

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96128505

※ 申請日期：96.8.3

※ I P C 分類：C09K 11/06 (2006.01)

H16 01/54 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

三蝶烯衍生物及其在有機電子元件的應用

TRIPTYCENE DERIVATIVES AND THEIR APPLICATION

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

鄭建鴻 / CHENG, CHIEN-HONG

住居所或營業所地址：(中文/英文)

新竹市清華大學西院 58 號 3 樓

Department of Chemistry, Tsing Hua University No. 101,

Section 2 Kuang Fu Rd., Hsinchu 30013 Taiwan R.O.C.

國 籍：中華民國 TW

三、發明人：(共 4 人)

(1) 姓 名：(中文/英文)

鄭建鴻 / CHENG, CHIEN-HONG

國 籍：(中文/英文)

中華民國 TW

(2) 姓 名：(中文/英文)

施宏欣 / SHIH, HUNG-HSIN

國 籍：(中文/英文)

中華民國 TW

(3)姓 名：(中文/英文)

周鶴修 / CHOU, HO-HSIU

國 籍：(中文/英文)

中華民國 TW

(4)姓 名：(中文/英文)

饒育禎 / JAO, YU-CHEN

國 籍：(中文/英文)

中華民國 TW

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

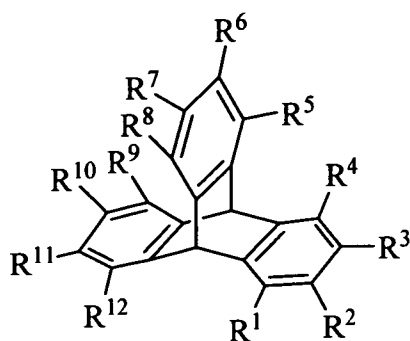
國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

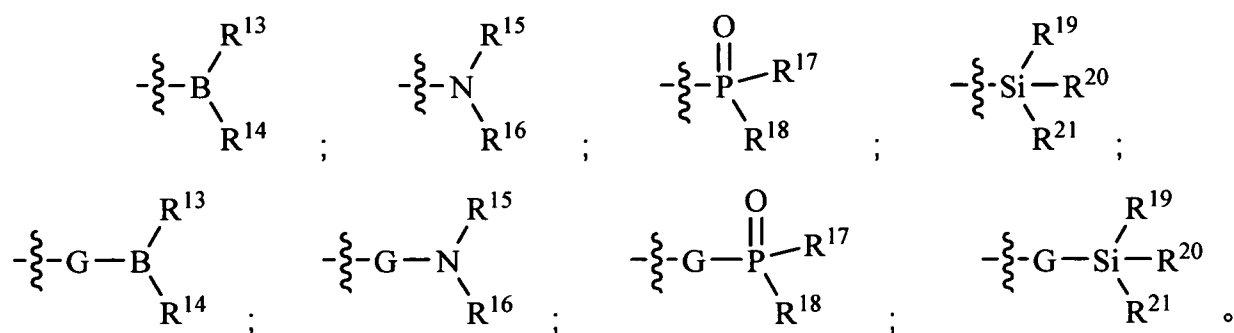
所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明揭示了一種三蝶烯衍生物及其在有機電子元件中作為主發光體材料、電子傳導材料或電洞傳導材料之應用。其中，上述三蝶烯衍生物之一般結構如下：



其中， $R^1 \sim R^{12}$ 可以相同或不同，且 $R^1 \sim R^{12}$ 係獨立選自下列族群中之一者：具一個或多個取代基之芳香基；具一個或多個取代基之芳香雜環基團；具一個或多個取代基之非芳香環基團；



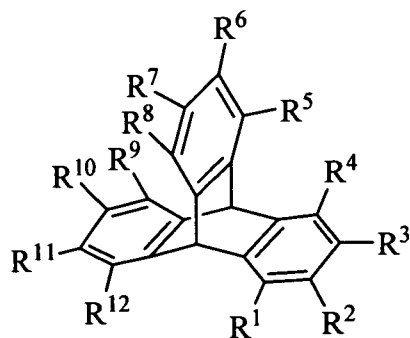
六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

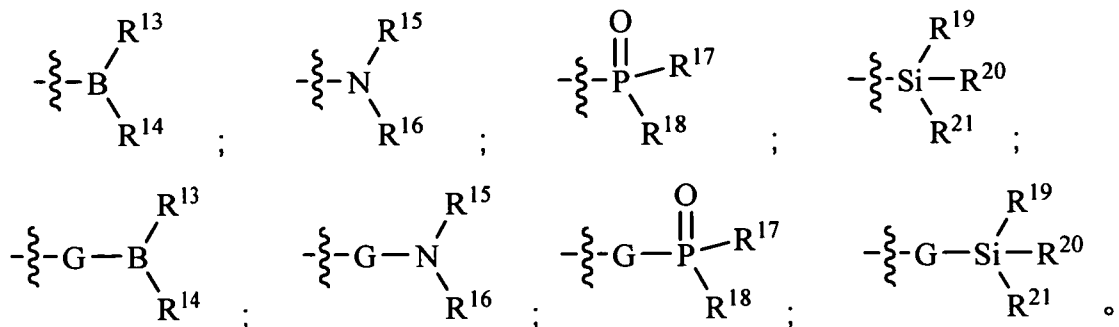
(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



其中，R¹ ~ R¹²可以相同或不同，且 R¹ ~ R¹²係獨立選自下列族群中之一者：具一個或多個取代基之芳香基；具一個或多個取代基之芳香雜環基團；具一個或多個取代基之非芳香環基團；



九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種共軛化合物，特別是有關於三蝶烯衍生物及其應用。

【先前技術】

磷光金屬錯合物最近已被使用作為有機發光二極體的磷光摻雜物。在這些被用作有機發光二極體中發光層的金屬錯合物中，由於電子組態具有強的自旋-軌域耦合使得環金屬化的銥金屬錯合物引起最廣泛的研究。由於自旋-軌域耦合造成單重及三重激發態的混成，因此縮短了三重態的生命期而提高磷光效率。此外發現利用參雜(doping)的方式可以提高元件的效率，因此採取將磷光物質參雜在主體材料的方式，而藍色磷光主體材料逐漸變成研究的重點，在之前的文獻報導藍色磷光的主體材料都以咔唑(carbazole)為主，咔唑的衍生物具有高三重態能量，適合用來作為藍色磷光的主體材料。有鑑於此，開發新的具有高三重態能量之咔唑衍生物，以延長元件使用壽命、提高發光效率仍是一相當值得產業重視的課題。

引用文獻：

1. Synthesis and Structure of 2,6,14- and 2,7,14- Trisubstituted Triptycene Derivatives., Chun Zhang; Chuan-Feng Chen, *J. Org. Chem.* 2006, 71, 6626-6629

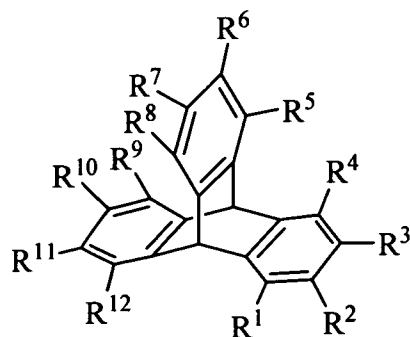
【發明內容】

鑒於上述之發明背景中，為了符合產業上之要求，本發明提供一種新的三蝶烯衍生物及其在有機電子元件中作為主發光體材料 (host material)、電子傳導材料 (electronic transport material)、或是電洞傳導材料 (hole transport material) 的應用。

本發明之一目的在於提供一種具高度熱穩定性之三蝶烯衍生物，以提升有機電子元件之使用壽命。

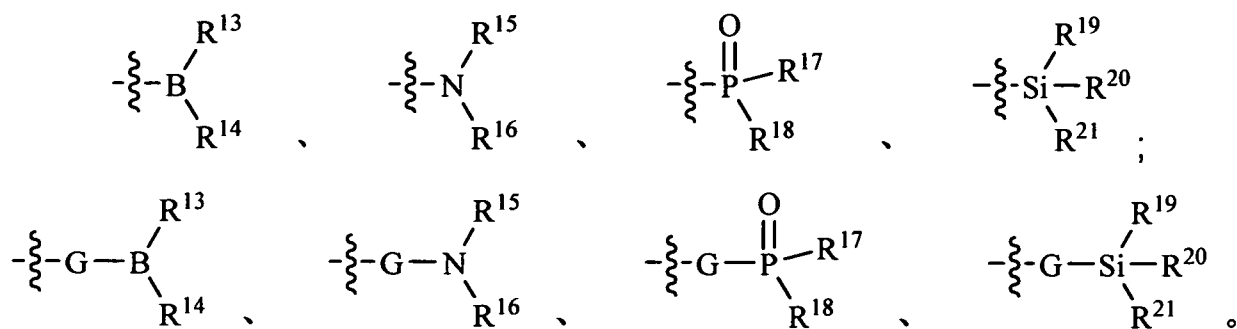
本發明之另一目的在於提供一種具高的三重態能階差之具有二苯基矽烷結構之共軛化合物以補足現有的一般要應用於藍色磷光之主層材料所達不到的能階差而且通用各類的磷光材料如銥(Ir)、鉑(Pt)、銱(Os)等紅、藍、綠的金屬錯合物材料，據此，進而達到符合經濟上的效益與產業上的利用性之功效。

根據以上所述之目的，本發明揭示了一種三蝶烯衍生物及其在有機電子元件中作為主發光體材料、電子傳導材料或電洞傳導材料之應用。其中，上述三蝶烯衍生物之一般結構如下：



其中，R¹~R¹² 可以相同或不同，且 R¹~R¹² 係獨立選自下列族群中之一者：具一個或多個取代基之芳香基、具一個或多個

取代基之芳香雜環基團、具一個或多個取代基之非芳香環基團、

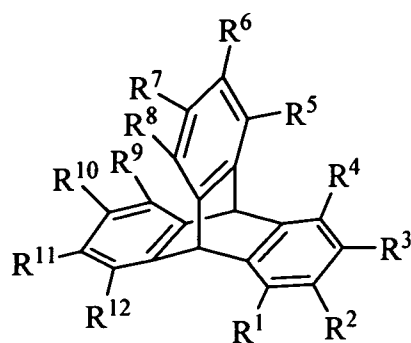


上述之 G 可以是選自下列族群中之一者：具一個或多個取代基之芳香基團、具一個或多個取代基之芳香雜環基團、具一個或多個取代基之雜環基團。本說明書亦揭示了上述三蝶烯衍生物的應用，特別是應用於有機電激發光元件與/或磷光元件中的主體材料、電子傳導材料、電洞傳導材料、主發光體；或是應用於其他有機電子元件之電子傳導材料、電洞傳導材料。

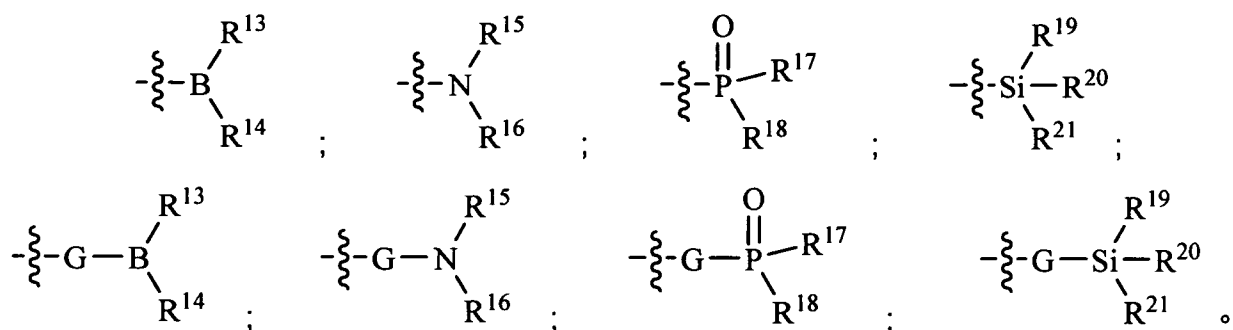
【實施方式】

本發明在此所探討的方向為一種三蝶烯衍生物結構及其應用。為了能徹底地瞭解本發明，將在下列的描述中提出詳盡的製程步驟或組成結構。顯然地，本發明的施行並未限定於該領域之技藝者所熟習的特殊細節。另一方面，眾所周知的組成或製程步驟並未描述於細節中，以避免造成本發明不必要之限制。本發明的較佳體系會詳細描述如下，然而除了這些詳細描述之外，本發明還可以廣泛地施行在其他的體系中，且本發明的範圍不受限定，以其之後的專利範圍為準。

本發明之第一實施例揭露一種三蝶烯衍生物結構，上述三蝶烯衍生物結構的一般結構如下：



其中， $R^1 \sim R^{12}$ 可以相同或不同，且 $R^1 \sim R^{12}$ 係獨立選自下列族群中之一者：具一個或多個取代基之芳香基；具一個或多個取代基之芳香雜環基團；具一個或多個取代基之非芳香環基團；



上述之取代基可以是選自下列族群中之一者：氫原子、鹵素原子(例如：氟、氯、溴、碘)；芳香基、鹵素取代的芳香基、鹵素取代的芳香烷基、鹵烷基取代的芳香基、鹵烷基取代的芳香烷基、芳香基取代的 C1-C20 烷基；供電子基(electron donating group)如 C1-C20 烷基、C1-C20 環烷基(例如：甲基、乙基、丁基、環己基)、C1-C20 烷氧基(alkoxy group)、C1-C20 取代的胺基(amino group)、具有取代基的芳香胺基 [例如苯胺基 (aniline)]；或是拉電子基(electron withdrawing group)如鹵素、亞硝酸基(nitrile)、硝基(nitro)、羰基(carbonyl)、氰基(cyano, -CN)與鹵素取代的 C1-C20 烷基(例如

三氟甲烷基, CF_3); 雜環取代基團。

上述之 G 可以是選自下列族群中之一者：具一個或多個取代基之芳香基團；具一個或多個取代基之芳香雜環基團；具一個或多個取代基之雜環基團。上述 G 之取代基可以是選自下列族群中之一者：氫原子、鹵素原子 (例如：氟、氯、溴、碘)；芳香基、鹵素取代的芳香基、鹵素取代的芳香烷基、鹵烷基取代的芳香基、鹵烷基取代的芳香烷基、芳香基取代的 C1-C20 烷基；供電子基 (electron donating group) 如 C1-C20 烷基、C1-C20 環烷基 (例如：甲基、乙基、丁基、環己基)、C1-C20 烷氧基 (alkoxy group)、C1-C20 取代的胺基(amino group)、具有取代基的芳香胺基 [例如苯胺基 (aniline)]、或是拉電子基(electron withdrawing group) 如鹵素、亞硝酸基(nitrile)、硝基(nitro)、羰基 (carbonyl)、氰基(cyano, $-\text{CN}$) 與鹵素取代的 C1-C20 烷基 (例如三氟甲烷基, CF_3); 雜環取代基團。

上述之 $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{21}$ 可以相同或不同，且 $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{21}$ 係獨立選自下列族群中之一者：氫原子；C1-C20 烷基、C1-C20 環烷基 (例如：甲基、乙基、丁基、環己基)；C1-C20 烷氧基 (alkoxy group)；胺基 (amino group)；具一個或多個取代基之芳香基團；具一個或多個取代基之芳香雜環基團。上述 $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{21}$ 之取代基係獨立選自下列族群中之一者：氫原子、鹵素原子、芳香基、鹵素取代的芳香基、鹵素取代的芳香烷基、鹵烷基取代的芳香基、鹵烷基取代的芳香烷基、芳香基取代的 C1-C20 烷基、C1-C20 烷基、C1-C20 環烷基、C1-C20 烷氧基(alkoxy group)、C1-C20 取代的胺基(amino group)、具有取代基的芳香胺基、或是具拉電子取代基

(electron withdrawing group)取代的 C1-C20 烷基、鹵素取代的 C1-C20 烷基 (例如三氟甲烷基, CF_3)、雜環取代基團或是亞硝酸基(nitrile group)、硝基(nitro group); 羰基(carbonyl group); 氰基(cyano group, $-\text{CN}$)。

另需提出說明的是, 在根據本實施例的三蝶烯衍生物結構中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ 將不同時為氫原子。

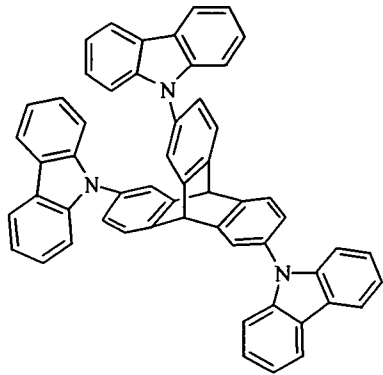
根據本實施例, 上述之芳香基可以是選自苯基(phenyl)、萘基(naphthyl)、聯苯基(diphenyl)、蔥基(anthryl)、苯并菲基(pyrenyl)、菲基(phenanthryl)與二苯并五環(flourene)或其他形式之多苯環基團。

上述之芳香雜環基團可以是選自吡喃(pyrane)、吡咯啉(pyrroline)、呋喃(furan)、苯并呋喃(benzofuran)、噻吩(thiophene)、苯并噻吩(benzothiophene)、吡啶(pyridine)、喹啉(quinoline)、異喹啉(isoquinoline)、吡嗪(pyrazine)、嘧啶(pyrimidine)、吡咯(pyrrole)、吡唑(pyrazole)、咪唑(imidazole)、吲哚(indole)、噻唑(thiazole)、異噻唑(isothiazole)、噁唑(oxazole)、異噁唑(isoxazole)、苯并噻唑(benzothiazole)、苯并噁唑(benzoxazole)、1,2,4-三噁唑(1,2,4-triazole)、1,2,3-三噁唑(1,2,3-triazole)、1,2,3,4-四噁唑(tetraazole), 與二氮菲(phenanthroline), 或是其他形式之異核芳香環基團。

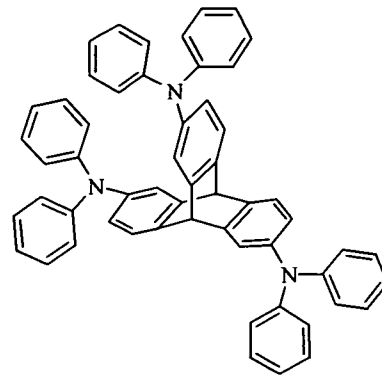
上述的非芳香環基團可以是選自下列族群之一者或其組合: 氫原子、鹵素原子 (例如: 氟、氯、溴、碘); C1-C20 烷基、C1-C20 環烷基 (例如: 甲基、乙基、丁基、環己基); C1-C20 烷氧基 (alkoxy group); 胺基 (amino group); 亞硝酸基(nitrile group); 硝基(nitro group); 羰基 (carbonyl group); 氰基(cyano group, $-\text{CN}$); 鹵素取

代的 C1-C20 烷基(例如三氟甲基, CF_3)；具芳香基取代的 C1-C20 烷基；具芳香基取代的胺基；具 C1-C20 烷基取代的胺基。

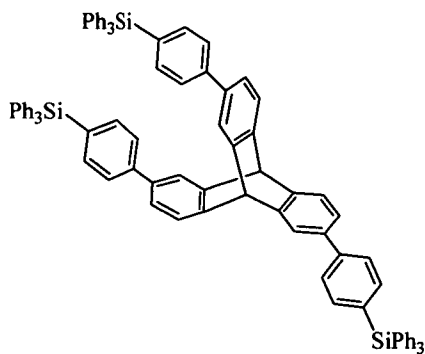
以下將敘明數種根據本實施例之三蝶烯衍生物的較佳範例之結構及其形成方式，然而，本說明書之範圍應以其後的專利範圍為準，而不應以下列範例為限。



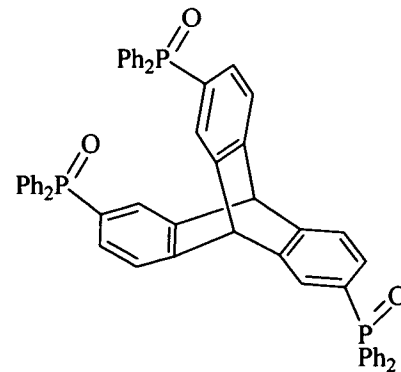
TCTP



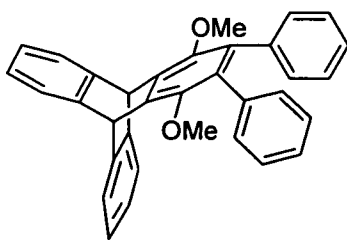
TPTP



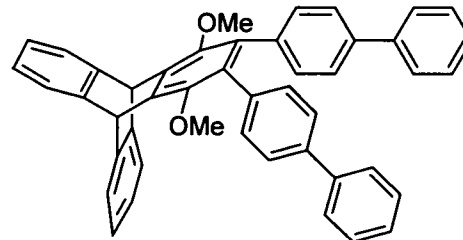
TSTP



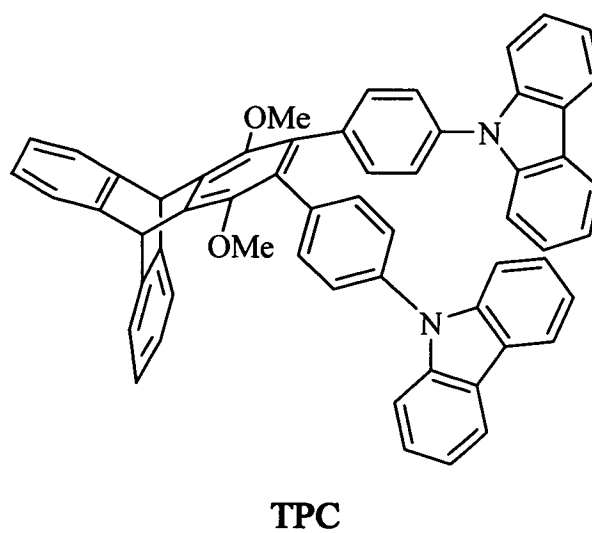
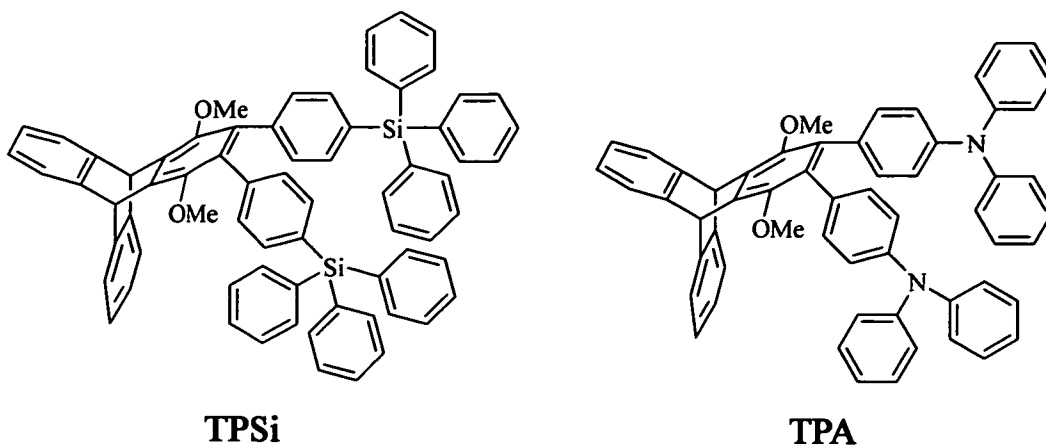
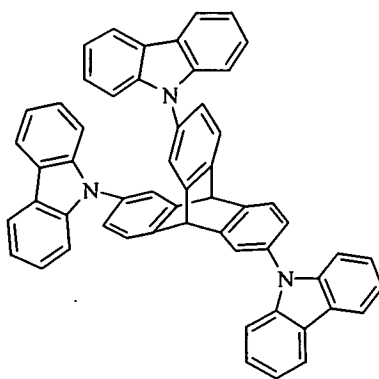
TPOTP



TP



TBP

**Example 1**2,6,14-tricarbazolyltriptycene (以下簡稱 **TCTP**)

取 carbazole (3.0 mmole, 0.5016 g) 與起始物 2,6,14-triiodotriptycene (1.0

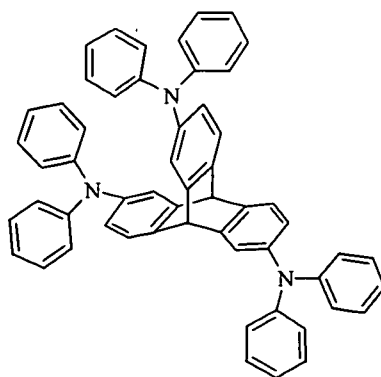
96年10月3日修(夏)正替換頁

mmole, 0.632 g)及 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (0.06 mmole, 0.033 g)置於高壓管內。再於手套箱內加入 $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ [0.048 mmole, 0.096 g, 3 mL (10%, in Hexane)] 和 NaOtBu (4.5 mmole, 0.432 g)與加入 3 mL 的 xylene 做為溶劑。之後將反應在手套箱中封管放在 150 °C 的矽油鍋中反應 72 小時。結束後將混合液回復至室溫，將此溶液以二氧化矽和矽藻土過濾並用二氯甲烷過濾清洗，收集濾液，並加入適量的活性炭，過濾去除活性炭收集濾液抽乾溶劑得到淡黃色固體，再以乙醚清洗淡黃色固體，過濾收集白色固體即化合物 TCTP，其產率為 50 %。

^1H NMR (500MHz, CDCl_3): δ : 8.14 (t, $J=7.5$ Hz, 6 H), 7.73-7.65 (m, 6 H), 7.46-7.37 (m, 12 H), 7.33-7.26 (m, 9 H), 5.71 (s, 1 H), 5.63 (s, 1 H)。 ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ : 146.70, 146.57, 143.76, 143.62, 140.91, 140.88, 135.15, 135.11, 125.88, 125.19, 125.12, 124.22, 124.15, 123.31, 122.66, 122.62, 120.30, 119.96, 109.90, 109.86, 55.69, 53.48。HRMS (FAB^+): Calcd for ($\text{C}_{56}\text{H}_{35}\text{N}_3$): 749.2831; found: (M^+) 749.2829。

Example 2

2,6,14-tris(diphenylamino)tritycene (以下簡稱TTP)



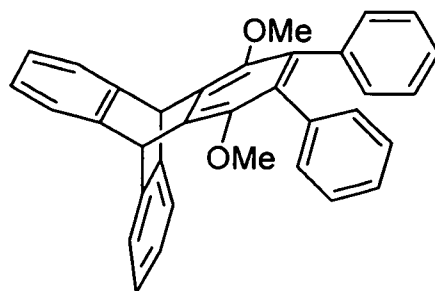
取 bromobenzene (6.0 mmole, 0.942 g, 0.64 mL) 與起始物

2,6,14-triaminotriptycene (1.0 mmole, 0.3 g) 及 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ (0.06 mmole, 0.033 g) 置於高壓管內。再於手套箱內加入 $\text{P}(t\text{-Bu})_3$ [0.048 mmole, 0.096 g, 3 mL (10%, in Hexane)] 和 NaOtBu (9.0 mmole, 0.864 g) 與加入 3 mL 的 xylene 做為溶劑。之後將反應在手套箱中封管放在 145°C 的矽油鍋中反應 48 小時。結束後將混合液回復至室溫，將此溶液以矽膠和矽藻土過濾並用二氯甲烷過濾清洗，收集濾液，抽乾溶劑得到微黃色固體。再以乙醚清洗微黃色固體，過濾收集白色固體即化合物 TPTP，其產率為 76%。

^1H NMR (500MHz, CDCl_3): δ : 7.20-7.16 (m, 12 H), 7.11-6.95 (m, 24 H), 6.68 (d, $J=2$ Hz, 1 H), 6.66 (d, $J=2.5$ Hz, 1 H), 6.64 (d, $J=2$ Hz, 1 H), 5.09 (s, 1 H), 4.98 (s, 1 H)。 ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3): δ : 147.91, 146.72, 144.94, 144.83, 139.77, 139.22, 129.14, 129.11, 124.31, 124.16, 124.06, 123.87, 122.52, 122.46, 120.30, 119.89, 119.63, 119.20, 53.37, 52.78。 HRMS (EI^+): Calcd for ($\text{C}_{56}\text{H}_{41}\text{N}_3$): 755.3300; found: (M^+) 755.3300.

Example 3

2, 5-dimethoxy-3,4-diphenyl-triptycene (以下簡稱 TP)



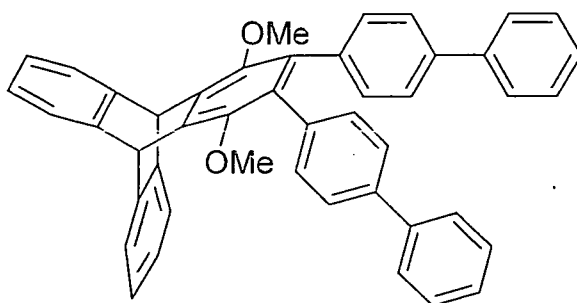
將 1-phenyl boronic acid (12.3 mmole; 1.5 g) 與 2, 5-dimethoxy-3,4-dibromotriptycene (4.1 mmole; 1.9 g) 置入高壓封管中，加入催化劑 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5 mole %; 0.23 g)、鹼為 2M 碳酸鉀水溶液 (20 mmole;

2.8 g)、二甲氧基乙烷(DME) 8 mL 為溶劑，進行碳-碳鍵加成的 Suzuki 偶合反應。反應結束後，以二氯甲烷為沖提液，將有機層溶液通過快速管柱層析，分離可得到黃色澄清溶液，以無水硫酸鎂除去水分後，由迴旋濃縮儀抽乾有機溶劑，加入乙醚可洗出白色固體為 TP，產率 67%。

^1H NMR (400 M Hz, CDCl_3): 3.38 (s, 6 H), 5.86 (s, 2 H), 6.93-6.96 (m, 4 H), 7.04-7.09 (m, 8 H), 7.49 (dd, $J=5.2$ Hz, $J=3.2$ Hz), 7.54 (d, $J=7.2$ Hz). 7.47 (dd, $J=2$ Hz, 4 H)。
 ^{13}C NMR (100 M Hz, CDCl_3): δ 48.5(CH), 61.4 (CH_3), 123.9 (CH), 125.4 (CH), 126.2 (CH), 127.2 (CH), 130.9 (CH), 133.2 (C), 136.6 (C), 138.4 (C), 145.3 (C), 149.0 (C)。
 MS (EI, m/z): 466.1941 (M^+). Anal. Calcd. for $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_2$: C, 87.28%; H, 5.54%. Found: C, 87.52%; H, 6.62%。

Example 4

2, 5-dimethoxy-3,4-di-biphenyl-triptycene (以下簡稱 TBP)

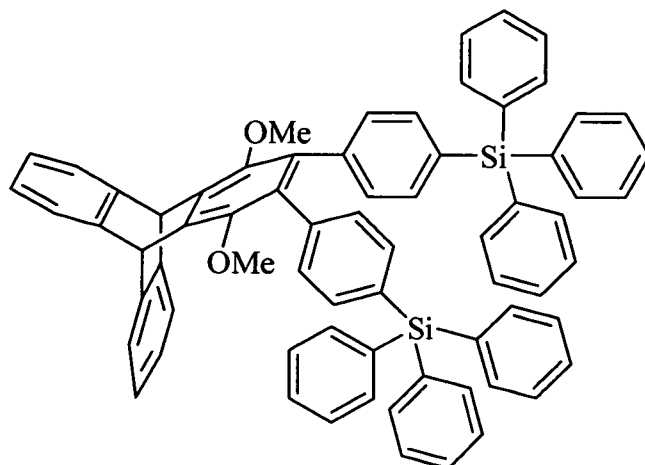


TBP 之合成方法同 Example 3，只需將起始物 1-Phenyl boronic acid 換成 Biphenyl-4-boronic acid 即可，在相同的反應條件下，進行碳-碳鍵的偶合反應，其反應時間因立體障礙不同，可拉長至 3-5 天；最後可以甲醇將 TBP 的固體洗出，產率約為 58%。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 3.43 (s, 6 H), 5.89 (s, 2 H), 7.06-7.08 (m, 8 H), 7.27 (t, $J=7.2$ Hz, 2 H), 7.35-7.38 (m, 8 H), 7.49 (dd, $J=5.2$ Hz, $J=3.2$ Hz), 7.54 (d, $J=7.2$ Hz). ^{13}C NMR (100 M Hz, CDCl_3): δ 48.6 (CH), 61.5 (CH_3), 123.9 (CH), 125.4 (CH), 125.9 (CH), 126.8 (CH), 127.1 (CH), 128.6 (CH), 131.4 (CH), 132.7 (C), 135.6 (C), 138.6 (C), 138.7 (C), 140.7 (C), 145.3 (C), 149.2 (C). Anal. Calcd. for $\text{C}_{46}\text{H}_{34}\text{O}_2$: C, 89.21 %; H, 5.54 %. Found: C, 89.29 %; H, 5.54 %.

Example 5

2, 5-dimethoxy-3,4-di-(4-triphenylsilyl-1-phenyl)-tritycene (以下簡稱 TPSi)



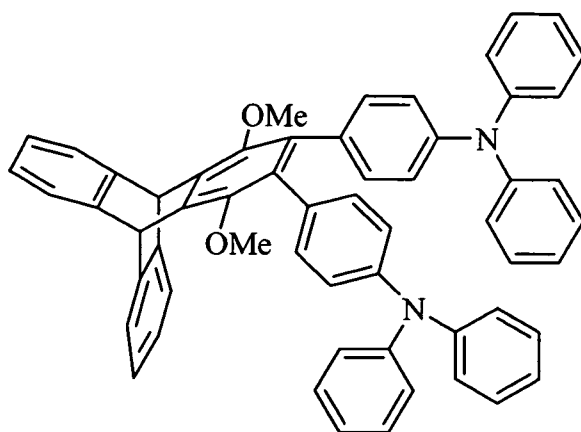
TPSi 之合成方法同 Example 3，只需將起始物 1-Phenyl boronic acid 換成 4-triphenylsilyl-1-phenylboronic acid 即可，在相同的反應條件下，進行碳-碳鍵的偶合反應，其反應時間因立體障礙不同，可拉長至 3-5 天；最後可以甲醇將 TPSi 的固體洗出，產率約為 60%。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 3.40 (s, 6 H), 5.86 (s, 2 H), 6.97 (d, $J=8.4$ Hz, 4 H), 7.04 (dd, $J=5.2$ Hz, $J=3.2$ Hz, 8 H), 7.19-7.25 (m, 12 H), 7.29-7.36 (m, 10 H), 7.43-7.47 (m, 16 H). ^{13}C NMR (100 M Hz, CDCl_3): δ 48.5 (CH), 61.5 (CH_3),

123.9 (CH), 125.4 (CH), 127.8 (CH), 129.5 (CH), 130.5(CH), 131.7 (C), 132.8 (C), 134.2 (C), 135.2 (CH), 136.3 (CH), 137.9 (C), 138.6 (C), 145.2 (C), 149.0 (C). HRMS (FAB, m/z): calcd for $C_{50}H_{28}F_{24}$ 982.3662, found 983.3732 ($M+H^+$).
 Anal. Calcd. for $C_{70}H_{54}O_2$: C, 85.09%; H, 5.39%. Found: C, 85.09%; H, 5.54%.

Example 6

2, 5-dimethoxy-3,4-di-[4-(N,N-diphenylamino)-1-phenyl]-tritycene (以下簡稱 TPA)



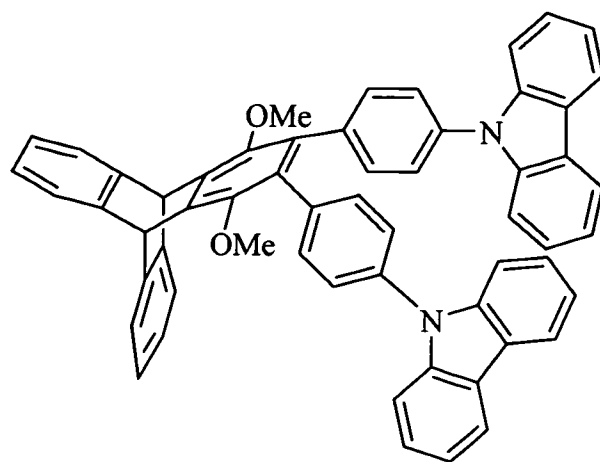
TPA 之合成方法同 Example 3，只需將起始物 1-Phenyl boronic acid 換成 4-(N,N-diphenylamino)-1-phenylboronic acid 即可，在相同的反應條件下，進行碳-碳鍵的偶合反應，其反應時間因立體障礙不同，拉長至 3-5 天；最後可以甲醇將 TPA 的固體洗出，產率約為 65%。

1H NMR (400 M Hz, $CDCl_3$): δ 3.49 (s, 6 H), 5.86 (s, 2 H), 6.81-6.87 (m, 8 H), 6.95 (t, $J=7.2$ Hz, 4 H), 7.00-7.05 (m, 8 H), 7.18 (t, $J=7.2$ Hz), 7.46 (dd, $J=5.2$ Hz, $J=3.2$ Hz). ^{13}C NMR (100 M Hz, $CDCl_3$): δ 48.5 (CH), 61.4 (CH_3), 122.5 (CH), 122.8 (CH), 123.8 (CH), 124.1 (CH), 125.3 (CH), 129.2 (CH), 131.1 (C), 131.8 (CH), 132.9 (C), 138.2 (C), 145.3 (C), 145.8 (C), 147.7 (C), 149.1 (C). Anal. Calcd. for $C_{58}H_{44}N_2O_2$: C, 86.90 %; H, 5.52 %; N, 3.20 %.

Found: C, 86.97 %; H, 5.54 % N, 3.50 %。

Example 7

2,5-dimethoxy-3,4-di[4-(9*H*-carbazol-9-yl)phenyl]-tritycene (以下簡稱 TPC)

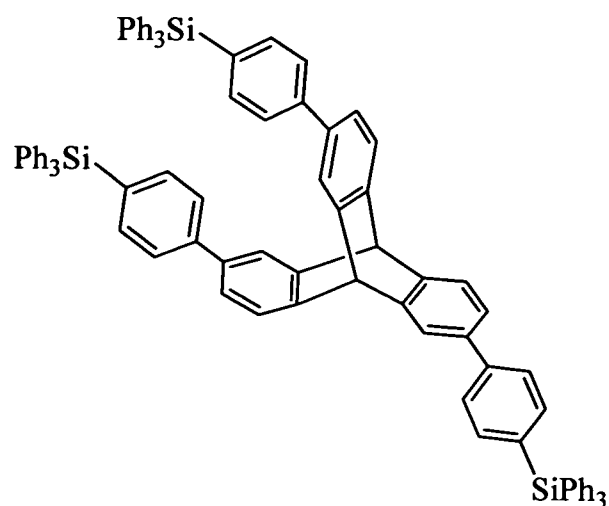


TPC 之合成方法同 Example 3，只需將起始物 1-Phenyl boronic acid 換成 4-(9*H*-carbazol-9-yl)phenylboronic acid 即可，在相同的反應條件下，進行碳-碳鍵的偶合反應，其反應時間因立體障礙不同，可拉長至 3-5 天；最後可以甲醇將 TPC 的固體洗出，產率約為 63%。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 3.60 (s, 6 H), 5.96 (s, 2 H), 7.11 (dd, $J=5.6$ Hz, $J=3.2$ Hz, 4 H), 7.21-7.23 (m, 8 H), 7.26-7.28 (m, 8 H), 7.39 (d, $J=8$ Hz, 4 H), 7.54 (dd, $J=5.6$ Hz, $J=3.2$ Hz), 8.09-8.11 (m, 4 H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 48.6 (CH), 61.7 (CH_3), 109.5 (CH), 119.8 (CH), 120.2 (CH), 123.3 (C), 124.0 (CH), 125.5 (CH), 125.9 (CH), 126.0 (CH), 132.4 (CH), 132.5 (C), 135.9 (C), 136.0 (C), 139.2 (C), 140.7 (C), 145.1 (C), 149.1 (C)。

Example 8

2,6,14-tris[4-(triphenylsilyl)phenyl]tritycene (以下簡稱 TSTP)

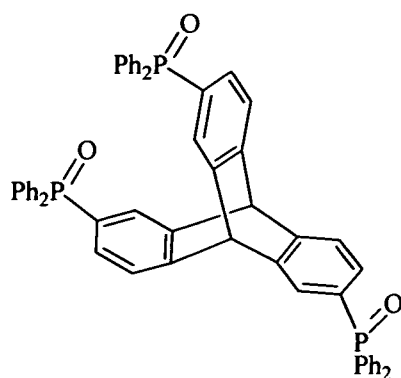


取起始物 2,6,14-triiodotriptycene (0.25 mmole, 0.1580 g) 及 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.0375 mmole, 0.043 g) 及 4-(triphenylsilyl)phenylboronic acid (1.25 mmole, 0.4754 g) 置於高壓管內。接著打入 K_2CO_3 水溶液 (1 mmole, 0.138 g K_2CO_3 溶於 0.5 mL H_2O 中) 並以 1,2-dimethoxyethane (1 mL) 作為溶劑，封管後置於封管後放在 95 °C 的矽油鍋中反應 5 天。結束後將混合液回復至室溫，並將此溶液以二氧化矽和矽藻土過濾並用二氯甲烷沖洗，收集濾液，接著利用管柱層析法純化出 TSTP，產率約為 65%。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 5.56 (d, $J=4.8$ Hz, 2H), 7.23-7.25 (m, 3H), 7.34-7.44 (m, 30H), 7.49 (t, $J=7.2$ Hz, 9H), 7.55-7.57 (m, 21H), 7.65 (m, 3H)。

Example 9

2,6,14-tris(diphenylphosphine oxide)tritycene (以下簡稱 TPOTP)



取起始物 2,6,14-triiodotriptycene (0.5 mmole, 0.3160 g)及 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.003 mmole, 0.010 g)置於高壓管內。再於手套箱內加入 HPPH_2 (2.0 mmole, 0.3724 g)，從手套箱取出後，接著打入三乙基胺(NEt_3)並以乙腈 (CH_3CN) (2 mL)當溶劑，封管後放在 85°C 的矽油鍋中反應 72 小時。結束後將混合液回復至室溫，並將此溶液以二氧化矽和矽藻土過濾並用二氯甲烷沖洗，收集濾液，接著利用管柱層析法純化出 2,6,14-tris(diphenylphosphine)tritycene，接著再將 2,6,14-tris(diphenylphosphine)tritycene 溶於二氯甲烷中，並加入 30% $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ，在室溫下攪拌 24 小時後，以二氯甲烷萃取數次，將有機層溶液以無水硫酸鎂除水，過濾收集濾液，抽乾濾液所得白色固體即為 TPOTP，產率約為 70%。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ 5.48 (d, $J=21.6$ Hz, 2H), 7.14 (dd, $J=12.4$ Hz, $J=7.2$ Hz, 2H), 7.19-7.26 (m, 3H), 7.36 (dd, $J=7.6$ Hz, $J=2.4$ Hz, 2H), 7.4-7.6 (m, 12H), 7.51-7.54 (m, 5H), 7.59-7.65 (m, 12H), 7.72 (d, $J=11.2$ Hz, 3H), 7.82 (d, $J=10.8$ Hz, 1H)。

Example 10

Example 1 至 Example 2 所揭露之三蝶烯衍生物的主要物理性質測結果茲整理如下表 1 所示：

表 1

	TCTP	TPTP
λ^a_{abs} (nm)	343, 329, 294, 242	310, 227
λ^b_{max} (nm)	410, 438, 460	422, 438
λ^c_{max} (nm)	352	368
triplet state energy ^d (eV)	3.02	2.94
HOMO ^e (eV)	6.02 (5.86)	5.66 (5.57)
LUMO (eV)	2.40 (2.24)	2.10 (2.01)
Tm ^f (°C)	378.1	300.3
Tg ^g (°C)	237.8	178.4
Tc ^h (°C)	xxx	265.5

- a. UV-vis 吸收之量測係以 CH_2Cl_2 為溶劑，溶液濃度約為 1×10^{-5} M;
- b. 該項發光強度(Photoluminescence)量測係以 EtOH 為溶劑，於 77 K;
- c. 發光強度量測係以 CH_2Cl_2 為溶劑，溶液濃度約為 1×10^{-5} M;
- d. 以 EtOH 為溶劑，於 77 K;
- e. Redox 量測係於 CH_2Cl_2 中進行，溶液濃度約為 1×10^{-3} M，所發表者係相對於 $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$ 之數值;
- f. 熔點 (Melting point)
- g. 玻璃轉化溫度 (Glass transition temperature)
- h. Crystal-growth temperature

Example 11

Example 3 至 Example 7 所揭露之三蝶烯衍生物的主要物理性質測量結果茲整理如下表 2-1~表 2-2 所示，其中表 2-1 係三蝶烯衍生物 TP、TBP、TPA、TPSi 和 TPC 之光物理性質，表 2-2 三蝶烯衍生物 TP、TBP、TPA、TPSi 和 TPC 之熱性質。

表 2-1.

	λ_{\max} Abs.in DCM (nm) ^a	λ_{\max} EM in DCM (nm) ^b	λ_{\max} EM (thin film) (nm) ^c	λ_{\max} EM (77K) (nm) ^d	HOMO (eV) ^e	E _S (eV)	E _T (eV)
TP	273	354	350	430	---	4.05	2.88
TBP	275	386	378	474	6.17	3.87	2.61
TPA	228 ; 310	400	392	450	5.51	3.48	2.75
TPSi	228 ; 242	364 ; 420	352 ; 382 ; 404	442	---	4.05	2.80
TPC	237 ; 294	352 ; 364	354 ; 398 ; 418	412	6.13	3.62	3.01

a. UV-vis 吸收量測之溶液濃度約為 1×10^{-5} M;

b. 發光強度量測之溶液濃度約為 1×10^{-5} M;

c. 厚度約為 300 nm;

d. 該項量測係於 2-methyl THF 中進行;

e. HOMO 的量測，係以 ACII 對 TBP，以 CV 對 TPA 及 TPC 分別進行;

表 2-2.

	T_g (°C) ^a	T_c (°C) ^b	T_m (°C) ^c
TP	113.4	---	248.4
TBP	149.1	---	286.5
TPA	143.4	---	340.3
TPSi	171.1	275.1	315.2
TPC	184.6	---	353.7

- a. 加熱速率與冷卻速率係為 10°C/min;
- b. 晶格生成溫度(Crystal-growth temperature);
- c. 加熱速率與冷卻速率係為 20°C/min.

根據本實施例，上述三蝶烯衍生物具有良好的熱穩定性與高的三重態能階差等優點。因此，在上述三蝶烯衍生物應用於有機電子元件時，除了高的熱穩定性可使有機電子元件的壽命增加之外，當上述三蝶烯衍生物應用於有機發光元件時，更可進一步補足現有的一般欲應用於主發光體材料所達不到的能階差而且通用各類的發光材料，如銥(Ir)、鉑(Pt)、銱(Os)等金屬錯合物的藍色、綠色、紅色等各種磷光材料之添加，以調整出各種實際所需波長之發光層。

於本實施例中，上述三蝶烯衍生物可用來應用於有機電激發光 (electroluminescence) 元件與/或磷光 (phosphorescence) 元件中，特別是應用於有機電激發光元件與/或磷光元件中的主發光體

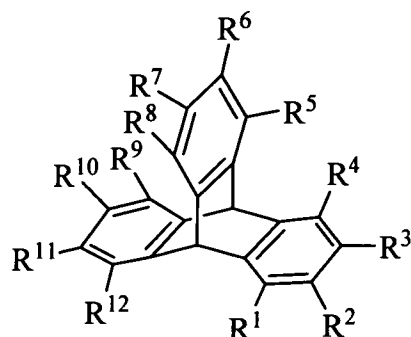
材料 (host material)、電子傳導材料 (electronic transport material)、或是電洞傳導材料 (hole transport material)。此外，上述之三蝶烯衍生物亦可應用於其他有機電子元件 (organic electronic devices) 之電子傳導材料 (electronic transport material)、電洞傳導材料 (hole transport material)。上述之有機電子元件可以是有機太陽能電池、有機薄膜電晶體、有機光導體、或是其他習知該項技藝者所熟悉之有機半導體元件。

根據本發明之第二實施例揭露一種有機發光元件。一般而言，有機發光元件發光的顏色主要決定於元件內具有螢光特性的有機材料，因此有機發光元件可由在主發光體(host)中混入少量的高發光效率客發光體(guest)來提高載子的再結合效率，這些客發光體具有比主發光體小的能隙、高的發光效率以及比主發光體短的再結合生命期等特性，因此將主發光體的激子(exciton)藉由能量轉移的過程轉移至客發光體上進行快速且有效率的再結合。這除了提高發光的效率外，也可使發光的顏色橫跨整個可見光區。

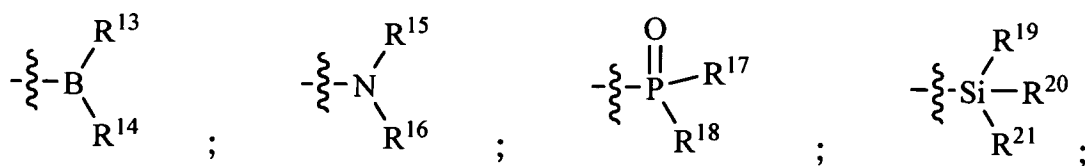
客發光體(guest emitter)常以共蒸鍍(co-evaporation)或分散(dispersion)方式與主發光體共同使用，並以能量轉移(energy transfer)或載子捕獲(carrier trap)方式接受來自被激發的主發光體能量，而導致不同顏色(red, green, blue)的產生且增強元件的發光效率。除了上述之螢光材料(Fluorescence)客發光體，新的發展為磷光材料(Phosphorescence)的研究。當有機分子受到激發後會有

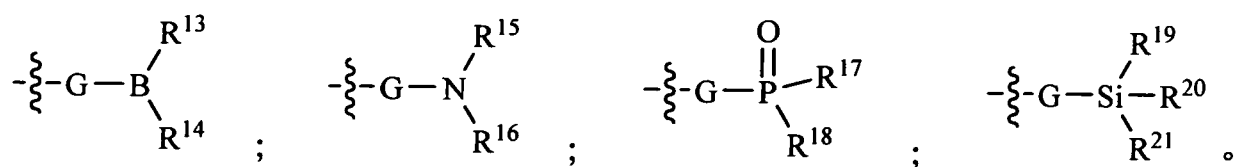
1/4 的激發電子形成非對稱自旋的單重態(singlet state)形式，並以螢光方式釋放出能量，但有 3/4 的激態電子會形成對稱自旋的三重態(triplet state)，並以非放射性的磷光釋出能量而大大的損失效能，且降低發光效率。目前而言，能夠將激態電子的三重態以磷光方式發光的材料均是有機金屬化合物，其中心金屬均是過渡金屬，如：銻(Os)、銱(Ir)、鉑(Pt)、鎔(Eu)、鈦(Ru)等，而其配位基則是含氮碳之雜環化合物。

根據本實施例，上述之有機發光元件包含一對電極與至少一有機層位於上述的電極之間。其中上述的至少一有機層包括一發光層，且上述的有機層中至少有一層包含一三蝶烯衍生物，上述三蝶烯衍生物結構的一般結構如下：



其中， $R^1 \sim R^{12}$ 可以相同或不同，且 $R^1 \sim R^{12}$ 係獨立選自下列族群中之一者：具一個或多個取代基之芳香基；具一個或多個取代基之芳香雜環基團；具一個或多個取代基之非芳香環基團；





上述之取代基可以是選自下列族群中之一者：氫原子、鹵素原子（例如：氟、氯、溴、碘）；芳香基、鹵素取代的芳香基、鹵素取代的芳香烷基、鹵烷基取代的芳香基、鹵烷基取代的芳香烷基、芳香基取代的 C1-C20 烷基；供電子基(electron donating group)，如 C1-C20 烷基、C1-C20 環烷基（例如：甲基、乙基、丁基、環己基）、C1-C20 烷氧基(alkoxy group)、C1-C20 取代的胺基(amino group)、具有取代基的芳香胺基 [例如苯胺基(aniline)]、或是拉電子基(electron withdrawing group)如鹵素、亞硝基(nitrile)、硝基(nitro)、羰基(carbonyl)、氰基(cyano, -CN)與鹵素取代的 C1-C20 烷基(例如三氟甲烷基, CF₃)；雜環取代基團。

上述之 G 可以是選自下列族群中之一者：具一個或多個取代基之芳香基團；具一個或多個取代基之芳香雜環基團；具一個或多個取代基之雜環基團。上述 G 之取代基可以是選自下列族群中之一者：氫原子、鹵素原子（例如：氟、氯、溴、碘）；芳香基、鹵素取代的芳香基、鹵素取代的芳香烷基、鹵烷基取代的芳香基、鹵烷基取代的芳香烷基、芳香基取代的 C1-C20 烷基；供電子基 (electron donating group)，如 C1-C20 烷基、C1-C20 環烷基（例如：甲基、乙基、丁基、環己基）、C1-C20 烷氧基 (alkoxy group)、C1-C20 取代的胺基(amino group)、具有取代基的芳香胺基 [例如苯胺基 (aniline)]、或是拉電子基(electron withdrawing group)

如鹵素、亞硝酸基(nitrile)、硝基(nitro)、羰基(carbonyl)、氰基(cyano, -CN)與鹵素取代的 C1-C20 烷基(例如三氟甲烷基, CF₃)；雜環取代基團。

上述之 R¹³ ~ R²¹ 可以相同或不同，且 R¹³ ~ R²¹ 係獨立選自下列族群中之一者：氫原子；C1-C20 烷基、C1-C20 環烷基(例如：甲基、乙基、丁基、環己基)；C1-C20 烷氧基(alkoxy group)；胺基(amino group)；具一個或多個取代基之芳香基團；具一個或多個取代基之芳香雜環基團。上述 R¹³ ~ R²¹ 之取代基係獨立選自下列族群中之一者：氫原子、鹵素原子、芳香基、鹵素取代的芳香基、鹵素取代的芳香烷基、鹵烷基取代的芳香基、鹵烷基取代的芳香烷基、芳香基取代的 C1-C20 烷基、C1-C20 環烷基、C1-C20 烷氧基(alkoxy group)、C1-C20 取代的胺基(amino group)、具有取代基的芳香胺基、或是具拉電子取代基(electron withdrawing group)取代的 C1-C20 烷基、鹵素取代的 C1-C20 烷基(例如三氟甲烷基, CF₃)、雜環取代基團或是亞硝酸基(nitrile group)、硝基(nitro group)；羰基(carbonyl group)；氰基(cyano group, -CN)。另需提出說明的是，在根據本實施例的三蝶烯衍生物結構中，R¹ ~ R¹² 將不同時為氫原子。

根據本實施例，上述之芳香基可以是選自苯基(phenyl)、萘基(naphthyl)、聯苯基(diphenyl)、蒽基(anthryl)、苯并菲基(pyrenyl)、菲基(phenanthryl)與二苯并五環(fluorene)或其他形式之多苯環取代基。

上述之芳香雜環基團可以是選自吡喃(pyrane)、吡咯啉(pyrroline)、呋喃(furan)、苯并呋喃(benzofuran)、噻吩(thiophene)、苯并噻吩(benzothiophene)、

吡啶(pyridine)、喹啉(quinoline)、異喹啉(isoquinoline)、吡嗪(pyrazine)、嘧啶(pyrimidine)、吡咯(pyrrole)、吡唑(pyrazole)、咪唑(imidazole)、吲哚(indole)、噻唑(thiazole)、異噻唑(isothiazole)、噁唑(oxazole)、異噁唑(isoxazole)、苯并噻唑(benzothiazole)、苯并噁唑(benzoxazole)、1,2,4-三噁唑(1,2,4-triazole)、1,2,3-三噁唑(1,2,3-triazole)、1,2,3,4-四噁唑(tetraazole)，與二氫菲(phenanthroline)，或是其他形式之異核芳香環。

上述的非芳香環基團可以是選自下列族群之一者或其組合：
 氫原子、鹵素原子（例如：氟、氯、溴、碘）；C1-C20 烷基、C1-C20 環烷基（例如：甲基、乙基、丁基、環己基）；C1-C20 烷氧基 (alkoxy group)；胺基 (amino group)；亞硝酸基(nitrile group)；硝基(nitro group)；羰基 (carbonyl group)；氰基(cyano group, -CN)；芳香基；鹵素取代的芳香基；C1-C20 鹵烷基取代的芳香基；C1-C20 鹵烷基取代的芳香烷基；具芳香基取代的 C1-C20 烷基；具芳香基取代的胺基；具 C1-C20 烷基取代的胺基；具有取代基的芳香胺基。

形成有機發光元件的一般流程

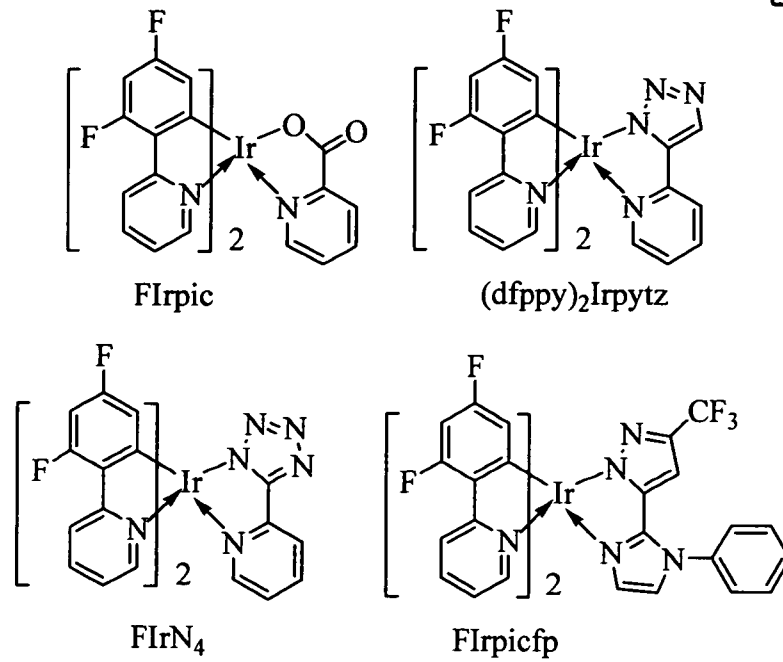
取已蝕刻電路圖的 ITO 玻璃，加入中性清潔劑：去離子水=1：50 的清洗液，置於超音波震盪器中震盪 5 分鐘，接著以軟毛刷刷洗玻璃，再依序將玻璃置於 50 mL 的去離子水、電子級丙酮中震盪 5 分鐘，最後以氮氣吹乾。將清潔後的 ITO 玻璃放置在紫外光-臭氧機內，時間設定為 5 分鐘，取出後固定在基板上（ITO 面朝下），放入蒸鍍機中抽真空，直到腔體的真空度達到 5×10^{-6} torr 才可進行蒸鍍薄膜之步驟。蒸鍍薄膜之條件為有機物鍍

膜速率控制在 $1 \sim 2 \text{ \AA/s}$ 之間，將所期望的有機膜依序蒸鍍，而金屬鍍膜之速率鎂為 5 \AA/s ，銀為 0.5 \AA/s ，鎂：銀 = 10：1，鎂銀共蒸鍍之金屬膜厚為 55 nm，最後再鍍上一層 100 nm 的銀作為保護層。如果金屬選擇的是氟化鋰/鋁系統，首先必須以速率為 0.1 \AA/s 蒸鍍氟化鋰，其膜厚控制為 1 nm，接著再鍍上一層 100 nm 的鋁作為保護層。於鍍膜期間，元件之旋轉速率為 20 rpm，蒸鍍結束後須等待 20 分鐘讓金屬電極降溫，才可將腔體回充氮氣使之回復常壓。

另一方面，OLED 元件製備完成後，藉由 F-4500，Hitach 量測元件的電激螢光頻譜 (EL spectra) 與 CIE 座標圖 (CIE coordination)，此外，藉由 Keithley 2400 programmable voltage-current source 量測元件的電流 (current)、電壓 (voltage) 與亮度 (brightness) 等性質。上述之量測儀器皆在一大氣壓下室溫操作 (約 $25 \text{ }^\circ\text{C}$)。

Example 12

藉由上述形成有機發光元件的一般流程，以 TCTP 為主發光體材料，分別摻雜藍色磷光材料以形成 OLED 元件，前述摻雜藍色磷光材料如下：



上述元件之個別元件結構如下：

元件 3A: NPB(30)/TCTP:FIrpic(7%)(30)/BCP(15)/Alq(30)

元件 3B: NPB(30)/mcp(20)/TCTP:FIrpic(7%)(30)/BCP(15)/Alq(30)

元件 3C: TCTA(30)/mcp(20)/TCTP:FIrpic(7%)(30)/BCP(15)/Alq(30)

元件 3D: NPB(30)/mcp(20)/ TCTP: FIrpic(6.3%)(30) /TPBI(30)

其中，上述元件 3A~3D 之陰極為 Li (1)/Al(100)，元件之厚度單位均為 nm。

元件 3A~3D 之光學性質與效率量測結果如下表 3-1 所示。

表 3-1：

元 件 (%)	V_d^a (V)	Lum^b (cd/m ²)	η_{ext}^c (%)	η_c^d cd/A	η_p^e (lm/W)	C.I.E
3A	4.6	37992@14.5V	5.8@10.0V	12.2@10.0V	4.1@9.0V	0.14,0.34@8v
3B	4.6	46739@16.0V	10.1@6.5V	21.9@6.5V	12.4@5.0V	0.14,0.36@8v
3C	5.6	37385@18.0V	6.4@11.5V	13.8@11.5V	4.0@10.0V	0.14,0.35@8v
3D	5.1	17692@13.0V	4.9@9.0V	8.8@9.0V	3.2@8.0V	0.13,0.28@8v

元件 3E: NPB(30)/mcp(20)/TCTP: (dfppy)₂Ir(pytz) (7%)(30)/TPBI(30)

元件 3F: NPB(30)/mcp(20)/TCTP:FIrN₄(7%)(30) /BCP(15)/Alq(30)

元件 3G: NPB (25)/mcp(25)/TCTP:FIrpicfp(7.7%)(30) /BCP(15)/Alq(30)

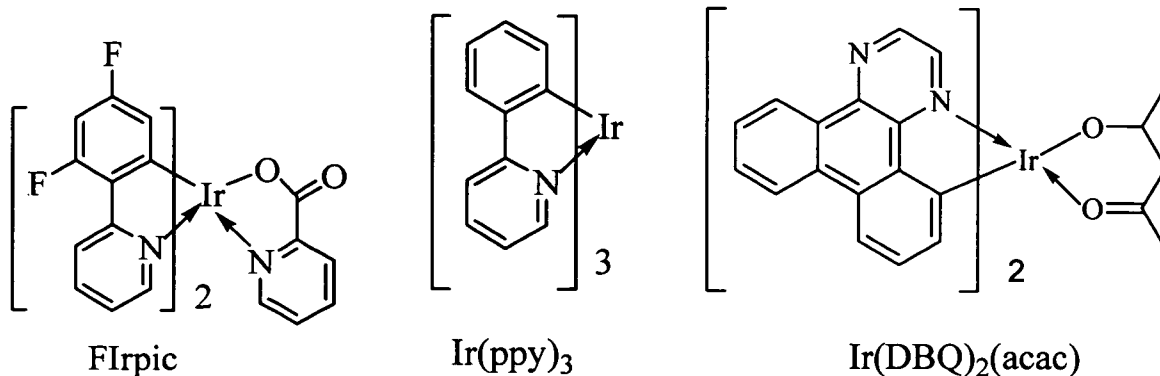
其中，上述元件 3E~3G 之陰極為 Li (1)/Al(100)，前述元件之厚度單位均為 nm。元件 3E~3G 之光學性質與效率量測結果如下表 3-2 所示。

表 3-2：

元件 (%)	V_d^a (V)	Lum^b (cd/m ²)	η_{ext}^c (%)	η_c^d cd/A	η_p^e (lm/W)	C.I.E
3E	5.0	16777@13.5V	7.9@8.0V	12.2@8.0V	5.2@7.0V	0.14,0.22@8v
3F	5.4	7777@16.0V	4.5@6.5V	9.0@10.5V	3.0@8.5V	0.14,0.29@8v
3G	7.0	15462@17.5V	4.1@12.0V	8.4@12.0V	2.5@9.5V	0.14,0.31@8v

Example 13

藉由上述形成有機發光元件的一般流程，以 TPTP 為主發光體材料，分別摻雜客發光體材料以形成 OLED 元件，前述摻雜客發光體材料如下：



上述元件之個別元件結構如下：

元件 3H: NPB(40) /TPTP:FIrpic(7%)(30)/BCP(15)/Alq(30)

元件 3I: NPB(30)/mcp(20)/ TPTP: FIrpic(6.7%)(30) /BCP(15)/Alq(30)

元件 3J: TCTA(30)/mcp(20)/ TPTP: FIrpic(6.7%)(30) /BCP(15)/Alq(30)

元件 3K: NPB(30)/mcp(20)/ TPTP: FIrpic(6.7%)(30) /TPBI(30)

其中，上述元件 3H~3K 之陰極為 Li (1)/Al(100)，前述元件之厚度單位均為 nm。元件 3H~3K 之光學性質與效率量測結果如下表 3-3 所示。

表 3-3：

元件(%)	V_d^a (V)	Lum^b (cd/m ²)	η_{ext}^c (%)	η_c^d cd/A	η_p^e (lm/W)	C.I.E
3H	3.1	5625@11.0V	0.6@6.0V	1.2@4.5V	1.2@3.0V	0.14,0.30@8v
3I	4.7	32313@14.0V	7.8@7.0V	16.7@7.0V	8.2@6.0V	0.14,0.35@8v
3J	6.6	28618@19.5V	8.1@7.5V	17.3@7.5V	7.2@7.5V	0.14,0.35@8v
3K	4.7	17266@13.0V	7.6@7.0V	14.0@7.0V	6.8@6.0V	0.13,0.29@8v

以 TPTP 為主發光體材料，摻雜綠色磷光材料 Ir(ppy)₃ 所形成之 OLED

元件結構如下：

元件 3L: NPB(30)/mcp(20)/TPTP: Ir(ppy)₃ (7.3%)(30)/BCP(15)/Alq(30)

元件 3M: TCTA(30)/mcp(20)/ TPTP: Ir(ppy)₃ (6.8%)(30)/BCP(15)/Alq(30)

其中，上述元件 3L 與 3M 之陰極為 Li (1)/Al(100)，前述元件之厚度單位均為 nm。元件 3L 與 3M 之光學性質與效率量測結果如下表 3-4 所示。

表 3-4

元件 (%)	V_d^a (V)	Lum^b (cd/m ²)	η_{ext}^c (%)	η_c^d (cd/A)	η_p^e (lm/W)	C.I.E
3L	4.2	58930@16.0V	7.2@11.0V	26.1@11.0V	7.9@10.0V	0.24,0.64@8v
3M	4.3	41054@13.5V	11.5@8.0V	41.2@8.0V	19.5@6.0V	0.23,0.66@8v

以 TPTP 為主發光體材料，摻雜紅色磷光材料 Ir(DBQ)₂(acac)所形成之 OLED 元件結構如下：

元件 3N: TCTA(30)/ mcp(20)/ TPTP:Ir(DBQ)₂(acac)(7%)(30)/ BCP(10)/ Alq(40)

元件 3O: TCTA(30)/mcp(20)/ TPTP:Ir(DBQ)₂(acac)(10%)(30)/BCP(15)/Alq(30)

元件 3P: NPB(30)/mcp(20)/ TPTP:Ir(DBQ)₂(acac)(10%)(30)/BCP(15)/Alq(30)

元件 3Q: NPB(30)/mcp(20)/ TPTP:Ir-red(10%)(30)/BCP(15)/Alq(30)

其中，上述元件 3N~3Q 之陰極為 Li(1)/Al(100)，前述元件之厚度單位均為 nm。元件 3N~3Q 之光學性質與效率量測結果如下表 3-5 所示。

表 3-5

元件 (%)	V_d^a (V)	Lum^b (cd/m ²)	η_{ext}^c (%)	η_c^d (cd/A)	η_p^e (lm/W)	C.I.E
3N	3.9	48244@17.0V	3.8@10.5V	8.3@10.5V	2.6@9.5V	0.57,0.39@8v
3O	4.1	37048@14.0V	3.6@10.0V	7.1@10.0V	2.4@9.0V	0.61,0.38@8v
3P	4.3	51591@15.5V	9.8@6.5V	19.0@6.5V	9.4@5.5V	0.62,0.38@8v
3Q	4.7	16969@16.5V	7.6@8.0V	10.8@8.0V	4.7@7.0V	0.65,0.33@8v

Example 14

藉由上述形成有機發光元件的一般流程，以三蝶烯衍生物 TBP、TPA、TPSi 和 TPC 為主發光體材料，分別摻雜客發光體材料以形成 OLED 元件，上述元件之個別元件結構如下：

元件 TBP1:NPB(30)/TCTA(20)/TBP:FIrpic(6%)(30)/BCP(10)/Alq(30)

元件 TPA6:NPB(30)/mCP(20)/TPA:FIrpic(6%)(30)/BCP(10)/Alq(30)

元件 TPA8:NPB(30)/mCP(20)/TPA: Ir(ppy)₃(6%)(30)/TPBI(30)

元件 TPSi3:NPB(30)/TCTA(20)/TPSi:FIrpic(6%)(30)/BCP(10)/Alq(30)

元件 TPC2 :TPD(30)/mCP(20)/TPC:FIrpic(6%)(30)/BCP(15)/Alq(30)

其中，上述各元件之陰極為 Li (1)/Al(100)，前述元件之厚度單位均為 nm。

上述各元件之光學性質與效率量測結果如下表 3-6 所示。

表 3-6

元件	V_d^a (V)	Lum^b (cd/m ²)	η_{ext}^c (%)	η_c^d (cd/A)	η_p^e (lm/W)	C.I.E. ^f
TBP1	6.8	7235	2.4@11.5V	5.3@11.5V	1.7@9V	(0.14,0.34)
TPA6	4.6	13473	4.4@6.5V	9.7@6.5V	5@5.5V	(0.14,0.35)
TPA8	4.7	31533	8.8@7V	31.5@7V	18.7@5V	(0.22,0.64)
TPSi3	4.5	8442	5.0@5V	10.5@5V	6.6@5V	(0.15,0.33)
TPC2	4.5	13729	3.8@6.5V	7.8@6.5V	4.3@5V	(0.14,0.32)

a. Drive voltage (V_d), b. Luminescence (Lum), c. Maximum external quantum efficiency (η_{ext}), d. Maximum current efficiency (η_c), e. Maximum power efficiency (η_p), f. C.I.E._{x,y} at 8 V.

於本實施例中，上述三蝶烯衍生物結構可用來應用於有機發

光 (electroluminescence) 元件中的主體材料 (host material)、單層發光材料、電子傳導材料 (electronic transport material)、或是電洞傳導材料 (hole transport material)。另一方面，上述三蝶烯衍生物具有電子傳導與電洞傳導之特性，所以，亦可應用於有機電激發光元件，甚至其他有機電子元件之電子傳導或電洞傳導材料。

根據本說明書，由於上述之三蝶烯衍生物具有高度熱穩定性之優點，因此，當將上述三蝶烯衍生物應用於有機電子元件中的時候，將可有效延長有機電子元件之使用壽命。另一方面，由於上述三蝶烯衍生物具高的三重態能階差之特徵，所以，當上述三蝶烯衍生物應用於有機發光元件時，可進一步補足現今應用於藍色、綠色、紅色等各種磷光之主層材料所達不到的能階差，且通用各類的磷光材料如銱(Ir)、鉑(Pt)、銱(Os)等金屬錯合物的材料，進而達到符合經濟上的效益與產業上的利用性之功效。

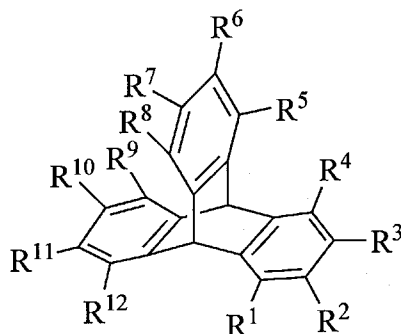
顯然地，依照上面體系中的描述，本發明可能有許多的修正與差異。因此需要在其附加的權利要求項之範圍內加以理解，除了上述詳細的描述外，本發明還可以廣泛地在其他的體系中施行。上述僅為本發明之較佳體系而已，並非用以限定本發明之申請專利範圍；凡其它未脫離本發明所揭示之精神下所完成的等效改變或修飾，均應包含在下述申請專利範圍內。

【圖式簡單說明】

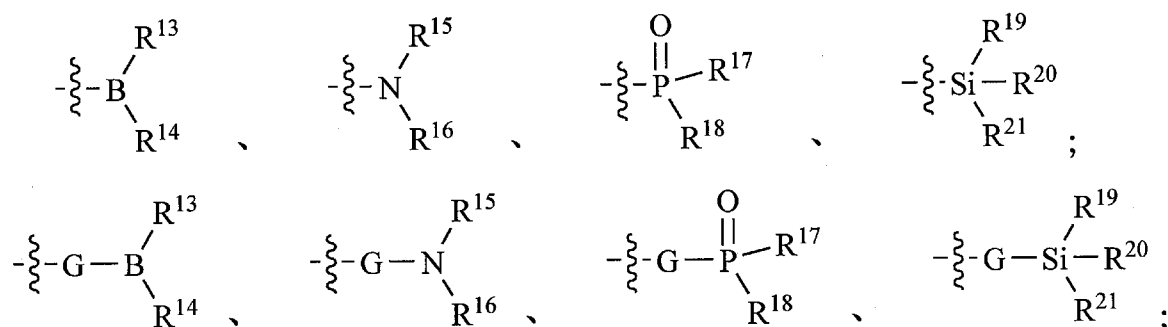
【主要元件符號說明】

十、申請專利範圍：

1. 一種三蝶烯衍生物，該三蝶烯衍生物之一般結構如下：



其中， $R^1 \sim R^{12}$ 可以相同或不同，且 $R^1 \sim R^{12}$ 係獨立選自下列族群中之一者：具一個或多個取代基之芳香基、具一個或多個取代基之芳香雜環基團、具一個或多個取代基之非芳香環基團，上述之非芳香環基團可以是選自下列族群之一者或其組合：氫原子、鹵素原子、C1-C20 烷基、C1-C20 環烷基、C1-C20 烷氧基 (alkoxy group)、胺基 (amino group)、亞硝酸基 (nitrile group)、硝基 (nitro group)、羰基 (carbonyl group)、氰基 (cyano group, -CN)、鹵素取代的 C1-C20 烷基、具芳香基取代的 C1-C20 烷基、具芳香基取代的胺基、具 C1-C20 烷基取代的胺基、



其中，上述之 G 可以是選自下列族群中之一者：具一個或多個

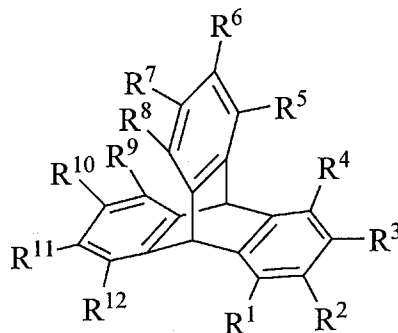
取代基之芳香基團、具一個或多個取代基之芳香雜環基團、具一個或多個取代基之雜環基團；上述之取代基係獨立選自下列族群中之一者：氫原子、鹵素原子、芳香基、鹵素取代的芳香基、鹵素取代的芳香烷基、鹵烷基取代的芳香基、鹵烷基取代的芳香烷基、芳香基取代的 C1-C20 烷基、C1-C20 烷基、C1-C20 環烷基、C1-C20 烷氧基(alkoxy group)、C1-C20 取代的胺基(amino group)、具有取代基的芳香胺基、或是具拉電子取代基(electron withdrawing group)取代的 C1-C20 烷基、雜環取代基團；上述之 $R^{13} \sim R^{21}$ 可以相同或不同，且 $R^{13} \sim R^{21}$ 係獨立選自下列族群中之一者：氫原子、C1-C20 烷基、C1-C20 環烷基、C1-C20 烷氧基 (alkoxy group)、胺基 (amino group)、具一個或多個取代基之芳香基團、具一個或多個取代基之芳香雜環基團；上述 $R^{13} \sim R^{21}$ 之取代基係獨立選自下列族群中之一者：氫原子、鹵素原子、芳香基、鹵素取代的芳香基、鹵素取代的芳香烷基、鹵烷基取代的芳香基、鹵烷基取代的芳香烷基、芳香基取代的 C1-C20 烷基、C1-C20 烷基、C1-C20 環烷基、C1-C20 烷氧基(alkoxy group)、C1-C20 芳香基取代的胺基(amino group)、具有取代基的芳香胺基、或是具拉電子取代基(electron withdrawing group)取代的 C1-C20 烷基、鹵素取代的 C1-C20 烷基、雜環取代基團或是亞硝酸基(nitrile group)、硝基(nitro group)；羰基(carbonyl group)；氰基(cyano group, -CN)；上述之 $R^1 \sim R^{12}$ 不同時為氫原子，且 $R^1 \sim R^{12}$ 中至少有 3 個位置不為氫原子；其中，上述之 $R^1 \sim R^{12}$ 不為吡啶基

團、萘基(naphthyl)、蒽基(anthryl)；其中，上述之 R^3 、 R^7 、 R^{11} 不同時為卡唑基(carbazolyl)。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之三蝶烯衍生物，其中上述之芳香基包含下列族群中之一者：苯基(phenyl)、聯苯基(diphenyl)、苯并菲基(pyrenyl)、菲基(phenanthryl)、二苯并五環(flourene)。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之三蝶烯衍生物，其中上述之芳香雜環基團包含下列族群中之一者：吡喃(pyrane)、吡咯啉(pyrroline)、呋喃(furan)、苯并呋喃(benzofuran)、噻吩(thiophene)、苯并噻吩(benzothiophene)、吡啶(pyridine)、喹啉(quinoline)、異喹啉(isoquinoline)、吡嗪(pyrazine)、嘧啶(pyrimidine)、吡咯(pyrrole)、吡唑(pyrazole)、咪唑(imidazole)、噻唑(thiazole)、異噻唑(isothiazole)、噁唑(oxazole)、異噁唑(isoxazole)、苯并噻唑(benzothiazole)、苯并噁唑(benzoxazole)、1,2,4-三噁唑(1,2,4-triazole)、1,2,3-三噁唑(1,2,3-triazole)、1,2,3,4-四噁唑(tetraazole)、二氮菲(phenanthroline)。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之三蝶烯衍生物，其中上述之三蝶烯衍生物係應用於有機電激發光 (electroluminescence) 元件與/或磷光 (phosphorescence) 元件中。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之三蝶烯衍生物，其中上述之三蝶烯

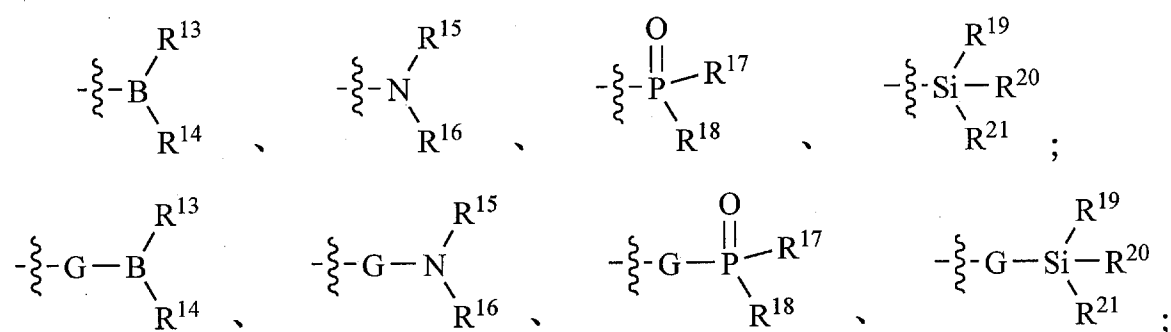
衍生物係應用於有機電激發光元件與/或磷光元件中的主發光體材料 (host material) 或是單層發光材料 (emitter)。

- 6.如申請專利範圍第 1 項所述之三蝶烯衍生物，其中上述之三蝶烯衍生物係應用於有機電子元件中的電子傳導材料。
- 7.如申請專利範圍第 1 項所述之三蝶烯衍生物，其中上述之三蝶烯衍生物係應用於有機電子元件中的電洞傳導材料。
- 8.一種有機發光元件，包含一對電極與至少一有機層位於該些電極之間，其中該至少一有機層包括一發光層，且該些有機層中至少有一層包含一三蝶烯衍生物，該三蝶烯衍生物之一般結構如下：



其中， $R^1 \sim R^{12}$ 可以相同或不同，且 $R^1 \sim R^{12}$ 係獨立選自下列族群中之一者：具一個或多個取代基之芳香基、具一個或多個取代基之芳香雜環基團、具一個或多個取代基之非芳香環基團，上述之非芳香環基團可以是選自下列族群之一者或其組合：氫

原子、鹵素原子、C1-C20 烷基、C1-C20 環烷基、C1-C20 烷氧基 (alkoxy group)、胺基 (amino group)、亞硝酸基 (nitrite group)、硝基 (nitro group)、羰基 (carbonyl group)、氰基 (cyano group, -CN)、鹵素取代的 C1-C20 烷基、具芳香基取代的 C1-C20 烷基、具芳香基取代的胺基、具 C1-C20 烷基取代的胺基、



其中，上述之 G 可以是選自下列族群中之一者：具一個或多個取代基之芳香基團、具一個或多個取代基之芳香雜環基團、具一個或多個取代基之雜環基團；上述之取代基係獨立選自下列族群中之一者：氫原子、鹵素原子、芳香基、鹵素取代的芳香基、鹵素取代的芳香烷基、鹵烷基取代的芳香基、鹵烷基取代的芳香烷基、芳香基取代的 C1-C20 烷基、C1-C20 烷基、C1-C20 環烷基、C1-C20 烷氧基 (alkoxy group)、C1-C20 芳香基取代的胺基 (amino group)、具有取代基的芳香胺基、或是具拉電子取代基 (electron withdrawing group) 取代的 C1-C20 烷基、雜環取代基團；其中上述之 $R^{13} \sim R^{21}$ 可以相同或不同，且 $R^{13} \sim R^{21}$ 係獨立選自下列族群中之一者：氫原子、C1-C20 烷基、C1-C20 環烷基、C1-C20 烷氧基 (alkoxy group)、胺基 (amino group)、具一個或多個取代基之芳香基團、具一個或多

個取代基之芳香雜環基團；上述 $R^{13} \sim R^{21}$ 之取代基係獨立選自下列族群中之一者：氫原子、鹵素原子、芳香基、鹵素取代的芳香基、鹵素取代的芳香烷基、鹵烷基取代的芳香基、鹵烷基取代的芳香烷基、芳香基取代的 C1-C20 烷基、C1-C20 烷基、C1-C20 環烷基、C1-C20 烷氧基(alkoxy group)、C1-C20 取代的胺基(amino group)、具有取代基的芳香胺基、或是具拉電子取代基(electron withdrawing group)取代的 C1-C20 烷基、鹵素取代的 C1-C20 烷基、雜環取代基團或是亞硝酸基(nitrile group)、硝基(nitro group)；羰基(carbonyl group)；氰基(cyano group, -CN)；上述 $R^1 \sim R^{12}$ 不同時為氫原子，且 $R^1 \sim R^{12}$ 中至少有 3 個位置不為氫原子；其中，上述之 $R^1 \sim R^{12}$ 不為吡啶基團、萘基(naphthyl)、蒽基(anthryl)；其中，上述之 R^3 、 R^7 、 R^{11} 不同時為卡唑基(carbazolyl)。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之有機發光元件，其中上述之芳香基包含下列族群中之一者：苯基(phenyl)、聯苯基(diphenyl)、苯并菲基(pyrenyl)、菲基(phenanthryl)、二苯并五環(fluorene)。

10. 如申請專利範圍第 8 項所述之有機發光元件，其中上述之芳香雜環基團包含下列族群中之一者：吡喃(pyrane)、吡咯啉(pyrroline)、呋喃(furan)、苯并呋喃(benzofuran)、噻吩(thiophene)、苯并噻吩(benzothiophene)、吡啶(pyridine)、喹啉(quinoline)、異喹啉(isoquinoline)、吡嗪(pyrazine)、嘧啶(pyrimidine)、吡咯(pyrrole)、吡唑(pyrazole)、咪唑

(imidazole)、噻唑(thiazole)、異噻唑(isothiazole)、噁唑(oxazole)、異噁唑(isoxazole)、苯并噻唑(benzothiazole)、苯并噁唑(benzoxazole)、1,2,4-三噁唑(1,2,4-triazole)、1,2,3-三噁唑(1,2,3-triazole)、1,2,3,4-四噁唑(tetraazole)、二氮菲(phenanthroline)。

11. 如申請專利範圍第 8 項所述之有機發光元件，其中上述之三蝶烯衍生物係應用於該有機發光元件之發光層 (emitter layer)。

12. 如申請專利範圍第 8 項所述之有機發光元件，其中上述之三蝶烯衍生物係該有機發光元件之該發光層之一主體材料 (host materials)。

13. 如申請專利範圍第 8 項所述之有機發光元件，其中上述之三蝶烯衍生物係應用於該有機發光元件之電子傳導材料。

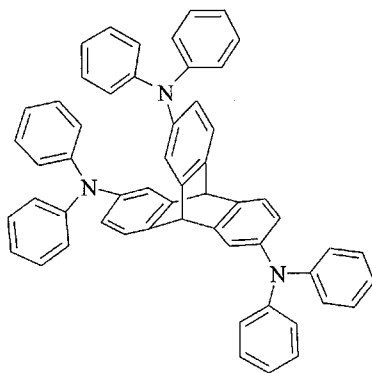
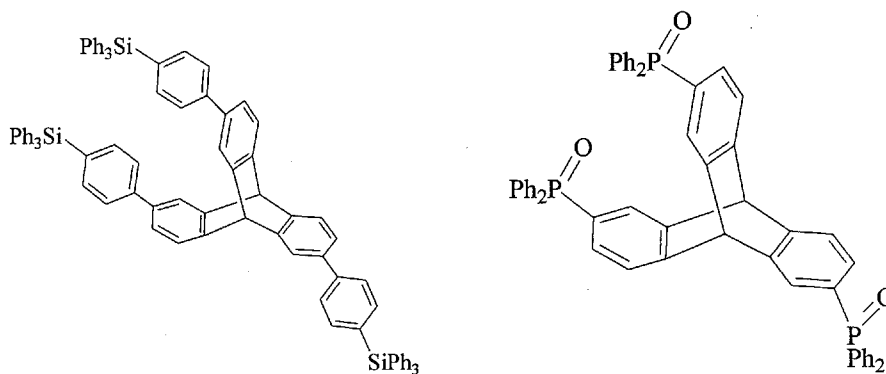
14. 如申請專利範圍第 8 項所述之有機發光元件，其中上述之三蝶烯衍生物係應用於該有機發光元件之電洞傳導材料。

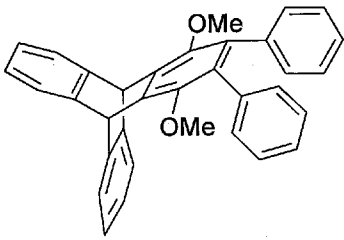
15. 如申請專利範圍第 14 項所述之有機發光元件，其中上述之發光層更包含一客發光體材料，上述之客發光體材料包含一過渡金屬錯合物。

16. 如申請專利範圍第 15 項所述之有機發光元件，其中上述之過渡金屬錯合物之過渡金屬係選自下列族群之一者：銱(Ir)、鉑(Pt)、銱(Os)等重金屬元素。

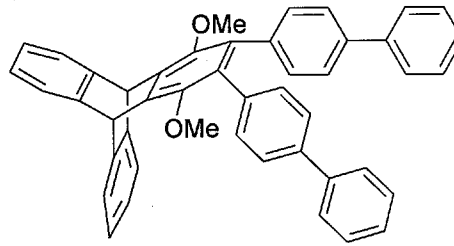
17. 如申請專利範圍第 15 項所述之有機發光元件，其中上述之客發光體材料係一藍色磷光材料。

18. 如申請專利範圍第 15 項所述之有機發光元件，其中上述之客發光體材料係一紅色磷光材料。
19. 如申請專利範圍第 15 項所述之有機發光元件，其中上述之客發光體材料係一綠色磷光材料。
20. 如申請專利範圍第 8 項所述之有機發光元件，其中該發光層（單層發光或是做為主體材料）或是電洞傳導材料或是電子傳導材料包含一化合物以下列結構式 TPTP、TSTP、TPOTP、TP、TBP、TPSi、TPA、TPC 表示：

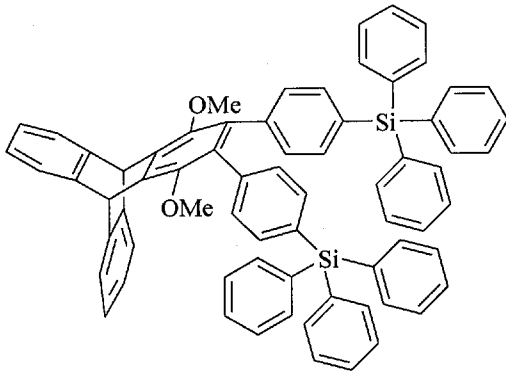
**TPTP****TSTP****TPOTP**



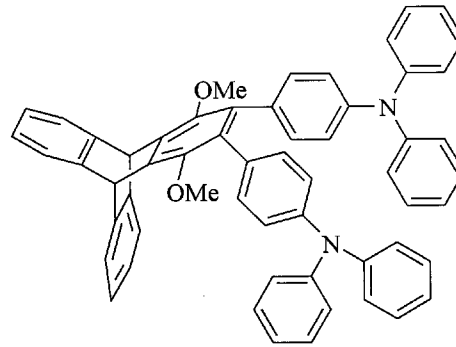
TP



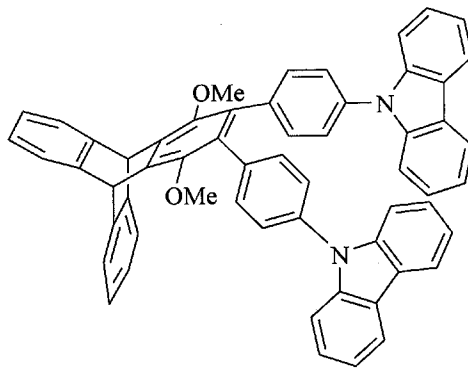
TBP



TPSi



TPA



TPC