

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

具極短衰變時間之高效率有機發光裝置(OLED)

HIGHLY EFFICIENT OLED DEVICES WITH VERY SHORT
DECAY TIMES

本發明係關於有機發光裝置，該有機發光裝置包含(a)陽極、(i)陰極及(e)在陽極與陰極之間的發射層，發射層包含2重量%至40重量%之具有小於0.2 eV之單態能($E_{S1}(X)$)與三態能($E_{T1}(X)$)之差 $[\Delta(E_{S1}(X)) - (E_{T1}(X)) < 0.2 \text{ eV}]$ 的發光有機金屬錯合物X、0.05重量%至5.0重量%之螢光發射體Y及55重量%至97.95重量%之主體化合物，其中有機金屬錯合物X、螢光發射體Y及主體化合物之量總計達100重量%之總數，且發光有機金屬錯合物X之單態能($E_{S1}(X)$)大於螢光發射體Y之單態能($E_{S1}(Y)$) [$(E_{S1}(X)) > E_{S1}(Y)$]。

在EP1705727A中描述了由於不管藍色螢光發射體之本質上僅限於25%量子效率之直接光發射，藉由使用具有三態能之藍色螢光發射體，白光有機發光二極體之總效率可為100%，該三態能高於使用之至少一個磷光發射體之三態能的概念。藉由非輻射之三態激子穿過藍色發射層擴散至含有磷光發射體之又一發射層，及隨後之發熱能量轉移，藍色發射體之三態激子可用於光發射。總之，在該種狀況下，描述了自螢光化合物轉移至磷光化合物。

WO0108230係關於有機發光裝置(OLED)，其包含用於發出光之異質結構，該異質結構包含發射層，

其中發射層為導電主體材料與作為摻雜劑存在於主體材料中之

螢光發射分子(諸如作為摻雜劑存在於主體材料中之DCM2)的組合；

其中發射分子適合於在將電壓施加於異質結構上時發冷光；且

其中異質結構包含系統間穿越分子，諸如Ir(ppy)₃，該分子為發射光譜大體上與發射分子之吸收光譜重疊的高效磷光體。

在圖1中，展示OLED分別具有交替之CBP (89%)與Ir(ppy)₃ (11%)之薄層(5x)及CBP (99%)與DCM2 (1%)之薄層(5x)。

WO2008131750揭示有機發光裝置，其中發射層包含主要在藍色或藍綠色光譜中發射光的至少一個螢光發射體及主要在非藍色光譜中發射光的至少一個磷光發射體。量子效率之觀測到之較少降低經解釋如下：三態激子之大量累積以必要高電流密度在螢光發射層中產生，從而導致所謂之「衰減」效應之效率的問題藉由直接摻合一或多個磷光發射體解決，因此形成於一個或所有螢光發射體上之三態經直接轉移至磷光發射體，且不會出現三態-三態累積。

US2011108769 (WO2010006681)提出所謂之「單態收穫」製程。T₁狀態由已知三態收穫效應及常見T₁->S₀磷光結果佔據，但具有不利地長發射壽命。根據US2011108769所提議使用之錯合物具有單態S₁與三態T₁之間的極小能量分離ΔE。在此情況下，自初始極有效佔據之T₁狀態至S₁狀態的極有效熱回歸可在室溫下發生。描述之熱回歸製程自短暫S₁狀態開啟快速發射頻道，且總壽命顯著降低。

M. A. Baldo等人(Nature 403 (2000) 750)使用磷光敏化劑激發螢光染料。用於磷光分子種類與螢光分子種類之間的能量耦合之機制為長距離非輻射能量轉移：螢光之固有效率可高達100%。在M. A. Baldo等人(Nature 403 (2000) 750)之圖1中，展示具有以下結構之有機發光裝置：玻璃基板/氧化銦錫(陽極)/N,N'-二苯基-N,N'-雙(3-甲基苯基)-[1,1'-聯苯]-4,4'-二胺(TPD，電洞傳輸層)/10%之Ir(ppy)₃/CBP與1%之DCM2/CBP/2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉(BCP，阻擋層)/三-(8-

經基喹啉)鋁(Alq_3 ，電子傳輸層)/Mg/Ag (陰極)之10個交替層。分子間能量轉移係由來自供體之 T_1 狀態之慢轉移速率支配(圖1a)。由於系統間穿越係極快的(約fs)，且單態以 T_1 狀態結束，此舉因此由於其部分禁用本質而限制轉移速率。敏化電致發光(EL)衰變時間經量測為約100 ns。裝置中之衰變時間之量測受次級製程(諸如，電荷傳輸)(視電荷遷移率而定)、捕獲製程及電容製程阻礙，此舉尤其在等於或小於200 ns之範圍中導致發射體重量之激發狀態的輻射衰變時間。因此，EL衰變動力之量測並不啟發用於測定本發明中之發射衰變時間。

M. A. Baldo等人(APPLIED PHYSICS LETTERS 79 (2001))報告高效黃色有機發光裝置(OLED)，該OLED採用[2-甲基-6-[2,3,6,7-四氫-1H,5H-苯并[基]喹啉賴氨酸-9-基]乙基]乙基]-4H-吡喃-4-亞基]丙烷-二腈(DCM2)作為螢光生光團，其中綠色電致磷光敏化劑、面式-三(2-苯基吡啶)銱(Ir(ppy)_3)共摻雜成4,4'-N,N'-二吡啶-聯苯主體。裝置在0.01 mA/cm²處分別展現出9%±1% (25 cd/A)及17±2 lm/W之外部螢光量子及能量效率。用於螢光染料之格外高效能係歸因於使用 Ir(ppy)_3 作為敏化劑約100%之有效轉移單態及三態激發狀態之雙摻雜主體至螢光材料。

X. Zhu等人(Journal of Luminescence 132 (2012) 12-15)揭示具有不同紅螢烯濃度之PVK基單層磷光聚合物OLED (有機發光二極體)。經製造之裝置之結構為：ITO/PEDOT:PSS/PVK+FIrpic (雙[(4,6-二氟苯基)-吡啶根-N,C²](吡啶甲酸鹽)銱(III))+紅螢烯(5,6,11,12-四苯基稠四苯)+OXD7/LiF/Al。PVK (聚(正乙基吡啶))係用作電洞傳輸主體聚合物，且OXD7 (3-雙(4-第三-丁基苯基-1,3,4-氧二嗪)仲苯基)係用作電子傳輸部分。PVK:OXD7之重量比為2.56:1，且FIrpic之重量百分比為有機物之總量之10重量%。紅螢烯之量在FIrpic之0重量%至10重量%改變。低於2%之紅螢烯摻雜，幾乎偵測不到自紅螢烯之發射。然

而，在4%之紅螢烯摻雜處，發生自FIrpic至紅螢烯的顯著能量轉移。

Zisheng Su等人(J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 125108)報告藉由共摻雜螢光發射體2,5,8,11-四第三丁基芘(TBPe)基於FIrpic之藍色電致磷光裝置之改良的效率及色彩純度。由8重量%之FIrpic及0.15重量%之TBPe共摻雜的最佳化裝置展示相比於參考裝置之最大電流效率及功率效率之 11.6 cd A^{-1} 及 7.3 lmW^{-1} 的分別增加了20%及40%的最大電流效率及功率效率。

裝置具有ITO/2-TNATA (5 nm)/NPB (40 nm)/mCP:FIrpic:TBPe (30 nm)/Bphen (10 nm)/Alq3 (20 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (100 nm)之結構。EML中之FIrpic之摻雜濃度固定為8重量%，而TBPe之濃度自0重量%至0.5重量%改變。

除少數例外，亦可由能量轉移自何時前驅體激子形成之電子激發狀態為單態或三態(由三個子狀態組成)。由於基於自旋統計，兩種狀態通常以1:3之比佔據，故結果為自單態之發射(稱為螢光)導致最大發射僅25%之產生的激子。相比之下，三態發射(稱為磷光)利用並轉化所有激子，且將其以光(三態收穫)之形式發射，以使得在此情況下之固有量子產率可達到100%值，其條件是就能量而言高於三態之額外激發之單態完全放鬆成三態(系統間穿越，ISC)，且無輻射競爭製程仍然無關緊要。

適合於三態收穫使用之三態發射體通常為過渡金屬錯合物，其中金屬係選擇第三週期之過渡金屬，且該等發射體展示出在 μs 範圍內之發射壽命。三態發射體之長衰變時間引起三態激子之互動(三態-三態互毀)，或三態-極子之互動(三態-極子淬滅)。此舉導致OLED裝置之效率隨著電流密度升高而明顯減退(稱為「衰減」行為)。舉例而言，特別在使用具有長發射壽命之發射體用於OLED照明時發現缺點，其中要求例如大於 1000 cd/m^2 之高明度(參見J. Kido等人之Jap. J.

Appl. Phys. 2007, 46, L10)。此外，處於電子激發狀態之分子經常比處於接地狀態更多化學反應，以使得非吾人所樂見之化學反應之或然性隨發射壽命之長度而提高。此類非吾人所樂見之化學反應的發生對裝置之壽命有負面效應。

因此，本發明之目標為提供一種發射系統，該系統利用100%之三態激子且使得衰變時間在100 ns以下，此導致發射系統之提高的穩定性。

出人意料地發現，用螢光發射體摻雜例如含有具有小 S_1 - T_1 分裂之發光有機金屬錯合物的發射層可由於極高能量轉移而在不犧牲外部量子效率(EQE)之情況下顯著縮短發射衰減時間低於100 ns (圖1b)。在此，相比於圖1a中所展示之情況，轉移主要源於供體分子之單態。額外正面效應可為改良之OLED穩定性及高明度下之較低衰減。

因此，本發明係關於有機電子裝置，尤其係關於有機發光裝置，該有機發光裝置包含：

(a)陽極，

(i)陰極，及

(e)在陽極與陰極之間的發射層，其包含：

2重量%至40重量%之具有小於0.2 eV之單態能($E_{S1}(X)$)與三態能($E_{T1}(X)$)之差 $[\Delta (E_{S1}(X)) - (E_{T1}(X)) < 0.2 \text{ eV}]$ 的發光有機金屬錯合物X，

0.05重量%至5.0重量%之螢光發射體Y，及

55重量%至97.95重量%之主體化合物，其中有機金屬錯合物X、螢光發射體Y及主體化合物之量總計達100重量%之總數，且發光有機金屬錯合物X之單態能($E_{S1}(X)$)大於螢光發射體Y之單態能($E_{S1}(Y)$)
 $[(E_{S1}(X)) > E_{S1}(Y)]$ 。

測定 S_1 - T_1 分裂

為測定 S_1 - T_1 分裂，使用涉及激發狀態壽命及量子化學計算之溫度相關測定的組合方法。

a) 實驗方法

60 μm 之 PMMA (2%) 中之發光有機金屬錯合物 X 之薄膜藉由刀片刮抹用二氯甲烷製備至石英基板上。低溫恆溫器 (Oxford Instruments 之 Optistat CF) 用於用液態氮冷卻樣本。最大發射處之光致發光 (PL) 光譜及 PL 衰變時間由光譜儀 (Edinburgh Instruments 之 FLS 920P) 在以下溫度下量測：4K、10K、20K、30K、50K、75K、100K、150K、200K、250K、300K、350K、375K、400K。

適配：

平均 PL 衰變時間的溫度相依性提供關於不同狀態之能量位準及衰變速率之資訊，該等能量位準及衰變速率根據波茲曼分佈 (M. J. Leitzl、V. A. Krylova、P. I. Djurovich、M. E. Thompson、H. Yersin J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 16032-16038; T. Hofbeck、H. Yersin、Inorg. Chem. 2010, 49, 9290-9299) 增加。對於具有兩個增加之激發狀態之系統，以下表達式可適配於量測之資料 k_{av} 對 T ：

方程式 1

$$k_{av} = \frac{k_I + k_{II} e^{-\Delta E_{I,II}/(k_B T)}}{1 + e^{-\Delta E_{I,II}/(k_B T)}}$$

對於具有三個增加之激發狀態之系統，使用方程式 2。

方程式 2

$$k_{av} = \frac{k_I + k_{II} e^{-\Delta E_{I,II}/(k_B T)} + k_{III} e^{-\Delta E_{I,III}/(k_B T)}}{1 + e^{-\Delta E_{I,II}/(k_B T)} + e^{-\Delta E_{I,III}/(k_B T)}}$$

其中 k_{av} 為由量測測定之衰變速率； k_I 、 k_{II} 、 k_{III} 為各個激發狀態之衰變速率； $E_{I,II}$ 及 $E_{I,III}$ 為激發狀態 I 及 II 與最低激發狀態相比的能量差； k_B 為波茲曼常量；且 T 為溫度。

k ($> 2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) 的高值指示各個激發狀態可為單態。然而，由於激

發狀態之自旋多重性無法由PL量測證實，故額外量子化學計算經執行且與由量測之適配發現之激發狀態位準相比。

b)量子化學方法

首先，以在銨過渡金屬錯合物的情況下包括有效核勢的理論[D. Andrae、U. Haeussermann、M. Dolg、H. Stoll及H. Preuss之Theor. Chim. Acta **77**, 123 (1990)]的無限制BP86 [J.P. Perdew之Phys. Rev. B **33**, 8822 (1986)及J.P. Perdew之Phys. Rev. B **33**, 8822 (1986)]/SV(P) [A. Schäfer、H. Horn及R. Ahlrichs之J. Chem. Phys. **9**, 2571 (1992)]位準最佳化潛在供體分子之三態集合結構。基於該等三態幾何結構相對論，執行所有電子計算以測定 S_1 - T_1 分裂。具體而言，吾等利用B3LYP-官能基[Becke、A.D.之J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993)]結合所有電子基雙 ξ 品質集合[E. van Lenthe及E.J. Baerends之J. Comp. Chemistry **24**, 1142 (2003)]。純量相對論效應經由ZORA方法[E. van Lenthe、A.E. Ehlers及E.J. Baerends之Journal of Chemical Physics **110**, 8943 (1999)]包括在SCF位準處。基於彼波函數，經由擾動理論[F. Wang及T. Ziegler之Journal of Chemical Physics **123**, 154102 (2005)]執行時間相關密度函數計算，包括自旋軌道耦合。 S_1 - T_1 分裂接著最終測定為最低 T_1 次位準與第一自旋軌道校正 S_1 狀態的能量差。使用ADF程式包[3. ADF2009.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands之<http://www.scm.com>]執行相對論計算，而對於幾何結構最佳化，使用TURBOMOLE程式包[R. Ahlrichs、M. Bär、M. Häser、H. Horn及C. Cölmel之Chem. Phys. Lett. **162**, 165 (1989)]。根據本發明，單態能($E_{S_1}(X)$)與三態能($E_{T_1}(X)$)之差為實驗測定值。

本發明亦係有關於一種螢光發射體Y之用途，螢光發射體Y用於摻雜發射層，該發射層包含具有小於0.2 eV之單態能($E_{S_1}(X)$)與三態

能($E_{T1}(X)$)之差 $[\Delta(E_{S1}(X)) - (E_{T1}(X)) < 0.2 \text{ eV}]$ 且具有大於螢光發射體Y之單態能($E_{S1}(Y)$)之單態能($E_{S1}(X)$) $[(E_{S1}(X)) > E_{S1}(Y)]$ 的發光有機金屬錯合物X及主體化合物以降低發射之衰變時間至100 ns以下。

測定發射壽命

根據本發明，發射衰變時間為由發光有機金屬錯合物X (2重量%至40重量%)、螢光發射體Y (0.05重量%至5.0重量%)及主體化合物(55重量%至97.95重量%)組成之薄膜的發射壽命 τ_0 ，該 τ_0 係藉由 $\tau_0 = \tau_v / QY$ 計算而得。用積分球法使用絕對PL量子產率量測系統(Hamamatsu，C9920-02型)(激發波長：310 nm)量測製備之薄膜的量子產率(QY)。

製備之薄膜之激發狀態壽命(τ_v)係藉由用在10 kHz下操作之激發波長為310 nm之脈衝二極體雷射激發薄膜及用時間相關單光子計數(TCSPC)偵測發射來量測。

發射壽命 τ_0 較佳地在0.1 ns至80 ns之範圍內，更佳地在0.5ns至50 ns之範圍內，最佳地在0.5 ns至40 ns之範圍內。

發光有機金屬錯合物X之單態能與三態能之差較佳地小於0.1 eV，更佳地小於0.05 eV。

較佳地，發射層包含5重量%至40重量%之發光有機金屬錯合物X、0.1重量%至4.0重量%之螢光發射體Y及94.9重量%至56.0重量%之主體化合物，其中有機金屬錯合物X、螢光發射體Y及主體化合物之量總計達100重量%之總數。更佳地，發射層包含10重量%至40重量%之發光有機金屬錯合物X、0.1重量%至3.0重量%之螢光發射體Y及89.9重量%至57.0重量%之主體化合物，其中有機金屬錯合物X、螢光發射體Y及主體化合物之量總計達100重量%之總數。更佳地，發射層包含20重量%至40重量%之發光有機金屬錯合物X、0.1重量%至3.0重量%之螢光發射體Y及79.9重量%至57.0重量%之主體化合物，其中有機金屬錯合物X、螢光發射體Y及主體化合物之量總計達100重量%之

總數。

圖1b展示根據本發明使用之螢光發射體Y (=供體)及發光有機金屬錯合物X (受體)之能量位準圖表。

圖2展示在PMMA中之2%之發光有機金屬錯合物BE-24及不同濃度之螢光發射體FE-1之PL光譜。

圖3展示在PMMA中2%之發光有機金屬錯合物BE-24及不同濃度之螢光發射體FE-2之PL光譜。

有機發光裝置之合適的結構為熟習此項技術者所知且在以下指定。

基板可為提供所要結構性質之任何合適基板。基板可為可撓性或剛性的。基板可為透明的、半透明的或不透明的。塑膠及玻璃為較佳的剛性基板材料之實例。塑膠及金屬箔為較佳的可撓性基板材料的實例。基板可為半導體材料以便有助於製造電路。舉例而言，基板可為在其上製造電路之矽晶圓，該電路能夠控制隨後沈積於基板上之有機發光裝置(OLED)。可使用其他基板。基板材料及厚度可以經選擇以獲得所要結構及光學性質。

在較佳實施例中，根據本發明之有機發光裝置依序包含：

- (a)陽極，
- (b)視情況之電洞注入層，
- (c)視情況之電洞傳輸層，
- (d)視情況之激子阻擋層
- (e)發射層，其包含發光有機金屬錯合物X、螢光發射體Y及主體化合物，
- (f)視情況之電洞/激子阻擋層
- (g)視情況之電子傳輸層，
- (h)視情況之電子注入層，及

(i)陰極。

在尤其較佳之實施例中，根據本發明之有機發光裝置依序包含：

(a)陽極，

(b)視情況之電洞注入層，

(c)電洞傳輸層，

(d)激子阻擋層

(e)發射層，其包含發光有機金屬錯合物X、螢光發射體Y及主體化合物，

(f)電洞/激子阻擋層

(g)電子傳輸層，及

(h)視情況之電子注入層，及

(i)陰極。

此等各種層之性質及功能以及例示性材料係根據先前技術所知，且在以下基於較佳實施例更詳細描述。

陽極(a)：

陽極為提供正電荷載流子之電極。其可例如由包含金屬、不同金屬之混合物、金屬合金、金屬氧化物或不同金屬氧化物之混合物的材料構成。或者，陽極可為導電聚合物。合適的金屬包含元素週期表第11族、第4族、第5族及第6族之金屬，以及第8族及第10族之過渡金屬。當陽極為透明的時，通常使用元素週期表第12族、第13族及第14族之混合金屬氧化物，例如氧化銦錫(ITO)。同樣可能的為陽極(a)包含有機材料，例如聚苯胺，其如描述於例如Nature，第357卷，第477頁至第479頁(1992年6月11日)中。較佳陽極材料包括導電金屬氧化物，諸如氧化銦錫(ITO)及氧化銦鋅(IZO)、氧化鋁鋅(AlZnO)及金屬。陽極(及基板)可足夠透明以形成底部發射裝置。較佳透明基板及

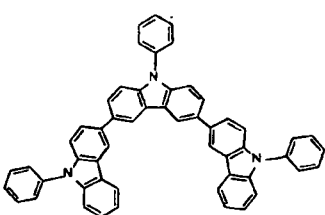
陽極組合為沈積於玻璃或塑膠(基板)上之市售ITO(陽極)。反射陽極可較佳用於一些頂部發射裝置以提高自裝置頂部發射之光的量。至少陽極或陰極應至少部分透明以能夠發射所形成之光。可使用其他陽極材料及結構。

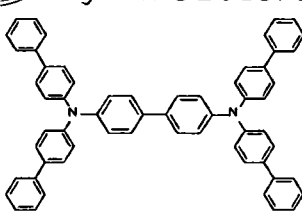
電洞注入層(b)：

一般而言，注入層包含可改良電荷載流子自一個層(諸如電極或電荷產生層)注入相鄰有機層之材料。注入層亦可執行電荷傳輸功能。電洞注入層可為改良電洞自陽極注入相鄰有機層之任何層。電洞注入層可包含溶液沈積材料，諸如旋塗聚合物，或其可為氣相沈積小分子材料，諸如CuPc或MTDATA。可使用聚合電洞注入材料，諸如聚(N-乙基基吡啶) (PVK)、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺；自摻雜聚合物，諸如磺化聚(噻吩-3-[2[(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]-2,5-二基) (Plexcore® OC Conducting Inks，可購自Plextronics)；及共聚物，諸如聚(3,4-伸乙基二氧基噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸酯) (亦稱為PEDOT/PSS)。

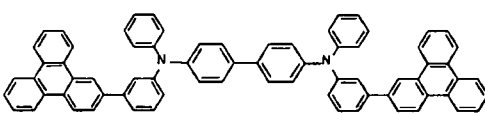
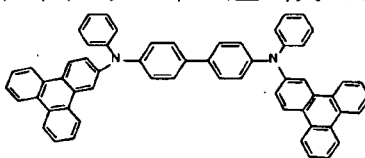
電洞傳輸層(c)：

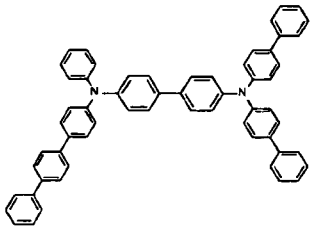
電洞傳輸分子或聚合物可用作電洞傳輸材料。用於本發明之OLED層(c)之合適電洞傳輸材料例如在以下文獻中揭示：Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology，第4版，第18卷，第837頁至第860頁，1996年；US20070278938、US2008/0106190、US2011/0163302 (具有二苯并噻吩/二苯并呋喃之三芳基胺)；Nan-Xing Hu等人之Synth. Met. 111 (2000) 421 (吡啶并吡啶)、WO2010002850 (經取代苯胺化合物)及WO2012/16601 (詳言之，WO2012/16601第16頁及第17頁中提及之電洞傳輸材料)。可使用不同電洞傳輸材料的組合。例如，

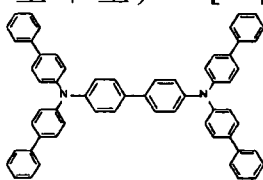
參 考 WO2013/022419 ， 其 中  (HTL1-1) 及

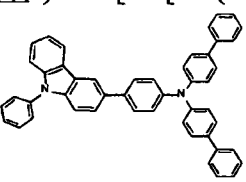
 (HTL2-1)構成電洞傳輸層。

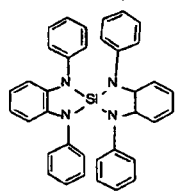
常 用 電 洞 傳 輸 分 子 係 選 自 由 以 下 組 成 之 群 ：

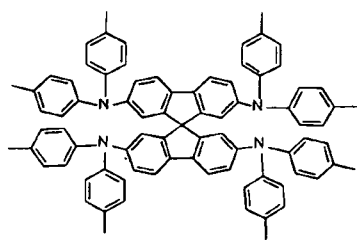
、

 (4-苯基-N-(4-苯基苯基)-N-[4-[4-(N-[4-(4-苯基苯基)

苯基]苯胺基)苯基]苯基]苯胺)、 (4-苯基-N-(4-苯基苯基)-N-[4-[4-(4-苯基-N-(4-苯基苯基)苯胺基)苯基]苯基]苯胺)、

 (4-苯基-N-[4-(9-苯基呋啉-3-基)苯基]-N-(4-苯基苯基)

苯胺)、 (1,1',3,3'-四苯基螺[1,3,2-苯并二氮烷基噻咯-2,2'-3a,7a-二氫-1,3,2-苯并二氮烷基噻咯])、

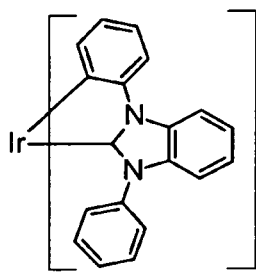


(N2,N2,N2',N2',N7,N7,N7',N7'-八(p-甲苯基)-9,9'-

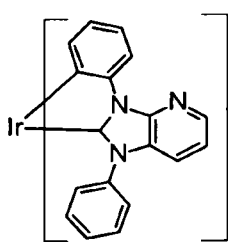
螺二[芴]-2,2',7,7'-四胺)、4,4'-雙[N-(1-萘基)-N-苯胺基]聯苯(α -NPD)、N,N'-二苯基-N,N'-雙(3-甲基苯基)-[1,1'-聯苯]-4,4'-二元胺(TPD)、1,1'-雙[(二-4-甲苯胺基)苯基]環己烷(TAPC)、N,N'-雙(4-甲基苯基)-N,N'-雙(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基)聯苯]-4,4'-二元胺(ETPD)、四鈦(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-苯二胺(PDA)、 α -苯基-4-N,N-二苯氨基苯乙烯(TPS)、p-(二乙胺基)苯甲醛二苯胺(DEH)、三苯胺(TPA)、雙[4-(N,N-二乙胺基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP)、1-苯基-3-[p-(二乙胺基)苯乙烯基]-5-[p-(二乙胺基)苯基]吡啶啉(PPR或DEASP)、1,2-反-雙(9H-吡啶-9-基)-環丁烷(DCZB)、N,N,N',N'-四鈦(4-甲基苯基)-(1,1'-聯苯)-4,4'-二元胺(TTB)、氟化合物(諸如, 2,2',7,7'-四(N,N-二甲苯基)胺基-9,9-螺二芴(螺-TTB)、N,N'-雙(萘-1-基)-N,N'-雙(苯基)-9,9-螺二芴(螺-NPB)及9,9-雙(4-(N,N-雙聯苯-4-基-胺基)苯基-9H-芴)、聯苯胺化合物(諸如, N,N'-雙(萘-1-基)-N,N'-雙(苯基)聯苯胺)及吡啶啉化合物(諸如, 銅酞菁)。另外, 可使用聚合電洞注入材料, 諸如聚(N-乙基吡啶)(PVK)、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、自摻雜聚合物(諸如聚(噻吩-3-[2[(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]-2,5-二基])(Plexcore® OC Conducting Inks, 可購自Plextronics)), 及共聚物, 諸如聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸酯), 亦稱為PEDOT/PSS。

在較佳實施例中, 使用金屬碳烯錯合物作為電洞傳輸材料係可能的。合適之碳烯錯合物為(例如)在WO2005/019373A2、WO2006/056418 A2、WO2005/113704、WO2007/115970、WO2007/115981、

WO2008/000727及WO2014/147134中所描述之碳烯錯合物。合適之碳烯複合物之一個實例為具有下式之 $\text{Ir}(\text{DPBIC})_3$ ：



³(HTM-1)。合適的碳烯錯合物之另一實例為具有式



³(HTM-2)之 $\text{Ir}(\text{ABIC})_3$ 。

電洞傳輸層亦可經電子摻雜以改良所使用之材料之傳輸性質，從而首先使層厚度更厚(避免針孔/短路)且其次以使裝置之操作電壓降至最低。電子摻雜為熟習此項技術者所知且揭示於例如 W. Gao、A. Kahn 之 J. Appl. Phys.，第 94 卷，2003，359 (經 p 摻雜有機層)；A. G. Werner、F. Li、K. Harada、M. Pfeiffer、T. Fritz、K. Leo 之 Appl. Phys. Lett.，第 82 卷，第 25 期，2003，4495 及 Pfeiffer 等人之 Organic Electronics 2003，4，89-103 及 K. Walzer、B. Maennig、M. Pfeiffer、K. Leo 之 Chem. Soc. Rev. 2007，107，1233 中。舉例而言，有可能在電洞傳輸層中使用混合物，尤其產生電洞傳輸層之電氣 p-摻雜的混合物。藉由添加氧化材料實現 p 摻雜。此等混合物可為例如以下混合物：具有至少一種金屬氧化物之上述電洞傳輸材料之混合物，該金屬氧化物例如 MoO_2 、 MoO_3 、 WO_x 、 ReO_3 及/或 V_2O_5 ，較佳為 MoO_3 及/或 ReO_3 ，更佳為 MoO_3 ；或包含前述電洞傳輸材料及一或多種化合物之混合物，該等化合物係選自 7,7,8,8-四氰基對醌二甲烷(TCNQ)、2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基對醌二甲烷($\text{F}_4\text{-TCNQ}$)、2,5-雙(2-羥基乙

氧基)-7,7,8,8-四氰基對醌二甲烷、雙(四正丁銨)四氰基二苯并醌二甲烷、2,5-二甲基-7,7,8,8-四氰基對醌二甲烷、四氰乙烯、11,11,12,12-四氰基萘-2,6-醌二甲烷、2-氟-7,7,8,8-四氰基對醌二甲烷、2,5-二氟-7,7,8,8-四氰基對醌二甲烷、二氰基亞甲基-1,3,4,5,7,8-六氟-6H-萘-2-亞基)丙二腈(F_6 -TNAP)、 $Mo(tfd)_3$ (來自Kahn等人, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131 (35), 12530-12531)、如 EP1988587、US2008265216、EP2180029、US20100102709、WO2010132236、EP2180029中所描述之化合物及如EP2401254中所提及之醌化合物。較佳混合物包含前述碳烯錯合物, 諸如碳烯錯合物**HTM-1**或**HTM-2**及 MoO_3 及/或 ReO_3 , 尤其 MoO_3 。在尤其較佳實施例中, 電洞傳輸層包含0.1重量%至10重量%之 MoO_3 及90重量%至99.9重量%之碳烯錯合物, 尤其碳烯錯合物**HTM-1**或**HTM-2**, 其中 MoO_3 與碳烯錯合物之總量為100重量%。

激子阻擋層(d):

阻擋層可用於減少離開發射層之電荷載流子(電子或電洞)及/或激子的數目。電子/激子阻擋層(d)可安置在發射層(e)與電洞傳輸層(c)之間, 以在電洞傳輸層(c)方向上阻擋來自發射層(e)之電子。阻擋層亦可用於阻擋激子擴散出發射層。用作電子/激子阻擋劑材料之合適的金屬錯合物為例如如在WO2005/019373A2、WO2006/056418A2、WO2005/113704、WO2007/115970、WO2007/115981、WO2008/000727及WO2014/147134中所描述之碳烯錯合物。本文中明確參考引用之WO申請案的揭示內容, 且該等揭示內容應視為併入本身請按之內容中。合適的碳烯錯合物之一個實例為化合物**HTM-1**。合適的碳烯錯合物之另一實例為化合物**HTM-2**。

發光層(e)

裝置包含發光層(e)。

發射層包含

2重量%至40重量%之具有小於0.2 eV之單態能與三態能之差的發光有機金屬錯合物X，

0.05重量%至5重量%之螢光發射體Y，及

55重量%至97.95重量%之主體化合物，其中有機金屬錯合物X、螢光發射體Y及主體化合物之量總計達100重量%之總數，且發光有機金屬錯合物X之單態能($E_{S1}(X)$)大於螢光發射體Y之單態能($E_{S1}(Y)$)。

發光有機金屬錯合物X之單態能與三態能之差較佳地小於0.1 eV，更佳地小於0.05 eV。

較佳地，發射層包含5重量%至40重量%之發光有機金屬錯合物X、0.1重量%至4.0重量%之螢光發射體Y及94.9重量%至56.0重量%之主體化合物，其中有機金屬錯合物X、螢光發射體Y及主體化合物之量總計達100重量%之總數。更佳地，發射層包含10重量%至40重量%之發光有機金屬錯合物X、0.1重量%至3.0重量%之螢光發射體Y及89.9重量%至57.0重量%之主體化合物，其中有機金屬錯合物X、螢光發射體Y及主體化合物之量總計達100重量%之總數。更佳地，發射層包含20重量%至40重量%之發光有機金屬錯合物X、0.1重量%至3.0重量%之螢光發射體Y及79.9重量%至57.0重量%之主體化合物，其中有機金屬錯合物X、螢光發射體Y及主體化合物之量總計達100重量%之總數。

發光有機金屬錯合物(=供體)：

發光有機金屬錯合物X具有小於0.2 eV之單態激發狀態與三態激發狀態之差 $[\Delta(E_{S1}(X)) - (E_{T1}(X)) < 0.2 \text{ eV}]$ 特別小於0.1 eV、極特別小於0.05 eV。因此，滿足此準則之所有有機金屬錯合物大體上合適作為發光有機金屬錯合物X。幫助鑑別滿足上述要求之大部分適當結構的準則在下文描述：

i)為了自供體制受體之快能量轉移，供體分子中之 S_1 狀態的顯著

種群為必要條件。此要求供體分子中之極小 S_1 - T_1 分裂。為獲得此等極小分裂，在供體處形成激發狀態中涉及之前沿軌域(典型地為HOMO及LUMO)必須經定位於分子之在空間上不同的區域，從而最小化由消失之軌域重疊導致之交換積分 K 。對於涉及單陰離子雙牙配體之均配銻錯合物，必須提昇配體之簡併性，以便誘發配體間過渡，進而將電子定位在空間之不同區域，如上所述。較佳方法為 C_1 對稱經式錯合物之合成，其中所有三個配體具有不同鍵結狀況且因此具有不同能量。涉及單陰離子雙牙配體之面混配銻錯合物亦可用於藉由選擇具有不同電子位準之配體來誘發配體間過渡。

關於量子效率之重要缺失之頻道可歸因於 T_1 激子自供體分子直接轉移至螢光受體。雖然供體體系中之重要單態種群期待如上文所描述，但仍將呈現某一三態種群。根據Dexter機制(D. L. Dexter, J. Chem. Phys., 21, 836 (1953))之三態轉移為基於供體與受體之間的電子交換機制的短程製程。為了待擴大之交換交互作用，要求供體及受體之HOMO之間的良好重疊及同時供體與受體之LUMO的重疊。又，就此而言，HOMO及LUMO之空間分離係有益的。標準量子化學計算(DFT)可在本文中給出明確導引。舉例而言，根據B3LYP/DZP位準理論，**BE-24**之軌域結構經定位，且 Ir(ppy)_3 的軌域結構非定域。

ii)在根據初次選擇準則i)選擇有機金屬錯合物X之後，應執行量子化學計算以預測 S_1 - T_1 分裂。

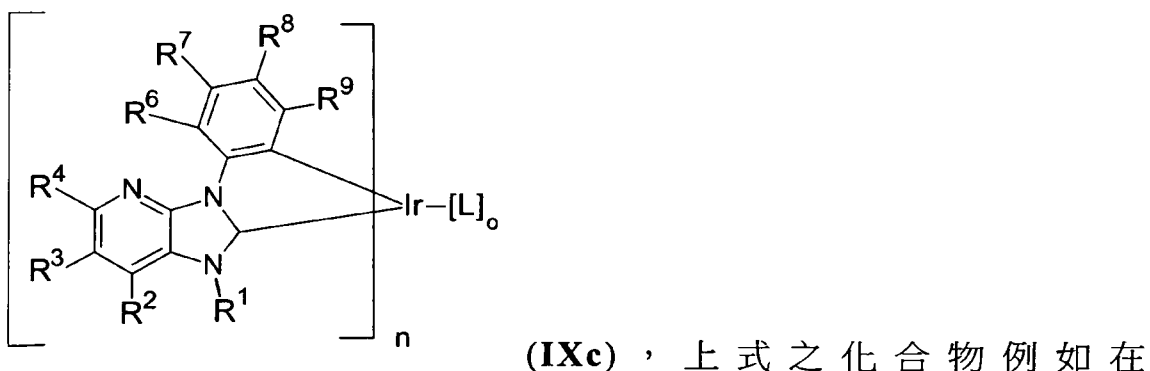
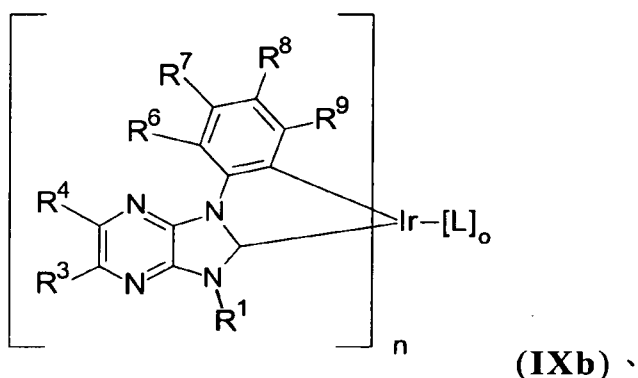
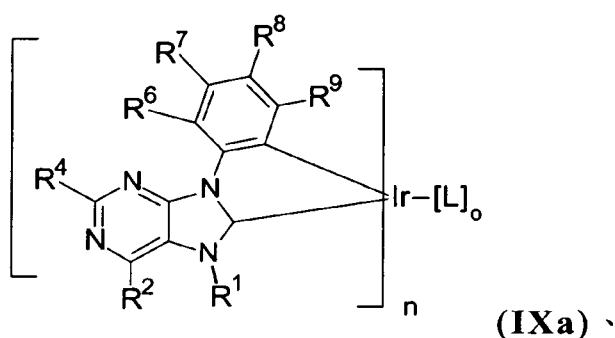
iii)量子化學計算之 S_1 - T_1 分裂由溫度相關發射壽命量測驗證。

在本發明之實施例中，發光有機金屬錯合物X為發光銻錯合物。合適的發光銻錯合物在以下公開案中指定：WO2006/056418A2、WO2007/115970、WO2007/115981、WO2008/000727、WO2009050281、WO2009050290、WO2011051404、US2011/057559、WO2011/073149、WO2012/121936A2、US2012/0305894A1、WO2012/170571、WO2012/170461、

WO2012/170463、WO2006/121811、WO2007/095118、WO2008/156879、WO2008/156879、WO2010/068876、US2011/0057559、WO2011/106344、US2011/0233528、WO2012/048266、WO2012/172482及歐洲專利申請案第14162805.7號。

較佳地，發光有機金屬銱錯合物X為發光均配經式銱碳烯錯合物或發光混配銱碳烯錯合物。

發光銱錯合物較佳為以下式之化合物：



WO2011/073149、US2012/0305894、WO2012/121936及WO2012/172482中描述，其中配體各自為雙牙配體；

R^1 為視情況間雜有至少一個雜原子、視情況承載至少一個官能基且具有1至20個碳原子之直鏈或支鏈烷基，視情況間雜有至少一個雜原子、視情況承載至少一個官能基且具有3至20個碳原子之經取代或未經取代之環烷基，視情況間雜有至少一個雜原子、視情況承載至少一個官能基且具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基，視情況間雜有至少一個雜原子、視情況承載至少一個官能基且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子之經取代或未經取代之雜芳基，

R^2 、 R^3 及 R^4 各自獨立地為氫，視情況間雜有至少一個雜原子、視情況承載至少一個官能基且具有1至20個碳原子之直鏈或支鏈烷基，視情況間雜有至少一個雜原子、視情況承載至少一個官能基且具有3至20個碳原子之經取代或未經取代之環烷基，視情況間雜有至少一個雜原子、視情況承載至少一個官能基且具有6至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基，視情況間雜有至少一個雜原子、視情況承載至少一個官能基且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子之經取代或未經取代之雜芳基，具有供體或受體動作之基團，或

R^2 及 R^3 或 R^3 及 R^4 連同其所鍵結之碳原子一起形成視情況間雜有至少一個其他雜原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子之視情況經取代飽和或不飽和芳環，且可視情況經稠合至視情況間雜有至少一個其他雜原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子之至少一個其他視情況經取代飽和或不飽和芳環； R^6 、 R^7 、 R^8 及 R^9 各自獨立地為氫，視情況間雜有至少一個雜原子、視情況承載至少一個官能基且具有1至20個碳原子之直鏈或支鏈烷基，視情況間雜有至少一個雜原子、視情況承載至少一個官能基且具有3至20個碳原子之經取代或未經取代之環烷基，視情況間雜有至少一個雜原子、視情況承載至少一個官能基且具有3至20個碳原子及/或雜原子之經取代或未經取代之雜環烷基，視情況間雜有至少一個雜原子、視情況承載至少一個官能基且具有6

至30個碳原子之經取代或未經取代之芳基，視情況間雜有至少一個雜原子、視情況承載至少一個官能基且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子之經取代或未經取代之雜芳基，具有供體或受體動作之基團；或 R^6 及 R^7 、 R^7 及 R^8 或 R^8 及 R^9 連同其所鍵結之碳原子形成視情況間雜有至少一個雜原子、具有總共5至18個碳原子及/或雜原子之視情況經取代飽和或不飽和芳環，且可視情況經稠合至視情況間雜有至少一個其他雜原子且具有總共5至18個碳原子及/或雜原子之至少一個其他視情況經取代飽和或不飽和芳環，

L為單陰離子雙牙配體，

n為1、2或3，

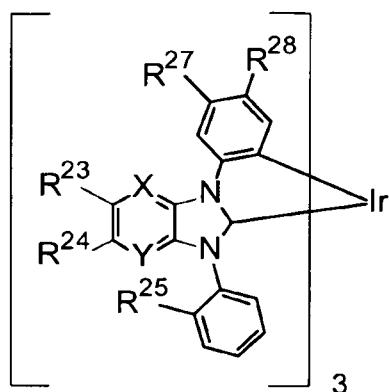
o為0、1或2，其中當o為2時，L配體可相同或不同。

均配金屬-碳烯錯合物可以面式異構體或經式異構體之形式存在，其中較佳為面式異構體。

因此，本發明之尤其較佳之實施例係關於一種OLED，其包含通式(IXa)、(IXb)或(IXc)之至少一個均配金屬-碳烯錯合物(如發光有機金屬錯合物X)，式(IXa)、(IXb)或(IXc)之至少一個均配金屬-碳烯錯合物較佳地以其經式異構體之形式使用。

在混配金屬-碳烯錯合物的情況下，可存在四個不同異構體。

尤其較佳之發光銥錯合物之實例為請求項6中所展示之化合物(BE-35a)、(BE-1)至(BE-37)。此外，歐洲專利申請案第14162805.7號中描述之發光銥錯合物係較佳的。在歐洲專利申請案第14162805.7號中描述之發光銥錯合物中，下式之銥錯合物(X)係較佳的，

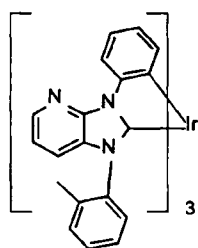


其中X及Y彼此獨立地為CH或N，其限制條件為X及Y中之至少一者為N；

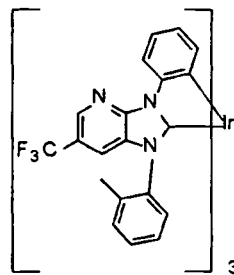
R^{23} 、 R^{24} 、 R^{27} 及 R^{28} 為各自獨立的氫；氘；甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、第二丁基、異丁基、環戊基、環己基、 OCH_3 、 OCF_3 ；苯基、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、呋嗪基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、苯并呋喃基及苯并噻吩基，其中前述自由基可未經取代或經甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、第二丁基、異丁基、甲氧基、 CF_3 或苯基取代；選自F、 CF_3 、CN及 $SiPh_3$ 之具有供體或受體作用之基團；且

R^{25} 為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、第二丁基、異丁基、環戊基、環己基、 OCH_3 、 OCF_3 ；苯基、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基，其中前述自由基可藉由甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、第二丁基、異丁基、甲氧基或苯基取代、較佳單取代或未經取代；選自 CF_3 及CN之具有供體或受體作用之基團；

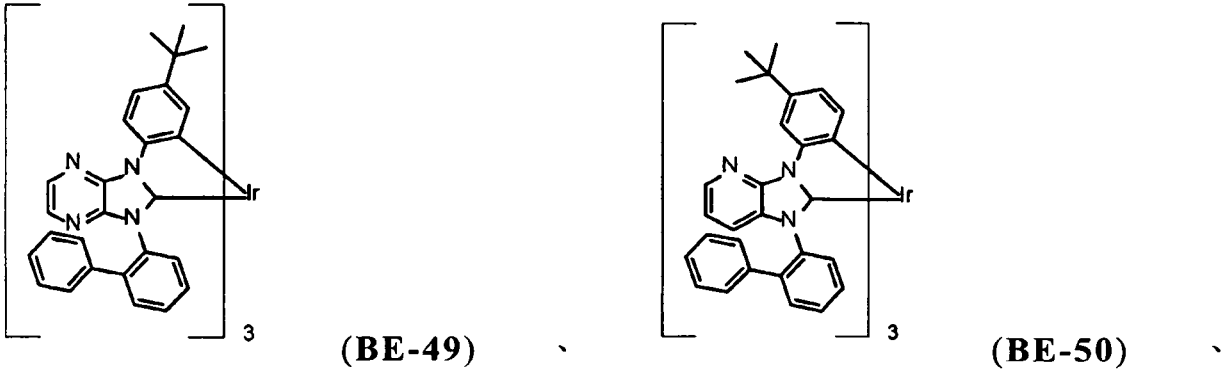
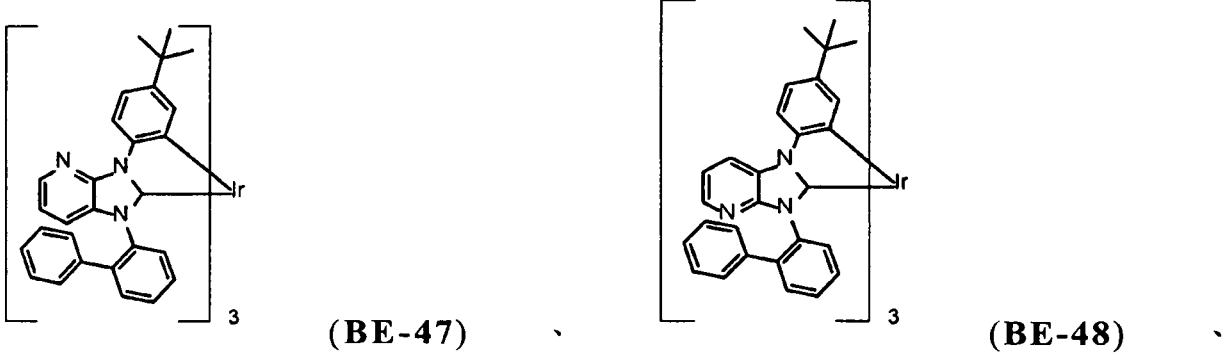
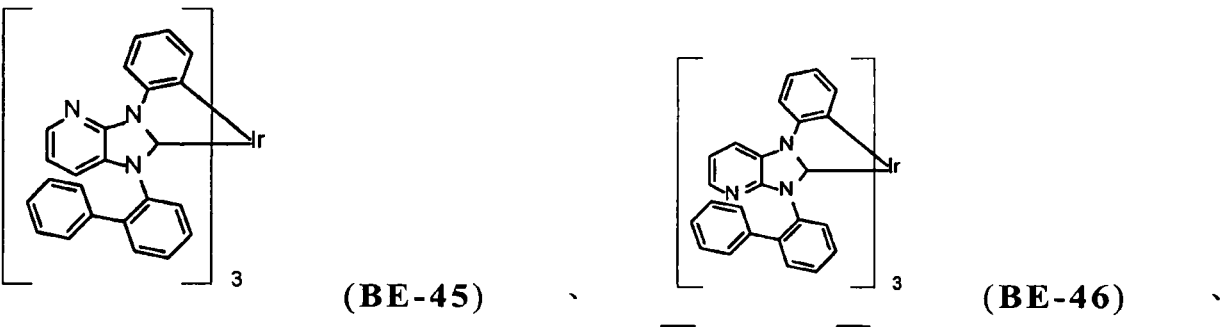
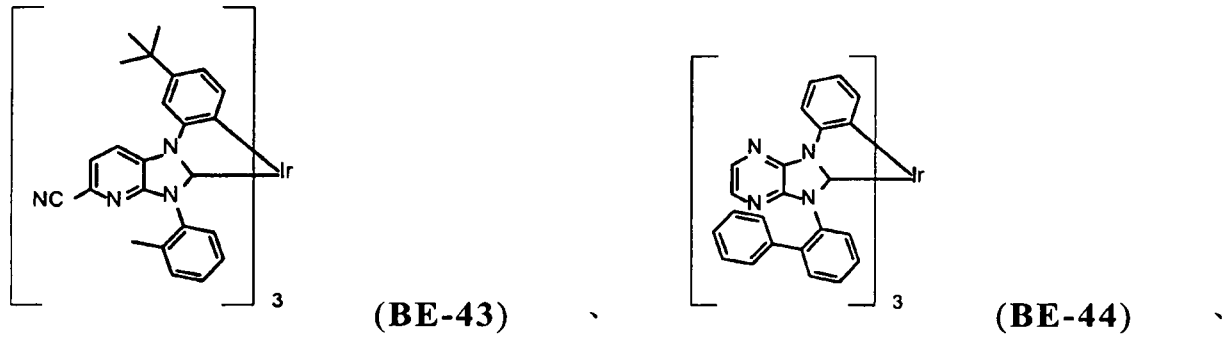
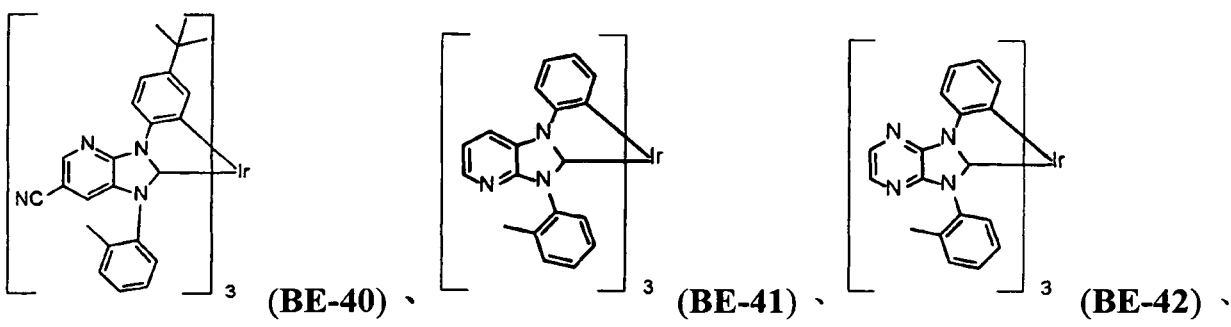
以下展示可有利地用作發光金屬錯合物之歐洲專利申請案第14162805.7號中描述之銥錯合物的實例。

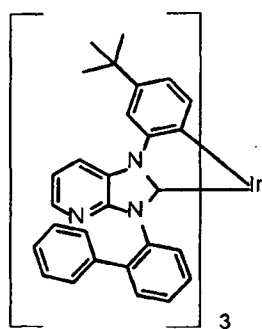


(BE-38)

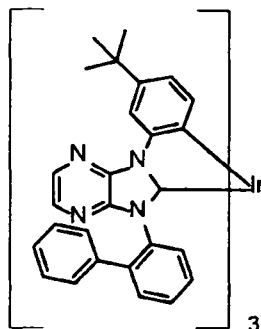


(BE-39)

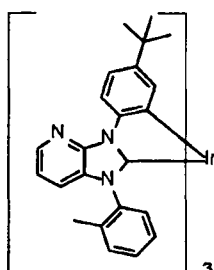




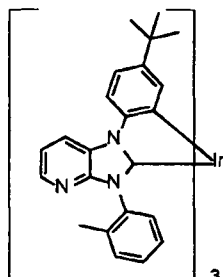
(BE-51) 、



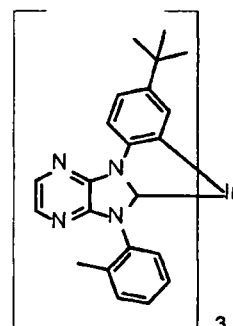
(BE-52) 、



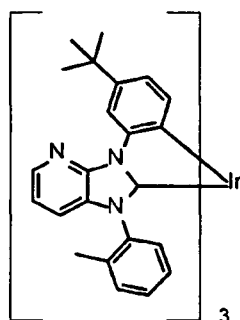
(BE-53) 、



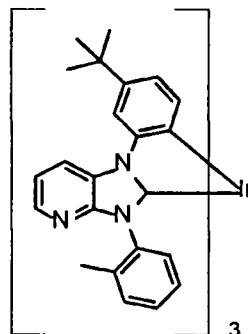
(BE-54) 、



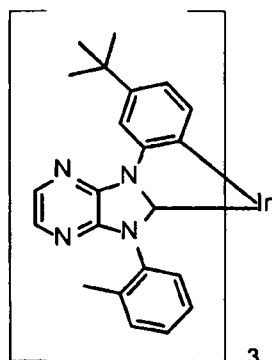
(BE-55) 、



(BE-56) 、



(BE-57) 及



(BE-58) 。

發光均配經式銥碳烯錯合物係較佳的。

在發光銥錯合物(BE-1)至(BE-58)中，發光銥錯合物(BE-2)、(BE-3)、(BE-24)及(BE-25)至(BE-58)為更佳的。

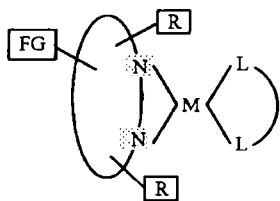
均配金屬-碳烯錯合物可以面式異構體或經式異構體之形式存

在，較佳為經式異構體。

在本發明之另一較佳實施例中，發光有機金屬錯合物X為具有小於0.2 eV(尤其小於0.1 eV，極尤其小於0.05 eV)之單態能($E_{S_1}(X)$)與三態能($E_{T_1}(X)$)之差之發光銅錯合物。該等發光銅錯合物例如描述於US2013264518、US2013150581、WO2013017675、WO2013007707、WO2013001086、WO2012156378、US2013025649、WO2013072508及EP2543672中。

US2013264518及WO2013007707揭示有機發射體分子，此類分子具有最低激發單態(S_1)與低於其之三態(T_1)之間的小於2500 cm^{-1} 之 $\Delta E(S_1-T_1)$ 值。

US2013150581揭示用於發射光之具有根據下式之結構的中和單



核銅(I)錯合物：

，其中：

M：Cu(I)；

L $\cap$ L:單帶負電之雙牙配體；

N $\cap$ N:由R及FG取代之二亞胺配體，詳言之，經取代2,2'-聯吡啶-衍生物(bpy)或1,10-啡啉-衍生物(phen)；

R：用於防止銅(I)錯合物之幾何結構在激發狀態下朝向平坦化變化的至少一個空間要求之取代基；

FG=官能基：用於傳導電子且提高在有機溶劑中之可溶性的至少第二取代基，或用於傳導電洞且提高在有機溶劑中之可溶性之至少第二取代基，其中官能基直接鍵結至二亞胺配體或經由橋鍵結至二亞胺配體；

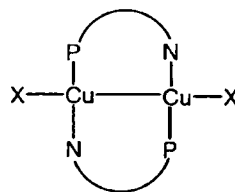
其中銅(I)錯合物

具有在最低激發單態(S_1)與三態(T_1)之間的小於 2500 cm^{-1} 以下的 $\Delta E(S_1-T_1)$ 值；

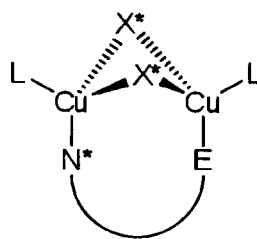
至多 $20\text{ }\mu\text{s}$ 之發射衰變時間；

大於40%之發射量子產率；及

在有機溶劑中至少 1 g/L 之可溶性。



WO2013017675 揭示二聚銅錯合物，其中Cu:Cu(I)、X:Cl、Br、I、SCN、CN及/或炔基，且 $N\cap P$ ：經正雜環取代之膦配體。



WO2013072508描述式之銅(I)錯合物，

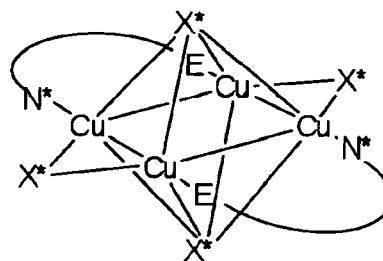
其中 $X^*=Cl、Br、I、CN、OCN、SCN、$ 炔基及/或 N_3 ，且

$N^*\cap E$ =雙牙配體，其中E=形態為 R_2E 之伸磷基/砷基/氧鎢基(其中R=烷基、芳基、雜芳基、烷氧基、苯氧基或鹽胺)；

N^* =亞胺官能團，其為芳族基之組分，該芳族基係選自以下者：吡啶基、噻吩基、嘧啶基、吡嗪基、三嗪基、四嗪基、噁唑基、噻唑基、咪唑基、吡唑基、異噁唑基、異噻唑基、1,2,3-三唑基、1,2,4-三唑基、1,2,4-噁二唑基、1,2,4-噻二唑基、四唑基、1,2,3,4-噁三唑基、1,2,3,4-噻二三唑基、喹啉基、異喹啉基、喹氧基及喹唑基，以上各者視情況另外經取代及/或成環；且

「 $\cap$ 」=至少一個碳原子，其可能為芳族基之組分，該碳原子經發現直接鄰近胺氮原子以及鄰近磷原子、砷原子或鎢原子；L表示特定

單牙或雙牙配體，諸如，請求項9中所展示之銅錯合物(Cu-3)、(Cu-4)及(Cu-5)。



EP2543672描述下式之銅(I)錯合物：

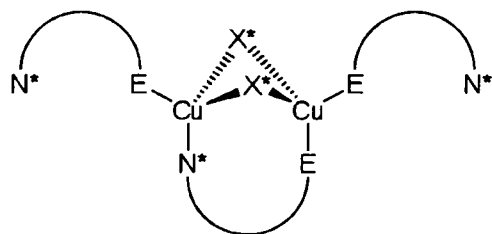
其中

X^* ：Cl、Br、I、CN及/或SCN； $N^* \cap E$ =雙牙配體，其中E=形態為 R_2E 之伸磷基/砷基(其中R=烷基、芳基、雜芳基、烷氧基、苯氧基或醯胺)；

N^* =亞胺官能團，其為正雜芳族5員環之組分，該環係選自以下者：噁唑基、咪唑基、噻唑基、異噁唑基、異噻唑基、吡唑基、1,2,3-三唑基、1,2,3-噁二唑基、1,2,5-噁二唑基、1,2,3-噻二唑基及1,2,5-噻二唑基；

「 $\cap$ 」至少一個碳原子，其可能為芳族基之組分，該碳原子經發現直接鄰近胺氮原子以及鄰近磷原子或砷原子，諸如，請求項9中所展示之銅錯合物(Cu -2)。

WO2013001086 涉及下式之銅(I)錯合物(A)：

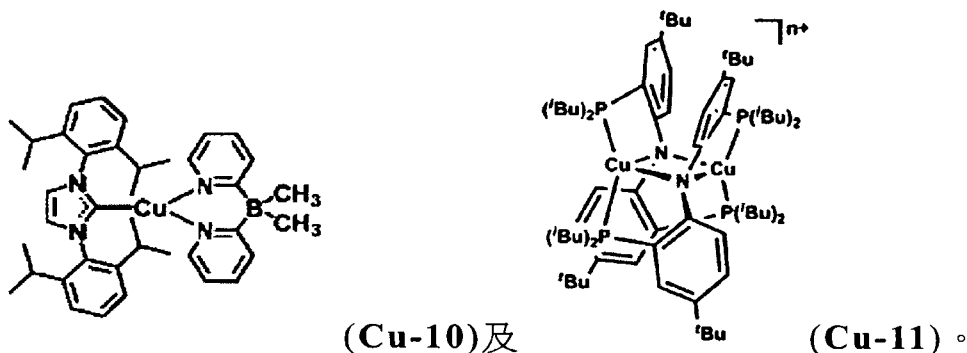


，其中 $X^*=Cl、Br、I、CN、SCN、$ 炔基及/或 N_3 (彼此獨立地)； $N^* \cap E$ =雙牙配體，其中E=形態為 R_2E 之伸磷基/砷基(其中R=烷基、芳基、烷氧基、苯氧基或醯胺)； N^* =亞胺官能團，其為正雜芳族5員環之組分，該環係選自以下組成的群：吡

唑、異噁唑、異噻唑、三唑、噁二唑、噻二唑、四唑、氧三唑及噻三唑；且「n」=至少一個碳原子，其可能為芳族基之組分，該碳原子直接鄰近亞胺氮原子以及磷原子或砷原子。

根據本發明可有利地使用之發光銅錯合物之實例為請求下10中所展示之化合物(Cu-1)至(Cu-9)。

額外發光銅錯合物例如在Hartmut Yersin等人J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 16032-6038、M. Hashimoto等人J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 10348-10351、S. Harkins等人J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 3478-3485及S. Harkins等人J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 9499-9508中描述。



銅錯合物(Cu-1)至(Cu-11)可有利地與螢光發射體(Fe-1)、(Fe-2)、(Fe-6)、(Fe-7)、(Fe-8)及(Fe-9)組合使用。

此外，WO2014109814中描述之具有少量 S_1 - T_1 分裂之Pd及Pt錯合物可用作發光金屬錯合物。

主體化合物：

為了高效光發射，主體材料之三態能應大於所使用發光有機金屬錯合物X之三態能。因此，相對於所使用之發光有機金屬錯合物X，滿足本要求之所有主體材料原則上適用作主體。

適合之主體化合物為咔唑衍生物(例如4,4'-雙(咔唑-9-基)-2,2'-二甲基聯苯(CDBP)、4,4'-雙(咔唑-9-基)聯苯 (CBP)、1,3-雙(N-咔唑基)

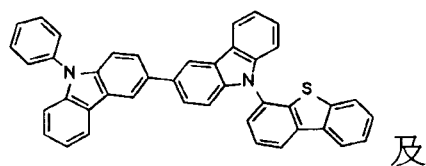
苯(mCP))及以下申請案中所說明之主體材料：WO2008/034758、WO2009/003919。

可為小分子或所提及小分子之(共)聚合物之其他合適的主體材料說明於以下公開案中：WO2007108459 (H-1至H-37)，較佳為H-20至H-22及H-32至H-37，最佳為H-20、H-32、H-36、H-37；WO2008035571 A1 (主體1至主體6)；JP2010135467 (化合物1至46及主體1至主體39及主體43)；WO2009008100化合物第1號至第67號，較佳為第3號、第4號、第7號至第12號、第55號、第59號、第63號至第67號，更佳為第4號、第8號至第12號、第55號、第59號、第64號、第65號及第67號；WO2009008099化合物第1號至第110號；WO2008140114化合物1-1至1-50；WO2008090912化合物OC-7至OC-36及Mo-42至Mo-51之聚合物；JP2008084913 H-1至H-70；WO2007077810化合物1至44，較佳為1、2、4-6、8、19-22、26、28-30、32、36、39-44；WO201001830單體1-1至1-9、較佳1-3、1-7及1-9之聚合物；WO2008029729化合物1-1至1-36(之聚合物)；WO20100443342 HS-1至HS-101及BH-1至BH-17，較佳為BH-1至BH-17；JP2009182298基於單體1至75之(共)聚合物；JP2009170764；JP2009135183基於單體1至14之(共)聚合物；WO2009063757，較佳為基於單體1-1至1-26之(共)聚合物；WO2008146838化合物a-1至a-43及1-1至1-46；JP2008207520基於單體1-1至1-26之(共)聚合物；JP2008066569基於單體1-1至1-16之(共)聚合物；WO2008029652基於單體1-1至1-52之(共)聚合物；WO2007114244基於單體1-1至1-18之(共)聚合物；JP2010040830化合物HA-1至HA-20、HB-1至HB-16、HC-1至HC-23及基於單體HD-1至HD-12之(共)聚合物；JP2009021336；WO2010090077化合物1至55；WO2010079678化合物H1至H42；WO2010067746；WO2010044342化合物HS-1至HS-101及Poly-1至Poly-4；JP2010114180化合物PH-1至

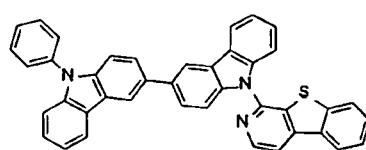
PH-36；US2009284138化合物1至111及H1至H71；WO2008072596化合物1至45；JP2010021336化合物H-1至H-38，較佳為H-1；WO2010004877化合物H-1至H-60；JP2009267255化合物1-1至1-105；WO2009104488化合物1-1至1-38；WO2009086028；US2009153034；US2009134784；WO2009084413化合物2-1至2-56；JP2009114369化合物2-1至2-40；JP2009114370化合物1至67；WO2009060742化合物2-1至2-56；WO2009060757化合物1-1至1-76；WO2009060780化合物1-1至1-70；WO2009060779化合物1-1至1-42；WO2008156105化合物1至54；JP2009059767化合物1至20；JP2008074939化合物1至256；JP2008021687化合物1至50；WO2007119816化合物1至37；WO2010087222化合物H-1至H-31；WO2010095564化合物HOST-1至HOST-61；WO2007108362；WO2009003898；WO2009003919；WO2010040777；US2007224446；WO06128800；WO2012014621；WO2012105310；WO2012/130709及歐洲專利申請案EP12175635.7及EP12185230.5及EP12191408.9（詳言之，EP12191408.9之第25頁至第29頁）。

上述小分子比上述小分子之共聚物更佳。

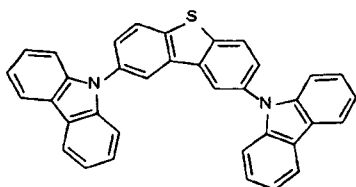
其他合適的主體材料經描述於WO2011137072（例如，



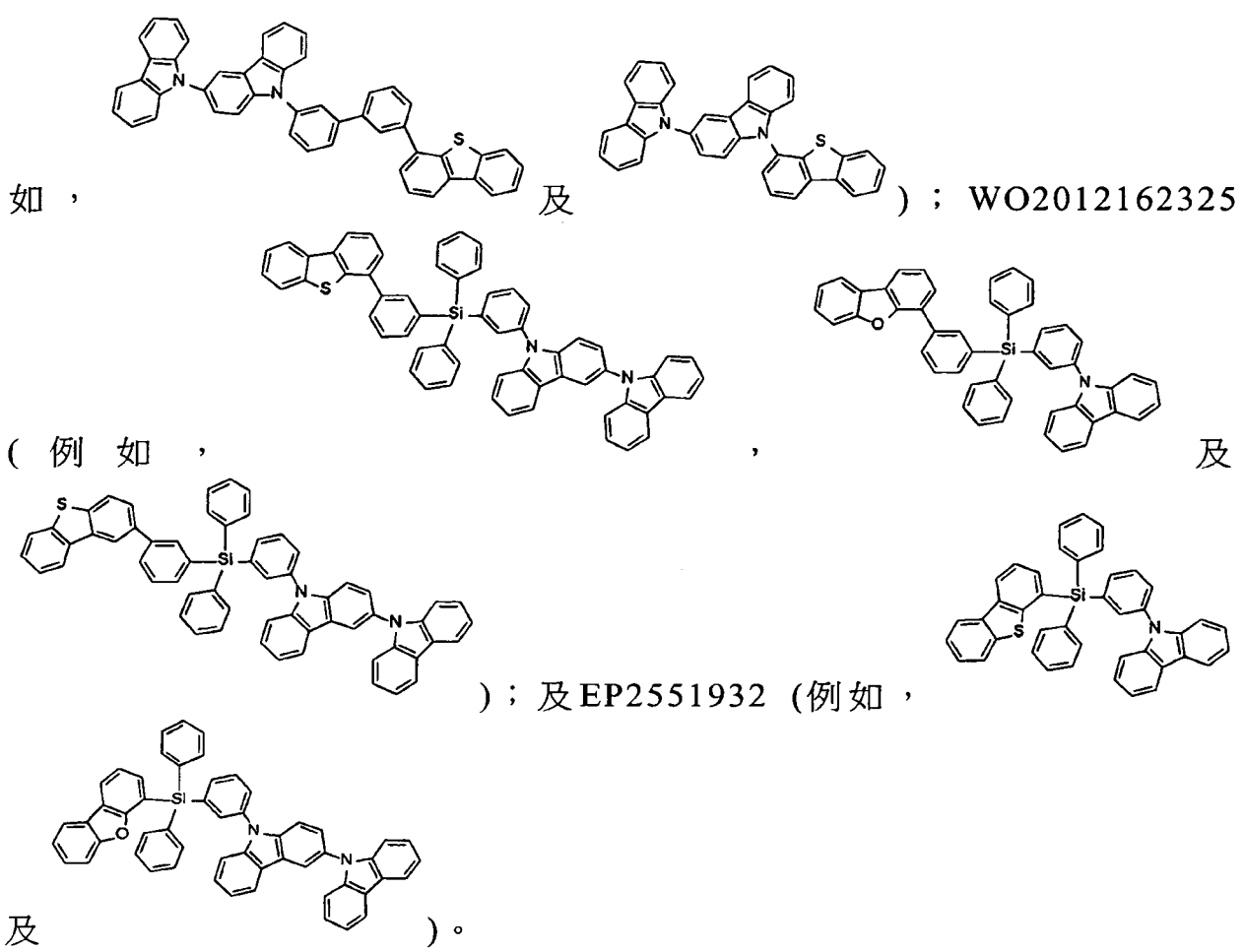
及



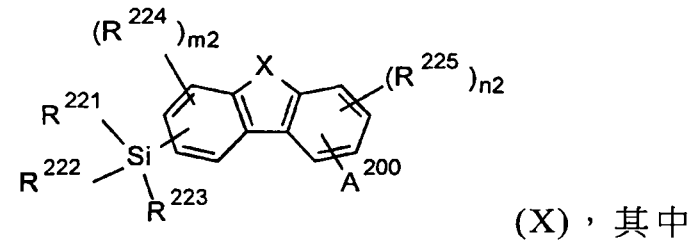
；若與該等化合物與



組合，則實現最佳結果)；WO2012048266（例



在特別較佳之實施例中，下文指定之通式(X)之一或多個化合物用作主體材料。



- X為NR、S、O或PR^{*}；
- R^{*}為芳基、雜芳基、烷基、環烷基或雜環烷基；
- A²⁰⁰為 -NR²⁰⁶R²⁰⁷、-P(O)R²⁰⁸R²⁰⁹、-PR²¹⁰R²¹¹、-S(O)₂R²¹²、-S(O)R²¹³、SR²¹⁴或-OR²¹⁵；
- R²²¹、R²²²及R²²³彼此獨立地為芳基、雜芳基、烷基、環烷基或雜環烷基，其中，其中R²²¹基團、R²²²基團或R²²³基團中之至少一者為

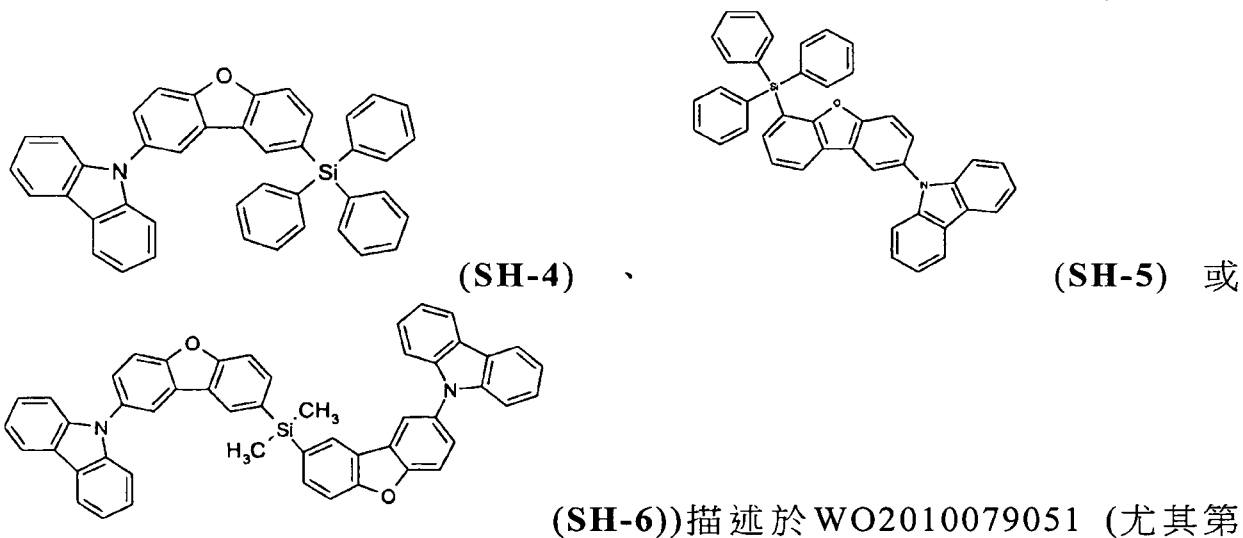
芳基或雜芳基；

R^{224} 及 R^{225} 彼此獨立地為烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基、 A^{200} 基團或具有供體或受體特性之基團；

n_2 及 m_2 彼此獨立地為0、1、2或3；

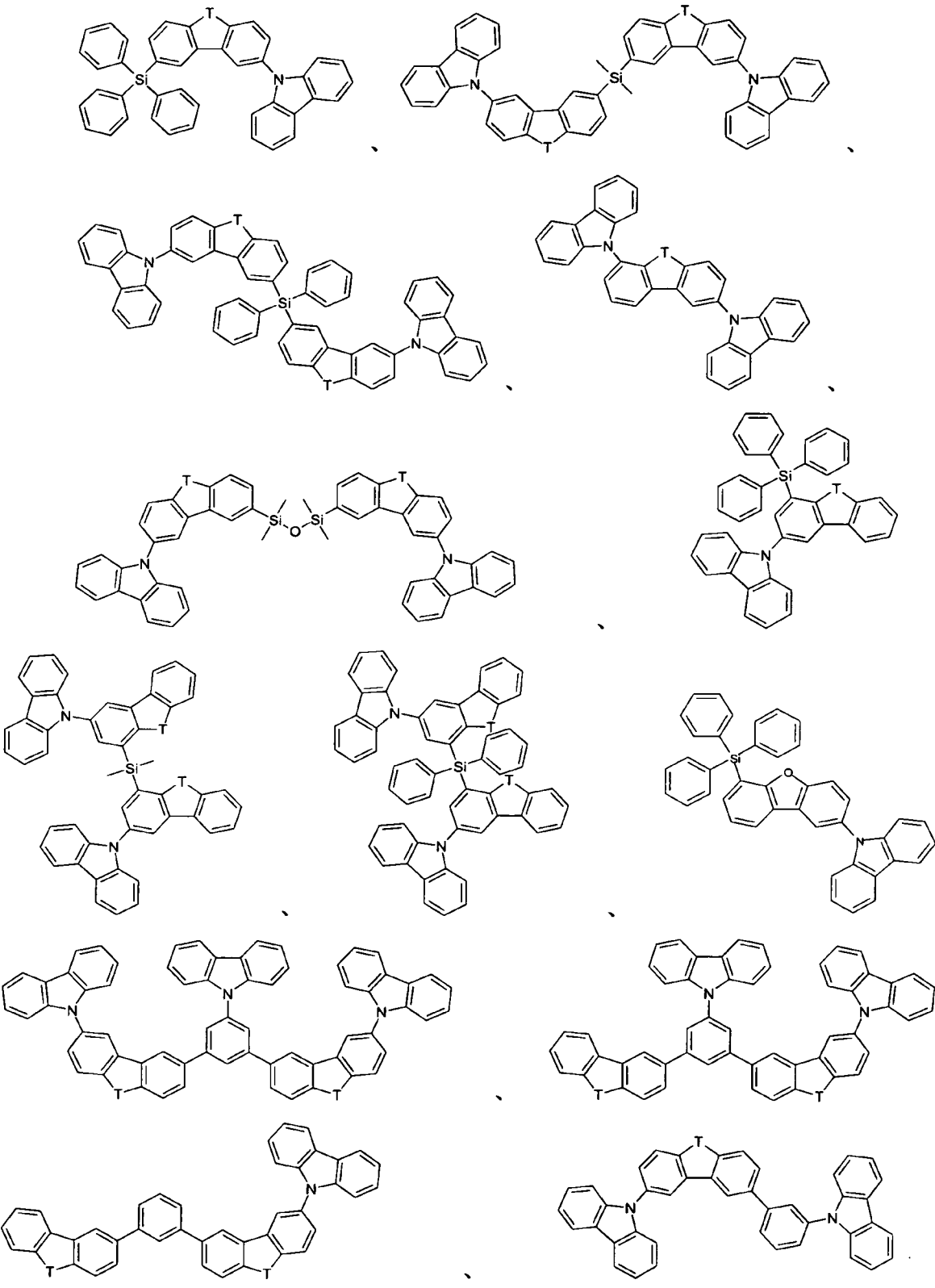
R^{206} 及 R^{207} 連同氮原子形成具有3至10個環原子之環狀殘基，該殘基可未經取代，或可由一或多個取代基取代，該等取代基係選自烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基及具有供體或受體特性之基團，及/或由具有3至10個環原子之一或多個其他環狀殘基成環，其中成環殘基可未經取代或可由一或多個取代基取代，該等取代基係選自烷基、環烷基、雜環烷基、芳基、雜芳基及具有供體或受體特性之基團；且

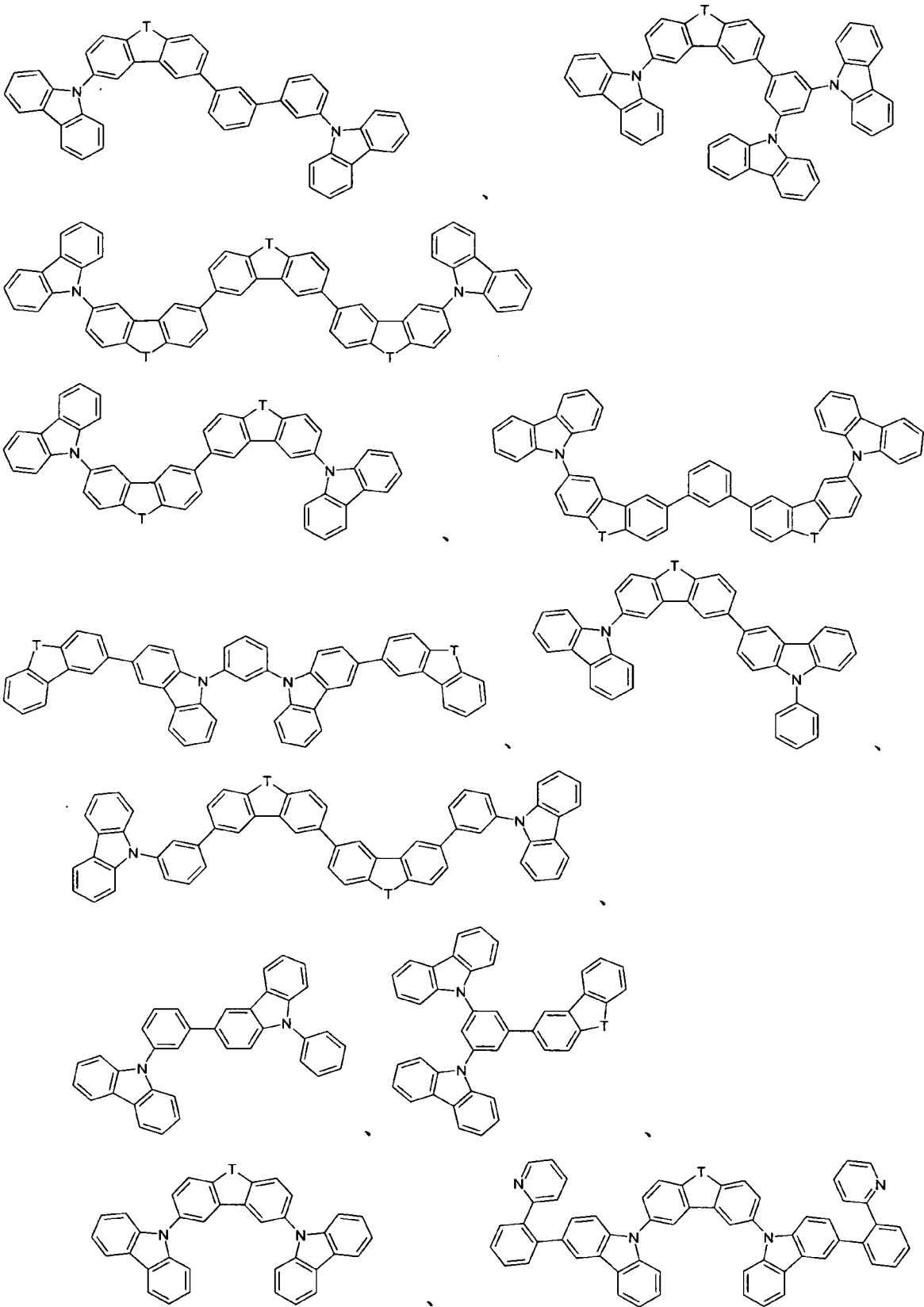
R^{208} 、 R^{209} 、 R^{210} 、 R^{211} 、 R^{212} 、 R^{213} 、 R^{214} 及 R^{215} 彼此獨立地為芳基、雜芳基、烷基、環烷基、或雜環烷基。式X之化合物(諸如，

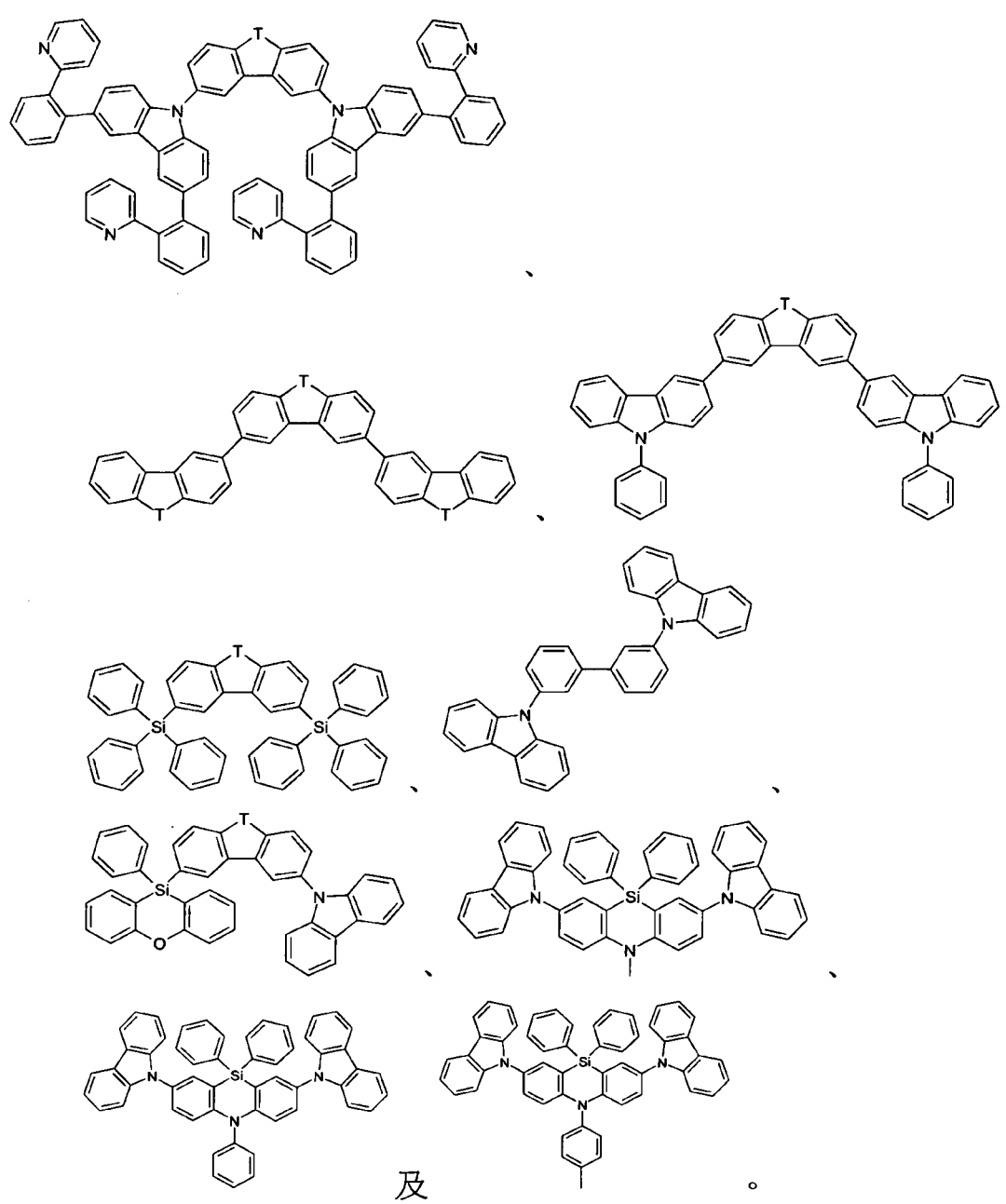


19頁至第26頁及第27頁至第34頁、第35頁至第37頁及第42頁至第43頁中之表)中。

基於二苯并呋喃之額外主體材料在例如US2009066226、EP1885818B1、EP1970976、EP1998388及EP2034538中描述。特別較佳之主體材料之實例經展示如下：







在以上提及之化學中，T為O或S，較佳為O。若T在分子中出現一次以上，則所有基團T具有相同含義。請求項12中展示之化合物SH-1至SH-11係最佳的。

螢光發射體(=受體)：

螢光發射體較佳係選自以下各者：苯乙烯基胺衍生物、茚并萘衍生物、聚芳族化合物、蔥衍生物、并四苯衍生物、二苯并呋喃衍生物、茈衍生物、伸苯基衍生物、萘衍生物、芳基茈衍生物、伸芳基乙

烯基衍生物、紅螢烯衍生物、香豆素衍生物、若丹明衍生物、喹吖酮衍生物、二氰基亞甲基吡喃衍生物、硫代吡喃、聚次甲基衍生物、吡喃鎘鹽及噻喃鎘鹽、二茛并茛衍生物、茛并茛衍生物、雙(吡嗪基)亞胺硼化合物、雙(吡嗪基)次甲基化合物、2-羥喹啉基化合物、單苯乙烯基胺、二苯乙烯基胺、三苯乙烯基胺、四苯乙烯基胺、苯乙烯基膦、苯乙烯基醚、芳基胺、茛并茛胺及茛并茛二胺、苯并茛并茛胺、苯并茛并茛二胺、二苯并茛并茛胺、二苯并茛并茛二胺、經取代或未經取代三茛胺、二苯乙烯基苯及二苯乙烯基聯苯衍生物、三芳基胺、三唑并衍生物、萘衍生物、蒽衍生物、并四苯衍生物、茛衍生物、二茛并茛衍生物、茛并茛衍生物、菲衍生物、茛衍生物、茛衍生物、三嗪衍生物、茛衍生物、十環烯衍生物、蒽衍生物、四苯基環戊二烯衍生物、五苯基環戊二烯衍生物、茛衍生物、螺茛衍生物、吡喃衍生物、噁酮衍生物、苯并噁唑衍生物、苯并噻唑衍生物、苯并咪唑衍生物、吡嗪衍生物、肉桂酸酯、二酮基吡咯并吡咯衍生物及吡啶酮衍生物。

螢光發射體化合物可較佳為聚芳族化合物(諸如9,10-二(2-萘基蒽)及其他蒽衍生物)；并四苯、二苯并吡喃、茛(諸如2,5,8,11-四-第三丁基茛)、伸苯基(例如4,4'-(雙(9-乙基-3-吡啶伸乙烯基))-1,1'-聯苯)、茛、芳基茛(US 2006/0222886)、伸芳基乙烯基(美國專利第5,121,029號、美國專利第5,130,603號)；紅螢烯、香豆素、若丹明、喹吖酮之衍生物(諸如N,N'-二甲基喹吖酮(DMQA))、二氰亞甲基吡喃(諸如4(二氰乙烯)-6-(4-二甲基胺苯乙烯基-2-甲基)-4H-吡喃(DCM))、噻喃、聚次甲基、吡喃鎘鹽及噻喃鎘鹽、二茛并茛、茛并茛、雙(吡嗪基)亞胺硼化合物(US 2007/0092753 A1)；雙(吡嗪基)亞甲基化合物及2-羥喹啉基化合物。

此外，較佳螢光發射體化合物可為在C. H. Chen等人「Recent

developments in organic electroluminescent materials」Macromol. Symp. 125, (1997), 1-48及「Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices」Mat. Sci.及Eng. R, 39 (2002), 143-222中描述之發射體。

本文中之單苯乙烯基胺為含有一個經取代或未經取代苯乙烯基團及至少一個(較佳為芳族)胺之化合物。二苯乙烯基胺較佳為含有兩個經取代或未經取代苯乙烯基團及至少一個(較佳為芳族)胺之化合物。三苯乙烯基胺較佳為含有三個經取代或未經取代苯乙烯基團及至少一個(較佳為芳族)胺之化合物。四苯乙烯基胺較佳為含有四個經取代或未經取代苯乙烯基團及至少一個(較佳為芳族)胺之化合物。苯乙烯基團特別較佳為可進一步經取代之苣。根據本發明可採用之相應膈及醚類似地限定為胺。出於本發明的目的，芳胺或芳族胺指示含有直接鍵結至氮原子之三個經取代或未經取代芳族或雜芳環體系的化合物。至少一個此等芳族或雜芳環體系可為稠環。其較佳實例為芳族蔥胺、芳族蔥二胺、芳族芘胺、芳族芘二胺、芳族蒽胺及芳族蒽二胺。芳族蔥胺可為其中一個二芳基胺基團直接鍵結至蔥基團，較佳在位9處之化合物。芳族蔥二胺可為其中兩個二芳基胺基團直接鍵結至蔥基團，較佳在位9及位10處之化合物。芳族芘胺、芘二胺、蒽胺及蒽二胺類似地限定，其中芘上之二芳基胺基團較佳地鍵結於位1或位1及位6處。

此外，較佳螢光發射體化合物為茛并萘胺及茛并萘二胺(例如根據WO 2006/122630)、苯并茛并萘胺及苯并茛并萘二胺(例如，根據WO 2008/006449)，及二苯并茛并萘胺及二苯并茛并萘二胺(例如根據WO 2007/140847)。

來自根據本發明可採用之苯乙烯基胺類之其他螢光發射體化合物之實例為經取代或未經取代三苣胺或在WO 2006/000388、WO

2006/058737、WO 2006/000389、WO 2007/065549及WO 2007/115610中描述之彼等胺。二苯乙烯基苯及二苯乙烯基聯苯衍生物在美國專利第5,121,029號中描述。其他苯乙烯基胺可在US 2007/0122656 A1中查詢到。特別較佳之苯乙烯基胺及三芳基胺為式(183)至(188)之化合物及美國專利第7,250,532 B2號、DE 102005058557 A1、CN 1583691 A、JP 08053397 A、美國專利第6,251,531 B1號及US 2006/210830 A中揭示之胺。

此外，較佳螢光發射體化合物可取自於如EP 1957606 A1及US 2008/0113101 A1中揭示之三芳基胺基團。

此外，較佳螢光發射體化合物可選自以下各者之衍生物：萘、蒽、并四苯、萸、二茛并茈、茛并茈、菲、茈(US 2007/0252517 A1)、茈、蒽、十環烯、蒽、四苯環戊二烯、五苯環戊二烯、萸、螺萸、紅螢烯、香豆素(美國專利第4,769,292號、美國專利第6,020,078號、US 2007/0252517 A1)、哌喃、氧氮酮、苯并噁唑、苯并噻唑、苯并咪唑、吡嗪、肉桂酸酯、二酮基吡咯并吡咯、吡啶酮及喹吡酮(US 2007/0252517 A1)。

蒽化合物之9,10-經取代蒽(諸如，9,10-二苯蒽及9,10-雙(苯基乙炔基)蒽)為較佳的。1,4-雙(9'-乙炔蒽基)苯亦可較佳作為螢光發射體化合物。

此外，合適的螢光發射體單位為下表中描繪之結構及以下案中揭示之結構：JP06001973、WO2004047499、WO200505950、WO2006098080、WO2006114337、WO 2007065678、US 20050260442、WO 2004092111、US2006251925、WO2007003520、WO2011040607、WO2011059099、WO2011090149、WO2011043083、WO2011086941、WO2011086935、JP 002001052870、EP373582、WO2006128800、WO2006/000388、WO2006/000389、WO06025273、WO2006/058737、

WO2006/098080、WO2007/065549、WO2007/140847、WO2008/006449、WO2008/059713、WO2008/006449、WO2010122810、WO2011/052186、WO2013/185871、WO2014/037077、US2012/181520、KR2011/0041725、KR2011/0041728、KR2012/0011336、KR2012/0052499、KR2012/0074722及KR2013/0110347。

螢光受體之選擇準則

i)光譜重疊

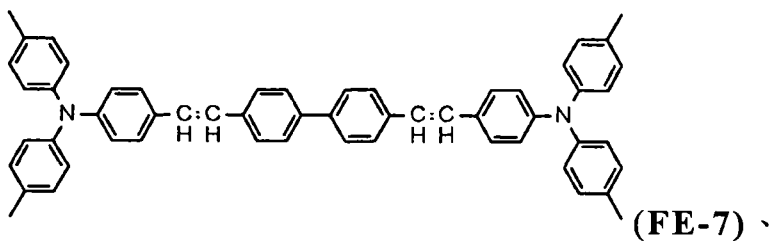
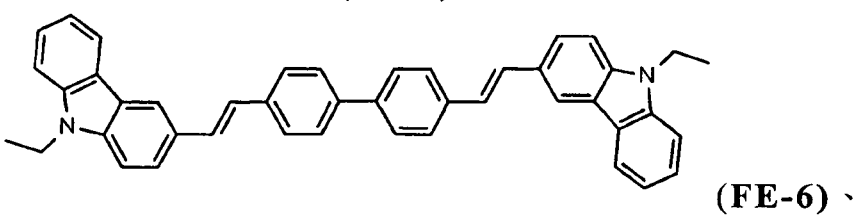
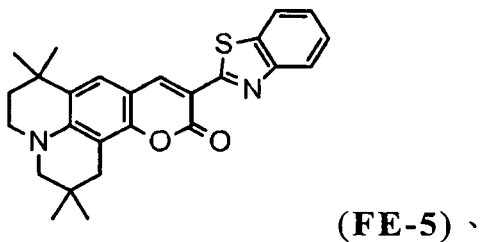
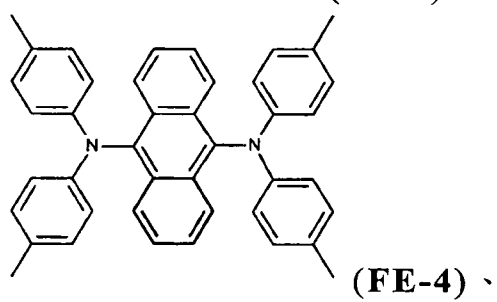
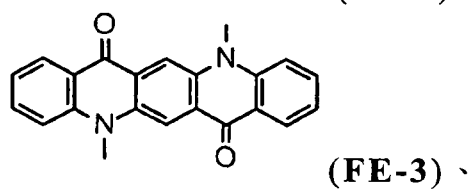
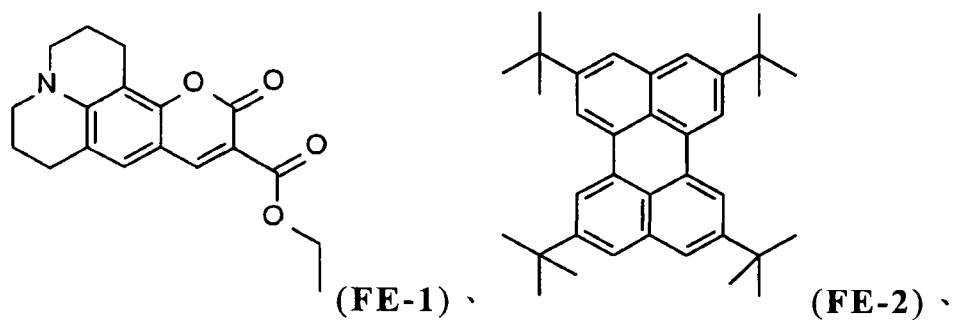
相對於100%發射最大值，1-3%發射強度用於測定發射開始。為了高效能量轉移，螢光發射體(受體)之發射開始相對於發光有機金屬錯合物(供體)之發射開始應紅移0至50 nm。因此，在本發明中，相對於發光有機金屬錯合物X，滿足此要求之所有螢光發射體適用作螢光發射體。

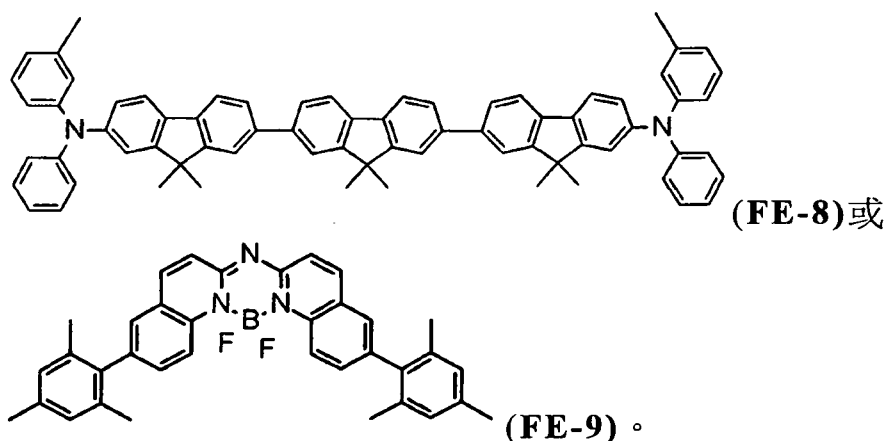
ii)避免 T_1 轉移

關於量子效率之重要缺失之頻道可歸因於 T_1 激子自供體分子直接轉移至螢光受體。雖然期待上文所描述之供體體系中之重要單態種群期待，但仍將呈現某一三態種群。根據Dexter機制(D. L. Dexter, J. Chem. Phys., 21, 836 (1953))之三態轉移為基於供體與受體之間的電子交換機制的短程製程。為了待擴大之交換交互作用，要求供體及受體之HOMO之間的良好重疊及同時供體與受體之LUMO的重疊。為了儘可能使此非吾人所樂見之製程不可能，應實現受體上之HOMO及LUMO之空間分離。標準量子化學計算(DFT)可在本文中給出明確導引。舉例而言，根據BP86/SV(P)位準理論，**FE-7**之軌域結構經空間分離，且**FE-1**的軌域結構非定域。

另一選項為空間屏蔽受體色基以避免供體與受體之間的任何良好重疊。**FE-2**使用本概念來部分補償空間分離之HOMO/LUMO之不足。

可根據本發明有利地使用之螢光發射體之實例經展示如下：





螢光發射體可購自 Luminescence Technology Corp. (Lumtec)。螢光發射體 (FE-3) 及 (FE-4) 可有利地與式 (XIa) 及 (XIb) 之銦錯合物以及銦錯合物 (BE-26) 一起使用。螢光發射體 (FE-5) 可有利地與銦錯合物 (BE-26) 一起使用。螢光發射體 (FE-1)、(FE-2)、(FE-6)、(FE-7)、(FE-8) 及 (FE-9) 可有利地與式 (XIc) 之銦錯合物一起使用。

螢光發射體 (FE-2) 及 (FE-7) 為較佳的，螢光發射體 (FE-7) 為最佳的。

在特別較佳之實施例中，發射層包含

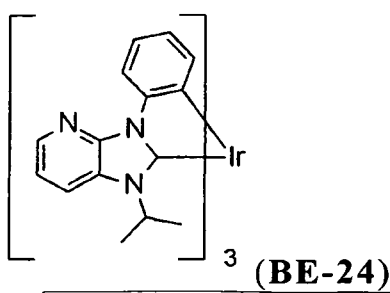
20重量%至40重量%之發光有機金屬錯合物X，

0.1重量%至3.0重量%之螢光發射體Y，及

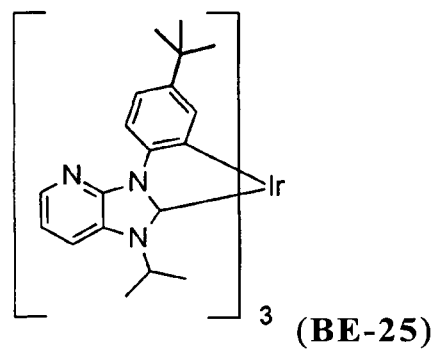
79.9重量%至57.0重量%之主體化合物，其中有機金屬錯合物X、螢光發射體Y及主體化合物之量總計達100重量%之總數。

主體化合物可為一個化合物，或其可為兩個或兩個以上化合物之混合物。有利的是，化合物 HTM-1 及 HTM-2 可添加為共主體。

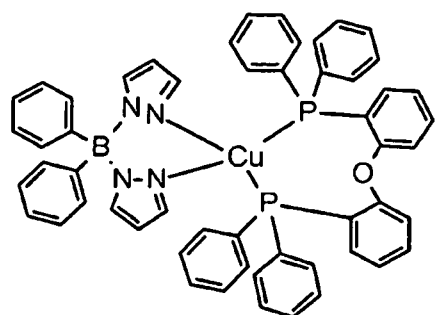
下表中展示發射層中使用之主體化合物、發光有機金屬錯合物X及螢光發射體Y的較佳組合：



裝置	第1主體	第2主體	有機金屬錯 合物	螢光發射體
1a	SH-4		BE-24	FE-6
2a	SH-4		BE-24	FE-2
3a	SH-4		BE-24	FE-7
4a	SH-4		BE-24	FE-8
5a	SH-4		BE-24	FE-9
6a	SH-4		BE-24	FE-1
7a	SH-5		BE-24	FE-6
8a	SH-5		BE-24	FE-2
9a	SH-5		BE-24	FE-7
10a	SH-5		BE-24	FE-8
11a	SH-5		BE-24	FE-9
12a	SH-5		BE-24	FE-1
13a	SH-11		BE-24	FE-1
14a	SH-11		BE-24	FE-2
15a	SH-11		BE-24	FE-6
16a	SH-11		BE-24	FE-7
17a	SH-11		BE-24	FE-8
18a	SH-11		BE-24	FE-9
19a	SH-11	HTM-1	BE-24	FE-1
20a	SH-5	HTM-1	BE-24	FE-6
21a	SH-5	HTM-1	BE-24	FE-2
22a	SH-5	HTM-1	BE-24	FE-7
23a	SH-5	HTM-1	BE-24	FE-8
24a	SH-5	HTM-1	BE-24	FE-9
25a	SH-5	HTM-2	BE-24	FE-6
26a	SH-5	HTM-2	BE-24	FE-2
27a	SH-5	HTM-2	BE-24	FE-7
28a	SH-5	HTM-2	BE-24	FE-8
29a	SH-5	HTM-2	BE-24	FE-9



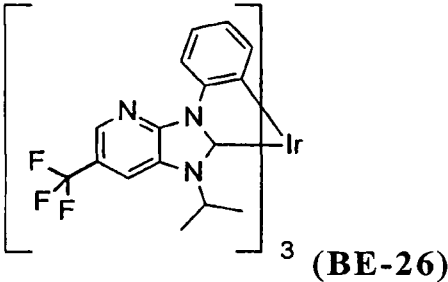
裝置	第1主體	第2主體	有機金屬錯 合物	螢光發射體
1b	SH-4		BE-25	FE-6
2b	SH-4		BE-25	FE-2
3b	SH-4		BE-25	FE-7
4b	SH-4		BE-25	FE-8
5b	SH-4		BE-25	FE-9
6b	SH-4		BE-25	FE-1
7b	SH-5		BE-25	FE-1
8b	SH-5		BE-25	FE-2
9b	SH-5		BE-25	FE-6
10b	SH-5		BE-25	FE-7
11b	SH-5		BE-25	FE-8
12b	SH-5		BE-25	FE-9
13b	SH-11		BE-25	FE-1
14b	SH-11		BE-25	FE-2
15b	SH-11		BE-25	FE-6
16b	SH-11		BE-25	FE-7
17b	SH-11		BE-25	FE-8
18b	SH-11		BE-25	FE-9
19b	SH-5	HTM-1	BE-25	FE-1
20b	SH-5	HTM-1	BE-25	FE-2
21b	SH-5	HTM-1	BE-25	FE-6
22b	SH-5	HTM-1	BE-25	FE-7
23b	SH-5	HTM-1	BE-25	FE-8
24b	SH-5	HTM-1	BE-25	FE-9
25b	SH-5	HTM-2	BE-25	FE-1
26b	SH-5	HTM-2	BE-25	FE-2
27b	SH-5	HTM-2	BE-25	FE-6
28b	SH-5	HTM-2	BE-25	FE-7
29b	SH-5	HTM-2	BE-25	FE-8
30b	SH-5	HTM-2	BE-25	FE-9



(Cu-1)

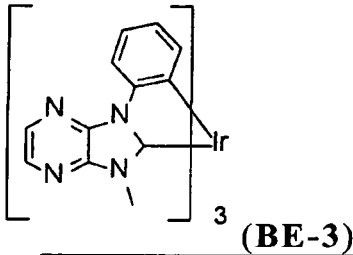
裝置	第1主體	第2主體	有機金屬錯 合物	螢光發射體
1c	SH-4		Cu-1	FE-1
2c	SH-4		Cu-1	FE-2
3c	SH-4		Cu-1	FE-6
4c	SH-4		Cu-1	FE-7
5c	SH-4		Cu-1	FE-8
6c	SH-4		Cu-1	FE-9

7c	SH-5		Cu-1	FE-1
8c	SH-5		Cu-1	FE-6
9c	SH-5		Cu-1	FE-2
10c	SH-5		Cu-1	FE-7
11c	SH-5		Cu-1	FE-8
12c	SH-5		Cu-1	FE-9
13c	SH-11		Cu-1	FE-6
14c	SH-11		Cu-1	FE-2
15c	SH-11		Cu-1	FE-7
16c	SH-11		Cu-1	FE-8
17c	SH-11		Cu-1	FE-9
18c	SH-11		Cu-1	FE-1
19c	SH-5	HTM-1	Cu-1	FE-1
20c	SH-5	HTM-1	Cu-1	FE-6
21c	SH-5	HTM-1	Cu-1	FE-2
22c	SH-5	HTM-1	Cu-1	FE-7
23c	SH-5	HTM-1	Cu-1	FE-8
24c	SH-5	HTM-1	Cu-1	FE-9
25c	SH-5	HTM-2	Cu-1	FE-6
26c	SH-5	HTM-2	Cu-1	FE-2
27c	SH-5	HTM-2	Cu-1	FE-7
28c	SH-5	HTM-2	Cu-1	FE-8
29c	SH-5	HTM-2	Cu-1	FE-9

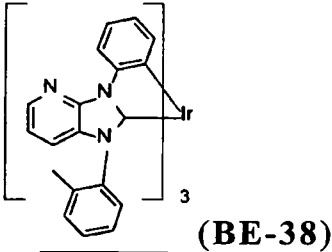


裝置	第1主體	第2主體	有機金屬錯 合物	螢光發射體
1d	SH-1		BE-26	FE-3
2d	SH-1		BE-26	FE-4
3d	SH-1		BE-26	FE-5
4d	SH-2		BE-26	FE-3
5d	SH-2		BE-26	FE-4
6d	SH-2		BE-26	FE-5
7d	SH-3		BE-26	FE-3
8d	SH-3		BE-26	FE-4
9d	SH-3		BE-26	FE-5
10d	SH-4		BE-26	FE-3
11d	SH-4		BE-26	FE-4
12d	SH-4		BE-26	FE-5
13d	SH-5		BE-26	FE-3
14d	SH-5		BE-26	FE-4
15d	SH-5		BE-26	FE-5
16d	SH-11		BE-26	FE-3
17d	SH-11		BE-26	FE-4

18d	SH-11		BE-26	FE-5
19d	SH-5	HTM-1	BE-26	FE-3
20d	SH-5	HTM-1	BE-26	FE-4
21d	SH-5	HTM-1	BE-26	FE-5
22d	SH-5	HTM-2	BE-26	FE-3
23d	SH-5	HTM-2	BE-26	FE-4
24d	SH-5	HTM-2	BE-26	FE-5

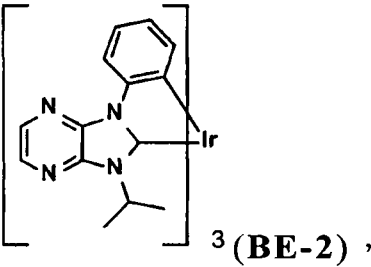


裝置	第1主體	第2主體	有機金屬錯 合物	螢光發射體
1e	SH-1		BE-3	FE-3
2e	SH-1		BE-3	FE-4
3e	SH-1	HTM-1	BE-3	FE-3
4e	SH-2		BE-3	FE-3
5e	SH-2		BE-3	FE-4
6e	SH-2	HTM-2	BE-3	FE-4
7e	SH-3		BE-3	FE-3
8e	SH-3		BE-3	FE-4
9e	SH-3	HTM-2	BE-3	FE-3
10e	SH-4		BE-3	FE-3
11e	SH-4		BE-3	FE-4
12e	SH-4	HTM-1	BE-3	FE-4
13e	SH-5		BE-3	FE-3
14e	SH-5		BE-3	FE-4
15e	SH-5	HTM-1	BE-3	FE-3
16e	SH-5	HTM-2	BE-3	FE-3
17e	SH-5	HTM-1	BE-3	FE-4
18e	SH-5	HTM-2	BE-3	FE-4



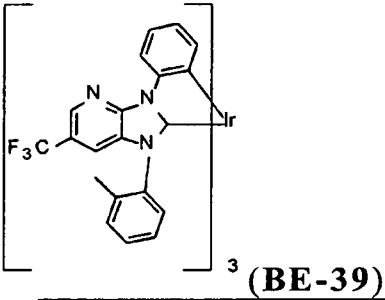
裝置	第1主體	第2主體	有機金屬錯 合物	螢光發射體
1f	SH-4		BE-38	FE-6
2f	SH-4		BE-38	FE-2
3f	SH-4		BE-38	FE-7
4f	SH-4		BE-38	FE-8
5f	SH-4		BE-38	FE-9
6f	SH-4		BE-38	FE-1

7f	SH-5		BE-38	FE-6
8f	SH-5		BE-38	FE-2
9f	SH-5		BE-38	FE-7
10f	SH-5		BE-38	FE-8
11f	SH-5		BE-38	FE-9
12f	SH-5		BE-38	FE-1
13f	SH-11		BE-38	FE-1
14f	SH-11		BE-38	FE-2
15f	SH-11		BE-38	FE-6
16f	SH-11		BE-38	FE-7
17f	SH-11		BE-38	FE-8
18f	SH-11		BE-38	FE-9
19f	SH-11	HTM-1	BE-38	FE-1
20f	SH-5	HTM-1	BE-38	FE-6
21f	SH-5	HTM-1	BE-38	FE-2
22f	SH-5	HTM-1	BE-38	FE-7
23f	SH-5	HTM-1	BE-38	FE-8
24f	SH-5	HTM-1	BE-38	FE-9
25f	SH-5	HTM-2	BE-38	FE-6
26f	SH-5	HTM-2	BE-38	FE-2
27f	SH-5	HTM-2	BE-38	FE-7
28f	SH-5	HTM-2	BE-38	FE-8
29f	SH-5	HTM-2	BE-38	FE-9



裝置	第1主體	第2主體	有機金屬錯 合物	螢光發射體
1g	SH-1		BE-2	FE-3
2g	SH-1		BE-2	FE-4
3g	SH-1		BE-2	FE-5
4g	SH-2		BE-2	FE-3
5g	SH-2		BE-2	FE-4
6g	SH-2		BE-2	FE-5
7g	SH-3		BE-2	FE-3
8g	SH-3		BE-2	FE-4
9g	SH-3		BE-2	FE-5
10g	SH-4		BE-2	FE-3
11g	SH-4		BE-2	FE-4
12g	SH-4		BE-2	FE-5
13g	SH-5		BE-2	FE-3
14g	SH-5		BE-2	FE-4
15g	SH-5		BE-2	FE-5
16g	SH-11		BE-2	FE-3
17g	SH-11		BE-2	FE-4

18g	SH-11		BE-2	FE-5
19g	SH-5	HTM-1	BE-2	FE-3
20g	SH-5	HTM-1	BE-2	FE-4
21g	SH-5	HTM-1	BE-2	FE-5
22g	SH-5	HTM-2	BE-2	FE-3
23g	SH-5	HTM-2	BE-2	FE-4
24g	SH-5	HTM-2	BE-2	FE-5



裝置	第1主體	第2主體	有機金屬錯 合物	螢光發射體
1h	SH-1		BE-39	FE-3
2h	SH-1		BE-39	FE-4
3h	SH-1		BE-39	FE-5
4h	SH-2		BE-39	FE-3
5h	SH-2		BE-39	FE-4
6h	SH-2		BE-39	FE-5
7h	SH-3		BE-39	FE-3
8h	SH-3		BE-39	FE-4
9h	SH-3		BE-39	FE-5
10h	SH-4		BE-39	FE-3
11h	SH-4		BE-39	FE-4
12h	SH-4		BE-39	FE-5
13h	SH-5		BE-39	FE-3
14h	SH-5		BE-39	FE-4
15h	SH-5		BE-39	FE-5
16h	SH-11		BE-39	FE-3
17h	SH-11		BE-39	FE-4
18h	SH-11		BE-39	FE-5
19h	SH-5	HTM-1	BE-39	FE-3
20h	SH-5	HTM-1	BE-39	FE-4
21h	SH-5	HTM-1	BE-39	FE-5
22h	SH-5	HTM-2	BE-39	FE-3
23h	SH-5	HTM-2	BE-39	FE-4
24h	SH-5	HTM-2	BE-39	FE-5

電洞/激子阻擋層(f)：

阻擋層可用於減少離開發射層之電荷載流子(電子或電洞)及/或激子的數目。電洞阻擋層可安置於發射層(e)與電子傳輸層(g)之間以阻擋電洞在電子傳輸層(g)之方向上離開層(e)。阻擋層亦可用於阻擋

激子擴散出發射層。適合電洞/激子材料原則上為上述主體化合物。相同偏好對於主體材料亦適用。

目前最佳之電洞/激子阻擋材料為化合物**SH-1**至**SH-11**。

電子傳輸層(g)：

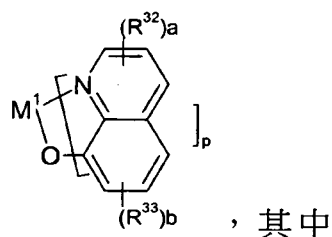
電子傳輸層可包括能夠傳輸電子之材料。電子傳輸層可為固有的(未摻雜)或經摻雜。摻雜可用於提高導電性。本發明OLED之層(g)的適合電子傳輸材料包含與類𬞟辛化合物螯合之金屬，諸如參(8-羥基醯酸酯基)鋁(Alq_3)；基於啡啉之化合物，諸如2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉($\text{DDPA} = \text{BCP}$)、4,7-二苯基-1,10-啡啉(Bphen)、2,4,7,9-四苯基-1,10-啡啉、4,7-二苯基-1,10-啡啉(DPA)或EP1786050、EP1970371或EP1097981中所揭示之啡啉衍生物；及唑化合物，諸如2-(4-聯苯基)-5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)及3-(4-聯苯基)-4-苯基-5-(4-第三丁基苯基)-1,2,4-三唑(Taz)。

亦可在電子傳輸層中使用至少兩種材料之混合物，在此情況下至少一種材料為電子傳導性材料。較佳地，在該等混合型電子傳輸層中，根據下式(VIII)使用至少一種啡啉化合物(較佳為BCP)，或至少一種吡啶化合物。除至少一種啡啉化合物以外，更佳在混合型電子傳輸層中亦使用鹼土金屬或鹼金屬羥基喹啉基錯合物，例如Liq。下文(式VII)說明適合鹼土金屬或鹼金屬羥基喹啉基錯合物。參考WO2011/157779。

電子傳輸層亦可經電子摻雜以改良所使用之材料之傳輸性質，從而首先使層厚度更厚(避免針孔/短路)且其次以使裝置之操作電壓降至最低。電子摻雜為熟習此項技術者所知且揭示於例如W. Gao、A. Kahn之J. Appl. Phys.，第94卷第1期，2003年7月1日(經p摻雜有機層)；A. G. Werner、F. Li、K. Harada、M. Pfeiffer、T. Fritz、K. Leo之Appl. Phys. Lett.，第82卷，第25期，2003年6月23日及Pfeiffer等人

之Organic Electronics 2003, 4, 89 - 103及K. Walzer、B. Maennig、M. Pfeiffer、K. Leo之Chem. Soc. Rev. 2007, 107, 1233中。舉例而言，有可能使用使電子傳輸層進行電學n摻雜之混合物。藉由添加還原材料實現n摻雜。此等混合物可為例如上述電子傳輸材料與以下物質之混合物，該等物質為鹼金屬/鹼土金屬或鹼金屬/鹼土金屬鹽，例如Li、Cs、Ca、Sr、 Cs_2CO_3 ；鹼金屬錯合物，例如8-羥基喹啉基鋰(Liq)；及Y、Ce、Sm、Gd、Tb、Er、Tm、Yb、 Li_3N 、 Rb_2CO_3 、鄰苯二甲酸二鉀、來自EP1786050之 $\text{W}(\text{hpp})_4$ ；或EP1837926B1、EP1837927、EP2246862及WO2010132236中所描述之化合物。

在一較佳實施例中，電子傳輸層包含通式(VII)之至少一種化合物：



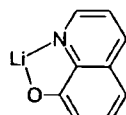
R^{32} 及 R^{33} 各自獨立地為F、 $\text{C}_1\text{-C}_8$ -烷基或 $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -芳基，其視情況經一個或多個 $\text{C}_1\text{-C}_8$ -烷基取代，或

兩個 R^{32} 及/或 R^{33} 取代基一起形成稠合苯環，其視情況經一或多個 $\text{C}_1\text{-C}_8$ -烷基取代；

a及b各自獨立地為0或1，2或3，

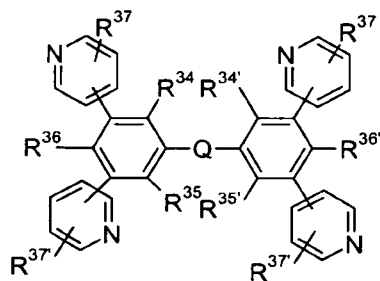
M^1 為鹼金屬原子或鹼土金屬原子，

當 M^1 為鹼金屬原子時，p為1，當 M^1 為鹼土金屬原子時，p為2。



極尤其較佳式(VII)之化合物為(Liq)，其可作為單一物質存在或以其他形式存在，諸如 Li_gQ_g ，其中g為整數，例如 Li_6Q_6 。Q為8-羥基喹啉基配體或8-羥基喹啉基衍生物。

在另一較佳實施例中，電子傳輸層包含至少一種式(VIII)之化合物，



(VIII)，其中

R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、 $R^{34'}$ 、 $R^{35'}$ 、 $R^{36'}$ 及 $R^{37'}$ 各自獨立地為H、 C_1 - C_{18} -烷基、經E取代及/或間雜有D之 C_1 - C_{18} -烷基、 C_6 - C_{24} -芳基、經G取代之 C_6 - C_{24} -芳基、 C_2 - C_{20} -雜芳基或經G取代之 C_2 - C_{20} -雜芳基，

Q為伸芳基或伸雜芳基，其每一者視情況經G取代；

D為-CO-；-COO-；-S-；-SO-；-SO₂-；-O-；-NR⁴⁰-；-SiR⁴⁵R⁴⁶-；-POR⁴⁷-；-CR³⁸=CR³⁹-；或-C≡C-；

E為-OR⁴⁴；-SR⁴⁴；-NR⁴⁰R⁴¹；-COR⁴³；-COOR⁴²；-CONR⁴⁰R⁴¹；-CN；或F；

G為E、 C_1 - C_{18} -烷基、間雜有D之 C_1 - C_{18} -烷基、 C_1 - C_{18} -全氟烷基、 C_1 - C_{18} -烷氧基或經E取代及/或間雜有D之 C_1 - C_{18} -烷氧基，

其中

R^{38} 及 R^{39} 各自獨立地為H、 C_6 - C_{18} -芳基；經 C_1 - C_{18} -烷基或 C_1 - C_{18} -烷氧基取代之 C_6 - C_{18} -芳基； C_1 - C_{18} -烷基；或間雜有-O-之 C_1 - C_{18} -烷基；

R^{40} 及 R^{41} 各自獨立地為 C_6 - C_{18} -芳基；經 C_1 - C_{18} -烷基或 C_1 - C_{18} -烷氧基取代之 C_6 - C_{18} -芳基； C_1 - C_{18} -烷基；或間雜有-O-之 C_1 - C_{18} -烷基；或

R^{40} 及 R^{41} 一起形成6員環；

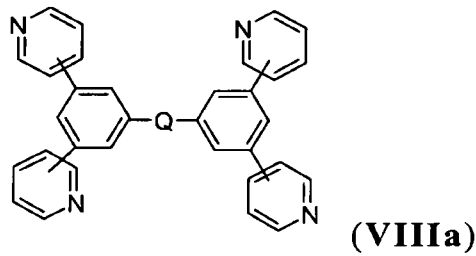
R^{42} 及 R^{43} 各自獨立地為 C_6 - C_{18} -芳基；經 C_1 - C_{18} -烷基或 C_1 - C_{18} -烷氧基取代之 C_6 - C_{18} -芳基； C_1 - C_{18} -烷基；或間雜有-O-之 C_1 - C_{18} -烷基；

R^{44} 為 C_6-C_{18} -芳基；經 C_1-C_{18} -烷基或 C_1-C_{18} -烷氧基取代之 C_6-C_{18} -芳基； C_1-C_{18} -烷基；或間雜有-O-之 C_1-C_{18} -烷基，

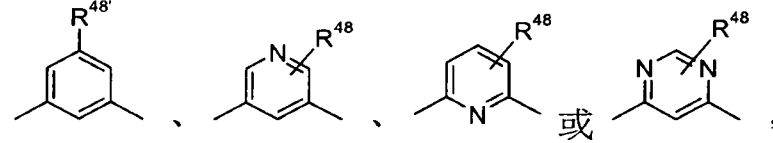
R^{45} 及 R^{46} 各自獨立地為 C_1-C_{18} -烷基、 C_6-C_{18} -芳基或經 C_1-C_{18} -烷基取代之 C_6-C_{18} -芳基，

R^{47} 為 C_1-C_{18} -烷基、 C_6-C_{18} -芳基或經 C_1-C_{18} -烷基取代之 C_6-C_{18} -芳基。

較佳式(VIII)之化合物為式(VIIIa)之化合物



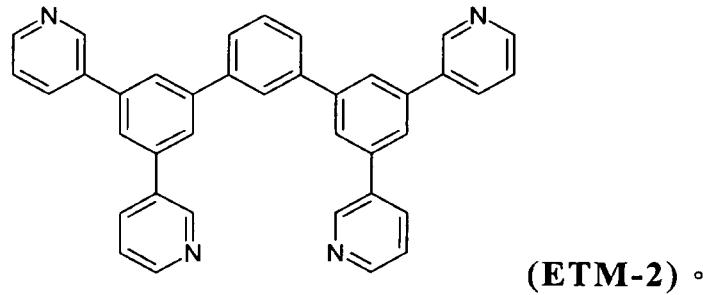
其中Q為：



R^{48} 為 H 或 C_1-C_{18} -烷基且

$R^{48'}$ 為 H、 C_1-C_{18} -烷基或 , , 或 。

尤其較佳為下式之化合物



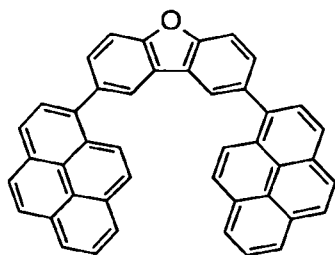
在另一尤其極佳之實施例中，電子傳輸層包含化合物 **Liq** 及化合物 **ETM-2**。

在一較佳實施例中，電子傳輸層包含式(VII)之化合物，該化合物之量為99重量%至1重量%，較佳為75重量%至25重量%，更佳為約

50重量%，其中式(VII)之化合物的量及式(VIII)之化合物的量總計達100重量%的總數。

式(VIII)之化合物之製備描述於J. Kido等人之Chem. Commun. (2008) 5821-5823；J. Kido等人之Chem. Mater. 20 (2008) 5951-5953及JP2008-127326中，或該等化合物可類似於上述文件中所揭示之方法製備。

亦可在電子傳輸層中使用鹼金屬羥基喹啉基錯合物、較佳Liq與二苯并呋喃化合物之混合物。參考WO2011/157790。WO2011/157790中所述之二苯并呋喃化合物A-1至A-36及B-1至B-22為較佳，其中二苯



并呋喃化合物

(A-10; =ETM-1)為最佳。

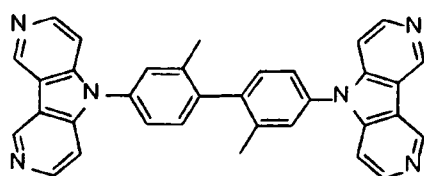
在一較佳實施例中，電子傳輸層包含99重量%至1重量%，較佳75重量%至25重量%，更佳約50重量%之量的Liq，其中Liq之量與二苯并呋喃化合物(尤其ETM-1)之量總計達100重量%。

在一較佳實施例中，電子傳輸層包含至少一種啡啉衍生物及/或吡啶衍生物。

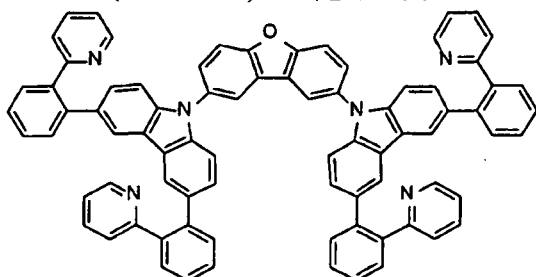
在另一較佳具體實例中，電子傳輸層包含至少一種啡啉衍生物及/或吡啶衍生物及至少一種鹼金屬羥基喹啉基錯合物。

在另一較佳實施例中，電子傳輸層包含WO2011/157790中所述之二苯并呋喃化合物A-1至A-36及B-1至B-22中之至少一者，尤其為ETM-1。

在另一較佳實施例中，電子傳輸層包含WO2012/111462、WO2012/147397、WO2012/14621中所述之化合物，諸如式



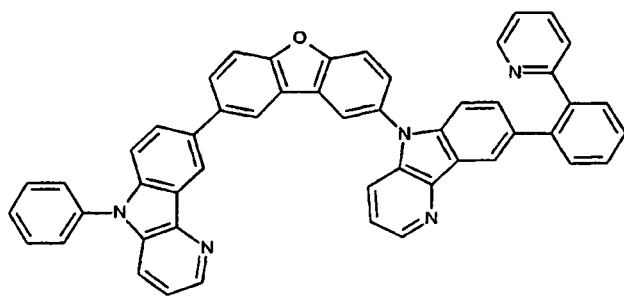
(ETM-3)之化合物，US2012/0261654中所述



(ETM-4)之化合物，

之化合物，諸如式

及 WO2012/115034 中所述之化合物，諸如式



(ETM-5)之化合物。

電子注入層(h)：

電子注入層可為改良電子注入相鄰有機層之任何層。包含鋰之有機金屬化合物(諸如8-羥基酞酸酯基鋰(Liq)、CsF、NaF、KF、Cs₂CO₃或LiF)可塗覆在電子傳輸層(g)與陰極(i)之間作為電子注入層(h)以降低操作電壓。

陰極(i)：

陰極(i)為用以引入電子或負電載流子之電極。陰極可為功函數比陽極低之任何金屬或非金屬。陰極之適合材料係選自由以下組成之群：元素週期表之第1族之鹼金屬，例如Li、Cs；第2族之鹼土金屬；第12族之金屬，包含稀土金屬及鑰系元素及銅系元素。另外，可使用諸如鋁、銦、鈣、鋇、釷及鎂及其組合之金屬。

一般而言，不同層(若存在)具有以下厚度：

陽極(a)：500至5000 Å(埃)，較佳為1000至2000 Å；

電洞注入層(b)：50至1000 Å，較佳為200至800 Å，
電洞傳輸層(c)：50至1000 Å，較佳為100至900 Å，
激子阻擋層(d)：10至500 Å，較佳為50至100 Å，
發光層(e)：10至1000 Å，較佳為50至600 Å，
電洞/激子阻擋層(f)：10至500 Å，較佳為50至100 Å，
電子傳輸層(g)：50至1000 Å，較佳為200至800 Å，
電子注入層(h)：10至500 Å，較佳為20至100 Å，
陰極(i)：200至10000 Å，較佳為300至5000 Å。

本發明之OLED可藉由熟習此項技術者所知之方法產生。一般而言，本發明之OLED係藉由將個別層連續氣相沈積於適合的基板上來產生。適合的基板為例如玻璃、無機半導體或聚合薄膜。就氣相沈積而言，可使用慣用技術，諸如熱蒸發、化學氣相沈積(CVD)、物理氣相沈積(PVD)及其他技術。在一替代性製程中，可採用熟習此項技術者所知之塗佈技術，自含於適合溶劑中之溶液或分散液塗覆OLED之有機層。

OLED可用於電致發光適用之所有設備中。適合的裝置較佳係選自固定及行動視覺顯示單元及照明單元。固定視覺顯示單元為例如電腦、電視之視覺顯示單元，印表機、廚房器具及廣告面板、照明及資訊面板中之視覺顯示單元。行動視覺顯示單元為例如行動電話、平板電腦、膝上型電腦、數位相機、MP3播放器、車輛中之視覺顯示單元，及公車及列車上之目的地顯示器。可使用本發明之OLED之其他設備為例如鍵盤；衣物；傢俱；壁紙。

因此，本發明係關於選自由以下各者組成之群的設備：固定視覺顯示單元，諸如電腦、電視之視覺顯示單元，印表機、廚房器具及廣告面板中之視覺顯示單元、照明、資訊面板；及行動視覺顯示單元，諸如行動電話、平板電腦、膝上型電腦、數位相機、MP3播放

器、車輛中之視覺顯示單元及公車及列車上之目的地顯示器；照明單元；鍵盤；衣物；傢俱；壁紙，該設備包含至少一個本發明的有機發光裝置或發射層。

本發明之另一態樣為發射層，其包含

2重量%至40重量%之具有小於0.2 eV之單態能與三態能之差的發光有機金屬錯合物X，

0.05重量%至5重量%之螢光發射體Y，及

55重量%至97.95重量%之主體化合物，其中有機金屬錯合物X、螢光發射體Y及主體化合物之量總計達100重量%之總數，且發光有機金屬錯合物X之單態能($E_{S1}(X)$)大於螢光發射體Y之單態能($E_{S1}(Y)$)。

發光有機金屬錯合物X之單態能與三態能之差較佳地小於0.1 eV，更佳地小於0.05 eV。

較佳地，發射層包含5重量%至40重量%之發光有機金屬錯合物X、0.1重量%至4.0重量%之螢光發射體Y及94.9重量%至56.0重量%之主體化合物，其中有機金屬錯合物X、螢光發射體Y及主體化合物之量總計達100重量%之總數。更佳地，發射層包含10重量%至40重量%之發光有機金屬錯合物X、0.1重量%至3.0重量%之螢光發射體Y及89.9重量%至57.0重量%之主體化合物，其中有機金屬錯合物X、螢光發射體Y及主體化合物之量總計達100重量%之總數。更佳地，發射層包含20重量%至40重量%之發光有機金屬錯合物X、0.1重量%至3.0重量%之螢光發射體Y及79.9重量%至57.0重量%之主體化合物，其中有機金屬錯合物X、螢光發射體Y及主體化合物之量總計達100重量%之總數。

本發明之另一主題為一種螢光發射體Y之用途，螢光發射體Y用於摻雜發射層以將薄膜之發射壽命 τ_0 減少至低於100 ns，該發射壽命係藉由 $\tau_0 = \tau_v / QY$ 計算而得，該發射層包含具有小於0.2 eV之單態能

($E_{S1}(X)$)與三態能($E_{T1}(X)$)之差且具有大於螢光發射體Y之單態能($E_{S1}(Y)$)的單態能($E_{S1}(X)$)的發光有機金屬錯合物X，以及主體化合物，該等薄膜由發光有機金屬錯合物X、螢光發射體Y及主體化合物組成。低於100 ns之發射壽命 τ_0 的減少在不犧牲QY之情況下發生，亦即，EQE保持基本上相同或得以改良。

發射壽命 τ_0 較佳地在0.1 ns至80 ns之範圍內，更佳地在0.5 ns至50 ns之範圍內，最佳地在0.5 ns至40 ns之範圍內。

發光有機金屬錯合物X之單態能與三態能之差較佳地小於0.1 eV，更佳地小於0.05 eV。

發射層可用於發光電池(LEEC)、OLED、OLED感測器，尤其用於未自外部密閉地密封的氣體及蒸氣感測器，光學溫度感測器、有機太陽電池(OSC；有機光伏打裝置、OPV)、有機場效電晶體、有機二極體及有機光電二極體。

僅出於說明之目的而包括以下實例，且以下實例並不限制申請專利範圍之範疇。除非另外說明，否則所有份數及百分比均以重量計。

實例

以下實例，更明確而言實例中詳述之方法、材料、條件、製程參數、設備及其類似物意欲支持本發明但不限制本發明之範疇。所有實驗均在保護氣氛中進行。除非另外說明，否則以下實例中所提及之百分比及比率以重量%及重量比計。在實例中使用**BE-2**、**BE-3**、**BE-24**、**BE-25**、**BE-26**、**BE-38**、**BE-39**及**BE-40**之經式異構體。

測定量子效率及發射波長(PMMA矩陣)

發射供體及/或發射受體分子之光致發光(PL)光譜在摻雜有各別分子之薄聚合物薄膜上量測。藉由以下程序製備薄膜：藉由將1 g聚合物「塑膠玻璃6N」(Evonik)溶解於9 g二氯甲烷中繼而攪拌一小時製

備10%-w/w聚合物溶液。根據所要摻雜濃度將各別分子添加至PMMA熔液，且持續攪拌一分鐘。藉由用具有60 μm 空隙之膜施料器(360 2082型，Erichsen)在石英基板上刀片刮抹澆鑄溶液，得到摻雜薄聚合物膜(厚度約6 μm)。

測定量子效率及發射波長(SH-11矩陣)

使用上述用於PMMA矩陣之相同程序，除了代替PMMA聚合物，將4.8 mg主體分子(SH-11)溶解於250 μl 之二氯甲烷中，接著攪拌一小時。

此等薄膜之PL光譜及量子產率(QY)藉由累計球方法使用絕對PL量子產率量測系統(Hamamatsu，C9920-02型)量測(激發波長：針對表1為370 nm，針對表2-9為310 nm)。

測定激發狀態壽命 τ_v 及發射壽命 τ_0

製備之薄膜之激發狀態壽命(τ_v)係藉由以下程序量測：針對激發，使用於10 kHz下操作之具有激發波長310 nm的脈衝二極體。使用時間相關單光子計數(TCSPC)執行偵測。發射壽命 τ_0 係藉由 $\tau_0=\tau_v/QY$ 計算而得。

將發光有機金屬錯合物BE-24用作供體。將螢光發射體FE-1及FE-2用作受體。

表1展示包含在兩種不同濃度下之供體分子BE-24、兩種不同受體分子(FE-1及FE-2)及兩種不同主體分子(PMMA及SH-11)之四個系列能量轉移實驗。

供體	受體	濃度(供體)	濃度(受體)	主體	τ_v/ns	τ_0/ns	QY	$\lambda_{\text{max,em}}$
BE-24	FE-1	2%	0%	PMMA	700	875	80%	440 nm
BE-24	FE-1	0%	0.10%	PMMA	4	4	98%	468 nm
BE-24	FE-1	2%	0.05%	PMMA	49	63	78%	468 nm
BE-24	FE-1	2%	0.10%	PMMA	44	57	77%	466 nm
BE-24	FE-1	2%	0.20%	PMMA	27	38	71%	469 nm
BE-24	FE-1	2%	0.40%	PMMA	17	25	68%	470 nm
BE-24	FE-1	10%	0%	PMMA	700	843	83%	447 nm
BE-24	FE-1	10%	0.05%	PMMA	69	103	67%	468 nm

BE-24	FE-1	10%	0.10%	PMMA	57	89	64%	468 nm
BE-24	FE-1	10%	0.20%	PMMA	25	48	52%	473 nm
BE-24	FE-1	10%	0.40%	PMMA	24	49	49%	473 nm
BE-24	FE-1	2%	0%	SH-11	-		71%	449 nm
BE-24	FE-1	2%	0.05%	SH-11	57	98	58%	453 nm
BE-24	FE-1	2%	0.10%	SH-11	40	70	57%	454 nm
BE-24	FE-1	2%	0.30%	SH-11	17	31	55%	458 nm
BE-24	FE-2	0%	0.10%	PMMA	5	5	100%	458 nm
BE-24	FE-2	2%	0.10%	PMMA	240	282	85%	460 nm
BE-24	FE-2	2%	2%	PMMA	20	27	74%	487 nm

該表之第一部分展示在主體PMMA中具有2%之供體BE-24及不同濃度之受體FE-1的樣品。第一行展示純供體(2%摻雜濃度)具有700 ns之激發狀態壽命(τ_v)以及80%之量子產率及於440 nm處最大的發射。純受體(0.1%之摻雜濃度)具有在約100%之量子效率處為3.7 ns之激發狀態壽命。發射在468 nm處為最大。現使用供體以及受體作為摻雜物，展示發生自供體至受體之極高效能量轉移(與無受體摻雜之情況的80%相比，在0.1%的受體摻雜之情況下量子效率為78%)。在最大發射自440 nm(供體)至468-470 nm(受體)之改變支援此解釋(參見圖2及圖3)。在表上展示激發狀態壽命在大體上不犧牲量子效率之情況下減少至17 ns。

在該表之第二部分中，供體濃度增加至10%。如所描述，觀測針對2%之摻雜濃度但較小之量子效率的整體類似行為。

表1之第三部分描述一體系，其中PMMA藉由主體材料SH-11替換。FE-1相對於PMMA經顯著藍移位約15 nm。再次，針對0.3%之螢光受體FE-1，展示相同基本趨向，包括低於20 ns之激發狀態壽命的減少。即使供體與受體之間的發射波長具有極小差，亦發生高效轉移。

在第一部分中，引入另一螢光受體分子(FE-2)。在此受體分子之顯著更高的濃度為必要的。在2%之FE-2濃度下，結合20 ns之激發狀態壽命達成74%之較高量子效率。

在下表2至9中展示針對不同樣品量測之量子產率(QY) (%)、

$CIE_{x,y}$ 、及發射壽命 τ_0 (ns)。在 310 nm 處執行用於測定 QY 之激發，在此吸收幾乎完全來自供體。

表2

針對由 10% 之 **BE-24**、x% 之 **FE-7** 及 90-x% 之 **PMMA** 組成的薄膜量測的量子產率(QY) (%)、 $CIE_{x,y}$ 及發射壽命 τ_0 (ns)。

	x /%	QY /%	CIE_x	CIE_y	τ_0 /ns
薄膜1	0	79	0.156	0.148	1030
薄膜2	0.2	96	0.158	0.267	43
薄膜3	0.5	98	0.161	0.307	24
薄膜4	1.0	99	0.170	0.374	9

表3

針對由 10% 之 **BE-24**、x% 之 **FE-2** 及 90-x% 之 **SH-11** 組成的薄膜量測的量子產率(QY) (%)、 $CIE_{x,y}$ 及發射壽命 τ_0 (ns)。

實例	x /%	QY /%	CIE_x	CIE_y	τ_0 /ns
薄膜5	0	89	0.179	0.200	1320
薄膜6	0.5	78	0.138	0.226	40
薄膜7	1.0	72	0.138	0.235	39

表4

針對由 10% 之 **BE-38**、x% 之 **FE-2** 及 90-x% 之 **PMMA** 組成的薄膜量測的量子產率(QY) (%)、 $CIE_{x,y}$ 及發射壽命 τ_0 (ns)。

實例	x /%	QY /%	CIE_x	CIE_y	τ_0 /ns
薄膜8	0	62	0.157	0.177	934
薄膜9	0.5	72	0.135	0.230	46
薄膜10	1.0	64	0.131	0.260	25

表5

針對由 10% 之 **BE-38**、x% 之 **FE-7** 及 90-x% 之 **PMMA** 組成的薄膜量測的量子產率(QY) (%)、 $CIE_{x,y}$ 及發射壽命 τ_0 (ns)。

實例	x /%	QY /%	CIE_x	CIE_y	τ_0 /ns
薄膜11	0	62	0.157	0.177	934
薄膜12	0.2	75	0.158	0.266	46
薄膜13	0.5	83	0.162	0.316	21
薄膜14	1.0	89	0.170	0.370	9

表6

針對由10%之**BE-40**、x%之**FE-4**及90-x%之PMMA組成的薄膜量測的量子產率(QY) (%)、 $CIE_{x,y}$ 及發射壽命 τ_0 (ns)。

實例	x /%	QY /%	CIE_x	CIE_y	τ_0 /ns
薄膜15	0	76	0.325	0.556	877
薄膜16	1.0	87	0.379	0.595	79

表7

針對由10%之**BE-39**、x%之**FE-5**及90-x%之PMMA組成的薄膜量測的量子產率(QY) (%)、 $CIE_{x,y}$ 及發射壽命 τ_0 (ns)。

實例	x /%	QY /%	CIE_x	CIE_y	τ_0 /ns
薄膜17	0	86	0.222	0.419	976
薄膜18	0.2	97	0.262	0.621	31
薄膜19	0.5	96	0.289	0.641	15
薄膜20	1.0	94	0.304	0.642	10

表8

針對由10%之**Cu-1**、x%之**FE-2**及90-x%之PMMA組成的薄膜量測的量子產率(QY) (%)、 $CIE_{x,y}$ 及發射壽命 τ_0 (ns)。

實例	x /%	QY /%	CIE_x	CIE_y	τ_0 /ns
薄膜21	0	47	0.171	0.215	32125
薄膜22	0.2	67	0.143	0.231	41
薄膜23	0.5	77	0.136	0.243	36
薄膜24	1.0	83	0.132	0.259	29

表9

針對由10%之**Cu-1**、x%之**FE-7**及90-x%之PMMA組成的薄膜量測的量子產率(QY) (%)、 $CIE_{x,y}$ 及發射壽命 τ_0 (ns)。

實例	x /%	QY /%	CIE_x	CIE_y	τ_0 /ns
薄膜25	0	47	0.171	0.215	32125
薄膜26	0.2	72	0.163	0.302	1.6
薄膜27	0.5	86	0.166	0.351	1.5
薄膜28	1.0	92	0.171	0.385	1.7

如自表2至9明顯的，可藉由本發明概念將發射壽命 τ_0 減少至遠低於80 ns之值，同時維持或甚至增加QY。 CIE_y 座標展示隨著發射來自受體，高效轉移已經在低濃度下發生。

測定 S_1 - T_1 分裂

為測定 S_1 - T_1 分裂，使用涉及激發狀態壽命及量子化學計算之溫度相依測定的組合方法。

a)實驗方法：

藉由在石英基板上自二氯甲烷刀片刮抹來製備60 μm 之於PMMA(2%)中之銻錯合物薄膜。低溫恆溫器(Oxford Instruments之Optistat CF)用於用液態氮冷卻樣本。最大發射處之PL光譜及PL衰變時間由光譜儀(Edinburgh Instruments之FLS 920P)在以下溫度下量測：4K、10K、20K、30K、50K、75K、100K、150K、200K、250K、300K、350K、375K、400K。

適配：

平均PL衰變時間的溫度相依性提供關於不同狀態之能量位準及衰變速率之資訊，該等能量位準及衰變速率根據波茲曼分佈(M. J. Leitl、V. A. Krylova、P. I. Djurovich、M. E. Thompson、H. Yersin J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 16032-16038；T. Hofbeck、H. Yersin、Inorg. Chem. 2010, 49, 9290-9299)增加。對於具有兩個增加之激發狀態之系統，以下表達式可適配於量測之資料 k_{av} 對 T ：

方程式2

$$k_{av} = \frac{k_I + k_{II} e^{-\Delta E_{I,II}/(k_B T)}}{1 + e^{-\Delta E_{I,II}/(k_B T)}}$$

對於具有三個增加之激發狀態之系統，使用方程式2。

方程式2

$$k_{av} = \frac{k_I + k_{II} e^{-\Delta E_{I,II}/(k_B T)} + k_{III} e^{-\Delta E_{I,III}/(k_B T)}}{1 + e^{-\Delta E_{I,II}/(k_B T)} + e^{-\Delta E_{I,III}/(k_B T)}}$$

其中 k_{av} 為由量測測定之衰變速率； k_I 、 k_{II} 、 k_{III} 為各個激發狀態之衰變速率； $E_{I,II}$ 及 $E_{I,III}$ 為激發狀態I及II與最低激發狀態相比的能量差； k_B 為波茲曼常量；且 T 為溫度。

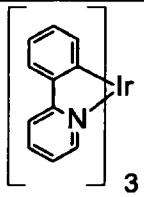
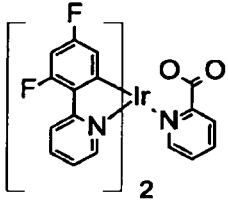
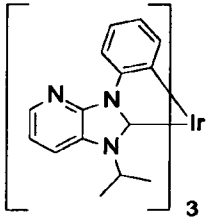
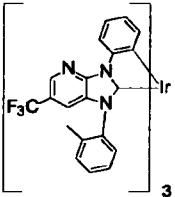
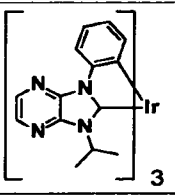
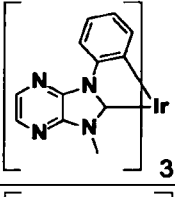
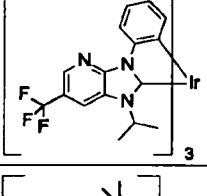
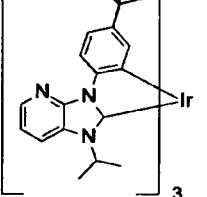
k ($>2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$)的高值指示各個激發狀態為單態。然而，由於激發

狀態之自旋多重性無法由PL量測證實，故必須執行額外量子化學計算且與由量測之適配發現之激發狀態位準相比。

b)量子化學方法

首先，以在銻過渡金屬錯合物之情況下包括有效核勢的理論[D. Andrae、U. Haeussermann、M. Dolg、H. Stoll及H. Preuss之Theor. Chim. Acta **77**, 123 (1990)]的無限制BP86 [J.P. Perdew之Phys. Rev. B **33**, 8822 (1986)及J.P. Perdew之Phys. Rev. B **33**, 8822 (1986)]/SV(P) [A. Schäfer、H. Horn及R. Ahlrichs之J. Chem. Phys. **9**, 2571 (1992)]位準最佳化潛在供體分子之三態幾何結構。基於三態幾何結構相對論，執行所有電子計算以測定 S_1 - T_1 分裂。具體而言，吾等利用B3LYP-官能基[Becke、A.D.之J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993)]結合所有電子基雙 ξ 品質集合[E. van Lenthe及E.J. Baerends之J. Comp. Chemistry **24**, 1142 (2003)]。純量相對論效應經由ZORA方法[E. van Lenthe、A.E. Ehlers及E.J. Baerends之Journal of Chemical Physics **110**, 8943 (1999)]包括在SCF位準處。基於彼波函數，經由擾動理論[F. Wang及T. Ziegler之Journal of Chemical Physics **123**, 154102 (2005)]執行時間相關密度函數計算，包括自旋軌道耦合。 S_1 - T_1 分裂接著經最終測定為最低 T_1 次位準與第一自旋軌道校正 S_1 狀態的能量差。使用ADF程式包[3. ADF2009.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands之<http://www.scm.com>]執行相對論計算，而對於幾何結構最佳化，使用TURBOMOLE程式包[R. Ahlrichs、M. Bär、M. Häser、H. Horn,及C. Cölmel之Chem. Phys. Lett. **162**, 165 (1989)]。

為了說明該方法之有效性，在下表10中給出實驗上配合的與所計算的 S_1 - T_1 位準之間的對比：

分子結構	縮寫	異構體	$\Delta E(S_1-T_1)$ [eV] 實驗	$\Delta E(S_1-T_1)$ [eV] 計算
	Ir(ppy)₃	面式	~ 0.200	0.150
	FIrpic	反-N,N	~ 0.300	0.180
	BE-24	經式	0.010	0.038
	BE-38	經式		0.057
	BE-2	經式		0.035
	BE-3	經式		0.026
	BE-26	經式		0.034
	BE-25	經式		0.040

獲得所計算的與配合的資料之間的極佳一致。清晰展示**BE-24**的格外小的 S_1 - T_1 分裂。包括 Ir(ppy)_3 及 FIrpic 以用於延伸對比。 Ir(ppy)_3 及 FIrpic 之 S_1 - T_1 分裂取自於Burak Himmetoglu、Alex Marchenko、Ismaila Dabo及Matteo Cococcioni, *The Journal of Chemical Physics* 137, 154309 (2012)及其中所引用之文獻。請注意， Ir(ppy)_3 及 FIrpic 之 S_1 - T_1 分裂歸因於其根據峰值波長/吸收起始而在本質上極為近似。理論及量測兩者皆認同此等分子之給定 S_1 - T_1 分裂顯著大於0.1 eV。

測定**BE-24**之 S_1 - T_1 分裂

執行量子化學計算以及低溫光致發光量測以測定化合物(**BE-24**)之 S_1 - T_1 分裂。藉由採用以下方程式(1)-(4)之集合

$$(1) \quad k_{av} = \frac{n_{S_1}}{n} k_{S_1} + \frac{n_{T_1}}{n} k_{T_1}$$

$$(2) \quad n_{S_1} = e^{-\frac{\Delta E(S_1-T_1)}{kT}}$$

$$(3) \quad n_{T_1} = 1$$

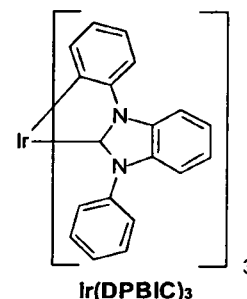
$$(4) \quad n = n_{S_1} + n_{T_1}$$

及使用 T_1 比率識別4 K下之比率，可同步適配 S_1 發射率及 S_1 - T_1 分裂。吾等針對 S_1 狀態獲得330 ns之發射壽命、針對 T_1 狀態獲得10 μs 之發射壽命且獲得0.01 eV之 S_1 - T_1 分裂。此格外小的值產生約70%之 S_1 狀態的波茲曼種群，由此亦解釋前述區中描述之極高效能量轉移。由於該等狀態之自旋多重性無法直接藉由PL量測證實，故吾等執行額外相對論量子化學計算。在此，吾等發現為0.04 eV之極小 S_1 - T_1 分裂與以上解釋一致。

應用實例

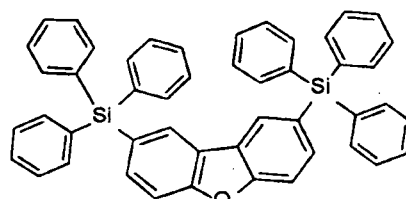
將用作陽極之ITO基板首先用用於LCD製造之市售清潔劑(Deconex® 20NS及25ORGAN-ACID®中和劑)清潔，隨後在超音波浴中用丙酮/異丙醇混合物清潔。為除去可能的有機殘餘物，將基板再曝露於臭氧烘箱中之連續臭氧流25分鐘。此處理亦提高ITO之電洞注

入性質。此後，藉由在約 10^{-7} - 10^{-9} 毫巴下以約0.5-5 nm/min之速率氣相沈積將下文說明之有機材料塗覆至經清潔之基板。



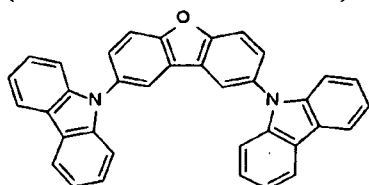
塗覆至基板之電洞注入、導體及激子阻斷劑為 $\text{Ir}(\text{DPBIC})_3$ ，其厚度在60 nm與100 nm之間，其中50 nm至90 nm摻雜有 MoO_3 。 $\text{Ir}(\text{DPBIC})_3$ 的剩餘10 nm充當激子阻斷劑。

隨後，發射層(EML)藉由以40 nm之厚度氣相沈積而沈積作為發光有機金屬錯合物 **BE-X** (2 wt%至40wt%)、螢光發射體 **FE-X**



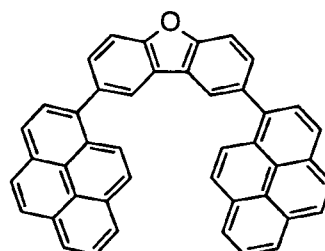
(0.05wt%至2.0wt%)及主體化合物

(**SH-11**)或



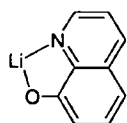
(**SH-2**) (58 wt%至97.95 wt%)之混合物。隨後，

SH-11或SH-2藉由氣相沈積以5 nm之厚度塗覆作為電洞阻斷劑。



(**ETM-1**) 及

接著，作為電子傳輸層，



(**Liq**) (50:50)之混合物藉由氣相沈積塗覆(25 nm至35 nm)。接

著，在藉由氣相沈積進行之4 nm的KF沈積之後，最後藉由熱蒸發沈

積100 nm厚之Al電極。使所有組分在惰性氮氣氛圍下以黏合方式黏結於玻璃蓋。

比較應用實例1及應用實例1

比較裝置1具有以下架構：

ITO - 80 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-24/FE-1/SH-11 (2:0:98) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

獲得類似於比較裝置1之裝置1。以下展示裝置1之裝置架構：

ITO - 80 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-24/FE-1/SH-11 (2:0.05:97.95) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

為特性化OLED，在各種電流及電壓下記錄電致發光光譜。另外，結合明度量測電流-電壓特性以測定發光效率及外部量子效率(EQE)。除非另有說明，在明度(L)=1000 cd/m²處給出驅動電壓U及EQE且在5mA/cm²處給出國際照明委員會(CIE)座標。在恆定電流密度J=25mA/cm²下量測50%之壽命(LT50)直至初始明度減少至50%時。比較應用實例之EQE及LT50經設定成100且應用實例之EQE及LT50相對於比較應用實例之彼等者經指定。

表11

	BE-24	FE-1	SH-11	EQE [%]	CIE _x	CIE _y	LT50 [%]
比較應用實例1 比較裝置1	2	0	98	100	0.164	0.156	100
應用實例1 裝置1	2	0.05	97.95	128	0.157	0.143	135

比較應用實例2及應用實例2及3

獲得類似於比較應用實例1之比較裝置2及裝置2及3。下文展示比較裝置2及裝置2及3之裝置架構：

比較裝置2：

ITO - 80 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-24/FE-1/SH-11 (10:0:90) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置2：

ITO - 80 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm BE-24/FE-1/SH-11 (10:0.05:89.95) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置3：

ITO - 80 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-24/FE-1/SH-11 (10:0.1:89.9) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

表12

	BE-24	FE-1	SH-11	EQE [%]	CIE _x	CIE _y	LT50 [%]
比較應用實例2 比較裝置2	10	0	90	100	0.164	0.165	100
應用實例2 裝置2	10	0.05	89.95	105	0.157	0.146	120
應用實例3 裝置3	10	0.1	89.9	101	0.156	0.143	120

比較應用實例3及應用實例4及5

獲得類似於比較應用實例1之比較裝置3及裝置4及5。下文展示比較裝置3及裝置4及5之裝置架構：

比較裝置3：

ITO - 90 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-24/FE-2/SH-11 (30:0:70) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置4：

ITO - 90 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-24/FE-2/SH-11 (30:0.1:69.9) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置5:

ITO - 90 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-24/FE-2/SH-11 (30:0.3:69.7) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

表13

	BE-24	FE-2	SH-11	EQE [%]	CIE _x	CIE _y	LT50 [%]
比較應用實例3 比較裝置3	30	0	70	100	0.153	0.153	100
應用實例4 裝置4	30	0.1	69.9	107	0.147	0.146	175
應用實例5 裝置5	30	0.3	69.7	99	0.140	0.144	340

比較應用實例4及應用實例6及7

獲得類似於比較應用實例1之比較裝置4及裝置6及7。下文展示比較裝置4及裝置6及7之裝置架構：

比較裝置4：

ITO - 90 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-24/FE-7/SH-11 (30:0:70) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置6:

ITO - 90 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-24/FE-7/SH-11 (30:1:69) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置7：

ITO - 80 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ -

40 nm之BE-24/FE-7/SH-11 (30:2:68) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

表14

	BE-24	FE-7	SH-11	EQE [%]	CIE _x	CIE _y	LT50 [%]
比較應用實例4 比較裝置4	30	0	70	100	0.152	0.167	100
應用實例6 裝置6	30	1	69	120	0.148	0.240	800
應用實例7 裝置7	30	2	68	107	0.149	0.273	2515

比較應用實例5及應用實例8至10

獲得類似於比較應用實例1之比較裝置5及裝置8至10。下文展示比較裝置5及裝置8至10之裝置架構：

比較裝置5：

ITO - 90 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-24/FE-2/SH-11 (40:0:60) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置8：

ITO - 90 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-24/FE-2/SH-11 (40:0.1:59.9) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置9：

ITO - 90 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-24/FE-2/SH-11 (40:0.3:59.7) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置10：

ITO - 90 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-24/FE-2/SH-11 (40:0.5:59.5) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之

ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

表15

	BE-24	FE-2	SH-11	EQE [%]	CIE _x	CIE _y	LT50 [%]
比較應用實例5 比較裝置5	40	0	60	100	0.155	0.200	100
應用實例8 裝置8	40	0.1	59.9	120	0.147	0.188	180
應用實例9 裝置9	40	0.3	59.7	123	0.139	0.168	310
應用實例10 裝置10	40	0.5	59.5	111	0.135	0.168	535

比較應用實例6及應用實例11至15

獲得類似於比較應用實例1之比較裝置6及裝置11至15。下文展示比較裝置6及裝置11至15之裝置架構：

比較裝置6

ITO - 90 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-24/FE-7/SH-11 (40:0:60) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置11:

ITO - 90 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-24/FE-7/SH-11 (40:0.3:59.7) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置12:

ITO - 90 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-24/FE-7/SH-11 (40:0.5:59.5) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置13 :

ITO - 90 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-24/FE-7/SH-11 (40:0.7:59.3) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之

ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置14：

ITO - 90 nm之**Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10)** - 10 nm之**Ir(DPBIC)₃** - 40 nm之**BE-24/FE-7/SH-11 (40:1:59)** - 5 nm之**SH-11** - 25 nm之**ETM-1:Liq (50:50)** - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置15：

ITO - 80 nm之**Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10)** - 10 nm之**Ir(DPBIC)₃** - 40 nm之**BE-24/FE-7/SH-11 (40:2:58)** - 5 nm之**SH-11** - 25 nm之**ETM-1:Liq (50:50)** - 4 nm之KF - 100 nm之Al

表16

	BE-24	FE-7	SH-11	EQE [%]	CIE_x	CIE_y	LT50 [%]
比較應用實例6 比較裝置6	40	0	60	100	0.152	0.188	100
應用實例11 裝置11	40	0.3	59.7	102	0.149	0.199	245
應用實例12 裝置12	40	0.5	59.5	110	0.148	0.222	355
應用實例13 裝置13	40	0.7	59.3	114	0.148	0.251	580
應用實例14 裝置14	40	1	59	108	0.149	0.274	910
應用實例15 裝置15	40	2	58	103	0.151	0.293	1190

比較應用實例7及應用實例16

獲得類似於比較應用實例1之**比較裝置7**及**裝置16**。下文展示比較裝置7及裝置15之裝置架構：

比較裝置7：

ITO - 50 nm之**Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10)** - 10 nm之**Ir(DPBIC)₃** - 40 nm之**BE-2/FE-5/SH-2 (10:0:90)** - 5 nm之**SH-2** - 35 nm之**ETM-1:Liq (50:50)** - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置16：

ITO - 50 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-2/FE-5/SH-2 (10:0.3:99.7) - 5 nm之SH-2 - 35 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

表17

	BE-2	FE-5	SH-2	EQE [%]	CIE _x	CIE _y	LT50 [%]
比較應用實例7 比較裝置7	10	0	90	100	0.368	0.554	100
應用實例16 裝置16	10	0.3	89.7	110	0.296	0.594	165

比較應用實例8及應用實例17及18

獲得類似於比較應用實例1之比較裝置8及裝置17至19。下文展示比較裝置8及裝置17及18之裝置架構：

比較裝置8：

ITO - 90 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-38/FE-2/SH-11 (30:0:70) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置17：

ITO - 90 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-38/FE-2/SH-11 (30:0.5:69.5) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置18：

ITO - 80 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-38/FE-2/SH-11 (30:1:69) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

表18

	BE-38	FE-2	SH-11	EQE [%]	CIE _x	CIE _y	LT50 [%]
比較應用實例8 比較裝置8	30	0	70	100	0.163	0.216	100

應用實例17 裝置17	30	0.5	69.5	182	0.140	0.157	120
應用實例18 裝置18	30	1	69	167	0.137	0.154	180

比較應用實例9及應用實例19至21

獲得類似於比較應用實例1之比較裝置8及裝置19至21。下文展示比較裝置9及裝置19至21之裝置架構：

比較裝置9：

ITO - 90 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-38/FE-7/SH-11 (30:0:70) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置19：

ITO - 90 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-38/FE-7/SH-11 (30:0.5:69.5) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置20：

ITO - 80 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-38/FE-7/SH-11 (30:1:69) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置21：

ITO - 80 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-38/FE-7/SH-11 (30:2:68) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

表19

	BE-38	FE-7	SH-11	EQE [%]	CIE _x	CIE _y	LT50 [%]
比較應用實例9 比較裝置9	30	0	70	100	0.161	0.19	100
應用實例19 裝置19	30	0.5	69.5	121	0.156	0.195	220

應用實例20 裝置20	30	1	69	148	0.155	0.221	370
應用實例21 裝置21	30	2	68	150	0.156	0.247	505

比較應用實例10及應用實例22

獲得類似於比較應用實例1之比較裝置10及裝置22。下文展示比較裝置10及裝置22之裝置架構：

比較裝置10：

ITO - 90 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-38/FE-2/SH-11 (40:0:70) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置22：

ITO - 90 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-38/FE-2/SH-11 (40:0.5:59.5) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

表20

	BE-38	FE-2	SH-11	EQE [%]	CIE _x	CIE _y	LT50 [%]
比較應用實例10 比較裝置10	40	0	60	100	0.164	0.215	100
應用實例22 裝置22	40	0.5	59.5	144	0.141	0.157	175

比較應用實例11及應用實例22至24

獲得類似於比較應用實例1之比較裝置11及裝置22至24。下文展示比較裝置11及裝置22至24之裝置架構：

比較裝置11：

ITO - 90 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-38/FE-7/SH-11 (40:0:60) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置22：

ITO - 90 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-38/FE-7/SH-11 (40:0.5:59.5) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置23：

ITO - 80 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-38/FE-7/SH-11 (40:1:59) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置24：

ITO - 80 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-38/FE-7/SH-11 (40:2:58) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

表21

	BE-38	FE-7	SH-11	EQE [%]	CIE _x	CIE _y	LT50 [%]
比較應用實例11 比較裝置11:	40	0	60	100	0.167	0.229	100
應用實例22 裝置22	40	0.5	59.5	123	0.158	0.208	125
應用實例23 裝置23	40	1	59	164	0.156	0.230	225
應用實例24 裝置24	40	2	58	169	0.156	0.263	320

比較應用實例12及應用實例25及26

獲得類似於比較應用實例1之比較裝置12及裝置25及26。下文展示比較裝置12及裝置25及26之裝置架構：

比較裝置12：

ITO - 90 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-24/FE-2/SH-11 (10:0:90) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置25：

ITO - 90 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-24/FE-2/SH-11 (10:0.1:89.9) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置26：

ITO - 80 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-24/FE-2/SH-11 (10:0.5:89.5) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

表22

	BE-24	FE-2	SH-11	EQE [%]	CIE _x	CIE _y	LT50 [%]
比較應用實例12 比較裝置12	10	0	90	100	0.152	0.129	100
應用實例25 裝置25	10	0.1	89.9	112	0.148	0.142	120
應用實例26 裝置26	10	0.5	89.5	151	0.139	0.156	405

比較應用實例13及應用實例27及28

獲得類似於比較應用實例1之比較裝置13及裝置27及28。下文展示比較裝置13及裝置27及28之裝置架構：

比較裝置13：

ITO - 90 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-24/FE-2/SH-11 (20:0:80) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置27：

ITO - 90 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-24/FE-2/SH-11 (20:0.1:79.9) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置28：

ITO - 80 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ -

40 nm之BE-24/FE-2/SH-11 (20:0.5:79.5) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

表23

	BE-24	FE-2	SH-11	EQE [%]	CIE _x	CIE _y	LT50 [%]
比較應用實例13 比較裝置13	20	0	80	100	0.154	0.172	100
應用實例27 裝置27	20	0.1	79.9	127	0.144	0.155	240
應用實例28 裝置28	20	0.5	79.5	116	0.135	0.160	770

比較應用實例14及應用實例29及30

獲得類似於比較應用實例1之比較裝置14及裝置29及30。下文展示比較裝置14及裝置29及30之裝置架構：

比較裝置14：

ITO - 90 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-38/FE-2/SH-11 (20:0:80) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置29：

ITO - 90 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-38/FE-2/SH-11 (20:0.5:79.5) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置30：

ITO - 80 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-38/FE-2/SH-11 (20:1:79) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

裝置31：

ITO - 80 nm之Ir(DPBIC)₃:MoO₃ (90:10) - 10 nm之Ir(DPBIC)₃ - 40 nm之BE-38/FE-2/SH-11 (20:2:78) - 5 nm之SH-11 - 25 nm之ETM-

1:Liq (50:50) - 4 nm之KF - 100 nm之Al

表24

	BE-38	FE-2	SH-11	EQE [%]	CIE _x	CIE _y	LT50 [%]
比較應用實例14 比較裝置14	20	0	80	100	0.162	0.201	100
應用實例29 裝置29	20	0.5	79.5	193	0.142	0.163	165
應用實例30 裝置30	20	1.0	79.0	185	0.138	0.163	230
應用實例31 裝置31	20	2.0	78.0	169	0.137	0.163	315

如自表11至24明顯的，相比於僅包含有機金屬錯合物X及主體化合物之裝置，本發明之包含有機金屬錯合物X、螢光發射體Y及主體化合物之裝置的EQE及/或壽命得以增加。

藉由使用螢光發射體摻雜例如含有具有小S₁-T₁分裂之發光有機金屬錯合物的發射層，發射衰變時間可由於極高效能量轉移而在不犧牲外部量子效率(EQE)之情況下顯著縮短。

【圖式簡單說明】

圖1a展示分子間能量轉移係由來自供體之T₁狀態之慢轉移速率支配。

圖1b展示根據本發明使用之螢光發射體Y (=供體)及發光有機金屬錯合物X (受體)之能量位準圖表。

圖2展示在PMMA中之2%之發光有機金屬錯合物BE-24及不同濃度之螢光發射體FE-1之PL光譜。

圖3展示在PMMA中2%之發光有機金屬錯合物BE-24及不同濃度之螢光發射體FE-2之PL光譜。

【符號說明】

無

I646710

發明摘要

申請日:103/12/19

※IPC 分類: H01L 51/50 (2006.01)
H01L 51/54 (2006.01)

【發明名稱】

具極短衰變時間之高效率有機發光裝置(OLED)

HIGHLY EFFICIENT OLED DEVICES WITH VERY SHORT
DECAY TIMES

【中文】

本發明係關於有機發光裝置，其包含(a)陽極、(i)陰極及(e)在該陽極與該陰極之間的發射層，該發射層包含2重量%至40重量%之具有小於0.2 eV之單態能($E_{S1}(X)$)與三態能($E_{T1}(X)$)之差 $[\Delta(E_{S1}(X)) - (E_{T1}(X)) < 0.2 \text{ eV}]$ 的發光有機金屬錯合物X、0.05重量%至5.0重量%之螢光發射體Y及55重量%至97.95重量%之(若干)主體化合物，其中該有機金屬錯合物X、該螢光發射體Y及該(等)主體化合物之量總計達100重量%之總數，且該發光有機金屬錯合物X之該單態能($E_{S1}(X)$)大於該螢光發射體Y之該單態能($E_{S1}(Y)$) $[(E_{S1}(X)) > E_{S1}(Y)]$ 。藉由使用螢光發射體摻雜例如含有具有小 S_1 - T_1 分裂之發光有機金屬錯合物的發射層，發射衰變時間可由於極高效能量轉移而在不犧牲外部量子效率(EQE)之情況下顯著縮短。

【英文】

The present invention relates to organic light-emitting devices comprising (a) an anode, (i) a cathode, and (e) an emitting layer between the anode and cathode, comprising 2 to 40 % by weight of a luminescent organometallic complex X having a difference of the singlet energy ($E_{S1}(X)$) and the triplet energy ($E_{T1}(X)$) of smaller than 0.2 eV [$\Delta(E_{S1}(X)) - (E_{T1}(X)) < 0.2$ eV], 0.05 to 5.0 % by weight of a fluorescent emitter Y and 55 to 97.95 % by weight of a host compound(s), wherein the amount of the organometallic complex X, the fluorescent emitter Y and the host compound(s) adds up to a total of 100% by weight and the singlet energy of the luminescent organometallic complex X ($E_{S1}(X)$) is greater than the singlet energy of the fluorescent emitter Y ($E_{S1}(Y)$) [$(E_{S1}(X)) > E_{S1}(Y)$]. By doping, for example, an emitting layer containing a luminescent organometallic complex having a small S_1 - T_1 splitting, with a fluorescent emitter the emission decay time can significantly be shortened without sacrificing external quantum efficiency (EQE) because of very efficient energy transfer.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1b）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

（無）

圖式

圖1a：分子間能量轉移係由來自供體之 T_1 狀態之慢轉移速率支配(先前技術)

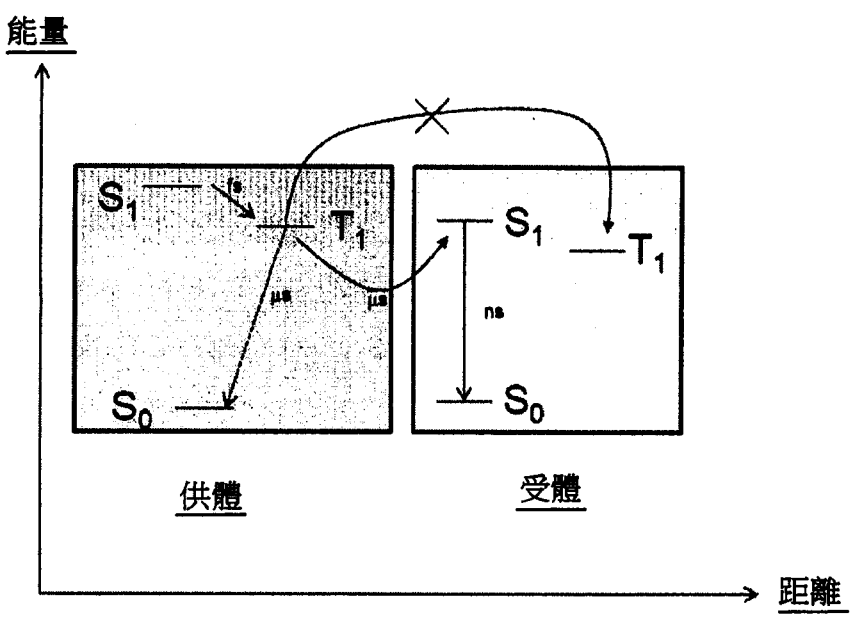


圖1b：分子間能量轉移係由來自供體之 S_1 狀態之快轉移速率支配(本發明)

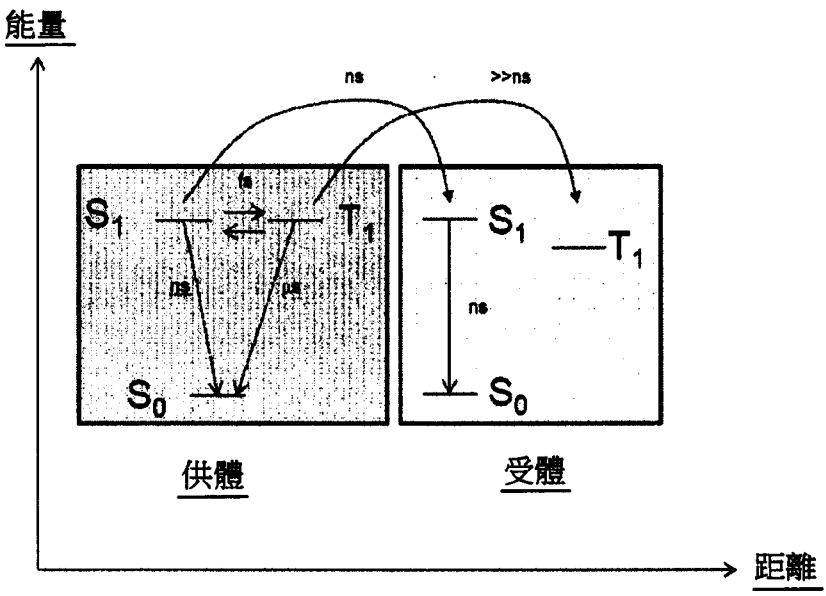


圖1

在PMMA中2%之發光有機金屬錯合物BE-24及不同濃度之螢光發射體FE-1之PL光譜

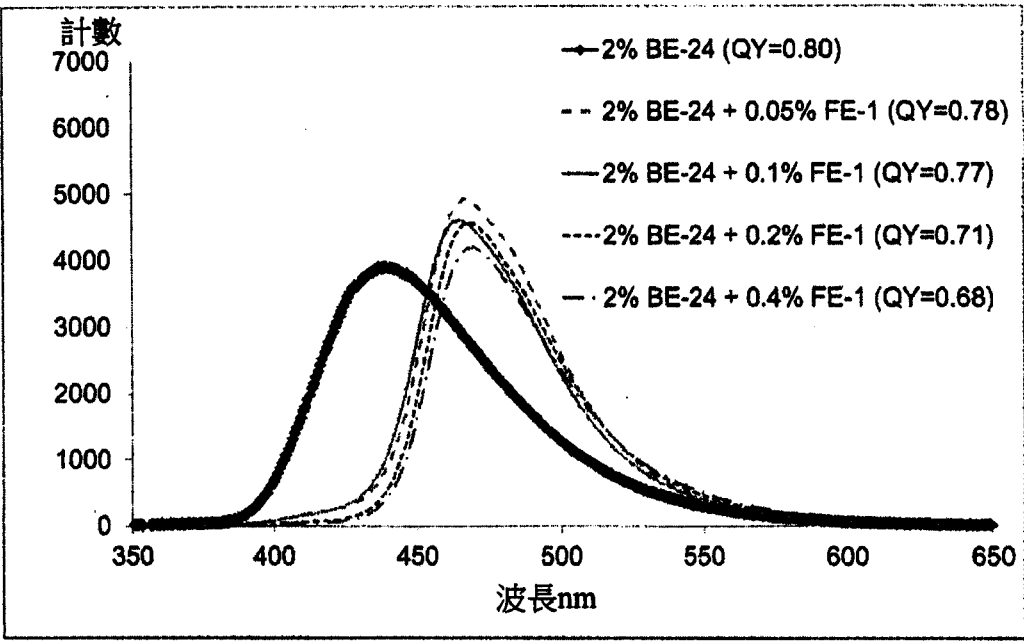


圖2

在PMMA中2%之發光有機金屬錯合物BE-24及不同濃度之螢光發射體FE-2的PL光譜。

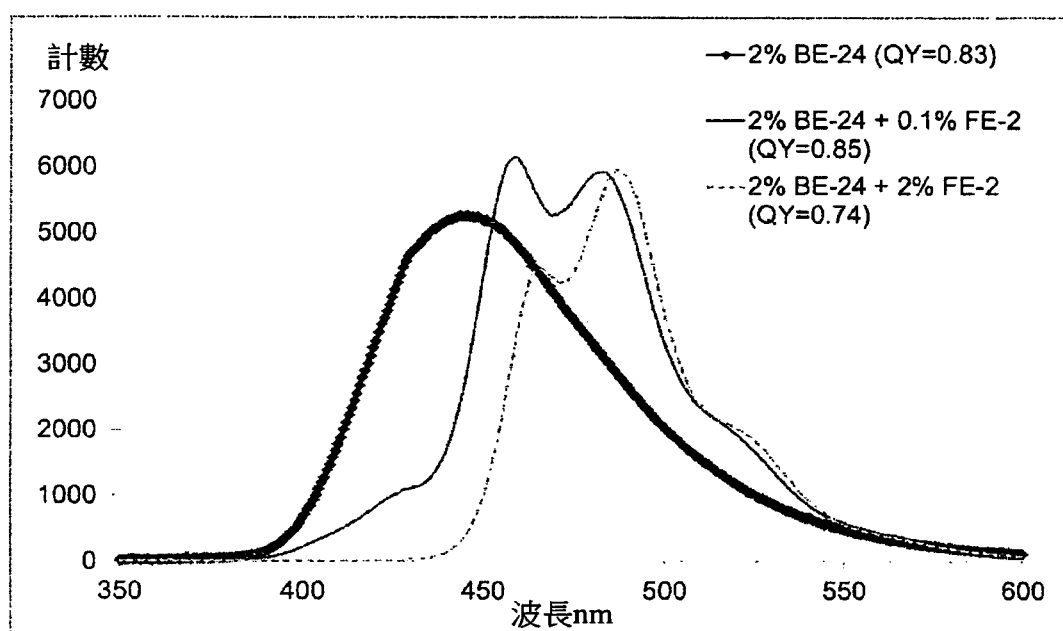
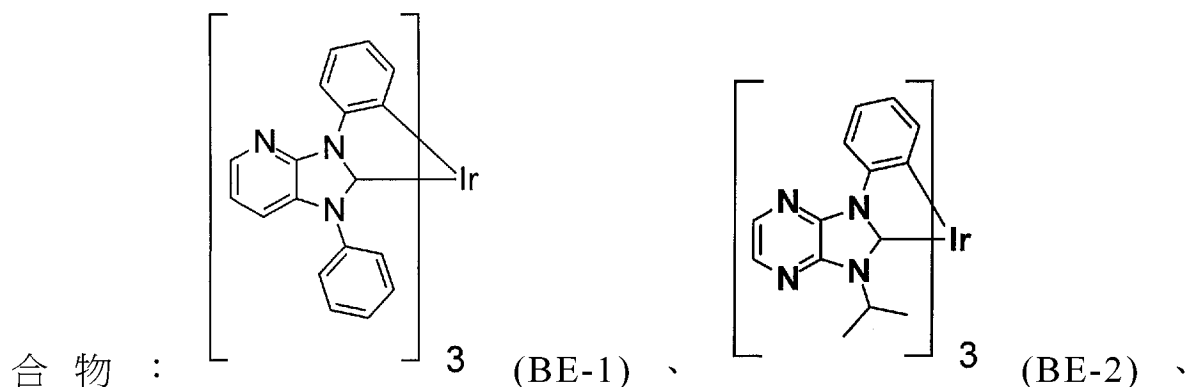
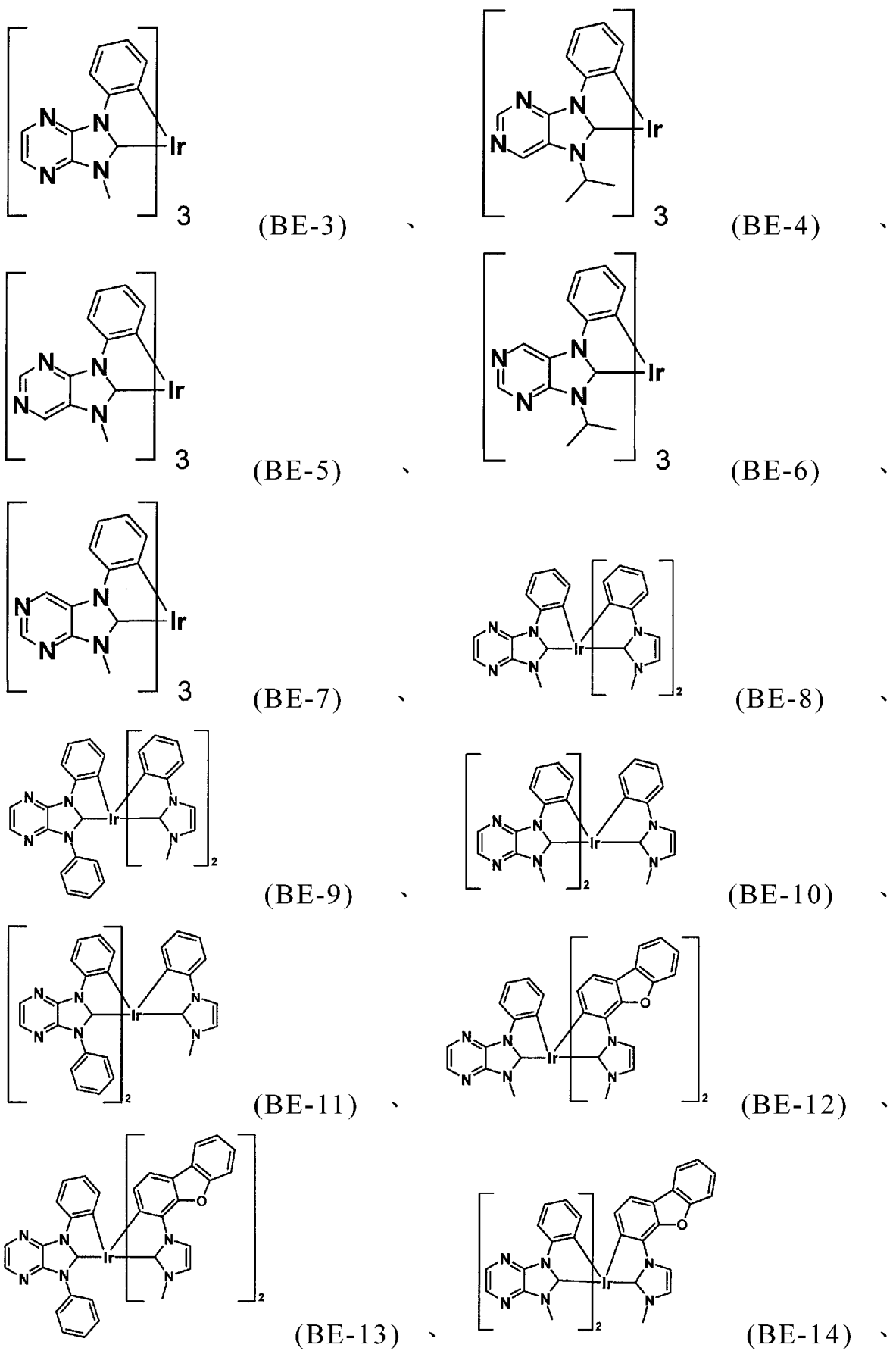


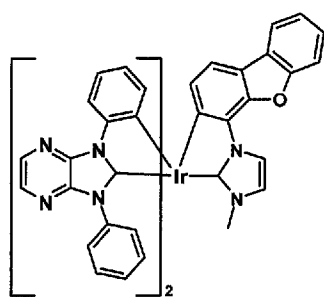
圖3

申請專利範圍

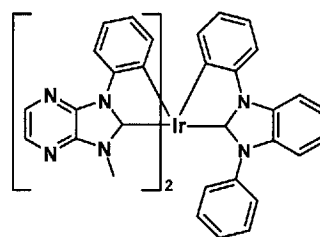
1. 一種有機發光裝置，其包含
 - (a)陽極，
 - (i)陰極，及
 - (e)在該陽極與該陰極之間的發射層，其包含
 - 2重量%至40重量%之發光有機金屬錯合物X，其具有小於0.05eV之單態能($E_{S1}(X)$)與三態能($E_{T1}(X)$)之差，
 - 0.05重量%至5.0重量%之螢光發射體Y，及
 - 55重量%至97.95重量%之(若干)主體化合物，其中該有機金屬錯合物X、該螢光發射體Y及該(等)主體化合物之量總計達100重量%之總數，且該發光有機金屬錯合物X之該單態能($E_{S1}(X)$)大於該螢光發射體Y之單態能($E_{S1}(Y)$)。
2. 如請求項1之有機發光裝置，其中由該發光有機金屬錯合物X (2重量%至40重量%)、該螢光發射體Y (0.05重量%至5.0重量%)及該(等)主體化合物(55重量%至97.95重量%)組成之薄膜之發射壽命 τ_0 係低於100 ns，該發射壽命係藉由 $\tau_0 = \tau_v / QY$ 計算得，其中 τ_v 為薄膜之激發狀態壽命，QY為量子產率。
3. 如請求項1之有機發光裝置，其中該發光有機金屬錯合物X為發光銱錯合物。
4. 如請求項3之有機發光裝置，其中該發光銱錯合物為下列式之化



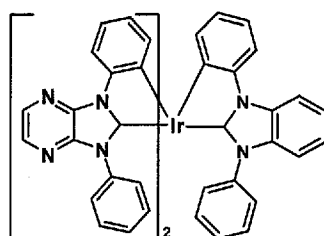




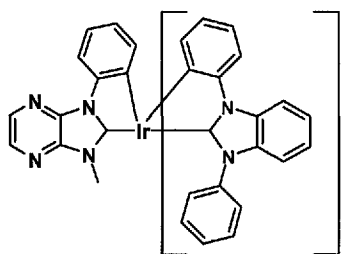
(BE-15) 、



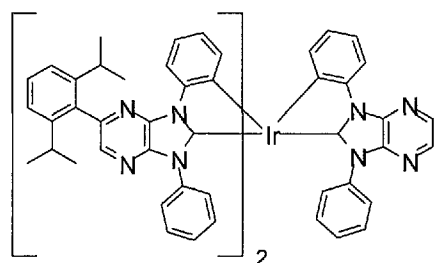
(BE-16) 、



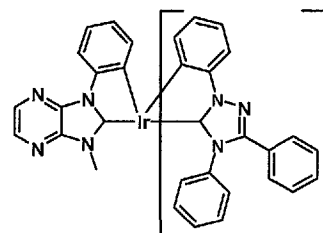
(BE-17) 、



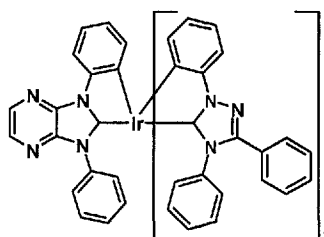
(BE-18) 、



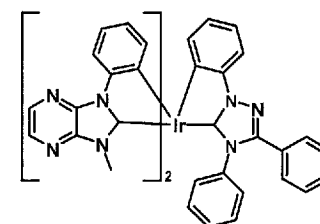
(BE-19) 、



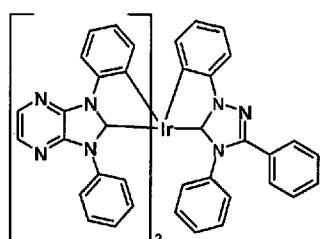
(BE-20) 、



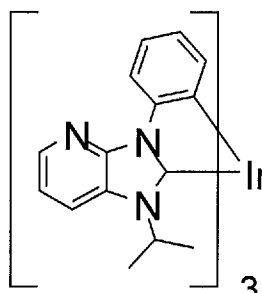
(BE-21) 、



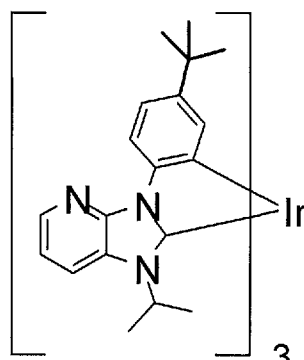
(BE-22) 、



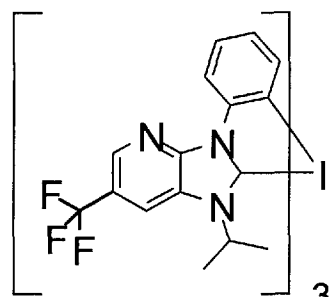
(BE-23) 、



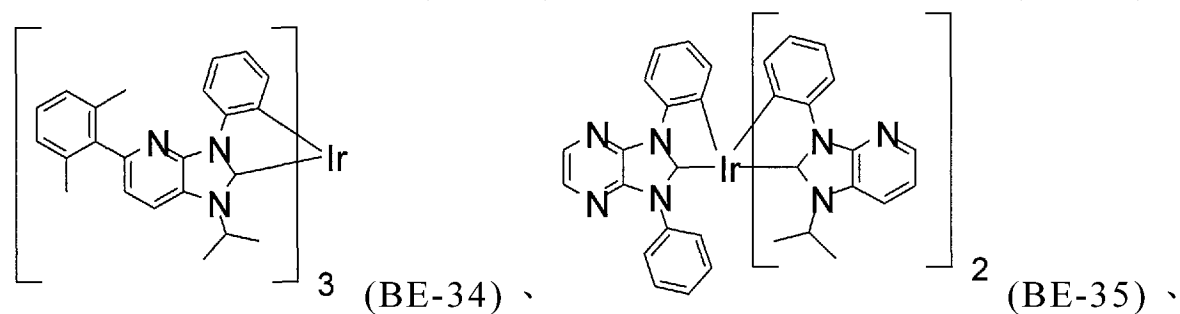
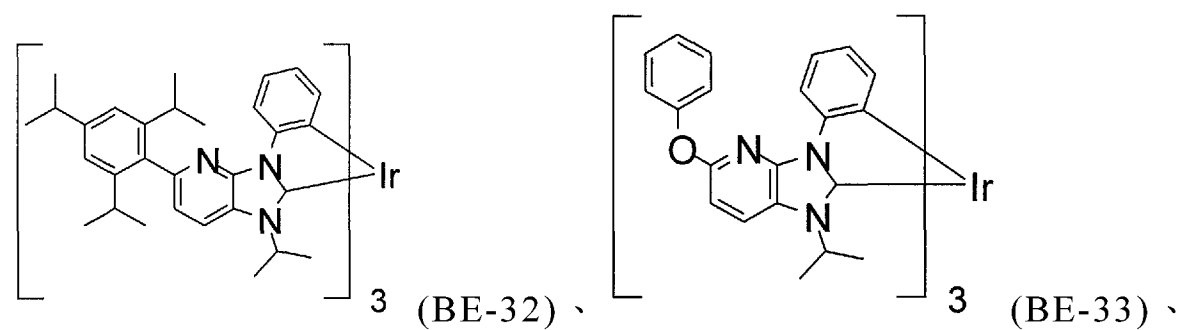
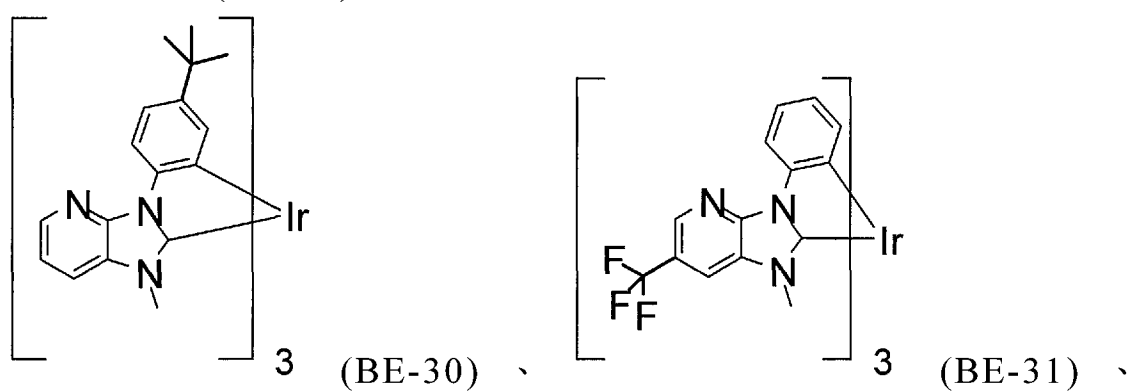
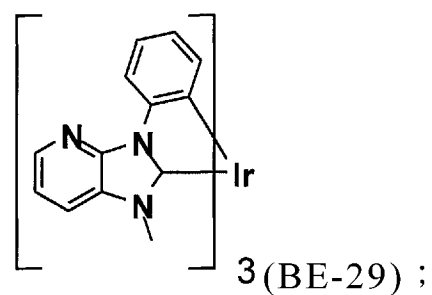
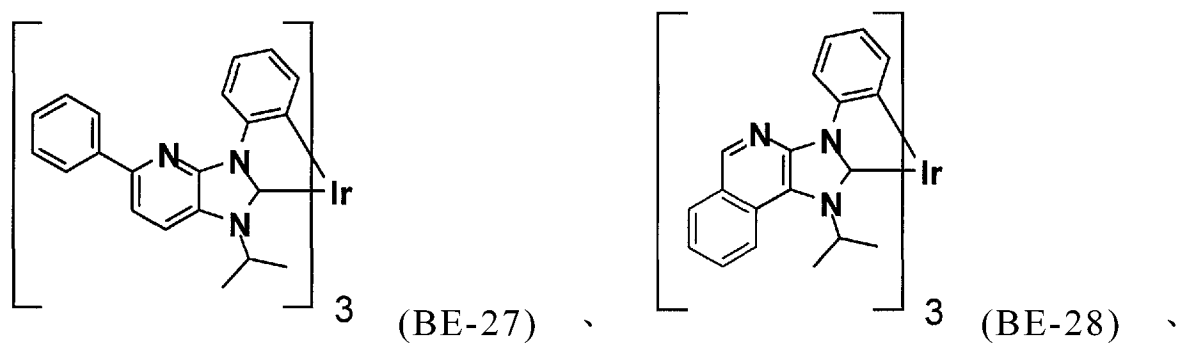
(BE-24) 、

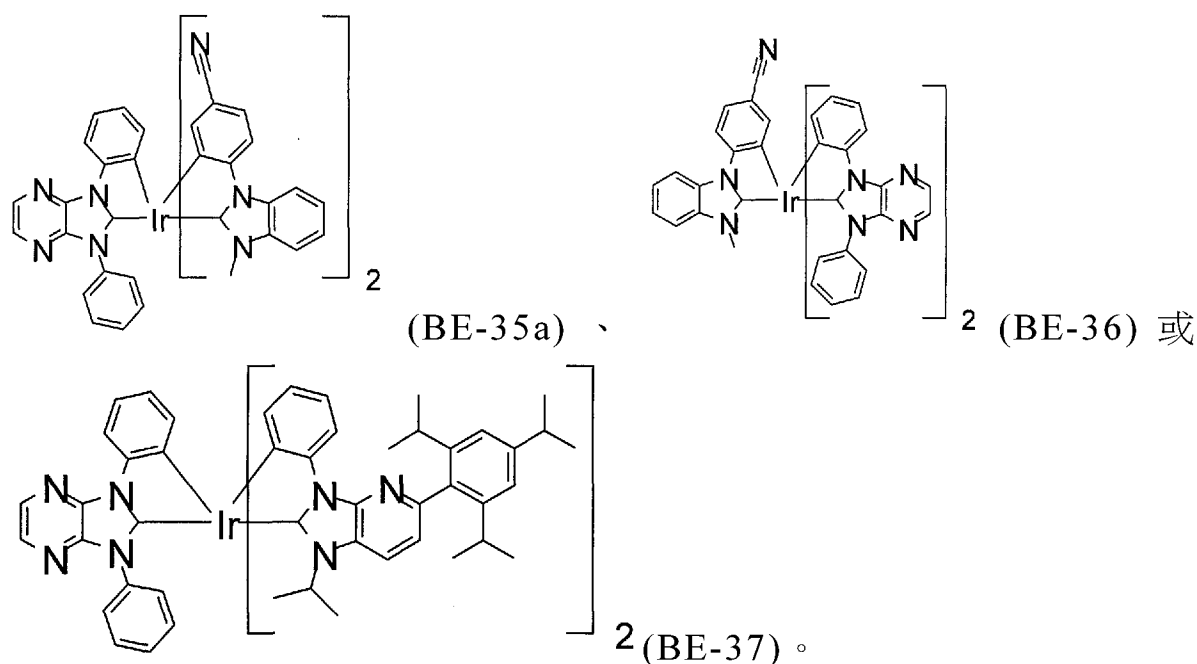


(BE-25) 、

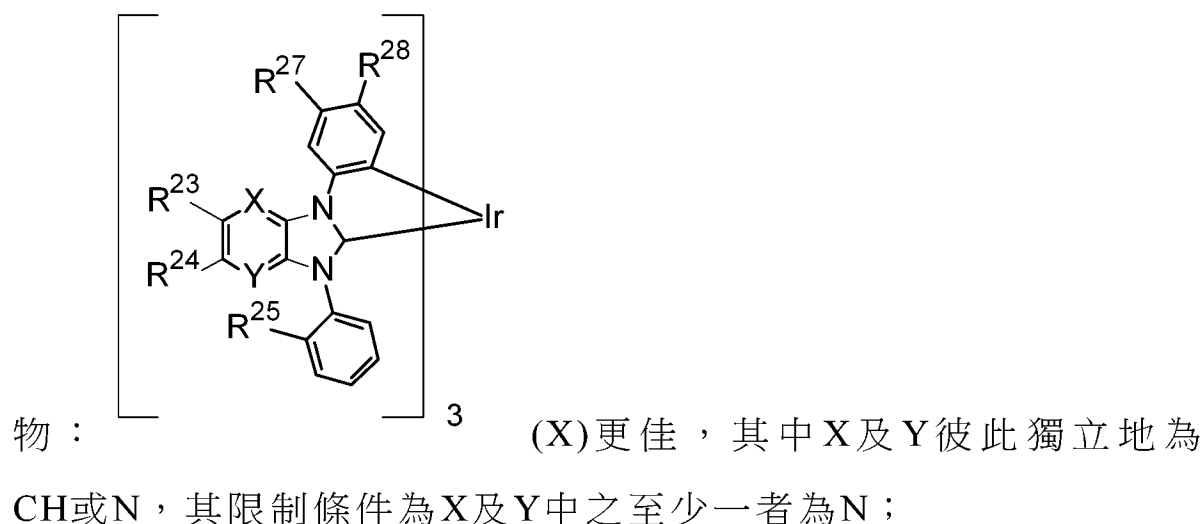


(BE-26) 、





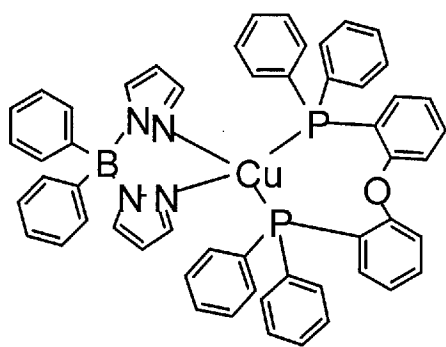
5. 如請求項3之有機發光裝置，其中該發光銥錯合物為下式之化合物：



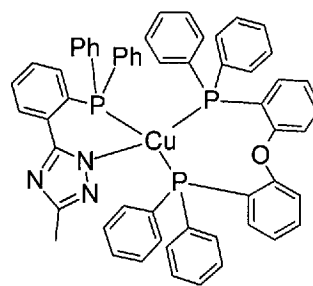
R^{23} 、 R^{24} 、 R^{27} 及 R^{28} 各自獨立地為氫；氘；甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、第二丁基、異丁基、環戊基、環己基、 OCH_3 、 OCF_3 ；苯基、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、呋嗪基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、苯并呋喃基及苯并噻吩基，其中該等前述基團可未經取代或經甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、第二丁基、異丁基、甲氧基、 CF_3 或苯基取代；選自F、 CF_3 、CN及 $SiPh_3$ 之具有供體或受體作用之基團；且

R^{25} 為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、第二丁基、異丁基、環戊基、環己基、 OCH_3 、 OCF_3 ；苯基、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基，其中該等前述基團可經甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、第二丁基、異丁基、甲氧基或苯基取代，較佳經單取代，或未經取代；選自 CF_3 及 CN 之具有供體或受體作用之基團。

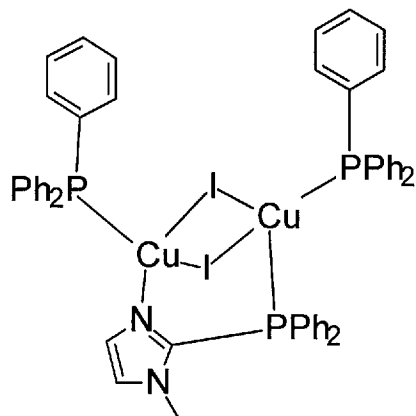
6. 如請求項1之有機發光裝置，其中該發光有機金屬錯合物X為發光銅錯合物。
7. 如請求項6之有機發光裝置，其中該發光銅錯合物為下列式之化合物：



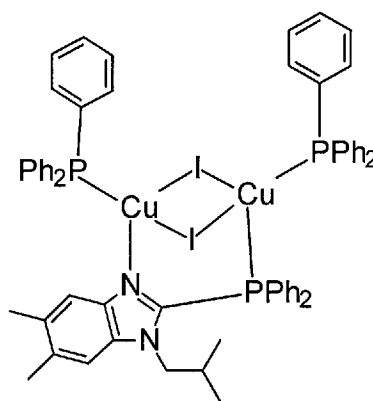
(Cu-1) 、



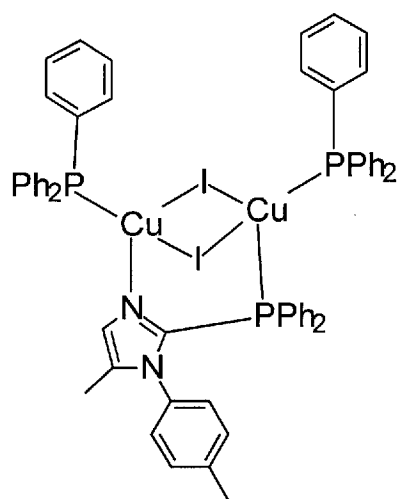
(Cu-2) 、



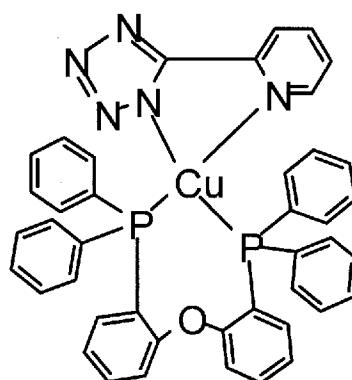
(Cu-3) 、



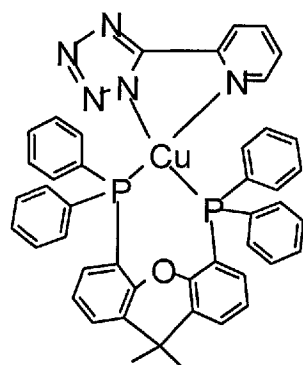
(Cu-4) 、



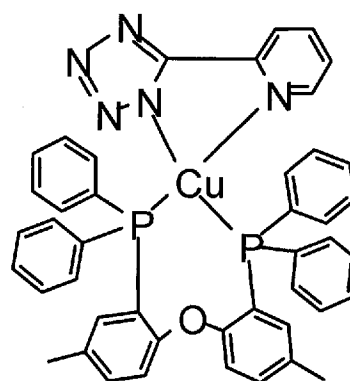
(Cu-5) 、



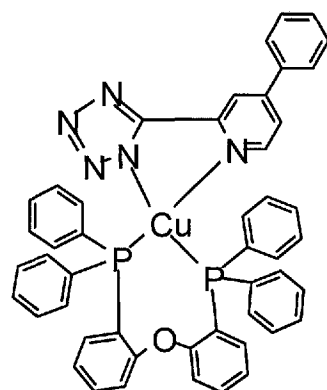
(Cu-6) 、



(Cu-7) 、

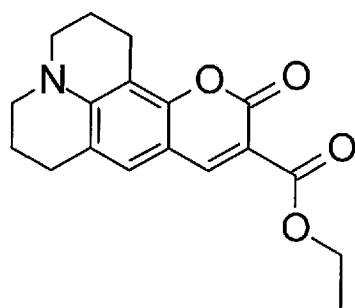


(Cu-8) 或

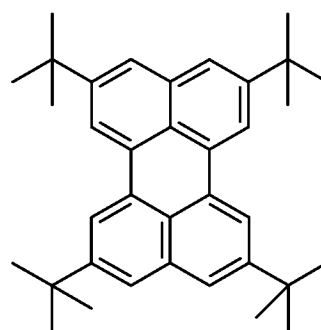


(Cu-9)。

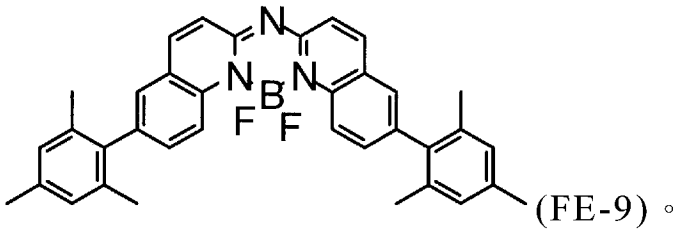
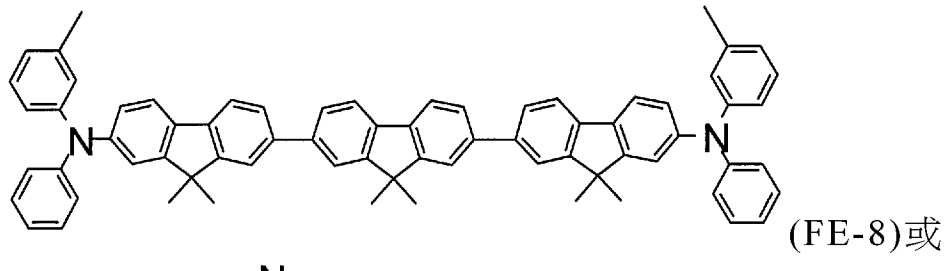
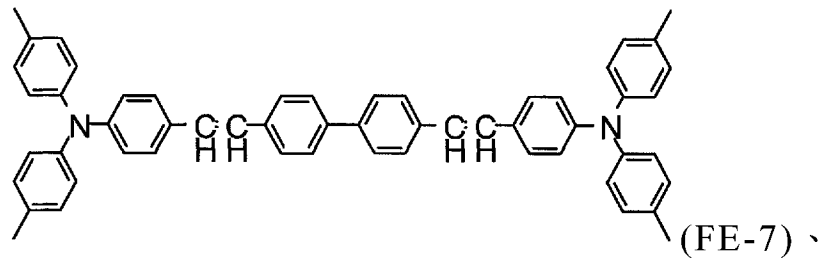
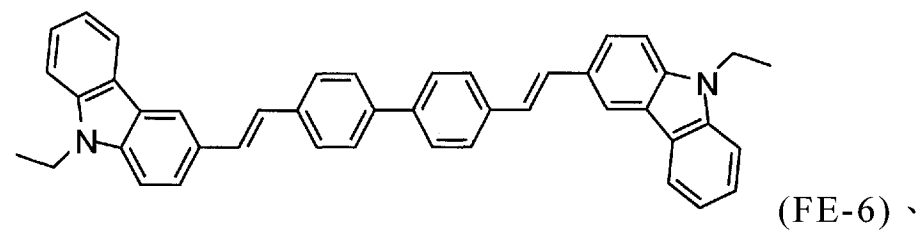
8. 如請求項1之有機發光裝置，其中該螢光發射體Y為下列式之化合物：



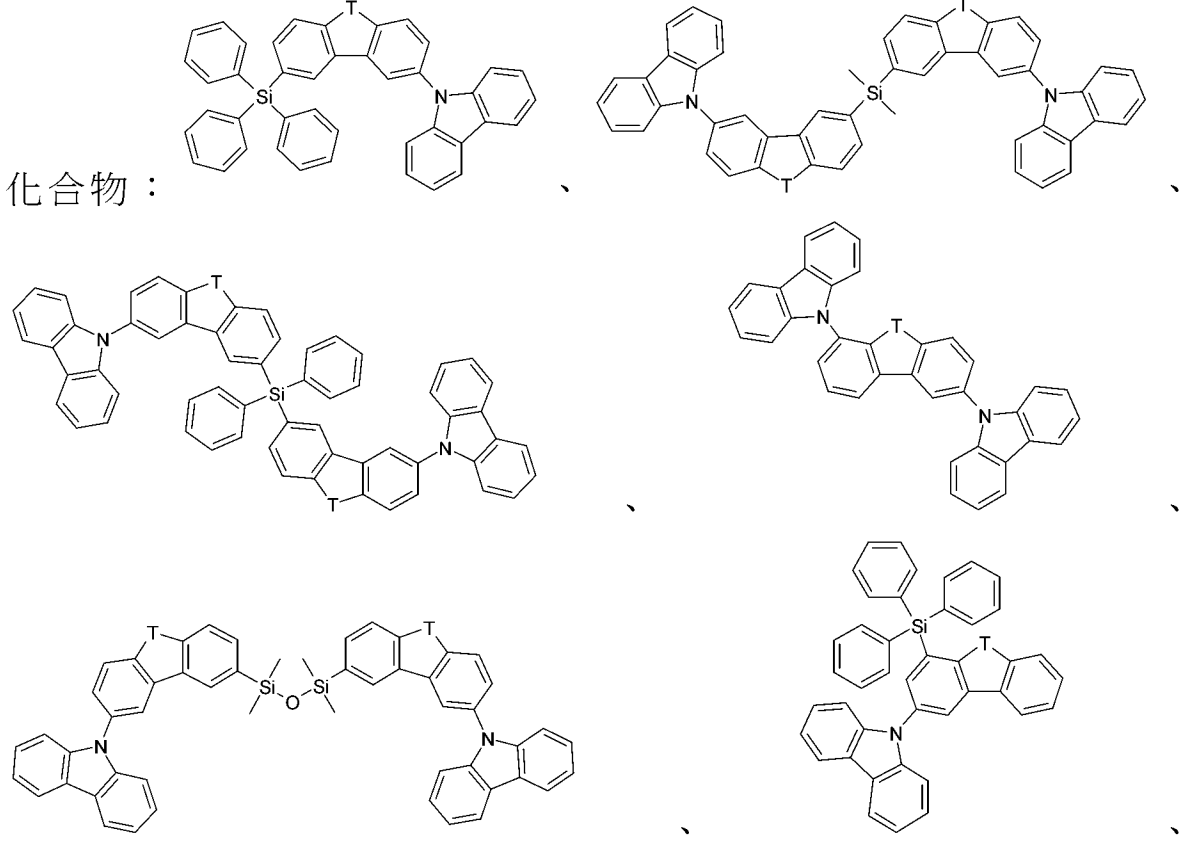
(FE-1) 、

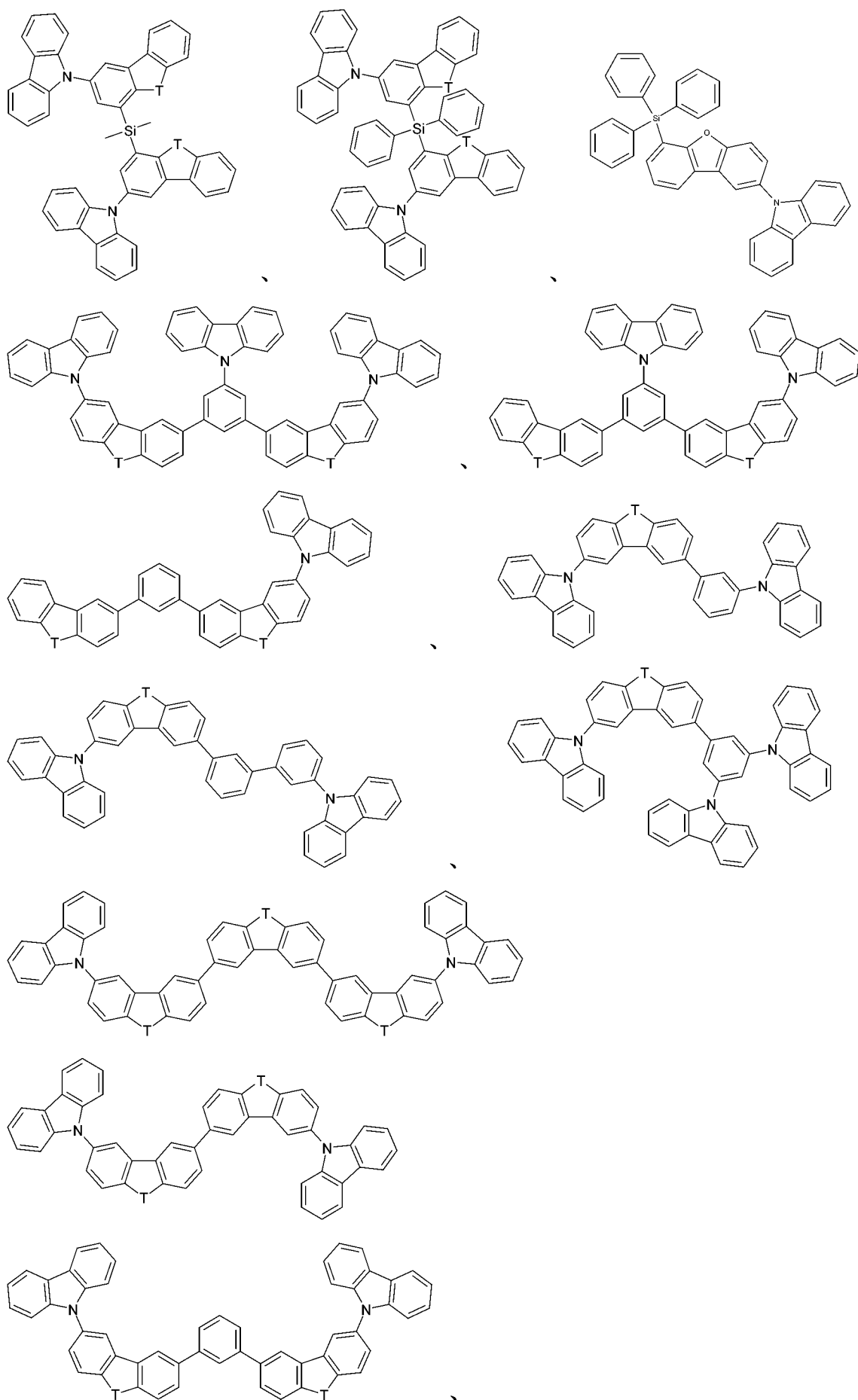


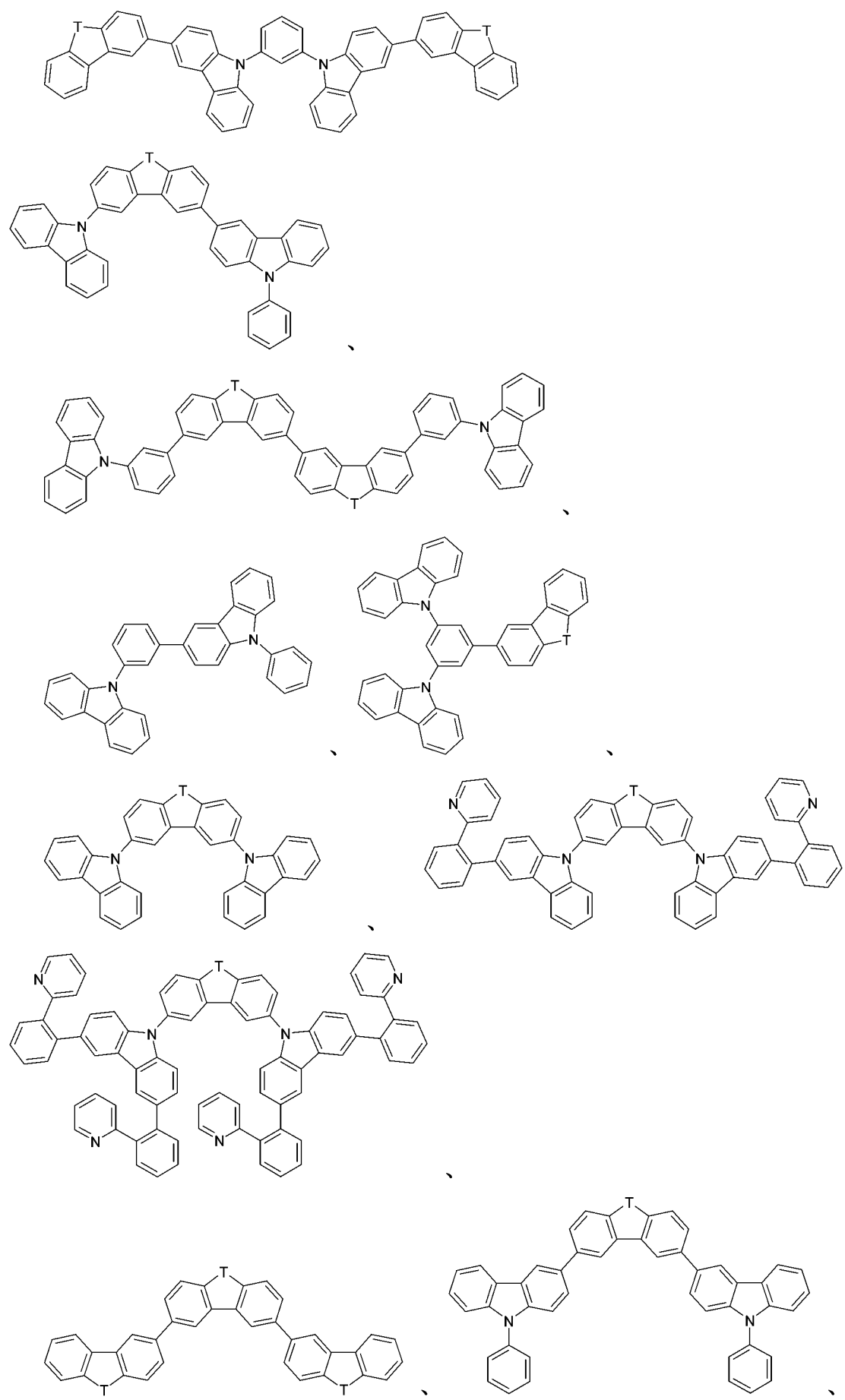
(FE-2) 、

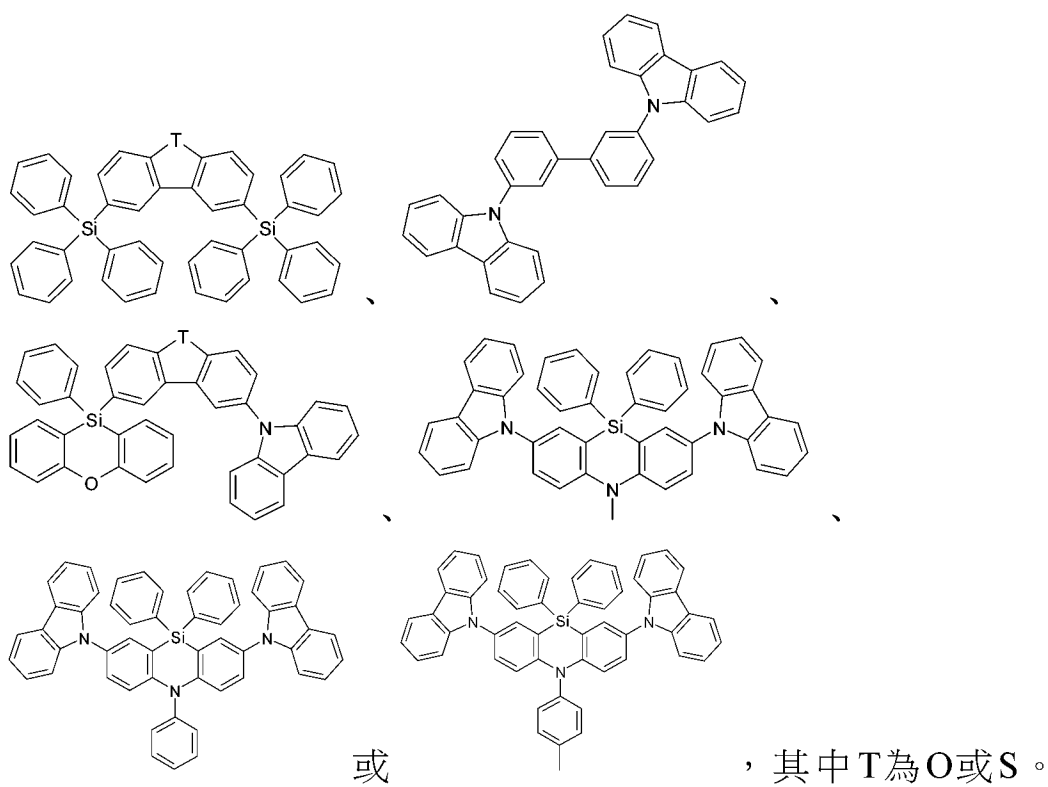


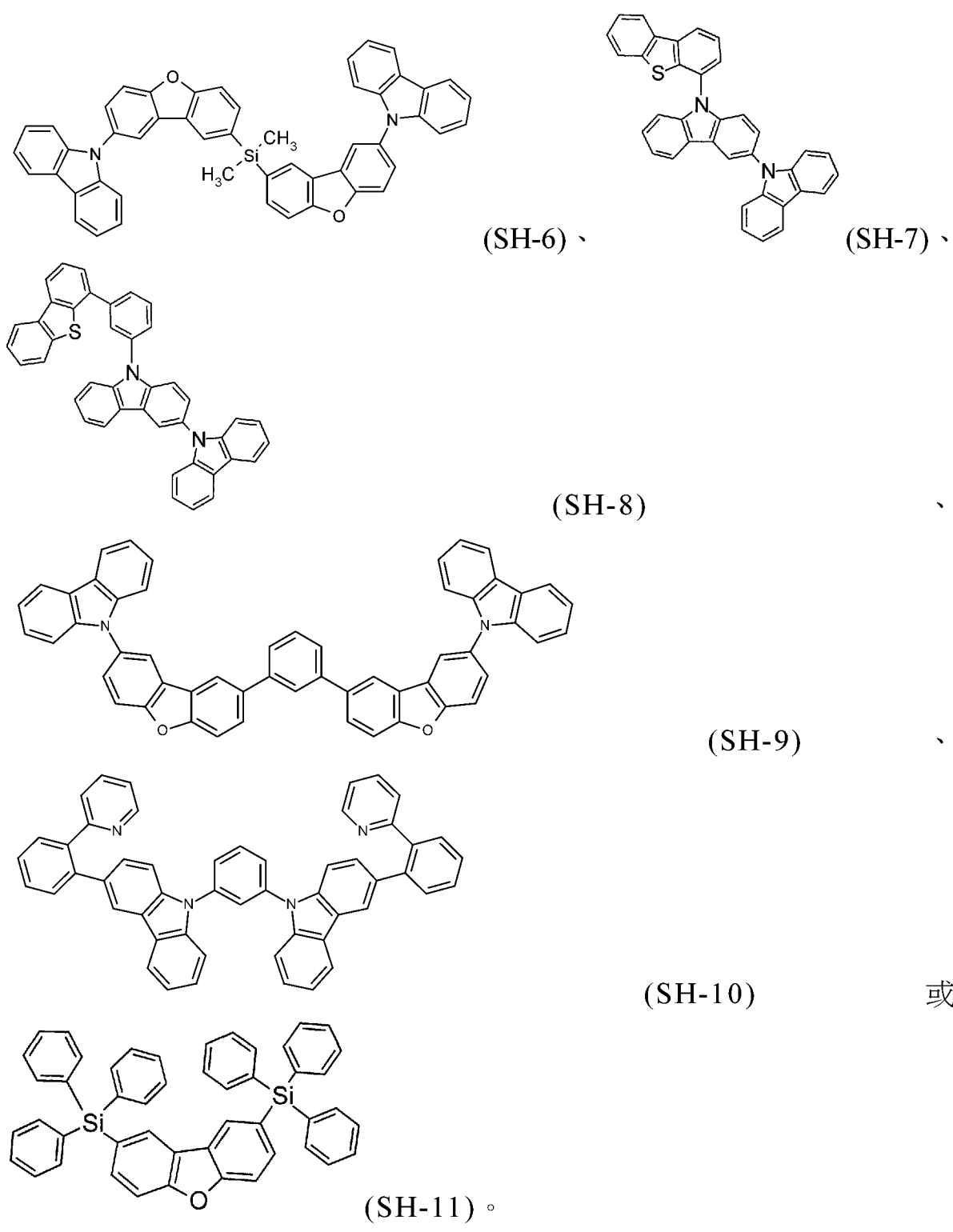
9. 如請求項1之有機發光裝置，其中該主體化合物為具有下列式之











11. 如請求項1之有機發光裝置，其依序包含：
- (a)陽極，
 - (c)電洞傳輸層，
 - (d)激子阻擋層
 - (e)發射層，其包含該發光有機金屬錯合物X、該螢光發射體Y

及該(等)主體化合物，

(f)電洞/激子阻擋層

(g)電子傳輸層，及

(i)陰極。

12. 如請求項11之有機發光裝置，進一步包含在(a)陽極與(c)電洞傳輸層之間的(b)電洞注入層。
13. 如請求項11之有機發光裝置，進一步包含在(g)電子傳輸層與(i)陰極之間的(h)電子注入層。
14. 如請求項11之有機發光裝置，進一步包含在(a)陽極與(c)電洞傳輸層之間的(b)電洞注入層，及在(g)電子傳輸層與(i)陰極之間的(h)電子注入層。
15. 一種發射層，其包含
 - 2重量%至40重量%之發光有機金屬錯合物X，其具有小於0.05eV之單態能與三態能之差，
 - 0.05重量%至5重量%之螢光發射體Y，及
 - 55重量%至97.95重量%之(若干)主體化合物，其中該有機金屬錯合物X、該螢光發射體Y及該(等)主體化合物之量總計達100重量%之總數，且該發光有機金屬錯合物X之該單態能($E_{S1}(X)$)大於該螢光發射體Y之單態能($E_{S1}(Y)$)。
16. 一種設備，其係選自由以下各者組成之群：固定視覺顯示單元；行動視覺顯示單元；照明單元；鍵盤；衣物；傢俱；及壁紙，該設備包含如請求項1至14中任一項之有機發光裝置或如請求項15之發射層。
17. 一種如請求項15之發射層之用途，其係用於製造發光電化電池(LEEC)、有機發光裝置(OLED)感測器、有機太陽能電池(OSC)、有機場效電晶體、有機二極體及有機光電二極體。

18. 一種螢光發射體Y之用途，該螢光發射體Y係用於摻雜發射層，該發射層包含具有小於0.05eV之單態能($E_{S1}(X)$)與三態能($E_{T1}(X)$)之差且具有大於該螢光發射體Y之單態能($E_{S1}(Y)$)的單態能($E_{S1}(X)$)的發光有機金屬錯合物X以及(若干)主體化合物，以將由該發光有機金屬錯合物X、該螢光發射體Y及該(等)主體化合物組成之薄膜之發射壽命 τ_0 減少至低於100 ns，該發射壽命係藉由 $\tau_0 = \tau_v / QY$ 計算得，其中 τ_v 為薄膜之激發狀態壽命，QY為量子產率。