

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權
 (本案在提出中華民國專利申請前尚未提出國外專利申請案)

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (I)

發明背景

有機發光二極體的研究始於1963年Pope等人(J. Chem. Phys. 38(1963)2042)以蒽(anthracene)的單晶為發光材料，在高電壓下可發出藍色光。其後雖經一些學者的研究改進(Phys. Rev. Lett. 14(1965)229; Sol. State Comm. 32 (1979) 683; Thin Solid Films 94(1982)476)，其操作電壓仍舊偏高，且能量轉換效率偏低，沒有應用上之價值。

有機發光二極體的研究從1987年Tang等人(Appl. Phys. Lett., 51 (1987) 914)利用蒸鍍的方式製成結構為ITO/Diamine/Alq₃/Mg:Ag之元件，其中ITO為具有導電性的透明銦錫氧化物(indium/tin oxide)，Alq₃為Tris(8-羥喹啉)鋁[Tris(8-hydroxyquinoline) aluminum]，因該元件具1%的外部量子效率及1000 cd/m²的高亮度(10V)，故有機發光二極體之研究始有快速發展；二年後英國劍橋大學Carvendish實驗室的研究群利用PPV為發光材料，以ITO為正極，Ca為負極，製得結構為ITO/PPV/Ca之黃綠色發光二極體，其中PPV為聚伸苯基乙烯(Poly(phenylene vinylene))其量子效率為0.05 % (Nature, 347(1990) 539; U. S. Pat. 5,247,190 (1993); 5,425,125 (1995); 5,401,827 (1995))。最基本之有機發光二極體元件為單層之有機發光層，此層被置於一透明電極(當正極)和一金屬電極(當負極)之間。為了增進有機發光二極體元件之發光效率，元件可含二層有機層，第一層為電洞傳遞層，第二層為有機發光層；或是第一層為有機發光層，第二層為電子傳遞層。此二層有機

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

層被置於一透明電極(當正極)和一金屬電極(當負極)之間。尚有元件含三層有機層，其排列順序為電洞傳遞層、有機發光層和電子傳遞層，此三層有機層被置於一透明電極(當正極)和一金屬電極(當負極)之間。此類元件的發光過程為當其施以正向偏壓後，在電場的趨動下，電洞與電子分別從正、負極出發，越過個別的能障後在發光層相遇而形成激子(exciton)，激子旋即以輻射的方式由激態衰退回基態而放出光，其為一具有蕭基(Schottky)特性的發光元件。

雖然已有多種藍光發光二極體被提出，但是具有高亮度及優異的 CIE 座標之有效率者仍很稀少。^[1-6] 在已知的 OLED 物質中，發綠光的 Alq₃ 最廣泛用於作為綠光及紅光的摻體(dopant)。^[7] 但是 Alq₃ 在 HOMO 及 LUMO 間的能隙太小，而不適用於作為藍光的摻體。因此，對發展基於藍光、綠光及紅光的全彩色顯示器而言，尋求一種穩定可靠且效率高的藍光發光體是很重要的。^[8]

參考文獻：

- [1] a) Y.-H. Kim, D.-C. Shin, S.-H. Kim, C.-H. Ko, H.-S. Yu, Y.-S. Chae, S.-K. Kwon, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1690. b) C. Hosokawa, H. Higashi, H. Nakamura, T. Kusumoto, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 3853. c) Z. Gao, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, R.-M. Chen, T.-Y. Luh, J. Shi, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 865. d) S.-F. Liu, Q. Wu, H. L. Schmider, H. Aziz, N.-X. Hu, Z. Popovic, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3671. e) Sakon, Y.; Ohnuma, T.; Hashimoto, M.; Saito, S.; Tsutsui, T.; Adachi, C. US Patent,

五、發明說明 (3)

- 5077142, 1994. f) Hosakawa, C.; Sakamoto, S.; Kusumoto, T. US 5389444, 1995.
- [2] C. H. Chen, J. Shi, *Coordination Chem. Rev.* **1998**, *171*, 161.
- [3] X. T. Tao, H. Suzuki, T. Wada, S. Miyata, H. Sasabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9447.
- [4] a) Y. Liu, J. Guo, J. Feng, H. Zhang, Y. Li, Y. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2300. b) N.-X. Hu, M. Esteghamatian, S. Xie, Z. Popovic, A.-M. Hor, B. Ong, S. Wang, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1460.
- [5] a) W.-B. Im, H.-K. Hwang, J.-G. Lee, K. Han, Y. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 1387. b) Y. Kim, J.-G. Lee, S. Kim, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1463. c) C. Schmitz, H.-W. Schmidt, M. Thelakkat, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3012.
- [6] a) J. Pang, Y. Tao, S. Freiberg, X.-P. Yang, M. D'Iorio, S. Wang, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 206. b) Y. Geng, D. Katsis, S. W. Culligan, J. J. Ou, S. H. Chen, L. J. Rothberg, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 463. c) B. Z. Tang, X. Zhan, G. Yu, P. P. S. Lee, Y. Liu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2974. d) J.-F. Morin, S. Beauprè, M. Leclerc, I. Lèvesque, M. D'Iorio, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 341. e) H. Kajii, T. Tsukagawa, H. Okuno, T. Taneda, K. Yoshino, Y. Ohmori, *Thin Solid Films* **2001**, *393*, 388. f) Q. Wu, J. A. Lavigne, Y. Tao, M. D'Iorio, S. Wang, *Chem Mater.* **2001**, *13*, 71. g) M. Matsuura, T. Kusumoto, H. Tokailin, *US Patent 5516577*, 1996.
- [7] a) L. C. Picciolo, H. Murata, Z. H. Kafafi, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2378. b) J. Shi, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 1665. c) F. Steuber, J. Staudigel, M. Stössel, J. Simmerer, A. Winnacker, H. Spreitzer, F. Weissörtel, J. Salbeck, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 130. d) C. W. Tang, S. A. VanSlyke, C. H. Chen, *J.*

五、發明說明(4)

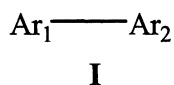
Appl. Phys. **1989**, *65*, 3610.

- [8] a) Y. T. Tao, E. Balasubramanian, A. Danel, P. Tomasik, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 933. b) Y. T. Tao, E. Balasubramanian, A. Danel, B. Jarosz, P. Tomasik, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1207. c) Y. Hamada, H. Kanno, T. Tsujioka, H. Takahashi, T. Usuki, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1682. d) V. Bulović, A. Shoustikov, M. A. Baldo, E. Bose, V. G. Kozlov, M. E. Thompson, S. R. Forrest. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *287*, 455.

本發明的主要目的即在提供一種可作為藍光發光二極體的發光層，及電洞傳遞層的有機化合物，所製備的藍光發光二極體有高亮度、高的外部量子及電流效率、及優異的CIE座標。

發明詳細說明

本發明為雙分子化之芳香族化合物，其主要結構如下式 I 所示：



其中 Ar₁ 與 Ar₂ 可為相同或不同結構之多苯環化合物，如 Ar₁ 與 Ar₂ 可為異蒽基 (isochrysene, triphenylenyl)、蒽基 (anthracenyl)、萘基 (naphthalyl)、二苯基 (biphenyl)、苯駢菲基 (pyrenyl) 與菲基 (phenanthrenyl) 或其他形式之多苯環化合物；這些多苯環芳香基本身也可包含其他不同形式之官能基，如烷基、氰基、苯基、鹵基、與甲氧基等。

五、發明說明(5)

此外也可於兩個芳香基之間再插入一個芳香族基 (aryls), Ar_3 : 其結構如下式 II 所示:

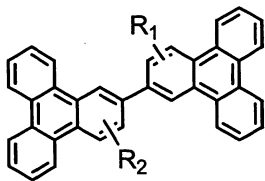


II

其中 Ar_1 、 Ar_2 的定義同上; Ar_3 可為伸苯基 (phenylene)、伸二苯基 (biphenylene)、伸萘基 (naphthylene) 與伸蒽基 (anthracenylene)、與伸芴基 (fluorenylene) 等。 Ar_3 本身也可包含其他不同的官能基, 如烷基 (alkyl)、矽基 (silyl)、氰基 (cyano)、具有取代基或無取代基之苯基 (substituted or unsubstituted benzene) 與甲氧基 (methoxy)。

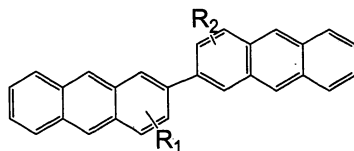
我們將以上之描述加以說明, 其中 (Ia) ~ (Ii) 為之一般範例, (IIa) ~ (IIx) 為 II 之一般範例:

(Ia) $Ar_1 = Ar_2 =$ 異蒽基 (isochrysene, triphenylenyl)



其中 R_1 與 R_2 分別為氫、含有 1 至 6 個碳的烷基或氰基。

(Ib) $Ar_1 = Ar_2 =$ 蒽基 (anthracenyl)



其中 R_1 與 R_2 分別為氫、含有 1 至 6 個碳的烷基或氰基。

(Ic) Ar_1 與 Ar_2 為相同之芳香族基, 其結構如下所示:

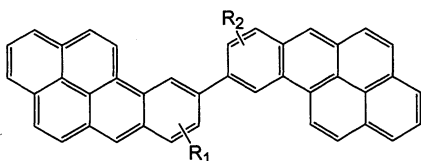
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

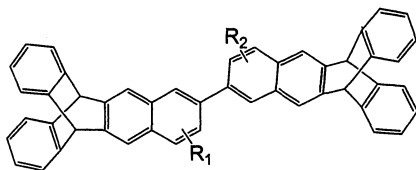
線

五、發明說明(6)



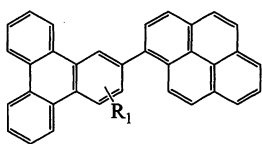
其中 R_1 與 R_2 分別為氫、含有 1 至 6 個碳的烷基或氰基。

(Id) Ar_1 與 Ar_2 為相同之芳香族基，其結構如下所示：



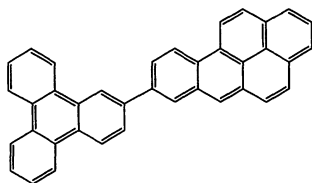
其中 R_1 與 R_2 分別為氫、含有 1 至 6 個碳的烷基或為氰基。

(Ie) Ar_1 = 異蒽基 (isochrysene, triphenylenyl); Ar_2 = 苯駢菲基 (pyrenyl)。

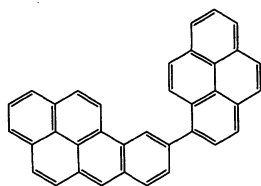


其中 R_1 為氫、含有 1 至 6 個碳的烷基或為氰基。

(If) Ar_1 = 異蒽基 (isochrysene, triphenylenyl); Ar_2 為結構如下所示之芳香族基。

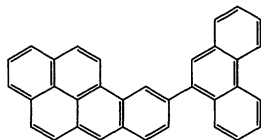


(Ig) Ar_1 為結構如下所示之芳香族基； Ar_2 = 苯駢菲基 (phenanthran)。

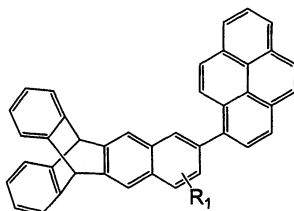


五、發明說明(7)

(Ih) Ar_1 為結構如下所示之芳香族基； $Ar_2 =$ 菲基 (phenanthrenyl)。

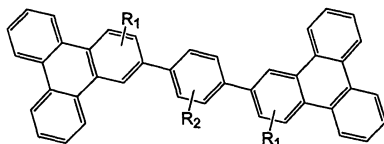


(Ii) Ar_1 為結構如下所示之芳香族基； $Ar_2 =$ 苯駢菲基 (pyrene)。



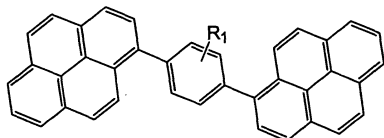
其中 R_1 為氫、含有 1 至 6 個碳的烷基或為氰基。

(IIa) $Ar_3 =$ 苯基 (benzene)、 $Ar_1 = Ar_2 =$ 異蒽基 (isochrysene, triphenylenyl)。



其中 R_1 與 R_2 分別為氫、含有 1 至 6 個碳的烷基或為氰基。

(IIb) $Ar_3 =$ 苯基 (benzene)、 $Ar_1 = Ar_2 =$ 苯駢菲基 (pyrenyl)



其中 R_1 為氫、含有 1 至 6 個碳的烷基或為氰基。

(IIc) $Ar_3 =$ 苯基 (benzene)； Ar_1 與 Ar_2 為結構如下所示之芳香族基。

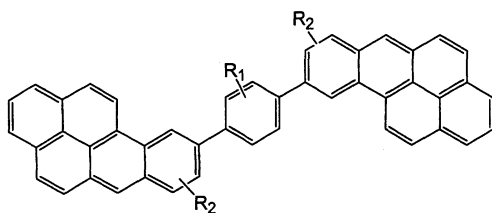
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

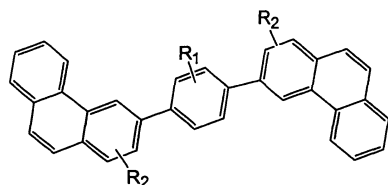
線

五、發明說明(8)



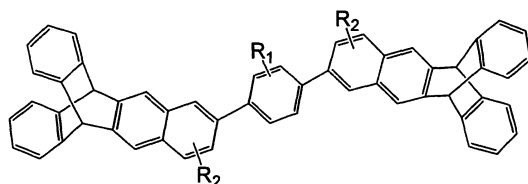
其中 R_1 與 R_2 分別為氫、含有 1 至 6 個碳的烷基或為氰基。

(IIId) $Ar_3 =$ 苯基 (benzene)、 $Ar_1 = Ar_2 =$ 菲基 (phenanthrenyl)。



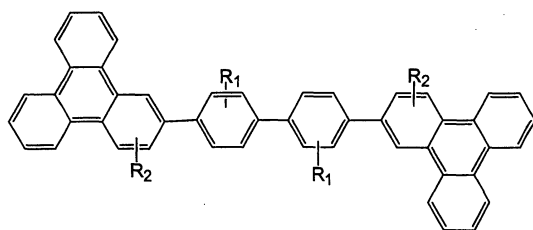
其中 R_1 與 R_2 分別為氫、含有 1 至 6 個碳的烷基或為氰基。

(IIe) $Ar_3 =$ 苯基 (benzene); Ar_1 與 Ar_2 為結構如下所示之芳香族基。



其中 R_1 與 R_2 分別為氫、含有 1 至 6 個碳的烷基或為氰基。

(IIIf) $Ar_3 =$ 二苯基 (biphenyl); $Ar_1 = Ar_2 =$ 異蒽基 (isochrysenyl, triphenylenyl)。

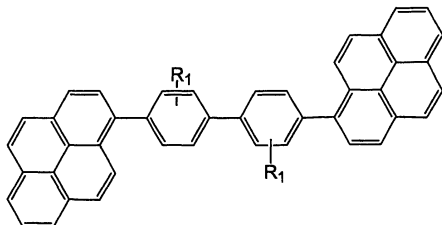
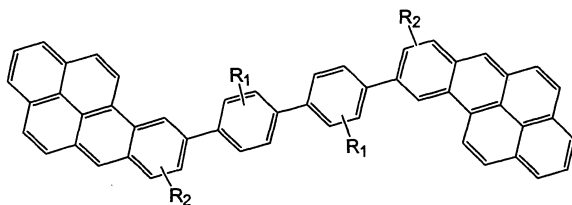
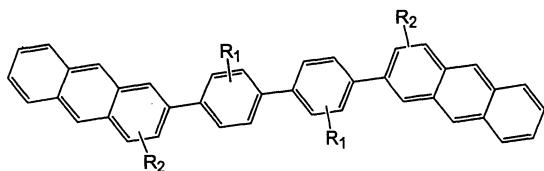
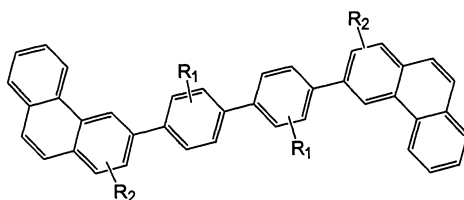


其中 R_1 與 R_2 分別為氫、含有 1 至 6 個碳的烷基或為氰基。

(IIIg) $Ar_3 =$ 二苯基 (biphenyl)、 $Ar_1 = Ar_2 =$ 苯駢菲基

五、發明說明(9)

(pyrenyl)。

其中 R_1 為氫、含有 1 至 6 個碳的烷基或為氰基。(IIh) $Ar_3 =$ 二苯基 (biphenyl); Ar_1 與 Ar_2 為結構如下所示之芳香族基。其中 R_1 與 R_2 分別為氫、含有 1 至 6 個碳的烷基或為氰基。(IIi) $Ar_3 =$ 二苯基 (biphenyl)、 $Ar_1 = Ar_2 =$ 蒽基 (anthracenyl)。其中 R_1 與 R_2 分別為氫、含有 1 至 6 個碳的烷基或為氰基。(IIj) $Ar_3 =$ 二苯基 (biphenyl); $Ar_1 = Ar_2 =$ 菲基 (phenanthrenyl)。其中 R_1 與 R_2 分別為氫、含有 1 至 6 個碳的烷基或為氰基。(IIk) $Ar_3 =$ 二苯基 (biphenyl); Ar_1 與 Ar_2 為結構如下

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

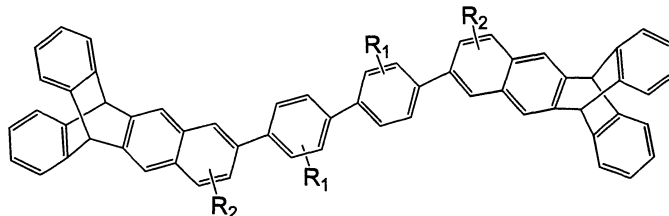
裝

訂

線

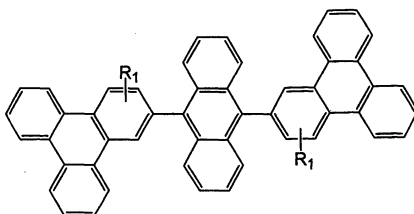
五、發明說明(10)

所示之芳香族基。



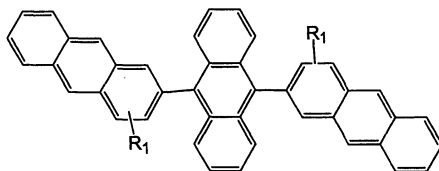
其中 R_1 與 R_2 分別為氫、含有 1 至 6 個碳的烷基或為氰基。

(IIl) Ar_3 = 蒽基 (anthracene); $Ar_1 = Ar_2$ = 異蒽基 (isochrysenyl, triphenylenyl)。



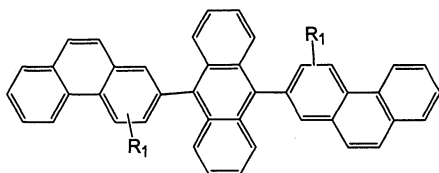
其中 R_1 為氫、含有 1 至 6 個碳的烷基或為氰基。

(IIIm) Ar_3 = 蒽 (anthracene); $Ar_1 = Ar_2$ = 蒽基 (anthracenyl)。



其中 R_1 為氫、含有 1 至 6 個碳的烷基或為氰基。

(IIIn) Ar_3 = 蒽基 (anthracene); $Ar_1 = Ar_2$ = 菲基 (phenanthrenyl)。



其中 R_1 為氫、含有 1 至 6 個碳的烷基或為氰基。

(IIIo) Ar_3 = 蒽基 (anthracene); Ar_1 與 Ar_2 為結構如下所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

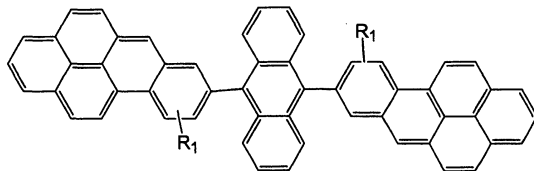
裝

訂

線

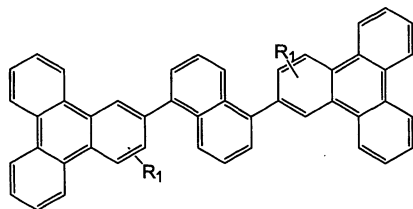
五、發明說明(11)

示之芳香族基。



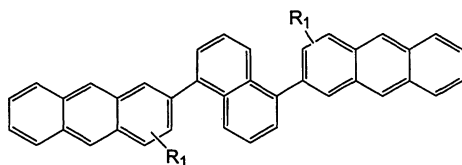
其中 R_1 為氫、含有 1 至 6 個碳的烷基或為氰基。

(IIp) Ar_3 = 萘基 (naphthalene); $Ar_1 = Ar_2$ = 異蒽基 (isochrysenyl, triphenylenyl)。



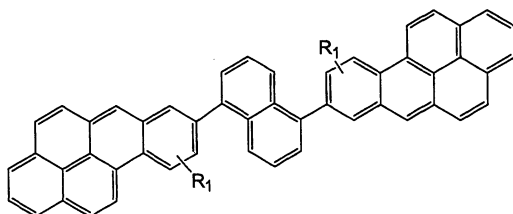
其中 R_1 為氫、含有 1 至 6 個碳的烷基或為氰基。

(IIq) Ar_3 = 萘基 (naphthalene); $Ar_1 = Ar_2$ = 蒽基 (anthracenyl)。



其中 R_1 為氫、含有 1 至 6 個碳的烷基或為氰基。

(IIr) Ar_3 = 萘基 (naphthalene); Ar_1 與 Ar_2 為結構如下所示之芳香族基。

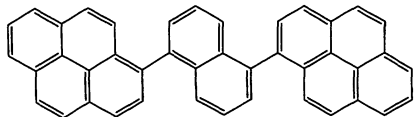


其中 R_1 為氫、含有 1 至 6 個碳的烷基或為氰基。

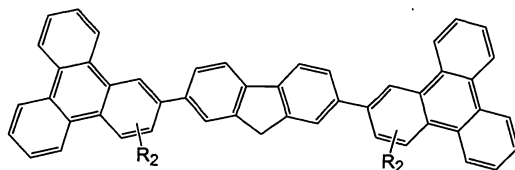
(IIs) Ar_3 = 萘基 (naphthalene); $Ar_1 = Ar_2$ = 苯駢菲基

五、發明說明(12)

(pyrenyl)。

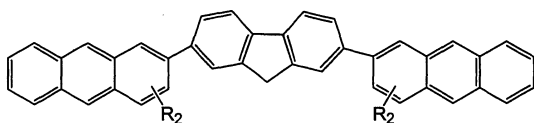


(IIIt) $Ar_3 =$ 芴基 (fluorene); $Ar_1 = Ar_2 =$ 異蒽基 (isochrysene, triphenylenyl)。



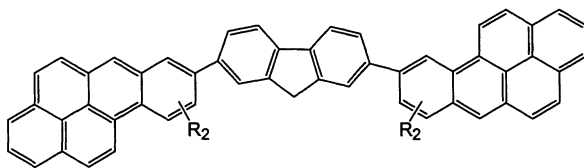
其中 R_2 為氫、含有 1 至 6 個碳的烷基或為氰基。

(IIU) $Ar_3 =$ 芴基 (fluorene); $Ar_1 = Ar_2 =$ 蒽基 (anthracenyl)。



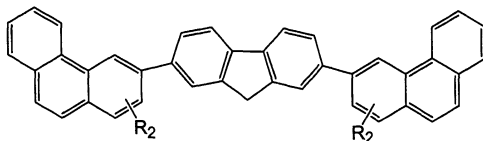
其中 R_2 為氫、含有 1 至 6 個碳的烷基或為氰基。

(IIv) $Ar_3 =$ 芴基 (fluorene); Ar_1 與 Ar_2 為結構如下所示之芳香族基。



其中 R_2 為氫、含有 1 至 6 個碳的烷基或為氰基。

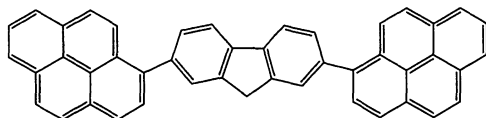
(IIw) $Ar_3 =$ 芴基 (fluorene); $Ar_1 = Ar_2 =$ 菲基 (phenanthrenyl)。



五、發明說明(13)

其中 R_2 為氫、含有 1 至 6 個碳的烷基或為氰基。

(IIx) $Ar_3 =$ 芴基(fluorene); $Ar_1 = Ar_2 =$ 苯駢菲基(pyrenyl)。



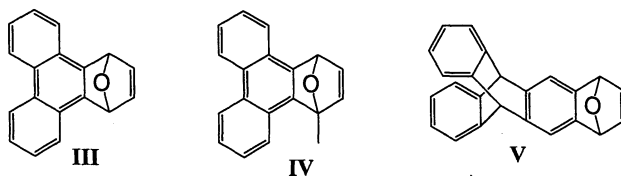
範例之施作

以上之相關發明之實施，我們將以下列例子加以說明。

我們將上述不同的材料合成方法加以分類如下：關於 Ia、Ib、Ic、Id 及其衍生物可以相同之方法製備；Ie、If、Ig、Ih、II、IIa、IIa、IIe、IIf、IIh、IIi、IIj、IIk、III、IIIm、IIIn、IIo、IIp、IIq、IIr、IIt、IIu、IIv、IIw 及其衍生物可以相同之方法製備；IIb、IIg、IIs、IIx 及其衍生物可以相同之方法製備。

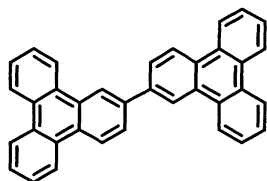
我們分別以 Ia-1 ($R_1 = R_2 = H$; 2,2'-Bitriphenylenyl)、Ia-2 ($R_1 = R_2 = CH_3$; 4,4'-Dimethyl-[2,2']bitriphenylenyl)、Id-1 ($R_1 = R_2 = H$)、IIa-1 ($R_1 = R_2 = H$)與 IIb-1 ($R_1 = H$)為例子加以說明：

以下式 III 至 V 的化合物被用於例 1 至例 5 中：



例 1. Ia-1 ($R_1 = R_2 = H$) 2,2'- 雙三苯基伸苯 (2,2'-Bitriphenylenyl)之合成：

五、發明說明(14)



Ia-1

取 III 2.44 克 (10 mmol)、鋅粉 1.31 g (20.0 mmol) 與 Pd(dba)₂ 0.14 克 (0.25 mmol) 置於 250 毫升的雙頸反應瓶中，抽真空換氮氣數次，注入甲苯 40 毫升並於室溫下攪拌約 3 分鐘，待溶液之顏色由紫色轉為黃色，將反應瓶置入冰水浴中降溫，取三氯矽烷 1.80 克 (15.0 mmol) 逐滴注入反應瓶中，歷時約 30 秒，結束後將反應瓶從冰水浴移開，於室溫下再攪拌 6 小時，反應結束之溶液以矽膠及矽藻土過濾並以二氯甲烷沖洗，經減壓濃縮後之固體以矽膠管柱純化分離，沖提液為乙酸乙酯：己烷 = 1：5，分離後可得到 [Ia-1] 的淡黃色固體 1.81 克，產率為 80%。熔點 Mp.: 356 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm]: 9.06 (d, J = 2 Hz, 2 H), 8.87-8.81 (m, 4 H), 8.75-8.70 (m, 6 H), 8.12 (dd, J = 1.6, 8.4 Hz, 2 H), 7.74-7.70 (m, 8 H). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ [ppm]: 139.88, 130.25, 130.12, 129.88, 129.81, 129.64, 129.12, 127.47, 127.38, 127.35, 126.62, 124.08, 123.45, 123.43, 123.40, 122.08. HRMS (EI⁺): 計算值 (C₃₆H₂₂): 454.1722. 實驗值: ([M]⁺) 454.1722.

例 2. Ia-2 (R₁ = R₂ = CH₃) 之合成：

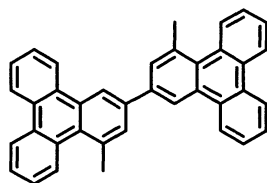
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

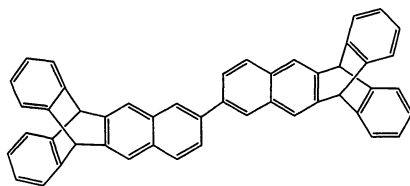
五、發明說明(15)



Ia-2

取 IV 2.72 克 (10 mmol)、鋅粉 1.31 g (20.0 mmol) 與 Pd(dba)₂ 0.14 克 (0.25 mmol) 置於 250 毫升的雙頸反應瓶中，抽真空換氮氣數次，注入甲苯 40 毫升並於室溫下攪拌約 3 分鐘，待溶液之顏色由紫色轉為黃色，將反應瓶置入冰水浴中降溫，取三氯矽烷 1.80 克 (15.0 mmol) 逐滴注入反應瓶中，歷時約 30 秒，結束後將反應瓶從冰水浴移開，於室溫下再攪拌 6 小時，反應結束之溶液以矽膠及矽藻土過濾並以二氯甲烷沖洗，經減壓濃縮後之固體以矽膠管柱純化分離，沖提液為乙酸乙酯：己烷 = 1：5，分離後可得到淡黃色固體之產物。

例 3. Id-1 (R₁ = R₂ = H) 之合成：

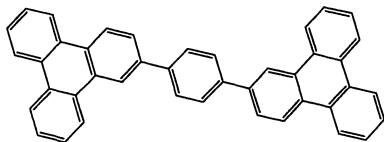


取 V 3.04 克 (10 mmol)、鋅粉 1.31 g (20.0 mmol) 與 Pd(dba)₂ 0.14 克 (0.25 mmol) 置於 250 毫升的雙頸反應瓶中，抽真空換氮氣數次，注入甲苯 40 毫升並於室溫下攪拌約 3 分鐘，待溶液之顏色由紫色轉為黃色，將反應瓶置入冰水浴中降溫，取三氯矽烷 1.80 克 (15.0 mmol) 逐

五、發明說明 (16)

滴注入反應瓶中，歷時約 30 秒，結束後將反應瓶從冰水浴移開，於室溫下再攪拌 6 小時，反應結束之溶液以矽膠及矽藻土過濾並以二氯甲烷沖洗，經減壓濃縮後之固體以矽膠管柱純化分離，沖提液為乙酸乙酯：己烷 = 1：5，分離後可得到淡黃色固體之產物。

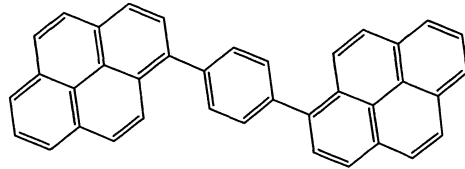
例 4. **IIa-1** ($R_1 = R_2 = H$) 之合成：



取 **III** 2.44 克 (10 mmol)、對二碘苯 1.48 克 (4.5 mmol)，鋅粉 1.31 g (20.0 mmol) 與 $PdCl_2(PPh_3)_2$ 0.176 克 (0.25 mmol) 置於 250 毫升的雙頸反應瓶中，注入甲苯 40 毫升，注入三乙胺 (triethylamine) 10 毫升，抽真空換氮氣數次，並於室溫下攪拌約 3 分鐘，接著加熱至迴流 16 小時，反應結束之溶液以矽膠及矽藻土過濾並以二氯甲烷沖洗，經減壓濃縮後之固體以矽膠管柱純化分離，沖提液為乙酸乙酯：己烷 = 1：5，分離後可得到 **IIa-1** 的淡黃色固體。

例 5. **IIb-1** ($R_1 = H$)，1,4-雙苯駢菲基苯 (1,4-bipyrenylbenzene) 之合成：

五、發明說明(17)



取 1-溴苯駢菲(1-bromopyrene) (2.00 g, 7.12mmol)溶於乾 THF (150 ml)和乾乙醚(150 ml)中，將這淡黃色的溶液再氮氣下冷卻至 -78°C ，然後將 n-丁基鋰(n-Butyllithium) (4.9 ml, 7.83 mmol)慢慢滴入，此時溶液變濁，將此混合物於 -78°C 維持 10 分鐘，然後 0°C 下 10 分鐘，再將此混合物於 -78°C 維持 30 分鐘，然後慢慢滴入硼酸三異丙基酯(Triisopropyl borate) (4.93 ml, 21.36 mmol)，將此混合物於 -78°C 維持 30 分鐘，最後在室溫下反應 1.5 天，然後加入水激烈攪拌 1 小時，水層用乙醚 (2 \times 25 ml) 萃取，有機層用水洗 (2 \times 50 ml)，用 MgSO_4 吸水，過濾，利用旋轉揮發器(rotary evaporator)移除有機溶劑後可得到苯駢菲基硼酸(Pyreneboronic acid)固體產物。

取苯駢菲基硼酸(Pyreneboronic acid) 20 mmol、1,4-二碘苯 3.29 克(10.0 mmol)與 $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ 0.065 克(0.25 mmol)置於 150 毫升的雙頸反應瓶中，抽真空換氮氣數次，注入 40 毫升 DMF，將反應溫度升至 50°C ，18 小時後結束反應

取三氯矽烷 1.80 克 (15.0 mmol) 逐滴注入反應瓶中，歷時約 30 秒，結束後將反應瓶從冰水浴移開，於室溫下再攪拌 6 小時，反應結束之溶液以矽膠及矽藻土過濾並以二氯甲烷沖洗，經減壓濃縮後之固體以矽膠管柱純化分離，

五、發明說明 (18)

沖提液為乙酸乙酯：己烷 = 1：5，分離後可得到 1,4-雙苯駢菲基苯 [IIb-1] 的淡黃色固體 1.81 克，產率為 80 %。

例 6 ~ 例 20

例 6 ~ 例 20 為有機發光二極體元件製作之範例，本發明相關之有機發光二極體元件皆以下列之方式製作：元件使用玻璃為基板，及依序形成基板上的正極、電洞注入修飾層(可省略)、電洞傳遞層、發光層(電洞傳遞層及發光層可為同一層)、電子傳遞層與負極。正極為具有導電性質的銻錫氧化物 (ITO, Indium-Tin-Oxide)，其厚度約為 100 奈米；在蒸鍍有機層之前先進行 ITO 玻璃之清潔，使用購買之清潔劑與有機溶劑，最後以紫外線臭氧清潔機 (UV-ozone cleaner) 處理。

所使用的電洞傳遞層材料可為下列化學式所示的 NPB (4,4'-bis[N-(1-naphthyl-1-)-N-phenyl-amino]-biphenyl)、TPD (1,4-bis[phenyl-*m*-tolyl]aminobiphenyl)、*m*-MTDATA (4,4',4''-tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine 及 HT-2 等。

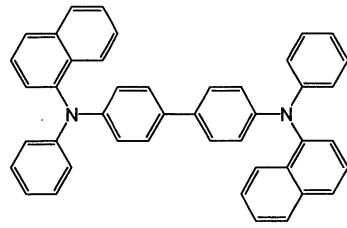
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

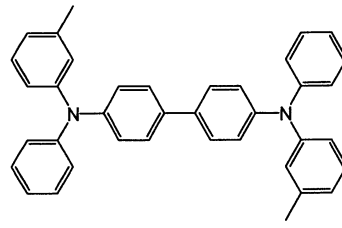
訂

線

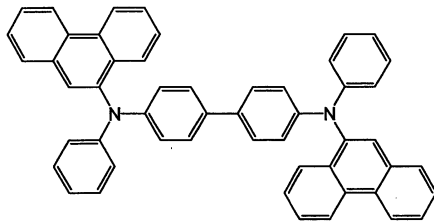
五、發明說明(19)



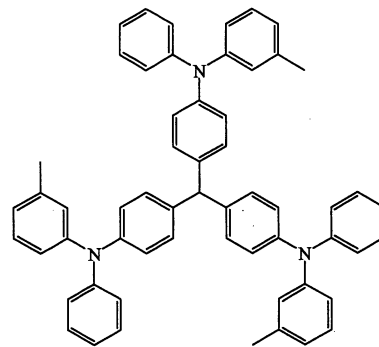
NPB



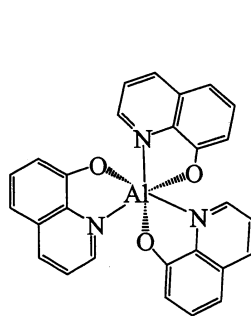
TPD



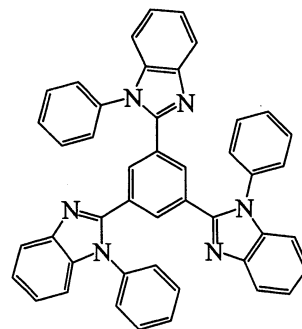
HT-2

*m*-MTDATA

電子傳遞層材料可為 Alq_3 及 TPBI
(2,2',2''-(1,3,5-benzenetriyl)tris-[1-phenyl-1H-benzimidazole])。



Alq



TPBI

電洞注入修飾層材料可為下式所示的 CuPc 、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

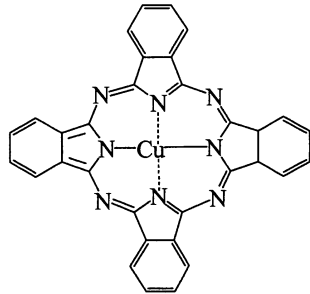
裝

訂

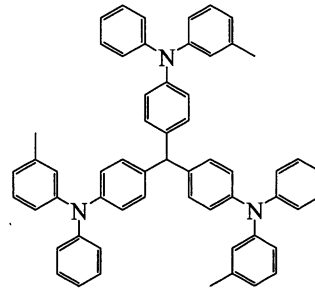
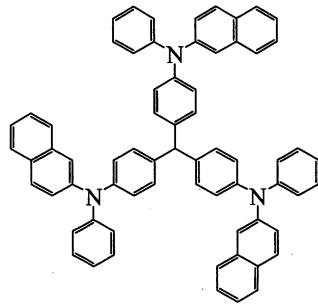
線

五、發明說明(20)

m-MTDATA 與 2-TNATA 等。



CuPc

*m*-MTDATA

2-TNATA

元件製作中有機物及 CuPc 的蒸鍍使用一腔體壓力為約 2×10^{-6} torr，其蒸鍍之速率約為 0.1~0.4 奈米/秒。電洞注入修飾層之膜厚度約 10 奈米。電洞傳遞層之膜厚度介於 5~70 奈米之間。電子傳輸層之膜厚度介於 5~60 奈米之間。負極為鎂銀合金，鍍膜之速率鎂為 10 Å/s，銀為 1 Å/s，鎂：銀 = 10：1，膜之厚度介於 50~200 奈米之間，最後鍍上銀作為保護層，膜之厚度約為 100 奈米。所有元件之結果(例 6~例 20)我們將其列於表一中，而所有其結構如下所示：

例 6：ITO/Ia-1 (40 nm)/Alq₃ (40 nm)/Mg:Ag=10:1

五、發明說明(21)

例 7 : ITO/CuPc (10 nm)/NPB (40 nm)/Ia-1 (40 nm)/Alq₃
(40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 8 : ITO/CuPc (10 nm)/NPB (40 nm)/Ia-1 (40 nm)/TPBI
(20 nm)/Alq₃ (20 nm)/ Mg:Ag=10:1

例 9 : ITO/*m*-MTDADA (10 nm)/NPB (40 nm)/Ia-1 (40
nm)/Alq₃ (40 nm).

例 10 : ITO/Ia-1 (40 nm)/TPBI (40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 11 : ITO/CuPc (10 nm)/NPB (40 nm)/Ia-1 (40 nm)/TPBI
(40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 12 : ITO/TPD (40 nm)/Ia-1 (20 nm)/TPBI (40 nm)

例 13 : ITO/IIb (30 nm)/Alq₃ (40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 14 : ITO/CuPc (10 nm)/NPB (50 nm)/IIa-1 (30 nm)/Alq₃
(40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 15 : ITO/IIa-1 (30 nm)/TPBI (40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 16 : ITO/CuPc (10 nm)/NPB (50 nm)/IIa-1 (30 nm)/TPBI
(40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 17 : ITO/CuPc (10 nm)/TPD (50 nm)/IIa-1 (30 nm)/TPBI
(30 nm)/Mg:Ag=10:1

例 18 : ITO/CuPc (10 nm)/NPB (50 nm)/IIb-1 (30 nm)/TPBI
(40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 19 : ITO/CuPc (10 nm)/NPB(50 nm)/Id-1 (30 nm)/TPBI
(40 nm)/Mg:Ag=10:1

例 20 : ITO/CuPc (10 nm)/NPB (50 nm)/Ia-2 (30 nm)/TPBI
(40 nm)/Mg:Ag=10:1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(22)

表一

範例	亮度 (cd/m ²) (電壓/伏特)	最大效率 (cd/A) (電壓/伏特)	CIE 座標 (x, y) (6 V)	光 色
例 6	22321 (11.9)	5.3 (8.5)	(0.25, 0.53)	綠色
例 7	17839 (15.0)	3.4 (10.0)	(0.16, 0.19)	藍色
例 8	15858 (14.5)	2.7 (7.5)	(0.14, 0.09)	藍色
例 9	20474 (14.5)	3.6 (9.5)	(0.16, 0.23)	藍色
例 10	5843 (13.5)	1.2 (6.5)	(0.15, 0.07)	藍色
例 11	21215 (13.5)	3.1 (6.0)	(0.15, 0.10)	藍色
例 12	26096 (13.5)	4.1 (6.5)	(0.15, 0.12)	藍色
例 13	24221 (11.9)	5.8 (8.4)	(0.25, 0.53)	綠色
例 14	25638 (11.9)	5.2 (8.9)	(0.15, 0.20)	藍色
例 15	17955 (11.4)	2.7 (6.4)	(0.14, 0.14)	藍色
例 16	44507 (13.4)	6.9 (7.9)	(0.14, 0.20)	藍色
例 17	32047 (11.4)	4.2 (6.9)	(0.14, 0.19)	藍色
例 18	46306 (12.4)	6.4 (6.4)	(0.17, 0.31)	藍綠色
例 19	3220 (15.0)	1.6 (8.0)	(0.15, 0.11)	藍色
例 20	3945 (12.0)	1.1 (7.0)	(0.14, 0.11)	藍色

從表一的數據可看出本發明所製備的藍光發光二極體有高亮度、高的外部量子及電流效率、及優異的CIE座標。

四、中文發明摘要(發明之名稱： 芳香族化合物及有機發光二極體)

一種藍光有機發光二極體，包含一形成於一基材上的正極，一形成於該正極上的發光層，及一形成於該發光層上的負極，其特徵在於該發光層為具有下式I或II的化合物：



I



II

其中 Ar₁ 與 Ar₂ 獨立的為具取代基或不具取代基的異蒽基 (isochrysene, triphenylenyl)、蒽基 (anthracenyl)、萘基 (naphthalyl)、二苯基 (biphenyl)、苯駢菲基 (pyrenyl) 或菲基 (phenanthrenyl)；Ar₃ 為為具取代基或不具取代基的伸苯基 (phenylene)、伸二苯基 (biphenylene)、伸萘基 (naphthylene)、伸蒽基 (anthracenylene)、或伸芴基 (fluorenylene)。

英文發明摘要(發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

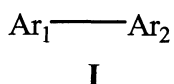
裝

訂

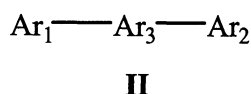
線

六、申請專利範圍

1. 一種有機發光二極體，包含一形成於一基材上的正極，一形成於該正極上的發光層，及一形成於該發光層上的負極，其特徵在於該發光層為具有下式 I 或 II 的化合物：



其中 Ar₁ 與 Ar₂ 獨立的為具取代基或不具取代基的異蒽基 (isochrysene, triphenylenyl)、蒽基 (anthracenyl)、萘基 (naphthalyl)、二苯基 (biphenyl)、苯駢菲基 (pyrenyl) 或菲基 (phenanthrenyl)；



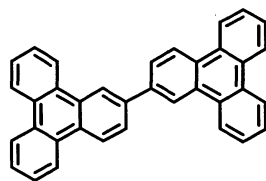
其中 Ar₁、Ar₂ 的定義同上；Ar₃ 為為具取代基或不具取代基的伸苯基 (phenylene)、伸二苯基 (biphenylene)、伸萘基 (naphthylene)、伸蒽基 (anthracenylene)、或伸芴基 (fluorenylene)。

2. 如申請專利範圍第 1 項的有機發光二極體，其進一步包含一形成該發光層及該負極之間的電子傳遞層。

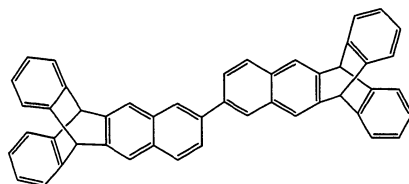
3. 如申請專利範圍第 2 項的有機發光二極體，其進一步包含一介於該正極與該發光層之間的電洞傳遞層。

六、申請專利範圍

4. 如申請專利範圍第2項的有機發光二極體，其中該發光層同時為電洞傳遞層。
5. 如申請專利範圍第3項的有機發光二極體，其進一步包含該正極與該電洞傳遞層之間的一電洞注入修飾層。
6. 如申請專利範圍第4項的有機發光二極體，其進一步包含該正極與該發光層之間的一電洞注入修飾層。
7. 如申請專利範圍第1-6項中任一項的有機發光二極體，其中該發光層為具式I的化合物，且Ar₁與Ar₂相同。
8. 如申請專利範圍第7項的有機發光二極體，其中該式I的化合物為Ia-1或Id-1:



Ia-1



Id-1

9. 如申請專利範圍第8項的有機發光二極體，其中該

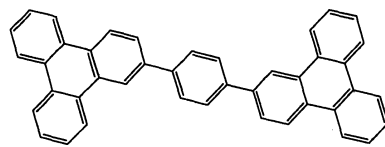
六、申請專利範圍

式 I 的化合物為 Ia-1。

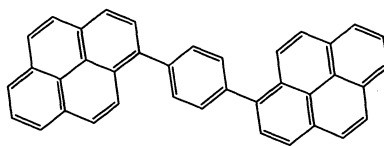
10. 如申請專利範圍第 1-6 項中任一項的有機發光二極體，其中該發光層為具式 II 的化合物，且 Ar_1 與 Ar_2 相同。

11. 如申請專利範圍第 10 項的有機發光二極體，其中該式 II 的化合物的 Ar_3 為伸苯基。

12. 如申請專利範圍第 11 項的有機發光二極體，其中該式 II 的化合物該發光層為具式 IIa-1 或 IIb-1 的化合物：



IIa-1



IIb-1

公告本

92. 4. 23 修正
年 月 日 補充

申請日期	91.10.16
案 號	91123869
類 別	09K 11/00

A4
C4

593624

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 新型 名稱	中 文	芳香族化合物及有機發光二極體
	英 文	
二、發明 創作 人	姓 名	鄭建鴻 (Chien-Hong CHENG) 施槐庭 (Huai-Ting SHIH) 吳國禎 (Kuo-Chen WU)
	國 籍	中華民國 (R.O.C.)
三、申請人	住、居所	新竹市清華大學西院58號3樓 台北縣新莊市中平路87巷8號2樓 雲林縣元長鄉內寮村好收路28號
	姓 名 (名稱)	國立清華大學 (National Tsing Hua University)
代 表 人	國 籍	中華民國 (R.O.C.)
	住、居所 (事務所)	新竹市光復路二段101號
姓 名	徐遐生 (Frank Hsia-San SHU)	

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製