

發明專利說明書 200525010

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97126553

※申請日期：97.11.26

※IPC 分類：G09F1/06

一、發明名稱：(中文/英文)

基於全芳基硼烷之聚合物、磷光有機半導體性發光材料及其製造與用途
POLYMERS, PHOSPHORESCENT ORGANIC SEMICONDUCTING EMITTING
MATERIAL BASED ON PERARYL-BORANE, MANUFACTURING AND USE
THEREOF

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

歐斯朗奧托半導體股份有限公司

OSRAM OPTO SEMICONDUCTORS GMBH

代表人：(中文/英文)

R.穆勒 及 R.威特根/R. MUELLER & R. WITTGEN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國 D-93049 理斯堡華能街 2 號

Wernerwerkstr. 2, 93049 Regensburg, Germany

國籍：(中文/英文)

德國/Germany

三、發明人：(共 5 人)

姓名：(中文/英文)

1.安德烈斯肯尼茲/KANITZ, ANDREAS

- 2.渥爾夫甘羅傑/ROGLER, WOLFGANG
- 3.渥爾夫甘羅絲/ROTH, WOLFGANG
- 4.湯姆斯蘇納貝德/SONNABEND, THOMAS
- 5.傑斯米渥爾/WOERLE, JASMIN

國 籍：(中文/英文)

- 1.~5.德國/Germany

四、聲明事項：

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

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- 1.德國/Germany 2003.12.29 103 61 385.4

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

- 2.渥爾夫甘羅傑/ROGLER, WOLFGANG
- 3.渥爾夫甘羅絲/ROTH, WOLFGANG
- 4.湯姆斯蘇納貝德/SONNABEND, THOMAS
- 5.傑斯米渥爾/WOERLE, JASMIN

國 籍：(中文/英文)

- 1.~5.德國/Germany

四、聲明事項：

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

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- 1.德國/Germany 2003.12.29 103 61 385.4

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

基於全芳基硼烷之聚合物、磷光有機半導體性發光材料，及其製法與用途。

【先前技術】

本發明關係一種具有半導體性之發光體化合物，以及其製造與其在有機發光二極體(OLED)中之用途。

已知所謂「小分子」(亦為用於 OLED 用途而具有發光特性之單一分子)，其為具有全芳基化之硼烷結構者，例如由 M. Kinoshita 等人在「用於藍/藍-紫電致發光之含硼材料」中所公開。

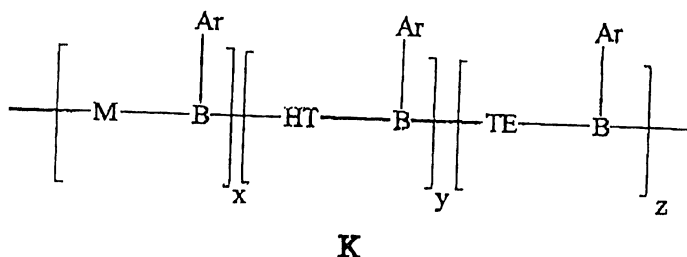
發光體同為已知，其係作為「小分子」-OLED 一用途而特別為發磷光者，例如由 M. E. Thompson 和 S. R. Forrest 所發表和專利。

小分子之缺點是因為其不能經由旋轉塗覆或其他塗層方法成為 OLED 塗層，而需用多費成本之塗覆方法，以致可應用性低落。

【發明內容】

本發明之課題是創造新的有機聚合物半導體性發光和傳輸材料，可以應用於有機發光二極體或發光二極體顯示器，其製備極為有利，且易加工於大量生產之製程。

本發明之標的是 K 型之磷光性共聚芳基硼烷。



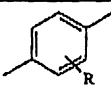
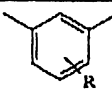
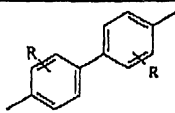
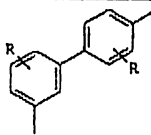
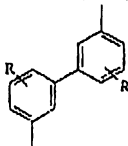
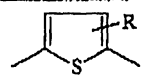
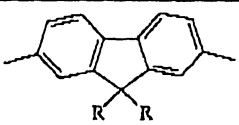
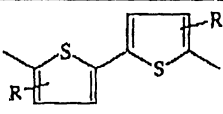
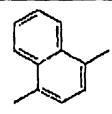
其中所代表意義如下：

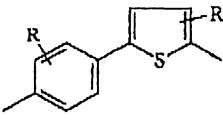
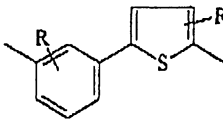
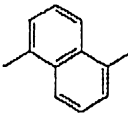
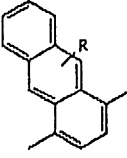
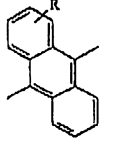
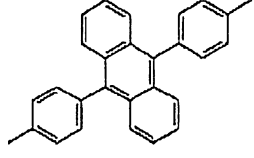
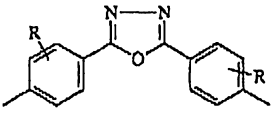
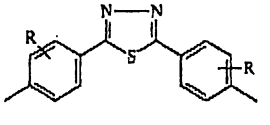
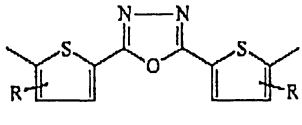
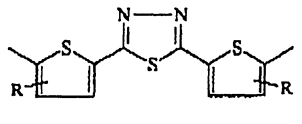
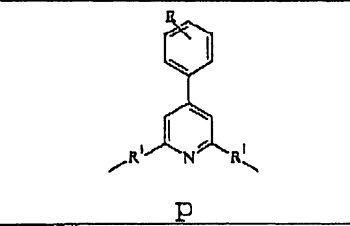
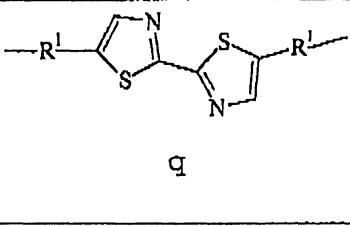
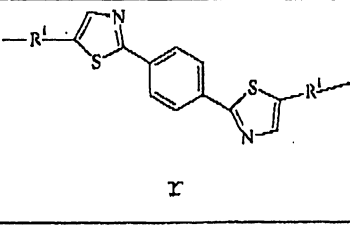
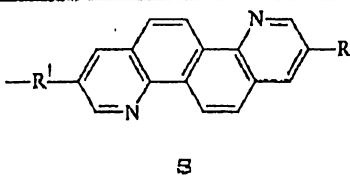
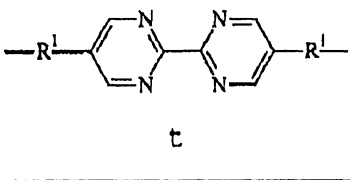
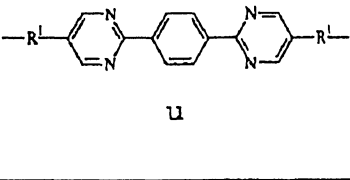
x 、 y 和 z 為組成分子份數，以其和為 1，其間 z 組份具有 0.01 至 0.1 之值，而 x 與 y 組份之比在不為 1 之範圍內自由選擇，

於各端連結氫原子，

M 、 HT 和 TE 為在共聚物中選用之伸芳基成分，

M 為陣列結構，且有伸芳基結構，較佳為 2,7-伸萘基結構，在其 9-位可以易用不分支及/或分支之芳基 (C_1 至 C_{10}) 取代，其中伸芳基結構之意義代表一個由較佳之雙價所連結之一或多環芳香族及/或雜芳香族結構，例如在表 1(a-x) 所示，

 a1	 a2	 b1
 b2	 b3	 c
		

d  g	e  h	f  i
j 	k 	l 
m 	n 	o 
p 	q 	r 
s 	t 	u 
v 	w 	x 

其在有機溶劑內之溶解度可以藉由適當加上一或多個不分支及/或分支之烷基取代基，或者及/或烷氧基取代基 R 而改善；或亦藉由烷基所取代之伸芳基取代基 R^1 ，其中較佳為可被用於與具有 C_5 至 C_{10} 之分支或不分支烷基之 2,7-二取代基之 9,9-二烷基伸萘基結構簡易合成者。

HT 是一個有電洞傳輸能力而經取代之 2-胺基噻吩或者 2-胺基噻唑結構，所具變體可能性為：

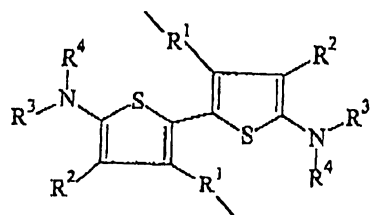
HT(a)，被取代之(2,2'-二胺基-5,5'-雙噻吩基)-4,4'-伸烯結構；

HT(b)，為被取代之雙-N,N'-(噻吩-2-基)或 N,N'-(1,3-噻唑-2-基)-二胺基伸芳基結構；和

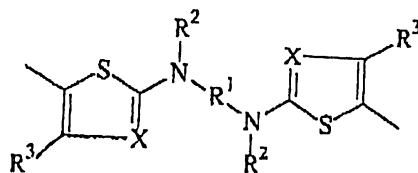
HT(c)，為被取代之(2,2'-二胺基)-雙(4,4'-噻吩基)-5,5'-伸芳基結構，可依各式所示適當選用，

其中取代基 R^2 、 R^3 和 R^4 代表芳基 Ar，其又再可以藉由以一或多個非分支及/或分支之烷基取代基或者及/或烷氧基取代基 R 適當加上，其具相同指數 n 之取代基 R^n 之意義當為相同，而取代基 R^1 與在於伸芳基成分 Md 取代基之選擇有相同意義；

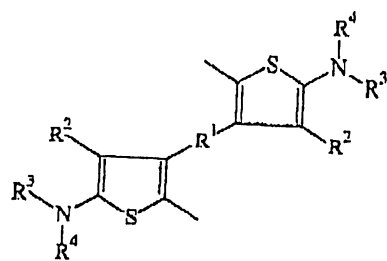
其間另對 HT(b)，其 X 與 N 或 C-R 相同。HT-成分是用作電洞傳輸特性之校準，並用於共聚物的長波發射的調整



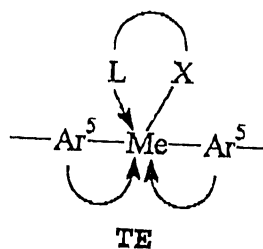
HT (a)



HT (b)

**HT(c)**

TE 是一個雙價發磷光的有機金屬絡合物，結構如下：

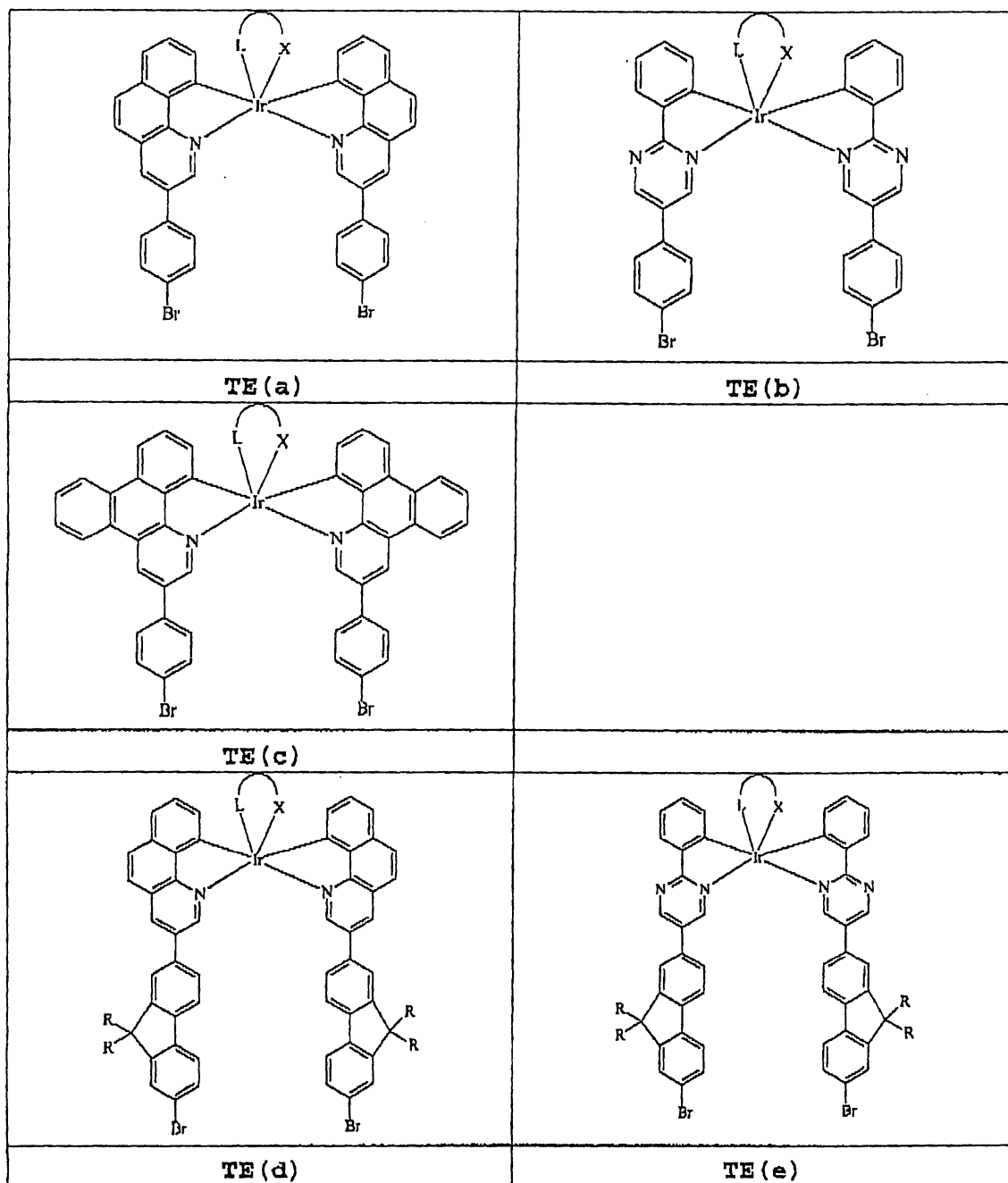
**TE**

Me 具有週期表第 8 副族金屬之意義(銥、鈦、鐵或鉑)，較佳為銥。

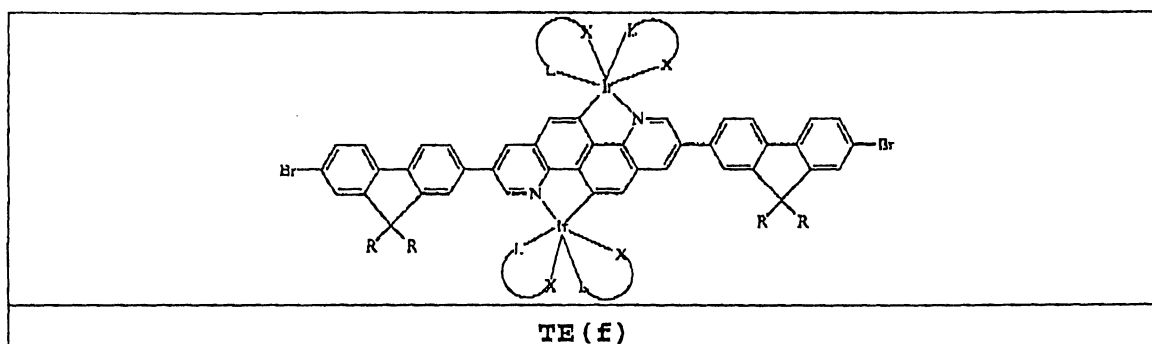
Ar⁵ 為一可與金屬絡合之伸芳基配合基，同時亦負有聚合物的結合功能，

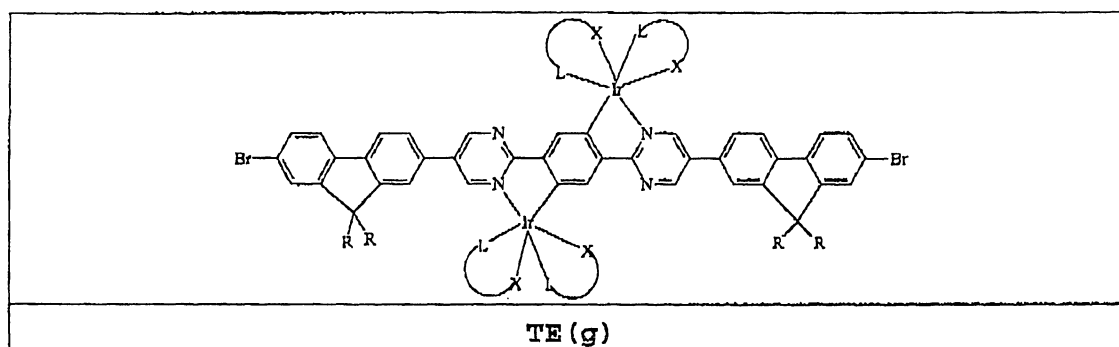
配位基(L-X)並用於鉑絡合物，對於所有其他金屬錯合物同為引入可絡合之伸芳配位基(a)、1,3-二酮酸酯配位基(b)、雙噻唑基甲烷-或雙噻唑基胺-配位基(c)、吡啶羧酸酯-(d)、N-烷基水楊醛醯亞胺基-(e)或 8-羥奎諾酸酯配位基(f)，較佳者為如下各結構：

a) 單核心絡合物：

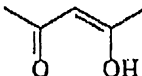
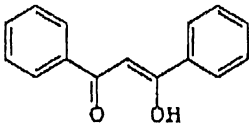
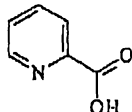
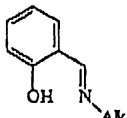
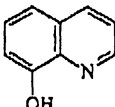
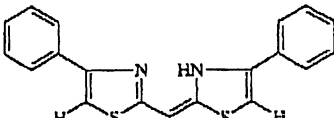
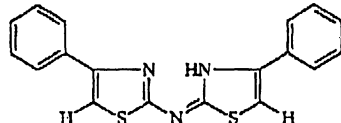
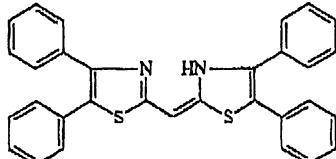
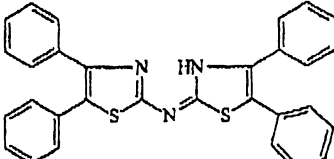
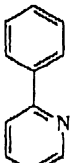
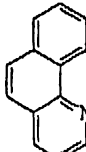
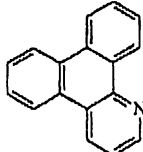
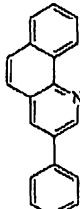
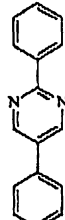
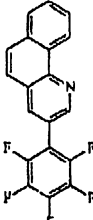
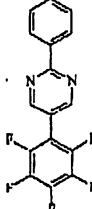


(b) 二核心絡合物





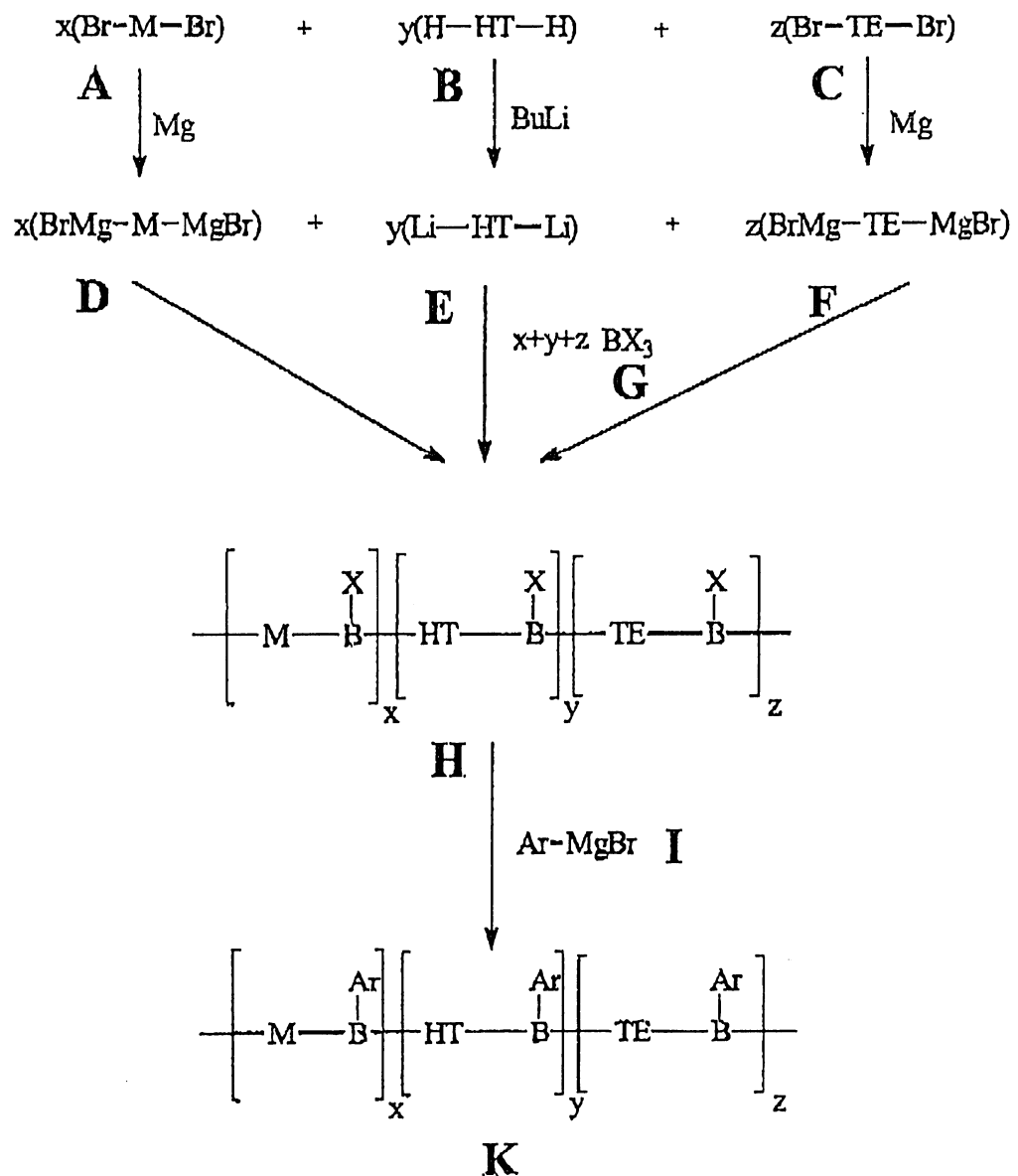
附屬 LX-配位基：

			
b1	b2	d	
			
E	f	c1	
			
c2	c3	c4	
			
a1	a2	a3	
			
a4	a5	a6	a7

Ar 是一種碳環或雜環之芳香族基，其氫原子亦可依所需以一或多個分支或不分支之烷基或烷氧基 (C_1-C_{10}) 以及苯基 - 及 / 或 聯苯基或萘基苯基 - 胺基代替，其較佳者為萊基、苯基、聯苯基、1-萘基、2-萘基、2-聯苯基 - 或 2-萘基苯基胺基 3,4-二苯基 - 噁吩 - 5-基 - 與 2-苯基苯基胺基 - 3,4-二苯基 - 1,3-噁唑 - 5-基。

此外本發明目的為如圖示製程概要製造發熐光之 K 型共聚芳基硼烷之方法。

反應流程概要：



其中從經溴取代之伸芳基成分 M、電洞傳輸成分 HT 和用溴取代、發磷光之有機金屬絡合物 TE 出發；或在格任亞反應中，或由鋰化反轉極性；繼而用硼取代，於此反應之生成物 H 再用一種格任亞反應劑（見圖），或一種適當的鋰化用劑，用有機基 R 取代在硼上之鹵素。

最後本發明之目的是以 K 型共聚芳基硼烷在於有機發光二極體內作為三合-發光和電子傳輸層之用途。

本發明之目的亦從中引伸而為以共聚芳基硼烷 K 作為由各單一成分聚合物之摻合物而運用，若為如此狀況，則 x、y 及 / 或 z 各比例變數有二個具有為零之值。

如上之 x、y、和 z 之比例，各聚合之單一成分依比例而被共聚。各聚合物之單一成分亦可任意作為用於電致發光層之材料。

合成途徑之一般說明：

從原料 A、B 和 C 開始，加入具有鎂四氫呋喃之格任亞反應劑或具有 BuLi 鋰化劑、格任亞生成物和有機鋰 D、E 與 F 被轉化，以單一的或依所需比例在沸熱 THF 內，與一種鹵化硼 G（例如三氟化硼乙醚化物）反應，其各格任亞成分及或有機鋰之莫耳總和相當於鹵化硼物之莫耳數。因而使雙官能基之格任亞成分反應於約 70℃ 只成一線形共聚氟化伸芳基硼烷 H。

然後合成另一單官能基之格任亞成分 I，其係依莫耳比滴入甲苯交替 THF（此時在甲苯之沸熱中）。在經 5 小時於約 120℃ 沸騰之後，以格任亞成分 I 之芳基取代剩餘之氟基

，形成發磷光之共聚芳基硼烷衍生物 K；其係基於所需光電特性量身訂製各成分比例。

發磷光之聚芳基硼烷衍生物 K 亦得自於用適當的鋰化成分作為格任亞化合物 I，於乾冰冷卻下，在乙醚中及/或四氫呋喃中合成；並用以轉化先前已合成之共聚氟伸芳基硼烷 H。

【實施方式】

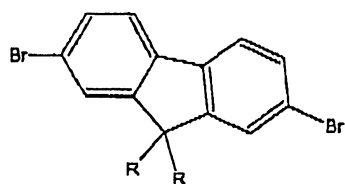
實施例

合成共軛、縮合並且寡聚之芳族系統

對此情形，所需芳族系統非市面可得，須以已知之 C-C 偶合形成(例如 Suzuki-偶合)製成，其前至少進行偶合單元之烷基化或烷氧基化，以求所形成之聚合物材料有良好之溶解性。

二溴伸芳基 M 之合成

9,9-二庚基-2,7-二溴芴之製備：



a) 9,9-二庚基芴之製備

以 0.2 莫耳之芴在 80℃ 溶於 300 毫升 DMSO(二甲基亞砜)。於溶液加入 0.01 莫耳之相轉移觸媒(整份)，再攪拌 5 分鐘。用於烷基化須要 0.5 莫耳 50% 鹼液和 0.5 莫耳庚基溴。加入物以三段完成，其間以所加鹼液量之三分之一開始。溶液染成深紅色，加入庚基溴之後緩慢變黃。當溶液變

黃，加入第二個三分之一鹼液，等等。反應結束時用 DC(薄層色層分析)於丙烯酸內測定為 RP18。

反應混合物用乙醚和水萃取三次並分離出有機相。在蒸除所有溶劑(乙醚、DMSO、庚醇)之後，生成物呈黃色油狀(HPLC(高壓液相色層分析)檢驗)，為粗產品而將進一步精製。對於以其他烷基當作庚基而製備 9,9-二烷基芴者，是用對應之烷基溴 R-Br(R 例如為癸基或 2-乙基己基)。

b) 2,7-二溴-9,9-二庚基芴之製備

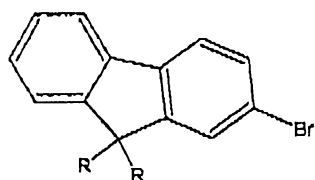
以 0.2 莫耳二庚基芴溶於 300 毫升氯仿內，並加熱至沸。在暗室內緩慢滴入 0.4 莫耳之溴溶於氯仿中。反應在攪拌於沸熱中進行 12 小時。當反應溶液已褪色時，溴化結束(DC 檢測於丙烯酸為 RP18)。溶液冷卻後蒸餾除去全部氯仿，生成物在甲醇中沉澱為白色結晶。生成物在環己烷矽凝膠中作色層分離之後，獲得 HPLC 之純產品，mp(熔點) 45-6℃。

二溴伸芳基 TH 之合成/HT(a)結構物之構造

1. 2-溴芴之二烷基化

在穩定攪拌中溶解 0.1 莫耳 2-溴芴於 DMSO 內於約 50℃ 並在氮氣氛之下。已溶解之 2-溴芴用 0.25 莫耳第三丁基鉀加入，反應混合物進而染現深紅色。5 分鐘加入 0.25 莫耳烷基溴 R-Br；反應進行於室溫過夜，當顏色由紅變黃時終止。DMSO 相用水洗滌，並用乙醚萃取。乙醚用旋轉真空蒸餾器蒸發，生成物用甲醇沉澱，為亮黃色結晶。

1 a) 2-溴-9,9-二庚基芴



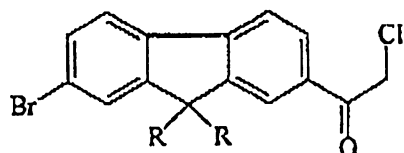
於此情形，2-溴-9,9-二庚基芴(熔點：32℃)例如由2-溴芴與庚基溴在有第三丁基鉀存在中製成。

2. 9,9-二烷基-2-溴芴之氯乙醯化

以0.1莫耳9,9-二庚基-2-溴芴置入於伸甲基氯，並用液氮冷卻於-15℃。在-15℃緩慢加入0.15莫耳氯乙醯氯，並隨即緩慢加入0.3莫耳氯化鋁。反應攪拌過夜(至少12小時)。

將混合物傾入冰/水/HCl(500毫升：500毫升：50毫升)中，並攪拌20分鐘。隨後再用水洗。分離出有機相並蒸除溶劑。在甲醇沉澱出白色結晶生成物。

2a) 2-溴-7-氯乙醯基-9,9-二庚基芴

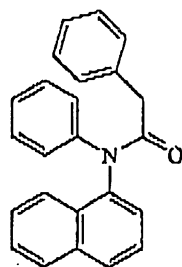


於此情形以2-溴-7-氯乙醯基-9,9-二庚基芴(熔點：83-4℃)由2-溴-9,9-二庚基芴與氯乙醯氯在夫里得-夸夫特(Friedel-Crafts)環境下製成爲例。

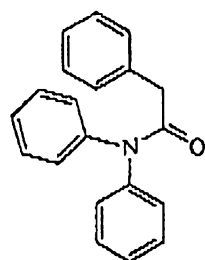
3. 芳基化羧酸醯胺之合成

在一有迴流冷卻管、磁鐵攪拌器、滴液漏斗和惰氣流通之2公升三頸燒瓶內，以1莫耳第二-二芳基胺溶於600毫升二噁烷內。視需要而用之鹵化羧酸於其後滴入相當用量。最後將反應混合物在迴流中加熱，直至反應所生鹵化

氫全部隨惰氣流離去。用薄層色層分析檢驗能夠測知反應終了。然後冷卻反應溶液，並用至少 2 倍之水加入攪拌。大部分以油狀分離。在數小時之後凝結，分離去水相，粗生成物用乙醇使結晶。產率至少約 90%。



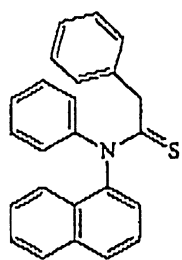
3 a) 於此情形，例如從苯基-1-萘基胺和 2-苯基乙醯氯製成 2-苯基乙酸-苯基-1-萘基醯胺(熔點：85-88℃)。



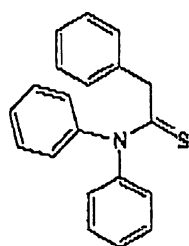
3 b) 於此情形，例如從二苯基胺和 2-苯基乙醯氯製成 2-苯基乙酸二苯基醯胺(熔點：71-72℃)。

4. 芳基化硫羧酸醯胺之合成

以 0.5 莫耳選用之芳基化羧酸醯胺和當量數之 Lawesson 試劑(由茴香醚與五硫化二磷製成)懸浮於以惰氣流通有 750 毫升二甘醇二乙基醚之迴流裝置中，然後於 100℃ 攪拌 6 小時。其中形成清澈溶液，其在冷卻於若干情形中結晶成爲反應生成物。爲了完全分離生成物，將反應混合物攪拌入二倍之水中，常形成油相，然後使結晶。其後將生成物從水相分離，並用甲醇再結晶。產率至少約爲 90%。



4a) 於此情形，例如由 2-苯基乙酸苯基-1-萘基醯胺與 Lawesson 試劑製成 2-苯基硫代乙酸苯基-1-苯基醯胺 (熔點：100-103℃)。

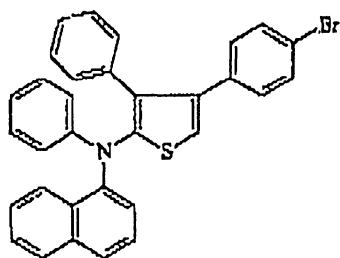


4b) 於此情形，例如由 2-苯基乙酸二苯基醯胺與 Lawesson 試劑製成 2-苯基硫代乙酸二苯基醯胺 (熔點：142-144℃)。

5. 芳基化之 2-胺基噻吩衍生物之製備

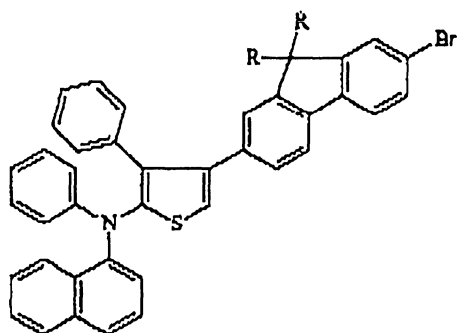
以 0.1 莫耳鹵代醯基芳基衍生物與 0.1 莫耳 2-苯基硫代乙酸二苯基醯胺 (例 4b) 置於四氫呋喃中，於氮氣氛下迴流 30 分鐘。30 分鐘後加入 0.1 莫耳三甲基胺並再迴流 30 分鐘。在甲醇中沉澱成為微黃色結晶生成物。

5a) 2-(苯基-1-萘基胺)-3-苯基-4-對-溴苯基-噻吩



於此情形，例如從 2-苯基硫代乙酸苯基-1-萘基醯胺和對溴苯醯甲基溴製成 2-(苯基-1-萘基胺基)-3-苯基-4-對-溴苯基噻吩 (ESI-MS: $M+1^+=532$)。

5b) 2-(苯基-1-萘基胺基)-3-苯基-4-(7-溴-9,9-二庚基-芴-2-基)-噻吩



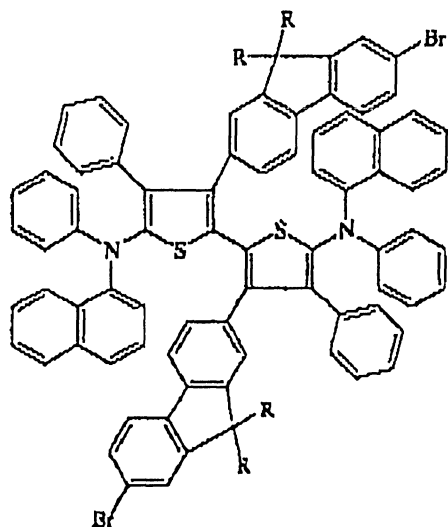
於此情形，例如從 2-苯基硫代乙酸苯基-1-萘基醯胺和 2-氯乙醯-7-溴-9,9-二庚基-芴製成 2-(苯基-1-萘基胺基)-3-苯基-4-(7-溴-9,9-二庚基-芴-2-基)-噻吩，具有 $R=庚基$ (ESI-MS: $M+1^+=816$)。

6. 由 2-胺基噻吩衍生物之氧化製成具有電洞傳輸特性之二溴伸芳基衍生物

以 0.1 莫耳 2-胺基噻吩衍生物與 0.5 莫耳 $FeCl_3$ 加入於伸甲基氯，並攪拌一天。用水和 0.1 莫耳三乙基胺加於生成物，並蒸除有機溶劑。生成物為黃色結晶形狀沉澱於留

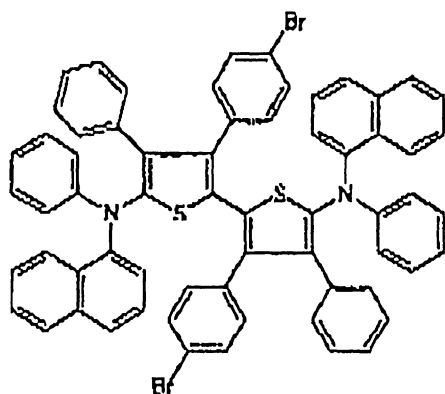
存之水相中。用甲苯於析柱層析法之矽凝膠中純化。

6a) 雙-[2-(苯基-1-萘基胺基)-3-苯基-4-(7-溴-9,9-二庚基-芴-2-基)-5,5'-噻吩基



依此情形，例如從 2-(苯基-1-萘基胺基)-3-苯基-4-(7-溴-9,9-二庚基-芴-2-基)-噻吩和三氯化鐵製成雙-[2-(苯基-1-萘基胺基)-3-苯基-4-(7-溴-9,9-二甲基-芴-2-基)-5,5'-噻吩基，其 R=庚基 (ESI-MS: $M+1^+=1629$)。

6b) 雙-[2-(苯基-1-萘基胺基)-3-苯基-4-(4-溴苯基)]-5,5'-噻吩基



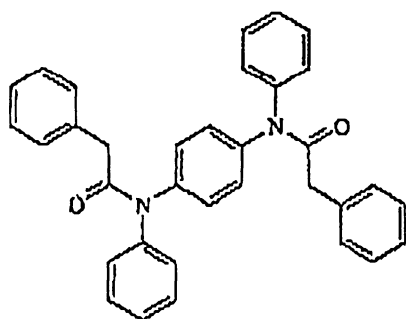
於此情形，例如從 2-(苯基-1-萘基胺基)-3-苯基-4-(4-溴苯基)-噻吩和三氯化鐵製成雙-[2-(苯基-1-萘基胺基)-3-

基 -4-(4-溴苯基)-5,5'-噻吩基 (熔點：133-4℃)，(ESI-MS： $M+1^+=1061$)。

二溴伸芳基 HT 之合成 / HT(b) 結構之構造

1. 芳基化之雙羧酸醯胺之合成

在一具有迴流冷凝管、磁攪拌器、滴液漏斗和惰氣流通之 2 公升三頸燒瓶內以 1 莫耳第二芳基化之雙胺物溶於 600 毫升二噁烷內。隨後依需要以當量數滴入羧酸鹵化物。繼在迴流下加熱反應混合物，至反應所生成氫鹵化物全部隨惰氣離去。用薄層色層分析法檢驗可測知反應終了。然後冷卻反應溶液，並加入於至少 2 倍之水中攪拌。於是大部分成爲一種油狀而分離，其於數小時後凝固。水相被分離，粗成品用乙醇再結晶。產率約爲至少 90%。

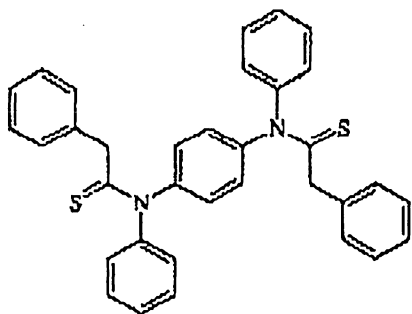


1a) 依此情形，例如從 N,N'-二苯基-對-伸苯基二胺和 2-苯基乙醯氯製成 N,N'-二(2-苯基乙醯基)-N,N'-二苯基-伸苯基-1,4-二胺 (熔點：190℃)。

2. 芳基化雙硫代羧酸醯胺之合成

以 0.5 莫耳任一種芳基化之雙羧酸醯胺與依當量之用量之 Lawesson 試劑 (由茴香醚與五硫化二磷製成) 置於一具有惰氣流通之迴流裝置內，懸浮於 750 毫升二甘醇二乙基

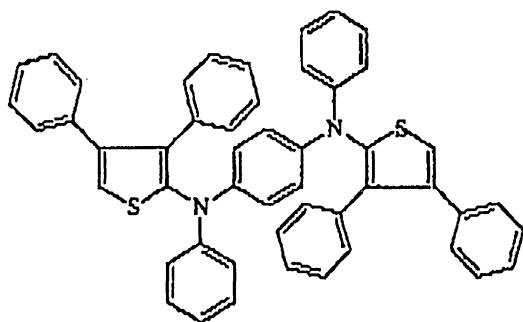
醚中，然後於 100°C 攪拌 6 小時。於是構成清澈溶液，從而在冷卻中有些反應生成物結晶而出。為求完全分離生成物，將反應生成物攪入雙倍之水中，常形成油相，然後予以結晶。其後使生成物從水相分出，並用甲醇再結晶。產率至少約為 90%。



2a) 於此情形，例如由 N,N' -二(2-苯基乙醯基)- N,N' -二苯基-伸苯基-1,4-二胺和 Lawesson 試劑製成 N,N' -二(2-苯基硫代乙醯基)- N,N' -二苯基-伸苯基-1,4-二胺(熔點： $224-227^{\circ}\text{C}$)。

3. 芳基化雙-2-胺基噻吩衍生物之製備

以 0.2 莫耳鹵代醯基芳基衍生物與 0.1 莫耳 N,N' -二(2-苯基硫代乙醯基)- N,N' -二苯基-伸苯基-1,4-二胺於四氫呋喃中，並於氮氣氛下迴流 30 分鐘。30 分鐘後加入 0.2 莫耳三甲基胺，並再迴流 30 分鐘。生成物成為亮黃色結晶於甲醇中。



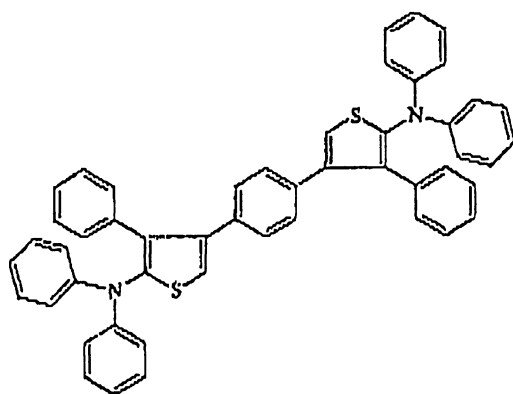
3a) 依此情形，例如由 N,N' -二(2-苯基硫代乙醯基)- N,N' -

二苯基-伸苯基-1,4-二胺和苯甲基甲醯溴製成 N,N'-二苯基-N,N'-二噻吩-3,4-二苯基-2-基-伸苯基-1,4-二胺。(熔點：266-268℃)。

二溴-伸芳基 HT 之合成/結構物 HT(c)之構造

1. 2,2'-二胺基-4,4'-雙噻吩基伸芳族物之製備

以 0.1 莫耳之雙-(鹵代醯基)-伸芳基衍生物與 0.2 莫耳 2-芳基-硫代乙酸二芳基醯胺置於四氫呋喃中，並在氮氣氛下迴流 30 分鐘。在 30 分鐘之後加入 0.2 莫耳三甲基胺，並再迴流 30 分鐘。生成物為無色結晶形狀於甲醇中沉澱。



1a) 依此情形，例如由 2-苯基-硫代乙酸二苯基醯胺和雙- ω -溴乙醯-對-伸苯基製成 2,2'-二苯基胺基-3,3'-二苯基-4,4'-雙噻吩基-對-伸苯基(熔點：232-235℃)。

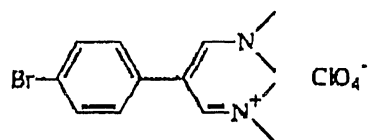
二溴伸芳基三合一發光絡合物 TE 之合成

a) 配位基之合成

a1) 2-(4-溴苯基)-N,N,N',N'-四甲基-vinamidinium-過氯酸鹽之製備：

對 0.1 莫耳 4-溴苯基乙酸與新鮮製備之 Vilsmeier-絡合物(DMF/ POCl_3)加熱於 80℃ 3 小時。在 DMF 於真空被蒸

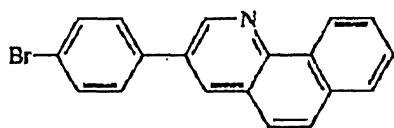
除之後，反應混合物被加至含 0.1 莫耳過氯酸鈉之冷水溶液。沉澱之鹽被吸走，用少量之乙醇和醚洗滌並吸乾。白色結晶，熔點：145-7℃。



a2) 3-(4-溴苯基)-對-苯並喹啉之製備

以 0.05 莫耳 Vinamidinium 鹽 a1 與 0.055 莫耳 1-萘基胺於 DMF 中加熱迴流，4-5 小時後冷卻，吸除沉澱之結晶，用乙醇和乙醚最後洗滌。

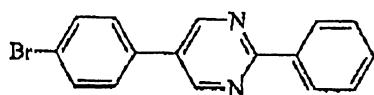
白色發螢光結晶，熔點：160℃



a3) 5-(4-溴苯基)-2-苯基嘓啖之製備

以 0.05 莫耳 Vinamidinium 鹽 a1，與 0.055 莫耳 苄脒氯化氫於吡啖中加熱迴流，12 小時後冷卻，蒸除吡啖並用甲醇處理反應混合物。吸出沉澱結晶，最後用乙醇和乙醚洗滌。

白色發螢光結晶，熔點：194℃

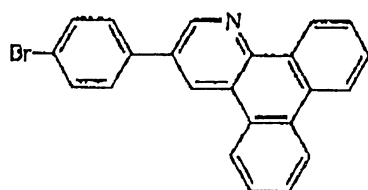


a4) 3-(4-溴苯基)-f,h-二苯醌之製備

以 0.05 莫耳 Vinamidinium 鹽 a1 與 0.055 莫耳 9-胺基-菲於 DMF 中加熱迴流，4-5 小時後冷卻，吸取沉澱結晶，

最後用乙醇和乙醚洗滌。

發螢光結晶，熔點：

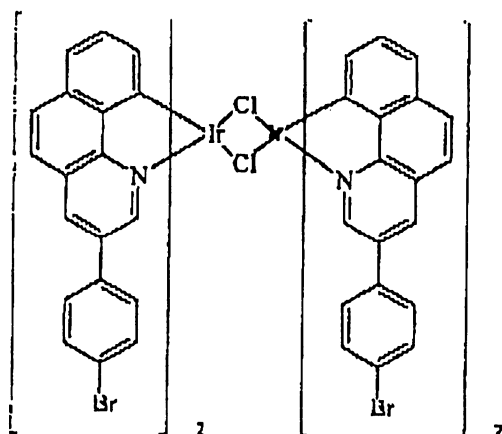


b) 絡合物之合成：

1) 合成 $\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2$ - μ -氯-絡合物之一般步驟：

以 0.01 莫耳氯化銱與具當量數之一種 2-苯基-吡啶-單元結構(例如 a2、a3 等配位基)於 100 毫升甲氧基乙醇和 25 毫升水中加熱迴流。12 小時後於冷卻吸取黃色生成物，用甲醇/乙醚洗滌。

1a) 依此情形，用 $(\text{C}^{\wedge}\text{N})=3-(4\text{-溴苯基})\text{-h-苯醌}$ 構成 $(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2=\text{Ir}-\mu\text{Cl}_2-\text{Ir}=(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2$ 型絡合物為例，產率為 65%。
(熔點： $>300^\circ\text{C}$ ， $\lambda_{\text{最大}}=462$ 奈米 THF，ESI-MS=1783.7)



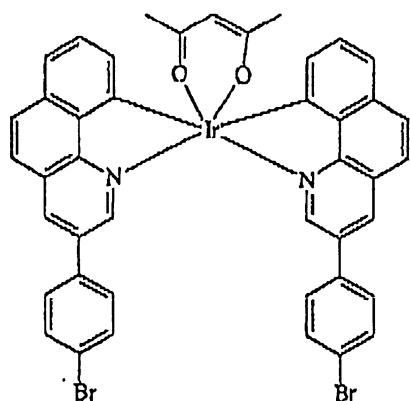
2) 合成 $(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2=\text{Ir}-(\text{LX}[\text{b-f}])$ -絡合物之一般步驟：

以 0.005 莫耳 $\text{Ir}-\mu$ -氯-絡合物與 2.1 當量之陰離子性

LX 配位基 (b-f) 和 0.005 莫耳碳酸鈉於 30 毫升乙氧基乙醇內迴流。攪拌 12 小時後將生成物攪拌入 5 倍用量之甲醇中，吸取生成物，用甲醇/乙醚洗滌，並乾燥生成物。

2a) 依此情形，用 $(C^N)=3-(4\text{-溴苯基})\text{-h-苯醌}$ 和 $LX=\text{乙醯基丙酮}$ 而獲得產率為 93% 之 $(C^N)_2=Ir\text{-(LX)}$ 型絡合物為例，(熔點： $>300^\circ\text{C}$ ， $\lambda_{\text{最大發光}}=587$ 奈米 THF，ESI-MS=956.1)

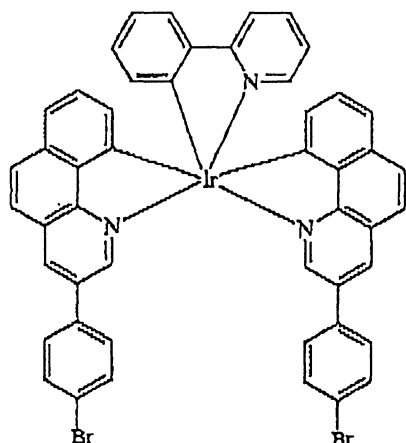
。



3) 合成 $(C^N)_2=Ir\text{-(LX[a])}$ -絡合物之一般步驟：

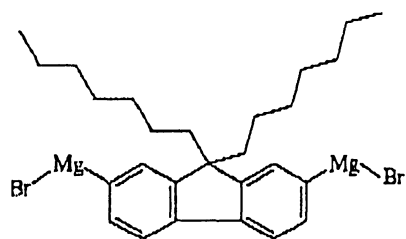
以 0.005 莫耳 $(C^N)_2=Ir\text{-(acac)}$ -絡合物與 1.1 當量 (a) 型 LX 配位基在 30 毫升甘油內迴流。12 小時後將生成物攪拌進入 5 倍用量之甲醇內，吸取，用甲醇/乙醚洗滌並乾燥生成物。

3a) 依此情形，以用 $(C^N)=3-(4\text{-溴苯基})\text{-h-苯醌}$ 和 $LX=\text{苯基吡啶}$ 構成 $(C^N)_2=Ir\text{-(LX)}$ 型絡合物為例，產率 74%，(熔點： $>300^\circ\text{C}$ ， $\lambda_{\text{最大發光}}=585$ 奈米 THF，ESI-MS=1011.2)。

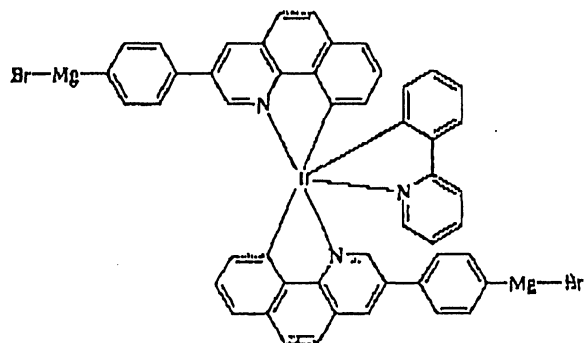


格任亞化合物 D 和 F 之合成

以 0.25 莫耳新處理過之鎂屑在氬氣氛下置入乾燥乙醚內。在攪拌和迴流中滴入 0.1 莫耳高純度並經乾燥之二溴伸芳基成分 M(A)或 TE(C)溶解於 300 毫升 THF，反應混合物在反應開始後保持沸騰。反應過夜完成。所需格任亞化合物應儘可能平行完成合成，使其能於次日備用。



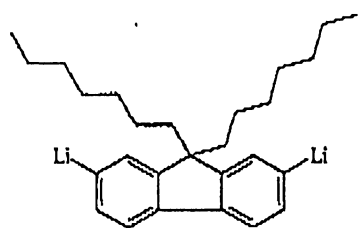
1a) 依此情形以 9,9-二庚基-2,7-二溴芴與鎂製成 9,9-二庚基-2,7-伸芴基鎂溴為例。



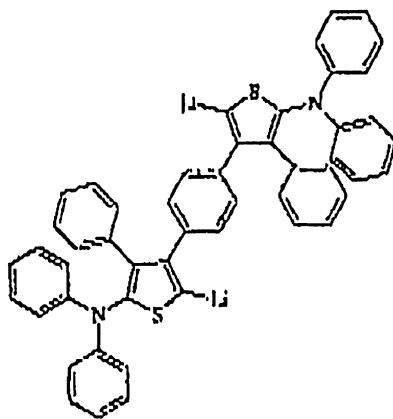
1b) 依此情形，以用 (C^N)=3-(苯基-4-基-鎂溴)-h-苯醌和

LX=苯基吡啶構成 $(C^{\wedge}N)_2=Ir-(LX)$ 型之格任亞絡合物為例。
鋰化合物 D、E 和 F 之變更合成

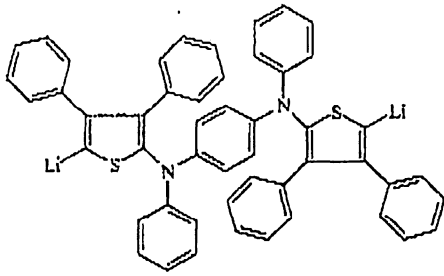
以 0.1 莫耳高純度並經乾燥之二溴-伸芳基-成分 M(A) 或 TE(C)，或未溴化之伸芳基成分 HT(B) 在氬氣氛下加入溶於 300 毫升乾燥之 1:1 乙醚/甲苯內。在室溫於攪拌中以適當量數之丁基鋰經由虹吸管注入。所需鋰化合物之合成在 2 小時後完成，並應立即加入隨後之反應中。



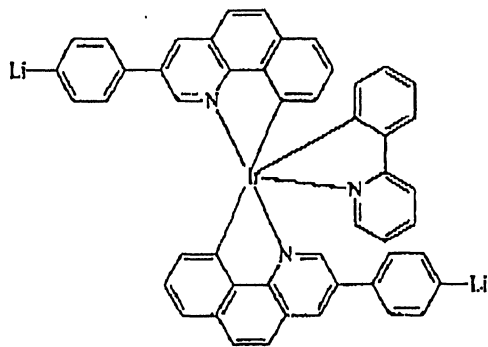
1a) 依此情形，以由 9,9-二庚基-2,7-二溴芴和丁基鋰製成 9,9-二庚基-2,7-伸芴基鋰為例。



1b) 依此情形，以由 2,2'-二苯基胺基-3,3'-二苯基-4,4'-雙噻吩基-對伸苯和丁基鋰製成 2,2'-二苯基胺基-3,3'-二苯基-5,5'-二鋰基-4,4'-雙噻吩基-對-伸苯基為例。



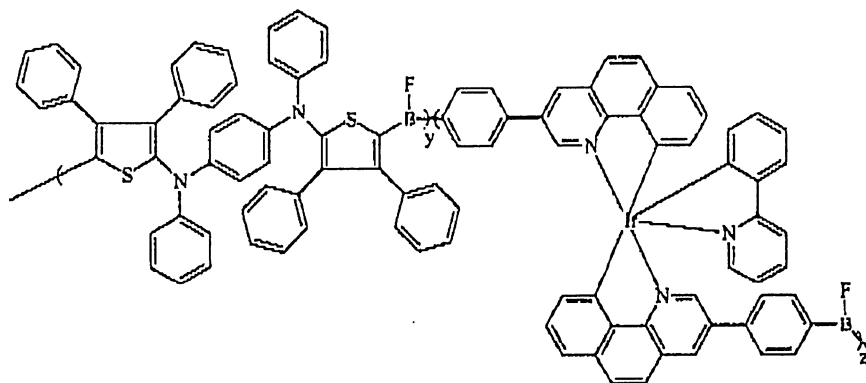
1c) 依此情形，從 N,N' -二苯基- N,N' -二-[(3,4-二苯基)-噻吩基]-伸苯基-1,4-二胺與丁基鋰製成 N,N' -二苯基- N,N' -二-[(3,4-二苯基-5-基-鋰)-噻吩-2-基]-伸苯基-1,4-二胺為例。



1d) 依此情形，以用 $(C^{\wedge}N)=3$ -(苯基-4-基-鋰)-h-苯醌和 $LX =$ 苯基吡啶構成 $(C^{\wedge}N)_2=Ir-(LX)$ 型鋰化絡合物為例。

線性共-聚氟伸芳基硼烷 H 之合成

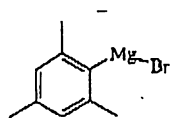
以預先製備之格任亞化合物或更替之鋰化合物 (D、E 和 F) 依所需組份，在氬氣之下隔阻濕氣，溶於在一燒瓶內之乙醚/甲苯 (1:1) 中，燒瓶備有滴液漏斗、迴流冷凝管、攪拌器和氬氣氛。配合反應燒瓶內金屬有機化合物莫耳組份總和，經由虹吸管於 60°C 以 30 分鐘時間注入適量乙醚化之三氟化硼於攪拌中。經 2 小時反應時間後，即完成供次一反應所需之共聚氟伸芳基硼烷 H。



1a) 依此情形，例如用適當之鋰化 HT-和 TE 等成分(實施例如上)與乙醚化三氟化硼構成聚氟伸芳基硼烷 98%HT-和 2%TE 成分之共聚物。

格任亞化合物 I 之合成

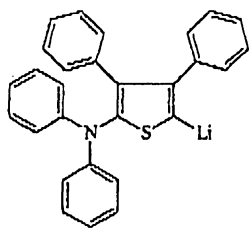
以 0.15 莫耳新處理之鎂屑在氬氣氛中置於乾燥乙醚內。在攪拌與迴流中滴加 0.1 莫耳高純度並已乾燥之芳基溴使溶於 150 毫升 THF 中，反應混合物在沸騰中開始後予以保持。反應繼續過夜。依此法合成之格任亞化合物 I 可於共-聚氟伸芳基硼烷 H 完成後備用。



1a) 依此情形，例如由萊基溴與鎂製成之萊基-格任亞化合物。

對於鋰化之芳基化合物 I 之另種合成法

在氬氣氛中以 0.01 莫耳高純度並經乾燥之芳基化合物 I 溶於 50 毫升乾燥之乙醚/甲苯(1:1)中，在室溫攪拌中用虹吸管注入依當量份量之丁基鋰。所需之鋰化合物之合成在 2 小時後結束，並即進行後續反應。



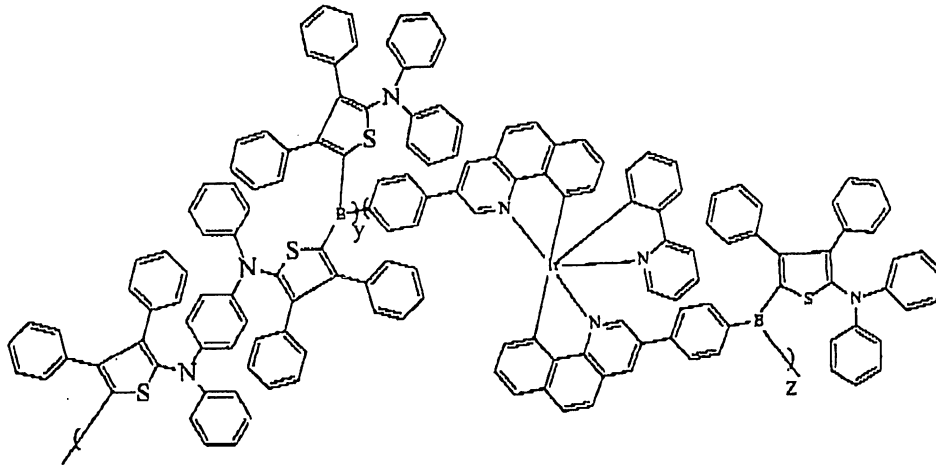
1a) 依此方法，例如用如 2-二苯基胺基-3,4-二苯基噻吩和丁基鋰製成 2-二苯基胺基-3,4-二苯基噻吩-5-基-鋰。

發磷光之共-聚硼烷 K 之合成

備妥已咸有共-聚氟伸芳基硼烷 H 和一種金屬有機化合物 I 之裝置。

首先在迴流冷凝管上加裝一蒸餾管，蒸去 THF。同時一滴液漏斗容有大約與反應混合物同容積乾燥甲醇，滴入作為取代 THF 之溶劑。在溶劑之替換結束後，所需之溶解格任亞化合物 I 或另種鋰化合物 II，在氬氣氛下與濕氣隔絕，依共-聚氟伸芳基硼烷 H 之化學計量比例，裝於滴液漏斗，與易沸之甲苯一同緩慢滴入。同時蒸去滴入之金屬有機化合物 I 之溶劑 (THF 或乙醚)。在 THF 或乙醚除去之後，再更換蒸餾管而用迴流冷凝管，並在迴流中再加熱 5 小時。在注入冰/HCl 冷卻後，反應混合物分離甲苯相，在旋轉蒸餾器中完全蒸除甲苯，其後殘留物溶於少量 THF 中，在乙醇中攪拌下沉澱。生成物之進一步提純是重複溶於 THF 並重新沉澱於乙醇內而完成。

實施例 30：



a) 依此情形，例如一種含有銦絡合物之發磷光共-聚硼烷 K，所具成分比例 $M : HT : TE = 0 : 49 : 1$ ， T_g (轉變溫度)：85℃， $\lambda_{\text{最大}} = 480$ 奈米，GPC(凝膠滲透色層分析)： $M_w = 24500$ 克/莫耳，由共-聚氟伸芳基硼烷 H(1a)與 2-二苯基胺基-3,4-二苯基-噻吩-5-基-鋰 I 製成。

OLED(有機發光二極體)特性

一種 OLED 以如下層次順序構成：

陽極：ITO(銦-錫氧化物)

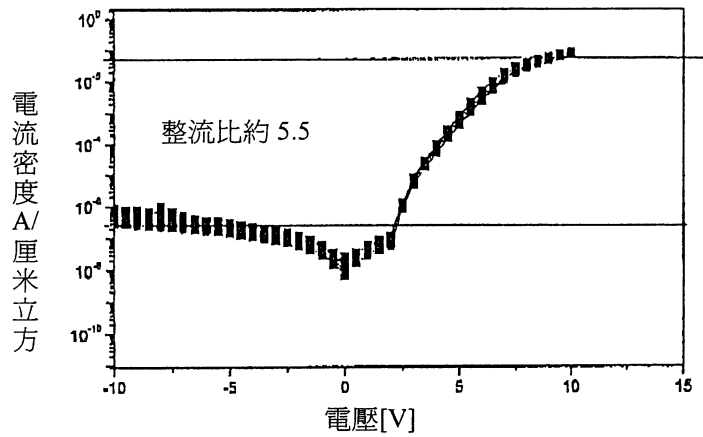
120 奈米 Predot

80 奈米發光物(依實施例共聚硼烷 K a)

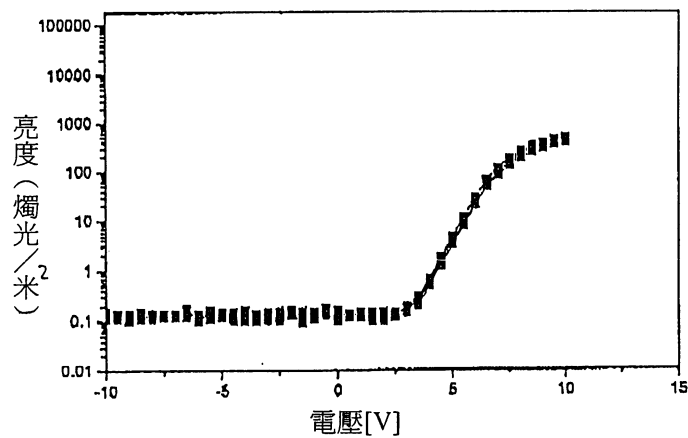
35 奈米 $AlCl_3$

陰極，3 奈米，LiF；150 奈米 Al

a) 電流密度



b) 效率



新材料適合用於產生在可見光譜範圍內(藍至紅)之各色電致發光二極體。此等材料亦能藉由各種材料間之適當比例之聚合-共同-反應而轉化，其或在白點附近以電發光。

此等聚合物材料可以經過所有應用溶液之方法加工(例如旋轉塗覆、刮拭、網印、噴墨印刷)。

此等材料可在高產率中製成，且可由芳基化硼烷結合之三合一發光之發光體衍生，其中是利用伸芳基段落(授/受-結構)之選擇而影響化合物之電性和顏色。

尤其強調此等聚合物材料之構成無須使用其他習用之金屬觸媒為基礎之偶合反應(因此免除觸媒之消耗分離與

聚合物因淬冷粒子而生雜質)，合成成本，因無需昂貴之鈹觸媒且免分離而大為減少。

淨白色之發光材料用於光源和全色顯示器之製造，可獲得通過濾光之全色性，有重大利益。以白光發動之全色性顯示器之優點在於發光材料不因顏色而變更。

【圖式簡單說明】

無

五、中文發明摘要：

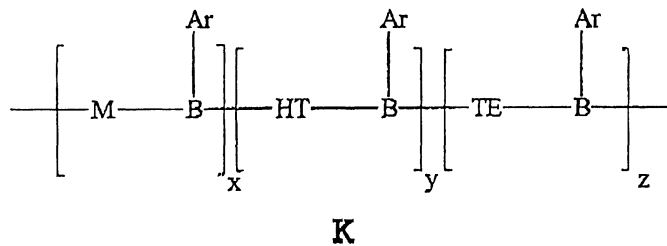
本發明關係一種具有半導體特性之發光體化合物，以及其製法，和在有機發光二極體(OLEDs)中之用途。其為一種共聚物，包含以週期表第8副族之中心原子所成之金屬絡合物。

六、英文發明摘要：

This invention relates to the luminophore compounds with semiconductive characters, as well as their manufacture and applications in organic light-emitting diodes (OLEDs). It is a matter of the copolymers, which comprises a metal complex with a central atom selected from the 8th subgroup of periodical table.

十、申請專利範圍：

1. 一種 K 型之發磷光共聚芳基硼烷，



其定義如下：

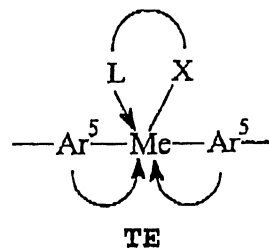
x、y 和 z 之總和為 1，並表示各成分之莫耳份數，且各末端連接氫原子，

M、HT 和 TE 為組成此共聚物內之各個伸芳基成分，

其中 M 為陣列結構並具有一伸芳基結構，其在伸芳基結構概念中可知為一種任意以二價連接一或多個芳香族及/或雜芳族結構者，

HT 是具有電洞傳輸功能的經取代之 2-胺基噻吩或噻啞的結構，

TE 是一個雙價發磷光之有機金屬絡合物，結構如下：



Me 指週期表第 8 副族之金屬(銥、釷、鐵或鉑)，

Ar⁵ 為一可與金屬絡合之伸芳配位基，同時亦有鍵結各聚合物之功能，

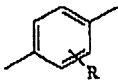
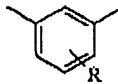
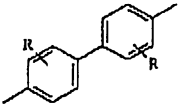
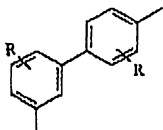
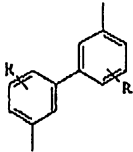
配位基(L-X)不限於鉑絡合物，

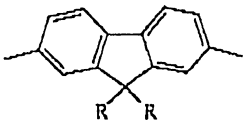
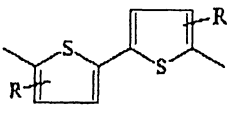
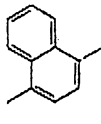
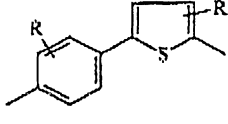
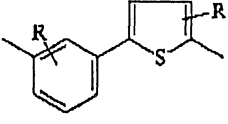
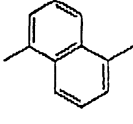
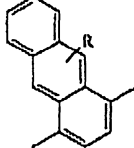
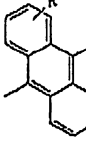
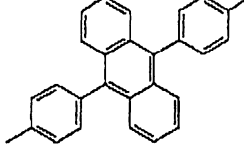
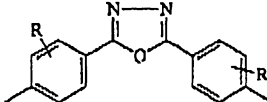
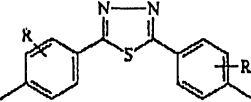
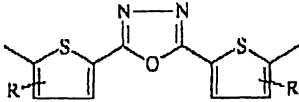
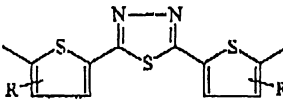
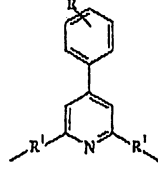
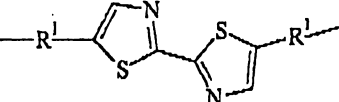
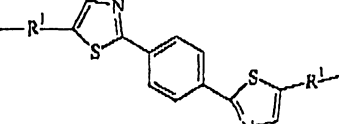
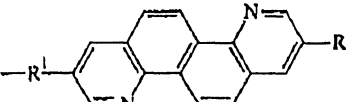
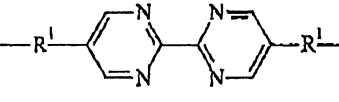
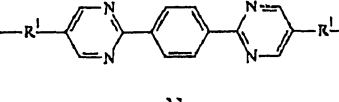
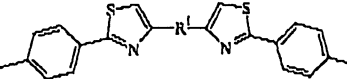
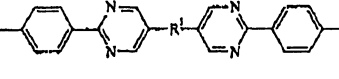
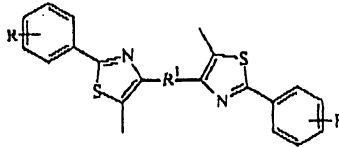
所有其他金屬絡合物具有可絡合伸芳配位基之意義，

且

Ar 爲一碳環或雜環芳基，其氫原子亦可任意被一或多個分支或不分支之烷基或烷氧基 (C_1 至 C_{10})，以及苯基及 / 或聯苯基 - 或蔡基苯基 - 之胺基所取代。

2. 如申請專利範圍第 1 項之發磷光共聚芳基硼烷，其中組份 z 可有 0.01 至 0.1 之值，而 x 和 y 各部之比可在與 1 之差之範圍內自由選擇。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之發磷光共聚芳基硼烷，其中伸芳基結構 M 較佳爲 2,7-伸苐基結構，其在 9 位可用不分支及 / 或分支之烷基 (C_1 至 C_{10}) 取代。
4. 如申請專利範圍以上各項中任一項之發磷光共聚芳基硼烷，其中伸芳基結構 M 爲選自如下 a 至 x 各化合物基：

 a1	 a2	 b1
 b2	 c	

	b3	
		
		
		
		
		
		
		
		

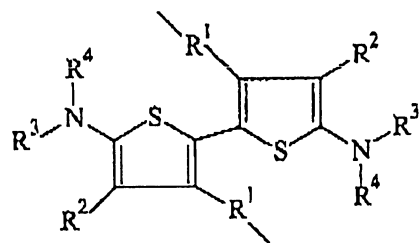
其在有機溶劑中之溶解度可由一或多個不分支及/或分支之烷基取代基及/或烷氧取代基 R 以及及/或烷基取代之伸芳取代基 R¹ 加入修改，其較佳者可用 C₅ 至 C₁₀ 之

分支或不分支之烷基所配置之 2,7-二取代基之 9,9-二烷基伸芳基結構簡易合成。

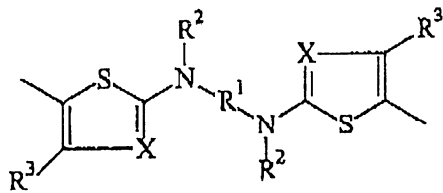
5. 如申請專利範圍以上各項中任一項之發熐光之共聚物，其中能作電洞傳輸經取代之 2-胺基噻吩或噻啞結構 HT 是選自如下之 HT(a)至 HT(c)各結構，其中 HT(a)為一個經取代之 (2,2'-二胺基-5,5'-雙噻吩基)-4,4'-伸基-結構，HT(b)為一個經取代之雙-N,N'-(噻吩-2-基)-或雙-N,N'-(1,3-噻啞-2-基)-二胺基伸芳基-結構，和 HT(c)為一個經取代之 (2,2'-二胺基)-雙(4,4'-噻吩基)-伸芳-5,5'-基-結構，任意適應以下各式，

其中 R^2 、 R^3 和 R^4 各取代基代表芳基 Ar，其又於任意位置被一或多個不分支及/或分支之烷取代基及/或烷氧取代基 R 所取代，因此具有指數 n 之各取代基 R^n 之意義，與用於伸芳基成分 Md 之取代基選擇中之取代基 R^1 之意義相同；

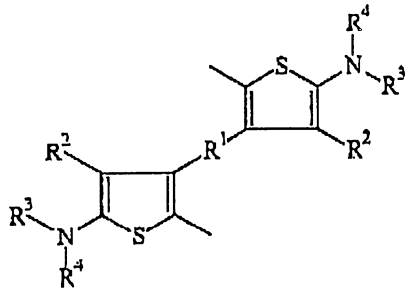
且另用於 HT(b)中，其 X 等於 N 或 C-R



HT(a)



HT (b)

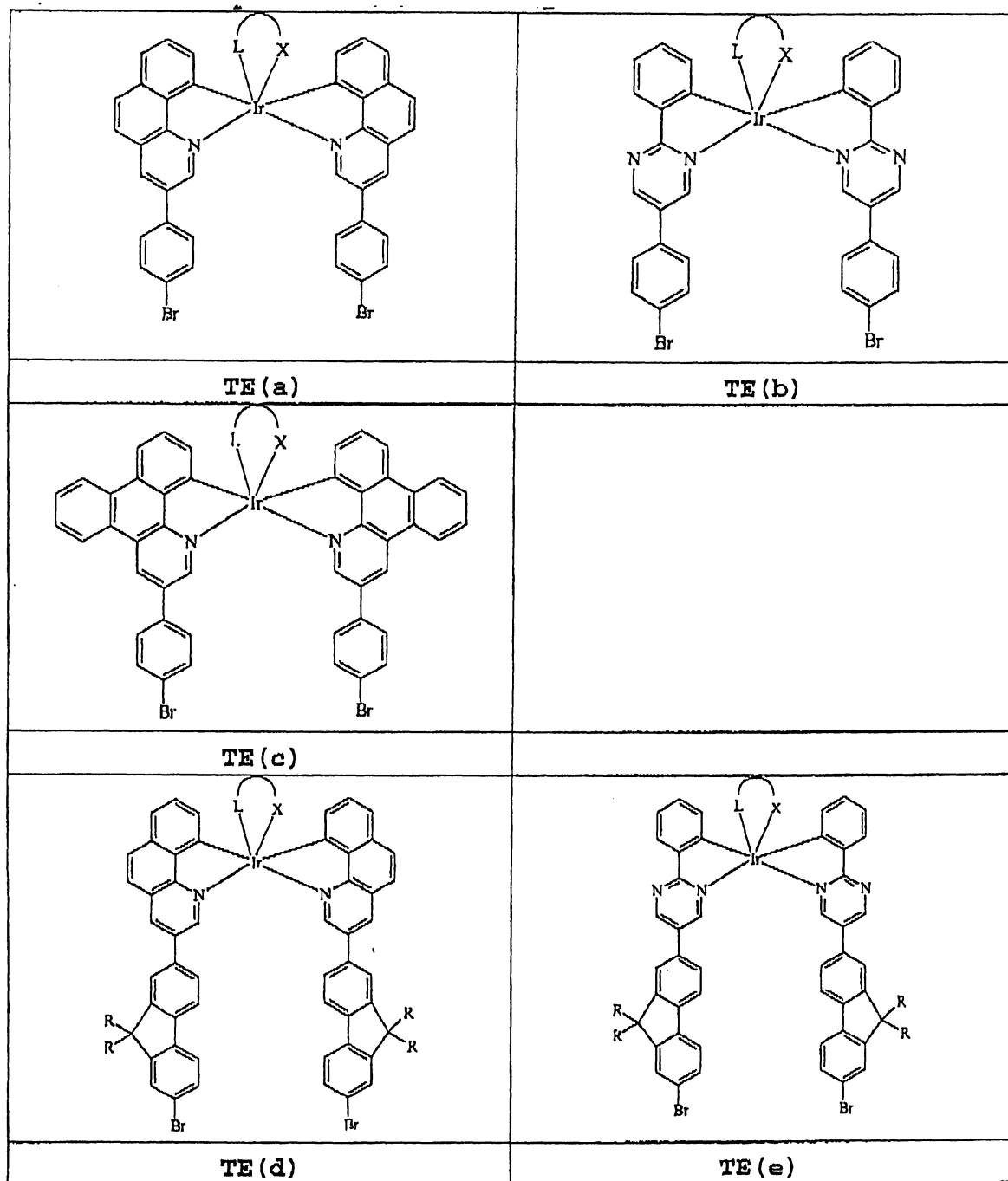


HT (c)。

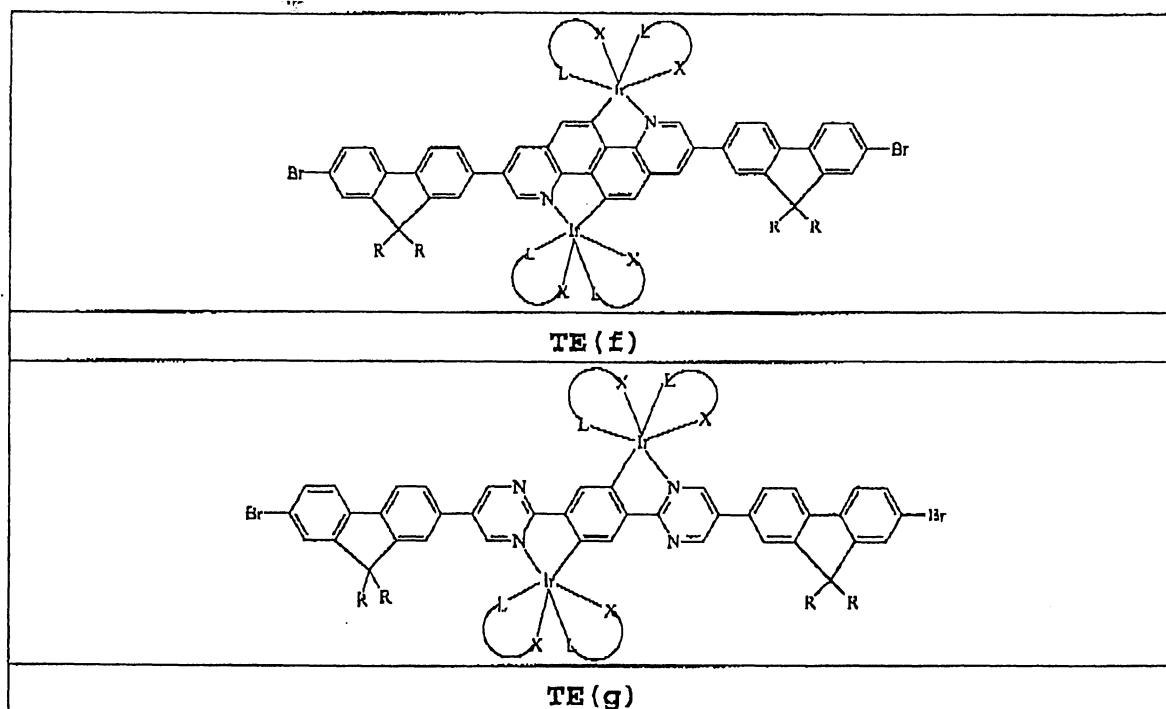
6. 如申請專利範圍以上各項中任一項之發磷光共聚物，其中碳環或雜環之芳基 Ar 選自如後各化合物之基：茱基、苯基、聯苯基、1-萘基、2-萘基、2-二苯基-或 2-萘基苯基胺基-3,4-二苯基-噻吩-5-基和 2-二苯基-或 2-萘基苯基胺基-3,4-二苯基-1,3-噻唑-5-基。
7. 如申請專利範圍以上各項中任一項之發磷光共聚物，其中二價之發磷光有機金屬絡合物 TE 具有作為中心原子之 ME 銨。
8. 如申請專利範圍以上各項中任一項之發磷光共聚物，其中二價之發磷光有機金屬絡合物 TE 是選自如下 TE(a)至 TE(g)各化合物之一組，且其中之配位基 L-X 選自(a)至(f)等化合物之一組，其中包括(a)可絡合之伸芳基配位基之組群；(b)1,3-二酮酸配位基之一群；(c)雙噻唑基甲烷-或雙-噻唑基胺-配位基之一群；(d)吡啶羧酸酯-之一群；(e)N-烷基水楊醛醯亞胺基之一群；及/或(f)8-羥喹啉酸酯

配位基之一群等：

a) 單核絡合物 TE(a)至 TE(g)：

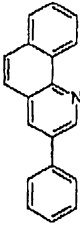
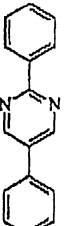
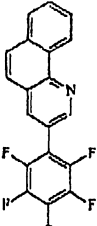
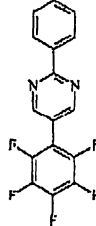


b) 二核絡合物：

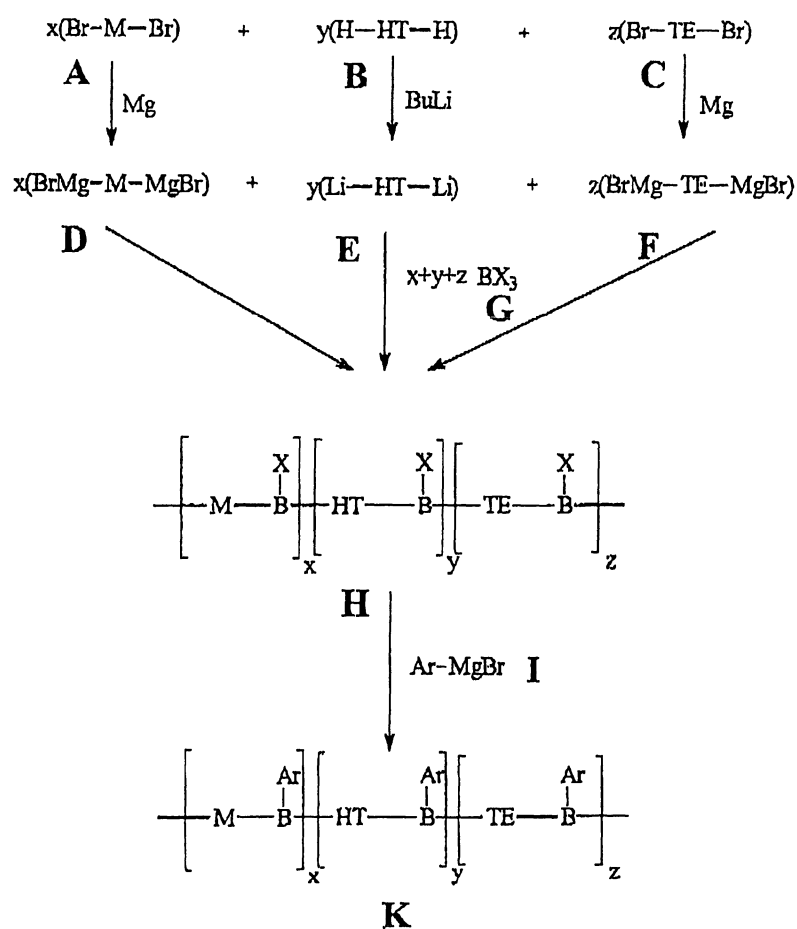


附屬之 L-X 配位基：

b1	b2	d
e	f	c1
c2	c3	c4
a1	a2	a3

			
a4	a5	a6	a7

9. 一種依照通用製造流程圖製造 K 型發熐光共聚芳基硼烷之方法，



其中從溴化伸芳基成分 M、電洞傳輸成分 HT 和溴取代之發熐光化之有機金屬絡合物 TE 等出發，其或於格任亞反應（見流程圖），或用鋰化轉變性，繼用硼取代，反應之生成物 H 再將硼上之鹵素用格任亞試劑（見流程圖）或適當之鋰化試劑以有機基 R 替換。

10. 一種 K 型共-聚芳基硼烷在有機發光二極體之用途，其係做爲三合一發光及/或電洞傳輸層使用。
11. 一種 K 型共-聚芳基硼烷之用途，其係做爲單一成分之聚合物之摻合物使用，且各比例變數 x 、 y 及/或 z 三者中有二爲零。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：