雙萘基胺基等。

Q¹~Q¹² 所表示之雜環基方面，可具有取代基，雜原子方面，如含 O,N,S 之 5 員或 6 員環之較佳為芳香族雜環基、及碳數 2~20 之縮合多環芳香族基等。芳香族雜環基及縮合多環芳香族雜環基方面，如噻噁基、呋喃基、吡咯基、吡啶基、喹啉基、喹噁啉基等。

Q¹~Q¹² 所表示之取代或無取代之碳數 1~20 之烯基方面，以至少於 1 個取代基上具有苯基之(1-、及 2-) 苯基烯基、(1,2-、及 2,2-) 二苯基烯基、(1,2,2,-) 三苯基烯基等為佳，但亦可為無取代之者。

Q¹~Q¹² 所表示之烷氧基、烷硫基方面，可具有取代基，以具有前述烷基者為佳。

Q¹~Q¹² 所表示之芳氧基、芳硫基方面，可具有取代基，以具有芳基者為佳，具體上，芳氧基為(o-,m-,p-) 苯氧基等，芳硫基為(o-,m-,p-) 苯硫基等。

$Q^1 \sim Q^{12}$ 所表示之芳烷基方面，可具有取代基，具體上為苄基、苯乙基等。

$Q^1 \sim Q^{12}$ 具有取代基時，特別係 $Q^1 \sim Q^4$ 以此等之取代基之中至少 2 個係芳基、胺基、雜環基、烯基及芳氧基之任一為佳，特佳為芳基。芳基、胺基、雜環基及烯基與前述之 $Q^1 \sim Q^4$ 相同。

此等取代基之 2 種以上可形成縮合環。又，可進一步經取代，此時較佳之取代基如同前述。

$Q^1 \sim Q^{12}$ 具有取代基時，特別以 $Q^1 \sim Q^4$ 之中至少該 2 種以上以具有上述取代基為佳。該取代位置無特別， $Q^1 \sim Q^4$ 為具有苯基者時，間、對、鄰位任一皆可。

前述式 (1) 中， $Q^1 \sim Q^8$ 之至少 1 個以上，進而 $Q^1 \sim Q^4$ 之至少 1 個以上以為取代或無取代之芳基為佳。

尤其丁省衍生物以前述式 (2) 所表示之者更佳。

前述式 (2) 中、 $Q^3 \sim Q^{12}$ 、 $Q^{101} \sim Q^{105}$ 、 $Q^{201} \sim Q^{205}$ 各自表示氫、取代或無取代之烷基、取代或無取代之芳基、取代或無取代之胺基、取代或無取代之烷氧基、取代或無取代之烷硫基、取代或無取代之芳氧基、取代或無取代之芳硫基、取代或無取代之烯基、取代或無取代之芳烷基或取代或無取代之雜環基，此等可為相同或相異者。 $Q^{101} \sim Q^{105}$ 、 $Q^{201} \sim Q^{205}$ 鄰接之 2 個以上可相互鍵結形成環。

此等基之具體例與前述式 (1) 中 Q^1 等相同。

前述式 (2) 中、 $Q^{101} \sim Q^{105}$ 及 $Q^{201} \sim Q^{205}$ 以氫、芳基、胺基、雜環基、芳氧基及烯基之任一為佳，特佳為芳

基，又，此等中至少 1 群中為芳基、胺基、雜環基及芳氧基之任一、特佳為具有芳基作為取代基。此等鄰接之 2 個以上可形成縮合環。芳基、胺基、雜環基及芳氧基之較佳型態方面，與前述 $Q^1 \sim Q^{12}$ 相同。

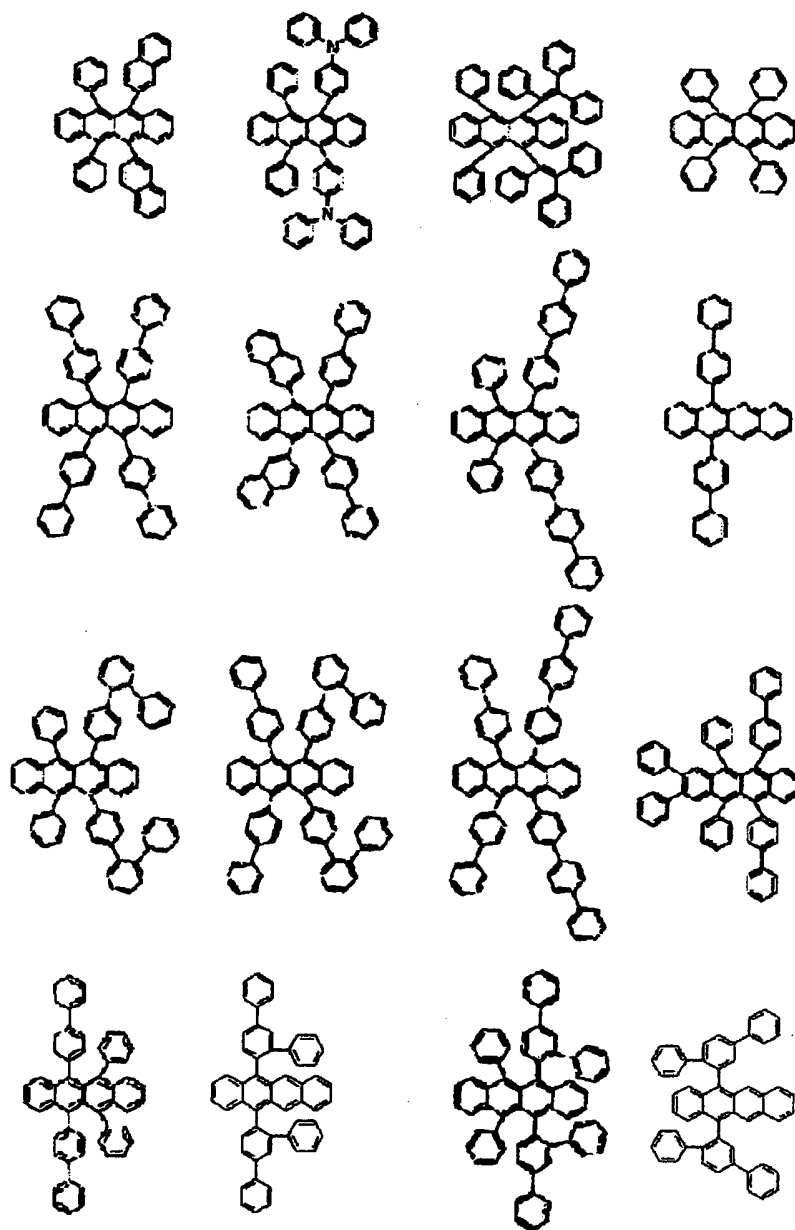
又， $Q^{101} \sim Q^{105}$ 與 $Q^{201} \sim Q^{205}$ 雖以各自相同為佳，但亦可相異。成為 $Q^{101} \sim Q^{105}$ 及 $Q^{201} \sim Q^{205}$ 之取代基的胺基方面，為烷基胺基、芳基胺基、芳烷基胺基等任一皆可。以具有總碳數 1~6 之脂肪族、及/或 1~4 環芳香族碳環為佳。具體上，可舉例如二甲基胺基、二乙基胺基、二丁基胺基、二苯基胺基、二甲苯基胺基、雙二苯基胺基、雙萘基胺基等。

形成之縮合環方面，舉例如茛、萘、蔥、菲、喹啉、異喹啉、quiquinosaline、吩嗪、吡啶、吲哚、咪唑、吩噻嗪、吩噻嗪、苯並噻唑、苯並噻吩、苯並呋喃、吡啶酮、苯並咪唑、香豆素、黃酮等。

Q^3 、 Q^4 、 $Q^9 \sim Q^{12}$ 尤以氫為佳。

本發明之一般式 (1) 所表示之芳香族化合物之具體例如以下所示，但本發明不限於此等例示之化合物。

[化4]



[電洞輸送層及電洞注入層]

電洞輸送層有助於對發光層之電洞注入，為輸送至發光區域為止之層，電洞移動度大，離子化能量一般小至 5.5 eV 以下。作為如此電洞輸送層，於更低電場強度時可使電洞輸送至發光層之材料為佳，且電洞之移動度，例如於外加 $10^4 \sim 10^6$ V/cm 之電場時，至少 10^{-4} $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$ 為

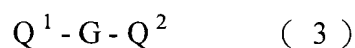
佳。

形成電洞輸送層之材料，僅為具有前述較佳性質者即可並無特別限制，可使用過去慣用於光導體材料中作為電洞之電荷輸送材料者、或自使用於有機 EL 元件之電洞輸送層之公知者中任意選擇。

作為具體例，可舉出三唑衍生物（參照美國專利 3,112,197 號說明書等），噁二唑衍生物（參照美國專利 3,189,447 號說明書等），咪唑衍生物（參照特公昭 37-16096 號公報等），聚芳基鏈烷衍生物（參照美國專利 3,615,402 號說明書，同第 3,820,989 號說明書，同第 3,542,544 號說明書，特公昭 45-555 號公報，同 51-10983 號公報，日本特開昭 51-93224 號公報，同 55-17105 號公報，同 56-4148 號公報，同 55-108667 號公報，同 55-156953 號公報，同 56-36656 號公報等），吡唑啉衍生物及吡唑啉-5-酮衍生物（參照美國專利第 3,180,729 號說明書，同第 4,278,746 號說明書，日本特開昭 55-88064 號公報，同 55-88065 號公報，同 49-105537 號公報，同 55-51086 號公報，同 56-80051 號公報，同 56-88141 號公報，同 57-45545 號公報，同 54-112637 號公報，同 55-74546 號公報等），伸苯基二胺衍生物（參照美國專利第 3,615,404 號說明書，特公昭 51-10105 號公報，同 46-3712 號公報，同 47-25336 號公報，同 54-119925 號公報等），芳基胺衍生物（參照美國專利第 3,567,450 號說明書，同第 3,240,597 號說明書，同第 3,658,520 號說明書

，同第 4,232,103 號說明書，同第 4,175,961 號說明書，同第 4,012,376 號說明書，特公昭 49-35702 號公報，同 39-27577 號公報，日本特開昭 55-144250 號公報，同 56-119132 號公報，同 56-22437 號公報，西德專利第 1,110,518 號說明書等），胺基取代芳基丙烯酸芳烴衍生物（參照美國專利第 3,526,501 號說明書等），噁唑衍生物（美國專利第 3,257,203 號說明書等所揭示者），苯乙烯基蔥衍生物（參照日本特開昭 56-46234 號公報等），芴酮衍生物（參照日本特開昭 54-110837 號公報等），脞衍生物（參照美國專利第 3,717,462 號說明書，日本特開昭 54-59143 號公報，同 55-52063 號公報，同 55-52064 號公報，同 55-46760 號公報，同 57-11350 號公報，同 57-148749 號公報，日本特開平 2-311591 號公報等），二苯乙烯衍生物（參照日本特開昭 61-210363 號公報，同第 61-228451 號公報，同 61-14642 號公報，同 61-72255 號公報，同 62-47646 號公報，同 62-36674 號公報，同 62-10652 號公報，同 62-30255 號公報，同 60-93455 號公報，同 60-94462 號公報，同 60-174749 號公報，同 60-175052 號公報等），矽氮烷衍生物（美國專利第 4,950,950 號說明書），聚矽烷系（日本特開平 2-204996 號公報），苯胺系共聚物（日本特開平 2-282263 號公報），導電性高分子寡聚物（特別為噻吩寡聚物）等。

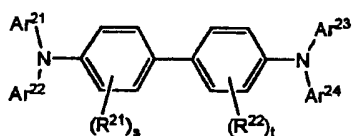
較佳為可使用下述式（3）所示材料。



式(3)中、 Q^1 及 Q^2 為至少具有1個三級胺之部位， G 為連結基。

更佳為以下述一般式所示之胺衍生物。

[化5]



上述一般式中， $Ar^{21} \sim Ar^{24}$ 為取代或無取代之核碳數6~50之芳香族環、或取代或無取代之核原子數5~50之雜芳香族環。 R^{21} 、 R^{22} 為取代基， s 、 t 各自為0~4之整數。 Ar^{21} 及 Ar^{22} 、 Ar^{23} 及 Ar^{24} 各自可相互鍵結形成環狀構造。 R^{21} 及 R^{22} 亦各自可相互鍵結形成環狀構造。

$Ar^{21} \sim Ar^{24}$ 之取代基、及 R^{21} 、 R^{22} 為取代或無取代之核碳數6~50之芳香族環、取代或無取代之核原子數5~50之雜芳香族環、碳數1~50之烷基、碳數1~50之烷氧基、碳數1~50之烷基芳基、碳數1~50之芳烷基、苯乙烯基、核碳數6~50之芳香族環或以核原子數5~50之雜芳香族環所取代之胺基、以核碳數6~50之芳香族環或核原子數5~50之雜芳香族環取代之胺基所取代之核碳數6~50之芳香族環或核原子數5~50之雜芳香族環。

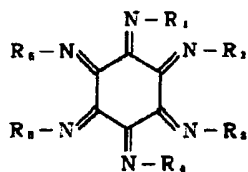
進一步為幫助電洞注入，在電洞輸送層外，可另外設置電洞注入層。電洞注入層之材料可使用與電洞輸送層相

同之材料，但以使用吡啶化合物（特開昭 63-295695 號公報等所揭示者）、芳香族第三級胺化合物及苯乙烯胺化合物（美國專利第 4,127,412 號說明書、特開昭 53-27033 號公報、同 54-58445 號公報、同 54-149634 號公報、同 54-64299 號公報、同 55-79450 號公報、同 55-144250 號公報、同 56-119132 號公報、同 61-295558 號公報、同 61-98353 號公報、同 63-295695 號公報等作參考）、尤其以芳香族第三級胺化合物為佳。

又，美國專利第 5,061,569 號所記載之分子內具有 2 個縮合芳香族環，可例舉例如，4,4'-雙（N-（1-萘基）-N-苯基胺基）聯苯基（以下簡稱為 NPD），又日本特開平 4-308688 號公報所記載之三苯基胺單位連接成 3 個星爆型之 4,4',4''-三（N-（3-甲基苯基）-N-苯基胺基）三苯基胺（以下簡稱為 MTDATA）等。

此外亦可使用在專利第 03571977 號所開示之以下述一般式表示之含氮雜環衍生物。

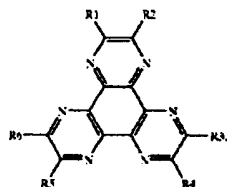
[化6]



上述一般式中、R₁~R₆ 表示取代或無取代之烷基、取代或無取代之芳基、取代或無取代之芳烷基、取代或無取代之雜環基之任一。但，R₁~R₆ 可為相同或相異。又，R₁ 與 R₂，R₃ 與 R₄、R₅ 與 R₆ 或 R₁ 與 R₆，R₂ 與 R₃、R₄ 與

R₅ 可形成縮合環。進一步，亦可使用在 US 2004/113547 A1 所揭示之下述一般式之化合物。

[化7]



上述一般式中、R¹~R⁶ 為取代基，較佳為氰基、硝基、磺醯基、羰基、三氟甲基、鹵素等之電子吸引基。

又，芳香族二次甲基系化合物外，p 型 Si、p 型 SiC 等無機化合物亦可使用作為電洞注入層之材料。

電洞注入層、電洞輸送層係將上述化合物，以例如，真空蒸鍍法，旋轉塗佈法，鑄模法，LB 法等公知方法施以薄膜化而可形成。作為電洞注入層、電洞輸送層之膜厚並無特別限定，一般為 5 nm~5 μm。此電洞注入層、電洞輸送層於電洞輸送區域中若含有上述化合物，則可藉由上述材料之一種或二種以上所成一層來組成，與該電洞注入層、電洞輸送層為不同種之化合物所成之電洞注入層、電洞輸送層予以層合者亦可。

又，雖然有機半導體層為電洞輸送層之一部分，此為幫助對發光層之電洞注入或電子注入之層，以具有 10⁻¹⁰ S/cm 以上之導電率者為佳。作為如此有機半導體層之材料，可使用含噻吩寡聚物或日本特開平 8-193191 號公報所揭示之含芳基胺寡聚物等之導電性寡聚物，含芳基胺樹狀聚合物等之導電性樹狀聚合物等。

[電子注入・輸送層（電子輸送區域）]

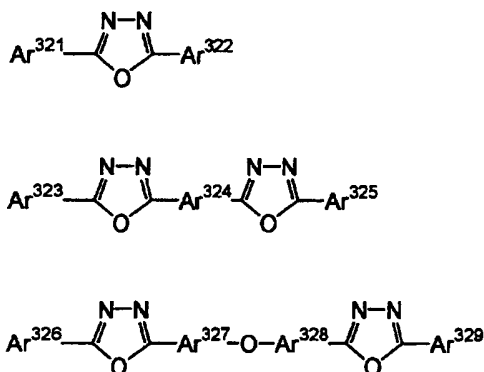
有機發光媒體層之陰極側可更層合電子注入・輸送層。電子注入・輸送層為對發光媒體層之電子注入有幫助之層，電子移動度大。電子輸送層可在數 nm~數 μm 之膜厚適宜選擇，但特別係膜厚為厚時，為避免電壓上昇，在外加 $10^4 \sim 10^6$ V/cm 之電場時，電子移動度以至少 10^{-5} cm^2/Vs 以上為佳。

電子注入・輸送層所用之材料方面，以 8-羥基喹啉、及其衍生物之金屬錯合物或具有含氮雜環之化合物為佳。

作為上述 8-羥基喹啉或其衍生物之金屬錯合物之具體例，可使用含有羥基喹啉（oxine）（一般為 8-喹啉酚或 8-羥基喹啉）之嵌合物之金屬嵌合物氧化物類化合物，如可使用中心金屬具有 Al 之 Alq 作為電子注入・輸送層。

另外噁二唑衍生物方面，可舉例如以下各一般式所表示之電子傳遞化合物。

[化8]



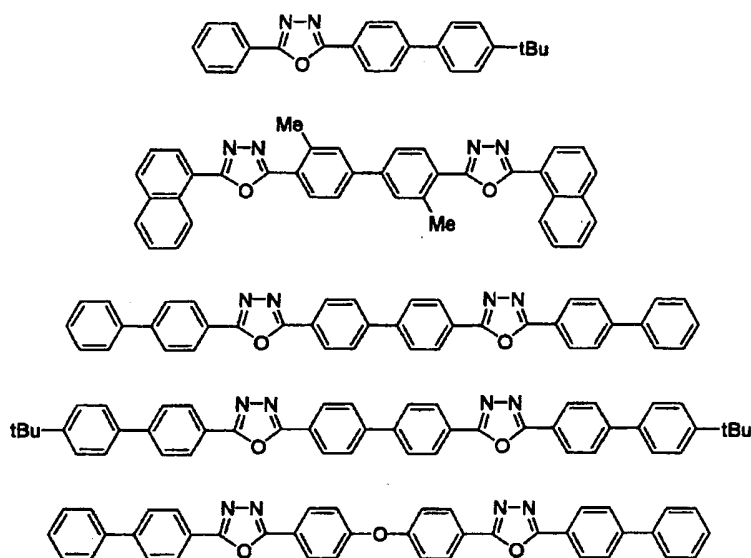
上述各一般式中， Ar^{321} ， Ar^{322} ， Ar^{323} ， Ar^{325} ， Ar^{326}

， Ar^{329} 各自為取代或無取代之芳基，各自可相同或相異。
 又 Ar^{324} ， Ar^{327} ， Ar^{328} 表示取代或無取代之伸芳基，各自可相同或相異。

其中作為芳基可舉出苯基、聯苯基、蔥基、茱基、茈基。又、伸芳基方面可舉伸苯基、伸萘基、伸聯苯基、伸蔥基、伸茱基、伸茈基等。又取代基可舉例如碳數 1~10 之烷基、碳數 1~10 之烷氧基或氰基等。此電子傳遞化合物以薄膜形成性之者為佳。

上述電子傳遞性化合物之具體例，可舉例如下述式所表示之化合物。

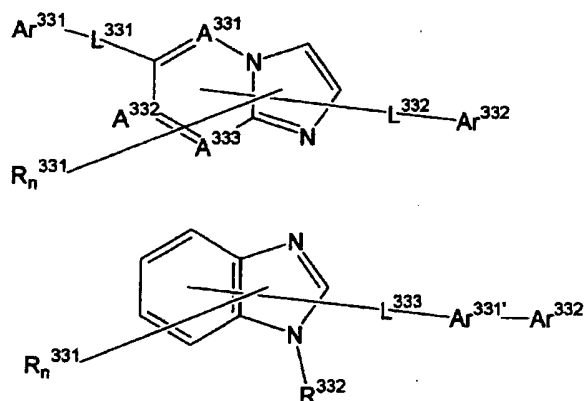
[化9]



Me 表示甲基、Bu 表示丁基。

下述各一般式所表示之含氮雜環衍生物

[化10]



上述各一般式中、 $A^{331} \sim A^{333}$ 為氮原子或碳原子。

R^{331} 及 R^{332} 為取代或無取代之碳數 6~60 之芳基、取代或無取代之碳數 3~60 之雜芳基、碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之鹵烷基或碳數 1~20 之烷氧基， n 為 0~5 之整數， n 為 2 以上之整數時，複數之 R^{331} 可互為相同或相異。

又，鄰接之複數之 R^{331} 基彼此可相互鍵結，形成取代或未取代之碳環式脂肪族環、或取代或未取代之碳環式芳香族環。

Ar^{331} 為取代或無取代之碳數 6~60 之芳基、或取代或無取代之碳數 3~60 之雜芳基。

$Ar^{331'}$ 為取代或無取代之碳數 6~60 之伸芳基、或取代或無取代之碳數 3~60 之雜伸芳基。

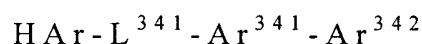
Ar^{332} 為氫原子、碳數 1~20 之烷基、碳數 1~20 之鹵烷基、碳數 1~20 之烷氧基、取代或無取代之碳數 6~60 之芳基、或取代或無取代之碳數 3~60 之雜芳基。

但， Ar^{331} 、 Ar^{332} 之任一者為取代或無取代之碳數 10

~ 60 之縮合環基、或取代或無取代之碳數 3~ 60 之雜縮合環基。

L^{331} 、 L^{332} 及 L^{333} 各自為單鍵、取代或無取代之碳數 6~ 60 之縮合環、取代或無取代之碳數 3~ 60 之雜縮合環或取代或無取代之伸苳基。

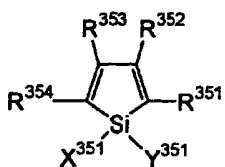
一種以特開 2004-002297 號公報所示之下述式所示之含氮雜環衍生物



上述式中、HAr 為取代或無取代之碳數 3~ 40 之含氮雜環， L^{341} 為單鍵、取代或無取代之碳數 6~ 60 之伸芳基、取代或無取代之碳數 3~ 60 之雜伸芳基或取代或無取代之伸苳基， Ar^{341} 為取代或無取代之碳數 6~ 60 之 2 價之芳香族烴基， Ar^{342} 為取代或無取代之碳數 6~ 60 之芳基或取代或無取代之碳數 3~ 60 之雜芳基。

特開平 09-087616 所示之以下述一般式表示之矽雜環戊二烯衍生物

[化11]

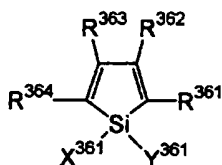


上述一般式中、 X^{351} 及 Y^{351} 係各自獨立，碳數 1~6 之飽和或不飽和之烴基、烷氧基、烯基氧基、炔基氧基、羥

基、取代或無取代之芳基、取代或無取代之雜環或 X^{351} 與 Y^{351} 鍵結形成飽和或不飽和之環之構造， $R^{351} \sim R^{354}$ 係各自獨立，為氫、鹵素、取代或無取代之碳數 1~6 之烷基、烷氧基、芳氧基、全氟烷基、全氟烷氧基、胺基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、偶氮基、烷基羰基氧基、芳基羰基氧基、烷氧基羰基氧基、芳氧基羰基氧基、亞磺醯基、磺醯基、硫烷基、甲矽烷基、胺甲醯基、芳基、雜環基、烯基、炔基、硝基、甲醯基、亞硝基、甲醯氧基、異氰基、氰酸酯基、異氰酸酯基、硫異氰酸酯基、異硫異氰酸酯基或氰基或鄰接時，取代或無取代之環為縮合之構造。

特開平 09-194487 所示之下述式所表示之矽雜環戊二烯衍生物

[化12]

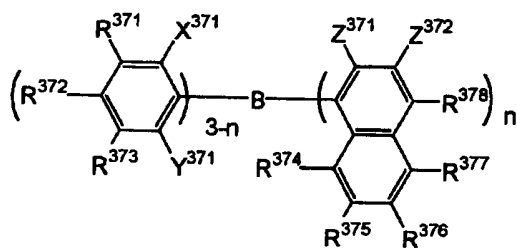


上述式中、 X^{361} 及 Y^{361} 係各自獨立，為碳數 1~6 之飽和或不飽和之烴基、烷氧基、烯基氧基、炔基氧基、取代或無取代之芳基、取代或無取代之雜環或 X^{361} 與 Y^{361} 鍵結形成飽和或不飽和之環之構造， $R^{361} \sim R^{364}$ 係各自獨立，為氫、鹵素、取代或無取代之碳數 1~6 之烷基、烷氧基、芳氧基、全氟烷基、全氟烷氧基、胺基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、偶氮基、烷基羰基氧基、芳基羰基氧基、烷氧基羰基氧基、芳氧基羰基氧基、

亞磺醯基、磺醯基、硫烷基、甲矽烷基、胺甲醯基、芳基、雜環基、烯基、炔基、硝基、甲醯基、亞硝基、甲醯氧基、異氰基、氰酸酯基、異氰酸酯基、硫異氰酸酯基、異硫異氰酸酯基、或氰基或鄰接時，取代或無取代之環為縮合之構造（但， R^{361} 及 R^{364} 為苯基時， X^{361} 及 Y^{361} 不為烷基及苯基， R^{361} 及 R^{364} 為噻吩基時，不同時滿足 X^{361} 及 Y^{361} 為一價烴基、 R^{362} 及 R^{363} 為烷基、芳基、烯基或 R^{362} 與 R^{363} 鍵結形成環之脂肪族基的構造， R^{361} 及 R^{364} 為甲矽烷基時， R^{362} 、 R^{363} 、 X^{361} 及 Y^{361} 係各自獨立，不為碳數 1~6 之一價烴基或氫原子，在 R^{361} 及 R^{362} 苯環為縮合構造時， X^{361} 及 Y^{361} 不為烷基及苯基。

特再第 2000-040586 號公報所示之以下述一般式表示之硼烷衍生物

[化13]

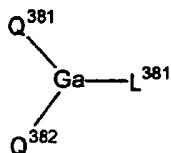


上述一般式中、 $R^{371} \sim R^{378}$ 及 Z^{372} 係各自獨立，表示氫原子、飽和或不飽和之烴基、芳香族基、雜環基、取代胺基、取代氧硼基、烷氧基或芳氧基， X^{371} 、 Y^{371} 及 Z^{371} 係各自獨立，表示飽和或不飽和之烴基、芳香族基、雜環基、取代胺基、烷氧基或芳氧基， Z^{371} 與 Z^{372} 之取代基可相互鍵結形成縮合環， n 為 1~3 之整數， n 為 2 以上時，

Z^{371} 可為相異。但，不包含 n 為 1、 X^{371} 、 Y^{371} 及 R^{372} 為甲基， R^{378} 為氫原子或取代氧硼基之情況及 n 為 3， Z^{371} 為甲基之情況。

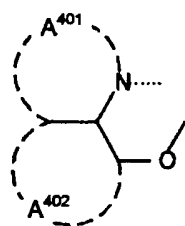
特開平 10-088121 所示之下述一般式所示之化合物

[化14]



上述一般式中、 Q^{381} 及 Q^{382} 係各自獨立，表示下述式所示之配位基， L^{381} 表示鹵素原子、取代或未取代之烷基、取代或未取代之環烷基、取代或未取代之芳基、取代或未取代之雜環基、 $-OR^{391}$ (R^{391} 為氫原子、取代或未取代之烷基、取代或未取代之環烷基、取代或未取代之芳基或取代或未取代之雜環基、或 $-O-Ga-Q^{391}$ (Q^{392}) (Q^{391} 及 Q^{392} 與 Q^{381} 及 Q^{382} 相同意思) 所示之配位基。

[化15]



上述式中、環 A^{401} 及 A^{402} 為相互鍵結之取代或未取代之芳基環或雜環構造。

舉例形成上述式之配位基的環 A^{401} 及 A^{402} 之取代基的具體例，如氟、溴、碘、氟之鹵素原子、甲基、乙基、丙基、丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、戊基、己基、庚基、

辛基、十八烷基、三氟甲基等之取代或未取代之烷基、苯基、萘基、3-甲基苯基、3-甲氧基苯基、3-氟苯基、3-三氟甲基苯基、3-三氟甲基苯基、3-硝基苯基等之取代或未取代之芳基、甲氧基、n-丁氧基、tert-丁氧基、三氟甲氧基、三氟乙氧基、五氟丙氧基、2,2,3,3-四氟丙氧基、1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙氧基、6-(全氟乙基)己基氧基等之取代或未取代之烷氧基、苯氧基、p-硝基苯氧基、p-tert-丁基苯氧基、3-氟苯氧基、五氟苯基、3-三氟甲基苯氧基等之取代或未取代之芳氧基、甲基硫基、乙基硫基、tert-丁基硫基、己基硫基、辛基硫基、三氟甲基硫基等之取代或未取代之烷硫基、苯硫基、p-硝基苯硫基、p-tert-丁基苯硫基、3-氟苯硫基、五氟苯硫基、3-三氟甲基苯硫基等之取代或未取代之芳硫基、氰基、硝基、胺基、甲基胺基、二乙基胺基、乙基胺基、二乙基胺基、二丙基胺基、二丁基胺基、二苯基胺基等單或二取代胺基、雙(乙醯氧甲基)胺基、雙(乙醯氧乙基)胺基、雙(乙醯氧丙基)胺基、雙(乙醯氧丁基)胺基等乙醯基胺基、羥基、矽氧基、乙醯基、甲基胺甲醯基、二甲基胺甲醯基、乙基胺甲醯基、二乙基胺甲醯基、丙基胺甲醯基、丁基胺甲醯基、苯基胺甲醯基等胺甲醯基、羧酸基、磺酸基、醯亞胺基、環戊基、環己基等環烷基、苯基、萘基、聯苯基、蒽基、菲基、芴基、芘基等芳基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、噻嗪基、三嗪基、吡啶滿基、喹啉基、吡啶基、吡咯烷基、二噁烷基、哌啶基、嗎啉二基、哌嗪基、吡啶基、呋喃基、硫苯基

、噁唑基、噁二唑基、苯並噁唑基、噻唑基、噻二唑基、苯並噻唑基、三唑基、咪唑基、苯並咪唑基等雜環基等。又，以上之取代基彼此可鍵結形成 6 員芳基環或雜環。

於本發明之較佳形態中，於輸送電子之區域或陰極與有機層之界面區域，有含有還原性摻雜劑之元件。其中，還原性摻雜劑表示可還原電子輸送性化合物之物質。因此，為具有一定還原性者，可使用各種物質，例如，至少一種選自鹼金屬、鹼土類金屬、稀土類金屬、鹼金屬之氧化物、鹼金屬之鹵化物、鹼土類金屬之氧化物、鹼土類金屬之鹵化物、稀土類金屬之氧化物或稀土類金屬之鹵化物、鹼金屬之有機錯合物、鹼土類金屬之有機錯合物，稀土類金屬之有機錯合物所成群之物質為佳。

又，更具體而言偏好之還原性摻雜劑，功函數以 2.9 eV 以下為佳。可舉出至少一種選自 Na (功函數：2.36 eV)，K (功函數：2.28 eV)，Rb (功函數：2.16 eV) 及 Cs (功函數：1.95 eV) 所成群之鹼金屬或，至少一種選自 Ca (功函數：2.9 eV)，Sr (功函數：2.0~2.5 eV)，及 Ba (功函數：2.52 eV) 所成群之一種鹼土類金屬。其中，更佳之還原性摻雜劑為至少一種選自 K、Rb 及 Cs 所成群之鹼金屬，更佳為 Rb 或 Cs，最佳為 Cs。該等鹼金屬，特別為還原能力高，可藉由對電子注入域之較少量添加，進而提高有機 EL 元件中發光亮度或長壽命化。又，作為功函數在 2.9 eV 以下之還原性摻雜劑，以組合該等 2 種以上之鹼金屬為佳，特別為含有 Cs 之組合，例如，Cs

與 Na、Cs 與 K、Cs 與 Rb 或 Cs 與 Na 與 K 之組合為佳。藉由含有 Cs 之組合，可使還原能力有效發揮，藉由對電子注入層之添加，可提高有機 EL 元件中發光亮度及長壽命化。

本發明中可在陰極與有機層之間進而設置以絕緣體或半導體所組成之電子注入層。此時，可有效防止電流之漏出，提高電子注入性。作為如此絕緣體，以使用至少一種選自鹼金屬硫屬化合物、鹼土類金屬硫屬化合物、鹼金屬之鹵化物及鹼土類金屬之鹵化物所成群之金屬化合物為佳。電子注入層若為以該等鹼金屬硫屬化合物等組成時，可更提高電子注入性，故較佳。具體而言，作為較佳之鹼金屬硫屬化合物，可舉出 Li_2O 、 LiO 、 Na_2S 、 Na_2Se 及 NaO ，作為較佳之鹼土類金屬硫屬化合物，可舉出 CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BaS 及 CaSe 。又，較佳之鹼金屬之鹵化物方面，可例舉如 LiF 、 NaF 、 KF 、 LiCl 、 KCl 及 NaCl 等。又，較佳之鹼土類金屬之鹵化物方面，可舉出 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 及 BeF_2 之氟化物或氟化物以外之鹵化物。

又，組成電子注入層之半導體方面，可舉出至少含有 Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、Sb 及 Zn 之一種元素的氧化物、氮化物或氧化氮化物等之單獨一種或二種以上之組合。又，組成電子注入層之無機化合物，以微結晶或非晶質之絕緣性薄膜為佳。電子注入層若為以該等絕緣性薄膜所組成，可形成更均質的薄膜，而可減少黑斑等像素之缺陷。此外，作為如此無機化

合物，可舉出上述鹼金屬硫屬化合物、鹼土類金屬硫屬化合物、鹼金屬之鹵化物及鹼土類金屬之鹵化物等。

[陰極]

作為陰極，為使電子注入電子注入・輸送層或發光層使用功函數小的（4 eV 以下）金屬、合金、導電性化合物及該等之混合物作為電極物質者。作為如此電極物質之具體例，可舉出鈉、鈉・鉀合金、鎂、鋰、鎂・銀合金、鋁/氧化鋁、鋁・鋰合金、銦、稀土類金屬等。

陰極可藉由將該等電極物質予以蒸鍍或濺鍍等之方法使之形成薄膜而製作。

在此，係上面發光型或頂發光型的有機 EL 元件時，陰極之光透過率相對於從發光層之發光為比 10% 大為佳。

又，作為陰極之薄片電阻以數百 Ω/\square 以下為佳，膜厚一般為 10 nm ~ 1 μm ，較佳為 50 ~ 200 nm。

[絕緣層]

有機 EL 元件為於超薄膜外加電場時，易於產生漏出或短路所造成之像素缺陷。欲預防此缺陷，在一對電極間插入絕緣性之薄膜層為佳。

作為絕緣層所使用之材料方面，可舉出氧化鋁、氟化鋰、氧化鋰、氟化銫、氧化銫、氧化鎂、氟化鎂、氧化鈣、氟化鈣、氟化銫、碳酸銫、氮化鋁、氧化鈦、氧化矽、氧化銻、氮化矽、氮化硼、氧化鋇、氧化鈮、氧化釩等。

亦可使用此等之混合物或層合物。

本發明亦提供由前述有機化合物材料與有機溶劑所成之有機電致發光元件中，形成各有機薄膜層、如發光層用之塗佈膜形成油墨及薄膜形成方法。

本發明之塗佈膜形成油墨係由含前述有機化合物材料之有機溶劑溶液分散液所成者。

本發明之前述有機化合物材料溶解所用之有機溶劑方面，可舉例如二氯甲烷、二氯乙烷、氯仿、四氯化碳、四氯乙烷、三氯乙烷等之鹵素系烴系溶劑或二丁基醚、四氫呋喃、二噁烷等之醚系溶劑、甲醇或乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、辛醇、壬醇、環己醇、甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、乙二醇、苧基醇等之醇系溶劑、苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、二乙基苯、四氫化萘、丁基苯、十二烷苯、苯甲醚、氯苯、二氯苯、氯甲苯等之烷基、烷氧基、可具有鹵素之芳香族系溶劑、己烷、辛烷、癸烷等之烴系溶劑、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯等之酯系溶劑、甲基丁基酮、環己酮、環庚酮、環戊酮、環辛酮等酮系溶劑、二甲基甲醯胺等醯胺系溶劑、二甲基亞砷等。其中，以鹵素系烴系溶劑或烴系溶劑、芳香族系溶劑、醚系溶劑、酮系溶劑、醯胺系溶劑為佳。又，此等溶劑可單獨或複數混合使用。又，可使用之溶劑不限於此等。

藉由使用本發明之塗佈膜形成油墨，可容易地形成有機 EL 元件中之各有機薄膜層，如使發光層等經由各種濕式法，如旋轉塗佈法、浸漬法、澆鑄法、輥塗法、流塗法

、噴墨法等，簡易形成。

本發明之塗佈膜形成油墨可因應必要，為提升製膜性、防止膜之針孔等，使用適當黏著性樹脂或各種添加劑。

黏著性樹脂方面，如聚乙烯吡啶樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚酯樹脂、聚芳酯樹脂、縮丁醛樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚乙烯乙縮醛樹脂、二苯二甲酸二烯丙酯樹脂、丙烯酸樹脂、甲基丙烯酸樹脂、苯酚樹脂、環氧樹脂、矽樹脂、聚砒樹脂、尿素樹脂、聚醯胺樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、聚砒樹脂、聚甲基（甲基）丙烯酸酯樹脂、纖維素等絕緣性樹脂及彼等共聚合物、聚-N-乙炔吡啶、聚矽烷等光導電性樹脂、聚噻吩、聚吡咯等導電性樹脂。此等可混合1種或2種以上作為單獨或共聚合物聚合物使用。

以含有同時與上述黏著性樹脂經由熱處理或光照射等處理而硬化，使前述有機化合物材料固定化之成分，即可交聯之單體或聚合物等成分為佳。尤其，考量於後步驟之耐熱性時，以使用可硬化之樹脂組成物為佳。具體上，如作為基材樹脂，可舉例具有羥基、羧基、烷氧基、醯胺基等官能基之丙烯酸樹脂、矽樹脂等。進一步，可使用令此等可交聯之聚合物成分藉由光照射或加熱處理而硬化用之交聯劑、光起始劑。具體上，交聯劑方面，可使用羥甲基化蜜胺等蜜胺衍生物，又，光起始劑方面可使用重鉻酸鹽、雙疊氮化合物、自由基系起始劑、陽離子系起始劑、陰離子系起始劑等。又，可混合數種此等光起始劑，或與其他增感劑組合使用。

又，各種添加劑方面，可舉例如抗氧化劑、紫外線吸收劑、可塑劑等。

本發明之塗佈膜形成油墨之濃度方面，雖因前述有機化合物材料之構造或分子量而異，為 0.1~15 質量%、更具體地以 0.3~10 質量%左右之溶液為佳。前述有機化合物材料在溶劑以外的成分中、以使用 50 質量%以上為佳。

[有機 EL 元件之製作例]

由以上例舉之材料及形成方法可形成陽極，發光層，因應需要形成電洞注入、電洞輸送層、電子注入層及電子輸送層，進而藉由陰極之形成可製作有機 EL 元件。又由陰極至陽極，或與此相反順序亦可製作出有機 EL 元件。

以下，記載有關在透光性基板上依照順序設置陽極/電洞輸送層/發光層/電子輸送層/陰極之構成的有機 EL 元件之製作例。

首先，於適當透光性基板上使陽極材料所成薄膜成為 1 μm 以下，較佳為 10~200 nm 之範圍之膜厚之方式，以蒸鍍或濺鍍等之方法來形成以製作陽極。接著，在此陽極上設置電洞輸送層。電洞輸送層之形成如前述，可以真空蒸鍍法、旋轉塗佈法、鑄模法、LB 法等之方法進行，而就可易於獲得均質膜且難以發生針孔等之觀點來看，以藉由真空蒸鍍法形成為佳。在藉由真空蒸鍍法來形成電洞輸送層之情形，其蒸鍍條件因使用之化合物（電洞輸送層之

材料)，為目的之電洞輸送層之結晶結構或再結合結構等而異，但一般在蒸鍍源溫度 $50 \sim 450^{\circ}\text{C}$ ，真空度 $10^{-7} \sim 10^{-3}$ 托耳，蒸鍍速度 $0.01 \sim 50 \text{ nm/秒}$ ，基板溫度 $-50 \sim 300^{\circ}\text{C}$ ，膜厚 $5 \text{ nm} \sim 5 \text{ }\mu\text{m}$ 之範圍作適宜選擇為佳。

接著，於電洞輸送層上設置發光層。發光層之形成，亦可使用所期望之有機發光材料藉由真空蒸鍍法、濺鍍、旋轉塗佈法、鑄模法等之方法使有機發光材料薄膜化而形成，但以易於獲得均質膜，且針孔難以發生等之觀點來看，藉由真空蒸鍍法所形成者為佳。在藉由真空蒸鍍法形成發光層之情況下，其蒸鍍條件依使用之化合物而不同，但一般可由與電洞輸送層相同之條件範圍中選出。

其次，於此發光層上設置電子輸送層。與電洞輸送層，發光層同樣地，若必須得到均質膜，以真空蒸鍍法形成為佳。蒸鍍條件可由與電洞輸送層，發光層同樣之條件範圍中選擇。

最後層合陰極。

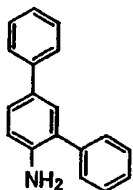
陰極由金屬所構成，故可使用蒸鍍法、濺鍍。但欲保護底層之有機物層，防止於製膜時之損傷以真空蒸鍍法為佳。

至此所記載之有機 EL 元件之製作係於一次真空吸收下由陽極至陰極進行一貫製作為佳。

又，本發明之有機 EL 元件之各層形成方法並不特別限定。可使用先前技術之真空蒸鍍法、分子線蒸鍍法、旋轉塗佈法、浸漬法、澆鑄法、棒塗法、輥塗法等形成方法

氫環境下，於下述式（4）

[化17]



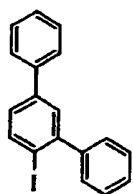
(4)

所表示之 2,4-二苯基苯胺 24.5g 中加入 3 莫耳/L 之鹽酸水溶液 300 毫升，以油浴加熱至 60℃，攪拌 4 小時，得到白色懸濁液之 2,4-二苯基苯胺之鹽酸鹽。將此白色懸濁液以食鹽-冰浴冷卻至 5℃ 以下，在攪拌下、使亞硝酸鈉 8.27g 溶於水 60 毫升之溶液花 30 分鐘滴下。此時，注意不使液溫超過 10℃。將生成之紅褐色溶液在 5℃ 進一步攪拌 1 小時，調製重氮鹽溶液。

在燒杯中調製使碘化鉀 60g 溶於水 180 毫升之溶液，此中，攪拌下，將上述重氮鹽溶液花費 30 分鐘慢慢進行添加。到壓制住氮氣體產生為止進一步攪拌 30 分鐘後，加入二氯甲烷 200 毫升，令生成物溶解。

添加少量亞硫酸氫鈉，使副生之碘分解後，將有機層分離，依序以碳酸鈉水溶液、水進行洗淨，以硫酸鎂進行乾燥。使二氯甲烷等以減壓餾去，以管柱層析進行純化，得到下述式（5）

[化18]

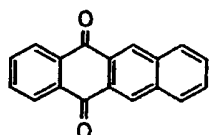


(5)

所表示之 2,4-二苯基碘化苯 29.4g (收率 82.5 莫耳%)。接著，氬環境下、將 2,4-二苯基碘化苯 27.4g 溶於脫水甲苯 180 毫升與脫水醚 60 毫升中，在乾冰-丙酮浴冷卻至 -45°C 。於其中，使 2.44 莫耳/L 之 n-丁基鋰-n-己烷溶液 31 毫升花費 15 分鐘滴下，使溫度緩慢上升至 -10°C ，再攪拌 1 小時。

於其中，將下述式 (6)

[化19]



(6)

所表示之 5,12-丁省醌 7.75g 花費 30 分鐘少量慢慢添加，之後，緩慢上升至室溫，再攪拌 5 小時。

以冰水冷卻至 0°C ，滴下甲醇 60 毫升。濾取生成之粉末，以冷甲醇進行數次洗淨，進行真空乾燥，得到白色粉末。添加甲苯 200 毫升，進行 1 小時加熱，懸洗，冷卻至室溫。進行過濾、冷甲苯洗淨、真空乾燥，得到二醇體 (含羥基之化合物) 白色粉末 15.1g (收率 69.8 莫耳%)。將所得之二醇體之白色粉末取出 0.6g，令其為 B-3。

以下反應係在將具備氫吹入管之燒瓶以錫箔遮光而實施。前於前述二醇體（含羥基之化合物）14.42g 加入脫氣之四氫呋喃（THF）450 毫升，邊吹入氫邊在室溫攪拌，溶解。之後，以油浴加溫至 40℃。於此令二氯化錫·2 水合物 45.1g 之濃鹽酸水 150 毫升溶液花費 90 分鐘滴下。其後使油浴溫度上升至 70℃，迴流下再攪拌 2 小時，冷卻至室溫後得到反應液。

將 2L 燒杯以錫箔遮光，加入蒸餾水 1L，使氫氣流動而脫氣。於此中添加前述反應液，攪拌 30 分鐘。濾取析出之黃色粉末，再度加入蒸餾水 1L 中，進行攪拌·洗淨。再濾出，以甲醇充分洗淨後，進行真空乾燥。將此以吹入氫的脫氣丙酮 250 毫升於 70℃ 進行加熱迴流邊以懸濁狀態進行洗淨、濾取，所濾取固相藉由真空乾燥，得到目的丁省衍生物之帶橙色之黃色粉末 12.70g（收率 92.7 莫耳 %）。

此化合物為 A-1。

使 A-1 以 320~340℃、 5×10^{-4} Pa 進行昇華純化所得之化合物為 A-2。

接著，使 A-2 以 320~340℃、 5×10^{-4} Pa 再度昇華純化，所得之化合物為 A-3。A-3 之二醇體濃度為檢測界限以下。

分析皆以高效液相層析儀（HPLC）進行。

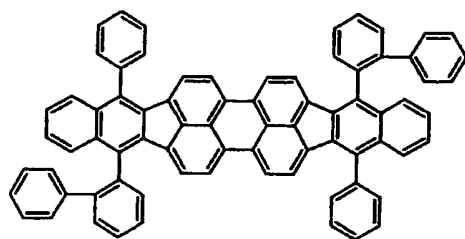
[實施例 1/有機 EL 元件之壽命試驗]

於 25 mm×75 mm×0.7 mm 尺寸之玻璃基板上，設置膜厚 130 nm 之銻錫氧化物所成之透明電極。使此玻璃基板在異丙基醇中進行超音波洗淨 5 分鐘後，進行 UV 臭氧洗淨 30 分鐘，於真空蒸鍍裝置設置此基板。

於該基板，首先，作為電洞注入層，將 N,N'-雙[4-(N,N-二苯基氨基)苯基-1-基]-N,N'-二苯基-4,4'-聯苯胺蒸鍍為 60 nm 之厚度後，於其上，作為電洞輸送層，再蒸鍍 N、N'-雙[4'-{N-(萘基-1-基)-N-苯基}氨基聯苯基-4-基]-N-苯基胺為 10 nm 之厚度。

接著，作為有機發光層，使作為主體材料的丁省衍生物的前述化合物 (A-3) 與作為摻雜之 perifuranthene 衍生物的下述式 (7)

[化20]



(7)

所表示之化合物 (C-1) 以 (A-3) : (C-1) 之質量比 40 : 0.4 同時蒸鍍為 40 nm 之厚度。

接著，作為電子輸送層，將 1-[4-[10-(萘-2-基)蔥-9-基]-苯基]-2-苯基-1H-苯咪唑蒸鍍為 30 nm 之厚度。

接著使氟化鋰蒸鍍為 1 nm 之厚度，再將鋁蒸鍍為 150 nm 之厚度。此鋁/氟化鋰之層係作為陰極。如此一來製作出本發明之有機 EL 元件。

於所得之元件進行通電試驗，以電流密度 10 mA/cm^2 ，可得驅動電壓 4.4 V 、發光亮度 1072 cd/m^2 之紅色發光，色度座標為 $(0.67, 0.33)$ 、發光效率為 10.7 cd/A 。又，進行在初期亮度 10000 cd/m^2 之直流的連續通電試驗，到達初期亮度之 80% 時的驅動時間為 2000 小時。

[實施例 2]

除使用於 A-3 添加 B-3 之材料以外與實施例 1 同樣地製作本發明之有機 EL 元件。此時之二醇體濃度為 0.04 質量%。

於所得之元件進行通電試驗，在電流密度 10 mA/cm^2 ，可得到驅動電壓 4.4 V 、發光亮度 1056 cd/m^2 之紅色發光，色度座標為 $(0.67, 0.33)$ 、發光效率為 10.6 cd/A 。又，進行在初期亮度 10000 cd/m^2 之直流的連續通電試驗，到達初期亮度之 80% 時的驅動時間為 800 小時。

[實施例 3]

除使用於 A-3 添加 B-3 之材料以外與實施例 1 同樣地製作本發明之有機 EL 元件。此時之二醇體濃度為 0.11 質量%。

於所得之元件進行通電試驗，在電流密度 10 mA/cm^2 ，可得到驅動電壓 4.2 V 、發光亮度 1087 cd/m^2 之紅色發光，色度座標為 $(0.67, 0.33)$ 、發光效率為 10.9 cd/A 。又，進行在初期亮度 10000 cd/m^2 之直流的連續通電試驗

，到達初期亮度之 80% 時的驅動時間為 1000 小時。

[比較例 1]

除使用於 A-3 添加 B-3 之材料以外與實施例 1 同樣地製作比較用的有機 EL 元件。此時之二醇體濃度為 0.16 質量%。

於所得之元件進行通電試驗，在電流密度 10 mA/cm^2 ，可得到驅動電壓 4.3V、發光亮度 1059 cd/m^2 之紅色發光，色度座標為 (0.67、0.33)、發光效率為 10.6 cd/A 。又，進行在初期亮度 10000 cd/m^2 之直流的連續通電試驗，到達初期亮度之 80% 時的驅動時間為 200 小時。

[比較例 2]

除使用於 A-3 添加 B-3 之材料以外與實施例 1 同樣地製作比較用的有機 EL 元件。此時之二醇體濃度為 0.30 質量%。

於所得之元件進行通電試驗，在電流密度 10 mA/cm^2 ，可得到驅動電壓 4.4V、發光亮度 1052 cd/m^2 之紅色發光，色度座標為 (0.67、0.33)、發光效率為 10.5 cd/A 。又，進行在初期亮度 10000 cd/m^2 之直流的連續通電試驗，到達初期亮度之 80% 時的驅動時間為 110 小時。

[比較例 3]

除使用於 A-3 添加 B-3 之材料以外與實施例 1 同樣地

製作比較用的有機 EL 元件。此時之二醇體濃度為 0.53 質量 %。

於所得之元件進行通電試驗，電流密度 10 mA/cm^2 ，可得到驅動電壓 4.4V、發光亮度 1042 cd/m^2 之紅色發光，色度座標為 (0.67、0.33)、發光效率為 10.4 cd/A 。又，進行在初期亮度 10000 cd/m^2 之直流的連續通電試驗，到達初期亮度之 80% 時的驅動時間為 63 小時。

[比較例 4]

除使用於 A-3 添加 B-3 之材料以外與實施例 1 同樣地製作比較用的有機 EL 元件。此時之二醇體濃度為 0.80 質量 %。

於所得之元件進行通電試驗，電流密度 10 mA/cm^2 ，可得到驅動電壓 4.4V、發光亮度 1048 cd/m^2 之紅色發光，色度座標為 (0.67、0.33)、發光效率為 10.5 cd/A 。又，進行在初期亮度 10000 cd/m^2 之直流的連續通電試驗，到達初期亮度之 80% 時的驅動時間為 34 小時。

[比較例 5]

除使用於 A-3 添加 B-3 之材料以外與實施例 1 同樣地製作比較用的有機 EL 元件。此時之二醇體濃度為 0.97 質量 %。

於所得之元件進行通電試驗，電流密度 10 mA/cm^2 ，可得到驅動電壓 4.3V、發光亮度 1023 cd/m^2 之紅色發光

，色度座標為(0.67、0.33)、發光效率為10.2 cd/A。又，進行在初期亮度10000 cd/m²之直流的連續通電試驗，到達初期亮度之80%時的驅動時間為30小時。

實施例1~3、比較例1~5中，電流密度10 mA/cm²之驅動電壓、發光效率、色度座標、初期亮度10000 cd/m²的到達80%驅動時間(80%驅動時間)表示於表2，將橫軸為二醇體濃度(質量%)、縱軸為初期亮度10000 cd/m²的到達80%的驅動時間(80%驅動時間)描畫之圖表表示如圖1。

由表2及圖1，可知二醇體濃度未達0.15質量%之實施例1~3與比較例1~5相比，80%驅動時間為4倍以上。

表 2

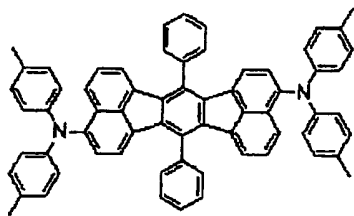
	有機化合物	含羥基之化合物	B-3之含有率(質量%)	摻雜劑	驅動電壓(V)	色度座標	發光效率(cd/A)	80%壽命(時間)
實施例1	A-3		0	C-1	4.4	(0.67、0.33)	10.7	2000
實施例2	A-3	B-3	0.04	C-1	4.4	(0.67、0.33)	10.6	800
實施例3	A-3	B-3	0.11	C-1	4.2	(0.67、0.33)	10.9	1000
比較例1	A-3	B-3	0.16	C-1	4.3	(0.67、0.33)	10.6	200
比較例2	A-3	B-3	0.30	C-1	4.4	(0.67、0.33)	10.5	110
比較例3	A-3	B-3	0.53	C-1	4.4	(0.67、0.33)	10.5	63
比較例4	A-3	B-3	0.80	C-1	4.4	(0.67、0.33)	10.4	34
比較例5	A-3	B-3	0.97	C-1	4.3	(0.67、0.33)	10.2	30

[實施例4]

使作為有機發光層中主體材料的丁省衍生物之前述化

合物 (A-3) 與作為摻雜的熒蒽衍生物之以下述式 (8)

[化21]



(8)

所表示之化合物 (C-2) 以 (A-3) : (C-2) 質量比為 40 : 2 同時蒸鍍為 40 nm 之厚度以外與實施例 1 同樣地製作本發明之有機 EL 元件。

於所得之元件進行通電試驗，電流密度 10 mA/cm^2 ，可得到驅動電壓 4.1V、發光亮度 1161 cd/m^2 之橙色發光，色度座標為 (0.58、0.42)、發光效率為 11.6 cd/A 。又，進行在初期亮度 10000 cd/m^2 之直流的連續通電試驗，到達初期亮度之 50% 時的驅動時間為 666 小時。

[實施例 5]

除使用於 A-3 添加 B-3 之材料以外與實施例 4 同樣地製作本發明之有機 EL 元件。此時之二醇體濃度為 0.04 質量%。

於所得之元件進行通電試驗，電流密度 10 mA/cm^2 ，可得到驅動電壓 4.1V、發光亮度 1186 cd/m^2 之橙色發光，色度座標為 (0.58、0.42)、發光效率為 11.9 cd/A 。又，進行在初期亮度 10000 cd/m^2 之直流的連續通電試驗，到達初期亮度之 50% 時的驅動時間為 511 小時。

[實施例 6]

除使用於 A-3 添加 B-3 之材料以外與實施例 4 同樣地製作本發明之有機 EL 元件。此時之二醇體濃度為 0.11 質量%。

於所得之元件進行通電試驗，電流密度 10 mA/cm^2 ，可得到驅動電壓 4.1V、發光亮度 1145 cd/m^2 之橙色發光，色度座標為 (0.58、0.42)、發光效率為 11.5 cd/A 。又，進行在初期亮度 10000 cd/m^2 之直流的連續通電試驗，到達初期亮度之 50% 時的驅動時間為 377 小時。

[比較例 6]

除使用於 A-3 添加 B-3 之材料以外與實施例 4 同樣地製作比較用之有機 EL 元件。此時之二醇體濃度為 0.16 質量%。

於所得之元件進行通電試驗，電流密度 10 mA/cm^2 ，可得到驅動電壓 4.1V、發光亮度 1091 cd/m^2 之橙色發光，色度座標為 (0.58、0.42)、發光效率為 10.9 cd/A 。又，進行在初期亮度 10000 cd/m^2 之直流的連續通電試驗，到達初期亮度之 50% 時的驅動時間為 131 小時。

[比較例 7]

除使用於 A-3 添加 B-3 之材料以外與實施例 4 同樣地製作比較用之有機 EL 元件。此時之二醇體濃度為 0.30 質

量 %。

於所得之元件進行通電試驗，電流密度 10 mA/cm^2 ，可得到驅動電壓 4.1V 、發光亮度 1171 cd/m^2 之橙色發光，色度座標為 $(0.58, 0.42)$ 、發光效率為 11.7 cd/A 。又，進行在初期亮度 10000 cd/m^2 之直流的連續通電試驗，到達初期亮度之 50% 時的驅動時間為 114 小時。

[比較例 8]

除使用於 A-3 添加 B-3 之材料以外與實施例 4 同樣地製作比較用之有機 EL 元件。此時之二醇體濃度為 0.53 質量 %。

於所得之元件進行通電試驗，電流密度 10 mA/cm^2 ，可得到驅動電壓 4.1V 、發光亮度 1139 cd/m^2 之橙色發光，色度座標為 $(0.58, 0.42)$ 、發光效率為 11.4 cd/A 。又，進行在初期亮度 10000 cd/m^2 之直流的連續通電試驗，到達初期亮度之 50% 時的驅動時間為 94 小時。

[比較例 9]

除使用於 A-3 添加 B-3 之材料以外與實施例 4 同樣地製作比較用之有機 EL 元件。此時之二醇體濃度為 0.80 質量 %。

於所得之元件進行通電試驗，電流密度 10 mA/cm^2 ，可得到驅動電壓 4.1V 、發光亮度 1146 cd/m^2 之橙色發光，色度座標為 $(0.58, 0.42)$ 、發光效率為 11.5 cd/A 。又

，進行在初期亮度 10000 cd/m^2 之直流的連續通電試驗，到達初期亮度之 50% 時的驅動時間為 70 小時。

[比較例 10]

除使用於 A-3 添加 B-3 之材料以外與實施例 4 同樣地製作比較用之有機 EL 元件。此時之二醇體濃度為 0.97 質量%。

於所得之元件進行通電試驗，電流密度 10 mA/cm^2 ，可得到驅動電壓 4.2V、發光亮度 1194 cd/m^2 之橙色發光，色度座標為 (0.58、0.42)、發光效率為 11.9 cd/A。又，進行在初期亮度 10000 cd/m^2 之直流的連續通電試驗，到達初期亮度之 50% 時的驅動時間為 52 小時。

實施例 4~6、比較例 6~10 中，電流密度 10 mA/cm^2 之驅動電壓、發光效率、色度座標、初期亮度 10000 cd/m^2 的到達 50% 之驅動時間 (50% 驅動時間) 表示於表 3，於橫軸描畫二醇體濃度 (質量%)、縱軸描畫初期亮度 10000 cd/m^2 的到達 50% 之驅動時間 (50% 驅動時間) 之圖表如圖 2 所示。

由表 3 及圖 2，可知二醇體濃度未達 0.15 質量% 之實施例 4~6 與比較例 6~10 相比，50% 驅動時間為 3 倍以上。

表 3

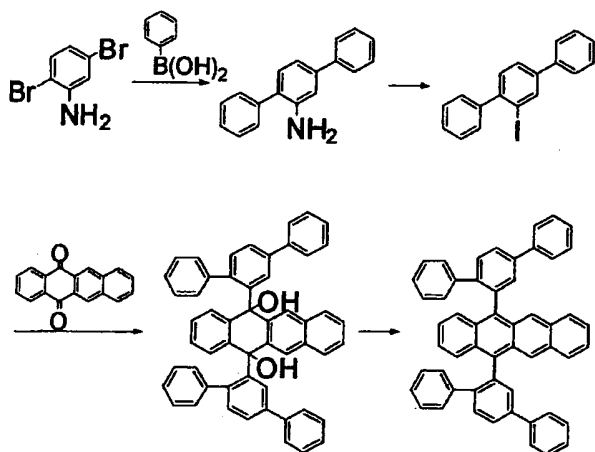
	有機化合物	含羥基之化合物	B-3 之含有率 (質量%)	摻雜劑	驅動電壓 (V)	色度座標	發光效率 (cd/A)	50%壽命 (時間)
實施例 4	A-3		0	C-2	4.1	(0.58、0.42)	11.6	666
實施例 5	A-3	B-3	0.04	C-2	4.1	(0.58、0.42)	11.9	511
實施例 6	A-3	B-3	0.11	C-2	4.1	(0.58、0.42)	11.5	377
比較例 6	A-3	B-3	0.16	C-2	4.1	(0.58、0.42)	10.9	131
比較例 7	A-3	B-3	0.30	C-2	4.1	(0.58、0.42)	11.7	114
比較例 8	A-3	B-3	0.53	C-2	4.1	(0.58、0.42)	11.4	94
比較例 9	A-3	B-3	0.80	C-2	4.1	(0.58、0.42)	11.5	70
比較例 10	A-3	B-3	0.97	C-2	4.2	(0.58、0.42)	11.9	52

[實施例 7]

[合成例 2]

由以下路徑合成丁省衍生物 (化合物 AA-1)。

[化22]



含羥基之化合物BB-3

有機化合物AA-1

[2,5-Diphenylaniline 之合成]

加入 2,5-二溴苯胺 (50g、199.27 毫莫耳、1.0 當量)、
 苯基硼酸 (58.31g、478.25 毫莫耳、2.4 當量)、四 (三苯基磷) 鈰 (0) (6.91g、5.98 毫莫耳、0.03 當量)、

碳酸鈉 (238.48g) 、二甲基醚 (750 毫升) 及水 (750 毫升) ，進行 7 小時迴流。之後，濾取沈澱物、除去，於所得之反應溶液中添加乙酸乙酯，萃取出有機層。將萃取出之有機層以飽和食鹽水洗淨、使用無水硫酸鈉乾燥後，進行濃縮。將所得之殘渣以短管柱 (二氯甲烷) 及矽膠層析 (二氯甲烷 : 己烷 = 1 : 1 → 2 : 1) 進行純化，於經純化之殘渣添加適量己烷，濾取產生之沈澱物。使所得之沈澱物藉由乾燥，得到白色固體 (39.4g 、收率 : 81%) 。

[2,5-Diphenyliodobenzene 之合成]

於所得之 2,5-Diphenylanilin (25g 、101.91 毫莫耳、1.0 當量) ，加入 3N 鹽酸 (300 毫升) 以 80℃ 攪拌 2.5 小時後，冷卻至室溫。之後，再冷卻至 5℃ ，維持於 10℃ 以下 (5~8℃) 、緩慢添加亞硝酸鈉水溶液 (NaNO₂ : 8.43g 、122.29 毫莫耳、1.2 當量、H₂O : 60 毫升) ，攪拌 0.5 小時。將此反應液滴下於碘化鉀水溶液 (KI : 60.9g 、366.87 毫莫耳、3.6 當量、H₂O : 180 毫升) 中，反應近乎完成時再加入適量二氯甲烷，於室溫攪拌 0.75 小時。於此反應液中，令連二亞硫酸氫鈉添加至反應液變為黃色後，攪拌 0.5 小時，萃取出所得之反應液的可機層。使萃取出之有機層以飽和食鹽水洗淨，以無水硫酸鈉乾燥後，進行濃縮。使所得之殘渣以短管柱 (二氯甲烷) 及矽膠層析 (二氯甲烷 : 己烷 = 1 : 1 → 2 : 1) 進行純化，藉由使純化之殘渣乾燥，得到淡粉紅色之固體 (24.35g 、收率 : 67%) 。

[含羥基之化合物 BB-3 (5,12-bis- (2,5-diphenylbenzo) naphthacene-5,12-diol) 之合成]

氬環境下、加入 2,5-Diphenyliodobenzen (17.44g、48.96 毫莫耳、2.4 當量)、乾燥甲苯 (150 毫升) 及乾燥二乙基醚 (50 毫升)，冷卻至 -70℃。於此混合液滴下 n-丁基鋰己烷溶液 (1.6M、31 毫升、48.96 毫莫耳、2.4 當量)，邊緩慢升溫至 -10℃ 邊攪拌 1 小時。攪拌後、使反應溶液再度冷卻至 -70℃，加入 5,12-丁省醌 (5.27g、20.4 毫莫耳、1.0 當量) 之固體，邊緩慢升至室溫邊攪拌 2.5 小時。於此反應液加入甲醇 (100 毫升)，淬熄，瀘取生成之沈澱物。將所得之沈澱物洗淨至藍色消失，於洗淨之沈澱物加入甲苯 (300 毫升)，進行 0.5 小時間迴流。使經迴流之反應液冷卻至室溫後、瀘取生成之沈澱物，將所得之沈澱物洗淨至藍色消失。再度加入甲苯 (300 毫升)，再重複 2 次迴流～瀘取～洗淨之一貫操作。藉由使所得之沈澱物乾燥，得到白色固體 (11.03g、收率：75%)。

[化合物 AA-1 (5,12-bis- (2,5-diphenylbenzo) naphthacene) 之合成]

於所得之含羥基之化合物 BB-3 (10g，13.9 毫莫耳，1.0 當量) 添加四氫呋喃 (600 毫升)，邊以氬氣體打氣邊進行 0.25 小時迴流。於此混合液滴下氯化錫 (II) 2 水合物 (31.4g、139 毫莫耳、10 當量) 之濃鹽酸 (110 毫升

、90 當量) 溶液，進一步進行 2 小時迴流。使所得之反應液滴下於水 (1L)，濾取生成之沈澱物，使所得之沈澱物以 3N 鹽酸、水、甲醇及丙酮依序洗淨、乾燥。令經洗淨之沈澱物以短管柱 (甲苯) 及矽膠層析 (甲苯 : 己烷 = 1 : 10 → 1 : 3) 進行純化，加入丙酮，濾取沈澱物。藉由使所得之沈澱物乾燥，得到螢光黃色固體之化合物 AA-1 (7.82g、收率 : 82%) 。

將 AA-1 以 320 ~ 340°C、 5×10^{-4} Pa 進行昇華純化所得之化合物定為 AA-2。

接著，將 AA-2 以 320 ~ 340°C、 5×10^{-4} Pa 再度昇華純化所得之化合物定為 AA-3。AA-3 之二醇體濃度為檢測界限以下。

分析皆以高效液相層析儀 (HPLC) 進行。

[實施例 7 ~ 9 及比較例 11 ~ 15]

將本發明之薄膜形成方法所製作之有機 EL 元件之壽命試驗如以下般進行。

取代實施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 5 中有機化合物 A-3 而使用 AA-3，取代含羥基之化合物 B-3 而使用 BB-3。使 AA-3、BB-3、C-1 溶於甲苯，調製 1% 濃度之油墨。

將附 25 mm × 75 mm × 1.1 mm 厚之 ITO 透明電極的玻璃基板 (geomatec 社製) 在異丙基醇中進行 5 分鐘超音波洗淨後，進行 UV (紫外線) 臭氧洗淨 30 分鐘。

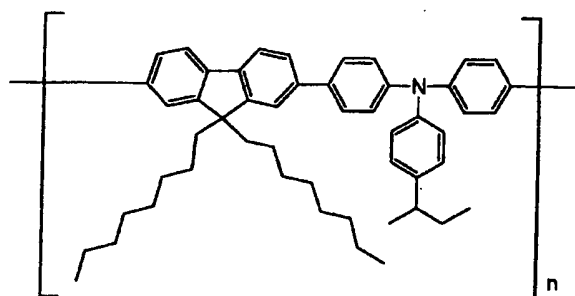
於洗淨後之附 ITO 透明電極的玻璃基板，以旋轉塗佈

法使用來作為電洞注入層的聚乙炔二氧噻吩·聚苯乙烯磺酸 (PEDOT·PSS) 成膜為 50 nm 之膜厚，於熱板上進行 200°C、15 分鐘加熱乾燥。

之後，在手套箱中，搬入上述基板，再度進行 200°C 15 分鐘加熱乾燥。接著，將下述式所表示之「聚合物-1」(Mw: 145000) 之甲苯溶液 (固形分濃度 0.6 質量%) 以旋轉塗佈法成膜為 20 nm 之膜厚，於熱板上以 170°C 進行 30 分鐘加熱乾燥。接著經由旋轉塗佈法，使調製之含有機 EL 材料油墨成膜為膜厚 40 nm。在熱板上以 120°C、進行 30 分鐘加熱乾燥。

之後，經由與手套箱連結之腔室，將上述基板搬送至真空蒸鍍腔室。作為電子注入層，使三(8-羥基喹啉)鋁以膜厚 20 nm 進行蒸鍍，於其上使無機膜蒸鍍 LiF 膜厚 0.2 nm、作為陰極使鋁蒸鍍為膜厚 100 nm，而製作有機 EL 元件。各層蒸鍍時之真空度為 10^{-5} Pa。製作之紅色有機 EL 元件之發光面為均一，發光效率為 5.1 cd/A。初期亮度 1000 cd/m^2 的到達 50% 的驅動時間 (50% 驅動時間) 為 3500 小時。

[化23]



聚合物-1

調製之油墨及製作之元件之評估結果表示於表 3 且於圖 3 表示變化之圖表。

表 4

	有機化合物	含羥基之化合物	B-3 之含有率 (質量%)	摻雜劑	發光效率 (cd/A)	50%壽命 (時間)
實施例 7	AA-3		0	C-1	5.1	3500
實施例 8	AA-3	BB-3	0.04	C-1	5.0	2500
實施例 9	AA-3	BB-3	0.11	C-1	5.1	2100
比較例 11	AA-3	BB-3	0.16	C-1	5.1	610
比較例 12	AA-3	BB-3	0.30	C-1	4.9	350
比較例 13	AA-3	BB-3	0.53	C-1	5.0	280
比較例 14	AA-3	BB-3	0.80	C-1	5.0	150
比較例 15	AA-3	BB-3	0.97	C-1	5.0	135

由表 4 及圖 3，可知二醇體濃度未達 0.15 質量% 之實施例 7~9 與比較例 11~15 相比，50% 驅動時間為 3 倍以上。以本發明之塗佈法所製作之有機 EL 元件中含羥基之雜質量對元件壽命有大影響。

[產業上利用性]

本發明中，藉由降低有機化合物中特定雜質之濃度，可大幅改善有機 EL 元件之壽命，可適用於顯示器等。本發明之有機 EL 元件可應用於就算為低電壓，可追求高亮度及高發光效率之製品。應用例方面，如顯示裝置、顯示器、照明裝置、印表機光源、液晶顯示裝置之背光等，亦適用於標識、看板、室內佈置等領域。顯示裝置方面，可舉例如省能量或高可視性之平面面板顯示器。又，印表機光源方面，可使用作為雷射光印表機之光源。

【圖式簡單說明】

[圖 1]圖 1 為實施例 1~3 及比較例 1~5 中所得之有機 EL 元件之初期亮度 10000 cd/m^2 到達 80% 驅動時間 (80% 驅動時間) 之圖表。

[圖 2]圖 2 為實施例 4~6 及比較例 6~10 中所得之有機 EL 元件之初期亮度 10000 cd/m^2 之到達 50% 驅動時間 (50% 驅動時間) 之圖表。

[圖 3]圖 3 為實施例 7~9 及比較例 11~15 中所得之有機 EL 元件之初期亮度 1000 cd/m^2 之到達 50% 驅動時間 (50% 驅動時間) 之圖表。

五、中文發明摘要

發明之名稱：有機電致發光元件

本發明之目的在提供抑制發光亮度降低，壽命大幅改善之有機電致發光元件，具有包含夾持在至少一對電極間之有機發光層之有機化合物層之有機電致發光元件中，將前述有機發光層以由含羥基之化合物所成之雜質濃度未達 0.15 質量% 之有機化合物材料形成之有機電致發光元件、及定量前述雜質之含有量，藉由選定該含有量未達 0.15 質量% 之有機化合物材料，使用作有機發光層之形成材料的有機電致發光元件用的有機化合物材料之選擇方法而達成。

又，本發明提供塗佈膜形成油墨、薄膜形成方法、及有機電致發光元件之製造方法。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

十、申請專利範圍

1.一種有機電致發光元件，其係具有包含夾持在至少一對電極間之有機發光層之有機化合物層之有機電致發光元件，其特徵係藉由含有未滿 0.15 質量%之含羥基化合物之有機化合物材料來形成該有機發光層。

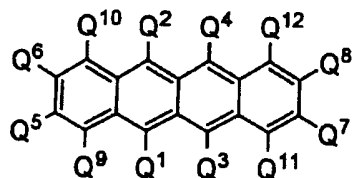
2.如申請專利範圍第 1 項之有機電致發光元件，其中該含羥基化合物係該有機化合物材料之前驅物或副產物。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之有機電致發光元件，其中該含羥基化合物係二醇體。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之有機電致發光元件，其中該有機化合物材料為選自菲繞啉衍生物、三苯二胺衍生物、芪衍生物、香豆素衍生物、四苯基丁二烯衍生物、蔥基伸芳基衍生物、二苯乙烯基伸芳基衍生物、三苯乙烯基伸芳基衍生物、寡伸芳基衍生物、苯基蔥衍生物、雙蔥衍生物、p-聚伸苯基伸乙烯基衍生物、聚芴基衍生物、胺基二苯並芴衍生物、苯並噻二唑衍生物、呋唑衍生物、二胺基芪衍生物、矽烷環戊二烯衍生物、聯蔥衍生物、丁省系化合物、蔥系化合物、並四苯系化合物、含氮雜環化合物（吡嗪化合物、喹啉化合物、喹喔啉化合物）、含氮雜環化合物、含螺鍵結化合物、芳基胺系化合物、含螢蔥骨架化合物、芳香族二次甲基系化合物、芳香族寡胺衍生物、縮合芳香族烴取代聯苯衍生物、苯並噻吩衍生物、二苯並三苯撐衍生物、含胺單或聚（二、三、四）苯乙烯基衍生物之至少一種。

5.如申請專利範圍第 1 或 2 項之有機電致發光元件，其中該有機化合物材料係以下式（1）所示之丁省衍生物，

[化1]



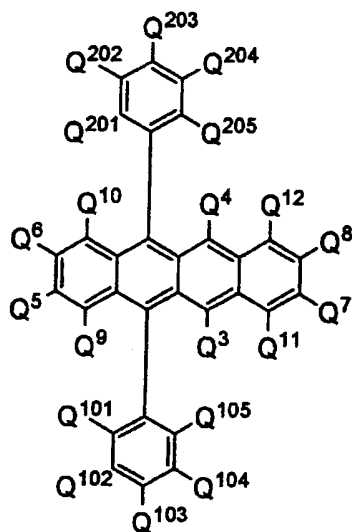
(1)

[式（1）中， $Q^1 \sim Q^{12}$ 各自獨立，表示氫原子、取代或無取代之碳數 1~20 之烷基、取代或無取代之碳數 6~30 之芳基、取代或無取代之胺基、取代或無取代之碳數 1~20 之烷氧基、取代或無取代之碳數 1~20 之烷硫基、取代或無取代之碳數 6~30 之芳氧基、取代或無取代之碳數 6~30 之芳硫基、取代或無取代之碳數 1~20 之烯基、取代或無取代之碳數 7~30 之芳烷基或取代或無取代之雜環基，此等可為相同或相異]。

6.如申請專利範圍第 5 項之有機電致發光元件，其中該 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 及 Q^4 之至少一者以上係取代或無取代之碳數 6~30 之芳基。

7.如申請專利範圍第 6 項之有機電致發光元件，其中式（1）所示之丁省衍生物係以下式（2）所表示，

[化2]



(2)

[式(2)中， $Q^3 \sim Q^{12}$ 、 $Q^{101} \sim Q^{105}$ 、 $Q^{201} \sim Q^{205}$ 係各自獨立，表示與該一般式(1)中 $Q^3 \sim Q^{12}$ 相同之基，此等可為相同或相異，彼此相鄰之 2 個以上可互相鍵結形成環]。

8.如申請專利範圍第 7 項之有機電致發光元件，其中該式(2)所示之丁省衍生物中 Q^{101} 、 Q^{105} 、 Q^{201} 及 Q^{205} 之至少一者以上係為取代或無取代之烷基、取代或無取代之芳基、取代或無取代之胺基、取代或無取代之烷氧基、取代或無取代之芳氧基、取代或無取代之烷硫基、取代或無取代之芳硫基、取代或無取代之烯基、取代或無取代之芳烷基或取代或無取代之雜環基，且此等可為相同或相異。

9.如申請專利範圍第 1 或 2 項之有機電致發光元件，其中該有機化合物層係由電洞注入層/電洞輸送層/有機發光層/電子注入層所組成。

10.如申請專利範圍第 1 或 2 項之有機電致發光元件，其中使用以昇華法純化之有機化合物材料，作為形成該有機發光層之有機化合物材料中之至少一者。

11.如申請專利範圍第 1 或 2 項之有機電致發光元件，其中使用藉由再結晶法、再沈澱純化法、再結晶法與再沈澱純化法之併用方法中之任一種方法所純化之有機化合物材料，作為形成該有機發光層之有機化合物材料中之至少一者。

12.一種有機電致發光元件用之有機化合物材料的選擇方法，其特徵係針對形成該有機發光層之有機化合物材料中之至少一者，定量該有機化合物材料中由含羥基化合物所成雜質之含量，並選擇該含量未達 0.15 質量%之有機化合物材料，使用於該有機發光層之形成材料。

13.如申請專利範圍第 12 項之有機電致發光元件用之有機化合物材料的選擇方法，其中該有機化合物材料中由含羥基化合物所成雜質之含量係藉由高速液體層析法所定量。

14.一種有機電致發光元件用之塗佈膜形成用油墨，其特徵係由申請專利範圍第 1~8 項中任一項之有機化合物材料與有機溶劑所成。

15.一種薄膜之形成方法，其特徵係將申請專利範圍第 14 項之塗佈膜形成用油墨以濕式法塗佈於基板上後，加熱乾燥而薄膜化。

16.一種有機電致發光元件之製造方法，其特徵係將

由申請專利範圍第 15 項之薄膜之形成方法所得到的基板夾持於陽極及陰極之間。

17. 一種有機電致發光元件，其特徵係以申請專利範圍第 16 項之製造方法所製作。

圖1

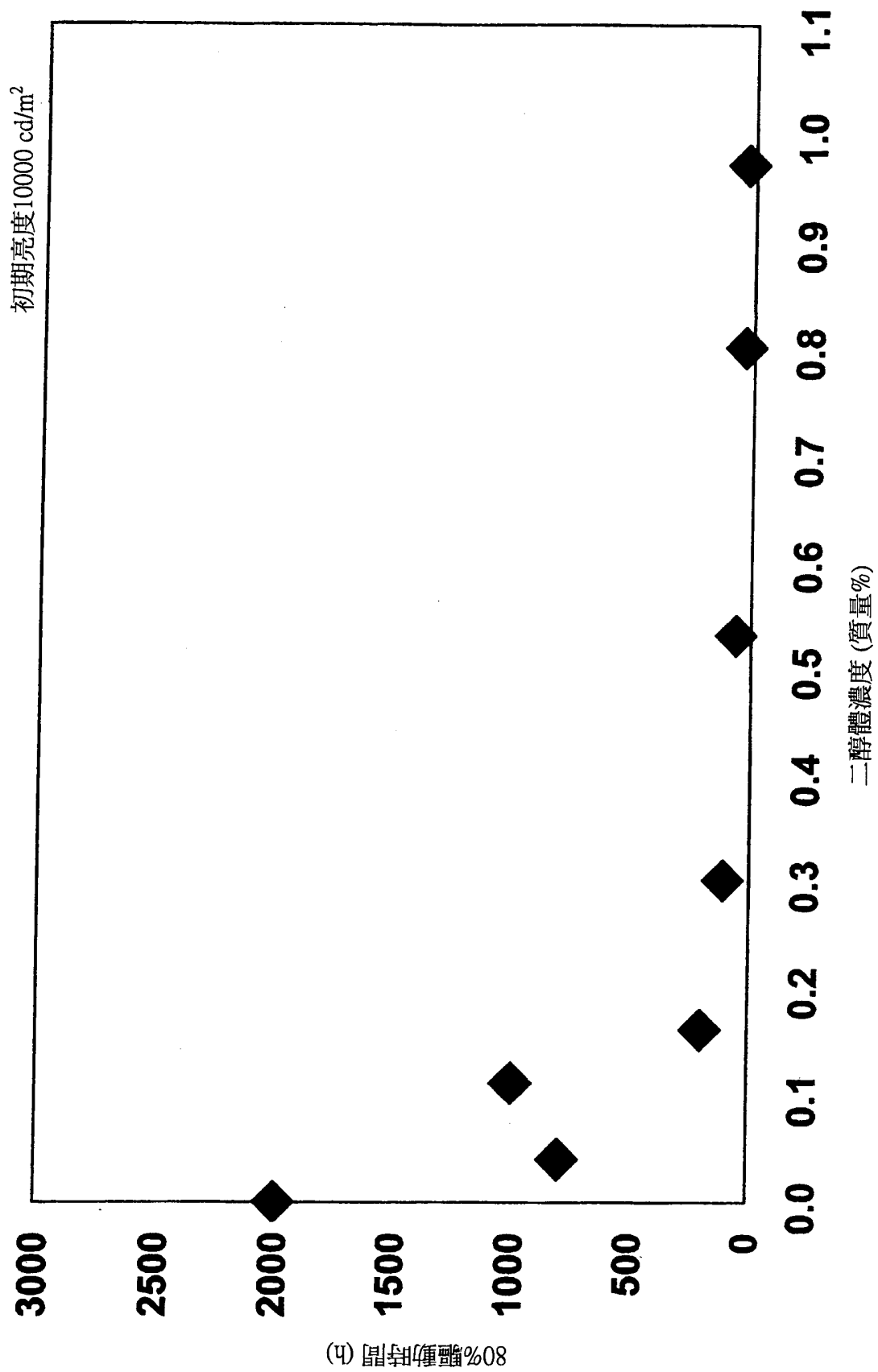


圖2

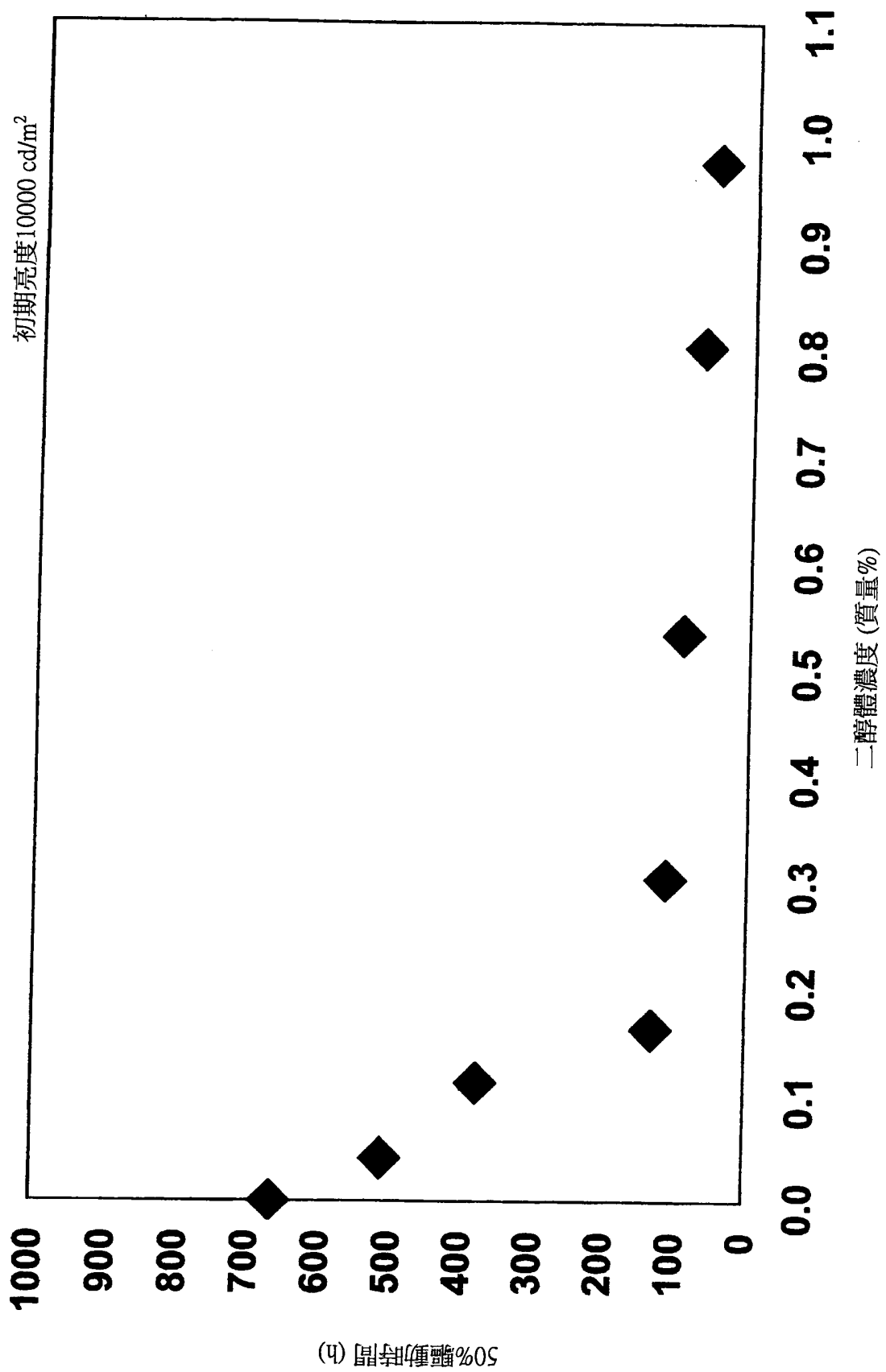
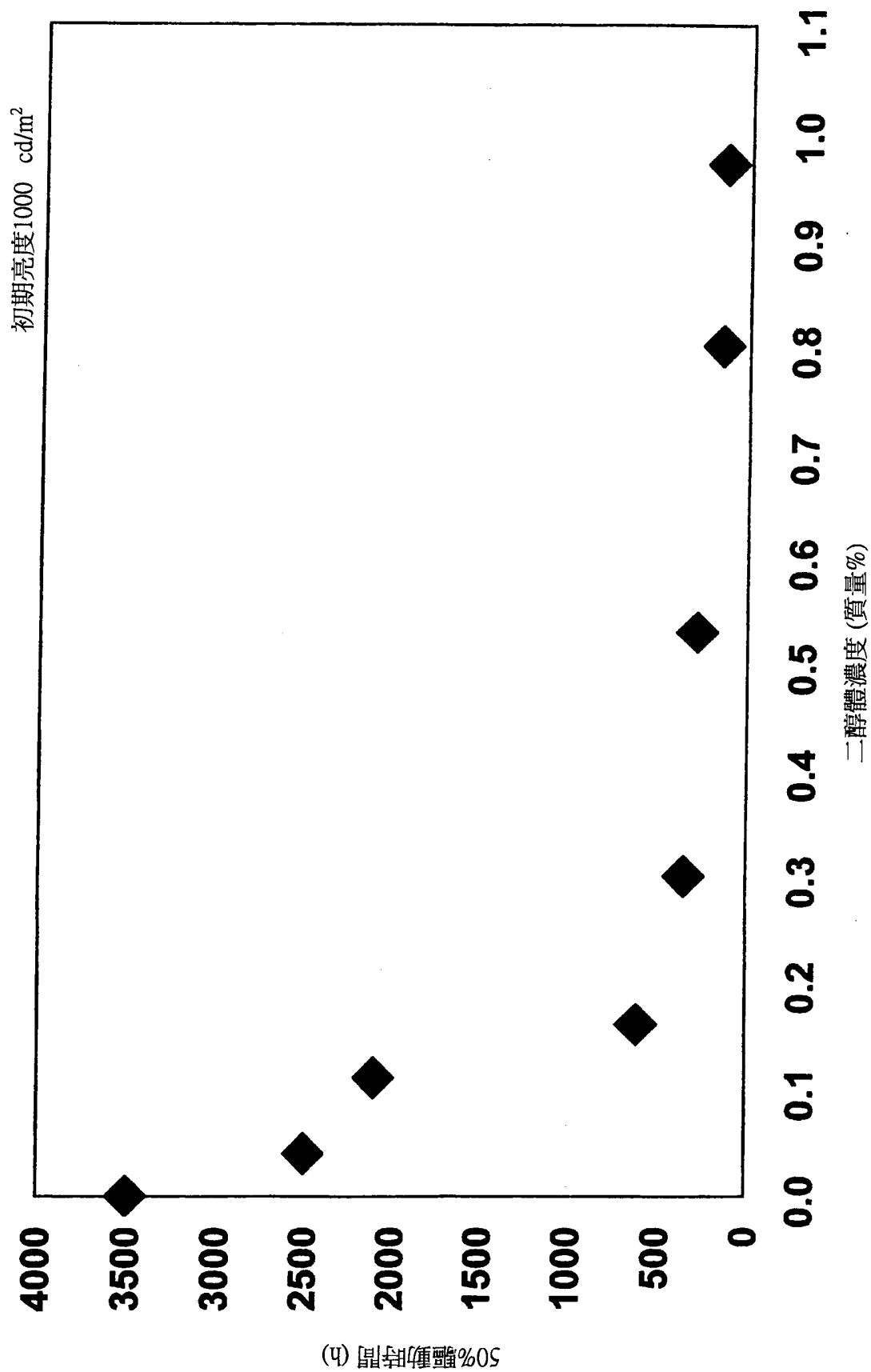


圖3



七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第(1)圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的

化學式：無