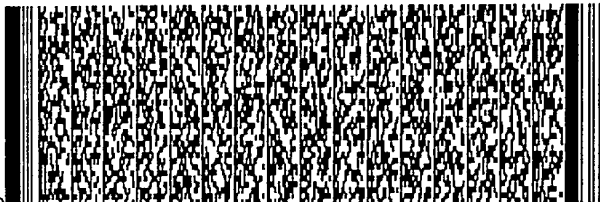


申請日期： 92.1.14	IPC分類
申請案號： 92100693	C09K 11/06

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	三芳基胺衍生物及其在有機電激發光與電子攝影元件之應用
	英文	Triarylamine derivatives and their use in organic electroluminescent and electrophotographic devices
二、 發明人 (共2人)	姓名 (中文)	1. 安卓司 M. 理查特 2. 佛克 力斯肯斯基
	姓名 (英文)	1. Andreas M. RICHTER 2. Volker LISCHEWSKI
	國籍 (中英文)	1. 德國 DE 2. 德國 DE
	住居所 (中文)	1. 德國普羅尼茲D-0188, 慕蘭谷朗德25號 2. 德國沃芬D-06766, 朵末街8a
	住居所 (英文)	1. 2.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	1. 聖西安特影像科技有限公司
	名稱或 姓名 (英文)	1. Sensient Imaging Technologies GmbH
	國籍 (中英文)	1. 德國 DE
	住居所 (營業所) (中文)	1. 德國沃芬D-06766, 伊米爾-費雪街3號德國股份有限公司 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英文)	1.
	代表人 (中文)	1. 歐拉夫 蓋爾森
	代表人 (英文)	1.



一、本案已向

國家(地區)申請專利	申請日期	案號	主張專利法第二十四條第一項優先權
德國 DE	2002/01/28	102 03 328.5	有
德國 DE	2002/12/19	PCT/DE02/04758	有

二、主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間

日期：

四、有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

熟習該項技術者易於獲得,不須寄存。

五、發明說明 (1)

發明所屬之技術領域：

本發明係關於一種新的三芳基胺衍生物，具有特殊的空間填滿翼官能基(space-filling wing groups)，而其應用在電子攝影與電激發光元件中做為電洞傳輸材料。

先前技術：

電子攝影與電激發光元件與三芳基胺衍生物如三芳基胺二聚物及三芳基胺四聚物之應用，已久為習知。

目前，較佳的電激發光材料係三(-8-羥基喹啉)鋁(tris(-8-hydroxyquinolino)-aluminium)，而其電激發光在1965年被發現至今。這金屬鉗合錯合物(在某些例子中可摻雜香豆素)發出之光為綠色，而該金屬亦可為鈹或鎵。

雖然在一開始時需要高於10伏特的相對較高的起始電壓，但是經由在陽極與發光層之間配置一額外的電洞傳輸層之後，需要電壓可降低至10伏特以下。

除了酞花青(phthalocyanines)與聯苯基噁二唑(biphenyl oxadiazol)衍生物之外，較佳之電洞傳輸層材料係N,N'-二苯基-N,N'-雙(間-甲苯基)-聯苯胺(N,N'-diphenyl-N,N'-bis(m-tolyl)-benzidine, TPD)及N,N'-二苯基-N,N'-二萘-1-基-聯苯胺(N,N'-diphenyl-N,N'-dinaphth-1-yl-benzidine, α -NPD)。

由於具有良好的電荷轉移特性，三芳基胺衍生物，尤其是三芳基胺二聚物，已長期應用在電子攝影與電激發光



五、發明說明 (2)

中。尤其是N, N' - 雙(-4' (-N, N- 二苯胺基- 聯苯基))-N, N' - 二苯基- 聯苯胺

(N, N' -bis(-4' (-N, N-diphenylamino-biphenyl)))-N, N' -diphenyl-benzidine)(EP0650955A1) 以及N, N' - 雙

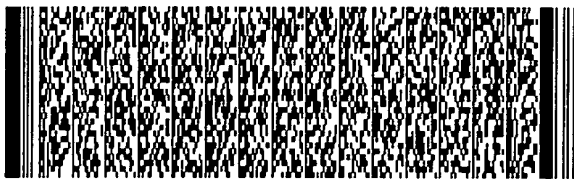
(-4' (-N- 苯基-N- 萘-1 基- 胺基- 聯苯基))-N, N' - 二苯基- 聯苯胺

(N, N' -bis(-4' (-N-phenyl-N-naphth-1-yl-amino-biphenyl)))-N, N' -diphenyl-benzidine)(JP2000260572), 可單獨使用, 亦可在雙層結構中與TDP或 α -NPD結合使用。

一般而言, 目前的電激發光元件之使用壽命與效率, 或是其隨時間之發展進度, 都不足以滿足實用需求而必須加以改良。而所使用的電荷轉移材料, 其薄膜形成特性及其接合層內的形態穩定度也都無法令人滿足。進一步詳細說明, 在電激發光元件或裝置之使用壽命期間, 含有上述電荷轉移材料的膜層, 於該層內形成結晶中心之傾向依該材料之玻璃轉化溫度而有很大的決定。一般而言, 在一已知溫度下, 玻璃轉化溫度愈高, 再結晶之傾向就愈低, 而在此同時, 若該已知溫度低於玻璃轉化溫度, 則結晶速度將會非常低。因此, 使用玻璃轉化溫度較高的化合物來製造裝置, 則該裝置的可允許的工作溫度就愈高。

能填滿空間的, 需要空間的官能基的存在有助於玻璃轉化溫度之提高。

發明內容:

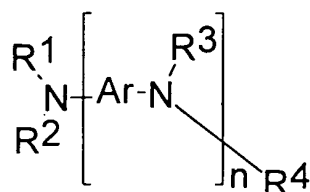


五、發明說明 (3)

本發明之目的，在於提供適合作為電荷轉移材料之新的化合物，其玻璃轉化溫度範圍係從100°C，較佳者係從150°C至250°C，因此擴大了使用上述化合物所製造的電激發光裝置之操作範圍，其溫度範圍從100°C至將近200°C。

實施方式：

依照本發明，新的三芳基胺衍生物以化學通式I表示之，



1

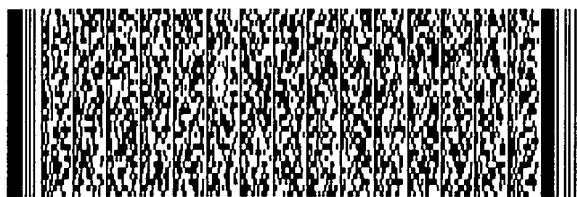
其中，

n係1至10中之一整數；

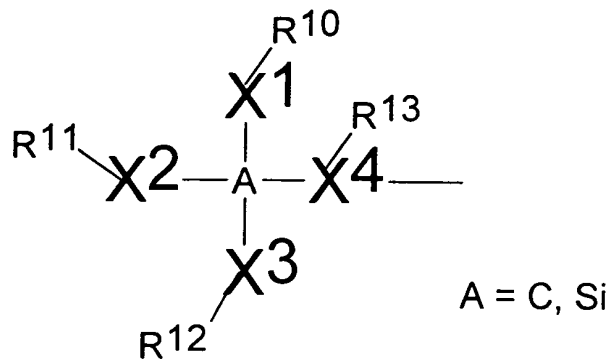
R¹、R²、R³、R⁴，可為相同或不同，係

苯基、聯苯基、甲苯基、萘基、菲基、蒽基、芴基、三芳基甲基-芳基或三芳基矽基-芳基，

其餘之R¹至R⁴中至少有一官能基係依照化學式4之三芳基甲基-芳基或三芳基矽基-芳基，

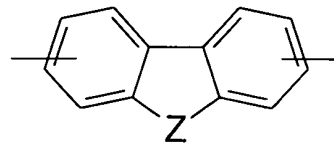
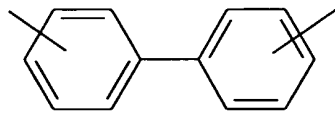


五、發明說明 (4)

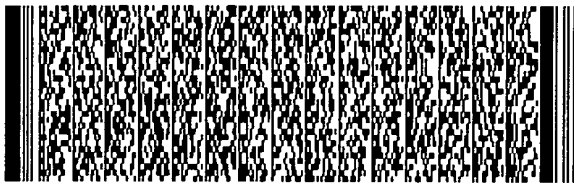


其中芳香族或異芳香族單元 X^1 至 X^4 ，可為相同或不同，係苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、吡啶基或喹啉基； R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} ，可為相同或不同，其定義如下：H、 C_1 - C_6 烷基、環烷基、 C_2 - C_4 烯烴基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_4 二烷基胺基、二芳基胺基、鹵素、羥基、苯基、萘基或吡啶基； R^1 至 R^4 之定義如下：苯基、聯苯基、甲苯基、萘基、菲基、蒽基、芴基，而且可被一個以上的 C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_2 烷氧基或鹵素取代基所取代；

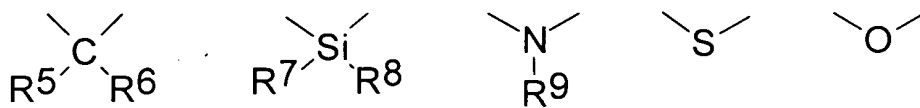
Ar係依照化學式2或3之一種結構，



如果 $n > 1$ ，結構Ar可為相同或不同，其中化學式3中的Z係由下列結構中所選出：

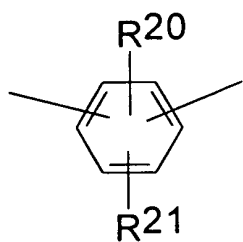


五、發明說明 (5)

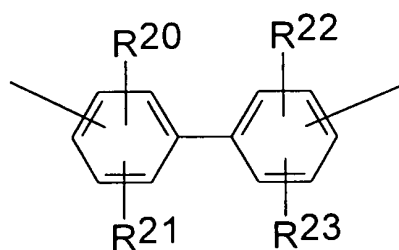


其中 R^5 至 R^9 ，可為相同或不同，係H或 C_1 - C_{15} 烷基，或者是， R^5 與 R^6 或 R^7 與 R^8 結合而形成一5員或6員的脂肪環或雜環而因此與其所鍵結之5員環形成一螺環系，其中O、N或S可以是雜環元素；

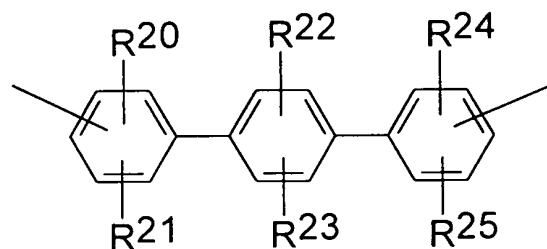
或Ar係依照化學式29、30、31或32之一種結構，



29



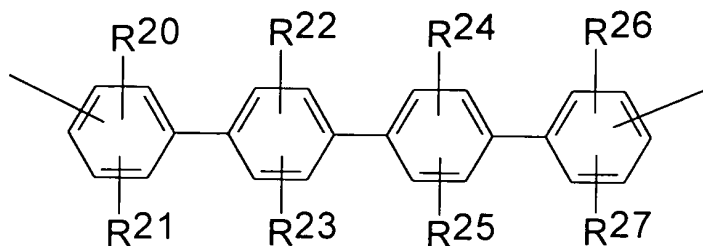
30



31



五、發明說明 (6)



32

其中 R^{20} 至 R^{27} ，可為相同或不同，其定義如下：H、苯基、 C_1-C_5 烷基或 C_1-C_3 烷氧基，且結構29、30、31或32與相鄰氮原子在任何自由取代位置相連結；

在下列條件下：如果 $n=1$ 或 2 且Ar係聯苯烯或依照化學式29至32中之一結構，其餘之 R^1 至 R^4 中至少有一官能基係依照上述化學式4之一種三芳基矽基-芳基或一取代三芳基甲基-芳基單元， R^{10} 至 R^{12} 之定義如上所述。

較佳的三芳基胺衍生物係依照化學式1中 n 係1至4中之一整數，尤其是1或2之三芳基胺衍生物。

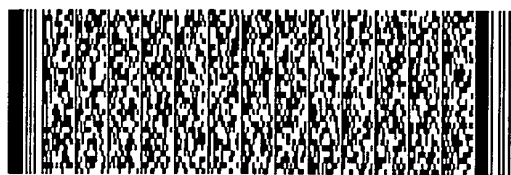
在化學式1中，較佳的其餘之 R^1 至 R^4 之定義如下：苯基、聯苯基、甲苯基、萘基、苄基、三芳基甲基-芳基或三芳基矽基-芳基。

較佳的其餘之 R^5 至 R^9 ，可為相同或不同，其定義如下：甲基或苯基。

於本發明的其他實施內容中，其餘之 R^5 至 R^6 與其所鍵結之碳原子形成一螺烷烴環。

較佳的其餘之 R^{20} 至 R^{27} ，可為相同或不同，係氫、甲基或苯基。

如果結構Ar包含至少一個依照化學式3之單元，則較



五、發明說明 (7)

佳者係，其餘之 R^1 至 R^4 至少有一官能基係一依照化學式4之三芳基矽基-芳基單元或取代三芳基甲基-芳基單元。

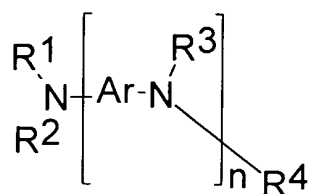
如果所有的結構Ar係由依照化學式2之單元所組成，則較佳者係，其餘之 R^1 至 R^4 至少有一官能基係依照化學式4之三芳基矽基-芳基單元或依照化學式4之三芳基甲基-芳基單元，在此條件下，至少有一個其餘之 R^{10} 至 R^{13} ，不為H或依照化學式4之三芳基甲基-芳基單元，在此條件下，至少有一個其餘之 X^1 至 X^4 係雜芳香族物質。

其餘之 R^{10} 至 R^{13} 較佳者係H、苯基、 C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_3 烷氧基或鹵素。

甲基或苯基特別為佳。

較佳之鹵素為F或Cl。

本發明較佳之實施內容係關於依照通式1之三芳基胺衍生物，



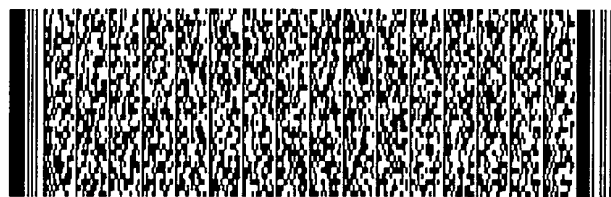
1

其中，

n 係1至10中之一整數；

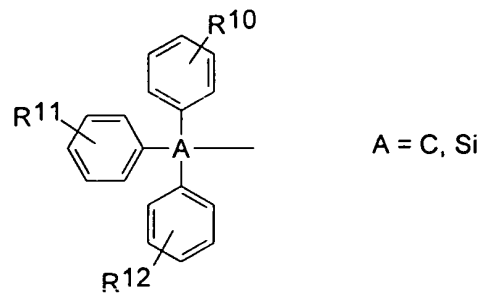
R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 ，可為相同或不同，係

苯基、聯苯基、甲苯基、萘基、菲基、蒽基、芴基、三苯甲基或三苯矽基，其餘之 R^1 至 R^4 中至少有一官能基係依照



五、發明說明 (8)

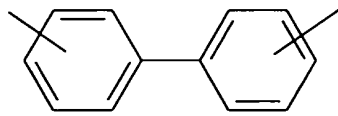
化學式4之三苯甲基或三苯矽基，



4

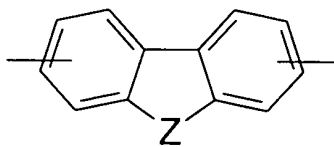
其中 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} ，可為相同或不同，其定義如下：H、 C_1-C_6 烷基、環烷基、 C_2-C_4 烯烴基、 C_1-C_4 烷氧基或鹵素， R^1 至 R^4 可被一個以上的取代基所取代；

Ar 係



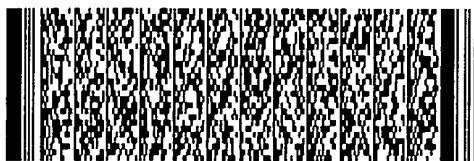
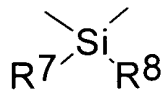
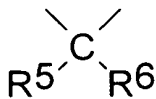
5

或



6

其中Z係由下列結構中所選出：



五、發明說明 (9)

其中 R^5 至 R^9 ，可為相同或不同，係H或 C_1-C_5 烷基，

在下列條件下：如果 $n=1$ 且Ar係依照化學式5之聯苯烯，其餘之 R^1 至 R^4 中至少有一官能基係依照上述化學式4之一種三苯基矽基， R^{10} 至 R^{12} 之定義如上所述。已於上述定義之較佳之Ar與 R^1 至 R^{27} 亦可應用於此實施方式中。

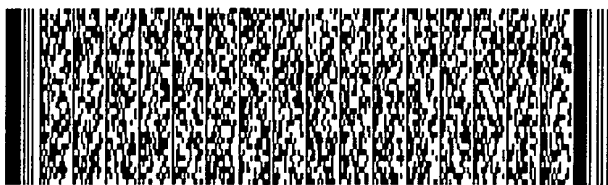
本發明更進一步關於一有機電激發光元件，其包含至少一電洞傳輸層與一發光層，其中至少一電洞傳輸層包含一依照化學式1之三芳基胺衍生物。

本發明之其他實施例在於一包含發光層之有機電激發光元件，其發光層包含一如化學式1之三芳基胺衍生物。

本發明係亦關於依照化學式1之三芳基胺衍生物之應用，應用在有機電激發光元件中作為電洞傳輸材料或發光材料以及應用在電子攝影裝置中作為電洞傳輸材料。

一典型的電子攝影元件具有下列結構：

一電荷產生層置於一電導體金屬層之上，可應用於一彈性基板上或者是由一鋁製滾筒所組成，電荷產生層之任務為，在曝光時射出正電荷載體至電荷傳輸層。在曝光前，該裝置被靜電充電至數百伏特。電荷產生層與電荷傳輸層其典型厚度為15至25微米之間，而在上述製程所引起之高場強度的影響下，被射出的正電荷載體(電洞)往充滿負電荷的電荷傳輸層移動，因而引起光掉落區域之表面的放電。在電子攝影循環之隨後步驟，根據畫面，調色劑應用於充電(或放電)表面上，調色劑被傳送至一印刷材料上，如果需要，調色劑可固定之上述材料上，最終，移除



五、發明說明 (10)

剩餘的調色劑與殘留的電荷。

原則上，一電激發光元件係由一個以上的電荷傳輸層所組成，該電荷傳輸層包含有機化合物，且置於二電極之間，而此二電極至少有一電極係透明的。如果施加一電壓，功函數低的金屬電極(大多是鈣，鎂或鋁，常常與銀結合)射出電子，而對面之電極射出電洞至有機層裡，於其中電子與電洞結合而形成單重態激子(singlet excitons)。在短時間後，能量以光型式釋放出來而單重態激子回到其正常態。

電子傳輸層與電激發光層之額外分隔物會引起量子效率之增加。此時，可選擇非常薄之電激發光層。因發光材料可不理會其電子傳輸行為而被取代，所以其放射波長可設定在可見光光譜全部範圍內，依目標而定。

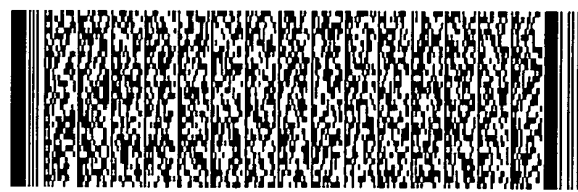
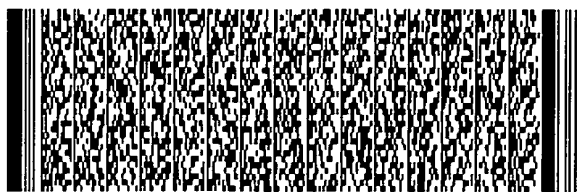
亦有可能將電洞傳輸材料分離成二個成分不同之部分層。

依照本發明，有機電激發光元件是由下列各層之組合所組成：一陰極、一包含有機化合物之電激發光層、一陽極、與包含於電洞傳輸層之有機化合物，係依照化學通式 1 之三芳基胺衍生物。

一較佳的結構係由下列各層所組成：

基板、透明陽極、電洞傳輸層、電激發光層、電子傳輸層、陰極。

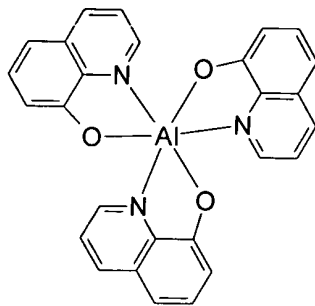
該陰極可以是由以下金屬所組成：鋁、鎂、銦、銀或上述材料之合金，其厚度為100至5000 Å。透明陽極可以



五、發明說明 (11)

是由以下材料所組成：厚度為1000至3000 Å的氧化銦錫 (ITO) 陽極、氧化銦銻錫塗佈、或覆蓋在玻璃基板上之半透明金層。

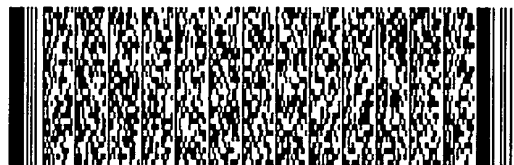
電激發光層中常用之發光物質係依照化學式之三(-8-羥基喹啉)鋁(tris(-8-hydroxyquinolino)-aluminium)，



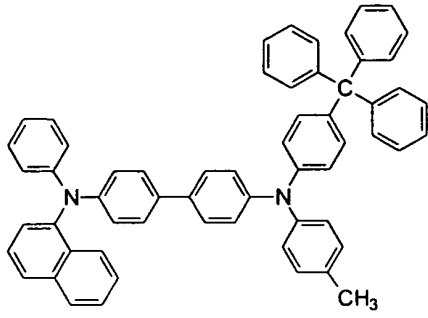
5

在某些例子中更進一步包括螢光物質，例如取代三苯基丁二烯與/或1,3,4-噁二唑(1,3,4-oxadiazol)衍生物、二苯乙烯基亞芳基衍生物、喹吡啶酮、水楊酸又替鋅錯合物、鋅鉗合錯合物、摻雜DCM之鋁鉗合錯合物、斯夸莖(squaraine)衍生物、9,10-雙苯乙烯基蒽(9,10-bisstyrylanthracene)衍生物、或鎔錯合物。然而，亦可以只包含依照本發明之發光化合物，或包含與習知之發光物質混合之混合物。

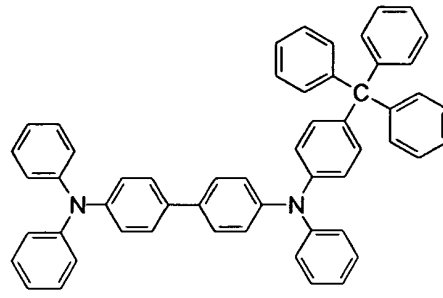
依照化學通式1之三芳基胺衍生物之典型之例子係；



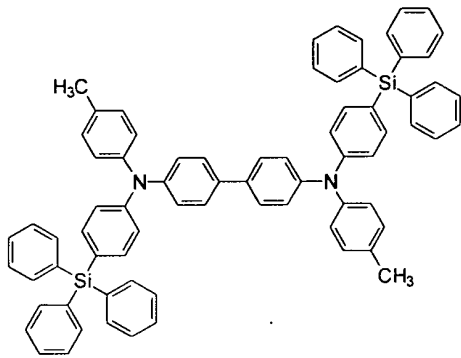
五、發明說明 (13)



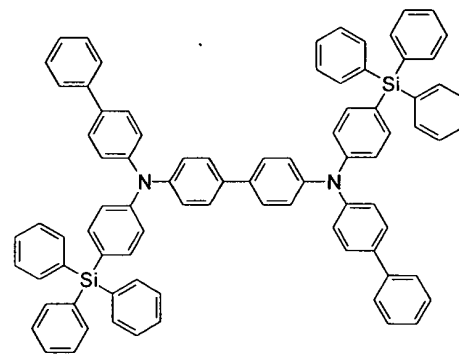
12



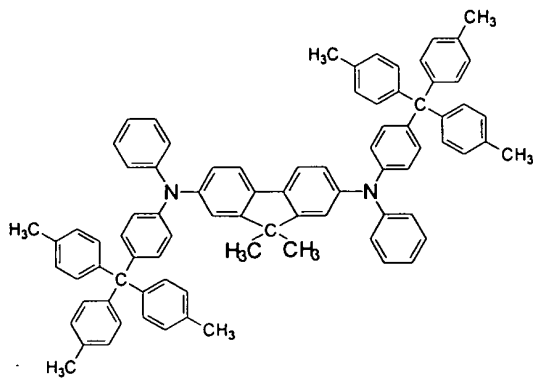
13



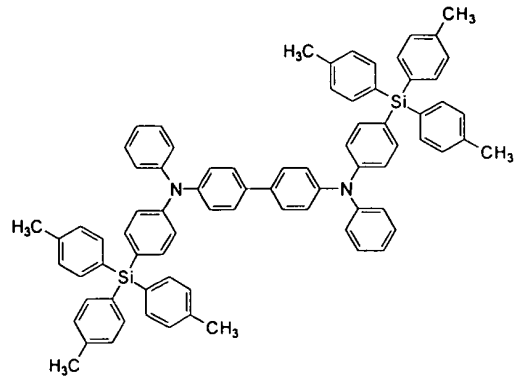
14



15

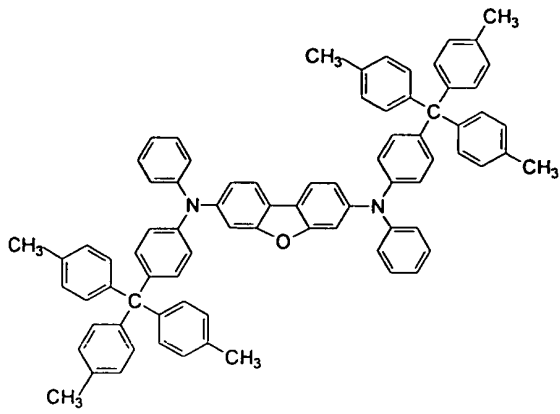


16

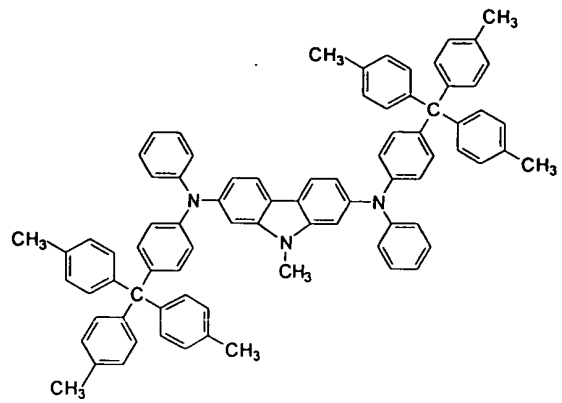


17

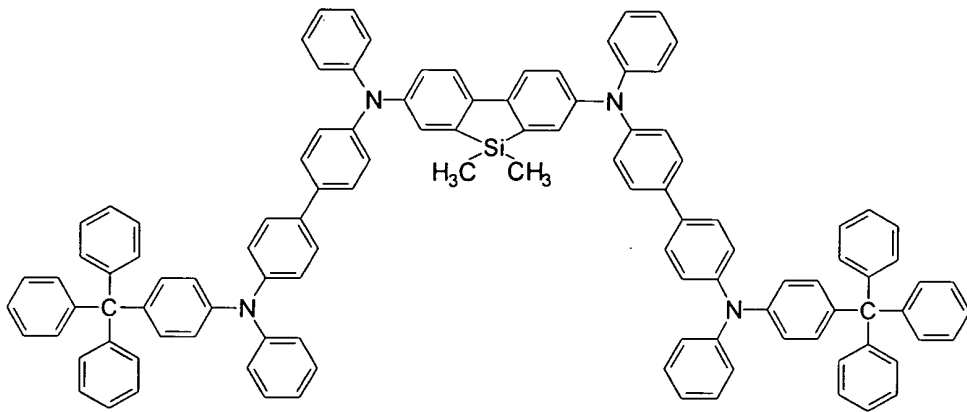
五、發明說明 (14)



18

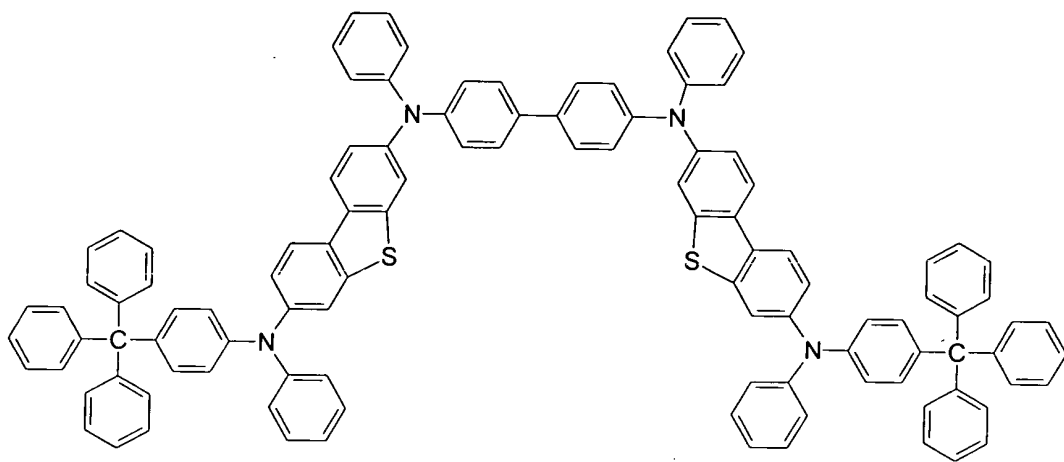


19

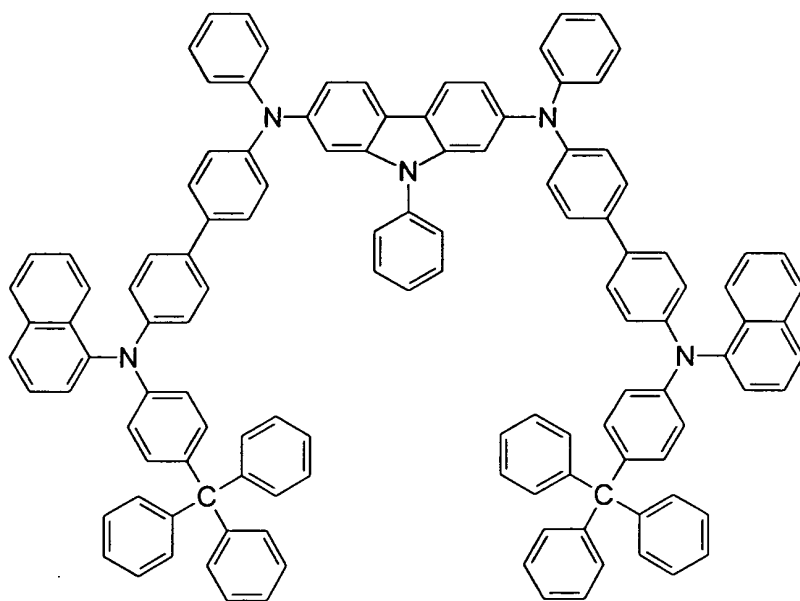


20

五、發明說明 (15)

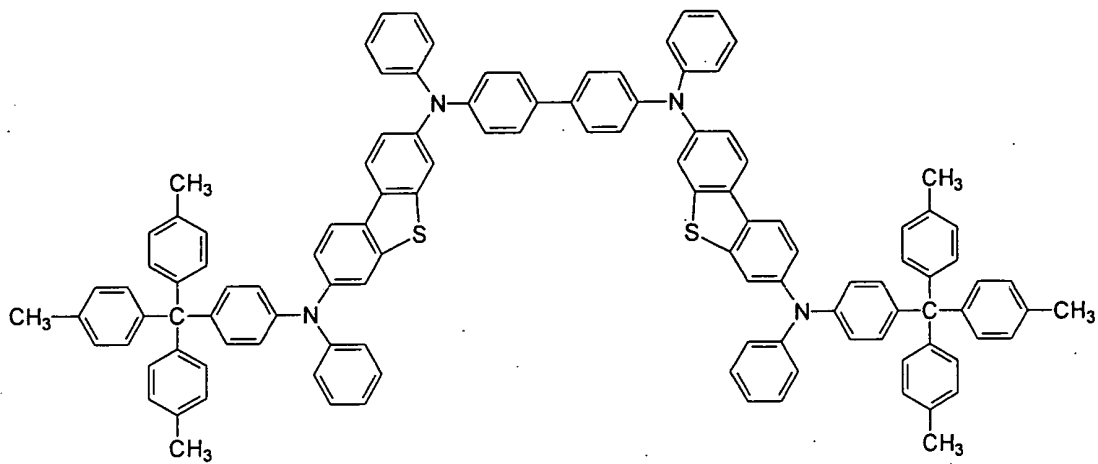


21

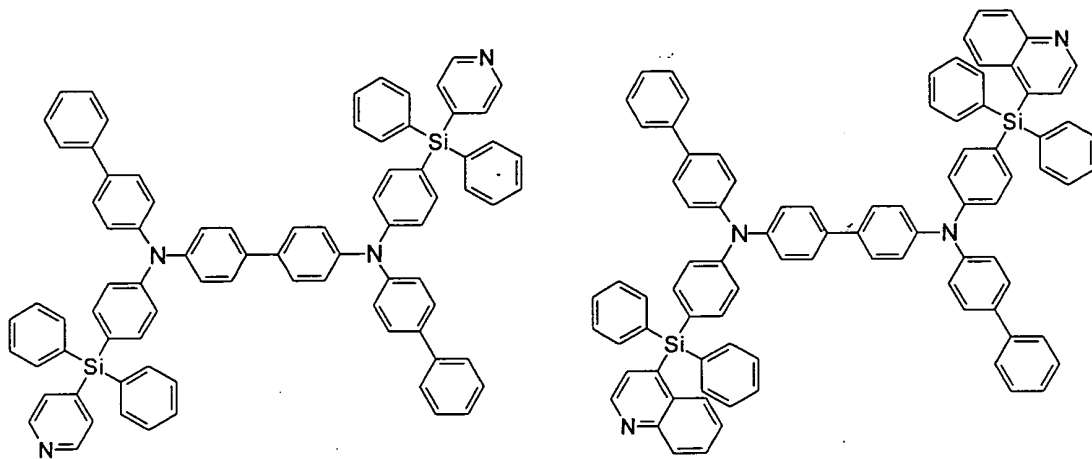


23

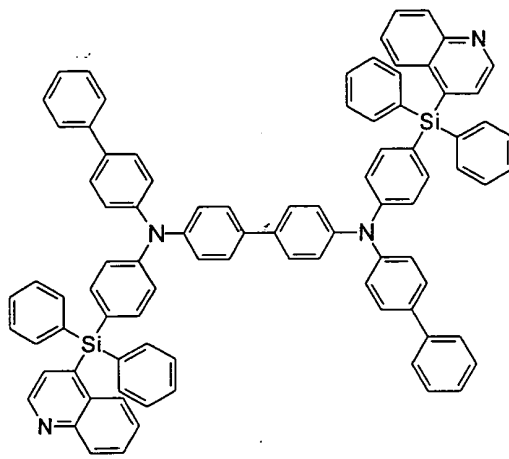
五、發明說明 (16)



24



25



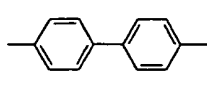
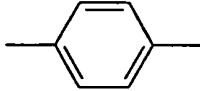
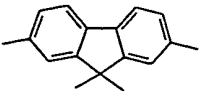
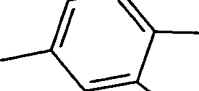
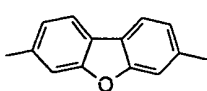
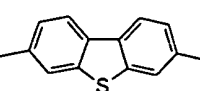
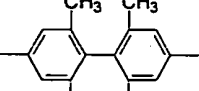
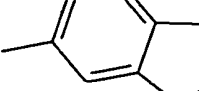
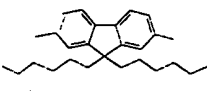
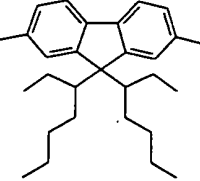
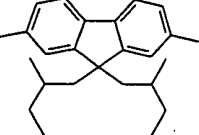
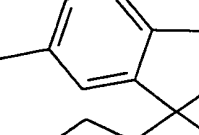
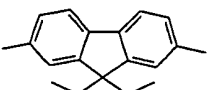
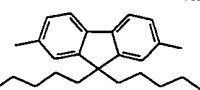
26

以下之第1表與第2表係表示依照化學式1之結構單元
Ar與其餘之 R^x (R^1 至 R^4)之較佳內容。



五、發明說明 (17)

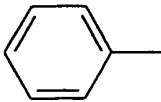
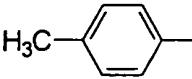
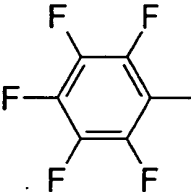
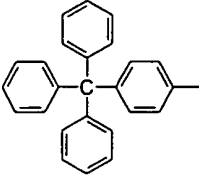
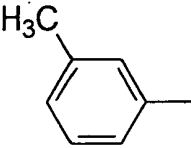
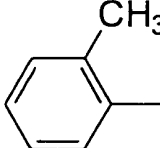
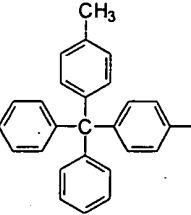
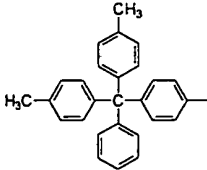
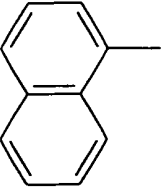
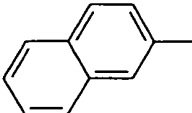
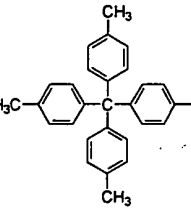
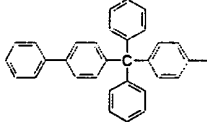
第1表：Ar

	001		002		003		004
	005		006		007		008
	009		010		011		012
	013		014				



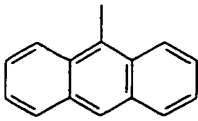
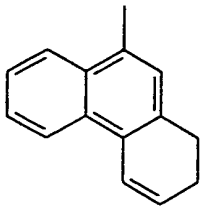
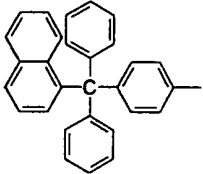
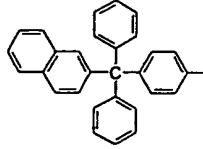
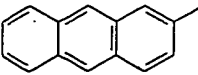
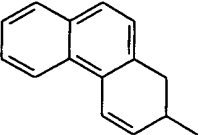
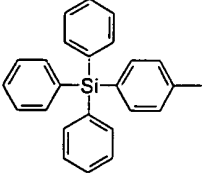
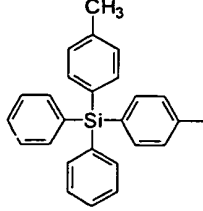
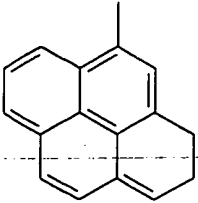
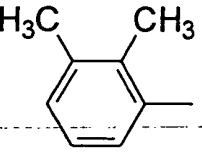
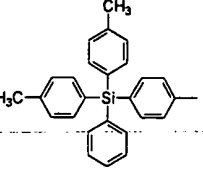
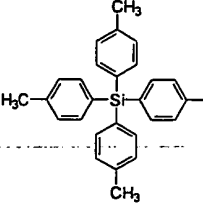
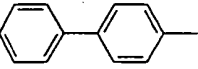
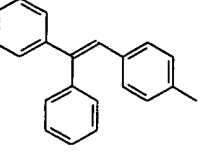
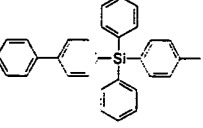
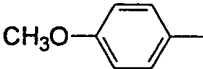
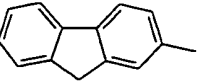
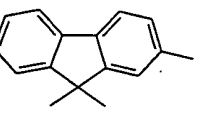
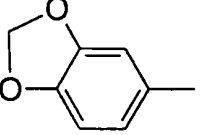
五、發明說明 (18)

第2表：R^x

	100		101		116		117
	102		103		118		119
	104		105		120		121



五、發明說明 (19)

	106		107		122		123
	108		109		124		125
	110		111		126		127
	112		113		128		129
	114		115		130		

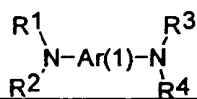
以上表之Ar與R^x為基礎，以下之第3表、第4表以及第5表係表示依照化學通式1之較佳特定範例化合物依不同之n值之組成。



五、發明說明 (20)

第3表：

n = 1:



R ¹	R ²	Ar(1)	R ³	R ⁴
100	118	001	100	118
100	119		100	119
100	120		100	120
100	121		100	121
100	122		100	122
100	123		100	123
100	124		100	124
100	125		100	125
100	126		100	126
100	127		100	127
100	128		100	128
101	120		100	100
101	121		101	121
101	122		101	122
101	123		101	123
101	124		101	124
101	125		101	125
101	126		101	126
101	127		101	127
101	128		101	128
102	123		102	123
102	124		102	124
103	120		103	120
105	120		105	120
107	121		107	121
110	119		110	119
111	124		111	124
111	128		111	128
112	118		112	118
112	119		112	119
112	120		112	120
112	121		112	121



五、發明說明 (21)

R ¹	R ²	Ar(1)	R ³	R ⁴	
112	122		112	122	
112	123		112	123	
112	124		112	124	
112	125		112	125	
112	126		112	126	
112	127		112	127	
112	128		112	128	
113	124		113	124	
115	124		115	124	
124	124		124	124	
129	127		129	127	
129	128		129	128	
100	120		002	100	120
100	124			100	124
100	128	100		128	
102	124	102		124	
100	117	003	100	117	
100	124		100	124	
100	118		100	118	
101	117		102	117	
101	124		101	124	
103	120		103	120	
103	124		103	124	
112	121	112	121		
100	117	004	100	117	
100	124		100	124	
101	117		101	117	
100	117	005	100	117	
100	124		100	124	
101	123		101	123	
101	117		101	117	
103	117		103	117	
103	122		103	122	
100	117	006	100	117	
100	124		100	124	
101	123		101	123	
101	117		101	117	

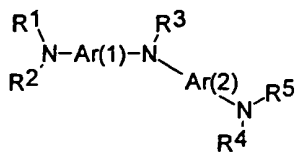
五、發明說明 (22)

R ¹	R ²	Ar(1)	R ³	R ⁴
103	117		103	117
103	122		103	122
100	117	007	100	117
100	121		100	121
101	123		101	123
103	118		103	118
100	117	008	100	117
100	124		100	124
101	124		101	124
100	117	009	100	117
100	124		100	124
101	124		101	124
100	124	009	100	124
100	117		100	117
102	117		102	117
102	124		102	124
100	117	010	100	117
100	124		100	124
101	124		101	124
100	117	011	100	117
100	124		100	124
101	124		101	124
100	117	012	100	117
100	124		100	124
101	124		101	124
100	117	013	100	117
100	124		100	124
101	124		101	124
100	117	014	100	117
100	124		100	124
101	124		101	124

五、發明說明 (23)

第4表：

n = 2:



R ¹	R ²	Ar(1)	R ³	Ar(2)	R ⁴	R ⁵
100	124	001	100	001	124	100
101	120		101		120	101
101	120		120		120	101
104	124		100		124	104
105	123		100		123	105
106	124		100		124	106
107	120		101		120	107
112	118		100		118	112
100	124		001		100	003
100	117	100		117	100	
101	120	101		120	101	
101	120	120		120	101	
101	117	101		117	101	
102	117	100		117	102	
103	117	100		117	103	
104	124	100		124	104	
105	123	100		123	105	
106	124	100		124	106	
107	120	101		120	107	
112	118	100		118	112	
100	124	001		100	005	
100	117		100	117		100
101	120		101	120		101
101	120		120	120		101
101	117		101	117		101
102	117		100	117		102
103	117		100	117		103
104	124		100	124		104
105	123		100	123		105
106	124		100	124		106
107	120		101	120		107
112	118		100	118		112



五、發明說明 (24)

R ¹	R ²	Ar(1)	R ³	Ar(2)	R ⁴	R ⁵		
100	124	001	100	006	124	100		
100	117		100		117	100		
101	120		101		120	101		
101	120		120		120	101		
101	117		101		117	101		
102	117		100		117	102		
103	117		100		117	103		
104	124		100		124	104		
105	123		100		123	105		
106	124		100		124	106		
107	120		101		120	107		
112	118		100		118	112		
100	117		003		100	003	117	100
101	124				100		124	101
104	124	100		124	104			
100	121	007	100	007	121	100		
100	124		100		124	100		
103	118		100		118	103		
101	121		100		121	101		

五、發明說明 (26)

R ¹	R ²	Ar(1)	R ³	Ar(2)	R ⁴	Ar(3)	R ⁵	R ⁶
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110
100	117		100		100		117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124	003	100	001	100	003	124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110
100	117		100		100		117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124	001	100	005	100	001	124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110
100	117		100		100		117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124	005	100	001	100	005	124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110
100	117		100		100		117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124	005	100	006	100	005	124	100
104	117		100		100		117	104
112	117		100		100		117	112
100	117		100		100		117	100
100	124	006	100	005	100	006	124	100
104	117		100		100		117	104
112	117		100		100		117	112
100	117	001	100	013	100	001	117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124		100		100		124	104
104	124		101		101		124	104

五、發明說明 (27)

R ¹	R ²	Ar(1)	R ³	Ar(2)	R ⁴	Ar(3)	R ⁵	R ⁶
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110
100	117		100		100		117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124	001	100	014	100	001	124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110
100	117		100		100		117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124	001	100	007	100	001	124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110
100	117		100		100		117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124	007	100	001	100	007	124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110

新化合物之合成係依據已習知方法如烏爾曼合成法 (Ullmann Synthesis)，或經由適合之一級胺及二級胺與下列物質以貴重金屬為催化劑反應所合成：(依照化學式2及3) 二鹵素-聯苯基、二鹵素-二苯并呋喃、二鹵素-二苯并噻吩、二鹵素吡啶、或二鹵素-二苯并矽唑，或是經由適



五、發明說明 (28)

合的三級鹵素-聯苯基-4-基-胺與雜類聯苯胺衍生物(依照化學式2及3)以貴重金屬為催化劑反應所合成。

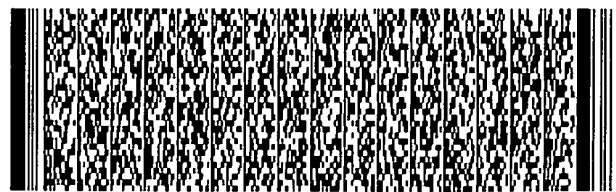
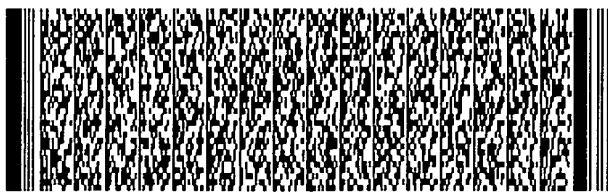
烏爾曼合成法係一種縮合反應，其中芳基鹵化物，較佳者係芳基碘化物，與適合之基底在100°C至300°C之間反應形成碳芳基化產物或氮芳基化產物，且使用銅或青銅作為催化劑，其中，如果選擇性地保護敏感之官能基，被官能基所取代之芳基鹵化物亦可參與反應。

如果使用一個接一個配置之二層電洞傳輸層，則至少一層含有依照化學式1之三芳基氮衍生物，以含有一個以上之6-24化合物為佳。

如果使用一額外之電子傳輸層，其包含習知之電子傳輸材料，例如雙(-胺基苯基)-1,3,4-噁二唑(bis(-aminophenyl)-1,3,4-oxadiazols)、三唑或二硫醇衍生物。

使用依照化學式6至24之電洞傳輸材料可使膜層產生較高之暗導電度因而使起始電壓降至6伏特以下，因而導致作用於元件上的熱應力降低。同時，依照本發明所使用之電洞傳輸材料擁有150°C以上至250°C的玻璃轉化溫度，因而在膜層中再結晶之傾向非常低。由於上述特性，亦由於其相對大分子的化學結構，所以由這些物質所製造之膜層非常穩定，不論是否含有黏結劑，可使用一般旋轉塗佈技術製造。

經由真空金屬化方式所製造之膜層完全沒有結構缺陷點，而且在可見光光譜範圍內擁有高透明度。由於上述特



五、發明說明 (29)

性，因此可製造擁有高光度($>10000 \text{ cd/m}^2$)之新有機電激發光元件，同時，長期穩定度亦有相當大提升(>10000 小時)。上述元件的工作溫度範圍由 100 至 200°C ，較佳者係 120 至 200°C ，特別是 120 至 150°C 。

以下舉出實施例作為本發明之說明，但並非以任何方式用以限定本發明。

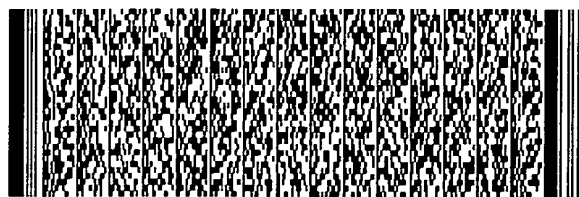
實施例一：

N, N' -雙-(4'-(N -三苯基甲基)-苯基)- N -萘-1-基-胺基)-聯苯基)- N, N' -二苯基-2,7-胺基-9-苯基吡啶之生成
(N, N' -bis-(4'-(N -triphenylmethyl)-phenyl)- N -naphth-1-yl-amino)-biphenyl)- N, N' -bisphenyl-2,7-amino-9-phenylcarbazol)(化學式23)

由具有回流冷凝器的500毫升三頸瓶、磁攪拌子、溫度計、進氣管所組成之一玻璃裝置，在 120°C 加熱2小時以去除附著於玻璃壁上之水分。

在氮氣氛中，160毫升的鄰-二甲苯，先用鈉將水分去除並用氮氣清掃後輸送至玻璃裝置。將6.3毫克的醋酸鈮與5.2毫升的含有1%的三-三級-丁基磷化氫之乾燥鄰-二甲苯溶液加入至裝置中攪拌而形成催化錯合物。

加入12.9克的三級硫代胺基甲酸酯鈉(sodium-tert.-butylate)，23.8克的2,7-二苯胺基- N -苯基吡啶(2,7-dianilino- N -phenylcarbazol)以及69.1克的 N -三苯基甲基-苯基- N -萘-1-基-(4-溴聯苯基)-胺(N -triphenylmethyl-phenyl- N -naphth-1-yl-(4-bromobi



五、發明說明 (30)

phenyl)-amine) 於澄清黃色溶液中。

維持在氮氣氛中，將瓶中內容物在油浴中加熱至120°C 並持續攪拌。將近30分鐘後，溴化鈉開始沉澱。將混合物在120°C 下繼續反應3小時。隨後，將瓶中內容物用甲苯稀釋至其體積之2倍，然後加入至其體積十倍的甲醇中並持續攪拌。在上述步驟期間，粗製生成物沉澱而可經由過濾加以分離。

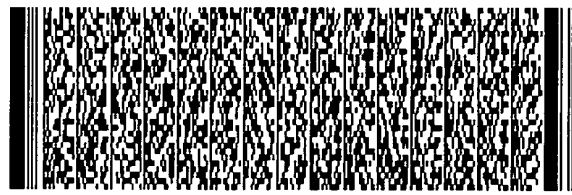
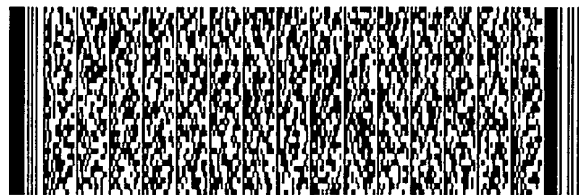
為了清洗粗製生成物，將粗製生成物於十二烷中再沉澱，隨後於N,N'-二甲基甲醯胺(DMF)中再結晶。最後，生成物於超高真空下($<10^{-5}$ torrs)昇華。用此方法可得到將近30克純N,N'-雙-(4'-(N-三苯基甲基)-苯基)-N-萘-1-基-胺基)-聯苯基)-N,N'-二苯基-2,7-胺基-N-苯基咪唑。其玻璃轉化溫度Tg量測值為190°C。

實施例二：

N,N'-二苯基-N,N'-雙-(4-三苯基-甲基-苯基)-胺基-9-甲基-咪唑之生成

(N,N'-diphenyl-N,N'-bis-(4-triphenyl-methyl-phenyl)-amino-9-methyl-carbazol)(化學式10)

在如上述實施例一之裝置中，20.35克的2,7-二苯胺基-9-甲基咪唑(2,7-dianilino-9-methylcarbazol)與49.4克的4-溴苯基-三(-4-甲苯基)-甲烷(4-bromophenyl-tri(-4-methylphenyl)-methane)，以12.9克的三級硫代胺基甲酸酯鈉作為脫水鹼，12.6毫克的醋酸鈹與10.4毫升的1%三-三級-丁基磷化氫溶液作為催



五、發明說明 (31)

化劑，如同實施例一中之程序進行反應。

反應生成物之分離，加工與清洗方法亦與實施例一類似。用此方法可得到將近17克純N,N'-二苯基胺基-N,N'-雙-(4-(三-4-甲基)-甲基)-苯基胺基-9-甲基-吡啶(N,N'-diphenylamino-N,N'-bis-(4(tri-4-methylphenyl)-methyl)-phenylamino-9-methyl-carbazol)。使用DSC量測元件量測之Tg值為159℃。

實施例三：

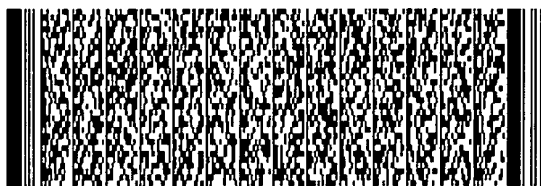
N,N'-二-(三苯基矽基-苯基)-N,N'-二苯基-聯苯胺之生成(N,N'-di-(triphenylsilyl-phenyl)-N,N'-diphenyl-benzidine)(化學式7)

在如上述實施例一之裝置中，14.4克的N,N'-二苯基-聯苯胺(N,N'-diphenyl-benzidine)與34.9克的4-溴苯基-三苯基矽烷(4-bromophenyl-triphenyl-silane)，以12.9克的三級硫代胺基甲酸酯鈉作為脫水鹼，12.6毫克的醋酸鈹與10.4毫升的1%三-三級-丁基磷化氫溶液作為催化劑，如同實施例一中之程序進行反應。

反應生成物經由在加入5%矽膠之二甲苯中再結晶，第二步在DMF中再結晶之方式加以清洗。最後，生成物於超高真空下($<10^{-5}$ torrs)昇華。用此方法可得到16.5克純N,N'-二-(三苯基矽基-苯基)-N,N'-二苯基-聯苯胺，用DSC所量測之玻璃轉化溫度為164℃。

實施例四：

N-4-甲基-N-(三苯基甲基-苯基)-N'-苯基-N'-萘-1-基



五、發明說明 (32)

-p, p' - 聯苯胺之生成

(N-4-methylphenyl-N-(triphenylmethyl-phenyl)-N'-phenyl-N'-naphth-1-yl-p, p'-benzidine)(化學式12)

在如上述實施例之裝置中，19.8克的溴聯苯基-苯基-萘基-胺(bromobiphenylyl-phenyl-naphthyl-amine)與17.9克的三苯甲基-甲基二苯胺

(trityl-methyl-diphenylamine)，以12.9克的三級硫代胺基甲酸酯鈉作為脫水鹼，12.6毫克的醋酸鈹與10.4毫升的1%三-三級-丁基磷化氫溶液作為催化劑，以類似之方式進行反應。

反應生成物之清洗方法與實施例一類似，其中，在第一步驟中，溶劑混合物是由十二烷與二甲苯以4:1之比例所組成，而在第二步驟中所使用之混合物是由DMF與正丁醇以1:1之比例所組成。

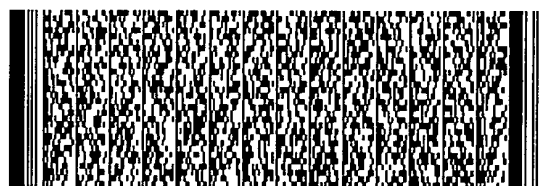
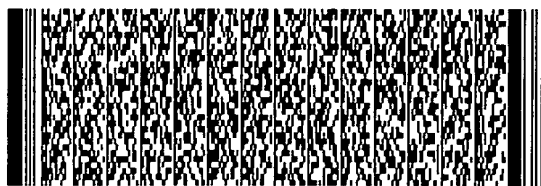
用此方法可得到20克的N-4-甲基-N-(三苯基甲基-苯基)-N'-萘-1-基-p, p'-聯苯胺。上述化合物之玻璃轉化溫度為151°C。

實施例五：

N, N'-雙-(-7-(N-(4-三苯基甲基-苯基)-N-苯基-胺基)-二苯并噻吩-2-基)-N, N'-二苯基-聯苯胺之生成

(N, N'-bis-(-7-(N-(4-triphenylmethyl-phenyl)-N-phenyl-amino)-dibenzothiophene-2-yl)-N, N'-diphenyl-benzidine)(化學式21)

在如上述之裝置中，36.1克的N, N'-雙-(-7-溴-二苯



五、發明說明 (33)

并噻吩-2-基)-N, N'-二苯基-聯苯胺
(N, N'-bis-(-7-bromo-dibenzothiophene-2-yl)-N, N'-diphenyl-benzidine) 與34.6克的N-三苯甲基苯基-N-苯基-胺(N-tritylphenyl-N-phenyl-amine) 進行反應。以實施例一中所述之化合物作為催化劑，其劑量與實施例一相同。經過7個小時的反應時間後，使用甲醇使生成物沉澱。

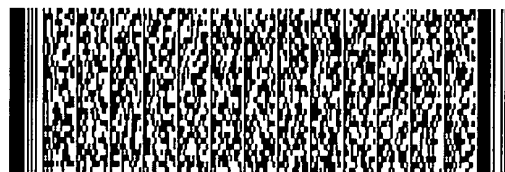
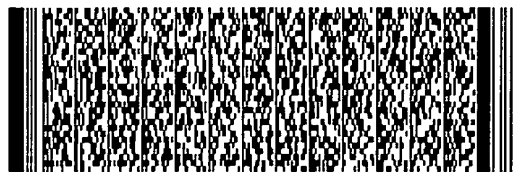
將粗製生成物經由在二甲苯中再結晶然後在DMF中再結晶三次加以清洗。

用此方法可得到22克的N, N'-雙-(-7-(N-(4-三苯基甲基-苯基)-N-苯基-胺基)-二苯并噻吩-2-基)-N, N'-二苯基-聯苯胺，其玻璃轉化溫度為186°C。

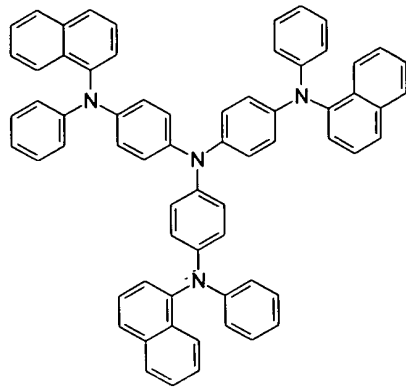
實施例六：

電激發光裝置

在超高真空下(10^{-8} hPa)下，在玻璃基板上塗佈一氧化銦錫電極(ITO)。上述塗佈層係下列各層所組成：由習知的星暴形化合物25所組成的電洞傳輸層，其厚度為55奈米、



五、發明說明 (34)



25

由依照實施例一所得之N, N'-雙-(4'-(N-三苯基甲基)-苯基)-N-萘-1-基-胺基)-聯苯基)-N, N'-二苯基-2, 7-胺基-N-苯基吡啶所組成之發光層，其厚度為5奈米、由AlQ₃ 鉗合錯合物所組成之電子傳輸層，其厚度為5奈米。這些層以將近0.1奈米/秒的生長速率沉積。之後，厚度90奈米的鋁陰極覆蓋於上述結構上。

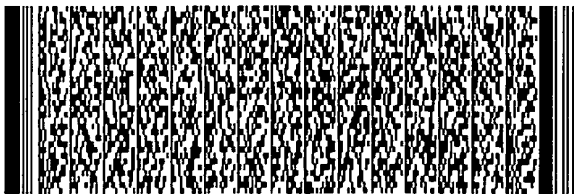
施加一電壓於ITO電極與鋁陰極之間以決定電激發光曲線。將大面積的矽光電二極體直接置於玻璃基板下方用來量測發光效率。

可達到以下結果：

起始電壓(1 cd/m ²)	2.8 volts
最大亮度(15 V)	31200 cd/m ²
光度效率(100 cd/m ²)	2.40 cd/A
發光效率(100 cd/m ²)	1.20 cd/W
外量子效率	0.52 %

實施例七：

電激發光裝置



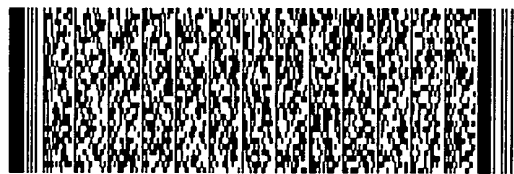
五、發明說明 (35)

如同實施例六中各層之配置，除了發光層中之材料改用依照實施例二中的N, N' - 二苯基-N, N' - 雙-(4-三苯基-甲基-苯基)-胺基-9-甲基-吡啶。

可達到以下結果：

起始電壓(1 cd/m ²)	2.9 Volts
最大亮度(15 V)	24100 cd/m ²
光度效率(100 cd/m ²)	2.15 cd/A
發光效率(100 cd/m ²)	1.28 cd/W
外量子效率	0.39 %

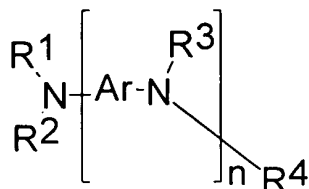
上述實施例顯示出依照本發明所製造之物質其玻璃轉化溫度為150 °C 以上。此外，上述物質亦顯示在其用來作為產品的非結晶層中的再結晶傾向非常低。



圖式簡單說明

四、中文發明摘要 (發明名稱：三芳基胺衍生物及其在有機電激發光與電子攝影元件之應用)

本發明係關於一種新的三芳基胺衍生物，其具有特殊的空間填滿翼官能基(space-filling wing groups)，應用於電子攝影與電激發光元件中做為電洞傳輸材料。在三芳基胺衍生物中， $n=1-10$ ，可被取代的 R^1 至 R^4 係苯基、聯苯基、甲苯基、萘基、菲基、蒽基、芴基、三芳基甲基-芳基或三芳基矽基-芳基，Ar係一聯苯烯橋(biphenylene bridge)或是一取代芴烯橋(fluorenylene bridge)，或者是Ar係一取代聯苯烯橋、三苯烯橋(triphenylene bridge)或四苯烯橋(tetraphenylene bridge)，如果 $n=1$ 。



六、英文發明摘要 (發明名稱：Triarylamine derivatives and their use in organic electroluminescent and electrophotographic devices)

The invention relates to new triarylamine derivatives provided with special space-filling wing groups, and their use as hole transfer material in electrophotographic and electroluminescent devices. In the triarylamine derivatives, $n=1-10$, R^1 through R^4 are phenyl, biphenyl, methylphenyl, naphthyl, phenanthrenyl, anthracenyl, fluorenyl, triarylmethyl-aryl or



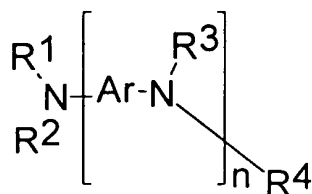
四、中文發明摘要 (發明名稱：三芳基胺衍生物及其在有機電激發光與電子攝影元件之應用)

伍、(一)、本案代表圖為：無

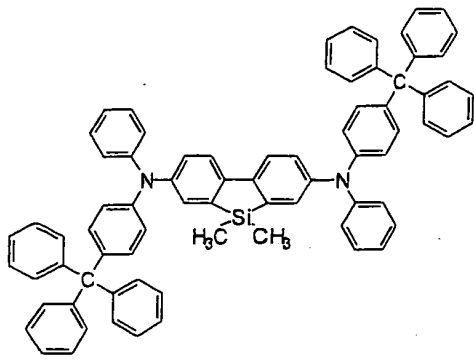
(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：無

六、英文發明摘要 (發明名稱：Triarylamine derivatives and their use in organic electroluminescent and electrophotographic devices)

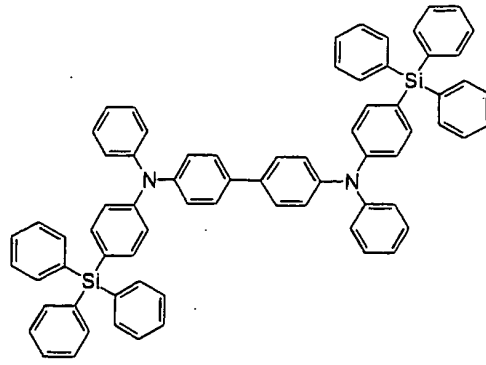
triarylsilyl-aryl, which can be substituted; Ar is a biphenylene bridge or a substituted fluorenylene bridge, or Ar is a substituted biphenylene bridge, triphenylene bridge or tetraphenylene bridge if $n=1$.



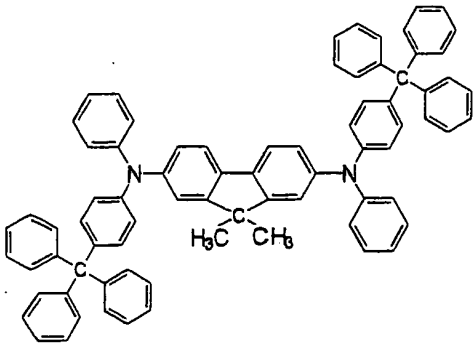
五、發明說明 (12)



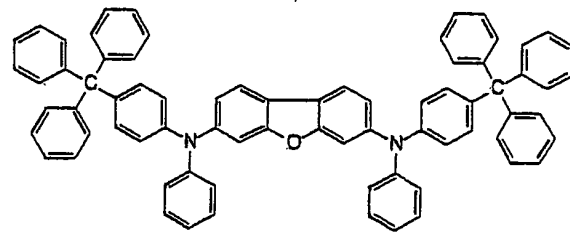
6



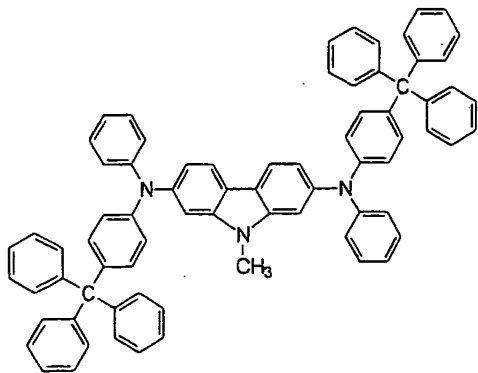
7



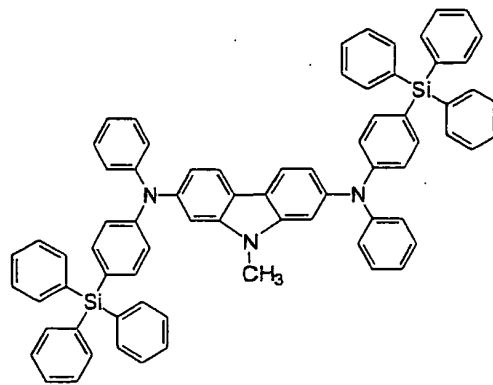
8



9



10

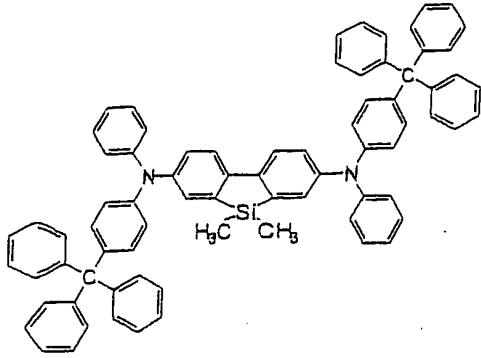


11

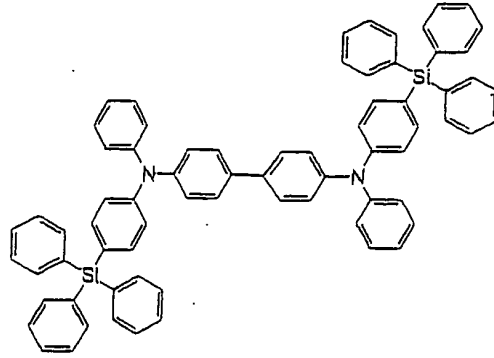


六、申請專利範圍

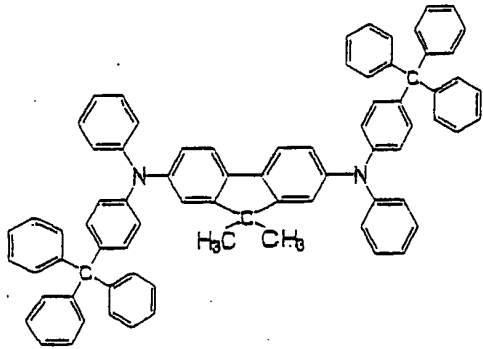
1. 一種三芳基胺衍生物，其中該三芳基胺衍生物為化學式6-11及14-26化合物之一



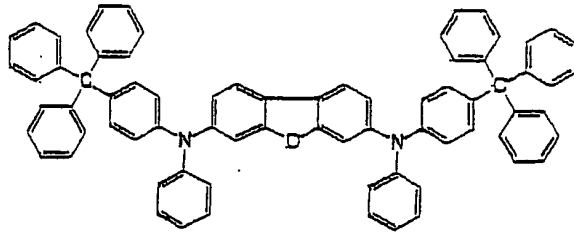
6



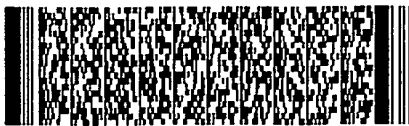
7



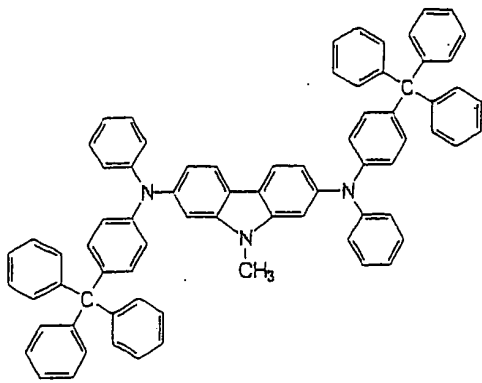
8



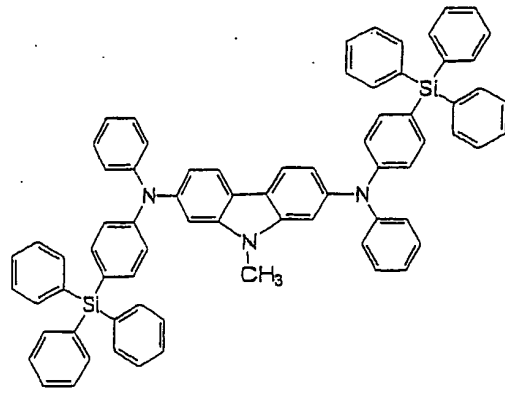
9



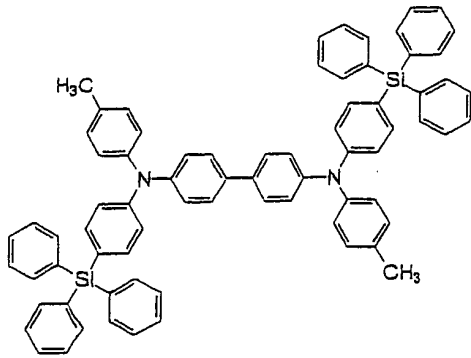
六、申請專利範圍



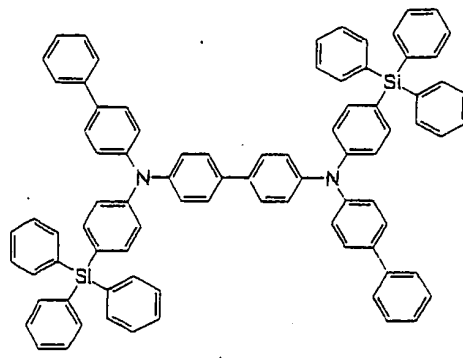
10



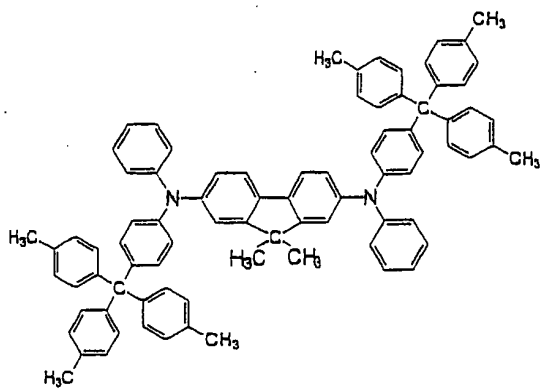
11



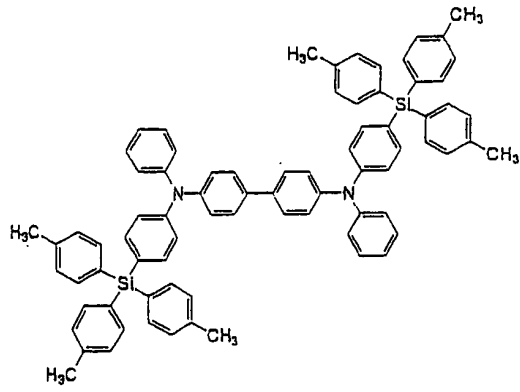
14



15

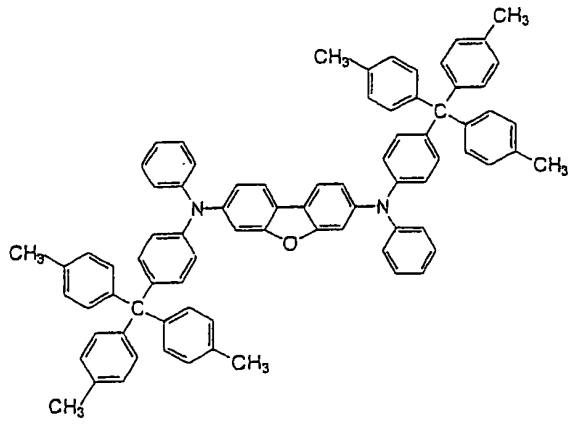


16

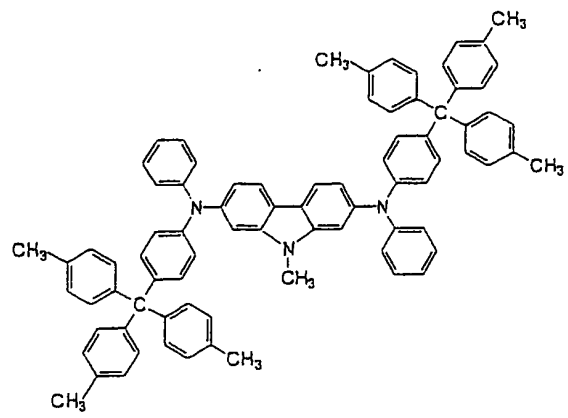


17

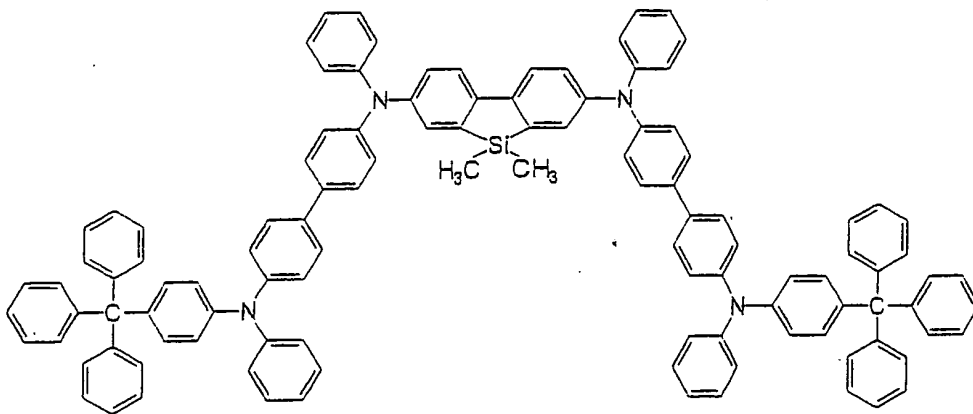
六、申請專利範圍



18

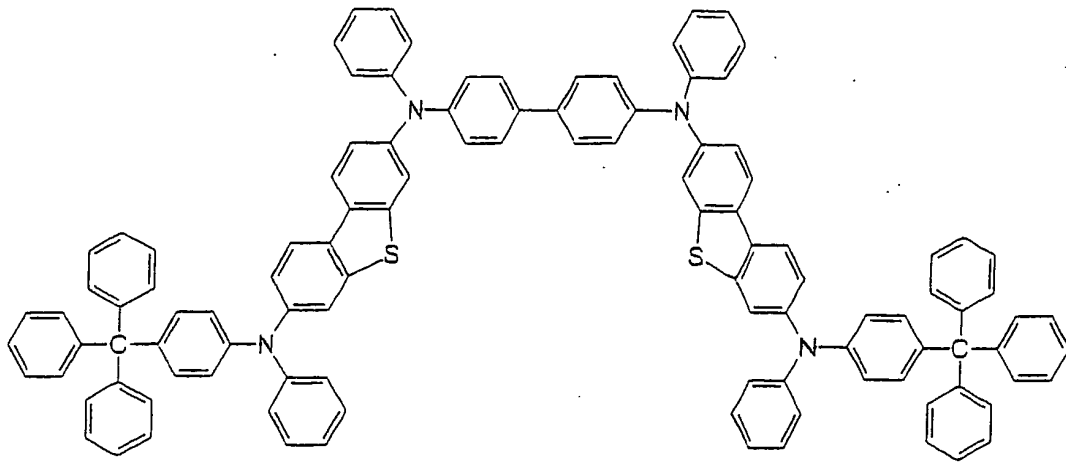


19

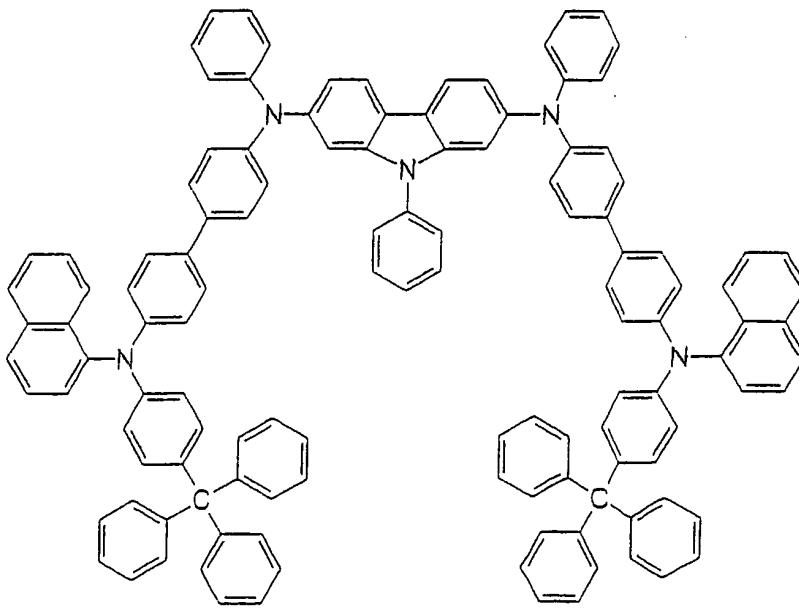


20

六、申請專利範圍

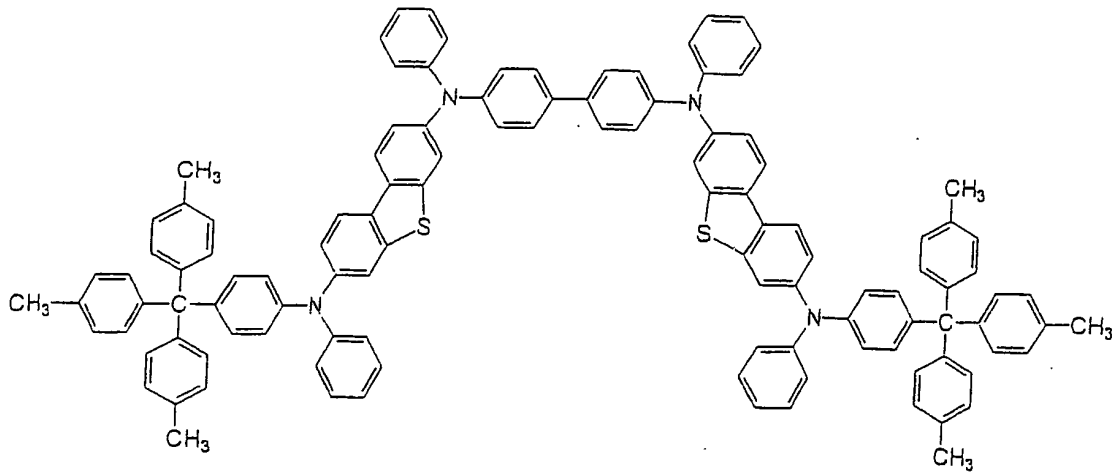


21

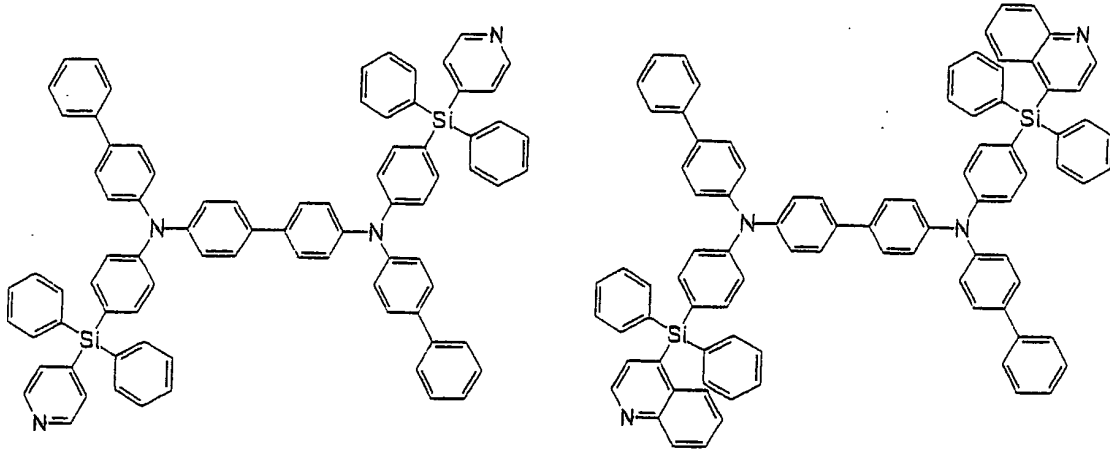


23

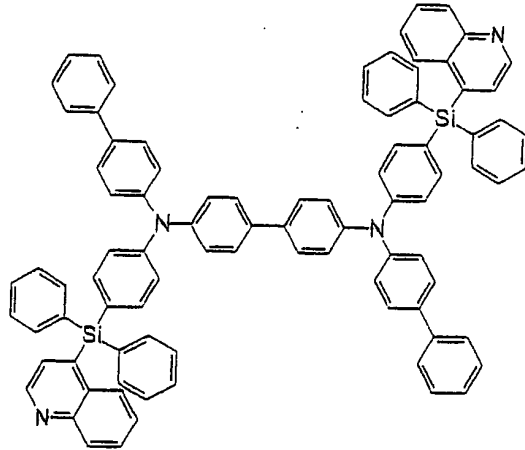
六、申請專利範圍



24



25



26

