

發明專利說明書

200535134

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94102346

※申請日期：94年01月26日

※IPC分類：C07D 319/24, H05B 33/14

一、發明名稱：

(中) 胺基二苯并二噻己烷衍生物及使用其之有機電致發光元件

(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 新日鐵化學股份有限公司

(英) NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中) 1. 西恆美

(英) 1. NISHI, TSUNEYOSHI

地 址：(中) 日本國東京都品川區西五反田七丁目二一番一一號

(英)

國籍：(中英) 日本

JAPAN

三、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中) 甲斐孝弘

(英) KAI, TAKAHIRO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 關谷廣勝

(英) SEKIYA, HIROKATSU

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 宮崎浩

(英) MIYAZAKI, HIROSHI

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

4. 姓 名：(中) 石川維孝

(英) ISHIKAWA, SHIGETAKA

國 籍：(中) 日本

• •

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：
【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】
1. 日本 ； 2004/02/09 ； 2004-032380 ☒ 有主張優先權

(英) JAPAN

四、聲明事項：

- ◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：
【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】
1. 日本 ; 2004/02/09 ; 2004-032380 ☒ 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關，新穎的胺基二苯并二噻己烷衍生物，及使用其之有機電致發光元件者。

【先前技術】

使用有機材料之電致發光元件（以下稱為有機 EL 元件）的開發，係以提升由電極之電荷注入效率為目的，使電極之種類最適化；藉由將芳香族二胺所成之電洞輸送層、與 8-羥基喹啉鋁錯合物所成之發光層，做為薄膜設置於電極間之元件的開發（參照 Appl. Phys. Lett., 51 卷, 913 頁, 1987 年），與已往之使用蔥等單晶體的元件相比較，大幅度改善發光效率之故，以對具有自發光・高速應答性之特徵的高性能平板之實用為目標，進行研究。

為進一步改善如此之有機 EL 元件的效率，以上述之陽極/電洞輸送層/發光層/陰極之構成為基本，於其中適當設置電洞注入層、電子注入層、及電子輸送層者；例如陽極/電洞注入層/電洞輸送層/發光層/陰極、或陽極/電洞注入層/發光層/電子輸送層/陰極、陽極/電洞注入層/發光層/電子輸送層/電子注入層/陰極等之構成者；此電洞輸送層，具有將由電洞注入層注入之電洞傳遞至發光層的功能；又，電子輸送層，具有將由陰極注入之電子傳遞至發光層的功能。

然後，將此電洞輸送層介入於發光層與電洞注入層之

(2)

間，於較低之電場，大量的電洞注入發光層；相同的，將電子輸送層介入於發光層與電子注入層之間，於較低之電場，大量的電子注入發光層。

如此之構成層的功能加在一起，目前正進行為數甚多之有機材料的開發。

不過，此等有機 EL 元件，不能說具有滿意之性能；其最大原因為，使用材料之耐久性不足，尤其是電洞輸送材料之耐久性缺乏；晶界等不均勻部份存在於有機 EL 元件之有機層時，料必電場集中於其部份，導致元件之劣化・破壞；因此之故，有機層大多數以非晶質狀態使用；又，有機 EL 元件係電流注入型元件，使用之玻璃轉移點（以下稱為 T_g ）低時，由於驅動中之焦耳熱，使有機 EL 元件劣化之故，要求高 T_g 的材料；同時，必要提升所使用之電洞輸送材料的電洞輸送性，及提高元件之發光效率。

本發明相關之參考文獻如下。

專利文獻 1：專利第 2851185 號公報

專利文獻 2：特開平 9-194441 號公報

專利文獻 3：特開平 8-100172 號公報

專利文獻 4：特開 2002-203685 號公報

專利文獻 5：特開 2001-126873 號公報

專利文獻 6：特開 2001-39333 號公報

專利文獻 7：特開 2001-114735 號公報

專利文獻 8：特開平 9-157643 號公報

非專利文獻 1：Appl. Phys. Lett., 51 卷, 913 頁, 1987 年

(3)

非專利文獻 2：Appl. Phys.Lett.,57 卷,531 頁,1990 年

如此之有機 EL 元件中所使用的電洞輸送材料，雖有各種各樣以三苯基胺衍生物為中心之材料，但適合合於實用化的材料極少；例如 Appl. Phys.Lett.,57 卷,531 頁,1990 年中雖有 N，N'-雙（3-甲基苯基）-N，N'-二苯基-4，4'-二胺基聯苯（以下簡稱為 TPD）之報告，但此化合物缺乏熱穩定性，有元件之壽命等的問題。

又，專利第 2851185 號公報上有 N，N'-二萘基-N，N'-二苯基-4，4'-二胺基聯苯（以下簡稱為 NPD）；而且，特開平 9-194441 號公報上有使用 NPD 衍生物之例的報告；雖任一種均有比 TPD 之特性提升的記載，但其電洞輸送性及耐熱性均不充分；進而，特開平 8-100172 號公報、特開 2002-203685 號公報、特開 2001-126873 號公報、及特開 2001-39333 號公報中有藉由改變聯苯骨架、特開 2001-114735 號公報中有藉由芳基胺單位之多量化，以提升耐熱性為目的之結構改變的報告，但高耐熱性之同時並非兼具薄膜穩定性以及高發光效率的材料。

如上所述，已往之有機 EL 元件所用的電洞輸送材料等之中所使用的有機 EL 元件，不具實用上充分之性能；藉由使用優異之材料，以提高有機 EL 元件之效率、耐熱性及壽命，是所期望；進而，大部份之有機 EL 元件的發光，大多數為由與電荷輸送層分開設置之發光層或電子輸送層而得，由電洞輸送層而得者極少；此理由中，雖亦有

(4)

與同時使用之電子輸送層的相性之問題，但想必電洞輸送材料本身之發光色及發光強度亦為重要因素；亦可推測由電洞輸送層發光時能更提高實用上之價值，但如此之材料極少；又，如此之材料，以特開平 9-157643 號公報上記載之 9-蒽基衍生物為代表，在多數之情況發光波長較長，有短波長之發光不能發射的問題。

【發明內容】

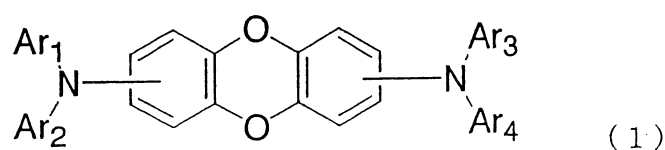
〔發明所欲解決之課題〕

本發明有鑑於如此之已往技術的課題，其目的為提供高發光效率、高耐熱性且長壽命之有機電致發光元件，與適合使用於其之新穎的化合物，及有機電致發光元件材料。

〔課題之解決手段〕

本發明之工作同仁，為解決已往技術所背負之上述課題，經深入探討、不斷研究之結果，發現特定之胺基二苯并二噁己烷衍生物，同時發現使用其，能獲得更高效率、高耐熱、長壽命的有機 EL 元件，完成本發明。

即，本發明係以一般式（1）表示之胺基二苯并二噁己烷衍生物。



式中，Ar₁、Ar₂、Ar₃ 及 Ar₄ 為獨立之取代或未取代

(5)

的芳基； Ar_1 與 Ar_2 、及 Ar_3 與 Ar_4 連結，共同與氮形成含氮雜環亦可。

又，本發明係於基板上，由陽極、有機層及陰極層合所成之有機電致發光元件；以在有機層的至少一層含有上述之胺基二苯并二噻己烷衍生物為特徵之有機電致發光元件；於此，含有胺基二苯并二噻己烷衍生物之有機層，以至少一層選自電洞輸送層及電洞注入層所成群之層，較為適合。

首先，就本發明之胺基二苯并二噻己烷衍生物說明如下。

本發明之胺基二苯并二噻己烷衍生物，以一般式（1）表示；式中， Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 及 Ar_4 為取代或未取代之芳基；於此，所謂未取代之芳基，係指例如苯基、萘基、蒽基、菲基等碳環式芳香族基、及例如呋喃基、噻吩基、吡啶基等雜環式芳香族基之意；適合的為碳數 6~18 之碳環式芳香族基或碳數 4~17 且雜原子 1~4 之雜環式芳香族基；芳基之環數為 1~4，以 1~3 更佳；縮合或未縮合均可。

Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 及 Ar_4 更適合的為，分別獨立之未取代的碳數 6~16 之碳環式芳香族基、或碳數 4~14 之雜環式芳香族基，或以烷基、烷氧基、碳數 4~12 之芳基或者碳數 4~12 之芳氧基取代的碳數 6~16 之碳環式芳香族基或碳數 4~14 之雜環式芳香族基；為環雜式芳香族基時，雜原子除 N 之外，尚有 S、O 等，其數之合計以 1~4 之範圍為

(6)

宜；又， Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 及 Ar_4 ，為分別獨立之未取代的或以低級烷基、低級烷氧基、碳數 4~10 之芳基或者碳數 4~10 之芳氧基取代的苯基、萘基及菲基之任一種亦適合。

又， Ar_1 與 Ar_2 、及 Ar_3 與 Ar_4 連結，與氮共同形成含氮雜環亦可，此時， $-NAr_1Ar_2$ 及 $-NAr_3Ar_4$ 為取代或者未取代之 N-呋唑基、N-吩噁嗪基、N-吩噻嗪基、N- β -呋啉基。

未取代型之 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 及 Ar_4 的具體例有，苯基、萘基、菲基、茛基、莖基、庚搭烯基、茈烯基、菲烯基、芴基、蔥基、聯苯烯基、三鄰苯烯基、四苯烯基、芘基、苯并菲基、芘基、茈基、聯五苯基、戊省基、聯六苯基、己省基、玉紅省基、暈苯基、三萘烯基、聯七苯基、庚省基、吡蔥基、卵苯基、呋喃基、噻噁基、吡啶基、呋唑基、噻噁基、吡喃基、異苯并呋喃基、色烯基、咕啞基、吩噻噁基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、異噻唑基、異噁唑基、吡嗪基、嘧啶基、噻嗪基、吡啶基、異吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、喹啉基、異喹啉基、吡啶基、菲繞啉基、酞嗪基、萘嗪基、喹啉基、喹啉基、啡啶基、吡啶基、吩嗪基、呋喃基等等；適合的為苯基、萘基、菲基、茛基、莖基、芴基、蔥基、芘基、茈基、聯五苯基、暈苯基、呋喃基、噻噁基、吡啶基、呋唑基、吡喃基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、異噻唑基、異噁唑基、吡嗪基、吡啶基、喹啉基、異喹啉基、吡啶基、菲繞啉基、喹啉基、喹啉基、啡啶基等等；更適合的為，苯基、萘

2

•

(8)

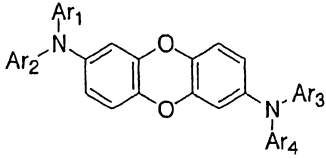
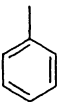
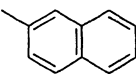
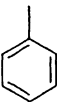
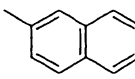
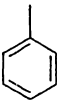
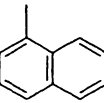
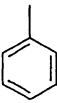
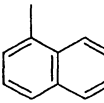
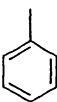
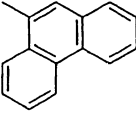
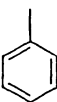
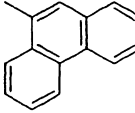
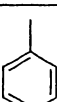
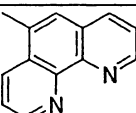
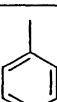
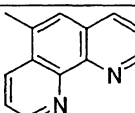
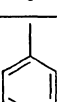
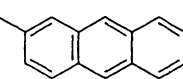
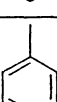
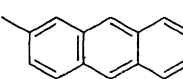
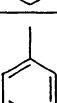
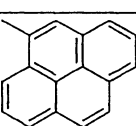
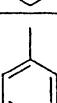
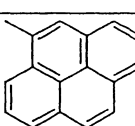
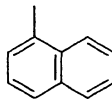
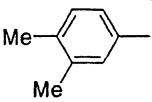
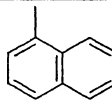
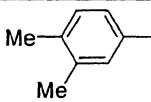
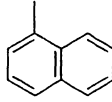
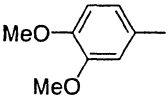
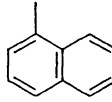
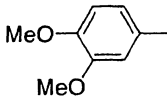
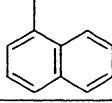
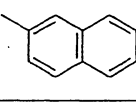
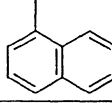
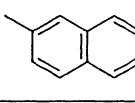
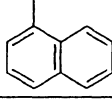
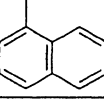
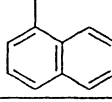
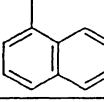
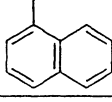
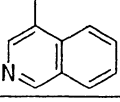
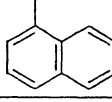
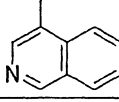
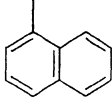
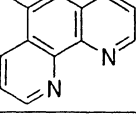
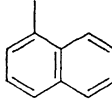
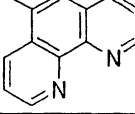
此等取代基，於鄰接之取代基相互間連結，形成新的飽和環或芳香環亦可。

本發明之胺基二苯并二噁己烷衍生物，係具有於二苯并二噁己烷環為 $-N(Ar_1Ar_2)$ 與 $-N(Ar_3Ar_4)$ 取代之結構，其取代位置可為 1,5 位、1,6 位、1,7 位、1,8 位、2,6 位、2,7 位；以 2,6 位、1,5 位、2,7 位較適合，以 2,6 位更佳。

本發明之胺基二苯并二噁己烷衍生物的代表例，於表 1~表 4 中具體的例示；本發明並不限定於下述之代表例。

(9)

[表 1]

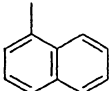
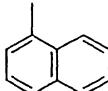
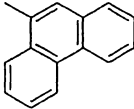
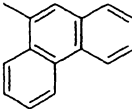
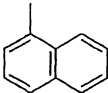
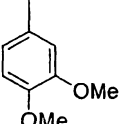
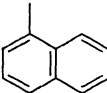
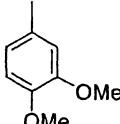
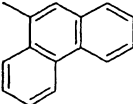
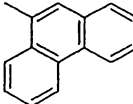
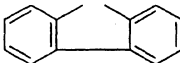
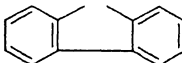
				
化合物編號	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	Ar ₄
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				

[表 2]

化合物編號	Ar1	Ar2	Ar3	Ar4
13				
14				
15				
16				
17				
18				
19				
20				
21				
22				
23				
24				
25				

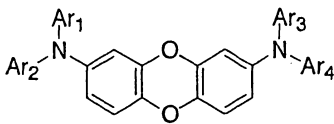
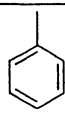
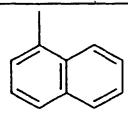
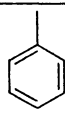
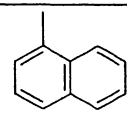
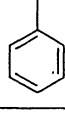
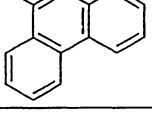
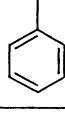
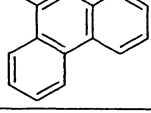
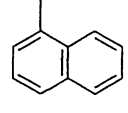
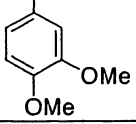
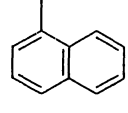
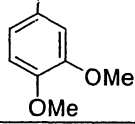
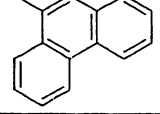
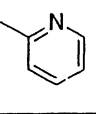
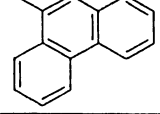
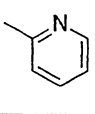
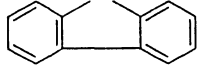
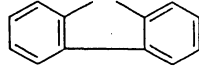
(11)

【表 3】

化合物編號	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	Ar ₄
26				
27				
28				
29				
30				

(12)

【表 4】

				
化合物編號	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	Ar ₄
31				
32				
33				
34				
35				

本發明之化合物，藉由具有二苯并二噁己烷環，與以 NPD 為代表之聯苯烯骨格化合物相比較，提高分子之剛性；因此之故，玻璃轉移點高之結果，提升對在電致發光時之有機層中、有機層間或有機層與金屬間發生的焦耳熱之耐熱性、及於高溫環境下之耐性；因此使用為有機 EL 元件之電洞輸送層、發光材料、發光層寄生材料、發光層黏合材料、電洞抑制層、電子輸送層時，於長時間發光之際，亦極適合。

進而，在基本骨架中具有二苯并二噁己烷環之此等化合物，形成均質且安定的非晶質狀之膜；因此，能抑制已

往之問題的由於非晶質膜之不均勻，所導致之發光效率的下降及元件之劣化。

又，上述之耐熱性、薄膜穩定以外，再加上與已往所使用之化合物相比較，顯示甚高之發光效率。

又，一般上，構成有機 EL 元件之有機層中所使用之化合物，以不與其他層中所使用之化合物形成激發錯合物為佳；本發明之胺基二苯并二噻吩己烷衍生物，亦有難以與其他之化合物形成激發錯合物的優點。

本發明中一般式（1）之化合物的合成方法之一為，將對應之二胺基二苯并二噻吩己烷等二胺基二苯并二噻吩己烷類、與對應之鹵化芳基，在有機溶劑中或無溶劑、鹼及催化劑存在下之氮氣大氣中，於 100~200℃ 之溫度反應 1~50 小時可得；鹵化芳基之鹵原子有氯、溴、碘等；使用之鹼有，碳酸鉀、碳酸鈉、氫氧化鋰、氫氧化鈉、叔丁氧基鈉、叔丁氧基鉀等無機鹼、吡啶、甲基吡啶、三乙胺等有機鹼等等；催化劑有，銅粉、氧化銅、鹵化銅、硫酸銅等銅系催化劑，或乙酸鈹、雙（二苯烯丙酮）鈹等鈹源與三叔丁基膦等藉由配位基形成之鈹錯合物系催化劑等等；溶劑，只要為能將原料溶解而使反應進行者即可；例如有，甲苯、二甲苯、四氫化萘、喹啉、硝基苯、二甲基亞砷、N，N-二甲基甲醯胺等溶劑。

反應完成後，加水使有機層分離，將其濃縮，以乙酸乙酯等低沸點溶劑洗淨，藉由減壓乾燥，即得本發明之化合物；使用本發明之化合物為有機 EL 材料時，以更經昇

(14)

華精製為佳。

其次，就本發明之有機 EL 元件說明如下。

本發明之有機 EL 元件的結構，有各種型態，基本上為在一對電極（陰極與陽極）間，將含有上述胺基二苯并二噻己烷衍生物之有機層夾住的結構；可將胺基二苯并二噻己烷衍生物單獨使用為電洞注入層、電洞輸送層、發光層、電洞抑制層、電子注入層、或電子輸送層；依所期望，上述胺基二苯并二噻己烷衍生物層中，可添加其他之電洞注入材料、電洞輸送材料、電洞抑制材料、發光材料、電子注入材料、或電子輸送材料等；尤其，將胺基二苯并二噻己烷衍生物使用為發光層時，藉由於此發光層中添加其他之發光材料，可產生不同波長之光、提高發光效率；又，可將電洞注入材料、電洞輸送材料、發光材料、電洞抑制材料、電子注入材料、或電子輸送材料等做為電洞注入層、電洞輸送層、發光層、電洞抑制層、電子注入層、或電子輸送層等，而層合於含有胺基二苯并二噻己烷衍生物之層。

具體的構成有，

（1）陽極/有機發光層/陰極

（2）陽極/電洞輸送層/有機發光層/陰極

（3）陽極/電洞輸送層/有機發光層/電洞抑制層/陰極

（4）陽極/電洞注入層/電洞輸送層/有機發光層/陰極

（5）陽極/電洞注入層/電洞輸送層/有機發光層/電洞

抑制層/陰極

(15)

(6) 陽 極 / 有 機 發 光 層 / 電 子 輸 送 層 / 陰 極

(7) 陽 極 / 有 機 發 光 層 / 電 子 輸 送 層 / 電 子 注 入 層 / 陰 極

(8) 陽 極 / 有 機 發 光 層 / 電 洞 抑 制 層 / 電 子 輸 送 層 / 電 子
注 入 層 / 陰 極

(9) 陽 極 / 電 洞 輸 送 層 / 有 機 發 光 層 / 電 洞 抑 制 層 / 電 子
輸 送 層 / 陰 極

(10) 陽 極 / 電 洞 注 入 層 / 電 洞 輸 送 層 / 有 機 發 光 層 / 電
子 輸 送 層 / 陰 極

(11) 陽 極 / 電 洞 注 入 層 / 電 洞 輸 送 層 / 有 機 發 光 層 / 電
子 輸 送 層 / 電 洞 抑 制 層 / 陰 極

(12) 陽 極 / 電 洞 注 入 層 / 電 洞 輸 送 層 / 有 機 發 光 層 / 電
子 輸 送 層 / 電 子 注 入 層 / 陰 極

(13) 陽 極 / 電 洞 注 入 層 / 電 洞 輸 送 層 / 有 機 發 光 層 / 電
洞 抑 制 層 / 電 子 輸 送 層 / 電 子 注 入 層 / 陰 極

等 之 層 合 結 構 等 等 ； 此 等 情 況 ， 雖 不 一 定 必 要 電 洞 注 入 層
、 電 子 注 入 層 、 電 洞 抑 制 層 ， 但 藉 由 設 置 此 等 之 層 ， 能 提
升 發 光 效 率 。

本 發 明 之 有 機 EL 元 件 ， 不 論 為 上 述 之 任 一 種 結 構 ，
均 以 支 撐 於 基 板 為 佳 。

基 板 可 使 用 石 英 板 、 玻 璃 板 、 金 屬 板 、 金 屬 箔 、 塑 料
薄 膜 、 塑 料 薄 片 等 ； 尤 其 以 玻 璃 板 、 聚 酯 、 聚 (甲 基) 丙
烯 酸 酯 、 聚 碳 酸 酯 、 聚 矽 等 透 明 合 成 樹 脂 板 較 為 適 合 ； 使
用 合 成 樹 脂 基 板 時 ， 必 要 注 意 氣 體 障 壁 性 ； 基 板 之 氣 體 障
壁 性 過 小 時 ， 有 由 於 外 氣 通 過 基 板 使 有 機 電 致 發 光 元 件 劣

(16)

化的情況之故，極不適合；因此，在合成樹脂基板之至少單面上設置精密的矽氧化膜等確保氣體障壁性之方法，亦為適合的方法之一。

陽極物質，係藉由鋁、金、銀、鎳、鈮、鉑等金屬、銮及/或錫之氧化物等金屬氧化物、碘化銅等鹵化金屬、碳黑、或聚（3-甲基噻吩）、聚吡咯、聚苯胺等導電性高分子等所構成；陽極之形成，通常藉由施行濺射後，真空蒸鍍法等為多；又，在銀等金屬微粒、碘化銅等微粒、碳黑、導電性之金屬氧化物微粒、導電性高分子微粉末等之情況，可藉由分散於適當之黏著樹脂溶液，塗佈於基板而形成陽極；進而，為導電性高分子之情況，藉由電解聚合直接於基板上形成薄膜，亦可在基板上塗佈導電性高分子形成陽極；陽極亦可以不同之物質層合而形成；陽極之厚度，隨必要之透明性而異，必要透明性時，可見光之穿透率通常為60%以上，以80%以上更適合，此時之厚度通常為5~1000nm，以10~500nm更佳；不透明時，陽極與基板相同亦可；又，進一步可在上述之陽極上層合不同之導電材料。

陰極物質，可使用上述陽極所使用之材料；在施行電子注入時，以功函數低之金屬為佳；可使用錫、鎂、銮、鈣、鋁、銀等適當之金屬或其合金；具體的有，鎂-銀合金、鎂-銮合金、鋁-鋰合金等低功函數合金電極等；進而，在陰極與電子輸送層之界面，插入LiF、MgF₂、Li₂O等極薄絕緣膜（0.1~5nm），亦為提升元件之效率的有效

方法，陰極之膜厚通常與陽極相同；為保護由低功函數金屬所成之陰極的目的，更於其上層合功函數高，對大氣穩定之金屬層，以增加元件之穩定性；為此，可使用鋁、銀、銅、鎳、鉻、金、鉑等金屬。

本發明之有機 EL 元件中，於電洞注入材料、電洞輸送材料、發光材料、電洞抑制材料、電洞注入材料、電子輸送材料等使用之有機材料，以 T_g 為 80°C 以上者較適合，以 T_g 為 100°C 以上者更佳。

電洞注入材料所要求之條件為，可形成與陽極均勻接觸之薄膜、對熱穩定；即，融點及玻璃轉移溫度高，要求融點為 300°C 以上、玻璃轉移溫度 100°C 以上；進而，電離勢低來自陽極之電洞注入容易，電洞移動度大等等。

為此目的，目前有酞菁銅等酞菁化合物、聚苯胺、聚噻吩等有機化合物、濺射碳膜、氧化釩、氧化鈦、氧化鋁等金屬氧化物之報告，此等均可使用；陽極緩衝層之情況，亦與電洞輸送層同樣的進行，可形成薄膜；為無機物時，更可使用濺射法、電子束蒸鍍法、電漿 CVD 法；如上所述形成之電洞注入層的膜厚，通常為 $3\sim 100\text{nm}$ ，以 $5\sim 50\text{nm}$ 更適合。

電洞輸送材料所要求之條件為，必要使來自電洞注入層之電洞注入效率高，且可將注入之電洞有效的輸送之材料；因此要求電離勢小、對可見光之透明性高、且電洞移動度大、進而穩定性優越、製造時及/或使用時難以產生成為截留之雜質；又，連接於發光層之故，要求不使來自

(18)

發光層之發光消光、不使形成於與發光之間的受激態絡合物之效率降低；上述一般要求以外，考慮車上顯示用之應用時，元件更要求耐熱性；因此，以 T_g 為 90°C 以上之材料更適合。

如此之電洞輸送材料有，例如，以 4，4'-雙〔N-（1-萘基）-N-苯基胺〕聯苯為代表之含兩個以上之叔胺的兩個以上之縮合芳香環於氮原子上取代的芳香族二胺、4，4'，4''-三（1-萘基苯基胺基）三苯基胺等具有繁星式結構之芳香族胺化合物、由三苯基胺之四聚物所成的芳香族胺化合物、2，2'，7，7'-四-（二苯基胺基）-9，9'-螺旋雙芴等螺旋化合物；此等化合物可單獨使用，亦可因應需求混合使用。

除上述之化合物以外，電洞輸送層之材料尚有，含有聚乙炔基吡啶、聚乙炔基三苯基胺、四苯基聯苯胺之聚芳烯基醚磺等高分子材料等等。

以塗佈法設置電洞輸送層時，添加一種或兩種以上之電洞輸送材料、與因應需求之不造成電洞截留的黏著樹脂及/或塗佈性改善劑等添加物，調製溶解之塗佈溶液，以旋轉塗佈法等方法，為陽極時塗佈於電洞注入層上，經乾燥形成電洞輸送層；黏著樹脂有，聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚酯等等；黏著樹脂之添加量過多時電洞移動度降低之故，以少量為佳；通常為 50 重量%以下較適合。

使用真空蒸鍍法時，將電洞輸送材料置入設置於真空容器內之坩堝，以適當之真空泵抽氣至真空容器內達到

10^{-4} Pa 左右後，將坩堝加熱使電洞輸送材料蒸發，在與坩堝相向放置之形成陽極的基板上，形成電洞輸送層；電洞輸送層之膜厚通常為 5~300 nm，以 10~100 nm 更適合；為同樣的形成如此薄之膜，一般上大多使用真空蒸鍍法。

發光材料有，單純發光材料及三重發光材料等；單純發光材料，除 Alq₃ 及其衍生物以外，尚可使用晝光螢光材料、螢光增白材料、激光色素、有機閃爍劑、各種螢光分析試藥等眾所周知的發光材料。

具體的以，蔥、茈、蒽、芘、暈苯、紅熒烯、喹吖酮等多環化合物、聯四苯等低聚苯烯系化合物、1，4-雙（2-甲基苯乙烯基）苯、1，4-雙（4-甲基-5-苯基-2-噁唑基）苯、1，4-雙（5-苯基-2-噁唑基）苯、2，5-雙（5-叔丁基-2-苯并噁唑基）噻吩、1，4-二苯基-1，3-丁二烯、1，6-二苯基-1，3，5-己三烯、1，1，4，4-四苯基-1，3-丁二烯等液體閃光用閃爍劑、噶己烷衍生物之金屬錯合物、香豆素染料、二氰基伸甲基吡喃染料、二氰基伸甲基噻喃染料、聚次甲基染料、氧（代）苯并蔥染料、咕噸染料、喹諾染料及芘染料、噁嗪系化合物、茈衍生物、螺旋化合物及噁二唑系化合物，較為適合。

另一方面，三重發光材料有，以鉑為中心金屬之金屬錯合物，以銥為中心金屬之金屬錯合物等貴金屬錯合物等等；該金屬錯合物在發光層中之含有量，以在 0.1~30 重量%之範圍較適合；低於 0.1 重量%時，無助於元件之發光

效率的提升，超過 30 重量 % 時，有機金屬錯合物相互之間形成二聚物等而起濃度消光，以致發光效率降低；比在使用已往之螢光（單態）的元件中，發光層所含螢光性色素（黏合）之量，有多出少許較為適合之傾向；有機金屬錯合物，對發光層中之膜厚方向，部份含有而分佈不均勻亦可；發光層之膜厚通常為 10~200nm，以 20~100nm 更適合。

● 電洞抑制材料，係連接於發光層之陰極側的界面而層合，藉由可擔任抑制電洞由電洞輸送層移動至陰極、與將由陰極注入之電子有效的輸送於發光層之方向的化合物而形成；對構成電洞抑制層之材料所要求的物性為，必要電子移動度高、電洞移動度低；電洞抑制層係具有將電洞與電子關閉於發光層內，以提升發光效率之功能。

● 電子輸送層，係藉由在供給電場之電極間，可將由陰極注入之電子有效的輸送至電洞抑制層之方向的化合物而形成；本發明之有機 EL 元件的電子輸送層所使用之其他的電子輸送材料，必要為由陰極之電洞注入效率高，且可將具有高電子移動度之注入的電子，有效的輸送之化合物。

滿足如此之條件的材料有，8-羥基喹啉之鋁錯合物等金屬錯合物、10-羥基苯并[h]喹啉之金屬錯合物、噁二唑衍生物、二苯己烯基聯苯衍生物、喜洛魯衍生物、3-或5-羥基黃酮、苯并噁唑金屬錯合物、苯并噻唑金屬錯合物、三苯并咪唑基苯、喹喔啉化合物、菲繞啉衍生物

(21)

、2-叔丁基-9,10-N,N'-二氰基蒽醌二亞胺、n型氫化非晶質碳化矽、n型硫化鋅、n型硒化鋅等等；電子輸送層之膜厚，通常為5~200nm，以10~100nm更適合。

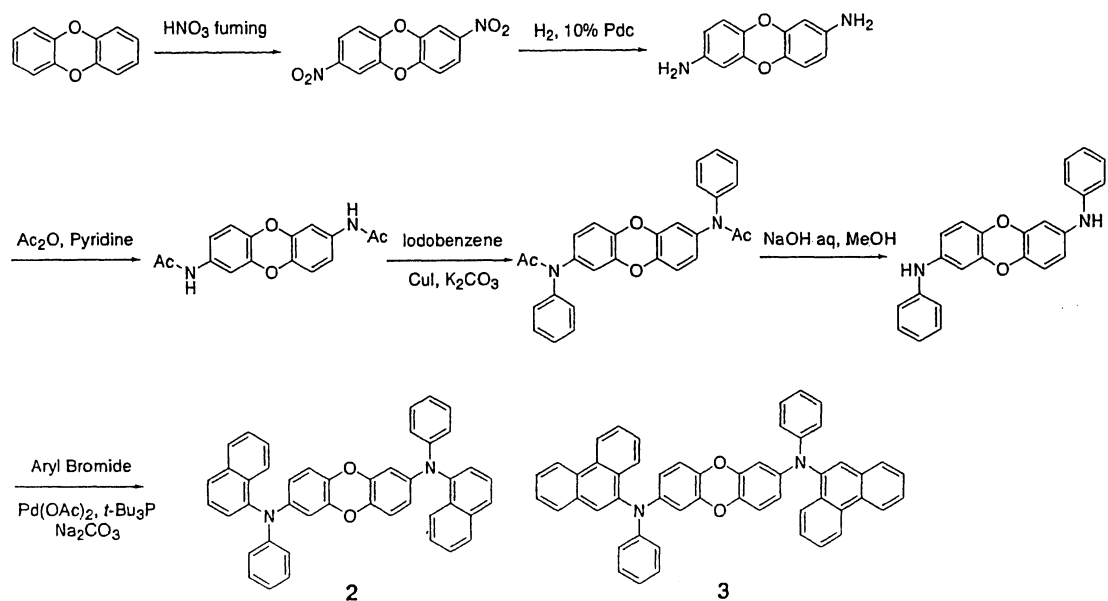
電子輸送層，與電洞輸送層同樣的，以塗佈法或真空蒸鍍法層合於電洞抑制層上而形成；通常使用真空蒸鍍法。

本發明之有機EL元件，係使本發明之化合物存在於有機層中者；存在於發光層、電洞輸送層或電洞注入層為佳。

[發明之實施型態]

其次，以合成例及實施例更詳細說明本發明如下；在不超越本發明之要旨的範圍，對此並無任何限制。

藉由下述之流程合成化合物2及化合物3；化合物之號碼係對應於表1~表4者。



〔合成例 1〕2, 6-二硝基二苯并二噁己烷之合成

在乙酸 1600 ml 中，加入二苯并二噁己烷 60g (0.326 莫耳)，於室溫下攪拌，以 1 小時滴加發煙硝酸 280 ml；滴加完成後繼續攪拌 2 小時；將所得析出物過濾回收；以甲醇再調成漿狀後，藉由減壓乾燥，即得二硝基二苯并二噁己烷 85.7g (0.313 莫耳，收率 96.0%)；所得生成物之純度為 96.5area% (HPLC, 254nm)。

〔合成例 2〕2, 6-二胺基二苯并二噁己烷之合成

在苯甲醚 1000 ml 及 THF 1000 ml 之混合溶液中，加入 2, 6-二硝基二苯并二噁己烷 81g (0.295 莫耳) 及 10% 鈀碳 25g，於室溫攪拌下通入氫氣 8 小時；將 10% 鈀碳過濾去除，更將 10% 鈀碳以 THF 洗淨，將濾液及洗清液混合濃縮後，藉由減壓乾燥，即得 2, 6-二胺基二苯并二噁己烷 61.9g (0.289 莫耳，收率 98.0%)；所得生成物之純度為 94.2area% (HPLC, 254nm)。

〔合成例 3〕N, N'-二乙醯基-2, 6-二胺基二苯并二噁己烷之合成

在甲苯 900 ml、及 THF 900 ml 之混合溶液中加入 2, 6-二胺基二苯并二噁己烷 50.0g (0.233 莫耳) 及吡啶 55.3g (0.699 莫耳)，於室溫下攪拌；以 10 分鐘滴加乙酸酐 59.5g (0.583 莫耳)；滴加後攪拌一夜，將析出物過

(23)

濾回收；以甲苯再調成漿狀（250 ml × 2）後，藉由減壓乾燥，即得 N，N'-二乙醯基-2，6-二胺基二苯并二噻己烷 57.0 g（0.191 莫耳，收率 82.0%）；所得生成物之純度為 99.3 area%（HPLC，254 nm）。

〔合成例 4〕N，N'-二乙醯基-N，N'-二苯基-2，6-二胺基二苯并二噻己烷之合成

將 N，N'-二乙醯基-2，6-二胺基二苯并二噻己烷 34.3 g（0.115 莫耳）、苯基碘 96.4 g（0.576 莫耳）、碘化銅（I）48.2 g（0.253 莫耳）、碳酸鉀 63.6 g（0.460 莫耳）及喹啉 1500 ml 之漿狀溶液，以 170℃ 下加熱攪拌 48 小時；冷卻至室溫，加入二氯甲烷 500 ml 及水 500 ml，將析出物過濾；於濾液中更加入水 500 ml，使油水分離；將有機層濃縮後，藉由減壓乾燥，即得粗生成物 79.4 g；不將其精製，使用於其次之反應。

〔合成例 5〕N，N'-二苯基-2，6-二胺基二苯并二噻己烷之合成

在甲醇 500 g、24% 氫氧化鈉水溶液 100 g 之混合溶液中，加入合成例 4 所得之二乙醯胺化合物 79.4 g，加熱回流 20 小時；冷卻至室溫後，加水 1000 ml，將析出物過濾回收；以水洗清後，藉由減壓乾燥，即得 N，N'-二苯基-2，6-二胺基二苯并二噻己烷 44.3 g；將所得粗生成物以甲醇加熱再調成漿狀而精製；收量 31.8 g〔0.087 莫耳，

(24)

收 率 75.7% (兩 階 段)] 、 純 度 98.40area% (HPLC , 254nm) 。

【 實 施 方 式 】

[實 施 例]

[實 施 例 1] N, N'-二 (1-萘基) - N, N'-二苯基 - 2, 6-二胺基二苯并二噁己烷 (化 合 物 2) 之 合 成

在 乙 酸 鈮 (II) 0.161g (0.715mmol) 之 二 甲 苯 溶 液 中 (20 ml) , 加 入 三 叔 丁 基 膦 0.58g (2.86mmol) , 於 80℃ 加 熱 攪 拌 30 分 鐘 ; 將 此 溶 液 加 入 加 熱 至 80℃ 之 N, N'-二 苯 基 - 2, 6-二 胺 基 二 苯 并 二 噁 己 烷 5.24g (0.0143mol) 、 1- 溴 萘 7.41g (0.0358mol) 、 及 叔 丁 氧 基 鈉 5.77g (0.06mol) 之 二 甲 苯 (260 ml) 溶 液 中 ; 其 後 升 溫 至 135℃ , 於 同 溫 度 下 加 熱 攪 拌 4 小 時 ; 冷 卻 至 室 溫 後 , 加 水 200 ml 使 油 水 分 離 ; 將 水 層 以 甲 苯 200 ml 洗 淨 後 , 將 有 機 層 混 合 , 濃 縮 後 經 減 壓 乾 燥 , 即 得 粗 生 成 物 9.5g ; 以 乙 酸 乙 酯 加 熱 再 調 成 漿 狀 後 , 藉 由 減 壓 乾 燥 , 即 得 N, N'-二 (1-萘基) - N, N'-二 苯 基 - 2, 6-二 胺 基 二 苯 并 二 噁 己 烷 3.40g (0.0055mol , 收 率 38.5%) ; 所 得 生 成 物 之 純 度 為 98.3area% (HPLC , 254nm) ; 更 施 行 昇 華 精 製 。

藉 由 ^1H -NMR (溶 劑 : THF- d_8) 、 ^{13}C -NMR (溶 劑 : THF- d_8) 及 IR 確 認 其 結 構 ; 化 合 物 2 之 IR 光 譜 如 圖 1 所 示 。

(25)

[實施例 2] N, N'-二 (9-菲基) - N, N'-二苯基 - 2, 6-二胺基二苯并二噁己烷 (化合物 3) 之合成

在乙酸鈮 (II) 0.12 g (0.55 mmol) 之二甲苯 (10 ml) 溶液中, 加入三叔丁基磷 0.445 g (2.2 mmol), 於 80°C 加熱攪拌 30 分鐘; 將此溶液加入加熱至 80°C 之 N, N'-二苯基 - 2, 6-二胺基二苯并二噁己烷 4.03 g (0.011 mol)、9-溴菲 7.07 g (0.0275 mol) 及叔丁氧基鈉 4.44 g (0.0462 mol) 之二甲苯 (200 ml) 溶液中; 其後升溫至 135°C, 於同溫度下加熱攪拌 3 小時; 冷卻至室溫後, 加水 150 ml, 將析出物過濾去除; 使母液油水分離, 將水層以甲苯 200 ml 洗淨後, 將有機層混合, 濃縮後減壓乾燥, 即得粗生成物 13.0 g; 以活性碳處理後, 藉由以乙酸乙酯/己烷溶劑晶析, 即得 N, N'-二 (9-菲基) - N, N'-二苯基 - 2, 6-二胺基二苯并二噁己烷 3.85 g (0.00536 mol, 收率 48.7%); 所得生成物之純度為 98.6 area% (HPLC, 254 nm); 更施行昇華精製。

藉由 ^1H -NMR (溶劑: THF-d₈)、 ^{13}C -NMR (溶劑: THF-d₈) 及 IR 確認其構造; 化合物 3 之 IR 光譜如圖 2 所示。

就上述實施例所得之化合物 2、化合物 3、及既知的電洞輸送材料之 NPD, 測定玻璃轉移點之結果, 如表 5 所示。

表 5

電洞輸送物質	玻璃轉移溫度 (°C)
化合物 2	103
化合物 3	149
NPD	98

〔實施例 3〕

圖 3 為本發明之有機 EL 元件的一例之剖面說明圖；此有機 EL 元件係，依下述之方法製成。

在電阻率 $8 \sim 10 \Omega / \square$ 及電極面積 $2 \times 2 \text{ mm}^2$ 之附置洗淨的 ITO 電極之玻璃基板 1 上（吉歐馬得庫公司製），藉由電阻加熱方式之真空蒸鍍裝置，蒸鍍速度以阿魯巴庫公司製之水晶振子型膜厚控制器控制，同時在蒸鍍中之真空度 $7 \sim 9 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 的條件下，於上述附置 ITO 玻璃基板 1 的 ITO 層 2 之上，形成 CuPC25nm 之膜厚（3 層）；於其上形成 45nm 之膜厚的實施例 1 所得化合物 2，即得電洞輸送層 4；於其上，不破壞真空以相同之真空蒸鍍裝置，將發光材料之 Alq₃ 形成 60nm 之膜厚，即得發光層 5；更於其上，維持原狀之真空條件，蒸鍍 6 埃（Å）之 LiF、170nm 之 Al，形成陰極 6。

於所得電致發光元件連接外部電源，外加直流電壓之結果，確認此等電場發光元件，具有如表 6 所示之發光特性；由此等元件全部可得綠色發光；其發光尖峯波長為 500nm，確認僅由 Alq₃ 發光。

〔實施例 4〕

除使用為形成電洞輸送層之實施例 2 所得化合物 3 以外，以與實施例 3 同樣之方法，製成電致發光元件，顯示表 6 中之發光特性。

〔比較例 1〕

除使用為形成電洞輸送層之 NPD 以外，以與實施例 3 同樣之方法，製成電致發光元件，顯示表 6 中之發光特性。

表 6

	電 洞 輸 送 物 質	電 流 密 度 (mA/cm ²) @1000cd/m ²	電 壓 (V) @1000cd/m ²	視 覺 發 光 效 率 (lm/W) @1000cd/m ²
比 較 例 1	NPD	30	7.0	1.45
實 施 例 3	化 合 物 2	24	8.0	1.70
實 施 例 4	化 合 物 3	28	8.4	1.45

就此等電洞輸送材料之耐久特性，施行下述之評估；將分別之電洞輸送材料，單獨以與實施例 3 同樣之方法，以 1000 Å 之膜厚於玻璃基板上製成蒸鍍膜；其後，在溫度 20℃ 濕度 30% 之大氣下，保存蒸鍍膜，以目視追蹤薄膜結晶化之天數，結果如表 7。

表 7

電洞輸送材料	結晶化之天數
NPD	25
化合物 2	25
化合物 3	100 天後亦不結晶化

〔 產業上利用性 〕

使用特定之胺基二苯并二噻己烷衍生物為有機電致發光元件的材料之故，能提供具有高玻璃轉移點、高效率之發光特性及耐久性優越之有機電致發光元件。

【 圖式簡單說明 】

圖 1 為化合物 2 之 IR 光譜。

圖 2 為化合物 3 之 IR 光譜。

圖 3 為本發明之有機 EL 元件的一例之剖面圖。

【 主要元件之符號說明 】

1：玻璃基板

2：陽極（ITO 層）

3：CuPC 層

4：電洞輸送層

5：發光及電子輸送層

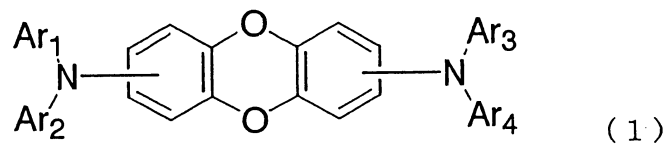
6：陰極（LiF/Al）

五、中文發明摘要

發明之名稱：胺基二苯并二噁己烷衍生物及使用其之有機電致發光元件

本發明係有關，具有高亮度及高發光效率，極少發光劣化，且於高溫下之使用及保存性優越、信賴性高的有機電致發光元件材料、及使用其之有機電致發光元件者。

有機電致發光元件材料，係以一般式（1）表示之二胺基二苯并二噁己烷衍生物，其可存在於有機電致發光元件之發光層、電洞輸送層或電洞注入層



（式中，Ar₁、Ar₂、Ar₃及Ar₄為取代或未取代之芳基；Ar₁與Ar₂、及Ar₃與Ar₄連結，共同與氮形成含氮雜環亦可。）

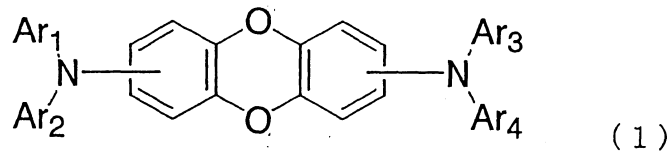
六、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

十、申請專利範圍

1. 一種胺基二苯并二噁己烷衍生物，其特徵為以一般式（1）表示，



（式中， Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 及 Ar_4 為取代或未取代之芳基； Ar_1 與 Ar_2 、及 Ar_3 與 Ar_4 連結，共同與氮形成含氮雜環亦可）。

2. 如申請專利範圍第 1 項之胺基二苯并二噁己烷衍生物，其中一般式（1）中， Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 及 Ar_4 為分別獨立之未取代，或以低級烷基、低級烷氧基、碳數 4~10 之芳基或者碳數 4~10 之芳氧基取代的苯基、萘基及菲基之任一種。

3. 一種有機電致發光元件，其係於基板上層合陽極、有機層及陰極所成之有機電致發光元件；其特徵為有機層之至少一層中含有申請專利範圍第 1 或 2 項之胺基二苯并二噁己烷衍生物。

4. 如申請專利範圍第 3 項之有機電致發光元件，其中含有胺基二苯并二噁己烷衍生物之有機層，為至少一層選自發光層、電洞輸送層、及電洞注入層所成群之層。

圖1

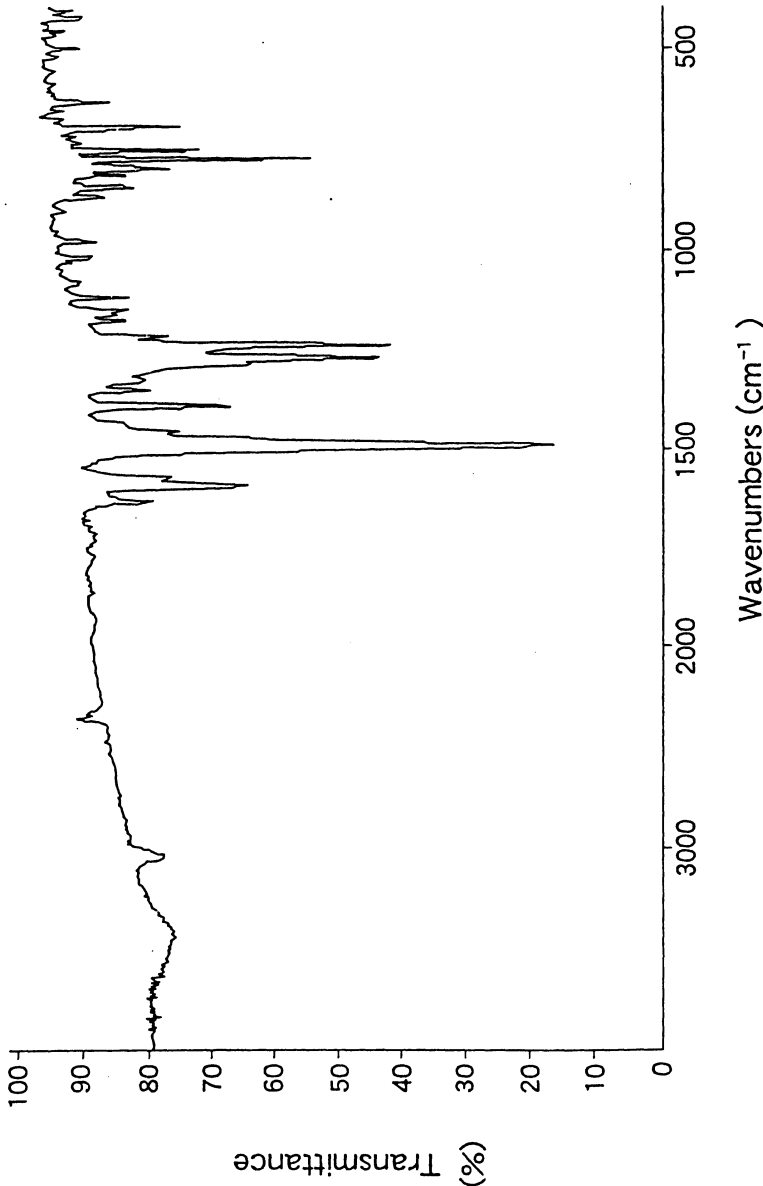


圖2

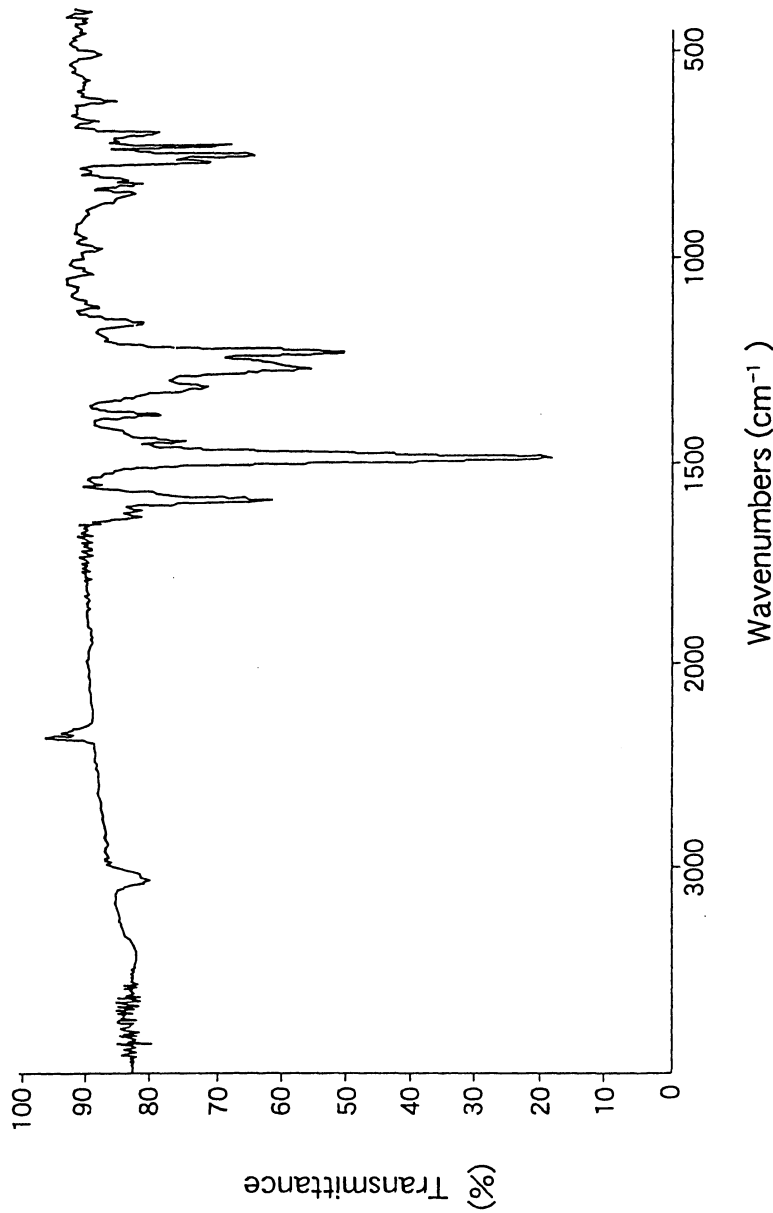
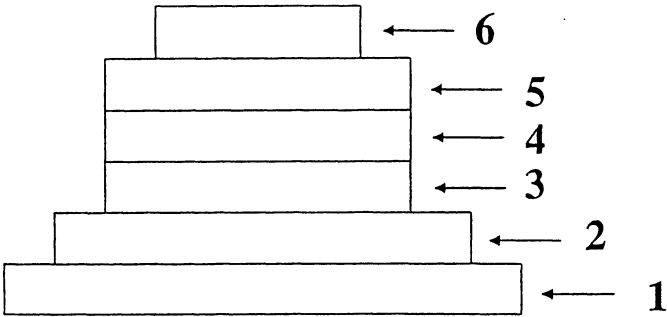


圖 3



七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 (3) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

1：玻璃基板

2：陽極 (ITO 層)

3：CuPC 層

4：電洞輸送層

5：發光及電子輸送層

6：陰極 (LiF/Al)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

