



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201718446 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 01 日

(21) 申請案號：105126469

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 18 日

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

H05B33/14 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(30) 優先權：2015/11/23 美國

14/949,830

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

新竹市東區研發二路 17 號 2 樓

(72) 發明人：顏豐文 YEN, FENG-WEN (TW)

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：1 共 59 頁

(54) 名稱

有機化合物及使用其的有機電激發光元件

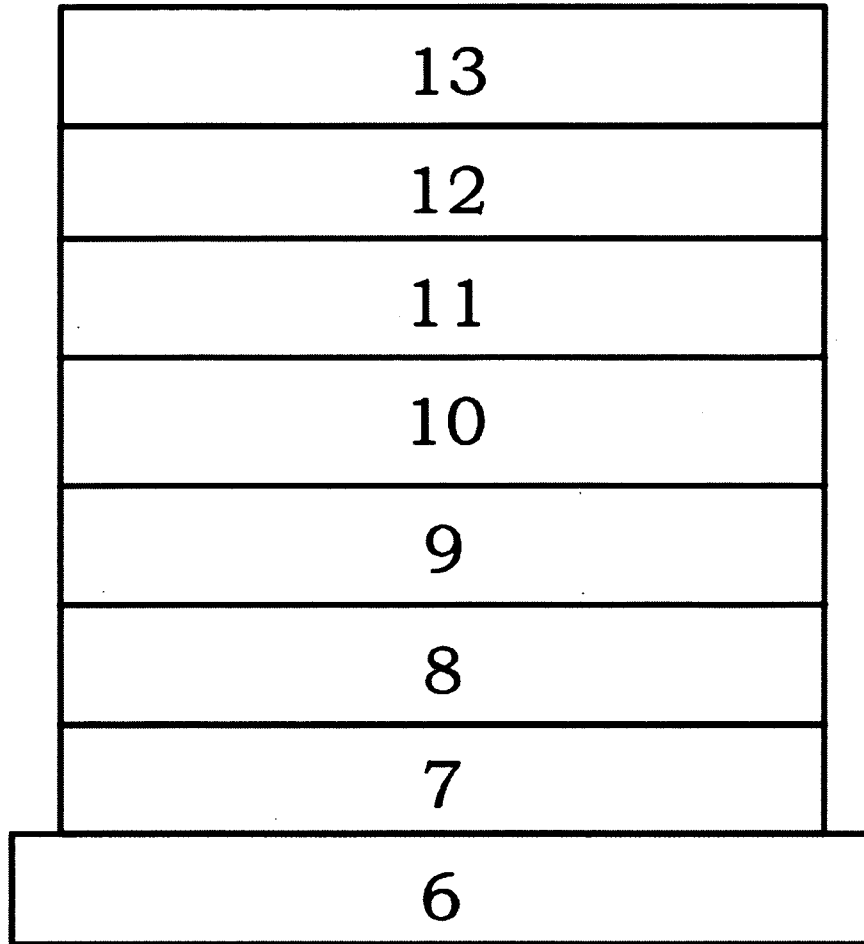
ORGANIC COMPOUND AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICE USING THE SAME

(57) 摘要

本發明揭露一種含有茛並三亞苯衍生物的新穎有機材料以及一種使用此有機材料的有機 EL 元件。更具體的是，本發明關於一種有機材料以及應用此有機材料於螢光發光主體或磷光發光主體的有機 EL 元件，前述有機 EL 元件可具有長壽命、高效率。

The present invention discloses a novel organic material containing indenotriphenylene derivatives and organic EL device using the indenotriphenylene derivatives as hole blocking layer (HBL), electron transport layer (ETL) and/or phosphorescent host can efficiently lower driving voltage, lower power consumption and increase the efficiency. The present invention further relates to the methods of preparation for the indenotriphenylene derivatives and organic EL device comprising these derivatives.

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 . . . 發光層

10 . . . 電洞阻擋層

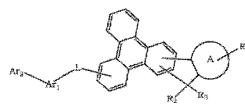
11 . . . 電子傳輸層

12 . . . 電子注入層

13 . . . 金屬電極

【圖1】

特徵化學式：





申請日: 105.8.18

201718446

【發明摘要】

IPC分類: C07C13/62(2006.01)
H05B33/14(2006.01)
C09K11/06(2006.01)
H01L51/50(2006.01)

【中文發明名稱】 有機化合物及使用其的有機電激發光元件

【英文發明名稱】 ORGANIC COMPOUND AND ORGANIC

ELECTROLUMINESCENCE DEVICE USING THE SAME

【中文】

本發明揭露一種含有茛並三亞苯衍生物的新穎有機材料以及一種使用此有機材料的有機 EL 元件。更具體的是，本發明關於一種有機材料以及應用此有機材料於螢光發光主體或磷光發光主體的有機 EL 元件，前述有機 EL 元件可具有長壽命、高效率。

【英文】

The present invention discloses an novel organic material containing indenotriphenylene derivatives and organic EL device using the indenotriphenylene derivatives as hole blocking layer (HBL), electron transport layer (ETL) and/or phosphorescent host can efficiently lower driving voltage, lower power consumption and increase the efficiency. The present invention further relates to the methods of preparation for the indenotriphenylene derivatives and organic EL device comprising these derivatives.

【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 發光層

第 1 頁，共 2 頁(發明摘要)

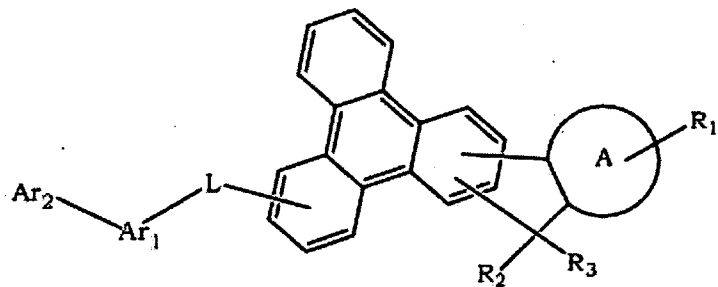
10 電洞阻擋層

11 電子傳輸層

12 電子注入層

13 金屬電極

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 有機化合物及使用其的有機電激發光元件

【英文發明名稱】 ORGANIC COMPOUND AND ORGANIC

ELECTROLUMINESCENCE DEVICE USING THE SAME

【技術領域】

【0001】本發明一般關於一種有機化合物以及關於此化合物的有機電激發光(以下稱為「有機EL」)元件。具體而言，本發明關於一種具有式(I)結構的有機化合物以及一種應用前述有機化合物於螢光發光主體或磷光發光主體有機電激發光元件及其相關裝置、平板等。

【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製成的膜，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 Université)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】第一個二極體元件在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。該元件

第1頁，共41頁(發明說明書)

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 研究和元件生產。

【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，其包含有電洞傳輸層 (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元件時，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，螢光電激發光元件僅具有 25% 的內部量子效率 (internal quantum efficiency)。相較於螢光電激發光元件，磷光有機 EL 元件利用自旋—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，且電激發光元件的內部量子效率自 25% 升至 100%。

【0006】近年來，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 元件，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的半衰期及擴散長度，磷光有機 EL 一般需要在發光層與電子傳輸層之間設置額外的電洞阻擋層 (hole blocking layer, HBL) 或需要在發光層與電洞傳輸層之間的電子阻擋層 (electron blocking layer, EBL)。使用電洞阻擋層或電子阻擋層的目的是限制所注入之電洞及電子之間的重組，以及使位於發光層內產生的激子呈現鬆弛 (relaxation)，因而得以改進元件的效率。為了滿足這些作用，電洞阻擋材料或電子阻擋材料必須具有適合用來阻斷電洞或電子自發光層傳輸至電子傳輸層或至電洞傳輸層的 HOMO 與 LUMO 能階。

【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的有機 EL 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現有技術的這些問題並提供熱穩定性、高亮度以及長半衰期時間等方面都相當優異的有機 EL 元件。本發明運用二芳基取代的亞芳基連結至茚並三亞苯核心骨架的 5、6、7 及 8 號位置，並且提供一種具有較現有技術之材料更為優異的耐熱性、高發光效率、高亮度以及長半衰期時間的有機發光元件。

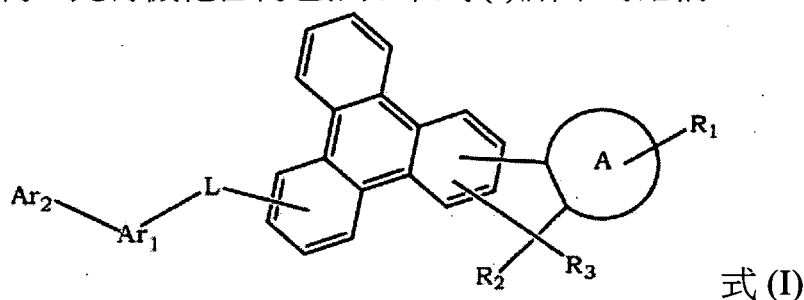
【發明內容】

【0009】本發明提供一種可用於有機 EL 元件的螢光發光主體或磷光發光主體的化合物。前述有機化合物能夠克服現有技術如美國專利公開案第 20140131664 號、美國專利公開案第 20140175384 號以及美國專利公開案第 20140209866 號所揭露之材料的缺失，諸如低效率、短半衰期時間以及高功率消耗等。

【0010】本發明之一目的是提供一種化合物，其可以用於有機 EL 元件中的螢光發光主體或磷光發光主體，或其它具有類似功能的材料。

【0011】本發明之又一目的是提供一種有機電激發光元件，其包括如下所述的化合物。本發明之有機電激發光元件可廣泛地應用或設置於各種具備有機發光功能的有機發光裝置 (organic light emitting device)、發光平板 (lighting panel) 以及/或背光平板 (backlight panel) 中。

【0012】本發明在工業實踐上具有經濟優勢。據此，揭露一種用於有機 EL 元件的化合物，此有機化合物包括如下式 (I) 所示的結構：



其中 A 表示苯基或具有二至四個環之經取代或未經取代的稠環碳氫單元 (fused ring hydrocarbon unit)，L 表示單鍵或具有 6 至 30 個環碳原子之經取代或未經取代的二價亞芳基 (divalent arylene group)；Ar₁ 及 Ar₂ 獨立地表示選自於由經取代或未經取代的苯基 (phenyl group)、經取代或未經取代的萘基 (naphthyl group)、經取代或未經取代的蒽基 (anthracenyl group)、經取代或未經取代的菲基 (phenanthrenyl group)、經取代或未經取代的芘基 (pyrenyl group) 以及經取代或未經取代的屈基 (chrysenyl group)；R₁ 至 R₃ 獨立地表示選自於由氫原子、具有 1 至 20 個碳原子之經取代或未經取代的烷基 (alkyl group)、具有 6 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的芳基 (aryl group) 以及具有 6 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的芳烷基 (aralkyl group) 以及具有 3 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的雜芳基 (heteroaryl group) 所組成的群組。

【0013】本發明另揭露一種有機電激發光元件，其包括一對電極、至少一發光層以及一個或多個有機薄膜層，其中電極由陰極和陽極所組成，發光層及有機薄膜層均設置於電極的陰極和陽極之間，且在發光層的至少一層包括如前所述之化合物。

【0014】在發光層中所包含的前述有機化合物亦可用作發光主體材料 (host material)；或者，亦可用作螢光發射體 (fluorescent emitter)。此外，發光層所發出的光可為藍光或綠光。

【0015】本發明再揭露一種有機發光裝置 (organic light emitting device)，其包括如前所述之有機電激發光元件。

【0016】本發明又揭露一種發光平板 (lighting panel)，其包括如前所述之有機電激發光元件。

【0017】本發明又再揭露一種背光平板 (backlight panel)，其包括如前所述之有機電激發光元件。

【圖式簡單說明】

【0018】圖 1 顯示本發明之有機 EL 元件之一實施例的示意圖。

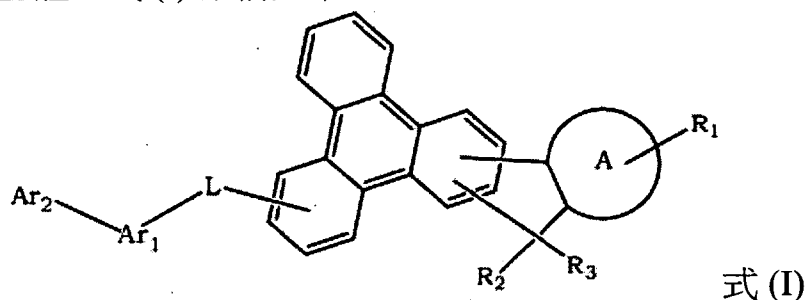
【實施方式】

【0019】本發明欲探究的是一種化合物以及一種使用此化合物的有機 EL 元件。在下文中將提供生產、結構以及要素的詳細描述以充分理解本發明。明顯地是，本發明的應用不限於本領域的普通技術人員所熟悉的特定細節。另一方面，已知的常見要素和程序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，應認識到本發明可以在除了明確描述的實施例之外的多

第 5 頁，共 41 頁(發明說明書)

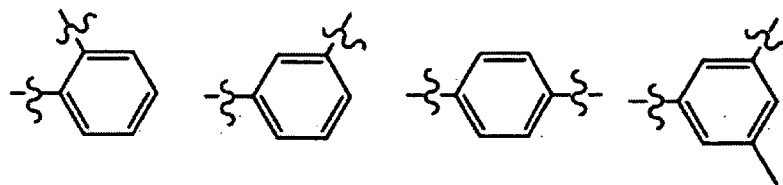
種其它實施例中廣泛實踐，即，本發明還可以廣泛應用於其它實施例，並且除了如所附申請專利範圍中所指定外，本發明的範圍不受明確限制。

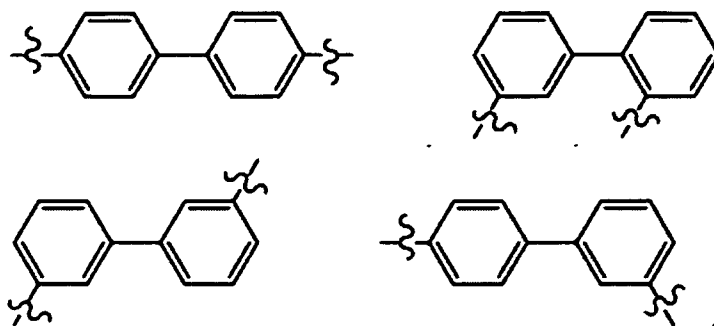
【0020】本發明揭露一種化合物，其具有如式 (I) 所示的結構，在一較佳實施例中，此有機化合物可以用於有機 EL 元件之發光層中的螢光發光主體或磷光發光主體。式 (I) 結構如下：



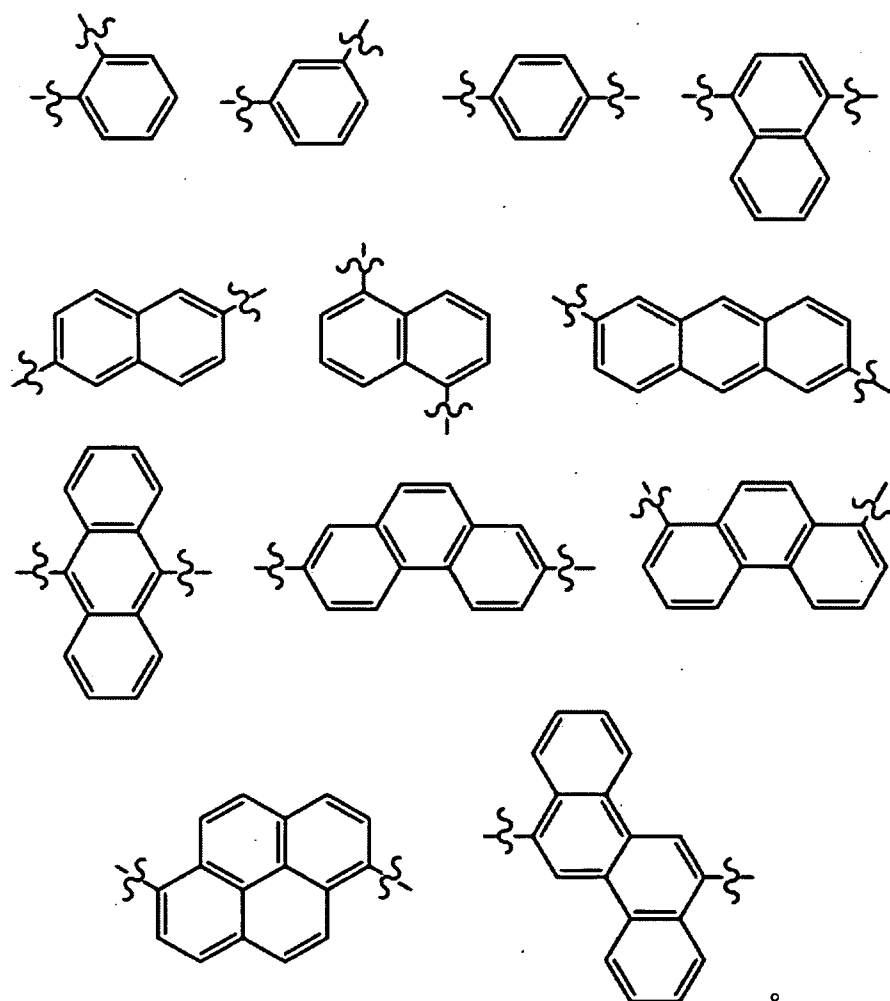
其中 A 表示苯基或具有二至四個環之經取代或未經取代的稠環碳氫單元，L 表示單鍵或具有 6 至 30 個環碳原子之經取代或未經取代的二價亞芳基；Ar₁ 及 Ar₂ 獨立地表示選自於由經取代或未經取代的苯基、經取代或未經取代的萘基、經取代或未經取代的蒽基、經取代或未經取代的菲基、經取代或未經取代的芘基以及經取代或未經取代的屈基所組成的群組；R₁ 至 R₃ 獨立地表示選自於由氫原子、具有 1 至 20 個碳原子之經取代或未經取代的烷基、具有 6 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的芳基、具有 6 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的芳烷基以及具有 3 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的雜芳基所組成的群組。

【0021】在一些較佳實施例中，根據前述式 (I) 所示的化合物，L 可進一步表示為由選自於下列基團所組成之群組中的其中一種：

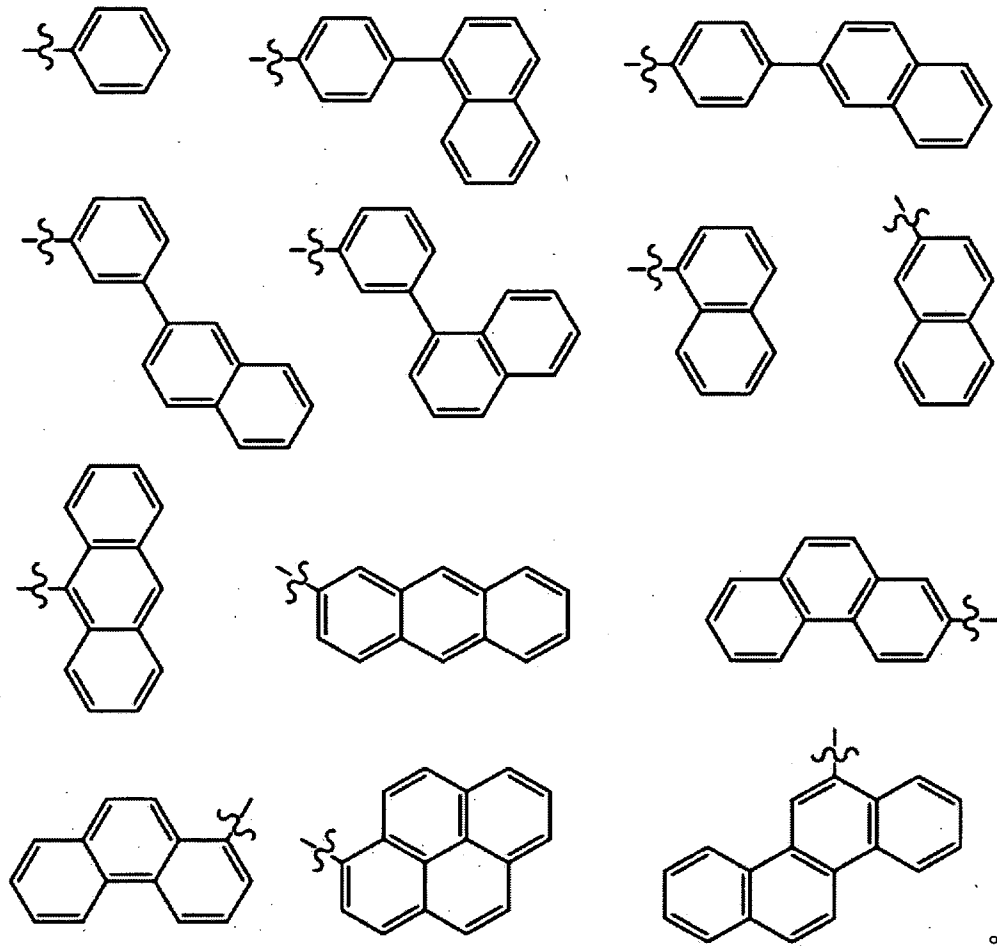




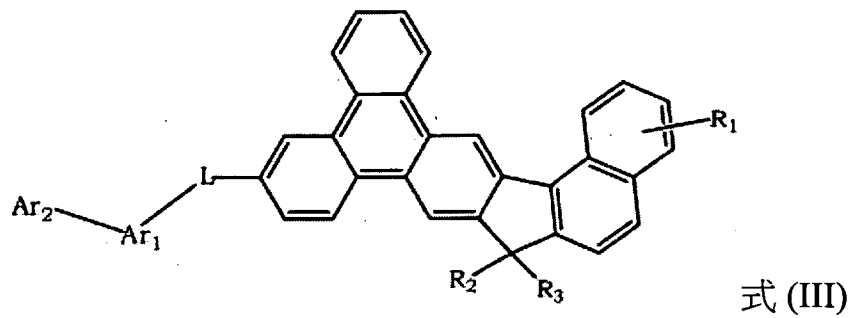
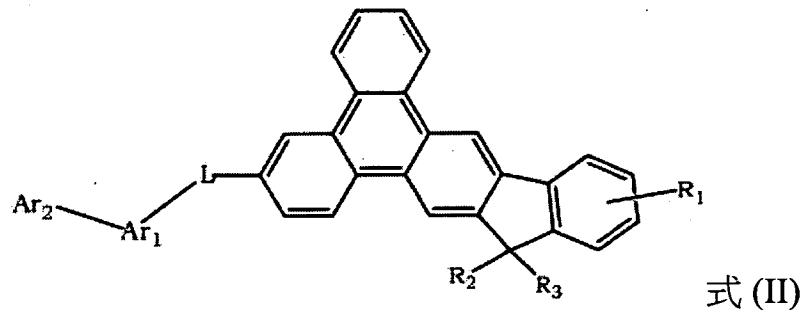
【0022】 在一些較佳實施例中，根據前述式 (I) 所示的化合物， Ar_1 可進一步表示為由選自於下列基團所組成之群組中的其中一種：



【0023】 在一些較佳實施例中，根據前述式 (I) 所示的化合物， Ar_2 可進一步表示為由選自於下列基團所組成之群組中的其中一種：

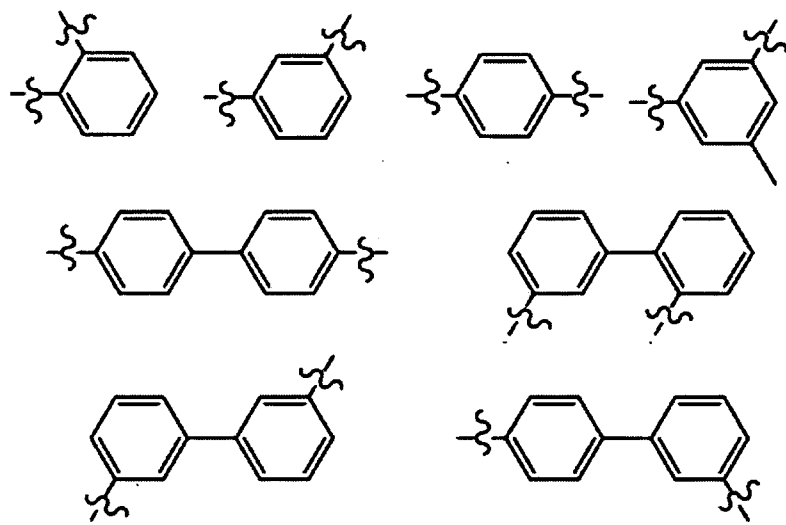


【0024】 在一些較佳實施例中，根據前述式 (I) 所示的化合物，其可進一步具有如下列式 (II) 或式 (III) 所示的結構：

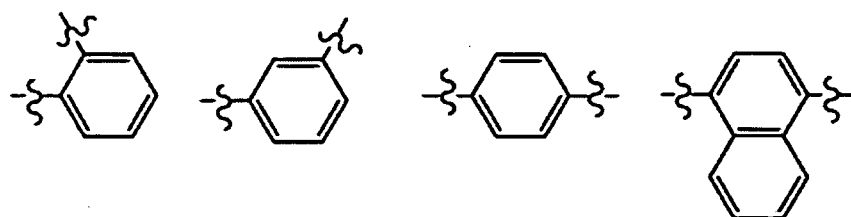


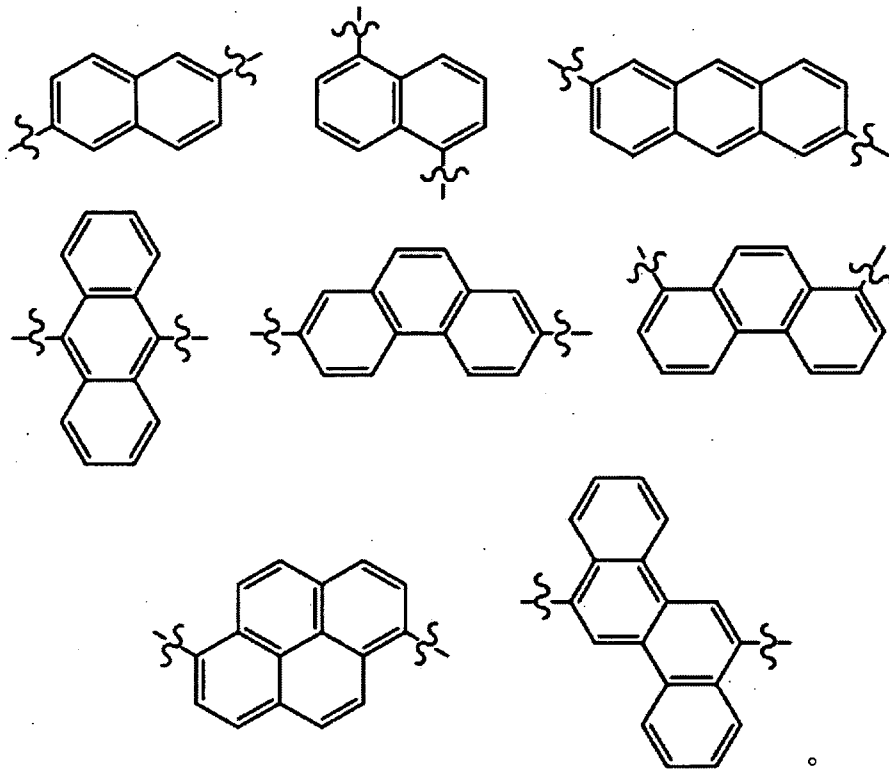
其中 L 表示單鍵或具有 6 至 30 個環碳原子之經取代或未經取代的二價亞芳基， Ar_1 及 Ar_2 獨立地表示選自於由經取代或未經取代的苯基、經取代或未經取代的萘基、經取代或未經取代的蒽基、經取代或未經取代的菲基、經取代或未經取代的芘基以及經取代或未經取代的屈基； R_1 至 R_3 獨立地表示選自於由氫原子、鹵素、具有 1 至 20 個碳原子之經取代或未經取代的烷基、具有 6 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的芳基、具有 6 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的芳烷基以及具有 3 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的雜芳基所組成的群組。

【0025】 在一些較佳實施例中，根據前述式 (II) 或式 (III) 所示的化合物，L 進一步表示為選自於由下列基團所組成之群組中之其中一種：



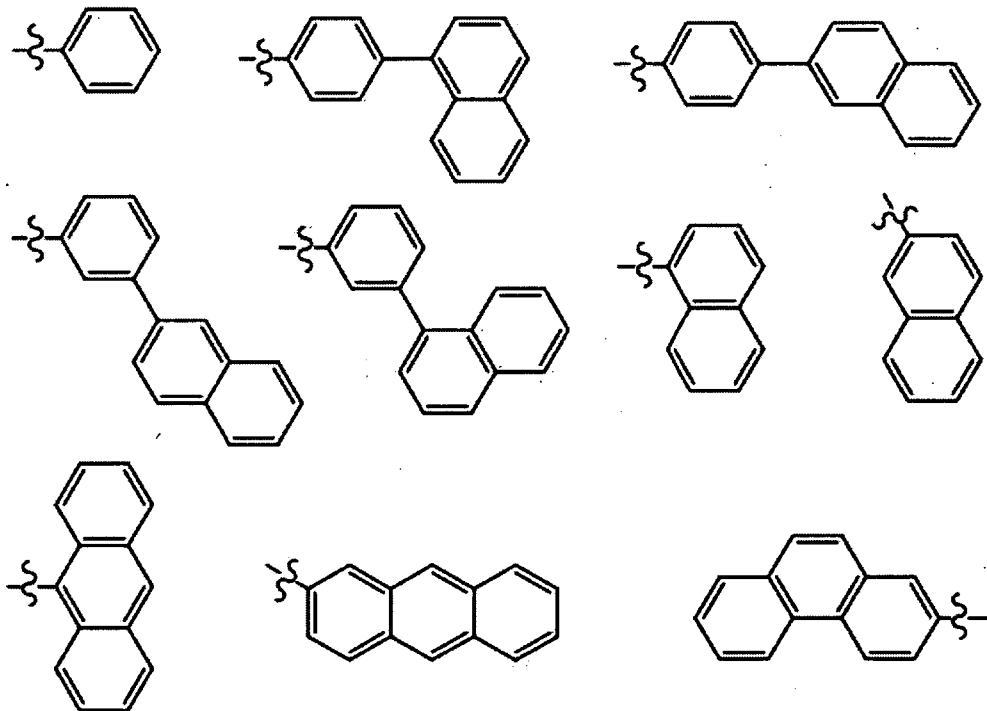
【0026】 在一些較佳實施例中，根據前述式 (II) 或式 (III) 所示的化合物， Ar_1 進一步表示為選自於由下列基團所組成之群組中之其中一種：

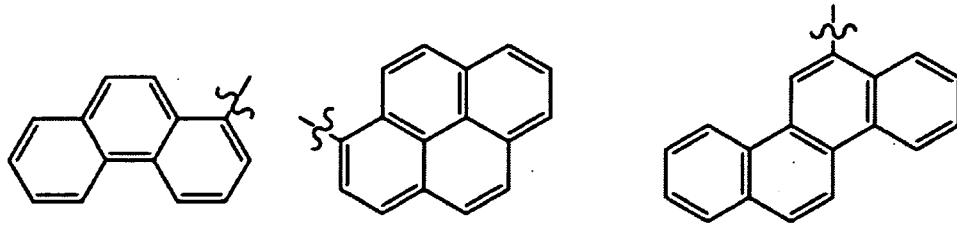




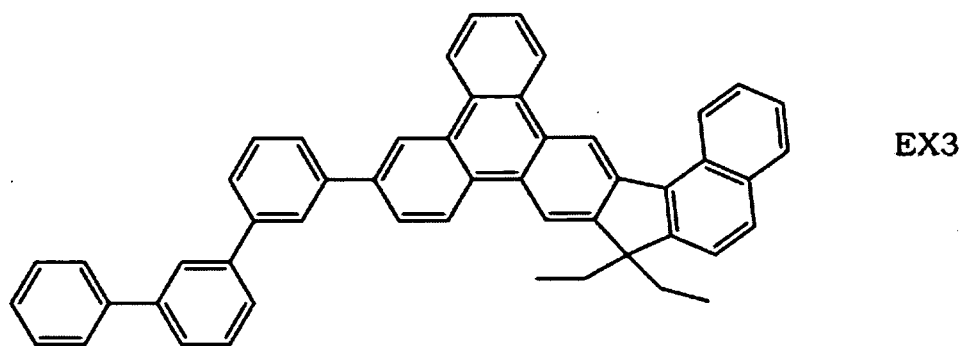
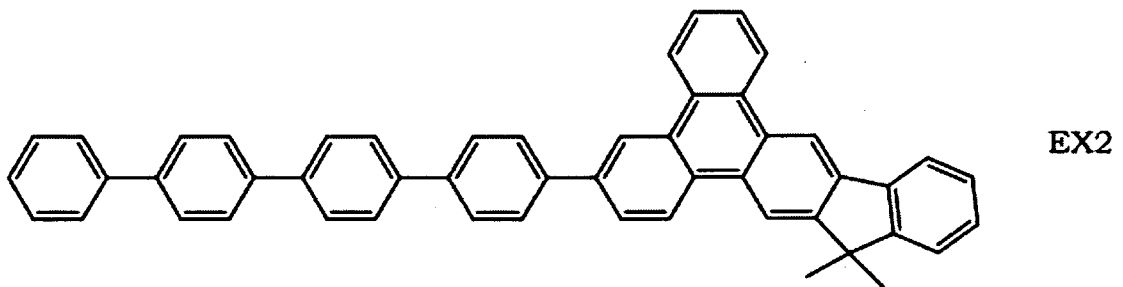
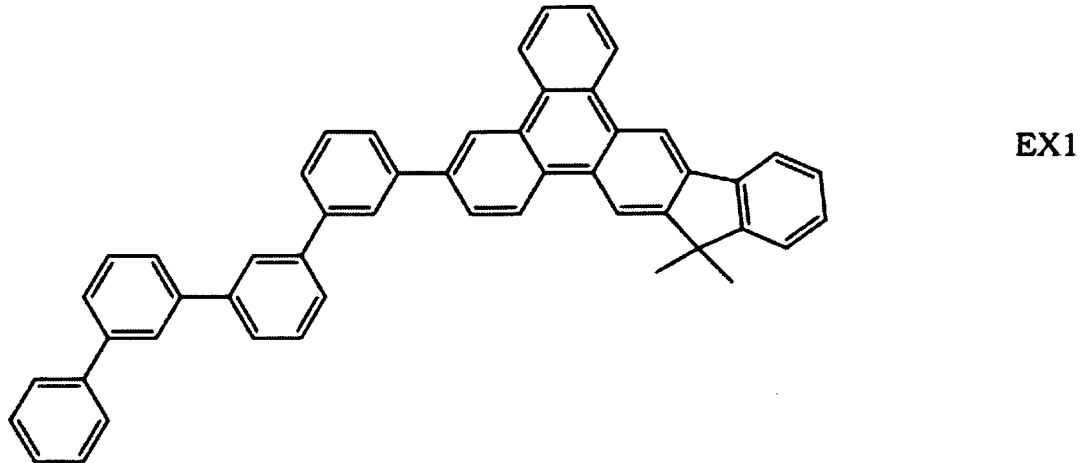
【0027】 在一些較佳實施例中，根據前述式 (II) 或式 (III) 所示的化合物，

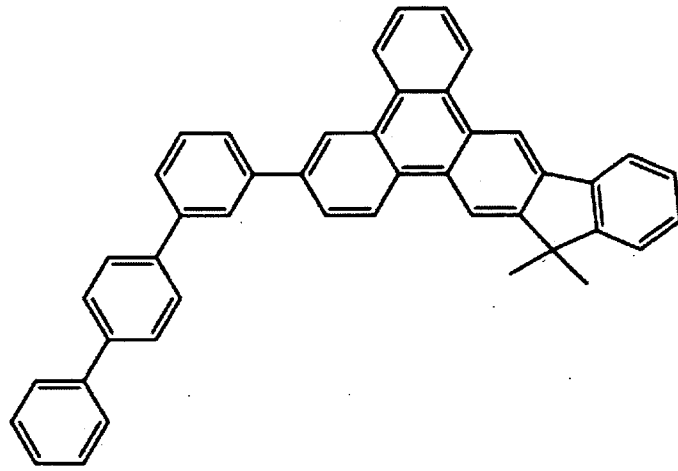
Ar_2 進一步表示為選自於由下列基團所組成之群組中之其中一種：



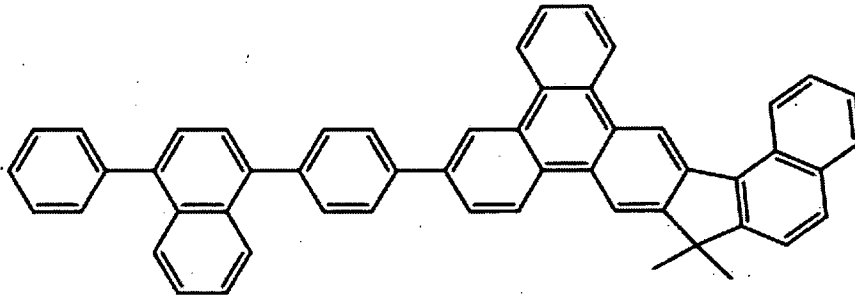


【0028】 在一些較佳實施例中，根據前述式 (I) 至式 (III) 所示的化合物，其進一步具有下列通式所示結構所組成的群組之其中一種：

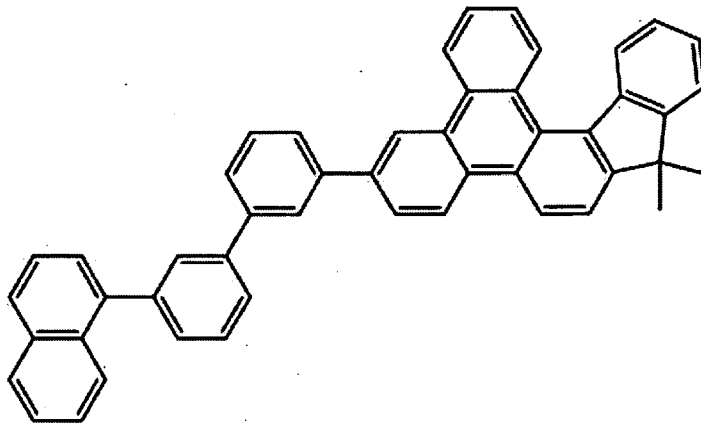




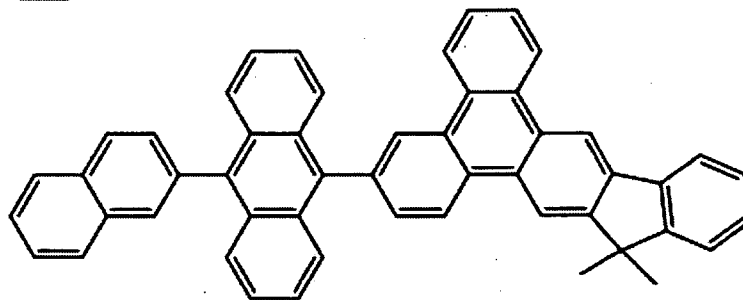
EX4



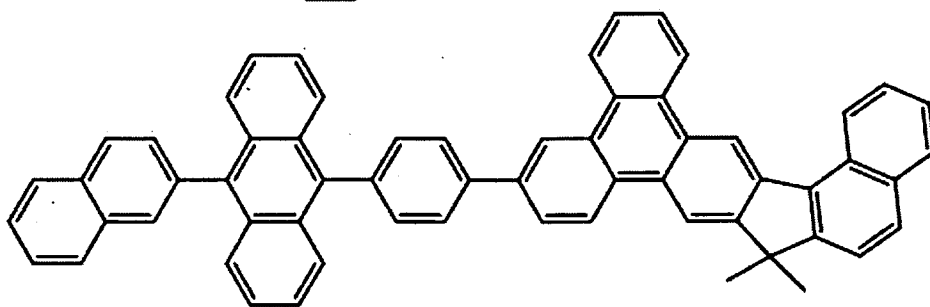
EX5



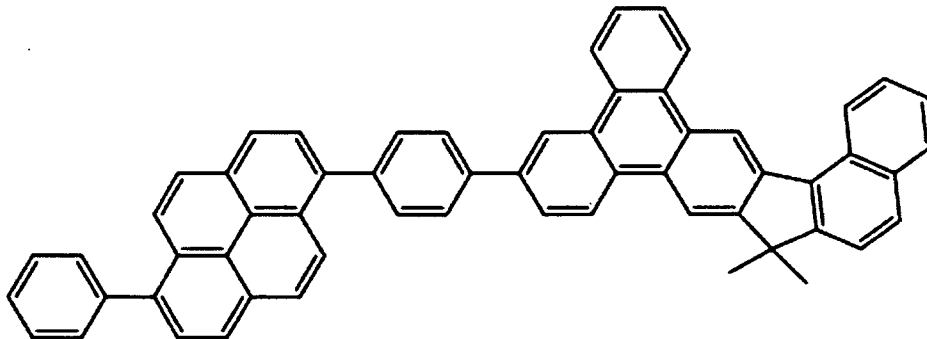
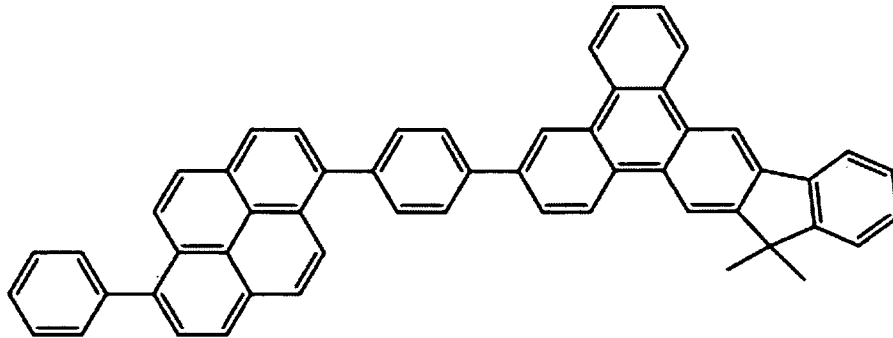
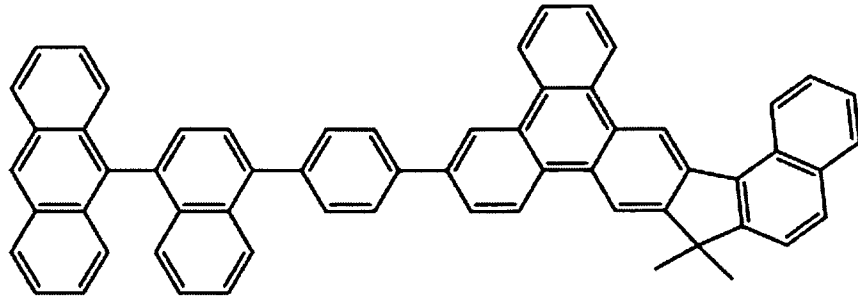
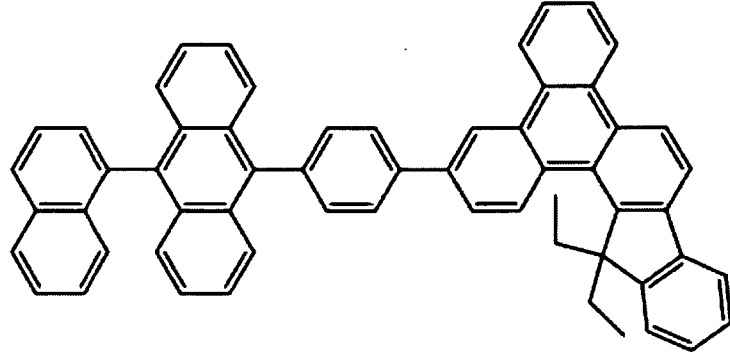
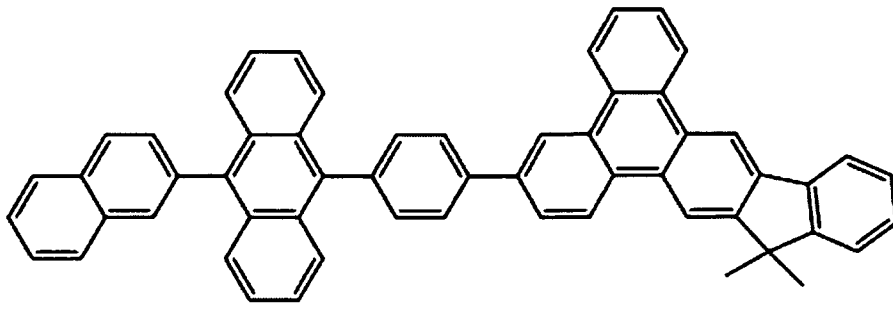
EX6

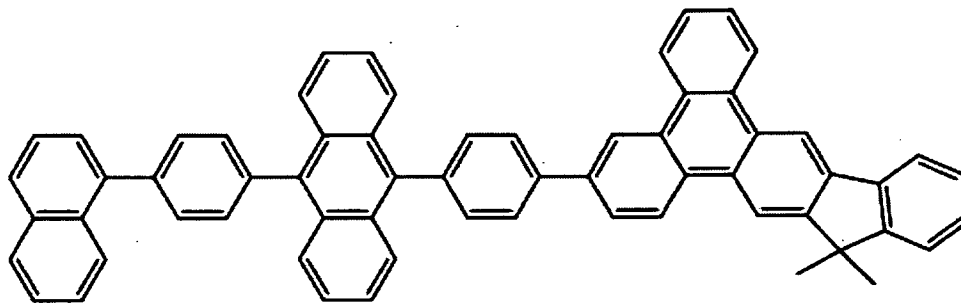


EX7

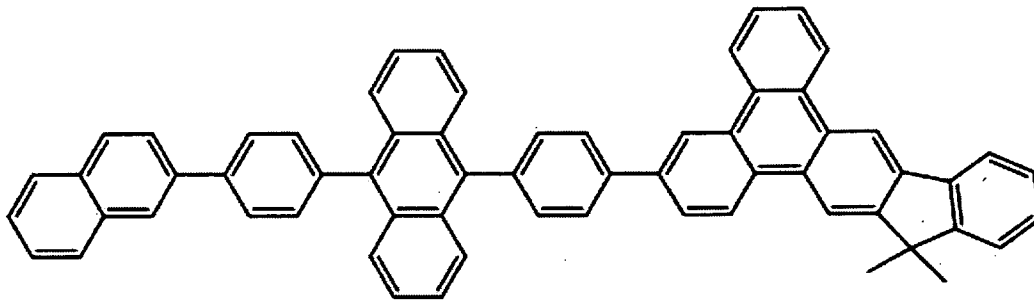


EX8

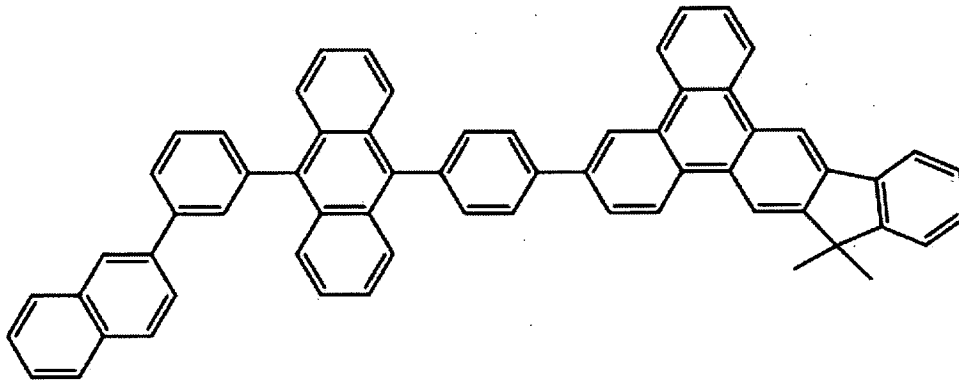




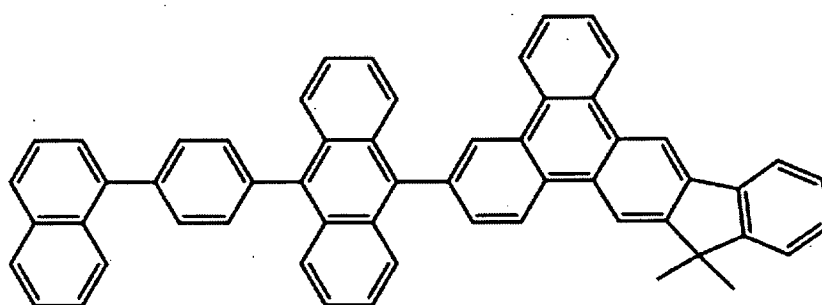
EX14



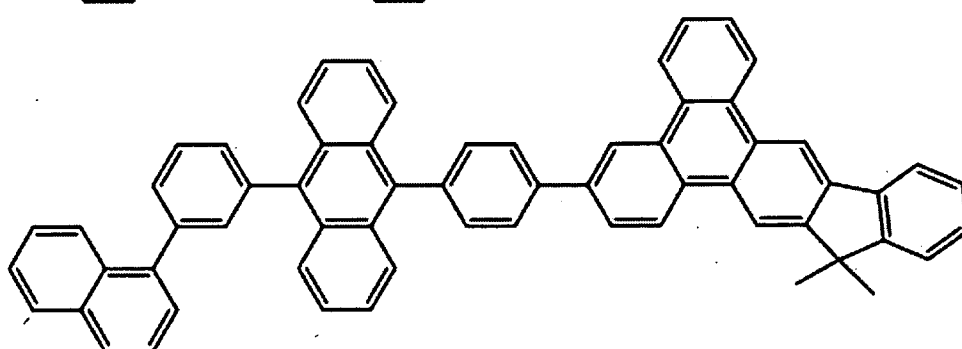
EX15



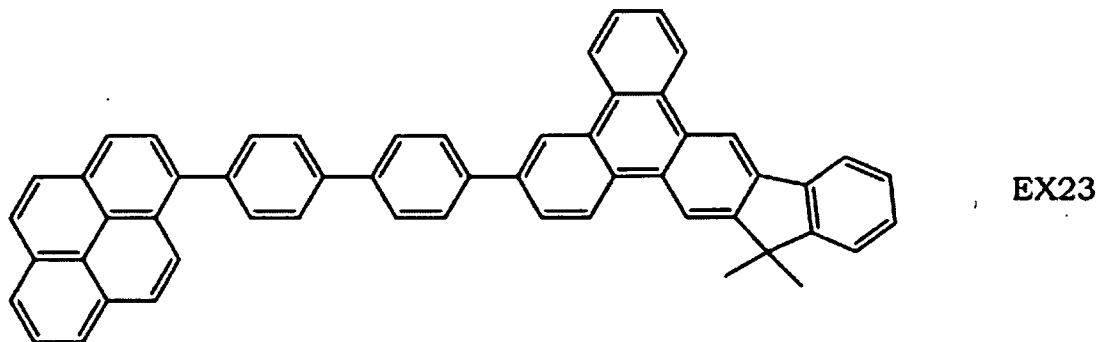
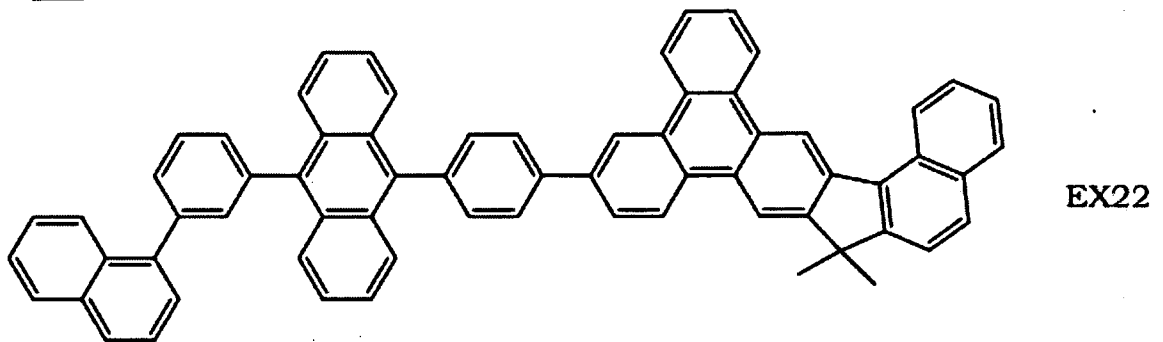
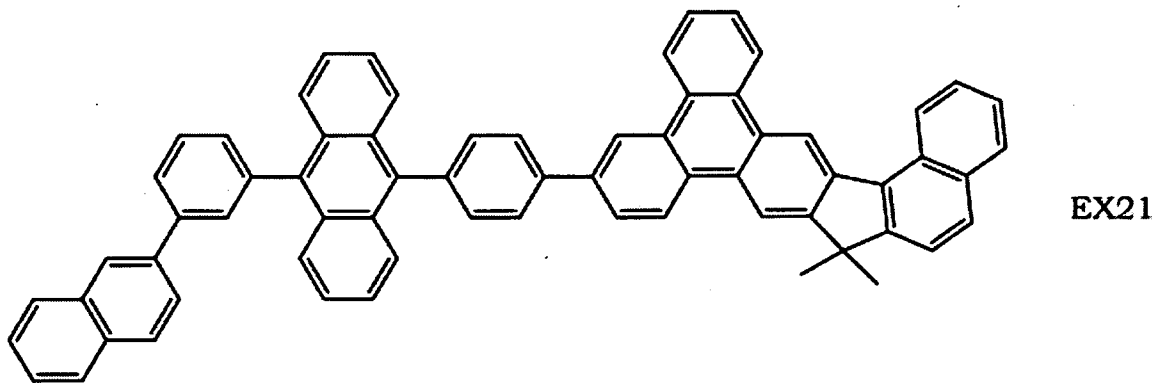
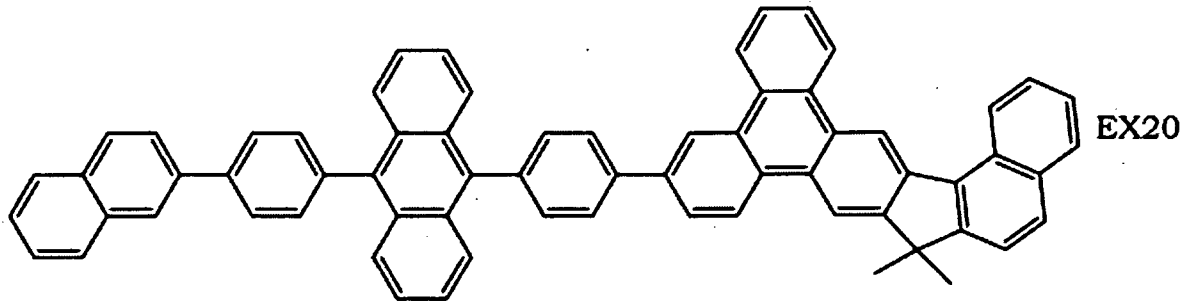
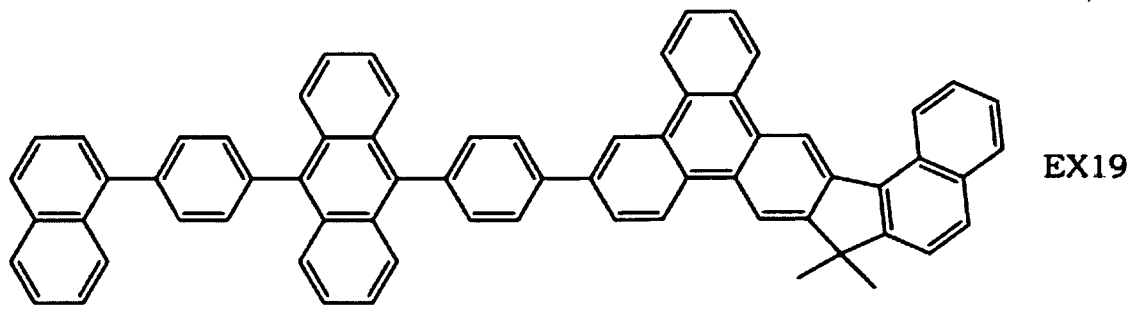
EX16

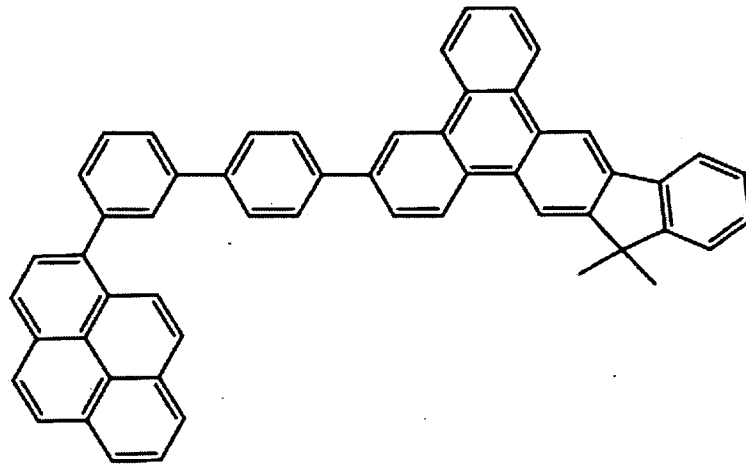


EX17

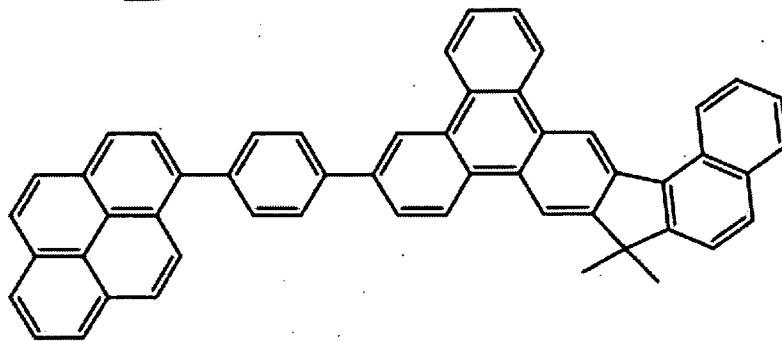


EX18

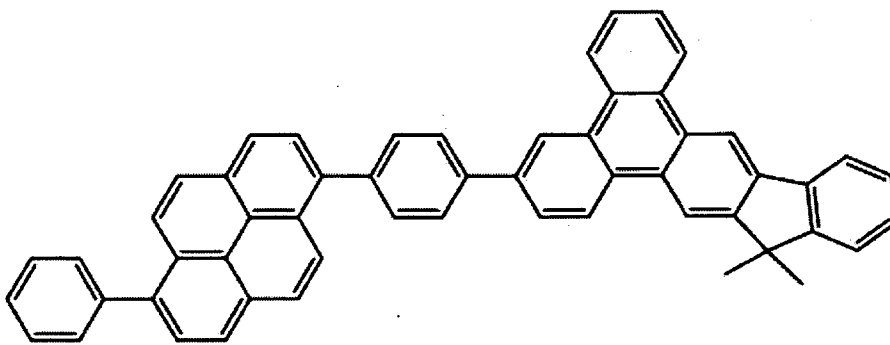




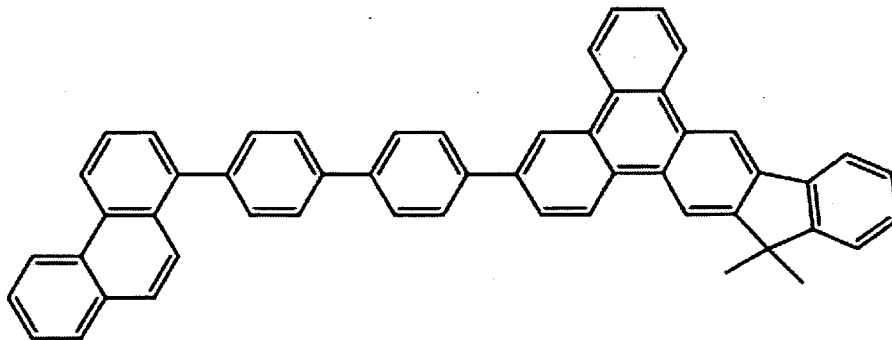
EX24



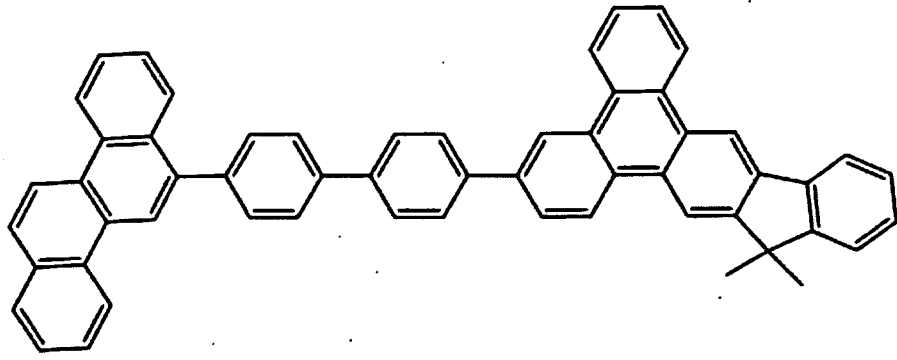
EX25



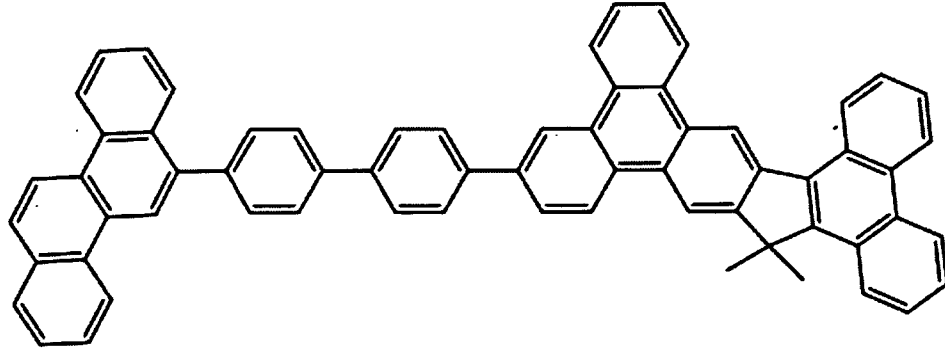
EX26



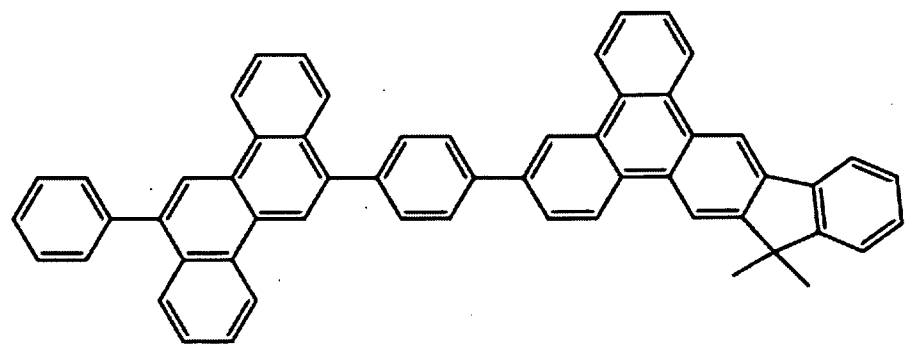
EX27



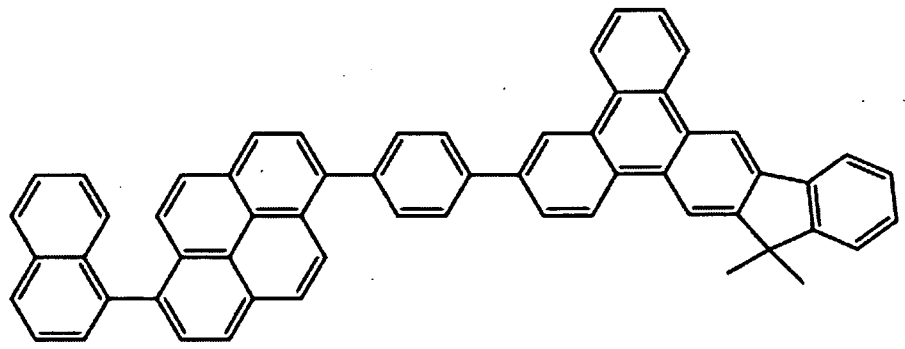
EX28



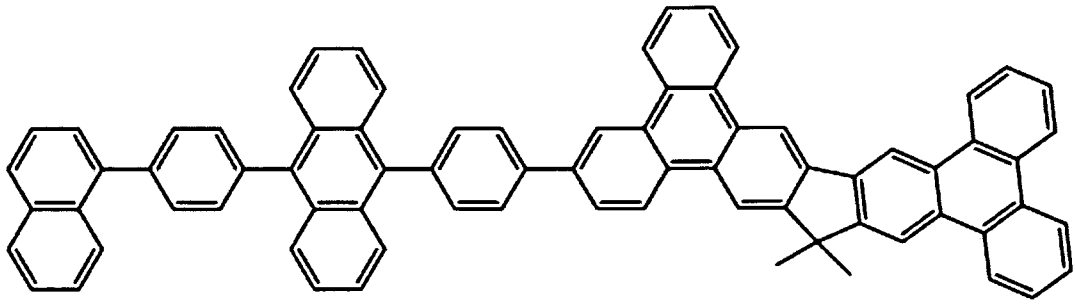
EX29



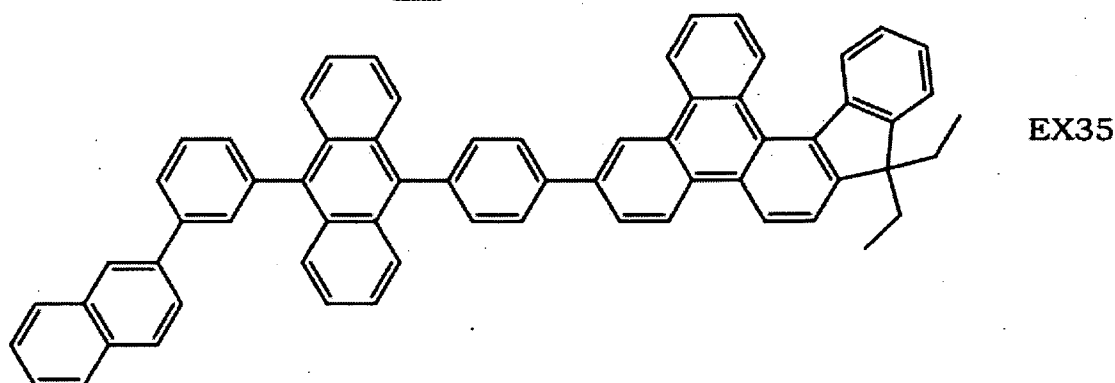
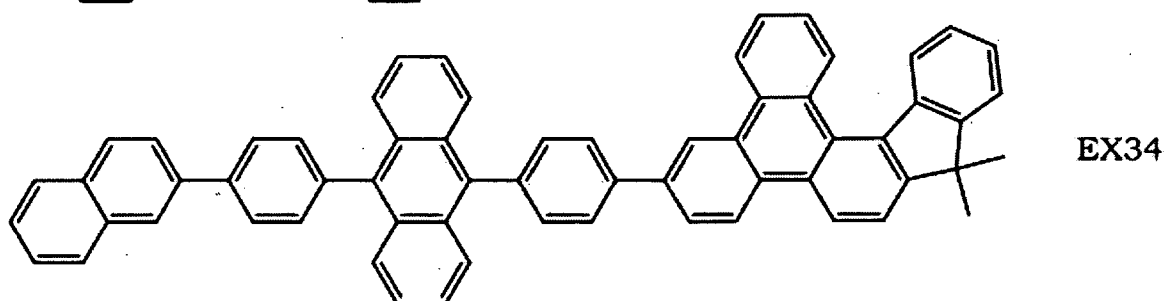
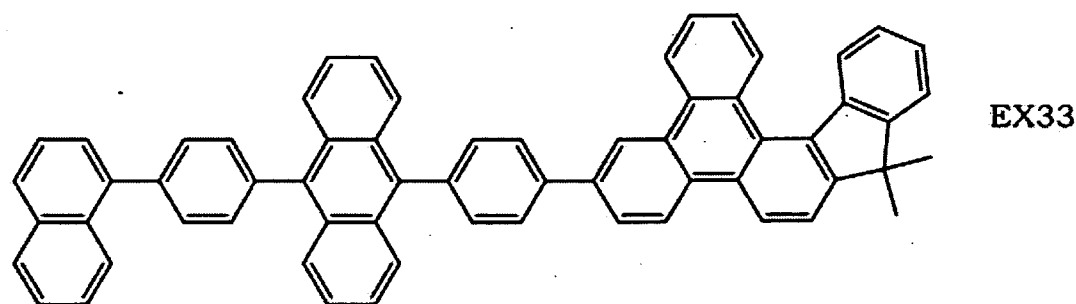
EX30



EX31



EX32



【0029】另一方面，本發明述及一種有機電激發光元件，其可包括一對由陰極和陽極所組成的電極、至少一發光層以及一個或多個有機薄膜層，發光層及有機薄膜層均設置於該對電極的陰極和陽極之間，且發光層的至少一層包含有本發明之有機化合物。

【0030】請參閱圖 1 所示，在一較佳實施例中，此種有機電激發光元件的可包括透明電極 6、電洞注入層 7、電洞傳輸層 8、發光層 9、電洞阻擋層 10、電子傳輸層 11、電子注入層 12 以及金屬電極 13。在元件中，電洞注入層 7 設置於透明電極 6 與金屬電極 13 之間，電洞傳輸層 8 設置於電洞注入層 7 與金屬電極 13 之間，發光層 9 設置於電洞傳輸層 8 與金屬電極 13 之間，電洞阻擋層 10 設置於發光層 9 與金屬電極 13 之間，電子傳輸層 11 設置於電洞阻擋層 10 與金屬電極 13 之間，且電子注入層 12 設置於電子傳輸層 11

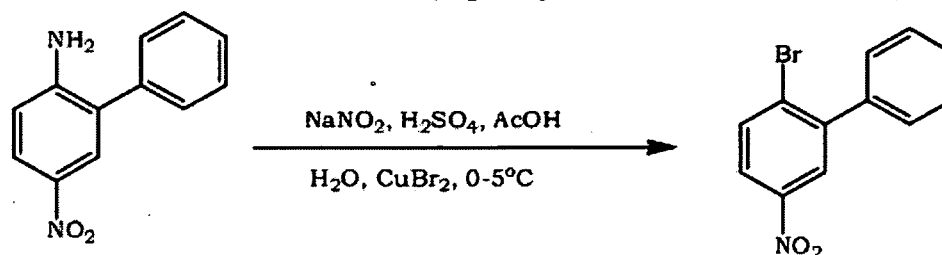
第 18 頁，共 41 頁(發明說明書)

與金屬電極 13 之間。此外，前述發光層可發出磷光、螢光，或其它可經有機材料電性激發產生的光線；在一較佳實施例中，自發光層所發出的光可以是螢光；在一較佳實施例中，自發光層所發出的螢光可以是藍色或綠色螢光。

【0031】本發明所述的有機材料，其詳細製備可以通過例示性實施例闡明，但不限於例示性實施例。實例 1 至 5 顯示本發明中的化合物的一些實例的製備。實例 6 及 7 顯示有機 EL 元件的製造和有機 EL 元件測試報告的 I-V-B、半衰期時間。

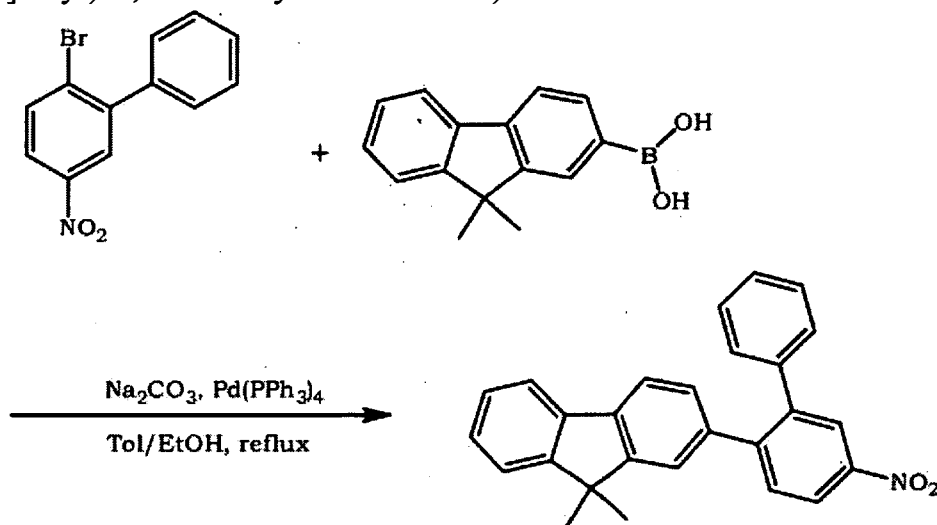
【0032】實例 1：化合物 EX7 的合成

【0033】合成 2-苯基-4-硝基溴苯 (2-phenyl-4-nitrobromobenzene)



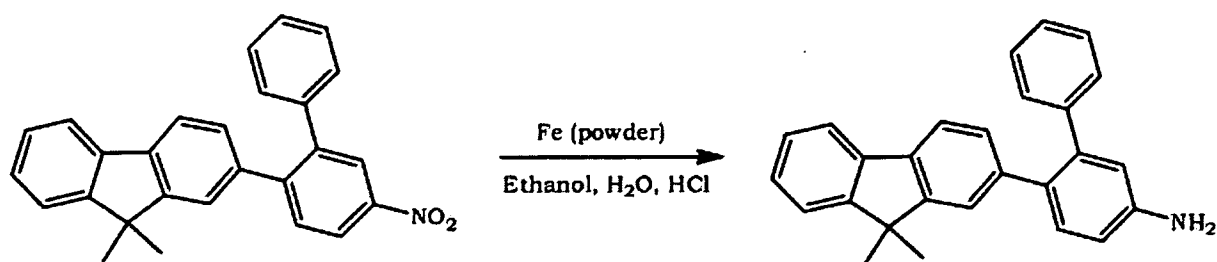
【0034】將 2.6g (12.14mmol) 2-苯基-4-硝基苯胺 (2-phenyl-4-nitroaniline) 在 0~5°C 下添加至 0.92g (13.35mmol) 亞硝酸鈉 (sodium nitrite)、8ml 硫酸 (sulfuric acid, H₂SO₄) 及 9ml 醋酸 (acetic acid) 的混合溶液並且同樣在 0~5°C 下攪拌 2 小時，再將水添加於混合溶液中並且在室溫下攪拌 1 小時。取 4.3g (19.42mmol) 溴化銅(II) (copper(II) bromide) 溶解於 9.3ml 2M 鹽酸溶液，添加於混合溶液中，在室溫下攪拌 20 分鐘，形成混合物，接著將混合物於 60°C 下加熱 1 小時進行反應。將反應後的混合物利用乙醚 (ether) 及水萃取出有機層，以鹽水 (brine) 清洗有機層，再用硫酸鎂對有機層進行乾燥以蒸散溶劑，形成粗產物 (crude)。通過以矽膠填充之管柱層析來純化粗產物，得到 1.5g (5.39mmol) 白色固體產物，產率為 45.5%。

【0035】合成 2-(5-硝基-[1,1'-聯苯]-2-基)-9,9-二甲基-9H-芴 (2-(5-nitro-[1,1'-bipheny]-2-yl)-9,9-dimethyl-9H-fluorene)



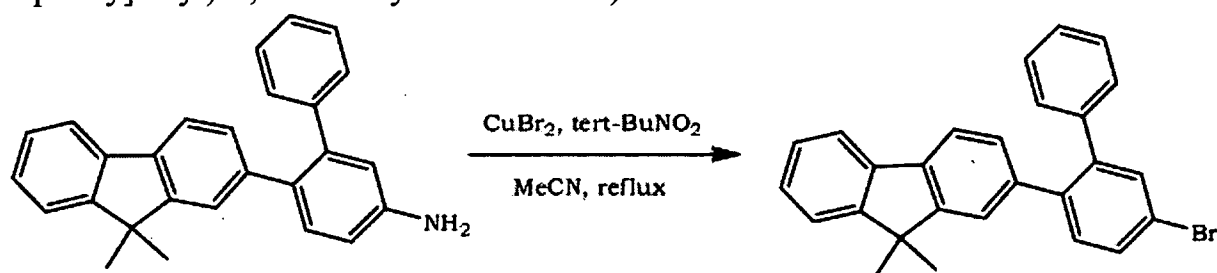
【0036】將 40g (14.38mmol) 2-苯基-4-硝基溴苯、27.7g (15.82mmol) 9,9-二甲基-9H-芴-2-基-2-硼酸 (9,9-dimethyl-9H-fluorene-2-yl-2-boronic acid)、1.8g (0.16mmol) 四(三苯膦基)鈦 (tetrakis(triphenylphosphine)palladium, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)、119ml 2M 碳酸鈉、150ml 乙醇以及 450ml 甲苯的混合物經過脫氣處理並且放置在氮氣下，隨後在 90°C 下加熱過夜進行反應。將反應完成後的混合物冷卻至室溫，再利用二氯甲烷和水萃取出有機層，將有機層用無水硫酸鎂進行乾燥，在減壓環境下去除溶劑，形成殘餘物。通過以矽膠填充之管柱層析(己烷-二氯甲烷)純化殘餘物，得到 43.1g (110.1mmol) 產物，產率為 69.6%。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz): 化學位移 (ppm) 7.93(s, 1H), 7.71(d, 1H), 7.50(d, 1H), 7.38~7.21(m, 6H), 7.16~6.92(m, 4H), 6.83~6.65(m, 2H), 1.15(s, 6H).

【0037】合成 2-(5-胺基-[1,1'-聯苯]-2-基)-9,9-二甲基-9H-芴 (2-(5-amino-[1,1'-bipheny]-2-yl)-9,9-dimethyl-9H-fluorene)



【0038】將 10.4g (26.56mmol) 2-(5-硝基-[1,1'-聯苯]-2-基)-9,9-二甲基-9H-芴、8.5g (159.36mmol) 鐵粉 (iron powder) 以及 10ml 濃鹽酸 (conc.HCl) 的混合物在 100ml 酒精及 30ml 水的酒精水溶液中，在 85°C 下加熱 2 小時回流進行反應。將反應完成後的混合物進行過濾，收集濾液，再利用乙酸乙酯和水對濾液進行萃取，取出所萃取的有機層，用無水硫酸鎂進行乾燥，在減壓環境下蒸散溶劑，形成固體物。利用己烷清洗固體物，得到 8.2g (22.68mmol) 產物，產率為 85%。¹HNMR (CDCl₃, 400MHz): 化學位移 (ppm) 7.71(d, 1H), 7.64(d, 1H), 7.42(d, 1H), 7.29~7.12(m, 7H), 7.06(d, 2H), 6.89(s, 1H), 6.80(d, 1H), 6.78(s, 1H), 1.12(s, 6H).

【0039】合成 2-(4-溴-[1,1'-聯苯]-2-基)-9,9-二甲基-9H-芴(2-(4-bromo-[1,1'-biphenyl]-2-yl)-9,9-dimethyl-9H-fluorene)

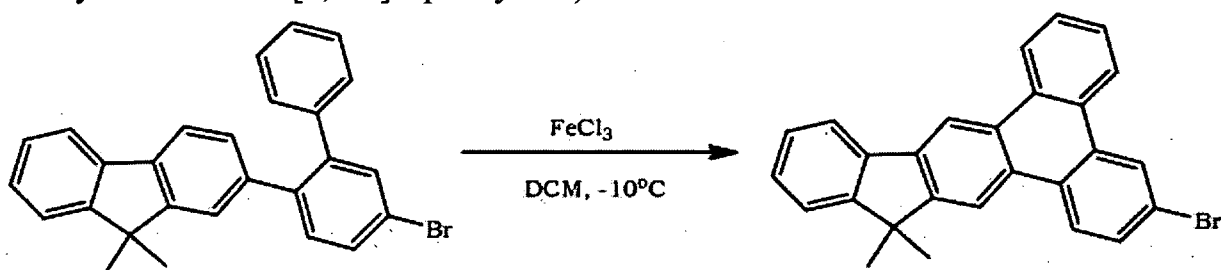


【0040】將 1g (2.76mmol) 相對應的 2-(4-胺基-[1,1'-聯苯]-2-基) 9,9-二甲基-9H-芴緩慢添加超過 1 小時的時間於 0.34g (3.32mmol) 亞硝酸叔丁酯 (tert-butyl nitrite)、0.6g (2.76mmol) 無水溴化銅(II) (anhydrous copper(II) bromide) 以及無水乙腈 (acetonitrile) 的混合中，從而透過劇烈發泡 (vigorous foaming) 與氮氣演變 (evolution of nitrogen gas) 引發反應。將反應完成後的混合物冷卻至室溫，注入至鹽酸水溶液 (aqueous HCl solution) 後，沉澱出

第 21 頁，共 41 頁(發明說明書)

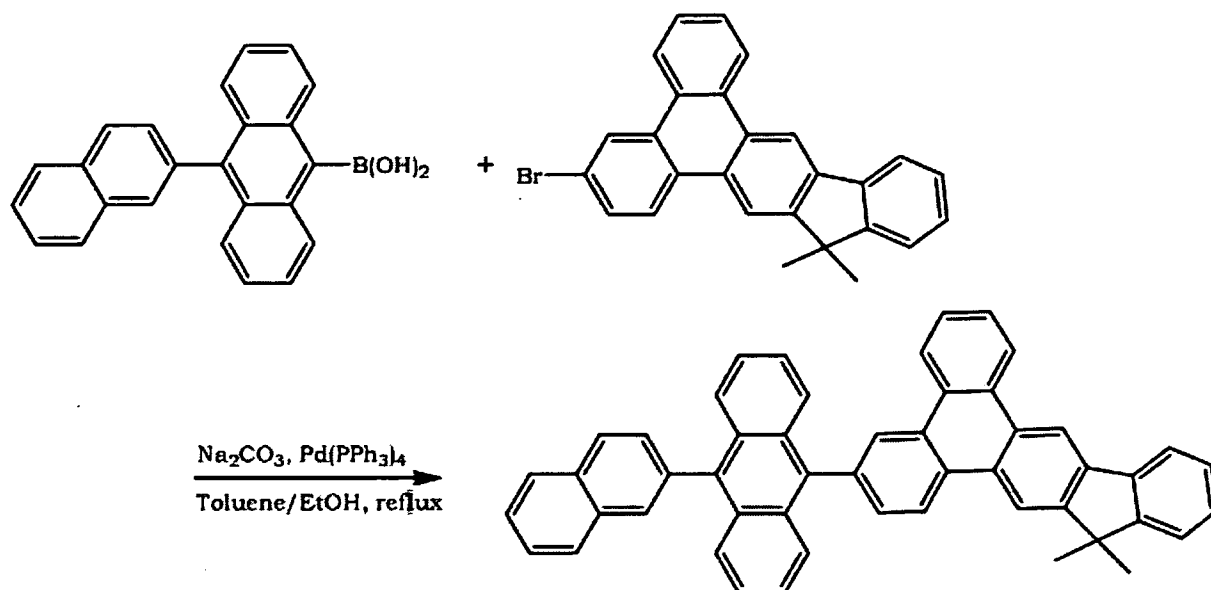
粗產物 (crude)。通過以矽膠填充之管柱層析 (己烷-二氯甲烷) 純化粗產物，得到 0.3g (0.70mmol) 白色固體產物，產率為 25%。¹H NMR (CDCl₃, 400MHz): 化學位移 (ppm) 7.81(d, 1H), 7.40~7.65(m, 1H), 7.66~7.68(m, 1H), 7.61~7.63(m, 1H), 7.35~7.37(m, 1H), 7.24~7.32(m, 4H), 7.15~7.22(m, 4H), 7.09~7.12(m, 2H), 6.93(d, 1H), 1.20(s, 6H).

【0041】合成 6-溴-10,10-二甲基-10H-茛並[2,1-b]三亞苯 (6-bromo-10,10-dimethyl-10H-indeno[2,1-b]triphenylene)



【0042】在經過脫氣及填充氮氣的 100ml 三頸燒瓶中，將 2.9g (0.68mmol) 2-(4-溴-[1,1-聯苯]-2-基)-9,9-二甲基-9H-芴溶解於無水二氯甲烷 (180ml) 中，隨後添加 5.5g (3.40mmol) 氯化鐵 (III) 形成混合物，攪拌混合物一小時以進行反應。利用甲醇和水淬冷 (quench) 反應，分離出有機層並且移除溶劑，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 1.7g (0.81mmol) 白色固體產物，產率為 58.6%。¹H NMR (CDCl₃, 400MHz): 化學位移 (ppm) 9.01(s, 1H), 8.94(d, 2H), 8.78(s, 1H), 8.58(s, 1H), 8.49(s, 1H), 7.98(d, 1H), 7.78-7.85(m, 2H), 7.43~7.63(m, 4H), 1.69(s, 6H).

【0043】合成 10,10-二甲基-6-(10-(萘-2-基)蒽-9-基)-10H-茛並[2,1-b]三亞苯 (10,10-dimethyl-6-(10-(naphthalen-2-yl)anthracen-9-yl)-10H-indeno[2,1-b]triphenylene)



● 【0044】將 8.6g (20.3mmol) 6-溴-10,10-二甲基-10H-茚並[2,1-b]三亞苯 (6-bromo-10,10-dimethyl-10H-indeno[2,1-b]triphenylene)、7.8g (22.3mmol) 10-(萘-2-基)蒽-9-基硼酸 (10-(naphthalen-2-yl)anthracen-9-ylboronic acid)、0.5g (0.4mmol) 四(三苯基膦)鈀、21ml 2M 碳酸鈉、17ml 乙醇以及 70ml 甲苯的混合物經過脫氣處理並且放置在氮氣下，隨後在 100°C 下加熱 12 小時進行反應。將反應完成後的混合物冷卻至室溫，再利用乙酸乙酯和水萃取出有機層，將有機相用無水硫酸鎂進行乾燥以去除溶劑，形成殘餘物。通過以矽膠填充之管柱層析來純化殘餘物，得到 6.5g (10mmol) 淡黃色固體產物，產率為 50%。¹H NMR (CDCl_3 , 400MHz): 化學位移 (ppm) 9.06(s, 1H), 9.01(d, 1H), 8.81~8.88(m, 3H), 8.60(d, 1H), 7.93~8.11(m, 5H), 7.76~7.86(m, 5H), 7.64-7.73(m, 2H), 7.54~7.63(m, 4H), 7.40~7.48(m, 2H), 7.34~7.31(m, 4H), 1.71(s, 6H).

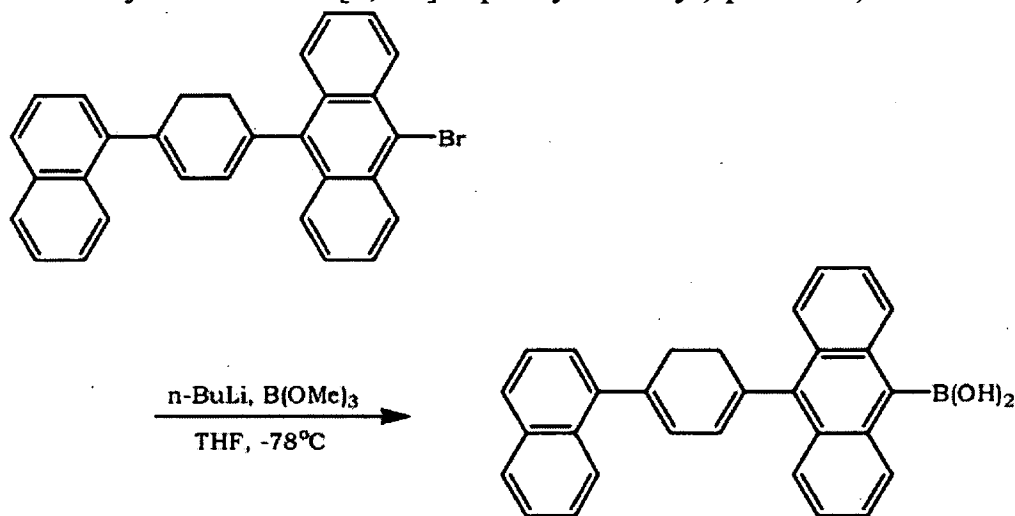
● 【0045】實例 2：化合物 EX9 之合成

【0046】合成 10,10-二甲基-6-(4-(10-(萘-2-基)蒽-9-基)苯基)-10H-茚並[2,1-b]三亞苯 (10,10-dimethyl-6-(4-(10-(naphthalen-2-yl)anthracen-9-yl)phenyl)-10H-indeno[2,1-b]triphenylene)

【0047】將 8.6g (20.3mmol) 6-溴-10,10-二甲基-10H-茛並[2,1-b]三亞苯、9.5g (22.3mmol) 4-(10-(萘-2-基)蔥-9-基)苯基硼酸 (4-(10-(naphthalen-2-yl)anthracen-9-yl)phenylboronic acid)、0.5g (0.4mmol) 四(三苯基磷)鈣、21ml 2M 碳酸鈉、17ml 乙醇以及 70ml 甲苯的混合物經過脫氣處理並且放置在氮氣下，隨後在 100°C 下加熱 12 小時進行反應。將反應完成後的混合物冷卻至室溫，再利用乙酸乙酯和水萃取出有機層，將有機相用無水硫酸鎂進行乾燥以去除溶劑，形成殘餘物。通過以矽膠填充之管柱層析來純化殘餘物，得到 7.3g (10mmol) 黃色固體產物，產率為 50%。¹HNMR (CDCl₃, 400MHz): 化學位移 (ppm) 9.06(s, 1H), 9.01(d, 1H), 8.81~8.88(m, 3H), 8.60(d, 1H), 7.93~8.11(m, 5H), 7.76~7.86(m, 5H), 7.64-7.73(m, 2H), 7.54~7.63(m, 4H), 7.40~7.48(m, 2H), 7.34~7.25(m, 8H), 1.71(s, 6H).

【0048】實例 3：化合物 EX17 的合成

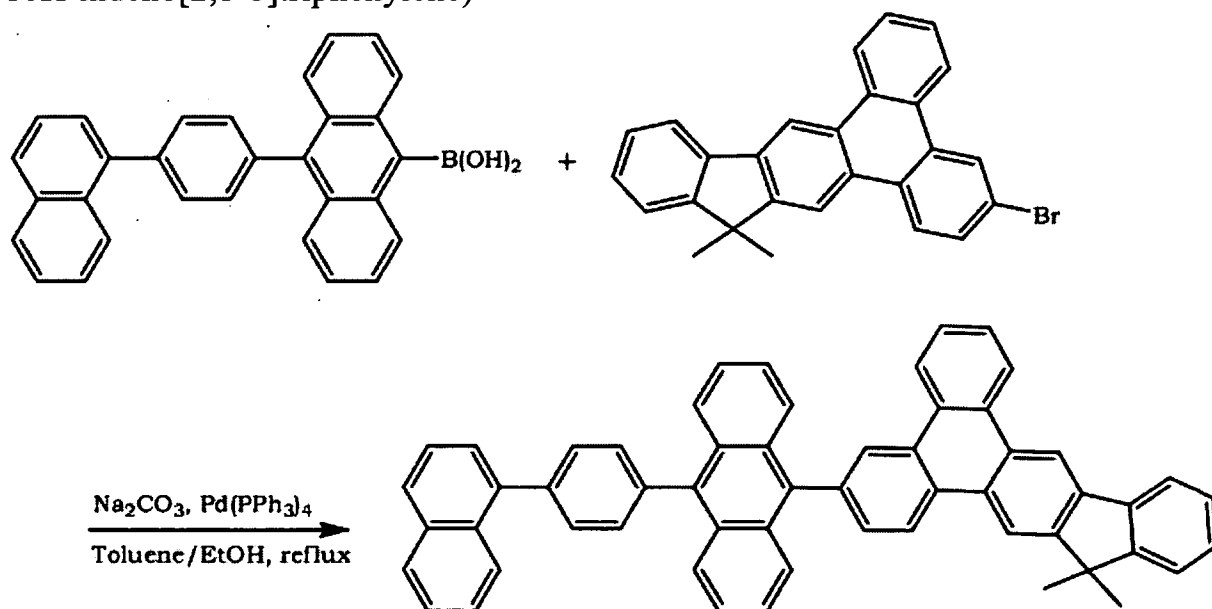
【0049】合成 2-(10,10-二甲基-10H-茛並[2,1-b]三亞苯-12-基)喹啉 (2-(10,10-dimethyl-10H-indeno[2,1-b] triphenylen-12-yl)quinoline)



【0050】在經過脫氣及填充氮氣的 500 ml 三頸燒瓶中，將 10g (21.7mmol) 9-溴-10-(4-(萘-1-基)環己-1,3-二烯基)蔥 (9-bromo-10-(4-(naphthalen-1-yl)cyclo-

hexa-1,3-dienyl)anthracene) 溶解於無水四氫呋喃(150ml) 中，冷卻至 -78°C ，然後再添加 10.4ml (26.1mmol) 2.5M 正丁基鋰 (n-butyllithium)，攪拌 1 小時，再添加 3.4g (32.6mmol) 三甲基硼酸酯 (trimethyl borate) 以及己烷-二氯甲烷攪拌過夜。反應完成後，利用 300ml 乙酸乙酯與 200ml 水對反應後的混合物萃取出有機層，再將有機層用無水硫酸鎂進行乾燥，在減壓環境下蒸散溶劑，以獲得 7.4g 黃色固體產物，產率為 80%。

【0051】合成 10,10-二甲基-6-(10-(4-(萘-1-基)苯基)蒽-9-基)-10H-茚並[1,2-b]三亞苯 (10,10-dimethyl-6-(10-(4-(naphthalen-1-yl)phenyl)anthracen-9-yl)-10H-indeno[2,1-b]triphenylene)

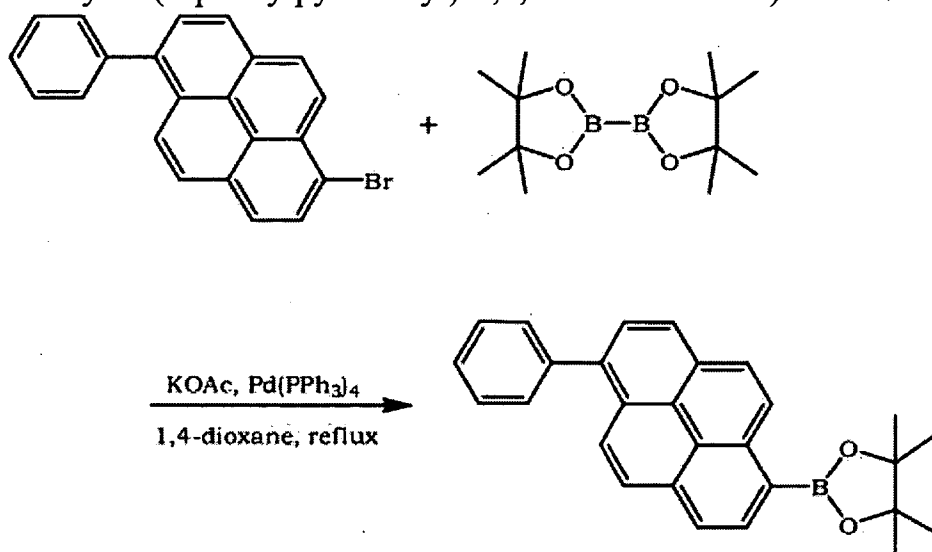


【0052】將 8.6g (20.3mmol) 6-溴-10,10-二甲基-10H-茚並[2,1-b]三亞苯、9.5g (22.3mmol) 10-(4-(萘-1-基)環己-1,3-二烯基)蒽-9-基硼酸 (10-(4-(naphthalen-1-yl)cyclohexa-1,3-dienyl)anthracen-9-ylboronic acid)、0.5g (0.4mmol) 四(三苯膦基)鈀、21ml 2M 碳酸鈉、17ml 乙醇以及 70ml 甲苯的混合物經過脫氣處理並且放置在氮氣下，隨後在 100°C 下加熱 12 小時進行反應。將反應完成後的混合物冷卻至室溫，再利用乙酸乙酯和水萃取出有機層，並且將萃取出有機層用無水硫酸鎂進行乾燥以去除溶劑，形成殘餘物。通過以矽

膠填充之管柱層析來純化殘餘物，得到 5.9g (8.1mmol) 黃色固體產物，產率為 40%。¹HNMR (CDCl₃, 400MHz): 化學位移 (ppm) 9.06 (s, 1H), 9.02(d, 1H), 8.83~8.88(m, 3H), 8.61(d, 1H), 8.19~8.21(m, 1H), 8.03~7.92(m, 5H), 7.87~7.84(m, 3H), 7.78~7.70(m, 3H), 7.70~7.54(m, 8H), 7.48~7.35(m, 6H), 1.71(s, 6H).

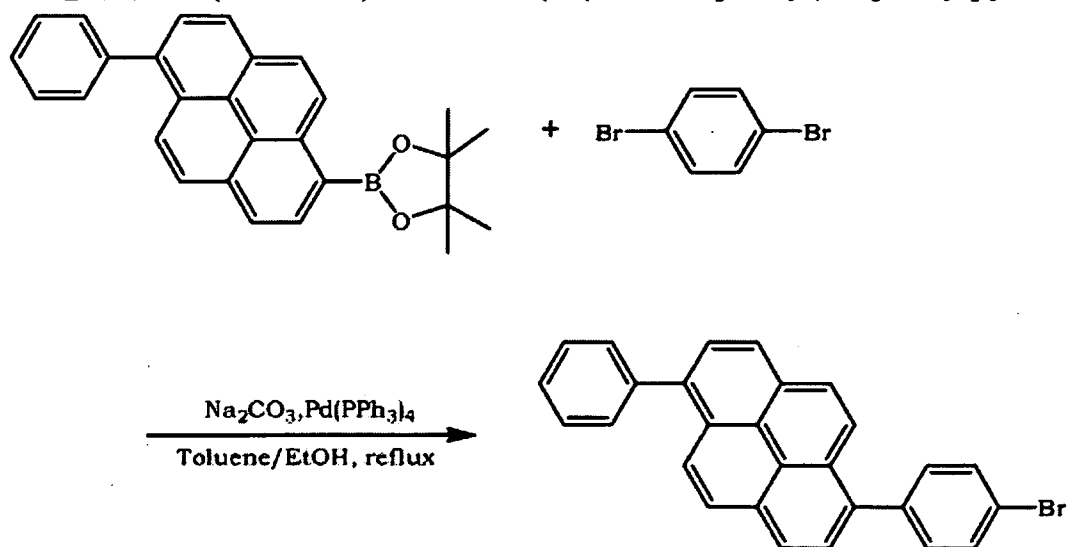
【0053】實例 4：化合物 EX26 之合成

【0054】合成 4,4,5,5-四甲基-2-(6-苯基芘-1-基)-1,3,2-二氧硼雜環戊烷 (4,4,5,5-tetramethyl-2-(6-phenylpyren-1-yl)-1,3,2-dioxaborolane)



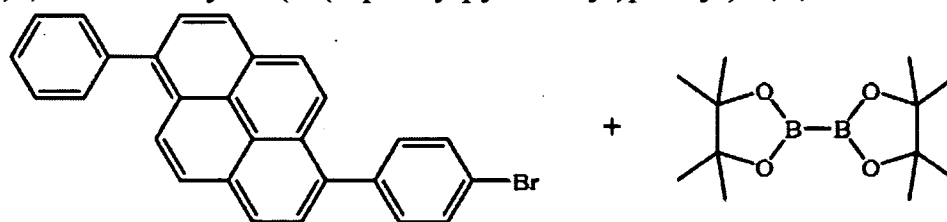
【0055】將 13.1g (37mmol) 1-溴-6-苯基芘 (1-bromo-6-phenylpyrene)、11.25g (44.3mmol) 雙聯頻哪醇硼酸酯 (bis(pinacolato)diboron)、0.44g (0.38mmol) 四(三苯膦基)鈀、10.8g (110mmol) 醋酸鉀 (potassium acetate) 以及 440ml 1,4-二噁烷的混合物經過脫氣處理並且放置在氮氣下，隨後在 90°C 下加熱 16 小時進行反應。將反應完成後的混合物冷卻至室溫，利用乙酸乙酯及水分離洗出有機相，再用無水硫酸鎂進行乾燥，在真空環境下移除溶劑，形成殘餘物。通過以矽膠填充之管柱層析 (己烷-二氯甲烷) 來純化殘餘物，得到 10.5g (26mmol) 淺黃色固體產物，產率為 70%。

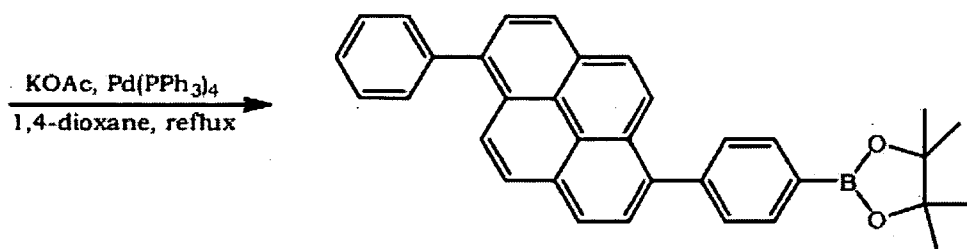
【0056】合成 1-(4-溴苯基)-6-苯基芘 (1-(4-bromophenyl)-6-phenylpyrene)



【0057】將 10.5g (26mmol) 4,4,5,5-四甲基-2-(6-苯基芘-1-基)-1,3,2-二氧硼雜環戊烷、12g (52mmol) 1,4-二溴基苯 (1,4-dibromobenzene)、0.58g (0.5mmol) 四(三苯基膦)鈦、39ml 2M 碳酸鈉、40ml 乙醇以及 80ml 甲苯的混合物經過脫氣處理並且放置在氮氣下，隨後在 90°C 下加熱過夜進行反應。將反應完成後的混合物冷卻至室溫，利用 250ml 乙酸乙酯及 1000ml 水分離洗出有機相，再用無水硫酸鎂進行乾燥，在減壓環境下移除溶劑，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 5.6g (13mmol) 淺黃色固體產物，產率為 50%。

【0058】合成 4,4,5,5-四甲基-2-(4-(6-苯基芘-1-基)苯基)-1,3,2-二氧硼雜環戊烷 (4,4,5,5-tetramethyl-2-(4-(6-phenylpyren-1-yl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolane)

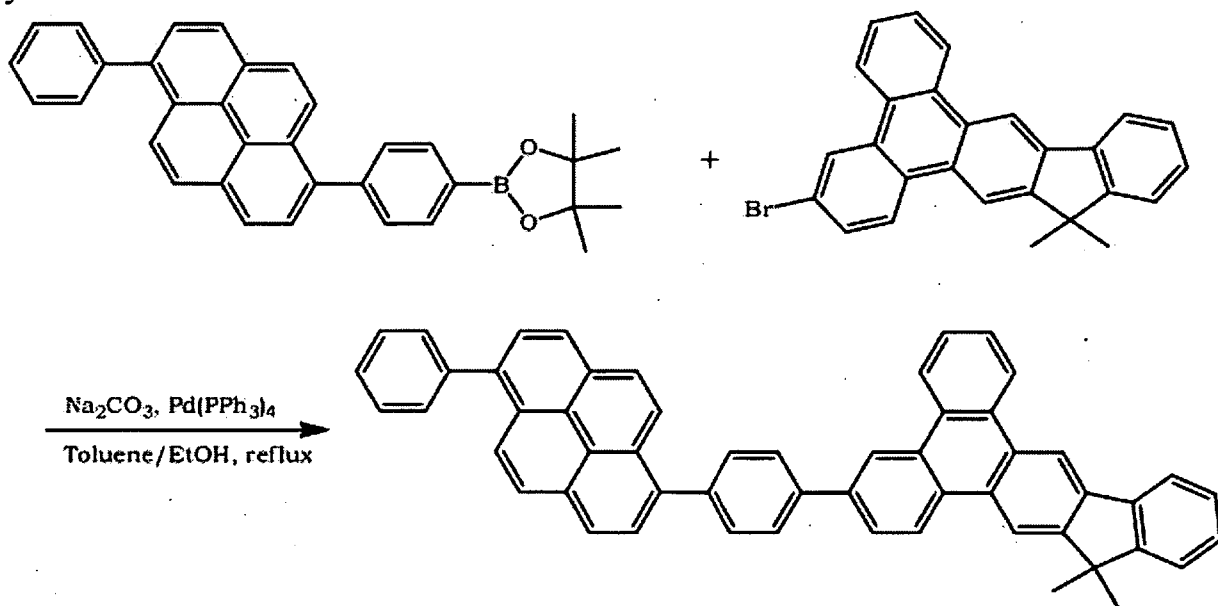




【0059】將 5.6g (13mmol) 1-(4-溴基苯)-6-苯基芘 (1-(4-bromophenyl)-6-phenylpyrene)、4.9g (19.5mmol) 雙聯頻哪醇硼酸酯 1,4-二溴基苯 (1,4-dibromobenzene)、0.15g (0.13mmol) 四(三苯基膦)鈀、3.8g (39mmol) 醋酸鉀以及 180ml 1,4-二噁烷的混合物經過脫氣處理並且放置在氮氣下，隨後在 90°C 下加熱 16 小時進行反應。將反應完成後的混合物冷卻至室溫，利用乙酸乙酯及水分離洗出有機相，再用無水硫酸鎂進行乾燥，在真空環境下移除溶劑，形成殘餘物。通過以矽膠填充之管柱層析 (己烷-二氯甲烷) 來純化殘餘物，得到 4.36g (9.1mmol) 淺黃色固體產物，產率為 70%。

【0060】合成 10,10-二甲基-6-(4-(6-苯基芘-1-基)苯基)-10H-茚並[2,1-b]三亞苯 (10,10-dimethyl-6-(4-(6-phenylpyren-1-yl)phenyl)-10H-indeno[2,1-b]triphenylene

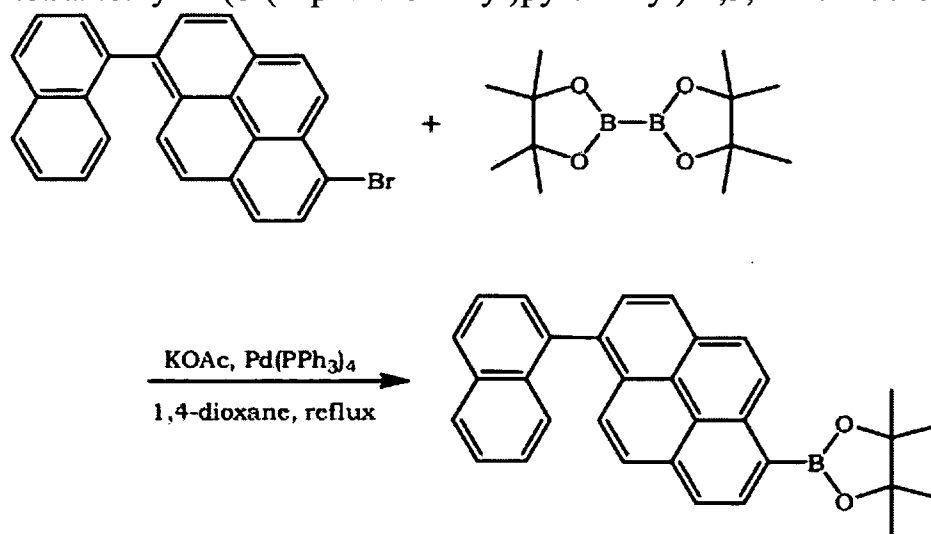
ylene



【0061】將 4.36g (9.1mmol) 4,4,5,5-四甲基-2-(4-(6-苯基芘-1-基)苯基)-1,3,2-二氧硼雜環戊烷、3.8g (9.1mmol) 6-溴-10,10-二甲基-10H-蒽並[2,1-b]三亞苯、0.1g (0.09mmol) 四(三苯基磷)鈦、14ml 2M 碳酸鈉、28ml 乙醇以及 56ml 甲苯的混合物經過脫氣處理並且放置在氮氣下，隨後在 90°C 下加熱過夜進行反應。將反應完成後的混合物冷卻至室溫，利用 250ml 乙酸乙酯及 1000ml 水分離洗出有機相，再用無水硫酸鎂進行乾燥，在減壓環境下移除溶劑，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 4.43g (6.37mmol) 淺黃色固體產物，產率為 70%。¹H NMR (CDCl₃, 400MHz): 化學位移(ppm) 9.01(s, 1H), 8.85~8.73(m, 4H), 8.33~8.19(m, 4H), 8.07~7.96(m, 8H), 7.64~7.83(m, 6H), 7.57~7.41(m, 6H), 1.69(s, 6H).

【0062】實例 5：化合物 EX31 的合成

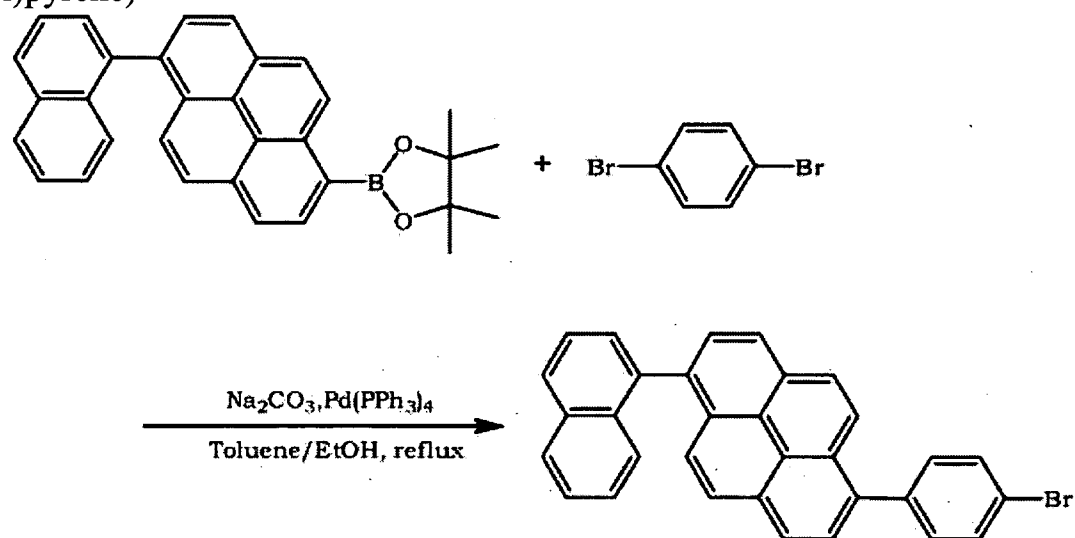
【0063】合成 4,4,5,5-四甲基-2-(6-(萘-1-基)芘-1-基)-1,3,2-二氧硼雜環芴烷 (4,4,5,5-tetramethyl-2-(6-(naphthalen-1-yl)pyren-1-yl)-1,3,2-dioxaborolane)



【0064】將 15g (37mmol) 1-溴-6-(萘-1-基)芘 (1-bromo-6-(naphthalen-1-yl)pyrene)、11.25g (44.3mmol) 雙聯頻哪醇硼酸酯、0.44g (0.38mmol) 四(三苯基磷)鈦、10.8g (110mmol) 醋酸鉀以及 440ml 1,4-二噁烷的混合物經過脫氣處理並且放置在氮氣下，隨後在 90°C 下加熱 16 小時進行反應。將反應完

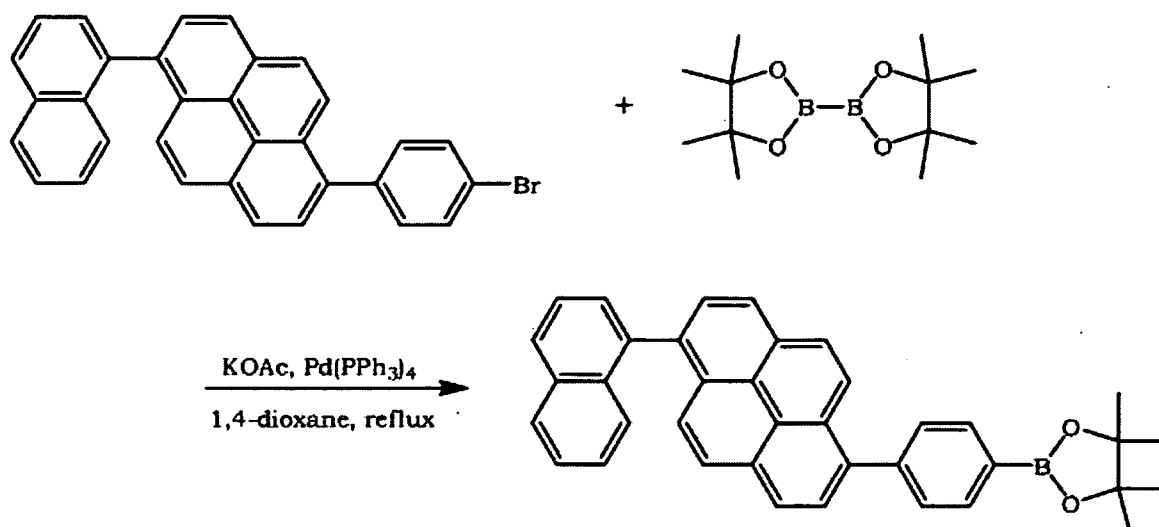
成後的混合物冷卻至室溫，利用乙酸乙酯及水分離洗出有機相，再用無水硫酸鎂進行乾燥，在真空環境下移除溶劑，形成殘餘物。通過以矽膠填充之管柱層析(己烷-二氯甲烷)來純化殘餘物，得到 11.8g (26mmol) 淺黃色固體產物，產率為 70%。

【0065】合成 1-(4-溴苯基)-6-(萘-1-基)芘 (1-(4-bromophenyl)-6-(naphthalen-1-yl)pyrene)



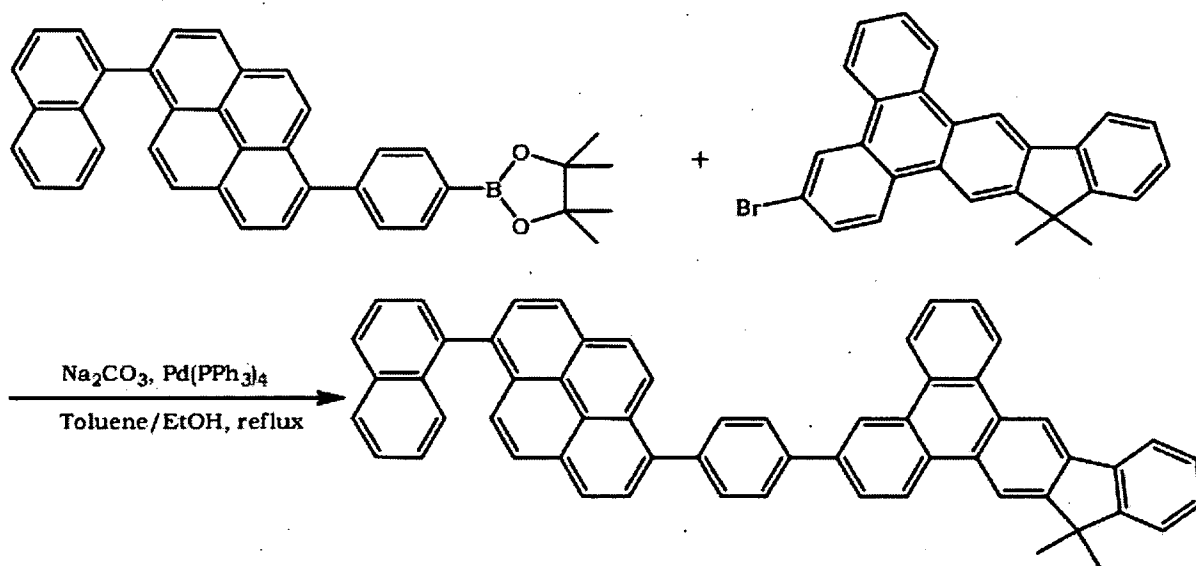
【0066】將 11.8g (26mmol) 4,4,5,5-四甲基-2-(6-(萘-1-基)芘-1-基)-1,3,2-二氧硼雜環芴烷、12g(52mmol) 1,4-二溴苯 (1,4-dibromobenzene) 0.58g (0.5mmol) 四(三苯基磷)鈰、39ml 2M 碳酸鈉、40ml 乙醇以及 80ml 甲苯的混合物經過脫氣處理並且放置在氮氣下，隨後在 90°C 下加熱過夜進行反應。將反應完成後的混合物冷卻至室溫，利用 250ml 乙酸乙酯及 1000ml 水分離洗出有機層，再用無水硫酸鎂進行乾燥，在減壓環境下移除溶劑，形成殘餘物。通過以矽膠填充之管柱層析(己烷-二氯甲烷)來純化殘餘物，得到 6.3g (13mmol) 淺黃色固體產物，產率為 50%。

【0067】合成 4,4,5,5-四甲基-2-(4-(6-(萘-1-基)芘-1-基)苯基)-1,3,2-二氧硼雜環戊烷 (4,4,5,5-tetramethyl-2-(4-(6-(naphthalen-1-yl)pyren-1-yl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolane)



【0068】將 6.3g (15mmol) 1-(4-溴苯基)-6-(萘-1-基)芘 (1-(4-bromophenyl)-6-(naphthalene-1-yl)pyrene)、5.7g (22.5mmol) 雙聯頻哪醇硼酸酯、0.17g (0.15mmol) 四(三苯基膦)鈀、4.4g (45mmol) 醋酸鉀以及 180ml 1,4-二噁烷的混合物經過脫氣處理並且放置在氮氣下，隨後在 90°C 下加熱 14 小時進行反應。將反應完成後的混合物冷卻至室溫，利用乙酸乙酯及水分離洗出有機相，再用無水硫酸鎂進行乾燥，在真空環境下移除溶劑，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 6.4g (12mmol) 淺黃色固體產物，產率為 80%。

【0069】合成 10,10-二甲基-6-(4-(6-(萘-1-基)芘-1-基)苯基)-10H-茚並[2,1-b]三亞苯 (10,10-dimethyl-6-(4-(6-(naphthalen-1-yl)pyren-1-yl)phenyl)-10H-indeno[2,1-b]triphenylene)



【0070】將 6.4g (12mmol) 4,4,5,5-四甲基-2-(4-(6-(萘-1-基)芘-1-yl)苯基)-1,3,2-二氧硼雜環戊烷、5g (12mmol) 6-溴-10,10-二甲基-10H-茚並[2,1-b]三亞苯、0.14g (0.12mmol) 四(三苯基膦)鈀、18ml 2M 碳酸鈉、20ml 乙醇以及 40ml 甲苯的混合物經過脫氣處理並且放置在氮氣下，隨後在 90°C 下加熱過夜進行反應。將反應完成後的混合物冷卻至室溫，利用 250ml 乙酸乙酯及 1000ml 水萃取出有機層，再用無水硫酸鎂進行乾燥，在減壓環境下移除溶劑，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 6.26g (8.4mmol) 淺黃色固體產物，產率為 70%。 ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz): 化學位移 (ppm) 9.01(d, 1H), 9.00(s, 1H), 8.88~8.81(m, 3H), 8.74(s, 1H), 8.7(d, 1H), 8.28(d, 1H), 8.22(d, 1H), 8.15(d, 1H), 8.08~7.99(m, 8H), 7.92(d, 1H), 7.83(d, 1H), 7.75~7.63(m, 5H), 7.55~7.39(m, 5H), 7.30~7.27(m, 1H), 1.69(s, 6H).

【0071】產生有機 EL 元件的一般方法

【0072】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 (ohm/square) 至 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

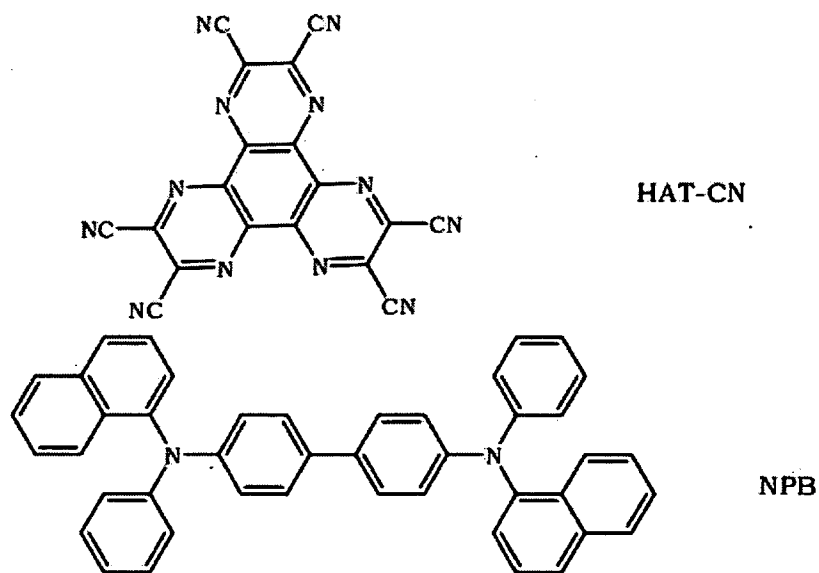
如：清潔劑、去離子水) 進行清潔。在進行有機層之氣相沉積過程之前，通過 UV 和臭氧進一步處理經清潔後的 ITO 基材。用於 ITO 基材的所有前處理過程均於潔淨室 (100 級) 環境中進行。

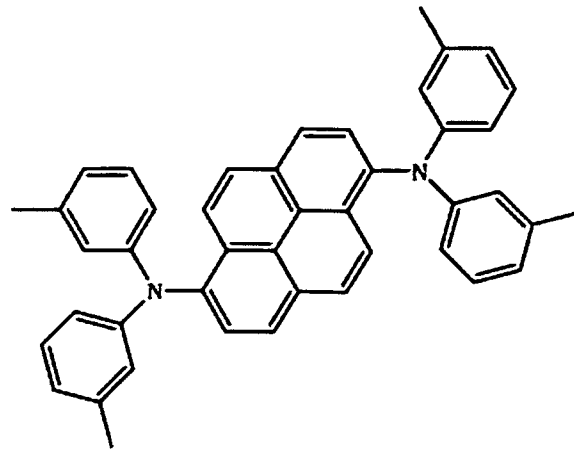
【0073】在諸如電阻加熱石英舟 (resistively heated quartz boats) 等的高真空單元 (10^{-7} 托(torr)) 中，通過氣相沉積將這些有機層依序塗佈於 ITO 基材上。藉由石英晶體監控器 (quartz-crystal monitor) 精確監控或設定對應層的厚度以及氣相沉積速率 (0.1nm/sec 至 0.3nm/sec)。如上所述，個別層還可能由一種以上化合物所組成，意即一般來說摻雜有摻雜劑材料的主體材料。這類型材料可透過從兩種或兩種以上來源進行共氣化 (co-vaporization) 而達成。

【0074】更具體的是，於一較佳實施例中，在本發明所述之有機 EL 元件中，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) 可用於電洞注入層，N,N-雙(萘-1-基)-N,N-雙(苯基)-聯苯胺 (N,N-bis(naphthalene-1-yl)-N,N-bis(phenyl)-benzidine, NPB) 最常用於電洞傳輸層，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) (以下稱為 PT-312，參照美國專利公開案第 20140175384 號) 或 10,10-二甲基-12-(10-(萘-2-基)蒽-9-基)-10H-茛並[2,1-b]三亞苯 (10,10-dimethyl-12-(10-(naphthalen-2-yl)anthracen-9-yl)-10H-indeno[2,1-b]triphenylene) (以下稱為 PT-313，參照美國專利公開案第 20140209866 號) 可用於藍光發光主體， N^1, N^1, N^6, N^6 -四甲苯基芘-1,6-二胺 (N^1, N^1, N^6, N^6 -tetram-tolylpyrene-1,6-diamine) (以下稱為 D1) 可用於藍色發光客體；2-(10,10-二甲基-10H-茛並[2,1-b]三亞苯-13-基)-9-苯基-1,10-啡啉 (2-(10,10-dimethyl-10H-indeno[2,1-b]triphenylen-13-yl)-9-phenyl-1,10-phenanthroline)

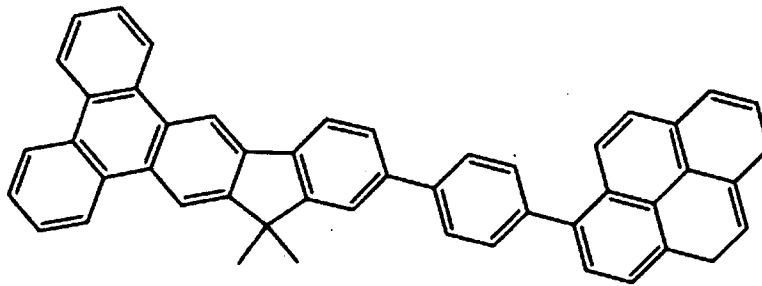
第 33 頁，共 41 頁(發明說明書)

(以下稱為 ET1) 可與 5% 鋰金屬 (Li) 共沉積，以及 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-diphenyl-1,3,5-triazine) (以下稱為 ET2)、2-(10,10-二甲基-10H-茛並 [2,1-b] 三亞苯 -13-基)-4,6-雙(5-苯基聯苯-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) (以下稱為 ET3) 或 2,9-二(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-啡啉 (2,9-di(naphthalen-2-yl)-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) (以下稱為 ET4) 並且可與 8-羥基喹啉-鋰 (8-hydroxyquinolato-lithium) (LiQ)，上述 ET1、ET2、ET3、ET4 均可用於電子傳輸材料 (ETM)；三(2-苯基吡啶)銱(III) (tris(2-phenylpyridinato)iridium(III)) (以下稱為 D2) 可用於磷光摻雜劑；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)dibenzo[b,d] thiophene) (以下稱為 H1) 可用於電洞阻擋材料 (HBM) 或發光主體。上述可用於產生標準有機 EL 元件控制組的現有技術的 OLED 材料和本發明中的比較性材料，如以下化學結構所示：

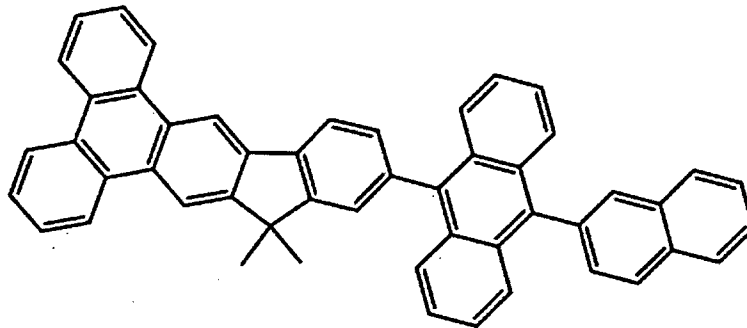




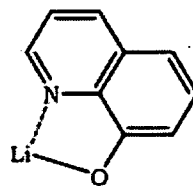
D1



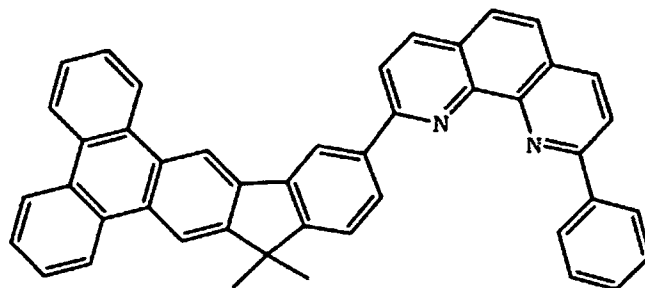
PT-312



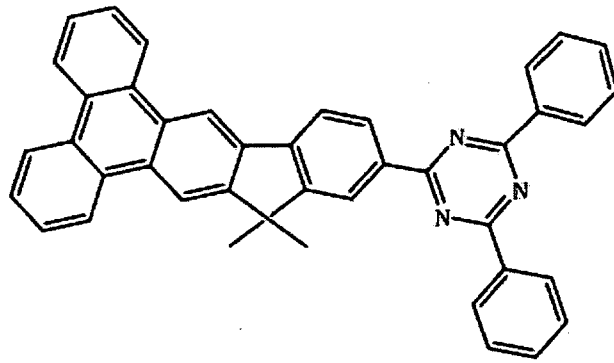
PT-313



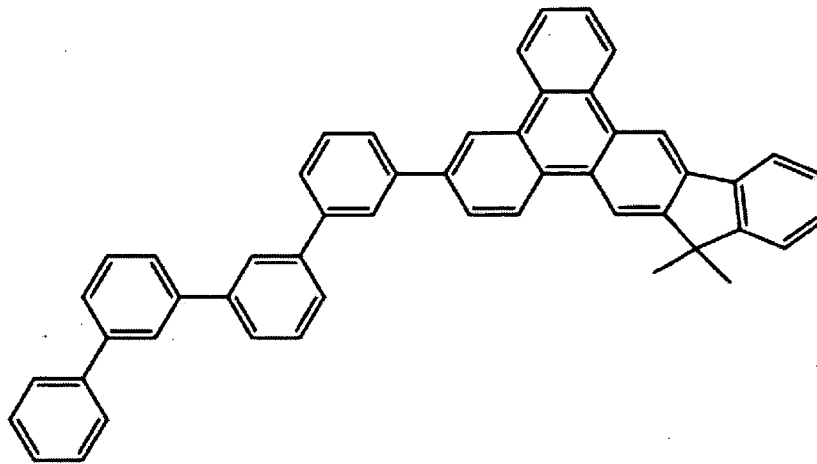
LiQ



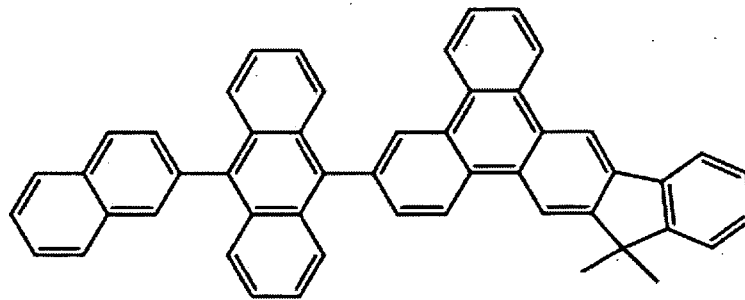
ET1



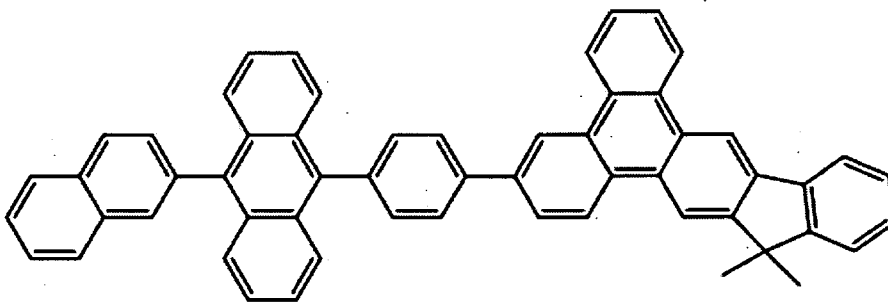
ET2



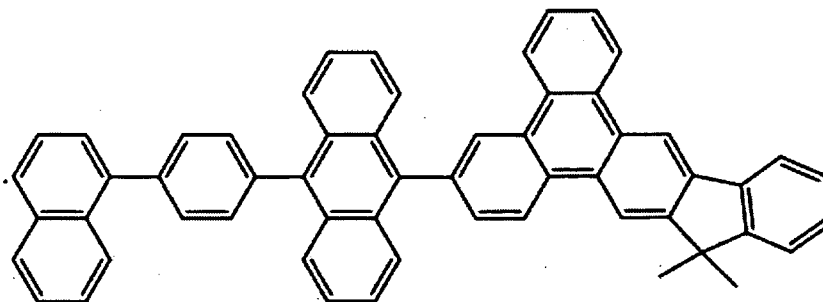
EX1



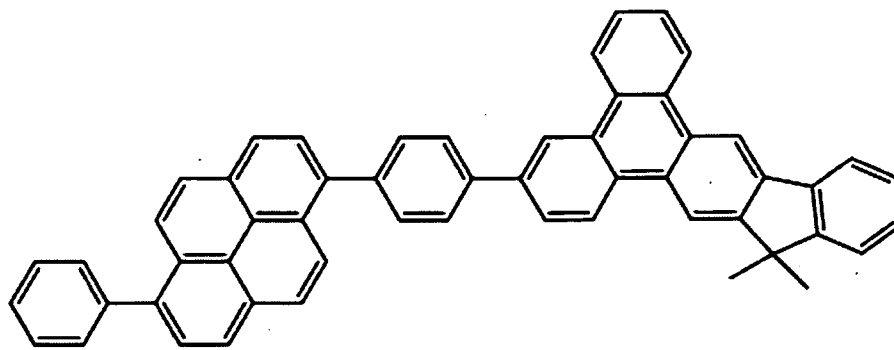
EX7



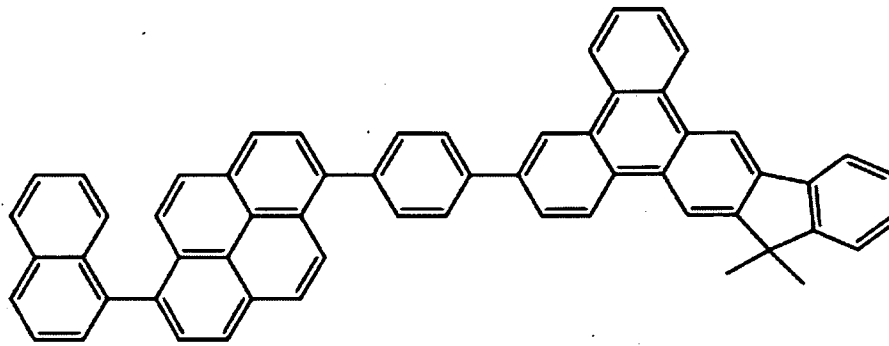
EX9



EX17



EX26



EX31

【0075】典型的有機 EL 元件由諸如含有 Al、Mg、Ca、Li 及 K 的低功函數金屬材料所構成，並藉由熱蒸鍍作為陰極，低功函數金屬材料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 元件性能，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低功函數的金屬鹵化物或金屬氧化物，例如：LiF、LiQ、MgO 或 Li₂O。另一方面，在有機 EL 元件製造之後，通過使用 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，用吉時利 2400 可程式設計電壓—電流源 (Keithley 2400 programmable voltage-current source) 獲得電流／電壓、發光／電壓以及良率／電壓的特性資料。上述設備係於室溫 (約 25°C) 及大氣壓力環境中操作。

【0076】實例 6

【0077】使用類似於上述一般方法的程序，產生具有以下元件結構 I 及 II 的藍色螢光有機 EL 元件，元件結構 I：ITO/HAT-CN (20nm)/NPB (130nm)/

摻雜 5% D1 的螢光主體 (30nm)/ET2 (10nm)/與 5% Li 共沉積的 ETM (35nm) /Al (160nm)；元件結構 II：ITO/HAT-CN (20nm)/NPB (130nm)/摻雜 5% D1 的螢光主體 (30nm)/ET2 (10nm)/與 50% LiQ 共沉積的 ETM (35nm)/LiQ (1nm)/Al (160nm)。螢光有機 EL 元件測試報告的 I-V-B (1000 尼特 (nit) 下) 和半衰期時間如表 1 及表 2 所示。半衰期時間被定義為 1000cd/m² 的初始亮度降到一半的時間。

【0078】表 1

| 螢光主體 | 摻雜 5% Li 的 ETM | 電壓 (V) | 效率 (cd/A) | CIE (y) | 半衰期時間 (小時) |
|--------|----------------|--------|-----------|---------|------------|
| PT-312 | ET1 | 4.5 | 4.3 | 0.182 | 450 |
| PT-313 | ET1 | 4.5 | 4.1 | 0.185 | 480 |
| EX7 | ET1 | 4.3 | 5.2 | 0.182 | 350 |
| EX9 | ET1 | 4.8 | 5.6 | 0.191 | 580 |
| EX17 | ET1 | 4.5 | 5.3 | 0.193 | 480 |
| EX26 | ET1 | 4.8 | 5.0 | 0.182 | 450 |
| EX31 | ET1 | 4.6 | 5.5 | 0.182 | 480 |
| EX9 | ET4 | 6.5 | 4.5 | 0.188 | 250 |

【0079】表 2

| 螢光主體 | 摻雜 50% LiQ 的 ETM | 電壓 (V) | 效率 (cd/A) | CIE (y) | 半衰期時間 (小時) |
|--------|------------------|--------|-----------|---------|------------|
| PT-312 | ET3 | 6.5 | 4.3 | 0.181 | 460 |
| PT-313 | ET3 | 6.0 | 4.8 | 0.180 | 460 |
| EX7 | ET3 | 5.8 | 5.0 | 0.178 | 580 |
| EX9 | ET3 | 5.6 | 6.0 | 0.179 | 550 |
| EX17 | ET3 | 5.5 | 5.7 | 0.179 | 580 |
| EX26 | ET3 | 5.5 | 5.5 | 0.177 | 520 |
| EX31 | ET3 | 5.3 | 5.6 | 0.178 | 400 |
| EX9 | ET2 | 5.6 | 5.5 | 0.179 | 520 |
| EX17 | ET2 | 5.5 | 5.4 | 0.178 | 570 |
| EX9 | ET4 | 7.0 | 3.5 | 0.183 | 310 |

【0080】實例 7

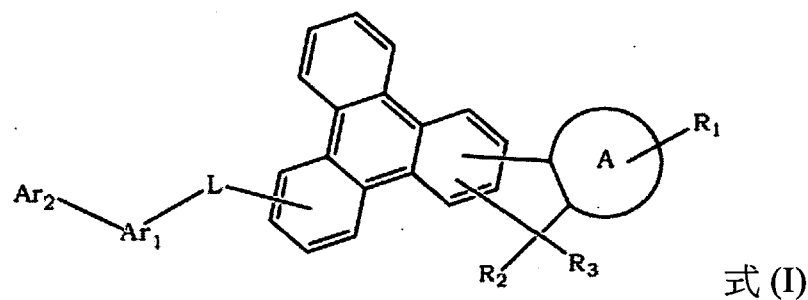
【0081】使用類似於上述一般方法的程序，產生具有以下元件結構的磷光有機 EL 元件，元件結構：ITO/HAT-CN (20nm)/NPB (130nm)/磷光主體 (PHhost)+12% D2 (30nm)/H1 (15nm)/與 50% LiQ 共沉積的 ET2 (35nm)/LiQ (1nm)/Al (160nm)。磷光有機 EL 元件測試報告的 I-V-B (1000 尼特 (nit) 下) 和半衰期時間如表 3 所示。半衰期時間被定義為 3000cd/m^2 的初始亮度降到一半的時間。

【0082】表 3

| 磷光主體 | HBM | ETM | 電壓 (V) | 效率 (cd/A) | CIE (x,y) | 半衰期時間 (小時) |
|------|-----|-----|--------|-----------|-----------|------------|
| EX1 | H1 | ET3 | 4.8 | 30 | 0.36,0.55 | 550 |
| EX7 | H1 | ET3 | 4.5 | 17 | 0.36,0.55 | 260 |
| EX1 | H1 | ET2 | 4.5 | 32 | 0.36,0.55 | 650 |
| EX7 | H1 | ET2 | 4.6 | 16 | 0.36,0.56 | 220 |
| EX1 | ET2 | ET3 | 3.8 | 38 | 0.36,0.57 | 800 |
| H1 | ET2 | ET3 | 4.2 | 28 | 0.36,0.57 | 600 |

【0083】請參見表 1 至表 3 所示，在以上有機 EL 元件測試報告的較佳實施例中，顯示使用本發明具有式 (I) 結構的化合物應用於有機 EL 元件的螢光發光主體以及其它應用目的 (化合物 EX1 可用於磷光主體)，與現有技術如美國專利公開案第 20140131664 號、美國專利公開案第 20140175384 號與美國專利公開案第 20140209866 號的 OLED 材料相較之下，可使元件達到較為良好的性能，更特別的是與化合物 H1 (用於電洞阻擋層或磷光主體)、ET1、ET2 或 ET3 (用於電洞傳輸層) 搭配使用，與現有技術材料 ET4 相較之下，可使有機元件降低功率消耗、增加效率以及半衰期時間。

【0084】總而言之，本發明揭示一種化合物，其可以用於有機 EL 元件中。本發明亦揭示一種有機 EL 元件，可採用前述化合物應用於螢光發光主體、磷光發光主體等。所述及的有機化合物具有由式 (I) 所示的化學結構：



其中 A 表示苯基或具有二至四個環之經取代或未經取代的稠環碳氫單元，L 表示單鍵或具有 6 至 30 個環碳原子之經取代或未經取代的二價亞芳基；Ar₁ 及 Ar₂ 獨立地表示選自於由經取代或未經取代的苯基、經取代或未經取代的萘基、經取代或未經取代的蒽基、經取代或未經取代的菲基、經取代或未經取代的芘基以及經取代或未經取代的屈基；R₁ 至 R₃ 獨立地表示選自於由氫原子、具有 1 至 20 個碳原子之經取代或未經取代的烷基、具有 6 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的芳基、具有 6 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的芳烷基以及具有 3 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的雜芳基所組成的群組。

【0085】以上所述僅是本發明的較佳實施例而已，並非對本發明有任何形式上的限制，雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然而並非用以限定本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明技術方案的範圍內，當可利用上述揭示的技術內容做出些許更動或修飾等同變化的等效實施例，但凡是未脫離本發明技術方案的內容，依據本發明的技術實質對以上實施例所作的任何簡單修改、等同變化與修飾，均仍屬於本發明技術方案的範圍內。

【符號說明】

【0086】

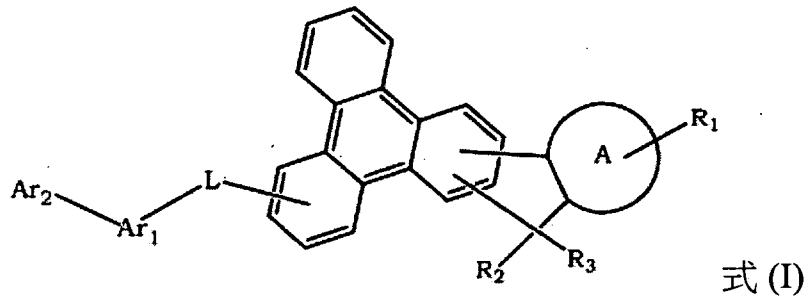
6 透明電極

7 電洞注入層

- | | |
|----------|----------|
| 8 電洞傳輸層 | 9發光層 |
| 10 電洞阻擋層 | 11 電子傳輸層 |
| 12 電子注入層 | 13 金屬電極 |

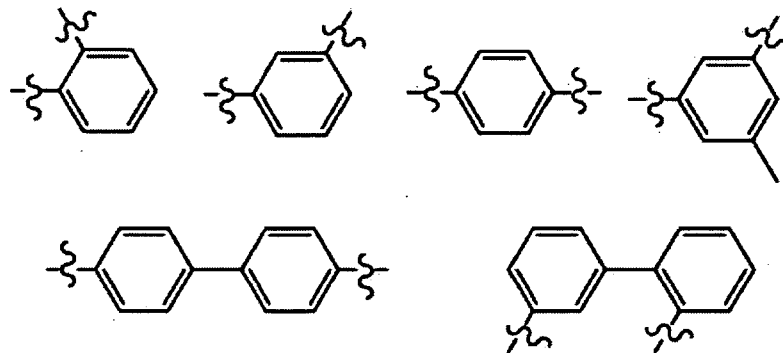
【發明申請專利範圍】

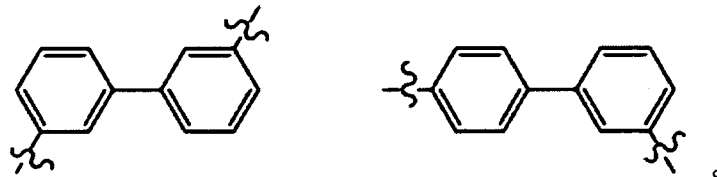
【第1項】一種化合物，其具有下列式 (I) 所示的結構：



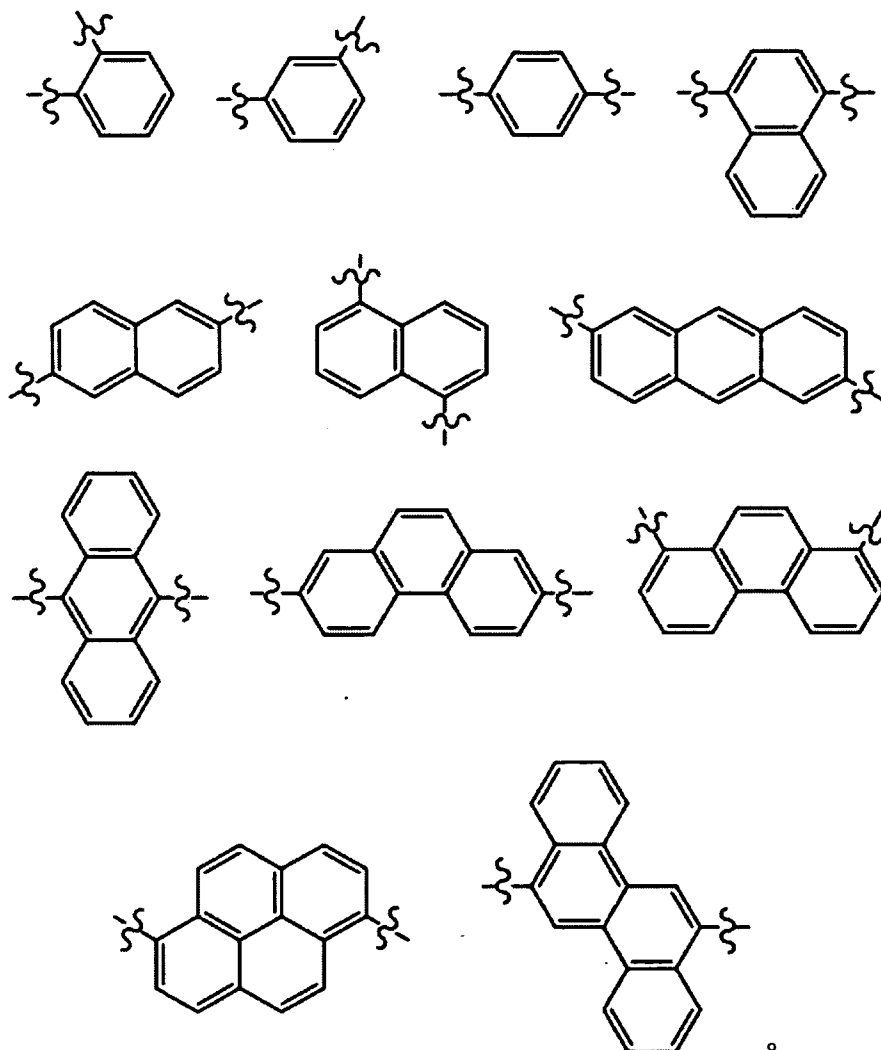
其中 A 表示苯基或具有二至四個環之經取代或未經取代的稠環碳氫單元，L 表示單鍵或具有 6 至 30 個環碳原子之經取代或未經取代的二價亞芳基；Ar₁ 及 Ar₂ 獨立地表示選自於由經取代或未經取代的苯基、經取代或未經取代的萘基、經取代或未經取代的蒽基、經取代或未經取代的菲基、經取代或未經取代的芘基以及經取代或未經取代的屈基；R₁ 至 R₃ 獨立地表示選自於由氫原子、具有 1 至 20 個碳原子之經取代或未經取代的烷基、具有 6 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的芳基、具有 6 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的芳烷基以及具有 3 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的雜芳基所組成的群組。

【第2項】如請求項 1 所述之化合物，其中 L 進一步表示為選自於由下列基團所組成之群組中之其中一種：

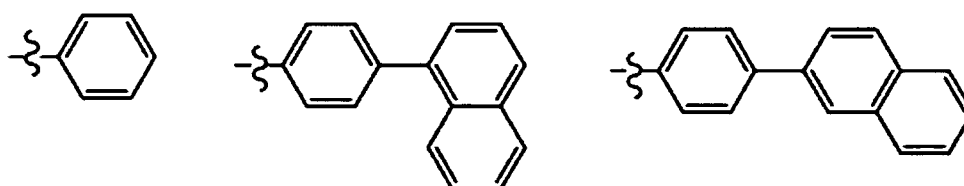


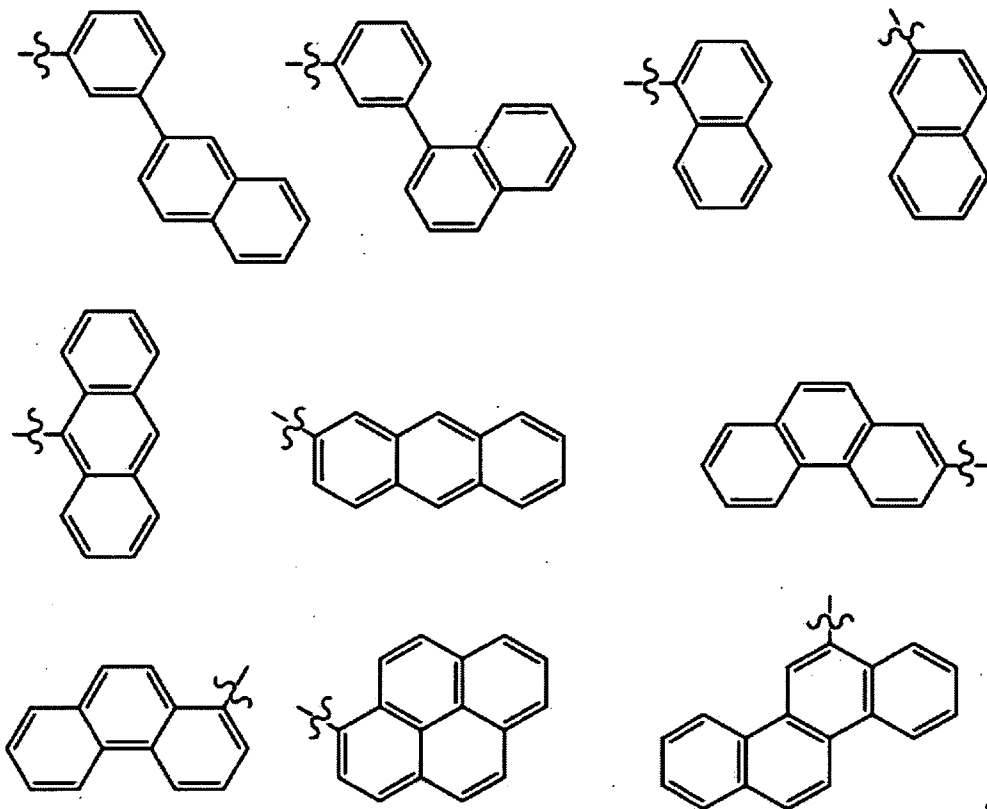


【第3項】如請求項1所述之化合物，其中 Ar1 進一步表示為選自於由下列基團所組成之群組中之其中一種：

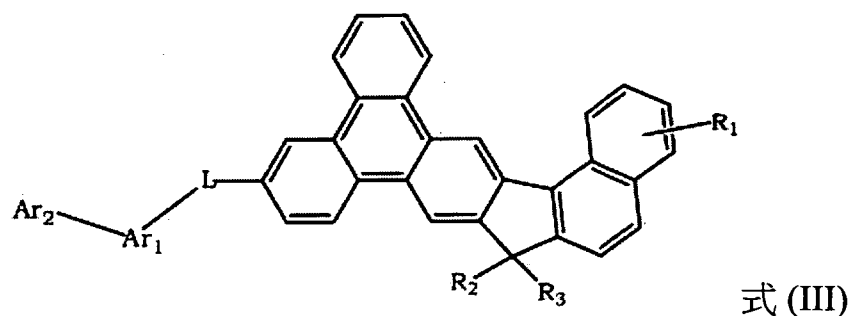
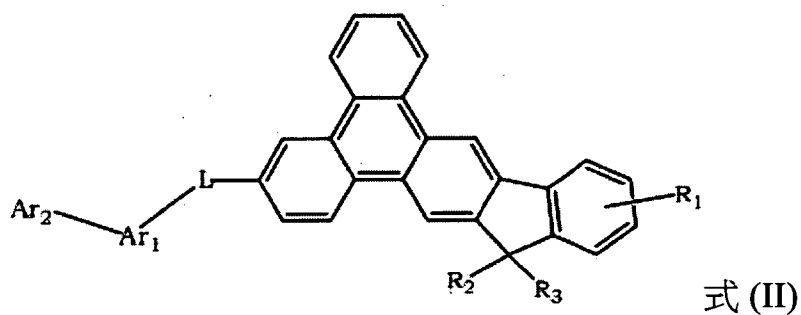


【第4項】如請求項1所述之化合物，其中 Ar2 進一步表示為選自於由下列基團所組成之群組中之其中一種：





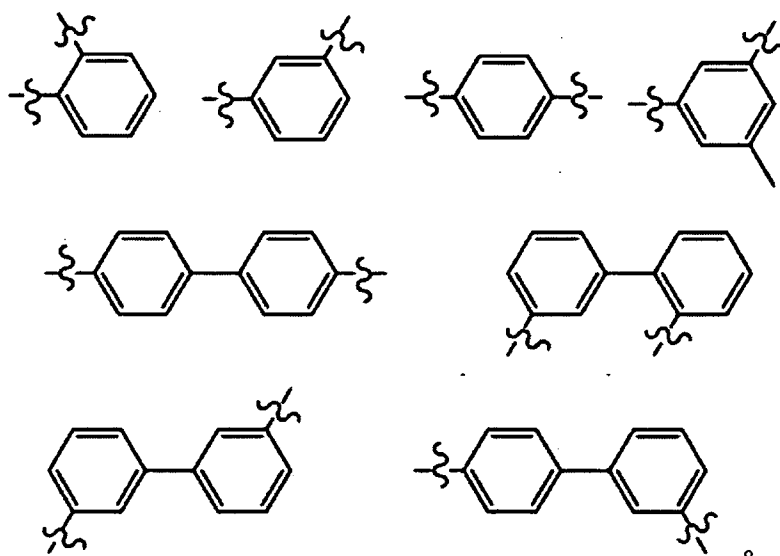
【第5項】如請求項1所述之化合物，其進一步具有如下列式(II)或式(III)所示的結構：



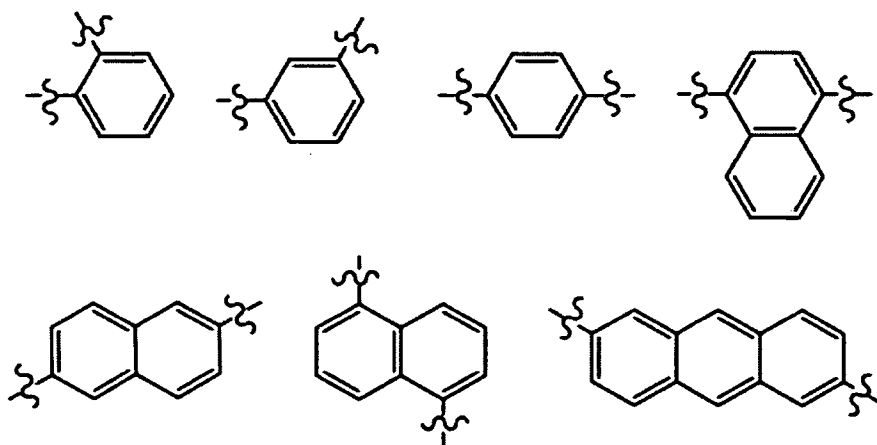
其中 L 表示單鍵或具有 6 至 30 個環碳原子之經取代或未經取代的二價亞芳基，
Ar₁ 及 Ar₂ 獨立地表示選自於由經取代或未經取代的苯基、經取代或未經取代的

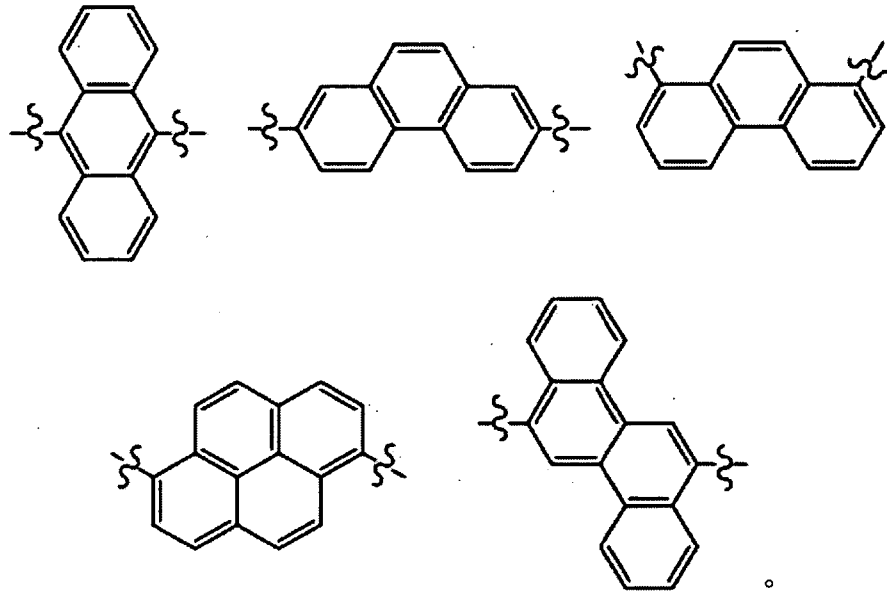
萘基、經取代或未經取代的蒽基、經取代或未經取代的菲基、經取代或未經取代的芘基以及經取代或未經取代的屈基； R_1 至 R_3 獨立地表示選自於由氫原子、鹵素、具有 1 至 20 個碳原子之經取代或未經取代的烷基、具有 6 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的芳基、具有 6 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的芳烷基以及具有 3 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的雜芳基所組成的群組。

【第6項】如請求項 5 所述之化合物，其中 L 進一步表示為選自於由下列基團所組成之群組中之其中一種：

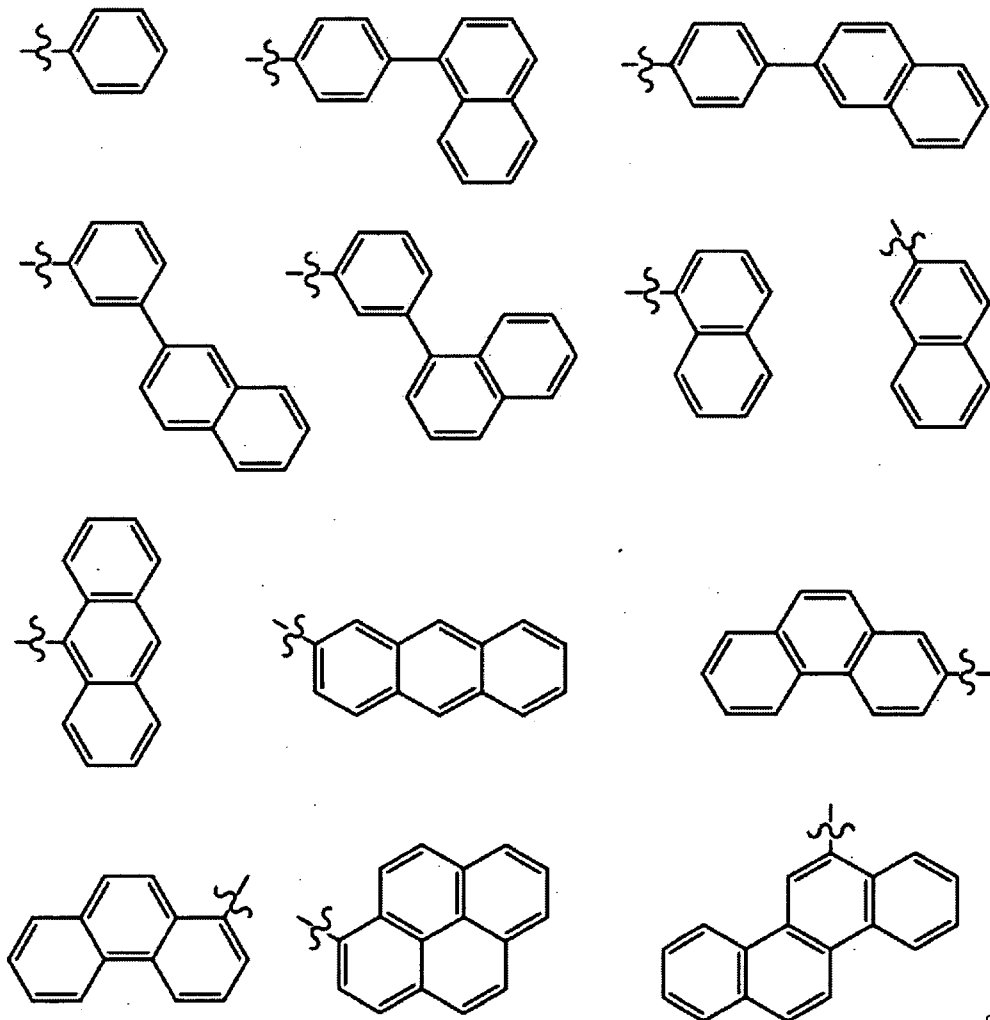


【第7項】如請求項 5 所述之化合物，其中 Ar_1 進一步表示為選自於由下列基團所組成之群組中之其中一種：

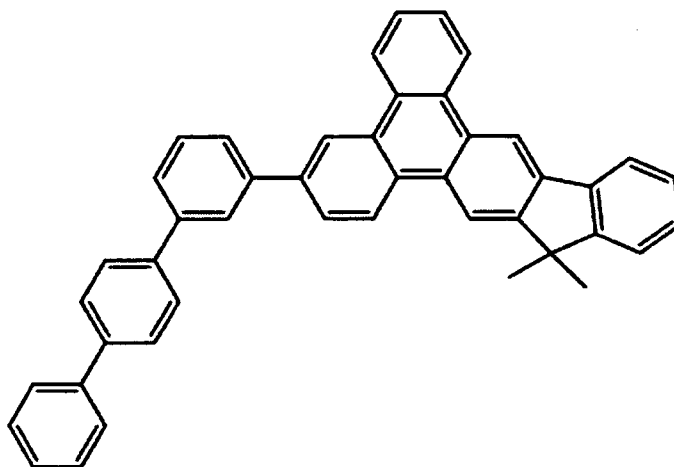
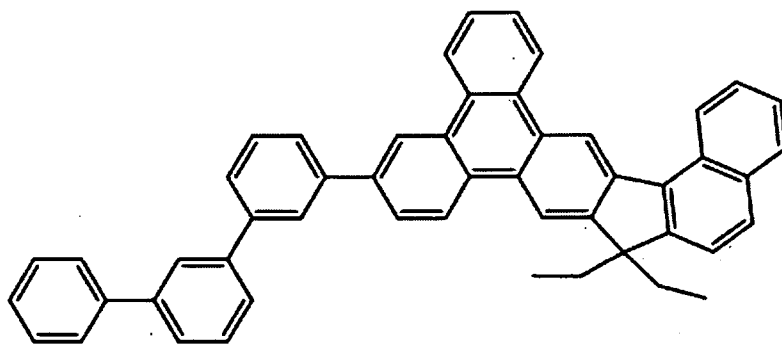
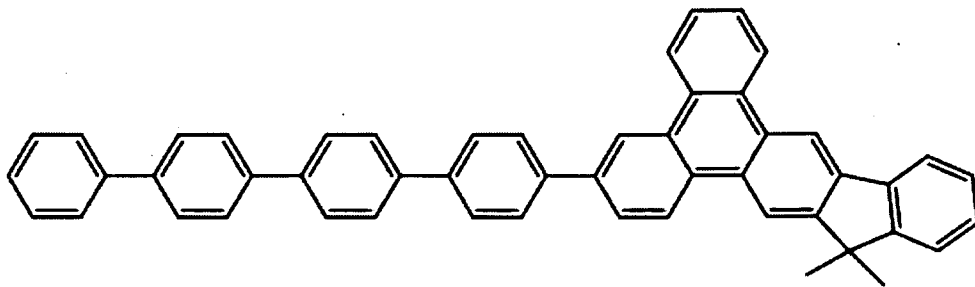
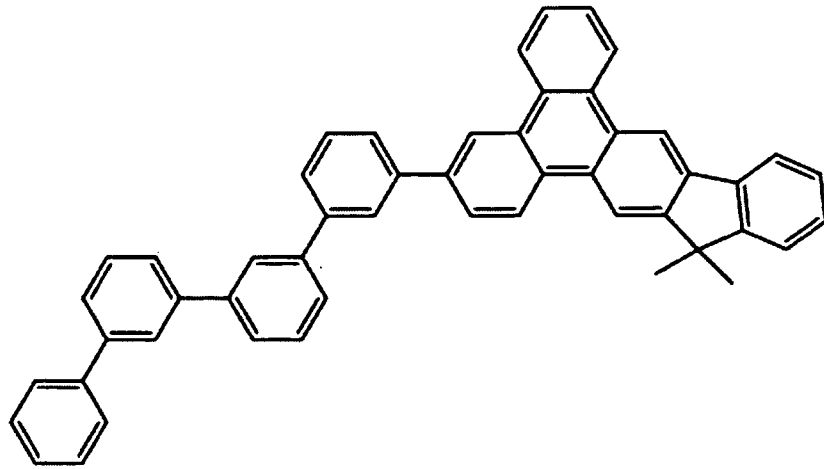


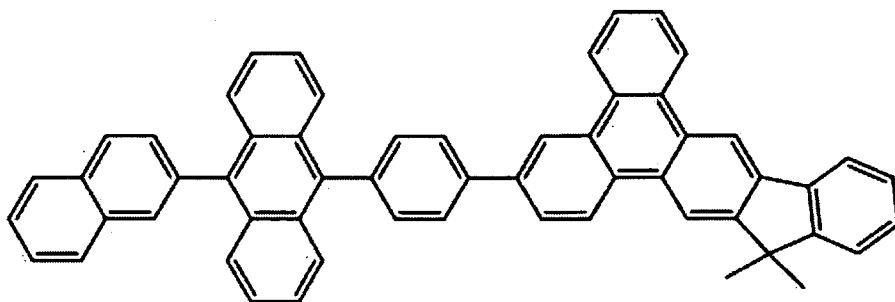
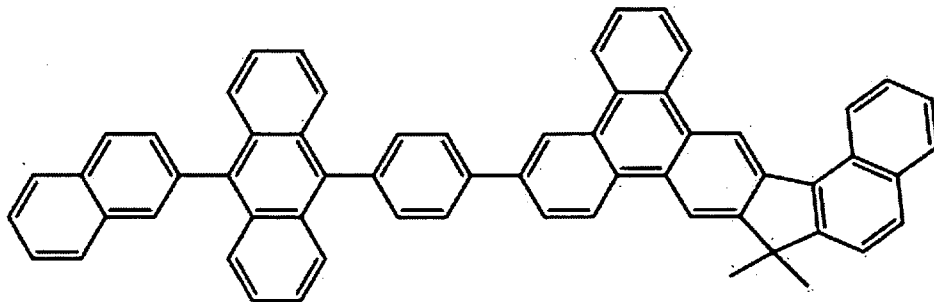
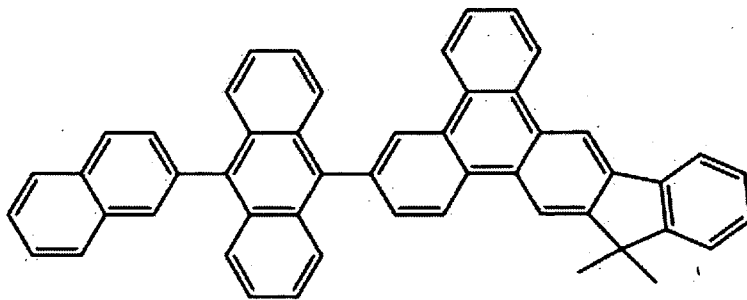
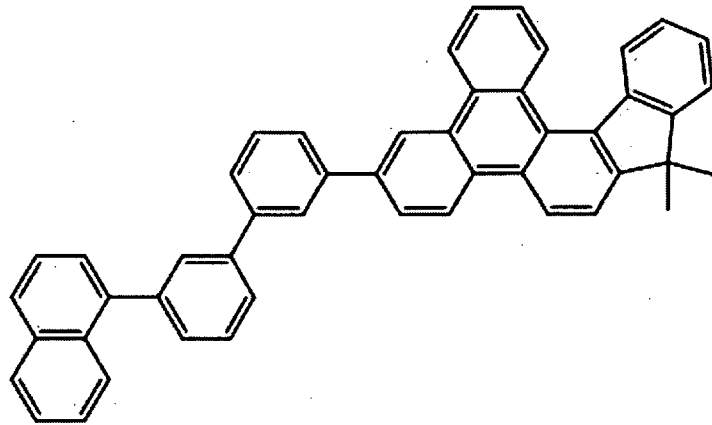
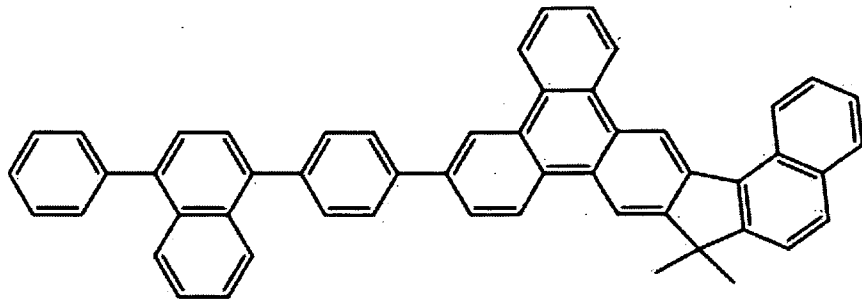


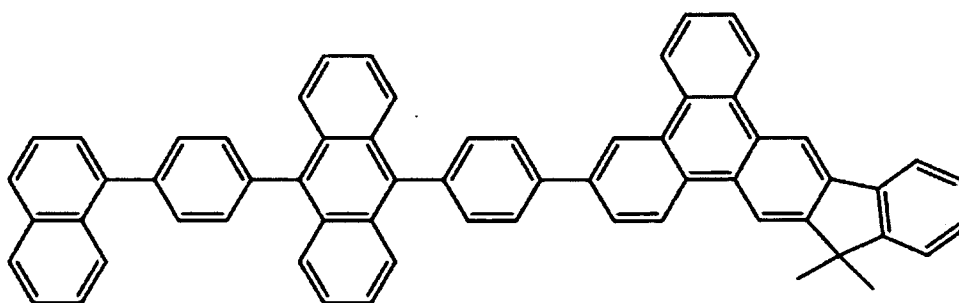
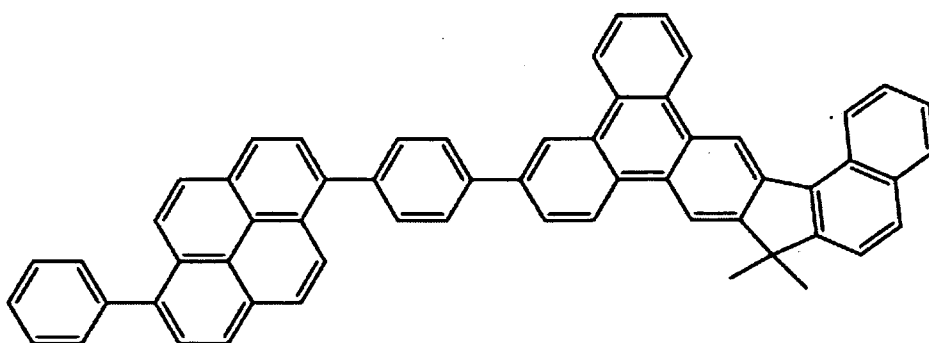
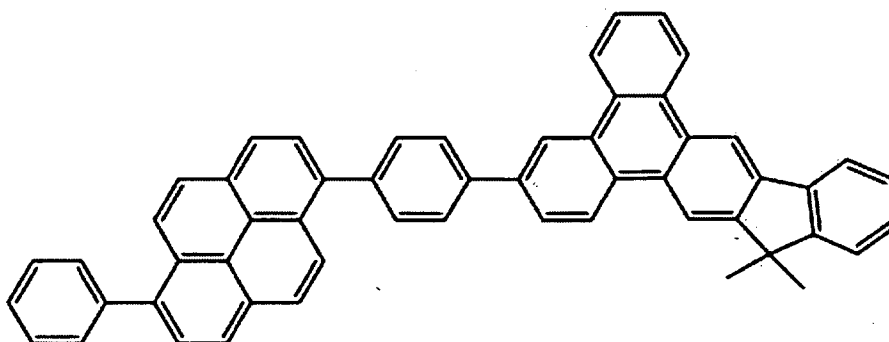
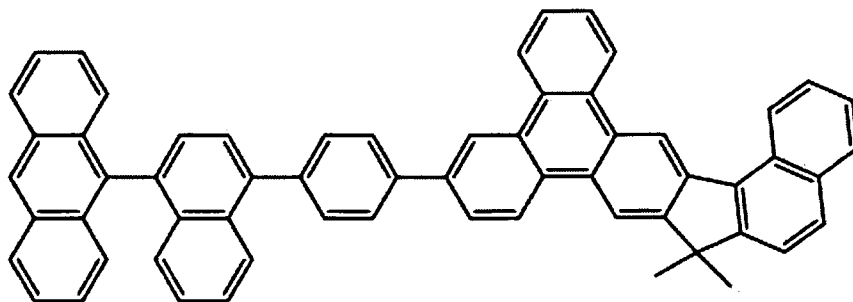
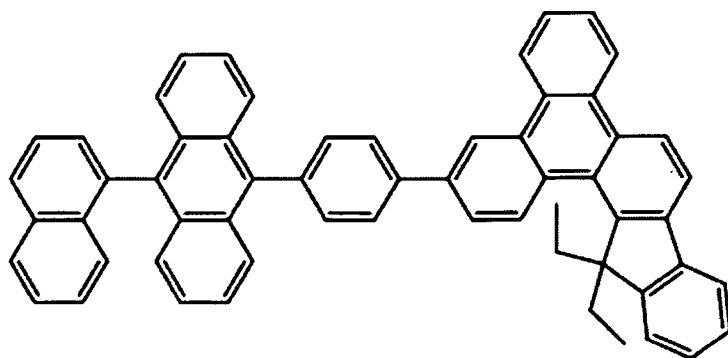
【第8項】如請求項 5 所述之化合物，其中 Ar_2 表示為選自於由下列基團所組成之群組中之其中一種：

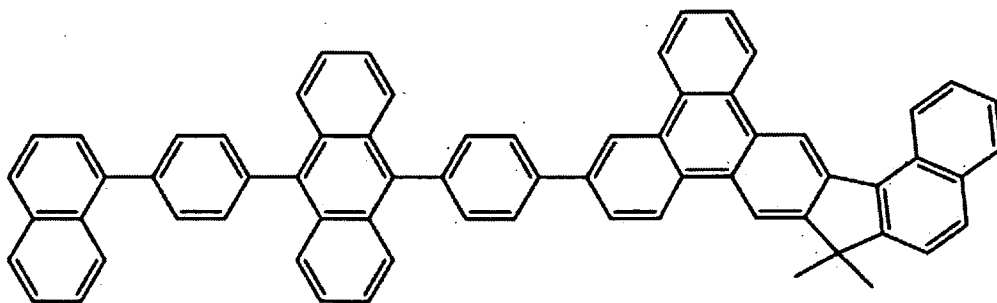
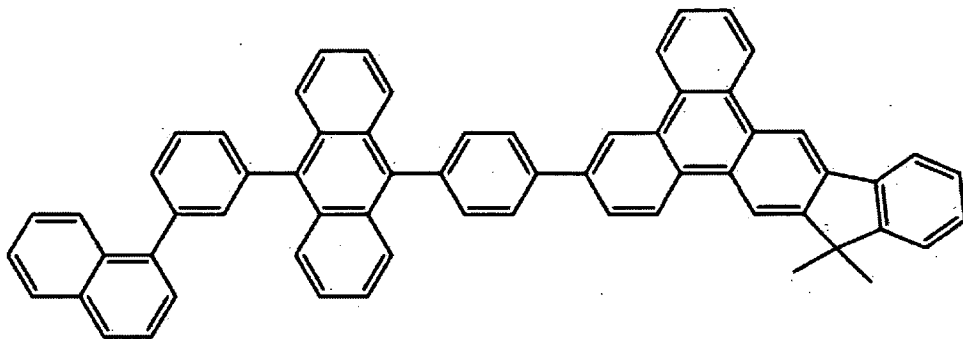
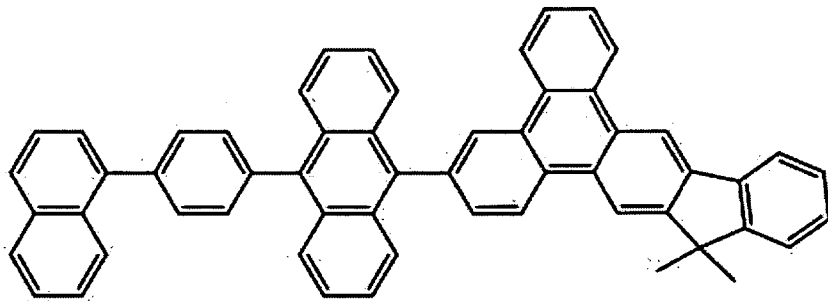
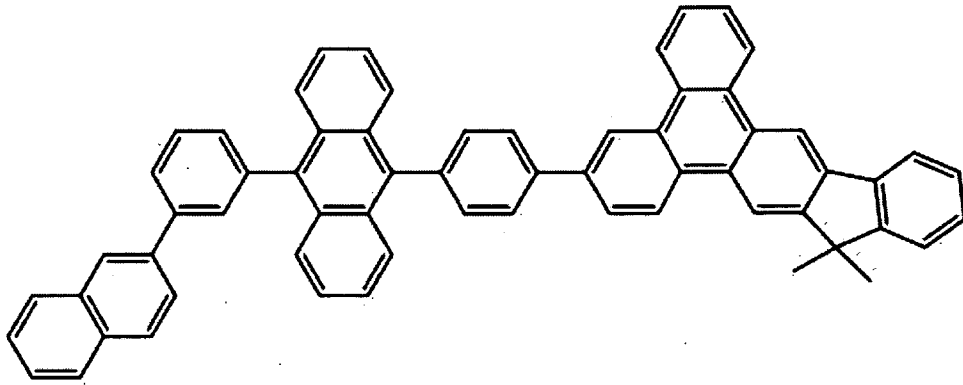
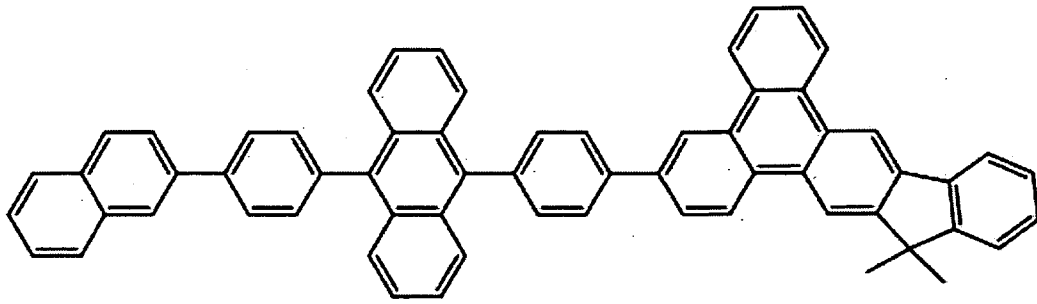


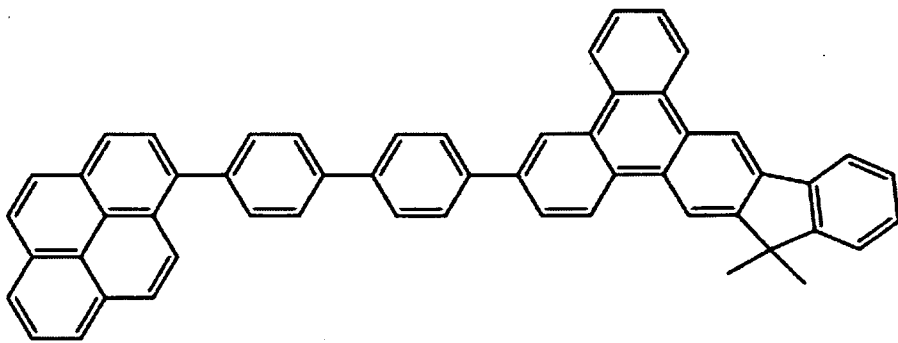
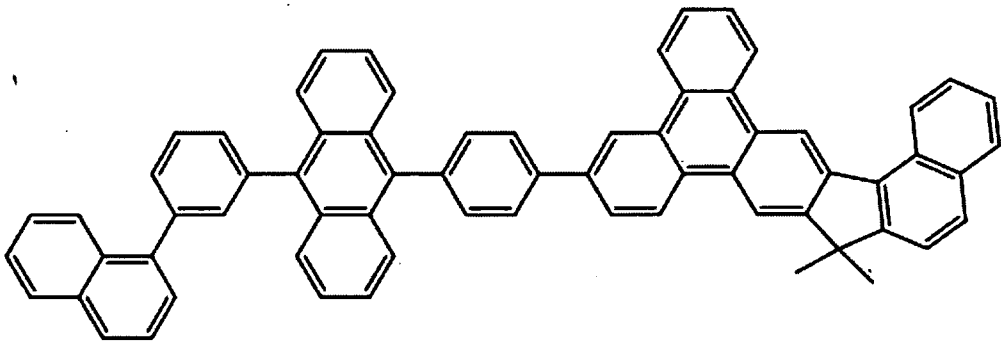
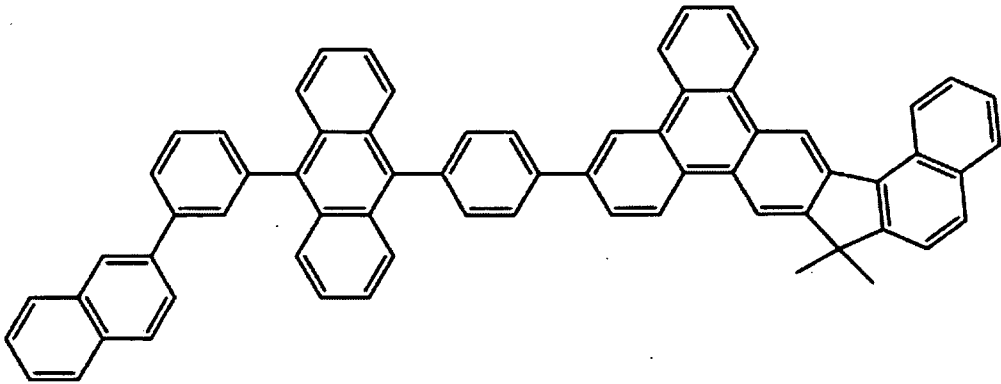
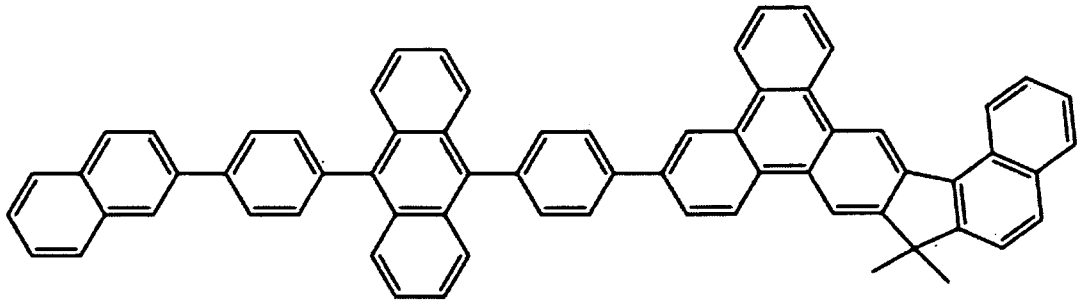
【第9項】如請求項 1 至 8 中任一項所述之化合物，其進一步表示為下列通式所示結構之其中一種：

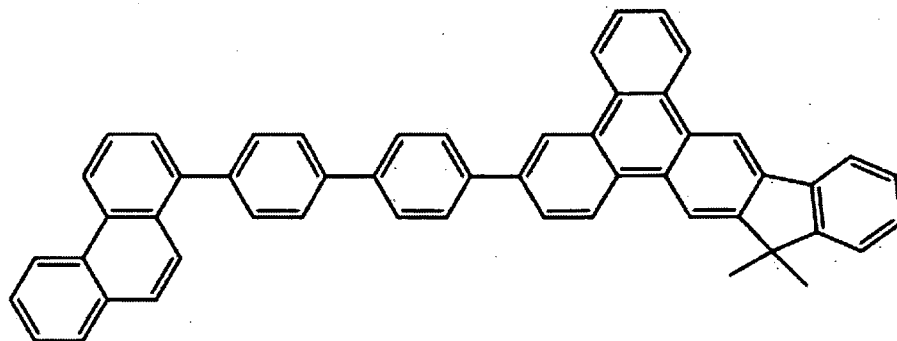
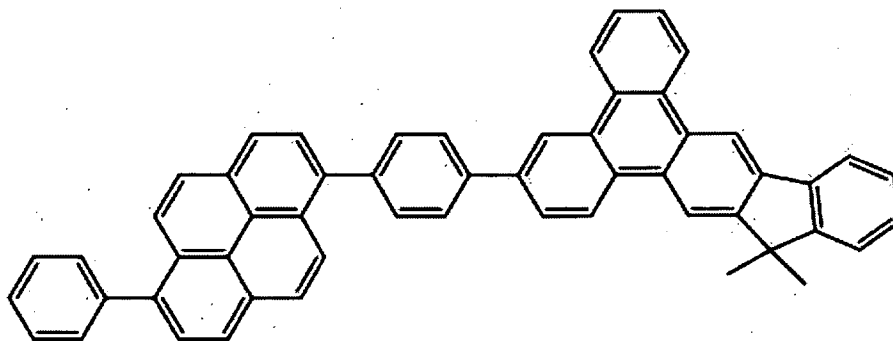
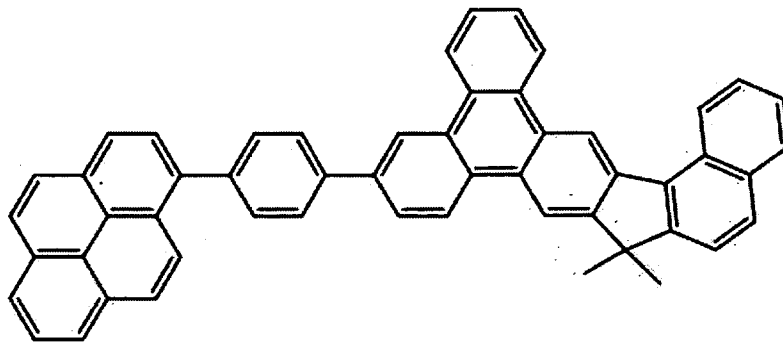
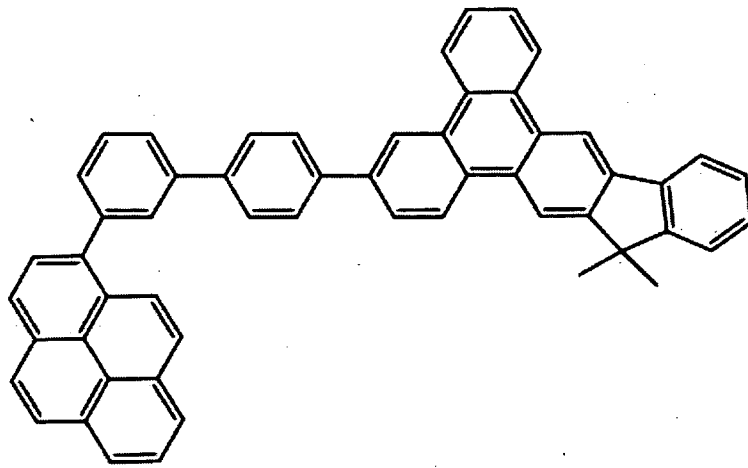


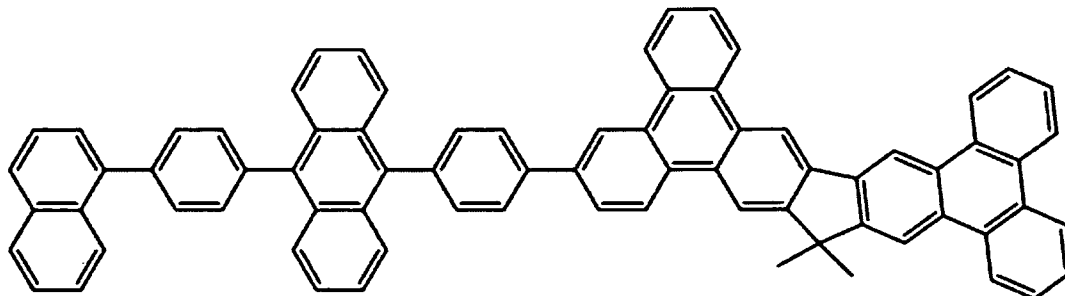
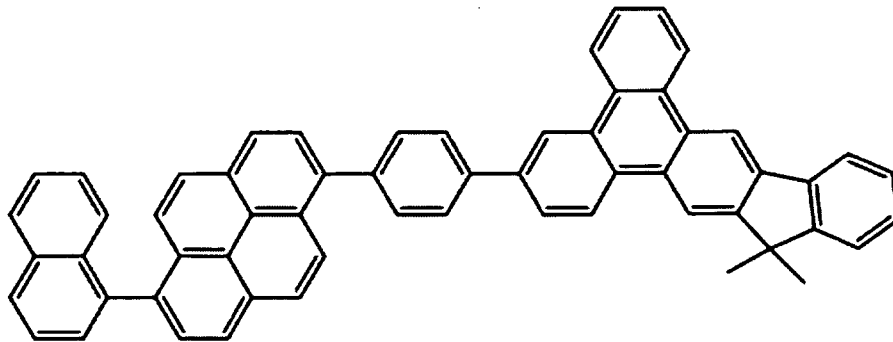
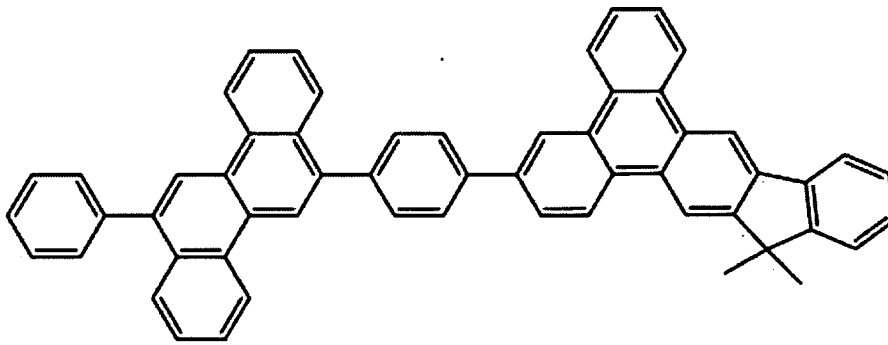
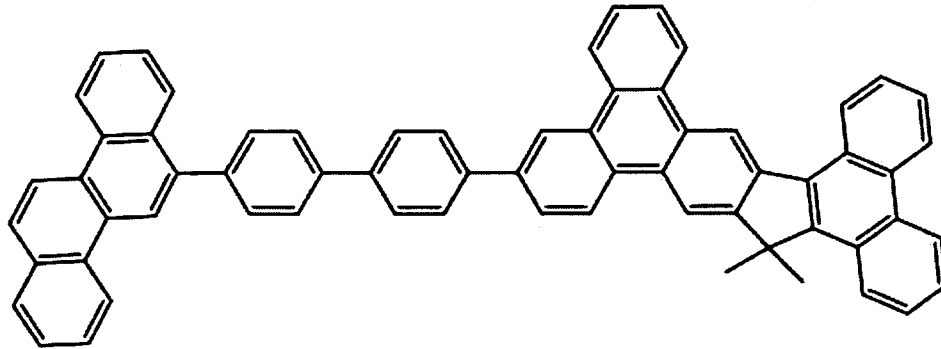
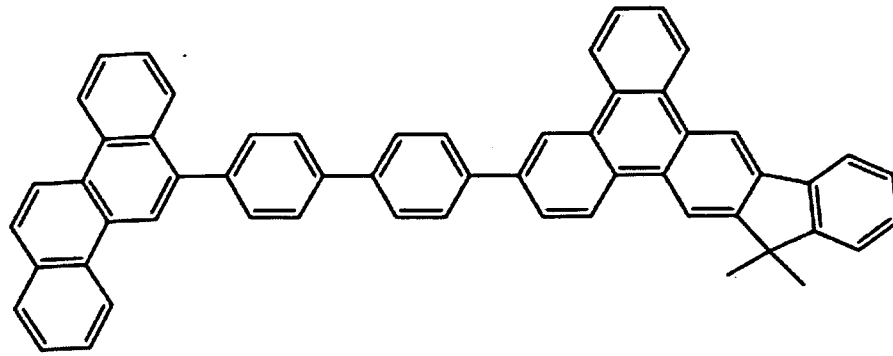


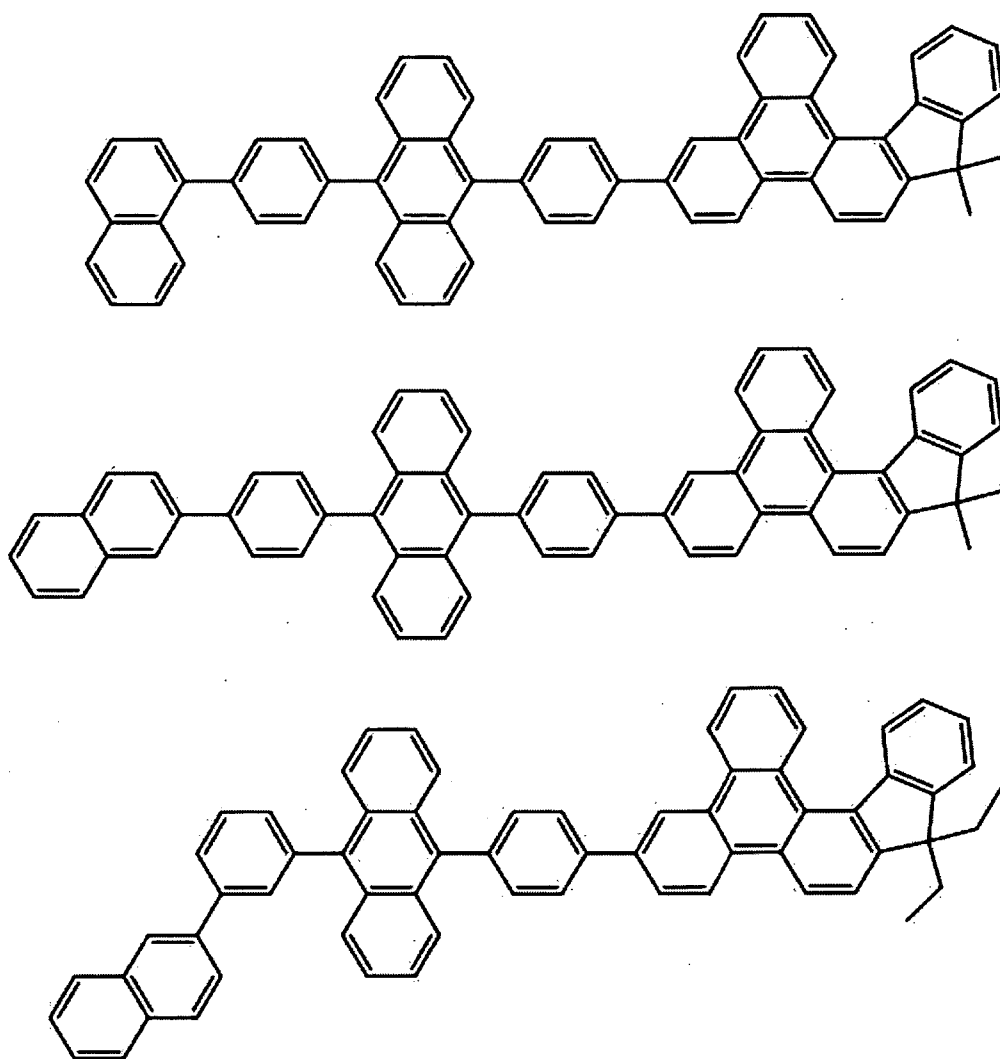












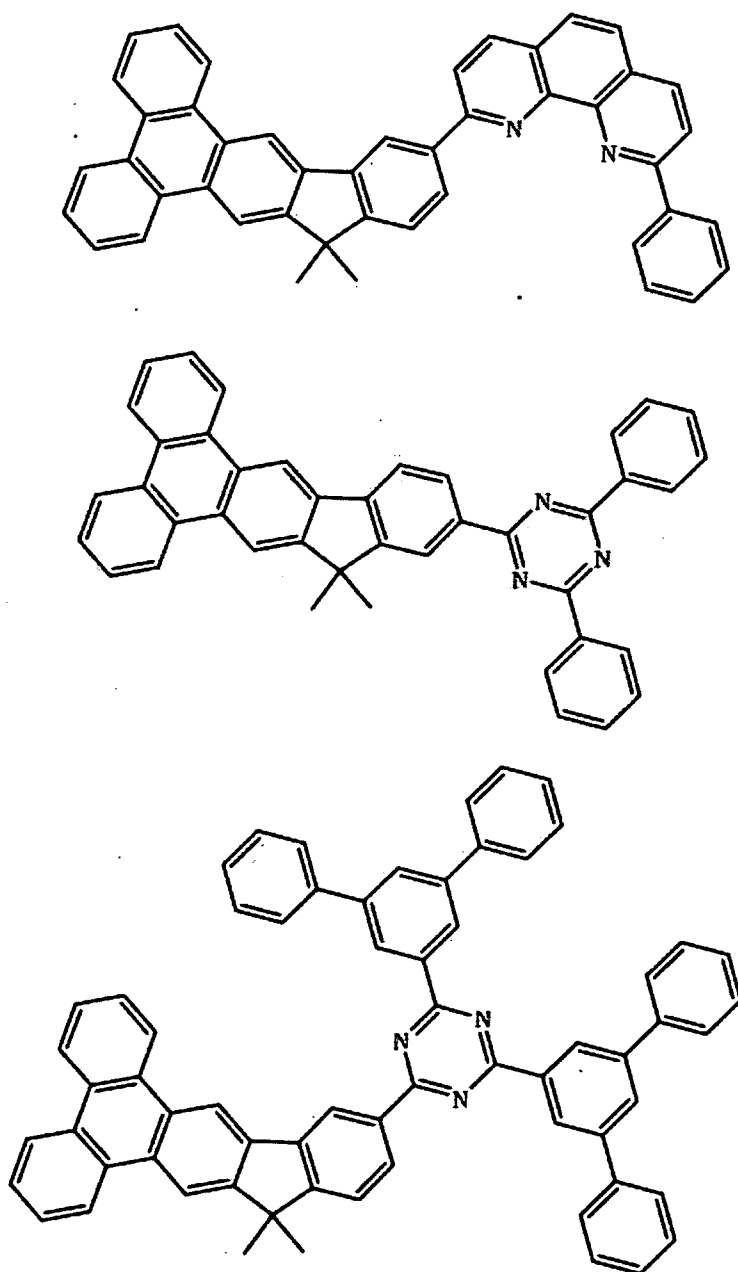
【第10項】一種有機電激發光元件，其包括一對電極、至少一發光層以及一個或多個有機薄膜層，其中該對電極由陰極和陽極所組成，該至少一發光層以及該一個或多個有機薄膜層設置於該對電極的陰極和陽極之間，且該至少一發光層包括一種如請求項 1 至 9 中任一項所述之化合物。

【第11項】如請求項 10 所述之有機電激發光元件，其中該至少一發光層為主體材料。

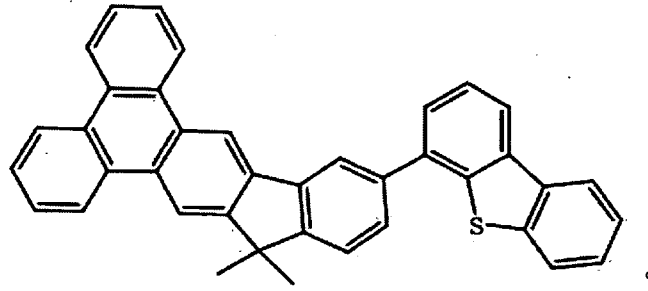
【第12項】如請求項 10 所述之有機電激發光元件，其中該至少一發光層為螢光發射體。

【第13項】如請求項 10 所述之有機電激發光元件，其中該至少一發光層所發出的光包括藍色或綠色的螢光。

【第14項】如請求項 10 所述之有機電激發光元件，其中該一個或多個有機薄膜層為電子傳輸層，且包括選自於下列化合物所組成之群組中至少一種：



【第15項】如請求項 10 所述之有機電激發光元件，其中該至少一發光層且包括磷光主體，該磷光主體包括下列化合物：

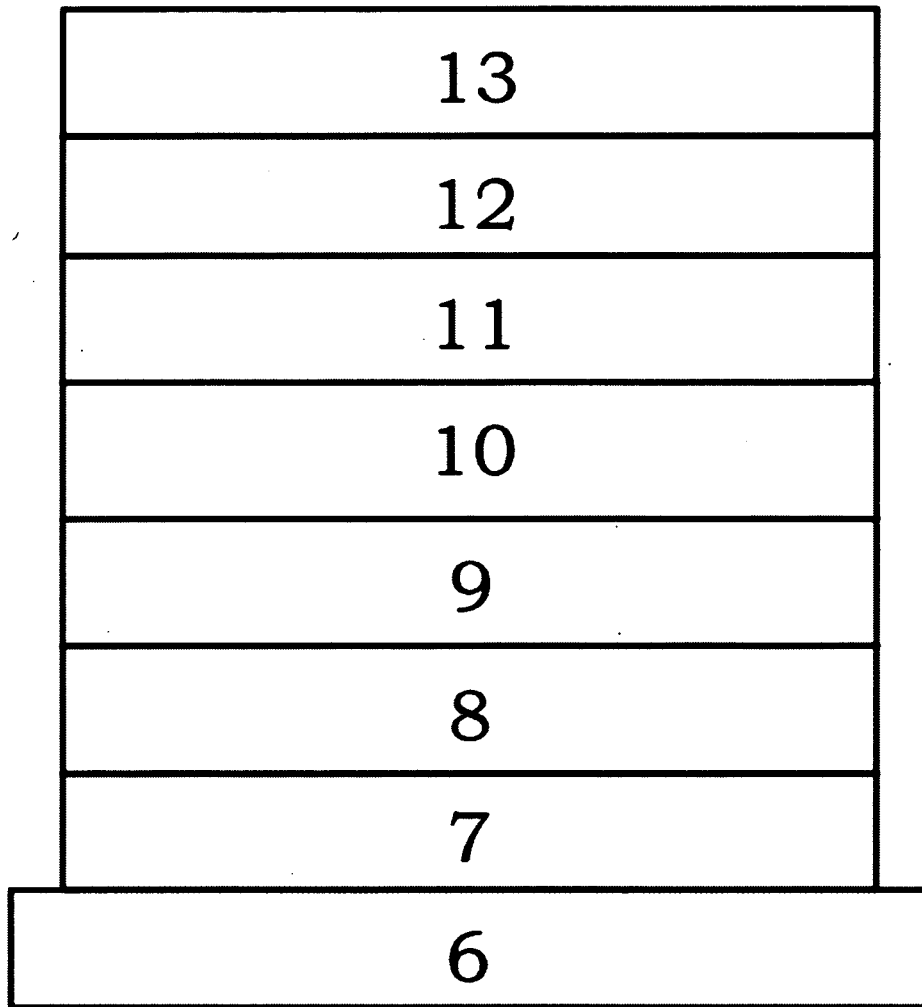


【第16項】一種有機發光裝置，其包括如請求項 10 至 15 項中任一項所述之有機電激發光元件。

【第17項】一種發光平板，其包括如請求項 10 至 15 項中任一項所述之有機電激發光元件。

【第18項】一種背光平板，其包括如請求項 10 至 15 項中任一項所述之有機電激發光元件。

【發明圖式】



【圖1】