



(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 I601710 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：104139842

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 30 日

(51)Int. Cl. : C07C13/62 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

H05B33/14 (2006.01)

(30)優先權：2015/01/26 美國

14/604,754

(71)申請人：機光科技股份有限公司 (中華民國) LUMINESCENCE TECHNOLOGY CORP.

(TW)

新北市汐止區新台五路 1 段 99 號 31 樓之 5

(72)發明人：顏豐文 YEN, FENG-WEN (TW)；張正濤 CHANG, CHENG-HAO (TW)；鄧進銘 TENG, CHIN-MIN (TW)

(74)代理人：李保祿

(56)參考文獻：

TW 200421934A

US 2014/0175383A1

WO 2015/005559A1

審查人員：彭瓊嬋

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：2 共 41 頁

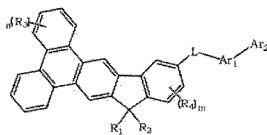
(54)名稱

化合物及使用其的有機電激發光裝置

COMPOUND AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING THE SAME

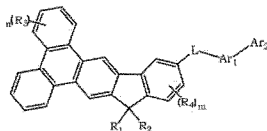
(57)摘要

本發明揭露一種化合物，其具有下列式(I)所示之結構，其中式(I)的定義與說明書中的敘述相同。本發明亦提供一種有機 EL 裝置，此裝置利用式(I)化合物作為螢光主體材料或磷光主體材料，可表現良好的效能，例如低驅動電壓及低功耗、效率及半衰期時間增加。



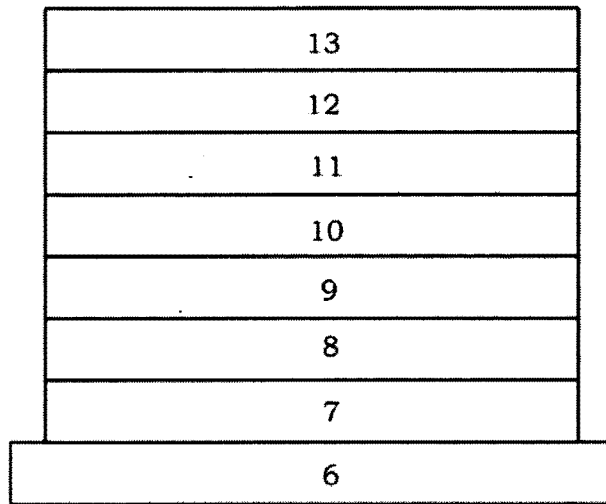
式(I)

The present invention discloses a compound is represented by the following formula(I), the organic EL device employing the compound as fluorescent host material, phosphorescent host material, can display good performance like as lower driving voltage and power consumption, increasing efficiency and half-life time. The same definition as described in the present invention.



formula(I)

指定代表圖：



符號簡單說明：

6 . . . 透明電極

7 . . . 電洞注入層

8 . . . 電洞傳輸層

9 . . . 螢光或磷光發
光層

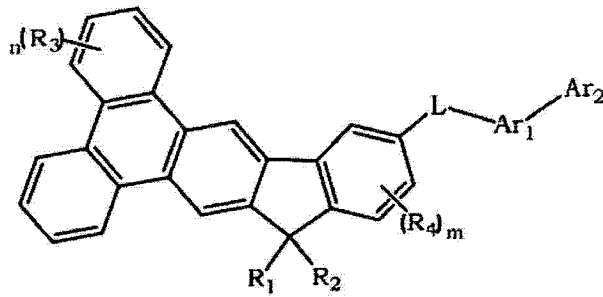
10 . . . 電洞阻擋層

11 . . . 電子傳輸層

12 . . . 電子注入層

【圖1】

特徵化學式：



式(I)



申請日: 104. 11. 30

IPC分類: C07C 13/62 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

【發明摘要】

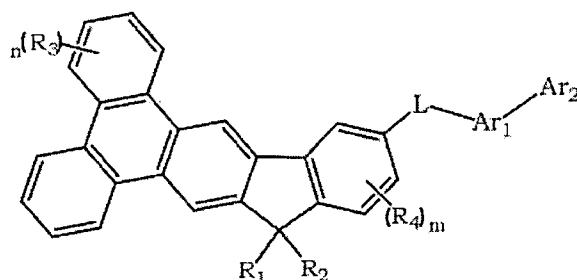
【中文發明名稱】 化合物及使用其的有機電激發光裝置

【英文發明名稱】 COMPOUND AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT

DEVICE USING THE SAME

【中文】

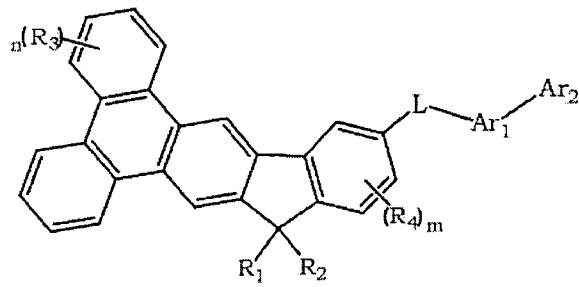
本發明揭露一種化合物，其具有下列式(I)所示之結構，其中式(I)的定義與說明書中的敘述相同。本發明亦提供一種有機EL裝置，此裝置利用式(I)化合物作為螢光主體材料或磷光主體材料，可表現良好的效能，例如低驅動電壓及低功耗、效率及半衰期時間增加。



式(I)

【英文】

The present invention discloses a compound is represented by the following formula(I), the organic EL device employing the compound as fluorescent host material, phosphorescent host material, can display good performance like as lower driving voltage and power consumption, increasing efficiency and half-life time. The same definition as described in the present invention.



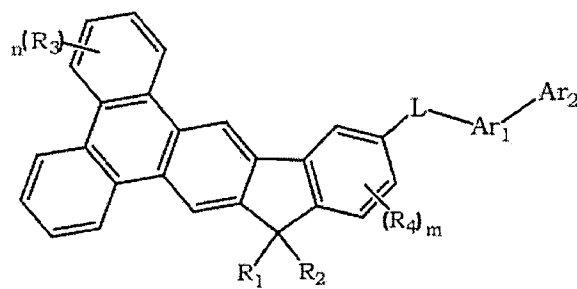
formula(I)

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- | | |
|---------|-----------|
| 6透明電極 | 7電洞注入層 |
| 8電洞傳輸層 | 9螢光或磷光發光層 |
| 10電洞阻擋層 | 11電子傳輸層 |
| 12電子注入層 | |

【特徵化學式】



式(I)

【發明說明書】

【中文發明名稱】 化合物及使用其的有機電激發光裝置

【英文發明名稱】 COMPOUND AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT
DEVICE USING THE SAME

【技術領域】

【0001】一般而言，本發明關於一種化合物以及一種使用此化合物的有機電激 (以下稱有機 EL) 發光裝置，尤其關於一種具有通式 (I) 結構之化合物，以及一種運用此化合物作為螢光發光主體或磷光發光主體有機EL裝置。

【先前技術】

【0002】有機電激發光 (有機 EL) 是一種發光二極體 (LED)，其中發光層是由有機化合物所製成的薄膜，其可在相對應的電流下發出光線。有機化合物的發光層夾設於兩個電極之間。有機 EL 由於其高照明、低重量、超薄外形、自照明而無須背光、低功耗、寬視角、高對比、製造方法簡單以及反應時間快速的特性而應用於平板顯示器中。

【0003】第一次觀察到有機材料電激發光的現象是在 1950 年代早期由安德列貝納諾斯 (Andre Bernanose) 和同事在法國南錫大學 (Nancy-University) 進行的。紐約大學 (New York University) 的馬丁蒲伯 (Martin Pope) 和其同事在 1963 年第一次在真空下於摻雜有並四苯之蔥的單一純晶體上觀察直流電 (DC) 電激發光。

【0004】第一個二極體裝置在 1987 年由伊士曼柯達 (Eastman Kodak) 的鄧青雲 (Ching W. Tang) 和史蒂文凡斯萊克 (Steven Van Slyke) 所發表。該裝置使用具有分離設置之電洞傳輸層和電子傳輸層的雙層結構，使得工作電壓降低並且改進效率，引領當今時代的有機 EL 研究和裝置生產。

第 1 頁，共 31 頁(發明說明書)

【0005】典型地，有機 EL 係由位於兩個電極之間的有機材料層構成，其包括電洞傳輸層 (hole transporting layer, HTL)、發光層 (emitting layer, EML)、電子傳輸層 (electron transporting layer, ETL)。有機 EL 的基本機制涉及載子 (carrier) 的注入、載子的傳輸、重組以及形成激子 (exciton) 以發光。當外部電壓施加到有機發光裝置時，電子和電洞分別自陰極和陽極注入，電子將從陰極注入到最低未佔用分子軌域 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 中，而電洞將從陽極注入到最高佔用分子軌域 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 中。當電子與電洞在發光層中重組時，形成激子並且隨後發光。當發光分子吸收能量而達到激發態時，依據電子和電洞的自旋組合，激子可呈單重態或三重態。75% 的激子藉由電子和電洞的重組形成而達到三重激發態。從三重態衰減是自旋禁阻 (self forbidden) 的。因此，螢光電激發光裝置僅具有 25% 的內部量子效率。相較於螢光電致發光裝置，磷光有機發光二極體利用自旋-軌域相互作用 (spin-orbit interaction) 可促進單重態與三重態之間的系統間穿越 (intersystem crossing)，因而獲得來自單重態和三重態兩者的發光，且電激發光裝置的內部量子效率自 25% 升至 100%。

【0006】安達教授 (Adachi) 及其同事研發一種結合熱活化型延遲螢光 (thermally activated delayed fluorescence, TADF) 機制的新型螢光有機 EL 裝置，其係藉由反向系統間穿越 (reverse intersystem crossing, RISC) 機制，將自旋禁阻的三重態激子轉化至單重態能階以獲得激子形成之高效率的一種具有前景的方式。

【0007】三重態及單重態激子均能被有機 EL 利用。由於與單重態激子相比，三重態激子具有較長生命期及擴散長度，磷光有機 EL 一般需要在發光層 (emitting layer, EML) 與電子傳輸層 (electron transporting layer, ETL) 之間設置額外的電洞阻擋層 (hole blocking layer, HBL) 或具有電洞阻擋能力的電

第 2 頁，共 31 頁(發明說明書)

子傳輸層(即為 HBETL)，而非典型的 ETL。使用 HBL 或 HBETL 的目的是限制所注入之電洞及電子之間的重組，以及使位於 EML 內產生的激子呈現鬆弛(relaxation)，因而得以改進裝置的效率。為了滿足這些作用，電洞阻擋材料必須具有適合用來阻斷電洞自 EML 傳輸至 ETL、以及將電子從 ETL 傳送到 EML 的 HOMO 與 LUMO 能階，此外還需要材料具備良好的熱穩定性及電化學穩定性。

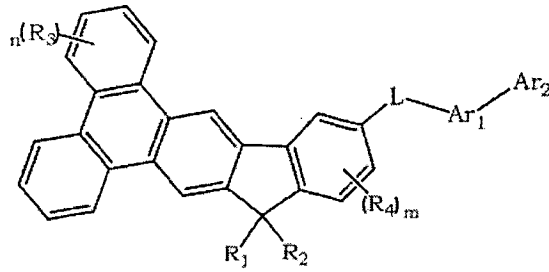
【0008】對於能夠有效傳輸電子或電洞且可阻擋電洞，又可具有良好熱穩定性及高發光效率之高效 EML 材料的需求是持續存在的。根據上述的原因，本發明的目的在於解決相關現有技術如美國專利第 20140131664 號公開案、美國專利第 20140175384 號公開案及美國專利第 20140209866 號公開案的技術問題。現有技術中的化合物利用二芳基(diaryl group)接上茛並三亞苯(indenotriphenylene)結構核心的第12號碳的位置。本發明利用經二芳基取代的亞芳基接上茛並三亞苯結構核心的 13 號位置，並提供熱穩定性、高亮度以及長半衰期時間等方面都較現有技術優異的有機 EL 裝置。

【發明內容】

【0009】本發明提供一種可以用來作為有機 EL 裝置之螢光發光主體或磷光發光主體的化合物。該化合物可以克服現有技術如美國專利第20140131664號公開案、美國專利第20140175384號公開案及美國專利第20140209866號公開案所揭露之材料的缺點，例如：低效率、半衰期時間短及高功耗。

【0010】本發明之一目的在於提供一種可以用來作為有機 EL 裝置之磷光發光主體或螢光發光主體的化合物。

【0011】本發明在工業上的實際應用具有經濟優勢。依據本發明，係揭露一種可用於有機 EL 裝置的有機化合物。所述的化合物具有如以下式 (I) 所示之結構：



式(I)

【0012】式(I)中，L表示一單鍵、或一具有6至30個環碳原子之經取代或未經取代的二價亞苯基， Ar_1 及 Ar_2 各自分別表示選自於由一經取代或未經取代的苯基、一經取代或未經取代的萘基、一經取代或未經取代的蒽基、一經取代或未經取代的菲基、一經取代或未經取代的芘基及一經取代或未經取代的屈基所組成之群組， m 表示0至3的整數， n 表示0至10的整數，且 R_1 至 R_4 各自分別表示選自於由一氫原子、一具有1至20個碳原子之經取代或未經取代的烷基、一具有6至30個碳原子之經取代或未經取代的芳基、一具有6至30個碳原子之經取代或未經取代的芳烷基、以及一具有3至30個經取代或未經取代的雜芳基所組成之群組。

【0013】本發明另提供一種有機電機發光裝置，其包括一對由陽極及陰極組成的電極，以及至少一含有式(I)化合物的層，且該至少一含有式(I)化合物的層設置在該對電極之間。

【0014】依據本發明，前述至少一含有式(I)化合物的層為發光層，一方面，前述發光層可用作螢光主體材料或磷光主體材料；另一方面，前述發光層可以包括螢光摻雜劑、磷光摻雜劑或其他可替代之物質。

【0015】藉此，本發明的化合物可用於有機EL裝置中，以製備熱穩定性、亮度以及半衰期時間等方面都較現有技術優異的有機EL裝置。

【圖式簡單說明】

【0016】圖1為本發明中之有機EL裝置之一實施例的示意圖，其中6為透明電極，13為金屬電極，7為沉積到6上的電洞注入層，8為沉積到7上的

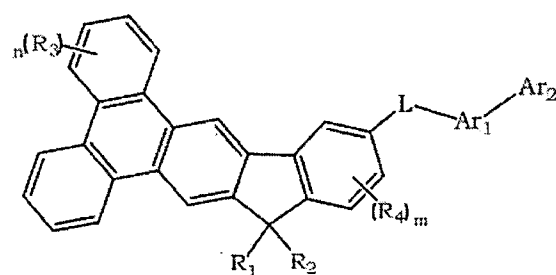
電洞傳輸層，9 為沉積到 8 上的螢光或磷光發光層，10 為沉積到 9 上的電洞阻擋層，11 為沉積到 10 上的電子傳輸層，12 為沉積到 11 上的電子注入層。

【0017】圖2為本發明一實施例之中間物 I 的 $^1\text{H NMR}$ 圖譜，顯示此中間物 I 之 13 號位置的結構關係，可使後續製備所得的式 (I) 化合物具備新穎的茚並三亞苯類化合物結構骨架。

【實施方式】

【0018】本發明欲探究前述化合物以及使用該化合物的有機 EL 裝置。在下文中將提供生產、結構以及要素的詳細描述以使本發明可充分地理解。顯然本發明的應用並不限於本領域具通常知識者所熟悉的特定細節。另一方面，普遍周知的常見元素和過程並未詳細描述於本發明中，且不應對本發明產生不必要的限制。現將在下文中更詳細地描述本發明的一些較佳實施例。但是，應認知的是，本發明可以在除明確描述的實施例之外的廣泛多種其它實施例中實踐，即，本發明還可以廣泛應用於其它實施例，並且除了如申請專利範圍中所指定外，本發明的範圍不受明確限制。

【0019】在本發明之一實施例中，本發明揭露一種化合物，該化合物可應用於有機電機發光裝置中，作為螢光發光主體或磷光發光主體。該化合物的結構可由下列式 (I) 表示：

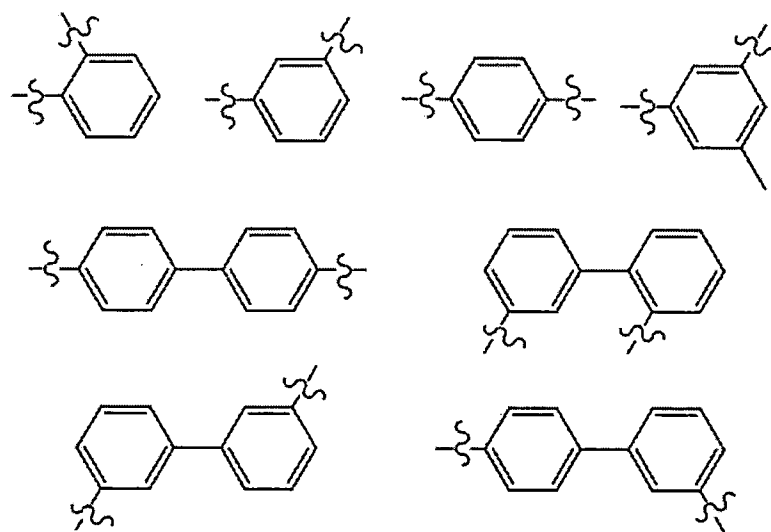


式(I)

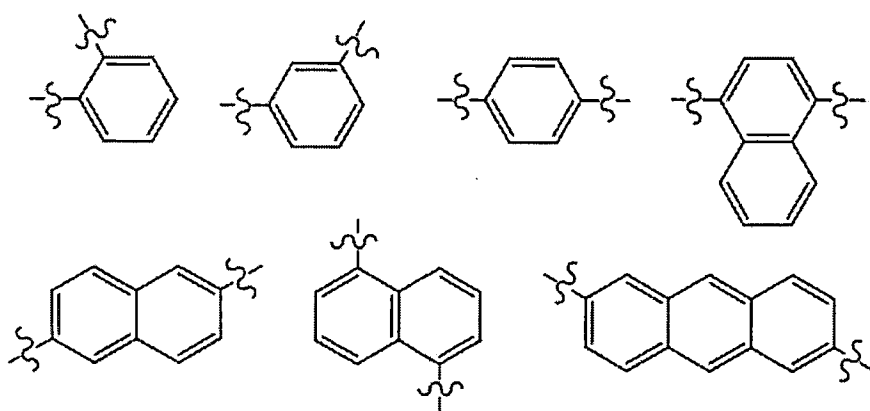
【0020】式(I)中，L 表示一單鍵、一具有 6 至 30 個環碳原子之經取代或未經取代的二價亞苯基， Ar_1 及 Ar_2 各自分別表示選自於由一經取代或未經取代的苯基、一經取代或未經取代的萘基、一經取代或未經取代的蒽基、一經

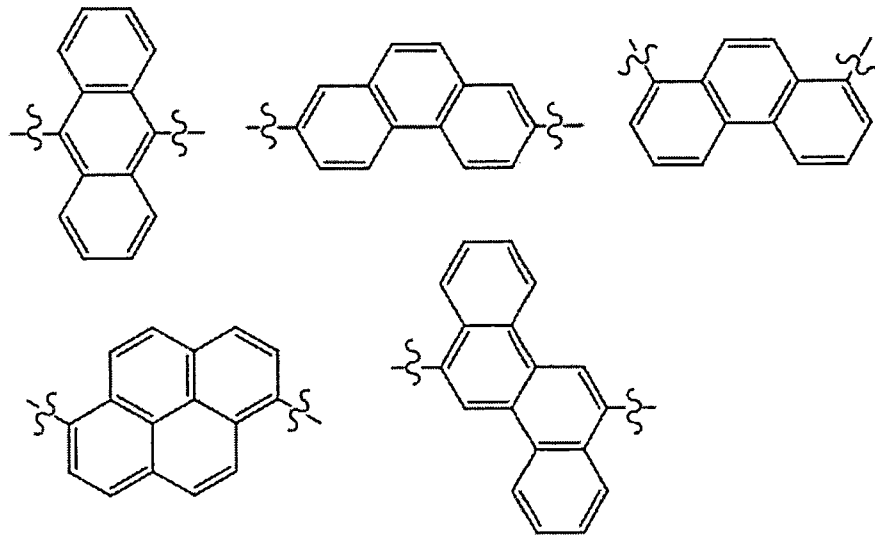
取代或未經取代的菲基、一經取代或未經取代的萘基及一經取代或未經取代的屈基所組成之群組， m 表示0至3的整數， n 表示0至10的整數，且 R_1 至 R_4 各自分別表示選自由於一氫原子、一具有1至20個碳原子之經取代或未經取代的烷基、一具有6至30個碳原子之經取代或未經取代的芳基、一具有6至30個碳原子之經取代或未經取代的芳烷基以及一具有3至30個經取代或未經取代的雜芳基所組成之群組。

【0021】在一較佳的實施例中，依據前述式 (I) 化合物，式中 L 之結構可由下列通式所示：

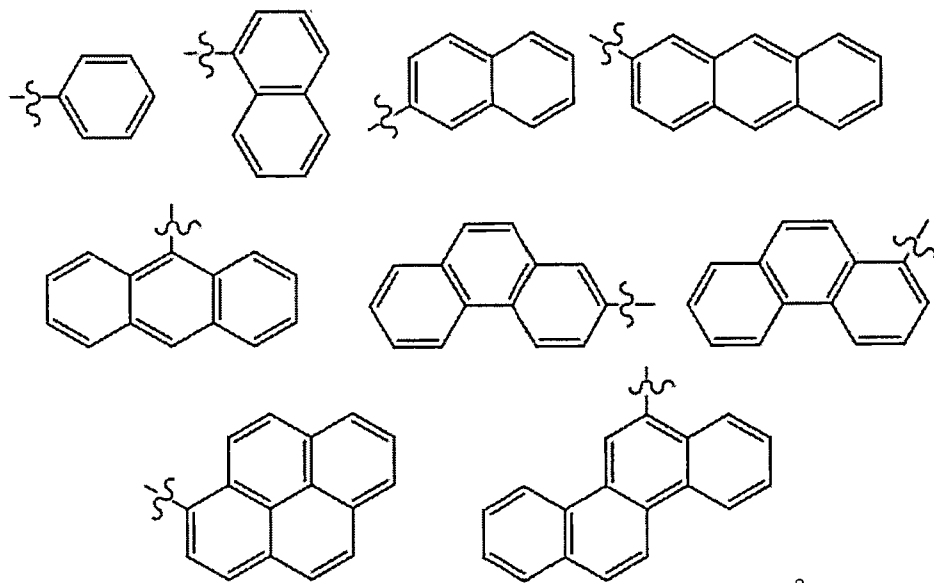


【0022】在一較佳的實施例中，依據前述式 (I) 化合物，式中 Ar_1 之結構可由下列通式所示：

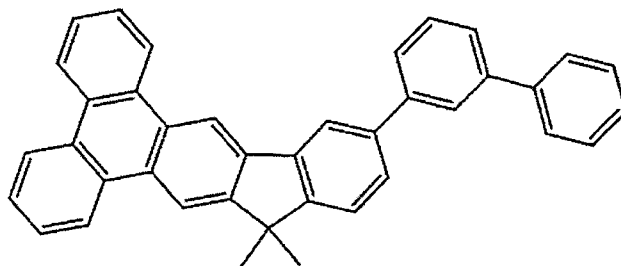




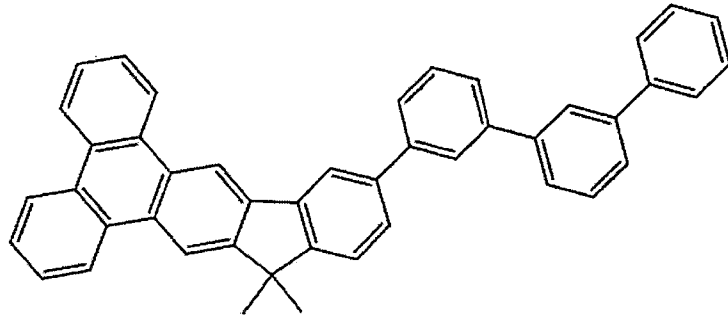
【0023】在一較佳的實施例中，依據前述式 (I) 化合物，式中 Ar_2 之結構可由下列通式所示：



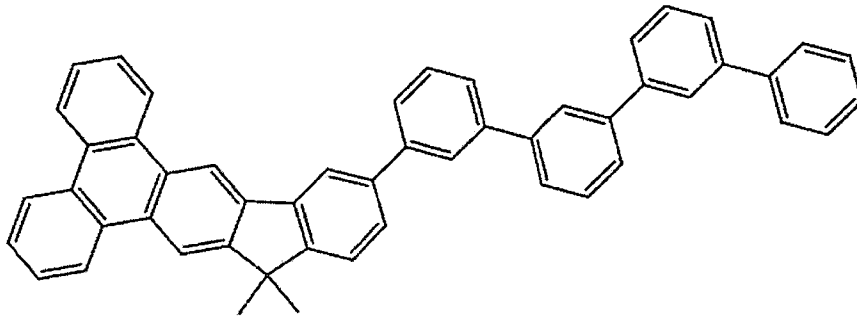
【0024】在一較佳的實施例中，本發明之化合物的結構可由下列通式表示之：



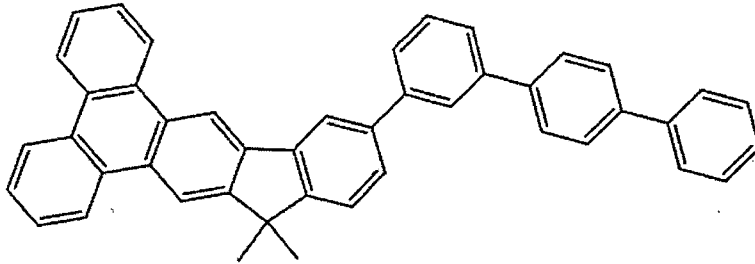
A1



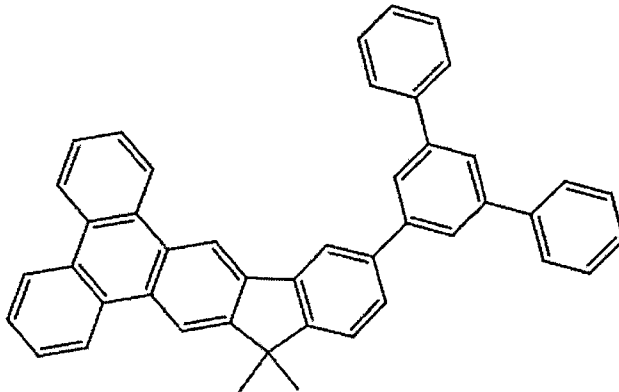
A2



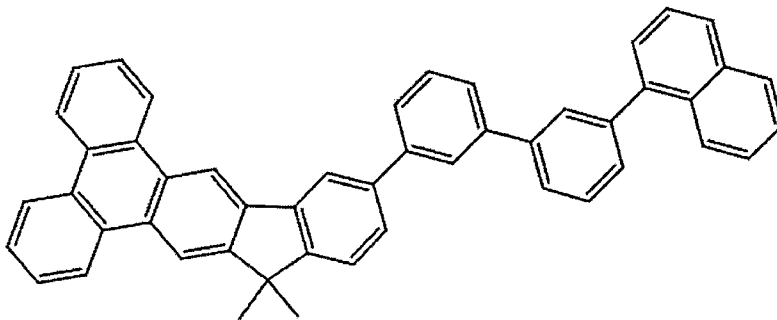
A3



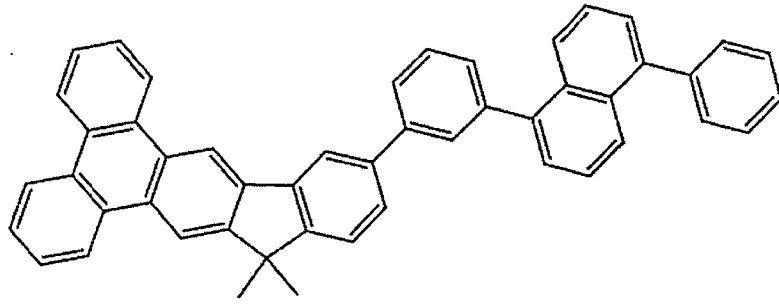
A4



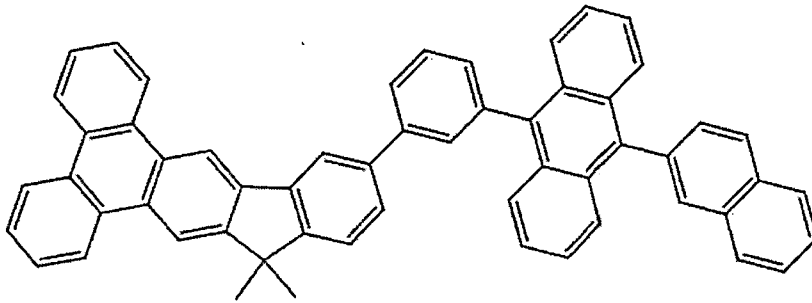
A5



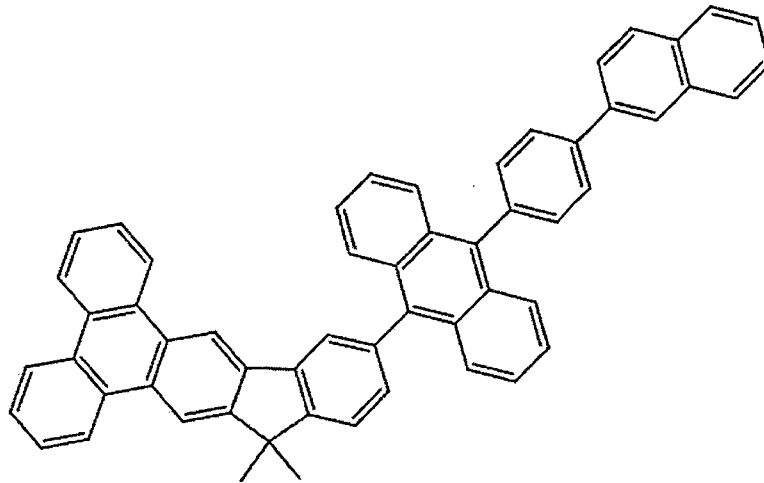
A6



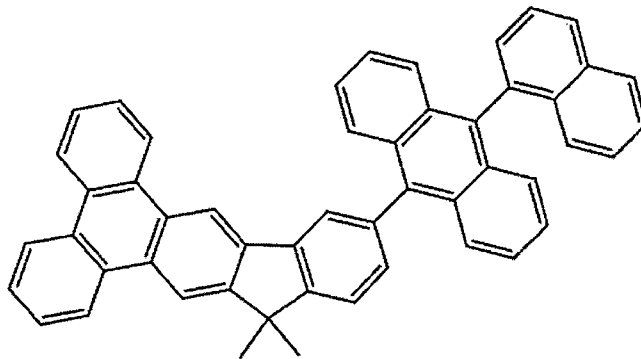
A7



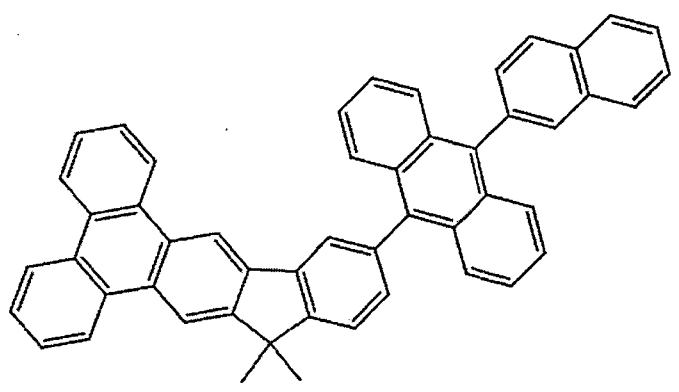
A8



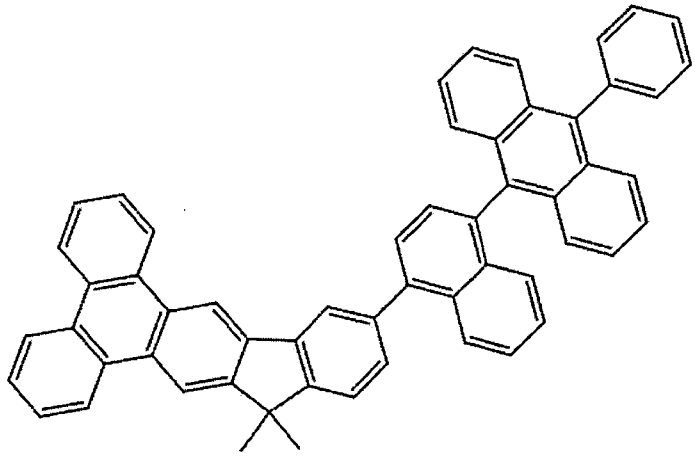
A9



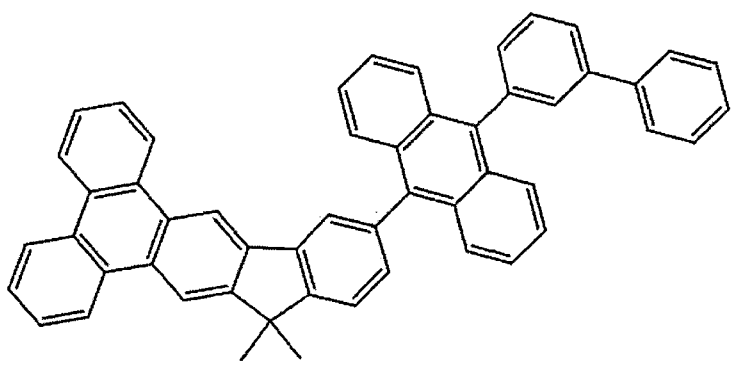
A10



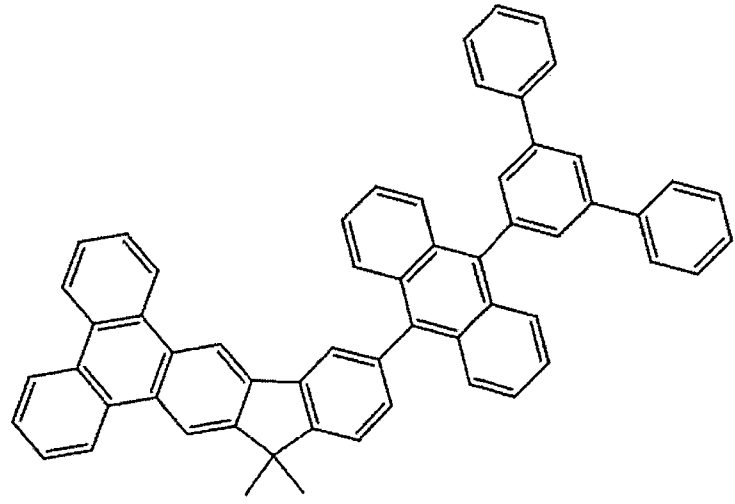
A11



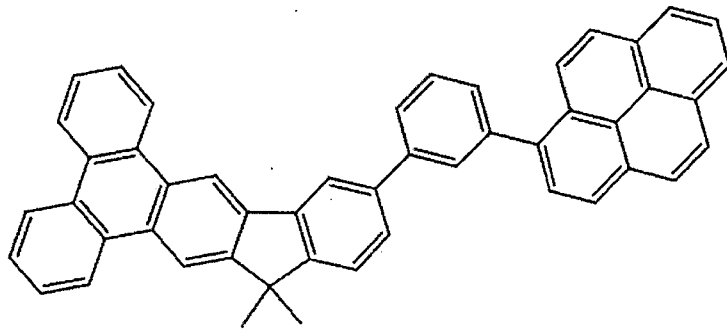
A12



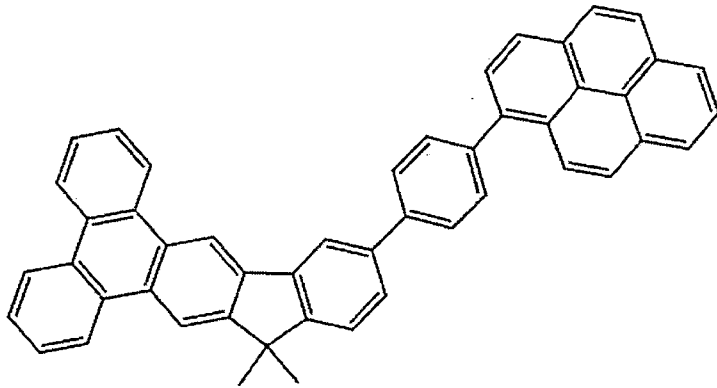
A13



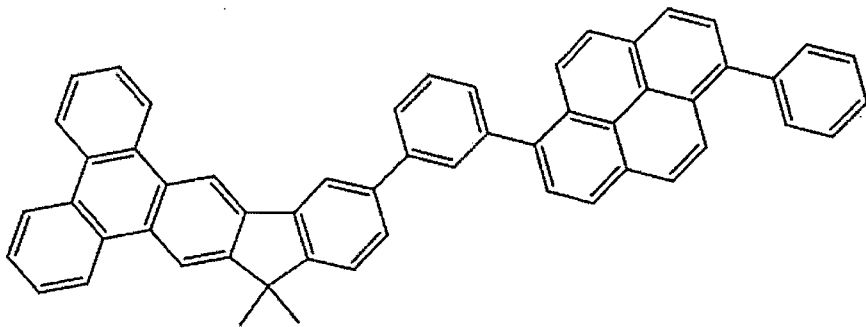
A14



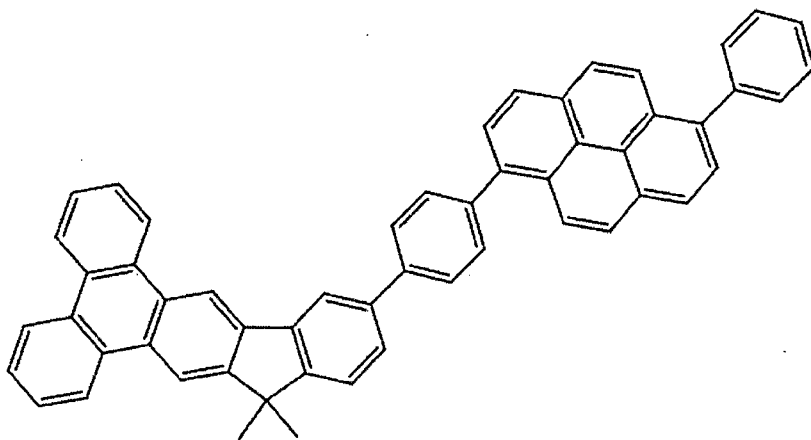
A15



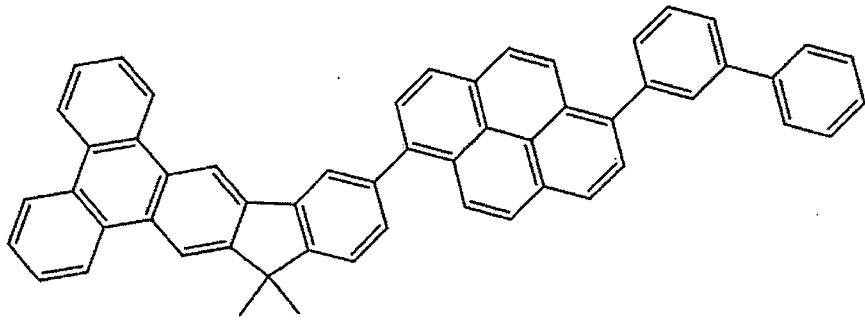
A16



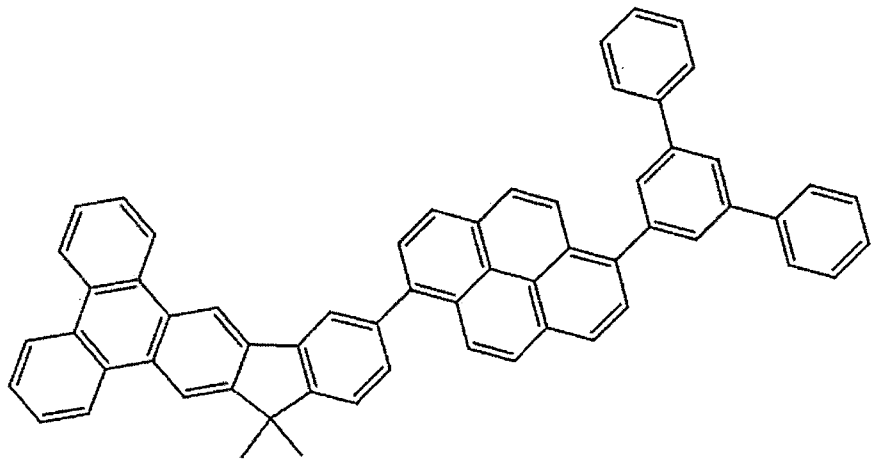
A17



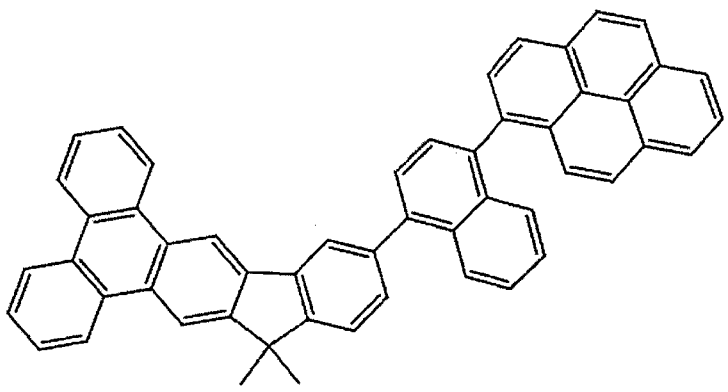
A18



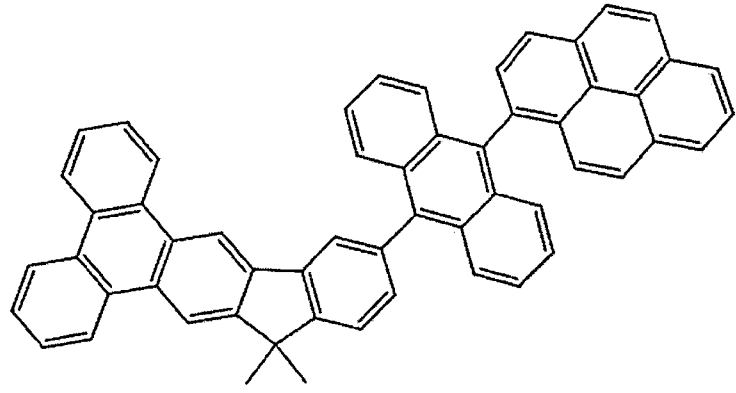
A19



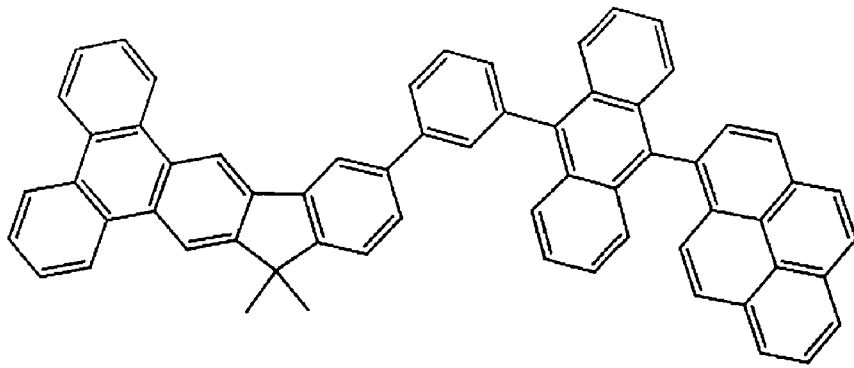
A20



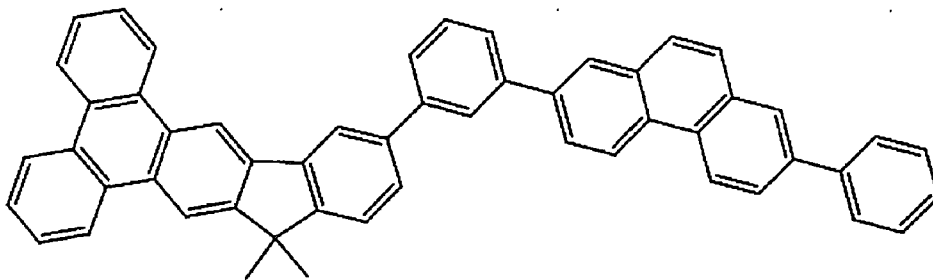
A21



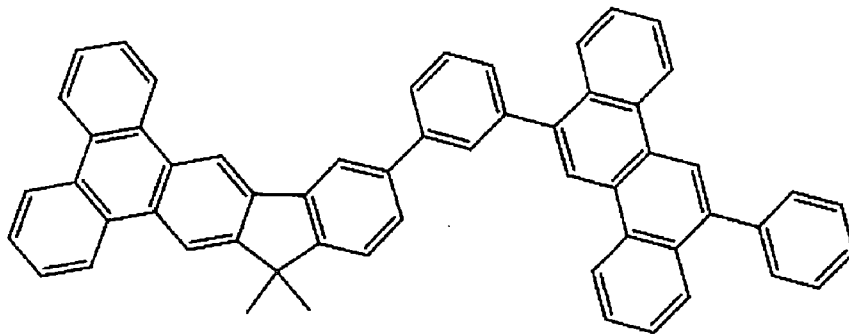
A22



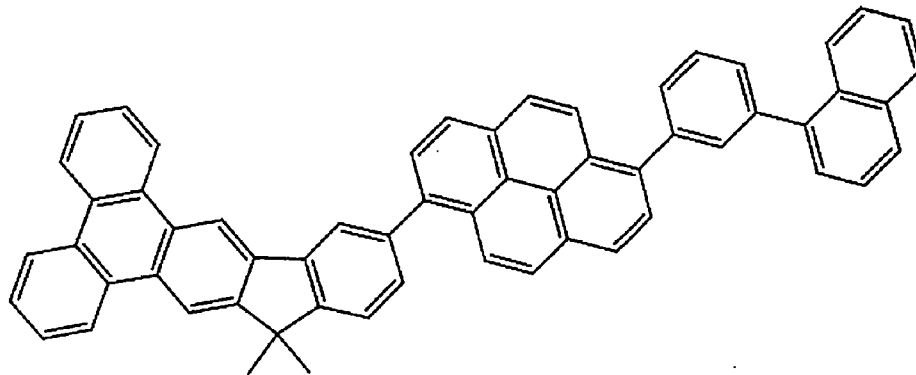
A23



A24



A25

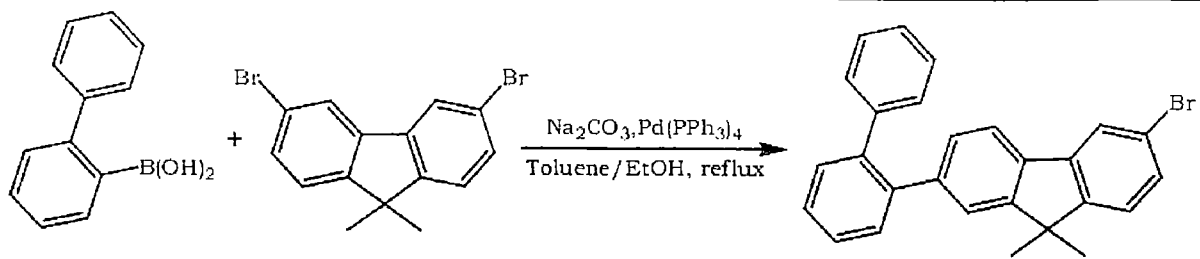


A26

【0025】本發明中的化合物的詳細製備可以通過例示性實施例闡明，但本發明不限於例示性實施例。實施例 1 至 7 顯示本發明之化合物的一些實施例的製備方式。實施例 8 至 9 顯示有機 EL 裝置的製造及有機 EL 裝置測試報告的 I-V-B、半衰期時間。

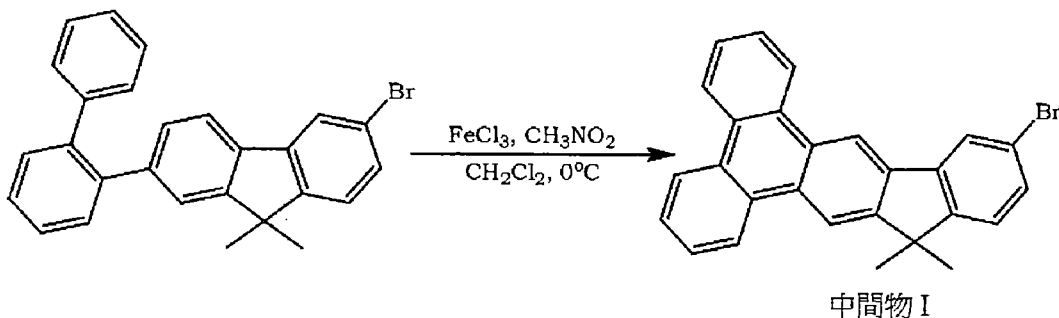
【0026】實施例 1

【0027】2-(聯苯-2-基)-6-溴-9,9-二甲基-9H-芴的合成



【0028】將 35.2 g (100 mmol) 3,6-二溴-9,9-二甲基-9H-芴、21.8 g (110 mmol) 聯苯-2-基硼酸、2.31 g (2 mmol) 四(三苯基膦)鈀 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)、75 ml 2 M 碳酸鈉、150 ml 乙醇以及 300 ml 甲苯的混合物進行脫氣處理並且放置在氮氣下，並且隨後在 100°C 下加熱 12 小時。在完成反應之後，使混合物冷卻到室溫。有機層用乙酸乙酯和水萃取，用無水硫酸鎂乾燥，去除溶劑形成殘餘物，且通過以矽膠填充之管柱層析來純化殘餘物，得到呈白色固體狀的產物 (26.8 g, 63.0 mmol, 產率 63%)。

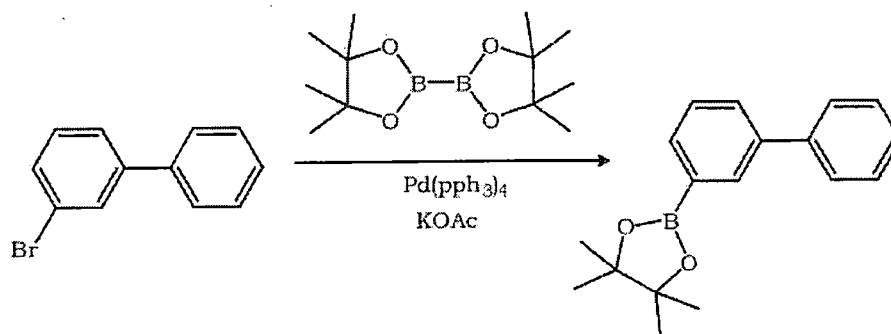
【0029】13-溴-10,10-二甲基-10H-茚並[2,1-b]三亞苯 (中間體 I) 的合成



【0030】在經過脫氣處理並且填充氮氣的 3000 ml 三頸燒瓶中，26.8 g (60 mmol) 2-(聯苯-2-基)-6-溴-9,9-二甲基-9H-芴溶解於無水二氯甲烷 (anhydrous dichloromethane)(1500 ml) 中，隨後添加 97.5 g (600 mmol) 氯化鐵(III) (Iron(III) chloride) 並且攪拌混合物一小時。向混合物中添加 500 ml 甲醇並且分離有機層並且在真空中去除溶劑形成殘餘物。通過以矽膠填充之管柱層析 (己烷-二氯甲烷) 來純化殘餘物，得到白色固體 (10.7 g, 25.3 mmol, 產率 40%)。 ^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz)：化學位移 (ppm) 8.93 (s, 1H), 8.77~8.71

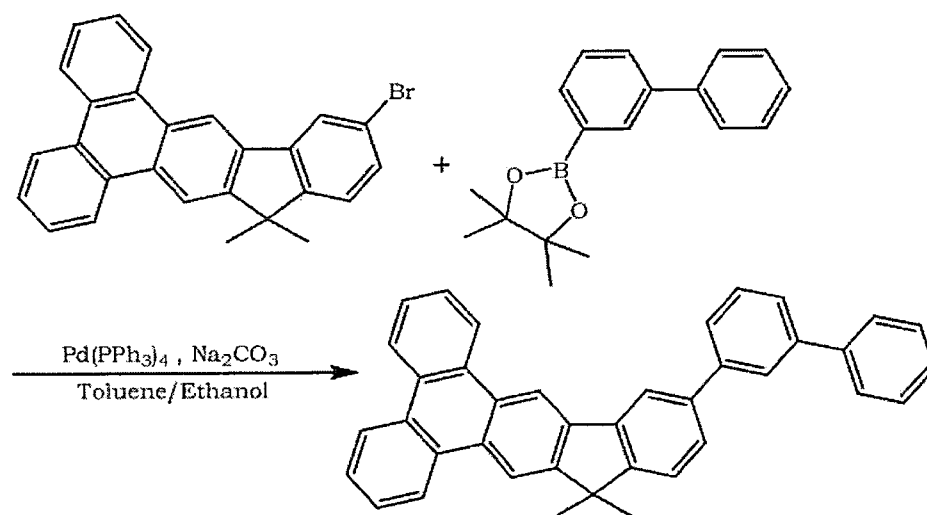
(m, 2H), 8.67~8.65 (m, 3H), 8.08 (d, $J=1.5$ Hz, 1H), 7.71~7.64 (m, 4H), 7.49 (dd, $J_1=8.5$ Hz, $J_2=1.5$ Hz, 1H), 7.37 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 1.62 (s, 6H)。

【0031】2-(聯苯-3-基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜硼環戊烷的合成



【0032】將 14.4 g (61.9 mmol) 3-溴聯苯、19 g (75 mmol) 雙(頻哪醇根基)二硼、1.4 g (1.2 mmol) 四(三苯基膦)鈀、9.1 g (93 mmol) 乙酸鉀以及 450 ml 1,4-二噁烷的混合物進行脫氣處理並且放置在氫氣下，並且隨後在 90°C 下加熱 24 小時。在完成反應之後，使混合物冷卻到室溫。有機層用乙酸乙酯和水萃取，再經用無水硫酸鎂乾燥形成殘餘物，去除溶劑且通過管柱層析(沖提液為乙酸乙酯與己烷之混合溶液)來純化殘餘物，得到 11.8g 淡白色產物(產率 68%)

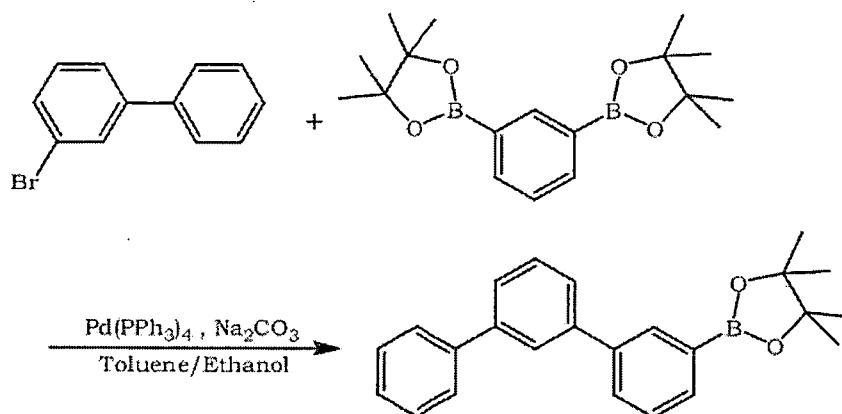
【0033】13-(聯苯-3-基)-10,10-二甲基-10H-茚並[1,2-b]三亞苯的合成



【0034】將 4.28 g (10.1 mmol) 中間物 I、3.4 g (12 mmol) 2-(聯苯-3-基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜硼環戊烷、0.22 g (0.2 mmol) 四(三苯基膦)鈦、15 ml 2 M 碳酸鈣、20 ml 乙醇以及 40 ml 甲苯的混合物進行脫氣處理並放置在氮氣下，且隨後在 90°C 下加熱過夜。在完成反應之後，使混合物冷卻到室溫。溶液用 100 ml 乙酸乙酯和 500 ml 水萃取。經無水硫酸鎂乾燥有機層並且在減壓下蒸發溶劑形成殘餘物。通過以矽膠填充之管柱層析 (Hex-CH₂Cl₂) 來純化殘餘物得到 2.7 g (產率 54%) 產物。MS (m/z, FAB⁺): 496.3; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): 化學位移 (ppm) 9.09 (s, 1H), 8.85~8.75 (m, 2H), 8.73 (s, 1H), 8.68~8.66 (d, J=8.5 Hz, 2H), 8.13~7.84 (m, 6H), 7.78~7.63 (m, 4H), 7.56~7.48 (m, 6H), 1.72 (s, 6H)。

【0035】實施例 2

【0036】4,4,5,5-四甲基-2-(3'-間三聯苯)-3-基-1,3,2-二氧雜硼環戊烷的合成

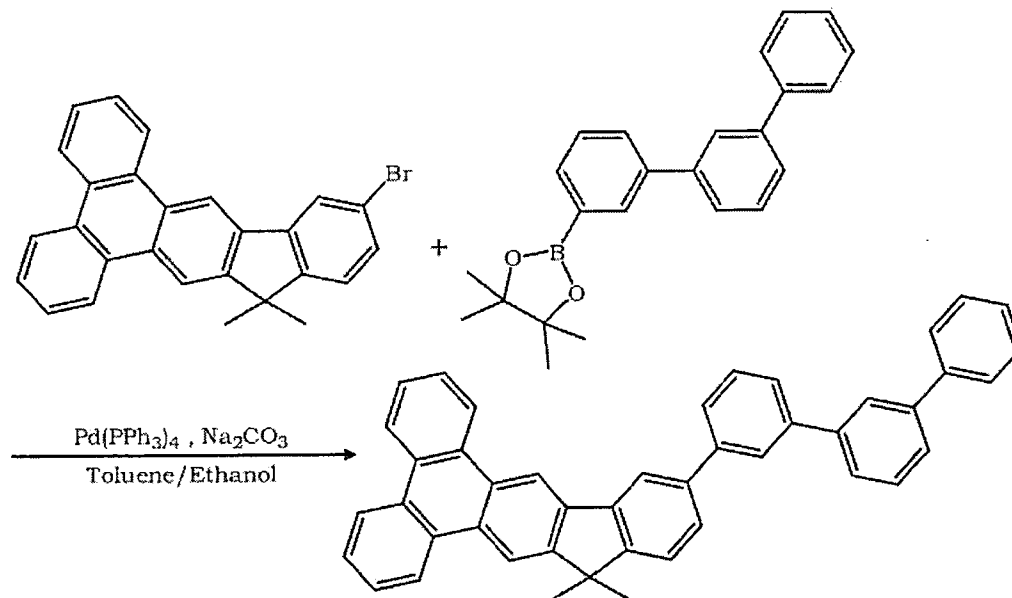


【0037】8.3 g (25 mmol) 1,3-雙(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼雜環戊烷-2-基)苯、5.8 g (25 mmol) 3-溴聯苯、0.6 g (0.5 mmol) 四(三苯基膦)鈦、20 ml 2 M 碳酸鈣、20 ml 乙醇以及 50 ml 甲苯的混合物進行脫氣處理並放置在氮氣下，且隨後在 75°C 下加熱過夜。在完成反應之後，使混合物冷卻到室溫。將冷卻後的混合物用乙酸乙酯和水萃取，再經無水硫酸鎂乾燥後，在真空下

蒸發溶劑形成殘餘物。通過管柱層析(沖提液為己烷與乙酸乙酯之混合溶液)來純化殘餘物，得到 3.8 g 淡白色產物(產率 43%)。

【0038】實施例 3

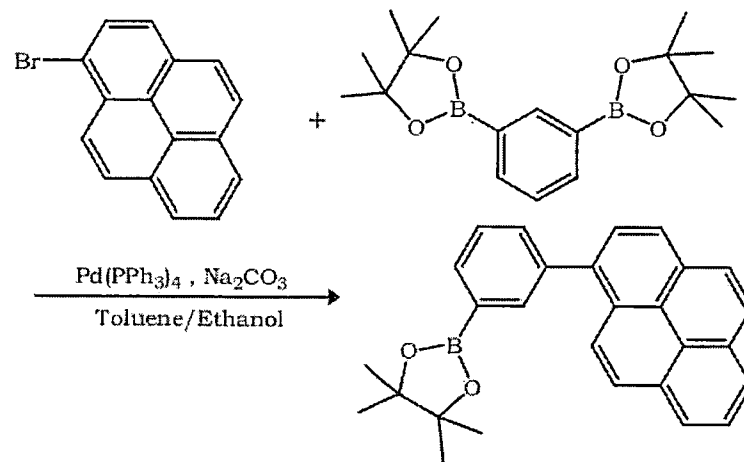
【0039】10,10-二甲基-13-(3'-間三聯苯-3-基)-10H-茚並[1,2-b]三亞苯的合成



【0040】使用與實施例1相同的方法，僅把2-(聯苯-3-基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜硼環戊烷替換成4,4,5,5-四甲基-2-(3'-間三聯苯)-3-基-1,3,2-二氧雜硼環戊烷，得到產物(3.3g，產率54%)。MS (m/z, FAB+): 572.3; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): 化學位移 (ppm) 9.03 (s, 1H), 8.87~8.78(m, 2H), 8.75(s, 1H), 8.71~8.69(d, J=8.5Hz, 2H), 8.15~7.84(m, 7H), 7.81~7.61(m, 5H), 7.55~7.38(m, 8H), 1.75(s, 6H)。

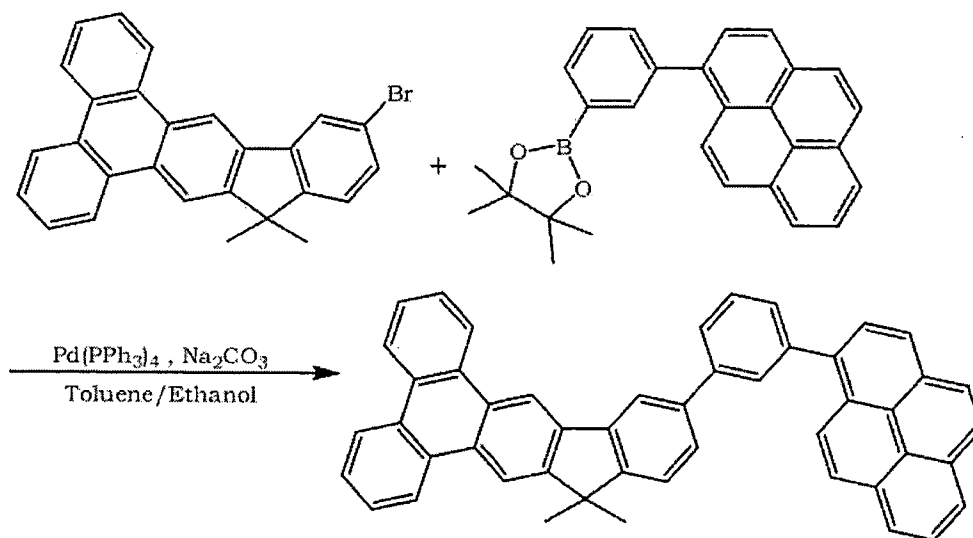
【0041】實施例 4

【0042】4,4,5,5-四甲基-2-(3-(萘-1-基)苯基)-1,3,2-二氧雜硼環戊烷的合成



【0043】 8.3 g (25 mmol) 1,3-雙(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼雜環戊烷-2-基)苯、7 g (25 mmol) 1-溴芘、0.6 g (0.5 mmol) 四(三苯基膦)鈦、20 ml 2 M 碳酸鈣、20 ml 乙醇以及 50 ml 甲苯的混合物進行脫氣處理並放置在氮氣下，且隨後在 75°C 下加熱過夜。在完成反應之後，使混合物冷卻到室溫。將冷卻後的混合物用乙酸乙酯和水萃取，再經無水硫酸鎂乾燥後，在真空下蒸發溶劑形成殘餘物。通過管柱層析 (沖提液為己烷與乙酸乙酯之混合溶液) 來純化殘餘物，得到 3.7 g 白色產物 (產率 37%)。

【0044】 10,10-二甲基-13-(3-(芘-1-基)苯基)-10H-茚並[1,2-b]三亞苯的合成

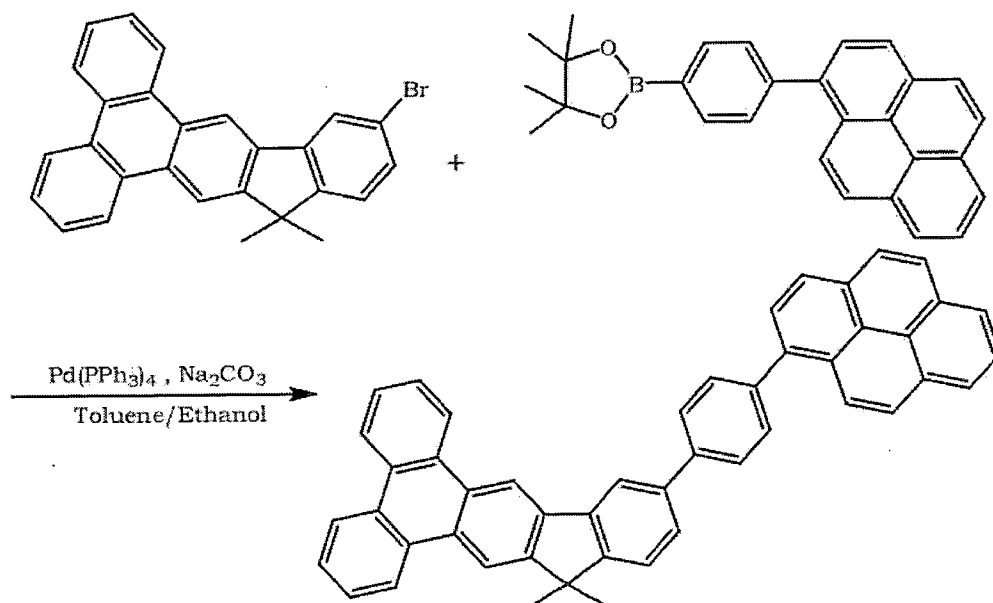


【0045】 將 3.4g (8 mmol) 中間物 I、3.7 g (9.1 mmol) 4,4,5,5-四甲基-2-(3-(芘-1-基)苯基)-1,3,2-二氧雜硼環戊烷、0.2 g (0.17 mmol) 四(三苯基膦)鈦、15 ml

2 M 碳酸鈣、20 ml 乙醇以及 40 ml 甲苯的混合物進行脫氣處理並放置在氮氣下，且隨後在 90°C 下加熱過夜。在完成反應之後，使混合物冷卻到室溫。利用 100 ml 乙酸乙酯和 500 ml 水萃取出有機層。有機層經無水硫酸鎂乾燥後，並在減壓下蒸發溶劑形成殘餘物。通過以矽膠填充之管柱層析 (Hex-CH₂Cl₂) 來純化殘餘物得到 3.1 g (產率 63%) 產物。MS (m/z, FAB⁺): 620.8; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): 化學位移 (ppm) 9.09(s, 1H), 8.85~8.84(d, 1H), 8.78~8.76(d, 1H), 8.71(s, 1H), 8.69~8.65(d, J=8.5Hz, 2H), 8.27~8.19(m, 5H), 8.12~8.00(m, 5H), 7.93~7.92(dd, J=8.5Hz, 2H), 7.84~7.61(m, 8H), 1.73(s, 6H)。

【0046】實施例 5

【0047】10,10-二甲基-13-(3-(萘-1-基)苯基)-10H-茚並[1,2-b]三亞苯的合成

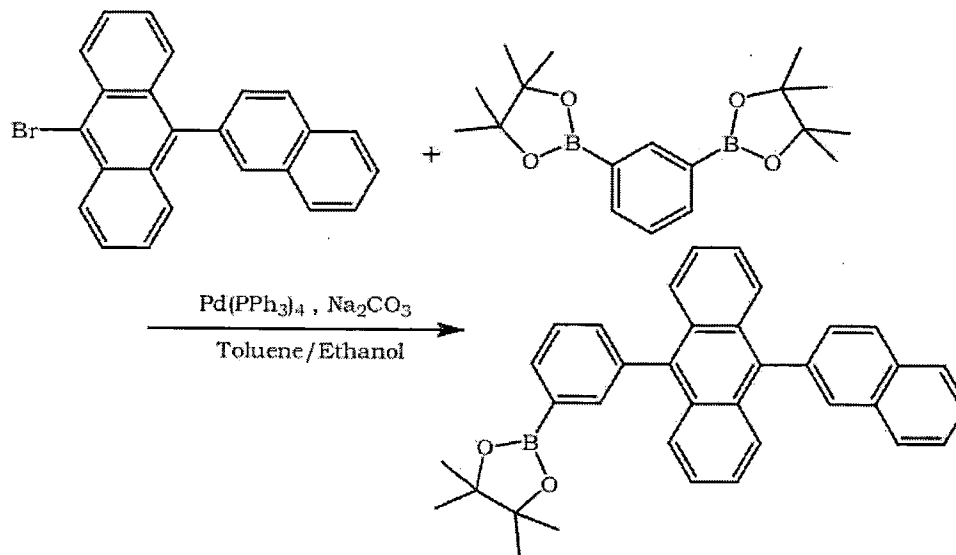


【0048】使用與實施例4相同的方法，僅把4,4,5,5-四甲基-2-(3-(萘-1-基)苯基)-1,3,2-二氧雜硼環戊烷替換成4,4,5,5-四甲基-2-(4-(萘-1-基)苯基)-1,3,2-二氧雜硼環戊烷，得到產物(2.2g, 產率31%)。MS (m/z, FAB⁺): 620.8; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): 化學位移 (ppm) 9.09(s, 1H), 8.86~8.84(d, 1H), 8.79~8.76(d,

1H), 8.72(s, 1H), 8.69~8.66(d, J=8.5Hz, 2H), 8.31~8.17(m, 5H), 8.13~8.00(m, 5H), 7.95~7.93(dd, J=8.5Hz, 2H), 7.79~7.63(m, 8H), 1.73(s, 6H)。

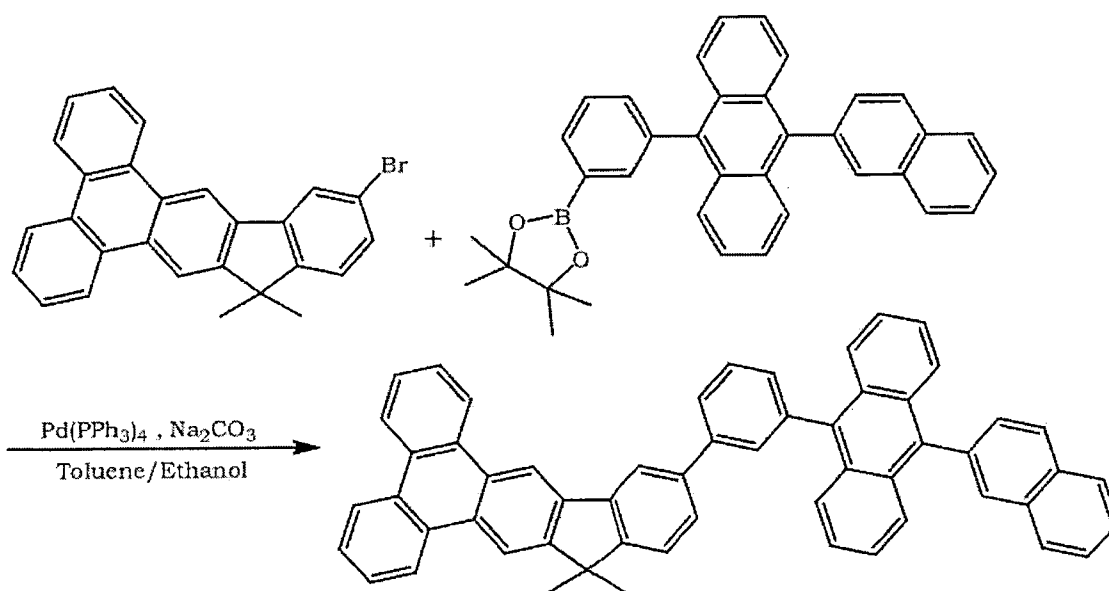
【0049】實施例 6

【0050】4,4,5,5-四甲基-2-(3-(10-(萘-2-基)蒽-9-基)苯基)-1,3,2-二氧雜硼環戊烷的合成



【0051】將 8.3g (25 mmol) 1,3-雙(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜硼環戊烷-2-基)苯、9.6 g (25 mmol) 9-溴-10-(萘-2-基)蒽、0.6 g (0.5 mmol) 四(三苯基膦)鈰、20 ml 2 M 碳酸鈣、20 ml 乙醇以及 50 ml 甲苯的混合物進行脫氣處理並放置在氮氣下，且隨後在 75°C 下加熱過夜。在完成反應之後，使混合物冷卻到室溫。冷卻後的混合物利用乙酸乙酯和水萃取出有機層。有機層經無水硫酸鎂乾燥後，並在真空下蒸發溶劑形成殘餘物。通過管柱層析(沖提液為己烷與乙酸乙酯之混合溶液)來純化殘餘物得到 4.0 g 黃色產物(產率 32%)。

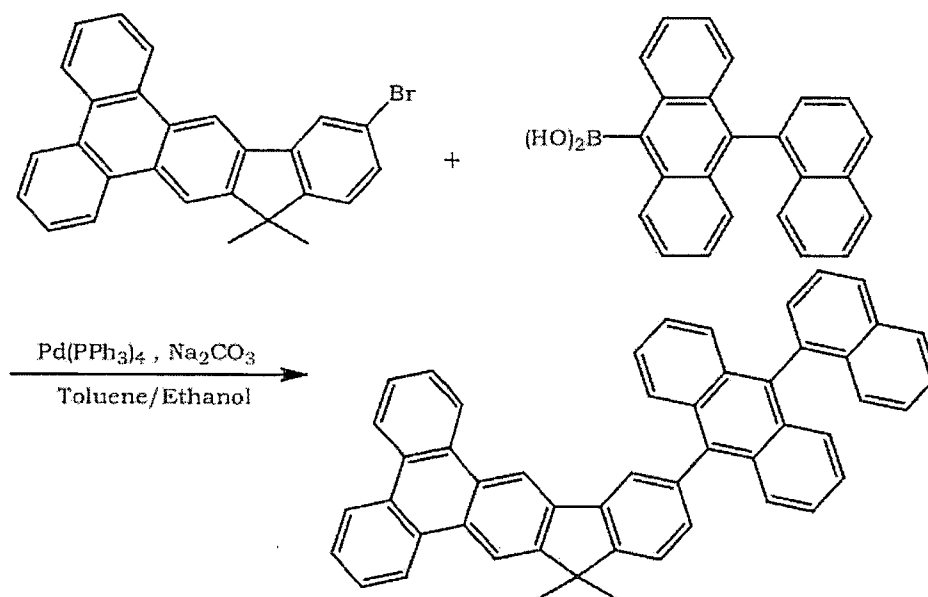
【0052】10,10-二甲基-13-(3-(10-(萘-2-基)蒽-9-基)苯基)-10H-茚並[1,2-b]三亞苯的合成



【0053】使用與實施例4相同的方法，僅把4,4,5,5-四甲基-2-(3-(萘-1-基)苯基)-1,3,2-二氧雜硼環戊烷替換成4,4,5,5-四甲基-2-(3-(10-(萘-2-基)蔥-9-基)苯基)-1,3,2-二氧雜硼環戊烷，得到產物 (3.3g，產率47%)。MS (m/z, FAB⁺) : 722.5 ; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) : 化學位移 (ppm) 9.03(s, 1H), 8.82~8.79(d, 1H), 8.76~8.73(d, 1H), 8.71(s, 1H), 8.68~8.64(d, J=8.5Hz, 2H), 8.31~8.17(m, 5H), 8.13~7.91(m, 7H), 7.85~7.63(m, 10H), 7.51~7.47(m, 4H), 1.73(s, 6H)。

【0054】實施例 7

【0055】10,10-二甲基-13-(10-(萘-1-基)蔥-9-基)-10H-茛並[1,2-b]三亞苯的合成



【0056】使用與實施例4相同的方法，僅把4,4,5,5-四甲基-2-(3-(萘-1-基)苯基)-1,3,2-二氧雜硼環戊烷替換成10-(萘-1-基)蒽-9-基硼酸，得到產物 (4.8g，產率 69%)。MS (m/z, FAB⁺) : 646.3 ; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) : 化學位移 (ppm) 9.04(s, 1H) , 8.84~8.81(d, 1H) , 8.79~ 8.76(d, 1H) , 8.73(s, 1H) , 8.67~8.64(d, J=8.5Hz, 2H) , 8.31~8.17(m, 5H) , 8.13~ 7.91(m, 7H) , 7.85~7.63(m, 8H) , 7.51~7.47(m, 2H) , 1.71(s, 6H)。

【0057】產生有機 EL 裝置的一般方法

【0058】依據本發明，提供一種經銦錫氧化物 (indium tin oxide, ITO) 塗佈之玻璃 (下文 ITO 基材)，其電阻為 9 歐姆/平方到 12 歐姆/平方且厚度為 120 nm 到 160 nm，並且在超聲波浴中利用多個清潔步驟 (例如：清潔劑、去離子水) 進行清潔。在進行有機層的氣相沉積過程之前，通過 UV 和臭氧進一步處理經清潔後的 ITO 基材。用於 ITO 基材的所有前處理過程均於潔淨室 (100級) 環境中進行。

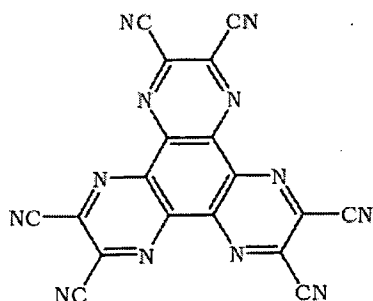
【0059】在諸如電阻加熱石英舟 (resistively heated quartz boats) 等的高真空單元 (10⁻⁷托) 中，利用氣相沉積將這些有機層依序塗佈於 ITO 基材上。藉由石英晶體監控器 (quartz-crystal monitor) 的輔助，精確地監控或設定對應層的

厚度及氣相沉積速率(0.1 奈米/秒至 0.3 奈米/秒)。如上所述，個別的有機層還可能由一種以上化合物所組成，意即一般來說摻雜有摻雜劑材料的主體材料。這類型材料可透過從兩種或兩種以上來源進行共氣化而達成。

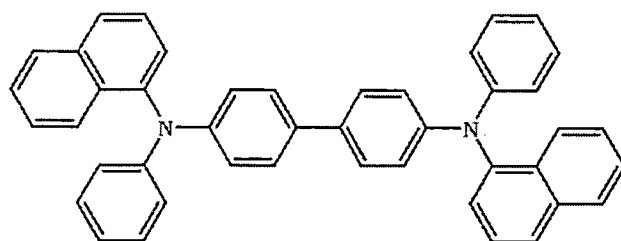
【0060】二吡嗪並[2,3-f:2,3-]喹啉-2,3,6,7,10,11-六甲腈 (Dipyrazino[2,3-f:2,3-]quinoxaline-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitrile, HAT-CN) 在有機 EL 裝置中可用來作為電洞注入層。N,N-雙(萘-1-基)-N,N-雙(苯基)-聯苯胺 (N,N-Bis(naphthalen-1-yl)-N,N-bis(phenyl)-benzidine, NPB) 最常用來作為電洞傳輸層。10,10-二甲基-12-(4-(芘-1-基)苯基)-10H-茛並[1,2-b]三亞苯 (10,10-Dimethyl-12-(4-(pyren-1-yl)phenyl)-10H-indeno[1,2-b]triphenylene)(PT-312, 參照美國專利第 20140175384 號公開案) 或 10,10-二甲基-12-(10-(萘-2-基)蒽-9-基)-10H-茛並[1,2-b]三亞苯 (10,10-dimethyl-12-(10-(naphthalene-2-yl)anthracen-9-yl)-10H-indeno[2,1-b]triphenylene)(PT-313, 參照美國專利第 20140209866 號公開案) 可用來作為藍光發光主體 (blue emitting host)，而 N1,N1,N6,N6-四間甲苯基芘-1,6-二胺 (D1) 可用作藍光客體 (blue guest)。在有機 EL 裝置中，2-(10,10-二甲基-10H-茛並[2,1-b]三亞苯-13-基)-9-苯基-1,10-菲羅啉 (2-(10,10-dimethyl-10H-indeno[2,1-b]triphenylen-13-yl)-9-phenyl-1,10-phenanthroline) 可用來作為電子傳輸材料 (以下稱之為 ET1) 並可與 5% 鋰金屬 (Li) 進行共沉積，2-(10,10-二甲基-10H-茛並[2,1-b]三亞苯-12-基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪 (2-(10,10-dimethyl-10H-indeno[2,1-b]triphenylen-12-yl)-4,6-di-phenyl-1,3,5-triazine)、2-(10,10-二甲基-10H-茛並[2,1-b]三亞苯-13-基)-4,6-雙(5-間三聯苯-3-基)-1,3,5-三嗪 (2-(10,10-dimethyl-10H-indeno[2,1-b]triphenylen-13-yl)-4,6-bis(5-phenylbiphenyl-3-yl)-1,3,5-triazineto)、或 2,9-二(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-菲羅啉 (2,9-di(naphthalen-2-yl)-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) 可用作電子傳輸材料 (以下分別稱之為 ET2、ET3、ET4) 並

第 23 頁，共 31 頁(發明說明書)

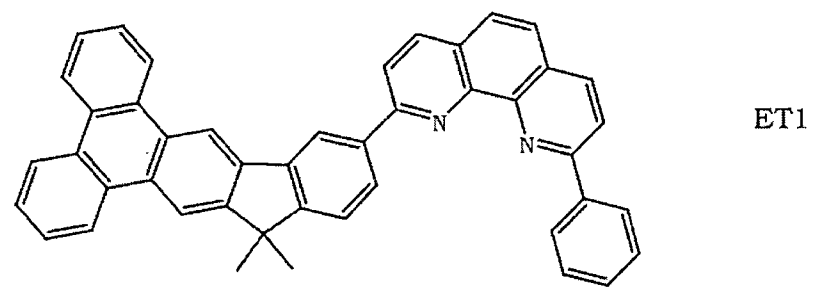
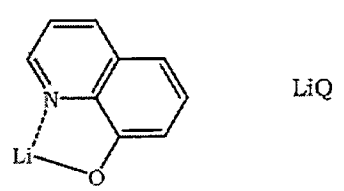
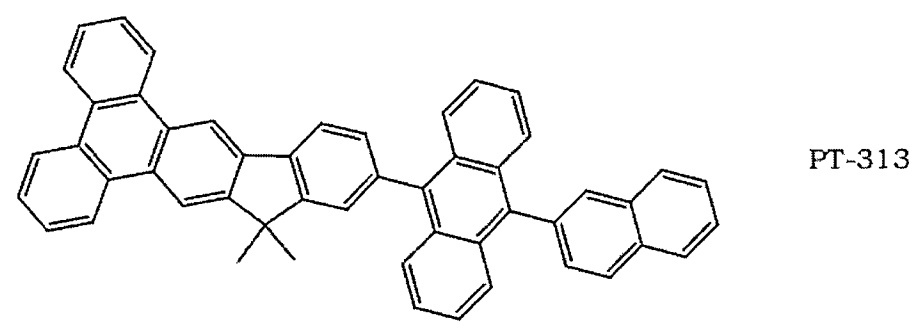
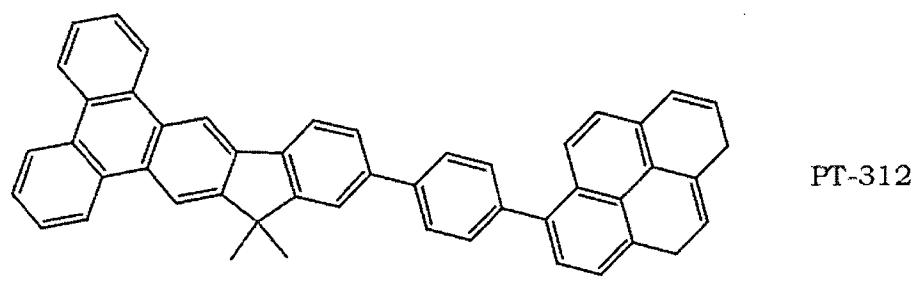
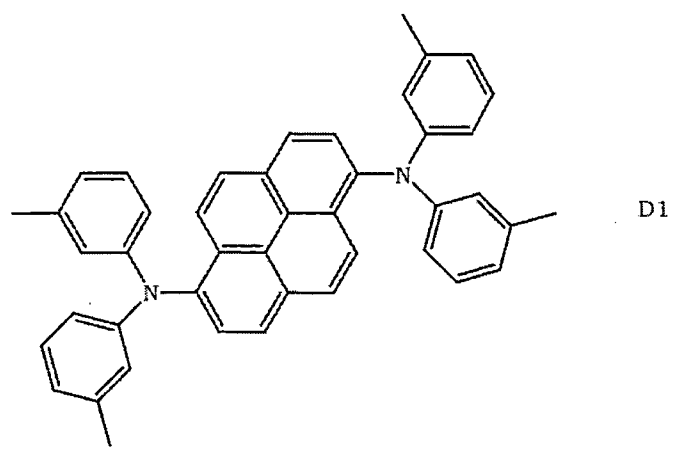
可與 8-羥基喹啉鋰 (8-hydroxy-quinolato-lithium, LiQ) 進行共沉積。雙(2-甲基-8-喹啉)-4-(苯基苯酚)鋁 (Bis(2-methyl-8-quinolinolate)-4-(phenylphenolato) aluminium, BA1q) 用來作為電洞阻擋材料和磷光系統的磷光主體 (phosphorescent host)，三(2-苯基吡啶)銱(III) (Tris(2-phenylpyridinato)iridium (III)) (D2) 用作磷光摻雜劑，4-(10,10-二甲基-10H-茛並[2,1-b]三亞苯-13-基)二苯並[b,d]噻吩 (4-(10,10-dimethyl-10H-indeno[2,1-b]triphenylen-13-yl)di-benzo[b,d]thiophene) (H1) 尤其可用作發射磷光之有機 EL 裝置的電洞阻擋材料。用於產生標準有機 EL 裝置控制組之現有技術的 OLED 材料和本發明用於比較現有技術之材料，其化學結構如下：

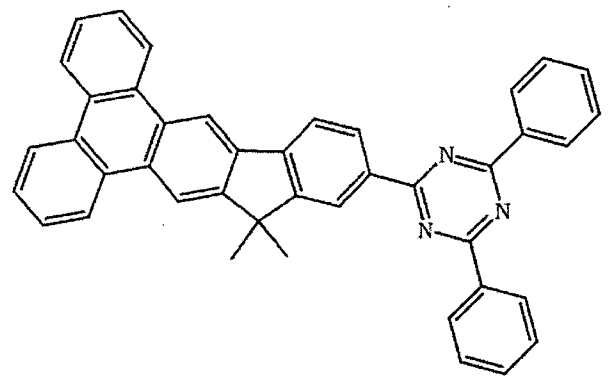


HAT-CN

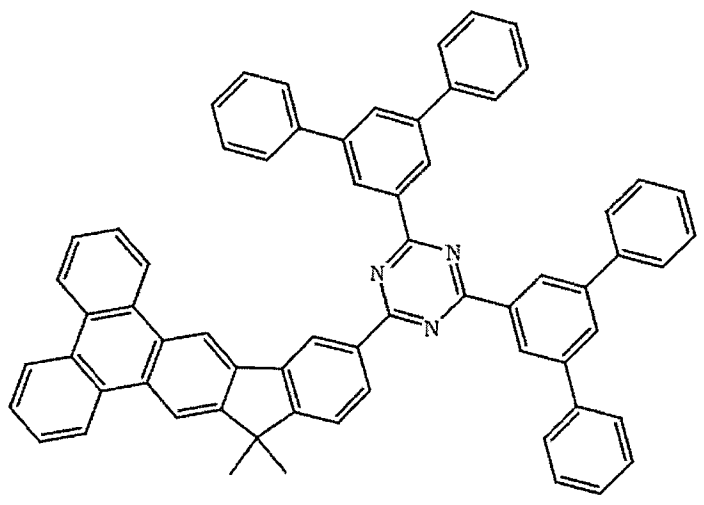


NPB

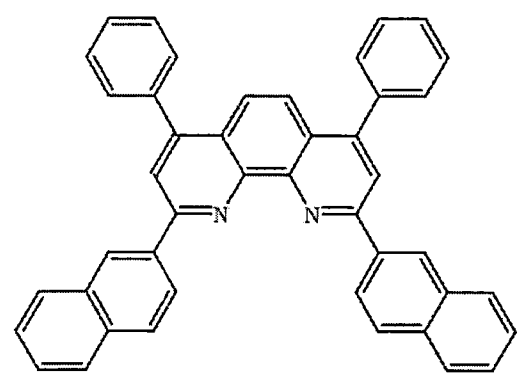




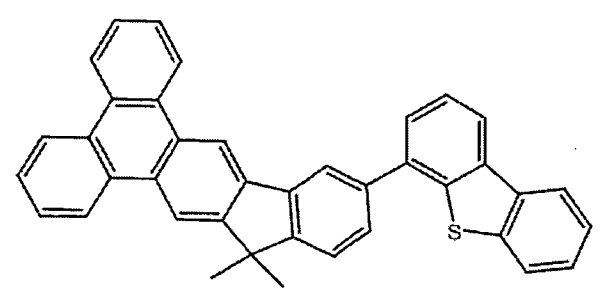
ET2



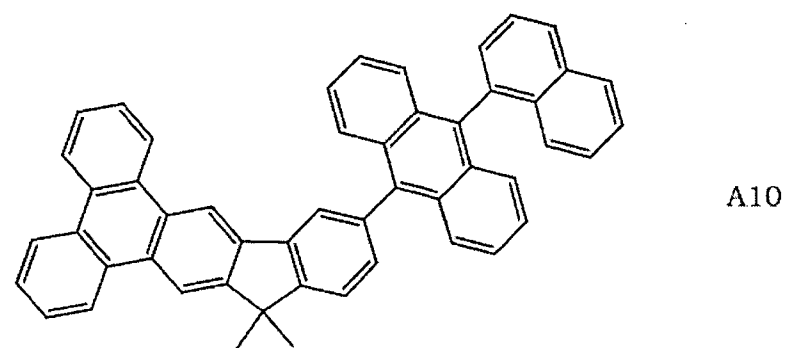
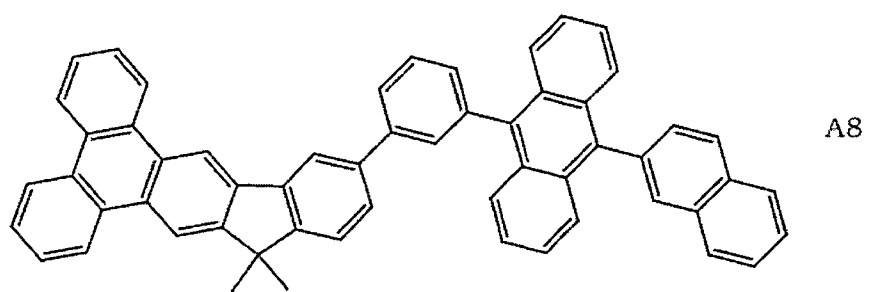
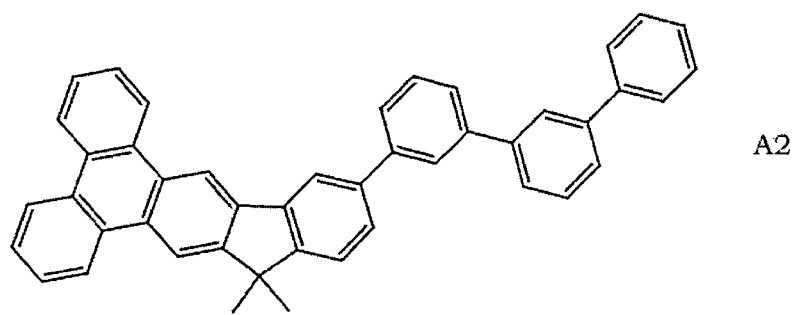
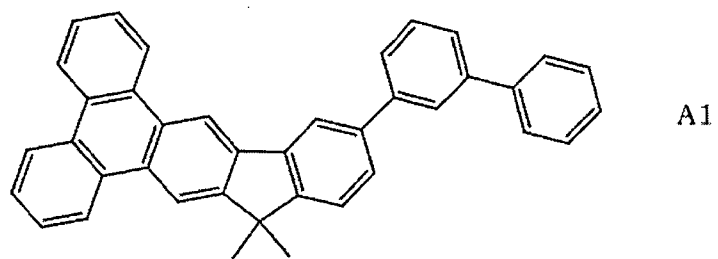
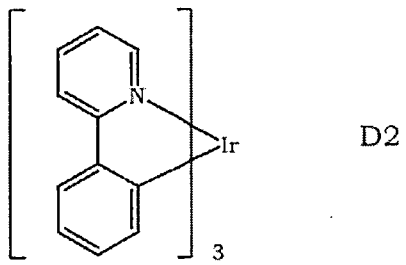
ET3

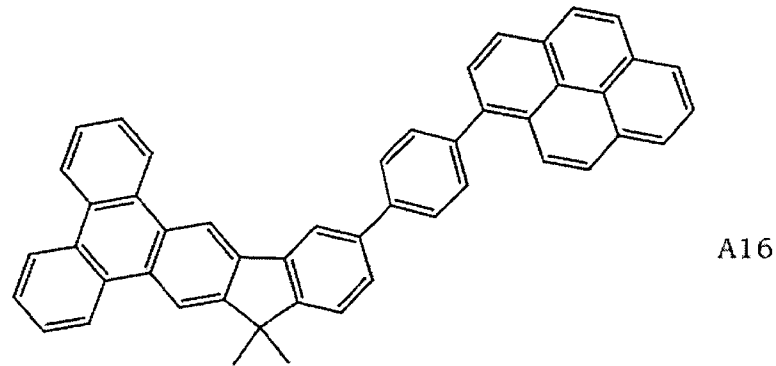
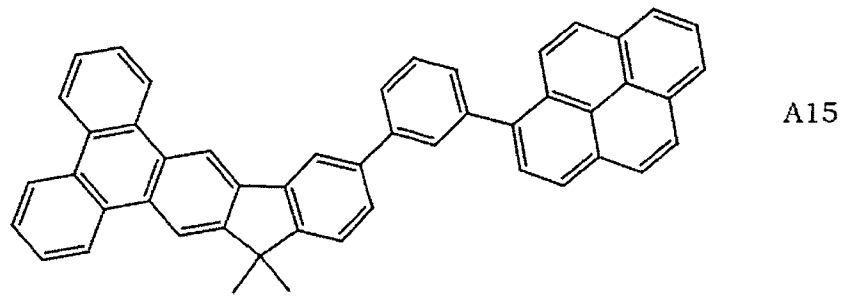


ET4



H1





【0061】典型的有機 EL 裝置可以包括由諸如 Al、Mg、Ca、Li 及 K 等低功函數金屬，前述金屬並能藉由熱蒸鍍方式成為陰極，低功函數金屬可輔助電子從陰極注入至電子傳輸層。此外，為了減少電子注入的屏障，並且改進有機 EL 裝置性能，在陰極與電子傳輸層之間引入薄膜電子注入層。電子注入層的常規材料是具有諸如 LiF、LiQ、MgO 或 Li₂O 等低功函數的金屬鹵化物或金屬氧化物。另一方面，在有機 EL 裝置製造之後，藉由使用 PR650 光譜掃描光譜儀 (PR650 spectra scan spectrometer) 測量 EL 光譜 (EL spectra) 和 CIE 座標 (CIE coordination)。此外，利用吉時利 2400 可程式化電壓-電流源 (Keithley 2400 programmable voltage- current source) 取得電流/電壓 (current/voltage)、發光/電壓 (luminescence/voltage) 及良品率/電壓 (yield/voltage) 的特性。上述設備係於室溫 (約 25°C) 及大氣壓力環境中操作。

【0062】實施例 8

【0063】請參見圖 1 所示，使用與上述一般方法類似的製程，產生具有裝置結構 I 及 II 的發射藍色螢光 (fluorescent blue-emitting) 之有機 EL 裝置，裝置

結構 I：ITO/ HAT-CN (20 nm)/ NPB (130 nm)/ 摻雜 5 % D1 的螢光發光主體 (30 nm) / ETM 摻雜 5% Li (35nm)/Al (160 nm); 裝置結構 II：ITO/ HAT-CN (20 nm)/ NPB (130 nm)/ 摻雜 5% D1的螢光發光主體 (30 nm) / ETM 共沉積 50% LiQ (40nm)/ LiQ (1nm)/ Al (160 nm)。發射藍色螢光之有機 EL 裝置的測試報告中的 I-V-B (於 1000 尼特 (nit) 時) 以及半衰期時間如表 1 及表 2，半衰期被定義為 1000 cd/m² 的初始亮度降到一半的亮度時所需的時間。

【0064】表1

螢光發 光主體	ETM摻雜 5%鋰	電壓 (V)	效率 (Cd/A)	CIE座標 (y)	半衰期時間 (小時)
PT-312	ET1	5.0	3.3	0.172	330
PT-313	ET1	5.0	3.1	0.175	210
A8	ET1	4.8	3.6	0.172	230
A10	ET1	5.2	3.5	0.171	250
A15	ET1	4.5	4.3	0.173	380
A16	ET1	4.8	4.0	0.172	350
A15	ET4	5.1	2.4	0.172	180

【0065】表2

螢光發 光主體	ETM摻雜 5%鋰	電壓 (V)	效率 (Cd/A)	CIE座標 (y)	半衰期時間 (小時)
PT-312	ET3	5.0	4.8	0.181	360
PT-313	ET3	5.1	4.5	0.180	260
A8	ET3	4.8	5.0	0.181	280
A10	ET3	4.8	5.1	0.182	250

A15	ET3	4.5	5.2	0.179	380
A16	ET3	4.5	5.2	0.180	420
A15	ET2	4.3	5.0	0.181	400
A16	ET2	4.6	5.4	0.182	320
A15	ET4	5.8	4.2	0.180	110

【0066】實施例 9

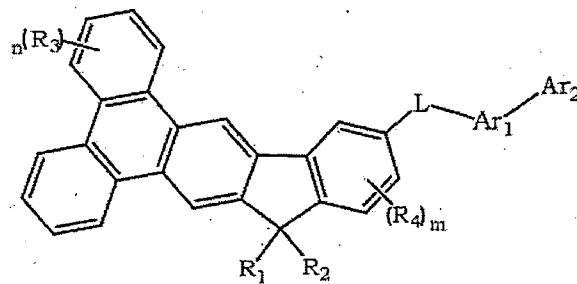
【0067】請參見圖 1 所示，使用與上述一般方法類似的製程，產生具有以下裝置結構的發射磷光 (phosphorescent emitting) 之有機 EL 裝置：ITO/ HAT-CN (20 nm)/ NPB (130 nm)/ 摻雜 5% D1 的磷光發光主體 (PHhost) + 12 % D2 (30 nm)/ H1(15nm) / ET2 共沉積 50% LiQ (40nm)/ LiQ (1nm)/ Al (160 nm)。發射磷光之有機 EL 裝置的測試報告中的 I-V-B (於 1000 尼特 (nit) 時) 以及半衰期時間如表 3，半衰期被定義為 3000 cd/m² 的初始亮度降到一半的亮度時所需的時間。

【0068】表3

PHhost	HBM	ETM	電壓 (V)	效率 (Cd/A)	CIE座標 (x,y)	半衰期時間 (小時)
A1	H1	ET3	4.5	39	0.35,0.54	450
A2	H1	ET3	4.2	43	0.36,0.54	460
A1	H1	ET2	4.0	38	0.36,0.55	550
A2	H1	ET2	4.3	42	0.35,0.56	500
A2	H1	ET4	5.0	28	0.36,0.55	250
A2	---	ET2	4.3	38	0.34,0.56	410

【0069】請參見表 1 至表 3 所示，在以上有機 EL 裝置測試報告中的具體實施例中顯示，相較於現有技術如美國專利第 20140131664 號公開案、美國專利第 20140175384 號公開案及美國專利第 20140209866 號公開案所揭露的 OLED 材料，本發明中的式 (I) 化合物確實具有更加良好的性能及更多用途 (例如：A1、A2 可用作磷光發光主體)。更特別的是，本發明之有機 EL 裝置可搭配 H1 以及 ET1、ET2、ET3 作為電洞阻擋層及電子傳輸層，相較於使用現有技術之 OLED 材料如 ET4 而言，可表現較低的功耗、較高的效率及較長的半衰期。

【0070】綜上所述，本發明揭露一種化合物，其可用於有機 EL 裝置。另一方面，本發明亦揭露一種使用前述化合物作為螢光發光主體或磷光發光主體有機 EL 裝置。所述化合物具有下式 (I) 所示之結構：



式(I)。

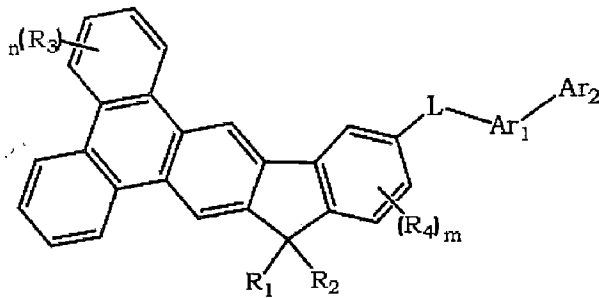
【符號說明】

【0071】

- | | |
|----------|------------|
| 6 透明電極 | 7 電洞注入層 |
| 8 電洞傳輸層 | 9 螢光或磷光發光層 |
| 10 電洞阻擋層 | 11 電子傳輸層 |
| 12 電子注入層 | |

【發明申請專利範圍】

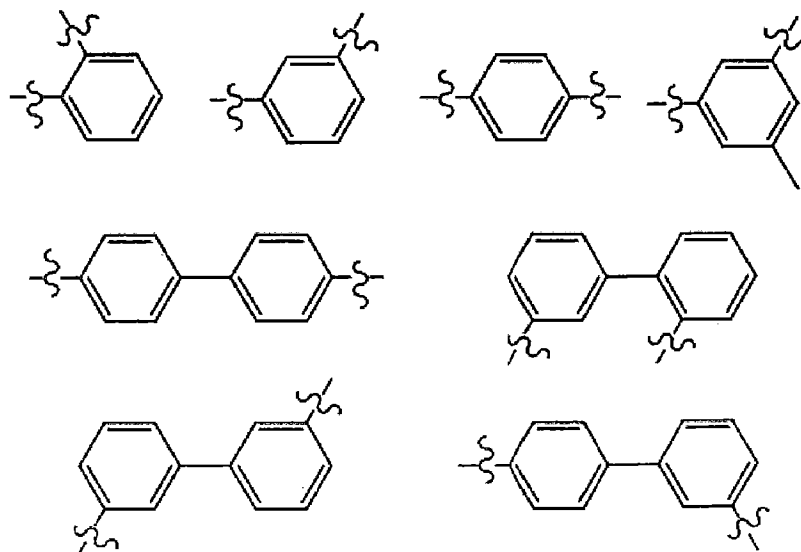
【第1項】一種化合物，其具有下列通式(I)之化學結構：



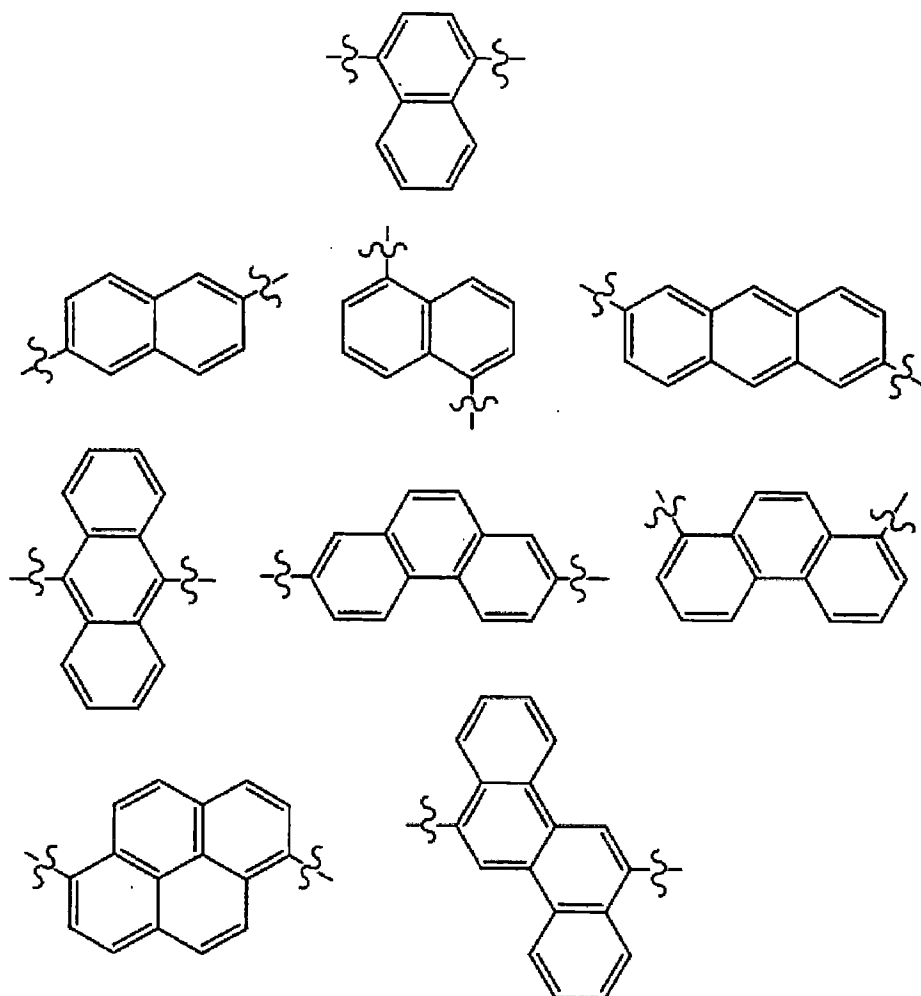
式(I)

其中L表示一具有6至30個環碳原子之經取代或未經取代的二價亞芳基； Ar_1 為選自於由一經取代或未經取代的伸萘基、一經取代或未經取代的伸蒽基、一經取代或未經取代的伸菲基、一經取代或未經取代的伸芘基以及一經取代或未經取代的伸屈基所組成之群組， Ar_2 為選自於由一經取代或未經取代的萘基、一經取代或未經取代的蒽基、一經取代或未經取代的菲基、一經取代或未經取代的芘基以及一經取代或未經取代的屈基所組成之群組；m表示一整數，且 $0 \leq m \leq 3$ ；n表示一整數，且 $0 \leq n \leq 10$ ； R_1 至 R_4 分別為選自於一氫原子或未經取代之甲基。

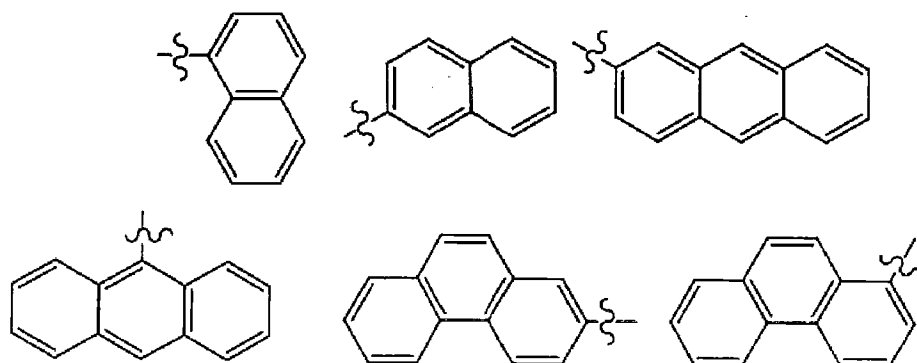
【第2項】如申請專利範圍第1項所述之化合物，其中L具有選自於下列通式所示結構所組成的群組中之一種：

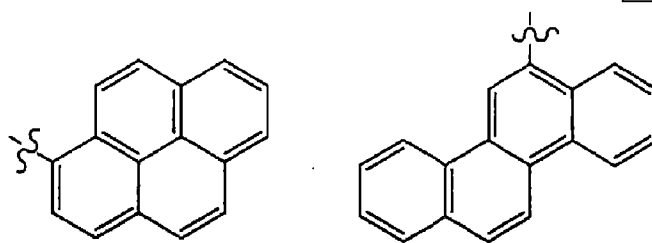


【第3項】如申請專利範圍第1項所述之化合物，其中Ar₁具有選自於由下列通式所示結構所組成的群組中之一種：

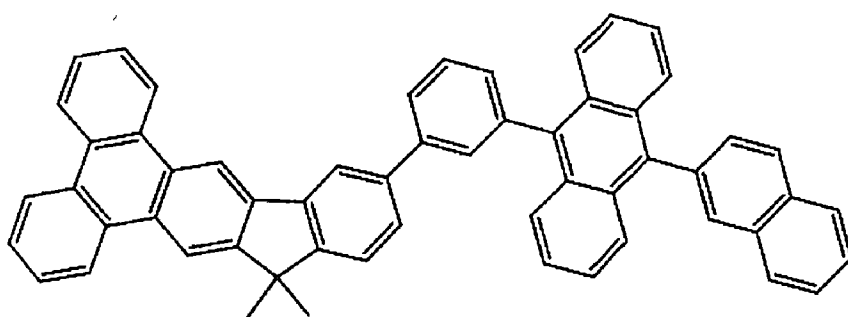


【第4項】如申請專利範圍第1項所述之化合物，其中Ar₂具有選自於由下列通式所示結構所組成的群組中之一種：

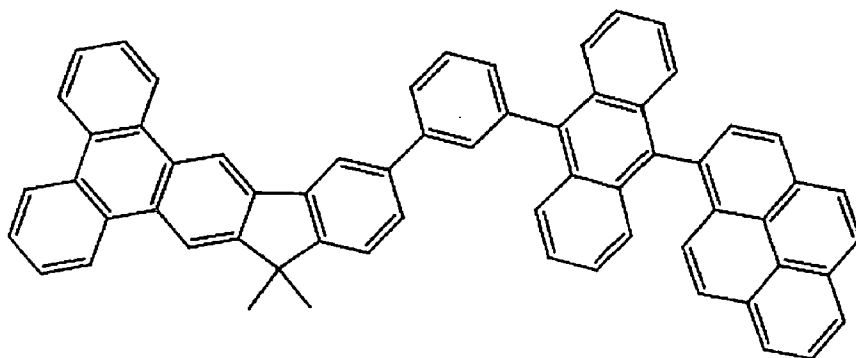




【第5項】如申請專利範圍第1項所述之化合物，其中該化合物具有選自於下列通式所示結構所組成的群組中之一種：



A8



A23

【第6項】一種有機電激發光裝置，其包括由一陽極及一陰極組成的一對電極，以及至少包括一如申請專利範圍第1項所述之化合物的層，且該至少包括一如申請專利範圍第1項所述之化合物的層設置於該對電極之間。

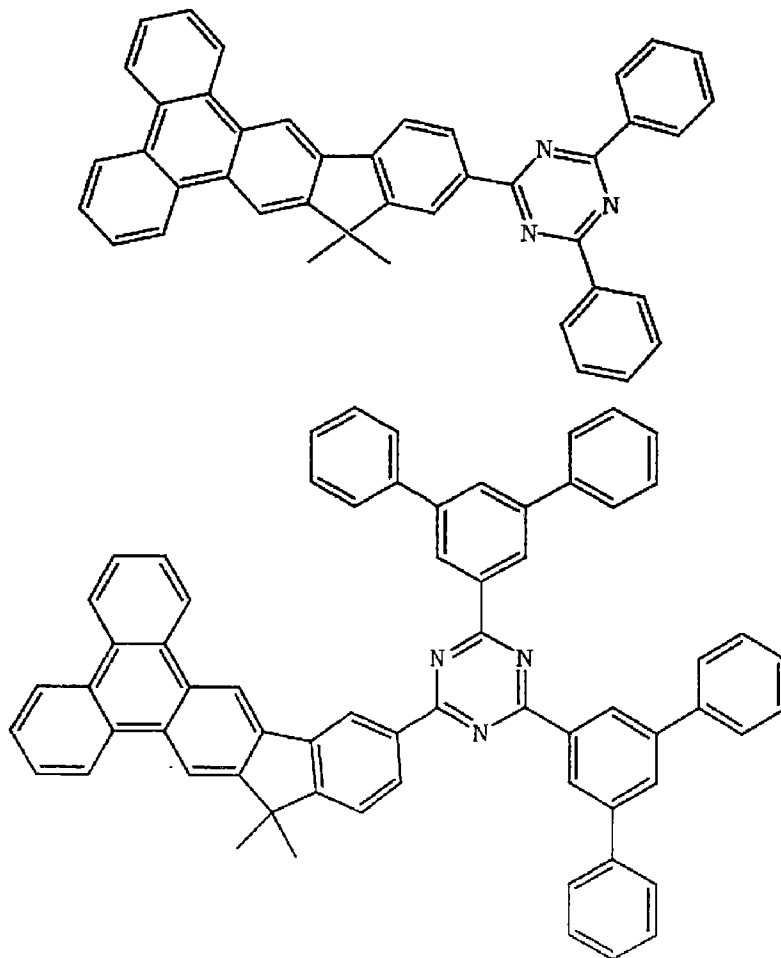
【第7項】如申請專利範圍第6項所述之有機電激發光裝置，其中該至少包括一如申請專利範圍第1項所述之化合物的層為一發光層。

【第8項】如申請專利範圍第7項所述之有機電激發光裝置，其中該至少包括一如申請專利範圍第1項所述之化合物的層為一發光層，且該發光層用作螢光主體材料或磷光主體材料。

【第9項】如申請專利範圍第7項所述之有機電激發光裝置，其中該至少包括一如申請專利範圍第1項所述之化合物的層為一發光層，且該發光層進一步包括螢光摻雜劑或磷光摻雜劑。

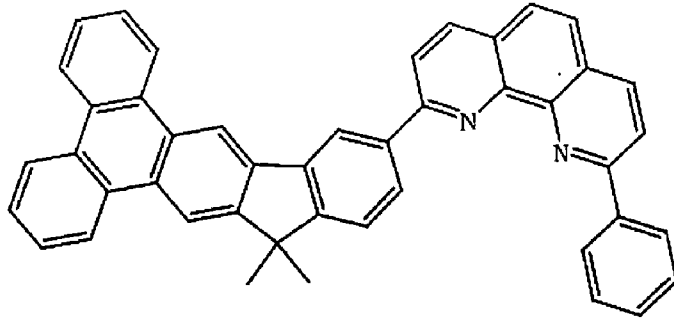
【第10項】如申請專利範圍第9項所述之有機電激發光裝置，其中該磷光摻雜劑為銥 (Ir) 錯合物。

【第11項】如申請專利範圍第6項所述之有機電激發光裝置，其進一步包括一電子傳輸層，且該電子傳輸層包括一種化合物，其中該化合物具有選自於下列通式所示結構所組成的群組中之一種：



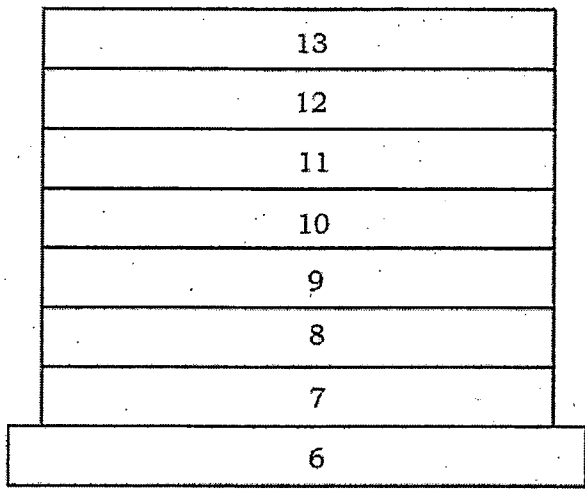
106年7月26日修正替換頁

106年7月26日修正替換頁

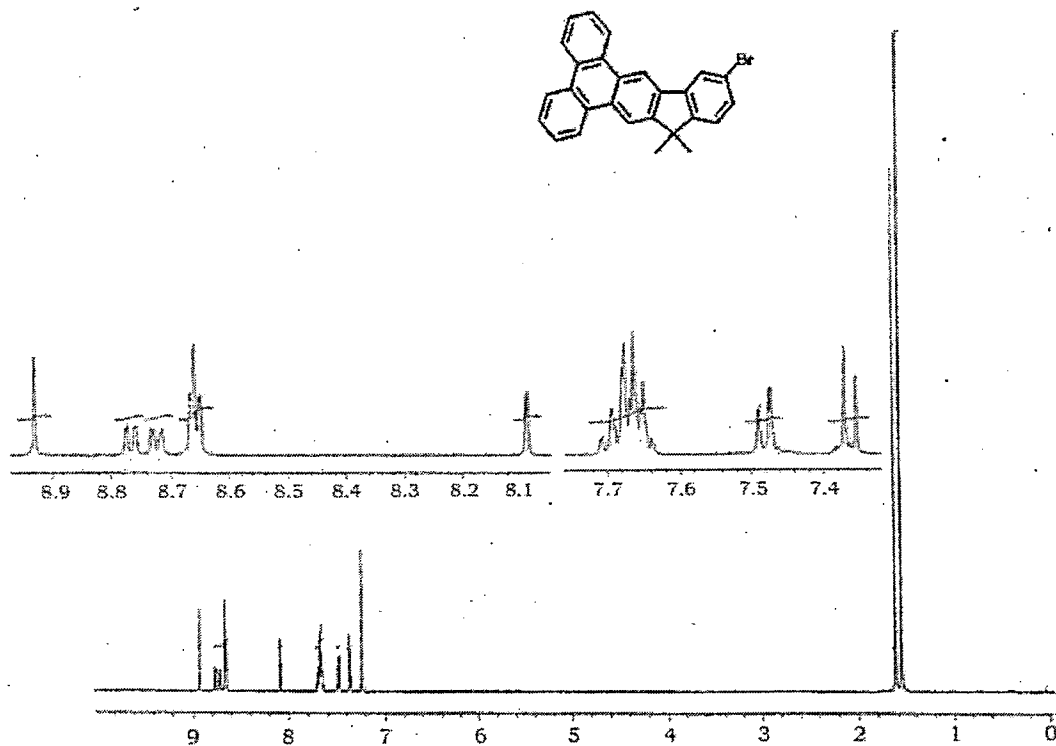


【第12項】如申請專利範圍第11項所述之有機電激發光裝置，其中該電子傳輸層進一步包括鋰、8-羥基喹啉-鋰或其組合。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】