

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93141796

※ 申請日期：93.12.31

※IPC 分類：C09K 11/06, H05B 33/14

一、發明名稱：(中文/英文)

用於電發光裝置之有機元件

ORGANIC ELEMENT FOR ELECTROLUMINESCENT DEVICES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商柯達公司

EASTMAN KODAK COMPANY

代表人：(中文/英文)

J 傑佛瑞 豪利

HAWLEY, J. JEFFREY

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國紐約州羅徹斯特市史谷特街343號

343 STATE STREET ROCHESTER, N.Y. 14650, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. J 雷蒙 瓦加司

VARGAS, J. RAMON

2. 丹尼斯 Y 康達寇夫

KONDAKOV, DENIS Y.

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.

2. 俄羅斯 RUSSIA

四、聲明事項：

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

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2004年01月30日；10/768,327

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種包含一含有硼摻雜化合物之發光層的有機發光二極體(OLED)電發光(EL)裝置，其中該硼摻雜化合物含有雙(吡嗪基)亞甲基硼基團。

【先前技術】

儘管已知有機電發光(EL)裝置已有二十多年，但其效能之侷限性已成為許多所要應用之障礙。在最簡單之形式中，有機EL裝置包含：用於電洞注入之陽極、用於電子注入之陰極及夾在此等電極之間以支持產生光發射之電荷重組的有機介質。此等裝置通常亦稱為有機發光二極體或OLED。早期的有機EL裝置之代表係：1965年3月9日頒予之Gurnee等人的美國專利第3,172,862號；1965年3月9日頒予之Gurnee的美國專利第3,173,050號；Dresner的"Double Injection Electroluminescence in Anthracene"，RCA Review，第30卷，第322-334頁，1969年；及1973年1月9日頒予之Dresner的美國專利第3,710,167號。此等裝置中之有機層非常厚(遠大於1 μm)，其通常包含多環芳烴。因此，工作電壓非常高，常 $>100\text{ V}$ 。

再近一點的有機EL裝置包括一由介於陽極與陰極之間的極薄層(例如， $<1.0\text{ }\mu\text{m}$)組成的有機EL元件。這裏的有機EL元件涵蓋介於陽極與陰極電極之間的各層。減小厚度降低了有機層之電阻，且使得裝置能夠在低得多的電壓下運作。在US 4,356,429中首先描述之基本兩層EL裝置結構

中，特定選擇相鄰於陽極之EL元件的一有機層傳遞電洞，因此其稱為電洞傳遞層，且特定選擇另一有機層傳遞電子，其稱為電子傳遞層。介於該等兩層之間的介面提供了所注入電洞/電子對之重組的有效位置及所得電發光。

亦已提出含有介於電洞傳遞層與電子傳遞層之間的有機發光層(LEL)之三層有機EL裝置，例如Tang等人所揭示之裝置[J. *Applied Physics*，第65卷，第3610-3616頁，1989年]。該發光層通常係由摻雜有客體材料或摻雜物之主體材料組成，此造成效率之改良並允許色彩調整。

自此等早期發明以來，對裝置材料之進一步改良已導致諸如色彩、穩定性、亮度效率及可製造性之屬性方面改良的效能，尤其如(例如)US 5,061,569、US 5,409,783、US 5,554,450、US 5,593,788、US 5,683,823、US 5,908,581、US 5,928,802、US 6,020,078及US 6,208,077中所揭示。

儘管存在此等發展，但仍需要將提供高亮度效率與高色純度及較長壽命之組合的有機EL裝置組分，例如摻雜物。

一類有用的摻雜物係衍生自5,6,5-三環吡咯亞甲基-BF₂錯合物，且在US 5,683,823、JP 09 289,081A、JP 11 097,180A及美國專利公開案2003-0198829-A1中有揭示。此等材料之特徵在於通常狹窄的發射譜，此可導致具吸引力的高色純度。然而，發射綠光的未經取代或經烷基之吡咯亞甲基-BF₂錯合物展現出相對較低的電發光量子效率。為達成高效OLED，需要使用苯環作為取代基，藉此延伸

共軛 π -系統。因此，發射波長通常變得向紅色偏移，從而產生紅琥珀色，此係可由具有良好效率之吡咯亞甲基-BF₂錯合物發射之最短波長的光。簡言之，用作摻雜物之吡咯亞甲基BF₂錯合物看來不能便利地獲得亮度有效的綠色 OLED。

待解決之一問題係為展現出改良的亮度效率及所需色調之 OLED 裝置之發光層提供發光化合物。

【發明內容】

本發明提供一種包含一含有發光雙(吡嗪基)亞甲基硼錯合化合物之發光層的 OLED 裝置，其中該錯合化合物包含一具有至少五個稠環之錯合物系統，且該錯合化合物在至少一環碳或環氮上帶有一足以在乙酸乙酯溶劑中濃度 $<10^{-3}$ M 下量測時提供小於 520 nm 之最大發射波長的取代基。本發明亦提供一種含有該 OLED 之發光裝置、該錯合化合物及採用該裝置之發光方法。

本發明提供一種展現改良的亮度效率及所需色調之 OLED 裝置。

【實施方式】

本發明大體如上所描述。

本發明之 OLED 裝置係一多層電發光裝置，其包含：陰極；陽極；電荷注入層(若需要)；電荷傳遞層；及發光層 (LEL)，該發光層包含一特定的發光雙(吡嗪基)亞甲基硼錯合化合物。術語吡嗪或吡嗪基係指如 Hantzsch-Widman 詞幹所界定的含有至少一氮之六員芳環系統(吡嗪環系

統)[*The Naming and Indexing of Chemical Substances for Chemical Abstracts-A Reprint of Index IV (Chemical Substance Index Names) from the Chemical Abstracts - 1992 Index Guide*; American Chemical Society: Columbus, OH, 1992年，第146段]。

已發現的一類有用的OLED裝置之摻雜物包括6,6,6-三環雙(吡嗪基)甲烷硼錯合物群，且尤其有用的是雙(吡啶基)甲烷硼錯合物群。然而，該等三環化合物在其發射量子效率方面效率低。在額外不飽和環稠合至三環核之衍生物中可改良量子效率。此外，該等額外環可改良摻雜物之昇華特性，此可改良所得OLED裝置之可製造性。然而，增加的稠環之不利副作用係使得發射向較長波長偏移，從而產生具有較不理想的發射之摻雜物。

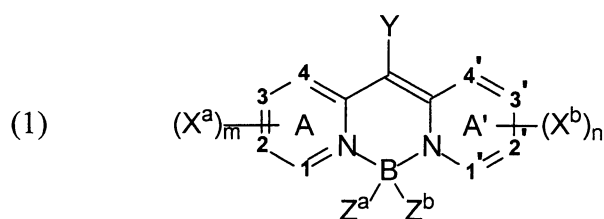
適當地，裝置之發光層包含主體及摻雜物，其中該摻雜物以主體之至多10重量%之量存在，更通常為主體之0.1-5.0重量%。該群適當為包含一具有至少五個稠環之環系統的雙(吡嗪基)亞甲基硼錯合化合物，且更有用為包含一具有至少五個稠環之環系統的雙(吡啶基)亞甲基硼錯合化合物，且理想為包含一具有五個或六個稠環之環系統的雙(吡啶基)亞甲基硼錯合化合物或雙(喹啉基)甲烷硼錯合化合物。稠環理想地包括不飽和性，且該等不飽和稠環便利地形成芳環系統。當存在一或多個額外環取代基時，尤其是存在彼等將進一步描述之取代基時，獲得良好結果。

由摻雜物所賦予之益處似乎不具有主體特定性。所要主

體包括彼等基於螯合類𪗇辛化合物或蔥化合物之主體。主體之特定實例為參(8-喹啉)鋁(III)及2-第三丁基-9,10-二-(2-萘基)。理想地，將該層之至少50重量%或甚至至少75重量%-量的類𪗇辛型與蔥型主體之組合用作共主體。

可用於本發明之摻雜物的實施例提供一種具有綠色調或藍綠色調之發射光。選擇取代基以提供相較於不含雙(吡嗪基)甲烷硼錯合化合物之裝置展現出降低的初始亮度損耗之實施例。

可用於本發明之化合物由式下(1)適當表示：



其中，

A及A'獨立表示對應於含有至少一氮之6員芳環系統的吡嗪環系統；

各X^a及X^b獨立為經選擇之取代基，該等兩者可接合形成稠合至A或A'-之稠環，且其可包括進一步稠環取代；

m及n獨立為0至4；

Y係H或取代基；

Z^a及Z^b獨立為經選擇之取代基；

1、2、3、4、1'、2'、3'及4'獨立地選擇成碳原子或氮原子；

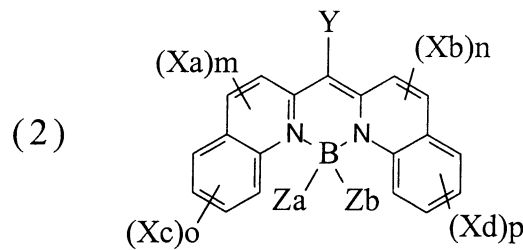
其限制條件為各 X^a 及 X^b 之選擇，包括進一步取代在內，產生一具有至少5個稠環之稠環系統；且

其限制條件進一步為在該稠環系統上存在至少一足以在非質子性溶劑中濃度 $<10^{-3}$ M下提供小於520 nm之最大發射波長的取代基。

在該裝置中，1、2、3、4、1'、2'、3'及4'便利地均為碳原子。該裝置可理想地含有環A或A'中之至少一者或兩者，環A或A'含有接合形成稠環之取代基。在一有用實施例中，存在至少一選自由鹵化物及烷基、芳基、烷氧基及芳氧基組成之群的 X^a 或 X^b 基團。在另一實施例中，存在獨立地選自由下列各基團組成之群的 Z^a 及 Z^b 基團：氟及烷基、芳基、烷氧基、烷硫基、芳硫基、胺磺醯基(-NRSO₂R')、乙醯胺基(-NRCOR')、二芳基胺基及芳氧基。一理想實施例係其中 Z^a 及 Z^b 為F。Y適當地係氫或諸如下列各基團之取代基：氟基、三氟甲基、氟、烷基磺醯基、硝基或磺醯胺基(-SO₂NRR')。

此等化合物之發射波長可藉由在中央的雙(吡嗪基)亞甲基硼基團周圍適當取代而在一定程度上進行調節以滿足色彩目標，即在諸如乙酸乙酯、甲苯、己烷、四氫呋喃或二氯甲烷之非質子性溶劑中濃度 $<10^{-3}$ M且簡便地 $<10^{-5}$ M下具有小於520 nm、便利地小於515 nm且理想地小於510 nm之最大發射波長的綠色。

下式(2)表示式(1)之雙(吡嗪基)甲烷硼錯合化合物的一有用實施例：



其中，

各 Xa、Xb、Xc及Xd獨立為經選擇之取代基，其中兩者可接合形成一稠環，且其可包括進一步稠環取代；

m及n獨立為0至2；

o及p獨立為0至4；

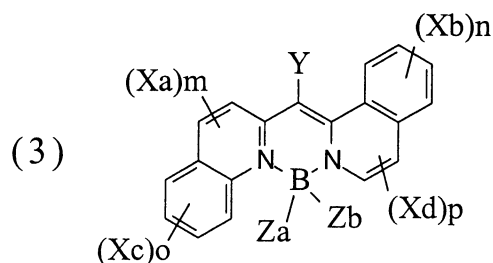
Y係H或取代基；

Z_a及Z_b獨立為經選擇之取代基；

且

其限制條件進一步為在該稠環系統上存在至少一足以在非質子性溶劑中濃度 $<10^{-3}$ M下提供小於520 nm之最大發射波長的取代基。

下式(3)表示式(1)之雙(吡嗪基)甲烷硼錯合化合物的另一有用實施例：



其中，

各 Xa、Xb、Xc及Xd獨立為經選擇之取代基，其中

兩者可接合形成一稠環，且其可包括進一步稠環取代；

m及p獨立為0至2；

n及o獨立為0至4；

Y係H或取代基；

Z_a 及 Z_b 係經獨立選擇之取代基；

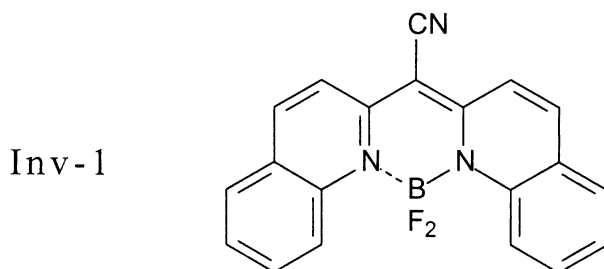
且

其限制條件進一步為在該稠環系統上存在至少一足以在非質子性溶劑中濃度 $<10^{-3}$ M下提供小於520 nm之最大發射波長的取代基。

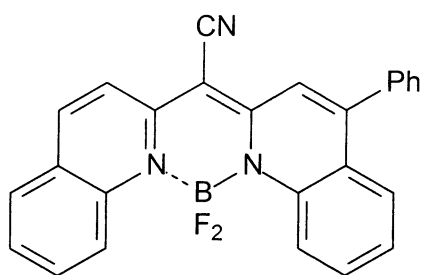
通常將雙(吡嗪基)亞甲基硼錯合化合物摻雜進代表介於電洞傳遞層與電子傳遞層之間的發光層之主體化合物中。將主體選擇成使得存在自主體至雙(吡嗪基)亞甲基硼化合物之有效能量傳遞。雙(吡嗪基)亞甲基硼錯合物自受激態發射以提供明亮且高效的穩定EL裝置。

本發明之EL裝置可用於任何需要光發射之裝置，例如在靜態或動態成像裝置(例如，電視機、行動電話、DVD播放器或電腦螢幕)中的燈或組件。

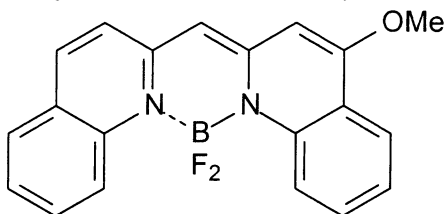
可用於本發明之雙(吡嗪基)亞甲基硼錯合化合物的說明性實例如下：



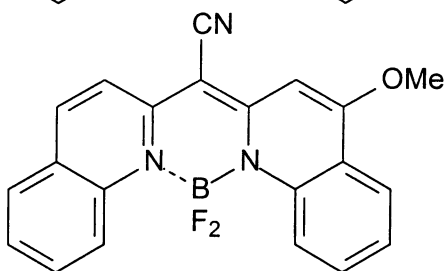
Inv-2



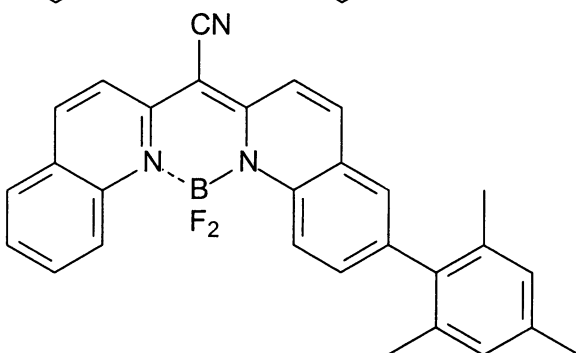
Inv-3



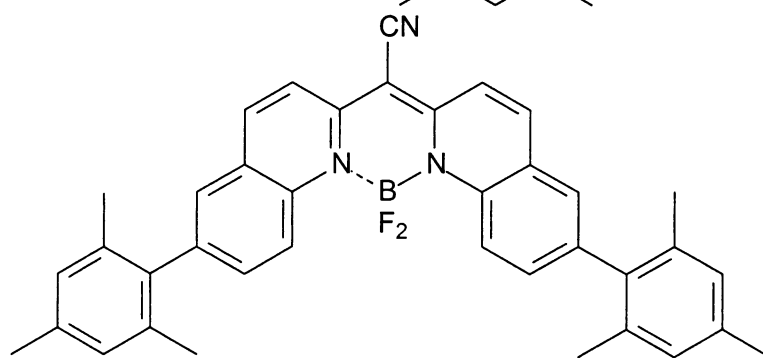
Inv-4



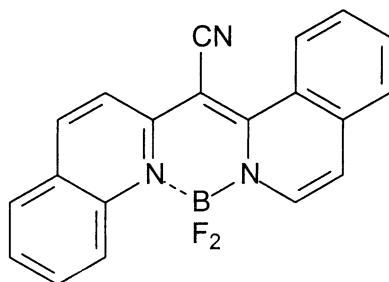
Inv-5



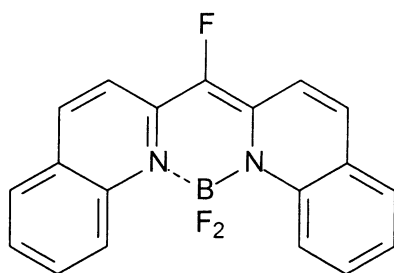
Inv-6



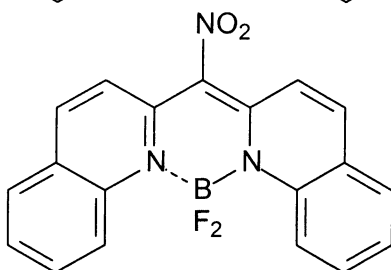
Inv-7



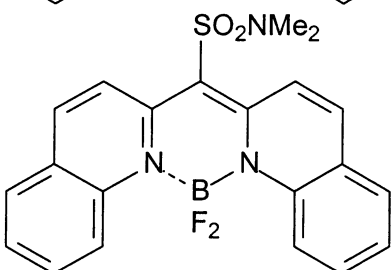
Inv-8



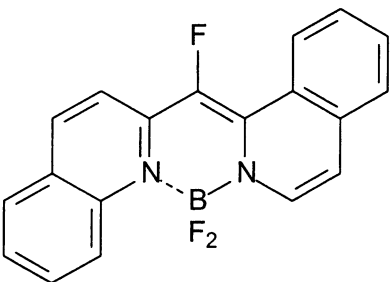
Inv-9



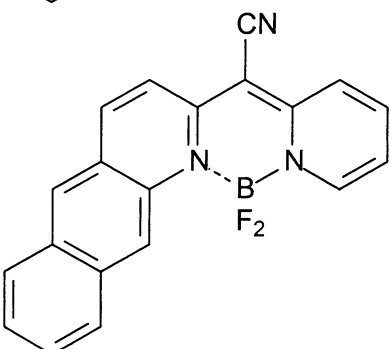
Inv-10



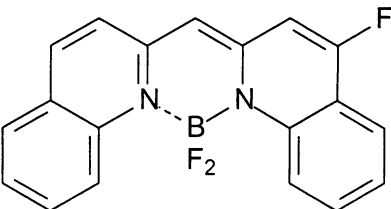
Inv-11



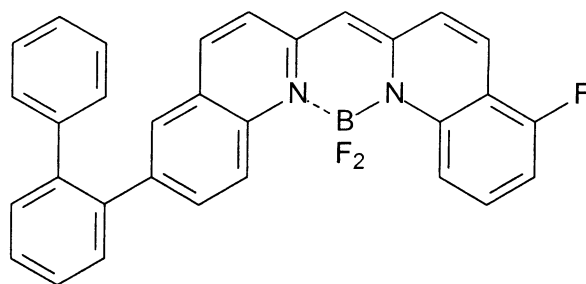
Inv-12



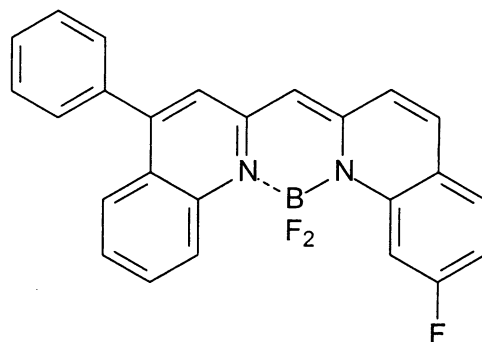
Inv-13



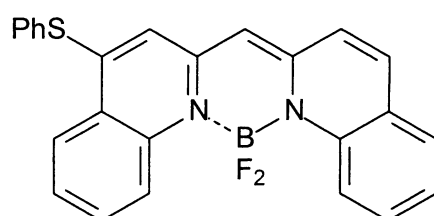
Inv-14



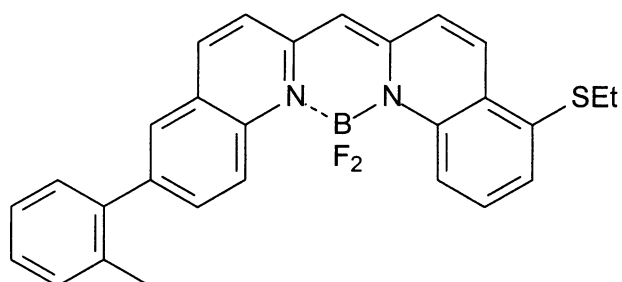
Inv-15



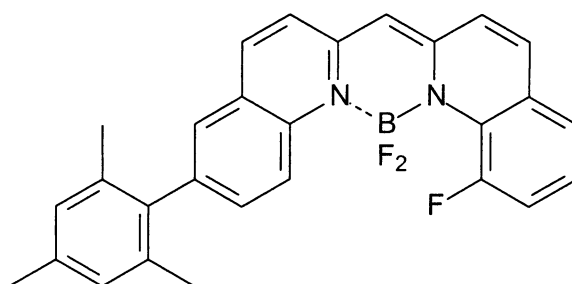
Inv-16



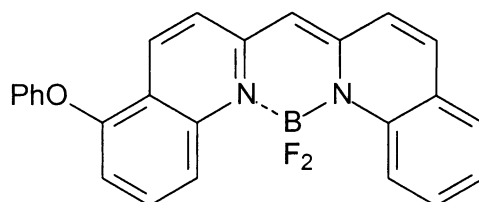
Inv-17



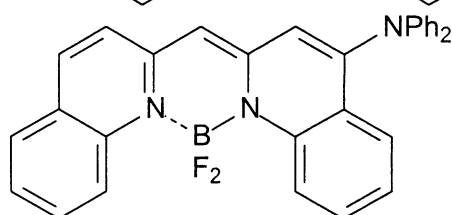
Inv-18



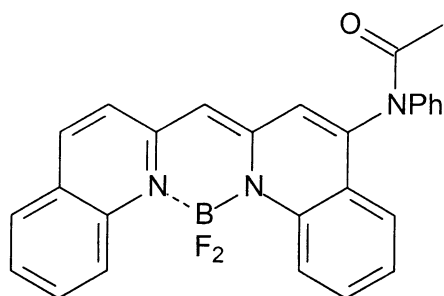
Inv-19



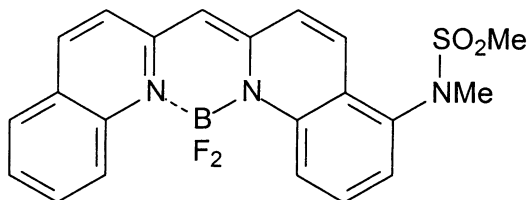
Inv-20



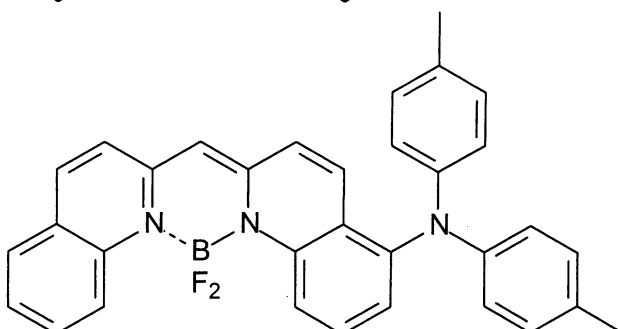
Inv-21



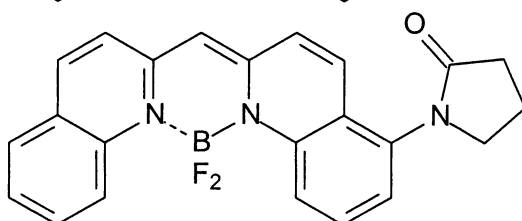
Inv-22



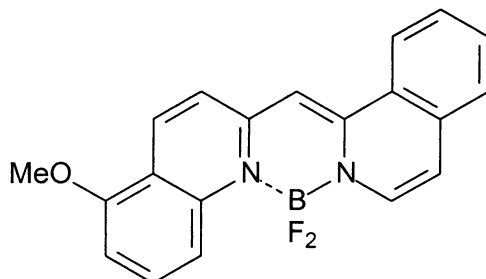
Inv-23



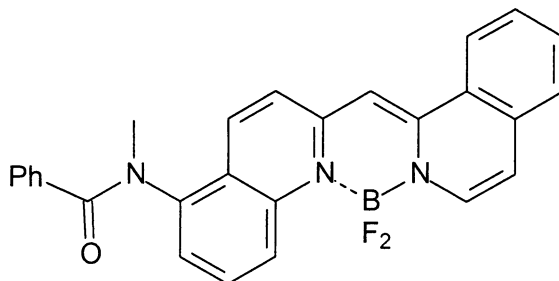
Inv-24



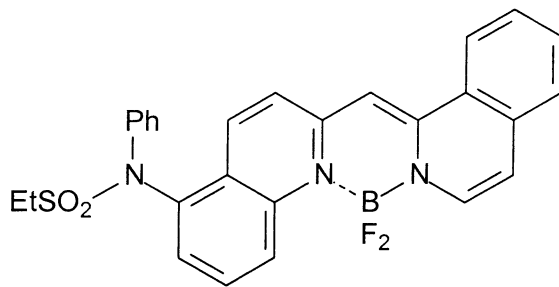
Inv-25



Inv-26



Inv-27



本發明之實施例不僅提供改良之亮度效率，且提供由在 EtOAc 溶液中於小於 10^{-3} M 稀釋液下量測時具有小於 520 nm 之最大值的發射曲線證明的所要綠色調。本發明之實施例亦提供藉由在 70°C 下操作時的發射損耗進行量測的改良之操作穩定性。

除非另外特定指出，否則術語"經取代"或"取代基"之使用意謂除氫之外的任何基團或原子。另外，當使用術語"基團"時，其意謂當取代基含有可取代之氫時，亦意欲其不僅涵蓋該取代基之未經取代的形式，且亦涵蓋其進一步經如本文所述之任何一或多個取代基取代之形式，只要該取代基不會破壞裝置實用性所需之特性。適當地，取代基可為鹵素或可藉由以下原子鍵結至該分子之剩餘部分：碳、矽、氧、氮、磷、硫、硒或硼。例如，取代基可為：諸如氯、溴或氟之鹵素；硝基；羥基；氰基；羧基；或可經進一步取代之基團，例如烷基，包括直鏈或支鏈或環狀烷基，諸如甲基、三氟甲基、乙基、第三丁基、3-(2,4-二第三戊基苯氧基)丙基及十四烷基；烯基，例如乙烯及 2-丁烯；烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、2-甲氧基乙氧基、第二丁氧基、己氧基、2-乙基己氧基、十四烷氧基、2-(2,4-二第三戊基苯氧基)乙氧基及 2-十二烷氧

基乙氧基；芳基，例如苯基、4-第三丁基苯基、2,4,6-三甲基苯基、萘基；芳氧基，例如苯氧基、2-甲基苯氧基、 α -或 β -萘氧基及4-甲氧基；碳醯胺基，例如乙醯胺基、苯甲醯胺基、丁醯胺基、十四醯胺基、 α -(2,4-二第三戊基-苯氧基)乙醯胺基、 α -(2,4-二第三戊基苯氧基)丁醯胺基、 α -(3-十五烷基苯氧基)-己醯胺基、 α -(4-羥基-3-第三丁基苯氧基)-十四醯胺基、2-氧-吡咯啉-1-基、2-氧-5-十四烷基吡咯啉-1-基、N-甲基十四醯胺基、N-琥珀醯亞胺基、N-鄰苯二甲醯亞胺基、2,5-二氧-1-噁唑啉基、3-十二烷基-2,5-二氧-1-咪唑基及N-乙醯基-N-十二基胺基、乙氧基羰基胺基、苯氧基羰基胺基、苄氧基羰基胺基、十六烷氧基羰基胺基、2,4-二第三丁基苯氧基羰基胺基、苯基羰基胺基、2,5-(二第三戊基苯基)羰基醯胺基、對十二烷基苯基羰基胺基、對甲苯基羰基胺基、N-甲基脲基、N,N-二甲基脲基、N-甲基-N-十二烷基脲基、N-十六烷基脲基、N,N-二(十八烷基)脲基、N,N-二辛基-N'-乙基脲基、N-苯基脲基、N,N-二苯基脲基、N-苯基-N-對甲苯基脲基、N-(間十六烷基苯基)脲基、N,N-(2,5-二第三戊基苯基)-N'-乙基脲基及第三丁基碳醯胺基；磺醯胺基，例如甲基磺醯胺基、苯磺醯胺基、對甲苯基磺醯胺基、對十二烷基苯磺醯胺基、N-甲基十四烷基磺醯胺基、N,N-二丙基-胺磺醯基胺基及十六烷基磺醯胺基；胺磺醯基，例如N-甲基胺磺醯基、N-乙基胺磺醯基、N,N-二丙基胺磺醯基、N-十六烷基胺磺醯基、N,N-二甲基胺磺醯基、N-[3-(十二烷氧基)丙

基]胺磺醯基、N-[4-(2,4-二第三戊基苯氧基)丁基]胺磺醯基、N-甲基-N-十四烷基胺磺醯基及N-十二烷基胺磺醯基；胺甲醯基，例如N-甲基胺甲醯基、N,N-二丁基胺甲醯基、N-十八烷基胺甲醯基、N-[4-(2,4-二第三戊基苯氧基)丁基]胺甲醯基、N-甲基-N-十四烷基胺甲醯基及N,N-二辛基胺甲醯基；醯基，例如乙醯基、(2,4-二第三戊基苯氧基)乙醯基、苯氧基羰基、對十二烷氧基苯氧羰基甲氧羰基、丁氧基羰基、十四烷氧基羰基、乙氧基羰基、苄氧基羰基、3-十五烷氧基羰基及十二烷氧基羰基；磺醯基，例如甲氧基磺醯基、辛氧基磺醯基、十四烷氧基磺醯基、2-乙基己氧基磺醯基、苯氧基磺醯基、2,4-二第三戊基苯氧基磺醯基、甲基磺醯基、辛基磺醯基、2-乙基己基磺醯基、十二烷基磺醯基、十六烷基磺醯基、苯基磺醯基、4-壬基苯基磺醯基及對甲苯基磺醯基；磺醯氧基，例如十二烷基磺醯氧基及十六烷基磺醯氧基；亞磺醯基，例如甲基亞磺醯基、辛基亞磺醯基、2-乙基己基亞磺醯基、十二烷基亞磺醯基、十六烷基亞磺醯基、苯基亞磺醯基、4-壬基苯基亞磺醯基及對甲苯基亞磺醯基；硫基，例如乙基硫基、辛基硫基、苄基硫基、十四烷基硫基、2-(2,4-二第三戊基苯氧基)乙基硫基、苯基硫基、2-丁氧基-5-第三辛基苯基硫基及對甲苯基硫基；醯氧基，例如乙醯氧基、苯甲醯氧基、十八烷基醯氧基、對十二烷基醯胺基苯甲醯氧基、N-苯基胺甲醯氧基、N-乙基胺甲醯氧基及環己基羰氧基；胺，例如苯基苯胺基、2-氯苯胺基、二乙基胺、十二

烷基胺；亞胺基，例如1-(N-苯基亞胺基)乙基、N-琥珀醯亞胺基或3-苄基乙內醯脲基；磷酸酯，例如磷酸二甲酯及磷酸乙基丁酯；亞磷酸酯，例如亞磷酸二乙酯及亞磷酸二己酯；雜環基、雜環氧基或雜環硫基，其中每一基團均可經取代，且其含有一包含碳原子及至少一選自由氧、氮、硫、磷或硼組成之群的雜原子的3至7員雜環，例如2-呋喃基、2-噻吩基、2-苯并咪唑氧基或2-苯并噻唑基；四級銨，例如三乙銨；四級鎘，例如三苯基鎘；及甲矽烷氧基，例如三甲基甲矽烷氧基。

若需要，該等取代基本身可進一步經所描述之取代基一或多次取代。所用之特定取代基可由熟習此項技術者進行選擇以達到特定應用所需之所要特性，且其可包括(例如)吸電子基、供電子基及立體基。當一分子可具有兩個或兩個以上取代基時，除非另外規定，否則該等取代基可接合在一起形成諸如稠環之環。一般而言，以上基團及其取代基可包括彼等具有高達48個碳原子、一般為1至36個碳原子且通常少於24個碳原子之基團，但視所選則之特定取代基而定，碳原子之數目亦可能更大。

總的裝置架構

本發明可用於大多數OLED裝置組態及包括本文所描述之OLED裝置在內的發光裝置中。其包括包含單一陽極及陰極之非常簡單的結構至更複雜之裝置，如包含正交陣列之陽極及陰極以形成像素之被動矩陣式顯示器、及其中每一像素均由(例如)薄膜電晶體(TFT)獨立控制之主動矩陣式

顯示器。

存在許多有機層組態，其中可成功地實踐本發明。基本要求係一陰極、一陽極、一HTL及一LEL。圖1中展示了可用於本發明之一OLED裝置之更典型的結構，且該結構含有基板101、陽極103、可選電洞注入層105、電洞傳遞層107、發光層109、電子傳遞層111及陰極113。本文所描述之OLED裝置可經受藉由陽極103及陰極113施加之電壓，以使得發光層109發光。以下詳細描述此等層。注意，基板可替代地相鄰於陰極設置，或基板可實際上構成陽極或陰極。同時，該等有機層之總的組合厚度較佳小於500 nm。

基板

視預期的光發射方向而定，基板101可為透光性或不透明。需要具有透光特性以穿過基板觀察EL發射。在該等狀況下，通常採用透明玻璃或有機材料。對於穿過頂部電極觀察EL發射之應用而言，底部支撐件之透射特徵並不重要，且因此可為透光、吸光或反射光。用於此狀況之基板包括(但不限於)玻璃、塑膠、半導體材料、矽、陶瓷及電路板材料。當然，在此等裝置組態中，需要提供透光頂部電極。

陽極

導電陽極層103通常形成於基板上方，且當穿過陽極觀察EL發射時，其應對所關心之發射透明或大體上透明。本發明中所使用之常見透明陽極材料為氧化銦錫(ITO)及氧

化錫，但可使用其它金屬氧化物，包括(但不限於)摻雜鋁或銦之氧化鋅(IZO)、氧化鎂銦及氧化鎳鎢。除了此等氧化物外，層103中可使用諸如氮化鎵之金屬氮化物、及諸如硒化鋅之金屬硒化物及諸如硫化鋅之金屬硫化物。對於穿過頂部電極觀察EL發射之應用而言，層103之透射特徵並不重要，且可使用任何透明、不透明或反射性導電材料。用於此應用之導體實例包括(但不限於)金、銥、鉬、鈮及鉑。典型的透射性或具其它特徵之陽極材料具有4.1 eV或更大的工作函數。所要之陽極材料通常係藉由諸如蒸鍍、濺鍍、化學氣相沉積或電化學方法之任何適當方法沉積獲得。可使用熟知之光微影方法來圖案化陽極。

電洞注入層(HIL)

儘管並非總是必需，但於陽極103與電洞傳遞層107之間提供一電洞注入層105常常有用。該電洞注入材料可用以改良隨後之有機層的薄膜形成特性且便於將電洞注入至電洞傳遞層中。用於電洞注入層之適當材料包括(但不限於)如US 4,720,432中所描述之卟啉化合物、及如US 6,208,075中所描述之電漿沉積碳氟化合物聚合物。EP 0 891 121 A1及EP 1 029 909 A1中描述了據報導可用於有機EL裝置之替代性電洞注入材料。

電洞傳遞層(HTL)

有機EL裝置之電洞傳遞層107含有至少一電洞傳遞化合物，例如芳族三級胺，其中應理解該芳族三級胺係含有至少一僅鍵結至碳原子之三價氮原子的化合物，該等碳原子

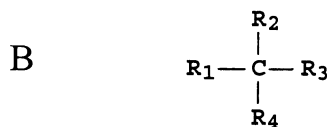
中之至少一碳原子係芳環之組員。芳族三級胺之一形式可為芳基胺，例如單芳基胺、二芳基胺、三芳基胺或聚合芳基胺群。Klupfel等人之US 3,180,730說明了例示性單體三芳基胺。Brantley等人之US 3,567,450及US 3,658,520揭示了經一或多個乙烯基取代及/或包含至少一含有活性氫之基團之其它適當的三芳基胺。

如US 4,720,432及US 5,061,569中所描述，一類更佳之芳族三級胺係彼等包括至少兩個芳族三級胺部分之芳族三級胺。該等化合物包括結構式(A)所表示之彼等化合物：



其中， Q_1 及 Q_2 係經獨立選擇之芳族三級胺部分，且 G 係諸如具有碳碳鍵之伸芳基、伸環烷基或伸烷基之鍵聯基團。在一實施例中， Q_1 或 Q_2 中之至少一者含有一多環稠環基，例如萘。當 G 為芳基時，其便利地為伸苯基、伸聯苯基或萘基。

結構式(B)表示了一類滿足結構式(A)且含有兩個三芳基胺基團之有用三芳基胺基團：



其中，

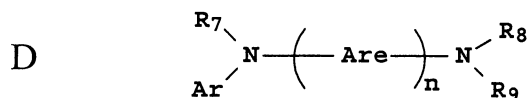
R_1 及 R_2 各自獨立地表示氫原子、芳基或烷基，或 R_1 及 R_2 一起表示完成環烷基之原子；且

R_3 及 R_4 各自獨立地表示芳基，而該芳基又經一如結構式(C)所示之經二芳基取代之胺基取代：



其中， R_5 及 R_6 係經獨立選擇之芳基。在一實施例中， R_5 或 R_6 中之至少一者含有一多環稠環基團，例如萘。

另一類芳族三級胺基團係四芳基二胺。所要四芳基二胺基團包括兩個經由伸芳基所連接之諸如式(C)所示的二芳基胺基。可用之四芳基二胺包括彼等由式(D)所表示之四芳基二胺。



其中，

各Are係經獨立選擇之伸芳基，例如伸苯基或蒽基，

n 係1至4之整數，且

Ar、 R_7 、 R_8 及 R_9 係經獨立選擇之芳基。

在一典型實施例中，Ar、 R_7 、 R_8 及 R_9 中之至少一者係一多環稠環基團，例如萘。

前述結構式(A)、(B)、(C)、(D)之各種烷基、伸烷基、芳基及伸芳基基團又可各自經取代。典型取代基包括烷基、烷氧基、芳基、芳氧基及諸如氟、氯及溴之鹵素。各種烷基及伸烷基通常含有約1至6個碳原子。環烷基部分可

含有3至約10個碳原子，但通常含有五、六或七個環碳原子，例如環戊基、環己基及環庚基環結構。芳基及伸芳基通常為苯基及伸苯基部分。

電洞傳遞層可由單一的芳族三級胺化合物或多種芳族三級胺化合物之混合物形成。具體言之，可採用三芳基胺(例如，滿足式(B)之三芳基胺)與四芳基二胺(例如，如式(D)所示之四芳基二胺)之組合。當採用三芳基胺與四芳基二胺之組合時，後者定位為插入於三芳基胺與電子注入及傳遞層之間的層。有用芳族三級胺之示例如下：

1,1-雙(4-二-對甲苯基胺基苯基)環己烷，

1,1-雙(4-二-對甲苯基胺基苯基)-4-苯基環己烷，

4,4'-雙(二苯胺基)聯四苯，

雙(4-二甲基胺基-2-甲基苯基)-苯基甲烷，

N,N,N-三(對甲苯基)胺，

4-(二-對甲苯基胺基)-4'-[4(二-對甲苯基胺基)-苯乙烯基]芪，

N,N,N',N'-四-對甲苯基-4,4'-二胺基聯苯，

N,N,N',N'-四苯基-4,4'-二胺基聯苯，

N,N,N',N'-四-1-萘基-4,4'-二胺基聯苯，

N,N,N',N'-四-2-萘基-4,4'-二胺基聯苯，

N-苯基吡啶，

4,4'-雙[N-(1-萘基)-N-苯基胺基]聯苯，

4,4'-雙[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)胺基]聯苯，

4,4''-雙[N-(1-萘基)-N-苯基胺基]對聯三苯，

4,4'-雙[N-(2-萘基)-N-苯基胺基]聯苯，
 4,4'-雙[N-(3-二氫萘基)-N-苯基胺基]聯苯，
 1,5-雙[N-(1-萘基)-N-苯基胺基]萘，
 4,4'-雙[N-(9-蒽基)-N-苯基胺基]聯苯，
 4,4''-雙[N-(1-蒽基)-N-苯基胺基]對聯三苯，
 4,4'-雙[N-(2-菲基)-N-苯基胺基]聯苯，
 4,4'-雙[N-(8-螢蒽基)-N-苯基胺基]聯苯，
 4,4'-雙[N-(2-芘基)-N-苯基胺基]聯苯，
 4,4'-雙[N-(2-稠四苯基)-N-苯基胺基]聯苯，
 4,4'-雙[N-(2-芘基)-N-苯基胺基]聯苯，
 4,4'-雙[N-(1-蒽基)-N-苯基胺基]聯苯，
 2,6-雙(二-對甲苯基胺基)萘，
 2,6-雙[二-(1-萘基)胺基]萘，
 2,6-雙[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)胺基]萘，
 N,N,N',N'-四(2-萘基)-4,4''-二胺基-對聯三苯，
 4,4'-雙{N-苯基-N-[4-(1-萘基)-苯基]胺基}聯苯，
 4,4'-雙[N-苯基-N-(2-芘基)胺基]聯苯，
 2,6-雙[N,N-二(2-萘基)胺]氟，
 1,5-雙[N-(1-萘基)-N-苯基胺基]萘。

另一類有用的電洞傳遞材料包括如EP 1 009 041中所描述之多環芳族化合物。另外，可使用聚合電洞傳遞材料，例如聚(N-乙烯基吡啶)(PVK)、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺及共聚物，諸如亦稱為PEDOT/PSS之聚(3,4-乙二氧基噻吩)/聚(磺酸4-苯乙烯酯)。

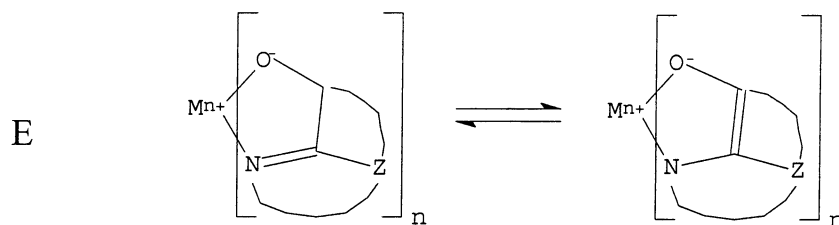
發光層(LEL)

如 US 4,769,292及5,935,721中更全面地描述，有機EL元件之發光層(LEL)109包含發光或螢光材料，其中電發光係由於電子-電洞對在此區域重組而產生。發光層可包含單一材料，但其更通常由摻雜有一或多種客體化合物之主體材料組成，其中光發射主要來自摻雜物且可為任何色彩。發光層中之主體材料可為如下所界定之電子傳遞材料、如上所界定之電洞傳遞材料或支持電洞-電子重組之另一材料或多種材料之組合。摻雜物通常選自高度螢光染料，但磷光化合物亦可用，例如 WO 98/55561、WO 00/18851、WO 00/57676及 WO 00/70655中所描述之過渡金屬錯合物。摻雜物通常以0.01重量%至10重量%的量塗覆至主體材料中。

選擇染料作為摻雜物之一重要關係為帶隙勢能之比較，其中帶隙勢能之定義係分子中最高佔據之分子軌道與最低佔據之分子軌道之間的能量差。對於自主體至摻雜物分子之有效能量轉移而言，一必要條件係摻雜物之帶隙小於主體材料之帶隙。

已知有用之主體及發光分子包括(但不限於)彼等於以下專利中所揭示之主體及發光分子：US 4,768,292、US 5,141,671、US 5,150,006、US 5,151,629、US 5,405,709、US 5,484,922、US 5,593,788、US 5,645,948、US 5,683,823、US 5,755,999、US 5,928,802、US 5,935,720、US 5,935,721及US 6,020,078。

8-羥基喹啉及類似衍生物之金屬錯合物(式E)構成一類能夠支持電發光的有用主體化合物，且其尤其適於波長大於500 nm之光發射，例如綠色、黃色、橙色及紅色：



其中，

M表示金屬；

n為1至4之整數；且

Z在各情況中獨立地表示完成一具有至少兩個稠合芳環之核的原子。

自前述內容，顯然金屬可為單價、二價、三價或四價金屬。例如，金屬可為：諸如鋰、鈉或鉀之鹼金屬；諸如鎂或鈣之鹼土金屬；諸如鋁或鎵之土金屬；或諸如鋅或銦之過渡金屬。一般可採用已知為有用螯合金屬之任何單價、二價、三價或四價金屬。

Z完成一含有至少兩個稠合芳環之雜環核，其中至少一稠合芳環為唑或吡嗪環。若需要，包括脂環及芳環兩者在內之額外環可與兩個所需之環稠合。為避免增加分子體積而未改良功能，通常將環原子之數目保持在18或更少。

有用螯合類羧辛化合物之示例如下：

CO-1：參羧辛鋁[別名，參(8-喹啉)鋁(III)]；

CO-2：雙羧辛鎂[別名，雙(8-喹啉)鎂(II)]；

CO-3：雙[苯并{f}-8-喹啉]鋅(II)；

CO-4：雙(2-甲基-8-喹啉)鋁(III)- μ -氧-雙(2-甲基-8-喹啉)鋁(III)；

CO-5：參号辛銻[別名，參(8-喹啉)銻]；

CO-6：參(5-甲基号辛)鋁[別名，參(5-甲基-8-喹啉)鋁(III)]；

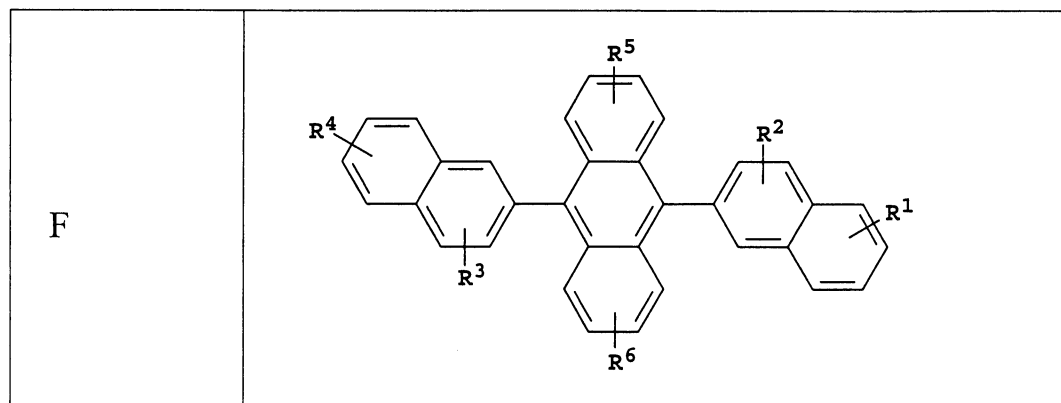
CO-7：号辛鋰[別名，(8-喹啉)鋰(I)]；

CO-8：号辛鎂[別名，參(8-喹啉)鎂(III)]；

CO-9：号辛鋇[別名，四(8-喹啉)鋇(IV)]；

CO-10：雙(2-甲基-8-喹啉)-4-苯基苯酚鋁(III)。

9,10-二-(2-萘基)蒽之衍生物(式F)構成一類能夠支持電發光之有用主體，且其尤其適於波長大於400 nm之光發射，例如藍色、綠色、黃色、橙色或紅色：



其中：R¹、R²、R³、R⁴、R⁵及R⁶表示氫或一或多個選自下列組之取代基：

組1：氫或通常具有1至24個碳原子之烷基及烷氧基；

組2：通常具有6至20個碳原子之環基；

組3：完成通常具有6至30個碳原子之諸如萘基、蒽基、芘基及芘基之碳環稠環基團所需之原子；

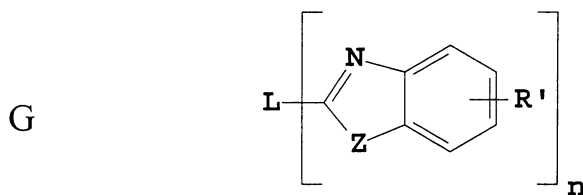
組4：完成通常具有5至24個碳原子之諸如呋喃基、噻吩基、吡啶基及喹啉基之雜環稠環基團所需之原子；

組5：通常具有1至24個碳原子之烷氧基胺基、烷基胺基或芳基胺基；及

組6：氟、氯、溴及氰基。

例示性實例包括9,10-二-(2-萘基)蒽及2-第三丁基-9,10-二-(2-萘基)蒽。其它蒽衍生物可用作LEL中之主體，包括9,10-雙[4-(2,2-二苯基乙烯基)苯基]蒽之衍生物及如EP 681,019中所描述之苯基蒽衍生物。

氮節衍生物(式G)構成另一類能夠支持電發光之有用主體，且其尤其適合於波長大於400 nm之光發射，例如藍色、綠色、黃色、橙色或紅色：



其中：

n為3至8之整數；

Z為-O、-NR或-S，其中R為H或取代基；且

R'表示一或多個可選取代基，其中R及各R'為：氫或通常具有1至24個碳原子之烷基，例如丙基、第三

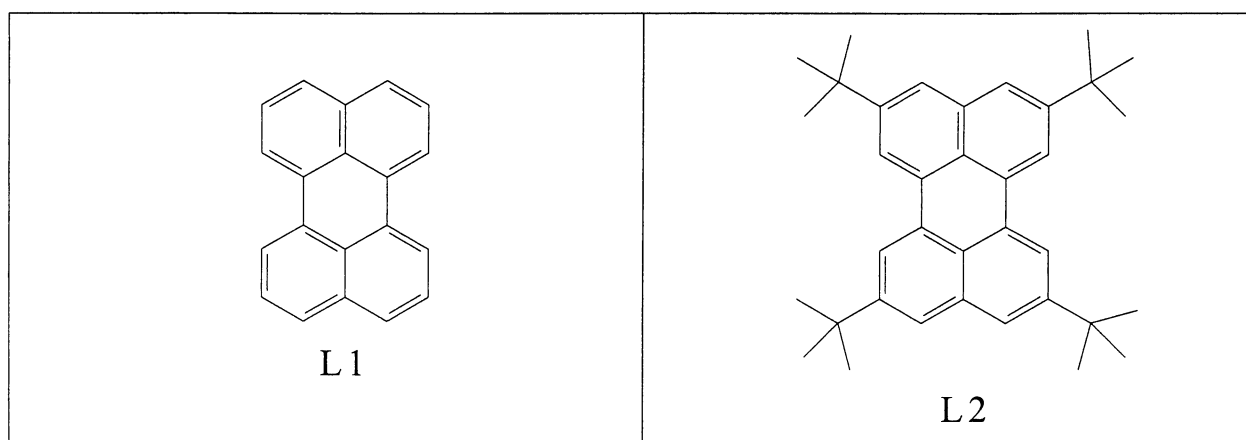
丁基及庚基；通常具有5至20個碳原子之碳環或雜環基團，例如苯基及萘基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基及完成一稠合芳環基團所需之原子；及鹵基，諸如氯及氟；

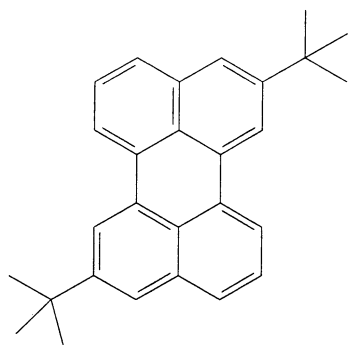
L係通常包含烷基或芳基之連接單元，其將多個氮節共軛或非共軛地連接在一起。

有用氮節之一實例為2,2',2''-(1,3,5-伸苯基)參[1-苯基-1H-苯并咪唑]。

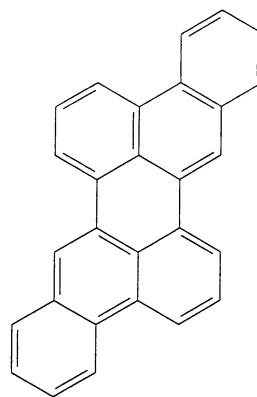
如US 5,121,029中所描述之二苯乙烯基伸芳基衍生物亦係LEL中之有用主體材料。

所要螢光摻雜物包括衍生自稠環、雜環及其它化合物之群，如：蒽、并四苯、二苯并呋喃(xanthene)、芘、紅螢烯、香豆素、若丹明(rhodamine)、喹吖啶酮、二氰基亞甲基吡喃、噻喃、聚甲川、氧雜苯鎗硫雜苯鎗及喹諾酮(carbostyryl)化合物。有用摻雜物之例示性實例包括(但不限於)如下物質：

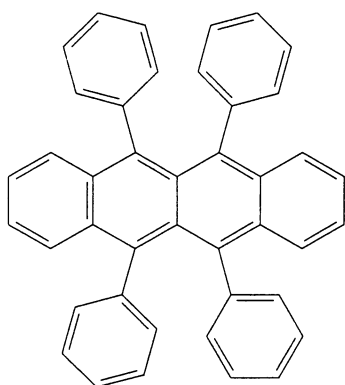




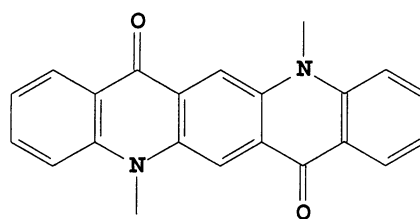
L3



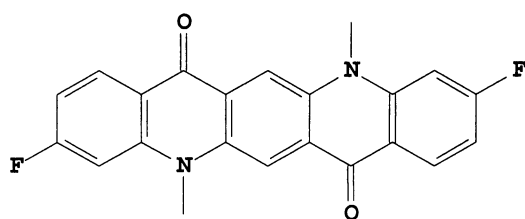
L4



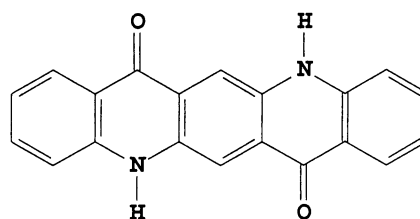
L5



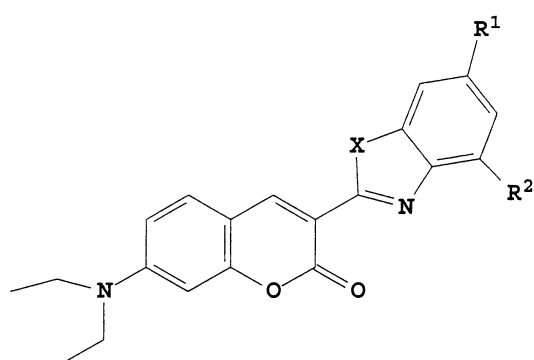
L6



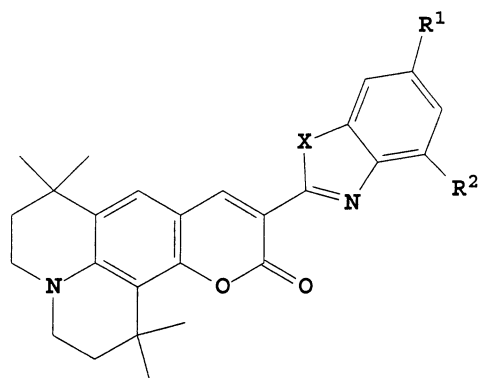
L7



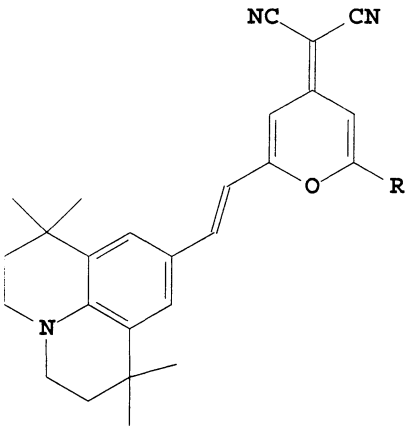
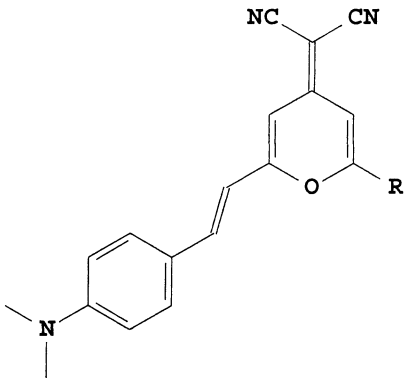
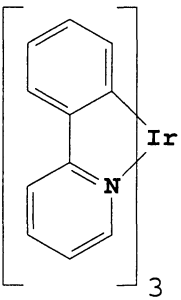
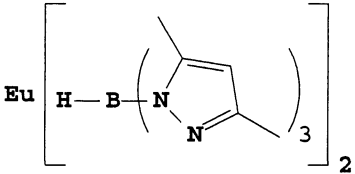
L8

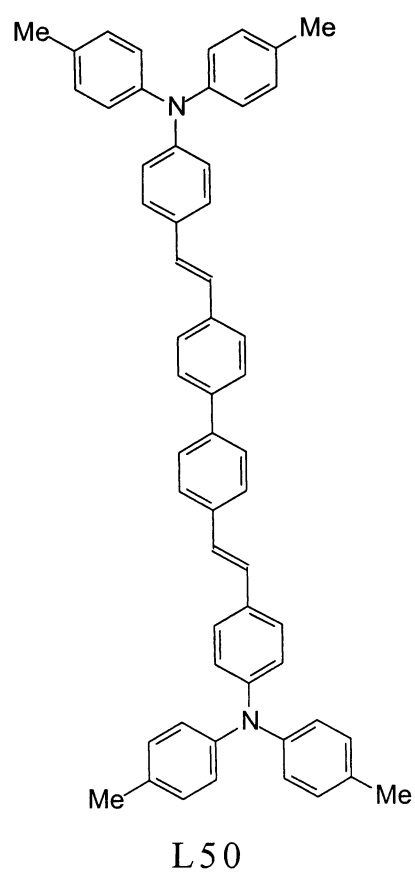
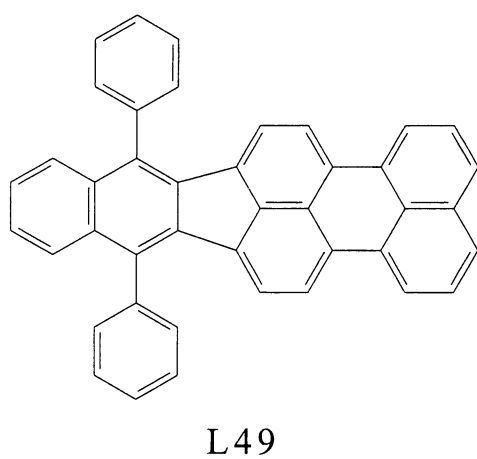
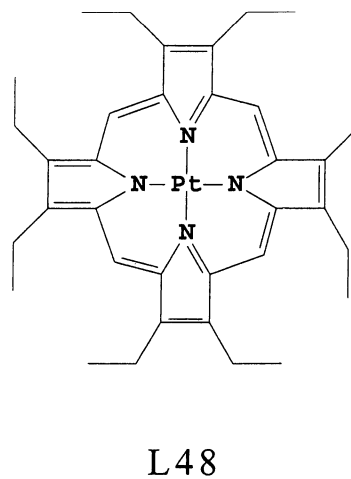
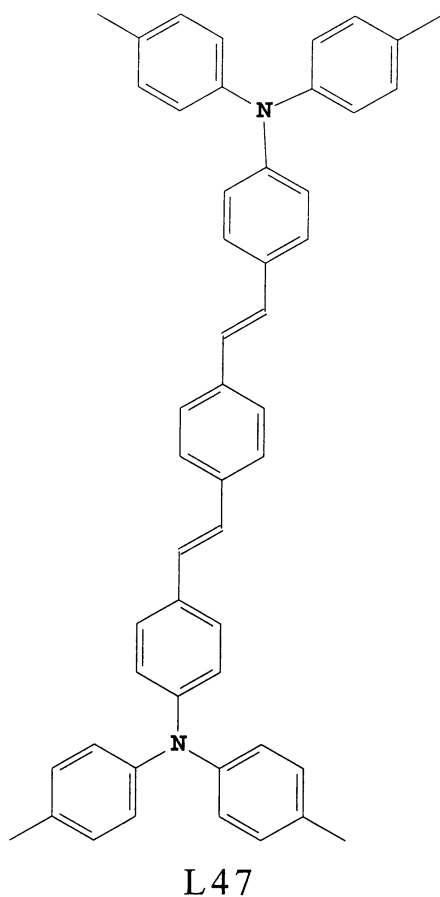


	X	R1	R2
L9	O	H	H
L10	O	H	甲基
L11	O	甲基	H
L12	O	甲基	甲基
L13	O	H	第三丁基
L14	O	第三丁基	H
L15	O	第三丁基	第三丁基
L16	S	H	H
L17	S	H	甲基
L18	S	甲基	H
L19	S	甲基	甲基
L20	S	H	第三丁基
L21	S	第三丁基	H
L22	S	第三丁基	第三丁基



	X	R1	R2
L23	O	H	H
L24	O	H	甲基
L25	O	甲基	H
L26	O	甲基	甲基
L27	O	H	第三丁基
L28	O	第三丁基	H
L29	O	第三丁基	第三丁基
L30	S	H	H
L31	S	H	甲基
L32	S	甲基	H
L33	S	甲基	甲基
L34	S	H	第三丁基
L35	S	第三丁基	H
L36	S	第三丁基	第三丁基

 <u>R</u> L37 苯基 L38 甲基 L39 第三丁基 L40 2,4,6-三甲苯基	 <u>R</u> L41 苯基 L42 甲基 L43 第三丁基 L44 2,4,6-三甲苯基
 L45	 L46



電子傳遞層 (ETL)

用於形成本發明之有機EL裝置之電子傳遞層111的較佳薄膜形成材料為金屬螯合類𪗇辛化合物，包括𪗇辛本身(亦常稱為8-喹啉醇或8-羥基喹啉)之螯合物。該等化合物有助於注入及傳遞電子，且有助於展現兩個高效能級，且易於製成薄膜形式。預期之類𪗇辛化合物的示範性實例係彼等滿足先前所描述之結構式(E)之化合物。

其它電子傳遞材料包括如US 4,356,429中所揭示之各種丁二烯衍生物及如US 4,539,507中所描述之各種雜環光學增亮劑。滿足結構式(G)之氮節亦係有用之電子傳遞材料。

在一些情況下，可視情況將層109及111壓縮為起到支持光發射及電子傳遞之功能的單一層。

陰極

當光發射係經由陽極時，本發明中所使用之陰極層113可包含幾乎任何導電材料。所要材料具有良好的薄膜形成特性以確保與下方有機層之良好接觸、促進低電壓下之電子注入且具有良好的穩定性。有用陰極材料通常含有低工作函數金屬(<4.0 eV)或金屬合金。如US 4,885,221中所描述，一較佳陰極材料包含Mg:Ag合金，其中銀之百分比在1%至20%範圍內。另一類適當之陰極材料包括多個雙層，該等雙層包含一經一較厚導電金屬層覆蓋之低工作函數金屬或金屬鹽之薄層。如US 5,677,572中所描述，一此類陰極包含一LiF薄層繼之以一較厚Al層。其它有用之陰極材料包括(但不限於)彼等於US 5,059,861、US 5,059,862及US

6,140,763中所揭示之材料。

當穿過陰極觀察光發射時，陰極必須透明或接近透明。對於該等應用而言，金屬必須很薄，或必須使用透明導電氧化物或此等材料之組合。US 5,776,623中已更詳細地描述了光學透明陰極。陰極材料可藉由蒸鍍、濺鍍或化學氣相沉積法進行沉積。需要時，可藉由許多熟知方法來達成圖案化，該等方法包括(但不限於)：藉由遮罩之沉積、如US 5,276,380及EP 0 732 868中所描述之一體式陰罩法、雷射切除及選擇性化學氣相沉積。

有機層之沉積

上述有機材料係經由昇華來適當沉積，但其可自具有可選黏合劑之溶劑沉積以改良薄膜形成。若材料為聚合物，則通常較佳為溶劑沉積。待藉由昇華沉積之材料可自通常包含鉍材料之昇華"舟皿"蒸發，如US 6,237,529中所描述，或可首先塗覆至施體薄片上，且接著更接近地昇華至基材。具有多種材料之混合物之層可利用分離昇華舟皿，或該等材料可經預混合並自單一舟皿或施體薄片塗覆。圖案化沉積可使用陰罩、一體式陰罩(US 5,294,870)、自一施體薄片之空間界定熱染料轉移(US 5,851,709及US 6,066,357)及噴墨法(US 6,066,357)來達成。

封裝

大多數OLED裝置對濕氣及/或氧敏感，因此其通常與諸如以下之乾燥劑一起密封在諸如氮或氬之惰性氣氛中：氧化鋁、鐵鋁氧石、硫酸鈣、黏土、矽膠、沸石、鹼金屬氧

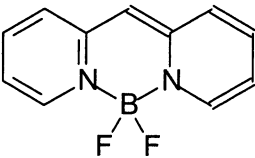
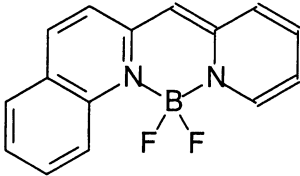
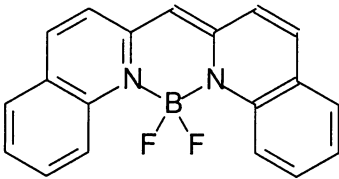
化物、鹼土金屬氧化物、硫酸鹽或金屬鹵化物及高氯酸鹽。用於封裝及除濕之方法包括(但不限於)彼等於US 6,226,890中所描述之方法。

藉由以下實例可更好地瞭解本發明及其優點。

實例

最大發射及亮度效率

獲得一系列的以上發明實例及以下對照實例之發射光譜。

實例	#環	結構
Comp-1	3	
Comp-2	4	
Comp-3	5	

在室溫下，於 10^{-5} 至 10^{-6} M濃度之乙酸乙酯溶液中獲得發射光譜及量子產量，並將其表示為每單位時間每單位波長間隔相對於波長之量子數。熟習此項技術者熟知螢光程序[例如，參見C.A. Parker及W.T. Rees, *Analyst*, 85, 587(1960)]。發射光譜之最大值的定義係對應於該光譜之

最高點的波長。下表中展示了各結果。

表 1：溶液(ETOAC)數據

實例	類型	E max (soln.)	量子產量
Comp-1	對照	492 nm	0.15
Comp-2	對照	498 nm	0.63
Comp-3	對照	520 nm	0.96
Inv-1	發明	490 nm	0.72
Inv-2	發明	500 nm	0.67
Inv-3	發明	506 nm	0.77
Inv-4	發明	476 nm	0.86
Inv-5	發明	494 nm	1
Inv-6	發明	496 nm	0.74

上表表明：雖然具有較少稠環之對照化合物(Comp-1及Comp-2)具有所要發射波長，但如量子產量所示，其具有較低的效率。使用五個稠環(Comp-3)具有高效率，但520 nm之發射波長較不理想。然而，根據本發明之具有五個稠環及取代基之化合物(Inv-1至Inv-6)具有高效率及所要發射波長。

雙(2-噻啉基)乙腈之製備：

將NaH(6.9 g，60%的油分散液，172 mmol)緩慢地添加

至2-喹啉基乙腈(14.5 g, 86.2 mmol)於甲苯(200 mL)中之溶液中。在周圍溫度下將反應混合物攪拌15 min, 此時H₂之析出不再明顯。將2-氯喹啉(14.1 g, 86.2 mmol)於甲苯(150 mL)中之溶液添加至反應燒瓶中, 接著在回流下後加熱反應混合物歷時18 h。將反應混合物冷卻至周圍溫度, 用THF稀釋, 並用水中止。用1 N HCl(200 mL)、NaHCO₃飽和水溶液及鹽水洗滌有機溶液。一橙色固體自有機層沉澱, 並經由真空過濾將其分離。在MgSO₄上乾燥母液, 並藉由旋轉式蒸發器移除揮發性組分。將所得固體與經由過濾所分離之橙色粉末組合。用醚與庚烷之混合物洗滌固體, 得到14.7 g(57.6%)產物。¹H NMR譜分析及電噴質譜分析之結果與產物一致。

二氯[1,2-二氫-2[(2-喹啉基-κN)氯基次甲基]喹啉-κN]硼(Inv-1)之製備:

將雙(2-喹啉基)乙腈、二異丙基乙胺、BF₃-醚合物及乙腈之混合物置於密封耐壓瓶中, 並於120°C油浴中加熱8 h。一旦冷卻至周圍溫度, 即收集固體, 並用冷乙腈洗滌以提供77%產率之產物。¹H NMR譜分析之結果與產物一致。

以類似方式製備本發明之其它材料。

實例2-EL裝置製造-發明實例

採用下列方式構建一滿足本發明之要求的EL裝置(樣品1):

- 1.使塗覆有一層85 nm厚之氧化銦錫(ITO)作為陽極之玻

璃基板相繼地在市售清潔劑中進行超音波處理、用去離子水漂洗、在甲苯蒸汽中除油脂且曝露於氧電漿歷時約1分鐘；

2.藉由電漿輔助沉積 CHF_3 在該ITO上沉積1 nm碳氟化合物(CF_x)電洞注入層(HIL)；

3.接著，自鉬舟皿蒸鍍厚度為75 nm之N,N'-二-1-萘基-N,N'-二苯基-4,4'-二胺基聯苯(NPB)電洞傳遞層(HTL)；

4.接著，將2-第三丁基-9,10-二-(2-萘基)蒽(TBADN)及Inv-1(0.7重量%)之25 nm發光層(LEL)沉積於該電洞傳遞層上。此等材料亦係自鉬舟皿蒸鍍獲得；

5.接著，將35 nm厚之參(8-喹啉)鋁(III)(AlQ_3)電子傳遞層(ETL)沉積於該發光層上。此材料亦係自鉬舟皿蒸鍍獲得；

6.在 AlQ_3 層之頂部沉積由10:1體積比之Mg及Ag所形成之220 nm厚的陰極。

以上序列完成該EL裝置之沉積。接著，在乾燥的手套式操作箱內氣密地封裝該裝置以保護其免於周圍環境。

樣品2、3、4及5係為含有Inv-2、Inv-5、Inv-6或Comp-3之EL裝置，其係以與含有Inv-1之實例相同的方式但以表中所示之含量進行製造。測試藉此所形成之單元的效率(以亮度產生之形式)，且將結果列於表2中。

藉由在70°C之烘箱中於20 mA/cm^2 下操作該等裝置來測試該等裝置之穩定性。穩定性(220 h後標準化亮度之百分比損耗)記錄於表中。

表 2.EL 裝置之評估結果

樣品	主體	摻雜物	含量 (%)	效率 (cd/A) ¹	最大發射 ¹	在 70°C、20 mA/cm ² 下 202 h 後的損耗%	類型
1	TBADN	Inv-1	0.7	6.36	504 nm	23.5%	發明
2	TBADN	Inv-2	0.4	5.74	512 nm	14.7%	發明
3	TBADN	Inv-5	0.7	6.08	508 nm	21.3%	發明
4	TBADN	Inv-6	0.4	6.53	504 nm	23.8%	發明
5	TBADN	Comp-3	0.5	9.10	532 nm	29.3%	對照

¹ 在 20 mA/cm² 下所記錄的數據

自表 2 可見，所有含有 INV 摻雜物之測試 EL 裝置相對於含有 Comp-3 之對照裝置均顯示出優良的色彩。此等摻雜 EL 裝置展現出具有在 504-512 nm 範圍內之最大發射的綠色電發光。同時，就本發明而言，所測試之實施例的穩定性優良。

實例 3-EL 裝置製造-發明實例

採用下列方式構建一滿足本發明之要求的 EL 裝置(樣品 6)：

1. 使塗覆有一層 85 nm 厚之氧化銦錫(ITO)作為陽極之玻璃基板相繼地在市售清潔劑中進行超音波處理、用去離子水漂洗、在甲苯蒸汽中除油脂且曝露於氧電漿歷時約 1 分鐘；

2. 藉由電漿輔助沉積 CHF₃ 在該 ITO 上沉積 1 nm 碳氟化合物(CFx)HIL；

3.接著，自鈹舟皿蒸鍍厚度為75 nm之N,N'-二-1-萘基-N,N'-二苯基-4,4'-二胺基聯苯(NPB)HTL；

4.接著，將參(8-喹啉)鋁(III)(AlQ₃)及Inv-1(0.7重量%)之37.5 nm厚LEL沉積於該電洞傳遞層上。此等材料亦係自鈹舟皿蒸鍍獲得；

5.接著，將37.5 nm之參(8-喹啉)鋁(III)(AlQ₃)ETL沉積於該發光層上。此材料亦係自鈹舟皿蒸鍍獲得；

6.在AlQ₃層之頂部沉積由10:1體積比之Mg及Ag所形成之220 nm厚的陰極。

以上序列完成該EL裝置之沉積。接著，在乾燥的手套式操作箱內氣密地封裝該裝置以保護其免於周圍環境。

樣品7、8、9及10係含有Inv-2、Inv-5、Inv-6或Comp-3之EL裝置，其係以與含有Inv-1之實例相同的方式但以表中所示之含量進行製造。測試藉此所形成之單元的效率(以亮度產生之形式)，且結果列於表3中。

表3.EL裝置之評估結果

樣品	主體	摻雜物	含量 (%)	效率 (cd/A) ¹	最大發射 ¹	在70°C、20 mA/cm ² 下 202 h後的損耗%	類型
6	AlQ ₃	Inv-1	0.7	7.03	504 nm	37.8%	發明
7	AlQ ₃	Inv-2	0.7	7.17	512 nm	42.9%	發明
8	AlQ ₃	Inv-5	0.4	8.41	508 nm	32.2%	發明
9	AlQ ₃	Inv-6	0.4	6.92	512 nm	25.6%	發明
10	AlQ ₃	Comp-3	0.7	10.39	540 nm	41.5%	對照

¹在20 mA/cm²下所記錄的數據

自表3可見，在 AlQ_3 主體中含有INV摻雜物之測試EL裝置相對於對照裝置顯示出優良的色彩。與本發明更希望之綠色發射(504-512 nm)相比，該對照裝置展現出黃綠發射(540 nm之最大發射)。

實例4-具有混合主體之EL裝置製造-發明實例

採用下列方式構建一滿足本發明之要求的EL裝置(樣品11)：

- 1.使塗覆有一層85 nm厚之氧化銦錫(ITO)作為陽極之玻璃基板相繼地在市售清潔劑中進行超音波處理、用去離子水漂洗、在甲苯蒸汽中除油脂且曝露於氧電漿歷時約1分鐘；

- 2.藉由電漿輔助沉積 CHF_3 在該ITO上沉積1 nm碳氟化合物(CF_x)HIL；

- 3.接著，自鉬舟皿蒸鍍厚度為75 nm之N,N'-二-1-萘基-N,N'-二苯基-4,4'-二胺基聯苯(NPB)HTL；

- 4.接著，將參(8-喹啉)鋁(III)(AlQ_3)及Inv-2(0.5重量%)之37.5 nm厚LEL沉積於該電洞傳遞層上。此等材料亦係自鉬舟皿蒸鍍獲得；

- 5.接著，將37.5 nm厚之參(8-喹啉)鋁(III)(AlQ_3)ETL沉積於該發光層上。此材料亦係自鉬舟皿蒸鍍獲得；

- 6.在 AlQ_3 層之頂部沉積由10:1體積比之Mg及Ag所形成之220 nm厚的陰極。

以上序列完成該EL裝置之沉積。接著，在乾燥的手套式操作箱內氣密地封裝該裝置以保護其免於周圍環境。

樣品 12、13 及 14 係以與該實例相同之方式製造之 EL 裝置，不同之處在於其在發射層中含有額外的共主體材料 tBADN。此係藉由自另一鉬舟皿與 ALQ 與 Inv-2 一起共蒸鍍 tBADN 而得以實現。使此發射層之總厚度在標稱上保持為 37.5 nm。表 4 中給定了相對於 ALQ 之 tBADN 的近似百分比含量。樣品 15、16、17 及 18 係以與含有 Inv-2 之實例相同的方式但使用 Inv-5 進行製造。樣品 19、20、21 及 22 係以與含有 Inv-2 之實例相同的方式但使用 Inv-6 進行製造。測試藉此所形成之單元的效率(以亮度產生的形式)，且結果列於表 4 中。藉由在 70°C 之烘箱中於 20 mA/cm² 下操作該等裝置來測試該等裝置之穩定性。穩定性(220 h 後標準化亮度之損耗百分比)記錄於表中。

表 4. 具有混合主體之 EL 裝置的評估結果

樣品	ALQ 中的 tBADN%	摻雜物	摻雜物含量 (%)	效率 (cd/A) ¹	最大發射 ¹	在 70°C、20 mA/cm ² 下 202 h 後的損耗%
11	0%	Inv-2	0.5	6.71	516 nm	35.5%
12	50%	Inv-2	0.5	5.95	512 nm	25.8%
13	75%	Inv-2	0.5	6.16	512 nm	23.5%
14	100%	Inv-2	0.5	6.52	512 nm	28.8%
15	0%	Inv-5	0.5	8.06	508 nm	35.5%
16	50%	Inv-5	0.5	6.55	508 nm	16.9%
17	75%	Inv-5	0.5	8.69	508 nm	16.9%
18	100%	Inv-5	0.5	6.36	508 nm	12.0%
19	0%	Inv-6	0.5	6.68	512 nm	29.1%

20	50%	Inv-6	0.5	6.31	508 nm	17.2%
21	75%	Inv-6	0.5	6.98	508 nm	14.2%
22	100%	Inv-6	0.5	6.10	508 nm	10.9%

¹ 在 20 mA/cm² 下記錄的數據

自表4可見，含有混合發射層(TBADN及AlQ₃)主體之測試EL裝置相對於含有單獨的ALQ主體之EL裝置顯示出優良的穩定性。同時，可觀察到最佳穩定性及亮度之主體的較佳含量大於50% TBADN，但小於100% TBADN。

本說明書中所引用的專利及其它公開案之全部內容均以引用的方式併入本文中。雖然已特定參考本發明之某些較佳實施例詳細描述了本發明，但應瞭解，可在本發明之精神及範疇內實現本發明之各變化及修正。

【圖式簡單說明】

圖1展示其中可使用本發明之典型OLED裝置的橫截面圖。

【主要元件符號說明】

101	基板
103	陽極
105	電洞注入層(HIL)
107	電洞傳遞層(HTL)
109	發光層(LEL)
111	電子傳遞層(ETL)
113	陰極

五、中文發明摘要：

本發明揭示一種OLED裝置，其包含一含有發光雙(吡嗪基)亞甲基硼錯合化合物之發光層，該錯合化合物包含一具有至少五個稠環之錯合物系統，且該錯合化合物在至少一環碳或環氮上帶有一足以在乙酸乙酯溶劑中濃度 $<10^{-3}$ M下量測時提供小於520 nm之最大發射波長的取代基。

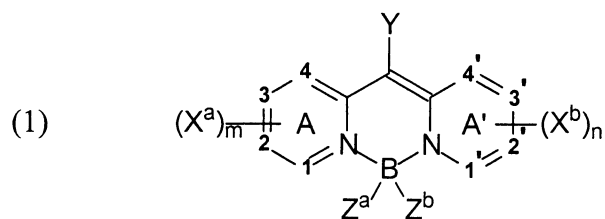
六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種 OLED 裝置，其包含一含有一發光雙(吡嗪基)亞甲基硼錯合化合物之發光層，該錯合化合物包含一具有至少五個稠環之錯合物系統，且該錯合化合物在至少一環碳或環氮上帶有一足以在乙酸乙酯溶劑中濃度 $<10^{-3}$ M下量測時提供小於520 nm之最大發射波長的取代基。
2. 如請求項1之裝置，其中該雙(吡嗪基)亞甲基硼錯合化合物係聚合物。
3. 如請求項1之裝置，其中該層包含一主體及雙(吡嗪基)亞甲基硼錯合化合物摻雜物，其中該摻雜物以該主體之至多10重量%之量存在。
4. 如請求項3之裝置，其中該摻雜物以該主體之0.1-5重量%之量存在。
5. 如請求項1之裝置，其中該硼錯合化合物包括雙(吡啶基)亞甲基硼錯合物群。
6. 如請求項1之裝置，其中該硼錯合化合物包括雙(喹啉基)亞甲基硼錯合物群。
7. 如請求項1之裝置，其中該主體包含螯合之類羧辛化合物或蒽化合物。
8. 如請求項7之裝置，其中該主體包含螯合之類羧辛化合物。
9. 如請求項8之裝置，其中該主體包含參(8-喹啉)鋁(III)。
10. 如請求項7之裝置，其中該主體包含蒽化合物。
11. 如請求項10之裝置，其中該主體包含9,10-二-(2-萘基)蒽

化合物。

12. 如請求項10之裝置，其中該主體包含2-第三丁基-9,10-二-(2-萘基)蒽化合物。
13. 如請求項1之裝置，其中相較於不含有雙(吡嗪基)甲烷硼錯合化合物之裝置，該等取代基提供減少的初始亮度損耗。
14. 如請求項1之裝置，其中EtOAc中之最大發射波長小於515 nm。
15. 如請求項14之裝置，其中最大吸收波長小於510 nm。
16. 如請求項1之裝置，其中該雙(吡嗪基)甲烷硼錯合化合物包含一具有五個或六個稠環之環系統。
17. 如請求項1之裝置，其中該雙(吡嗪基)甲烷硼錯合化合物包含一具有五個稠環之環系統。
18. 如請求項17之裝置，其中該等稠環中之一或多個稠環係芳族環。
19. 一種包含一發光層之OLED裝置，其中該發光層含有由下式(1)表示的發光雙(吡嗪基)亞甲基硼錯合化合物：



其中，

A及A'獨立表示對應於含有至少一個氮之6員芳環系統的吡嗪環基系統；

各 X^a 及 X^b 獨立為經選擇之取代基，該等兩者可接合形成一稠合至 A 或 A' 之稠環，且其可包括進一步稠環取代；

m 及 n 獨立為 0 至 4；

Y 係 H 或取代基；

Z^a 及 Z^b 獨立為經選擇之取代基；

其限制條件為 1、2、3、4、1'、2'、3' 及 4' 獨立地選擇為碳原子或氮原子；

且其限制條件為各 X^a 及 X^b 之選擇，包括進一步取代，產生一具有至少 5 個稠環之稠環系統；且

其限制條件進一步為在該稠環系統上存在至少一足以在 EtOAc 中濃度 $<10^{-3}$ M 下提供小於 520 nm 之最大發射波長的取代基。

20. 如請求項 19 之裝置，其中 1、2、3、4、1'、2'、3' 及 4' 均為碳原子。

21. 如請求項 19 之裝置，其中環 A 或 A' 中之至少一者含有多個接合形成一稠環之取代基。

22. 如請求項 19 之裝置，其中環 A 及 A' 均含有多個接合形成一稠環之取代基。

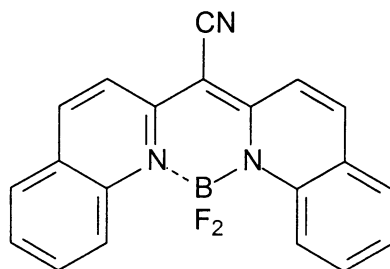
23. 如請求項 19 之裝置，其中存在至少一選自由下列各基團組成之群的 X^a 或 X^b 基團：鹵基及烷基、芳基、烷氧基、烷硫基、芳硫基、胺磺鹽基 ($-NRSO_2R'$)、乙鹽胺基 ($-NRCOR'$)、胺基及芳氧基。

24. 如請求項 19 之裝置，其中 Z^a 及 Z^b 中之至少一者獨立地選

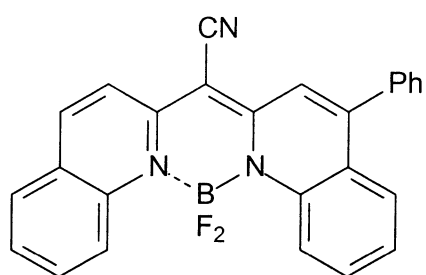
自由下列各基團組成之群：氟及烷基、芳基、烷氧基及芳氧基。

25. 如請求項24之裝置，其中 Z^a 及 Z^b 中之至少一者為F。
26. 如請求項19之裝置，其中該層包含一主體及摻雜物，其中該摻雜物以該主體之至多10重量%之量存在。
27. 如請求項26之裝置，其中該摻雜物以該主體之0.1-5.0重量%之量存在。
28. 如請求項19之裝置，其中該最大發射波長小於515 nm。
29. 如請求項28之裝置，其中該最大發射波長小於510 nm。
30. 如請求項19之裝置，其中該雙(吡嗪基)甲烷硼錯化合物包含一具有五個或六個稠環之環系統。
31. 如請求項19之裝置，其中該雙(吡嗪基)甲烷硼錯化合物包含一具有五個稠環之環系統。
32. 如請求項19之裝置，其中Y係氟基、三氟甲基、氟、烷基磺醯基、硝基或磺醯胺基($\text{SO}_2\text{NRR}'$)。
33. 如請求項19之裝置，其中Y係氟基。
34. 如請求項19之裝置，其中Y係三氟甲基。
35. 如請求項1之裝置，其中該硼錯化合物係選自以下化合物：

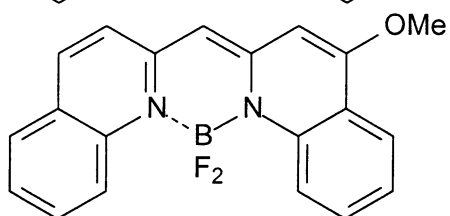
Inv-1



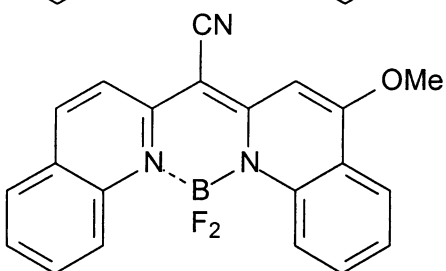
Inv-2



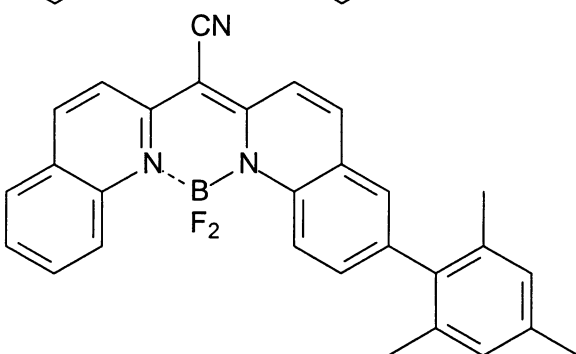
Inv-3



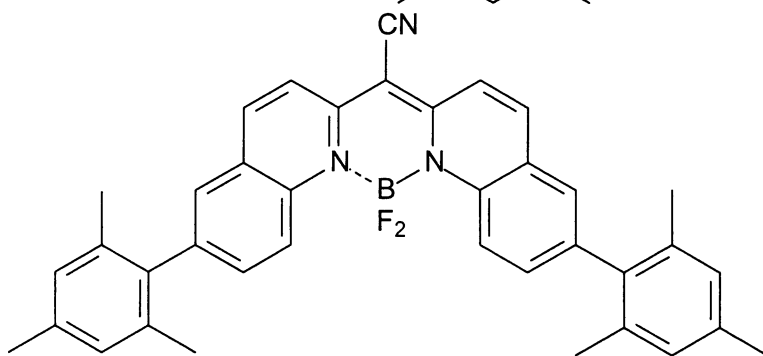
Inv-4



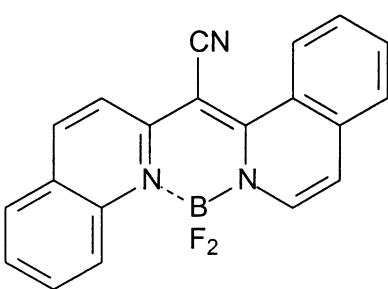
Inv-5



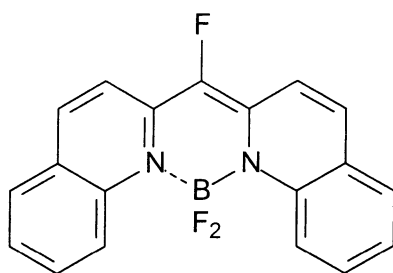
Inv-6



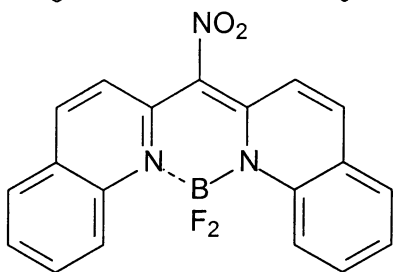
Inv-7



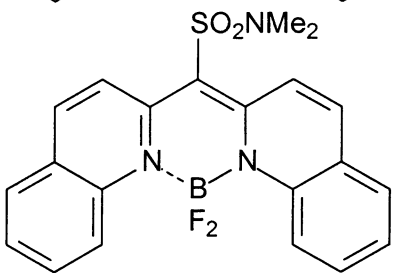
Inv-8



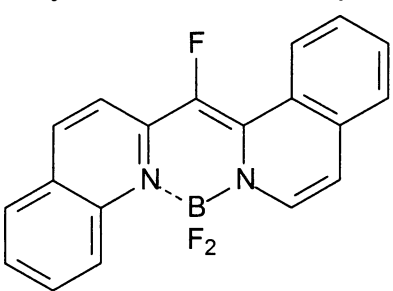
Inv-9



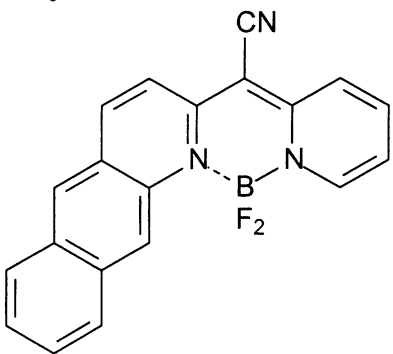
Inv-10



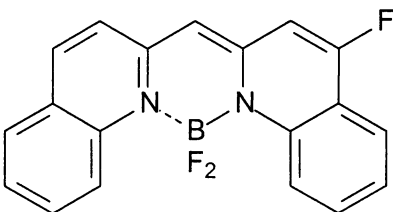
Inv-11



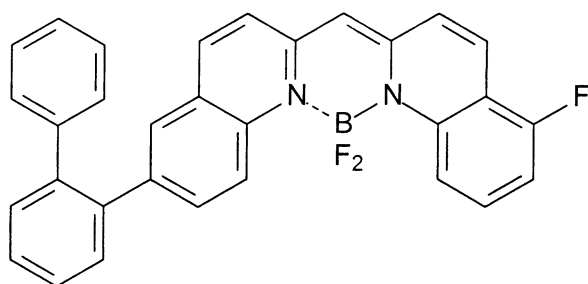
Inv-12



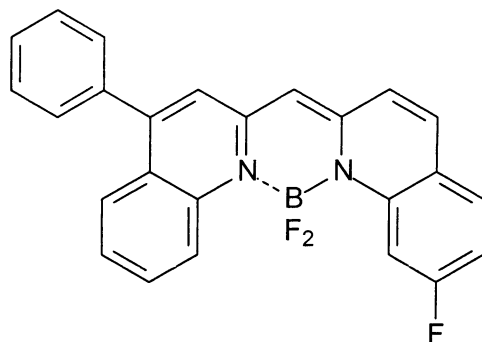
Inv-13



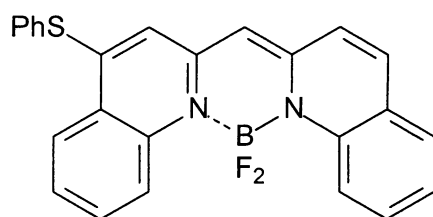
Inv-14



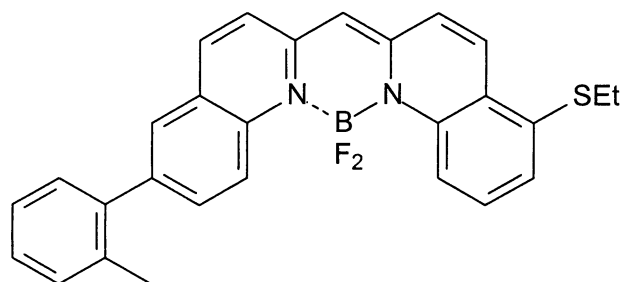
Inv-15



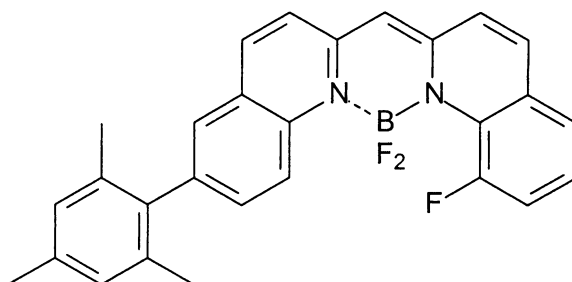
Inv-16



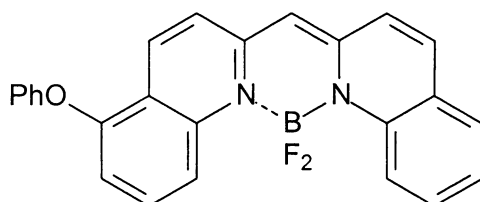
Inv-17



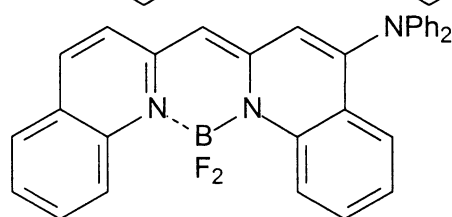
Inv-18



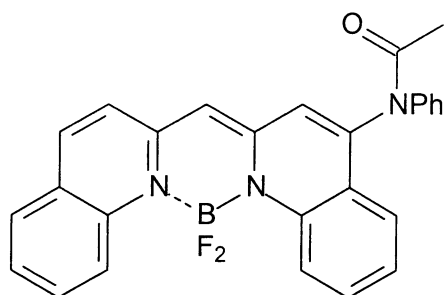
Inv-19



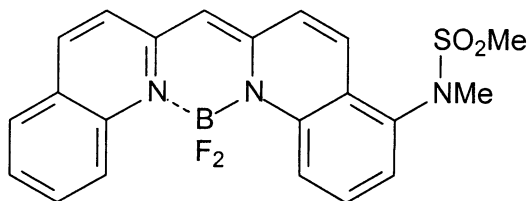
Inv-20



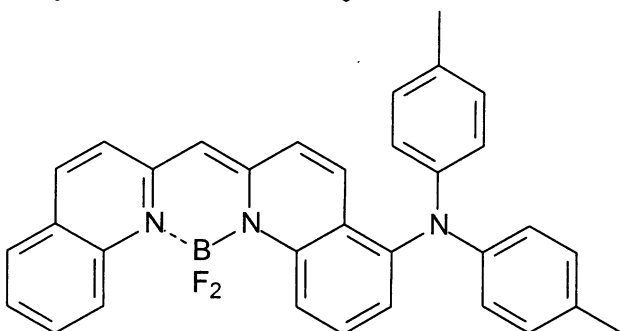
Inv-21



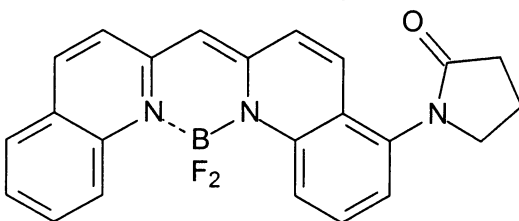
Inv-22



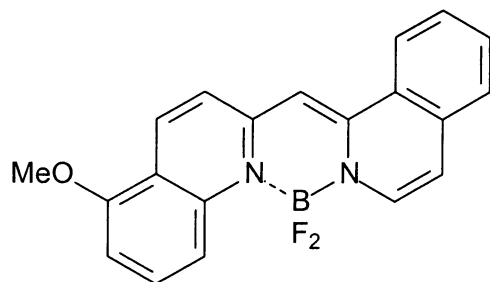
Inv-23



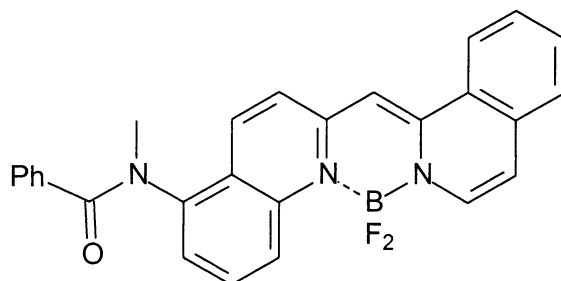
Inv-24



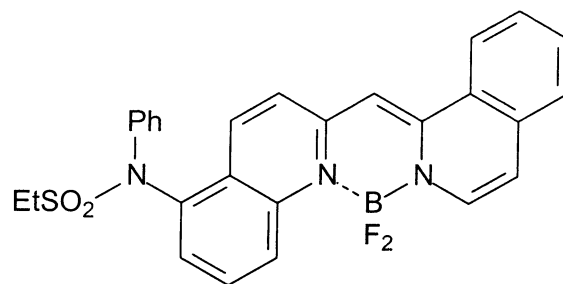
Inv-25



Inv-26

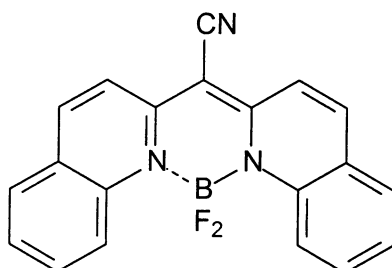


Inv-27

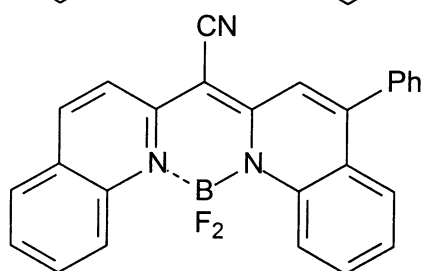


36. 如請求項1之裝置，其中該硼化合物係選自以下化合物：

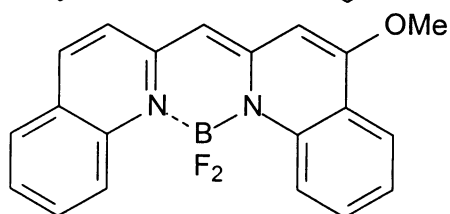
Inv-1



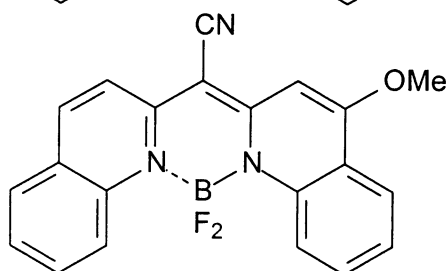
Inv-2



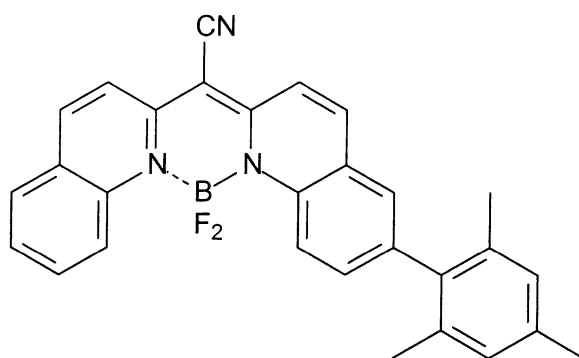
Inv-3



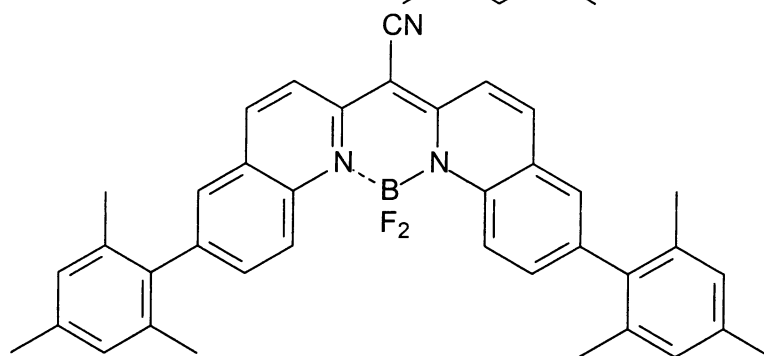
Inv-4



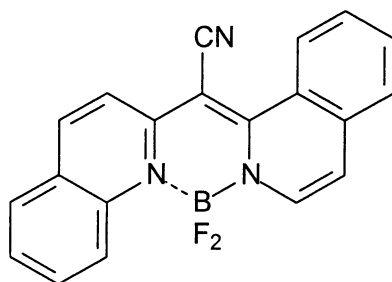
Inv-5



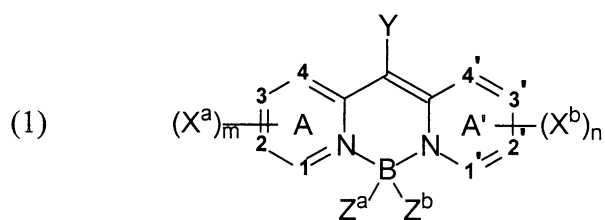
Inv-6



Inv-7



37. 一種發光裝置，其含有如請求項1之OLED裝置。
38. 一種發光方法，其包含使如請求項1之裝置接受一外加電壓。
39. 一種雙(吡嗪基)亞甲基硼錯合化合物，其係由下式(1)表示：



其中，

A及A'獨立表示對應於含有至少一個氮之6員芳環系統的吡嗪環基系統；

各 X^a 及 X^b 獨立為經選擇之取代基，該等兩者可接合形成一稠合至A或A'之稠環，且其可包括進一步稠環取代；

m及n獨立為0至4；

Y係H或取代基；

Z^a 及 Z^b 獨立為經選擇之取代基；

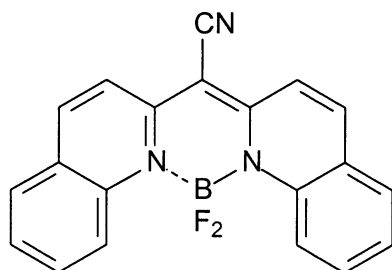
1、2、3、4、1'、2'、3'及4'獨立地選擇為碳原子或氮原子；

其限制條件為各 X^a 及 X^b 之選擇，包括進一步取代，產生一具有至少5個稠環之稠環系統；且

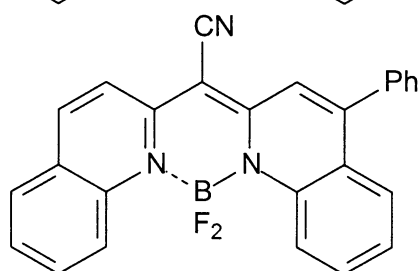
其限制條件進一步為在該稠環系統上存在至少一足以在非質子性溶劑中濃度 $<10^{-3}$ M下提供小於520 nm之最大發射波長的取代基。

40. 如請求項39之化合物，其中該硼錯合化合物係選自以下化合物：

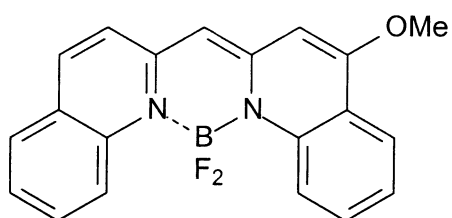
Inv-1



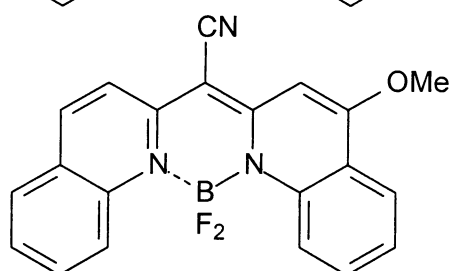
Inv-2



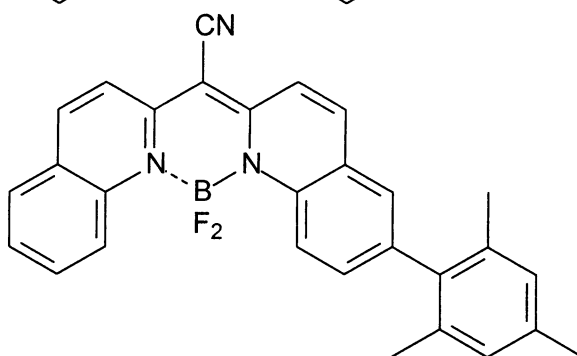
Inv-3



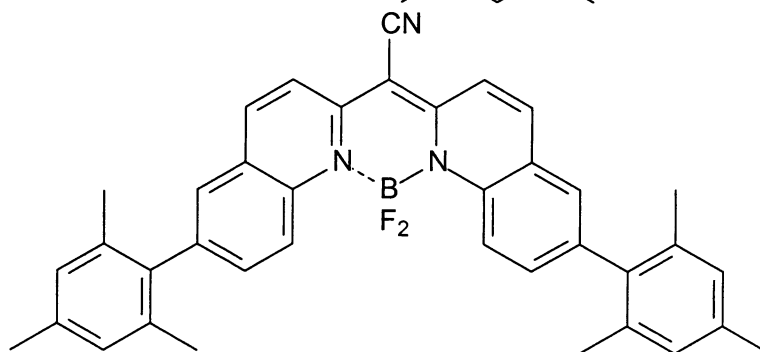
Inv-4



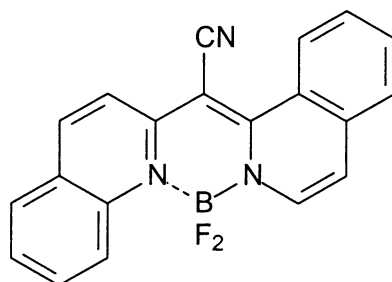
Inv-5



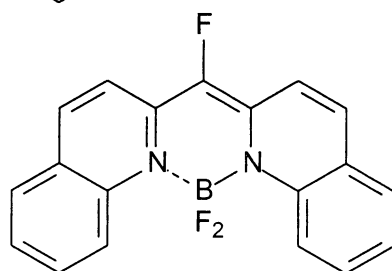
Inv-6



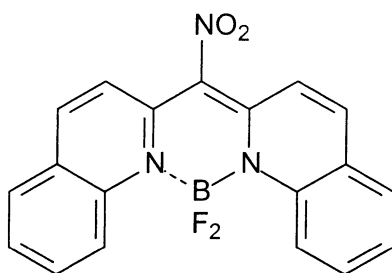
Inv-7



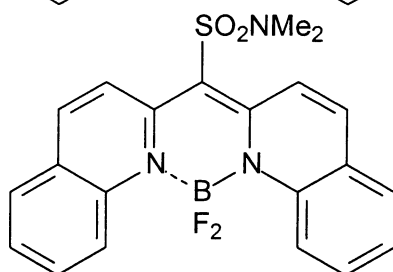
Inv-8



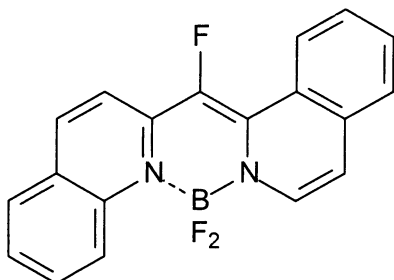
Inv-9



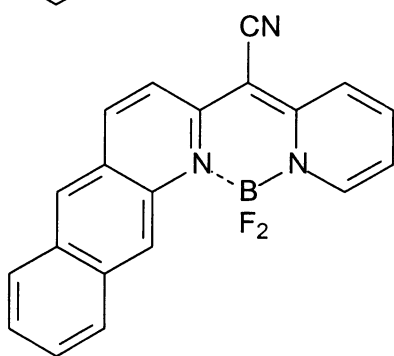
Inv-10



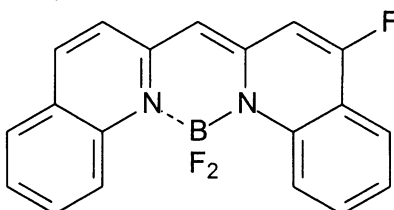
Inv-11



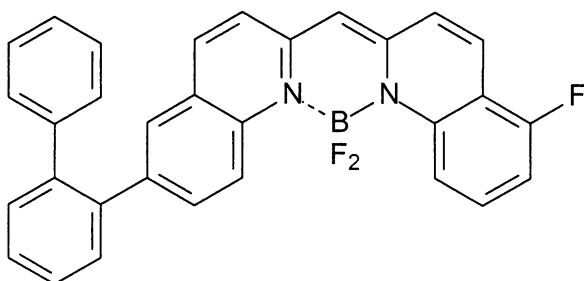
Inv-12



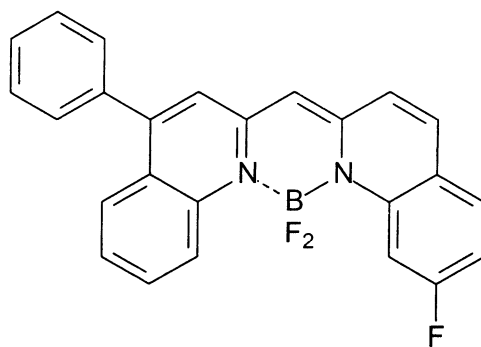
Inv-13



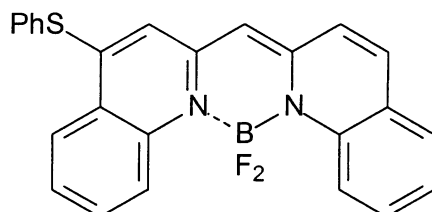
Inv-14



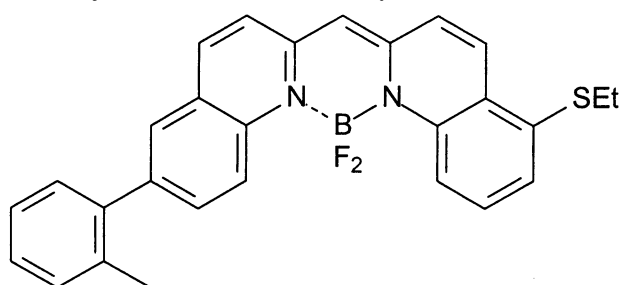
Inv-15



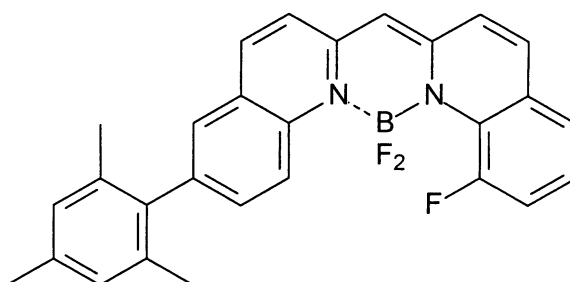
Inv-16



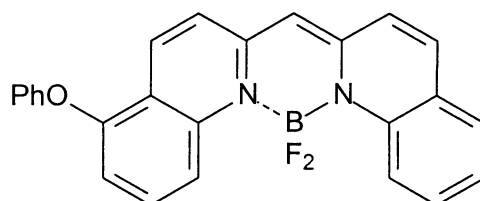
Inv-17



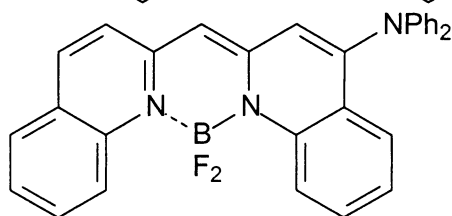
Inv-18



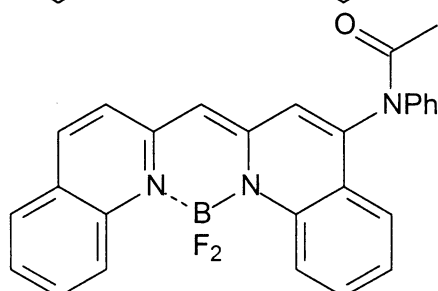
Inv-19



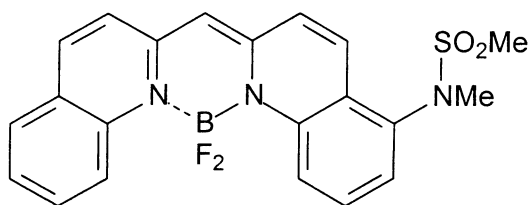
Inv-20



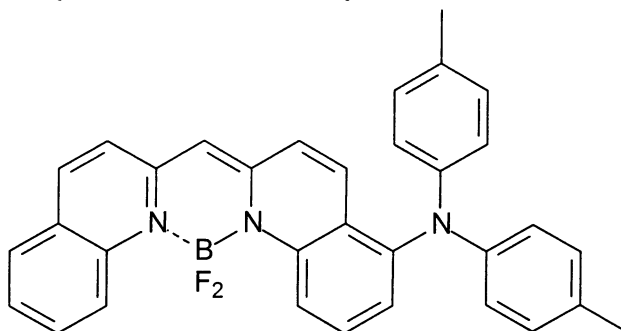
Inv-21



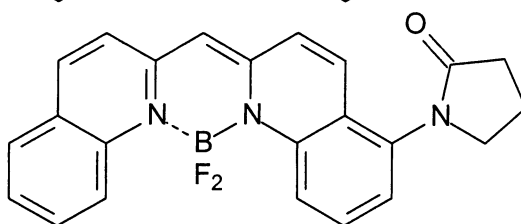
Inv-22



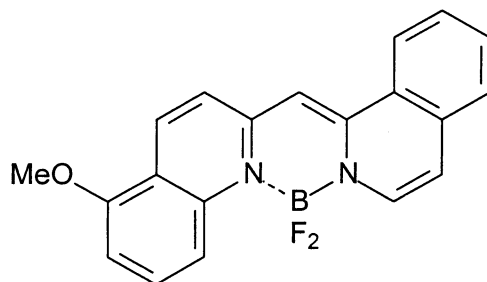
Inv-23



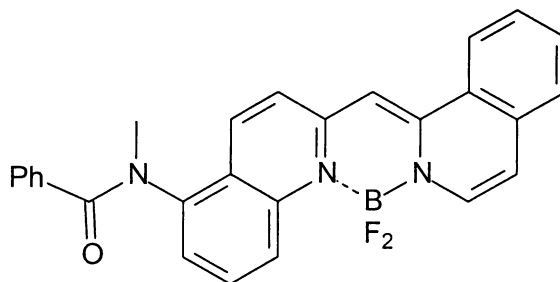
Inv-24



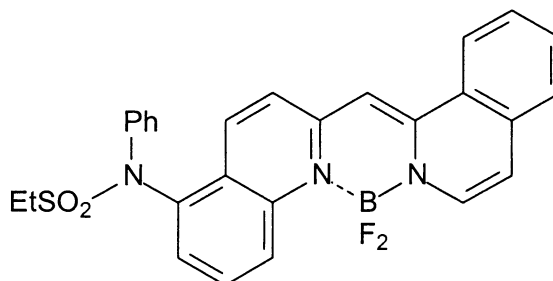
Inv-25



Inv-26



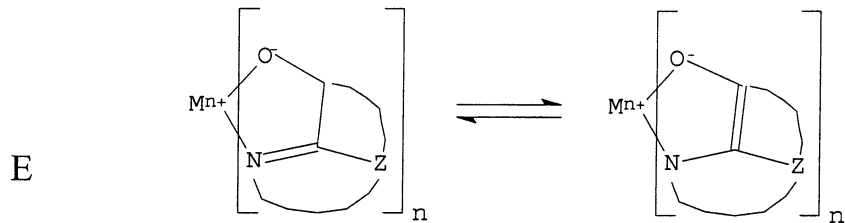
Inv-27



41. 如請求項1之裝置，其中該發光層包含各為該層之至少5重量%的兩種主體，一主體為整合之類𠵿辛，且另一主

體為蒽化合物。

42. 如請求項41之裝置，其中該發光層包含各為該層之至少5重量%的兩種主體，其中一主體係由下式表示：



其中，

M表示金屬；

n為1至4之整數；且

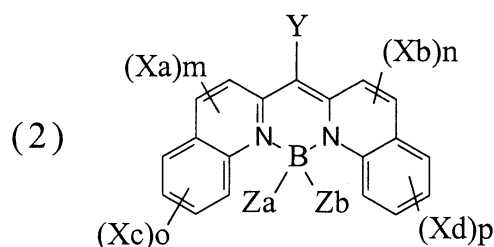
Z在各情況中獨立地表示完成一具有至少兩個稠合芳環之核的原子。

43. 如請求項41之裝置，其中該蒽主體係2-第三丁基-9,10-二-(2-萘基)蒽(TBADN)。

44. 如請求項41之裝置，其中該蒽以大於該層之50重量%之量存在。

45. 如請求項41之裝置，其中該蒽以大於該層之75重量%之量存在。

46. 一種雙(吡嗪基)亞甲基硼錯合化合物，其係由下式(2)表示：



其中，

各 Xa、Xb、Xc及Xd獨立為經選擇之取代基，其中之兩者可接合形成一稠環，且其可包括進一步稠環取代；

m及n獨立為0至2；

o及p獨立為0至4；

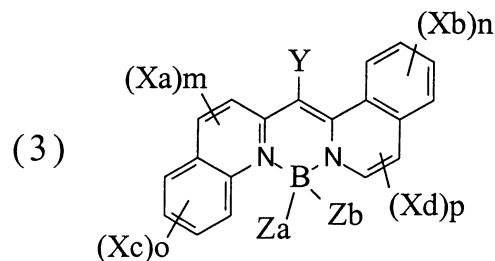
Y係H或取代基；

Za及Zb獨立為經選擇之取代基；

且

其限制條件進一步為在該稠環系統上存在至少一足以在非質子性溶劑中濃度 $<10^{-3}$ M下提供小於520 nm之最大發射波長的取代基。

47. 一種雙(吡嗪基)亞甲基硼錯化合物，其係由下式(3)表示：



其中，

各 Xa、Xb、Xc及Xd獨立為經選擇之取代基，其中之兩者可接合形成一稠環，且其可包括進一步稠環取代；

m及p獨立為0至2；

n及o獨立為0至4；

Y係H或取代基；

Z^a 及 Z^b 獨立為經選擇之取代基；

且

其限制條件進一步為在該稠環系統上存在至少一足以在非質子性溶劑中濃度 $<10^{-3}$ M下提供小於520 nm之最大發射波長的取代基。

十一、圖式：

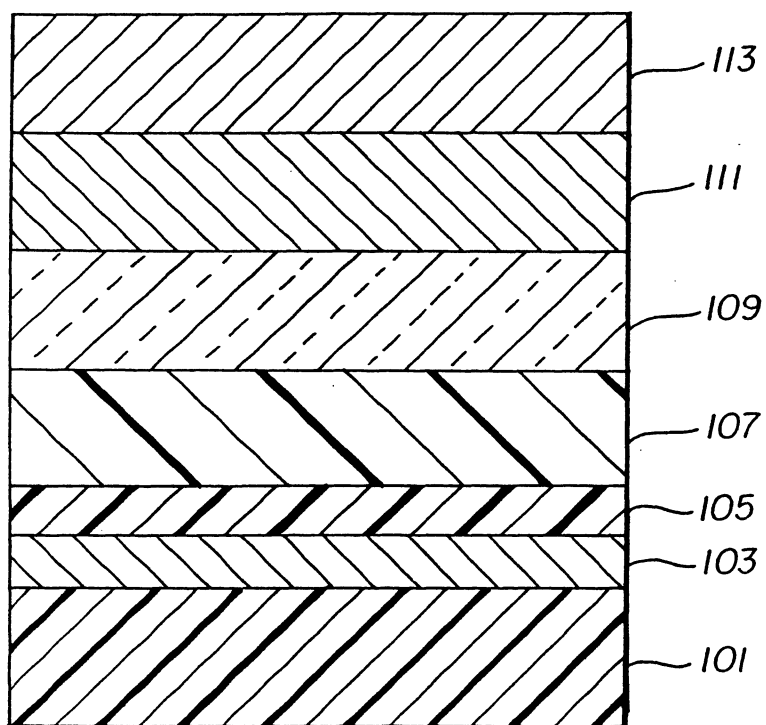


圖 1

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

101	基板
103	陽極
105	電洞注入層 (HIL)
107	電洞傳遞層 (HTL)
109	發光層 (LEL)
111	電子傳遞層 (ETL)
113	陰極

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

