



(21)申請案號：101104944

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 15 日

(51)Int. Cl. : C07D487/04 (2006.01)

H05B33/14 (2006.01)

(30)優先權：2011/02/22 日本

2011-035287

(71)申請人：保土谷化學工業股份有限公司(日本)HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：橫山紀昌 YOKOYAMA, NORIMASA (JP)；長岡誠 NAGAOKA, MAKOTO (JP)；
泉佐和 IZUMI, SAWA (JP)；大熊寬史 OOKUMA, HIROSHI (JP)；林秀一
HAYASHI, SHUICHI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

US 5942340A

US 2007/0112167A1

審查人員：傅俊中

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：7 共 69 頁

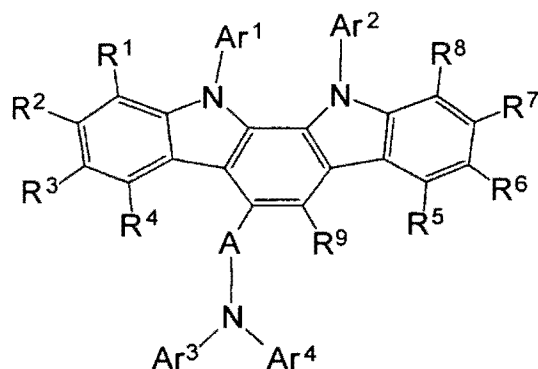
(54)名稱

具有吡啶并吡啶環結構之化合物及有機電致發光元件

COMPOUND HAVING AN INDOLECARBAZOLE RING STRUCTURE AND ORGANIC
ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)摘要

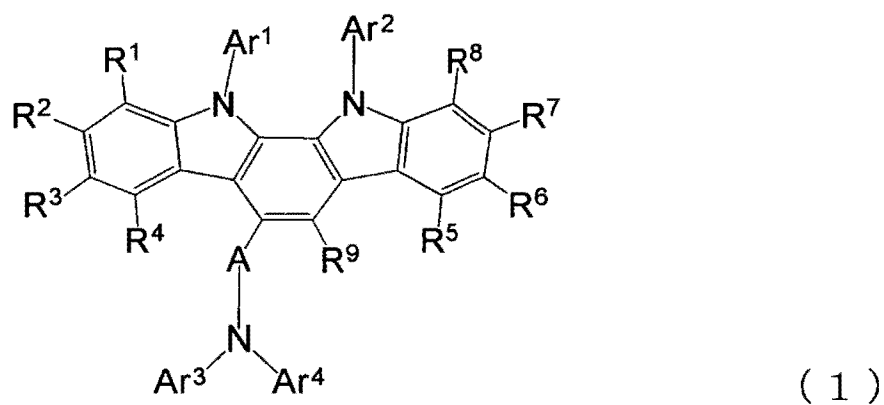
本發明係關於一種具有吡啶并吡啶環結構之化合物，其特徵為：以下述通式(1)表示，且可用作為形成高效率、高耐久性之有機電致發光元件用的材料，其具有優異的電洞之注入・傳輸性能、具有電子阻擋能力、及在薄膜狀態之穩定性高。



(1)

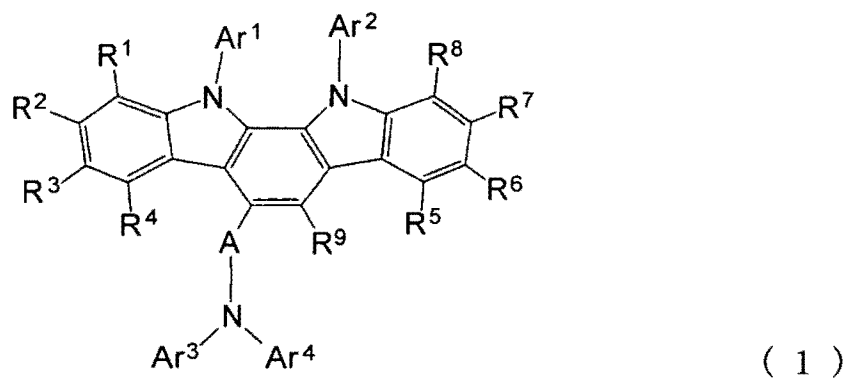
式中，A 係二價之芳香族烴基或芳香族雜環基，Ar¹ 至 Ar⁴ 係一價之芳香族烴基或芳香族雜環基，R¹ 至 R⁹ 係氫原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、烷基、環烷基、烯基、烷氧基、環烷氧基、芳香族烴基、芳香族雜環基或芳氧基。

A compound having an indolecarbazole ring structure is represented by the following general formula (1), is used as a material for forming an organic electroluminescent element having a high efficiency and a high durability, and features excellent positive hole injection/transport property, electron blocking ability, and high degree of stability in the form of a thin film,



wherein A is a divalent aromatic hydrocarbon group or aromatic heterocyclic group, Ar¹ to Ar⁴ are monovalent aromatic hydrocarbon groups or aromatic heterocyclic groups, R¹ to R⁹ are hydrogen atoms, deuterium atoms, fluorine atoms, chlorine atoms, cyano groups, nitro groups, alkyl groups, cycloalkyl groups, alkenyl groups, alkyloxy groups, cycloalkyloxy groups, aromatic hydrocarbon groups, aromatic heterocyclic groups or aryloxy groups.

特徵化學式：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101104944

C07D 487/04 (2006.01)

※申請日：101. 2. 15

※IPC 分類：

H05B 33/14 (2006.01)

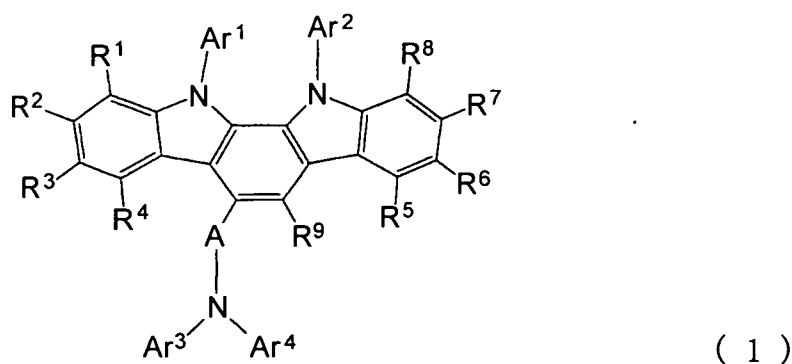
一、發明名稱：(中文/英文)

具有吲哚并咔唑環結構之化合物及有機電致發光元件

COMPOUND HAVING AN INDOLECARBAZOLE RING
STRUCTURE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT
ELEMENT

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種具有吲哚并咔唑環結構之化合物，其特徵為：以下述通式(1)表示，且可用作為形成高效率、高耐久性之有機電致發光元件用的材料，其具有優異的電洞之注入・傳輸性能、具有電子阻擋能力、及在薄膜狀態之穩定性高。



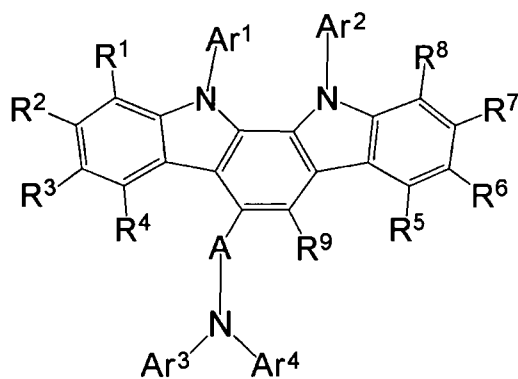
式中，A 係二價之芳香族烴基或芳香族雜環基，

Ar¹ 至 Ar⁴ 係一價之芳香族烴基或芳香族雜環基，

R¹ 至 R⁹ 係氫原子、氘原子、氟原子、氯原子、氫基、硝基、烷基、環烷基、烯基、烷氧基、環烷氧基、芳香族烴基、芳香族雜環基或芳氧基。

三、英文發明摘要：

A compound having an indolecarbozole ring structure is represented by the following general formula (1), is used as a material for forming an organic electroluminescent element having a high efficiency and a high durability, and features excellent positive hole injection/transport property, electron blocking ability, and high degree of stability in the form of a thin film,



(1)

wherein A is a divalent aromatic hydrocarbon group or aromatic heterocyclic group,

Ar¹ to Ar⁴ are monovalent aromatic hydrocarbon groups or aromatic heterocyclic groups,

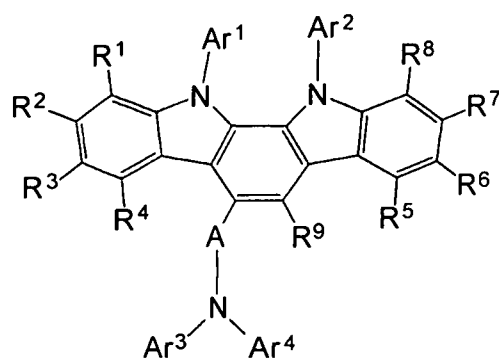
R¹ to R⁹ are hydrogen atoms, deuterium atoms, fluorine atoms, chlorine atoms, cyano groups, nitro groups, alkyl groups, cycloalkyl groups, alkenyl groups, alkyloxy groups, cycloalkyloxy groups, aromatic hydrocarbon groups, aromatic heterocyclic groups or aryloxy groups.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(1)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

[0001]

本發明係關於一種適用於各種顯示裝置的為自發光元件之有機電致發光元件(organic electro-luminescence device)的化合物、以及該元件，更詳而言之，係關於一種具有吡啶并咪唑環結構之化合物、以及使用該化合物之有機電致發光元件。

【先前技術】

[0002]

由於有機電致發光元件係自發光性元件，比起液晶元件明亮，可視性優異，可實現鮮明的顯示，因此已積極地進行研究開發。

[0003]

在 1987 年，伊士曼·柯達公司之 C. W. Tang 等人藉由開發出一種將各種角色分派到各材料之積層結構元件，而使得使用有機材料之有機 EL 元件具有實用化。彼等係藉由將可傳輸電子之螢光體之參(8-羥基喹啉)鋁(在下文中，簡稱為 Alq₃)與可傳輸電洞之芳香族胺化合物加以積層所構成，並將兩者之電荷注入於螢光體之層中而使其發光，藉此可在 10 V 以下之電壓而獲得 1000 cd/m² 以上之高亮度。

[0004]

直到目前為止，為了有機電致發光元件(在下文中，有時稱為「有機 EL 元件」)的實用化已作許多改良，將各種角色進一步加以細分化，一般已知者有在基板上將陽極、電洞注入層、電洞傳輸層、發光層、電子傳輸層、電子注入層及陰極依序設置而成之結構，如此的元件可達成高效率與耐久性。

此外，為進一步提高發光效率之目的，已試圖利用三重態激發子(triplet exciton)，且也已在探討利用磷光發光體作為發光材料。

[0005]

在有機 EL 元件中，從兩電極注入之電荷係在發光層中再結合而獲得發光，但是如何使得電洞、電子之兩電荷以良好的效率遞交給發光層係重要，藉由提高電洞注入性、提高由陰極注入的電子加以封鎖之電子阻擋性以提高電洞與電子再結合的機率，並且藉由將在發光層內所形成的激發子加以幽禁(confine)，可獲得高發光效率。有鑒於此，電洞傳輸材料所扮演的角色係重要，因此正尋求一種電洞注入性高、電洞之移動度大、電子阻擋性高、而且對於電子之耐久性高的電洞傳輸材料。

[0006]

此外，關於元件之使用壽命，用於形成元件的各種材料之耐熱性或非晶質性也係重要。若使用耐熱性低的材料時，則會因驅動元件時所產生的熱而發生熱分解導致材料劣化。若使用非晶質性低的材料時，則即使為短時間也會發生薄膜之結晶化而導致元件劣化。因此，對於形成有機 EL 元件所使用的材料，要求耐熱性高、且非晶質性良好的性質。

[0007]

直到目前為止，在有機 EL 元件中所使用的電洞傳輸材料，已知有 N,N'-二苯基-N,N'-二(α -萘基)聯苯胺(在下文中，簡稱為 NPD)或各種芳香族胺衍生物(參閱例如專利文獻 1 及專利文獻 2)。

NPD 係具有良好的電洞傳輸能力，但是作為耐熱性指標的玻璃轉移點(Tg)卻為 96°C 之低值，導致在高溫條件下將會發生由於結晶化而發生元件特性降低。此外，在芳香族胺衍生物中，雖然有電洞之移動度高(例如 10^{-3} cm²/Vs 以上)、具有優異的移動度者，但是如此的化合物卻由於電子阻擋性係不充分，電子之一部分會穿過發光層，導致無法期待發光效率提高。

如上述，為進一步高效率化，正尋求一種電子阻擋性高、薄膜為更穩定且耐熱性高之有機 EL 元件用的材料。

[0008]

經改良熱穩定性或電洞傳輸性等特性之有機 EL 用的材料，已有提案一種具有吡啶并咪唑環結構者(參閱例如專利文獻 3 及 4)。

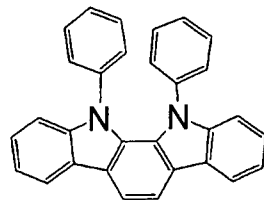
[0009]

然而，若使用此等化合物形成電洞注入層或電洞傳輸層之元件，耐熱性或發光效率等雖已獲得改良，但是尚未可稱得上已為足夠，而且驅動電壓高且電流效率也不足夠。因此，目前正在要求更進一步的低驅動電壓或高發光效率化。

[0010]

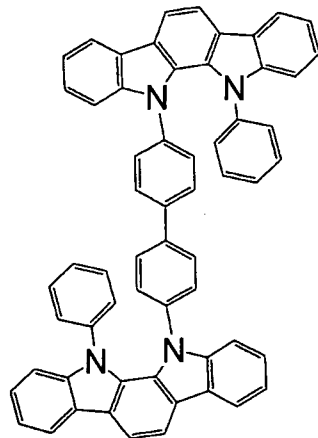
此外，作為具有吡啶并咪唑環結構之化合物，已有提案一種以下式表示的具有經取代之吡啶并[2,3-a]咪唑環結構之化合物 A 及 B(參閱例如專利文獻 5 至 9)。

[0011]



(化合物 A)

[0012]



(化合物 B)

[0013]

然而，此等化合物係被用作為發光層的主體材料，關於作為電洞傳輸材料的性能完全未加以研究。

[先前技術文獻]

[發明專利文獻]

[0014]

專利文獻 1: 日本專利特開平第 8-048656 號公報

- 專利文獻 2: 日本專利第 3194657 號公報
專利文獻 3: 日本特開平第 11-167215 號公報
專利文獻 4: 日本特開平第 11-176578 號公報
專利文獻 5: 國際公開第 WO2007-063754 號公報
專利文獻 6: 國際公開第 WO2007-063796 號公報
專利文獻 7: 國際公開第 WO2008-056746 號公報
專利文獻 8: 國際公開第 WO2008-149691 號公報
專利文獻 9: 日本專利第 4564584 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

[0015]

本發明之目的係提供一種新穎的有機化合物，其可用作為形成高效率、高耐久性之有機電致發光元件用的材料，且具有優異的電洞之注入・傳輸性能、具有電子阻擋能力、及在薄膜狀態之穩定性高的優異特性。

此外，本發明之另一目的係提供一種有機電致發光元件，其為發光所必要的電荷傳輸層等之有機層係使用上述化合物所形成，且具有高效率、高耐久性。

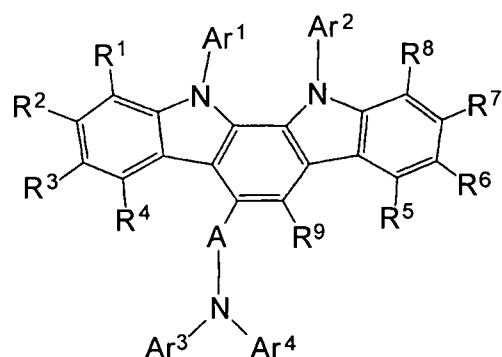
[解決課題之手段]

[0016]

本案發明人等專注於藉由吡啶并咪唑環結構，可期待高電洞移動度、高三重態能階及優異的電子阻擋性，而且也可期待優異的耐熱性與薄膜穩定性，並且芳香族三級胺結構係具有高電洞注入・傳輸能力，而設計及以化學合成具有吡啶并咪唑環結構與芳香族三級胺結構之化合物，且使用該化合物試製各種有機電致發光元件，且實施元件的特性評估結果而達成本發明。

[0017]

根據本發明，可提供一種具有吡啶并咪唑環結構之化合物，其特徵為其係以下述通式(1)表示：



(1)

式中，

A 係二價之芳香族烴基或芳香族雜環基，

Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴ 各自表示一價之芳香族烴基或芳香族雜環基，且在此等中，Ar³ 及 Ar⁴ 也可經由單鍵、亞甲基、氧原子或硫原子而相互鍵結或與基 A 鍵結而進一步形成環，

R¹ 至 R⁹ 各自為氫原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、碳原子數為 1 至 6 之烷基、碳原子數為 5 至 10 之環烷基、碳原子數為 2 至 6 之烯基、碳原子數為 1 至 6 之烷氧基、碳原子數為 5 至 10 之環烷氧基、一價之芳香族烴基、一價之芳香族雜環基或芳氧基。

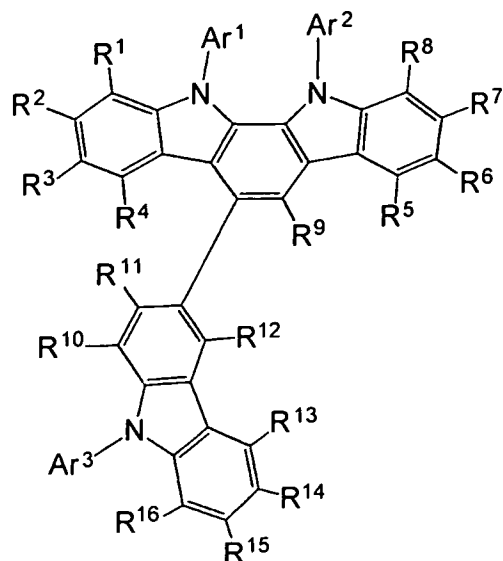
[0018]

在以上述通式(1)表示的本發明之具有吲哚并咪唑環結構之化合物，在前述通式(1)中，A 較佳為伸苯基。

[0019]

此外，在本發明中，在以前述通式(1)表示的化合物中，特佳為以下述通式(1a)表示的化合物：

[化 4]



(1a)

式中，

Ar^1 至 Ar^3 、 R^1 至 R^9 係如在前述通式(1)所揭述者，

R^{10} 至 R^{16} 各自為氫原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、碳原子數為 1 至 6 之烷基、碳原子數為 5 至 10 之環烷基、碳原子數為 2 至 6 之烯基、碳原子數為 1 至 6 之烷氧基、碳原子數為 5 至 10 之環烷氧基、一價之芳香族烴基、一價之芳香族雜環基或芳氧基。

該通式(1a)之化合物係在通式(1)中之基 A 為伸苯基，且基 Ar^4 係鍵結於該伸苯基(單鍵)而形成環者。

[0020]

在本發明中，進一步在前述通式(1)中較佳為：

- (a) Ar^1 、 Ar^2 係芳香族烴基(1 價)、
- (b) Ar^1 、 Ar^2 係苯基、
- (c) R^9 係氫原子、氘原子或苯基。

[0021]

根據本發明，又提供一種有機電致發光元件(有機 EL 元件)，其係於一對電極間形成至少包含發光層的積層結構，其特徵為：上述具有吡啶并咪唑環結構之化合物係使用於形成該積層結構中之任一層。

[0022]

在本發明之有機 EL 元件中，較佳為

(d) 前述積層結構係包含電洞傳輸層，前述化合物係使用於該電洞傳輸層、

(e) 前述積層結構係包含電子阻擋層，前述化合物係使用於該電子阻擋層、

(f) 前述積層結構係包含電洞注入層，前述化合物係使用於該電洞注入層、

(g) 前述化合物係使用於發光層。

[發明之效果]

[0023]

以前述通式(1)表示的本發明之具有吡啶并咪唑環結構之化合物係具有：

(i) 電洞之注入特性優良、

(ii) 電洞之移動度大、

(iii) 電子阻擋能力優異、

(iv) 薄膜狀態穩定、

(v) 耐熱性優異

等特性，而具有優異的有機 EL 元件所要求的特性。

[0024]

具有如上述特性的本發明之化合物係可用作為有機 EL 元件的電洞注入層、電洞傳輸層或發光層的構成材料，其電子阻擋能力優異而具有優異的電子阻擋能力、且非晶質性良好、薄膜狀態穩定且耐熱性優異。因此，使用該化合物的本發明之有機 EL 元件係發光效率及電力效率高，因此，具有發光起始電壓低、而且實用驅動電壓降低、且耐久性也優異的優點。

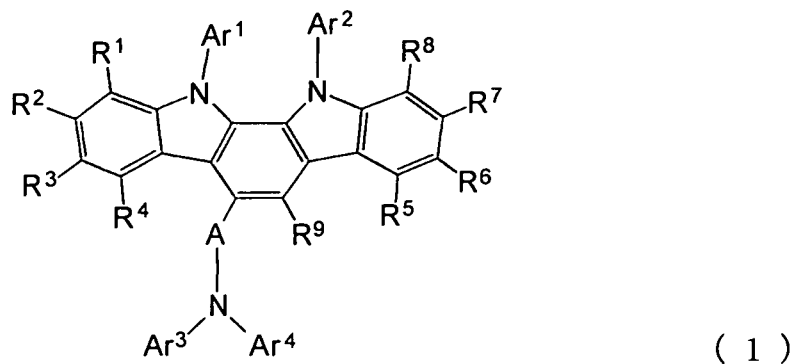
【實施方式】

[實施發明之最佳形態]

[0026]

本發明之具有吡啶并咪唑環結構之化合物先前也有揭示，以

下述通式(1)表示：



[0027]

在上述之通式(1)中，以 A、Ar¹ 至 Ar⁴、R¹ 至 R⁹ 表示之基係如下所示：

[0028]

(基 A)

在通式(1)中，基 A 係表示芳香族烴基或芳香族雜環基。如此的芳香族烴基或芳香族雜環基係不限於單環，可進一步為具有烴環或雜環縮合成的多環結構者。

例如，該芳香族烴基係二價之基，其代表性者為：伸苯基、聯伸苯基、聯伸三苯基、聯伸四苯基、伸萘基、伸蒽基、伸菲基、伸萐基、伸啡啉基(phenanthrolylene)等。

此外，芳香族雜環基也係二價之基，其係可例示：伸節基、伸茛基、伸茛基、伸丙二烯合萐基、伸聯三伸苯基、伸吡啶基、伸嘧啶基、伸喹啉基、伸異喹啉基、伸吡啶基、伸吡啶基、伸喹啉基、伸啡啉基、伸吡啶基、伸噻吩基、伸苯并噻吩基、伸苯并噻吩基、伸二苯并噻吩基等。

[0029]

再者，以基 A 表示之芳香族烴基及芳香族雜環基，也可為後述之 Ar³ 或 Ar⁴ 係鍵結而進一步形成環。若係後述通式(1a)，則 Ar⁴ 係鍵結於基 A 而進一步形成環。

[0030]

此外，上述芳香族烴基及芳香族雜環基也可具有取代基。如

此的取代基可列舉：例如氬原子；氫基；硝基；氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等之鹵素原子；甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、正戊基、異戊基、新戊基、正己基等之碳原子數為 1 至 6 的直鏈狀或分支狀之烷基；環戊基、環己基、1-金剛烷基、2-金剛烷基等之碳原子數為 5 至 10 之環烷基；甲氧基、乙氧基、丙氧基等之碳原子數為 1 至 6 的直鏈狀或分支狀之烷氧基；環戊氧基、環己氧基、環庚氧基、環辛氧基、1-金剛烷氧基、2-金剛烷氧基等之碳原子數為 5 至 10 之環烷氧基；烯丙基、異丙烯基、2-丁烯基等之碳原子數為 2 至 6 的直鏈狀或分支狀之烯基；苯氧基、甲苯氧基等之芳氧基；苯甲氧基、苯乙氧基等之芳基烷氧基；苯基、聯苯基、聯三苯基、萘基、蔥基、菲基、蒾基、茛基、芘基、芘基、丙二烯合蒾基、聯三伸苯基等之芳香族烴基或縮合多環芳香族基；吡啶基、咪喃基、哌喃基、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、喹啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、呋啉基等之芳香族雜環基之基。

上述取代基也可進一步具有取代基。此外，此等取代基彼此也可經由單鍵、經取代或未經取代之亞甲基、氧原子或硫原子相互鍵結而形成環。

[0031]

(Ar¹ 至 Ar⁴)

Ar¹ 至 Ar⁴ 各自表示芳香族烴基或芳香族雜環基，但此等係一價之基。此等芳香族烴基或芳香族雜環基不限於單環，也可進一步為具有烴環或雜環縮合成的多環結構者。

[0032]

如此的一價之芳香族烴基的代表實例係可例示：苯基、聯苯基、聯三苯基、萘基、蔥基、菲基、蒾基。

此外，一價之芳香族雜環基係可列舉：茛基、芘基、芘基、丙二烯合蒾基、聯三伸苯基、吡啶基、咪喃基、哌喃基、噻吩基

、喹啉基、異喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、呋唑基、苯并呋唑基、苯并噻唑基、喹喔啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、及呋啉基等。從化合物之穩定性、耐熱性的觀點，此等雜環基並非以雜原子而是以環中之碳原子鍵結於通式(1)中之 N 原子的情形較理想。

此外，此等一價之芳香族烴基及一價之芳香族雜環基也可具有取代基，如此的取代基與上述之基 A 可具有之取代基相同。

[0033]

此外， Ar^3 及 Ar^4 也可經由單鍵、經取代或未經取代之亞甲基、氧原子或硫原子而相互鍵結、或與前述基 A 鍵結而進一步形成環。

[0034]

(R^1 至 R^9)

R^1 至 R^9 各自為氫原子、氘原子、氟原子、氯原子、氬基、硝基、碳原子數為 1 至 6 之烷基、碳原子數為 5 至 10 之環烷基、碳原子數為 2 至 6 之烯基、碳原子數為 1 至 6 之烷氧基、碳原子數為 5 至 10 之環烷氧基、一價之芳香族烴基、一價之芳香族雜環基或芳氧基。

[0035]

碳數為 1 至 6 之烷基可為直鏈狀也可為分支狀，其可列舉：例如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、正戊基、異戊基、新戊基、正己基。

[0036]

碳數為 5 至 10 之環烷基可例示：環戊基、環己基、1-金剛烷基、2-金剛烷基。

[0037]

碳數為 2 至 6 之烯基可為直鏈狀也可為分支狀，其具體實例係可列舉：乙烯基、烯丙基、異丙烯基、2-丁烯基。

[0038]

碳數為 1 至 6 之烷氧基可為直鏈狀也可為分支狀，其具體實

例係可列舉：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、三級丁氧基、正戊氧基、正己氧基。

[0039]

碳數為 5 至 10 之環烷氧基的實例係可列舉：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。

[0040]

另外，一價之芳香族烴基或芳香族雜環基如曾經就基 Ar^1 至 Ar^4 所說明，此等基也不限於單環，也可進一步為具有烴環或雜環縮合成的多環結構者。

如此的芳香族烴基的實例係可列舉：苯基、聯苯基、聯三苯基、萘基、蒽基、菲基、蒾基、茛基、芘基、芘基、丙二烯合蒾基、聯三伸苯基。

芳香族雜環基的實例係可列舉：吡啶基、呋喃基、哌喃基、噻吩基、喹啉基、異喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、呋唑基、苯并呋唑基、苯并噻唑基、喹啉基、苯并咪唑基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、及呋啉基等。此外，從化合物之穩定性、耐熱性的觀點，此等雜環基非以雜原子而是以環中之碳原子鍵結於通式(1)中之芳香族環中之碳原子較為理想。

[0041]

此外，芳氧基係可列舉：苯氧基、聯苯氧基、聯三苯氧基、萘氧基、蒽氧基、菲氧基、蒾氧基、茛氧基、芘氧基、芘氧基等。

[0042]

在上述以 R^1 至 R^9 表示之各基中，烷基、環烷基、烯基、烷氧基、環烷氧基、芳香族烴基、芳香族雜環基及芳氧基任一者皆也可具有取代基。如此的取代基係以各基之碳原子數為在預定範圍內為條件，而與前述基 A 或 Ar^1 至 Ar^4 所可具有之取代基相同。此外，如此的取代基也可更進一步具有取代基。此外，此等取代基彼此也可經由單鍵、經取代或未經取代之亞甲基、氧原子或硫原子相互鍵結而形成環。

此外，上述 R^1 至 R^9 除了上述取代基以外，也可具有經二取代

之胺基作為取代基。如此的具有經二取代之胺基的取代基(亦即，鍵結於胺基之N原子之基)係可列舉：烷基、芳香族烴基、縮合多環芳香族基、芳烷基、芳香族雜環基及烯基，特別是二苯基胺基、二萘基胺基、苯基萘基胺基係適合作為經二取代之胺基。

[0043]

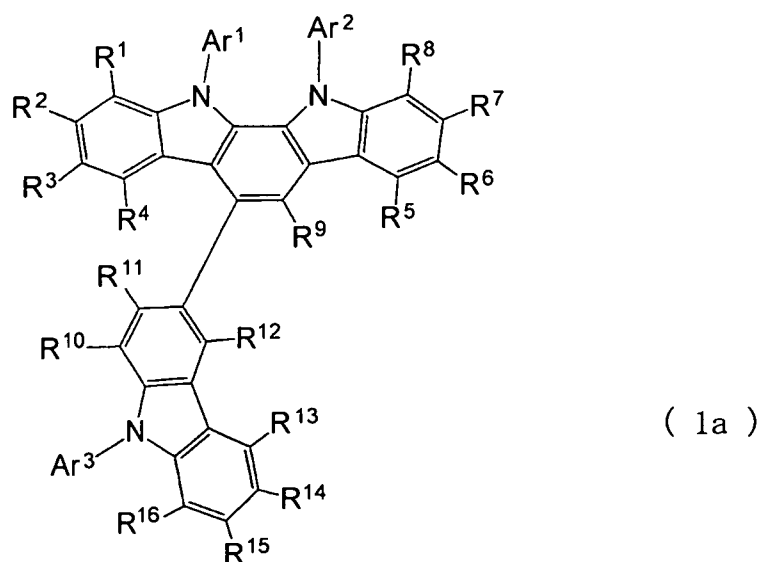
在本發明中，在上述 R^1 至 R^9 中，基 R^9 較佳為單環或多環之芳香族烴基，特佳為苯基、聯苯基或萘基。

此外，適合作為基 R^9 之芳香族烴基也可具有取代基，特別適合的係具有前述二苯基胺基、二萘基胺基、苯基萘基胺基作為取代基者。

[0044]

在上述以通式(1)表示的本發明之具有吡啶并咪唑環結構之化合物中，從耐熱性或穩定性等之觀點，特佳為以下述通式(1a)表示的化合物。

[0045]



[0046]

在上述通式(1a)中， Ar^1 至 Ar^3 、 R^1 至 R^9 係如前述通式(1)所揭述者。

此外， R^{10} 至 R^{16} 各自為氫原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、碳原子數為 1 至 6 之烷基、碳原子數為 5 至 10 之環

烷基、碳原子數為 2 至 6 之烯基、碳原子數為 1 至 6 之烷氧基、碳原子數為 5 至 10 之環烷氧基、芳香族烴基、芳香族雜環基或芳氧基。在此等中，關於烷基、環烷基、烯基、烷氧基、芳香族烴基、芳香族雜環基及芳氧基，可列舉與在前述已例示者為相同者。

如前所述，此通式(1a)之化合物係在通式(1)中之基 A 為伸苯基，且基 Ar⁴ 係鍵結於該伸苯基(單鍵)而形成環者。

[0047]

(具有吡啶并咪唑環結構之化合物之製造)

上述本發明之具有吡啶并咪唑環結構之化合物係一種新穎的化合物，可藉由例如下列方法合成。

[0048]

起始原料係使用 11,12-二氫吡啶并[2,3-a]咪唑。該原料咪唑可藉由例如 2-胺基環己酮鹽酸鹽與苯基胍鹽酸鹽之反應而合成(參閱 Synlett., 1, 42 (2005))。

[0049]

藉由實施上述之原料咪唑與碘苯之烏耳曼反應(Ullmann reaction)等之縮合反應，可合成 11,12-二苯基-吡啶并[2,3-a]咪唑。

[0050]

將經上述所獲得之 11,12-二苯基-吡啶并[2,3-a]咪唑使用 N-溴琥珀醯亞胺等加以溴化，可合成 5-溴-11,12-二苯基-吡啶并[2,3-a]咪唑。

[0051]

在以上述方式合成經溴取代之咪唑時，例如因應通式(1)結構而使用經相當的取代基取代之 2-胺基環己酮鹽酸鹽、碘化或溴化芳基化合物即可，藉此可合成相對應於通式(1)結構之 11,12-二芳基-吡啶并[2,3-a]咪唑的 5-溴取代物。

[0052]

其次，準備經各種二芳基胺基取代之芳基鹵化物與頻哪醇硼烷或雙聯頻哪醇硼酸酯[bis(pinacolato)diboron]等之反應所合成的硼酸或硼酸酯(參閱例如 J. Org. Chem., 60, 7508 (1995))。

將該硼酸或硼酸酯、與相對應於通式(1)結構之 11,12-二芳基-吡啶并[2,3-a]吡啶的 5-溴取代物進行鈴木偶聯(Suzuki coupling)等之交叉偶聯反應(參閱例如 Synth. Commun., 11, 513(1981))，藉此可合成標的之本發明之具有吡啶并吡啶環結構之化合物。

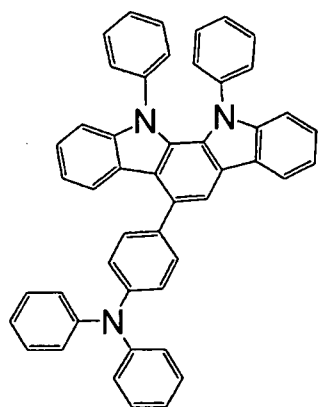
[0053]

再者，上述方式所合成的本發明之化合物之精製係藉由使用管柱式層析法之精製，使用矽凝膠、活性碳、活性黏土等之吸附精製，使用溶媒之再結晶或晶析法等來實施，且可使用 NMR(核磁共振)等之分析來加以鑑定。

[0054]

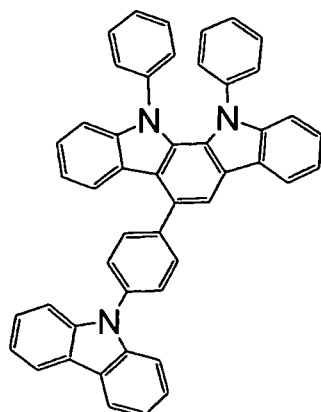
在本發明中，在以通式(1)表示的具有吡啶并吡啶環結構之化合物中，特佳化合物的具體實例如下所示。在下列所例示的化合物中，特別適合的係以前述通式(1a)表示的化合物。

[0055]



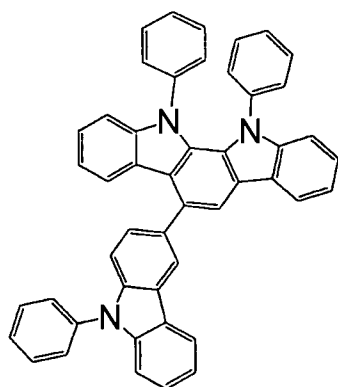
(化合物 2)

[0056]



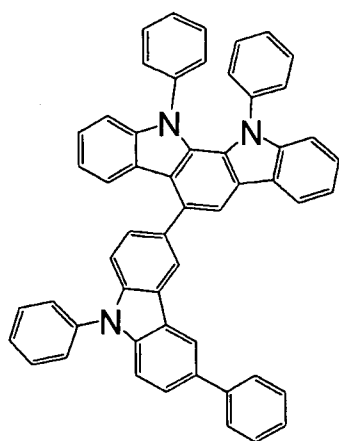
(化合物 3)

[0057]



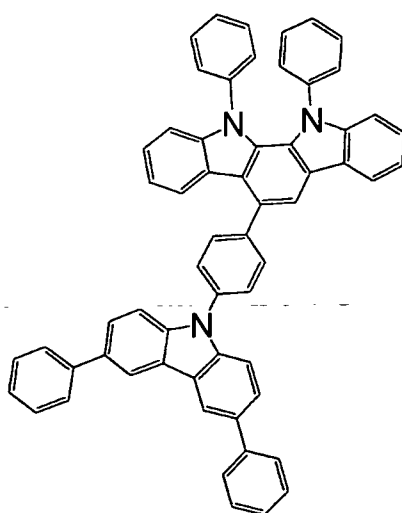
(化合物 4)

[0058]



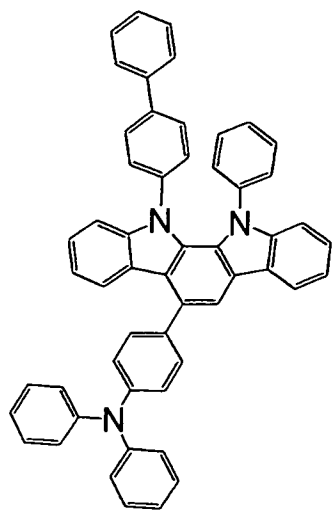
(化合物 5)

[0059]



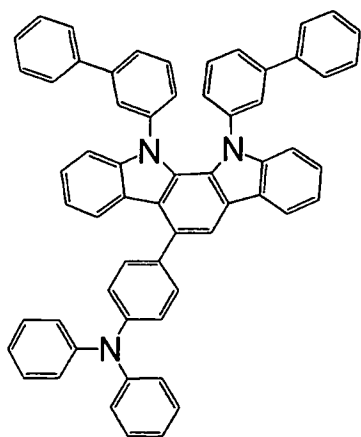
(化合物 6)

[0060]



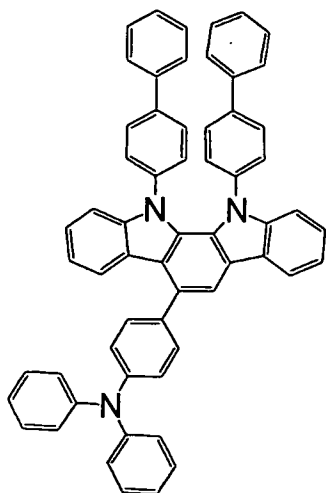
(化合物 7)

[0061]



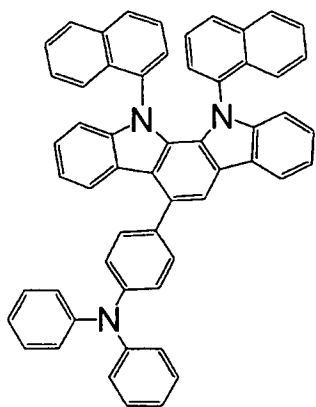
(化合物 8)

[0062]



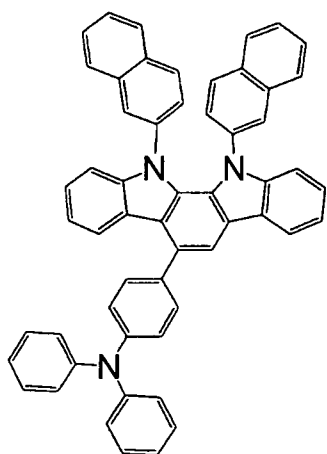
(化合物 9)

[0063]



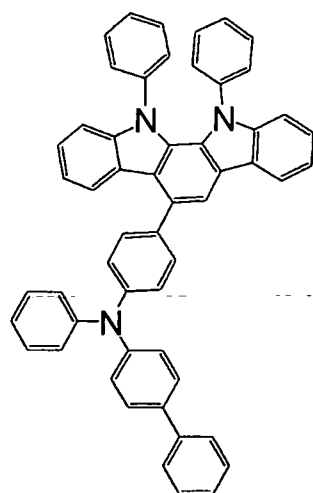
(化合物 10)

[0064]



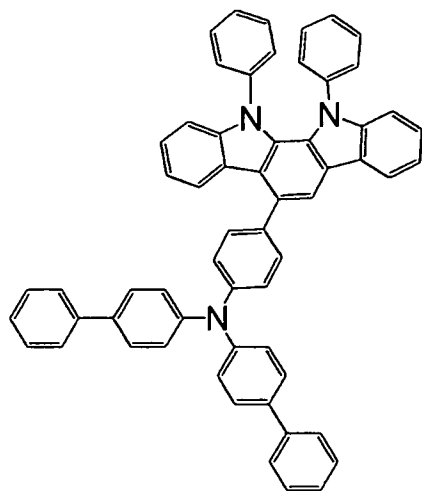
(化合物 11)

[0065]



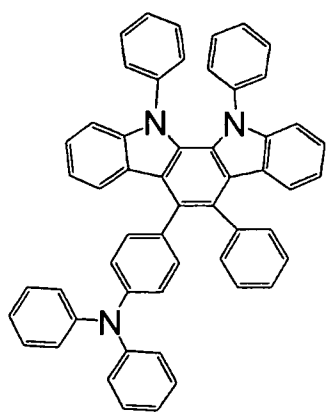
(化合物 12)

[0066]



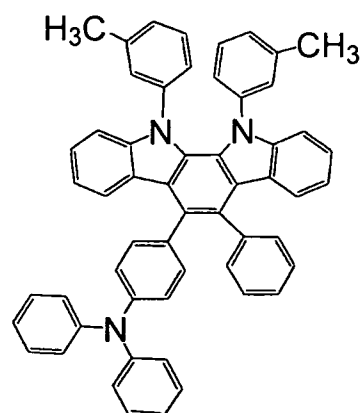
(化合物 1 3)

[0067]



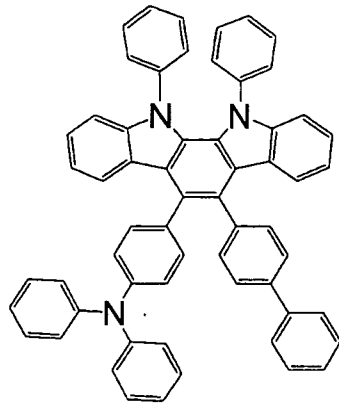
(化合物 1 4)

[0068]



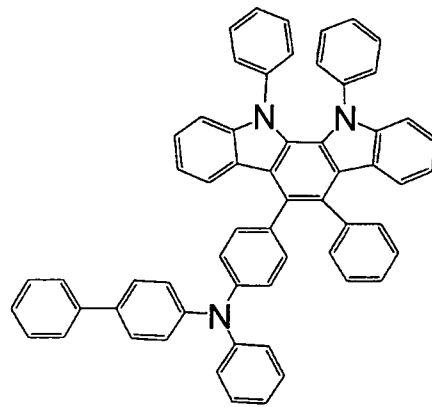
(化合物 1 5)

[0069]



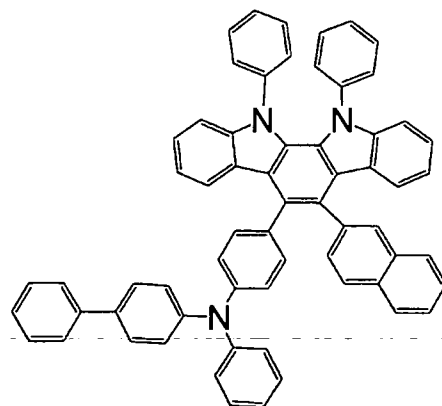
(化合物 16)

[0070]



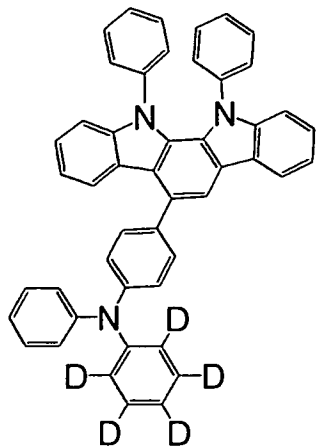
(化合物 17)

[0071]



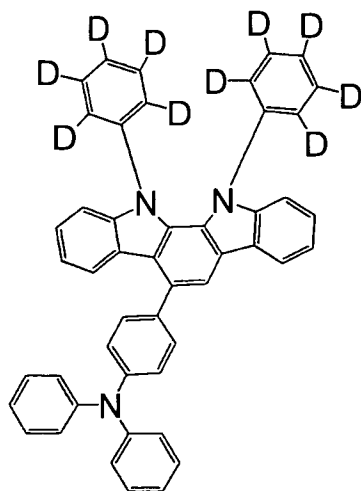
(化合物 18)

[0072]



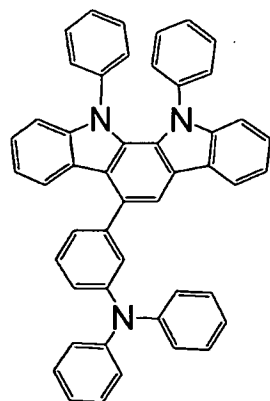
(化合物 19)

[0073]



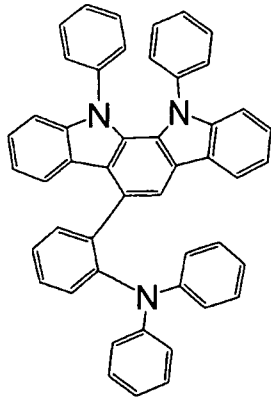
(化合物 20)

[0074]



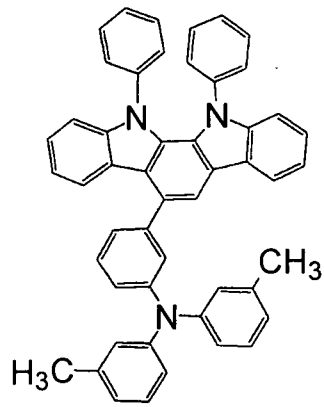
(化合物 21)

[0075]



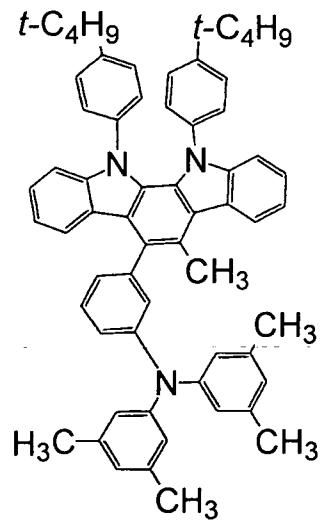
(化合物 2 2)

[0076]



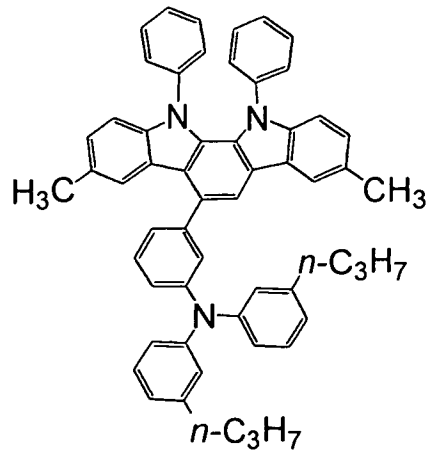
(化合物 2 3)

[0077]



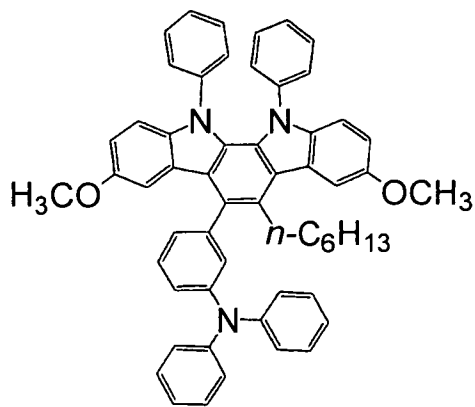
(化合物 2 4)

[0078]



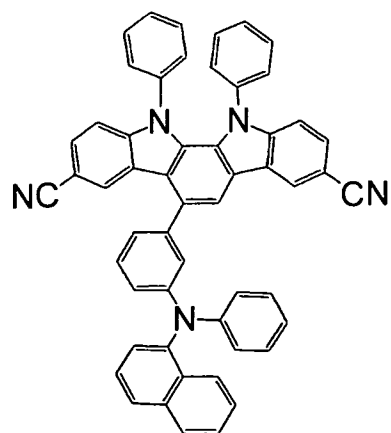
(化合物 2 5)

[0079]



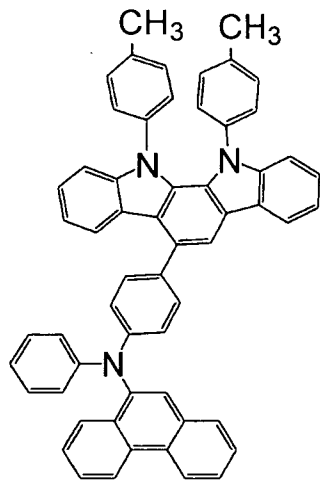
(化合物 2 6)

[0080]



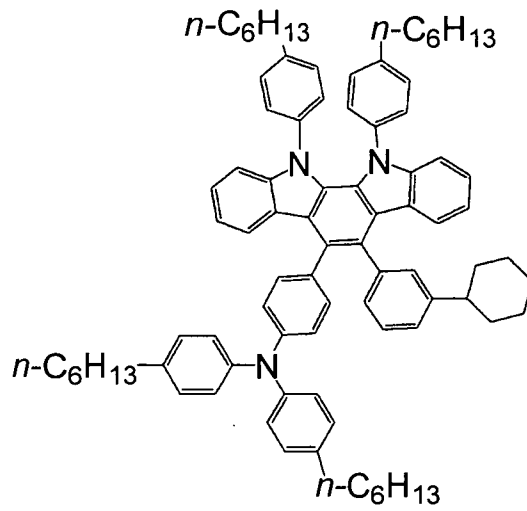
(化合物 2 7)

[0081]



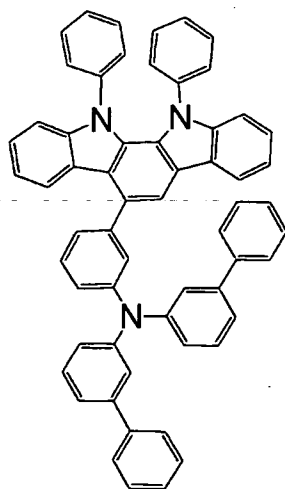
(化合物 28)

[0082]



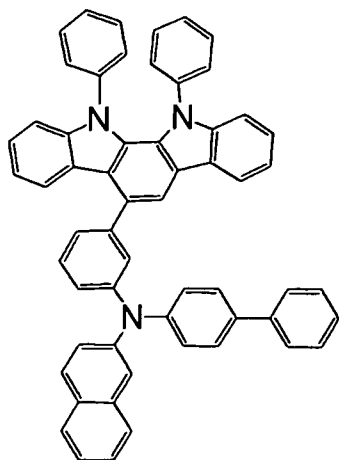
(化合物 29)

[0083]



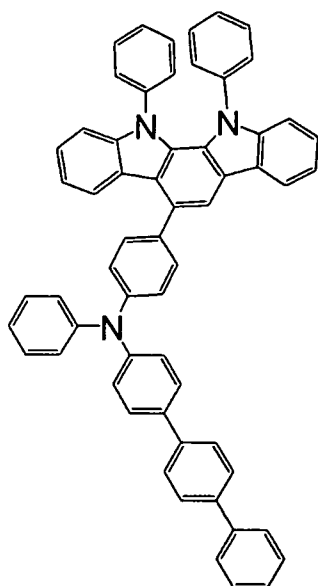
(化合物 30)

[0084]



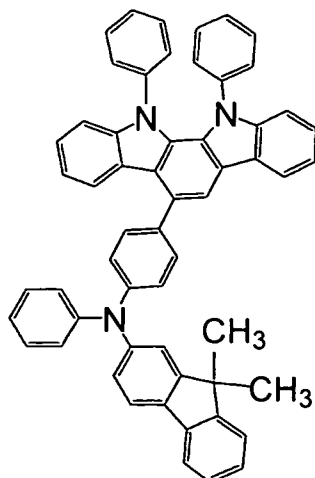
(化合物 3 1)

[0085]



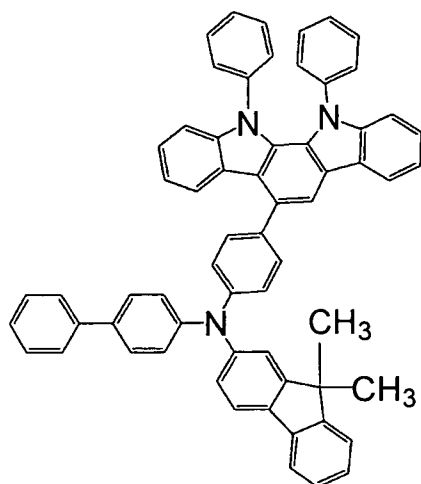
(化合物 3 2)

[0086]



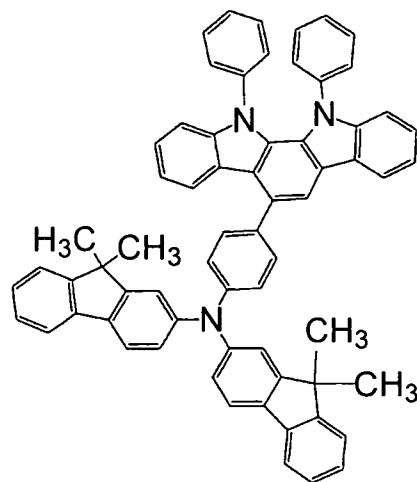
(化合物 3 3)

[0087]



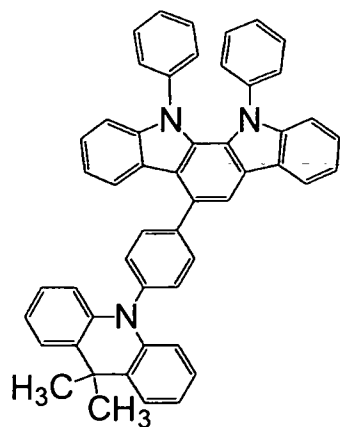
(化合物 3 4)

[0088]



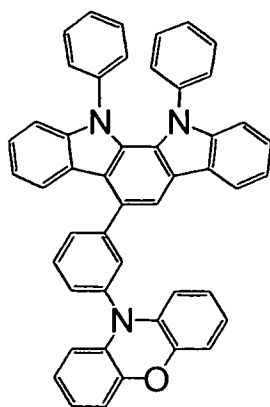
(化合物 3 5)

[0089]



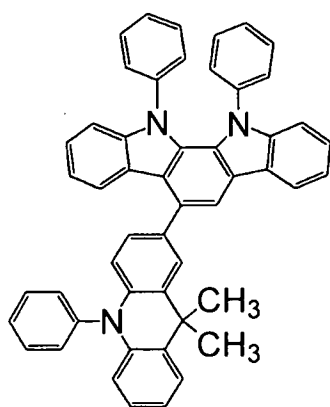
(化合物 3 6)

[0090]



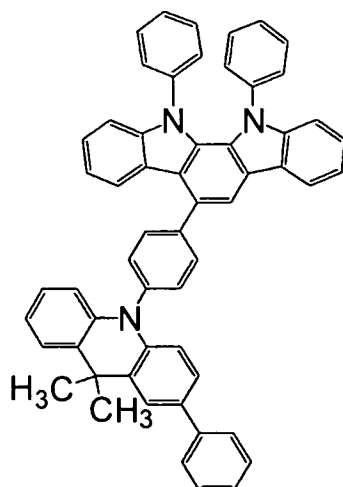
(化合物 37)

[0091]



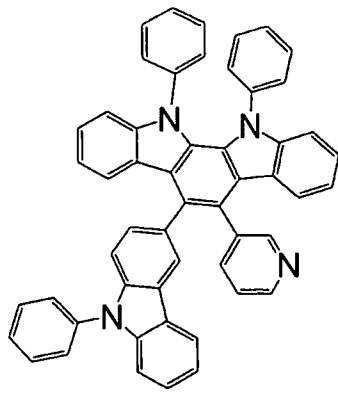
(化合物 38)

[0092]



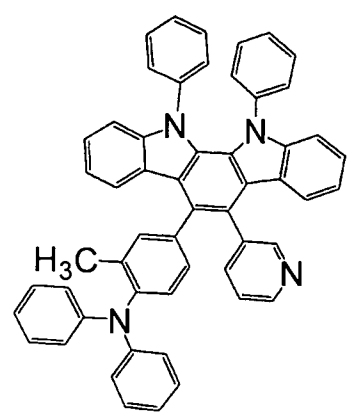
(化合物 39)

[0093]



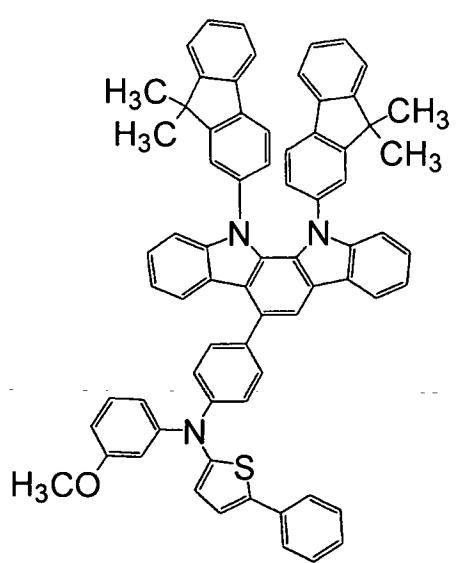
(化合物 40)

[0094]



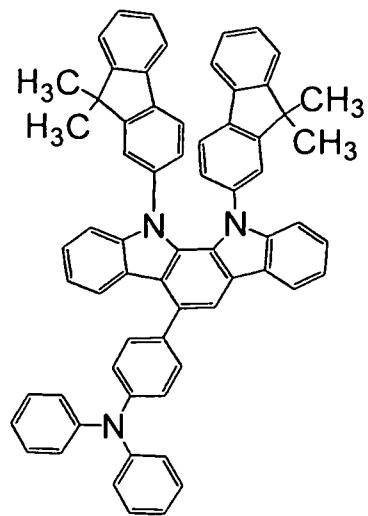
(化合物 41)

[0095]



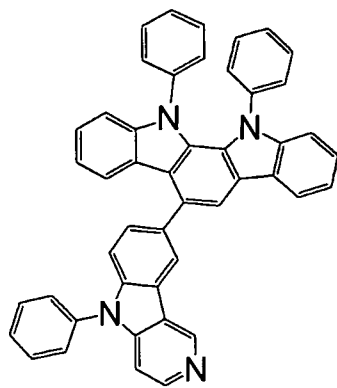
(化合物 42)

[0096]



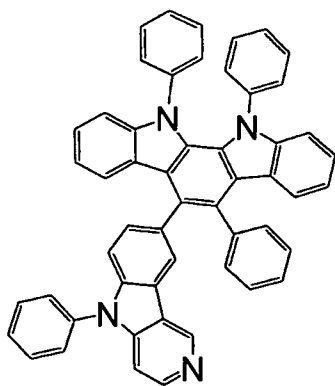
(化合物 4 3)

[0097]



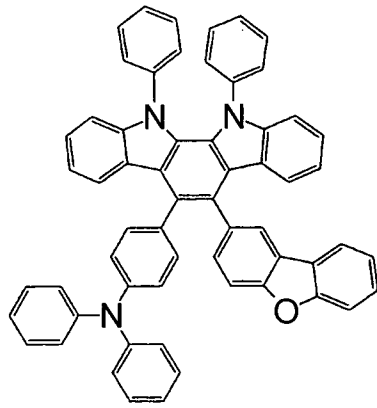
(化合物 4 4)

[0098]



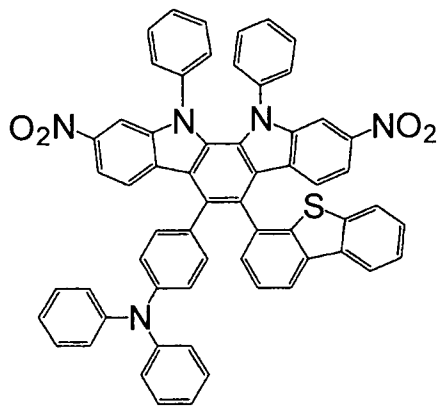
(化合物 4 5)

[0099]



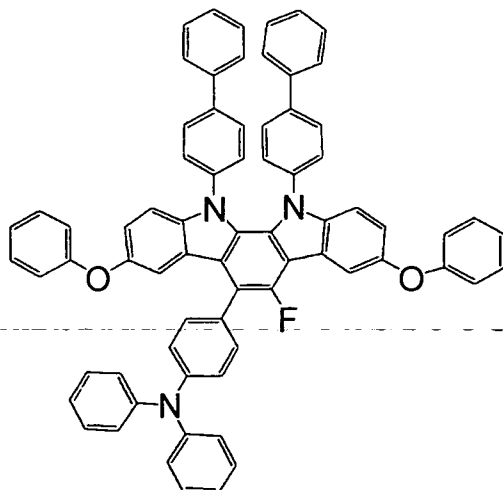
(化合物 46)

[0100]



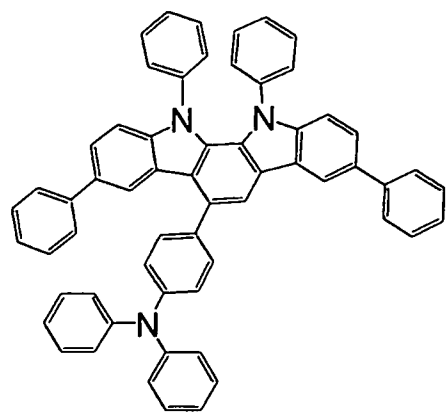
(化合物 47)

[0101]



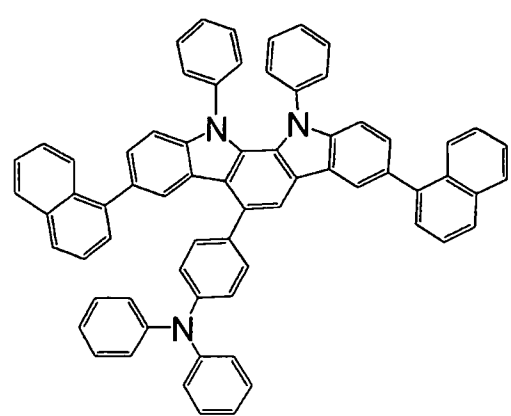
(化合物 48)

[0102]



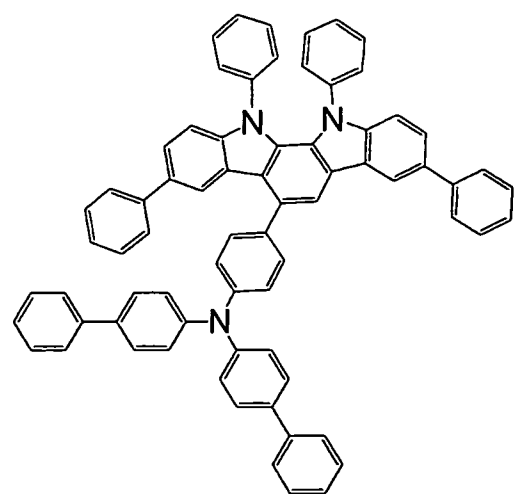
(化合物 49)

[0103]



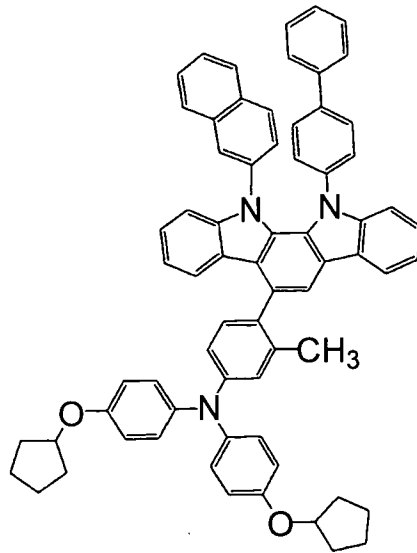
(化合物 50)

[0104]



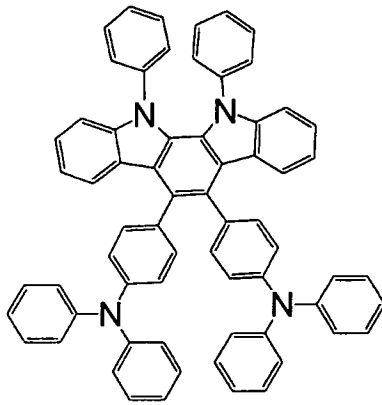
(化合物 51)

[0105]



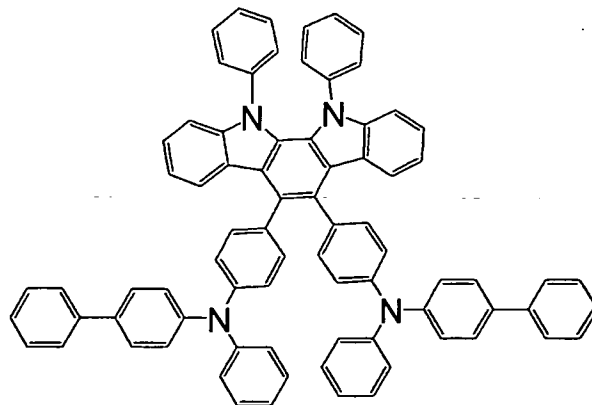
(化合物 5 2)

[0106]



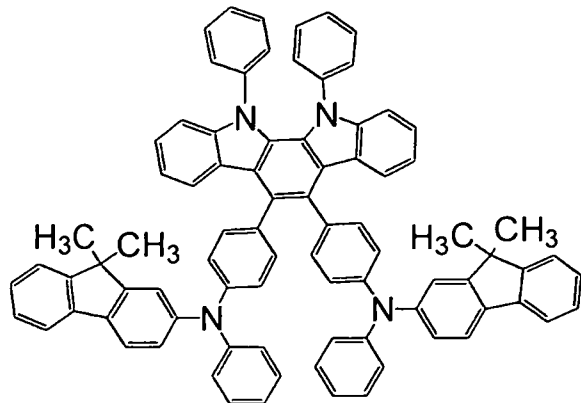
(化合物 5 3)

[0107]



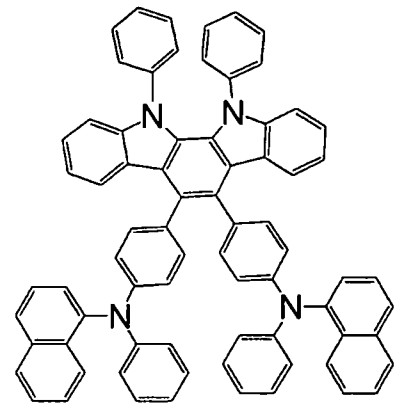
(化合物 5 4)

[0108]



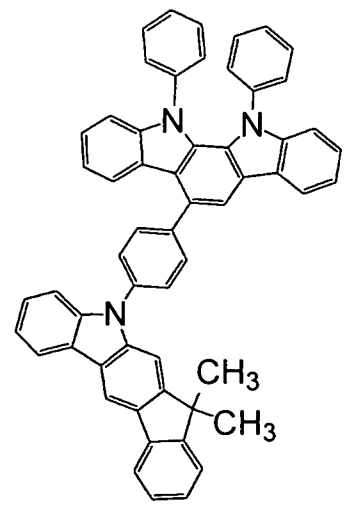
(化合物 5 5)

[0109]



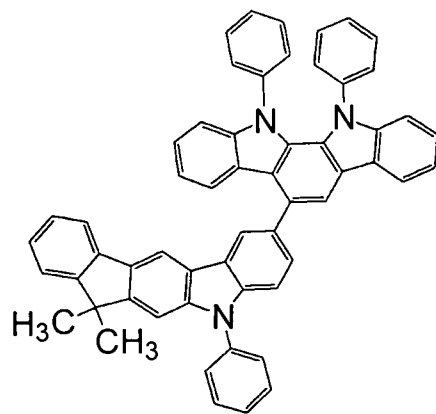
(化合物 5 6)

[0110]



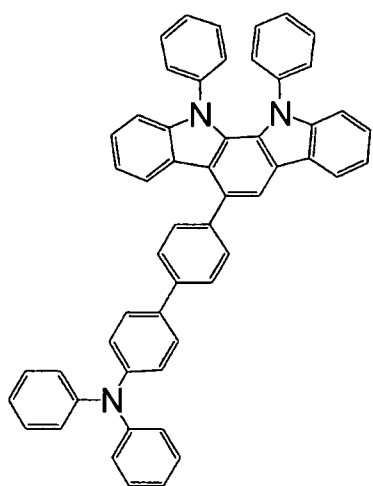
(化合物 5 7)

[0111]



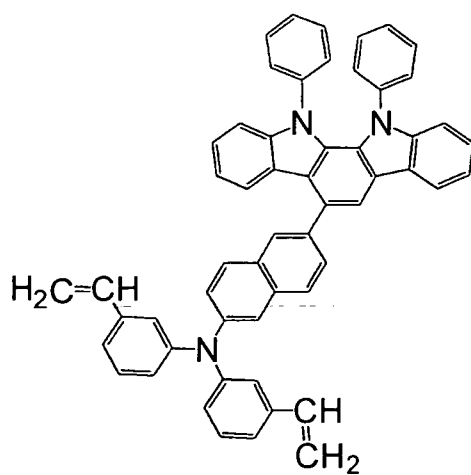
(化合物 58)

[0112]



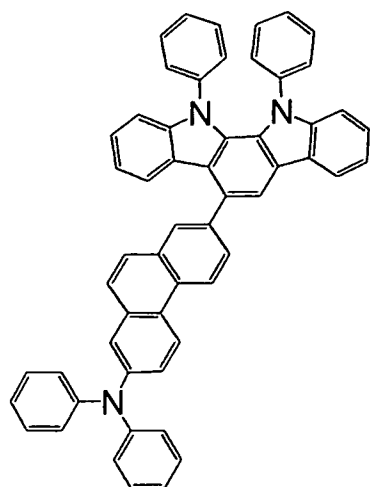
(化合物 59)

[0113]



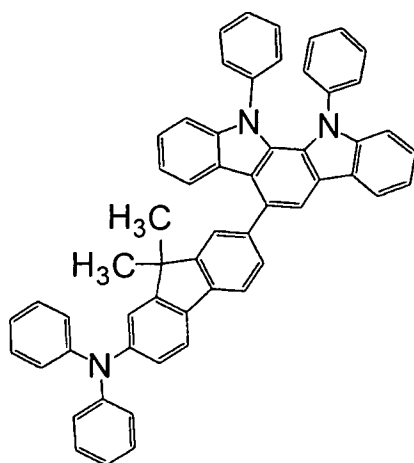
(化合物 60)

[0114]



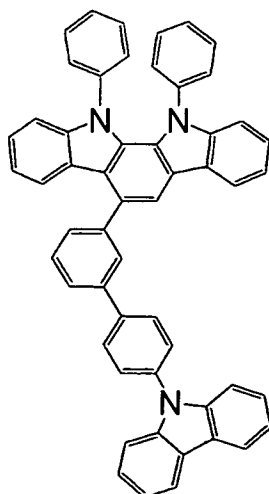
(化合物 6 1)

[0115]



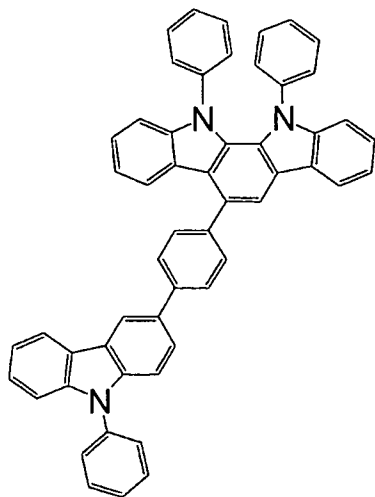
(化合物 6 2)

[0116]



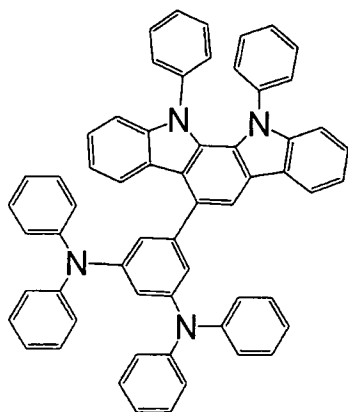
(化合物 6 3)

[0117]



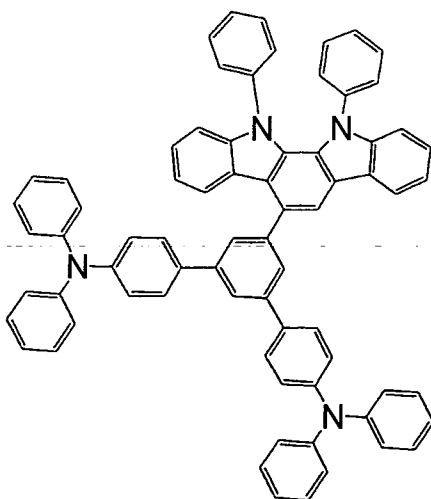
(化合物 6 4)

[0118]



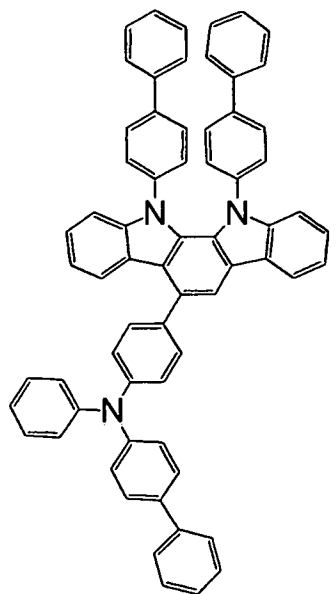
(化合物 6 5)

[0119]



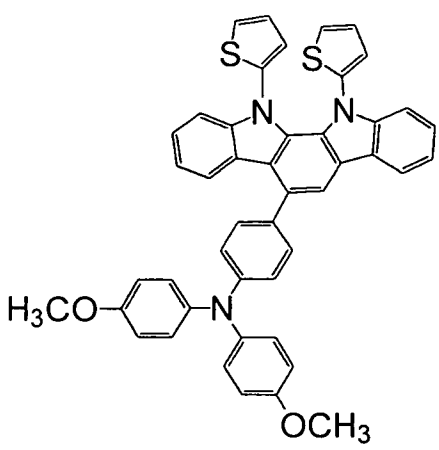
(化合物 6 6)

[0120]



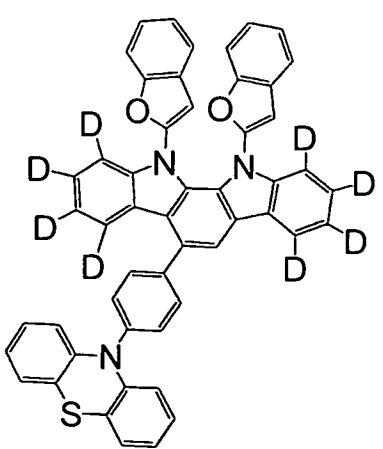
(化合物 6 7)

[0121]



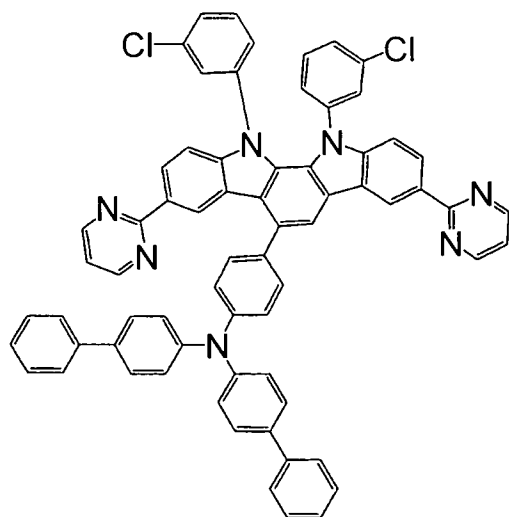
(化合物 6 8)

[0122]



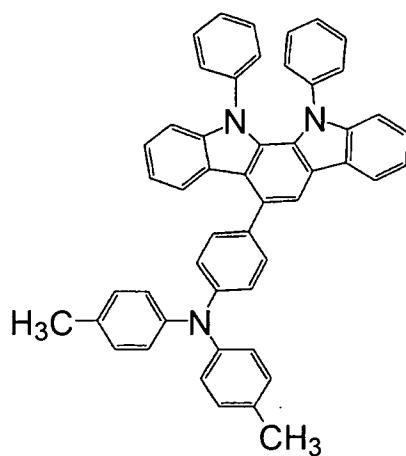
(化合物 6 9)

[0123]



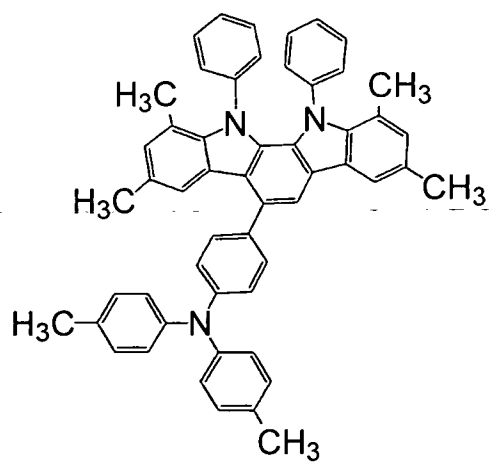
(化合物 7 0)

[0124]



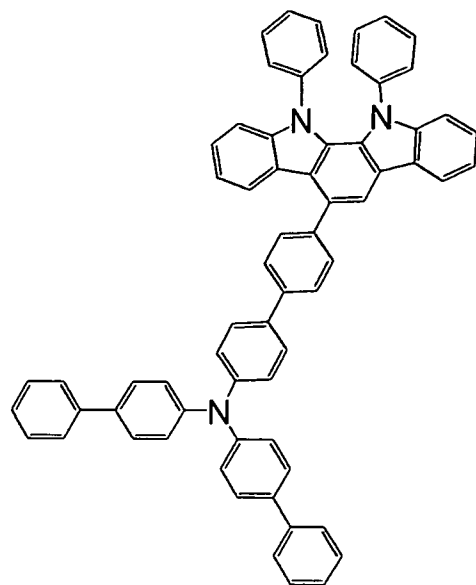
(化合物 7 1)

[0125]



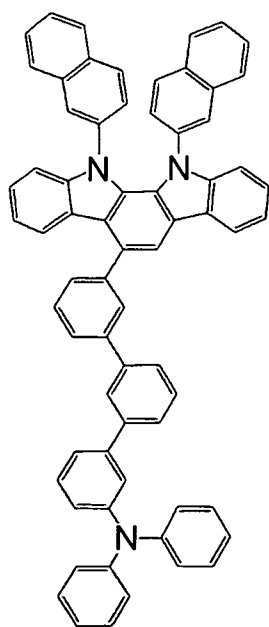
(化合物 7 2)

[0126]



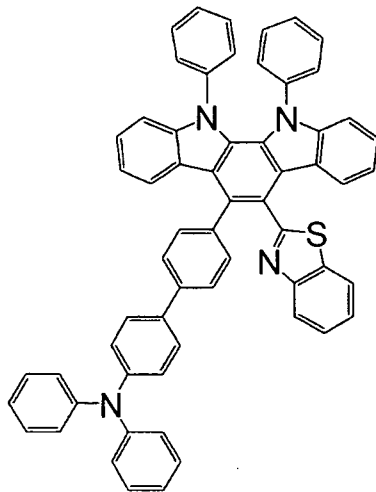
(化合物 7 3)

[0127]



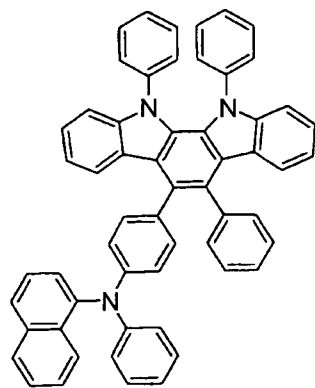
(化合物 7 4)

[0128]



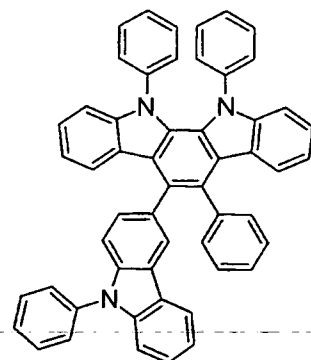
(化合物 7 5)

[0129]



(化合物 7 6)

[0130]



(化合物 7 7)

[0131]

(用途)

上述本發明之具有吲哚并咪唑環結構之化合物係一種新穎的化合物，例如玻璃轉移點(Tg)為高，如在後述實施例中所示之具有100°C以上、特別是150°C以上之玻璃轉移點(Tg)。如此的高玻璃

轉移點(Tg)係可形成耐熱性優異的薄膜，且可維持非晶質狀態穩定，因此可知其薄膜狀態係穩定。

此外，使用本發明之化合物形成厚度 100 nm 之蒸鍍膜而測定其功函數時，係可顯示比 NPD 或 TPD 等習知的電洞傳輸材料為高值。

[0132]

從此等觀點，本發明之具有吡啶并咪唑環結構之化合物可用作為有機 EL 元件的電洞注入層及/或電洞傳輸層的構成材料。亦即，藉由使用本發明之化合物形成電洞注入層或電洞傳輸層，則可提高電洞之注入性且增大其移動度，並且提高電子阻擋性、提高對於電子的穩定性、將在該元件之發光層內所形成的激發子加以幽禁，且提高電洞與電子再結合的機率而獲得高發光效率，同時可降低驅動電壓，提高有機 EL 元件之耐久性。

[0133]

此外，本發明之化合物也可用作為有機 EL 元件之電子阻擋層的構成材料。藉由使用具有優異的電子阻擋能力，同時電洞傳輸性比傳統的材料優異、且薄膜狀態之穩定性高的本發明之化合物，可達成高發光效率，同時降低驅動電壓、且改善電流耐性，提高有機 EL 元件之最大發光亮度。

[0134]

此外，本發明之化合物係也可用作為有機 EL 元件之發光層的構成材料。藉由使用電洞傳輸性係比傳統的材料優異、且帶隙寬廣之本發明的材料作為發光層的主體材料，並使其載持被稱為摻質之螢光發光體或磷光發光體而形成發光層，可實現具有驅動電壓降低、發光效率改善之有機 EL 元件。

[0135]

(有機 EL 元件)

上述使用本發明之化合物所形成的有機 EL 元件，其代表性結構係具有在預定的基板(例如玻璃基板或透明樹脂基板等)上，將陽極、電洞傳輸層、電子阻擋層、發光層、電子傳輸層及陰極依序

形成的結構者，但是並不受限於如此的結構者。

例如，可在陽極與電洞傳輸層間設置電洞注入層、也可在電子傳輸層與陰極間形成電子注入層。

另外，在上述之多層結構中，某些層係可省略。例如也可為在基板上將陽極、電洞傳輸層、發光層、電子傳輸層、陰極依序形成之結構。

前述本發明之化合物係使用於形成像上述多層結構中之電洞傳輸層、電洞注入層、電子阻擋層、發光層等。

[0136]

有機 EL 元件的陽極也可以其本身公知的電極材料而形成，例如可使用像 ITO(氧化銦錫)或金之功函數大的電極材料。

[0137]

電洞注入層除了前述本發明之以通式(1)表示的具有吡啶并呋啉環結構之化合物以外，也可使用以銅酞花菁為代表的卟啉化合物、星爆型之三苯胺衍生物、各種三苯胺四聚物等的材料、像六氟基吡聯伸三苯之受體性之雜環化合物、或塗佈型高分子材料而形成。使用此等材料之薄膜形成係除了蒸鍍法以外，也可藉由旋轉塗佈法或噴墨法等公知的方法來實施。在下文中所揭述之各層，也相同地可藉由蒸鍍、旋轉塗佈、或噴墨等而成膜。

[0138]

電洞傳輸層係除了本發明之化合物以外，可使用以往公知的電洞傳輸材料而形成。

作為如此的電洞材料之代表性者係如下所示：

聯苯胺衍生物，例如

N,N'-二苯基-N,N'-二(間甲苯基)聯苯胺(在下文中，簡稱為 TPD)、

N,N'-二苯基-N,N'-二(α -萘基)聯苯胺(在下文中，簡稱為 NPD)、

N,N,N',N'-聯四苯基聯苯胺；

胺系衍生物，例如

1,1-雙〔4-(二-4-甲苯基胺基)苯基〕環己烷(在下文中，簡稱為

TAPC)、

各種三苯胺三聚物及四聚物；

包含本發明之化合物在內，上述以往公知的電洞傳輸材料之化合物係各自可單獨成膜、或兩種以上混合成膜，此外，也可使用上述化合物之一種或數種形成數層，然後將經積層如此的層之多層膜作為電洞傳輸層。

[0139]

電洞注入層或電洞傳輸層可使用聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)(在下文中，簡稱為 PEDOT)及聚(苯乙烯磺酸鹽)(在下文中，簡稱為 PSS)等之塗佈型高分子材料而形成。

[0140]

此外，在電洞注入層或電洞傳輸層，也可使用經對於通常使用於該層的材料進一步 P-摻雜參溴苯基胺六氟鎂者、或在其次結構中具有 TPD 之結構的高分子化合物等。

[0141]

電子阻擋層係除了使用前述本發明之化合物以外，也可使用具有電子阻擋作用之公知的化合物，例如咪唑衍生物、或具有三苯基矽基、且具有三芳基胺結構之化合物等。咪唑衍生物及具有三芳基胺結構之化合物的具體實例係如下所述。

<咪唑衍生物>

4,4',4''-三(N-咪唑基)三苯胺(在下文中，簡稱為 TCTA)、

9,9-雙〔4-(咪唑-9-基)苯基〕蒽、

1,3-雙(咪唑-9-基)苯(在下文中，簡稱為 mCP)、

2,2-雙(4-咪唑-9-基)金剛烷(在下文中，簡稱為 Ad-Cz)；

<具有三芳基胺結構之化合物>

9-〔4-(咪唑-9-基)苯基〕-9-〔4-(三苯基矽基)苯基〕-9H-蒽。

[0142]

如此的電子阻擋層也係將本發明之化合物或傳統習知的電洞傳輸材料之化合物使用一種單獨或兩種以上而形成，也可使用此等化合物之一種或數種而形成數層，然後將經積層如此的層之多

層膜作為電子阻擋層。

[0143]

有機 EL 元件之發光層，除了使用 Alq₃ 等之喹啉酚衍生物的金屬錯合物以外，也可使用鋅或鈹、鋁等各種金屬錯合物、蔥衍生物、雙苯乙烯基苯衍生物、芘衍生物、噁唑衍生物、聚對伸苯基伸乙烯基衍生物等之發光材料而形成。

[0144]

此外，發光層也可由主體材料與摻質材料來構成，在此情況下的主體材料可使用前述本發明之具有吡啶并咪唑環結構之化合物。此外，本發明之化合物以外，可使用上述發光材料，也可使用噻唑衍生物、苯并咪唑衍生物、聚二烷基萸衍生物等作為主體材料。

摻質材料係可使用喹吡酮、香豆素、紅螢烯、芘及此等之衍生物、苯并吡喃衍生物、玫瑰紅衍生物、胺基苯乙烯基衍生物等。

[0145]

上述發光層也可製成使用各發光材料之一種或兩種以上的單層構成、或製成經積層數層的多層結構。

[0146]

此外，也可使用磷光發光材料作為發光材料而形成發光層。

磷光發光材料可使用銱或鉑等的金屬錯合物之磷光發光體。例如，可使用 Ir(ppy)₃ 等之綠色磷光發光體，FIrpic、FIr6 等之藍色磷光發光體，Btp₂Ir(acac) 等之紅色磷光發光體等，且此等之磷光發光材料係摻雜於電洞注入・傳輸性的主體材料或電子傳輸性的主體材料來使用。

[0147]

電洞傳輸性的主體材料除了 4,4'-二(N-咪唑基)聯苯(在下文中，簡稱為 CBP)或 TCTA、mCP 等之咪唑衍生物等以外，也可使用本發明之化合物。

此外，電子傳輸性的主體材料可使用對雙(三苯基矽基)苯(在下文中，簡稱為 UGH2)或 2,2',2''-(1,3,5-伸苯基)-參(1-苯基-1H-苯

并咪唑)(在下文中，簡稱為 TPBI)等。

[0148]

再者，為避免濃度消光(concentration quenching)，磷光性發光材料對於主體材料的摻雜，較佳為藉由共蒸鍍而摻雜相對於發光層整體為在 1 至 30 重量%之範圍。

[0149]

有機 EL 元件之電洞阻擋層可使用其本身公知的具有電洞阻擋作用之化合物。

如此的具有電洞阻擋作用之化合物，例如浴銅靈(Bathocuproin)(在下文中，簡稱為 BCP)等之啡啉衍生物、或鋁(III)雙(2-甲基-8-喹啉酸)-4-苯基苯酚鹽(在下文中，簡稱為 BAlq)等之喹啉衍生物的金屬錯合物，此外，可列舉：三唑衍生物、三吡啶衍生物、噁二唑衍生物等。

此等材料也可兼用作為電子傳輸層的材料。

[0150]

如此的電洞阻擋層也可製成為單層或多層的積層結構，且各層係使用上述具有電洞阻擋作用之化合物之一種或兩種以上而成膜。

[0151]

有機 EL 元件之電子傳輸層可使用電子傳輸性之化合物，例如 Alq₃、BAlq 等之喹啉衍生物的金屬錯合物，此外，可使用鋅或鈹、鋁等之各種金屬錯合物、三唑衍生物、三吡啶衍生物、噁二唑衍生物、噻二唑衍生物、碳化二亞胺衍生物、喹噁啉衍生物、啡啉衍生物、矽羅(silole)衍生物等而形成。

此電子傳輸層也可製成為單層或多層的積層結構，且各層係使用上述電子傳輸性化合物之一種或兩種以上而成膜。

[0152]

此外，有機 EL 元件之電子注入層係與以往公知者相同地可使用氟化鋰、氟化鈹等之鹼金屬鹽、氟化鎂等之鹼土金屬鹽、氧化鋁等之金屬氧化物等而形成，但是當適當地選擇電子傳輸層與陰

極時，則其係可省略。

[0153]

有機 EL 元件之陰極可使用像鋁之功函數低的電極材料，或鎂銀合金、鎂銦合金、鋁鎂合金之功函數更低的合金作為電極材料。

《實施例》

[0154]

<實施例 1>

5-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)-11,12-二苯基吲哚并[2,3-a]咔唑(化合物 4)之合成：

在經氮氣取代之反應容器中，添加

11,12-二氫吲哚并[2,3-a]咔唑 15.0 克、

碘苯 19.6 毫升、

銅粉 0.37 克、

3,5-二(三級丁基)柳酸 1.47 克、

碳酸鉀 12.13 克、

十二基苯 25 毫升，

並加熱，且在 200°C 攪拌 7 小時。在冷卻至 100°C 後，添加甲苯 400 毫升加以溶解，並藉由過濾以移除不溶物。

在減壓下加以濃縮後，使用甲醇 500 毫升加以結晶化獲得

11,12-二苯基吲哚并[2,3-a]咔唑的白色粉體 22.6 克(產率 94.5%)。

[0155]

其次，在反應容器中，添加

上述所獲得之咔唑的白色粉體 22.6 克、

DMF 300 毫升、

N-溴琥珀醯亞胺 9.36 克，

並在室溫下攪拌 8 小時後，使其靜置一夜。

其次，將反應溶液添加至水 1000 毫升中，並加以過濾收集粗製物後，以水洗淨，接著以甲醇加以洗淨，獲得

5-溴-11,12-二苯基吲哚并[2,3-a]咔唑之粉體 26.3 克(產率

100%)。

[0156]

其次，在預先經氮氣取代之反應容器中，添加
經上述所獲得經溴化之咪唑粉末 3.80 克、
9-苯基-3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼烷-2-基)-9H-咪唑 2.88
克、

甲苯/乙醇(4/1、v/v)之混合溶媒 35 毫升、

2 M 碳酸鉀水溶液 12 毫升，

並邊以超音波照射、邊以氮氣通氣 30 分鐘。

並且，添加

肆(三苯基膦)鈣(0) 0.24 克，

並加熱，且在回流下攪拌 15 小時。在冷卻至室溫後，添加甲
苯 50 毫升、水 20 毫升，並實施分液操作以收集有機層。此外，
對水層以甲苯 20 毫升進行萃取操作，以收集有機層。將有機層合
併在一起後，以無水硫酸鎂加以脫水，並在減壓下濃縮，藉此獲
得粗製物。

將所獲得粗製物以管柱式層析法(擔體：矽凝膠、溶離液：甲
苯/環己烷)加以精製，獲得相當於前述化合物 4 之

5-(9-苯基-9H-咪唑-3-基)-11,12-二苯基吲哚并[2,3-a]咪唑的淡
黃色粉體 1.69 克(產率 33.3%)。

[0157]

所獲得淡黃色粉體的結構使用 NMR 加以鑑定。¹H-NMR 測定
結果展示於圖 1。

[0158]

¹H-NMR (THF-d₈)偵測得下列 31 個氫訊號，其結果如下所示：

δ (ppm) = 8.54 (1H)

8.18-8.22 (2H)

8.09 (1H)

7.76-7.80 (3H)

7.70-7.72 (2H)

7.63-7.64 (1H)

7.52-7.54 (1H)

7.49-7.50 (1H)

7.41-7.44 (2H)

7.22-7.30 (5H)

7.13-7.16 (7H)

6.83-6.88 (5H)

[0159]

< 實施例 2 >

5- [{ (聯苯基-4-基)- 苯基胺基 } 苯基-4-基] 11,12-二苯基吡啶并[2,3-a]吡啶(化合物 12)之合成:

在預先經氮氣取代之反應容器中，添加

在實施例 1 所合成的 5-溴-11,12-二苯基吡啶并[2,3-a]吡啶 3.40 克、

(聯苯基-4-基)- { 4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼烷-2-基) 苯基 } - 苯基胺 3.12 克、

甲苯/乙醇(4/1、v/v)之混合溶媒 30 毫升、

2 M 碳酸鉀水溶液 10.5 毫升、

並邊以超音波照射、邊以氮氣通氣 30 分鐘。其次，添加

肆(三苯基膦)鈀(0) 0.24 克、

並加熱，且在回流下攪拌 13 小時。在冷卻至室溫後，添加甲苯 50 毫升、水 50 毫升，並實施分液操作以收集有機層。此外，對水層以甲苯 30 毫升進行萃取操作，以收集有機層。將有機層合併在一起後，以無水硫酸鎂加以脫水，並在減壓下濃縮，藉此獲得粗製物。

以與實施例 1 相同的方式，將粗製物以管柱式層析法加以精製後，以己烷加以洗淨，獲得相當於前述化合物 12 之

5- [{ (聯苯基-4-基)- 苯基胺基 } 苯基-4-基] -11,12-二苯基吡啶并[2,3-a]吡啶的淡黃色粉體 3.68 克(產率 72.4%)。

[0160]

所獲得淡黃色粉體的結構使用 NMR 加以鑑定。¹H-NMR 測定結果展示於圖 2。

[0161]

¹H-NMR (THF-d₈)偵測得下列 37 個氫訊號，其結果如下所示：

δ (ppm)=8.17-8.18 (1H)

8.02 (1H)

7.61-7.66 (7H)

7.03-7.41 (24H)

6.79-6.81 (4H)

[0162]

<實施例 3>

5- [{ 雙(聯苯基-4-基)胺基 } 苯基-4-基] -11,12-二苯基吡啶并 [2,3-a] 吡啶(化合物 13)之合成：

在預先經氮氣取代之反應容器中，添加

在實施例 1 所合成的 5-溴-11,12-二苯基吡啶并 [2,3-a] 吡啶 3.40 克、

雙(聯苯基-4-基)- { 4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼烷-2-基)苯基 } 胺 3.22 克、

甲苯/乙醇(4/1、v/v)之混合溶媒 30 毫升、

2 M 碳酸鉀水溶液 9.2 毫升、

並邊以超音波照射、邊以氮氣通氣 30 分鐘。並且，添加 肆(三苯基膦)鈀(0) 0.43 克、

並加熱，且在回流下攪拌 8 小時。在冷卻至室溫後，添加甲苯 50 毫升、水 50 毫升，並實施分液操作以收集有機層。將有機層以無水硫酸鎂加以脫水，並在減壓下濃縮，藉此可獲得粗製物。

對此粗製物依序實施：以 NH 矽凝膠加以吸附精製、以醋酸乙酯/正己烷之混合溶媒加以結晶化、以醋酸乙酯洗淨、以甲苯加以再結晶、以甲苯/正己烷之混合溶媒加以結晶化、及以甲醇洗淨，獲得相當於化合物 13 之

5- [{ 雙(聯苯基-4-基)胺基 } 苯基-4-基] -11,12-二苯基吡啶并

[2,3-a]呋啞的白色粉體 2.92 克(產率 59.1%)。

[0163]

所獲得白色粉體的結構係使用 NMR 加以鑑定。¹H-NMR 測定結果展示於圖 3。

[0164]

¹H-NMR (THF-d₈)偵測得下列 41 個氫訊號。其結果如下所示：

δ (ppm) = 8.18-8.19 (1H)

8.04 (1H)

7.64-7.69 (11H)

7.35-7.40 (10H)

7.05-7.27 (14H)

6.80 (4H)

[0165]

< 實施例 4 >

5- [{ (聯苯基-4-基)- 苯基胺基 } 苯基-4-基] -6,11,12-三苯基吡啶并[2,3-a]呋啞(化合物 17)之合成：

在預先經氮氣取代之反應容器中，添加

在實施例 1 所合成的 5-溴-11,12-二苯基吡啶并[2,3-a]呋啞 100 克、

苯基硼酸 25.0 克、

甲苯/乙醇(4/1、v/v)之混合溶媒 1000 毫升、

2 M 碳酸鉀水溶液 205 毫升、

並邊以超音波照射、邊以氮氣通氣 30 分鐘後，並且，添加

肆(三苯基膦)鈀(0) 2.37 克、

並加熱，且在回流下攪拌 8 小時。在冷卻至室溫後，添加甲苯 500 毫升、水 100 毫升，並實施分液操作以收集有機層。此外，對水層以甲苯 200 毫升進行萃取操作，以收集有機層。將有機層合併在一起後，以無水硫酸鎂加以脫水，並在減壓下濃縮，藉此獲得粗製物。

將此粗製物依序實施：以矽凝膠加以吸附精製、以醋酸乙酯/

甲醇之混合溶媒加以結晶化、以甲苯/正己烷之混合溶媒加以結晶化、以醋酸乙酯洗淨、以 1,2-二氯苯/甲醇之混合溶媒加以結晶化、及以甲醇洗淨，獲得

5,11,12-三苯基吡啶并[2,3-a]吡啶之粉體 57.8 克(產率 58.2%)。

[0166]

其次，在反應容器中，添加

上述所獲得之經三苯基化之吡啶粉末 68.0 克、

DMF 680 毫升、

N-溴琥珀醯亞胺 25.0 克，

並在室溫下攪拌 6 小時後，使其靜置一夜。將反應溶液添加至水 1000 毫升中，並加以過濾收集粗製物後，依序實施：以甲醇洗淨、以甲苯/正己烷之混合溶媒加以結晶化，獲得

5-溴-6,11,12-三苯基吡啶并[2,3-a]吡啶之粉體 58.4 克(產率 73.9%)。

[0167]

此外，在預先經氮氣取代之反應容器中，添加

上述所獲得經溴化之吡啶粉末 15.0 克、

(聯苯基-4-基)-{4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼烷-2-基)苯基}-
-苯基胺 13.1 克、

甲苯/乙醇(4/1、v/v)之混合溶媒 150 毫升、

2 M 碳酸鉀水溶液 26.6 毫升，

並邊以超音波照射、邊以氮氣通氣 30 分鐘。並且，添加
肆(三苯基膦)鈰(0) 0.62 克，

並加熱，且在回流下攪拌 6 小時。在冷卻至室溫後，添加水
100 毫升、甲醇 200 毫升，並加以過濾收集粗製物。

將此粗製物溶解於 1,2-二氯苯中，然後依序實施：以硫酸鎂脫水、以矽凝膠加以吸附精製、以醋酸乙酯洗淨、在 1,2-二氯苯/醋酸乙酯之混合溶媒中加以結晶化、以甲苯洗淨、及以甲醇洗淨，獲得相當於化合物 17 之

5- [{(聯苯基-4-基)-苯基胺基 } 苯基-4-基] -6,11,12-三苯基吡

哞并[2,3-a]呋啞的白色粉體 12.8 克(產率 59.6%)。

[0168]

所獲得白色粉體的結構係使用 NMR 加以鑑定。¹H-NMR 測定結果展示於圖 4。

[0169]

¹H-NMR (THF-d₈)偵測得下列 41 個氫訊號。其結果如下所示：

δ (ppm) = 7.59 (4H)
 7.40 (7H)
 7.09-7.29 (22H)
 7.01 (2H)
 6.85 (6H)

[0170]

< 實施例 5 >

5- [{ (萘-1-基) - 苯基胺基 } 苯基-4-基] -6,11,12-三苯基哞并[2,3-a]呋啞(化合物 76)之合成：

在預先經氮氣取代之反應容器中，添加

在實施例 4 所合成的 5-溴-6,11,12-三苯基哞并[2,3-a]呋啞 15.0 克、

(萘-1-基) - { 4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼烷-2-基)苯基 } - 苯基胺 12.3 克、

甲苯/乙醇(4/1、v/v)之混合溶媒 150 毫升、

2 M 碳酸鉀水溶液 26.6 毫升、

並邊以超音波照射、邊以氮氣通氣 30 分鐘。並且，添加

肆(三苯基磷)鈣(0) 0.62 克、

並加熱，且在回流下攪拌 13 小時。在冷卻至室溫後，添加水 100 毫升、醋酸乙酯 200 毫升，並加以過濾收集粗製物。

將此粗製物溶解於 1,2-二氯苯中，然後依序實施：以硫酸鎂脫水、以矽凝膠加以吸附精製、以 1,2-二氯苯/甲醇之混合溶媒加以結晶化、及以甲醇洗淨，獲得相當於化合物 76 之

5- [{ (萘-1-基) - 苯基胺基 } 苯基-4-基] -6,11,12-三苯基哞并

[2,3-a]咪唑的白色粉體 13.1 克(產率 63.2%)。

[0171]

所獲得白色粉體的結構係使用 NMR 加以鑑定。¹H-NMR 測定結果展示於圖 5。

[0172]

¹H-NMR (THF-d₈)偵測得下列 39 個氫訊號。其結果如下所示：

δ (ppm)=7.93 (2H)
 7.78 (1H)
 7.31-7.50 (9H)
 7.19 (14H)
 6.99 (7H)
 6.83 (6H)

[0173]

<實施例 6>

5-(9-苯基-9H-咪唑-3-基)-6,11,12-三苯基吡啶并[2,3-a]咪唑(化合物 77)之合成：

在預先經氮氣取代之反應容器中，添加

在實施例 4 所合成的 5-溴-6,11,12-三苯基吡啶并[2,3-a]咪唑 8.00 克、

9-苯基-3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼烷-2-基)-9H-咪唑 5.24 克、

甲苯/乙醇(4/1、v/v)之混合溶媒 160 毫升、

2 M 碳酸鉀水溶液 14.2 毫升，

並邊以超音波照射、邊以氮氣通氣 30 分鐘。並且，添加

肆(三苯基膦)鈹(0) 0.32 克，

並加熱，且在回流下攪拌 6 小時。在冷卻至室溫後，添加甲苯 200 毫升、水 50 毫升，並實施分液操作以收集有機層。此外，對水層實施以甲苯 150 毫升之萃取操作，以收集有機層。將有機層合併在一起後，以無水硫酸鎂加以脫水，並在減壓下濃縮，藉此獲得粗製物。

對此粗製物依序實施：以矽凝膠加以吸附精製、以 1,2-二氯苯/甲醇之混合溶媒加以結晶化、及以甲醇洗淨，獲得相當於化合物 77 之

5-(9-苯基-9H-吡啶-3-基)-6,11,12-三苯基吲哚并[2,3-a]吡啶的白色粉體 6.76 克(產率 65.6%)。

[0174]

所獲得白色粉體的結構係使用 NMR 加以鑑定。¹H-NMR 測定結果展示於圖 6。

[0175]

¹H-NMR (THF-d₈)偵測得下列 35 個氫訊號。其結果如下所示：

δ (ppm) = 8.20 (1H)
8.05 (1H)
7.64-7.69 (4H)
7.45 (6H)
7.35 (1H)
7.29 (2H)
7.12-7.25 (11H)
7.09 (1H)
6.82-6.86 (5H)
6.73 (1H)
6.68 (2H)

[0176]

< 實施例 7 >

對於上述實施例 1 至 6 所獲得本發明之化合物，測定玻璃轉移點(Tg)。

玻璃轉移點係使用高感度差示掃描熱量測定計(Bruker AXS K.K.製、DSC 3100S)加以測定。其結果如下所示：

	玻璃轉移點
實施例 1 之化合物(化合物 4)	182°C
實施例 2 之化合物(化合物 12)	153°C
實施例 3 之化合物(化合物 13)	171°C
實施例 4 之化合物(化合物 17)	160°C
實施例 5 之化合物(化合物 76)	161°C
實施例 6 之化合物(化合物 77)	203°C

[0177]

從上述結果可理解：本發明之化合物係具有 100°C 以上、特別是 150°C 以上之玻璃轉移點，此顯示本發明之化合物所形成的薄膜係可維持穩定者。

[0178]

<實施例 8>

使用上述實施例 1 至 3 所獲得本發明之化合物，在 ITO 基板上製造膜厚 100 nm 之蒸鍍膜，並以大氣中光電子分光裝置 (atmospheric photoelectron spectrometer)(理研計器公司(Riken Keiki Co., Ltd.)製、AC-3 型)測定功函數。

	功函數
實施例 1 之化合物	5.64 eV
實施例 2 之化合物	5.52 eV
實施例 3 之化合物	5.51 eV

[0179]

如上所述本發明之化合物，與 NPD、TPD 等一般的電洞傳輸材料之功函數 5.4 eV 相比較，係可顯示適當的能階，因而得知其係具有優良的電洞傳輸能力。

[0180]

<實施例 9>

使用實施例 3 之化合物，製造如圖 7 所示結構之有機 EL 元件

，並實施評估。

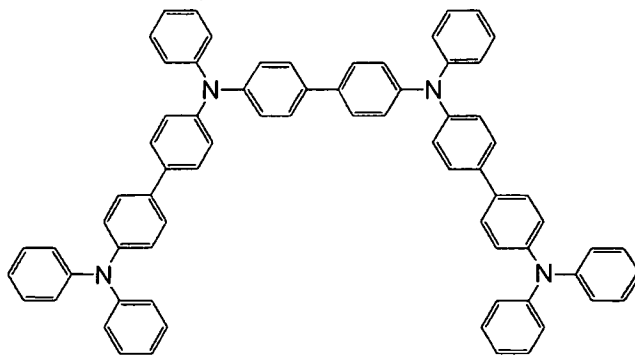
亦即，該有機 EL 元件係在玻璃基板 1 上，預先形成透明陽極 2(ITO 電極)，然後在該透明電極 2 上，將電洞注入層 3、電洞傳輸層 4、發光層 5、電子傳輸層 6、電子注入層 7、陰極(鋁電極)8 依序蒸鍍所形成，具體而言，係以如下述方式而製造。

[0181]

首先，將經成膜 150 nm 膜厚之 ITO(透明電極 2)的玻璃基板 1 以有機溶媒洗淨後，以氧電漿處理將表面洗淨。

其後，將該附有透明電極之玻璃基板 1 設置於真空蒸鍍機內，並減壓至 0.001 Pa 以下。

其次，以能覆蓋透明陽極 2 的方式，將下述結構式之化合物 78 形成膜厚 20 nm 作為電洞注入層 3。

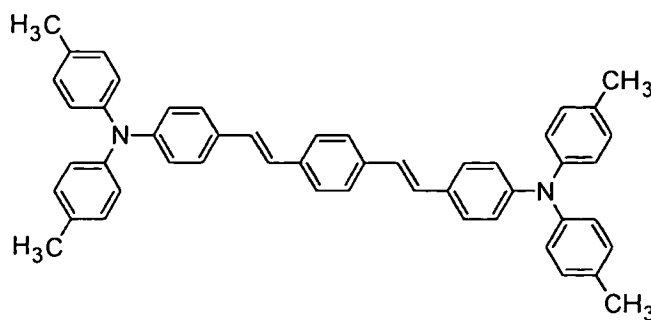


(化合物 78)

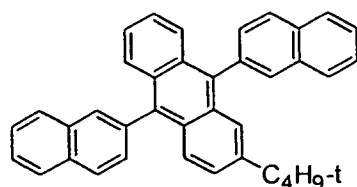
[0182]

在上述電洞注入層 3 上，將在實施例 3 所合成的化合物(化合物 13)形成膜厚 40 nm 作為電洞傳輸層 4。

在該電洞傳輸層 4 上，將下述結構式之化合物 79 與下述結構式之化合物 80 以蒸鍍速度比為化合物 79: 化合物 80=5:95 的蒸鍍速度進行二元蒸鍍而形成膜厚 30 nm 作為發光層 5。



(化合物 79)



(化合物 80)

[0183]

在該發光層 5 上，將 Alq₃ 形成膜厚 30 nm 作為電子傳輸層 6。在該電子傳輸層 6 上，將氟化鋰形成膜厚 0.5 nm 作為電子注入層 7。最後，將鋁藉由蒸鍍而形成膜厚 150 nm 作為陰極 8。

對於所製造之有機 EL 元件，在常溫、大氣中施加直流電壓時，其發光特性的測定結果係匯整展示於表 1。

[0184]

<實施例 10>

除了電洞傳輸層 4 的材料係將實施例 3 之化合物(化合物 13)變更為使用實施例 2 之化合物(化合物 12)、且以能使得膜厚成為 40 nm 的方式而形成電洞傳輸層 4 以外，其餘則在與實施例 9 相同的條件下製造有機 EL 元件。

對於所製造之有機 EL 元件，在常溫、大氣中施加直流電壓時，其發光特性的測定結果係匯整展示於表 1。

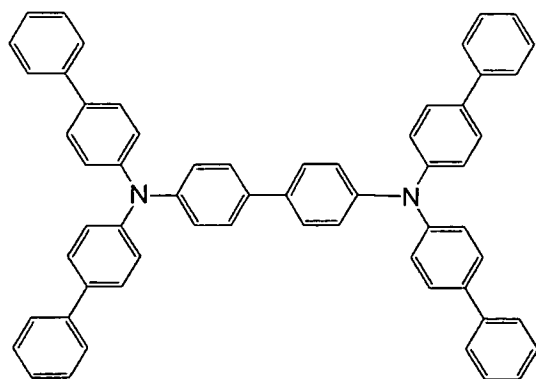
[0185]

<比較例 1>

為比較用，除了電洞傳輸層 4 的材料係將實施例 3 之化合物(化合物 13)變更為使用下述結構式之化合物 81 而形成電洞傳輸層 4 以外，其餘則在與實施例 9 相同的條件下製造有機 EL 元件。

對於所製造之有機 EL 元件，在常溫、大氣中施加直流電壓時，其發光特性的測定結果係匯整展示於表 1。

[0186]



(化合物 81)

[0187]

表 1

	化合物	電壓[V] (@10 mA/cm ²)	亮度[cd/m ²] (@10 mA/cm ²)	發光效率[cd/A] (@10 mA/cm ²)	電流效率[lm/W] (@10 mA/cm ²)
實施例 9	化合物 13	5.07	1031	10.31	6.39
實施例 10	化合物 12	4.88	1034	10.34	6.66
比較例 1	化合物 81	5.17	902	9.03	5.49

[0188]

如表 1 所示，在電流密度 10 mA/cm² 之電流流通時之驅動電壓，相對於使用前述結構式之化合物 81 之比較例 1 的 5.17 V，使用實施例 3 之化合物(化合物 13)的實施例 9 為 5.07 V、使用實施例 2 之化合物(化合物 12)的實施例 10 為 4.88 V，因此，可知道在使用本發明之化合物時，則驅動電壓係已達成低電壓化。

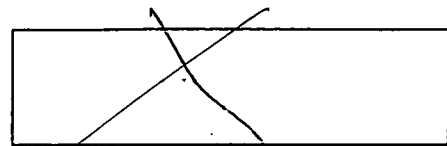
此外，關於電力效率，相對於比較例 1 之 5.49 lm/W，使用實施例 3 之化合物(化合物 13)的實施例 9 為 6.39 lm/W、在使用實施例 2 之化合物(化合物 12)的實施例 10 為 6.66 lm/W，任一者皆大幅地提高。

[0189]

從以上結果清楚可見：使用本發明之具有吡啶并咪唑環結構之化合物之有機 EL 元件，即使與使用既知的前述化合物 81 之有機 EL 元件相比較，仍可達成電力效率提高、或實用驅動電壓降低。

[產業上利用性]

[0190]



具有本發明之具有吡啶并呋嗪環結構之化合物的化合物，電洞傳輸能力高、電子阻擋能力優異、非晶質性優異、且薄膜狀態穩定，因此作為有機 EL 元件用之化合物係優異。藉由使用該化合物製造有機 EL 元件，可獲得高發光效率及電力效率，同時可降低實用驅動電壓、且改善耐久性。因此，可開展在例如家庭電化製品或照明之用途。

【圖式簡單說明】

[0025]

- 圖 1 係本發明實施例 1 之化合物(化合物 4)的 $^1\text{H-NMR}$ 圖。
- 圖 2 係本發明實施例 2 之化合物(化合物 12)的 $^1\text{H-NMR}$ 圖。
- 圖 3 係本發明實施例 3 之化合物(化合物 13)的 $^1\text{H-NMR}$ 圖。
- 圖 4 係本發明實施例 4 之化合物(化合物 17)的 $^1\text{H-NMR}$ 圖。
- 圖 5 係本發明實施例 5 之化合物(化合物 76)的 $^1\text{H-NMR}$ 圖。
- 圖 6 係本發明實施例 6 之化合物(化合物 77)的 $^1\text{H-NMR}$ 圖。
- 圖 7 係展示實施例 9 至 10、比較例 1 的 EL 元件構成圖。

【主要元件符號說明】

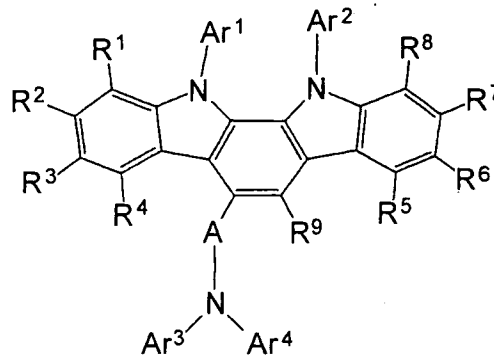
[0191]

- 1 玻璃基板
- 2 透明陽極
- 3 電洞注入層
- 4 電洞傳輸層
- 5 發光層
- 6 電子傳輸層
- 7 電子注入層
- 8 陰極

10/13年8月13日修正本

七、申請專利範圍：

1. 一種具有吡啶并咪唑環結構之化合物，其特徵為其係以下述通式(1)表示：



(1)

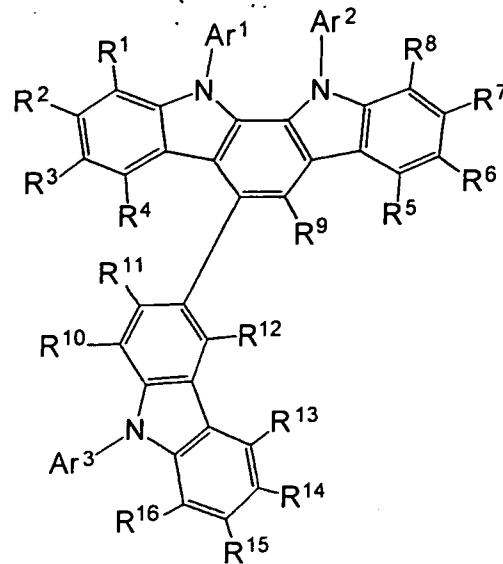
式中，

A 係二價之芳香族烴基或芳香族雜環基，

Ar¹、Ar² 各自表示咪唑基以外之一價之芳香族雜環基，Ar³、Ar⁴ 各自表示一價之芳香族烴基或芳香族雜環基，且在此等中，Ar³及 Ar⁴ 也可經由單鍵、亞甲基、氧原子或硫原子而相互鍵結而進一步形成環，或 Ar³ 或 Ar⁴ 也可經由單鍵、亞甲基、氧原子或硫原子而與基 A 鍵結而進一步形成環，

R¹ 至 R⁹ 各自為氫原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、碳原子數為 1 至 6 之烷基、碳原子數為 5 至 10 之環烷基、碳原子數為 2 至 6 之烯基、碳原子數為 1 至 6 之烷氧基、碳原子數為 5 至 10 之環烷氧基、一價之芳香族烴基、一價之芳香族雜環基或芳氧基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之具有吡啶并咪唑環結構之化合物，其中，該通式(1)中，A 為伸苯基。
3. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其係以下述通式(1a)表示：



(1a)

式中，

Ar^1 至 Ar^3 、 R^1 至 R^9 係如在該通式(1)所揭述者，

R^{13} 至 R^{16} 各自為氫原子、氘原子、氟原子、氯原子、氰基、硝基、碳原子數為 1 至 6 之烷基、碳原子數為 5 至 10 之環烷基、碳原子數為 2 至 6 之烯基、碳原子數為 1 至 6 之烷氧基、碳原子數為 5 至 10 之環烷氧基、一價之芳香族烴基、一價之芳香族雜環基或芳氧基。

4. 如申請專利範圍第 1 項之具有吲哚并呋唑環結構之化合物，其中，該通式(1)中， Ar^1 、 Ar^2 係一價之芳香族烴基。
5. 如申請專利範圍第 4 項之具有吲哚并呋唑環結構之化合物，其中，該通式(1)中， Ar^1 、 Ar^2 係苯基。
6. 如申請專利範圍第 1 項之具有吲哚并呋唑環結構之化合物，其中，該通式(1)中， R^9 係氫原子、氘原子或苯基。
7. 一種有機電致發光元件，其係於一對電極間形成至少包含發光層的積層結構，其特徵為：如申請專利範圍第 1 項之具有吲哚并呋唑環結構之化合物係使用於形成該積層結構中之任一層。
8. 如申請專利範圍第 7 項之有機電致發光元件，其中，該積層結構包含電洞傳輸層，且該化合物係使用於該電洞傳輸層。
9. 如申請專利範圍第 7 項之有機電致發光元件，其中，該積層結構包含電子阻擋層，且該化合物係使用於該電子阻擋層。

10. 如申請專利範圍第7項之有機電致發光元件，其中，該積層結構包含電洞注入層，且該化合物係使用於該電洞注入層。
11. 如申請專利範圍第7項之有機電致發光元件，其中，該化合物係使用於發光層。

2015年8月13日修正替換頁
101104944(無劃線版)

八、圖式：

圖 1

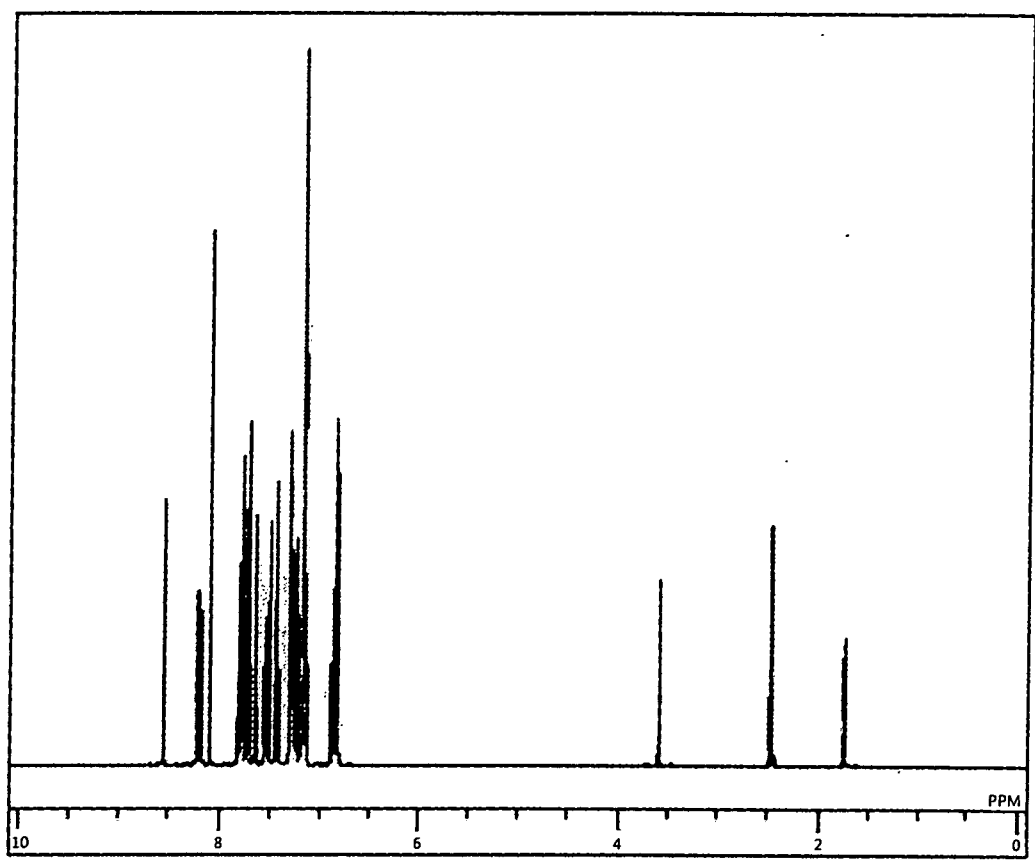


圖 2

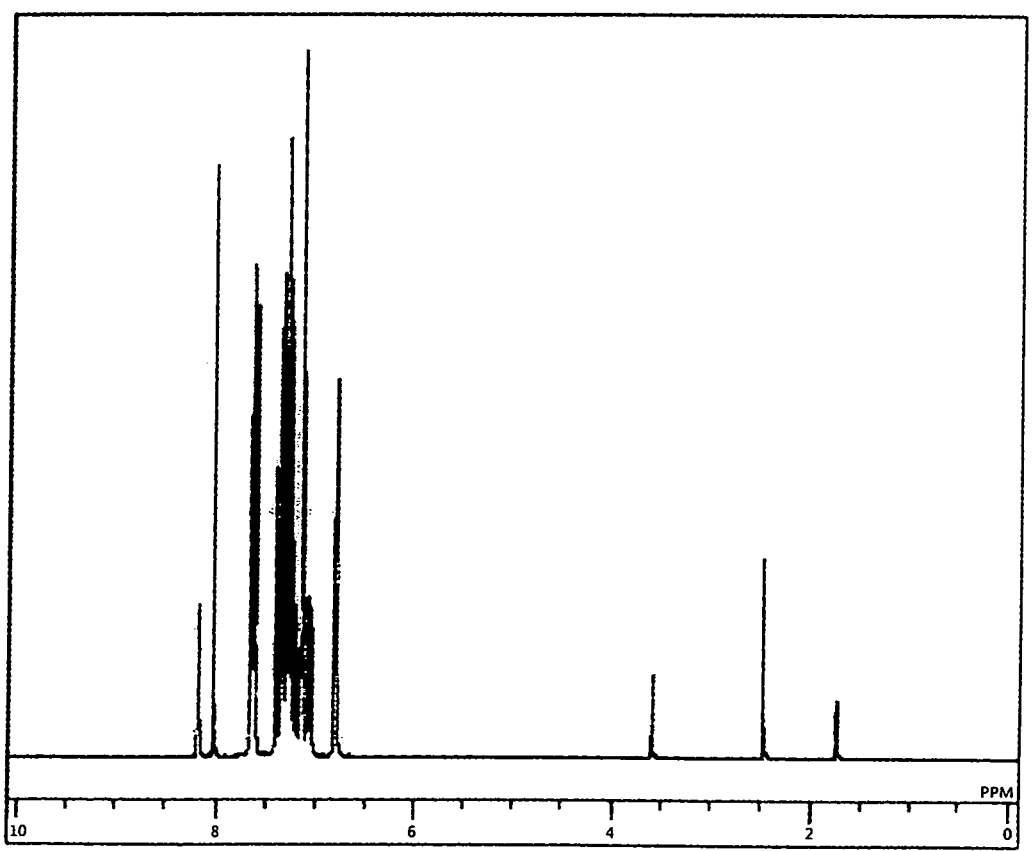


圖 3

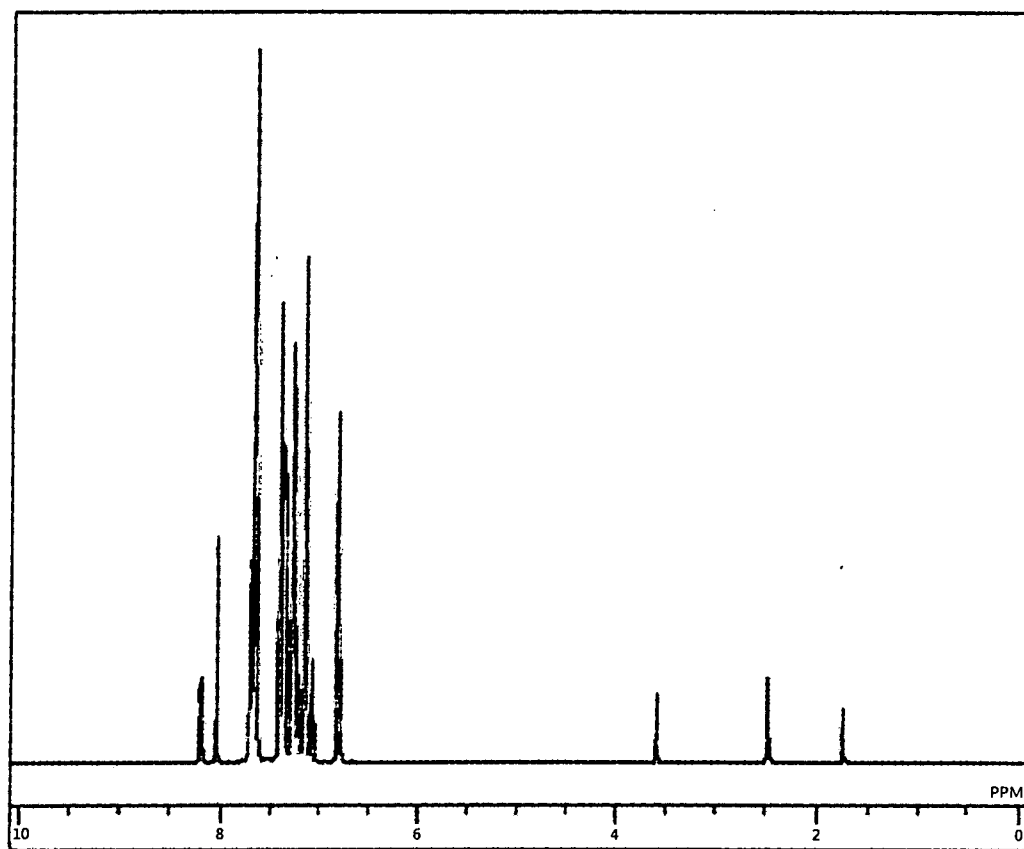


圖 4

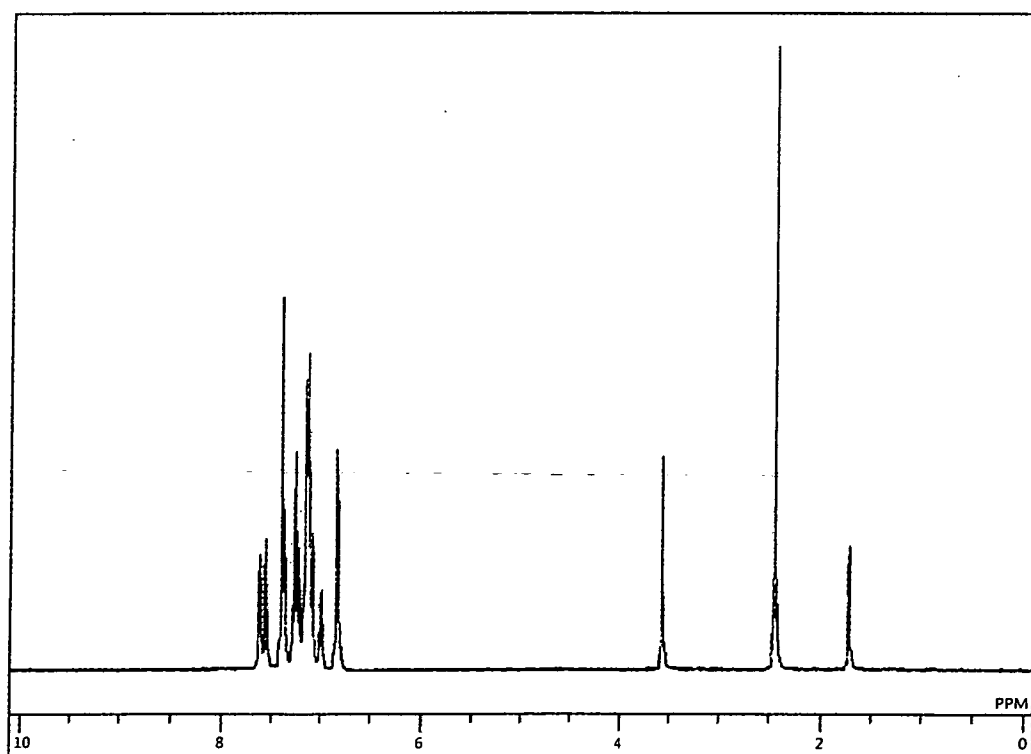


圖 5

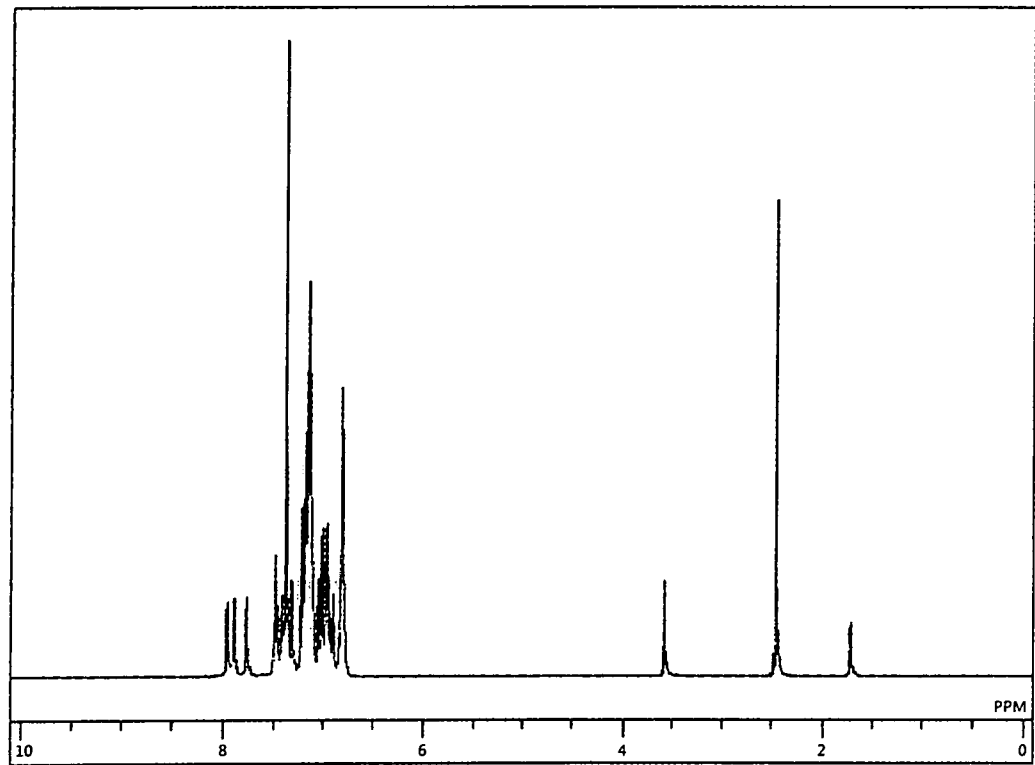
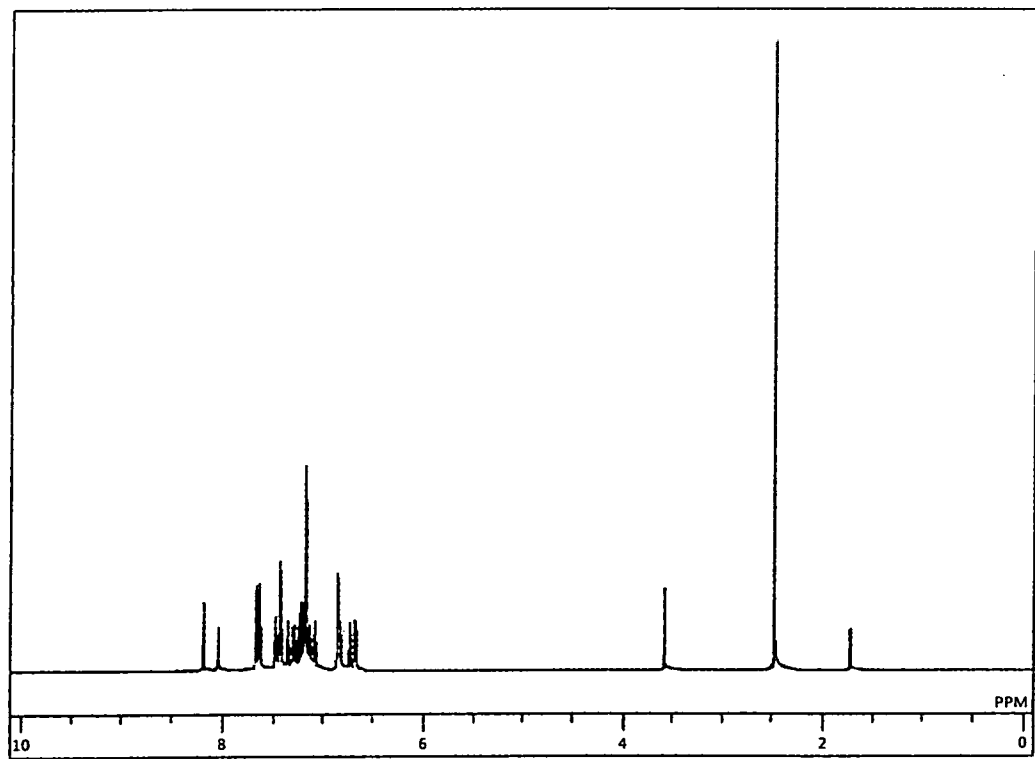


圖 6



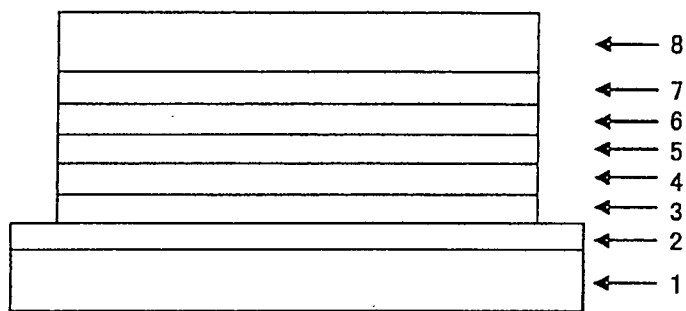


圖 7