



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I630260 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 07 月 21 日

(21) 申請案號：106145054

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 21 日

(51) Int. Cl. :

*C09K11/06 (2006.01)**C07D405/14 (2006.01)**C07D401/14 (2006.01)**C07D409/14 (2006.01)**H05B33/22 (2006.01)**H01L51/50 (2006.01)*

(71) 申請人：昱鐳光電科技股份有限公司 (中華民國) E-RAY OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD. (TW)

桃園市中壢區民權路 3 段 334 巷 56 號

(72) 發明人：黃賀隆 HUANG, HEH LUNG (TW)；徐伯偉 HSU, PO WEI (TW)；趙登志 CHAO, TENG CHIH (TW)；賴振昌 LAI, CHENG CHANG (TW)；張敏忠 CHANG, MIN JONG (TW)

(74) 代理人：潘柏均；鄭人文

(56) 參考文獻：

TW 201035280A1

TW 201434827A

CN 102471679A

CN 106573911A

審查人員：趙偉志

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：3 共 53 頁

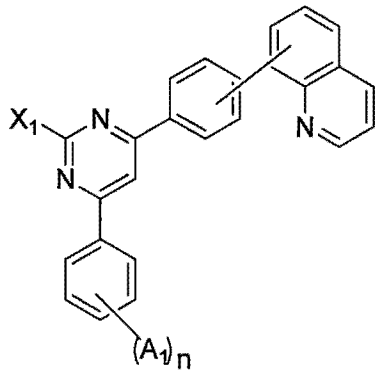
(54) 名稱

經喹啉取代之二苯基嘓啶化合物及其有機電激發光元件

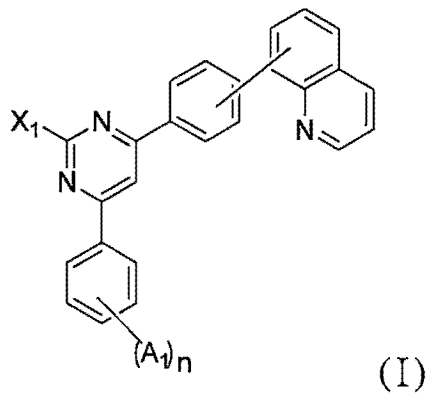
QUINOLINE-SUBSTITUTED DIPHENYLPYRIMIDINES COMPOUNDS AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES USING THE SAME

(57) 摘要

一種具式(I)結構之經喹啉取代之二苯基嘓啶化合物及使用該化合物之有機電激發光元件，其中， $X_1$ 、 $A_1$  及  $n$  係如同說明書中之定義。

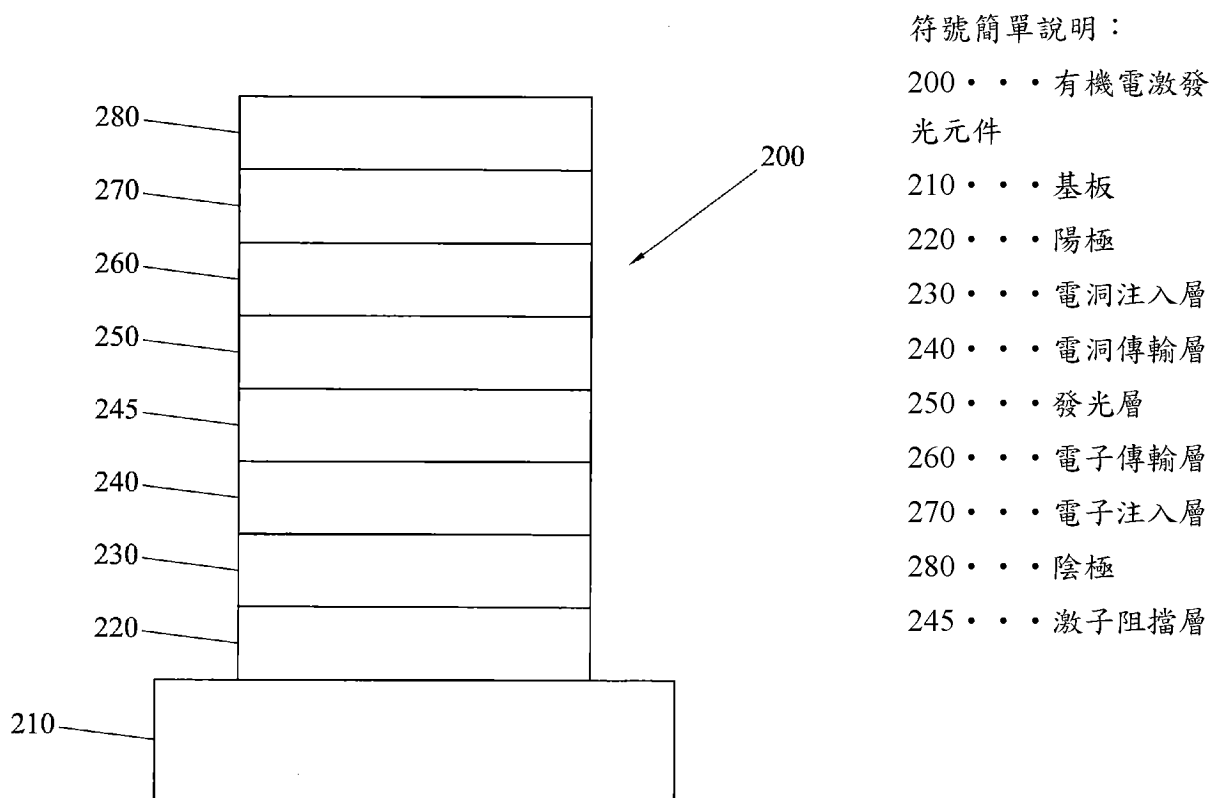


The present invention provides quinoline-substituted diphenylpyrimidines compounds of formula (I) and an organic electroluminescent device using the same:



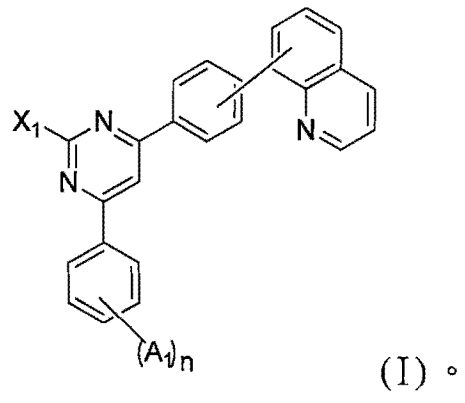
wherein  $X_1$ ,  $A_1$  and  $n$  are as defined in the description.

指定代表圖：



第2圖

特徵化學式：



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

經喹啉取代之二苯基嘓啶化合物及其有機電激發光元件  
QUINOLINE-SUBSTITUTED DIPHENYLPYRIMIDINES  
COMPOUNDS AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT  
DEVICES USING THE SAME

## 【技術領域】

本發明係關於一種用於有機電激發光元件之材料及使用該材料之有機電激發光元件，尤係關於一種可增加元件效率與延長有機電激發光元件壽命之材料及使用該材料之有機電激發光元件。

## 【先前技術】

近來，有機電激發光元件(OLED)在高發光率的高密度畫素顯示器上因具備長壽命、高效率、低驅動電壓、色域廣及成本低等優勢，而具有商業性吸引力，為滿足該有機電激發光元件之應用，特別著重其新穎的有機材料之開發。

典型的 OLED 至少一夾置於陽極與陰極間之有機發光層(organic emissive)層。當施加電流時，陽極注入電洞且陰極注入電子至該一層或多層有機發光層，被注入的電洞及電子各自遷移至相反的帶電荷電極。當電子及電洞侷限在相同的分子上時，形成“激子(exciton)”，該激子係具有受激發態的侷限化電子—電洞對，通過發光機制，該激

子鬆弛而發射光。為求提升此等元件的電荷傳輸能力及發光效率，於發光層旁結合一層或多層之額外層體，例如電子傳輸層及/或電洞傳輸層，或電子阻擋層及/或電洞阻擋層。文獻中，已充分證明在主體材料摻混另一客體材料，以提升裝置性能及調整色度。全文併入本文參考的第 4769292、5844363、5707745、6596415 及 6465115 號美國專利中敘述了幾種 OLED 材料和裝置組構。昱鐳光電科技已經在 2016 年申請並於 2017 年獲證中華民國專利號 I582081，此專利所介紹的電子傳輸材料已經具有一定的新穎性與效果，而本新申請專利的效果更勝於此前案。

製造具多層薄膜結構 OLED 之原因包含使該等電極及有機層之間之界面安定及有機材料的搭配。在有機材料中，其電子及電洞之遷移率(mobility)明顯不同，若使用相稱之電洞傳輸及電子傳輸層，電洞及電子可有效地傳輸至該發射層，使該發射層中該電子及電洞之密度平衡，增加發光效率。適當之結合該上述有機層可增進該元件效率及壽命。然而，仍難以找到滿足所有實際顯示器應用之需求的有機材料，尤係用於車用顯示器或是照明光源之有機材料，需具備耐高溫與長壽命的性質。

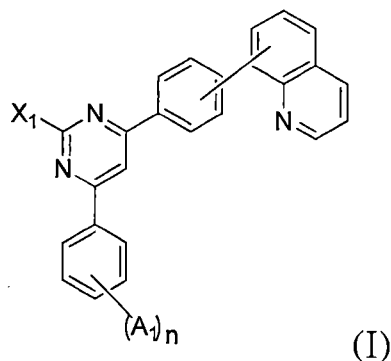
因此，亟需一種有機材料可顯著改善有機電激發光元件的壽命、提高載子遷移率及良好耐熱性，以符合多樣化應用的需求。

### **【發明內容】**

本發明之目的在於提供一種具有較長壽命、高載子遷

移率及耐熱性佳之用於有機電激發光元件之材料。

本發明提供一種具式(I)結構之經喹啉取代之二苯基嘓啶化合物：



其中， $X_1$  表示經取代或未經取代之  $C_{6-30}$  芳基、經取代或未經取代之含有選自由 N、O、及 S 所組成群組中之至少一雜原子之  $C_{5-30}$  雜芳基；

$A_1$  表示經取代或未經取代之  $C_{6-36}$  芳基、經取代或未經取代之含有選自由 N、O、及 S 所組成群組中之至少一雜原子之  $C_{5-30}$  雜芳基；

$X_1$  及  $A_1$  為相同或相異，且至少有一個為經取代或未經取代之含有選自由 N、O、及 S 所組成群組中之至少一雜原子之  $C_{5-30}$  雜芳基；以及

$n$  表示 1 或 2 之整數，且當  $n$  表示 2 時， $A_1$  各自為相同或相異。

本發明復提供一種有機電激發光元件，包含：陰極；陽極；以及有機層，係介於該陰極與陽極之間，且該有機層包含本發明之具式(I)結構之經喹啉取代之二苯基嘓啶化合物。

根據本發明，藉由本發明提供之具式(I)結構之經喹啉

取代之二苯基嘧啶化合物，可改善有機電激發光元件的壽命、提高載子遷移率及提供良好耐熱性的好處。

### 【圖式簡單說明】

透過例示性之參考附圖說明本發明的實施方式：

第 1 圖係本發明之有機電激發光元件之一實施例之剖面示意圖；

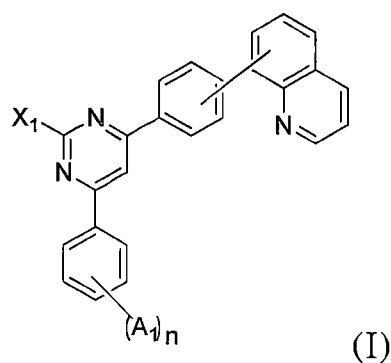
第 2 圖係本發明之有機電激發光元件之另一實施例之剖面示意圖；以及

第 3 圖係本發明之有機電激發光元件之又一實施例之剖面示意圖。

### 【實施方式】

以下係藉由特定的具體實施例說明本發明之實施方式，熟習此技藝之人士可由本說明書所揭示之內容輕易地瞭解本發明之優點及功效。本發明亦可藉由其它不同之實施方式加以施行或應用，本說明書中的各項細節亦可基於不同觀點與應用，在不悖離本發明所揭示之精神下賦予不同之修飾與變更。此外，本文所有範圍和值都係包含及可合併的。落在本文中所述的範圍內之任何數值或點，例如任何整數都可以作為最小值或最大值以導出下位範圍等。

依據本發明，一種具式(I)結構之經喹啉取代之二苯基嘧啶化合物：



其中， $X_1$  表示經取代或未經取代之  $C_{6-30}$  芳基、經取代或未經取代之含有選自由 N、O、及 S 所組成群組中之至少一雜原子之  $C_{5-30}$  雜芳基；

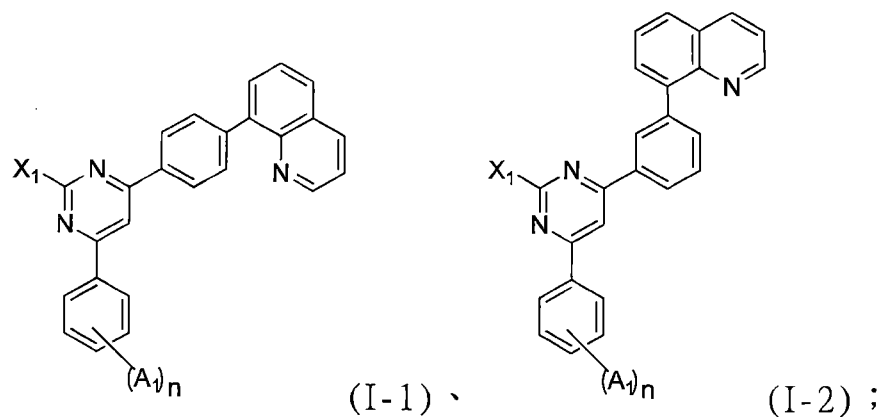
$A_1$  表示經取代或未經取代之  $C_{6-36}$  芳基、經取代或未經取代之含有選自由 N、O、及 S 所組成群組中之至少一雜原子之  $C_{5-30}$  雜芳基；

$X_1$  及  $A_1$  為相同或相異，且至少有一個為經取代或未經取代之含有選自由 N、O、及 S 所組成群組中之至少一雜原子之  $C_{5-30}$  雜芳基；以及

$n$  表示 1 或 2 之整數，且當  $n$  表示 2 時， $A_1$  各自為相同或相異。

於一具體實施態樣中，上述具式 (I) 結構之經喹啉取代之二苯基嘧啶化合物，係以式 (I-1) 結構或式 (I-2) 結構表示：





其中， $X_1$  表示經取代或未經取代之  $C_{6-30}$  芳基、經取代或未經取代之含有選自由 N、O、及 S 所組成群組中之至少一雜原子之  $C_{5-30}$  雜芳基；

$A_1$  表示經取代或未經取代之  $C_{6-36}$  芳基、經取代或未經取代之含有選自由 N、O、及 S 所組成群組中之至少一雜原子之  $C_{5-30}$  雜芳基；

$X_1$  及  $A_1$  為相同或相異，且至少有一個為經取代或未經取代之含有選自由 N、O、及 S 所組成群組中之至少一雜原子之  $C_{5-30}$  雜芳基；以及

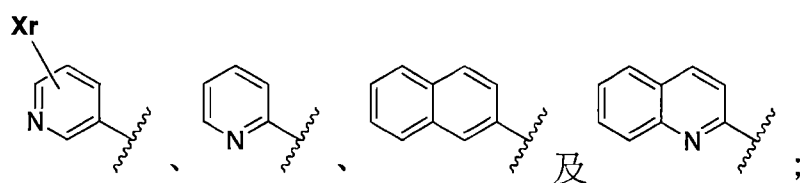
$n$  表示 1 或 2 之整數，且當  $n$  表示 2 時， $A_1$  各自為相同或相異。

所述具式 (I) 結構之經喹啉取代之二苯基嘧啶化合物之  $A_1$  為經取代或未經取代之  $C_{6-36}$  芳基、經取代或未經取代之含有選自由 N、O、及 S 所組成群組中之至少一雜原子之  $C_{5-30}$  雜芳基，係由於該平面結構愈多，可有助於分子堆疊，增加其載子之傳輸效果，惟，其所選基團碳數不宜過多，避免形成不必要的結晶。

所述具式 (I) 結構之經喹啉取代之二苯基嘧啶化合物

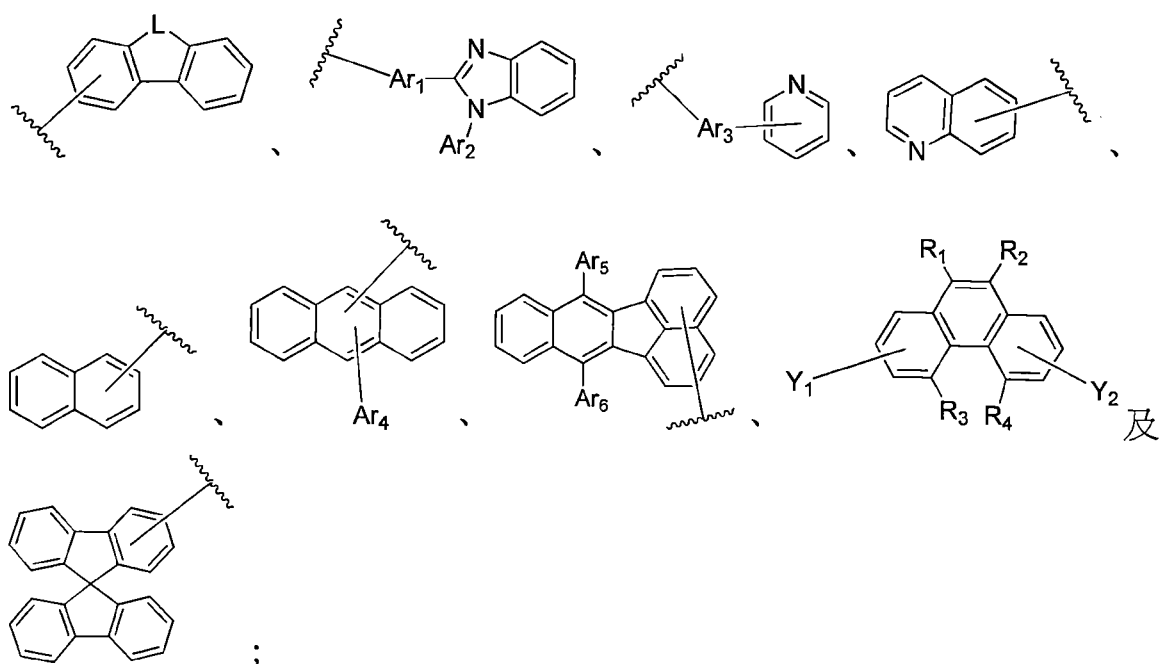
之  $X_1$  為經取代或未經取代之  $C_{6-30}$  芳基、經取代或未經取代之含有選自由 N、O、及 S 所組成群組中之至少一雜原子之  $C_{5-30}$  雜芳基，具有抑制分子結晶之作用。於一具體實施態樣中， $X_1$  為吡啶基、喹啉基或萘基。

於另一具體實施態樣中，上述具式 (I) 結構之經喹啉取代之二苯基嘧啶化合物， $X_1$  係選自下列所組成群組中之一者：



其中， $X_r$  表示氫、氟、氫基、 $C_{1-4}$  烷基或未經取代之  $C_{6-18}$  芳基。

於一具體實施態樣中， $A_1$  係選自下列所組成群組中之一者：



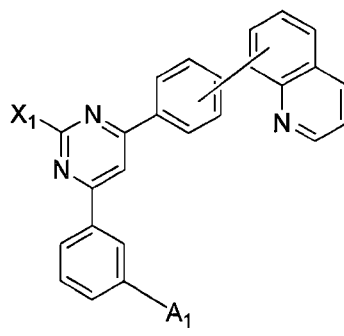
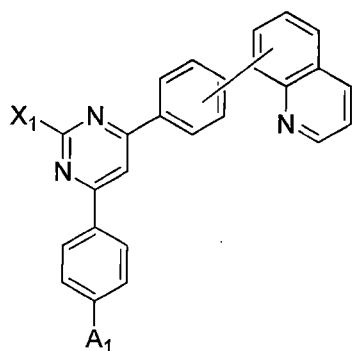
其中，L 表示 O 或 S；

Ar<sub>1</sub> 至 Ar<sub>6</sub> 各獨立表示氫、未經取代之 C<sub>6-18</sub> 芳基；

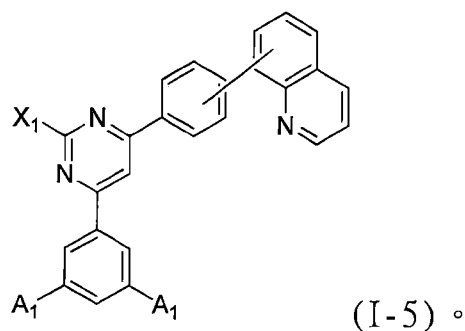
R<sub>1</sub> 至 R<sub>4</sub> 各獨立表示氫、經取代或未經取代之 C<sub>6-12</sub> 芳基、  
R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 與相連接的碳原子共同形成 C<sub>6-18</sub> 稠合芳香環系統或  
R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 與相連接的碳原子共同形成 C<sub>6-18</sub> 稠合芳香環系統；  
以及

Y<sub>1</sub> 及 Y<sub>2</sub> 之其中一者為單鍵並連接於式(I)化合物，另一者為氫。

於一具體實施態樣中，當 n 為 1 時，該式(I)化合物為式(I-3)或式(I-4)所示：



於一具體實施態樣中，當 n 為 2 時，該式(I)化合物為式(I-5)所示：



於另一具體實施態樣中，當 n 為 2 時，該 A<sub>1</sub> 為相同結構。

文中，表達成「經取代或未經取代之」中的「經取代

之」表示在某個官能基中之氫原子係經另一個原子或基團(即取代基)置換。該等取代基各自獨立地選自由下列所組成之群組中之至少一者：氬、鹵素、 $C_{1-30}$  烷基、 $C_{1-30}$  烷氧基、 $C_{6-30}$  芳基、 $C_{5-30}$  雜芳基、經  $C_{6-30}$  芳基取代之  $C_{5-30}$  雜芳基、苯並咪唑基、 $C_{3-30}$  環烷基、 $C_{5-7}$  雜環烷基、三  $C_{1-30}$  烷基矽烷基、三  $C_{1-30}$  芳基矽烷基、二  $C_{1-30}$  烷基  $C_{6-30}$  芳基矽烷基、 $C_{1-30}$  烷基二  $C_{6-30}$  芳基矽烷基、 $C_{2-30}$  烯基、 $C_{2-30}$  炔基、氰基、二  $C_{1-30}$  烷基胺基、二  $C_{6-30}$  芳基硼基、二  $C_{1-30}$  烷基硼基、 $C_{1-30}$  烷基、 $C_{6-30}$  芳基  $C_{1-30}$  烷基、 $C_{1-30}$  烷基  $C_{6-30}$  芳基、羧基、硝基及羥基。

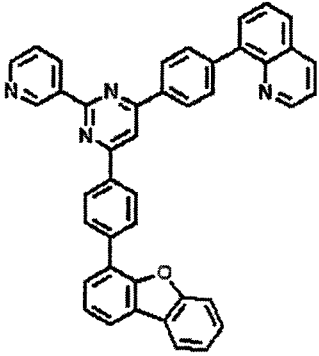
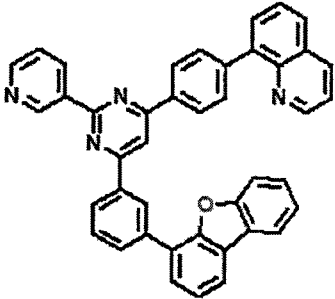
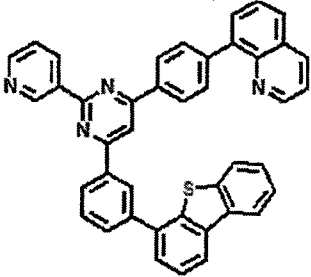
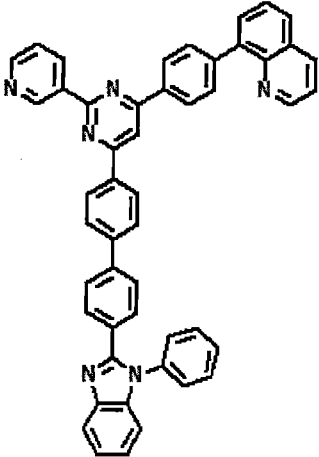
文中，「芳基」表示芳基或(伸)芳基，該芳基係指衍生自芳香烴的單環系環或稠合環，及包括苯基、聯苯基、聯三苯基、萘基、聯萘基、苯基萘基、萘基苯基、蒾基、苯基蒾基、苯并蒾基、二苯并蒾基、菲基、苯基菲基、蔥基、茛基、聯伸三苯基、芘基、稠四苯基、芘基、蒽基、萘并萘基、丙二烯合蒾基等。

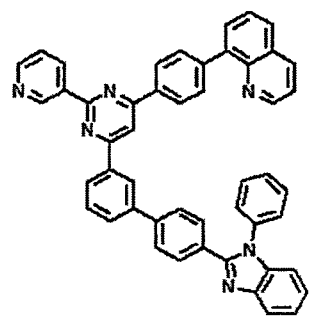
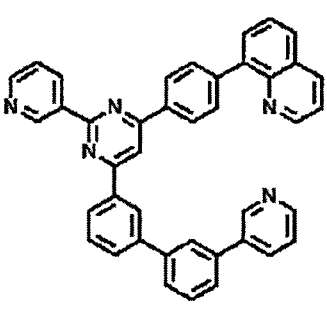
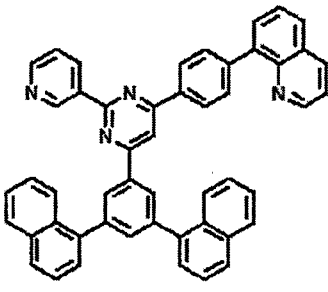
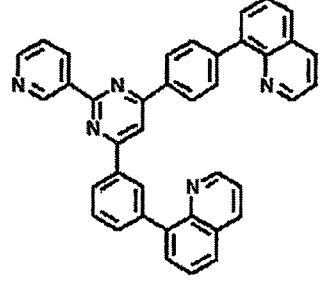
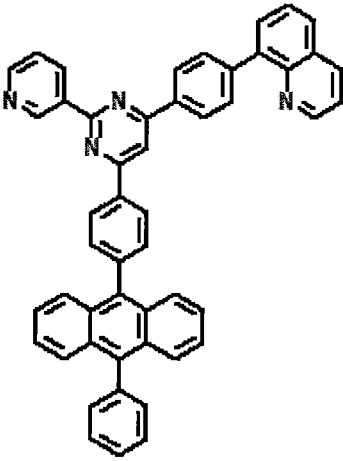
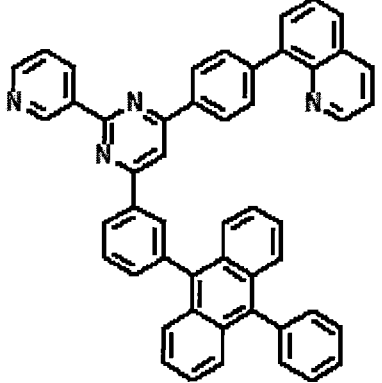
文中，「雜芳基」表示雜芳基或(伸)雜芳基，該雜芳基係指含有選自由 N、O、及 S 所組成群組中之至少一個雜原子的環主鏈原子的芳基，可為單環系環，如呋喃基、噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、噻二唑基、異噻唑基、異噁唑基、噁唑基、噁二唑基、三吡基、四吡基、三唑基、四唑基、呋咕基、吡啶基、吡嗪基、噻啶基、噻吡基等，或為與至少一個苯環縮合的稠合環，如苯并呋喃基、苯并噻吩基、異苯并呋喃基、二苯并呋喃基、二苯并

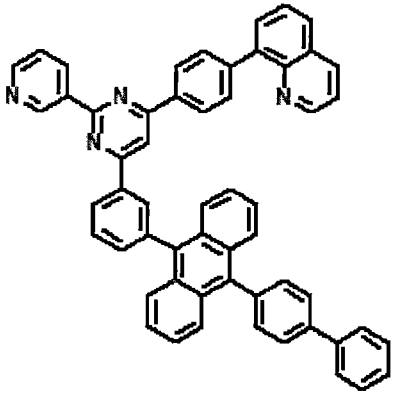
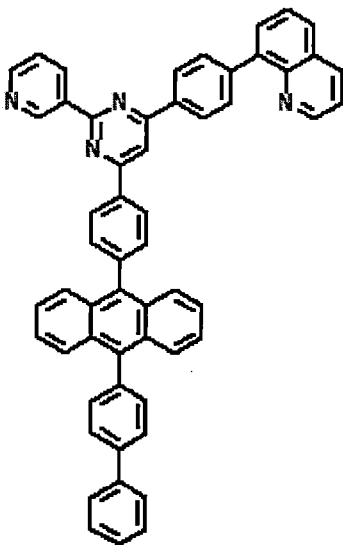
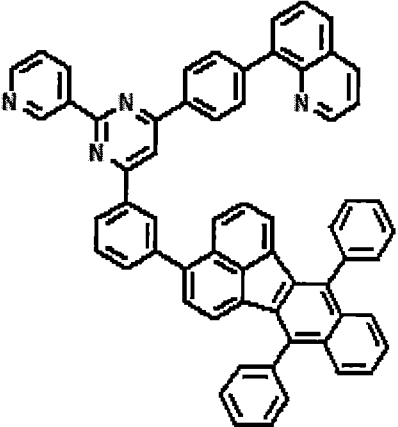
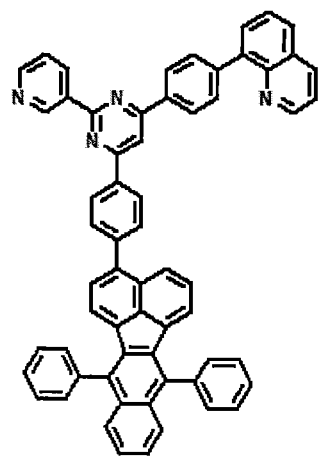
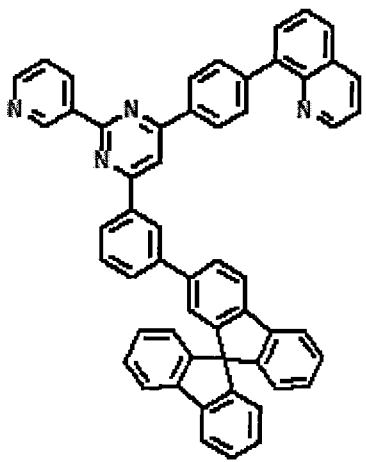
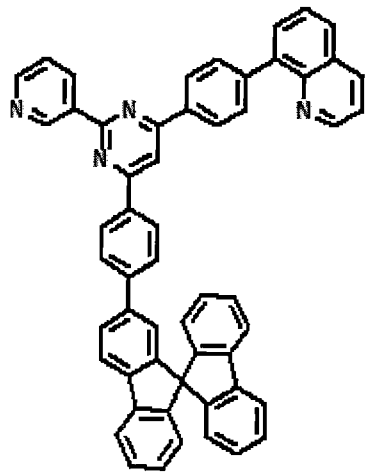
噻吩基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并異噻唑基、苯并異噁唑基、喹啉基、異喹啉基、噌啉基、喹啉基、喹噁啉基、喹啉基、咪唑基、啡噁唑基、啡啶基、苯并二噁嗪基、二氫吡啶基等。

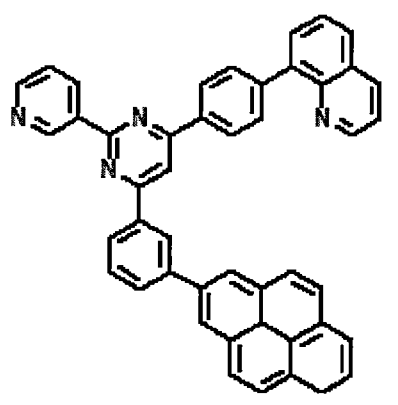
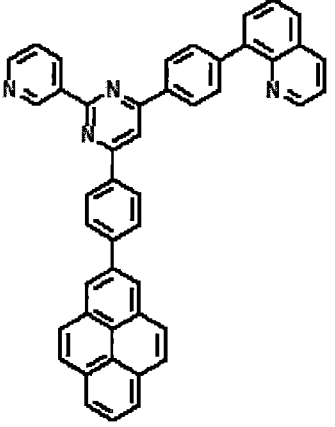
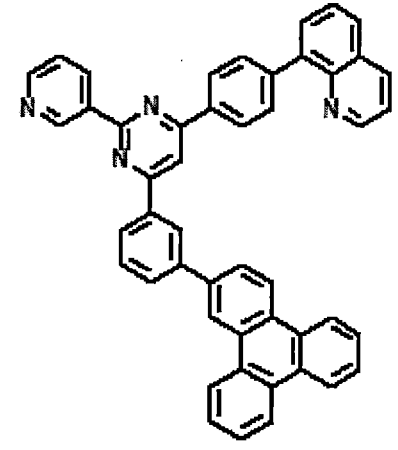
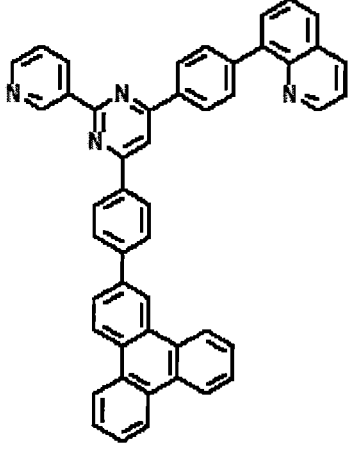
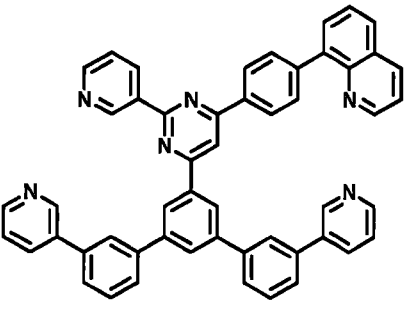
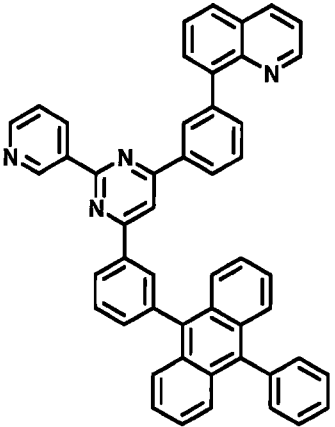
於一具體實施態樣中，前述具式(I)結構之經喹啉取代之二苯基嘧啶化合物之較佳實施例係選自於表 1，但不限於此。

表 1

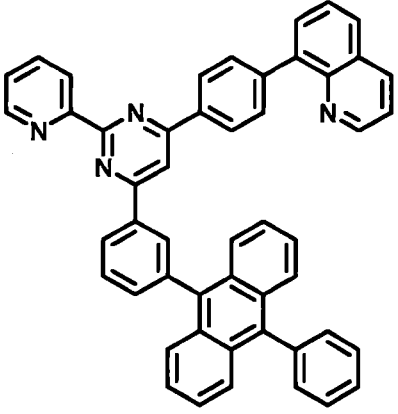
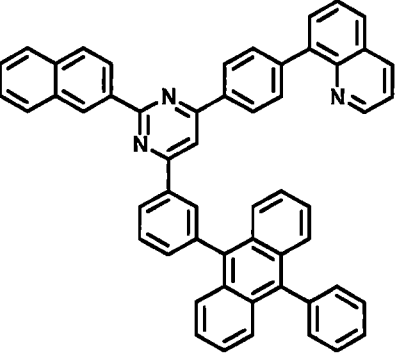
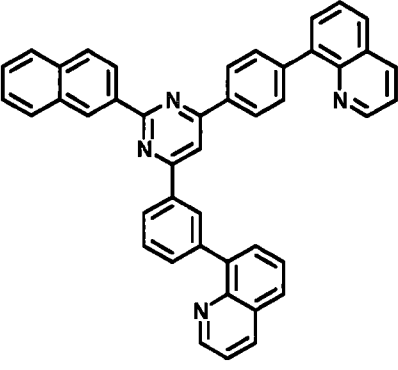
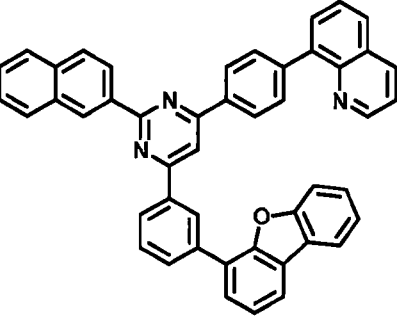
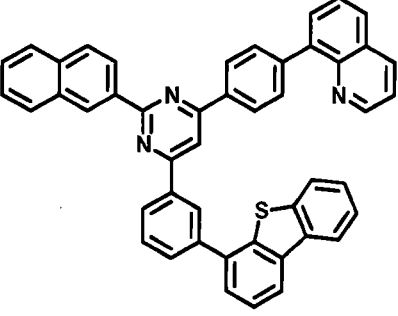
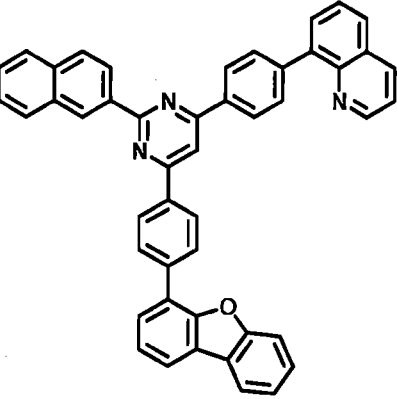
化合物 1-1		化合物 1-2	
化合物 1-3		化合物 1-4	

<p>化合物 1-5</p>		<p>化合物 1-6</p>	
<p>化合物 1-7</p>		<p>化合物 1-8</p>	
<p>化合物 1-9</p>		<p>化合物 1-10</p>	

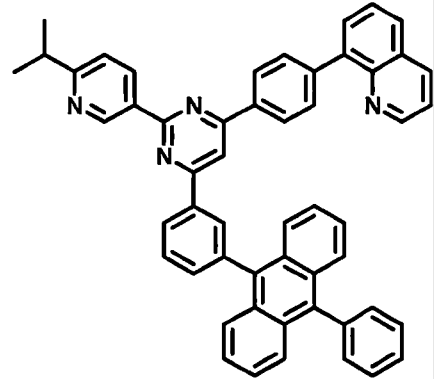
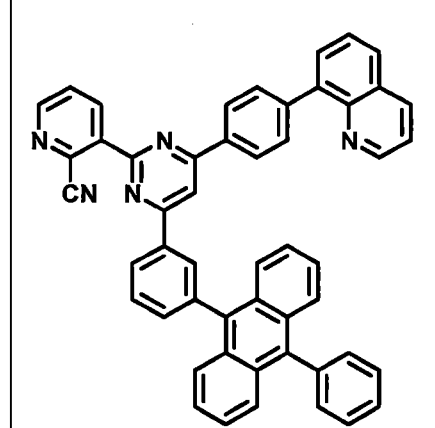
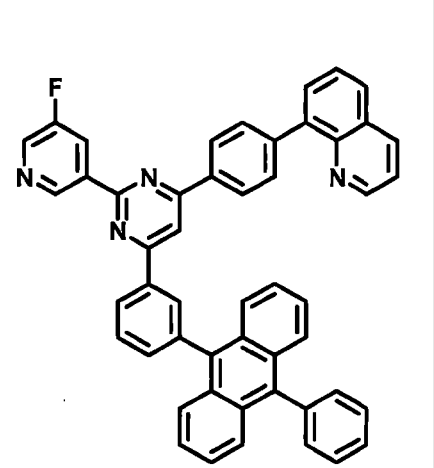
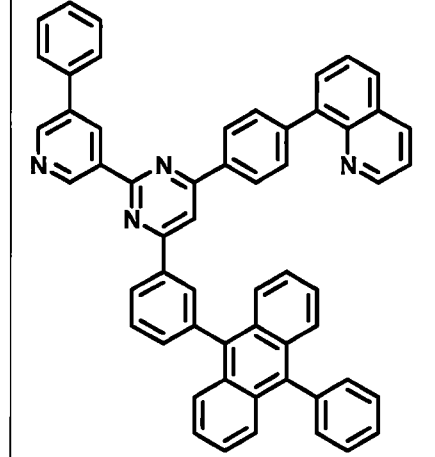
<p>化合物 1-11</p>		<p>化合物 1-12</p>	
<p>化合物 1-13</p>		<p>化合物 1-14</p>	
<p>化合物 1-15</p>		<p>化合物 1-16</p>	

<p>化合物 1-17</p>		<p>化合物 1-18</p>	
<p>化合物 1-19</p>		<p>化合物 1-20</p>	
<p>化合物 1-21</p>		<p>化合物 1-22</p>	

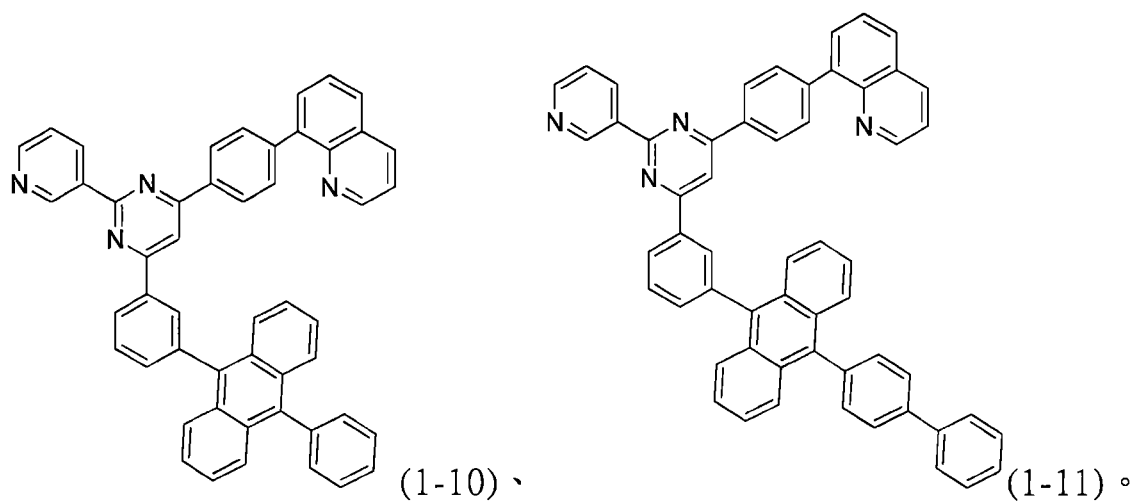


化合物 1-23		化合物 1-24	
化合物 1-25		化合物 1-26	
化合物 1-27		化合物 1-28	

化合物 1-29		化合物 1-30	
化合物 1-31		化合物 1-32	
化合物 1-33		化合物 1-34	
化合物 1-35		化合物 1-36	

化合物 1-37		化合物 1-38	
化合物 1-39		化合物 1-40	

於另一具體實施態樣中，上述具式(I)結構之經噻啉取代之二苯基嘧啶化合物，為化合物(1-10)或化合物(1-11)中的一者：



本發明之具式(I)結構之經喹啉取代之二苯基嘧啶化合物由於其玻璃轉化溫度介於 98 至 165°C 之間，尤以玻璃轉化溫度介於 140 至 165°C 之間為佳，可承受汽車內部長期的高溫，故適用於車用顯示器之有機電激發光元件。

本發明復提供一種有機電激發光元件，包含：陰極；陽極；以及有機層，係介於該陰極與陽極之間，且該有機層包含本發明之具式(I)結構之經喹啉取代之二苯基嘧啶化合物。

本發明之有機電激發光元件之該有機層係可為電子傳輸層、電子注入層、發光層、電洞阻擋層或電子阻擋層，且除了該有機層外，該有機電激發光元件復可包括不同於該有機層的選自由電子傳輸層、電子注入層、發光層、電洞阻擋層及電子阻擋層所組成群組的至少一層，其中，該發光層復包含螢光或磷光摻質，以及分別對應螢光或磷光摻質之主體材料。

於一具體實施態樣中，包含本發明之具式(I)結構之經喹啉取代之二苯基嘧啶化合物之有機層較佳為電子傳輸層，且其厚度係 20 奈米至 30 奈米；其中，該電子傳輸層可將具式(I)結構之經喹啉取代之二苯基嘧啶化合物做為單一材料，或將具式(I)結構之經喹啉取代之二苯基嘧啶化合物與電性傳導摻質結合使用。

於另一具體實施態樣中，該電子傳輸層復包含 N 型電性傳導摻質，其中，該 N 型電性傳導摻質與本發明之具式(I)結構之經喹啉取代之二苯基嘧啶化合物產生螯合作用

(chelation)，可使電子更容易地從陰極注入到電子傳輸層中，解決了現有技術中因金屬與電子傳輸主體材料的相容性較差而導致的相分離以及形成淬熄中心的問題，有效提高了電子傳輸層的電子傳輸效率。

應用於電子傳輸層之 N 型電性傳導摻質係可為有機鹼金屬/鹼土金屬之硝酸鹽、碳酸鹽、磷酸鹽或喹啉酸鹽。具體而言，如碳酸鋰、喹啉鋰(lithium quinolate, Liq)、疊氮化鋰(lithium azide)、碳酸銣、硝酸銀、硝酸鋇、硝酸鎂、硝酸鋅、硝酸鈾、碳酸鈾、氟化鈾、疊氮化鈾等，其中，該 N 型電性傳導摻質尤以喹啉酸鋰為佳。

於一具體實施態樣中，以該電子傳輸層之重量計算，該 N 型電性傳導摻質的含量為 5 重量%至 50 重量%。

本發明之有機電激發光元件之結構將配合圖式加以說明。

第 1 圖係本發明之有機電激發光元件之一具體實施例之剖面示意圖。有機電激發光元件 100 包含基板 110、陽極 120、電洞注入層 130、電洞傳輸層 140、發光層 150、電子傳輸層 160、電子注入層 170 及陰極 180。有機電激發光元件 100 可經由依序沉積上述各層來製作。

第 2 圖係本發明之有機電激發光元件之另一具體實施例之剖面示意圖。有機電激發光元件 200 包含基板 210、陽極 220、電洞注入層 230、電洞傳輸層 240、激子阻擋層 245、發光層 250、電子傳輸層 260、電子注入層 270 及陰極 280，與第 1 圖之差異在於該激子阻擋層 245 係設於電

洞傳輸層 240 與發光層 250 之間。

第 3 圖係本發明之有機電激發光元件之又一具體實施例之剖面示意圖。有機電激發光元件 300 包含基板 310、陽極 320、電洞注入層 330、電洞傳輸層 340、發光層 350、激子阻擋層 355、電子傳輸層 360、電子注入層 370 及陰極 380，與第 1 圖之差異在於該激子阻擋層 355 係設於發光層 350 與電子傳輸層 360 之間。

可依第 1 圖至第 3 圖所示元件之反置式結構(reverse structure)製造有機電激發光元件。於該等反置式結構可視需求增減一層或數層。

所述之電洞注入層、電洞傳輸層、激子阻擋層、電子阻擋層、電子注入層之材料可選擇習用材料，舉例來說，形成電子傳輸層之電子傳輸材料不同於發光層之材料，且其具有電洞傳輸性，從而促成電洞於電子傳輸層中遷移，且防止因發光層與電子傳輸層之解離能差所導致的載子累積。

本發明之具式(I)結構之經喹啉取代之二苯基嘧啶化合物用於電子傳輸層，因具有高於  $2.2\text{eV}$  之三重態能量( $E_T$ )及良好的載子遷移率，有助於提升激子於發光層內鬆弛而發射光。

此外，第 20170005275A1 號美國專利所例示 p 型摻雜之電洞傳輸層係以 HT-D2 摻雜於 HT3 中，其全部內容為本發明所引用，且該專利亦使用 Lithium quinolate(Liq)作為 n 型摻雜材料來摻雜在電子傳輸材料(ET3)中，其全部內容

為本發明所引用。如第 5703436 及 5707745 號美國專利所例示陰極之全部內容為本發明所引用，該陰極具有金屬薄層，如：鎂/銀(Mg:Ag)，及以濺鍍沉積覆蓋金屬薄層之透明導電層(ITO Layer)。第 6097147 及 20030230980 號美國專利所揭示各阻擋層之應用及原理，其全部內容為本發明所引用。第 20040174116 號美國專利所例示之注入層及同案所說明之保護層，其全部內容為本發明所引用。

未特別說明之結構及材料亦可應用於本發明，如第 5247190 號美國專利所揭示包括聚合物材料(PLEDs)之有機電激發光元件，其全部內容為本發明所引用。再者，具有單一有機層之有機電激發光元件或如第 5707745 號美國專利所揭示堆疊形成之有機電激發光元件，其全部內容為本發明所引用。

除有特別限定，不同實施例中之任何層可使用任何適當方法來沉積形成。以有機層而言，較佳之方法包含如第 6013982 及 6087196 號美國專利所揭示之熱蒸鍍法及噴印法，其全部內容為本發明所引用；第 6337102 號美國專利所揭示有機氣相沉積法(organic vapor phase deposition, OVPD)，其全部內容為本發明所引用；第 10/233470 號美國專利所揭示有機氣相噴印沉積法(deposition by organic vapor jet printing, OVJP)，其全部內容為本發明所引用。其他適當方法包含旋轉塗佈及以溶液為基礎之製程。以溶液為基礎之製程較佳是在氮氣或惰性氣體環境中進行。對於其他之層而言，較佳之方法包含熱蒸鍍法。較佳的圖案

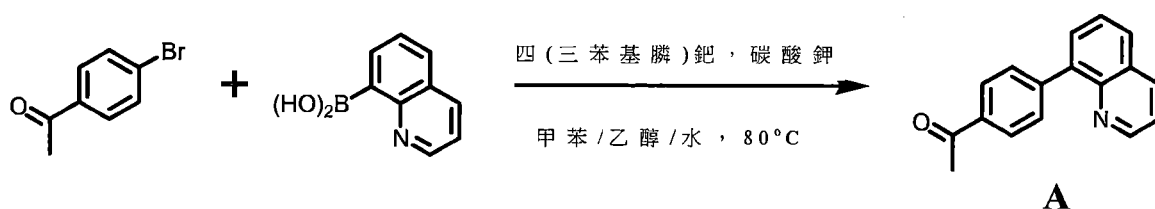
化方法包含如第 6294398 及 6468819 號美國專利所揭示通過遮罩沉積再冷焊之製程，及整合噴印或有機氣相噴印沉積與圖案化之製程，其全部內容為本發明所引用。當然亦可使用其他方法。用於沉積之材料可予調整以對應其所特用之沉積方法。

本發具式(I)結構之經喹啉取代之二苯基嘧啶化合物係能以真空沉積或濕式塗佈法製成應用於有機電激發光元件之非晶性薄膜。當該化合物使用於任一之上述有機層，其展現出較長使用壽命及良好的熱穩定性。

本發明之有機電激發光元件可應用於單一元件，其結構為陣列配置或陣列 X-Y 座標中設有陰陽兩極之元件。相較於習知元件，本發明能顯著提升有機電激發光元件之使用壽命及驅動穩定性。此外，與發光層中之磷光摻質相結合，本發明之有機電激發光元件應用於全彩或多彩顯示面板能實現較佳性能且可發射白光。

以下藉由實施例詳細說明本發明之諸多性質及功效。該等詳述實施例僅用於說明本發明之性質，本發明不限於特定實施例所例示者。

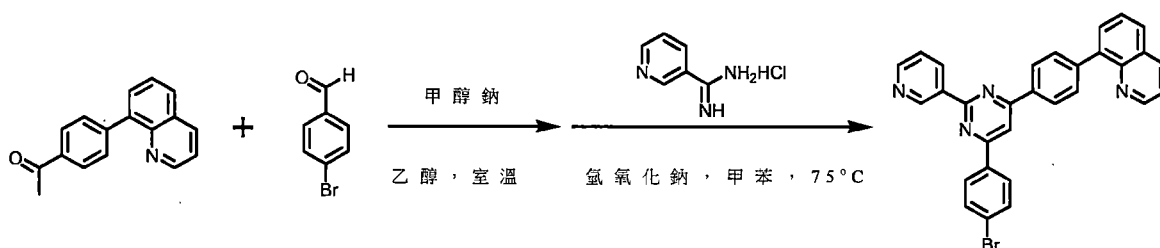
### 合成例 1：化合物 1-1 之合成



將 4-溴苯乙酮 (4-Bromoacetophenone)(10g，

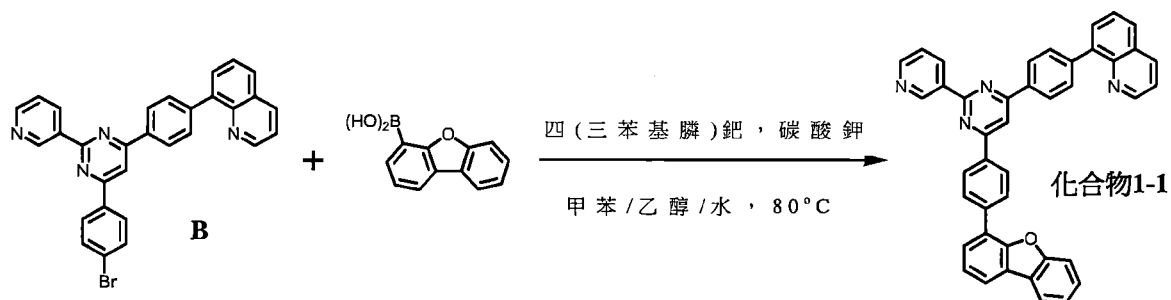


50.23mmole) 與 喹啉-8-硼酸 (quinolin-8-ylboronic acid) (9.12g, 52.75mmole) 置於反應槽內，加入 120 毫升的甲苯，並且將碳酸鉀 (18.05g, 130.6mmole) 溶於 70 毫升的去離子水後亦加入反應槽，同時加入四(三苯基膦)鈀 ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ) (1.74g, 1.507mmole) 及 30 毫升的乙醇，並開啟加熱及攪拌，加熱直至  $80^\circ\text{C}$  並反應隔夜。待反應完成後加入 300 毫升的去離子水，經攪拌 30 分鐘後停止攪拌並靜置使其分層，去除水層後，用矽膠層析法純化，濃縮至濃稠態後再加入 300 毫升的己烷析出，有機層合併過濾固體，得淡黃色固體 A (約 8 克)。



將該淡黃色固體 A (10g, 40.737mmole) 與 4-溴苯甲醛 (4-bromobenzaldehyde) (8.23g, 44.48mmole) 置於反應槽，充分除水後，加入 230 毫升的乙醇，開啟攪拌，並添加甲醇鈉 (0.655g, 12.31mmole)，於室溫攪拌 16 小時。其後，添加 3-吡啶偕胺脲鹽酸鹽 (3-Amidinopyridinium chloride) (6.7g, 44.34mmole) 與氫氧化鈉 (3.22g, 80.61mmole)，並追加入 30 毫升的甲苯，打開加熱裝置，加熱直至  $75^\circ\text{C}$  並反應隔夜。待反應完後，過濾取固體，再以 250 毫升的甲苯

加熱攪拌並過濾固體，得乳白色固體 B(約 5.5 克)。

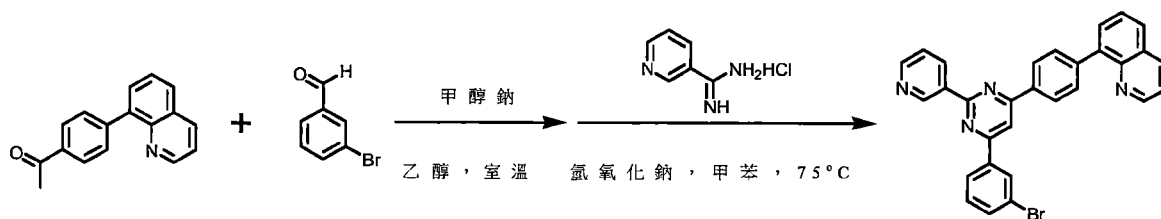


將該乳白色固體 B (10g, 19.40mmole)與 4-二苯并呋喃硼酸(dibenzo[b,d]furan-4-ylboronic acid)(4.936g, 23.38 mmole)置於反應槽內，加入 120 毫升的甲苯。將碳酸鉀(9.384g, 67.9mmole)溶於 70 毫升的去離子水後加入反應槽，加入四(三苯基膦)鈀(Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)(1.12g, 0.97mmole)及 30 毫升的乙醇開啟加熱及攪拌，加熱直至 80°C 並反應隔夜。待反應完後，加入 300 毫升的去離子水，攪拌 30 分鐘後停止攪拌並靜置使其分層，進行過濾，使用索氏萃取器收到粗品，使用索氏萃取器加入矽膠進行層析法純化，濃縮至濃稠態加入 300 毫升的己烷加強析出，有機層合併過濾固體，得乳白色固體化合物 1-1(約 5.1 克)。

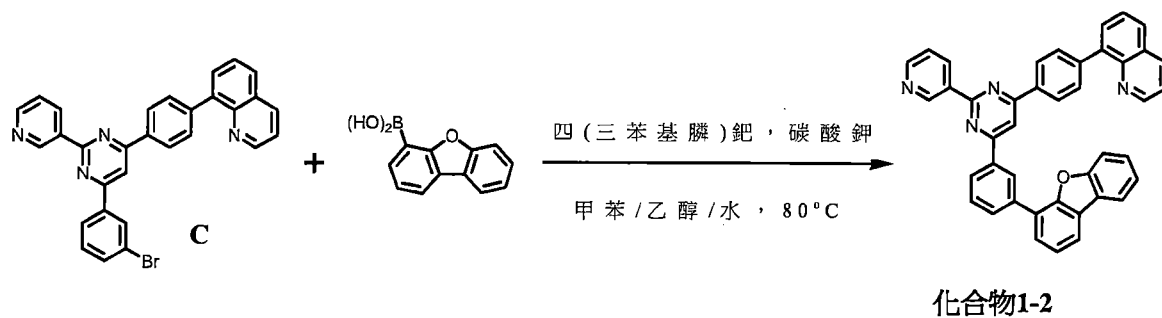
化合物 1-1 <sup>1</sup>H NMR :

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz), δ 10-9.9(S, 1H); 9.02-8.99(m, 2H); 8.85-8.82(d, 1H); 8.45-8.26(m, 5H); 8.2-7.45(m, 17H).

### 合成例 2：化合物 1-2 之合成



將反應物 A (10g, 40.737mmole) 與 3-溴苯甲醛 (3-bromobenzaldehyde)(8.23g, 44.48mmole) 置於反應槽，充分除水後，加入 230 毫升的乙醇，開啟攪拌，並添加甲醇鈉(0.655g, 12.31mmole)，於室溫攪拌 16 小時。其後，添加 3-吡啶偕胺脒鹽酸鹽 (3-Amidinopyridinium chloride)(6.7g, 44.34mmole) 與氫氧化鈉 (3.22g, 80.61mmole)，並追加入 30 毫升的甲苯，打開加熱裝置，加熱直至 75°C 並反應隔夜。待反應完後，過濾取固體，再以 250 毫升的甲苯加熱攪拌並過濾固體，得乳白色固體 C(約 5 克)。



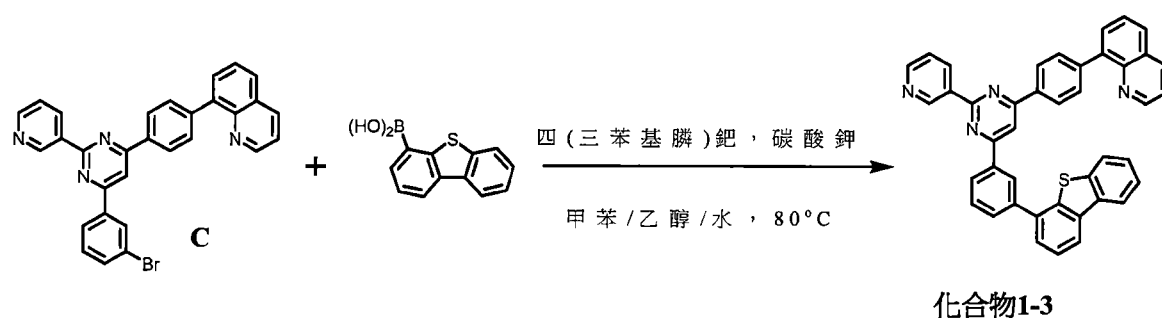
將該乳白色固體 C (10g, 19.40mmole) 與 4-二苯并呋喃硼酸 (dibenzo[b,d]furan-4-ylboronic acid)(4.936g, 23.38mmole) 置於反應槽內，加入 120 毫升的甲苯。將碳酸鉀 (9.384g, 67.9mmole) 溶於 70 毫升的去離子水後加入反應槽，加入四(三苯基膦)鈀 (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) (1.12g, 0.97mmole)

及 30 毫升的乙醇開啟加熱及攪拌，加熱直至 80°C 反應並隔夜。待反應完後，加入 300 毫升的去離子水，攪拌 30 分鐘後，停止攪拌靜置使其分層，進行過濾，收到粗品，使用索氏萃取器加入矽膠進行層析法純化，濃縮至濃稠態加入 300 毫升的己烷加強析出，有機層合併過濾固體，得乳白色固體化合物 1-2(約 5.5 克)。

化合物 1-2  $^1\text{H}$ NMR :

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz),  $\delta$  10-9.92(S, 1H); 9.02-8.99(m, 2H); 8.85-8.82(S, 1H); 8.85-8.7(d, 1H); 8.44-8.41(d, 2H); 8.39-8.36(d, 1H); 8.35-7.47(m, 18H).

### 合成例 3：化合物 1-3 之合成



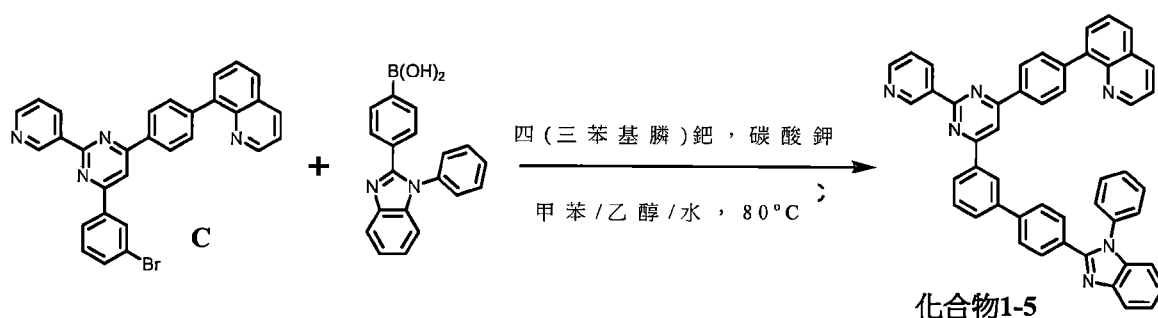
將反應物 C (10g, 19.4mmole)與 4-二苯并噻吩硼酸 (dibenzo[b,d]thiophen-4-ylboronic acid)(5.31g, 23.28mmole)置於反應槽內，加入 120 毫升的甲苯。將碳酸鉀(9.38g, 67.9mmole)溶於 70 毫升的去離子水後加入反應槽，加入四(三苯基膦)鈦( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ )(1.12g, 0.97mmole)及 30 毫升的乙醇開啟加熱及攪拌，加熱直至 80°C 並反應隔夜。待反應完後，加入 300 毫升的去離子水，攪拌 30 分鐘後停

止攪拌靜置使其分層，去除水層後，用矽膠層析法純化，濃縮至濃稠態加入 300 毫升的己烷析出，有機層合併過濾固體，得乳白色固體化合物 1-3(約 8 克)。

化合物 1-3  $^1\text{H}$ NMR :

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz),  $\delta$  9.96-9.94(S, 1H); 9.01-8.99(m, 2H); 8.76-8.75(d, 1H); 8.72-8.71(S, 1H); 8.45-8.38(m, 3H); 8.25-8.23(m, 4H); 7.95-7.44(m, 14H).

#### 合成例 4：化合物 1-5 之合成



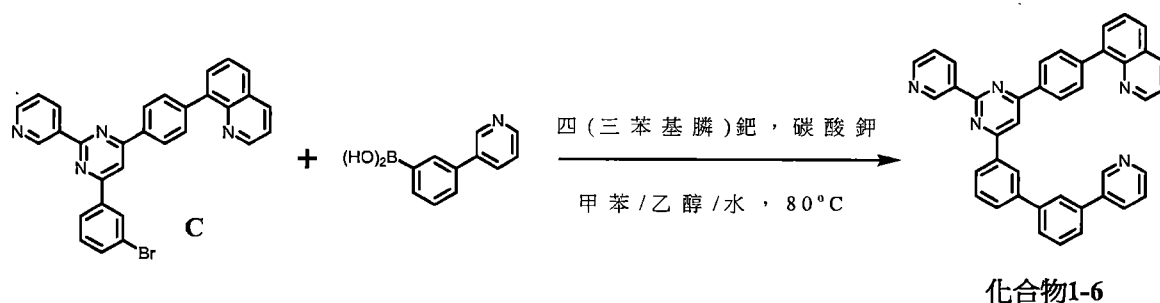
將反應物 C (10g, 19.4mmole)與 4-(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯基硼酸 (4-(1-phenyl-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenyl)boronic acid)(7.31g, 23.28mmole)置於反應槽，加入 120 毫升的甲苯。將碳酸鉀(9.38g, 67.9mmole)溶於 70 毫升的去離子水後加入反應槽，加入四(三苯基膦)鈀 ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ )(1.12g, 0.97mmole)及 30 毫升的乙醇開啟加熱及攪拌，加熱直至 80°C 並反應隔夜。待反應完後，加入 300 毫升的去離子水，攪拌 30 分鐘後，停止攪拌靜置使其分層，去除水層後，用矽膠層析法純化，濃縮至濃稠態加入 300

毫升的己烷析出，有機層合併過濾固體，得到淡綠色固體化合物 1-5(約 7.5 克)。

化合物 1-5  $^1\text{H}$ NMR :

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz),  $\delta$  9.94-9.92(S, 1H);  
8.99-8.98(m, 3H); 8.76-8.76(m, 1H); 8.45-8.44(S, 2H);  
8.44-8.42(d, 3H); 8.27-8.25(t, 3H); 8.19-8.17(S, 2H);  
7.93-7.3(m, 17H).

### 合成例 5：化合物 1-6 之合成



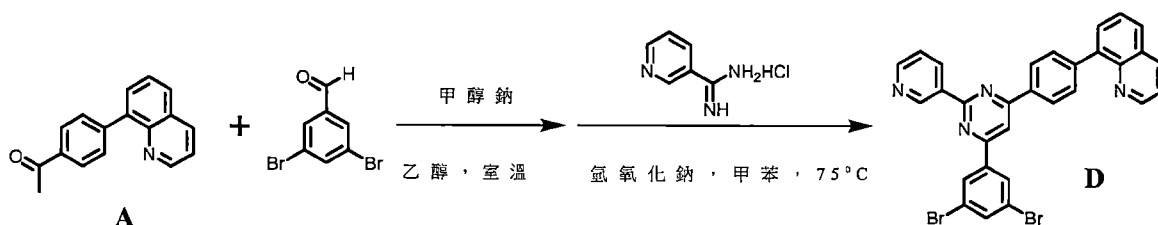
將反應物 C (10g, 19.40mmole)與 3-(3-吡啶基)苯硼酸 ((3-(pyridin-3-yl)phenyl)boronic acid)(4.633g, 23.28mmole)置於反應槽內，加入 120 毫升的甲苯。將碳酸鉀(9.384g, 67.9mmole)溶於 70 毫升的去離子水後加入反應槽，加入四(三苯基膦)鈀( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ )(1.12g, 0.97mmole)及 30 毫升的乙醇開啟加熱及攪拌，加熱直至 80°C 並反應隔夜。待反應完後，加入 300 毫升的去離子水，攪拌 30 分鐘後停止攪拌靜置使其分層，進行過濾，收到粗品，使用索氏萃取器加入矽膠進行層析法純化，濃縮至濃稠態加入 300 毫升的己烷加強析出，有機層合併過濾固體，得乳白色固體化合物

1-6(約 4.3 克)。

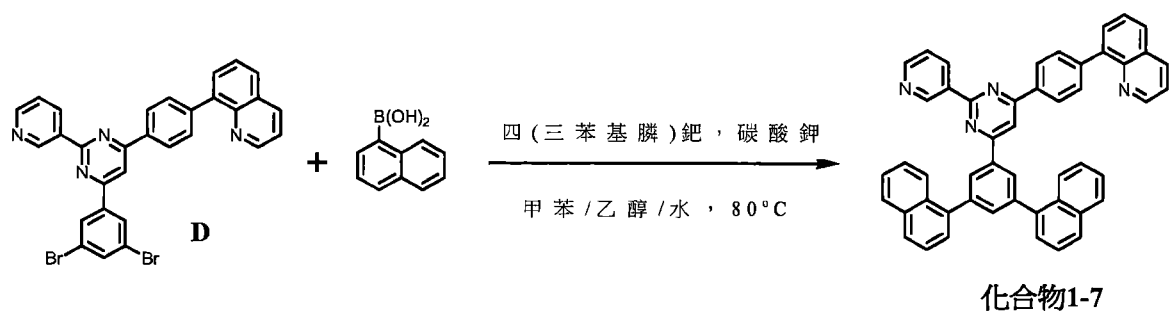
化合物 1-6  $^1\text{H}$ NMR :

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz),  $\delta$  9.9-9.8(S, 1H);  
 8.99-8.95(m, 3H); 8.79-8.75(t, 1H); 8.64-8.63(d, 1H);  
 8.54-8.51(S, 1H); 8.45-8.43(d, 3H); 8.26-8.25(d, 2H);  
 8.25-8.21(d, 1H); 8.20-7.99(S, 1H); 7.99-7.40(m, 13H).

### 合成例 6：化合物 1-7 之合成



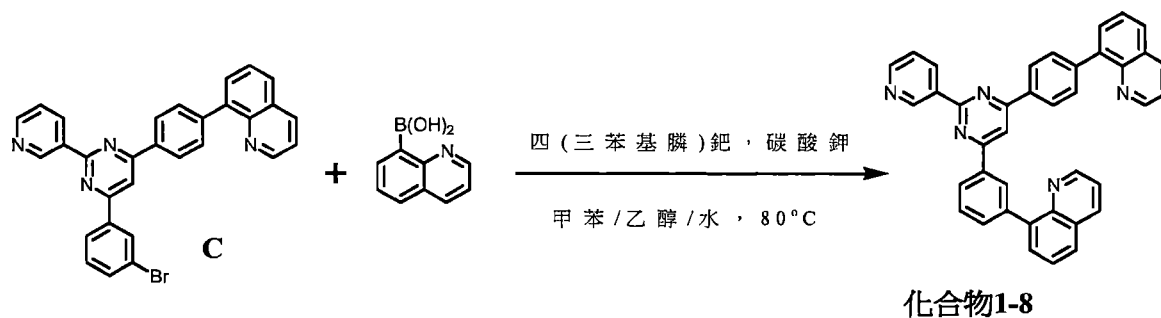
將化合物 A (10 g, 40.737 mmole)與 3,5-二溴苯甲醛 (3,5-dibromobenzaldehyde) (11.74 g, 44.48 mmole)置於反應槽，充分除水後加入 230 毫升的乙醇，開啟攪拌，並添加甲醇鈉(0.655 g, 12.31mmole)，於室溫攪拌 16 小時。其後，添加 3-吡啶偕胺脒鹽 (3-Amidinopyridinium chloride)(6.7 g, 44.34 mmole)與氫氧化鈉(3.22 g, 80.61 mmole)，並追加入 30 毫升的甲苯，打開加熱裝置，加熱直至 75 °C 並反應隔夜。待反應完後，過濾取固體，再以 250 毫升的甲苯加熱攪拌並過濾固體，得乳白色固體化合物 D(約 6.3 克)。



將化合物 D (10 g, 16.83 mmole) 與 1-萘基硼酸 (1-Naphthalenylboronic acid, 42.07 mmole) 置於反應槽，加入 120 毫升的甲苯。將碳酸鉀 (18.768 g, 135.8 mmole) 溶於 70 毫升的去離子水後加入反應槽，加入四(三苯基膦)鈀 ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ) (2.24 g, 1.94 mmole) 及 30 毫升的乙醇開啟加熱及攪拌，加熱直至 80 °C 反應並隔夜。待反應完後，加入 300 毫升的去離子水，攪拌 30 分鐘後，停止攪拌靜置使其分層，進行過濾，收到粗品，使用索氏萃取器加入矽膠進行層析法純化，濃縮至濃稠態加入 300 毫升的己烷加強析出，有機層合併過濾固體，得乳白色固體化合物 1-7 (約 6.5 克)。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$  9.916(d, 1H), 8.95-8.98 (m, 2H), 8.73(dd, 1H), 8.52(d, 2H), 8.42(d, 2H), 8.23-8.25(m, 2H), 8.13(d, 2H), 7.98(m, 4H), 7.88(m, 4H), 7.81(d, 1H), 7.61-7.67(m, 5H), 7.51-7.56(m, 4H), 7.41-7.50(m, 2H).

#### 合成例 7：化合物 1-8 之合成



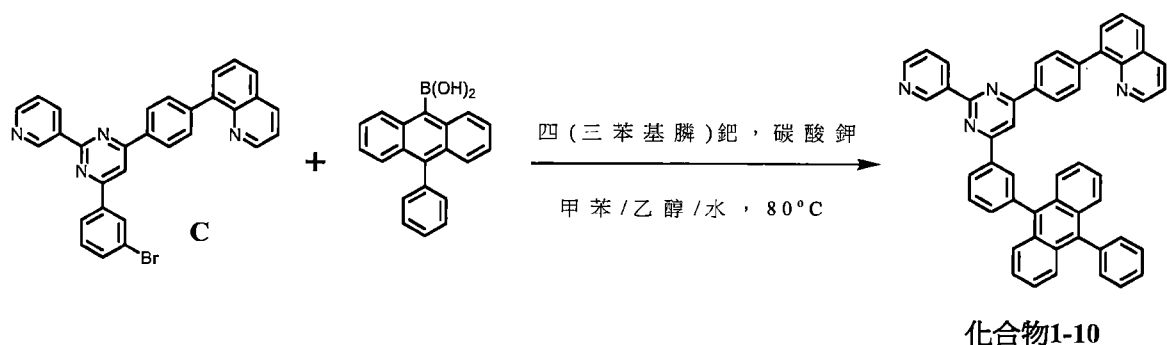


將反應物 C (10g, 19.40mmole) 與喹啉-8-硼酸 (quinolin-8-ylboronic acid)(4.027g, 23.28mmole) 置於反應槽內，加入 120 毫升的甲苯。將碳酸鉀(9.384g, 67.9mmole) 溶於 70 毫升的去離子水後加入反應槽，加入四(三苯基膦)鈀(Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)(1.12g, 0.97mmole) 及 30 毫升的乙醇開啟加熱及攪拌，加熱直至 80°C 並反應隔夜。待反應完後，加入 300 毫升的去離子水，攪拌 30 分鐘後停止攪拌並靜置使其分層，進行過濾收到粗品，使用索氏萃取器加入矽膠進行層析法純化，濃縮至濃稠態加入 300 毫升的己烷加強析出，有機層合併過濾固體，得乳白色固體化合物 1-8(約 5.5 克)。

化合物 1-8 <sup>1</sup>H NMR :

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz), δ9.95-9.9(S, 1H); 8.99-8.98(m, 3H);  
8.75-8.74(d, 1H); 8.62-8.62(S, 1H); 8.43-8.42(d, 2H);  
8.41-8.37(d, 1H); 8.27-8.27(m, 3H); 7.92-7.4(m, 13H).

合成例 8：化合物 1-10 之合成

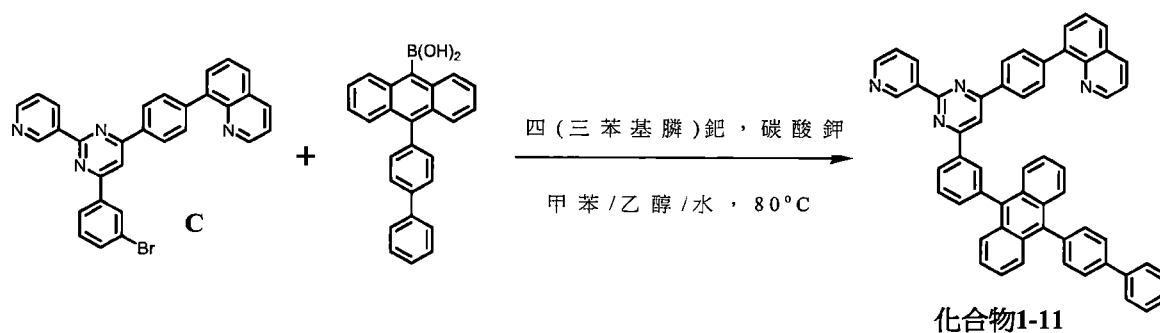


將反應物 C (10g, 19.4mmole)與(10-苯基蒽-9基)-硼酸 ((10-phenylanthracen-9-yl)boronic acid) (6.36g, 21.32mmole)置於反應槽，加入 120 毫升的甲苯。將碳酸鉀 (9.38g, 67.9mmole)溶於 70 毫升的去離子水後加入反應槽，加入四(三苯基膦)鈀 (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)(0.67g, 0.582mmole)及 30 毫升的乙醇開啟加熱及攪拌，加熱直至 80°C 並隔夜反應。待反應完後，加入 300 毫升的去離子水，攪拌 30 分鐘後停止攪拌靜置使其分層，去除水層後，用矽膠層析法純化，濃縮至濃稠態加入 300 毫升的己烷析出，有機層合併過濾固體，得淡黃色固體化合物 1-10 (約 3.2 克)。

化合物 1-10 <sup>1</sup>H NMR :

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz), δ9.95-9.93(s, 1H); 8.97-8.96(m, 2H);  
8.74-8.72(m, 1H); 8.58-8.56(d, 1H); 8.56-8.54(m, 3H);  
8.45-8.43(m, 2H); 7.93-7.66(m, 22H).

### 合成例 9：化合物 1-11 之合成

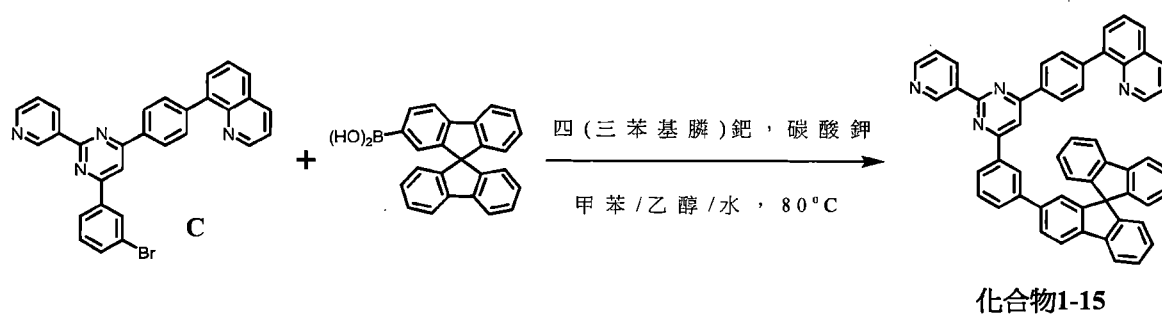


將反應物 C 與 (10-[1,1'-聯苯]-4-基-9-蒽基)-硼酸 (10-([1,1'-biphenyl]-4-yl)anthracen-9-yl)boronic acid (10.89g, 29.1mmole) 置於反應槽，加入 120 毫升的甲苯。將碳酸鉀 (9.38g, 67.9mmole) 溶於 70 毫升的去離子水後加入反應槽，加入四(三苯基膦)鈀 ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ) (0.56g, 0.485mmole) 及 30 毫升的乙醇開啟加熱及攪拌，加熱直至 80°C。待反應完後，加入 300 毫升的去離子水，攪拌 30 分鐘後停止攪拌靜置使其分層，去除水層後，用矽膠層析法純化，濃縮至濃稠態加入 300 毫升的己烷析出，有機層合併過濾固體，得淡黃色固體化合物 1-11(約 4.4 克)。

化合物 1-11  $^1\text{H}$ NMR :

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz),  $\delta$ 9.95-9.92(s, 1H); 8.95-8.93(m, 2H); 8.7-8.6(m, 1H); 8.58-8.56(d, 1H); 8.56-8.54(m, 3H); 8.420-8.402(m, 2H); 7.904-7.26(m, 26H).

### 合成例 10：化合物 1-15 之合成

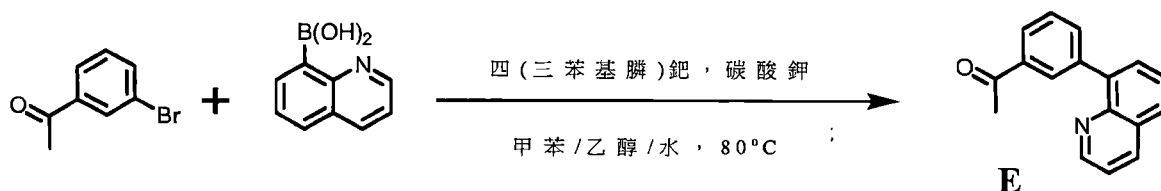


將反應物 C (10g, 19.4mmole)與 9,9'-螺二芴-2-基硼酸 (9,9'-spirobi[fluorene]-2-ylboronic acid)(8.386g, 23.2mmole)置於反應槽，加入 120 毫升的甲苯。將碳酸鉀 (9.38g, 67.9mmole)溶於 70 毫升的去離子水後加入反應槽，加入四(三苯基膦)鈦 ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ )(0.672g, 0.582mmole)及 30 毫升的乙醇開啟加熱及攪拌，加熱直至  $80^\circ\text{C}$  並隔夜反應。待反應完後，加入 300 毫升的去離子水，攪拌 30 分鐘後停止攪拌靜置使其分層，去除水層後，用矽膠層析法純化，濃縮至濃稠態加入 300 毫升的己烷析出，有機層合併過濾固體，得乳白色固體化合物 1-15 (約 7.2 克)。

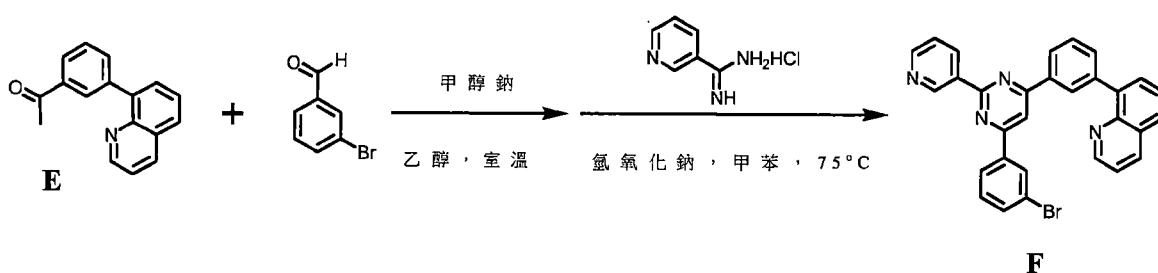
化合物 1-15  $^1\text{H}$ NMR :

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz),  $\delta$  9.8-9.7(s, 1H); 8.97-8.96(m, 1H);  
 8.74-8.73(m, 1H); 8.58-8.57(d, 1H); 8.4-8.35(m, 3H);  
 8.3-8.25(m, 1H); 8.17-8.15(m, 1H); 8.1-8.07(s, 1H);  
 7.94-7.39(m, 17H); 7.17-7.1(t, 3H); 7.03-7.01(s, 1H);  
 6.81-6.78(d, 2H), 6.5-6.4(s, 1H).

合成例 11：化合物 1-22 之合成

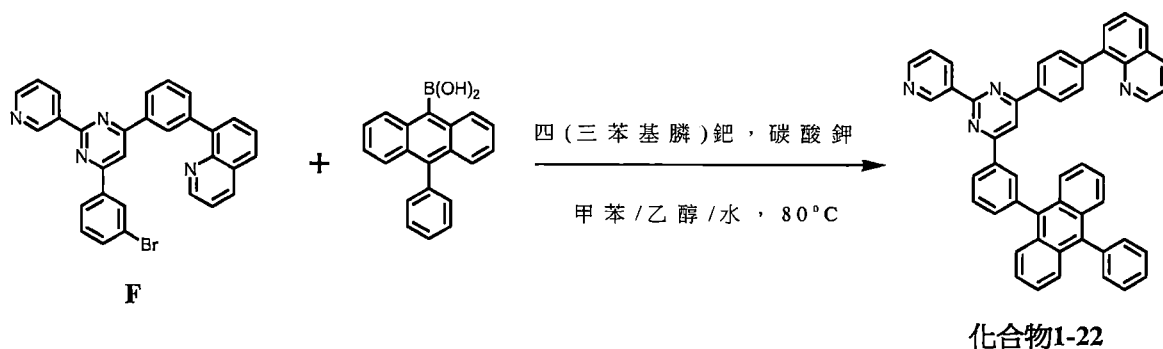


將 3'- 溴 苯 乙 酮 (3'-Bromoacetophenone)(10g , 50.23mmole) 與 喹 啉 -8- 硼 酸 (quinolin-8-ylboronic acid) (9.12g , 52.75mmole) 置 於 反 應 槽 , 加 入 120 毫 升 的 甲 苯 。 將 碳 酸 鉀 (18.05g , 130.6mmole) 溶 於 70 毫 升 的 去 離 子 水 後 加 入 反 應 槽 , 加 入 四 (三 苯 基 膦) 鈀 ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ )(1.74g , 1.507mmole) 及 30 毫 升 的 乙 醇 開 啟 加 熱 及 攪 拌 , 加 熱 直 至 80°C 反 應 並 反 應 隔 夜 。 待 反 應 完 後 , 加 入 300 毫 升 的 去 離 子 水 , 攪 拌 30 分 鐘 後 停 止 攪 拌 靜 置 使 其 分 層 , 去 除 水 層 後 , 用 矽 膠 層 析 法 純 化 , 濃 縮 至 濃 稠 , 得 淡 黃 色 液 體 化 合 物 E (約 5.5 克)。



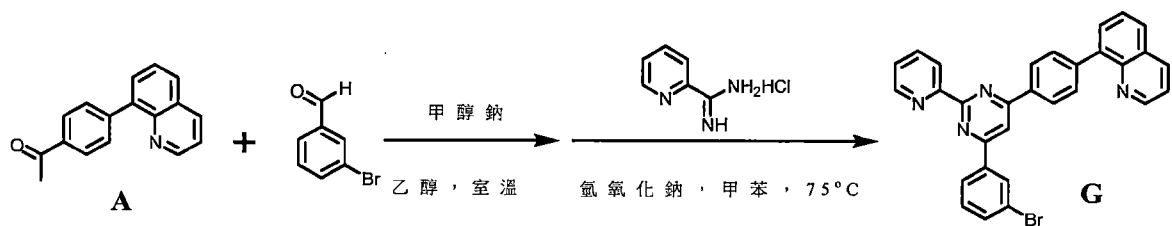
將 化 合 物 E (10g , 40.737mmole) 與 3- 溴 苯 甲 醛 (3-bromobenzaldehyde)(8.23g , 44.48mmole) 置 於 反 應 槽 , 充 分 除 水 後 加 入 230 毫 升 的 乙 醇 , 開 啟 攪 拌 , 並 添 加 甲 醇 鈉 (0.655g , 12.31mmole) , 於 室 溫 攪 拌 16 小 時 。 其 後 , 添 加 3- 吡 啶 脛 胺 脲 鹽 (3-Amidinopyridinium chloride)(6.7g ,

44.34mmole)與氫氧化鈉(3.22g, 80.61mmole)，並追加入 30 毫升的甲苯，打開加熱裝置，加熱直至 75°C 並反應隔夜。待反應完後，再以 250 毫升的甲苯加熱攪拌並過濾固體，得乳白色固體化合物 F(約 4.5 克)。

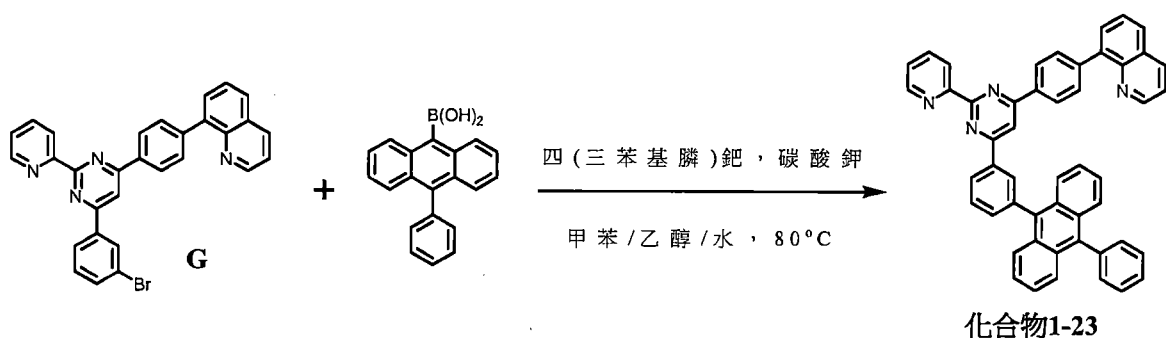


將化合物 F(10g, 19.4mmole)與(10-苯基蒽-9基)-硼酸((10-phenylanthracen-9-yl)boronic acid) (6.36g, 21.32 mmole)置於反應槽，加入 120 毫升的甲苯。將碳酸鉀(9.38g, 67.9mmole)溶於 70 毫升的去離子水後加入反應槽，加入四(三苯基膦)鈀(Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)(0.67g, 0.582mmole)及 30 毫升的乙醇開啟加熱及攪拌，加熱直至 80°C 並隔夜反應。待反應完後，加入 300 毫升的去離子水，攪拌 30 分鐘後停止攪拌靜置使其分層，去除水層後，用矽膠層析法純化，濃縮至濃稠態加入 300 毫升的己烷析出，有機層合併過濾固體，得淡黃色固體化合物 1-22(約 3 克)。

### 合成例 12：化合物 1-23 之合成



將化合物 A (10g, 40.737mmole) 與 3-溴苯甲醛 (4-bromobenzaldehyde)(8.23g, 44.48mmole) 置於反應槽，充分除水後加入 230 毫升的乙醇，開啟攪拌，並添加甲醇鈉 (0.655g, 12.31mmole)，於室溫攪拌 16 小時。其後，添加 2-吡啶偕胺脲鹽 (2-Amidinopyridinium chloride)(6.7g, 44.34mmole) 與氫氧化鈉 (3.22g, 80.61mmole)，並追加入 30 毫升的甲苯，打開加熱裝置，加熱直至 75°C 並反應隔夜。待反應完後，過濾取固體，再以 250 毫升的甲苯加熱攪拌並過濾固體，得乳白色固體化合物 G (約 3.8 克)。



將化合物 G (10g, 19.4mmole) 與 (10-苯基蒽-9-基)-硼酸 ((10-phenylanthracen-9-yl)boronic acid)(6.36g, 21.32mmole) 置於反應槽，加入 120 毫升的甲苯。將碳酸鉀 (9.38g, 67.9mmole) 溶於 70 毫升的去離子水後加入反應槽，

加入四(三苯基膦)鈀( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ )(0.67g, 0.582mmole)及 30 毫升的乙醇開啟加熱及攪拌，加熱直至 80°C 並隔夜反應。待反應完後，加入 300 毫升的去離子水，攪拌 30 分鐘後停止攪拌靜置使其分層，去除水層後，用矽膠層析法純化，濃縮至濃稠態加入 300 毫升的己烷析出，有機層合併過濾固體，得淡黃色固體化合物 1-23 (約 3.3 克)。

將上述材料的物性值表示於表 2 中。各物性值之測定方法如下所示。

#### (1)熱裂解溫度( $T_d$ )

使用熱重分析儀(Perkin Elmer, TGA 8000)進行量測，在常壓且具氮氣氣氛下，以 20°C /分鐘的程序升溫速率，對製得的化合物的熱裂解性質進行量測，並將重量減小至起始重量的 95%的溫度即為熱裂解溫度( $T_d$ )。

#### (2)玻璃轉移溫度( $T_g$ )

使用示差掃描熱分析儀(DSC; Perkin Elmer, DSC 8000)以 20°C /分鐘的程序升溫速率對製得的化合物進行量測。

#### (3)最高佔據分子軌道(HOMO)之能階值

另外，將化合物製成薄膜狀態，於大氣下使用光電子分光光度計(Riken Keiki, Surface Analyzer)量測其電離電位數值，將其數值進一步轉化後即為 HOMO 能階值。

#### (4)最低未占分子軌道(LUMO)之能階值

將上述化合物之薄膜以 UV/VIS 分光光度計(Perkin Elmer, Lambda 20)量測其吸收波長之邊界值(onset)，將該值經轉換得能隙值，使能隙值與 HOMO 能階的數值相減，



即得 LUMO 能階。

(5) 三重態能量值 ( $E_T$ )

使用螢光光譜儀 (Perkin Elmer, LS 55) 於溫度 77K 下量測發光光譜，再經由計算，可得  $E_T$ 。

表 2

	化合物 種類	$T_d$ (°C)	$T_i$ (°C)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$E_T$ (eV)
合成例 1	1-1	521	124	6.77	3.36	2.45
合成例 2	1-2	501	111	6.54	3.09	2.43
合成例 3	1-3	499	122	5.43	2.00	2.38
合成例 4	1-5	507	145	6.40	2.98	2.36
合成例 5	1-6	524	99	6.59	3.11	2.41
合成例 6	1-7	510	141	6.32	2.81	2.36
合成例 7	1-8	493	110	6.42	2.92	2.47
合成例 8	1-10	496	155	6.10	3.07	2.24
合成例 9	1-11	511	152	5.89	2.87	2.48
合成例 10	1-15	532	165	6.03	2.58	2.48
合成例 11	1-22	510	147	6.05	3.01	2.45
合成例 12	1-23	522	164	6.14	2.98	2.28

**實施例 1：有機電激發光元件之製造**

於基板載入蒸鍍系統使用前，先以溶劑及紫外線臭氧清洗基板進行脫脂。之後，將基板傳送至真空沉積室，於基板之頂部沉積所有層。依第 2 圖所示之各層係由加熱的蒸鍍舟 (boat) 在約  $10^{-6}$  托之真空度依序沉積：

a) 電洞注入層，厚度 20 奈米，包含摻雜有 9% p 型電性傳導摻質之 HTM，其中，該 p 型電性傳導摻質係購自上海瀚豐化工有限公司，且該 HTM 係購自 Merck & Co., Inc.；

b) 電洞傳輸層，厚度 170 奈米，HTM；

c) 激子阻擋層，厚度 10 奈米，HT (昱鐳光電製備)；

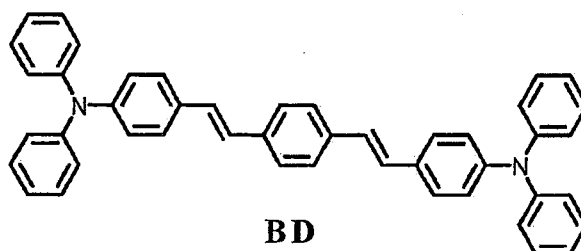
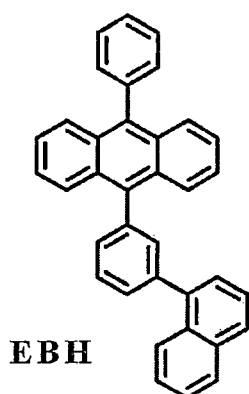
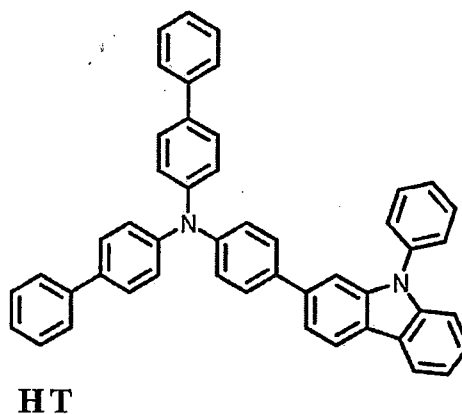
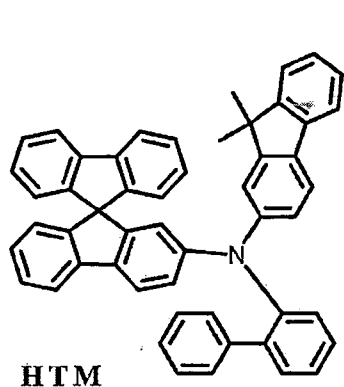
d)發光層，厚度 25 奈米，包含摻雜有 4%體積比 BD 之 EBH，其中，BD 及 EBH 為氙鐳光電製備；

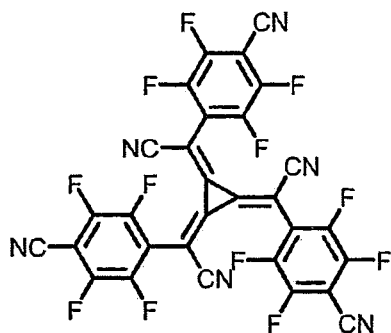
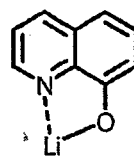
e)電子傳輸層，厚度 25 奈米，包含化合物 1-1 及摻雜之喹啉鋰(Liq，氙鐳光電製備)，體積比為 1:1；

f)電子注入層，厚度 0.5 奈米，氟化鋰(LiF)；及

g)陰極，厚度約 180 奈米，包含 A1。

元件結構可表示如：ITO/HTM: p 型電性傳導摻質(20 奈米)/HTM (170 奈米)/HT (10 奈米)/EBH:BD (25 奈米)/化合物 1-1 : Liq(25 奈米)/LiF(0.5 奈米)/Al(180 奈米)。



**p 型電性傳導摻質****Liq**

於沉積形成上述各層後，該元件自沉積室傳送至乾燥箱中，隨即以 UV 可固化環氧樹脂及含有吸濕劑之玻璃蓋板進行封裝。該有機電激發光元件具有 9 平方毫米之發光區域。

### 實施例 2 至 7：有機電激發光元件之製造

除將實施例 1 中電子傳輸層之化合物 1-1 各別置換為化合物 1-2、1-3、1-5、1-10、1-11 及 1-15，實施例 2、實施例 3、實施例 4、實施例 5、實施例 6 及實施例 7 係如實施例 1 之層結構。

### 比較實施例 1：有機電激發光元件之製造

將有機電激發光元件置造成結構類似實施例 1 的層結構，除了將實施例 1 中電子傳輸層之化合物 1-1 置換為化合物 EET09，該有機電激發光元件結構可表示如：  
ITO/HTM:p dopant(20 奈米)/HTM (170 奈米)/HT (10 奈米)/EBH:BD (25 奈米)/化合物 EET09: Liq(25 奈米)/LiF(0.5 奈米)/Al(180 奈米)。

其中，該化合物 EET09 如日本專利第 2011003793A 號所述。

上述製成之有機電激發光元件之電激發光性質均使用定電流源 (KEITHLEY 2400 Source Meter, made by Keithley Instruments, Inc., Cleveland, Ohio) 及光度計 (PHOTO RESEARCH SpectraScan PR 650, made by Photo Research, Inc., Chatsworth, Calif.) 於室溫下測量其發光性質，以比較實施例之有機電激發光元件為基準 (標準值為 1)，將其驅動電壓、發光效率及 LT95 之值列示於表 3。其中，LT95 值之定義為亮度水平降至相對於初始亮度的 95% 的水平所消耗的時間，係作為評估有機電激發光元件之使用壽命或穩定性的衡量標準。

表 3

	電子傳輸層化合物	$V_d$	發光效率	元件壽命 LT95
比較實施例 1	EET09:Liq	1	1	1
實施例 1	化合物 1-1:Liq	+0.88V	-3.4%	--
實施例 2	化合物 1-2:Liq	+0.76V	-9.5%	>+100%
實施例 3	化合物 1-3:Liq	+0.49V	-0.8%	+50%
實施例 4	化合物 1-5:Liq	+0.97V	-15%	>+100%
實施例 5	化合物 1-10:Liq	+0.21V	+7.7%	>+100%
實施例 6	化合物 1-11:Liq	+0.40V	+6.9%	+67%
實施例 7	化合物 1-15:Liq	+0.98V	+15%	+3%

如上所述，於可接受的驅動電壓及發光效率的損失範圍內，可見包含本發明之具式(I)結構之經喹啉取代之二苯基嘧啶化合物之有機電激發光元件展現良好耐熱性並顯著改善其使用壽命，因此，本發明之有機電激發光元件適用於車用顯示器等應用領域，且具有極高之技術價值。

上述實施例僅為例示性說明，而非用於限制本發明。任何熟習此項技藝之人士均可在不違背本發明之精神及範疇下，對上述實施例進行修飾與改變。因此，本發明之權

利保護範圍係由本發明所附之申請專利範圍所定義，只要不影響本發明之效果及實施目的，應涵蓋於此公開技術內容中。

**【符號說明】**

100、200、300	有機電激發光元件
110、210、310	基板
120、220、320	陽極
130、230、330	電洞注入層
140、240、340	電洞傳輸層
150、250、350	發光層
160、260、360	電子傳輸層
170、270、370	電子注入層
180、280、380	陰極
245、355	激子阻擋層

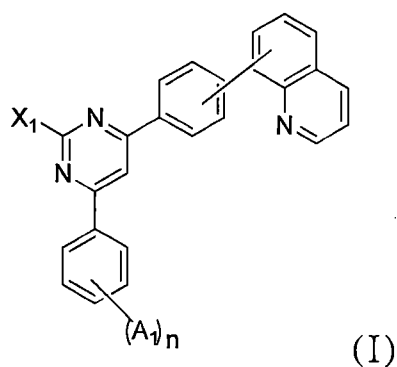
## 【發明名稱】(中文/英文)

經喹啉取代之二苯基嘓啶化合物及其有機電激發光元件

QUINOLINE-SUBSTITUTED DIPHENYLPYRIMIDINES  
COMPOUNDS AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT  
DEVICES USING THE SAME

## 【中文】

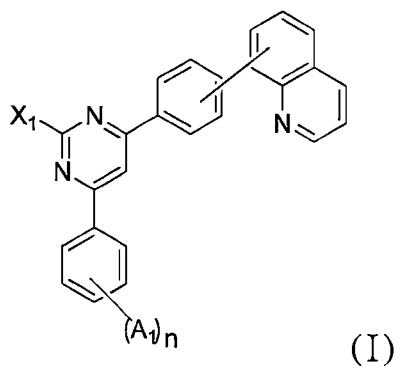
一種具式(I)結構之經喹啉取代之二苯基嘓啶化合物  
及使用該化合物之有機電激發光元件，其中， $X_1$ 、 $A_1$ 及  $n$   
係如同說明書中之定義。



(I)

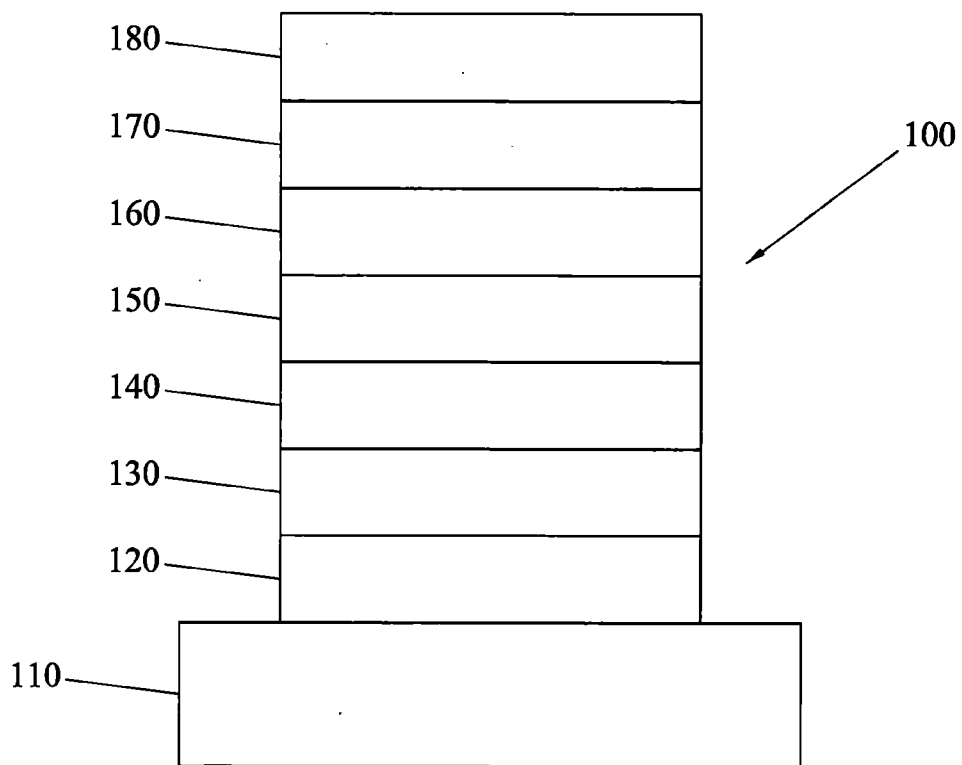
## 【英文】

The present invention provides quinoline-substituted diphenylpyrimidines compounds of formula (I) and an organic electroluminescent device using the same:



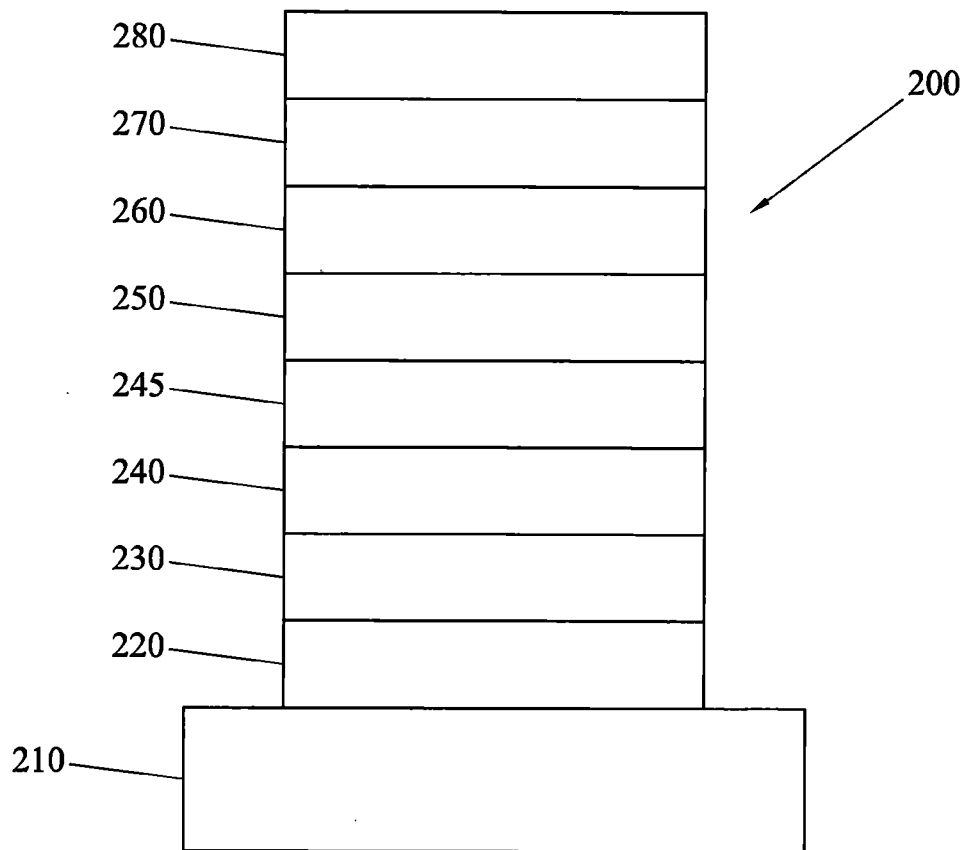
wherein  $X_1$ ,  $A_1$  and  $n$  are as defined in the description.

圖式

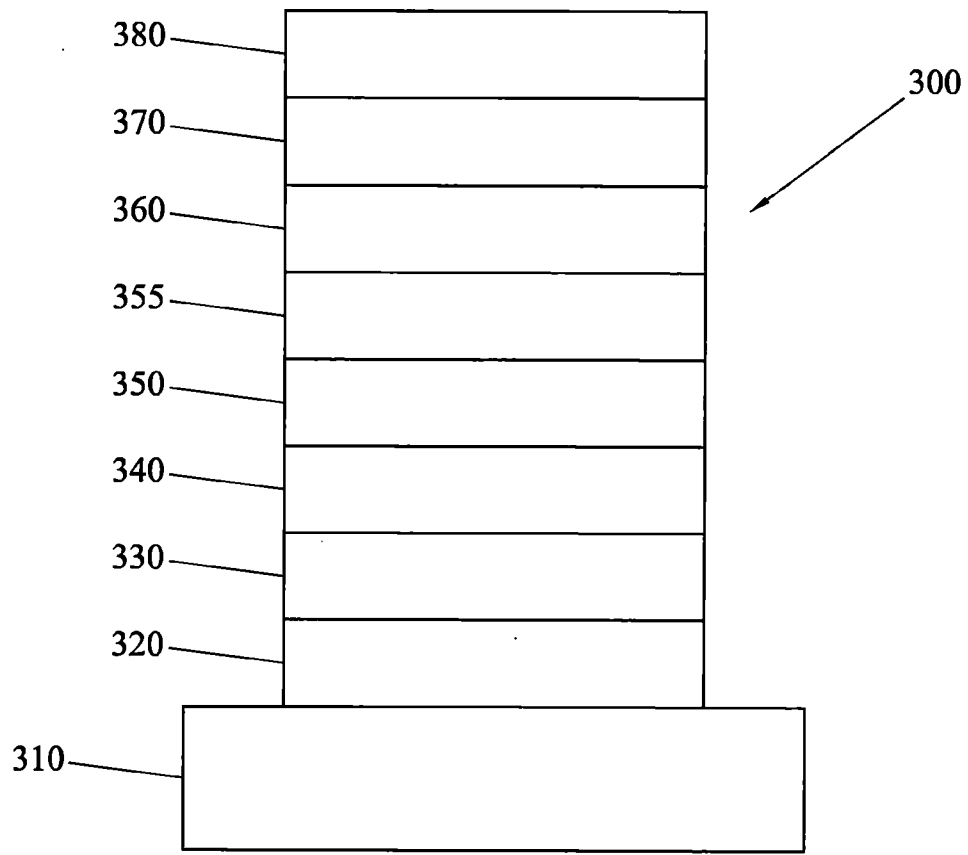


第1圖





第2圖



第3圖

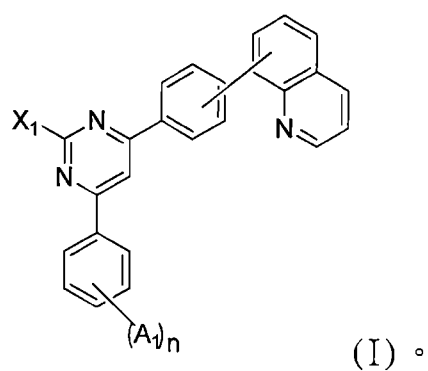
## 【代表圖】

【本案指定代表圖】：第 2 圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

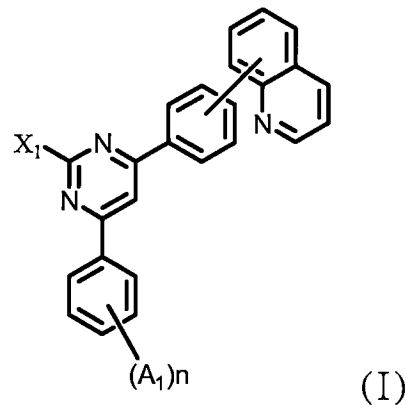
200	有機電激發光元件
210	基板
220	陽極
230	電洞注入層
240	電洞傳輸層
250	發光層
260	電子傳輸層
270	電子注入層
280	陰極
245	激子阻擋層

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



## 申請專利範圍

1. 一種具式(I)結構之經喹啉取代之二苯基嘧啶化合物：



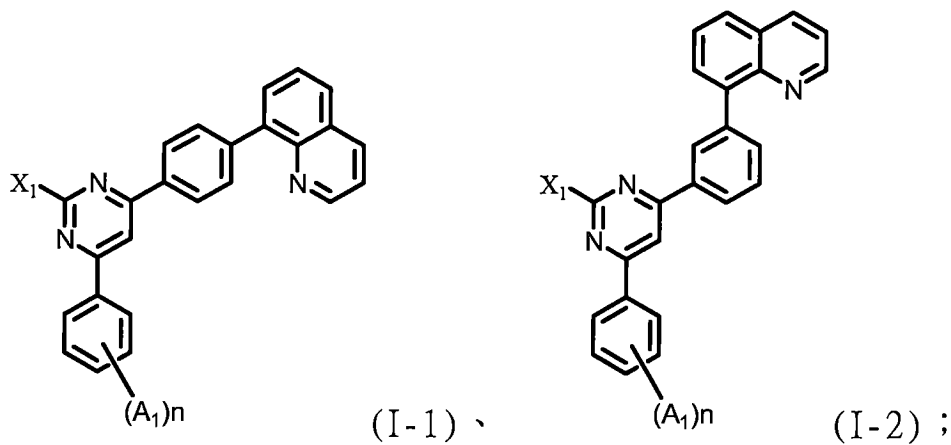
其中， $X_1$  表示經取代或未經取代之  $C_{6-30}$  芳基、經取代或未經取代之含有選自由 N、O、及 S 所組成群組中之至少一雜原子之  $C_{5-30}$  雜芳基；

$A_1$  表示經取代或未經取代之  $C_{6-36}$  芳基、經取代或未經取代之含有選自由 N、O、及 S 所組成群組中之至少一雜原子之  $C_{5-30}$  雜芳基；

$X_1$  及  $A_1$  為相同或相異，且至少有一個為經取代或未經取代之含有選自由 N、O、及 S 所組成群組中之至少一雜原子之  $C_{5-30}$  雜芳基；以及

$n$  表示 1 或 2 之整數，且當  $n$  表示 2 時， $A_1$  各自為相同或相異。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之具式(I)結構之經喹啉取代之二苯基嘧啶化合物，係以式(I-1)結構或式(I-2)結構表示：



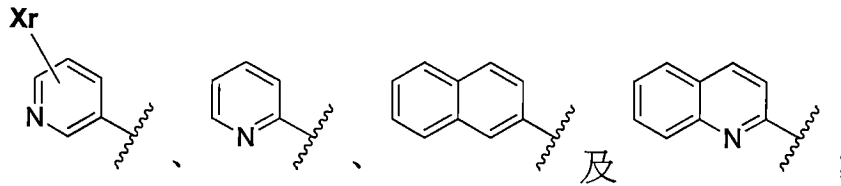
其中， $X_1$  表示經取代或未經取代之  $C_{6-30}$  芳基、經取代或未經取代之含有選自由 N、O、及 S 所組成群組中之至少一雜原子之  $C_{5-30}$  雜芳基；

$A_1$  表示經取代或未經取代之  $C_{6-36}$  芳基、經取代或未經取代之含有選自由 N、O、及 S 所組成群組中之至少一雜原子之  $C_{5-30}$  雜芳基；

$X_1$  及  $A_1$  為相同或相異，且至少有一個為經取代或未經取代之含有選自由 N、O、及 S 所組成群組中之至少一雜原子之  $C_{5-30}$  雜芳基；以及

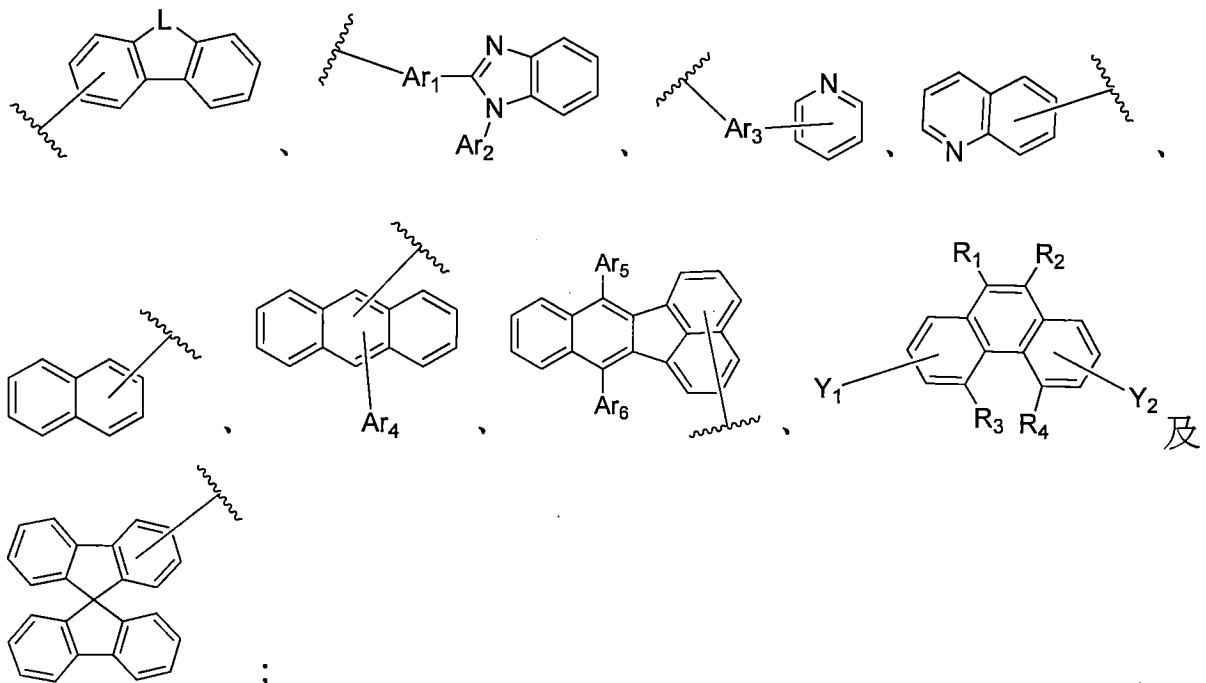
$n$  表示 1 或 2 之整數，且當  $n$  表示 2 時， $A_1$  各自為相同或相異。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之具式(I)結構之經喹啉取代之二苯基嘧啶化合物，其中， $X_1$  為吡啶基、喹啉基或蔡基。
4. 如申請專利範圍第 2 項所述之具式(I)結構之經喹啉取代之二苯基嘧啶化合物， $X_1$  係選自下列所組成群組中之一者：



其中，Xr 表示氫、氟、氰基、C<sub>1-4</sub> 烷基或未經取代之 C<sub>6-18</sub> 芳基。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之具式(I)結構之經喹啉取代之二苯基嘧啶化合物，其中，A<sub>1</sub> 係選自下列所組成群組中之一者：



其中，L 表示 O 或 S；

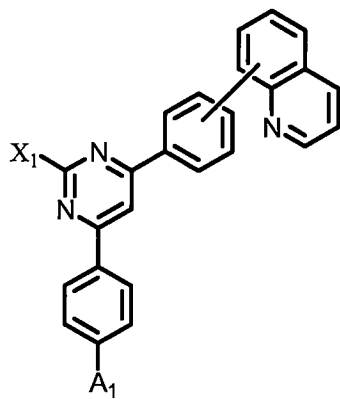
Ar<sub>1</sub> 至 Ar<sub>6</sub> 各獨立表示氫、未經取代之 C<sub>6-18</sub> 芳基；

R<sub>1</sub> 至 R<sub>4</sub> 各獨立表示氫、經取代或未經取代之 C<sub>6-12</sub> 芳基、R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 與相連接的碳原子共同形成 C<sub>6-18</sub> 稠合芳香環系統或 R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 與相連接的碳原子共同形成 C<sub>6-18</sub> 稠合芳香環系統；以及

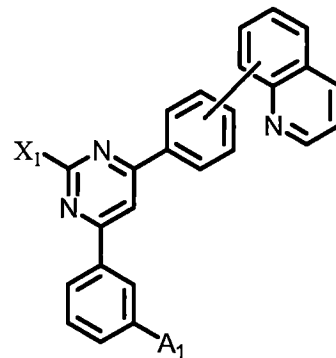
Y<sub>1</sub> 及 Y<sub>2</sub> 之其中一者為單鍵並連接於式(I)化合物，

另一者為氫。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之具式(I)結構之經喹啉取代之二苯基嘧啶化合物，其中，該未經取代之  $C_{6-18}$  芳基係苯基，且該未經取代之  $C_{6-12}$  芳基係苯基。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述之具式(I)結構之經喹啉取代之二苯基嘧啶化合物，其中，當  $n$  為 1 時，該式(I)化合物為式(I-3)或式(I-4)所示：

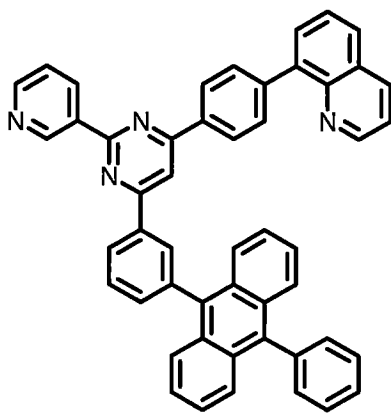


(I-3)、

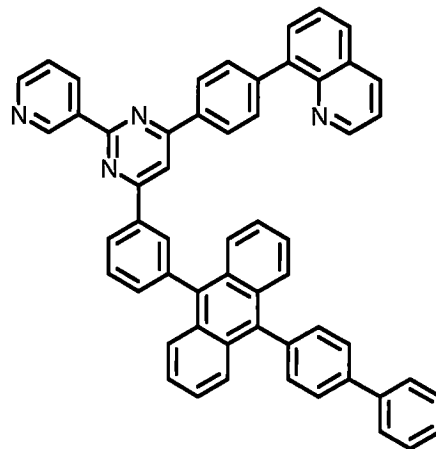


(I-4)。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之具式(I)結構之經喹啉取代之二苯基嘧啶化合物，為化合物(1-10)或化合物(1-11)中的一者：



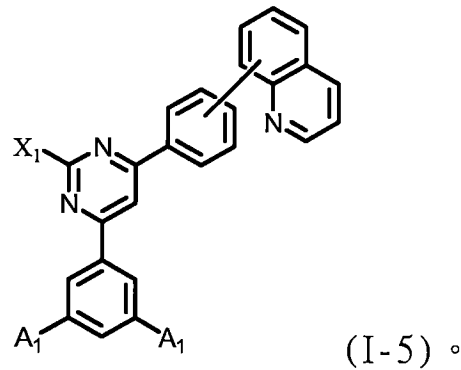
(1-10)、



(1-11)。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述之具式(I)結構之經喹啉取代之二苯基嘧啶化合物，其中，當  $n$  為 2 時，該式(I)

化合物為式 (I-5) 所示：



10. 如申請專利範圍第 8 項所述之具式 (I) 結構之經喹啉取代之二苯基嘧啶化合物，其中， $A_1$  為相同結構。
11. 一種有機電激發光元件，包含：
  - 陰極；
  - 陽極；以及
  - 有機層，係介於該陰極與陽極之間，且該有機層包含如申請專利範圍第 1 項所述之具式 (I) 結構之經喹啉取代之二苯基嘧啶化合物。
12. 如申請專利範圍第 11 項所述之有機電激發光元件，其中，該有機層係電子傳輸層，且其厚度係 20 奈米至 30 奈米。
13. 如申請專利範圍第 12 項所述之有機電激發光元件，其中，該電子傳輸層復包含 N 型電性傳導摻質，且該 N 型電性傳導摻質的含量為 5 重量%至 50 重量%。