



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I608003 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：104134838

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 23 日

(51)Int. Cl. : C07D403/10 (2006.01)

H05B33/14 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(30)優先權：2014/10/23 南韓

10-2014-0144063

2015/10/21 南韓

10-2015-0146568

(71)申請人：羅門哈斯電子材料韓國公司 (南韓) ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：李琇炫 LEE, SU-HYUN (KR)；安熙春 AHN, HEE-CHOON (KR)；林永默 LIM, YOUNG-MOOK (KR)；金賓瑞 KIM, BITNARI (KR)；李泰珍 LEE, TAE-JIN (KR)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

CN 101671291A

JP 2009-29726A

JP 2009-57307A

JP 2009-120582A

JP 2009-123976A

JP 2010-195708A

JP 2014-68427A

WO 2011/155742A2

審查人員：蔡榮哲

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 44 頁

(54)名稱

新穎有機電場發光化合物及包含該化合物之有機電場發光裝置

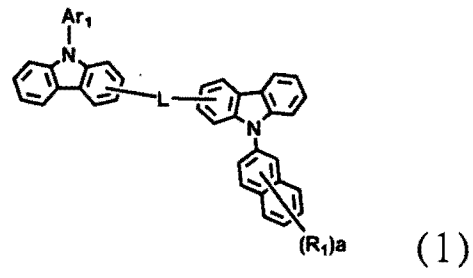
NOVEL ORGANIC ELECTROLUMINESCENT COMPOUNDS AND AN ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE COMPRISING THE SAME

(57)摘要

本揭露係關於新穎有機電場發光化合物及包含該化合物之有機電場發光裝置。藉由使用本揭露之有機電場發光化合物，該有機電場發光裝置可改善驅動壽命，同時維持大於或等於傳統裝置之效率。

The present disclosure relates to novel organic electroluminescent compounds and an organic electroluminescent device comprising the same. By using the organic electroluminescent compound of the present disclosure, the organic electroluminescent device may improve driving lifespan while maintaining equal or greater efficiency compared to conventional devices.

特徵化學式：



公告本

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】(中文/英文)

新穎有機電場發光化合物及包含該化合物之有機電
場發光裝置

NOVEL ORGANIC ELECTROLUMINESCENT

COMPOUNDS AND AN ORGANIC

ELECTROLUMINESCENT DEVICE COMPRISING THE

SAME

【技術領域】

【0001】 本揭露係關於新穎有機電場發光化合物及
包含該化合物之有機電場發光裝置。

【先前技術】

【0002】 電場發光裝置(EL裝置)係自發光(self-light-emitting)裝置，其在提供更寬視角、更大對比度及更快響應時間方面具有優勢。第一個有機 EL 裝置係由 Eastman Kodak 使用小分子芳族二胺及鋁錯合物作為形成發光層之材質而研發[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987]。

【0003】 有機 EL 裝置(OLED)係藉由施加電於有機電場發光材料上而將電能變為光之裝置，其通常具有包含陽極、陰極、及介於該陽極與陰極間之有機層的結構。有機 EL 裝置之有機層可由電洞注入層、電洞傳輸層、電子阻擋層、發光層(其係包含主體及摻雜劑材料)、電子緩衝層、電洞阻擋層、電子傳輸層、電子注入層等組成，且由於該

有機層之材料係藉由其功能而歸類為電洞注入材料、電洞傳輸材料、電子阻擋材料、發光材料、電子緩衝材料、電洞阻擋材料、電子傳輸材料、電子注入材料等。於有機 EL 裝置中，由於電壓之施加，電洞係該陽極注入發光層，電子係自陰極注入發光層，且藉由該等電洞與電子之重組而形成高能激子。藉由此能量，發光有機化合物達到激發態，且藉由從該發光有機化合物之激發態返回基態所產生之能量而發光，從而出現發光。

【0004】 決定有機 EL 裝置中發光效率的最重要因素係發光材料。發光材料必須具有高量子效率、高電子及電洞移動性，且所形成之發光材料層必須均勻且安定。依據所發光的顏色，發光材料係歸類為藍色、綠色及紅色發光材料，此外亦有黃色或橙色發光材料。此外，根據其功能，發光材料亦可歸類為主體材料及摻雜劑材料。近年來，對於提供高效率及長壽命之有機 EL 裝置之研發係緊要課題。特別地，慮及 OLED 之中等或大尺寸面板所需之 EL 特徵，亟需研發顯示優於傳統材料之特徵的材料。於固態作為溶劑而作動並轉移能量之主體材料，係需要具有高純度及適用於真空沉積之分子量。再者，主體材料係需要具有高玻璃轉化溫度及高熱降解溫度以達成熱安定性，具有高電化學安定性以達成長壽命，易於形成非晶形薄膜，具有與相鄰層之材料的良好黏著性，且並不遷移至其它層。

【0005】 銱(III)錯合物業經作為磷光材料而廣為人知，包括分別作為紅色、綠色及藍色發光材料之

(acac)Ir(btp)₂(bis(2-(2'-苯并噻吩基)-吡啶-N,C3'))銻(乙醯基丙酮))、Ir(ppy)₃(tris(2-苯基吡啶)銻)及 Firpic (bis(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酸銻)。

【0006】發光材料可作為產物與摻雜劑之組合而使用，以改善色純度、發光效率、及安定性。當使用摻雜劑/主體材料系統作為發光材料時，由於主體材料對 EL 裝置之效率及壽命影響極大，故主體材料的選擇很重要。當下，4,4'-N,N'-二咔唑-聯苯(CBP)係最廣為人知之磷光材料。近年來，日本先鋒公司(Pioneer)等研發了高效有機 EL 裝置，其係使用作為電洞阻擋材料而為人所知之浴銅靈(bathocuproine, BCP)及雙(2-甲基-8-羥基喹啉)(4-苯基苯酚)鋁(III)(BAIq)等作為主體材料。

【0007】儘管此等材料提供良好之發光特徵，其仍具有下述缺陷：(1) 由於其玻璃轉化溫度低且熱安定性差，他們可能在真空高溫沉積製程中出現降解。(2) 有機 EL 裝置之功率效率係藉由計算 $[(\pi/\text{電壓}) \times \text{發光效率}]$ 而得，且功率效率係與電壓成反比。儘管包含磷光主體材料之有機 EL 裝置提供高於包含螢光材料者之發光效率(燭光(cd)/安培(A))，仍需顯著之高電壓。因此，於功率效率(流明(lm)/瓦(W))方面無優勢可言。(3) 再者，有機 EL 裝置之操作壽命短，且發光效率仍需改善。

【0008】因此，為了將優異之特性併入有機 EL 裝置，構建該裝置中有機層之材料，尤其是構建發光材料之主體材料或摻雜劑材料，應適當選擇之。就此而言，第 2013/

146942 A1 號世界專利揭露了經伸芳基鏈結兩個咔唑的化合物作為主體材料。惟，上述專利中引述之包含該等化合物之有機 EL 裝置仍不具令人滿意的效率、壽命等。

【0009】 就此而言，本發明人等業經努力尋找可提供比傳統主體材料傑出效率及長壽命的主體化合物，且業經發現，本揭露之化合物係提供具有高發光效率及長壽命之裝置。

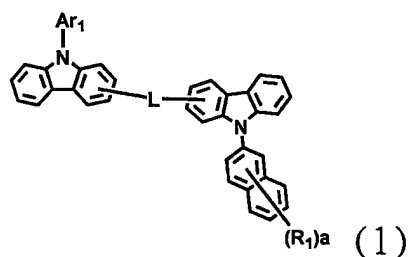
【發明內容】

[待解決之問題]

【0010】 本揭露之目標為，首先提供具有高發光效率之有機電場發光化合物，其次提供在發光層中包含該有機電場發光化合物之有機電場發光裝置，該裝置係具有改善之壽命。

[問題之解決手段]

【0011】 本發明人等發現，上述目標可藉由下式 1 表示之有機電場發光化合物達成：



其中

Ar_1 係表示經或未經取代之(C6-C30)芳基；

L 係表示經或未經取代之(C6-C30)伸芳基；

R_1 係表示氫、氖、鹵素、氰基、經或未經取代之(C1-C30)

烷基、或經或未經取代之(C6-C30)芳基；

a 係表示 0 至 4 之整數；若 a 表示 2 或更大之整數，則每一 R_1 可相同或不同。

[本發明之效果]

【0012】 本揭露之有機電場發光化合物可提供具有高效率及改善其壽命的有機電場發光裝置。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0013】 後文中，將詳細揭示本揭露。惟，下述說明書係欲以解釋本揭露，而非意欲以任何方式限制本揭露之範疇。

【0014】 本揭露係關於式 1 表示之有機電場發光化合物、包含該有機電場發光化合物之有機電場發光材料、及包含該有機電場發光材料之有機電場發光裝置。

【0015】 於式 1 中，較佳地， Ar_1 係表示經或未經取代之(C6-C15)芳基，L 係表示經或未經取代之(C6-C15)伸芳基， R_1 係表示氫、經或未經取代之(C1-C10)烷基、或經或未經取代之(C6-C15)芳基。

【0016】 於式 1 中，更佳地， Ar_1 係表示未經取代或經(C1-C10)烷基、鹵素、氰基、或氘取代之(C6-C15)芳基；L 係表示未經取代之(C6-C15)伸芳基； R_1 係表示氫、或未經取代之(C6-C15)芳基。

【0017】 本文中，「(C1-C30)烷基」係意指具有 1 個

至 30 個碳原子所建構的線性或分支鏈烷基，其中，碳原子之數目較佳係 1 個至 20 個，更佳係 1 個至 10 個，且係包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基等；「(C2-C30)烯基」係意指具有 2 個至 30 個碳原子所建構的線性或分支鏈烯基，其中，碳原子之數目較佳係 2 個至 20 個，更佳係 2 個至 10 個，且係包括乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-甲基丁-2-烯基等；「(C2-C30)炔基」係意指具有 2 個至 30 個碳原子所建構的線性或分支鏈炔基，其中，碳原子之數目較佳係 1 個至 20 個，更佳係 1 個至 10 個，且係包括乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-甲基戊-2-炔基等；「(C1-C30)烷氧基」係意指具有 1 個至 30 個碳原子所建構的線性或分支鏈烷氧基，其中，碳原子之數目較佳係 2 個至 20 個，更佳係 2 個至 10 個，且係包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、1-乙基丙氧基等；

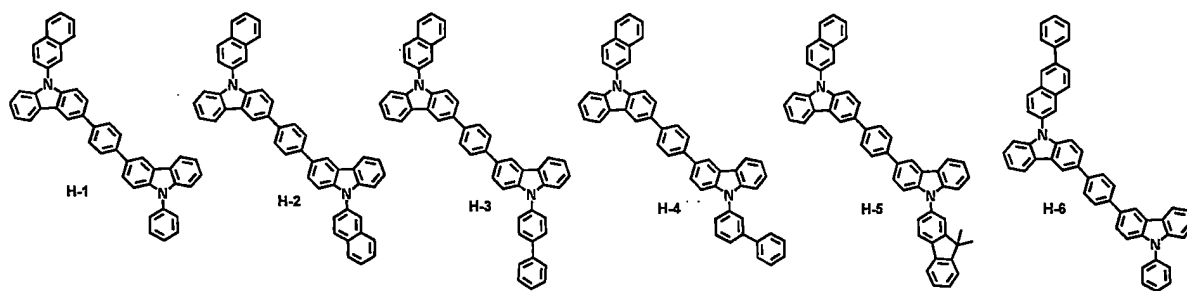
「(C3-C30)環烷基」係意指具有 3 個至 30 個環骨架碳原子的單環或多環烴，其中，碳原子之數目較佳係 3 個至 20 個，更佳係 3 個至 7 個，且係包括環丙基、環丁基、環戊基、環己基等；「5 員之 7 員雜環烷基」係意指具有 5 個至 7 個環骨架碳原子的環烷基，該骨架係包含選自 B、N、O、S、Si、及 P，較佳選自 O、S、及 N 之至少一個雜原子，且係包括吡咯啉、四氫噻喃、四氫吡喃等；「(C6-C30)(伸)芳基」係意指自具有 6 個至 30 個環骨架碳原子之芳烴衍生的單環或稠環，其中，碳原子之數目較佳係 6 個至 20 個，

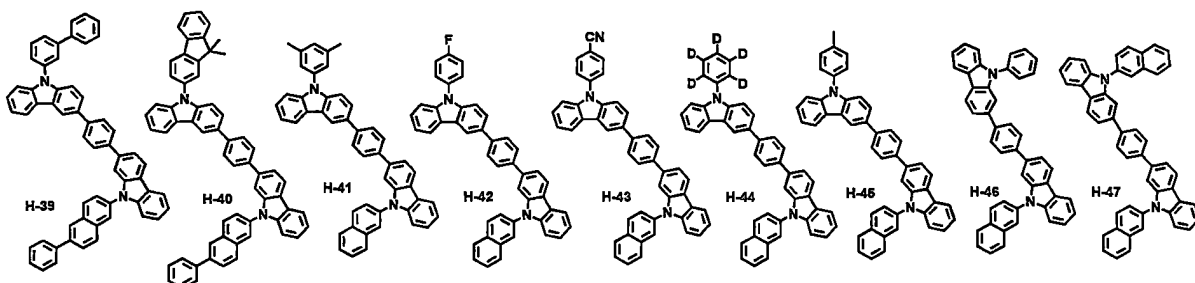
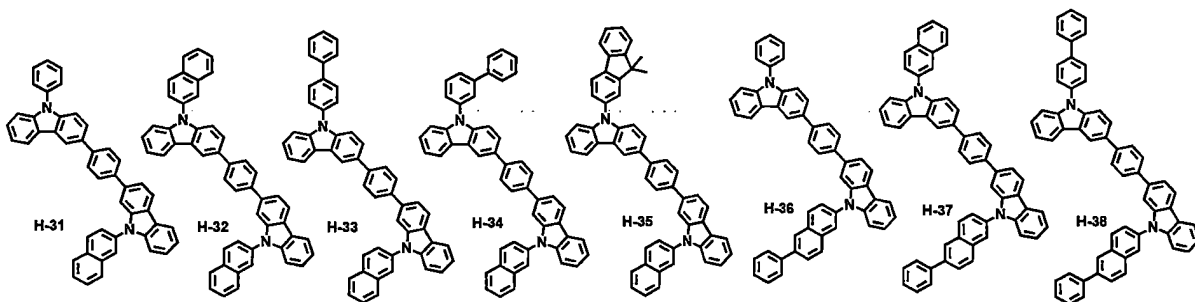
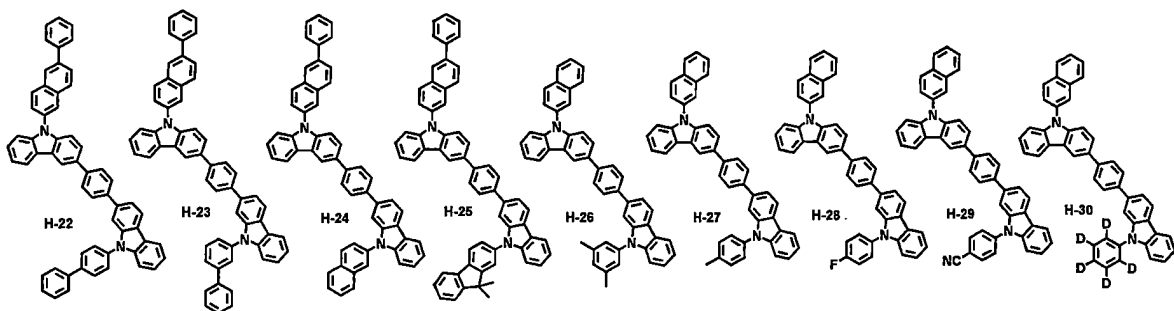
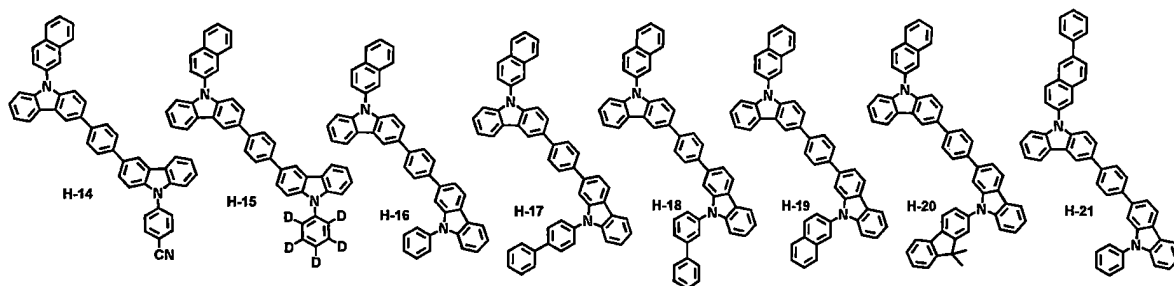
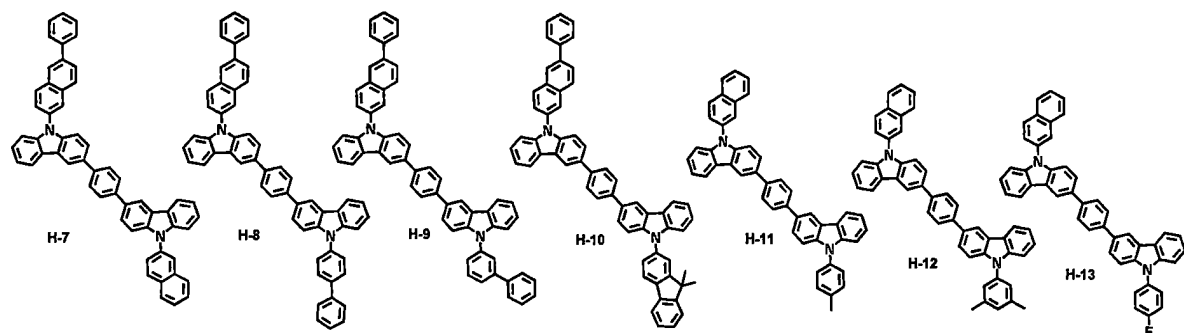
更佳係 6 個至 15 個，且係包括苯基、聯苯基、聯三苯基、萘基、蒽基、菲基、蔥基、茛基、聯伸三苯基、芘基、稠四苯基、芴基、蒽基、稠四苯基、丙二烯合蒽基等；「3 員至 30 員(伸)雜芳基」係意指具有 3 個至 30 個環骨架原子、較佳 3 個至 20 個環骨架原子、且更佳 3 個至 15 個環骨架原子的芳基，該骨架包括至少一個、較佳 1 個至 4 個選自 B、N、O、S、Si、及 P 所組成群組之雜原子；係單環，或與至少一個苯環縮合之稠環；可係部分飽和；可係藉由將至少一個雜芳基或芳基經單鍵鏈結至雜芳基所形成者；且係包括單環型雜芳基，包括呋喃基、噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、噻二唑基、異噻唑基、異噁唑基、噁唑基、噁二唑基、三吡基、四吡基、三唑基、四唑基、呋咕基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、噻吡基等，以及稠環型雜芳基，包括苯并呋喃基、苯并噻吩基、異苯并呋喃基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并異噻唑基、苯并異噁唑基、苯并噁唑基、異吡啶基、吡啶基、吡唑基、苯并噻二唑基、喹啉基、異喹啉基、噌啉基、喹啉基、喹噁啉基、呋唑基、啡噁吡基、啡啶基、苯并二氧雜環戊基等。再者，「鹵素」係包括 F、Cl、Br、及 I。

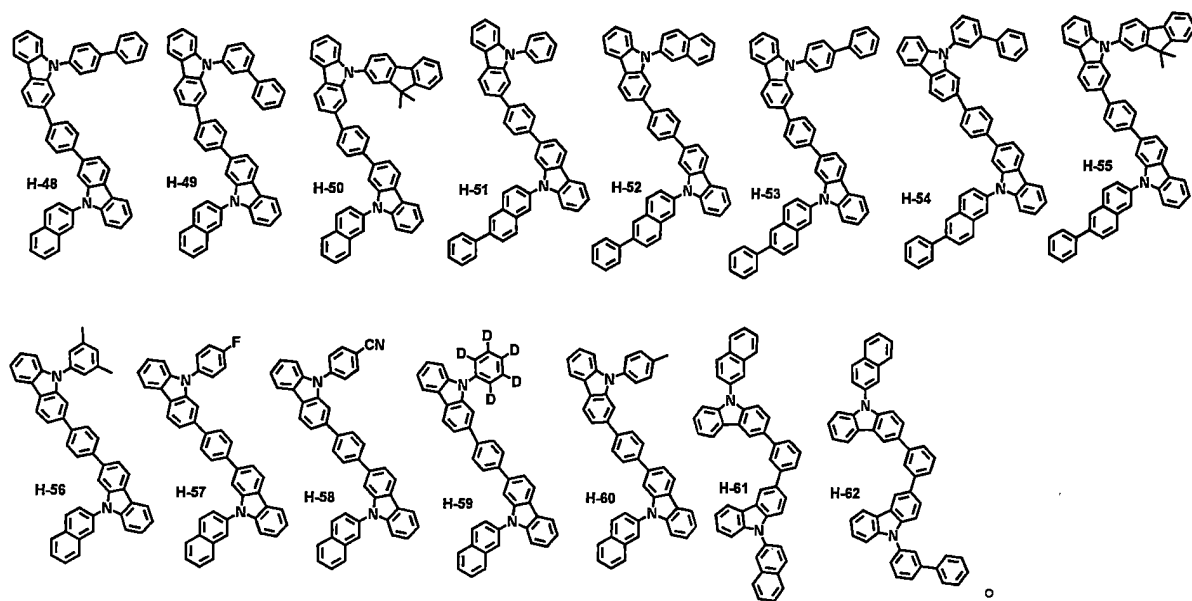
【0018】本文中，「經或未經取代」之表述中的「經取代」係意指，某一官能基中之氫原子由另一原子或基團即取代基所替代。式中經取代之烷基、經取代之烯基、經取代之炔基、經取代之烷氧基、經取代之環烷基、經取代

之(伸)芳基、經取代之雜芳基、經取代之單環或多環、脂環或芳環的取代基係各自獨立為選自下列所組成群組之至少一者：氬；鹵素；氰基；羧基；硝基；羥基；(C1-C30)烷基；鹵(C1-C30)烷基；(C2-C30)烯基；(C2-C30)炔基；(C1-C30)烷氧基；(C1-C30)烷硫基；(C3-C30)環烷基；(C3-C30)環烯基；3員至7員雜環烷基；(C6-C30)芳氧基；(C6-C30)芳硫基；未經取代或經(C6-C30)芳基取代之3員至30員雜芳基；未經取代或經3員至30員雜芳基、氰基或(C1-C30)烷基取代之(C6-C30)芳基；三(C1-C30)烷基矽烷基；三(C6-C30)芳基矽烷基；二(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基矽烷基；(C1-C30)烷基二(C6-C30)芳基矽烷基；胺基；單或二(C1-C30)烷基胺基；單或二(C6-C30)芳基胺基；(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基胺基；(C1-C30)烷基羰基；(C1-C30)烷氧基羰基；(C6-C30)芳基羰基；二(C6-C30)芳基硼烷基；二(C1-C30)烷基硼烷基；(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基硼烷基；(C6-C30)芳基(C1-C30)烷基；以及(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基。

【0019】 根據本揭露之有機電場發光化合物係包括下列化合物，但並不限於此：

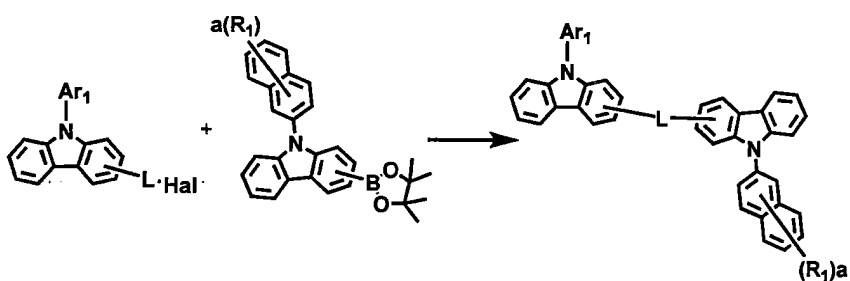




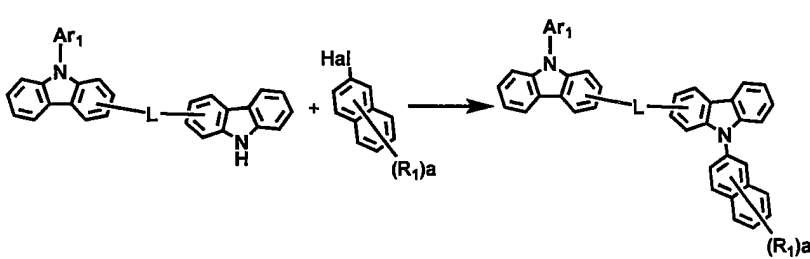


【0020】 根據本揭露之有機電場發光化合物可藉由熟識給技藝之人士所習知之方法製備，且可根據諸如下述反應式製備之：

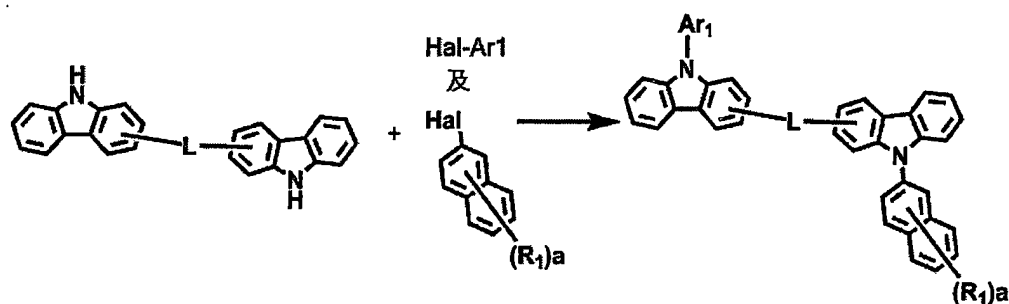
反應式 1



反應式 2



反應式 3



其中

Ar₁、L、R₁、及 a 係如式 1 中定義；且 Hal 係表示鹵素。

【0021】 本揭露復提供包含式 1 之有機電場發光化合物的有機電場發光材料，以及包含該有機電場發光材料之有機電場發光裝置。有機電場發光材料可由本揭露之有機電場發光化合物單獨組成，或除了包括本揭露之電場發光化合物之外，進一步包括通常用於有機電場發光材料之傳統材料。

【0022】 本揭露之有機電場發光裝置可包含第一電極、第二電極、以及位於該第一電極與第二電極之間的至少一層有機層。該有機層可包含至少一種式 1 之化合物。

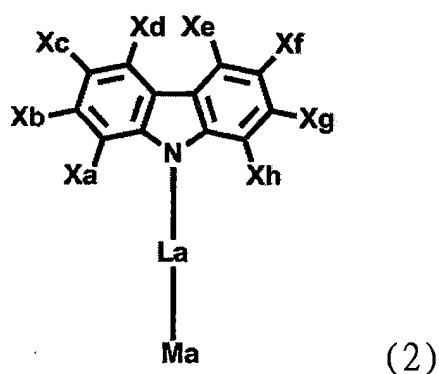
【0023】 該第一電極與第二電極之一者可係陽極，而另一者可係陰極。該有機層可包含發光層，且可復包含至少一層選自電洞注入層、電洞傳輸層、電子傳輸層、電子注入層、中間層、阻擋層、電子緩衝層、及電子阻擋層之層。

【0024】 本揭露之有機電場發光化合物可包含於該發光層中。當用於發光層中時，本揭露之有機電場發光化合物可作為主體材料而被包含於其中。

【0025】 包含本揭露之有機電場發光化合物的有機電場發光裝置可復包含除式 1 化合物外的一種或多種化合物，且可復包含至少一種摻雜劑。

【0026】 當本揭露之有機電場發光化合物係作為主體材料(第一主體材料)被包含於該發光層中時，該發光層可復包含另一化合物作為第二主體材料，其中，第一主體材料與第二主體材料之重量比可為 1:99 至 99:1 之範圍。

【0027】 該第二主體材料可係任何習知之磷光主體材料，且於發光效率之觀點看來，較佳係選自下述式 2 之化合物所組成的群組



其中

Ma 係表示經或未經取代之 5 員至 11 員含氮之雜芳基；

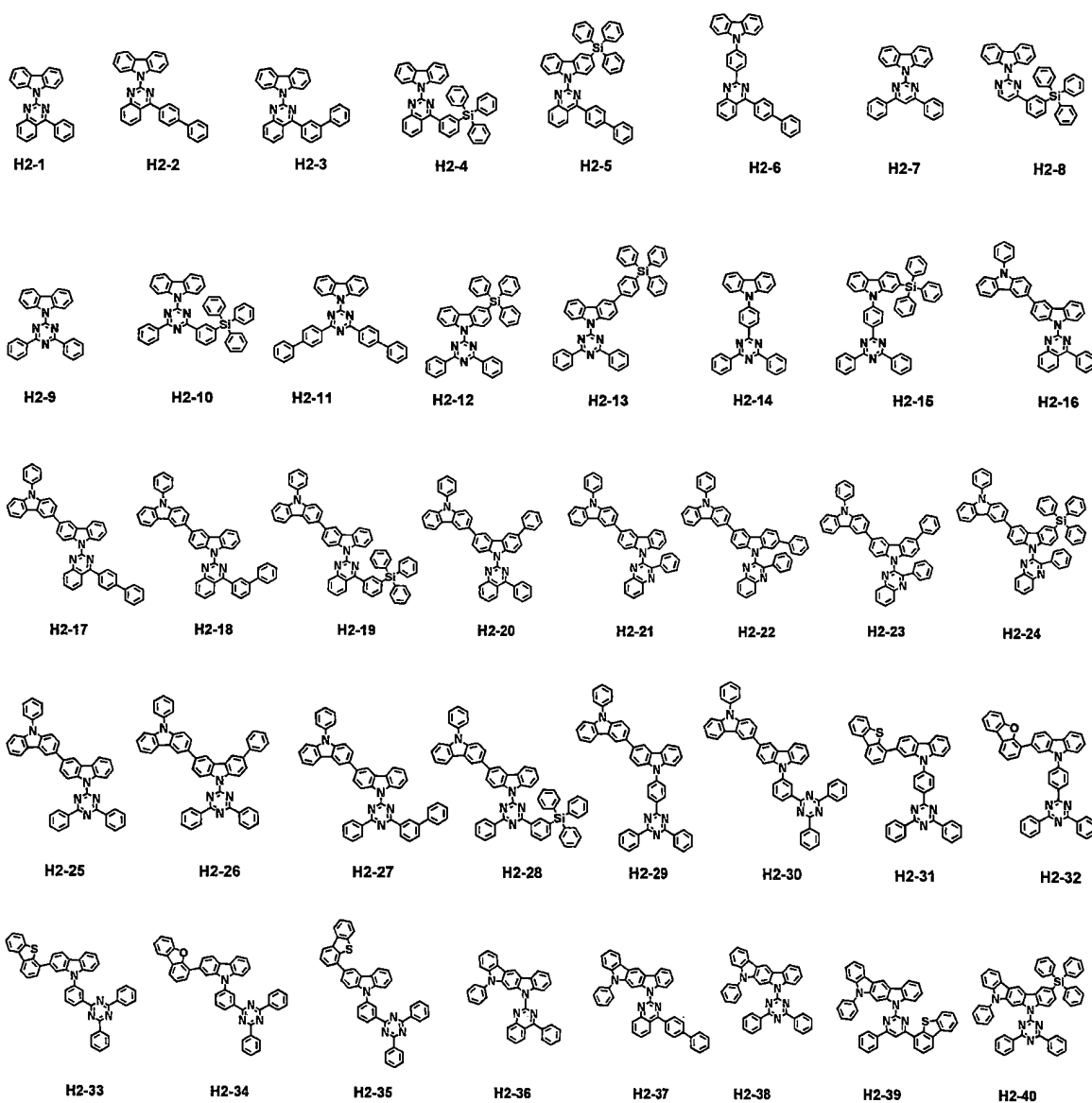
La 係表示單鍵、或經或未經取代之(C6-C30)伸芳基；

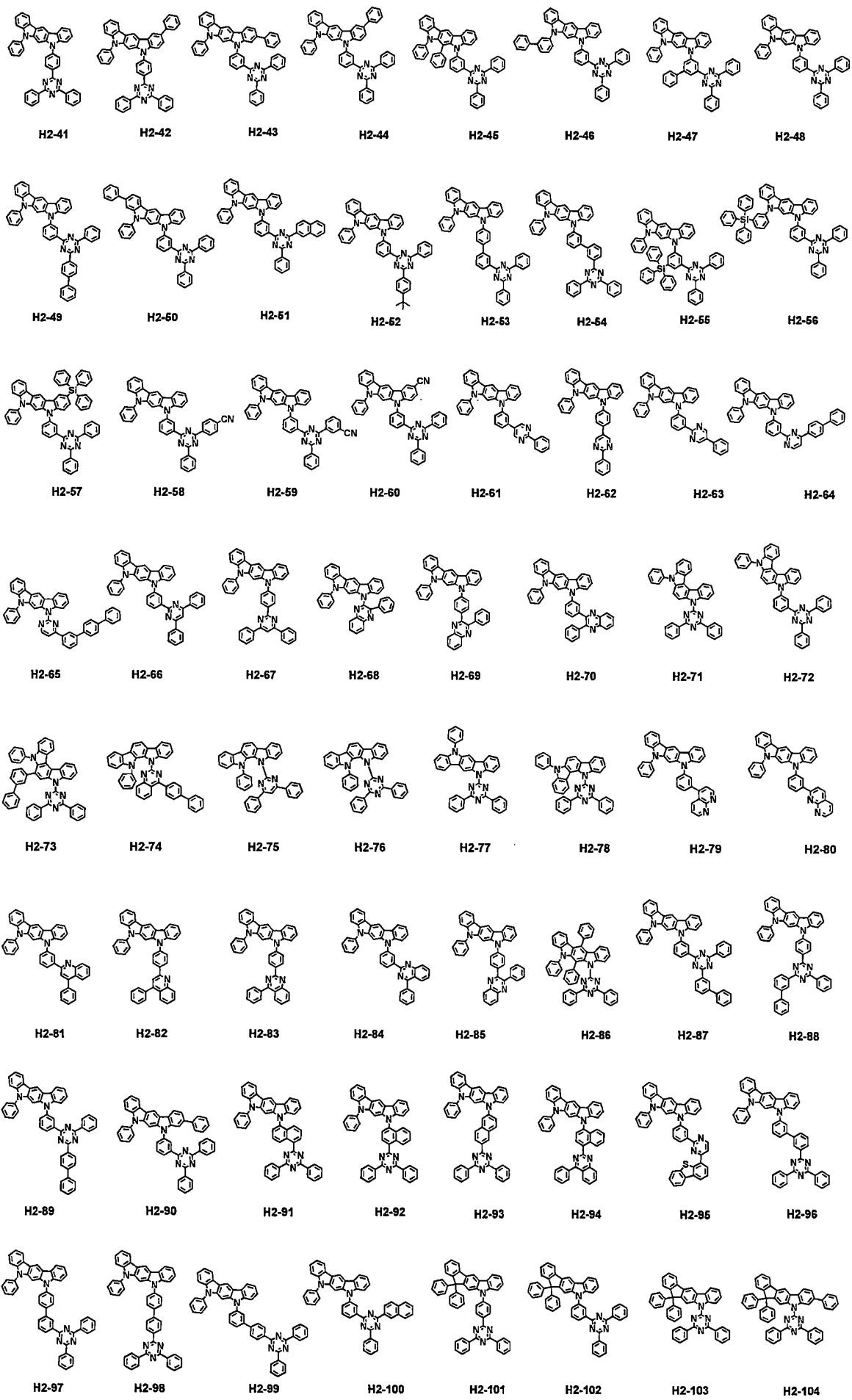
Xa 至 Xh 係各自獨立表示氫、氘、鹵素、氰基、經或未經取代之(C1-C30)烷基、經或未經取代之(C2-C30)烯基、經或未經取代之(C2-C30)炔基、經或未經取代之(C3-C30)環烷基、經或未經取代之(C6-C60)芳基、經或未經取代之 3 員至 30 員雜芳基、經或未經取代之三(C1-C30)烷基矽烷基、經或未經取代之三(C6-C30)芳基矽烷基、經或未經取

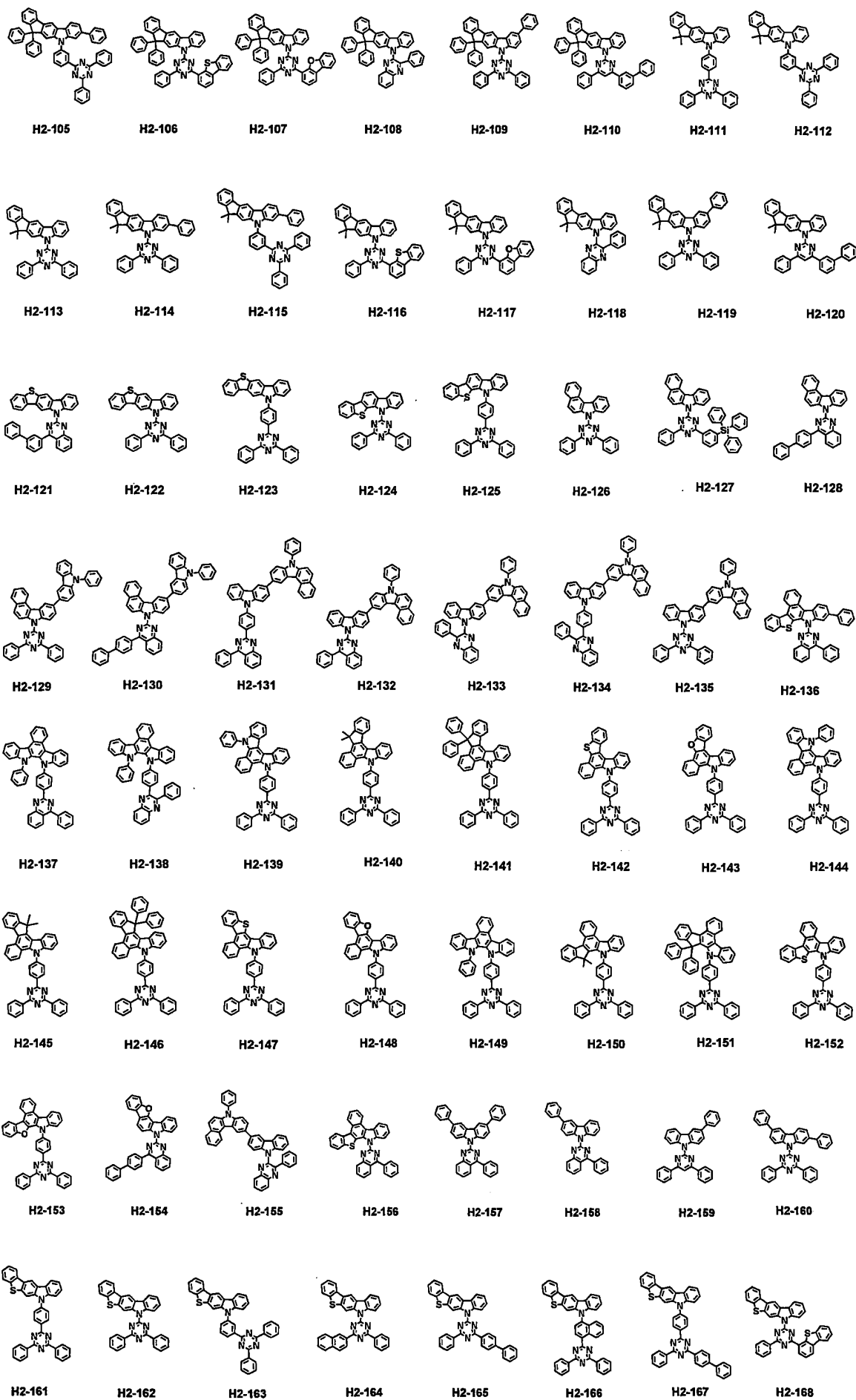
代之二(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基矽烷基、或經或未經取代之單或二(C6-C30)芳基胺基；或鏈結至彼此以形成經或未經取代之單環或多環之(C3-C30)脂環或芳環，該環之一個或多個碳原子可經選自氮、氧、及硫之至少一個雜原子替代；以及

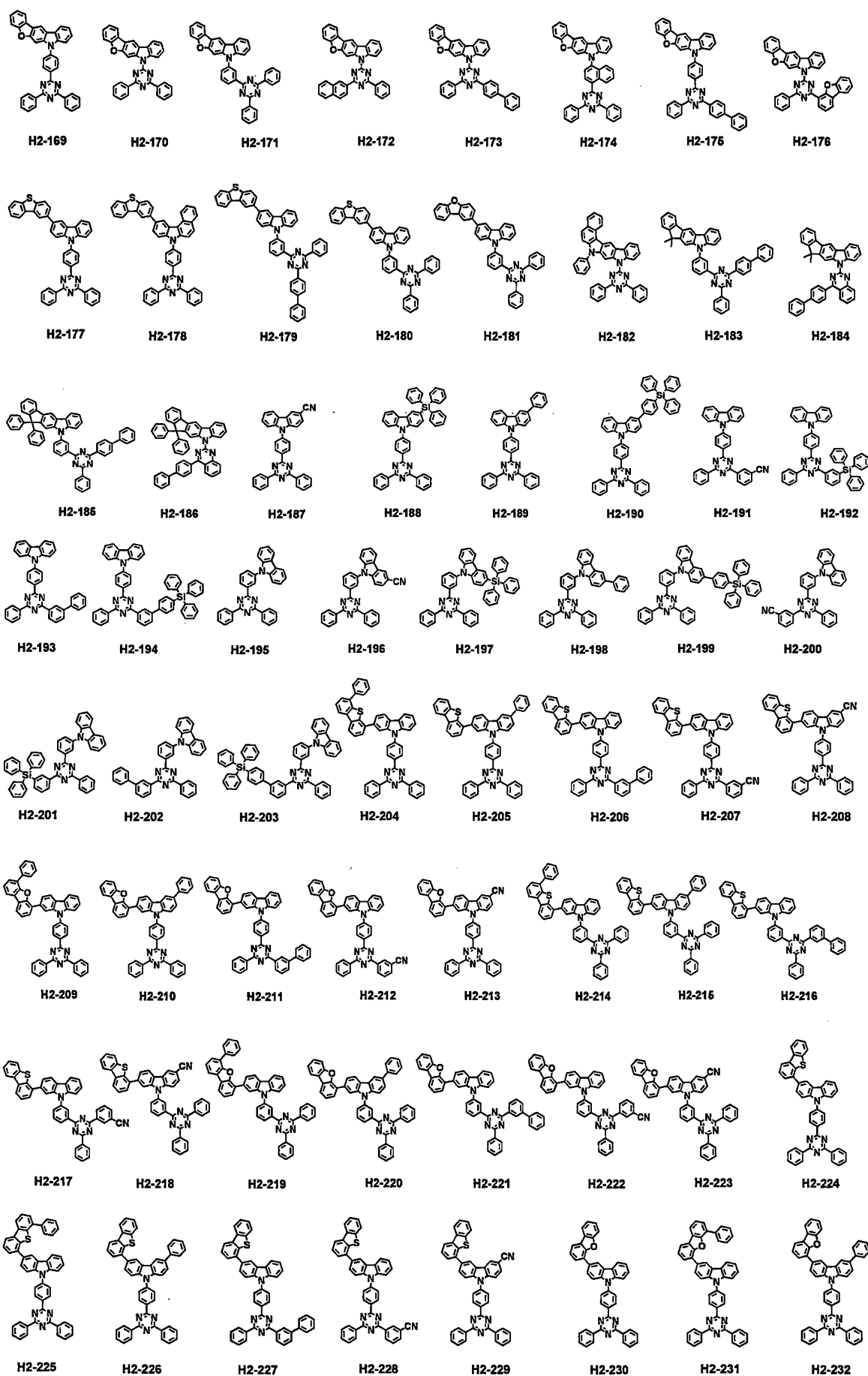
該雜芳基係含有選自 B、N、O、S、Si、及 P 之至少一個雜原子。

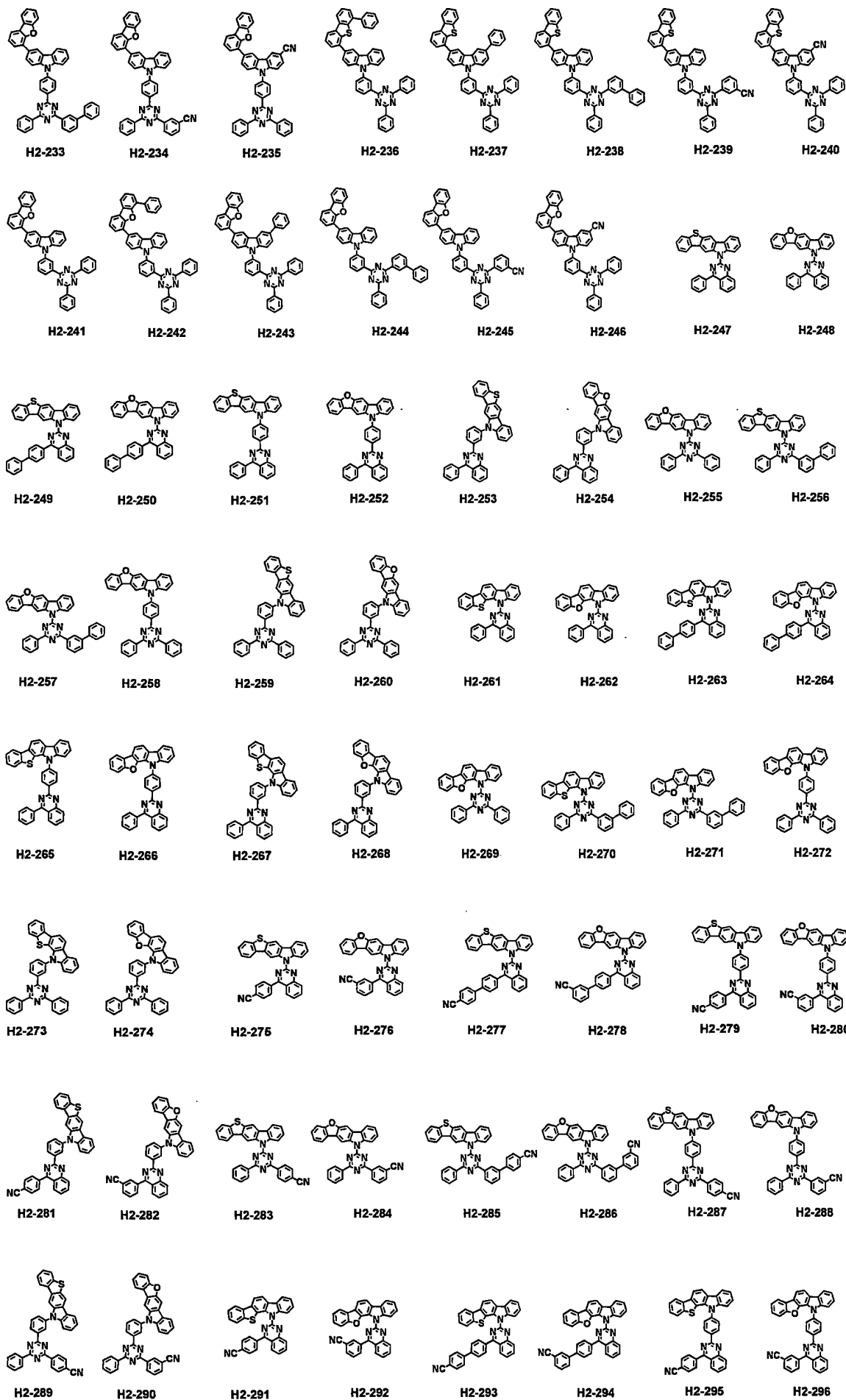
【0028】 詳而言，該第二主體材料較佳係包括下列：

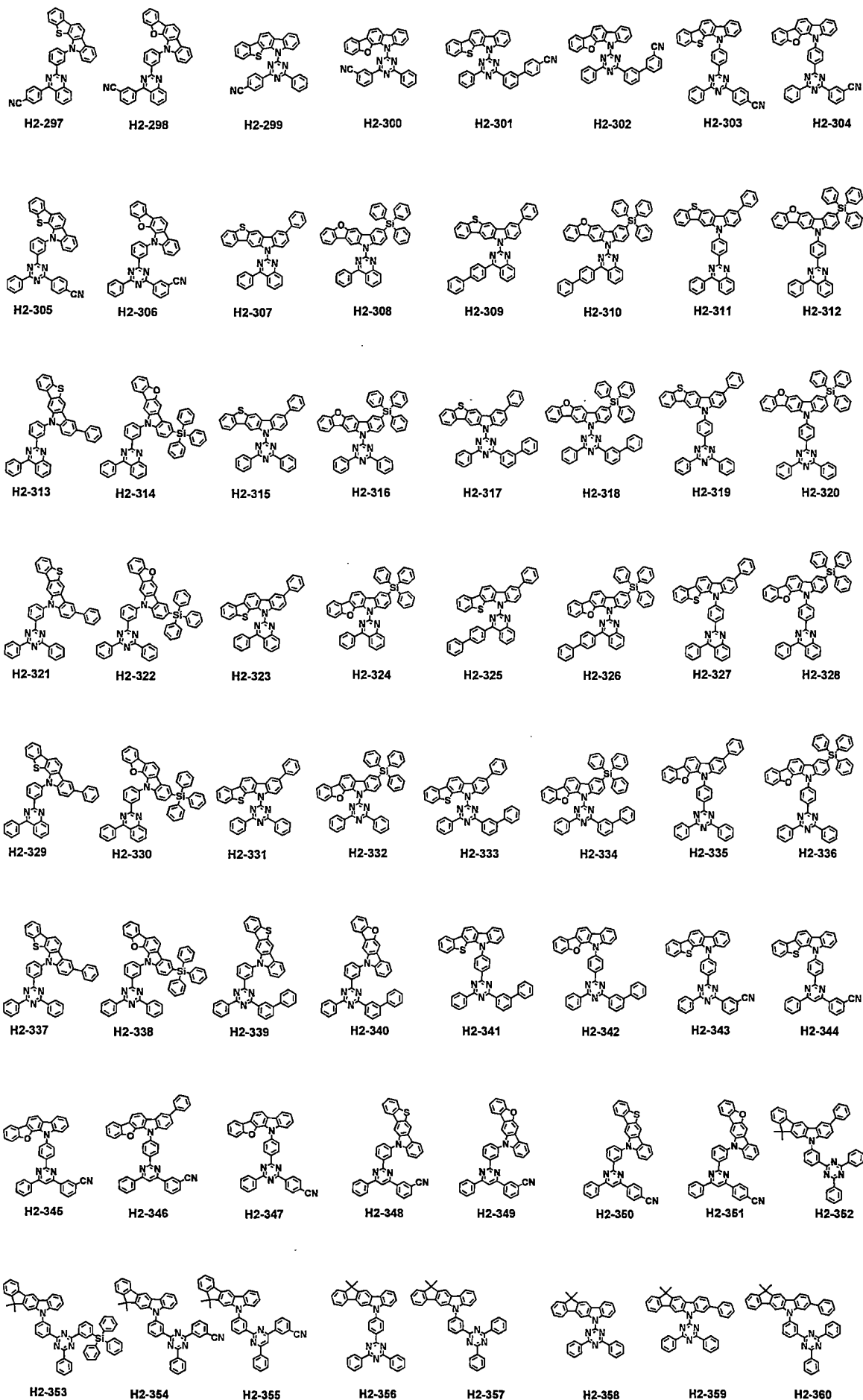


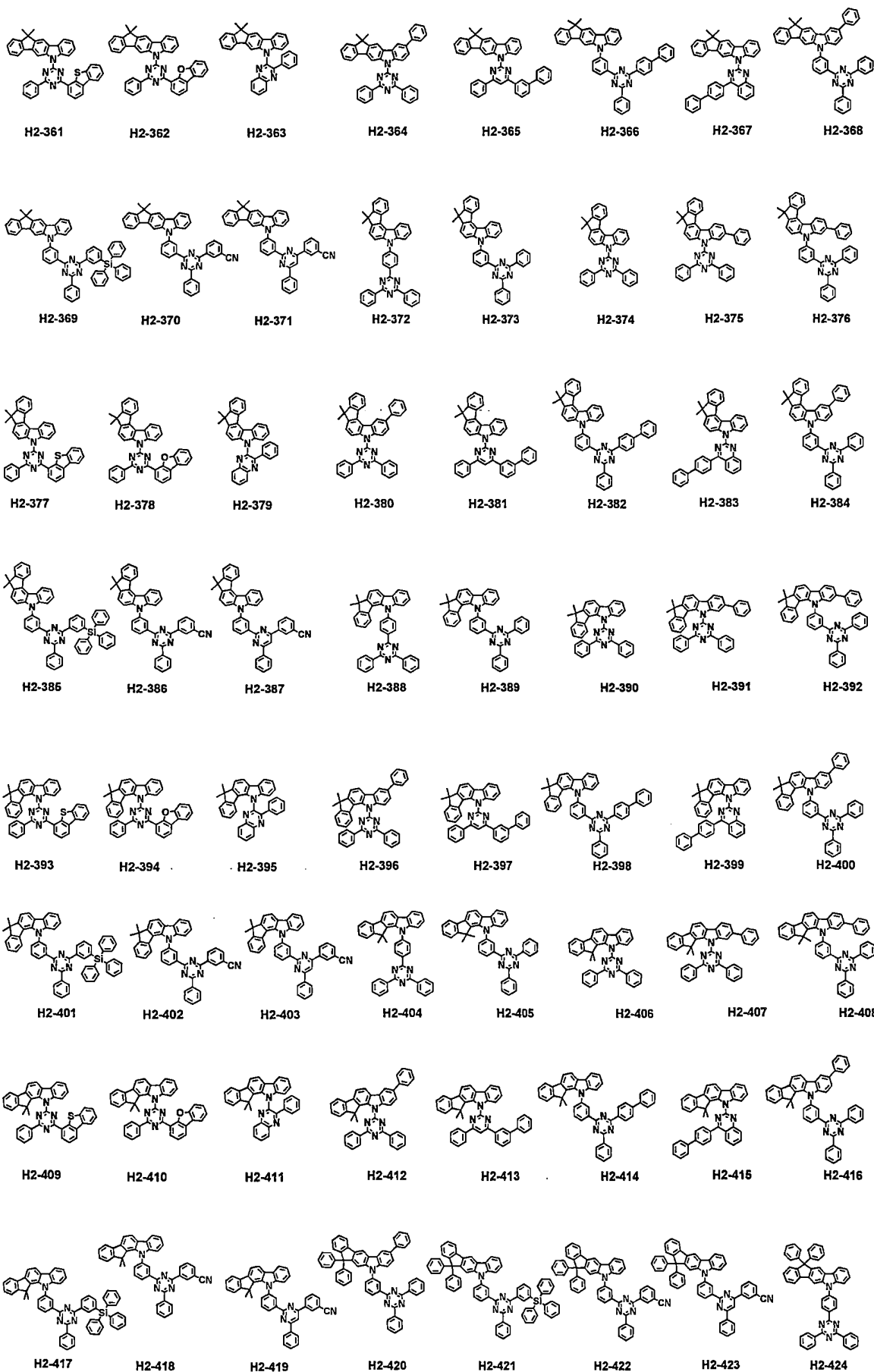


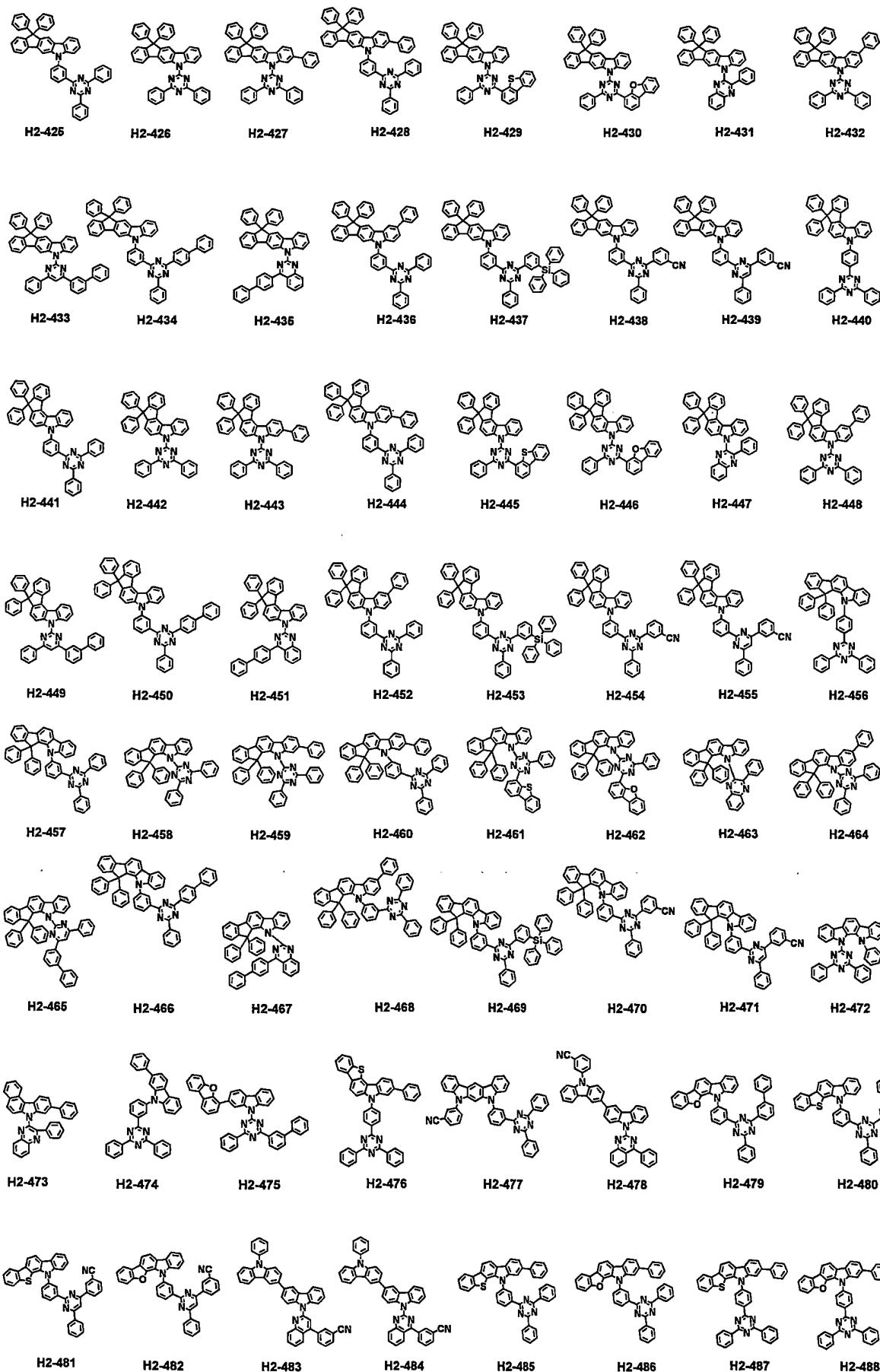


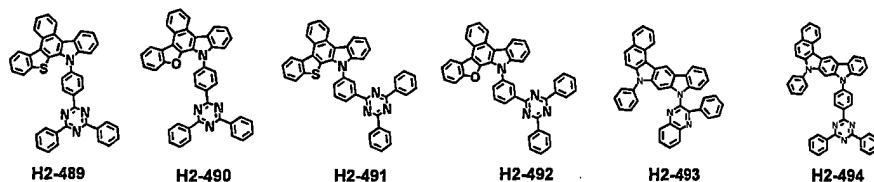






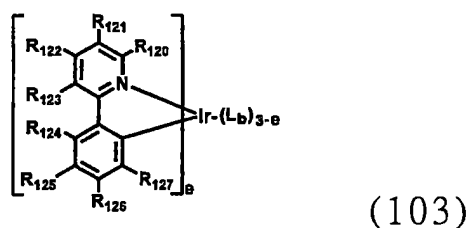
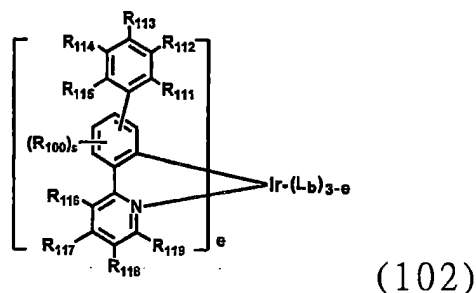
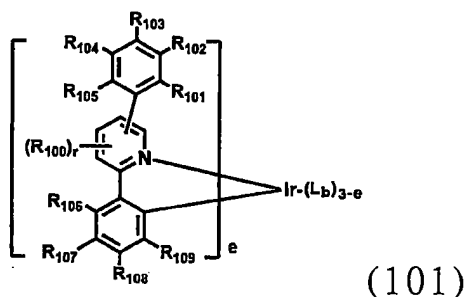




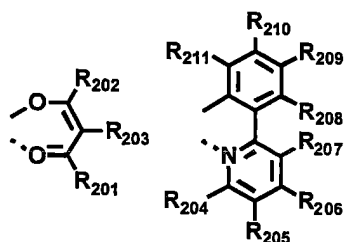


【0029】 該摻雜劑較佳係至少一種磷光摻雜劑。施用至根據本揭露之有機電場發光裝置的摻雜劑並無限制，但較佳可係選自銥(Ir)、鐵(Os)、銅(Cu)、及鉑(Pt)的金屬化錯合化合物，更佳係選自銥(Ir)、鐵(Os)、銅(Cu)、及鉑(Pt)的鄰位金屬化錯合化合物，且甚至更佳係鄰位金屬化之銥錯合化合物。

【0030】 該磷光摻雜劑較佳係選擇下述式 101 至 103 表示之化合物。



其中， L_b 係選自下列結構：



R_{100} 係表示氫、經或未經取代之(C1-C30)烷基、或經或未經取代之(C3-C30)環烷基；

R_{101} 至 R_{109} 、及 R_{111} 至 R_{123} 係各自獨立表示氫、氖、鹵素、未經取代或經鹵素取代之(C1-C30)烷基、氰基、經或未經取代之(C1-C30)烷氧基、經或未經取代之(C6-C30)芳基、或經或未經取代之(C3-C30)環烷基； R_{106} 至 R_{109} 之相鄰取代基可彼此鏈結以形成經或未經取代之稠環，如未經取代或經烷基取代之萸、未經取代或經烷基取代之二苯并噻吩、或未經取代或經烷基取代之二苯并呋喃；以及， R_{120} 至 R_{123} 之相鄰取代基可彼此鏈結以形成經或未經取代之稠環，如未經取代或經烷基或芳基取代之喹啉；

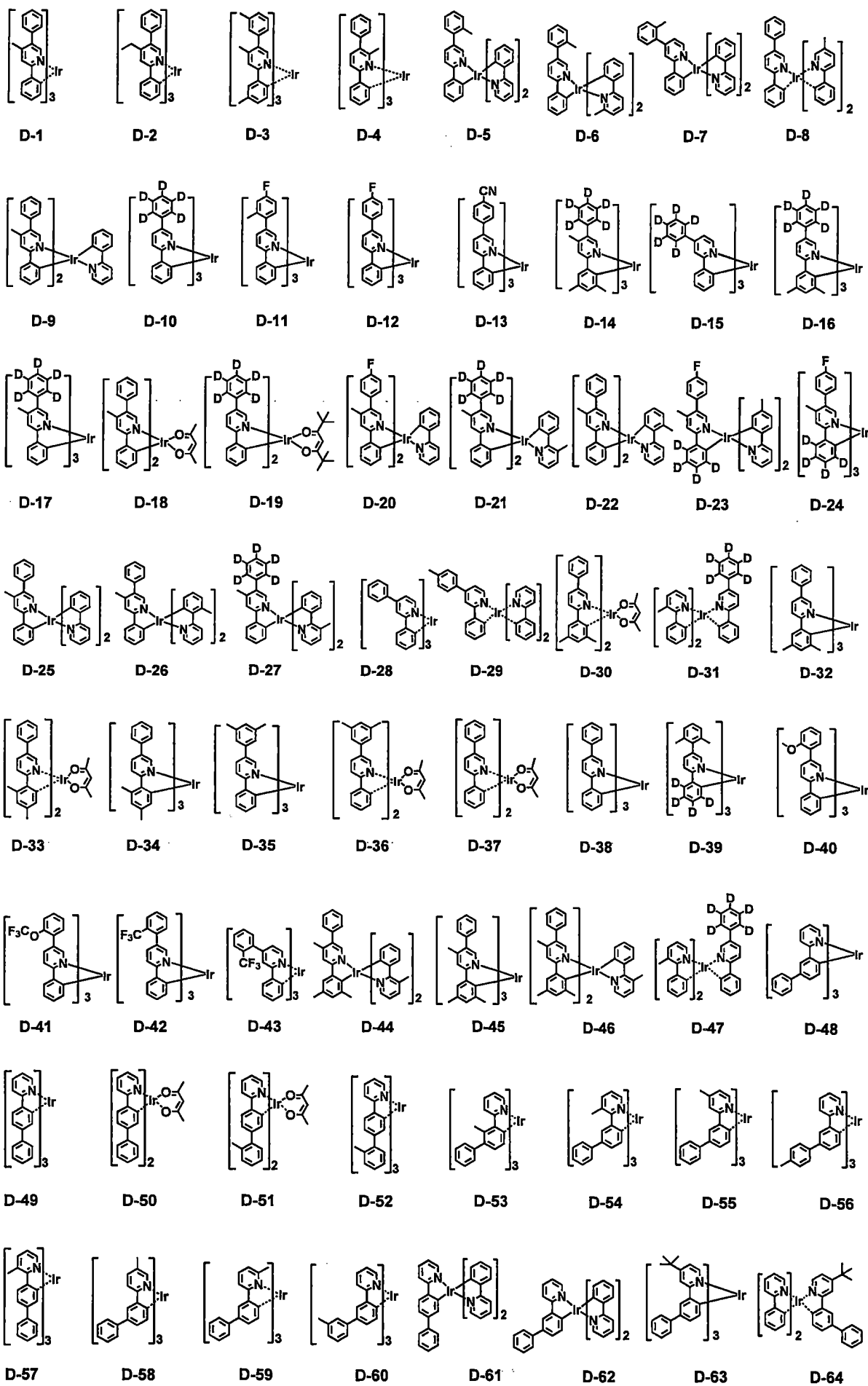
R_{124} 至 R_{127} 係各自獨立表示氫、氖、鹵素、經或未經取代之(C1-C30)烷基、經或未經取代之(C6-C30)芳基； R_{124} 至 R_{127} 之相鄰取代基可彼此鏈結以形成經或未經取代之稠環，如未經取代或經烷基取代之萸、未經取代或經烷基取代之二苯并噻吩、或未經取代或經烷基取代之二苯并呋喃；

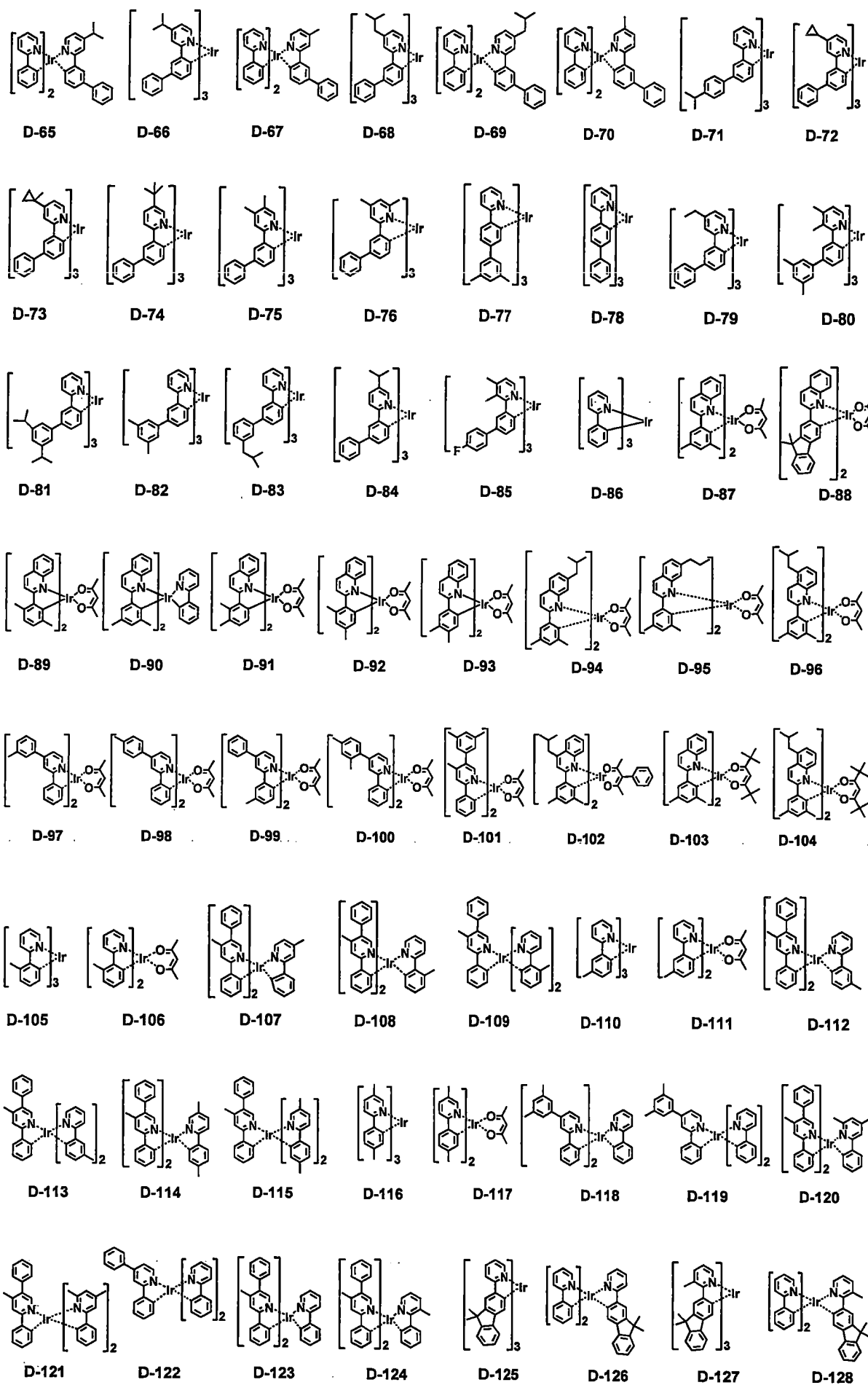
R_{201} 至 R_{211} 係各自獨立表示氫、氖、鹵素、未經取代或經鹵素取代之(C1-C30)烷基、經或未經取代之(C3-C30)環烷基、或經或未經取代之(C6-C30)芳基； R_{208} 至 R_{211} 之相鄰取代基可彼此鏈結以形成經或未經取代之稠環，如未經取代或經烷基取代之萸、未經取代或經烷基取代之二苯并噻吩、或未經取代或經烷基取代之二苯并呋喃；

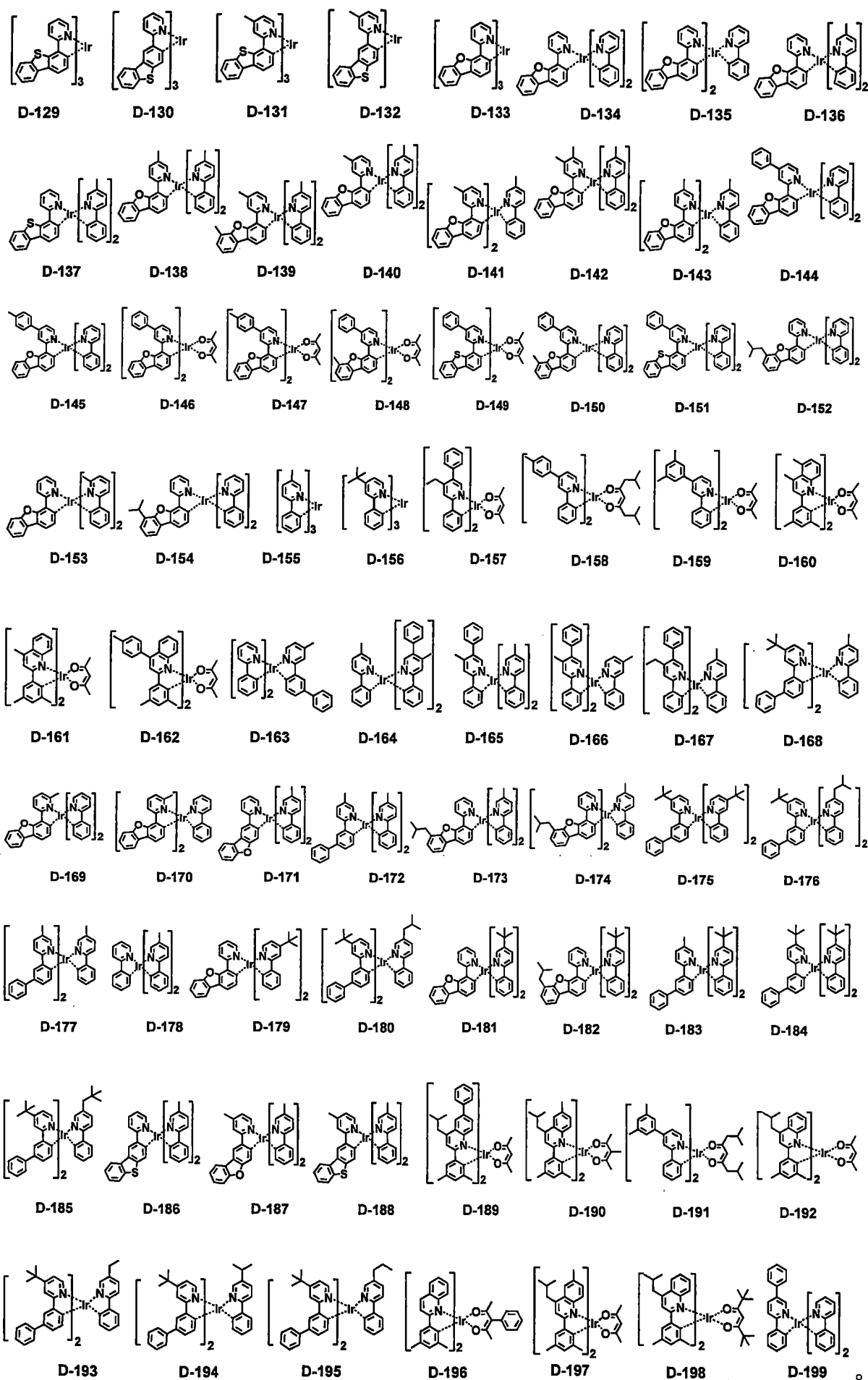
r 與 s 係各自獨立表示 1 至 3 之整數；若 r 或 s 係 2 或更大之整數，則每一 R_{100} 可係相同或不同；以及

e 係表示 1 至 3 之整數。

【0031】 詳而言，該磷光摻雜劑材料係包括下列：







【0032】 根據本揭露之其他方面，係提供用於製備有機電場發光裝置之材料。該材料係包含本揭露之化合物。

【0033】 本揭露之有機電場發光裝置可包含第一電極、第二電極、及之於該第一電極與第二電極之間的至少一層有機層，其中，該有機層係包含發光層，以及，該發光層可包含用於本揭露之有機電場發光裝置的材料。

【0034】 本揭露之有機電場發光裝置除了包含式 1 之化合物外，可復包含選自芳基胺系化合物與苯乙烯基芳基胺系化合物所組成群組之至少一種化合物。

【0035】 於本揭露之有機電場發光裝置中，該有機層除了包含式 1 之化合物外，可復包含至少一種選自下列所組成群組之金屬化合物：元素週期表之第 1 族金屬、第 2 族金屬、第 4 週期至過渡金屬、第 5 週期至過渡金屬、鑼系元素化合物、及 d-過渡元素之有機金屬，或包含該金屬之至少一種錯合化合物。該有機層可復包含一層或多層額外之發光層及電荷產生層。

【0036】 此外，本揭露之有機電場發光裝置可藉由復包含至少一層發光層而發白光，該發光層除了包含本揭露之化合物外，亦包含該領域習知之藍色電場發光化合物、紅色電場發光或綠色電場發光化合物。若必要，其可復包含黃色發光層或橙色發光層。

【0037】 於本揭露之有機電場發光裝置中，較佳可將至少一層選自硫屬化合物(chalcogenide)層、金屬鹵化物層及金屬氧化物層之層(後文稱為「表面層」)置於一個或

兩個電極之內表面上。詳而言，較佳係將矽或鋁之硫屬化合物(包括氧化物)層置於電場發光介質層之陽極表面上，並較佳將金屬鹵化物層或金屬氧化物層置於電場發光介質層之陰極表面上。此表面層係對該有機電場發光裝置提供操作安定性。較佳地，硫屬化合物係包括 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$)、 SiON 、 SiAlON 等；金屬鹵化物係包括 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、稀土金屬氟化物等；以及，金屬氧化物係包括 Cs_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 SrO 、 BaO 、 CaO 等。

【0038】 於本揭露之有機電場發光裝置中，可將電子傳輸化合物與還原性摻雜劑之混合區域或電洞傳輸化合物與氧化性摻雜劑之混合區域置於成對電極之至少一個表面上。於此例中，電子傳輸化合物係還原為陰離子，因此其變得更容易從該混合區域注入並傳輸電子至電場發光介質。再者，該電洞傳輸化合物係氧化為陽離子，因此其變得更容易從該混合區域注入並傳輸電洞至該電場發光介質。較佳地，該氧化性摻雜劑係包括多種路易士酸及受體(receptor)化合物，且該還原性摻雜劑係包括鹼金屬、鹼金屬化合物、鹼土金屬、稀土金屬、及其混合物。還原性摻雜劑層可用作電荷產生層，以置備具有兩層或更多層發光層並發射白光之電場發光裝置。

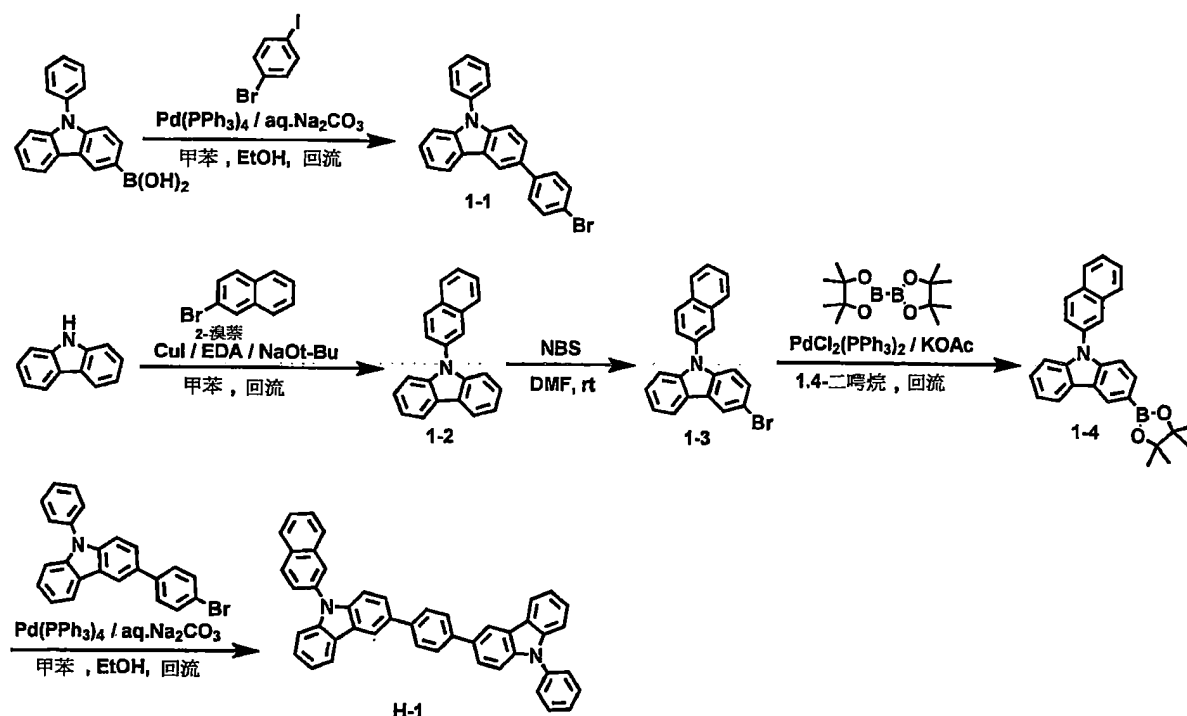
【0039】 為了形成本揭露之有機電場發光裝置的每一層，可使用乾成膜方法如真空蒸發、濺鍍、電漿及離子鍍覆方法，或濕成膜方法如噴墨打印、噴嘴印刷、狹縫塗覆、浸塗、及流動塗覆方法。

【0040】 當使用濕成膜法時，可藉由將形成每一層之材料溶解或擴散於適宜溶劑如乙醇、氯仿、四氫呋喃、二噁烷中而形成薄膜。該溶劑可係任何溶劑，只要形成每一層之材料可溶劑或擴散於其中且於成膜能力中沒有問題即可。

【0041】 後文中，將參照下述實施例詳細解釋本揭露之化合物、該化合物之製備方法、以及該裝置之發光特性。

[實施例]

【0042】 實施例 1：化合物 H-1 之製備



【0043】 化合物 1-1 之製備

將(9-苯基-9H-咔唑-3-基)硼酸 30 公克(g)(104.49 毫莫耳(mmol))、1-溴-4-碘苯 30g(104.49mmol)、肆(三苯基膦)鈀($\text{Pd(PPh}_3)_4$)3.6g(3.13mmol)、碳酸鈉 28g(261.23mmol)、甲苯 520 毫升(mL)及乙醇 130mL 引入反應容器中後，將蒸餾水

130mL 加入其中，該混合物隨後於 120℃ 回流下攪拌 4 小時。反應完全後，以蒸餾水洗滌該混合物，並以乙酸乙酯(EA)萃取。所得有機層以硫酸鎂乾燥，使用旋轉蒸發器自其移除溶劑，剩餘產物藉由管柱色層分析術純化以獲得化合物 **1-1** 27g (65%)。

【0044】 化合物 **1-2** 之製備

將吡啶 20g(120mmol)、2-溴萘 30g(143mmol)、碘化亞銅(CuI)11.7g(59.81mmol)、乙二胺(EDA)8mL(120mmol)、NaOt-Bu 64g(299mmol)及甲苯 600mL 引入反應容器中後，該混合物隨後於 120℃ 回流下攪拌 8 小時。反應完全後，該混合物以蒸餾水洗滌，並以乙酸乙酯(EA)萃取。所得有機層以硫酸鎂乾燥，使用旋轉蒸發器自其移除溶劑，剩餘產物藉由管柱色層分析術純化以獲得化合物 **1-2** 13g (37%)。

【0045】 化合物 **1-3** 之製備

於反應容器中，將化合物 **1-2** 13g(44mmol)溶解於二甲基甲醯胺(DMF)中，將 N-溴琥珀醯胺(NBS)溶解於二甲基甲醯胺中並引入該反應混合物中。於室溫攪拌該混合物 4 小時後，以蒸餾水洗滌該混合物，並以乙酸乙酯(EA)萃取。所得有機層以硫酸鎂乾燥，使用旋轉蒸發器自其移除溶劑，剩餘產物藉由管柱色層分析術純化，以獲得化合物 **1-3** 14g (83%)。

【0046】 化合物 **1-4** 之製備

將化合物 **1-3** 14g(36mmol)、雙(頻哪醇基)二硼 11g(44

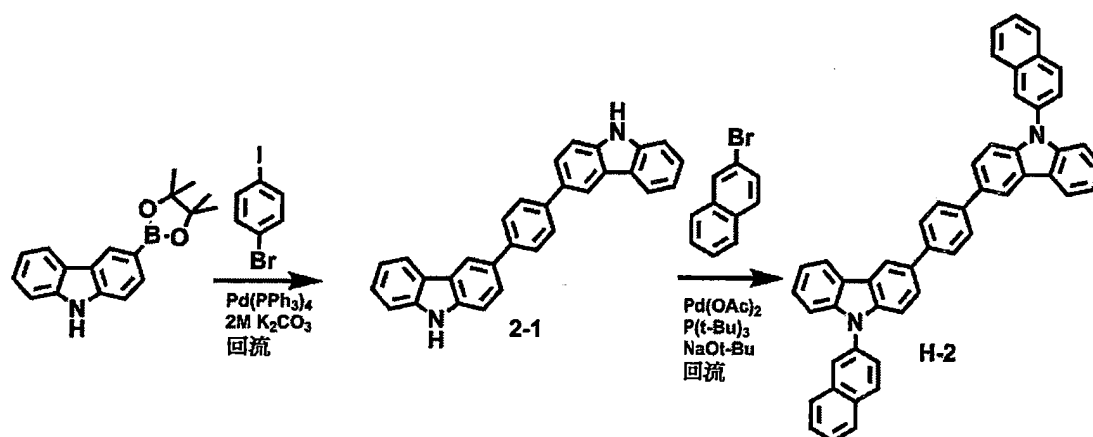
mmol)、二氯化雙(三苯基磷)鈀(II)($\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)1.3g(2 mmol)、醋酸鉀(KOAc)9g(91mmol)及 1,4-二噁烷 180 mL 引入反應容器中後，該混合物隨後於 140℃ 回流下攪拌 2 小時。反應完全後，該混合物以蒸餾水洗滌，並以乙酸乙酯(EA)萃取。所得有機層以硫酸鎂乾燥，使用旋轉蒸發器自其移除溶劑，剩餘產物藉由管柱色層分析術純化以獲得化合物 1-4 8g (52%)。

【0047】 化合物 H-1 之製備

將化合物 1-1 7g(17mmol)、化合物 1-4 8g(19mmol)、肆(三苯基磷)鈀($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)0.6g(0.5mmol)、碳酸鈉 4.5g(43 mmol)、甲苯 100mL 及乙醇 25mL 引入反應溶劑後，將蒸餾水 25mL 加入其中，該混合物隨後於 120℃ 回流下攪拌 4 小時。反應完全後，該混合物以蒸餾水洗滌，並以乙酸乙酯(EA)萃取。所得有機層以硫酸鎂乾燥，使用旋轉蒸發器自其移除溶劑，剩餘產物藉由管柱色層分析術純化以獲得化合物 H-1 4g (37%)。

MW	UV	PL	M.P.
610.74	354nm	397nm	198℃

【0048】 實施例 2：化合物 H-2 之製備



【0049】 化合物 2-1 之製備

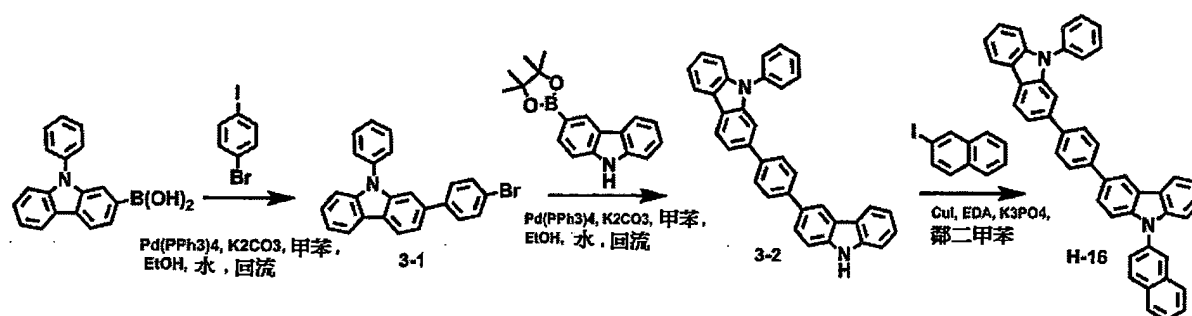
將 3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜環硼戊烷-2-基)-9H-卡唑 30g(102.3mmol)、1-溴-4-碘苯 13.2g(46.5mmol)、肆(三苯基膦)鈀 ($\text{Pd(PPh}_3)_4$) 2.7g(2.3mmol)、 K_2CO_3 32.1g(232mmol)、甲苯 300mL、EtOH 100mL 及 H_2O 100mL 引入燒瓶中後，攪拌該混合物。於回流下攪拌 6 小時後，將該混合物冷卻至室溫，並以 EA 及蒸餾水萃取。所得有機層於減壓下蒸餾，剩餘產物藉由管柱色層分析術純化以獲得化合物 2-1 18g(91%)。

【0050】 化合物 H-2 之製備

將化合物 2-1 18g(44.1mmol)、2-溴萘 27.4g(132.2mmol)、醋酸鈀(II)(Pd(OAc)_2) 1.0g(4.4mmol)、50%三-第三丁基膦(P(t-Bu)_3) 4.3mL(8.8mmol)、NaOt-Bu 21g(220.3mmol)及甲苯 600mL 引入燒瓶中後，該混合物隨後於回流下攪拌 3 小時。將該混合物冷卻至室溫，並以 EA 及蒸餾水萃取。所得有機層於減壓下蒸餾，剩餘產物藉由管柱色層分析術純化以獲得化合物 H-2 5.8g(20%)。

MW	UV	PL	M.P.
660.8	360 nm	397 nm	290.7°C

【0051】 實施例 3：化合物 H-16 之製備



【0052】 化合物 3-1 之製備

將(9-苯基-9H-吡唑-2-基)硼酸 13.5g(46.9mmol)、1-溴-4-碘苯 26.5g(93.8mmol)、肆(三苯基膦)鈀($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 2.7g(2.35 mmol)、碳酸鉀(K_2CO_3) 16.2g(117.3mmol)、甲苯 180mL、EtOH 30mL 及 H_2O 60mL 引入燒瓶中後，該混合物於 120°C 回流 5 小時。反應完全後，該混合物於減壓下與二氯甲烷(MC)一起過濾，並藉由管柱色層分析術純化。藉由引入甲醇而產生之固體係於減壓下過濾，以獲得化合物 3-1 14.0g(75%)。

【0053】 化合物 3-2 之製備

將化合物 3-1 14.0g(35.2mmol)、3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜環硼戊烷-2-基)-9H-吡唑 9.4g(31.9mmol)、肆(三苯基膦)鈀($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 1.84g(1.6mmol)、碳酸鉀(K_2CO_3) 11g(79.8mmol)、甲苯 120mL、EtOH 20mL 及 H_2O 40mL 引入燒瓶中後，該混合物隨後於 120°C 回流 4 小時。反應完全後，該混合物與二氯甲烷(MC)一起於減壓下過濾，並藉由管柱色層分析術純化。藉由引入甲醇而產生之固體係於減壓下

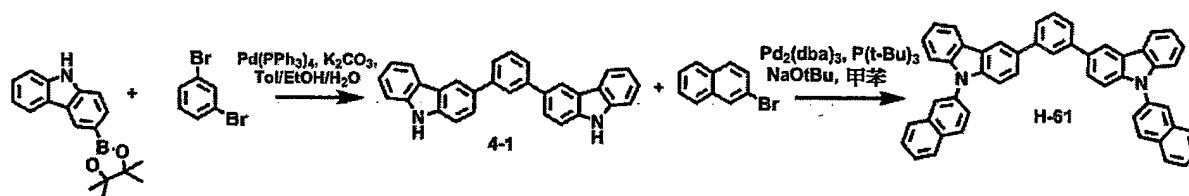
過濾，以獲得化合物 **3-2** 9.2g(60%)。

【0054】 化合物 **H-16** 之製備

將化合物 **3-2** 9.14g(18.9mmol)、2-碘萘 5.9g(28.3 mmol)、CuI 1.8g(9.43mmol)、乙二胺(EDA)1.27mL(18.86 mmol)、K₃PO₄ 10.0g(47.2mmol)及鄰二甲苯 95 mL 引入燒瓶中後，該混合物於 150℃ 回流 5 小時。反應完全後，該混合物於減壓下與二氯甲烷(MC)一起過濾，並藉由管柱色層分析術純化。藉由引入甲醇而產生之固體係於減壓下過濾，以獲得化合物 **H-16** 10.5g(91%)。

MW	UV	PL	M.P.
610.74	368nm	407nm	212℃

【0055】 實施例 4：化合物 **H-61** 之製備



【0056】 化合物 **4-1** 之製備

將 3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜環硼戊烷-2-基)-9H-呋啶 30g(102.30mmol)、1,3-二溴苯 6.4mL(51.20mmol)、肆(三苯基膦)鈀(Pd(PPh₃)₄)7.10g(6.14mmol)、碳酸鉀(K₂CO₃)70.7g(511.50mmol)、甲苯 512mL、EtOH 128mL 及 H₂O 128mL 引入燒瓶中，該混合物隨後於 120℃ 回流 2 天。反應完全後，所得有機層係以乙酸乙酯萃取並濃縮，剩餘產物係以 MeOH 洗滌以獲得化合物 **4-1** 15.2g(73%)。

【0057】 化合物 **H-61** 之製備

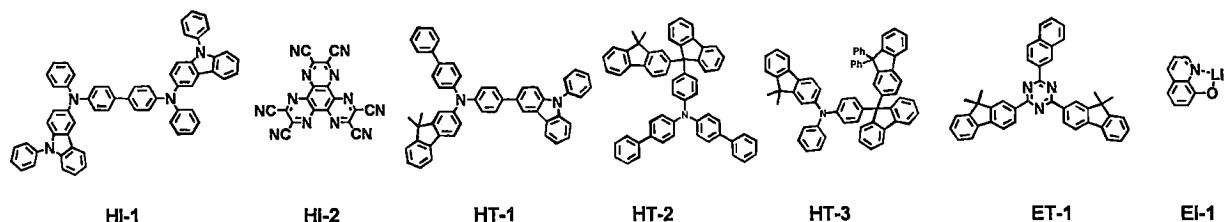
將化合物 **4-1** 21g(51.20mmol)、2-溴萘 27g(127.9 mmol)、參(二亞苺基丙酮)二鈀($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)2.4g(2.56mmol)、 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 32.5mL(5.12mmol)及 NaOt-Bu 15g(153.6mmol)溶解於甲苯 256mL 中後，該混合物隨後回流 5 小時。反應完全後，剩餘產物藉由管柱色層分析術純化，以獲得化合物 **H-61** 8.7g(26%)。

MW	UV	PL	M.P.
660.80	358 nm	383 nm	156.8℃

【0058】 裝置實施例 1：使用本揭露之有機電場發光化合物製備 OLED 裝置

使用根據本揭露之有機電場發光化合物製造 OLED 裝置。以丙酮、乙醇及蒸裝置之玻璃基板上透明電極氧化銦錫(ITO)薄膜(10 歐姆(Ω)/平方單位(sq))(Geomatec)，隨後存儲於異丙醇中。隨後將該 ITO 基板安裝於真空氣相沉積設備之基板夾持器上。化合物 **HI-1** 係引入該真空氣相沉積設備之一小室中，隨後將所述設備該腔室控制為 10^{-6} 托(torr)。之後，施加電流至該小室以增發上述引入至材料，從而於該 ITO 基板上形成厚度為 80 奈米(nm)之第一電洞注入層。接著，化合物 **HI-2** 係引入所述真空氣相沉積設備之另一小室，藉由施加電流至該小室而蒸發，從而於該第一電洞注入層上形成厚度為 5nm 之第二電洞注入層。化合物 **HT-1** 係隨後引入所述真空氣相沉積設備之另一小室，藉由

施加電流至該小室而蒸發，從而於該第二電洞注入層上形成厚度為 10nm 之第一電洞傳輸層。隨後將化合物 **HT-3** 引入所述真空氣相沉積設備之另一小室，藉由施加電流至該小室而蒸發，從而於該第一電洞傳輸層上形成厚度為 60nm 之第二電洞傳輸層。形成該電洞注入層及電洞傳輸層之後，如下述者於其上形成發光層：將化合物 **H-1** 作為第一主體引入所述真空氣相沉積設備之一個小室內，將化合物 **H2-41** 作為第二主體引入另一小室，並將化合物 **D-96** 作為摻雜劑引入另一小室。以相同速率且分別以 50wt% 之量蒸發兩種主體材料，同時以不同於該等主體材料之速率蒸發該摻雜劑，故，以主體與摻雜劑之總量為基準計，該摻雜劑係以 3wt% 之摻雜量共蒸發，並於該第二電洞傳輸層上形成厚度為 40 nm 之發光層。隨後，將化合物 **ET-1** 及 **EI-1** 分別引入該真空氣相沉積設備之兩個小室中，以 1:1 速率蒸發以於該發光層上形成厚度為 30nm 之電子傳輸層。於該電子傳輸層上沉積厚度為 2nm 之化合物 **EI-1** 作為電子注入層之後，藉由另一真空氣相沉積設備沉積厚度為 80nm 之鋁(Al)陰極。因此，製造 OLED 裝置。



所製造之 OLED 裝置顯現亮度為 7,000 cd/平方公尺(m^2)之紅色發光，且於 5.1 伏特(V)之發光效率為 27.2 cd/A。5,000 尼特(nit)之亮度降低至 97%之最短時間為 98 小時。

【0059】 裝置實施例 2：使用本揭露之有機電場發光化合物製備 OLED 裝置

以裝置實施例 1 中相同之方式製造 OLED 裝置，但使用化合物 **HT-2** 替代化合物 **HT-3** 作為第二電洞傳輸層，並藉由在沉積之前於一個小室中混合化合物 **H-1** 與化合物 **H2-41** 而沉積，而並非將他們分別引入不同小室中共蒸發。

所製造之 OLED 裝置係顯現亮度為 $7,000\text{cd/m}^2$ 之紅色發光，於 5.4V 之發光效率為 25.8cd/A 。5,000nit 之亮度降低至 97% 之最短時間為 113 小時。

【0060】 裝置實施例 3：使用本揭露之有機電場發光化合物製備 OLED 裝置

以與裝置實施例 1 中相同之方式製造 OLED 裝置，但使用化合物 **H-2** 作為該發光材料之第一主體。

所製造之 OLED 裝置係顯現亮度為 $7,000\text{cd/m}^2$ 之紅色發光，且於 5.0V 之發光效率為 27.4cd/A 。5,000nit 之亮度降低至 97% 之最短時間為 76 小時。

【0061】 裝置實施例 4：使用本揭露之有機電場發光化合物製備 OLED 裝置

以與裝置實施例 1 中相同之方式製造 OLED 裝置，但使用化合物 **H-61** 作為該發光材料之第一主體。

所製造之 OLED 裝置係顯現亮度為 $7,000\text{cd/m}^2$ 之紅色發光，且於 5.0V 之發光效率為 26.5cd/A 。5,000nit 之亮度降低至 97% 之最短時間為 41 小時。

【0062】 裝置實施例 5：使用本揭露之有機電場發光

化合物製備 OLED 裝置

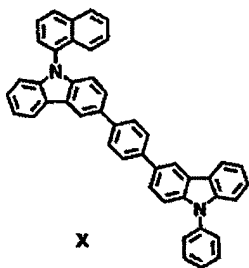
以與裝置實施例 1 中相同之方式製造 OLED 裝置，但使用化合物 **H-16** 作為該發光材料之第一主體。

所製造之 OLED 裝置係顯現亮度為 $7,000\text{cd/m}^2$ 之紅色發光，且於 5.1V 之發光效率為 24.7cd/A 。 $5,000\text{nit}$ 之亮度降低至 97% 之最短時間為 101 小時。

【0063】 比較性實施例 1：使用傳統有機電場發光化合物製備 OLED 裝置

以與裝置實施例 1 中相同之方式製造 OLED 裝置，但使用下述化合物 **X** 作為該發光材料之第一主體。

所製造之 OLED 裝置係顯現亮度為 $7,000\text{cd/m}^2$ 之紅色發光，且於 5.4V 之發光效率為 26.8cd/A 。 $5,000\text{nit}$ 之亮度降低至 97% 之最短時間為 10 小時。

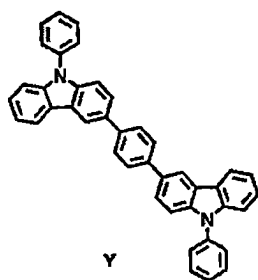


【0064】 比較性實施例 2：使用傳統有機電場發光化合物製備 OLED 裝置

以與裝置實施例 1 中相同之方式製造 OLED 裝置，但使用下述化合物 **HT-2** 替代 **HT-3** 作為第二電洞傳輸層，使用下述化合物 **Y** 作為該發光材料之第一主體，並使用化合物 **H2-48** 替代化合物 **H2-41** 作為該發光材料之第二主體。

所製造之 OLED 裝置係顯現亮度為 $7,000\text{cd/m}^2$ 之紅色

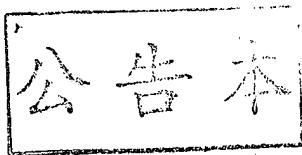
發光，且於 5.4V 之發光效率為 22.4cd/A。5,000nit 之亮度降低至 97%之最短時間為 33 小時。



【0065】 根據本揭露之有機電場發光化合物係顯示改善驅動壽命之優點，同時具有等於或大於傳統裝置之效率。特別地，根據本揭露之有機電場發光化合物具有長壽命並保持高發光效率，從而於近年來需要超過解析度(UHD)之趨勢方面具有優勢特徵。

【符號說明】

無。



發明摘要

※ 申請案號 : 104134838

※ 申請日 : 104.10.23

※ IPC 分類 :

C07D403/10(2006.01)
H05B33/14(2006.01)
C09K11/06(2006.01)
H01L51/50(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

新穎有機電場發光化合物及包含該化合物之有機電
場發光裝置

NOVEL ORGANIC ELECTROLUMINESCENT

COMPOUNDS AND AN ORGANIC

ELECTROLUMINESCENT DEVICE COMPRISING THE
SAME

【中文】

本揭露係關於新穎有機電場發光化合物及包含該化合物之有機電場發光裝置。藉由使用本揭露之有機電場發光化合物，該有機電場發光裝置可改善驅動壽命，同時維持大於或等於傳統裝置之效率。

【英文】

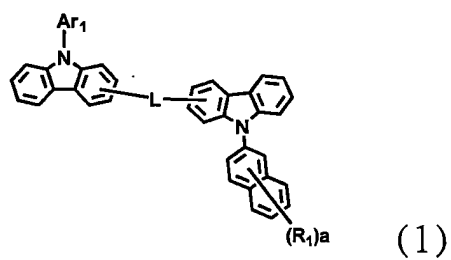
The present disclosure relates to novel organic electroluminescent compounds and an organic electroluminescent device comprising the same. By using the organic electroluminescent compound of the present disclosure, the organic electroluminescent device may improve driving lifespan while maintaining equal or greater efficiency compared to conventional devices.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：本案無圖式。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

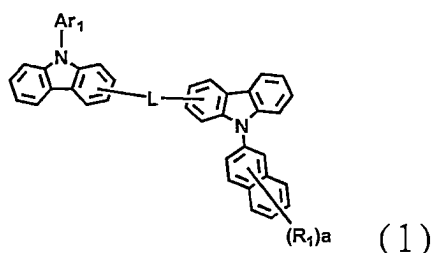
【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



公告本

申請專利範圍

1. 一種有機電場發光化合物，係由下式 1 表示：



其中

Ar₁ 係表示經或未經取代之(C6-C30)芳基；

L 係表示伸苯基；

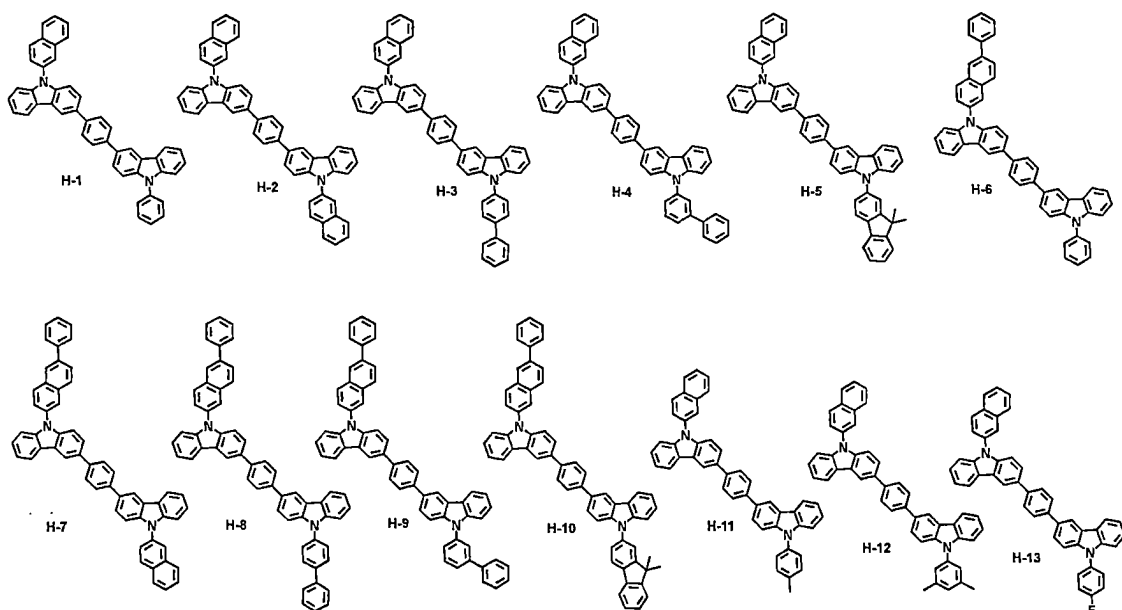
R₁ 係表示氫、氘、鹵素、氰基、經或未經取代之(C1-C30)烷基、或經或未經取代之(C6-C30)芳基；

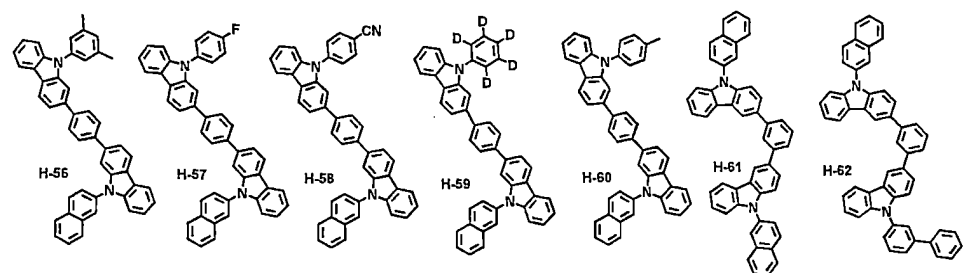
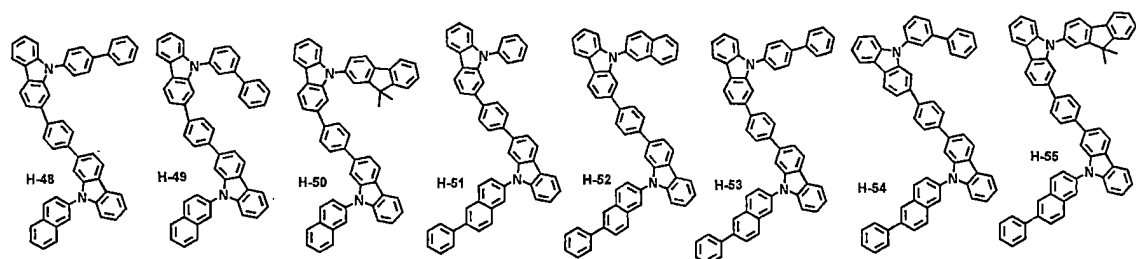
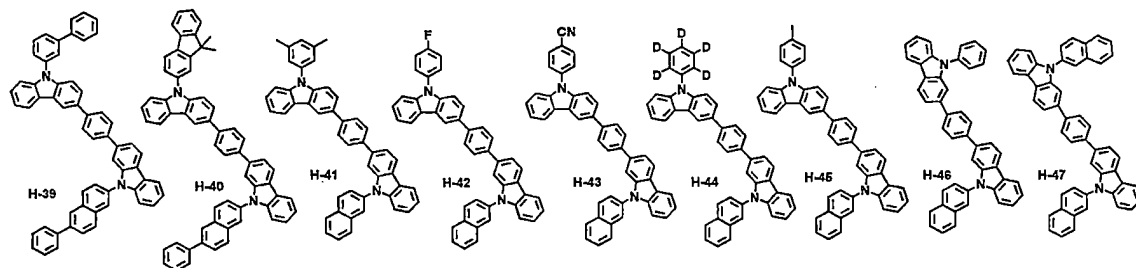
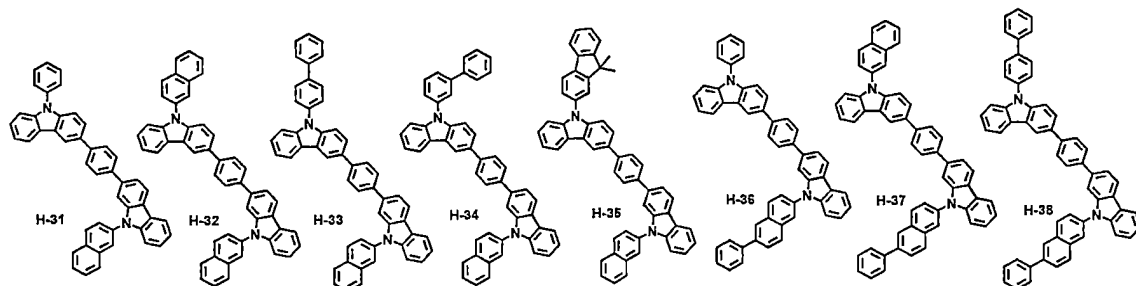
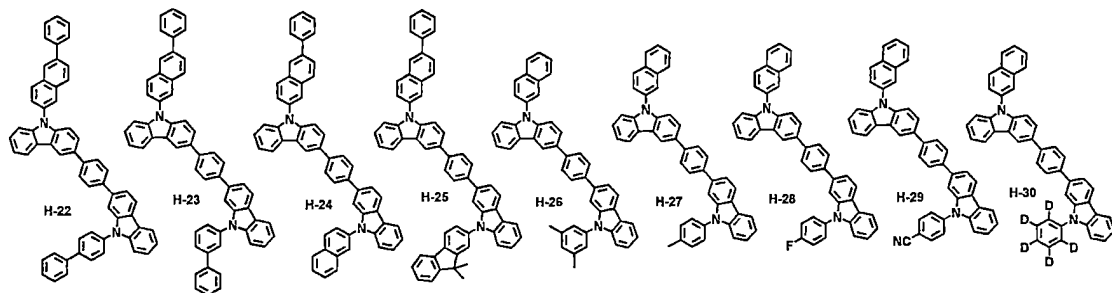
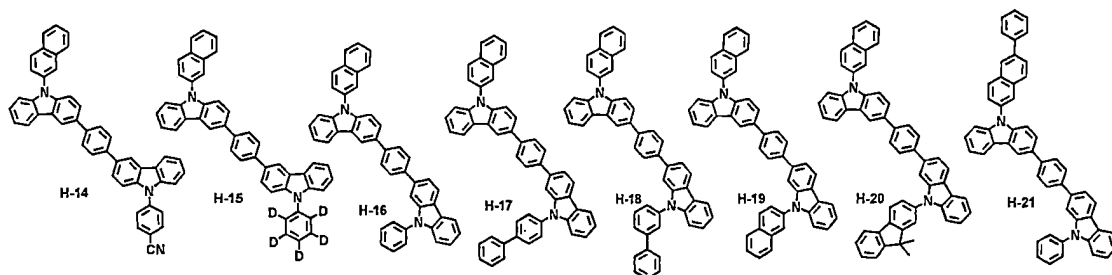
a 係表示 0 至 4 之整數；若 a 表示 2 或更大之整數，則每一 R₁ 可相同或不同；

其中，該經取代之烷基或該經取代之芳基的取代基係各自獨立為選自下列所組成群組之至少一者：氘、鹵素、氰基、羧基、硝基、羥基、(C1-C30)烷基、鹵(C1-C30)烷基、(C2-C30)烯基、(C2-C30)炔基、(C1-C30)烷氧基、(C1-C30)烷硫基、(C3-C30)環烷基、(C3-C30)環烯基、(3 員至 7 員)雜環烷基、(C6-C30)芳氧基、(C6-C30)芳硫基、未經取代或經(C6-C30)芳基取代之(3 員至 30 員)雜芳基、未經取代或經(3 員至 30 員)雜芳基取代之(C6-C30)芳基、三(C1-C30)烷基矽烷基、三(C6-C30)芳基矽烷基、二(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基矽烷基、(C1-C30)烷基二(C6-C30)芳基矽烷基、胺基、單或二(C1-C30)烷基胺基、

單或二(C6-C30)芳基胺基、(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基胺基、(C1-C30)烷基羰基、(C1-C30)烷氧基羰基、(C6-C30)芳基羰基、二(C6-C30)芳基硼烷基、二(C1-C30)烷基硼烷基、(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基硼烷基、(C6-C30)芳基(C1-C30)烷基、及(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機電場發光化合物，其中，Ar₁ 係表示經或未經取代之(C6-C15)芳基；L 係表示伸苯基；R₁ 係表示氫、經或未經取代之(C1-C10)烷基、或經或未經取代之(C6-C15)芳基。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機電場發光化合物，其中，Ar₁ 係表示未經取代或經(C1-C10)烷基、鹵素、氰基或氬取代之(C6-C15)芳基；L 係表示伸苯基；R₁ 係表示氫、或未經取代之(C6-C15)芳基。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機電場發光化合物，其中，式 1 表示之化合物係選自下列所組成之群組：





5. 一種有機電場發光裝置，係包含如申請專利範圍第 1 項所述之化合物。