



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I661030 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：107110589

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 01 日

(51)Int. Cl. : C09K11/06 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

H05B33/02 (2006.01)

(30)優先權：2013/07/03 日本

2013-139374

(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：橫山紀昌 YOKOYAMA, NORIMASA (JP)；林秀一 HAYASHI, SHUICHI (JP)；樺

澤直朗 KABASAWA, NAOAKI (JP)；山本剛史 YAMAMOTO, TAKESHI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

TW 200831475A

WO 2011/043083A1

審查人員：蔡瑜潔

申請專利範圍項數：項 圖式數： 共頁

(54)名稱

有機電致發光元件及其製造方法

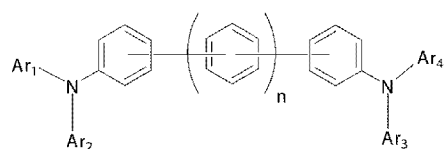
ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE AND METHOD OF MANUFACTURE THEREOF

(57)摘要

本發明提供一種有機電致發光元件，為了使有機電致發光元件之元件特性改善，特別是使光取出效率大幅改善，而具備由折射率高、薄膜安定性或耐久性優異，且於藍、綠及紅各波長區不帶有吸收之材料構成之覆蓋層。

一種有機電致發光元件，至少按順序具有陽極電極、電洞輸送層、發光層、電子輸送層、陰極電極及覆蓋層，前述覆蓋層含有下列通式(1)表示之芳胺化合物；

〔化 1〕

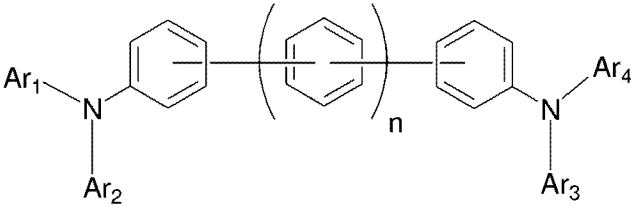


(1)

To provide an organic electroluminescent device including a capping layer composed of material having a high refractive index, excelling in stability and durability of a thin film and having no absorption in the respective wavelength regions of blue, green and red in order to improve device characteristics of the organic electroluminescent device, especially to greatly improve light extraction efficiency.

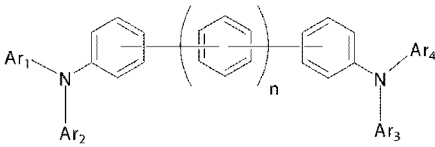
In the organic electroluminescent device having at least an anode electrode, a hole transport layer, a light emitting layer, an electron transport layer, a cathode electrode and the capping layer in this order, the capping layer includes an arylamine compound represented by the following general formula (1) :

[Formula 1]



(1)

特徵化學式：



(1)

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 有機電致發光元件及其製造方法

【英文發明名稱】 ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE AND  
METHOD OF MANUFACTURE THEREOF

### 【技術領域】

#### 【0001】

本發明係關於適合各種顯示裝置的係自發光元件的有機電致發光元件(以下簡稱為有機EL元件)，更詳言之，係關於使用特定芳胺化合物的有機EL元件，尤其係關於光的取出效率有大幅改善的有機EL元件。

### 【先前技術】

#### 【0002】

有機EL元件由於係自發光性元件，故比起液晶元件，較明亮且可見性優異，可為鮮明的顯示，已受人積極研究。

#### 【0003】

1987年由伊士曼·柯達公司的C.W.Tang等人開發了將各種作用分配到各材料而得的疊層結構元件，使得使用有機材料之有機EL元件實用化，該有機EL元件係將能輸送電子的螢光體與能輸送電洞的有機物予以疊層者，係使兩者的電荷注入螢光體層之中使發光，而於10V以下之電壓獲得了 $1000\text{cd/m}^2$ 以上的高亮度(例如參照專利文獻1及專利文獻2)。

#### 【0004】

直到現在，為了有機EL元件的實用化已有許多改良，各種作用更為細分，在基板上依序設有陽極、電洞注入層、電洞輸送層、發光層、電子輸送層、電

子注入層、陰極的電場發光元件中，高效率與耐久性已可藉由從底部發光的底部發光結構的發光元件達成(例如參照非專利文獻1)。

#### 【0005】

近年來，已開始使用以帶有高功函數的金屬作為陽極，從上部發光的頂部發光結構的發光元件。和發光部的面積因畫素電路而受限的底部發光結構的發光元件不同，頂部發光結構的發光元件有發光部廣的優點。頂部發光結構的發光元件中，陰極係使用LiF/Al/Ag(例如參照非專利文獻2)、Ca/Mg(例如參照非專利文獻3)、LiF/MgAg等半透明電極。

#### 【0006】

如此的發光元件中，當於發光層發出的光入射到其他膜時，若以某個角度以上入射，則會於發光層與其他膜的界面被全反射。所以，只能利用發出的光的一部分。近年來，為了使光的取出效率提高，有人提出在折射率低的半透明電極的外側，設置高折射率之「覆蓋層」的發光元件的提案(例如參照非專利文獻2及3)。

#### 【0007】

頂部發光結構的發光元件中，覆蓋層之效果，在使用Ir(ppy)<sub>3</sub>為發光材料之發光元件中，無覆蓋層時的電流效率為38cd/A，但使用膜厚60nm的ZnSe作為覆蓋層而得的發光元件則是64cd/A，可認為有約1.7倍的效率提高。又，半透明電極與覆蓋層之透射率的極大點和效率的極大點不一定會一致，光取出效率的最大點顯示會由干涉效果而決定(例如參照非專利文獻3)。

#### 【0008】

有人提出覆蓋層形成時使用高精細度的金屬遮罩，但該金屬遮罩會有由於熱所致變形導致位置對準的精度變差的問題。亦即，ZnSe的熔點高達1100℃以上(例如參照非專利文獻3)，使用高精細度的遮罩時，無法在正確的位置進行蒸

鍍。有許多的無機物的蒸鍍溫度高，不適合使用高精細度的遮罩，可能還會對於發光元件本身造成損害。再者，利用濺鍍法成膜時，會造成發光元件損害，所以無法使用無機物作為構成材料的覆蓋層。

#### 【0009】

作為調整折射率的覆蓋層，已知使用參(8-羥基喹啉)鋁(以下簡稱為Alq<sub>3</sub>)時(例如參照非專利文獻2)，Alq<sub>3</sub>係當作綠色發光材料或電子輸送材料所一般使用的有機EL材料，但是在藍色發光元件使用的450nm附近帶有弱吸收。所以，藍色發光元件的情形，會有色純度降低、及光取出效率一起下降的問題。

#### 【0010】

為了使有機EL元件的元件特性改善，特別是為了使光的取出效率大幅改善，就覆蓋層之材料而言，尋求折射率高、薄膜安定性或耐久性優異的材料。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

#### 【0011】

〔專利文獻1〕日本特開平8-048656號公報

〔專利文獻2〕日本專利第3194657號公報

〔專利文獻3〕WO2013-038627號

〔非專利文獻〕

#### 【0012】

〔非專利文獻1〕應用物理學會第9次講習會論文集第55~61頁(2001)

〔非專利文獻2〕Appl.Phys.Lett.,78,544(2001)

〔非專利文獻3〕Appl.Phys.Lett.,82,466(2003)

〔非專利文獻4〕Aust.J.Chem.,45,371(1992)

〔非專利文獻5〕J.Org.Chem.,60,7508(1995)

〔非專利文獻6〕 Synth.Comm.,11,513(1981)

〔非專利文獻7〕 Appl.Phys.Let.,98,083302(2011)

## 【發明內容】

〔發明欲解決之課題〕

### 【0013】

本發明之目的在於提供一種有機EL元件，其為了使有機EL元件之元件特性改善，特別是為了使光之取出效率大幅改善，具備由折射率高、薄膜安定性、耐久性優異，且於藍、綠及紅各自的波長區不帶吸收之材料構成的覆蓋層。

### 【0014】

作為適合本發明之覆蓋層之材料中之物理特性，可以列舉(1)折射率高、(2)可蒸鍍且不熱分解、(3)薄膜狀態安定、(4)玻璃轉移溫度高。又，作為適於本發明之元件之物理特性，可列舉(1)光之取出效率高、(2)色純度不降低、(3)不隨時間改變而能使光透射、(4)壽命長。

〔解決課題之方式〕

### 【0015】

本案發明人等為了達成上述目的，著眼在芳胺系材料的薄膜安定性、耐久性優異，選擇高折射率的特定芳胺化合物作為構成覆蓋層的材料，並製作有機EL元件，努力實施元件之特性評價，結果達成本發明。

### 【0016】

亦即依照本發明提供以下有機EL元件。

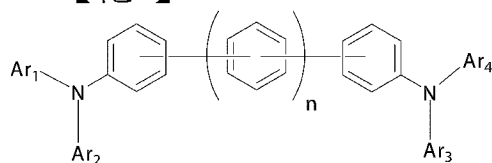
### 【0017】

1) 一種有機電致發光元件，至少按順序具有陽極電極、電洞輸送層、發光層、電子輸送層、陰極電極及覆蓋層，該覆蓋層含有下列通式(1)表示之芳胺化

合物；

【0018】

【化1】



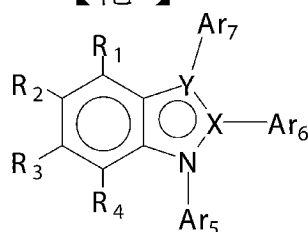
(1)

【0019】

(式中， $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ 、 $Ar_4$ 彼此可相同也可不同，表示經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、經取代或未經取代之縮合多環芳香族基， $n$ 表示0~4之整數；在此， $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ 、 $Ar_4$ 中之至少一者係下列結構式(B)表示之1價基、或具有該1價基作為取代基者)

【0020】

【化2】



(B)

【0021】

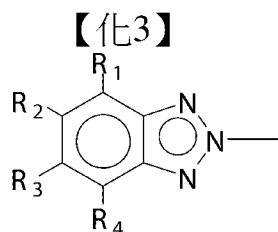
(式中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 彼此可相同也可不同，為連結基、或氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷基、也可以有取代基之碳原子數2至6之直鏈狀或分支狀烯基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷氧基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷氧基、經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、經取代或未經取代

之縮合多環芳香族基、或經取代或未經取代之芳氧基且也可介隔單鍵、經取代或未經取代之亞甲基、氧原子、硫原子或N-Ar<sub>8</sub>而彼此鍵結形成環；X表示碳原子或氮原子，Y表示碳原子、氧原子、硫原子、或氮原子，Ar<sub>5</sub>表示經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、或經取代或未經取代之縮合多環芳香族基、或連結基，Ar<sub>6</sub>、Ar<sub>7</sub>彼此可相同也可不同，為經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、或經取代或未經取代之縮合多環芳香族基、或連結基，Y為氧原子或硫原子時，Y使Ar<sub>7</sub>的數目成為0，X及Y為氮原子時，則Ar<sub>5</sub>、Ar<sub>6</sub>、Ar<sub>7</sub>中之任一者為取代基、或連結基，X為氮原子且Y為碳原子時，X使Ar<sub>6</sub>的數目成為0。Ar<sub>8</sub>表示經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、或經取代或未經取代之縮合多環芳香族基。惟R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、Ar<sub>5</sub>、Ar<sub>6</sub>、Ar<sub>7</sub>中只有任一者為連結基，且排除X為氮原子並且Y為氧原子或硫原子的情形。又，Ar<sub>6</sub>、Ar<sub>6</sub>、Ar<sub>7</sub>彼此可相同也可不同。)

### 【0022】

2) 如上述1)之有機EL元件，其中，前述結構式(B)為下列結構式(B-1)表示之1價基；

### 【0023】



(B-1)

### 【0024】

(式中，R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>彼此可相同也可不同，為氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷基、

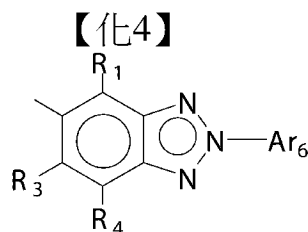


也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷基、也可以有取代基之碳原子數2至6之直鏈狀或分支狀烯基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷氧基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷氧基、經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、經取代或未經取代之縮合多環芳香族基、或經取代或未經取代之芳氧基且也可介隔單鍵、經取代或未經取代之亞甲基、氧原子、硫原子或N-Ar<sub>8</sub>而彼此鍵結成環。Ar<sub>8</sub>表示經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、或經取代或未經取代之縮合多環芳香族基。)

### 【0025】

3) 如上述1)之有機EL元件，其中，前述結構式(B)為下列結構式(B-2)表示之1價基；

### 【0026】



(B-2)

### 【0027】

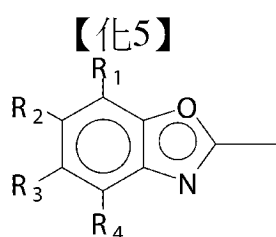
(式中，R<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>彼此可相同也可不同，為氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷基、也可以有取代基之碳原子數2至6之直鏈狀或分支狀烯基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷氧基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷氧基、經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、經取代或未經取代之縮合多環芳香族基、或經取代或未經取代之芳氧基，R<sub>3</sub>與R<sub>4</sub>也可介隔單鍵、經取代或未經取

代之亞甲基、氧原子、硫原子或N-Ar<sub>8</sub>而彼此鍵結成環。Ar<sub>6</sub>、Ar<sub>8</sub>彼此可相同也可不同，表示經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、或經取代或未經取代之縮合多環芳香族基。)

【0028】

4) 如上述1)之有機EL元件，其中，前述結構式(B)為下列結構式(B-3)表示之1價基；

【0029】



(B-3)

【0030】

(式中，R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>彼此可相同也可不同，為氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷基、也可以有取代基之碳原子數2至6之直鏈狀或分支狀烯基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷氧基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷氧基、經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、經取代或未經取代之縮合多環芳香族基、或經取代或未經取代之芳氧基，且也可介隔單鍵、經取代或未經取代之亞甲基、氧原子、硫原子或N-Ar<sub>8</sub>而彼此鍵結成環。Ar<sub>8</sub>表示經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、或經取代或未經取代之縮合多環芳香族基。)

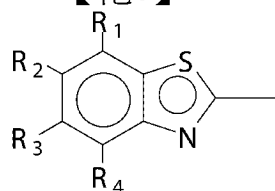
【0031】

5) 如上述1)之有機EL元件，其中，前述結構式(B)係下列結構式(B-4)表示之

1價基；

【0032】

【化6】



(B-4)

【0033】

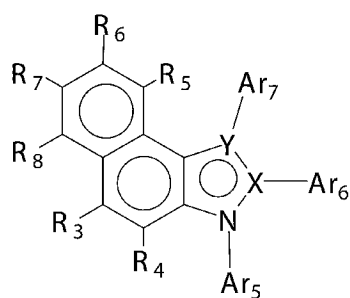
(式中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 彼此可相同也可不同，為氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷基、也可以有取代基之碳原子數2至6之直鏈狀或分支狀烯基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷氧基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷氧基、經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、經取代或未經取代之縮合多環芳香族基、或經取代或未經取代之芳氧基，且也可介隔單鍵、經取代或未經取代之亞甲基、氧原子、硫原子或N- $Ar_8$ 而彼此鍵結成環。 $Ar_8$ 表示經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、或經取代或未經取代之縮合多環芳香族基。)

【0034】

6) 如上述1)之有機EL元件，其中，前述結構式(B)係下列結構式(B')表示之1價基；

【0035】

【化7】



(B')

## 【0036】

(式中， $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 彼此可相同也可不同，為連結基、或氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷基、也可以有取代基之碳原子數2至6之直鏈狀或分支狀烯基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷氧基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷氧基、經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、經取代或未經取代之縮合多環芳香族基、或經取代或未經取代之芳氧基，且也可介隔單鍵、經取代或未經取代之亞甲基、氧原子、硫原子或N-Ar<sub>8</sub>而彼此鍵結成環。X表示碳原子或氮原子、Y為碳原子、氧原子、硫原子、或氮原子，Ar<sub>5</sub>表示經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、或經取代或未經取代之縮合多環芳香族基、或連結基，且Ar<sub>6</sub>、Ar<sub>7</sub>彼此可相同也可不同，表示經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、或經取代或未經取代之縮合多環芳香族基、或連結基，且Y為氧原子或硫原子時，Y使Ar<sub>7</sub>的數目成為0，X及Y為氮原子時，則Ar<sub>5</sub>、Ar<sub>6</sub>、Ar<sub>7</sub>中之任一者為取代基、或連結基，X為氮原子且Y為碳原子時，X使Ar<sub>6</sub>的數目成為0。Ar<sub>8</sub>表示經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、或經取代或未經取代之縮合多環芳香族基。惟 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、Ar<sub>5</sub>、Ar<sub>6</sub>、Ar<sub>7</sub>中只有任一者為連結基，並且排除X為氮原子且Y為氧原子或硫原子的情形。)

## 【0037】

7) 如上述1)之有機EL元件，其中，前述通式(1)中， $n$ 為0。

【0038】

8) 如上述1)之有機EL元件，其中，前述通式(1)中， $n$ 為1。

【0039】

9) 如上述1)之有機EL元件，其中，前述通式(1)中， $n$ 為2。

【0040】

10) 如上述1)之有機EL元件，其中，前述通式(1)中， $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ 、 $Ar_4$ 中之任2者為前述結構式(B)表示之1價基、或具有該1價基作為取代基者。

【0041】

11) 如上述1)之有機EL元件，其中，前述通式(1)中， $Ar_1$ 及 $Ar_4$ 係前述結構式(B)表示之1價基、或具有該1價基作為取代基者。

【0042】

12) 如上述1)之有機EL元件，其中，前述覆蓋層之厚度為30nm~120nm之範圍內。

【0043】

13) 如上述1)之有機EL元件，其中，前述覆蓋層之折射率，在透射該覆蓋層之光波長為450nm~750nm之範圍內，為1.85以上。

【0044】

14) 一種方法，係將如1)之通式(1)表示之化合物使用在有機電致發光元件之覆蓋層。

【0045】

作為通式(1)中之 $Ar_1$ ~ $Ar_4$ 表示之「經取代或未經取代之芳香族烴基」、「經取代或未經取代之芳香族雜環基」或「經取代或未經取代之縮合多環芳香族基」中之「芳香族烴基」、「芳香族雜環基」或「縮合多環芳香族基」，具體而言

可以列舉苯基、聯苯基、聯三苯基、萘基、蒽基、菲基、萓基、茛基、茈基、茈基、丙二烯合萓基(Fluoranthenyl)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、吲哚基、呋唑基、苯并三唑基、苯并呋唑基、苯并噻唑基、喹喔啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、及呋啉基等。又， $Ar_1$ 與 $Ar_2$ 、或 $Ar_3$ 與 $Ar_4$ 也可介隔單鍵、經取代或未經取代之亞甲基、氧原子、硫原子或N- $Ar_8$ 而彼此鍵結形成環。在此，「N- $Ar_8$ 」之「N」代表氮原子，「 $Ar_8$ 」代表「經取代或未經取代之芳香族烴基」、「經取代或未經取代之芳香族雜環基」或「經取代或未經取代之縮合多環芳香族基」，且可列舉與前述例示之基為同樣的基，該等基也可擁有的取代基也同樣可列舉下列例示之取代基。

#### 【0046】

作為通式(1)中之 $Ar_1 \sim Ar_4$ 表示之「取代芳香族烴基」、「取代芳香族雜環基」或「取代縮合多環芳香族基」中之「取代基」，具體而言可以列舉氖原子、三氟甲基、氘基、硝基；氖原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子；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、正己基等碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷基；甲氧基、乙氧基、丙氧基等碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷氧基；烯丙基等烯基；苄基、萘基甲基、苯乙基等芳烷基；苯氧基、甲苯氧基等芳氧基；苄氧基、苯乙氧基等芳基烷氧基；苯基、聯苯基、聯三苯基、萘基、蒽基、菲基、萓基、茛基、茈基、茈基、丙二烯合萓基、聯三伸苯基等芳香族烴基或縮合多環芳香族基；吡啶基、呋喃基、噻吩基、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、苯并三唑基、苯并呋唑基、苯并噻唑基、喹喔啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、呋啉基等芳香族雜環基；苯乙烯基、萘基乙烯基等芳基乙烯基；乙醯基、苯甲醯基等醯基；二甲胺基、二乙胺基等二

烷胺基；二苯胺基、二萘胺基等經芳香族烴基或縮合多環芳香族基取代之二取代胺基；二苳胺基、二苳乙胺基等二芳烷胺基；二吡啶基胺基、二噻吩基胺基等經芳香族雜環基取代之二取代胺基；二烯丙胺基等二烯胺基；經選自於烷基、芳香族烴基、縮合多環芳香族基、芳烷基、芳香族雜環基或烯基之取代基取之二取代胺基之類之基團，該等取代基也可更進一步被前述例示之取代基取代。

又，該等取代基彼此也可以介隔單鍵、經取代或未經取代之亞甲基、氧原子、硫原子或N-Ar<sub>8</sub>而彼此鍵結形成環。在此，「N-Ar<sub>8</sub>」，和關於上述通式(1)中之Ar<sub>1</sub>~Ar<sub>4</sub>表示之「經取代或未經取代之芳香族烴基」、「經取代或未經取代之芳香族雜環基」或「經取代或未經取代之縮合多環芳香族基」所規定之「N-Ar<sub>8</sub>」為相同的含意。

#### 【0047】

作為結構式(B)、(B-1)、(B-2)、(B-3)、(B-4)、(B')中之R<sub>1</sub>~R<sub>8</sub>表示之「也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷基」、「也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷基」或「也可以有取代基之碳原子數2至6之直鏈狀或分支狀烯基」中之「碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷基」、「碳原子數5至10之環烷基」或「碳原子數2至6之直鏈狀或分支狀烯基」，具體而言可以列舉甲基、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、環戊基、環己基、1-金剛烷基、2-金剛烷基、乙烯基、烯丙基、異丙烯基及2-丁烯基等，該等基彼此也可介隔單鍵、經取代或未經取代之亞甲基、氧原子、硫原子或N-Ar<sub>8</sub>而彼此鍵結成環。在此，「N-Ar<sub>8</sub>」，和關於上述通式(1)中之Ar<sub>1</sub>~Ar<sub>4</sub>表示之「經取代或未經取代之芳香族烴基」、「經取代或未經取代之芳香族雜環基」或「經取代或未經取代之縮合多環芳香族基」規定之「N-Ar<sub>8</sub>」為相同含意。

#### 【0048】

作為結構式(B)、(B-1)、(B-2)、(B-3)、(B-4)、(B')中之 $R_1 \sim R_8$ 表示之「有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷基」、「有取代基之碳原子數5至10之環烷基」或「有取代基之碳原子數2至6之直鏈狀或分支狀烯基」中之「取代基」，可列舉和關於上述通式(1)中之 $Ar_1 \sim Ar_4$ 表示之「取代芳香族烴基」、「取代芳香族雜環基」或「取代縮合多環芳香族基」中之「取代基」揭示者為同樣者，可採取的態樣也可列舉同樣者。

**【0049】**

作為結構式(B)、(B-1)、(B-2)、(B-3)、(B-4)、(B')中之 $R_1 \sim R_8$ 表示之「也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷氧基」或「也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷氧基」中之「碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷氧基」或「碳原子數5至10之環烷氧基」，具體而言可列舉甲氧基、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、環戊氧基、環己氧基、環庚氧基、環辛氧基、1-金剛烷氧基及2-金剛烷氧基等，該等基彼此也可以介隔單鍵、經取代或未經取代之亞甲基、氧原子、硫原子或 $N-Ar_8$ 而彼此鍵結成環。在此，「 $N-Ar_8$ 」，和關於上述通式(1)中之 $Ar_1 \sim Ar_4$ 表示之「經取代或未經取代之芳香族烴基」、「經取代或未經取代之芳香族雜環基」或「經取代或未經取代之縮合多環芳香族基」規定之「 $N-Ar_8$ 」為相同含意。

**【0050】**

作為結構式(B)、(B-1)、(B-2)、(B-3)、(B-4)、(B')中之 $R_1 \sim R_8$ 表示之「有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷氧基」或「有取代基之碳原子數5至10之環烷氧基」中之「取代基」，可列舉和關於上述通式(1)中之 $Ar_1 \sim Ar_4$ 表示之「取代芳香族烴基」、「取代芳香族雜環基」或「取代縮合多環芳香族基」中之「取代基」揭示者為同樣者，可採取的態樣也可列舉同樣者。

**【0051】**



作為結構式(B)、(B-1)、(B-2)、(B-3)、(B-4)、(B')中之 $R_1 \sim R_8$ 表示之「經取代或未經取代之芳香族烴基」、「經取代或未經取代之芳香族雜環基」或「經取代或未經取代之縮合多環芳香族基」中之「芳香族烴基」、「芳香族雜環基」或「縮合多環芳香族基」，可列舉和關於上述通式(1)中之 $Ar_1 \sim Ar_4$ 表示之「經取代或未經取代之芳香族烴基」、「經取代或未經取代之芳香族雜環基」或「經取代或未經取代之縮合多環芳香族基」中之「芳香族烴基」、「芳香族雜環基」或「縮合多環芳香族基」揭示者為同樣者，可採取的態樣也可列舉同樣者。

#### 【0052】

作為結構式(B)、(B-1)、(B-2)、(B-3)、(B-4)、(B')中之 $R_1 \sim R_8$ 表示之「取代芳香族烴基」、「取代芳香族雜環基」或「取代縮合多環芳香族基」中之「取代基」，可列舉和關於上述通式(1)中之 $Ar_1 \sim Ar_4$ 表示之「取代芳香族烴基」、「取代芳香族雜環基」或「取代縮合多環芳香族基」中之「取代基」揭示者為同樣者，可採取的態樣也可列舉同樣者。

#### 【0053】

作為結構式(B)、(B-1)、(B-2)、(B-3)、(B-4)、(B')中之 $R_1 \sim R_8$ 表示之「經取代或未經取代之芳氧基」中之「芳氧基」，具體而言可以列舉苯氧基、甲苯氧基、聯苯氧基、聯三苯氧基、蔡氧基、蔥氧基、菲氧基、萸氧基、茛氧基、芘氧基、芴氧基等，該等基彼此也可介隔單鍵、經取代或未經取代之亞甲基、氧原子、硫原子或 $N-Ar_8$ 而彼此鍵結成環。在此，「 $N-Ar_8$ 」，和關於上述通式(1)中之 $Ar_1 \sim Ar_4$ 表示之「經取代或未經取代之芳香族烴基」、「經取代或未經取代之芳香族雜環基」或「經取代或未經取代之縮合多環芳香族基」規定的「 $N-Ar_8$ 」為相同含意。

#### 【0054】

作為結構式(B)、(B-1)、(B-2)、(B-3)、(B-4)、(B')中之 $R_1 \sim R_8$ 表示之「取代

芳氧基」中之「取代基」，可列舉和關於上述通式(1)中之 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_4$ 表示之「取代芳香族烴基」、「取代芳香族雜環基」或「取代縮合多環芳香族基」中之「取代基」揭示者為同樣者，可採取的態樣也可列舉同樣者。

#### 【0055】

作為結構式(B)、(B-2)、(B')中之 $\text{Ar}_5$ 、 $\text{Ar}_6$ 、 $\text{Ar}_7$ 表示之「經取代或未經取代之芳香族烴基」、「經取代或未經取代之芳香族雜環基」或「經取代或未經取代之縮合多環芳香族基」中之「芳香族烴基」、「芳香族雜環基」或「縮合多環芳香族基」，可以列舉和關於上述通式(1)中之 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_4$ 表示之「經取代或未經取代之芳香族烴基」、「經取代或未經取代之芳香族雜環基」或「經取代或未經取代之縮合多環芳香族基」中之「芳香族烴基」、「芳香族雜環基」或「縮合多環芳香族基」揭示者為同樣者，可採取的態樣也可列舉同樣者。

#### 【0056】

作為結構式(B)、(B-2)、(B')中之 $\text{Ar}_5$ 、 $\text{Ar}_6$ 、 $\text{Ar}_7$ 表示之「取代芳香族烴基」、「取代芳香族雜環基」或「取代縮合多環芳香族基」中之「取代基」，可以列舉和關於上述通式(1)中之 $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_4$ 表示之「取代芳香族烴基」、「取代芳香族雜環基」或「取代縮合多環芳香族基」中之「取代基」揭示者為同樣者，可採取的態樣也可列舉同樣者。

#### 【0057】

通式(1)中， $n$ 表示0~4之整數， $n$ 宜為0、1或2較佳，0或1更佳。

通式(1)中， $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$ 、 $\text{Ar}_3$ 、 $\text{Ar}_4$ 中之至少一者為前述結構式(B)之態樣、或 $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$ 、 $\text{Ar}_3$ 、 $\text{Ar}_4$ 中之至少一者係具有前述結構式(B)作為其取代基之態樣、或 $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$ 、 $\text{Ar}_3$ 、 $\text{Ar}_4$ 中之至少一者為前述結構式(B)且 $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$ 、 $\text{Ar}_3$ 、 $\text{Ar}_4$ 中之至少一者具有前述結構式(B)作為其取代基之態樣而且 $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$ 、 $\text{Ar}_3$ 、 $\text{Ar}_4$ 中之任2者為前述結構式(B)之態樣、或 $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$ 、 $\text{Ar}_3$ 、 $\text{Ar}_4$ 中之任2者具有前述結構式(B)

作為其取代基之態樣、或 $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$ 、 $\text{Ar}_3$ 、 $\text{Ar}_4$ 中之任一者為前述結構式(B)且不為前述結構式(B)之 $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$ 、 $\text{Ar}_3$ 、 $\text{Ar}_4$ 中之任一者具有前述結構式(B)作為其取代基之態樣較佳，更佳為 $\text{Ar}_1$ 及 $\text{Ar}_4$ 為前述結構式(B)之態樣、 $\text{Ar}_1$ 及 $\text{Ar}_4$ 具有前述結構式(B)作為其取代基之態樣、或 $\text{Ar}_1$ 為前述結構式(B)且 $\text{Ar}_4$ 具有前述結構式(B)作為其取代基之態樣更佳，更理想為 $\text{Ar}_1$ 及 $\text{Ar}_4$ 具有前述結構式(B-1)、(B-3)或(B-4)作為取代基之態樣、或為前述結構式(B-2)之態樣。

作為通式(1)中之 $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$ 、 $\text{Ar}_3$ 、 $\text{Ar}_4$ ，宜為芳香族烴基、縮合多環芳香族基、前述結構式(B)、噻吩基、苯并噻吩基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基較理想，苯基、聯苯基、聯三苯基、萘基、菲基、蒽基、前述結構式(B)、噻吩基、苯并噻吩基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基更佳，苯基、聯苯基、蒽基、前述結構式(B)、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基尤佳。

作為結構式(B)、(B-2)、(B')中之 $\text{Ar}_5$ 、 $\text{Ar}_6$ 、 $\text{Ar}_7$ ，芳香族烴基、縮合多環芳香族基、噻吩基、苯并噻吩基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基較理想，苯基、聯苯基、聯三苯基、萘基、菲基、蒽基、噻吩基、苯并噻吩基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基更理想。

通式(1)中， $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{Ar}_5$ 、 $\text{Ar}_6$ 、 $\text{Ar}_7$ 中只有任一者為連結基。

結構式(B)、(B')中，X表示碳原子或氮原子，Y表示碳原子、氧原子、硫原子、或氮原子。在此，Y為氧原子、或硫原子時，Y使 $\text{Ar}_7$ 之連結基、或取代基的數目為0( $\text{Ar}_7$ 不存在)，X及Y為氮原子時，則 $\text{Ar}_5$ 、 $\text{Ar}_6$ 、 $\text{Ar}_7$ 中之任一者為連結基、或取代基( $\text{Ar}_5$ 、 $\text{Ar}_6$ 、 $\text{Ar}_7$ 中任兩者不存在)，X為氮原子且Y為碳原子時，則 $\text{Ar}_5$ 、 $\text{Ar}_6$ 中任一者為連結基、或取代基( $\text{Ar}_5$ 、 $\text{Ar}_6$ 中之任一者不存在)。

結構式(B)、(B')中，X為氮原子時，Y為氮原子較佳，此時， $\text{Ar}_5$ 、 $\text{Ar}_6$ 或 $\text{Ar}_7$ 之連結基係和 $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$ 、 $\text{Ar}_3$ 、 $\text{Ar}_4$ 之碳原子鍵結(結構式(B)或(B')成為 $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$ 、 $\text{Ar}_3$ 或 $\text{Ar}_4$ 之取代基)的話，從化合物之安定性之觀點較理想。

結構式(B)、(B')中，X為碳原子時，Y為碳原子、氧原子、或硫原子較佳，氧原子、或硫原子更佳。

結構式(B)、(B')中，X為氮原子且Y為氧原子或硫原子的情形不包括在本發明。

**【0058】**

本發明之有機EL元件可以理想地使用的前述通式(1)表示之芳胺化合物，能作為有機EL元件之電洞注入層、電洞輸送層、發光層、電子阻擋層或覆蓋層之構成材料使用。

**【0059】**

又，本發明之有機EL元件中，前述覆蓋層之厚度為30nm~120nm之範圍較佳，40nm~80nm之範圍更佳。

**【0060】**

又，本發明之有機EL元件中，在透射前述覆蓋層之光之波長為450nm~750nm之範圍，該覆蓋層之折射率為1.85以上較佳，1.90以上更佳。

**【0061】**

又，本發明之有機EL元件中，前述覆蓋層可以利用將2種以上不同的構成材料予以疊層而製作。

〔發明之效果〕

**【0062】**

本發明之有機EL元件因為具有設於透明或半透明電極外側的比起半透明電極有更高折射率的覆蓋層，所以可獲得光之取出效率大幅提高的有機EL元件。又，藉由使用前述通式(1)表示之芳胺化合物於覆蓋層，能於400℃以下的溫度成膜，所以能不損害發光元件，而使用高精細遮罩使各色的光之取出效率予以最適化，且適合用在全彩顯示器，能以良好色純度，顯示出鮮明且明亮的影像。

**【0063】**

本發明之有機EL元件，由於使用折射率高、薄膜安定性、耐久性優異之有機EL元件用材料作為覆蓋層之材料，故相較於習知的有機EL元件，能使光之取出效率大幅提高。再者，可以達成高效率、長壽命的有機EL元件。

**【圖式簡單說明】****【0064】**

圖1顯示本發明實施例1之化合物(1-1)之<sup>1</sup>H-NMR圖。

圖2顯示本發明實施例2之化合物(1-32)之<sup>1</sup>H-NMR圖。

圖3顯示本發明實施例3之化合物(1-2)之<sup>1</sup>H-NMR圖。

圖4顯示本發明實施例4之化合物(1-22)之<sup>1</sup>H-NMR圖。

圖5顯示本發明實施例5之化合物(1-23)之<sup>1</sup>H-NMR圖。

圖6顯示本發明實施例6之化合物(1-25)之<sup>1</sup>H-NMR圖。

圖7顯示實施例10~13、比較例1之有機EL元件構成。

**【實施方式】****【0065】**

本發明之有機EL元件可以理想地使用的前述通式(1)表示之芳胺化合物為新穎化合物，該等化合物可依例如以下方式合成。例如：由1,2-二胺基苯衍生物與硝基芳基衍生物，利用已知方法合成2-胺基芳基偶氮苯衍生物，並實施利用雙(乙酸根-O)苯基碘(bis(acetato-O)phenyliodine)的氧化性環化反應，可以合成有芳基之苯并三唑衍生物(例如參照非專利文獻4)。

在此，藉由使用具有鹵素原子例如溴原子作為取代基的1,2-二胺基苯衍生物或硝基芳基衍生物，可以合成有芳基之苯并三唑衍生物之溴取代體。然後，藉

由實施此溴取代體與二芳胺之Ullmann反應、Buchwald-Hartwig反應等所為的縮合反應，能合成本發明之通式(1)表示之芳胺化合物。

又，藉由對於前述合成之有芳基之苯并三唑衍生物實施利用N-溴琥珀酸鹽亞胺等所為之溴化，也可以合成經溴化之苯并三唑衍生物。在此，藉由改變溴化試藥、條件，可以獲得取代位置不同的溴取代體。並且，藉由實施同樣的反應，可以合成本發明之通式(1)表示之芳胺化合物。

又，藉由對於此溴取代體，實施和由各種芳基鹵烷與頻哪醇硼烷或雙聯頻哪醇硼酸酯(bis(pinacolato)diboron)之反應合成之硼酸或硼酸酯衍生物(例如參照非專利文獻5)進行的Suzuki偶聯等交叉偶聯反應(例如參照非專利文獻6參照)，也可以合成本發明之通式(1)表示之芳胺化合物。

又，藉由從前述溴取代體合成硼酸或硼酸酯(例如參照非專利文獻5)衍生物，並與有各種有二芳胺基之芳基鹵烷進行的Suzuki偶聯等交叉偶聯反應(例如參照非專利文獻6)，也可以合成本發明之通式(1)表示之芳胺化合物。

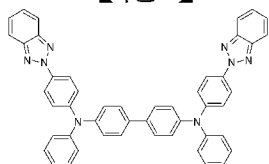
在此，藉由對於有相當的取代基的苯并噻唑衍生物、苯并噁唑衍生物、或吡啶衍生物之溴取代體、或進行溴化後之溴取代體，實施同樣的反應，可以合成具有苯并噻唑基、苯并噁唑基、或吡啶基之本發明之通式(1)表示之芳胺化合物。

#### 【0066】

本發明之有機EL元件可以理想地使用的前述通式(1)表示之芳胺化合物之中，特別理想的化合物之具體例如下所示但不限於該等化合物。

#### 【0067】

#### 【化8】



(1-1)

【0068】

【化9】



【0069】

【化10】



【0070】

【化11】



【0071】

【化12】



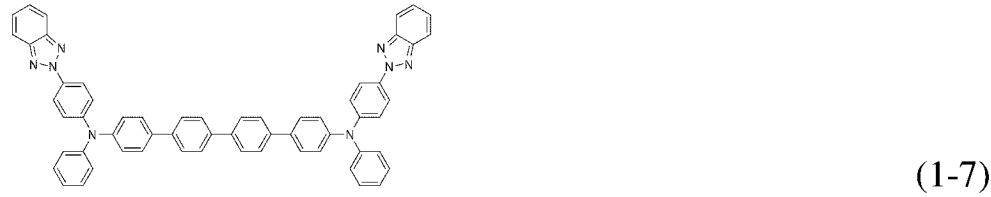
【0072】

【化13】



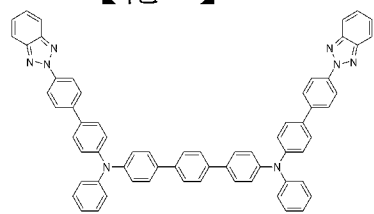
【0073】

【化14】



【0074】

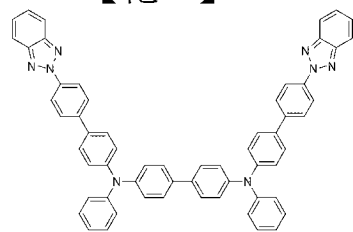
【化15】



(1-8)

【0075】

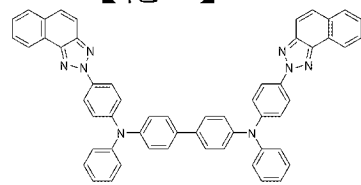
【化16】



(1-9)

【0076】

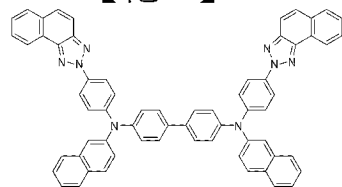
【化17】



(1-10)

【0077】

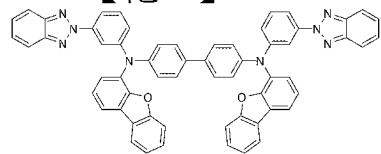
【化18】



(1-11)

【0078】

【化19】

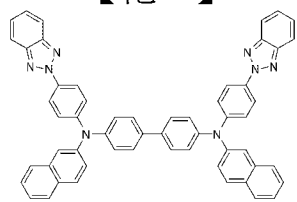


(1-12)



【0079】

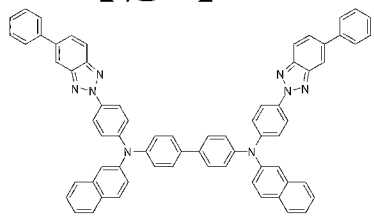
【化20】



(1-13)

【0080】

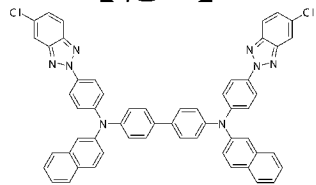
【化21】



(1-14)

【0081】

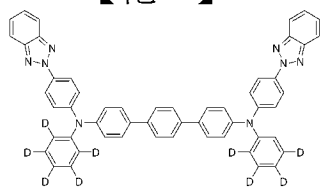
【化22】



(1-15)

【0082】

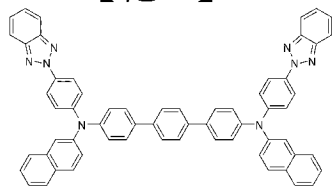
【化23】



(1-16)

【0083】

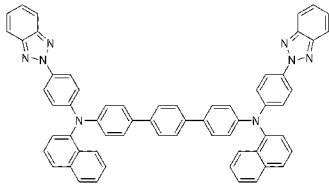
【化24】



(1-17)

【0084】

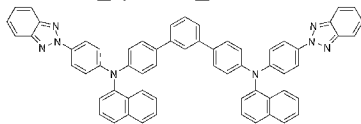
【化25】



(1-18)

【0085】

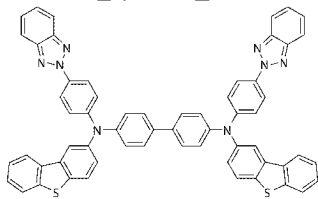
【化26】



(1-19)

【0086】

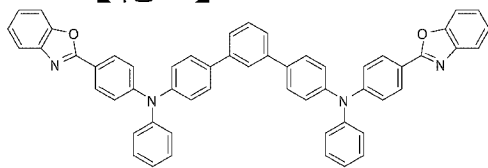
【化27】



(1-20)

【0087】

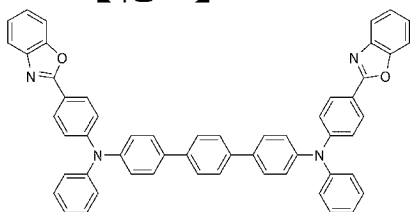
【化28】



(1-21)

【0088】

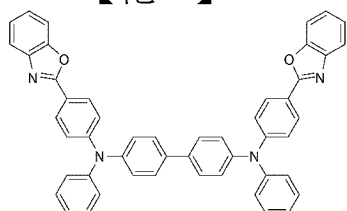
【化29】



(1-22)

【0089】

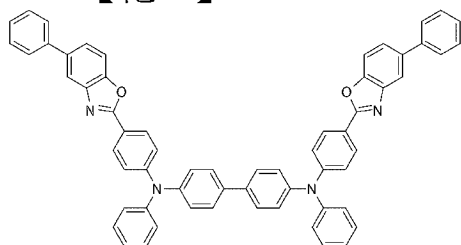
【化30】



(1-23)

【0090】

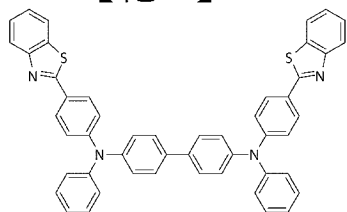
【化31】



(1-24)

【0091】

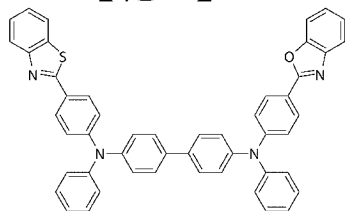
【化32】



(1-25)

【0092】

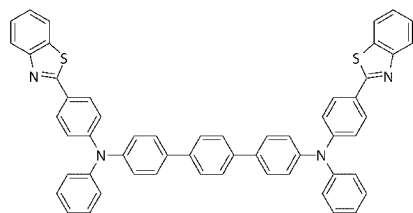
【化33】



(1-26)

【0093】

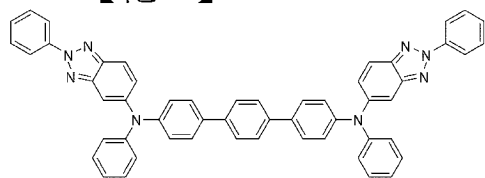
【化34】



(1-27)

【0094】

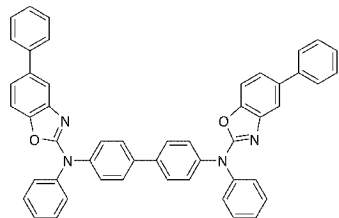
【化35】



(1-28)

【0095】

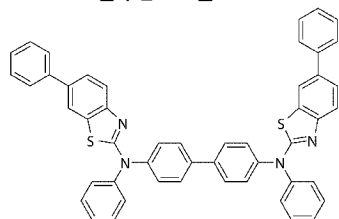
【化36】



(1-29)

【0096】

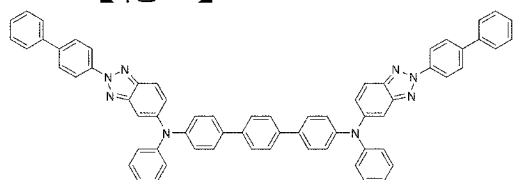
【化37】



(1-30)

【0097】

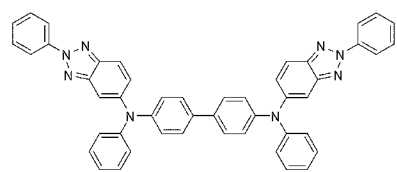
【化38】



(1-31)

【0098】

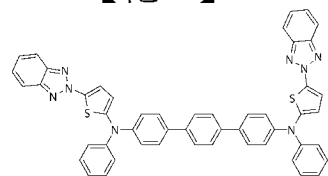
【化39】



(1-32)

【0099】

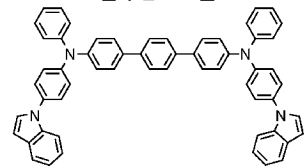
【化40】



(1-33)

【0100】

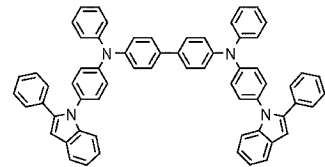
【化41】



(1-34)

【0101】

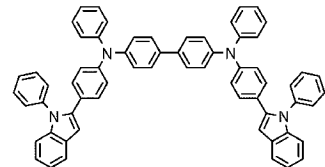
【化42】



(1-35)

【0102】

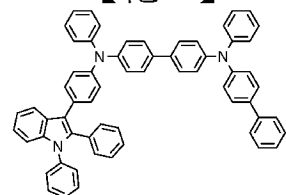
【化43】



(1-36)

【0103】

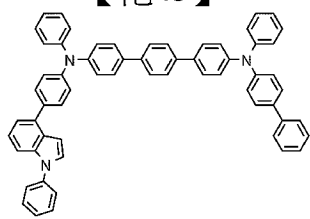
【化44】



(1-37)

【0104】

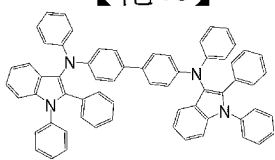
【化45】



(1-38)

【0105】

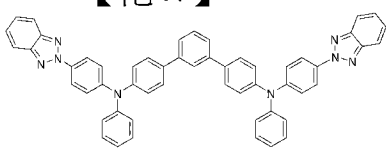
【化46】



(1-39)

【0106】

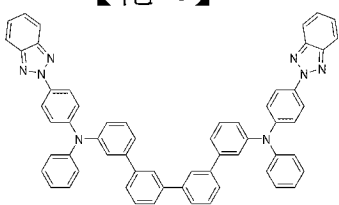
【化47】



(1-40)

【0107】

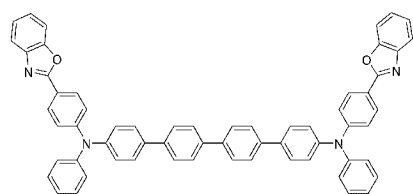
【化48】



(1-41)

【0108】

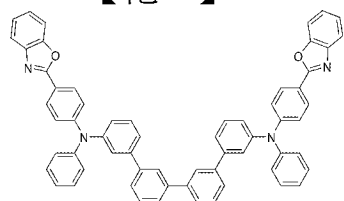
【化49】



(1-42)

【0109】

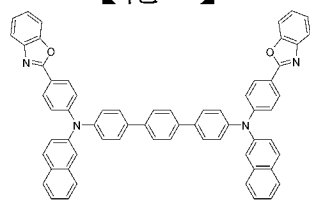
【化50】



(1-43)

【0110】

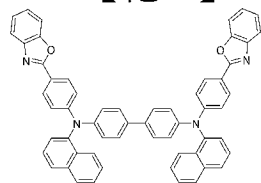
【化51】



(1-44)

【0111】

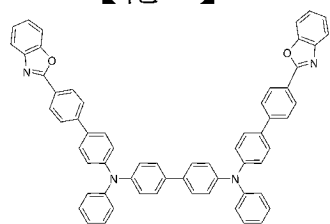
【化52】



(1-45)

【0112】

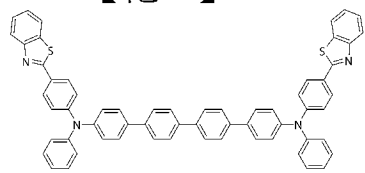
【化53】



(1-46)

【0113】

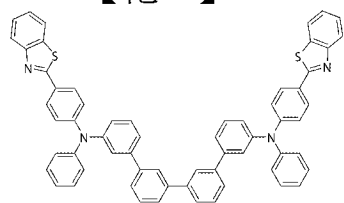
【化54】



(1-47)

【0114】

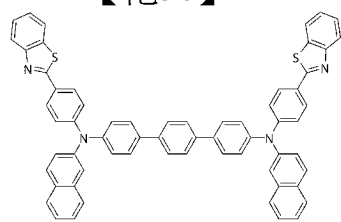
【化55】



(1-48)

【0115】

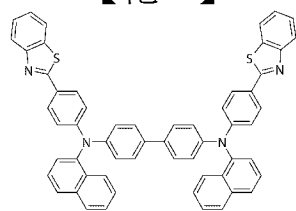
【化56】



(1-49)

【0116】

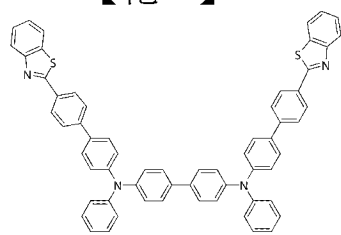
【化57】



(1-50)

【0117】

【化58】

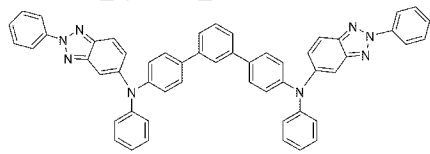


(1-51)

【0118】



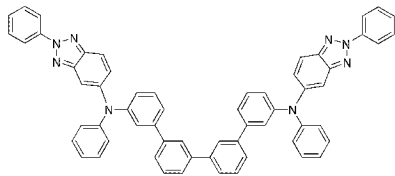
【化59】



(1-52)

【0119】

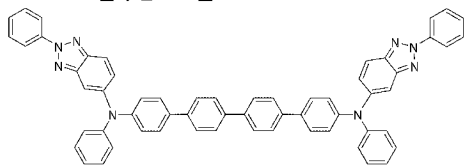
【化60】



(1-53)

【0120】

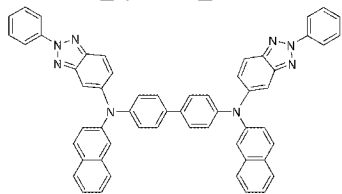
【化61】



(1-54)

【0121】

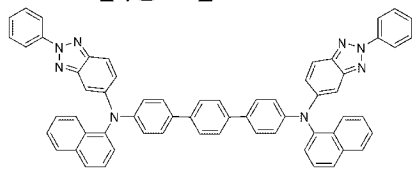
【化62】



(1-55)

【0122】

【化63】



(1-56)

【0123】

該等化合物之精製係實施利用管柱層析所為之精製、利用矽膠、活性碳、活性白土等所為之吸附精製、利用溶劑所為之再結晶或晶析法等，最終利用昇

華精製等實施精製。就物性值而言，係實施玻璃轉移點(Tg)與折射率之測定。玻璃轉移點(Tg)係成為關於薄膜狀態之安定性之指標，折射率係成為關於光取出效率提高的指標。

**【0124】**

玻璃轉移點(Tg)係使用粉體利用高感度差示掃描熱量計(BRUKER AXS製 DSC3100S)測定。

**【0125】**

折射率係在矽基板之上製作80nm之薄膜，使用分光測定裝置(Filmetrics公司製F10-RT-UV)測定。

**【0126】**

本發明之有機EL元件之結構，例如：頂部發光結構的發光元件的情形，係在玻璃基板上按順序具有由金屬構成之陽極、電洞輸送層、發光層、電子輸送層、半透明陰極及覆蓋層而構成者，以及在陽極與電洞輸送層之間有電洞注入層者，在電洞輸送層與發光層之間有電子阻擋層者，在發光層與電子輸送層之間有電洞阻擋層者，在電子輸送層與陰極之間有電子注入層者。該等多層結構中，可以省略幾層有機層或將幾層兼用，例如可為兼作為電洞輸送層與電子阻擋層之構成、兼作為電子輸送層與電洞阻擋層之構成。有機EL元件之各層膜厚，合計宜為約200nm~750nm，約350nm~600nm更理想。又，覆蓋層之膜厚例如：30nm~120nm較理想，40nm~80nm更理想。此時，可以獲得良好的光取出效率。又，覆蓋層之膜厚，可以因應發光元件使用之發光材料之種類、覆蓋層以外之有機EL元件之厚度等而適當改變。

**【0127】**

作為本發明之有機EL元件之陽極，可以使用如ITO、金之功函數大的電極材料。

**【0128】**

作為本發明之有機EL元件之電洞注入層，可以使用分子中有3個以上的三苯胺結構以單鍵或不含雜原子之2價基連結的結構的芳胺化合物，例如：光芒型的三苯胺衍生物、各種三苯胺4聚物等材料或銅酞花青所代表的聚卟啉化合物、六氰基氮雜聯三伸苯之類的接受體性的雜環化合物、塗佈型之高分子材料等。此等可以單獨成膜，也可以和其他材料一起混合成膜成為單層的形態使用，也可以單獨成膜的層彼此、混合成膜的層彼此、或單獨成膜的層與混合成膜的層之疊層結構。該等材料除了可依蒸鍍法，也可依旋塗法或噴墨法等公知方法形成薄膜。

**【0129】**

作為本發明之有機EL元件之電洞輸送層，宜為例如：N,N'-二苯基-N,N'-二(間甲苯基)聯苯胺(以後簡稱TPD)、N,N'-二苯基-N,N'-二( $\alpha$ -萘基)聯苯胺(NPD)、1,1-雙[4-(二-4-甲苯胺基)苯基]環己烷(TAPC)，尤其分子中有將2個三苯胺結構以單鍵或不含雜原子之2價基連結之結構的芳胺化合物，例如：N,N',N',N'-四聯苯基聯苯胺等較佳。又，宜使用分子中有3個以上之三苯胺結構以單鍵或不含雜原子之2價基連結之結構的芳胺化合物，例如：各種三苯胺3聚物及4聚物等較佳。此等可以單獨成膜，也可以和其他材料一起混合成膜成為單層的形態使用，也可以單獨成膜的層彼此、混合成膜的層彼此、或單獨成膜的層與混合成膜的層之疊層結構。該等材料除了可依蒸鍍法，也可依旋塗法或噴墨法等公知方法形成薄膜。

**【0130】**

又，電洞注入層或電洞輸送層中，可使用對該層通常使用的材料進一步以P型摻雜參溴苯胺六氯銻等者、於其次結構有TPD等聯苯胺衍生物之結構之高分子化合物。

**【0131】**

作為本發明之有機EL元件之電子阻擋層，可以使用4,4',4''-三(N-咔唑基)三苯胺(以後簡稱TCTA)、9,9-雙[4-(咔唑-9-基)苯基]蒽、1,3-雙(咔唑-9-基)苯(以後簡稱mCP)、2,2-雙(4-咔唑-9-基苯基)金剛烷(Ad-Cz)等咔唑衍生物、9-[4-(咔唑-9-基)苯基]-9-[4-(三苯基矽基)苯基]-9H-蒽為代表之有三苯基矽基與三芳胺結構之化合物等有電子阻擋作用的化合物。此等可以單獨成膜，也可以和其他材料一起混合成膜成為單層的形態使用，也可以單獨成膜的層彼此、混合成膜的層彼此、或單獨成膜的層與混合成膜的層之疊層結構。該等材料除了可依蒸鍍法，也可依旋塗法或噴墨法等公知方法形成薄膜。

**【0132】**

作為本發明之有機EL元件的發光層，可使用Alq<sub>3</sub>等的喹啉酚衍生物的金屬錯合物、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。又，發光層也可以由主體材料和摻雜物材料構成，作為主體材料，除了上述發光材料，也可以使用噻唑衍生物、苯并咪唑衍生物、聚二烷基蒽衍生物等。摻雜物材料可以使用喹吡啶酮、香豆素、紅螢烯、茈及此等之衍生物、苯并呋喃衍生物、若丹明衍生物、胺基苯乙烯基衍生物等。此等可以單獨成膜，也可以和其他材料一起混合成膜成為單層的形態使用，也可以單獨成膜的層彼此、混合成膜的層彼此、或單獨成膜的層與混合成膜的層之疊層結構。該等材料除了可依蒸鍍法，也可依旋塗法或噴墨法等公知方法形成薄膜。

**【0133】**

再者，也可使用磷光發光材料作為發光材料。磷光發光材料可使用銥、鉑等的金屬錯合物的磷光發光體。例如：Ir(ppy)<sub>3</sub>等綠色磷光發光體、FIrpic、FIr6等藍色磷光發光體、Btp<sub>2</sub>Ir(acac)等紅色磷光發光體等。此成的主體材料，就電洞

注入・輸送性之主體材料可以使用4,4'-二(N-咔唑基)聯苯(CBP)或TCTA、mCP等咔唑衍生物等。作為電子輸送性之主體材料，可以使用對雙(三苯基矽基)苯(UGH2)、2,2', 2''-(1,3,5-仲苯基)-參(1-苯基-1H-苯并咪唑)(TPBI)等，能夠製成高性能的有機EL元件。

#### 【0134】

磷光性發光材料對於主體材料的摻雜，為避免濃度消光，宜於對於發光層全體為1~30重量%之範圍，以共蒸鍍進行摻雜較佳。

#### 【0135】

又，發光材料也可使用PIC-TRZ、CC2TA、PXZ-TRZ、4CzIPN等CDCB衍生物等發射延遲螢光的材料(例如參照非專利文獻7)。

#### 【0136】

該等材料除了利用蒸鍍法，也可以利用旋塗法、噴墨法等公知的方法形成薄膜。

#### 【0137】

作為本發明之有機EL元件之電洞層，例如可列舉：浴銅靈(Bathocuproin)等啡啉衍生物、雙(2-甲基-8-喹啉酚)-4-苯基酚酸鋁(III)(以後簡稱BALq)等喹啉酚衍生物之金屬錯合物、各種稀土類錯合物、三唑衍生物、三吡啶衍生物、噁二唑衍生物等有電洞阻擋作用的化合物。該等材料也可以兼作為電子輸送層之材料。此等可以單獨成膜，也可以和其他材料一起混合成膜成為單層的形態使用，也可以單獨成膜的層彼此、混合成膜的層彼此、或單獨成膜的層與混合成膜的層之疊層結構。該等材料除了可依蒸鍍法，也可依旋塗法或噴墨法等公知方法形成薄膜。

#### 【0138】

作為本發明之有機EL元件之電子輸送層，可使用Alq<sub>3</sub>、BALq等的喹啉酚衍

生物之金屬錯合物、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、吡啶并吡啶衍生物、碳二醯亞胺衍生物、喹啉衍生物、啡啉衍生物、矽羅衍生物等。此等可以單獨成膜，也可以和其他材料一起混合成膜成為單層的形態使用，也可以單獨成膜的層彼此、混合成膜的層彼此、或單獨成膜的層與混合成膜的層之疊層結構。該等材料除了可依蒸鍍法，也可依旋塗法或噴墨法等公知方法形成薄膜。

**【0139】**

作為本發明之有機EL元件之電子注入層，可使用氟化鋰、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，但在電子輸送層與陰極的理想選擇，可以將其省略。

**【0140】**

再者，電子注入層或電子輸送層中，可使用對於該層通常使用之材料進一步以N型摻雜銫等金屬者。

**【0141】**

本發明之有機EL元件之半透明陰極，可以使用如鋁之功函數低的電極材料、或鎂銀合金、鎂鈣合金、鎂銮合金、鋁鎂合金之類之功函數更低的合金或ITO、IZO等作為電極材料。

**【0142】**

作為本發明之有機EL元件之覆蓋層，宜使用前述通式(1)表示之芳胺化合物等較佳。此等可以單獨成膜，也可以和其他材料一起混合成膜成為單層的形態使用，也可以單獨成膜的層彼此、混合成膜的層彼此、或單獨成膜的層與混合成膜的層之疊層結構。該等材料除了可依蒸鍍法，也可依旋塗法或噴墨法等公知方法形成薄膜。

**【0143】**

又，上述已針對頂部發光結構之有機EL元件說明，但是本發明不限定於此，針對底部發光結構之有機EL元件、或從上部及底部的兩方向發光的雙重發光結構的有機EL元件也同樣可以適用。該等情形，位在將光從發光元件取出到外部的方向的電極須為透明或半透明。

#### 【0144】

構成覆蓋層之材料的折射率，宜比起相鄰的電極的折射率為大較佳。亦即，利用覆蓋層會提高有機EL元件中之光之取出效率，但其效果方面，當覆蓋層與接觸覆蓋層的材料間的界面的反射率大的話，光干涉的效果大，故為有效。所以，構成覆蓋層之材料之折射率，宜比起相鄰的電極的折射率更大較理想、折射率為1.70以上即可，但1.80以上更佳，1.85以上尤佳。

#### 【0145】

以下針對本發明之實施形態利用實施例具體說明，但本發明不限於以下實施例。

#### 〔實施例1〕

#### 【0146】

<N,N'-雙{ 4-(2H-苯并[1,2,3]三唑-2-基)苯基 }-N,N'-二苯基-4,4'-二胺基-1,1'-聯苯(化合物(1-1))之合成>

於經過氮氣取代之反應容器中加入2-(4-溴苯基)-2H-苯并[1,2,3]三唑4.2g、N,N'-二苯基聯苯胺2.3g、第三丁醇鈉2.0g，添加甲苯50ml，邊照射30分鐘超音波邊通入氮氣。加入乙酸鉍62.0mg、三第三丁基磷0.2ml並加熱，於91℃攪拌5小時。冷卻至室溫後，添加甲苯50ml、利用萃取操作收集有機層。將有機層濃縮後，利用管柱層析(擔體：NH矽膠、溶離液：甲苯/正己烷)精製，再實施使用正己烷100ml之分散洗滌，獲得N,N'-雙{ 4-(2H-苯并[1,2,3]三唑-2-基)苯基 }-N,N'-二苯基-4,4'-二胺基-1,1'-聯苯(化合物(1-1))之黃色粉體3.3g(產率66%)。

**【0147】**

針對獲得之黃色粉體使用NMR鑑定結構。

$^1\text{H-NMR}$ (THF- $\text{d}_8$ )檢測到以下34個氫的信號。

$\delta(\text{ppm}) = 8.26(4\text{H})$ 、 $7.89(4\text{H})$ 、 $7.60(4\text{H})$ 、 $7.39(4\text{H})$ 、 $7.33(4\text{H})$ 、 $7.24(4\text{H})$ 、 $7.21(8\text{H})$ 、 $7.10(2\text{H})$ 。

〔實施例2〕

**【0148】**

<N,N'-雙(2-苯基-2H-苯并[1,2,3]三唑-5-基)-N,N'-二苯基-4,4'-二胺基-1,1'-聯苯(化合物(1-32))之合成>

於經過氮氣取代之反應容器中加入5-溴-2-苯基-2H-苯并[1,2,3]三唑4.1g、N,N'-二苯基聯苯胺2.3g、第三丁醇鈉2.0g，添加甲苯50ml，邊照射30分鐘超音波邊通入氮氣。加入乙酸鈮62.0mg、三第三丁基磷0.2ml並加熱。於91℃攪拌3.5小時。冷卻至室溫後添加甲苯50ml，利用萃取操作收集有機層。將有機層濃縮後，利用管柱層析(擔體：矽膠、溶離液：甲苯/正己烷)精製。再加入THF25ml並溶解後，滴加甲醇100ml以進行晶析精製，獲得N,N'-雙(2-苯基-2H-苯并[1,2,3]三唑-5-基)-N,N'-二苯基-4,4'-二胺基-1,1'-聯苯(化合物(1-32))之黃褐色粉體4.0g(產率：80%)。

**【0149】**

針對獲得之黃褐色粉體使用NMR鑑定結構。

$^1\text{H-NMR}$ (THF- $\text{d}_8$ )檢測到以下34個氫的信號。

$\delta(\text{ppm}) = 8.32(4\text{H})$ 、 $7.81(2\text{H})$ 、 $7.59(4\text{H})$ 、 $7.54(4\text{H})$ 、 $7.43(2\text{H})$ 、 $7.40(2\text{H})$ 、 $7.32(4\text{H})$ 、 $7.28(2\text{H})$ 、 $7.20(4\text{H})$ 、 $7.18(4\text{H})$ 、 $7.09(2\text{H})$ 。

〔實施例3〕

**【0150】**



<N,N'-雙 { 4-(2H-苯并[1,2,3]三唑-2-基)苯基 } -N,N'-二苯基-4,4''-二胺基-1,1' : 4' ,1''-聯三苯(化合物(1-2))之合成>

於經過氮氣取代之反應容器中加入4,4''-二碘-1,1' : 4' ,1''-聯三苯14.0g、{ 4-(2H-苯并[1,2,3]三唑-2-基)苯基 } 苯胺18.3g、碳酸鉀13.2g、銅粉0.3g、亞硫酸氫鈉0.9g、3,5-二-第三丁基水楊酸0.7g、十二基苯30ml並加熱，於210℃攪拌44小時。放冷至室溫後添加甲苯50ml，以過濾收集析出物。於析出物加入1,2-二氯苯230ml，利用加熱使溶解，並利用趁熱過濾去除不溶物。將濾液濃縮，實施使用1,2-二氯苯之晶析精製後，實施使用甲醇之分散洗滌，獲得N,N'-雙{ 4-(2H-苯并[1,2,3]三唑-2-基)苯基 } -N,N'-二苯基-4,4''-二胺基-1,1' : 4' ,1''-聯三苯(化合物(1-2))之黃色粉體22.2g(產率96%)。

#### 【0151】

針對獲得之黃色粉體使用NMR鑑定結構。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 檢測到以下38個氫的信號。

$\delta(\text{ppm}) = 8.24(4\text{H})$ 、 $7.99-7.92(4\text{H})$ 、 $7.72-7.58(7\text{H})$ 、 $7.50-7.12(23\text{H})$ 。

〔實施例4〕

#### 【0152】

<N,N'-雙 { 4-(苯并噁唑-2-基)苯基 } -N,N'-二苯基-4,4''-二胺基-1,1' : 4' ,1''-聯三苯(化合物(1-22))之合成>

將實施例3中之 { 4-(2H-苯并[1,2,3]三唑-2-基)苯基 } 苯胺替換為 { 4-(苯并噁唑-2-基)苯基 } 苯胺，依同樣的條件進行反應，獲得N,N'-雙 { 4-(苯并噁唑-2-基)苯基 } -N,N'-二苯基-4,4''-二胺基-1,1' : 4' ,1''-聯三苯(化合物(1-22))之黃色粉體12.4g(產率47%)。

#### 【0153】

針對獲得之黃色粉體使用NMR鑑定結構。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 檢測到以下38個氫的信號。

$\delta(\text{ppm}) = 8.13(4\text{H})$ 、 $7.80-7.55(11\text{H})$ 、 $7.50-7.16(23\text{H})$ 。

〔實施例5〕

**【0154】**

<N,N'-雙 { 4-(苯并呋唑-2-基)苯基 } -N,N'-二苯基-4,4'-二胺基-1,1'-聯苯(化合物(1-23))之合成>

將實施例1中之2-(4-溴苯基)-2H-苯并[1,2,3]三唑替換為2-(4-溴苯基)-苯并呋唑，依同樣的條件進行反應，獲得N,N'-雙 { 4-(苯并呋唑-2-基)苯基 } -N,N'-二苯基-4,4'-二胺基-1,1'-聯苯(化合物(1-23))之淡黃色粉體8.8g(產率54%)。

**【0155】**

針對獲得之淡黃色粉體使用NMR鑑定結構。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 檢測到以下34個氫的信號。

$\delta(\text{ppm}) = 8.12(4\text{H})$ 、 $7.80-7.72(2\text{H})$ 、 $7.60-7.53(5\text{H})$ 、 $7.41-7.14(23\text{H})$ 。

〔實施例6〕

**【0156】**

<N,N'-雙 { 4-(苯并噁唑-2-基)苯基 } -N,N'-二苯基-4,4'-二胺基-1,1'-聯苯(化合物(1-25))之合成>

將實施例1中之2-(4-溴苯基)-2H-苯并[1,2,3]三唑替換為2-(4-溴苯基)-苯并噁唑，依同樣的條件進行反應，獲得N,N'-雙 { 4-(苯并噁唑-2-基)苯基 } -N,N'-二苯基-4,4'-二胺基-1,1'-聯苯(化合物(1-25))之淡黃色粉體9.3g(產率62%)。

**【0157】**

針對獲得之淡黃色粉體使用NMR鑑定結構。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ 檢測到以下34個氫的信號。

$\delta(\text{ppm}) = 8.10-7.88(8\text{H})$ 、 $7.60-7.13(26\text{H})$ 。

〔實施例7〕

【0158】

<N,N'-雙{ 4-(苯并噻唑-2-基)苯基 } -N,N'-二苯基-4,4''-二胺基-1,1':4' ,1''-聯三苯(化合物(1-27))之合成>

於經過氮氣取代之反應容器中加入N- { 4-(苯并噻唑-2-基)苯基 } 苯胺9.3g、4,4''-二碘-1,1':4' ,1''-聯三苯7.1g、第三丁醇鈉4.6g、甲苯140ml，邊照射30分鐘超音波邊通入氮氣。加入乙酸鈮0.20g、第三丁基磷之50%(v/v)甲苯溶液0.5g後加熱，邊攪拌邊加熱回流3小時。冷卻至室溫，以過濾收集析出物後，重複使用1,2-二氯苯/甲醇之混合溶劑之晶析精製，獲得N,N'-雙{ 4-(苯并噻唑-2-基)苯基 } -N,N'-二苯基-4,4''-二胺基-1,1':4' ,1''-聯三苯(化合物(1-27))之綠色粉體7.0g(產率58%)。

〔實施例8〕

【0159】

針對本發明之化合物，利用高感度差示掃描熱量計(BRUKER AXS製DSC3100S)求出玻璃轉移點。

|             | 玻璃轉移點 |
|-------------|-------|
| 例示化合物(1-1)  | 125℃  |
| 例示化合物(1-32) | 110℃  |
| 例示化合物(1-2)  | 135℃  |
| 例示化合物(1-22) | 137℃  |
| 例示化合物(1-23) | 128℃  |
| 例示化合物(1-25) | 127℃  |
| 例示化合物(1-27) | 137℃  |

【0160】

本發明之化合物有100℃以上的玻璃轉移點。此顯示本發明之化合物在薄膜狀態為安定。

〔實施例9〕

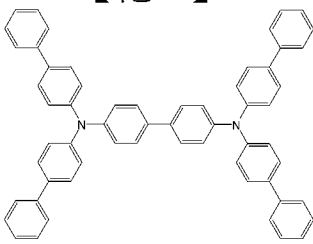
【0161】

使用本發明之化合物，在矽基板之上製作膜厚80nm的蒸鍍膜，並使用分光測定裝置(Fillmetrics公司製、F10-RT-UV)測定於633nm之折射率。為了做比較，針對下列結構式之比較化合物(2-1)、(2-2)及Alq<sub>3</sub>也進行測定(例如參照專利文獻3)。

|                          | 折射率  |
|--------------------------|------|
| 例示化合物(1-1)               | 1.90 |
| 例示化合物(1-32)              | 1.90 |
| 例示化合物(1-2)               | 1.90 |
| 例示化合物(1-22)              | 1.89 |
| 例示化合物(1-23)              | 1.93 |
| 例示化合物(1-25)              | 1.93 |
| 例示化合物(1-27)              | 1.91 |
| 比較化合物(2-1)               | 1.81 |
| 比較化合物(2-2)               | 1.80 |
| 比較化合物(Alq <sub>3</sub> ) | 1.70 |

【0162】

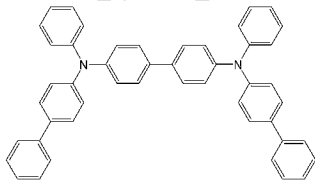
【化64】



(2-1)

【0163】

【化65】



(2-2)

【0164】

如上，本發明之化合物比起比較化合物(2-1)、(2-2)及Alq<sub>3</sub>的折射率1.70~1.81有較大的值，可期待有機EL元件中之光之取出效率提高。

〔實施例10〕

【0165】

有機EL元件，係如圖7所示，在玻璃基板1上預先已形成作為金屬陽極2之反射ITO電極者上，按順序蒸鍍電洞注入層3、電洞輸送層4、發光層5、電子輸送層6、電子注入層7、陰極8、覆蓋層9以製成。

【0166】

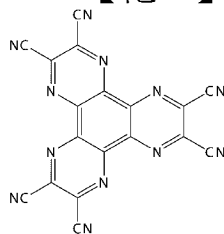
具體而言，將已形成膜厚150nm之ITO膜的玻璃基板1在異丙醇中進行超音波洗滌20分鐘後，加熱至250℃，並於熱板上實施10分鐘乾燥。之後實施UV臭氧處理2分鐘，之後將此附有ITO之玻璃基板安裝在真空蒸鍍機內，減壓至0.001Pa以下。然後，以被覆金屬陽極2的方式，將下列結構式之化合物(HIM-1)形成膜厚5nm以作為電洞注入層3。在此電洞注入層3之上，形成前述比較化合物(2-1)的膜，使膜厚為70nm，作為電洞輸送層4。在此電洞輸送層4之上，將化合物EMD-1(SFC(股)公司製NUBD370)與化合物EMH-1(SFC(股)公司製ABH113)以蒸鍍速度比成為EMD-1：EMH-1=5：95的蒸鍍速度進行二元蒸鍍，使膜厚成為25nm，以作為發光層5。在此發光層5之上，將下列結構式之化合物(ETM-1)與下列結構式之化合物(ETM-2)以蒸鍍速度比成為(ETM-1)：(ETM-2)=50：50的蒸鍍

速度進行二元蒸鍍，使膜厚成為30nm，以作為電子輸送層6。在此電子輸送層6之上，形成氟化鋰之膜，使膜厚成為0.5nm，以作為電子注入層7。在此電子注入層7之上，形成鎂銀合金之膜，使膜厚成為14nm，以作為陰極8。最後，形成實施例1之化合物(1-1)之膜，使膜厚成為60nm，以作為覆蓋層9。針對製作的有機EL元件，於大氣中，常溫實施特性測定。

對於製作的有機EL元件施加直流電壓時的發光特性之測定結果彙整於表1。

【0167】

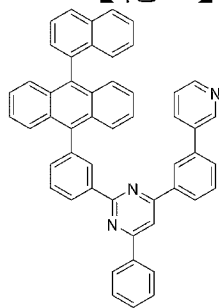
【化66】



(HIM-1)

【0168】

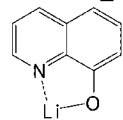
【化67】



(ETM-1)

【0169】

【化68】



(ETM-2)

〔 實施例11 〕

【0170】

將實施例10中之實施例1之化合物(1-1)替換為使實施例2之化合物(1-32)成膜

為膜厚60nm以作為覆蓋層9，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。針對製作的有機EL元件，於大氣中，常溫實施特性測定。對於製作的有機EL元件施加直流電壓時之發光特性之測定結果彙整於表1。

〔實施例12〕

【0171】

將實施例10中之實施例1之化合物(1-1)替換為實施例3之化合物(1-2)，成膜為膜厚60nm以作為覆蓋層9，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。針對製作的有機EL元件，於大氣中，常溫實施特性測定。對於製作的有機EL元件施加直流電壓時之發光特性之測定結果彙整於表1。

〔實施例13〕

【0172】

將實施例10中之實施例1之化合物(1-1)替換為實施例4之化合物(1-22)，成膜為膜厚60nm以作為覆蓋層9，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。針對製作的有機EL元件，於大氣中，常溫實施特性測定。對於製作的有機EL元件施加直流電壓時之發光特性之測定結果彙整於表1。

【0173】

[比較例1]

為了做比較，將實施例10中之實施例1之化合物(1-1)替換為Alq<sub>3</sub>，成膜為膜厚60nm以作為覆蓋層9，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。針對製作的有機EL元件，於大氣中，常溫實施特性測定。對於製作的有機EL元件施加直流電壓之發光特性之測定結果彙整於表1。

【0174】

【表1】

|        | 覆蓋層              | 電壓[V]<br>(@10mA/cm <sup>2</sup> ) | 發光效率[cd/A]<br>(@10mA/cm <sup>2</sup> ) | 電力效率[lm/W]<br>(@10mA/cm <sup>2</sup> ) | 外部量子效率[%]<br>(@10mA/cm <sup>2</sup> ) |
|--------|------------------|-----------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|
| 實施例 10 | 例示化合物<br>(1-1)   | 4.17                              | 5.36                                   | 4.06                                   | 11.93                                 |
| 實施例 11 | 例示化合物<br>(1-32)  | 4.18                              | 5.31                                   | 3.98                                   | 11.41                                 |
| 實施例 12 | 例示化合物<br>(1-2)   | 4.18                              | 5.33                                   | 4.00                                   | 11.47                                 |
| 實施例 13 | 例示化合物<br>(1-22)  | 4.17                              | 5.34                                   | 4.04                                   | 11.84                                 |
| 比較例1   | Alq <sub>3</sub> | 4.19                              | 5.13                                   | 3.78                                   | 10.72                                 |

【0175】

如表1所示，關於電流密度10mA/cm<sup>2</sup>時之驅動電壓，使用Alq<sub>3</sub>之比較例1之元件(4.19V)與實施例10~13之元件(4.17~4.18V)大致為同等，相對於此，關於亮度、發光效率、電力效率，相較於使用Alq<sub>3</sub>之比較例1之元件(發光效率：5.13cd/A、電力效率：3.78lm/W)，實施例10~13之元件(發光效率：5.31~5.36cd/A、電力效率：3.98~4.06lm/W)均有提高。特別是外部量子效率，可確認：相較於比較例1之元件(10.72%)，實施例10~13之元件(11.41~11.93%)有大幅提高。此顯示：覆蓋層藉由含有折射率高，適於本發明之有機EL元件的材料，能使光之取出效率大幅改善。

〔產業利用性〕

【0176】

如以上所述，本發明之有機EL元件可以理想地使用的通式(1)表示之芳胺化合物，折射率高，能使光之取出效率大幅改善，薄膜狀態安定，所以是有機EL元件用之優良化合物。藉由使用該化合物製作有機EL元件，能獲得高效率，且也能使耐久性改善。又，藉由使用在藍、綠及紅各波長區不帶有吸收的該化合物，在以良好色純度顯示鮮明且明亮的影像時特別理想。例如可開展家庭電化製品或照明的用途。



**【符號說明】****【0177】**

- 1 玻璃基板
- 2 金屬陽極
- 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
- 9 覆蓋層



I661030

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 有機電致發光元件及其製造方法

【英文發明名稱】 ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE AND

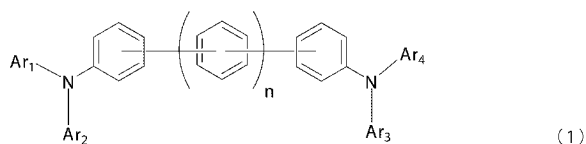
METHOD OF MANUFACTURE THEREOF

## 【中文】

本發明提供一種有機電致發光元件，為了使有機電致發光元件之元件特性改善，特別是使光取出效率大幅改善，而具備由折射率高、薄膜安定性或耐久性優異，且於藍、綠及紅各波長區不帶有吸收之材料構成之覆蓋層。

一種有機電致發光元件，至少按順序具有陽極電極、電洞輸送層、發光層、電子輸送層、陰極電極及覆蓋層，前述覆蓋層含有下列通式(1)表示之芳胺化合物；

〔化 1〕

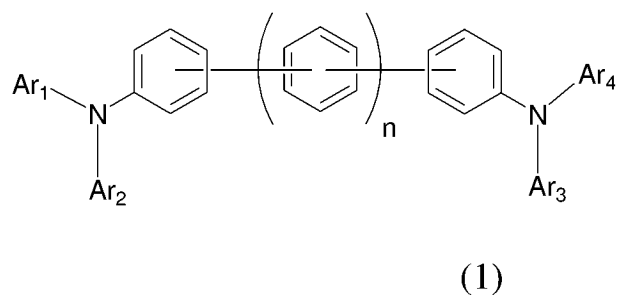


## 【英文】

To provide an organic electroluminescent device including a capping layer composed of material having a high refractive index, excelling in stability and durability of a thin film and having no absorption in the respective wavelength regions of blue, green and red in order to improve device characteristics of the organic electroluminescent device, especially to greatly improve light extraction efficiency.

In the organic electroluminescent device having at least an anode electrode, a hole transport layer, a light emitting layer, an electron transport layer, a cathode electrode and the capping layer in this order, the capping layer includes an arylamine compound represented by the following general formula (1) :

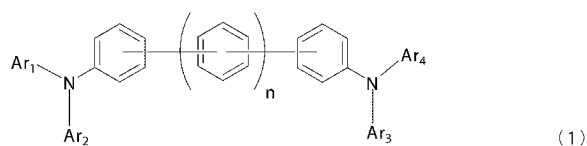
[Formula 1]



【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】

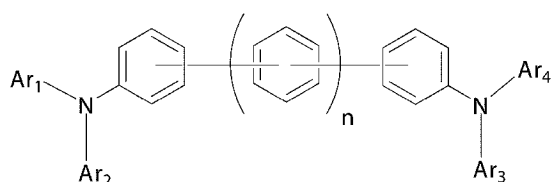


# 【發明申請專利範圍】

## 【第1項】

一種有機電致發光元件，至少按順序具有陽極電極、電洞輸送層、發光層、電子輸送層、陰極電極及覆蓋層，該覆蓋層含有下列通式(1)表示之芳胺化合物；

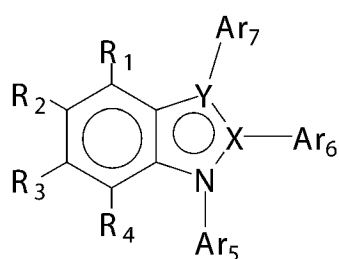
〔化1〕



(1)

式中， $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ 、 $Ar_4$ 彼此可相同也可不同，表示經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、經取代或未經取代之縮合多環芳香族基， $n$ 表示0~4之整數；在此， $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ 、 $Ar_4$ 中之至少一者係下列結構式(B)表示之1價基；惟排除該結構式(B)為下列結構式(B-1)、(B-2)、(B')的情形；

〔化2〕

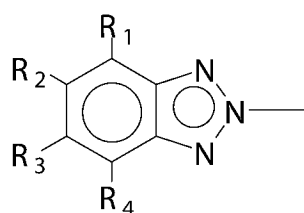


(B)

式中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 彼此可相同也可不同，為連結基、或氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷基、也可以有取代基之碳原子數2至6之直鏈狀或分支狀烯基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷氧基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷氧基、經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、經取代或未經取代之縮

合多環芳香族基、或經取代或未經取代之芳氧基，且也可以介隔單鍵、經取代或未經取代之亞甲基、氧原子、硫原子或N-Ar<sub>8</sub>而彼此鍵結成環；X表示碳原子或氮原子，Y表示碳原子、氧原子、硫原子、或氮原子，Ar<sub>5</sub>表示經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、或經取代或未經取代之縮合多環芳香族基、或連結基，Ar<sub>6</sub>、Ar<sub>7</sub>彼此可相同也可不同而為經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、或經取代或未經取代之縮合多環芳香族基、或連結基，且Y為氧原子或硫原子時，Y使Ar<sub>7</sub>的數目成為0，X及Y為氮原子時，則Ar<sub>5</sub>、Ar<sub>6</sub>、Ar<sub>7</sub>中之任一者為取代基、或連結基，X為氮原子且Y為碳原子時，X使Ar<sub>6</sub>的數目成為0；Ar<sub>8</sub>表示經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、或經取代或未經取代之縮合多環芳香族基；惟R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、Ar<sub>5</sub>、Ar<sub>6</sub>、Ar<sub>7</sub>中只有任一者為連結基，且排除X為氮原子並且Y為氧原子或硫原子的情形；

〔化3〕

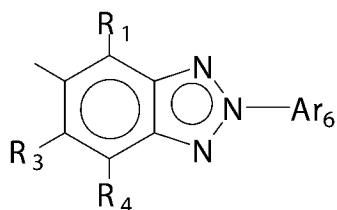


(B-1)

式中，R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>彼此可相同也可不同，為氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷基、也可以有取代基之碳原子數2至6之直鏈狀或分支狀烯基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷氧基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷氧基、經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、經取代或未經取代之縮合多環芳香

族基、或經取代或未經取代之芳氧基，且也可以介隔單鍵、經取代或未經取代之亞甲基、氧原子、硫原子或N-Ar<sub>8</sub>而彼此鍵結成環；Ar<sub>8</sub>表示經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、或經取代或未經取代之縮合多環芳香族基；

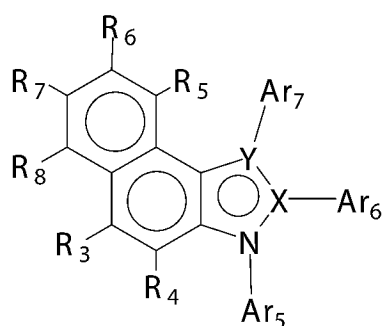
〔化4〕



(B-2)

式中，R<sub>1</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>彼此可相同也可不同，為氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷基、也可以有取代基之碳原子數2至6之直鏈狀或分支狀烯基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷氧基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷氧基、經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、經取代或未經取代之縮合多環芳香族基、或經取代或未經取代之芳氧基，且R<sub>3</sub>與R<sub>4</sub>也可以介隔單鍵、經取代或未經取代之亞甲基、氧原子、硫原子或N-Ar<sub>8</sub>而彼此鍵結成環；Ar<sub>6</sub>、Ar<sub>8</sub>彼此可相同也可不同，表示經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、或經取代或未經取代之縮合多環芳香族基；

〔化5〕



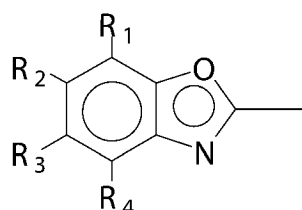
(B')

式中， $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 彼此可相同也可不同，為連結基、或氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷基、也可以有取代基之碳原子數2至6之直鏈狀或分支狀烯基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷氧基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷氧基、經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、經取代或未經取代之縮合多環芳香族基、或經取代或未經取代之芳氧基，且也可以介隔單鍵、經取代或未經取代之亞甲基、氧原子、硫原子或N-Ar<sub>8</sub>而彼此鍵結成環；X表示碳原子或氮原子，Y表示碳原子、氧原子、硫原子、或氮原子，Ar<sub>5</sub>表示經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、或經取代或未經取代之縮合多環芳香族基、或連結基，Ar<sub>6</sub>、Ar<sub>7</sub>彼此可相同也可不同而為經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、或經取代或未經取代之縮合多環芳香族基、或連結基，Y為氧原子或硫原子時，Y使Ar<sub>7</sub>的數目成為0，X及Y為氮原子時，則Ar<sub>5</sub>、Ar<sub>6</sub>、Ar<sub>7</sub>中之任一者為取代基、或連結基，X為氮原子且Y為碳原子時，X使Ar<sub>6</sub>的數目成為0；Ar<sub>8</sub>表示經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、或經取代或未經取代之縮合多環芳香族基；惟 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、Ar<sub>5</sub>、Ar<sub>6</sub>、Ar<sub>7</sub>只有任一者為連結基，且排除X為氮原子且Y為氧原子或硫原子的情形。

## 【第2項】

如申請專利範圍第1項之有機電致發光元件，其中，該結構式(B)係下列結構式(B-3)表示之1價基；

〔化6〕



(B-3)

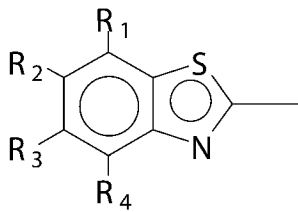
式中，R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>彼此可相同也可不同，為氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷基、也可以有取代基之碳原子數2至6之直鏈狀或分支狀烯基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷氧基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷氧基、經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、經取代或未經取代之縮合多環芳香族基、或經取代或未經取代之芳氧基，且也可以介隔單鍵、經取代或未經取代之亞甲基、氧原子、硫原子或N-Ar<sub>8</sub>而彼此鍵結成環；Ar<sub>8</sub>表示經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、或經取代或未經取代之縮合多環芳香族基。

## 【第3項】

如申請專利範圍第1項之有機電致發光元件，其中，該結構式(B)係下列結構式(B-4)表示之1價基；

〔化7〕





(B-4)

式中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 彼此可相同也可不同，為氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷基、也可以有取代基之碳原子數2至6之直鏈狀或分支狀烯基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷氧基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷氧基、經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、經取代或未經取代之縮合多環芳香族基、或經取代或未經取代之芳氧基，且也可以介隔單鍵、經取代或未經取代之亞甲基、氧原子、硫原子或N-Ar<sub>8</sub>而彼此鍵結成環；Ar<sub>8</sub>表示經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、或經取代或未經取代之縮合多環芳香族基。

**【第4項】**

如申請專利範圍第1項之有機電致發光元件，其中，該通式(1)中， $n$ 為0。

**【第5項】**

如申請專利範圍第1項之有機電致發光元件，其中，該通式(1)中， $n$ 為1。

**【第6項】**

如申請專利範圍第1項之有機電致發光元件，其中，該通式(1)中， $n$ 為2。

**【第7項】**

如申請專利範圍第1項之有機電致發光元件，其中，該通式(1)中，Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>、Ar<sub>4</sub>中的任2者為該結構式(B)表示之1價基。

## 【第8項】

如申請專利範圍第1項之有機電致發光元件，其中，該通式(1)中， $\text{Ar}_1$ 及 $\text{Ar}_4$ 為該結構式(B)表示之1價基。

## 【第9項】

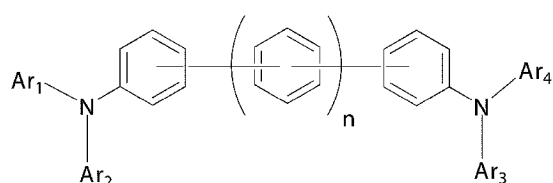
如申請專利範圍第1項之有機電致發光元件，其中，該覆蓋層之厚度為30nm~120nm之範圍內。

## 【第10項】

如申請專利範圍第1項之有機電致發光元件，其中，該覆蓋層之折射率於透射該覆蓋層之光波長為450nm~750nm之範圍內，為1.85以上。

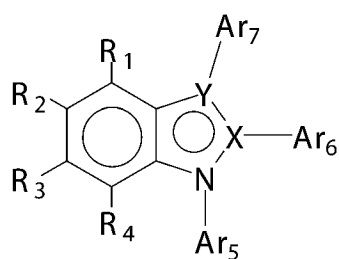
## 【第11項】

一種有機電致發光元件之製造方法，其特徵為：至少按順序形成陽極電極、電洞輸送層、發光層、電子輸送層、陰極電極及覆蓋層，並將下列通式(1)表示之化合物作為該覆蓋層；



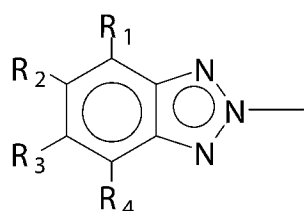
(1)

式中， $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$ 、 $\text{Ar}_3$ 、 $\text{Ar}_4$ 彼此可相同也可不同，表示經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、經取代或未經取代之縮合多環芳香族基， $n$ 表示0~4之整數；在此， $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$ 、 $\text{Ar}_3$ 、 $\text{Ar}_4$ 中之至少一者係下列結構式(B)表示之1價基；惟排除該結構式(B)為下列結構式(B-1)、(B-2)、(B')的情形；



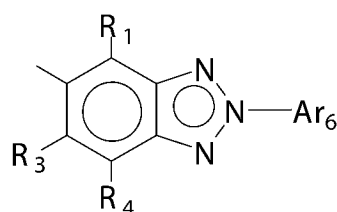
(B)

式中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 彼此可相同也可不同，為連結基、或氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷基、也可以有取代基之碳原子數2至6之直鏈狀或分支狀烯基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷氧基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷氧基、經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、經取代或未經取代之縮合多環芳香族基、或經取代或未經取代之芳氧基，且也可以介隔單鍵、經取代或未經取代之亞甲基、氧原子、硫原子或N-Ar<sub>8</sub>而彼此鍵結成環；X表示碳原子或氮原子，Y表示碳原子、氧原子、硫原子、或氮原子，Ar<sub>5</sub>表示經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、或經取代或未經取代之縮合多環芳香族基、或連結基，Ar<sub>6</sub>、Ar<sub>7</sub>彼此可相同也可不同而為經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、或經取代或未經取代之縮合多環芳香族基、或連結基，且Y為氧原子或硫原子時，Y使Ar<sub>7</sub>的數目成為0，X及Y為氮原子時，則Ar<sub>5</sub>、Ar<sub>6</sub>、Ar<sub>7</sub>中之任一者為取代基、或連結基，X為氮原子且Y為碳原子時，X使Ar<sub>6</sub>的數目成為0；Ar<sub>8</sub>表示經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、或經取代或未經取代之縮合多環芳香族基；惟 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、Ar<sub>5</sub>、Ar<sub>6</sub>、Ar<sub>7</sub>中只有任一者為連結基，且排除X為氮原子並且Y為氧原子或硫原子的情形；



(B-1)

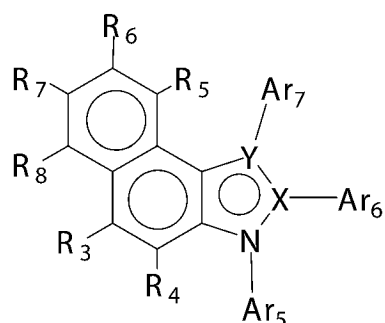
式中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 彼此可相同也可不同，為氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷基、也可以有取代基之碳原子數2至6之直鏈狀或分支狀烯基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷氧基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷氧基、經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、經取代或未經取代之縮合多環芳香族基、或經取代或未經取代之芳氧基，且也可以介隔單鍵、經取代或未經取代之亞甲基、氧原子、硫原子或N- $Ar_8$ 而彼此鍵結成環； $Ar_8$ 表示經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、或經取代或未經取代之縮合多環芳香族基；



(B-2)

式中， $R_1$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 彼此可相同也可不同，為氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷基、也可以有取代基之碳原子數2至6之直鏈狀或分支狀烯基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷氧基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷氧基、經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、經取代或未經取代之縮合多環芳香族基、或經取代或未經取代之芳氧基，且 $R_3$ 與 $R_4$ 也可以介隔單鍵、經取代或未經取代

之亞甲基、氧原子、硫原子或N-Ar<sub>8</sub>而彼此鍵結成環；Ar<sub>6</sub>、Ar<sub>8</sub>彼此可相同也可不同，表示經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、或經取代或未經取代之縮合多環芳香族基；



(B')

式中，R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>彼此可相同也可不同，為連結基、或氫原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷基、也可以有取代基之碳原子數2至6之直鏈狀或分支狀烯基、也可以有取代基之碳原子數1至6之直鏈狀或分支狀烷氧基、也可以有取代基之碳原子數5至10之環烷氧基、經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、經取代或未經取代之縮合多環芳香族基、或經取代或未經取代之芳氧基，且也可以介隔單鍵、經取代或未經取代之亞甲基、氧原子、硫原子或N-Ar<sub>8</sub>而彼此鍵結成環；X表示碳原子或氮原子，Y表示碳原子、氧原子、硫原子、或氮原子，Ar<sub>5</sub>表示經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、或經取代或未經取代之縮合多環芳香族基、或連結基，Ar<sub>6</sub>、Ar<sub>7</sub>彼此可相同也可不同而為經取代或未經取代之芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、或經取代或未經取代之縮合多環芳香族基、或連結基，Y為氧原子或硫原子時，Y使Ar<sub>7</sub>的數目成為0，X及Y為氮原子時，則Ar<sub>5</sub>、Ar<sub>6</sub>、Ar<sub>7</sub>中之任一者為取代基、或連結基，X為氮原子且Y為碳原子時，X使Ar<sub>6</sub>的數目成為0；Ar<sub>8</sub>表示經取代或未經取代之

芳香族烴基、經取代或未經取代之芳香族雜環基、或經取代或未經取代之縮合多環芳香族基；惟 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $Ar_5$ 、 $Ar_6$ 、 $Ar_7$ 只有任一者為連結基，且排除 $X$ 為氮原子且 $Y$ 為氧原子或硫原子的情形。