



(21)申請案號：105112603

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 22 日

(51)Int. Cl. : C07C211/61 (2006.01)

C07D403/14 (2006.01)

C07D403/12 (2006.01)

C07D407/12 (2006.01)

C07D409/12 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

H05B33/14 (2006.01)

(30)優先權：2015/04/29 美國

14/698,860

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

新北市汐止區新台五路 1 段 99 號 31 樓之 5

(72)發明人：顏豐文 YEN, FENG-WEN (TW)

(74)代理人：李保祿

(56)參考文獻：

TW 201111469A1

CN 102131767A

US 2013/0048975A1

US 2013/0249968A1

US 2014/0175384A1

US 2014/0209866A1

US 2014/0319494A1

WO 2013/009096A1

審查人員：謝敏哲

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：1 共 102 頁

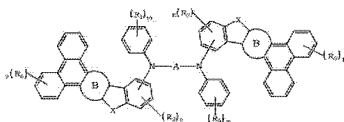
(54)名稱

有機材料及使用其的有機電激發光裝置

ORGANIC MATERIAL AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING THE SAME

(57)摘要

本發明提供一種包含式 (1) 所示化合物的有機材料以及一種有機 EL 裝置，使用前述有機材料作為螢光發光客體的有機 EL 裝置可以表現出良好的性質，例如：降低驅動電壓及功耗、增加效率及半衰期時間。其中下列式 (1) 中的 A、B 環、X、m、p 及 R₁ 至 R₆ 的定義與說明書本文所述相同。



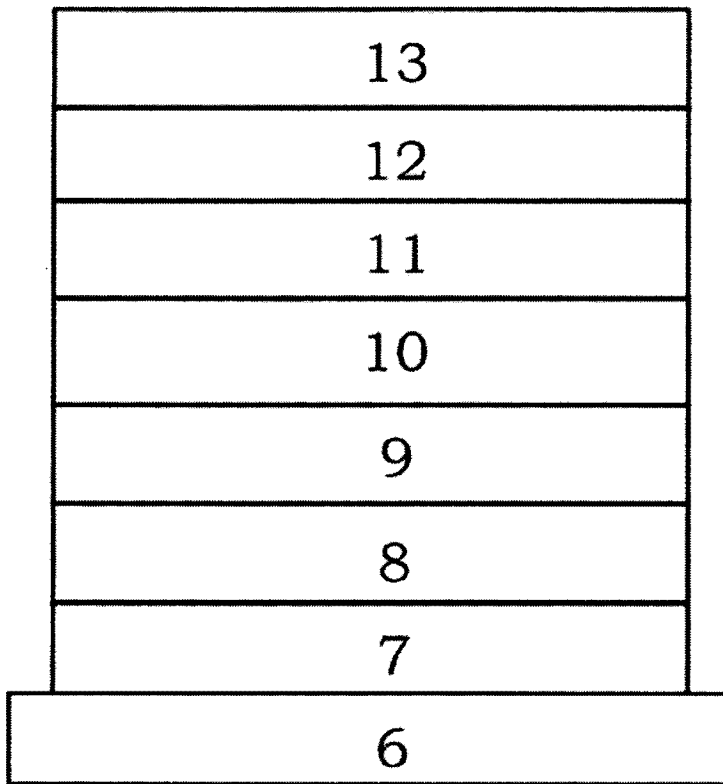
式 (1)

The present invention discloses an organic material is represented by the following formula (1), the organic EL device employing the organic material as fluorescent emitting guest can display good performance like as lower driving voltage and power consumption, increasing efficiency and half-life time.

指定代表圖：

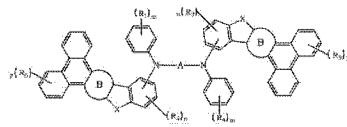
符號簡單說明：

- 6 . . . 透明電極
- 7 . . . 電洞注入層
- 8 . . . 電洞傳輸層
- 9 . . . 發光層
- 10 . . . 電洞阻擋層
- 11 . . . 電子傳輸層
- 12 . . . 電子注入層
- 13 . . . 金屬電極



【圖1】

特徵化學式：



【發明說明書】

【中文發明名稱】 有機材料及使用其的有機電激發光裝置

【英文發明名稱】 ORGANIC MATERIAL AND ORGANIC

ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING THE SAME

【技術領域】

【0001】本發明通常關於一種有機材料以及一種使用前述有機材料的有機電激發光(以下稱為「有機EL」)裝置。更具體而言，本發明關於一種具有式(1)所示化合物的有機材料，以及一種使用此有機材料作為發光層中的螢光發光客體 (fluorescent emitting guest) 的有機電激發光裝置 (fluorescent emitting guest)。

【先前技術】

【0002】有機電激發光(有機EL)是一種發光二極體(LED)，其中發光層是由有機化合物製成的膜，其可在相對應的電流下發出光線。有機化合物的發光層夾設於兩個電極之間。有機EL由於其高照明、低重量、超薄外形、自照明而無須背光、低功耗、寬視角、高對比、製造方法簡單以及反應時間快速的特性而應用於平板顯示器中。

【0003】第一次觀察到有機材料電激發光的現象是在1950年代早期由安德列貝納諾斯(Andre Bernanose)和同事在法國南錫大學(Nancy-University)進行的。紐約大學(New York University)的馬丁蒲伯(Martin Pope)和其同事

在1963年第一次在真空下於摻雜有並四苯之蔥的單一純晶體上觀察直流電 (DC) 電激發光。

【0003】第一個二極體裝置在 1987 年由伊士曼柯達 (Eastman Kodak) 的鄧青雲 (Ching W.Tang) 和史蒂文凡斯萊克 (Steven Van Slyke) 所發表。該裝置使用具有分離設置之電洞傳輸層和電子傳輸層的雙層結構，使得工作電壓降低並且改進效率，引領當今時代的有機 EL 研究和裝置生產。

【0004】典型地，有機 EL 係由位於兩個電極之間的有機材料層構成，其包括電洞傳輸層 (hole transporting layer, HTL)、發光層 (emitting layer, EML)、電子傳輸層 (electron transporting layer, ETL)。有機 EL 的基本機制涉及載子 (carrier) 的注入、載子的傳輸、重組以及形成激子 (exciton) 以發光。當外部電壓施加到有機發光裝置時，電子和電洞分別自陰極和陽極注入，電子將從陰極注入到最低未佔用分子軌域 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 中，而電洞將從陽極注入到最高佔用分子軌域 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 中。當電子與電洞在發光層中重組時，形成激子並且隨後發光。當發光分子吸收能量而達到激發態時，依據電子和電洞的自旋組合，激子可呈單重態或三重態。75 % 的激子藉由電子和電洞的重組形成而達到三重激發態。從三重態衰減是自旋禁阻 (self forbidden) 的。因此，螢光電激發光裝置僅具有 25 % 的內部量子效率。相較於螢光電致發光裝置，磷光有機發光二極體利用自旋-軌域相互作用 (spin-orbit interaction) 可促進單重態與三重態之間的系統間穿越 (intersystem crossing)，因而獲得來自單重態和三重態兩者的發光，且電激發光裝置的內部量子效率自 25 % 升至 100 %。

【0006】近年來，安達教授 (Adachi) 及其同事研發一種結合熱活化型延遲螢光(thermally activated delayed fluorescence, TADF) 機制的新型螢光有機 EL 裝置，其係藉由反向系統間穿越 (reverse intersystem crossing , RISC) 機制，將自旋禁阻的三重態激子轉化至單重態能階以獲得激子形成之高效率的一種具有前景的方式。

【0005】對全彩式面板顯示器 (full-colored flat panel display) 利用自動矩陣式有機發光二極體 (Active-matrix organic light-emitting diode, AMOLED)材料作為螢光發光層而言，其半衰期時間、效率及驅動電壓等方面，效果仍不盡理想。日本專利公開案第 2013232520 號、韓國專利公開案第 20120072784 號、WIPO 專利公開案第 2008062636 號、WIPO 專利公開案第 2012091471號、美國專利第 896,2160 號、美國專利第 899,3130號、美國專利公開案第 20140231754 號、美國專利公開案第 20140151645 號、美國專利公開案第 20130048975 號、美國專利公開案第 20140175383 號以及美國專利公開案第 20140209866 號揭露了基於茛並三亞苯結構之衍生物，並描述其在有機 EL 裝置的用途。尚未有先前技術提及將基於雙-(茛並三亞苯-苯胺) 結構骨架且連接有萘基、菲基、蔥基、芘基、屈基、三亞苯基及芘基等基團的化合物用作有機 EL 裝置中的螢光發光客體。

【0006】基於上述理由，本發明的目的在於解決現有技術問題並且提供一種具有熱穩定性、高發光效率、高亮度及長半衰期時間的有機發光裝置。本發明揭露一種含有式 (1)所示結構之化合物的有機材料，其可作為螢光發光客體材料，並具有良好的電荷載子移動率及優秀的操作耐受性，可降低驅動電壓及功率消耗，增加有機 EL 裝置的效率及半衰期時間。

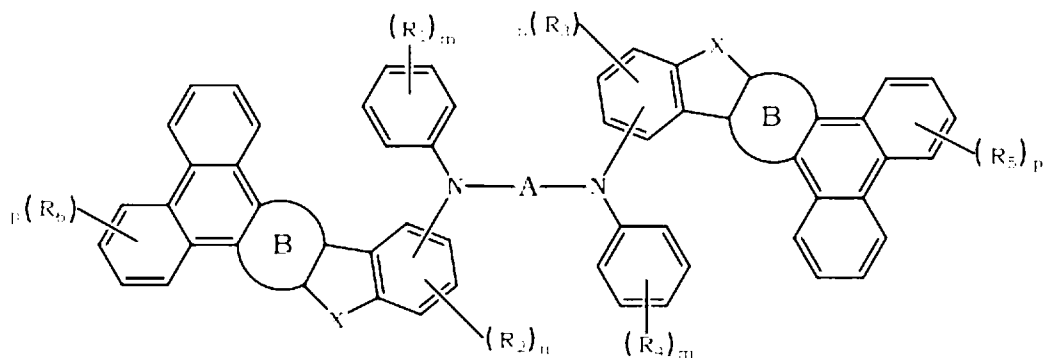
【發明內容】

【0007】根據本發明，提供一種有機材料，其可用於有機 EL 裝置中發光層的螢光發光客體。此類有機材料可以克服現有技術之材料的缺失，諸如低效率、半衰期短以及高驅動電壓的問題。

【0008】本發明之目的在於將前述有機材料應用於有機 EL 裝置中作為螢光發光客體，並且可降低驅動電壓。

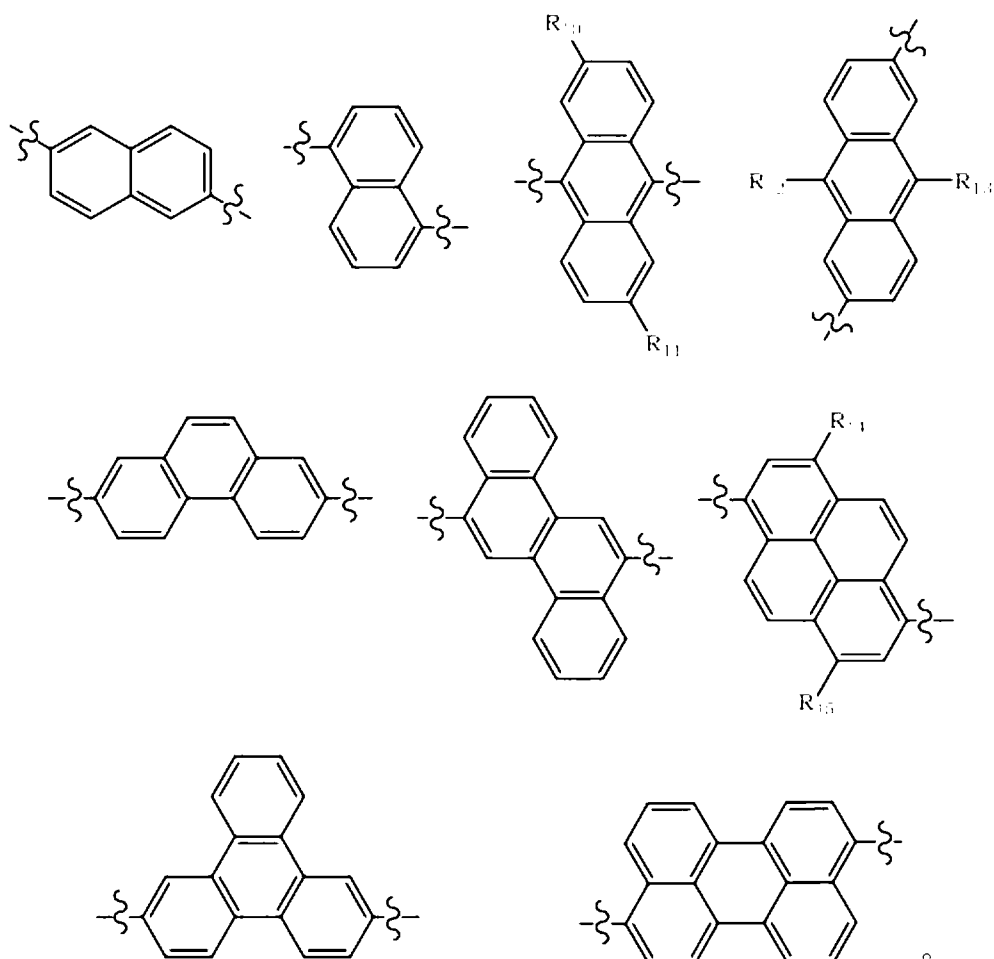
【0009】在本發明中，針對有機 EL 裝置中發光層的螢光客體，為了延長其半衰期時間並且降低驅動電壓，採用具有雙-(茛並三亞苯-苯胺) (bis-(indenotriphenylene-phenylamine) 結構骨架的化合物，並且可連接萘基 (naphthyl group)、菲基 (phenanthrenyl group)、蔥基 (anthracenyl group)、芘基 (pyrenyl group)、屈基 (chrysenyl group)、三亞苯基 (triphenylenyl group) 及芘基 (perylene group) 或其他可替代之基團，產生包含有如式 (1) 所示之化合物的有機材料。上述有機材料可使有機 EL 裝置顯示出良好的熱穩定性 (thermal stability) 及電荷載子移動率 (charge carrier mobility)。

【0010】本發明工業實踐上具有經濟優勢。因此，本發明揭露可用於有機 EL 裝置的有機材料。前述有機材料包括如下列式 (1) 所示結構之化合物：



其中A表示具有2至5個環之經取代或未經取代的稠合芳環單元；B獨立地表示苯環，且該等苯環各自以不同的方式與相鄰的環縮合；X表示由選自於O、S、C(R₇)(R₈)及N(R₉)所組成之群組中的原子或基團所形成的二價橋，m表示0至5的整數，n表示0至3的整數，p表示0至8的整數，R₁至R₉獨立地選自於由氫原子、具有1至20個碳原子之經取代或未經取代的烷基、具有6至30個碳原子之經取代或未經取代的芳基以及具有3至30個碳原子之經取代或未經取代的雜芳基所組成的群組。

【0011】較佳地，A可具有選自於下列通式所組成之群組中的一種結構：



【0012】本發明另提供一種有機電激發光裝置，其包括一對電極以及至少一材料層，該對電極由陽極與陰極所組成，該至少一材料層包括前述包含有式 (1) 所示化合物的有機材料。

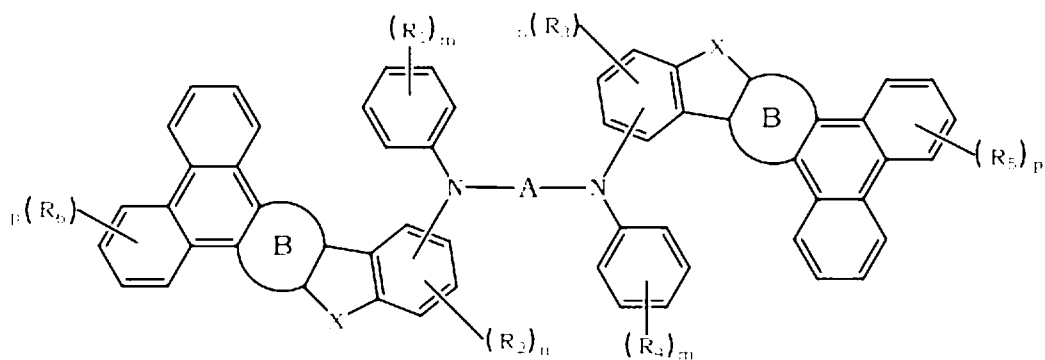
【圖式簡單說明】

【0013】圖 1 為本發明之有機 EL 裝置之一實施例的示意圖。

【實施方式】

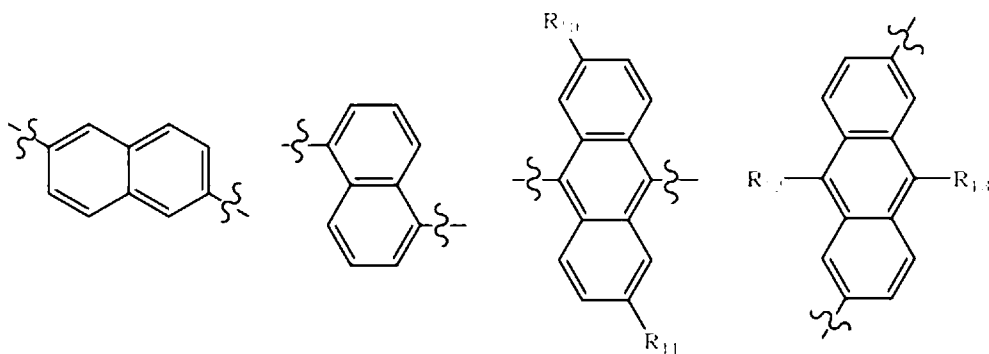
【0014】本發明欲探究前述有機材料以及使用此類有機材料的有機 EL 裝置。在下文中將提供生產、結構以及要素的詳細描述以使本發明可充分地理解。顯然本發明的應用並不限於本領域具通常知識者所熟悉的特定細節。另一方面，普遍周知的常見元素和過程並未詳細描述於本發明中，且不應對本發明產生不必要的限制。現將在下文中更詳細地描述本發明的一些較佳實施例。但是，應認知的是，本發明可以在除明確描述的實施例之外的廣泛多種其它實施例中實踐，即，本發明還可以廣泛應用於其它實施例，並且除了如申請專利範圍中所指定外，本發明的範圍不受明確限制。

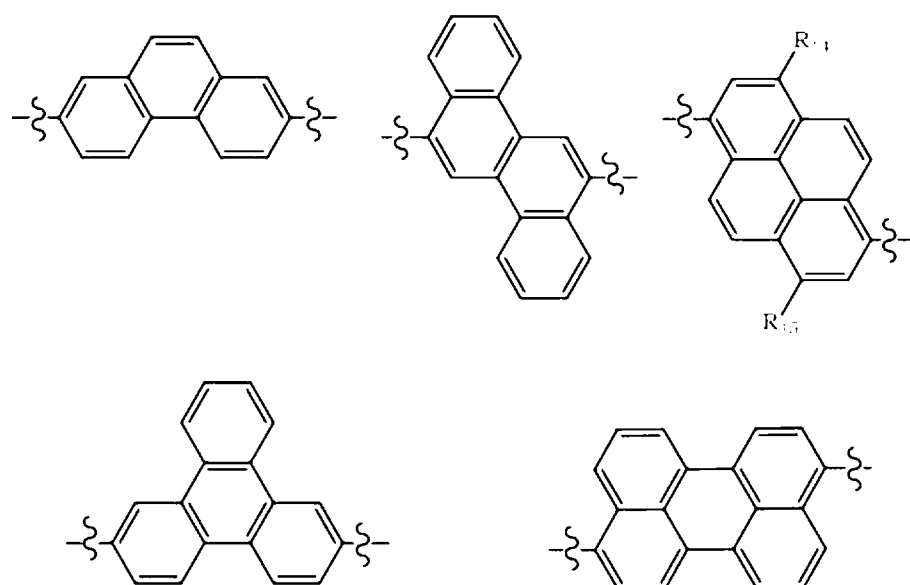
【0015】本發明述及一種有機材料，其可用於有機 EL 裝置中的螢光發光客體。在一較佳實施例中，前述有機材料包括具有下列式 (1) 所示結構的化合物；在另一較佳實施例中，前述有機材料實質上由具有下列式 (1) 所示結構的化合物所組成：



其中在式 (1) 中，A 表示具有 2 至 5 個環之經取代或未經取代的稠合芳環單元，在一較佳實施例中，A 可表示經取代或未經取代的萘基、經取代或未經取代的菲基、經取代或未經取代的蒽基、經取代或未經取代的芘基、經取代或未經取代的屈基、經取代或未經取代的三亞苯基以及經取代或未經取代的芘基；B 表示苯環且各自以不同的形式與相鄰的環縮合；X 表示由選自於 O、S、C(R₇)(R₈) 及 N(R₉) 所組成之群組中的原子或基團所形成的二價橋，m 表示 0 至 5 的整數，n 表示 0 至 3 的整數，p 表示 0 至 8 的整數，R₁ 至 R₉ 獨立地選自於由氫原子、具有 1 至 20 個碳原子之經取代或未經取代的烷基、具有 6 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的芳基以及具有 3 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的雜芳基所組成的群組。

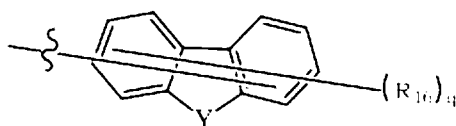
【0016】 在一較佳實施例中，根據式 (1) 化合物，A 具有選自於由下列通式所組成之群組中的一種結構：



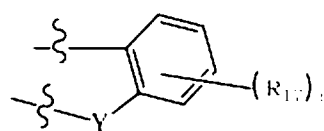


其中， R_{10} 至 R_{15} 獨立地選自於由氫原子、具有 1 至 20 個碳原子之經取代或未經取代的烷基、具有 6 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的芳基以及具有 3 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的雜芳基所組成的群組。

【0017】在一較佳實施例中，根據式 (1) 化合物，當 m 表示為 1 的整數時， R_1 及 R_4 由下式 (2) 所表示；當 m 表示為 2 的整數時， R_1 或 R_4 各自獨立地位於相鄰的位置，且 R_1 及 R_4 由下式 (3) 所表示：



式 (2)

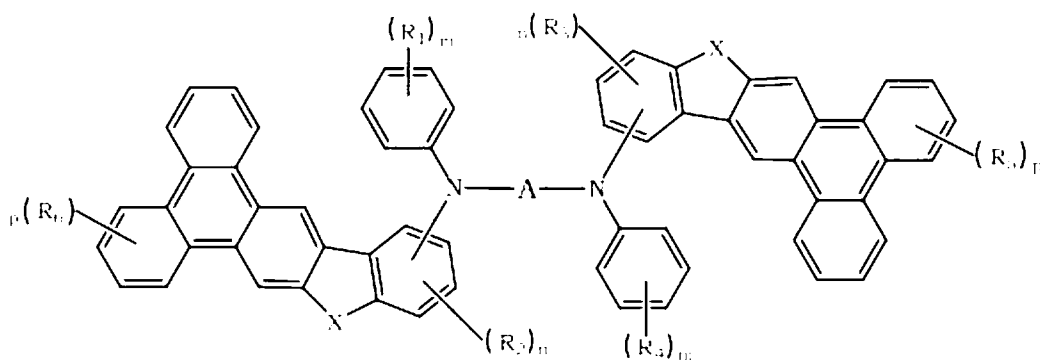


式 (3)

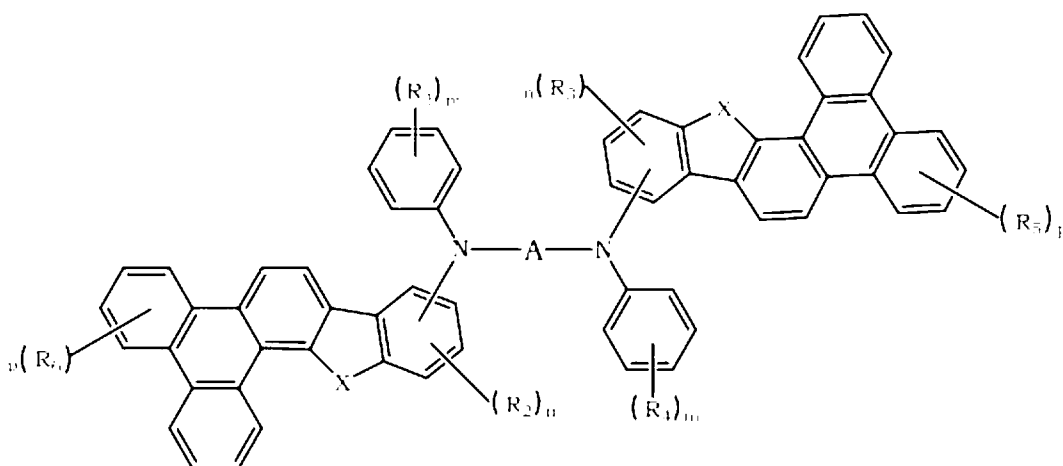
其中， Y 表示選自於由 O 、 S 以及 $N(R_{18})$ 所組成之群組中的原子或基團所形成的二價橋， q 表示 0 至 8 的整數， r 表示 0 至 4 的整數， R_{16} 至 R_{18} 獨立地選自於氫原子、具有 1 至 20 個碳原子之經取代或未經取代的烷基、具

有 6 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的芳基以及具有 3 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的雜芳基所組成的群組。

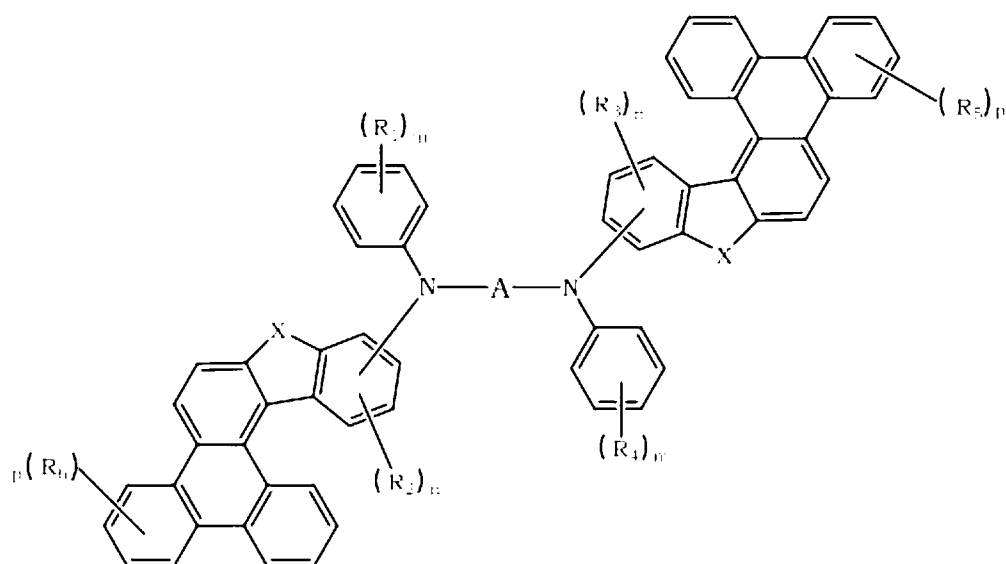
【0018】在一較佳實施例中，式 (1) 化合物的結構可進一步由下列式 (4) 至式 (6) 中之其中一種所表示：



式 (4)



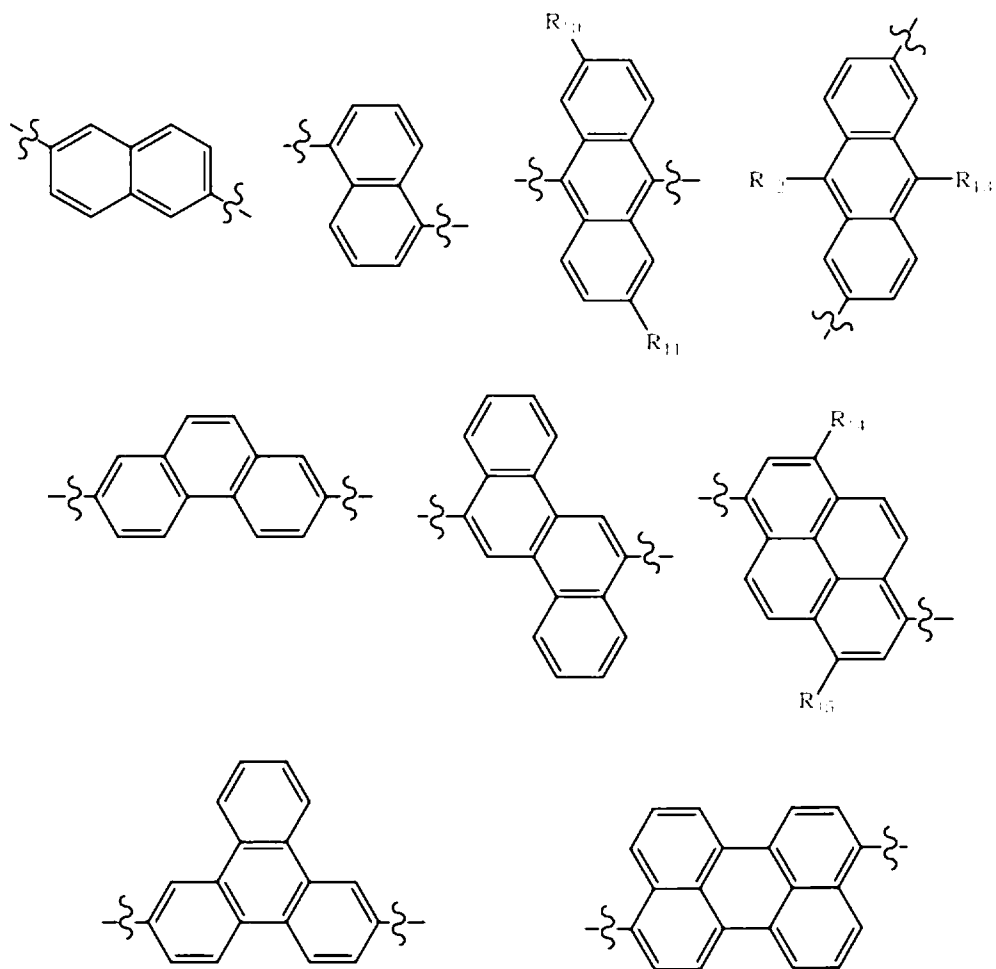
式 (5)



式 (6)

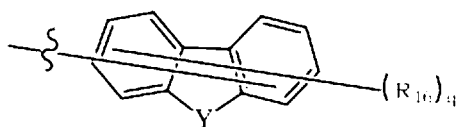
其中，A 表示具有 2 至 5 個環之經取代或未經取代的稠合芳環單元，在一較佳實施例中，A 可表示經取代或未經取代的萘基、經取代或未經取代的菲基、經取代或未經取代的蔥基、經取代或未經取代的芘基、經取代或未經取代的屈基、經取代或未經取代的三亞苯基以及經取代或未經取代的芘基；X 表示由選自於 O、S、C(R₇)(R₈) 及 N(R₉) 所組成之群組中的原子或基團所形成的二價橋，m 表示 0 至 5 的整數，n 表示 0 至 3 的整數，p 表示 0 至 8 的整數，R₁ 至 R₆ 獨立地選自於由氫原子、具有 1 至 20 個碳原子之經取代或未經取代的烷基、具有 6 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的芳基、以及具有 3 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的雜芳基所組成的群組。

【0019】在一較佳實施例中，根據式 (4)、式 (5) 或式 (6) 化合物，A 具有選自於由下列通式所組成之群組中的一種結構：

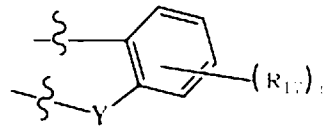


其中， R_{10} 至 R_{15} 獨立地選自於由氫原子、具有 1 至 20 個碳原子之經取代或未經取代的烷基、具有 6 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的芳基以及具有 3 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的雜芳基所組成的群組。

【0020】在一較佳實施例中，根據式 (4) 至式 (6) 化合物，當 m 表示為 1 的整數時， R_1 及 R_4 由下式 (2) 所表示；當 m 表示為 2 的整數時， R_1 或 R_4 各自獨立地位於相鄰的位置，且 R_1 及 R_4 由下式 (3) 所表示：



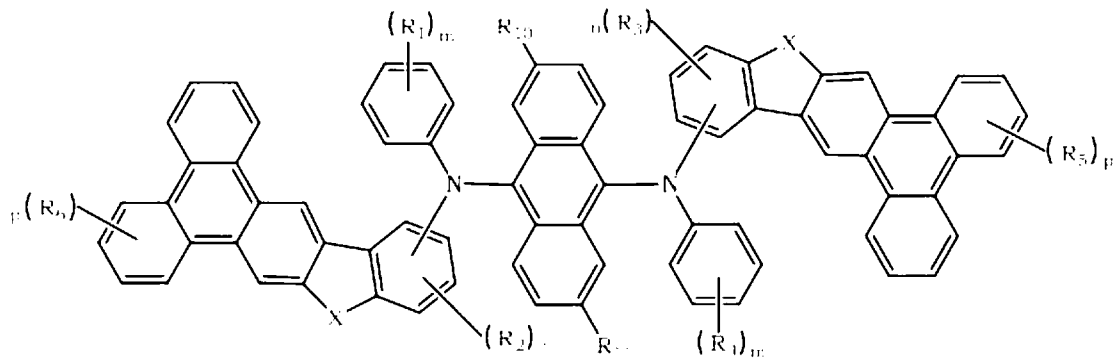
式 (2)



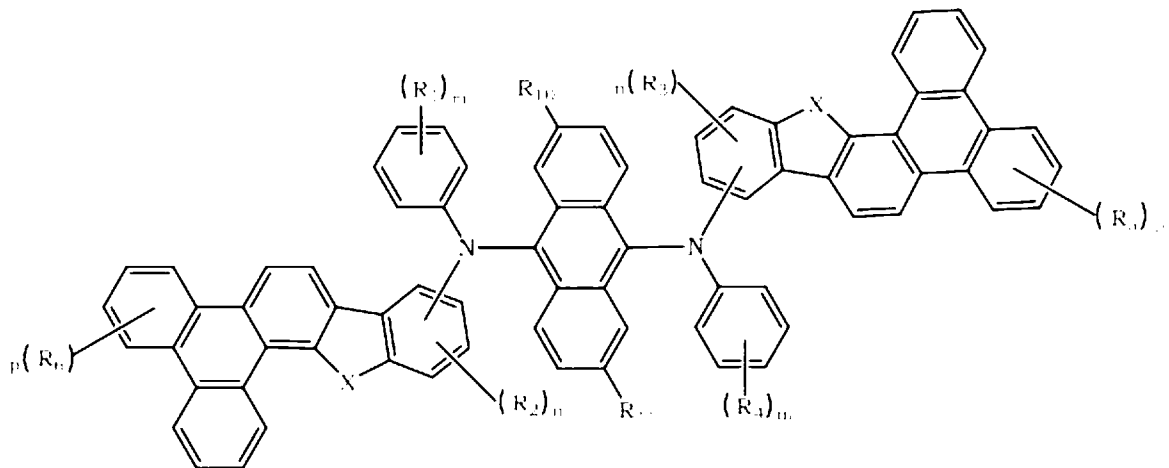
式 (3)

其中，Y 表示選自於由 O、S 以及 N(R₁₈) 所組成之群組中的原子或基團所形成的二價橋，q 表示 0 至 8 的整數，r 表示 0 至 4 的整數，R₁₆ 至 R₁₈ 獨立地選自於氫原子、具有 1 至 20 個碳原子之經取代或未經取代的烷基、具有 6 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的芳基以及具有 3 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的雜芳基所組成的群組。

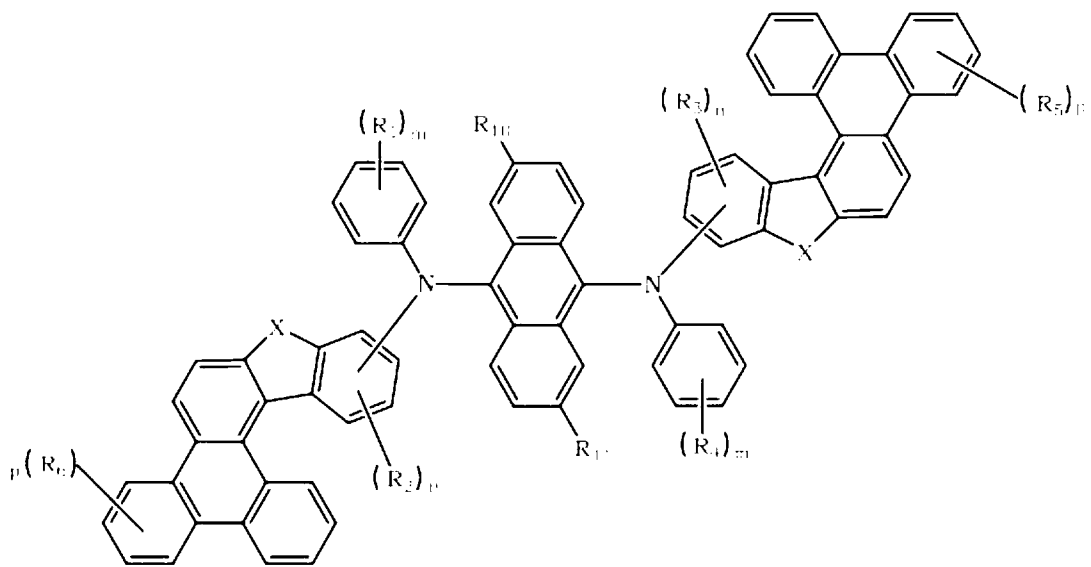
【0021】在一較佳實施例中，式 (4)、式 (5) 或式 (6) 化合物的結構可進一步由下列式 (7) 至式 (18) 中之其中一種所表示：



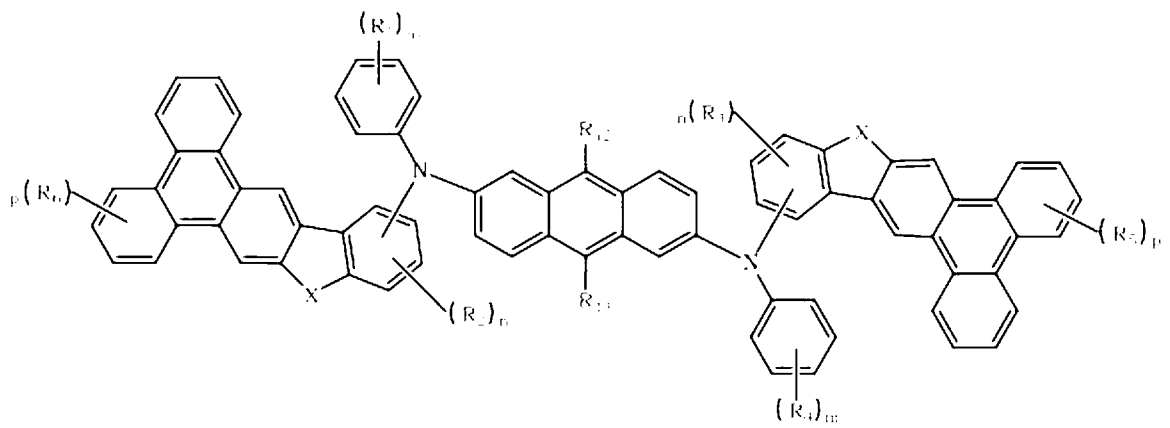
式 (7)



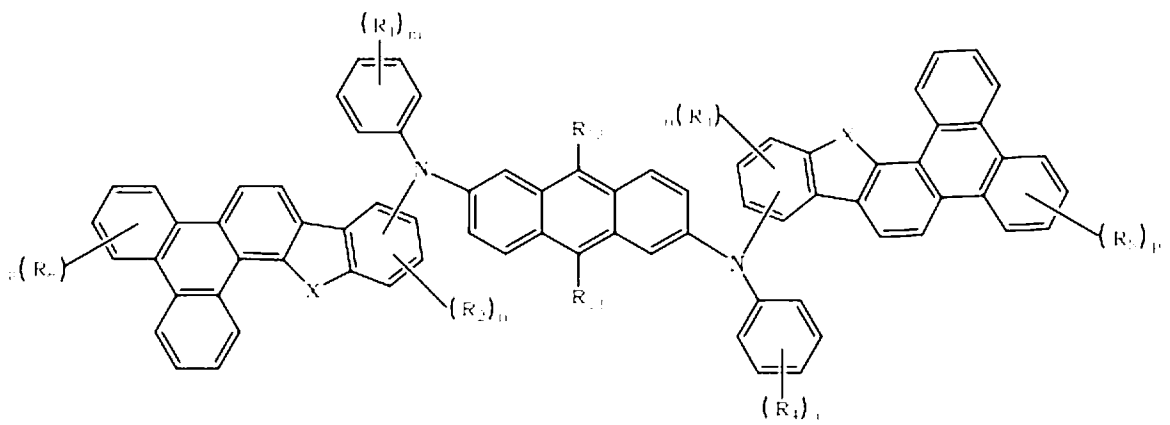
式 (8)



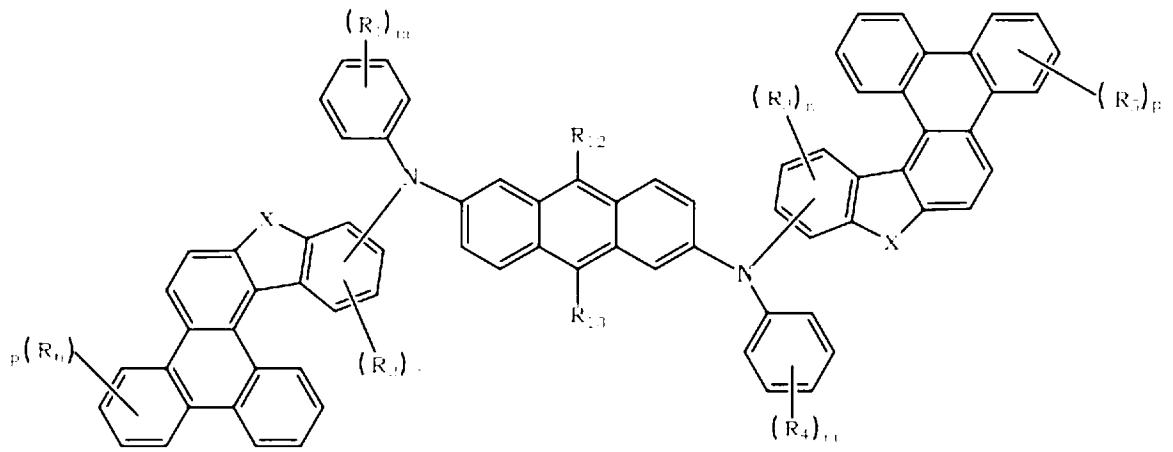
式 (9)



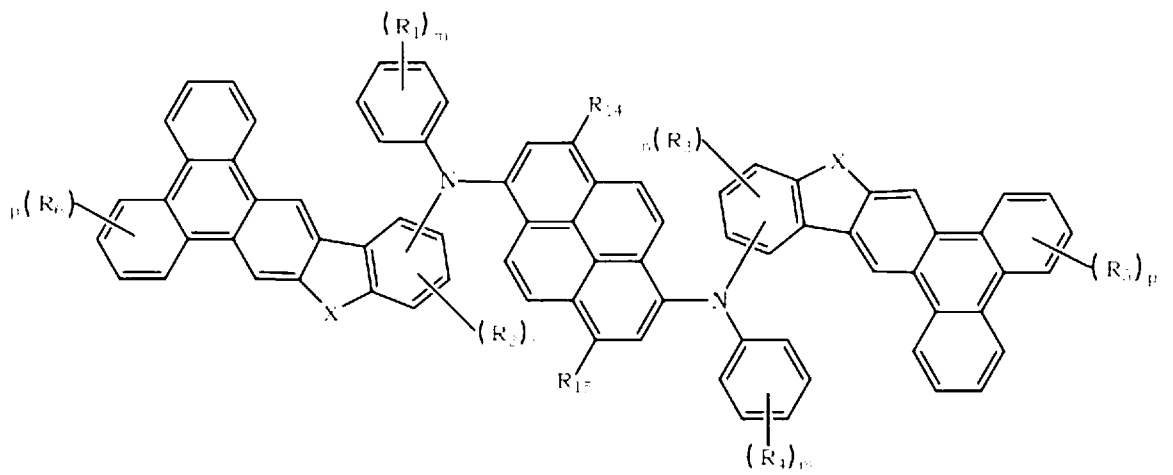
式 (10)



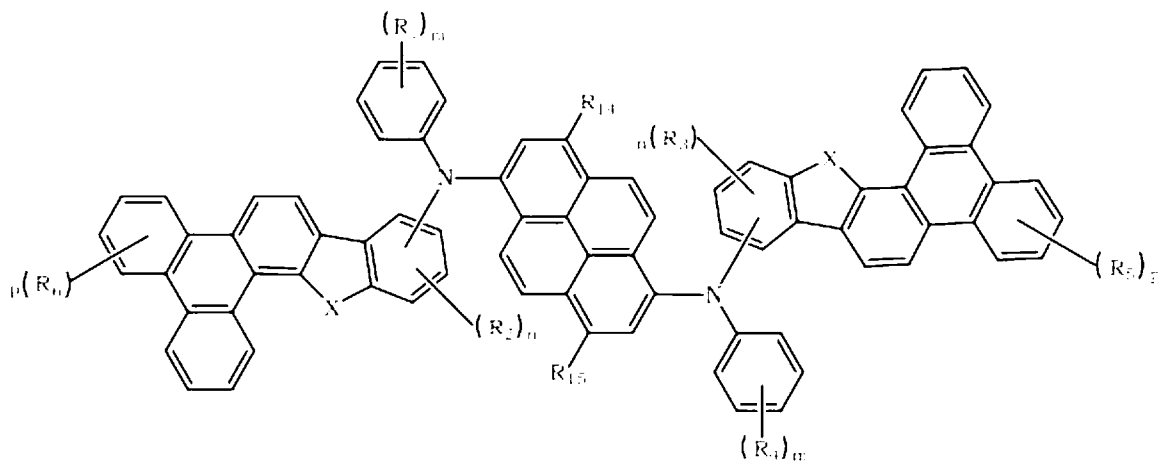
式 (11)



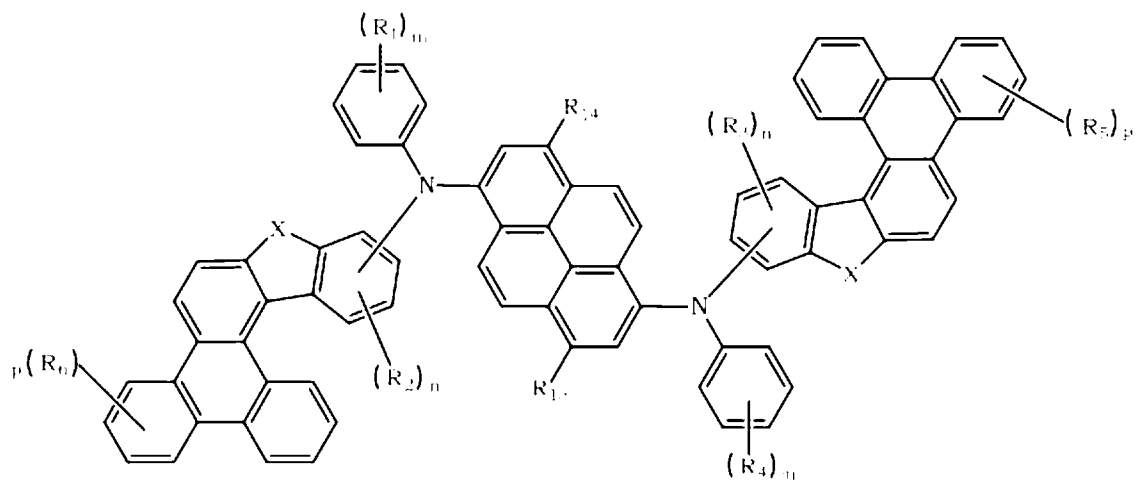
式 (12)



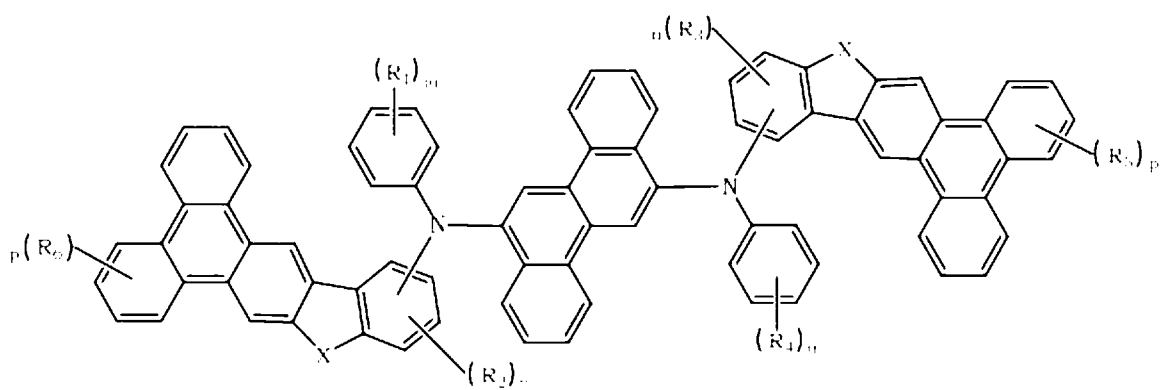
式 (13)



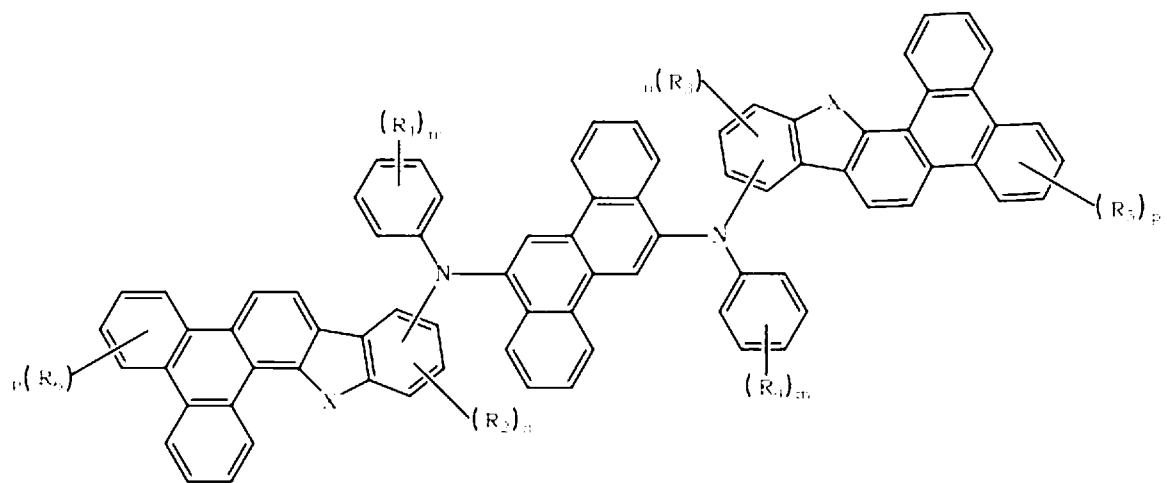
式 (14)



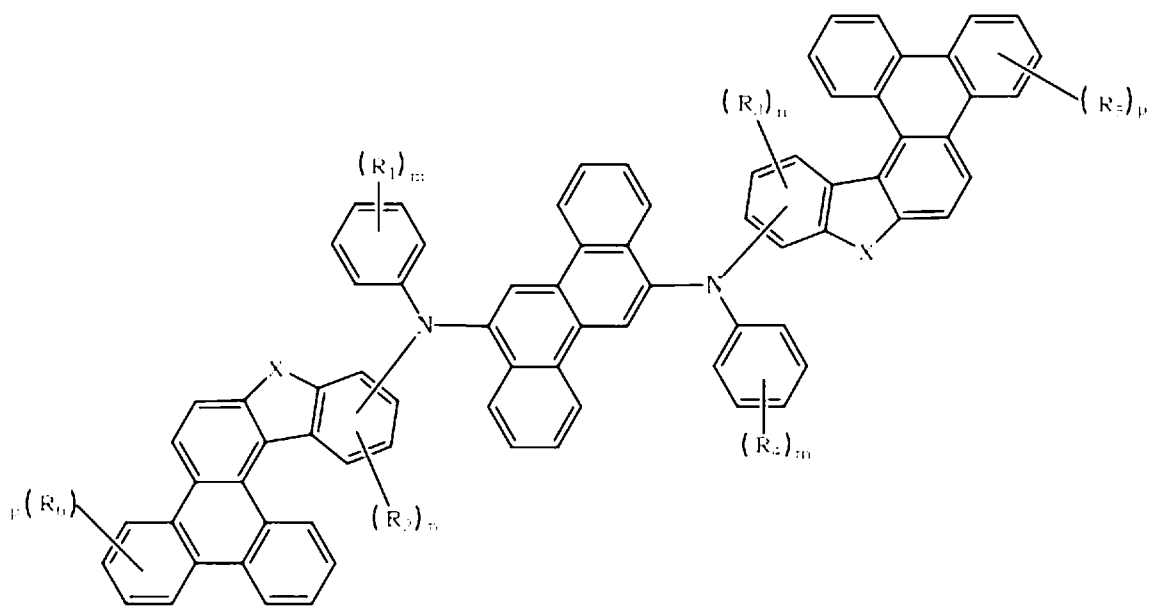
式 (15)



式 (16)



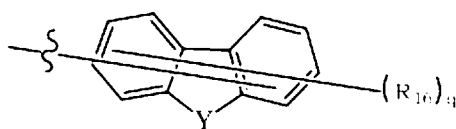
式 (17)



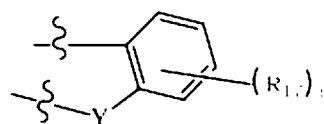
式 (18)

其中，X 表示由選自於 O、S、C(R₇)(R₈) 及 N(R₉) 所組成之群組中的原子或基團所形成的二價橋，m 表示 0 至 5 的整數，n 表示 0 至 3 的整數，p 表示 0 至 8 的整數，R₁ 至 R₁₅ 獨立地選自於由氫原子、具有 1 至 20 個碳原子之經取代或未經取代的烷基、具有 6 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的芳基、以及具有 3 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的雜芳基所組成的群組。

【0022】在一較佳實施例中，根據式 (7) 至式 (18) 化合物，當 m 表示為 1 的整數時，R₁ 及 R₄ 由下式 (2) 所表示；當 m 表示為 2 的整數時，R₁ 或 R₄ 各自獨立地位於相鄰的位置，且 R₁ 及 R₄ 由下式 (3) 所表示：



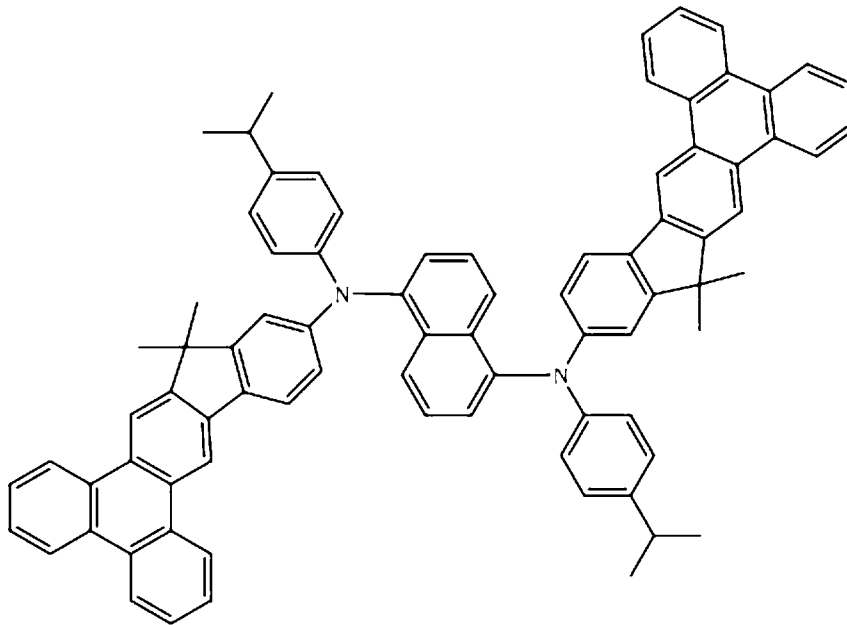
式 (2)



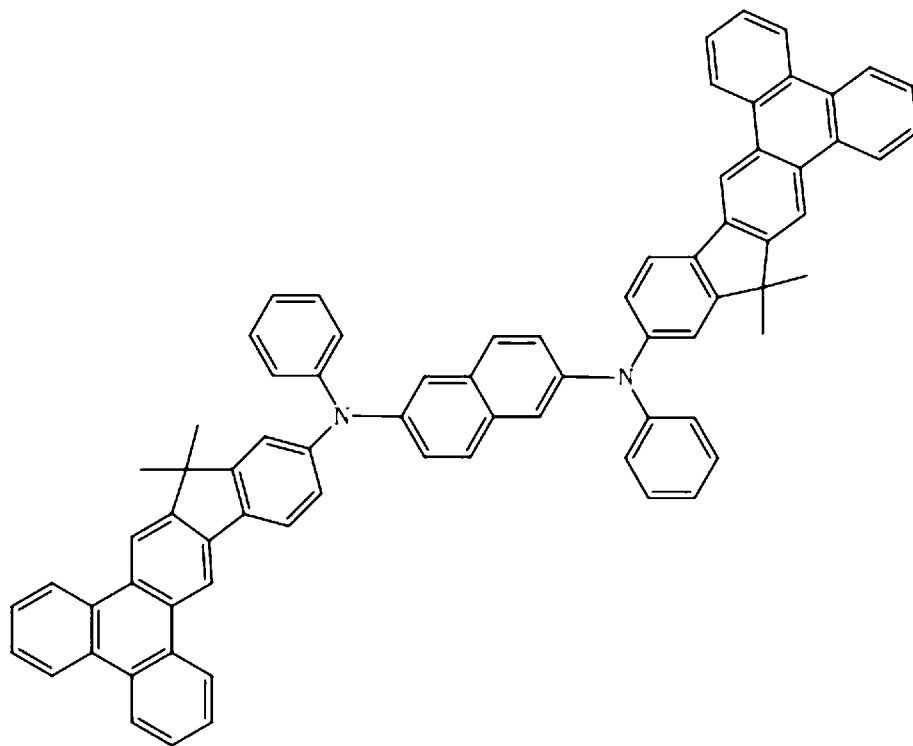
式(3)

其中，Y 表示選自於由 O、S 以及 N(R₁₈) 所組成之群組中的原子或基團所形成的二價橋，q 表示 0 至 8 的整數，r 表示 0 至 4 的整數，R₁₆ 至 R₁₈ 獨立地選自於氫原子、具有 1 至 20 個碳原子之經取代或未經取代的烷基、具有 6 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的芳基以及具有 3 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的雜芳基所組成的群組。

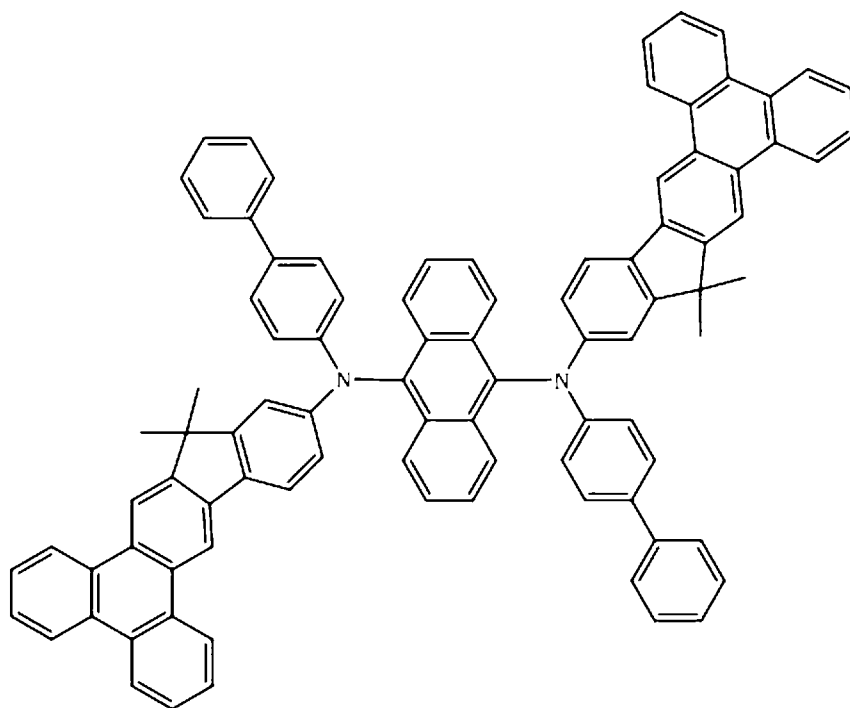
【0023】在一較佳實施例中，式 (1) 至式 (18) 化合物之結構可由下列通式之其中一種所示：



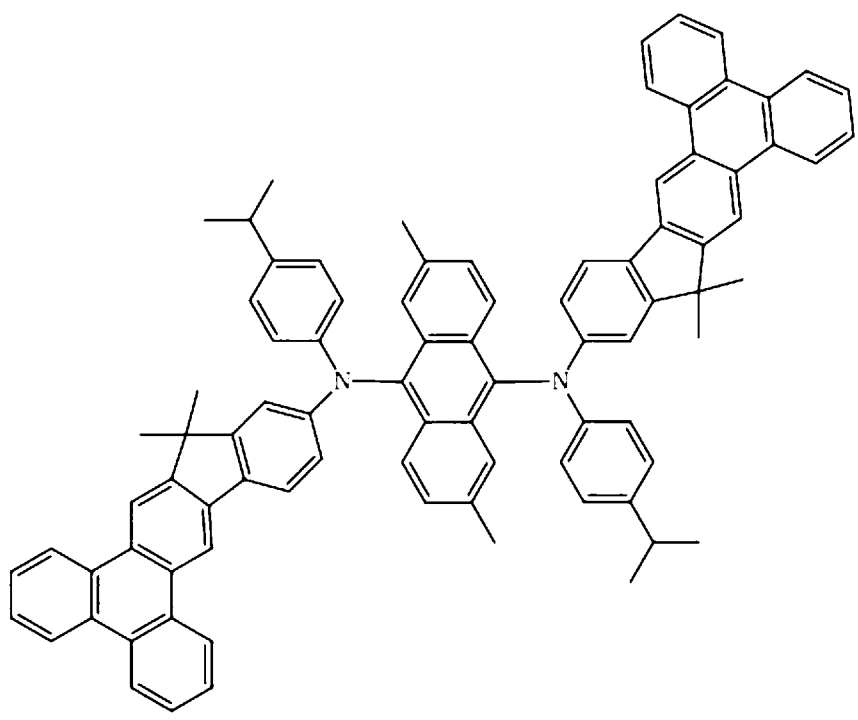
EX1



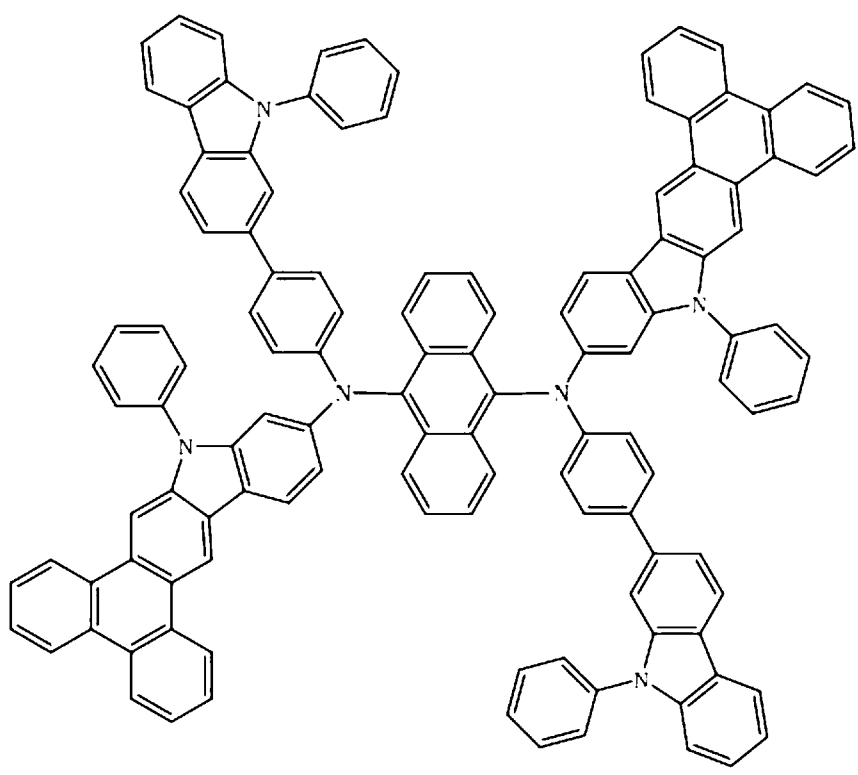
EX2



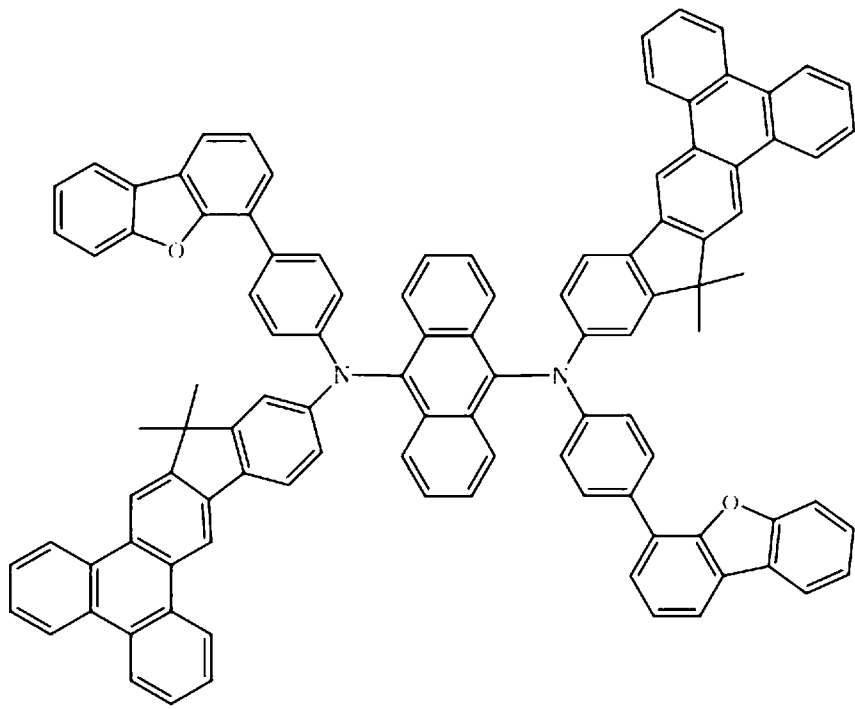
EX3



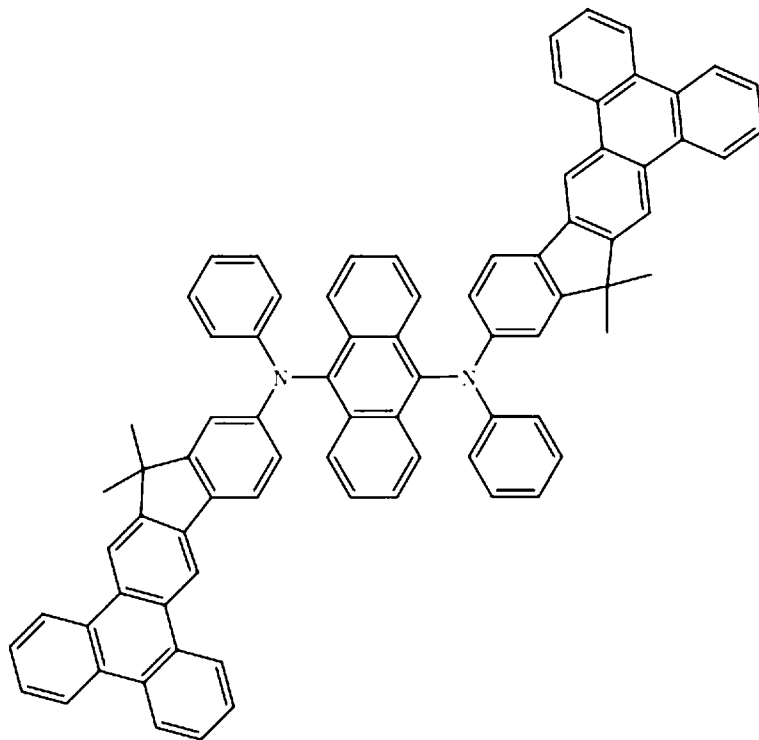
EX4



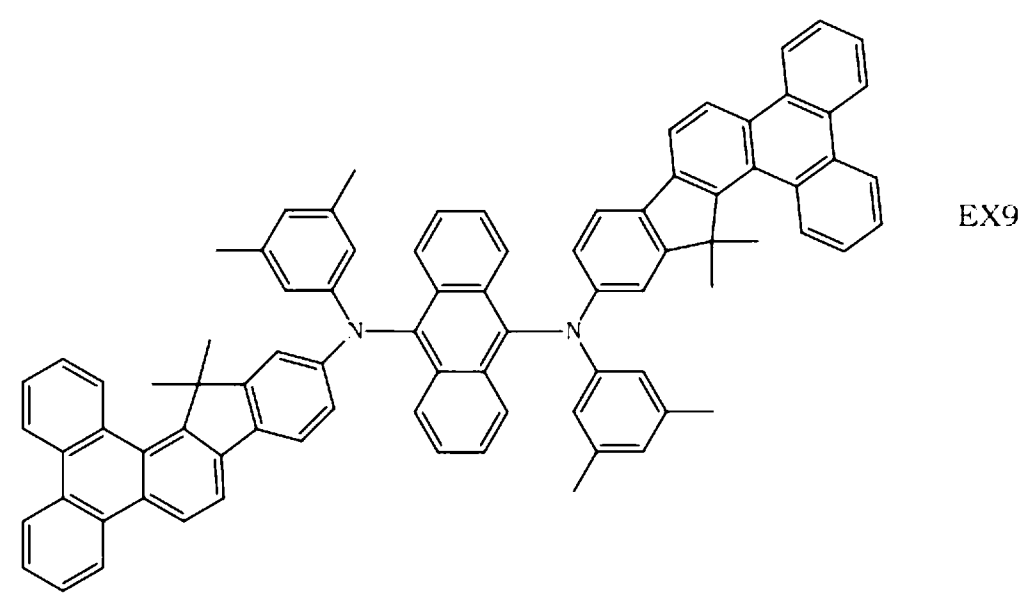
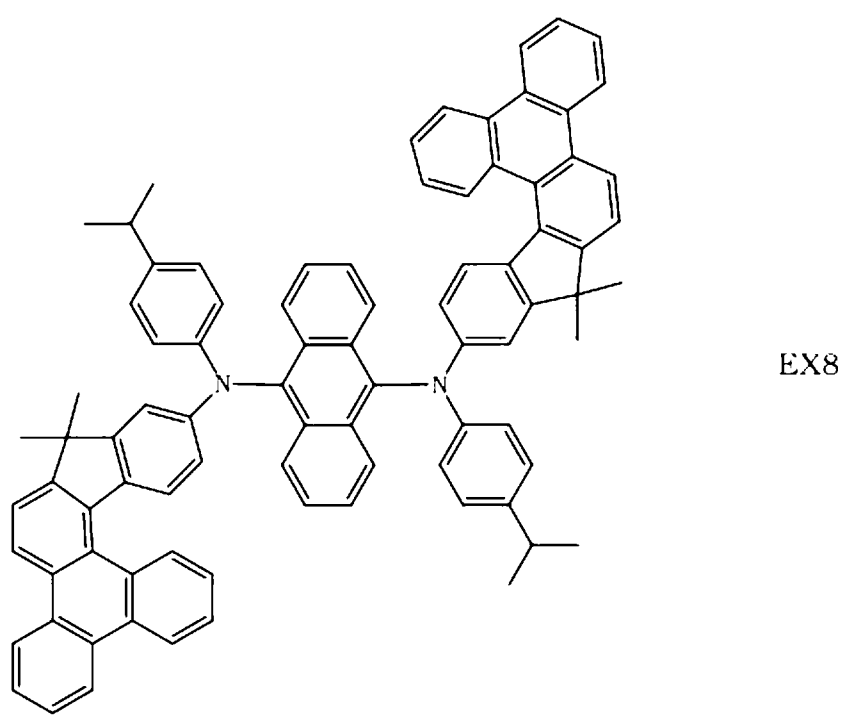
EX5

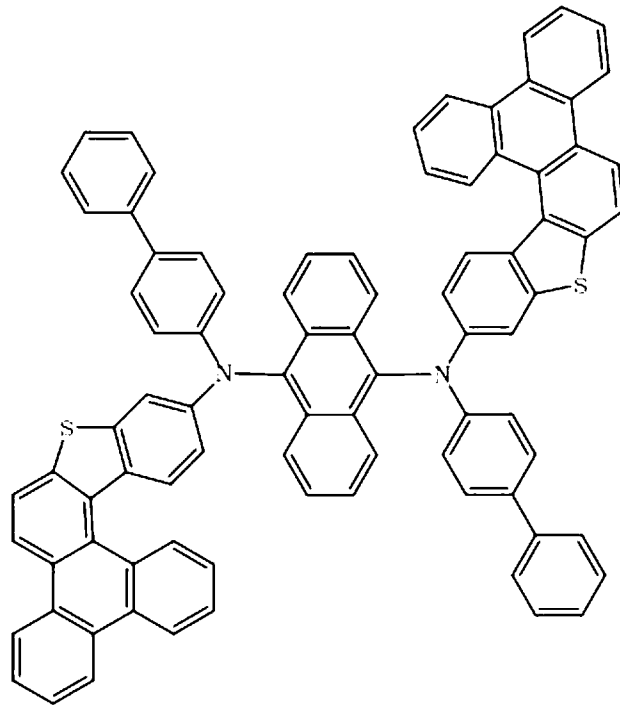


EX6

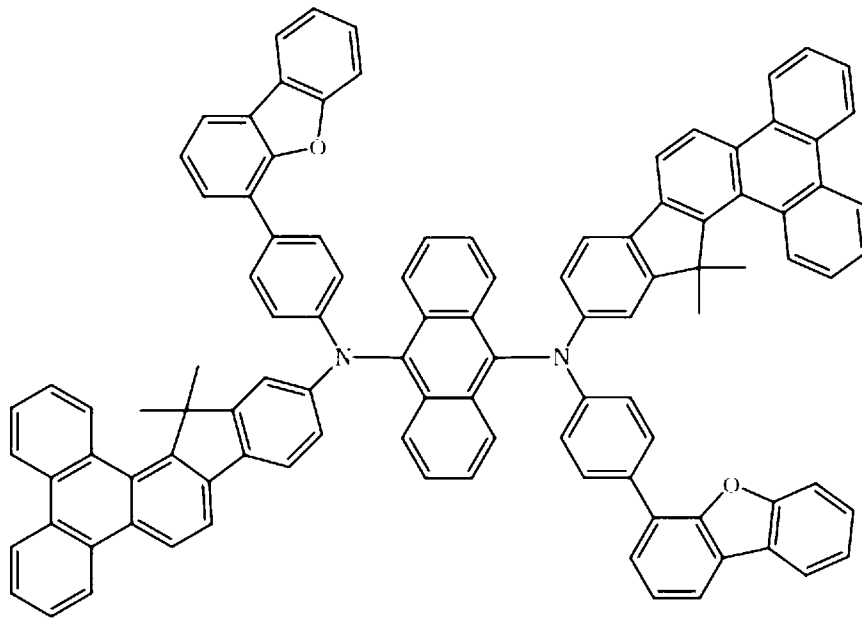


EX7

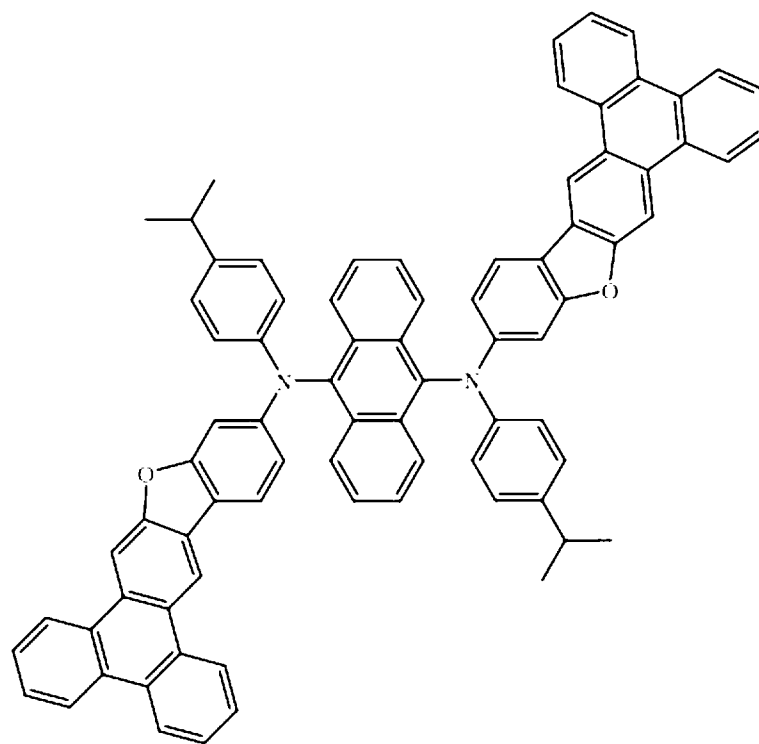




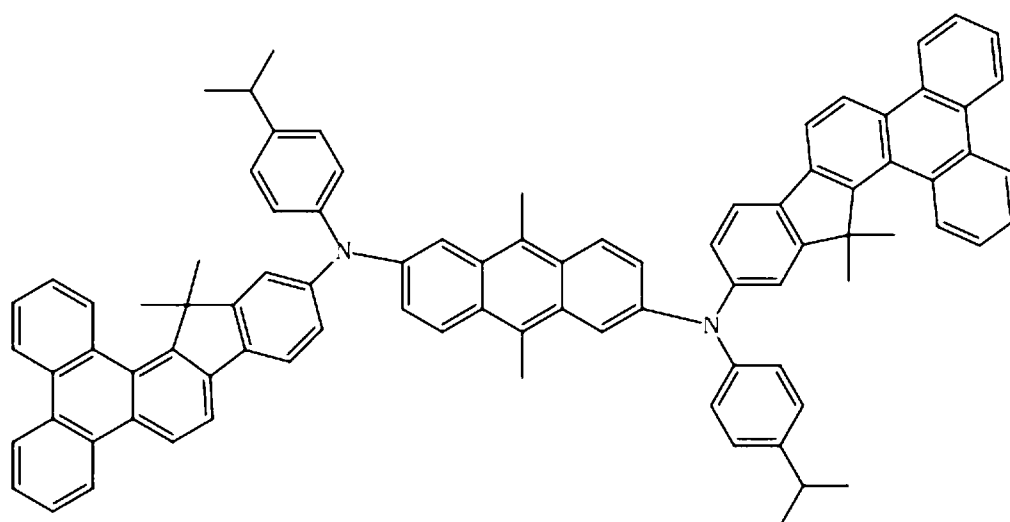
EX10



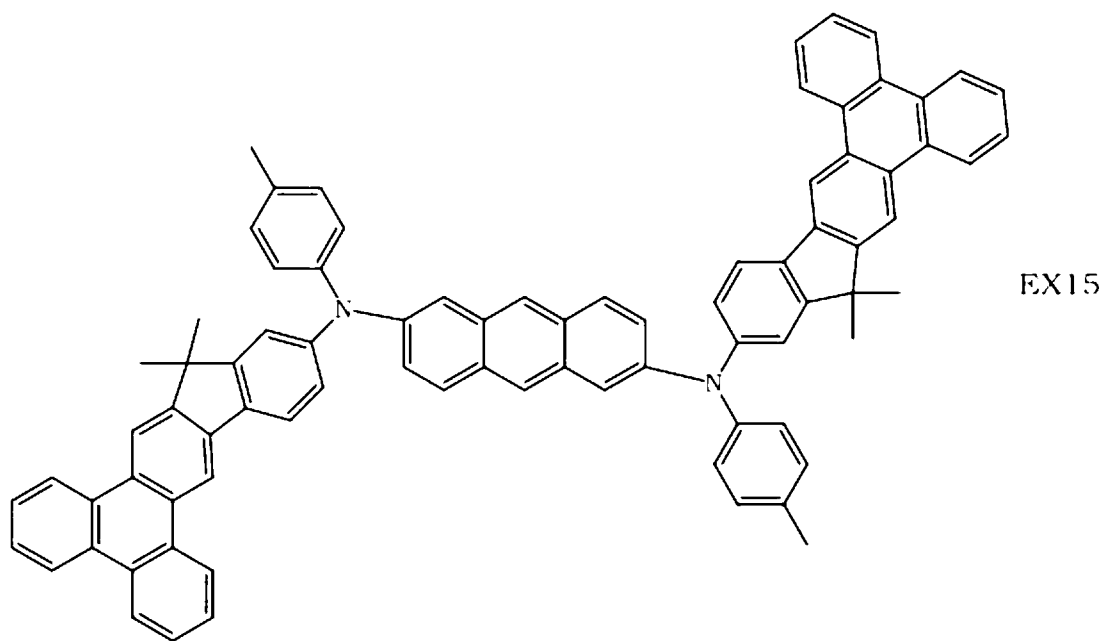
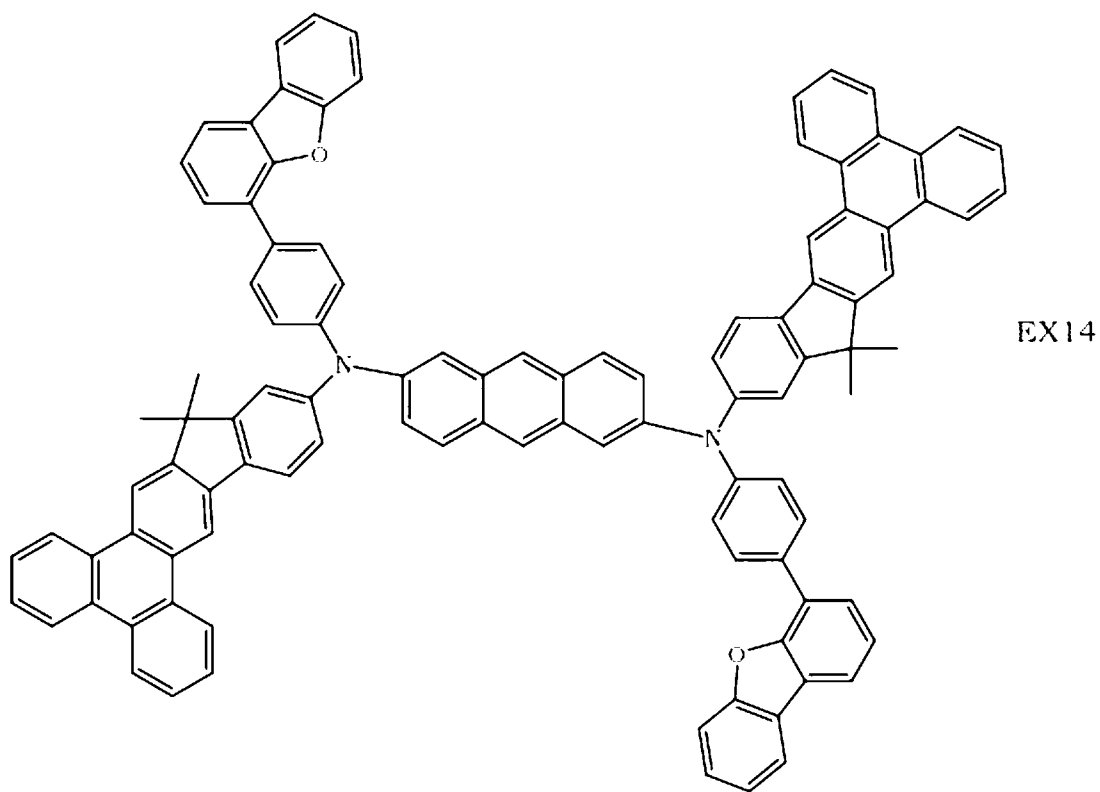
EX11

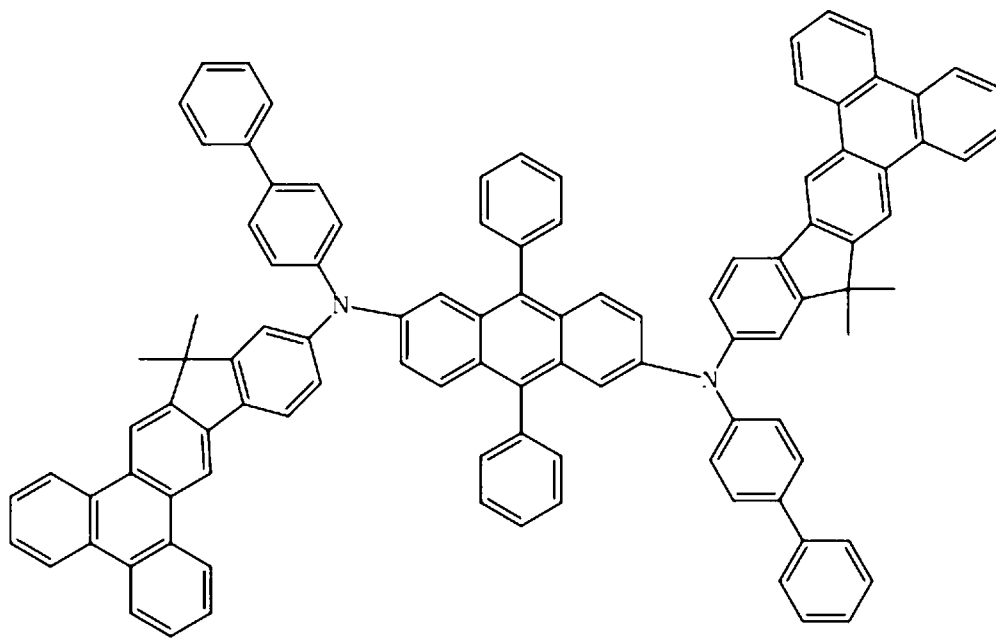


EX12

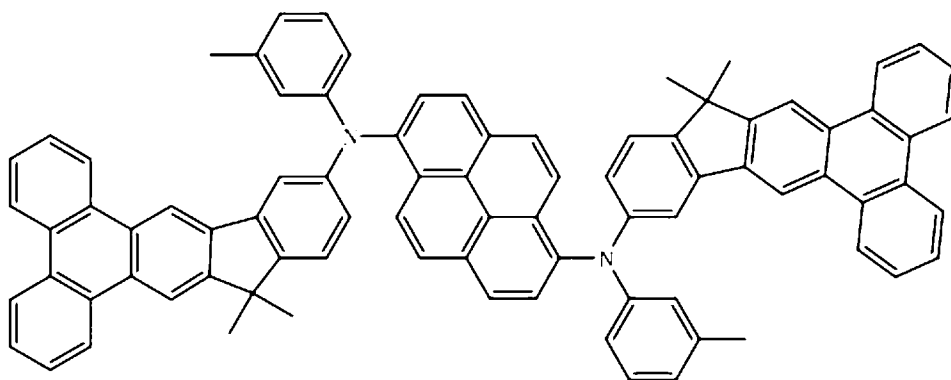


EX13

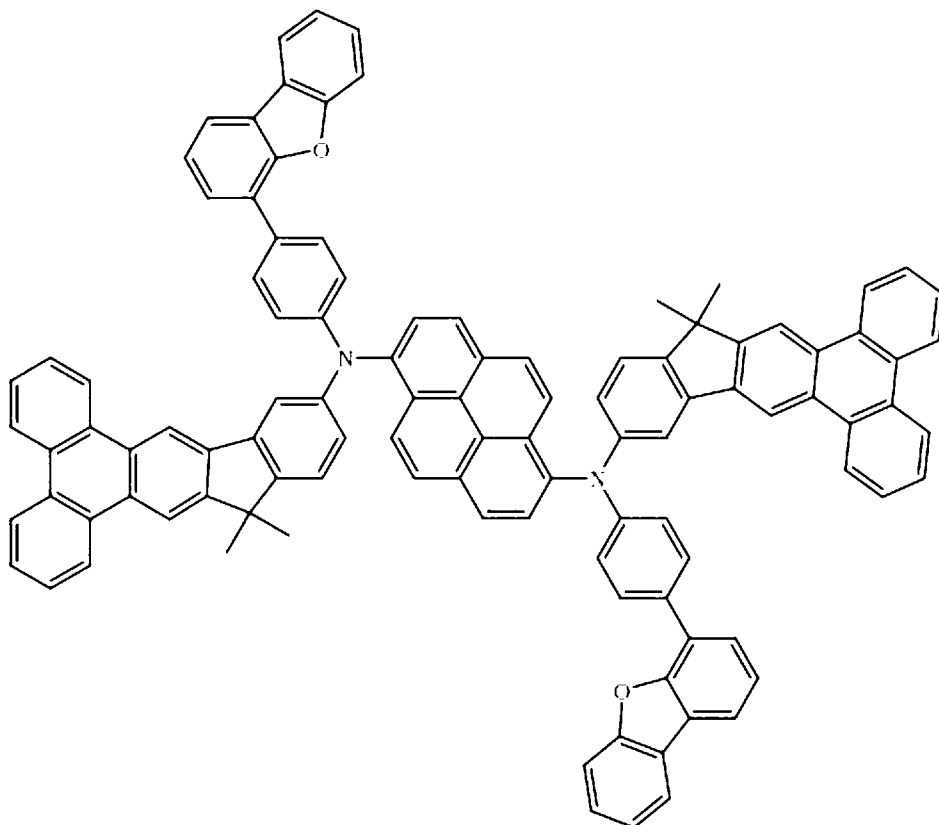




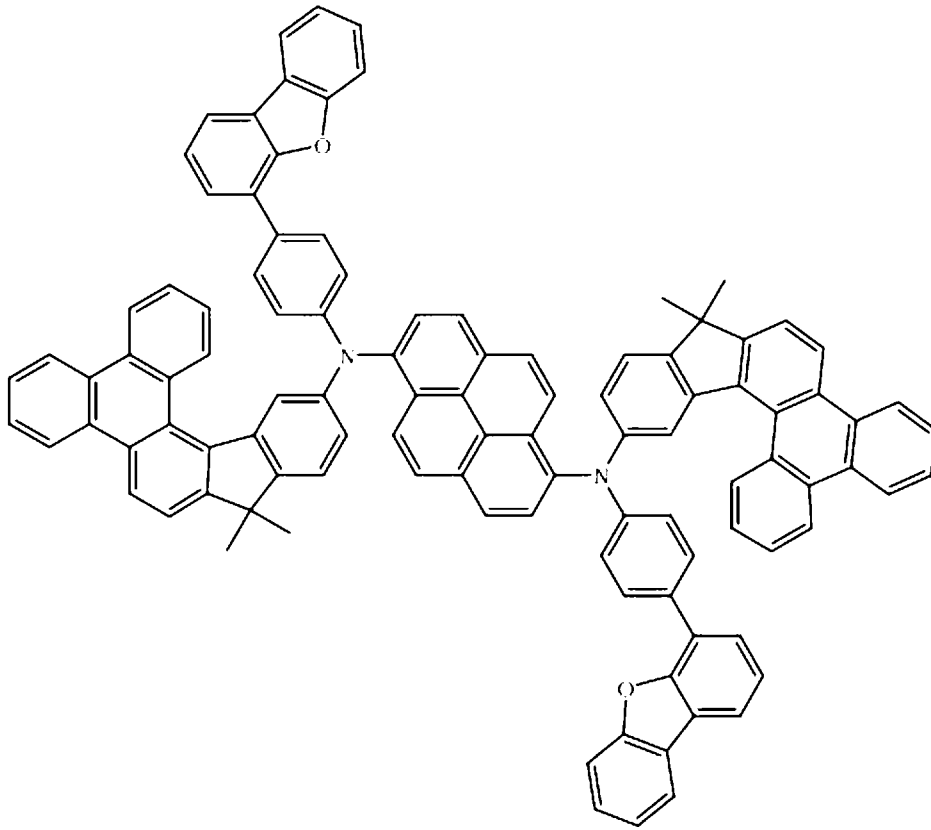
EX16



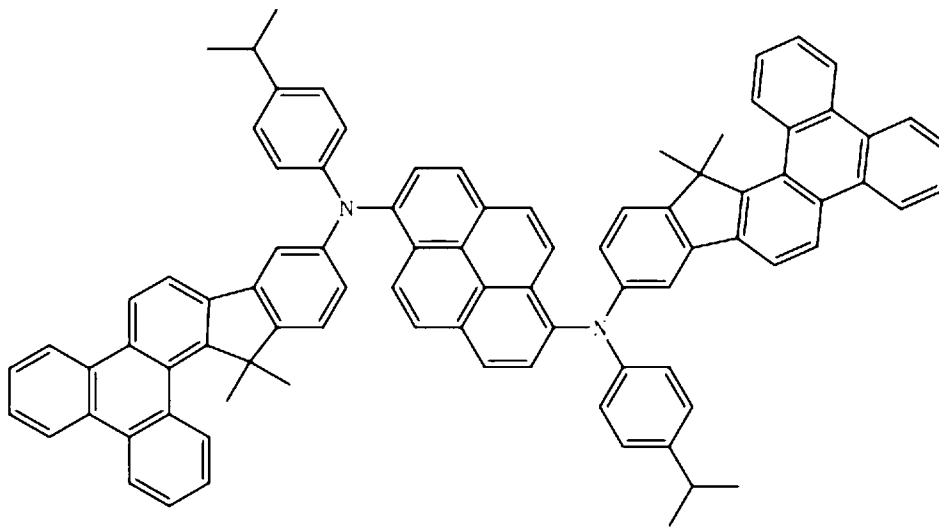
EX17



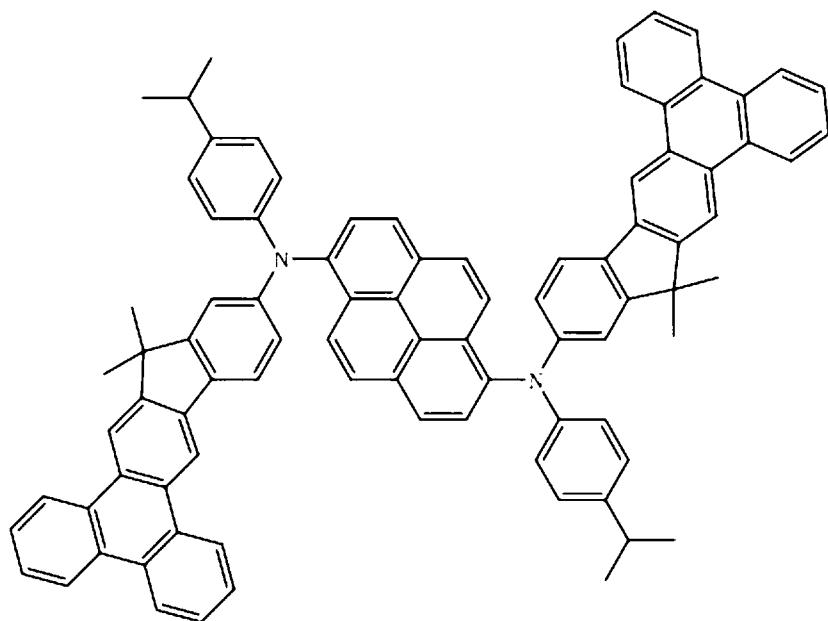
EX18



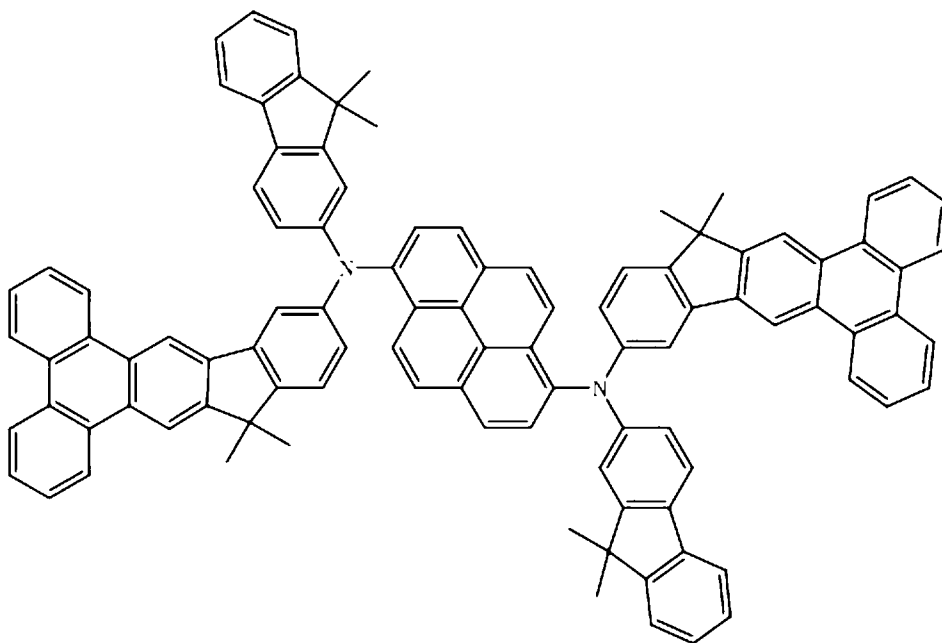
EX19



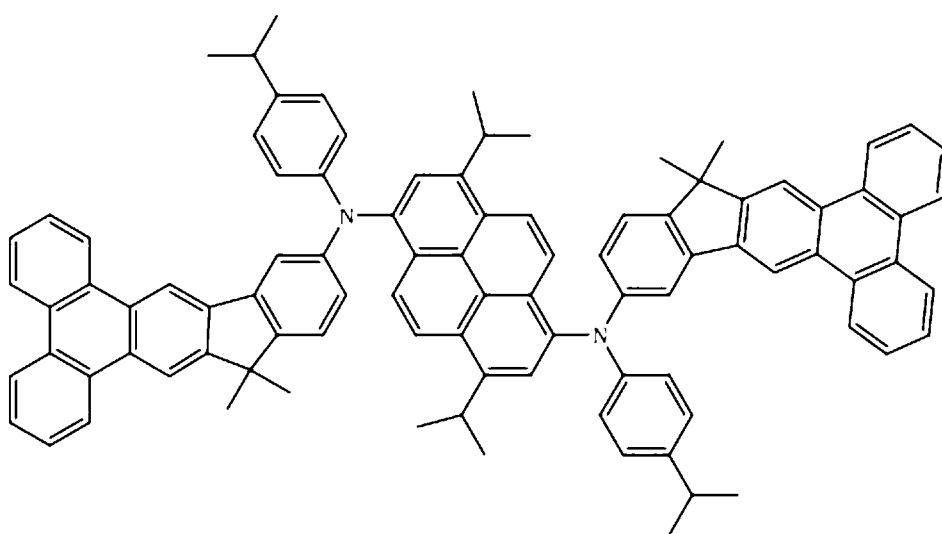
EX20



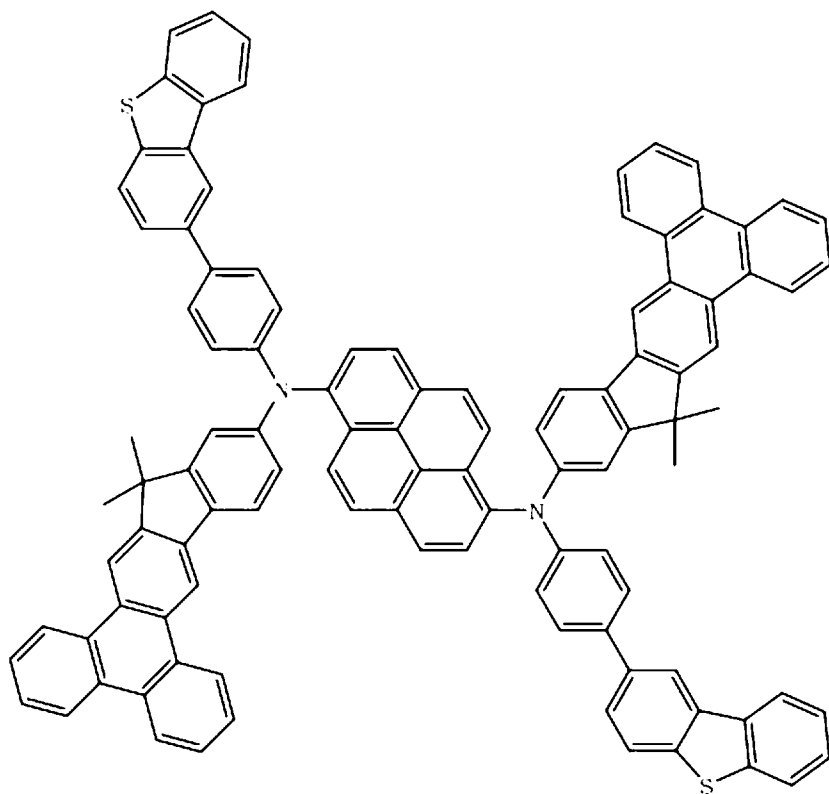
EX21



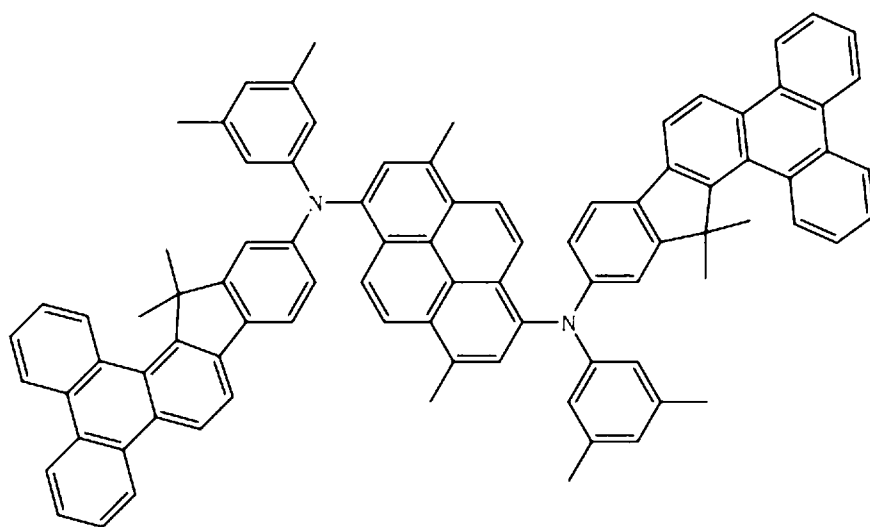
EX22



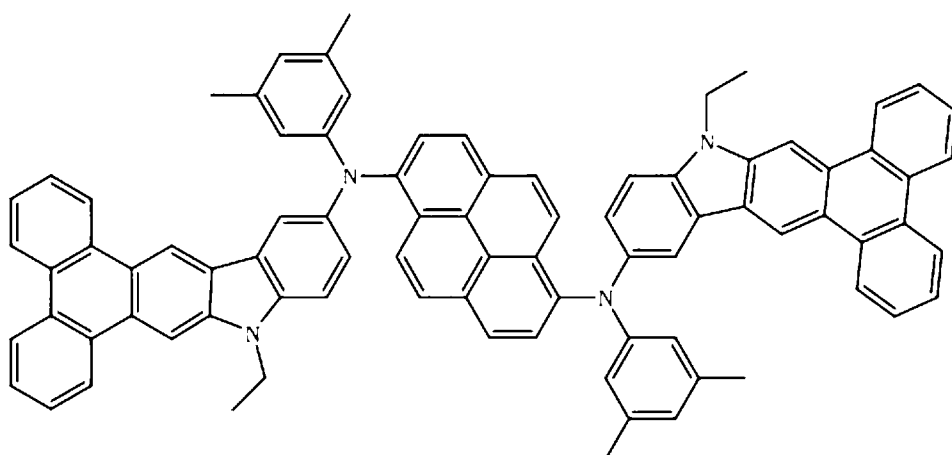
EX23



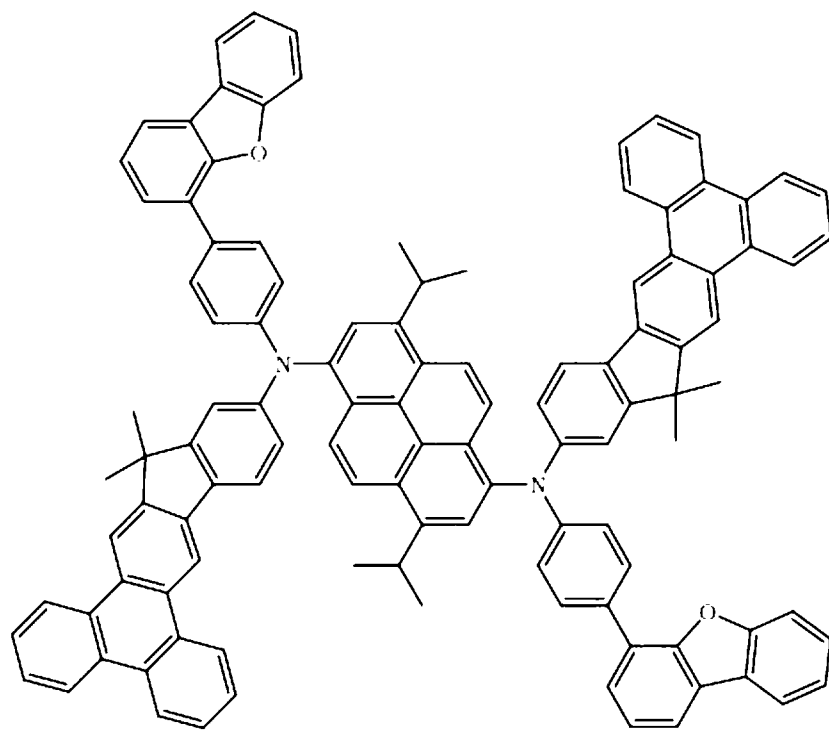
EX24



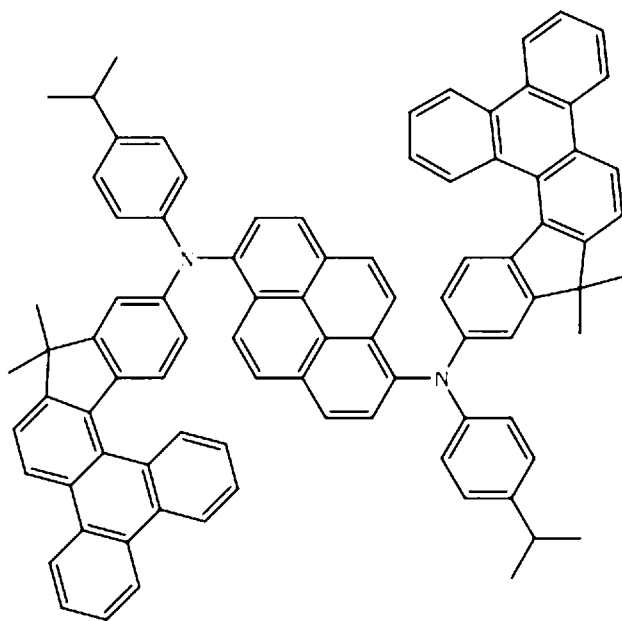
EX25



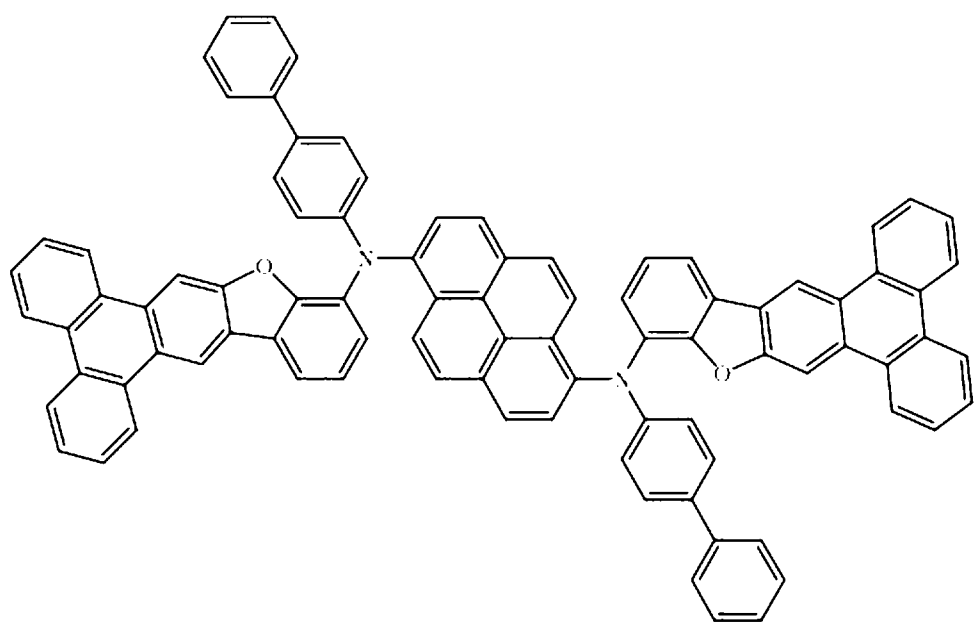
EX26



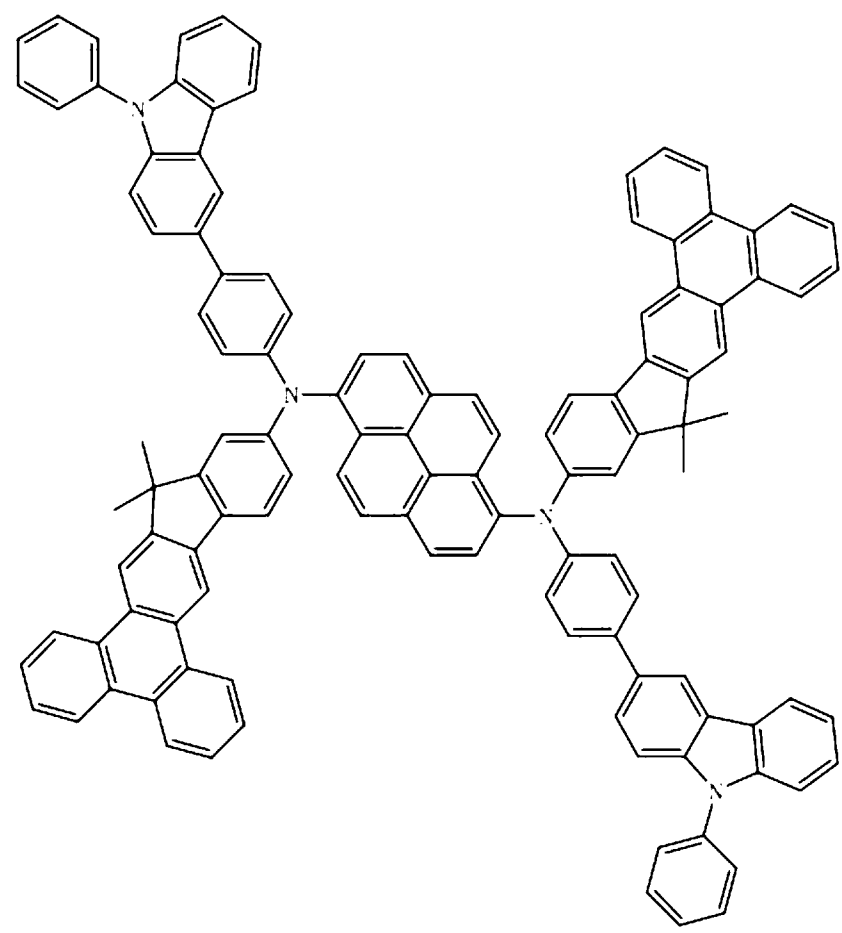
EX27



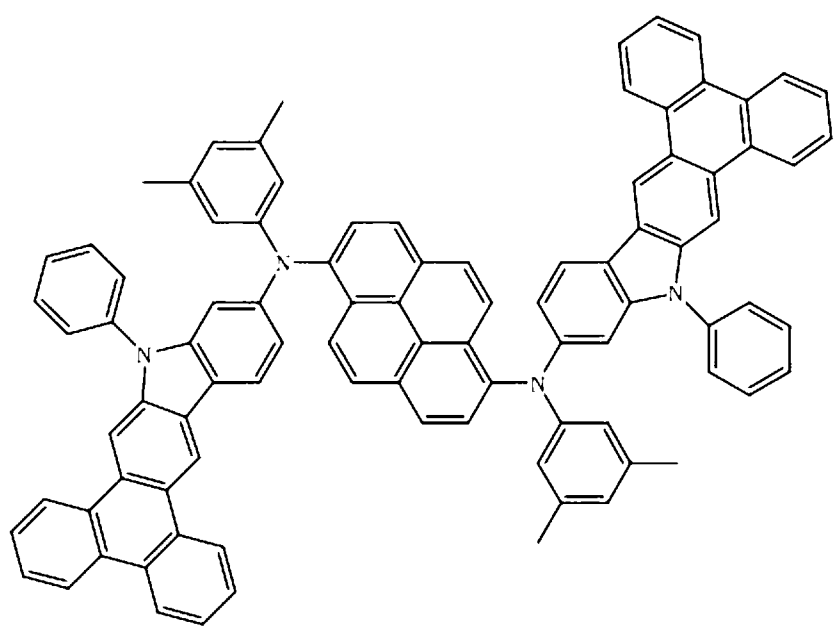
EX28



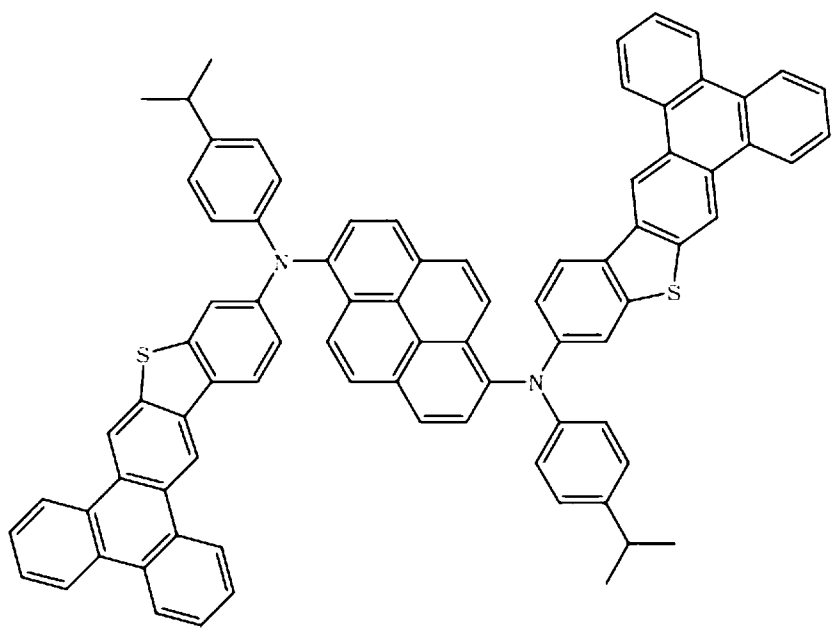
EX29



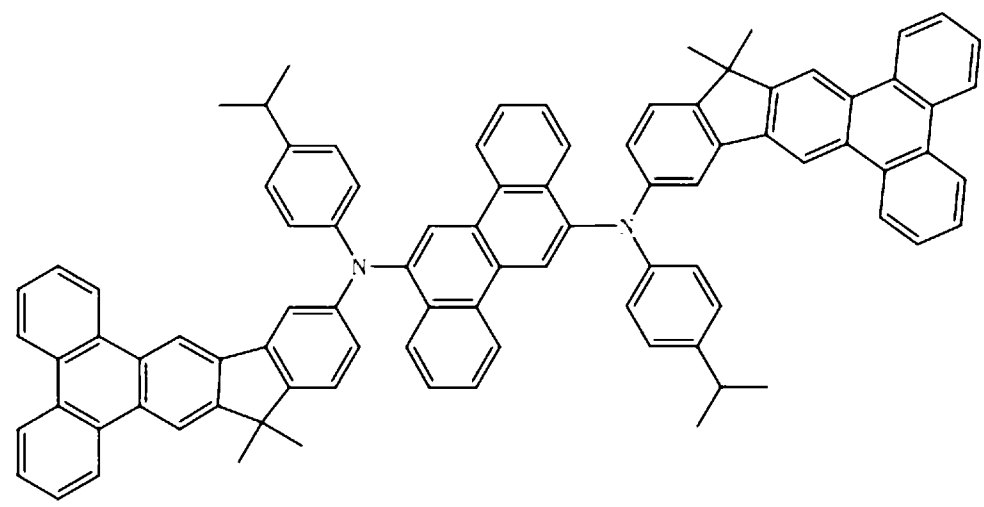
EX30



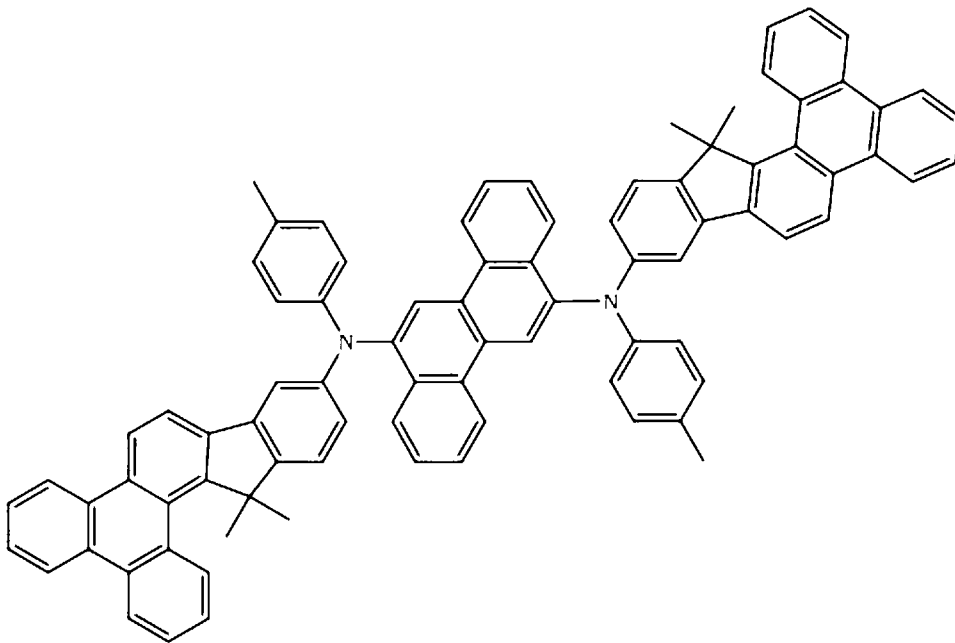
EX31



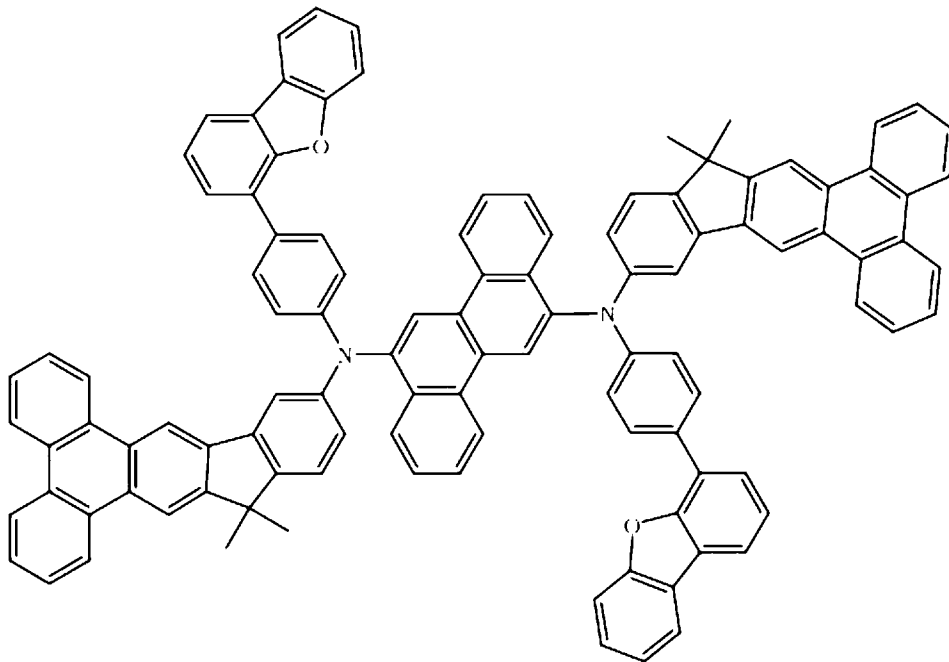
EX32



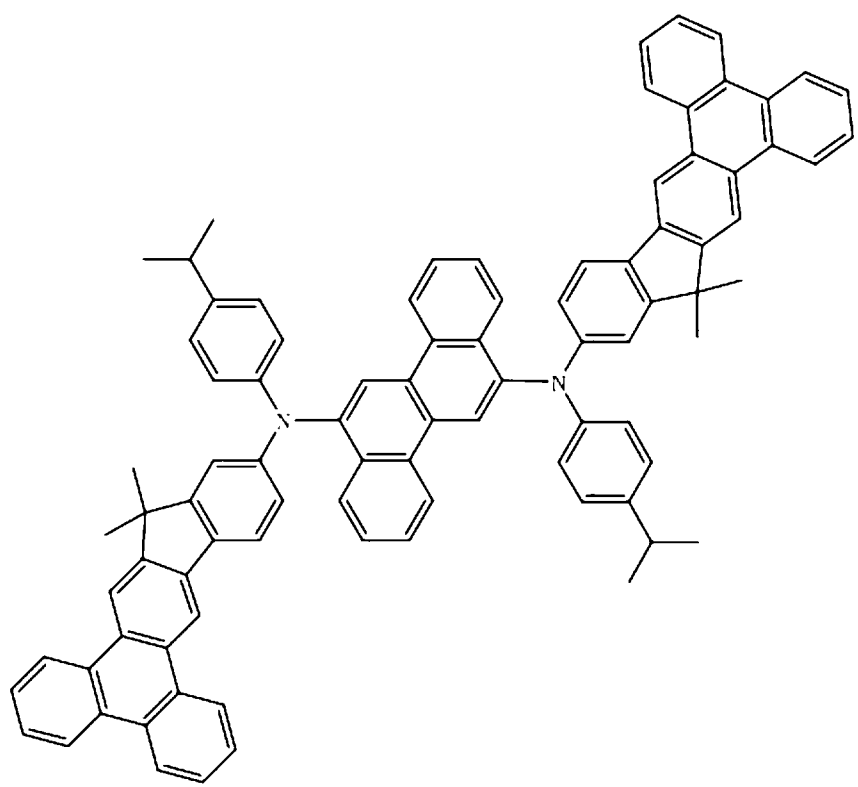
EX33



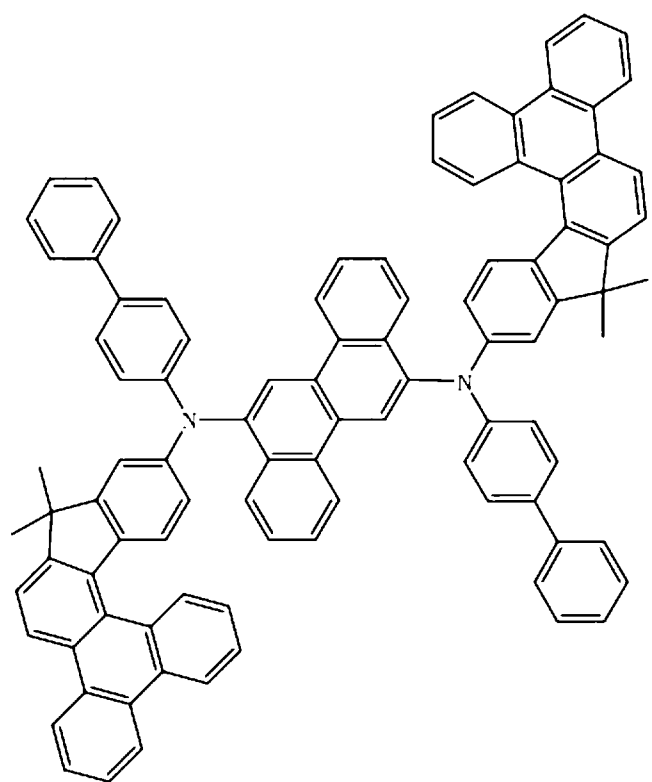
EX34



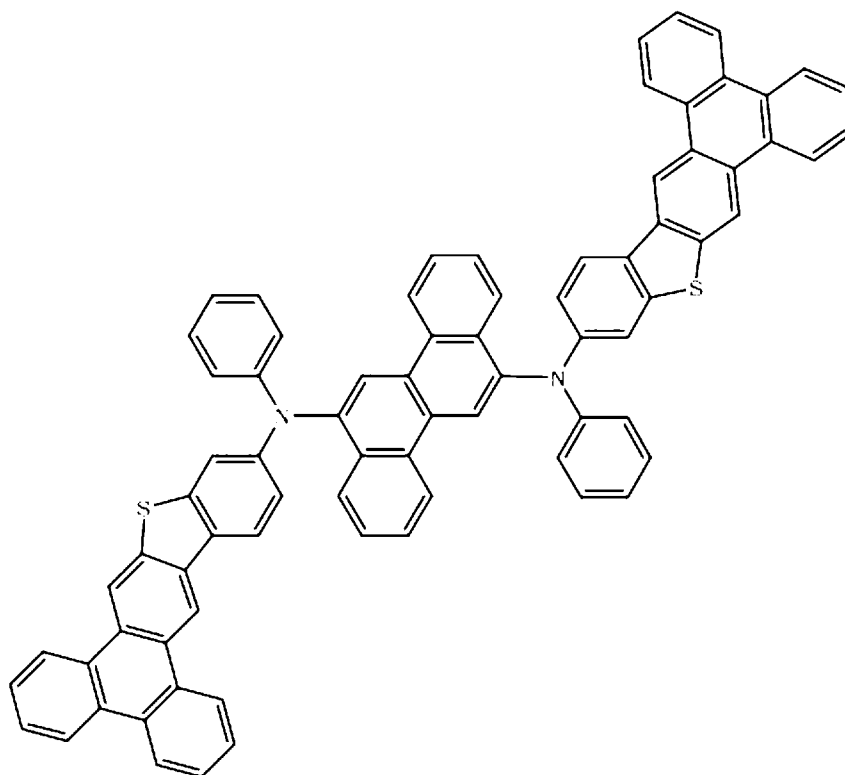
EX35



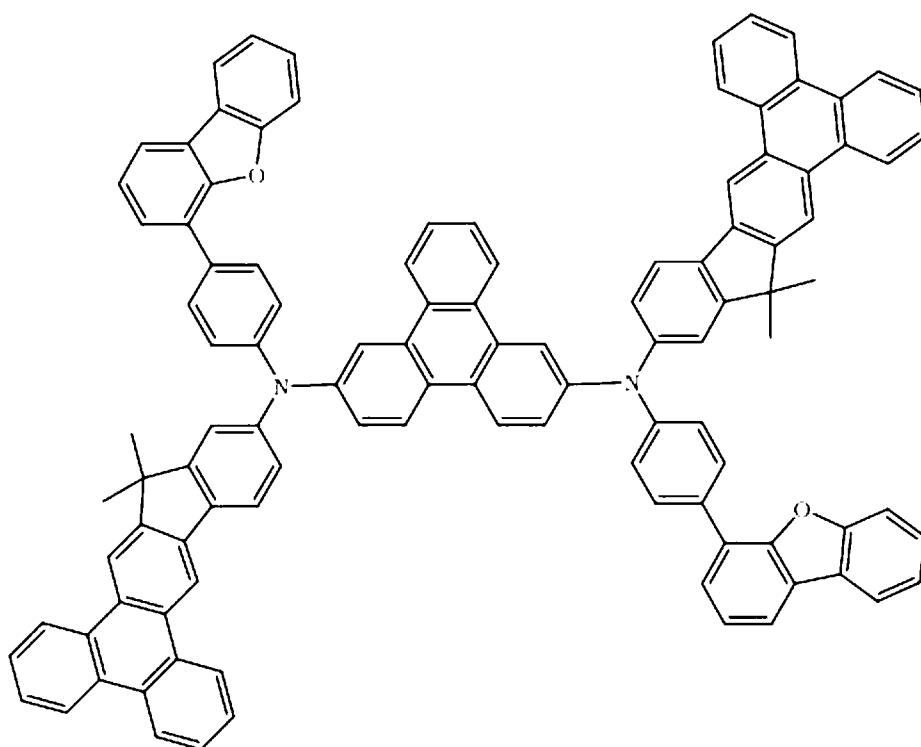
EX36



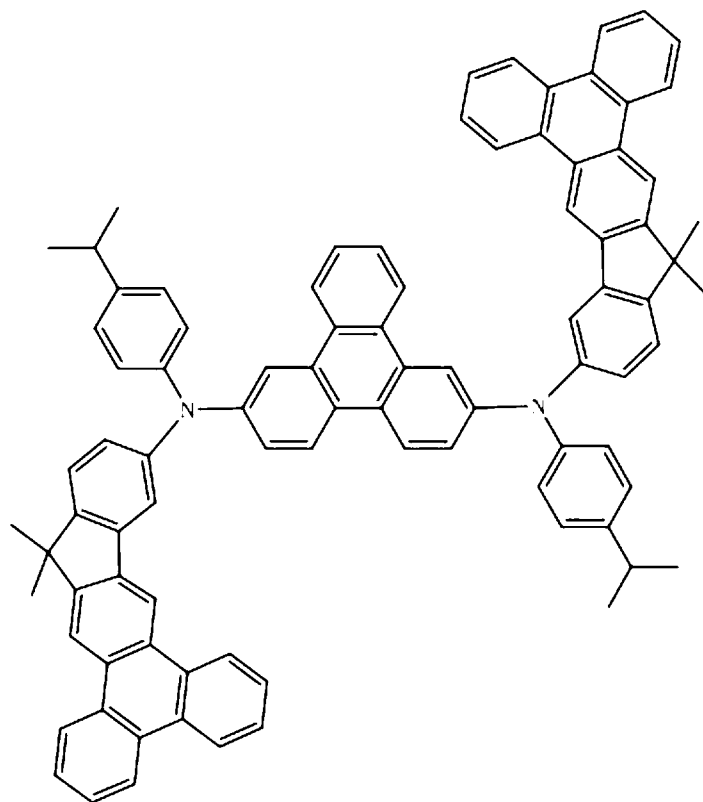
EX37



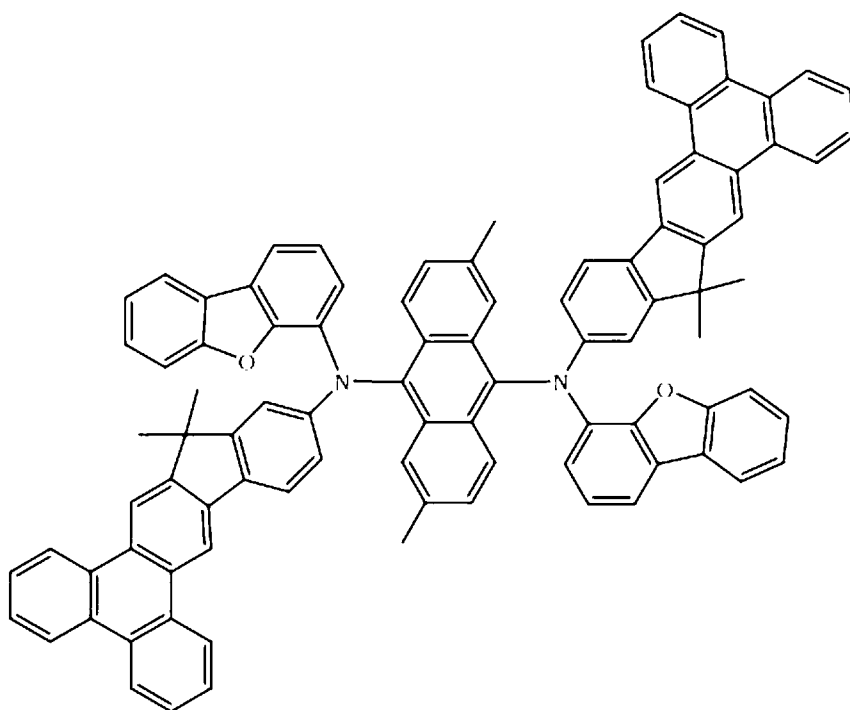
EX38



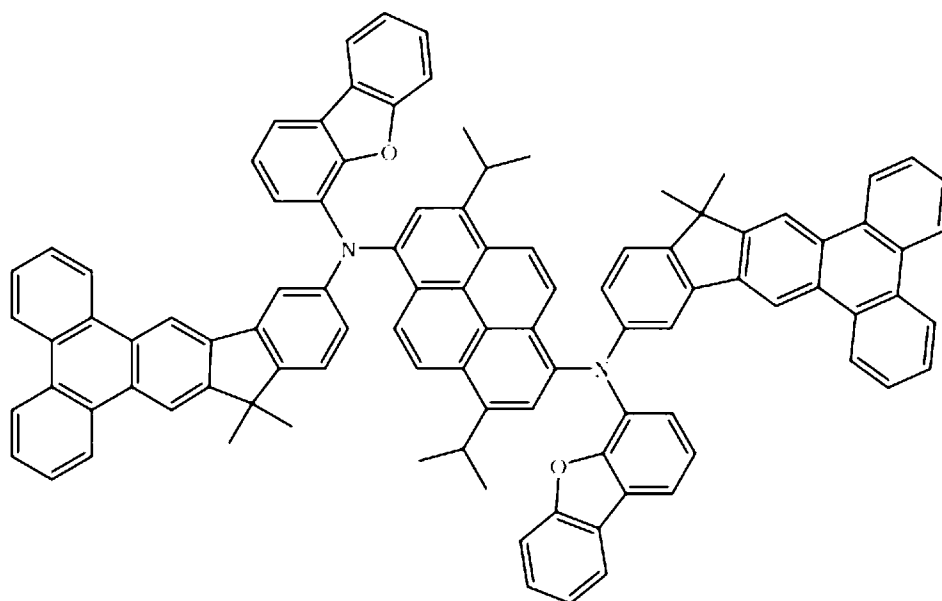
EX39



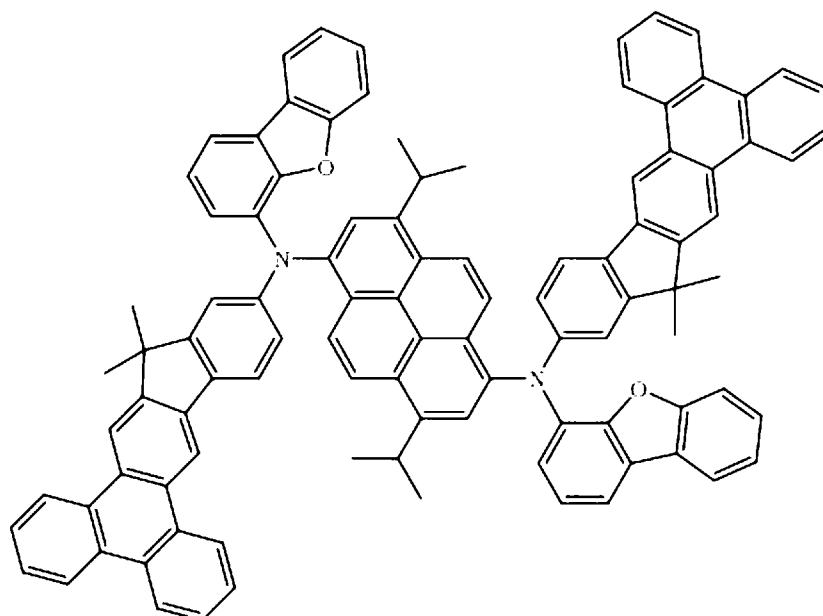
EX40



EX41



EX42



EX43

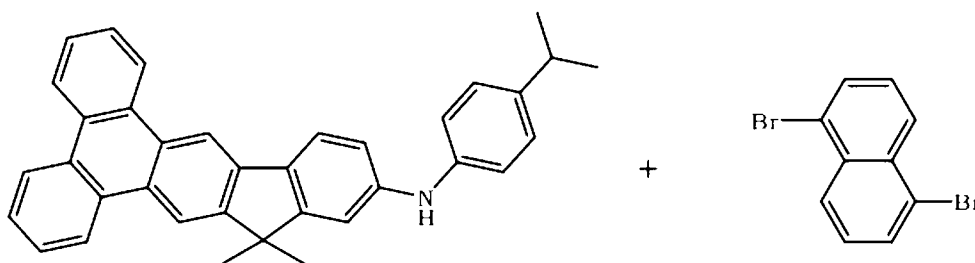
【0024】另一方面，本發明述及一種有機電激發光裝置，其可包括由陰極和陽極所組成的一對電極以及位於此對電極之間的至少一材料層。請參閱圖 1 所示，於一較佳實施例中，此種有機電激發光裝置可包括透明電極 6、電洞注入層 7、電洞傳輸層 8、發光層 9、電洞阻擋層 10、電子傳輸層 11、電子注入層 12 以及金屬電極 13。在此裝置中，電洞注入層 7 設置於透明電極 6 與金屬電極 13 之間，電洞傳輸層 8 設置於電洞注入層 7 與金屬電極 13 之間，發光層 9 設置於電洞傳輸層 8 與金屬電極 13 之間，電洞阻擋層 10

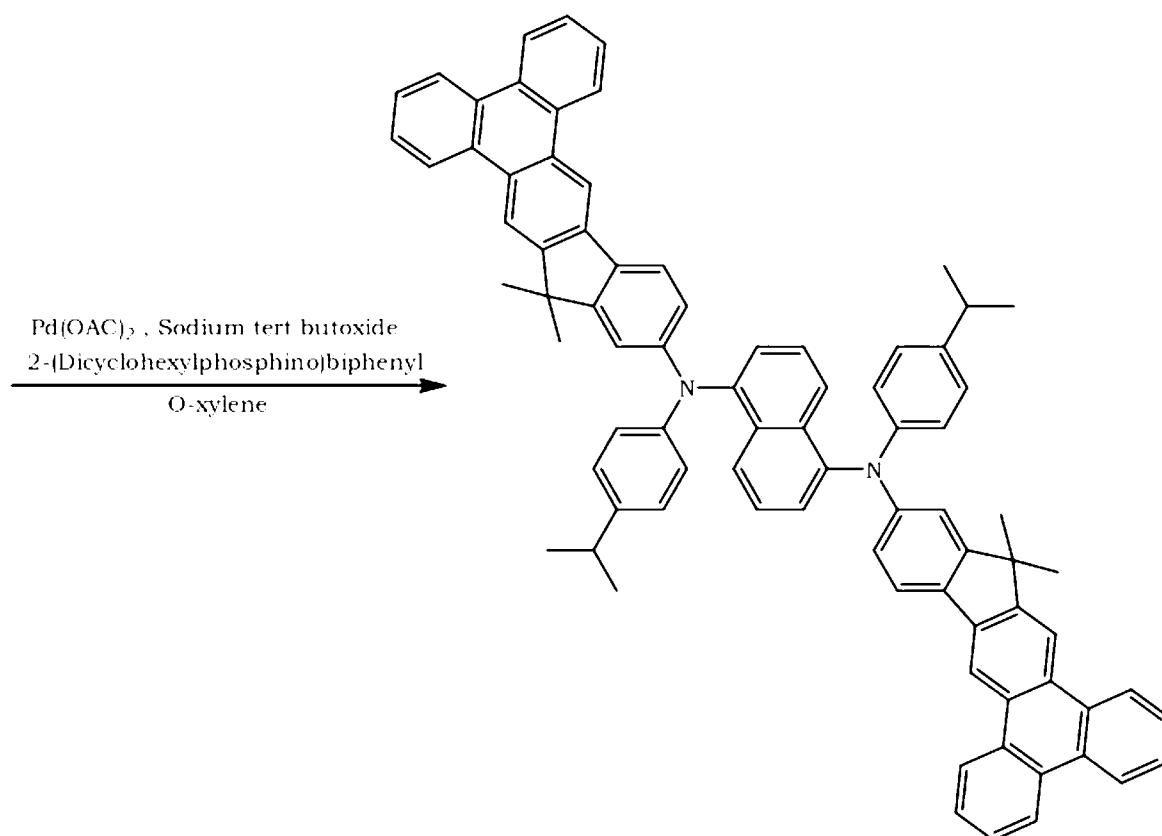
設置於發光層 9 與金屬電極 13 之間，電子傳輸層 11 設置於電洞阻擋層 10 與金屬電極 13 之間，且電子注入層 12 設置於電子傳輸層 11 與金屬電極 13 之間。此外，在一較佳實施例中，發光層 9 可發出磷光、螢光，或其它可經有機材料電性激發產生的光線；更佳地，發光層 9 可發出螢光。

【0025】以下藉由示例性實施例闡明本發明中有機材料的詳細製備，但本發明不限於該等示例性實施例。實例 1-3 本發明中有機材料的一些實例的製備。實例 4 展示有機 EL 裝置的製造，以及有機 EL 裝置測試報告的 I-V-B、半衰期。

【0026】實施例 1：化合物 EX1 的合成

【0027】合成 N^1, N^5 -雙(10,10-二甲基-10H-茛並[1,2-b]三亞苯-12-基)- N^1, N^5 -雙(4-異丙基苯基)萘-1,5-二胺 (N^1, N^5 -bis(10,10-dimethyl-10H-indeno [1,2-b]-triphenylen-12-yl)- N^1, N^5 -bis(4-isopropylphenyl)naphthalene-1,5-diamine)

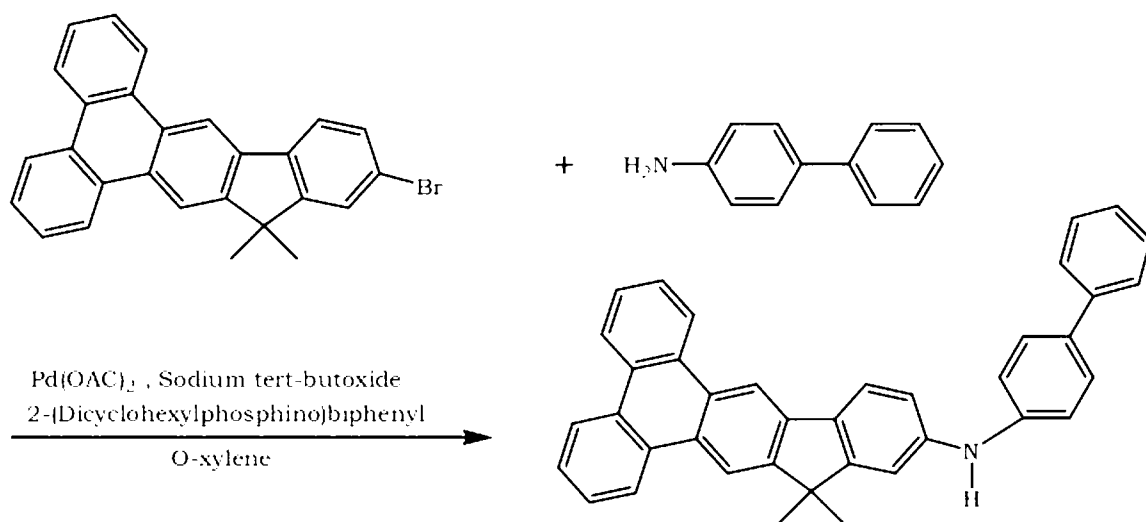




【0028】將 2.8 g (10 mmol) 1,5-二溴萘 (1,5-dibromonaphthalene)、9.7 g (20.4mmol) N-(4-異丙基苯基)-10,10-甲基-10H-茚並[1,2-b]三亞苯-12-胺 (N-(4-isopropylphenyl)-10,10-dimethyl-10H-indeno[1,2-b]triphenylene-12-amine)、0.05 g (0.2mmol) 乙酸鈰(II) (palladium(II)acetate)、0.15 g (0.4mmol) 2-(二環己基磷基)聯苯 (2-(dicyclohexylphosphino)biphenyl)、3.8 g (40mmol) 叔丁醇鈉 (sodium tert-butoxide) 以及 50 ml 鄰二甲苯 (o-xylene) 的混合物在氮氣下回流隔夜進行反應。反應完成後的混合物在 120°C 下過濾，並獲得濾液。將濾液添加到 1L 甲醇 (MeOH) 中進行攪拌，再經過抽濾 (suction) 後，形成沉澱物。通過以矽膠填充之管柱層析純化沉澱物 (沖提液組合為己烷-二氯甲烷)，得到 4.0 g 黃色產物，產率為 37%。MS (m/z, FAB⁺): 1078.1.

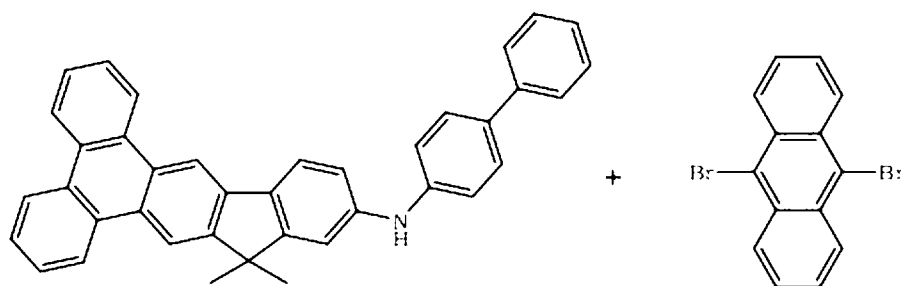
【0029】實施例 2：化合物 EX3 的合成

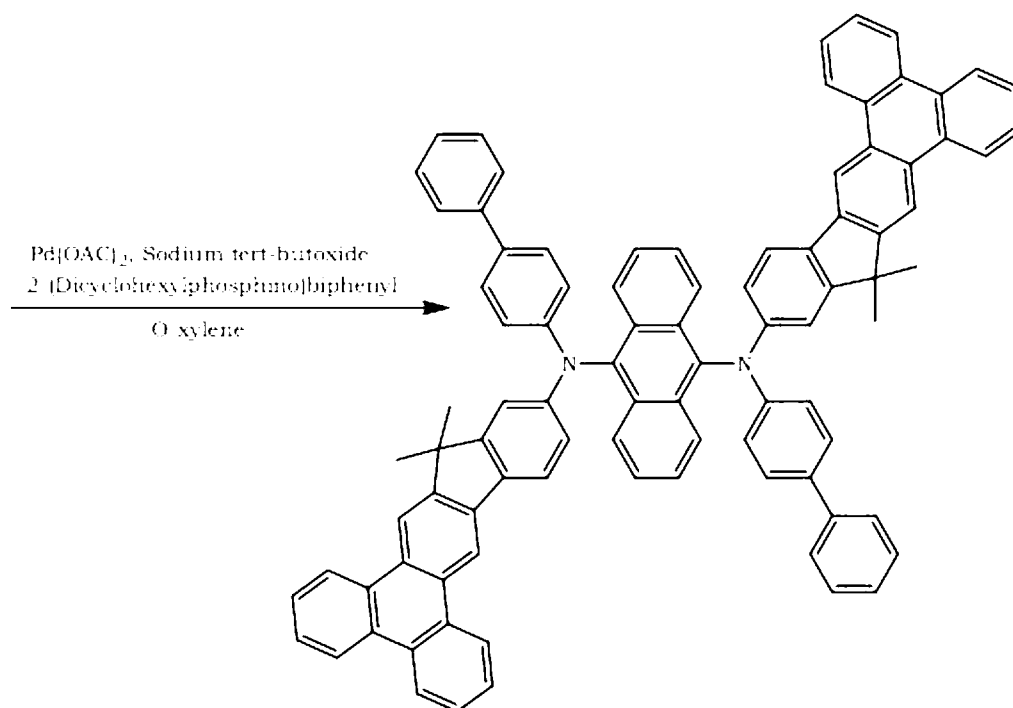
【0030】合成 N-(聯苯-4-基)-10,10-甲基-10H-茚並[1,2-b]三苯基-12-胺 (N-(biphenyl-4-yl)-10,10-dimethyl-10H-indeno[1,2-b]triphenylene-12-amine)



【0031】將 21.1 g (50mmol) 12-溴-10,10-二甲基-10H-茛並[1,2-b]三亞苯 (12-bromo-10,10-dimethyl-10H-indeno[1,2-b]triphenylene)、9.3 g (55mmol) 聯苯-4-胺 (biphenyl-4-amine)、0.25 g (1mmol) 乙酸鈣(II)、0.75 g (2.0mmol) 2-(二環己基磷基)聯苯、9.6 g (100mmol) 叔丁醇鈉以及 100ml 鄰二甲苯的混合物在氮氣下回流隔夜進行反應。反應完成後的混合物在 100°C 下過濾，並獲得濾液。將濾液添加到 1L 甲醇中進行攪拌，再經過抽濾後，形成沉澱物。利用己烷進行再結晶以獲得 8.2 g 黃色產物，產率 32%。

【0032】合成 N⁹,N¹⁰-二(聯苯-4-基)-N⁹,N¹⁰-雙(10,10-二甲基-10H-茛並[2,1-b]三亞苯-12-基)蔥-9,10-二胺 (N⁹,N¹⁰-di(biphenyl-4-yl)-N⁹,N¹⁰-bis(10,10-dimethyl-10H-indeno[2,1-b]triphenylene-12-yl)anthracene-9,10-diamine)

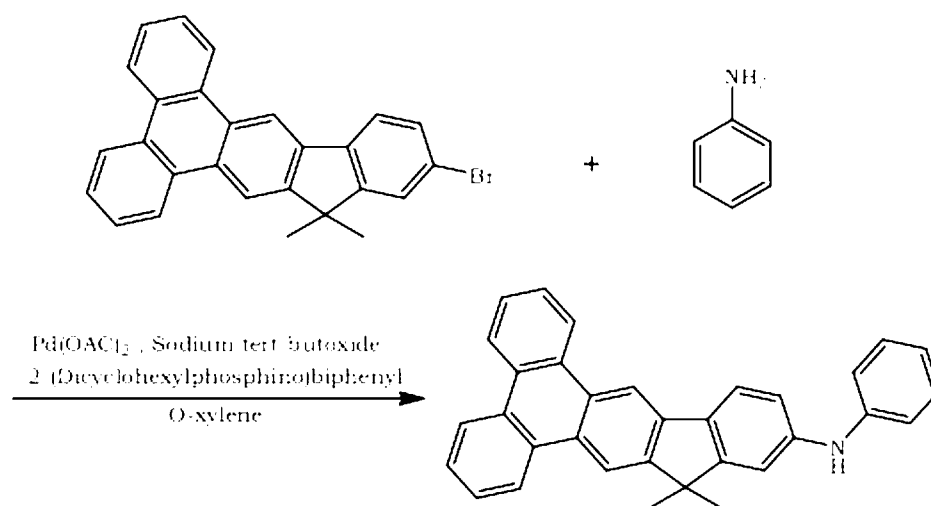




【0033】將 2.3 g (7mmol) 9,10-二溴蔥 (9,10-dibromoanthracene)、8.9 g (16mmol) 的 N-(聯苯-4-基)-10,10-二甲基-10H-茛並[1,2-b]三亞苯-12-胺、0.05 g (0.2mmol) 乙酸鈣(II)、0.15g (0.4mmol) 2-(二環己基磷基)聯苯、3.8 g (40mmol) 叔丁醇鈉以及 50ml 鄰二甲苯的混合物在氮氣下回流隔夜進行反應。反應完成後的混合物在 120°C 下過濾，並獲得濾液。將濾液添加到 1L 甲醇中進行攪拌，再經過抽濾後，形成沉澱物。通過以矽膠填充之管柱層析純化沉澱物 (沖提液組合為己烷-二氯甲烷)，得到 4.4 g 黃色產物，產率為 53%。MS (m/z, FAB⁺): 1197.2.

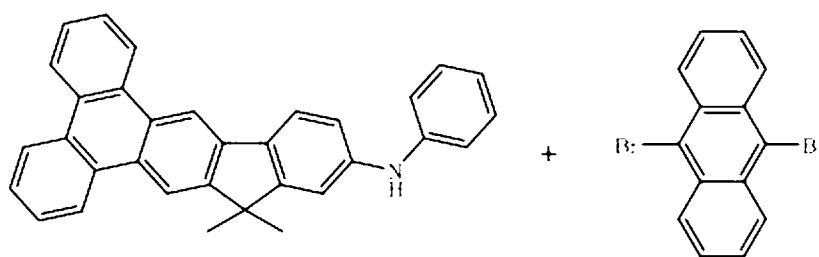
【0034】實施例 3：化合物 EX7 的合成

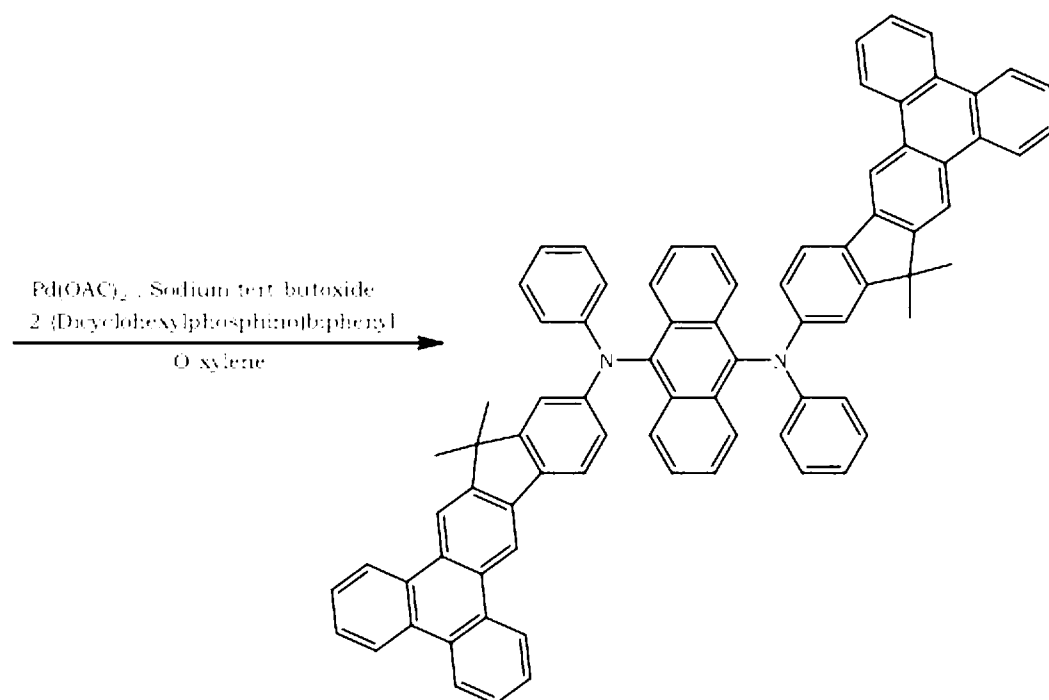
【0035】合成 10,10-二甲基-N-苯基-10H-茛並[1,2-b]三亞苯-12-胺 (10,10-dimethyl-N-phenyl-10H-indeno[1,2-b] triphenylen-12-amine)



【0036】將 21.1 g (50mmol) 12-溴-10,10-二甲基-10H-茚並[1,2-b]三亞苯、5.1 g (55mmol) 苯胺 (aniline)、0.25 g (1mmol) 乙酸鈣(II)、0.75 g (2.0mmol) 2-(二環己基磷基)聯苯、9.6 g (100mmol) 叔丁醇鈉以及 100ml 鄰二甲苯的混合物在氮氣下回流隔夜進行反應。反應完成後的混合物在 100°C 下過濾，並獲得濾液。將濾液添加到 1L 甲醇中進行攪拌，再經過抽濾後，形成沉澱物。利用己烷進行再結晶以獲得 8.9 g 黃色產物，產率 41%。

【0037】合成 N^9, N^{10} -雙(10,10-二甲基-10H-茚並[2,1-b]三亞苯-12-基)- N^9, N^{10} -二苯基蔥-9,10-二胺 (N^9, N^{10} -bis(10,10-dimethyl-10H-indeno[2,1-b]tri-phenylen-12-yl)- N^9, N^{10} -diphenylanthracene-9,10-diamine)

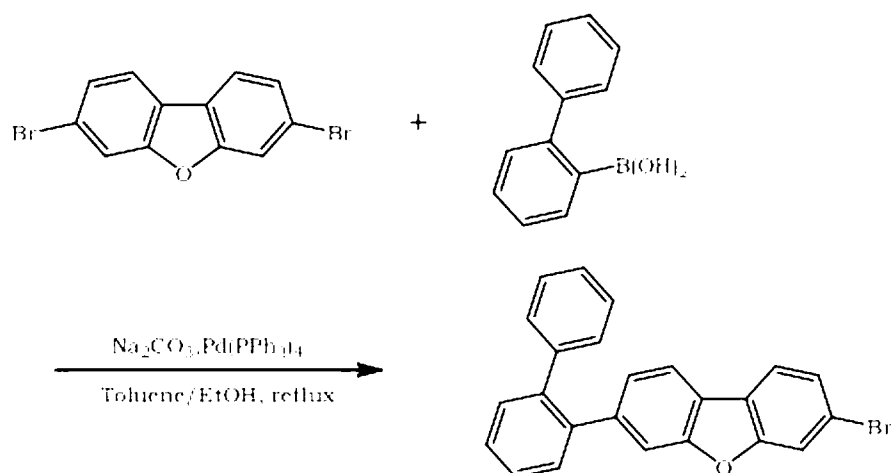




【0038】將 3.3 g (10mmol) 9,10-二溴蔥、8.9 g (20.4mmol) 10,10-二甲基-N-苯基-10H-茛並[1,2-b]三亞苯-12-胺、0.05 g (0.2mmol) 乙酸鈣(II)、0.15 g (0.4mmol) 2-(二環己基磷基)聯苯、3.8 g (40mmol) 叔丁醇鈉以及 50ml 鄰二甲苯的混合物在氮氣下回流隔夜進行反應。反應完成後的混合物在 120°C 下過濾，並獲得濾液。將濾液添加到 1L 甲醇中進行攪拌，再經過抽濾後，形成沉澱物。通過以矽膠填充之管柱層析純化沉澱物 (沖提液組合為己烷-二氯甲烷)，以獲得 6.4 g 黃色產物，產率 61%。MS (m/z, FAB⁺): 1044.6.

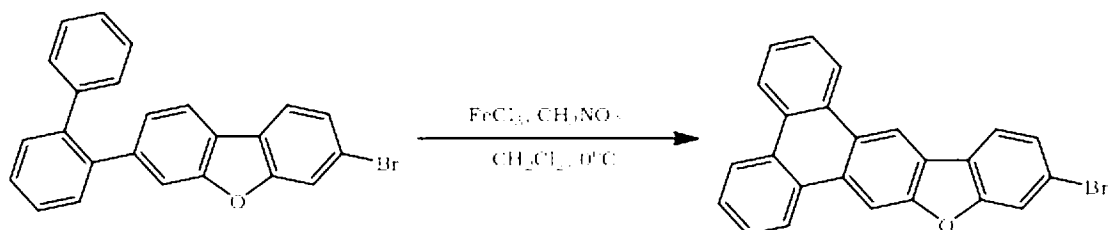
【0039】實施例 4：化合物 EX12 的合成

【0040】合成 3-(聯苯-2-基)-7-溴二苯並[b,d]呋喃 (3-(biphenyl-2-yl)-7-bromo-dibenzo[b,d]furan)



【0041】將 16.3 g (50mmol) 3,7-二溴二苯並[b,d]呋喃 (3,7-dibromodibenzo [b,d]furan)、10 g (50mmol) 聯苯-2-基硼酸 (biphenyl-2-ylboronic acid)、2.31g (2mmol) 四(三苯基膦)鈀 (tetrakis(triphenylphosphine)palladium, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)、75ml 的 2M 碳酸鈉 (Na_2CO_3)、150ml 乙醇 (EtOH) 以及 300ml 甲苯 (toluene) 在經過脫氣處理並放置在氮氣下，隨後在 110°C 下加熱 12 小時進行反應。將反應完成後的混合物冷卻至室溫，再利用乙酸乙酯和水萃取出有機層，並且將萃取出有機層用無水硫酸鎂進行乾燥以去除溶劑，形成殘餘物。通過以矽膠填充之管柱層析來純化殘餘物，得到 9 g (22.5mmol) 呈白色固體狀的產物，產率為 45%。

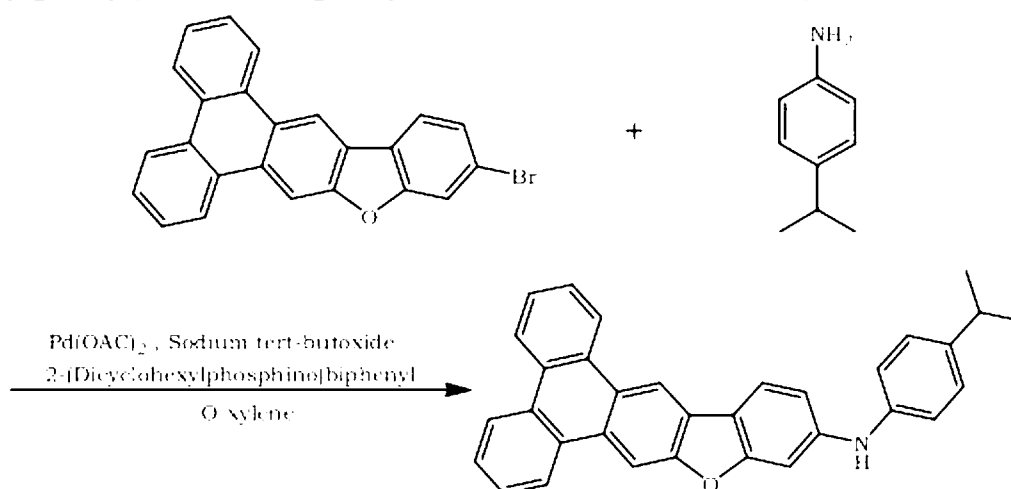
【0042】合成 12-溴苯並[d]三亞苯並[2,3-b]呋喃 (12-bromobenzo[d]triphenyl-eno[2,3-b]furan)



【0043】在經過脫氣及填充氮氣的 3000ml 三頸燒瓶中，將 9 g (22.5mmol) 3-(聯苯-2-基)-7-溴二苯並[b,d]呋喃 (3-(biphenyl-2-yl)-7-bromodibenzo[b,d]furan) 溶解於 900ml 無水二氯甲烷 (anhydrous dichloromethane) 中，隨後添

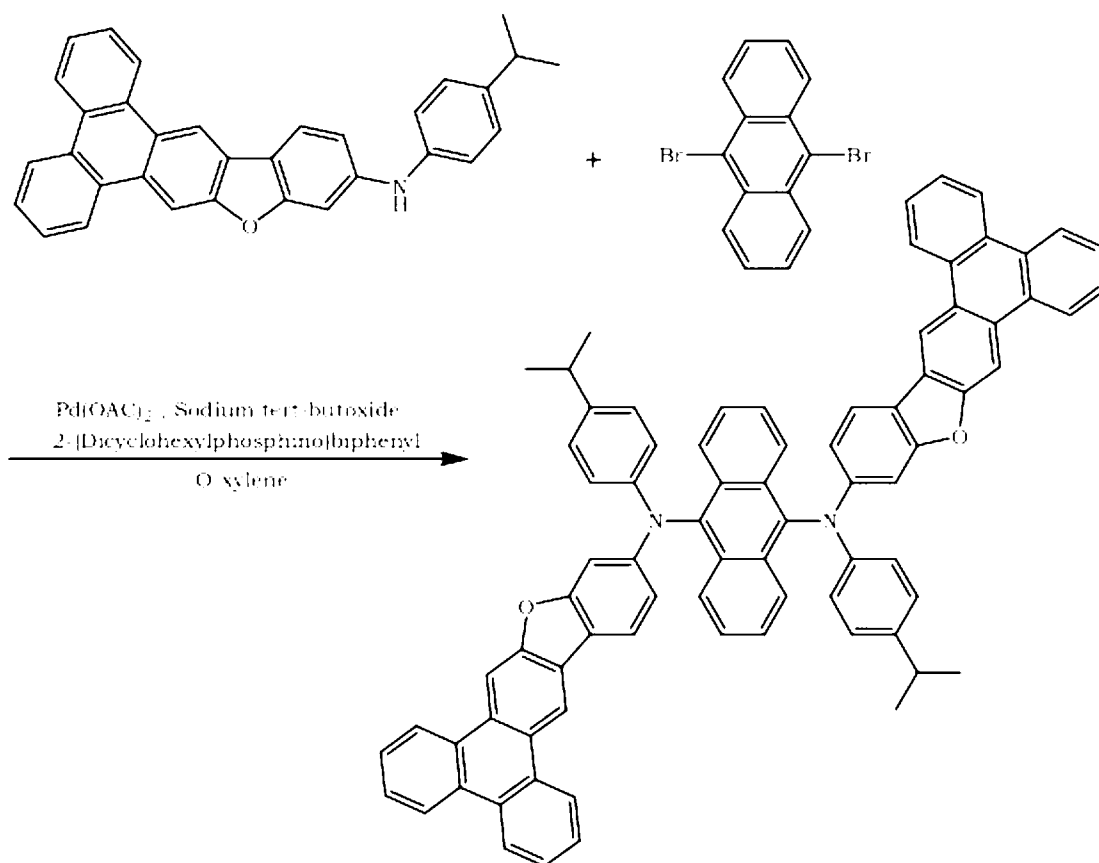
加 18.3 g (112.5mmol) 的氯化鐵(III) (Iron(III) chloride) 形成混合物，攪拌混合物 20 分鐘，在攪拌後的混合物中添加 300ml 甲醇並且分離出有機層。在真空中將有機層去除溶劑，形成殘餘物。通過以矽膠填充之管柱層析 (己烷-二氯甲烷) 來純化殘餘物，得到 7.4 g (18.7mmol) 白色固體狀產物，產率為 83%。

【0044】合成 N-(4-異丙基苯基)苯並[d]三亞苯並 [2,3-b]呋喃-12-胺 (N-(4-isopropylphenyl)benzo[d]triphenyleno[2,3-b]furan-12-amine)



【0045】將 7.4 g (18.7mmol) 12-溴苯並[d]三亞苯並[2,3-b]呋喃 (12-bromo-benzo[d]triphenyleno[2,3-b]furan)、3.7 g (27.5mmol) 4-異丙基苯胺(4-isopropylaniline)、0.25 g (1mmol) 乙酸鈣(II)、0.75 g (2.0mmol) 2-(二環己基磷基)聯苯、4.8 g (50mmol) 叔丁醇鈉以及 50ml 鄰二甲苯在氮氣下回流隔夜進行反應。反應完成後的混合物在 100°C 下過濾，並獲得濾液。將濾液添加到 500ml 甲醇中進行攪拌，再經過抽濾後，形成沉澱物。利用己烷進行再結晶以獲得 4.3 g 黃色產物，產率 51%。

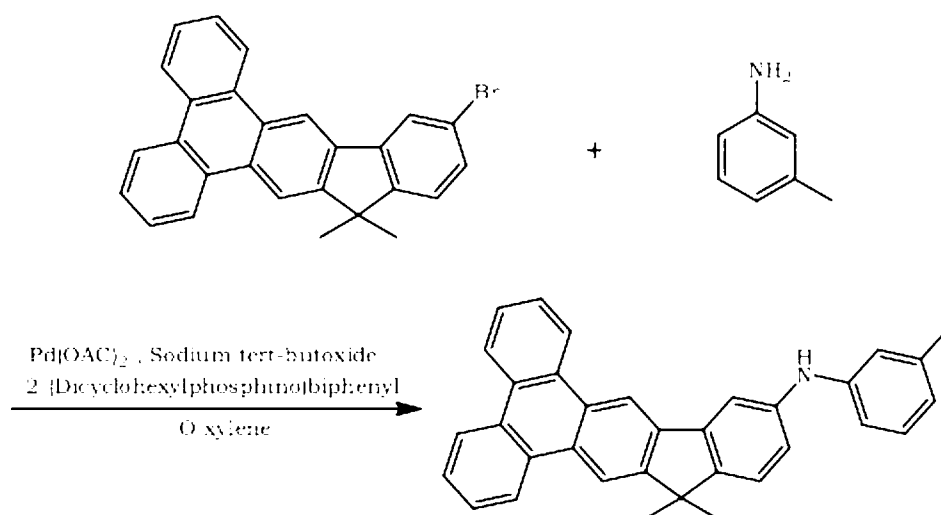
【0046】合成 (N⁹,N¹⁰-雙(苯並[b]三亞苯並[2,3-d]呋喃-12-基)-(N⁹,N¹⁰-雙(4-異丙基苯基)蔥-9,10-二胺 (N⁹,N¹⁰-bis(benzo[b]triphenyleno[2,3-d]furan-12-yl)-(N⁹,N¹⁰-bis(4-isopropylphenyl)anthracene-9,10-diamine)



【0047】將 1.5 g (4.3mmol) 9,10-二溴蒽、4.3 g (9.5mmol) N-(4-異丙基苯基) 苯並[d]三亞苯並[2,3-b] 呋喃-12-胺 (N-(4-isopropylphenyl)benzo[d]triphenyl-eno[2,3-b]furan-12-amine)、0.025 g (0.1mmol) 乙酸鈣(II)、0.08 g (0.2mmol) 2-(二環己基磷基)聯苯、1.9 g (20mmol) 叔丁醇鈉以及 30ml 鄰二甲苯的混合物在氮氣下回流隔夜進行反應。反應完成後的混合物在 120°C 下過濾，並獲得濾液。將濾液添加到 500ml 甲醇中進行攪拌，再經過抽濾後，形成沉澱物。通過以矽膠填充之管柱層析純化沉澱物 (沖提液組合為己烷-二氯甲烷)，以獲得 1.8 g 黃色產物，產率 39%。MS (m/z, FAB⁺): 1076.6.

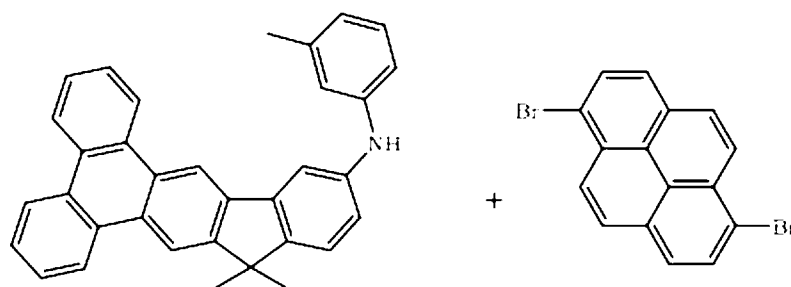
【0048】實施例 5：化合物 EX17 的合成

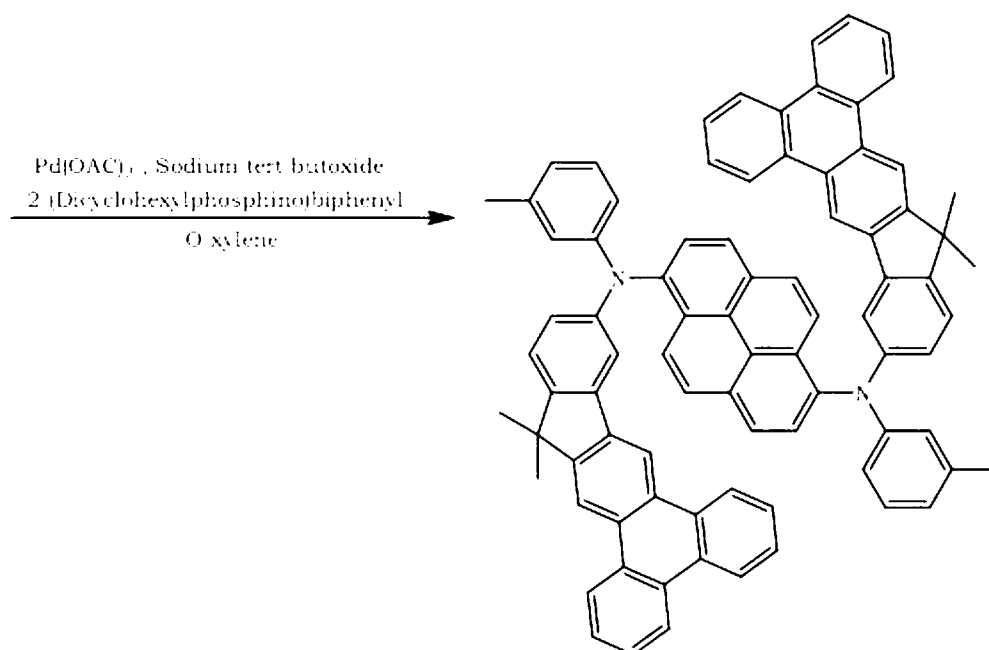
【0049】合成 10,10-二甲基-N-間甲苯基-10H-茚並[1,2-b]三亞苯-13-胺 (10,10-dimethyl-N-m-tolyl-10H-indeno[1,2-b]triphenylen-13-amine)



【0050】將 21.1 g (50mmol) 13-溴-10,10-二甲基-10H-茛並[1,2-b]三亞苯 (13-bromo-10,10-dimethyl-10H-indeno[1,2-b]triphenylene)、5.9 g (55mmol) 間甲苯胺 (m-toluidine)、0.25 g (1mmol) 乙酸鈣(II)、0.75 g (2.0mmol) 2-(二環己基磷基)聯苯、9.6 g (100mmol) 叔丁醇鈉以及 100ml 鄰二甲苯在氮氣下回流隔夜進行反應。反應完成後的混合物在 100°C 下過濾，並獲得濾液。將濾液添加到 1L 甲醇中進行攪拌，再經過抽濾後，形成沉澱物。利用己烷進行再結晶以獲得 8.9 g 黃色產物，產率 41%。

【0051】合成 N^1, N^6 -雙(10,10-二甲基-10H-茛並[2,1-b]三亞苯-13-基)- N^1, N^6 -二間甲苯基芘-1,6-二胺 (N^1, N^6 -bis(10,10-dimethyl-10H-indeno[2,1-b]triphenyl-13-yl)- N^1, N^6 -dim-tolylpyrene-1,6-diamine)

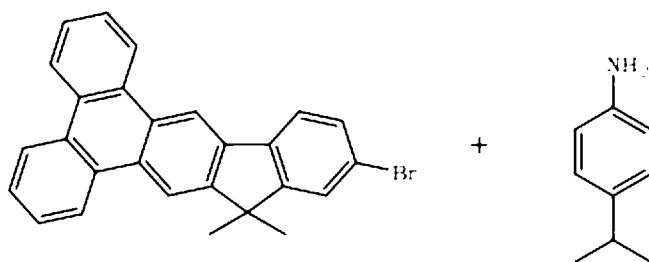


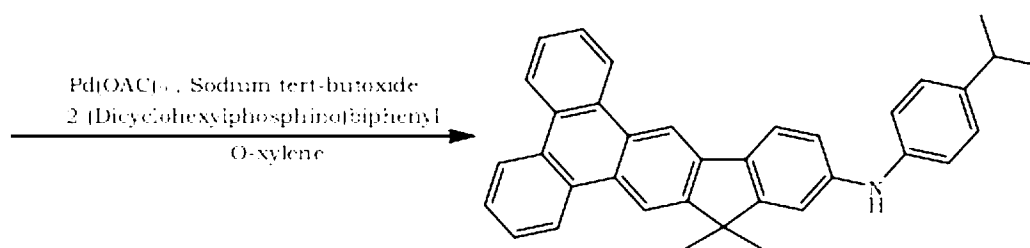


【0052】將 3.6 g (10mmol) 1,6-二溴芘 (1,6-dibromopyrene)、9.2 g (20.5mmol) 10,10-二甲基-N-間甲苯基-10H-茚並[1,2-b]三亞苯-13-胺、0.05 g (0.2mmol) 乙酸鈣(II)、0.15 g (0.4mmol) 2-(二環己基磷基)聯苯、3.8 g (40mmol) 叔丁醇鈉以及 50ml 鄰二甲苯在氮氣下回流隔夜進行反應。反應完成後的混合物在 120°C 下過濾，並獲得濾液。將濾液添加到 1L 甲醇中進行攪拌，再經過抽濾後，形成沉澱物。通過以矽膠填充之管柱層析純化沉澱物 (沖提液組合為己烷-二氯甲烷)，以獲得 4.3 g 黃色產物，產率 39%。MS (m/z, FAB⁺): 1096.6.

【0053】實施例 6：化合物 EX21 的合成

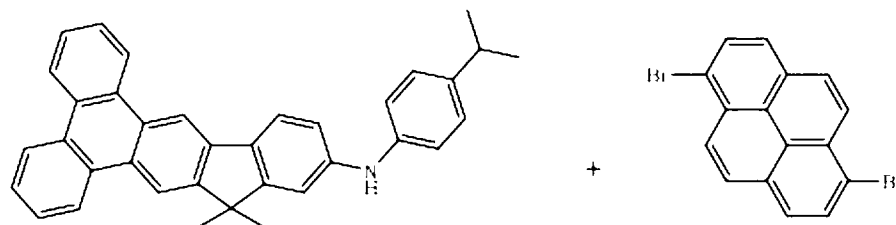
【0054】合成 N-(4-異丙基苯基)-10,10-二甲基-10H-茚並[1,2-b]三亞苯-12-胺 (N-(4-isopropylphenyl)-10,10-dimethyl-10H-indeno[1,2-b]triphenylen-12-amine)

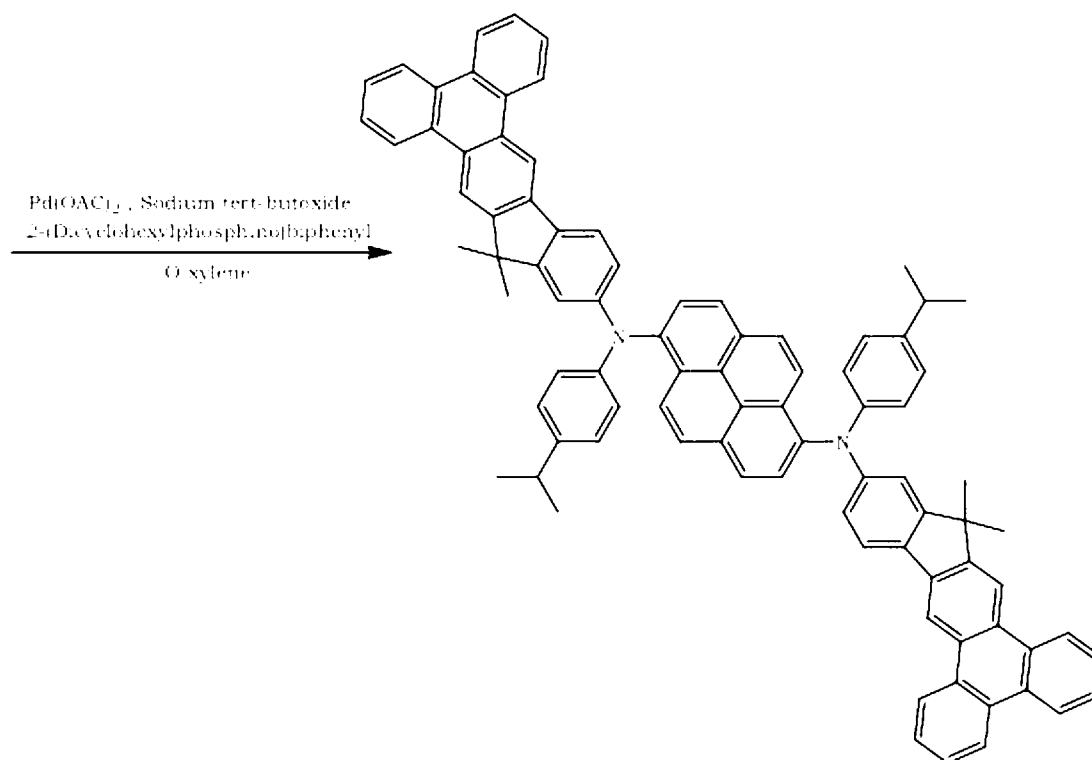




【0055】將 21.1 g (50mmol) 12-溴-10,10-二甲基-10H-茚並[1,2-b]三亞苯、7.4 g (55mmol) 4-異丙基苯胺 (4-isopropylaniline)、0.25 g (1mmol) 乙酸鈣(II)、0.75 g (2.0mmol) 2-(二環己基磷基)聯苯、9.6 g (100mmol) 叔丁醇鈉以及 100ml 鄰二甲苯在氮氣下回流隔夜進行反應。反應完成後的混合物在 100 °C 下過濾，並獲得濾液。將濾液添加到 1L 甲醇中進行攪拌，再經過抽濾後，形成沉澱物。利用己烷進行再結晶以獲得 11 g 黃色產物，產率 46%。

【0056】合成 N^1, N^6 -雙(10,10-二甲基-10H-茚並[1,2-b]三亞苯-12-基)- N^1, N^6 -雙(4-異丙基苯基)芘-1,6-二胺 (N^1, N^6 -bis(10,10-dimethyl-10H-indeno[1,2-b]trien-12-yl)- N^1, N^6 -bis(4-isopropylphenyl)pyrene-1,6-diamine)

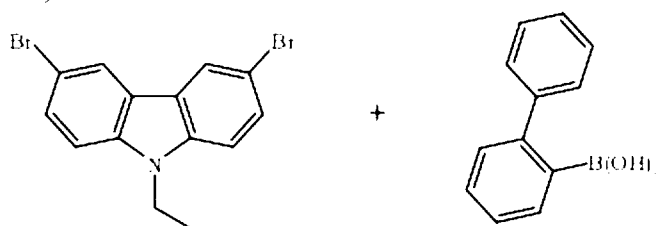


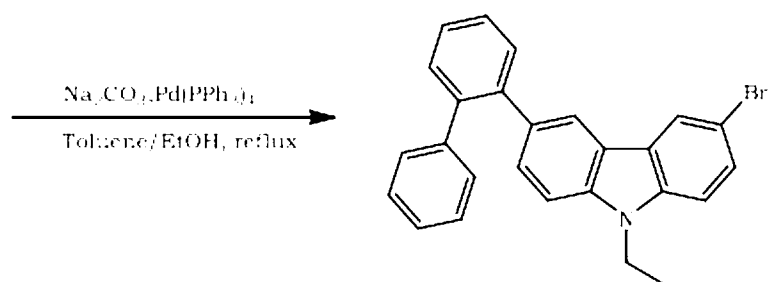


【0057】將 3.6 g (10mmol) 1,6-二溴芘、9.2 g (20.4mmol) N-(4-異丙基苯基)-10,10-二甲基-10H-茚並[1,2-b]三亞苯-12-胺、0.05 g (0.2mmol) 乙酸鈣 (II)、0.15 g (0.4mmol) 2-(二環己基磷基)聯苯、3.8 g (40mmol) 叔丁醇鈉以及 50ml 鄰二甲苯在氮氣下回流隔夜進行反應。反應完成後的混合物在 120°C 下過濾，並獲得濾液。將濾液添加到 1L 甲醇中進行攪拌，再經過抽濾後，形成沉澱物。通過以矽膠填充之管柱層析純化沉澱物 (沖提液組合為己烷-二氯甲烷)，以獲得 3.7 g 黃色產物，產率 32%。MS (m/z, FAB⁺): 1152.2.

【0058】實施例 7：化合物 EX26 的合成

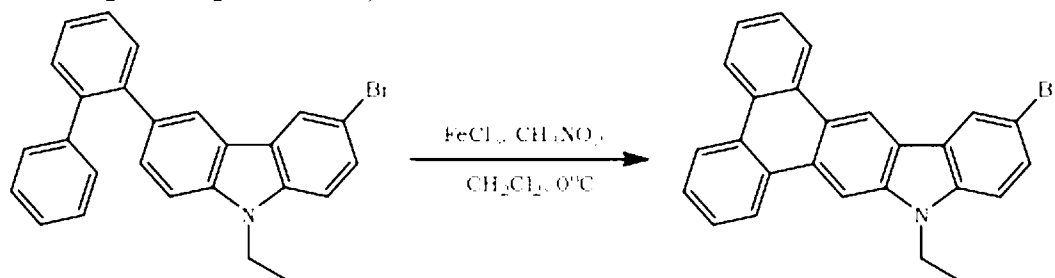
【0059】合成 3-(聯苯-2-基)-6-溴-9-乙基-9H-吡啶 (3-(biphenyl-2-yl)-6-bromo-9-ethyl-9H-carbazole)





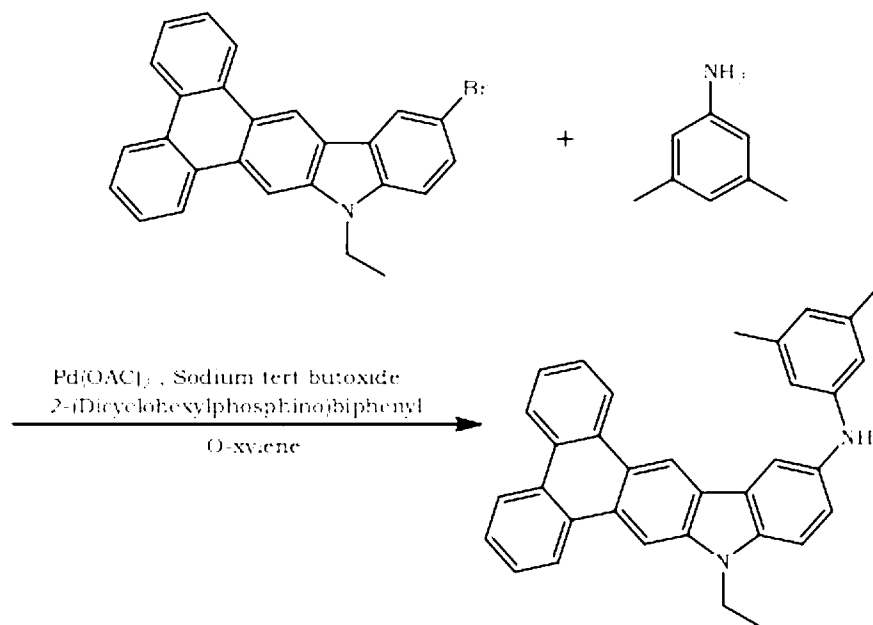
【0060】將 17.6 g (50mmol) 3,6-二溴-9-乙基-9H-咔唑 (3,6-dibromo-9-ethyl-9H-carbazole)、10 g (50mmol) 聯苯-2-基硼酸、2.31g (2mmol) 四(三苯基膦)鈀、75ml 的 2M 碳酸鈉、150ml 乙醇以及 300ml 甲苯在經過脫氣處理並放置在氮氣下，隨後在 110°C 下加熱 24 小時進行反應。將反應完成後的混合物冷卻至室溫，再利用乙酸乙酯和水萃取出有機層，並且將萃取出有機層用無水硫酸鎂 (anhydrous magnesium sulfate) 進行乾燥以去除溶劑，形成殘餘物。通過以矽膠填充之管柱層析來純化殘餘物，得到 10.2 g (24mmol) 呈白色固體狀的產物，產率為 48%。

【0061】合成 13-溴-10-乙基-10H-菲並[9,10-b]咔唑 (13-bromo-10-ethyl-10H-phenanthro[9,10-b]carbazole)



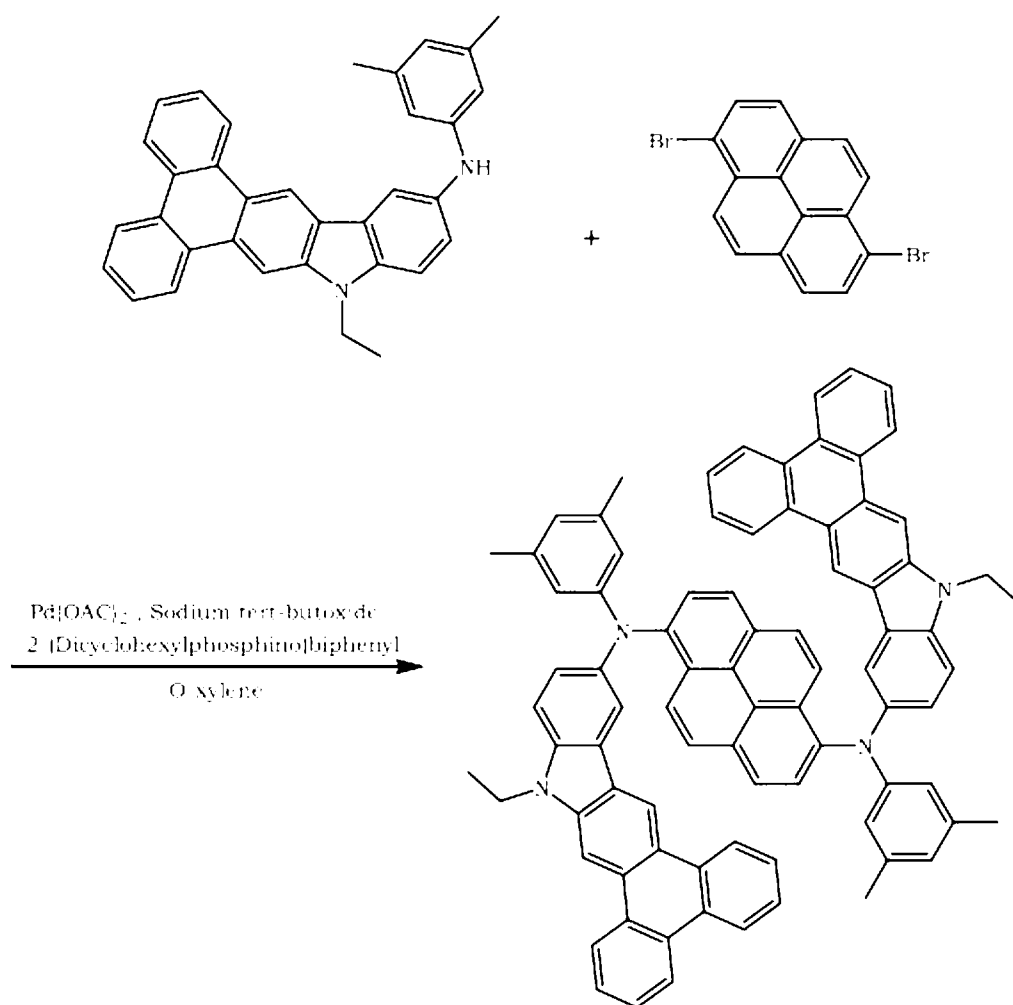
【0062】在經過脫氣及填充氮氣的 3000 ml 三頸燒瓶中，將 10.2 g (24mmol) 3-(聯苯-2-基)-6-溴-9-乙基-9H-咔唑溶解於 1020 ml 無水二氯甲烷中，隨後添加 19.5 g (120mmol) 氯化鐵 (III) 形成混合物，攪拌混合物 20 分鐘，在攪拌後的混合物中添加 500 ml 甲醇並且分離出有機層。在真空中將有機層去除溶劑，形成殘餘物，通過以矽膠填充之管柱層析 (己烷-二氯甲烷) 來純化殘餘物，得到 6.8 g (16mmol) 白色固體狀產物，產率為 67%。

【0063】合成 N-(3,5-二甲基苯基)-10-乙基-10H-菲並[9,10-b]咔唑-13-胺 (N-(3,5-dimethylphenyl)-10-ethyl-10H-phenanthro[9,10-b]carbazol-13-amine)



【0064】將 6.8 g (16mmol) 13-溴-10-乙基-10H-菲並[9,10-b]咔唑、1.9 g (16mmol) 3,5-二甲基苯胺 (3,5-dimethylaniline)、0.13 g (0.5mmol) 乙酸鈰 (II)、0.38 g (1.0mmol) 2-(二環己基磷基)聯苯、4.8 g (50mmol) 叔丁醇鈉以及 50ml 鄰二甲苯在氮氣下回流隔夜進行反應。反應完成後的混合物在 110°C 下過濾，並獲得濾液。將濾液添加到 500ml 甲醇中進行攪拌，再經過抽濾後，形成沉澱物。利用己烷和二氯甲烷進行再結晶以獲得 3.8 g 黃色產物，產率 51%。

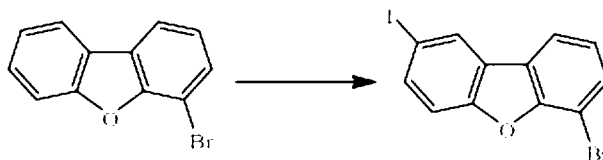
【0065】合成 N¹,N⁶-雙(3,5-二甲基苯基)-N¹,N⁶-雙(10-乙基-10H-菲並[9,10-b]咔唑-13-基)芘-1,6-二胺 (N¹,N⁶-bis(3,5-dimethylphenyl)-N¹,N⁶-bis(10-ethyl-10H-phenanthro[9,10-b]carbazol-13-yl)pyrene-1,6-diamine)



【0066】將 1.3 g (3.7mmol) 1,6-二溴萘、3.8 g (8.2mmol) N-(3,5-二甲基苯基)-10-乙基-10H-菲並[9,10-b]喹啉-13-胺、0.025 g (0.1mmol) 乙酸鈣(II)、0.08 g (0.2mmol) 2-(二環己基膦基)聯苯、1.9 g (20mmol) 叔丁醇鈉以及 20ml 鄰二甲苯在氮氣下回流隔夜進行反應。反應完成後的混合物在 120°C 下過濾，並獲得濾液。將濾液添加到 1L 甲醇中進行攪拌，再經過抽濾後，形成沉澱物。通過以矽膠填充之管柱層析(己烷-二氯甲烷)來純化殘餘物，得到 1.9 g 黃色產物，產率為 46%。MS (m/z, FAB⁺): 1126.7.

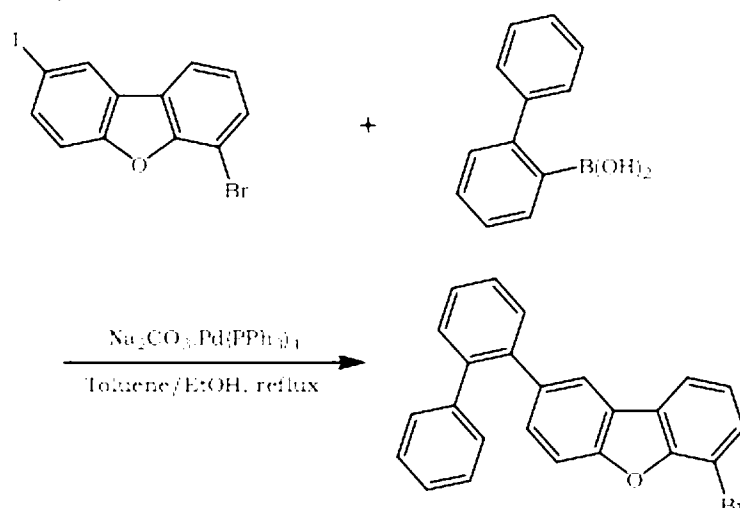
【0067】實施例 8：化合物 EX29 的合成

【0068】合成 6-溴-2-碘二苯並[b,d]呋喃 (6-bromo-2-iododibenzo[b,d]furan)



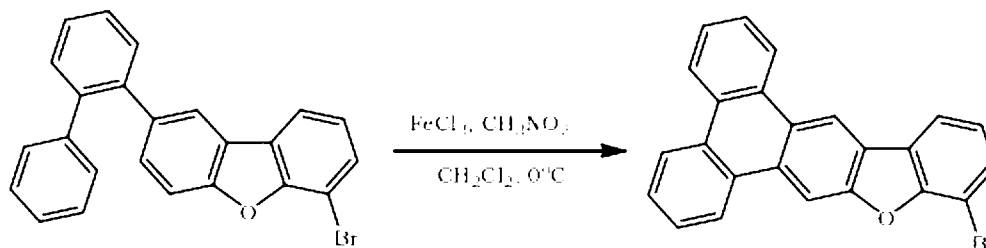
【0069】將 24.7 g (100mmol) 4-溴二苯並[b,d]呋喃 (4-bromodibenzo[b,d]furan)、12.7 g (50mmol) 碘(iodine)、16.1 g (50mmol) 碘苯二乙酸 (phenyliodo-diacetate)、50ml 乙酸 (acetic acid)、50ml 醋酸酐 (acetic anhydride) 以及 3ml 硫酸的混合物在室溫下攪拌 24 小時進行反應。反應完成後，添加甲苯至反應後的混合物中，再以清水洗滌。利用無水硫酸鎂對有機相 (organic phase) 進行乾燥，並在減壓環境下將有機相中的溶劑蒸發去除。通過以矽膠填充之管柱層析 (己烷-二氯甲烷) 來純化殘餘物，得到 19 g (51mmol) 呈白色固體狀的產物，產率為 51%。

【0070】合成 2-(聯苯-2-基)-6-溴二苯並[b,d]呋喃 (2-(biphenyl-2-yl)-6-bromo-dibenzo[b,d]furan)



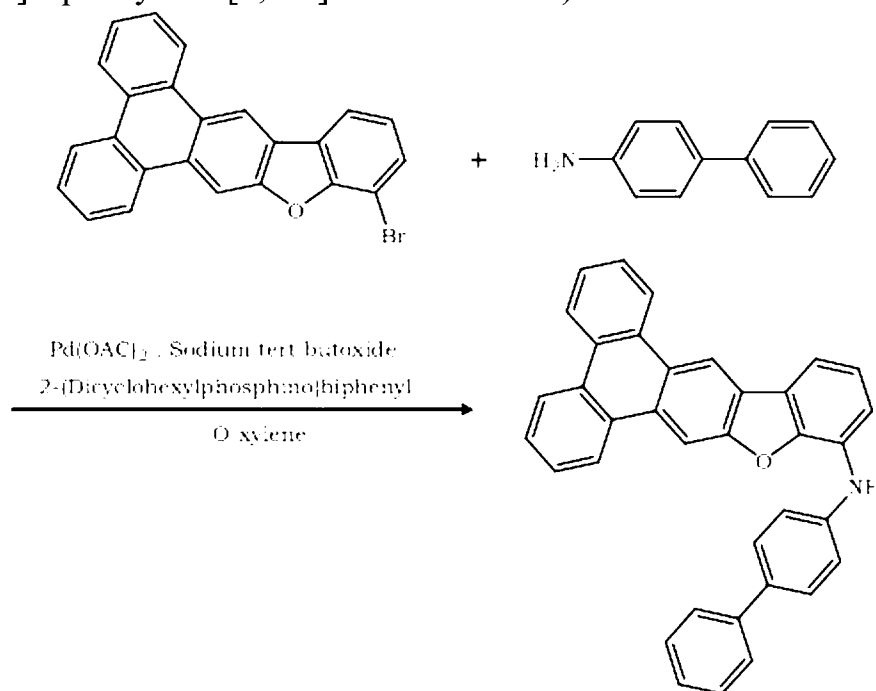
【0071】將 19 g (51mmol) 6-溴-2-碘二苯並[b,d]呋喃、11 g (55mmol) 聯苯-2-基硼酸、2.31 g (2mmol) 四(三苯基膦)鈀、75ml 的 2M 碳酸鈉、150ml 乙醇以及 300ml 甲苯的混合物經過脫氣處理並且放置於氮氣環境下，接著在 110 °C 下加熱 24 小時進行反應。將反應完成後的混合物冷卻至室溫，再利用乙酸乙酯和水萃取出有機層，並且將萃取出有機層用無水硫酸鎂進行乾燥以去除溶劑，形成殘餘物。通過以矽膠填充之管柱層析來純化殘餘物，得到 12.8 g (32.1 mmol) 呈白色固體狀的產物，產率為 63%。

【0072】 合成 11-溴苯並[d]三亞苯並[2,3-b]呋喃 (11-bromobenzo[d]triphenyl-eno[2,3-b]furan)



【0073】 在經過脫氣及填充氮氣的 3000 ml 三頸燒瓶中，將 12.8 g (32.1 mmol) 2-(聯苯-2-基)-6-溴二苯並 [b,d]呋喃溶解於 1280ml 無水二氯甲烷中，隨後添加 26.1 g (160.5mmol) 氯化鐵 (III) 形成混合物，攪拌混合物 20 分鐘，在攪拌後的混合物中添加 400 ml 甲醇並且分離出有機層。在真空中將有機層去除溶劑，形成殘餘物，通過以矽膠填充之管柱層析 (己烷-二氯甲烷) 來純化殘餘物，得到 9.9 g (25 mmol) 白色固體狀產物，產率為 78%。

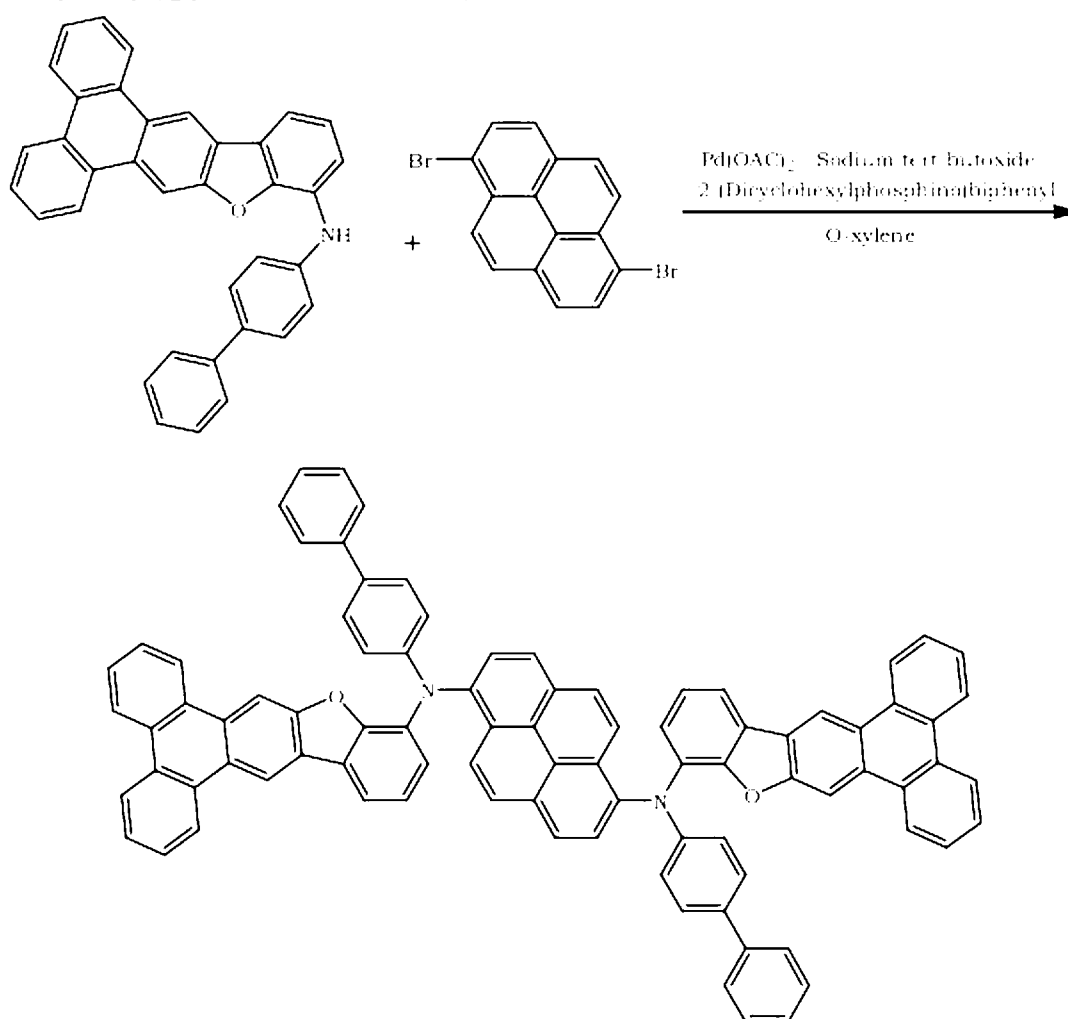
【0074】 合成 N-(聯苯-4-基)苯並[d]三亞苯[2,3-b]呋喃-11-胺 (N-(biphenyl-4-yl)benzo[d]triphenyl-eno [2,3-b]furan-11-amine)



【0075】 將 9.9 g (25mmol) 11-溴苯並[d]三亞苯[2,3-b]呋喃、4.3 g (25mmol) 聯苯-4-胺 (biphenyl-4-amine)、0.25 g (1mmol) 乙酸鈣(II)、0.75 g (2.0mmol)

2-(二環己基膦基)聯苯、9.6 g (100mmol) 叔丁醇鈉以及 50ml 鄰二甲苯在氮氣下回流隔夜進行反應。反應完成後的混合物在 100°C 下過濾，並獲得濾液。將濾液添加到 500ml 甲醇中進行攪拌，再經過抽濾後，形成沉澱物。利用己烷對進行再結晶，得到 5.8 g 黃色產物，產率為 48%。

【0076】 合成 N^1, N^6 -雙(苯並[b]三亞苯[2,3-d]呋喃-11-基)- N^1, N^6 -二(聯苯-4-基)萘-1,6-二胺 (N^1, N^6 -bis(benzo[b]triphenylene[2,3-d]furan-11-yl)- N^1, N^6 -di(biphenyl-4-yl)pyrene-1,6-diamine)



【0077】 將 1.3 g (3.7mmol) 1,6-二溴萘、4.0 g (8.2mmol) N-(聯苯-4-基)苯並[d]三亞苯[2,3-b]呋喃-11-胺、0.025 g (0.1mmol) 乙酸鈣(II)、0.08 g (0.2mmol) 2-(二環己烷膦基)聯苯、1.9 g (20mmol) 叔丁醇鈉以及 20ml 鄰二甲苯在氮氣下回流隔夜進行反應。反應完成後的混合物在 120°C 下過濾，並獲得濾液。

將濾液添加到 1L 甲醇中進行攪拌，再經過抽濾後，形成殘餘物，通過以矽膠填充之管柱層析(己烷-二氯甲烷)來純化殘餘物，得到 1.6 g 黃色產物，產率為 38%。MS (m/z, FAB⁺):1168.1.

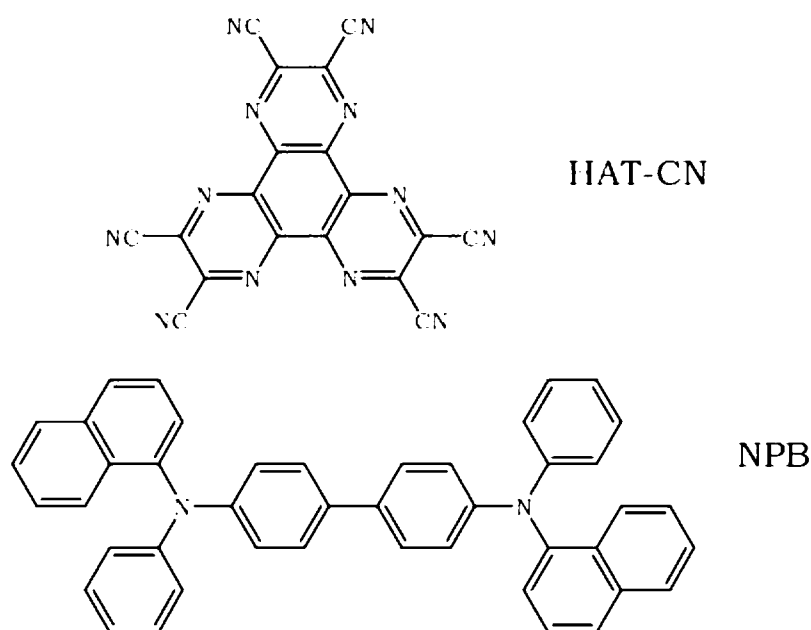
【0078】 產生有機 EL 裝置的一般方法

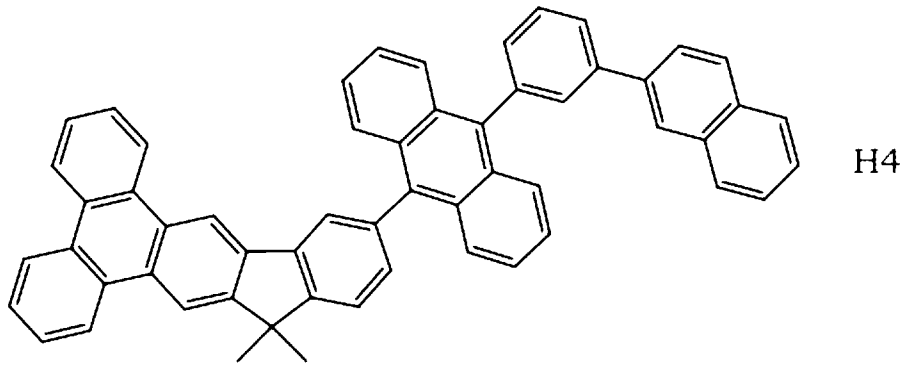
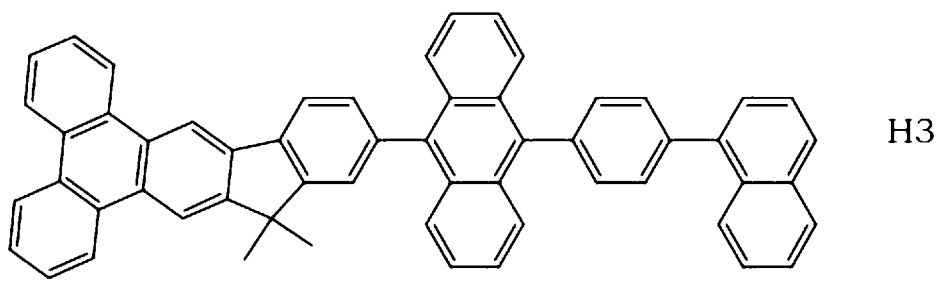
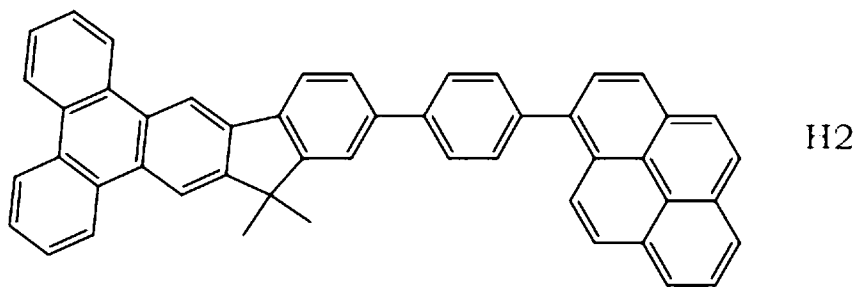
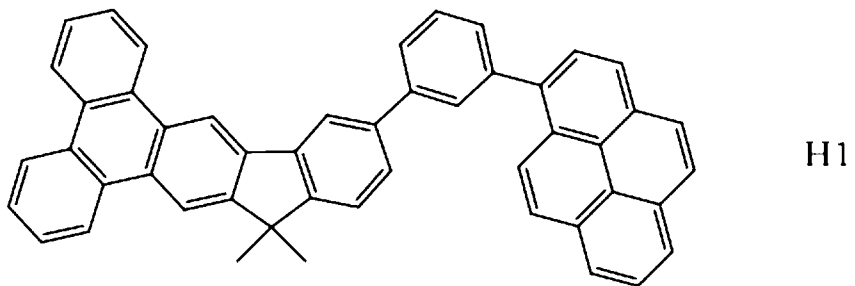
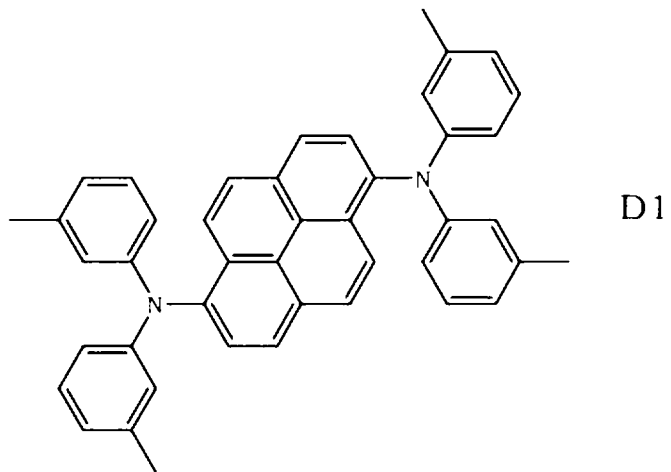
【0079】 依據本發明，提供一種經銦錫氧化物 (indium tin oxide, ITO) 塗佈之玻璃(下文 ITO 基材)，其電阻為 9 歐姆/平方 (ohm/square) 至 12 歐姆/平方且厚度為 120 nm 到 160 nm，並且在超聲波浴中利用多個清潔步驟(例如：清潔劑、去離子水)進行清潔。在進行有機層之氣相沉積過程之前，通過 UV 和臭氧進一步處理經清潔後的 ITO 基材。用於 ITO 基材的所有前處理過程均在潔淨室(100 級)環境中進行。

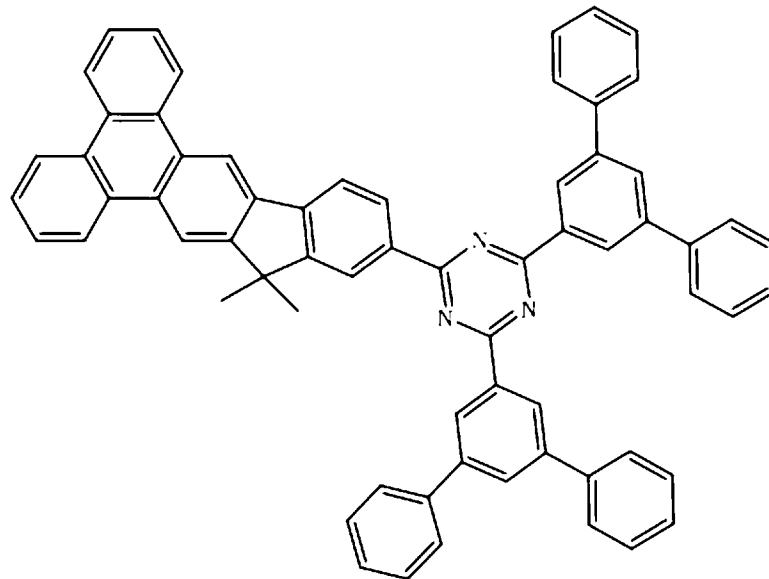
【0080】 在諸如電阻加熱石英舟 (resistively heated quartz boats)等的高真空單元 (10^{-7} 托)中，通過氣相沉積將這些有機層依序塗佈於 ITO 基材上。藉由石英晶體監控器 (quartz-crystal monitor) 精確監控或設定對應層的厚度以及氣相沉積速率 (0.1 nm/sec 至 0.3 nm/sec)。如上所述，個別層還可能由一種以上化合物所組成，意即一般來說摻雜有摻雜劑材料的主體材料。這類型材料可透過從兩種或兩種以上來源進行共氣化 (co-vaporization) 而達成。

【0081】 二吡嗪並[2,3-f:2,3-]喹啶-2,3,6,7,10,11-六甲腈 (Dipyrazino [2,3-f:2,3-]quinoxaline-2,3,6,7,10,11-hexacarbonitrile, HAT-CN) 在有機 EL 裝置中可用來作為電洞注入層。N,N-雙(萘-1-基)-N,N-雙(苯基)-聯苯胺 (N,N-Bis(naphthalene-1-yl)-N,N-bis(phenyl)-benzidine, NPB) 最常用來作為電洞傳輸層。10,10-二甲基-13-(3-(萘-1-基)苯基)-10H-茛並[2,1-b]三亞苯 (10,10-dimethyl-13-(3-(pyren-1-yl)phenyl)-10H-indeno [2,1-b]triphenylene) (H1)、10,10-二甲基-12-(4-(萘-1-基)苯基)-10H-茛並[2,1-b]三亞苯 (10,10-dimethyl-12-(4-(pyren-1-yl)phenyl)-10H-indeno[2,1-b]triphenylene) (H2)、10,10-二甲基-12-

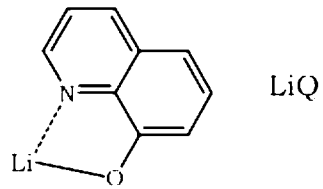
(10-(4-(萘-1-基)苯基)蒽-9-基)-10H-茛並[2,1-b]三亞苯 (10,10-dimethyl-12-(10-(4-(naphthalene-1-yl)phenyl)anthracen-9-yl)-10H-indeno[2,1-b]triphenyl-ene) (H3) 以及 10,10-二甲基-13-(10-(3-(萘-2-基)苯基)蒽-9-基)-10H-茛並[2,1-b]三亞苯 (10,10-dimethyl-13-(10-(3-(naphthalen-2-yl)phenyl)anthracen-9-yl)-10H-indeno[2,1-b]triphenylene) (H4) 可用來作為有機 EL 裝置中的發光主體 (emitting host)；而 N1,N1,N6,N6-四間甲苯基芘-1,6-二胺 (N1,N1,N6,N6-tetra-m-tolylpyrene-1,6-diamine) (D1) 可作為藍光客體 (blue guest)。下列通式所示之化合物HB3用來作為電洞阻擋材料 (hole blocking material, HBM)，且 2-(萘-1-基)-9-(4-(1-(4-(10-(萘-2-基)蒽-9-基)苯基)-1H-苯並[d]咪唑-2-基)苯基)-1,10-啡啉 (2-(naphthalen-1-yl)-9-(4-(1-(4-(10-(naphthalene-2-yl)anthracen-9-yl)phenyl)-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenyl)-1,10-phenanthroline) (ET2) 用來作為電子傳輸材料 (electron transporting material, ETM) 以與 8-羥基喹啉酯基-鋰 (8-hydroxyquinolato -lithium, LiQ) 進行共沉積 (co-deposition)。用於產生標準有機 EL 裝置控制組的現有技術之 OLED 材料和本發明用於比較現有技術之材料，其化學結構如下：



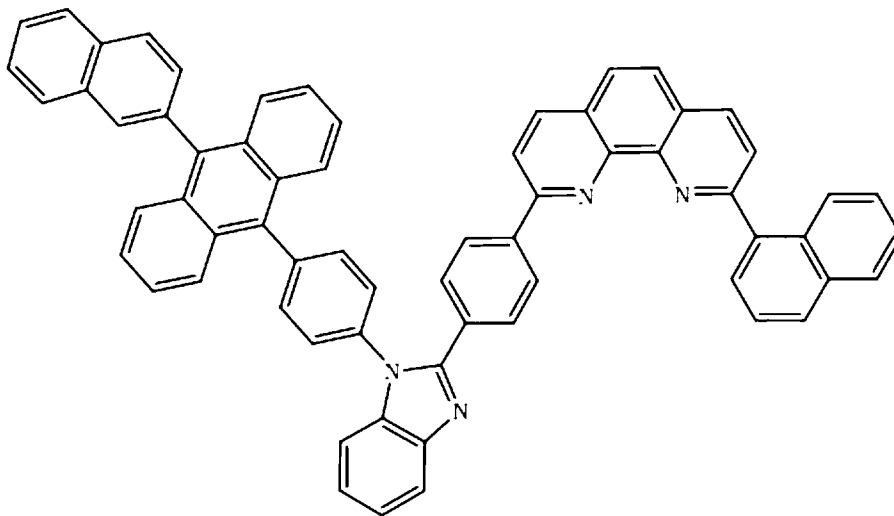




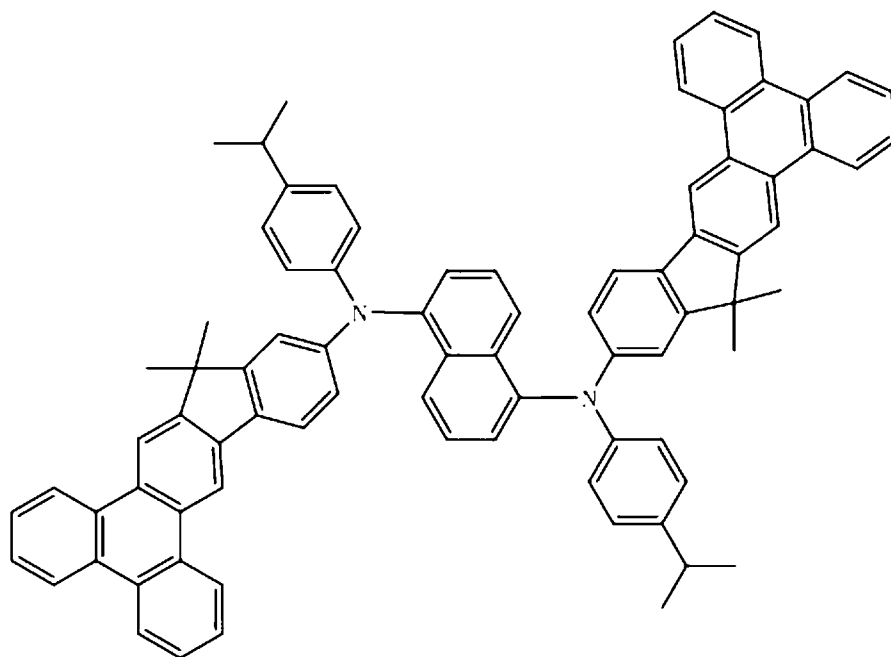
HB3



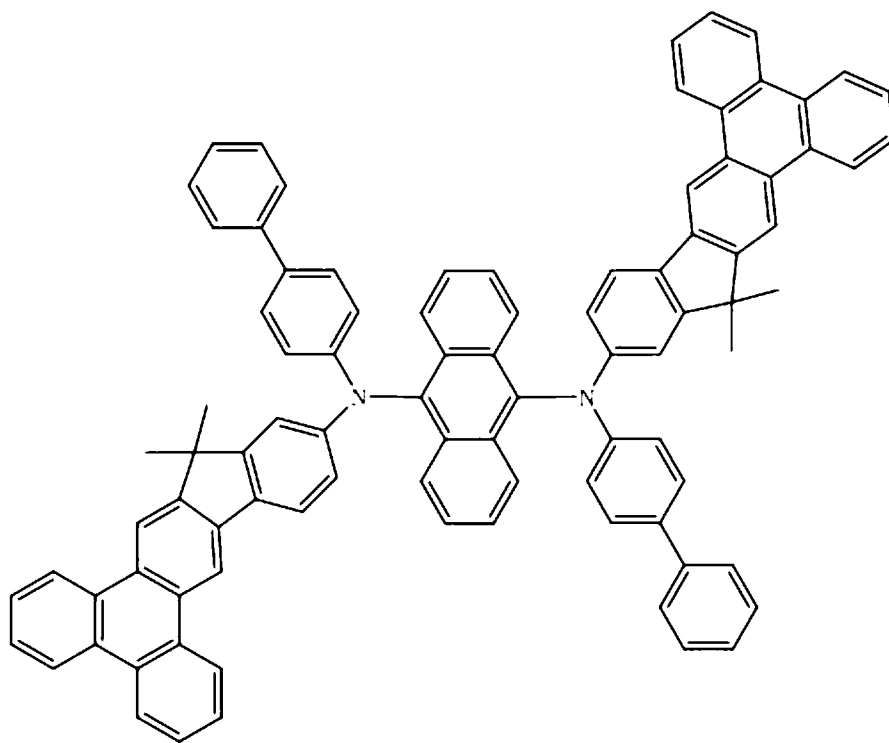
LiQ



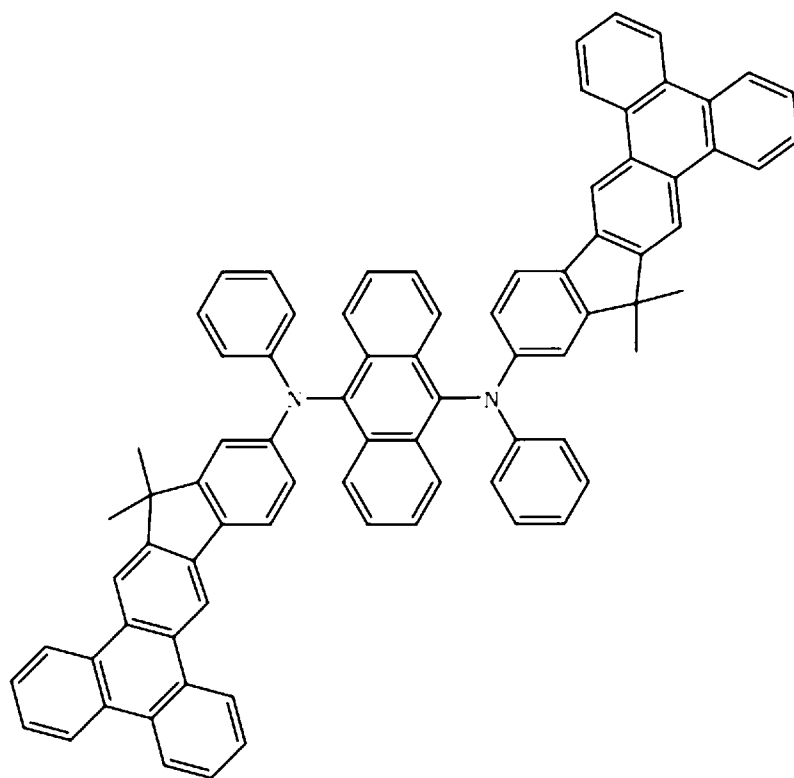
ET2



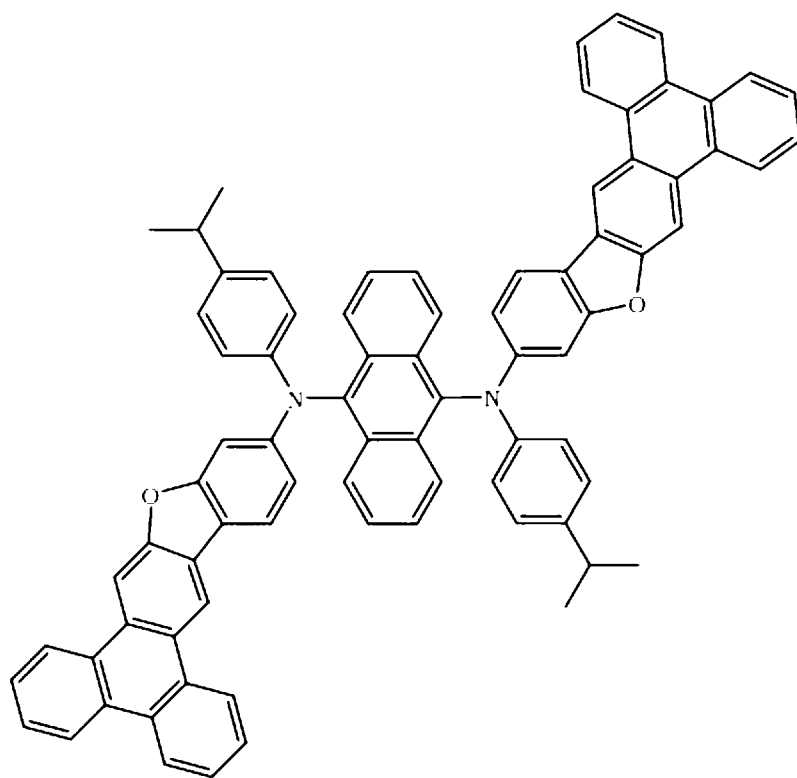
EX1



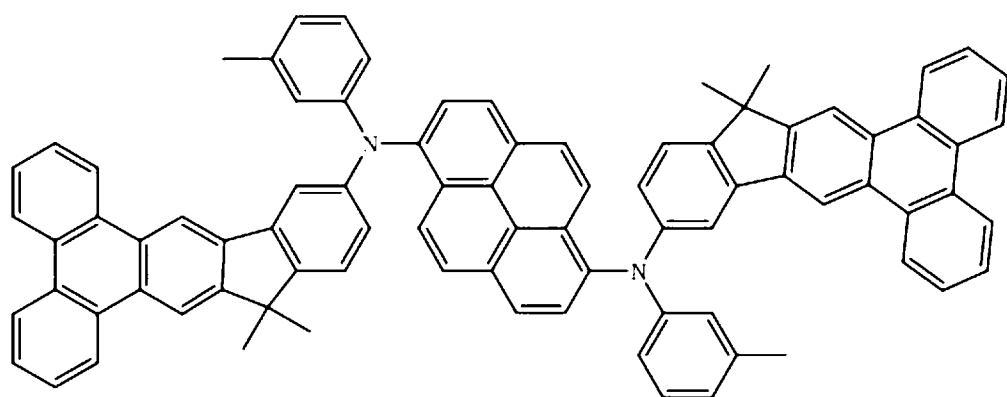
EX3



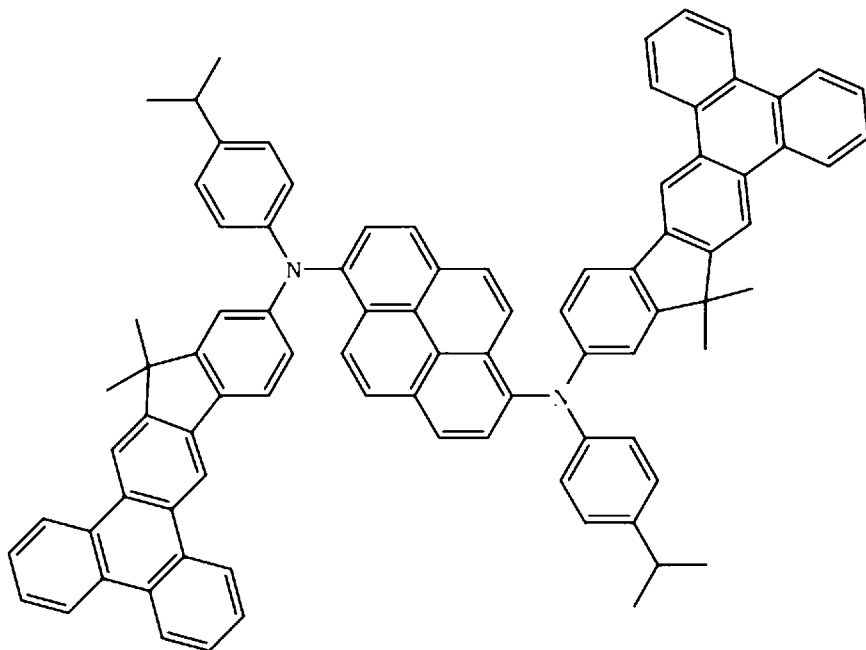
EX7



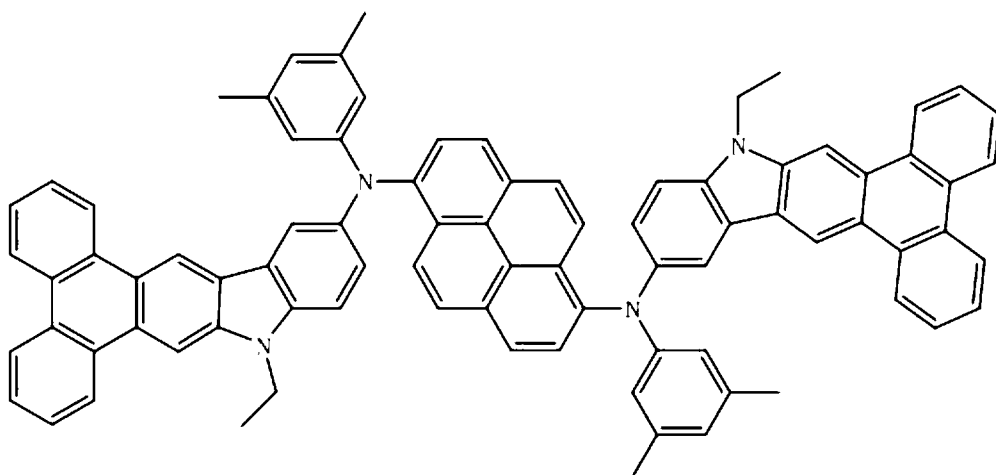
EX12



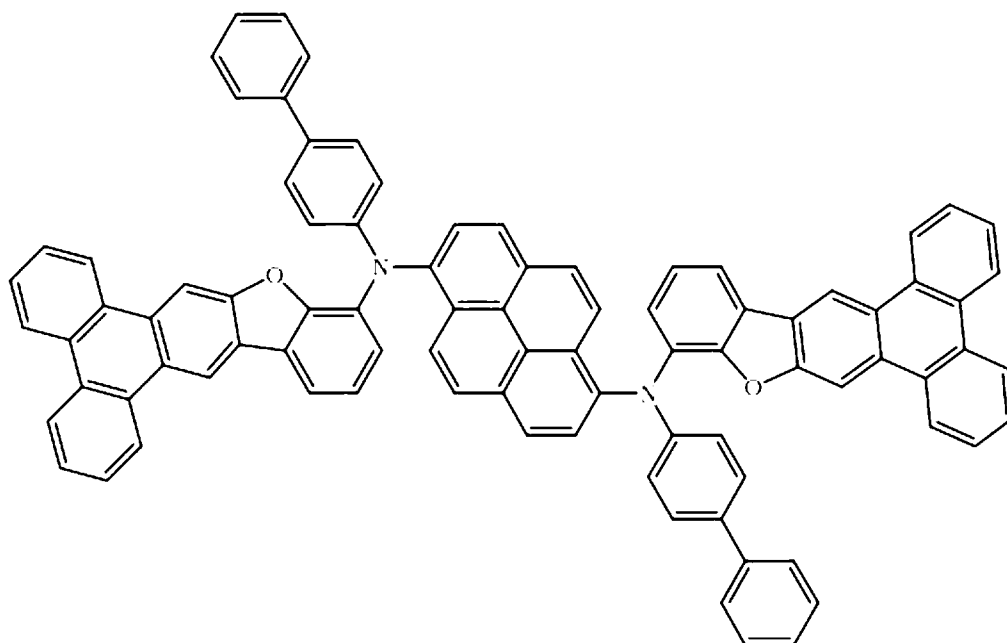
EX17



EX21



EX26



EX29

【0082】典型的有機 EL 裝置由諸如 Al、Mg、Ca、Li、K 或其合金的低功函數金屬材料所構成，並藉由熱蒸鍍方式成為陰極，低功函數金屬可輔助電子從陰極注入至電子傳輸層。此外，為了減少電子注入的屏障，並且改進有機 EL 裝置性能，在陰極與電子傳輸層之間引入薄膜電子注入層。電子注入層的常規材料是具有低功函數的金屬鹵化物或金屬氧化物，例如：LiF、LiQ、MgO 或 Li₂O。另一方面，在有機 EL 裝置製造之後，藉由使用 PR650 光譜掃描光譜儀 (PR650 spectra scan spectrometer) 測量 EL 光譜 (EL spectra) 和 CIE 座標 (CIE coordination)。此外，利用吉時利 2400 可程式化設計電壓-電流源 (Keithley 2400 programmable voltage-current source) 取得電流／電壓 (current/voltage)、發光／電壓 (luminescence/voltage) 及良率／電壓 (yield/ voltage) 的特性。上述設備係於室溫 (約 25°C) 及大氣壓力環境中操作。

【0083】實施例 9

【0084】使用類似於上述一般方法的程式，產生具有以下裝置結構的螢光發光有機 EL 裝置：ITO/HAT-CN (20nm)/NPB (110nm)/摻雜 5% 發光客體的

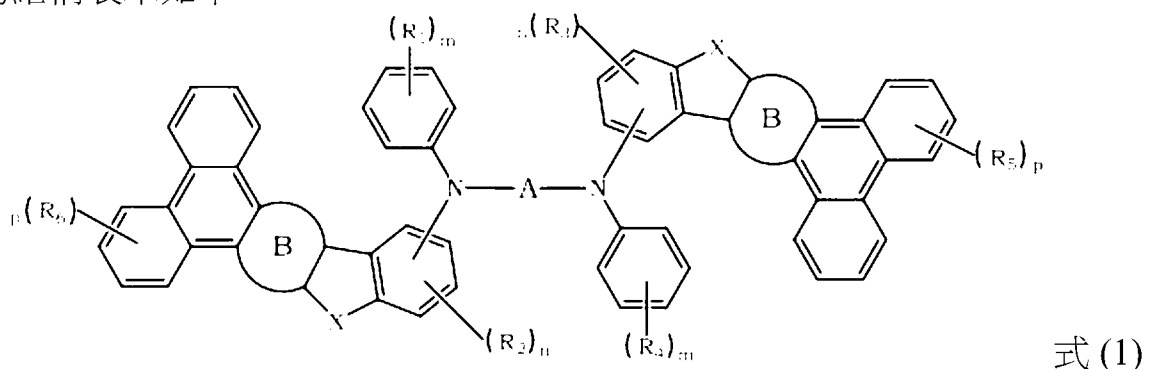
發光主體 (30nm)/HB3/摻雜 50% LiQ 的ET2 (35nm)/LiQ (1nm)/Al (160nm)。
 螢光發光有機 EL 裝置測試報告的 I-V-B (於1000尼特(nit) 時)以及半衰期如
 表 1 所示，其中半衰期被定義為 1000 cd/m² 的初始亮度降到一半的時間。

【0085】表 1

發光主體	發光客體	電壓 (V)	效率 (cd/A)	顏色	半衰期時間 (小時)
H1	EX1	4.2	3.0	藍	80
H1	EX3	3.5	16.8	綠	850
H1	EX7	3.6	15.5	綠	880
H1	EX12	3.5	8.5	綠	900
H1	EX17	3.5	5.4	藍	250
H1	EX21	3.6	5.8	藍	220
H1	EX26	4.0	4.5	藍	150
H1	EX29	3.8	4.0	藍	110
H1	D1	3.5	5.3	藍	180
H2	EX3	3.9	18.0	綠	1100
H2	EX7	4.2	17.5	綠	1005
H2	EX17	4.3	6.0	藍	300
H2	EX21	4.5	6.2	藍	350
H3	EX17	3.3	5.8	藍	320
H3	EX21	3.5	6.2	藍	300
H4	D1	3.5	5.5	藍	280
H4	EX17	3.2	6.3	藍	350
H4	EX21	3.4	6.5	藍	380

【0086】在以上有機 EL 裝置測試報告 (參見表 1) 的較佳實施例中，顯示相較於現有技術的有機 EL 材料，本發明中包括式 (1) 化合物的有機材料用於有機 EL 裝置中作為發光客體時，可表現出更為優異的特性。更明確地說，在一方面，本發明之有機 EL 裝置使用該式 (1) 所示之啡啉衍生物作為電子傳輸材料與前述的電洞阻擋材料如 HB1、HB2 或 HB3 時搭配使用時，可展現出低功率消耗、高效率以及長半衰期；此外，在另一方面，前述有機材料若再與具有發光主體之功效的化合物 H1、H2、H3 或 H4 搭配使用，亦可展現出較現有技術之材料更低的功耗、更高的效率以及更長的半衰期時間。

【0087】綜上所述，本發明揭露一種有機材料，其具有如式 (1) 所示結構之化合物，並且可以用作有機 EL 裝置中的發光客體材料。前述式 (1) 化合物的結構表示如下：



【0088】其中 A 表示具有 2 至 5 個環之經取代或未經取代的稠合芳環單元，B 獨立地表示苯環，且該等苯環各自以不同的方式與相鄰的環縮合；X 表示由選自於 O、S、C(R₇)(R₈) 及 N(R₉) 所組成之群組中的原子或基團所形成的二價橋，m 表示 0 至 5 的整數，n 表示 0 至 3 的整數，p 表示 0 至 8 的整數，R₁ 至 R₉ 獨立地選自於由氫原子、具有 1 至 20 個碳原子之經取代或未經取代的烷基、具有 6 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的芳基以及具有 3 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的雜芳基所組成的群組。

【0089】以上所述僅是本發明的較佳實施例而已，並非對本發明有任何形式上的限制，雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然而並非用以限定本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明技術方案的範圍內，當可利用上述揭示的技術內容做出些許更動或修飾等同變化的等效實施例，但凡是未脫離本發明技術方案的內容，依據本發明的技術實質對以上實施例所作的任何簡單修改、等同變化與修飾，均仍屬於本發明技術方案的範圍內。

【符號說明】

【0090】

- | | |
|----------|----------|
| 6 透明電極 | 7 電洞注入層 |
| 8 電洞傳輸層 | 9 發光層 |
| 10 電洞阻擋層 | 11 電子傳輸層 |
| 12 電子注入層 | 13 金屬電極 |



公告本

申請日: 105/04/22

【發明摘要】

IPC分類: **C07C 211/61** (2006.01)
C07D 403/14 (2006.01)
C07D 403/12 (2006.01)
C07D 407/12 (2006.01)
C07D 409/12 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)

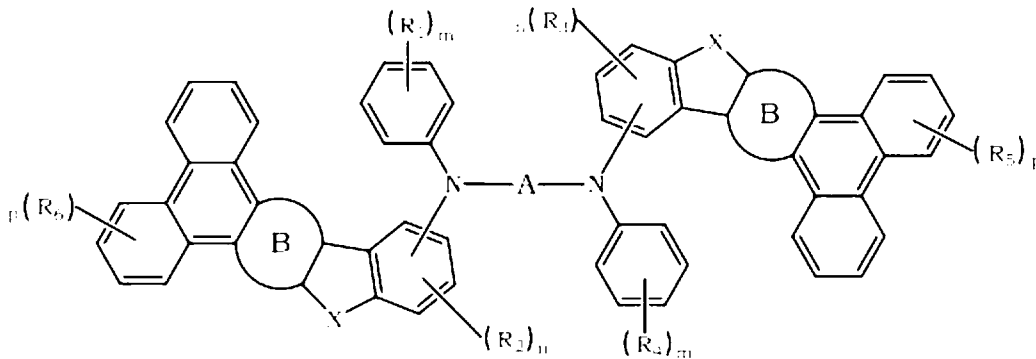
【中文發明名稱】 有機材料及使用其的有機電激發光裝置

【英文發明名稱】 ORGANIC MATERIAL AND ORGANIC

ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING THE SAME

【中文】

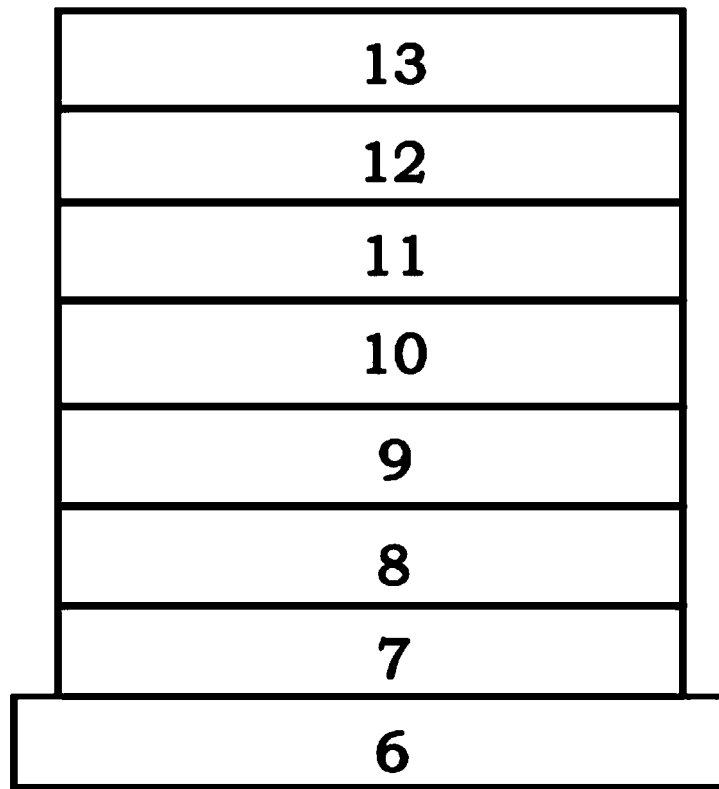
本發明提供一種包含式 (1) 所示化合物的有機材料以及一種有機 EL 裝置，使用前述有機材料作為螢光發光客體有機 EL 裝置可以表現出良好的性質，例如：降低驅動電壓及功耗、增加效率及半衰期時間。其中下列式 (1) 中的 A、B 環、X、m、p 及 R₁ 至 R₆ 的定義與說明書本文所述相同。



【英文】

The present invention discloses an organic material is represented by the following formula (1), the organic EL device employing the organic material as fluorescent emitting guest can display good performance like as lower driving voltage and power consumption, increasing efficiency and half-life time.

【發明圖式】



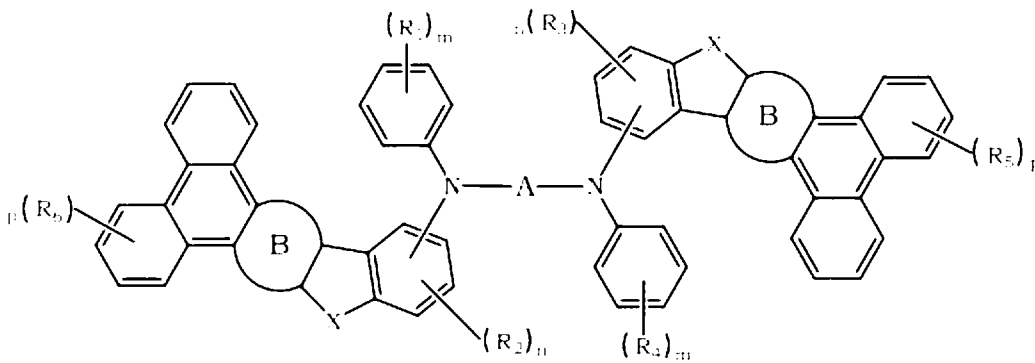
【圖1】

【指定代表圖】 圖 1

【代表圖之符號簡單說明】

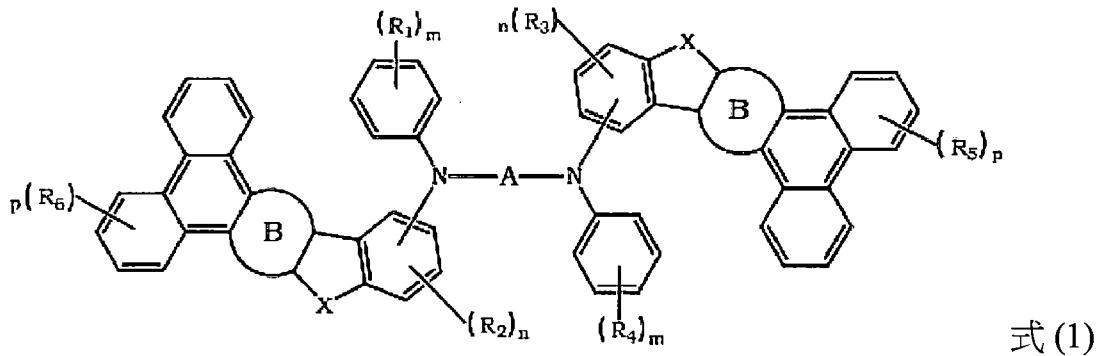
- 6 透明電極 7 電洞注入層
 8 電洞傳輸層 9 發光層
 10 電洞阻擋層 11 電子傳輸層
 12 電子注入層 13 金屬電極

【特徵化學式】



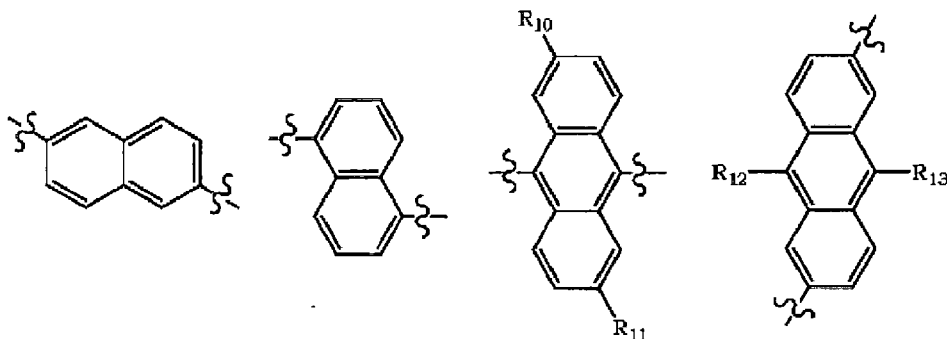
【發明申請專利範圍】

【第1項】一種有機材料，其包括式(1)所示結構的化合物：

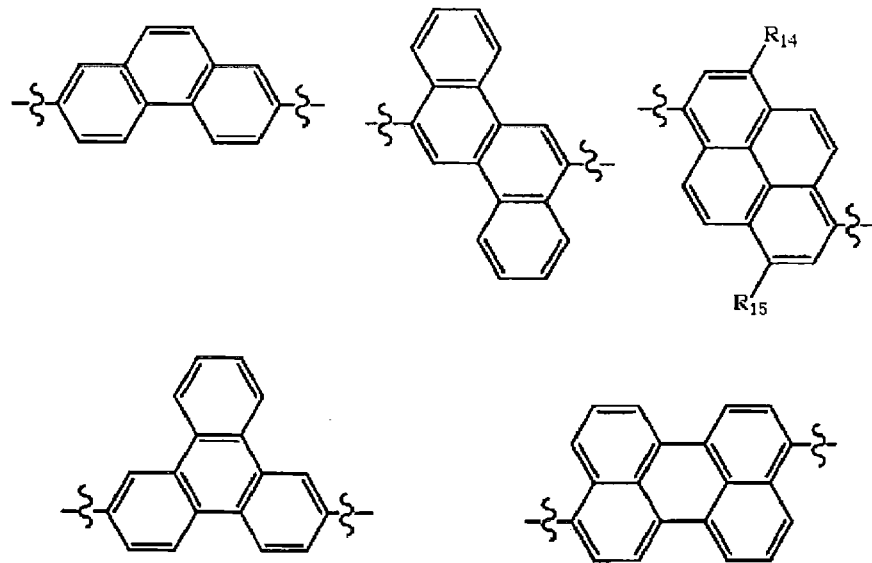


其中 A 表示具有 2 至 5 個環之經取代或未經取代的稠合芳環單元，B 獨立地表示苯環，且該等苯環各自以不同的方式與相鄰的環縮合；X 表示由選自於 O、S、C(R₇)(R₈) 及 N(R₉) 所組成之群組中的原子或基團所形成的二價橋，m 表示 0 至 5 的整數，n 表示 0 至 3 的整數，p 表示 0 至 8 的整數，R₁ 至 R₉ 獨立地選自於由氫原子、具有 1 至 20 個碳原子之經取代或未經取代的烷基、具有 6 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的芳基以及具有 3 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的雜芳基所組成的群組。

【第2項】如申請專利範圍第 1 項所述之有機材料，其中該式(1)中的 A 具有選自於下列通式所組成之群組中的一種結構：

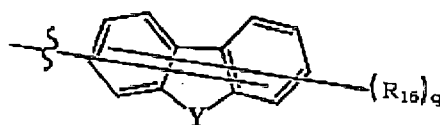


106年7月12日修正替換頁

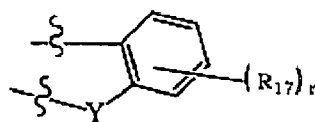


其中 R_{10} 至 R_{15} 獨立地選自於由氫原子、具有 1 至 20 個碳原子之經取代或未經取代的烷基、具有 6 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的芳基以及具有 3 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的雜芳基所組成的群組。

【第3項】如申請專利範圍第 1 項所述之有機材料，其中在該式 (1) 中，當 m 表示為 1 的整數時， R_1 及 R_4 的結構由下列式 (2) 所表示；當 m 表示為 2 的整數時， R_1 或 R_4 各自獨立地位於相鄰的位置，且 R_1 及 R_4 的結構由下列式 (3) 所表示：



式 (2)



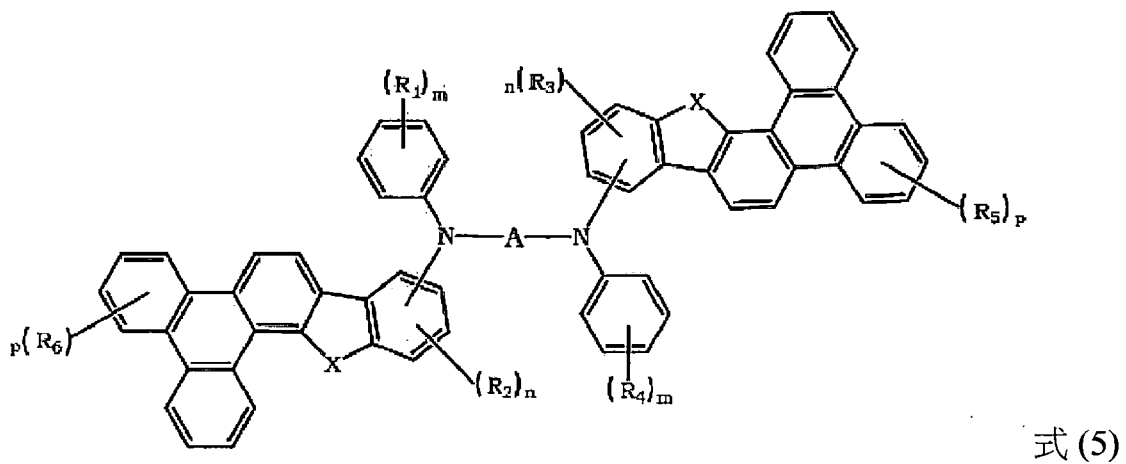
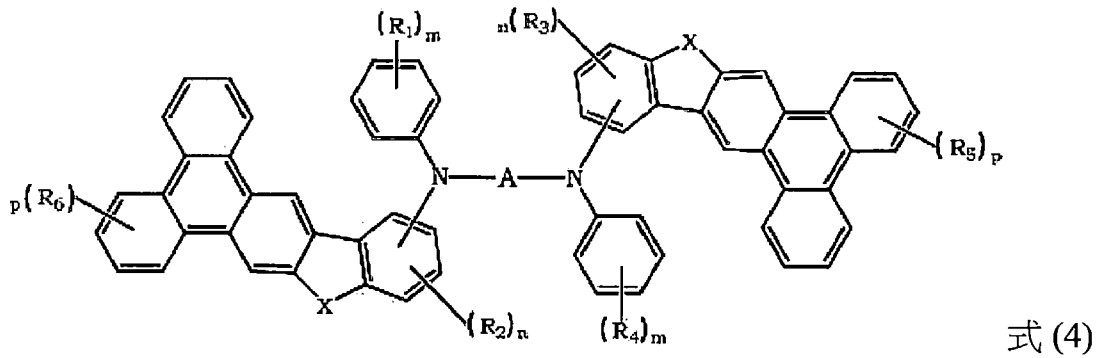
式 (3)

其中 Y 表示選自於由 O 、 S 以及 $N(R_{18})$ 所組成之群組中的原子或基團所形成的二價橋， q 表示 0 至 8 的整數， r 表示 0 至 4 的整數， R_{16} 至 R_{18} 獨立地選

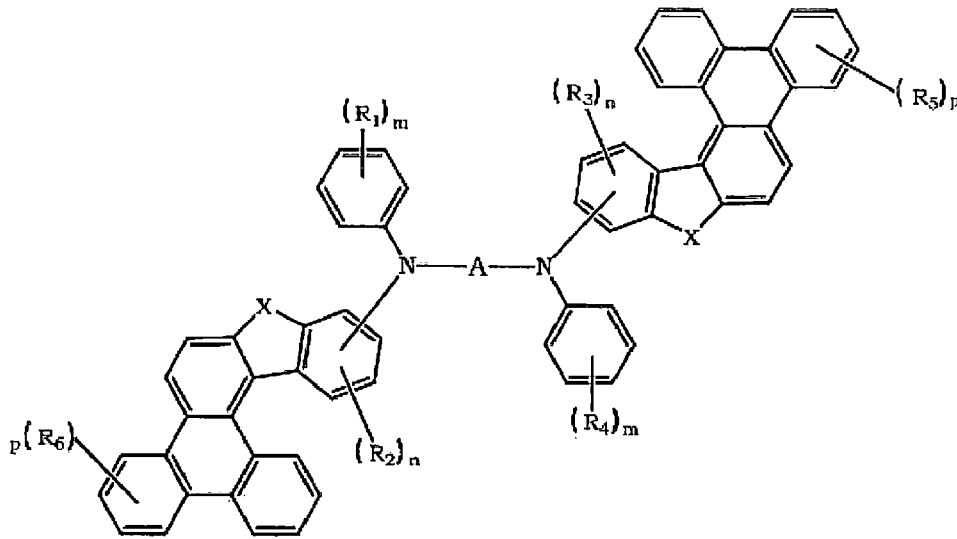
自於氫原子、具有 1 至 20 個碳原子之經取代或未經取代的烷基、具有 6 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的芳基以及具有 3 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的雜芳基所組成的群組。

【第4項】如申請專利範圍第 1 項所述之有機材料，其中該化合物具有如式

(4) 至式 (6) 所示結構中之其中一種：



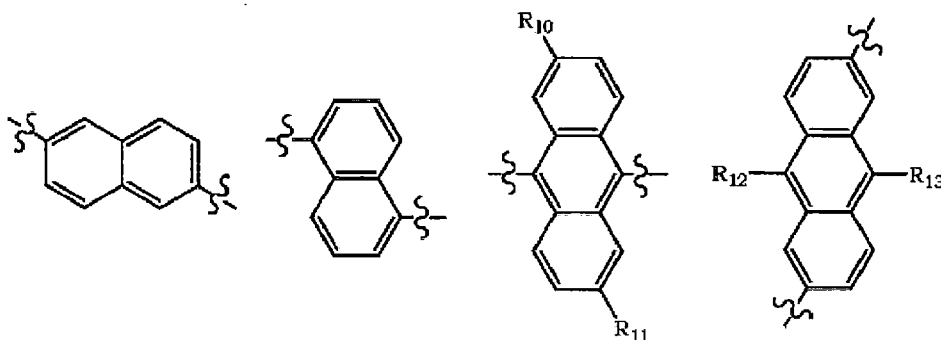
106年7月12日修正替換頁



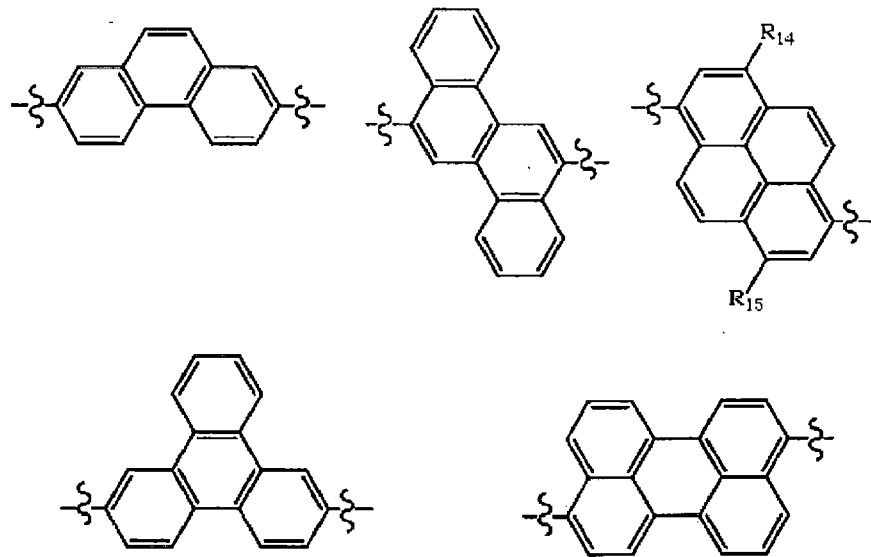
式 (6)

其中 A 表示具有 2 至 5 個環之經取代或未經取代的稠合芳環單元；X 表示由選自於 O、S、C(R₇)(R₈) 及 N(R₉) 所組成之群組中的原子或基團所形成的二價橋，m 表示 0 至 5 的整數，n 表示 0 至 3 的整數，p 表示 0 至 8 的整數，R₁ 至 R₆ 獨立地選自於由氫原子、具有 1 至 20 個碳原子之經取代或未經取代的烷基、具有 6 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的芳基、以及具有 3 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的雜芳基所組成的群組。

【第5項】如申請專利範圍第 4 項所述之有機材料，其中式 (4) 至式 (6) 化合物中的 A 分別具有選自於下列通式所組成之群組中的一種結構：

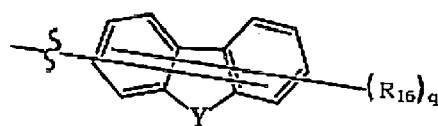


106年7月12日修正替換頁

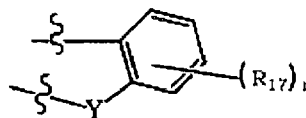


其中 R_{10} 至 R_{15} 獨立地選自於由氫原子、具有 1 至 20 個碳原子之經取代或未經取代的烷基、具有 6 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的芳基以及具有 3 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的雜芳基所組成的群組。

【第6項】如申請專利範圍第 4 項所述之有機材料，其中在該式 (4) 至式 (6) 中，當 m 表示為 1 的整數時， R_1 及 R_4 的結構由下列式 (2) 所表示；當 m 表示為 2 的整數時， R_1 或 R_4 各自獨立地位於相鄰的位置，且 R_1 及 R_4 的結構由下列式 (3) 所表示：



式(2)



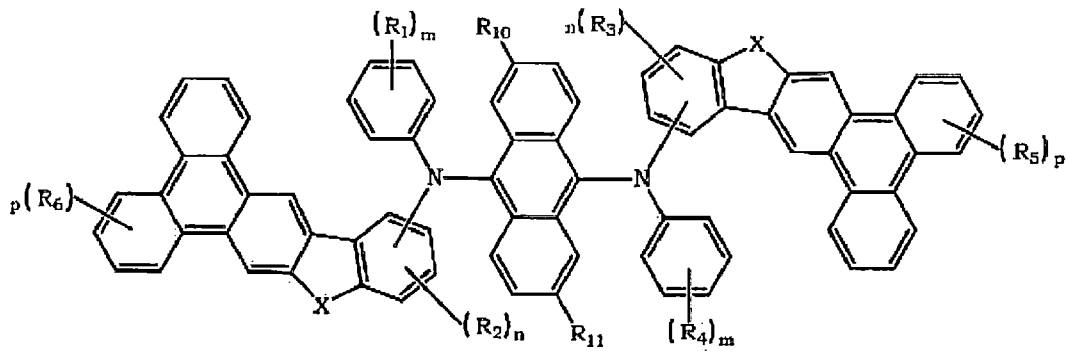
式(3)

其中 Y 表示選自於由 O 、 S 以及 $N(R_{18})$ 所組成之群組中的原子或基團所形成的二價橋， q 表示 0 至 8 的整數， r 表示 0 至 4 的整數， R_{16} 至 R_{18} 獨立地選

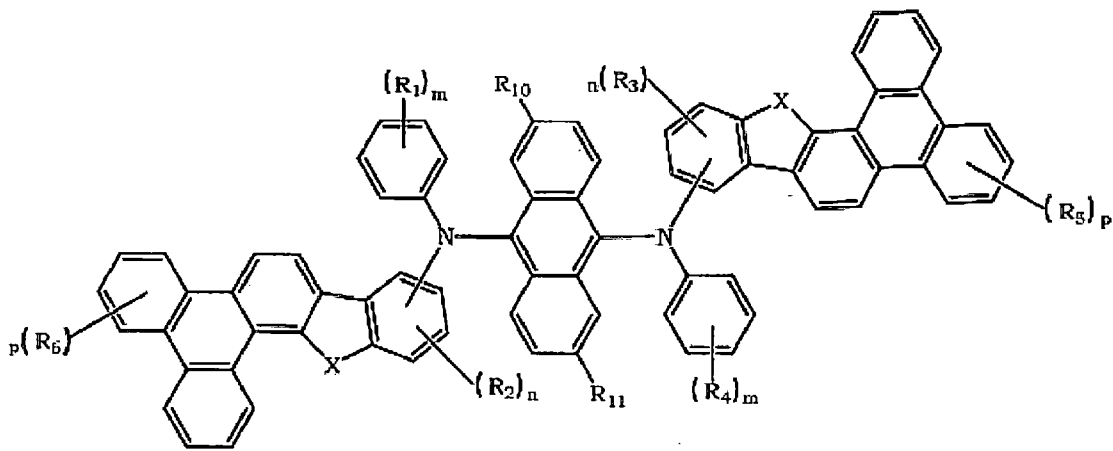
106年7月12日修正替換頁

自於氫原子、具有 1 至 20 個碳原子之經取代或未經取代的烷基、具有 6 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的芳基以及具有 3 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的雜芳基所組成的群組。

【第7項】如申請專利範圍第 4 項所述之有機材料，其中該化合物具有如式 (7) 至式 (18) 所示結構中的其中一種：

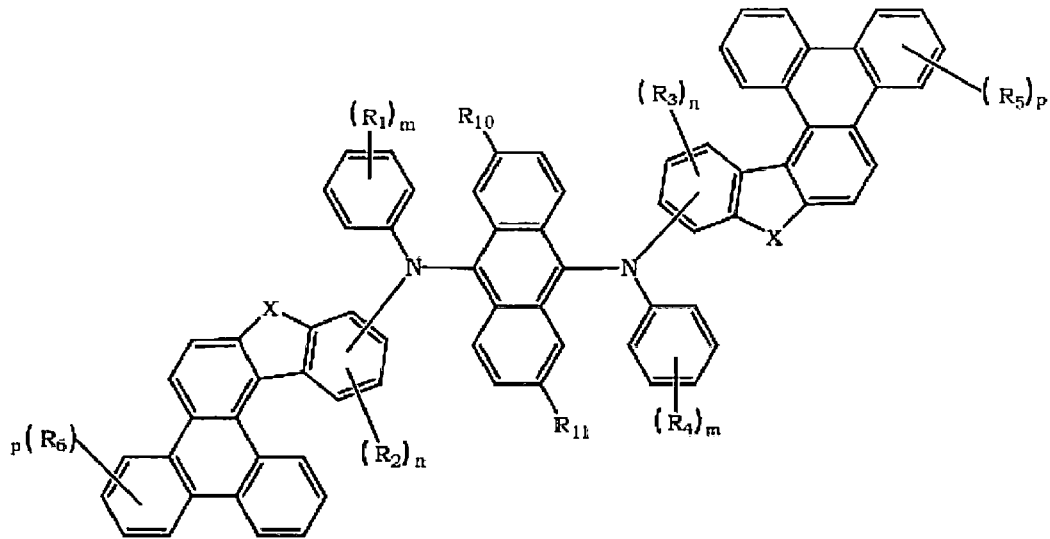


式 (7)

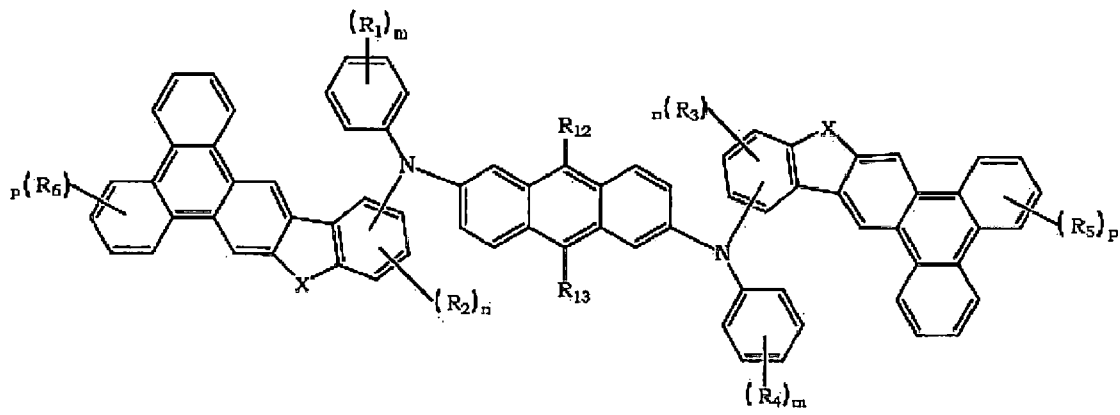


式 (8)

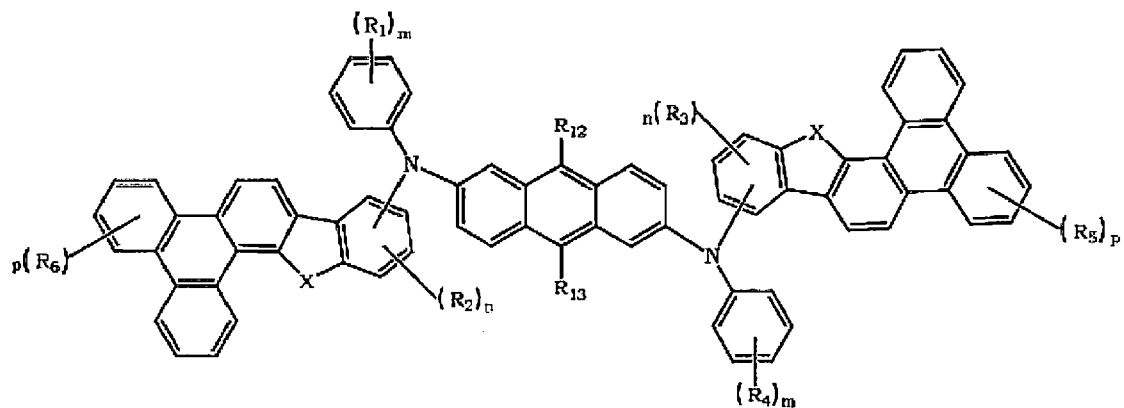
106年7月12日修正替換頁



式 (9)

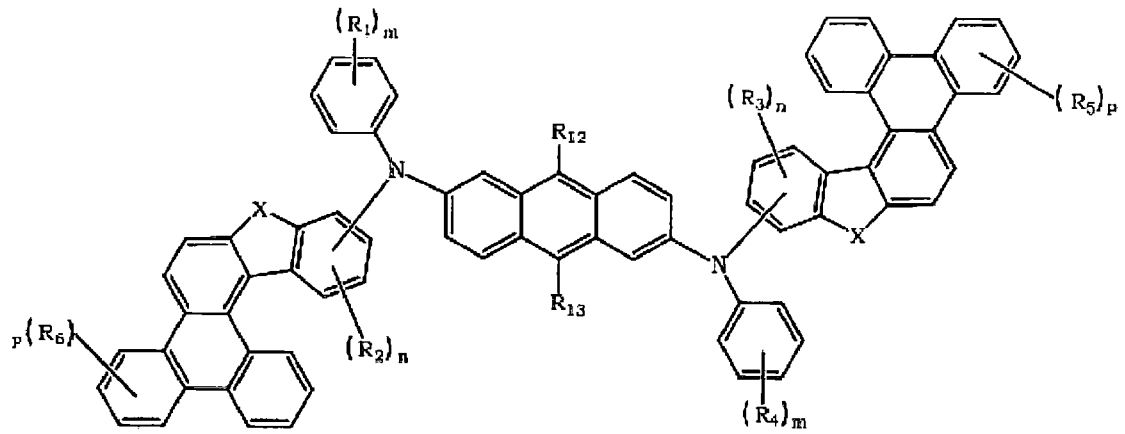


式 (10)

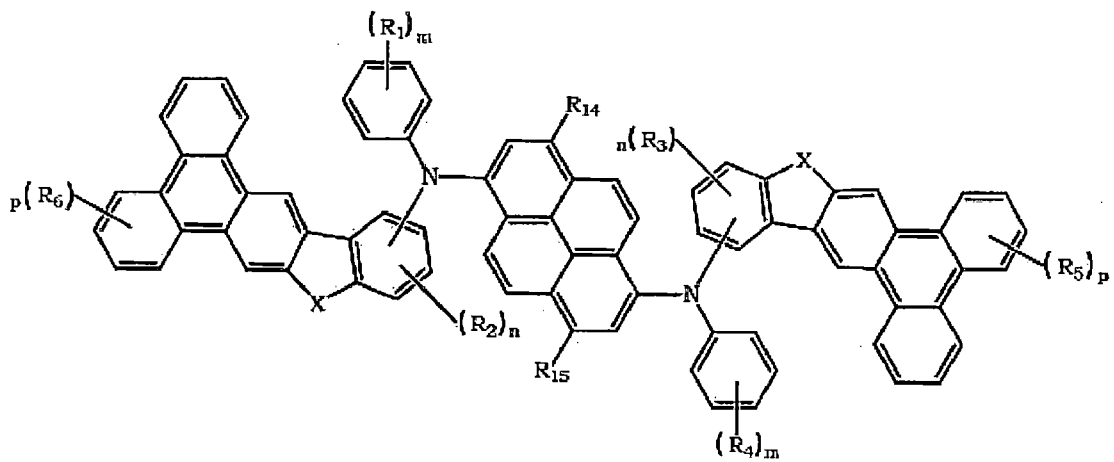


式 (11)

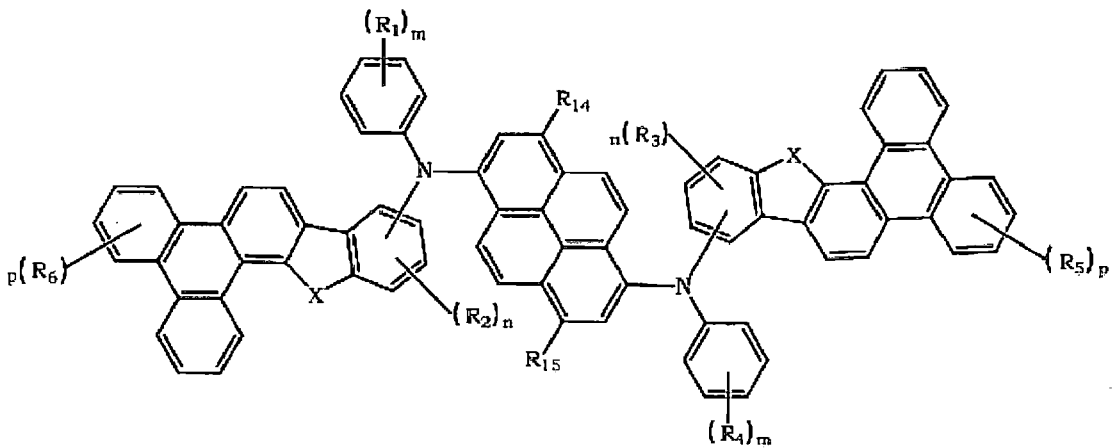
106年7月12日修正替換頁



式 (12)

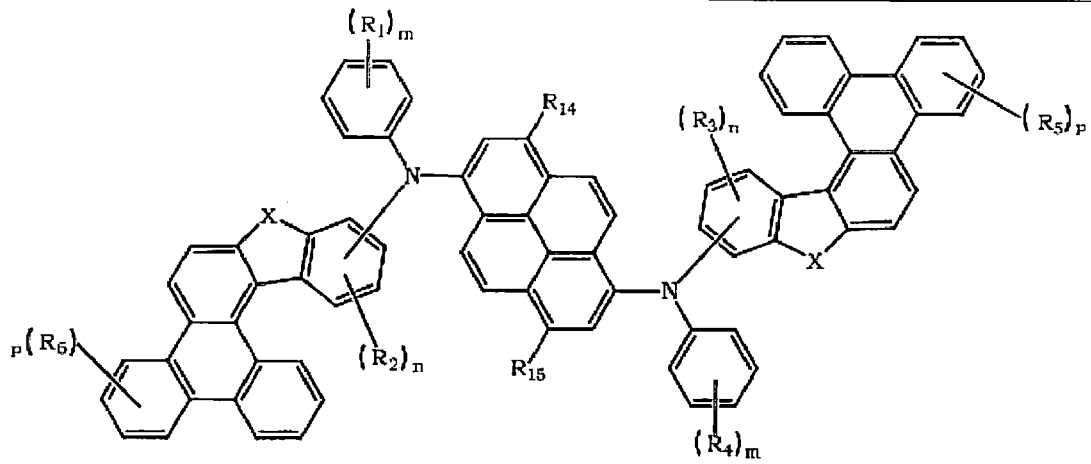


式 (13)

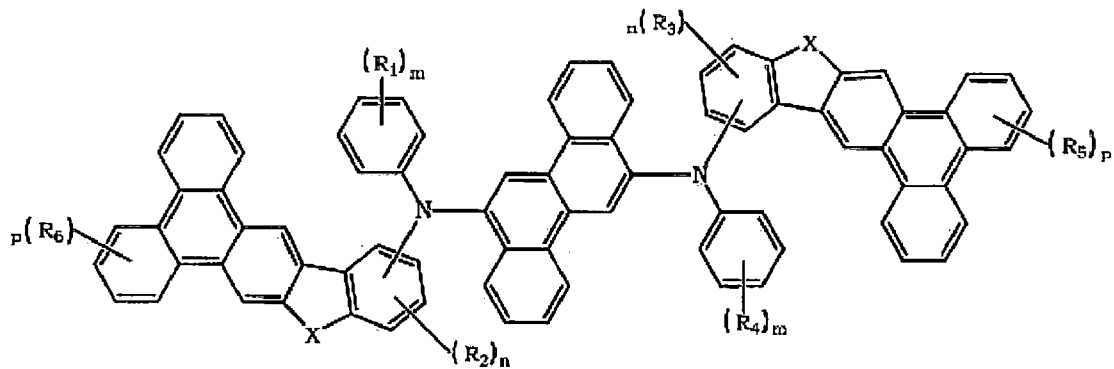


式 (14)

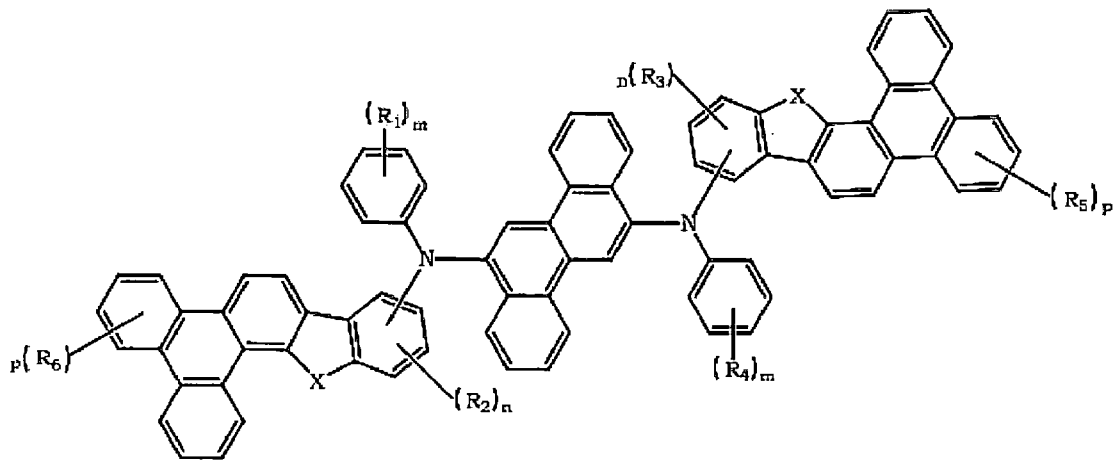
106年7月12日修正替換頁



式 (15)

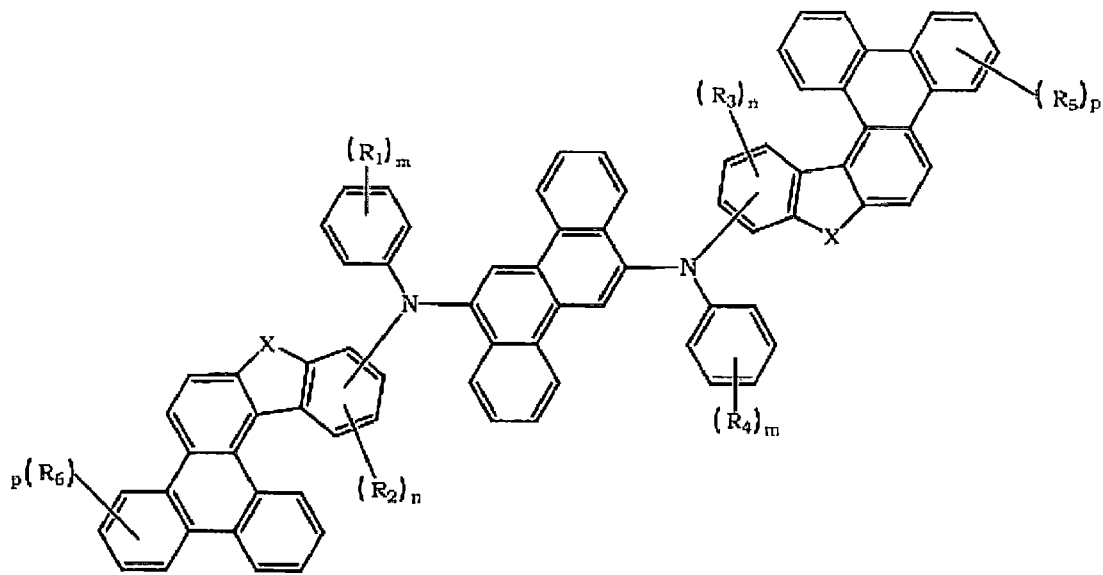


式 (16)



式 (17)

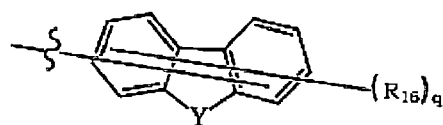
106年7月12日修正替換頁



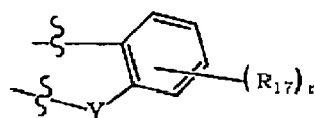
式 (18)

其中 X 表示由選自於 O、S、C(R₇)(R₈) 及 N(R₉) 所組成之群組中的原子或基團所形成的二價橋，m 表示 0 至 5 的整數，n 表示 0 至 3 的整數，p 表示 0 至 8 的整數，R₁ 至 R₁₅ 獨立地選自於由氫原子、具有 1 至 20 個碳原子之經取代或未經取代的烷基、具有 6 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的芳基、以及具有 3 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的雜芳基所組成的群組。

【第8項】如申請專利範圍第 7 項所述之有機材料，其中在該式 (7) 至式 (18) 中，當 m 表示為 1 的整數時，R₁ 及 R₄ 由下式 (2) 所表示；當 m 表示為 2 的整數時，R₁ 或 R₄ 各自獨立地位於相鄰的位置，且 R₁ 及 R₄ 由下式 (3) 所表示：



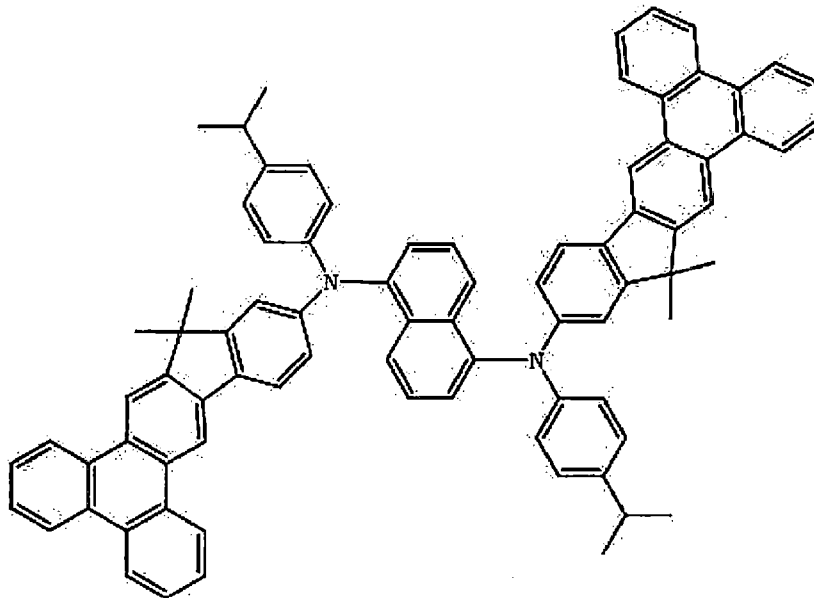
式 (2)



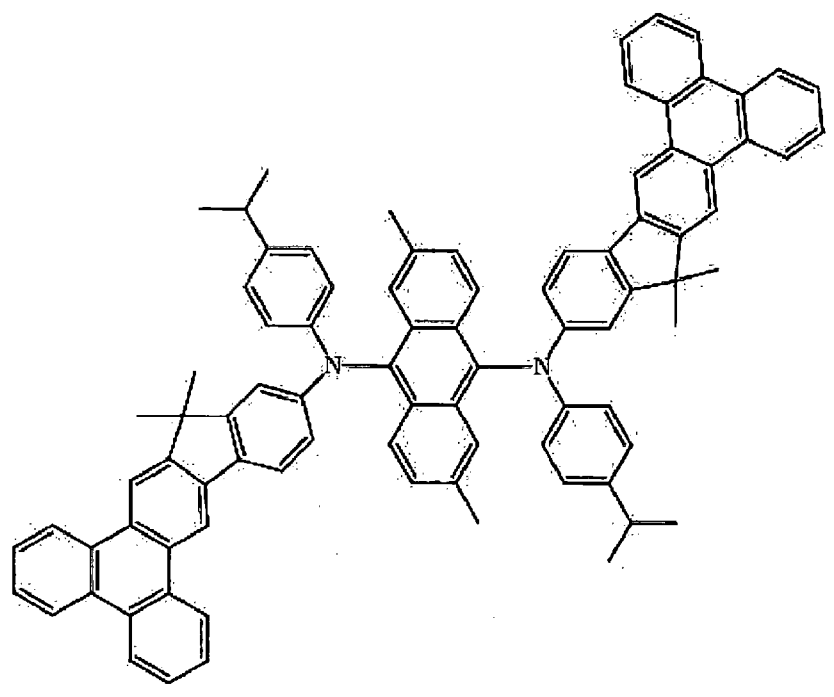
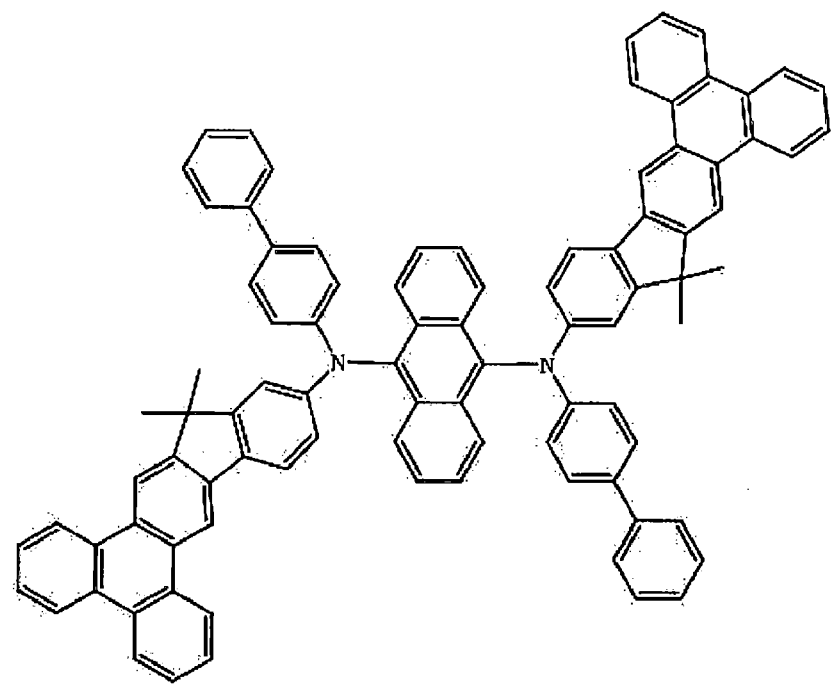
式 (3)

其中 Y 表示選自於由 O、S 以及 N(R₁₈) 所組成之群組中的原子或基團所形成的二價橋，q 表示 0 至 8 的整數，r 表示 0 至 4 的整數，R₁₆ 至 R₁₈ 獨立地選自於氫原子、具有 1 至 20 個碳原子之經取代或未經取代的烷基、具有 6 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的芳基以及具有 3 至 30 個碳原子之經取代或未經取代的雜芳基所組成的群組。

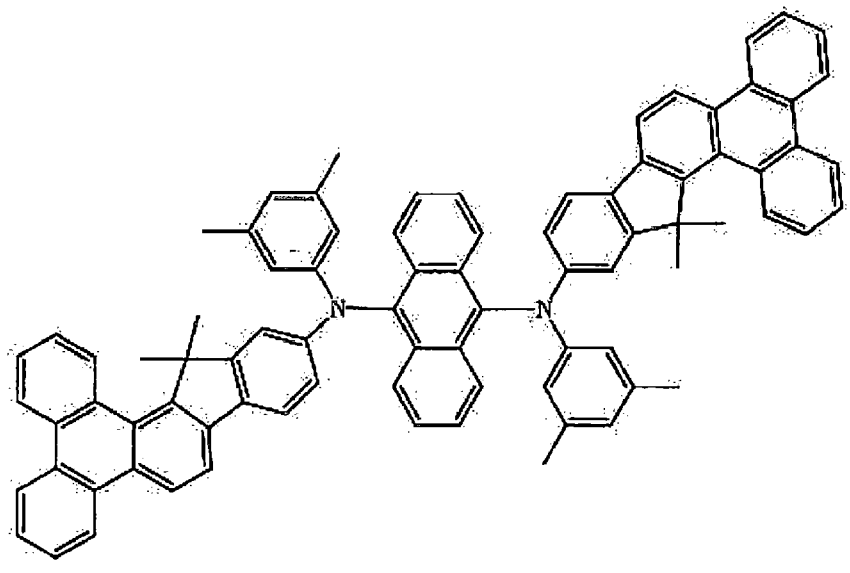
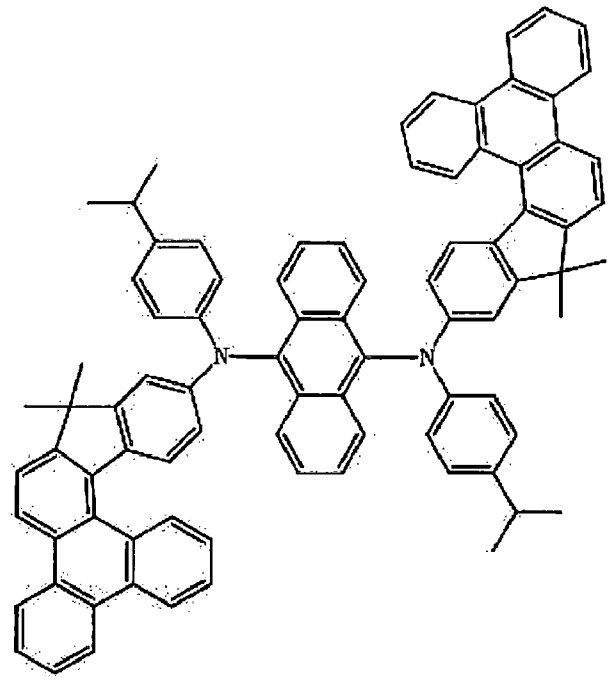
【第9項】如申請專利範圍第 1 至 2、4 至 5、7 項中任一項所述之有機材料，其中該有機材料包括一螢光發光客體，且該螢光發光客體包括選自於由下列通式之化合物所組成之群組中的一種或多種：



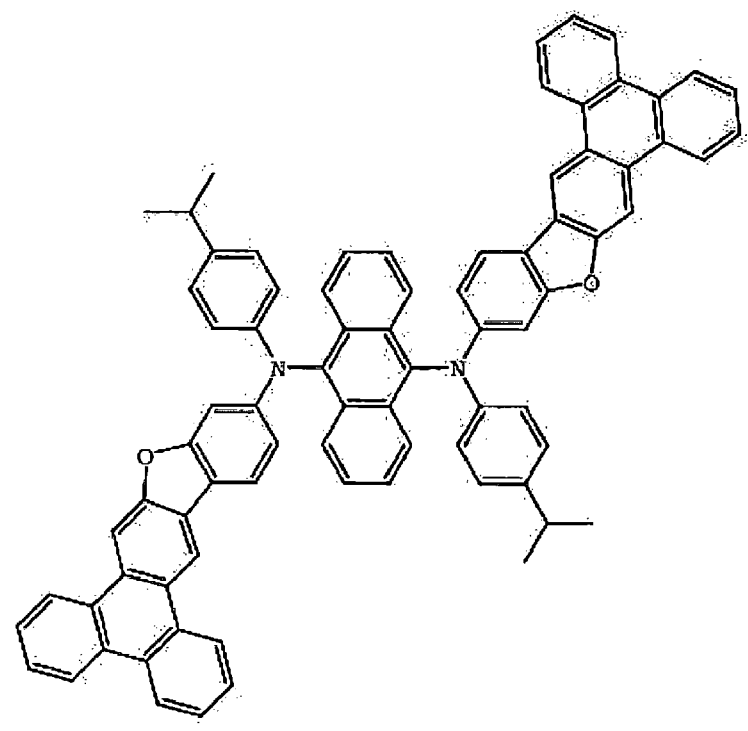
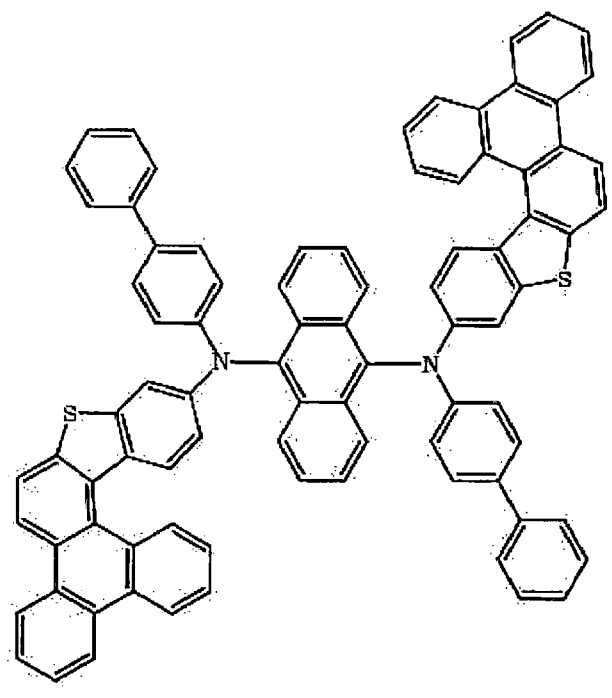
106年7月12日修正替換頁



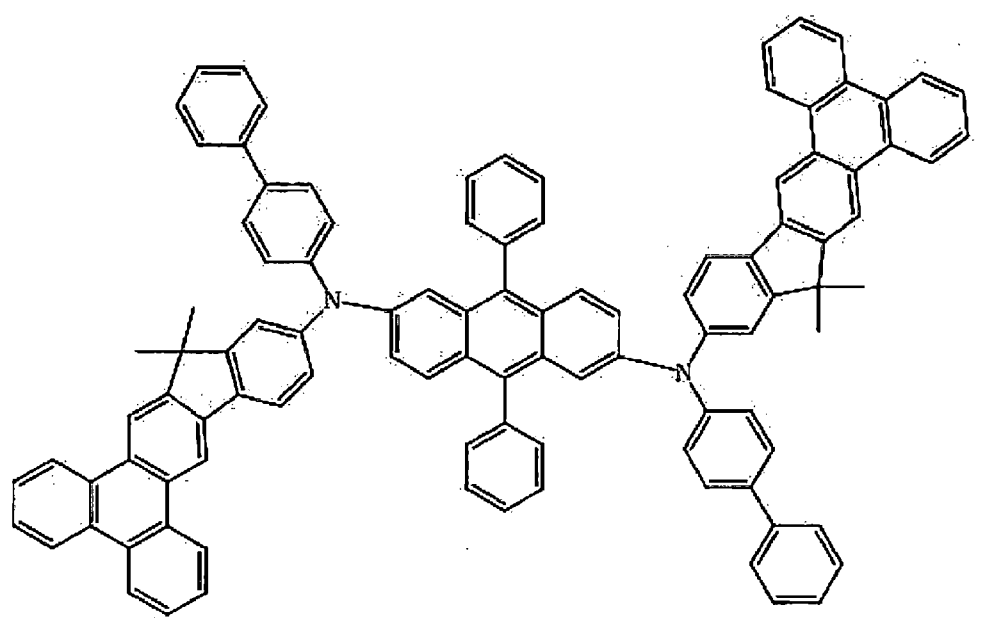
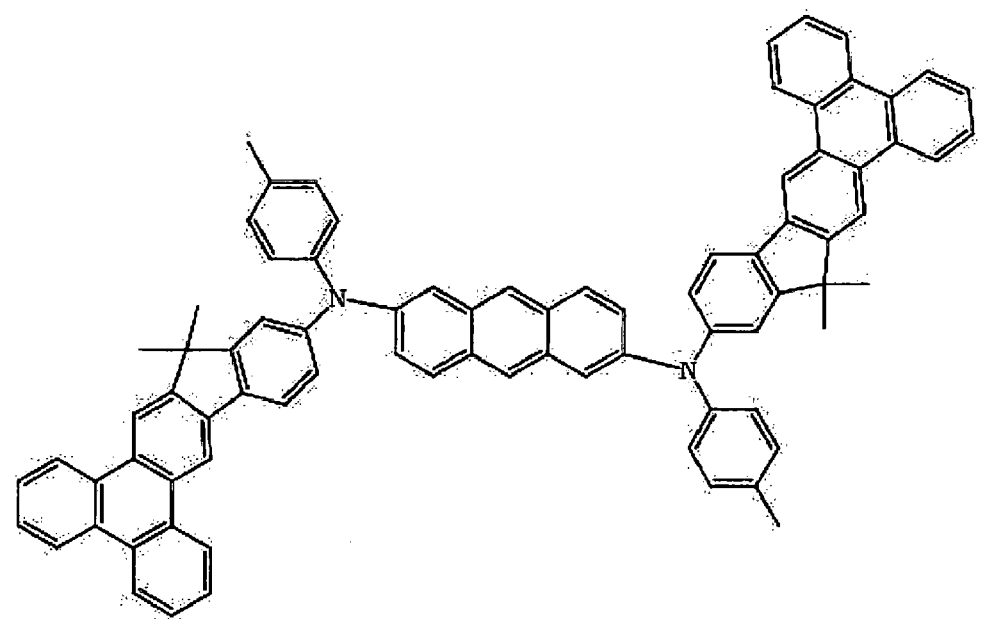
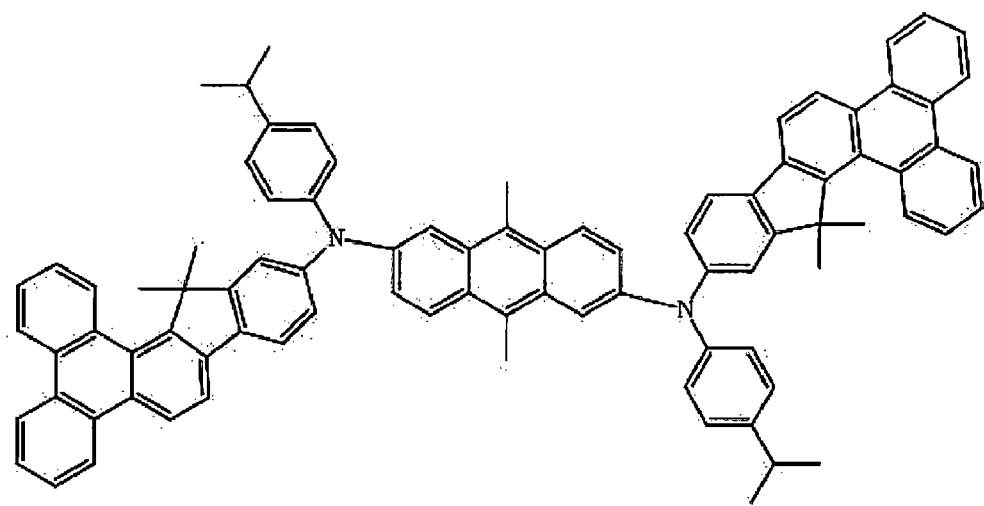
106年7月12日修正替換頁



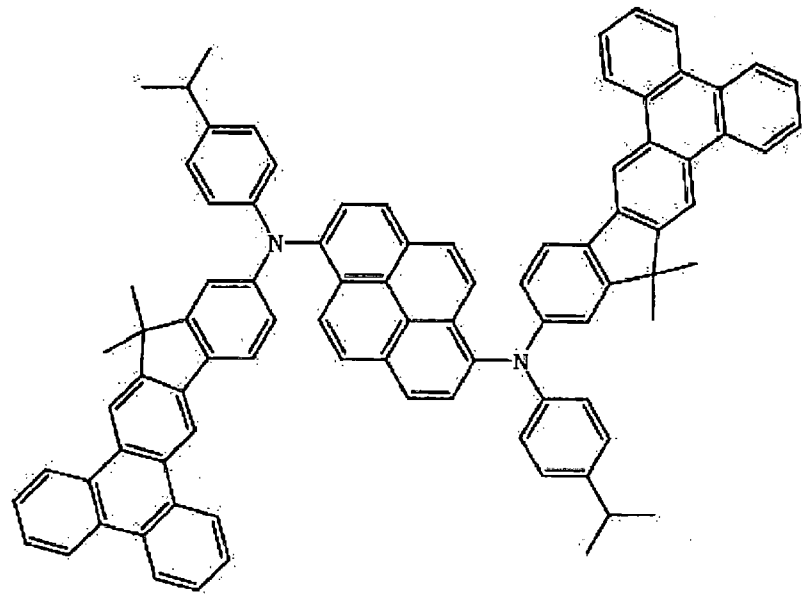
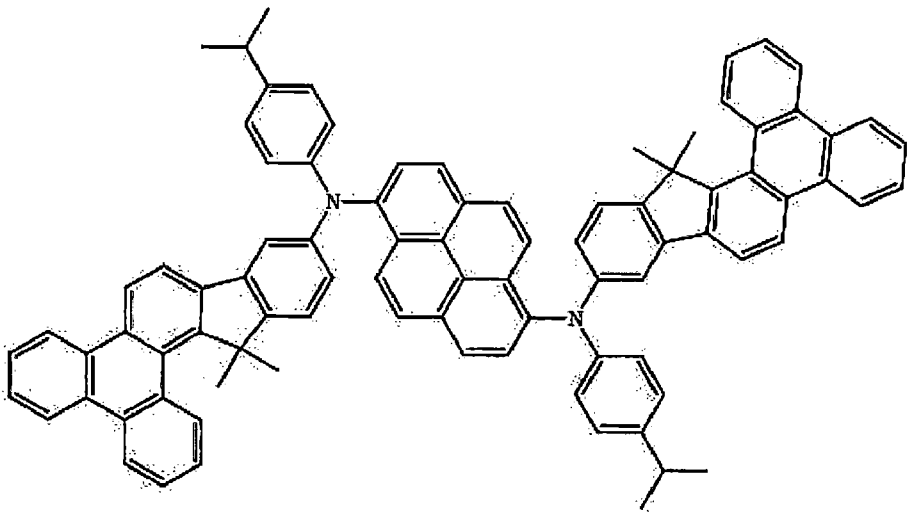
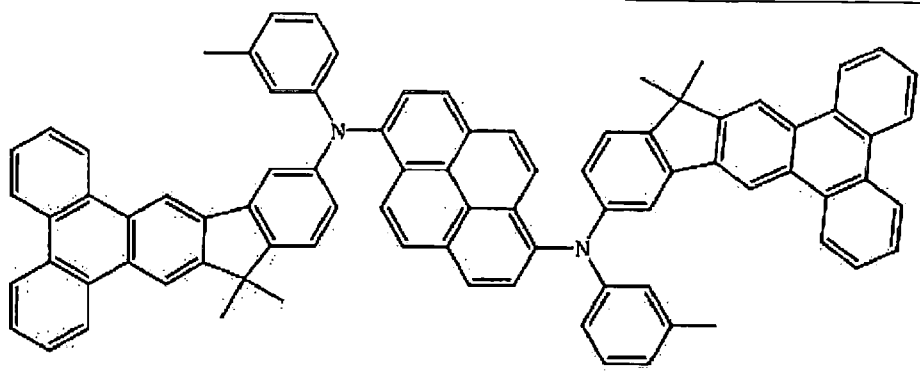
106年7月12日修正替換頁



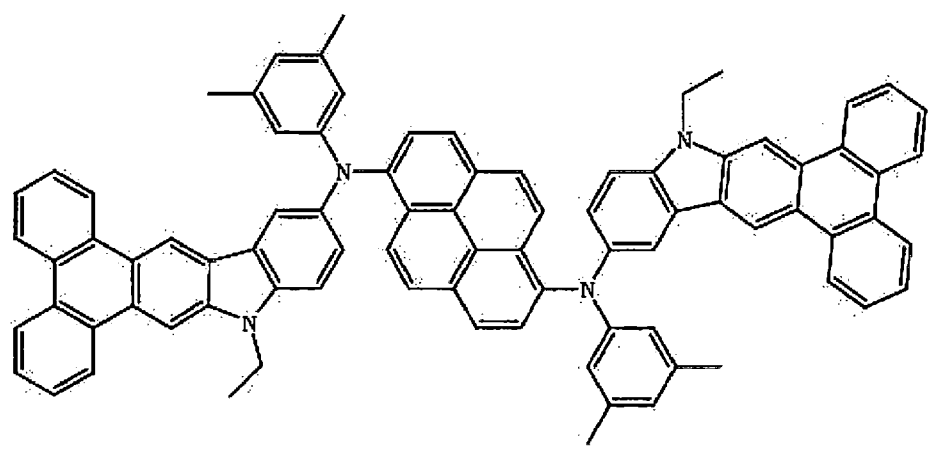
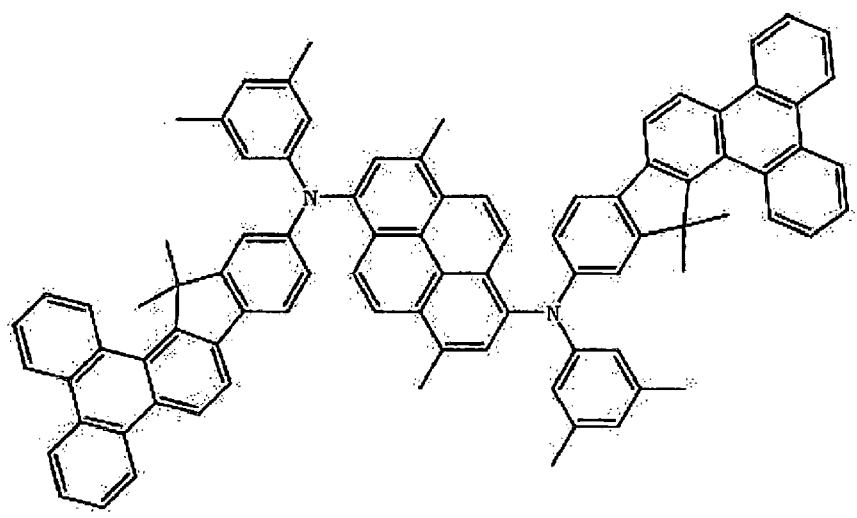
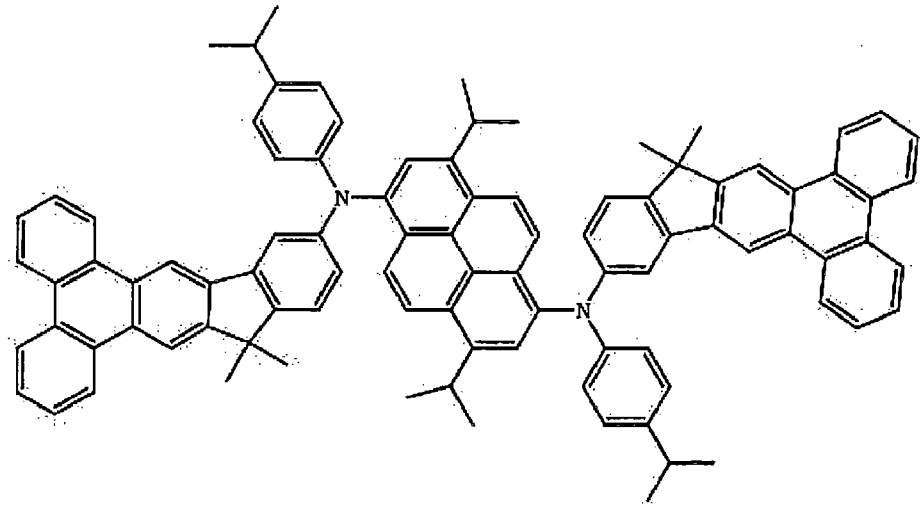
106年7月12日修正替換頁



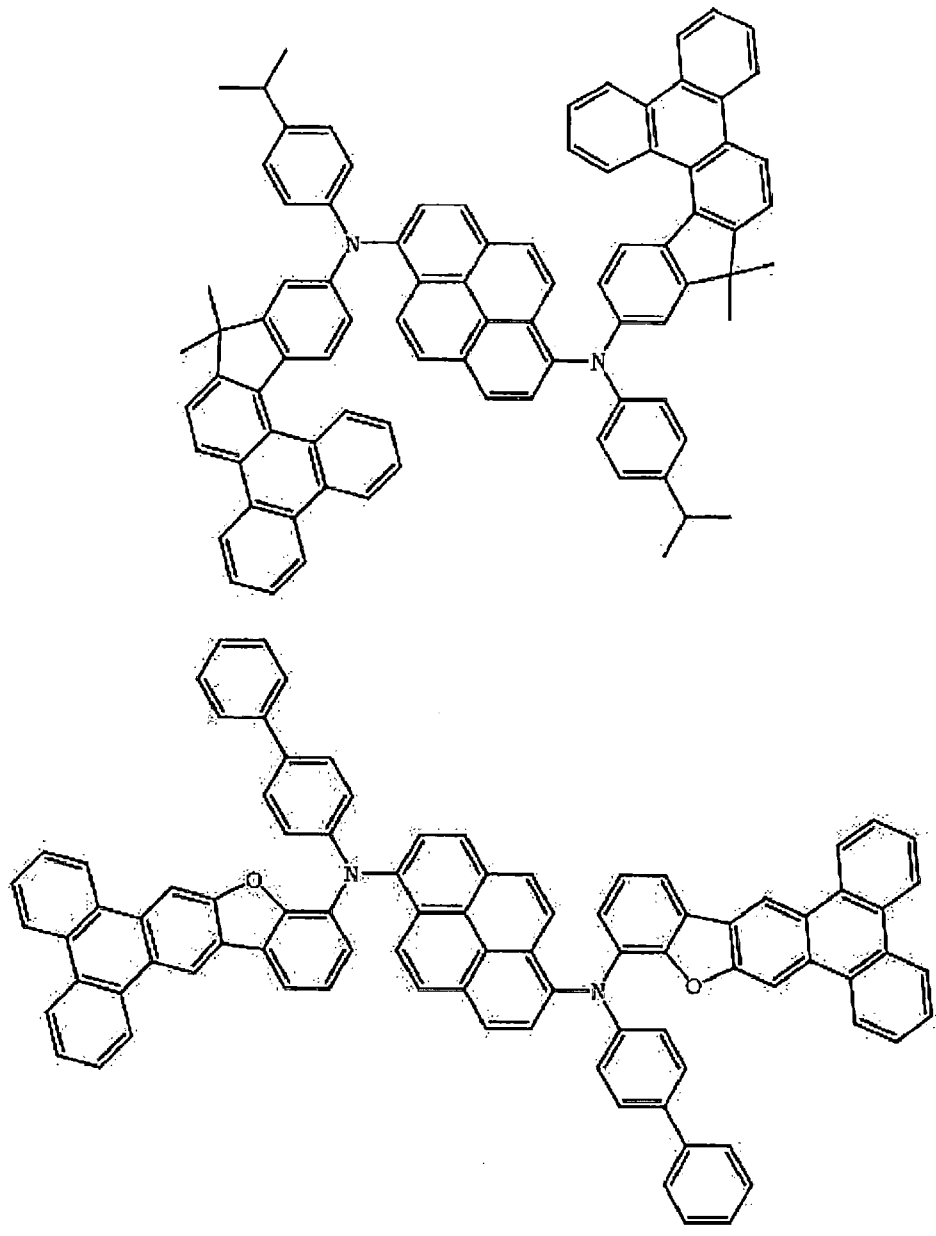
106年7月12日修正替換頁



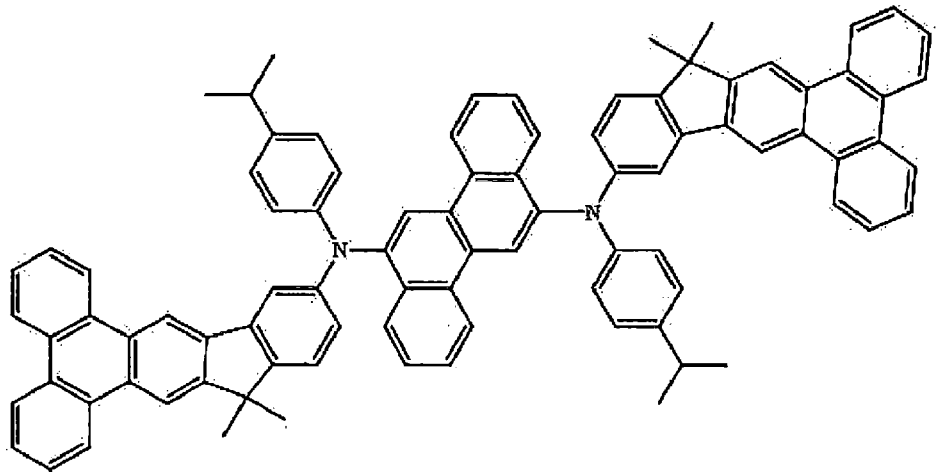
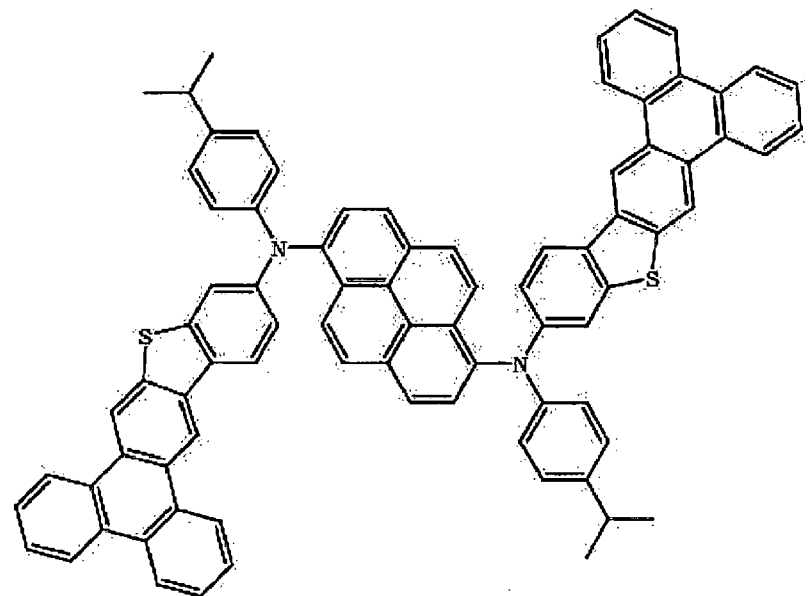
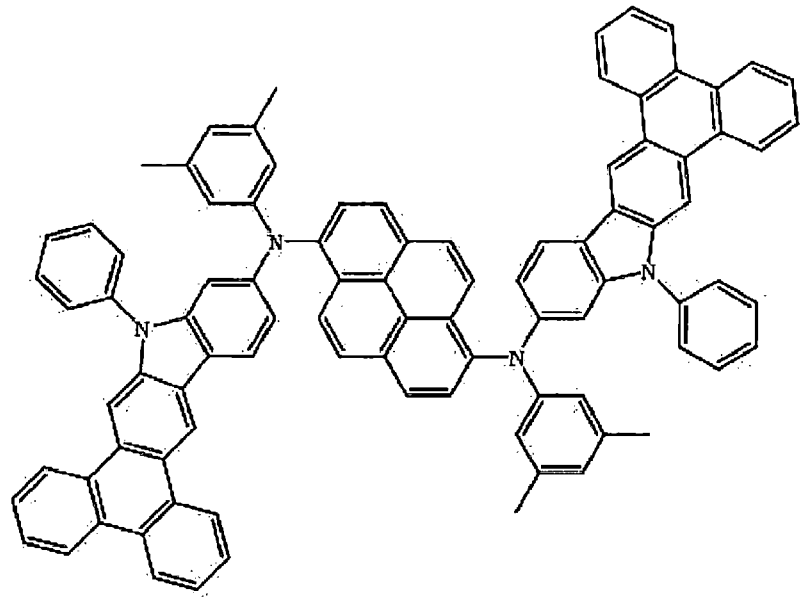
106年7月12日修正替換頁



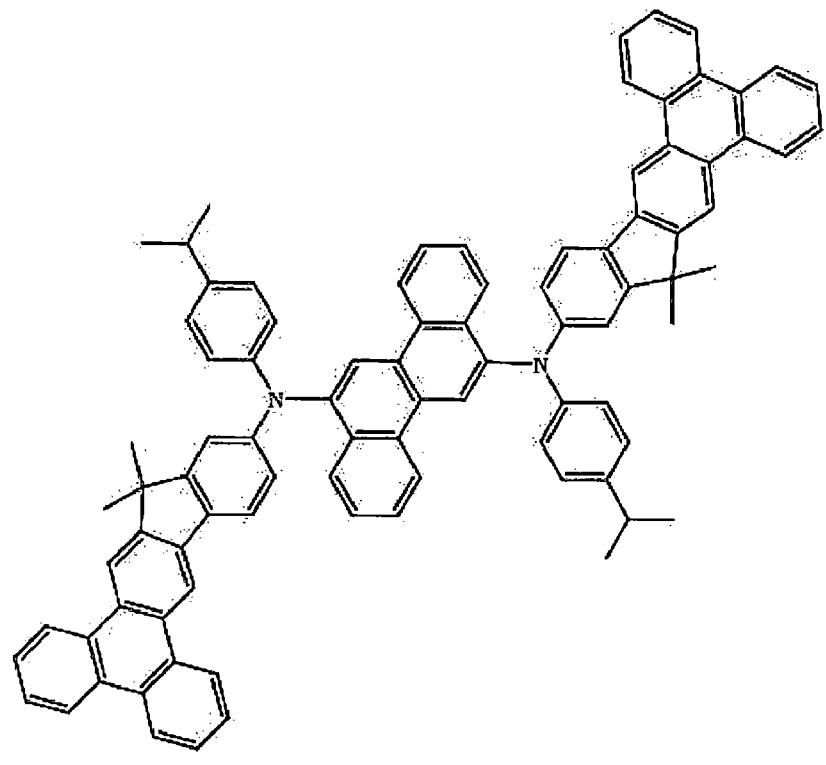
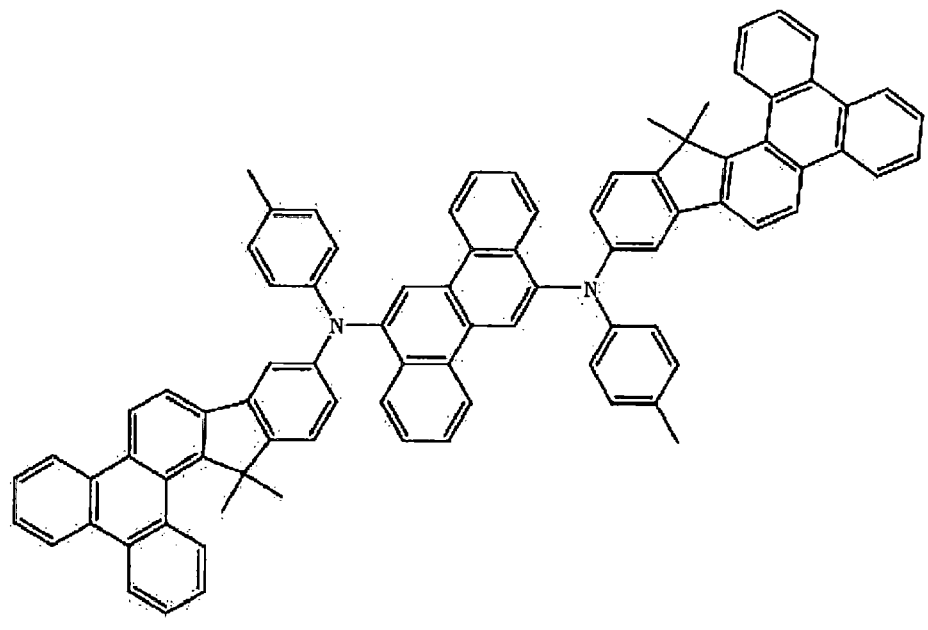
106年7月12日修正替換頁



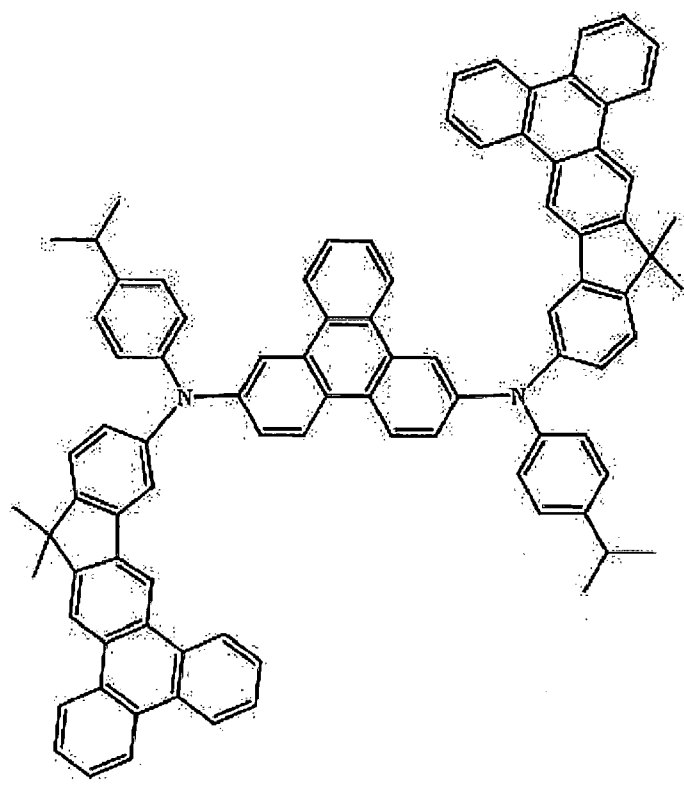
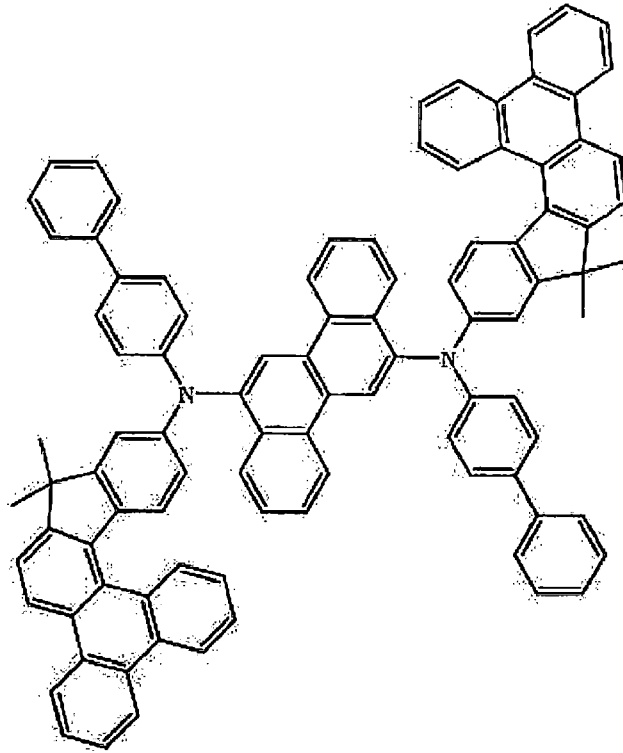
106年7月12日修正替換頁



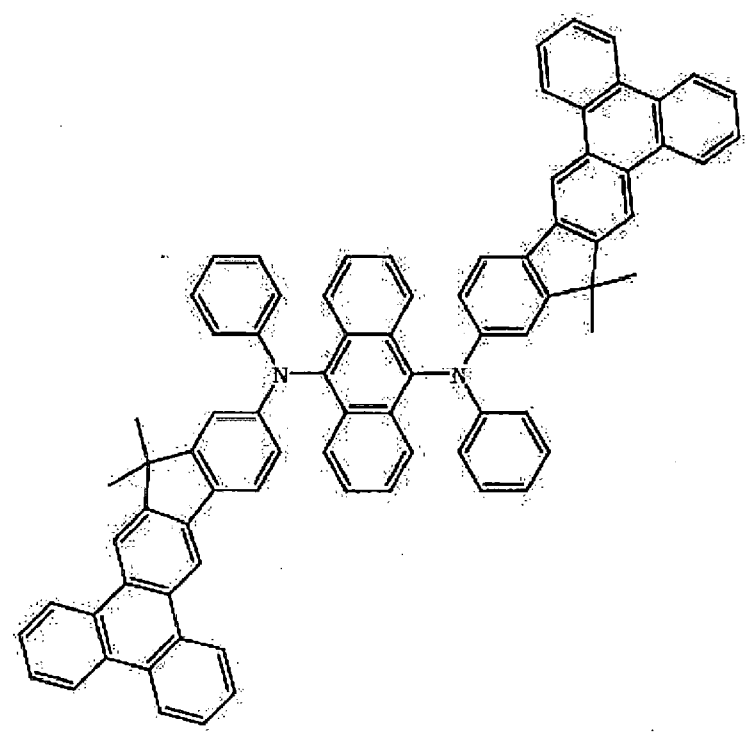
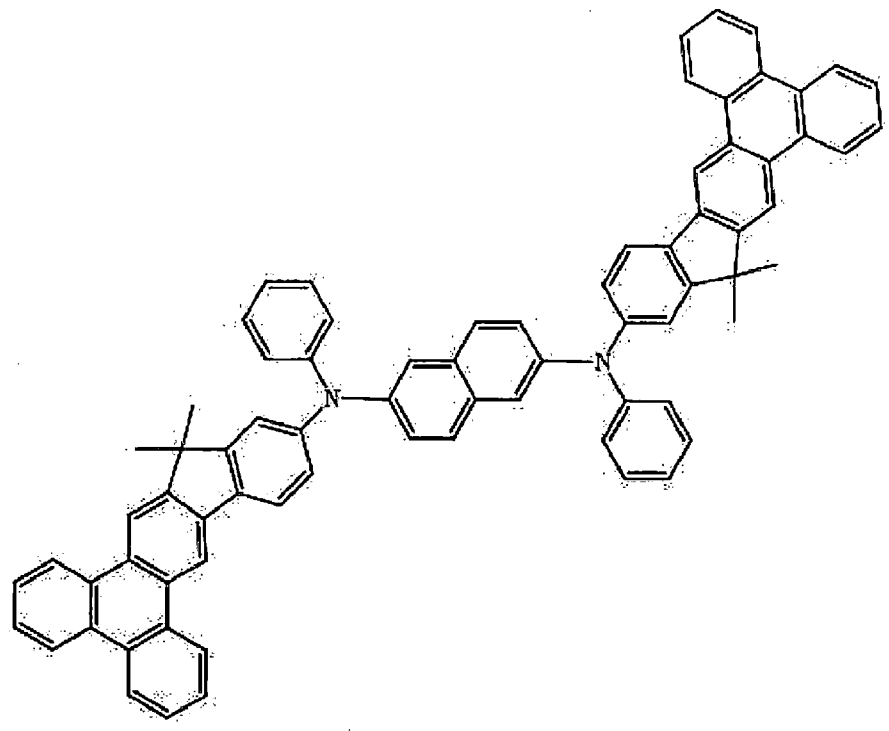
106年7月12日修正替換頁

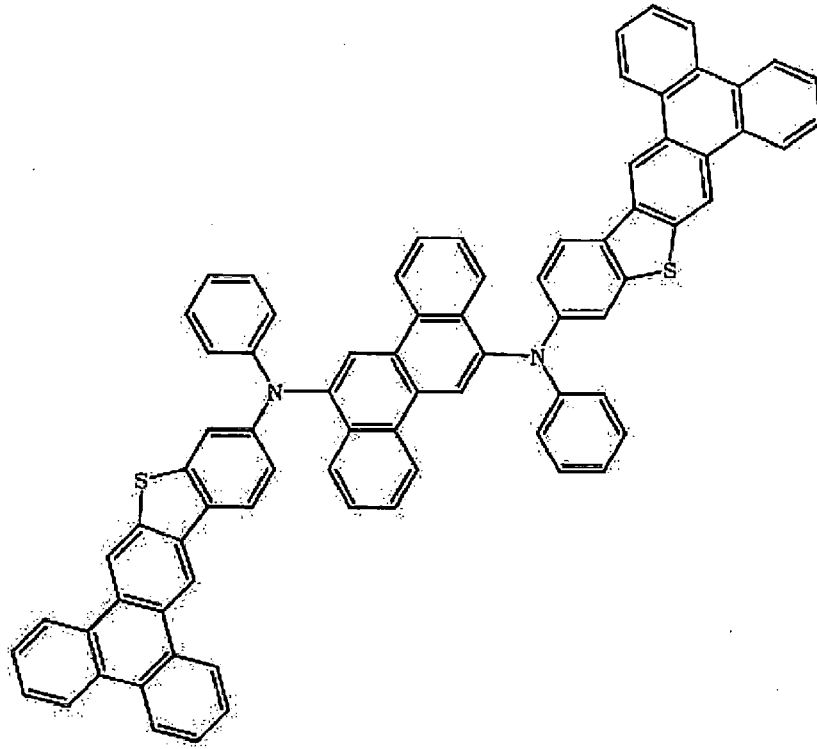


106年10月20日修正替換頁



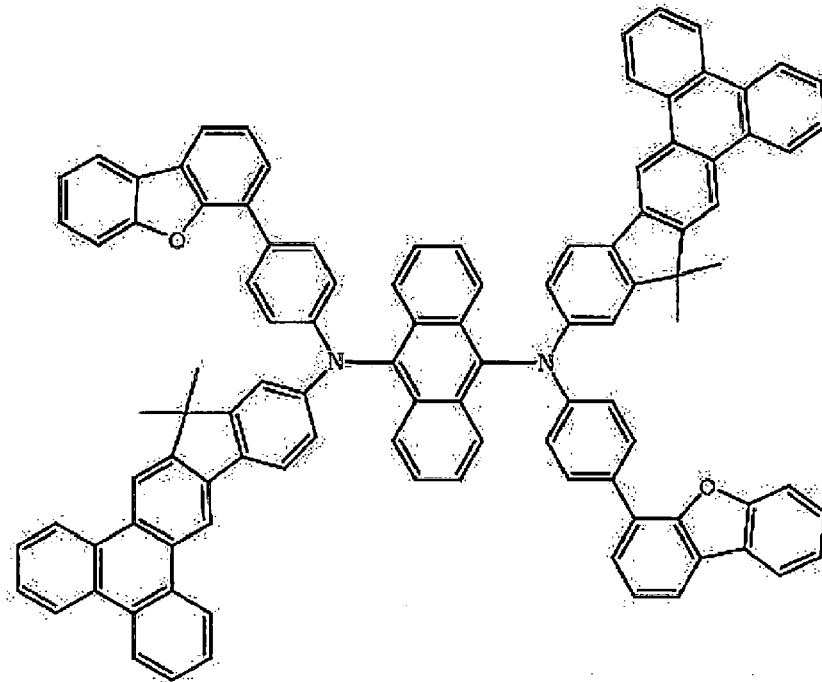
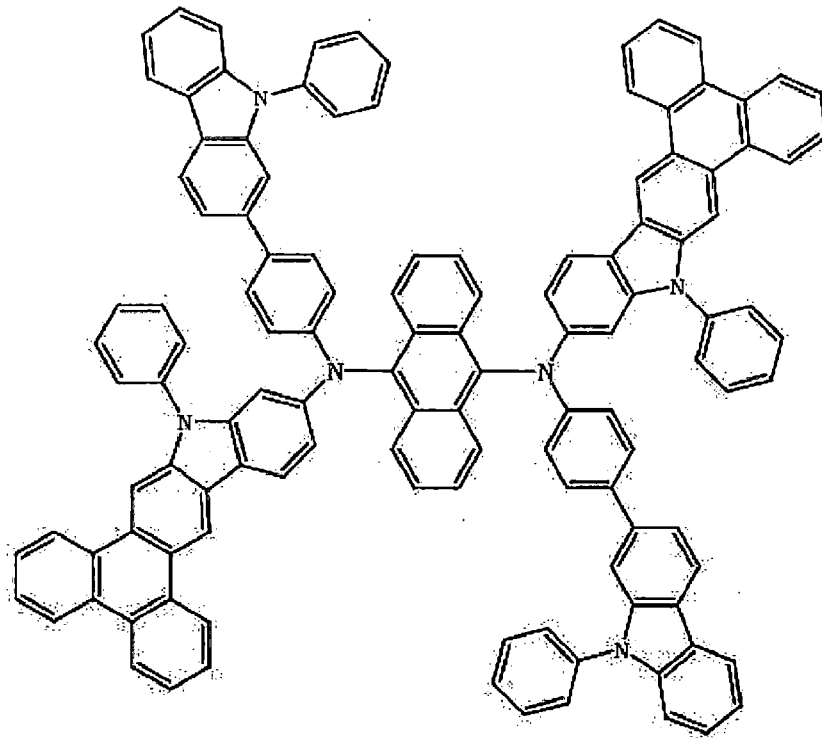
106年10月20日修正替換頁



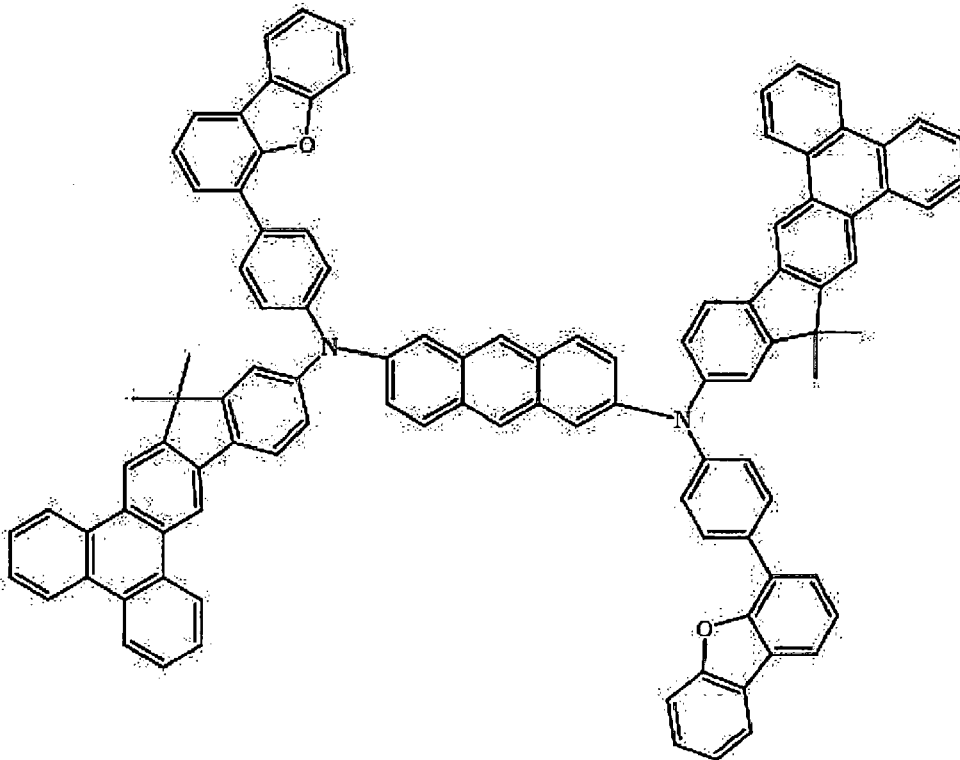
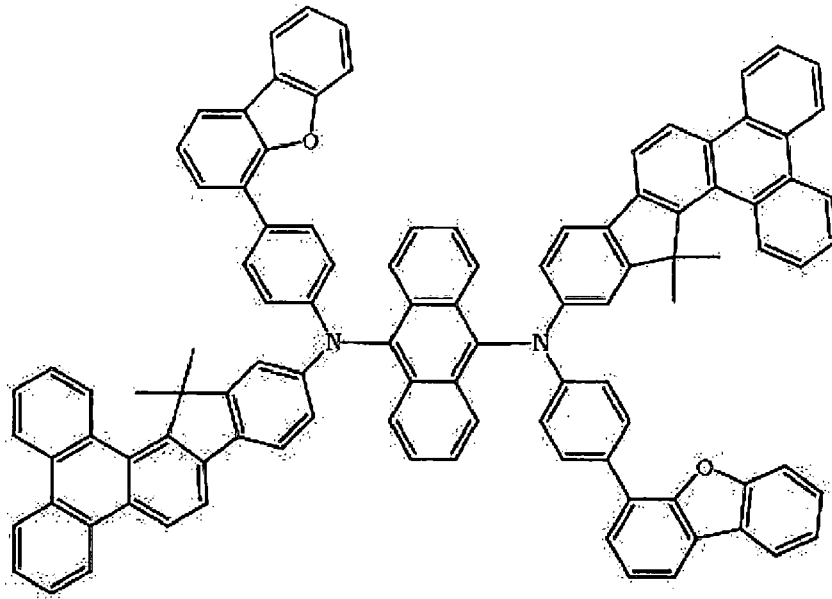


【第10項】 如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項所述之有機材料，其中該有機材料包括一螢光發光客體，且該螢光發光客體包括選自於由下列通式之化合物所組成之群組中的一種或多種：

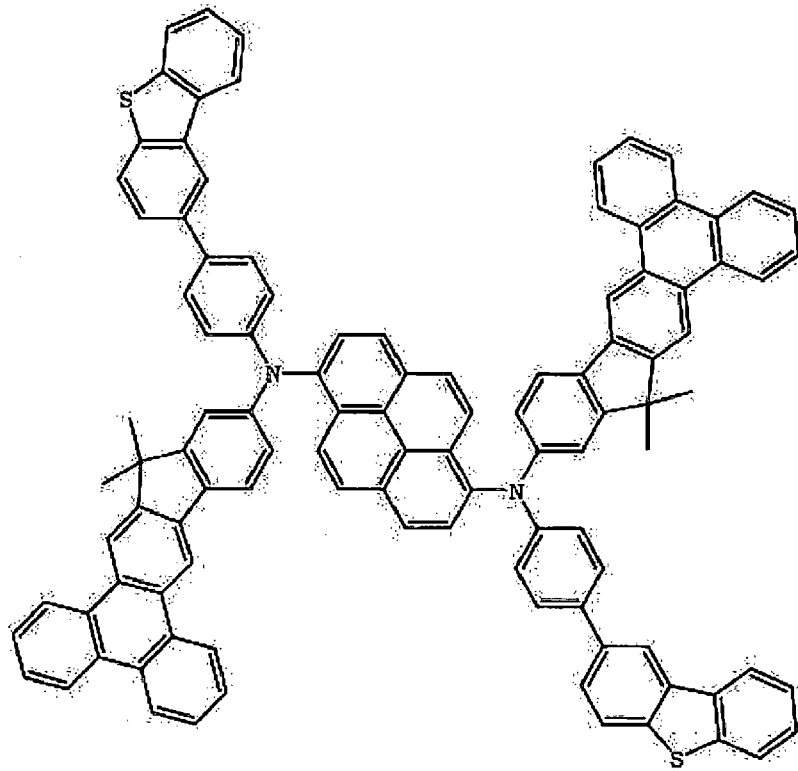
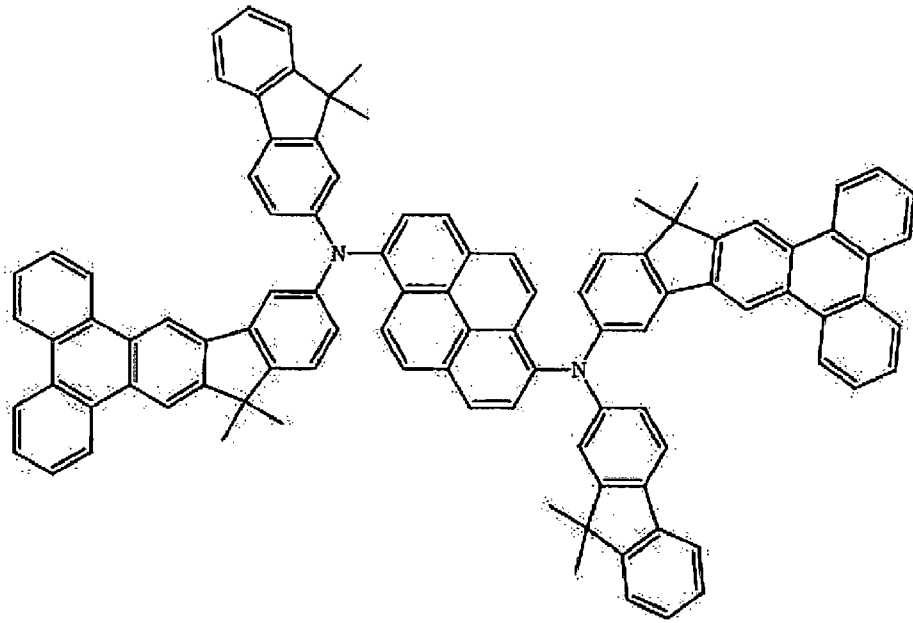
106年10月20日修正替換頁



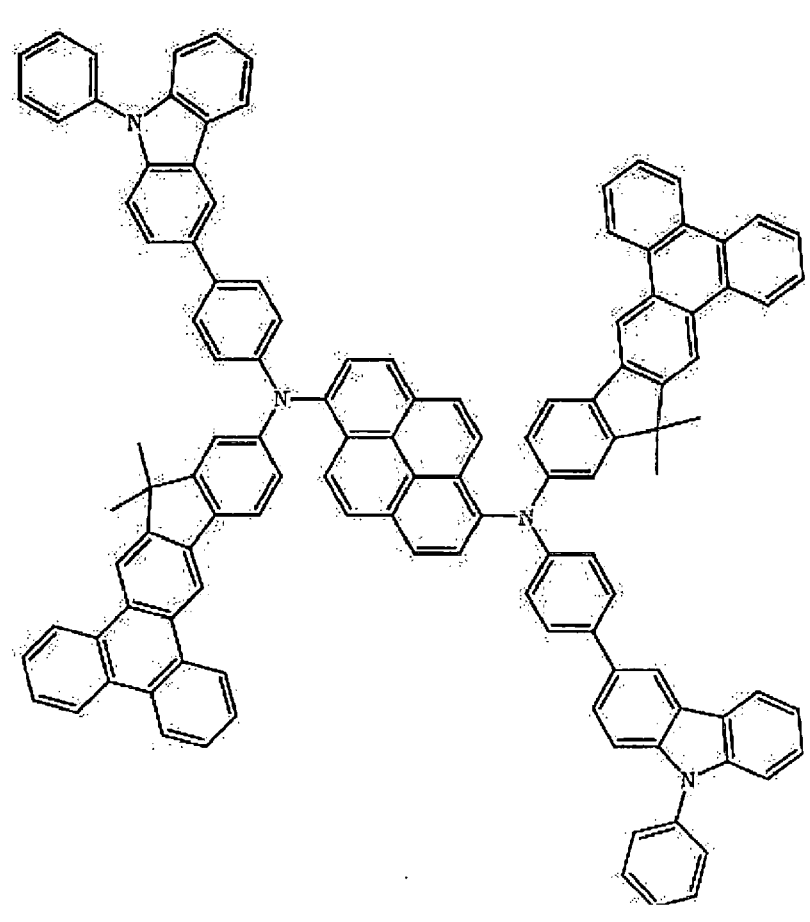
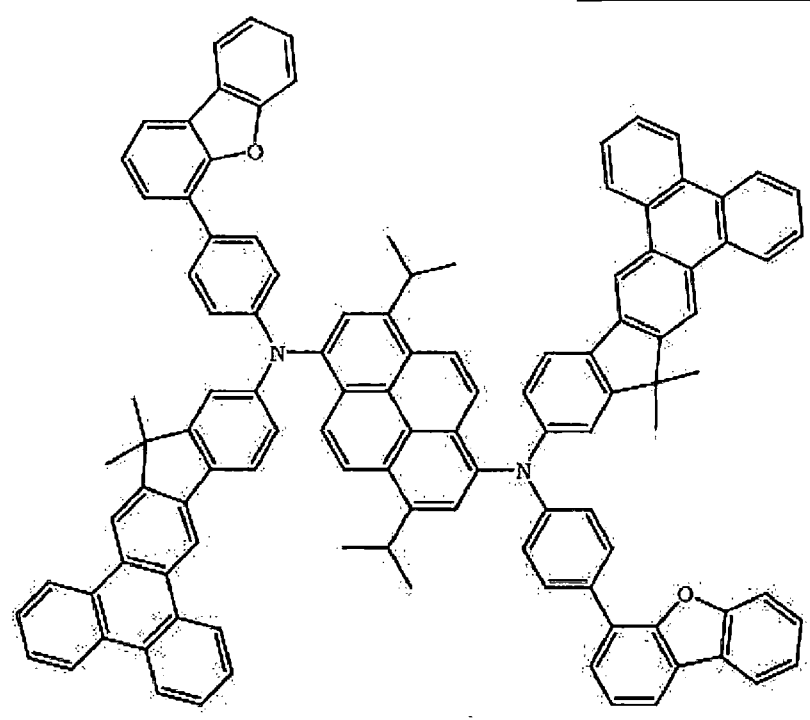
106年10月20日修正替換頁



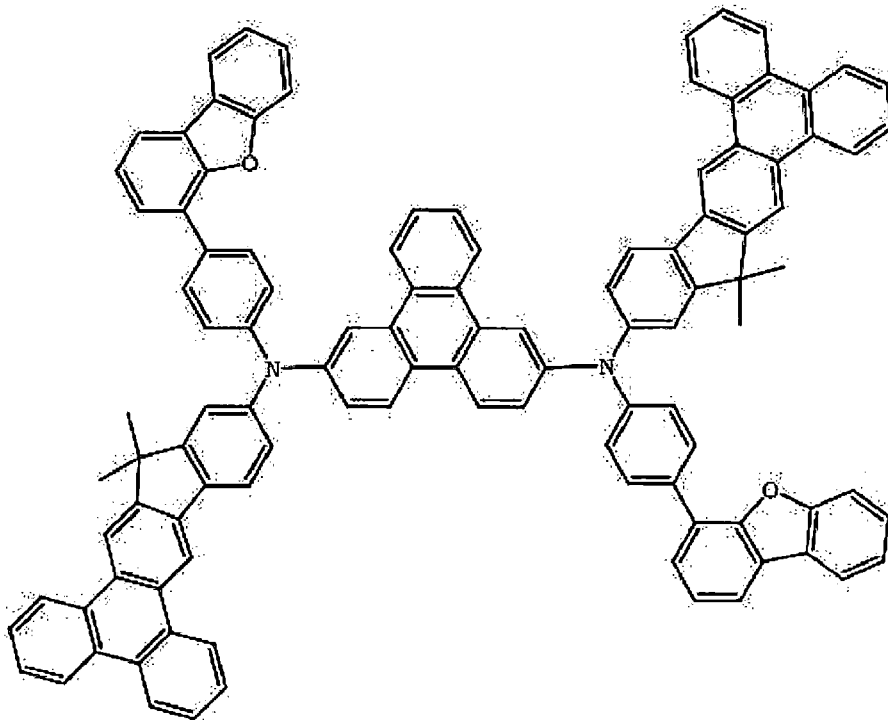
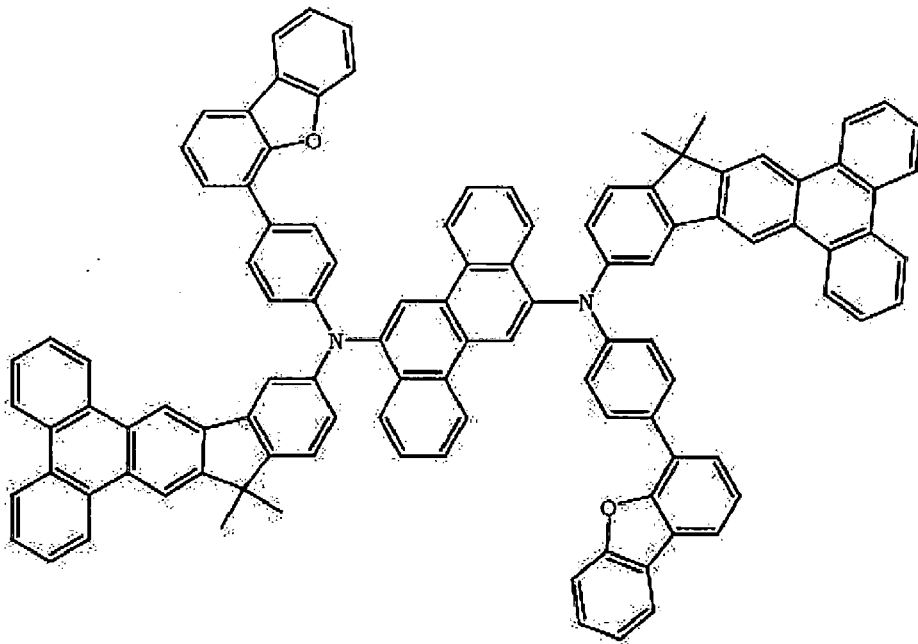
106 年 10 月 20 日 修正 替換 頁



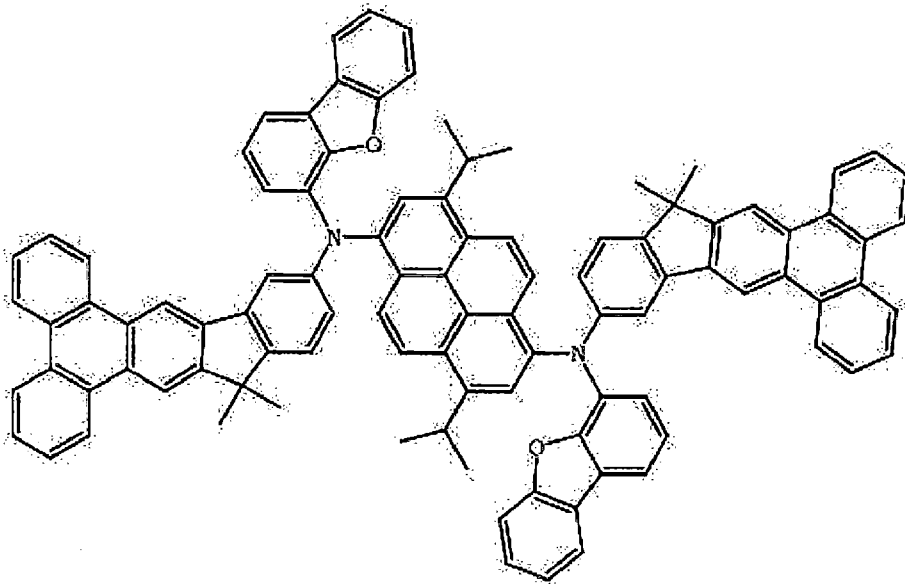
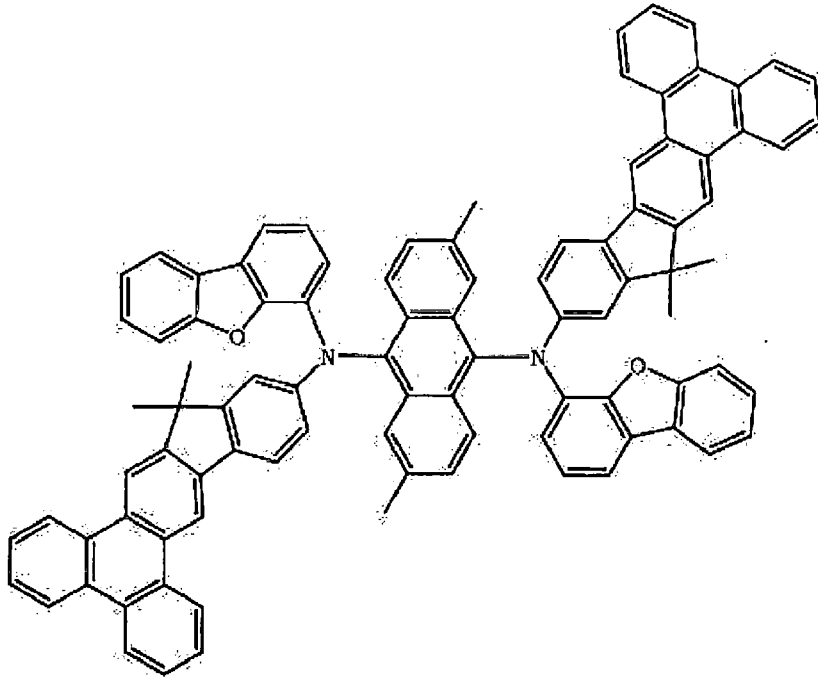
106年10月20日修正替換頁

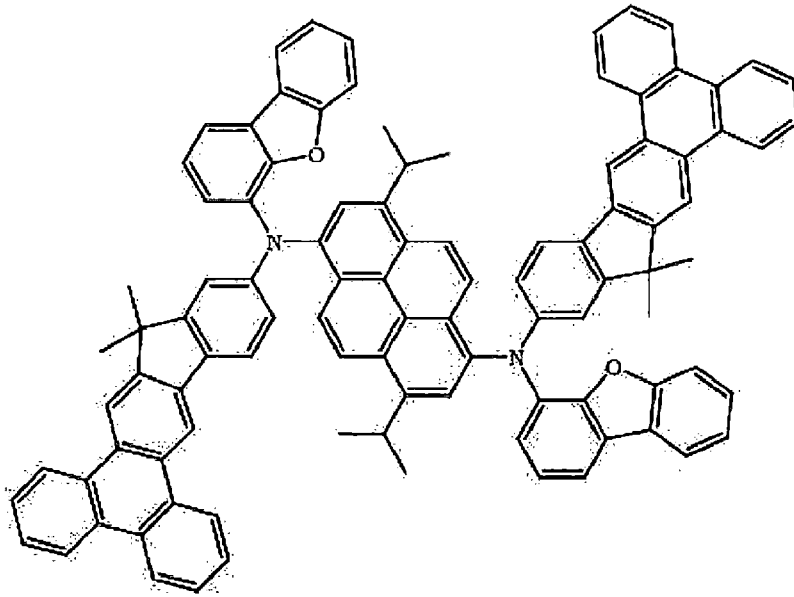


106年10月20日修正替換頁



106年10月20日修正替換頁





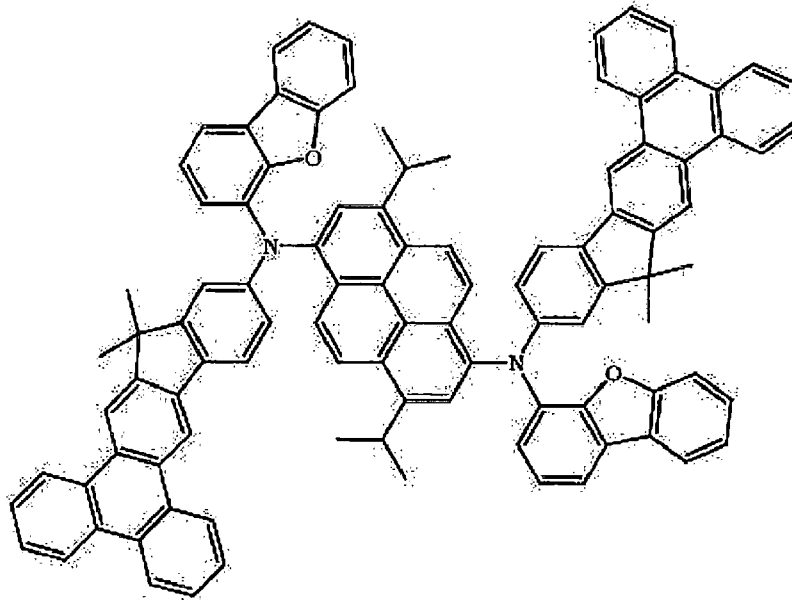
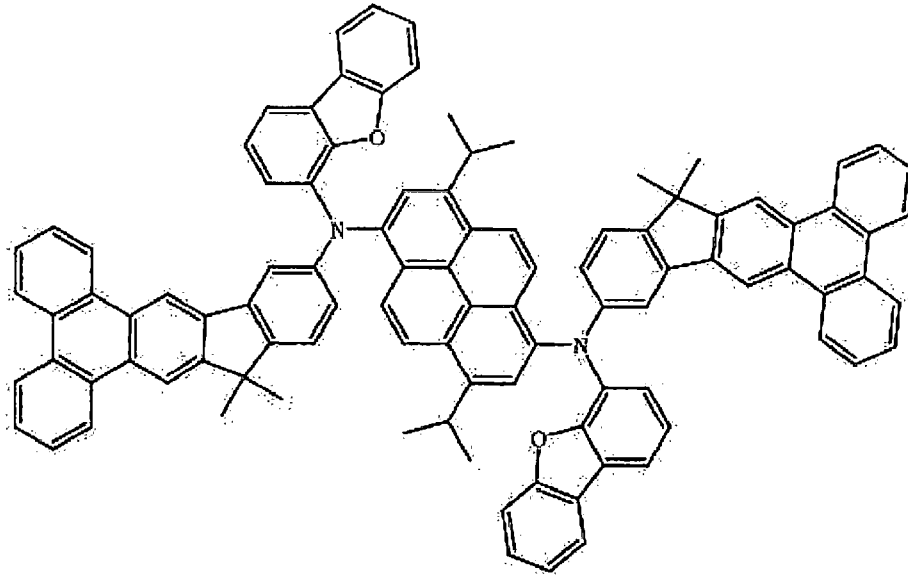
【第11項】一種有機電激發光裝置，其包括一對電極以及至少一材料層，該對電極由陽極與陰極所組成，該至少一材料層包括如申請專利範圍第 1、4、7項所述之有機材料。

【第12項】如申請專利範圍第 11 項所述之有機電激發光裝置，其中該有機材料為一螢光發光客體，且該螢光發光客體包括式 (1) 所示結構的化合物。

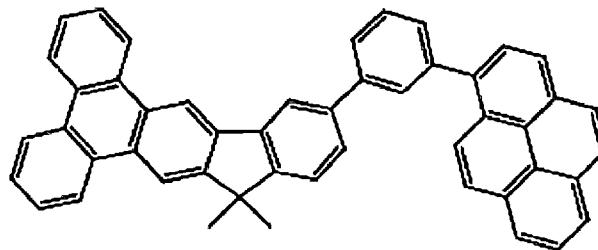
【第13項】如申請專利範圍第 11 項所述之有機電激發光裝置，其中該有機材料為一螢光發光客體，且該螢光發光客體包括式 (4) 至式 (6) 所示結構的化合物。

【第14項】如申請專利範圍第 11 項所述之有機電激發光裝置，其中該有機材料為一螢光發光客體，且該螢光發光客體包括式 (7) 至式 (18) 所示結構的化合物。

【第15項】如申請專利範圍第 11 項所述之有機電激發光裝置，其中該有機材料為一螢光發光客體，且該螢光發光客體包括下列通式所示之化合物的其中一種或多種：



【第16項】如申請專利範圍第 11 項所述之有機電激發光裝置，其中該至少一材料層包括一螢光發光主體，該螢光發光主體包括下列通式所示之化合物中其中一種或多種：



106年10月20日修正替換頁

