



(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 I697256 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：104124461

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 29 日

(51)Int. Cl. : H05B33/14 (2006.01)

H05B33/22 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

(30)優先權：2014/07/29 日本

2014-153658

2014/10/03 日本

2014-204426

(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

南韓商 S F C 股份有限公司 (南韓) SFC CO., LTD (KR)

南韓

(72)發明人：林秀一 HAYASHI, SHUICHI (JP)；樺澤直朗 KABASAWA, NAOAKI (JP)；望月俊二 MOCHIDUKI, SHUNJI (JP)；李世珍 LEE, SE-JIN (KR)；李雲揆 LEE, OUN-GYU (KR)；申峰基 SHIN, BONG-KI (KR)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

TW 201307352A

TW 201308707A

TW 201321360A

US 2007/0252521A1

審查人員：唐之凱

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：50 共 179 頁

(54)名稱

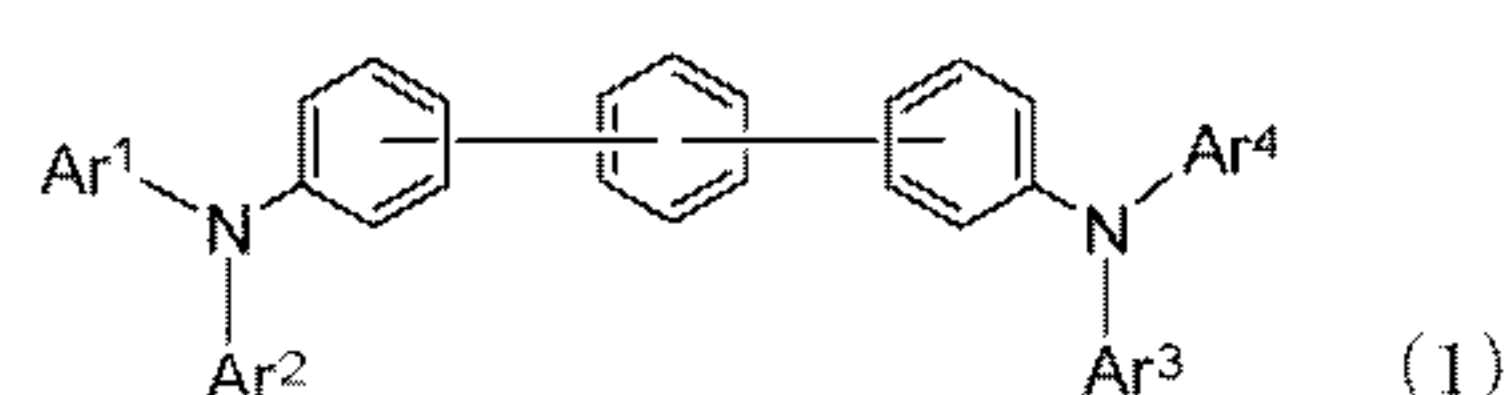
有機電致發光元件

(57)摘要

依照本發明，提供一種有機電致發光元件，按順序具有陽極、電洞輸送層、發光層、電子輸送層及陰極，其特徵為：該電洞輸送層含有特定之芳胺化合物，且該發光層含有特定之茚并吡啶衍生物或特定之咔唑衍生物。本發明之有機 EL 元件比起習知之有機 EL 元件，電洞輸送層向發光層之電洞輸送效率提高，且電子輸送層向發光層之電子輸送效率也提高。

According to the present invention, there are provided Organic Electroluminescence Devices having an anode, a hole transport layer, a luminescent layer, an electron transport layer and a cathode which are laminated in this order, wherein the hole transport layer includes specific arylamine compounds, and the luminescent layer includes specific indenoindole derivatives or specific carbazole derivatives. In comparison with conventional Organic EL Devices, the Organic EL Devices of the present invention have an improved hole-transfer efficiency from the hole transport layer to the luminescent layer, and also have an improved electron-transfer efficiency from the electron transport layer to the luminescent layer.

特徵化學式：





公告本

申請日： 104年7月29日

I697256

【發明摘要】

IPC分類: *H05B 33/14* (2006.01)
H05B 33/22 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)

【中文發明名稱】 有機電致發光元件

【英文發明名稱】 ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICES

【中文】

依照本發明，提供一種有機電致發光元件，按順序具有陽極、電洞輸送層、發光層、電子輸送層及陰極，其特徵為：該電洞輸送層含有特定之芳胺化合物，且該發光層含有特定之茛苳吡啶衍生物或特定之呋唑衍生物。本發明之有機EL元件比起習知之有機EL元件，電洞輸送層向發光層之電洞輸送效率提高，且電子輸送層向發光層之電子輸送效率也提高。

【英文】

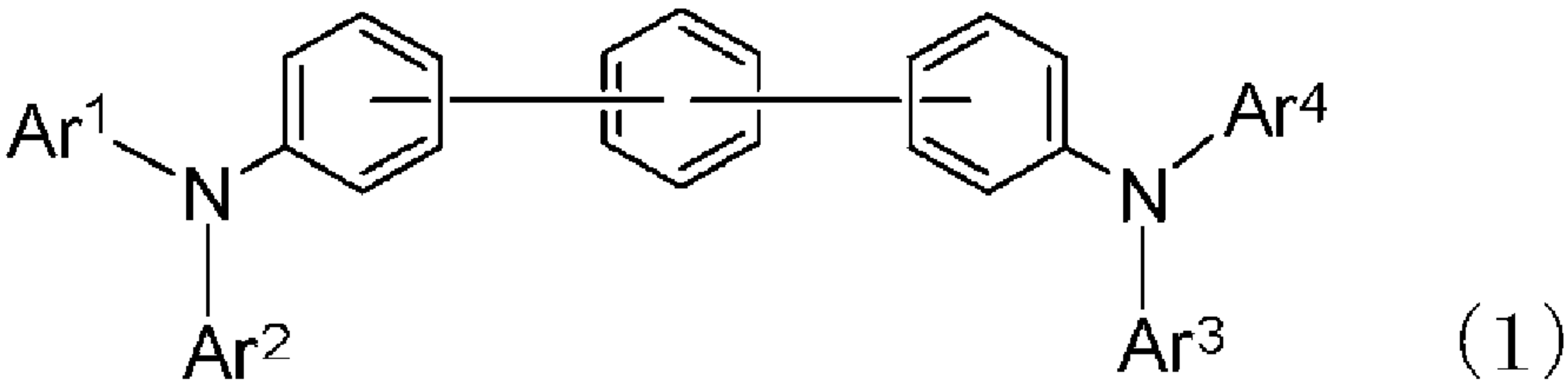
According to the present invention, there are provided Organic Electroluminescence Devices having an anode, a hole transport layer, a luminescent layer, an electron transport layer and a cathode which are laminated in this order, wherein the hole transport layer includes specific arylamine compounds, and the luminescent layer includes specific indenoindole derivatives or specific carbazole derivatives. In comparison with conventional Organic EL Devices, the Organic EL Devices of the present invention have an improved hole-transfer efficiency from the hole transport layer to the luminescent layer, and also have an improved electron-transfer efficiency from the electron transport layer to the luminescent layer.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 有機電致發光元件

【英文發明名稱】 ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICES

【技術領域】

【0001】

本發明係關於適合各種顯示裝置之為自發光元件之有機電致發光元件((以下有時稱為有機EL元件)，詳言之係關於使用了特定之芳胺化合物與特定之具縮合環結構之雜環化合物(及特定之苯并三唑衍生物或特定之噁衍生物)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。所以已有人積極研究。

【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而構成，並將正電荷與負電荷注入螢光體層之中使發光，而於10V以下之電壓獲得了1000cd/m²以上的高亮度(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，疊層結構之各種作用更為細分，已知有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，一般已知藉由如此的元件能達成高效率與耐久性。

【0005】

也有人爲了更提高發光效率而嘗試利用三重態激發子，也有人探討磷光發光體的利用。

而且也已開發出利用熱活化延遲螢光(TADF)所致發光的元件。2011年九州大學的安達等人利用使用熱活化延遲螢光材料的元件，達成了5.3%的外部量子效率。

【0006】

發光層，一般而言可以於稱爲主體材料的電荷輸送性之化合物摻雜螢光性化合物或磷光發光性化合物、發射延遲螢光之材料而製作。有機EL元件中的有機材料的選擇會對於此元件的效率或耐久性等各特性給予重大的影響。

【0007】

有機EL元件中，從兩電極注入的電荷會於發光層再結合而發光，但是電洞、電子兩電荷要如何以良好效率傳遞到發光層係爲重要，須成爲載子均衡性優異之元件。例如藉由提高電洞注入性，提高阻擋從陰極注入之電子的電子阻擋性，使電洞與電子再結合的機率提高，進而藉由幽禁在發光層內生成的激子，可獲得高發光效率。所以，電洞輸送材料發揮的效果重要，尋求電洞注入性高、電洞移動度大、電子阻擋性高，進而對於電子之耐久性高的電洞輸送材料。

【0008】

又，關於元件壽命，材料之耐熱性或非晶性亦爲重要。耐熱性低的材料，會由於元件驅動時產生的熱，而即使在低的溫度也發生熱分解，材料劣化。非晶性低的材料，即使在短時間仍會發生薄膜之結晶化，元件劣化。所以，使用之材料希望有耐熱性高、非晶性良好的性質。

【0009】

迄今在有機EL元件使用的電洞輸送材料已知有N,N'-二苯基-N,N'-二(α -萘基)聯苯胺(NPD)、各種芳香族胺衍生物(參照專利文獻1及專利文獻2)。NPD有良好的電洞輸送能力，但成爲耐熱性指標之玻璃轉移點(T_g)爲96°C之低，於高溫條件下會因結晶化導致元件特性下降。

又，專利文獻1、2記載的芳香族胺衍生物之中已知有電洞移動度爲 $10^{-3}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上的有優良移動度的化合物，但電子阻擋性不足，會有一部分電子穿越發光層，無法期待發光效率提升，爲了進一步高效率化，尋求電子阻擋性更高、薄膜更安定且耐熱性高的材料。

又，有人報告耐久性高之芳香族胺衍生物(參照專利文獻3)，係作爲電子照片感光體使用之電荷輸送材料，並無作爲有機EL元件使用之例。

【0010】

作爲已改良耐熱性、電洞注入性等特性之化合物，有人提出有取代呋唑結構之芳胺化合物(參照專利文獻4及專利文獻5)，使用該等化合物於電洞注入層或電洞輸送層之元件雖然耐熱性、發光效率等有所改良，但未稱得上令人滿意，尋求更低驅動電壓、更高發光效率。

【0011】

爲了改善有機EL元件之元件特性、提高元件製作之良率，尋求藉由組合電洞及電子之注入・輸送性能、薄膜之安定性、耐久性優異之材料以能製成使電洞及電子以高效率再結合、發光效率高、驅動電壓低、長壽命之元件。

【0012】

又，爲了改善有機EL元件之元件特性，尋求藉由組合電洞及電子之注入・輸送性能、薄膜安定性、耐久性優異之材料以成爲取得載子均衡性之高效率、低驅動電壓、長壽命之元件。

〔 先前技術文獻 〕

〔 專利文獻 〕

【0013】

〔 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 〕 日本專利第4943840號公報

〔 專利文獻4 〕 日本特開2006-151979號公報

〔 專利文獻5 〕 國際公開第2008/62636號

〔 專利文獻6 〕 日本特表2014-513064號公報

〔 專利文獻7 〕 國際公開第2013/054764號

〔 專利文獻8 〕 國際公開第2011/059000號

〔 專利文獻9 〕 國際公開第2003/060956號

〔 專利文獻10 〕 韓國公開專利2013-060157號公報

〔 專利文獻11 〕 日本特開平7-126615號公報

〔 專利文獻12 〕 日本特開2005-108804號公報

〔 非專利文獻 〕

【0014】

〔 非專利文獻1 〕 Appl.Phys.Let. ， 98 ， 083302(2011)

【發明內容】

〔 發明欲解決之課題 〕

【0015】

本發明之目的在於藉由將電洞及電子注入・輸送性能、電子阻擋能力、於薄膜狀態之安定性、耐久性優異之有機EL元件用之各種材料加以組合使各材料擁有之特性能有效展現，以提供高效率、低驅動電壓、長壽命之有機EL元件。

〔解決課題之方式〕

【0016】

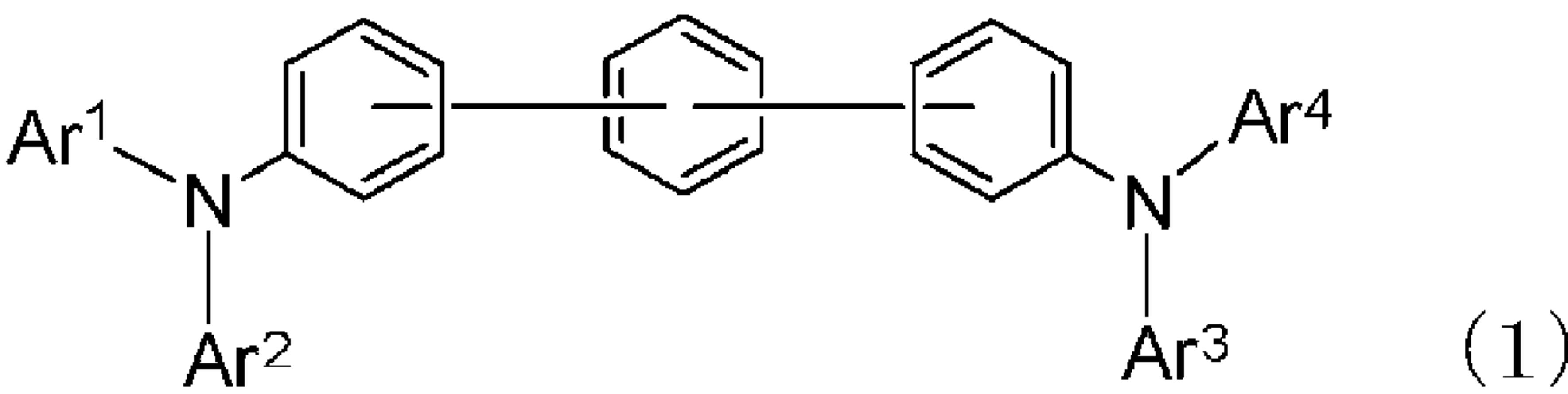
本案發明人等爲了達成上述目的，著眼於：芳胺系材料的電洞注入及輸送能力、薄膜安定性、耐久性優異、具縮合環結構之含氮雜環化合物(尤其茚并吡啉衍生物或咔唑衍生物)之發光效率優異、苯并三唑衍生物、噁衍生物之電子注入及輸送能力、薄膜安定性、耐久性優異，選擇特定之芳胺化合物與具特定結構之茚并吡啉衍生物或特定之咔唑衍生物，製作組合了電洞輸送材料與發光層之材料之各種有機EL元件，使電洞向發光層能以良好效率注入・輸送，且能取得符合發光層之材料特性之載子均衡性，並努力地評價元件之特性。又，製作爲了使提高電子向發光層之注入・輸送效率也提高，使載子均衡性更符合發光層之材料之特性之組合了電洞輸送材料、發光層之材料及電子輸送材料之各種有機EL元件，並努力進行元件之特性評價。再者，使電洞輸送層成爲第1電洞輸送層與第2電洞輸送層之2層結構，選擇特定之芳胺化合物作爲第1電洞輸送層之材料以使電洞能向發光層以良好效率注入・輸送，並選擇電子阻擋性優良之另一芳胺衍生物作爲第2電洞輸送層之材料，製成取得載子均衡性之組合予以精緻化之各種有機EL元件，並努力進行元件之特性評價。其結果完成本發明。

【0017】

亦即依照本發明提供以下的有機EL元件。

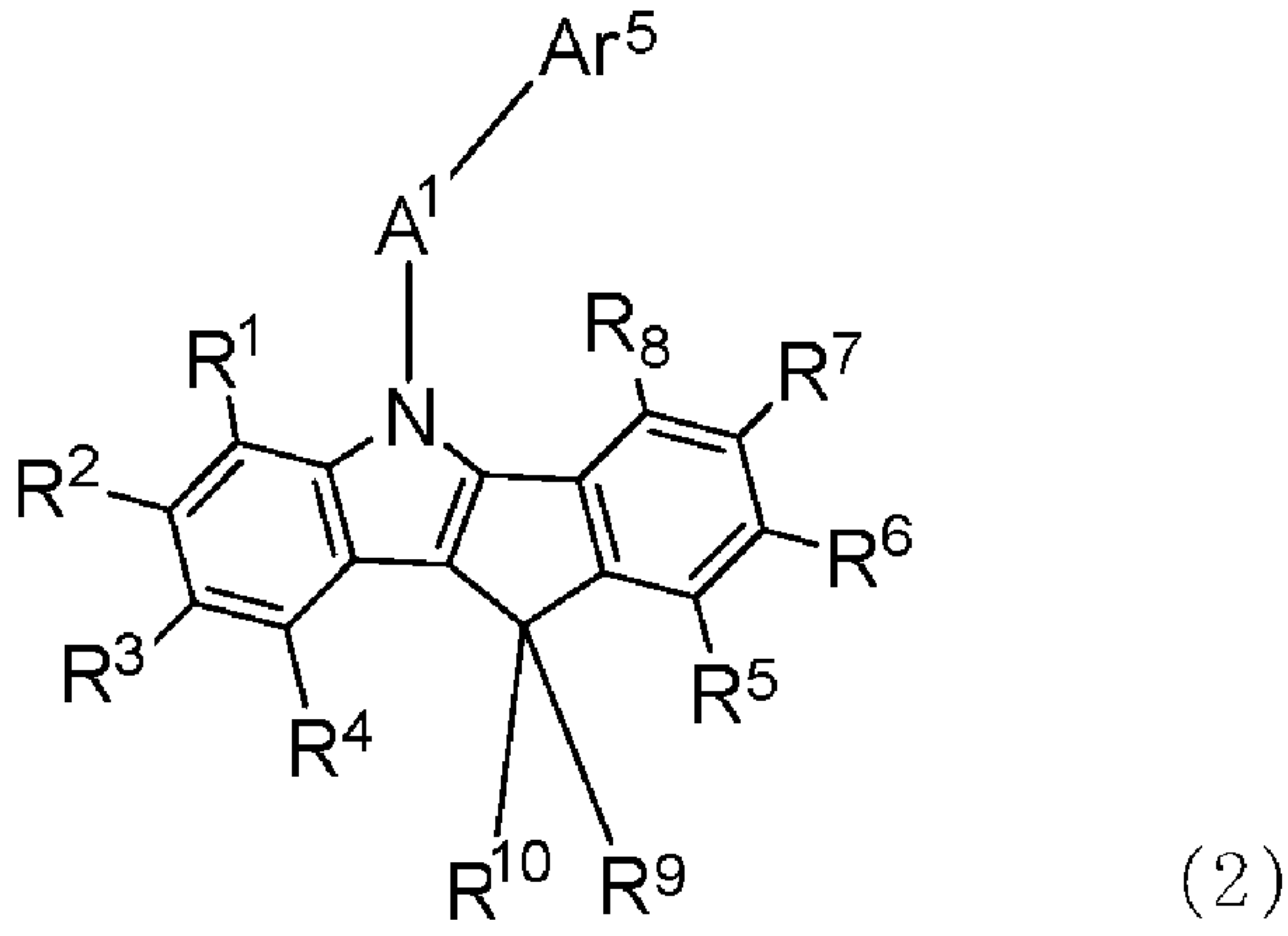
一種有機EL元件，按順序具有陽極、電洞輸送層、發光層、電子輸送層及陰極，其特徵爲：前述電洞輸送層含有下列通式(1)表示之芳胺化合物，且前述發光層含有下列通式(2)表示之茚并吡啉衍生物或下列通式(3)表示之咔唑衍生物。

【化1】



式中，Ar¹~Ar⁴各表示芳香族烴基或芳香族雜環基。

【化2】



式中，A¹表示芳香族烴之2價基、芳香族雜環之2價基或單鍵，

Ar⁵表示芳香族烴基或芳香族雜環基，

R¹~R⁸各表示氫原子；氛原子；氟原子；氯原子；氰基；硝基；碳數1~6之烷基；碳數5~10之環烷基；碳數2~6之烯基；碳數1~6之烷氧基；碳數5~10之環烷氧基；芳香族烴基；芳香族雜環基；芳氧基；

或具有芳香族烴基或芳香族雜環基作為取代基之二取代胺基，

R¹~R⁴也可各基彼此介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環，

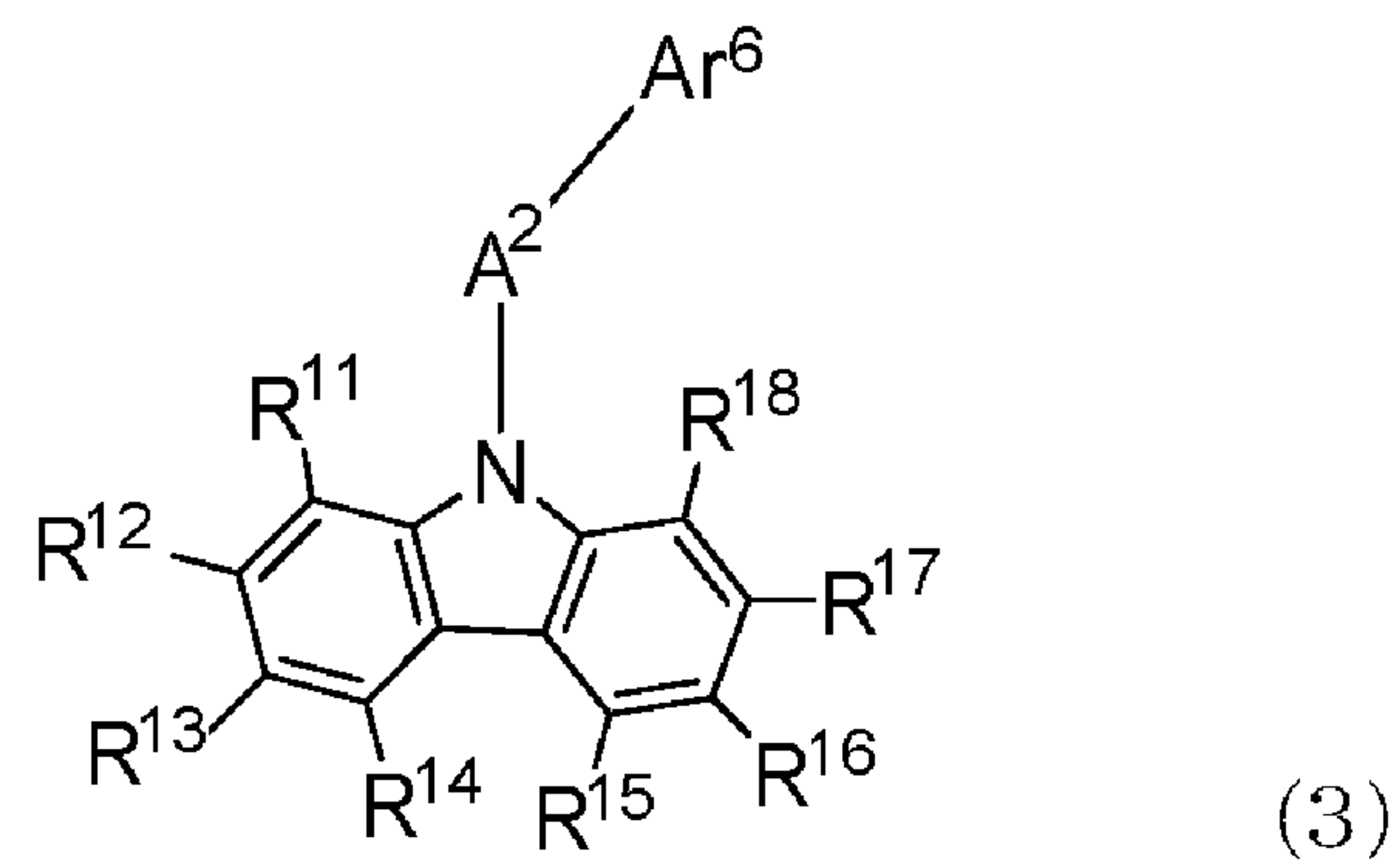
R⁵~R⁸也可各基彼此介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環，

於 $R^1 \sim R^4$ 之一部分脫離且因為此脫離而產生之空位， $R^1 \sim R^4$ 之其他基也可介隔有取代或無取代之亞甲基、氧原子、硫原子或單芳胺基而鍵結形成環，

於 $R^5 \sim R^8$ 之一部分脫離且因為此脫離而產生之空位， $R^5 \sim R^8$ 之其他基也可介隔有取代或無取代之亞甲基、氧原子、硫原子或單芳胺基而鍵結形成環，

R^9 與 R^{10} 各為碳數1~6之烷基、芳香族烴基或芳香族雜環基且也可介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環。

【化3】



式中，

A^2 表示芳香族烴之2價基、芳香族雜環之2價基或單鍵，

Ar^6 表示芳香族烴基或芳香族雜環基，

$R^{11} \sim R^{18}$ 各為氫原子；氖原子；氟原子；氯原子；氰基；硝基；碳數1~6之烷基；碳數5~10之環烷基；碳數2~6之烯基；

碳數1~6之烷氧基；碳數5~10之環烷氧基；芳香族烴基；芳香族雜環基；芳氧基；或具有芳香族烴基或芳香族雜環基作為取代基之二取代胺基，

$R^{11} \sim R^{14}$ 也可各基彼此介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環，

$R^{15} \sim R^{18}$ 也可各基彼此介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環、

於 $R^{11} \sim R^{14}$ 之一部分脫離且因為此脫離而產生之空位， $R^{11} \sim R^{14}$ 之其他基也可介隔有取代或無取代之亞甲基、氧原子、硫原子或單芳胺基而鍵結形成環，

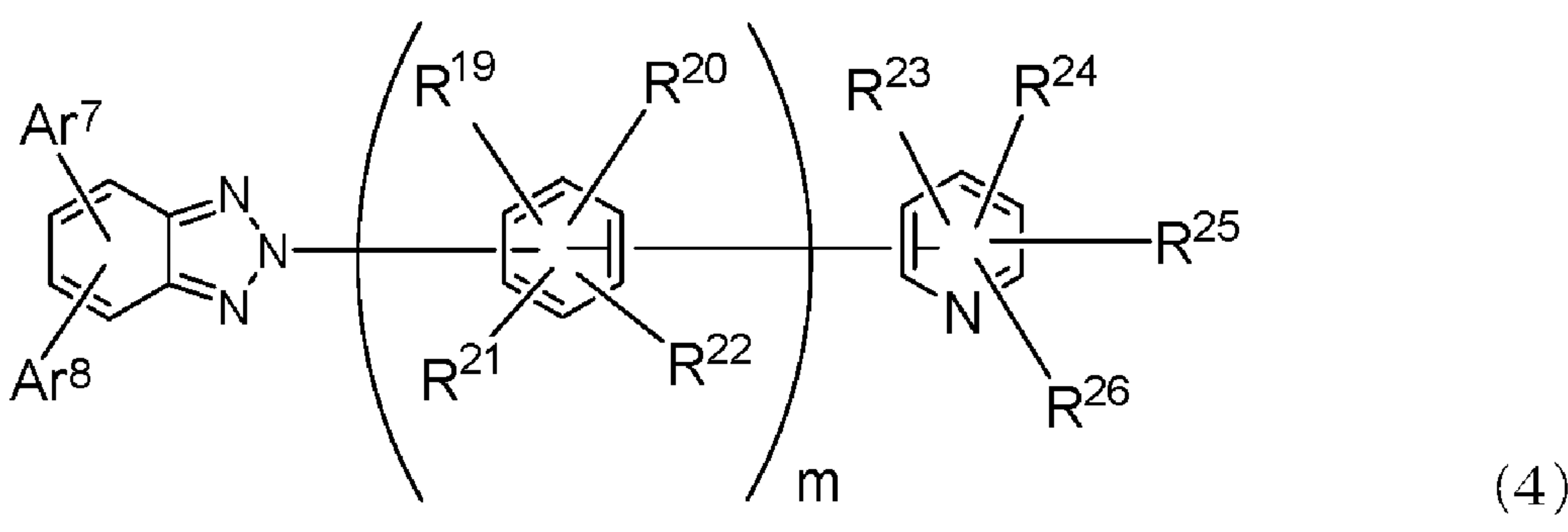
於 $R^{15} \sim R^{18}$ 之一部分脫離且因為此脫離而產生之空位， $R^{15} \sim R^{18}$ 之其他基也可介隔有取代或無取代之亞甲基、氧原子、硫原子或單芳胺基而鍵結形成環。

【0018】

本發明之有機EL元件中，宜為：

(1)前述電子輸送層含有下列通式(4)表示之苯并三唑衍生物；

【化4】



式中，

Ar^7 表示芳香族烴基或芳香族雜環基，

Ar^8 表示氫原子、氖原子、芳香族烴基或芳香族雜環基，

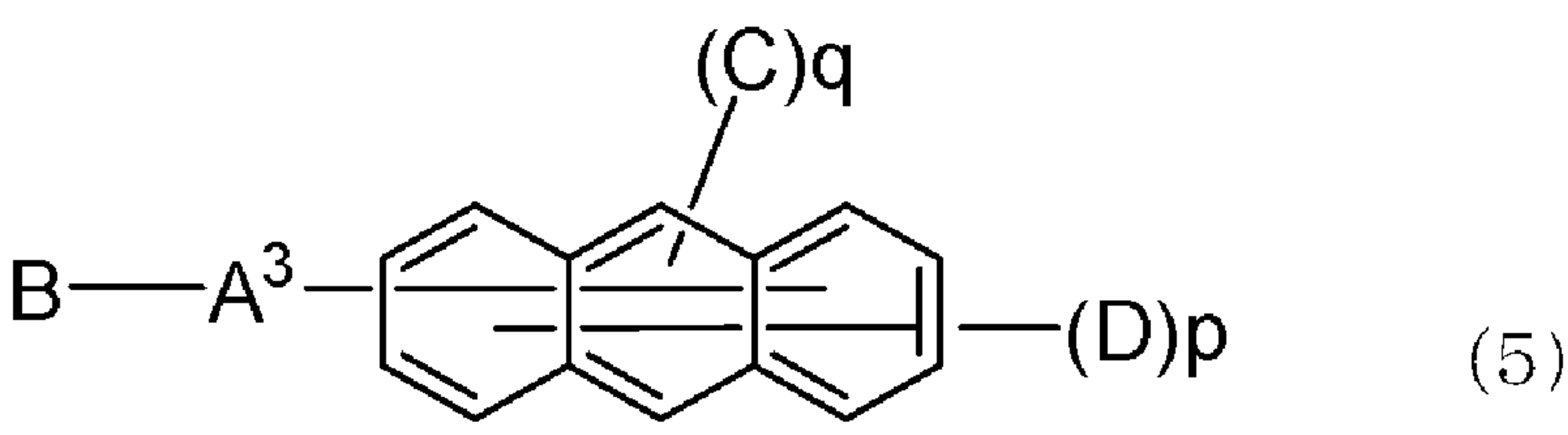
$R^{19} \sim R^{26}$ 各表示氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、碳數1~6之烷基、芳香族烴基或芳香族雜環基，

m 表示0~2之整數，

m 為2時，多個存在之 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 彼此可相同也可不同，

(2)前述電子輸送層含有下列通式(5)表示之蔥衍生物；

【化5】



式中，

p、q維持p與q之和成爲9之關係且p爲7或8之整數，q爲1或2之整數，

A³表示芳香族烴之2價基、芳香族雜環之2價基或單鍵，

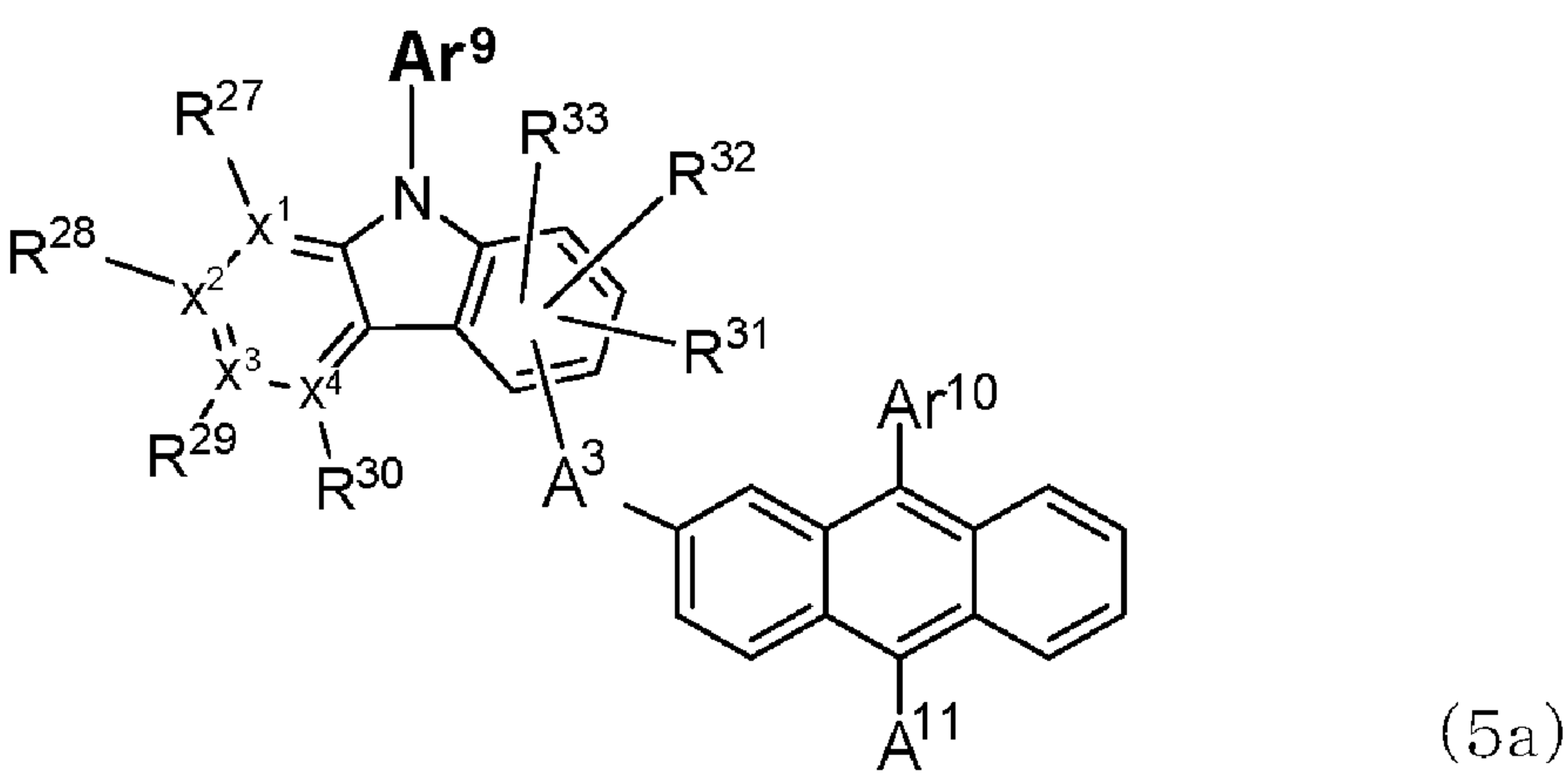
B表示芳香族雜環基，

C表示芳香族烴基或芳香族雜環基，q爲2時，多個存在之C彼此可相同也可不同，

D表示氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基或碳數1~6之烷基，且多個存在之D彼此可相同也可不同，

(3)前述蔥衍生物以下列通式(5a)、(5b)或(5c)表示;

【化6】



式中，

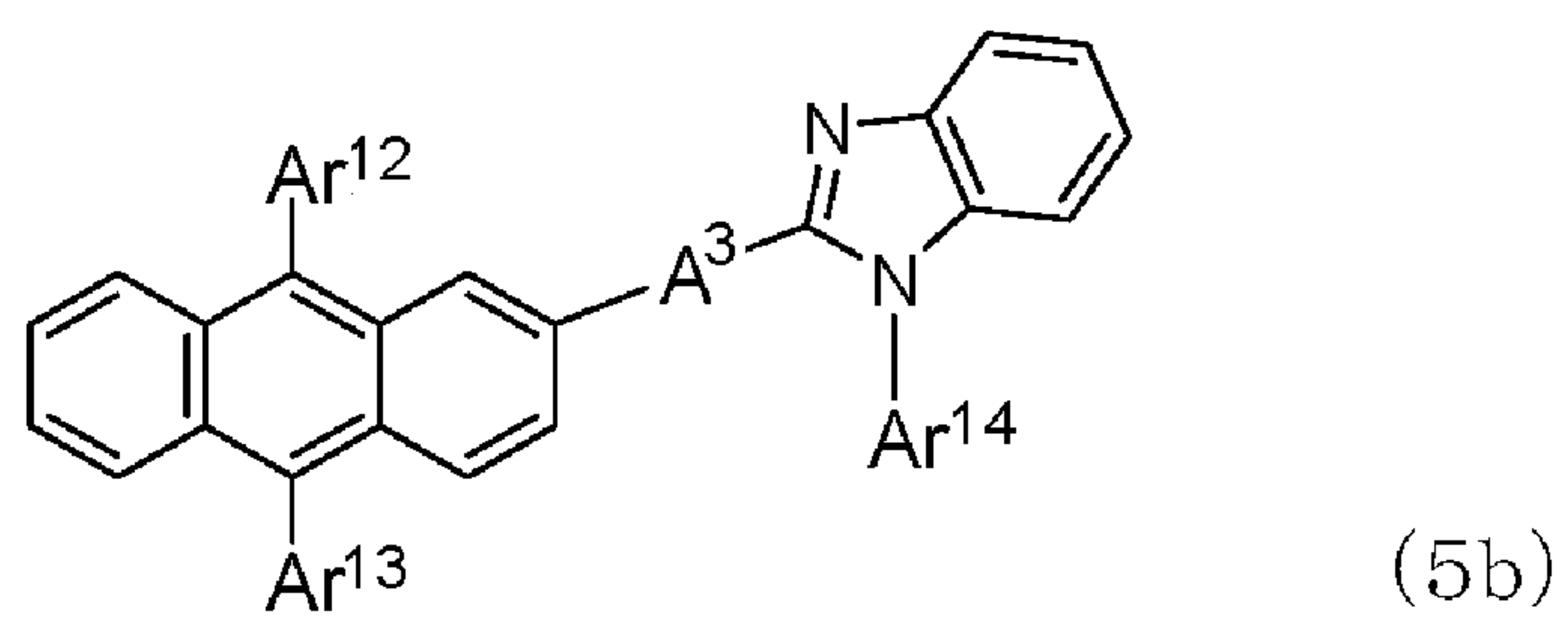
A³表示和前述通式(5)所示之含意相同之含意，

Ar⁹~Ar¹¹各表示芳香族烴基或芳香族雜環基，

$R^{27} \sim R^{33}$ 各為氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、碳數1~6之烷基、碳數5~10之環烷基、碳數2~6之烯基、碳數1~6之烷氧基、碳數5~10之環烷氧基、芳香族烴基、芳香族雜環基或芳氧基，且也可介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環，

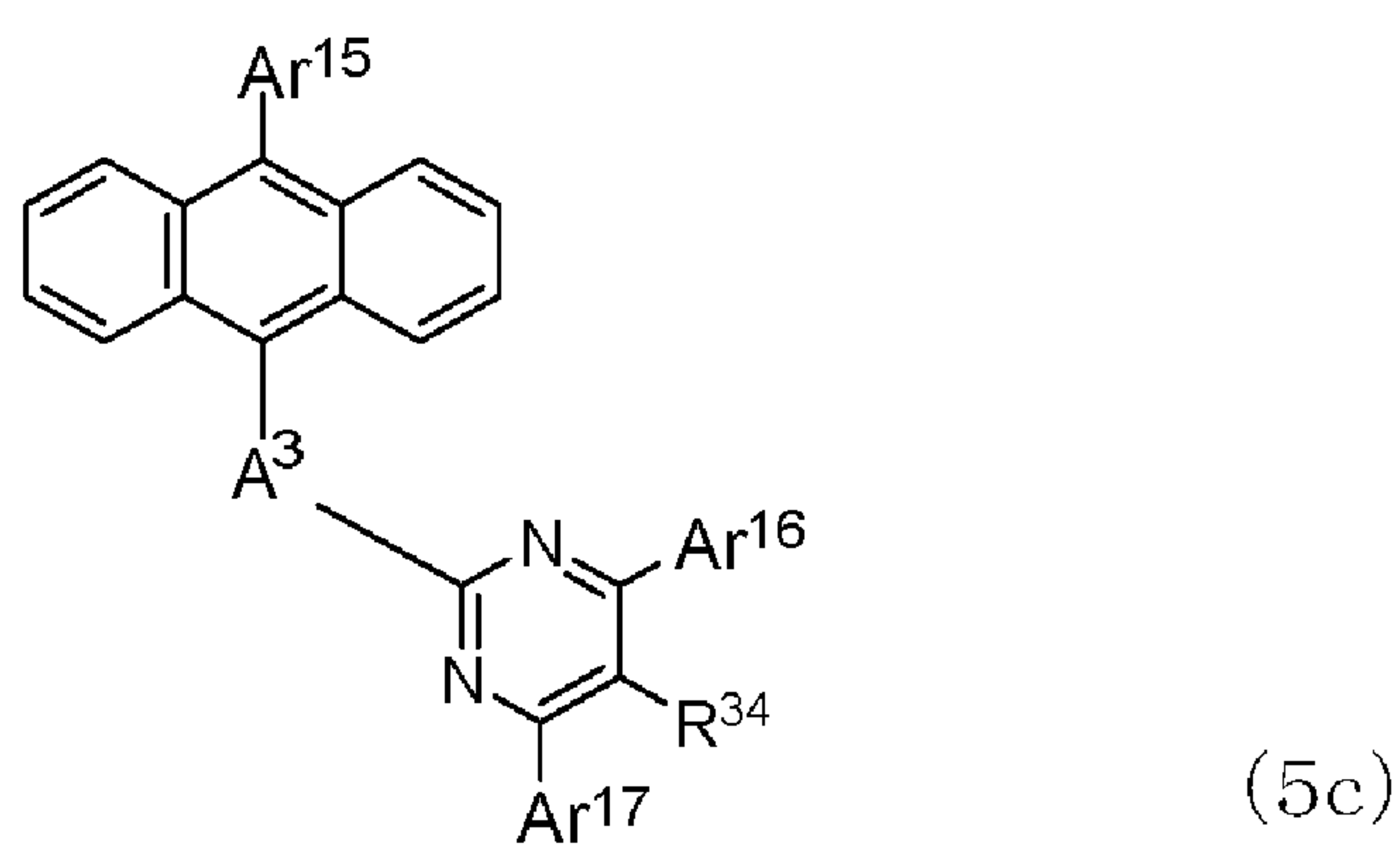
$X^1 \sim X^4$ 表示碳原子或氮原子， $X^1 \sim X^4$ 中只有任一者為氮原子，該氮原子上，未鍵結 $R^{27} \sim R^{30}$ 中之任一者也未鍵結氫原子；

【化7】



式中，
 A^3 表示和前述通式(5)所示之含意相同之含意，
 $Ar^{12} \sim Ar^{14}$ 各表示芳香族烴基或芳香族雜環基；

【化8】



式中，
 A^3 表示和前述通式(5)所示之含意相同之含意，
 $Ar^{15} \sim Ar^{17}$ 各表示芳香族烴基或芳香族雜環基，

R^{34} 表示氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、碳數1~6之烷基、碳數5~10之環烷基、碳數2~6之烯基、碳數1~6之烷氧基、碳數5~10之環烷氧基、芳香族烴基、芳香族雜環基或芳氧基。

(4)前述電洞輸送層具有第1電洞輸送層及第2電洞輸送層之2層結構，該第2電洞輸送層位在前述發光層側且含有前述通式(1)表示之芳胺化合物。

(5)前述發光層含有磷光性發光材料。

(6)前述磷光性發光材料為含有銥或鉑之金屬錯合物。

(7)前述磷光性發光材料為紅色發光性摻雜物。

〔發明之效果〕

【0019】

本發明之有機EL元件，選擇電洞之注入・輸送性能、薄膜之安定性、耐久性優異、能有效展現電洞之注入・輸送作用的特定芳胺化合物作為電洞輸送層之材料。所以，能以良好效率將電洞向發光層注入・輸送，可達成高效率、低驅動電壓、長壽命之有機EL元件。又，不只選擇特定芳胺化合物作為電洞輸送材料，尚選擇特定之電子輸送材料，以取得配合有特定結構之發光層之材料之特性之載子均衡性，可達成高效率、低驅動電壓且特別長壽命之有機EL元件。再者，本發明中之電洞輸送層為第1電洞輸送層與第2電洞輸送層之2層結構時，藉由將有特定結構之二種芳胺化合物於考慮載子均衡性、材料特性之狀態予以組合，能達成更高發光效率，且驅動電壓降低且更長壽命之有機EL元件。亦即，本發明之有機EL元件和習知之有機EL元件相比，能改善電洞電洞輸送層向發光層之輸送效率，且電子從電子輸送層向發光層之電子輸送效率也改善。

【圖式簡單說明】

【0020】

- 〔圖1〕顯示實施例43~68及比較例1~5之有機EL元件結構。
- 〔圖2〕顯示通式(1)之芳胺化合物之化合物(1-1)~(1-5)之結構式。
- 〔圖3〕顯示通式(1)之芳胺化合物之化合物(1-6)~(1-11)之結構式。
- 〔圖4〕顯示通式(1)之芳胺化合物之化合物(1-12)~(1-18)之結構式。
- 〔圖5〕顯示通式(1)之芳胺化合物之化合物(1-19)~(1-24)之結構式。
- 〔圖6〕顯示通式(1)之芳胺化合物之化合物(1-25)~(1-30)之結構式。
- 〔圖7〕顯示通式(1)之芳胺化合物之化合物(1-31)~(1-36)之結構式。
- 〔圖8〕顯示通式(1)之芳胺化合物之化合物(1-37)~(1-42)之結構式。
- 〔圖9〕顯示通式(1)之芳胺化合物之化合物(1-43)~(1-48)之結構式。
- 〔圖10〕顯示通式(1)之芳胺化合物之化合物(1-49)~(1-53)之結構式。
- 〔圖11〕顯示通式(1)之芳胺化合物之化合物(1-54)~(1-57)之結構式。
- 〔圖12〕顯示通式(1)之芳胺化合物之化合物(1-58)~(1-62)之結構式。
- 〔圖13〕顯示通式(1)之芳胺化合物之化合物(1-63)~(1-68)之結構式。
- 〔圖14〕顯示通式(1)之芳胺化合物之化合物(1-69)~(1-75)之結構式。
- 〔圖15〕顯示通式(1)之芳胺化合物之化合物(1-76)~(1-80)之結構式。
- 〔圖16〕顯示通式(1)之芳胺化合物之化合物(1-81)~(1-86)之結構式。
- 〔圖17〕顯示通式(1)之芳胺化合物之化合物(1-87)~(1-92)之結構式。
- 〔圖18〕顯示通式(2)之茚并吡啉衍生物之化合物(2-1)~(2-6)之結構式。
- 〔圖19〕顯示通式(2)之茚并吡啉衍生物之化合物(2-7)~(2-12)之結構式。
- 〔圖20〕顯示通式(2)之茚并吡啉衍生物之化合物(2-13)~(2-15)之結構式。
- 〔圖21〕顯示通式(3)之咪唑衍生物之化合物(3-1)~(3-6)之結構式。
- 〔圖22〕顯示通式(3)之咪唑衍生物之化合物(3-7)~(3-13)之結構式。
- 〔圖23〕顯示通式(3)之咪唑衍生物之化合物(3-14)~(3-19)之結構式。
- 〔圖24〕顯示通式(3)之咪唑衍生物之化合物(3-20)~(3-23)之結構式。

- 〔圖25〕顯示通式(4)之苯并三唑衍生物之化合物(4-1)~(4-7)之結構式。
- 〔圖26〕顯示通式(4)之苯并三唑衍生物之化合物(4-8)~(4-12)之結構式。
- 〔圖27〕顯示通式(4)之苯并三唑衍生物之化合物(4-13)~(4-18)之結構式。
- 〔圖28〕顯示通式(4)之苯并三唑衍生物之化合物(4-19)~(4-20)之結構式。
- 〔圖29〕顯示通式(5a)之蔥衍生物之化合物(5a-1)~(5a-6)之結構式。
- 〔圖30〕顯示通式(5a)之蔥衍生物之化合物(5a-7)~(5a-11)之結構式。
- 〔圖31〕顯示通式(5a)之蔥衍生物之化合物(5a-12)~(5a-17)之結構式。
- 〔圖32〕顯示通式(5a)之蔥衍生物之化合物(5a-18)~(5a-20)之結構式。
- 〔圖33〕顯示通式(5b)之蔥衍生物之化合物(5b-1)~(5b-6)之結構式。
- 〔圖34〕顯示通式(5b)之蔥衍生物之化合物(5b-7)~(5b-11)之結構式。
- 〔圖35〕顯示通式(5b)之蔥衍生物之化合物(5b-12)~(5b-16)之結構式。
- 〔圖36〕顯示通式(5c)之蔥衍生物之化合物(5c-1)~(5c-5)之結構式。
- 〔圖37〕顯示通式(5c)之蔥衍生物之化合物(5c-6)~(5c-10)之結構式。
- 〔圖38〕顯示通式(5c)之蔥衍生物之化合物(5c-11)~(5c-15)之結構式。
- 〔圖39〕顯示通式(5c)之蔥衍生物之化合物(5c-16)~(5c-20)之結構式。
- 〔圖40〕顯示通式(5c)之蔥衍生物之化合物(5c-21)~(5c-25)之結構式。
- 〔圖41〕顯示通式(5c)之蔥衍生物之化合物(5c-26)~(5c-30)之結構式。
- 〔圖42〕顯示通式(6)之三芳胺衍生物之化合物(6-1)~(6-6)之結構式。
- 〔圖43〕顯示通式(6)之三芳胺衍生物之化合物(6-7)~(6-12)之結構式。
- 〔圖44〕顯示通式(6)之三芳胺衍生物之化合物(6-13)~(6-18)之結構式。
- 〔圖45〕顯示通式(6)之三芳胺衍生物之化合物(6-19)~(6-23)之結構式。
- 〔圖46〕顯示化合物(6'-1)~(6'-2)之結構式。
- 〔圖47〕顯示通式(7)之三芳胺衍生物之化合物(7-1)~(7-4)之結構式。
- 〔圖48〕顯示通式(7)之三芳胺衍生物之化合物(7-5)~(7-9)之結構式。

〔圖49〕顯示通式(7)之三芳胺衍生物之化合物(7-10)~(7-15)之結構式。

〔圖50〕顯示通式(7)之三芳胺衍生物之化合物(7-16)~(7-17)之結構式。

【實施方式】

【0021】

本發明之有機EL元件，具有在玻璃基板、透明塑膠基板(例如聚對苯二甲酸乙二醇酯基板)等透明基板上按順序形成陽極、電洞輸送層、發光層、電子輸送層及陰極之基本結構。只要是具有如此的基本結構即可，其層結構可採用各種態樣。例如：各層可以為單層結構也可以為疊層結構。尤其電洞輸送層可為位在陽極側之第1電洞輸送層以及和發光層相鄰之第2電洞輸送層的2層結構。又，也可於透明電極與電洞輸送層之間設置電洞注入層，也可以於電子輸送層與陰極之間設置電子注入層。再者，各層之形成可使用1種材料，也可組合使用2種以上之材料。

例如圖1顯示後述實施例採用之層結構，此例中，係於透明基板1上按順序形成陽極2、電洞注入層3、第1電洞輸送層5a、第2電洞輸送層5b、發光層6、電子輸送層7、電子注入層8及陰極9。

以下針對構成本發明之有機EL元件之各層說明。

【0022】

<陽極>

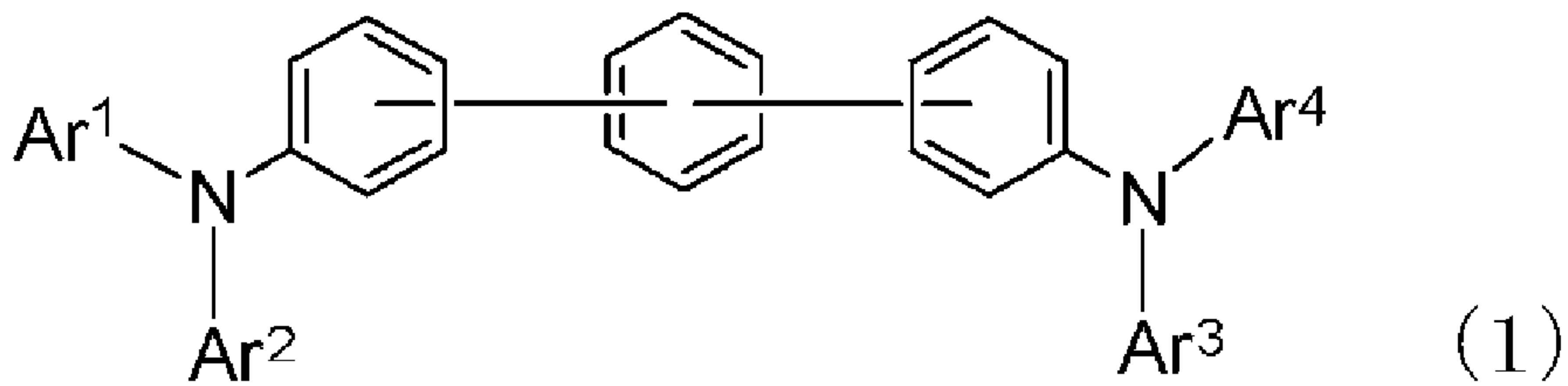
陽極2係利用蒸鍍如ITO、金之工作函數大的電極材料而形成在透明基板1上。

【0023】

<電洞輸送層>

電洞輸送層5設於上述陽極2與發光層6之間。本發明中，此電洞輸送層5包括下列通式(1)表示之芳胺化合物(以下有時稱為「通式(1)之芳胺化合物」)。

【化9】



式中，

Ar¹~Ar⁴各表示芳香族烴基或芳香族雜環基。

【0024】

通式(1)中之Ar¹~Ar⁴表示之芳香族烴基或縮合多環芳香族基，例如可列舉如下。

芳香族烴基；

苯基、聯苯基、聯三苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、茚基、芘基、花基、
丙二烯合芴基(Fluoranthenyl)基、三亞苯基等。

芳香族雜環基；

吡啶基、嘧啶基、三吡基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、喹啉基、異喹啉基、
喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、呋唑基、苯并咪唑基、苯并𨾏
唑基、苯并噻唑基、吡啶并嘧啶基、𨾏啶基、喹𨾏啉基、苯并咪唑基、吡唑基、
萘并嘧啶基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、𨾏啶基、啡啉基、𨾏啶基、呋啉
基、喹啉基、苯并喹啉基等。

【0025】

Ar¹~Ar⁴表示之芳香族烴基及縮合多環芳香族基可以無取代也可以有取代基。取代基除了氬原子、氰基、硝基，尚可列舉如下。

鹵素原子，例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子；

碳數1~6之烷基，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、新戊基、正己基；

碳數1~6之烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基；

烯基，例如乙烯基、烯丙基；

芳氧基，例如苯氧基、甲苯氧基；

芳基烷氧基，例如苄氧基、苯乙氧基；

芳香族烴基，例如苯基、聯苯基、聯三苯基、萘基、蒽基、菲基、茚基、茚基、芘基、丙二烯合茚基、三亞苯基；

芳香族雜環基，例如吡啶基、嘧啶基、三吡基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、喹啉基、異喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、呋喃基、苯并呋喃基、喹啉基、喹啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、呋喃基；

芳基乙烯基，例如苯乙烯基、萘基乙烯基；

醯基，例如乙醯基、苯甲醯基；

該等取代基也可更具有上述例示之取代基。又，該等取代基彼此可各自獨立存在而形成環，也可介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環。

又，上述取代基中之碳數1~6之烷基及碳數1~6之烷氧基可為直鏈狀也可為分枝狀。

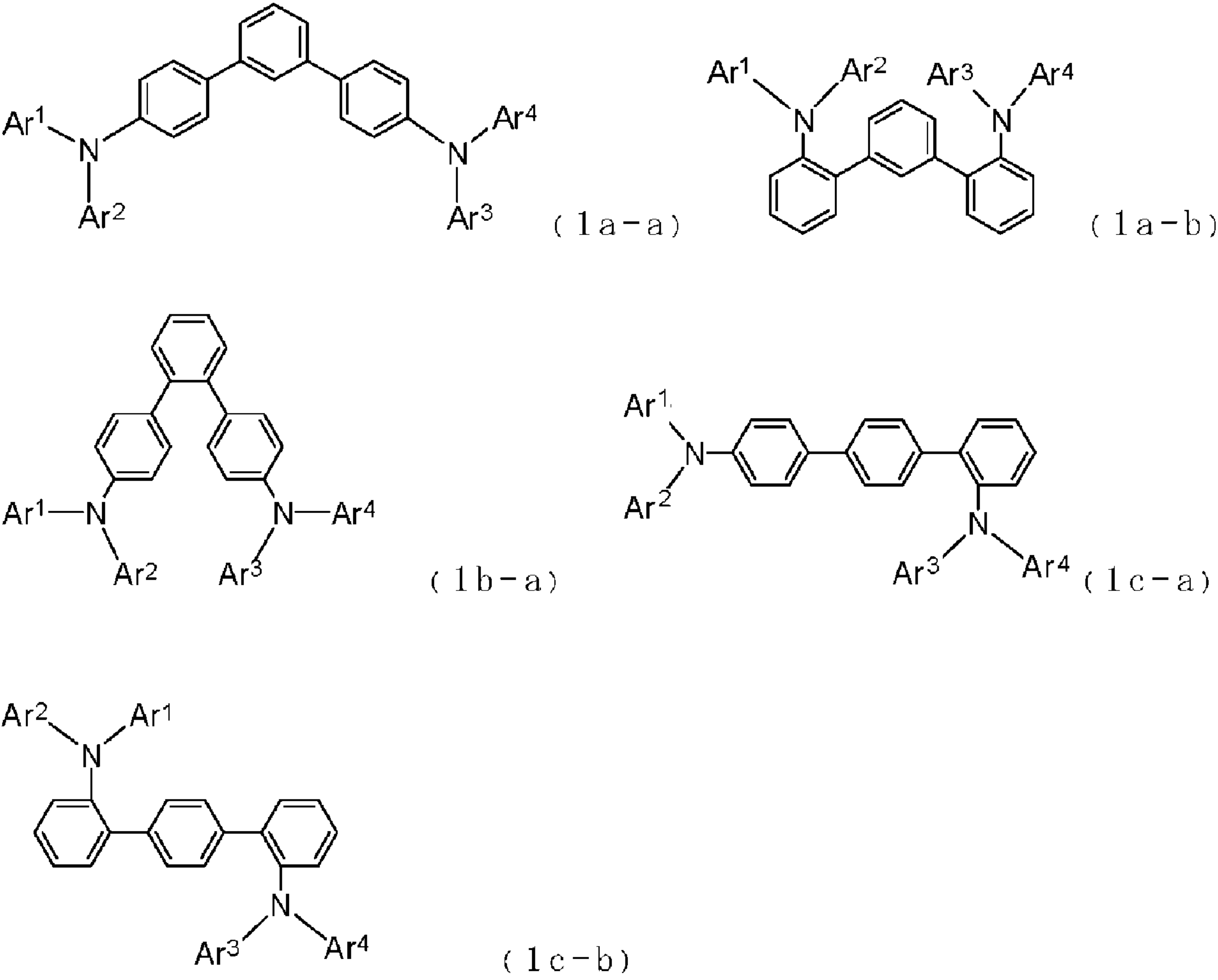
【0026】

(理想之態樣)

通式(1)之芳胺化合物之中，考量薄膜安定性之觀點，下列通式(1a-a)、(1a-b)、(1b-a)、(1c-a)或(1c-b)表示之芳胺化合物為較佳。

【0027】

【化10】



式中，
Ar¹~Ar⁴表示和前述通式(1)所示之含意相同之含意。

【0028】

Ar¹~Ar⁴宜為芳香族烴基較理想，其中，苯基、聯苯基、萘基、茱基為較佳。

【0029】

Ar¹~Ar⁴表示之芳香族烴基或芳香族雜環基具有取代基時，該取代基宜為氬原子、碳數1~6之烷基、碳數2~6之烯基或芳香族烴基較理想，氬原子、苯基、聯苯基、萘基、乙烯基更理想。又，該等基彼此介隔單鍵而彼此鍵結形成縮合芳香環之態樣亦為理想。

【0030】

前述通式(1)之芳胺化合物可利用鈴木偶聯等公知方法合成。

【0031】

前述通式(1)之芳胺化合物之理想具體例可列舉具有圖2~圖17表示之結構式之化合物(1-1)~(1-92)。該等圖也一併顯示各化合物屬於通式(1a—a)、(1a—b)、(1b-a)、(1c-a)及(1c-b)中之哪一者。任一者均不屬於時，記載為「-」。

【0032】

通式(1)之芳胺化合物之精製可利用管柱層析所為之精製、矽膠、活性碳、活性白土等所為之吸附精製、溶劑所為之再結晶、晶析法、昇華精製法等以進行。本發明中，通式(1)之芳胺化合物最後利用昇華精製法精製並供使用。

【0033】

化合物之鑑定可以利用NMR分析進行。物性值可測定玻璃轉移點(Tg)與工作函數。玻璃轉移點(Tg)成為薄膜狀態之安定性之指標。工作函數成為電洞輸送性之指標。

【0034】

玻璃轉移點(Tg)可使用粉體利用高感度差示掃描熱量計(Bruker AXS製DSC3100SA)求出。

【0035】

工作函數，可於ITO基板之上製作100nm之薄膜，利用游離電位測定裝置(住友重機械工業(股)公司製PYS-202)求得。

【0036】

本發明中，上述通式(1)之芳胺化合物可以單獨使用1種也可混用2種以上，再者，於無損通式(1)之芳胺化合物擁有之優良特性之範圍內，也可以和公知之電洞輸送劑併用而形成電洞輸送層。

【0037】

作為如此之公知之電洞輸送劑，可列舉如下。

聯苯胺衍生物，例如

N,N'-二苯基-N,N'-二(間甲苯基)聯苯胺 (TPD)、N,N'-二苯基-N,N'-二(α -萘基)聯苯胺(NPD)、N,N,N',N'-四聯苯基聯苯胺；

1,1-雙[4-(二-4-甲苯胺基)苯基]環己烷(TAPC)；

後述通式(6)或通式(7)表示之芳基胺衍生物；

各種三苯胺3聚物；

【0038】

又，本發明中，含有上述芳胺化合物之電洞輸送層，例如如圖1，宜為有位在陽極側之第1電洞輸送層5a與位在發光層6側之第2電洞輸送層5b之二層結構。針對如此之二層結構之電洞輸送層將如後述。

【0039】

本發明中，可使用於電洞輸送層P型摻雜了參溴苯胺六氟銻等、軸烯(radialene)衍生物(參照國際公開2014/009310號))等、分子中具有TPD等聯苯胺衍生物之結構之高分子化合物等。

【0040】

上述電洞輸送層宜利用將含有通式(1)之芳胺化合物之氣體蒸鍍或共蒸鍍以形成，也可利用旋塗法、噴墨法等公知方法形成。

【0041】

如此之電洞輸送層之厚度通常為約25~60nm，因為能以低驅動電壓使其發光，故即使厚度厚達例如100nm以上仍能壓抑驅動電壓上昇。亦即，電洞輸送層之厚度自由度高，例如能以20~300nm，尤其20~200nm之厚度維持實用驅動電壓。

【0042】

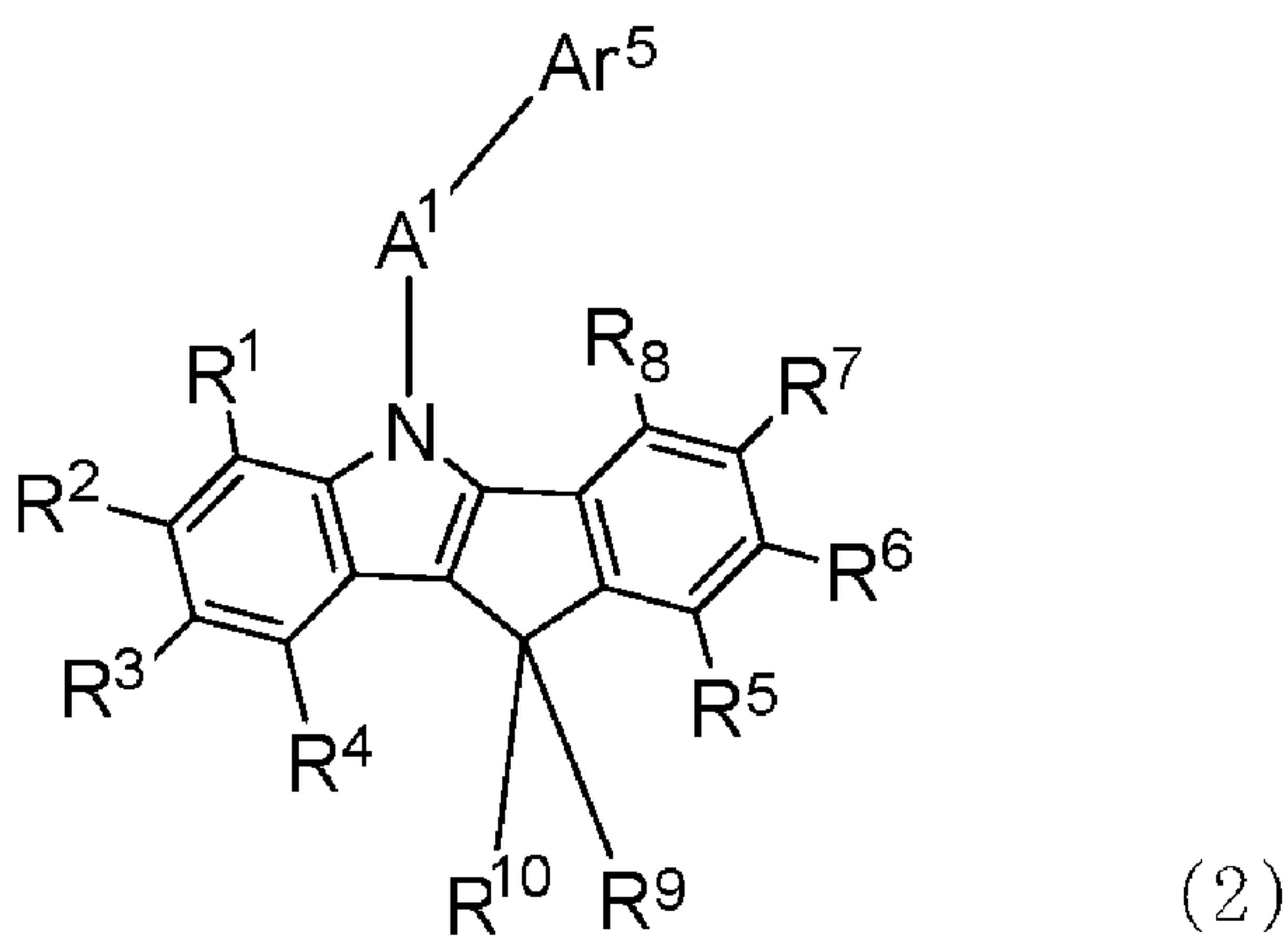
<發光層>

本發明中，發光層包括下列通式(2)表示之茚并吡啉衍生物(以下有時稱為「通式(2)之茚并吡啉衍生物」)或(3)表示之呋啞衍生物(以下有時稱為「通式(3)之呋啞衍生物」)。

【0043】

通式(2)表示之茚并吡啉衍生物；

【化11】



式中，

A¹表示芳香族烴之2價基、芳香族雜環之2價基或單鍵，

Ar⁵表示芳香族烴基或芳香族雜環基，

R¹~R⁸各為氫原子；氕原子；氟原子；氯原子；氰基；硝基；碳數1~6之烷基；碳數5~10之環烷基；碳數2~6之烯基；碳數1~6之烷氧基；碳數5~10之環烷氧基；芳香族烴基；芳香族雜環基；芳氧基；

或具有芳香族烴基或芳香族雜環基作為取代基之二取代胺基；

R¹~R⁴也可各基彼此介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環，

R⁵~R⁸也可各基彼此介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環，

於 $R^1 \sim R^4$ 之一部分脫離且因爲此脫離而產生之空位， $R^1 \sim R^4$ 之其他基也可介隔有取代或無取代之亞甲基、氧原子、硫原子或單芳胺基而鍵結形成環，

於 $R^5 \sim R^8$ 之一部分脫離且因爲此脫離而產生之空位， $R^5 \sim R^8$ 之其他基也可介隔有取代或無取代之亞甲基、氧原子、硫原子或單芳胺基而鍵結形成環，

R^9 與 R^{10} 各爲碳數1~6之烷基、芳香族烴基或芳香族雜環基且也可介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環。

【0044】

(通式(2)中之 A^1)

通式(2)中之 A^1 表示之芳香族烴之2價基或芳香族雜環之2價基之芳香族烴或芳香族雜環具體而言可列舉如下。

芳香族烴；

苯、聯苯、聯三苯、聯四苯、苯乙烯、萘、蒽、乙烯合萘、蒾、菲、二氫茚、茚、三亞苯、丙二烯合蒾等。

芳香族雜環；

吡啶、嘧啶、三吡、吡咯、呋喃、噻吩、喹啉、異喹啉、苯并呋喃、苯并噻吩、吲哚啉、吡啶、吡啶、苯并吡啶、苯并噻啶、喹啶、苯并喹啶、吡啶、二苯并呋喃、二苯并噻吩、噻啶、啡啶、吡啶滿(acridan)、喹啶、苯并喹啶等。

【0045】

上述芳香族烴之2價基及芳香族雜環之2價基可以從上述芳香族烴及芳香族雜環取走2個氫原子而成。

【0046】

該等2價基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和就前述通式(1)中之 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ 表示之芳香族烴基及芳香族雜環基也可擁有之取代基例舉者為同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0047】

(通式(2)中之 Ar^5)

作為通式(2)中之 Ar^5 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基，可列舉和就前述通式(1)中之 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基列舉者為同樣者。該等基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和就前述通式(1)中之 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ 表示之芳香族烴基及芳香族雜環基也可擁有之取代基列舉者為同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0048】

(通式(2)中之 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$)

作為通式(2)中之 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 表示之碳數1~6之烷基、碳數5~10之環烷基或碳數2~6之烯基，具體而言可列舉甲基、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、2-丁烯基等。

又，碳數1~6之烷基及碳數2~6之烯基可為直鏈狀也可為分枝狀。

【0049】

$\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 表示之碳數1~6之烷基、碳數5~10之環烷基及碳數2~6之烯基可以無取代也可以有取代基。取代基除了氖原子、氫基、硝基尚可列舉如下。

鹵素原子，例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子；

碳數1~6之烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基；

烯基，例如乙烯基、烯丙基；

芳氧基，例如苯氧基、甲苯氧基；

芳基烷氧基，例如苄氧基、苯乙氧基；

芳香族烴基，例如苯基、聯苯基、聯三苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、茚基、芘基、蒽基、丙二烯合芴基、三亞苯基；

芳香族雜環基，例如吡啶基、嘧啶基、三吡基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、喹啉基、異喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、呋唑基、苯并呋唑基、苯并噻唑基、喹呋啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、呋啉基；

經芳香族烴基取代之二取代胺基，例如二苯基胺基、二萘基胺基；

經芳香族雜環基取代之二取代胺基，例如二吡啶基二胺基、二噻吩基胺基；

經芳香族烴基與芳香族雜環基取代之二取代胺基；

該等取代基也可更具有上述例示之取代基。又，該等取代基彼此可各自獨立存在而不形成環，也可介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環。

又，上述取代基中之碳數1~6之烷基可為直鏈狀也可為分枝狀。

【0050】

作為通式(2)中之 $R^1 \sim R^8$ 表示之碳數1~6之烷氧基或碳數5~10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、2-金剛烷氧基等。又，碳數1~6之烷氧基可為直鏈狀也可為分枝狀。該等基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和就前述通式(2)中之 $R^1 \sim R^8$ 表示之碳數1~6之烷基、碳數5~10之環烷基及碳數2~6之烯基也可擁有之取代基列舉者為同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0051】

作為通式(2)中之 $R^1 \sim R^8$ 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基，可列舉和就前述通式(1)中之 $Ar^1 \sim Ar^4$ 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基列舉者為同樣者。該等基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和就前述通式(1)中之 $Ar^1 \sim Ar^4$ 表示之芳香族烴基及芳香族雜環基也可擁有之取代基列舉者為同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0052】

通式(2)中之 $R^1 \sim R^8$ 表示之芳氧基，具體而言可列舉苯氧基、聯苯氧基、聯三苯氧基、萘氧基、蒽氧基、菲氧基、茚氧基、茚基、茚基等。該芳氧基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和就前述通式(1)中之 $Ar^1 \sim Ar^4$ 表示之芳香族烴基及芳香族雜環基也可擁有之取代基列舉者為同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0053】

作為通式(2)中之 $R^1 \sim R^8$ 表示之「具有芳香族烴基或芳香族雜環基作為取代基之二取代胺基」之芳香族烴基或芳香族雜環基，可列舉和就前述通式(1)中之 $Ar^1 \sim Ar^4$ 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基列舉者為同樣者。二取代胺基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和就前述通式(1)中之 $Ar^1 \sim Ar^4$ 表示之芳香族烴基及芳香族雜環基也可擁有之取代基列舉者為同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0054】

$R^1 \sim R^4$ 彼此可各自獨立存在而不形成環，也可介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環。同樣地， $R^5 \sim R^8$ 彼此可各自獨立存在而不形成環，也可介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環。

【0055】

又，例如如圖18之化合物(2-1)~(2-6)，於 $R^1 \sim R^4$ 之一部分脫離且因爲此脫離而產生之空位， $R^1 \sim R^4$ 之其他基也可介隔有取代或無取代之亞甲基、氧原子、硫原子或單芳胺基而鍵結形成環。同樣地，於 $R^5 \sim R^8$ 之一部分脫離且因爲此脫離而產生之空位， $R^5 \sim R^8$ 之其他基也可介隔有取代或無取代之亞甲基、氧原子、硫原子或單芳胺基而鍵結形成環。

【0056】

作爲此情形之單芳胺基之芳基，可列舉和就前述通式(1)中之 $Ar^1 \sim Ar^4$ 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基列舉者爲同樣者。芳基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和就前述通式(1)中之 $Ar^1 \sim Ar^4$ 表示之芳香族烴基及芳香族雜環基也可擁有之取代基列舉者爲同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0057】

(通式(2)中之 R^9 、 R^{10})

通式(2)中之 R^9 、 R^{10} 表示之碳數1~6之烷基可列舉和就前述通式(2)中之 $R^1 \sim R^8$ 表示之碳數1~6之烷基列舉者爲同樣者。

該烷基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和就前述通式(2)中之 $R^1 \sim R^8$ 表示之碳數1~6之烷基、碳數5~10之環烷基及碳數2~6之烯基也可擁有之取代基列舉者爲同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0058】

R^9 、 R^{10} 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基可列舉和就前述通式(1)中之 $Ar^1 \sim Ar^4$ 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基列舉者爲同樣者。

該等基也可以有取代基。取代基可列舉和就前述通式(1)中之 $Ar^1 \sim Ar^4$ 表示之芳香族烴及芳香族雜環基也可擁有之取代基列舉者爲同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0059】

R^9 、 R^{10} 彼此可各自獨立存在而形成環，也可介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環。

【0060】

(通式(2)之理想態樣)

A^1 宜為芳香族烴之2價基或單鍵較理想，從苯、聯苯或萘取走2個氫原子而成之2價基或單鍵更佳，從苯取走2個氫原子而成之2價基或單鍵尤佳。

【0061】

Ar^5 宜為苯基、聯苯基、萘基、或芳香族雜環基較理想，芳香族雜環基更理想。芳香族雜環基宜為三吡基、喹啉基、萘并嘧啶基、苯并咪唑基、吡啶并嘧啶基、噻啶基、吡啶基、喹啉基、異喹啉基、喹啉基或苯并喹啉基較佳。

【0062】

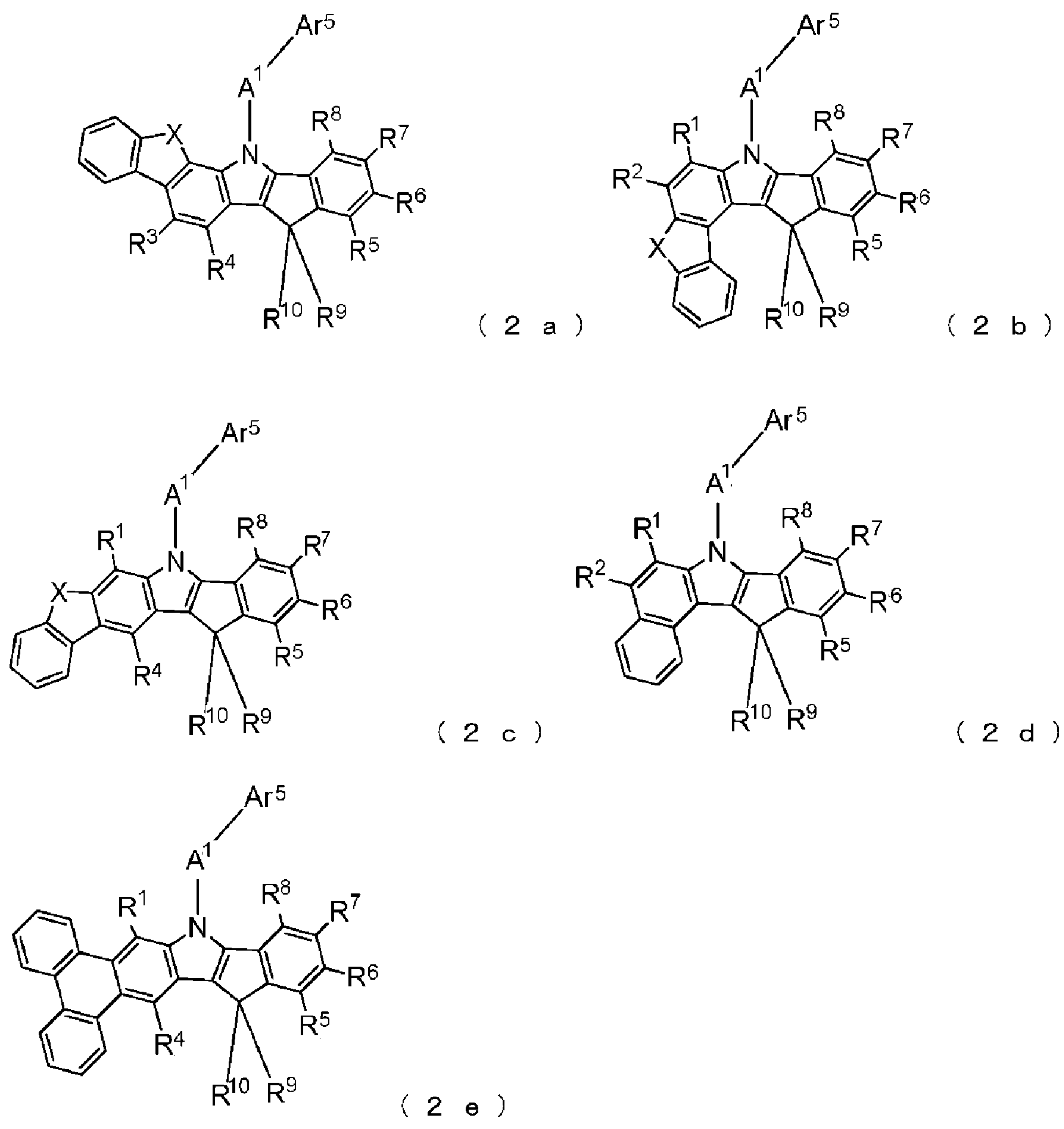
針對理想的 $R^1 \sim R^4$ ，例如後述通式(2a)~(2c)所示， $R^1 \sim R^4$ 中之任一者為芳香族烴基或芳香族雜環基，進而 $R^1 \sim R^4$ 之另一者脫離而產生空位，該芳香族烴基或芳香族雜環基經由有取代或無取代之亞甲基、氧原子、硫原子或單芳胺基而鍵結於此空位並形成環之態樣為較佳。此情形之芳香族烴基或芳香族雜環基，宜為苯基、茛基、吡啶基、苯并呋喃基或苯并噻吩基為較佳。該芳香族烴基或芳香族雜環基與 $R^1 \sim R^4$ 所鍵結之苯環形成之環宜為茛環、呋喃環、二苯并呋喃環、二苯并噻吩環、茛并吡啶環、茛并苯并呋喃環、茛并苯并噻吩環、苯并呋喃并吡啶環、苯并噻吩并吡啶環或吡啶并吡啶環為較佳。

又，針對理想之 $R^1 \sim R^4$ ，例如後述通式(2d)~(2e)所示， $R^1 \sim R^4$ 中之相鄰的二個基為碳數2~6之烯基、芳香族烴基或芳香族雜環基，且相鄰的二個基($R^1 \sim R^4$)彼此介隔單鍵而彼此鍵結，而和 $R^1 \sim R^4$ 所鍵結之苯環一起形成縮合環或有縮合結構之雜環之態樣為較佳。此情形之碳數2~6之烯基或芳香族烴基為乙烯基或苯基為較佳。形成之縮合環宜為萘環、菲環或三亞苯環為較佳。

又，通式(2a)~(2e)之化合物均為新穎化合物，藉由將此等作為發光層之材料使用，可達成高發光效率。

【0063】

【化12】



式中，
X表示有取代或無取代之亞甲基、氧原子、硫原子、或單芳胺基，
A¹、Ar⁵、R¹~R¹⁰表示和前述通式(2)所示含意相同之含意。

【0064】

關於理想之 $R^5 \sim R^8$ ，為 $R^5 \sim R^8$ 中之相鄰之二個基或全部基為乙烯基且相鄰之二個乙烯基介隔單鍵彼此鍵結而形成縮合環之態樣，亦即 $R^5 \sim R^8$ 和 $R^5 \sim R^8$ 所鍵結之苯環一起形成萘環或菲環之態樣為較佳。

【0065】

R^9 、 R^{10} 為碳數1~6之烷基較理想，甲基尤佳。

【0066】

前述通式(2)之茛并吡啉衍生物之理想具體例可列舉具圖18~圖20表示之結構式之化合物(2-1)~(2-15)，但通式(2)之化合物不限定於此。該等圖也一併顯示各化合物屬於通式(2a)~(2e)之哪一者。均不屬於時，記載為「-」。

【0067】

上述茛并吡啉衍生物可依其本身公知之方法或此等而合成（參照專利文獻6）。例如：如後述實施例，可以於三第三丁基四氟硼酸鎂等硼試藥與參(二亞苄基丙酮)二鈹等觸媒存在下，使具有相當於 $-A^1-Ar^5$ 之結構與具鹵素原子之化合物和在相當於 $-A^1-Ar^5$ 之部分具氫原子之茛并吡啉衍生物，實施鈴木偶聯以合成。

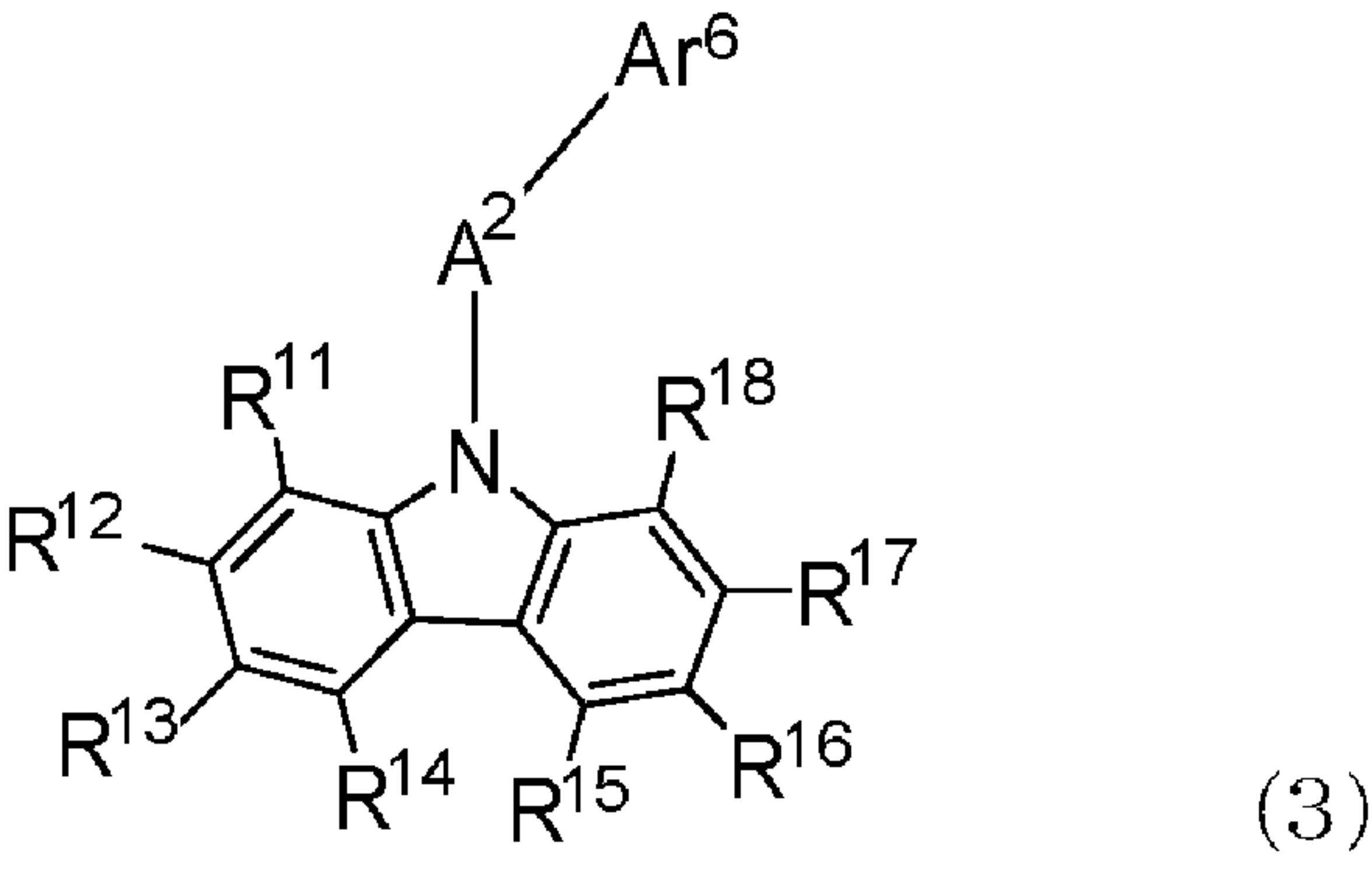
【0068】

合成之化合物之精製，可依使用管柱層析之精製、使用矽膠、活性碳、活性白土等之吸附精製、使用溶劑之再結晶、晶析法、昇華精製法等進行。本發明之有機EL元件使用，最後利用昇華精製法精製並供使用。

【0069】

通式(3)表示之吡啉衍生物；

【化13】



式中，

A²表示芳香族烴之2價基、芳香族雜環之2價基或單鍵，

Ar⁶表示芳香族烴基或芳香族雜環基，

R¹¹~R¹⁸各為氫原子；氖原子；氟原子；氯原子；氰基；硝基；碳數1~6之烷基；碳數5~10之環烷基；碳數2~6之烯基；

碳數1~6之烷氧基；碳數5~10之環烷氧基；芳香族烴基；芳香族雜環基；芳氧基；或具有芳香族烴基或芳香族雜環基作為取代基之二取代胺基；

R¹¹~R¹⁴也可各基彼此介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環，

R¹⁵~R¹⁸也可各基彼此介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環，

於R¹¹~R¹⁴之一部分脫離且因為此脫離而產生之空位，R¹¹~R¹⁴之其他基也可介隔有取代或無取代之亞甲基、氧原子、硫原子或單芳胺基而鍵結形成環，

於R¹⁵~R¹⁸之一部分脫離且因為此脫離而產生之空位，R¹⁵~R¹⁸之其他基也可介隔有取代或無取代之亞甲基、氧原子、硫原子或單芳胺基而鍵結形成環。

【0070】

(通式(3)中之A²)

作為通式(3)中之A²表示之芳香族烴之2價基或芳香族雜環之2價基，可列舉和就前述通式(2)中之A¹表示之芳香族烴之2價基或芳香族雜環之2價基列舉者為

同樣者。該等基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和就前述通式(2)中之 A^1 表示之芳香族烴之2價基及芳香族雜環之2價基也可擁有之取代基列舉者為同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0071】

(通式(3)中之 Ar^6)

作為通式(3)中之 Ar^6 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基，可列舉和就前述通式(1)中之 $Ar^1 \sim Ar^4$ 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基列舉者為同樣者。該等基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和就前述通式(1)中之 $Ar^1 \sim Ar^4$ 表示之芳香族烴基及芳香族雜環基也可擁有之取代基列舉者為同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0072】

(通式(3)中之 $R^{11} \sim R^{18}$)

作為通式(3)中之 $R^{11} \sim R^{18}$ 表示之碳數1~6之烷基、碳數5~10之環烷基或碳數2~6之烯基，可列舉和就前述通式(2)中之 $R^1 \sim R^8$ 表示之碳數1~6之烷基、碳數5~10之環烷基或碳數2~6之烯基列舉者為同樣者。該等基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和就前述通式(2)中之 $R^1 \sim R^8$ 表示之碳數1~6之烷基、碳數5~10之環烷基及碳數2~6之烯基也可擁有之取代基列舉者為同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0073】

作為通式(3)中之 $R^{11} \sim R^{18}$ 表示之碳數1~6之烷氧基或碳數5~10之環烷氧基，可列舉和就前述通式(2)中之 $R^1 \sim R^8$ 表示之碳數1~6之烷氧基或碳數5~10之環烷氧基列舉者為同樣者。該等基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和就前述通式(2)中之 $R^1 \sim R^8$ 表示之碳數1~6之烷基、碳數5~10之環烷基及碳數2~6之烯基也可擁有之取代基列舉者為同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0074】

作為通式(3)中之 $R^{11} \sim R^{18}$ 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基，可列舉和就前述通式(2)中之 $R^1 \sim R^8$ 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基列舉者為同樣者。該等基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和就前述通式(2)中之 $R^1 \sim R^8$ 表示之芳香族烴基及芳香族雜環基也可擁有之取代基列舉者為同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0075】

作為通式(3)中之 $R^{11} \sim R^{18}$ 表示之芳氧基，可列舉和就前述通式(2)中之 $R^1 \sim R^8$ 表示之芳氧基列舉者為同樣者。芳氧基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和就前述通式(2)中之 $R^1 \sim R^8$ 表示之芳氧基也可擁有之取代基列舉者為同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0076】

作為通式(3)中之 $R^{11} \sim R^{18}$ 表示之「具有芳香族烴基或芳香族雜環基作為取代基之二取代胺基」，可列舉和就前述通式(2)中之 $R^1 \sim R^8$ 表示之「具有芳香族烴基或芳香族雜環基作為取代基之二取代胺基」列舉者為同樣者。二取代胺基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和就前述通式(2)中之 $R^1 \sim R^8$ 表示之「具有芳香族烴基或芳香族雜環基作為取代基之二取代胺基」也可擁有之取代基列舉者為同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0077】

$R^{11} \sim R^{14}$ 彼此可各自獨立存在而不形成環，但也可介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環。同樣地， $R^{15} \sim R^{18}$ 彼此可各自獨立存在而不形成環，但也可介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環。

【0078】

或例如圖21之化合物(3-1)~(3-6)，於 $R^{11} \sim R^{14}$ 之一部分脫離且因為此脫離而產生之空位， $R^{11} \sim R^{14}$ 之其他基也可介隔有取代或無取代之亞甲基、氧原子、硫原子或單芳胺基而鍵結形成環。同樣地，於 $R^{15} \sim R^{18}$ 之一部分脫離且因為此脫離而產生之空位， $R^{15} \sim R^{18}$ 之其他基也可介隔有取代或無取代之亞甲基、氧原子、硫原子或單芳胺基而鍵結形成環。

【0079】

於此情形，作為單芳胺基之芳基可列舉和就關於前述通式(2)中可存在之單芳胺基之芳基所列舉者為同樣者。單芳胺基之芳基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和前述通式(2)中可存在之單芳胺基之芳基也可擁有之取代基列舉者為同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0080】

(通式(3)之理想態樣)

作為 A^2 ，宜為芳香族烴之2價基或單鍵較理想，從苯、聯苯或萘取走2個氫原子而成之2價基或單鍵更佳，從苯取走2個氫原子而成之2價基或單鍵尤佳。

【0081】

作為 Ar^6 宜為苯基、聯苯基、萘基或芳香族雜環基較理想，芳香族雜環基更理想。作為芳香族雜環基宜為三吡基、喹啉基、萘并嘧啶基、苯并咪唑基、吡啶并嘧啶基、噻啶基、吡啶基、喹啉基、異喹啉基、喹啉基或苯并喹啉基為較佳。

【0082】

關於 $R^{11} \sim R^{14}$ ，宜為 $R^{11} \sim R^{14}$ 之二個相鄰之基為碳數2~6之烯基、芳香族烴基或芳香族雜環基且相鄰之二個基($R^{11} \sim R^{14}$)介隔單鍵而彼此鍵結並和 $R^{11} \sim R^{14}$ 所鍵結之苯環一起形成縮合環之態樣較佳。作為此情形之碳數2~6之烯基、芳香族烴基

或芳香族雜環基，乙烯基、苯基為較佳。作為該芳香族烴基或芳香族雜環基和 $R^{11} \sim R^{14}$ 所鍵結之苯環一起形成之環，宜為萘環、菲環或三亞苯環較佳。

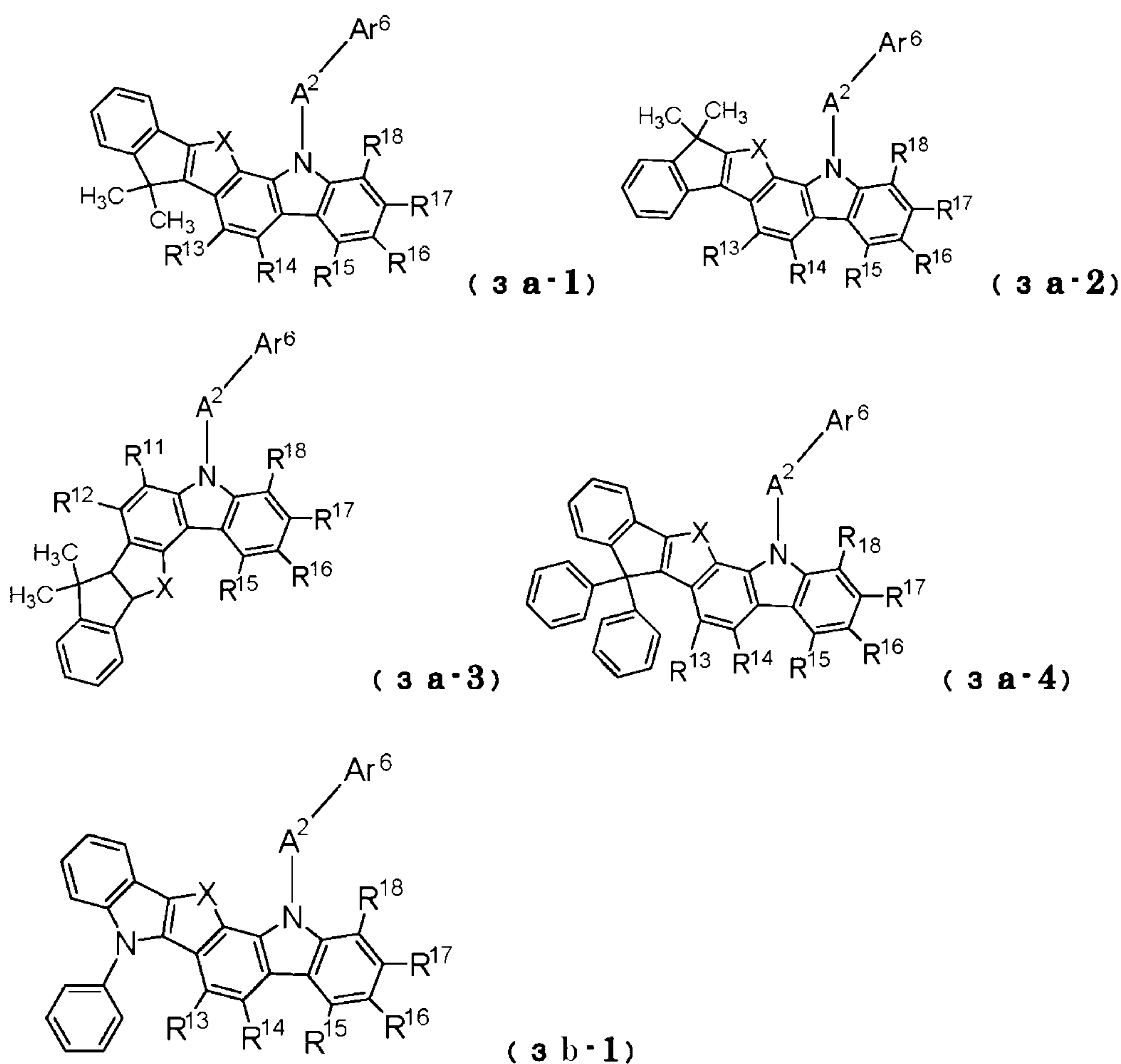
【0083】

又，如下列通式(3a-1)~(3a-4)及(3b-1)， $R^{11} \sim R^{14}$ 中之任一者為芳香族烴基或芳香族雜環基，且進而 $R^{11} \sim R^{14}$ 之另一者脫離而產生空位，該芳香族烴基或芳香族雜環基介隔有取代或無取代之亞甲基、氧原子、硫原子或單芳胺基而鍵結於此空位並形成環之態樣較佳。作為此情形之芳香族烴基或芳香族雜環基，宜為苯基、茚基、吡啶基、苯并呋喃基或苯并噻吩基為較佳。作為該芳香族烴基或芳香族雜環基和 $R^{11} \sim R^{14}$ 所鍵結之苯環一起形成之環，宜為茚環、呋喃環、二苯并呋喃環、二苯并噻吩環、茚并吡啶環、茚并苯并呋喃環、茚并苯并噻吩環、苯并呋喃并吡啶環、苯并噻吩并吡啶環或吡啶并吡啶環較佳。

又，通式(3a-1)~(3b-1)之化合物為新穎化合物，可藉由此等化合物作為發光層之材料，而達成高發光效率。

【0084】

【化14】



式中，
X代表有取代或無取代之亞甲基、氧原子、硫原子、或單芳胺基，
 A^2 、 Ar^6 、 $R^{11} \sim R^{18}$ 代表如前述通式(3)所示之含意。

【0085】

關於 $R^{15} \sim R^{18}$ ， $R^{15} \sim R^{18}$ 中之2個相鄰之基或全部基為乙烯基且相鄰之二個乙烯基介隔單鍵彼此鍵結而形成縮合環之態樣，亦即 $R^{15} \sim R^{18}$ 和 $R^{15} \sim R^{18}$ 所鍵結之苯環一起形成萘環或菲環之態樣較佳。

或 $R^{15} \sim R^{18}$ 中之任一者為芳香族烴基或芳香族雜環基之態樣亦較理想。於此情形， $R^{15} \sim R^{18}$ 中之任一者宜為選自於苄基、呋唑基、二苯并呋喃基及二苯并噻吩基之基較佳， R^{16} 為苄基、呋唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基且 R^{15} 、 R^{17} 及 R^{18} 為氫原子更佳。

【0086】

前述通式(3)之咪唑衍生物之理想具體例可列舉具有圖21~圖24表示之結構式之化合物(3-1)~(3-23)，但通式(3)之化合物不限定於此。該等圖中，將各化合物屬於通式(3a-1)~(3a-4)及(3b-1)哪一者一併顯示。任一者均不屬於時，則記載為「-」。

【0087】

通式(3)之咪唑衍生物可依其本身公知之方法或此等合成(參照專利文獻6)。例如:如後述實施例所示，可藉由於三第三丁基四氟硼酸磷等硼試藥與參(二亞苄基丙酮)二鈹等觸媒存在下，使用具有相當於 $-A^2-Ar^6$ 之結構與鹵素原子之化合物和在相當於 $-A^2-Ar^6$ 之部分具有氫原子之咪唑衍生物進行鈴木偶聯以合成。

【0088】

合成之化合物之精製可採用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、晶析法、昇華精製法等以進行。本發明之有機EL元件使用之化合物，最後利用昇華精製法精製並供使用。

【0089】

本發明之有機EL元件之發光層係使用前述通式(2)之茚并吡啶衍生物或前述通式(3)之咪唑衍生物，但除此以外也可以併用公知之材料。公知之材料，例如以下之材料。

Alq₃為主之喹啉衍生物之金屬錯合物等各種之金屬錯合物；

蒽衍生物；

雙苯乙烯基苯衍生物；

芘衍生物；

噻唑衍生物；

聚對伸苯基伸乙烷基衍生物；

【0090】

本發明中，發光層也可由主體材料與摻雜物材料構成。

主體材料可理想地使用前述通式(2)之茚并吡啶衍生物或前述通式(3)之咔唑衍生物，但除此以外也可使用前述發光材料；噻唑衍生物；苯并咪唑衍生物；聚二烷基茈衍生物。

【0091】

摻雜物材料可以使用喹吖啶酮、香豆素、紅螢烯、茈、芘及此等之衍生物；苯并呖喃衍生物、茚并菲衍生物、若丹明衍生物、胺基苯乙烷基衍生物等。

【0092】

本發明之發光層宜含有磷光性之發光材料較佳。磷光性之發光材料宜為銦、鉑等金屬錯合物之磷光發光體為較佳。具體而言，可使用：

紅色磷光發光體，例如

雙(3-甲基-2-苯基喹啉)乙醯基丙酮銦(III)(Ir(3'-Mepq)₂(acac))、Ir(piq)₃、Btp₂Ir(acac)；

綠色磷光發光體，例如Ir(ppy)₃；

藍色磷光發光體，例如FIrpic、FIr6；

等。尤其理想者為使用紅色磷光發光體作為摻雜物。

此時，主體材料宜為前述通式(2)之茚并吡啶衍生物或前述通式(3)之咔唑衍生物為較佳，但此外也可使用喹啉衍生物等，又，作為電洞注入・輸送性之主體材料，也可使用咔唑衍生物，例如4,4'-二(N-咔唑基)聯苯(CBP)、TCTA、mCP、電子輸送性之主體材料，例如對雙(三苯基矽基)苯(UGH2)、2,2',2''-(1,3,5-伸苯基)-參(1-苯基-1H-苯并咪唑)(TPBI)等。藉由使用如此的主體材料，能製作高性能之有機EL元件。

【0093】

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。

【0094】

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之材料(例如參照非專利文獻1)。

【0095】

上述發光層宜藉由將含有通式(2)之茛并吡啶衍生物或通式(3)之呋啉衍生物之氣體蒸鍍或共蒸鍍形成，但也可利用旋塗法、噴墨法等公知方法形成。

【0096】**<電子輸送層>**

本發明中，上述發光層之上設置之電子輸送層(例如圖1之7表示之層)可使用公知電子輸送性材料以蒸鍍法、旋塗法、噴墨法等公知方法形成。

【0097】

公知電子輸送材料可列舉如下。

Alq₃、Balq為主之喹啉衍生物之金屬錯合物等各種金屬錯合物；三唑衍生物；三吡啶衍生物；噻二唑衍生物；吡啶衍生物；噻啶衍生物；苯并咪唑衍生物；噻二唑衍生物；噻衍生物；碳二醯亞胺衍生物；喹啉衍生物；吡啶并噻啶衍生物；啡啉衍生物；矽羅衍生物。

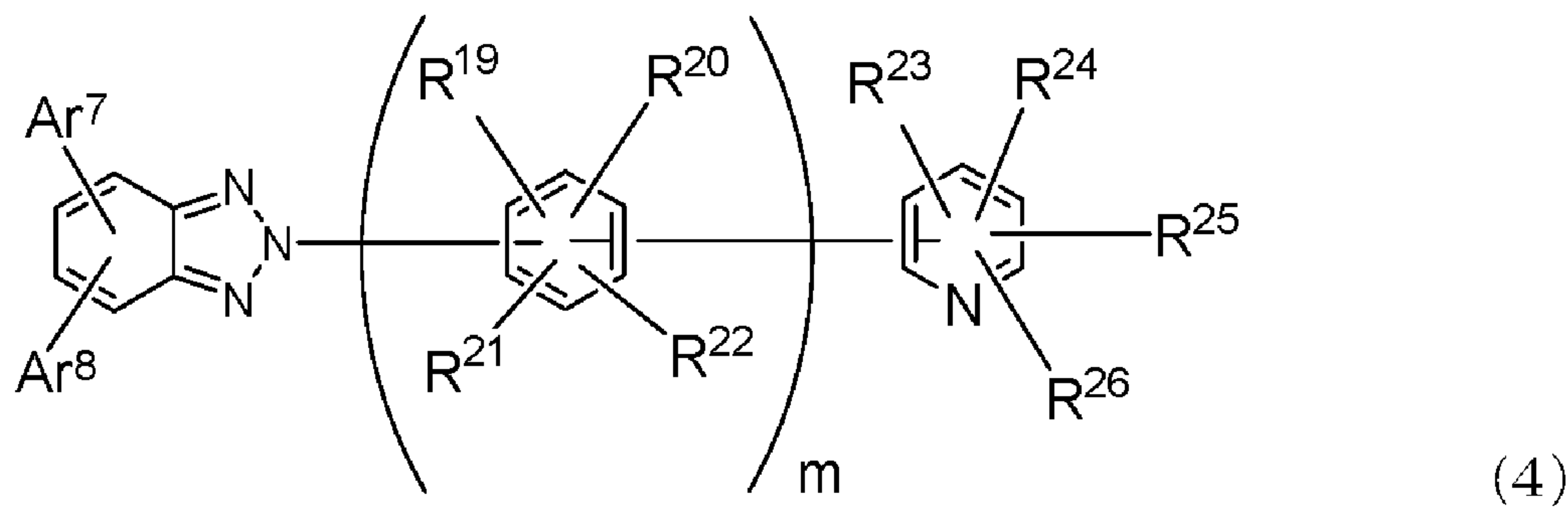
【0098】

本發明宜使用下列通式(4)表示之苯并三唑衍生物(以下有時稱為「通式(4)之苯并三唑衍生物」)或下列通式(5)表示之噻衍生物(以下有時稱為「通式(5)之噻衍生物」)作為電子輸送材料而形成電子輸送層較佳。

【0099】

通式(4)表示之苯并三唑衍生物；

【化15】



式中，

Ar^7 表示芳香族烴基或芳香族雜環基，

Ar^8 表示氫原子、氖原子、芳香族烴基或芳香族雜環基，

$\text{R}^{19}\sim\text{R}^{26}$ 各表示氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、碳數1~6之烷基、芳香族烴基或芳香族雜環基，

m 表示0~2之整數，

m 爲2時，多個存在之 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 彼此可相同也可不同。

【0100】

前述通式(4)之苯并三唑衍生物的電子注入・輸送能力優異，且薄膜安定性、耐久性優異。利用如此之苯并三唑衍生物形成之電子輸送層藉由和含有前述通式(1)之芳胺化合物之電洞輸送層組合，能將電洞與電子以良好效率注入到發光層，藉此能確保最適載子均衡性，能使有機EL元件之特性大幅改善。

【0101】

(通式(4)中之 Ar^7 、 Ar^8)

作爲通式(4)中之 Ar^7 、 Ar^8 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基，可列舉和就關於前述通式(1)中之 $\text{Ar}^1\sim\text{Ar}^4$ 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基所示者爲同樣者。該等基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和就前述通式(1)中之

$\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ 表示之芳香族烴基及芳香族雜環基也可擁有之取代基列舉者為同樣者。
取代基可採取之態樣亦同。

【0102】

(通式(4)中之 $\text{R}^{19} \sim \text{R}^{26}$)

通式(4)中之 $\text{R}^{19} \sim \text{R}^{26}$ 表示之碳數1~6之烷基可為直鏈狀也可為分枝狀。碳數1~6之烷基之具體例可列舉甲基、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、正己基等。

【0103】

$\text{R}^{19} \sim \text{R}^{26}$ 表示之碳數1~6之烷基可以無取代也可以有取代基。取代基除了氖原子、氦基、硝基尚可列舉如下。

鹵素原子，例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子；

碳數1~6之烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基；

烯基，例如乙烯基、烯丙基；

芳氧基，例如苯氧基、甲苯氧基；

芳基烷氧基，例如苄氧基、苯乙氧基；

芳香族烴基，例如苯基、聯苯基、聯三苯基、蔡基、蔥基、菲基、茱基、茛基、茈基、丙二烯合茱基、三亞苯基；

芳香族雜環基，例如吡啶基、嘧啶基、三吡基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、喹啉基、異喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、呋唑基、苯并呋唑基、苯并噻唑基、喹呋啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、呋啉基；

該等取代基可更具有上述例示之取代基。該等取代基彼此可各自獨立存在而形成環，也可介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環。

又，上述取代基中之碳數1~6之烷氧基可爲直鏈狀也可爲分枝狀。

【0104】

作爲通式(4)中之 $R^{19} \sim R^{26}$ 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基，可列舉和就關於前述通式(1)中之 $Ar^1 \sim Ar^4$ 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基列舉者爲同樣者。該等基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和就前述通式(1)中之 $Ar^1 \sim Ar^4$ 表示之芳香族烴基及芳香族雜環基也可擁有之取代基列舉者爲同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0105】

$R^{19} \sim R^{26}$ 彼此可各自獨立存在而形成環，也可介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環。

【0106】

(通式(4)之理想態樣)

Ar^7 宜爲芳香族烴基或呋唑基較理想，苯基、聯苯基、聯三苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、芘基、三亞苯基或N-苯基呋唑基更理想。

【0107】

Ar^8 宜爲氫原子、氖原子、芳香族烴基或呋唑基較理想，氫原子、氖原子、苯基、聯苯基、聯三苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、芘基、三亞苯基或N-苯基呋唑基更佳，氫原子、氖原子特別理想，氫原子最理想。

【0108】

又， Ar^8 爲芳香族烴基或芳香族雜環基時， Ar^8 與 Ar^7 爲相同基的話，考量合成上之觀點較理想。

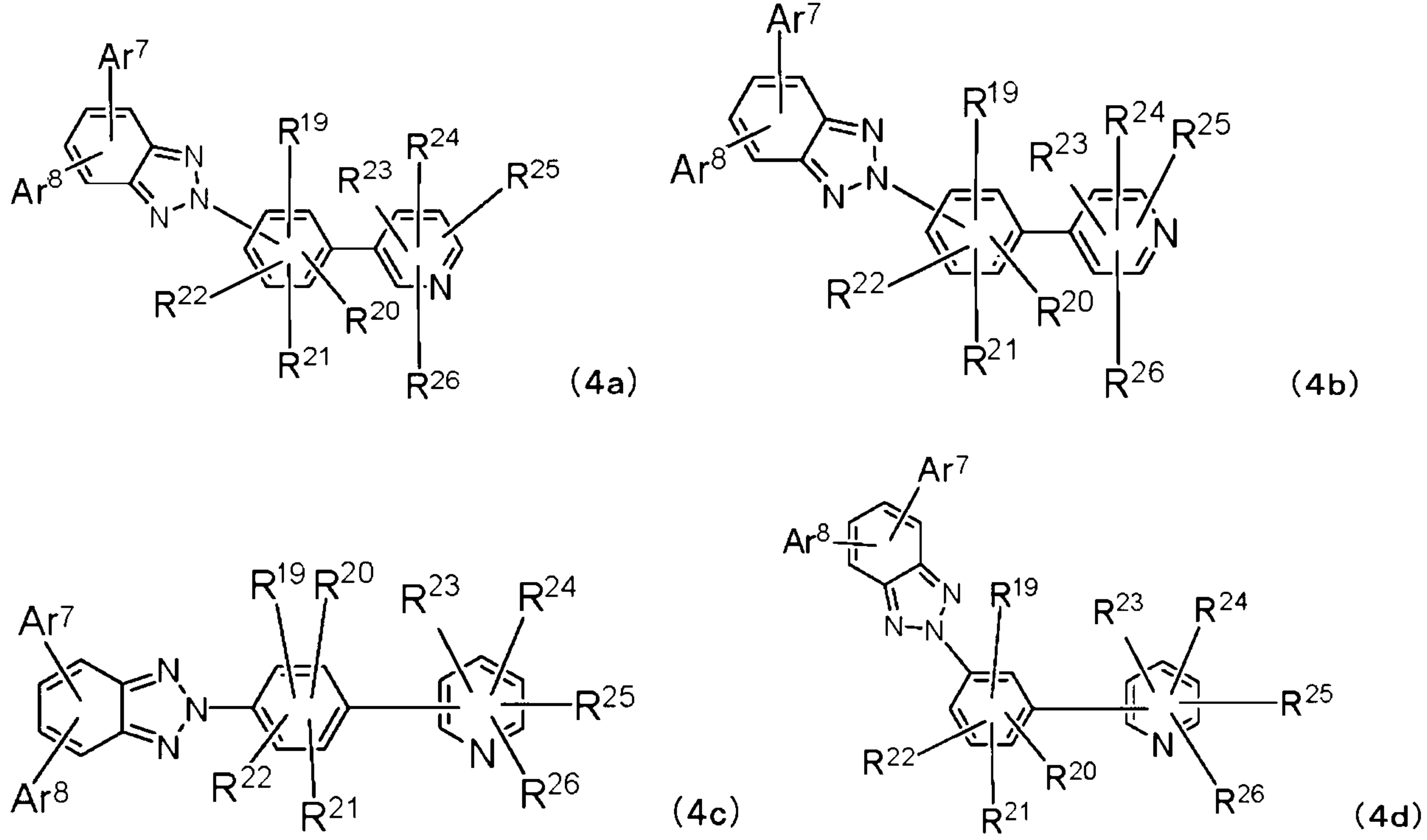
【0109】

Ar^7 、 Ar^8 也可以具有之取代基宜為芳香族烴基、喹啉基或異喹啉基較理想，
苯基、聯苯基、聯三苯基、聯肆苯基、苯乙烯基、萘基、蒽基、乙烯合萘基、
菲基、茚基、茛基、芘基、三亞苯基、喹啉基或異喹啉基更理想。

【0110】

m 為1較佳。 $m=1$ 時，作為吡啶環之苯環之鍵結位置，宜如下列通式(4a)及
(4b)所示，苯環鍵結於吡啶環之3位或4位較佳。又， $m=1$ 時，就苯環之苯并三
唑與吡啶環之位置關係而言，宜如下列通式(4c)及(4d)所示，在苯環中，苯并三
唑環相對於吡啶基鍵結於對位或間位較佳。

【化16】



式中，

Ar^7 、 Ar^8 、 $\text{R}^{19} \sim \text{R}^{26}$ 和前述通式(4)記載之含意相同。

【0111】

前述通式(4)之苯并三唑衍生物之理想具體例，可列舉具圖25~圖28表示之結構式之化合物(4-1)~(4-20)，但通式(4)之化合物不限定於此。該等圖中也一併顯示各化合物屬於通式(4a)~(4d)中之哪一者。

【0112】

通式(4)之苯并三唑衍生物可依其本身公知之方法合成 (參照專利文獻7)。

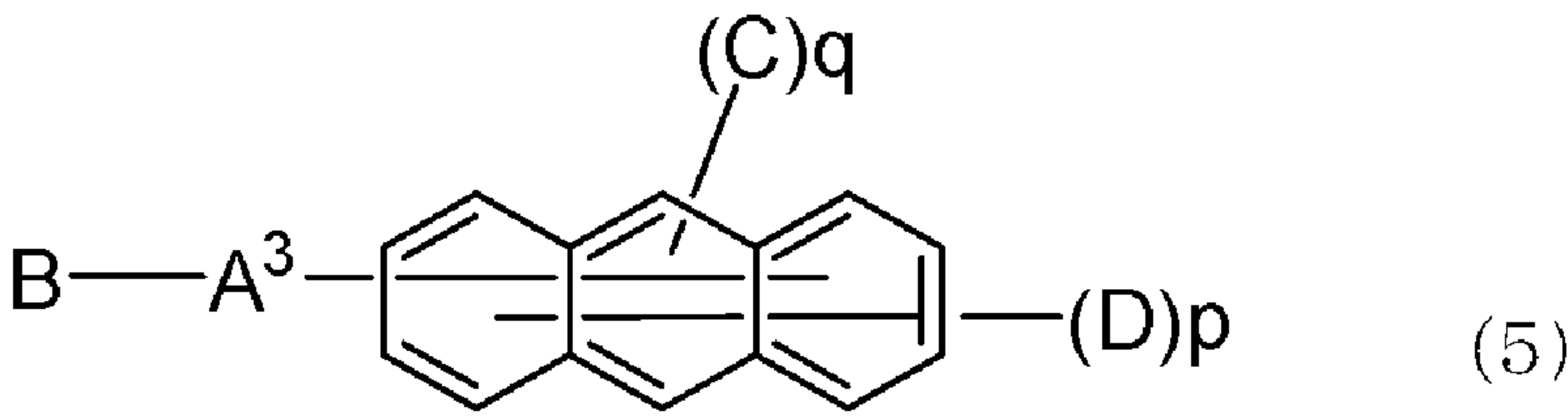
【0113】

已合成之化合物之精製可利用管柱層析所為之精製、矽膠、活性碳、活性白土等所為之吸附精製、溶劑所為之再結晶、晶析法、昇華精製法等進行。本發明之有機EL元件使用之化合物最後利用昇華精製法精製並供使用。

【0114】

通式(5)表示之蒽衍生物；

【化17】



式中，

p、q的條件是p與q之和成爲9，p爲7或8之整數，q爲1或2之整數，

A³表示芳香族烴之2價基、芳香族雜環之2價基或單鍵，

B表示芳香族雜環基、

C表示芳香族烴基或芳香族雜環基，q爲2時，多個存在之C彼此可相同也可不同，

D表示氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、或碳數1~6之烷基，且多數存在之D彼此可相同也可不同。

【0115】

由上述通式(5)可理解:此蔥衍生物具有藉由2價基或單鍵將蔥環與基**B**連結而成的分子結構，基**B**所連結之蔥環鍵結有1或2個1價芳香族烴基或1價芳香族雜環基(基**C**)作為取代基。

【0116】

前述通式(5)之蔥衍生物的電子注入・輸送能力優異，而且薄膜之安定性、耐久性優異。利用如此的蔥衍生物形成之電子輸送層藉由和含有前述通式(1)之芳胺化合物之電洞輸送層組合，能以良好效率地將電洞與電子注入到發光層，藉此能確保最理想的載子均衡性，能使有機EL元件之特性大幅改善。

【0117】

(通式(5)中之 A^3)

作為通式(5)中之 A^3 表示之芳香族烴之2價基或芳香族雜環之2價基，可列舉和就關於前述通式(2)中之 A^1 表示之芳香族烴之2價基或芳香族雜環之2價基所示者為同樣之基。該等2價基也可以無取代，但在無損此蔥衍生物之優良特性之限度內，也可導入取代基。取代基可列舉和前述通式(1)中之 $Ar^1 \sim Ar^4$ 表示之芳香族烴基及芳香族雜環基也可擁有之取代基列舉者為同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0118】

(通式(5)中之**B**)

作為通式(5)中之**B**表示之芳香族雜環基，具體而言可列舉吡啶基、嘧啶基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、喹啉基、異喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吡啶基、呋喃基、吡咯基、苯并噻吩基、苯并噻吩基、喹啉基、苯并咪唑基、吡啶基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、呋喃基等。

【0119】

B表示之芳香族雜環基可以無取代，但在無損通式(5)之蔥衍生物之優良特性之限度內，也可以具有能導入之取代基。取代基可列舉氖原子、氘基、硝基，此外可列舉如下。

鹵素原子，例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子；

碳數1~6之烷基，例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、新戊基、正己基；

碳數5~10之環烷基，例如環戊基、環己基、1-金剛烷基、2-金剛烷基；

碳數1~6之烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基；

碳數5~10之環烷氧基，例如環戊氧基、環己氧基、1-金剛烷氧基、2-金剛烷氧基；

烯基，例如乙烯基、烯丙基；

芳氧基，例如苯氧基、甲苯氧基；

芳基烷氧基，例如苄氧基、苯乙氧基；

芳香族烴基，例如苯基、聯苯基、聯三苯基、萘基、蔥基、菲基、蒾基、茛基、茈基、茌基、丙二烯合蒾基、三亞苯基；

芳香族雜環基，例如吡啶基、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、吡啶基、苯并吡啶基、苯并噻吩基、喹啉基、苯并喹啉基、吡啶基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、吡啶基；

芳氧基，例如苯氧基、聯苯氧基、萘氧基、蔥氧基、菲氧基；

芳基乙烯基，例如苯乙烯基、萘基乙烯基；

醯基，例如乙醯基、苯甲醯基；

該等取代基也可更具有上述例示之取代基。該等取代基彼此可各自獨立存在而形成環，也可介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環。

又，上述取代基之中，碳數1~6之烷基及碳數1~6之烷氧基可為直鏈狀也可為分枝狀。

【0120】

(通式(5)中之C)

作為通式(5)中之C表示之芳香族烴基或芳香族雜環基，可列舉和就關於前述通式(1)中之 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基所示者為同樣之基。該等基在同一蔥環鍵結多個時(q為2時)，多個存在之C彼此可相同也可不同。該等基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和就關於前述通式(1)中之 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ 表示之芳香族烴基及芳香族雜環基也可擁有之取代基例示者為同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0121】

(通式(5)中之D)

通式(5)中之D表示之碳數1~6之烷基可為直鏈狀也可為分枝狀。碳數1~6之烷基之具體例可列舉甲基、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、正己基等。

【0122】

多個存在之D彼此可相同也可不同，該等基彼此可各自獨立存在而形成環，也可介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環。

【0123】

(通式(5)之理想態樣)

就 A^3 而言，芳香族烴之2價基或單鍵較理想，從苯、聯苯、聯三苯、蔡、蔥、茈或菲衍生之2價基或單鍵更佳，從苯、聯苯、蔡、茈或菲衍生之2價基或單鍵尤佳。

【0124】

作為B宜為芳香族雜環基、具體而言、吡啶基、嘧啶基、吡咯基、喹啉基、異喹啉基、呋喃基、咪唑基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、喹呋喃基、苯并咪唑基、吡唑基、呋喃基等較理想，吡啶基、嘧啶基、喹啉基、異喹啉基、呋喃基、苯并咪唑基、吡唑基或呋喃基更理想。

【0125】

作為B之取代基宜為芳香族烴基較理想，苯基、聯苯基、菲基、蒽基、茚基尤佳。

【0126】

作為C宜為芳香族烴基較理想，苯基、聯苯基、萘基、蒽基、菲基或茚基更理想。

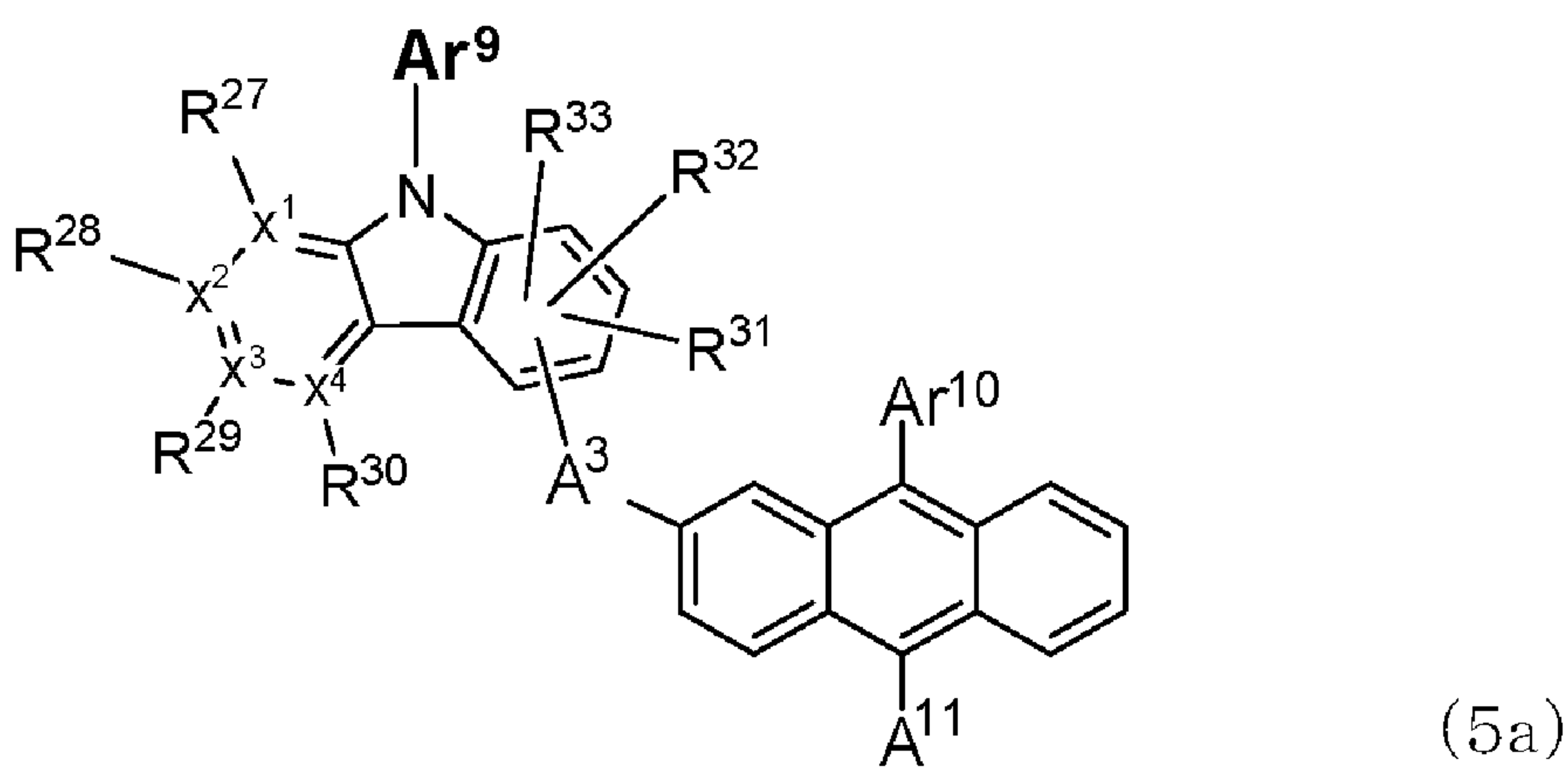
【0127】

通式(5)中，B為含氮雜環且D為氫原子較佳。如此之理想態樣之蒽衍生物，尤其如下列通式(5a)、(5b)或(5c)表示。

【0128】

通式(5a)表示之蒽衍生物；

【化18】



式中，

A³代表和前述通式(5)之含意相同之含意，

$\text{Ar}^9 \sim \text{Ar}^{11}$ 各表示芳香族烴基或芳香族雜環基，

$\text{R}^{27} \sim \text{R}^{33}$ 各為氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、碳數1~6之烷基、碳數5~10之環烷基、碳數2~6之烯基、碳數1~6之烷氧基、碳數5~10之環烷氧基、芳香族烴基、芳香族雜環基或芳氧基且也可介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環，

$\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ 表示碳原子或氮原子， $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ 中只有任一者為氮原子，且該氮原子未鍵結 $\text{R}^{27} \sim \text{R}^{30}$ 中之任一者也未鍵結氫原子。

【0129】

A^3 所鍵結之3環結構之含氮雜環相當於通式(5)之基B。 Ar^9 係鍵結於該含氮芳香族環之取代基， Ar^{10} 及 Ar^{11} 相當於通式(5)中之C(亦即， $q=2$)。

【0130】

$\text{Ar}^9 \sim \text{Ar}^{11}$ ：

作為通式(5a)中之 $\text{Ar}^9 \sim \text{Ar}^{11}$ 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基，可列舉和關於前述通式(1)中之 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基所例示者為同樣之基。該等基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和前述通式(1)中之 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ 表示之芳香族烴基及芳香族雜環基也可擁有之取代基列舉者為同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0131】

$\text{Ar}^9 \sim \text{Ar}^{11}$ 宜為芳香族烴基較理想，苯基、聯苯基、萘基、蒽基、菲基或芴基更理想。

【0132】

$\text{R}^{27} \sim \text{R}^{33}$ ：

作為通式(5a)中之 $\text{R}^{27} \sim \text{R}^{33}$ 表示之碳數1~6之烷基、碳數5~10之環烷基或碳數2~6之烯基，可列舉和就關於前述通式(2)中之 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 表示之碳數1~6之烷基、碳數

5~10之環烷基或碳數2~6之烯基列舉者爲同樣之基。該等基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和前述通式(2)中之 $R^1 \sim R^8$ 表示之碳數1~6之烷基、碳數5~10之環烷基及碳數2~6之烯基也可擁有之取代基列舉者爲同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0133】

作爲通式(5a)中之 $R^{27} \sim R^{33}$ 表示之碳數1~6之烷氧基或碳數5~10之環烷氧基，可列舉和就關於前述通式(2)中之 $R^1 \sim R^8$ 表示之碳數1~6之烷氧基或碳數5~10之環烷氧基所示者爲同樣之基。該等基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和前述通式(2)中之 $R^1 \sim R^8$ 表示之碳數1~6之烷基、碳數5~10之環烷基及碳數2~6之烯基也可擁有之取代基列舉者爲同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0134】

作爲通式(5a)中之 $R^{27} \sim R^{33}$ 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基，可列舉和就關於前述通式(1)中之 $Ar^1 \sim Ar^4$ 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基列舉者爲同樣者。該等基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和就關於前述通式(1)中之 $Ar^1 \sim Ar^4$ 表示之芳香族烴基及芳香族雜環基也可擁有之取代基列舉者爲同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0135】

作爲通式(5a)中之 $R^{27} \sim R^{33}$ 表示之芳氧基，可列舉和就關於前述通式(2)中之 $R^1 \sim R^8$ 表示之芳氧基爲同樣之基。該等基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和就關於前述通式(1)中之 $Ar^1 \sim Ar^4$ 表示之芳香族烴基及芳香族雜環基也可擁有之取代基列舉者爲同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0136】

$R^{27} \sim R^{33}$ 彼此可各自獨立存在而形成環，也可介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環。

【0137】

$X^1 \sim X^4$:

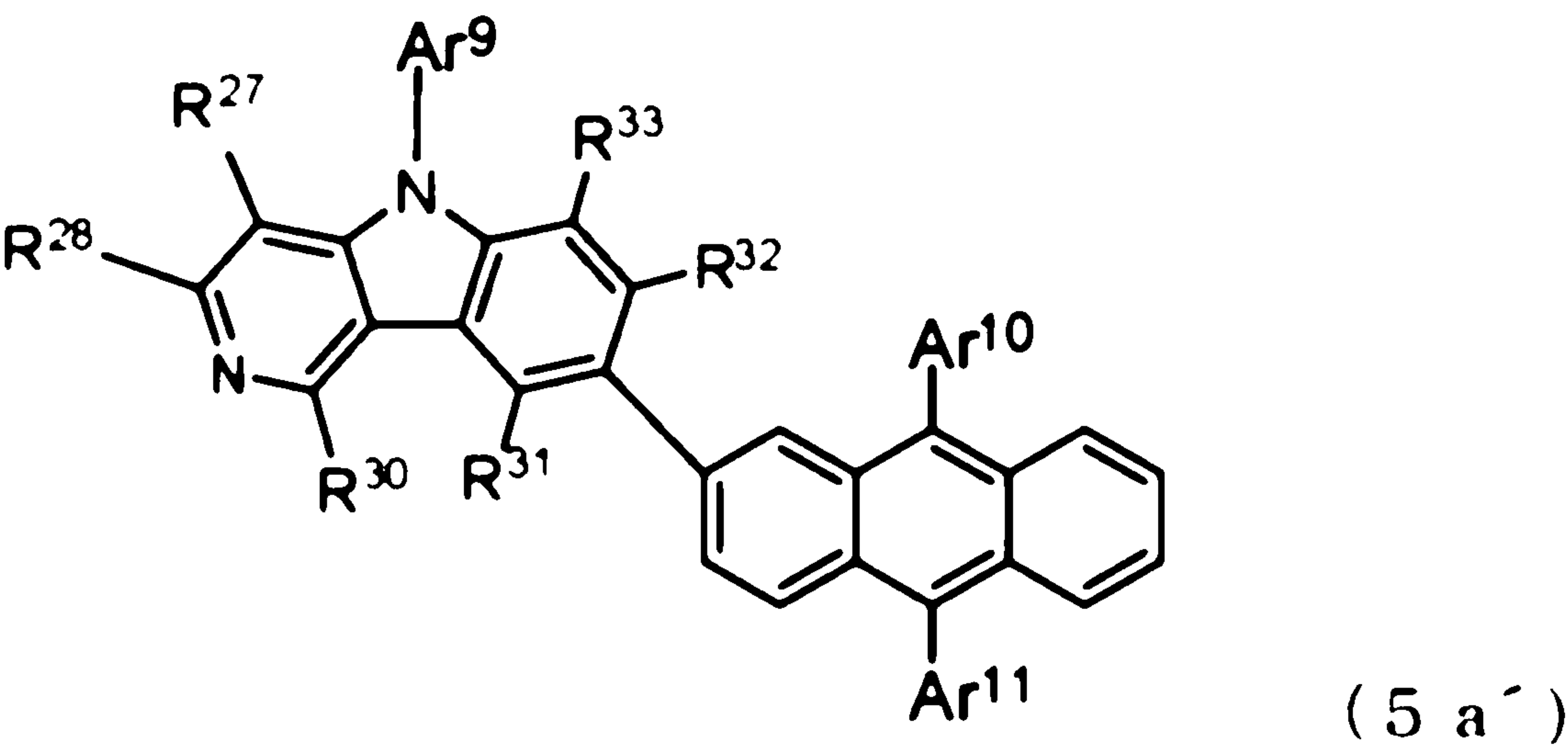
上式(5a)中之 X^1 、 X^2 、 X^3 及 X^4 係構成上述含氮雜環之一部分的環內元素，條件為該等中只有任一者為氮原子，且各表示碳原子或氮原子。 $R^1 \sim R^7$ 及 Ar^9 代表鍵結於此含氮雜環之基。

亦即， X^1 、 X^2 、 X^3 及 X^4 形成之環雖揭示 $R^1 \sim R^4$ 作為取代基，但此環內元素為氮原子時，則此氮原子未鍵結 $R^1 \sim R^4$ 中之任一者(包括氫原子)。例如: X^1 為氮原子時則不存在 R^{27} ， X^2 為氮原子時則不存在 R^{28} ， X^3 為氮原子時則不存在 R^{29} ， X^4 為氮原子時則不存在 R^{30} 。

【0138】

宜只有 X^3 為氮原子(X^1 、 X^2 、 X^4 為碳原子，不存在基 R^{29})。尤佳為如下列通式(5a')所示，只有 X^3 為氮原子， A^3 為單鍵，且 A^3 在苯環中相對於氮原子鍵結於對位。

【化19】



式中， $Ar^9 \sim Ar^{11}$ 、 R^{27} 、 R^{28} 、 $R^{30} \sim R^{33}$ 表示和前述通式(5a)所示相同含意。

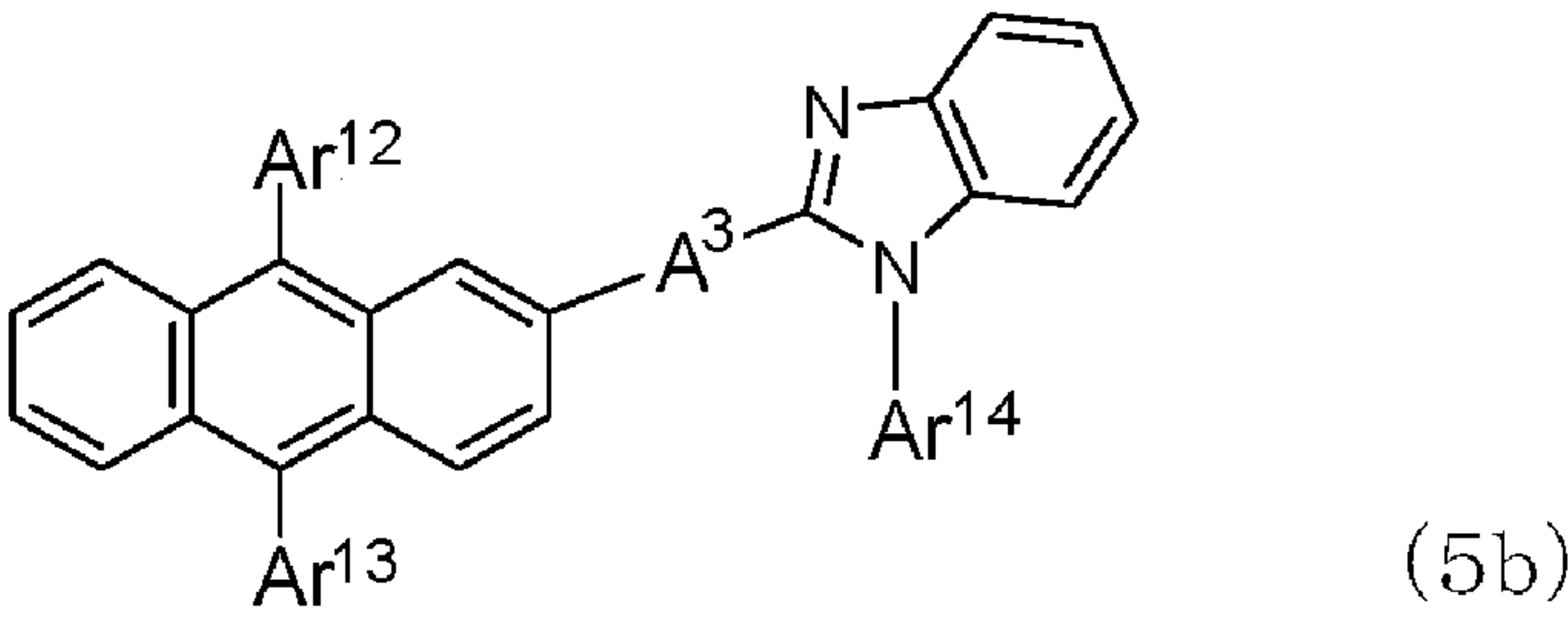
【0139】

作為前述通式(5a)之蔥衍生物之理想具體例，可列舉具有圖29~圖32表示之結構式之化合物(5a-1)~(5a-20)，但通式(5a)之化合物不限定於此。又，該等圖記載了各化合物是否屬於通式(5a')。不屬於時記載為「-」。

【0140】

通式(5b)表示之蔥衍生物；

【化20】



式中，

A^3 表示和前述通式(5)之含意為相同之含意，

$Ar^{12} \sim Ar^{14}$ 各表示芳香族烴基或芳香族雜環基。

【0141】

上述通式(5b)中之 Ar^{12} 及 Ar^{13} 相當於通式(5)中之C(亦即， $q=2$)， A^3 所鍵結之含氮芳香族雜環相當於通式(5)之基B。 Ar^{14} 係鍵結於該含氮芳香族環之取代基。

【0142】

$Ar^{12} \sim Ar^{14}$ ：

作為通式(5b)中之 $Ar^{12} \sim Ar^{14}$ 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基，可列舉和就關於前述通式(1)中之 $Ar^1 \sim Ar^4$ 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基例示者為同樣者。該等基可以無取代也可以有取代基。作為取代基可列舉和就關於前述通式(1)中之 $Ar^1 \sim Ar^4$ 表示之芳香族烴基及芳香族雜環基也可擁有之取代基例示者為同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0143】

$\text{Ar}^{12}\sim\text{Ar}^{14}$ 宜爲芳香族烴基較理想，苯基、聯苯基、萘基、蒽基、菲基或茱基更理想。

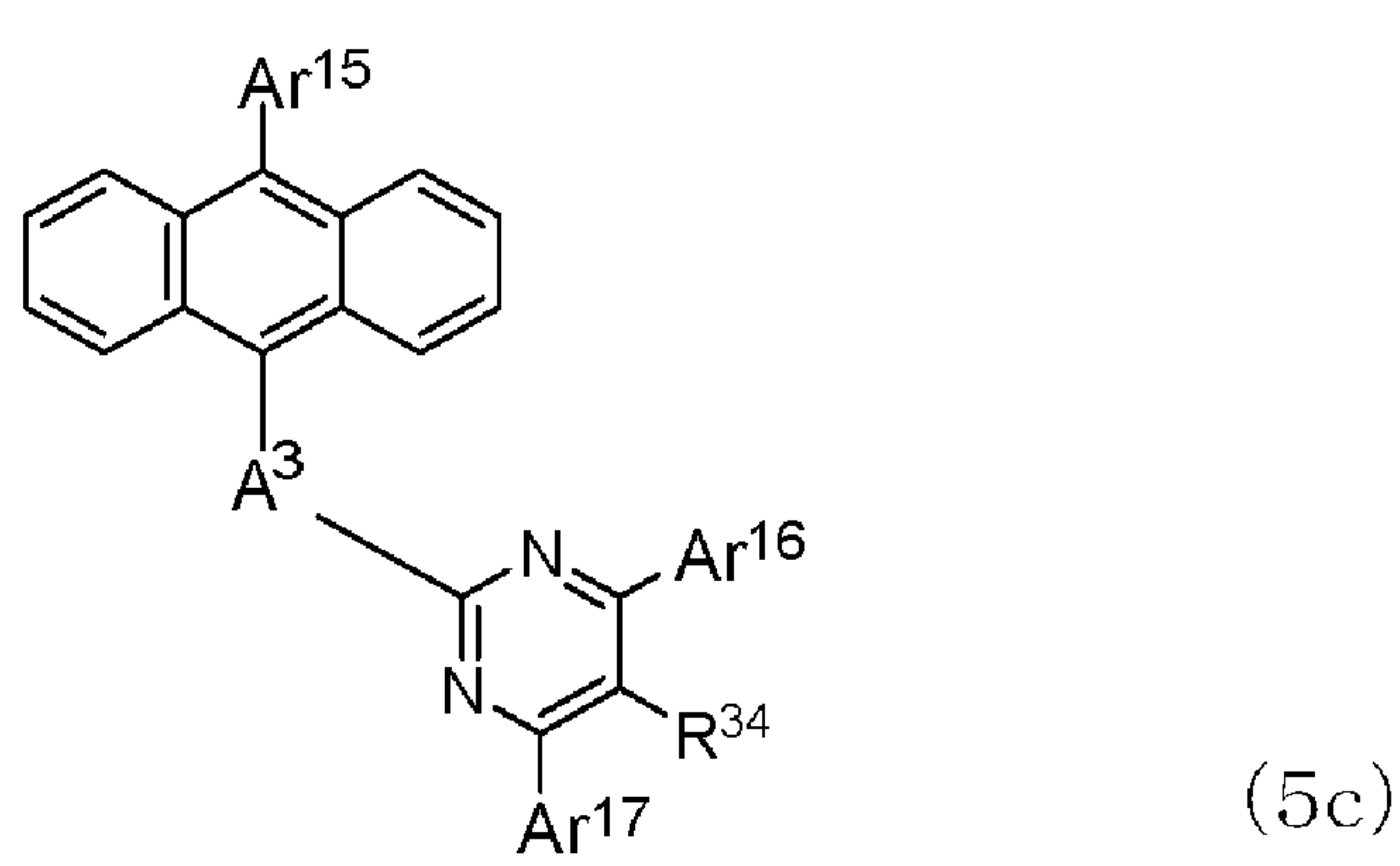
【0144】

作爲前述通式(5b)之蒽衍生物之理想具體例，可列舉具有圖33~圖35表示之結構式之化合物(5b-1)~(5b-16)，但通式(5b)之化合物不限定於此等。

【0145】

通式(5c)表示之蒽衍生物；

【化21】



式中，

A^3 表示和前述通式(5)之含意爲相同含意，

$\text{Ar}^{15}\sim\text{Ar}^{17}$ 各表示芳香族烴基或芳香族雜環基，

R^{34} 表示氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、碳數1~6之烷基、碳數5~10之環烷基、碳數2~6之烯基、碳數1~6之烷氧基、碳數5~10之環烷氧基、芳香族烴基、芳香族雜環基或芳氧基。

【0146】

通式(5c)中， A^3 所鍵結之含氮雜環相當於通式(5)之基B。再者，上述通式(5c)中之 Ar^{15} 相當於通式(5)中之C (亦即， $q=1$)。 Ar^{16} 、 Ar^{17} 及 R^8 係鍵結於前述含氮芳香族環之取代基。

【0147】

$\text{Ar}^{15} \sim \text{Ar}^{17}$;

作為通式(5c)中之 $\text{Ar}^{15} \sim \text{Ar}^{17}$ 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基，可列舉和就關於前述通式(1)中之 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基列舉者為同樣者。該等基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和就關於前述通式(1)中之 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ 表示之芳香族烴基及芳香族雜環基也可擁有之取代基列舉者為同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0148】

$\text{Ar}^{15} \sim \text{Ar}^{17}$ 宜為芳香族烴基、吡啶基、喹啉基、異喹啉基或呋啉基較理想，苯基、聯苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、吡啶基、喹啉基、異喹啉基或呋啉基更理想。

【0149】

R^{34} ;

作為通式(5c)中之 R^{34} 表示之碳數1~6之烷基、碳數5~10之環烷基或碳數2~6之烯基，可列舉和就關於前述通式(2)中之 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 表示之碳數1~6之烷基、碳數5~10之環烷基或碳數2~6之烯基列舉者為同樣者。該等基可以無取代也可以有取代基。作為取代基可列舉和前述通式(2)中之 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 表示之碳數1~6之烷基、碳數5~10之環烷基及碳數2~6之烯基也可擁有之取代基列舉者為同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0150】

作為通式(5c)中之 R^{34} 表示之碳數1~6之烷氧基或碳數5~10之環烷氧基，可列舉和就關於前述通式(2)中之 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ 表示之碳數1~6之烷氧基或碳數5~10之環烷氧基列舉者為同樣者。該等基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和就關

於前述通式(2)中之 $R^1 \sim R^8$ 表示之碳數1~6之烷基、碳數5~10之環烷基及碳數2~6之烯基也可擁有之取代基列舉者為同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0151】

作為通式(5c)中之 R^{34} 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基，可列舉和就關於前述通式(1)中之 $Ar^1 \sim Ar^4$ 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基列舉者為同樣者。該等基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和就關於前述通式(1)中之 $Ar^1 \sim Ar^4$ 表示之芳香族烴基及芳香族雜環基也可擁有之取代基列舉者為同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0152】

作為通式(5c)中之 R^{34} 表示之芳氧基，可列舉和就關於前述通式(2)中之 $R^1 \sim R^8$ 表示之芳氧基列舉者為同樣之基。該等基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和就前述通式(1)中之 $Ar^1 \sim Ar^4$ 表示之芳香族烴基及芳香族雜環基也可擁有之取代基列舉者為同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0153】

作為前述通式(5c)之蔥衍生物之理想具體例可列舉具圖36~圖41表示之結構式之化合物(5c-1)~(5c-30)，但通式(5c)之化合物不限定於此等。

【0154】

上述通式(5)之蔥衍生物可依其本身公知之方法合成(參照專利文獻8~10)。

【0155】

合成之化合物之精製可依利用管柱層析所為之精製、依矽膠、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、晶析法、昇華精製法等實施。本發明之有機EL元件使用之化合物最後利用昇華精製法精製並供使用。

【0156】

<陰極>

本發明之有機EL元件之陰極係使用如鋁之工作函數低之電極材料、如鎂銀合金、鎂銦合金、鋁鎂合金之工作函數更低之合金作為電極材料。

【0157】

<其他層>

本發明之有機EL元件可因應必要具有其他層。例如:圖1表示之例中，在陽極2與電洞輸送層5之間設有電洞注入層3，在陰極9與電子輸送層7之間設有電子注入層8。再者，雖未圖示，可在電洞輸送層5與發光層6之間設置電子阻擋層，也可在發光層6與電子輸送層7之間設置電洞阻擋層。

適當設置之各層可由其本身公知之材料形成，均可因應使用之材料之種類利用蒸鍍法、旋塗法、噴墨法等公知方法形成。

【0158】

電洞注入層；

陽極2與電洞輸送層5之間適當形成之電洞注入層3可使用本身公知之材料，例如:

光芒型之三苯胺衍生物、各種三苯胺4聚物等材料；

銅酞花青為代表之聚卟啉化合物；

六氰基氮雜聯三苯之類之接受體性之雜環化合物;

塗佈型之高分子材料。又，前述通式(1)之芳胺化合物、後述通式(6)或(7)表示之三芳胺衍生物顯示之電洞移動度大，也可使用該芳胺化合物形成電洞注入層。

【0159】

又，電洞注入層中，可使用對該層通常使用的材料進一步以P型摻雜參溴苯胺六氟銻等者、軸烯(radialene)衍生物(參照國際公開2014/009310號))等、或在其次結構有TPD等聯苯胺衍生物之結構之高分子化合物等。

【0160】

電子注入層；

電子注入層之形成可使用氟化鋰、氟化銫等鹼金屬塩；氟化鎂等鹼土類金屬鹽；氧化鋁等金屬氧化物；

等，但於電子輸送層與陰極之理想選擇中，可將其省略。

【0161】

電子阻擋層；

電子阻擋層於圖1未顯示，係設於電洞輸送層與發光層之間，用於阻擋電子從發光層穿透，並使發光效率提高。用以形成電子阻擋層之材料，除了前述通式(1)之芳胺化合物以外，尚可使用例如以下之有電子阻擋作用之化合物。

呋唑衍生物，例如4,4',4''-三(N-呋唑基)三苯基胺(TCTA)、9,9-雙[4-(呋唑-9-基)苯基]芴、1,3-雙(呋唑-9-基)苯(mCP)、2,2-雙(4-呋唑-9-基苯基)金剛烷(Ad-Cz)；具有三苯基矽基與三芳胺結構之化合物、

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

【0162】

電洞阻擋層；

電洞阻擋層於圖1也未顯示，係適當設於電子輸送層與發光層之間，用於阻擋電洞從發光層穿透，並使可發光效率提高。用於形成電洞阻擋層之材料，例如可列舉如下。

啡啉衍生物，例如可使用浴銅靈(Bathocuproin)(BCP)；雙(2-甲基-8-喹啉酚)-4-苯基酚酸鋁(III)(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；三吡啉衍生物；噁二唑衍生物。該等材料也可兼用為電子輸送層之材料。

【0163】

<2層結構之電洞輸送層>

本發明之有機EL元件中，前述通式(1)之芳胺化合物係作為電洞輸送劑使用，但如前述，可將含有如此之芳胺化合物之電洞輸送層製作成2層結構。

亦即，如圖1所示，將電洞輸送層5製作成分成位在陽極2側之第1電洞輸送層5a與位在發光層6側之第2電洞輸送層5b的2層結構，使前述通式(1)之芳胺化合物含有第2電洞輸送層5b為理想。於此情形，第1電洞輸送層5a使用和第2電洞輸送層5b使用者為不同的芳胺。

【0164】

如上述電洞輸送層分成2層時，發光層6側之第2電洞輸送層5b顯示電洞輸送性且同時顯示極高的電子阻擋性。原因為：前述通式(1)之芳胺化合物顯示優良的電洞輸送性，此外顯示高電子阻擋性。因此尤其如圖1，藉由使第2電洞輸送層5b和發光層6相鄰，能於發光層6保持更高的載子均衡性，對於改善有機EL元件之特性方面極有利。

【0165】

第1電洞輸送層5a係使用和第2電洞輸送層5b之形成使用之芳胺化合物為不同的芳胺衍生物形成。原因為：芳胺骨架顯示優良的電洞輸送性。

【0166】

第1電洞輸送層5a形成時使用之芳基胺衍生物和第2電洞輸送層5b形成時使用者為不同即可，可為前述通式(1)之芳胺化合物，但因為第1電洞輸送層5a不是這麼地要求電子阻擋性，故宜使用作為電洞輸送劑使用之公知芳胺衍生物來形成第1電洞輸送層5a。

【0167】

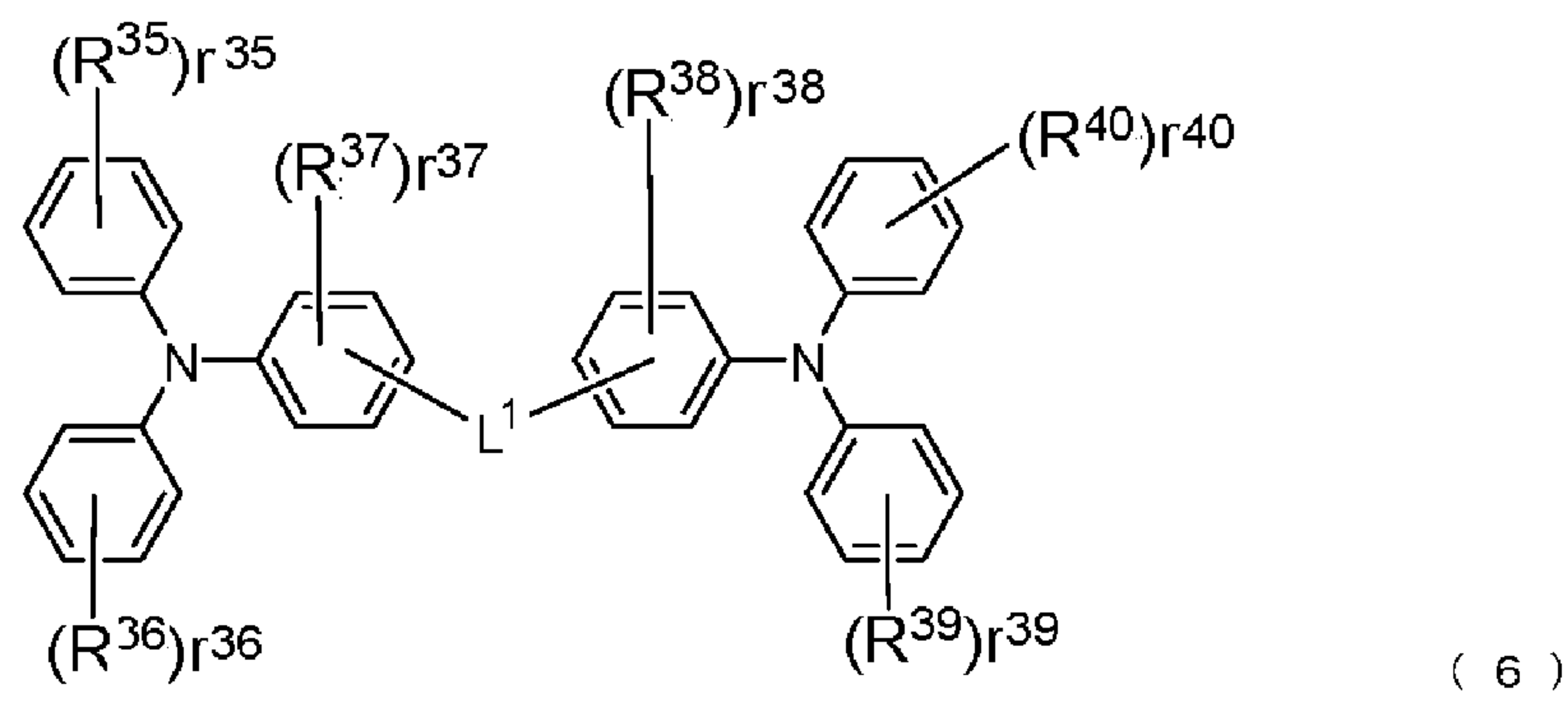
公知之芳胺衍生物具有2個芳胺骨架以單鍵或2價烴基鍵結之分子結構，分子中具有2~6個芳胺骨架較佳。

本發明中，考量電洞輸送性，此外考量薄膜安定性、耐熱性優異及合成容易之觀點，宜使用下列通式(6)或(7)表示之三芳胺衍生物形成第1電洞輸送層5a更佳。該三芳胺衍生物可以單獨使用1種也可混用2種以上。

【0168】

通式(6)表示之三芳胺衍生物；

【化22】



【0169】

該通式(6)表示之三芳胺衍生物具有2個三芳胺骨架。

【0170】

(通式(6)中之 $r^{35} \sim r^{40}$)

通式(6)中， r^{35} 、 r^{36} 、 r^{39} 、 r^{40} 表示0~5之整數， r^{37} 、 r^{38} 表示0~4之整數。 r^{35} 、 r^{36} 、 r^{39} 、 r^{40} 為2~5之整數時或 r^{37} 、 r^{38} 為2~4之整數時，於同一苯環鍵結之多個 $R^{35} \sim R^{40}$ 彼此可相同也可不同，又，可各自獨立存在而形成環，也可介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環。

【0171】

(通式(6)中之 $R^{35} \sim R^{40}$)

通式(6)中， $R^{35} \sim R^{40}$ 各表示氖原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、碳數1~6之烷基、碳數5~10之環烷基、碳數2~6之烯基、碳數1~6之烷氧基、碳數5~10之

環烷氧基、芳香族烴基、芳香族雜環基或芳氧基。該等基於同一苯環有多個存在時，該等基也可介隔單鍵、也可以有取代基亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環。

【0172】

作為通式(6)中之 $R^{35} \sim R^{40}$ 表示之碳數1~6之烷基、碳數5~10之環烷基或碳數2~6之烯基，具體而言可列舉甲基、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、2-丁烯基等。

又，碳數1~6之烷基及碳數2~6之烯基可為直鏈狀也可為分枝狀。

【0173】

該等基可以無取代也可以有取代基。取代基除了氖原子、氰基、硝基以外，尚可列舉如下。

鹵素原子，例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子；

碳數1~6之烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基；

烯基，例如乙烯基、烯丙基；

芳氧基，例如苯氧基、甲苯氧基；

芳基烷氧基，例如苄氧基、苯乙氧基；

芳香族烴基，例如苯基、聯苯基、聯三苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、茚基、芘基、蒽基、丙二烯合芴基、三亞苯基；

芳香族雜環基，例如吡啶基、嘧啶基、三吡基、噻吩基、呋喃基、吡咯基、喹啉基、異喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吡嗪基、呋唑基、苯并呋唑基、苯并噻唑基、喹噻啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、呋啉基；

該等取代基可更具有述例示之有取代基。該等取代基彼此可各自獨立存在而形成環，也可介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環。

上述取代基中之碳數1~6之烷氧基可為直鏈狀也可為分枝狀。

【0174】

作為通式(6)中之 $R^{35} \sim R^{40}$ 表示之碳數1~6之烷氧基或碳數5~10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、2-金剛烷氧基等。碳數1~6之烷氧基可為直鏈狀也可為分枝狀。該等基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和就前述通式(6)中之 $R^{35} \sim R^{40}$ 表示之碳數1~6之烷基、碳數5~10之環烷基及碳數2~6之烯基也可擁有之取代基列舉者為同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0175】

作為通式(6)中之 $R^{35} \sim R^{40}$ 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基，可列舉和就關於前述通式(1)中之 $Ar^1 \sim Ar^4$ 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基列舉者為同樣者。該等基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和就前述通式(1)中之 $Ar^1 \sim Ar^4$ 表示之芳香族烴基及芳香族雜環基也可擁有之取代基列舉者為同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0176】

作為通式(6)中之 $R^{35} \sim R^{40}$ 表示之芳氧基，具體而言可列舉苯氧基、聯苯氧基、聯三苯氧基、萘氧基、蒽氧基、菲氧基、芴氧基、茚氧基、芘氧基、茈氧基等。該等基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和就前述通式(1)中之 $Ar^1 \sim Ar^4$ 表示之芳香族烴基及芳香族雜環基也可擁有之取代基列舉者為同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0177】

$R^{35} \sim R^{40}$ 表示之基彼此可各自獨立存在而形成環，也可介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環。

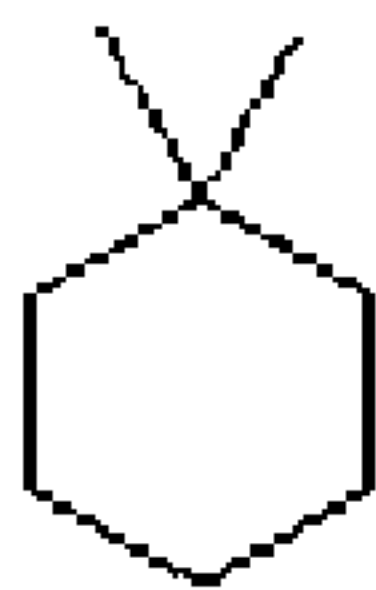
【0178】

(通式(6)中之 L^1)

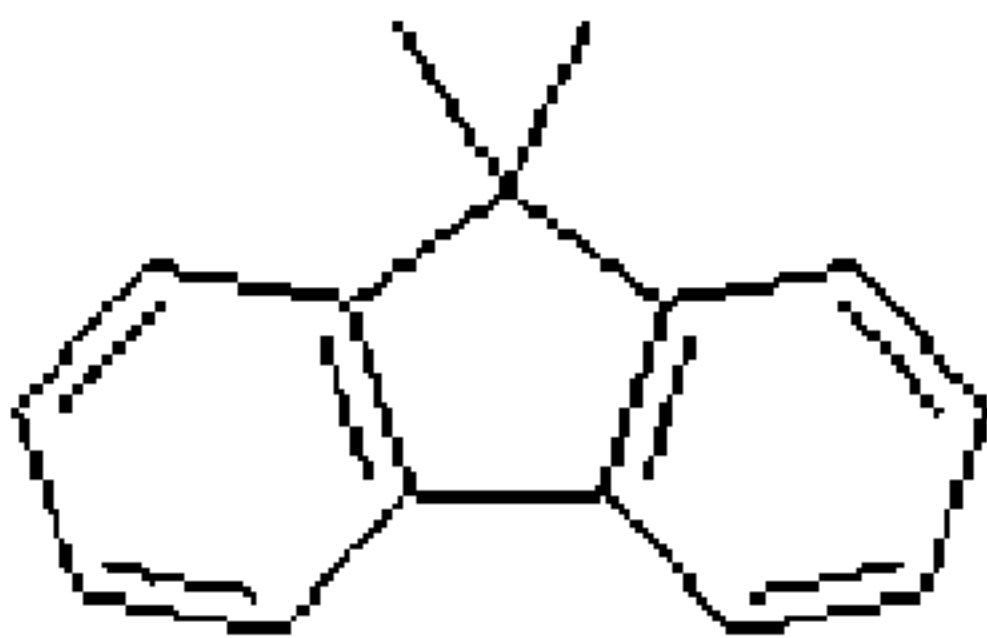
通式(6)中， L^1 係將2個芳胺骨架鍵結之橋聯基，代表下列結構式(C)~(G)中之任一者表示之2價基或單鍵。

【0179】

【化23】



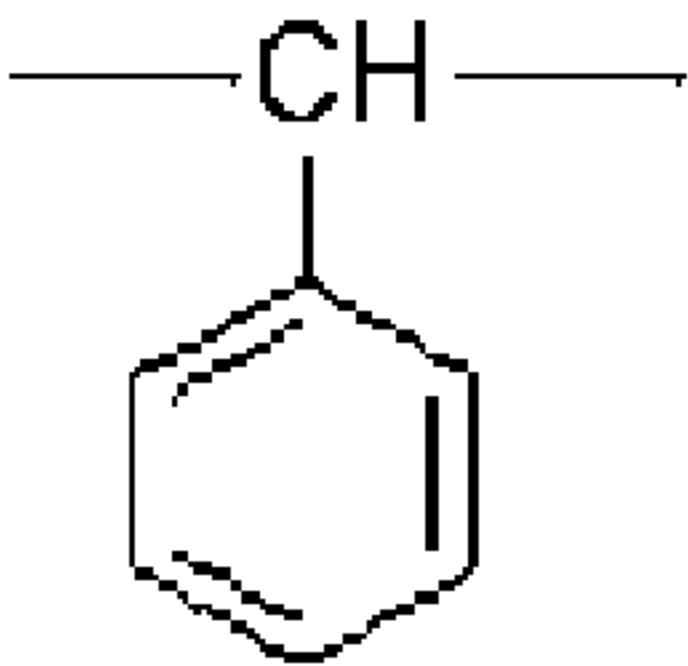
(C)



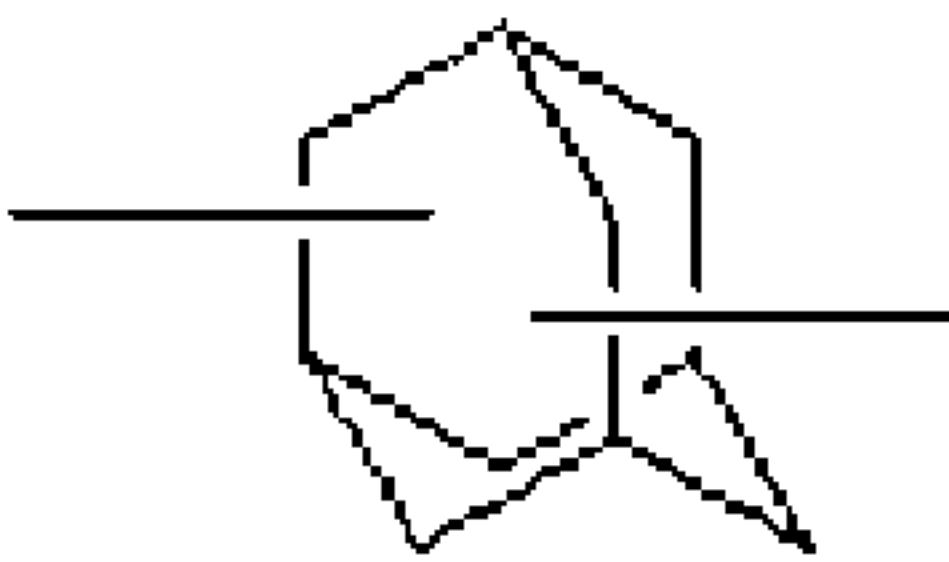
(D)



(E)



(F)



(G)

【0180】

前述通式(6)之三芳胺衍生物之理想具體例可列舉具有圖42~圖45表示之結構式之化合物(6-1)~(6-23)。通式(6)之化合物不限於該等化合物。

【0181】

作為第1電洞輸送層可理想使用之具有2個芳胺骨架以單鍵或不含雜原子之2價基鍵結之分子結構且於分子中具有2個芳胺骨架之芳胺衍生物且是前述通式

(6)之三芳胺衍生物以外之理想具體例，可列舉具有圖46表示之結構式之化合物(6'-1)~(6'-2)。

【0182】

前述通式(6)之三芳胺衍生物可依其本身公知之方法合成(參照專利文獻11~12)。

同樣地，化合物(6'-1)~(6'-2)也可依其本身公知之方法合成(參照專利文獻11~12)。

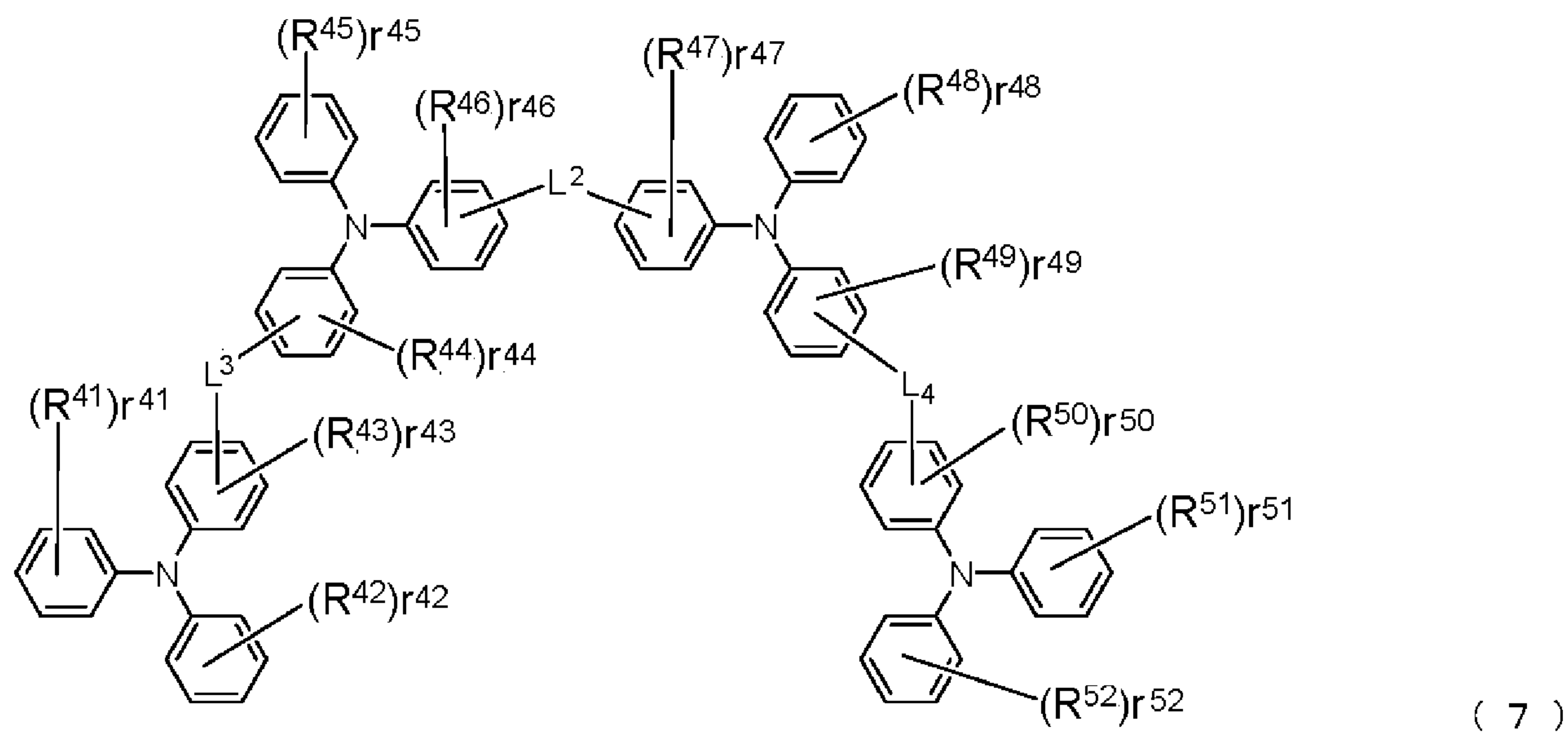
【0183】

合成之化合物之精製，可依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、利用溶劑再結晶、晶析法、昇華精製法等實施。
本發明之有機EL元件使用之化合物於最後利用昇華精製法精製並供使用。

【0184】

通式(7)表示之三芳胺衍生物；

【化24】



【0185】

該通式(7)表示之三芳胺衍生物具有4個三芳胺骨架。

【0186】

(通式(7)中之 $r^{41} \sim r^{52}$)

通式(7)中， $r^{41} \sim r^{51}$ 各為代表鍵結於芳香族環之取代基 $R^{41} \sim R^{52}$ 之數目之整數。 r^{41} 、 r^{42} 、 r^{45} 、 r^{48} 、 r^{51} 及 r^{52} 各表示0~5之整數， r^{43} 、 r^{44} 、 r^{46} 、 r^{47} 、 r^{49} 及 r^{50} 各表示0~4之整數。

【0187】

r^{41} 、 r^{42} 、 r^{45} 、 r^{48} 、 r^{51} 、 r^{52} 為2~5之整數時或 r^{43} 、 r^{44} 、 r^{46} 、 r^{47} 、 r^{49} 、 r^{50} 為2~4之整數時，於同一苯環鍵結之多個 $R^{41} \sim R^{52}$ 彼此可相同也可不同，又，可各自獨立存在而形成環，也可介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環。

【0188】

(通式(7)中之 $R^{41} \sim R^{52}$)

通式(7)中，鍵結於芳香族環之取代基 $R^{41} \sim R^{52}$ 各表示氖原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、碳數1~6之烷基、碳數5~10之環烷基、碳數2~6之烯基、碳數1~6之烷氧基、碳數5~10之環烷氧基、芳香族烴基、芳香族雜環基或芳氧基。

【0189】

該等基於同一苯環有多個存在時，該等基也可介隔單鍵、也可以有取代基亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環。

【0190】

作為通式(7)中之 $R^{41} \sim R^{52}$ 表示之碳數1~6之烷基、碳數5~10之環烷基或碳數2~6之烯基，可列舉和就關於前述通式(6)中之 $R^{35} \sim R^{40}$ 表示之碳數1~6之烷基、碳數5~10之環烷基或碳數2~6之烯基列舉者為同樣者。可採取之態樣亦同。該等基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和就前述通式(6)中之 $R^{35} \sim R^{40}$ 表示之

碳數1~6之烷基、碳數5~10之環烷基或碳數2~6之烯基也可擁有之取代基列舉者爲同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0191】

作爲 $R^{41} \sim R^{52}$ 表示之碳數1~6之烷氧基或碳數5~10之環烷氧基，可列舉和就關於前述通式(6)中之 $R^{35} \sim R^{40}$ 表示之碳數1~6之烷氧基或碳數5~10之環烷氧基列舉者爲同樣者。能採用的態樣亦同。該等基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和就前述通式(6)中之 $R^{35} \sim R^{40}$ 表示之碳數1~6之烷基、碳數5~10之環烷基或碳數2~6之烯基也可擁有之取代基列舉者爲同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0192】

作爲 $R^{41} \sim R^{52}$ 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基，可列舉和就關於前述通式(1)中之 $Ar^1 \sim Ar^4$ 表示之芳香族烴基或芳香族雜環基列舉者爲同樣者。該等基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和前述通式(1)中之 $Ar^1 \sim Ar^4$ 表示之芳香族烴及芳香族雜環基也可擁有之取代基列舉者爲同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0193】

作爲 $R^{41} \sim R^{52}$ 表示之芳氧基と可列舉和就關於前述通式(6)中之 $R^{35} \sim R^{40}$ 表示之芳氧基列舉者爲同樣者。該等基可以無取代也可以有取代基。取代基可列舉和就前述通式(1)中之 $Ar^1 \sim Ar^4$ 表示之芳香族烴基及芳香族雜環基也可擁有之取代基列舉者爲同樣者。取代基可採取之態樣亦同。

【0194】

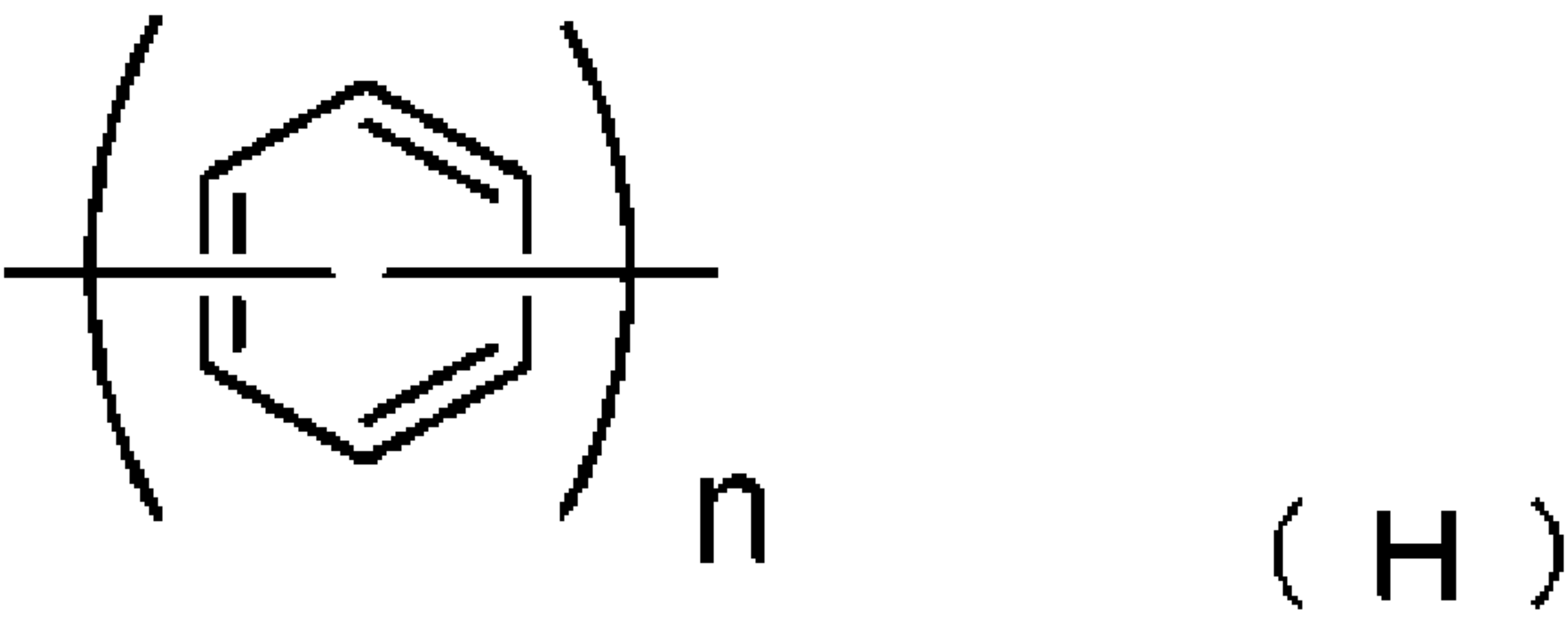
$R^{41} \sim R^{52}$ 彼此可各自獨立存在而不形成環，也可介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環。

【0195】

(通式(7)中之 $L^2 \sim L^4$)

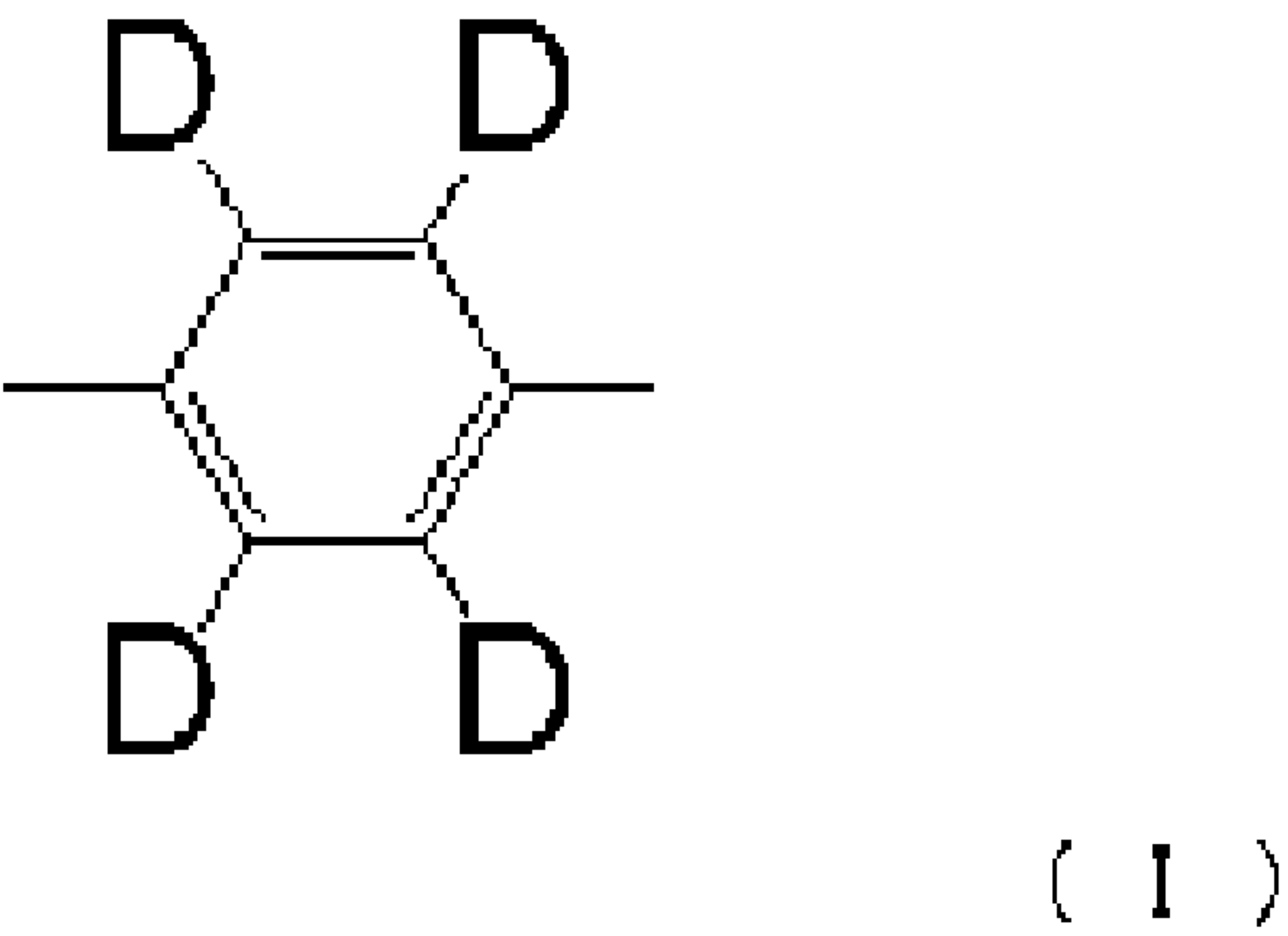
通式(7)中， $L^2 \sim L^4$ 可相同也可不同，表示下列結構式(H)~(I)中之任一者表示之2價基、前述通式(6)之結構式(C)~(G)中之任一者表示之2價基、或單鍵。

【化25】



式中，n表示1~3之整數。

【化26】



【0196】

前述通式(7)之三芳胺衍生物之理想具體例可列舉具有圖47~圖50表示之結構式之化合物(7-1)~(7-17)。通式(7)之化合物不限定於此。

【0197】

前述通式(7)之三芳胺衍生物可依其本身公知之方法合成(參照專利文獻11~12)。

【0198】

合成之化合物之精製可利用管柱層析所爲之精製、矽膠、活性碳、活性白土等所爲之吸附精製、溶劑所爲之再結晶、晶析法、昇華精製法等以進行。本發明之有機EL元件使用之化合物最後利用昇華精製法精製並供使用。

〔實施例〕

【0199】

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的實施例。

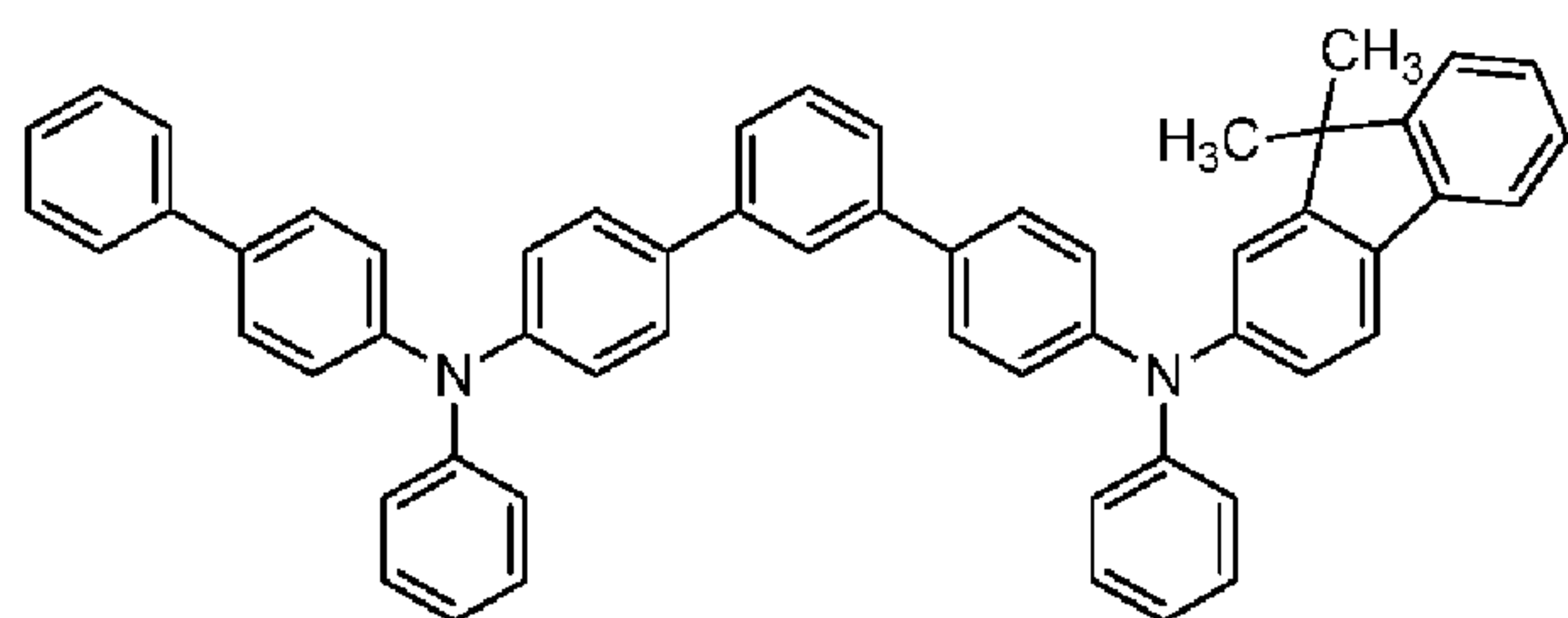
【0200】

<實施例1：化合物1-5>

4- { (聯苯-4-基)-苯胺基 } -4''- { (9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-苯胺基 } -1,1' : 3',1''-聯三苯之合成；

於經氮氣取代之反應容器中添加N-(聯苯-4-基)-N-(4-溴苯基)苯胺8.0g、N-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-N- { 3'-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧雜環戊硼烷-2-基)聯苯-4-基 } 苯胺11.4g、碳酸鉀7.5g、水64ml、甲苯64ml、乙醇16ml及肆(三苯基膦)鈹0.8g並加熱，於70℃攪拌16小時。冷卻至室溫，添加乙酸乙酯與水後，利用分液操作收集有機層。將有機層濃縮後，實施使用THF/丙酮之混合溶劑之再結晶。其結果獲得4- { (聯苯-4-基)-苯胺基 } -4''- { (9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-苯胺基 } -1,1' : 3',1''-聯三苯(化合物1-5)之白色粉體9.54g(產率69%)。

【化27】



(1-5) (1a-a)

【0201】

針對獲得之白色粉體使用NMR鑑別結構。¹H-NMR(THF-d₈)檢測到以下44個氫的信號。

$$\delta(\text{ppm}) = 7.86(1\text{H})、7.68-6.97(37\text{H})、1.41(6\text{H})$$

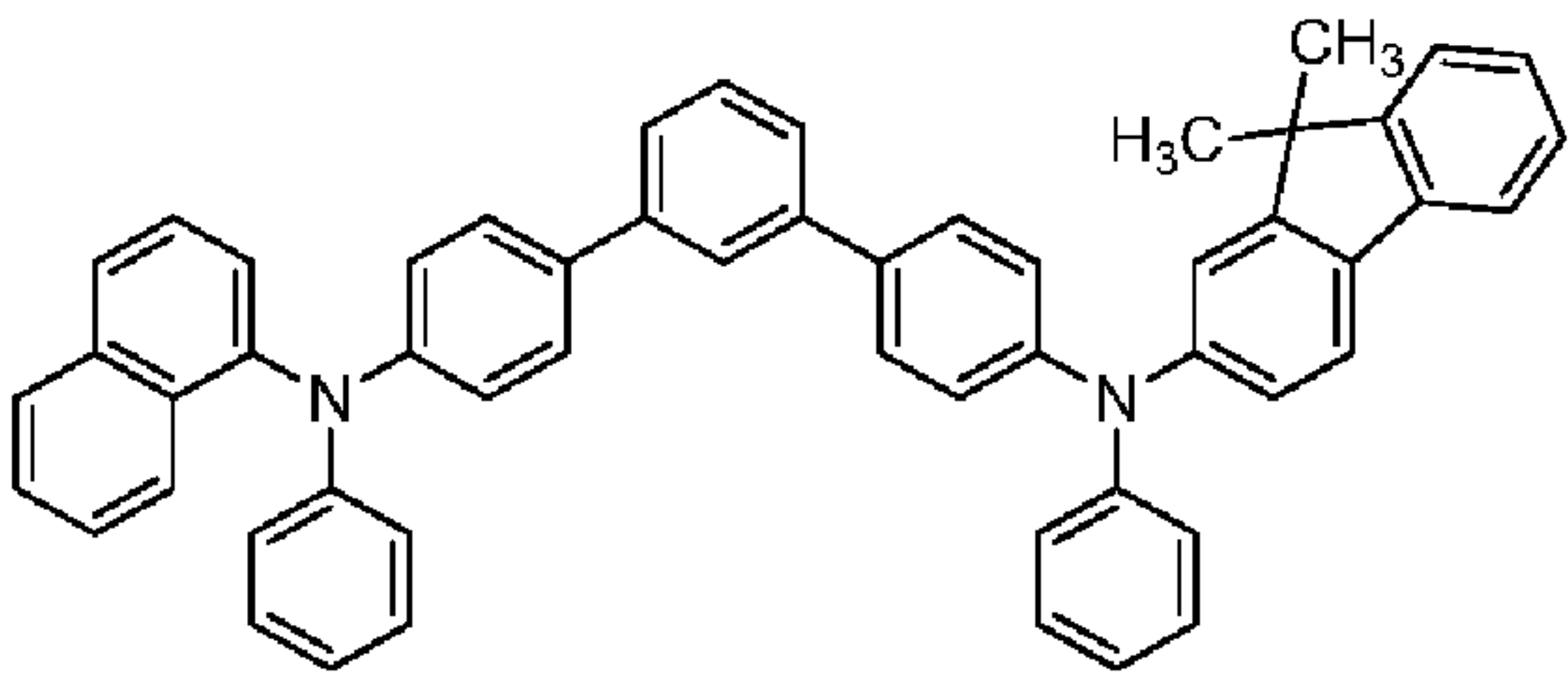
【0202】

<實施例2：化合物1-6>

4- { (9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-苯胺基 } -4''- { (萘-1-基)-苯胺基 } -1,1' : 3',1''-聯三苯之合成；

將實施例1中之N-(聯苯-4-基)-N-(4-溴苯基)苯胺改爲使用N-(3'-溴聯苯-4-基)-N-(萘-1-基)苯胺，N-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-N- { 3'-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧雜環戊硼烷-2-基)聯苯-4-基 } 苯胺改爲使用4- { N-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-苯胺基 } -苯基硼酸，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得4- { (9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-苯胺基 } -4''- { (萘-1-基)-苯胺基 } -1,1' : 3',1''-聯三苯(化合物1-6)之淡黃白色粉體7.88g(產率62%)。

【化28】



(1-6) (1a-a)

【0203】

針對獲得之淡黃白色粉體使用NMR鑑別結構。¹H-NMR(CDCl₃)檢測到以下42個氫的信號。

$$\delta(\text{ppm}) = 7.98(1\text{H})、7.92(1\text{H})、7.84-7.75(2\text{H})、7.70-6.94(32\text{H})、1.49(6\text{H})$$

【0204】

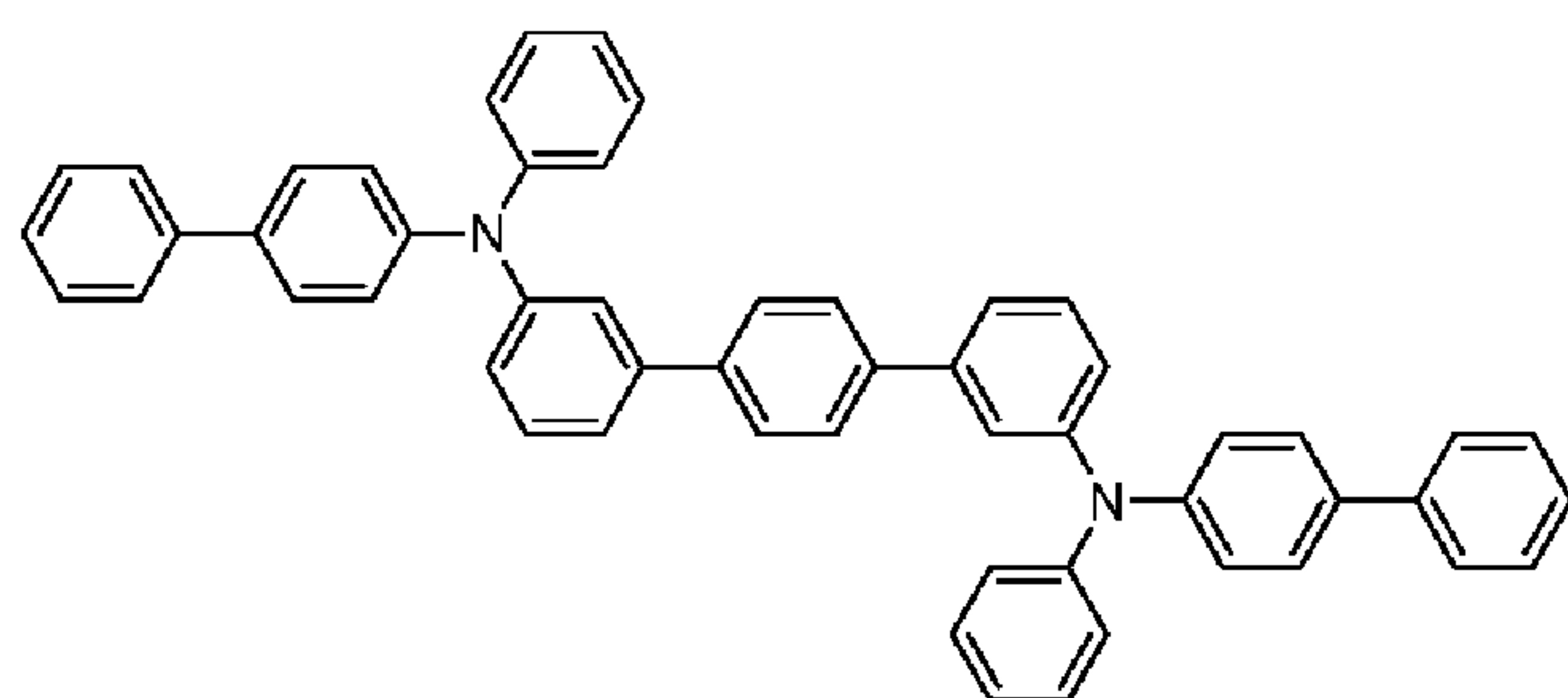
<實施例3：化合物1-21>

3,3''-雙 { (聯苯-4-基)-苯胺基 } -1,1'：4',1''-聯三苯之合成；

於經氮氣取代之反應容器中添加1,4-二溴苯6.20g、N-(聯苯-4-基)-N-{ 3-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧雜環戊硼烷-2-基)苯基 } -苯胺25.1g、碳酸鉀10.8g、水39ml、

甲苯380ml及乙醇95ml，邊照射超音波邊通入氮氣30分鐘。添加肆(三苯基磷)鈹0.95g並加熱，回流攪拌18小時。冷卻至室溫，添加水200ml及庚烷190ml後，以過濾收集析出物。將析出物加熱溶解於1,2-二氯苯1200ml，實施使用矽膠39g之吸附精製，然後實施使用活性白土19g之吸附精製後，加入甲醇725ml，利用過濾收集析出之粗製物。重複實施粗製物使用1,2-二氯甲烷/甲醇之混合溶劑之晶析後，實施使用甲醇300ml之回流洗滌。其結果獲得3,3''-雙 { (聯苯-4-基)-苯胺基 } -1,1'：4',1''-聯三苯(化合物1-21)之白色粉體15.22g(產率81%)。

【化29】



(1-21) -

【0205】

針對獲得之白色粉體使用NMR鑑別結構。¹H-NMR(CDCl₃)檢測到以下40個氫的信號。

$\delta(\text{ppm}) = 7.61(2\text{H})、7.56-6.83(38\text{H})$

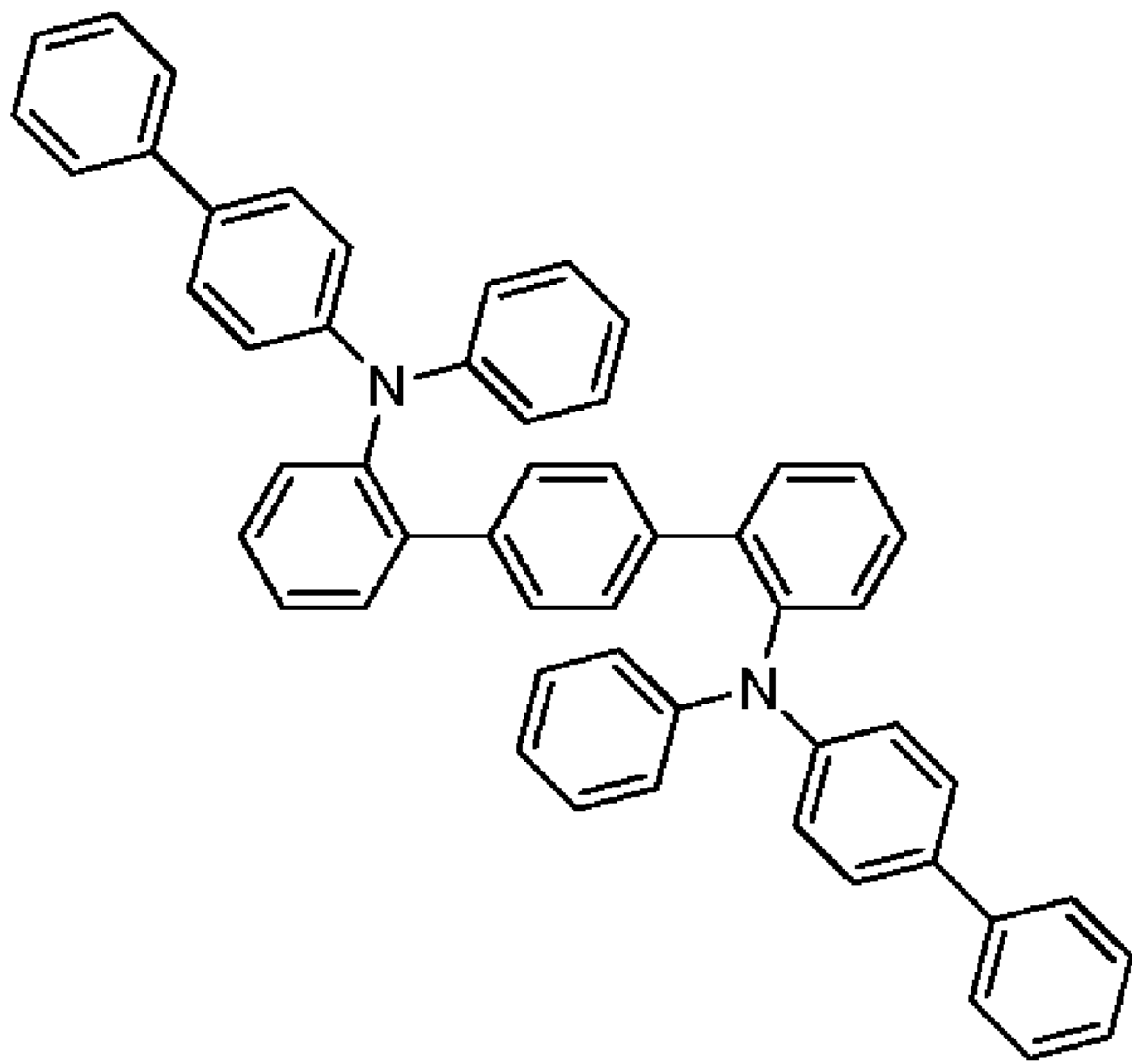
【0206】

<實施例4：化合物1-22>

2、2''-雙 { (聯苯-4-基)-苯胺基 } -1,1'：4',1''-聯三苯之合成；

將實施例3中之N-(聯苯-4-基)-N- { 3-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧雜環戊硼烷-2-基)苯基 } -苯胺改爲使用N-(聯苯-4-基)-N- { 2-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧雜環戊硼烷-2-基)苯基 } -苯胺，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得2、2''-雙 { (聯苯-4-基)-苯胺基 } -1,1'：4',1''-聯三苯(化合物1-22)之白色粉體11.11g(產率58%)。

【化30】



(1-22) (1c-b)

【0207】

針對獲得之白色粉體使用NMR鑑別結構。¹H-NMR(THF-d₈)檢測到以下40個氫的信號。

δ(ppm)=7.52(4H)、7.40-7.20(18H)、7.03(8H)、6.90-6.75(10H)

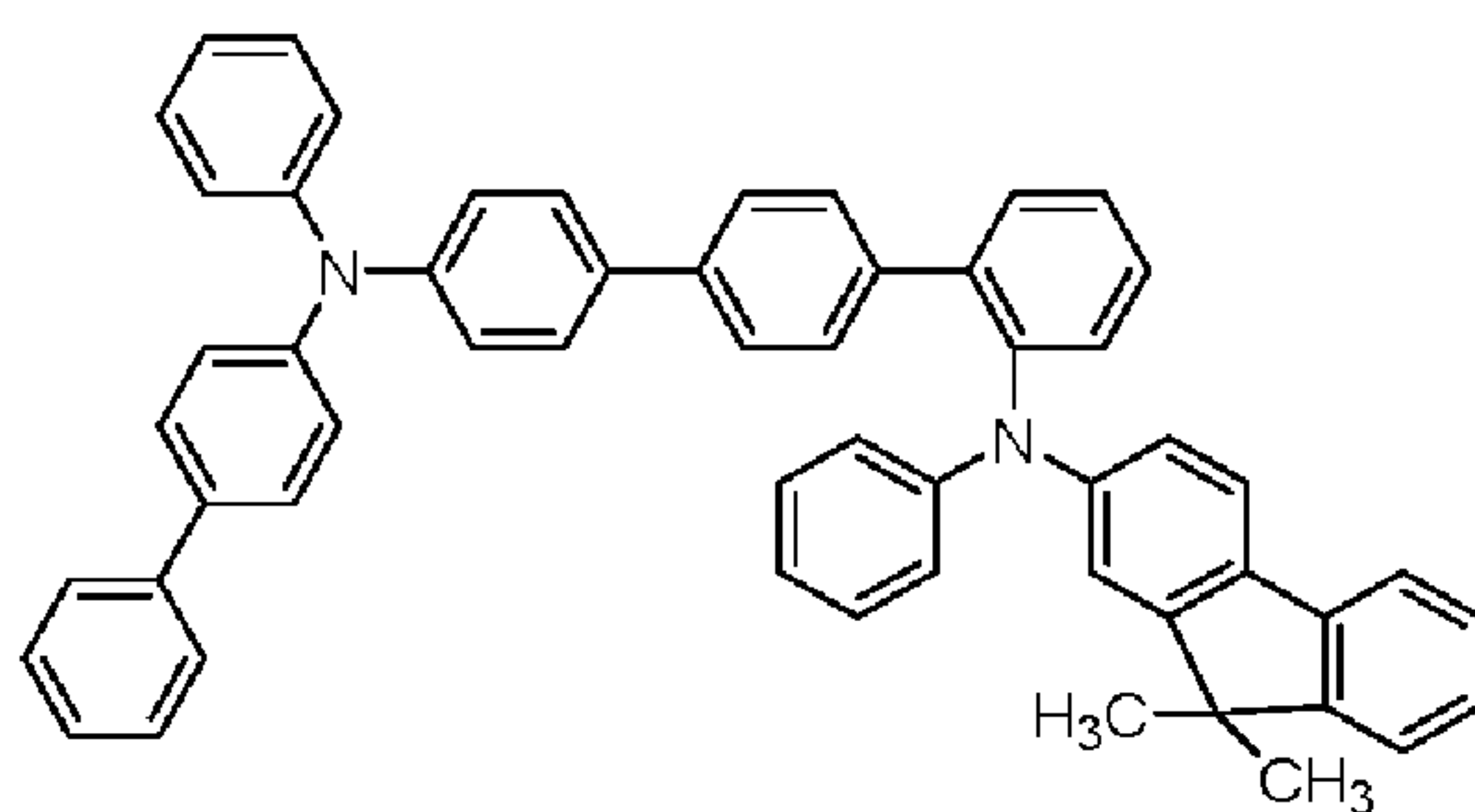
【0208】

<實施例5：化合物1-32>

4- { (聯苯-4-基)-苯胺基 } -2''- { (9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-苯胺基 } -1,1' : 4',1''-聯三苯之合成；

於經氮氣取代之反應容器中添加N-(聯苯-4-基)-N-(2''-溴-1,1' : 4',1''-聯三苯-4-基)苯胺10.0g、2-(苯胺基)-9,9-二甲基-9H-芴6.2g、乙酸鈮0.081g、第三丁醇鈉3.5g、三第三丁基膦之50%(w/v)甲苯溶液0.146g及甲苯100ml並加熱，於100℃攪拌一夜。利用過濾去除不溶物，濃縮後實施使用管柱層析(擔體：矽膠、溶離液：庚烷/二氯甲烷)之精製。其結果獲得4- { (聯苯-4-基)-苯胺基 } -2''- { (9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-苯胺基 } -1,1' : 4',1''-聯三苯(化合物1-32)之白色粉體4.77g(產率35%)。

【化31】



(1-32) (1c-a)

【0209】

針對獲得之白色粉體使用NMR鑑別結構。¹H-NMR(THF-d₈)檢測到以下44個氫的信號。

$\delta(\text{ppm}) = 7.61-7.48(4\text{H})$ 、 $7.42-6.92(32\text{H})$ 、 $6.81(1\text{H})$ 、 $6.76(1\text{H})$ 、 $1.28(6\text{H})$

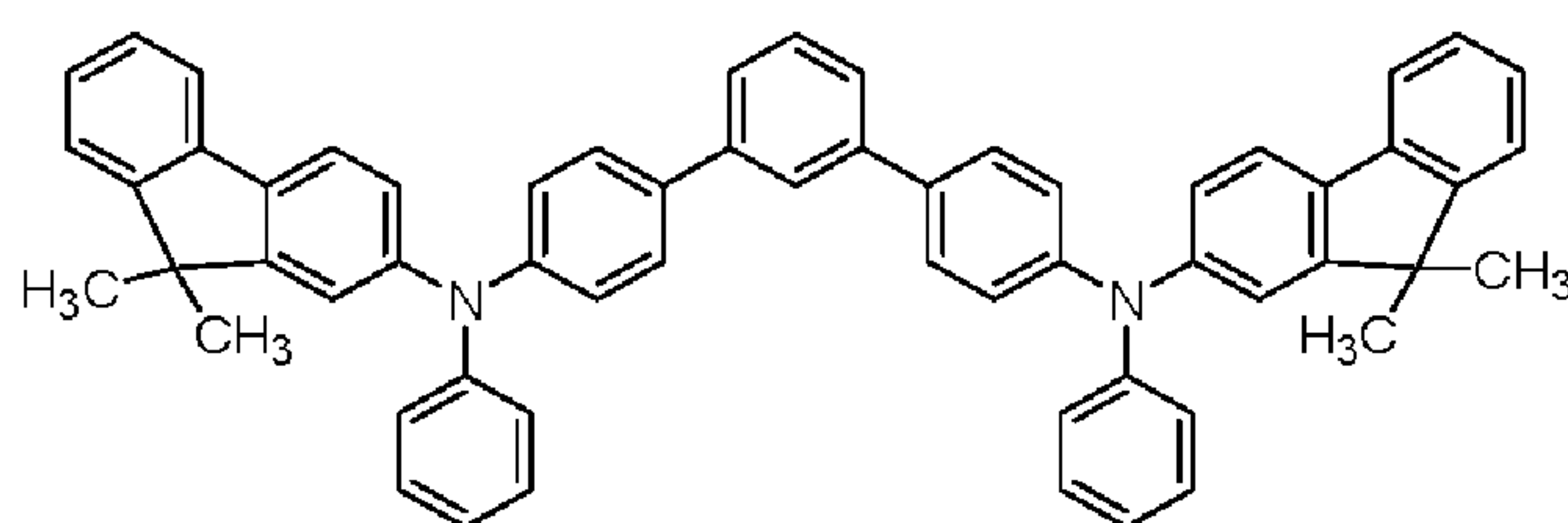
【0210】

<實施例6：化合物1-34>

4,4''-雙 { (9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-苯胺基 } -1,1' : 3',1''-聯三苯之合成；

於經氮氣取代之反應容器中添加4,4''-二溴-1,1'：3',1''-聯三苯8.81g、2-(苯胺基)-9,9-二甲基-9H-芴13.6g、第三丁醇鈉5.12g、參(二亞苄基丙酮)二鈹0.33g及三第三丁基磷之50%(w/v)甲苯溶液0.63ml並加熱，回流攪拌2小時。放冷後加入甲醇，以過濾收集析出物。將析出物加熱溶解於氯苯，實施使用矽膠之吸附精製，然後實施使用活性白土之吸附精製後，實施使用氯苯/甲醇之混合溶劑之晶析後，實施使用甲醇之回流洗滌。其結果獲得4,4''-雙{(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-苯胺基}-1,1'：3',1''-聯三苯(化合物1-34)之白色粉體16.25g(產率90%)。

【化32】



(1-34) (1a-a)

【0211】

針對獲得之白色粉體使用NMR鑑別結構。¹H-NMR(CDCl₃)檢測到以下48個氫的信號。

$$\delta(\text{ppm}) = 7.84(1\text{H})、7.70-7.03(35\text{H})、1.48(12\text{H})$$

【0212】

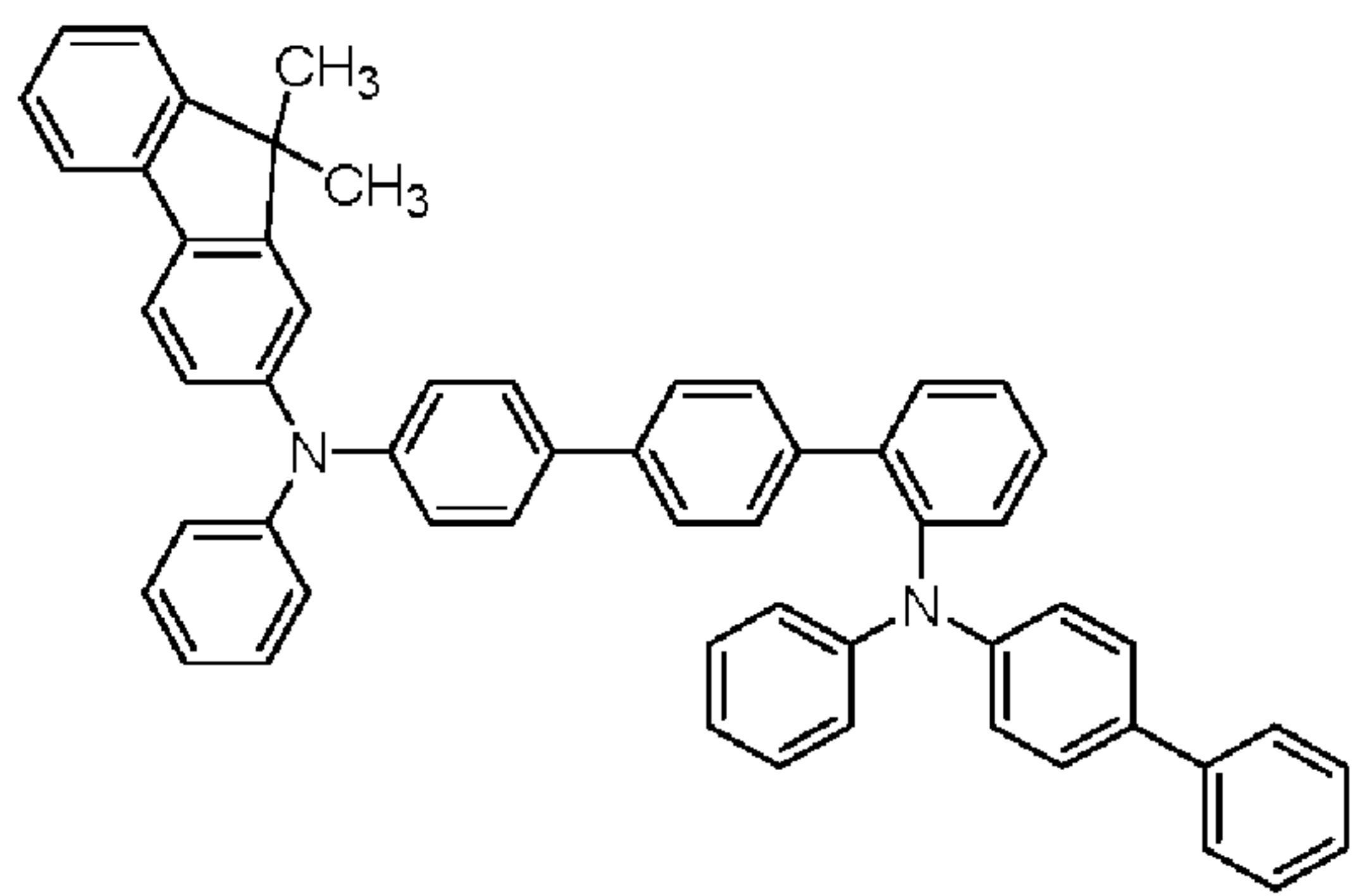
<實施例7：化合物1-37>

2-{(聯苯-4-基)-苯胺基}-4''-{(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-苯胺基}-1,1'：4',1''-聯三苯之合成；

將實施例5中之N-(聯苯-4-基)-N-(2''-溴-1,1'：4',1''-聯三苯-4-基)苯胺改爲使用N-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-N-(2''-溴-1,1'：4',1''-聯三苯-4-基)苯胺，2-(苯胺基)-9,9-二甲基-9H-芴改爲使用N-(聯苯-4-基)-N-苯基苯胺，除此以外以同樣的

條件進行反應。其結果獲得2- { (聯苯-4-基)-苯胺基 } -4''- { (9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-苯胺基 } -1,1' : 4',1''-聯三苯(化合物1-37)之白色粉體11.7g(產率73%)。

【化33】



(1-37) (1c-a)

【0213】

針對獲得之白色粉體使用NMR鑑別結構。¹H-NMR(CDCl₃)檢測到以下44個氫的信號。

$\delta(\text{ppm}) = 7.68(1\text{H})、7.64-6.84(37\text{H})、1.48(6\text{H})$

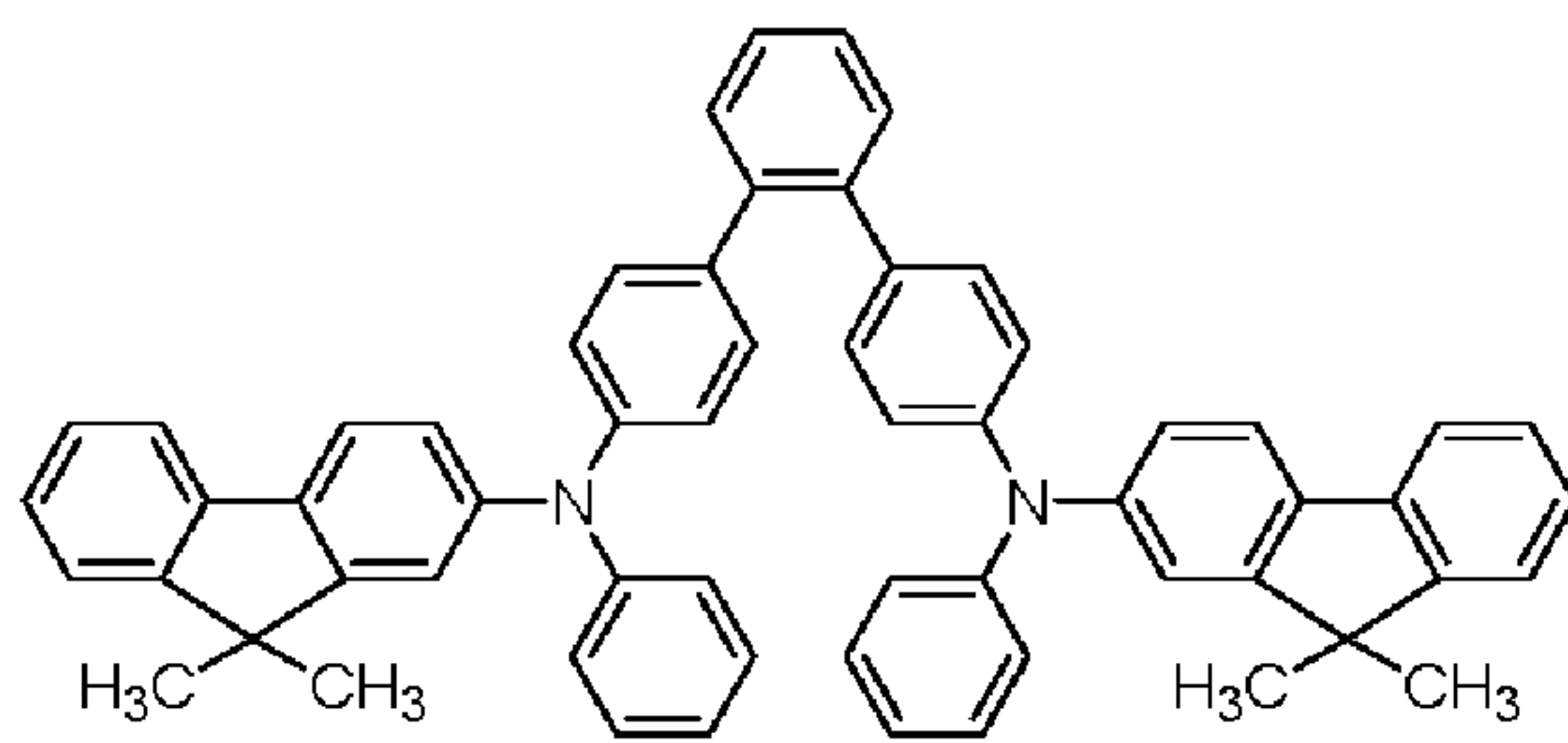
【0214】

<實施例8：化合物1-38>

4,4''-雙 { N-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-苯胺基 } -1,1' : 2',1''-聯三苯之合成；

將實施例3中之1,4-二溴苯改爲使用1,2-二碘苯，N-(聯苯-4-基)-N-{ 3-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧雜環戊硼烷-2-基)苯基 } -苯胺改爲使用4- { (9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-苯基胺基 } -苯基硼酸，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得4,4''-雙 { N-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-苯胺基 } -1,1' : 2',1''-聯三苯(化合物1-38)之白色粉體6.6g(產率39%)。

【化34】



(1-38) (1b-a)

【0215】

針對獲得之白色粉體使用NMR鑑別結構。¹H-NMR(CDCl₃)檢測到以下48個氫的信號。

$\delta(\text{ppm}) = 7.64(2\text{H})、7.58(2\text{H})、7.45-6.99(32\text{H})、1.38(12\text{H})$

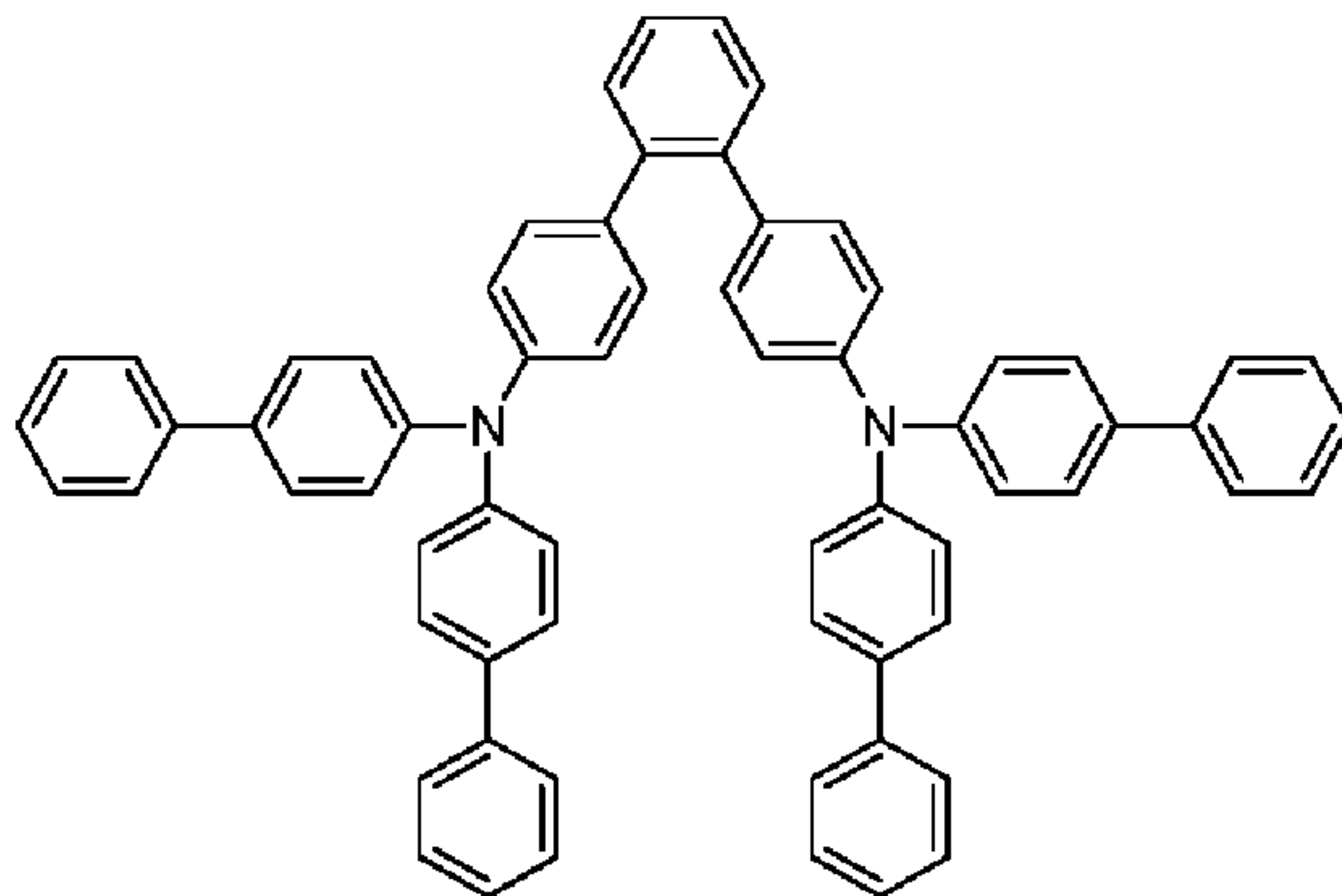
【0216】

<實施例9：化合物1-39>

4,4''-雙 { N-雙(聯苯-4-基)胺基 } -1,1'：2',1''-聯三苯之合成；

將實施例3中之1,4-二溴苯改爲使用1,2-二碘苯，N-(聯苯-4-基)-N-{ 3-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧雜環戊硼烷-2-基)苯基 }-苯胺改爲使用4- { 雙(聯苯-4-基)胺基 } -苯基硼酸，除此以外以同樣條件實施反應。其結果獲得4,4''-雙 { N-雙(聯苯-4-基)胺基 } -1,1'：2',1''-聯三苯(化合物1-39)之白色粉體4.6g(產率24%)。

【化35】



(1-39) (1b-a)

【0217】

針對獲得之白色粉體使用NMR鑑別結構。¹H-NMR(CDCl₃)檢測到以下48個氫的信號。

$$\delta(\text{ppm}) = 7.57\text{-}7.28(32\text{H})、7.21(8\text{H})、7.11(8\text{H})$$

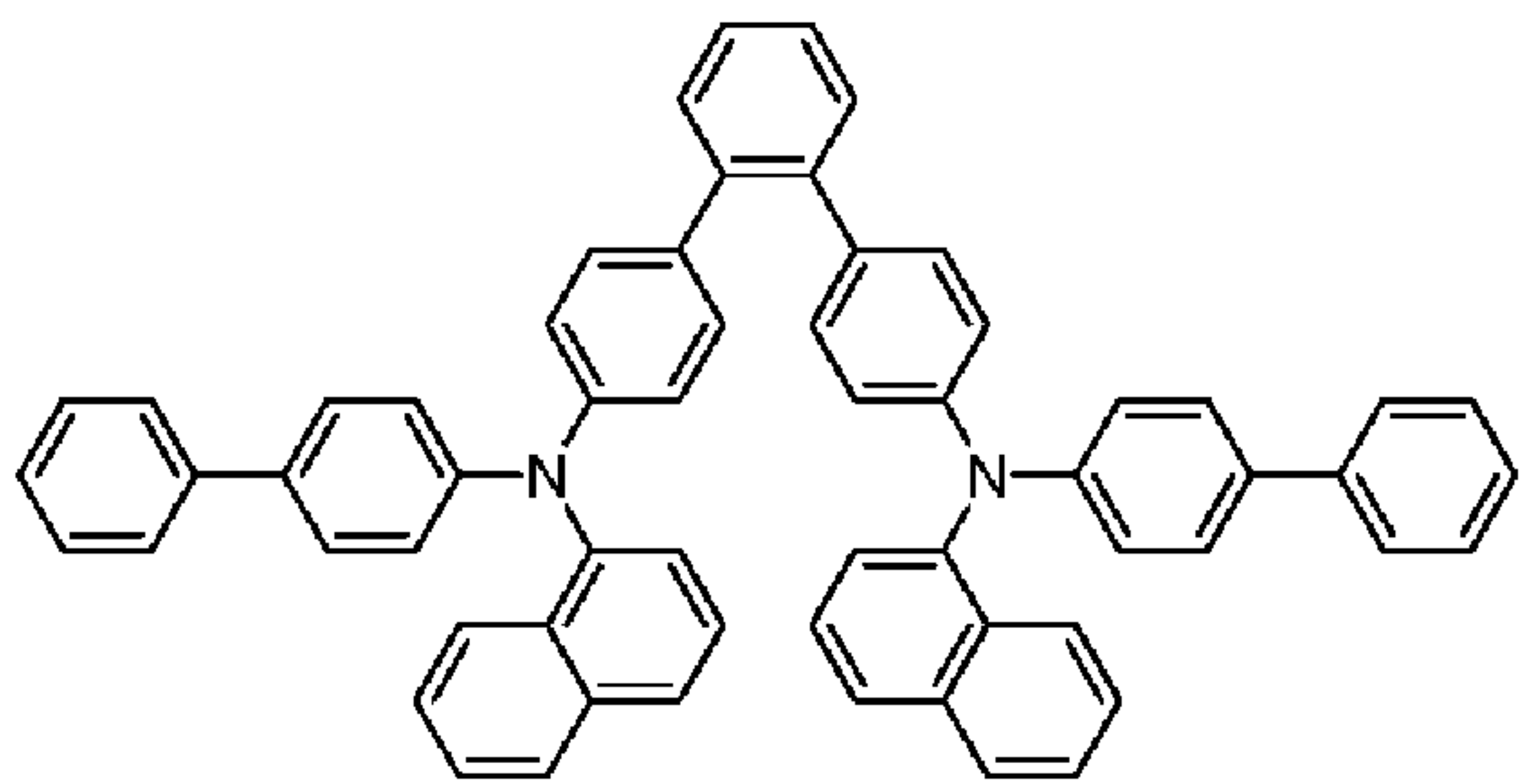
【0218】

<實施例10：化合物1-41>

4,4''-雙 { (聯苯-4-基)-(萘-1-基)胺基 } -1,1'：2',1''-聯三苯之合成；

將實施例6中之4,4''-二溴-1,1'：3',1''-聯三苯改爲使用4,4''-二溴-1,1'：2',1''-聯三苯，2-(苯胺基)-9,9-二甲基-9H-蒽改爲使用N-(聯苯-4-基)-(萘-1-基)胺，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得4,4''-雙 { (聯苯-4-基)-(萘-1-基)胺基 } -1,1'：2',1''-聯三苯(化合物1-41)之白色粉體5.0g(產率30%)。

【化36】



(1-41) (1b-a)

【0219】

針對獲得之白色粉體使用NMR鑑別結構。¹H-NMR(CDCl₃)檢測到以下44個氫的信號。

$$\delta(\text{ppm}) = 7.93\text{-}7.84(4\text{H})、7.79(2\text{H})、7.60\text{-}7.26(24\text{H})、7.25\text{-}6.92(14\text{H})$$

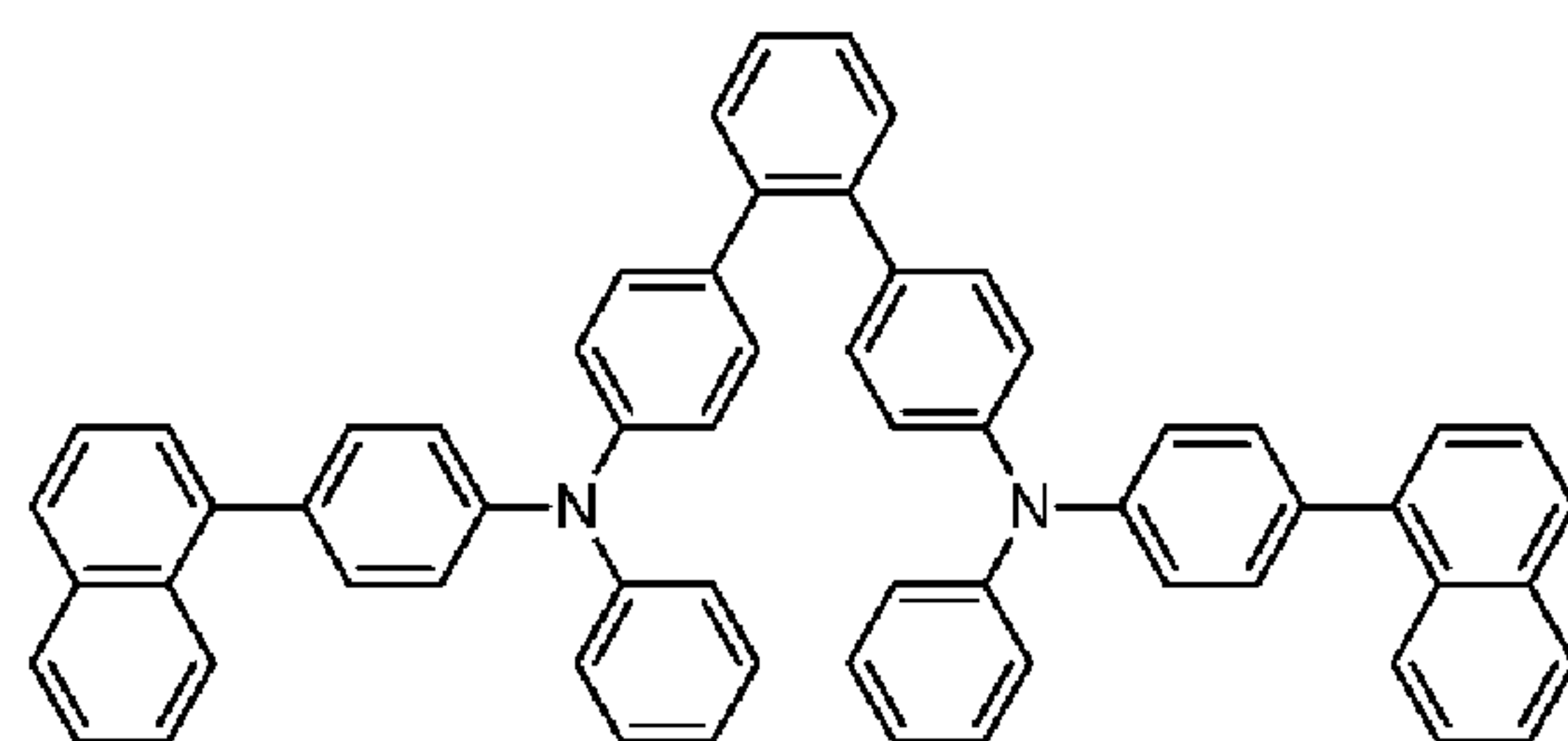
【0220】

<實施例11：化合物1-42>

4,4''-雙[{ 4-(萘-1-基)苯基 } -苯胺基]-1,1'：2',1''-聯三苯之合成；

將實施例6中之4,4''-二溴-1,1':3',1''-聯三苯改爲使用4,4''-二溴-1,1':2',1''-聯三苯，2-(苯胺基)-9,9-二甲基-9H-芴改爲使用{4-(萘-1-基)苯基}-苯胺，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得4,4''-雙[{4-(萘-1-基)苯基}-苯胺基]-1,1':2',1''-聯三苯(化合物1-42)之白色粉體7.3g(產率43%)。

【化37】



(1-42) (1b-a)

【0221】

針對獲得之白色粉體使用NMR鑑別結構。¹H-NMR(CDCl₃)檢測到以下44個氫的信號。

$$\delta(\text{ppm}) = 8.01(2\text{H})、7.91(2\text{H})、7.84(2\text{H})、7.53-6.98(38\text{H})$$

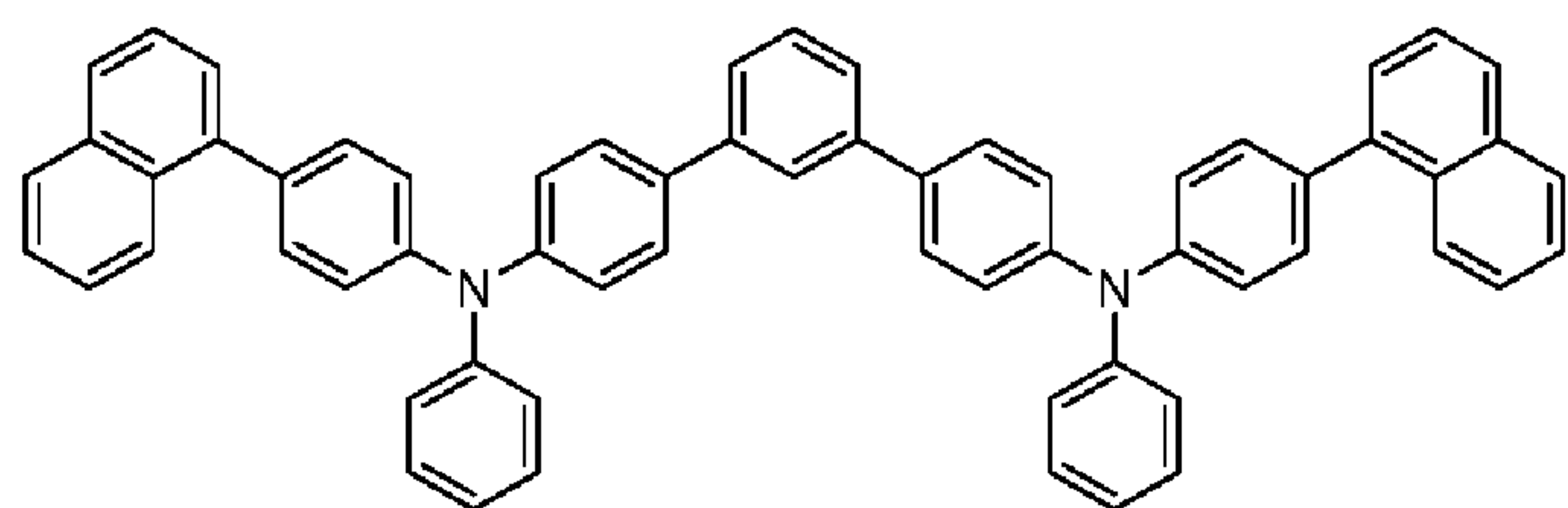
【0222】

<實施例12：化合物1-45>

4,4''-雙[{4-(萘-1-基)苯基}-苯胺基]-1,1':3',1''-聯三苯之合成；

將實施例6中之2-(苯胺基)-9,9-二甲基-9H-芴改爲使用{4-(萘-1-基)苯基}-苯胺，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得4,4''-雙[{4-(萘-1-基)苯基}-苯胺基]-1,1':3',1''-聯三苯(化合物1-45)之白色粉體16.7g(產率79%)。

【化38】



(1-45) (1a-a)

【0223】

針對獲得之白色粉體使用NMR鑑別結構。¹H-NMR(CDCl₃)檢測到以下44個氫的信號。

$\delta(\text{ppm}) = 8.08(2\text{H})、7.94(2\text{H})、7.90-7.80(3\text{H})、7.65-7.00(37\text{H})$

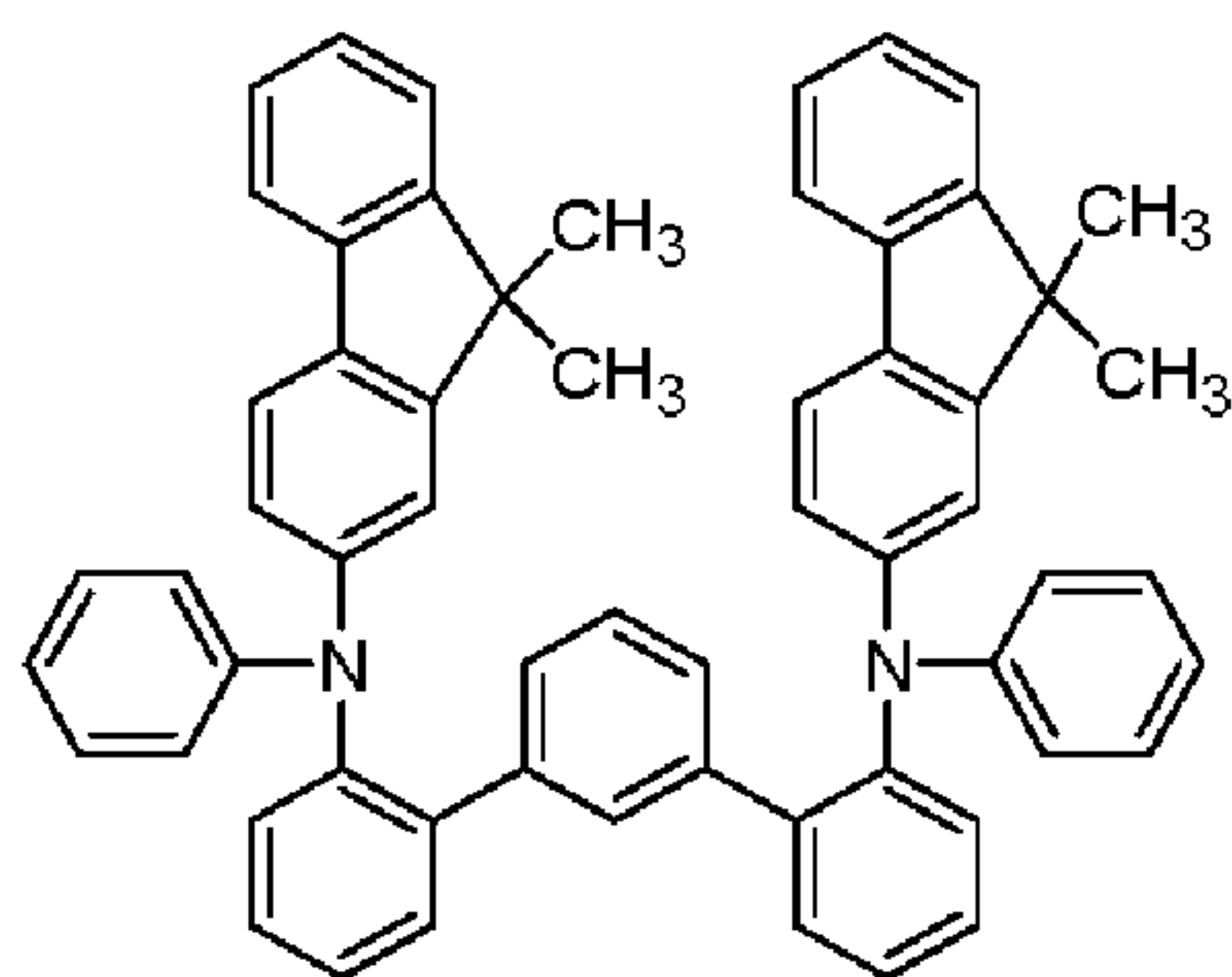
【0224】

<實施例13：化合物1-47>

2,2''-雙 { (9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-苯胺基 } -1,1'：3',1''-聯三苯之合成；

將實施例3中之1,4-二溴苯改為使用1,3-二碘苯，N-(聯苯-4-基)-N-{ 3-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧雜環戊硼烷-2-基)苯基 } -苯胺改為使用2- { (9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-苯基胺基 } -苯基硼酸，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得2,2''-雙 { (9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-苯胺基 } -1,1'：3',1''-聯三苯(化合物1-47)之白色粉體4.2g(產率25%)。

【化39】



(1-47) (1a-b)

【0225】

針對獲得之白色粉體使用NMR鑑別結構。¹H-NMR(CDCl₃)檢測到以下48個氫的信號。

$\delta(\text{ppm}) = 7.60(2\text{H})、7.38-7.09(14\text{H})、6.95-6.71(14\text{H})、6.66-6.56(4\text{H})、6.35(2\text{H})、6.26(12\text{H})$

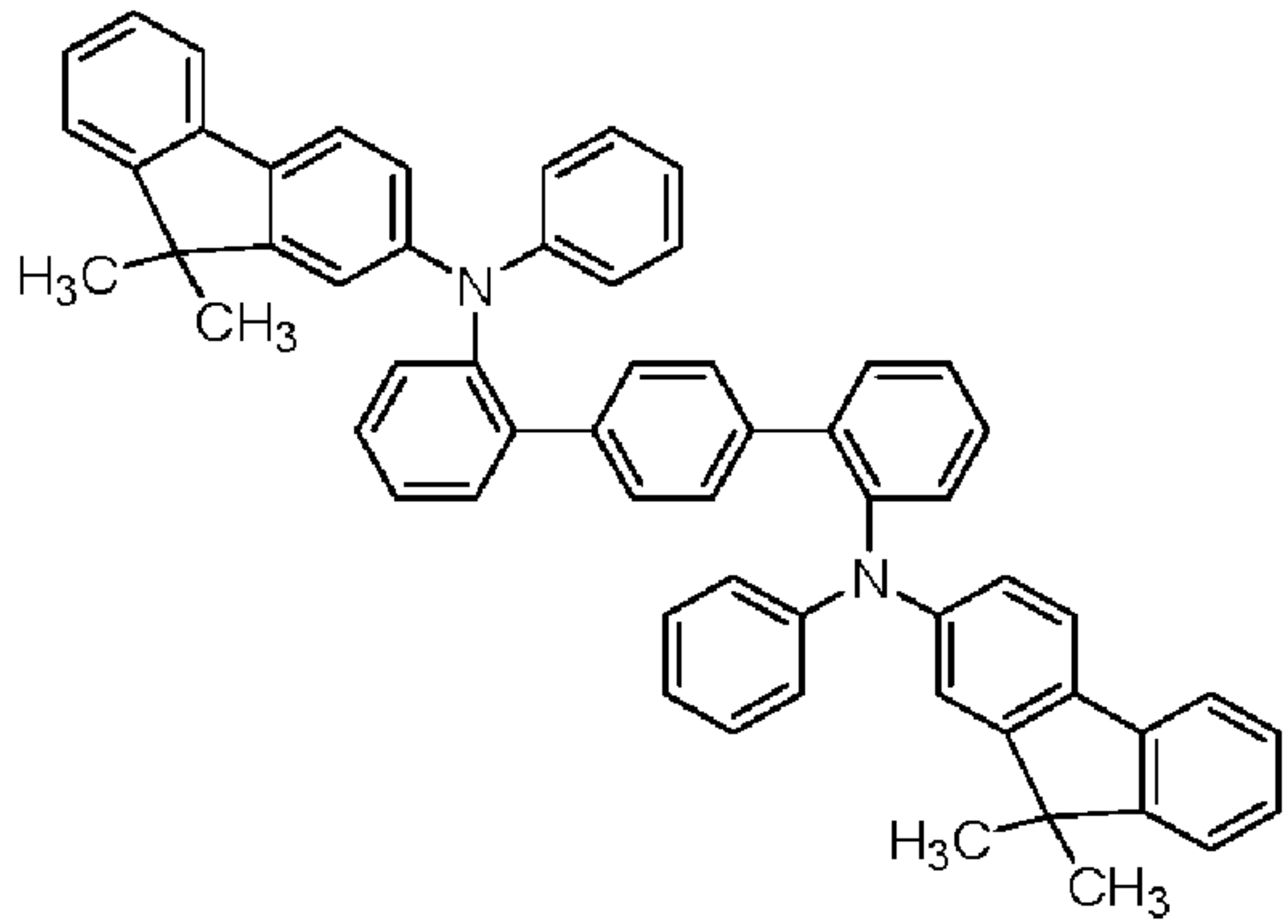
【0226】

<實施例14：化合物1-49>

2,2''-雙{(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-苯胺基}-1,1':4',1''-聯三苯之合成；

將實施例3中之N-(聯苯-4-基)-N-{3-(4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧雜環戊硼烷-2-基)苯基}-苯胺改爲使用2-{(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-苯基胺基}-苯基硼酸，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得2,2''-雙{(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-苯胺基}-1,1':4',1''-聯三苯(化合物1-49)之白色粉體13.7g(產率76%)。

【化40】



(1-49) (1c-b)

【0227】

針對獲得之白色粉體使用NMR鑑別結構。¹H-NMR(THF-d₈)檢測到以下48個氫的信號。

$\delta(\text{ppm}) = 7.53(2\text{H})、7.35-6.81(30\text{H})、6.76(2\text{H})、6.67(2\text{H})、1.29(12\text{H})$

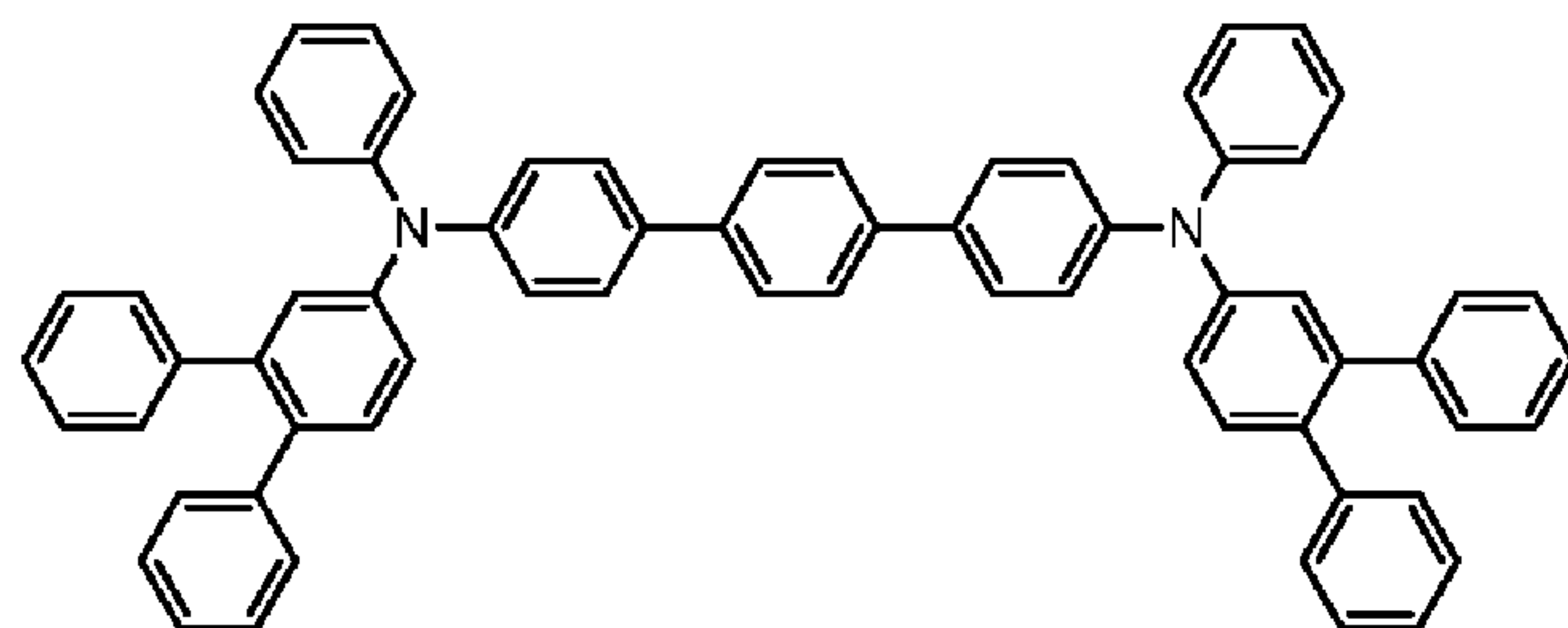
【0228】

<實施例15：化合物1-92>

4,4''-雙 { N-(2-苯基-聯苯-4-基)-N-苯胺基 } -1,1'：4',1''-聯三苯之合成；

於經氮氣取代之反應容器中添加N-(2-苯基-聯苯-4-基)-N-苯基胺13.1g、4,4''-二碘-對聯三苯20.0g、銅粉0.18g、碳酸鉀11.3g、3,5-二-第三丁基水楊酸0.70g、亞硫酸氫鈉0.86g及十二基苯30ml並加熱，於210℃攪拌24小時。邊放冷邊添加二甲苯30ml、甲醇60ml，利用過濾收集析出之固體。將取得之固體溶於甲苯，添加二氧化矽40ml，實施吸附精製。濃縮後實施利用乙酸乙酯、甲醇之晶析，然後實施使用氯苯之再結晶所為之精製。然後將固體以甲醇200ml回流洗滌。其結果獲得4,4''-雙 { N-(2-苯基-聯苯-4-基)-N-苯胺基 } -1,1'：4',1''-聯三苯(化合物1-92)之黃白色粉體17.0g(產率72%)。

【化41】



(1-92) -

【0229】

針對獲得之白色粉體使用NMR鑑別結構。¹H-NMR(CDCl₃)檢測到以下48個氫的信號。

$\delta(\text{ppm}) = 7.68(4\text{H})$ 、 $7.62-7.55(4\text{H})$ 、 $7.38-7.09(40\text{H})$

【0230】

<熔點及玻璃轉移點之測定>

針對通式(1)之芳胺化合物，利用高感度差示掃描熱量計(Bruker AXS製，DSC3100SA)求取熔點與玻璃轉移點。

	熔點	玻璃轉移點
實施例 1(化合物 1-5)	未觀測到	117℃
實施例 2(化合物 1-6)	未觀測到	117℃
實施例 3(化合物 1-21)	261℃	103℃
實施例 5(化合物 1-32)	未觀測到	115℃
實施例 6(化合物 1-34)	286℃	124℃
實施例 7(化合物 1-37)	218℃	114℃
實施例 8(化合物 1-38)	未觀測到	119℃
實施例 9(化合物 1-39)	未觀測到	106℃
實施例 10(化合物 1-41)	未觀測到	127℃
實施例 11(化合物 1-42)	未觀測到	111℃
實施例 12(化合物 1-45)	未觀測到	122℃
實施例 13(化合物 1-47)	239℃	116℃
實施例 14(化合物 1-49)	269℃	117℃
實施例 15(化合物 1-92)	249℃	124℃

通式(1)之芳胺化合物有100℃以上之玻璃轉移點，顯示其薄膜狀態為安定。

【0231】

<工作函數之測定>

使用通式(1)之芳胺化合物在ITO基板上製作膜厚100nm之蒸鍍膜，以游離電位測定裝置(住友重機械工業(股)公司製，PYS-202)測定工作函數。

	工作函數
實施例1(化合物1-5)	5.68eV
實施例2(化合物1-6)	5.65eV
實施例3(化合物1-21)	5.79eV

實施例4(化合物1-22)	5.83eV
實施例5(化合物1-32)	5.69eV
實施例6(化合物1-34)	5.65eV
實施例7(化合物1-37)	5.67eV
實施例8(化合物1-38)	5.64eV
實施例9(化合物1-39)	5.66eV
實施例10(化合物1-41)	5.69eV
實施例11(化合物1-42)	5.75eV
實施例12(化合物1-45)	5.76eV
實施例13(化合物1-47)	5.72eV
實施例14(化合物1-49)	5.72eV
實施例15(化合物1-92)	5.67eV

通式(1)之芳胺化合物相較於NPD、TPD等一般電洞輸送材料帶有的工作函數5.4eV，顯示更理想的能量準位，具有良好的電洞輸送能力。

【0232】

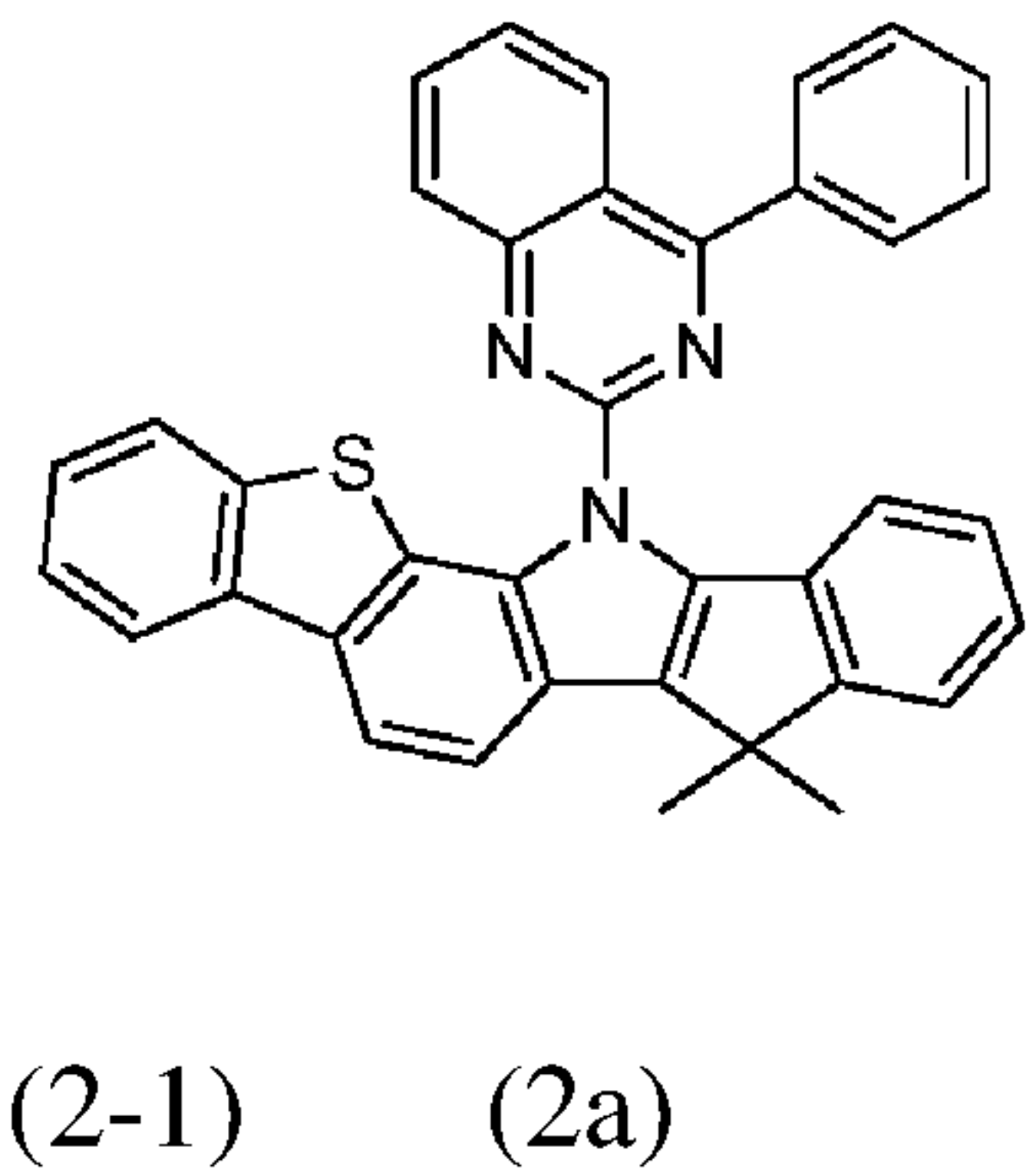
<實施例16：化合物2-1>

7,7-二甲基-12-(4-苯基喹唑啉-2-基)-7,12-二氫苯并[4,5]噻吩并[3,2-g]茚并[1,2-b]吡啶之合成；

於經氮氣取代之反應容器中添加7,7-二甲基-7,12-二氫苯并[4,5]噻吩并[3,2-g]茚并[1,2-b]吡啶4.9g、2-氯-4-苯基喹唑啉5.7g、參(二亞苄基丙酮)二鈹0.3g、三四氟硼酸第三丁基鎂0.4g、第三丁醇鈉4.0g及二甲苯74ml並加熱，回流攪拌12小時。冷卻至室溫後，加入乙酸乙酯、水，利用分液操作收集有機層。將有機層濃縮，實施利用管柱層析所為之精製。其結果獲得7,7-二甲基-12-(4-苯基喹唑

啉-2-基)-7,12-二氫苯并[4,5]噻吩并[3,2-g]茛并[1,2-b]吡啶(化合物2-1)之粉體
3.0g(產率38%)。

【化42】



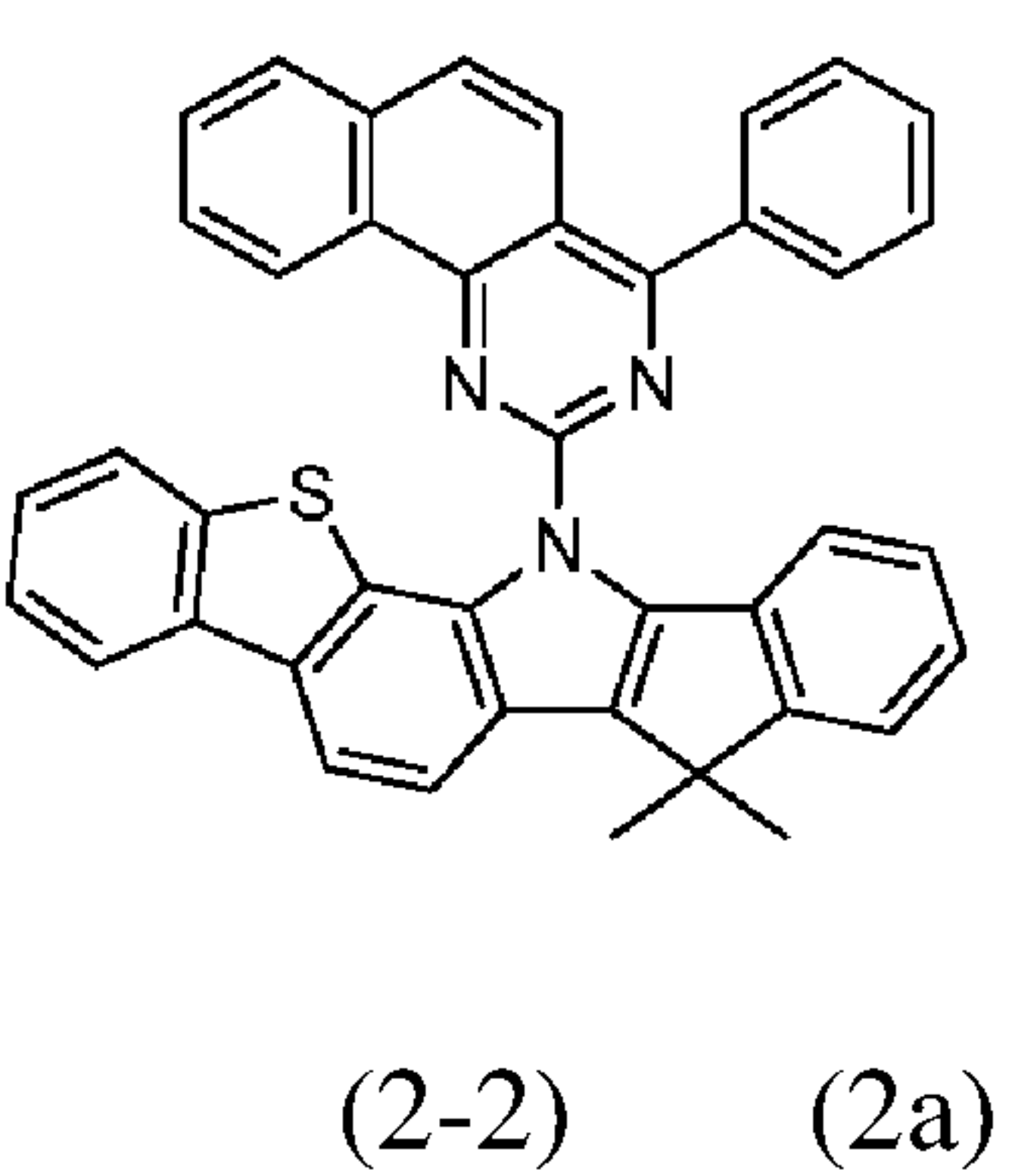
【0233】

<實施例17：化合物2-2>

7,7-二甲基-12-(4-苯基苯并[h]喹啉-2-基)-7,12-二氫苯并[4,5]噻吩并[3,2-g]
茛并[1,2-b]吡啶之合成

將實施例16中之2-氯-4-苯基喹啉改爲使用2-氯-4-苯基苯并[h]喹啉，除
此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得7,7-二甲基-12-(4-苯基苯并[h]喹啉
-2-基)-7,12-二氫苯并[4,5]噻吩并[3,2-g]茛并[1,2-b]吡啶(化合物2-2)之粉體3.2g(產
率38%)。

【化43】



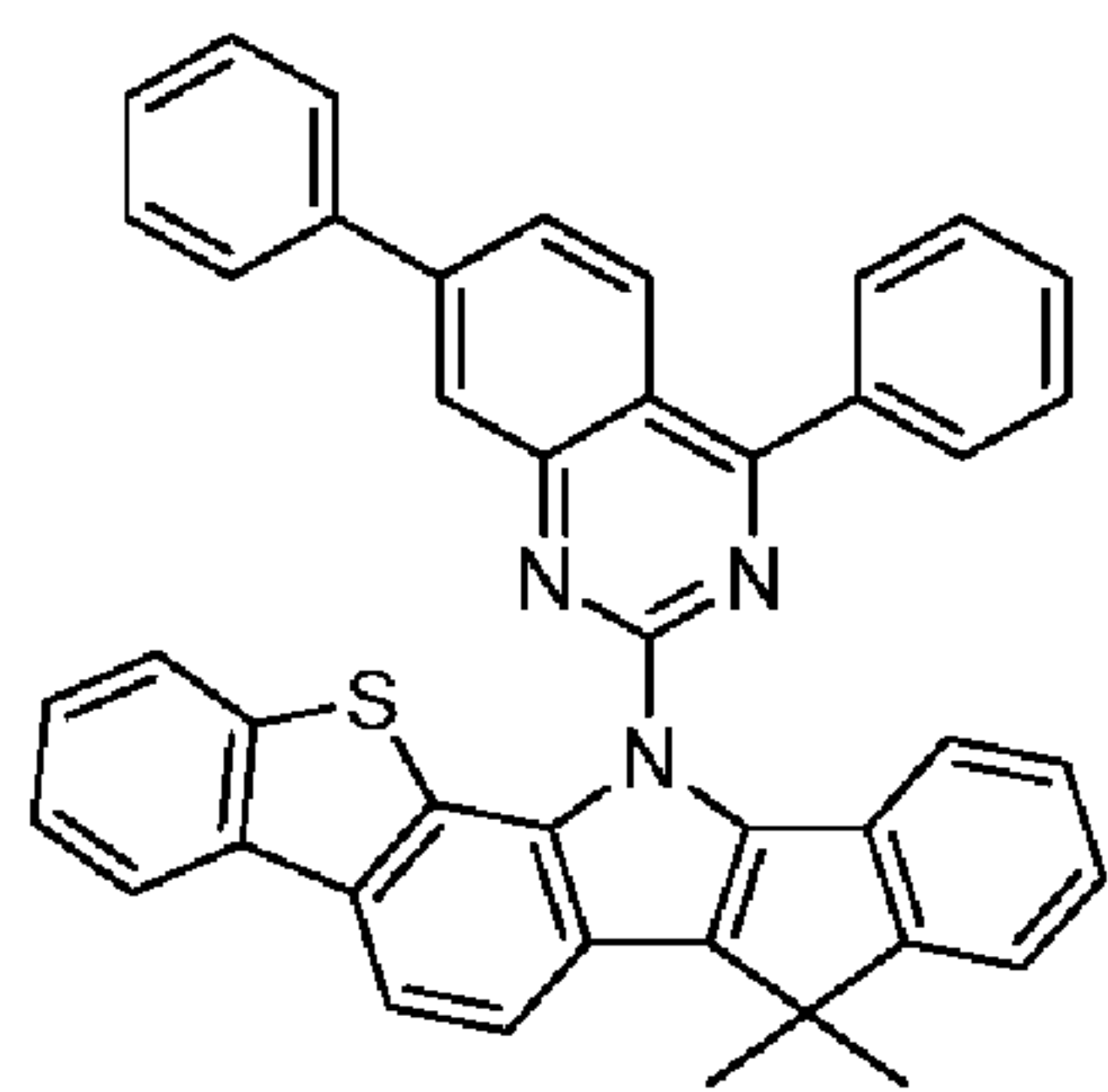
【0234】

<實施例18：化合物2-3>

12-(4,7-二苯基喹唑啉-2-基)-7,7-二甲基-7,12-二氫苯并[4,5]噻吩并[3,2-g]茚并[1,2-b]吡啶之合成

將實施例16中之2-氯-4-苯基喹唑啉改爲使用2-氯-4,7-二苯基喹唑啉，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得12-(4,7-二苯基喹唑啉-2-基)-7,7-二甲基-7,12-二氫苯并[4,5]噻吩并[3,2-g]茚并[1,2-b]吡啶(化合物2-3)之粉體3.3g(產率38%)。

【化44】



(2-3) (2a)

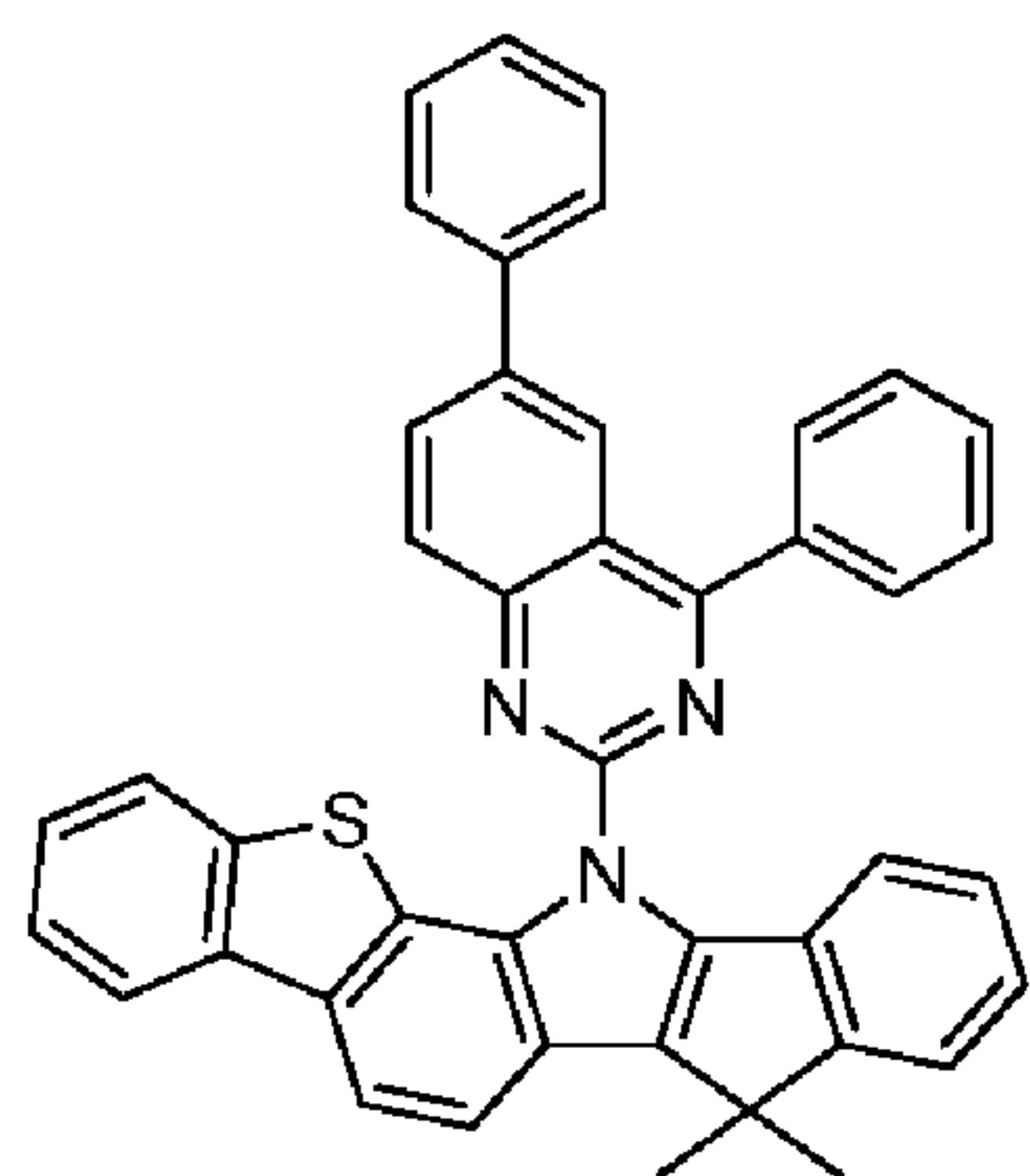
【0235】

<實施例19：化合物2-4>

12-(4,6-二苯基喹唑啉-2-基)-7,7-二甲基-7,12-二氫苯并[4,5]噻吩并[3,2-g]茚并[1,2-b]吡啶之合成；

將實施例16中之2-氯-4-苯基喹唑啉改爲使用2-氯-4,6-二苯基喹唑啉，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得12-(4,6-二苯基喹唑啉-2-基)-7,7-二甲基-7,12-二氫苯并[4,5]噻吩并[3,2-g]茚并[1,2-b]吡啶(化合物2-4)之粉體3.3g(產率38%)。

【化45】



(2-4) (2a)

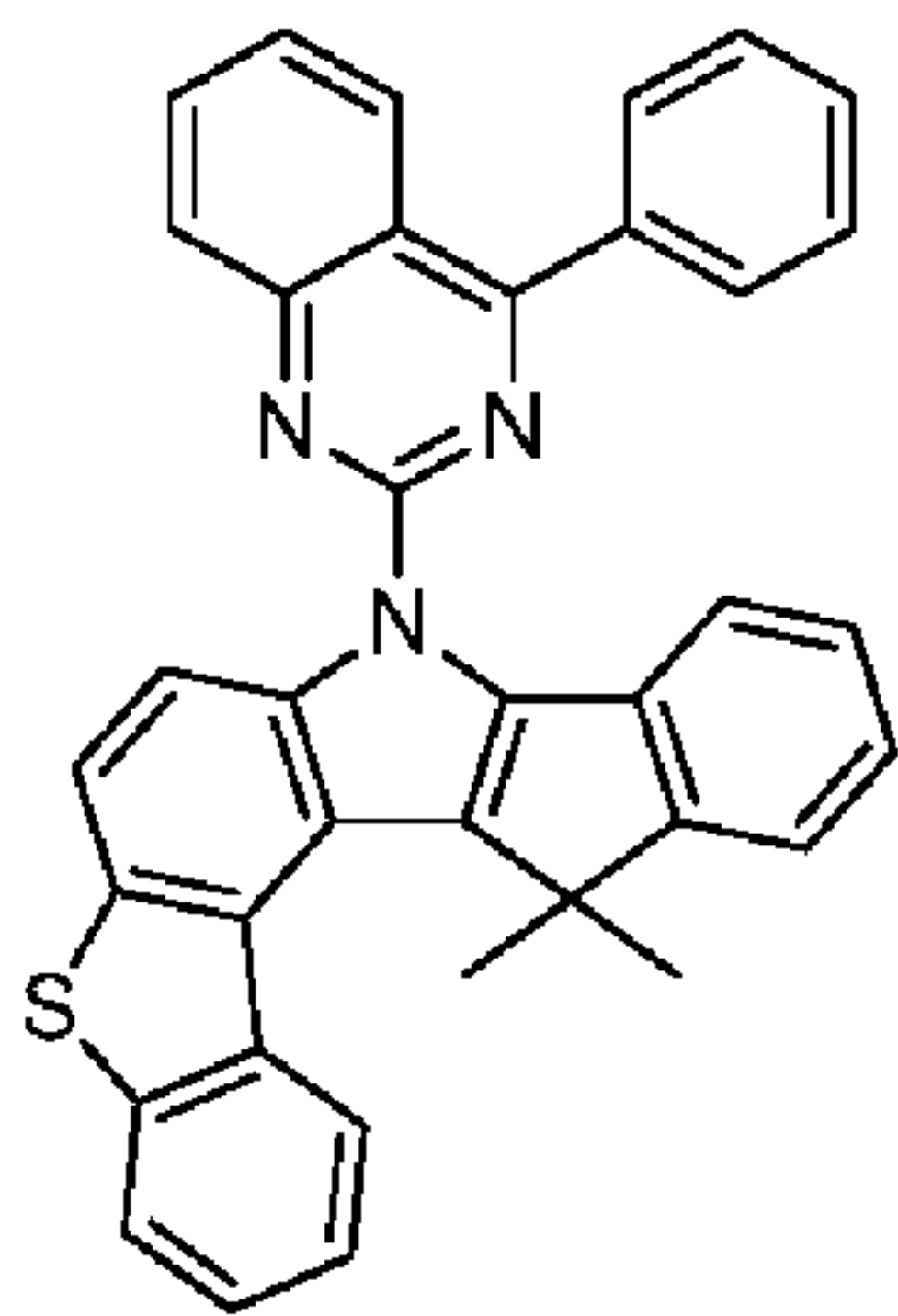
【0236】

<實施例20：化合物2-5>

13,13-二甲基-8-(4-苯基喹啉啉-2-基)-8,13-二氫苯并[4,5]噻吩并[3,2-e]茚并[1,2-b]吡啶之合成

將實施例16中之7,7-二甲基-7,12-二氫苯并[4,5]噻吩并 [3,2-g]茚并[1,2-b]吡啶改爲使用13,13-二甲基-8,13-二氫苯并[4,5]噻吩并[3,2-e]茚并[1,2-b]吡啶，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得13,13-二甲基-8-(4-苯基喹啉啉-2-基)-8,13-二氫苯并[4,5]噻吩并[3,2-e]茚并[1,2-b]吡啶(化合物2-5)之粉體3.0g(產率38%)。

【化46】



(2-5) (2b)

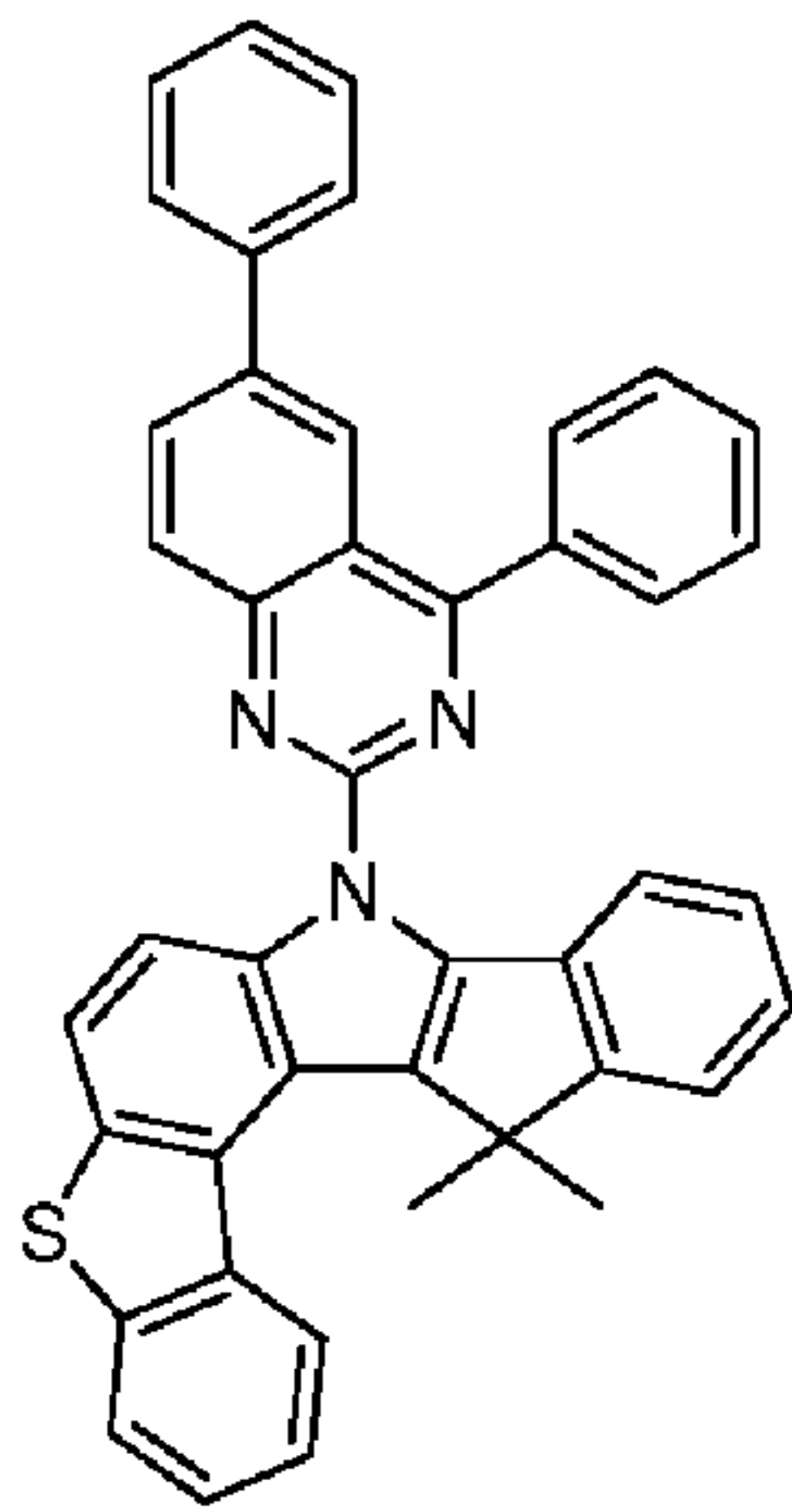
【0237】

<實施例21：化合物2-6>

8-(4,6-二苯基喹唑啉-2-基)-13,13-二甲基-8,13-二氫苯并[4,5]噻吩并[3,2-e]茚并[1,2-b]吡啶之合成

將實施例20中之2-氯-4-苯基喹唑啉改爲使用2-氯-4,6-二苯基喹唑啉，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得8-(4,6-二苯基喹唑啉-2-基)-13,13-二甲基-8,13-二氫苯并[4,5]噻吩并[3,2-e]茚并[1,2-b]吡啶(化合物2-6)之粉體3.3g(產率38%)。

【化47】



(2-6) (2b)

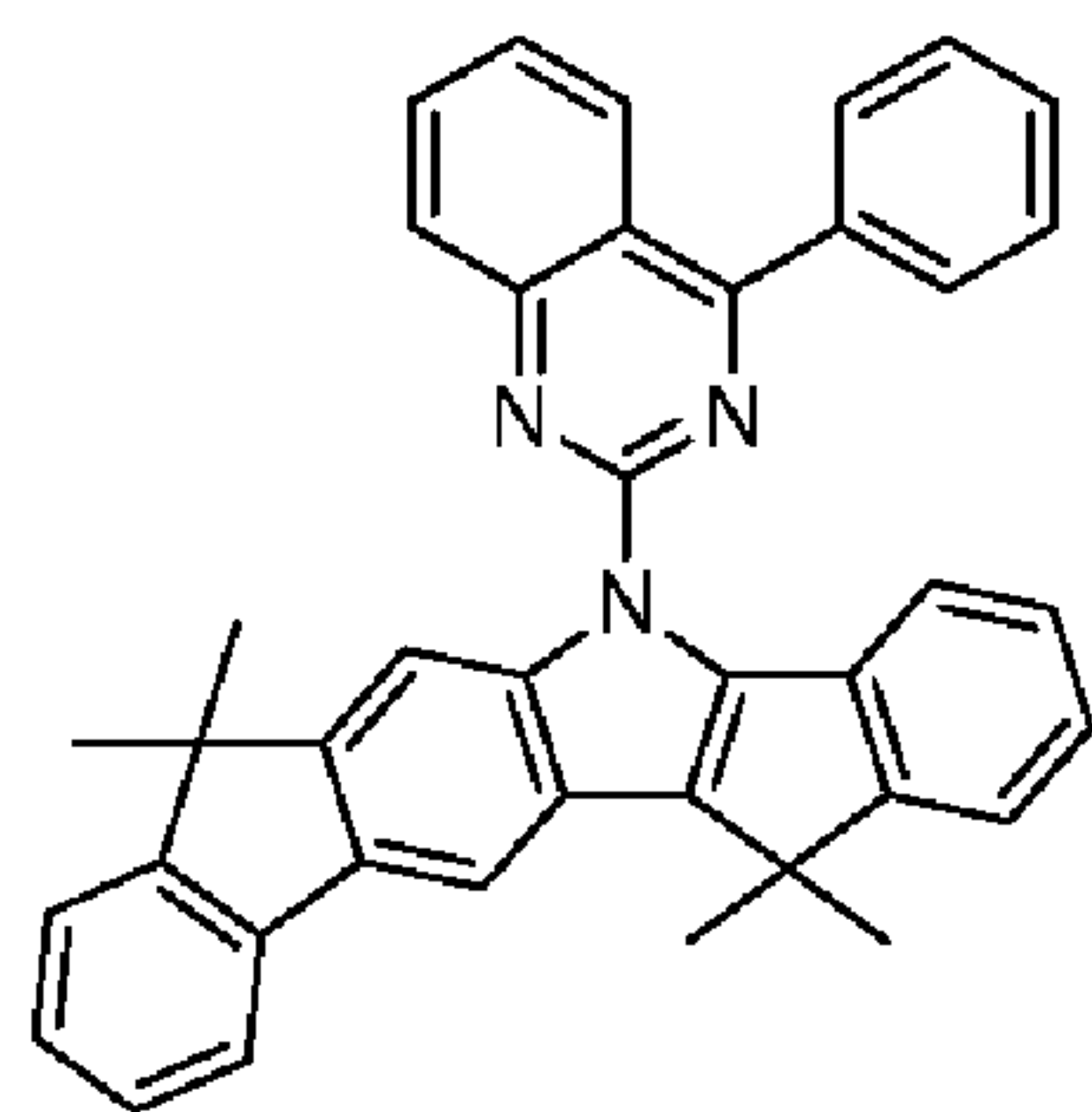
【0238】

<實施例22：化合物2-7>

7,7,13,13-四甲基-5-(4-苯基喹唑啉-2-基)-7,13-二氫-5H-二茚并[1,2-b：1',2'-f]吡啶之合成

將實施例16中之7,7-二甲基-7,12-二氫苯并[4,5]噻吩并[3,2-g]茚并[1,2-b]吡啶改爲使用7,7,13,13-四甲基-7,13-二氫-5H-二茚并[1,2-b：1',2'-f]吡啶，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得7,7,13,13-四甲基-5-(4-苯基喹唑啉-2-基)-7,13-二氫-5H-二茚并[1,2-b：1',2'-f]吡啶(化合物2-7)之粉體3.0g(產率38%)。

【化48】



(2-7) (2c)

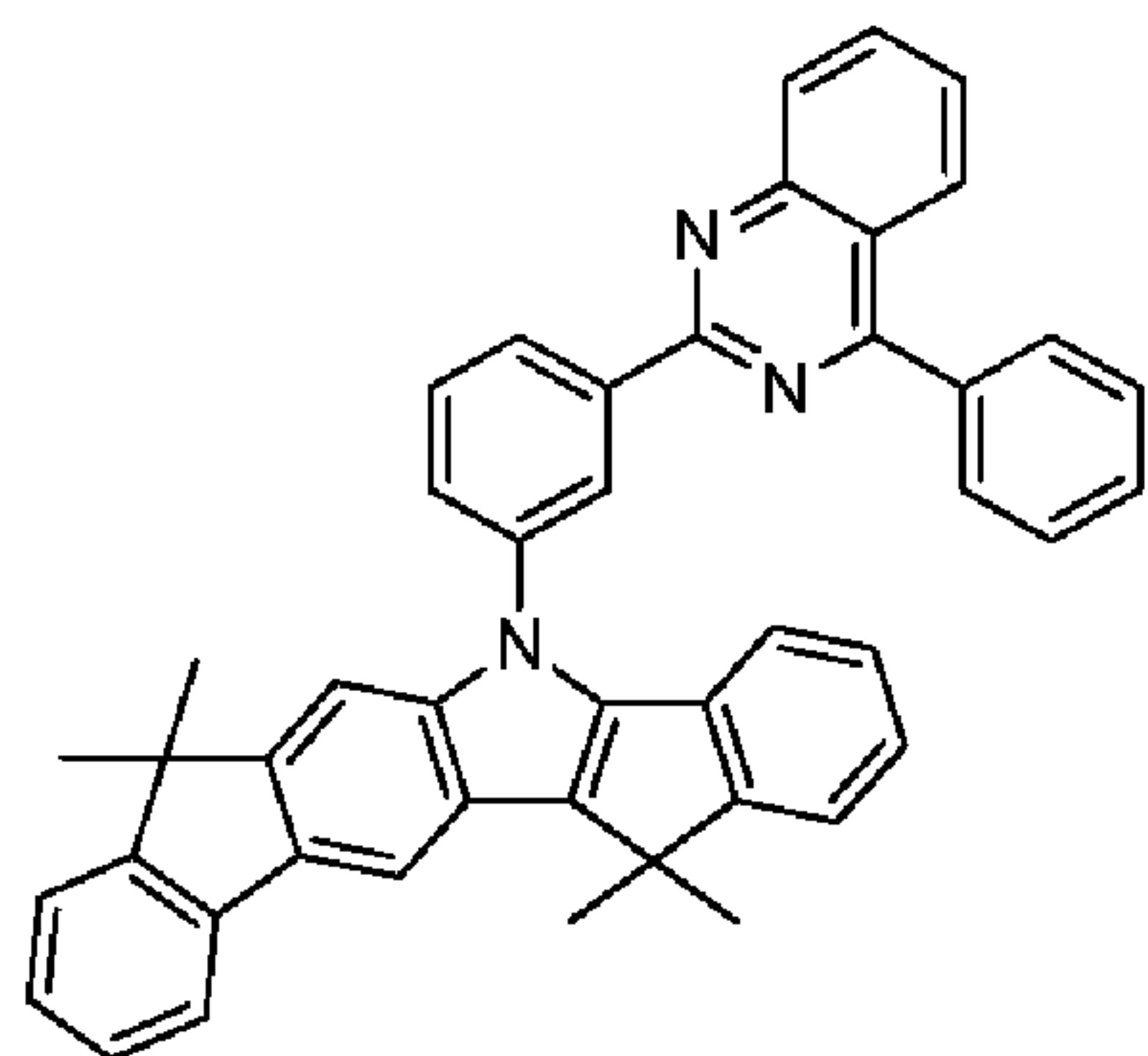
【0239】

<實施例23：化合物2-8>

7,7,13,13-四甲基-5-[3-(4-苯基喹啉-2-基)苯基]-7,13-二氫-5H-二茛并[1,2-b：1',2'-f]吡啶之合成

將實施例22中之2-氯-4-苯基喹啉改爲使用2-(3-溴苯基)-4-苯基喹啉，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得7,7,13,13-四甲基-5-[3-(4-苯基喹啉-2-基)苯基]-7,13-二氫-5H-二茛并[1,2-b：1',2'-f]吡啶(化合物2-8)之粉體3.4g(產率38%)。

【化49】



(2-8) (2c)

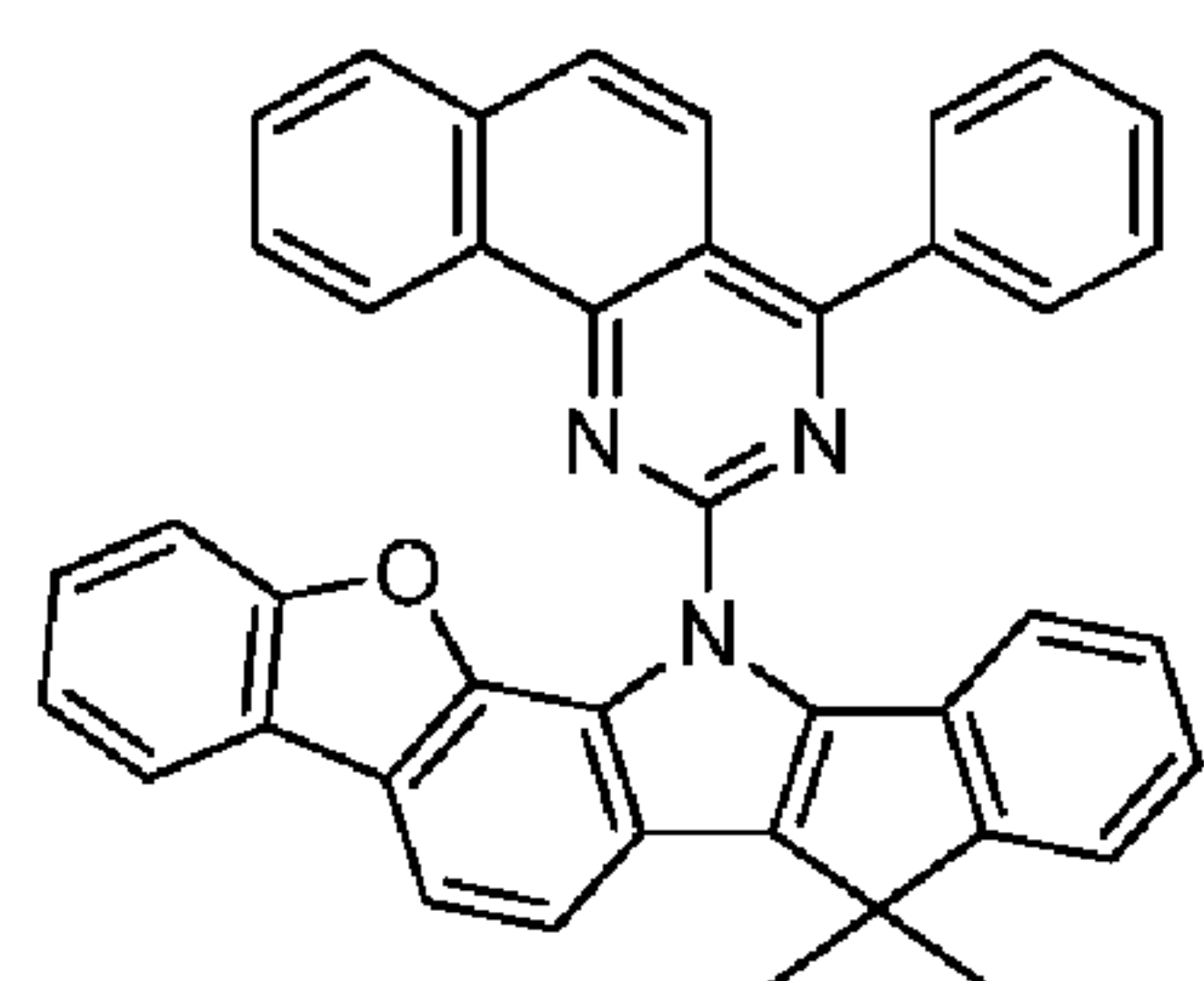
【0240】

<實施例24：化合物2-9>

7,7-二甲基-12-(4-苯基苯并[h]喹啉-2-基)-7,12-二氫苯并呋喃并[3,2-g]茛并[1,2-b]吡啶之合成

將實施例17中之7,7-二甲基-7,12-二氫苯并[4,5]噻吩并 [3,2-g]茚并[1,2-b]吡啶改爲使用7,7-二甲基-7,12-二氫苯并呋喃并[3,2-g]茚并[1,2-b]吡啶，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得7,7-二甲基-12-(4-苯基苯并[h]喹啉-2-基)-7,12-二氫苯并呋喃并[3,2-g]茚并[1,2-b]吡啶(化合物2-9)之粉體3.0g(產率38%)。

【化50】



(2-9) (2a)

【0241】

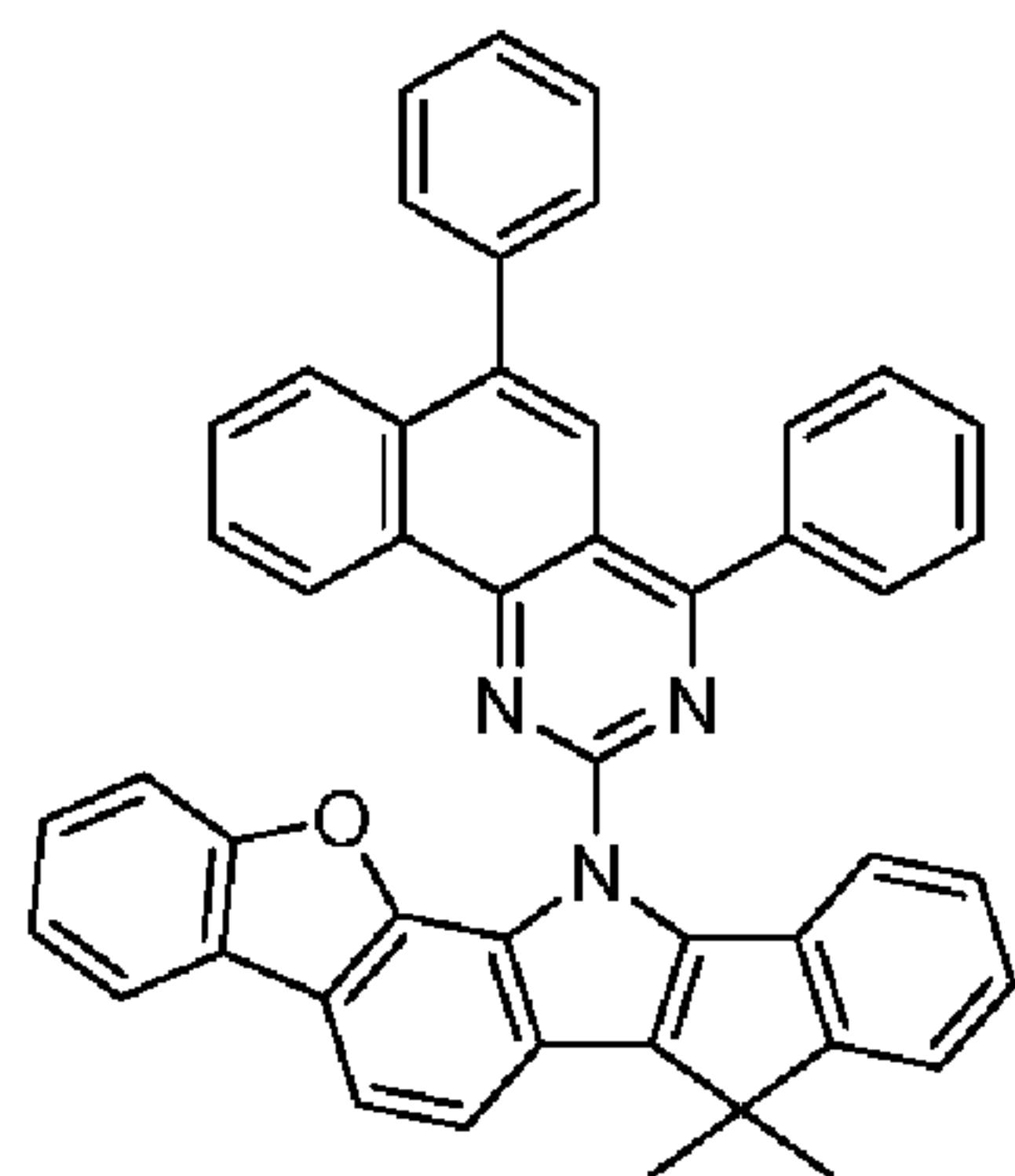
<實施例25：化合物2-10>

12-(4,6-二苯基苯并[h]喹啉-2-基)-7,7-二甲基-7,12-二氫苯并呋喃并[3,2-g]茚并[1,2-b]吡啶之合成

將實施例24中之2-氯-4-苯基苯并[h]喹啉

改爲使用2-氯-4,6-二苯基苯并[h]喹啉，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得12-(4,6-二苯基苯并[h]喹啉-2-基)-7,7-二甲基-7,12-二氫苯并呋喃并[3,2-g]茚并[1,2-b]吡啶(化合物2-10)之粉體3.5g(產率38%)。

【化51】



(2-10) (2a)

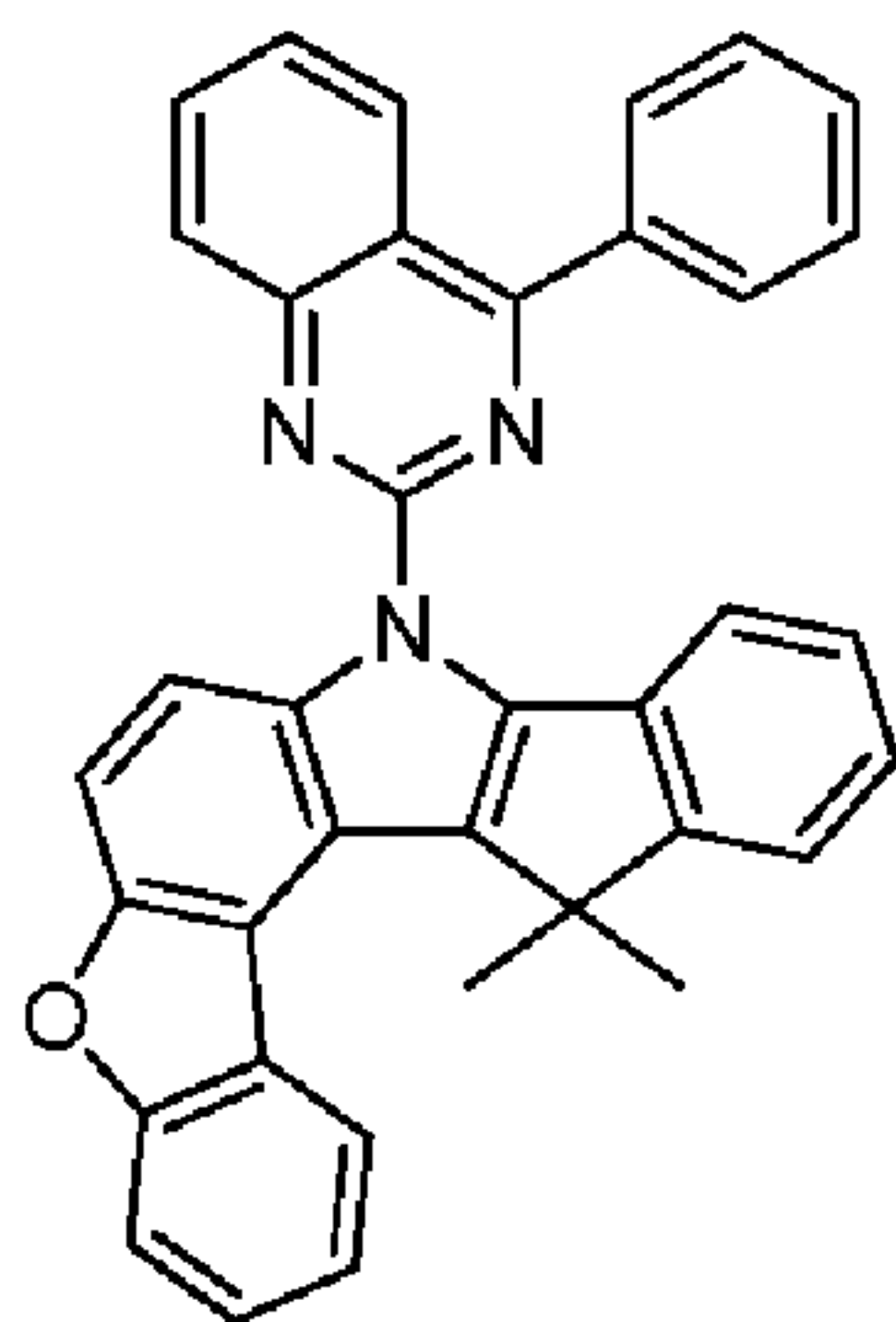
【0242】

<實施例26：化合物2-11>

13,13-二甲基-8-(4-苯基喹唑啉-2-基)-8,13-二氫苯并呋喃并[3,2-e]茚并[1,2-b]呋啉之合成；

將實施例16中之7,7-二甲基-7,12-二氫苯并[4,5]噻吩并 [3,2-g]茚并[1,2-b]呋啉改爲使用13,13-二甲基-8,13-二氫苯并呋喃并[3,2-e]茚并[1,2-b]呋啉，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得13,13-二甲基-8-(4-苯基喹唑啉-2-基)-8,13-二氫苯并呋喃并[3,2-e]茚并[1,2-b]呋啉(化合物2-11)之粉體3.0g(產率38%)。

【化52】



(2-11) (2b)

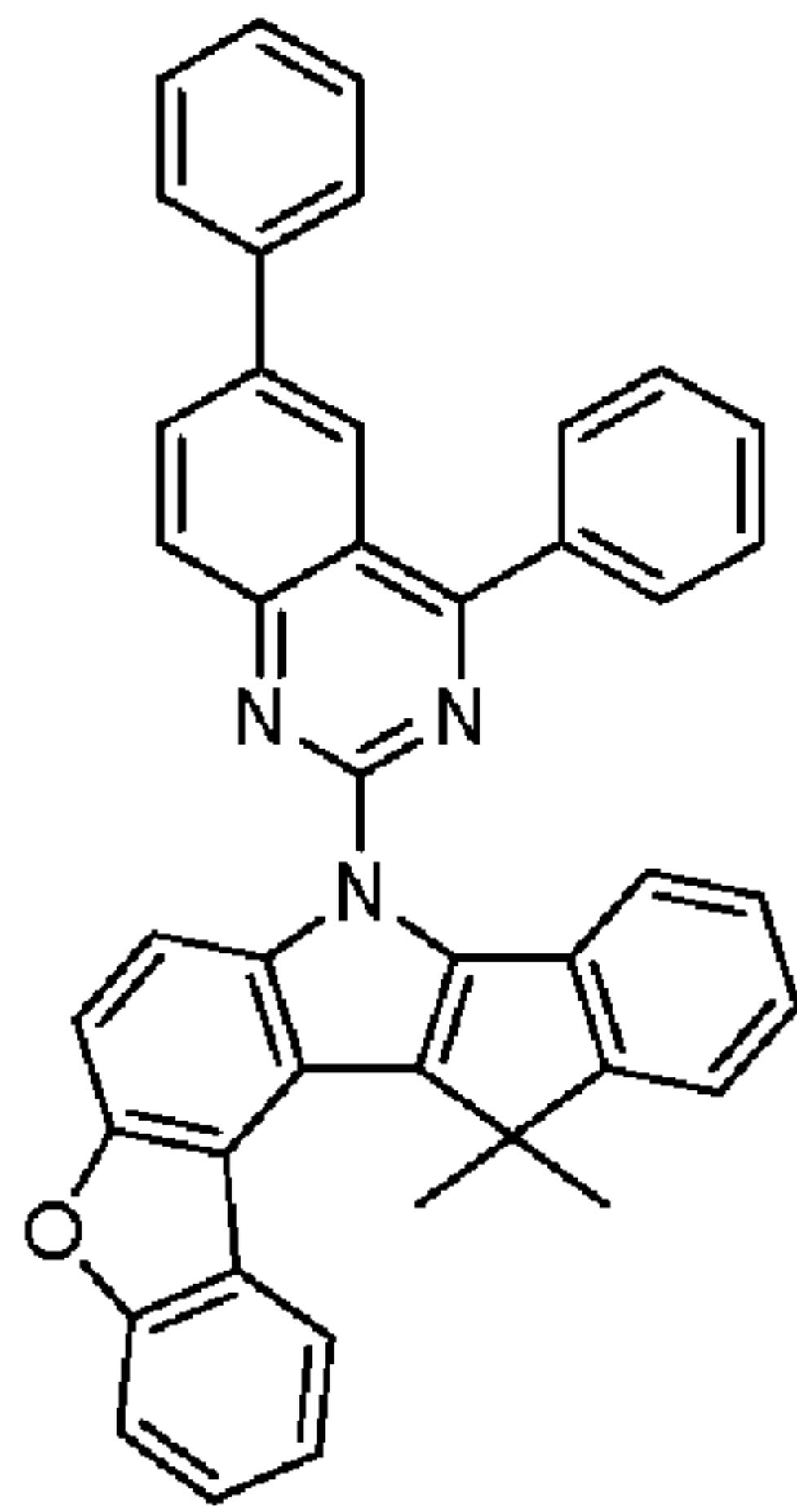
【0243】

<實施例27：化合物2-12>

13,13-二甲基-8-(4,6-二苯基喹唑啉-2-基)-8,13-二氫苯并呋喃并[3,2-e]茛并[1,2-b]吡啶之合成；

將實施例26中之2-氯-4-苯基喹唑啉改爲使用2-氯-4,6-二苯基喹唑啉，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得13,13-二甲基-8-(4,6-二苯基喹唑啉-2-基)-8,13-二氫苯并呋喃并[3,2-e]茛并[1,2-b]吡啶(化合物2-12)之粉體3.2g(產率38%)。

【化53】



(2-12) (2b)

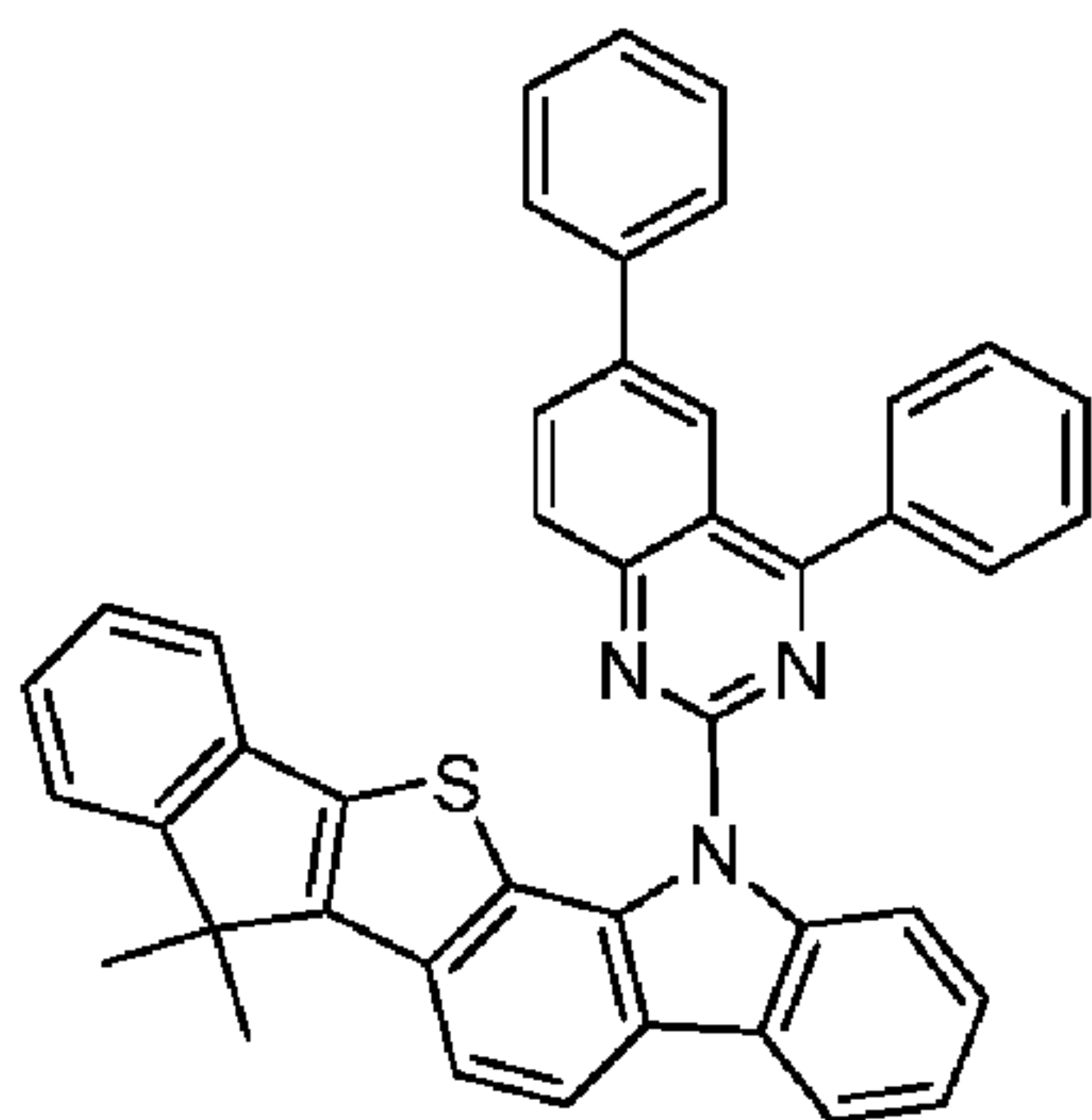
【0244】

<實施例28：化合物3-1>

13-(4,6-二苯基喹唑啉-2-基)-7,7-二甲基-7,13-二氫茛并[2',1'：4,5]噻吩并[2,3-a]吡啶之合成；

將實施例27中之13,13-二甲基-8,13-二氫苯并呋喃并[3,2-e]茛并[1,2-b]吡啶改爲使用7,7-二甲基-7,13-二氫茛并[2',1'：4,5]噻吩并[2,3-a]吡啶，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得13-(4,6-二苯基喹唑啉-2-基)-7,7-二甲基-7,13-二氫茛并[2',1'：4,5]噻吩并[2,3-a]吡啶(化合物3-1)之粉體7.0g(產率38%)。

【化54】



(3-1) (3a-1)

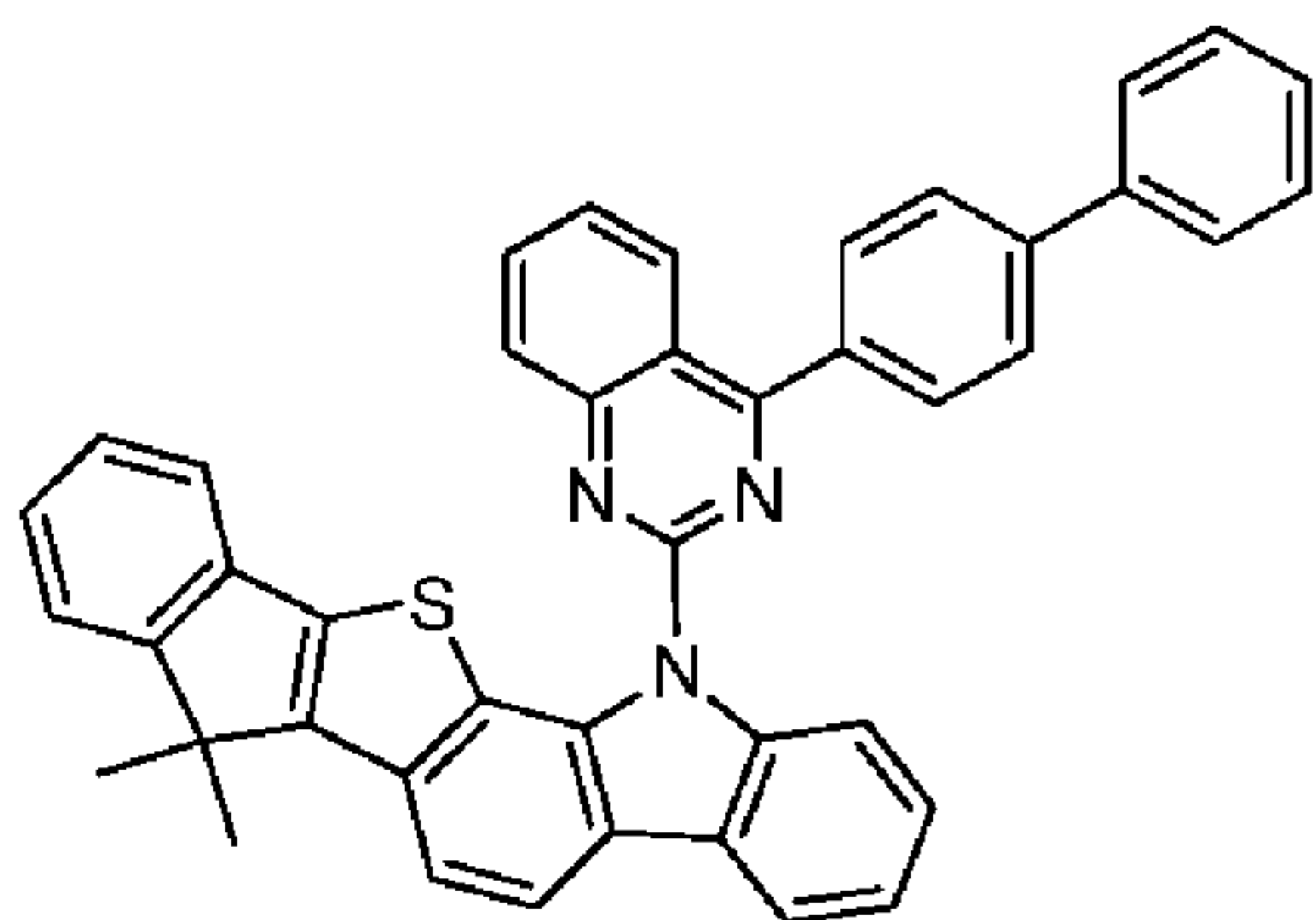
【0245】

<實施例29：化合物3-2>

13-[4-(聯苯-4-基)喹唑啉-2-基]-7,7-二甲基-7,13-二氫茚并[2',1'：4,5]噻吩并[2,3-a]呋唑之合成；

將實施例28中之2-氯-4,6-二苯基喹唑啉改爲使用4-(聯苯-4-基)-2-氯喹唑啉，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得13-[4-(聯苯-4-基)喹唑啉-2-基]-7,7-二甲基-7,13-二氫茚并[2',1'：4,5]噻吩并[2,3-a]呋唑(化合物3-2)之粉體6.7g(產率37%)。

【化55】



(3-2) (3a-1)

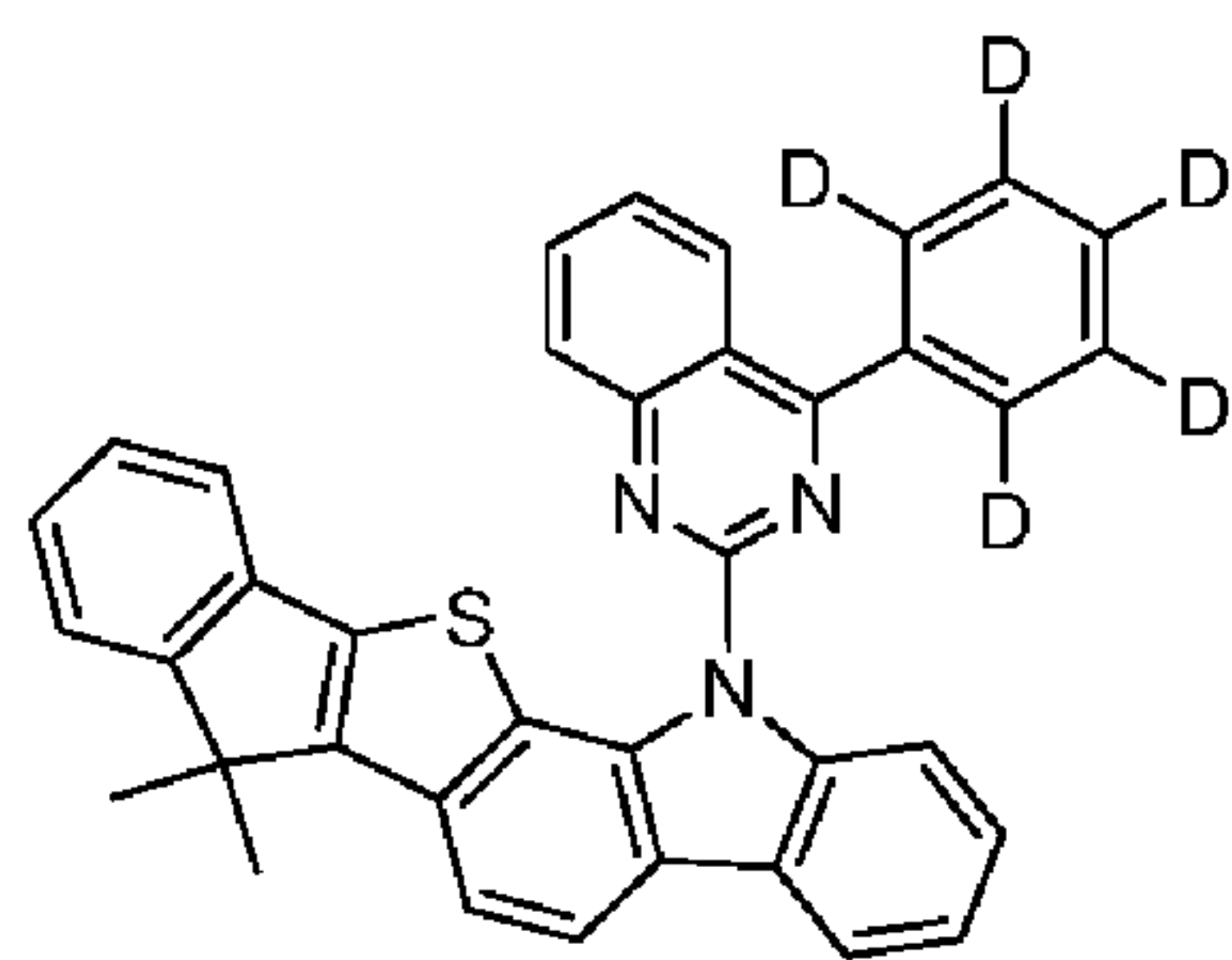
【0246】

<實施例30：化合物3-3>

7,7-二甲基-13-[4-(苯基-d₅)喹唑啉-2-基]-7,13-二氫茚并[2',1'：4,5]噻吩并[2,3-a]呋唑之合成；

將實施例28中之2-氯-4,6-二苯基喹唑啉改爲使用2-氯-4-(苯基-d₅)喹唑啉，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得7,7-二甲基-13-[4-(苯基-d₅)喹唑啉-2-基]-7,13-二氫茚并[2',1':4,5]噻吩并[2,3-a]吡啶(化合物3-3)之粉體8.4g(產率32%)。

【化56】



(3-3) (3a-1)

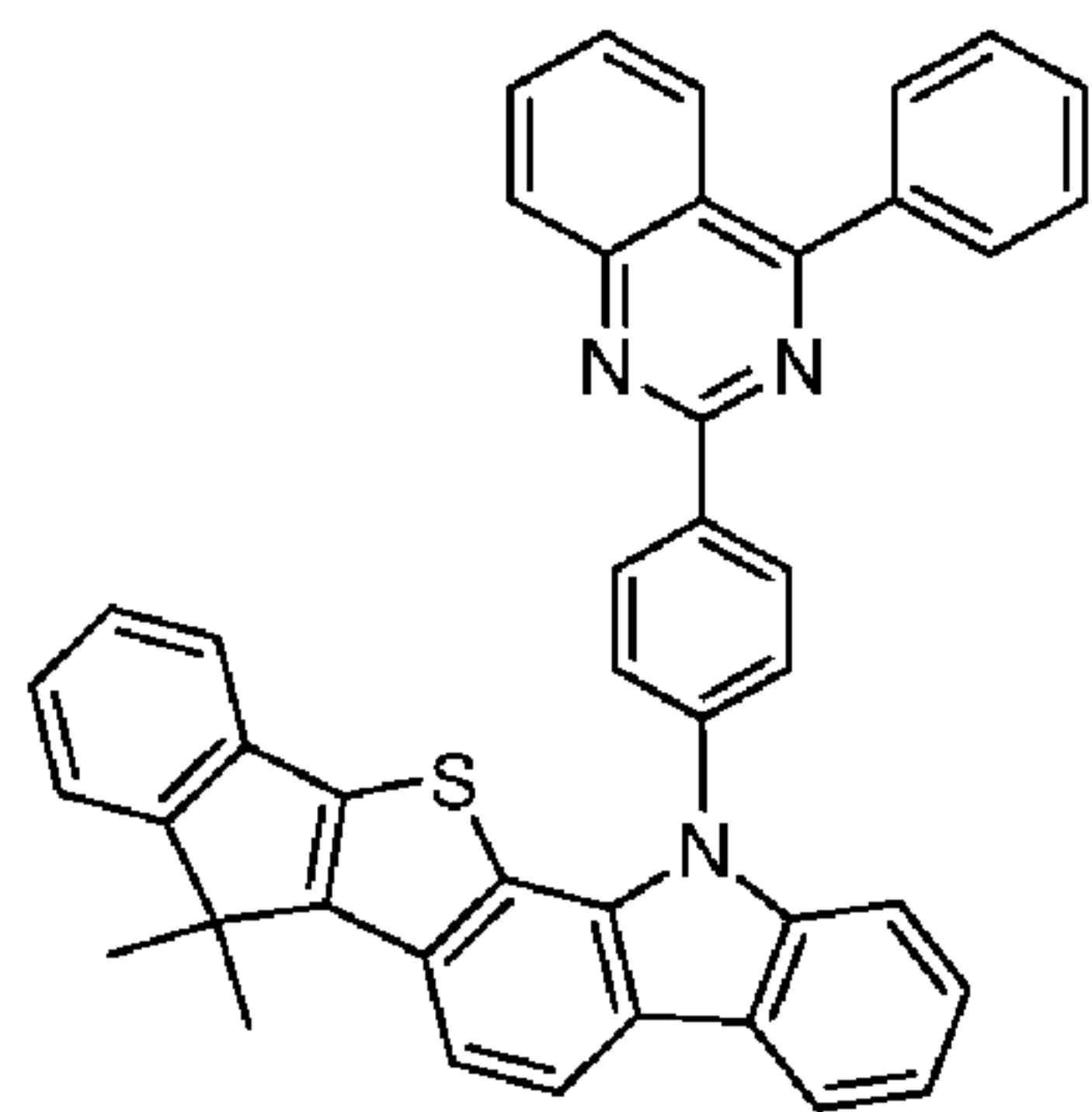
【0247】

<實施例31：化合物3-4>

7,7-二甲基-13-[4-(4-苯基喹唑啉-2-基)苯基]-7,13-二氫茚并[2',1':4,5]噻吩并[2,3-a]吡啶之合成；

將實施例28中之2-氯-4,6-二苯基喹唑啉改爲使用2-(4-溴苯基)-4-苯基喹唑啉，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得7,7-二甲基-13-[4-(4-苯基喹唑啉-2-基)苯基]-7,13-二氫茚并[2',1':4,5]噻吩并[2,3-a]吡啶(化合物3-4)之粉體5.2g(產率28%)。

【化57】



(3-4) (3a-1)

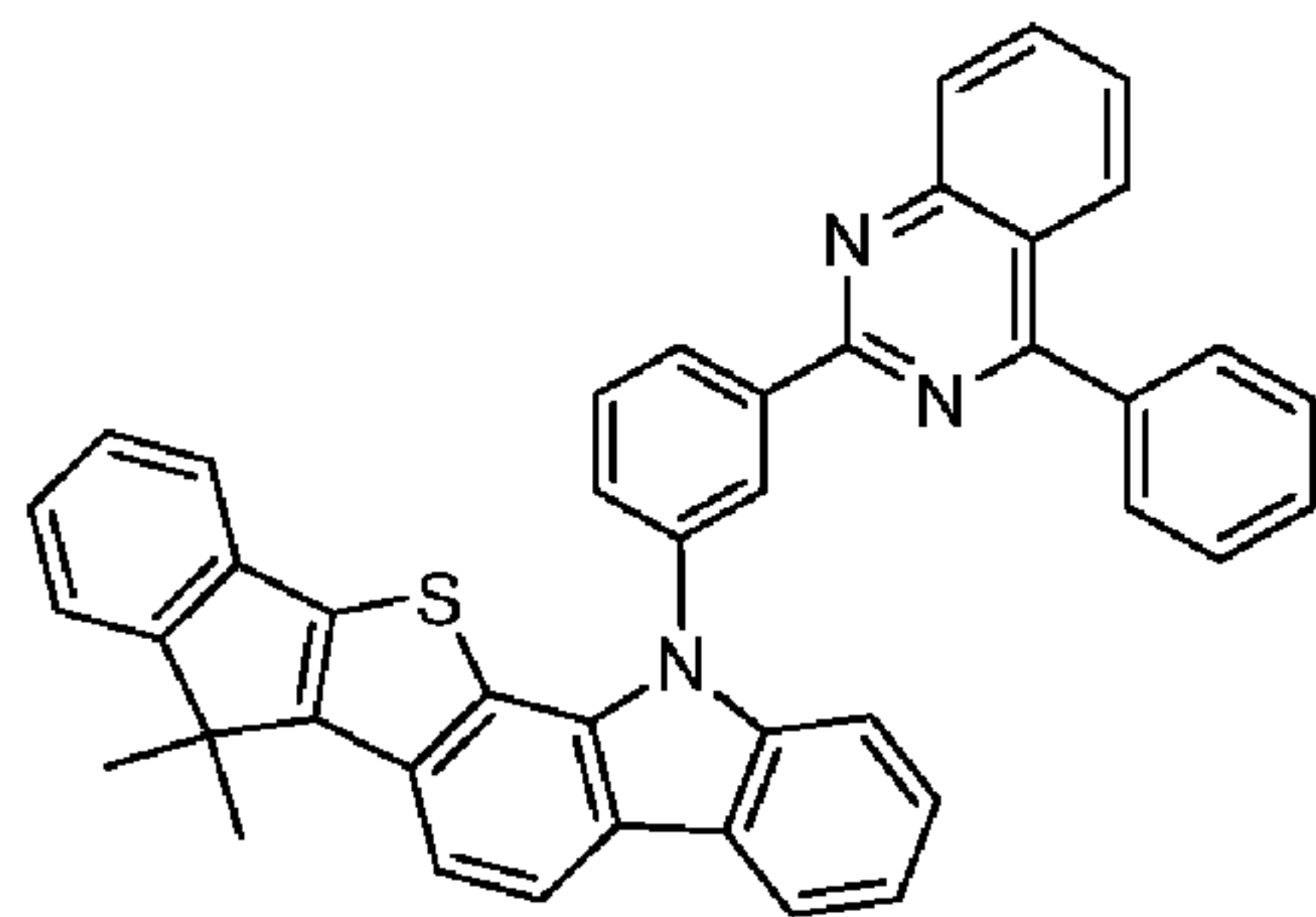
【0248】

<實施例32：化合物3-5>

7,7-二甲基-13-[3-(4-苯基喹啉-2-基)苯基]-7,13-二氫茚并[2',1':4,5]噻吩并[2,3-a]呋喃之合成；

將實施例28中之2-氯-4,6-二苯基喹啉改爲使用2-(3-溴苯基)-4-苯基喹啉，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得7,7-二甲基-13-[3-(4-苯基喹啉-2-基)苯基]-7,13-二氫茚并[2',1':4,5]噻吩并[2,3-a]呋喃(化合物3-5)之粉體8.4g(產率32%)。

【化58】



(3-5) (3a-1)

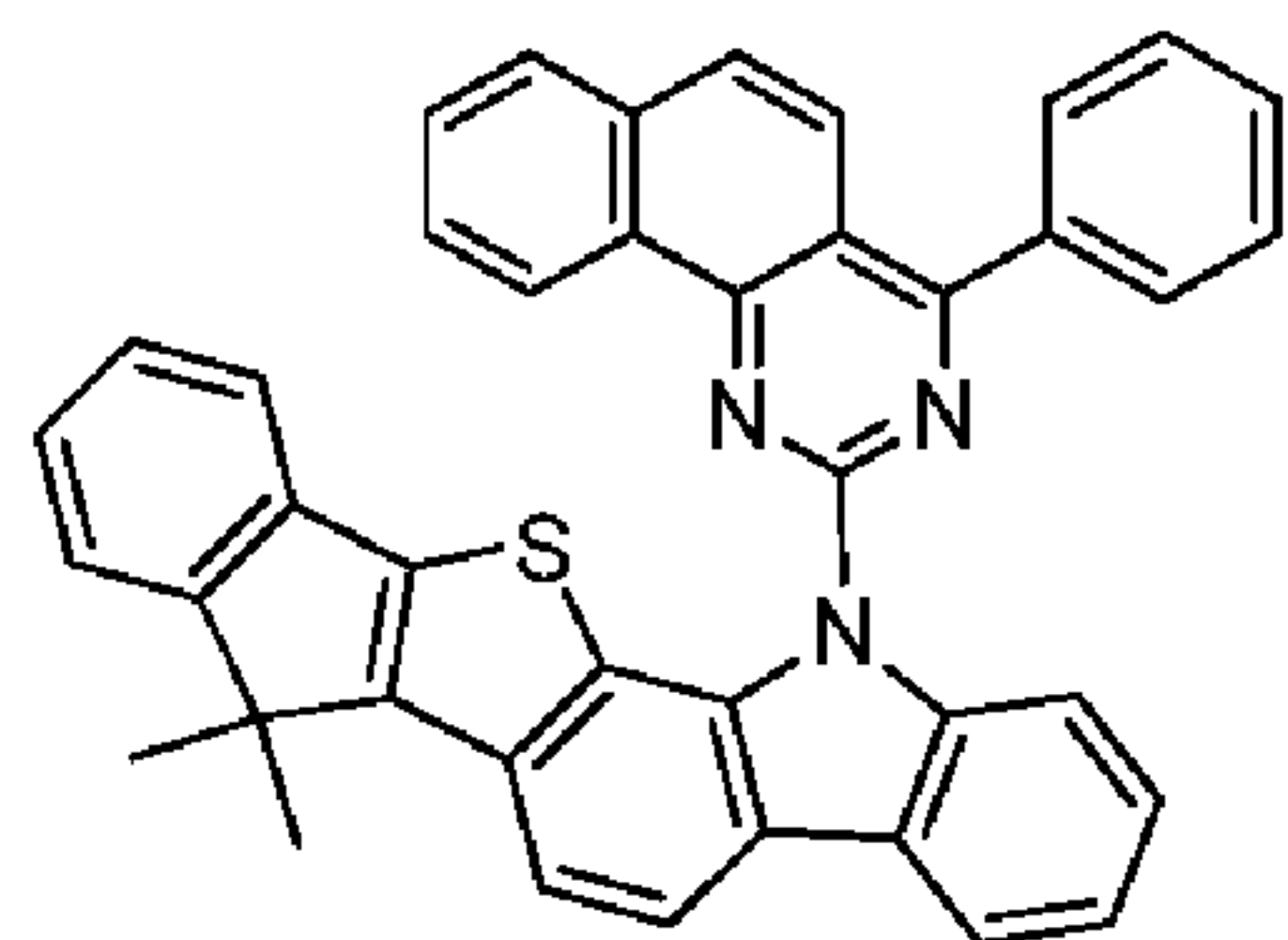
【0249】

<實施例33：化合物3-6>

7,7-二甲基-13-(4-苯基苯并[h]喹啉-2-基)-7,13-二氫茚并[2',1':4,5]噻吩并[2,3-a]呋喃之合成；

將實施例28中之2-氯-4,6-二苯基喹唑啉改爲使用2-氯-4-苯基苯并[h]喹唑啉，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得7,7-二甲基-13-(4-苯基苯并[h]喹唑啉-2-基)-7,13-二氫茚并[2',1':4,5]噻吩并[2,3-a]呋啞(化合物3-6)之粉體8.4g(產率32%)。

【化59】



(3-6) (3a-1)

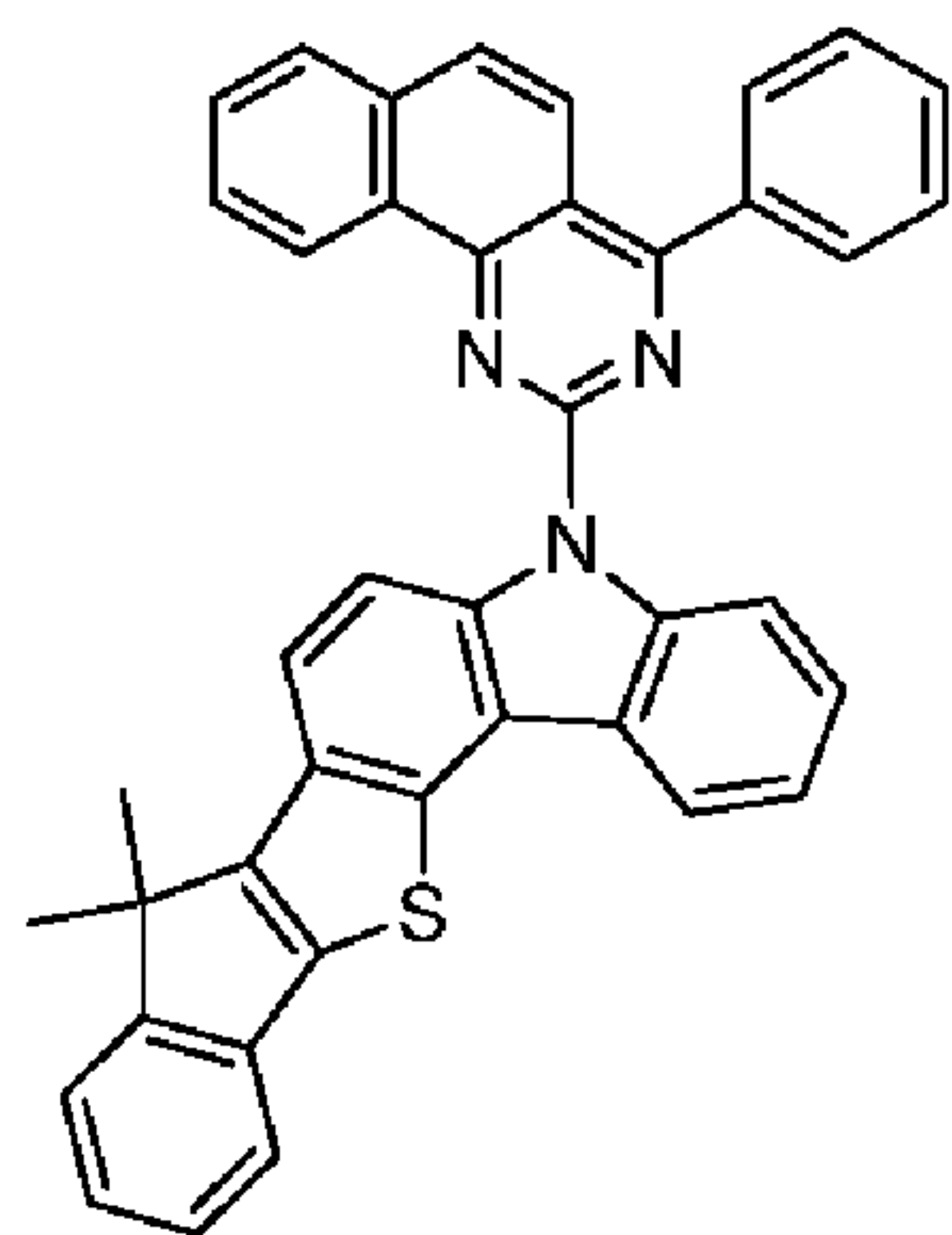
【0250】

<實施例34：化合物3-7>

8,8-二甲基-5-(4-苯基苯并[h]喹唑啉-2-基)-5,8-二氫茚并[2',1':4,5]噻吩并[3,2-c]呋啞之合成；

將實施例33中之7,7-二甲基-7,13-二氫茚并[2',1':4,5]噻吩并[2,3-a]呋啞改爲使用8,8-二甲基-5,8-二氫茚并[2',1':4,5]噻吩并[3,2-c]呋啞，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得8,8-二甲基-5-(4-苯基苯并[h]喹唑啉-2-基)-5,8-二氫茚并[2',1':4,5]噻吩并[3,2-c]呋啞(化合物3-7)之粉體9.3g(產率35%)。

【化60】



(3-7) (3a-3)

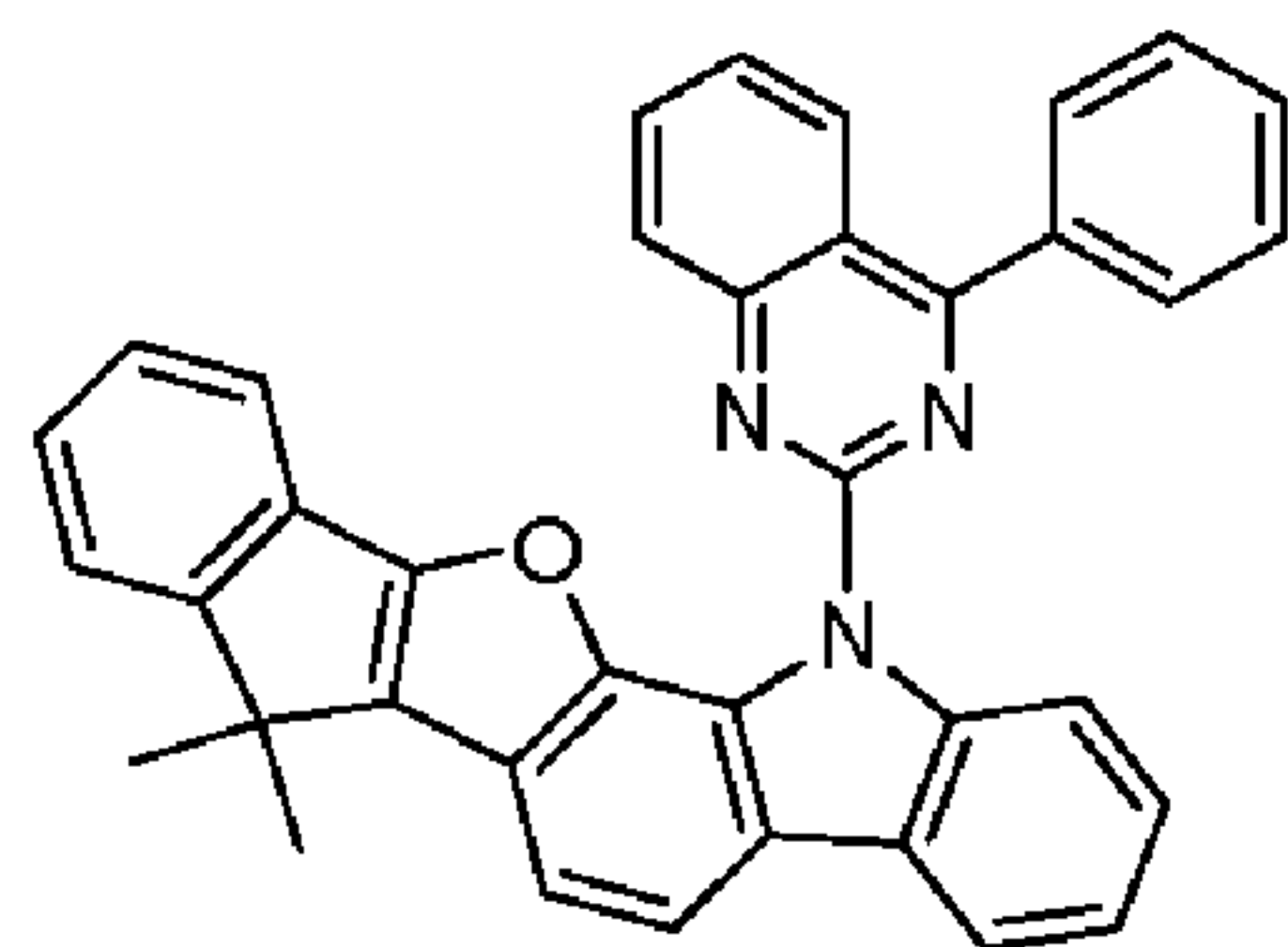
【0251】

<實施例35：化合物3-8>

7,7-二甲基-13-(4-苯基喹唑啉-2-基)-7,13-二氫茛并[2',1'：4,5]呋喃并[2,3-a]呋唑之合成；

將實施例16中之7,7-二甲基-7,12-二氫苯并[4,5]噻吩并 [3,2-g]茛并[1,2-b]呋唑改爲使用7,7-二甲基-7,13-二氫茛并[2',1'：4,5]呋喃并[2,3-a]呋唑，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得7,7-二甲基-13-(4-苯基喹唑啉-2-基)-7,13-二氫茛并[2',1'：4,5]呋喃并[2,3-a]呋唑(化合物3-8)之粉體6.2g(產率32%)。

【化61】



(3-8) (3a-1)

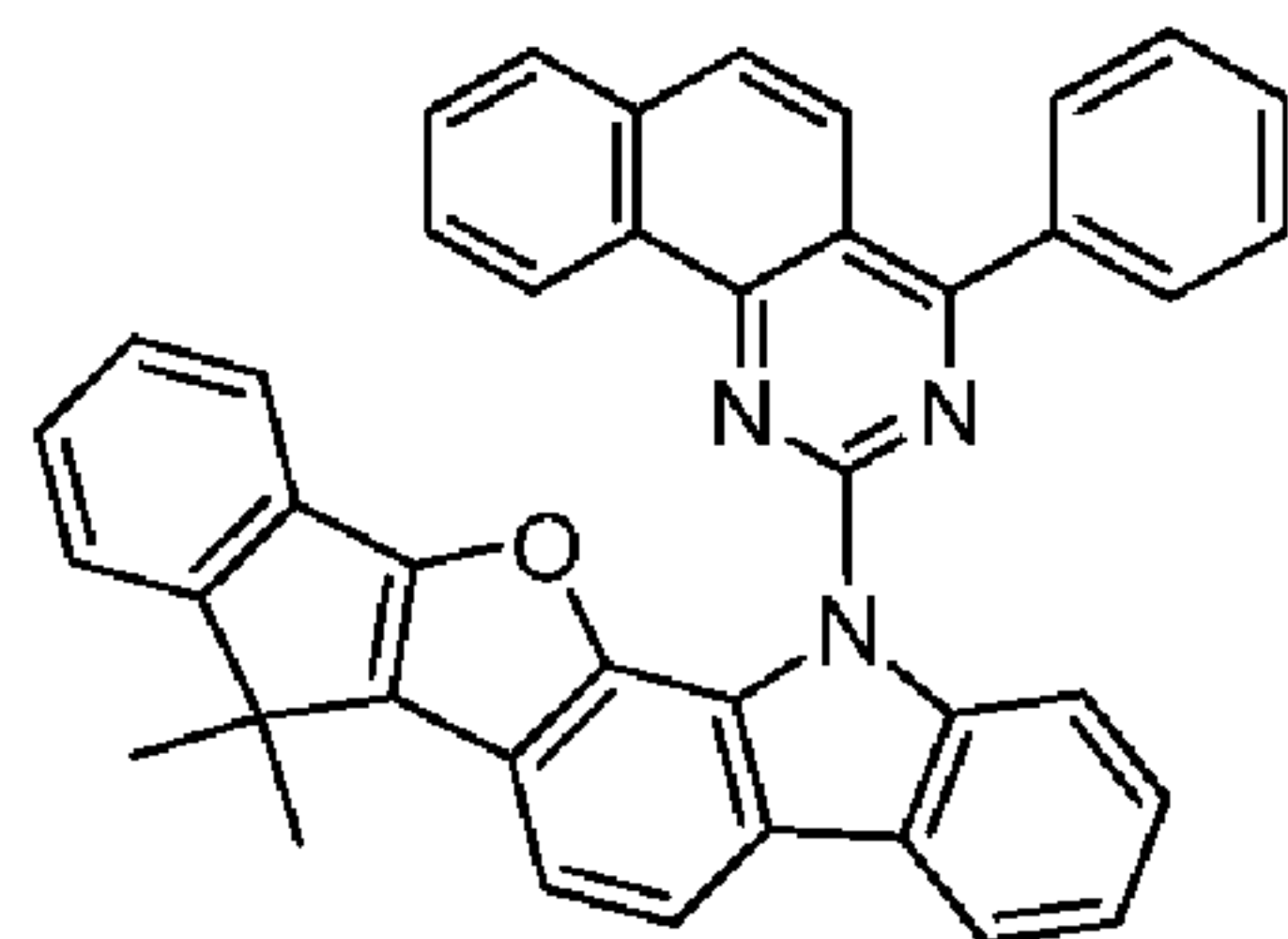
【0252】

<實施例36：化合物3-9>

7,7-二甲基-13-(4-苯基茛并[h]喹唑啉-2-基)-7,13-二氫茛并[2',1'：4,5]呋喃并[2,3-a]呋唑之合成；

實施例35中之2-氯-4-苯基喹啉改爲使用2-氯-4-苯基苯并[h]喹啉，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得7,7-二甲基-13-(4-苯基苯并[h]喹啉-2-基)-7,13-二氫茚并[2',1':4,5]呋喃并[2,3-a]吡啶(化合物3-9)之粉體8.6g(產率30%)。

【化62】



(3-9) (3a-1)

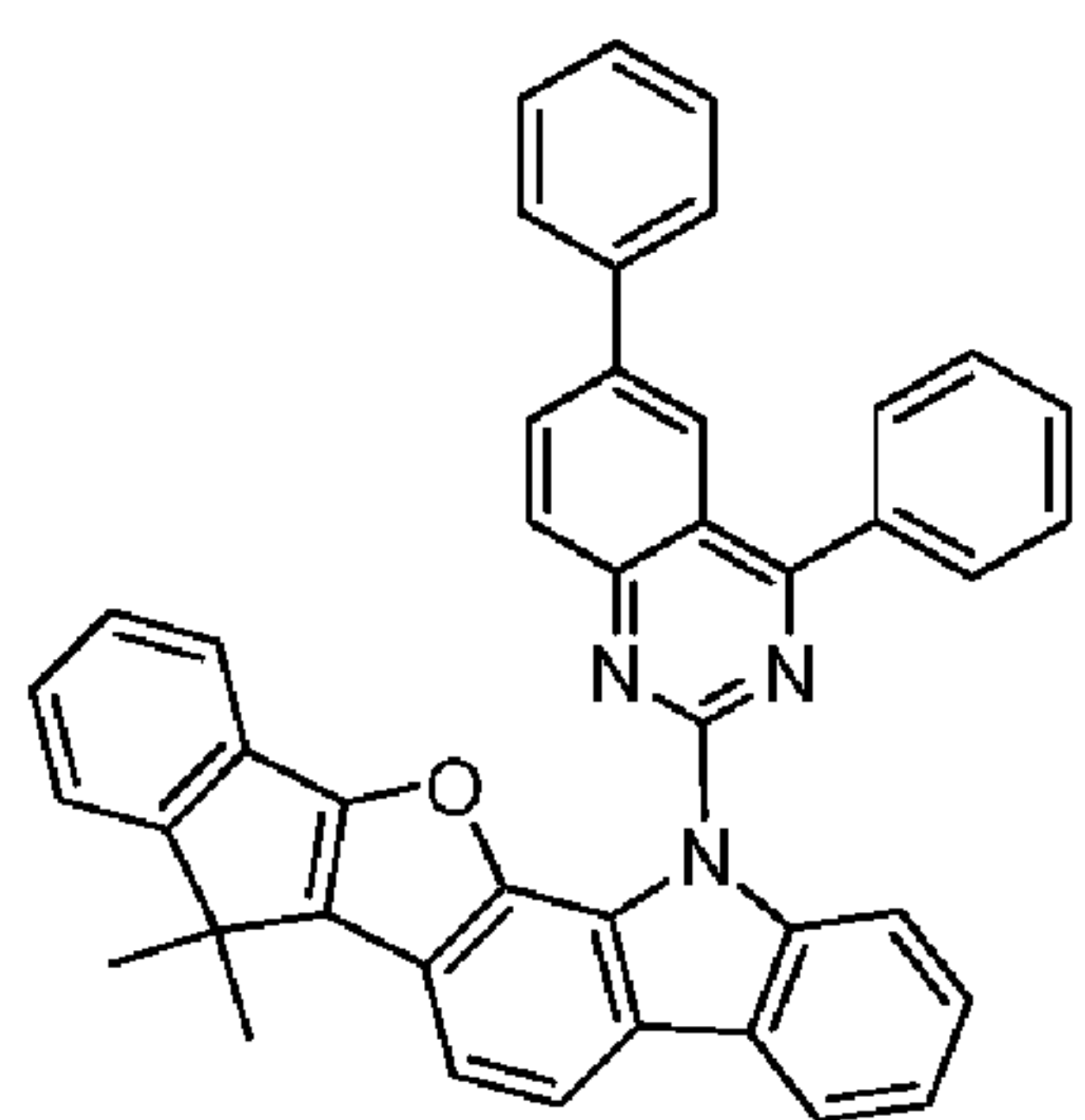
【0253】

<實施例37：化合物3-10>

13-(4,6-二苯基喹啉-2-基)-7,7-二甲基-7,13-二氫茚并[2',1':4,5]呋喃并[2,3-a]吡啶之合成；

實施例35中之2-氯-4-苯基喹啉改爲使用2-氯-4,6-二苯基喹啉，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得13-(4,6-二苯基喹啉-2-基)-7,7-二甲基-7,13-二氫茚并[2',1':4,5]呋喃并[2,3-a]吡啶(化合物3-10)之粉體7.2g(產率29%)。

【化63】



(3-10) (3a-1)

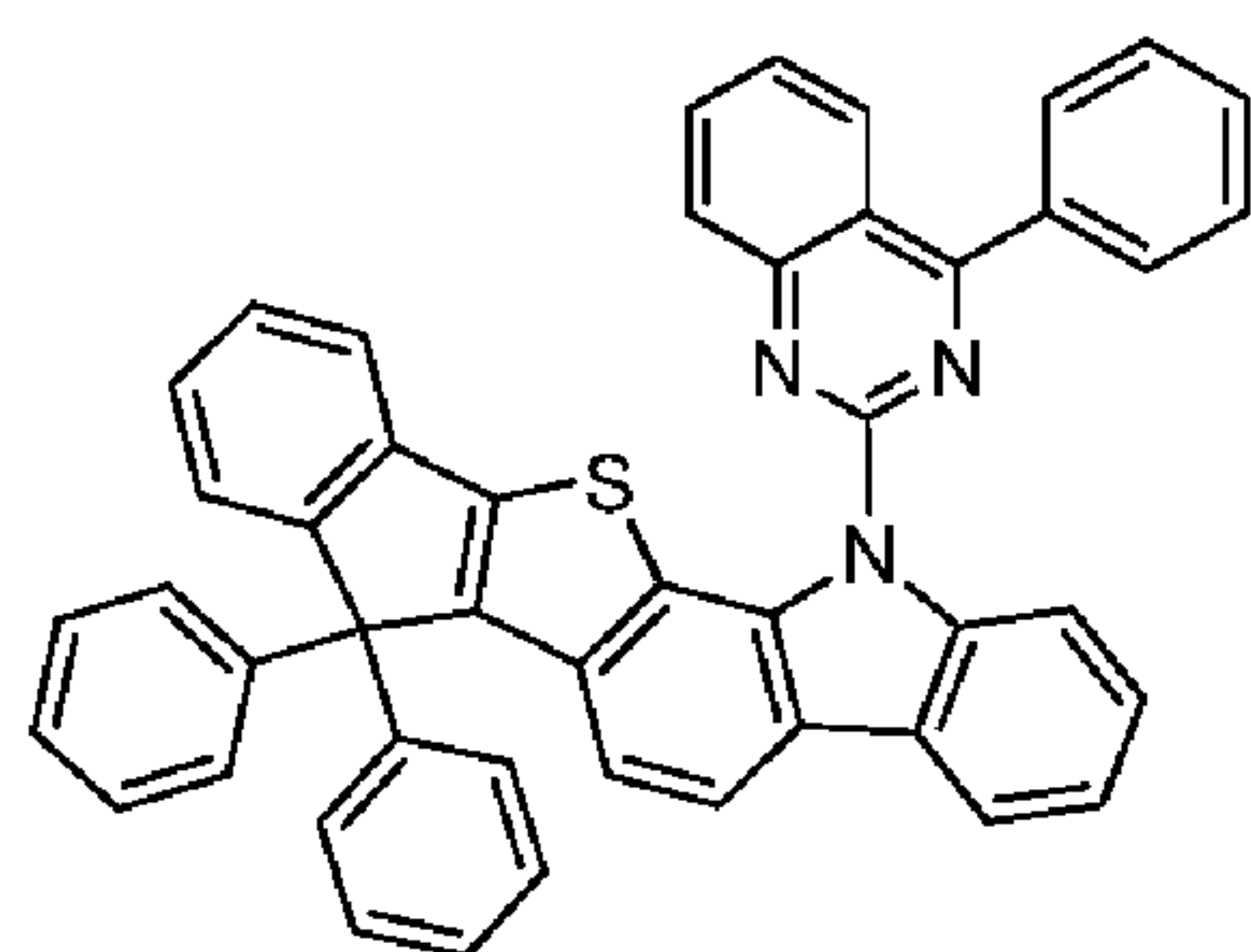
【0254】

<實施例38：化合物3-11>

7,7-二苯基-13-(4-苯基喹唑啉-2-基)-7,13-二氫茚并[2',1':4,5]噻吩并[2,3-a]呋唑之合成；

實施例16中之7,7-二甲基-7,12-二氫苯并[4,5]噻吩并 [3,2-g]茚并[1,2-b]呋唑改爲使用7,7-二苯基-7,13-二氫茚并[2',1':4,5]噻吩并[2,3-a]呋唑，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得7,7-二苯基-13-(4-苯基喹唑啉-2-基)-7,13-二氫茚并[2',1':4,5]噻吩并[2,3-a]呋唑(化合物3-11)之粉體6.7g(產率37%)。

【化64】



(3-11) (3a-4)

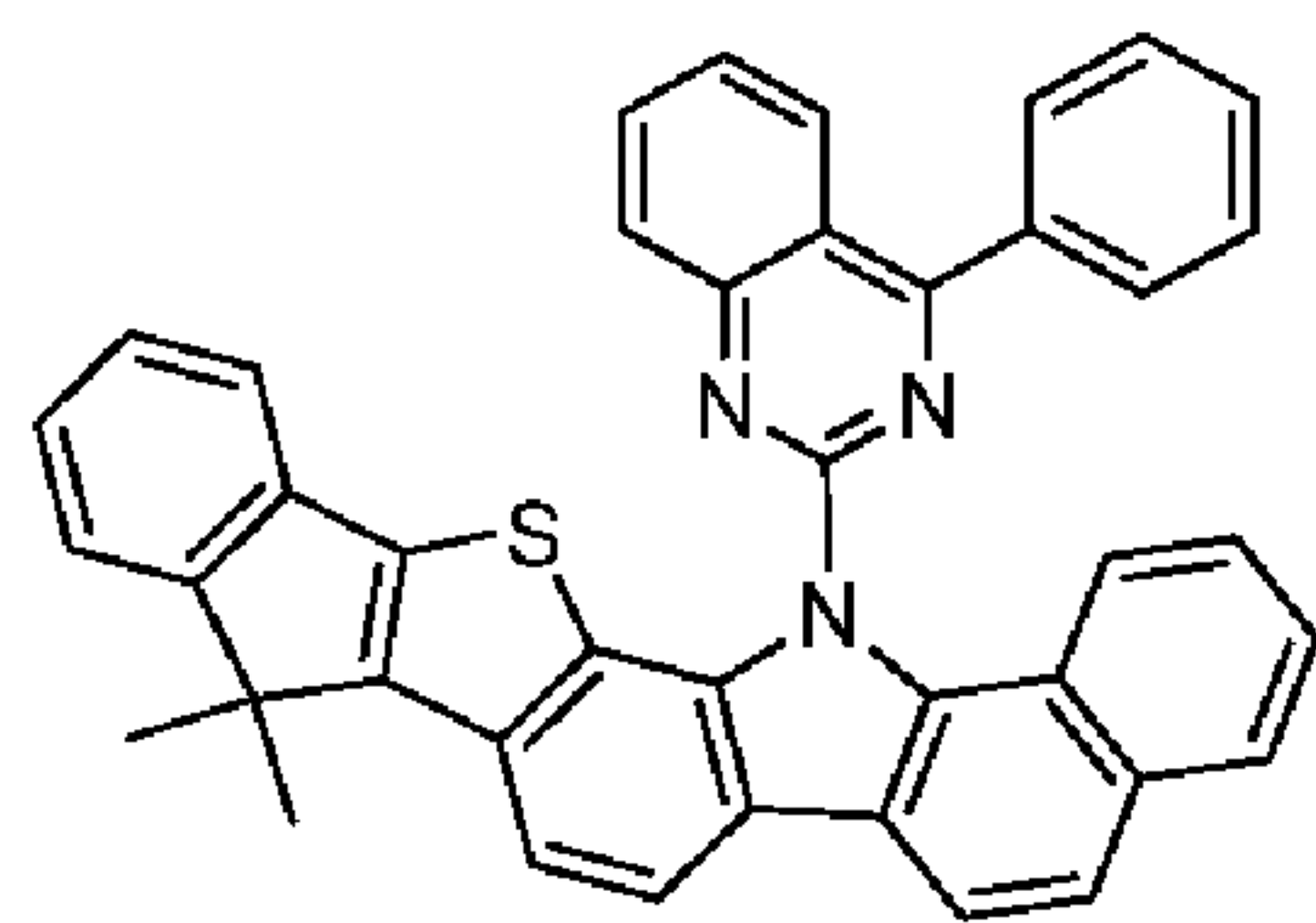
【0255】

<實施例39：化合物3-12>

9,9-二甲基-15-(4-苯基喹唑啉-2-基)-9,15-二氫苯并[a]茚并[2',1':4,5]噻吩并[3,2-i]呋唑之合成；

實施例16中之7,7-二甲基-7,12-二氫苯并[4,5]噻吩并 [3,2-g]茚并[1,2-b]呋唑改爲使用、9,9-二甲基-9,15-二氫苯并[a]茚并[2',1':4,5]噻吩并[3,2-i]呋唑，依同樣條件實施反應。其結果獲得9,9-二甲基-15-(4-苯基喹唑啉-2-基)-9,15-二氫苯并[a]茚并[2',1':4,5]噻吩并[3,2-i]呋唑(化合物3-12)之粉體4.8g(產率42%)。

【化65】



(3-12) (3a-1)

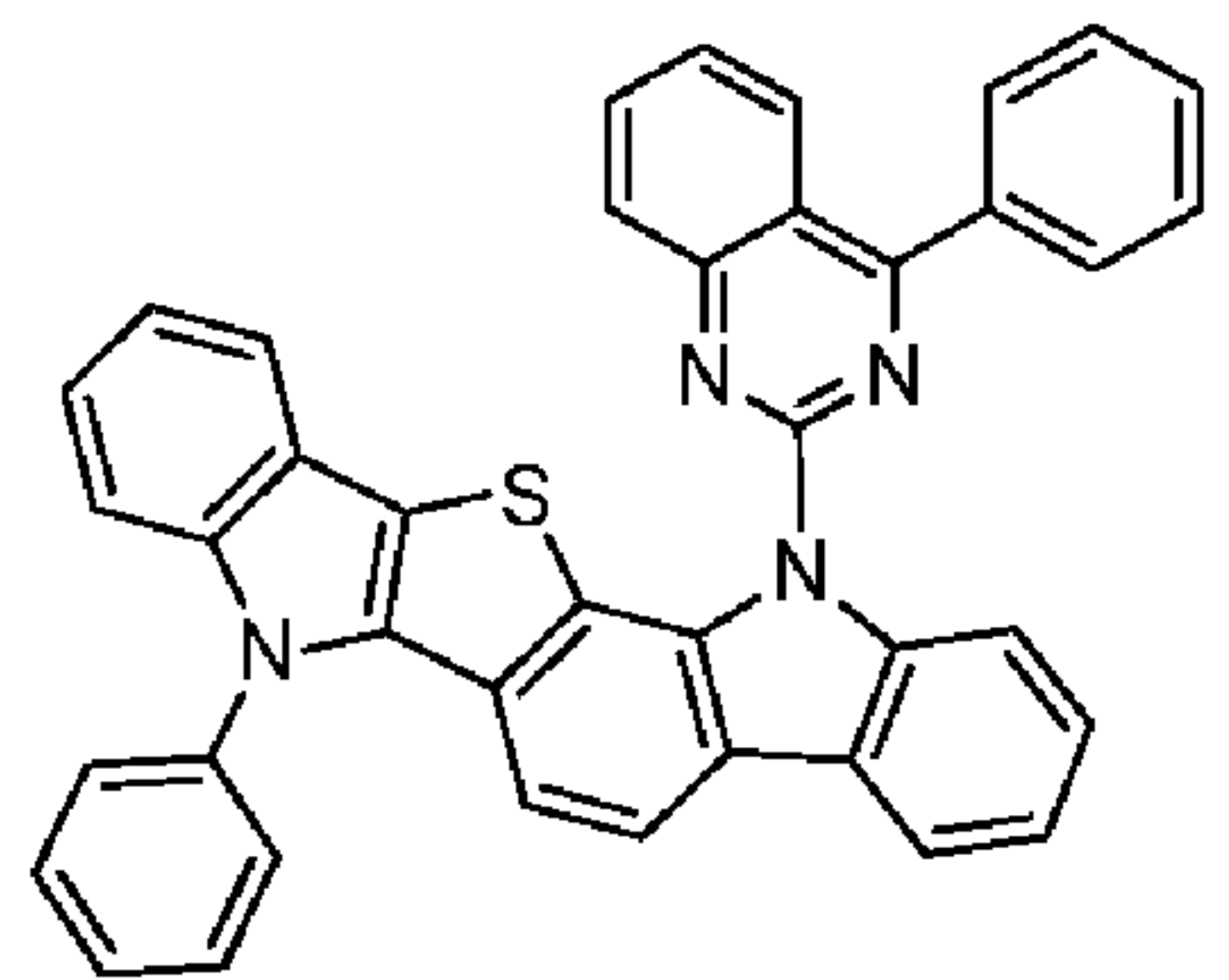
【0256】

<實施例40：化合物3-13>

7-苯基-13-(4-苯基喹啉-2-基)-7,13-二氫吡啶并[2',3' : 4,5]噻吩并[2,3-a]吡啶之合成；

實施例16中之7,7-二甲基-7,12-二氫苯并[4,5]噻吩并 [3,2-g]茚并[1,2-b]吡啶改爲使用7-苯基-7,13-二氫吡啶并[2',3' : 4,5]噻吩并[2,3-a]吡啶，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得7-苯基-13-(4-苯基喹啉-2-基)-7,13-二氫吡啶并[2',3' : 4,5]噻吩并[2,3-a]吡啶(化合物3-13)之粉體4.3g(產率43%)。

【化66】



(3-13) (3b-1)

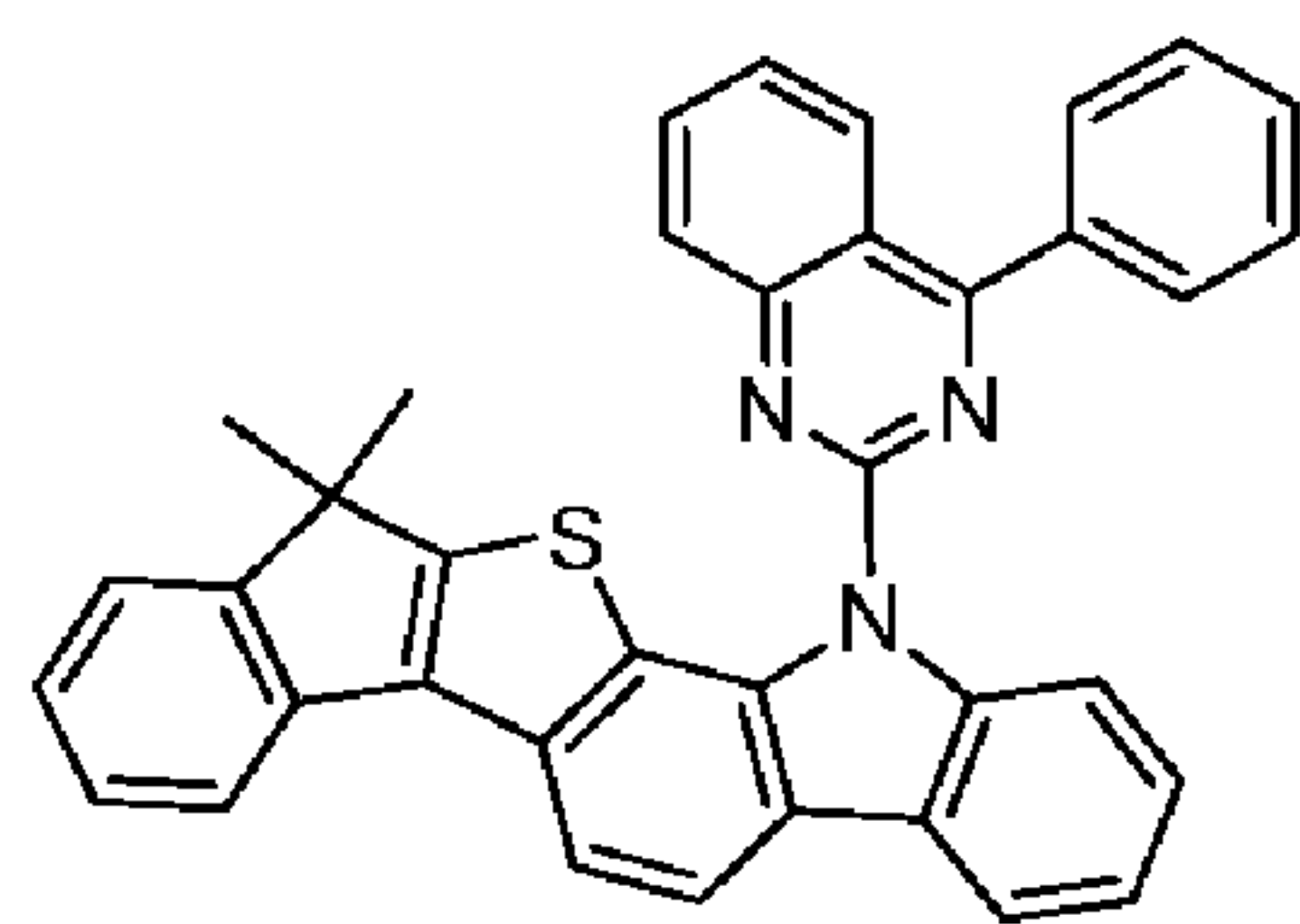
【0257】

<實施例41：化合物3-14>

12,12-二甲基-1-(4-苯基喹唑啉-2-基)-1,12-二氫茚并[1',2' : 4,5]噻吩并[2,3-a]呋唑之合成；

實施例16中之7,7-二甲基-7,12-二氫苯并[4,5]噻吩并[3,2-g]茚并[1,2-b]呋唑改爲使用12,12-二甲基-1,12-二氫茚并[1',2' : 4,5]噻吩并[2,3-a]呋唑，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得12,12-二甲基-1-(4-苯基喹唑啉-2-基)-1,12-二氫茚并[1',2' : 4,5]噻吩并[2,3-a]呋唑(化合物3-14)之粉體6.3g(產率44%)。

【化67】



(3-14) (3a-2)

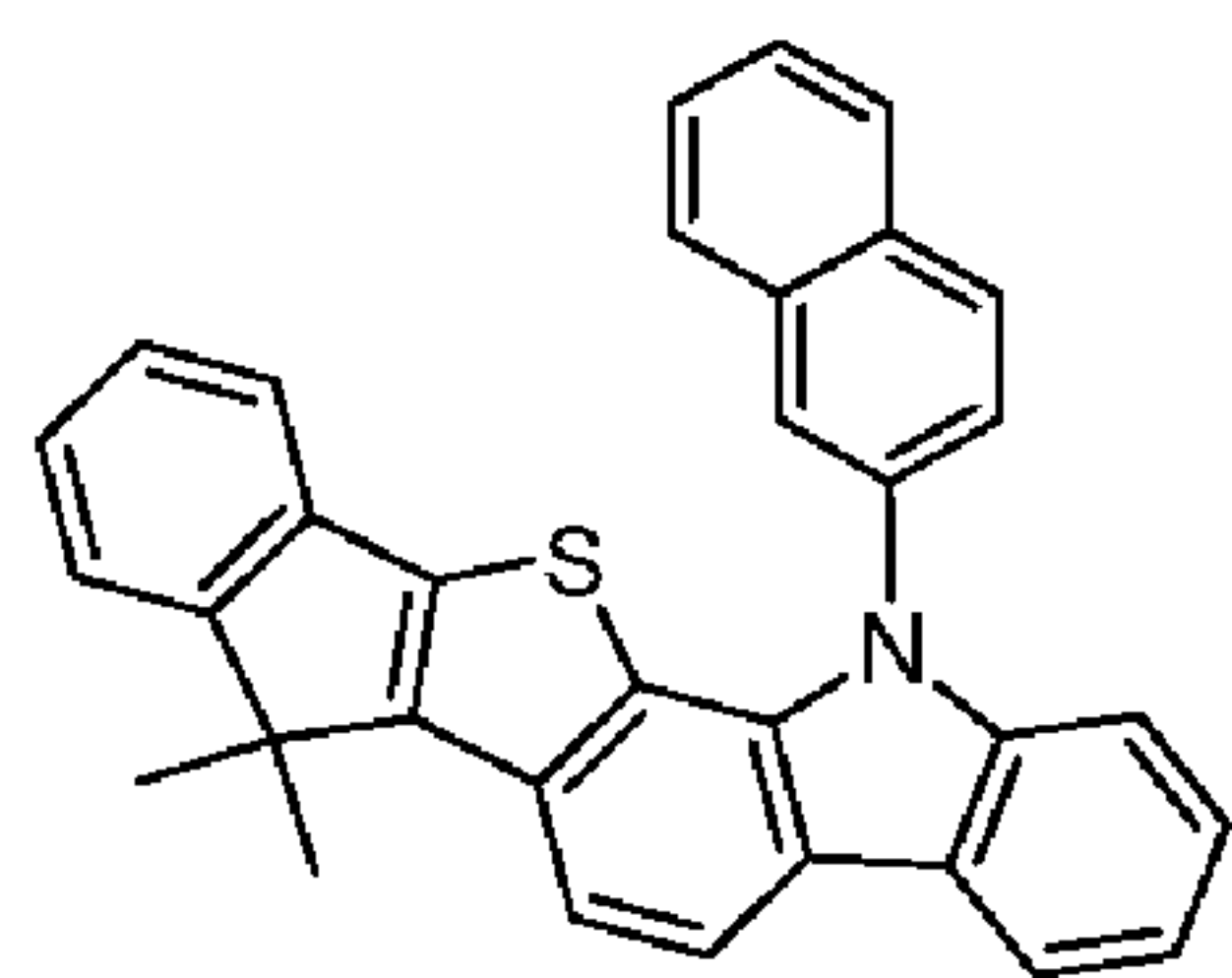
【0258】

<實施例42：化合物3-15>

7,7-二甲基-13-(萘-2-基)-7,13-二氫茚并[2',1' : 4,5]噻吩并[2,3-a]呋唑之合成；

實施例28中之2-氯-4,6-二苯基喹唑啉改爲使用2-溴萘，除此以外以同樣的條件進行反應。其結果獲得7,7-二甲基-13-(萘-2-基)-7,13-二氫茚并[2',1' : 4,5]噻吩并[2,3-a]呋唑(化合物3-15)之粉體5.4g(產率47%)。

【化68】



(3-15) (3a-1)

【0259】

<實施例43>

有機EL元件，如圖1所示，係於已在玻璃基板1上預先形成了作為透明陽極2之ITO電極後，於其上按順序蒸鍍電洞注入層3、第1電洞輸送層5a、第2電洞輸送層5b、發光層6、電子輸送層7、電子注入層8、陰極(鋁電極)9而製作。

【0260】

具體而言，將已成膜膜厚150nm之ITO之玻璃基板1於異丙醇中進行20分鐘超音波洗滌後，在已加熱到200℃之加熱板上使其乾燥10分鐘。之後進行UV臭氧處理15分鐘後，將此附ITO之玻璃基板安裝在真空蒸鍍機內，減壓到0.001Pa以下。

然後，以被覆透明陽極2之方式，將下列結構式之HIM-1成膜膜厚5nm以作為電洞注入層3。

在此電洞注入層3之上將下列結構式表示之三芳胺衍生物(6-1)形成膜厚60nm以作為第1電洞輸送層5a。該三芳胺衍生物於分子中具有2個三苯胺結構。

於此第1電洞輸送層5a之上將實施例1之化合物(1-5)形成膜厚5nm以作為第2電洞輸送層5b。

在此第2電洞輸送層5b之上，將下列結構式之化合物EMD-1與實施例19之化合物(2-4)以蒸鍍速度比為EMD-1：化合物(2-4)=5：95之蒸鍍速度進行二元蒸鍍，形成膜厚20nm以作為發光層6。

在此發光層6之上，將下列結構式之苯并三唑衍生物(4-1)與下列結構式之ETM-1以蒸鍍速度比成為苯并三唑衍生物(4-1)：ETM-1=50：50之蒸鍍速度進行二元蒸鍍成為膜厚30nm，以作為電子輸送層7。

在此電子輸送層7之上，將氟化鋰成膜膜厚1nm以作為電子注入層8。

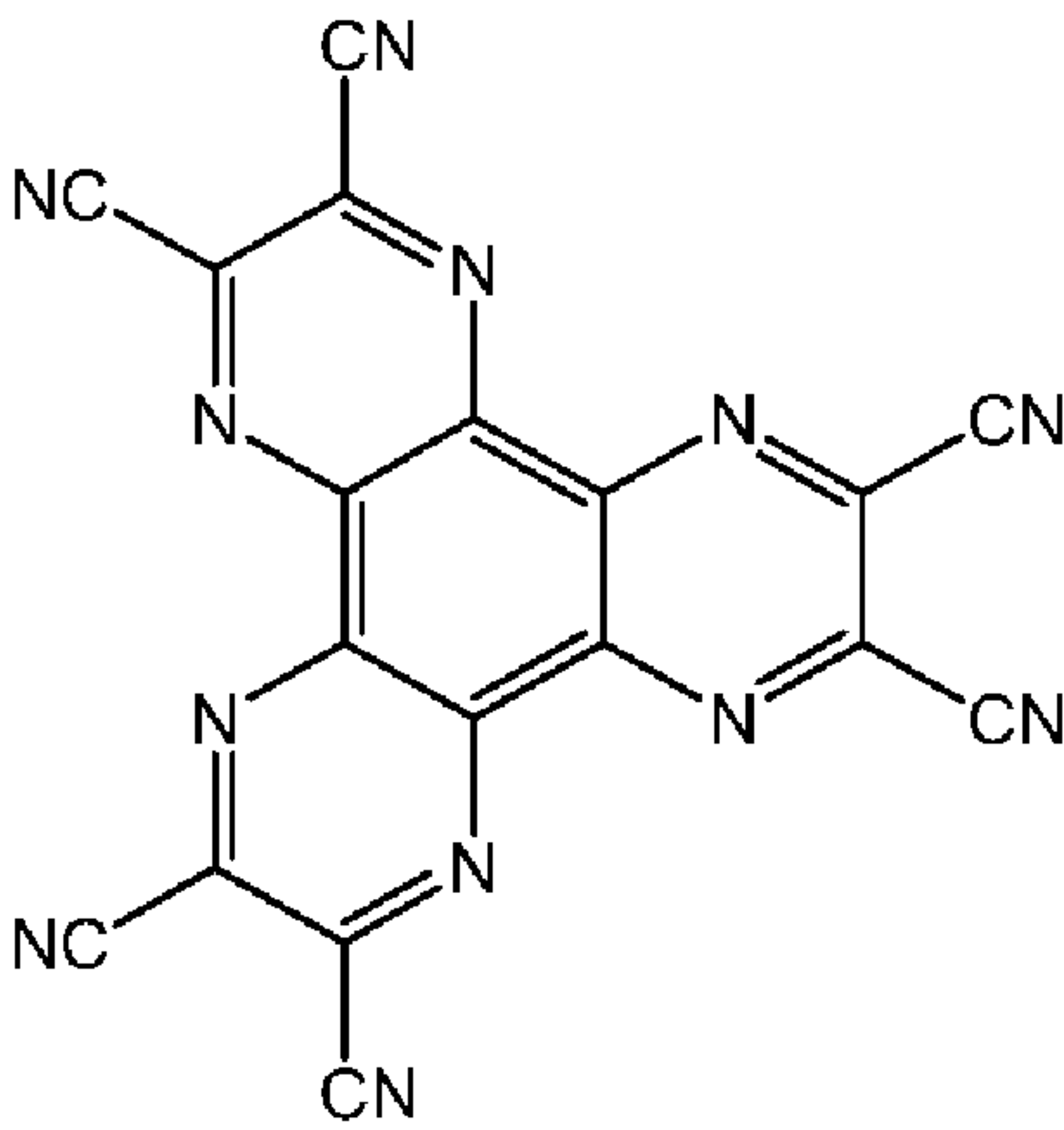
最後蒸鍍鋁100nm而形成陰極9。

針對製得之有機EL元件，測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。

測定結果示於表1。

【0261】

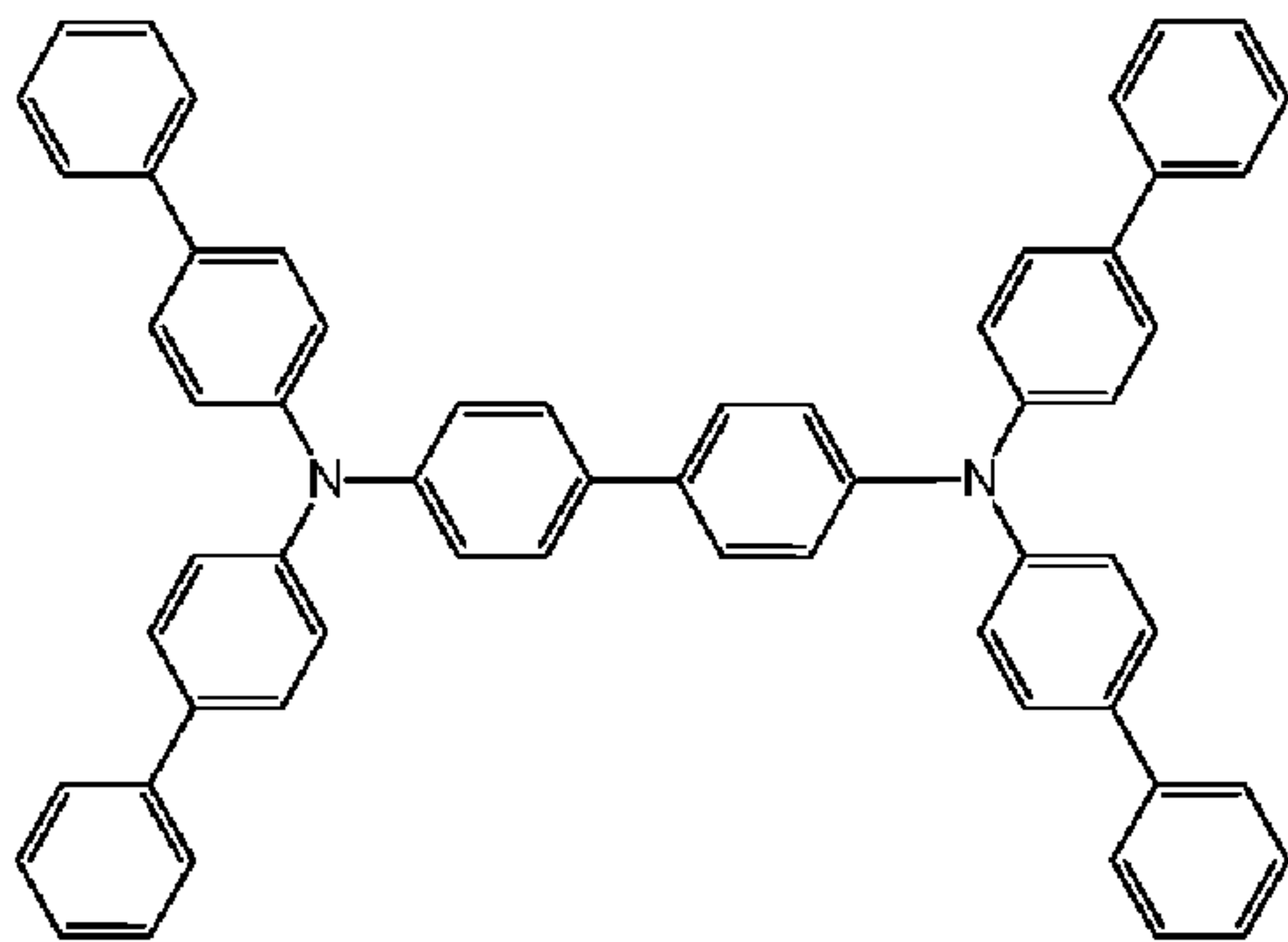
【化69】



(HIM-1)

【0262】

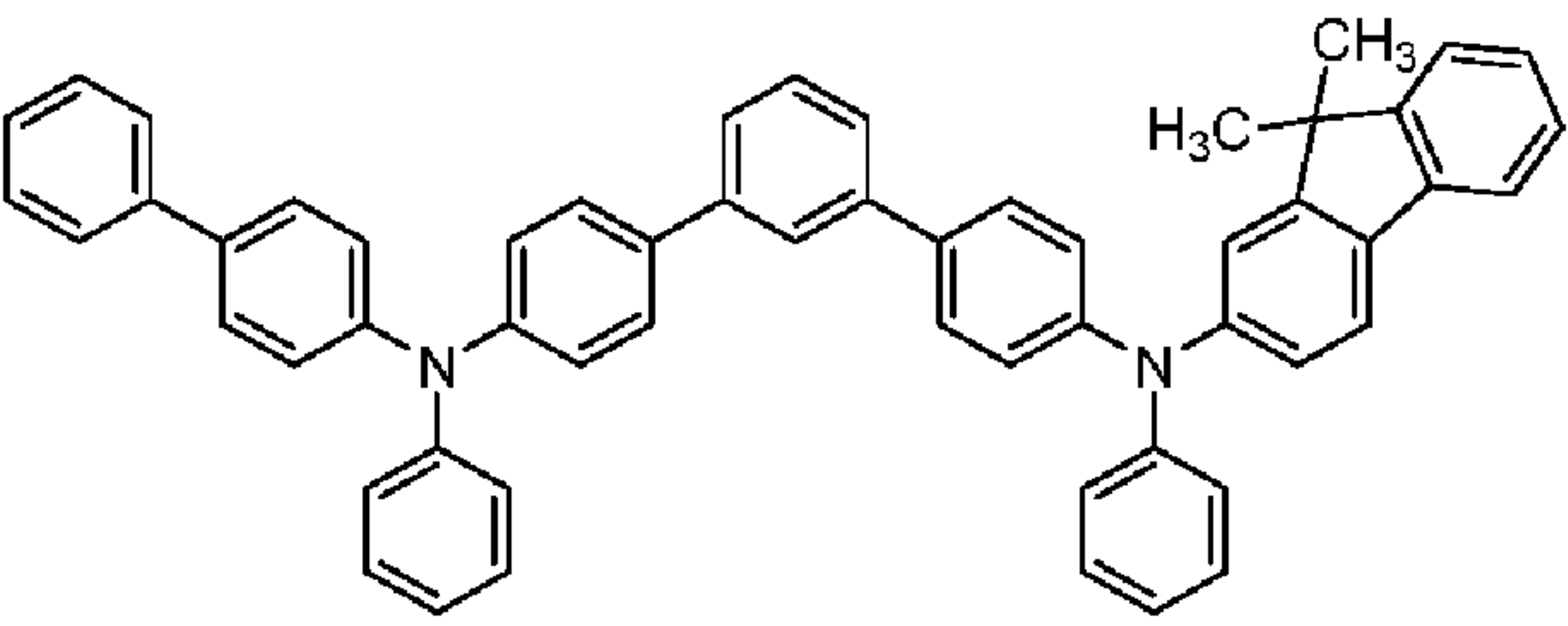
【化70】



(6-1)

【0263】

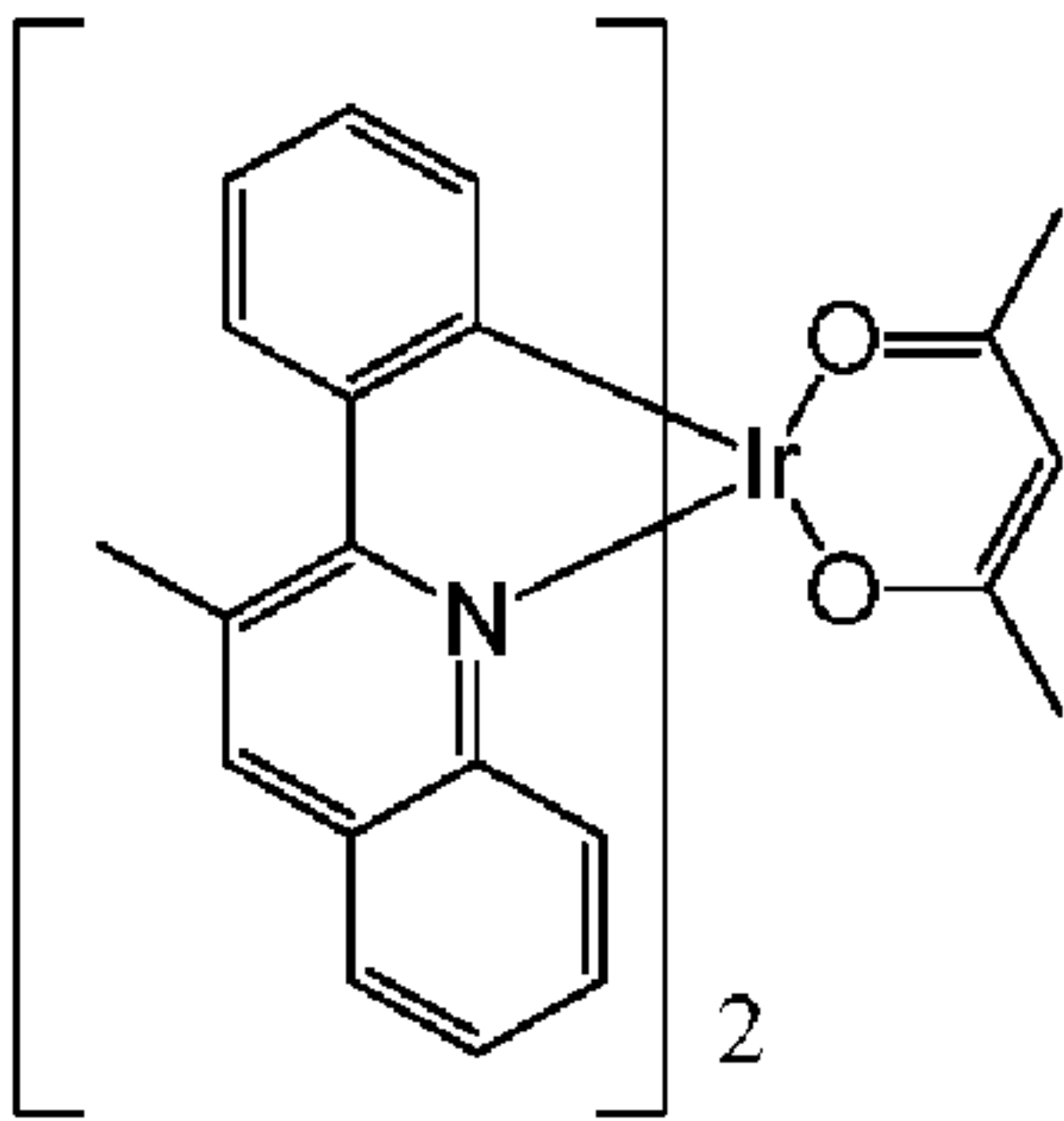
【化71】



(1-5) (1a-a)

【0264】

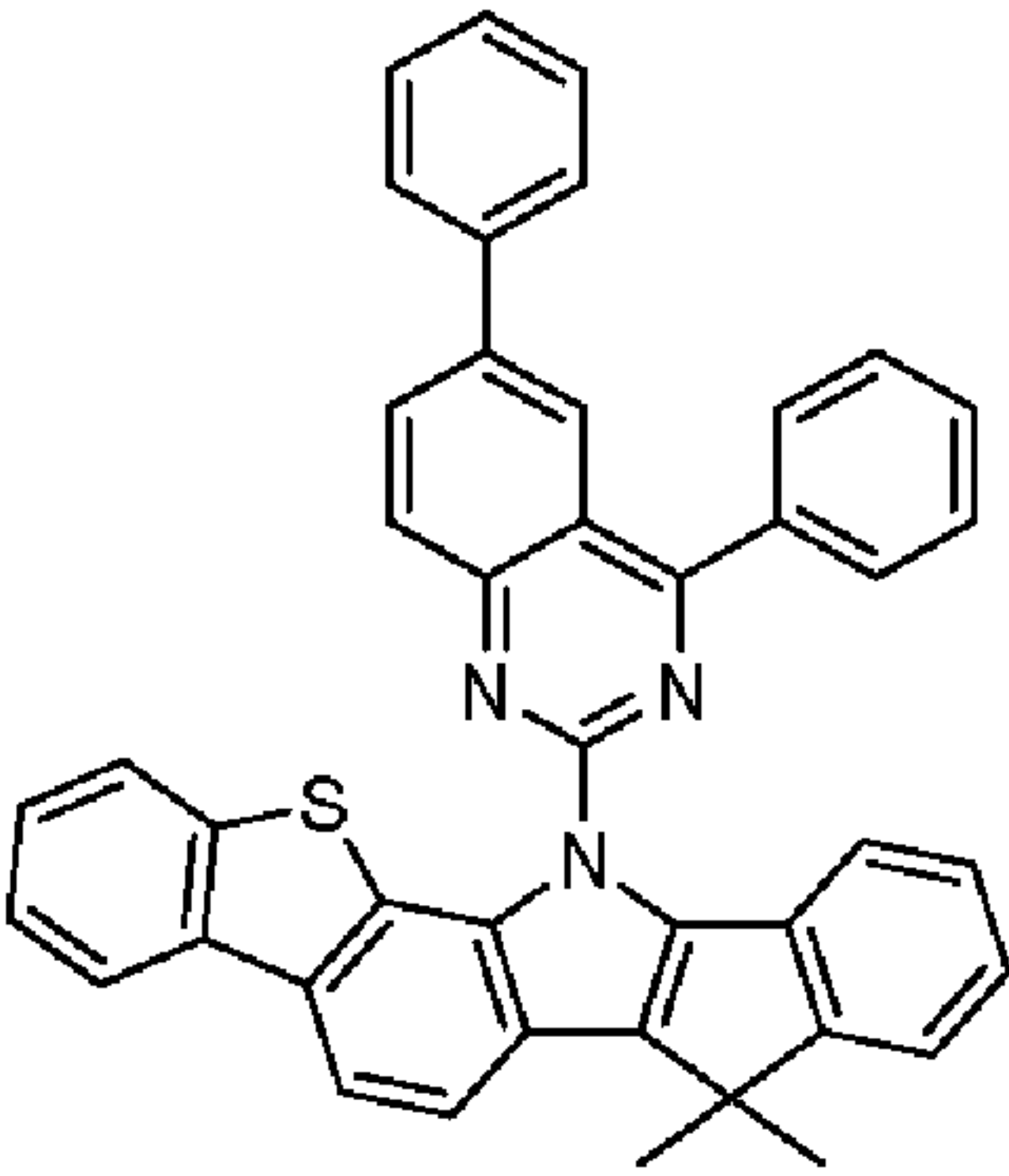
【化72】



(EMD-1)

【0265】

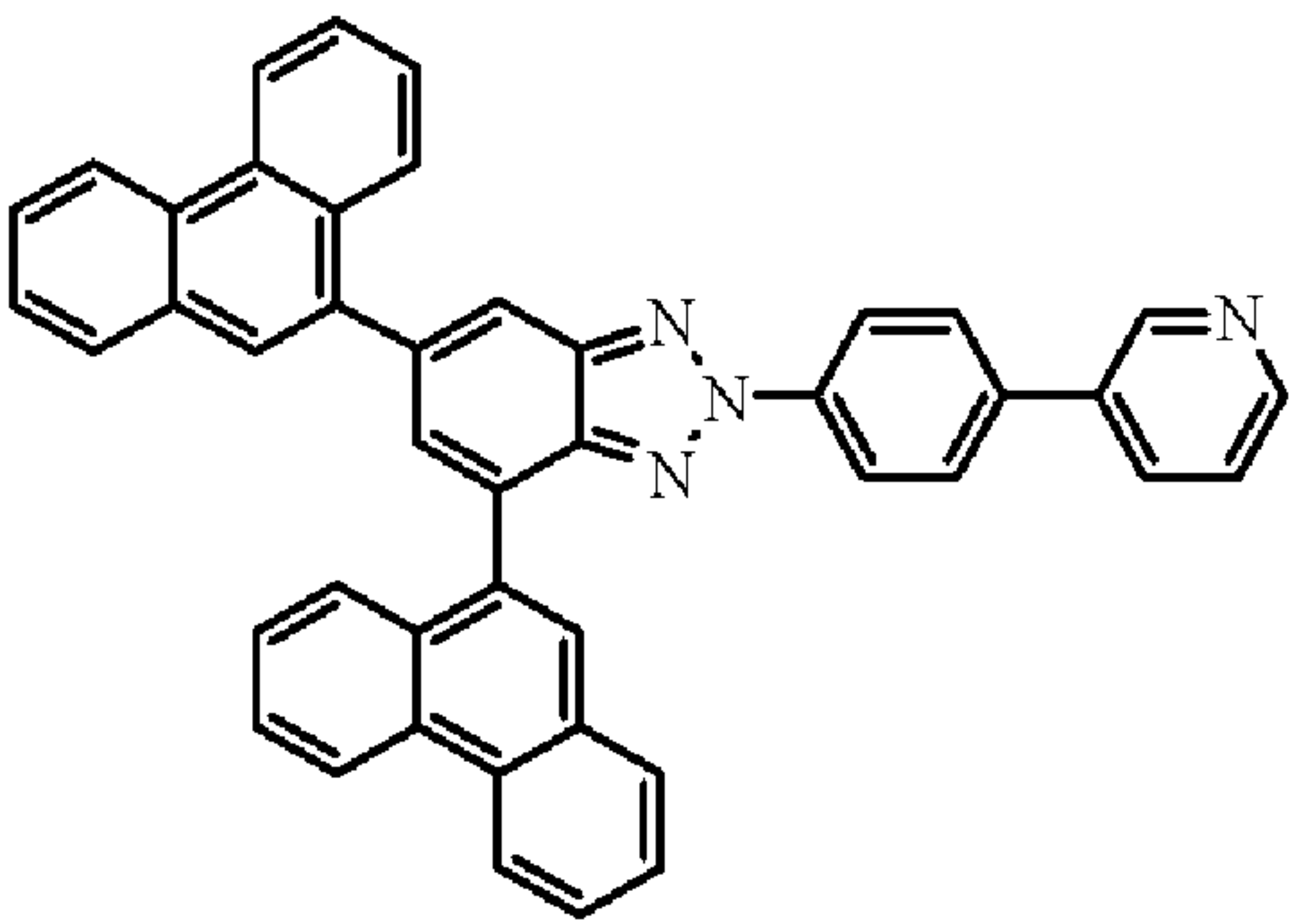
【化73】



(2-4) (2a)

【0266】

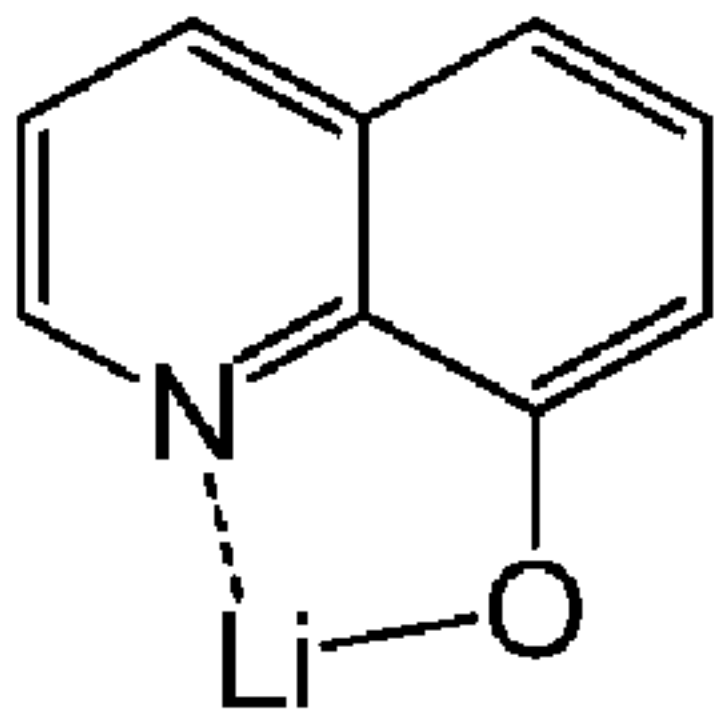
【化74】



(4-1) (4a)(4c)

【0267】

【化75】



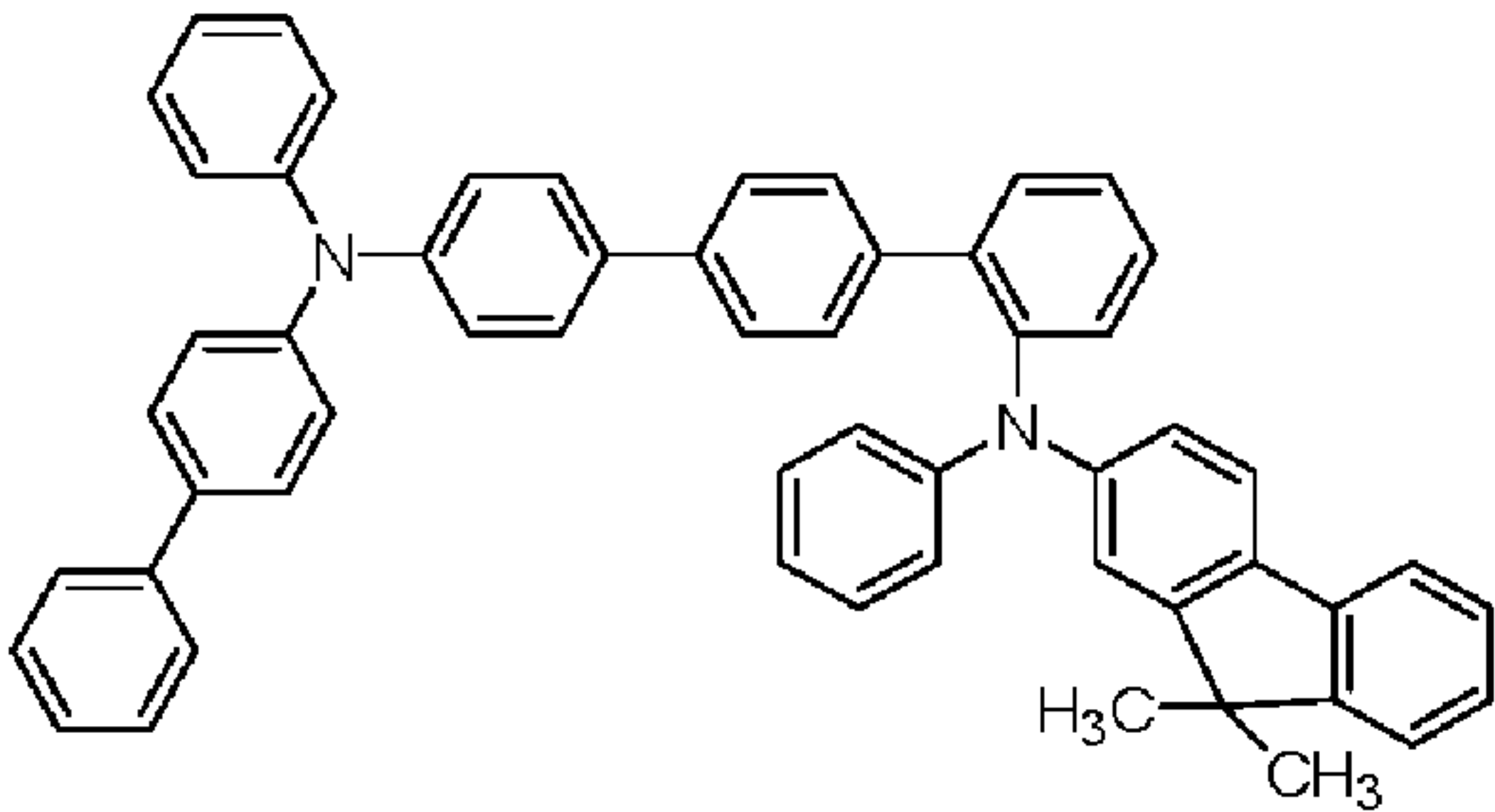
(ETM-1)

【0268】

<實施例44>

將實施例43中之作為第2電洞輸送層5b之材料之化合物(1-5)改為使用實施例5之化合物(1-32)，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。針對製得之有機EL元件測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。測定結果示於表1。

【化76】



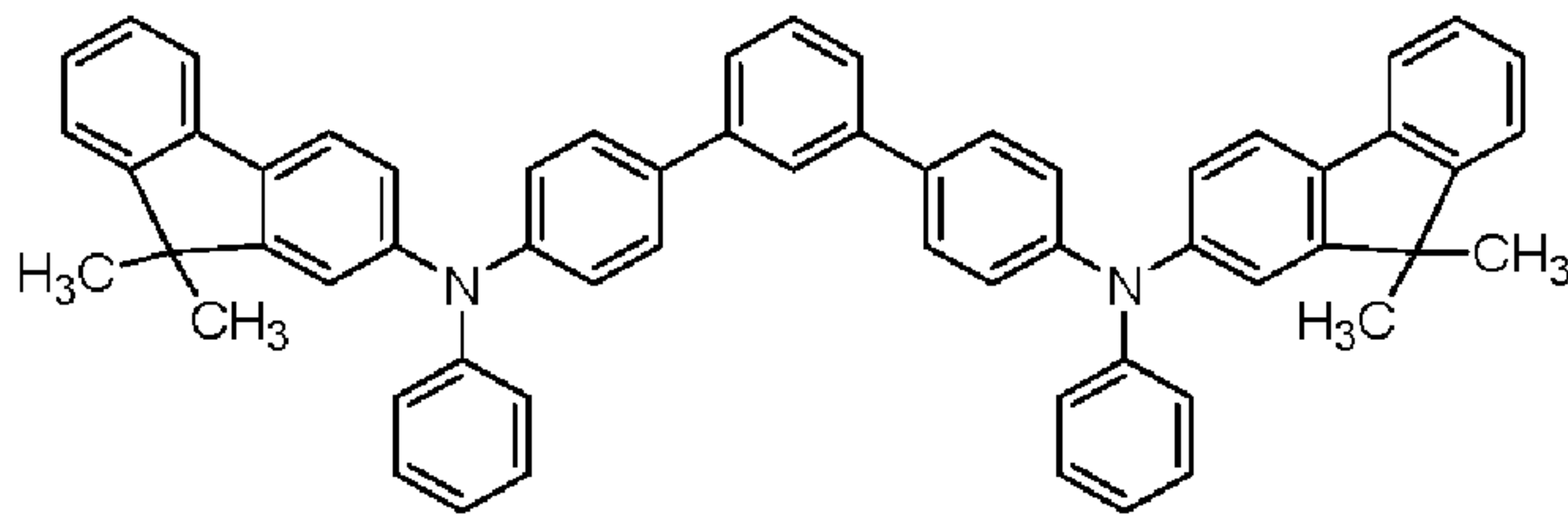
(1-32) (1c-a)

【0269】

<實施例45>

將實施例43中之作為第2電洞輸送層5b之材料之化合物(1-5)改為使用實施例6之化合物(1-34)，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。針對製得之有機EL元件測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。測定結果示於表1。

【化77】



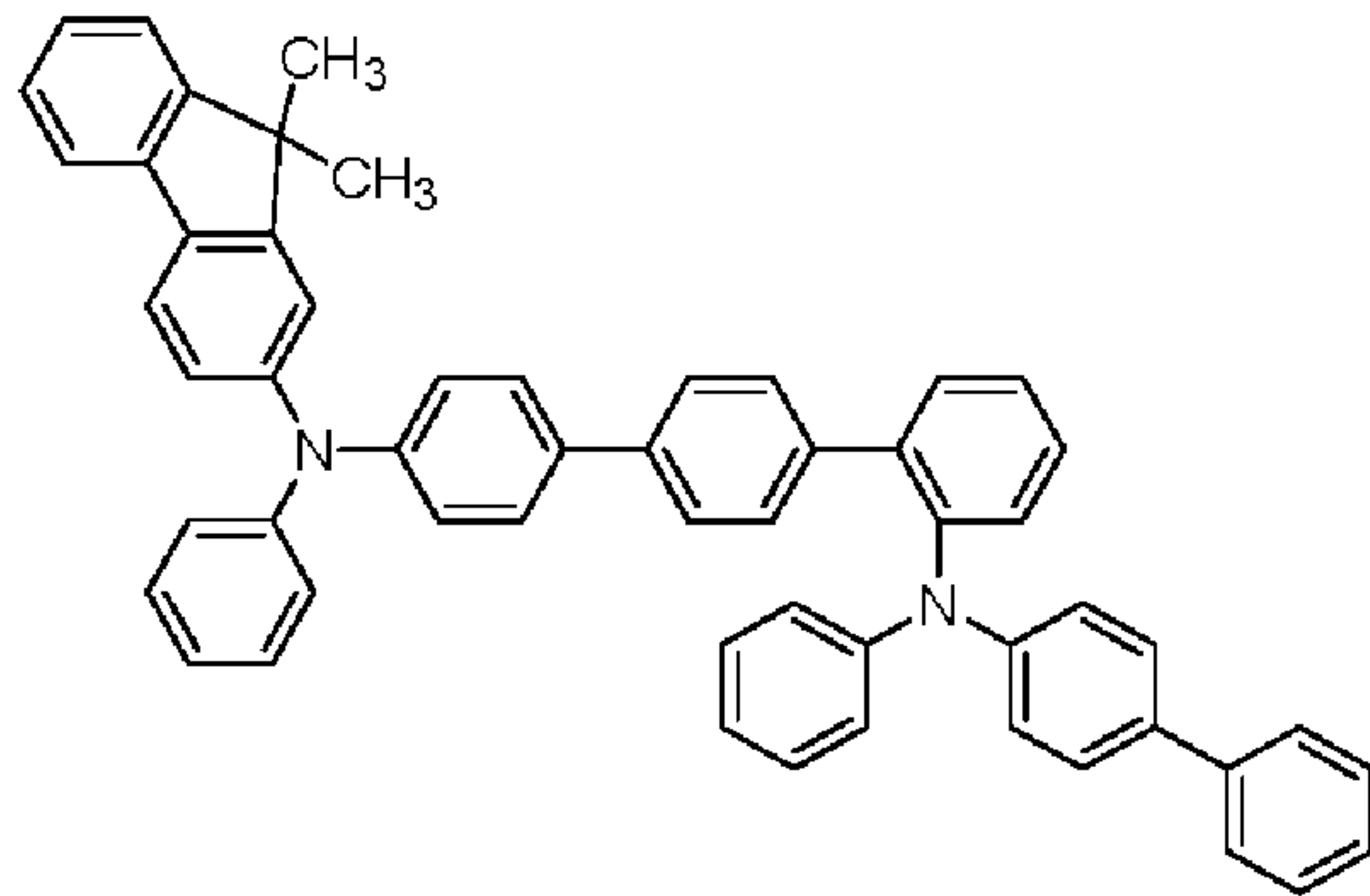
(1-34) (1a-a)

【0270】

<實施例46>

將實施例43中之作為第2電洞輸送層5b之材料之化合物(1-5)改為使用實施例7之化合物(1-37)，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。針對製得之有機EL元件測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。測定結果示於表1。

【化78】



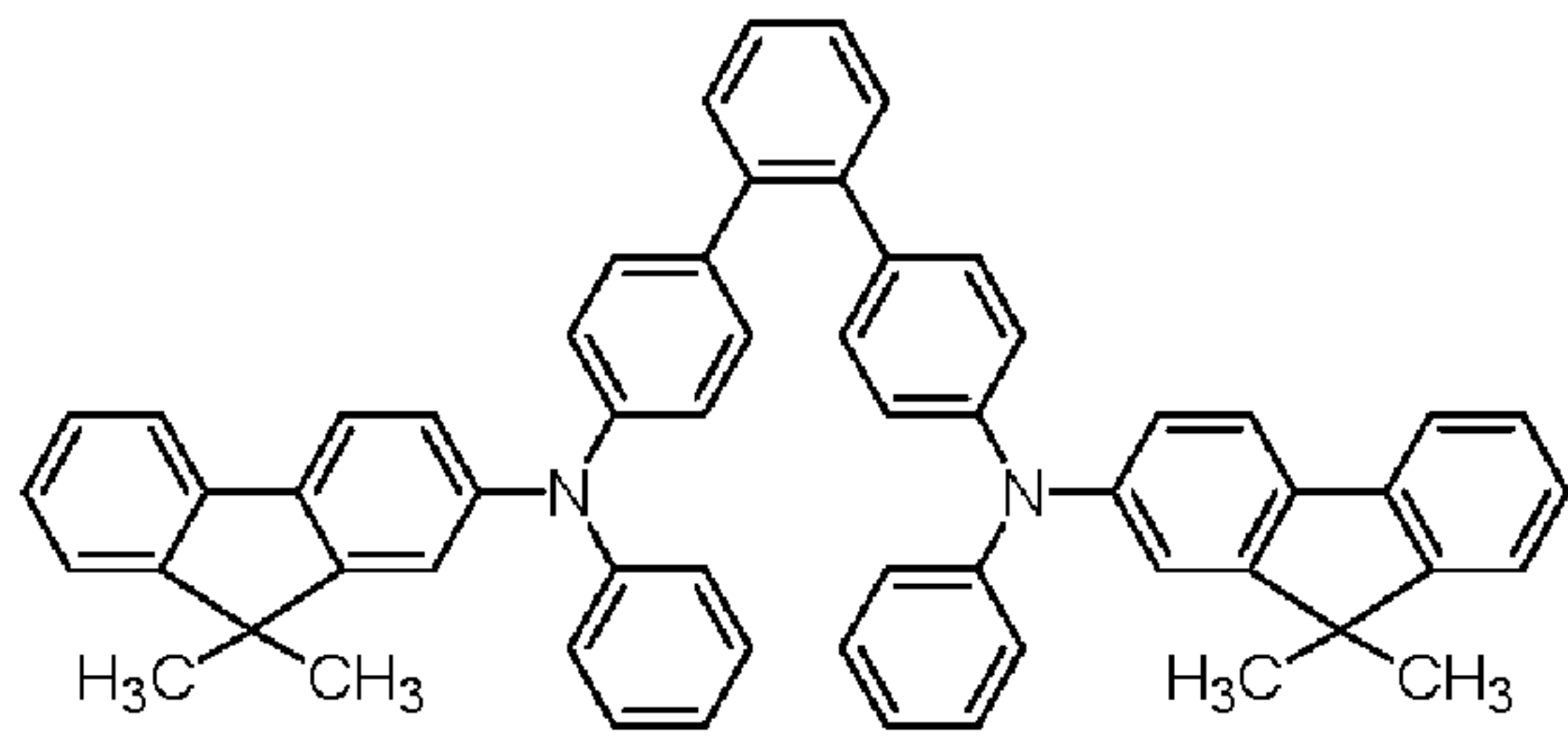
(1-37) (1c-a)

【0271】

<實施例47>

將實施例43中之作為第2電洞輸送層5b之材料之化合物(1-5)改為使用實施例8之化合物(1-38)，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。針對製得之有機EL元件測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。測定結果示於表1。

【化79】



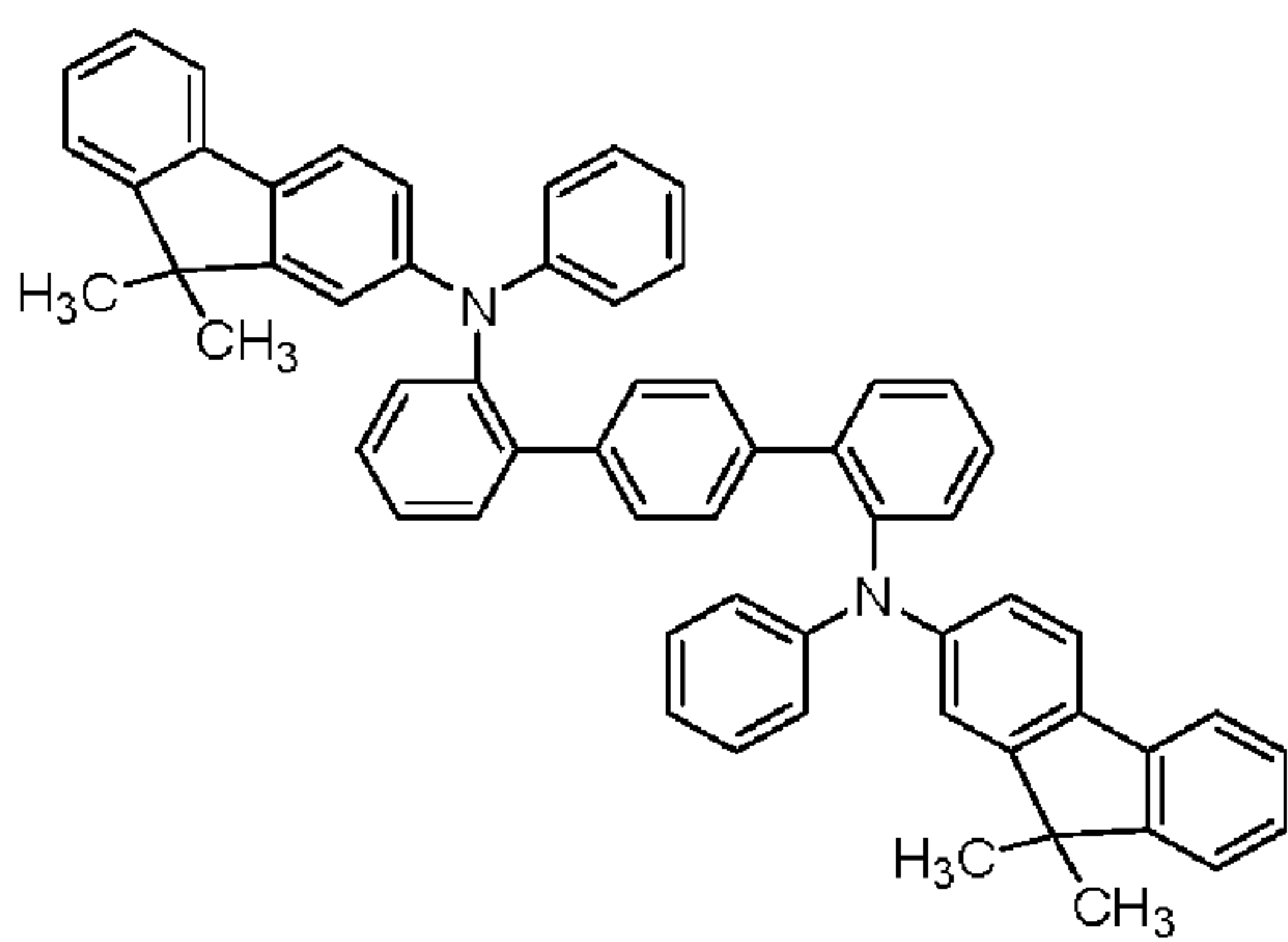
(1-38) (1b-a)

【0272】

<實施例48>

將實施例43中之作為第2電洞輸送層5b之材料之化合物(1-5)改為使用實施例14之化合物(1-49)，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。針對製得之有機EL元件測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。測定結果示於表1。

【化80】



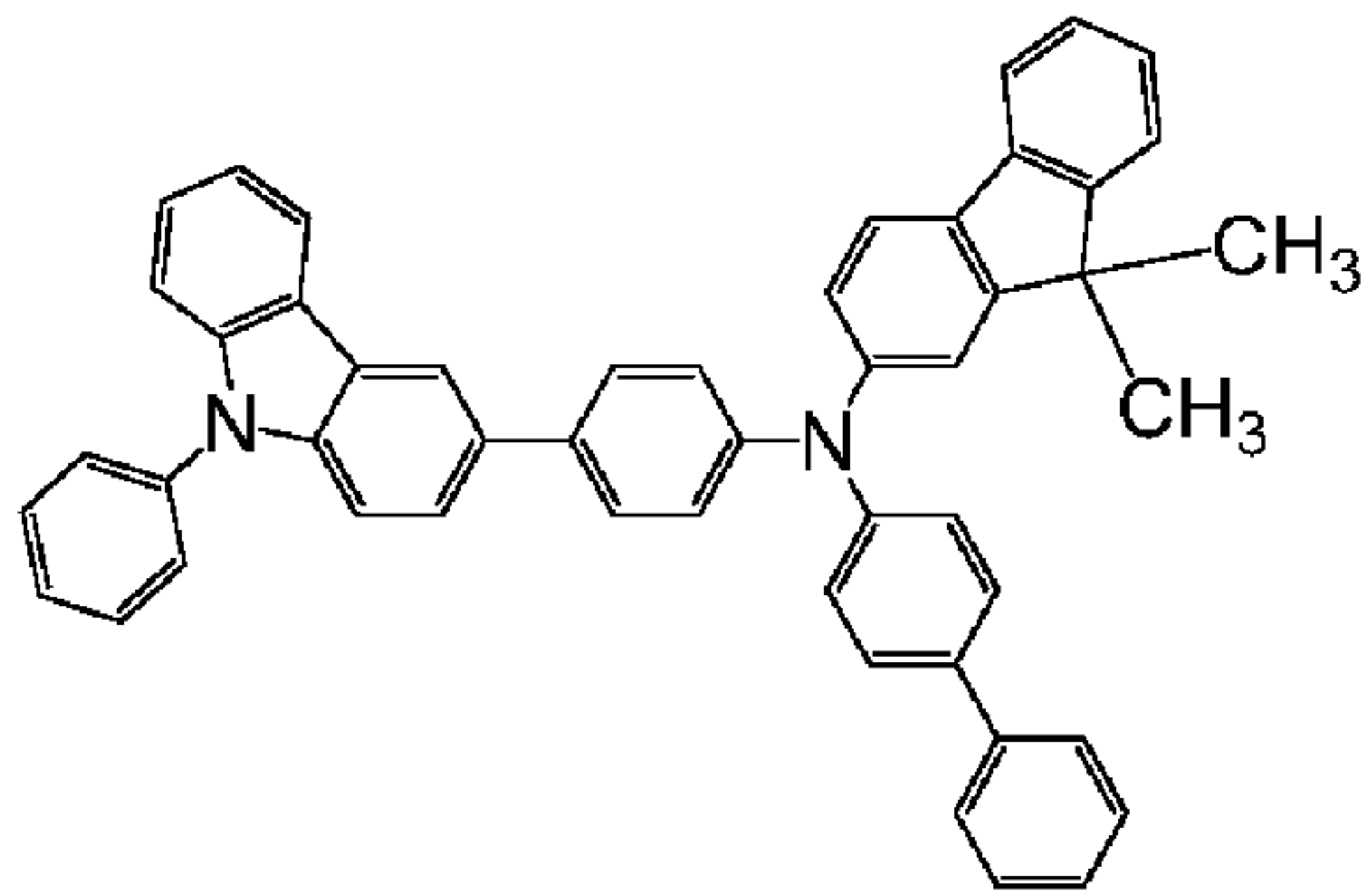
(1-49) (1c-b)

【0273】

<比較例1>

爲了比較，將實施例43中之作爲第1電洞輸送層5a之材料之三芳胺衍生物(6-1)改爲使用下列結構式之芳胺化合物(6'-2)，作爲第2電洞輸送層5b之材料之化合物(1-5)改爲使用下列結構式之芳胺化合物(6'-2)，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。於此情形，第1電洞輸送層5a與第2電洞輸送層5b係作爲一體之電洞輸送層(厚度65nm)而作用。針對製得之有機EL元件測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。測定結果示於表1。

【化81】



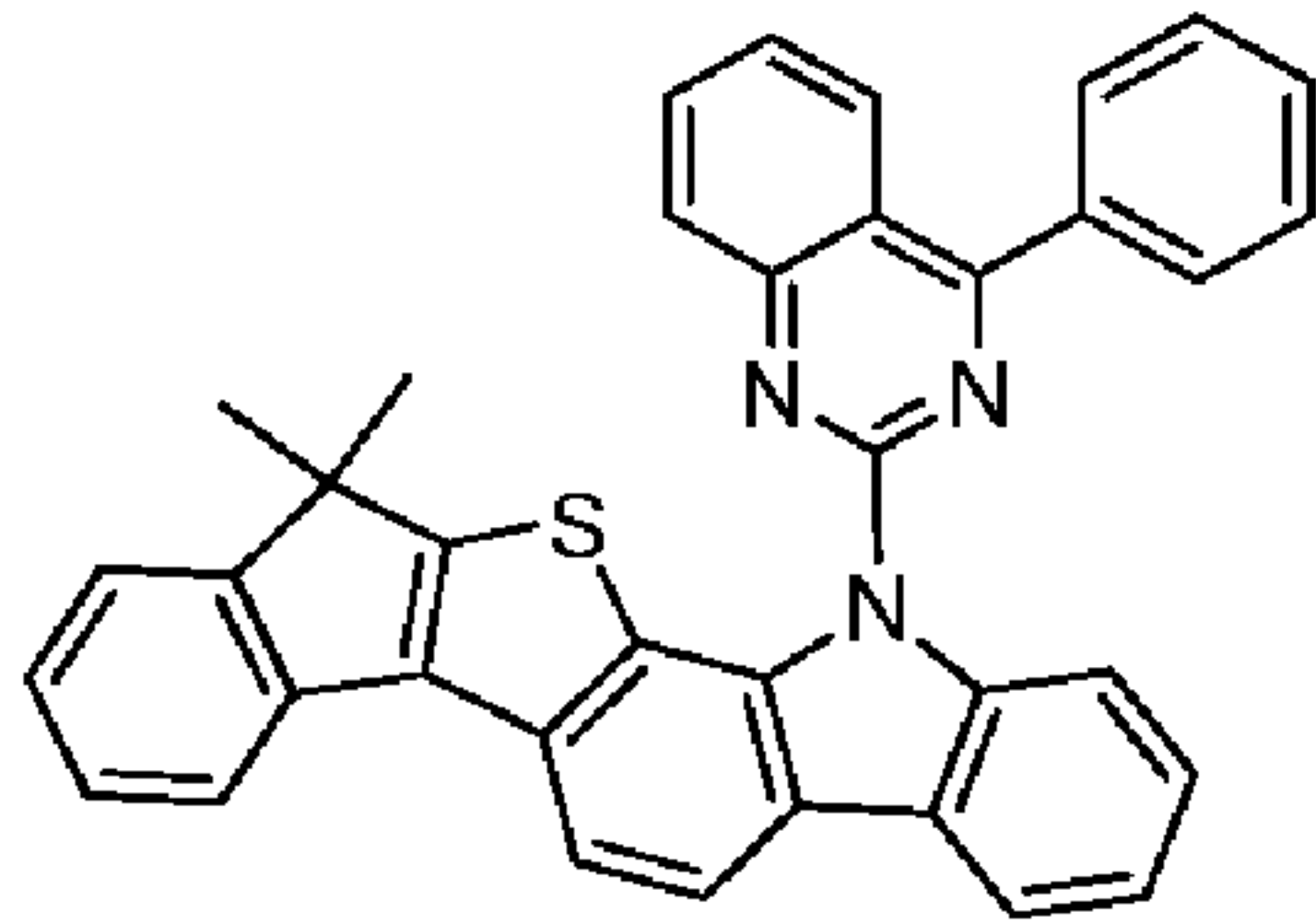
(6'-2)

【0274】

<實施例49>

將實施例43中之作爲發光層6之材料之化合物(2-4)改爲使用實施例41之化合物(3-14)，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。針對製得之有機EL元件測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。測定結果示於表2。

【化82】



(3-14) (3a-2)

【0275】

<實施例50>

將實施例49中之作為第2電洞輸送層5b之材料之化合物(1-5)改為使用實施例5之化合物(1-32)，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。針對製得之有機EL元件測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。測定結果示於表2。

【0276】

<實施例51>

將實施例49中之作為第2電洞輸送層5b之材料之化合物(1-5)改為使用實施例6之化合物(1-34)，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。針對製得之有機EL元件測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。測定結果示於表2。

【0277】

<實施例52>

將實施例49中之作為第2電洞輸送層5b之材料之化合物(1-5)改為使用實施例7之化合物(1-37)，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。針對製得之有機EL元件測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。測定結果示於表2。

【0278】

<實施例53>

將實施例49中之作為第2電洞輸送層5b之材料之化合物(1-5)改為使用實施例8之化合物(1-38)，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。針對製得之有機EL元件測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。測定結果示於表2。

【0279】

<實施例54>

將實施例49中之作為第2電洞輸送層5b之材料之化合物(1-5)改為使用實施例14之化合物(1-49)，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。針對製得之有機EL元件測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。測定結果示於表2。

【0280】

<比較例2>

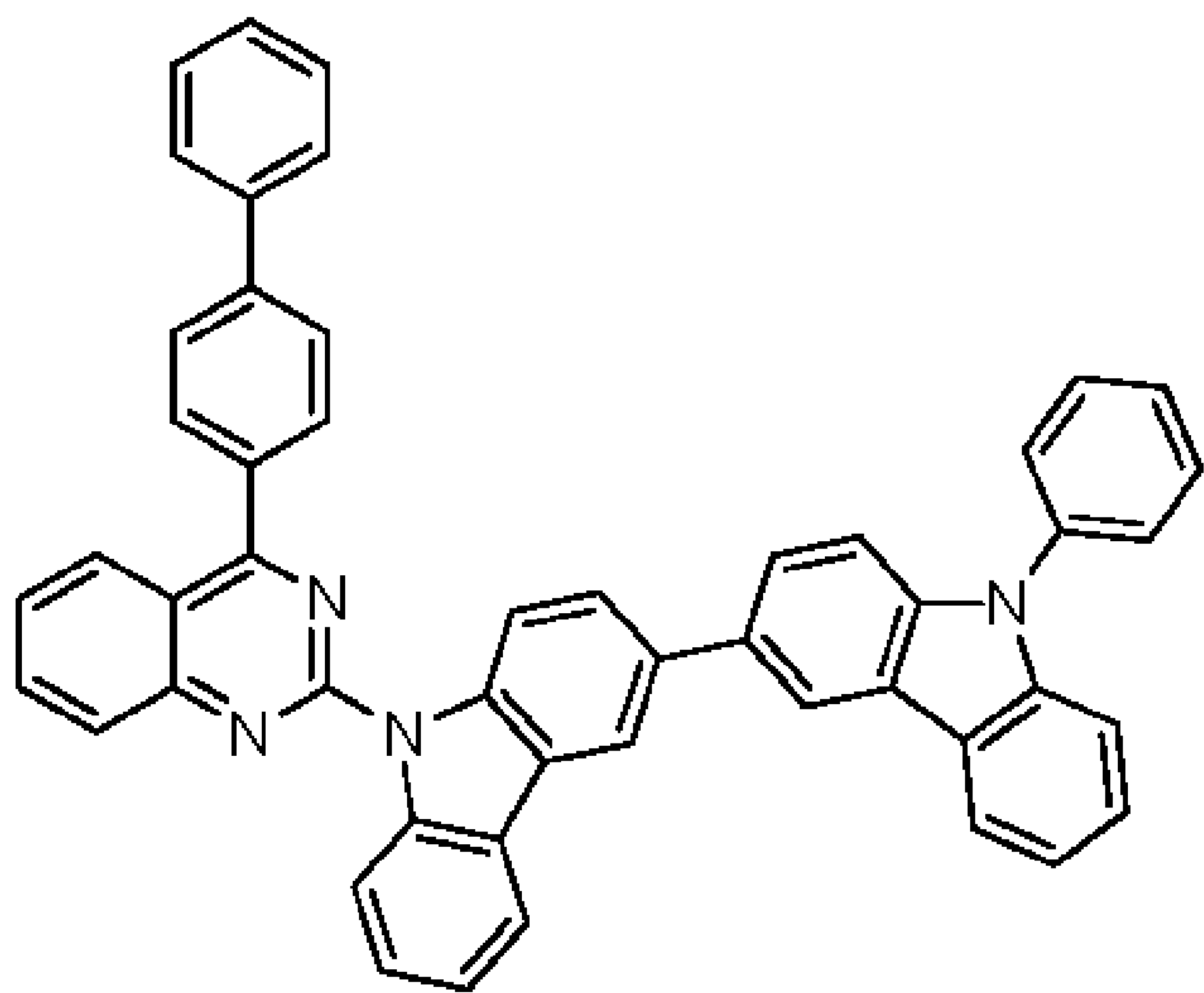
爲了比較，將實施例49中之作爲第1電洞輸送層5a之材料之三芳胺衍生物(6-1)改爲使用前述結構式之芳胺化合物(6'-2)，作爲第2電洞輸送層5b之材料之化合物(1-5)改爲使用前述結構式之芳胺化合物(6'-2)，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。於此情形，第1電洞輸送層5a與第2電洞輸送層5b係作爲一體之電洞輸送層(厚度65nm)作用。針對製得之有機EL元件測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。測定結果示於表2。

【0281】

<實施例55>

將實施例43中之作爲發光層6之材料之化合物(2-4)改爲使用下列結構式表示之呋唑衍生物(3-16)，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。針對製得之有機EL元件測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。測定結果示於表3。

【化83】



(3-16) -

【0282】

<實施例56>

將實施例55中之作為第2電洞輸送層5b之材料之化合物(1-5)改為使用實施例5之化合物(1-32)，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。針對製得之有機EL元件測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。測定結果示於表3。

【0283】

<實施例57>

將實施例55中之作為第2電洞輸送層5b之材料之化合物(1-5)改為使用實施例6之化合物(1-34)，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。針對製得之有機EL元件測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。測定結果示於表3。

【0284】

<實施例58>

將實施例55中之作為第2電洞輸送層5b之材料之化合物(1-5)改為使用實施例7之化合物(1-37)，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。針對製得之有機EL元件測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。測定結果示於表3。

【0285】

<實施例59>

將實施例55中之作為第2電洞輸送層5b之材料之化合物(1-5)改為使用實施例8之化合物(1-38)，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。針對製得之有機EL元件測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。測定結果示於表3。

【0286】

<實施例60>

將實施例55中之作為第2電洞輸送層5b之材料之化合物(1-5)改為使用實施例14之化合物(1-49)，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。針對製得之有機EL元件測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。測定結果示於表3。

【0287】

<比較例3>

爲了比較，將實施例55中之作爲第1電洞輸送層5a之材料之三芳胺衍生物(6-1)改爲使用前述結構式之芳胺化合物(6'-2)，將作爲第2電洞輸送層5b之材料之化合物(1-34)改爲使用前述結構式之芳胺化合物(6'-2)，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。於此情形，第1電洞輸送層5a與第2電洞輸送層5b係以一體之電洞輸送層(厚度65nm)之形式作用。針對製得之有機EL元件測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。測定結果示於表3。

【0288】

使用實施例43~60及比較例1~3製作之有機EL元件測定元件壽命，結果示於表1~3。元件壽命係測定令發光開始時之發光亮度(初始亮度)爲7000cd/m²並進行定電流驅動時，發光亮度衰減成6790cd/m²(相當於初始亮度設爲100%時之97%：97%衰減)爲止之時間。

【0289】

〔 表1 〕

	第 1 電洞輸送層	第 2 電洞輸送層	發光層	電壓[V] (@10mA/cm ²)	亮度[cd/m ²] (@10mA/cm ²)	發光效率[cd/A] (@10mA/cm ²)	電力效率[lm/W] (@10mA/cm ²)	元件壽命 97%衰減 (小時)
實施例 43	化合物 6-1	化合物 1-5	化合物 2-4/ EMD-1	4.10	2770	27.70	21.43	166
實施例 44	化合物 6-1	化合物 1-32	化合物 2-4/ EMD-1	4.36	2642	26.42	19.11	151
實施例 45	化合物 6-1	化合物 1-34	化合物 2-4/ EMD-1	4.01	2606	26.06	20.58	132
實施例 46	化合物 6-1	化合物 1-37	化合物 2-4/ EMD-1	4.27	2768	27.68	20.54	145
實施例 47	化合物 6-1	化合物 1-38	化合物 2-4/ EMD-1	4.13	2509	25.09	19.15	130
實施例 48	化合物 6-1	化合物 1-49	化合物 2-4/ EMD-1	4.10	2814	28.14	21.80	160
比較例 1	化合物 6'-2	化合物 6'-2	化合物 2-4/ EMD-1	4.06	2394	23.97	18.54	55

【0290】

〔 表2 〕

	第 1 電洞輸 送層	第 2 電洞輸 送層	發光層	電壓[V] (@10mA/cm ²)	亮度[cd/m ²] (@10mA/cm ²)	發光效率[cd/A] (@10mA/cm ²)	電力效率[lm/W] (@10mA/cm ²)	元件壽命 97%衰減 (小時)
實施例 49	化合物 6-1	化合物 1-5	化合物 3 — 14/EMD -1	3.35	2696	27.00	25.34	184
實施例 50	化合物 6-1	化合物 1-32	化合物 3 — 14/EMD -1	3.58	2562	25.63	22.59	168
實施例 51	化合物 6-1	化合物 1-34	化合物 3 — 14/EMD -1	3.27	2525	25.30	24.34	145
實施例 52	化合物 6-1	化合物 1-37	化合物 3 — 14/EMD -1	3.50	2694	27.00	24.29	160
實施例 53	化合物 6-1	化合物 1-38	化合物 3 — 14/EMD -1	3.38	2424	24.28	22.64	129
實施例 54	化合物 6-1	化合物 1-49	化合物 3 — 14/EMD -1	3.35	2742	27.48	25.79	178
比較例 2	化合物 6'-2	化合物 6'-2	化合物 3 — 14/EMD -1	3.31	2269	22.71	21.58	42

【0291】

〔 表3 〕

	第 1 電洞輸送層	第 2 電洞輸送層	發光層	電壓[V] (@10mA/cm ²)	亮度[cd/m ²] (@10mA/cm ²)	發光效率[cd/A] (@10mA/cm ²)	電力效率[lm/W] (@10mA/cm ²)	元件壽命 97%衰減 (小時)
實施例 55	化合物 6-1	化合物 1-5	化合物 3-16/EMD-1	3.80	2584	25.84	21.35	277
實施例 56	化合物 6-1	化合物 1-32	化合物 3-16/EMD-1	4.06	2453	24.56	19.03	252
實施例 57	化合物 6-1	化合物 1-34	化合物 3-16/EMD-1	3.71	2415	24.20	20.50	218
實施例 58	化合物 6-1	化合物 1-37	化合物 3-16/EMD-1	3.97	2581	25.82	20.46	242
實施例 59	化合物 6-1	化合物 1-38	化合物 3-16/EMD-1	3.83	2321	23.23	19.07	200
實施例 60	化合物 6-1	化合物 1-49	化合物 3-16/EMD-1	3.81	2634	26.34	21.72	326
比較例 3	化合物 6'-2	化合物 6'-2	化合物 3-16/EMD-1	3.80	1980	19.80	16.90	86

【0292】

如表1，發光層之材料為相同組合之實施例43~48與比較例1之比較中，針對流過電流密度10mA/cm²之電流時之發光效率，比較例1之有機EL元件為23.97cd/A，反觀實施例43~48之有機EL元件為25.09~28.14cd/A，均為較高效率。又，針對電力效率，比較例1之有機EL元件為18.54lm/W，反觀實施例43~48之有機EL元件為19.11~21.80m/W，均為較高效率。針對元件壽命(97%衰減)，比較例1之有機EL元件為55小時，反觀實施例43~48之有機EL元件為130~166小時，壽命大幅延長。

【0293】

如表2，於發光層之材料為相同組合之實施例49~54與比較例2之比較中，針對流過電流密度10mA/cm²之電流時之發光效率，比較例2之有機EL元件為

22.71cd/A，反觀實施例49~54之有機EL元件為24.28~27.48cd/A，均為較高效率。又，針對電力效率，比較例2之有機EL元件為21.58lm/W，反觀實施例49~54之有機EL元件為22.59~25.79m/W，均為較高效率。針對元件壽命(97%衰減)，比較例2之有機EL元件為42小時，反觀實施例49~54之有機EL元件為129~184小時，壽命大幅延長。

【0294】

如表3，於發光層之材料為相同組合之實施例55~60與比較例3之比較中，針對流過電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電流時之發光效率，比較例3之有機EL元件為19.80cd/A，反觀實施例55~60之有機EL元件為23.23~26.34cd/A，均為較高效率。又，針對電力效率，比較例3之有機EL元件為16.90lm/W，反觀實施例55~60之有機EL元件為19.03~21.72m/W，均為較高效率。針對元件壽命(97%衰減)，比較例3之有機EL元件為86小時，反觀實施例55~60之有機EL元件為200~326小時，壽命大幅延長。

【0295】

<實施例61>

如圖1，在玻璃基板1上預先形成作為透明陽極2之ITO電極後，於其上按順序蒸鍍電洞注入層3、第1電洞輸送層5a、第2電洞輸送層5b、發光層6、電子輸送層7、電子注入層8、陰極(鋁電極)9，製成有機EL元件。

【0296】

具體而言，將已成膜膜厚150nm之ITO之玻璃基板1於異丙醇中進行20分鐘超音波洗滌後，在已加熱到 200°C 之加熱板上使其乾燥10分鐘。之後進行UV臭氧處理15分鐘後，將此附ITO之玻璃基板安裝在真空蒸鍍機內，減壓到0.001Pa以下。

然後，以被覆透明陽極2之方式，將下列結構式之HIM-1成膜膜厚5nm以作為電洞注入層3。

在此電洞注入層3之上將下列結構式表示之三芳胺衍生物(6-1)形成膜厚60nm以作為第1電洞輸送層5a。

於此第1電洞輸送層5a之上將實施例2之化合物(1-6)形成膜厚5nm以作為第2電洞輸送層5b。

在此第2電洞輸送層5b之上，將下列結構式之化合物EMD-1與實施例18之化合物(2-3)以蒸鍍速度比為EMD-1：化合物(2-3)=5：95之蒸鍍速度進行二元蒸鍍，形成膜厚20nm以作為發光層6。

在此發光層6之上，將下列結構式之蔥衍生物(5a-1)與前述結構式之ETM-1以蒸鍍速度比成為蔥衍生物(5a-1)：ETM-1=50：50之蒸鍍速度進行二元蒸鍍成為膜厚30nm，以作為電子輸送層7。

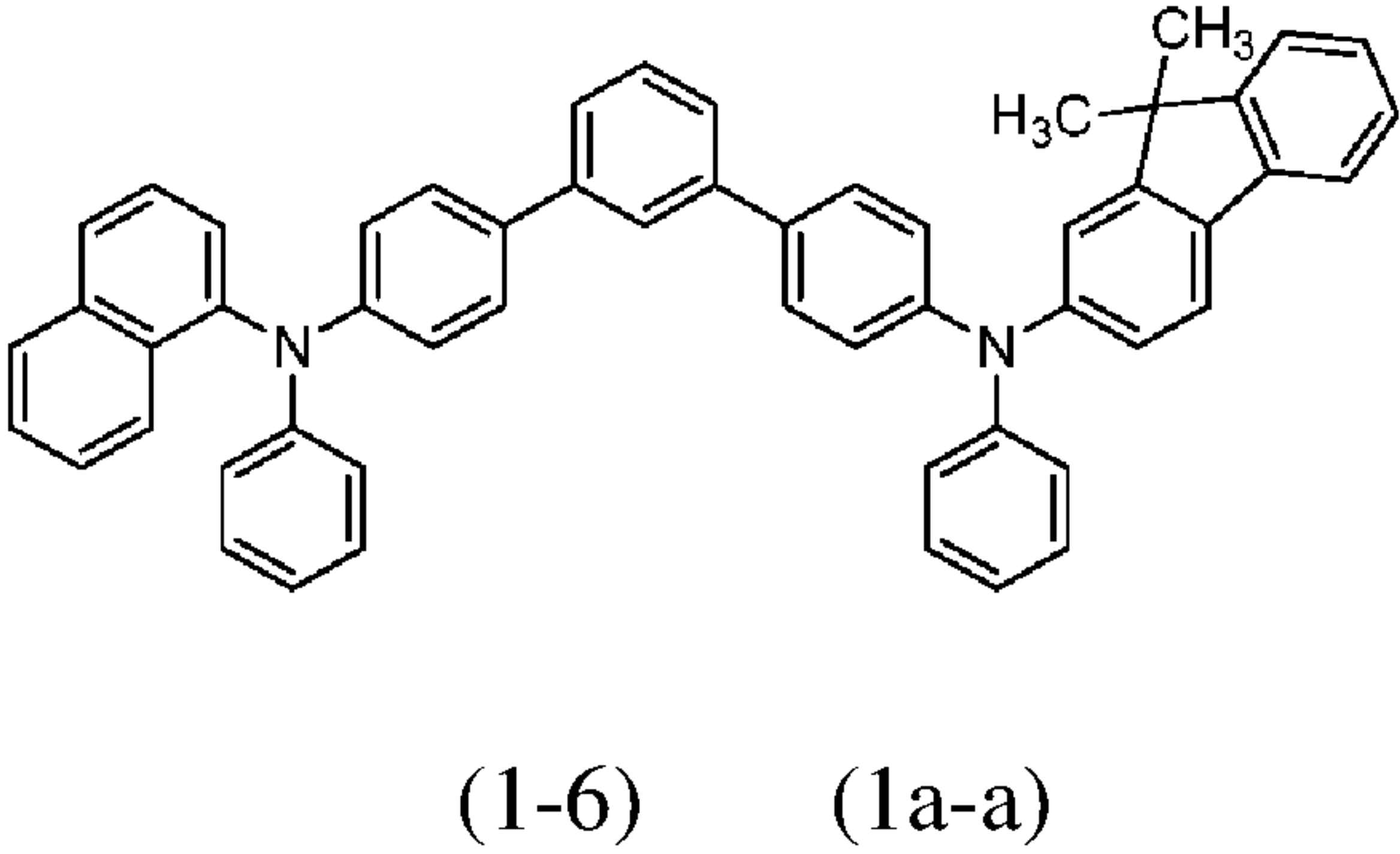
在此電子輸送層7之上，將氟化鋰成膜膜厚1nm以作為電子注入層8。

最後蒸鍍鋁100nm而形成陰極9。

針對製得之有機EL元件，測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。測定結果示於表4。

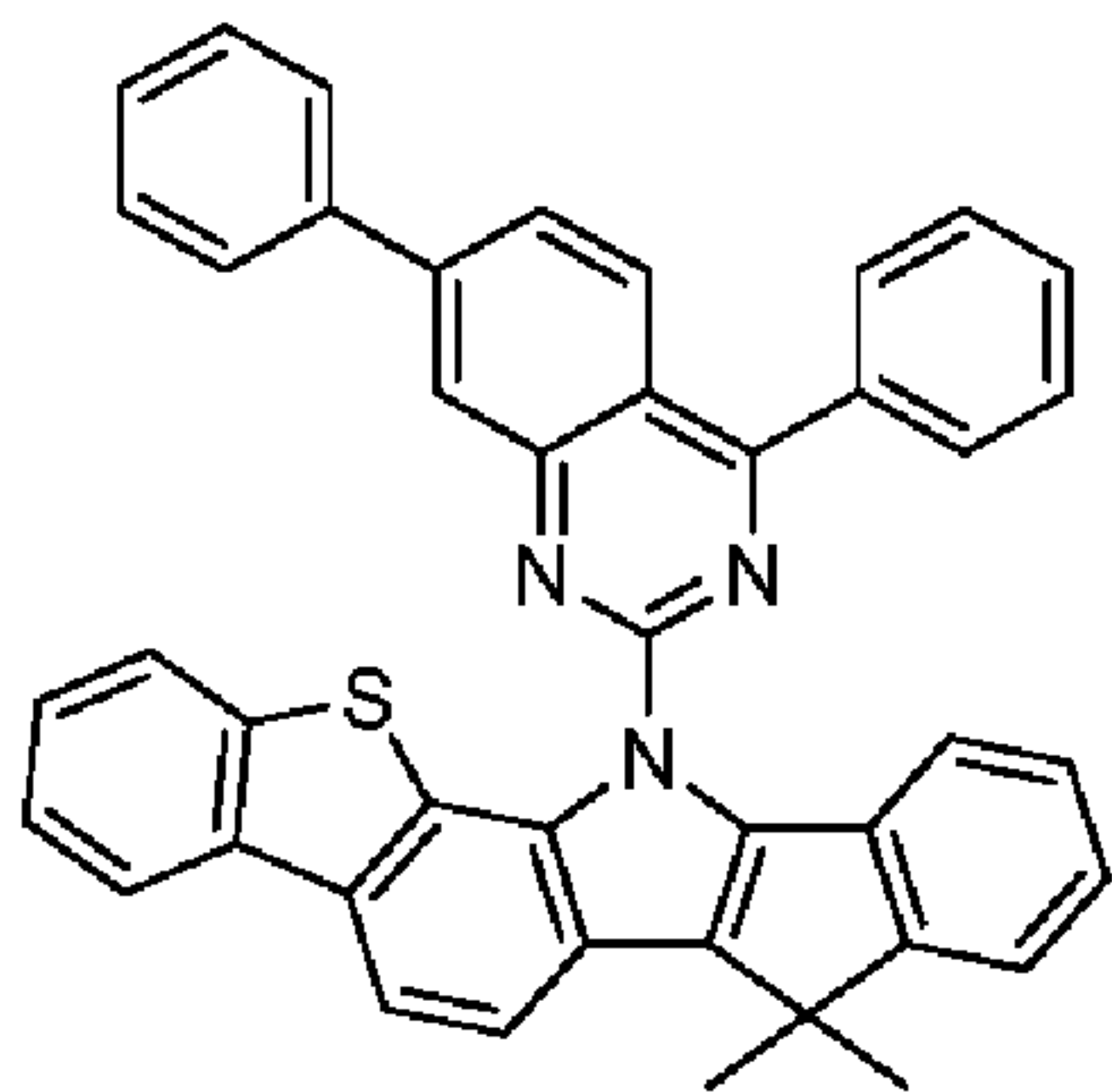
【0297】

【化84】



【0298】

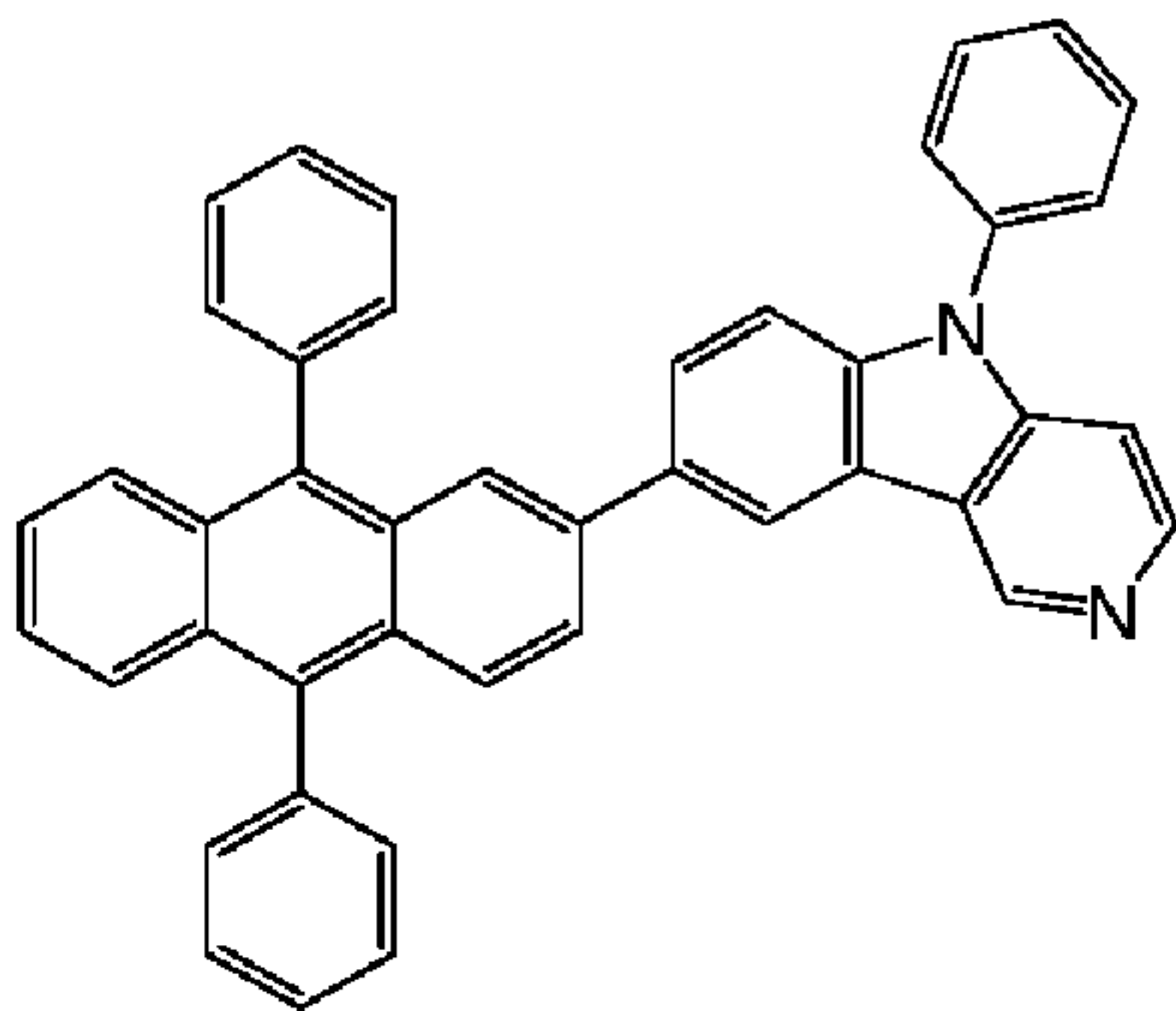
【化85】



(2-3) (2a)

【0299】

【化86】



(5a-1)

【0300】

<實施例62>

將實施例61中之作為第2電洞輸送層5b之材料之化合物(1-6)改為使用實施例6之化合物(1-34)，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。針對製得之有機EL元件測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。測定結果示於表4。

【0301】

<實施例63>

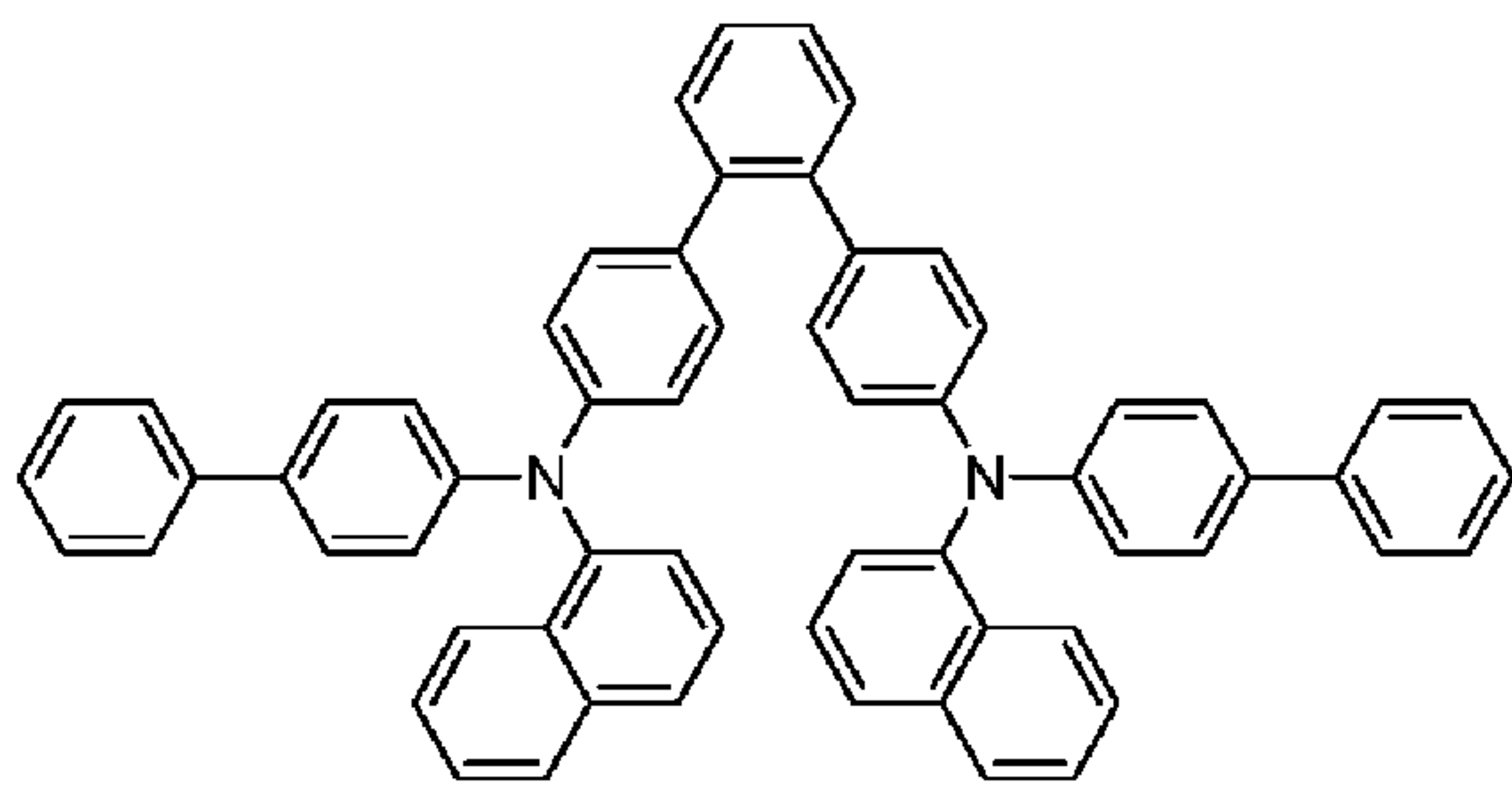
將實施例61中之作為第2電洞輸送層5b之材料之化合物(1-6)改為使用實施例7之化合物(1-37)，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。針對製得之有機EL元件測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。測定結果示於表4。

【0302】

<實施例64>

將實施例61中之作為第2電洞輸送層5b之材料之化合物(1-6)改為使用實施例10之化合物(1-41)，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。針對製得之有機EL元件測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。測定結果示於表4。

【化87】



(1-41) (1b-a)

【0303】

<比較例4>

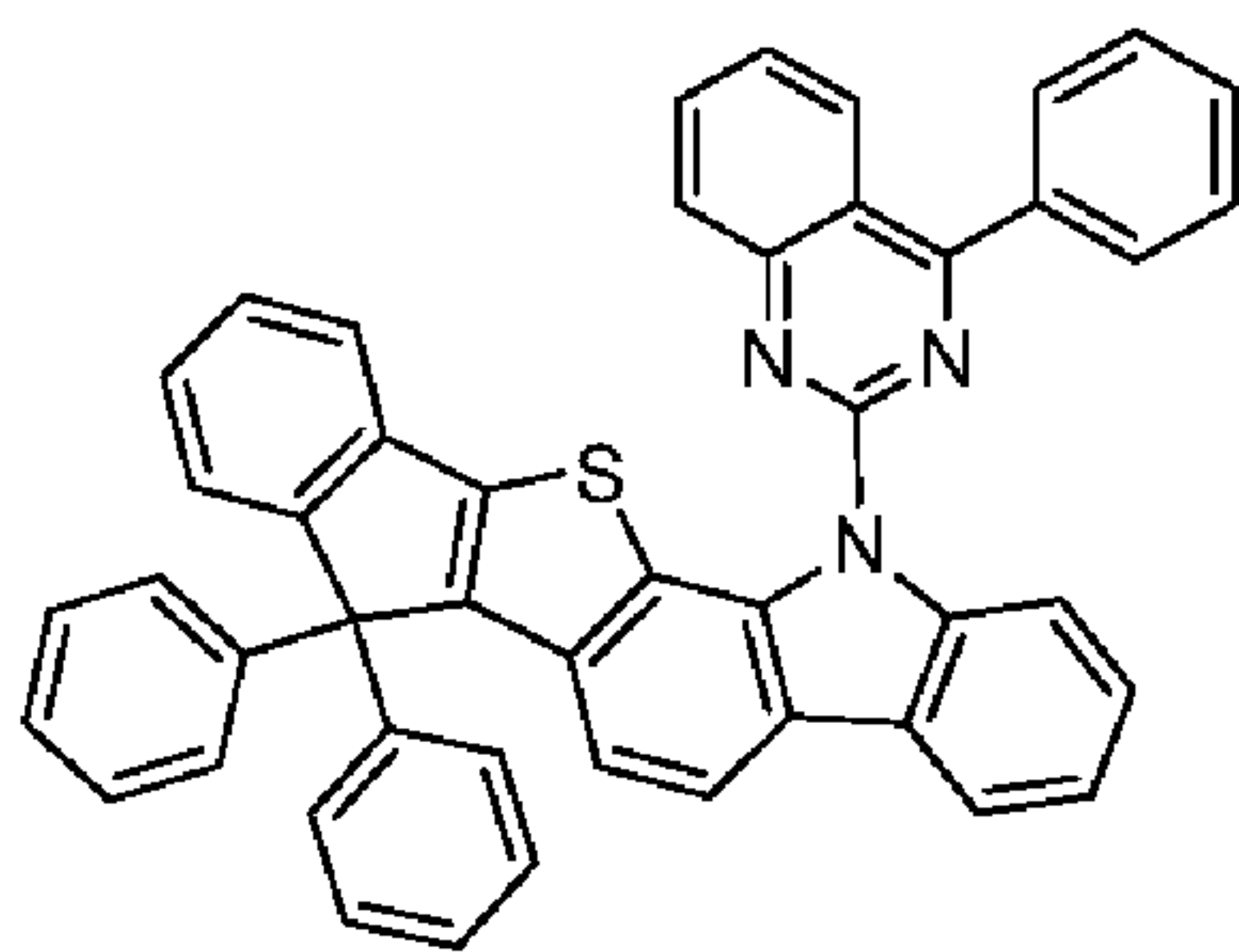
爲了比較，將實施例61中之作為第1電洞輸送層5a之材料之通式(6-1)之三芳胺衍生物改為使用前述結構式之芳胺化合物(6'-2)，將作為第2電洞輸送層5b之材料之化合物(1-6)改為使用前述結構式之芳胺化合物(6'-2)，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。於此情形，第1電洞輸送層5a與第2電洞輸送層5b係以一體之電洞輸送層(厚度65nm)的形式作用。針對製得之有機EL元件測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。測定結果示於表4。

【0304】

<實施例65>

將實施例61中之作為發光層6之材料之化合物(2-3)改為使用實施例38之化合物(3-11)，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。針對製得之有機EL元件測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。測定結果示於表5。

【化88】



(3-11) (3a-4)

【0305】

<實施例66>

將實施例65中之作為第2電洞輸送層5b之材料之化合物(1-6)改為使用實施例6之化合物(1-34)，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。針對製得之有機EL元件測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。測定結果示於表5。

【0306】

<實施例67>

將實施例65中之作為第2電洞輸送層5b之材料之化合物(1-6)改為使用實施例7之化合物(1-37)，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。針對製得之有機EL元件測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。測定結果示於表5。

【0307】

<實施例68>

將實施例65中之作為第2電洞輸送層5b之材料之化合物(1-6)改為使用實施例10之化合物(1-41)，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。針對製得之有機EL元件測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。測定結果示於表5。

【0308】

<比較例5>

爲了比較，將實施例65中之作爲第1電洞輸送層5a之材料之通式(6-1)之三芳胺衍生物改爲使用前述結構式之芳胺化合物(6'-2)，將作爲第2電洞輸送層5b之材料之化合物(1-6)改爲使用前述結構式之芳胺化合物(6'-2)，除此以外以同樣條件製作有機EL元件。於此情形，第1電洞輸送層5a與第2電洞輸送層5b係以一體之電洞輸送層(厚度65nm)之形式作用。針對製得之有機EL元件測定於大氣中常溫施加直流電壓時之發光特性。測定結果示於表5。

【0309】

使用實施例61~68及比較例4~5製得之有機EL元件測定元件壽命，結果示於表4、5。元件壽命係測定令發光開始時之發光亮度(初始亮度)爲7000cd/m²並進行定電流驅動時，發光亮度衰減成6790cd/m²(相當於初始亮度設爲100%時之97%：97%衰減)爲止之時間。

【0310】

〔 表4〕

	第 1 電洞輸 送層	第 2 電洞輸 送層	發光 層	電壓[V] (@10mA/cm ²)	亮度[cd/m ²] (@10mA/cm ²)	發光效率[cd/A] (@10mA/cm ²)	電力效率[lm/W] (@10mA/cm ²)	元件壽命 97%衰減 (小時)
實施例 61	化合物 6－1	化合物 1-6	化合物 2-3/ EMD-1	4.02	2739	27.41	21.40	107
實施例 62	化合物 6－1	化合物 1-34	化合物 2-3/ EMD-1	4.09	2675	26.79	20.61	129
實施例 63	化合物 6－1	化合物 1-37	化合物 2-3/ EMD-1	4.21	2794	27.95	20.87	141
實施例 64	化合物 6－1	化合物 1-41	化合物 2-3/ EMD-1	4.16	2645	26.47	20.00	161
比較例 4	化合物 6’－2	化合物 6’－2	化合物 2-3/ EMD-1	3.81	2129	21.30	17.57	51

【0311】

〔表5〕

	第 1 電洞輸 送層	第 2 電洞輸 送層	發光 層	電壓[V] (@10mA/cm ²)	亮度[cd/m ²] (@10mA/cm ²)	發光效率[cd/A] (@10mA/cm ²)	電力效率[lm/W] (@10mA/cm ²)	元件壽命 97%衰減 (小時)
實施例 65	化合物 6－1	化合物 1-6	化合物 3-11/ EMD-1	3.40	2506	25.07	23.19	201
實施例 66	化合物 6－1	化合物 1-34	化合物 3-11/ EMD-1	3.39	2529	25.30	23.47	199
實施例 67	化合物 6－1	化合物 1-37	化合物 3-11/ EMD-1	3.33	2406	24.10	22.76	218
實施例 68	化合物 6－1	化合物 1-41	化合物 3-11/ EMD-1	3.38	2509	25.11	23.33	176
比較例 5	化合物 6'－2	化合物 6'－2	化合物 3-11/ EMD-1	3.28	2223	22.27	21.34	65

【0312】

如表4所示，於發光層之材料為相同組合之實施例61~64與比較例4之比較中，針對流過電流密度10mA/cm²之電流時之發光效率，比較例4之有機EL元件為21.30cd/A，反觀實施例61~64之有機EL元件為26.47~27.95cd/A，均為較高效率。又，針對電力效率，比較例4之有機EL元件為17.57lm/W，反觀實施例61~64之有機EL元件為20.00~21.40m/W，均為較高效率。針對元件壽命(97%衰減)，比較例4之有機EL元件為51小時，反觀實施例61~64之有機EL元件為107~161小時，壽命大幅延長。

【0313】

如表5，於發光層之材料為相同組合之實施例65~68與比較例5之比較，針對流過電流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電流時之發光效率，比較例5之有機EL元件為 $22.27\text{cd}/\text{A}$ ，反觀實施例65~68之有機EL元件為 $24.10\sim 25.30\text{cd}/\text{A}$ ，均為較高效率。又，針對電力效率，比較例5之有機EL元件為 $21.34\text{lm}/\text{W}$ ，反觀實施例65~68之有機EL元件為 $22.76\sim 23.47\text{lm}/\text{W}$ ，均為較高效率。針對元件壽命(97%衰減)，比較例5之有機EL元件為65小時，反觀實施例65~68之有機EL元件為176~218小時，壽命大幅延長。

【0314】

本發明之有機EL元件藉由將特定之芳胺化合物與特定之茚并吡啉衍生物或特定之呋啉衍生物(及特定之苯并三唑衍生物或特定之噻衍生物)予以組合，將有機EL元件內部之載子均衡性改善，進而組合材料成為符合發光材料之特性之載子均衡性，所以比起習知有機EL元件，可知可達成高發光效率、長壽命之有機EL元件。

〔產業利用性〕

【0315】

本發明之有機EL元件中，組合了特定之芳胺化合物と特定之茚并吡啉衍生物或特定之呋啉衍生物(及特定之苯并三唑衍生物或特定之噻衍生物)，藉此，發光效率改善且有機EL元件之耐久性改善。所以，可開展例如家庭電化製品、照明之用途。

【符號說明】

【0316】

- 1 玻璃基板
- 2 透明陽極

- 3 電洞注入層
- 5 電洞輸送層
- 5a 第1電洞輸送層
- 5b 第2電洞輸送層
- 6 發光層
- 7 電子輸送層
- 8 電子注入層
- 9 陰極

【發明申請專利範圍】

【第1項】

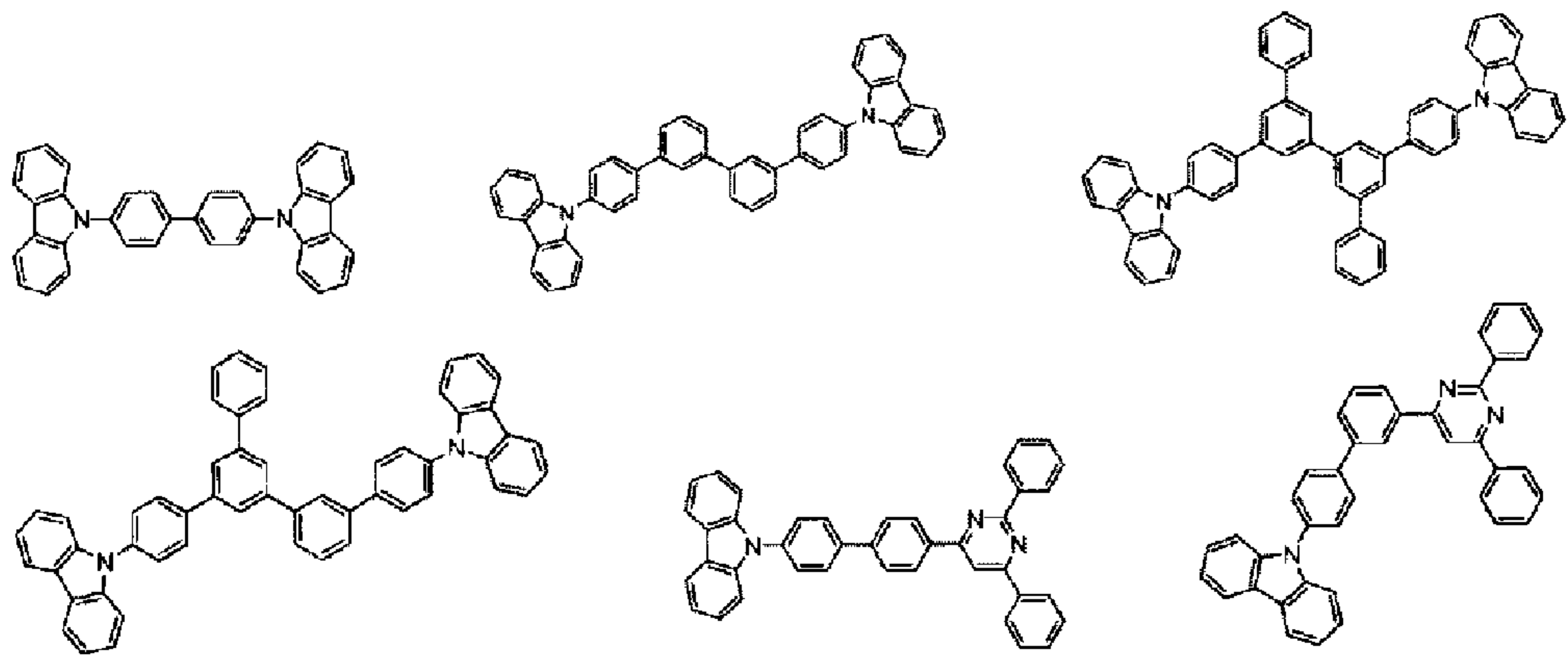
一種有機電致發光元件，按順序具有陽極、電洞輸送層、發光層、電子輸送層及陰極，

其特徵為：

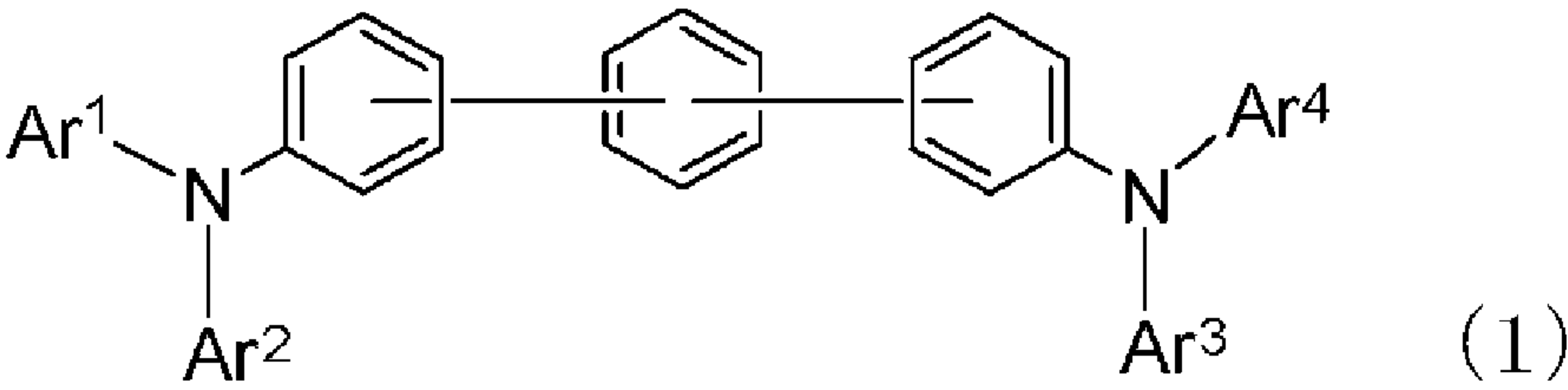
該電洞輸送層含有下列通式(1)表示之芳胺化合物，

該發光層含有下列通式(2)表示之茚并吡啶衍生物或下列通式(3)表示之呋唑衍生物，

通式(2)中的A¹、Ar⁵、通式(3)中的A²、Ar⁶不包含二苯并呋喃基或二苯并噻吩基，且排除通式(3)為下列化合物的情況；

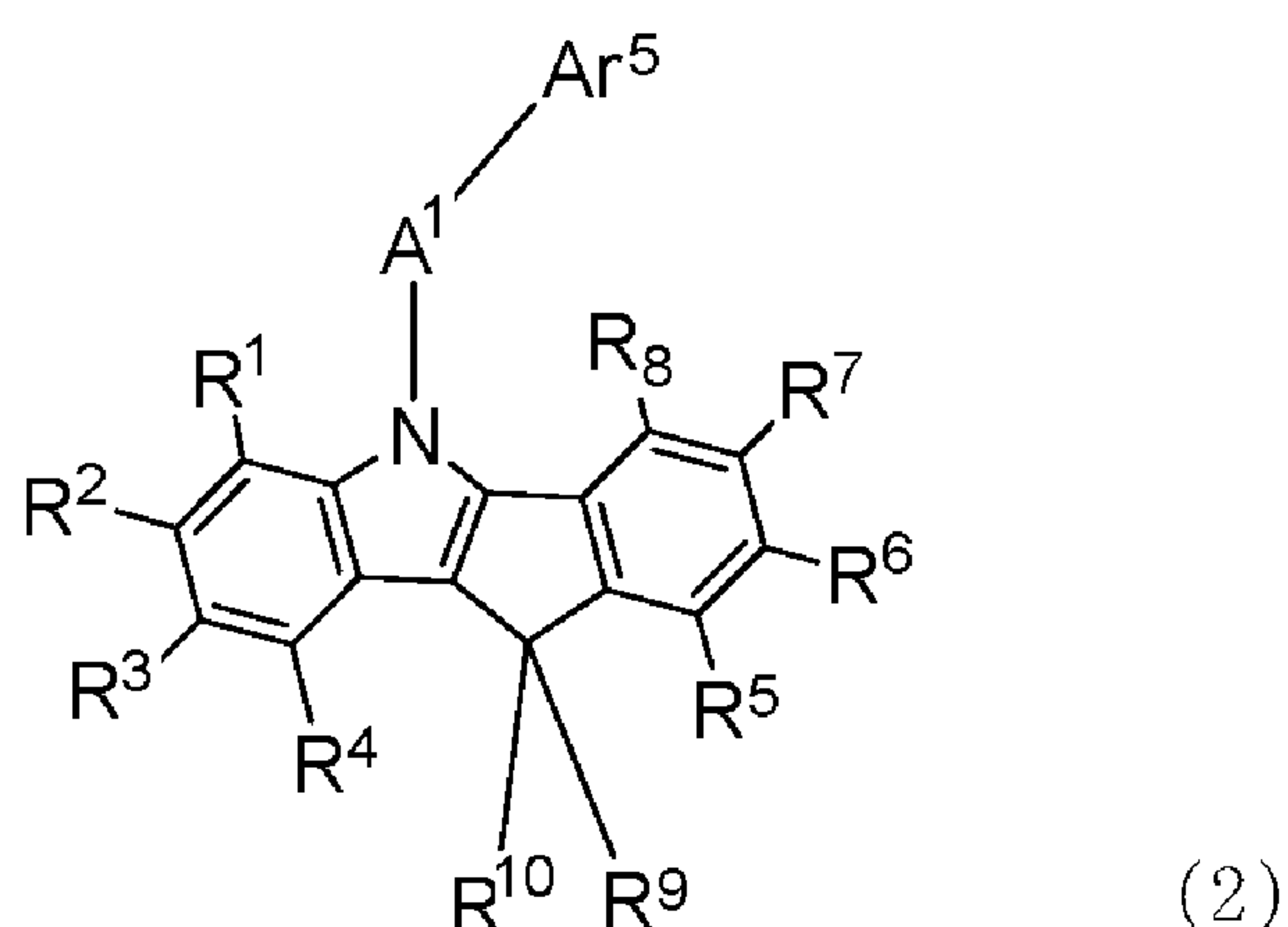


【化1】



式中，Ar¹~Ar⁴各表示芳香族烴基或芳香族雜環基；

【化2】



式中， A^1 各表示芳香族烴之2價基、芳香族雜環之2價基或單鍵，

Ar^5 表示芳香族烴基或芳香族雜環基，

$R^1 \sim R^8$ 各為氫原子；氖原子；氟原子；氯原子；氰基；硝基；碳數1~6之烷基；碳數5~10之環烷基；碳數2~6之烯基；碳數1~6之烷氧基；碳數5~10之環烷氧基；芳香族烴基；芳香族雜環基；芳氧基；或具有芳香族烴基或芳香族雜環基作為取代基之二取代胺基；

$R^1 \sim R^4$ 也可各基彼此介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環，

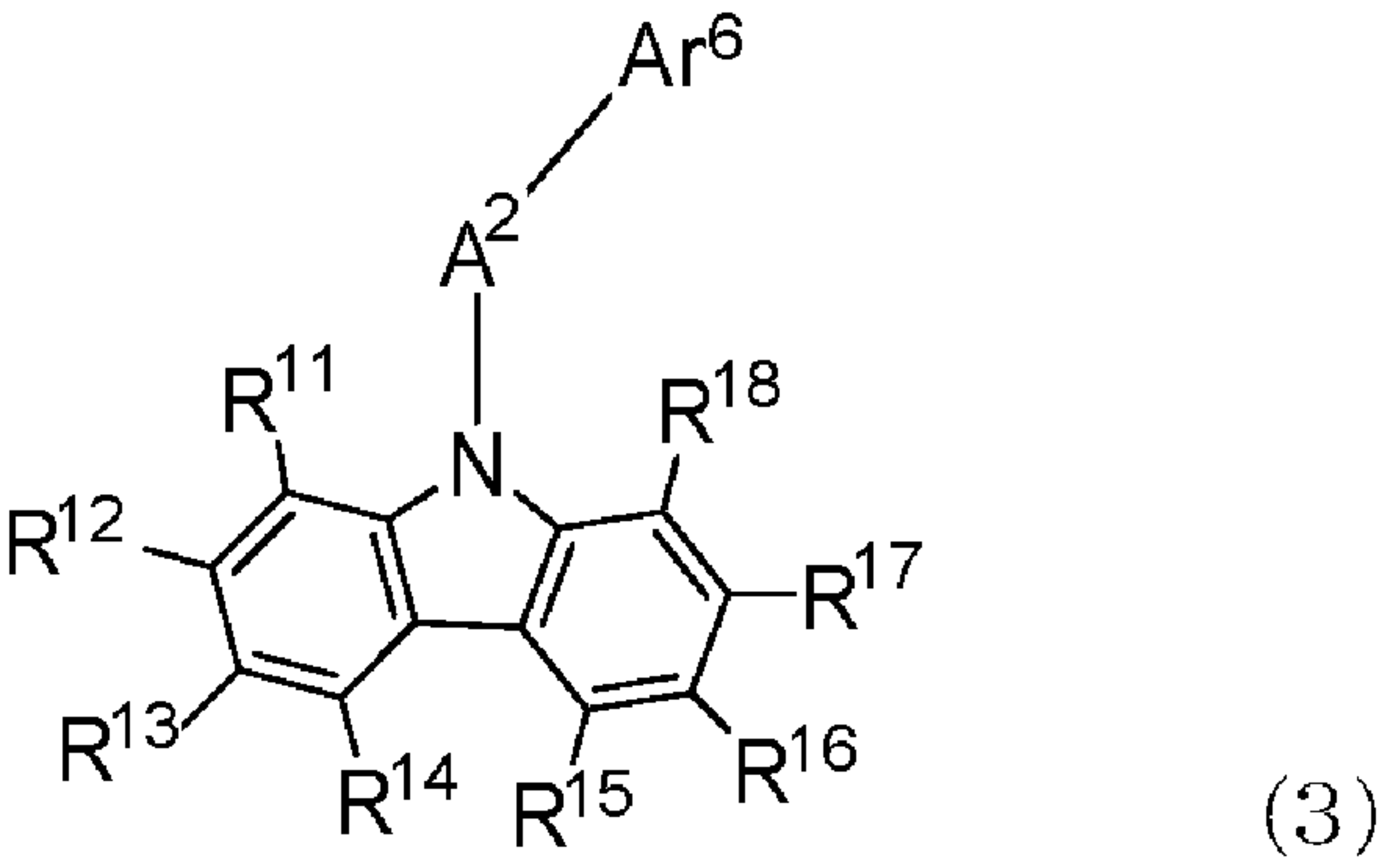
$R^5 \sim R^8$ 也可各基彼此介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環，

於 $R^1 \sim R^4$ 之一部分脫離且因為此脫離而產生之空位， $R^1 \sim R^4$ 之其他基也可介隔有取代或無取代之亞甲基、氧原子、硫原子或單芳胺基而鍵結形成環，

於 $R^5 \sim R^8$ 之一部分脫離且因為此脫離而產生之空位， $R^5 \sim R^8$ 之其他基也可介隔有取代或無取代之亞甲基、氧原子、硫原子或單芳胺基而鍵結形成環，

R^9 與 R^{10} 各為碳數1~6之烷基、芳香族烴基或芳香族雜環基，且也可介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環；

【化3】



式中，A²表示芳香族烴之2價基、芳香族雜環之2價基或單鍵，

Ar⁶表示芳香族烴基或芳香族雜環基、

R¹¹~R¹⁸各為氫原子；氬原子；氟原子；氯原子；氰基；硝基；碳數1~6之烷基；碳數5~10之環烷基；碳數2~6之烯基；碳數1~6之烷氧基；碳數5~10之環烷氧基；芳香族烴基；芳香族雜環基；芳氧基；或具有芳香族烴基或芳香族雜環基作為取代基之二取代胺基；

R¹¹~R¹⁴也可各基彼此介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環，

R¹⁵~R¹⁸也可各基彼此介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環，

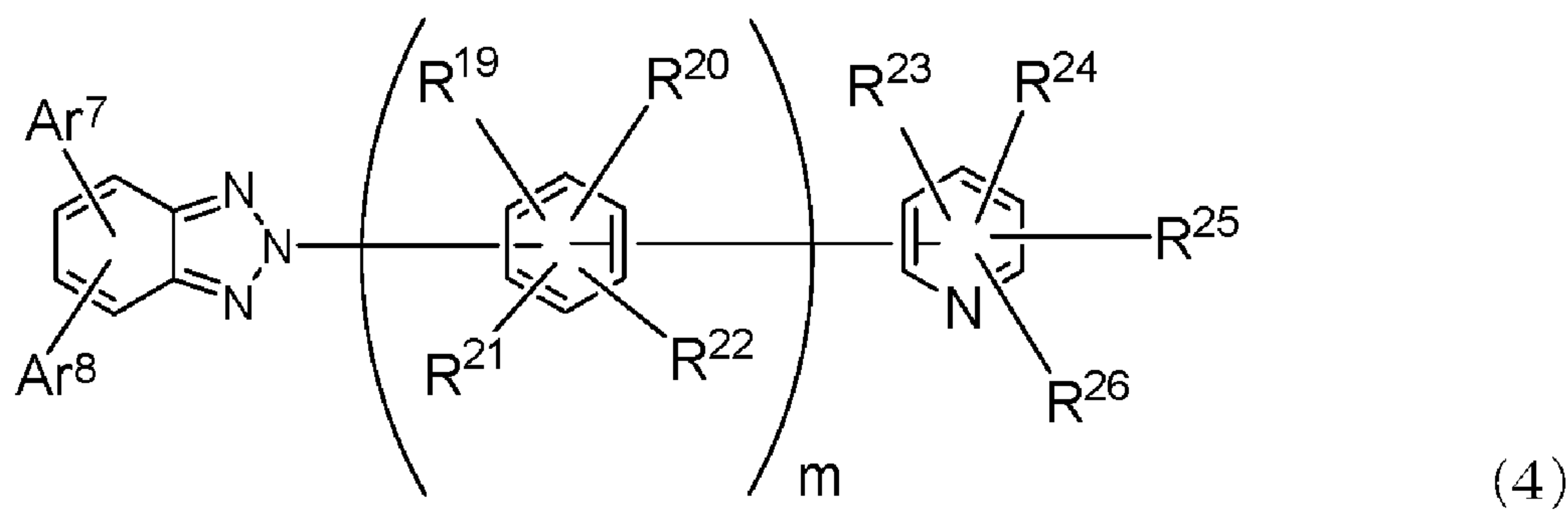
於R¹¹~R¹⁴之一部分脫離且因為此脫離而產生之空位，R¹¹~R¹⁴之其他基也可介隔有取代或無取代之亞甲基、氧原子、硫原子或單芳胺基而鍵結形成環，

於R¹⁵~R¹⁸之一部分脫離且因為此脫離而產生之空位，R¹⁵~R¹⁸之其他基也可介隔有取代或無取代之亞甲基、氧原子、硫原子或單芳胺基而鍵結形成環。

【第2項】

如申請專利範圍第1項之有機電致發光元件，其中，該電子輸送層含有下列通式(4)表示之苯并三唑衍生物；

【化4】



式中，Ar⁷表示芳香族烴基或芳香族雜環基，

Ar⁸表示氫原子、氖原子、芳香族烴基或芳香族雜環基，

R¹⁹~R²⁶各表示氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、碳數1~6之烷基、芳香族烴基或芳香族雜環基，

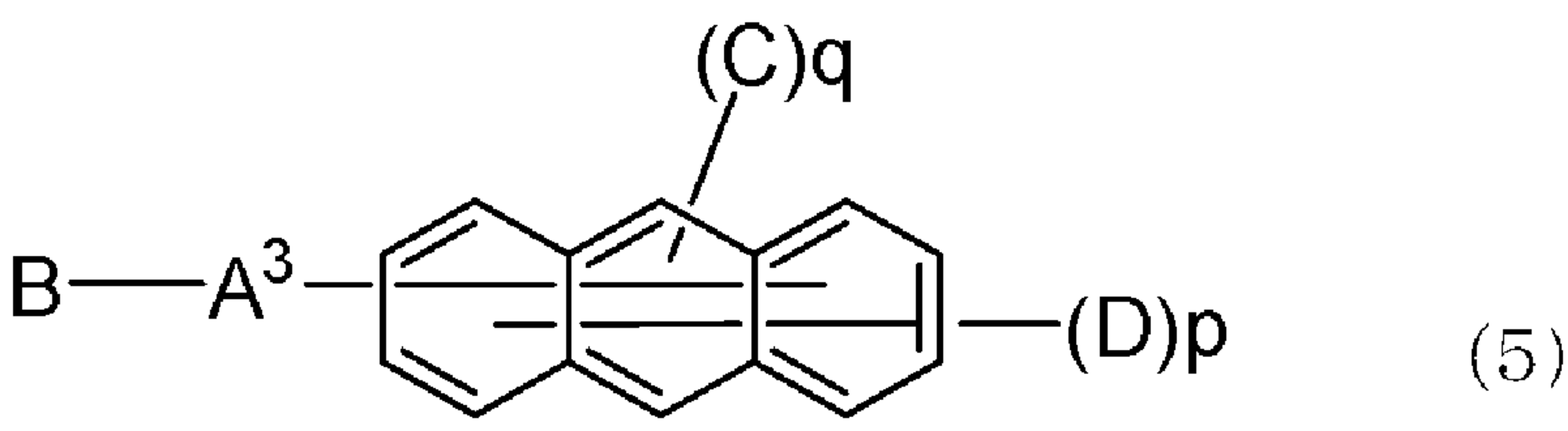
m表示0~2之整數，

m為2時，多個存在之R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²彼此可相同也可不同。

【第3項】

如申請專利範圍第1項之有機電致發光元件，其中，該電子輸送層含有下列通式(5)表示之蔥衍生物；

【化5】



式中，p、q維持p與q之和成為9之關係，且p為7或8之整數，q為1或2之整數，

A³表示芳香族烴之2價基、芳香族雜環之2價基或單鍵，

B表示芳香族雜環基，

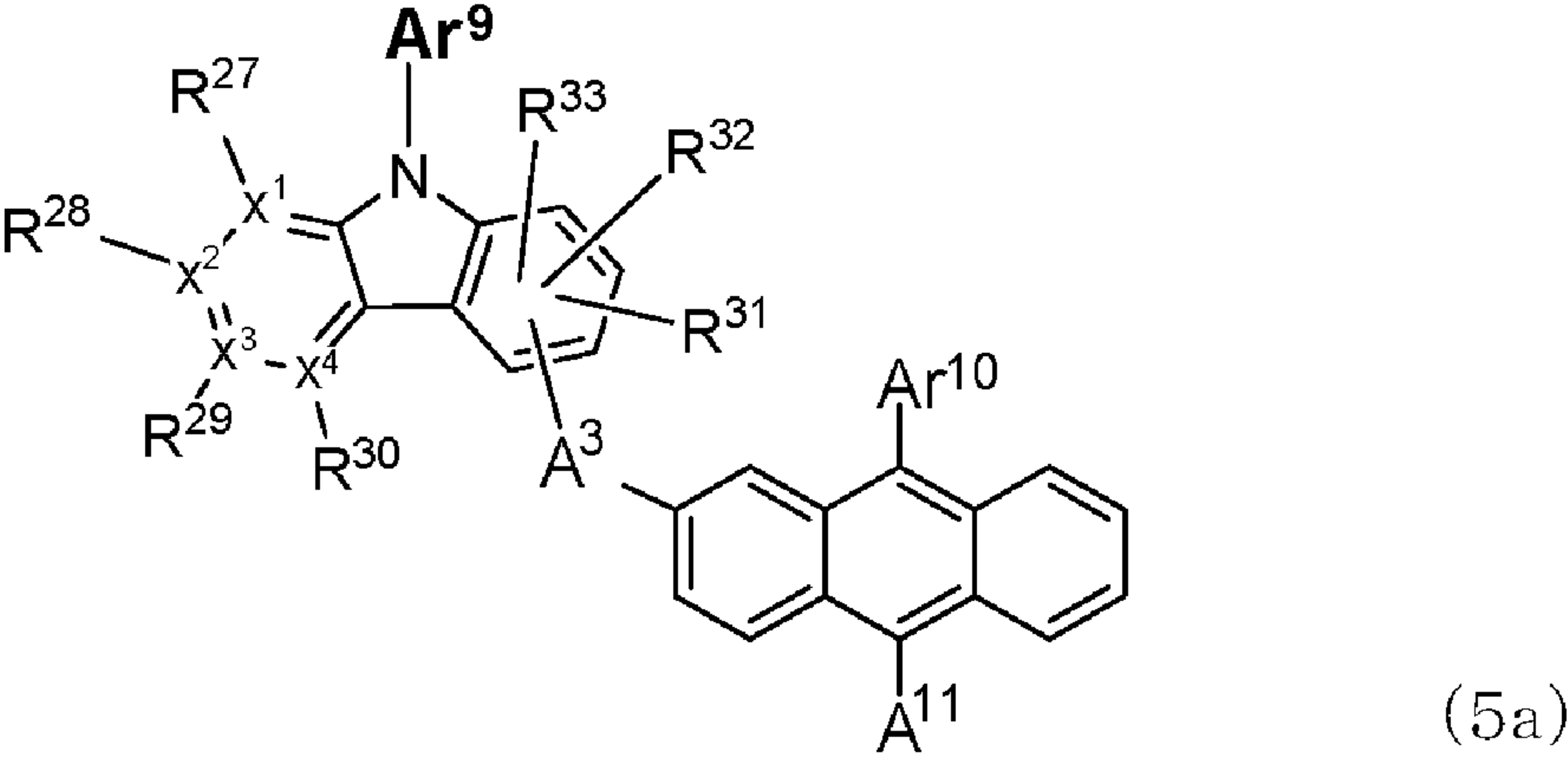
C表示芳香族烴基或芳香族雜環基，q為2時，多個存在之C彼此可相同也可不同，

D表示氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基或碳數1~6之烷基，且多個存在之D彼此可相同也可不同。

【第4項】

如申請專利範圍第3項之有機電致發光元件，其中，該蔥衍生物以下列通式(5a)表示；

【化6】

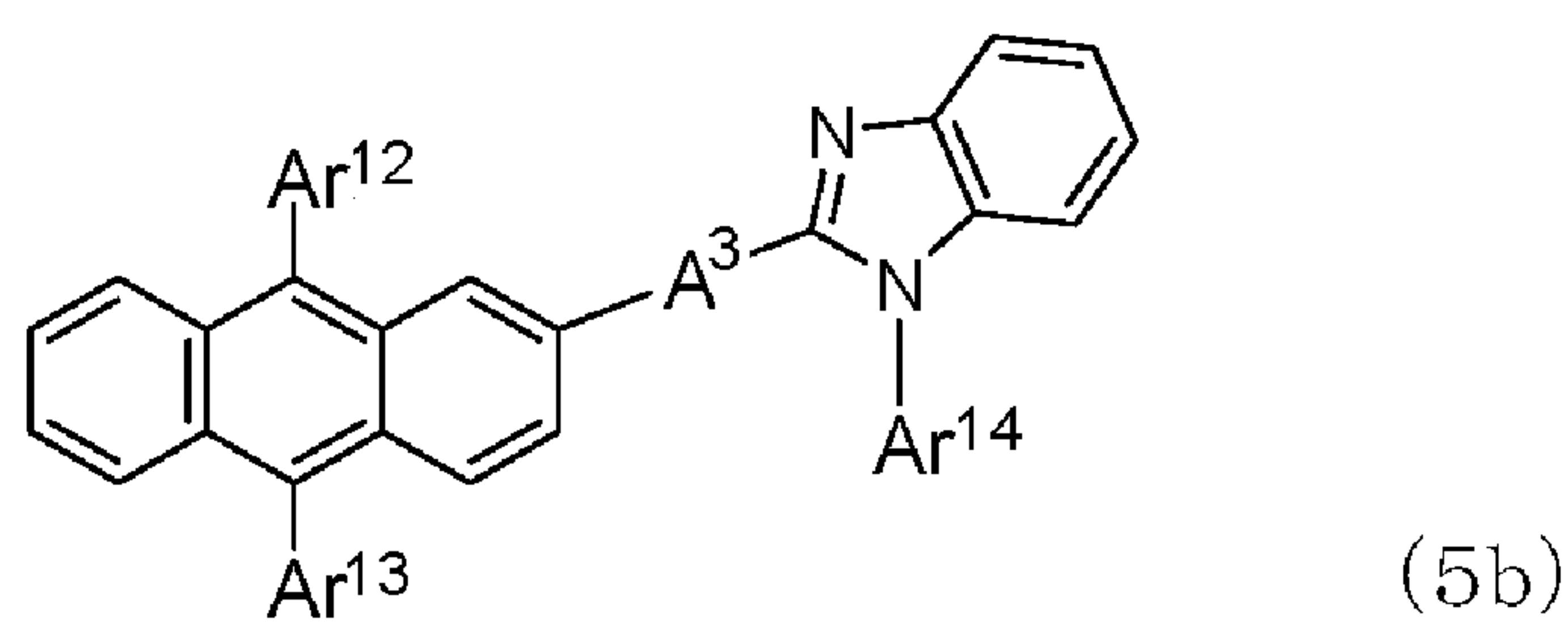


式中， A^3 表示和該通式(5)所示之含意相同之含意，
 $Ar^9 \sim Ar^{11}$ 各表示芳香族烴基或芳香族雜環基，
 $R^{27} \sim R^{33}$ 各表示氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、碳數1~6之烷基、碳數5~10之環烷基、碳數2~6之烯基、碳數1~6之烷氧基、碳數5~10之環烷氧基、芳香族烴基、芳香族雜環基或芳氧基，且也可介隔單鍵、有取代或無取代之亞甲基、氧原子或硫原子而彼此鍵結形成環，
 $X^1 \sim X^4$ 表示碳原子或氮原子， $X^1 \sim X^4$ 中只有任一者為氮原子，且該氮原子未鍵結氫原子也未鍵結 $R^{27} \sim R^{30}$ 中之任一者。

【第5項】

如申請專利範圍第3項之有機電致發光元件，其中，該蔥衍生物以下列通式(5b)表示；

【化7】

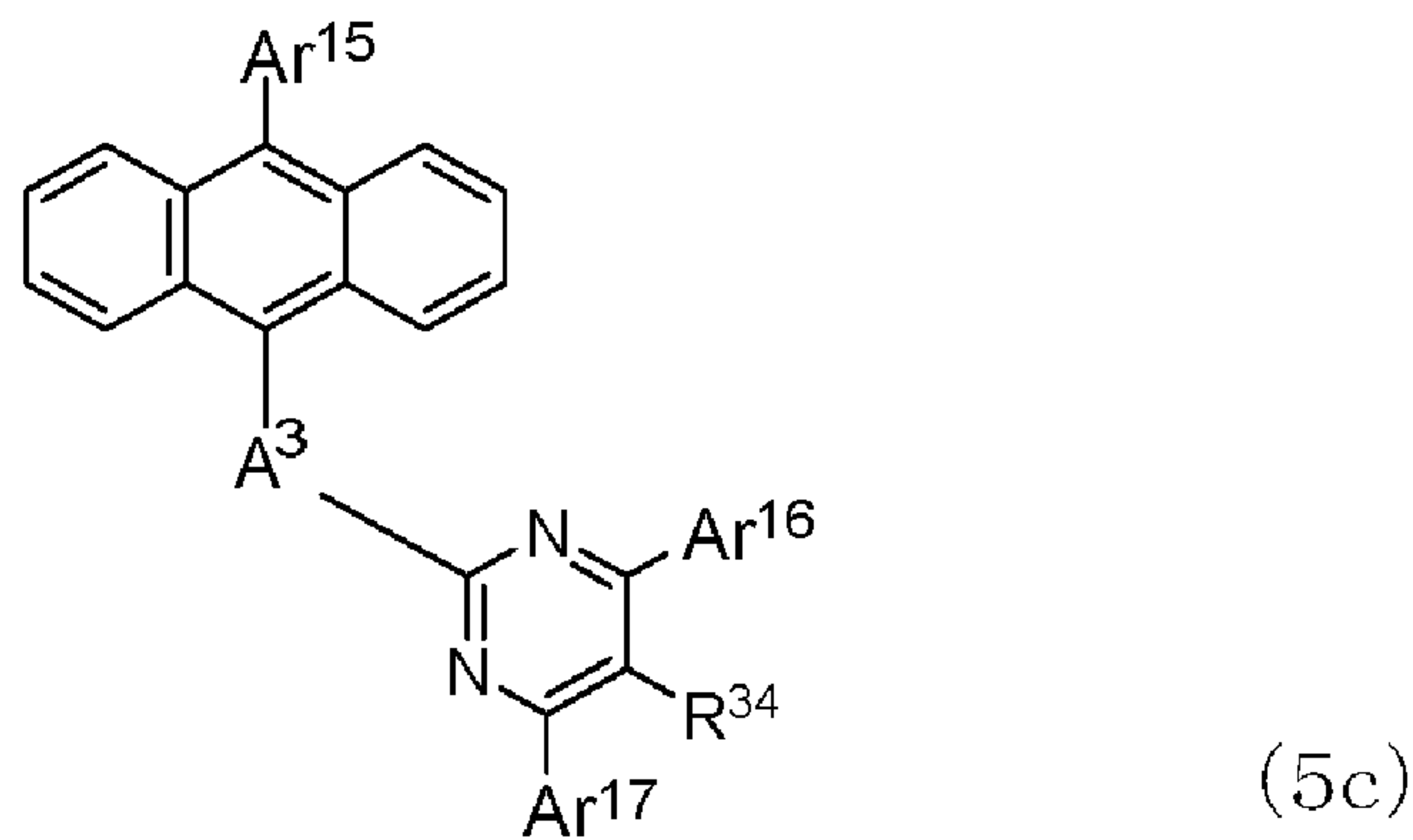


式中， A^3 表示和該通式(5)所示之含意相同之含意， $Ar^{12} \sim Ar^{14}$ 各表示芳香族烴基或芳香族雜環基。

【第6項】

如申請專利範圍第3項之有機電致發光元件，其中，該蔥衍生物以下列通式(5c)表示；

【化8】



式中， A^3 表示和該通式(5)所示之含意相同之含意， $Ar^{15} \sim Ar^{17}$ 各表示芳香族烴基或芳香族雜環基， R^{34} 表示氫原子、氖原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、碳數1~6之烷基、碳數5~10之環烷基、碳數2~6之烯基、碳數1~6之烷氧基、碳數5~10之環烷氧基、芳香族烴基、芳香族雜環基或芳氧基。

【第7項】

如申請專利範圍第1項之有機電致發光元件，其中，該電洞輸送層係第1電洞輸送層及第2電洞輸送層之2層結構，且該第2電洞輸送層位於該發光層側並含有該通式(1)表示之芳胺化合物。

【第8項】

如申請專利範圍第1項之有機電致發光元件，其中，該發光層含有磷光性之發光材料。

【第9項】

如申請專利範圍第8項之有機電致發光元件，其中，該磷光性之發光材料為含有銥或鉑之金屬錯合物。

【第10項】

如申請專利範圍第8項之有機電致發光元件，其中，該磷光性之發光材料為紅色發光性摻雜物。

【發明圖式】

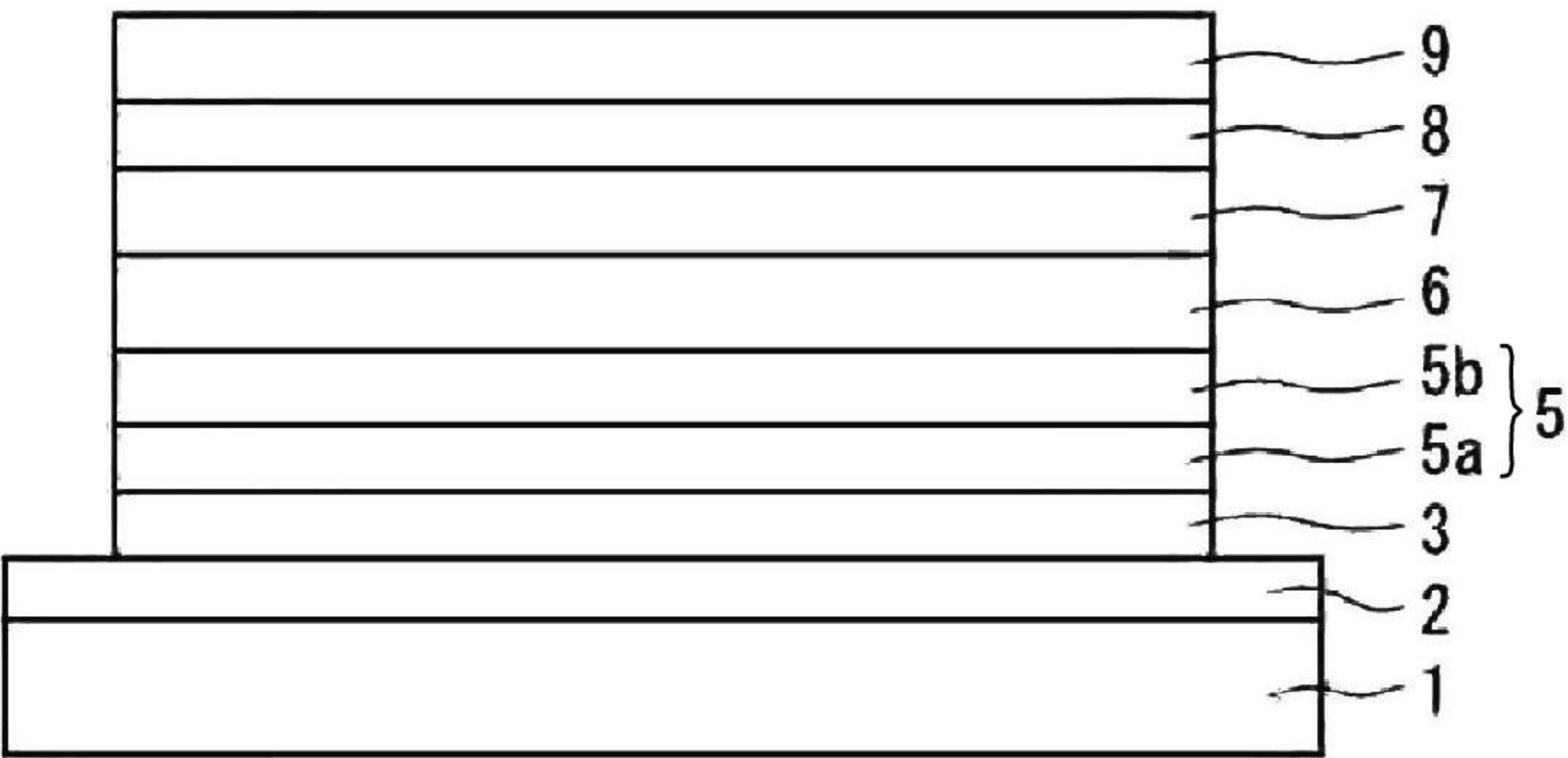
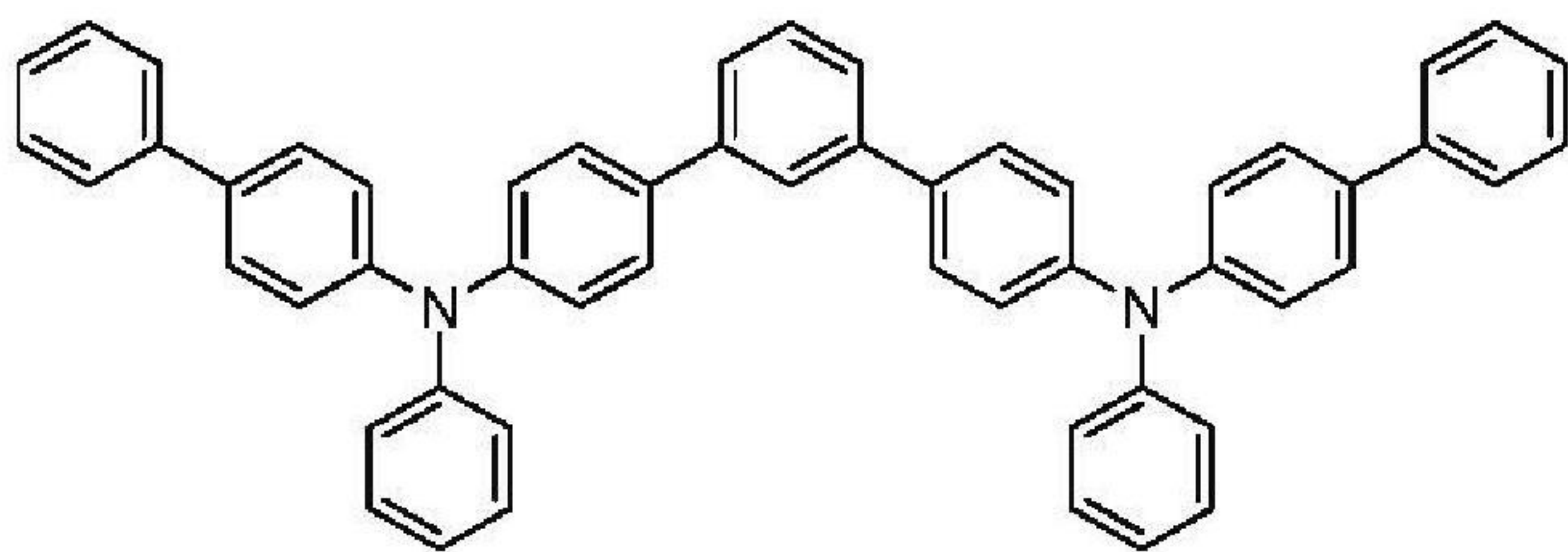
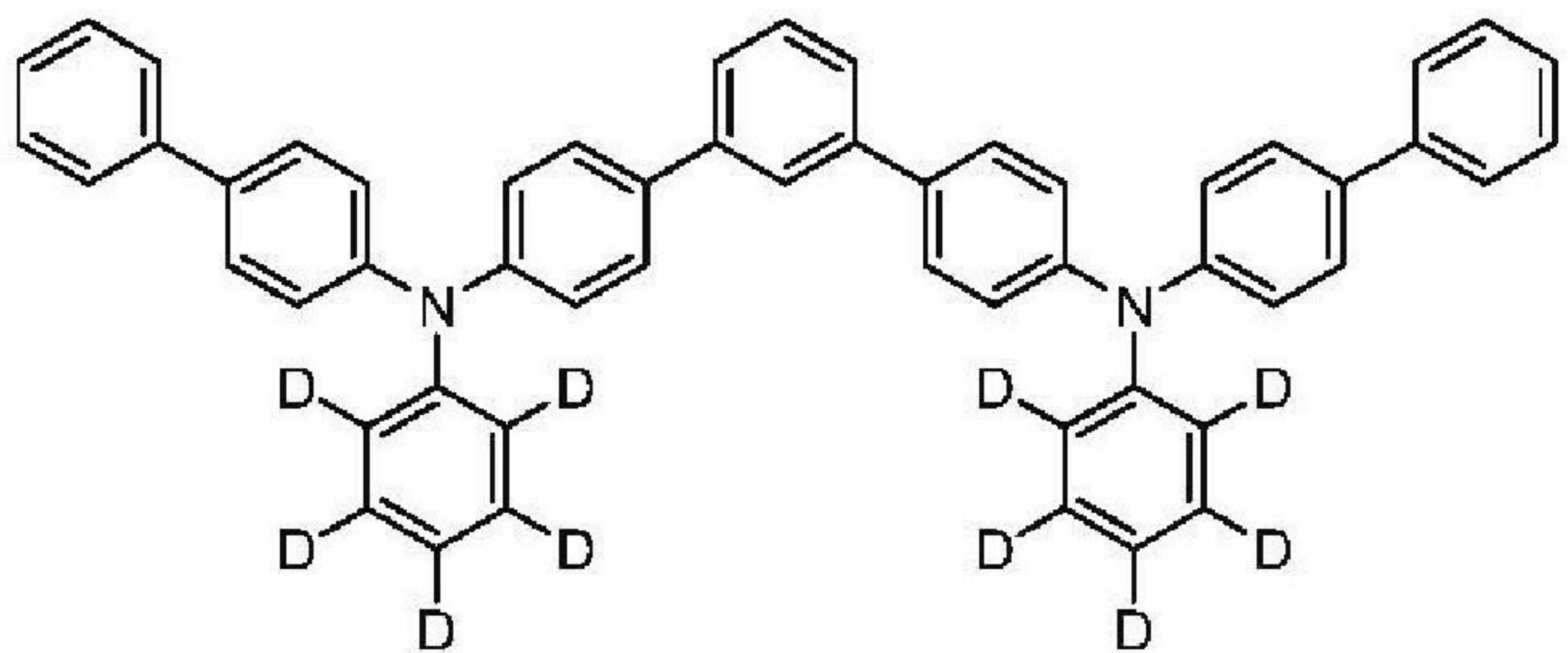


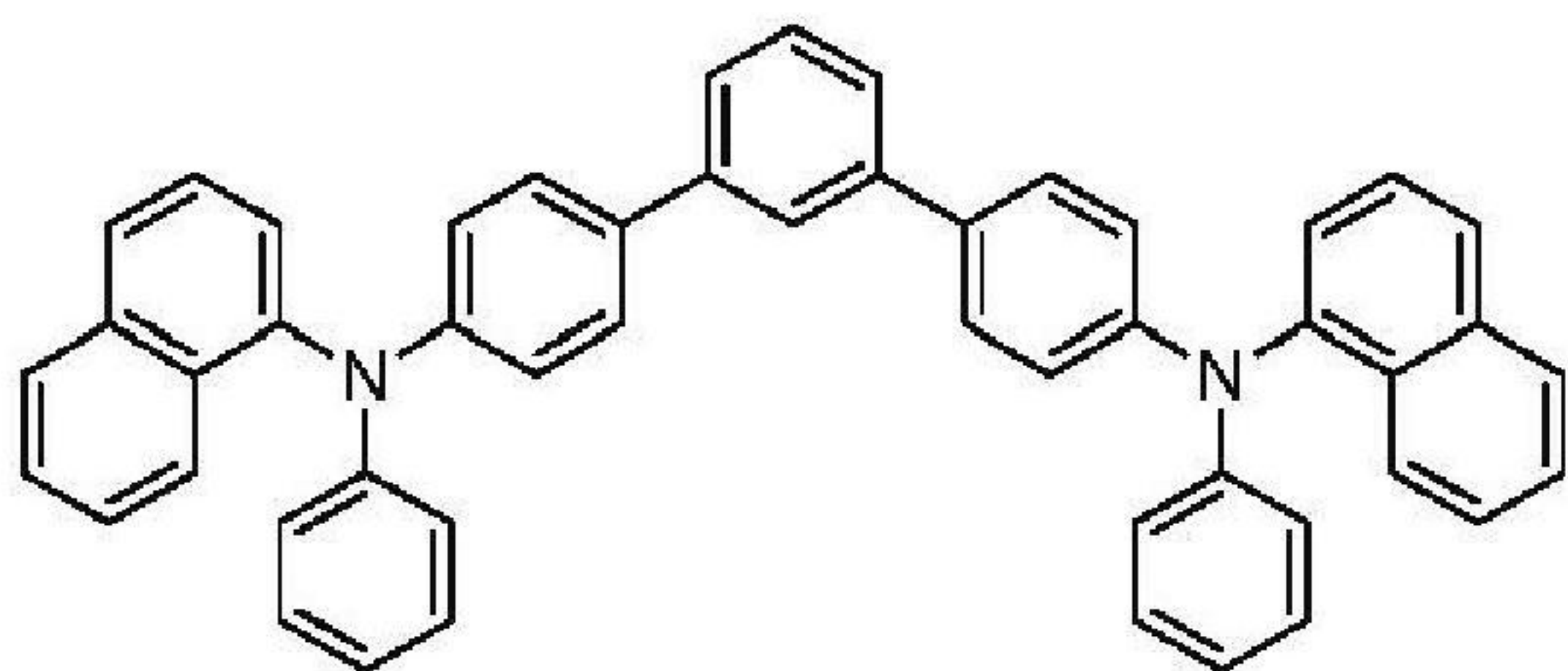
圖 1



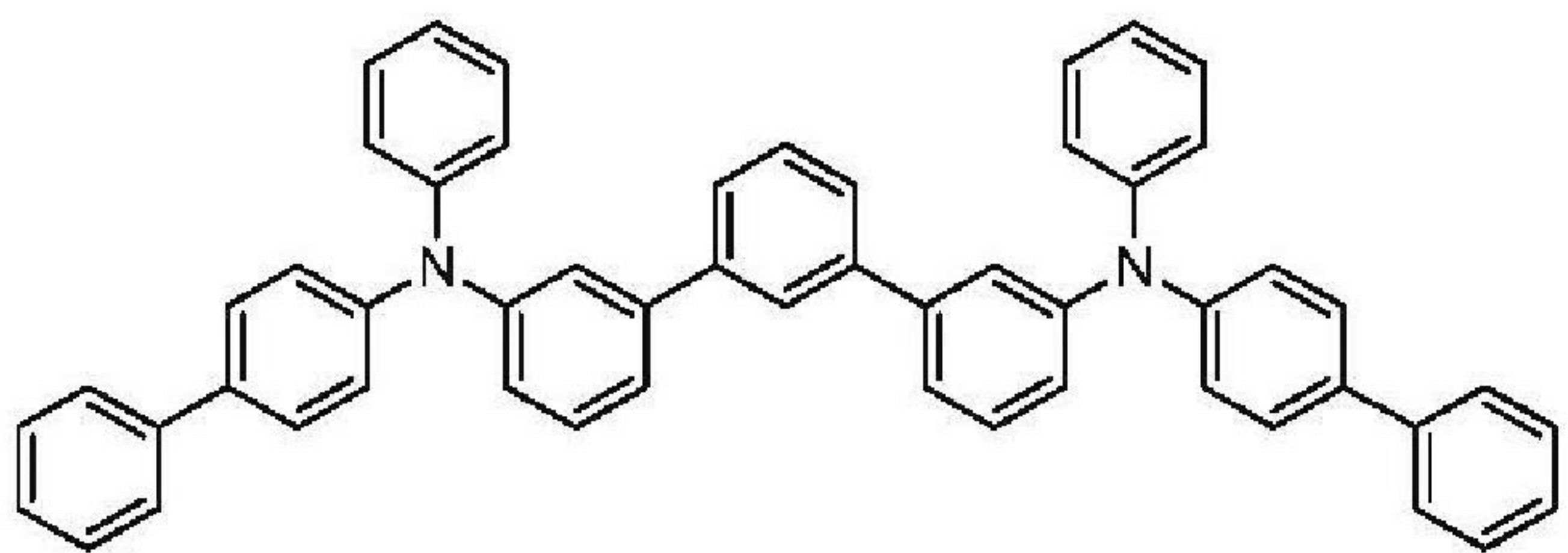
(1 - 1) (1 a - a)



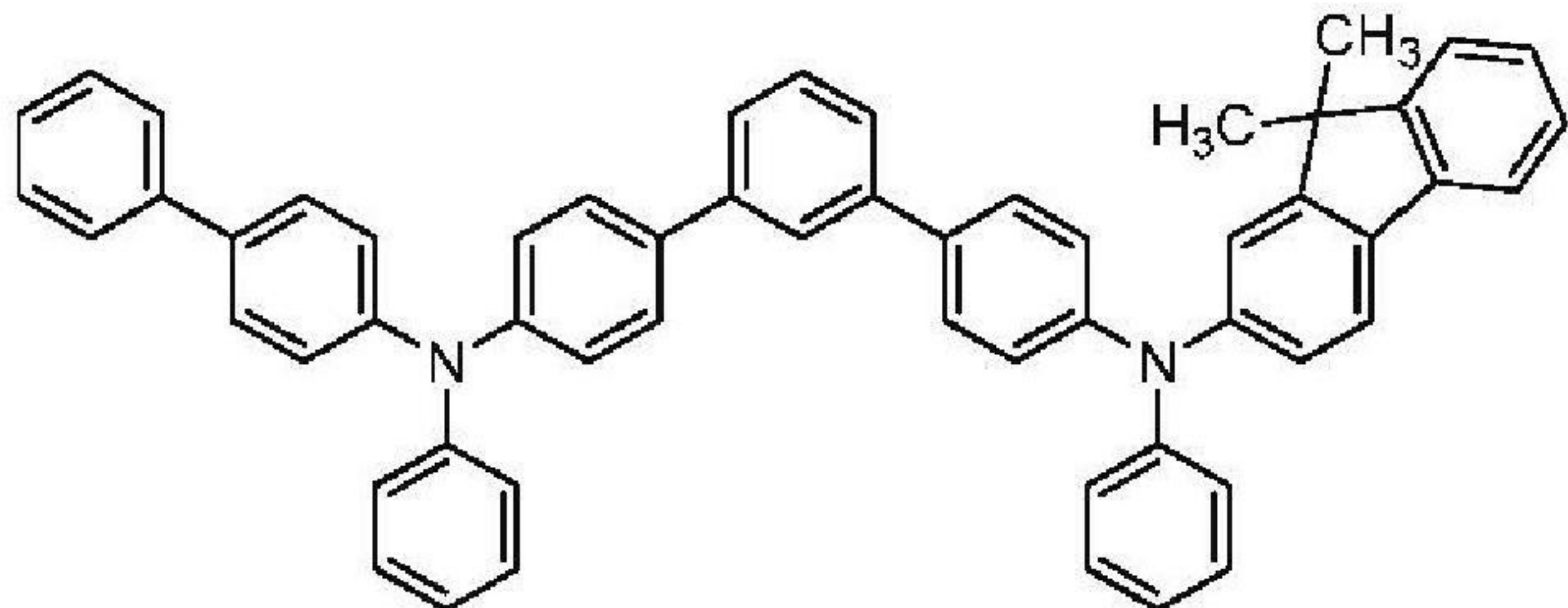
(1 - 2) (1 a - a)



(1 - 3) (1 a - a)



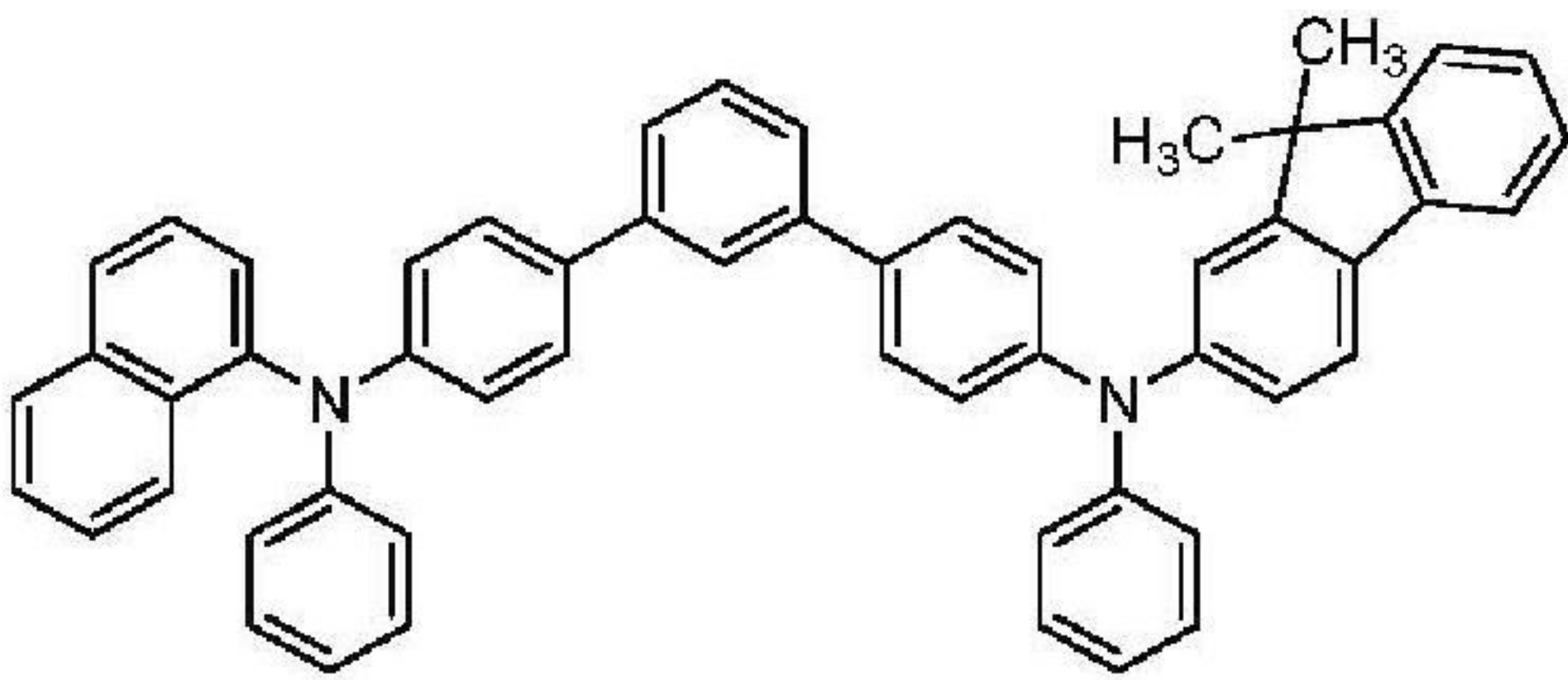
(1 - 4) —



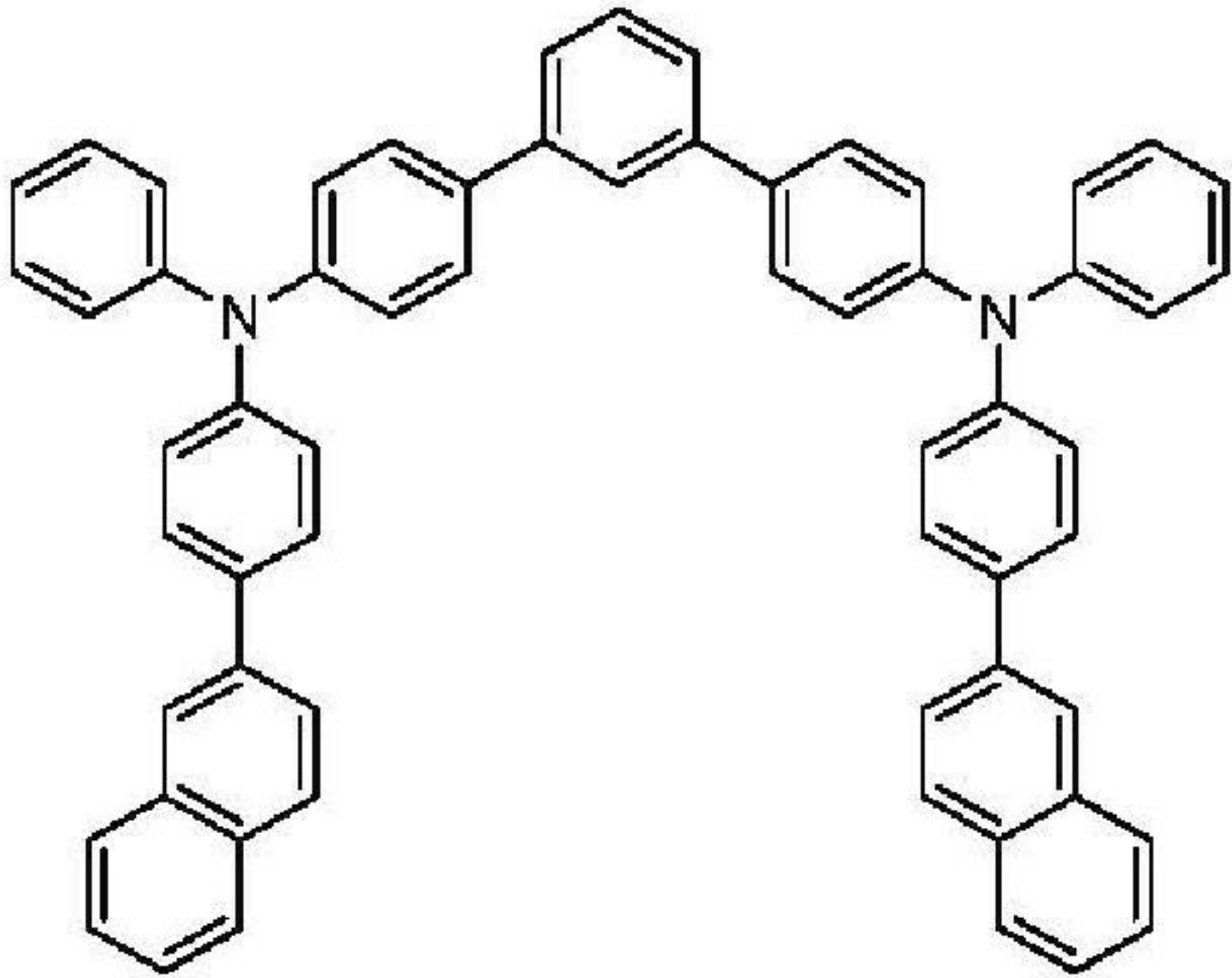
(1 - 5) (1 a - a)

圖 2

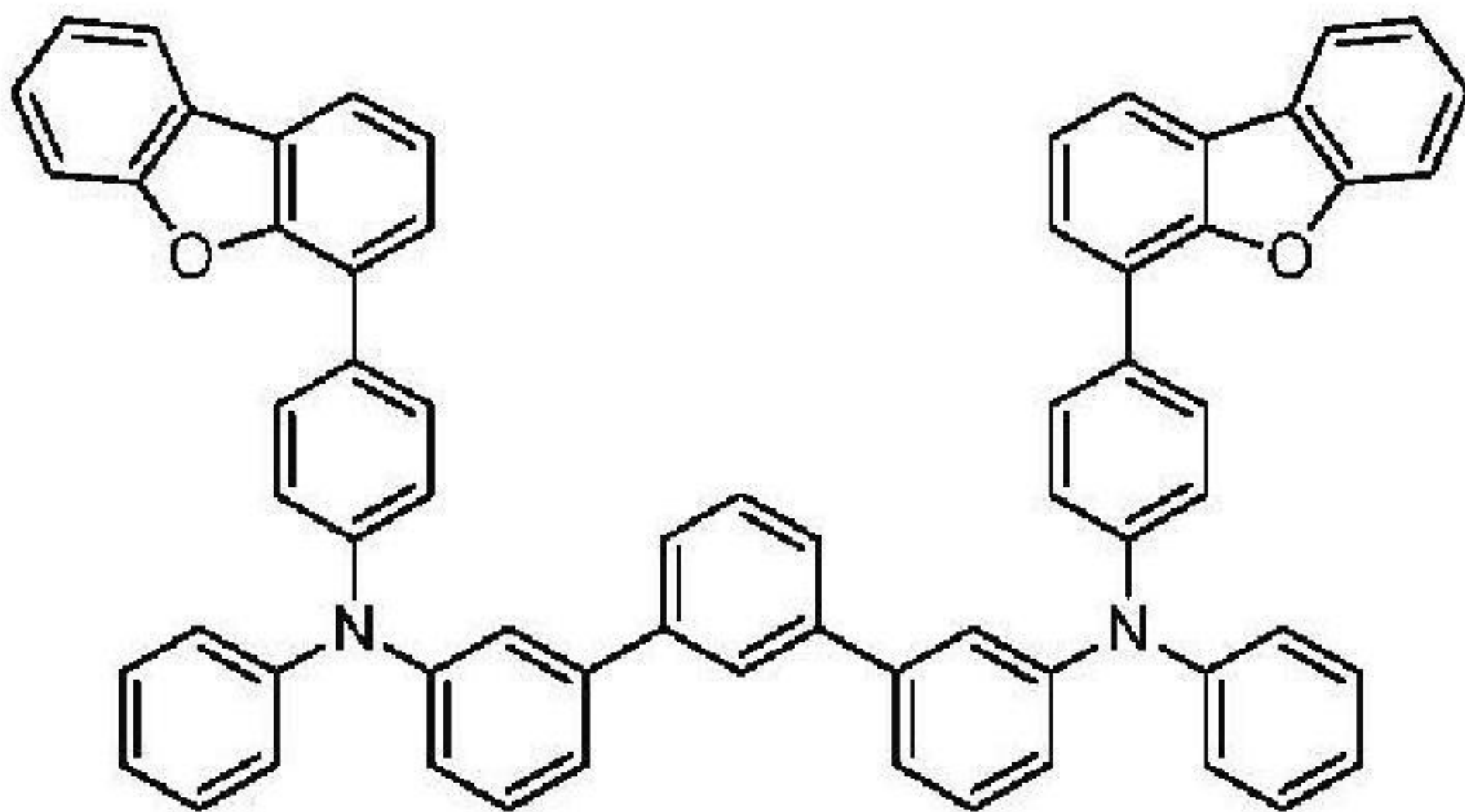
圖 3



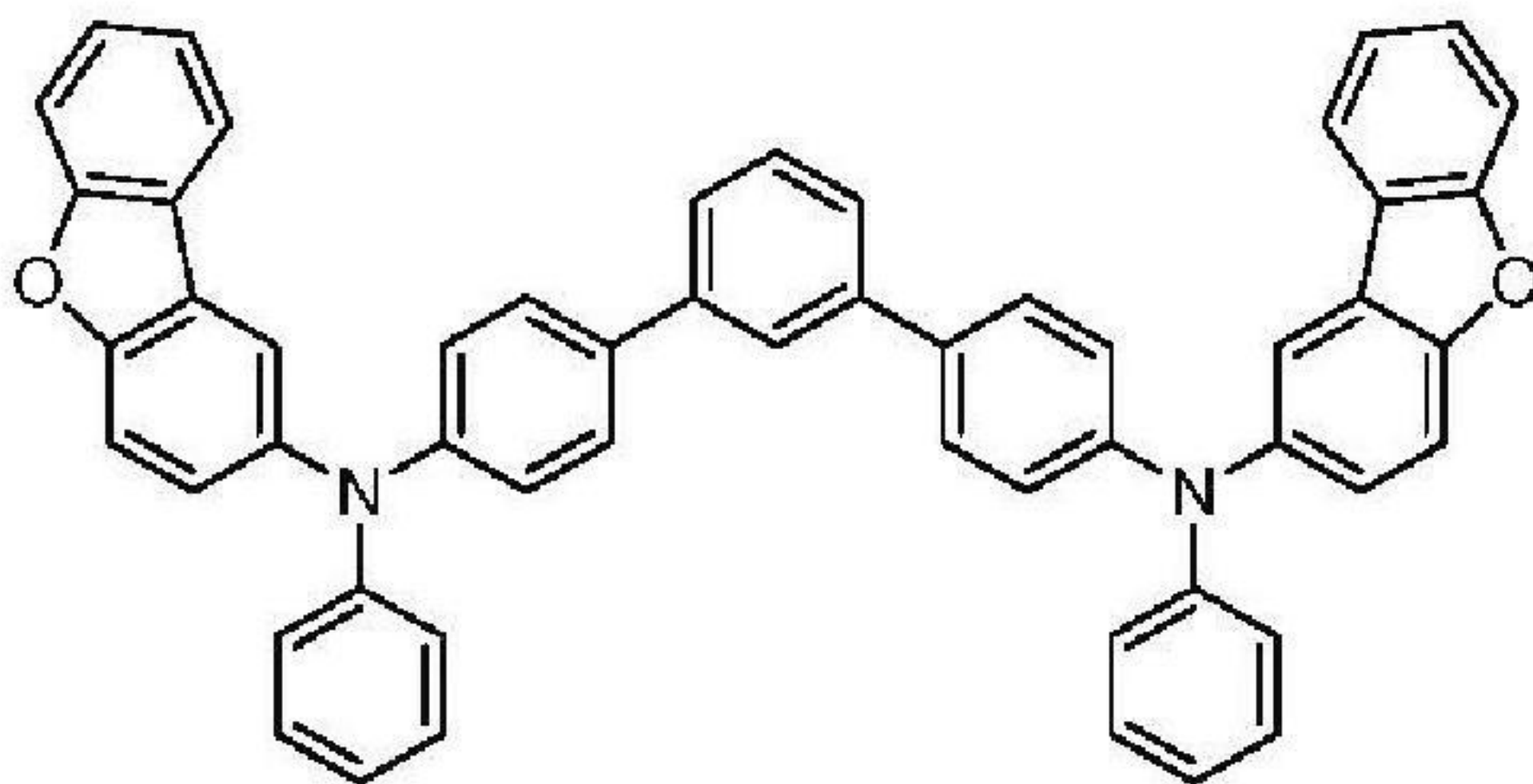
(1 - 6) (1 a - a)



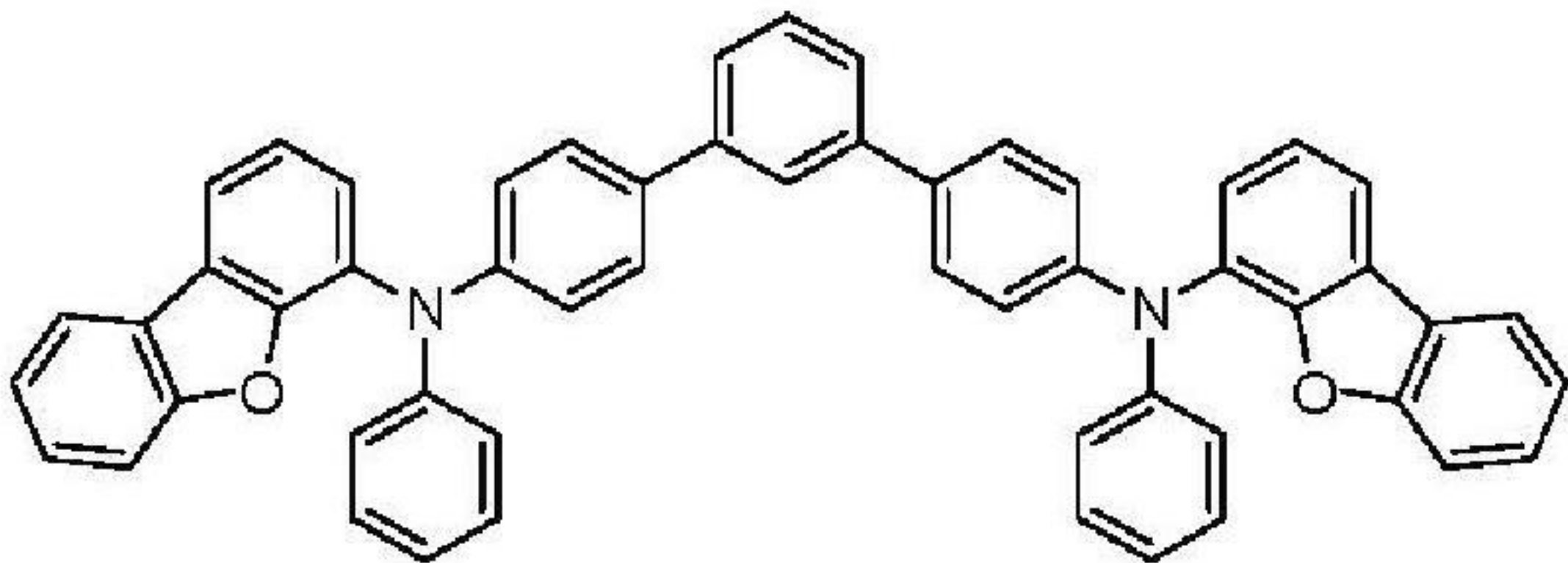
(1 - 7) (1 a - a)



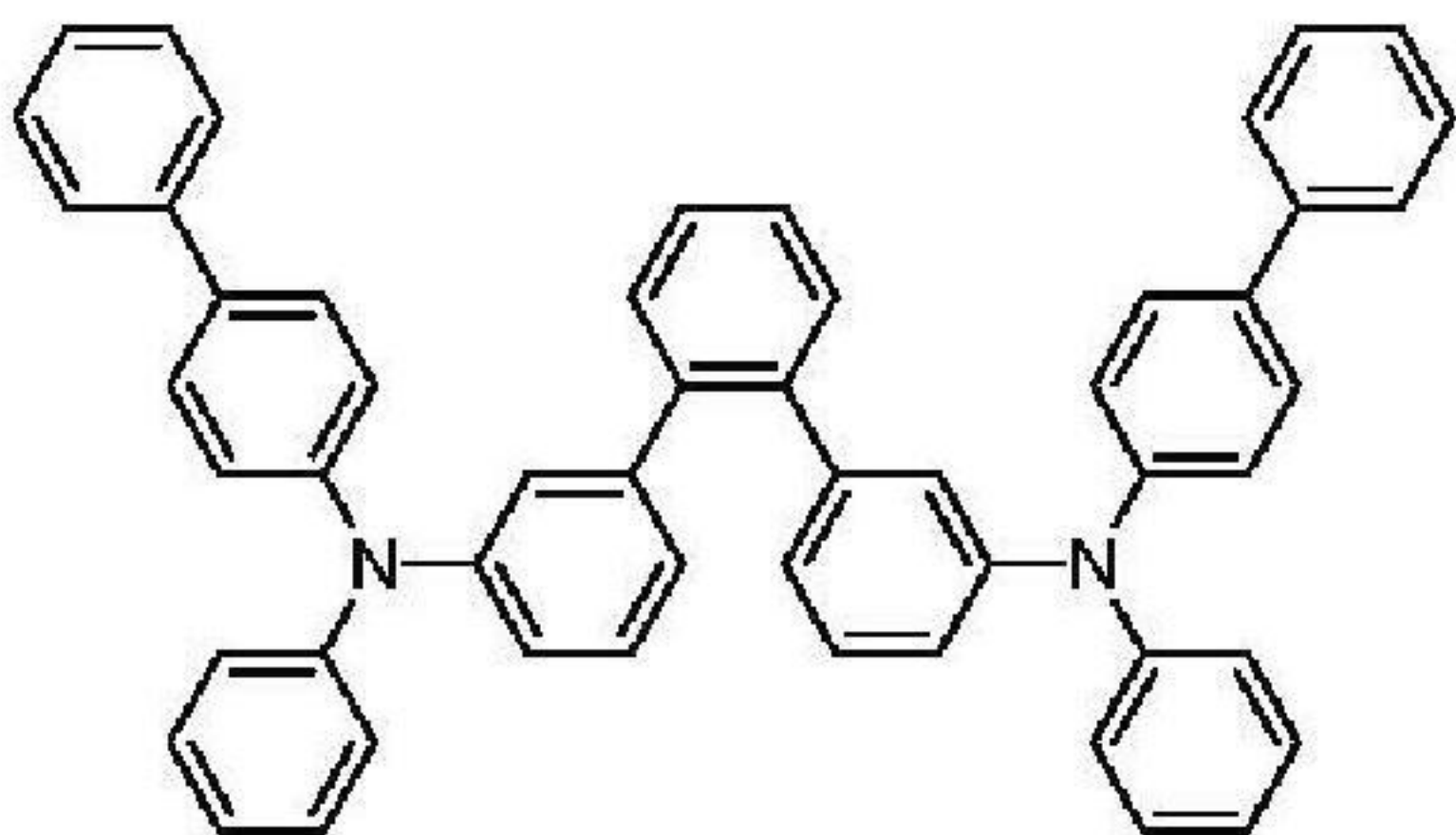
(1 - 8) —



(1 - 9) (1 a - a)

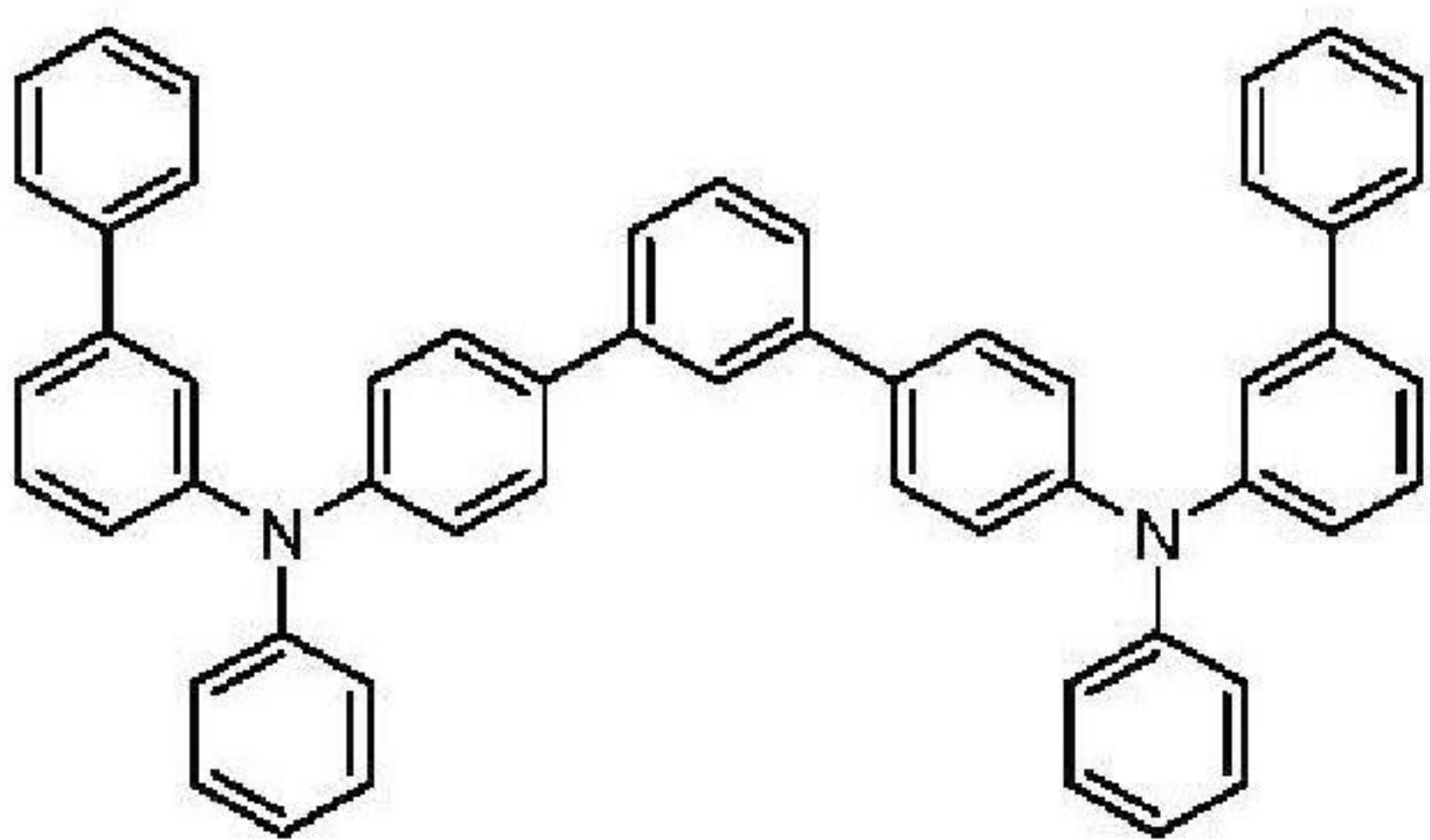


(1 - 1 0) (1 a - a)

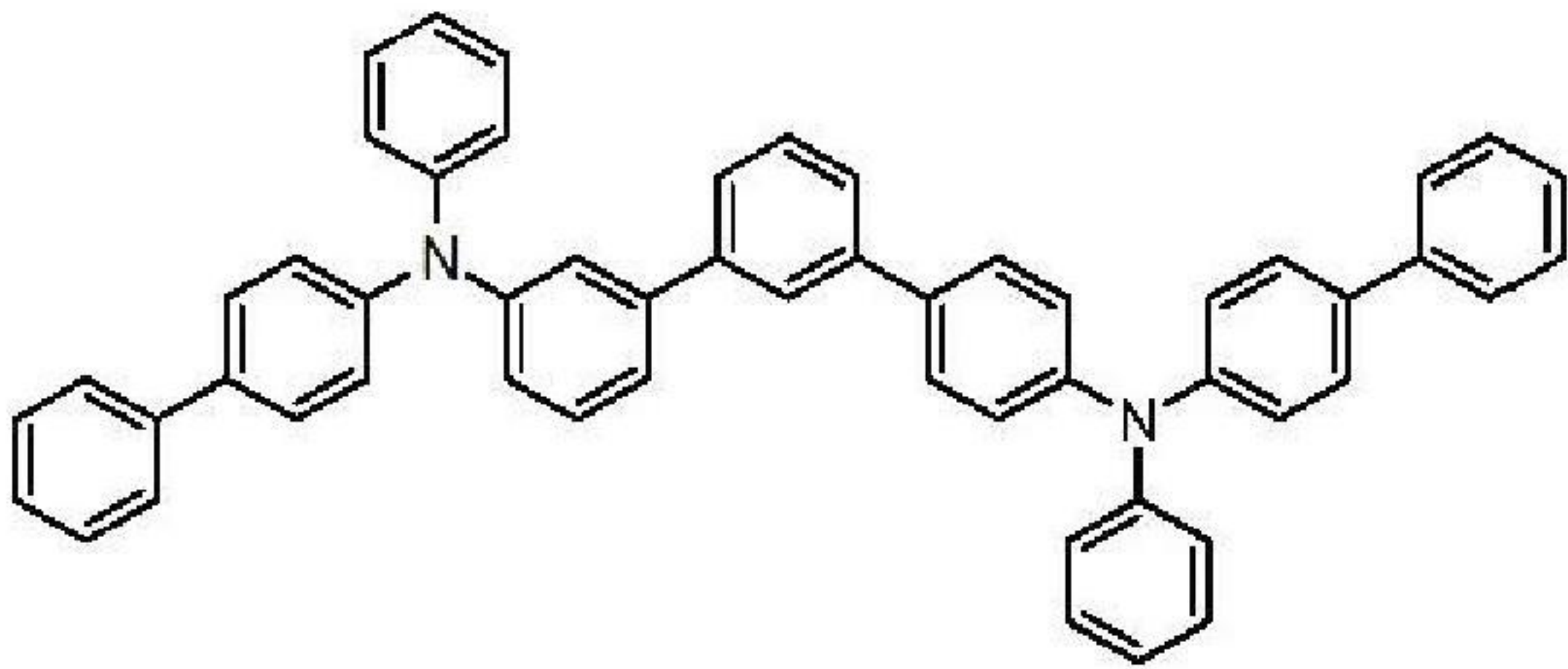


(1 - 1 1) —

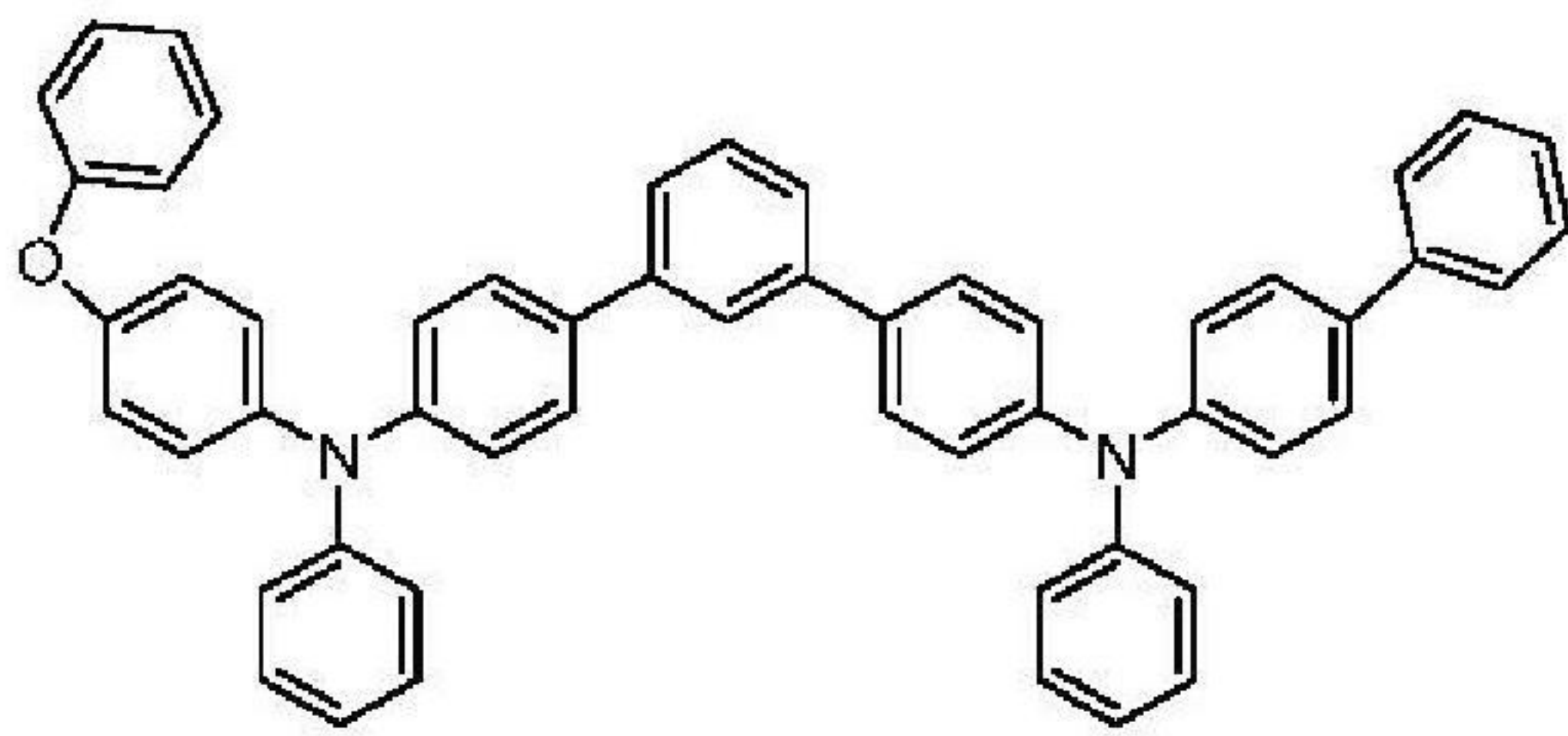
圖 4



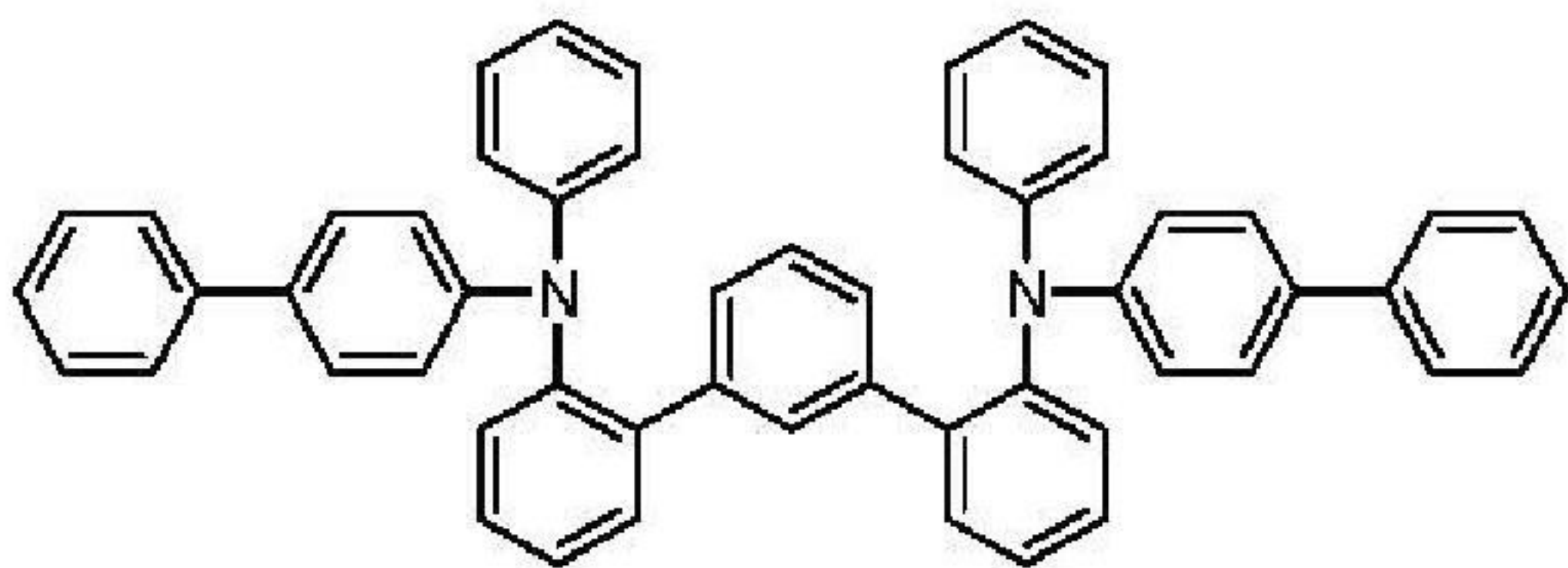
(1-12) (1a-a)



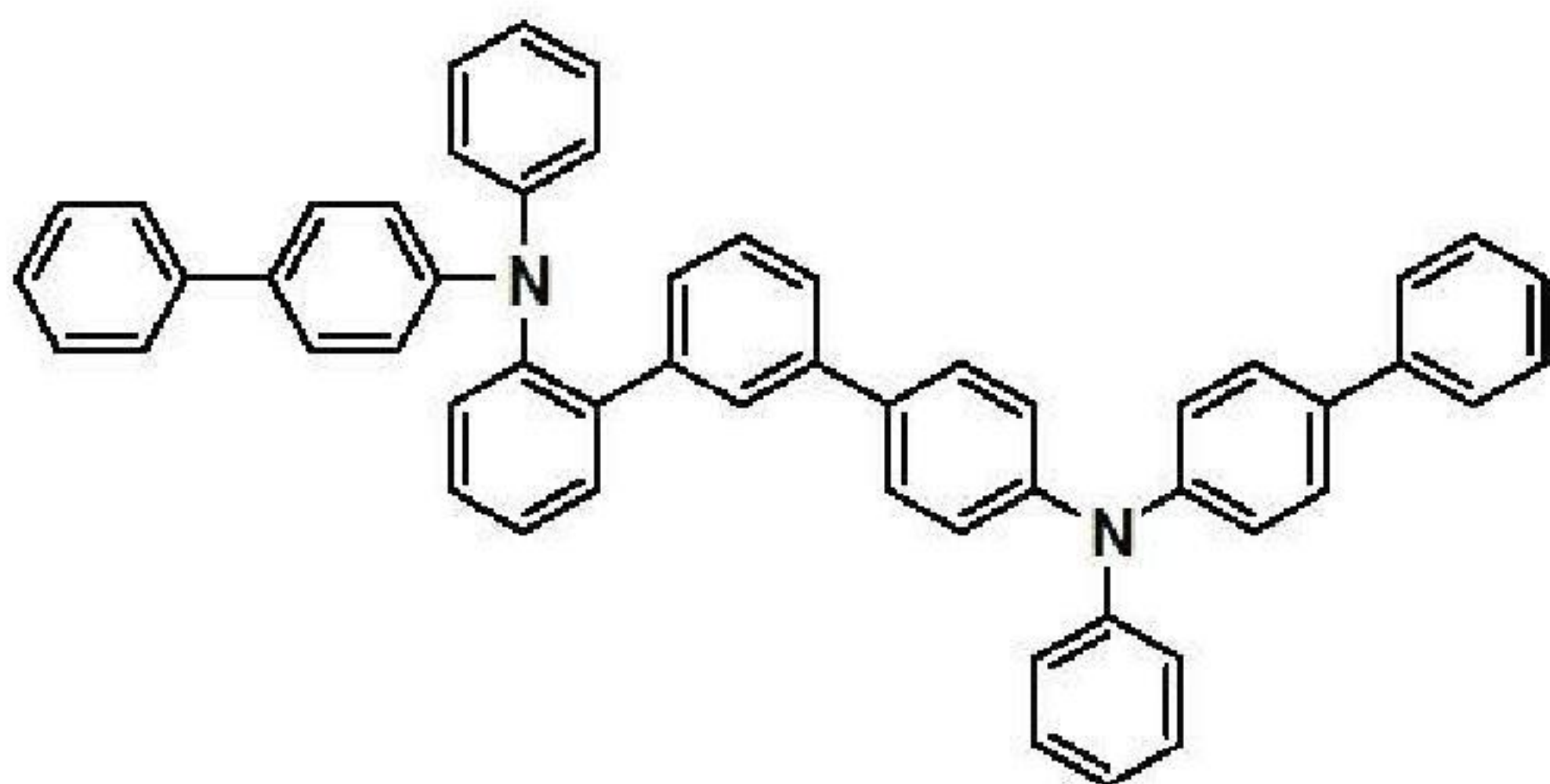
(1-13) —



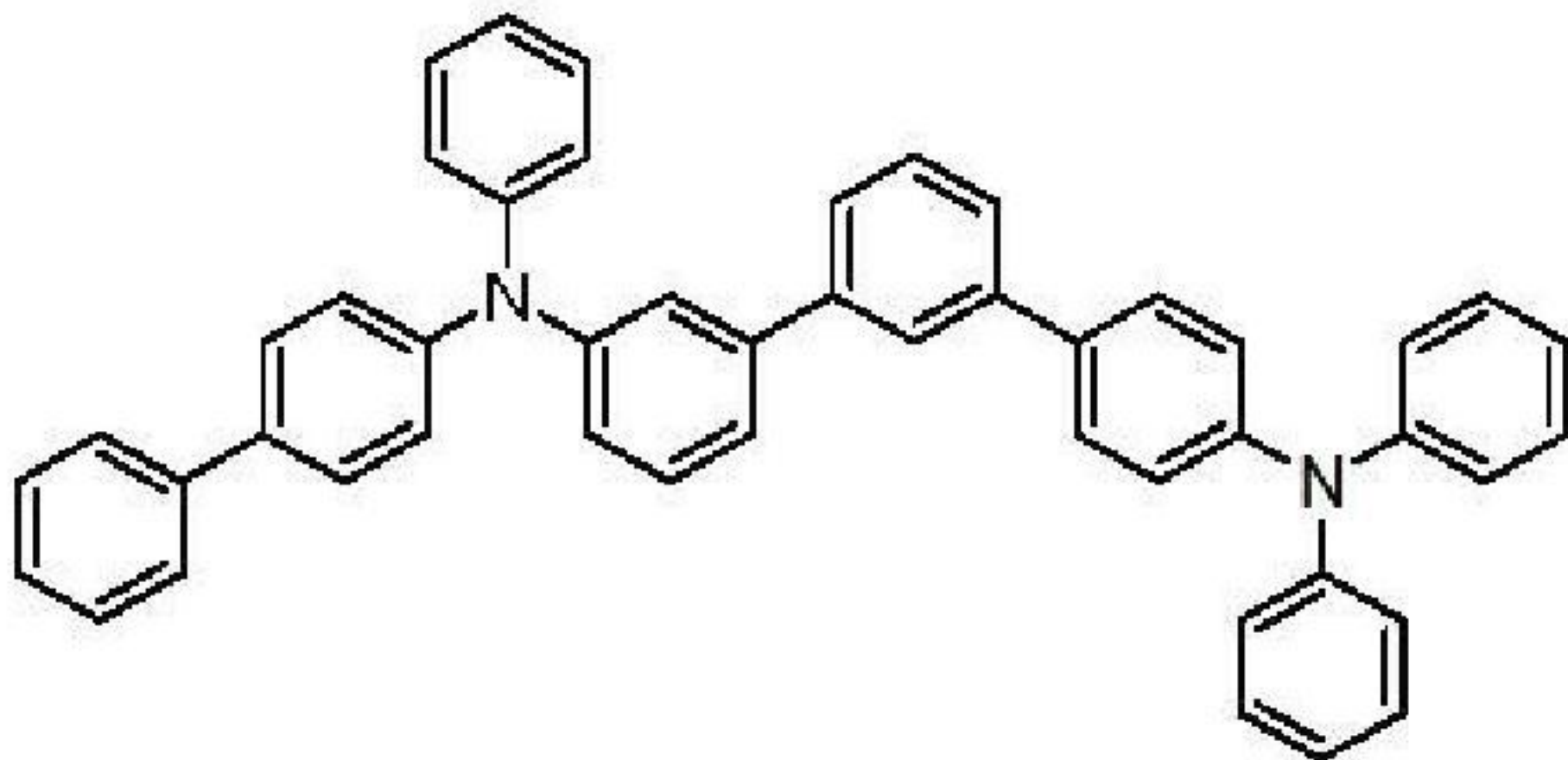
(1-14) (1a-a)



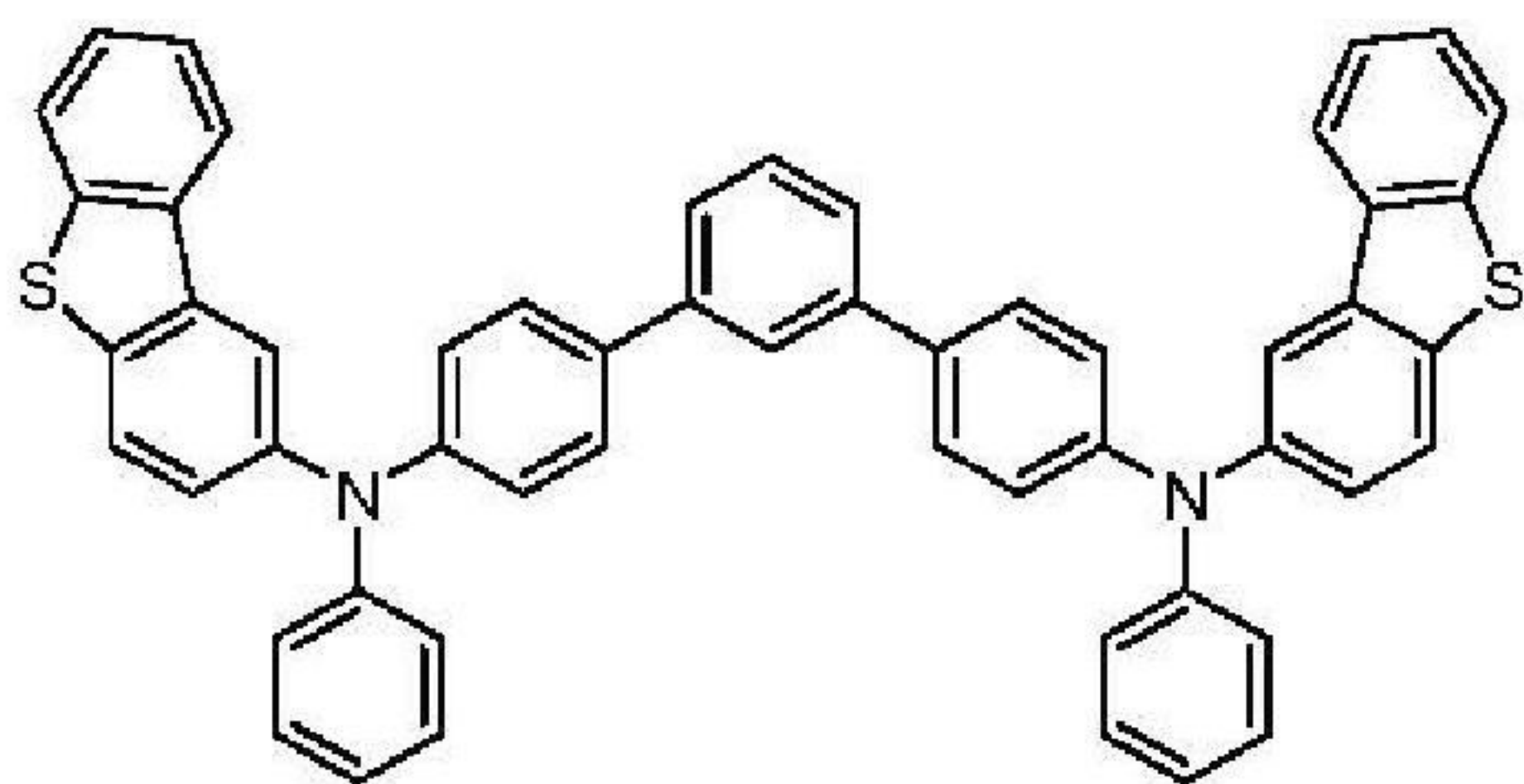
(1-15) (1a-b)



(1-16) —

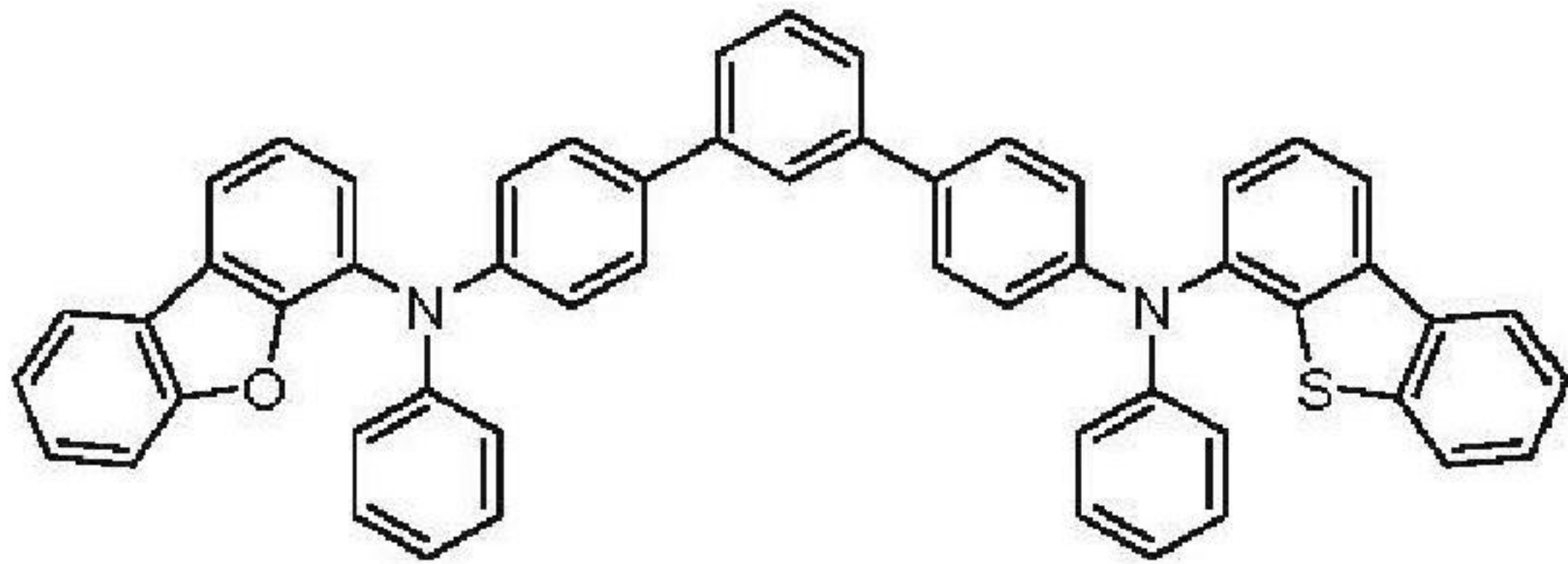


(1-17) —

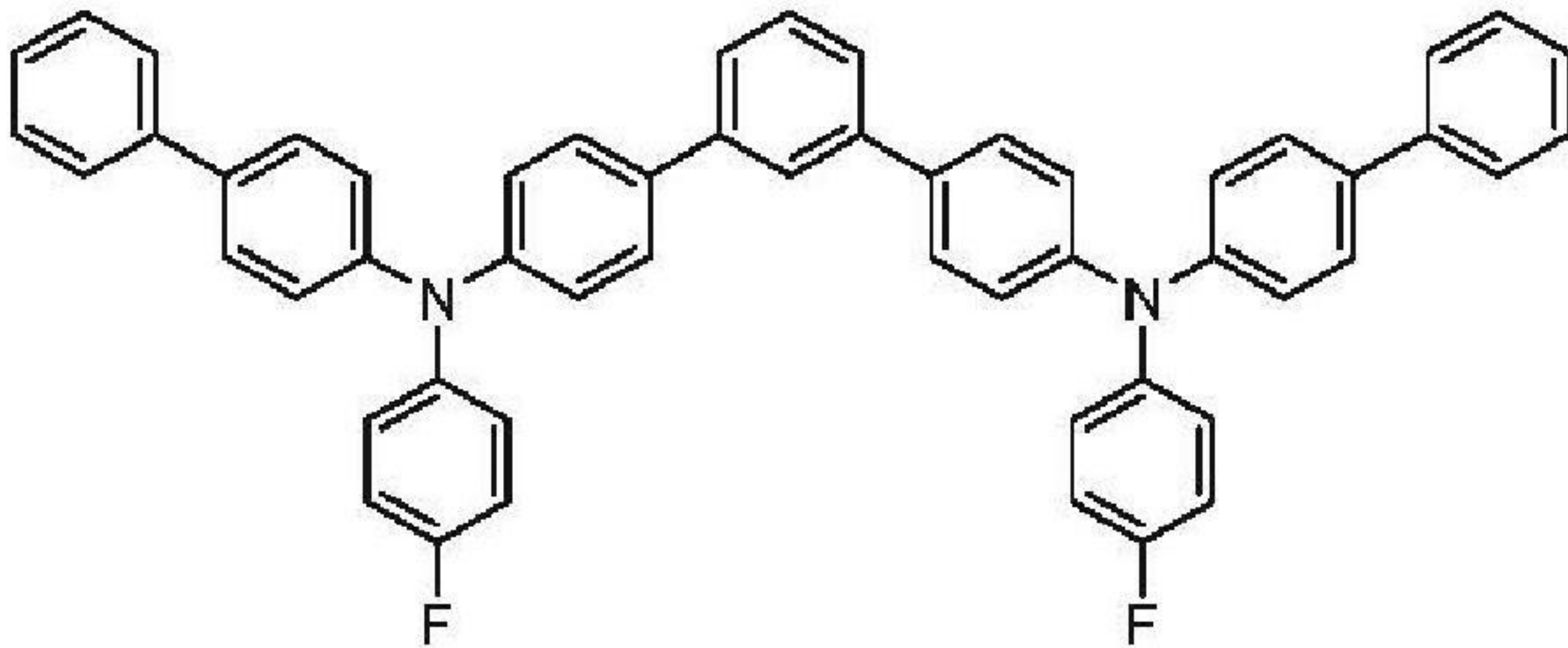


(1-18) (1a-a)

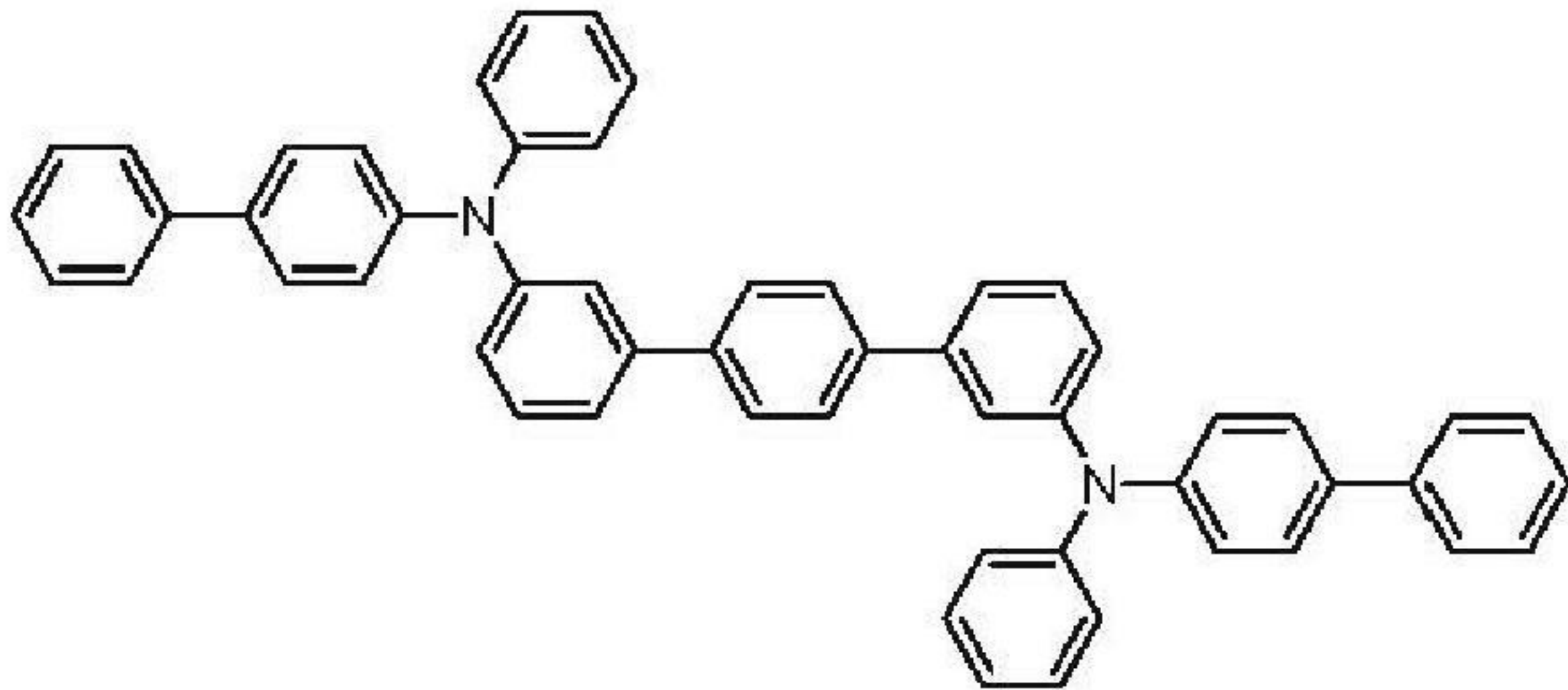
圖 5



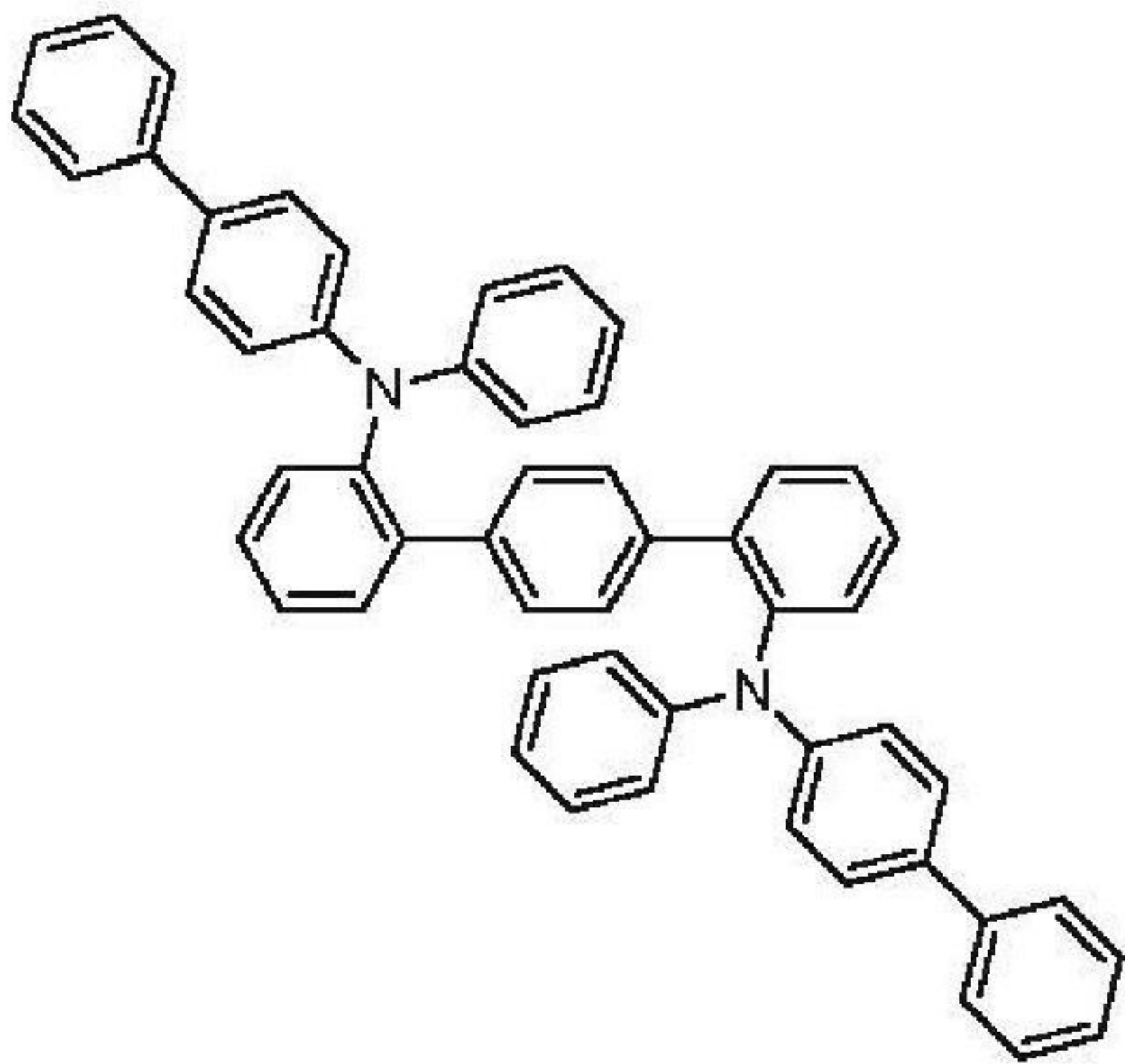
(1 - 1 9) (1 a — a)



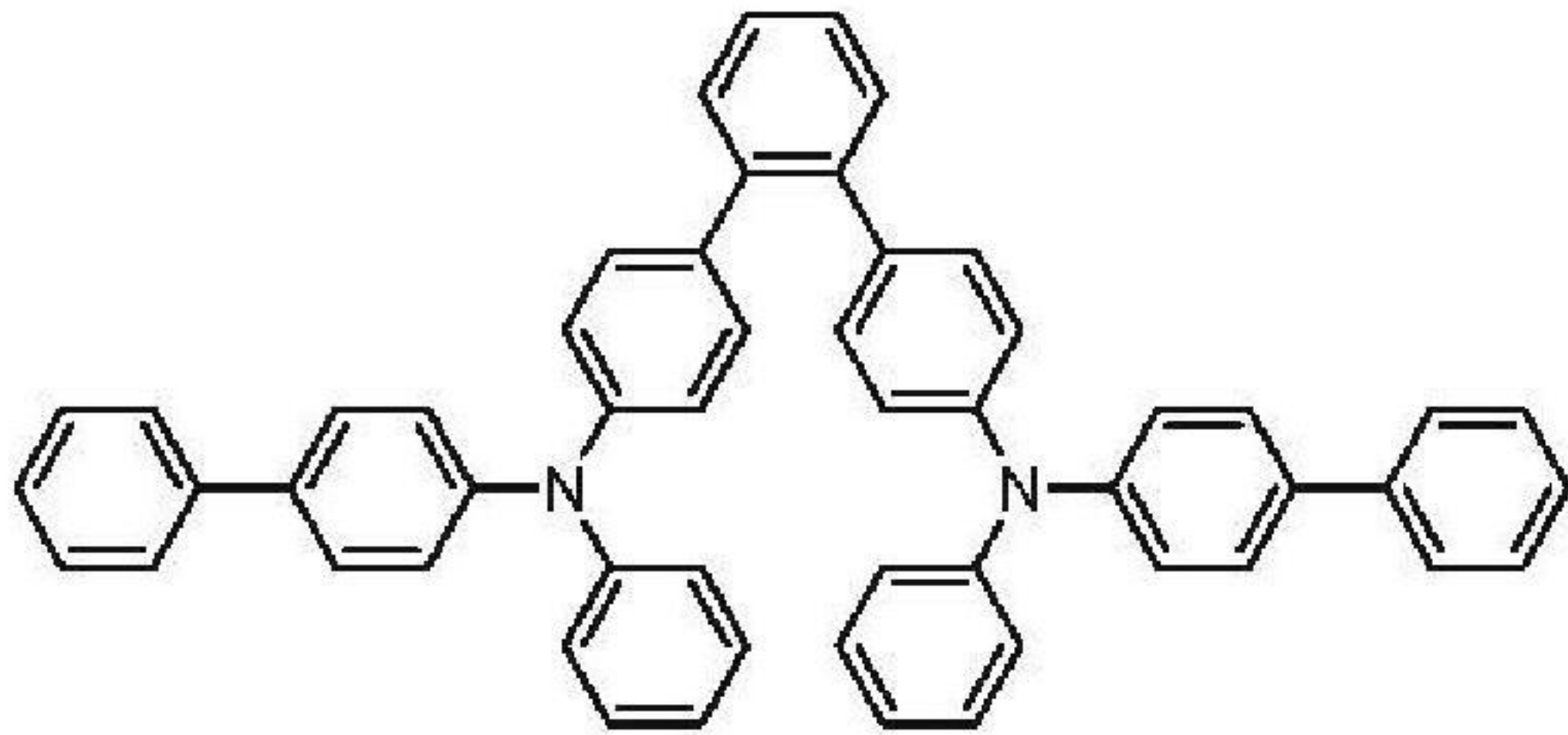
(1 - 2 0) (1 a — a)



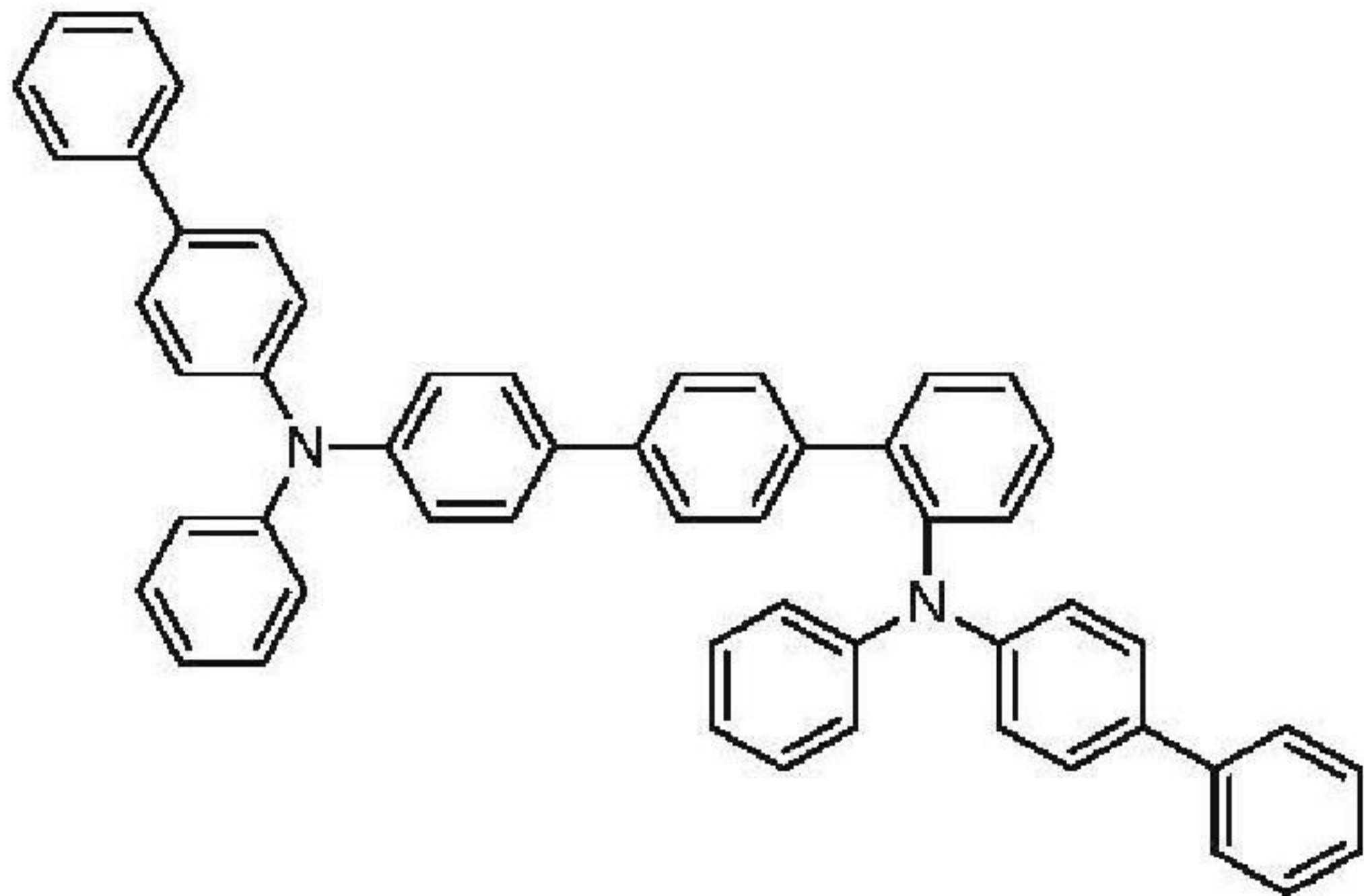
(1 - 2 1) —



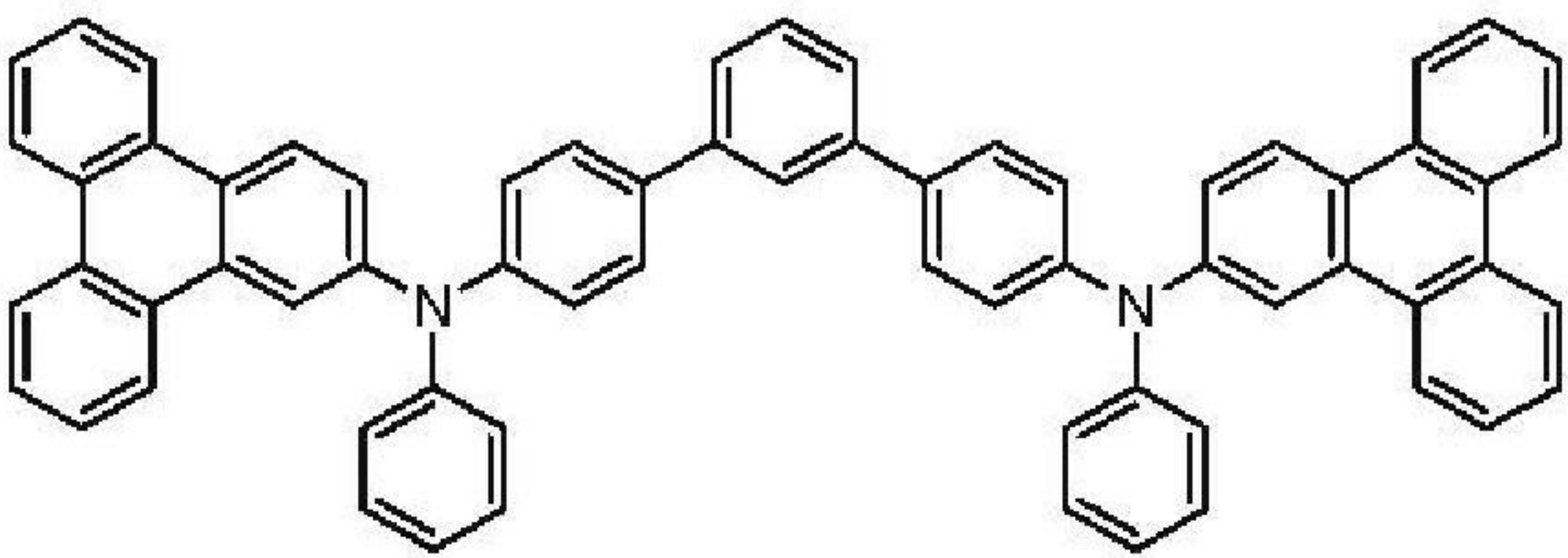
(1 - 2 2) (1 c — b)



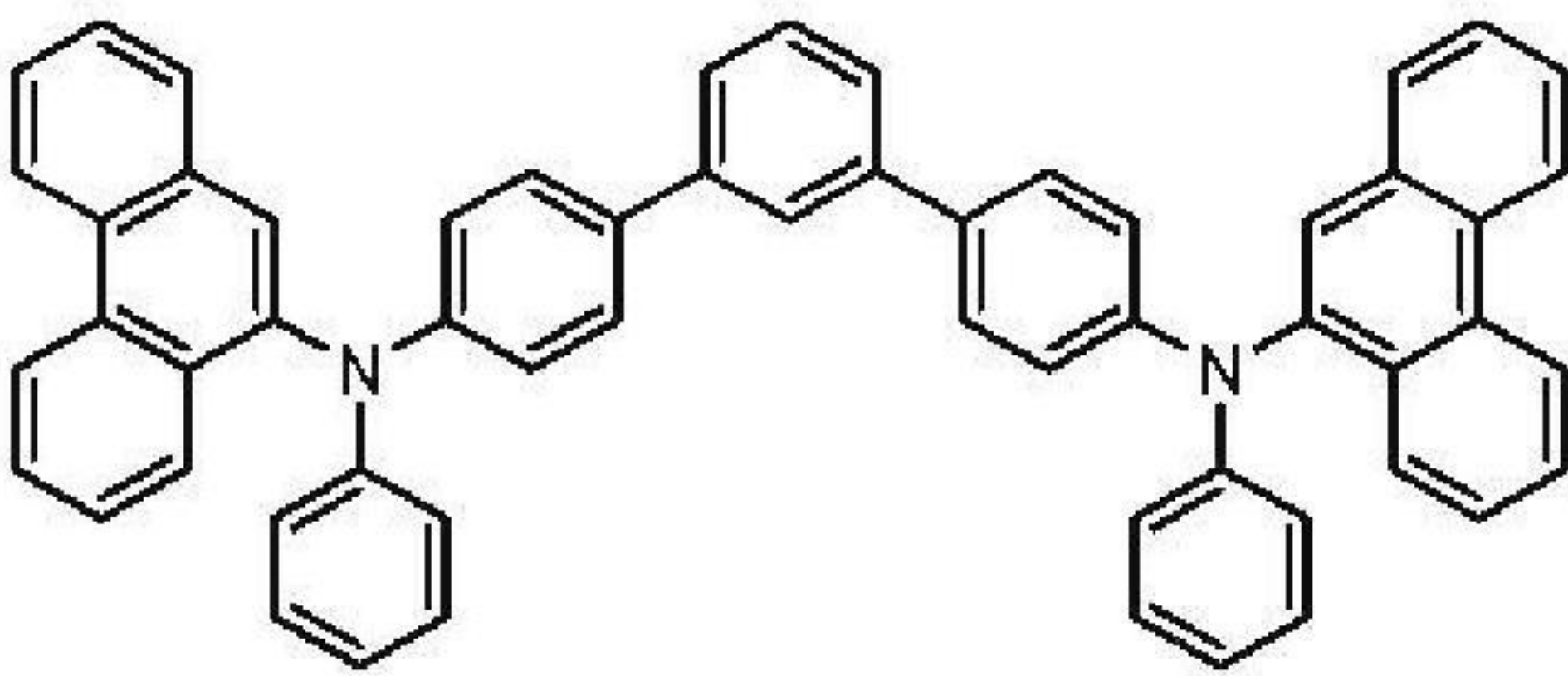
(1 - 2 3) (1 b — a)



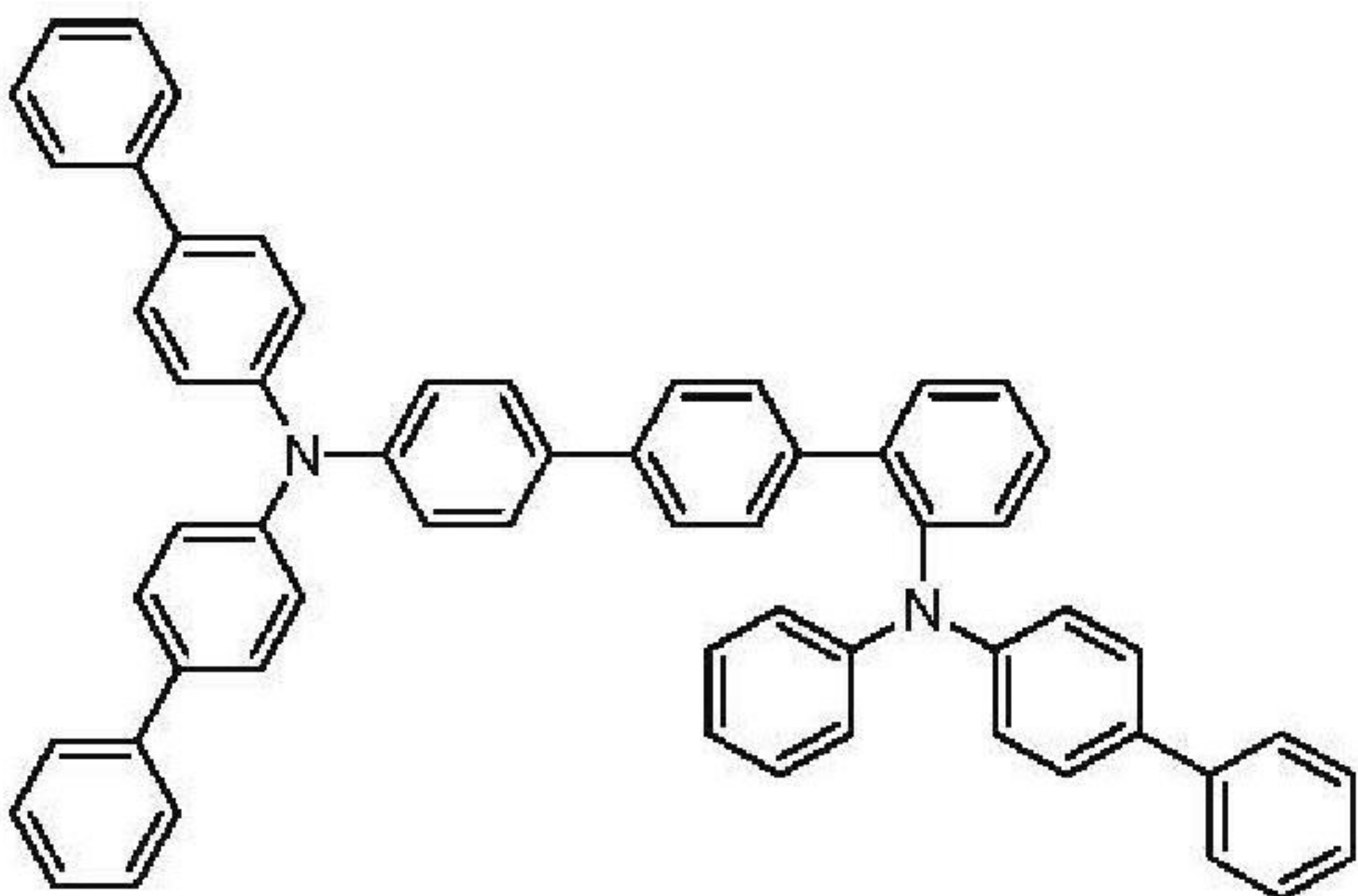
(1 - 2 4) (1 c — a)



(1 - 2 5) (1 a — a)

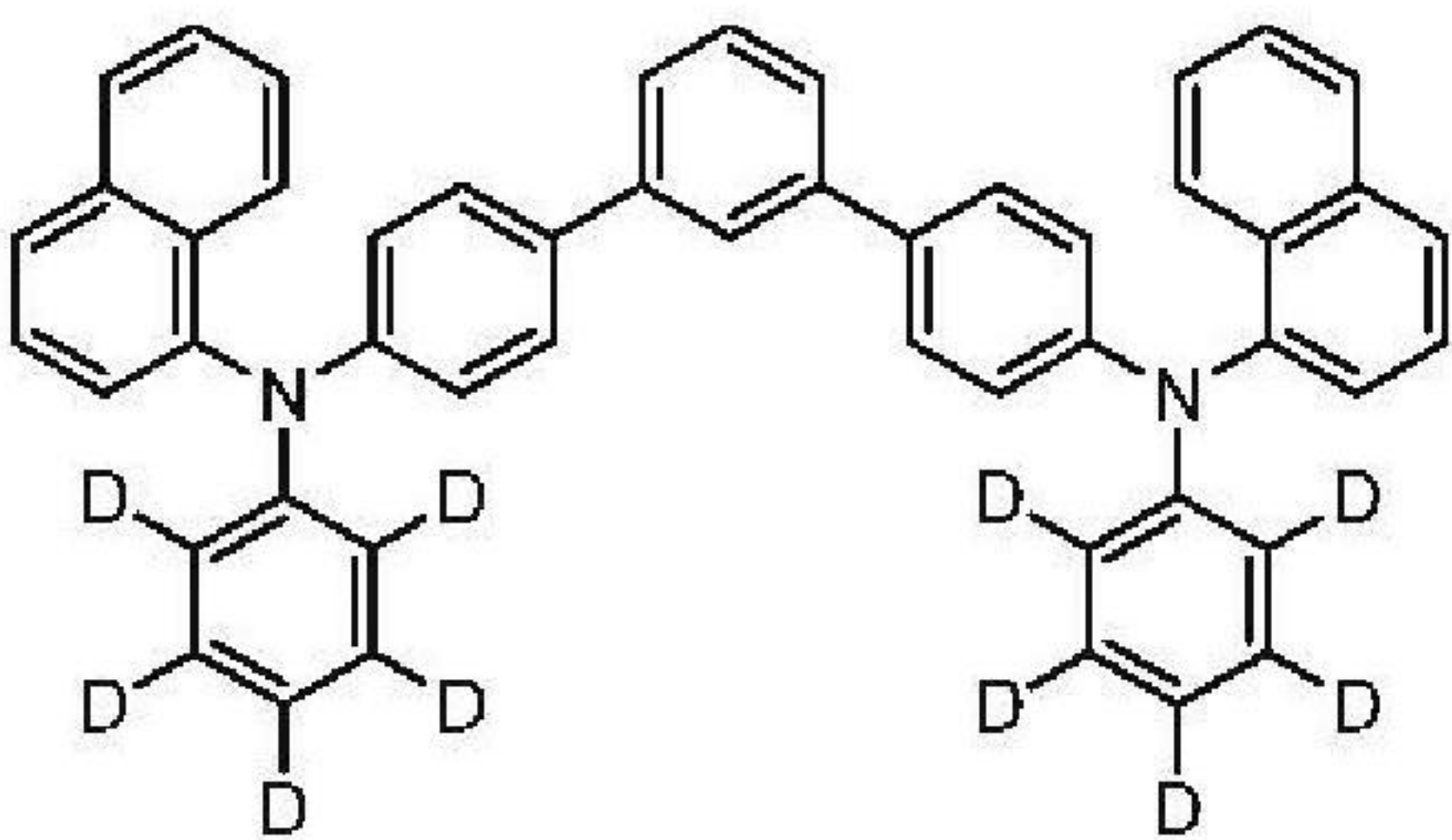


(1 - 2 6) (1 a — a)

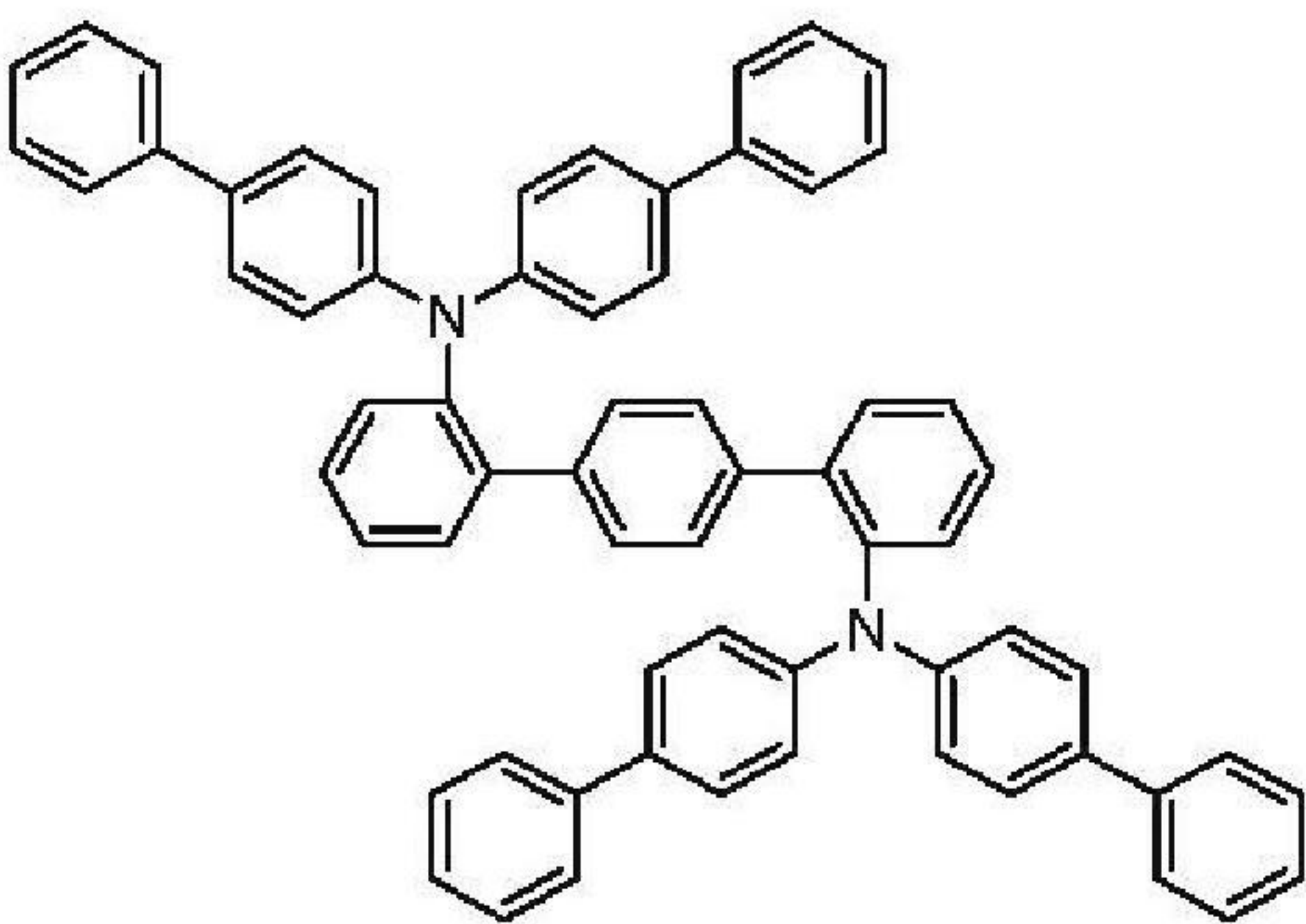


(1 - 2 7) (1 c — a)

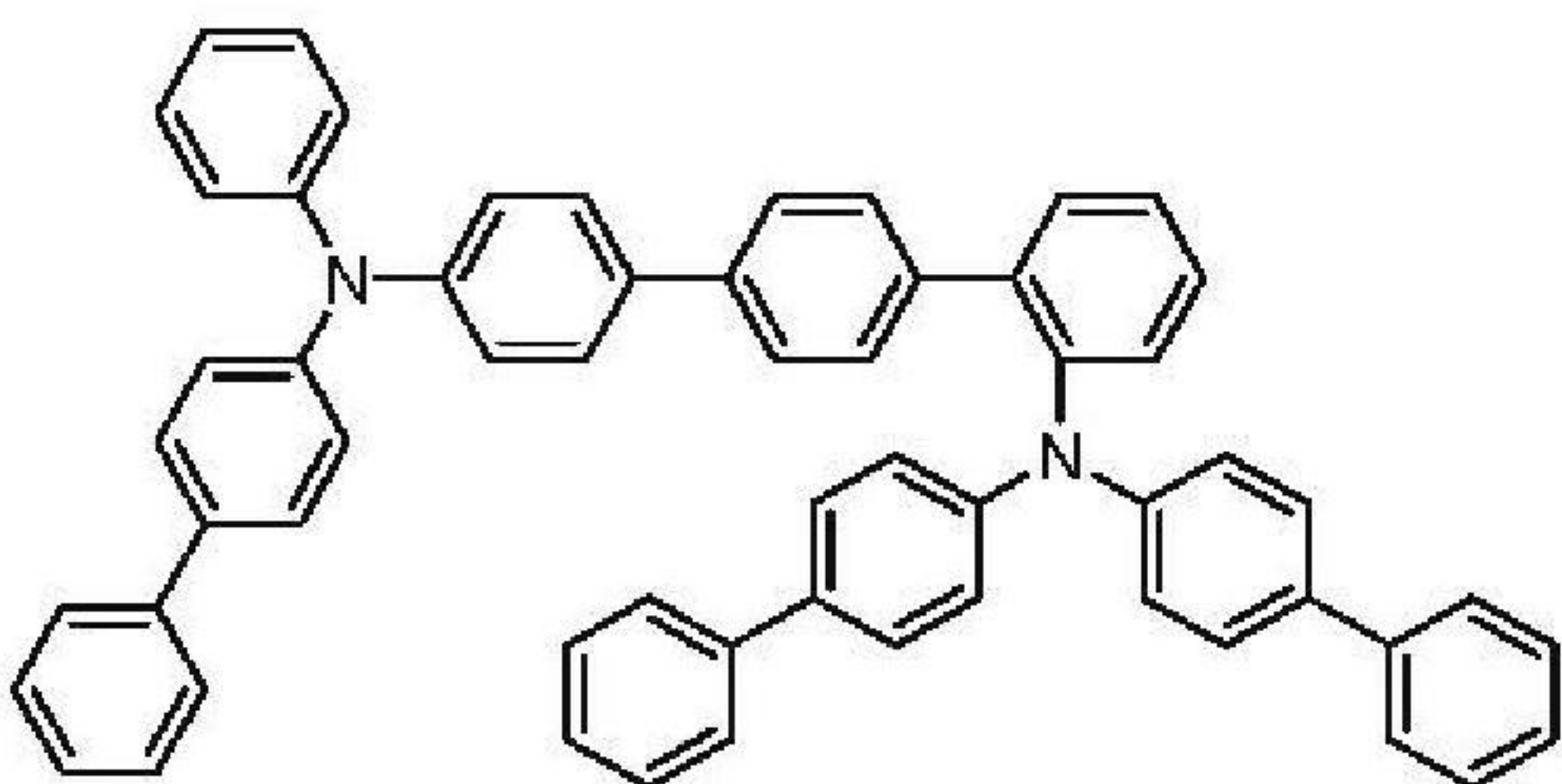
圖 6



(1 - 2 8) (1 a — a)

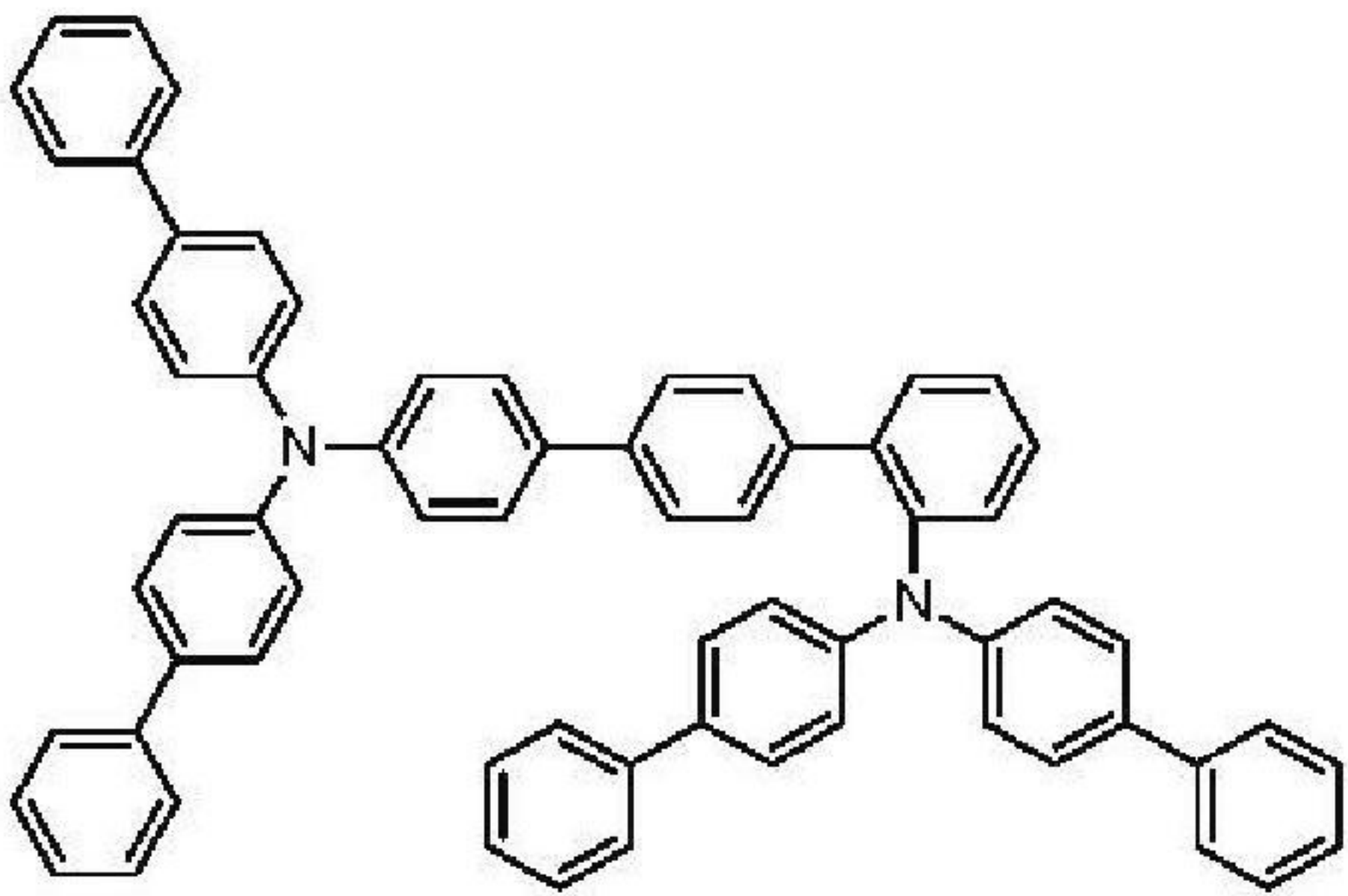


(1 - 2 9) (1 c — b)

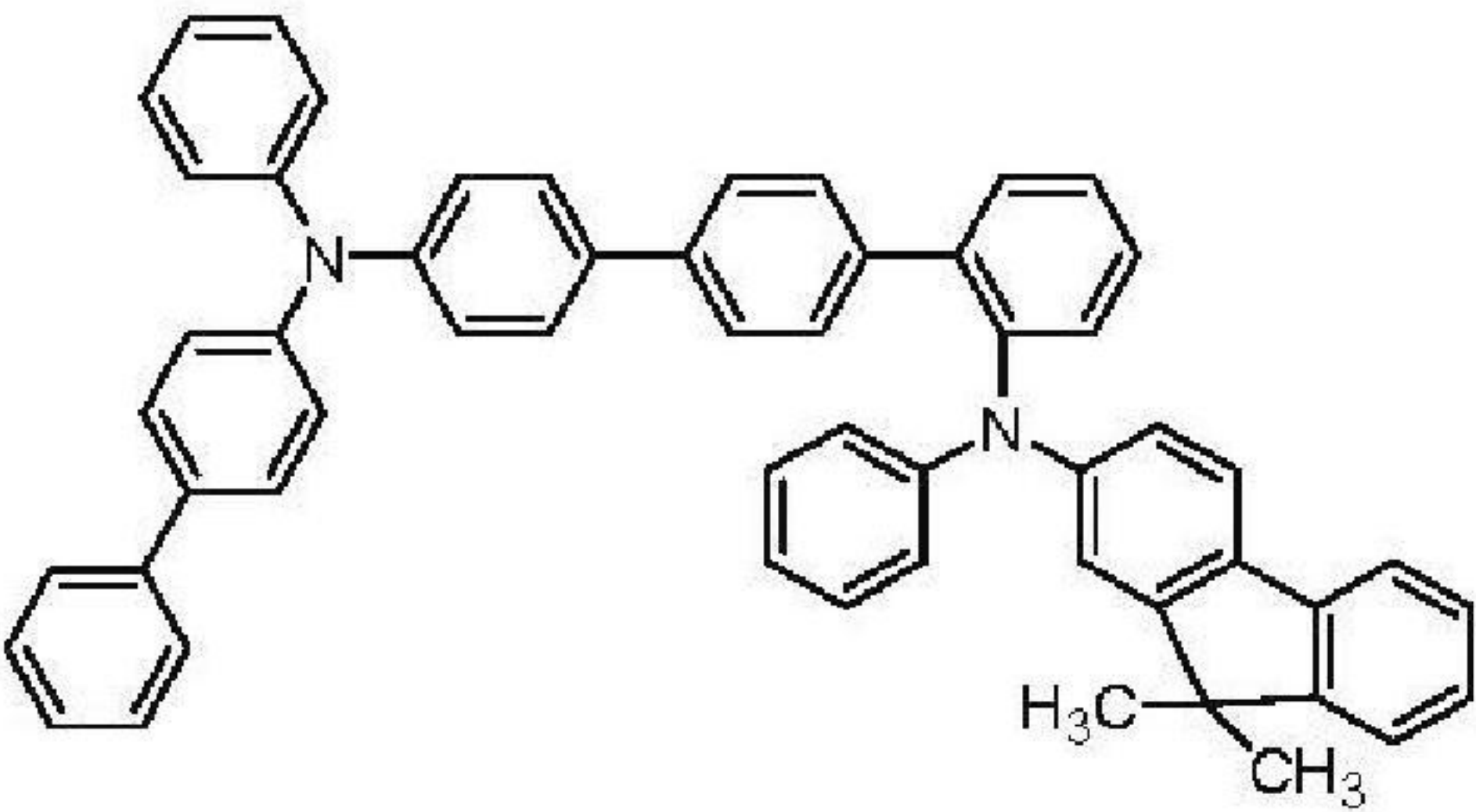


(1 - 3 0) (1 c — a)

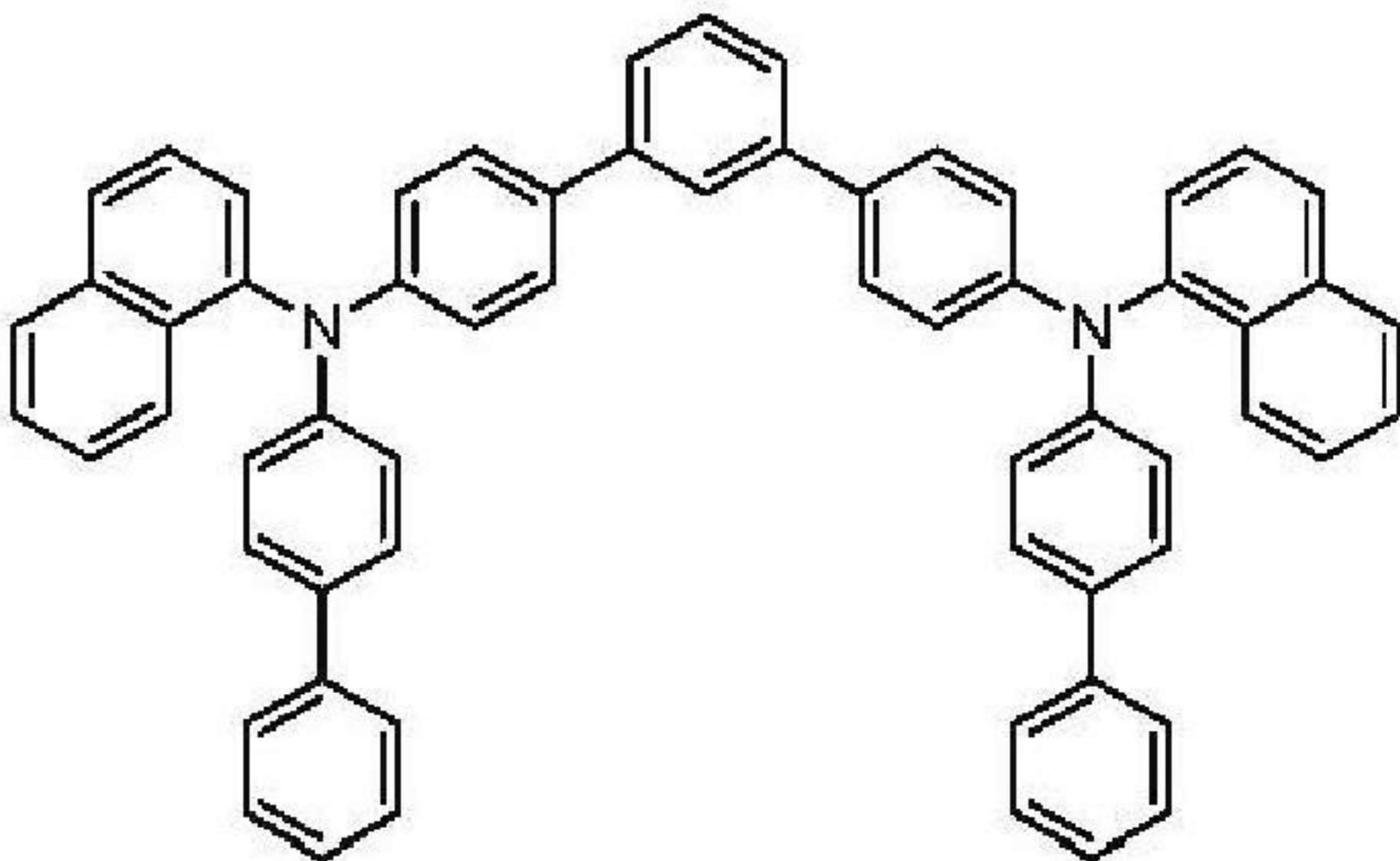
圖 7



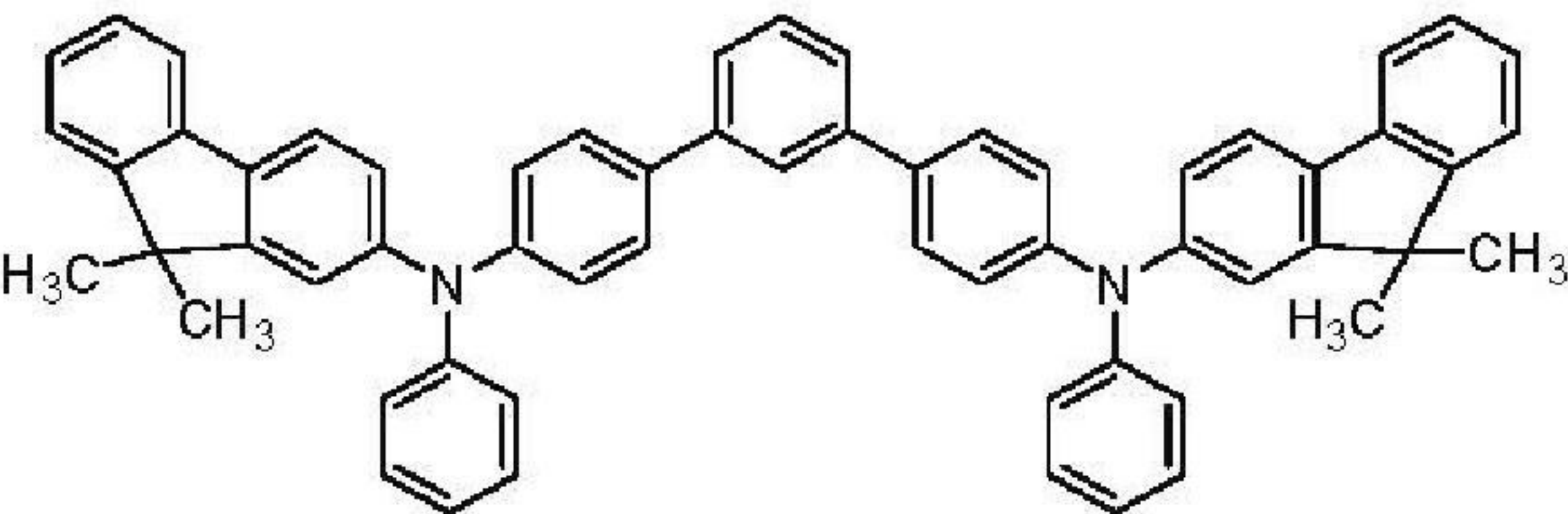
(1 - 3 1) (1 c - a)



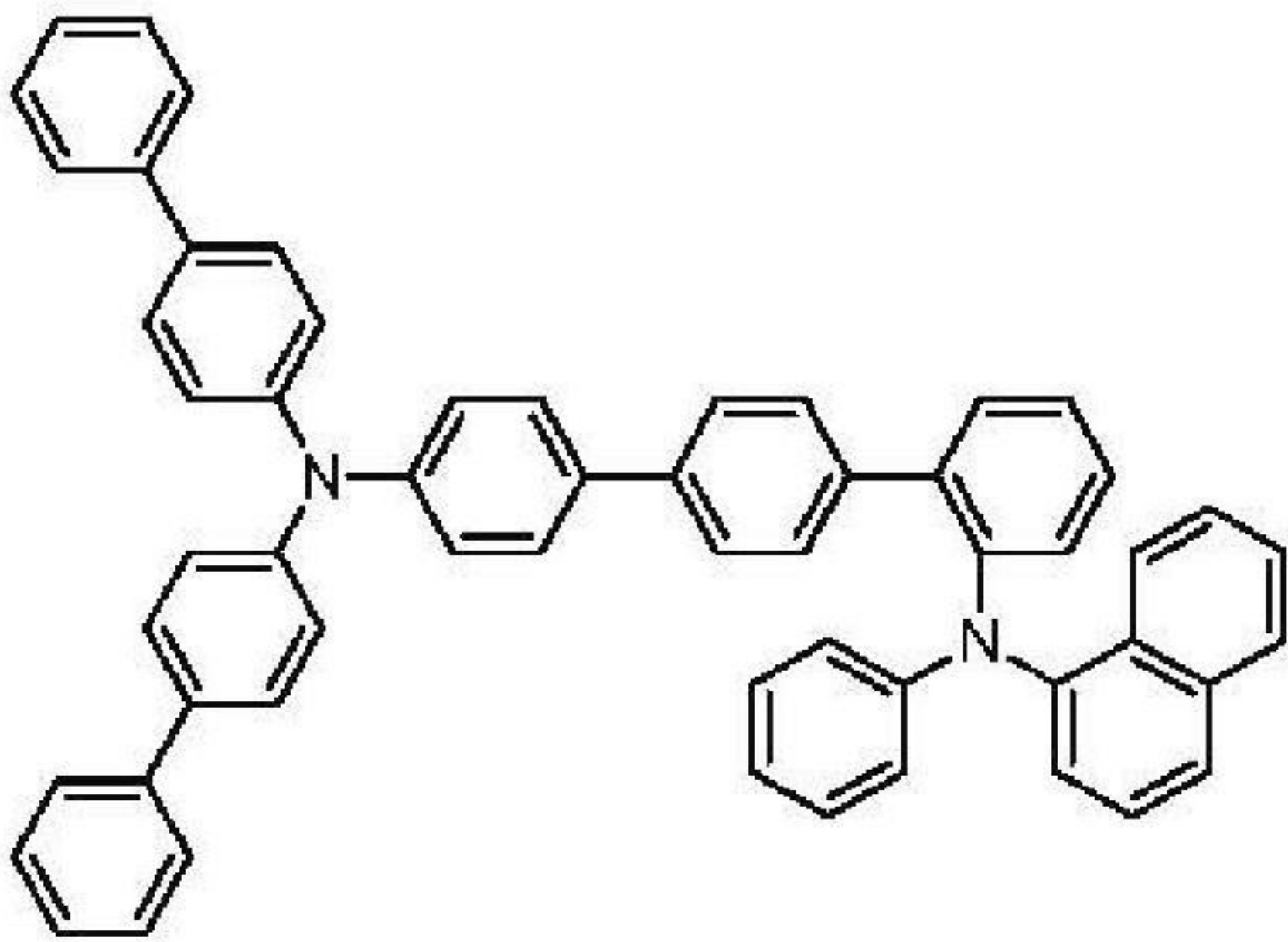
(1 - 3 2) (1 c - a)



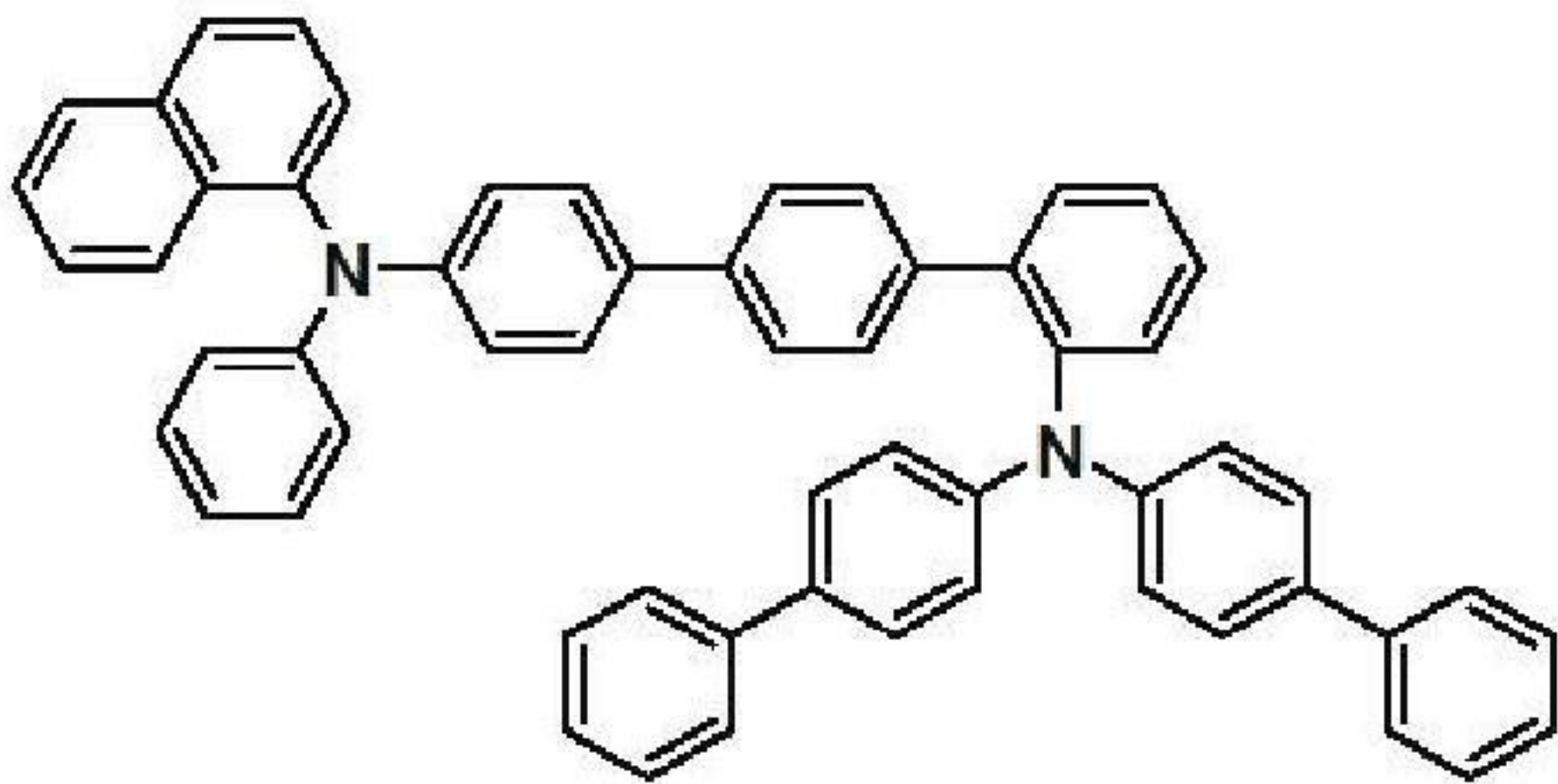
(1 - 3 3) (1 a - a)



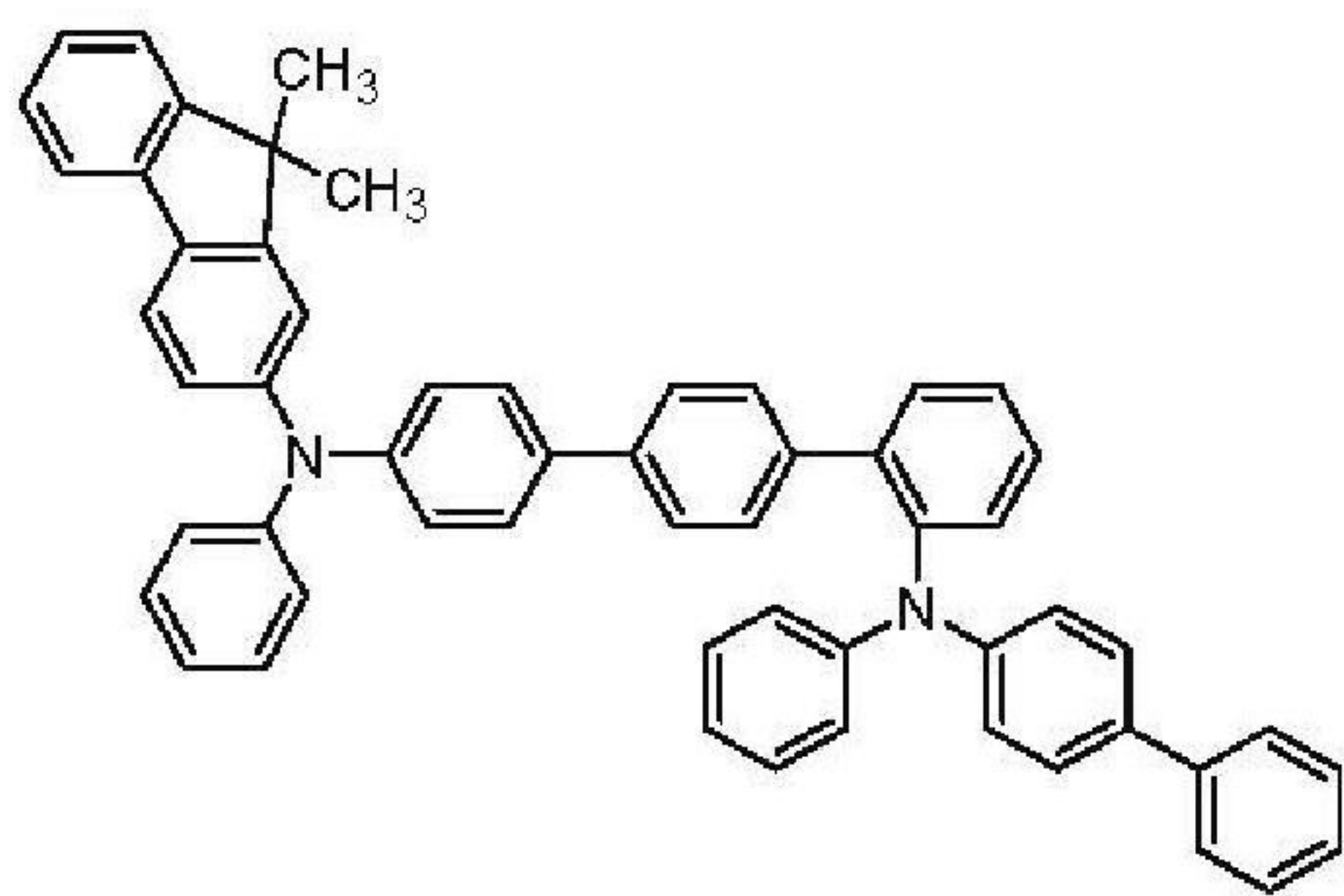
(1 - 3 4) (1 a - a)



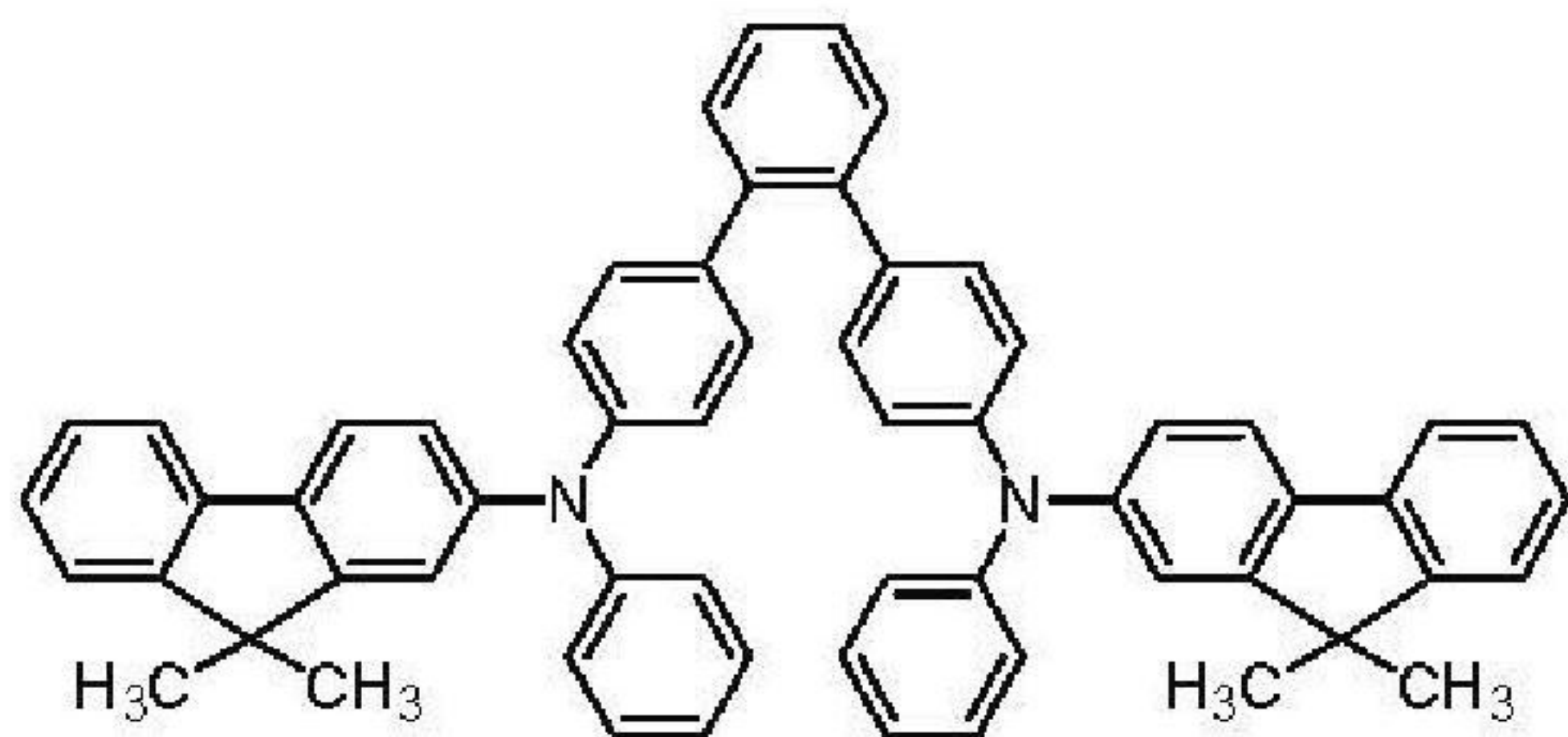
(1 - 3 5) (1 c - a)



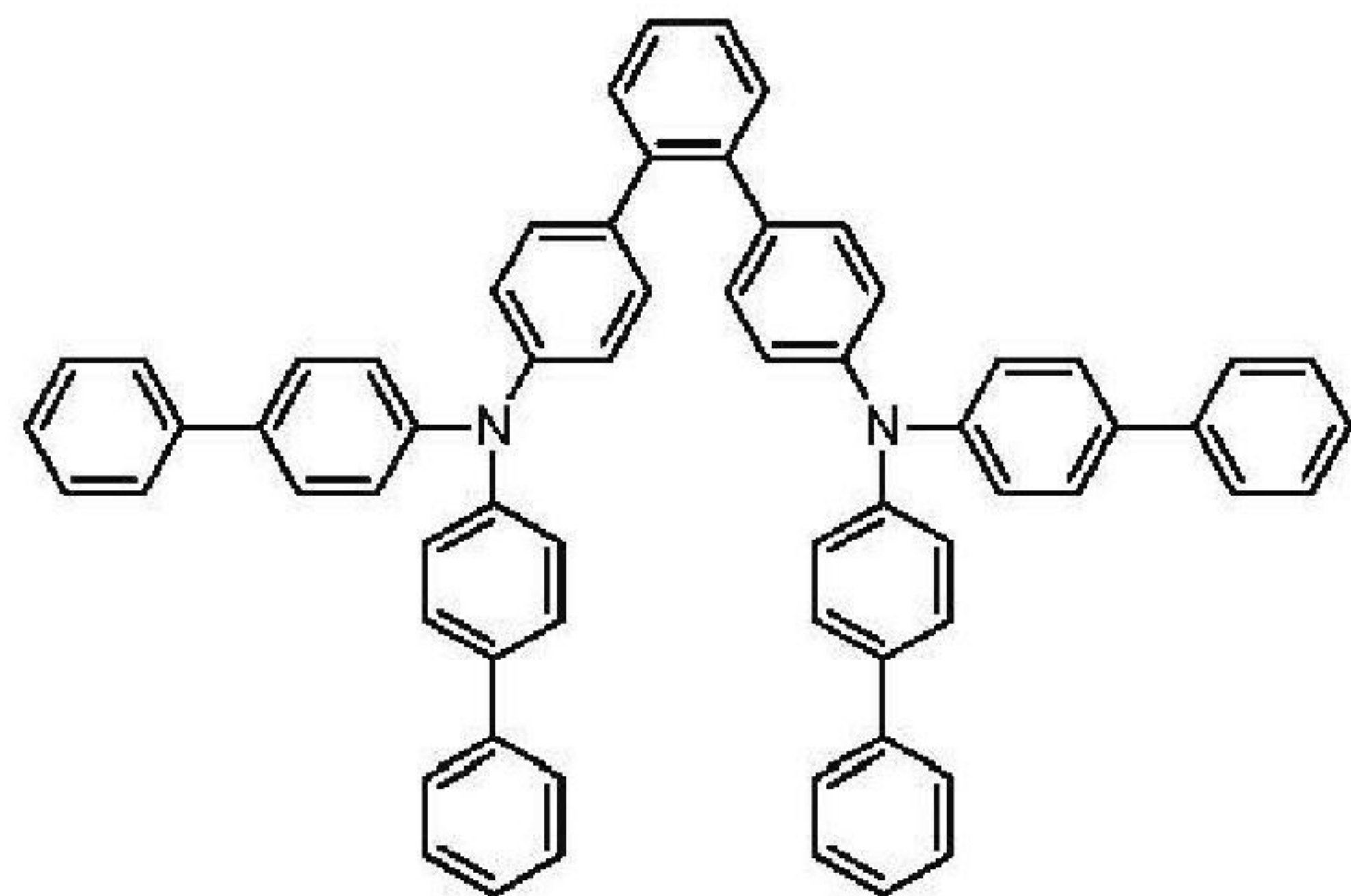
(1 - 3 6) (1 c - a)



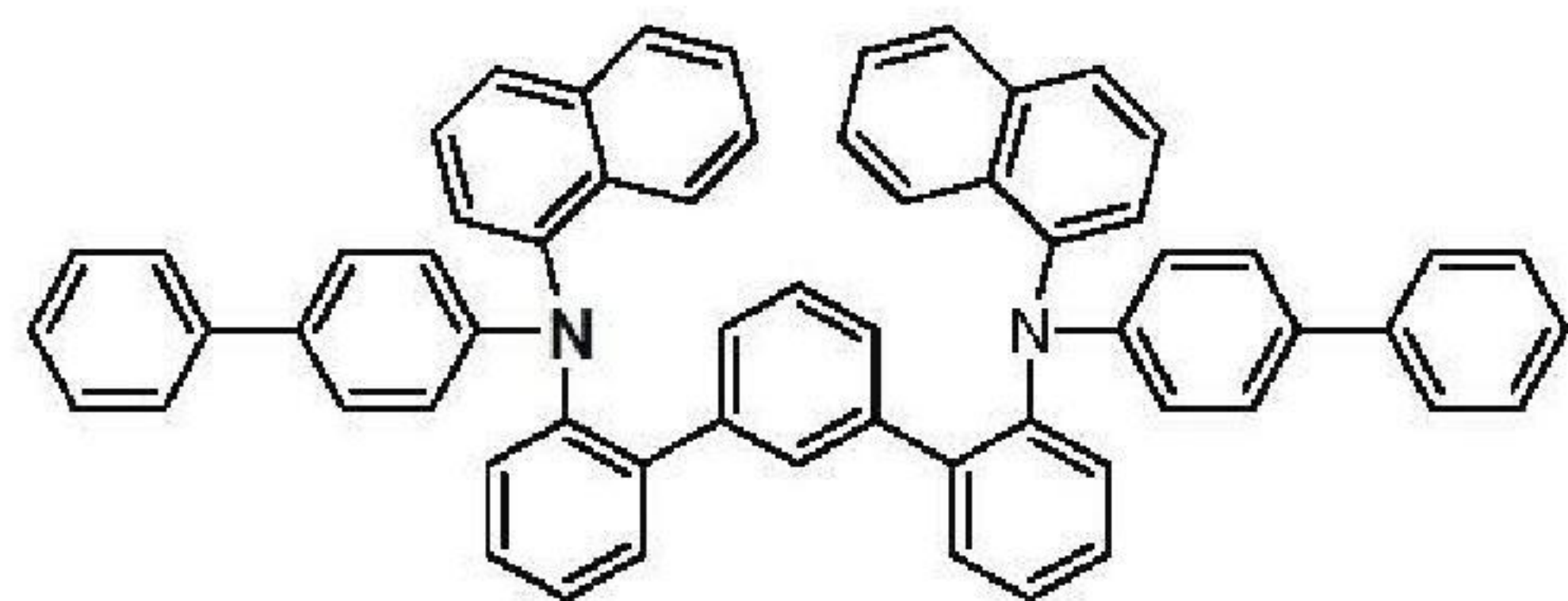
(1 - 3 7) (1 c — a)



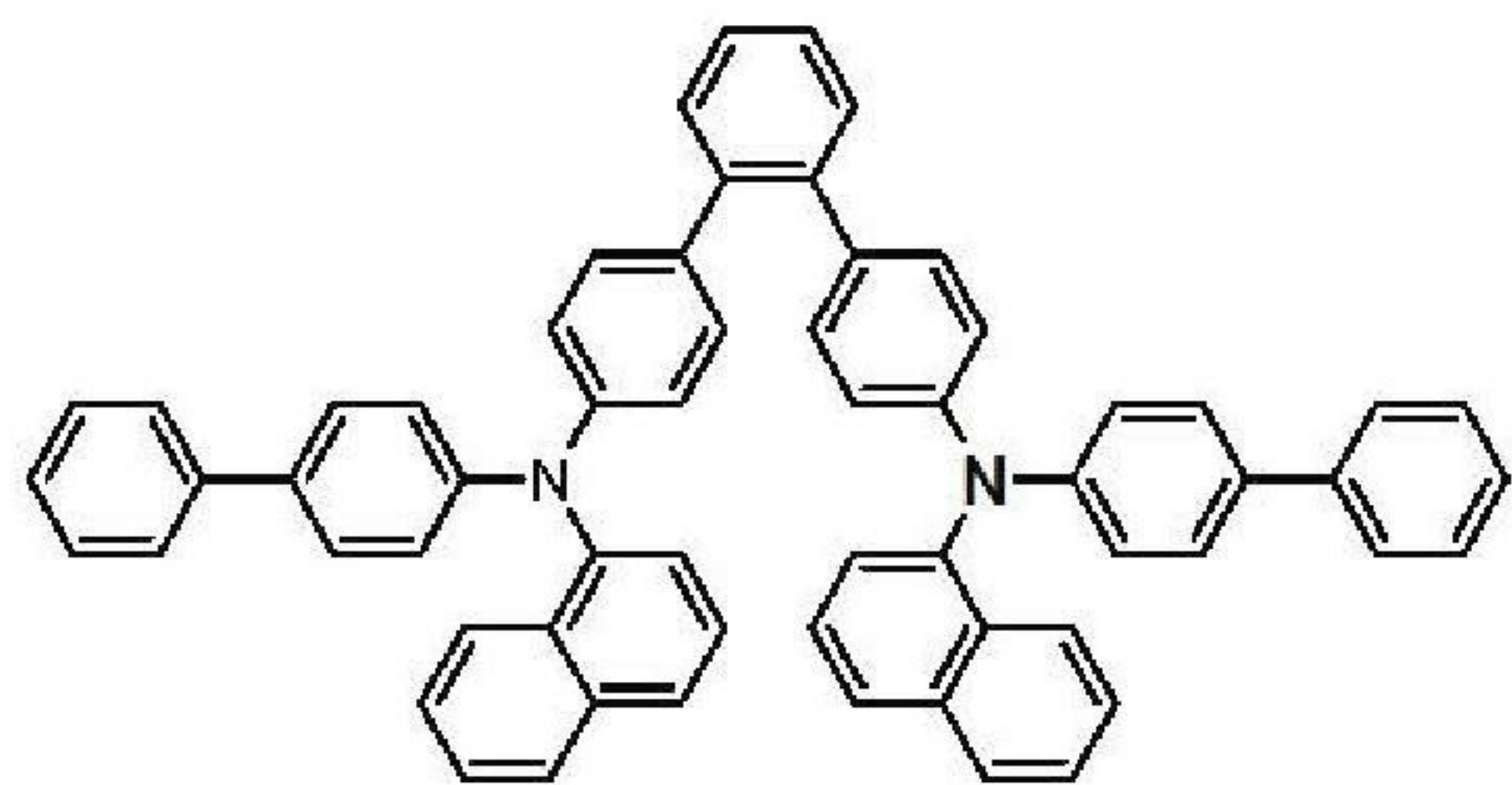
(1 - 3 8) (1 b — a)



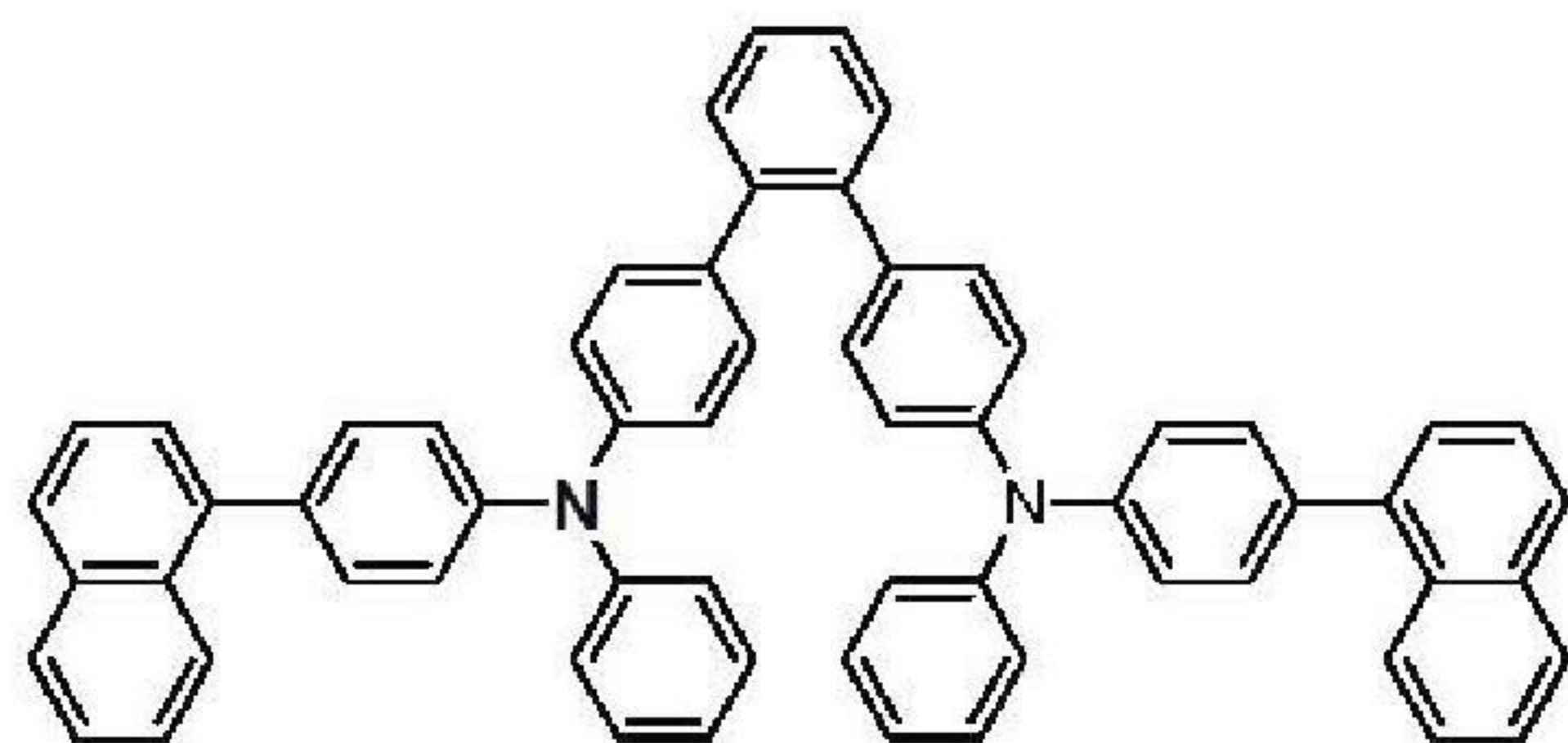
(1 - 3 9) (1 b — a)



(1 - 4 0) (1 a — b)



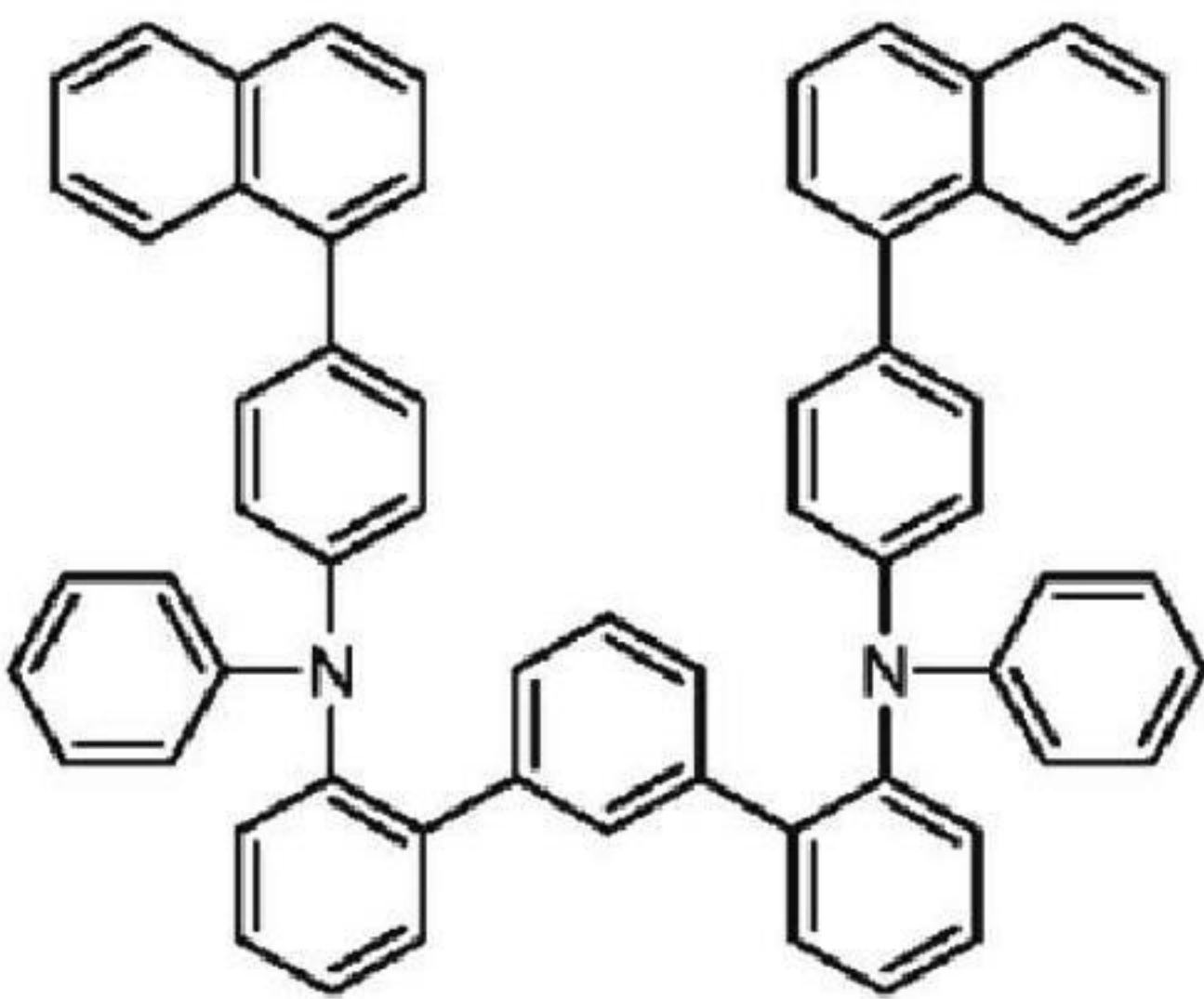
(1 - 4 1) (1 b — a)



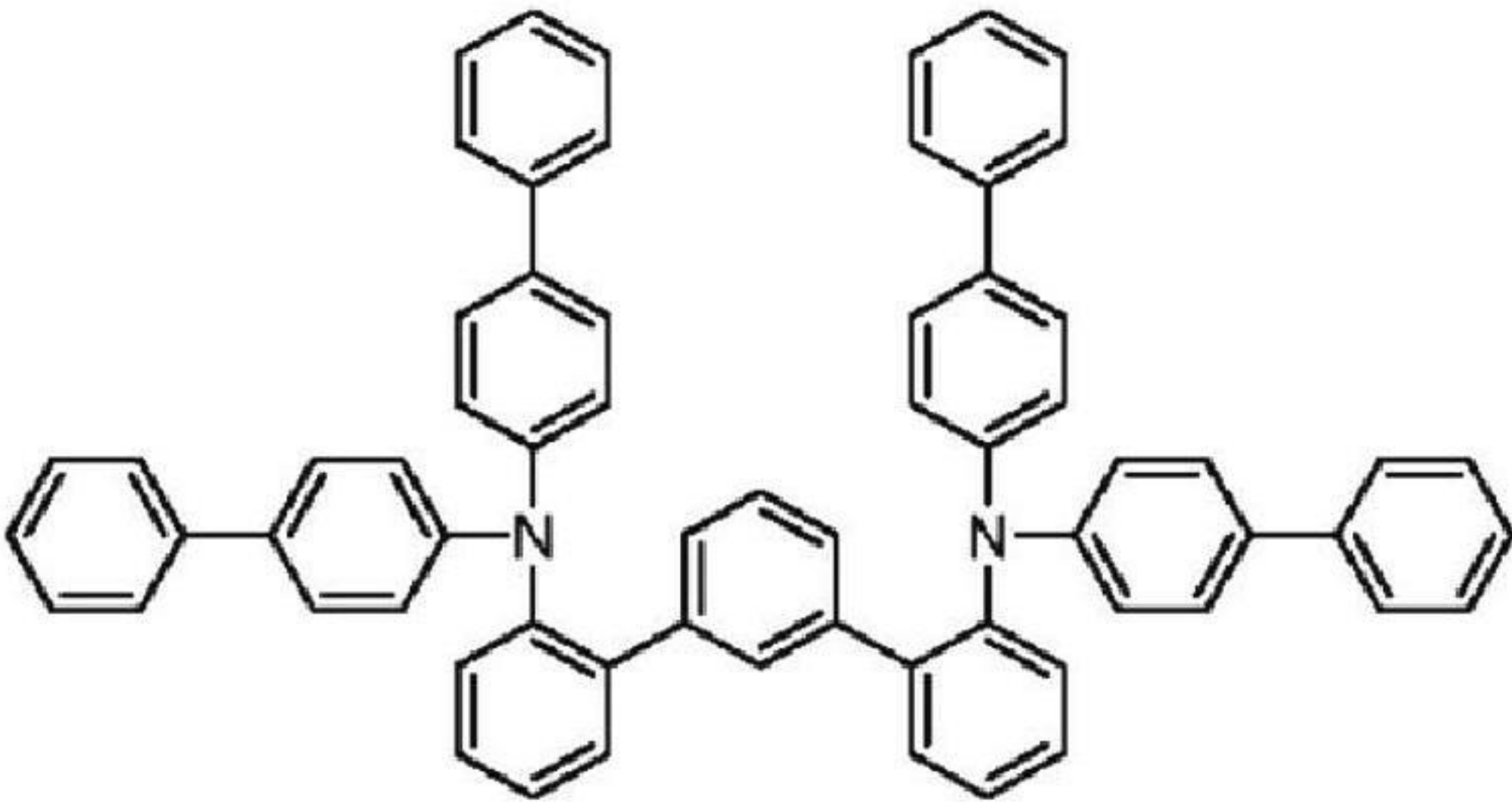
(1 - 4 2) (1 b — a)

圖 8

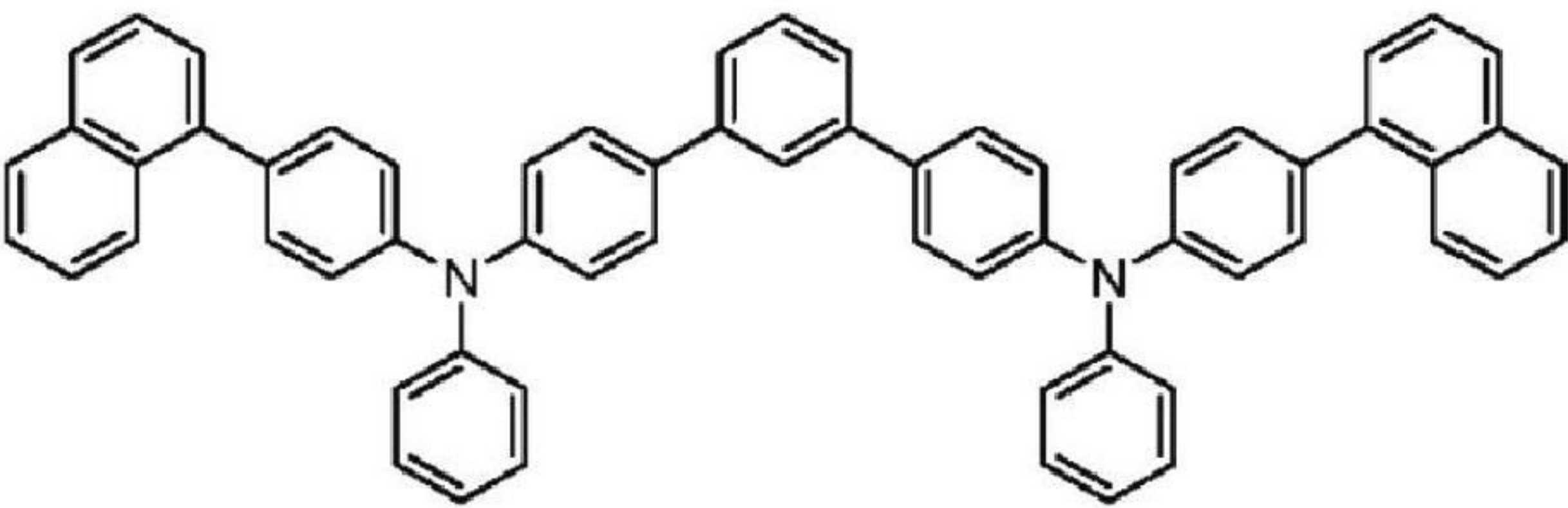
圖 9



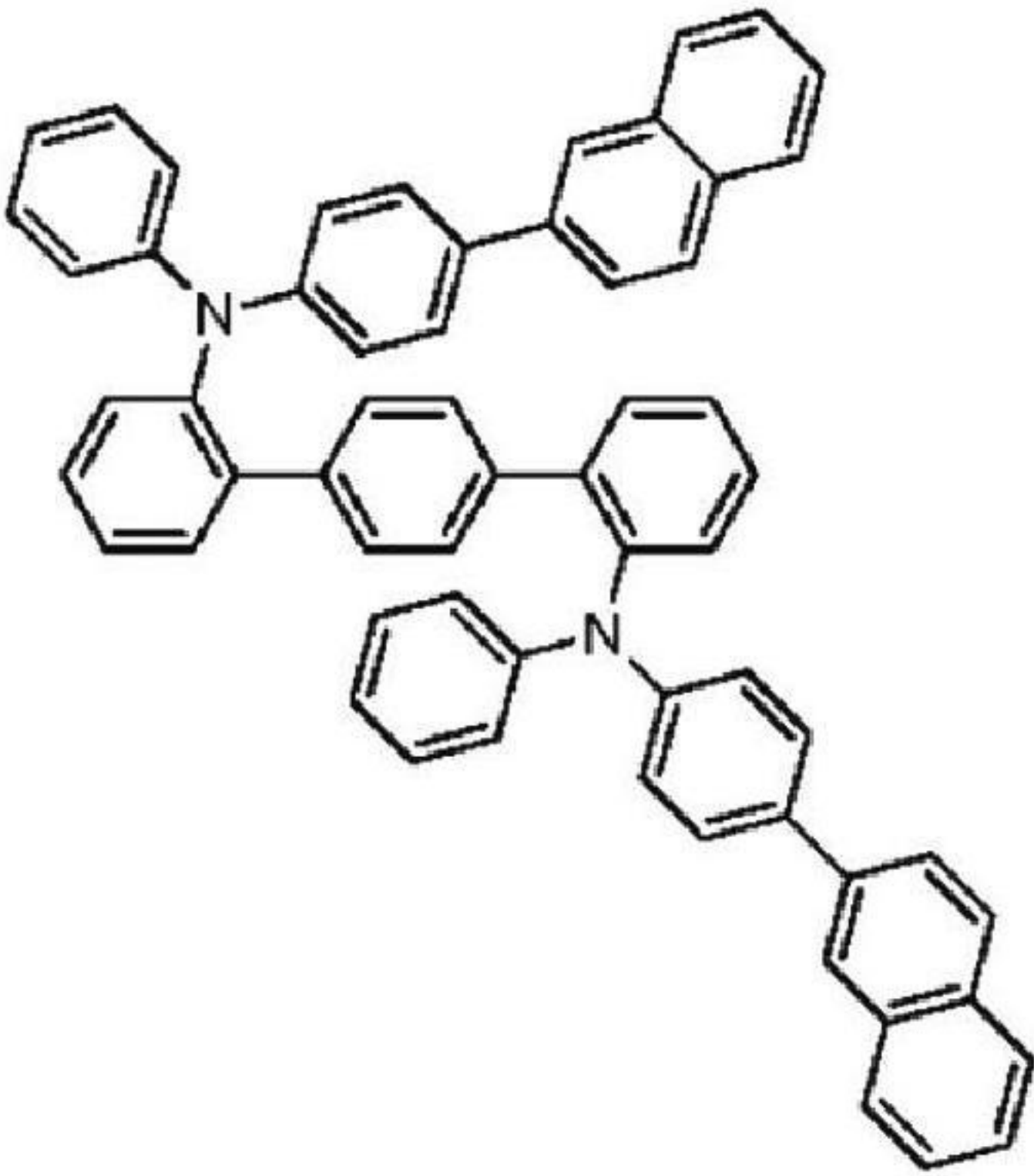
(1 - 4 3) (1 a — b)



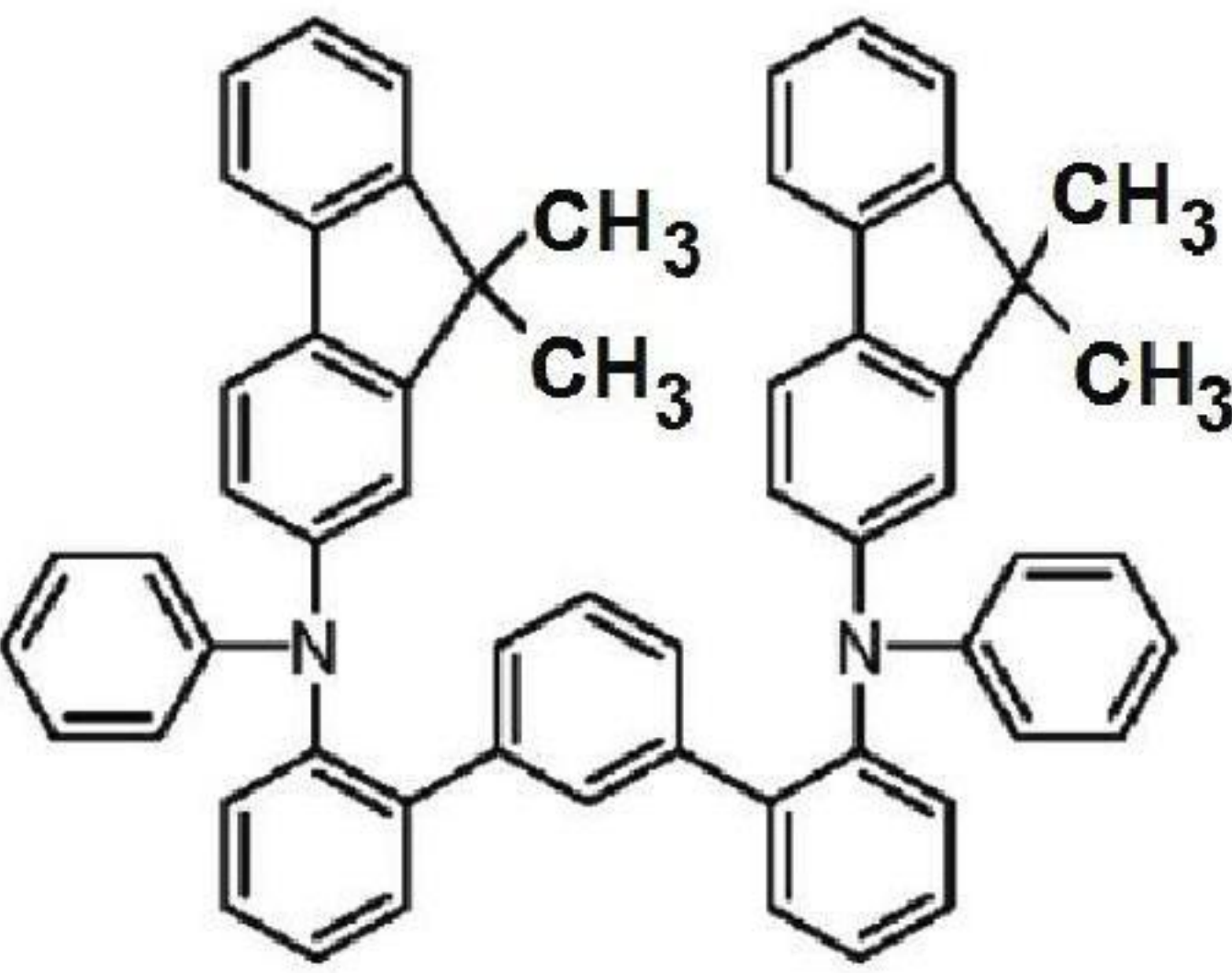
(1 - 4 4) (1 a — b)



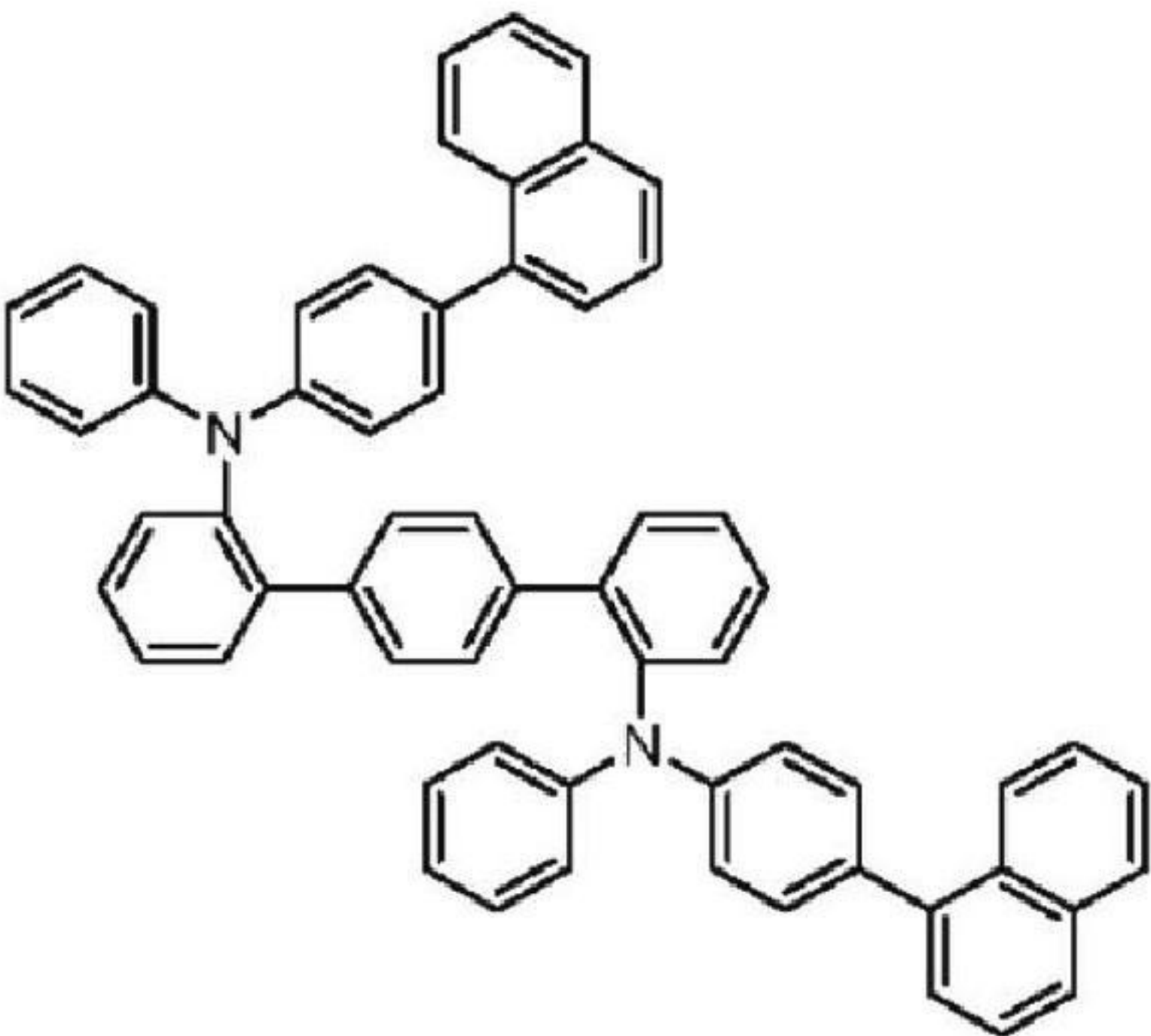
(1 - 4 5) (1 a — a)



(1 - 4 6) (1 c — b)

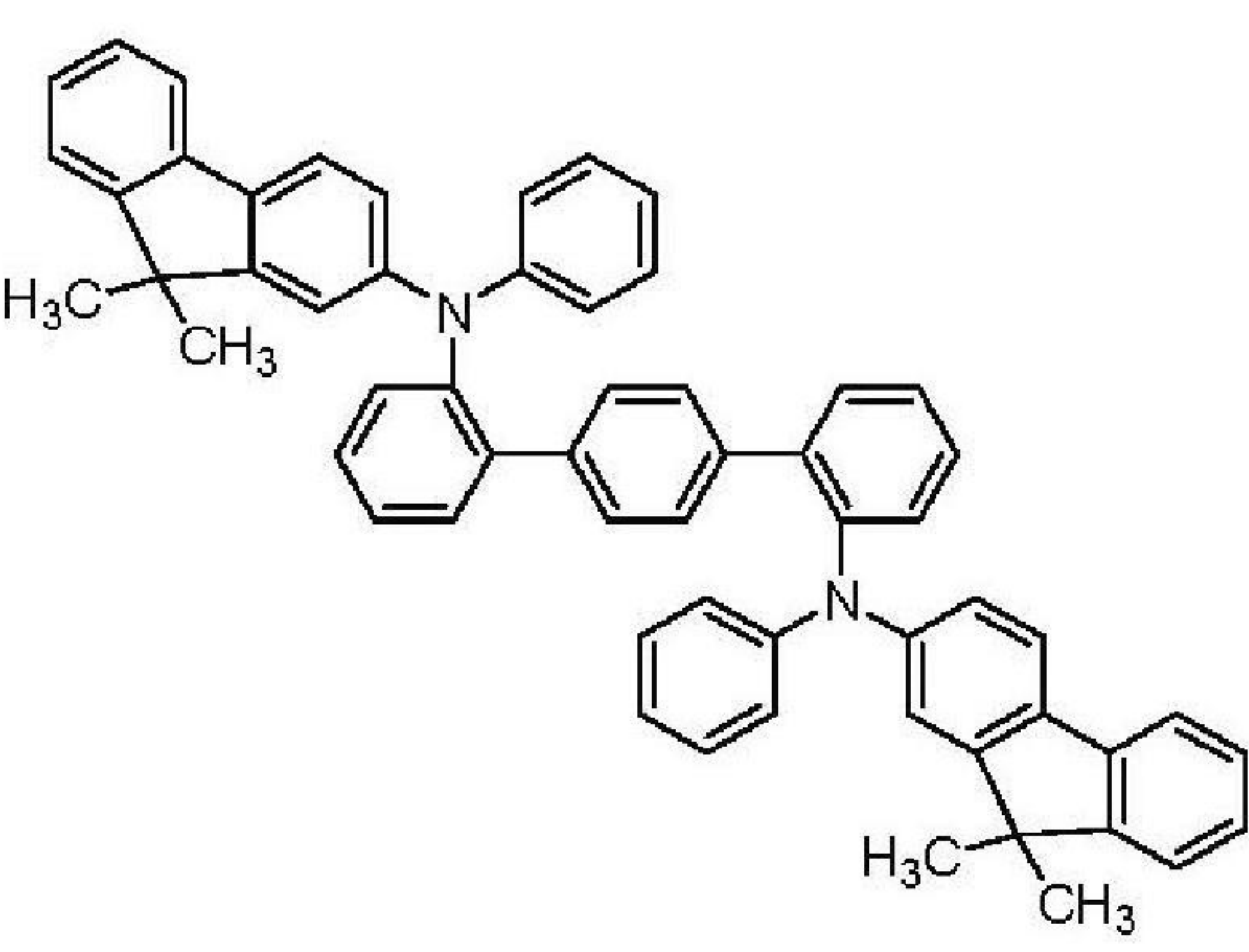


(1 - 4 7) (1 a — b)

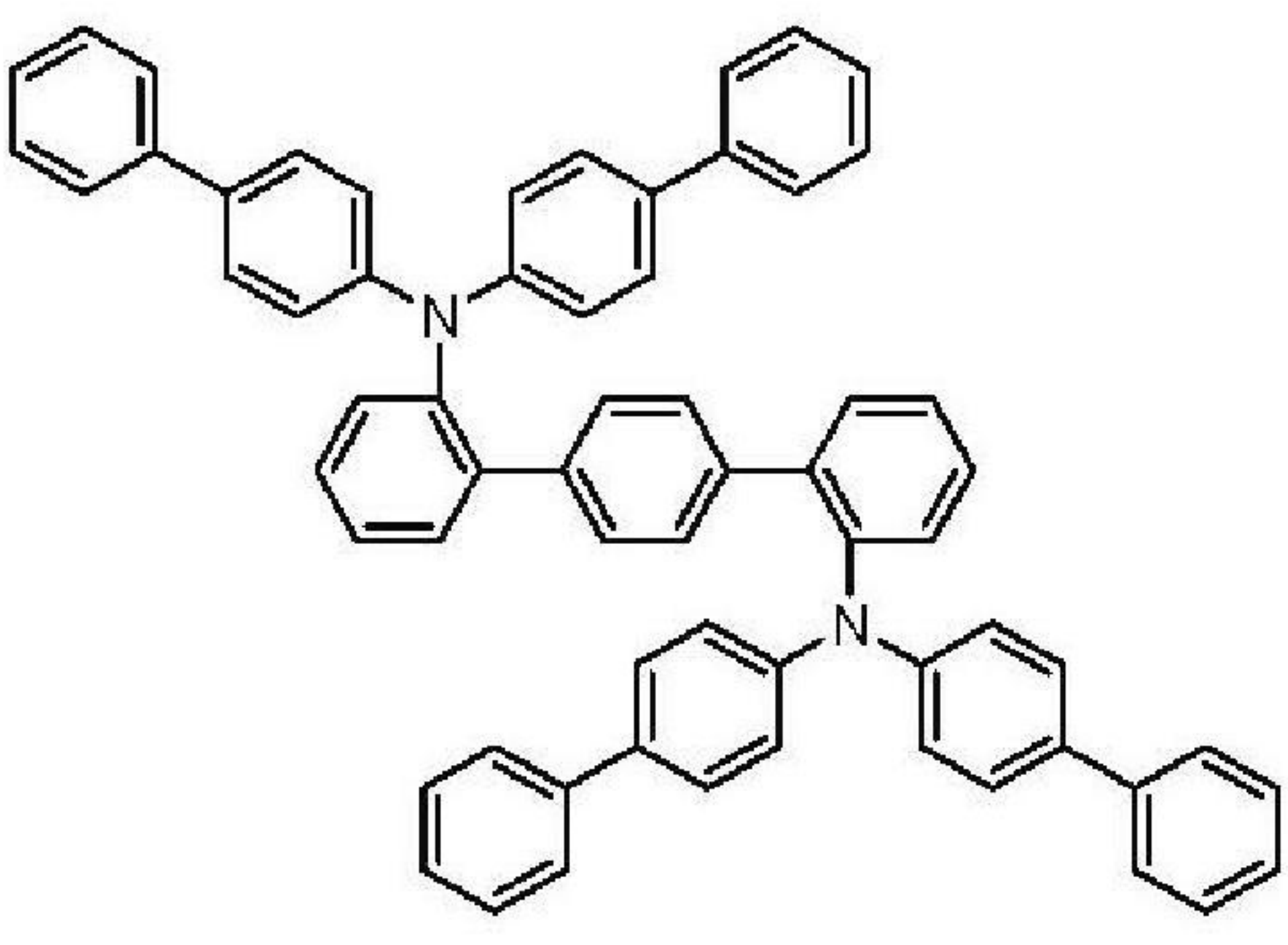


(1 - 4 8) (1 c — b)

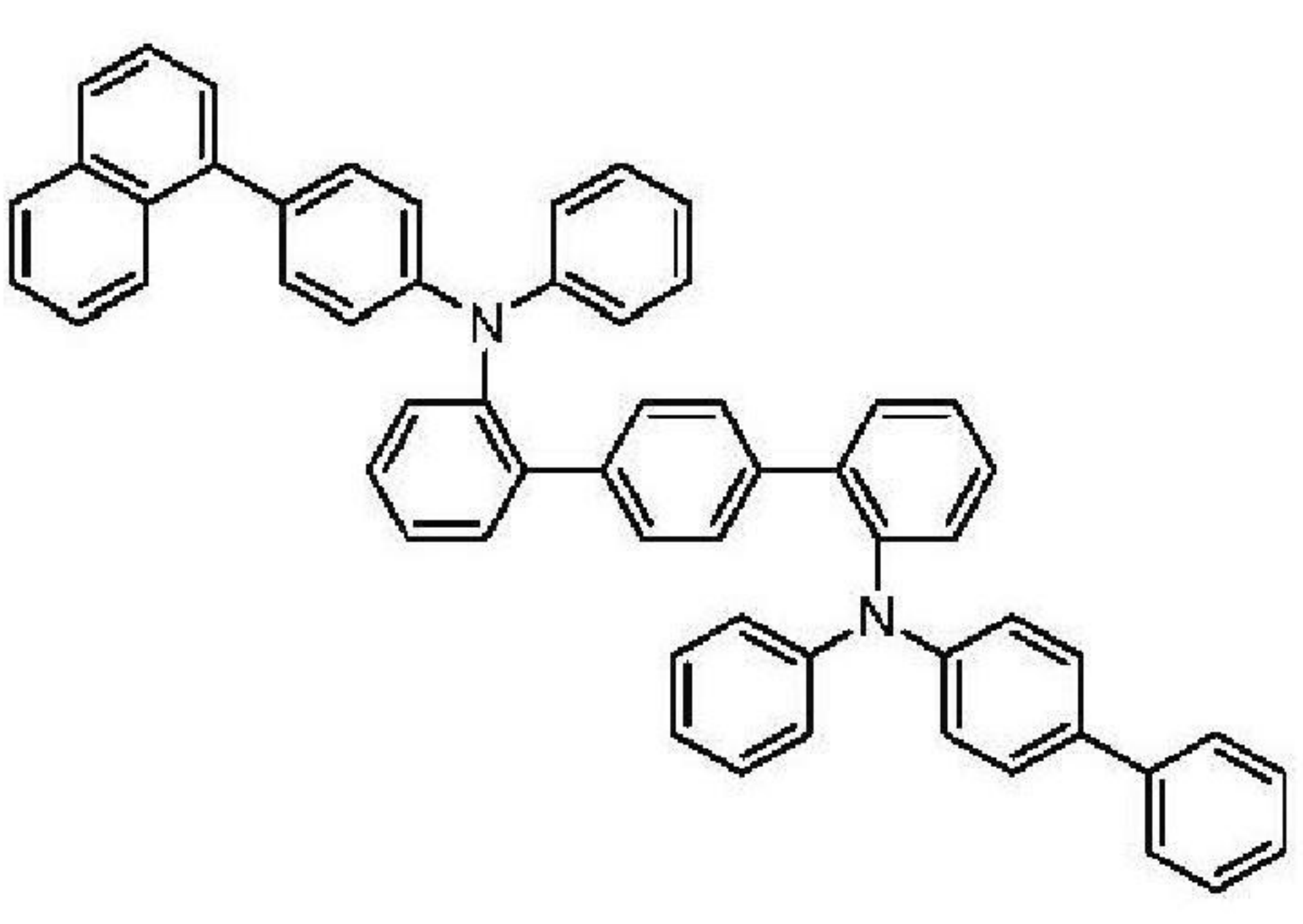
圖 10



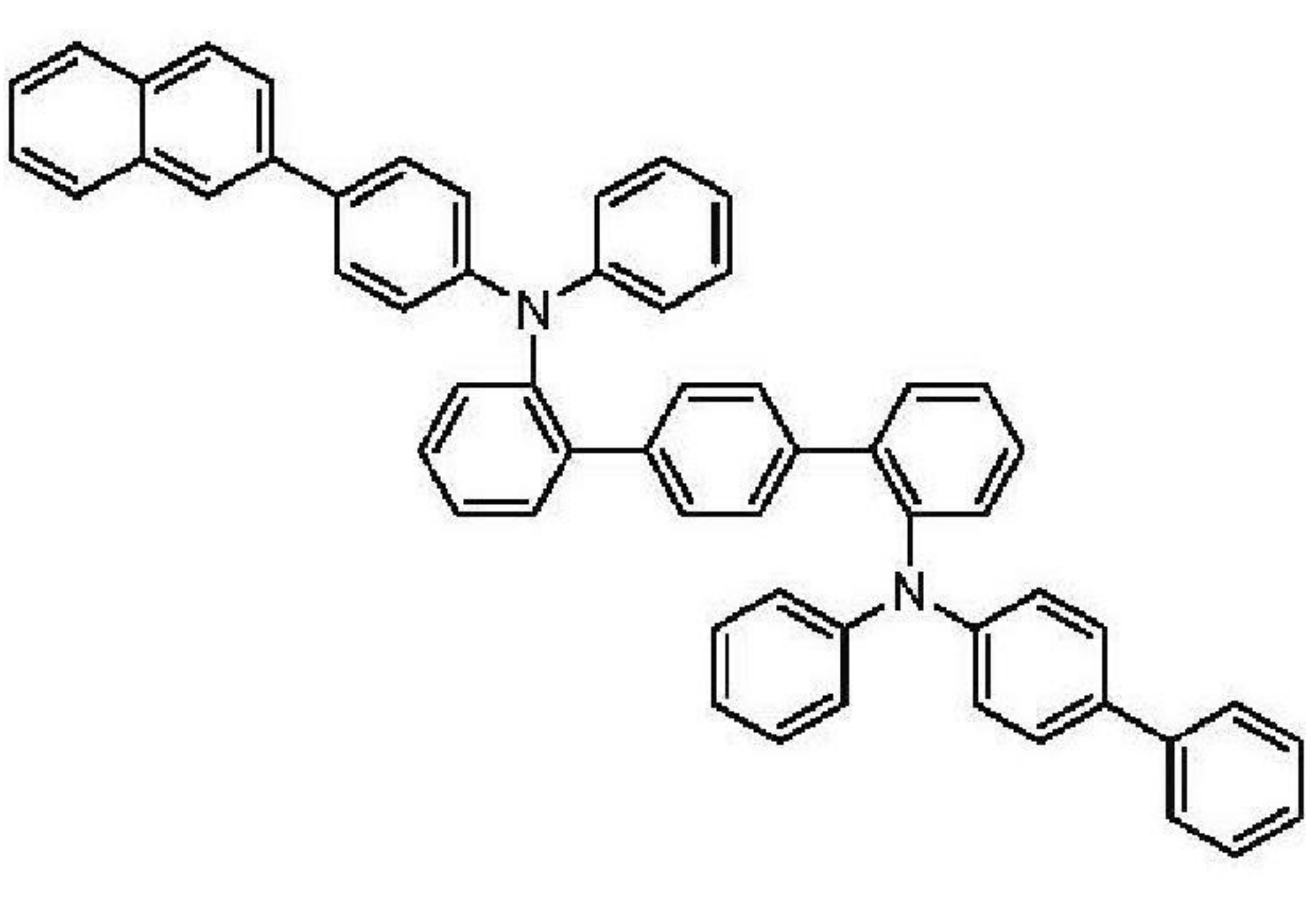
(1 - 4 9) (1 c — b)



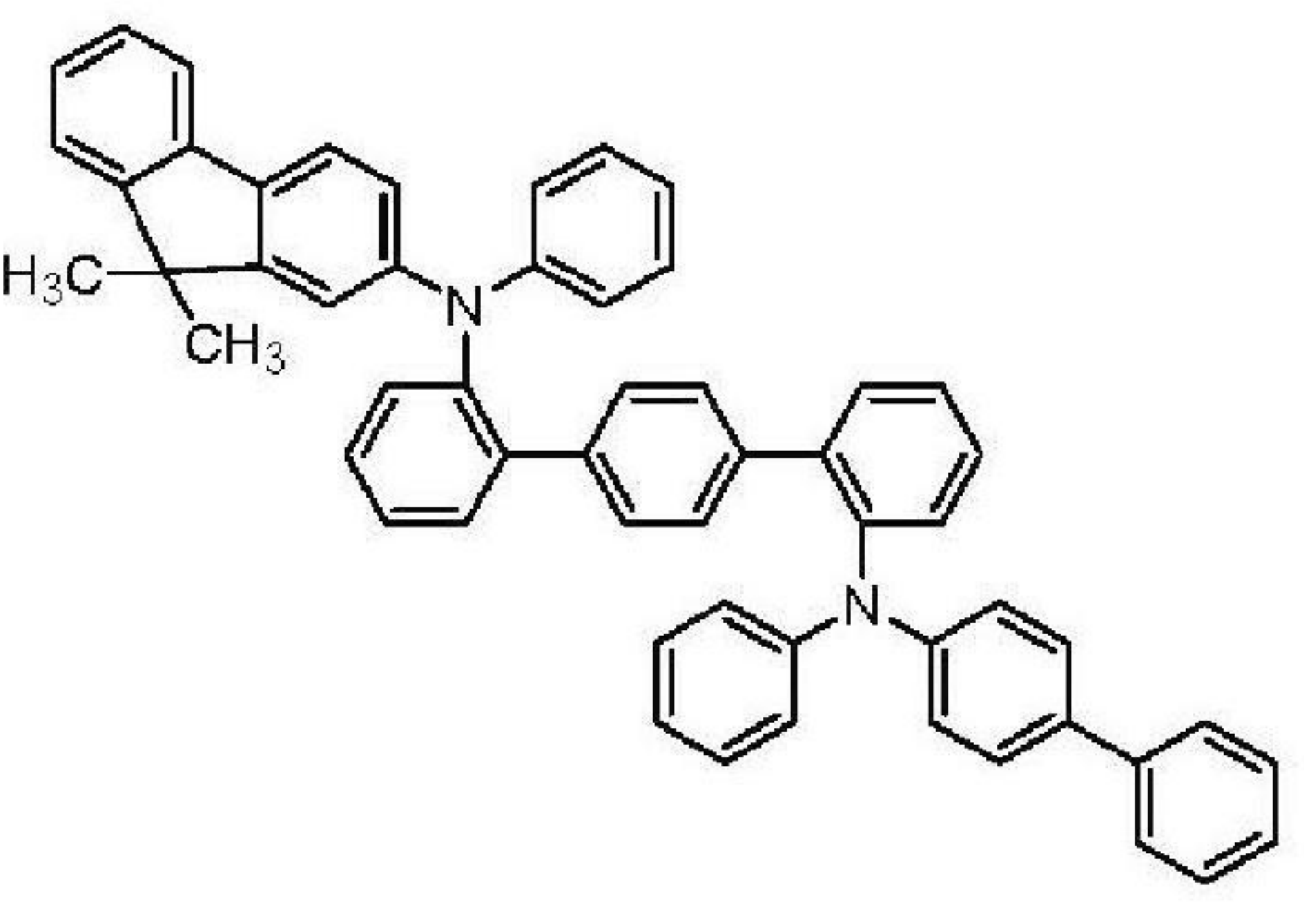
(1 - 5 0) (1 c — b)



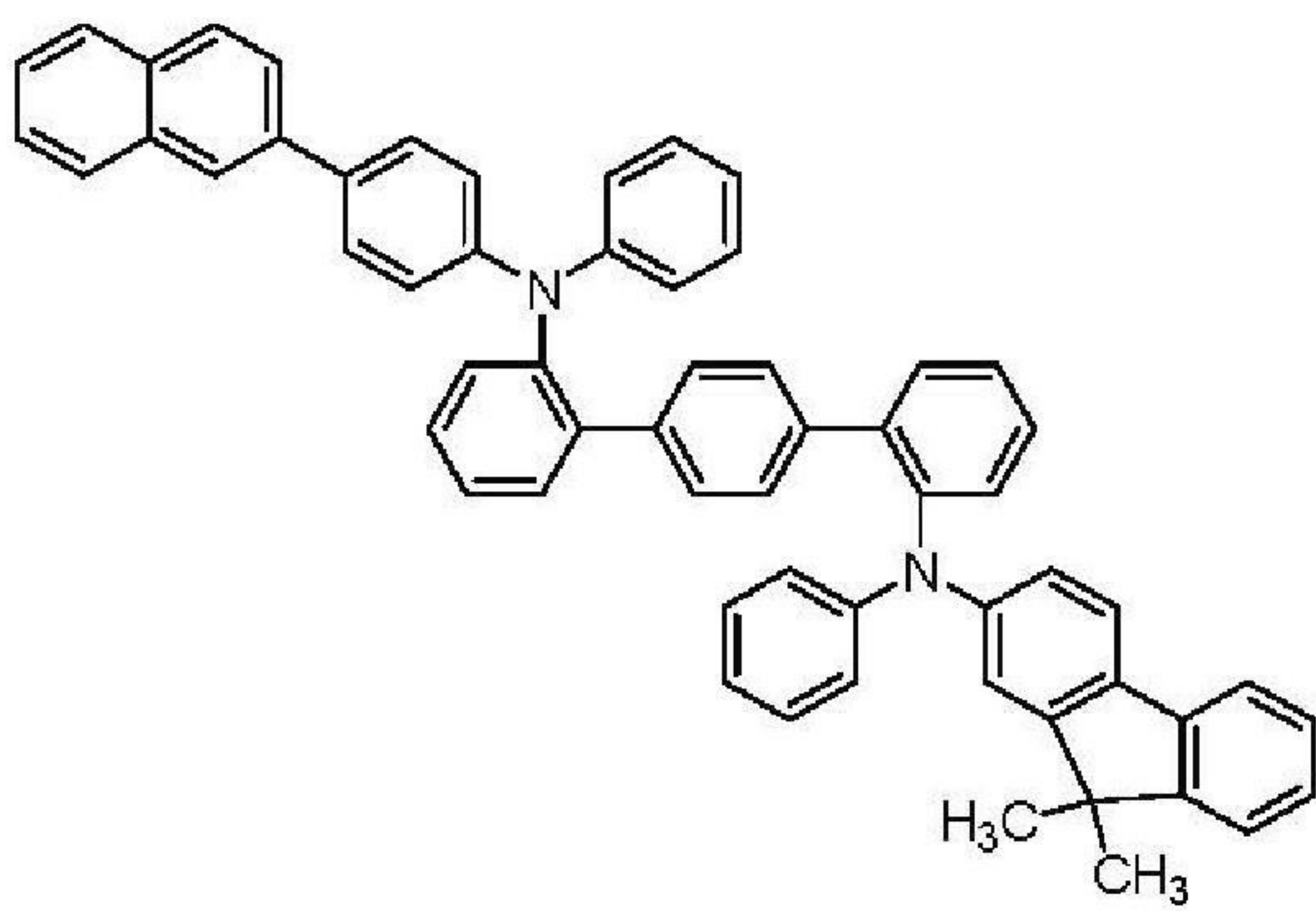
(1 - 5 1) (1 c — b)



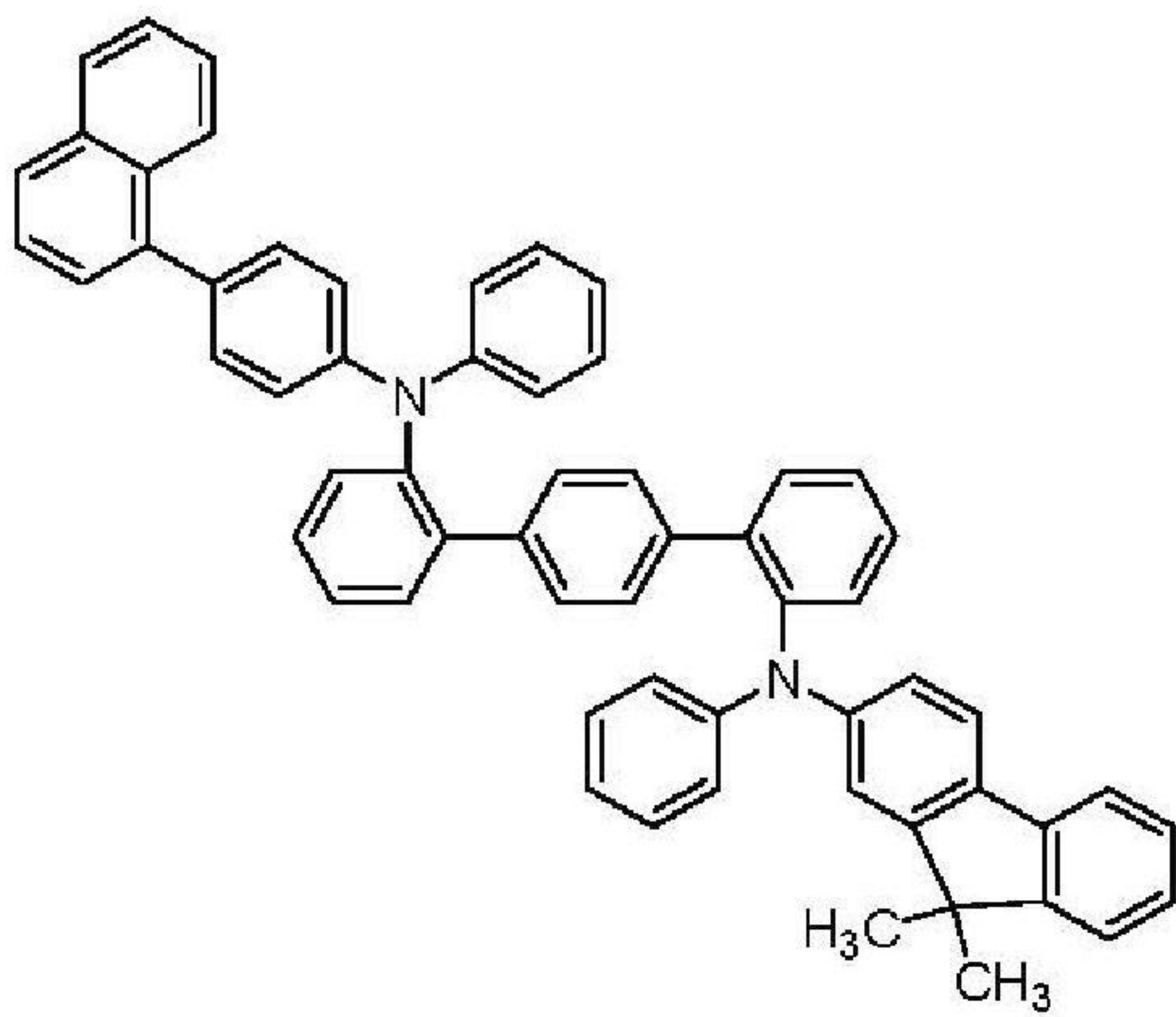
(1 - 5 2) (1 c — b)



(1 - 5 3) (1 c — b)

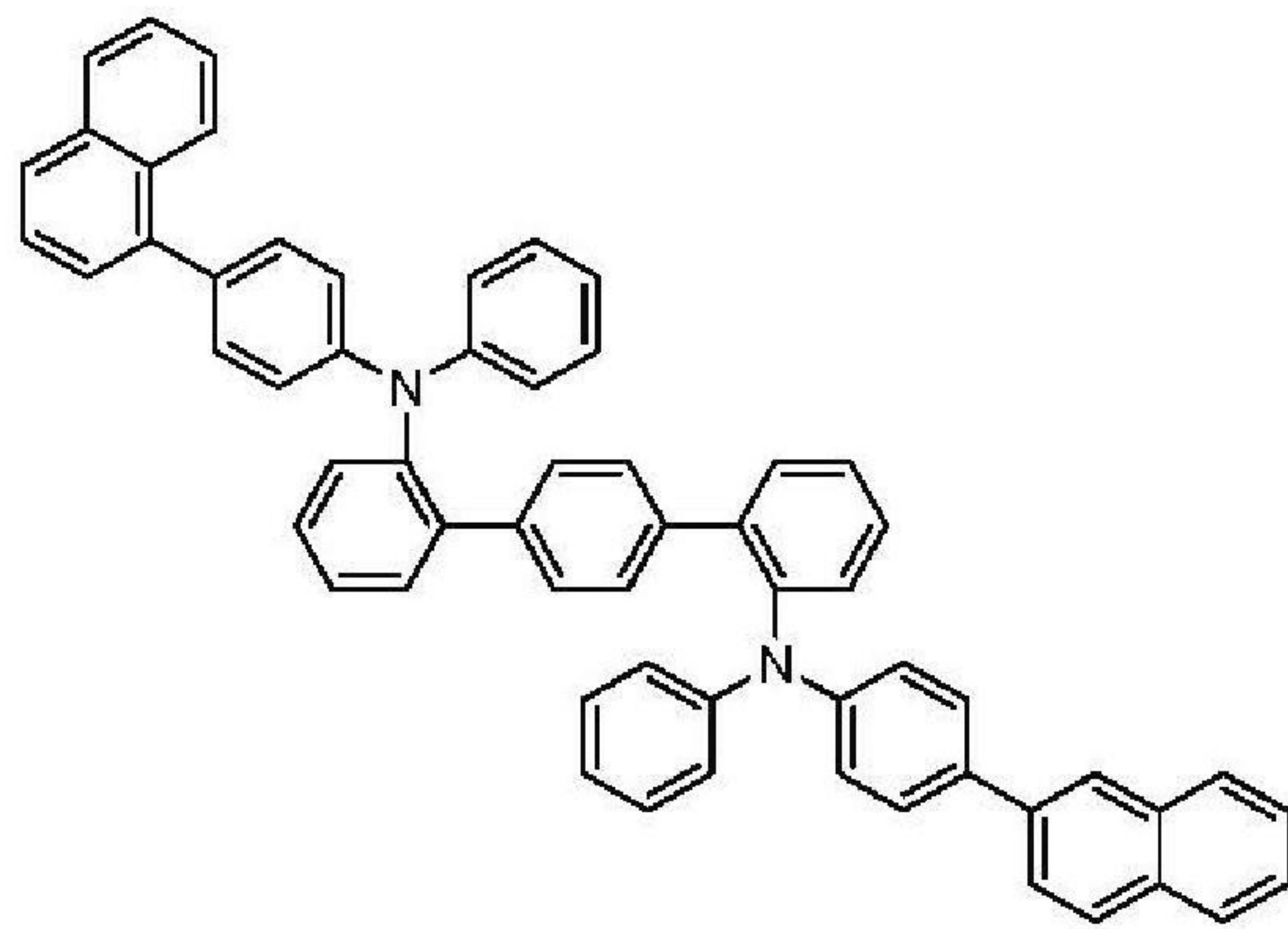


(1 - 5 4) (1 c - b)

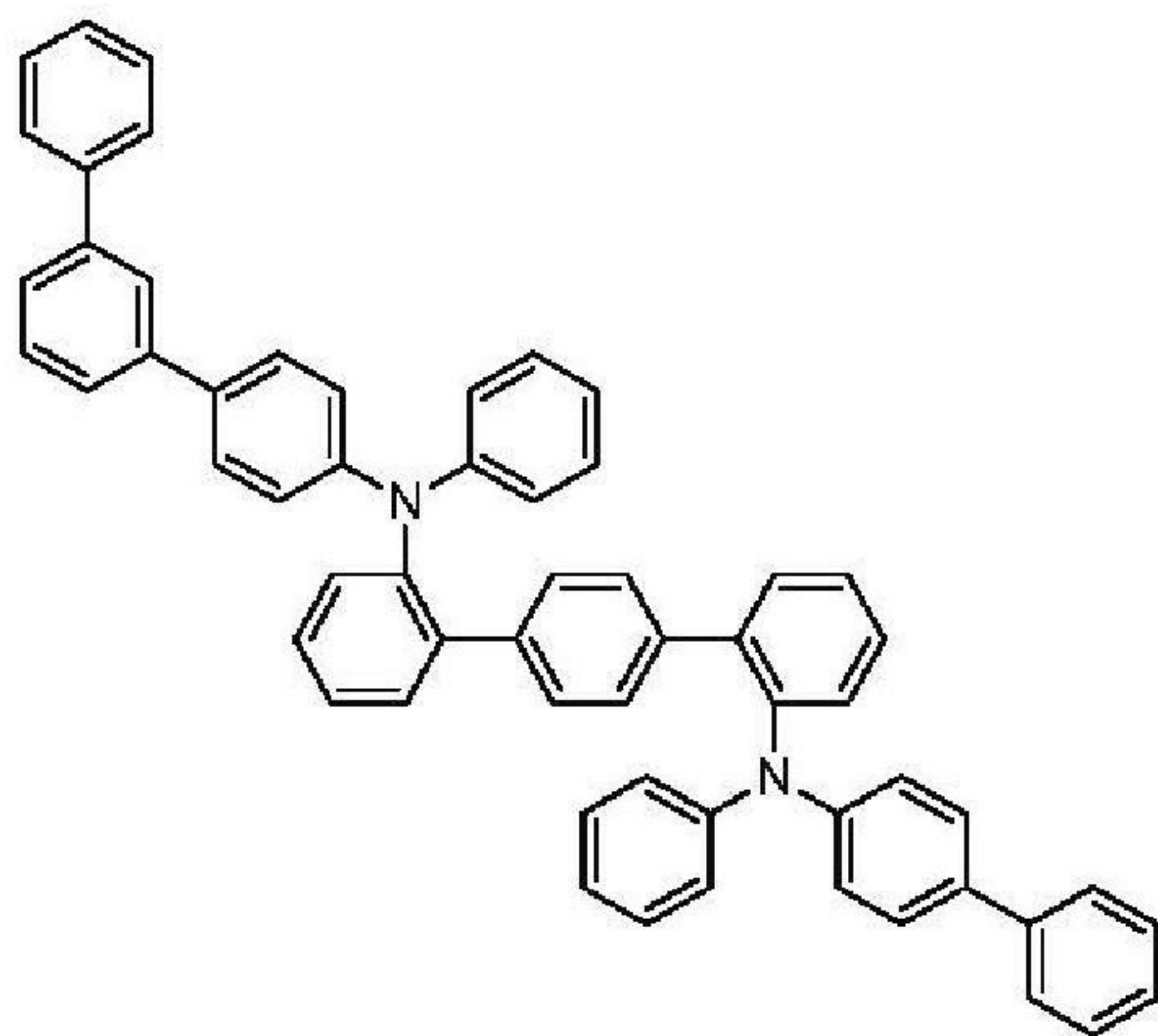


(1 - 5 5) (1 c - b)

圖 11

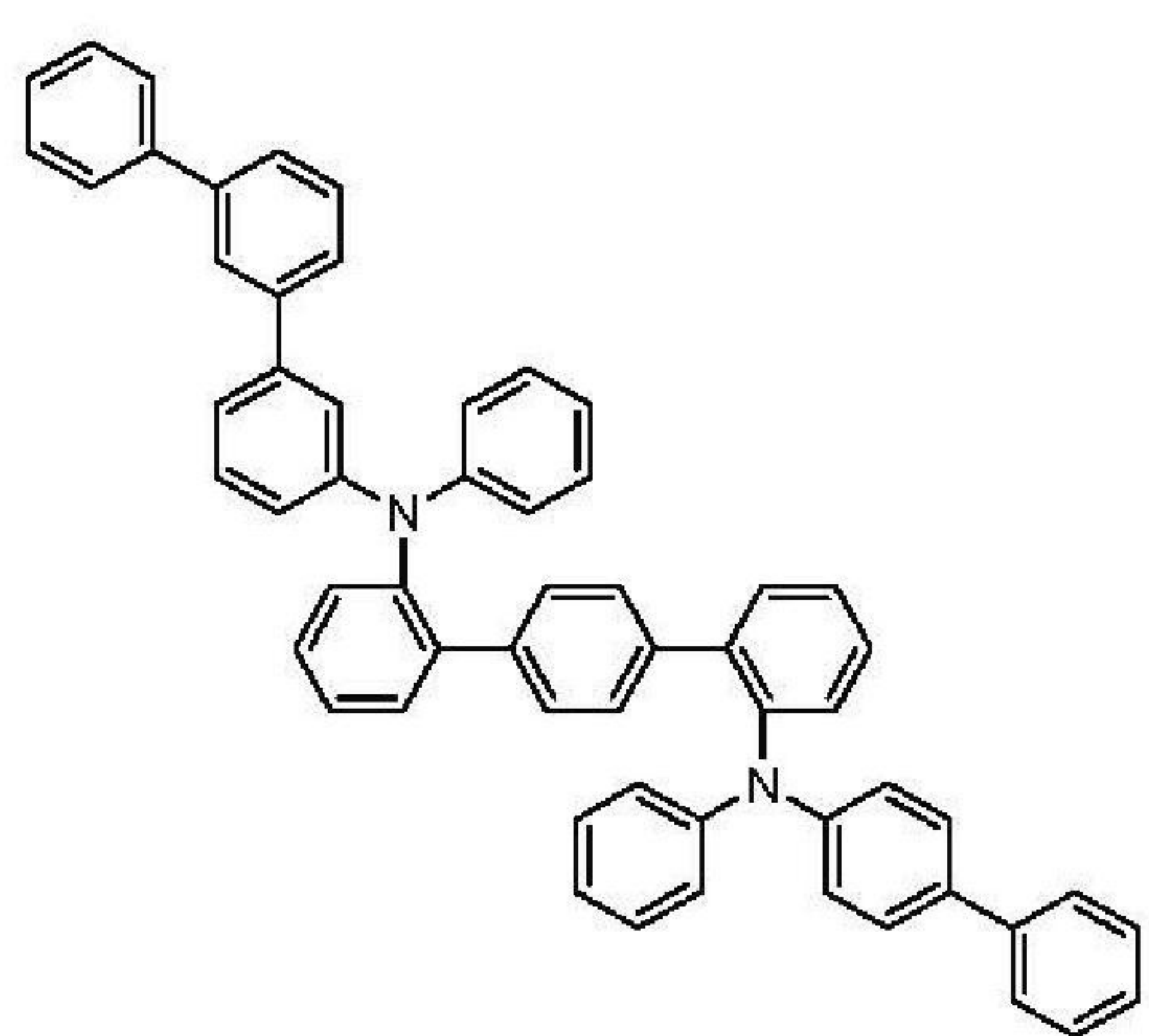


(1 - 5 6) (1 c - b)

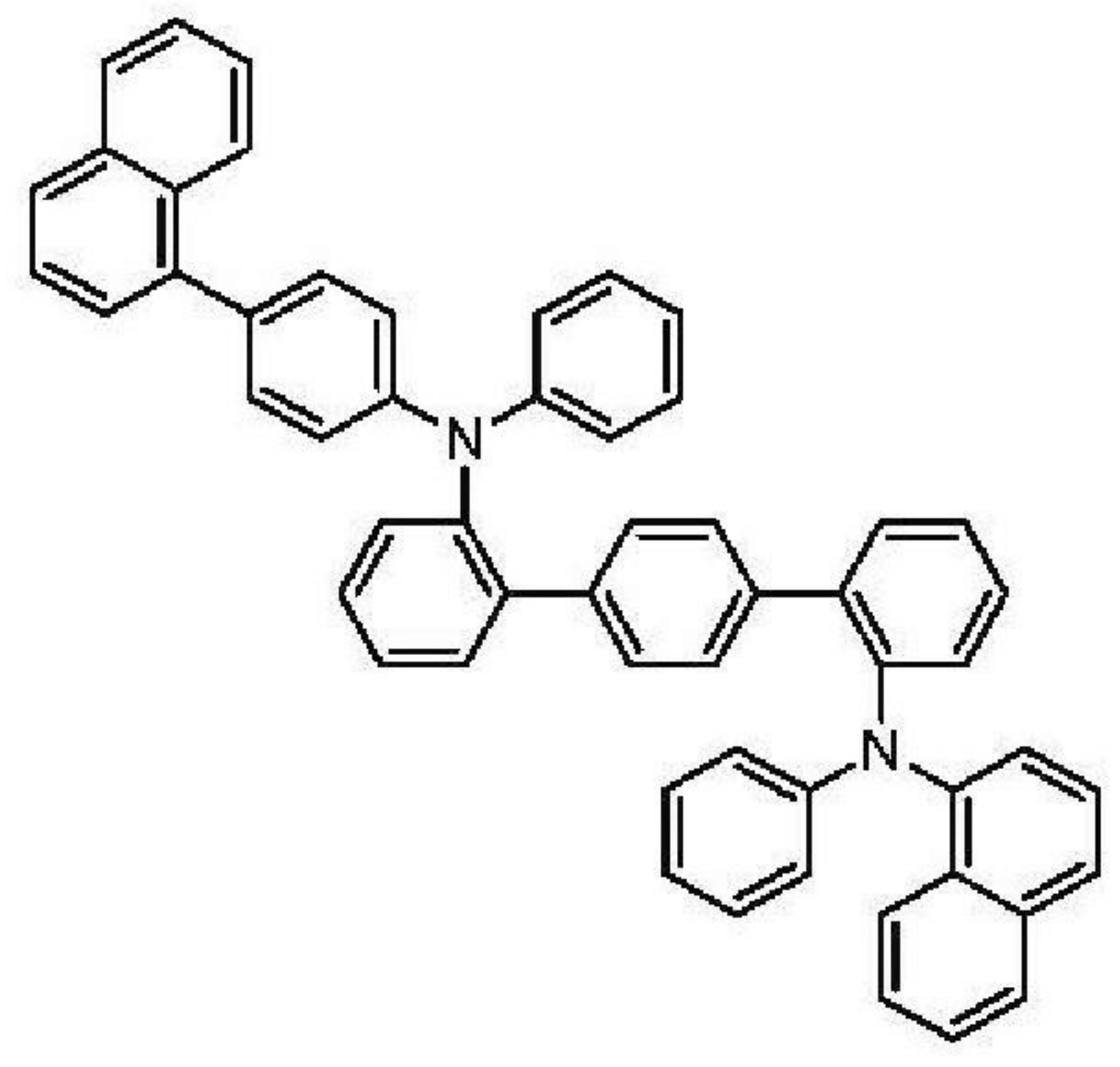


(1 - 5 7) (1 c - b)

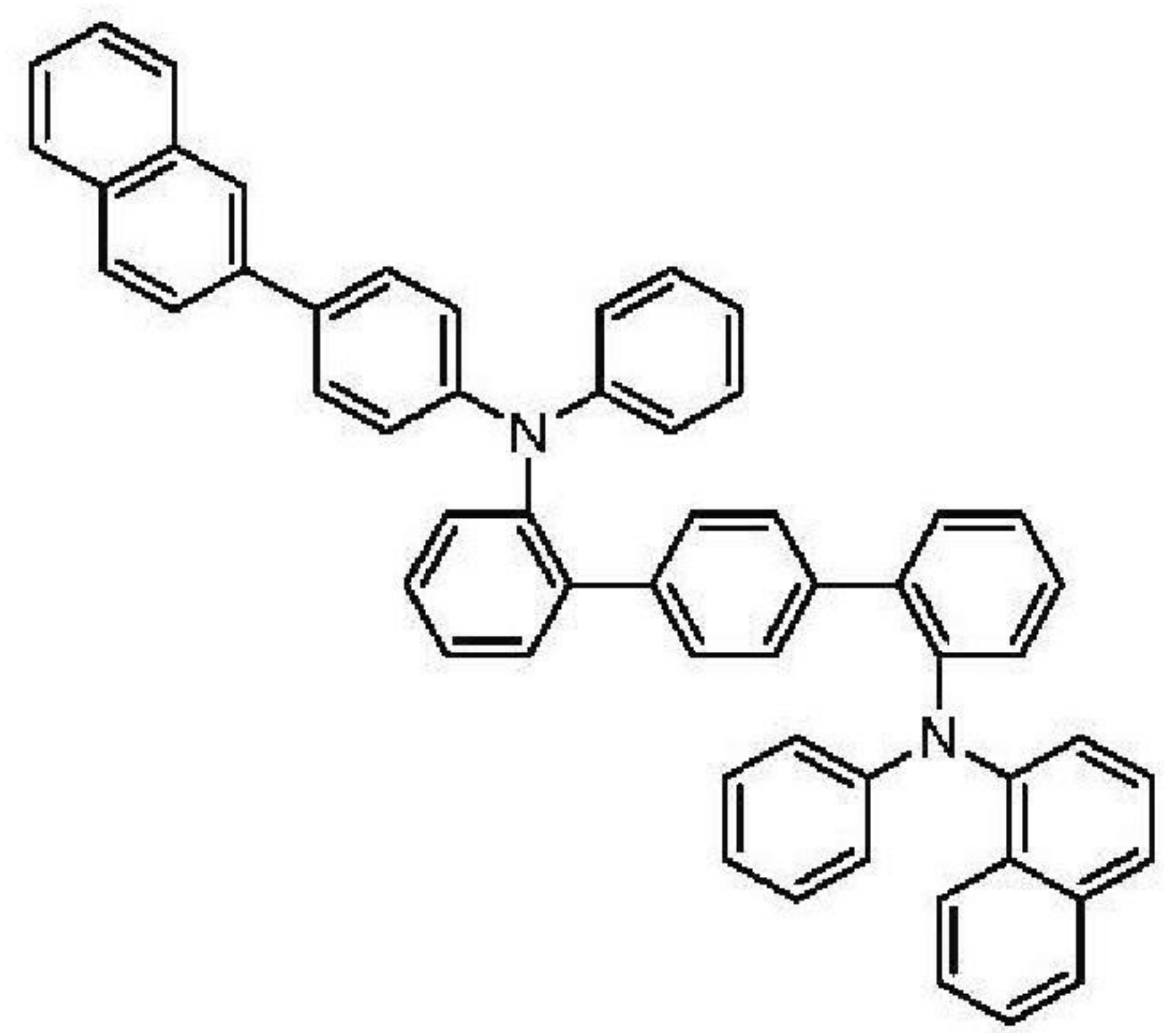
圖 12



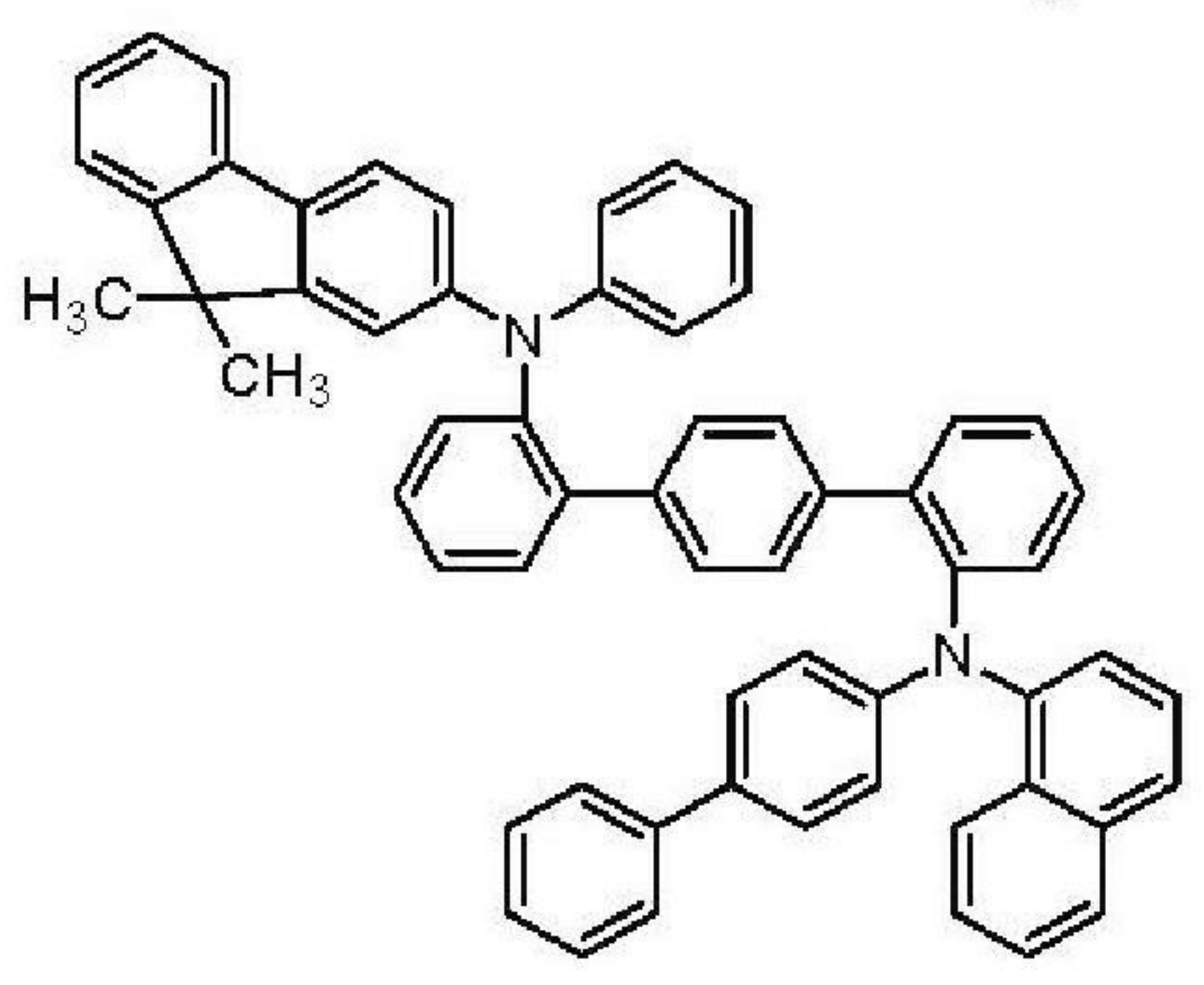
(1 - 5 8) (1 c — b)



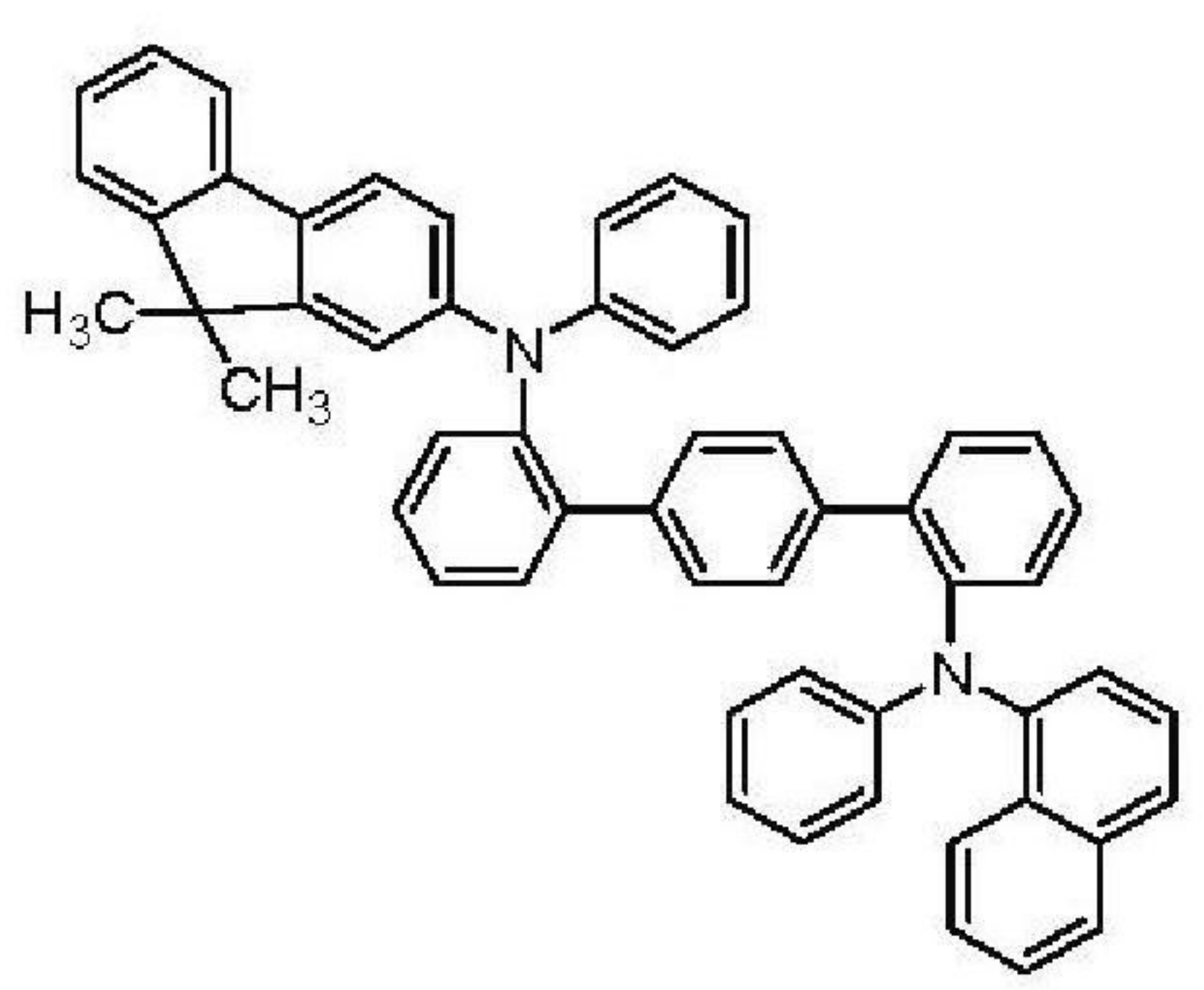
(1 - 5 9) (1 c — b)



(1 - 6 0) (1 c — b)

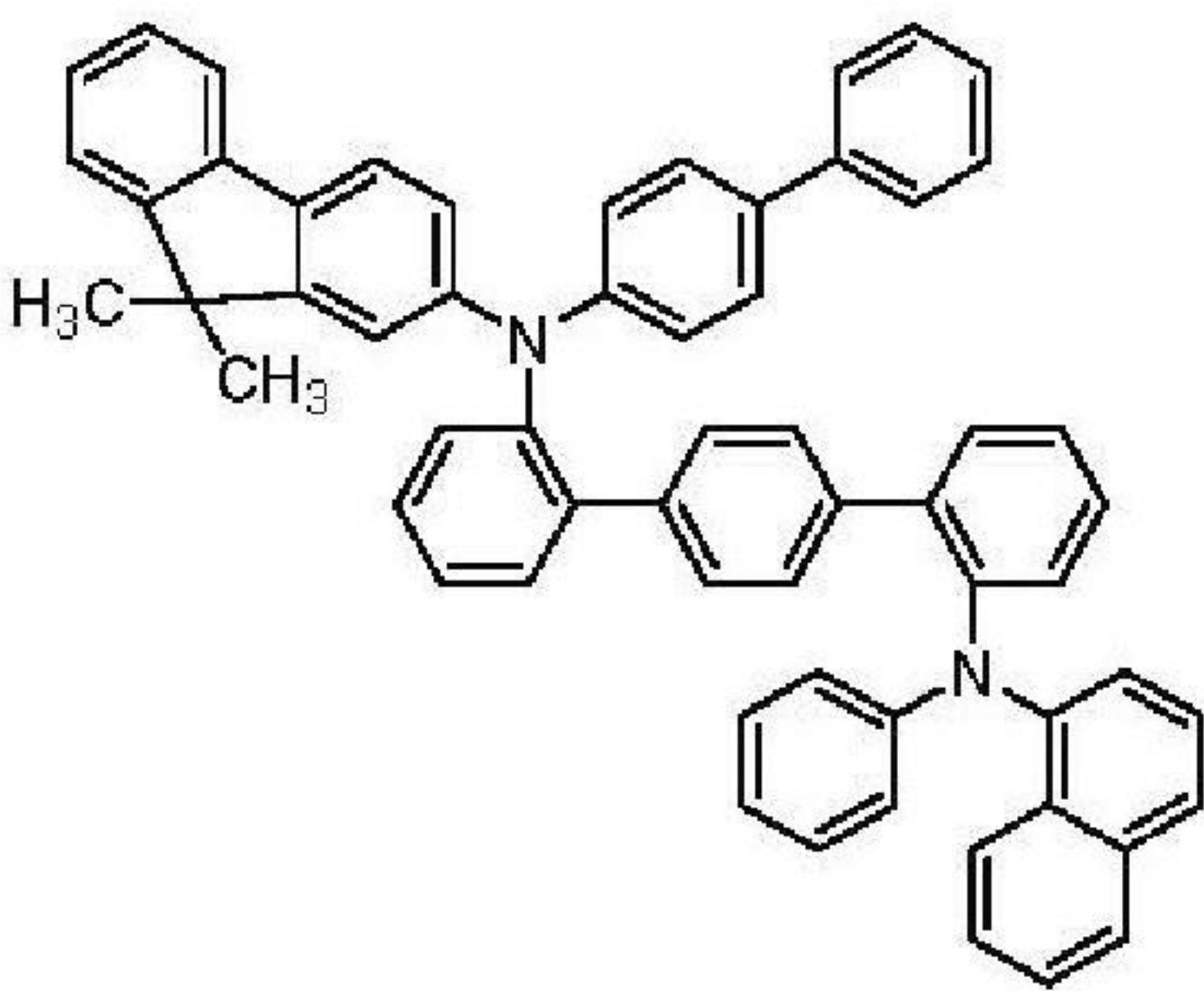


(1 - 6 1) (1 c — b)

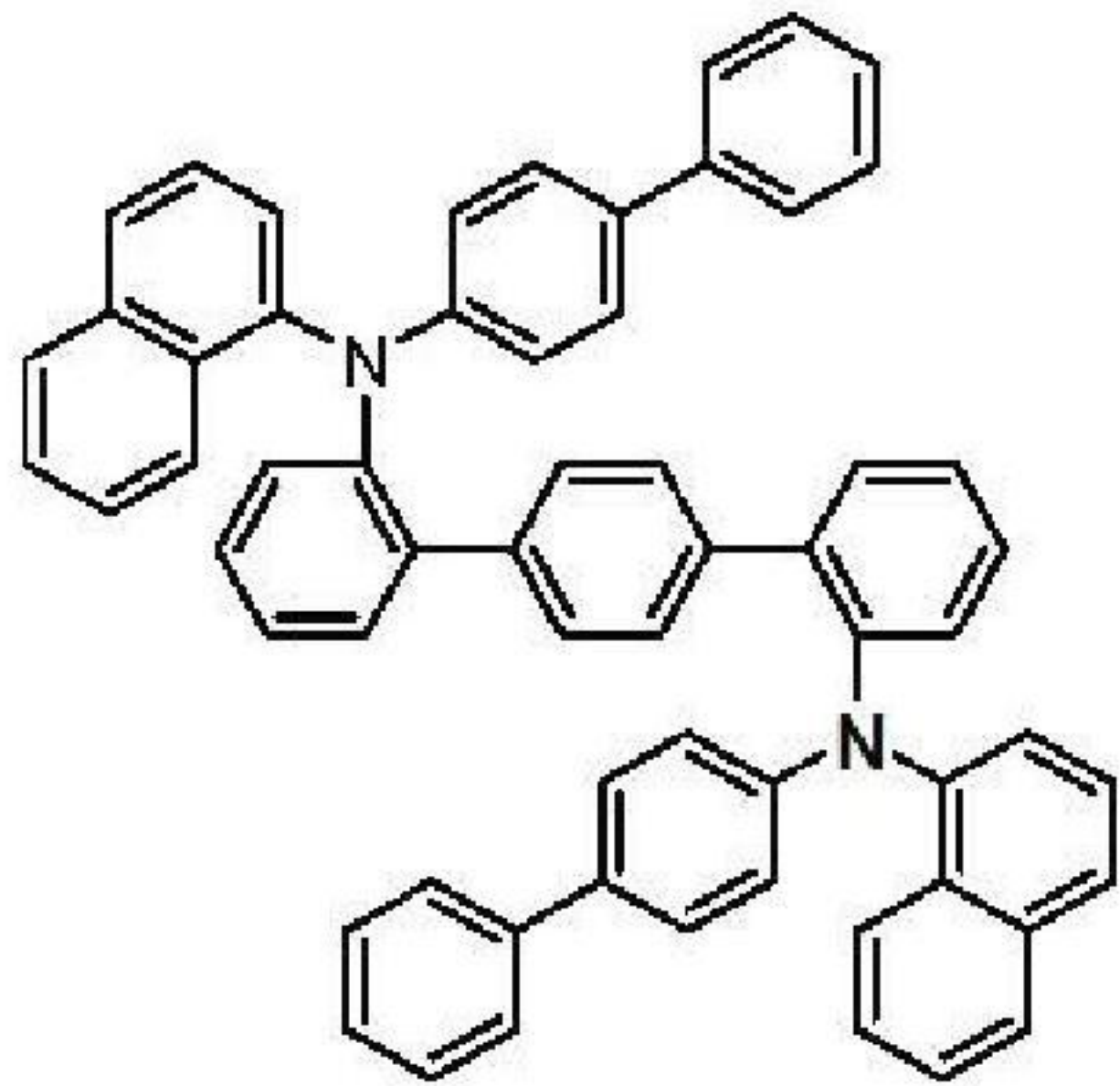


(1 - 6 2) (1 c — b)

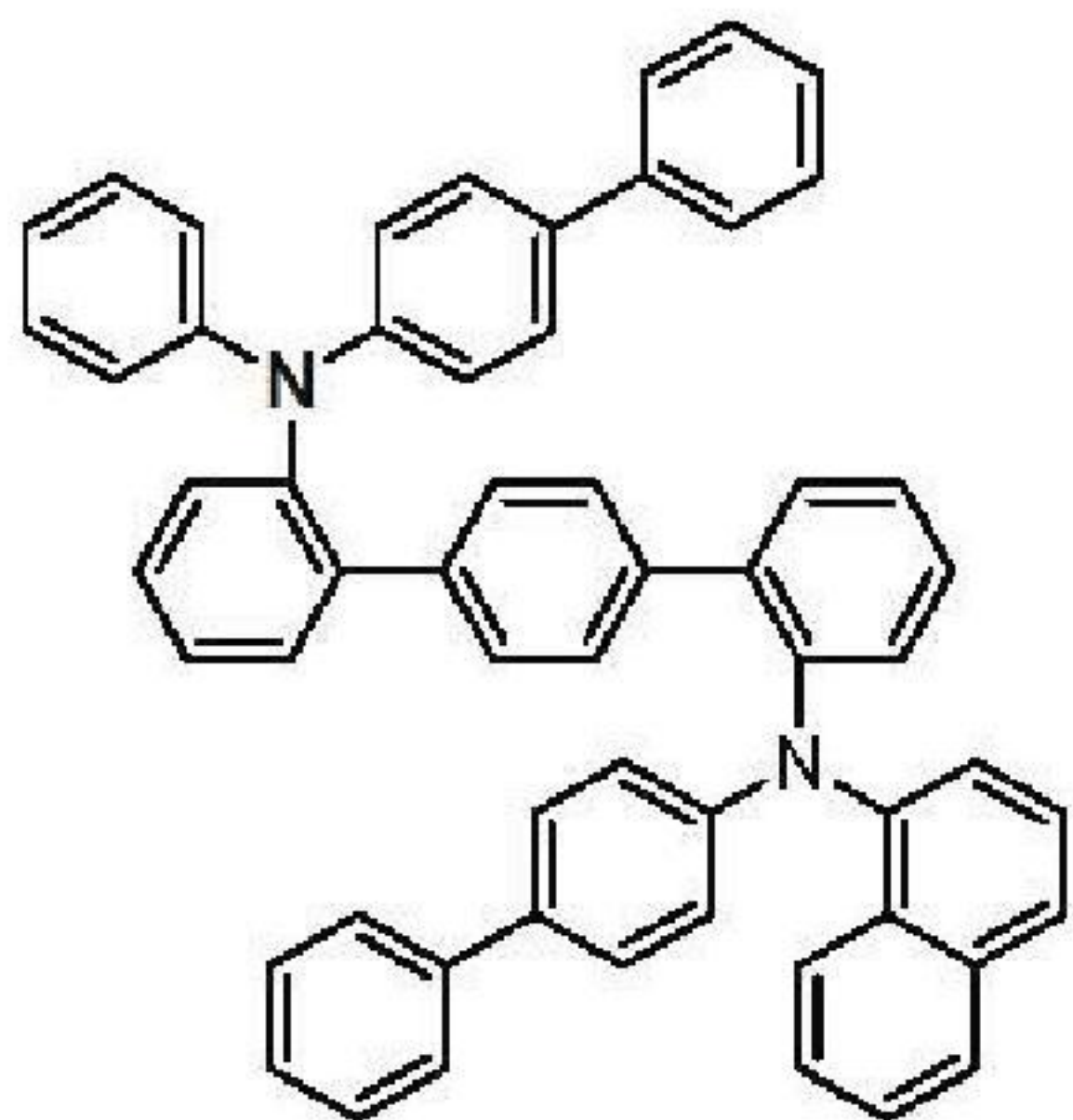
圖 13



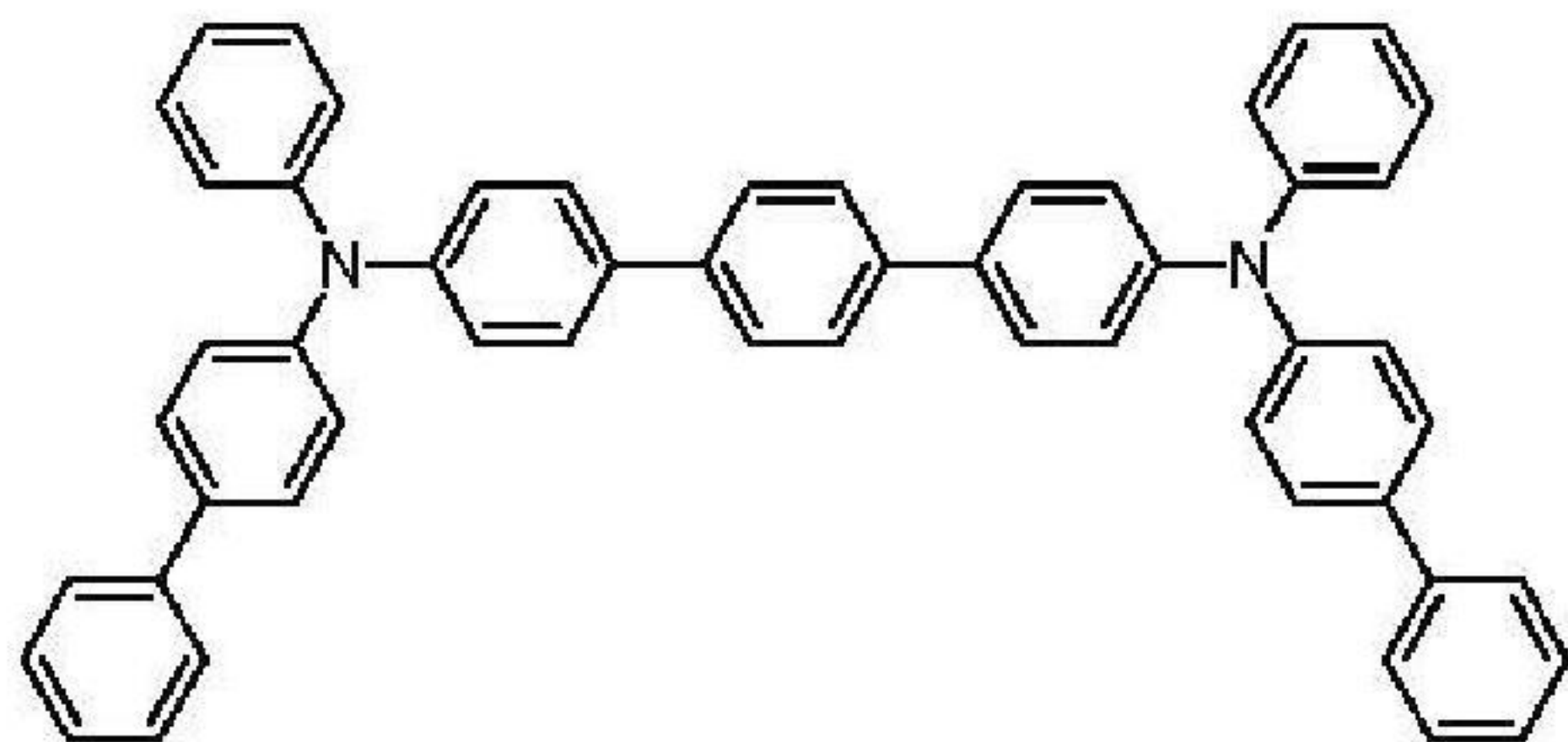
(1 - 6 3) (1 c - b)



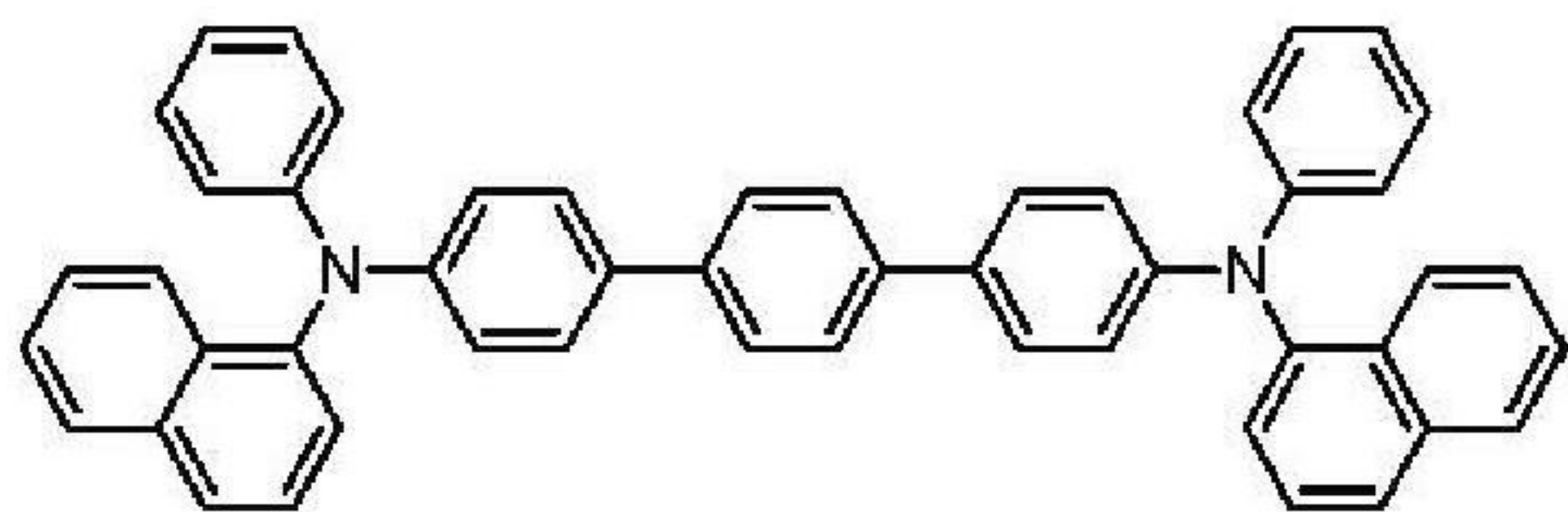
(1 - 6 4) (1 c - b)



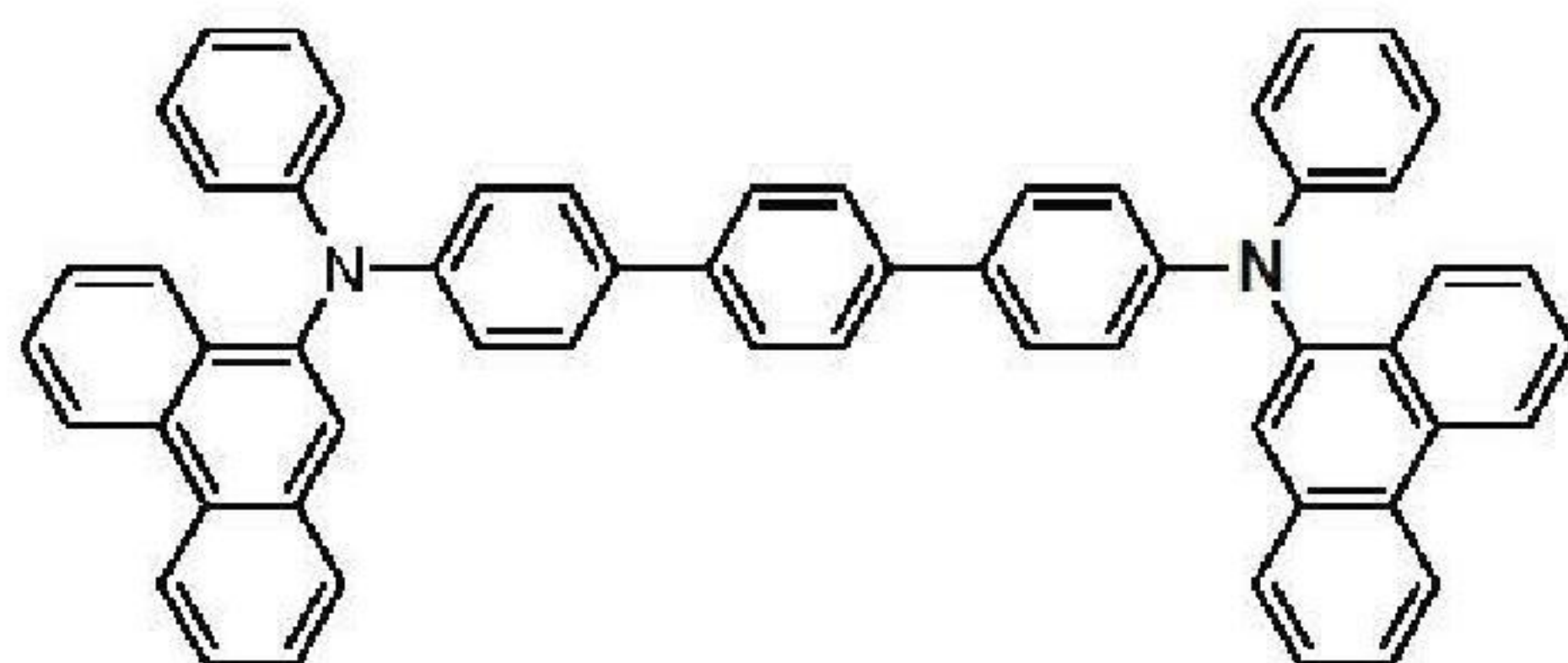
(1 - 6 5) (1 c - b)



(1 - 6 6) —

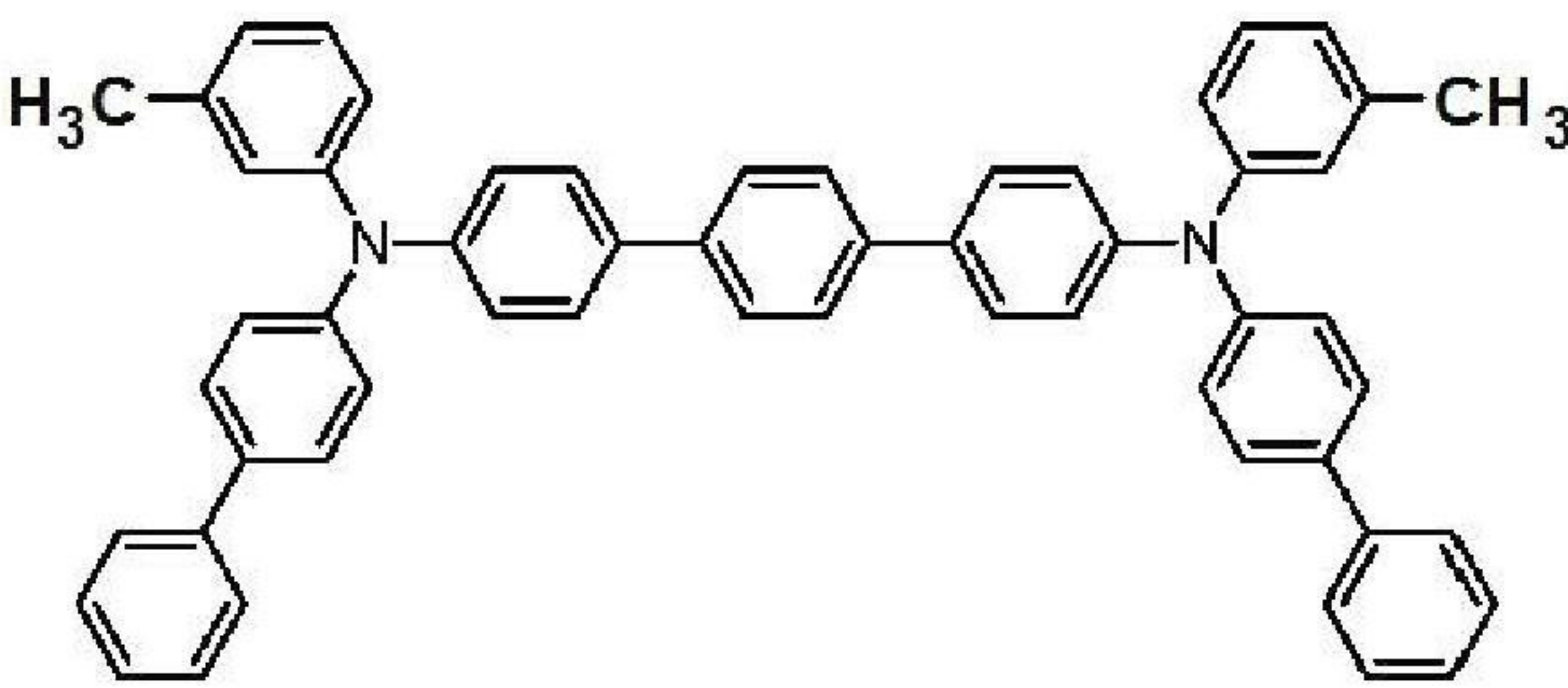


(1 - 6 7) —

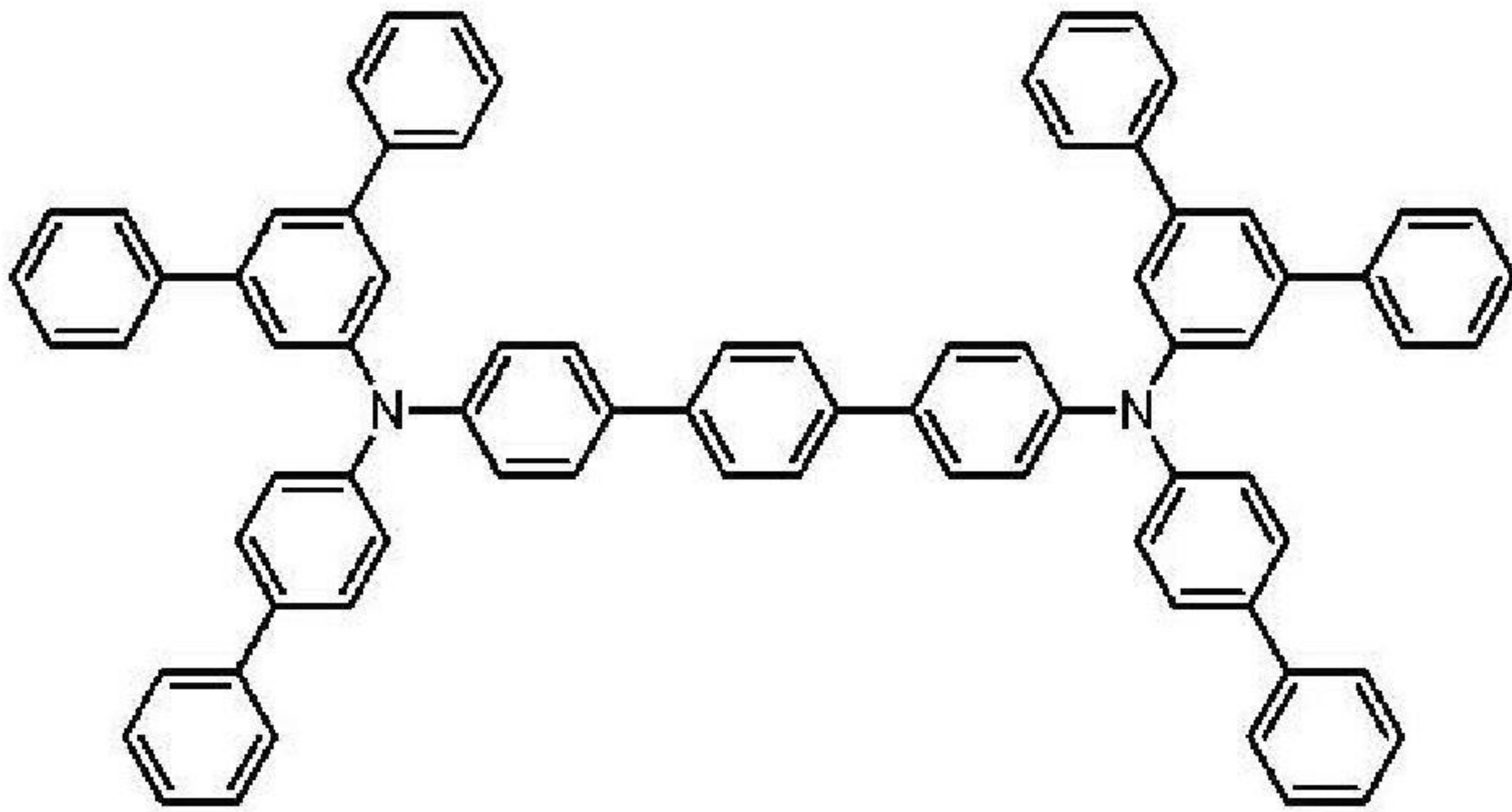


(1 - 6 8) —

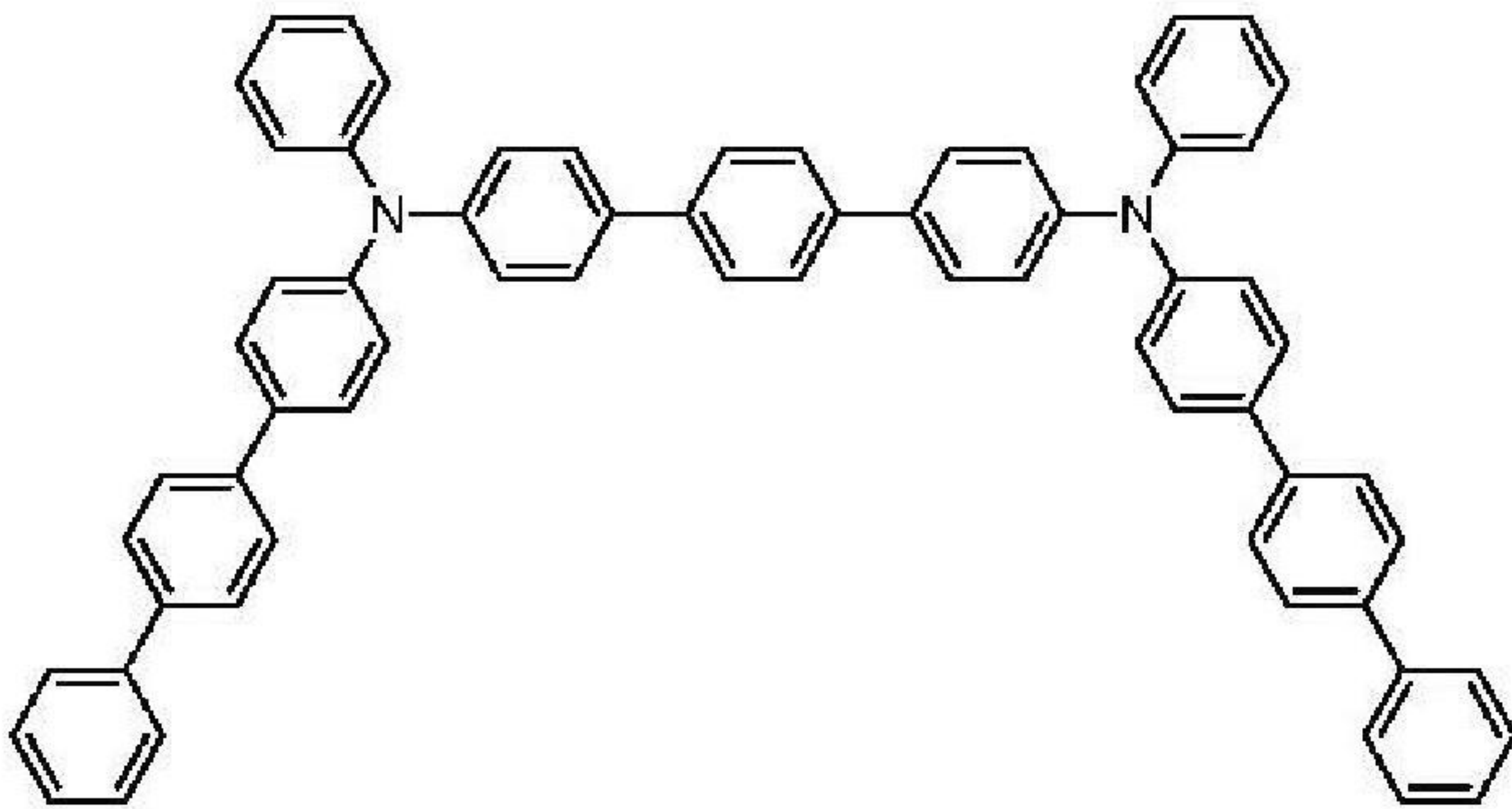
圖 15



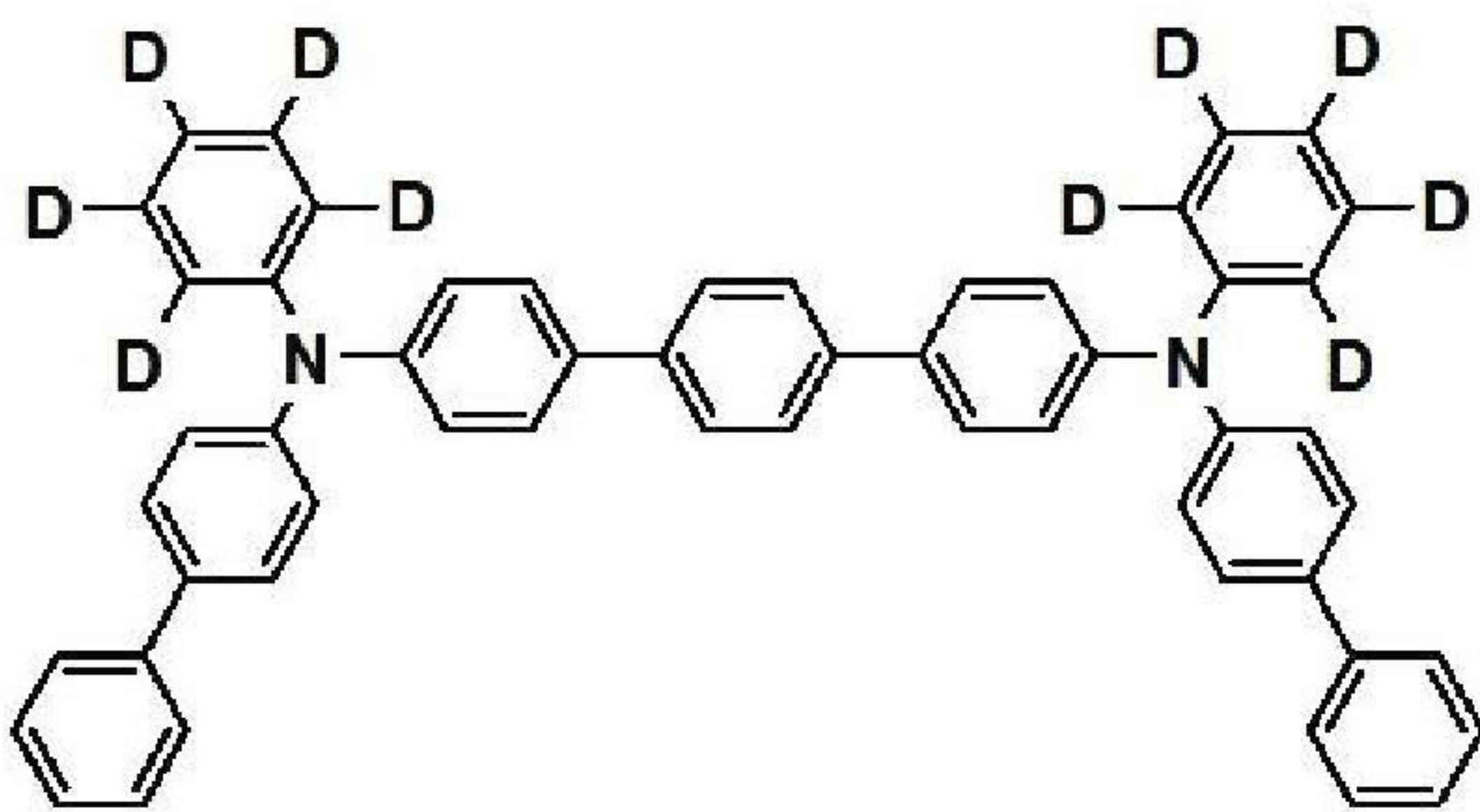
(1 - 7 6) —



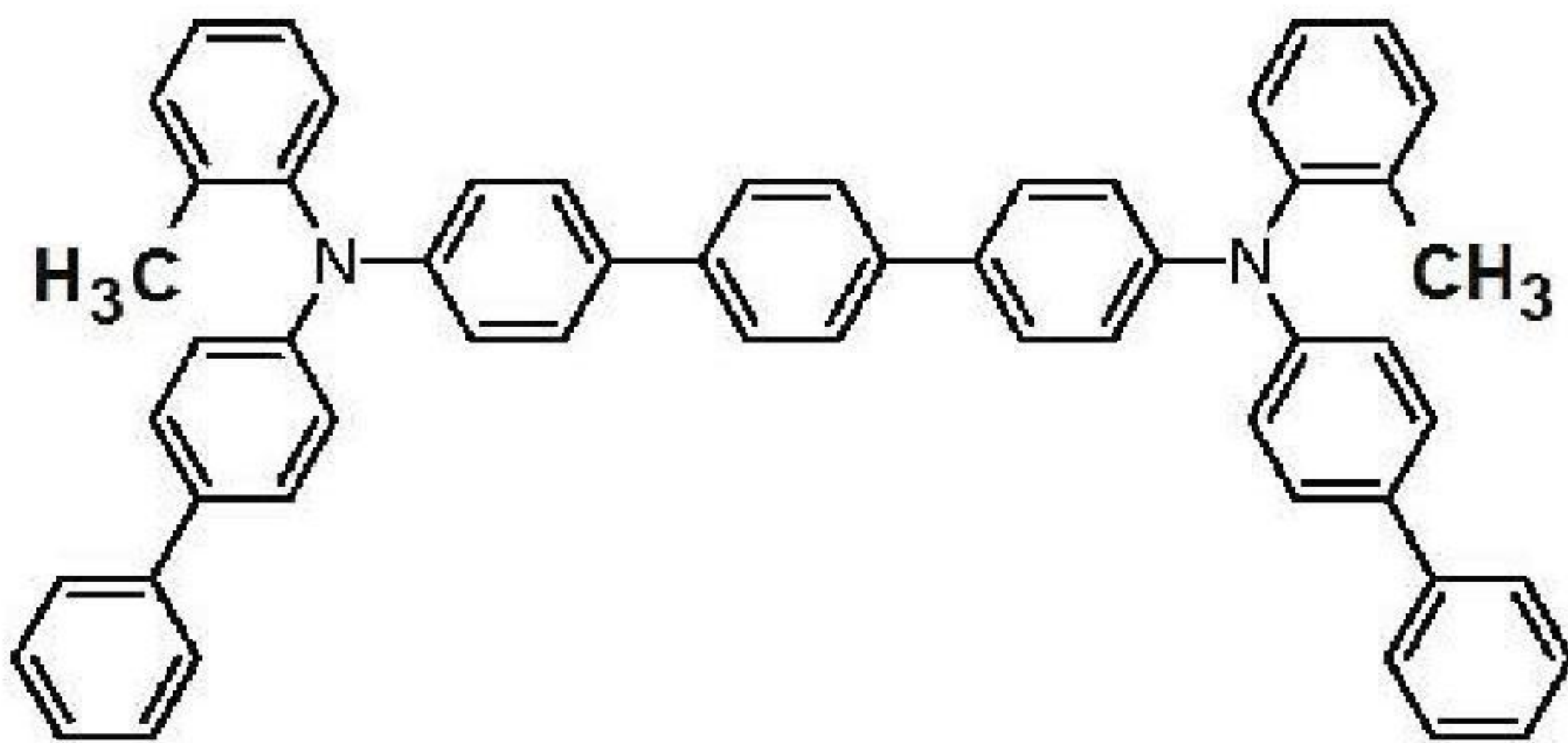
(1 - 7 7) —



(1 - 7 8) —

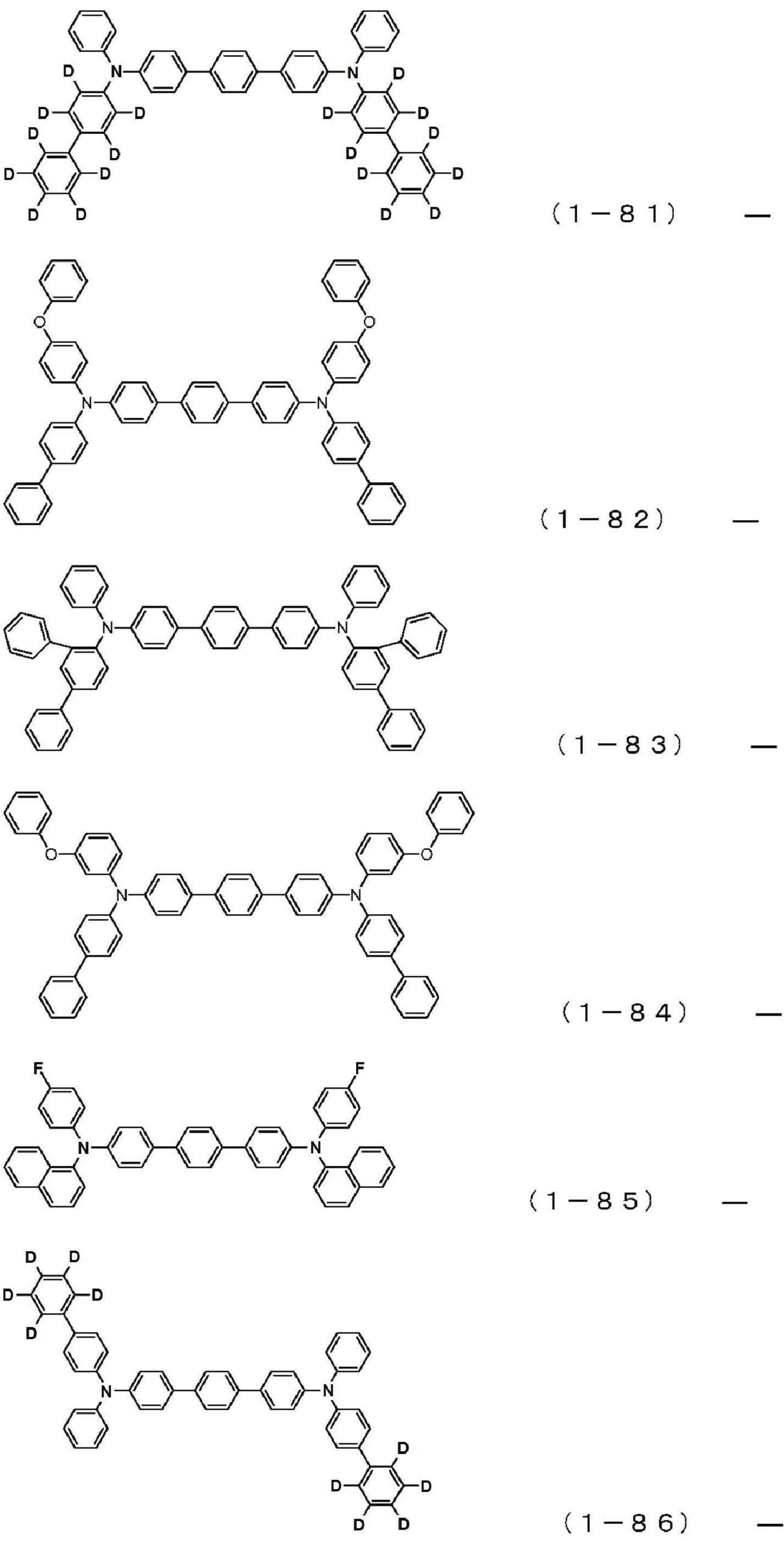


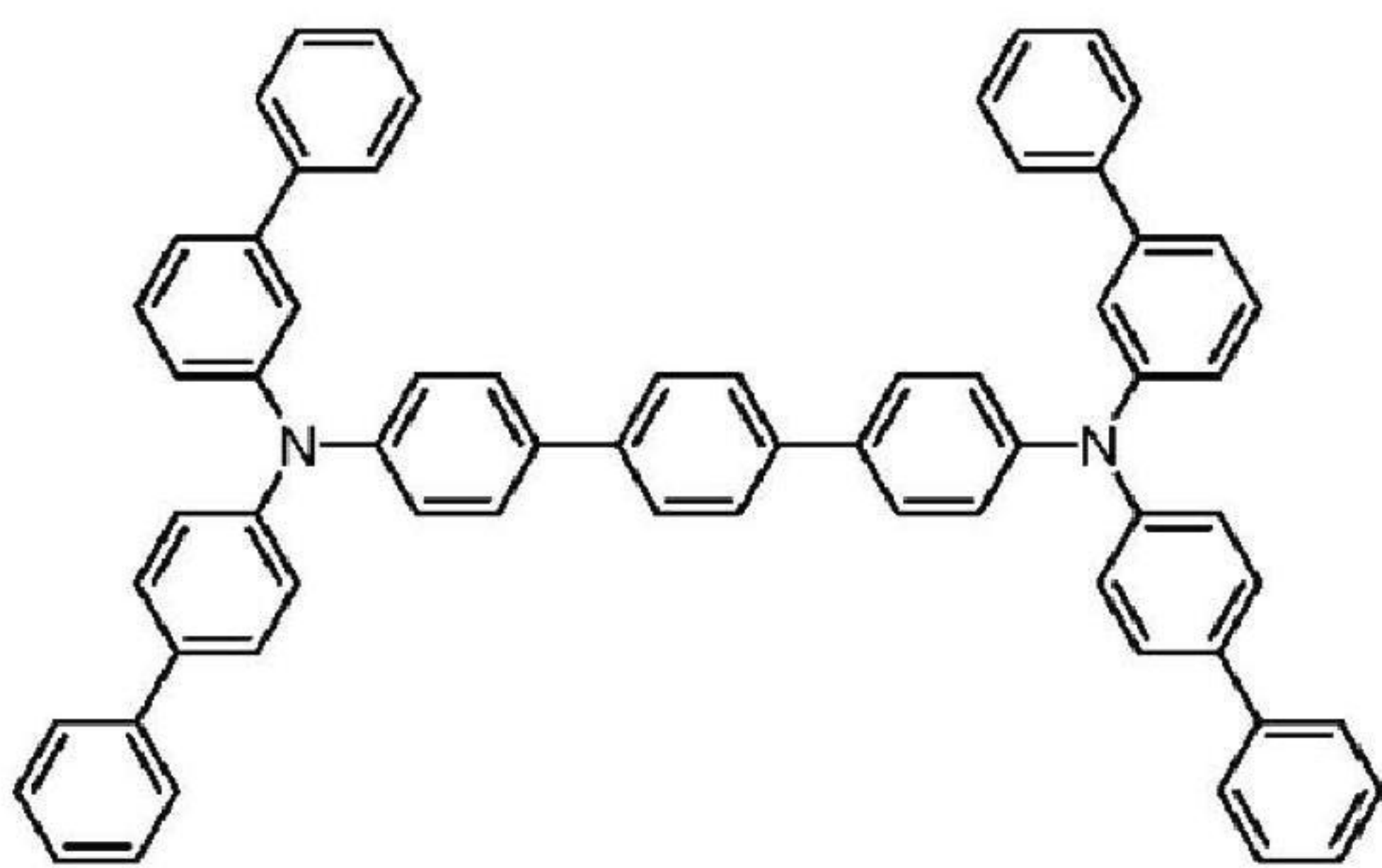
(1 - 7 9) —



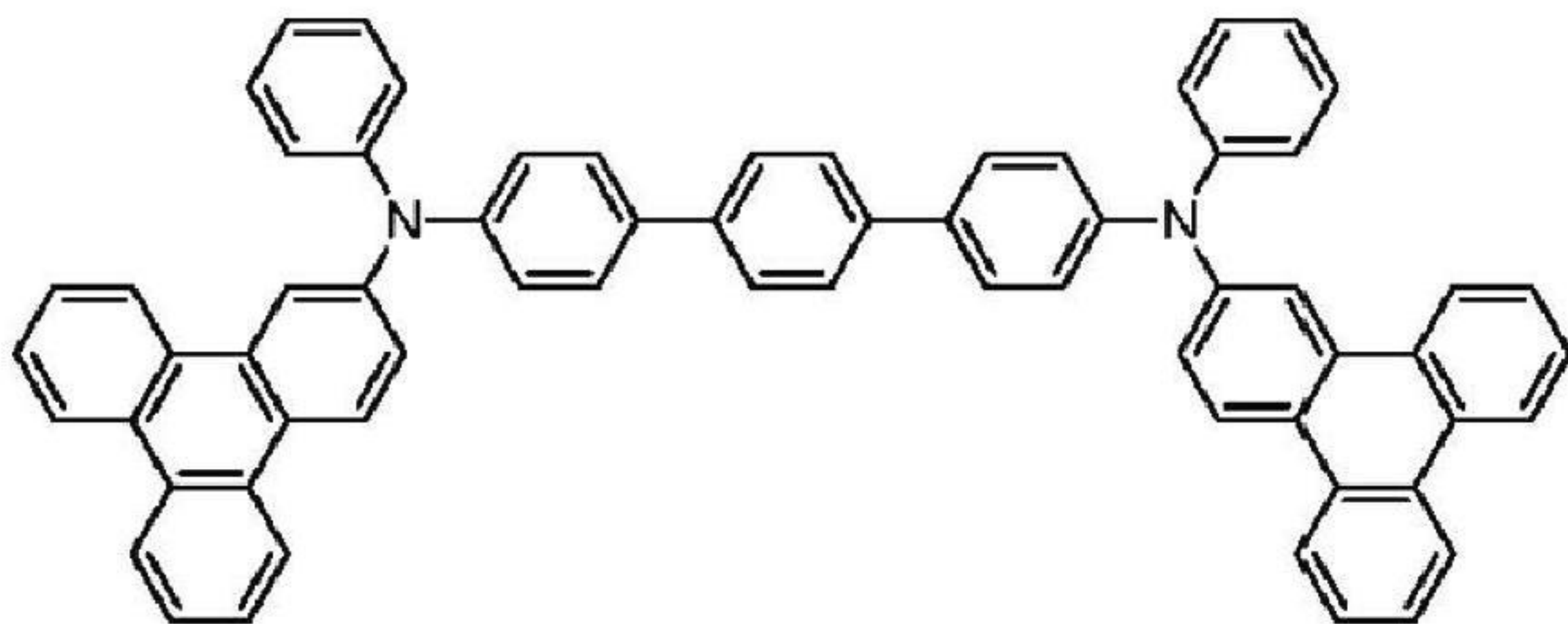
(1 - 8 0) —

圖 16

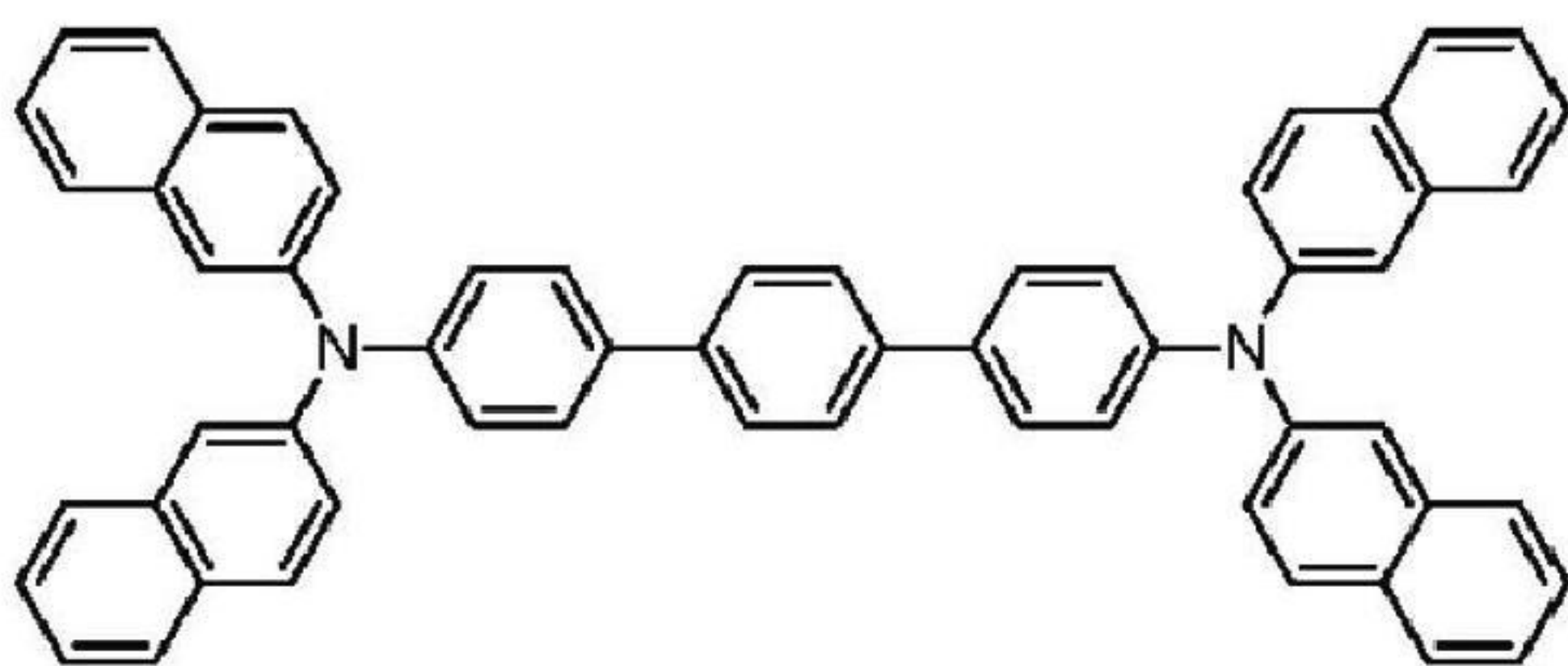




(1 - 8 7) —

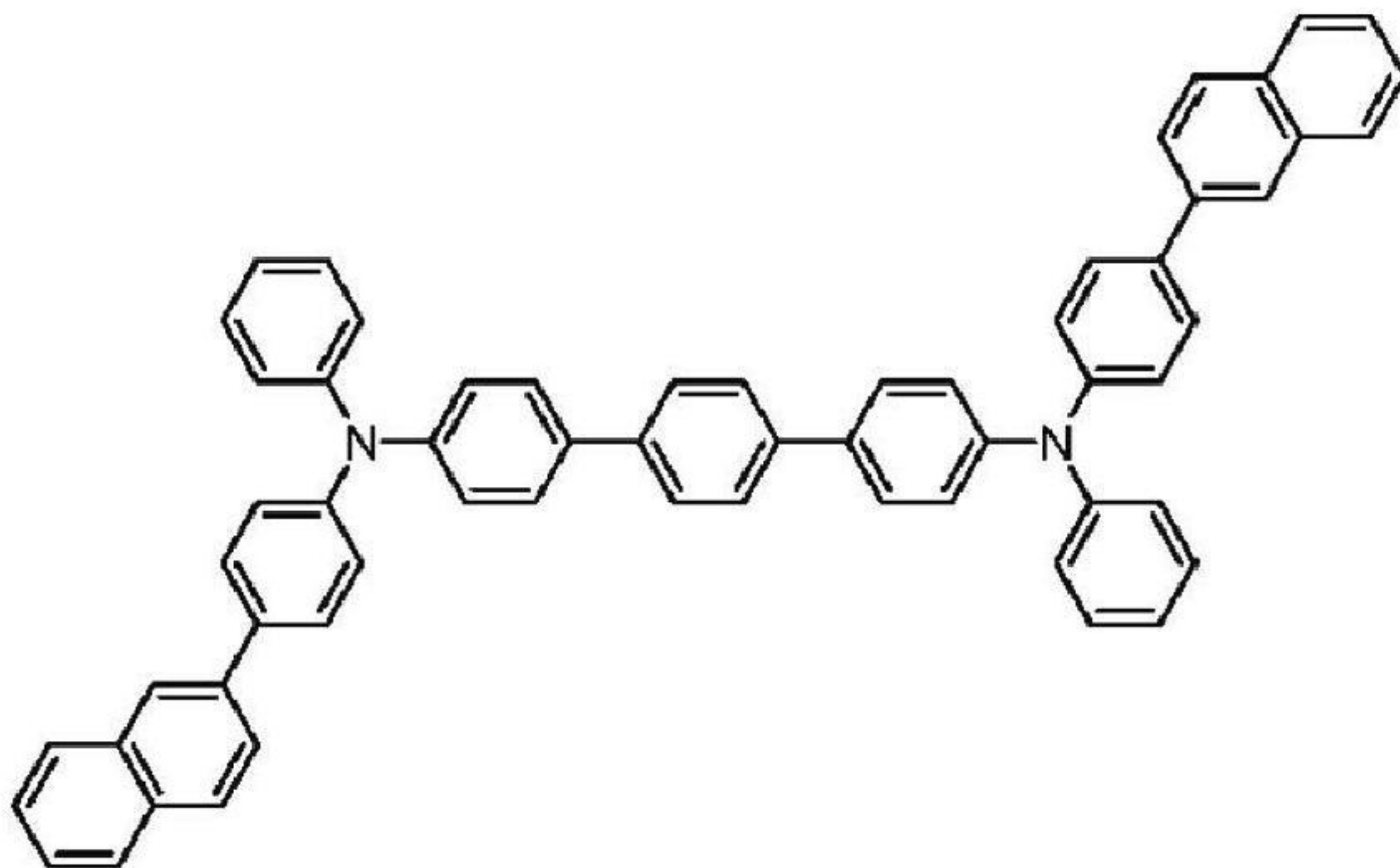


(1 - 8 8) —

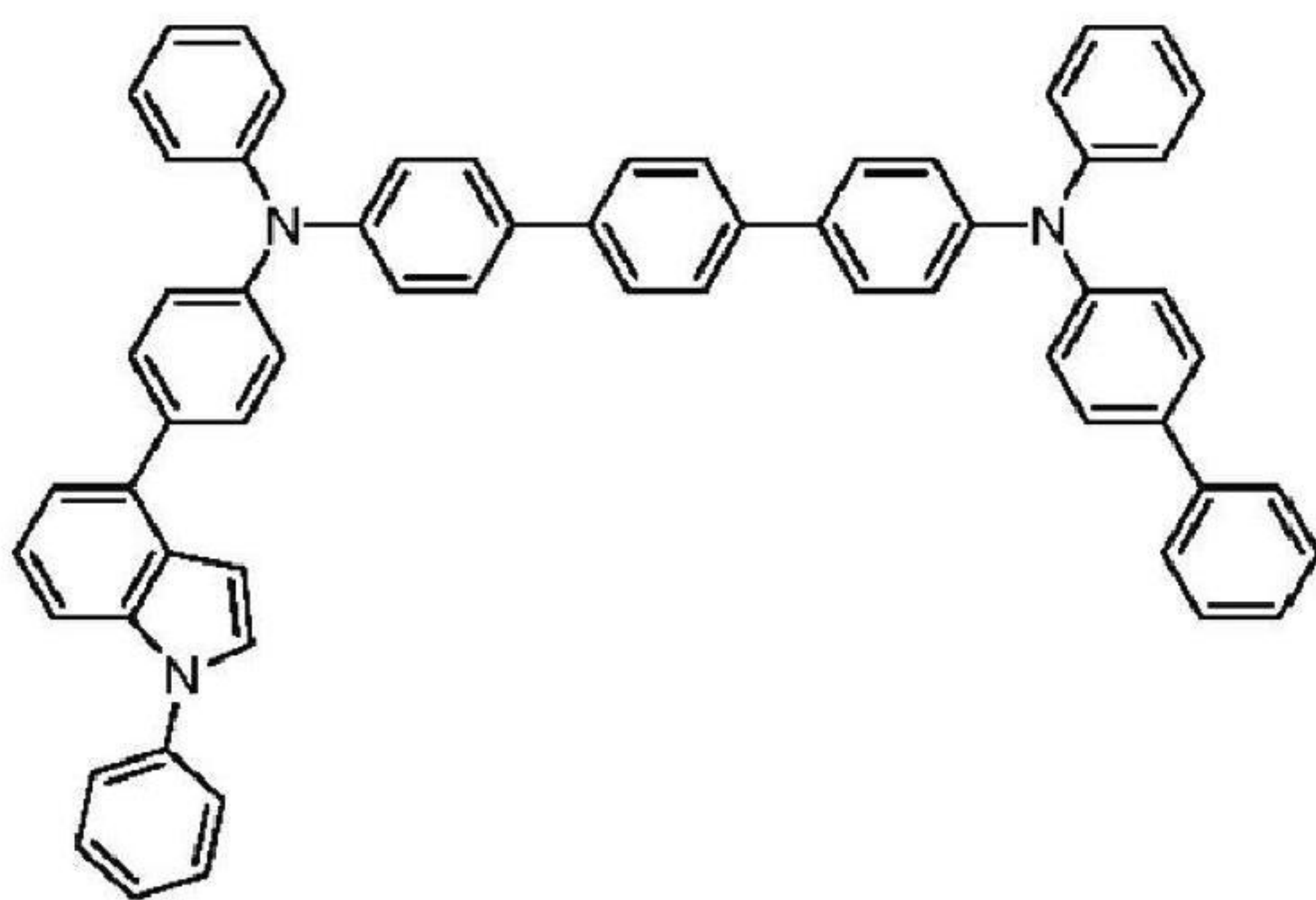


(1 - 8 9) —

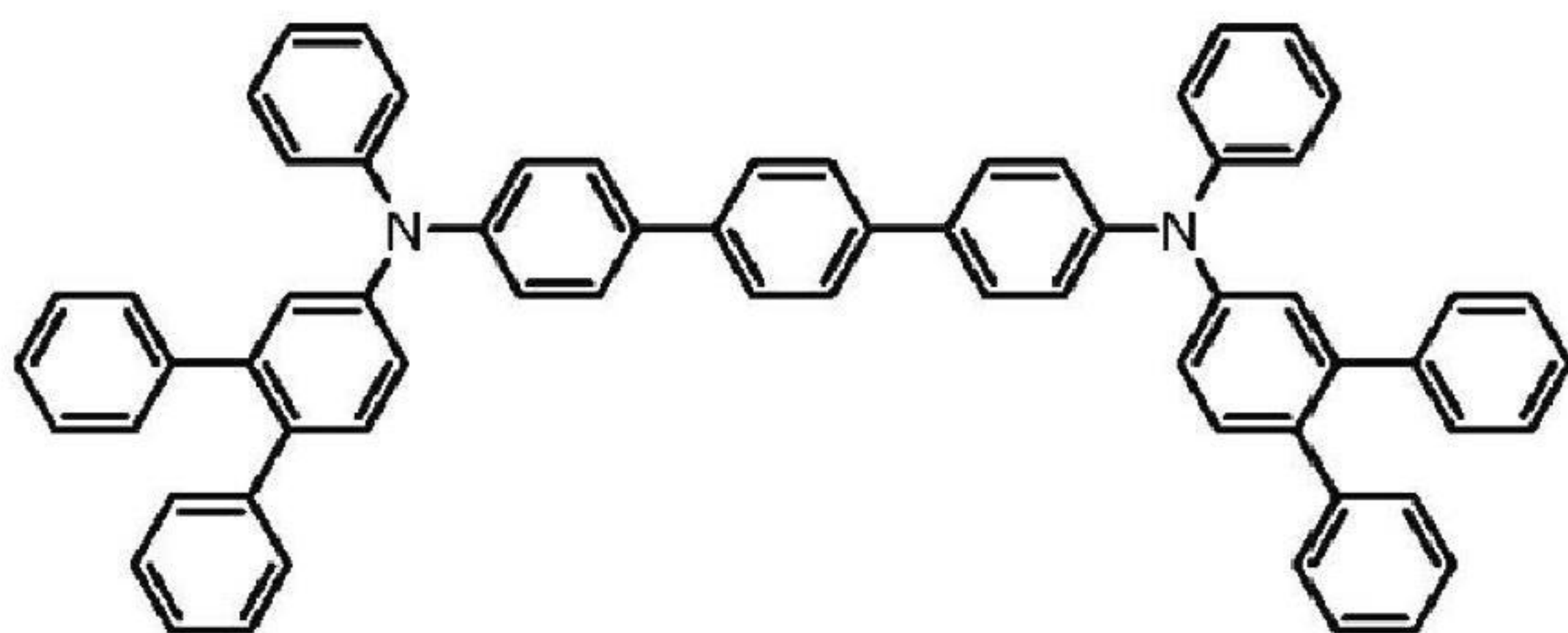
圖 17



(1 - 9 0) —

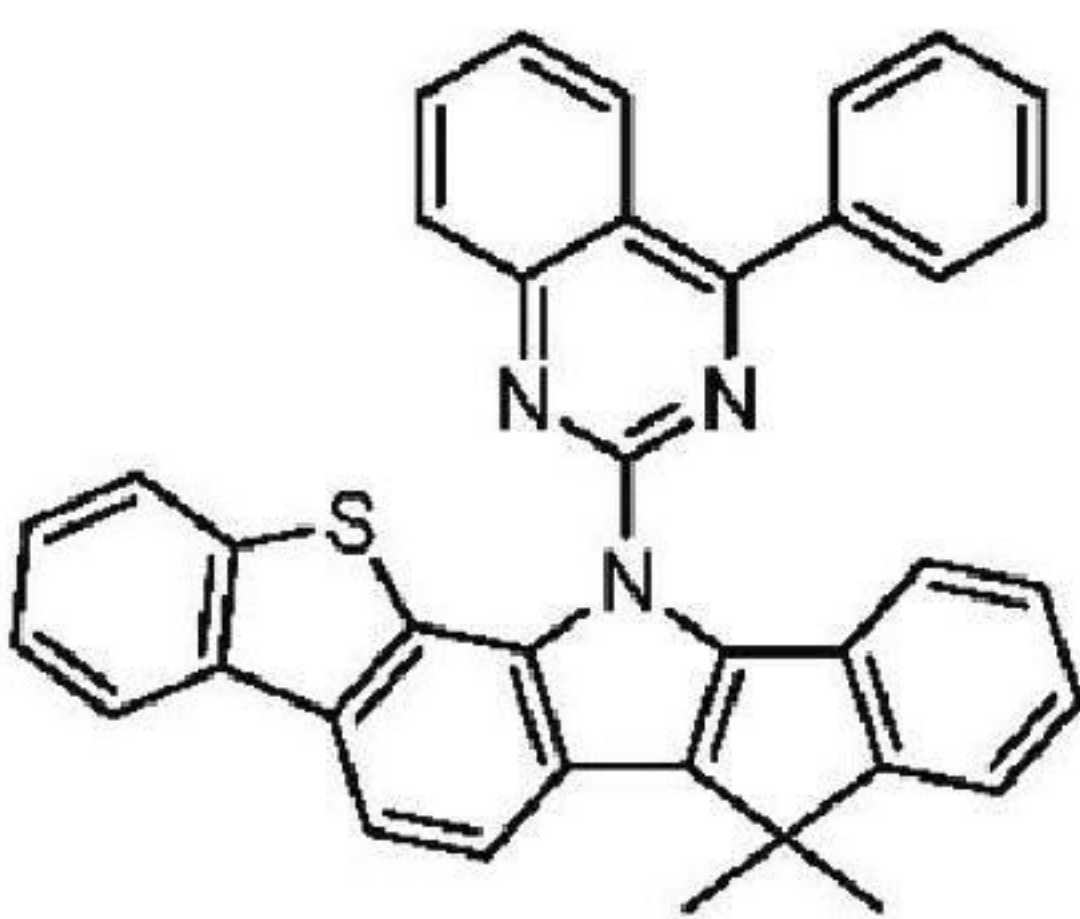


(1 - 9 1) —

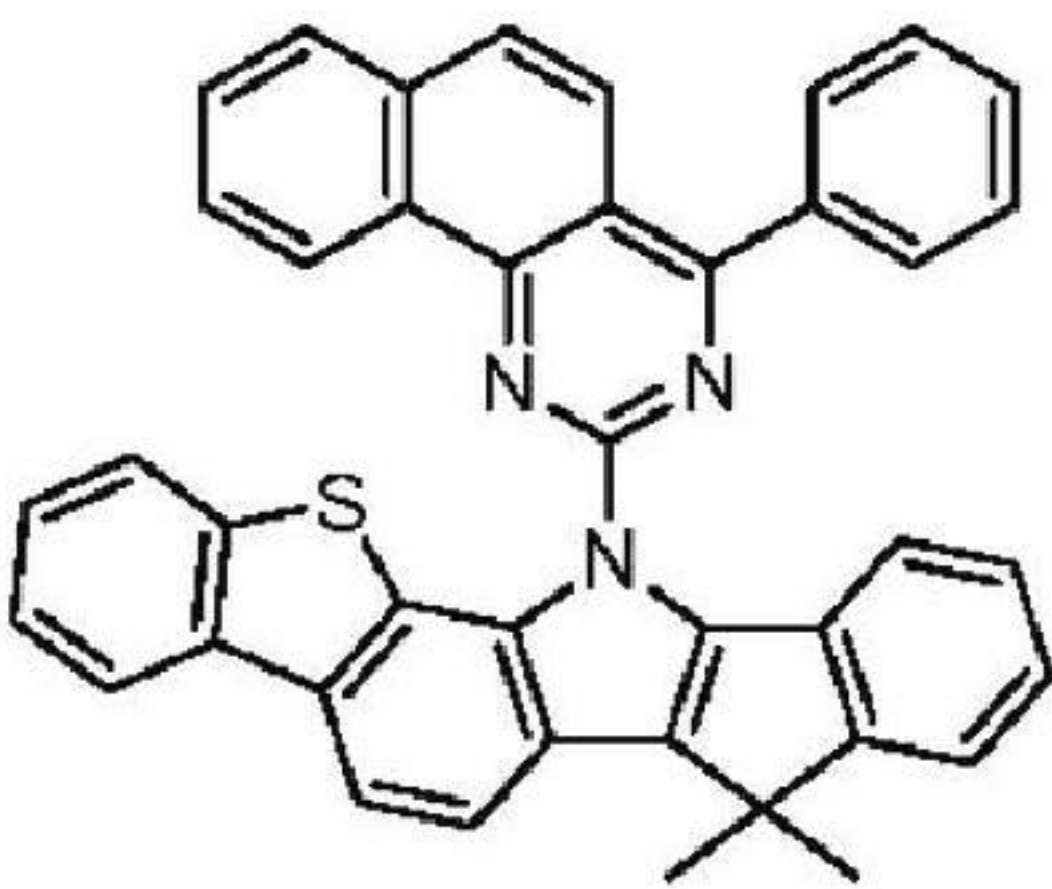


(1 - 9 2) —

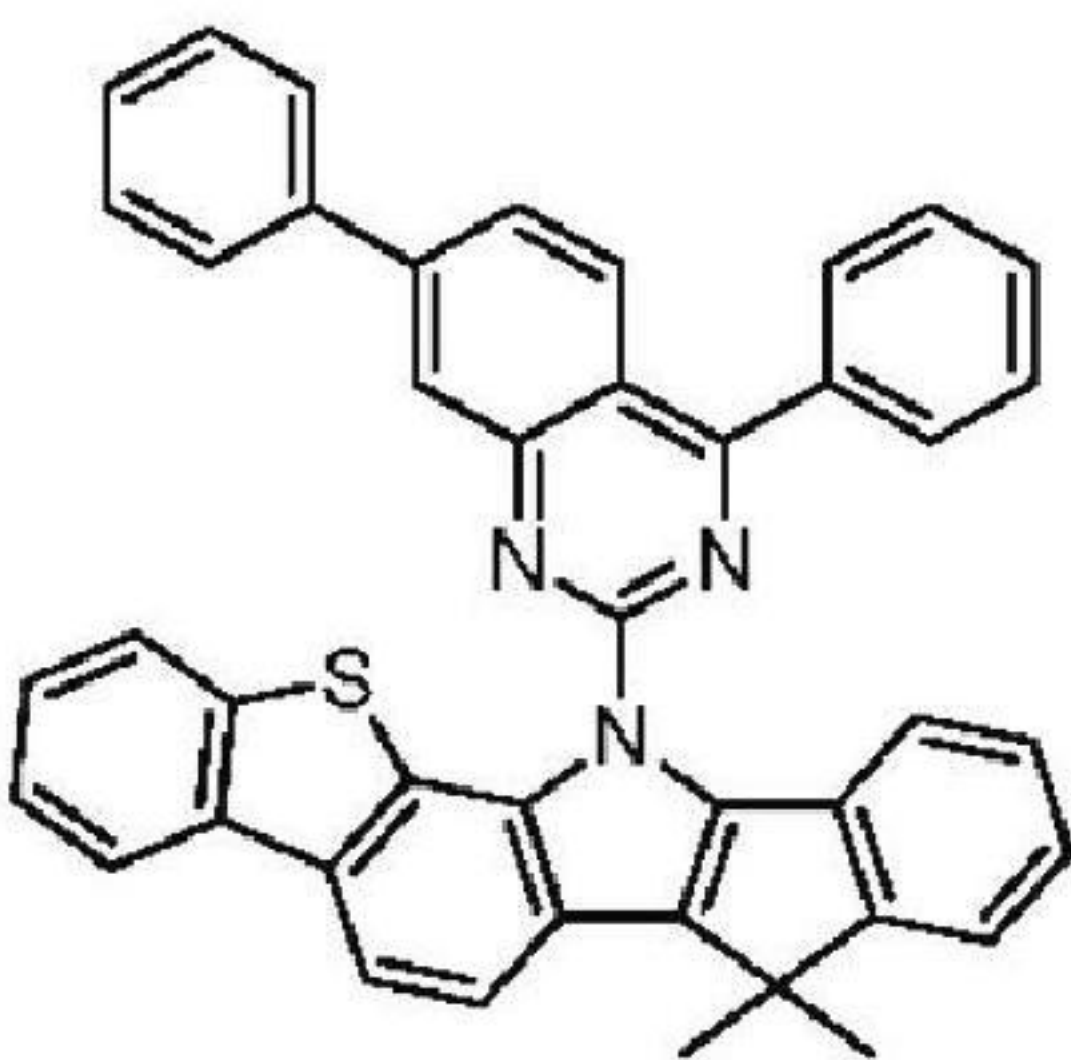
圖 18



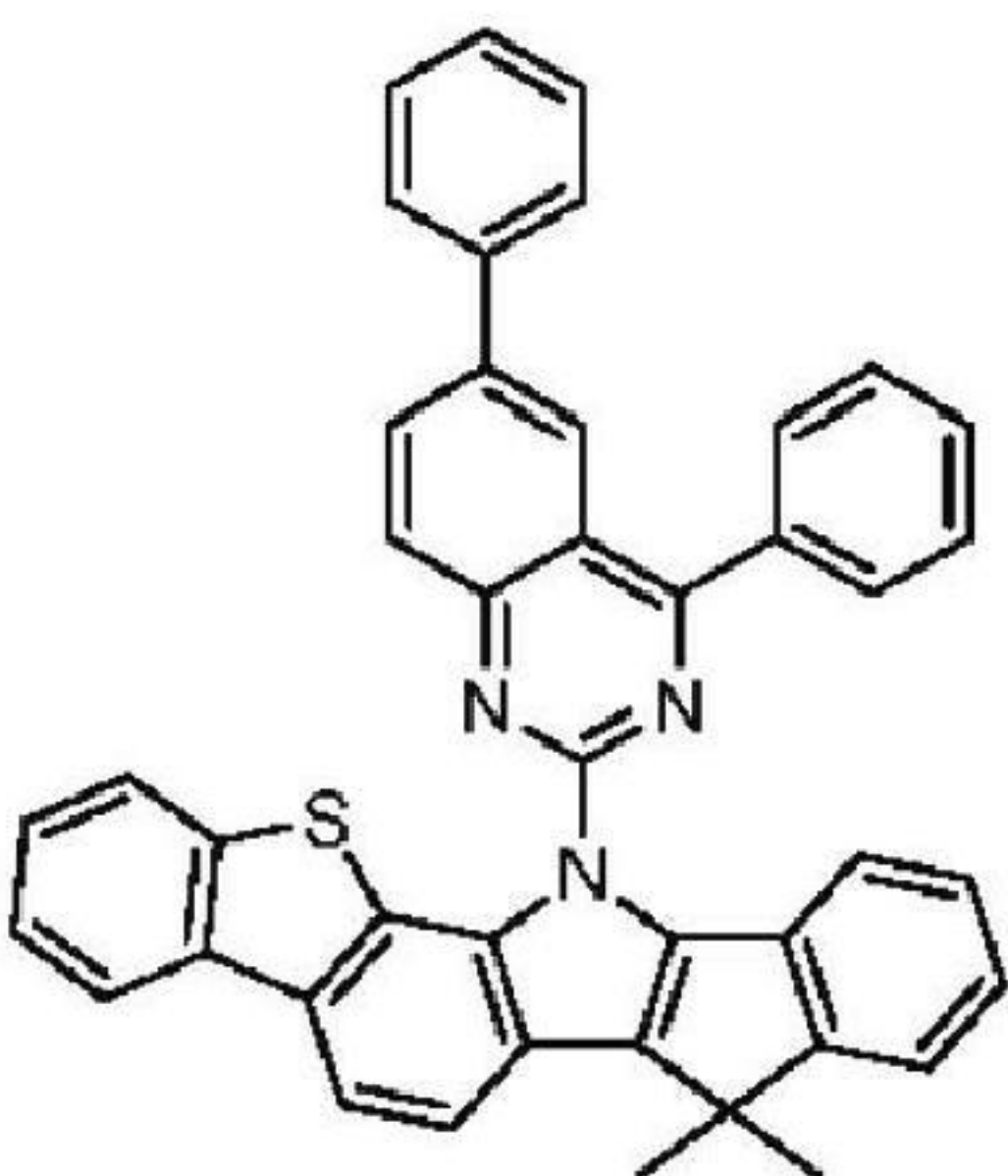
(2 - 1) (2 a)



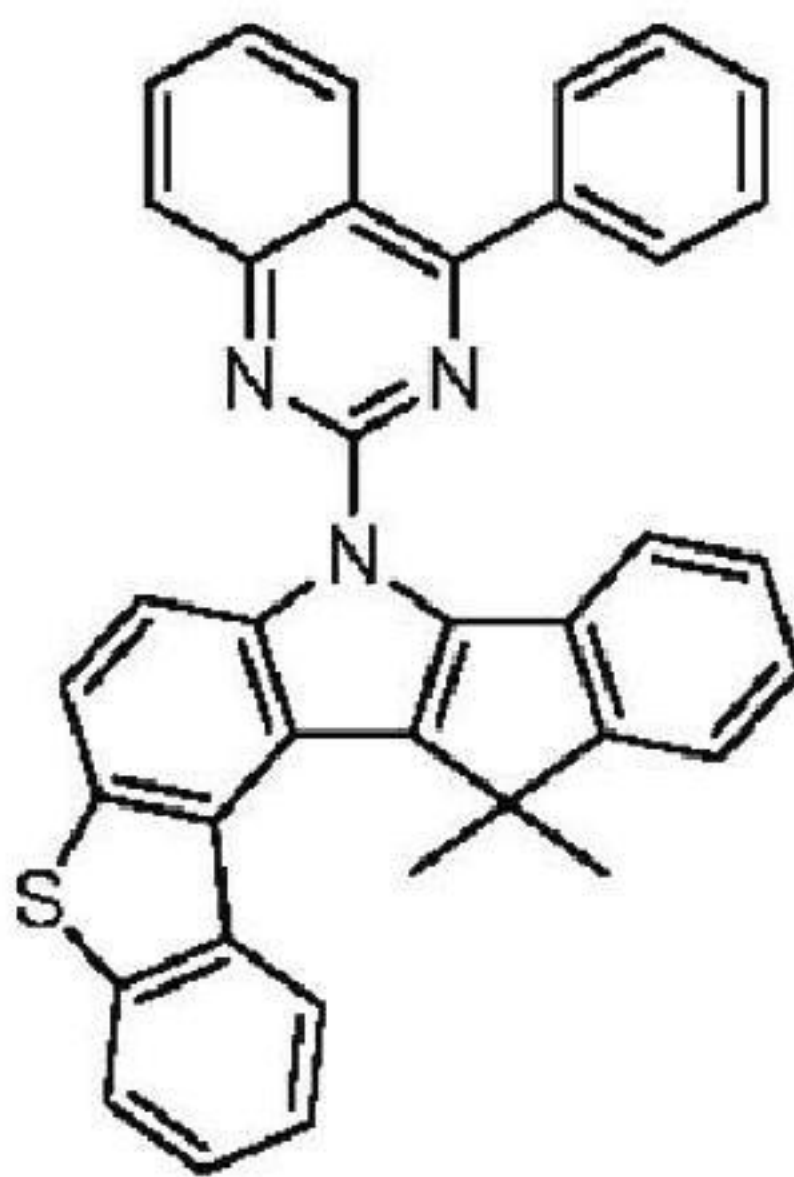
(2 - 2) (2 a)



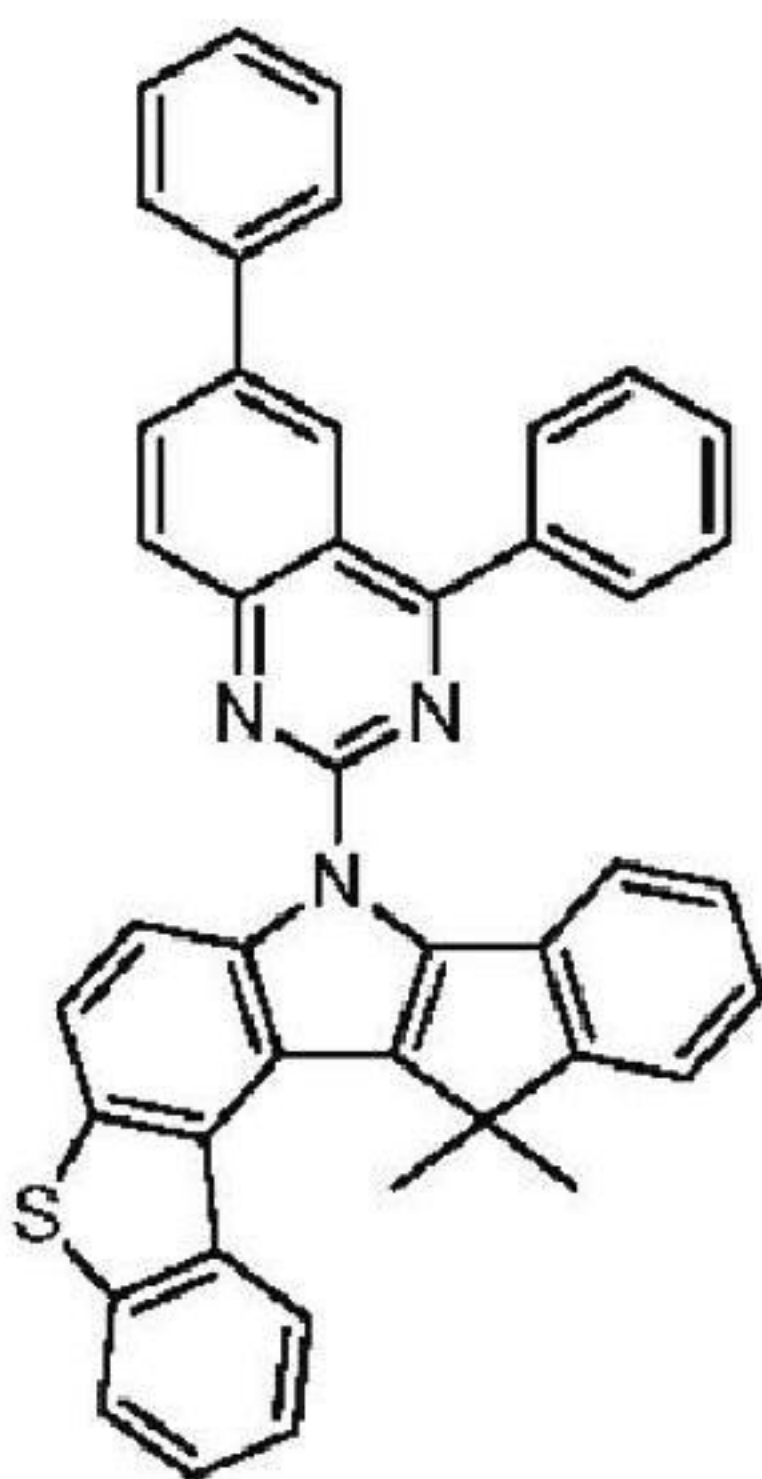
(2 - 3) (2 a)



(2 - 4) (2 a)

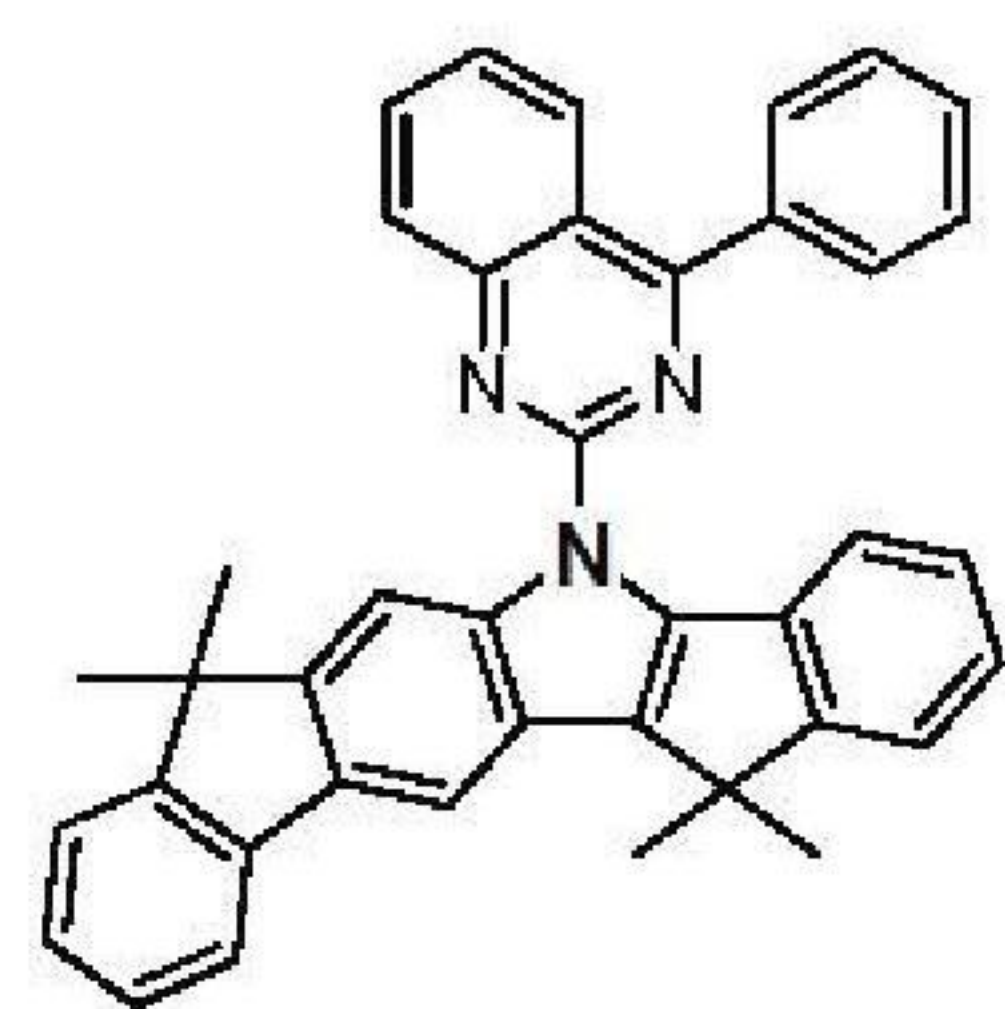


(2 - 5) (2 b)

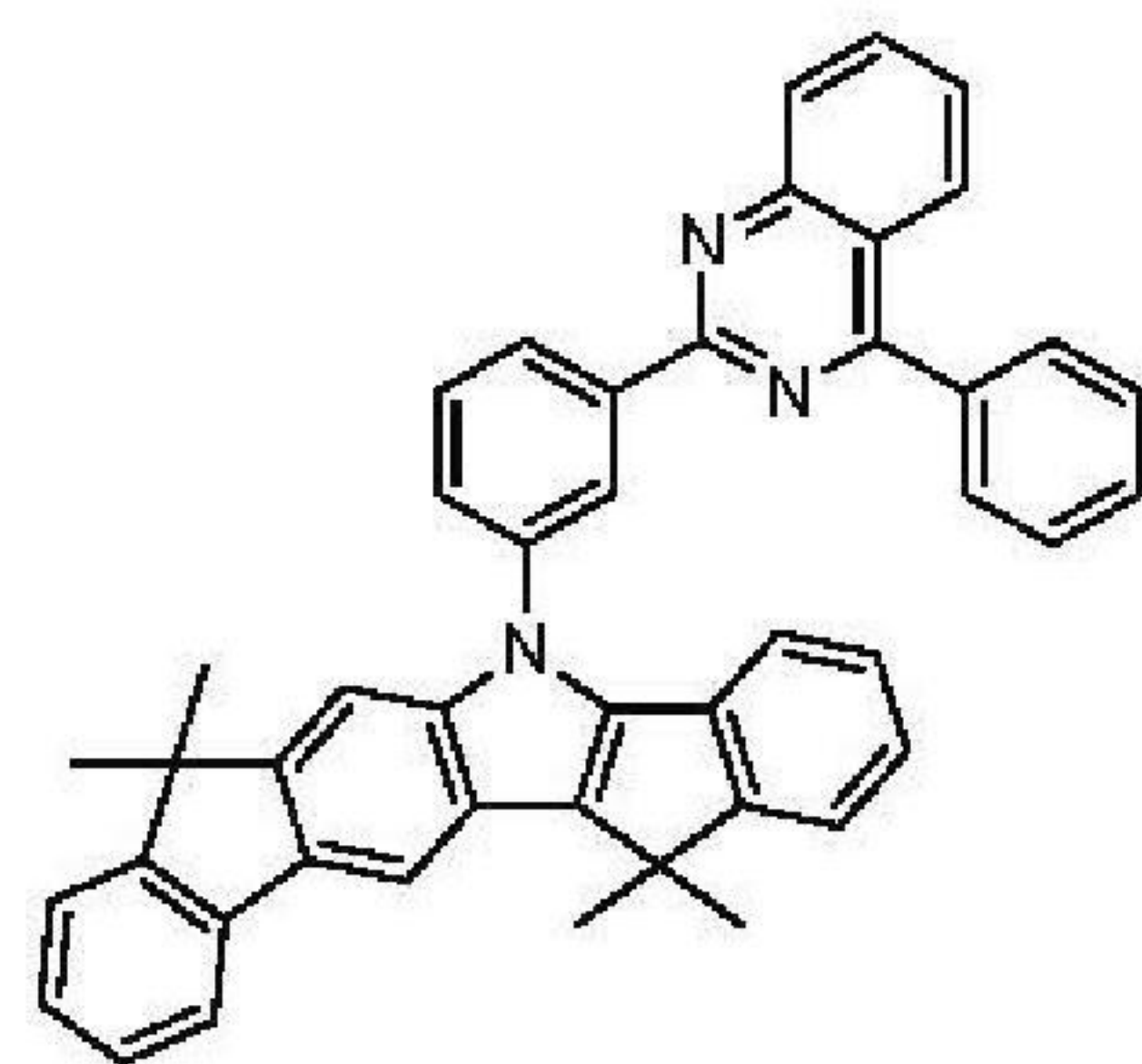


(2 - 6) (2 b)

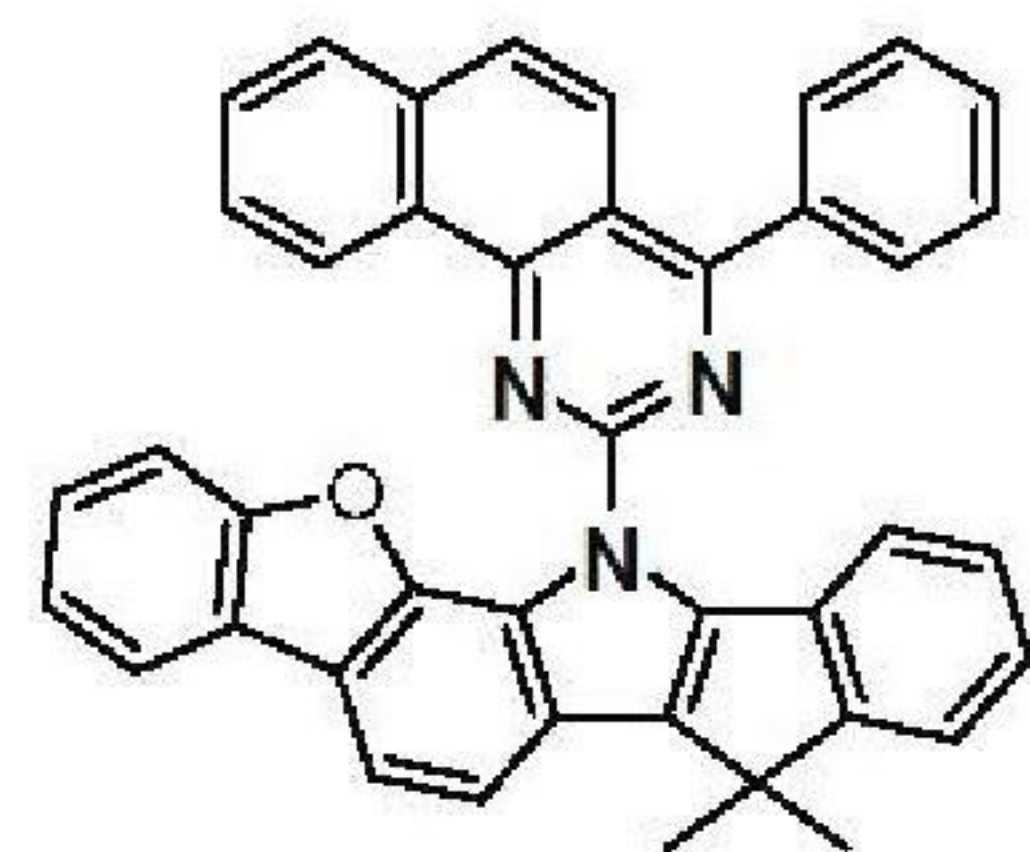
圖 19



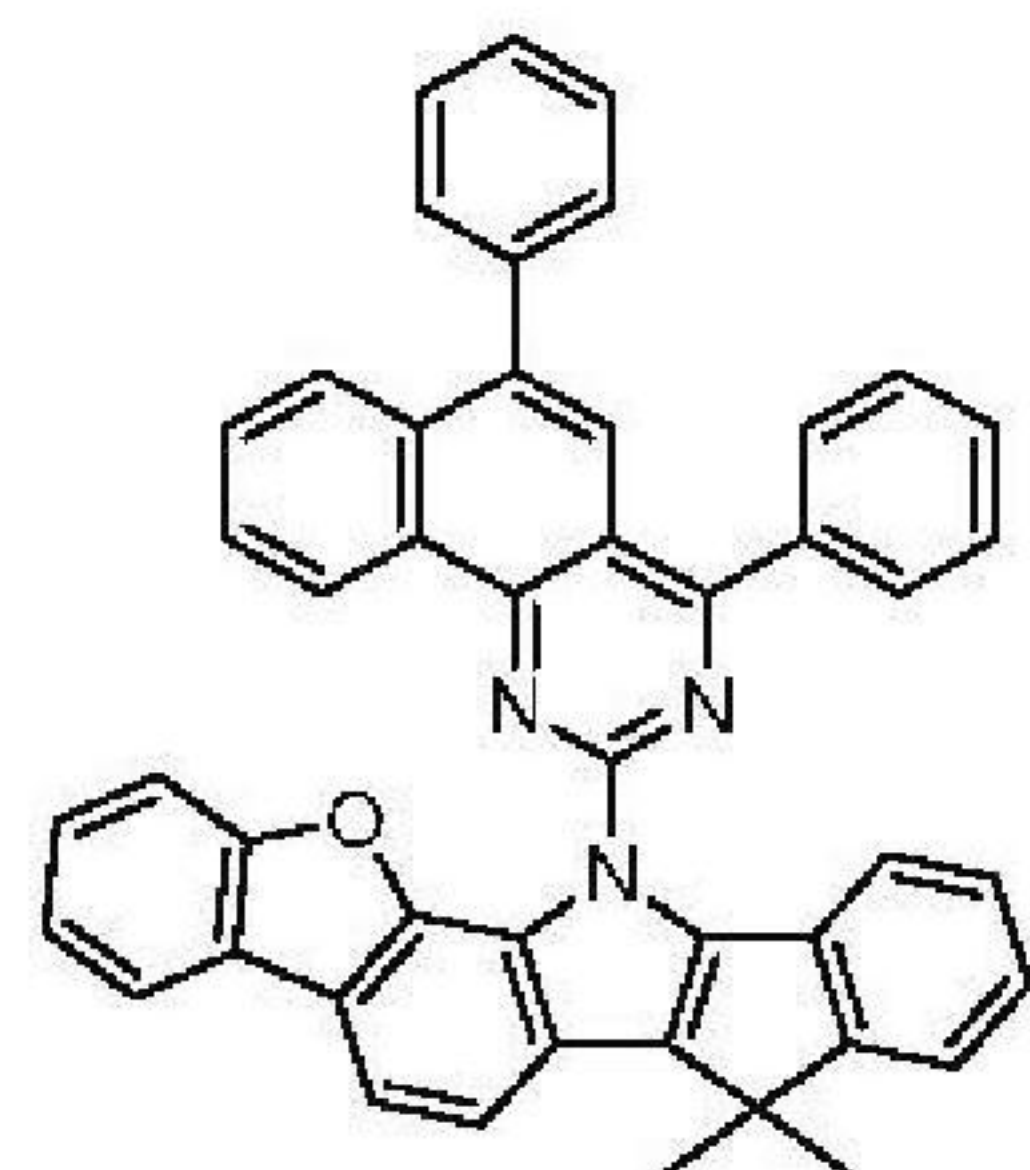
(2 - 7) (2 c)



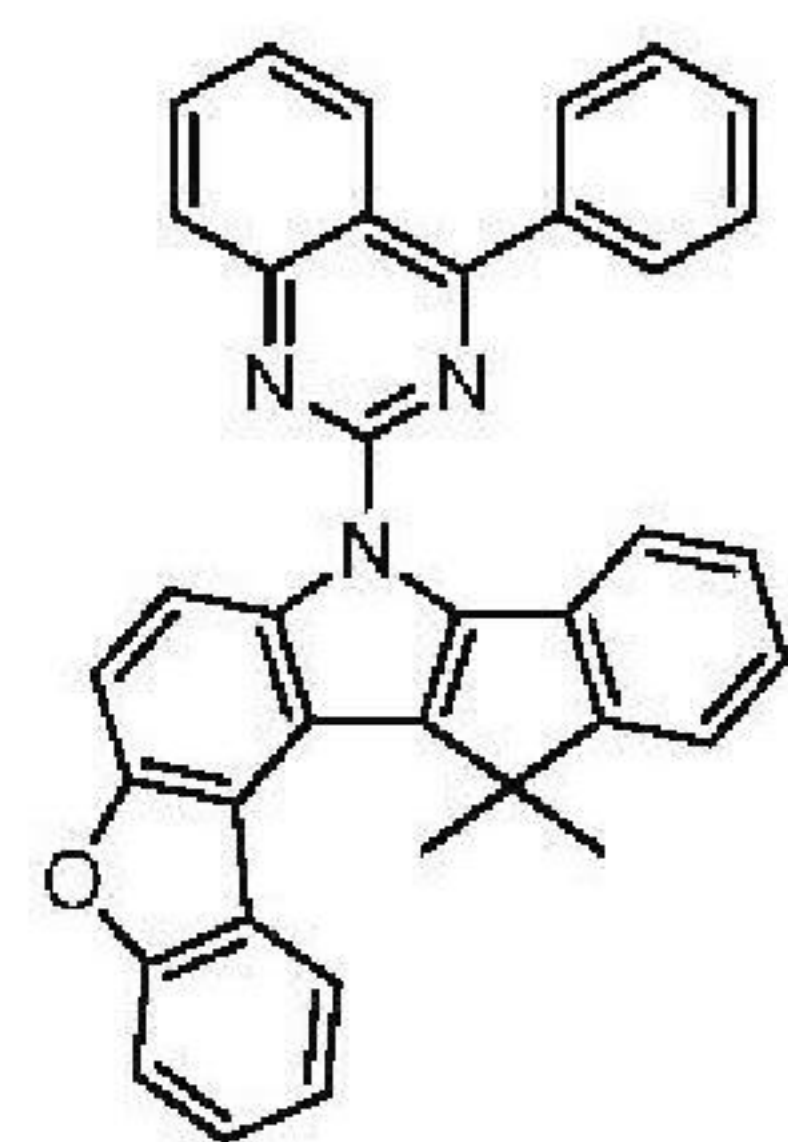
(2 - 8) (2 c)



(2 - 9) (2 a)



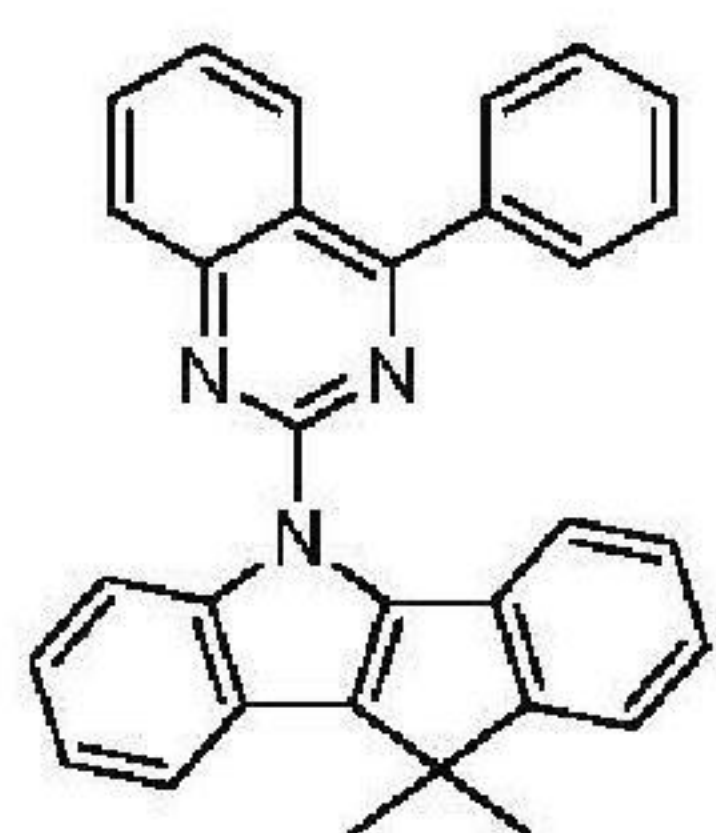
(2 - 1 0) (2 a)



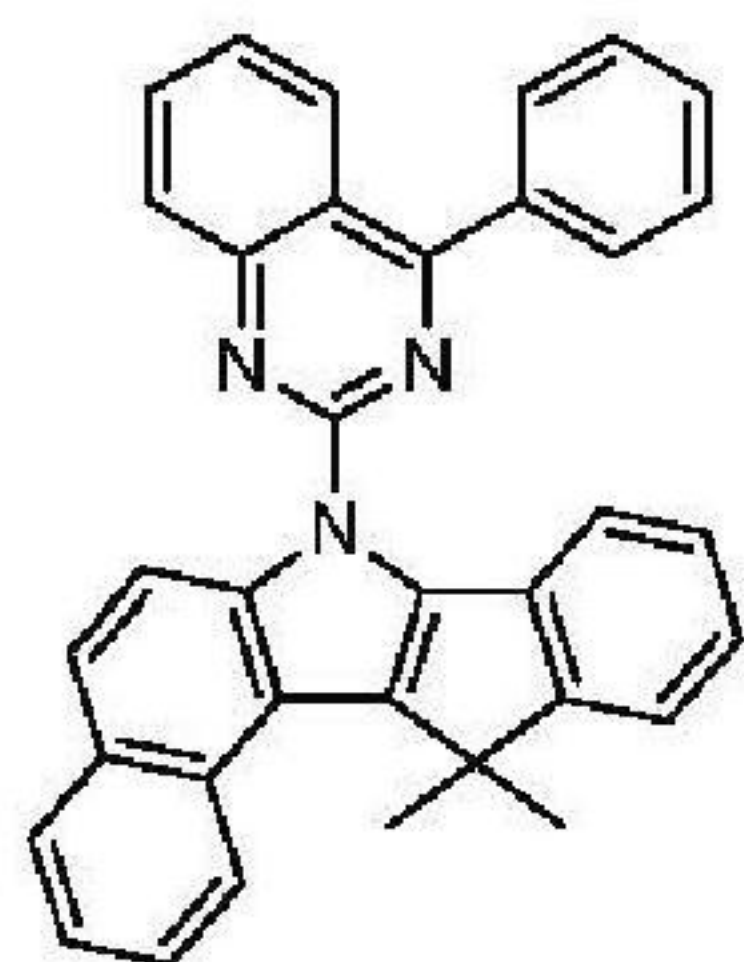
(2 - 1 1) (2 b)



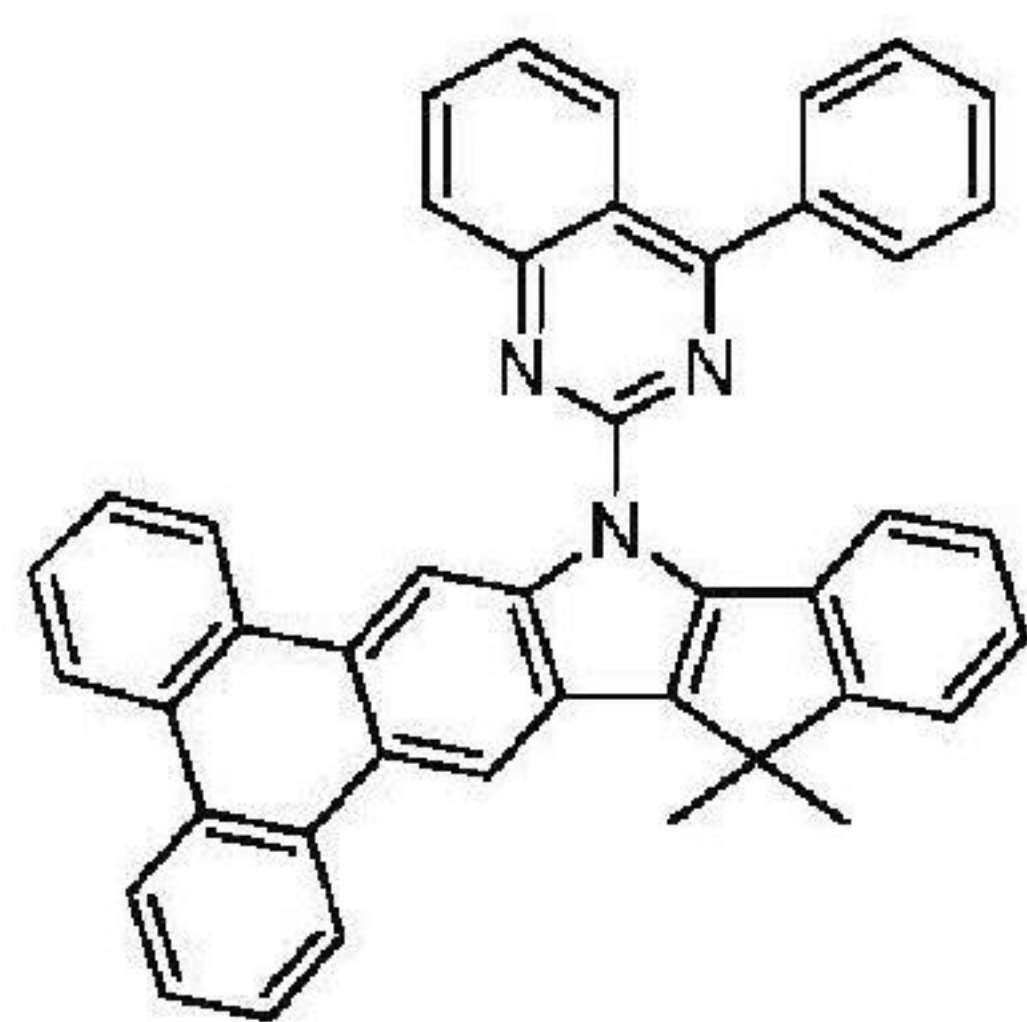
(2 - 1 2) (2 b)



(2 - 1 3) —



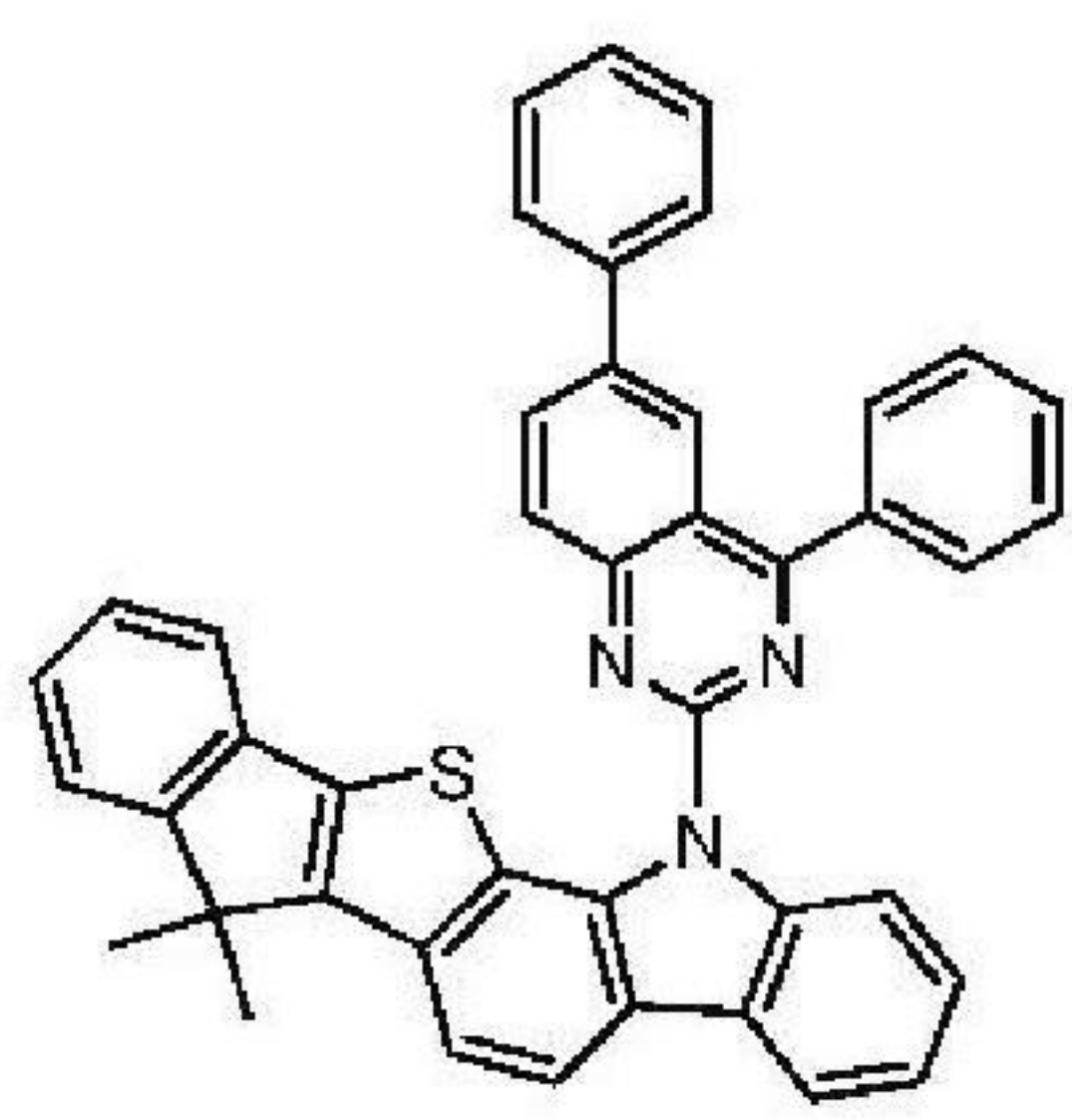
(2 - 1 4) (2 d)



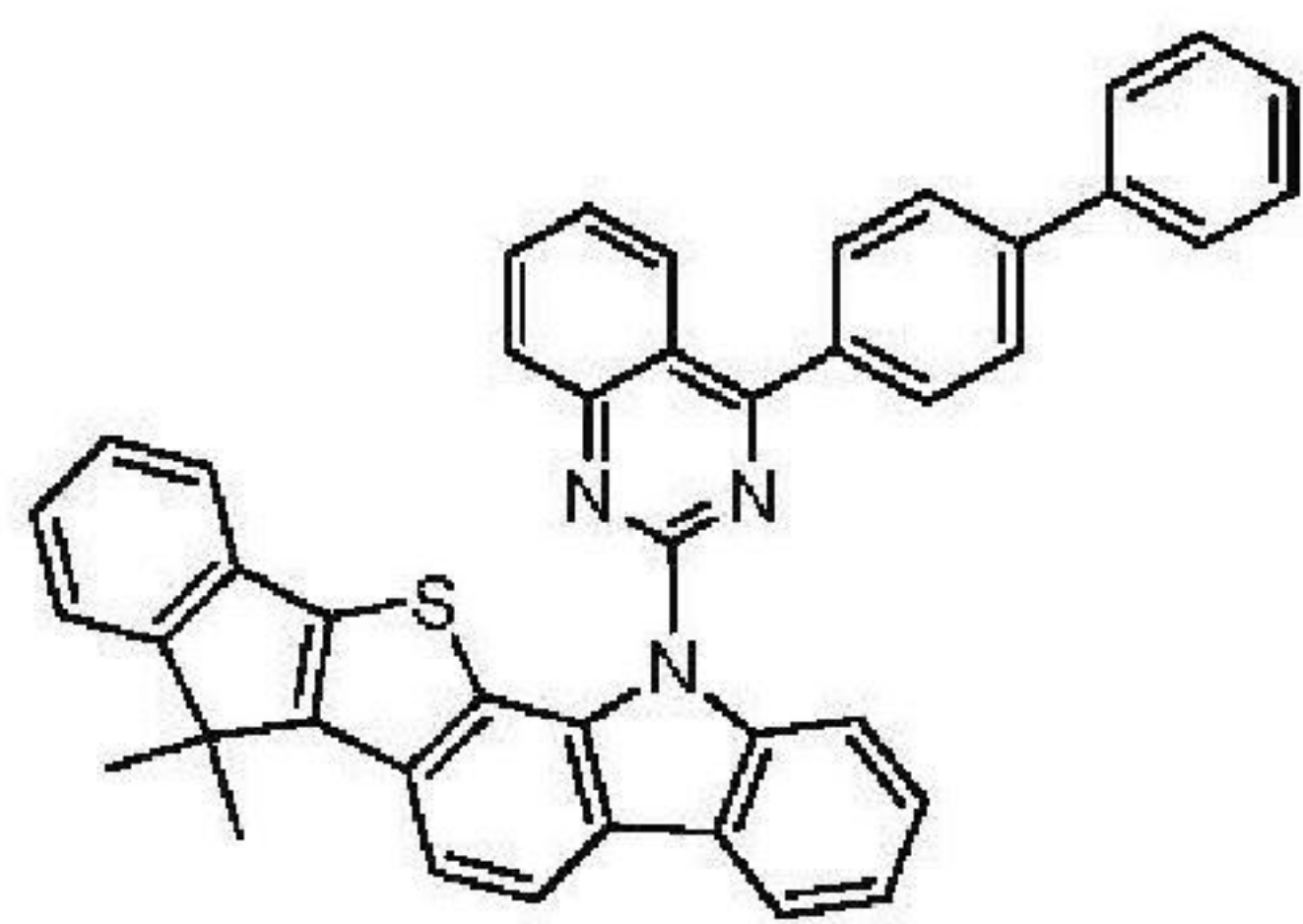
(2 - 1 5) (2 e)

圖 20

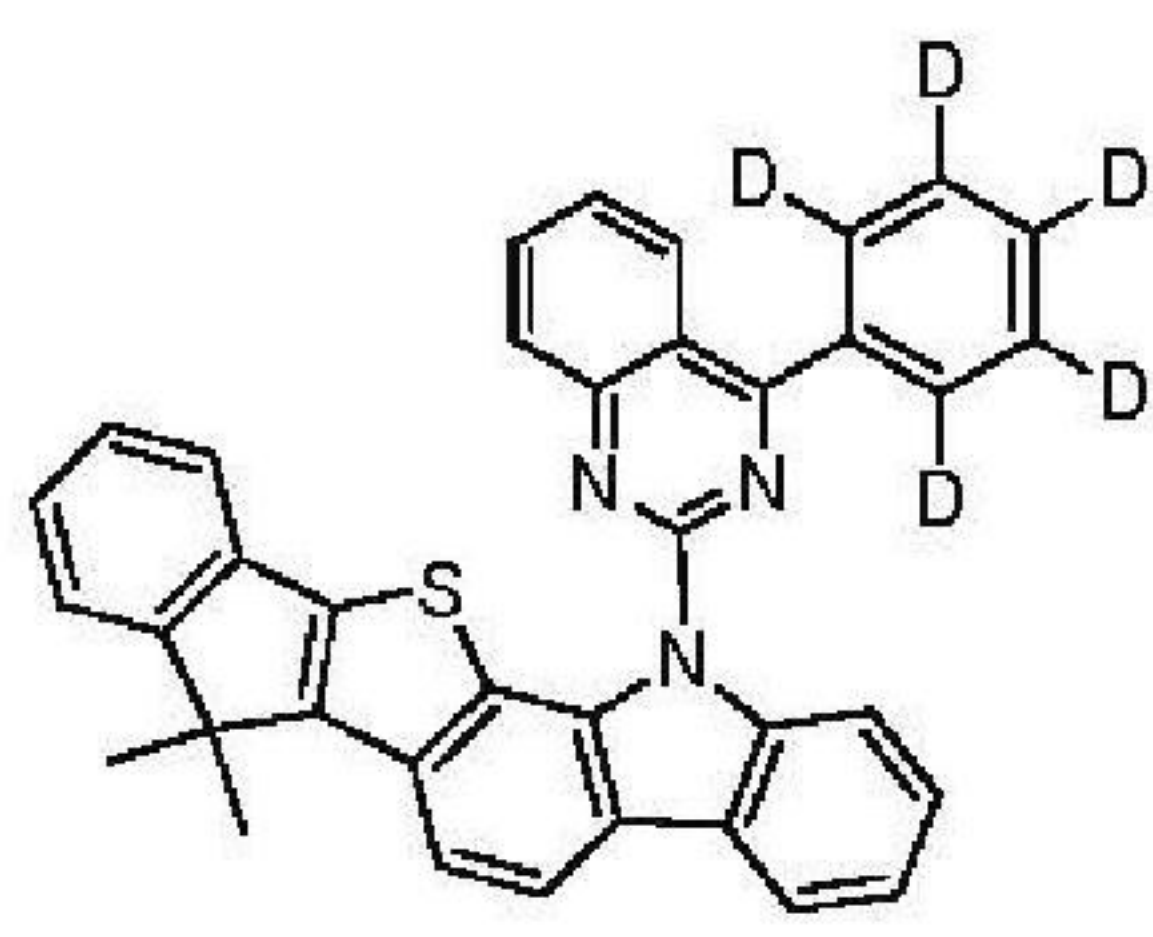
圖 21



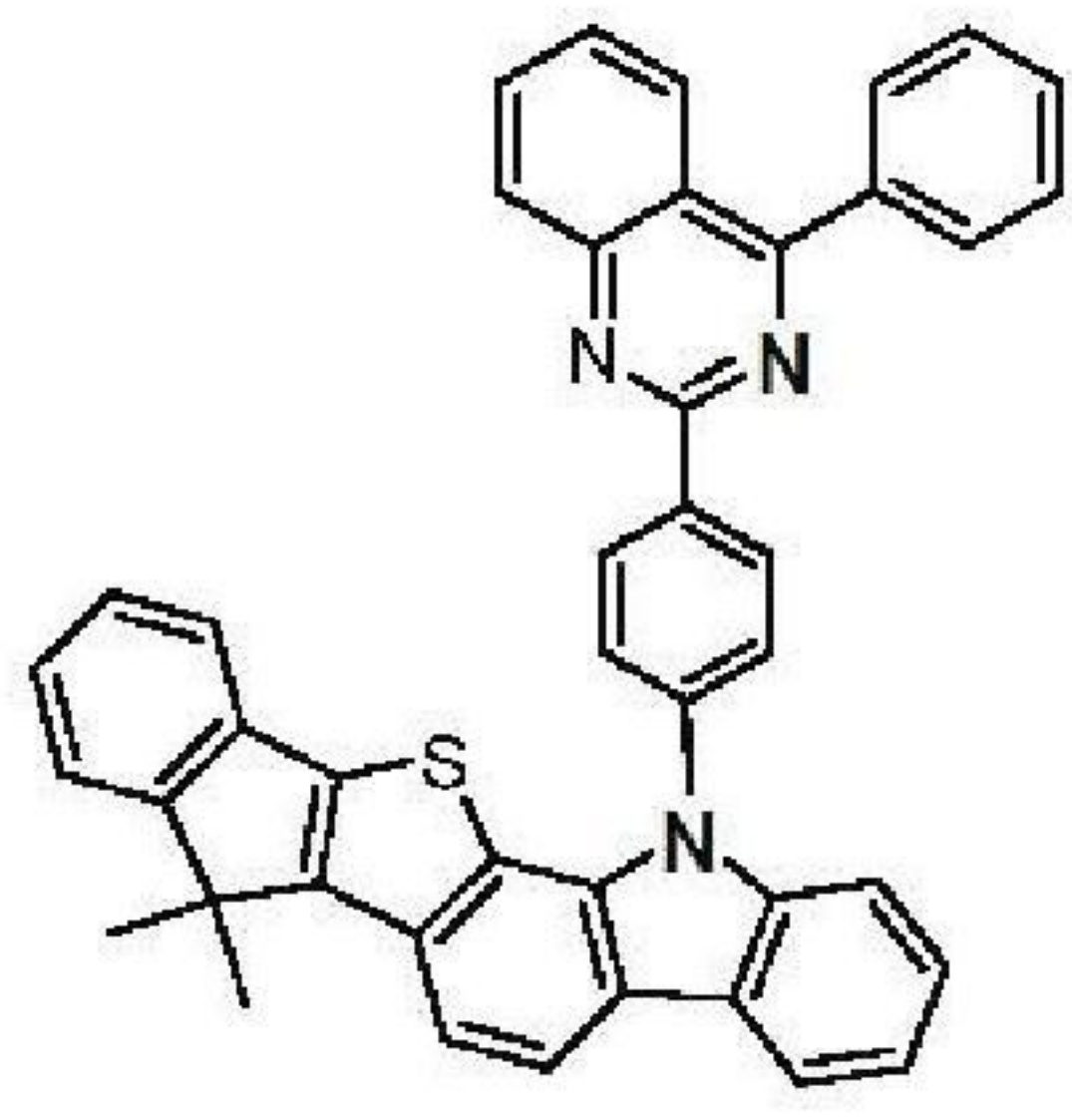
(3 - 1) (3 a - 1)



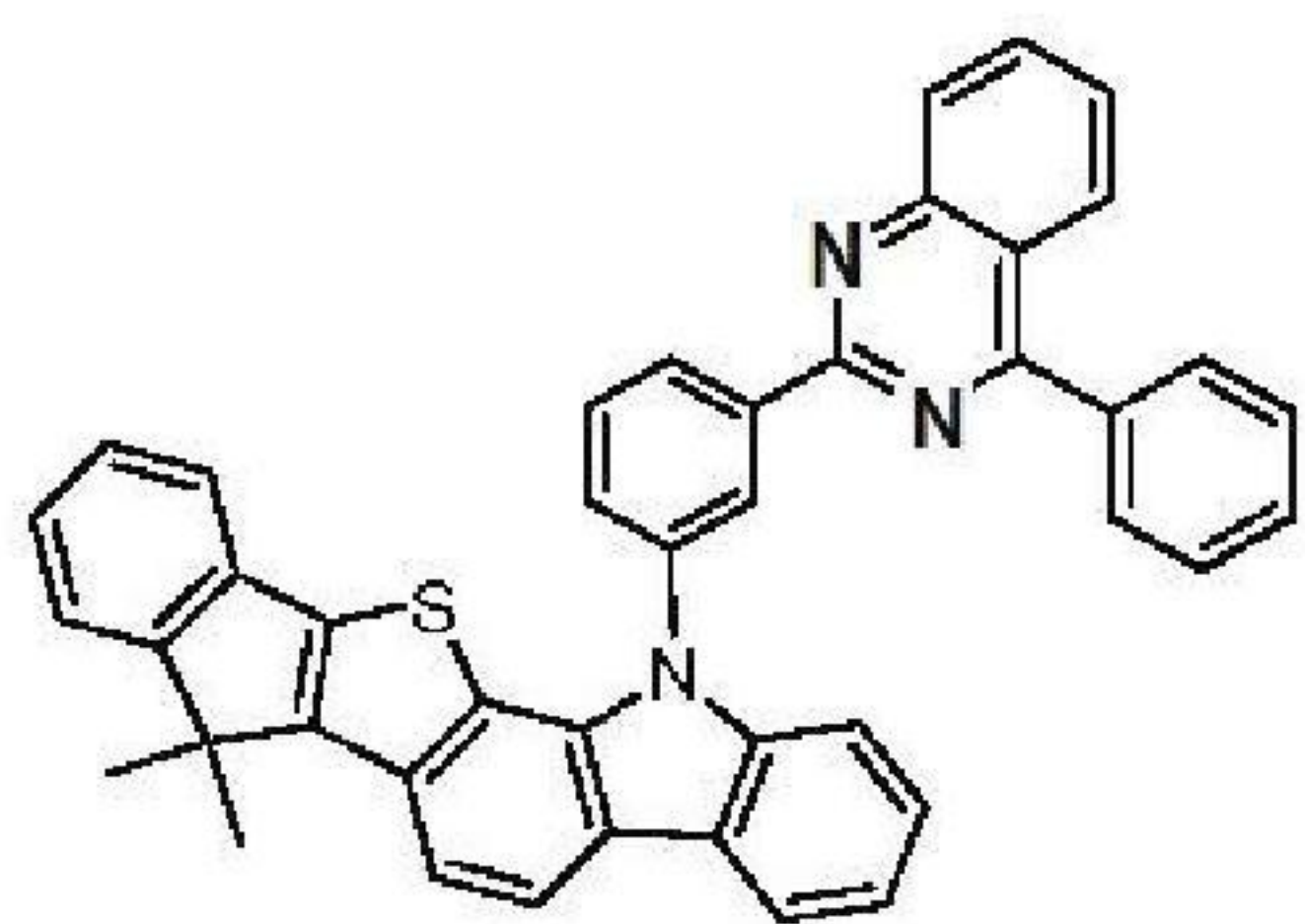
(3 - 2) (3 a - 1)



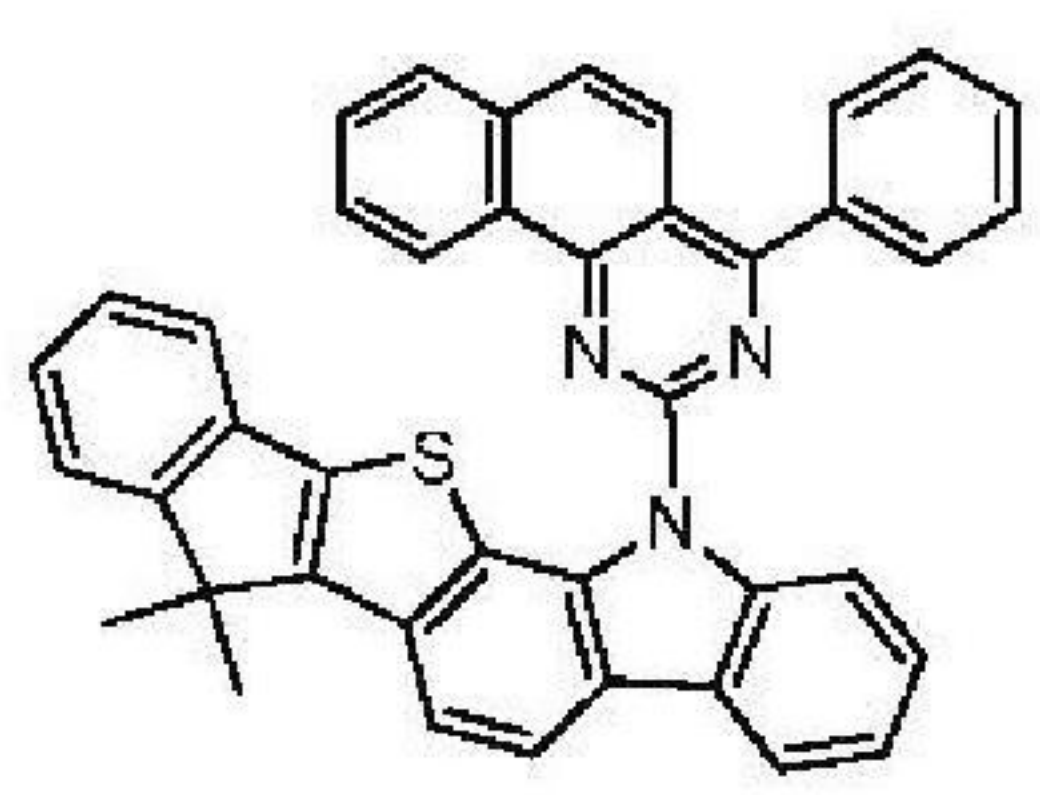
(3 - 3) (3 a - 1)



(3 - 4) (3 a - 1)

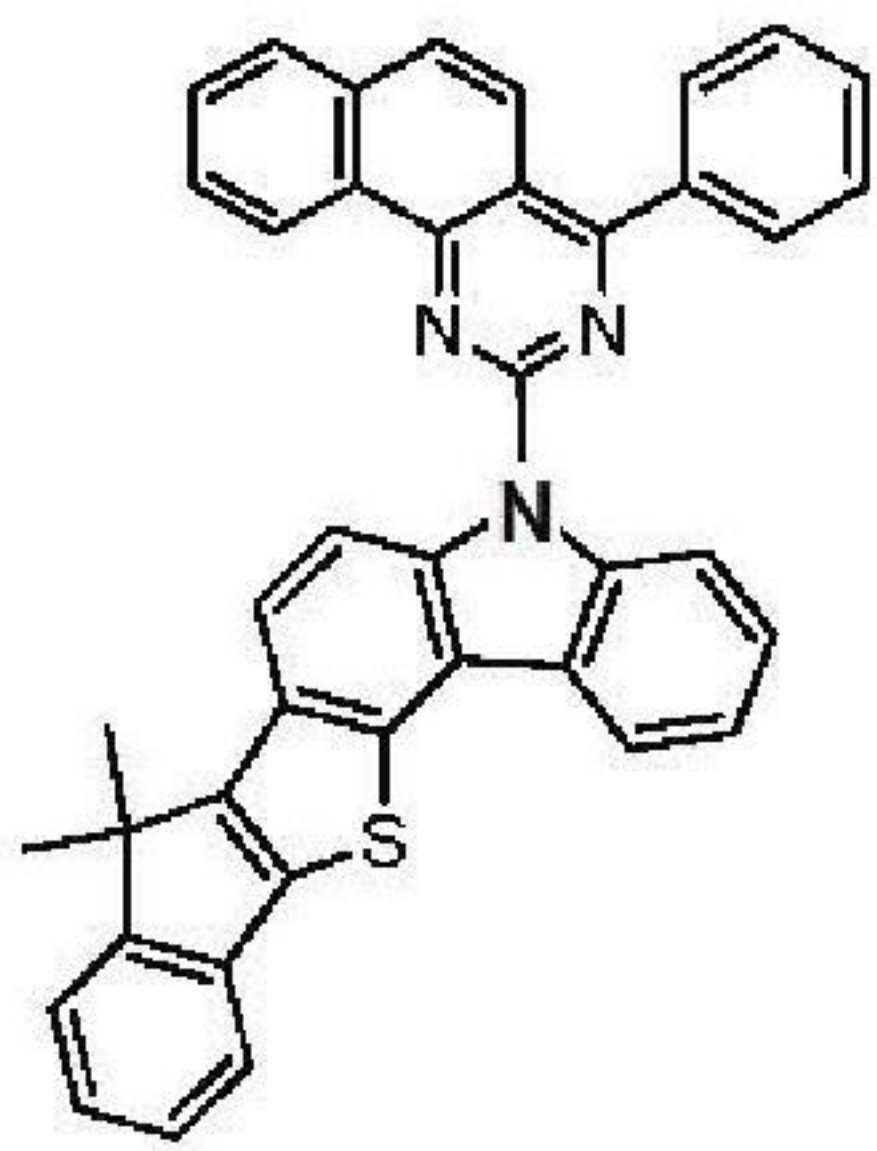


(3 - 5) (3 a - 1)

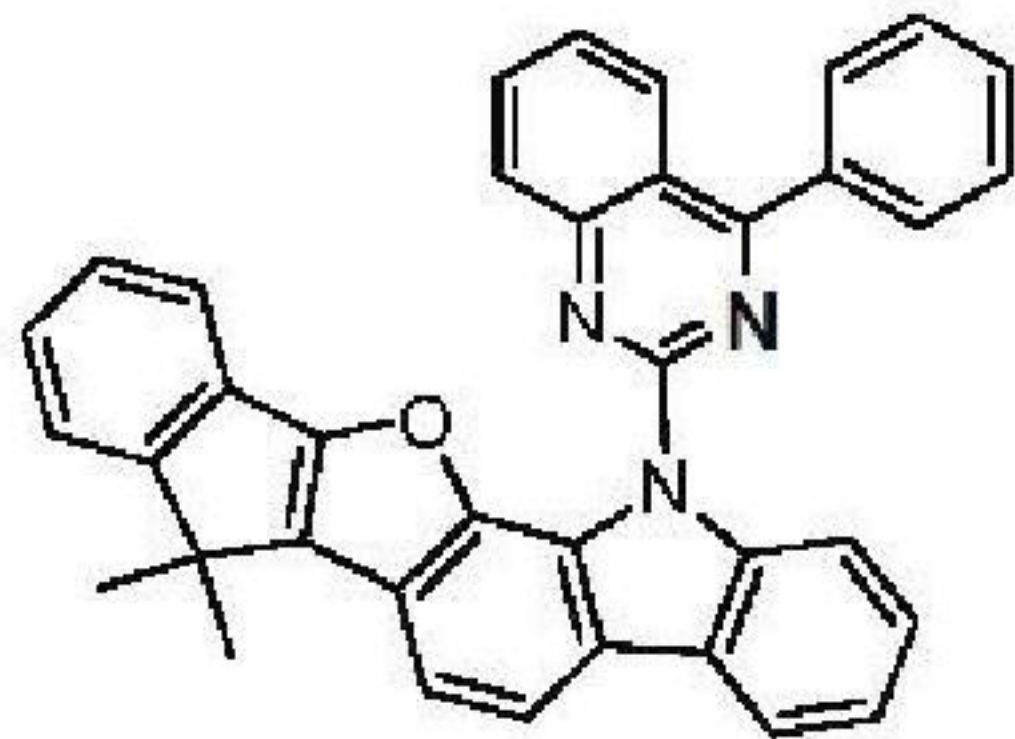


(3 - 6) (3 a - 1)

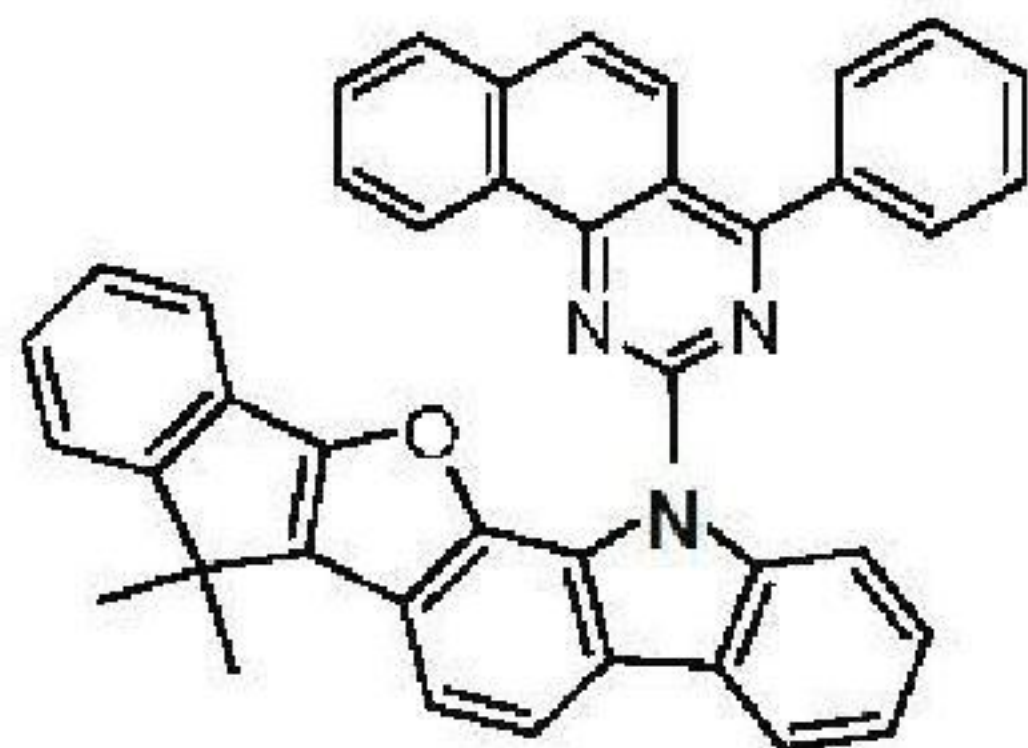
圖 22



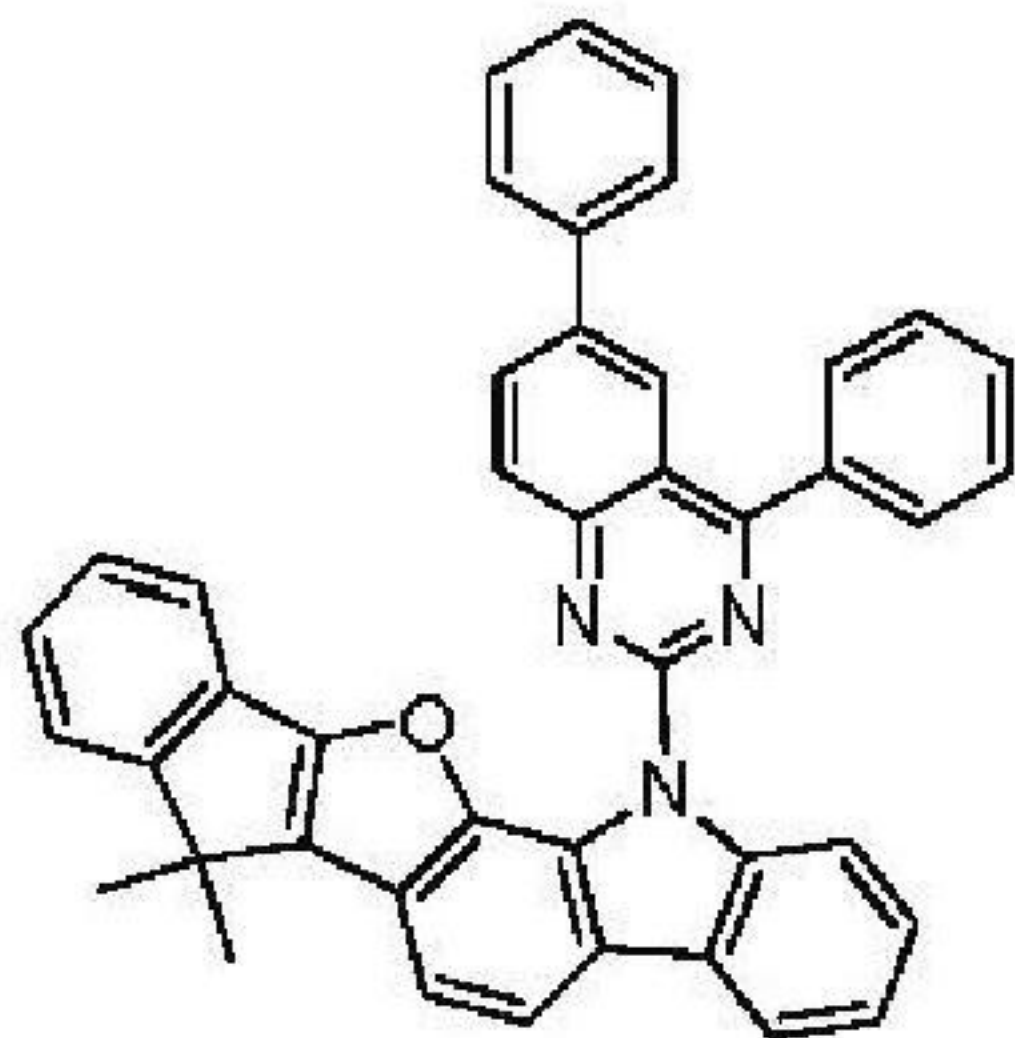
(3 - 7) (3 a - 3)



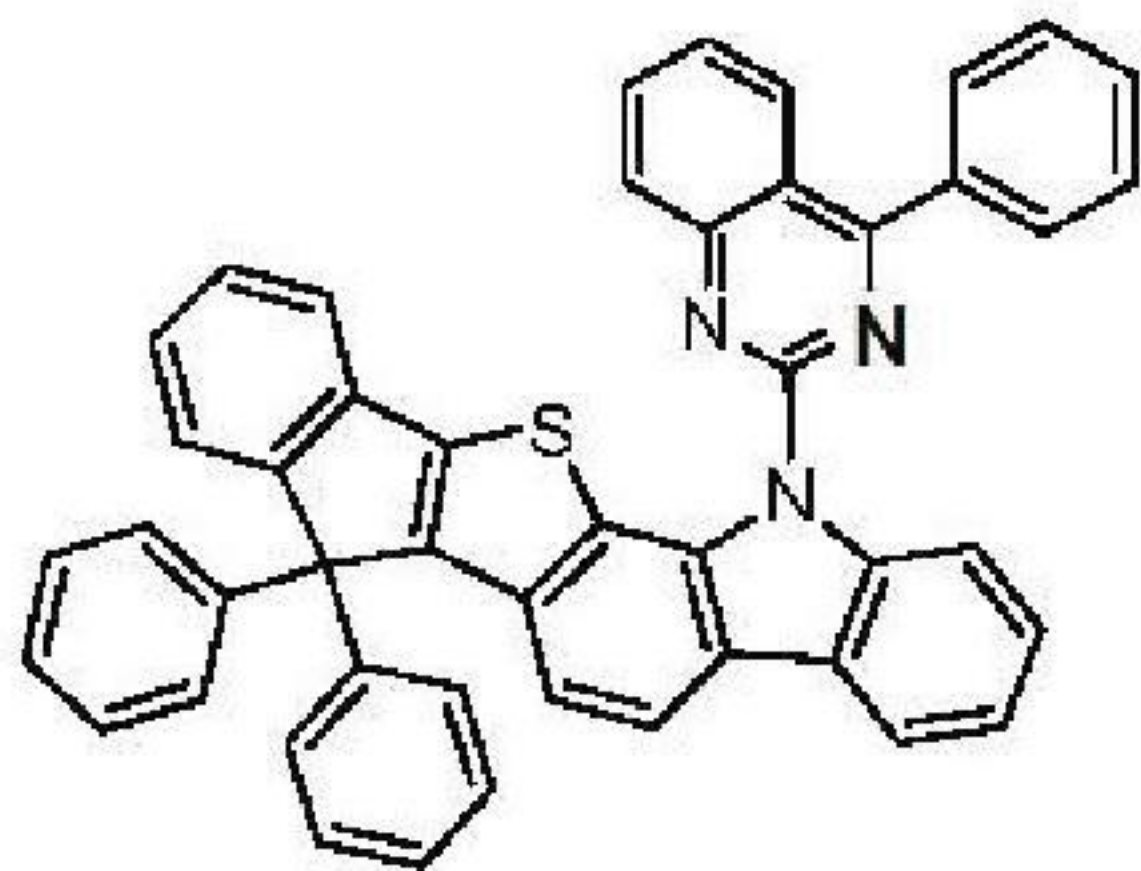
(3 - 8) (3 a - 1)



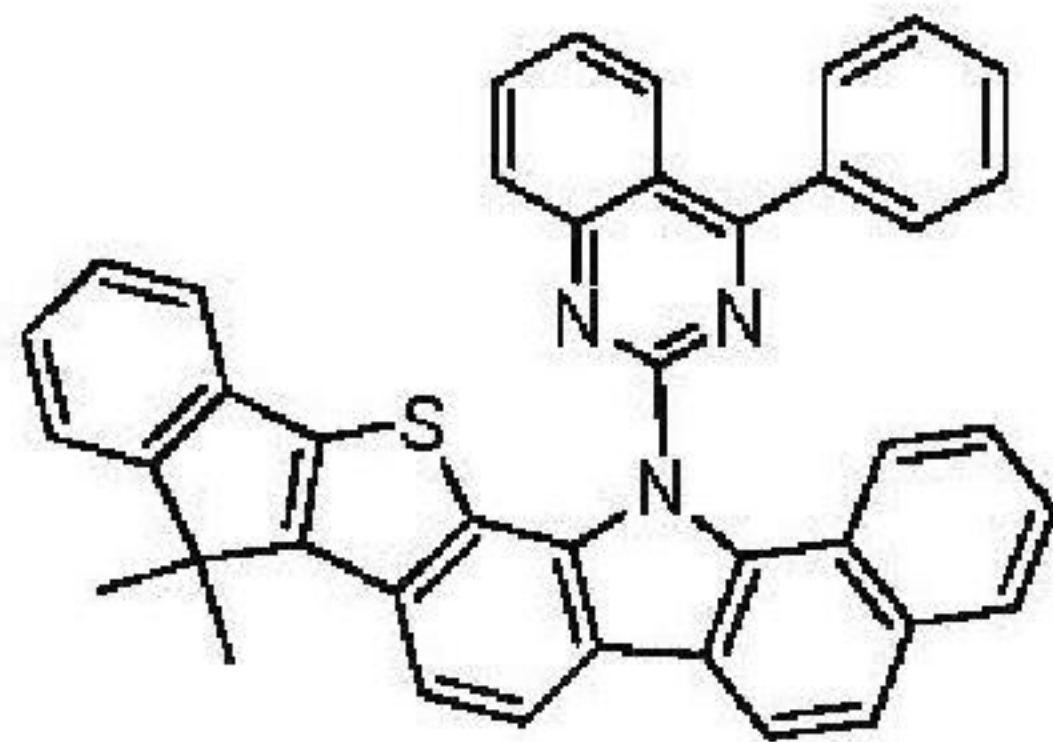
(3 - 9) (3 a - 1)



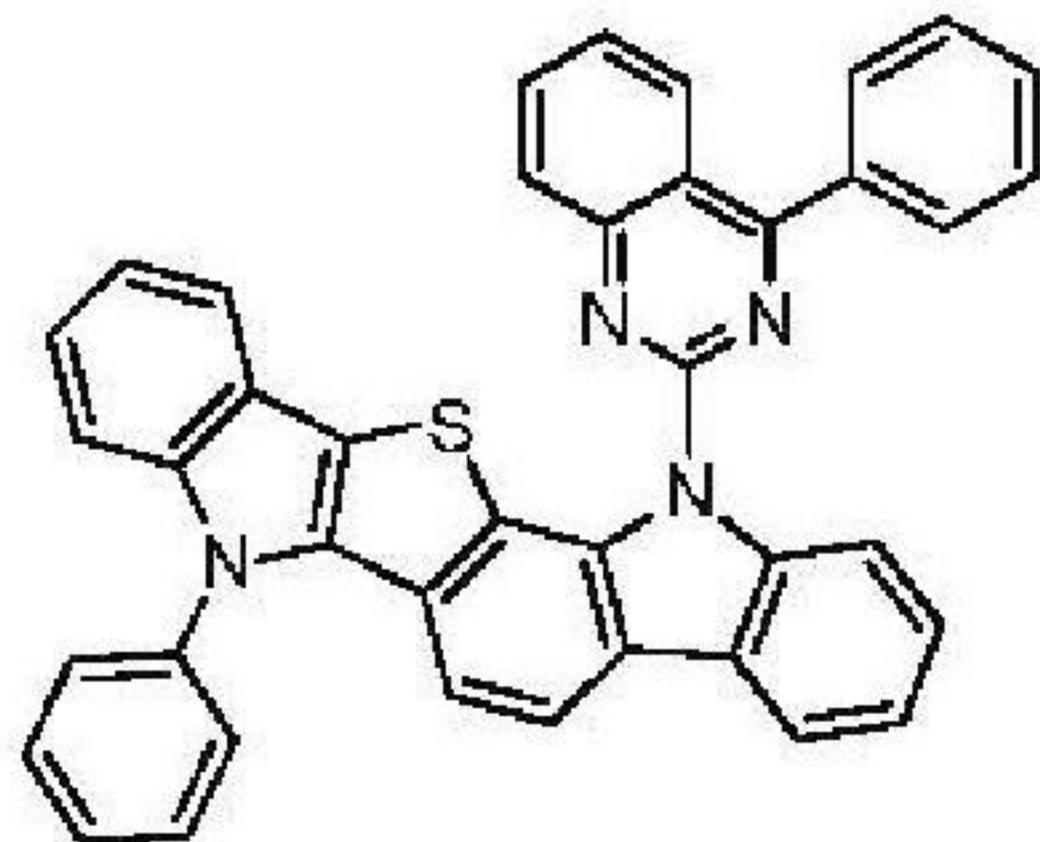
(3 - 1 0) (3 a - 1)



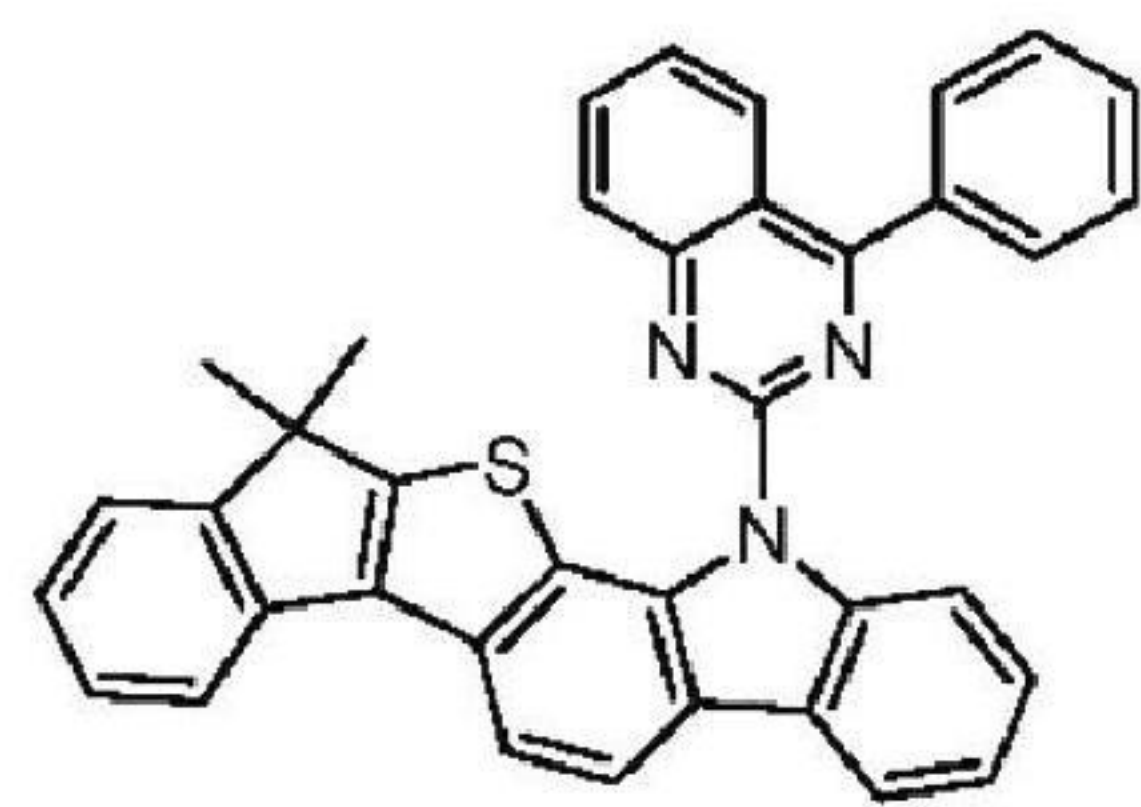
(3 - 1 1) (3 a - 4)



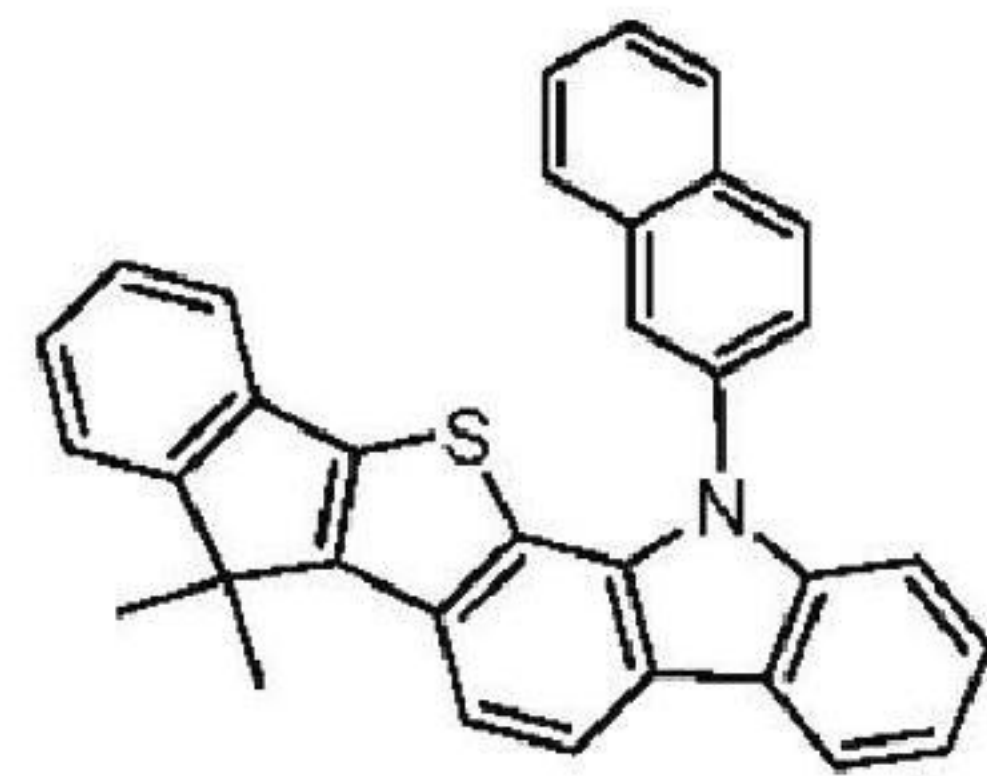
(3 - 1 2) (3 a - 1)



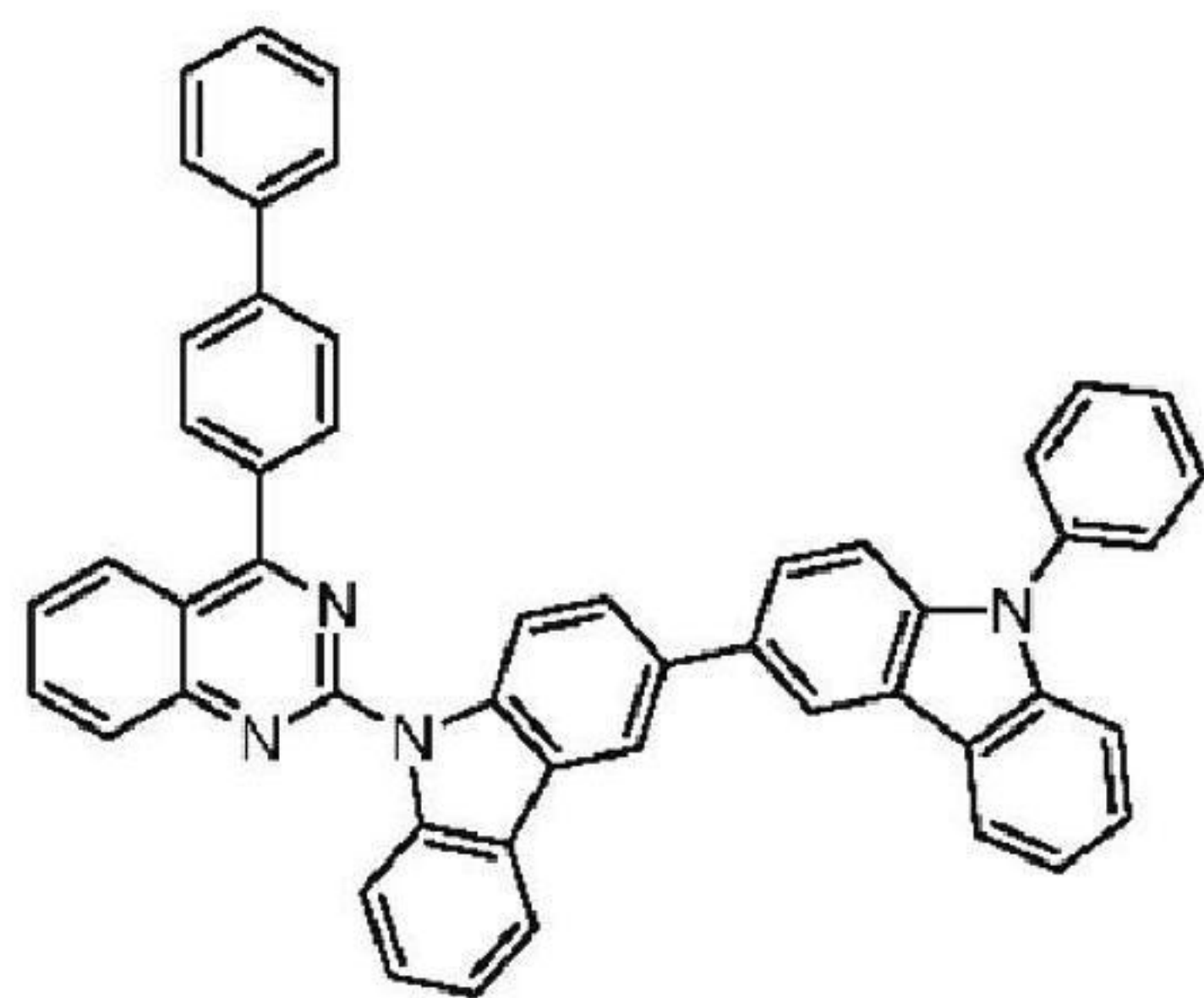
(3 - 1 3) (3 b - 1)



(3 - 1 4) (3 a - 2)

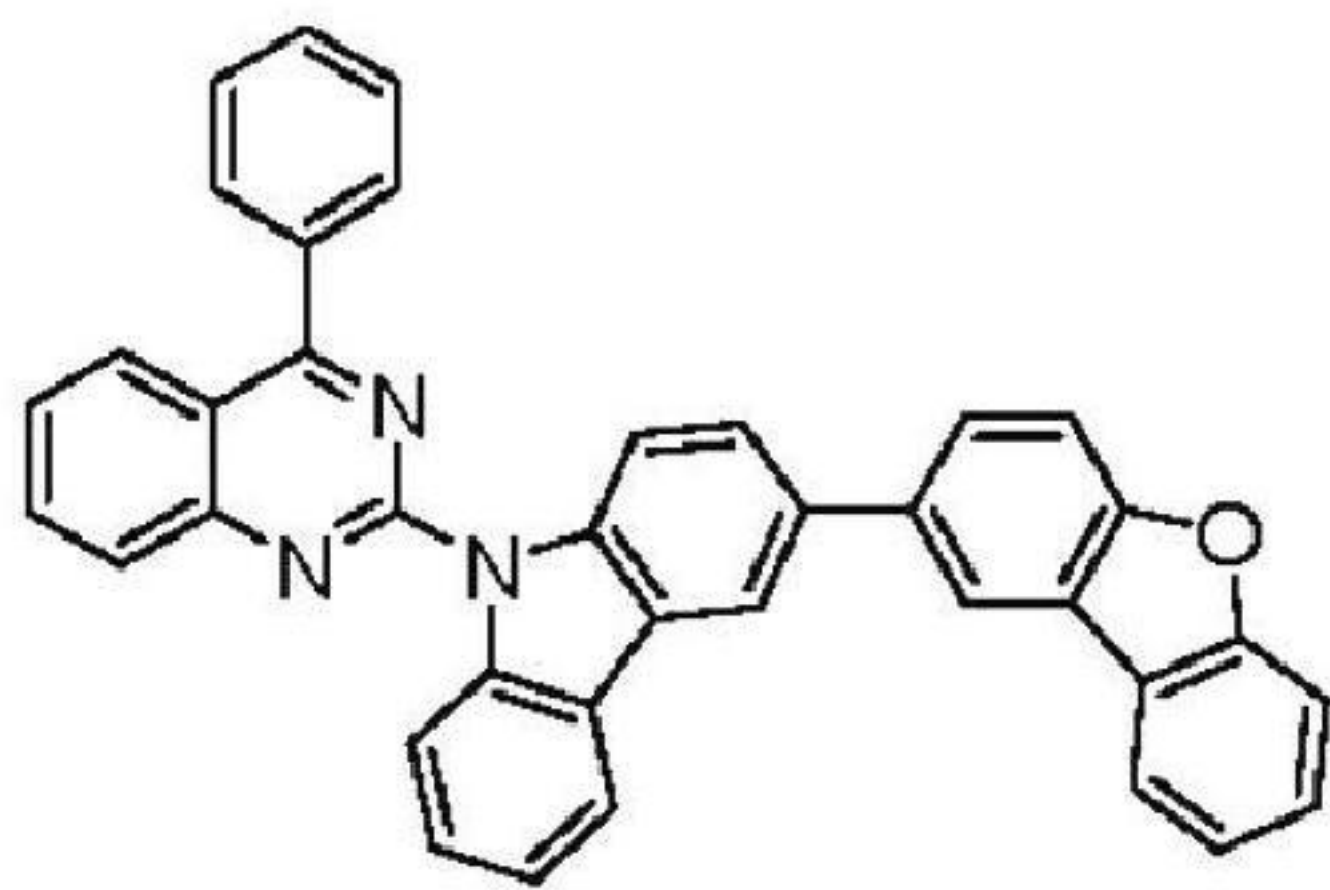


(3 - 1 5) (3 a - 1)

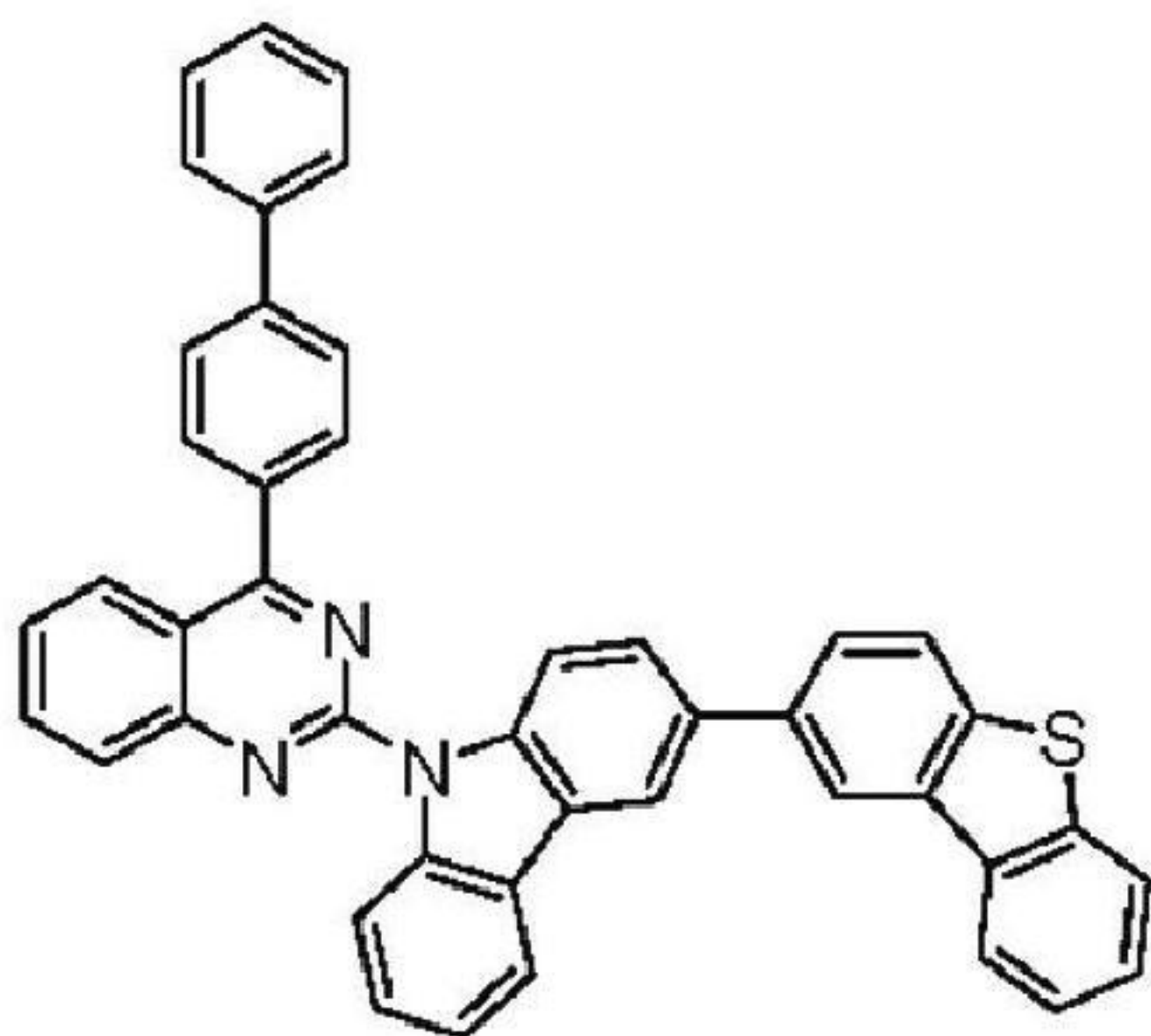


(3 - 1 6) —

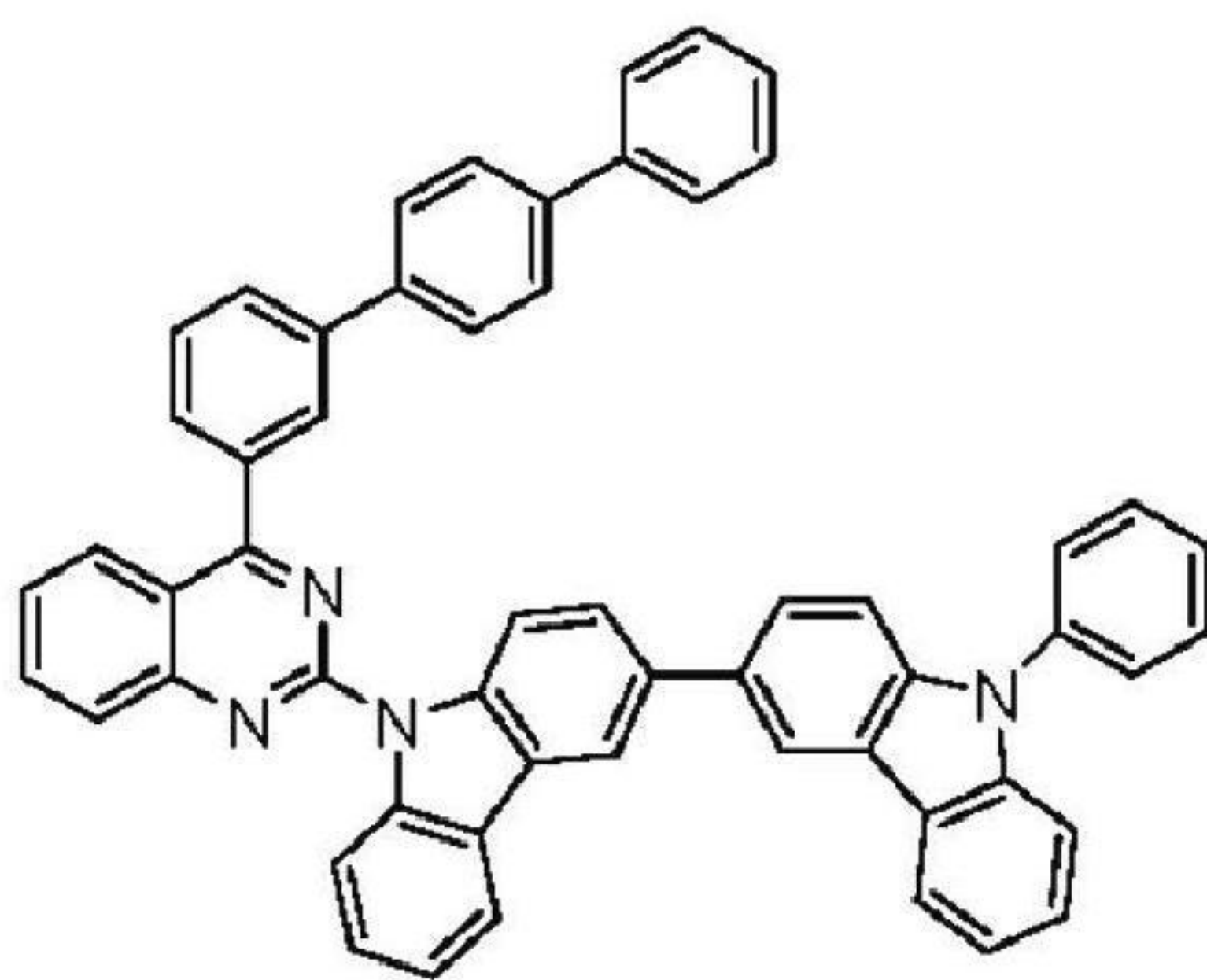
圖 23



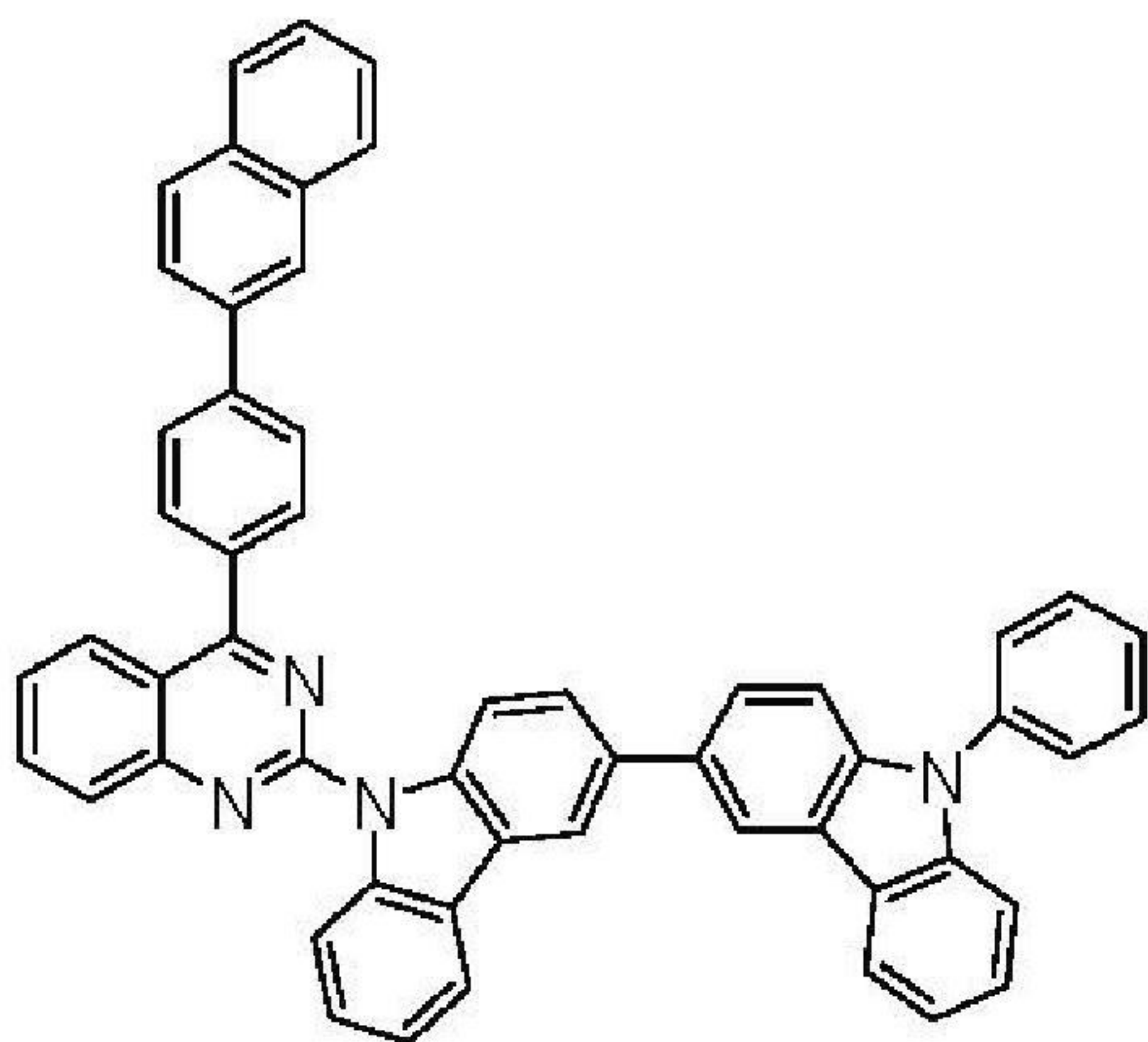
(3 - 1 7) —



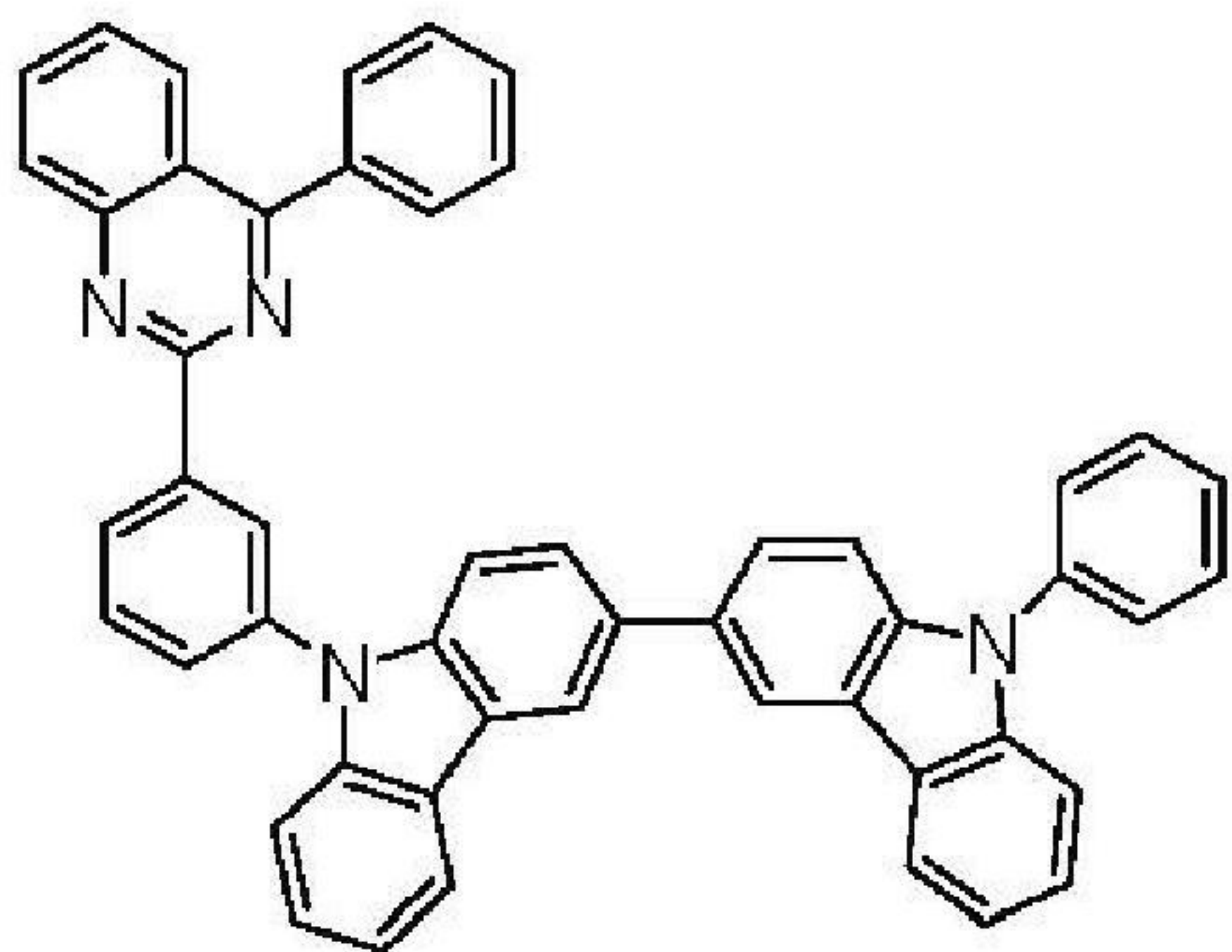
(3 - 1 8) —



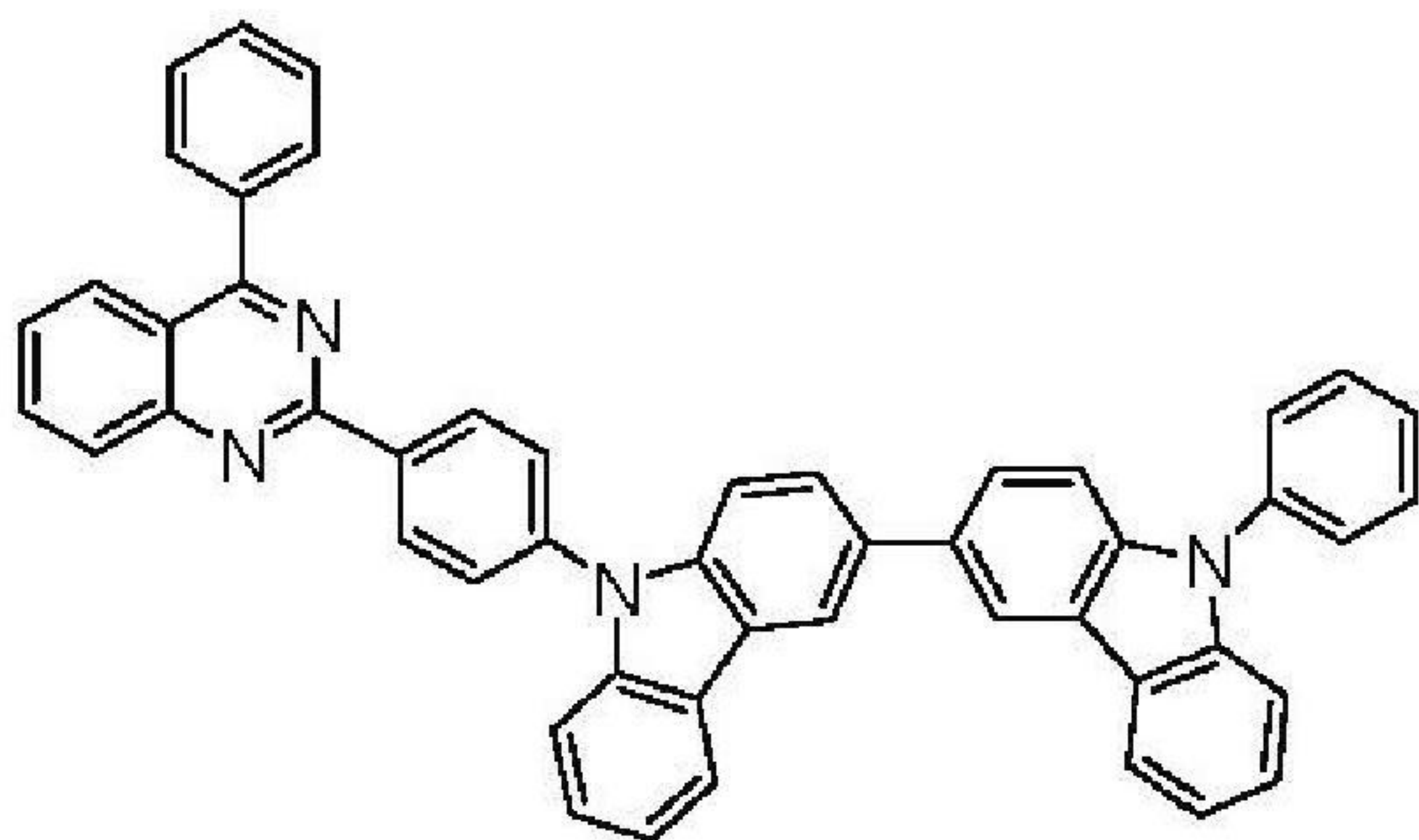
(3 - 1 9) —



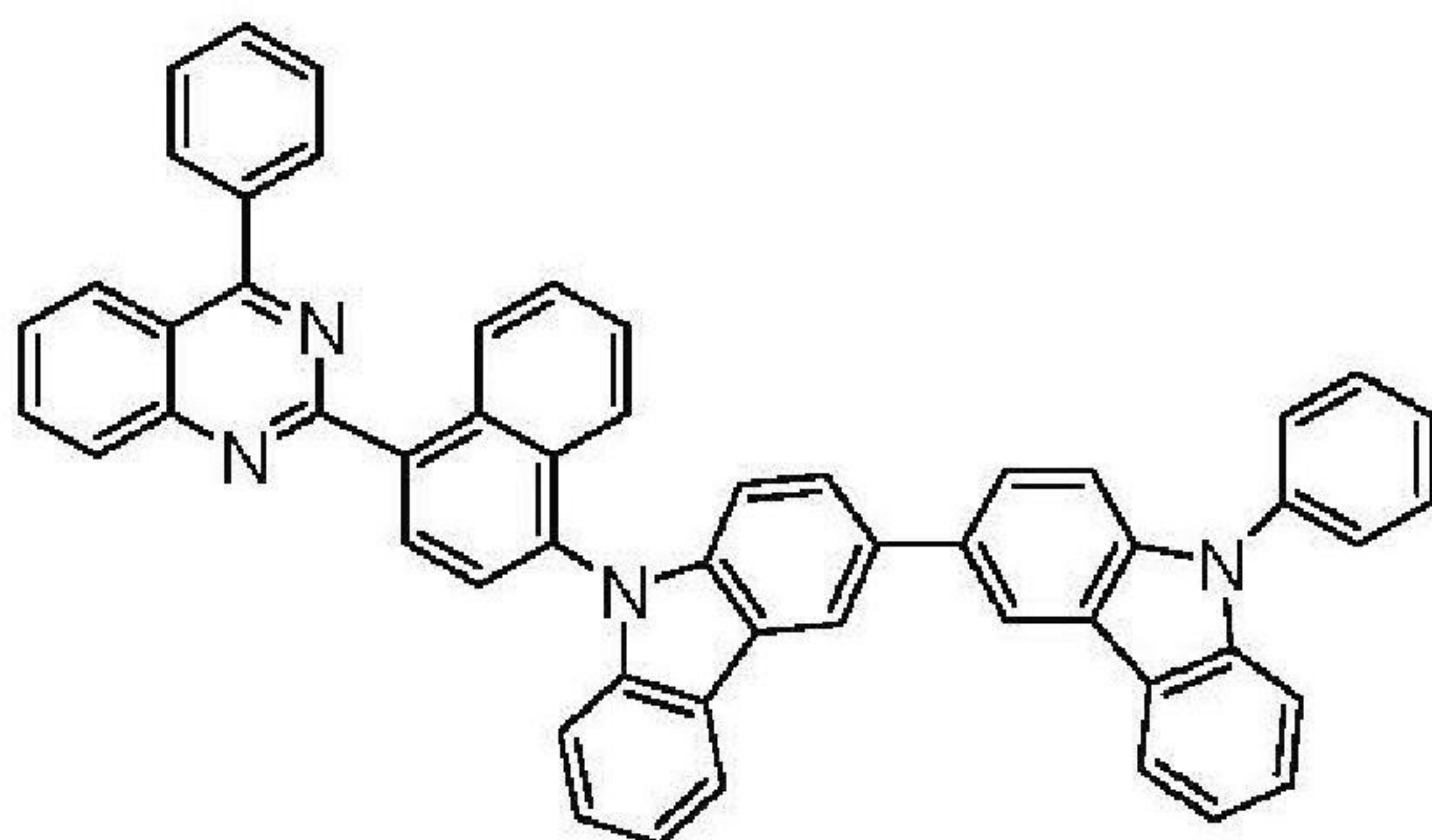
(3 - 2 0) —



(3 - 2 1) —



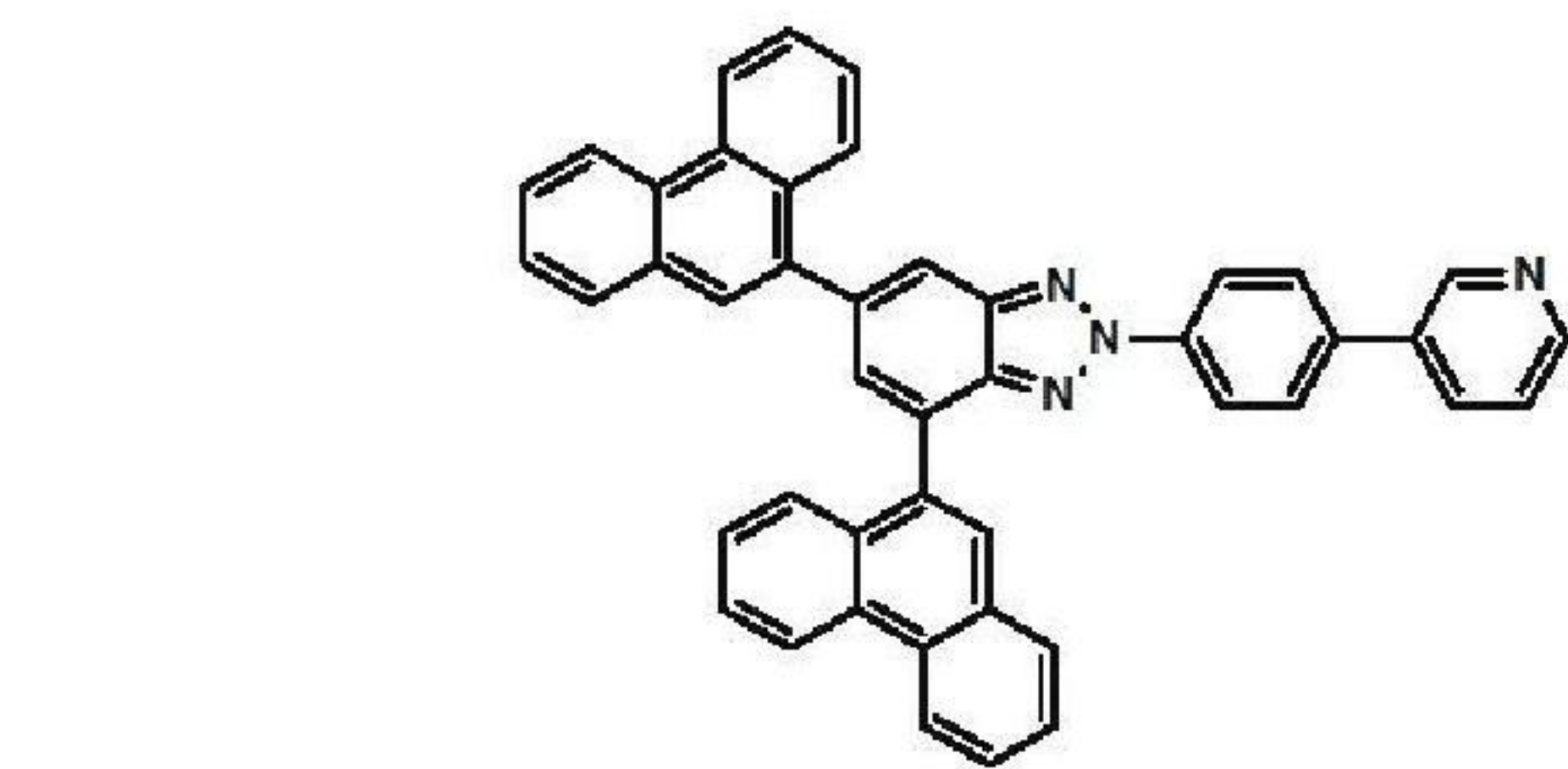
(3 - 2 2) —



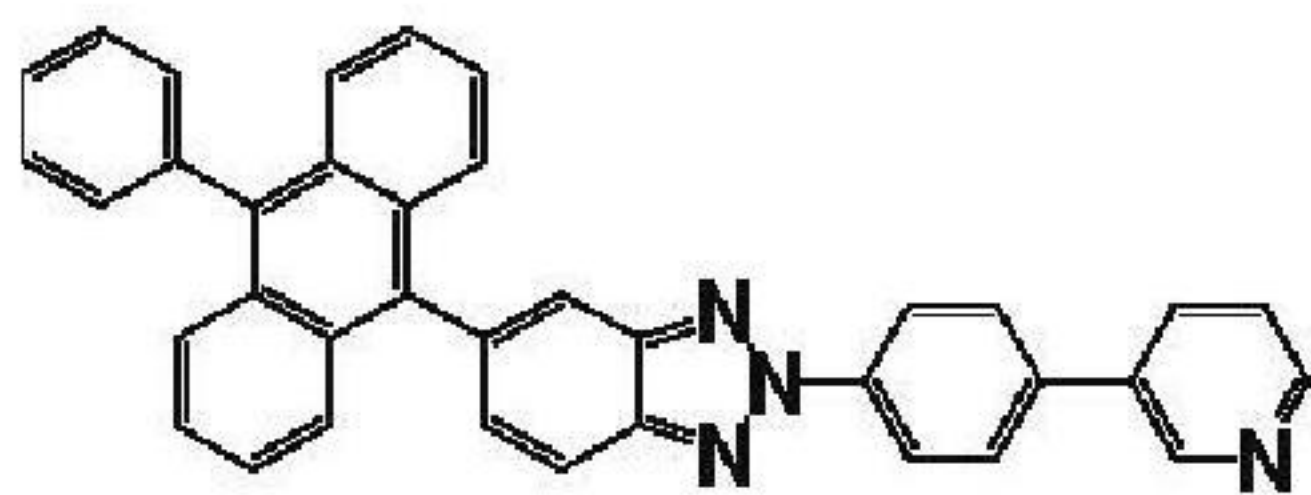
(3 - 2 3) —

圖 24

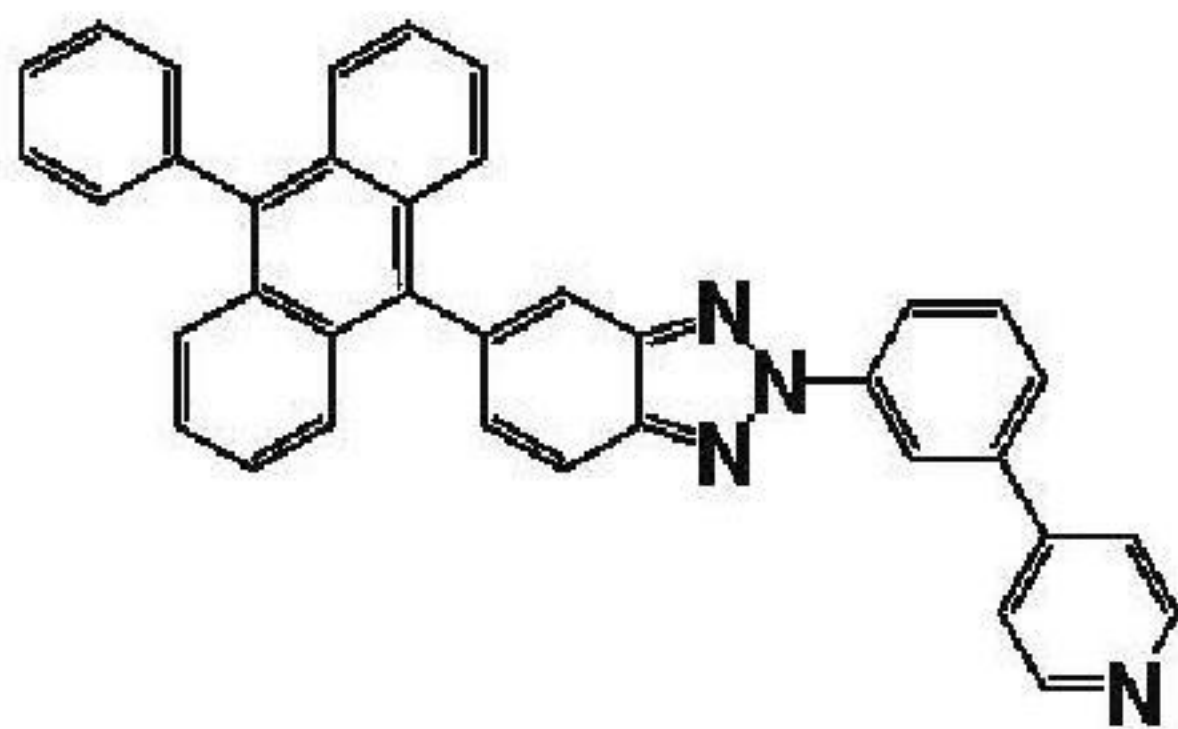
圖 25



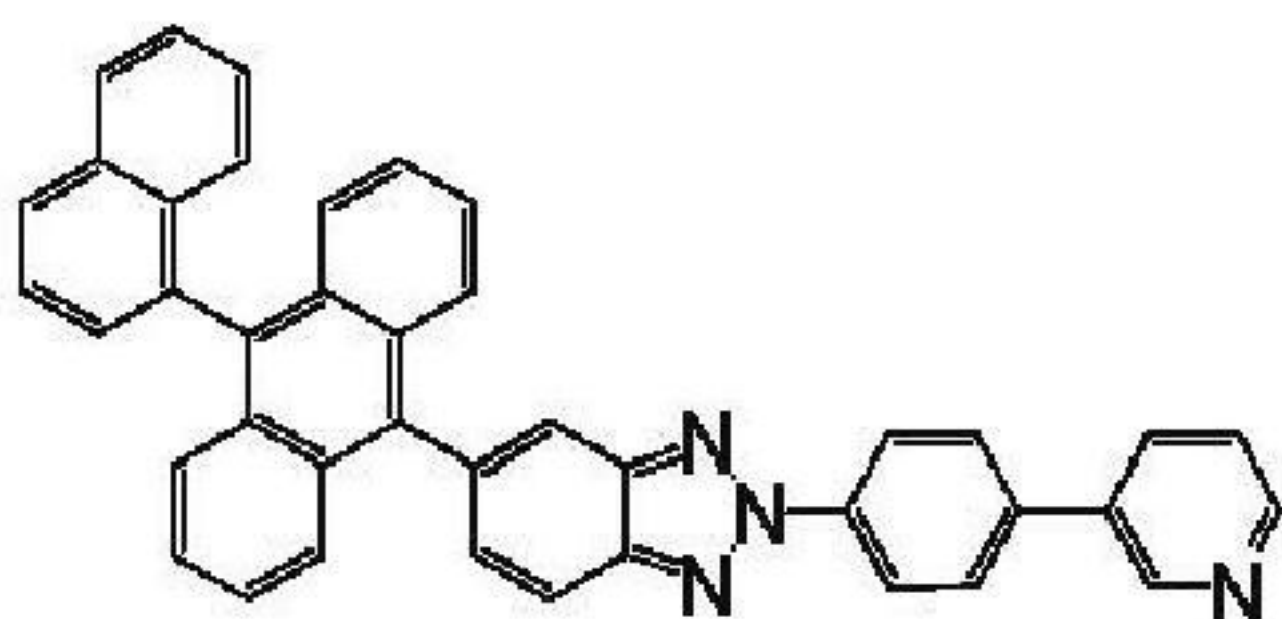
(4 - 1) (4 a) (4 c)



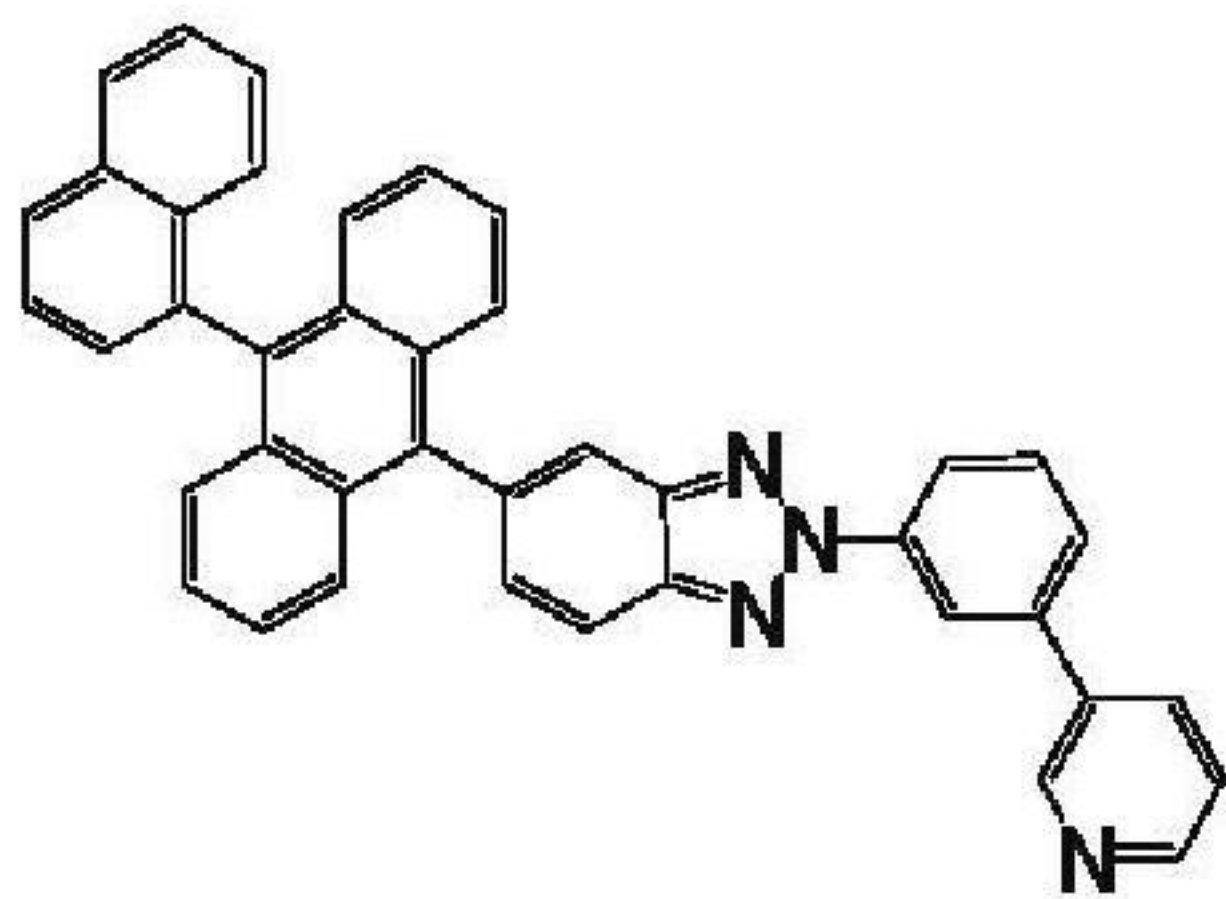
(4 - 2) (4 a) (4 c)



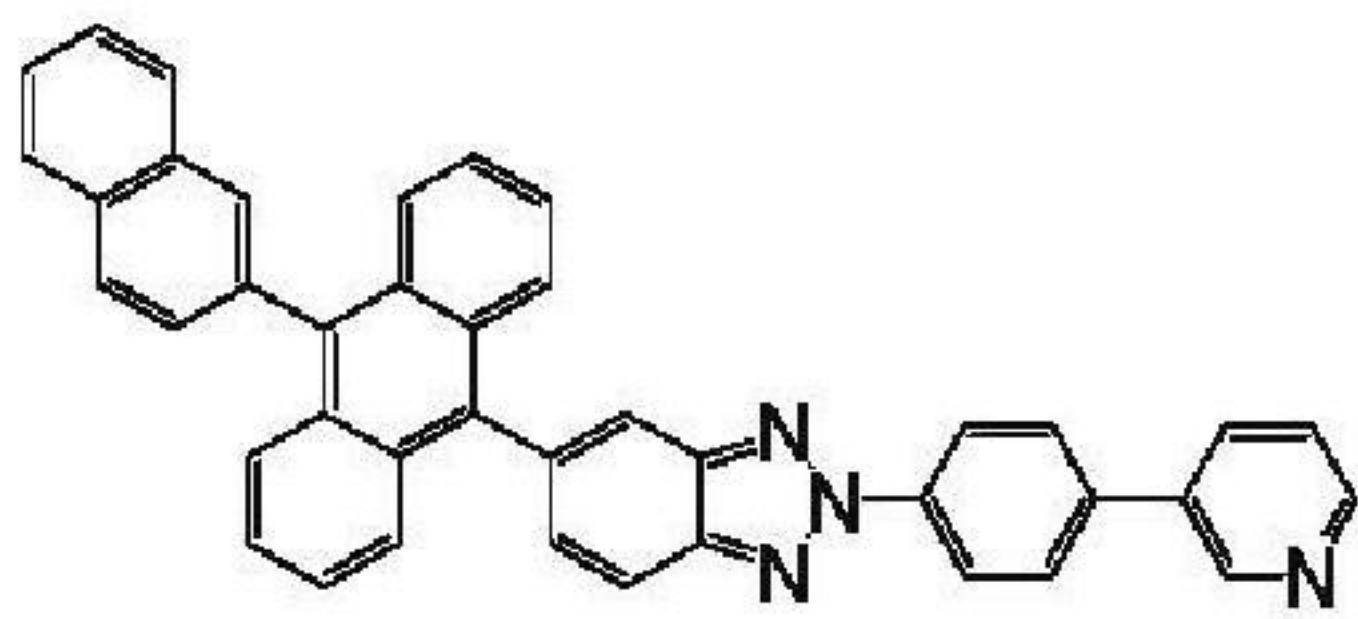
(4 - 3) (4 b) (4 d)



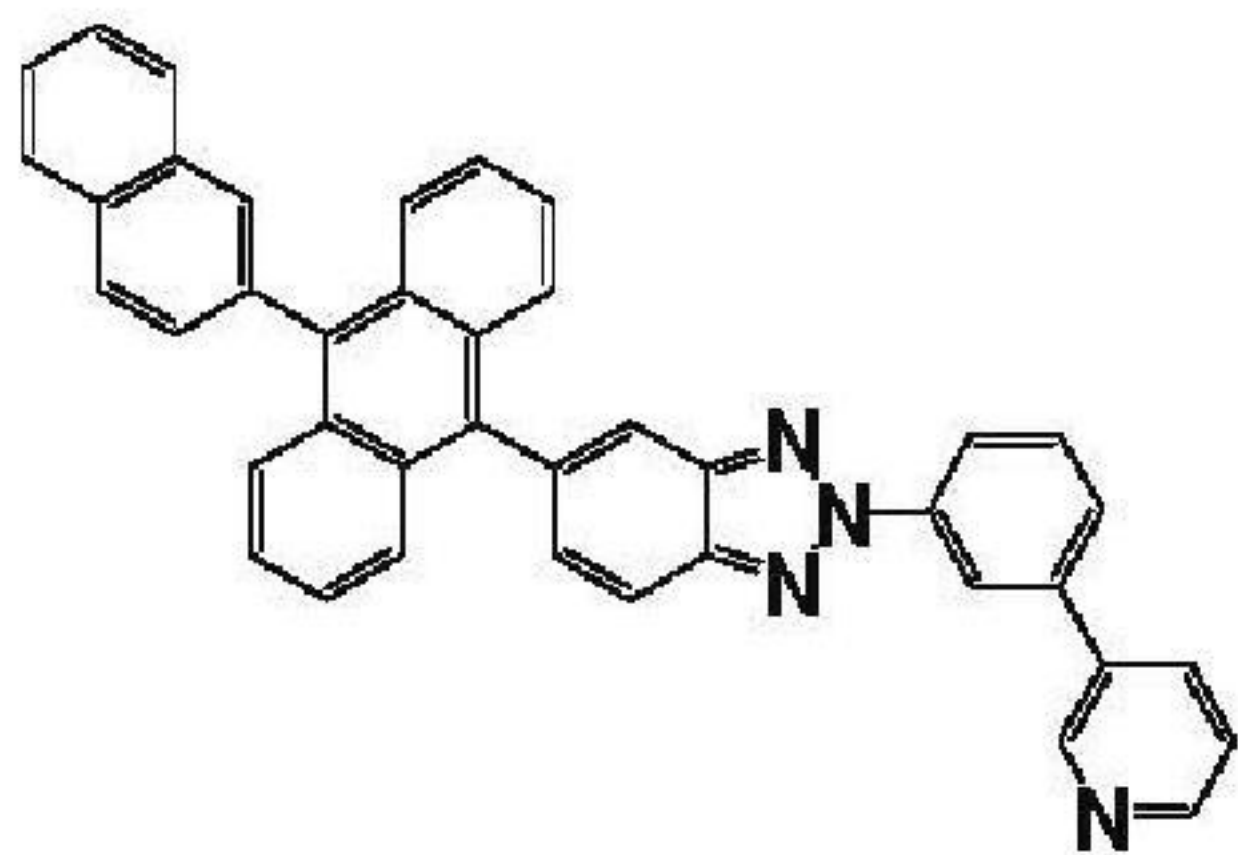
(4 - 4) (4 a) (4 c)



(4 - 5) (4 a) (4 d)

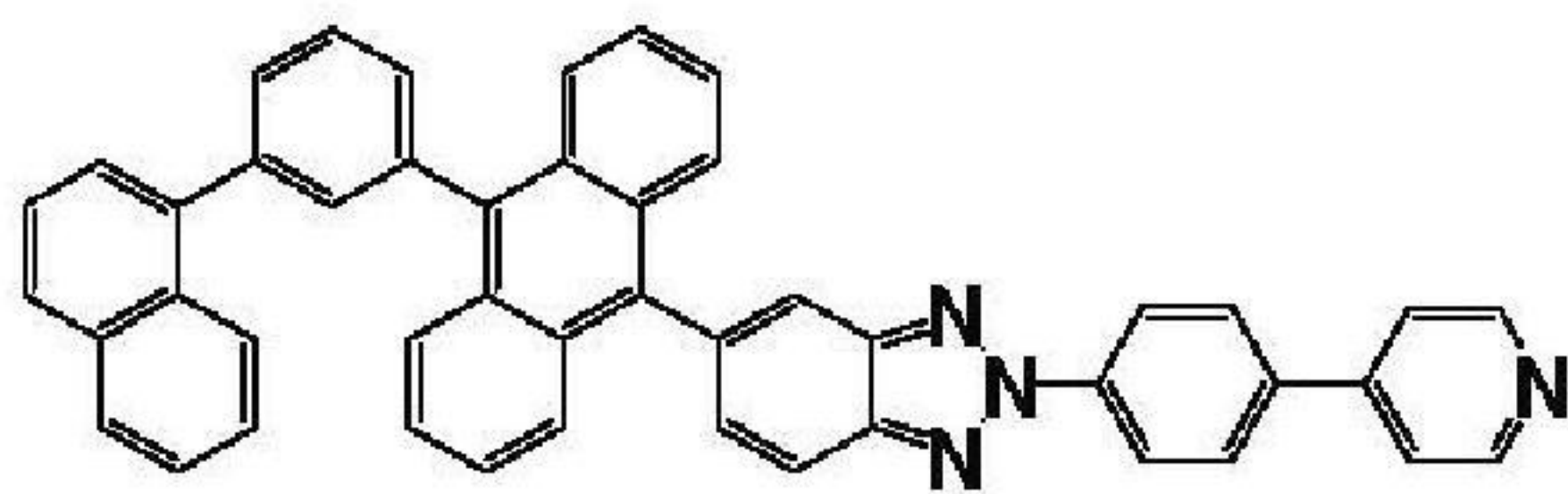


(4 - 6) (4 a) (4 c)

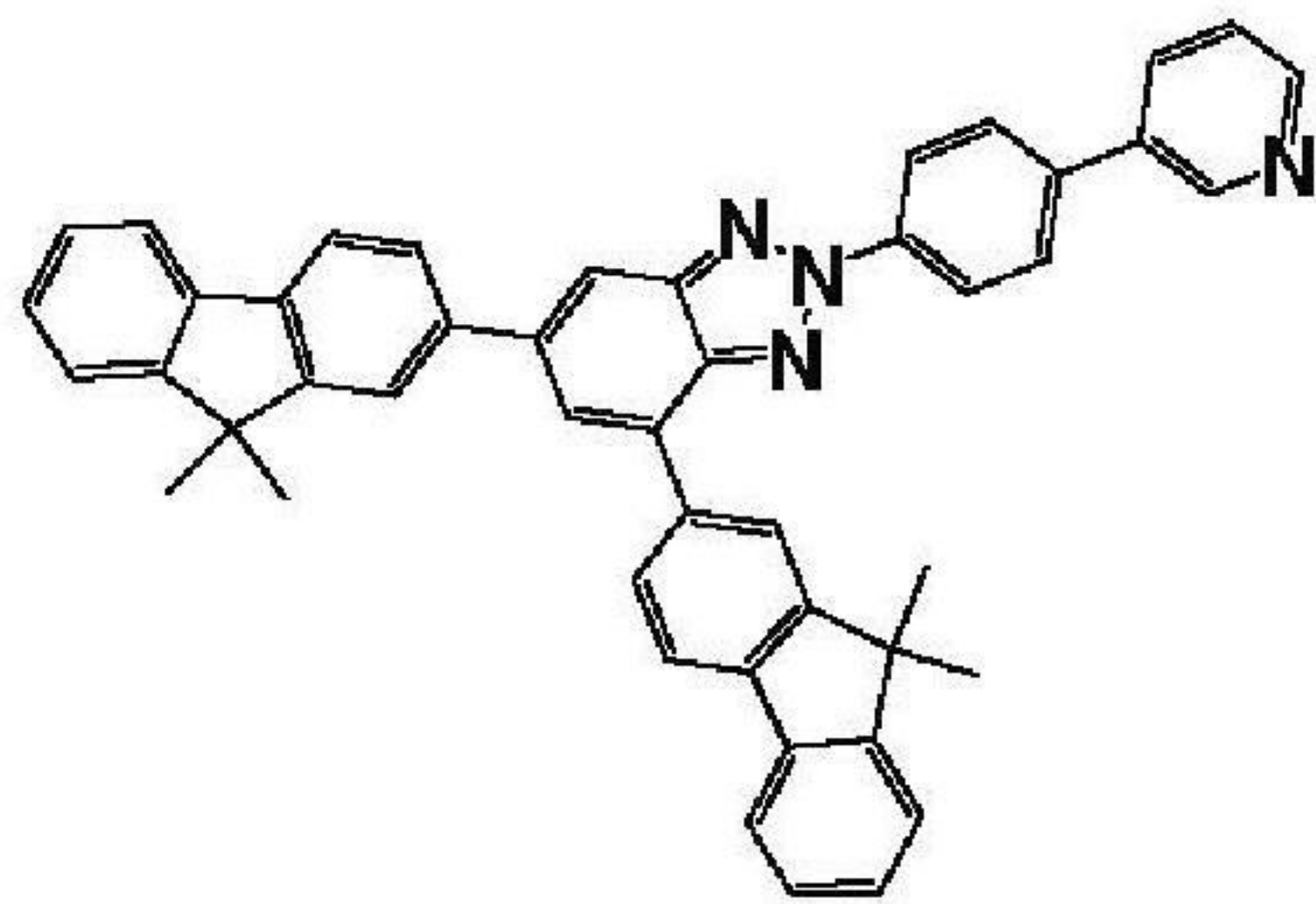


(4 - 7) (4 a) (4 d)

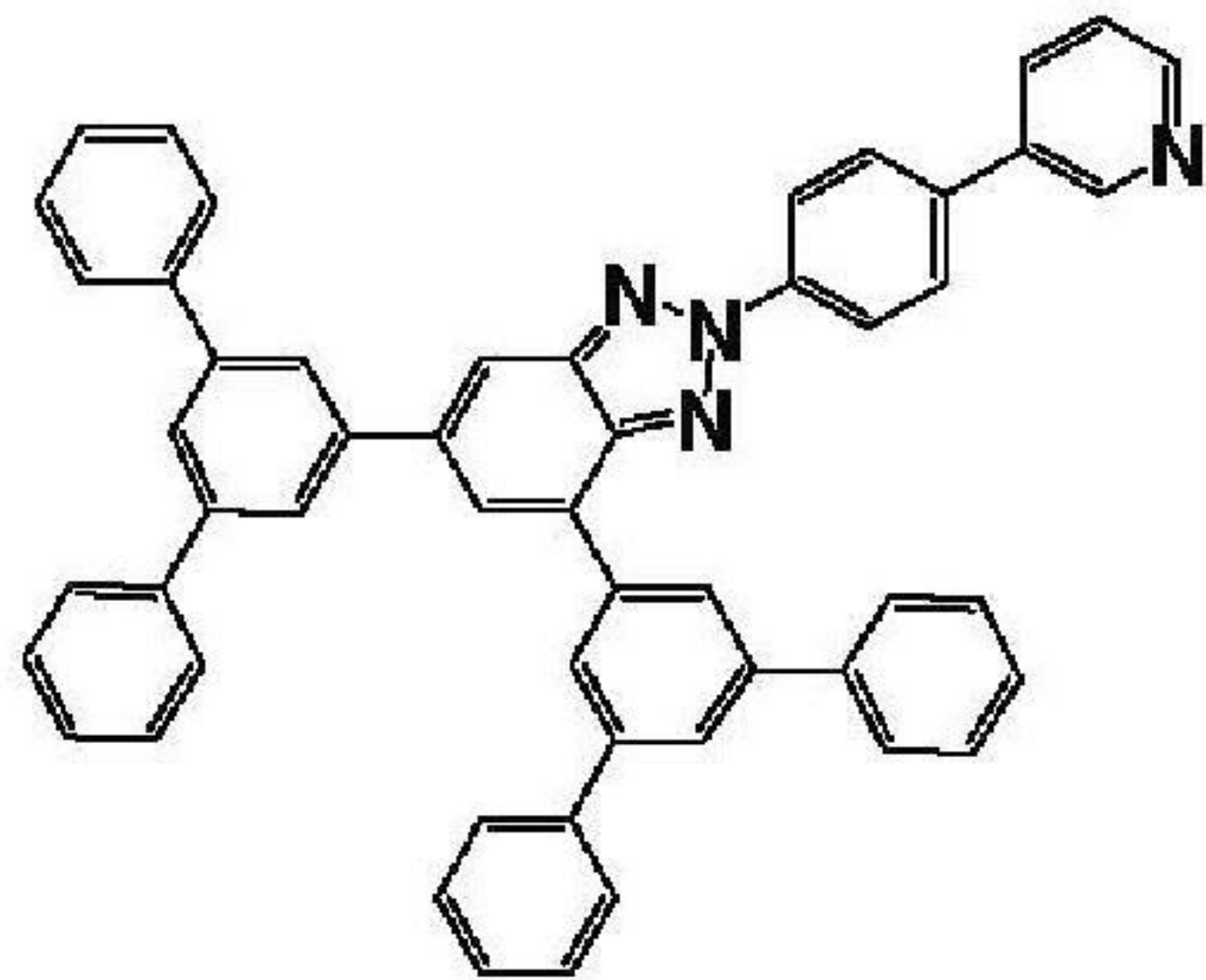
圖 26



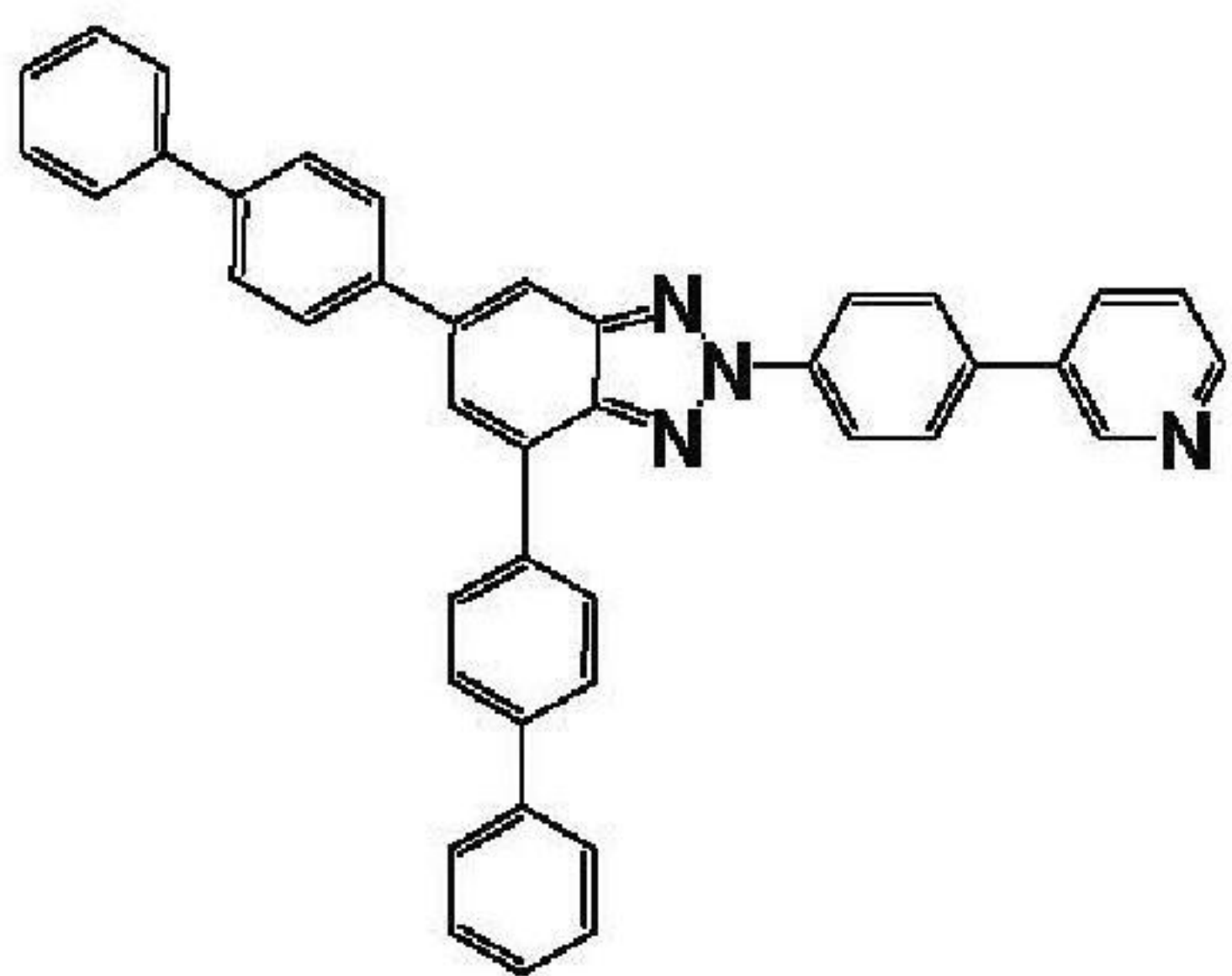
(4 - 8) (4 b) (4 c)



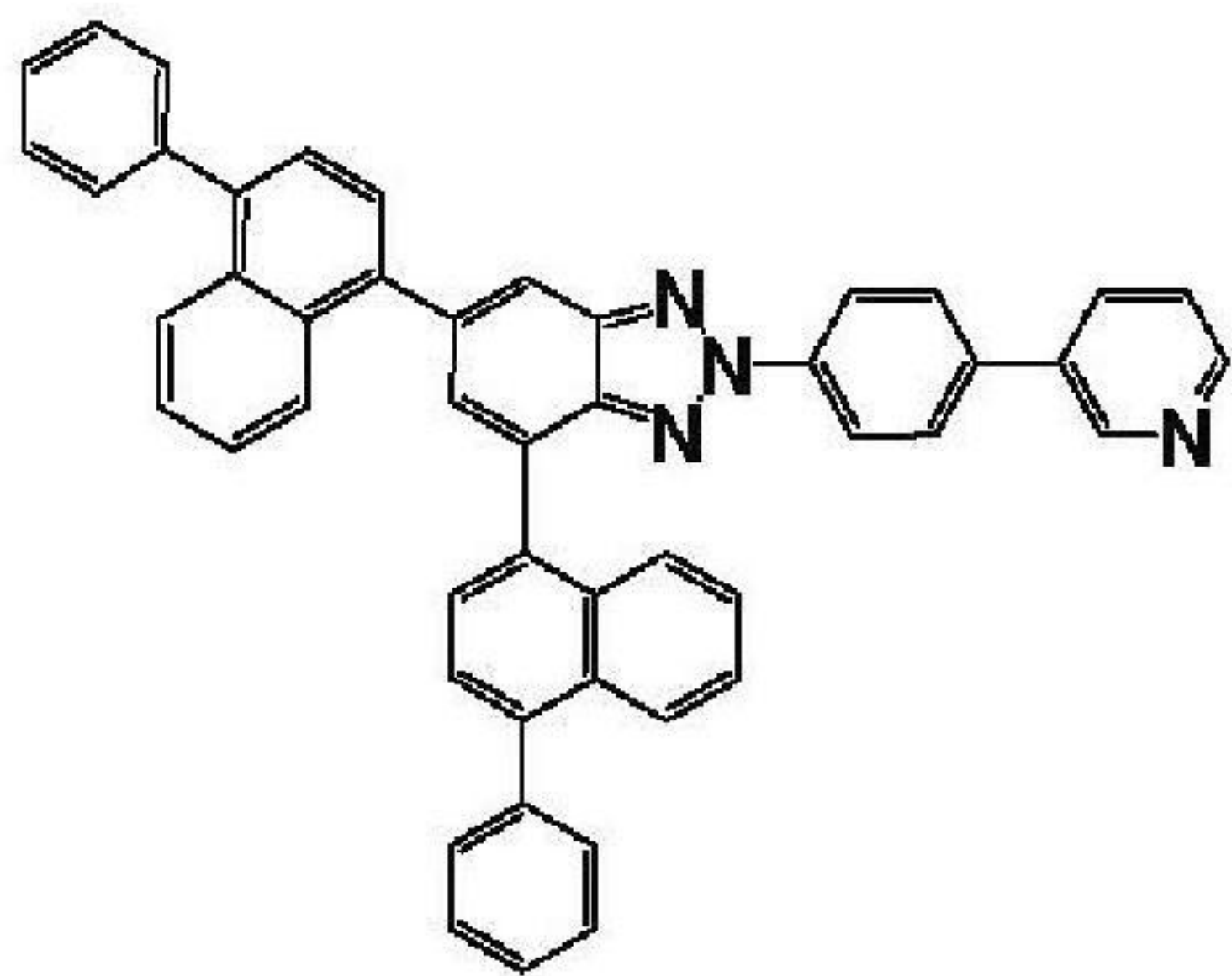
(4 - 9) (4 a) (4 c)



(4 - 1 0) (4 a) (4 c)



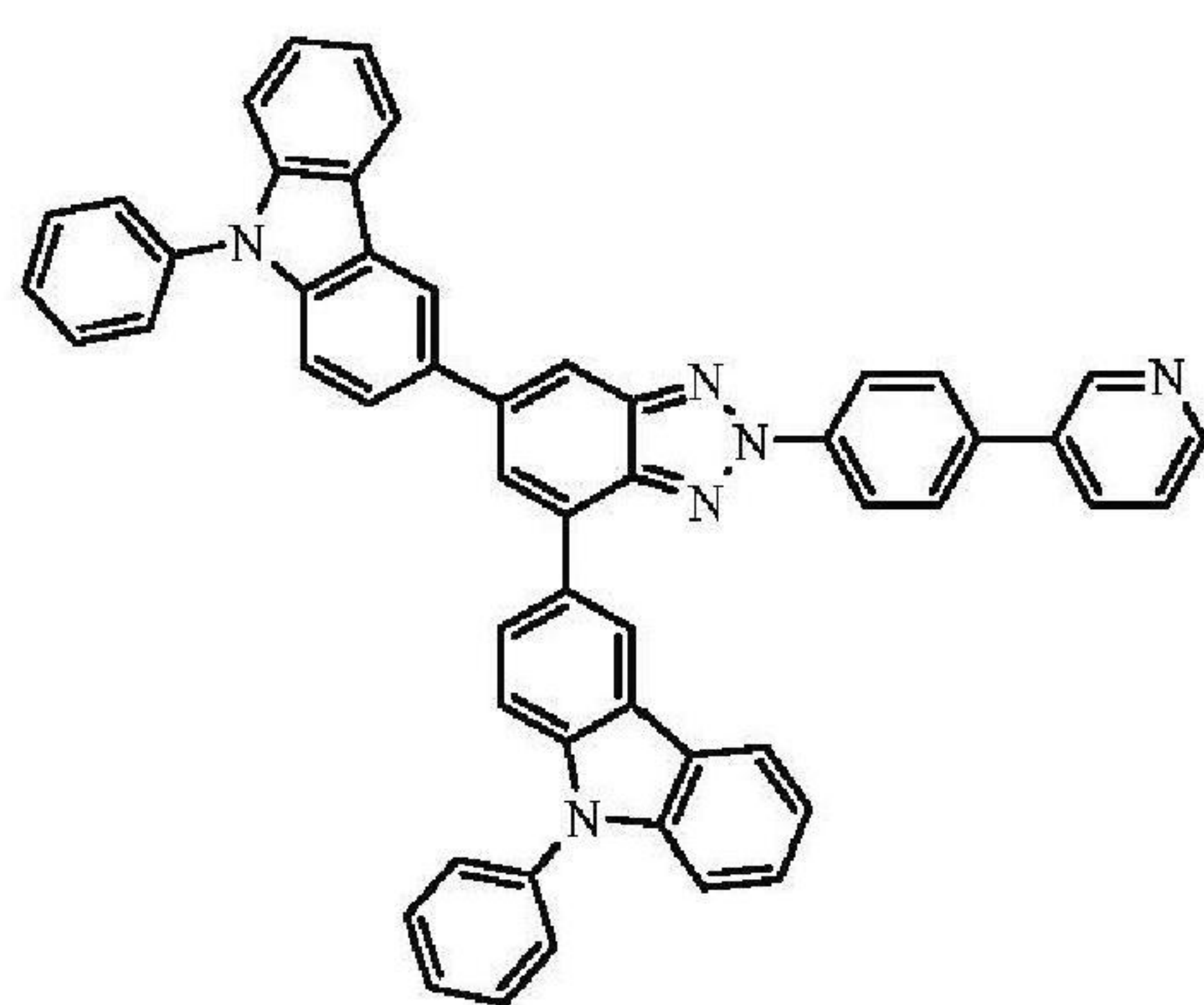
(4 - 1 1) (4 a) (4 c)



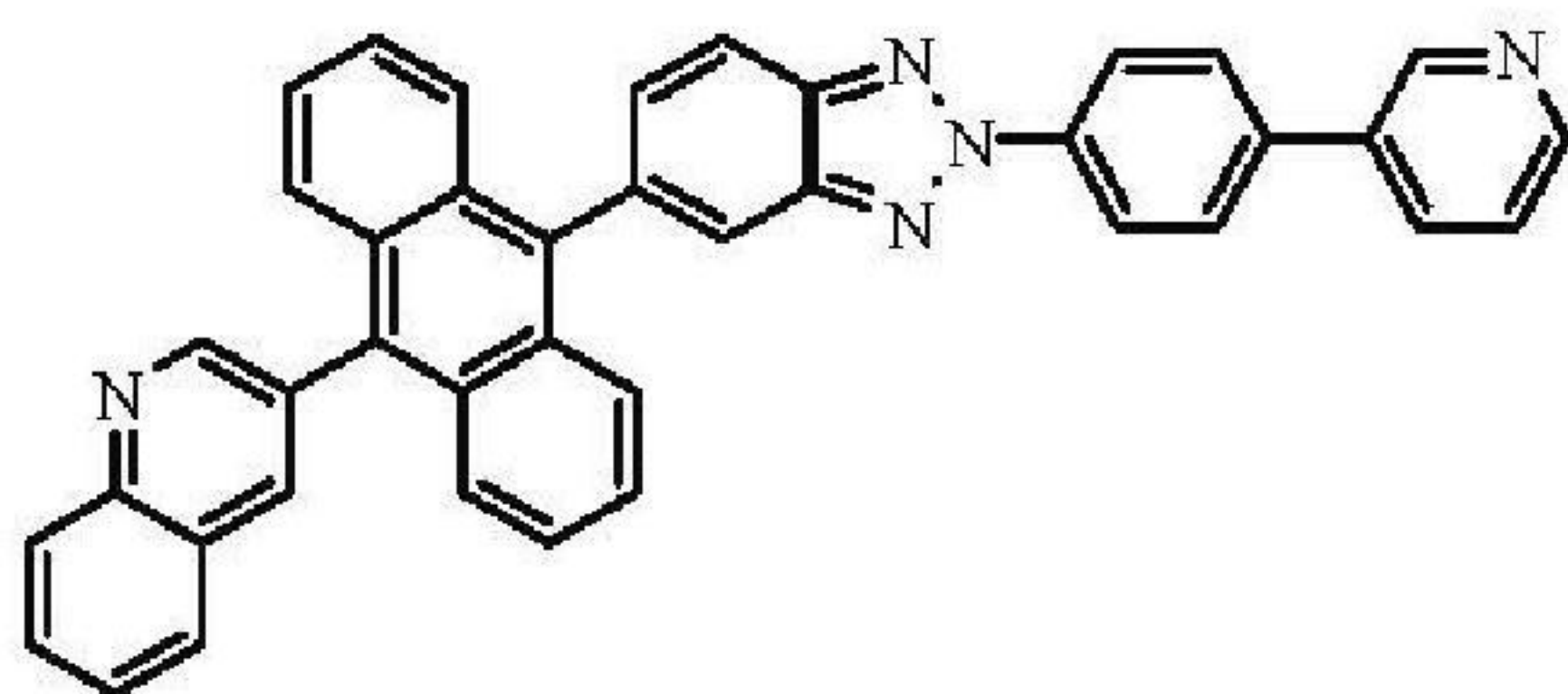
(4 - 1 2) (4 a) (4 c)



圖 27



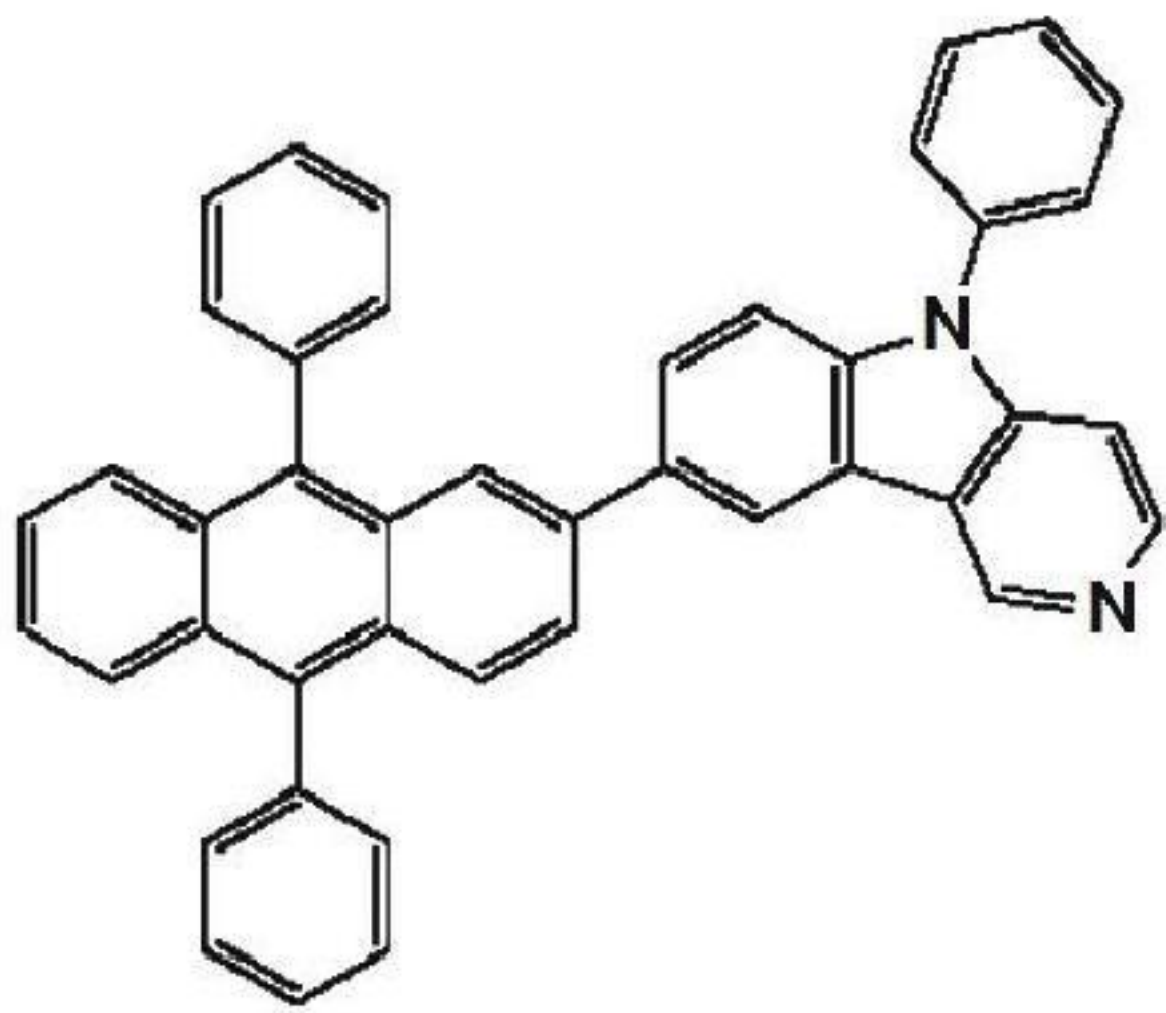
(4 - 1 9) (4 a) (4 c)



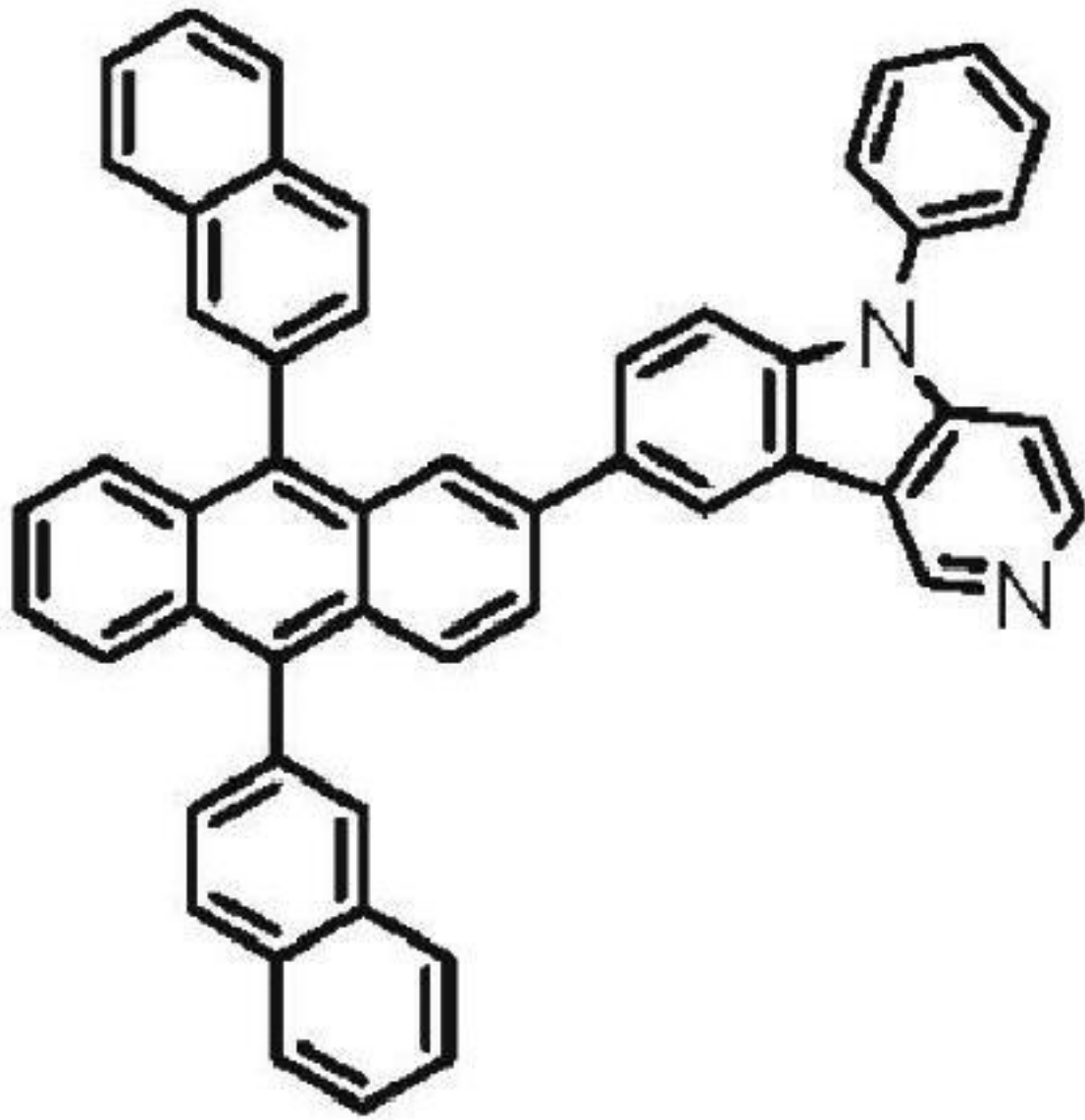
(4 - 2 0) (4 a) (4 c)

圖 28

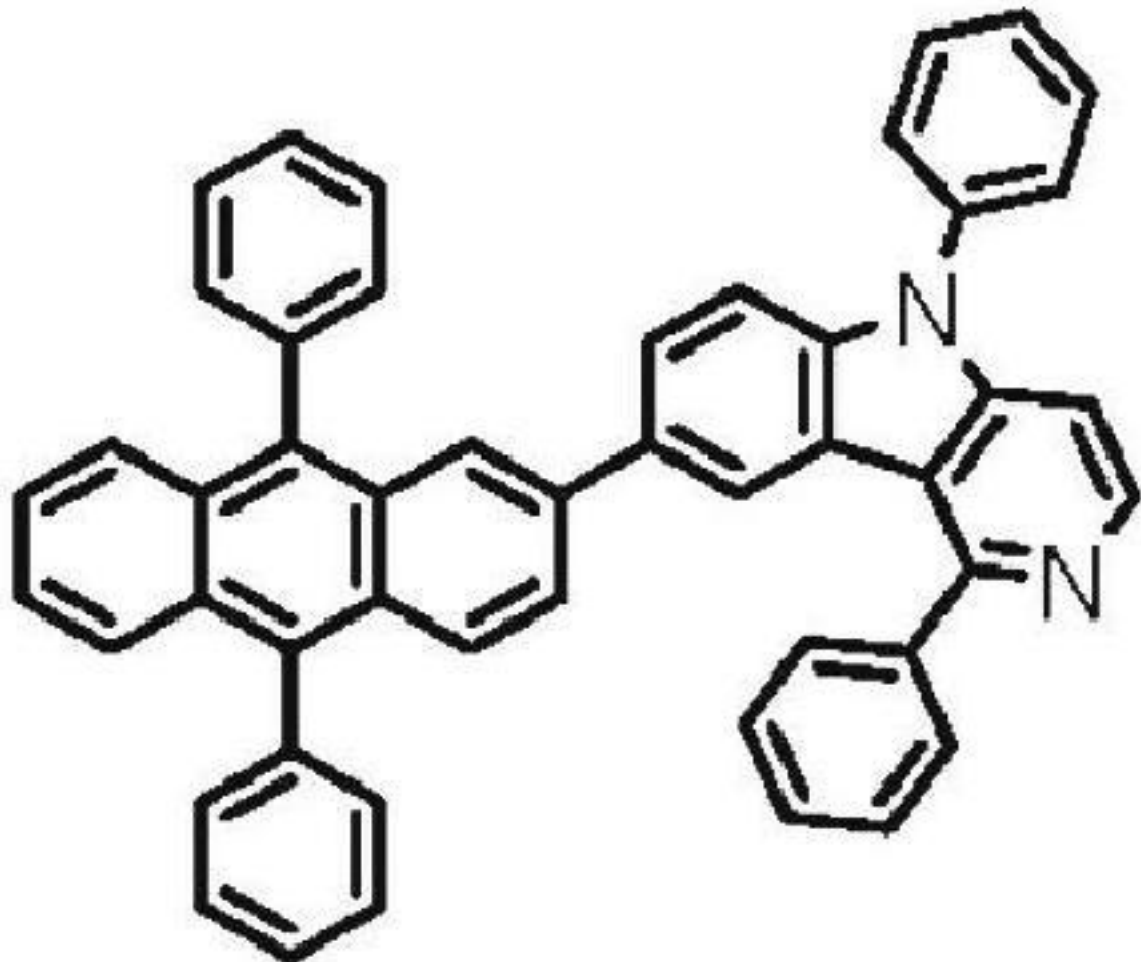
圖 29



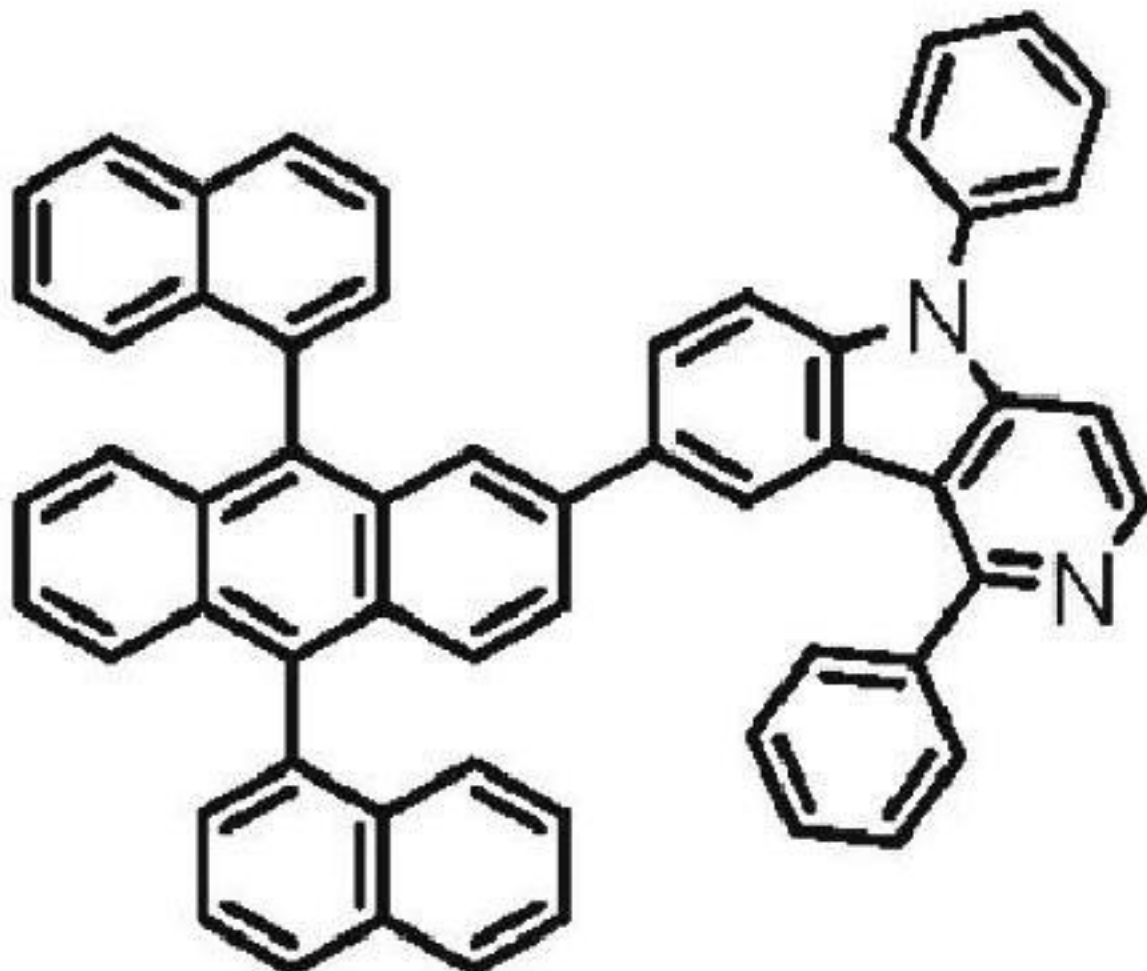
(5 a - 1) (5 a ')



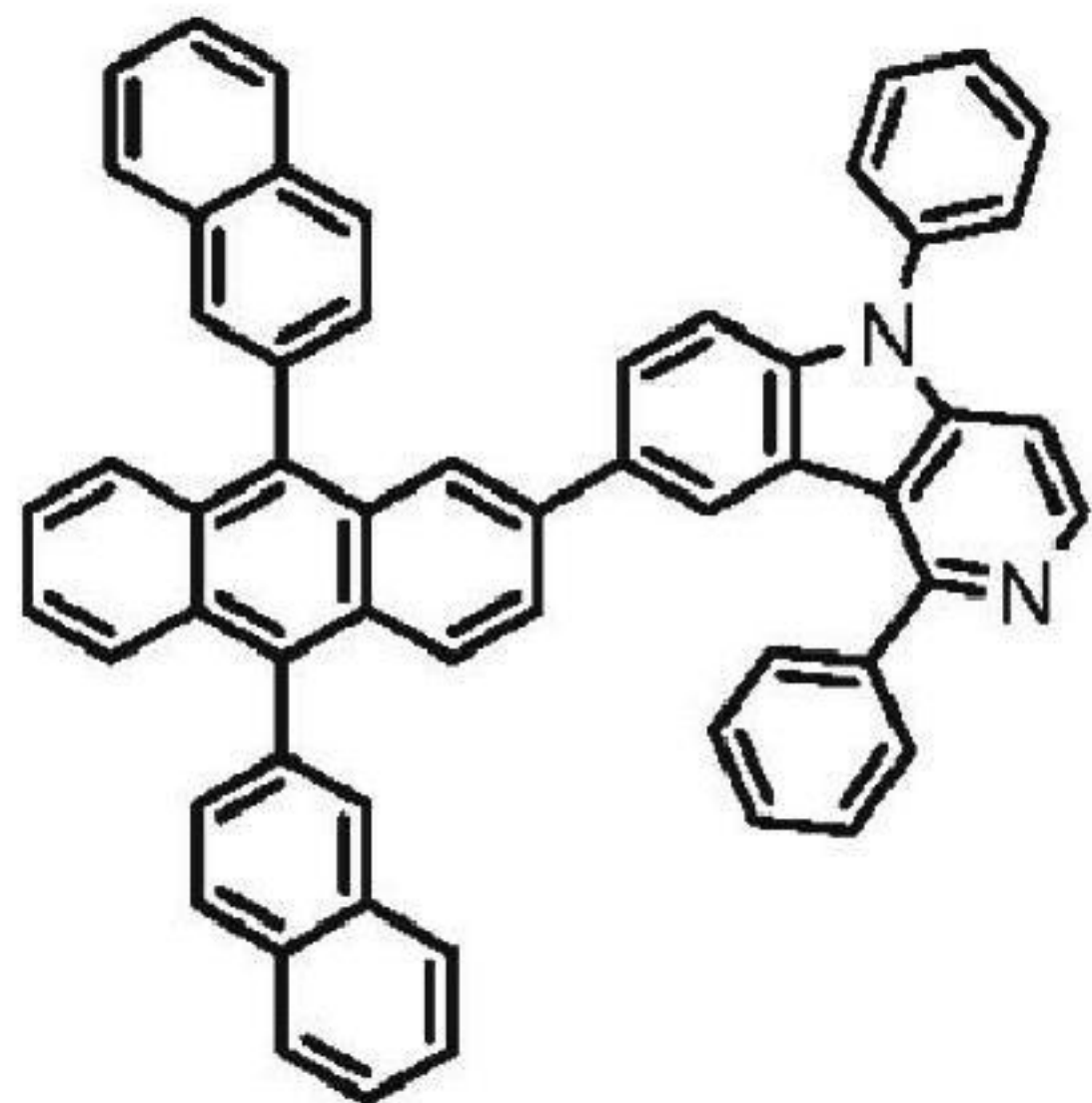
(5 a - 2) (5 a ')



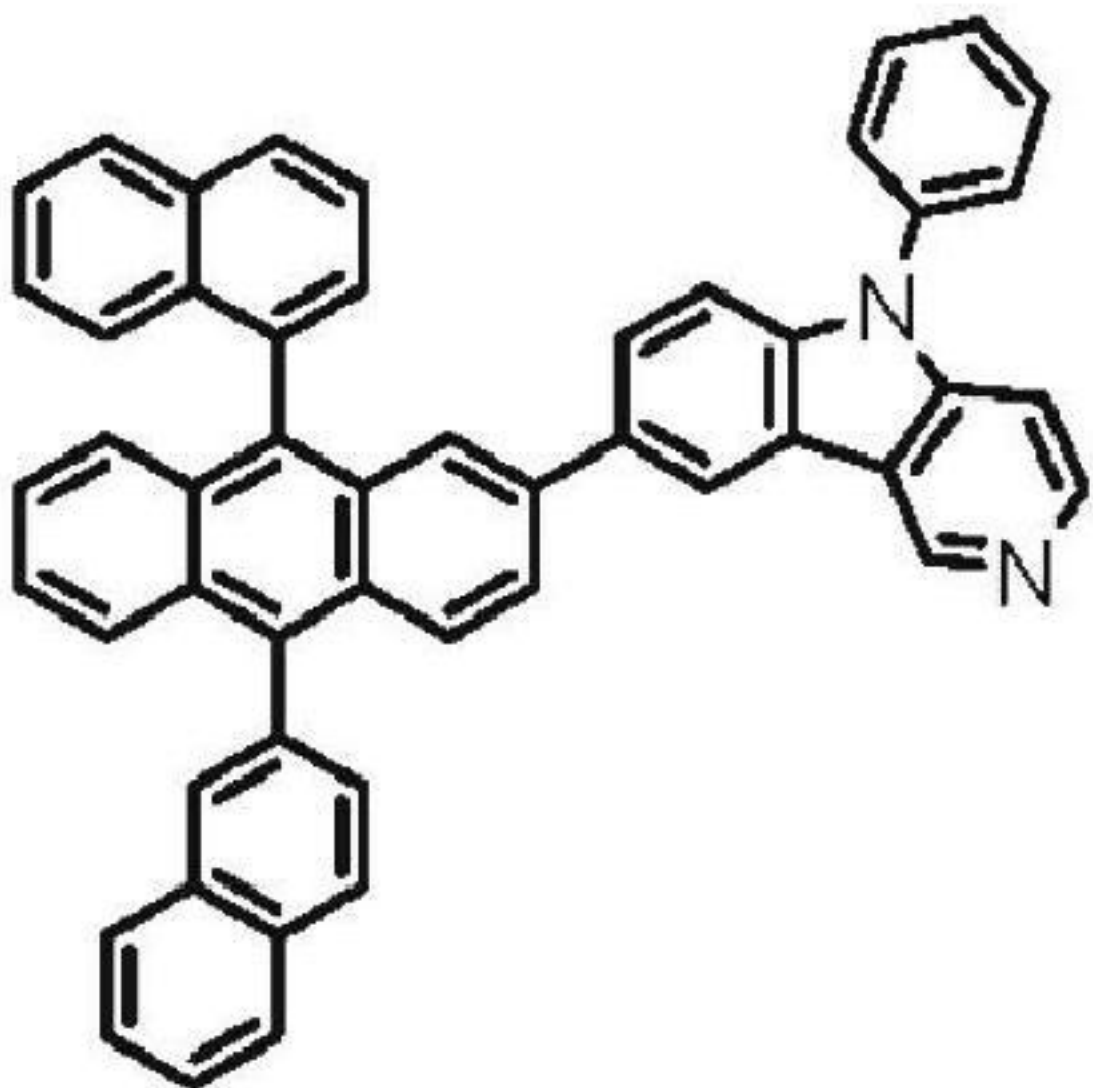
(5 a - 3) (5 a ')



(5 a - 4) (5 a ')

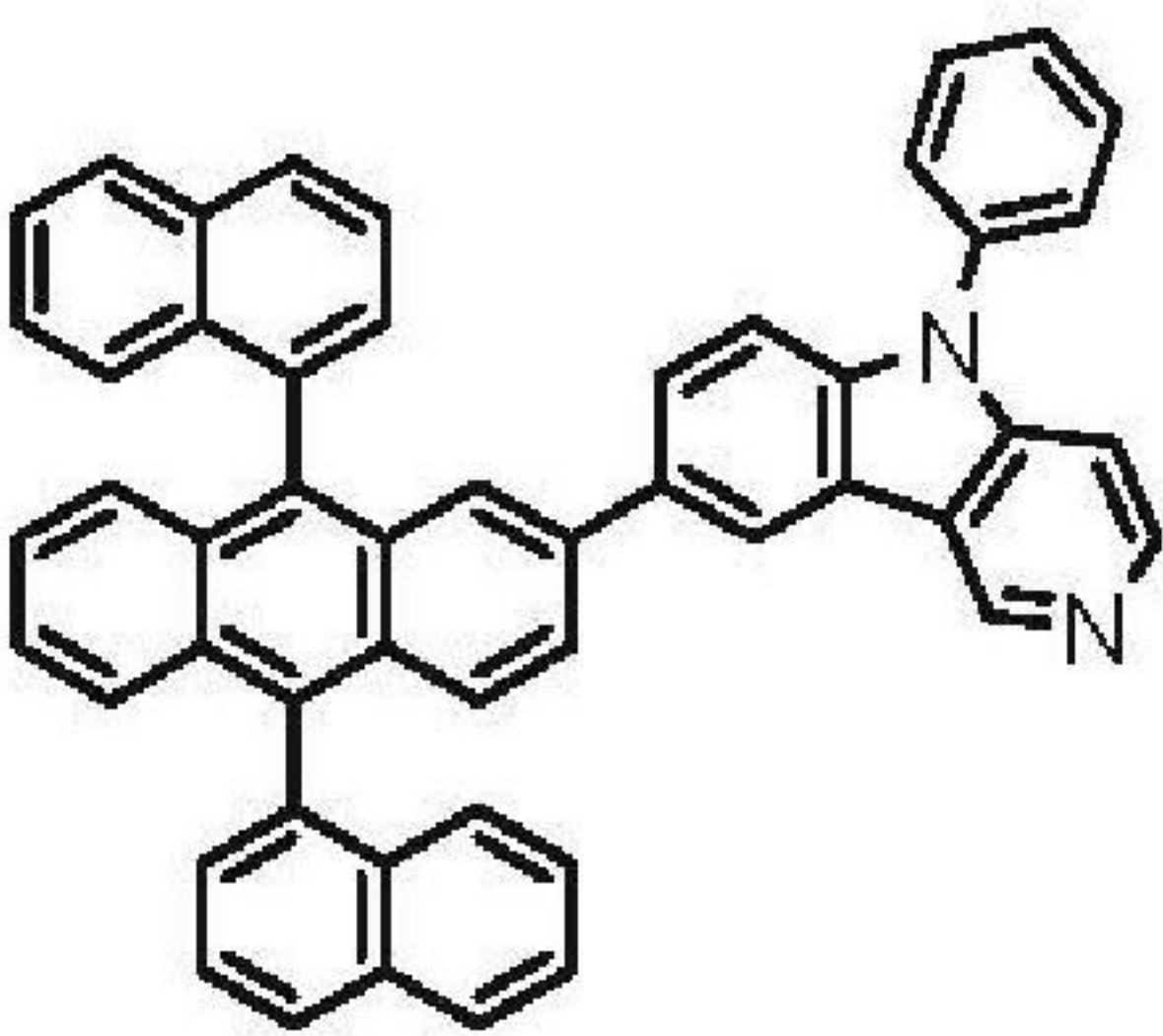


(5 a - 5) (5 a ')

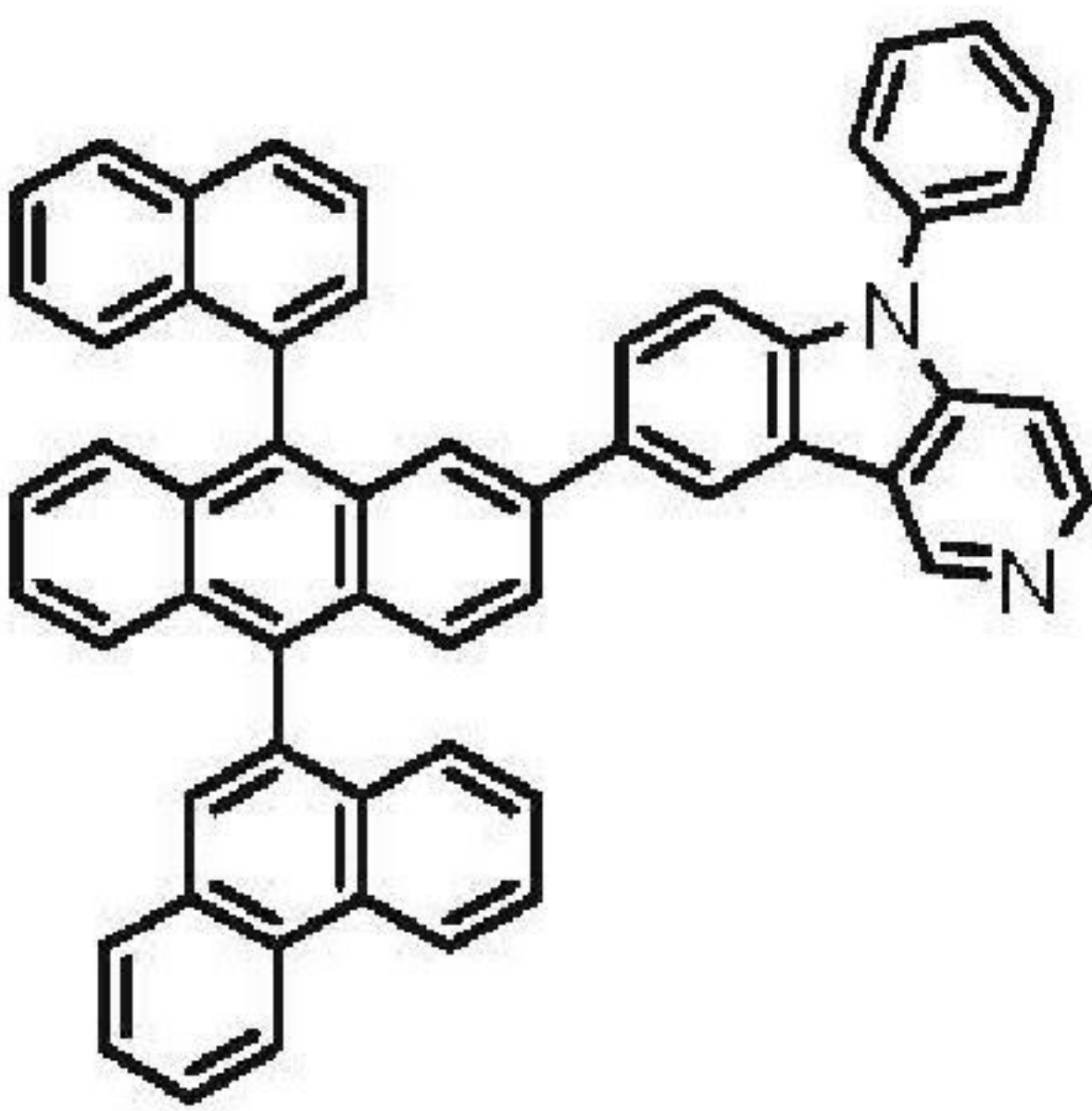


(5 a - 6) (5 a ')

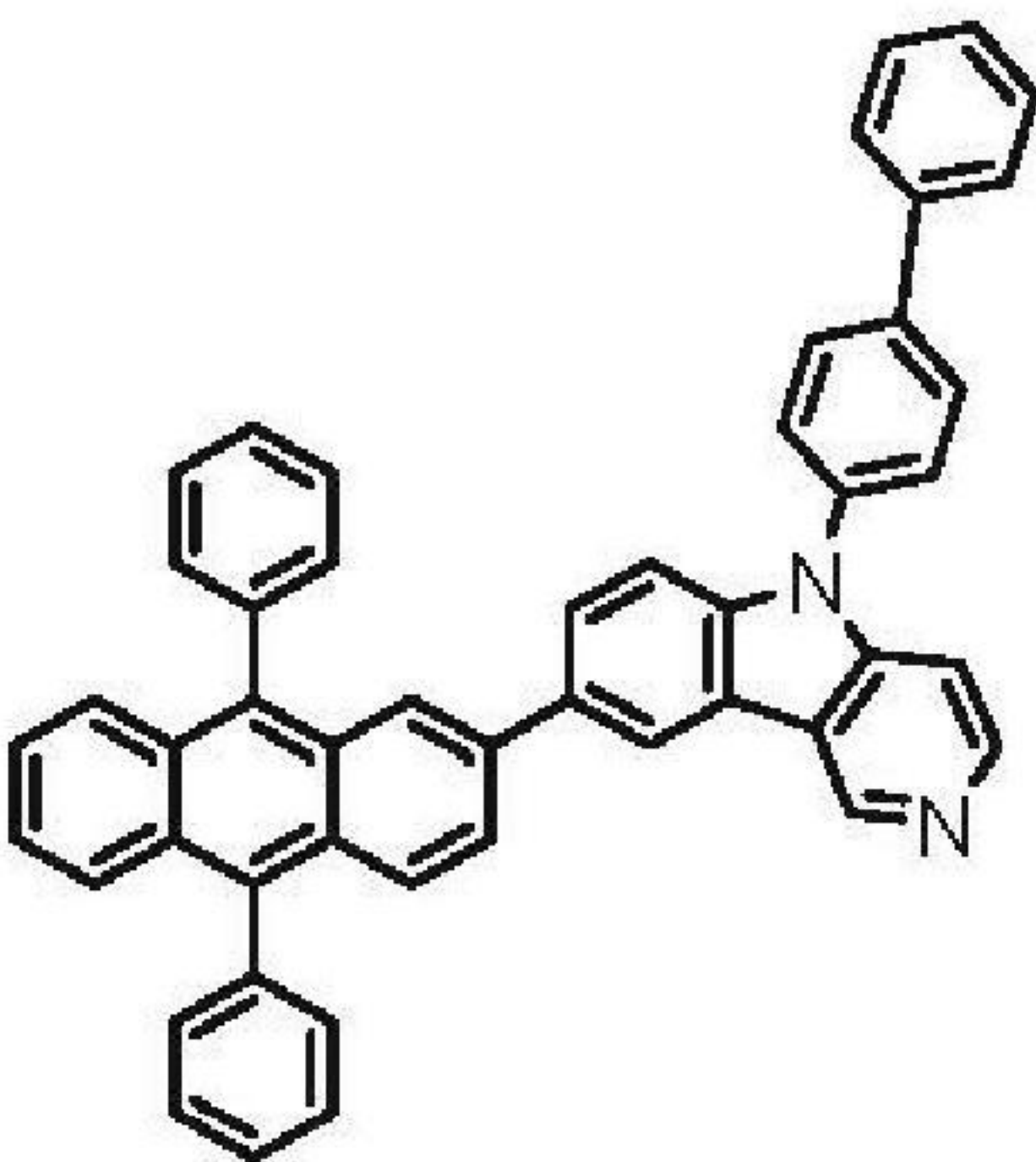
圖 30



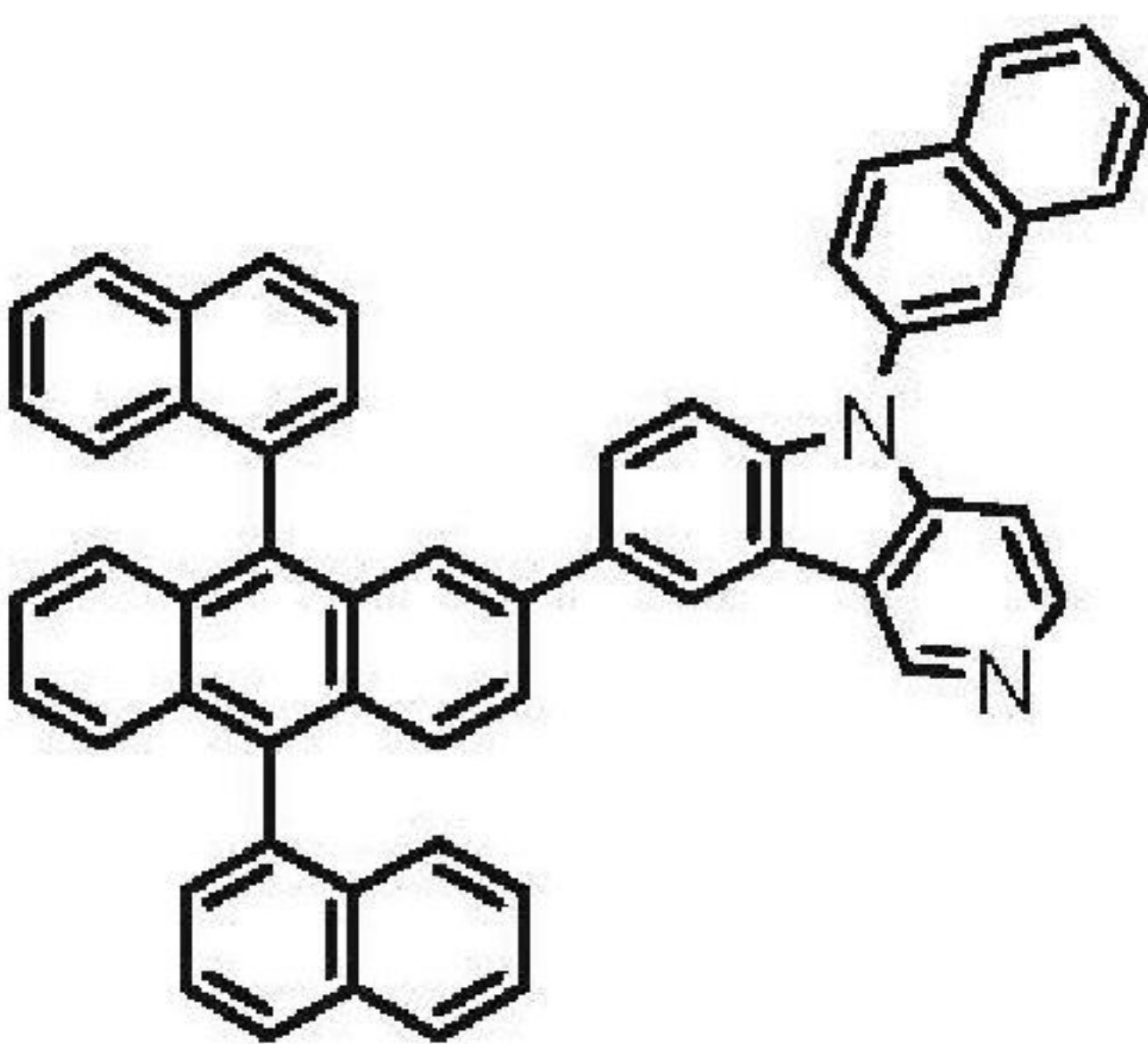
(5 a - 7) (5 a ')



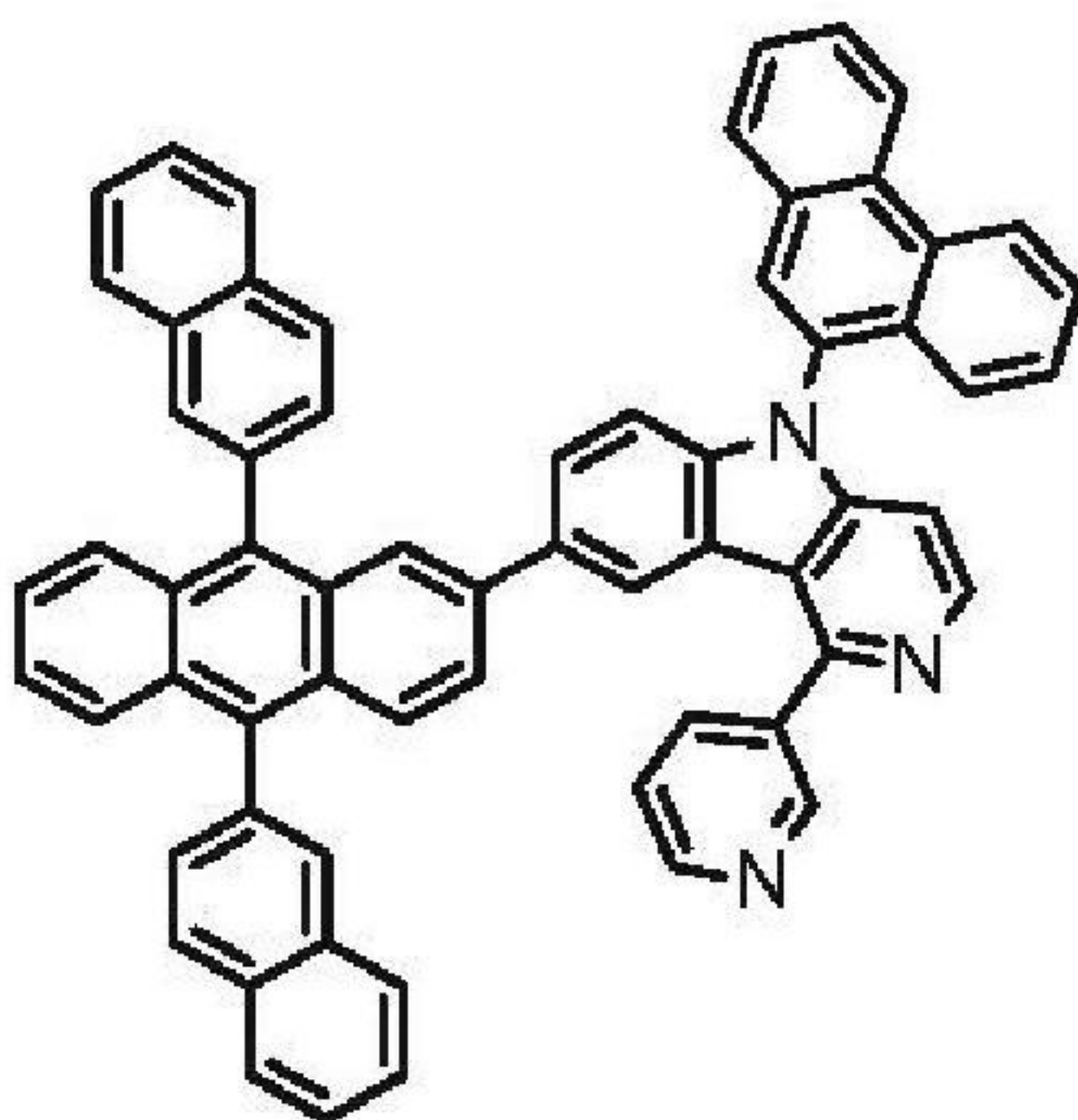
(5 a - 8) (5 a ')



(5 a - 9) (5 a ')

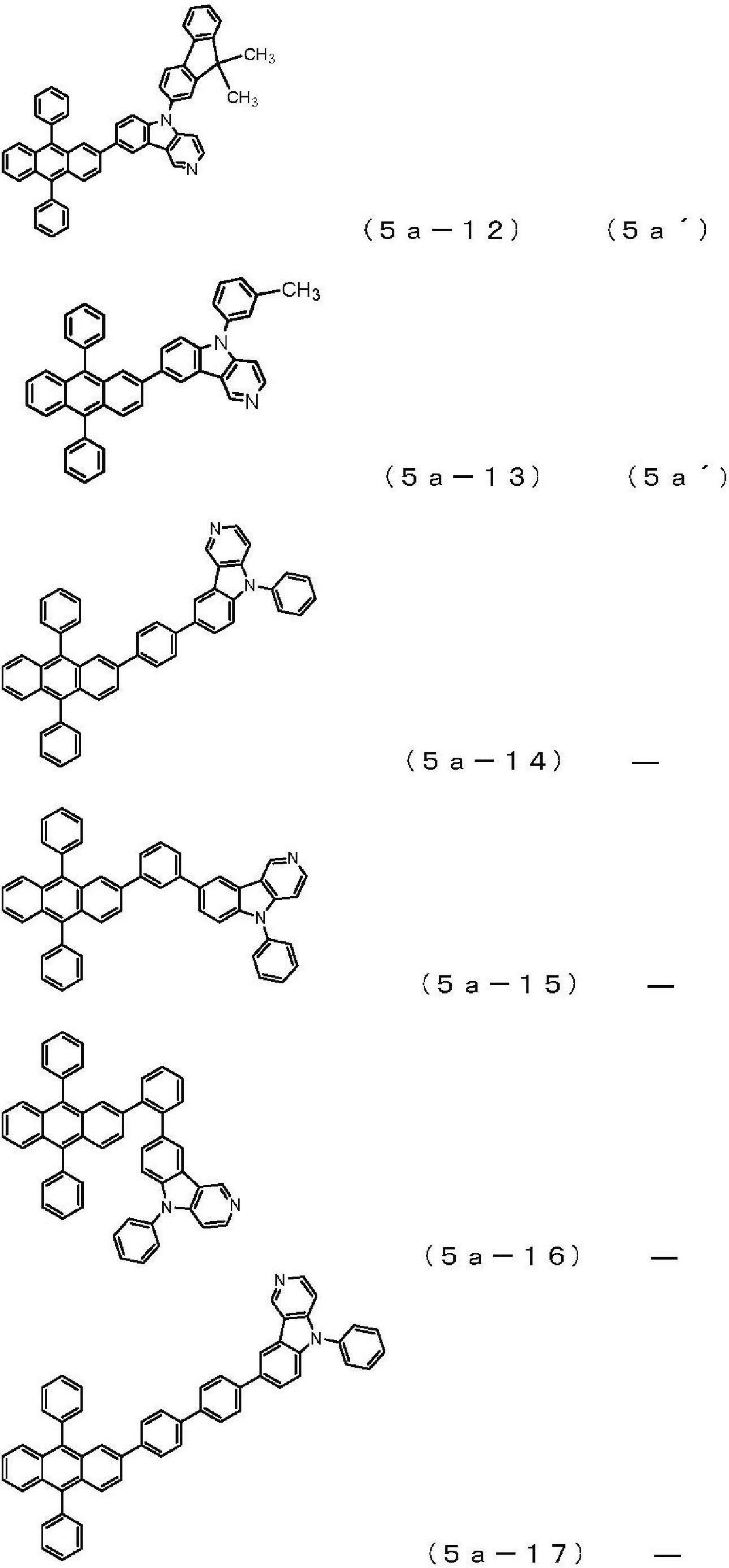


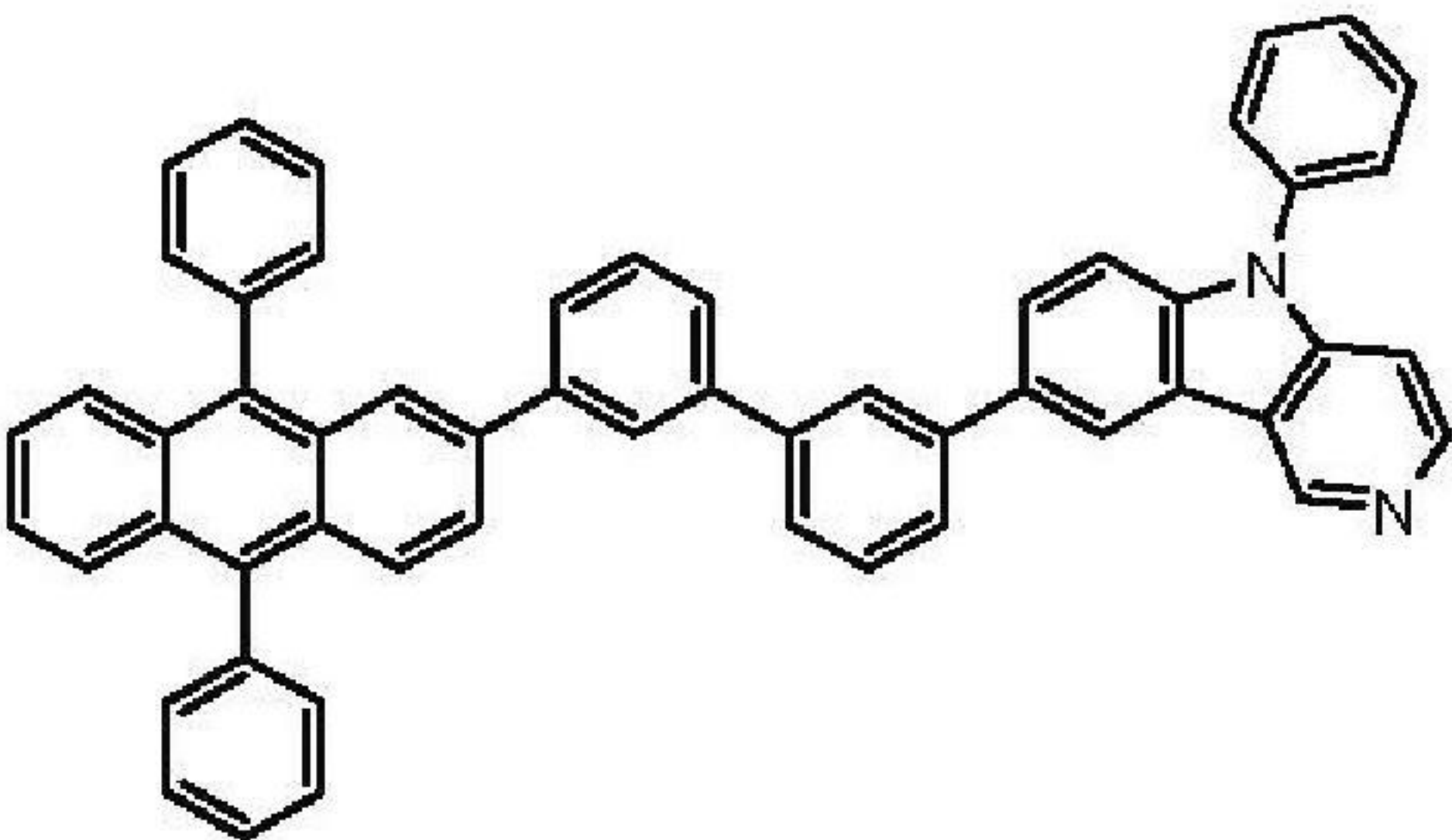
(5 a - 1 0) (5 a ')



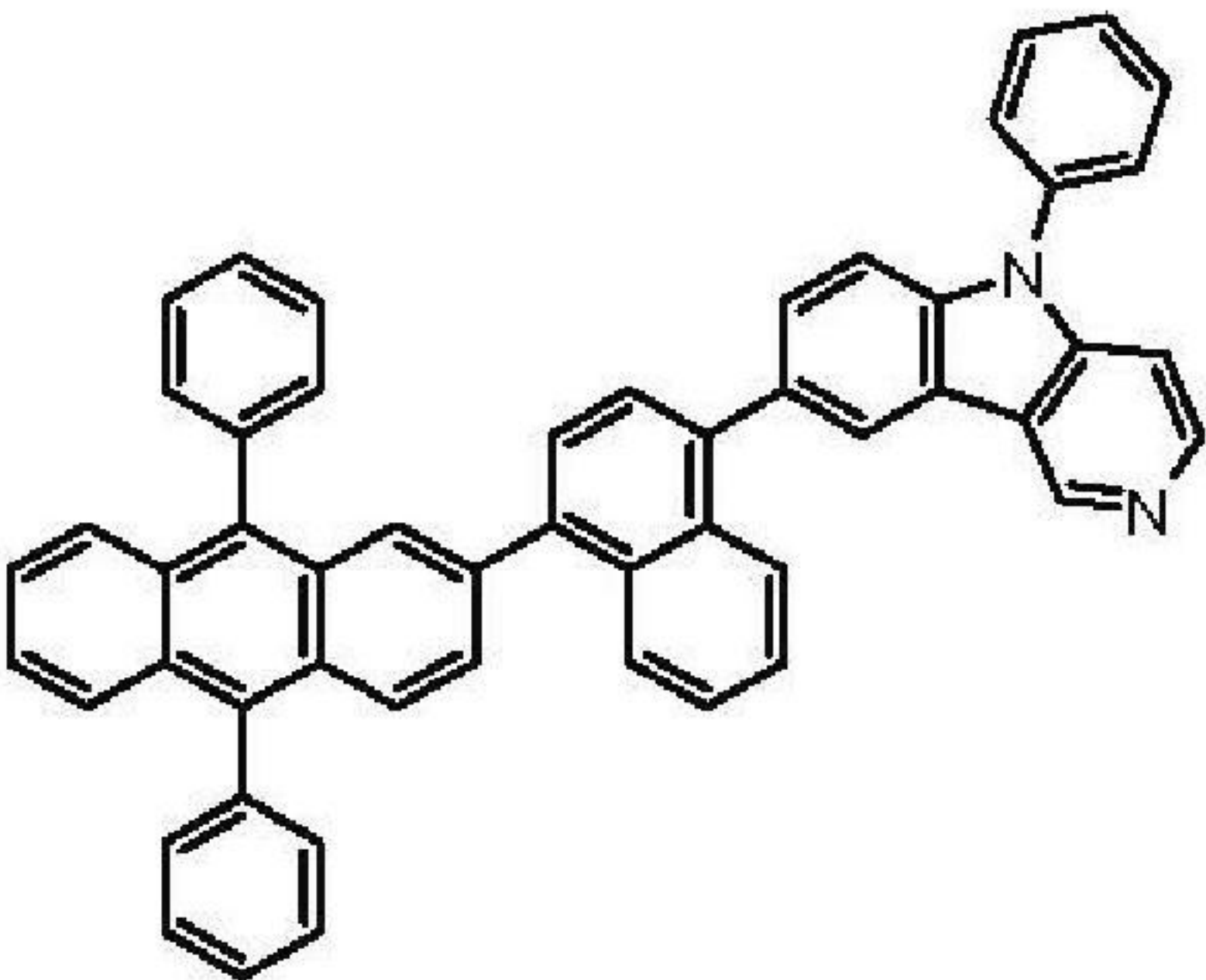
(5 a - 1 1) (5 a ')

圖 31

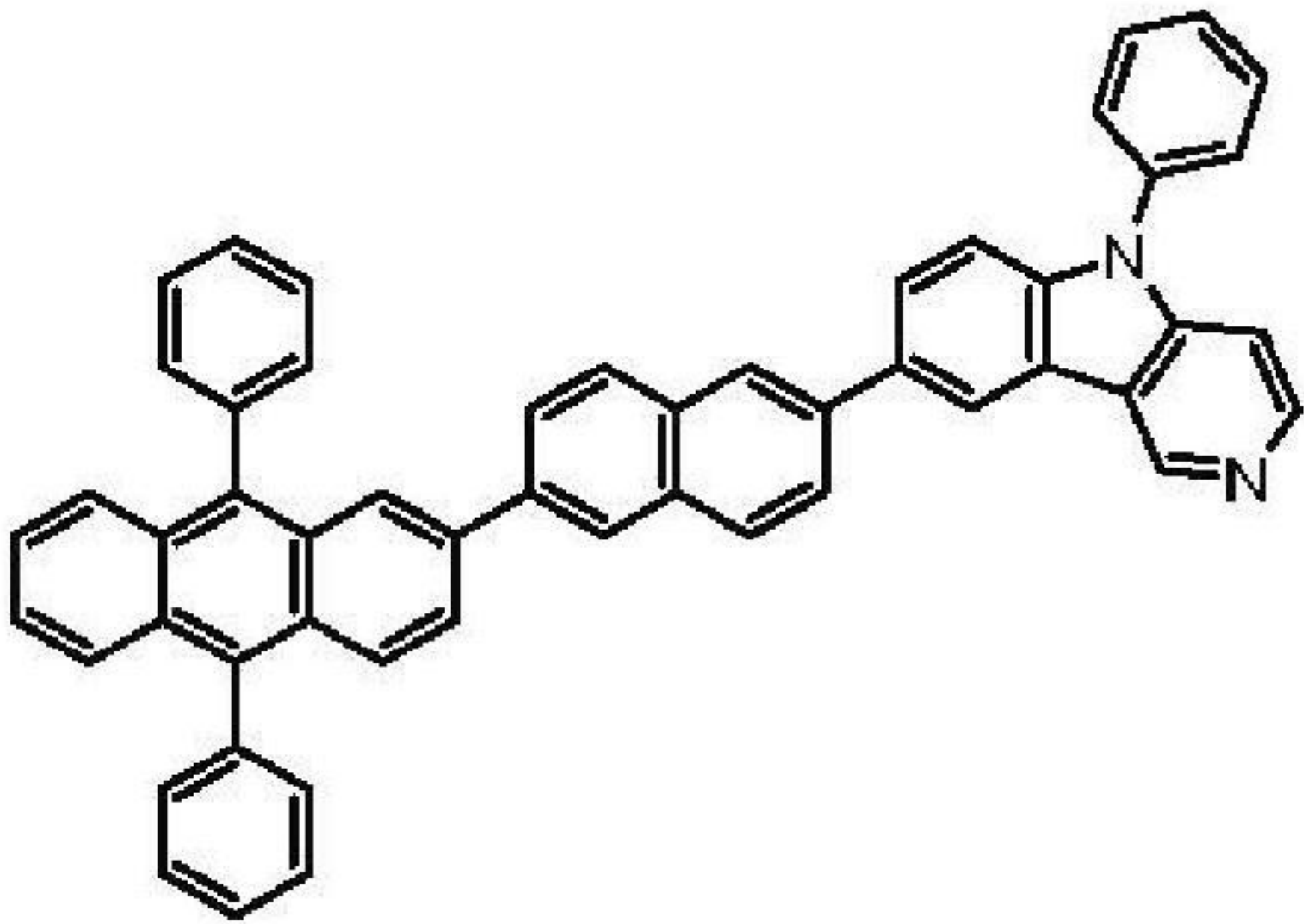




(5 a - 1 8) —

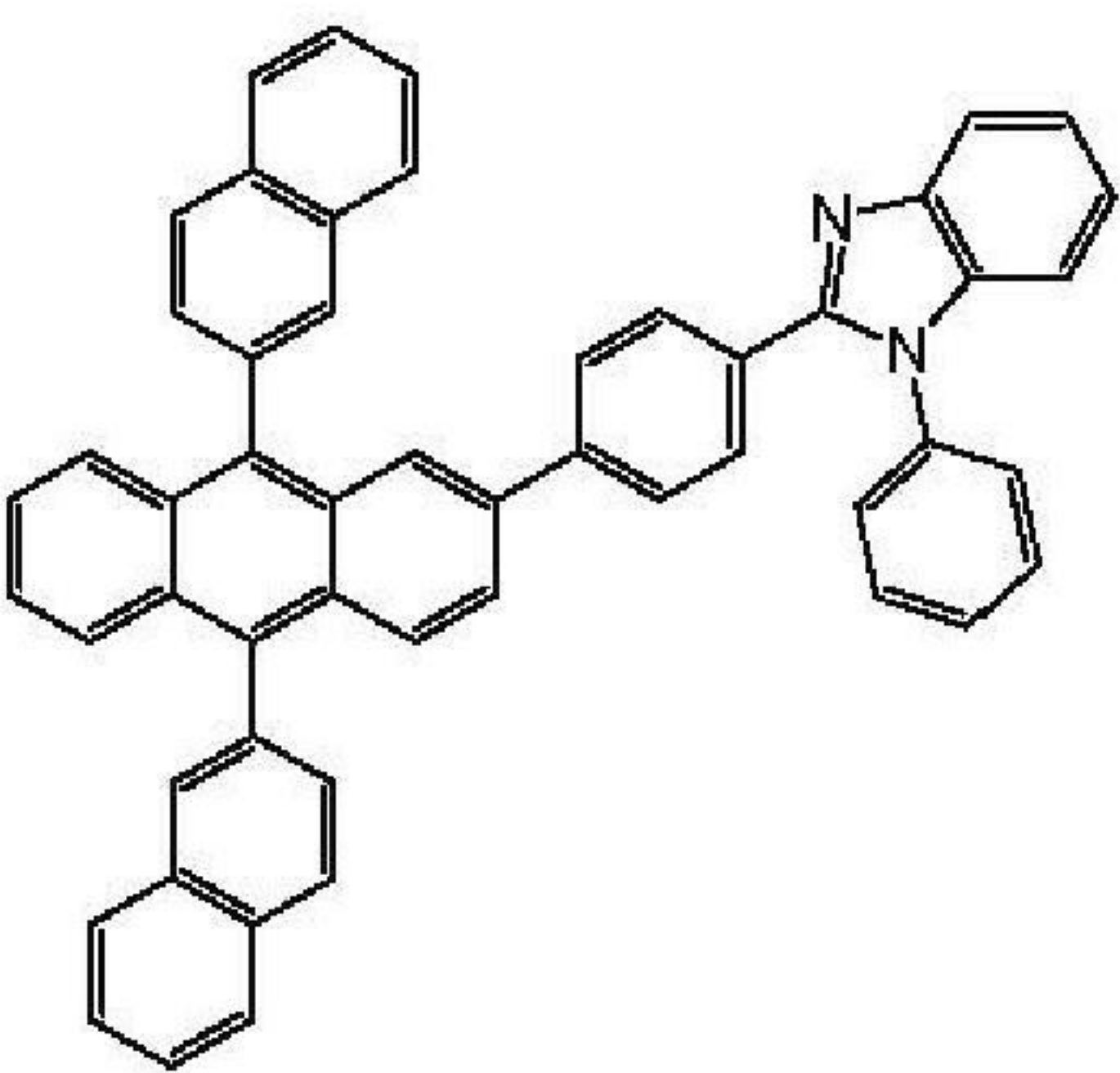


(5 a - 1 9) —

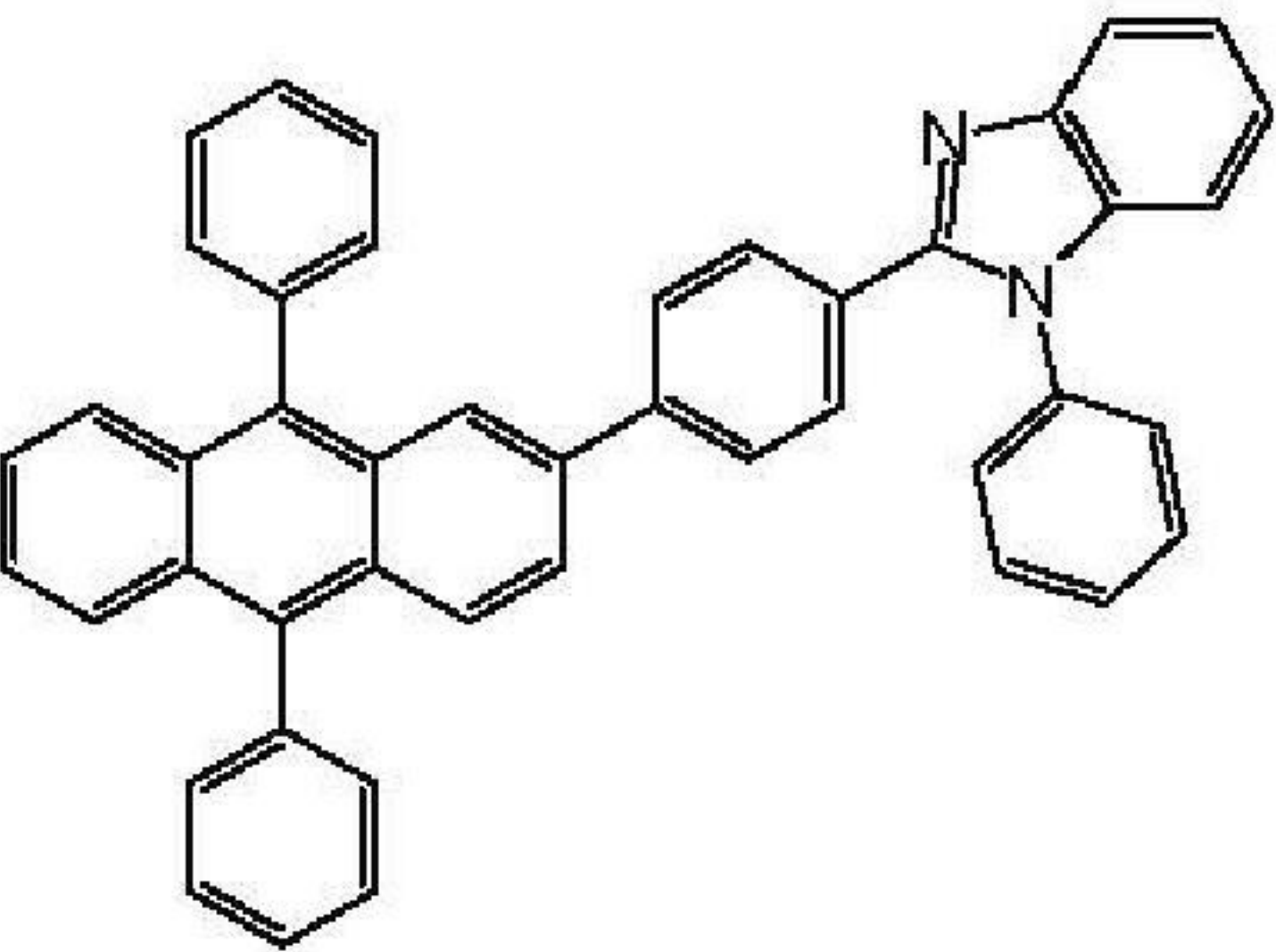


(5 a - 2 0) —

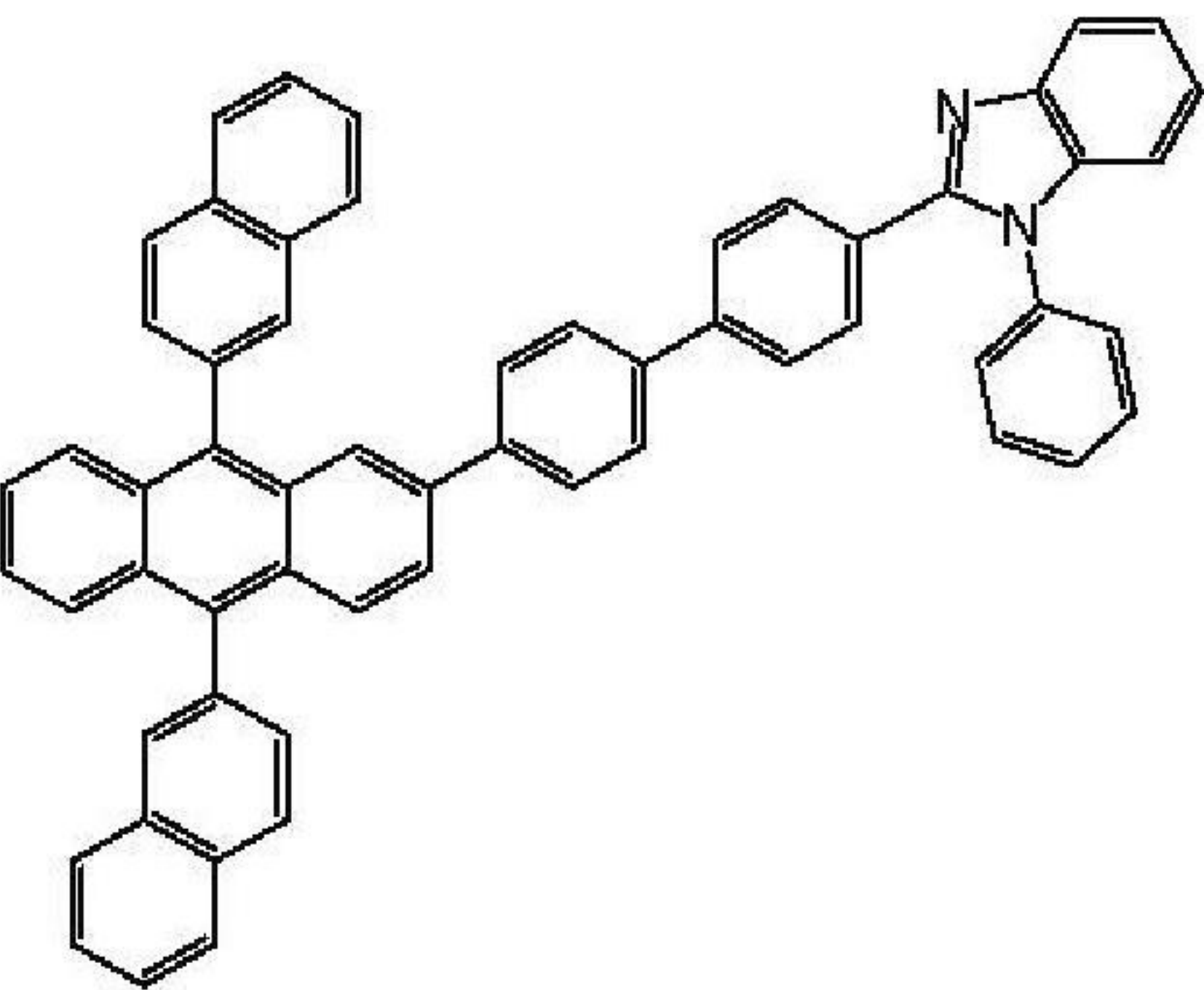
圖 32



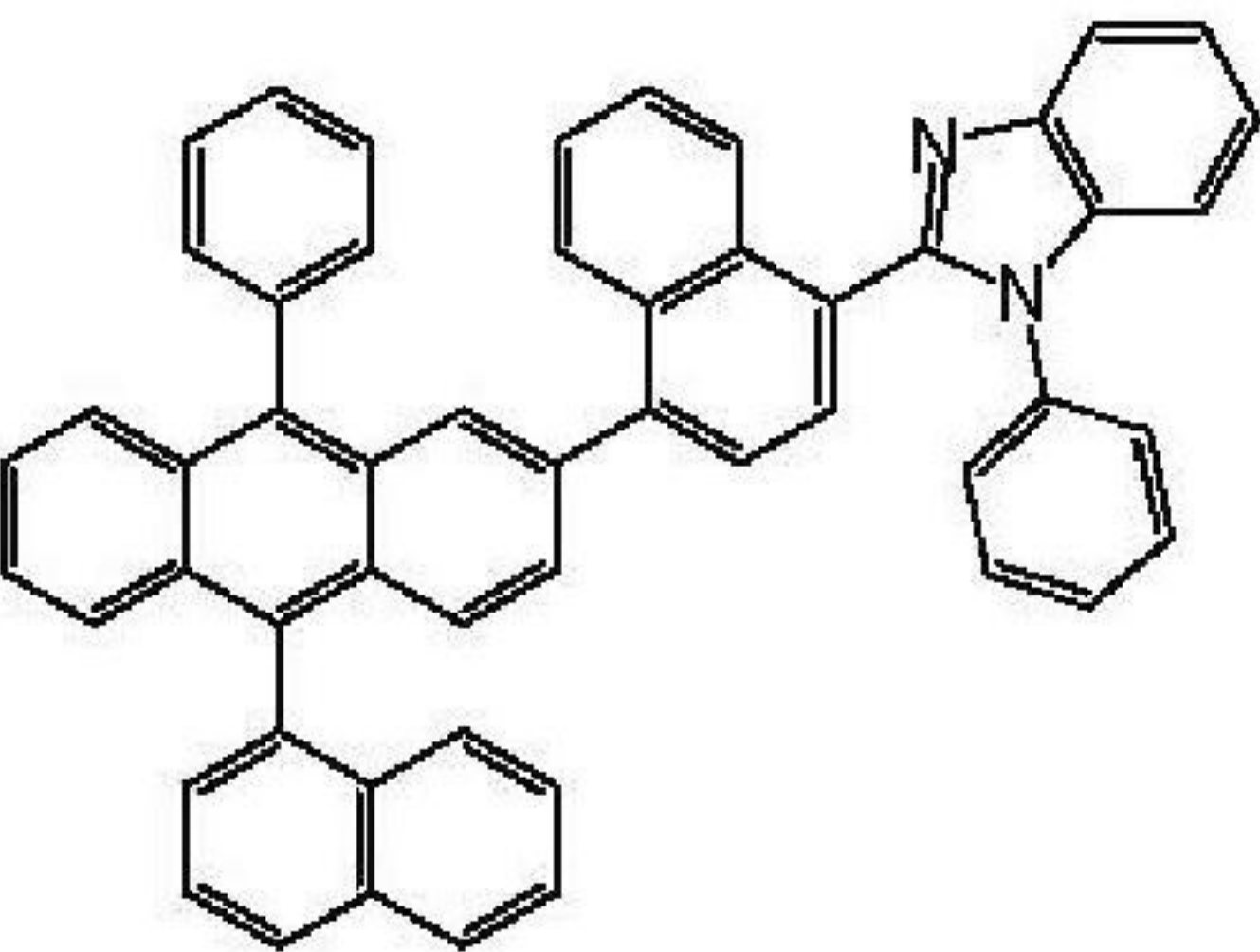
(5 b - 1)



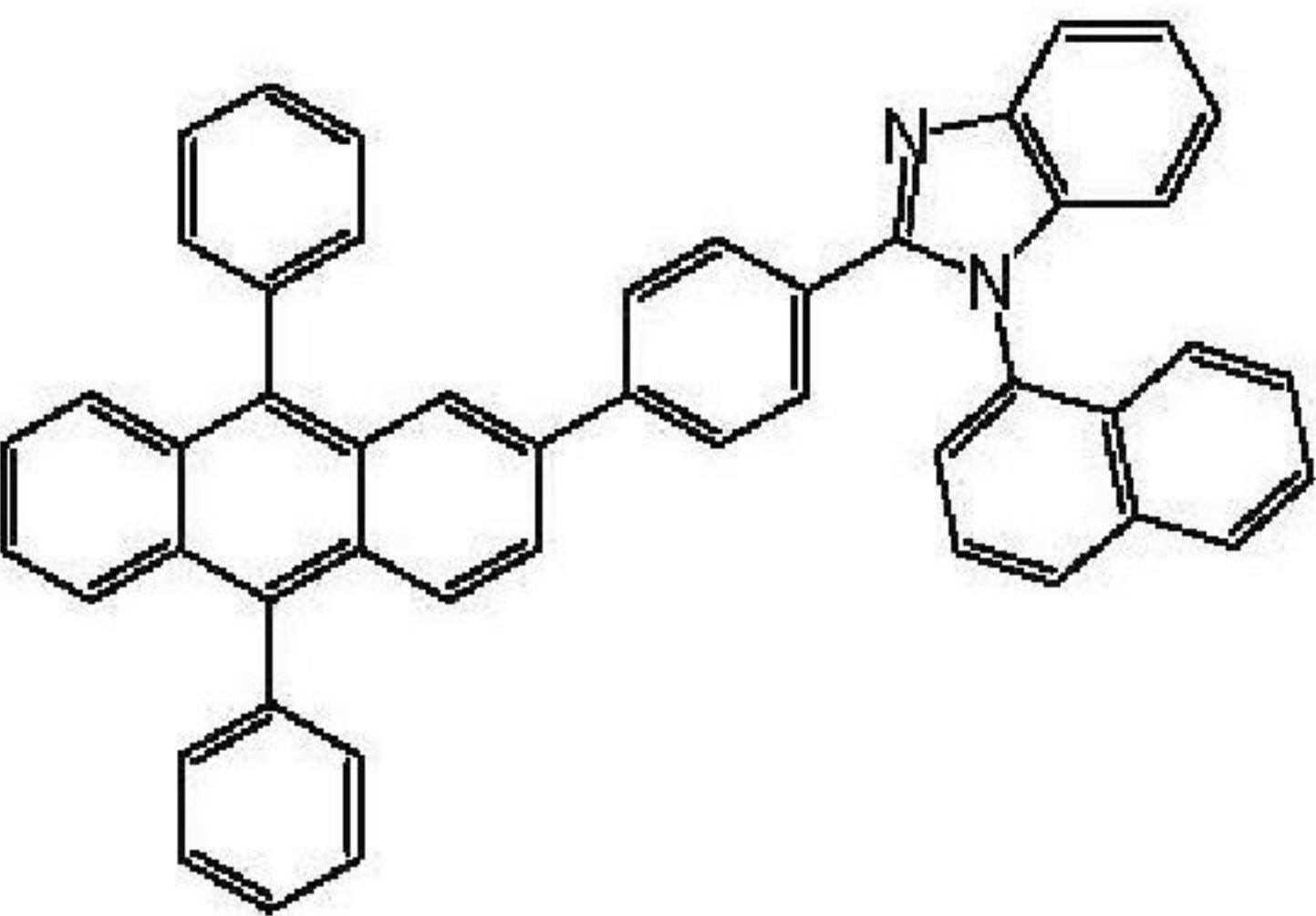
(5 b - 2)



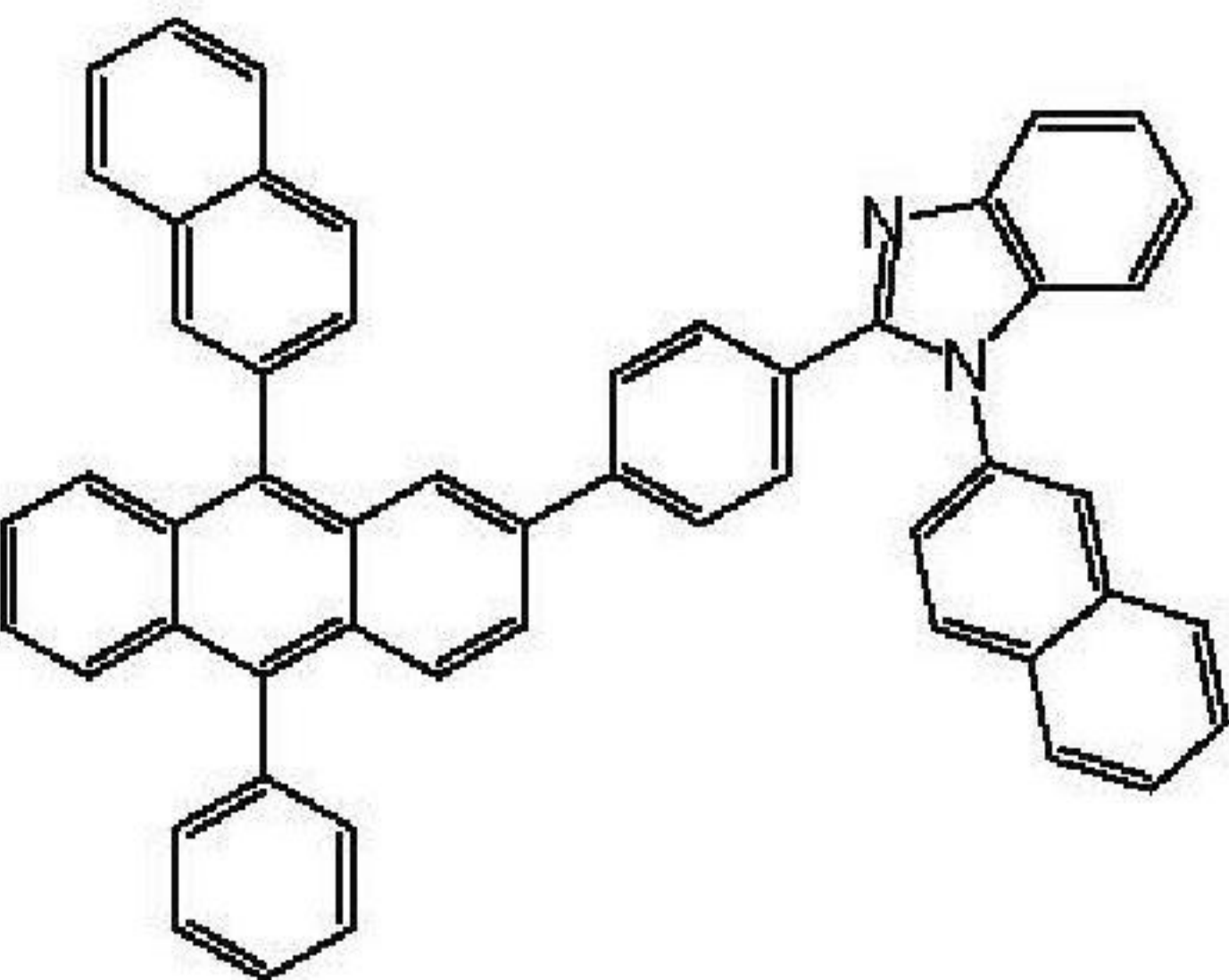
(5 b - 3)



(5 b - 4)

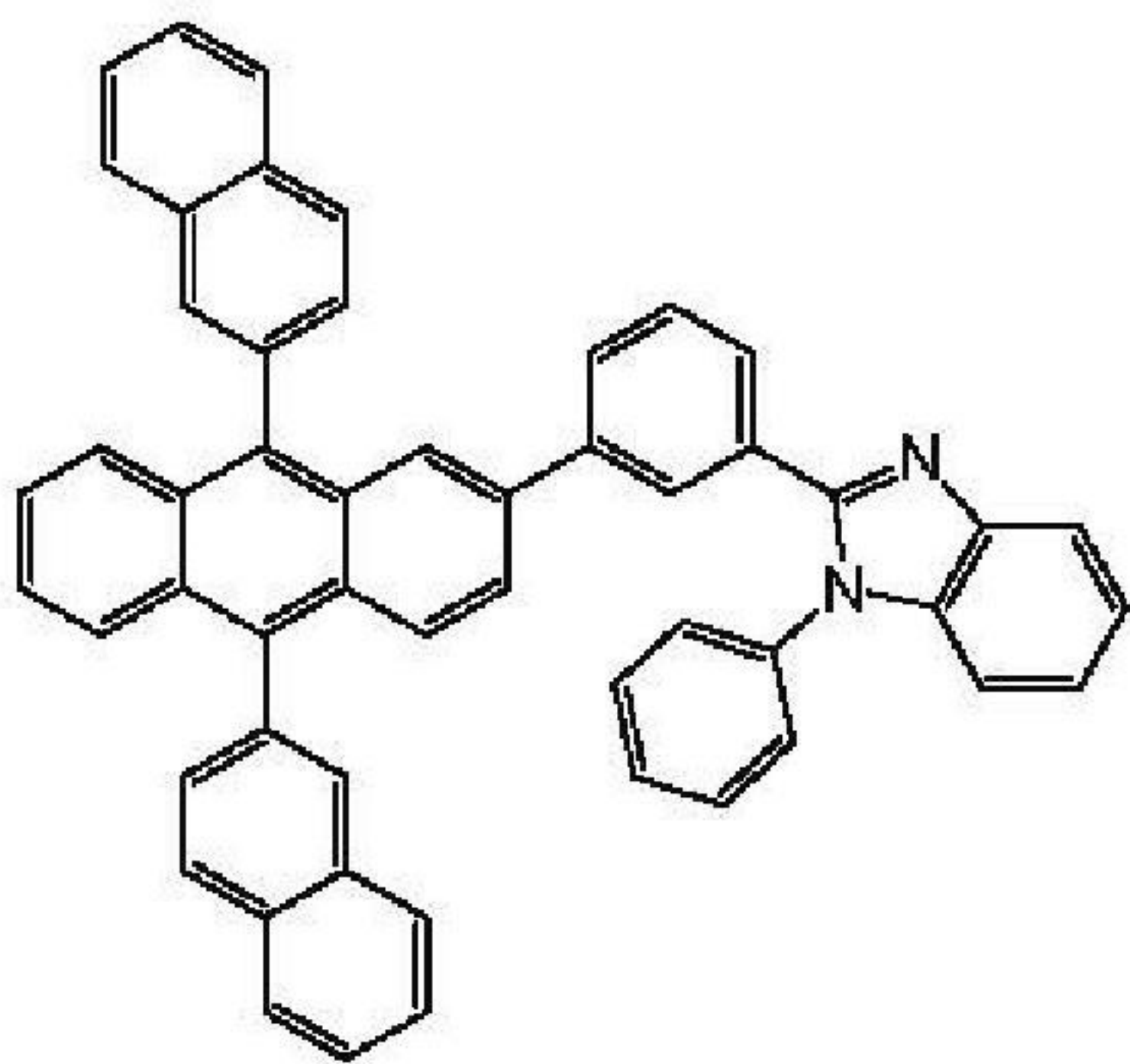


(5 b - 5)

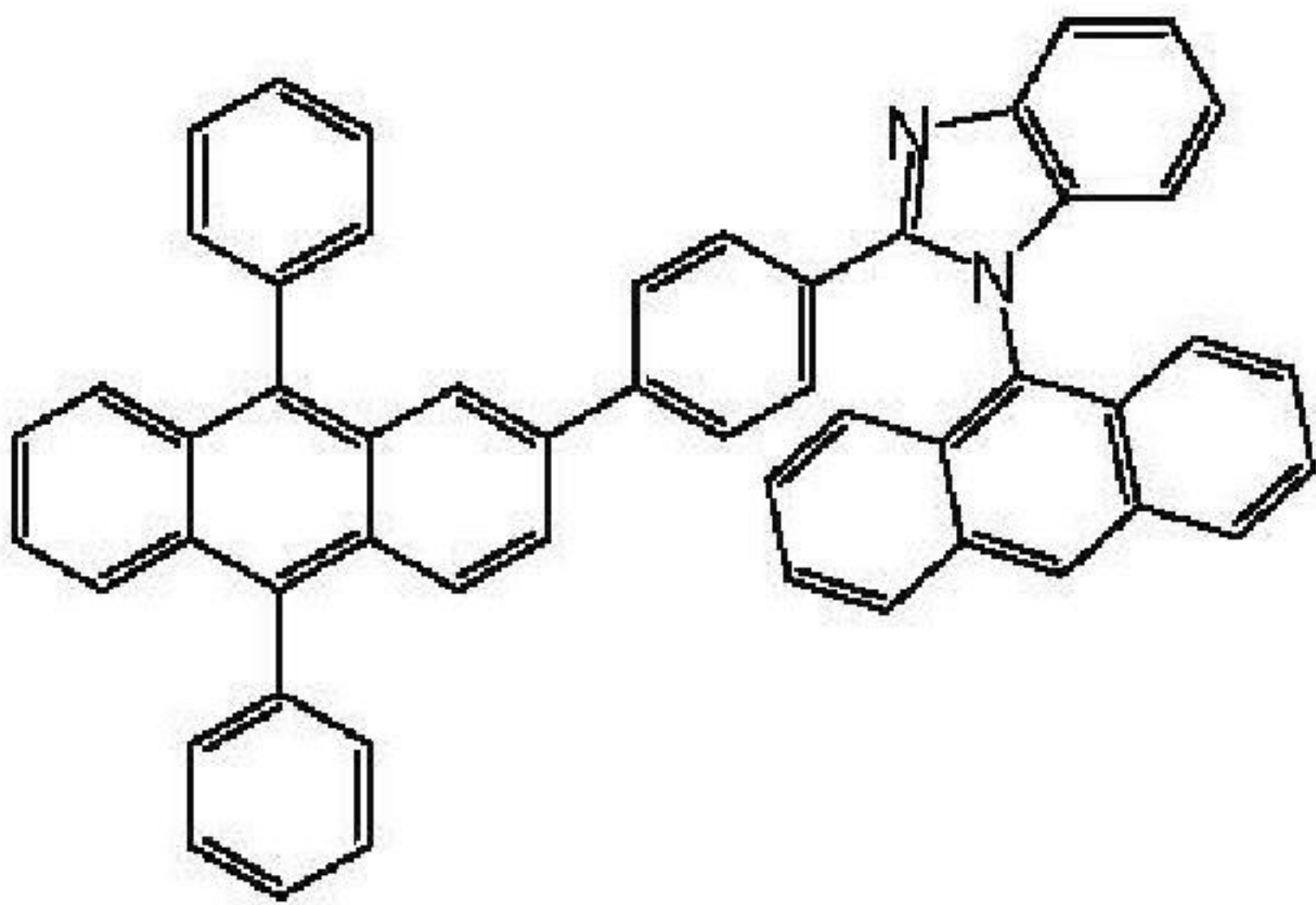


(5 b - 6)

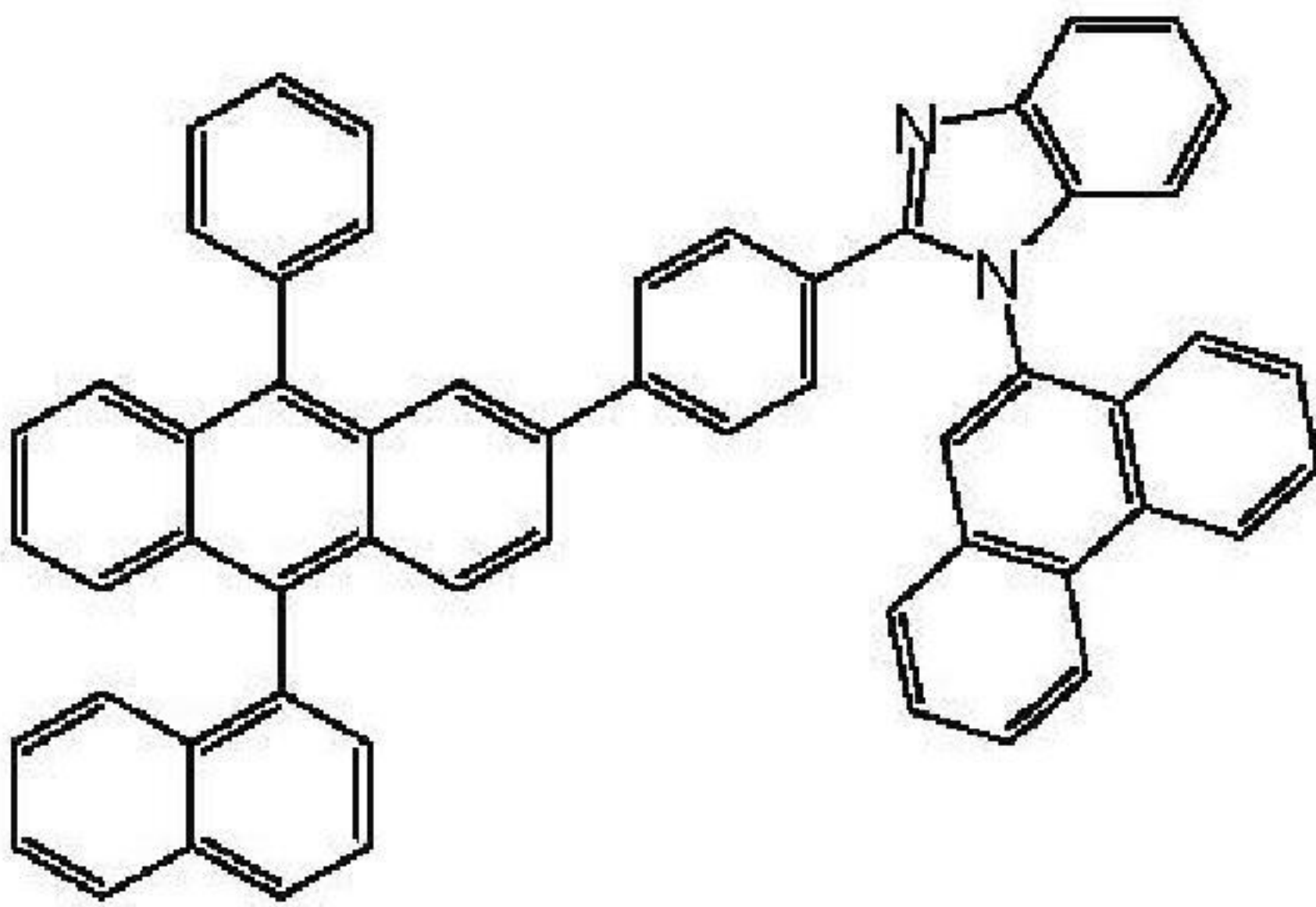
圖 33



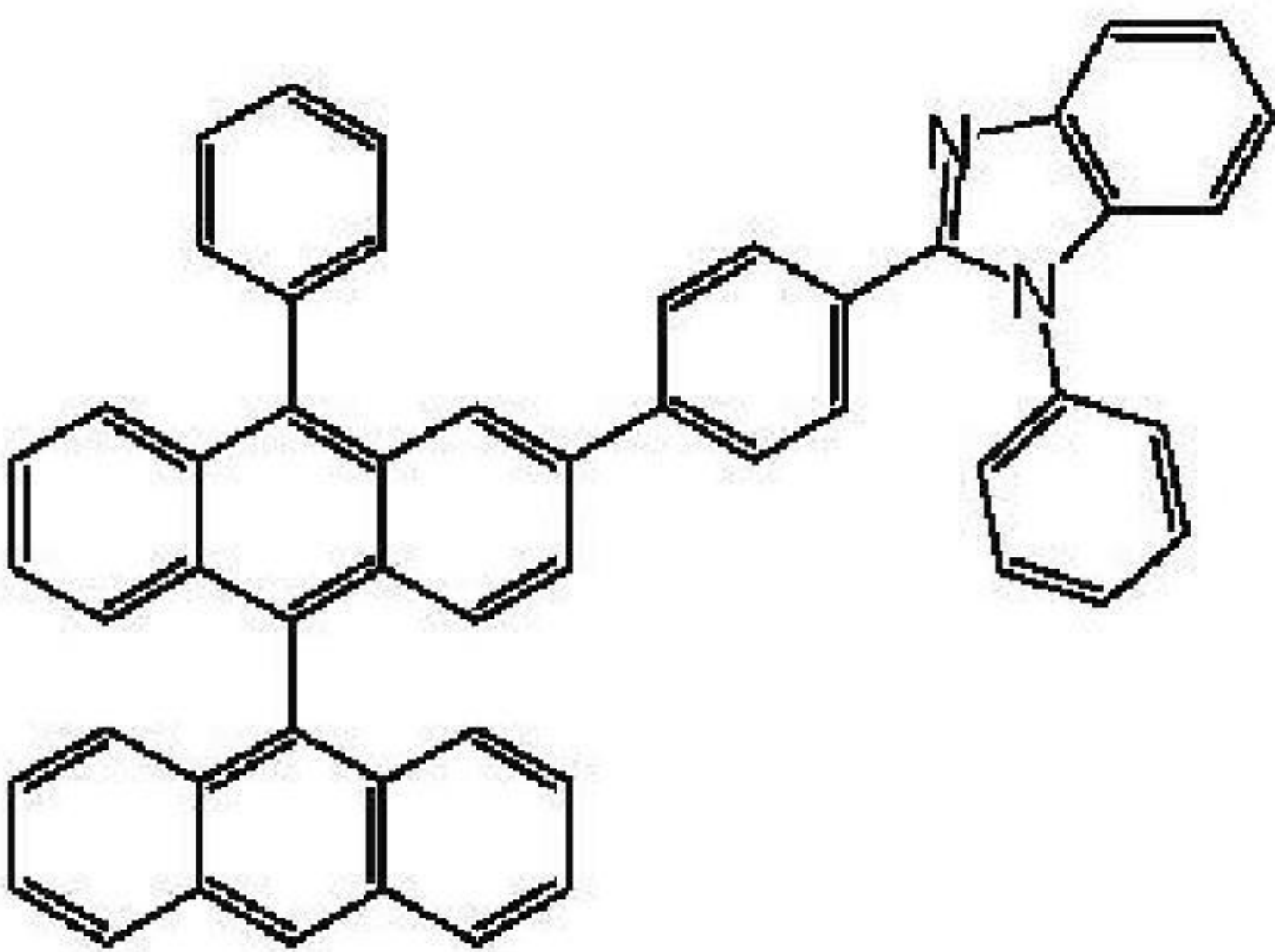
(5 b - 7)



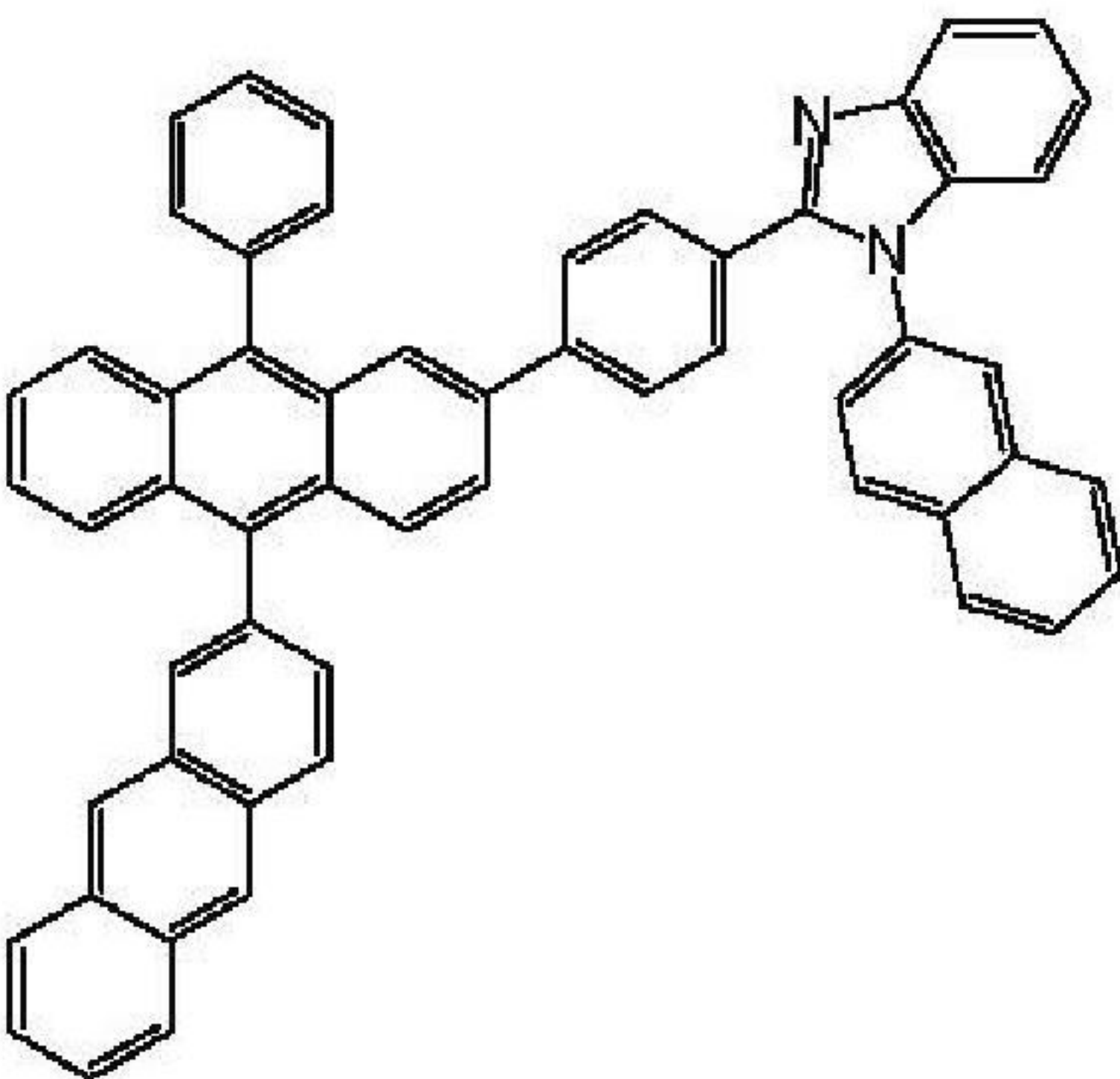
(5 b - 8)



(5 b - 9)

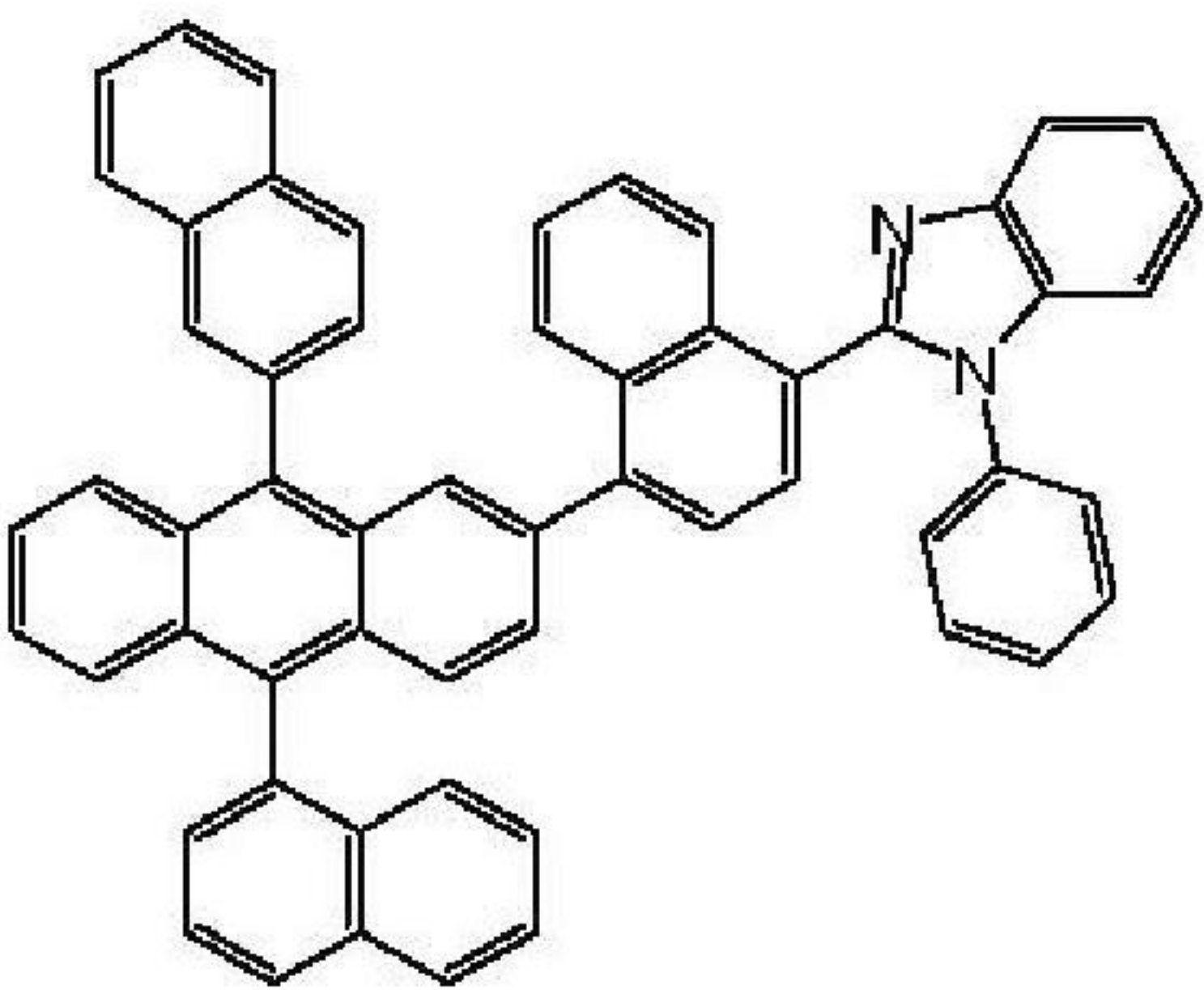


(5 b - 1 0)

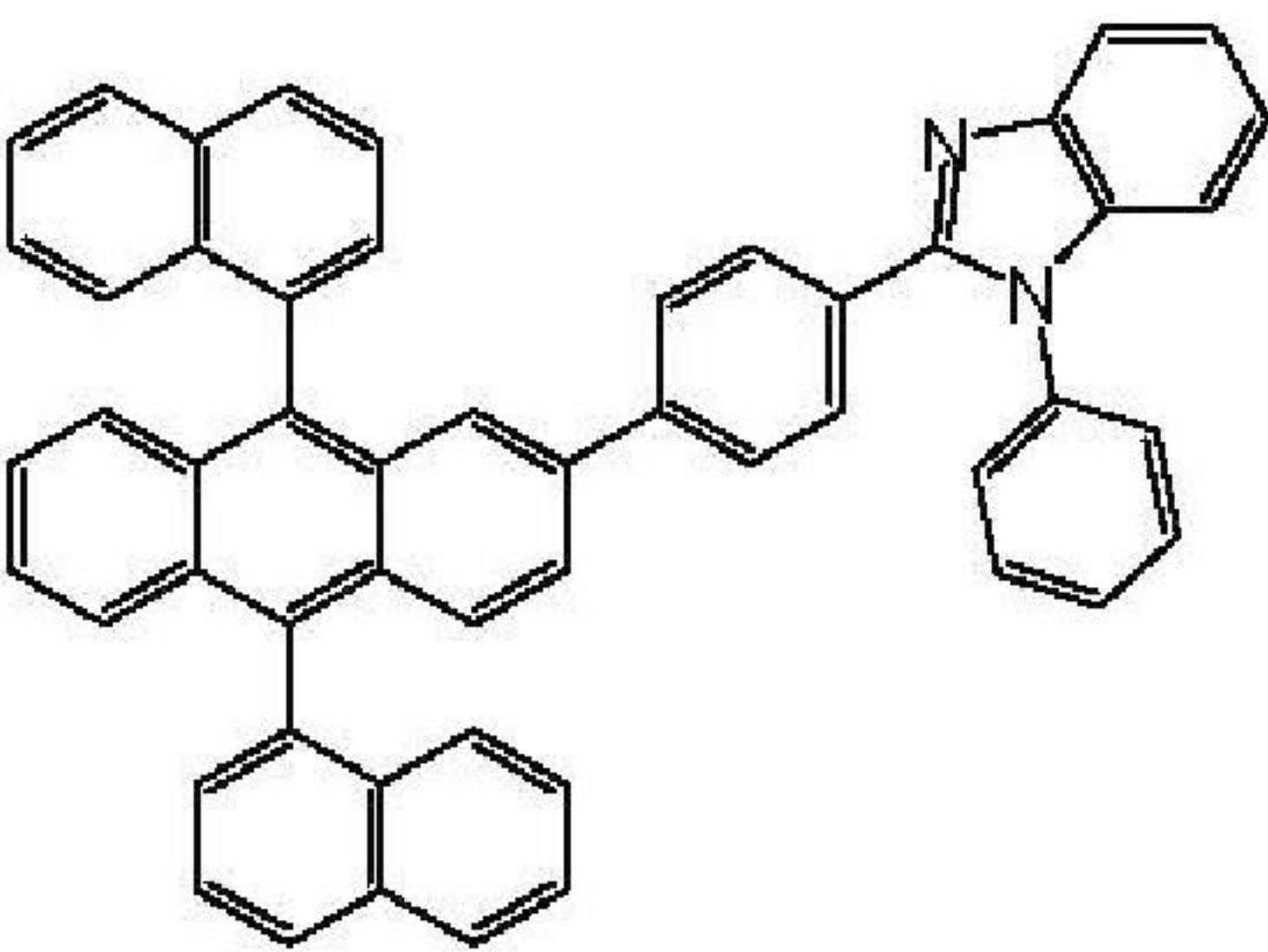


(5 b - 1 1)

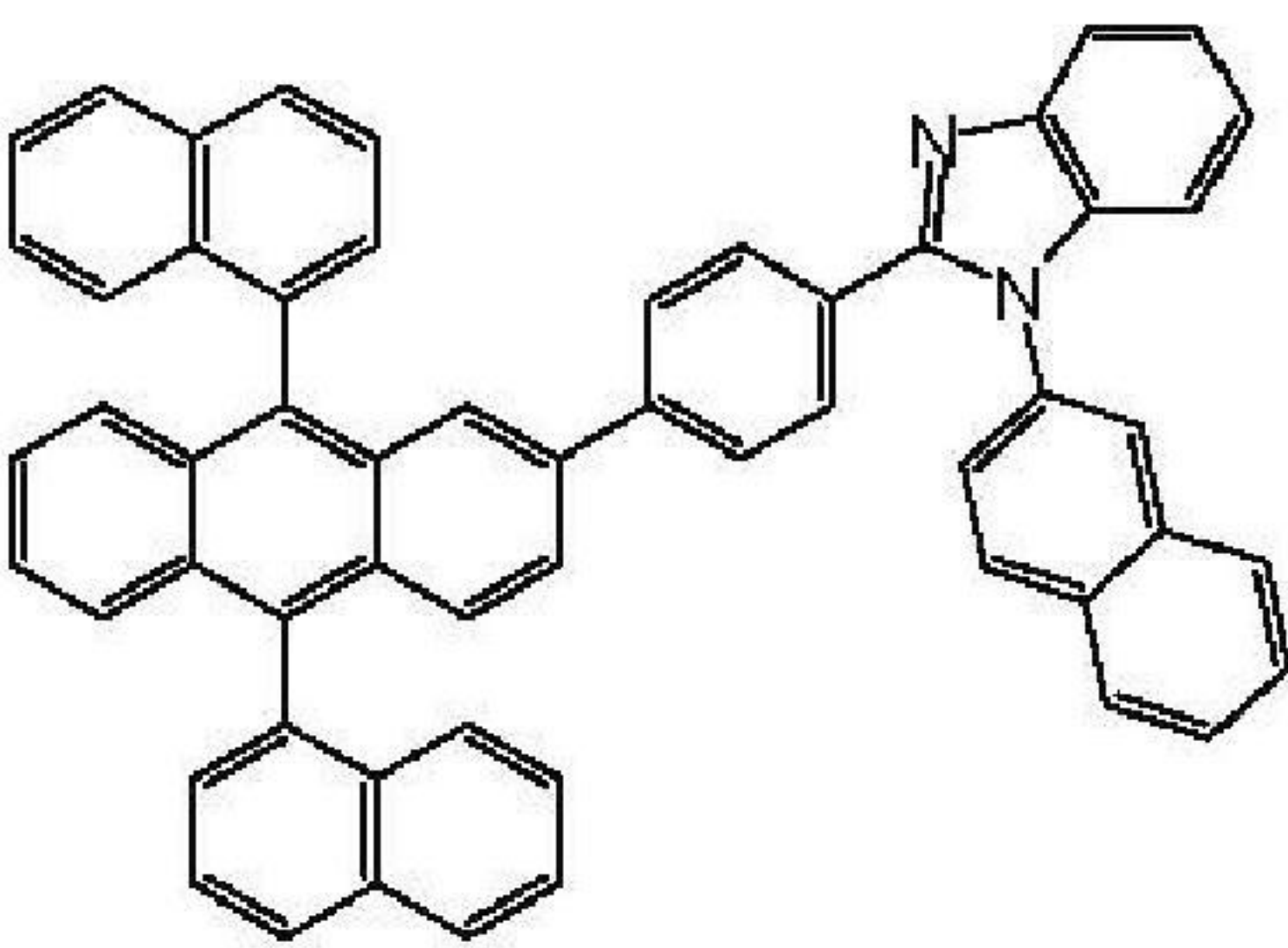
圖 34



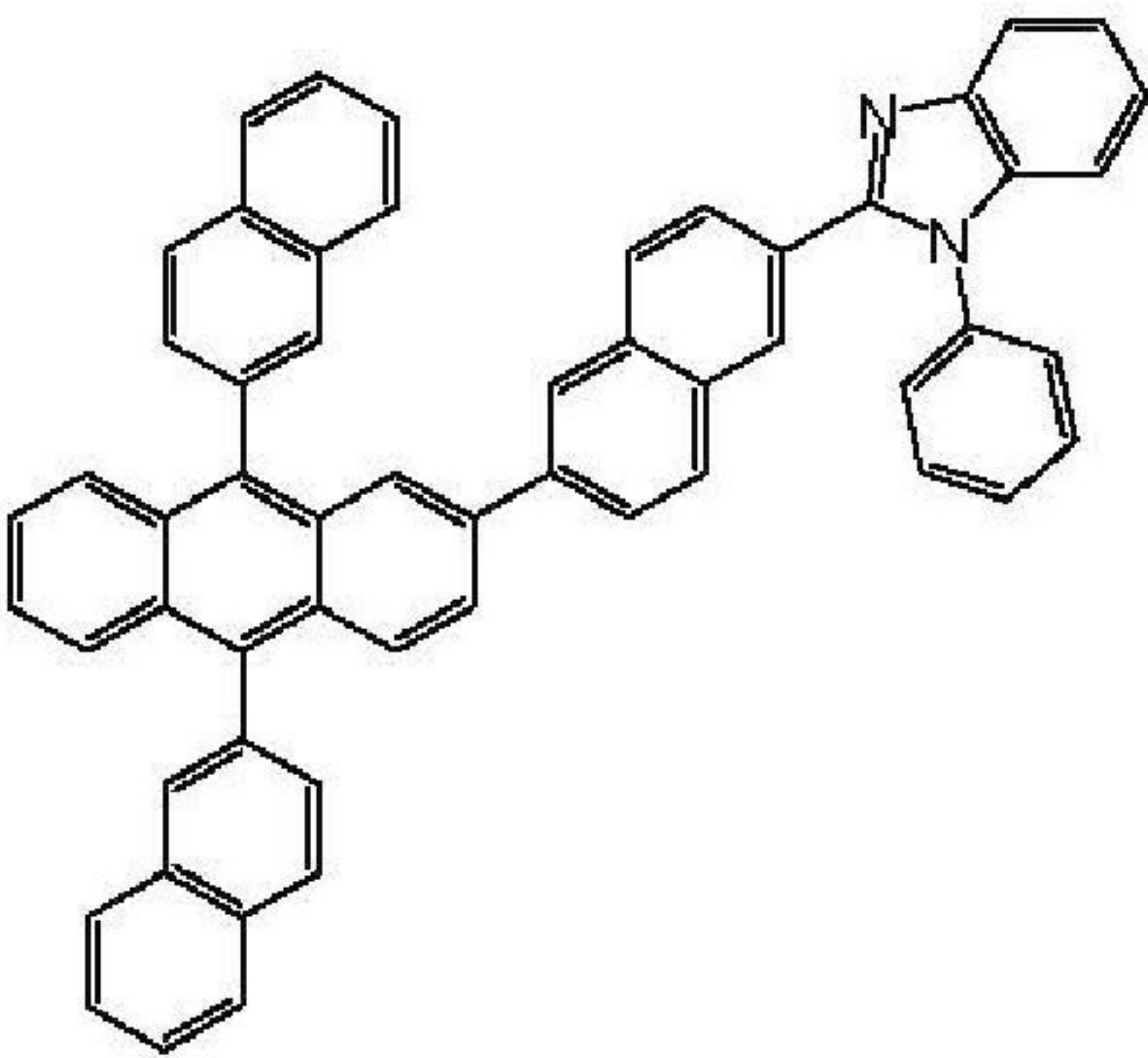
(5 b - 1 2)



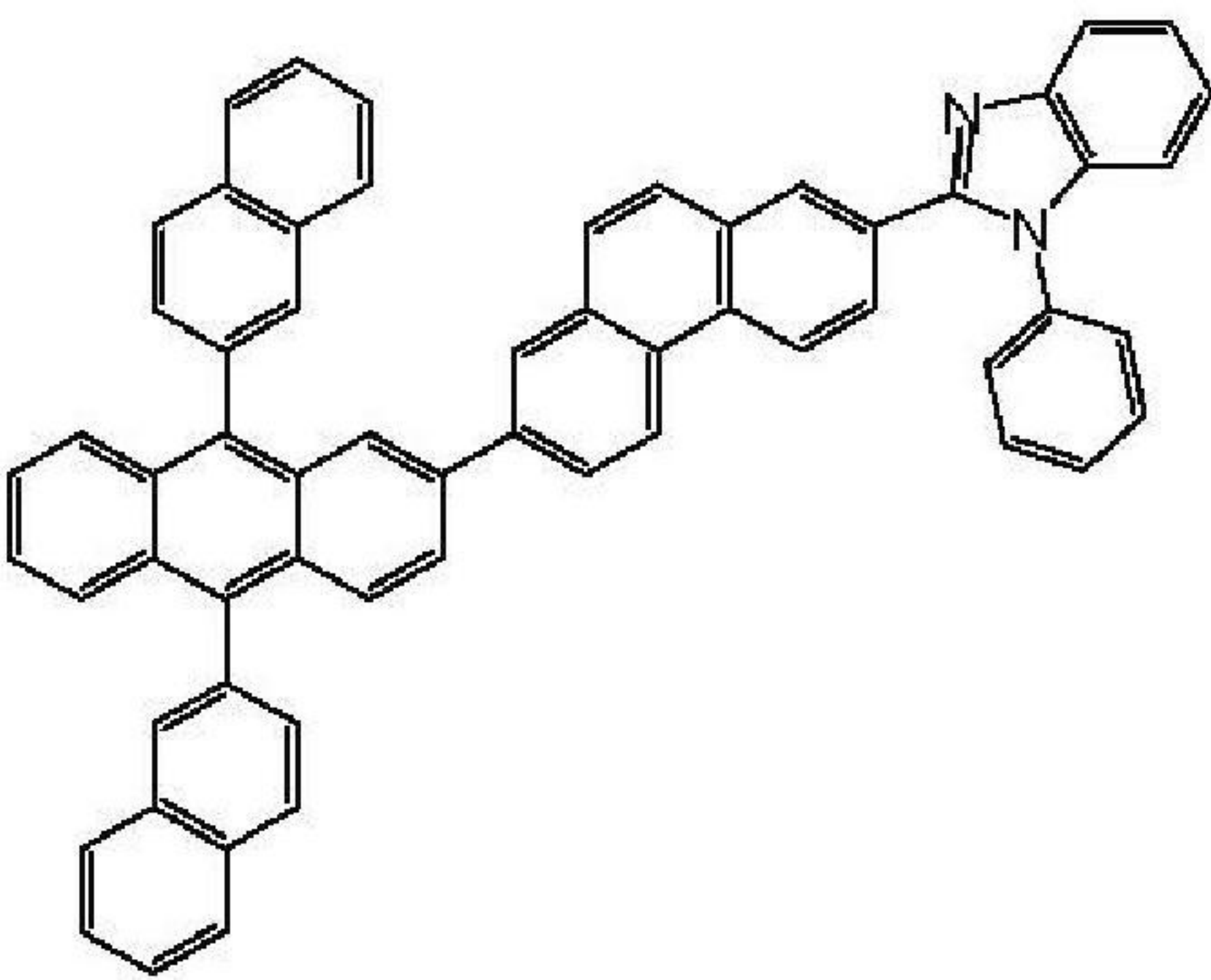
(5 b - 1 3)



(5 b - 1 4)

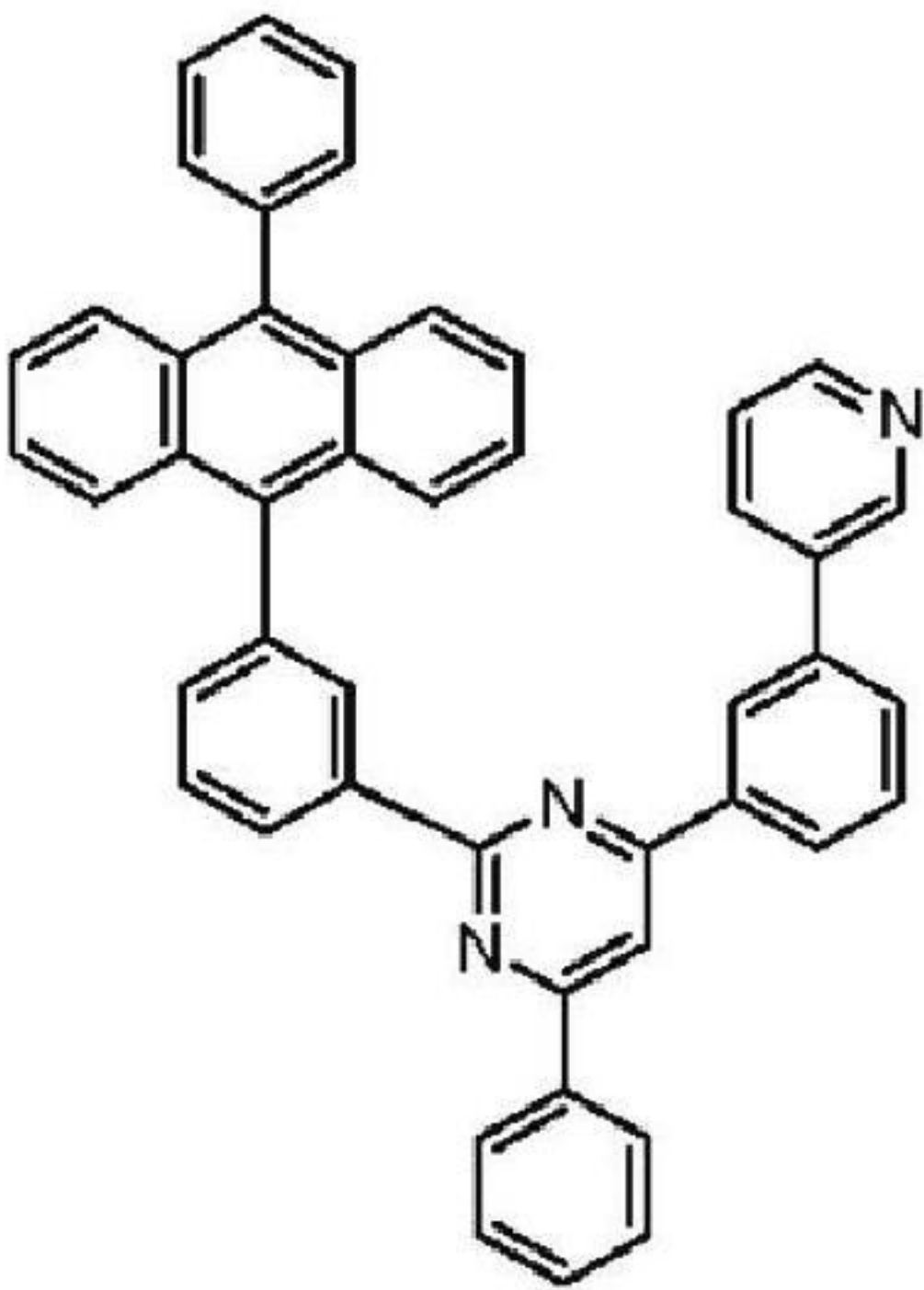


(5 b - 1 5)

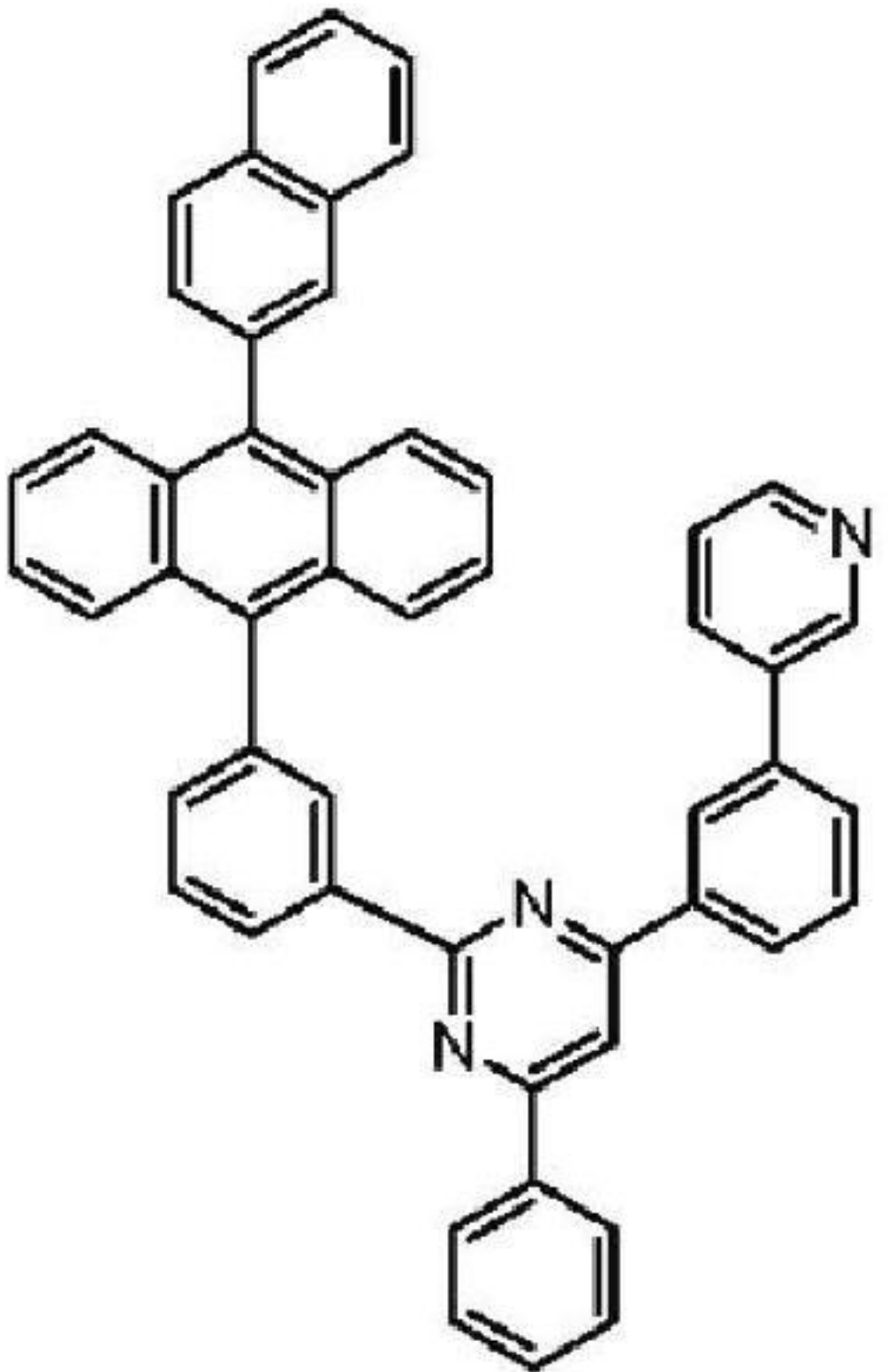


(5 b - 1 6)

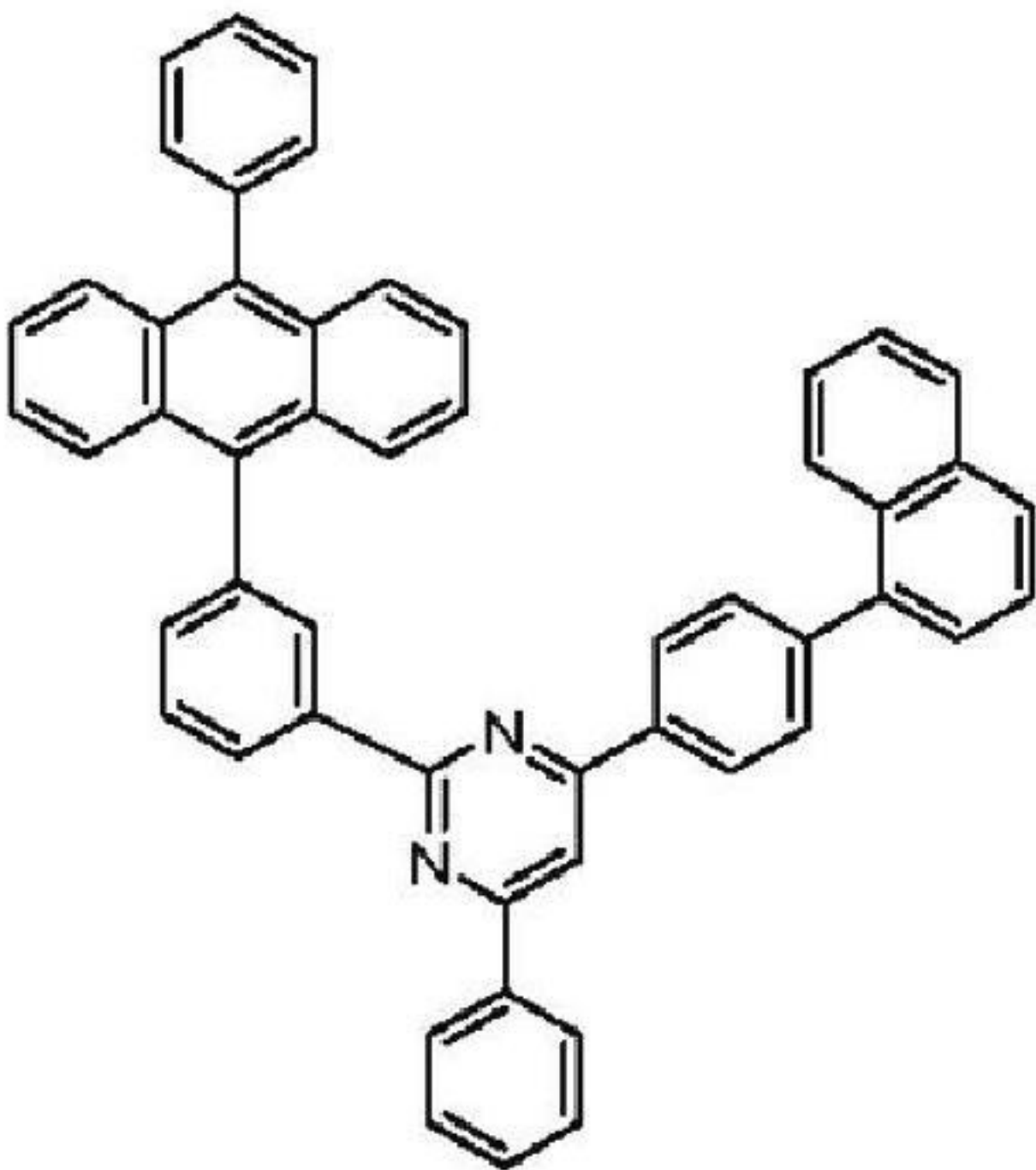
圖 35



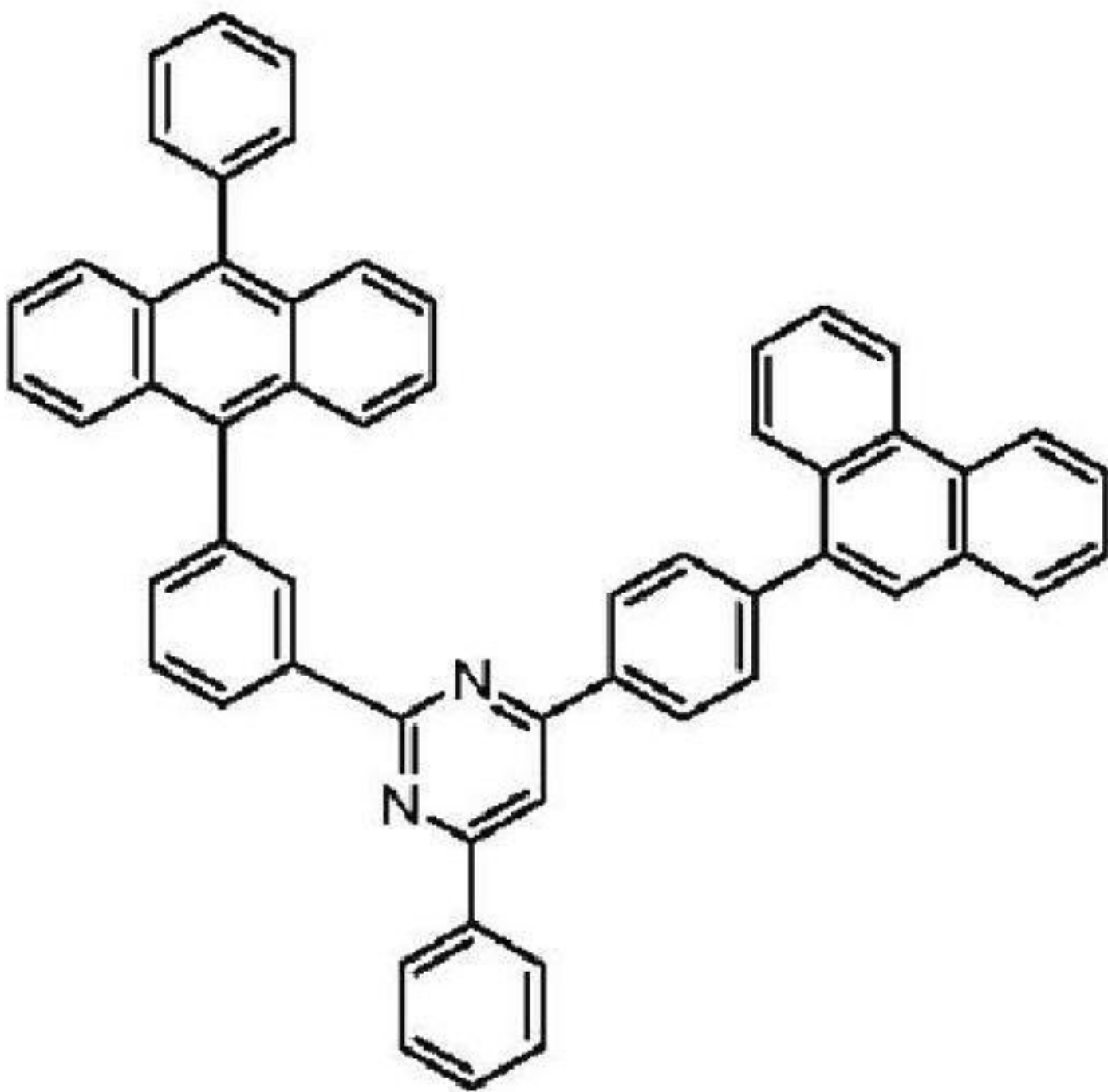
(5 c - 1)



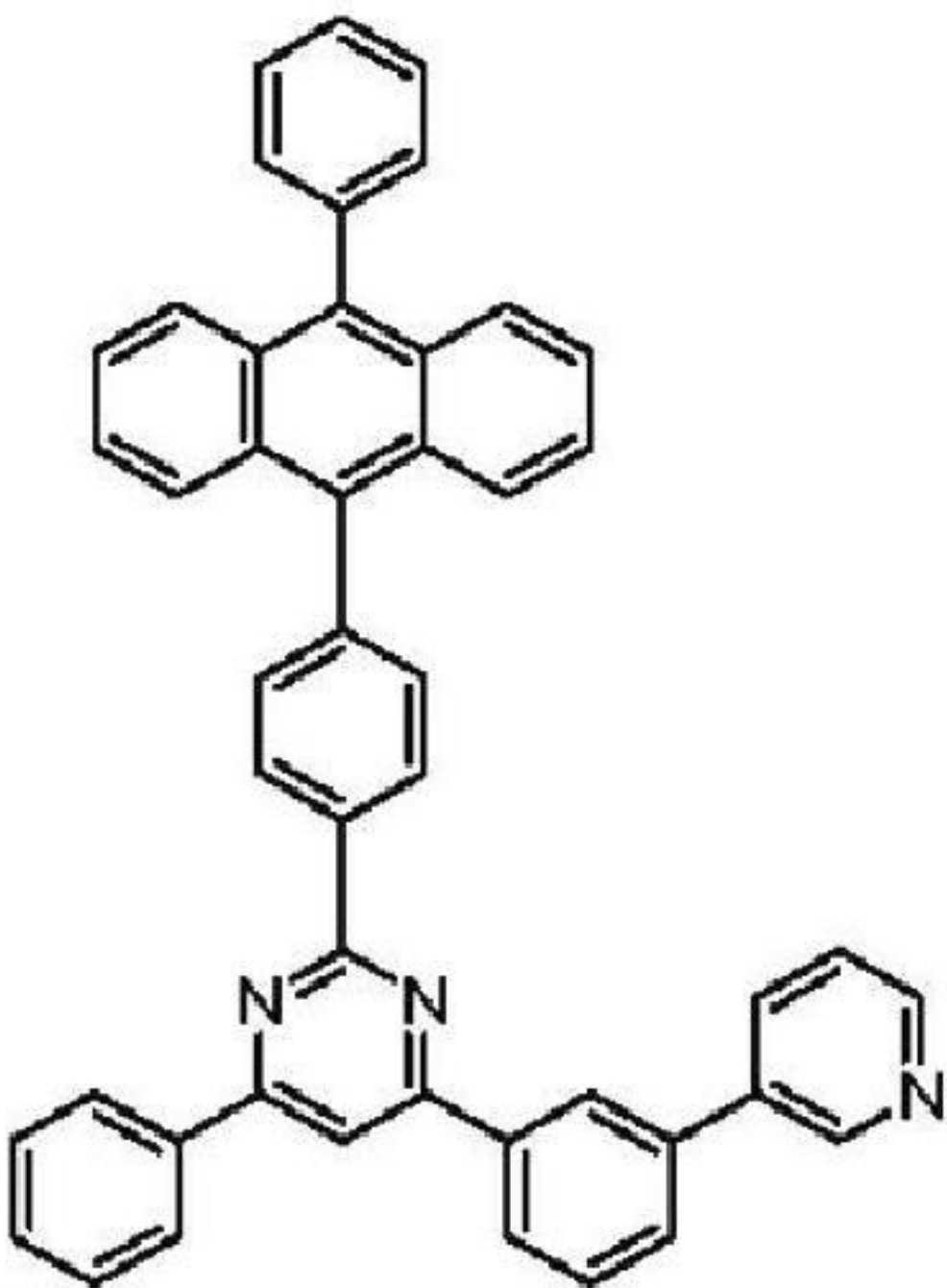
(5 c - 2)



(5 c - 3)



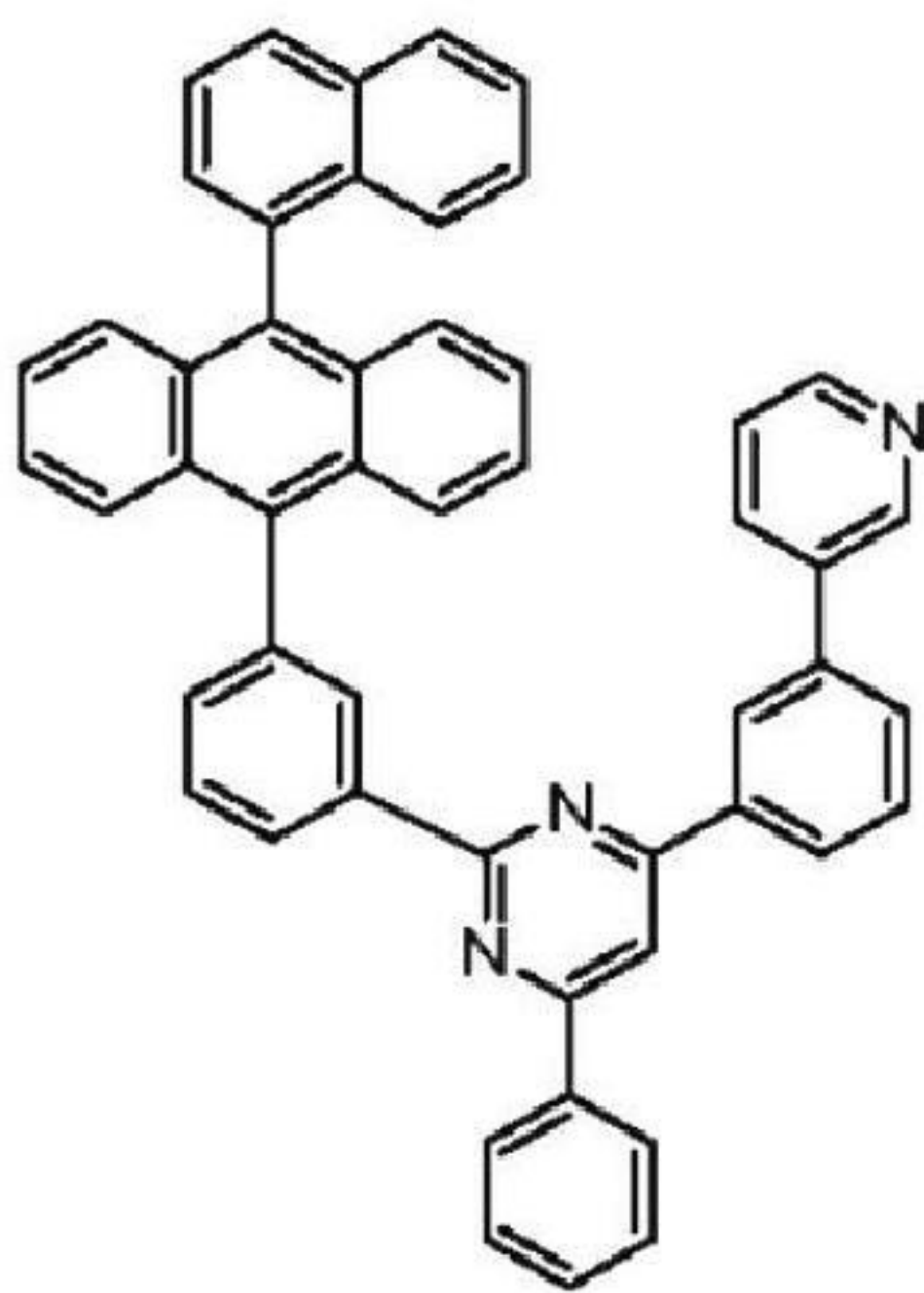
(5 c - 4)



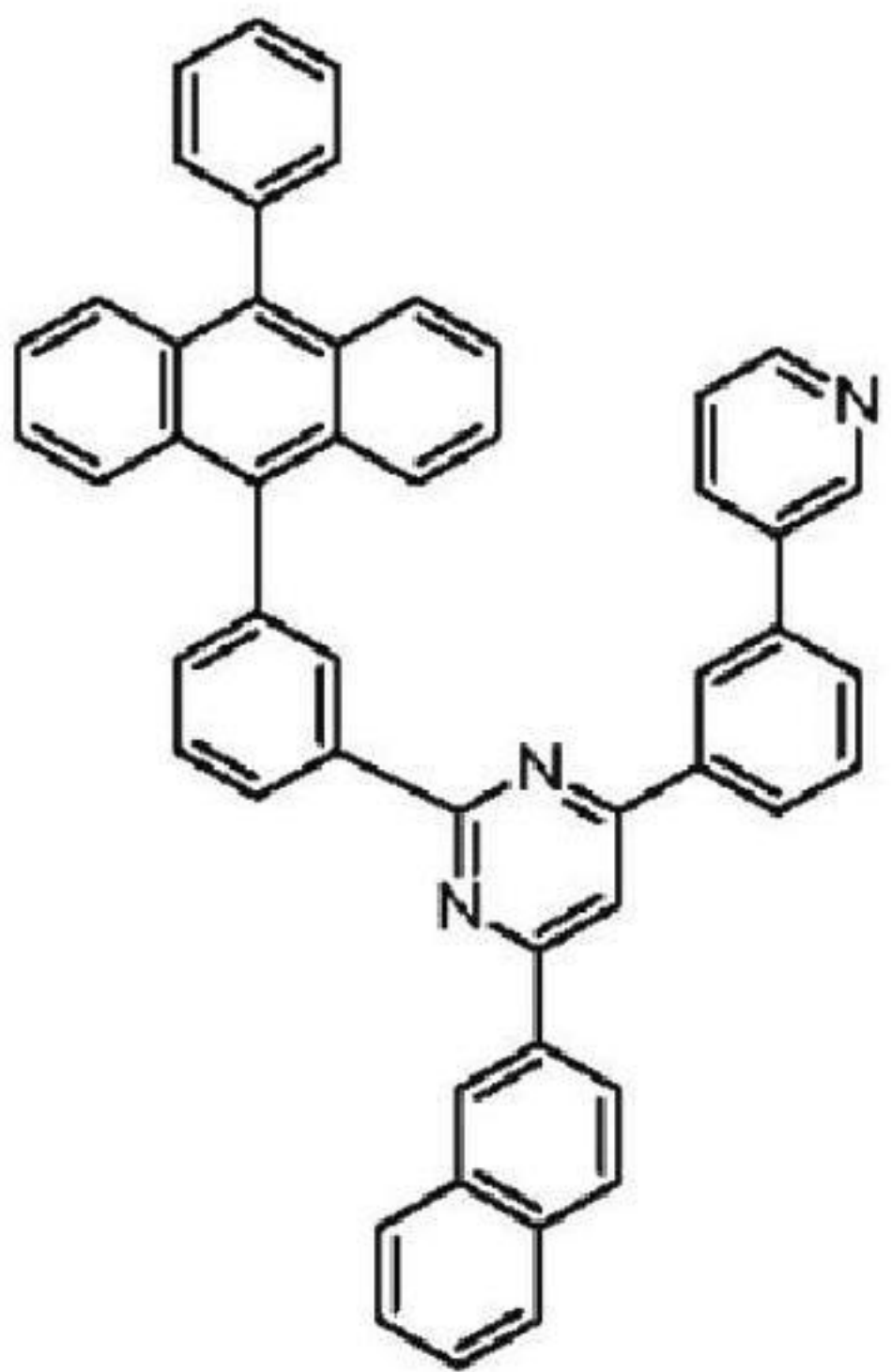
(5 c - 5)

圖 36

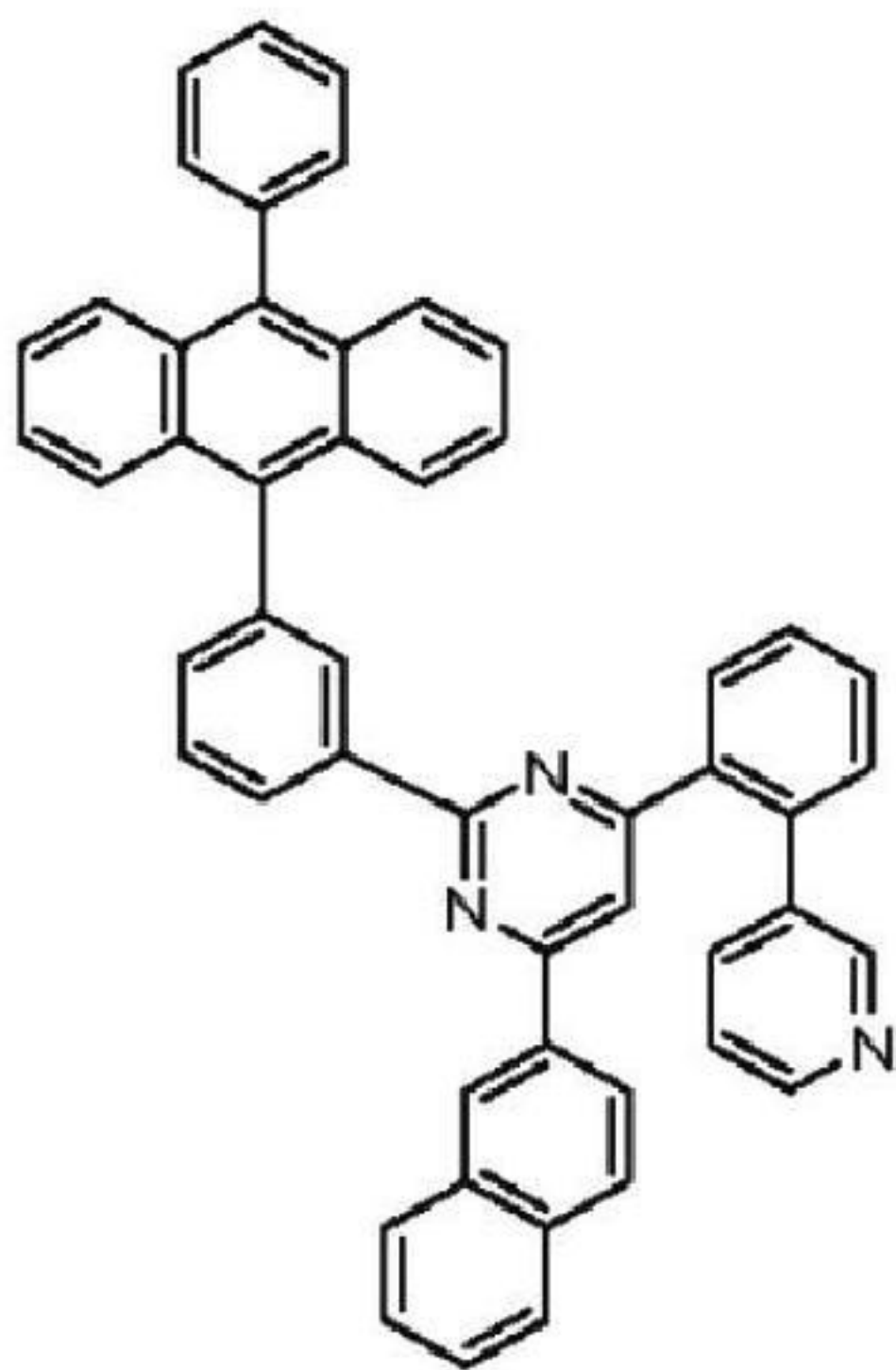
圖 37



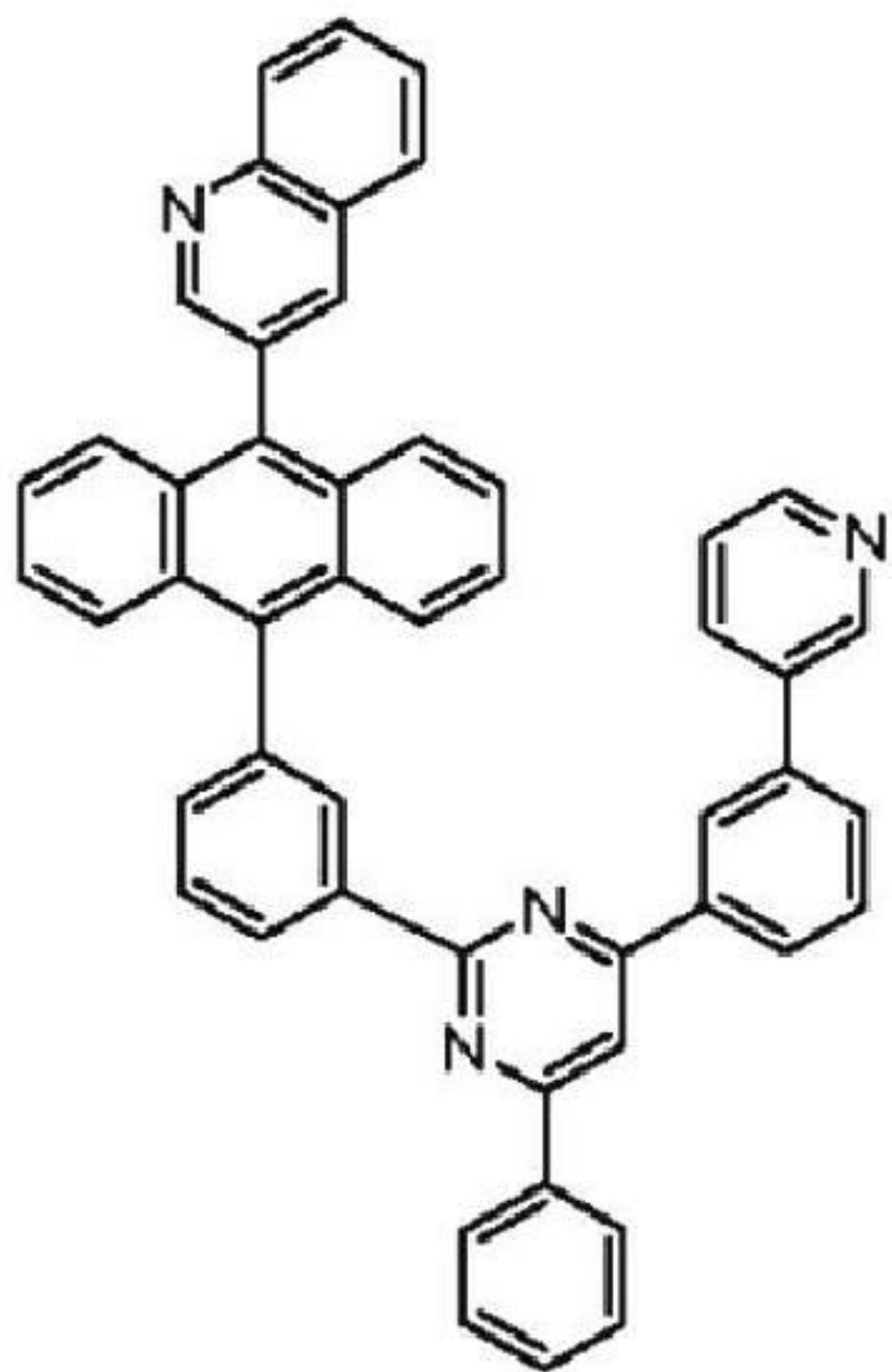
(5 c - 6)



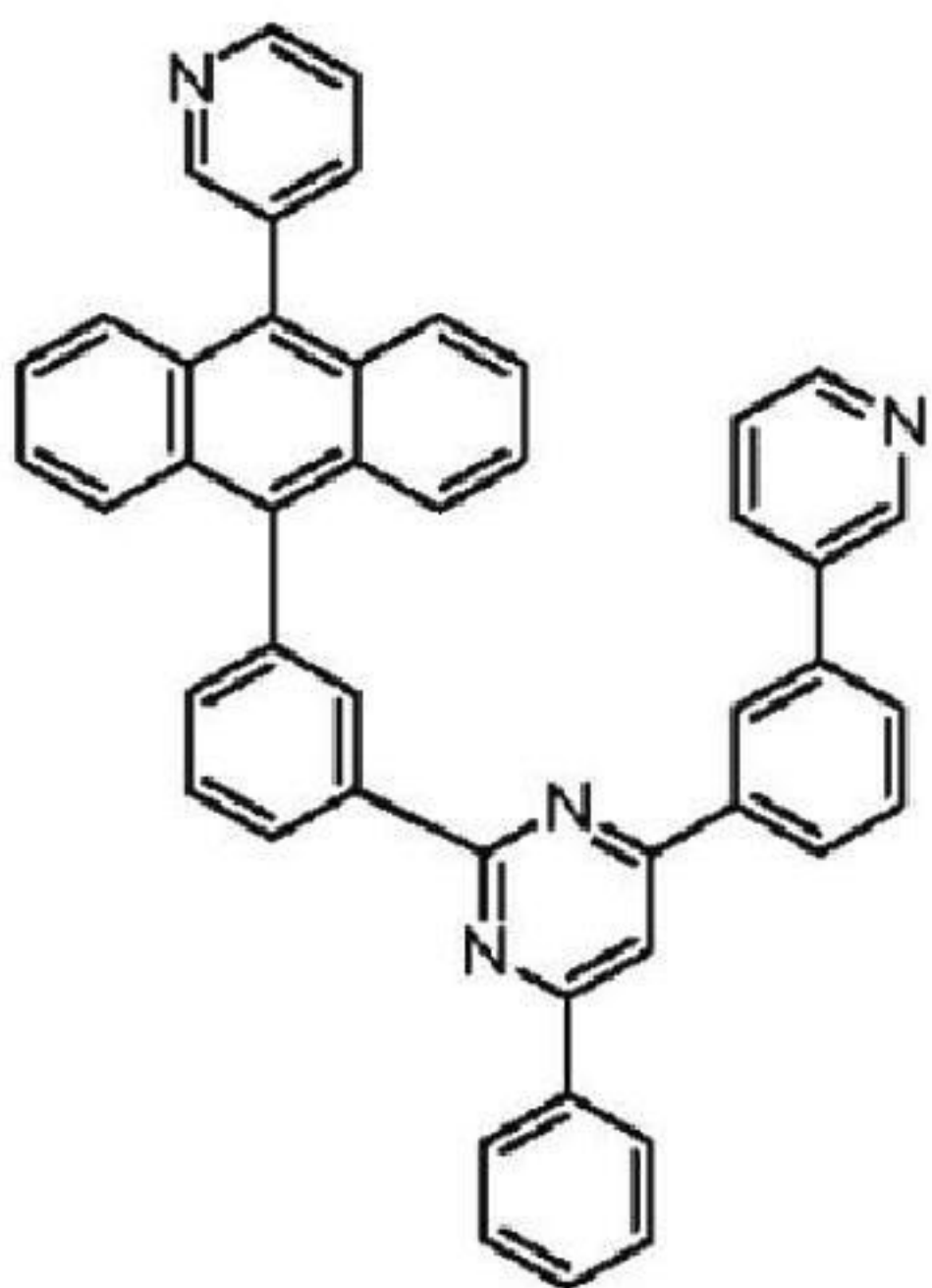
(5 c - 7)



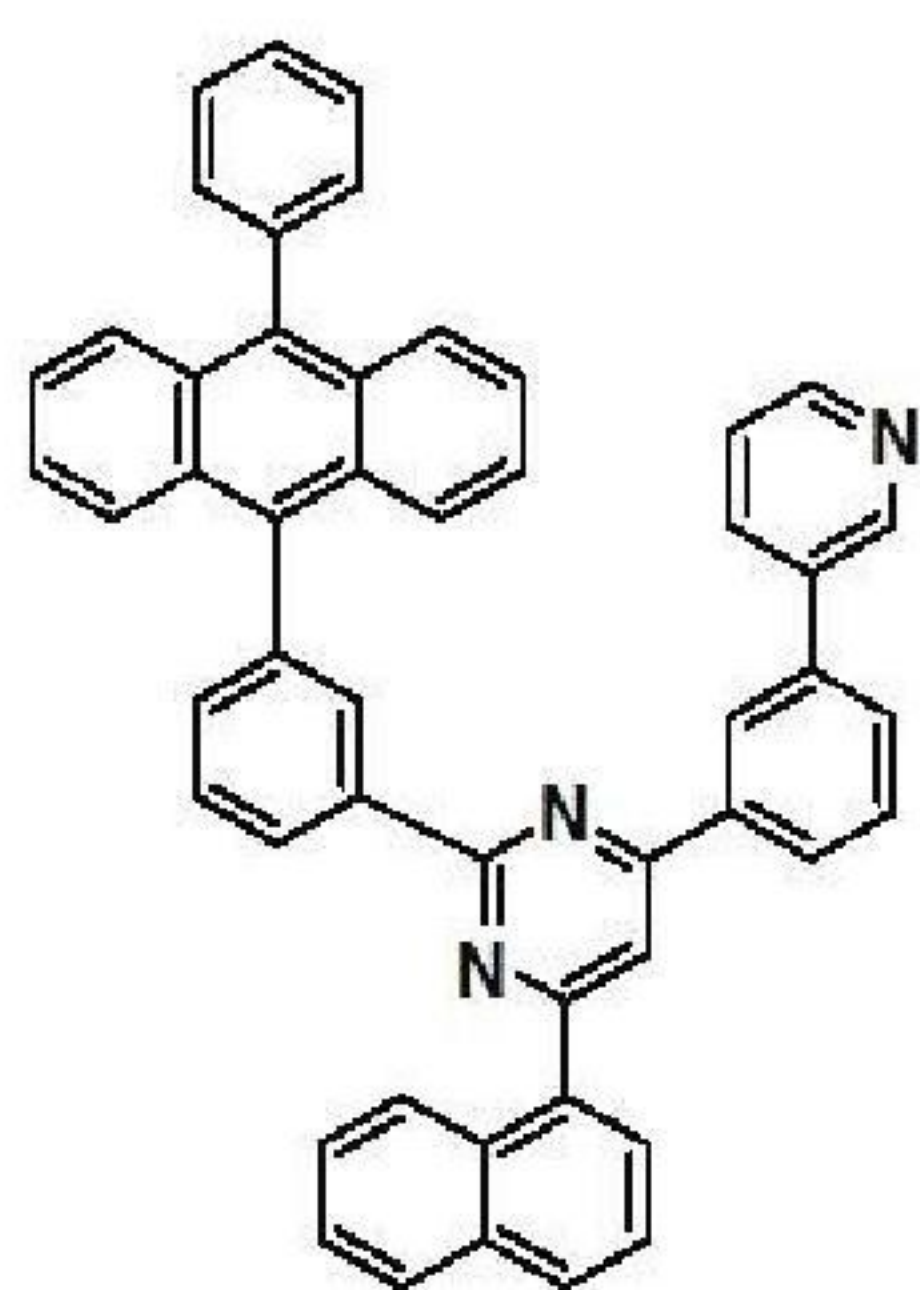
(5 c - 8)



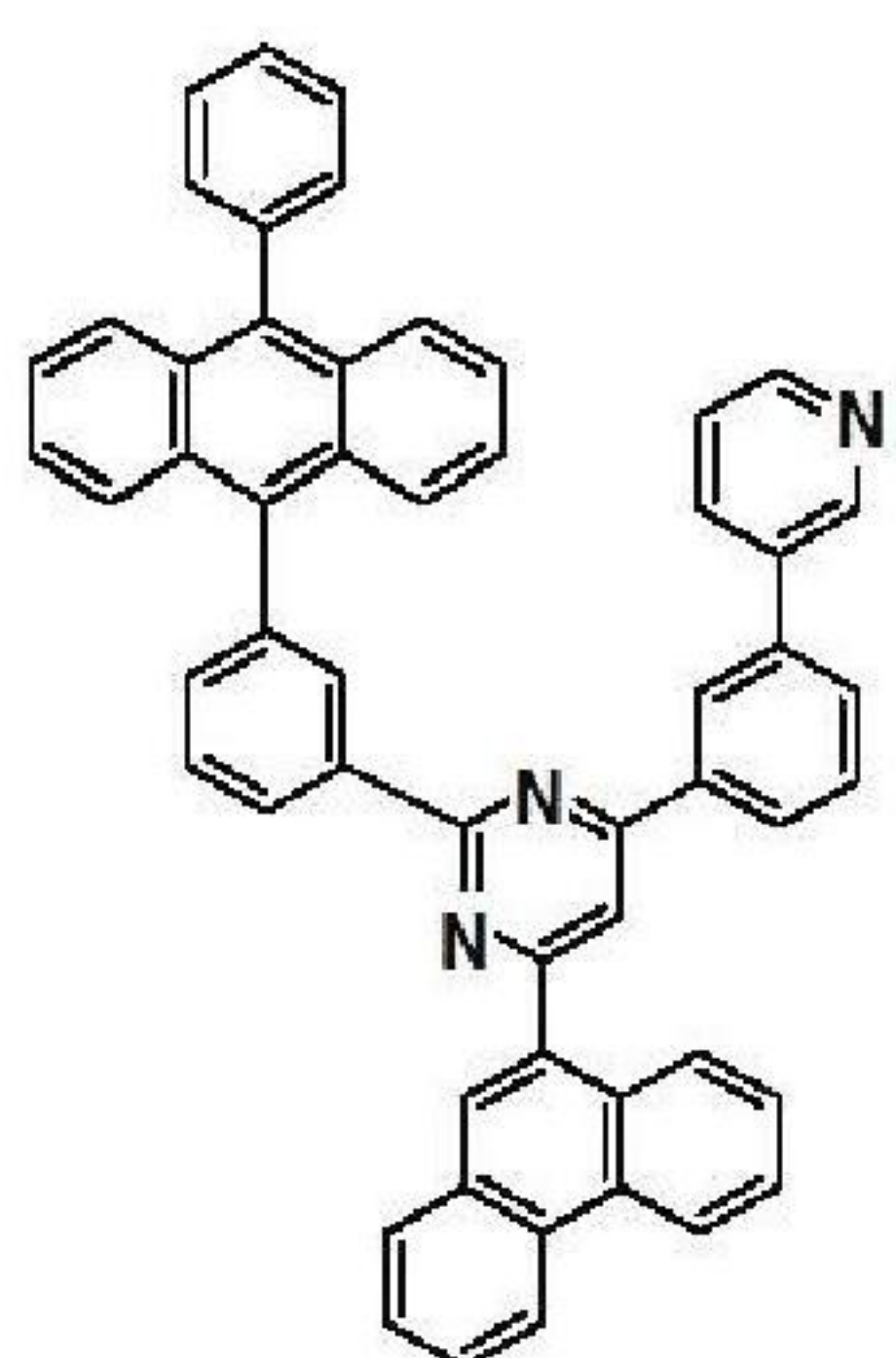
(5 c - 9)



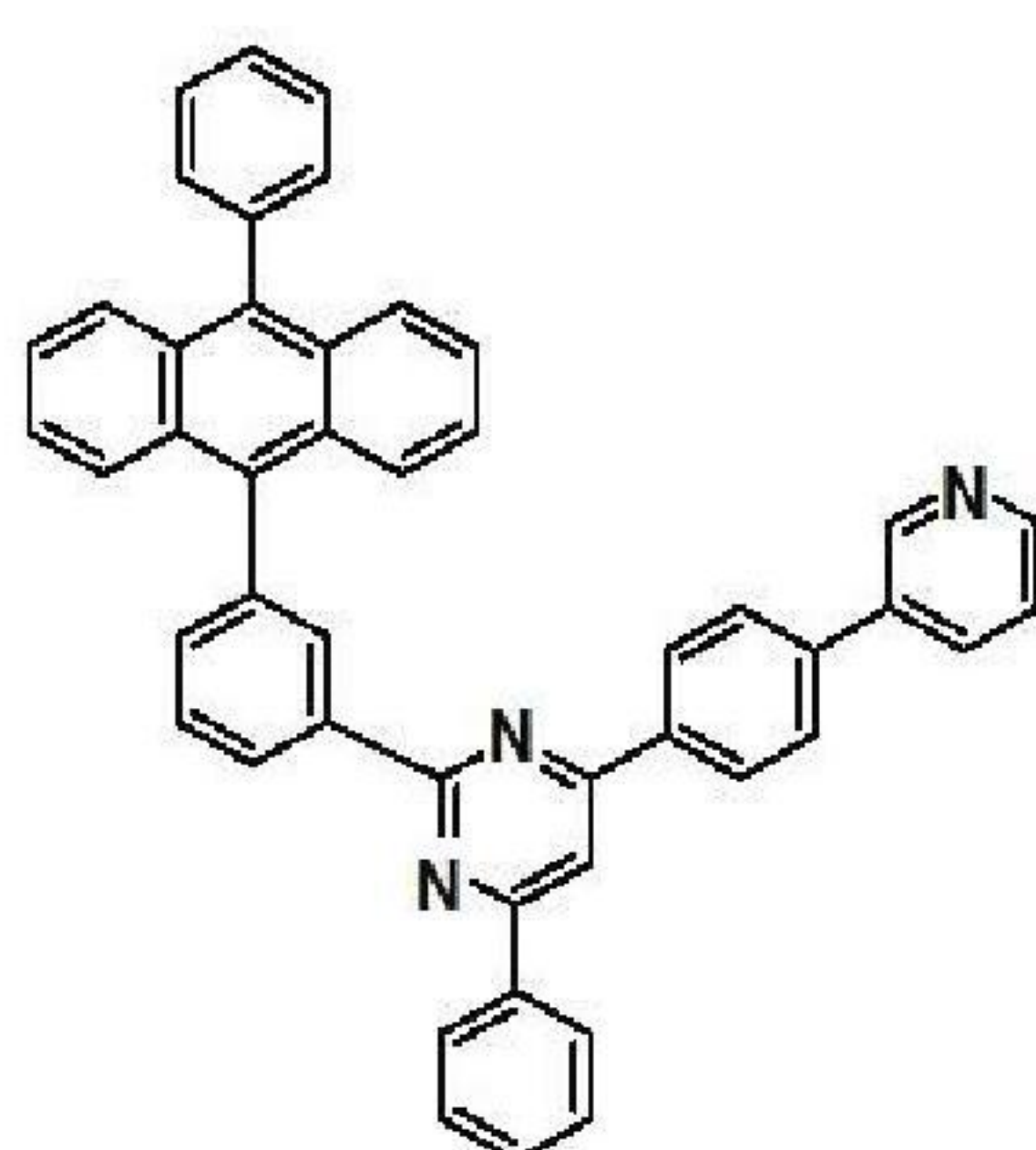
(5 c - 1 0)



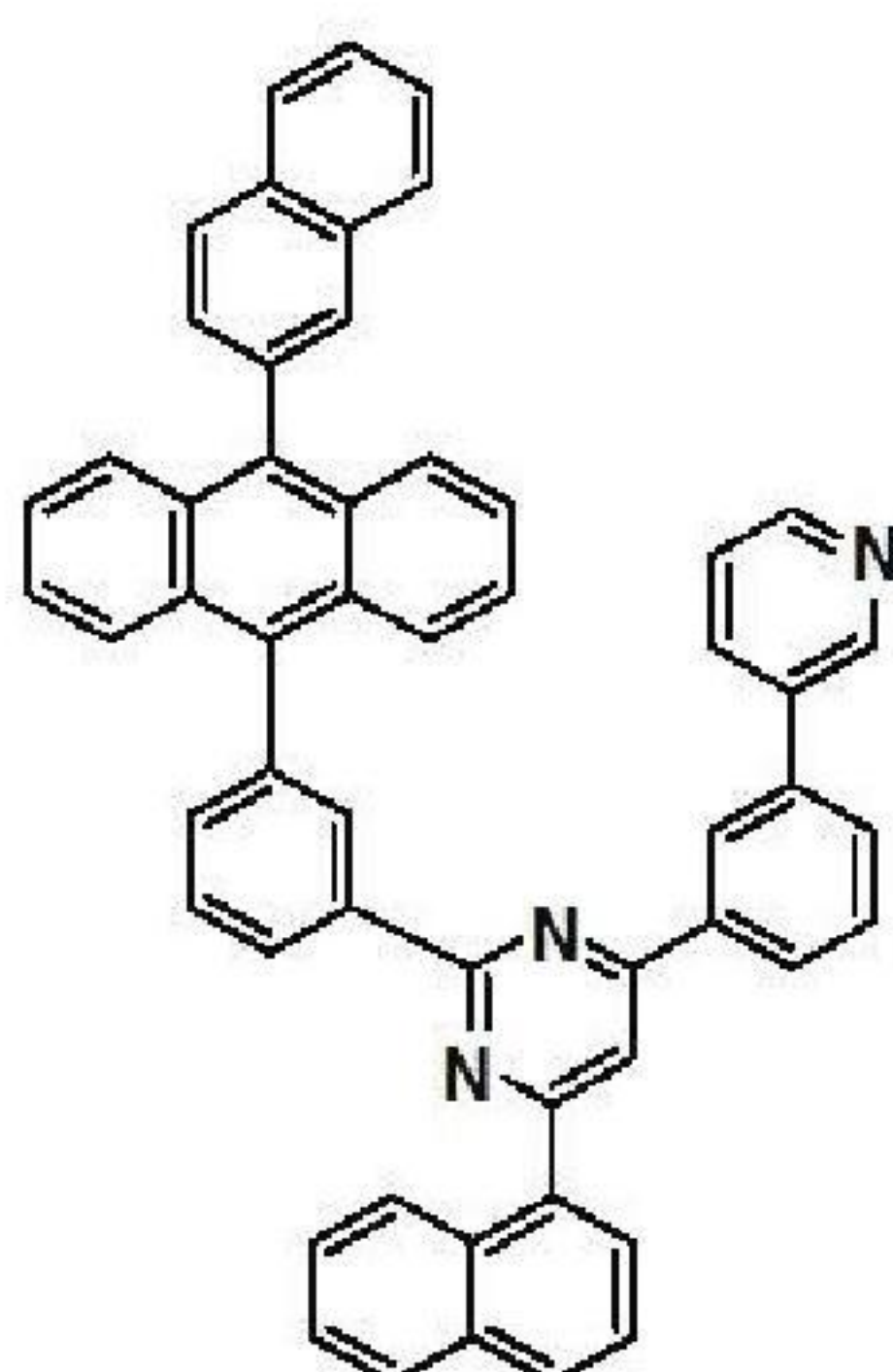
(5 c - 1 1)



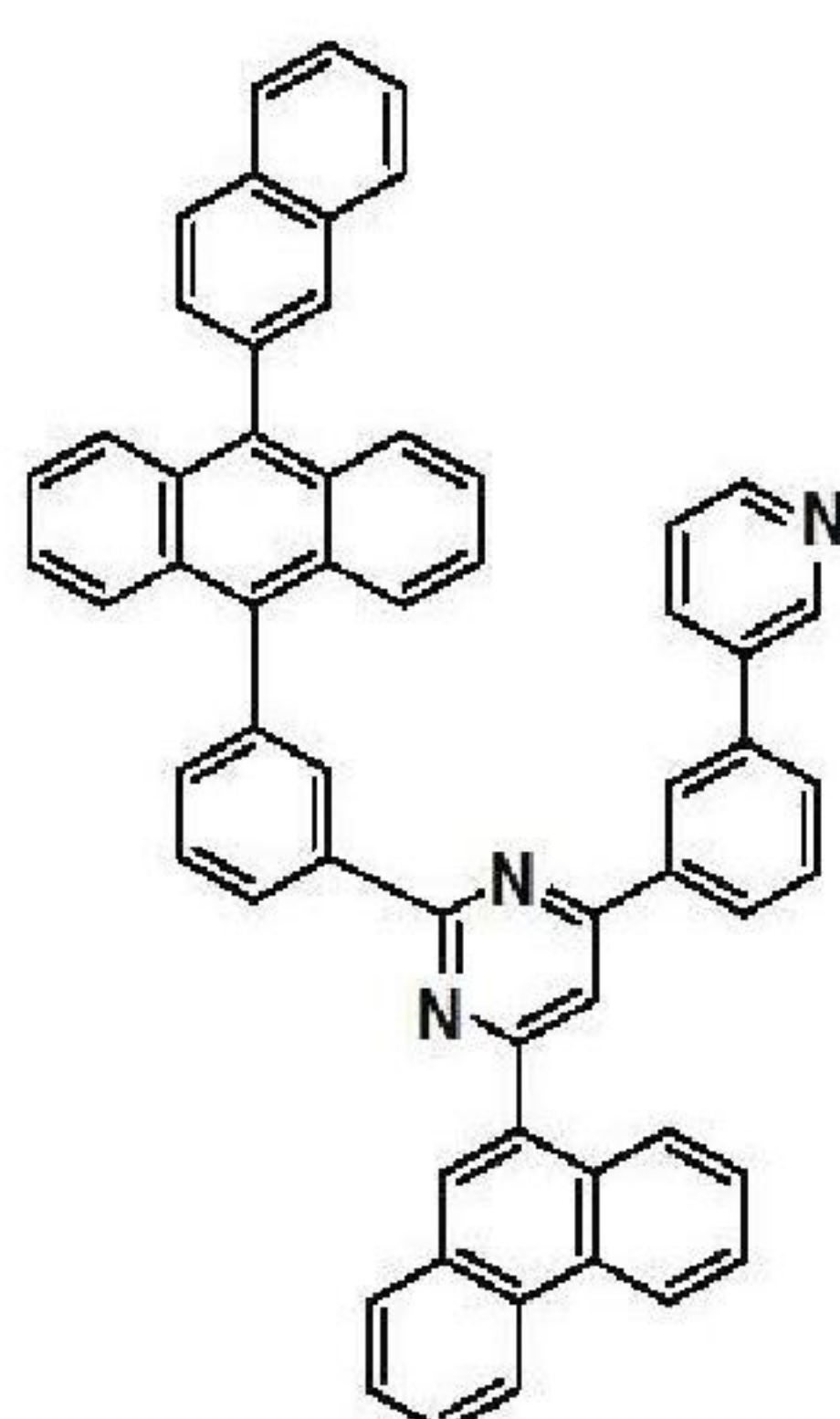
(5 c - 1 2)



(5 c - 1 3)

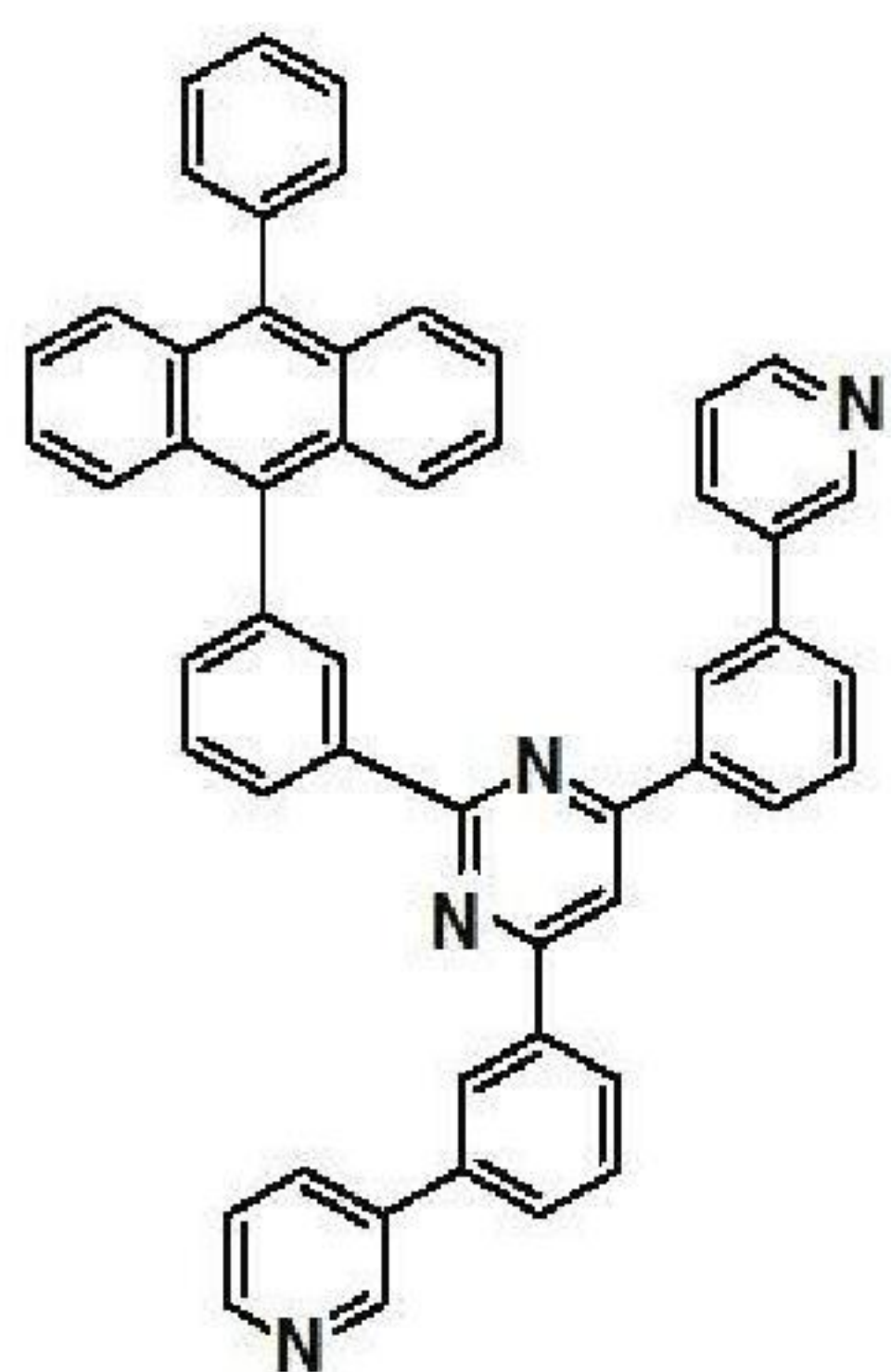


(5 c - 1 4)

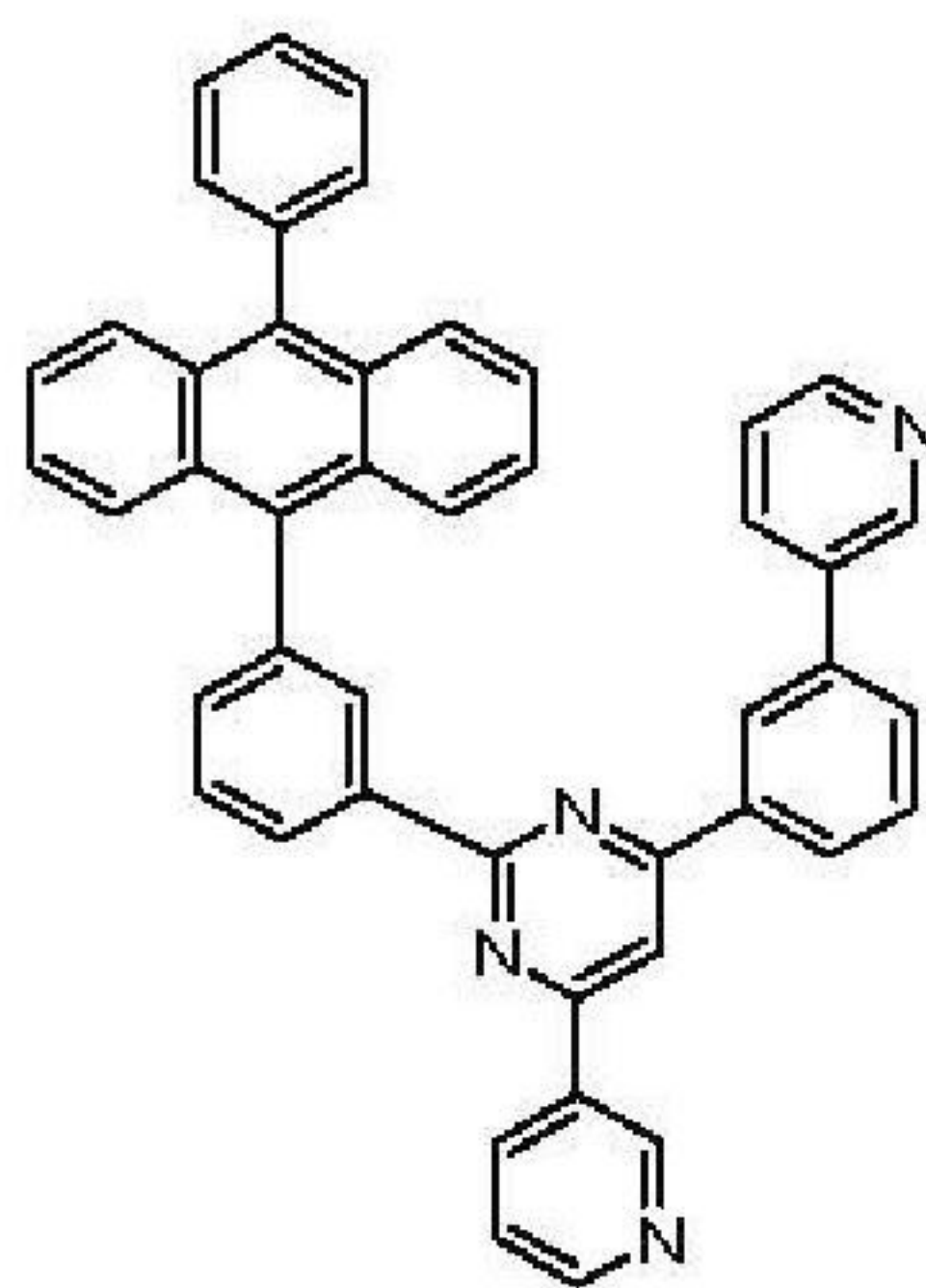


(5 c - 1 5)

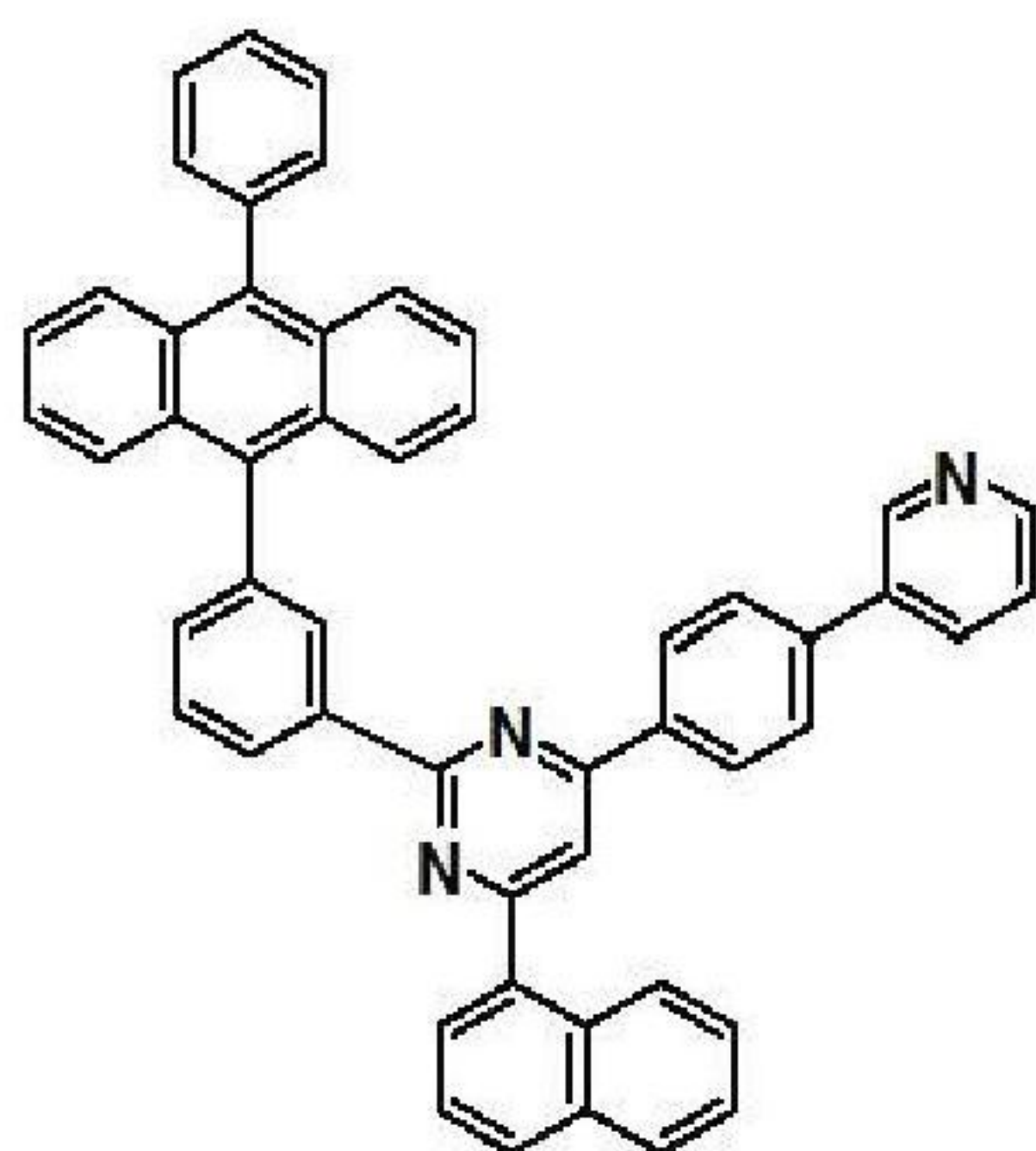
圖 38



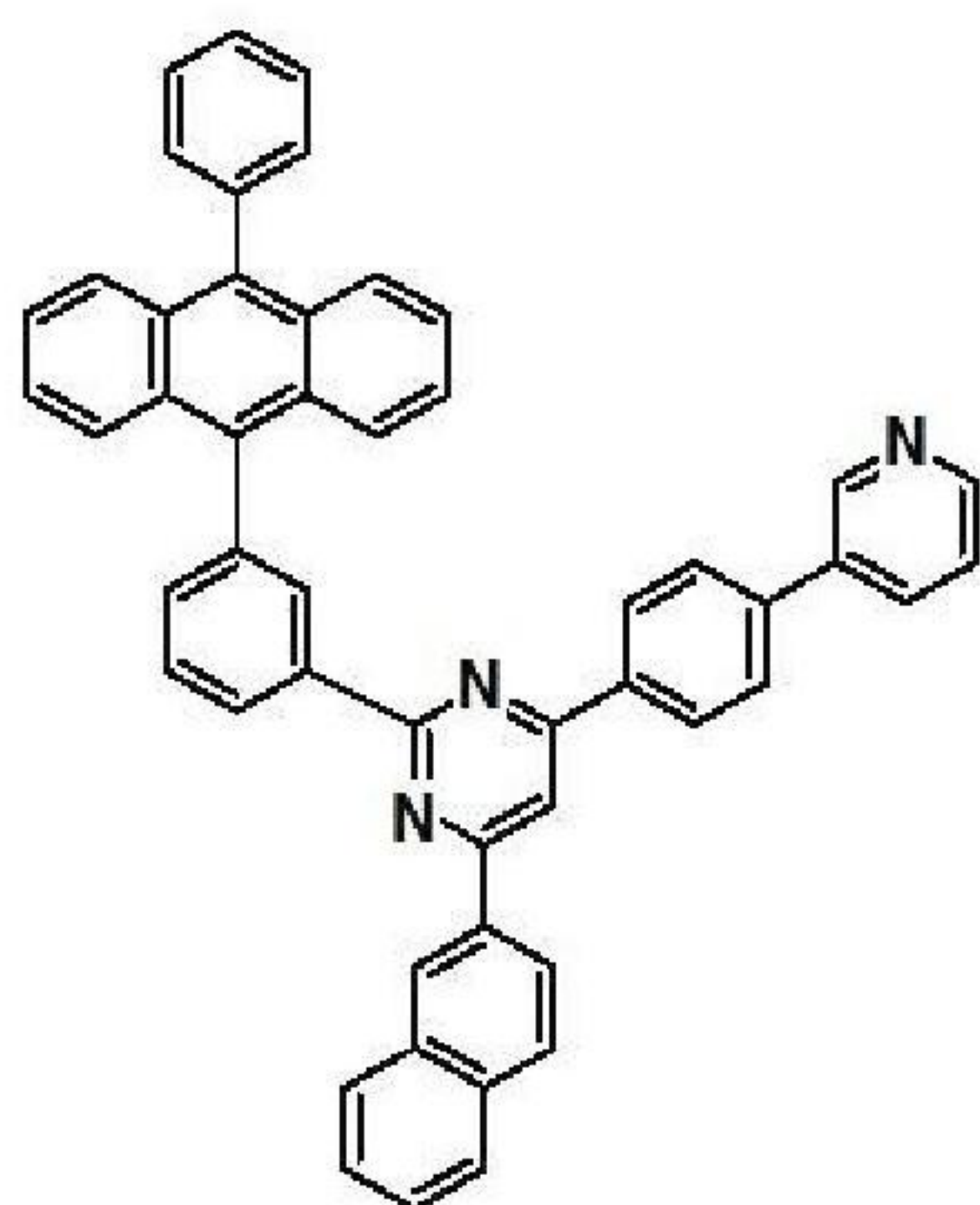
(5 c - 1 6)



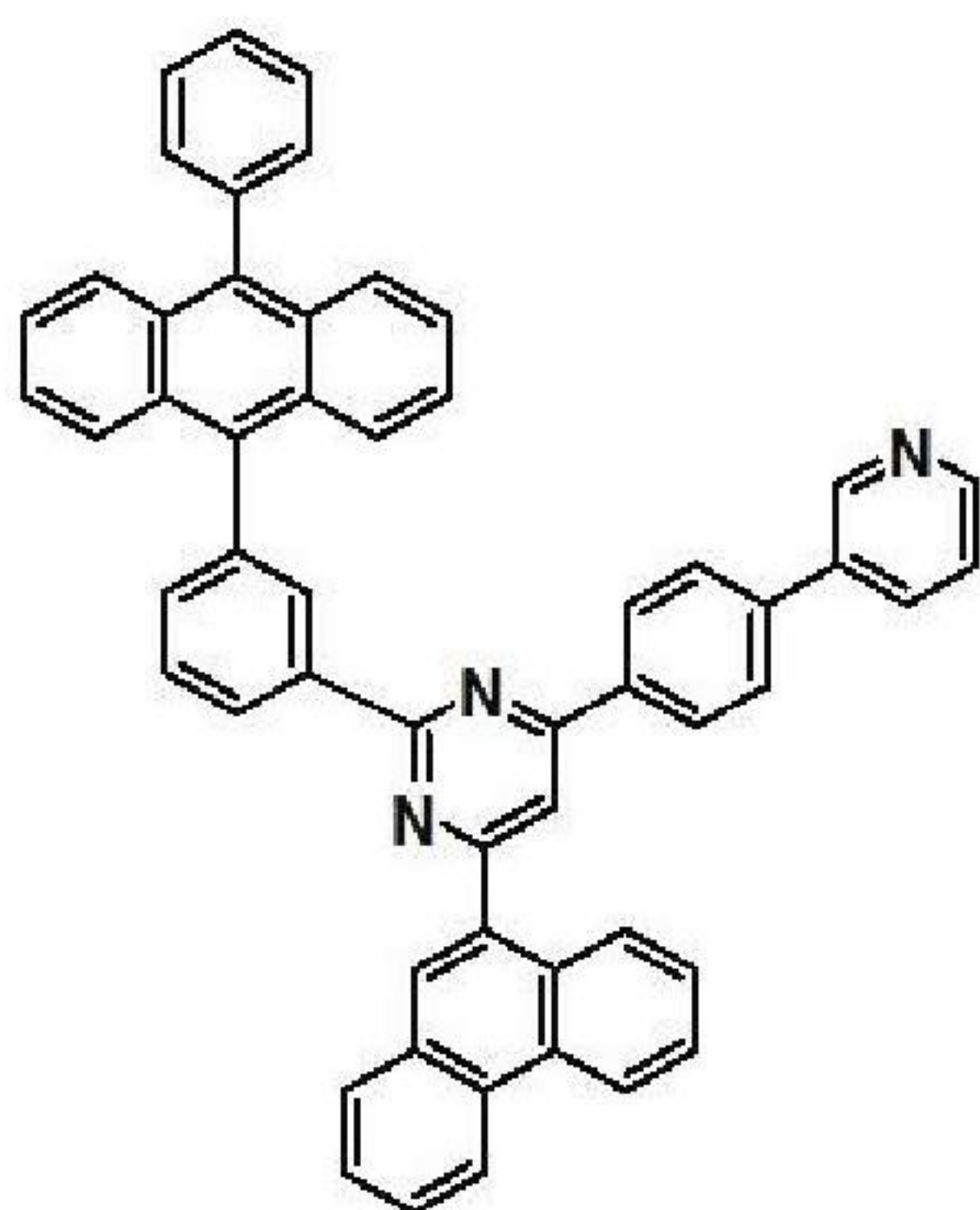
(5 c - 1 7)



(5 c - 1 8)



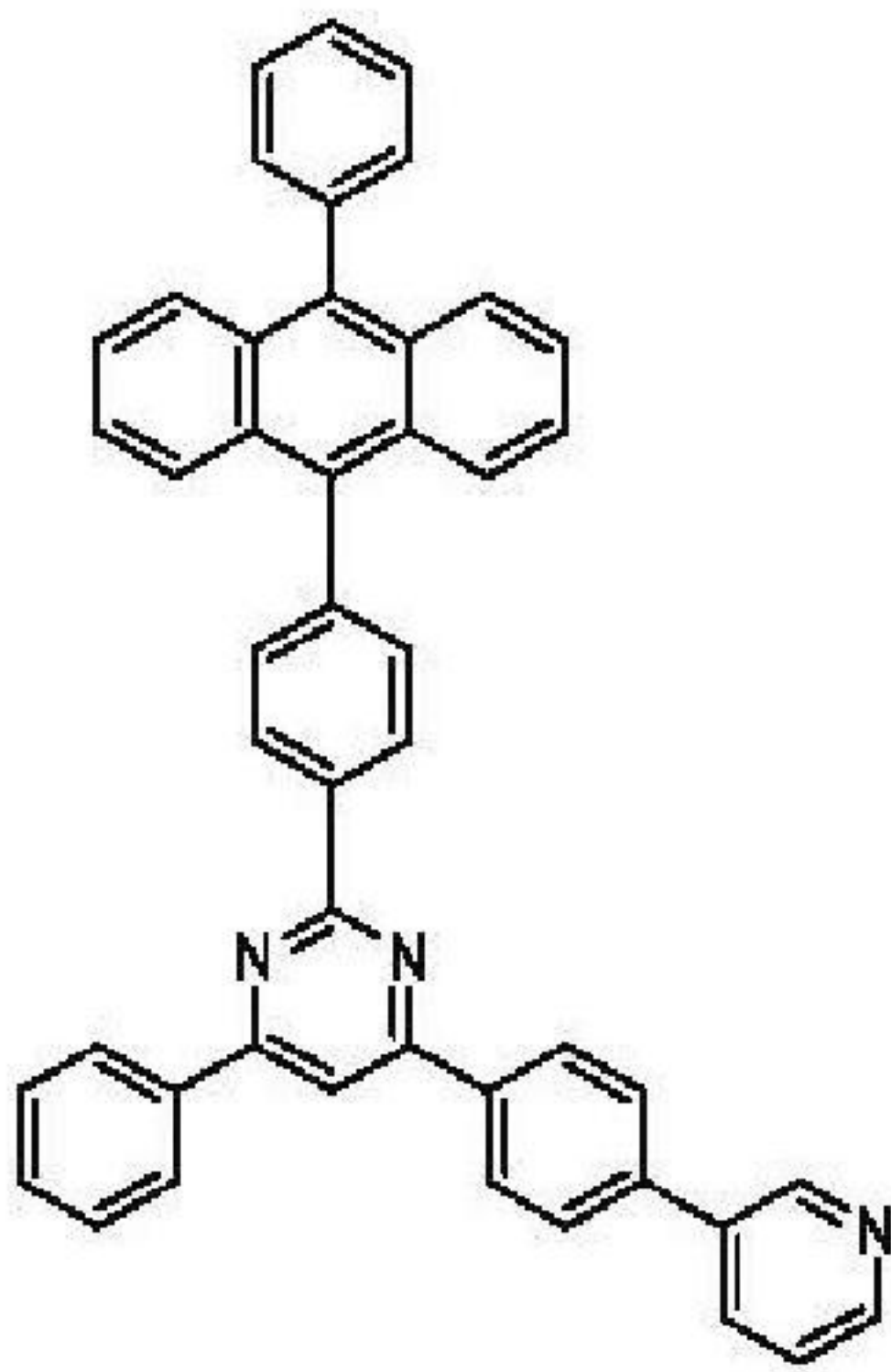
(5 c - 1 9)



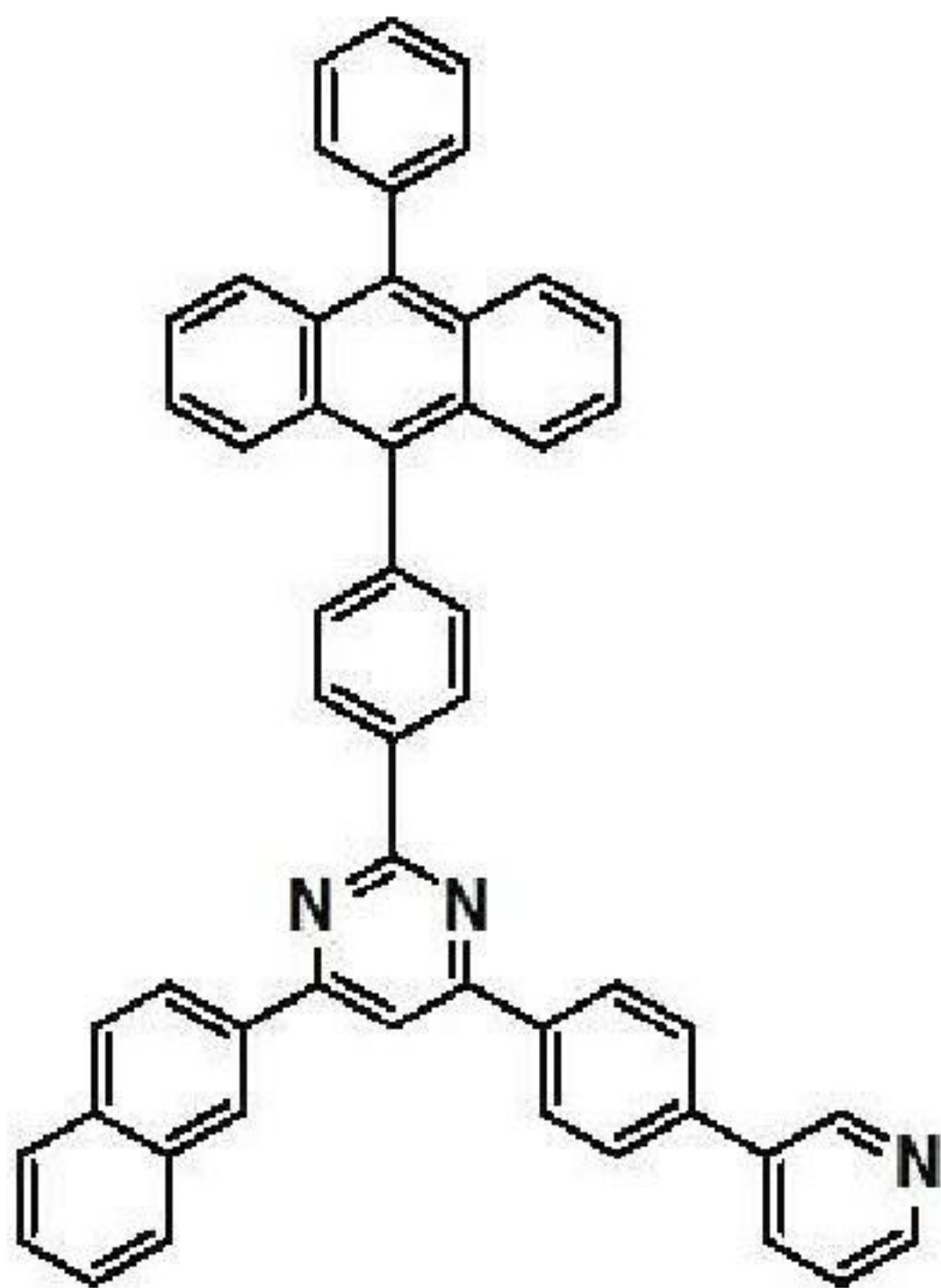
(5 c - 2 0)

圖 39

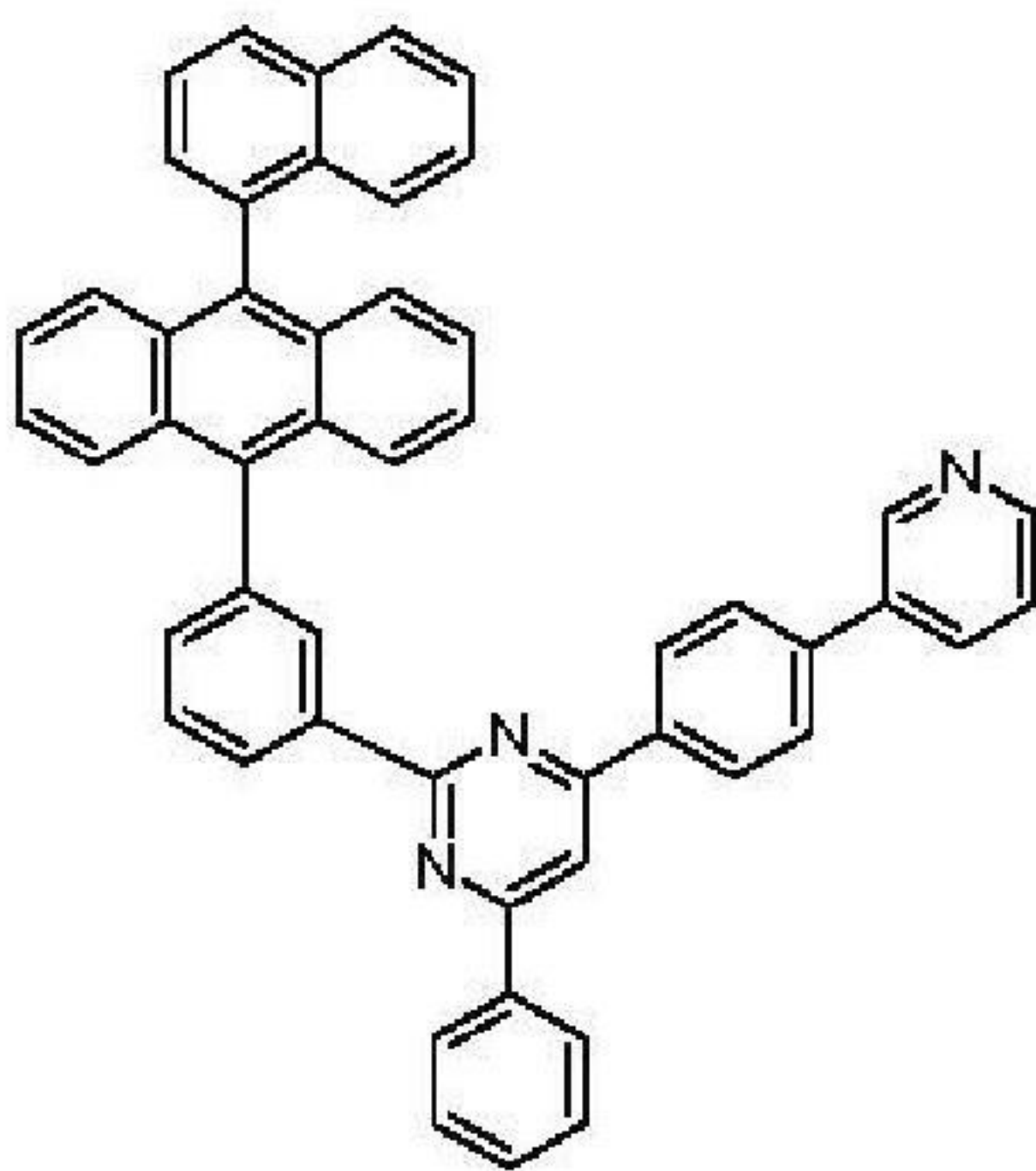
圖 41



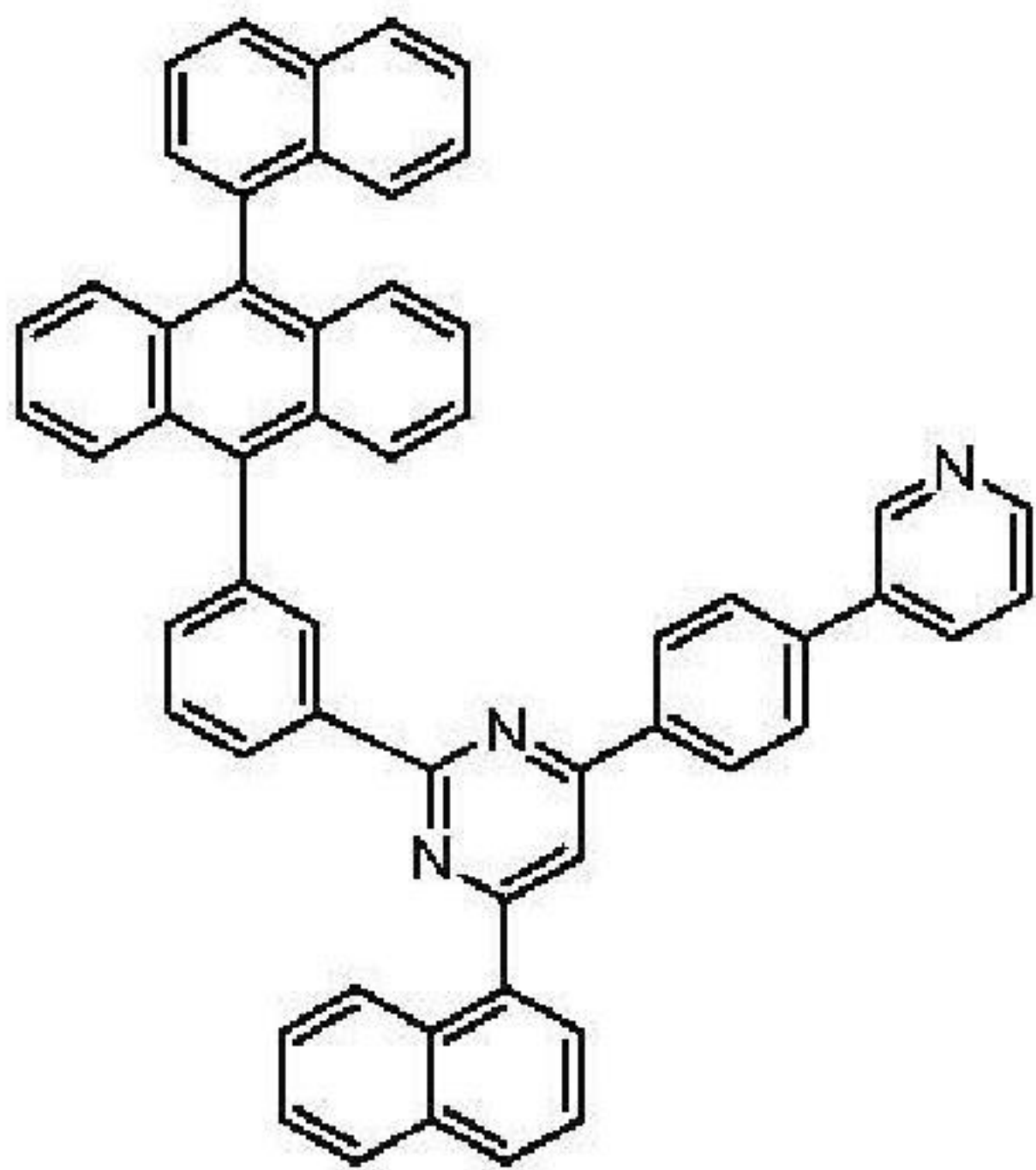
(5 c - 2 6)



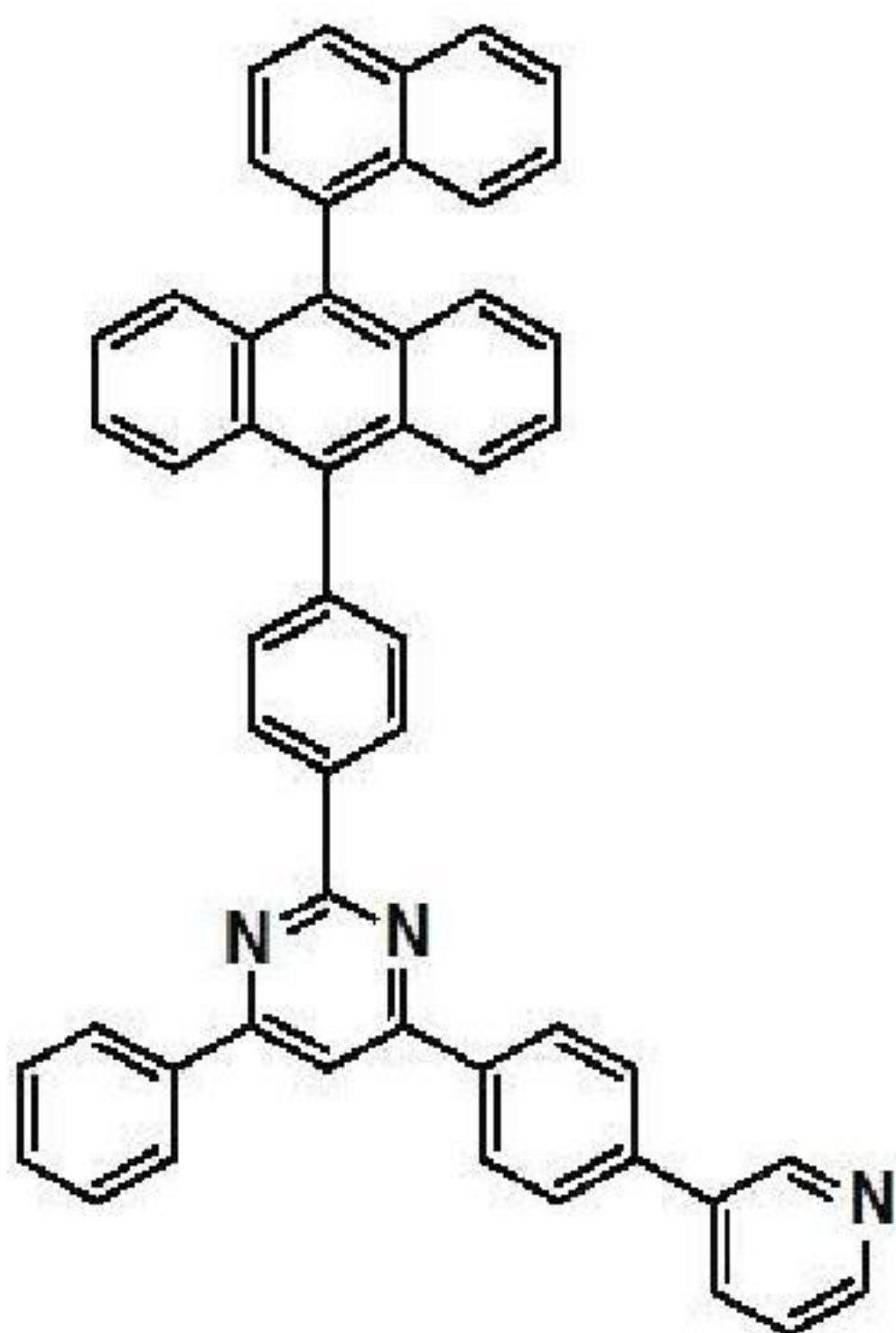
(5 c - 2 7)



(5 c - 2 8)

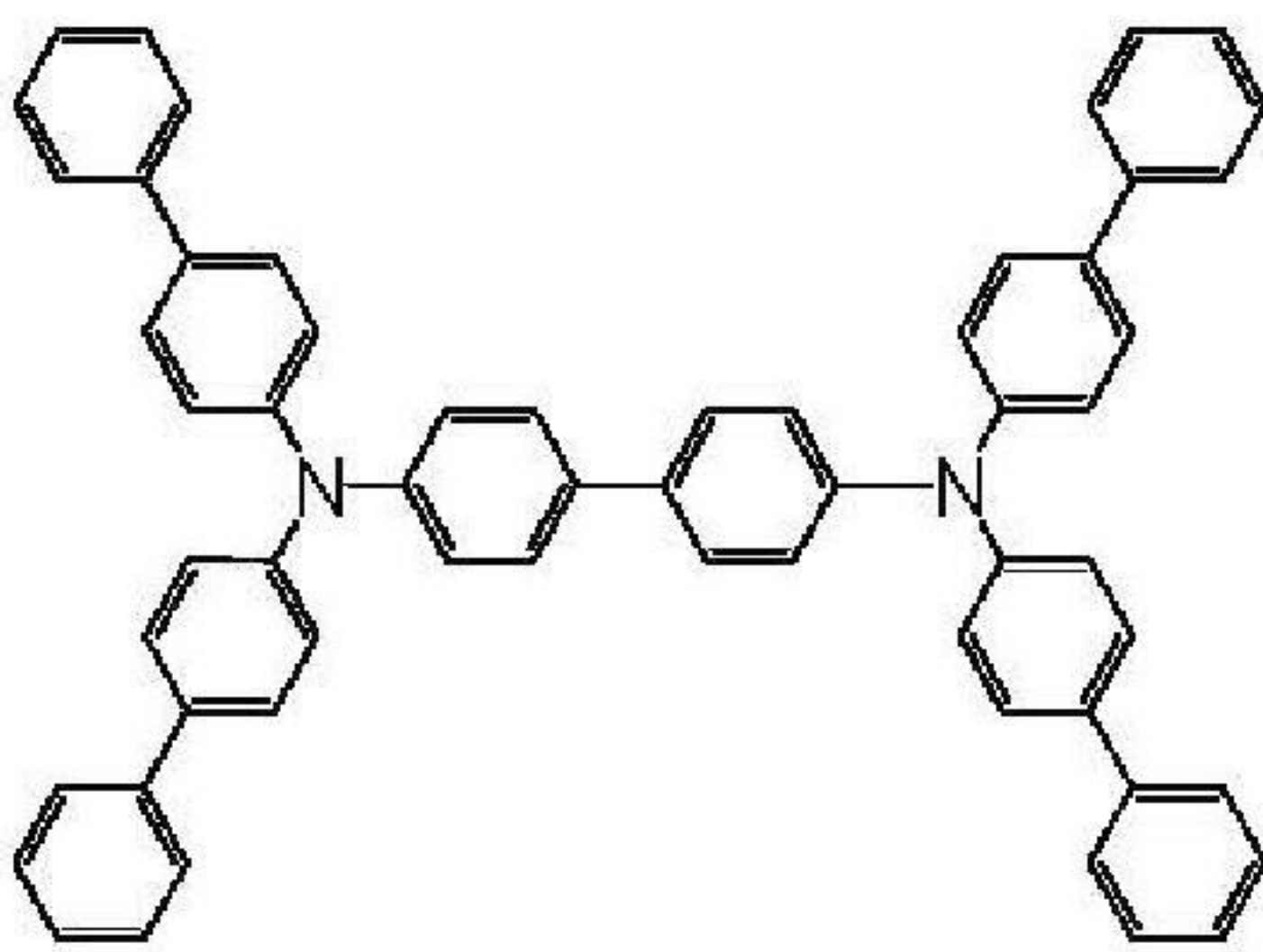


(5 c - 2 9)

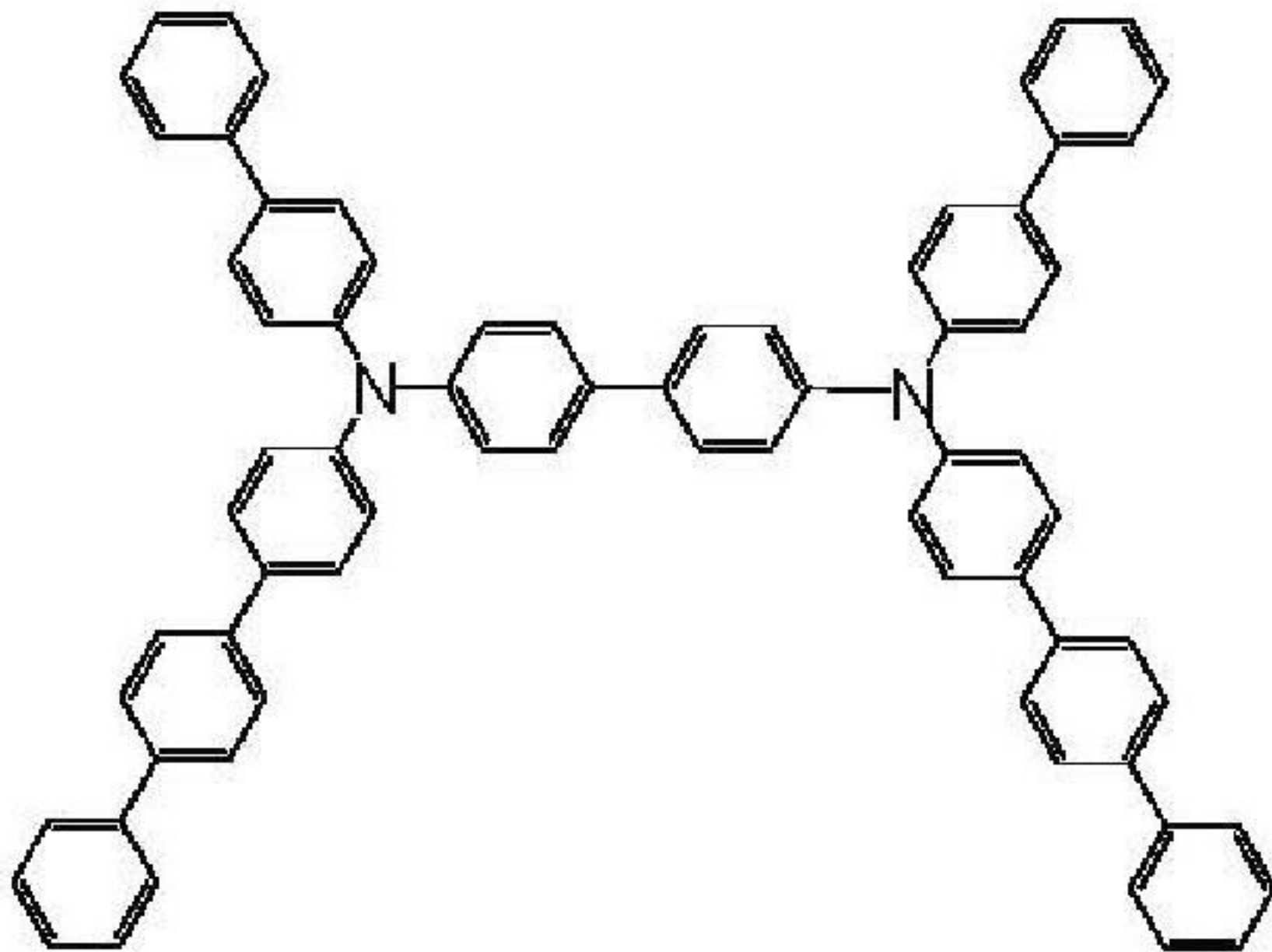


(5 c - 3 0)

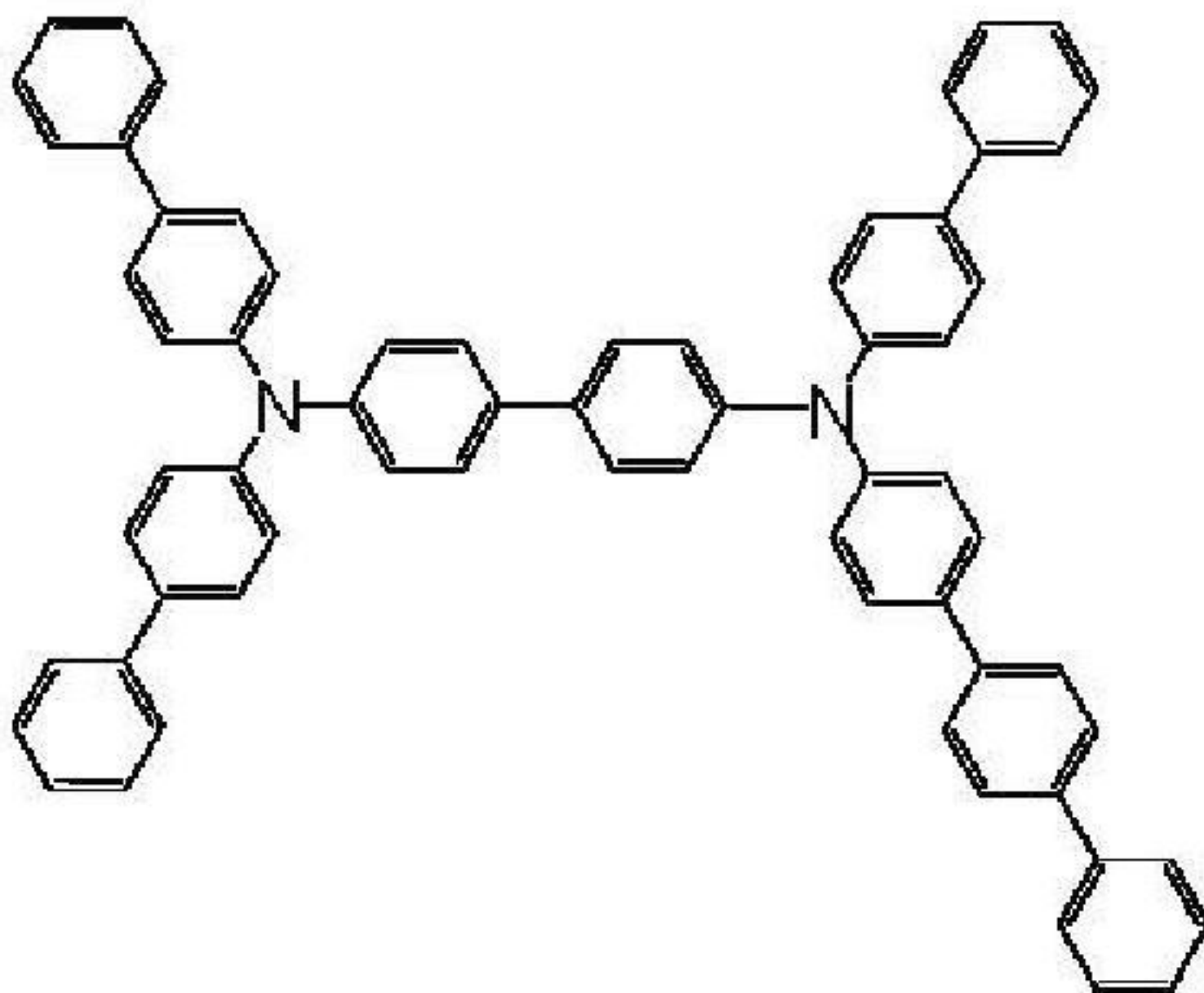
圖 42



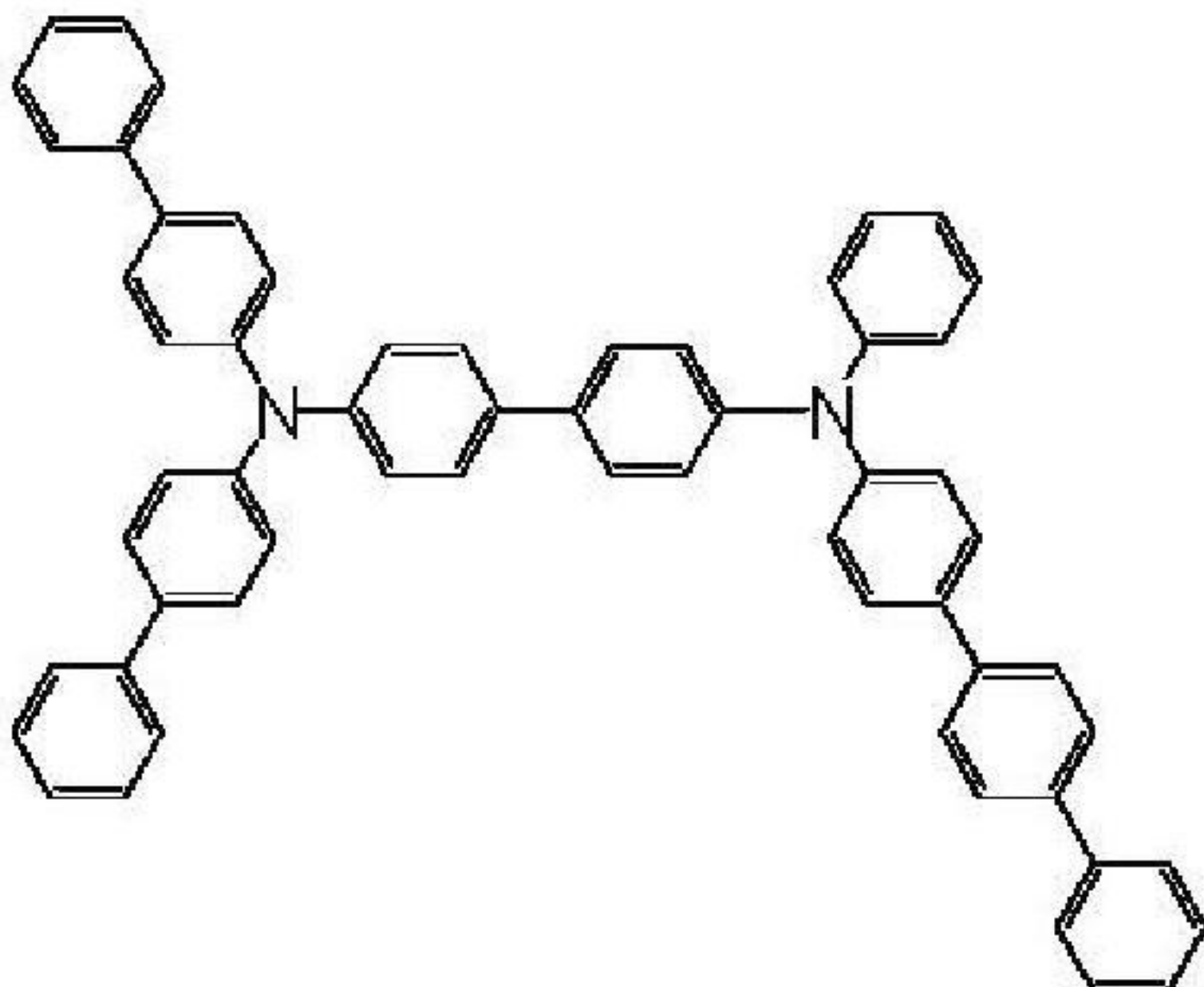
(6 - 1)



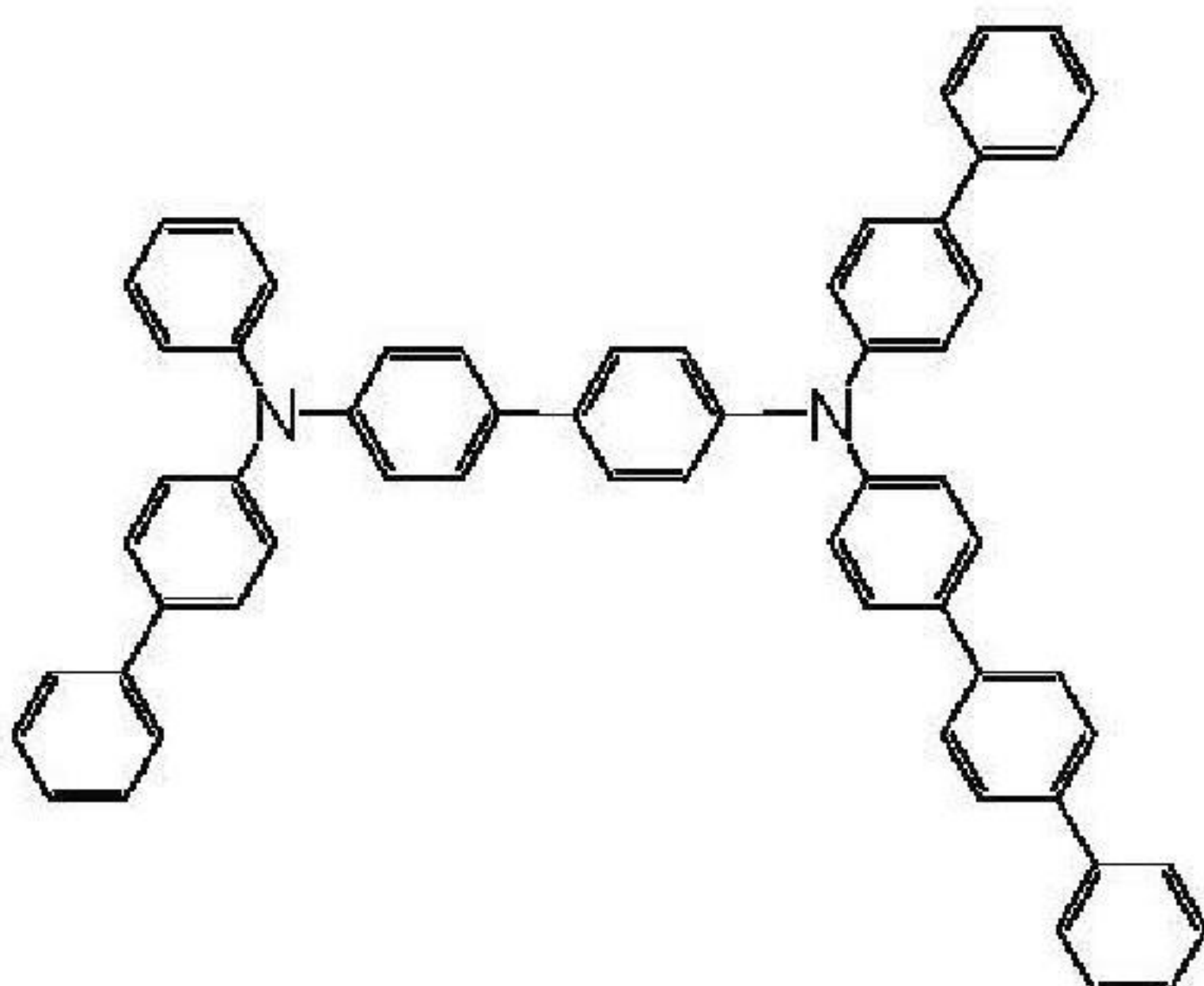
(6 - 2)



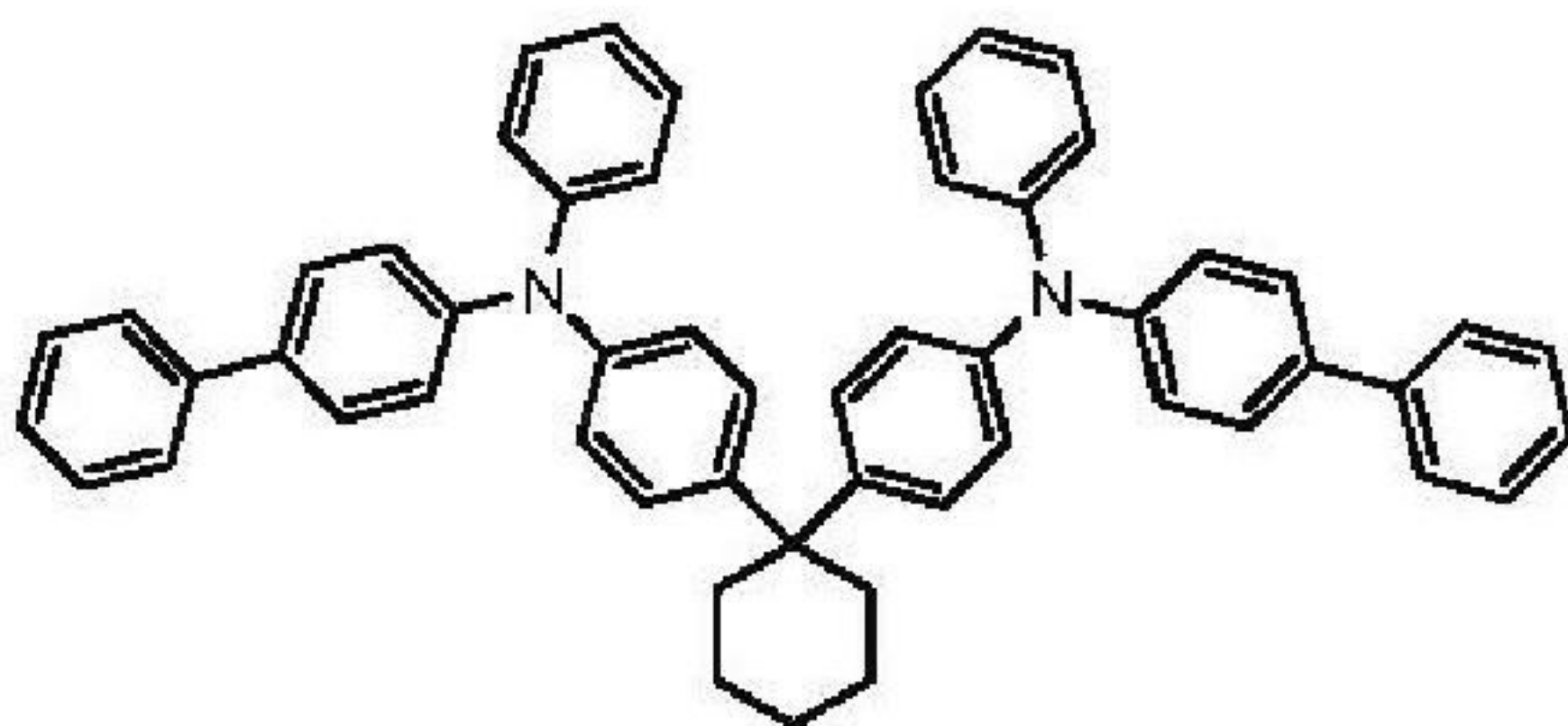
(6 - 3)



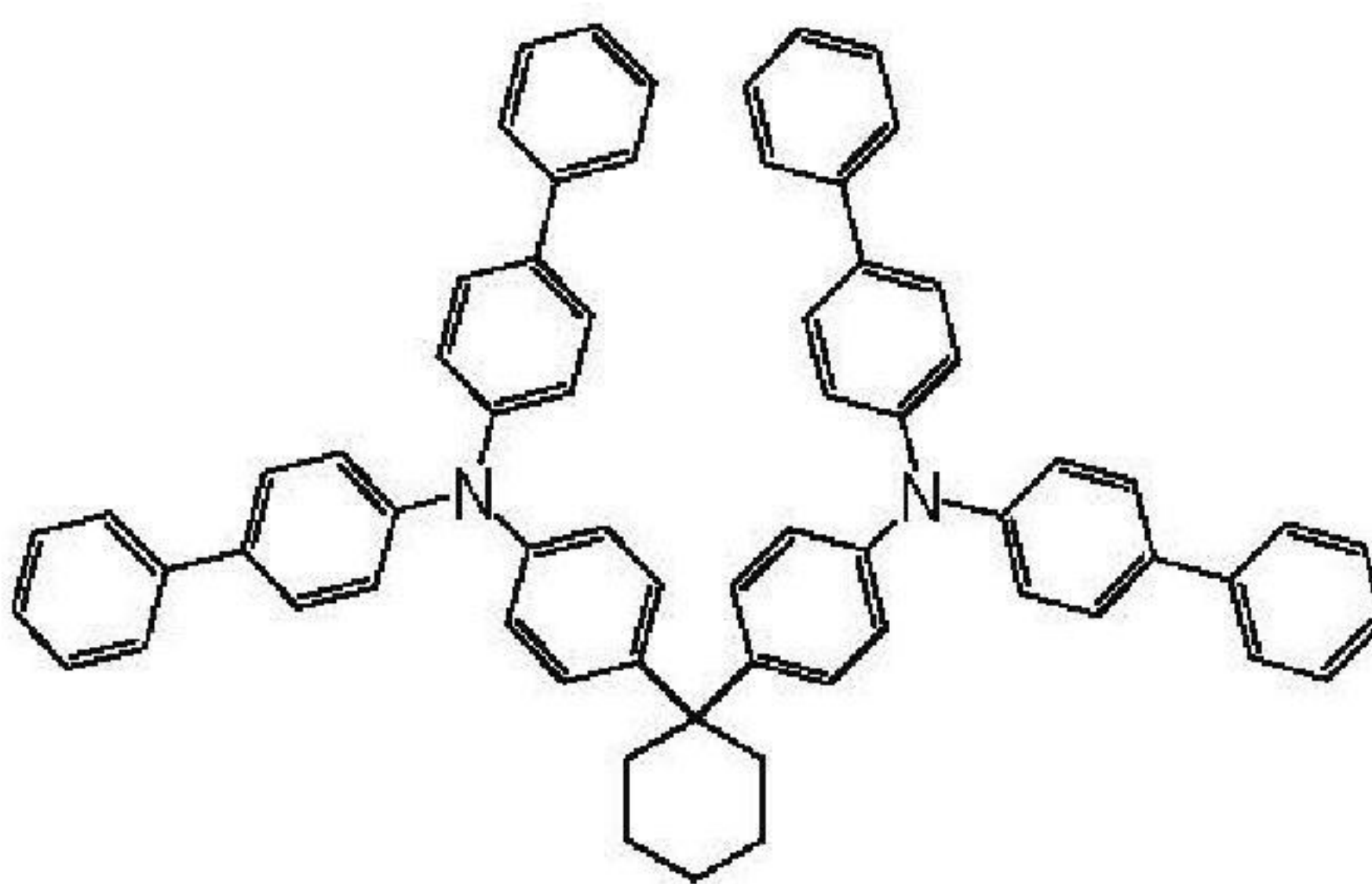
(6 - 4)



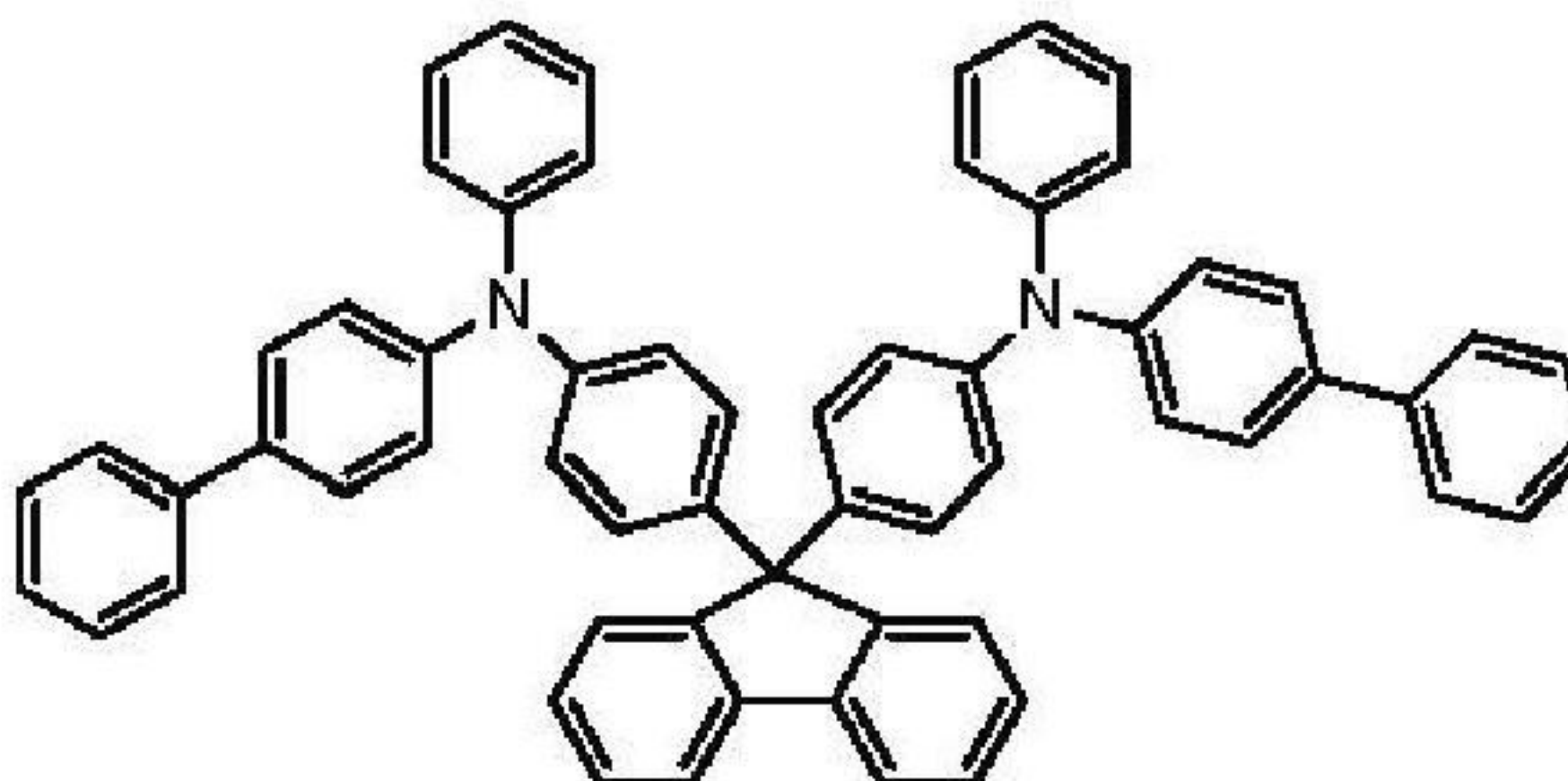
(6 - 5)



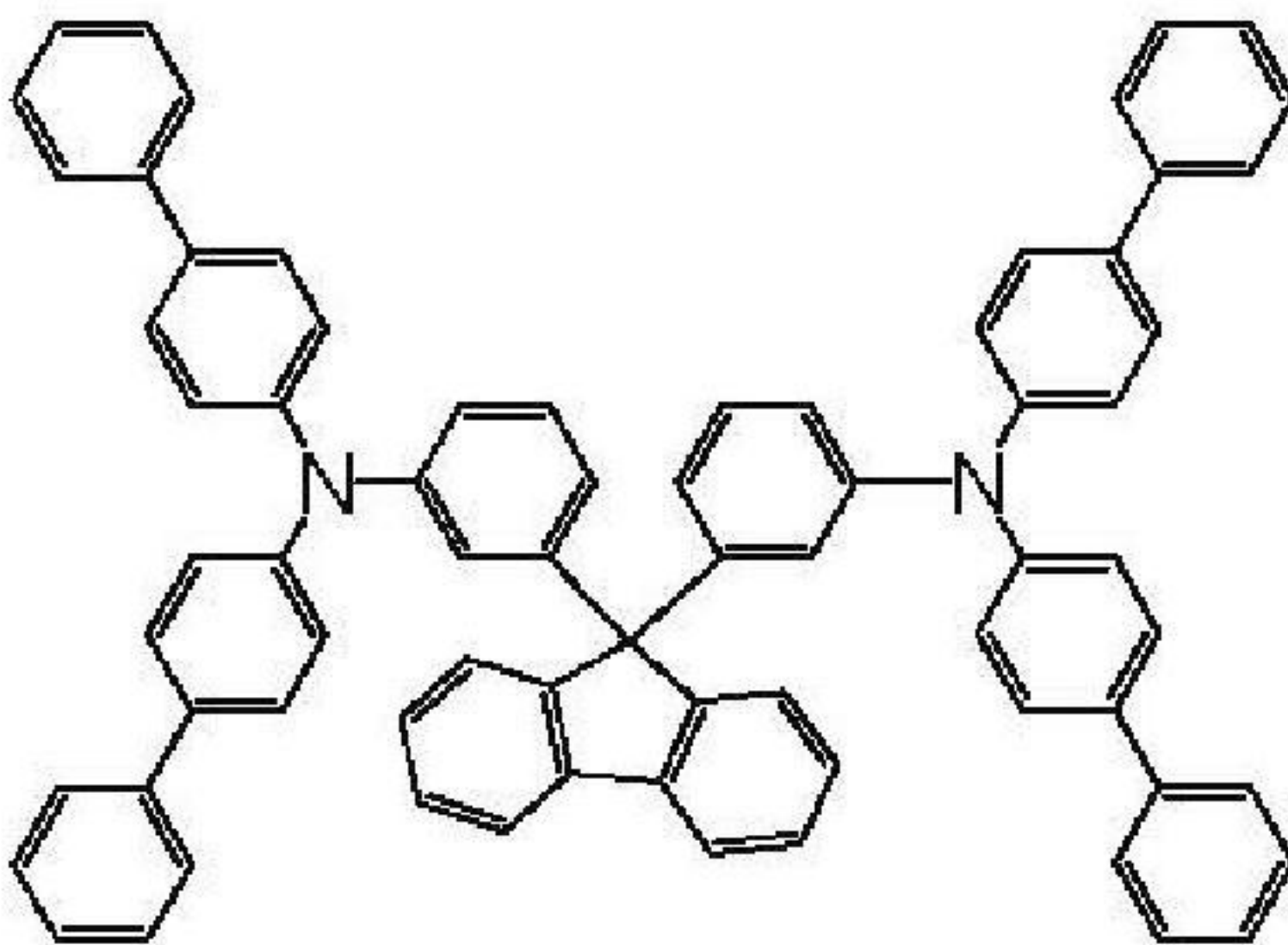
(6 - 6)



(6 - 7)

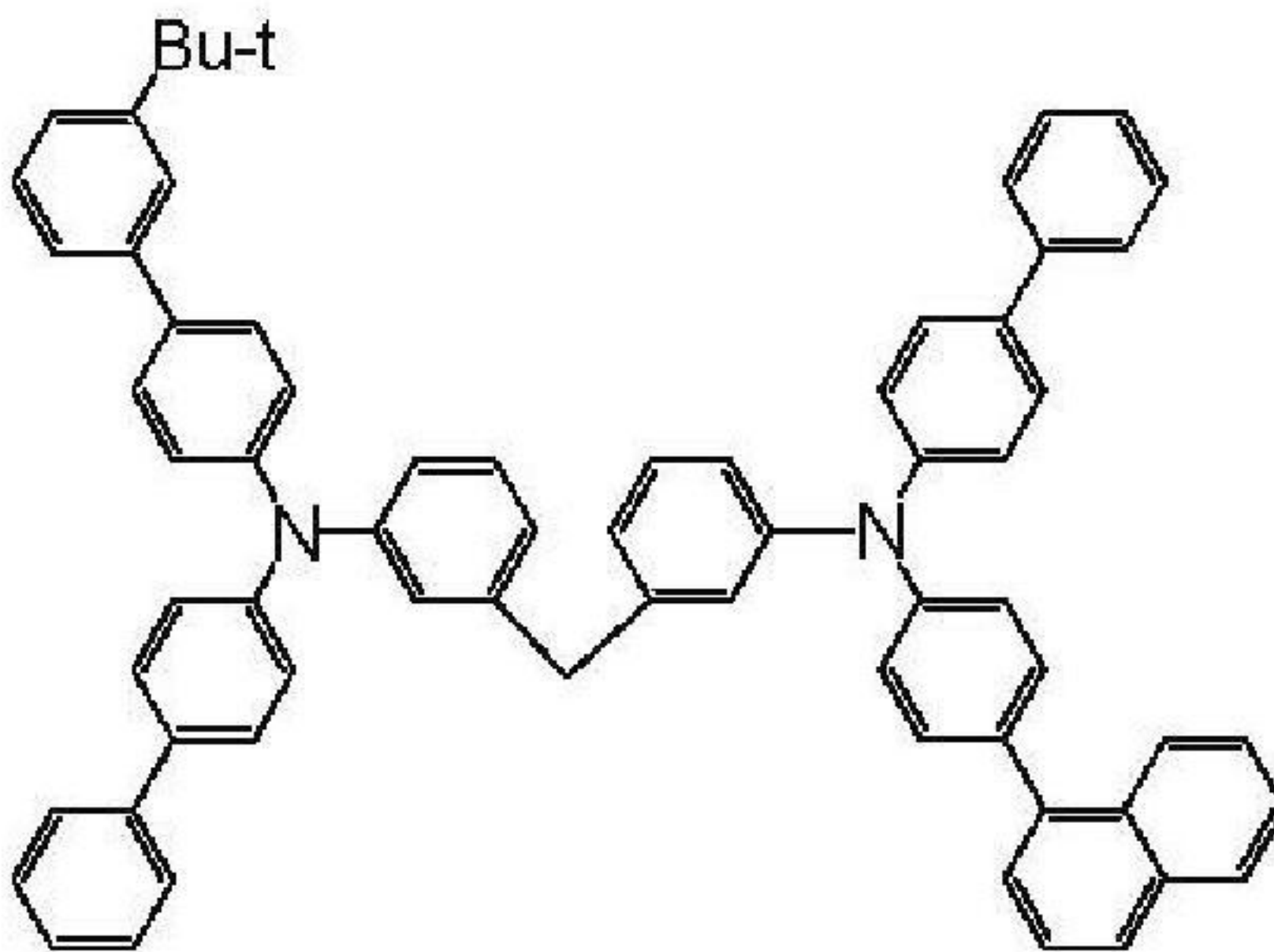


(6 - 8)

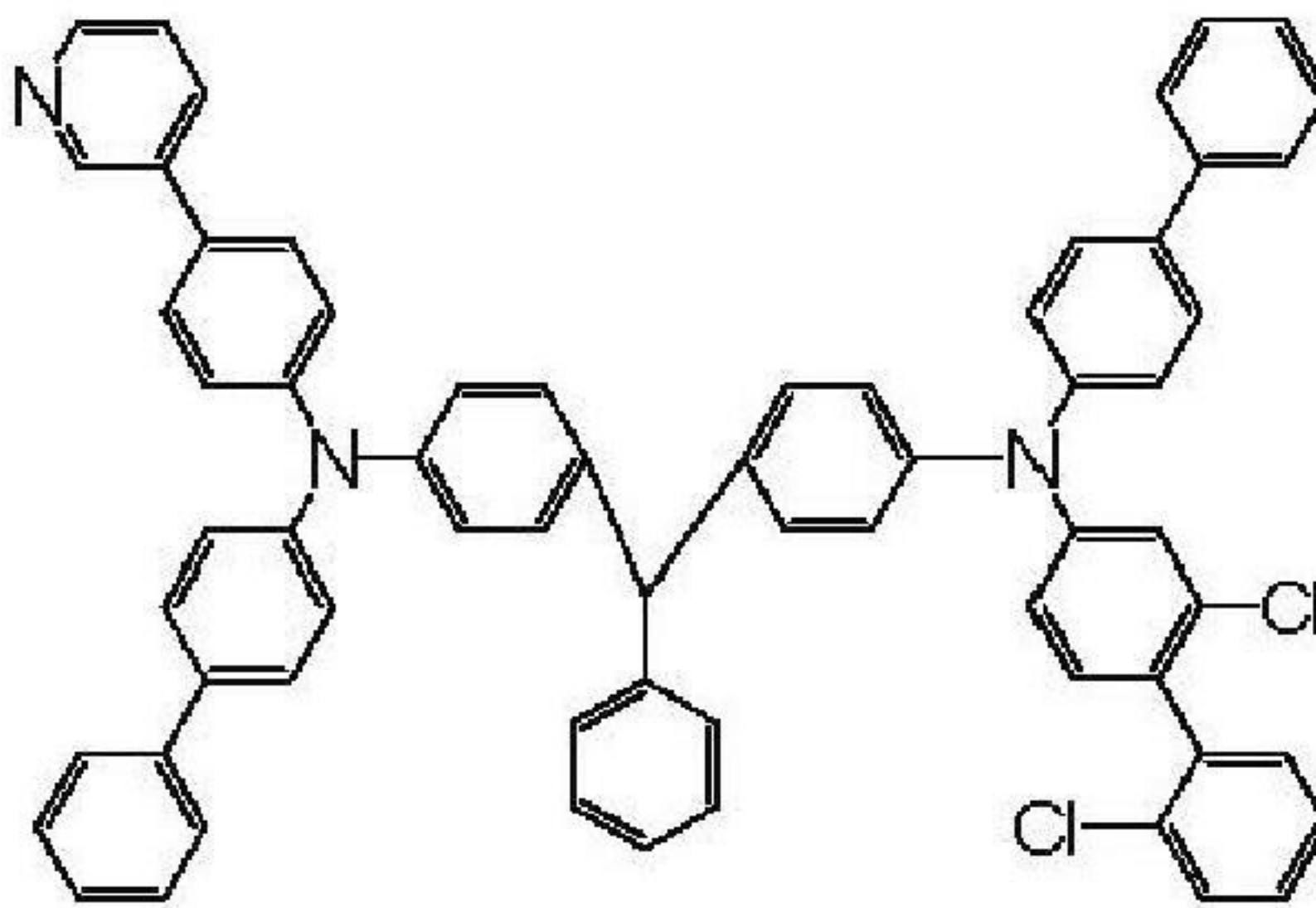


(6 - 9)

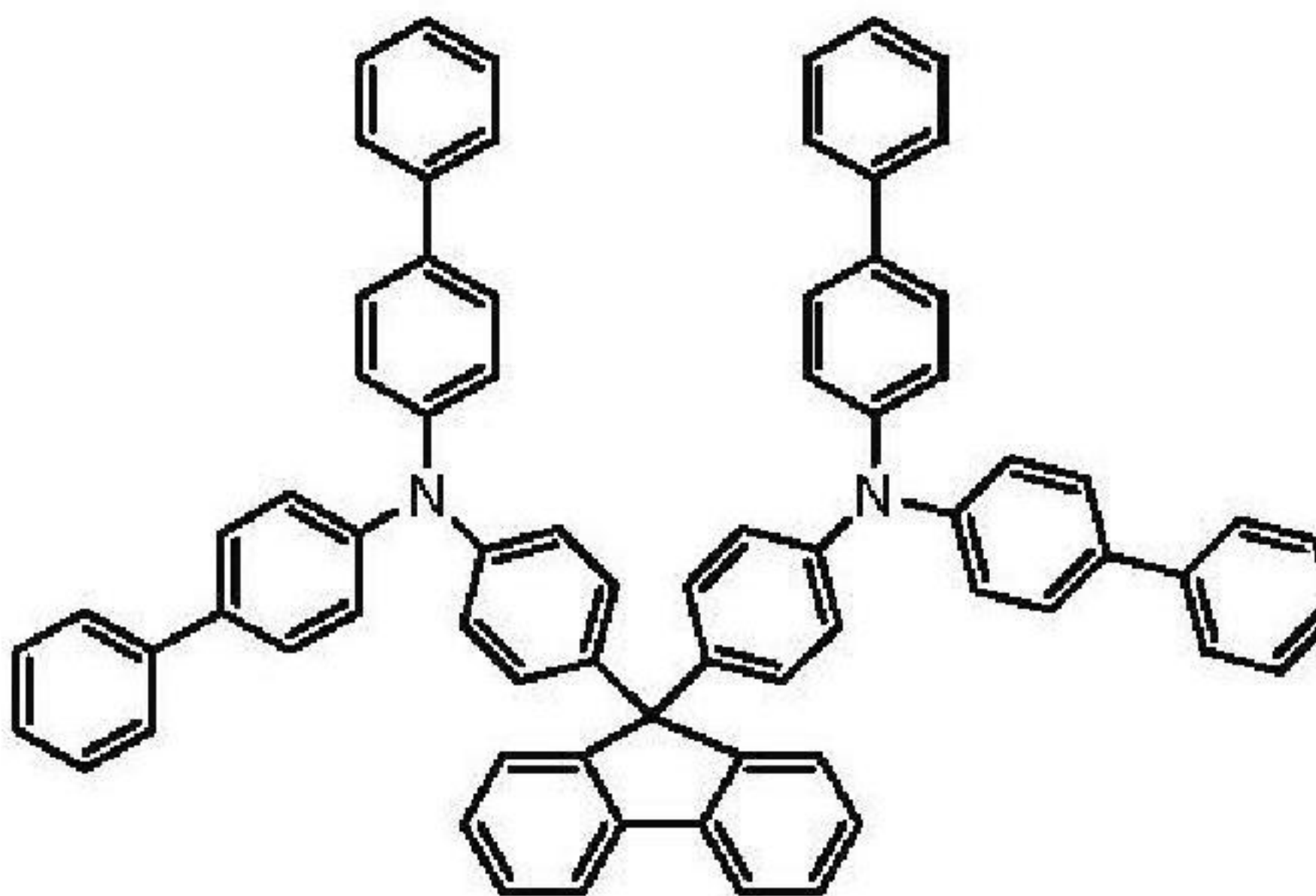
圖 43



(6 - 1 0)

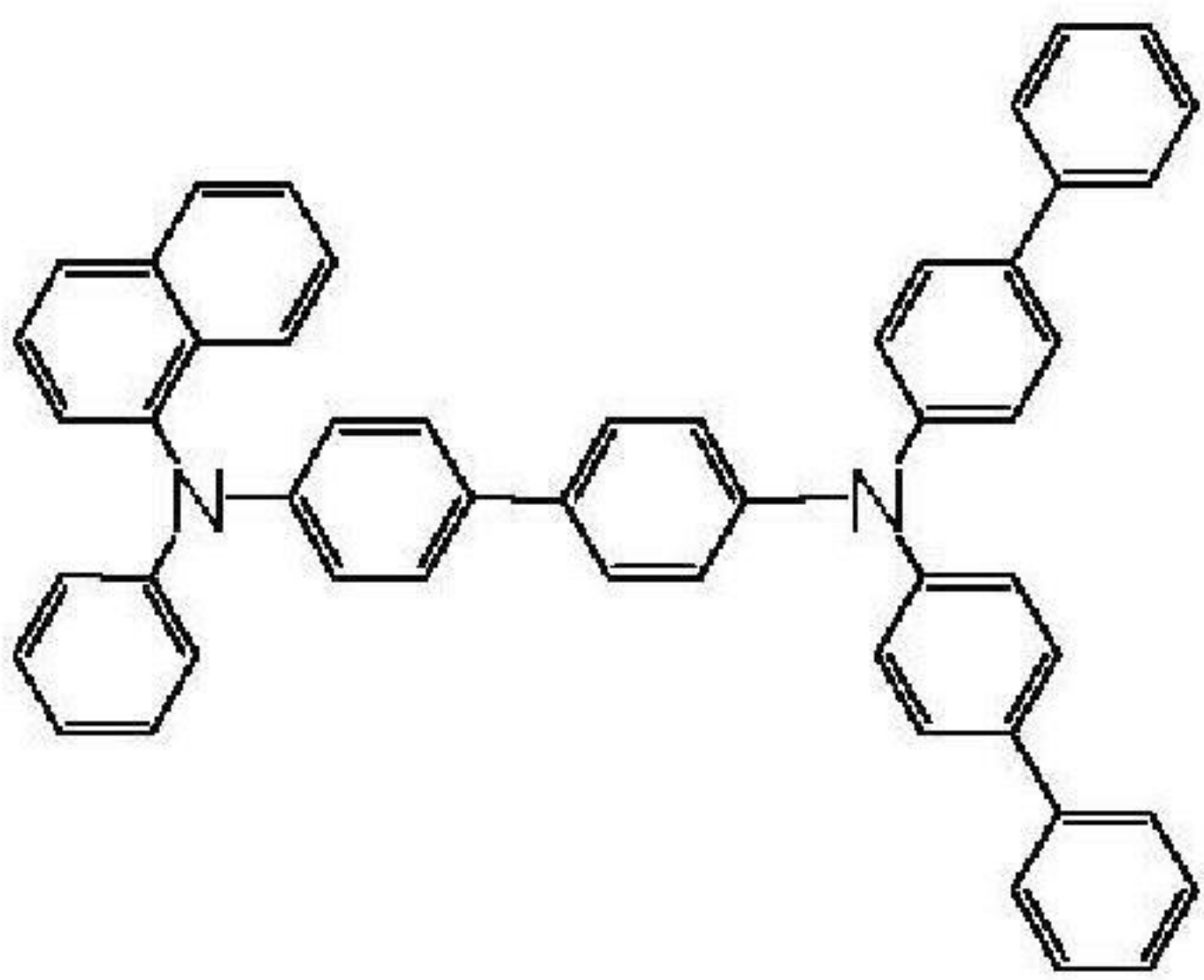


(6 - 1 1)

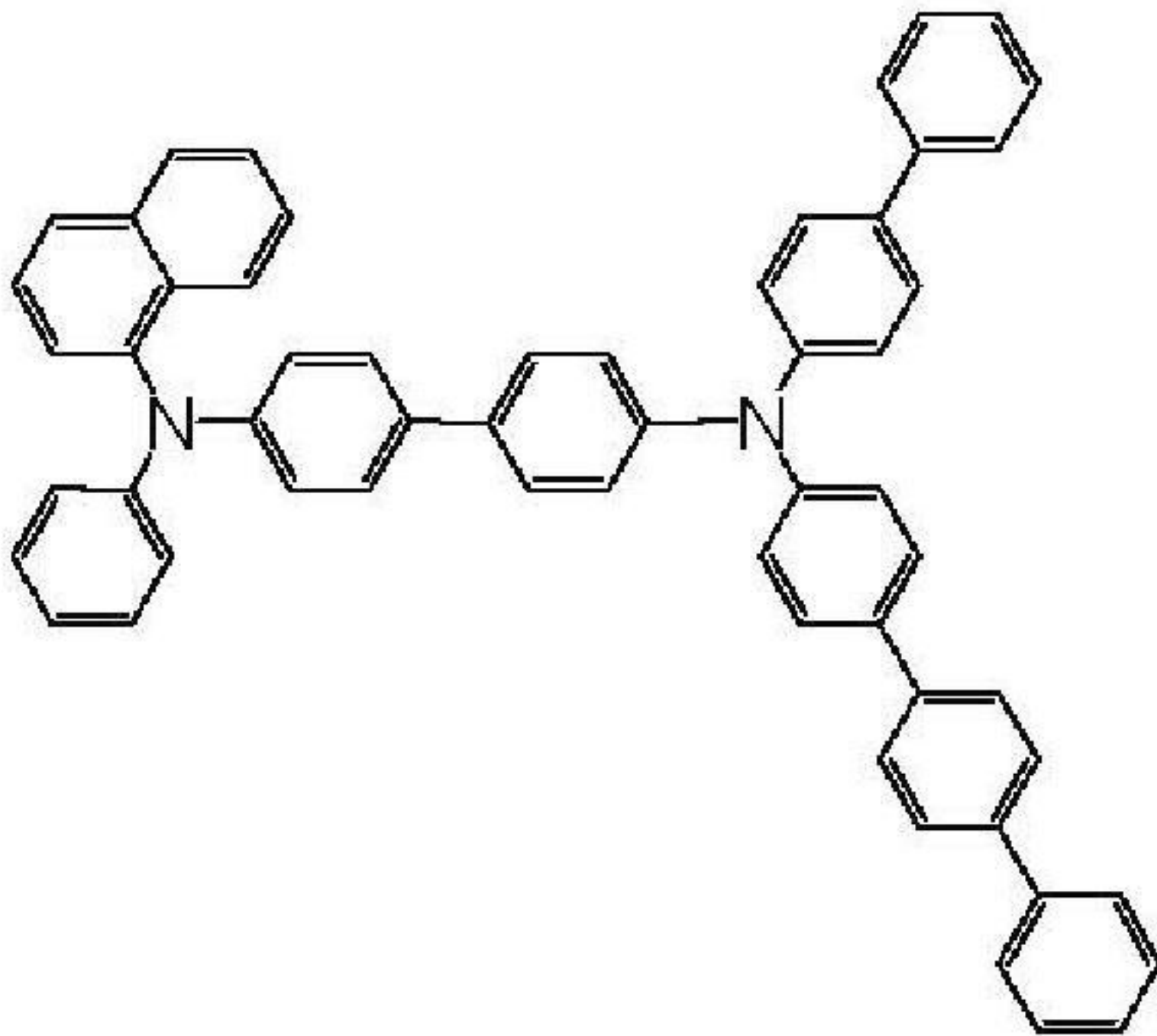


(6 - 1 2)

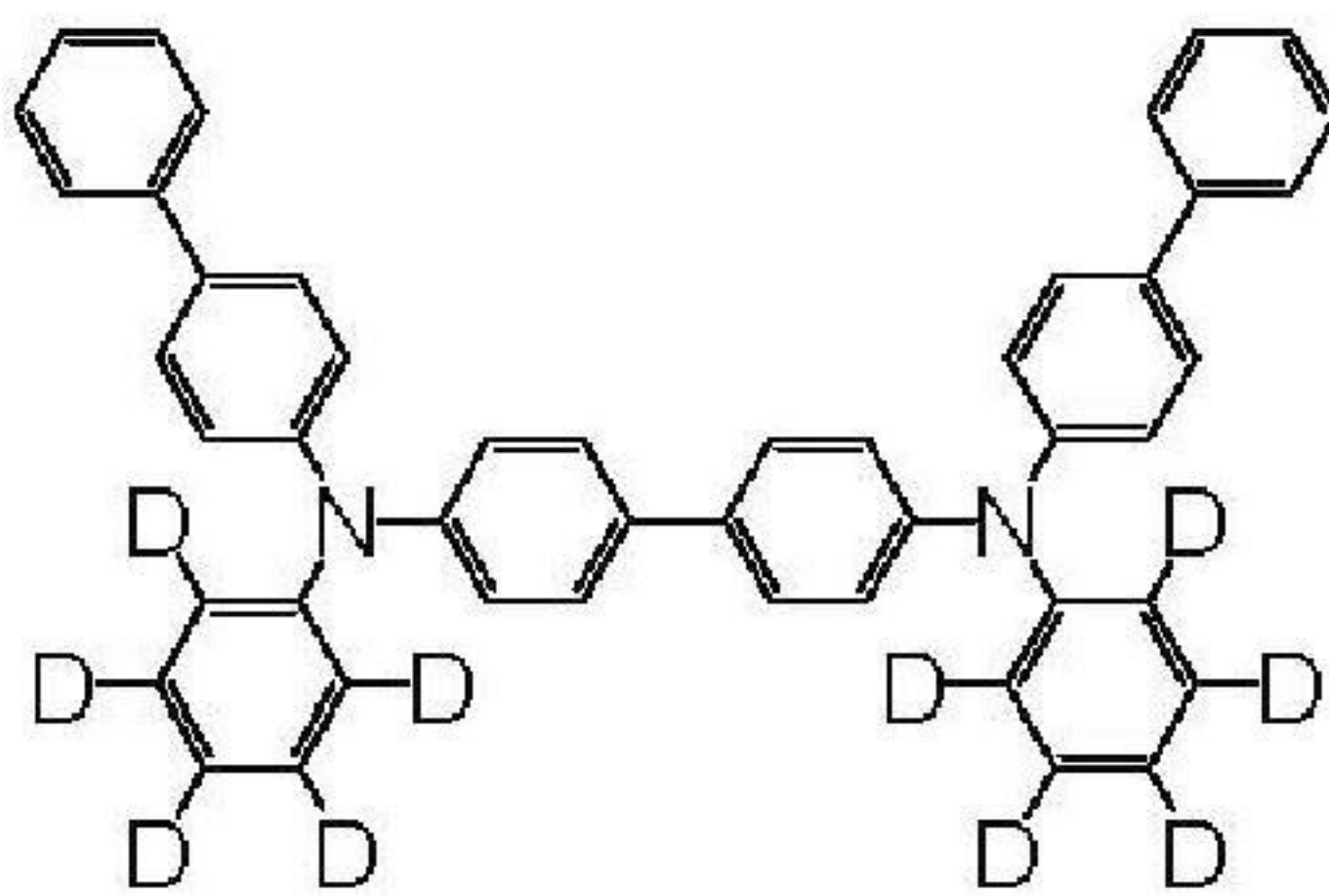
圖 44



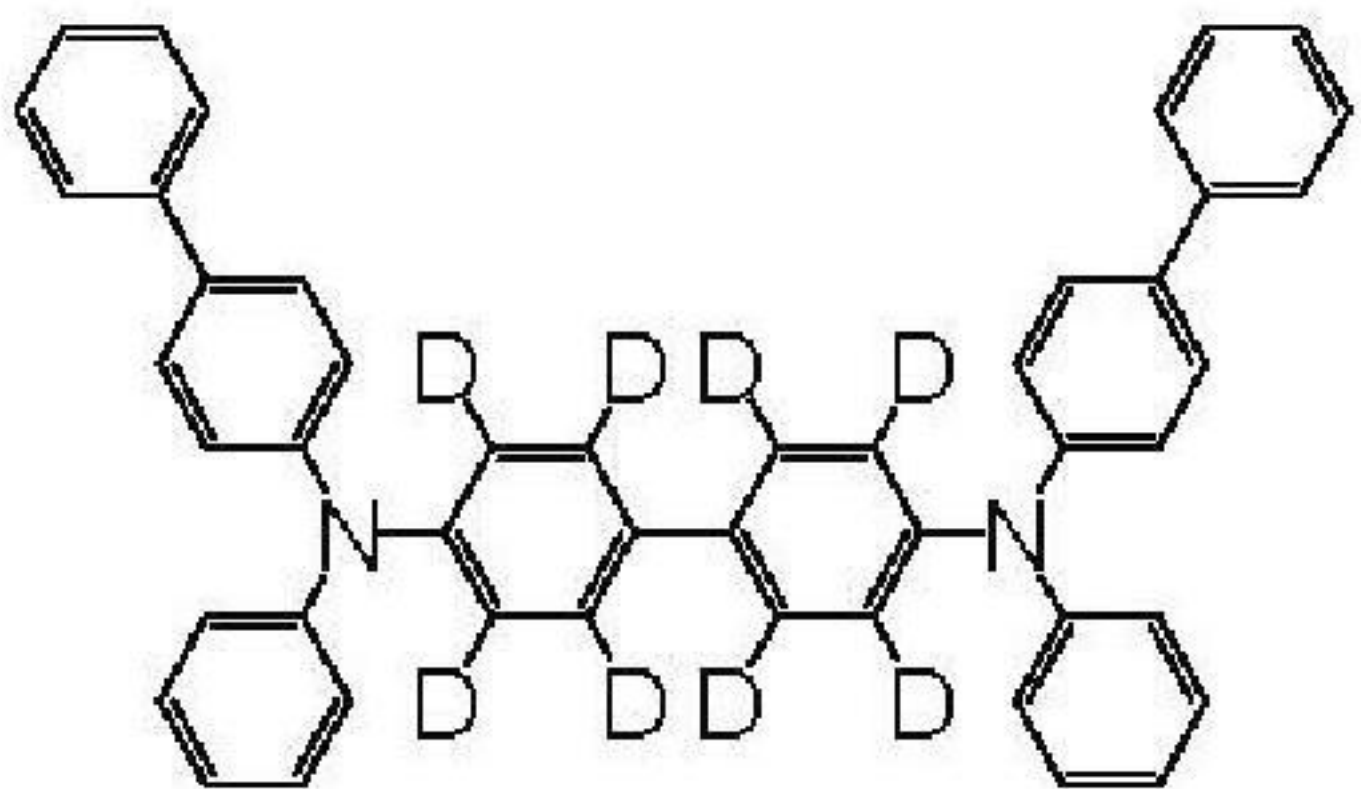
(6 - 1 3)



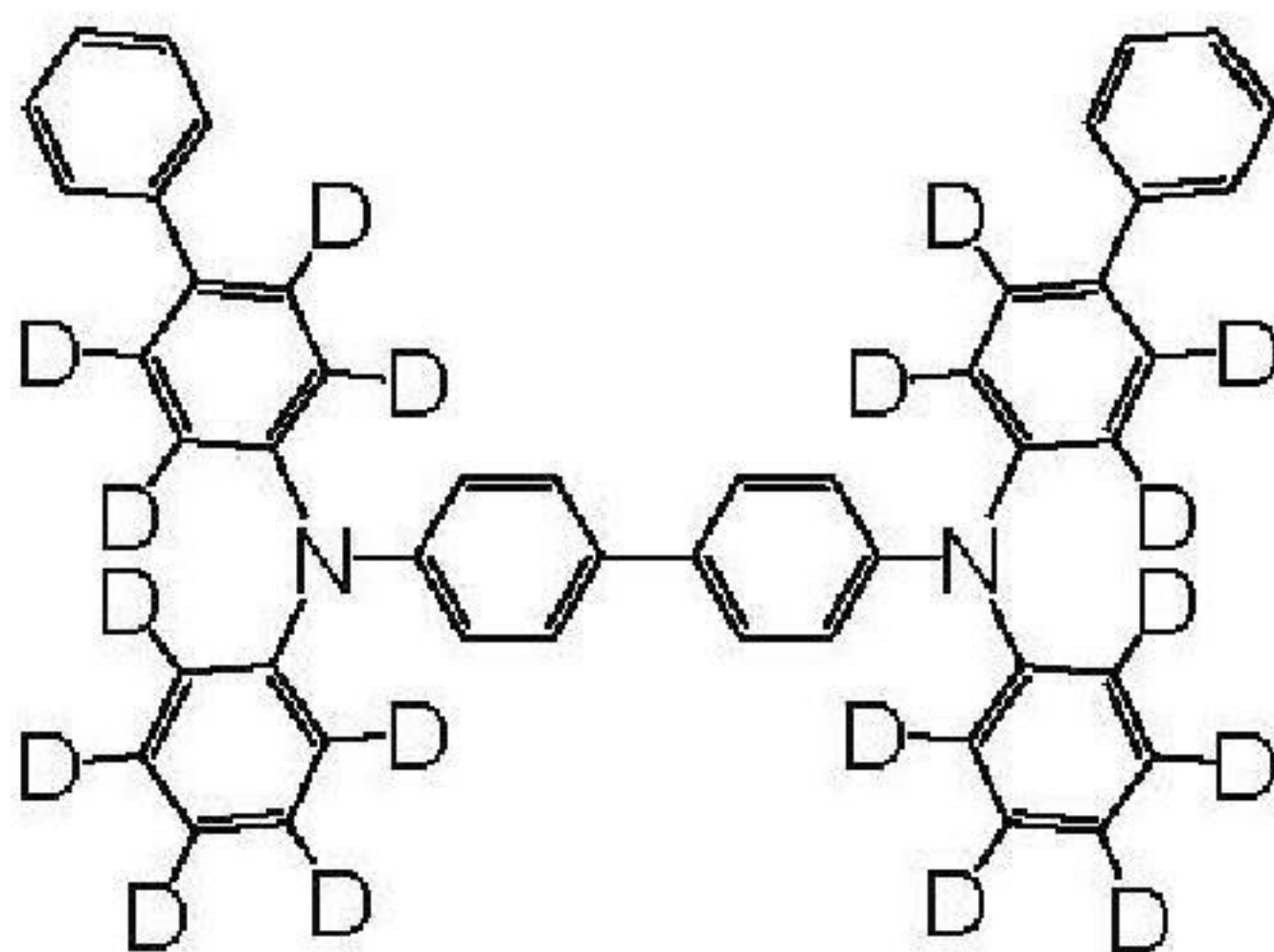
(6 - 1 4)



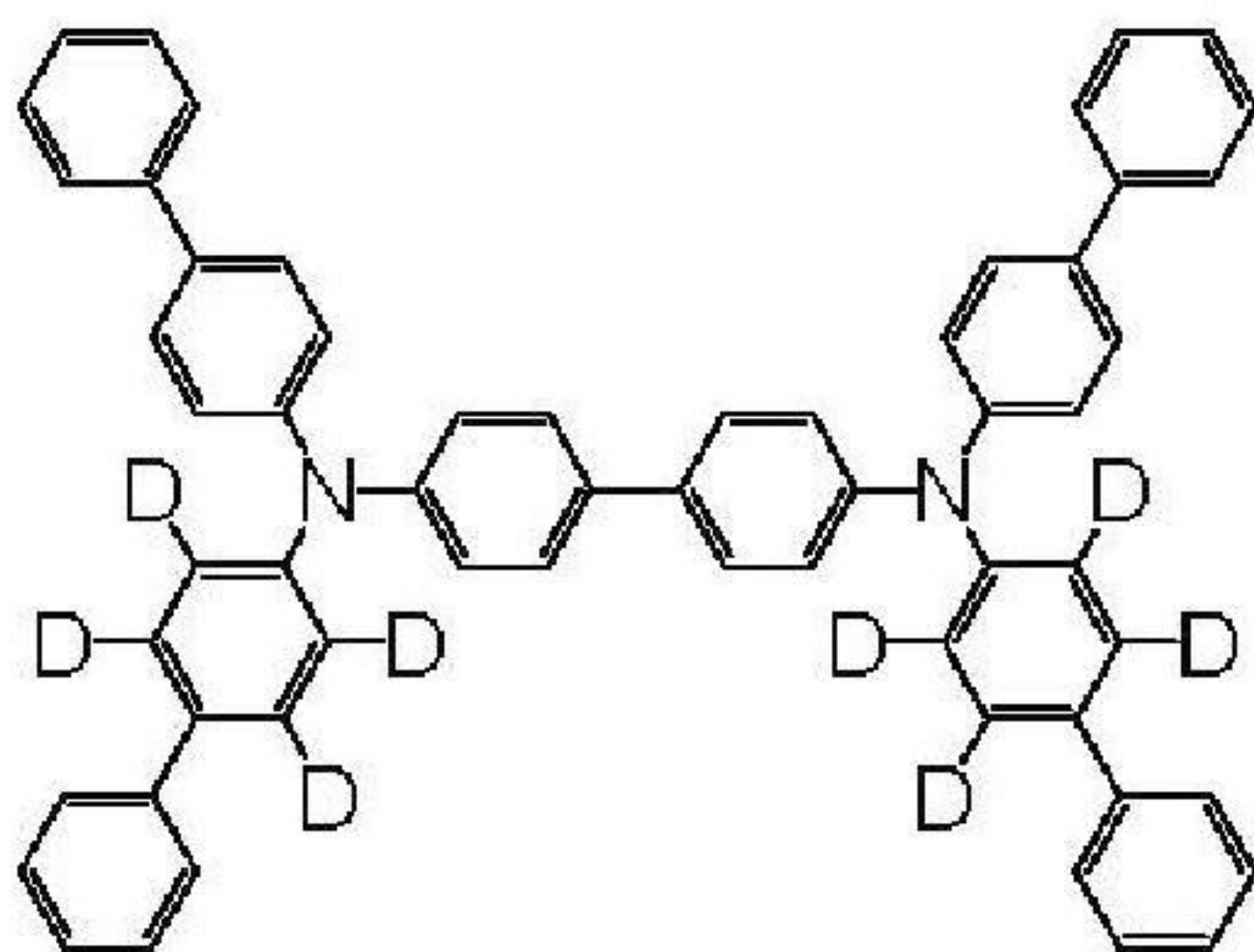
(6 - 1 5)



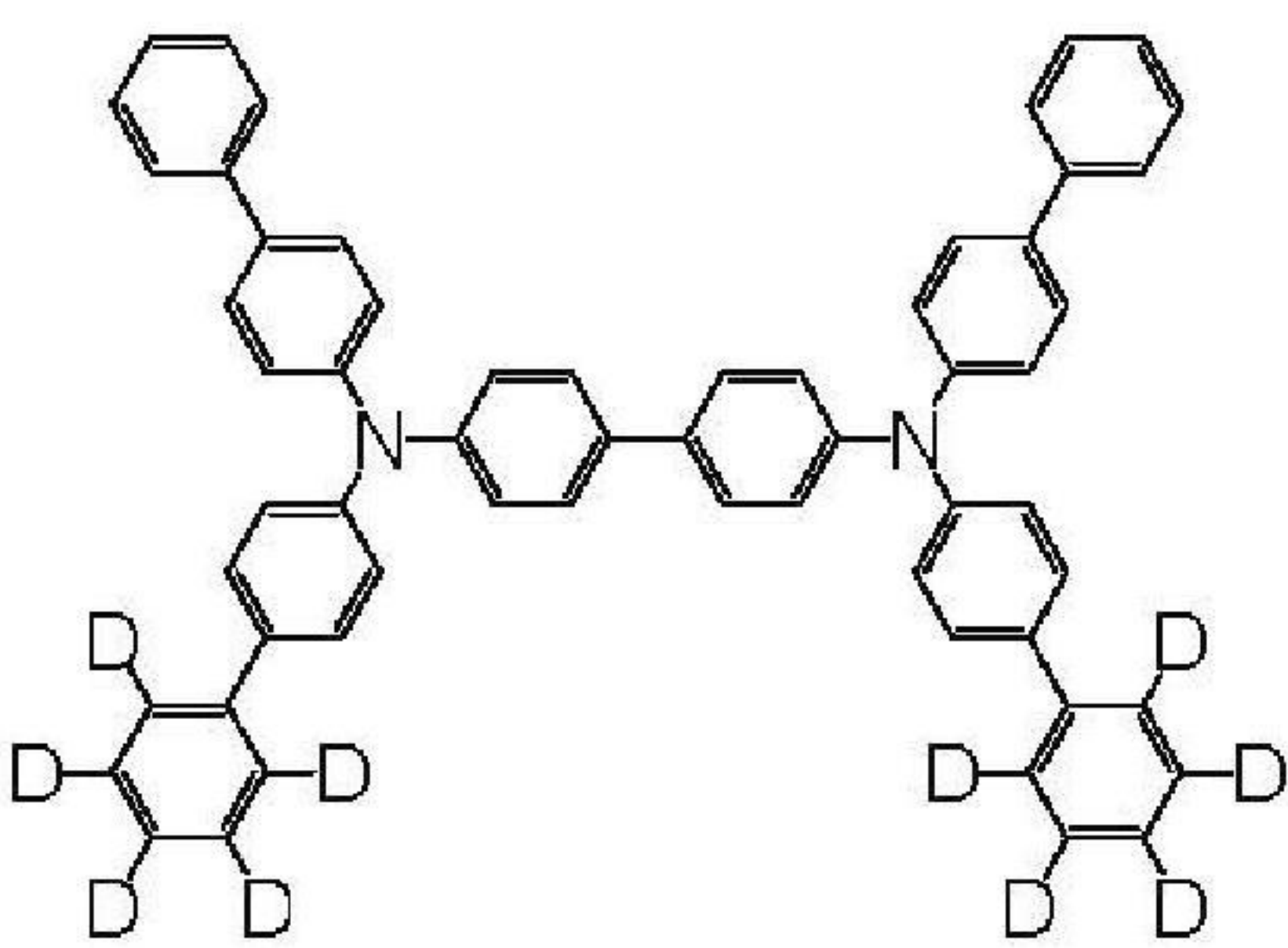
(6 - 1 6)



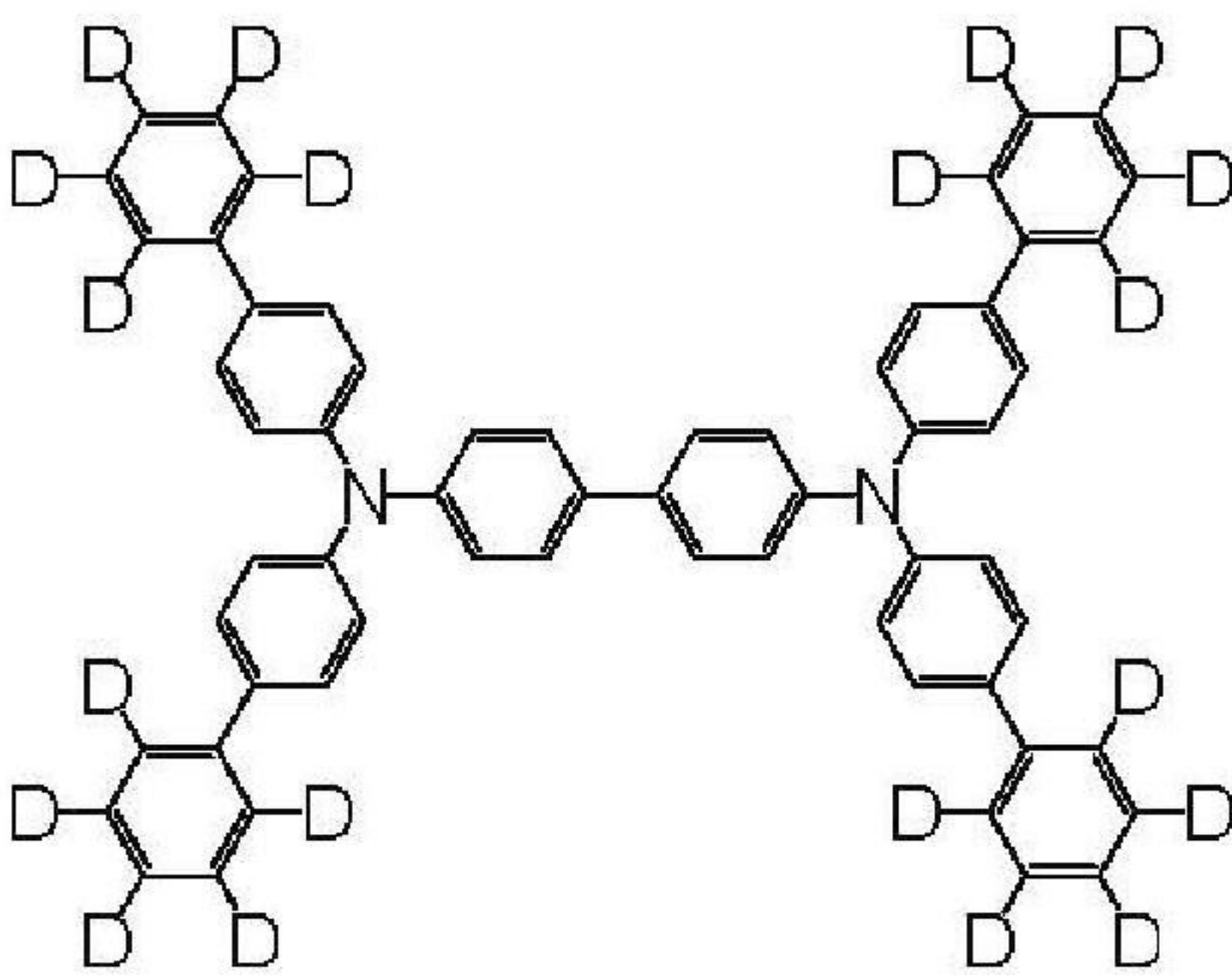
(6 - 1 7)



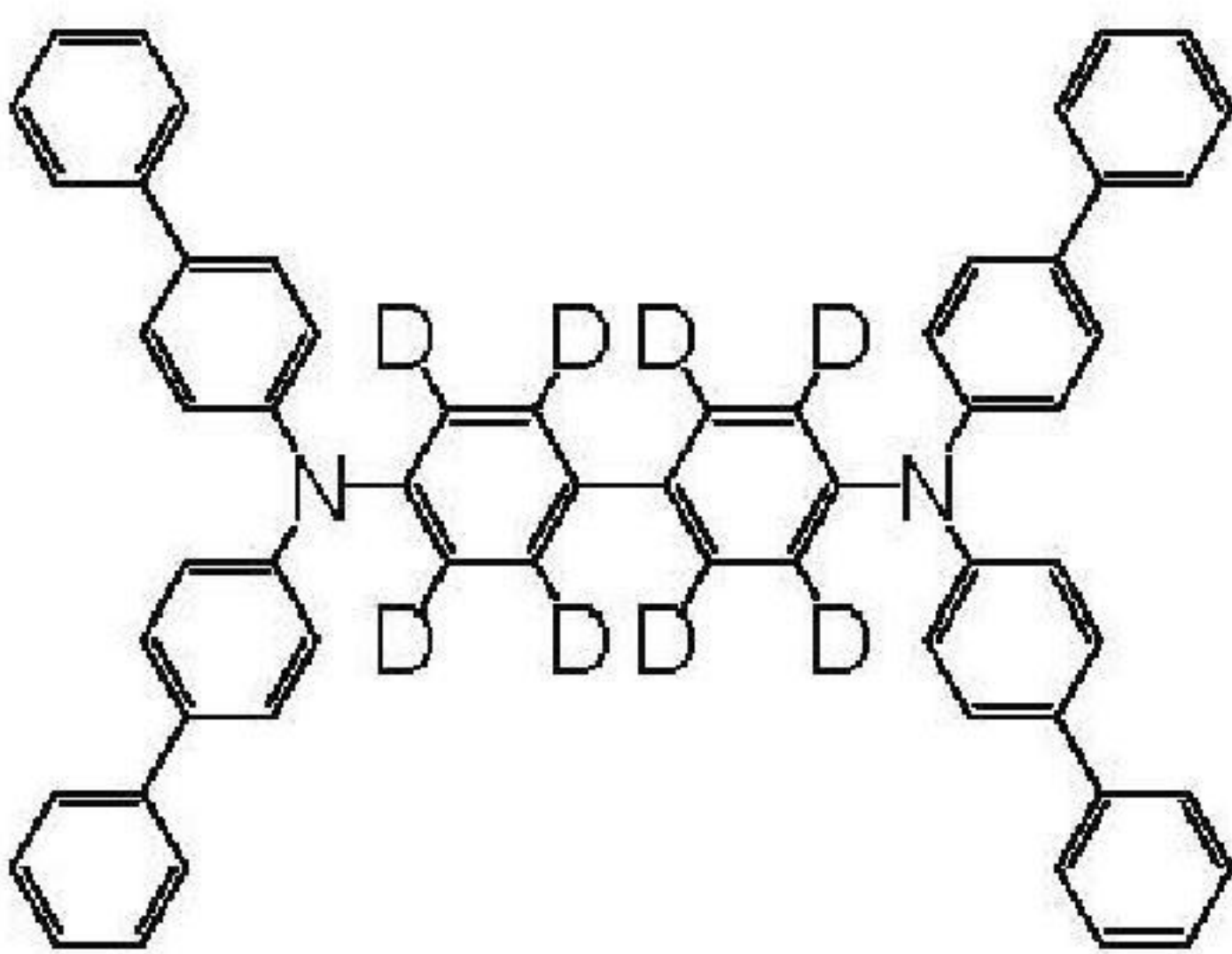
(6 - 1 8)



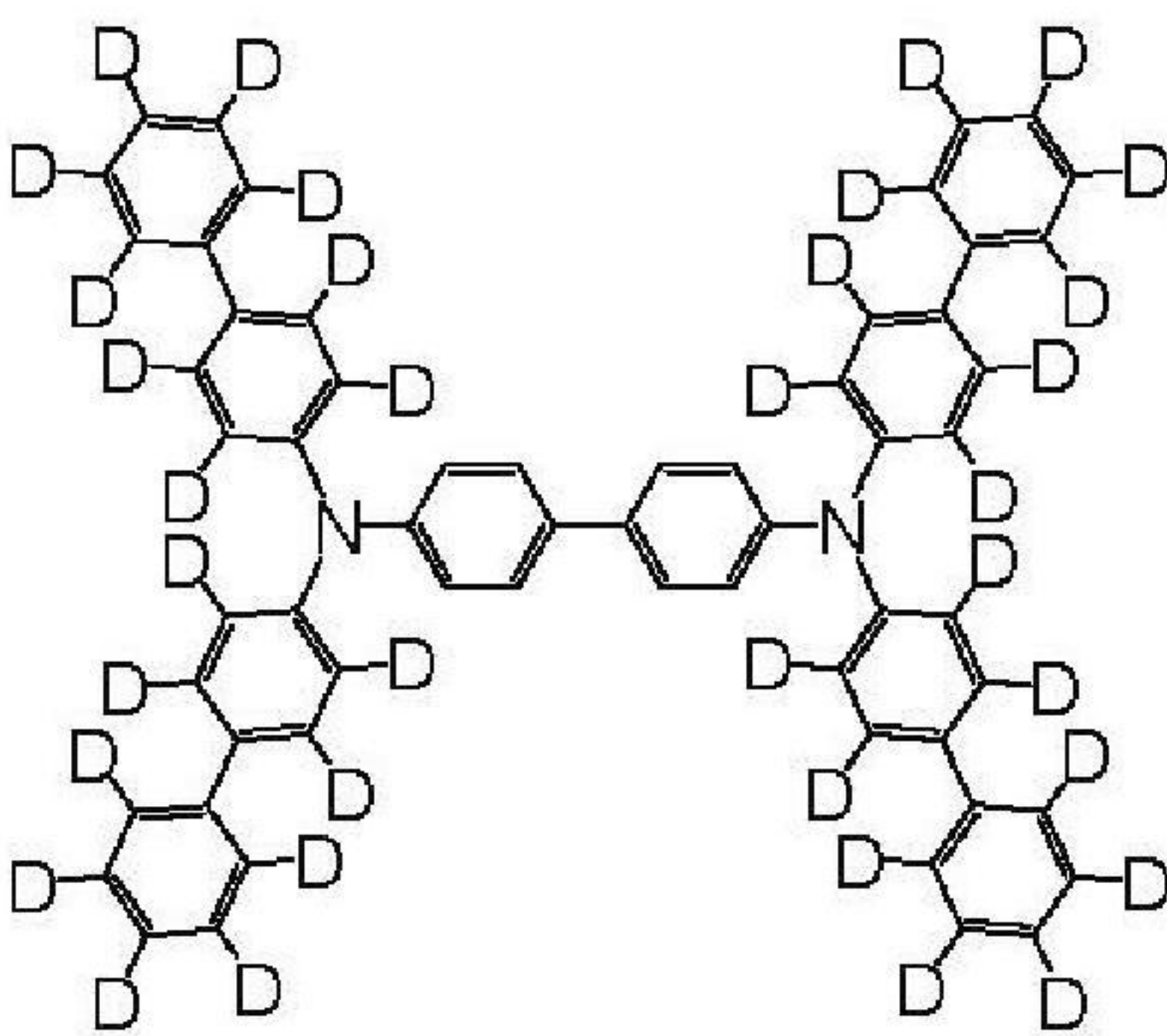
(6 - 1 9)



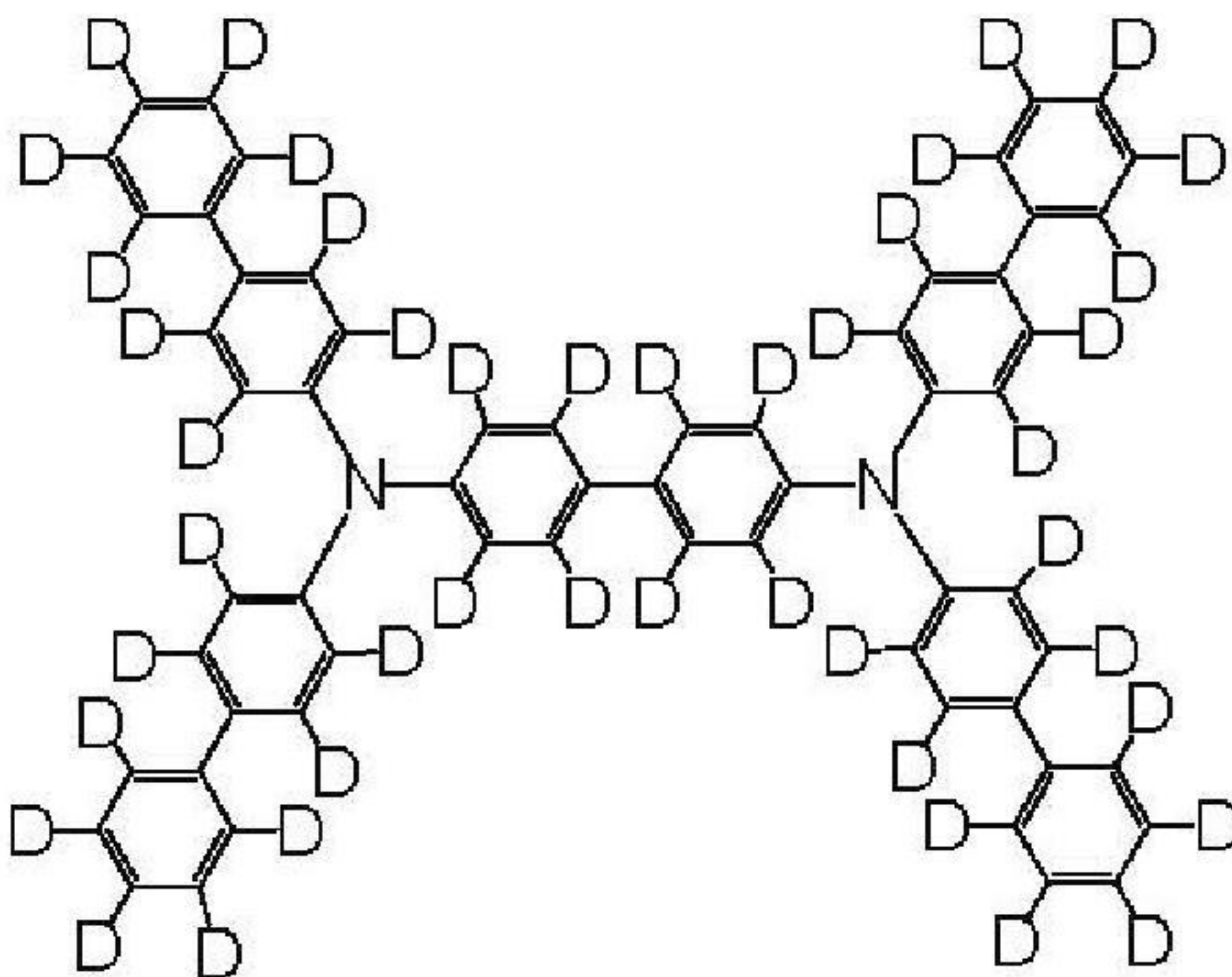
(6 - 2 0)



(6 - 2 1)

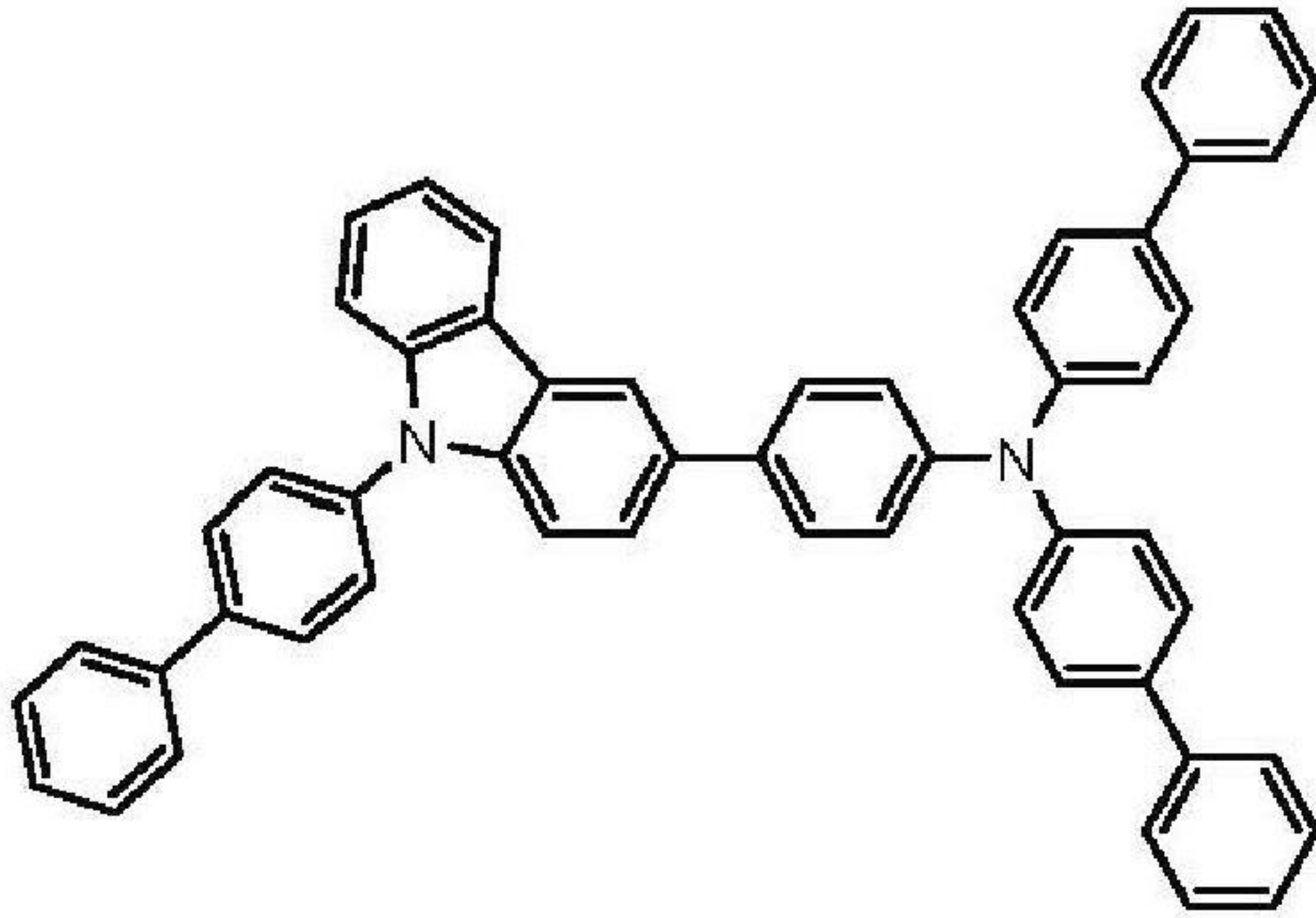


(6 - 2 2)

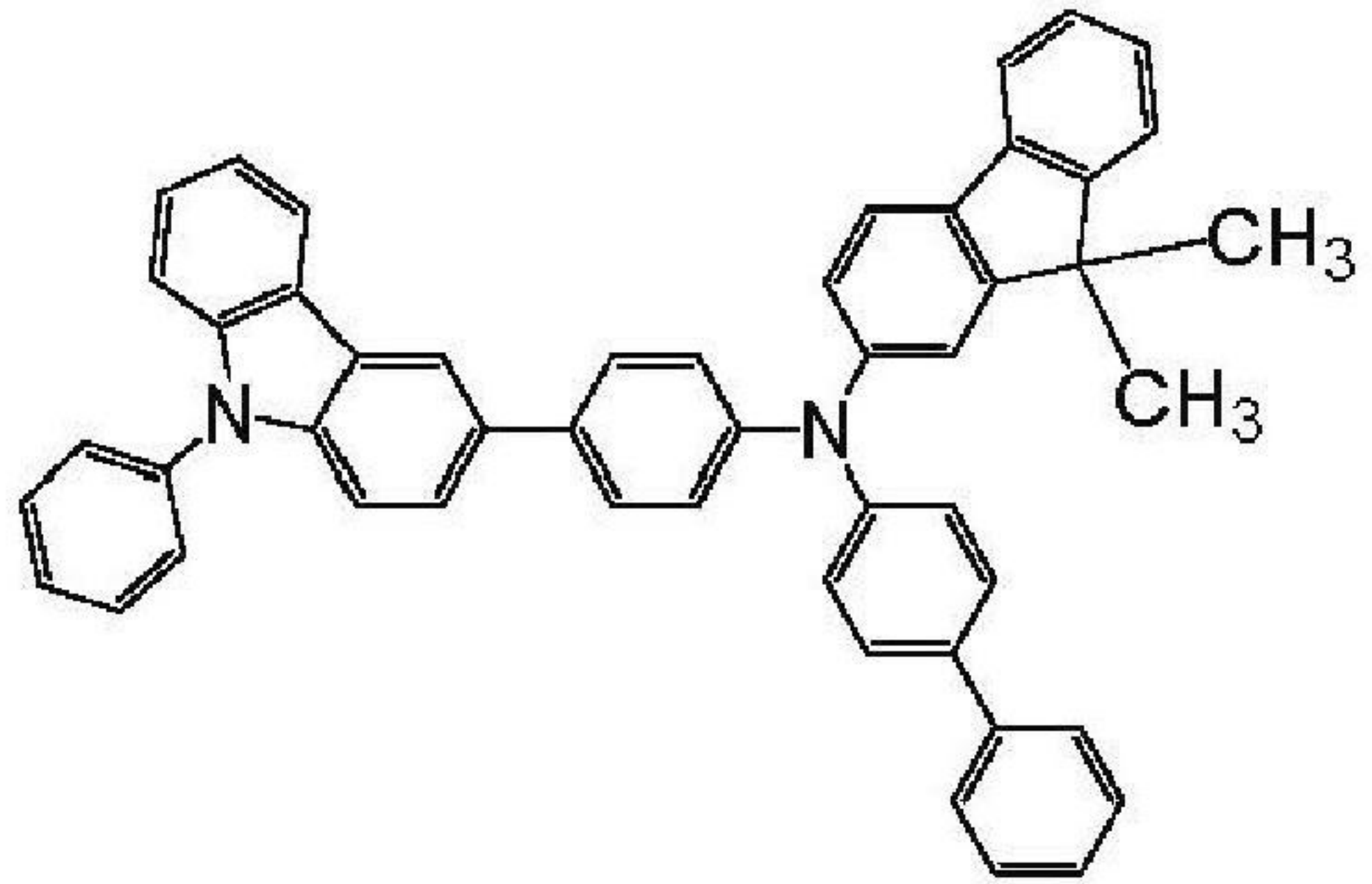


(6 - 2 3)

圖 45

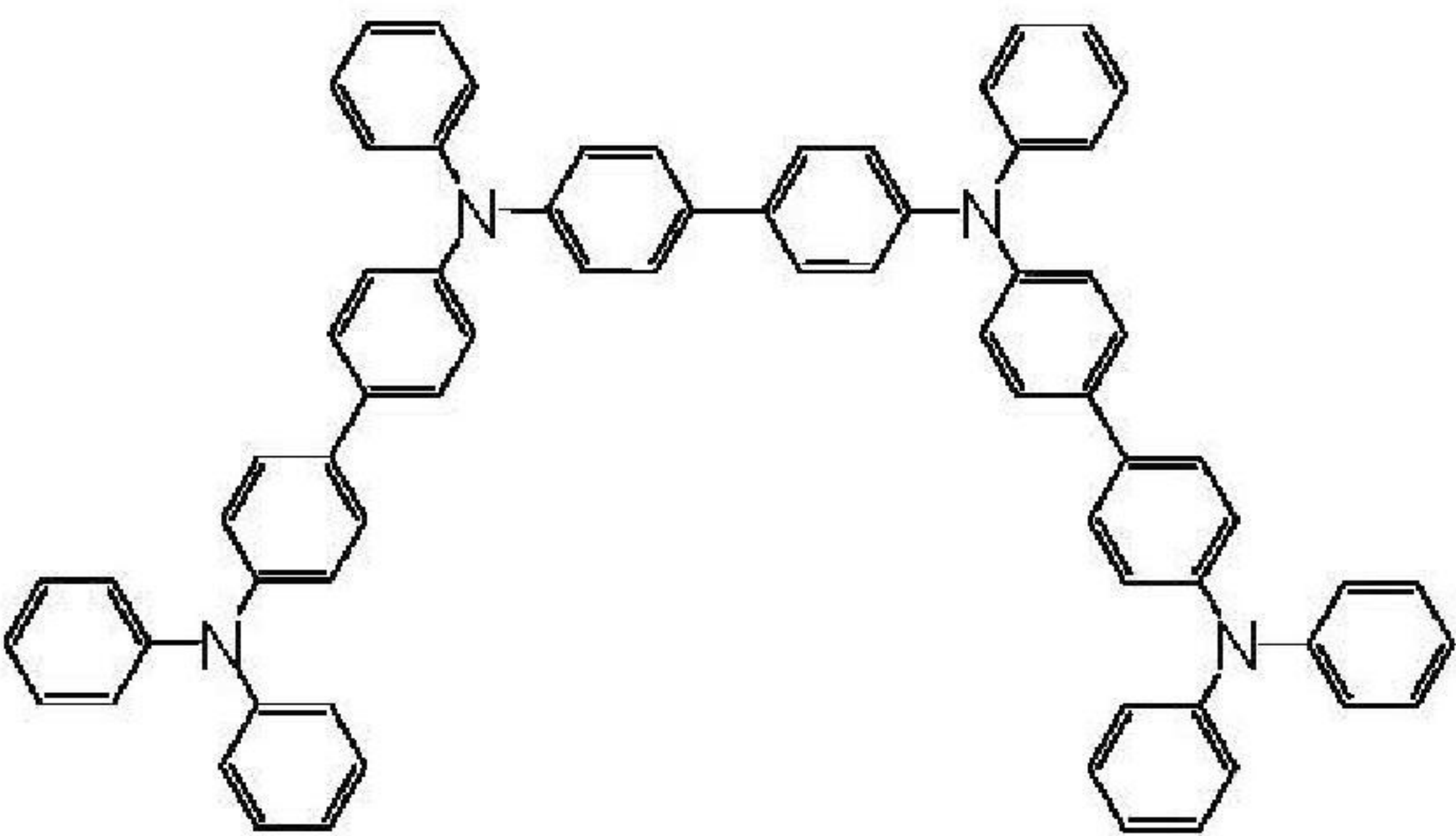


(6 ’ - 1)

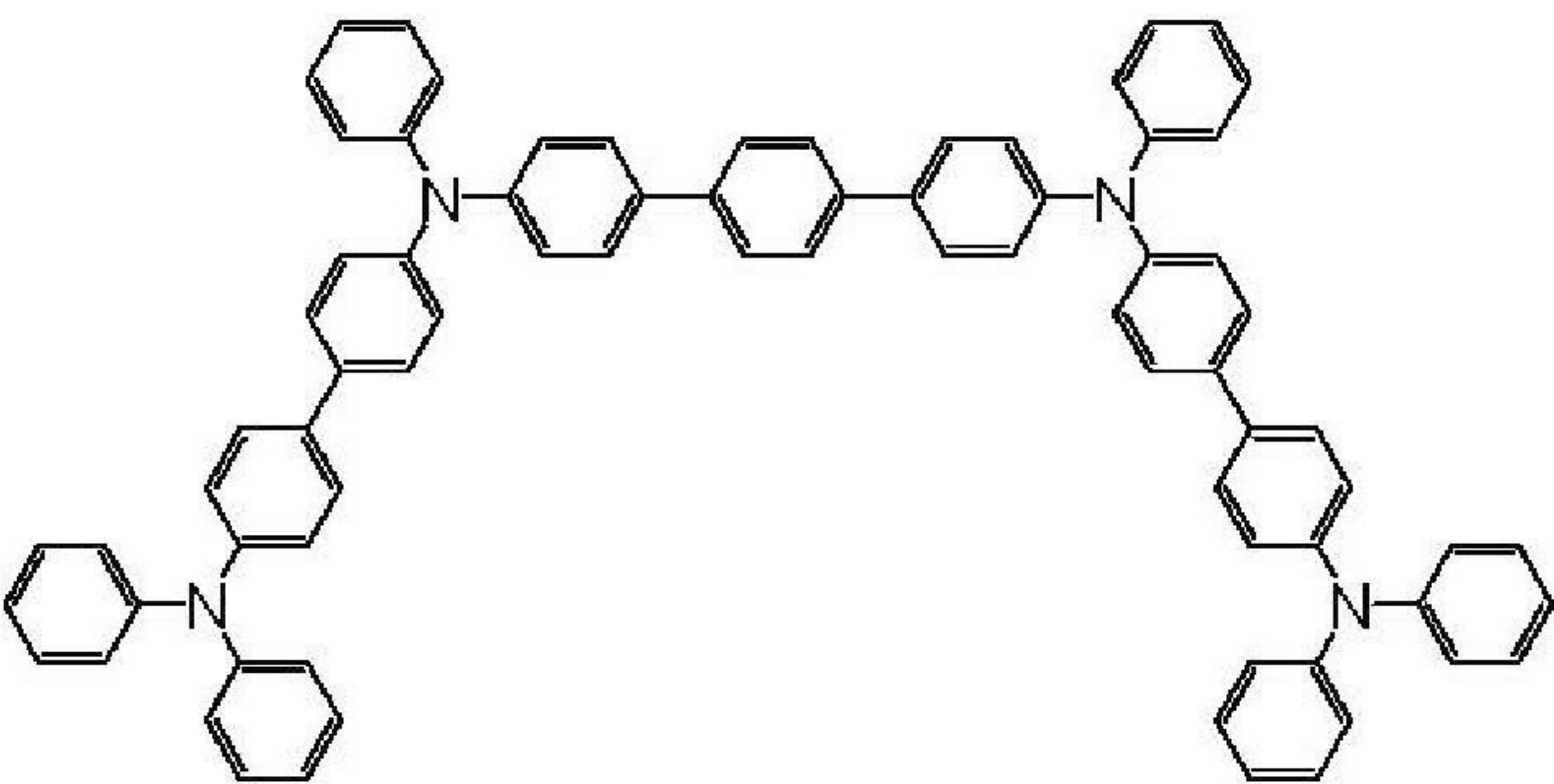


(6 ’ - 2)

圖 46

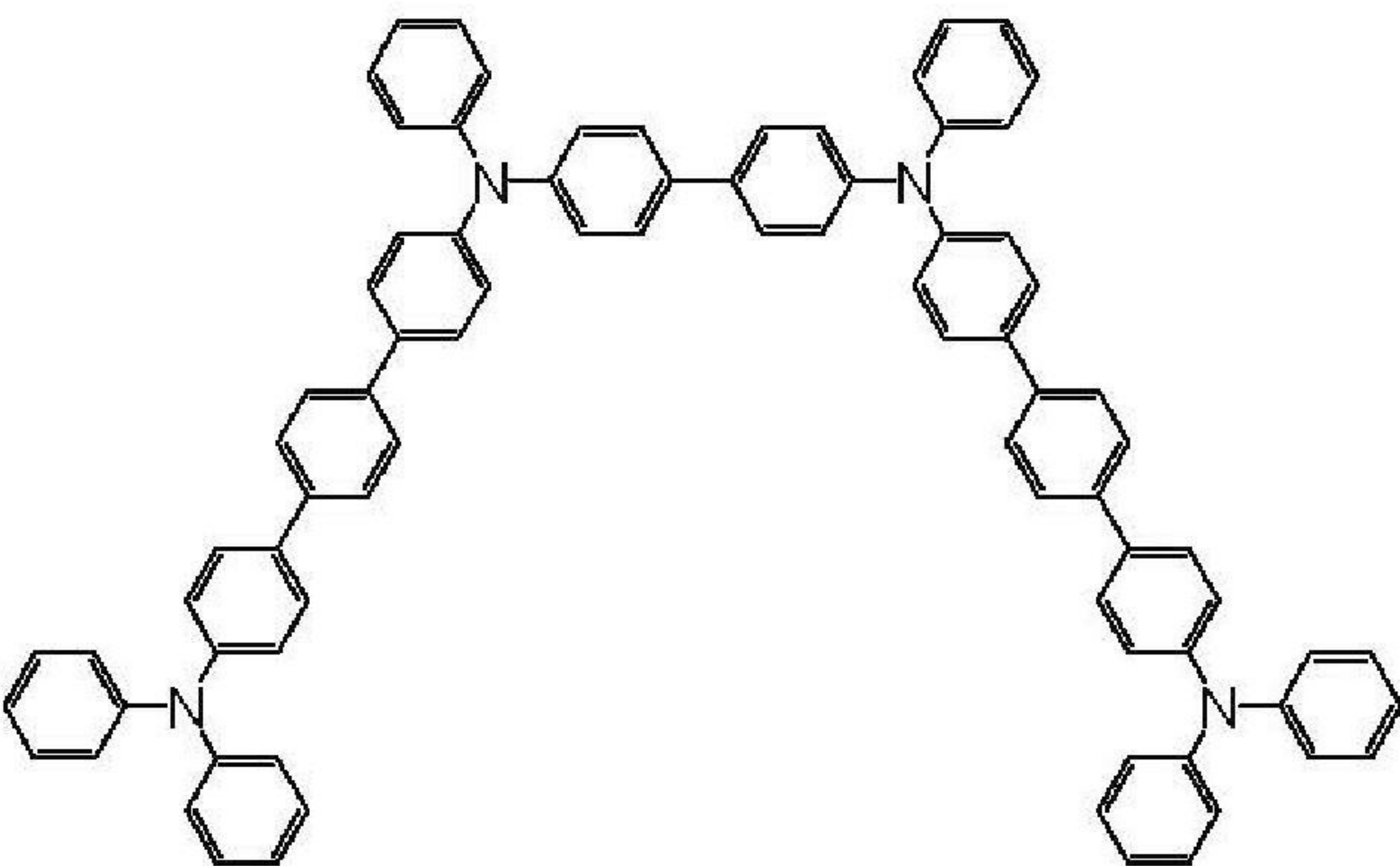


(7 - 1)

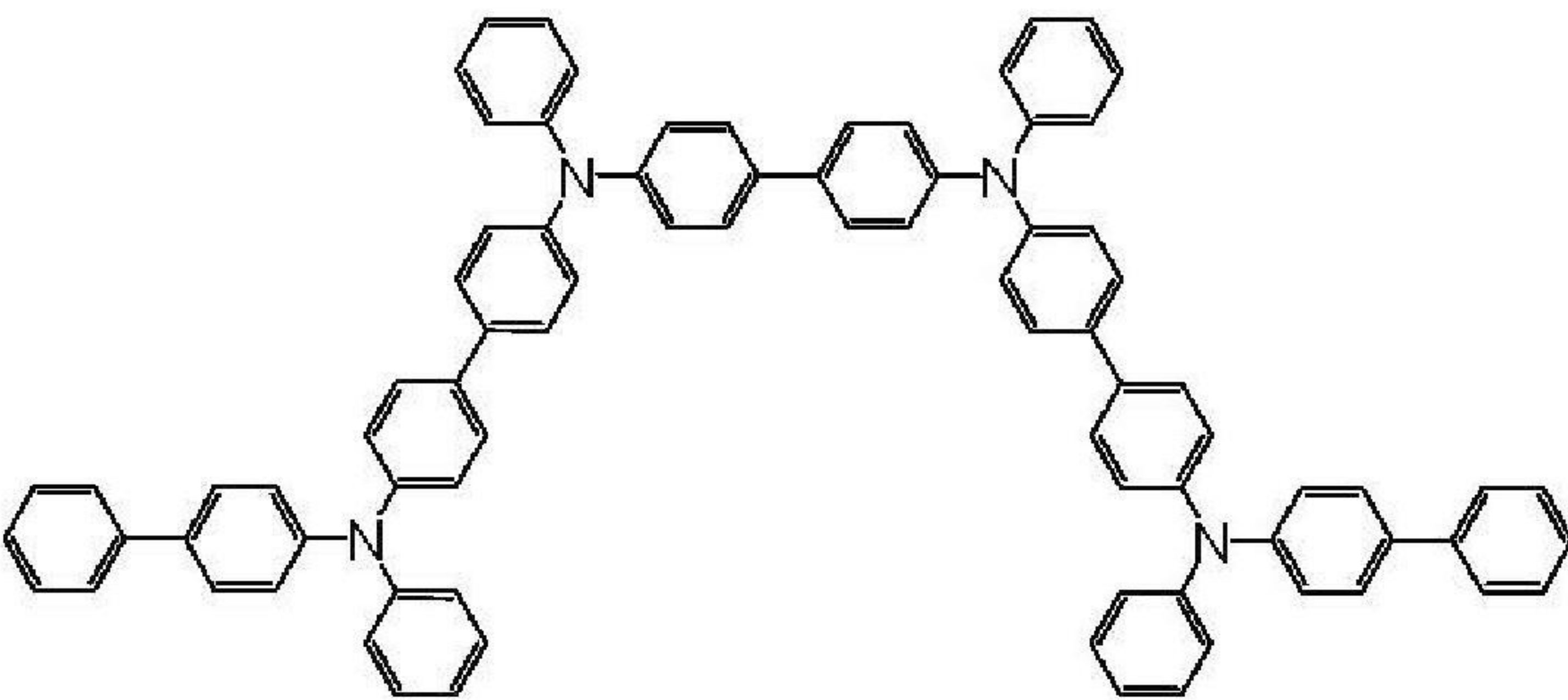


(7 - 2)

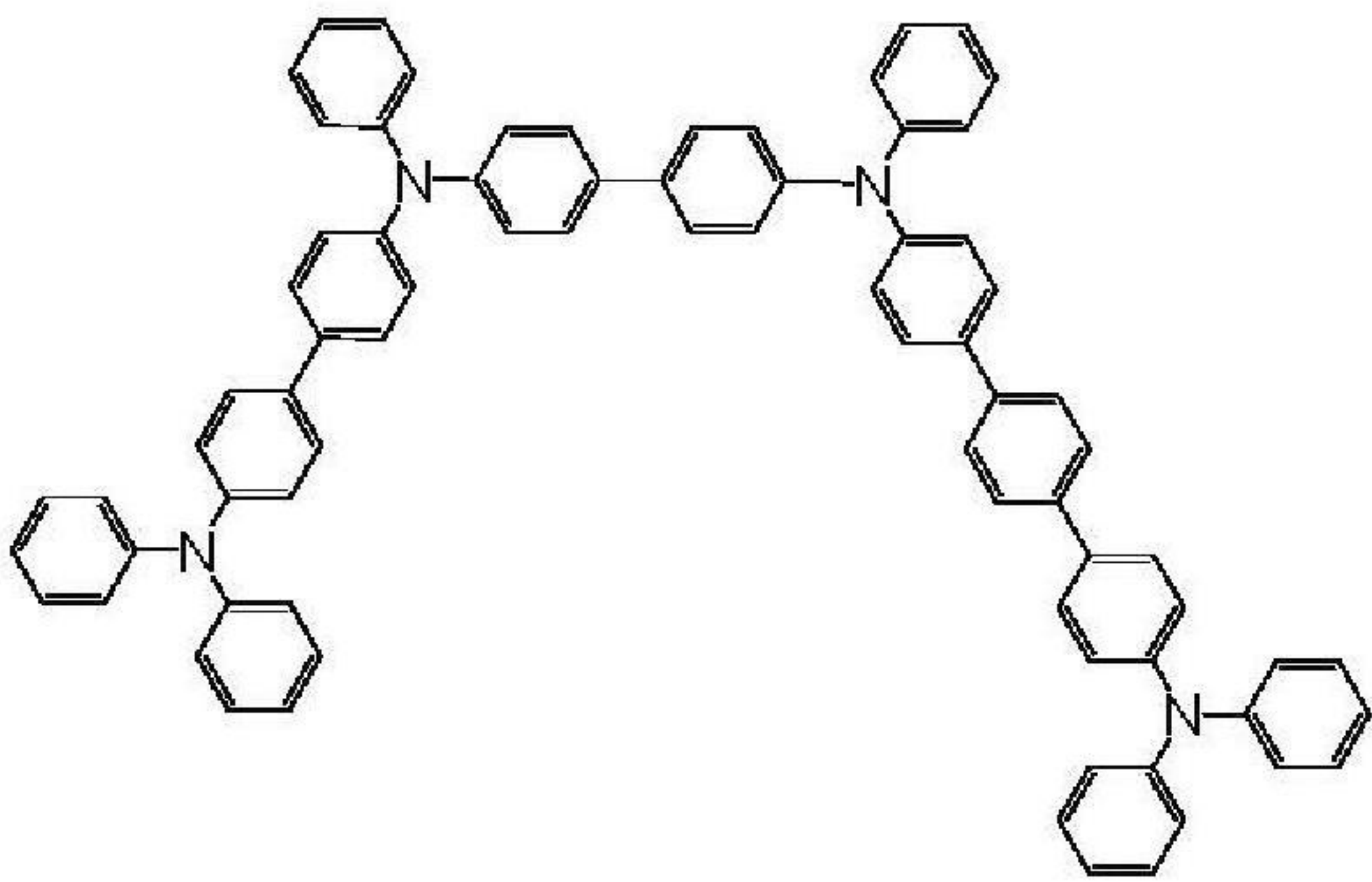
圖 47



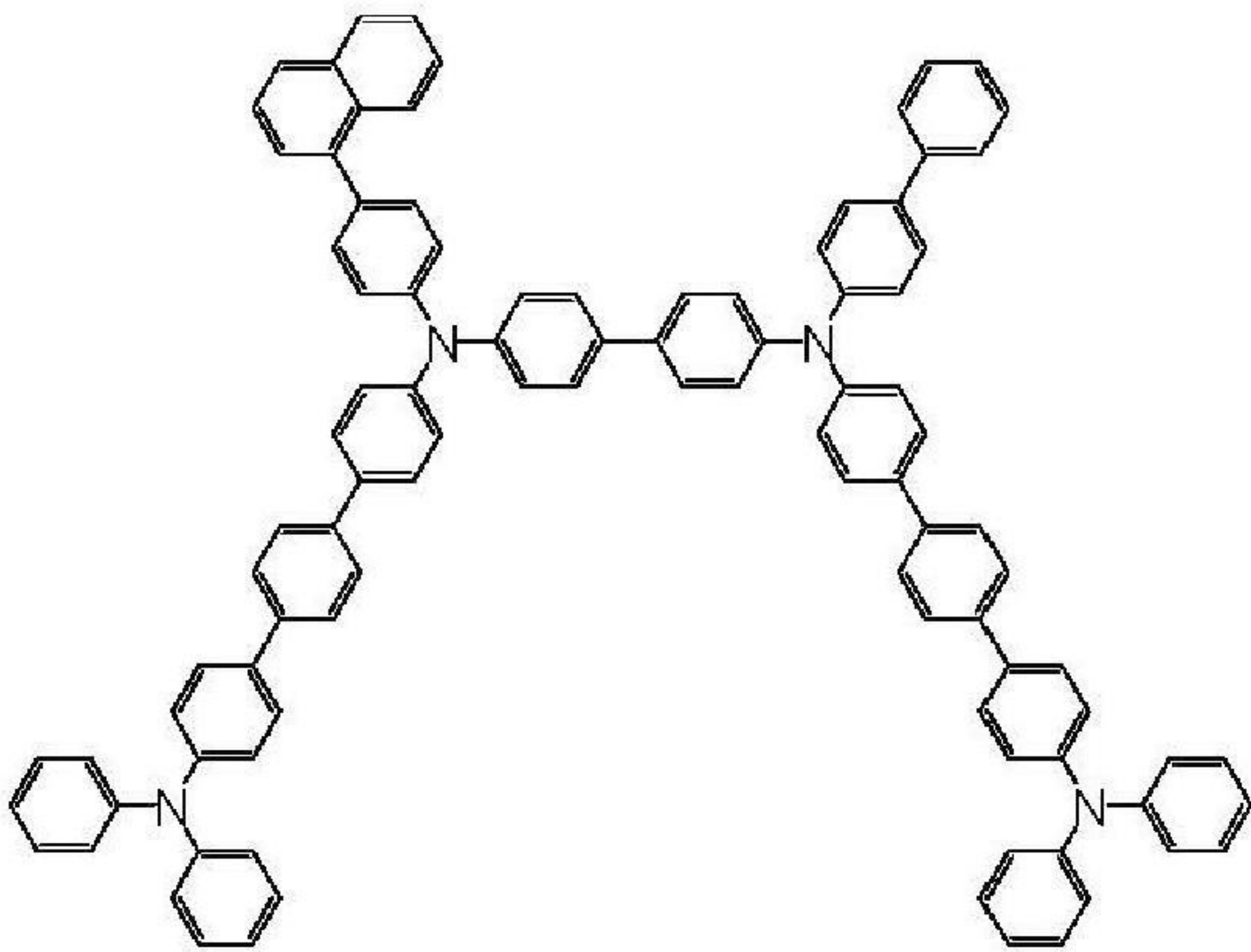
(7 - 3)



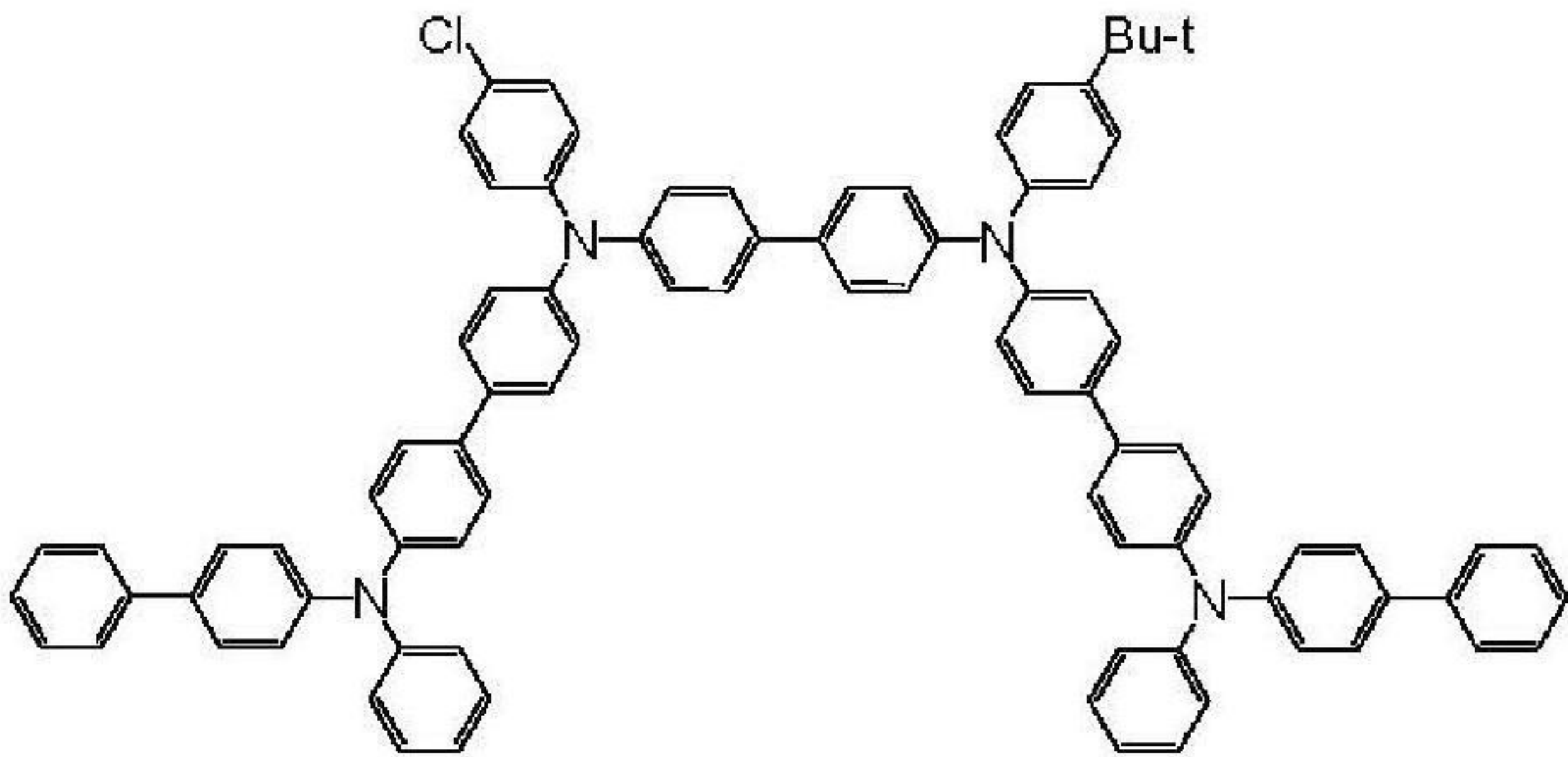
(7 - 4)



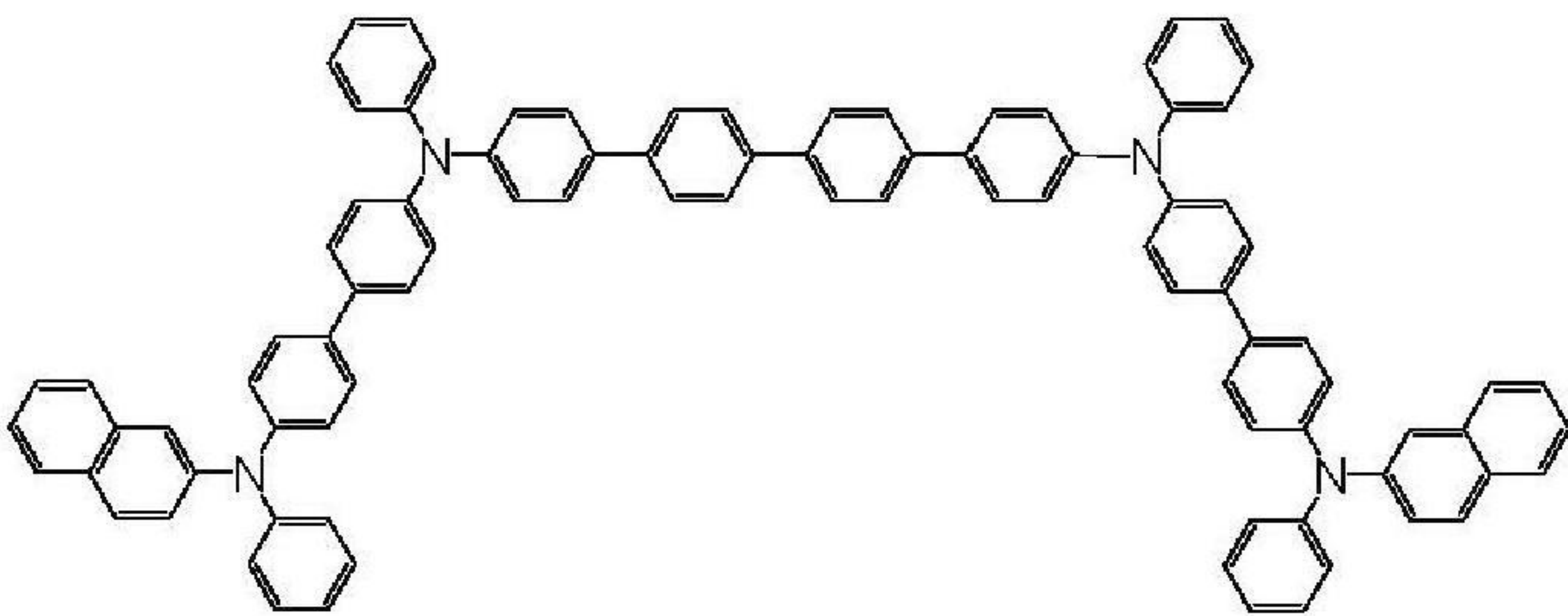
(7 - 5)



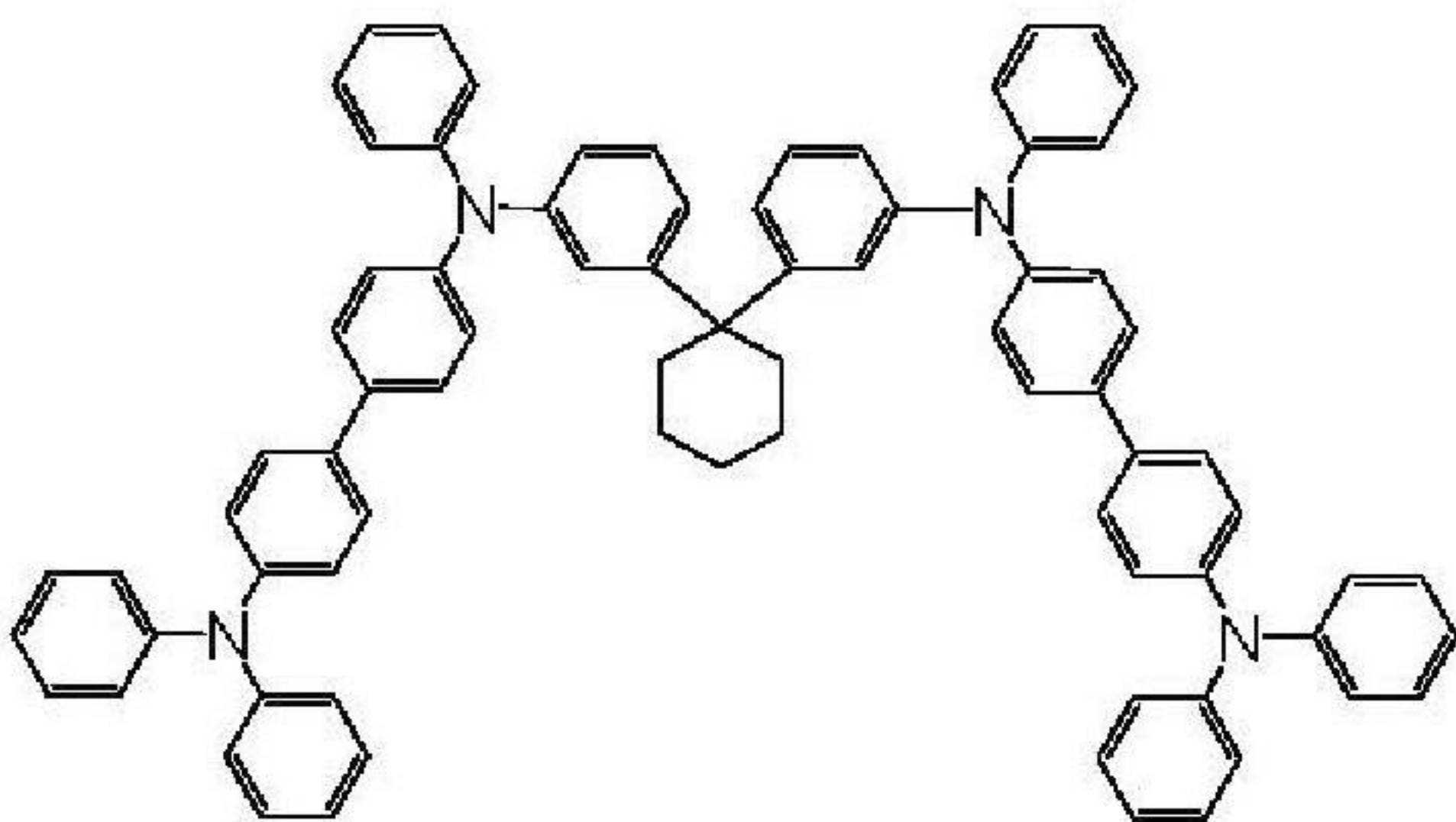
(7 - 6)



(7 - 7)



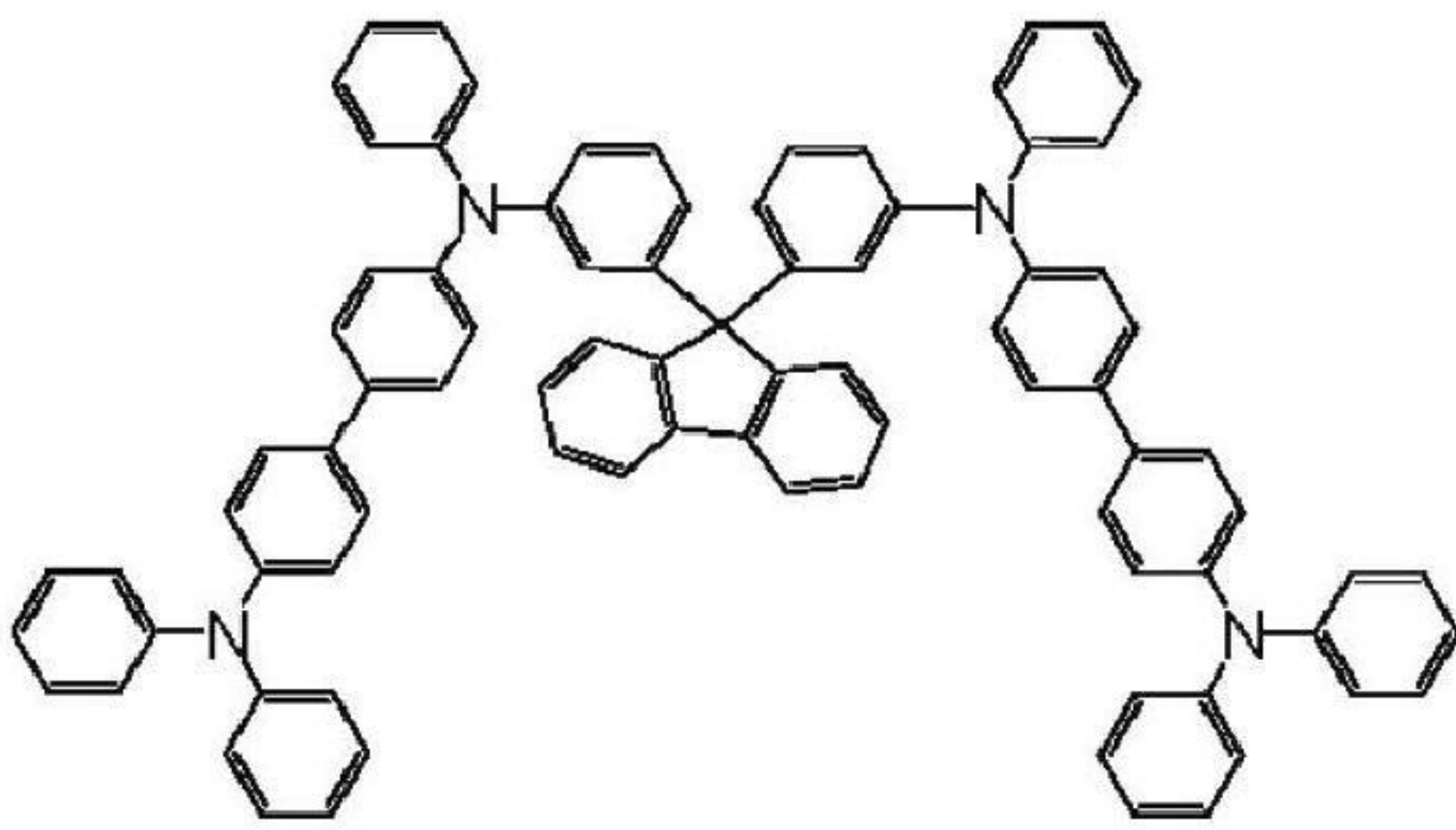
(7 - 8)



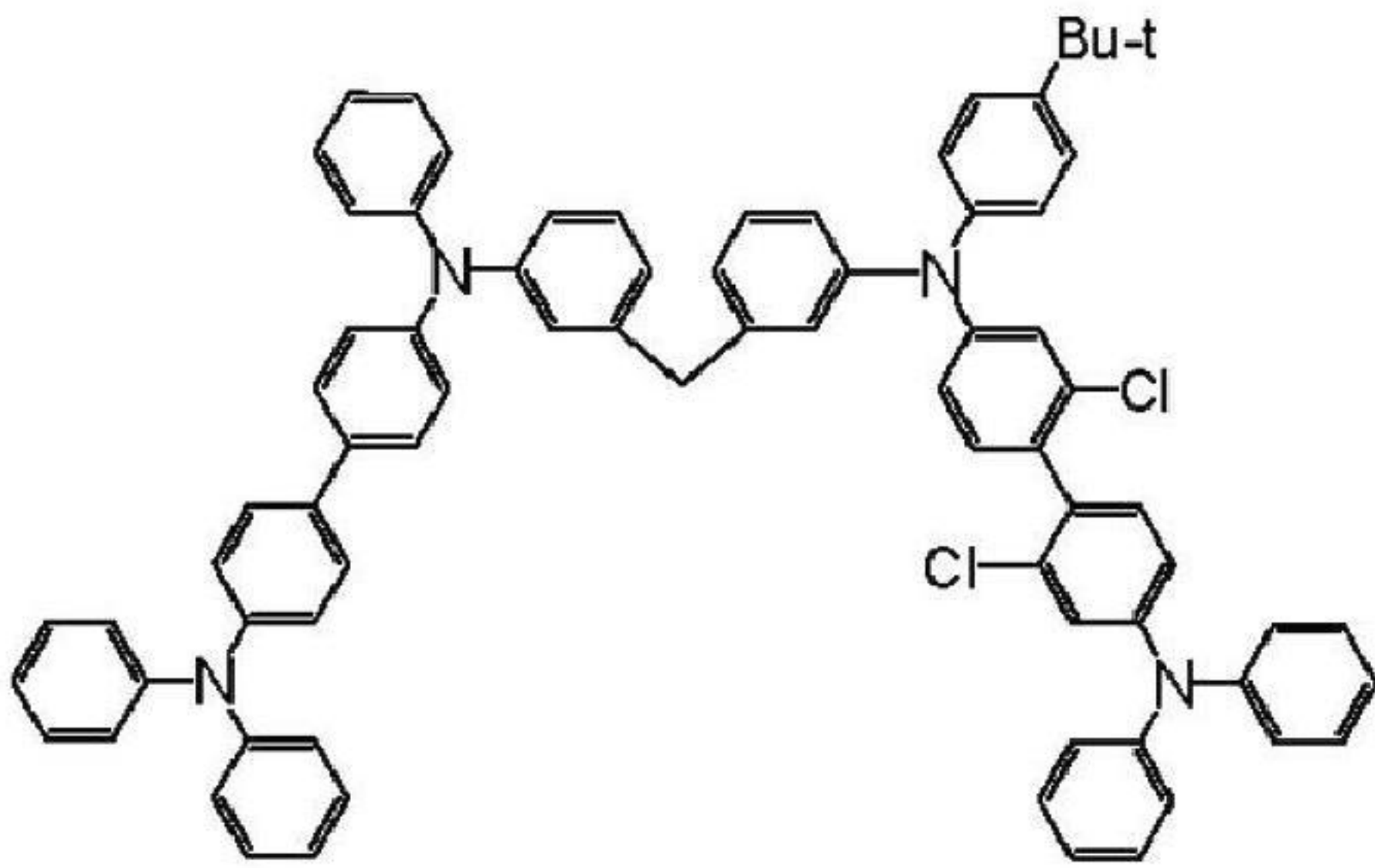
(7 - 9)

圖 48

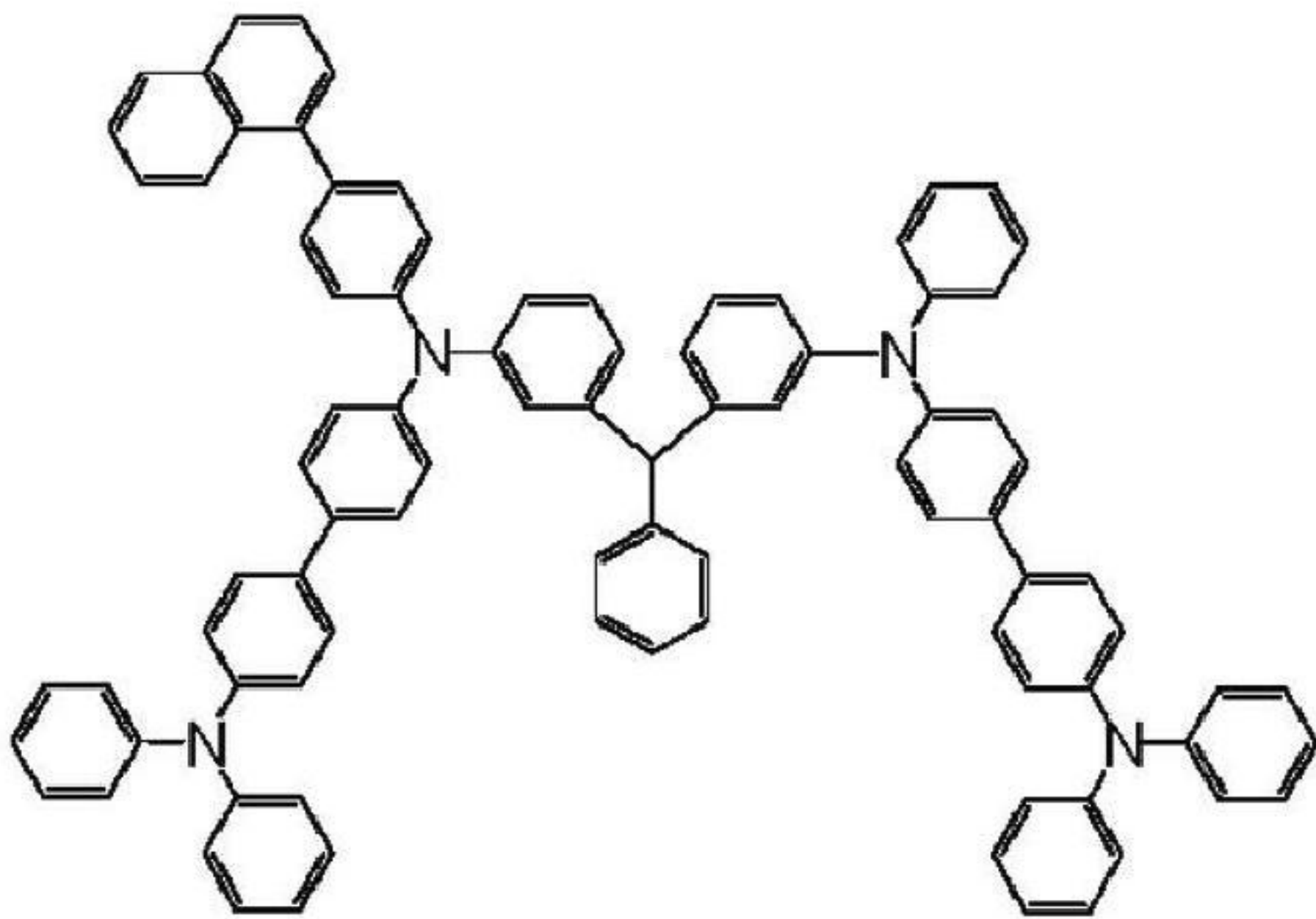
圖 49



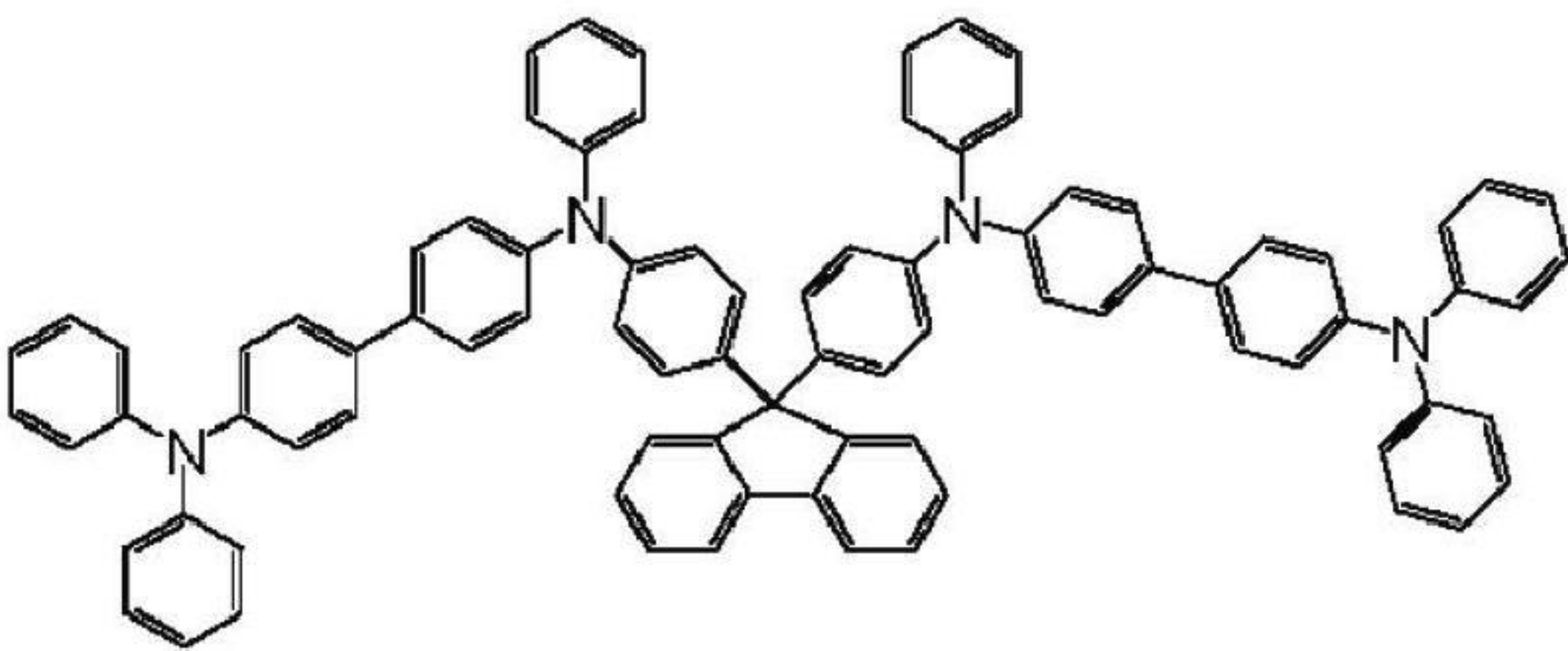
(7 - 1 0)



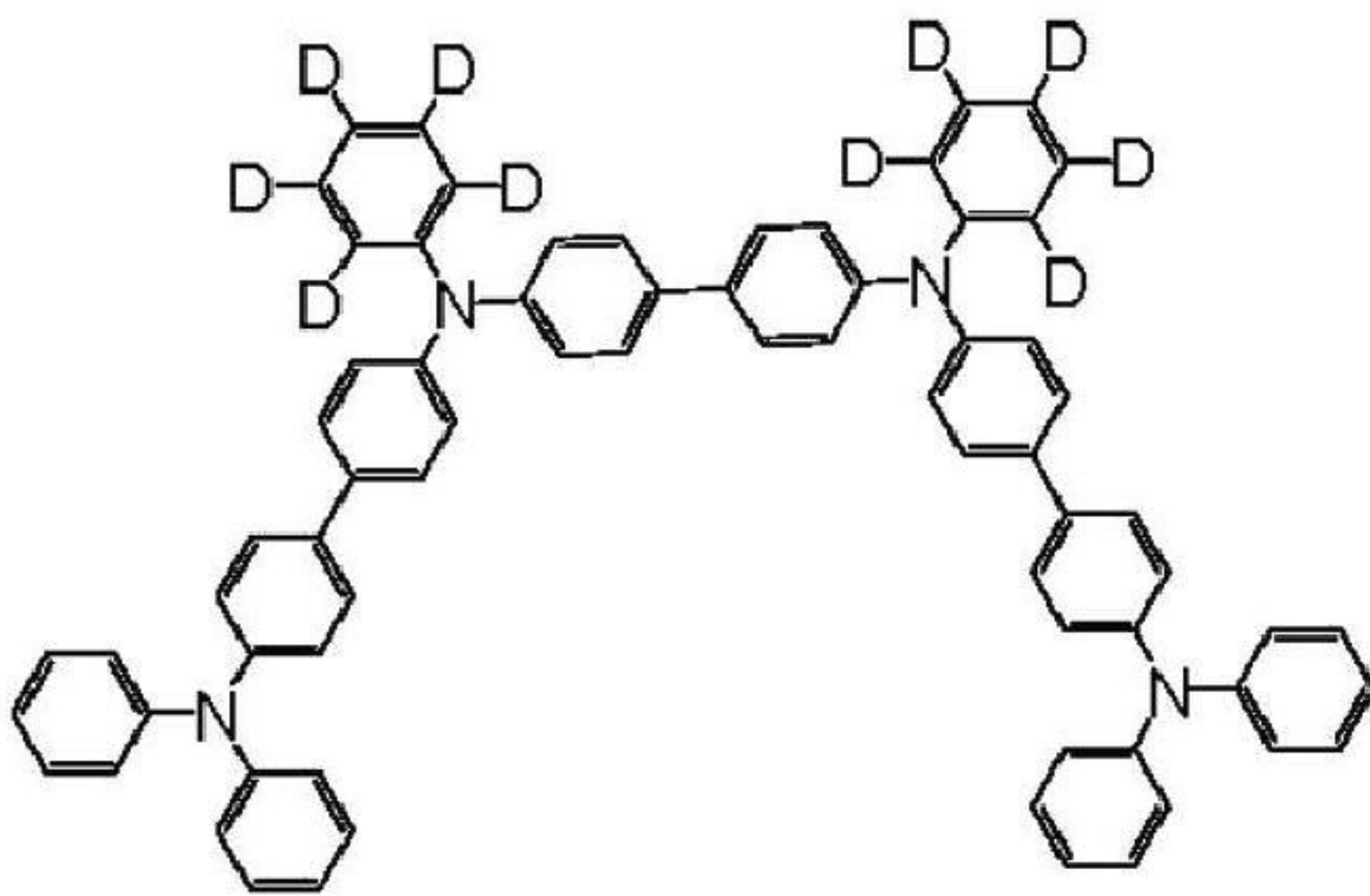
(7 - 1 1)



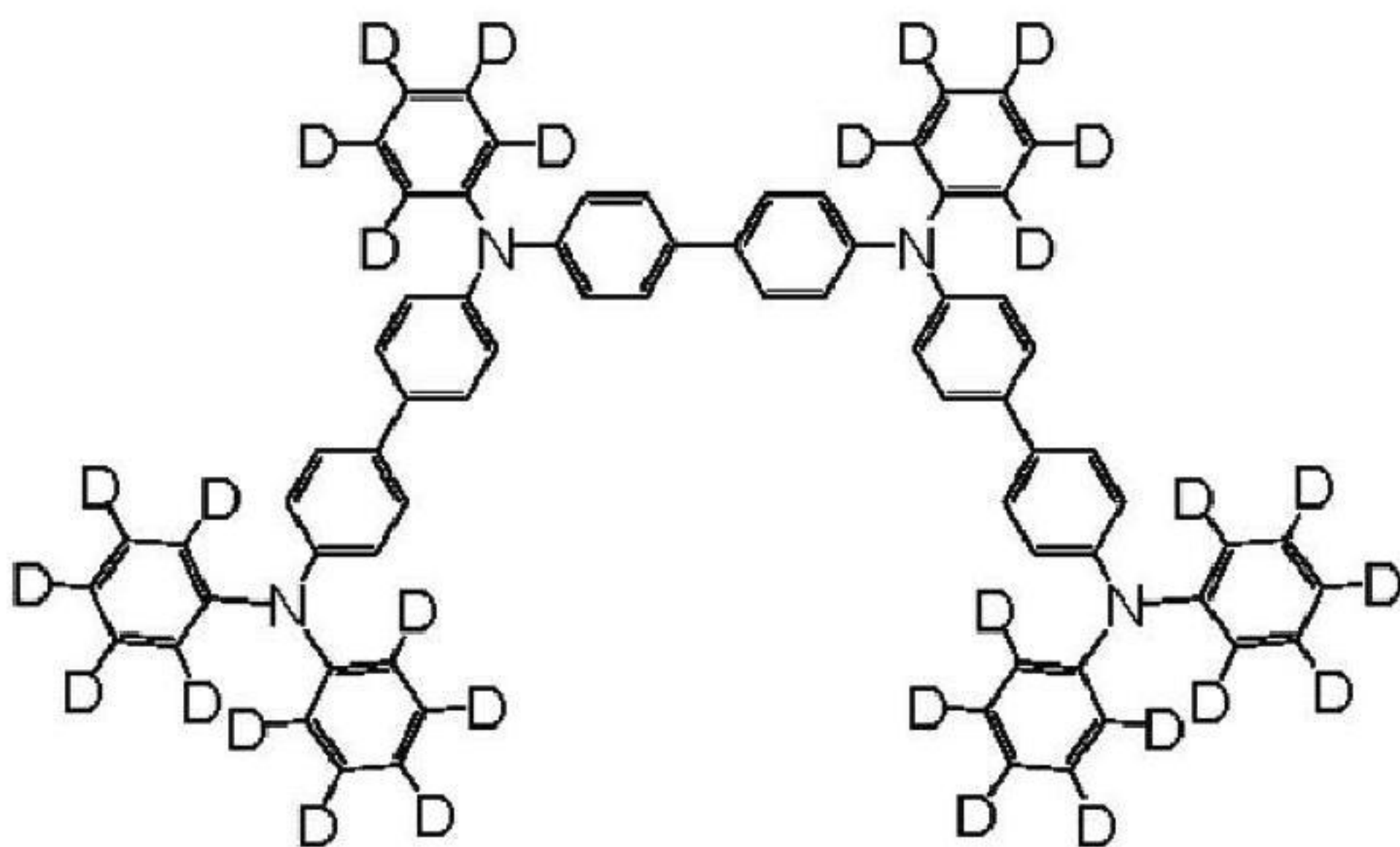
(7 - 1 2)



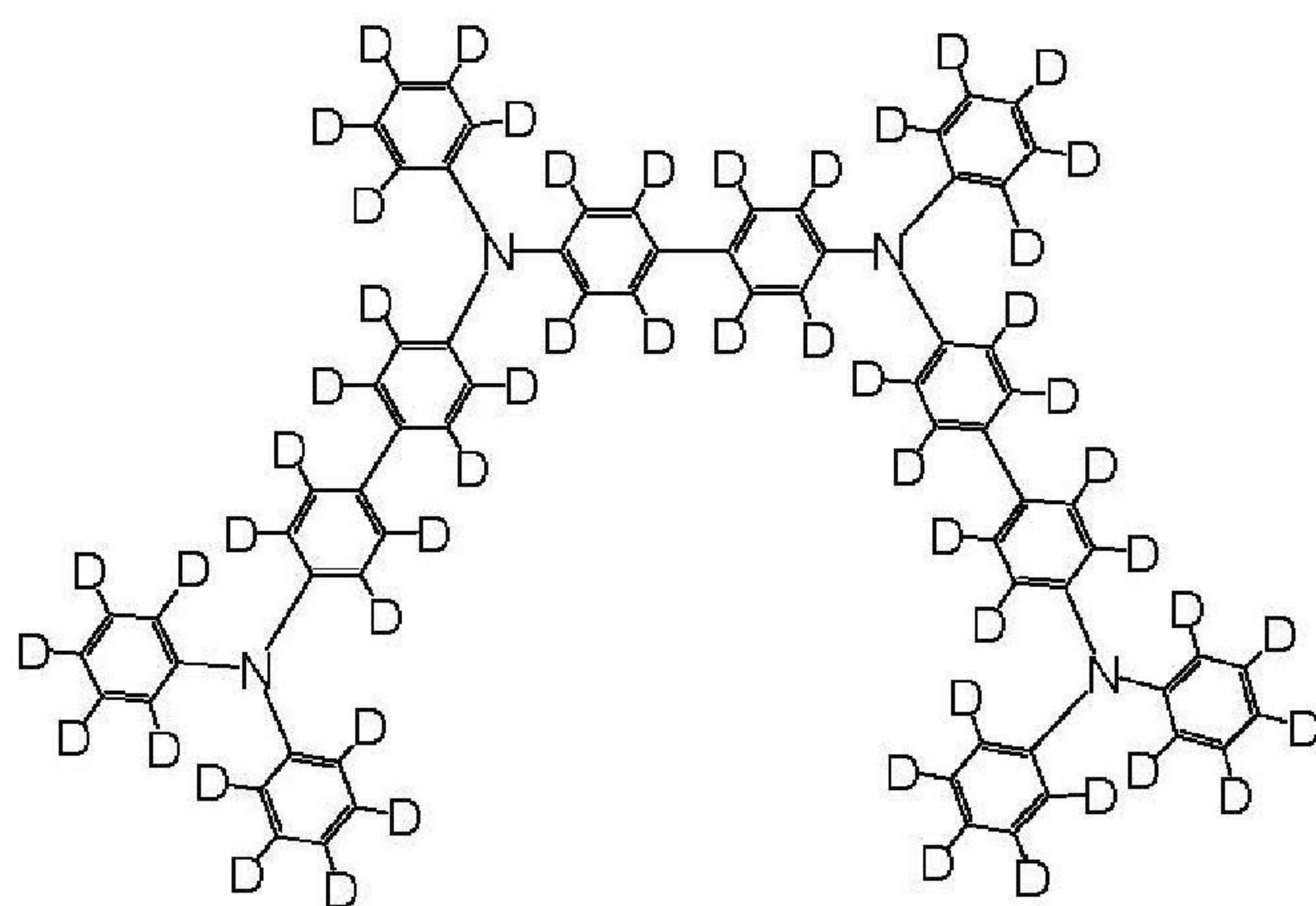
(7 - 1 3)



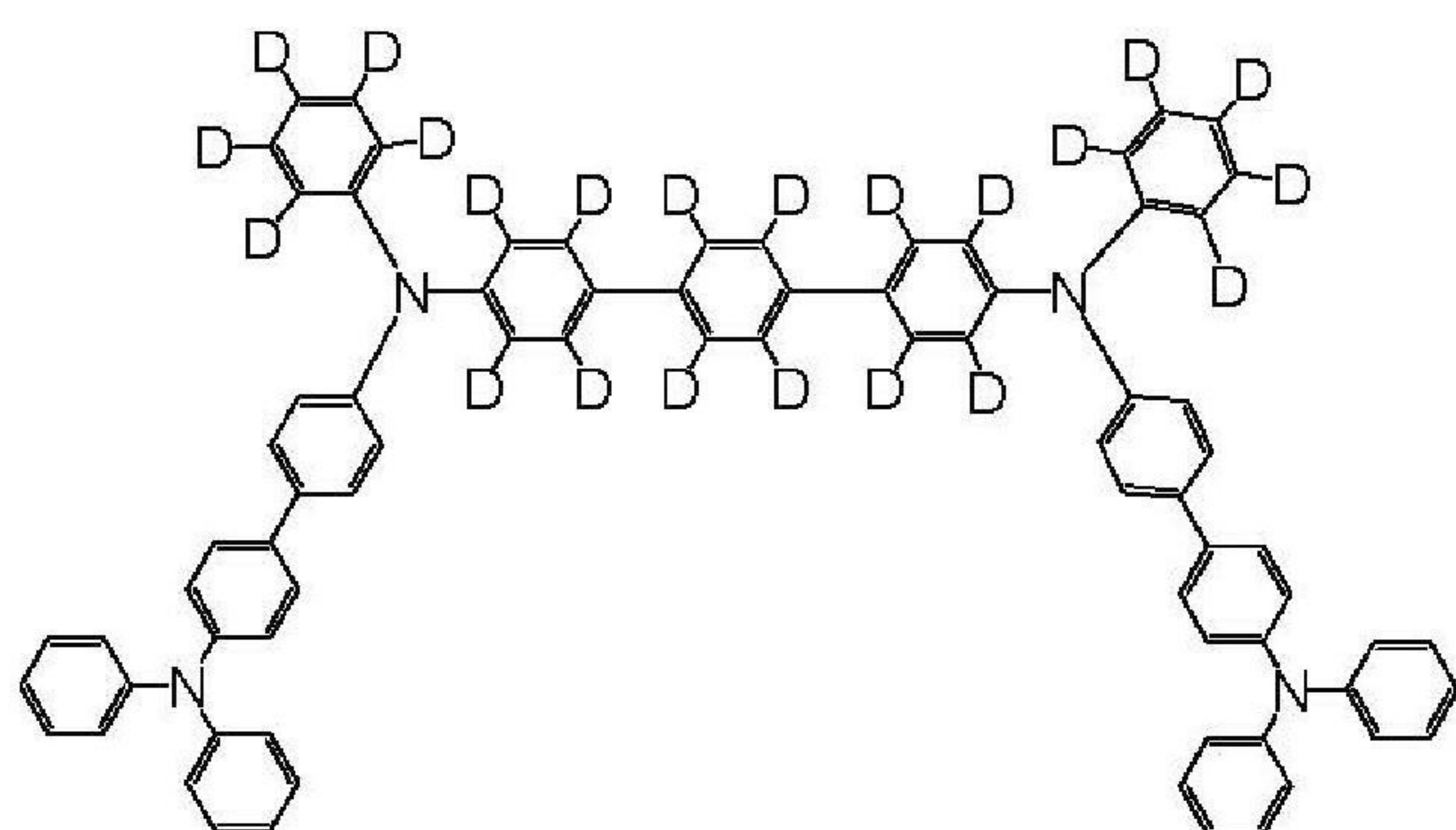
(7 - 1 4)



(7 - 1 5)



(7 - 1 6)



(7 - 1 7)

圖 50