



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201042001 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：099104205

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 10 日

(51)Int. Cl.：

C09K11/06 (2006.01)

C07D487/16 (2006.01)

H01L51/54 (2006.01)

(30)優先權：2009/02/17

德國

102009009277.3

(71)申請人：麥克專利有限公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72)發明人：布恩寧 伊斯特 BREUNING, ESTHER (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 62 頁

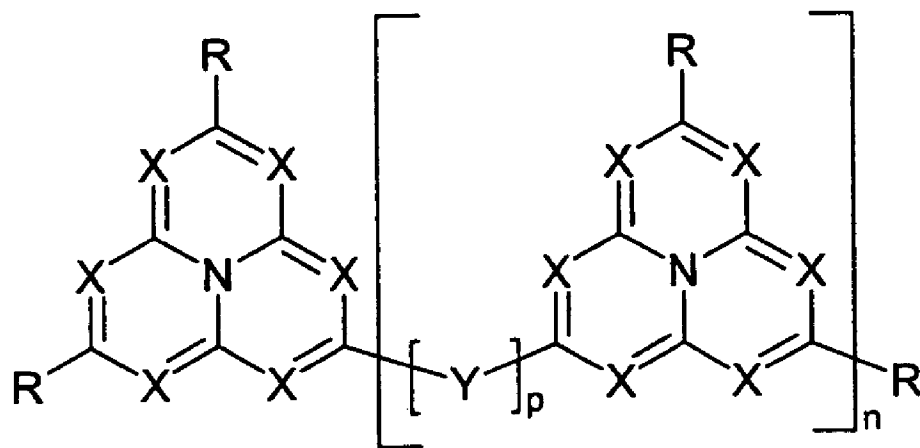
(54)名稱

有機電子裝置

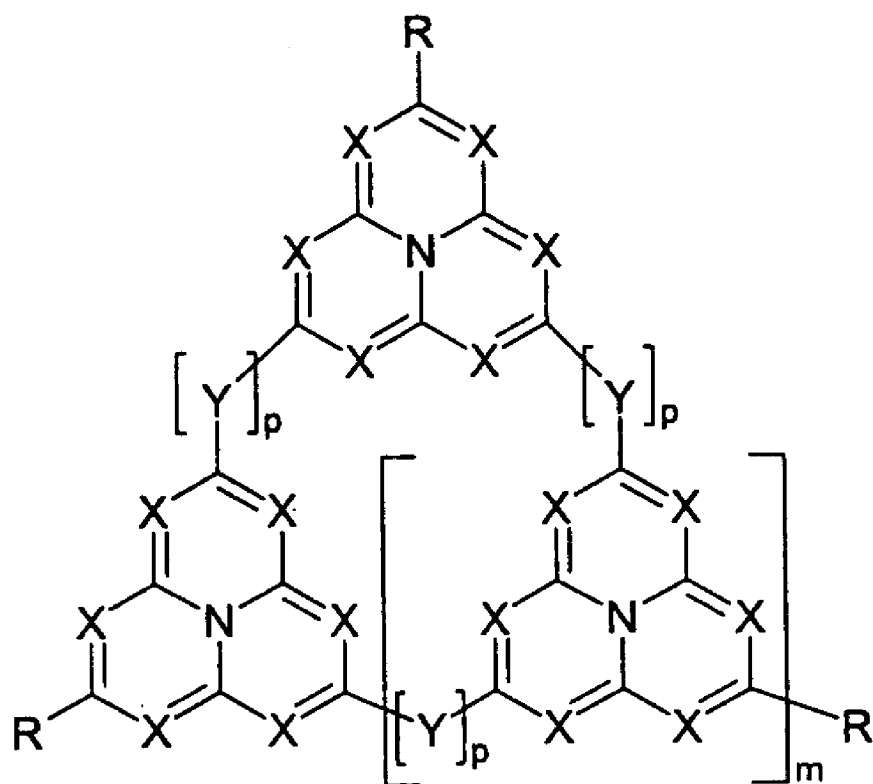
ORGANIC ELECTRONIC DEVICE

(57)摘要

本發明係關於有機電致發光裝置，其包含芳族氮雜環化合物，特別是在電洞注入層及/或電洞阻斷層及/或電子傳輸層及/或發光層中。



式(1)



式(2)



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201042001 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：099104205

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 10 日

(51)Int. Cl.：

C09K11/06 (2006.01)

C07D487/16 (2006.01)

H01L51/54 (2006.01)

(30)優先權：2009/02/17

德國

102009009277.3

(71)申請人：麥克專利有限公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72)發明人：布恩寧 伊斯特 BREUNING, ESTHER (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 62 頁

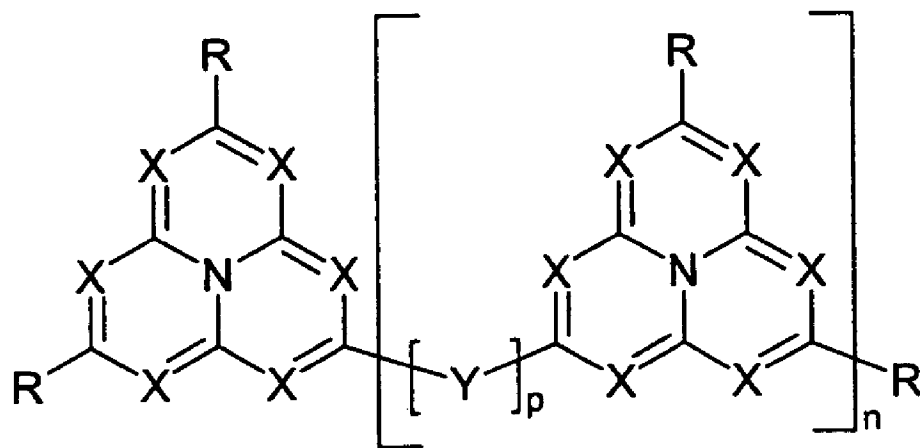
(54)名稱

有機電子裝置

ORGANIC ELECTRONIC DEVICE

(57)摘要

本發明係關於有機電致發光裝置，其包含芳族氮雜環化合物，特別是在電洞注入層及/或電洞阻斷層及/或電子傳輸層及/或發光層中。



式(1)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於有機電子裝置，特別是有機電致發光裝置，其包含芳族氮雜環化合物。

【先前技術】

有機半導體用作功能性材料的有機電致發光裝置（OLED）之結構已揭示在，例如，US 4539507、US 5151629、EP 0676461 及 WO 98/27136 中。然而，在這些裝置可用於高品質及長壽命顯示器之前仍需要進一步的改善。因此，目前仍需要改善，特別是，有機電致發光裝置的壽命、效率及操作電壓。再者，該等化合物必須具有高熱安定性並能昇華而不會分解。

特別是電荷注入及傳輸材料仍然需要改善，因為正確地說電荷傳輸材料的性質也對上述有機電致發光裝置的性質具有相當大的影響。特別是，在電子傳輸材料及電洞注入或電洞傳輸材料同時能導致良好效率、長壽命及低操作電壓方面需要改良。這些材料的性質，特別是，也經常會限制該有機電致發光裝置的壽命、效率及操作電壓。

AlQ₃ 已經用作電子傳輸材料（例如 US 4,539,507）有些時間，但是有許多缺點：其無法被氣相沉積而沒有殘餘物，因為其於昇華溫度下部分分解，此為特別是生產工廠的主要問題。如此導致該氣相沉積源必須重複被清潔或更換。再者，AlQ₃ 的分解產物達到 OLED，其中該等分解

產物造成縮短壽命及降低量子及功率效率。此外， AlQ_3 具有低電子移動性，其造成較高的電壓及因此較低的功率效率。為了避免顯示器中發生短路，希望提高層厚度；由於 AlQ_3 的低電荷載體移動性及所導致的電壓提高，以致無法利用 AlQ_3 。其他電子導體的電荷載體移動性（US 4,539,507）同樣地太低而無法建立較厚的層，且 OLED 的壽命比使用 AlQ_3 又更差。 AlQ_3 的固有顏色（固態為黃色）也證明不合適，由於再吸收及弱的發光其可能造成顏色偏移，尤其是在藍光 OLED 的案例中。在此只能被製造得對於效率及顏色位置具有相當大的負面效果之藍光 OLED。

除了不同的三芳基胺衍生物或吡啶衍生物以外，用於依據先前技藝的有機電致發光裝置中之電洞注入或電洞傳輸材料也特別是六氮雜聯伸三苯衍生物，特別是被氰基取代者（例如 WO 01/049806）。關於壽命、效率及操作電壓在此也同樣還一直需要改善。

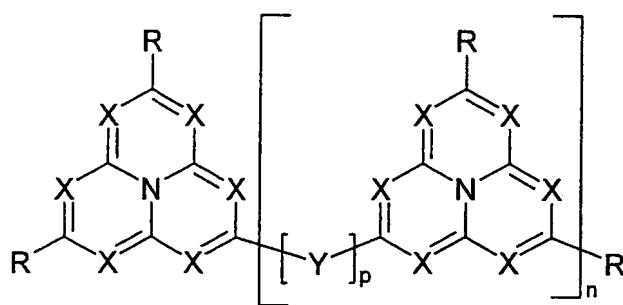
因此，一直需要能在有機電致發光裝置中導致良好效率同時有長壽命的電子傳輸材料及電洞注入和電洞傳輸材料。令人驚訝的是，頃發現包含特定氮雜芳族化合物（於下文中指出）用作電子傳輸材料或電洞注入或電洞傳輸材料之有機電致發光裝置具有優於先前技藝相當多的改良。利用這些材料，可同時獲得高效率及長的壽命。

已知七氮雜萸（heptaazaphenylene）衍生物，特別是被芳族基團、烷氧基或胺基取代者，在文獻中揭示係用作

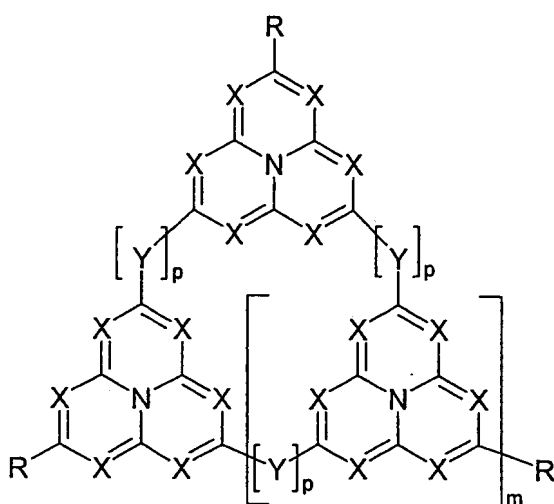
對抗 UV 輻射的保護劑（例如 WO 07/006807）或防火劑（例如 WO 01/02698）。但是並不知道此等化合物是否可用在有機電子裝置中。

【發明內容】

因此本發明係關於一種有機電子裝置，其包含陰極、陽極及至少一個有機層，而該有機層係設置於該陰極與陽極之間且包含至少一種式（1）或式（2）的化合物：



式(1)



式(2)

其中下列適用於所用的符號及下標：

X 在各情況中，相同或不同，為 CR¹ 或 N；

Y 在各情況中，相同或不同，為選自由下列各項所構成的群組之二價基團： $B(R^1)_2$ 、 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、O、S、 $C(=O)$ 、 $C=C(R^1)_2$ 、 $S(=O)$ 、 $S(=O)_2$ 、 $P(=O)(R^1)_2$ 或具有 5 至 18 個芳族環原子的二價芳族或雜芳族環系統，其可被一或多個基團 R^1 取代；

R 在各情況中，相同或不同，為 H、D、F、Cl、Br、I、CHO、 $N(R^1)_2$ 、 $N(Ar)_2$ 、 $C(=O)Ar$ 、 $P(=O)(Ar)_2$ 、 $S(=O)Ar$ 、 $S(=O)_2Ar$ 、 $CR^1=CR^1Ar$ 、CN、 NO_2 、 $Si(R^1)_3$ 、 $B(OR^1)_2$ 、 $B(R^1)_2$ 、 $B(Ar)_2$ 、 $B(N(R^1)_2)_2$ 、 OSO_2R^1 、具有 1 至 40 個碳原子的直鏈烷基、烷氧基或烷硫基或具有 2 至 40 個碳原子的直鏈烯基或炔基或具有 3 至 40 個碳原子的分支或環狀烷基、烯基、炔基、烷氧基或烷硫基（其各自可被一或多個基團 R^1 取代，其中一或多個不相鄰的 CH_2 基團可被 $R^1C=CR^1$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $Ge(R^1)_2$ 、 $Sn(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^1$ 、 $P(=O)(R^1)$ 、SO、 SO_2 、 NR^1 、O、S 或 $CONR^1$ 取代，及其中一或多個 H 原子可被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 取代）、具有 5 至 60 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統（該芳族或雜芳族環系統在各案例中可被一或多個基團 R^1 取代）、或具有 5 至 60 個芳族環原子的芳氧基或雜芳氧基（其可在各案例中可被一或多個基團 R^1 取代）、或這些系統的組合；

R^1 在各情況中，相同或不同，為 H、D、F、Cl、Br、I

、 CHO 、 $\text{N}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{N}(\text{Ar})_2$ 、 $\text{C}(=\text{O})\text{Ar}$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{Ar})_2$ 、 $\text{S}(=\text{O})\text{Ar}$ 、 $\text{S}(=\text{O})_2\text{Ar}$ 、 $\text{CR}^2=\text{CR}^2\text{Ar}$ 、 CN 、 NO_2 、 $\text{Si}(\text{R}^2)_3$ 、 $\text{B}(\text{OR}^2)_2$ 、 $\text{B}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{B}(\text{N}(\text{R}^2)_2)_2$ 、 OSO_2R^2 、具有 1 至 40 個碳原子的直鏈烷基、烷氧基或烷硫基或具有 2 至 40 個碳原子的直鏈烯基或炔基或具有 3 至 40 個碳原子的分支或環狀烷基、烯基、炔基、烷氧基或烷硫基（其各自可被一或多個基團 R^2 取代，其中一或多個不相鄰的 CH_2 基團可被 $\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Ge}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{Se}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^2$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^2 、 O 、 S 或 CONR^2 取代，及其中一或多個 H 原子可被 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 或 NO_2 取代）、或具有 5 至 60 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統（其在各案例中可被一或多個基團 R^2 取代）、或具有 5 至 60 個芳族環原子的芳氧基或雜芳氧基（其在各案例中可被一或多個基團 R^2 取代）、或這些系統的組合；

Ar 在各情況中，相同或不同，為具有 5 至 30 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其可被一或多個非芳族基團 R^1 取代；鍵結於相同氮或磷原子的兩個基團 Ar 在此也可藉由單鍵或選自 $\text{B}(\text{R}^2)$ 、 $\text{C}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^2$ 、 $\text{C}=\text{C}(\text{R}^2)_2$ 、 O 、 S 、 $\text{S}=\text{O}$ 、 SO_2 、 $\text{N}(\text{R}^2)$ 、 $\text{P}(\text{R}^2)$ 及 $\text{P}(=\text{O})\text{R}^2$ 的橋基相互連結；

R^2 在各情況中，相同或不同，為 H 、 D 或具有 1 至 20 個碳原子的脂族、芳族及/或雜芳族烴基，其中 H 原

子可另外被 F 取代；二或更多個相鄰的取代基 R^2 在此也可相互形成單或多環、脂肪或芳族環系統；

n 為 0、1、2、3、4、5 或 6；

m 為 0、1、2 或 3；

p 在各情況中，相同或不同，為 0、1、2 或 3，其中 $p = 0$ 意指單鍵存在於這些單元之間。

為了本發明的目的，有機電子裝置意指包含陰極、陽極及至少一個設置於該陰極與陽極之間的層之裝置，其中該層包含至少一種有機或有機金屬化合物。然而，此裝置不一定只包含有機層。例如，也可能存在有一或多個包含無機材料或完全由無機材料所構成的層。同樣地，該陽極及陰極可包含或由純無機材料構成。

該有機電子裝置特別係選自由下列各項所構成的群組：有機電致發光裝置（OLED）、有機積體電路（O-IC）、有機場效電晶體（O-FET）、有機薄膜電晶體（O-TFT）、有機發光電晶體（O-LET）、有機太陽能電池（O-SC）、有機光偵測器、有機光接受器、有機場驟滅裝置（O-FQD）、發光電化學電池（LEC）、有機雷射二極體（O-laser）及"有機電漿子發光裝置"（D. M. Koller 等人，*Nature Photonics* 2008，1-4），但是特別是有機電致發光裝置（OLED）。

為了本發明的目的，芳基含有 6 至 60 個碳原子；為了本發明的目的，雜芳基含有 2 至 60 個碳原子及至少一個雜原子，先決條件為碳原子及雜原子的總數為至少 5。

雜原子較佳為選自 N、O 及 / 或 S。芳基或雜芳基在此意指單純的芳環，即苯，或單純的雜芳環，例如吡啶、嘧啶、噻吩等等，或縮合的芳基或雜芳基，例如萘、蒽、芘、喹啉、異喹啉等等。

為了本發明的目的，芳族環系統的環系統中含有 6 至 60 個碳原子。為了本發明的目的，雜芳環系統的環系統中含有 2 至 60 個碳原子及至少一個雜原子，先決條件為碳原子及雜原子的總數為至少 5。雜原子較佳為選自 N、O 及 / 或 S。為了本發明的目的，芳族或雜芳族環系統意指不一定僅含有芳基或雜芳基的系統，而是多個芳基或雜芳基可另外被短的非芳族單元（較佳 H 以外的原子低於 10%）所中斷，像是，例如 sp^3 -混成的 C、N 或 O 原子。因此，也打算將，例如，像是 9,9'-螺二苄、9,9-二芳基苄、三芳基胺、二芳基醚、二苯乙烯、苯甲酮等等的系統當作用於本發明的目的之芳族環系統。芳族或雜芳族環系統也可意指多個芳基或雜芳基藉由單鍵相互連結的系統，例如，聯苯、聯三苯或聯吡啶。

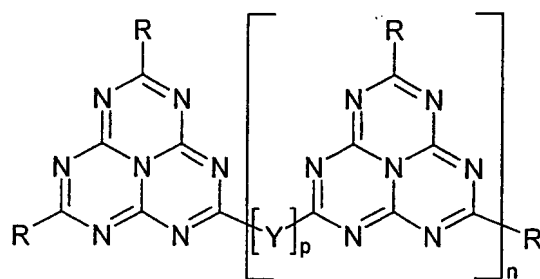
為了本發明的目的， C_1 -至 C_{40} -烷基（其中個別 H 原子或 CH_2 基團可另外被上述基團取代）特佳意指下列基團：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、2-甲基丁基、正戊基、第二戊基、環戊基、正己基、環己基、正庚基、環庚基、正辛基、環辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基及 2,2,2-三氟乙基。為了本發明的目的，烯基特別是意指乙烯基、丙烯基、丁

烯基、戊烯基、環戊烯基、己烯基、環己烯基、庚烯基、環庚烯基、辛烯基及環辛烯基。爲了本發明的目的，炔基特別是意指乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基。C₁-至 C₄₀-烷氧基特佳爲意指甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基或 2-甲基丁氧基。具有 5 至 60 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統（其在各案例中也可被上述基團 R 取代，及其可經由任何想要的位置被連結至該芳族或雜芳族環系統）特別是意指衍生自下列各項的基團：苯、萘、蒽、菲、苯並蒽、苯並菲、芘、蒾、茈、螢蒽、稠四苯、稠五苯、苯並芘、聯苯、聯苯撐、聯三苯、三聚苯（terphenylene）、茱、螺雙茱、二氫菲、二氫芘、四氫芘、順式-或反式-茛並茱、參茛並苯、異參茛並苯、螺參茛並苯、螺異參茛並苯、呋喃、苯並呋喃、異苯並呋喃、二苯並呋喃、噻吩、苯並噻吩、異苯並噻吩、二苯並噻吩、吡咯、吡啶、異吡啶、吡啶、吡啶、喹啉、異喹啉、吡啶、菲啶、苯並-5,6-喹啉、苯並-6,7-喹啉、苯並-7,8-喹啉、吩噻嗪（phenothiazine）、吩噻嗪、吡啶、吡啶、咪唑、苯並咪唑、萘並咪唑、菲並咪唑、吡啶並咪唑、吡啶並咪唑、喹啉並咪唑、噻吩、苯並噻吩、萘並噻吩、噻吩、1,2-噻吩、1,3-噻吩、苯並噻吩、噻吩、苯並噻吩、噻吩、苯並噻吩、噻吩、1,5-二氮雜蒽、2,7-二氮雜芘、2,3-二氮雜芘、1,6-二氮雜芘、1,8-二氮雜芘、4,5-二氮芘、

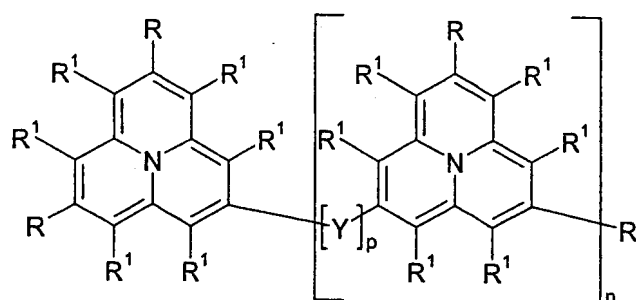
4,5,9,10-四氮雜芘、吡嗪、吩嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、螢紅環 (fluorubin) 、 萘啶、氮呋唑、苯並呋啉 (benzocarboline) 、 菲繞啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯並三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪、嘌呤、喋啶、吲嗪及苯並噻二唑。

式 (1) 或式 (2) 的化合物之玻璃轉移溫度 T_g 較佳高於 70°C ，特佳高於 100°C ，非常特佳高於 110°C 。

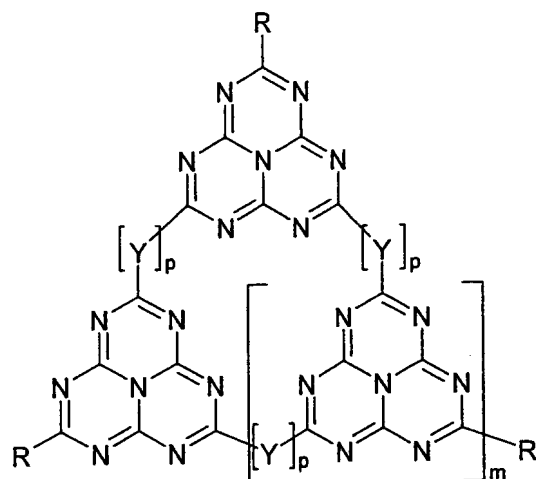
在本發明的較佳具體實施例中，式 (1) 或式 (2) 的化合物中所有的符號 X 代表 N，或所有符號 X 代表 CR^1 。因此較佳為下列式 (3)、式 (4)、式 (5) 或式 (6) 的化合物：



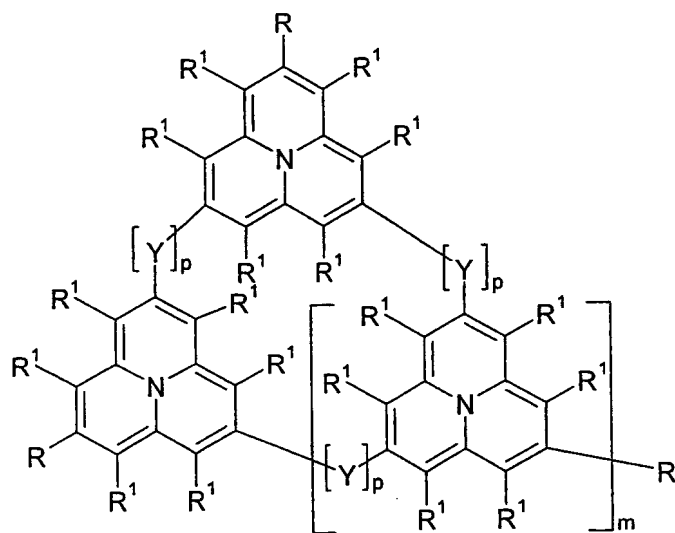
式(3)



式(4)



式(5)



式(6)

其中所用的符號及下標具有與上述相同的意義。式(4)及式(6)中的 R^1 特佳代表氫或氘，特別是氫。非常特佳為式(3)的化合物。

在本發明的較佳具體實施例中，式(1)、(3)及(4)的化合物中的下標 n 代表 0、1 或 2，特佳 0 或 1，非常特佳 0。

在本發明另一個較佳具體實施例中，式(2)、(5)及(6)的化合物中之下標 m 代表 0、1 或 2，特佳 1。

在本發明另一個較佳具體實施例中，式（1）、（3）及（4）中之下標 p ，在各情況中相同或不同，代表 0 或 1，且在式（2）、（5）及（6）中之下標 p ，在各情況中相同或不同，代表 1 或 2。

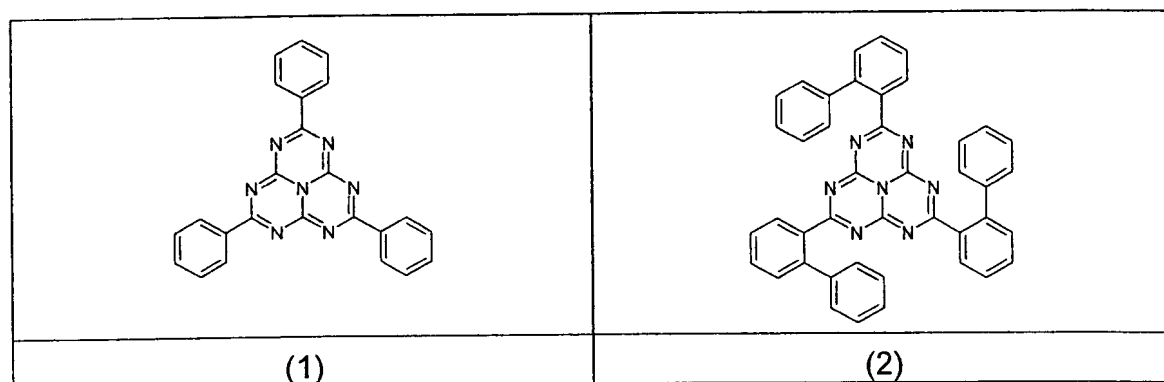
在本發明較佳具體實施例中，式（1）至（6）的化合物中之 R ，在各情況中相同或不同，代表 F 、 $N(R^1)_2$ 、 $N(Ar)_2$ 、 $C(=O)Ar$ 、 $P(=O)(Ar)_2$ 、 CN 、 NO_2 、具有 1 至 10 個碳原子的直鏈烷基或具有 3 至 10 個碳原子的分支或環狀烷基（其各自可被一或多個基團 R^1 取代，其中一或多個 H 原子可被 F 或 CN 取代）、或具有 5 至 40 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統（其在各案例中可被一或多個基團 R^1 取代）。在本發明的特佳具體實施例中，式（1）至（6）的化合物中之 R ，在各情況中相同或不同，代表 F 、 CN 、 CF_3 、或具有 5 至 30 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統（其在各案例中可被一或多個基團 R^1 取代，但是較佳為未經取代）。可形成該基團 R 的特佳芳族或雜芳族環系統係選自由下列各項所構成的群組：苯基、2-、3-或 4-吡啶基、吡嗪基、2-、4-或 5-嘧啶基、3-或 4-噻嗪基、鄰-、間-或對-聯苯基、鄰-、間-或對-聯三苯基、2-萸基、2-螺雙萸基、1-蔡基、2-蔡基、蔥基、苯蔥基、1-或 2-蔡蔥基、聯蔡基、茈基、螢蔥基、2-、3-、4-、5-、6-或 7-苯並蔥基、 N -咪唑基、 N -苯並咪唑基、苯基- N -苯並咪唑基、 N -苯基苯並咪唑基、苯基- N -苯並咪唑基或這些基團的組合，其各自可被一或多個基團 R^1 取代。

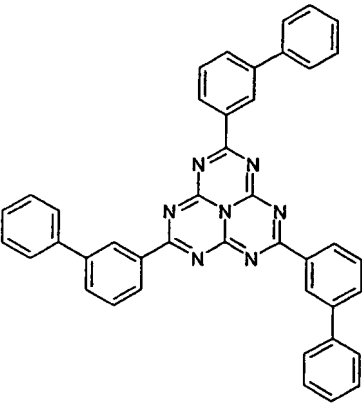
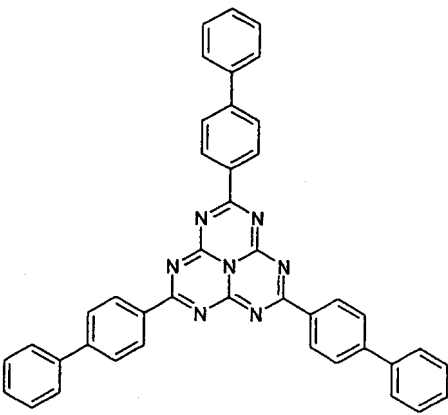
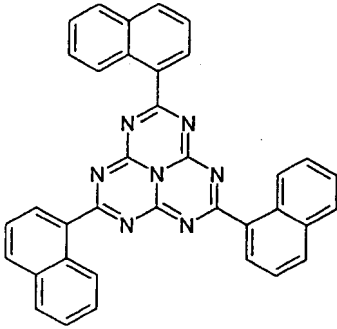
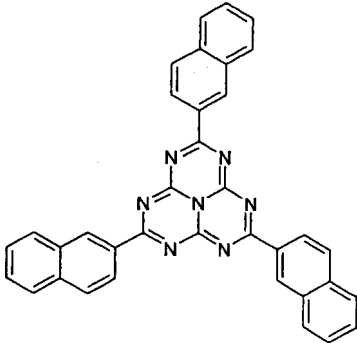
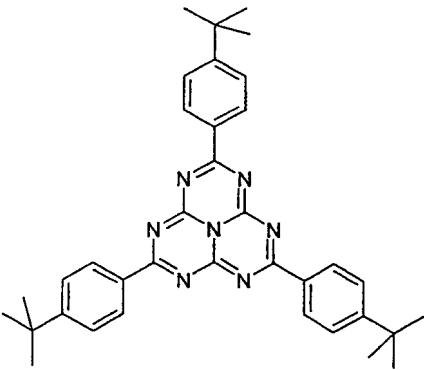
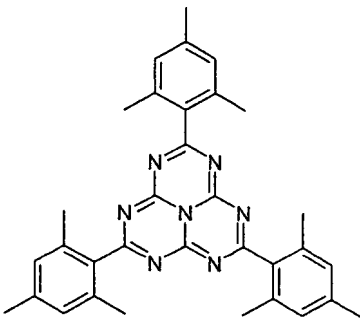
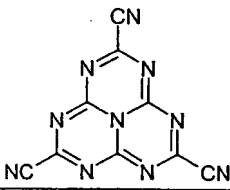
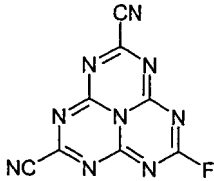
所有基團 R 特佳為相同的選擇。這特別適用於上述較佳及特佳的基團 R。此較佳基團係由於該等化合物的較佳合成容易性。

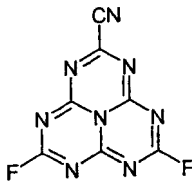
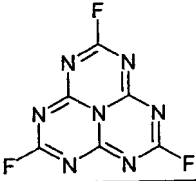
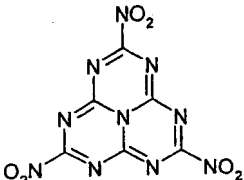
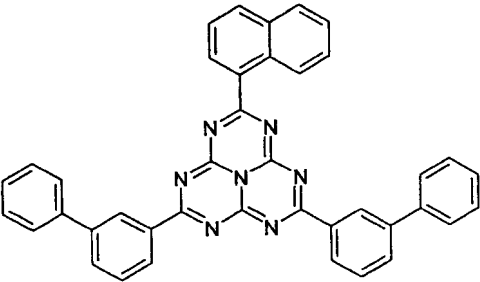
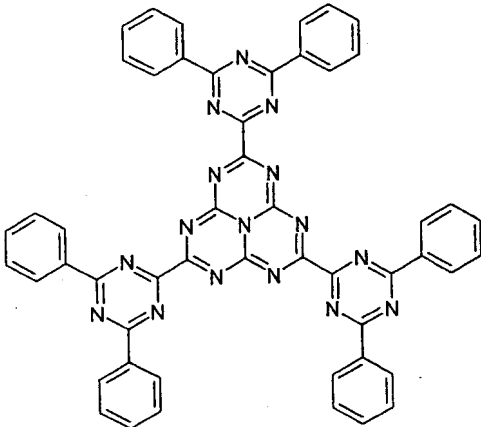
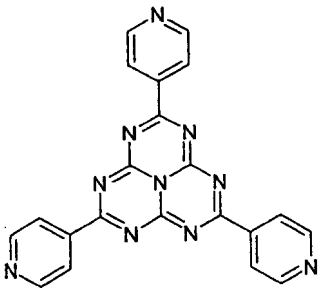
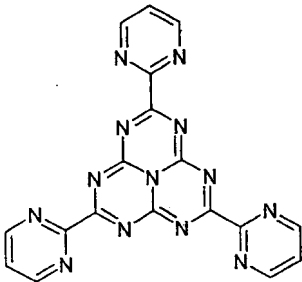
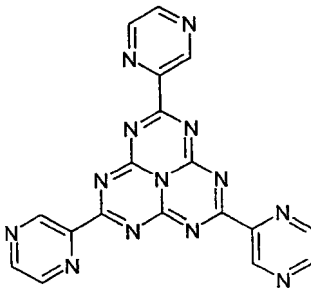
特佳為上文所提供的式 (1) 至 (6) 之結構中 $n=0$ 或 1，特別是 $n=0$ ，且 $m=1$ ，及其中 R 具有上述的較佳或特佳意義，及其中 p 具有上述的較佳意義。

另外較佳為上文所提供的式 (1) 至 (6) 之結構中當 p 不等於 0 時，Y，在各情況中相同或不同，代表選自由下列各項所構成的群組之二價基團： $C(R^1)_2$ 、 NR^1 及具有 5 至 14 個芳族環原子的二價芳族或雜芳族環基團（其可被一或多個基團 R^1 取代）。式 (1)、(3) 及 (4) 中的 Y，在各情況中相同或不同，特佳為選自單鍵、 NR^1 或具有 5 至 10 個芳族環原子的二價芳族或雜芳族環基團（其可被一或多個基團 R^1 取代）。式 (2)、(5) 及 (6) 中的 Y，在各情況中相同或不同，特佳為 NR^1 。

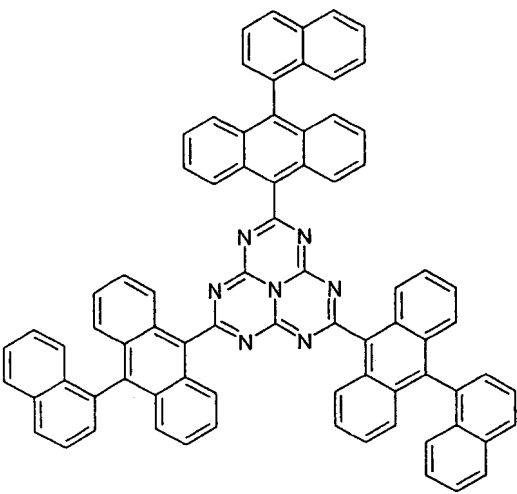
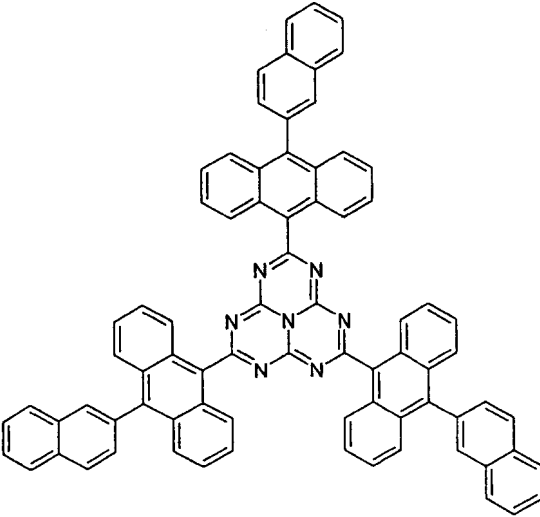
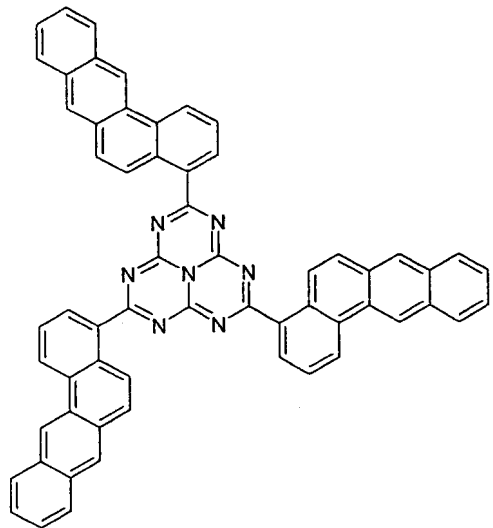
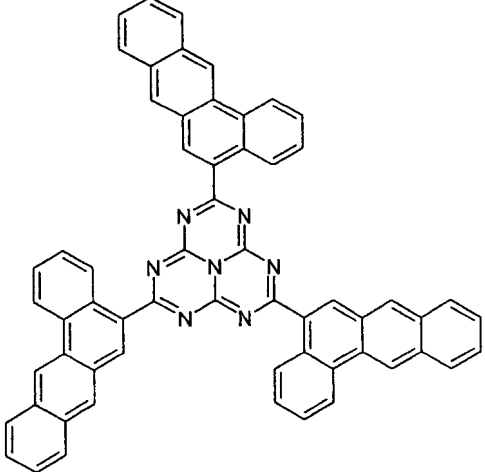
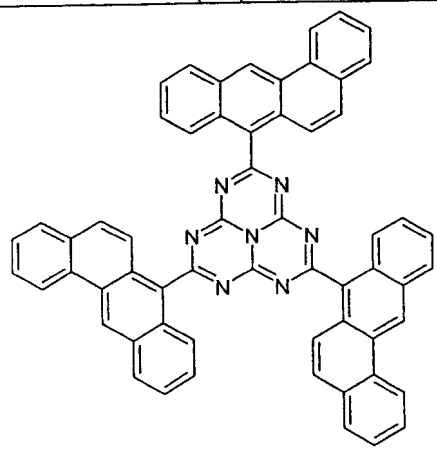
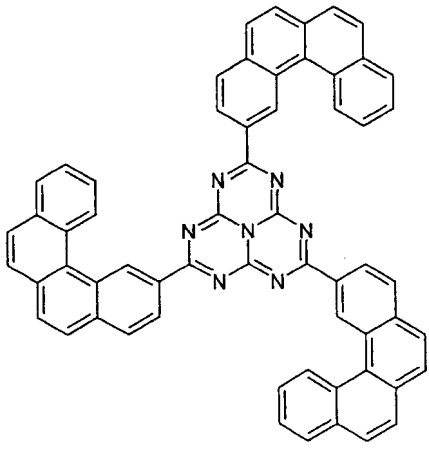
式 (1) 至 (6) 的化合物之範例為下述的結構 (1) 至 (90)。

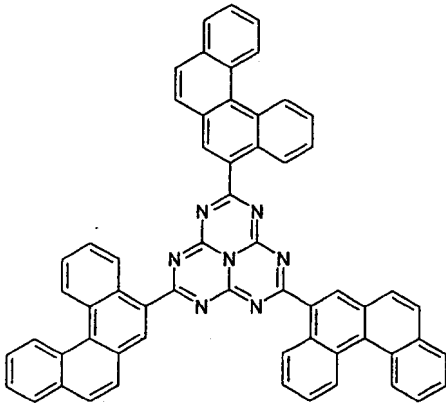
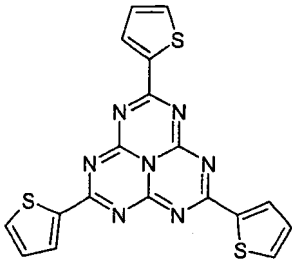
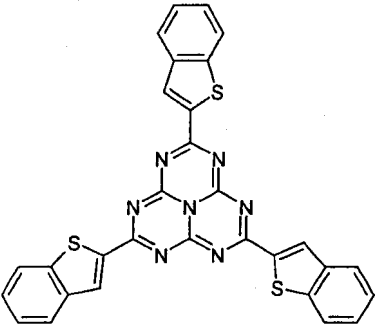
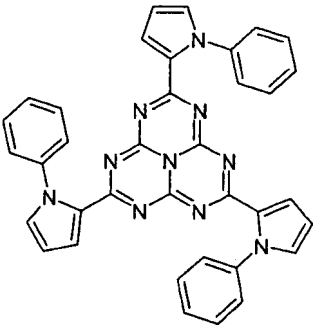
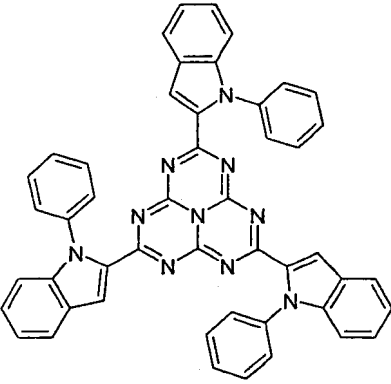
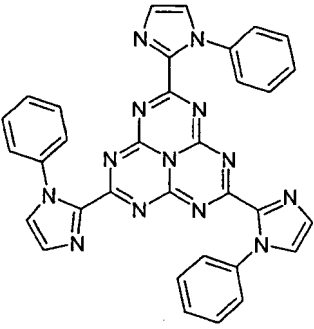
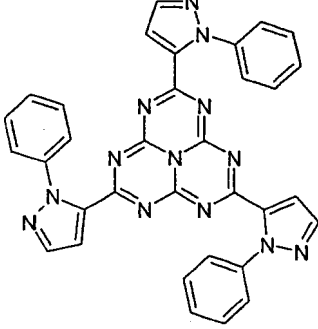
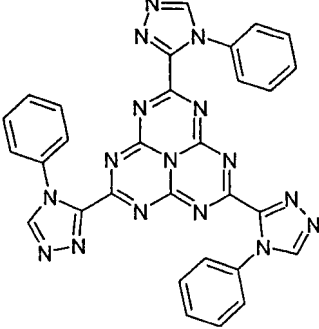


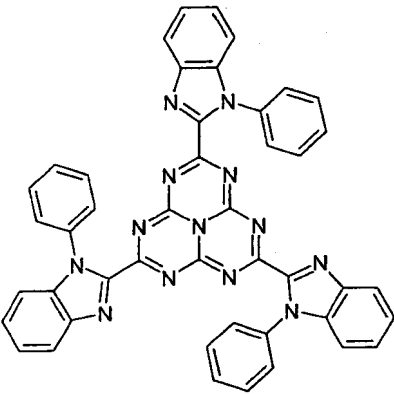
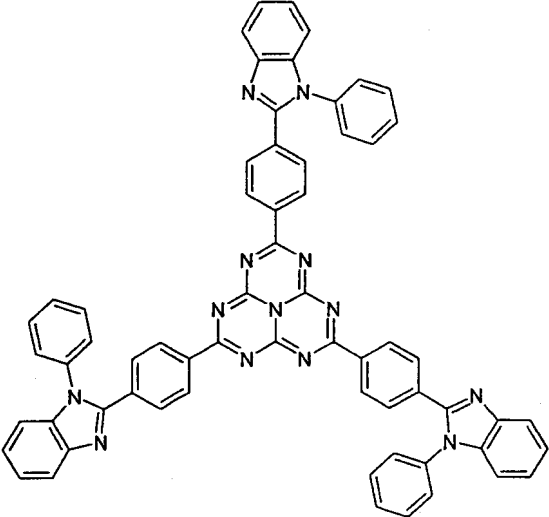
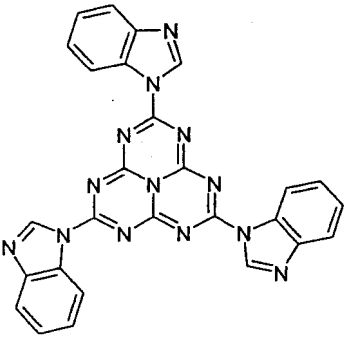
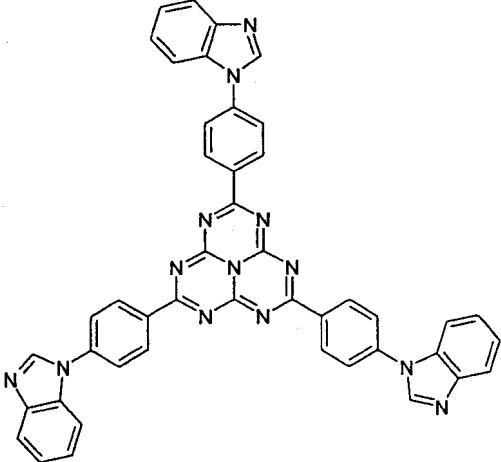
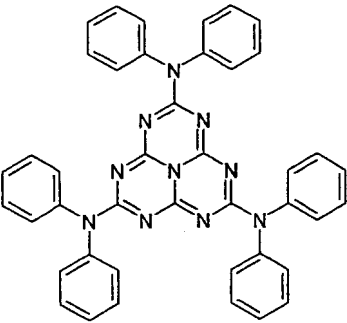
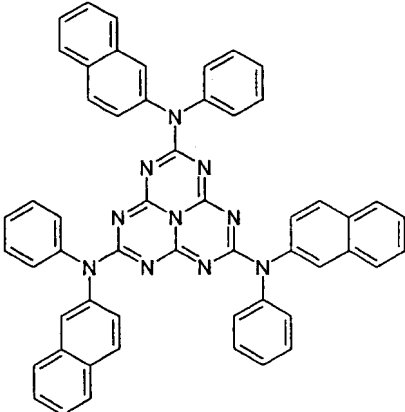
	
(3)	(4)
	
(5)	(6)
	
(7)	(8)
	
(9)	(10)

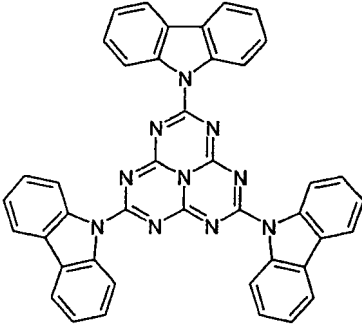
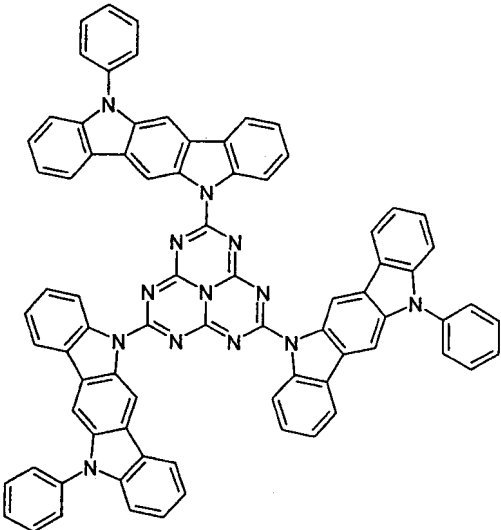
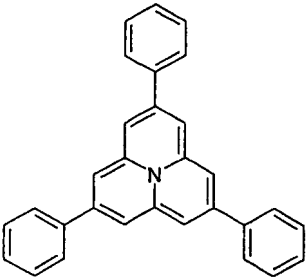
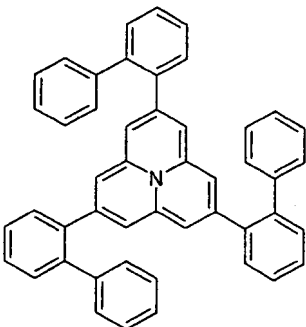
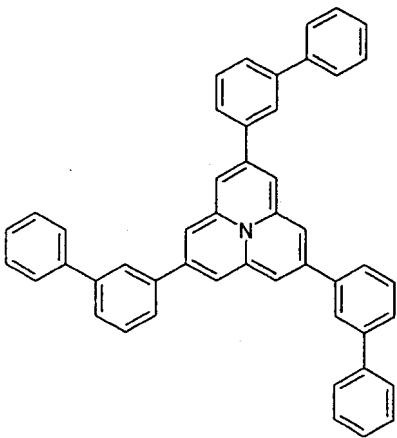
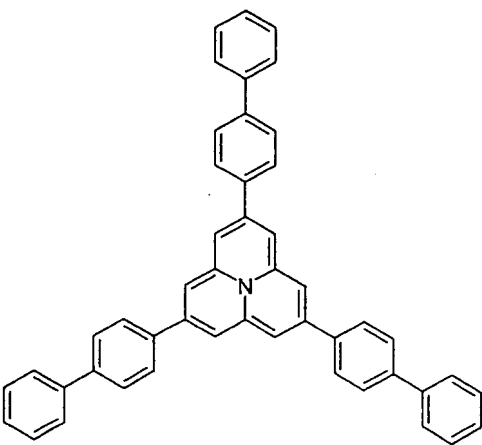
	
(11)	(12)
	
(13)	(14)
	
(15)	(16)
	
(17)	(18)

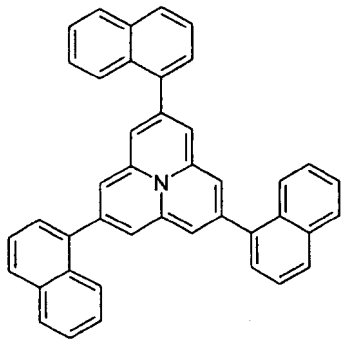
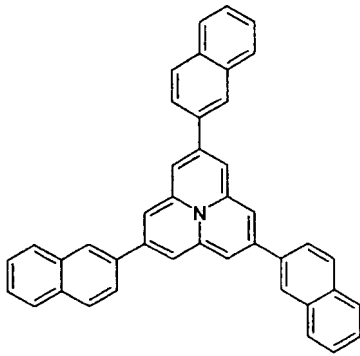
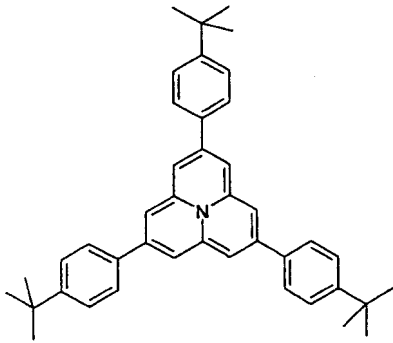
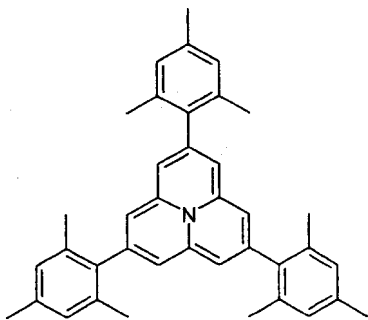
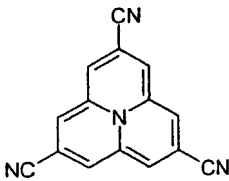
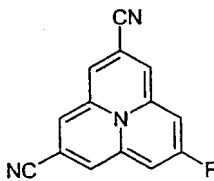
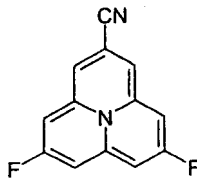
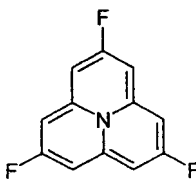
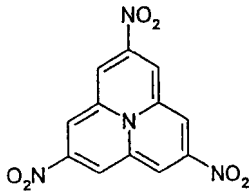
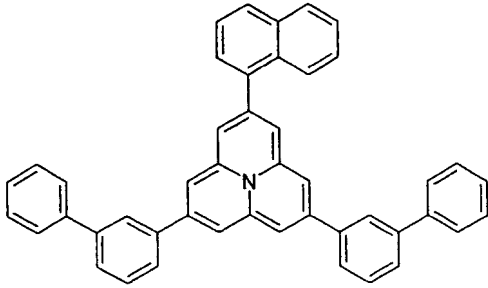


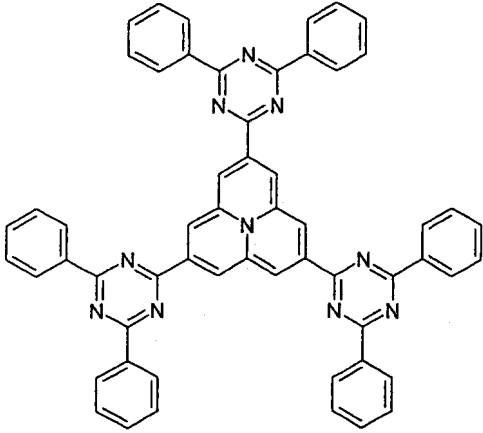
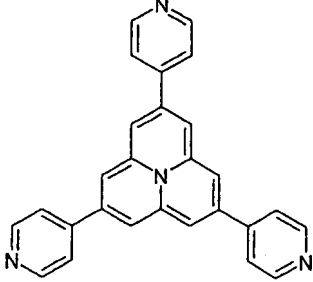
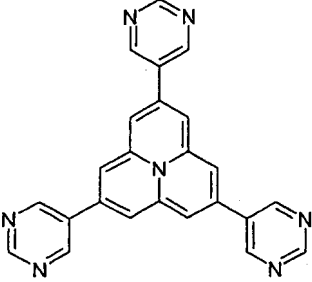
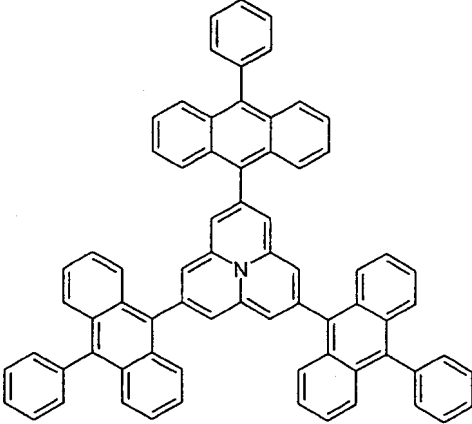
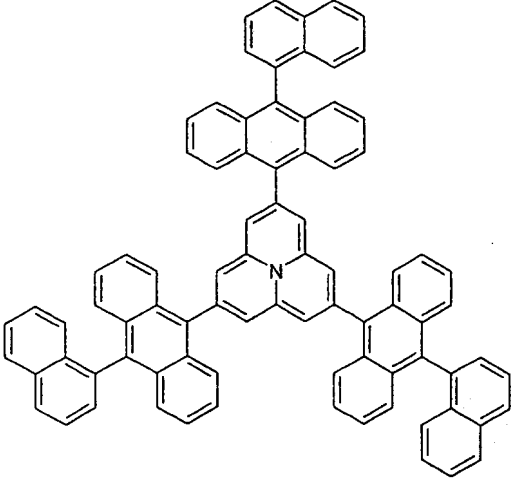
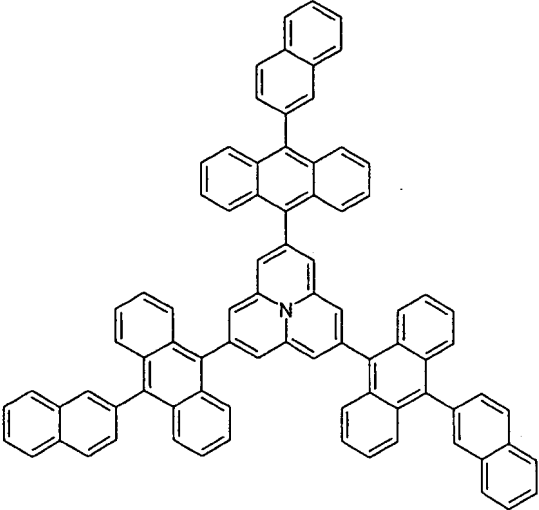
	
(25)	(26)
	
(27)	(28)
	
(29)	(30)

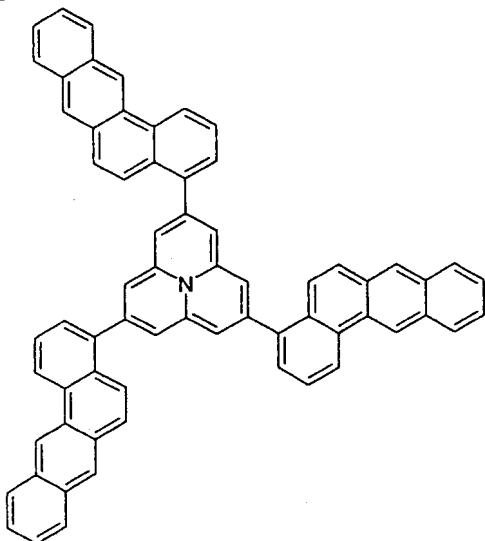
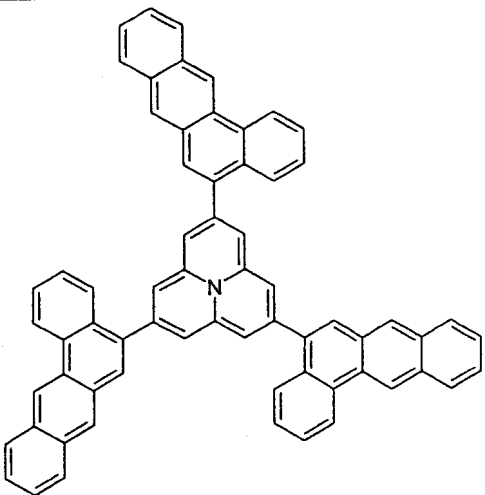
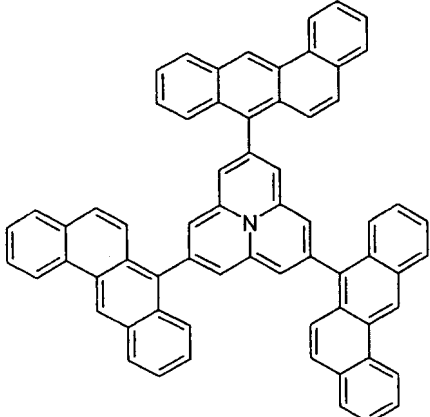
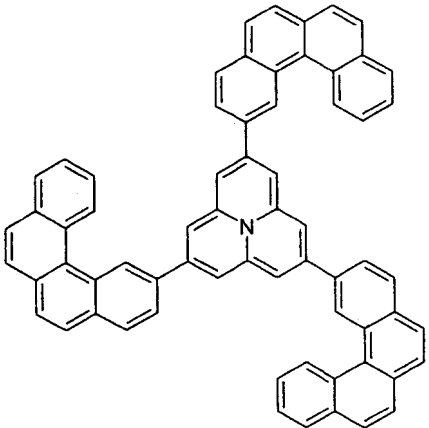
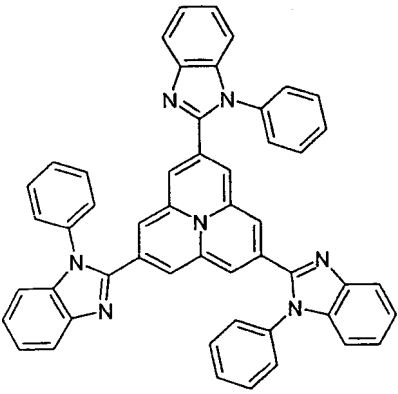
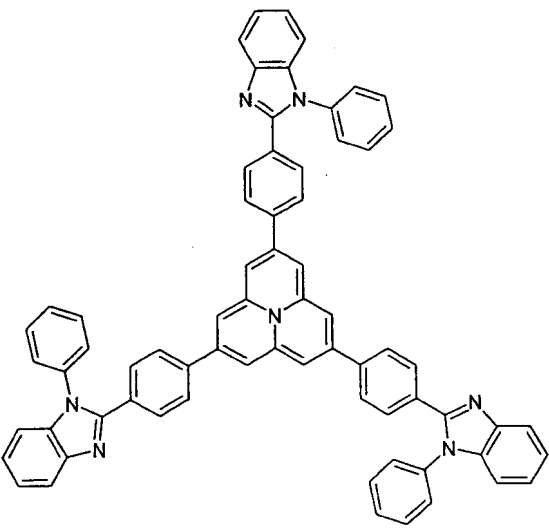
	
(31)	(32)
	
(33)	(34)
	
(35)	(36)
	
(37)	(38)

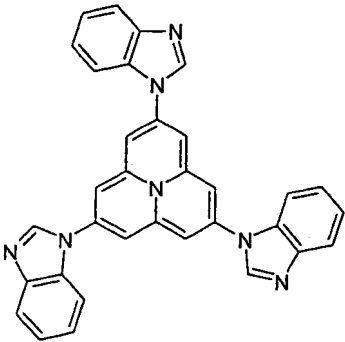
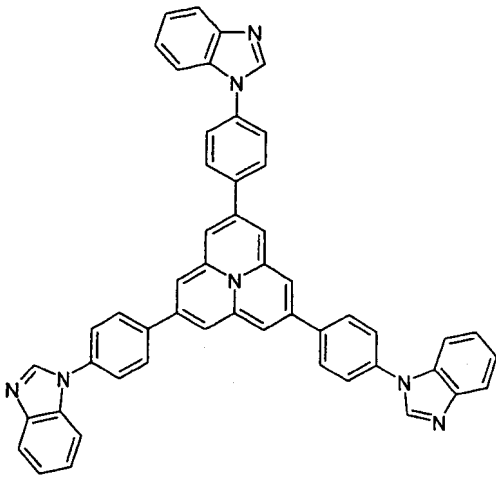
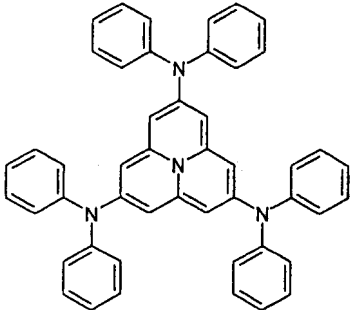
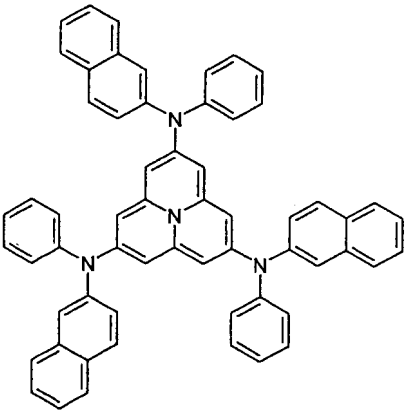
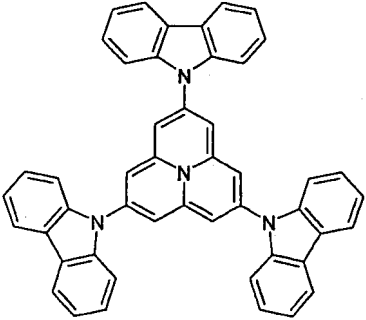
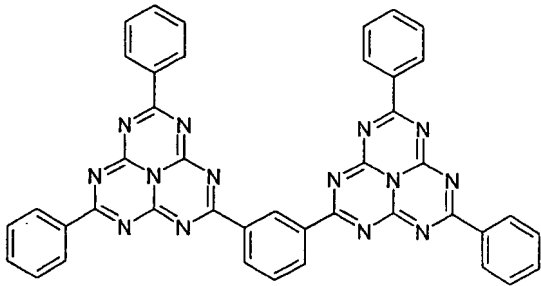
	
(39)	(40)
	
(41)	(42)
	
(43)	(44)

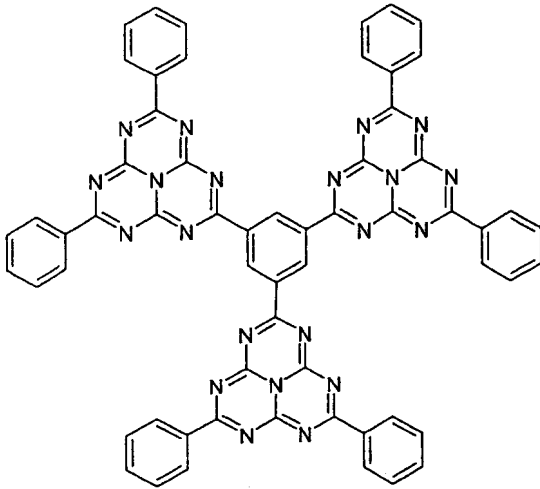
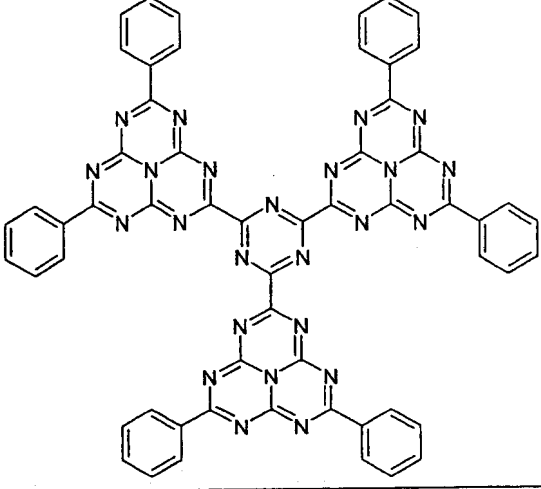
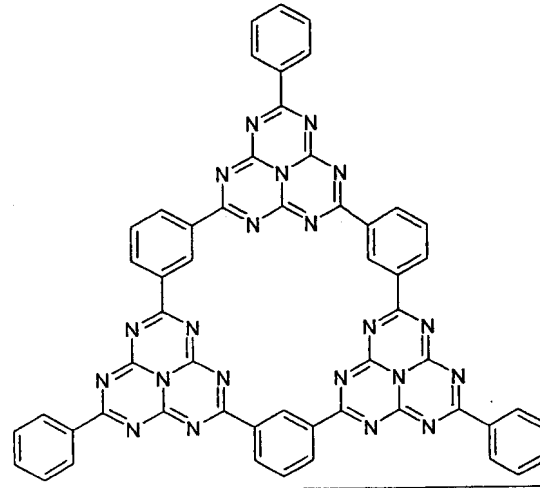
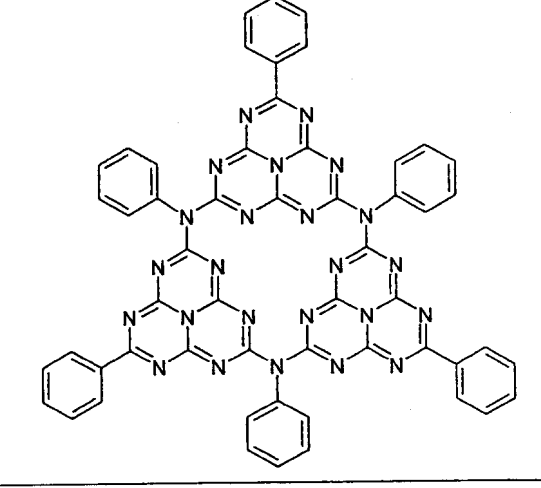
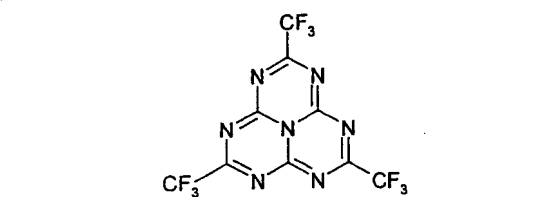
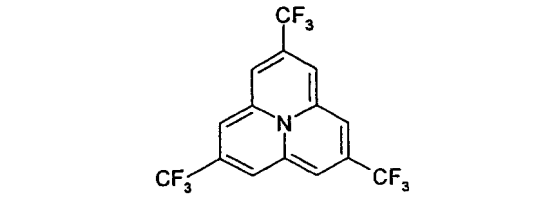
	
(45)	(46)
	
(47)	(48)
	
(49)	(50)

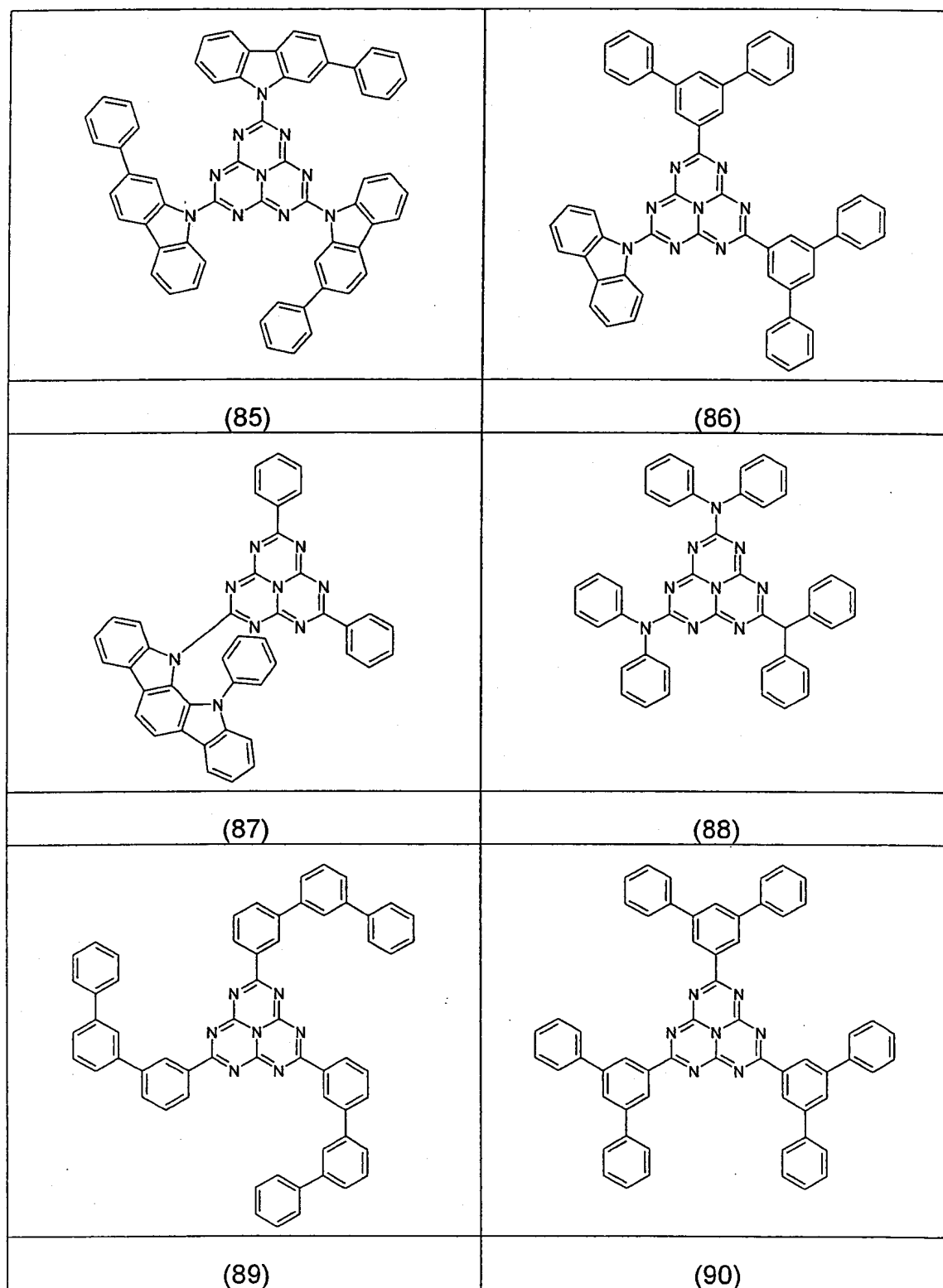
	
(51)	(52)
	
(53)	(54)
	
(55)	(56)
	
(57)	(58)
	
(59)	(60)

	
(61)	(62)
	
(63)	(64)
	
(65)	(66)

	
(67)	(68)
	
(69)	(70)
	
(71)	(72)

	
(73)	(74)
	
(75)	(76)
	
(77)	(78)

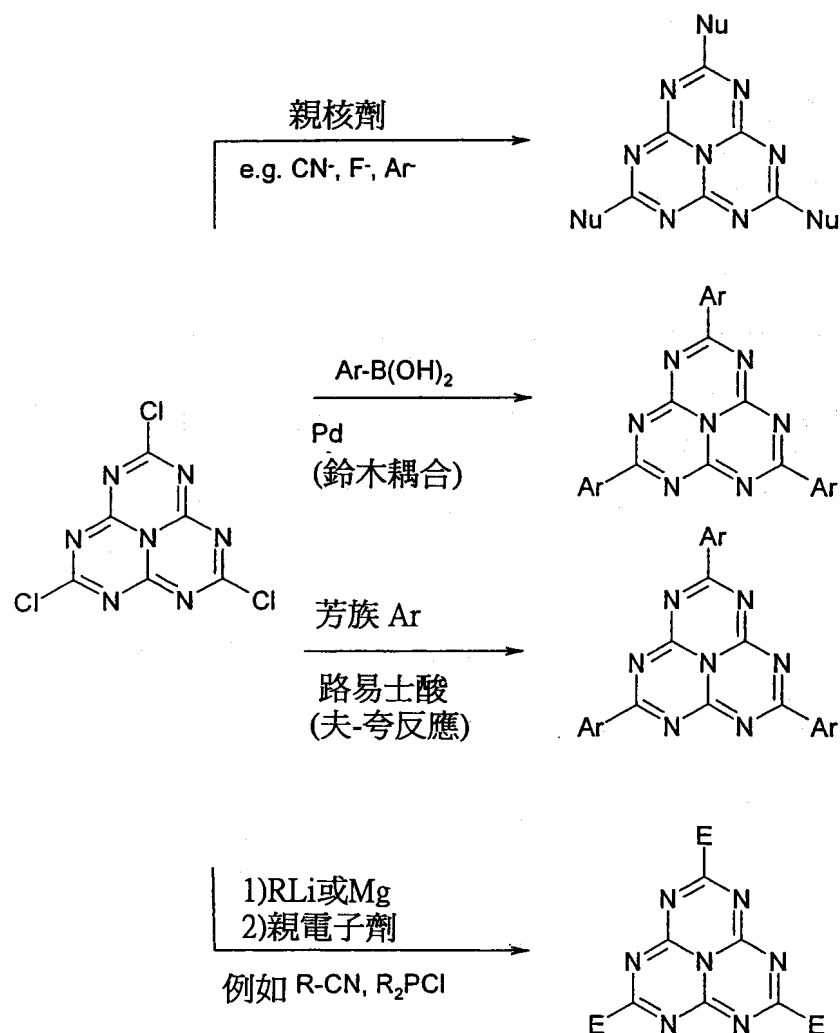
	
(79)	(80)
	
(81)	(82)
	
(83)	(84)



式 (1) 至 (6) 的化合物中之合成為熟於有機化學技藝者所習知。所有案例中所用的起始化合物可為三鹵七氮雜萸或含有較少氮原子的對應萸。三鹵七氮雜萸特別適合。這也可藉由對應酸的直接氯化獲得，例如依據 EP

1854797。這另外可藉由山德邁耳反應 (Sandmeyer reaction) 獲得，即藉由三胺基七氮雜萵的重氮化反應，該三胺基七氮雜萵容易直接從三聚氰胺獲得 (例如依據 H. May, J. Applied Chemistry 1959, 9, 340-344)。氯取代基可接著藉由親核性芳族取代反應 (特別是利用路易士酸的活化作用) 被其他親核劑 (例如 F 或 CN) 取代。依此方式也可加入其他基團 (例如經取代的胺基)。再者，可藉由夫-夸反應 (Friedel-Crafts reaction) 加入芳族取代基。芳族或雜芳族環取代基的加入也可藉由三氯七氮雜萵與芳族或雜芳族環化合物的有機金屬衍生物 (特別是與有機鋰化合物或格林納化合物 (Grignard compound)) 的反應。再者，有關芳族取代基的加入可以用鈀催化耦合反應，特別是利用硼酸衍生物 (鈴木耦合 ; Suzuki coupling) 或有機鋅化合物 (根岸耦合 ; Negishi coupling)。二芳基胺基可藉由鈀催化哈特維希-布赫瓦爾德耦合 (Hartwig-Buchwald coupling) 加入。鹵素官能基可藉由金屬置換反應利用有機鋰化合物或格林納化合物轉化為親電子基團，其可接著耦合於多種親電子劑 (像是，例如，芳基硼鹵化物、醛類、酮類、腈類、酯類、鹵基酯類、二氧化碳、芳基磷鹵化物、鹵基亞磺酸類、鹵芳基磺酸類等等)。該三硝基化合物可藉由三胺基七氮雜萵的氧化反應獲得。不對稱取代的化合物在各案例中可藉由化學計量的反應而獲得。這些反應以圖解的方式顯示於下列流程圖 1 中。

流程圖 1



再者，對應的三胺基化合物可用作起始化合物。因此，該等胺基可藉由氧化反應轉化為硝基。再者，該等胺基可藉由，例如，哈特維希-布赫瓦爾德反應加以取代。

Y = NH 的式 (2) 之環狀化合物可藉由於 450 至 600 °C 下加熱 2,6,10-三胺基七氮雜萸 15 至 60 分鐘而獲得 (例如依據 SU 1747448 A1)。這些可進一步依上所述關於非環狀化合物的方式加以官能化。

上述反應就熟於有機化學技藝者的一般觀點來看為習知且也可不用其他獨創性步驟而應用於式 (1) 至 (6) 的化合物。

上述式 (1) 至 (6) 的化合物 (特別是至少一個基團 R 代表反應性離去基, 如溴、碘、三氟甲磺酸酯、對甲苯磺酸酯、硼酸或硼酸酯) 也可用作製備對應寡聚物、聚合物的單體或用作樹狀聚合物的核心, 其中這些寡聚物、聚合物及樹狀聚合物接著適用於有機電子裝置, 特別是有機電致發光裝置。在此該寡聚合或聚合作用較佳為經由鹵素官能基或硼酸官能基進行。為了本發明的目的, 寡聚物意指具有約 3 至 9 個重覆單元的化合物。為了本發明的目的, 聚合物具有約 10 或更多個重覆單元。

因此本發明另外也關於有機電子裝置, 特別是有機電致發光裝置, 其包含至少一種寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物, 而其包含一或多種式 (1) 至 (6) 的化合物, 其中一或多個基團 R 表示從式 (1) 至 (6) 的化合物連至該聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物的鍵。該等聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物可為共軛、部分共軛或未共軛。該等寡聚物或聚合物可為線性或分支。在以線性方式連結的結構中, 式 (1) 至 (6) 的單元可直接相互連結或經由二價基團 (像是, 例如, 經由基團 Y 或經取代或未經取代的伸烷基、雜原子或二價芳族或雜芳族基團) 相互連結。在分支結構中, 例如, 三或更多個式 (1) 至 (6) 的單元可經由三價或多價基團 (例如經由三價或多價芳族或雜芳族基團) 連結以形成分支寡聚物或聚合物。式 (1) 至 (6) 的單元另外也特別適合用作寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物中的分支點, 因為三氫取代的單元特別容易以合成的方式獲

得。

爲了製備該等寡聚物或聚合物，使對應的單體與其他單體均聚合或共聚合。適合且較佳的共單體係選自萸類（例如依據 EP 842208 或 WO 00/22026）、螺二萸類（例如依據 EP 707020、EP 894107 或 WO 06/061181）、對苯類（例如依據 WO 92/18552）、呋唑類（例如依據 WO 04/070772 或 WO 04/113468）、噻吩類（例如依據 EP 1028136）、二氫萸類（例如依據 WO 05/014689）、順式-或反式-茛並萸類（例如依據 WO 04/041901 或 WO 04/113412）、酮類（例如依據 WO 05/040302）、萸類（例如依據 WO 05/104264 或 WO 07/017066）或複數個這些單元。該等聚合物、寡聚物及樹狀聚合物通常也包含其他單元，例如發光（螢光或磷光）單元，像是，例如，乙烯基三芳基胺類（例如依據 WO 07/068325）或磷光金屬錯合物（例如依據 WO 06/003000），及/或電荷轉移單元。

根據本發明的重覆單元特別適合用作電子的電荷轉移單元。

本發明另外係關於式（1）、（2）、（3）、（4）、（5）或（6）的化合物或對應的寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物在有機電子裝置，特別是有機電致發光裝置上的用途。

該有機電致發光裝置包含陽極、陰極及至少一個發光層，其中至少一個有機層，其可爲該發光層或另一層，包含至少一種式（1）至（6）的化合物或對應的寡聚物、聚

合物或樹枝狀聚合物。

該有機電致發光裝置，除了該陽極、陰極及發光層以外，也可包含其他層。在各案例中，所述的其他層係選自，例如，一或多個電洞注入層、電洞傳輸層、電洞阻斷層、電子傳輸層、電子注入層、電子阻斷層、激子阻斷層、電荷產生層及/或有機或無機 p/n 接面。再者，該等層，特別是該等電荷轉移層也可被摻雜。該等層的摻雜可能對於改善電荷轉移有益。然而，應該要指出的是這些層各自不一定都必須出現，且層的選擇總是取決於所用的化合物且特別是還有該電致發光裝置是否為螢光或磷光。

在本發明的具體實施例中，該有機電致發光裝置包含多個發光層，其中至少一個有機層（其可為發光層或其他層）包含至少一種式（1）至（6）中之一者的化合物。這些發光層特佳具有多個介於 380 nm 與 750 nm 之間的最大發射值，而導致整體白色發光，即該等發光層中使用能發出螢光或磷光及發射藍光和黃光、橙光或紅光的不同發光化合物。特佳為三層系統，即具有三個發光層的系統，其中這些層中之至少一者包含至少一種式（1）至（6）中之一者的化合物且其中這三層展現藍色、綠色及橙色或紅色發光（有關基本結構參見，例如，WO 05/011013）。因此具有寬帶發射帶且因此展現白色發光的發射體也適用於白色發光。

在本發明的較佳具體實施例中，以式（1）至（6）的化合物用作電洞注入或電洞轉移材料。當至少一個取代基

R，較佳至少二個取代基 R，特佳全部三個取代基 R，表示缺電子基團時，這特別適用。相對於三芳基胺衍生物，其通常用於電洞注入或電洞轉移層及其中電洞轉移經由對應化合物的 HOMO（最高佔有分子軌域）進行，式（1）至（6）的化合物中之電洞轉移不會經由該 HOMO 進行，而是經由 LUMO（最低佔有分子軌域）。特佳的取代基 R 則選自由下列各項所構成的群組：CN、F、NO₂、CF₃ 及經取代或未經取代基的缺電子雜環。在此該等缺電子雜環較佳為選自吡啶、吡嗪、嘧啶、噻嗪、三嗪、吡唑、咪唑、三唑、苯並咪唑、喹啉、異喹啉、喹噁啉、噻二唑、噻唑、或其各自可被一或多個團 R¹ 取代者。因為這些化合物的 LUMO 與依據先前技藝用作電洞注入材料的六氮雜聯三伸苯衍生物相比一樣低或更低，所以式（1）至（6）的化合物正好適合用作或優於依據先前技藝的材料之電洞注入或電洞傳輸材料。為了本發明的目的，電洞注入材料意指用於電洞注入層的化合物。為了本發明的目的，電洞注入層為直接毗鄰陽極的層。在該有機電致發光裝置的結構中，該電洞注入層通常接著電洞傳輸層，所以該電洞注入層係位於該陽極與電洞傳輸層之間。為了本發明的目的，電洞傳輸層為位於電洞注入層與該發光層之間的層。

在本發明的較佳具體實施例中，根據本發明的電致發光裝置具有依序包含：陽極-電洞注入層（包含至少一種式（1）至（6）之一者的化合物）-電洞傳輸層，其較佳包含至少一種三芳基胺衍生物-發光層-陰極。此結構中同

樣可使用二或多個電洞傳輸層，其較佳全都包含至少一種三芳基胺衍生物。該電致發光裝置的另一個較佳結構依序包含：陽極-電洞注入層（較佳包含至少一種三芳基胺衍生物）-發光層-電洞傳輸層（包含至少一種式（1）至（6）中之一者的化合物）-電洞傳輸層（較佳包含至少一種三芳基胺衍生物）-發光層-陰極。此結構中同樣可將另一個電洞傳輸層（其較佳包含至少一種三芳基胺衍生物）併入該電洞注入層與包含式（1）至（6）中之一者的化合物的層之間，及/或在包含式（1）至（6）中之一者的化合物的層與該發光層之間使用二或多個電洞傳輸層（較佳各自包含至少一種三芳基胺衍生物）而非一個電洞傳輸層（較佳包含三芳基胺衍生物）。此外，這些裝置可另外包含一或多個其他上述的層，例如電子傳輸層等等。

在本發明又另一個具體實施例中，把式（1）至（6）的化合物用作電子傳輸層或電洞阻斷層中的電子傳輸材料或電洞阻斷材料。為了本發明的目的，電洞阻斷層為位於發光層與電子傳輸層之間且直接毗鄰該發光層的層。在此較佳為取代基 R，在各情況中相同或不同，代表芳族或雜芳族環系統，其較佳為選自上述基團。該化合物另外較佳可摻雜電子供體化合物。這特別適合使用於電子傳輸層。適合的摻雜劑為鹼金屬或鹼金屬錯合物或化合物，特別是鋰化合物，例如喹啉酸鋰。

在本發明又另一個具體實施例中，把式（1）至（6）的化合物用作電荷產生層中的電荷產生材料。

在本發明又另一個具體實施例中，把式（1）至（6）的化合物用作發射化合物，特別是磷光化合物，的基質材料。這特別適於 R 代表芳基或雜芳基的化合物。在此該磷光化合物較佳為紅色或綠色磷光化合物。

在上述功能中，即，特別是用作電洞注入或傳輸材料、電子傳輸材料或電荷產生材料，該等材料也適用於其他上述有機電子裝置。

根據本發明的電子裝置之陰極較佳為具有低功函數的金屬、金屬合金或包含不同金屬（像是，例如，鹼土金屬、鹼金屬、主族金屬或鑼系元素（例如 Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm 等等））的多層結構。在多層結構的案例中，除了該等金屬以外也可使用其他具有相當高功率函數的金屬（像是，例如 Ag），在該案例中一般則使用金屬的組合（像是，例如 Ca/Ag 或 Ba/Ag）。也較佳為金屬合金，特別是包含鹼金屬或鹼土金屬與銀的合金，特佳 Mg 與 Ag 的合金。較佳也可將具有高介電常數的材料之薄中間層併入金屬陰極與該有機半導體之間。適用於此目的的是，例如，鹼金屬或鹼土金屬氟化物，以及對應的氧化物或碳酸鹽（例如 LiF、Li₂O、CsF、Cs₂CO₃、BaF₂、MgO、NaF 等等）。此中間層的厚度較佳為介於 0.5 與 5 nm 之間。

根據本發明的電子裝置之陽極較佳為具有高功率函數的材料。該陽極較佳具有相對於真空為大於 4.5 eV 的功率函數。適用於此目的的一方面是具有高氧化還原電位的

金屬，像是，例如，Ag、Pt 或 Au。另一方面，較佳也可為金屬/金屬氧化物電極（例如 Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x）。關於一些應用，該等電極之至少一者必須為透明以促進該有機材料的發射（O-SC）或光的耦合輸出（OLED/PLED、O-laser）。較佳的結構使用透明的陽極。在此較佳的陽極材料為導電性混合金屬氧化物。特佳為氧化銦錫（ITO）或氧化銦鋅（IZO）。另外較佳為導電性之經摻雜的有機材料，特別是導電性之經摻雜的聚合物。

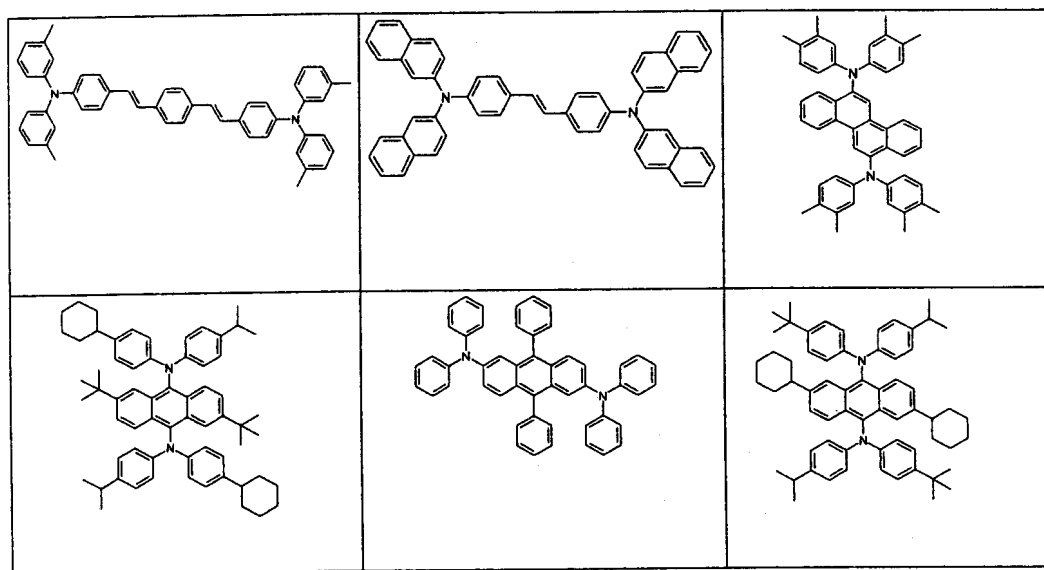
該裝置形成對應的結構（取決於應用），裝備接點且最終密封起來，因為此等裝置的壽命在水及/或空氣的存在之下將猛烈縮短。

一般，所有有機電致發光裝置中依據先前技藝使用的材料也可用於與式（1）至（6）的化合物合併。在此該發光層可包含螢光及/或磷光摻雜劑，在各案例中較佳與基質材料（主體材料）合併。

適合的螢光摻雜劑係選自單苯乙炔基胺、二苯乙炔基胺、三苯乙炔基胺、四苯乙炔基胺、苯乙炔膦、苯乙炔基醚及芳基胺的類型。單苯乙炔基胺意指含有一個經取代或未經取代的苯乙炔基及至少一個（較佳芳族）胺的化合物。二苯乙炔基胺意指含有兩個經取代或未經取代的苯乙炔基及至少一個（較佳芳族）胺的化合物。三苯乙炔基胺意指含有三個經取代或未經取代的苯乙炔基及至少一個（較佳芳族）胺的化合物。四苯乙炔基胺意指含有四個經取代或未經取代的苯乙炔基及至少一個（較佳芳族）胺的化合

物。該等苯乙烯基特佳為二苯乙烯類，其也可另外被取代。對應的膦及醚定義類似於胺。為了本發明的目的，芳基胺或芳族胺意指含有三個直接鍵結於氮之經取代或未經取代的芳族或雜芳族環系統。這些芳族或雜芳族環系統之至少一者較佳為縮合環系統，其特佳具有至少 14 個芳族環原子。其較佳實例為芳族蔥胺、芳族蔥二胺、芳族芘胺、芳族芘二胺、芳族蒽胺或芳族蒽二胺。芳族蔥胺意指一個二芳基胺基直接鍵結於蔥基（較佳在 9-位置）的化合物。芳族蔥二胺意指兩個二芳基胺基直接鍵結於蔥基（較佳在 9,10-位置）的化合物。芳族芘胺、芘二胺、蒽胺及蒽二胺定義與其類似，其中該等二芳基胺基較佳為鍵結於該芘的 1-位置或 1,6-位置。其他較佳的摻雜劑係選自茛並萘胺或茛並萘二胺（例如依據 WO 06/122630）、苯並茛並萘胺或苯並茛並萘二胺（例如依據 WO 08/006449）及二苯並茛並萘胺或二苯並茛並萘二胺（例如依據 WO 07/140847）。選自苯乙烯基胺類的摻雜劑之範例為經取代或未經取代的參（二苯乙烯）胺或 WO 06/000388、WO 06/058737、WO 06/000389、WO 07/065549 及 WO 07/115610 中所述的摻雜劑。另外較佳為未公開的申請案 DE 102008035413.9 中所揭示的縮合烴。

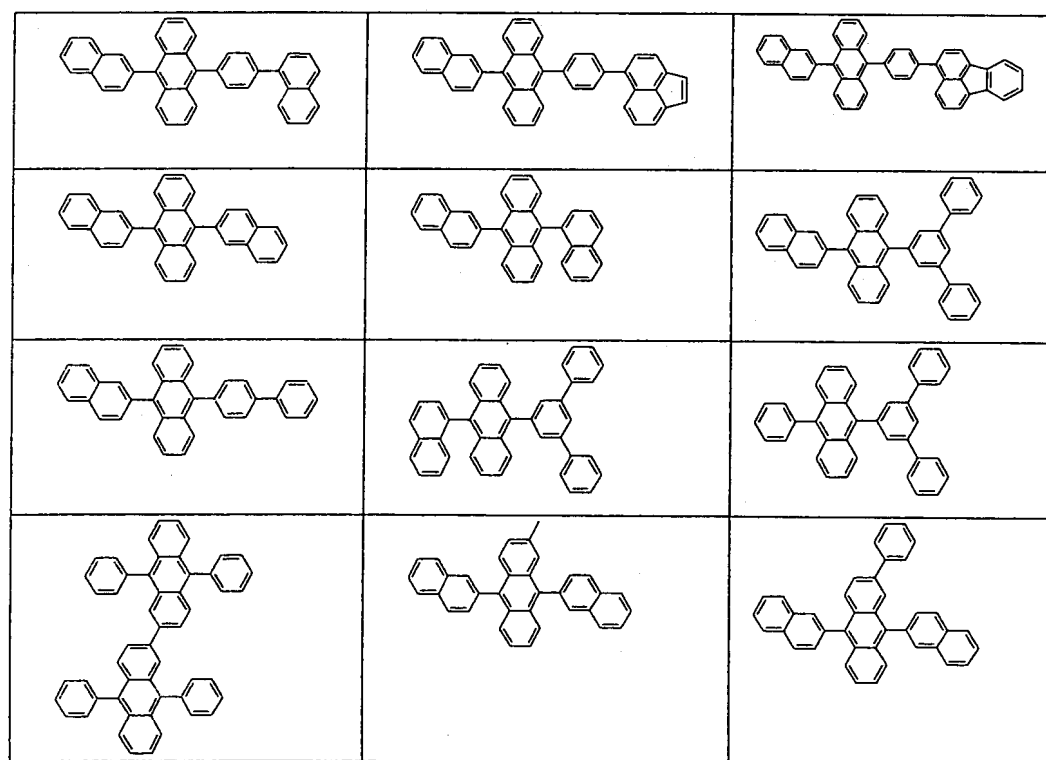
其他適合的螢光摻雜劑為下表所述的結構，及 JP 06/001973、WO 04/047499、WO 06/098080、WO 07/065678、US 2005/0260442 及 WO 04/092111 中所揭示的結構之衍生物。



適用於螢光發射體的主體材料係選自下列類型：寡聚伸芳類（例如依據 EP 676461 的 2,2',7,7'-四苯基螺二芴或二萘蒽），特別是含有縮合芳族基團的寡聚伸芳類；寡聚伸芳基-乙烯類（例如依據 EP 676461 的 DPVBi 或螺-DPVBi）；多足金屬錯合物（例如依據 WO 04/081017）；電洞傳導化合物（例如依據 WO 04/058911）；電子傳導化合物，特別是酮類、磷氧化物、亞碲等等（例如依據 WO 05/084081 及 WO 05/084082）；位阻鏡像異構物（atropisomer）（例如依據 WO 06/048268）；硼酸衍生物（例如依據 WO 06/117052）；苯並蒽（例如依據 WO 08/145239）或苯並菲（例如依據迄今未公開的申請案 DE 102009005746.3）。特佳的主體材料係選自下列類型：寡聚伸芳類（其包含萘、蒽、苯並蒽、苯並菲及/或芘，或這些化合物的位阻鏡像異構物）、寡聚伸芳基-乙烯類、酮類、磷氧化物及亞碲。非常特佳的主體材料係選自下列類型：寡聚伸芳類，其包含蒽、苯並蒽、苯並菲及/或芘，或這些化合物的位阻鏡像異構物。為了本發明的目的，

該寡聚伸芳意欲意指至少三個芳基或伸芳基相互鍵結的化合物。

另外適合的主體材料為，例如，下表所述的材料，及
以下文獻揭示的材料之衍生物：WO 04/018587、WO
08/006449、US 5935721、US 2005/0181232、JP
2000/273056、EP 681019、US 2004/0247937 及 US
2005/0211958。



適合的磷光化合物特別是藉由適當激發而發射較佳可見光區的光，且另外含有至少一個具有高於 20，較佳高於 38 且小於 84，特佳高於 56 且小於 80 的原子數之原子的化合物。所用的磷光發射體較佳為含有銅、鉬、鎢、銦、釷、鐵、銻、銱、鈹、鉑、銀、金或鎘的化合物，特別是含有銱或鉑的化合物。為了本案的目的，所有含有上述金屬的發光金屬錯合物指的是磷光化合物。

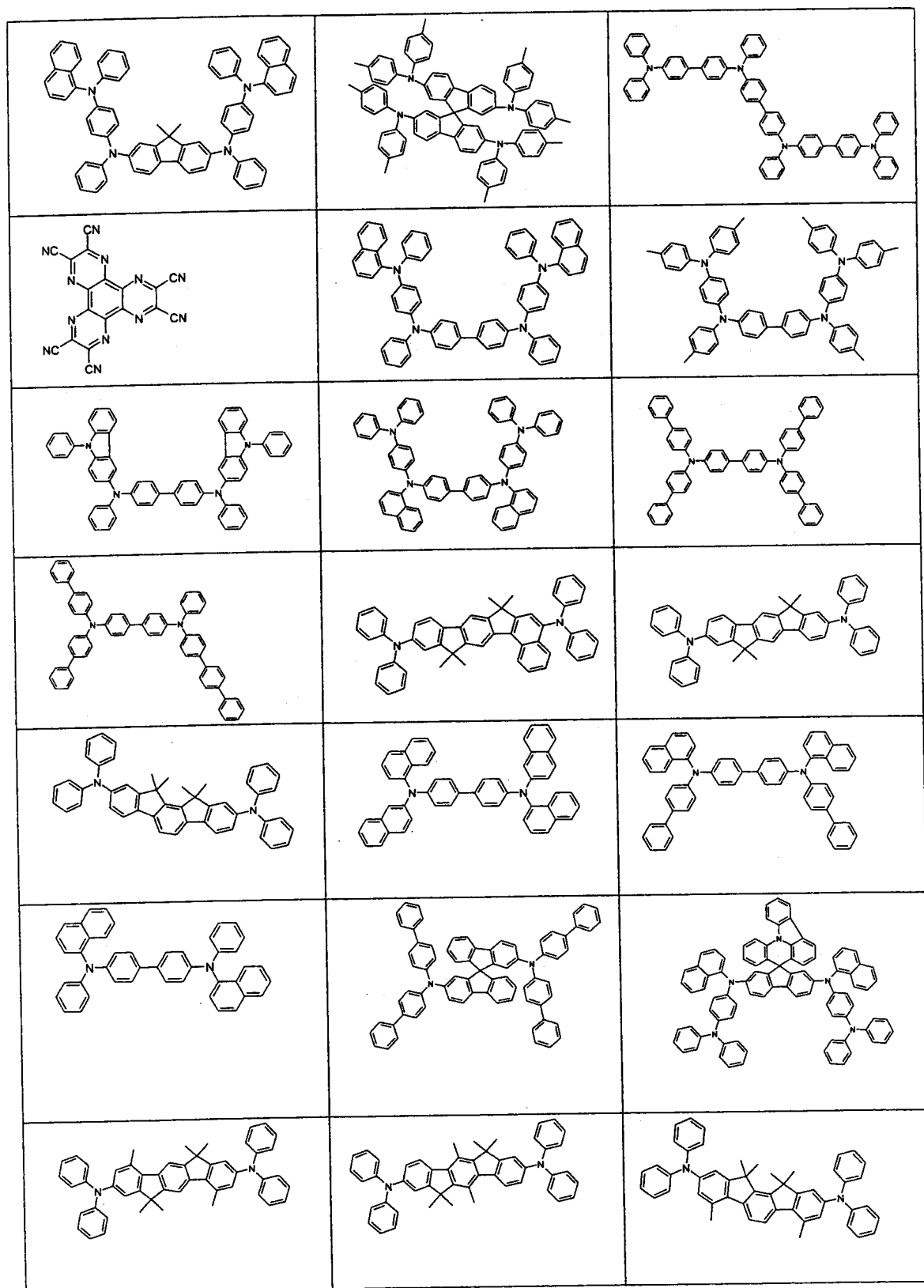
申請案 WO 00/70655、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 04/081017、WO 05/033244、WO 05/042550、WO 05/113563、WO 06/008069、WO 06/061182、WO 06/081973 及未公開的申請案 DE 102008027005.9 有揭露適合的磷光發射體之實例。一般，所有依據先前技藝用於磷光 OLED 及熟於有機電致發光領域的技藝者所知之磷光錯合物都適合，且熟於此技藝者都能應用其他磷光化合物而不需其他獨創性步驟。

適用於磷光發射體的基質材料係選自由下列各項所構成的群組：芳族酮、磷氧化物、亞砷及砷（例如依據 WO 04/013080、WO 04/093207、WO 06/005627 或未公開的申請案 DE 102008033943.1）、三芳基胺、咔唑衍生物（例如 CBP（N,N-雙咔唑基聯苯）或 WO 05/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527 或 WO 08/086851 所揭示的咔唑衍生物）、順式-或反式-茚並咔唑衍生物（例如依據 WO 07/063754 或 WO 08/056746）、氮咔唑（例如依據 EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160）、二極性基質材料（例如依據 WO 07/137725）、矽烷（例如依據 WO 05/111172）、氮硼雜環戊烯（azaborole）或硼酸酯（例如依據 WO 06/117052）、三嗪（例如依據未公開的申請案 DE 102008036982.9、WO 07/063754 或 WO 08/056746）及鋅錯合物（例如依據 WO 09/062578）。

除了根據本發明的材料以外，可用於根據本發明的有機電致發光裝置之電洞注入或電洞傳輸層或電子傳輸層中的適合電荷轉移材料為，例如，Y. Shirota 等人，Chem. Rev. 2007, 107 (4), 953-1010 中所揭示的化合物，或其他如依據先前技藝用於這些層中的材料。

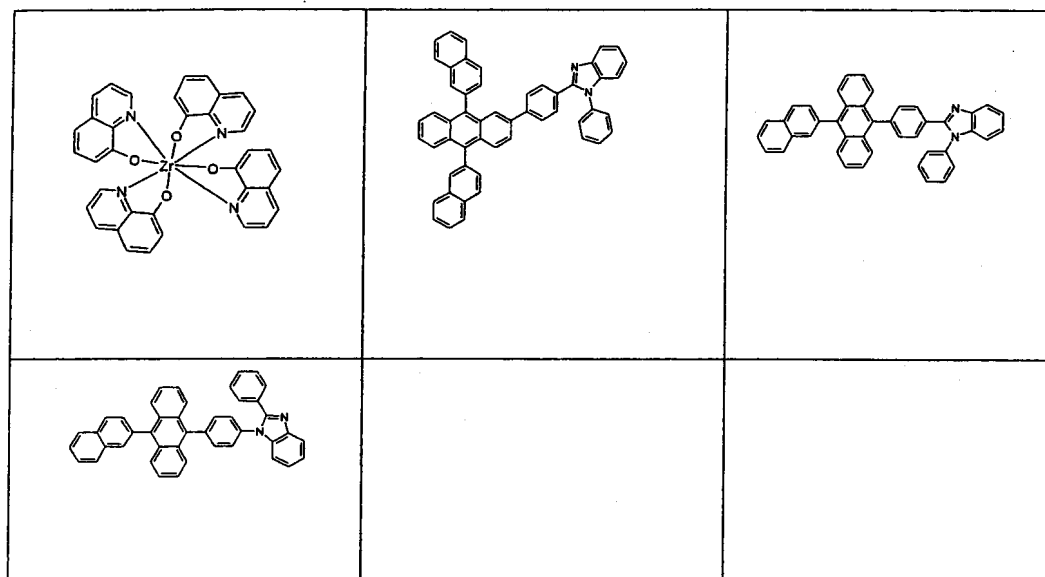
可用於根據本發明的電致發光裝置之電洞傳輸或電洞注入層中的較佳電洞傳輸材料實例為茛並萘胺及衍生物（例如依據 WO 06/122630、WO 06/100896 或未公開的申請案 DE 102008024182.2）、EP 1661888 中所揭示的胺衍生物、六氮雜聯三伸苯衍生物（例如依據 WO 01/049806）、含有縮合芳族環的胺衍生物（例如依據 US 5,061,569）、WO 95/09147 中所揭示的胺衍生物、單苯並茛並萘胺（例如依據 WO 08/006449）或二苯並茛並萘胺（例如依據 WO 07/140847）。其他適合的電洞傳輸及電洞注入材料為上述化合物的衍生物，如 JP 2001/226331、EP 676461、EP 650955、WO 01/049806、US 4780536、WO 98/30071、EP 891121、EP 1661888、JP 2006/253445、EP 650955、WO 06/073054 及 US 5061569 中所揭示的。

另外適合的電洞傳輸及電洞注入材料為，例如，下表所示的材料。



可用於根據本發明的電致發光裝置之適合的電洞傳輸及電洞注入材料為，例如，下表所示的材料。另外適合的電子傳輸及電子注入材料為上述化合物的衍生物，如 JP

2000/053957、WO 03/060956、WO 04/028217 及 WO 04/080975 所揭示的。



另外較佳為一種有機電致發光裝置，其特徵為一或多層係藉由昇華法施加，其中該等材料係在真空昇華單元中於低於 10^{-5} mbar，較佳低於 10^{-6} mbar 的初始壓力下氣相沉積。然而，應該要注意的是該初始壓力也可又更低，例如低於 10^{-7} mbar。

同樣較佳為一種有機電致發光裝置，其特徵為一或多層係藉由 OVPD（有機氣相沉積）法或藉助於載體氣體昇華施加，其中該等材料係於介於 10^{-5} mbar 與 1 bar 之間的壓力下施加。此方法的特殊案例為 OVJP（有機氣相噴射印刷）法，其中該等材料係直接透過噴嘴施加且由此結構化（例如 M. S. Arnold 等人，Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301）。

另外較佳為一種有機電致發光裝置，其特徵為一或多層係由溶液製造，像是，例如藉由旋塗，或藉由任何希望

的印刷法，像是，例如網版印刷、快乾印刷（flexographic printing）或平版印刷，但是特佳 LITI（光誘發熱成像、熱轉移印刷）或噴墨印刷。爲了此目的需要可溶性化合物。高溶解度可透過化合物的適當取代達到。在此不僅可應用個別材料之溶液，還有包含多種化合物（例如基質材料及摻雜劑）的溶液。

也可聯合數種這些方法，例如，藉由氣相沉積施加一或多層並由溶液施加一或多個其他層。

本發明另外係關於上述方法。

根據本發明的化合物在用於有機電致發光裝置時具有下列超越先前技藝的驚人優點：

1. 式（1）至（6）的化合物具有高熱安定性且可被昇華而不會分解。

2. 式（1）至（6）的化合物（特別是式（3）的化合物，其被缺電子取代基，特別是 F、CN 及/或缺電子雜環，取代）非常適合用作用於電洞注入層或電洞傳輸層的電洞注入材料或電洞傳輸材料，並在此應用中產生高效率，特別是高功率效率，及長壽命。

3. 式（1）至（6）的化合物（特別是被芳族或雜芳族基團取代者）非常適合用作用於電子傳輸層或電洞阻斷層的電子傳輸材料或電洞阻斷材料，並在此應用中產生高效率，特別是高功率效率，及長壽命。

4. 式（1）至（6）的化合物（特別是被芳族或雜芳族基團取代者）非常適合用作用於發光層的發光化合物，

特別是磷光化合物，之基質材料。

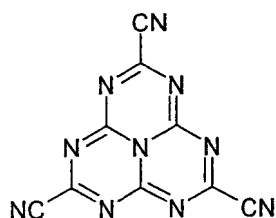
5. 式 (1) 至 (6) 的化合物具有非常高光安定性，即不會在暴露於光時分解，且因此非常適用於有機電致發光裝置及有機太陽能電池的應用。

本發明將藉由下列實施例更詳細說明，而不想藉以限制本發明。熟於此藝之士能製造其他根據本發明的有機電子裝置，特別是有機電致發光裝置，而不需其他獨創性步驟。

【實施方式】

下列合成係-除非另行指明-在保護性氣體氣氛之下在乾燥溶劑中進行。溶劑及試劑可自 ALDRICH 或 ABCR 購買。該前驅物三氯七氮雜萸可依據 EP 1854797 製備。三苯基七氮雜萸及三苯基七氮雜萸可藉由 H. Schroder 等人, J. Org. Chem. 1962, 27, 4262-4266 的方法製備。

實例 1：三氯基七氮雜萸 (HIM-1) 的合成



使 50 g (181 mmol) 的三氯七氮雜萸及 53.45 g (597 mmol, 3.3 當量) 的氰化銅 (I) 懸浮於 750 ml 的 DMF 中並在氬氣之下於 130°C 下加熱 60 小時。等冷卻至室溫之後，將反應混合物加至 1000 ml 的濃氨溶液並於空氣中劇

烈攪拌 4 小時。利用吸濾濾除過程中沉積的有機沉澱物並以冷的乙醇清洗。殘餘物在 Soxhlet 裝置中利用乙腈萃取，結晶出來的沉澱物以吸濾濾除，以小量冷的乙腈清洗並在真空中乾燥。產量：39.1 g (157 mmol)，理論值的 87%；純度約 99.8% (HPLC)。

實例 2：有機電致發光裝置的製造及特徵描述

藉由依據 WO 04/058911 的一般方法，並改變成本文所述的情況（層厚度變化、所用的材料），以製造根據本發明的 OLED。

在下文的實例 3 至 8 中，呈現不同 OLED 的結果。塗佈結構化的 ITO（氧化銦錫）的玻璃板成為該等 OLED 的基板。為了改善加工，將 20 nm 的 PEDOT（由水旋塗；自 H. C. Starck, Goslar, Germany 購買；聚（3,4-乙二氧基-2,5-噻吩））施加於該基板。該等 OLED 由下列層順序構成：基板/PEDOT 20 nm/電洞注入層（HIL）5 nm/電洞傳輸層（HTL-1）20 nm/電洞傳輸層（HTL-2）20 nm/發光層（EML）30 nm/電子傳輸層（ETL）20 nm 及最後陰極。

除了 PEDOT 以外的材料係藉由熱氣相沉積法在真空中施加。在此該發光層總是由基質材料（主體材料）及摻雜劑構成，該摻雜劑與該主體材料藉由共蒸發混合。下文所述的實例 3 至 8 中所用的基質材料為化合物 H1，其在各案例中摻雜 10% 的 D1。這些 OLED 顯現綠色發光。

HTL-1 中所用的電洞傳輸材料為化合物 HTM-1。HTL-2 中所用的電洞傳輸材料為 NPB。陰極係由 1 nm 厚度的 LiF 層及沉積在上面之 100 nm 厚度的 Al 層形成。表 1 顯示用以建構該等 OLED 的材料之化學結構。

這些 OLED 藉由標準方法敘述其特徵；為了此目的，測定電致發光光譜、效率（以 cd/A 為單位測量）、功率效率（以 lm/W 為單位測量）與亮度之函數關係（由電流-電壓-亮度特性線（IUL 特性線）算出來），及壽命。把壽命定義為 $25,000 \text{ cd/m}^2$ 的初始亮度掉到一半之後的時間。把使用電壓定義為 OLED 達到 1 cd/m^2 的亮度時的電壓。

表 2 顯示一些 OLED（實例 3 至 8）的結果。在該電洞注入層（HIL）中依據本發明所用的電洞注入材料為 HIM-1（三氰基七氮雜蒽，實施例 1）或 HIM-2（六氰基六氮雜聯三伸苯，依據先前技藝）。與先前技藝相比，電洞注入層中包含 HIM-1 的 OLED 與依據先前技藝的 HIM-2 相比的顯著之處在於改善的效率，特別是改善的功率效率，及壽命。根據本發明應用時之 HIM-1 的使用電壓及色座標與依據先前技藝的 HIM-2 應用時非常相似。

該電子傳輸層（ETL）中所用的電子傳輸材料為依據先前技藝的 AlQ_3 或、依據本發明的三苯基七氮雜蒽（ETM-1）或三苯基七氮雜蒽（ETM-2）。

表1

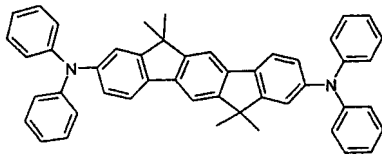
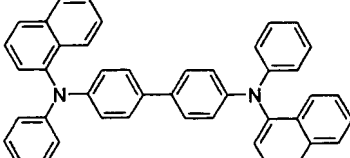
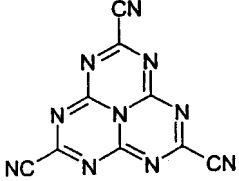
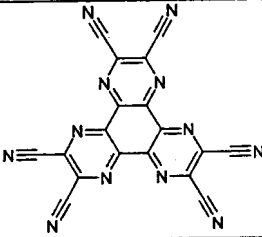
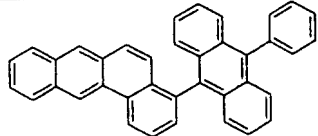
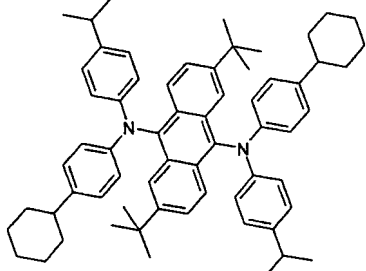
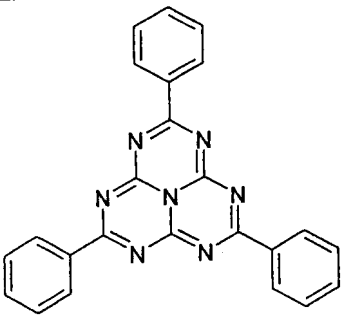
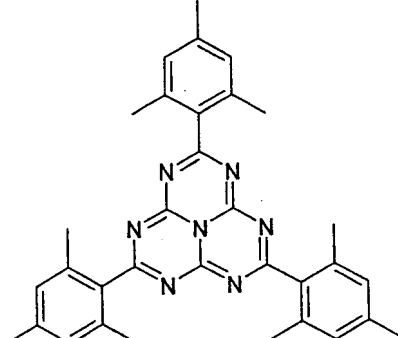
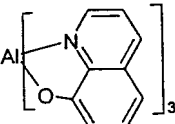
	
HTM-1	NPB
	
HIM-1	HIM-2 (prior art)
	
H1	D1
	
ETM-1	ETM-2
	
AlQ ₃ (先前技藝)	

表2

實例	HIL	ETL	使用 電壓	達到1000 cd/m ² 的電壓	於1000 cd/m ² 下的效率	於1000 cd/m ² 下 的功率效率	於1000 cd/m ² 下 的CIE x/y	2500 cd/m ² 的壽命
3	HIM-1	AIQ ₃	2.7 V	4.8 V	18.9 cd/A	12.4 lm/W	0.34/0.63	410 h
4 (比較性)	HIM-2	AIQ ₃	2.8 V	5.0 V	17.1 cd/A	10.7 lm/W	0.34/0.62	355 h
5	HIM-1	ETM-1	2.8 V	5.0 V	19.2 cd/A	12.1 lm/W	0.33/0.62	445 h
6	HIM-1	ETM-2	2.6 V	4.6 V	21.3 cd/A	14.5 lm/W	0.33/0.62	440 h
7	HIM-2	ETM-1	2.8 V	5.1 V	18.2 cd/A	11.2 lm/W	0.34/0.62	390 h
8	HIM-2	ETM-2	2.7 V	4.8 V	20.2 cd/A	13.2 lm/W	0.34/0.63	375 h

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99104205

※申請日：99 年 02 月 10 日

※IPC 分類：C09K 11/06 (2006.01)

C01D 487/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

H01L 51/54 (2006.01)

有機電子裝置

Organic electronic device

二、中文發明摘要：

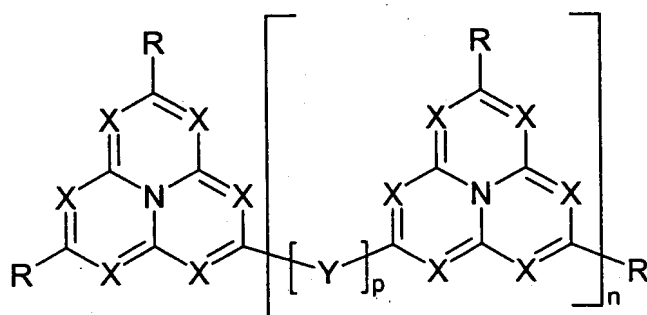
本發明係關於有機電致發光裝置，其包含芳族氮雜環化合物，特別是在電洞注入層及/或電洞阻斷層及/或電子傳輸層及/或發光層中。

三、英文發明摘要：

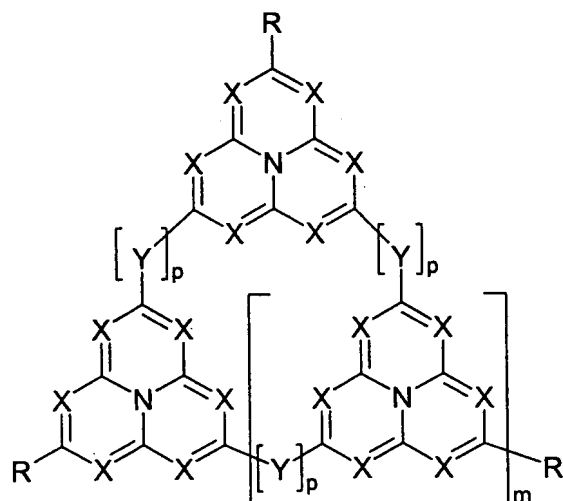
The present invention relates to organic electroluminescent devices which comprise aromatic nitrogen heterocyclic compounds, in particular in a hole-injection layer and/or in a hole-blocking layer and/or in an electron-transport layer and/or in an emitting layer.

七、申請專利範圍：

1. 一種有機電子裝置，其包含陰極、陽極及至少一個有機層，而該有機層係設置於該陰極與陽極之間且包含至少一種式(1)或式(2)的化合物：



式(1)



式(2)

其中下列適用於所用的符號及下標：

X 在各情況中，相同或不同，為 CR^1 或 N；

Y 在各情況中，相同或不同，為選自由下列各項所構成的群組之二價基團： $B(R^1)_2$ 、 $C(R^1)_2$ 、 NR^1 、O、S、 $C(=O)$ 、 $C=C(R^1)_2$ 、 $S(=O)$ 、 $S(=O)_2$ 、 $P(=O)(R^1)_2$ 或具有 5 至 18 個芳族環原子的二價芳族或雜芳族環系統，其可被一或多個基團 R^1 取代；

R 在各情況中，相同或不同，為 H、D、F、Cl、Br、I、CHO、 $N(R^1)_2$ 、 $N(Ar)_2$ 、 $C(=O)Ar$ 、 $P(=O)(Ar)_2$ 、 $S(=O)Ar$ 、 $S(=O)_2Ar$ 、 $CR^1=CR^1Ar$ 、CN、 NO_2 、 $Si(R^1)_3$ 、 $B(OR^1)_2$ 、 $B(R^1)_2$ 、 $B(Ar)_2$ 、 $B(N(R^1)_2)_2$ 、 OSO_2R^1 、具有 1 至 40 個碳原子的直鏈烷基、烷氧基或烷硫基或具有 2 至 40 個碳原子的直鏈烯基或炔基或具有 3 至 40 個碳原子的分支或環狀烷基、烯基、炔基、烷氧基或烷硫基（其各自可被一或多個基團 R^1 取代，其中一或多個不相鄰的 CH_2 基團可被 $R^1C=CR^1$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $Ge(R^1)_2$ 、 $Sn(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^1$ 、 $P(=O)(R^1)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^1 、O、S 或 $CONR^1$ 取代，及其中一或多個 H 原子可被 D

F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 取代）、或具有 5 至 60 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統（其在各案例中可被一或多個基團 R^1 取代）、或具有 5 至 60 個芳族環原子的芳氧基或雜芳氧基（其在各案例中可被一或多個基團 R^1 取代）、或這些系統的組合；

R^1 在各情況中，相同或不同，為 H、D、F、Cl、Br、I、CHO、 $N(R^2)_2$ 、 $N(Ar)_2$ 、 $C(=O)Ar$ 、 $P(=O)(Ar)_2$ 、 $S(=O)Ar$ 、 $S(=O)_2Ar$ 、 $CR^2=CR^2Ar$ 、CN、 NO_2 、 $Si(R^2)_3$ 、 $B(OR^2)_2$ 、 $B(R^2)_2$ 、 $B(N(R^2)_2)_2$ 、 OSO_2R^2 、具有 1 至 40 個碳原子的直鏈烷基、烷氧基或烷硫基或具有 2 至 40 個碳原子的直鏈烯基或炔基或具有 3 至

40 個碳原子的分支或環狀烷基、烯基、炔基、烷氧基或烷硫基（其各自可被一或多個基團 R^2 取代，其中一或多個不相鄰的 CH_2 基團可被 $R^2C=CR^2$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^2$ 、 $P(=O)(R^2)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^2 、 O 、 S 或 $CONR^2$

取代，及其中一或多個 H 原子可被 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 或 NO_2 取代）、或具有 5 至 60 個芳族環原子的

芳族或雜芳族環系統（其在各案例中可被一或多個基團 R^2 取代）、或具有 5 至 60 個芳族環原子的芳氧基或雜芳氧基（其在各案例中可被一或多個基團 R^2 取代）、或這些系統的組合；

Ar 在各情況中，相同或不同，為具有 5 至 30 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其可被一或多個非芳族基團 R^1 取代；鍵結於相同氮或磷原子的兩個基團 Ar 在此也可藉由單鍵或選自 $B(R^2)$ 、 $C(R^2)_2$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^2$ 、 $C=C(R^2)_2$ 、 O 、 S 、 $S=O$ 、 SO_2 、 $N(R^2)$ 、 $P(R^2)$ 及 $P(=O)R^2$ 的橋基相互連結；

R^2 在各情況中，相同或不同，為 H 、 D 或具有 1 至 20 個碳原子的脂族、芳族及/或雜芳族烴基，其中 H 原子另外可被 F 取代；二或更多個相鄰的取代基 R^2 在此也可相互形成單或多環、脂肪或芳族環系統；

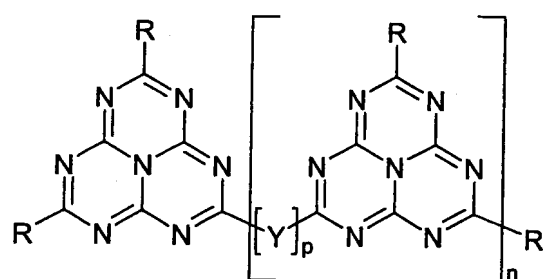
n 為 0、1、2、3、4、5 或 6；

m 為 0、1、2 或 3；

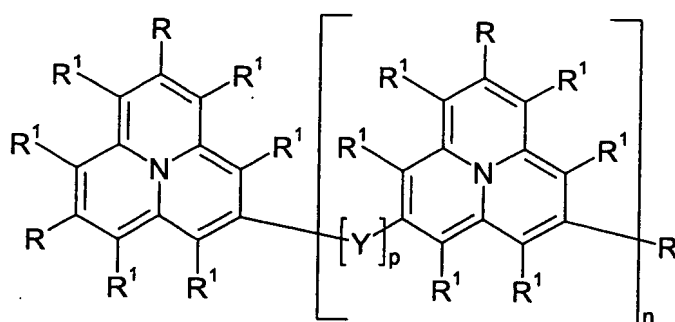
p 在各情況中，相同或不同，為 0、1、2 或 3。

2.如申請專利範圍第 1 項之有機電子裝置，其係選自由下列各項所構成的群組：有機電致發光裝置（OLED）、有機積體電路（O-IC）、有機場效電晶體（O-FET）、有機薄膜電晶體（O-TFT）、有機發光電晶體（O-LET）、有機太陽能電池（O-SC）、有機光偵測器、有機光接受器、有機場驟滅裝置（O-FQD）、發光電化學電池（LEC）及有機雷射二極體（O-laser）。

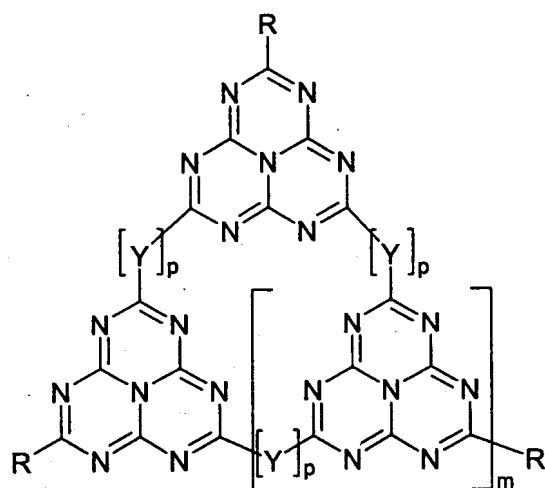
3.如申請專利範圍第 1 項之有機電子裝置，其中式（1）或式（2）的化合物係選自下列式（3）、式（4）、式（5）或式（6）的化合物：



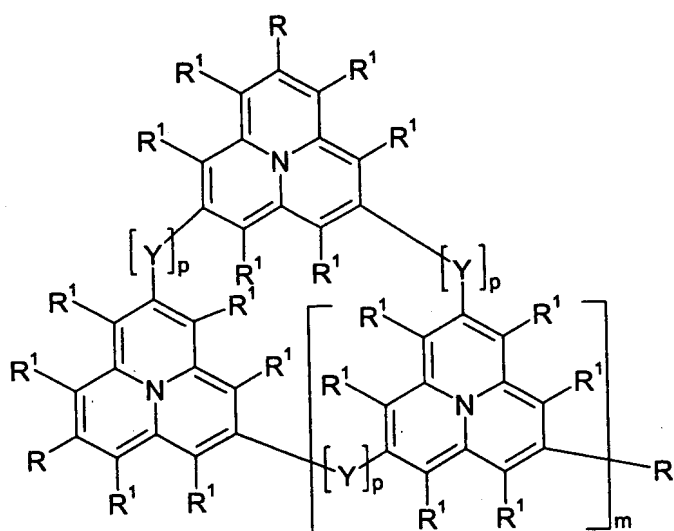
式(3)



式(4)



式(5)



式(6)

其中所用的符號及下標具有與申請專利範圍第 1 項所述的相同意義，及式 (4) 和式 (6) 中的 R¹ 較佳代表氫或氘。

4. 如申請專利範圍第 1 或 3 項之有機電子裝置，其中在式 (1)、(3) 及 (4) 的化合物中之下標 n 代表 0、1 或 2，特佳 0 或 1，非常特佳 0，及其中在式 (2)、(5) 及 (6) 的化合物中之下標 m 代表 0、1 或 2，特佳 1。

5. 如申請專利範圍第 1 或 3 項之有機電子裝置，其中

式 (1) 至 (6) 的化合物中之 R 在各情況中相同或不同代表 F、 $N(R^1)_2$ 、 $N(Ar)_2$ 、 $C(=O)Ar$ 、 $P(=O)(Ar)_2$ 、CN、 NO_2 、具有 1 至 10 個碳原子的直鏈烷基或具有 3 至 10 個碳原子的分支或環狀烷基 (其各自可被一或多個基團 R^1 取代，其中一或多個 H 可被 F 或 CN 取代)、或具有 5 至 40 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統 (其在各案例中可被一或多個基團 R^1 取代)。

6. 如申請專利範圍第 5 項之有機電子裝置，其中式 (1) 至 (6) 的化合物中之 R 在各情況中相同或不同代表 F、CN、 CF_3 或具有 5 至 30 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其在各案例中可被一或多個基團 R^1 取代，其中較佳的芳族或雜芳族環系統係選自由下列各項所構成的群組：苯基、2-、3-或 4-吡啶基、吡嗪基、2-、4-或 5-噻啶基、3-或 4-噻嗪基、鄰-、間-或對-聯苯基、鄰-、間-或對-聯三苯基、2-萘基、2-螺雙萘基、1-萘基、2-萘基、蔥基、苯蔥基、1-或 2-萘蔥基、聯萘基、芘基、螢蔥基、2-、3-、4-、5-、6-或 7-苯並蔥基、N-咪唑基、N-苯並咪唑基、苯基-N-苯並咪唑基、N-苯基苯並咪唑基、苯基-N-苯並咪唑基或這些基團的組合，其各自可被一或多個基團 R^1 取代，但是較佳未經取代。

7. 如申請專利範圍第 1 或 3 項之有機電子裝置，其中所有基團 R 均做相同選擇。

8. 如申請專利範圍第 1 或 3 項之有機電子裝置，其中式 (1) 至 (6) 的化合物中之 Y，若 p 不等於 0，則在各

情況中相同或不同代表選自由下列各項所構成的群組之二價基團： $C(R^1)_2$ 、 NR^1 及具有 5 至 14 個芳族環原子的二價芳基或雜芳基，其可被一或多個基團 R^1 取代。

9.一種有機電子裝置，其包含至少一種寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物，而其包含一或多種如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之式 (1) 至 (6) 的化合物，其中一或多個基團 R 表示從式 (1) 至 (6) 的化合物連至該聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物的鍵。

10.如申請專利範圍第 1 或 3 項之有機電子裝置，其包含陽極、陰極及一或多個發光層，其中至少一個有機層包含至少一種式 (1) 至 (6) 的化合物或對應的寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物，另外在各案例中任意包含選自一或多個電洞注入層、電洞傳輸層、電洞阻斷層、電子傳輸層、電子注入層、電子阻斷層、激子阻斷層、電荷產生層及/或有機或無機 p/n 接面的其他層，其中這些層也可被摻雜。

11.如申請專利範圍第 10 項之有機電子裝置，其中該等式 (1) 至 (6) 的化合物係用作電洞注入材料或電洞傳輸材料，特別是當至少一個取代基 R ，較佳至少二個取代基 R ，特佳所有三個取代基 R ，代表缺電子基團的情況。

12.如申請專利範圍第 11 項之有機電子裝置，其中該等取代基 R 係選自由下列各項所構成的群組： CN 、 F 、 NO_2 、 CF_3 及經取代或未經取代的缺電子雜環，其中該等缺電子雜環特別係選自由下列各項所構成的群組：吡啶、

吡嗪、嘧啶、噻嗪、三嗪、吡啶、咪啶、三啶、苯並咪啶、喹啉、異喹啉、喹噁啉、噻二啶、噻啶、及噁二啶，其各自可被一或多個團 R^1 取代。

13. 如申請專利範圍第 10 至 12 項中任一項之有機電子裝置，其中該等式 (1) 至 (6) 的化合物係用作電子傳輸層或電洞阻斷層中的電子傳輸材料或電洞阻斷材料，特別是當該等取代基 R 在各情況中相同或不同代表芳族或雜芳族環系統的情況，其中該電子傳輸層或電洞阻斷層也可被摻雜。

14. 如申請專利範圍第 10 至 12 項中任一項之有機電子裝置，其中該等式 (1) 至 (6) 的化合物係用作電荷產生層中的電荷產生材料。

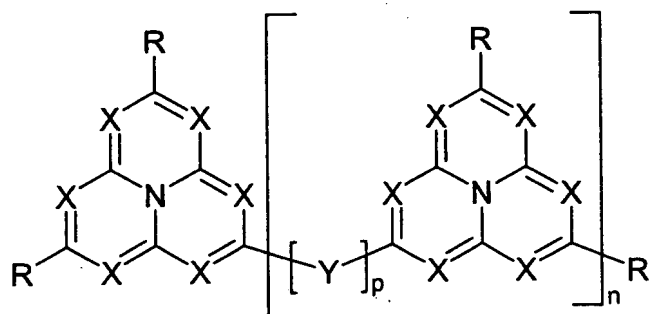
15. 一種用於製造如申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項之有機電子裝置之方法，其特徵為一或多層係藉由昇華法施加，及/或一或多層係藉由 OVPD (有機氣相沉積) 法或藉助於載體氣體昇華施加，及/或一或多層係由溶液及/或藉由印刷法製造。

四、指定代表圖：

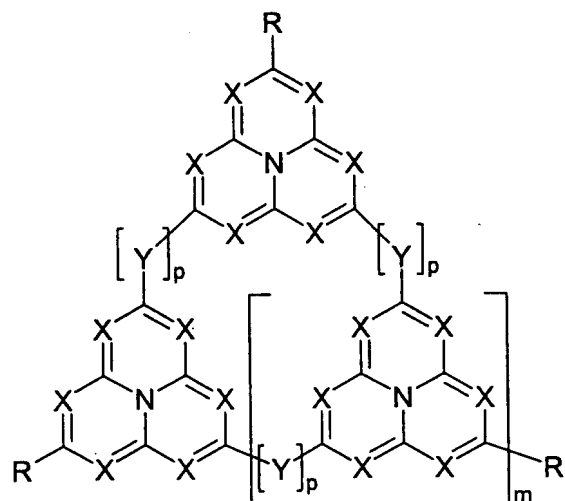
(一) 本案指定代表圖為：無。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



式(1)



式(2)