



(21)申請案號：103134351

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 02 日

(51)Int. Cl. :

*C07C211/54 (2006.01)**C07C211/61 (2006.01)**C07D209/88 (2006.01)**C07D307/91 (2006.01)**C07D333/76 (2006.01)**C07D405/12 (2006.01)**C07D409/12 (2006.01)**C09K11/06 (2006.01)**H05B33/14 (2006.01)**H05B33/22 (2006.01)**H01L51/50 (2006.01)*

(30)優先權：2013/10/02 南韓

10-2013-0118042

2013/10/25 南韓

10-2013-0128073

(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：全志松 JUN, JI-SONG (KR)；文斗鉉 MOON, DOO-HYEON (KR)；安熙春 AHN, HEE-CHOON (KR)；李泰珍 LEE, TAE-JIN (KR)；金修植 KIM, CHI-SIK (KR)；趙英俊 CHO, YOUNG-JUN (KR)；李暲周 LEE, KYUNG-JOO (KR)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 59 頁

(54)名稱

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

AN ORGANIC ELECTROLUMINESCENT COMPOUND AND AN ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE COMPRISING THE SAME

(57)摘要

本發明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。根據本發明之有機電場發光化合物由於高玻璃轉化溫度具有優異的熱穩定性。藉由使用根據本發明之有機電場發光化合物，因此能夠產生具有優異之電流/功率效率及長壽命之有機電場發光裝置。

The present invention relates to a novel organic electroluminescent compound and an organic electroluminescent device comprising the same. The organic electroluminescent compound according to the present invention has excellent thermal stability due to a high glass transition temperature. By using the organic electroluminescent compound according to the present invention, it is possible to produce an organic electroluminescent device having excellent current/power efficiency and long lifespan.

發明摘要

※申請案號：103134351

※申請日：103.10.2

※IPC分類：

C07C211/54(2006.01)
C07C211/61(2006.01)
C07D209/88(2006.01)
C07D307/91(2006.01)
C07D333/76(2006.01)
C07D405/12(2006.01)
C07D409/12(2006.01)
C09K11/06(2006.01)
H05B33/14(2006.01)
H05B33/22(2006.01)
H01L51/50(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

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

AN ORGANIC ELECTROLUMINESCENT COMPOUND
AND AN ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE
COMPRISING THE SAME

【中文】

本發明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。根據本發明之有機電場發光化合物由於高玻璃轉化溫度具有優異的熱穩定性。藉由使用根據本發明之有機電場發光化合物，因此能夠產生具有優異之電流/功率效率及長壽命之有機電場發光裝置。

【英文】

The present invention relates to a novel organic electroluminescent compound and an organic electroluminescent device comprising the same. The organic electroluminescent compound according to the present invention has excellent thermal stability due to a high glass transition temperature. By using the organic electroluminescent compound according to the present invention, it is possible to produce an organic electroluminescent device having excellent current/power efficiency and long lifespan.

【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】：

本案無化學式。

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)

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

AN ORGANIC ELECTROLUMINESCENT COMPOUND
AND AN ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE
COMPRISING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本發明係關於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(EL)裝置係自發光裝置，其具有優點在於提供更寬廣的視角、更高的對比度及較快速的反應時間。有機 EL 裝置係由伊士曼柯達(Eastman Kodak)首先開發，其藉由使用芳香族二胺小分子及鋁錯合物作為形成發光層之材料[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987]。

【0003】 決定有機 EL 裝置之發光效率的最重要因素係發光材料。直到目前，螢光材料已被廣泛用作為發光材料。然而，有鑑於電場發光機制，因磷光材料理論上比螢光材料增進 4 倍發光效率，磷光發光材料已被廣泛研究。銱(III)錯合物已廣為熟知作為磷光材料，包括雙(2-(2'-苯并噻吩基)-吡啶-N,C3')銱(乙醯基丙酮)((acac)Ir(btp)₂)、參(2-苯基吡啶)銱(Ir(ppy)₃)和雙(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡

啞甲酸銹(Firpic)，分別作為紅色、綠色和藍色材料。

【0004】 目前，4,4'-N,N'-二吡啶-聯苯(CBP)係最廣為熟知的磷光主體材料。最近，先鋒(Pioneer)(日本)等公司已開發採用浴銅靈(bathocuproine, BCP)和鋁(III)雙(2-甲基-8-羥基喹啉)(4-苯基酚)(BALq)等已知作為電洞阻擋層材料作為主體材料之具有高效率的有機 EL 裝置。

【0005】 雖然這些磷光主體材料提供良好的發光特性，但它們仍具有下述缺點：(1)由於其低玻璃轉化溫度及不良熱穩定性，它們可能於真空高溫沉積過程中發生降解，且裝置壽命之減少。(2)有機 EL 裝置的功率效率係以 $[(\pi/\text{電壓}) \times \text{電流效率}]$ 給出，且功率效率與電壓成反比。相較於包含螢光材料的有機 EL 裝置，雖然包含磷光主體材料者提供較高的電流效率(燭光(cd)/安培(A))，但顯著高的驅動電壓係必要的。因此，就功率效率(流明/瓦(lm/W))而言並無優點。(3)再者，有機 EL 裝置的操作壽命短且發光效率仍有待改進。

【0006】 同時，為了增進有機 EL 裝置的效率及穩定性，有機 EL 裝置具有包含電洞注入層、電洞傳輸層、發光層、電子傳輸層、電子注入層之多層結構。包括在電洞傳輸層中化合物的選擇係習知作為改善裝置特性(例如：電洞傳輸至發光層之效率、發光效率、壽命等)之用。

【0007】 因此，銅酞菁(CuPc)、4,4'-雙[N-(1-萘基)-N-苯基胺基]聯苯(NPB)、N,N'-二苯基-N,N'-雙(3-甲基苯基)-(1,1'-聯苯基)-4,4'-二胺(TPD)、4,4',4''-參(3-甲基苯基)苯基

胺基)三苯基胺(MTDATA)等被用作為電洞注入及傳輸材料。然而，使用此等材料的有機 EL 裝置於量子效率及操作壽命係有問題的，因為當在高電流下驅動有機 EL 裝置時，於陽極及電洞注入層間產生熱應力。熱應力顯著縮短該裝置的操作壽命。再者，用於電洞注入層中的有機材料具有非常高的電動遷移率，因此破壞電洞-電子電荷平衡且減少量子效率(cd/A)。

【0008】 因此，用於改善有機 EL 裝置之耐久性的電洞傳輸層仍有待開發。

【0009】 日本專利第 3065125B 號揭露一種於其中萸之第 2 位置以二芳基胺取代之化合物作為有機 EL 裝置之化合物。然而，上述文獻並無揭露於其中萸之第 9 位置以二芳基胺或雜芳基胺、以及萸、二苯并噻吩或二苯并呋喃二者取代之化合物。

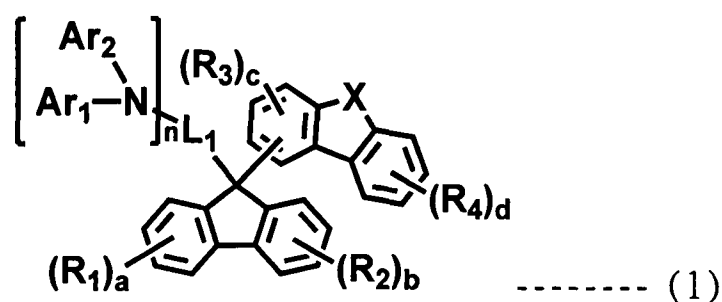
【發明內容】

(所欲解決的問題)

【0010】 本發明之目的係提供具有優異的電流及功率效率及長壽命之有機電場發光化合物。

(解決問題的方法)

【0011】 本發明人發現上述目的可藉由下式(1)所示之有機電場發光化合物達成：



其中，

Ar₁ 及 Ar₂ 各獨立地表示經取代或未經取代之 (C1-C30) 烷基、經取代或未經取代之 (C6-C30) 芳基、或經取代或未經取代之 (3 至 30 員) 雜芳基；或連結至一個或多個相鄰取代基以形成環中之一個或多個碳原子可經至少一個選自氮、氧及硫之雜原子置換之單環或多環之 (C3-C30) 脂環或芳香環；

X 表示 -O-、-S-、或 -C(R₅)(R₆)-；

R₁ 至 R₄ 各獨立地表示氫、氘、鹵素、氰基、羧基、硝基、羥基、經取代或未經取代之 (C1-C30) 烷基、經取代或未經取代之 (C2-C30) 烯基、經取代或未經取代之 (C2-C30) 炔基、經取代或未經取代之 (C1-C30) 烷氧基、經取代或未經取代之 (C3-C30) 環烷基、經取代或未經取代之 (C3-C30) 環烯基、經取代或未經取代之 (3 至 7 員) 雜環烷基、經取代或未經取代之 (C6-C30) 芳基、經取代或未經取代之 (3 至 30 員) 雜芳基、-NR₇R₈、-SiR₉R₁₀R₁₁、-SR₁₂、-OR₁₃、-COR₁₄、或 -B(OR₁₅)(OR₁₆)；或連結至一個或多個相鄰取代基以形成環中之一個或多個碳原子可經至少一個選自氮、氧及硫之雜原子置換之經取代或未經取代之單環或多環之 (C3-C30) 脂環或芳香環；

R_5 至 R_{16} 各獨立地表示經取代或未經取代之(C1-C30)烷基、經取代或未經取代之(C6-C30)芳基、或經取代或未經取代之(3至30員)雜芳基、或連結至一個或多個相鄰取代基以形成經取代或未經取代之單環或多環之(C3-C30)脂環或芳香環；

n 係 0 至 2 之整數；

當 n 為 1 或 2 時， L_1 表示單鍵、經取代或未經取代之(C6-C30)伸芳基、或經取代或未經取代之(3至30員)伸雜芳基；

當 n 為 0 時， L_1 表示經取代或未經取代之(C1-C30)烷基、經取代或未經取代之(C6-C30)芳基、或經取代或未經取代之(3至30員)雜芳基；

a 、 b 及 d 各獨立地表示 1 至 4 之整數，當 a 、 b 或 d 為 2 或更大之整數時，各 R_1 、各 R_2 、及各 R_4 可為相同或不同；

c 表示 1 至 3 之整數，當 c 為 2 或更大之整數時，各 R_3 可為相同或不同；以及

該雜環烷基及該(伸)雜芳基各獨立地包含至少一個選自 B、N、O、S、P(=O)、Si 及 P 之雜原子。

(本發明之功效)

【0012】 藉由使用根據本發明之有機電場發光化合物，能夠製造具有優異的電流及功率效率及長壽命之有機電場發光裝置。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0013】 以下，將詳細描述本發明。然而，下文描述係意於解釋本發明，且不意欲以任何方式侷限本發明之範疇。

【0014】 本發明係關於式(1)之有機電場發光化合物、包含該化合物之有機電場發光材料及包含該材料之有機電場發光裝置。

【0015】 本發明被發明以提供可解決傳統技術問題之用於有機 EL 裝置的電洞傳輸材料。理想的電洞傳輸材料需要高玻璃轉化溫度、電洞注入能力及電洞傳輸能力、及合適之三重態能量及 LUMO 能量。當玻璃轉化溫度低時，可由於在形成薄膜期間或形成薄膜後施用熱應力而發生結晶，其可直接影響裝置的壽命。雖然芳基胺衍生物顯示優異的電洞傳輸能力及低驅動電壓，爲了獲得合適之玻璃轉化溫度，許多芳基胺衍生物需要藉由導入大量取代基以具有增加的分子量。然而，於此情形下，得到較長之 π (π) 共軛而縮短三重態能量或 LUMO 能量，因此，惡化了該裝置的性能。此係因爲高三重態能量有助於阻擋激子自主體傳輸至電洞傳輸層，而高 LUMO 能量有助於阻擋電子自電子傳輸層通過主體傳輸至電洞傳輸層。

【0016】 藉由導入大量取代基而具有高分子量之電洞傳輸材料的另一問題爲不能有良好沈積。隨著分子量越高，沈積溫度也越高，且分子可能分解成許多形狀或被破

壞。於是，藉由導入合適量之取代基以保留適當的玻璃轉化溫度，以及維持高分子量之低沈積溫度係為重要的。因此，本發明提出導入芳基胺及經選擇的雜芳基或萸至萸的第 9 位置作為解決方法。

【0017】 相較於導入取代基至第 2 位置，導入芳基胺及經選擇的雜芳基或萸至萸的第 9 位置將增加玻璃轉化溫度，但較少增加沈積溫度。此係因為分子的線性相對低。隨著分子的線性越高，分子間力越強且沈積溫度越高。

【0018】 同時，導入芳基胺至第 9 位置而不是第 2 位置的理由係為了藉由短共軛獲得相對高的三重態能量。為了獲得高三重態能量，最好不要導入任何取代基，然而，雖然三重態能量變得稍低，卻能夠藉由導入芳基胺獲得優異的電洞注入能力/傳輸能力、高功率效率、長壽命等。此外，藉由導入雜芳基或萸至第 9 位置而不是第 2 位置，能夠獲得適當的玻璃轉化溫度而不會使沈積溫度增加太高(儘管高分子量)，此乃因分子線性的減少所致。

【0019】 將更詳細描述以上此述式(1)表示之有機電場發光化合物。

【0020】 在本說明書中，「(C1-C30)烷基」係意指具有 1 至 30 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基，其中，該碳原子數較佳為 1 至 10 個，更佳為 1 至 6 個，且包括甲基、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 至 30 個碳原子之直鏈或分支鏈烯基，其中，碳原子數較佳為 2 至 20 個，更佳為 2 至 10 個，且

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 至 30 個碳原子之直鏈或分支鏈炔基，其中，該碳原子數較佳為 2 至 20 個，更佳為 2 至 10 個，且包括乙炔基、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；「(C3-C30)環烷基」係具有 3 至 30 個碳原子之單環或多環烴，其中，該碳原子數較佳為 3 至 20 個，更佳為 3 至 7 個，且包括環丙基、環丁基、環戊基、環己基等，「3 至 7 員雜環烷基」係具有包含至少一個選自 B、N、O、S、P(=O)、Si 以及 P(較佳為 O、S 以及 N)之雜原子之 3 至 7 環主鏈原子之環烷基，且包括四氫呋喃、吡咯啉、四氫噻吩(thiolan)、四氫吡喃等；「(C6-C30)(伸)芳基」係衍生自具有 6 至 30 個碳原子之芳香烴之單環或稠合環，其中，該碳原子數較佳為 6 至 20 個，更佳為 6 至 15 個，且包括苯基、聯苯基、聯三苯基(terphenyl)、萘基、聯萘基、苯基萘基、萘基苯基、蒽基、苯基蒽基、苯并蒽基、二苯并蒽基、菲基、苯基菲基、蔥基、茛基、聯伸三苯基(triphenylenyl)、芘基、稠四苯基(tetracenyl)、花基、蒽基(chrysenyl)、萘并萘基(naphthacenyl)、丙二烯合蒽基(fluoranthenyl)等。「5 至 30 員(伸)雜芳基」係具有包含至少一個(較佳為 1 至 4 個)選自由 B、N、O、S、P(=O)、Si 以及 P 所組成群組之雜原子之 5 至 30 個環主鏈原子之芳基；係單環或與至少一個苯環縮合之稠合環；可為部份飽合；可為藉由將至少一個雜芳基或芳基透過一個或多個單鍵鍵

結至雜芳基而形成者；以及包括單環類型雜芳基，其包括呋喃基、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、呋吡基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、嗒吡基等，以及稠合環類型雜芳基，包含苯并呋喃基、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、異吲哚基、吲哚基、吲唑基、苯并噻二唑基、喹啉基、異喹啉基、噌啉基、喹啉基、喹噁啉基、喹噁啉基、呋嗪基、啡噁吡基、啡啶基、苯并二噁呢基(benzodioxolyl)等。再者，「鹵素」包括 F、Cl、Br 及 I。

【0021】 在本說明書中，在表達方式「經取代或未經取代」中的「經取代」意指為在特定官能基的氫原子經其他原子或基團(亦即，取代基)置換。在 Ar_1 、 Ar_2 、 R_1 至 R_{16} 及 L_1 中之經取代之(C1-C30)烷基、經取代之(C2-C30)烯基、經取代之(C2-C30)炔基、經取代之(C1-C30)烷氧基、經取代之(C3-C30)環烷基、經取代之(C3-C30)環烯基、經取代之(3 至 7 員)雜環烷基、經取代之(C6-C30)(伸)芳基、及經取代之(3 至 30 員)(伸)雜芳基之取代基各獨立地為選自由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 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至30員)雜芳基、未經取代或經(3至30員)雜芳基取代之(C6-C30)芳基、三(C1-C30)烷基矽基、三(C6-C30)芳基矽基、二(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基矽基、(C1-C30)烷基二(C6-C30)芳基矽基、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)芳基硼基、二(C1-C30)烷基硼基、(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基硼基、(C6-C30)芳基(C1-C30)烷基、以及(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基，以及較佳各獨立為選自(C1-C6)烷基及(C6-C15)芳基所組成群組之至少一者。

【0022】 在上述式(1)中，Ar₁及Ar₂各獨立地表示經取代或未經取代之(C1-C30)烷基、經取代或未經取代之(C6-C30)芳基、或經取代或未經取代之(3至30員)雜芳基；或連結至一個或多個相鄰取代基以形成環中之一個或多個碳原子可經至少一個選自氮、氧及硫之雜原子置換之單環或多環之(C3-C30)脂環或芳香環；較佳者，各獨立地表示經取代或未經取代之(C6-C20)芳基、或經取代或未經取代之(5至20員)雜芳基；更佳者，各獨立地表示未經取代或經(C1-C6)烷基或(C6-C12)芳基取代之(C6-C20)芳基；或未經取代或經(C6-C12)芳基取代之(5至20員)雜芳基。

【0023】 R₁至R₄各獨立地表示氫、氘、鹵素、氰基、羧基、硝基、羥基、經取代或未經取代之(C1-C30)烷基、經取代或未經取代之(C2-C30)烯基、經取代或未經取代之(C2-C30)炔基、經取代或未經取代之(C1-C30)烷氧基、經取

代或未經取代之(C3-C30)環烷基、經取代或未經取代之(C3-C30)環烯基、經取代或未經取代之(3至7員)雜環烷基、經取代或未經取代之(C6-C30)芳基、經取代或未經取代之(3至30員)雜芳基、 $-NR_7R_8$ 、 $-SiR_9R_{10}R_{11}$ 、 $-SR_{12}$ 、 $-OR_{13}$ 、 $-COR_{14}$ 、或 $-B(OR_{15})(OR_{16})$ ；或連結至一個或多個相鄰取代基以形成環中之一個或多個碳原子可經至少一個選自氮、氧及硫之雜原子置換之單環或多環之(C3-C30)脂環或芳香環；較佳者，各獨立地表示氫或 $-NR_7R_8$ 、或連結至一個或多個相鄰取代基以形成經取代或未經取代之單環或多環之(C6-C20)脂環或芳香環，且更佳者，各獨立地表示氫或 $-NR_7R_8$ 、或連結至一個或多個相鄰取代基以形成未經取代之單環(C6-C20)芳香環。

【0024】 R_5 至 R_{16} 各獨立地表示經取代或未經取代之(C1-C30)烷基、經取代或未經取代之(C6-C30)芳基、或經取代或未經取代之(3至30員)雜芳基；或連結至一個或多個相鄰取代基以形成經取代或未經取代之單環或多環之(C3-C30)脂環或芳香環；較佳者，各獨立地表示經取代或未經取代之(C1-C6)烷基、或經取代或未經取代之(C6-C20)芳基；或連結至一個或多個相鄰取代基以形成經取代或未經取代之單環或多環(C3-C30)脂環或芳香環；且更佳者，各獨立地表示未經取代之(C1-C6)烷基、或未經取代之(C6-C20)芳基；或連結至一個或多個相鄰取代基以形成未經取代之多環(C3-C30)芳香環。

【0025】 當 n 為1或2時， L_1 表示單鍵、經取代或未

經取代之(C6-C30)伸芳基、或經取代或未經取代之(3至30員)伸雜芳基，較佳表示單鍵或經取代或未經取代之(C6-C20)伸芳基，且更佳表示未經取代之(C6-C20)伸芳基。

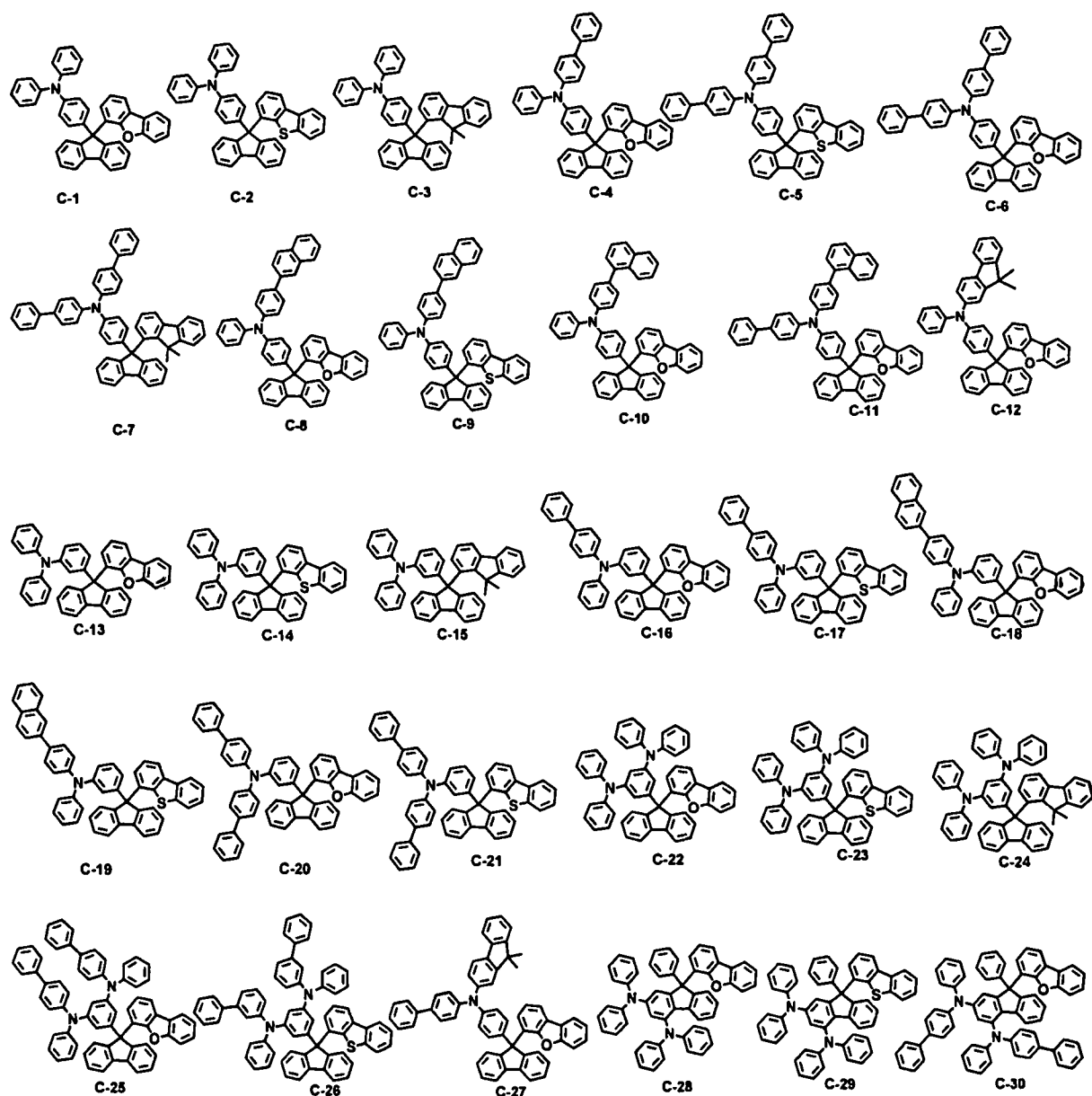
【0026】 當 n 為 0 時， L_1 表示經取代或未經取代之(C1-C30)烷基、經取代或未經取代之(C6-C30)芳基、或經取代或未經取代之(3至30員)雜芳基，較佳表示經取代或未經取代之(C6-C20)芳基，且更佳表示未經取代之(C6-C20)芳基。

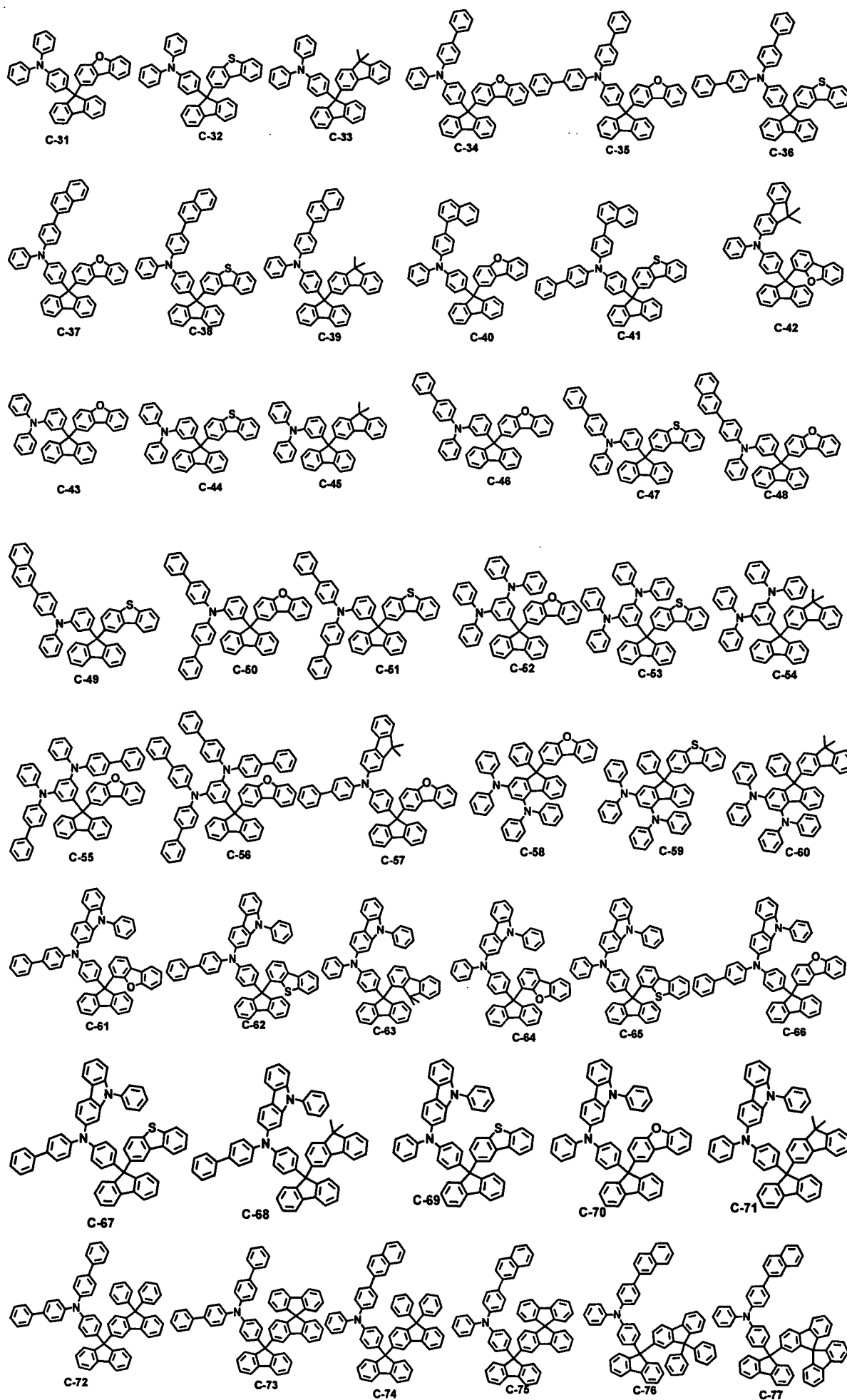
【0027】 根據本發明之一具體實施例，上述式(1)中， Ar_1 及 Ar_2 各獨立地表示經取代或未經取代之(C6-C20)芳基、或經取代或未經取代之(5至20員)雜芳基； X 表示 -O-、-S-、或 -C(R_5)(R_6)-； R_1 至 R_4 各獨立地表示氫或 -NR₇R₈、或連結至一個或多個相鄰取代基以形成經取代或未經取代之單環或多環之(C6-C20)脂環或芳香環； R_5 至 R_8 各獨立地表示經取代或未經取代之(C1-C6)烷基、或經取代或未經取代之(C6-C20)芳基、或連結至一個或多個相鄰取代基以形成經取代或未經取代之單環或多環之(C3-C30)脂環或芳香環；當 n 為 1 或 2 時， L_1 表示單鍵或經取代或未經取代之(C6-C20)伸芳基；及當 n 為 0 時， L_1 表示經取代或未經取代之(C6-C20)芳基。

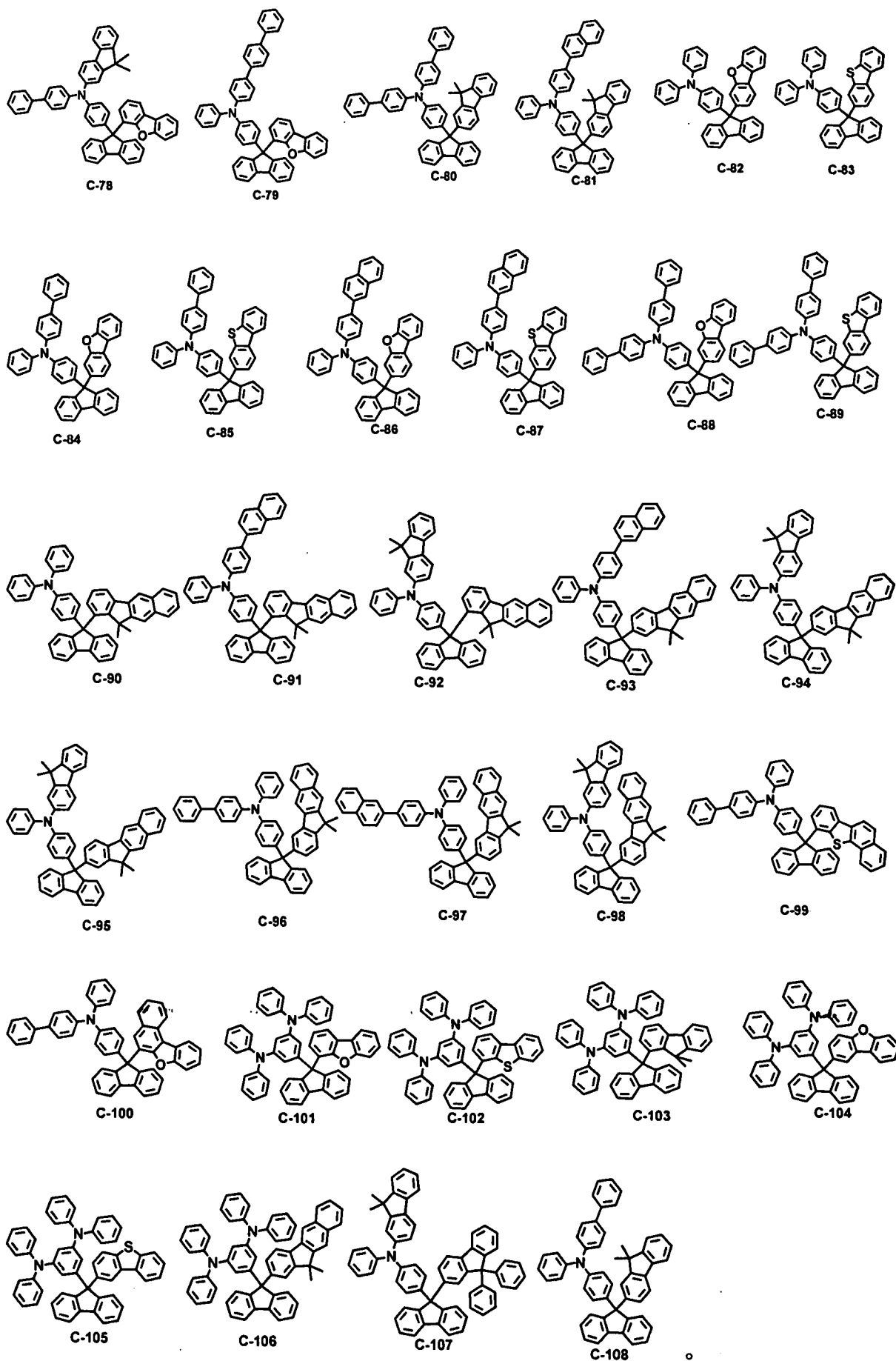
【0028】 根據本發明之另一具體實施例，上述式(1)中， Ar_1 及 Ar_2 各獨立地表示未經取代或經(C1-C6)烷基或(C6-C12)芳基取代之(C6-C20)芳基；或未經取代或經(C6-C12)芳基取代之(5至20員)雜芳基； X 表示 -O-、-S-、

或 $-C(R_5)(R_6)-$ ； R_1 至 R_4 各獨立地表示氫或 $-NR_7R_8$ 、或連結至一個或多個相鄰取代基以形成未經取代之單環(C6-C20)芳香環； R_5 至 R_8 各獨立地表示未經取代之(C1-C6)烷基、或未經取代之(C6-C20)芳基、或連結至一個或多個相鄰取代基以形成未經取代之多環(C3-C30)芳香環；當 n 為 1 或 2 時， L_1 表示未經取代之(C6-C20)伸芳基；及當 n 為 0 時， L_1 表示未經取代之(C6-C20)芳基。

【0029】 本發明之具體化合物包括下列化合物者，但不限於此，



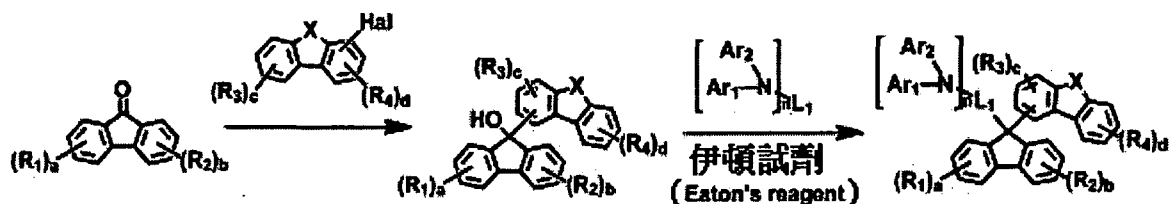




【0030】 本發明之有機電場發光化合物可藉由技術

領域中之習知合成方法製備，舉例而言，可根據下列反應方案製備之。

【0031】 [反應方案 1]



其中， R_1 至 R_4 、 X 、 Ar_1 、 Ar_2 、 L_1 、 n 及 a 至 d 係如上式(1)所定義，且 Hal 表示鹵素。

【0032】 本發明提供包含式(1)之有機電場發光化合物之有機電場發光材料，以及包含該材料之有機電場發光裝置。

【0033】 上述材料可單獨由根據本發明之有機電場發光化合物構成，或可進一步包括一般使用在有機電場材料之傳統材料。

【0034】 該有機電場發光裝置包含第一電極、第二電極、以及至少一層介於該第一電極及該第二電極間之有機層。該有機層可包含至少一種式(1)之有機電場發光化合物。

【0035】 該第一電極及第二電極中的一者可為陽極且另一者可為陰極。該有機層包含發光層以及可進一步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、中介層(interlayer)及電子阻擋層所組成群組之層。

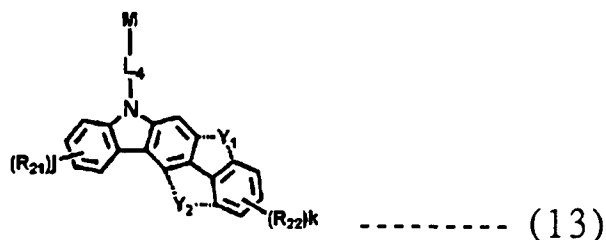
【0036】 根據本發明之有機電場發光化合物可被包

括於發光層及電洞傳輸層之至少一層中。當使用於電洞傳輸層時，式(1)所示之有機電場發光化合物可被包括而作為電洞傳輸材料。當使用於發光層時，式(1)所示之有機電場發光化合物可被包括而作為主體材料。

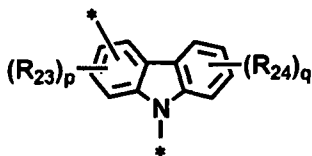
【0037】 包含本發明之有機電場發光化合物之有機電場發光裝置可進一步包含有別於根據本發明之有機電場發光化合物之一種或多種化合物作為主體材料，且可進一步包含一種或多種摻雜劑。

【0038】 當根據本發明之有機電場發光化合物被包含而作為主體材料(第一主體材料)時，則其他化合物可被包含作為第二主體材料。在本說明書中，該第一主體材料及該第二主體材料之比率為 1：99 至 99：1 的範圍內。

【0039】 有別於根據本發明之有機電場發光化合物之主體材料可來自任何已知的磷光主體材料。具體而言，選自下列式(11)至式(13)化合物所組成群組之磷光主體以發光效率方面而言為較佳的。



其中，Cz 表示下列結構，



R_{21} 至 R_{24} 各獨立地表示氫、氖、鹵素、經取代或未經取代之(C1-C30)烷基、經取代或未經取代之(C6-C30)芳基、經取代或未經取代之(3至30員)雜芳基、或-Si $R_{25}R_{26}R_{27}$ ；

R_{25} 至 R_{27} 各獨立地表示經取代或未經取代之(C1-C30)烷基、或經取代或未經取代之(C6-C30)芳基；

L_4 表示單鍵、經取代或未經取代之(C6-C30)伸芳基、或經取代或未經取代之(5至30員)伸雜芳基；

M 表示經取代或未經取代之(C6-C30)芳基、或經取代或未經取代之(5至30員)雜芳基；

Y_1 及 Y_2 各獨立地表示 -O-、-S-、-N(R_{31})- 或 -C(R_{32})(R_{33})-，限制條件為 Y_1 及 Y_2 不同時存在；

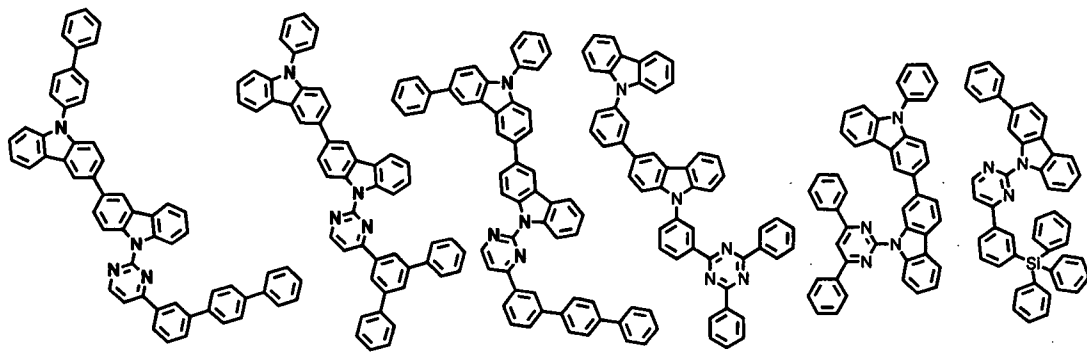
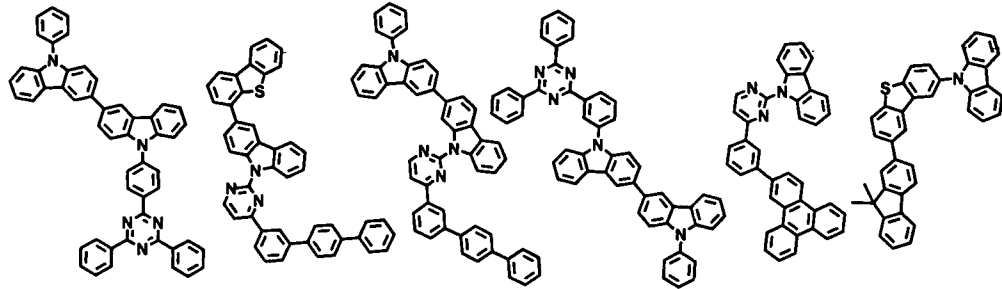
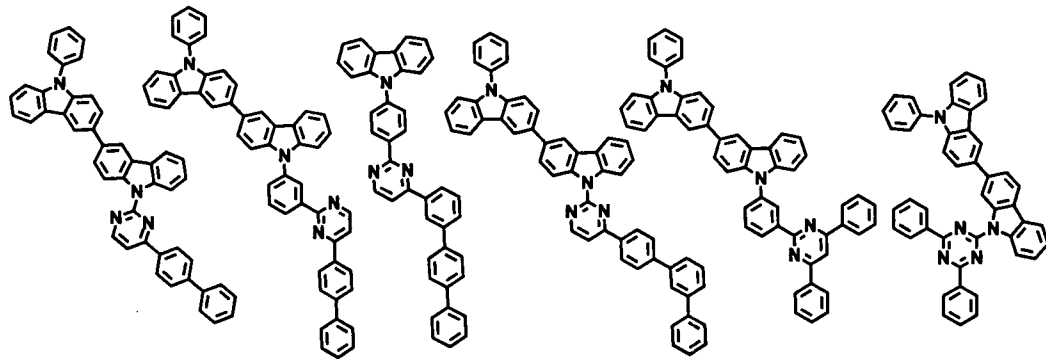
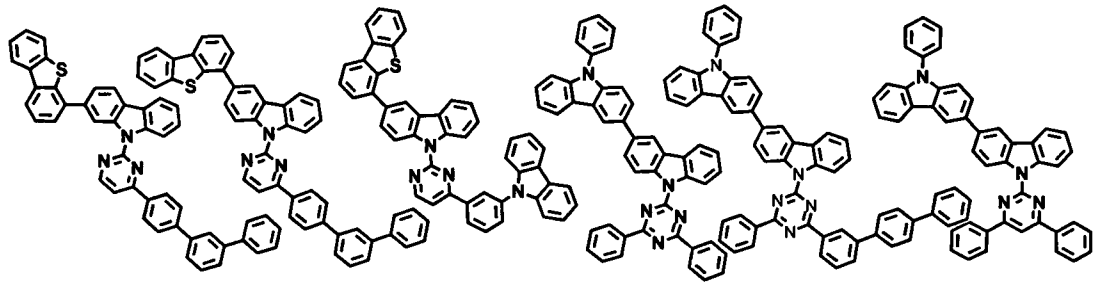
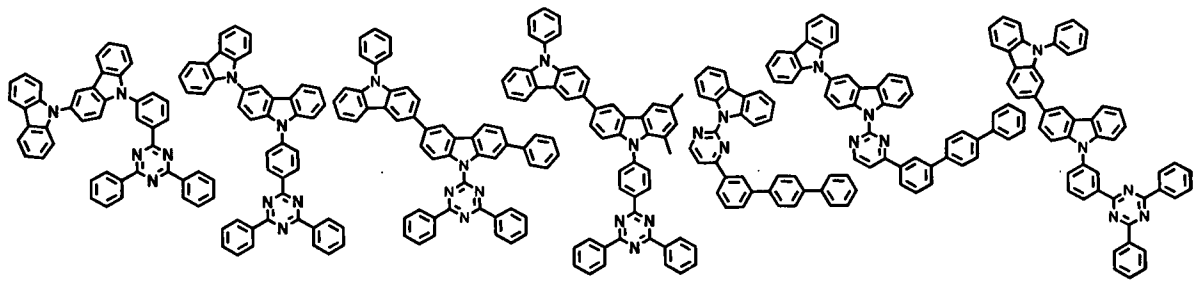
R_{31} 至 R_{33} 各獨立地表示經取代或未經取代之(C1-C30)烷基、經取代或未經取代之(C6-C30)芳基、或經取代或未經取代之(5至30員)雜芳基，及 R_{32} 及 R_{33} 可為相同或不同；

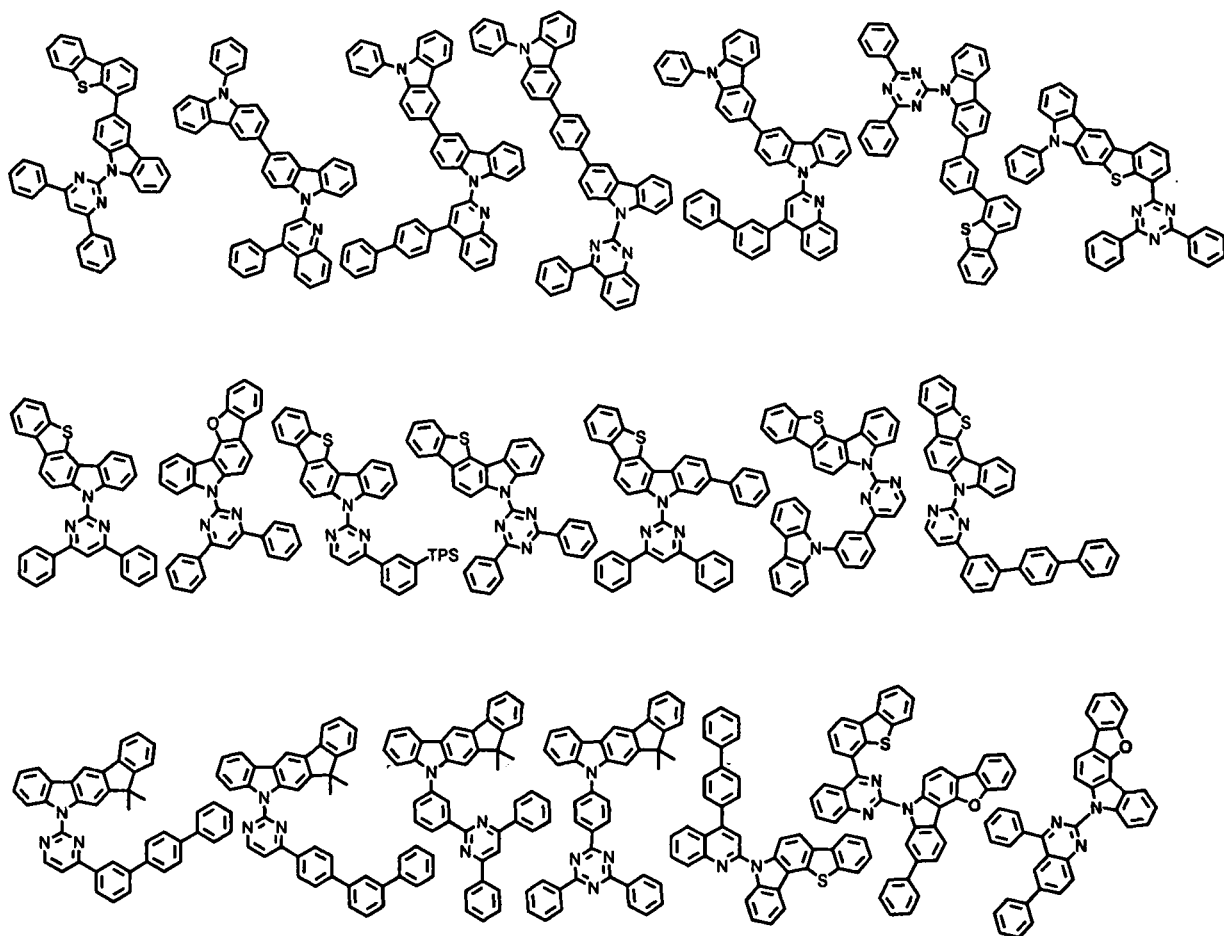
h 及 i 各獨立地表示 1 至 3 之整數；

j 、 k 、 p 及 q 各獨立地表示 0 至 4 之整數；以及

當 h 、 i 、 j 、 k 、 p 或 q 係 2 或更大之整數，各(Cz- L_4)、各(Cz)、各 R_{21} 、各 R_{22} 、各 R_{23} 或各 R_{24} 可為相同或不同。

【0040】 具體而言，該主體材料之較佳實例係如下列者，

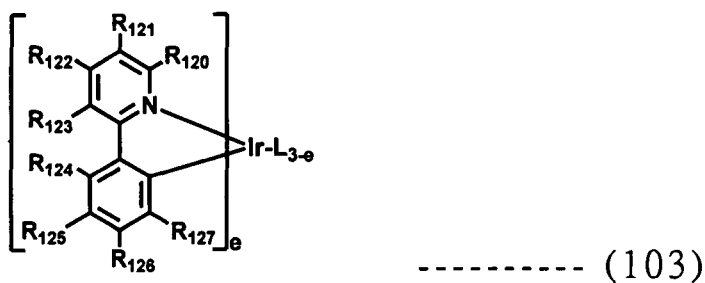
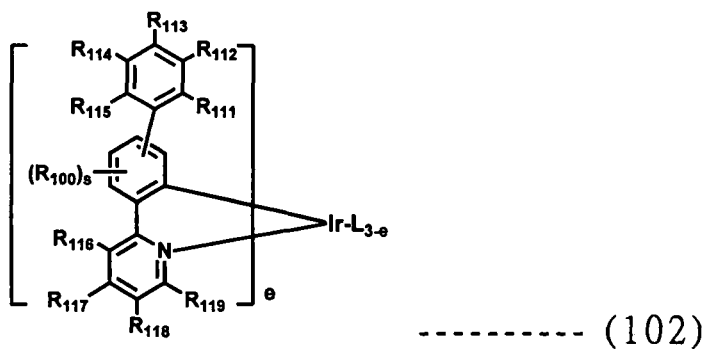
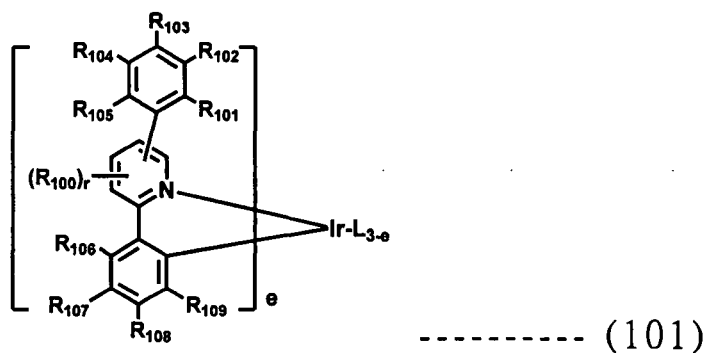




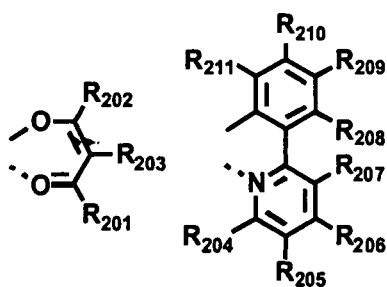
[其中，TPS 表示三苯基矽基]。

【0041】 被包含於根據本發明之有機電場發光裝置之摻雜劑較佳為至少一種磷光摻雜劑。施用於根據本發明之有機電場發光裝置之摻雜劑材料並不特別限於，但較佳可選自銥、鐵、銅及鉑的金屬化錯合物，更佳者為選自銥、鐵、銅及鉑的鄰位金屬化錯合物，以及甚至更佳者為鄰位金屬化銥錯合物。

【0042】 該磷光摻雜劑可較佳選自下列式(101)至式(103)所示之化合物，



其中，L 係選自下列結構，



R₁₀₀ 表示氫、或經取代或未經取代之(C1-C30)烷基；

R₁₀₁ 至 R₁₀₉ 及 R₁₁₁ 至 R₁₂₃ 各獨立地表示氫、氘、鹵素、未經取代或經一個或多個鹵素取代之(C1-C30)烷基、氰基、經取代或未經取代之(C1-C30)烷氧基、或經取代或未經取代之(C3-C30)環烷基；及 R₁₂₀ 至 R₁₂₃ 可連結至一個或多

個相鄰取代基以形成單環或多環之(3至30員)脂環或芳香環，例如：喹啉；

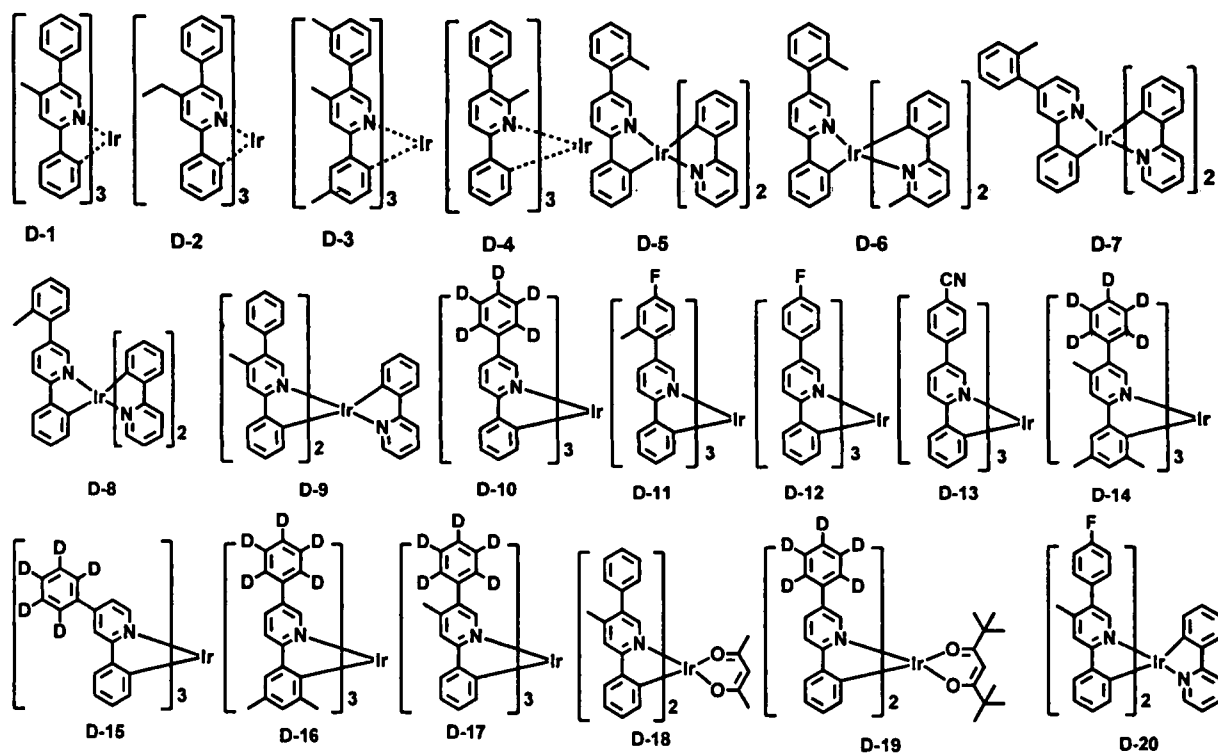
R_{124} 至 R_{127} 各獨立地表示氫、氘、鹵素、經取代或未經取代之(C1-C30)烷基、或經取代或未經取代之(C6-C30)芳基；當 R_{124} 至 R_{127} 為芳基時，其等可連結至一個或多個相鄰取代基以形成單環或多環之(3至30員)脂環或芳香環，例如：萘；

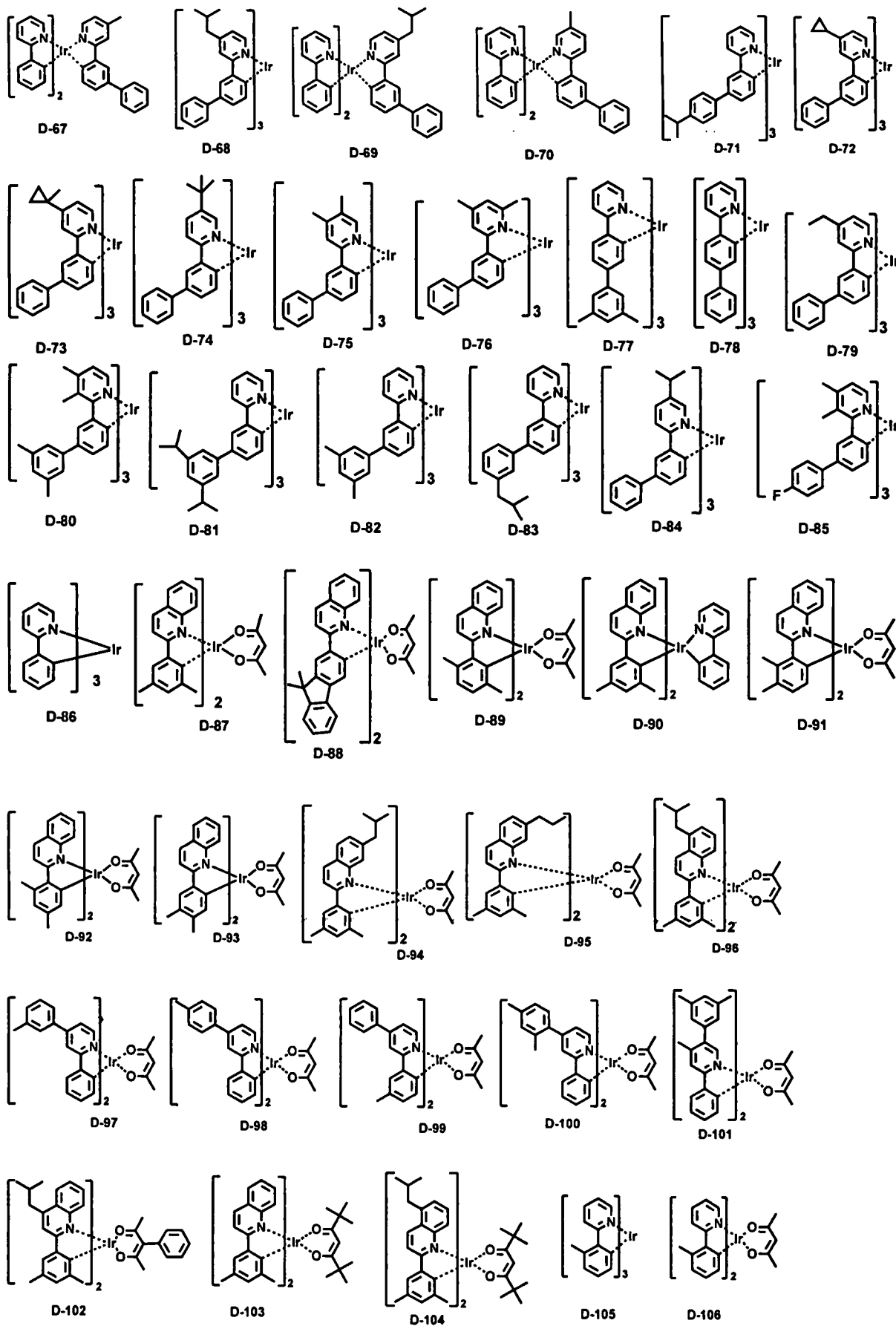
R_{201} 至 R_{211} 各獨立地表示氫、氘、鹵素、或未經取代或經一個或多個鹵素取代之(C1-C30)烷基；

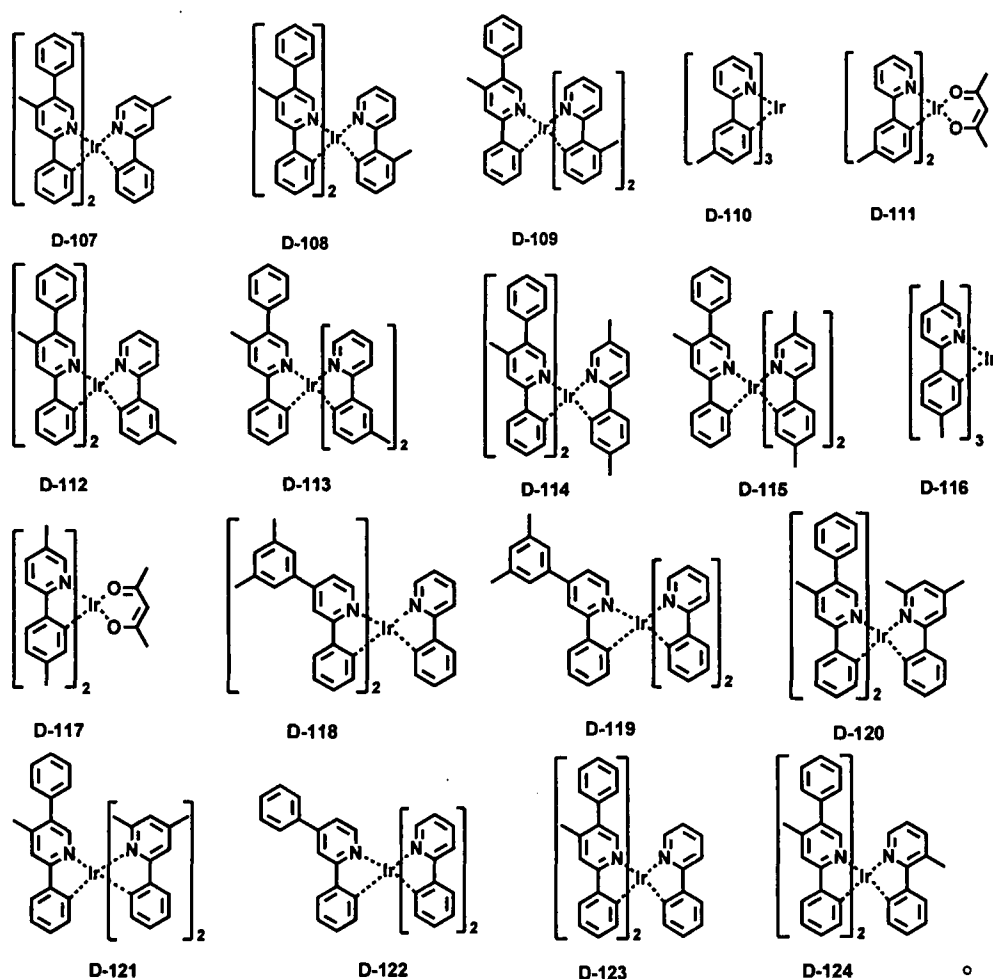
r 及 s 各獨立地表示 1 至 3 之整數；當 r 或 s 為 2 或更大之整數時，各 R_{100} 可為相同或不同；以及

e 表示 1 至 3 之整數。

【0043】 具體而言，該磷光摻雜劑材料包括下列者，







【0044】 於本發明之另一具體實施例，係提供用於製備有機電場發光裝置之組合物。該組合物包含根據本發明之化合物作為主體材料或電洞傳輸材料。

【0045】 此外，根據本發明之有機電場發光裝置包含第一電極、第二電極、以及至少一層介於該第一電極及該第二電極間之有機層。該有機層包含發光層，且該發光層可包含用於製備根據本發明之有機電場發光裝置之該組合物。

【0046】 除了以式(1)所示之有機電場發光化合物之外，根據本發明之有機電場發光裝置可進一步包含選自下列所組成群組之至少一種化合物：芳基胺系化合物及苯乙炔基芳基胺系化合物。

【0047】 於根據本發明之有機電場發光裝置中，該有機層可進一步包含選自週期表之第 1 族之金屬、第 2 族之金屬、第 4 週期之過渡金屬、第 5 週期之過渡金屬、鑷系以及 d 族過渡元素之有機金屬所組成群組之至少一種金屬，或至少一種包含該金屬之錯合物。該有機層可進一步包含發光層及電荷產生層。

【0048】 此外，除了根據本發明之化合物之外，根據本發明之有機電場發光裝置可藉由進一步包含至少一層的發光層而發出白光，該發光層包含該領域中習知的藍光(色)電場發光化合物、紅光(色)電場發光化合物或綠光(色)電場發光化合物；且若需要時，亦可包括黃光(色)或橘光(色)發光層於該裝置中。

【0049】 根據本發明，至少一層(以下，「表面層」)較佳放置在一或兩個電極之內表面上，該表面層選自硫屬化合物(chalcogenide)層、金屬鹵化物層以及金屬氧化物層。具體而言，較佳為將矽或鋁之硫屬化合物(包含氧化物)層設置於電場發光介質層之陽極表面，以及將金屬鹵化物層或金屬氧化物層設置於電場發光介質層之陰極表面。該表面層提供該有機電場發光裝置之操作安定性。較佳地，該硫屬化合物包括 SiO_x ($1 \leq X \leq 2$)、 AlO_x ($1 \leq X \leq 1.5$)、 SiON 、 SiAlON 等；該金屬鹵化物包括 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、稀土金屬氟化物等；以及該金屬氧化物包括 Cs_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 SrO 、 BaO 、 CaO 等。

【0050】 於根據本發明之有機電場發光裝置中，可

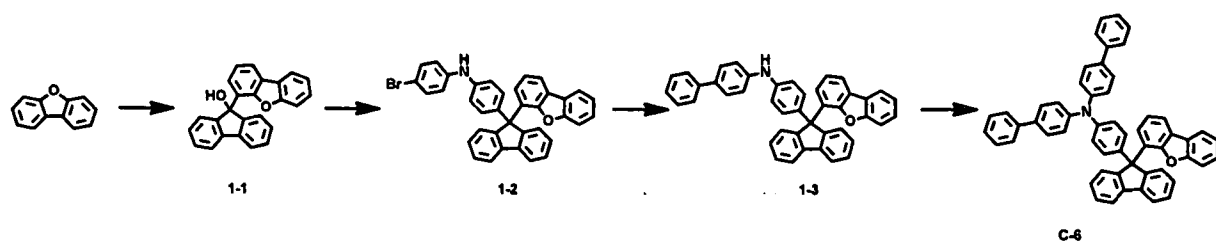
在電極對之至少一個表面上設置電子傳輸化合物以及還原摻雜劑之混合區，或電洞傳輸化合物以及氧化摻雜劑之混合區。在此例中，該電子傳輸化合物還原成陰離子，而使其變得易於自該混合區注入以及傳輸電子至電場發光介質。再者，該電洞傳輸化合物氧化成陽離子，而使其變得易於自該混合區注入以及傳輸電洞至該電場發光介質。較佳地，該氧化摻雜劑包括多種路易士酸以及接受者化合物(acceptor compounds)；以及該還原摻雜劑包括鹼金屬、鹼金屬化合物、鹼土金屬、稀土金屬、及其混合物。可採用還原摻雜層作為電荷產生層，以製備具有二層或更多層之電場發光層且發射白光之電場發光裝置。

【0051】 為了形成根據本發明之有機電場發光裝置之各層，可使用乾式薄膜形成法(例如：真空蒸發、濺鍍、電漿法、離子電鍍法等)或濕式薄膜形成法(例如：旋轉塗佈、浸塗佈、流動塗佈等)。

【0052】 當使用濕式薄膜形成法時，藉由將構成各層的材料溶解或分散於任何合適的溶劑(例如：乙醇、氯仿、四氫呋喃、二噁烷等)中。只要構成各層之材料可溶於或分散於該溶劑中，且其不會於形成膜能力上引起任何問題，該溶劑可為任何溶劑。

【0053】 以下，將參考下列實施例以詳細描述該有機電場發光化合物、該化合物之製備方法，以及該裝置的發光特性。

【0054】 實施例 1：化合物 C-6 之製備



化合物 1-1 之製備

於導入二苯并呋喃(30 克(g), 178 毫莫耳(mmol))及四氫呋喃 500 毫升(mL)於反應容器後, 將該容器於氮氣氛圍下冷卻至 -78°C 。然後將正丁基鋰 71 mL (2.5 M, 178 mmol) 緩慢逐滴添加至該混合物。於 -78°C 攪拌該混合物 30 分鐘後, 其於室溫攪拌 3 小時, 且冷卻至 -78°C 。此後, 將溶於四氫呋喃(500 mL)之茚酮(32 g, 178 mmol)緩慢逐滴添加至該混合物。於添加後, 使反應溫度緩慢回溫至室溫, 且將攪拌該混合物 16 小時。然後, 將氯化銨水溶液添加至該反應溶液以完成該反應, 且以乙酸乙酯萃取該反應溶液。然後利用硫酸鎂乾燥該經萃取之有機層, 及使用旋轉蒸發器移除該溶劑。之後以管柱層析法純化該剩餘物質以獲得化合物 1-1 (43 g, 70%)。

化合物 1-2 之製備

在導入化合物 1-1 (10 g, 28.7 mmol)、4-溴二苯基胺(7.4 g, 30.1 mmol)、及二氯甲烷(MC)570 mL 於反應容器後, 將該容器導入至氮氣氛圍。此後, 將溶於二氯甲烷(120 mL)之三氟化硼乙醚(3.8 mL, 30.1 mmol)緩慢逐滴添加至該混合物。於室溫攪拌該混合物 2 小時後, 將乙醇及蒸餾水添加於其中至完成該反應, 且以二氯甲烷萃取該混合物。然後利用硫酸鎂乾燥該經萃取之有機層, 且使用旋轉蒸發器

移除該溶劑。之後以管柱層析法純化該剩餘物質以獲得化合物 1-2 (15 g, 95%)。

化合物 1-3 之製備

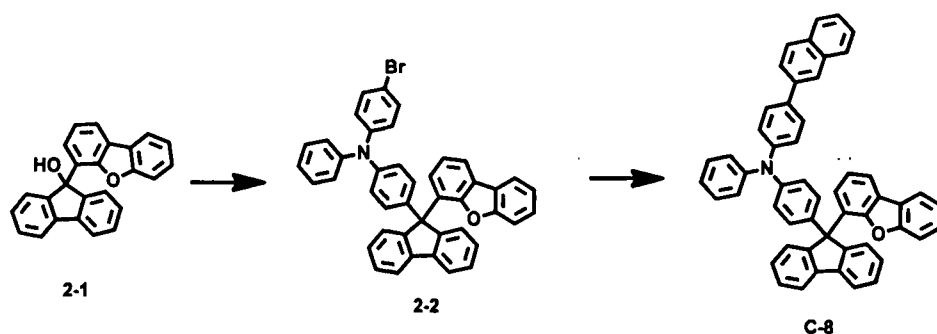
在導入化合物 1-2 (15 g, 26.9 mmol)、苯基硼酸 (3.6 g, 29.6 mmol)、肆(三苯基磷)鈀 (1.5 g, 1.34 mmol)、碳酸鉀 (8.9 g, 64.7 mmol)、甲苯 160 mL、乙醇 40 mL、及蒸餾水 40 mL 於反應容器，將該混合物於 120°C 攪拌 1 小時。反應後，以蒸餾水洗滌該混合物，且以乙酸乙酯萃取有機層。利用硫酸鎂乾燥該經萃取之有機層，且使用旋轉蒸發器移除該溶劑。之後以管柱層析法純化該剩餘物質以獲得化合物 1-3 (12.3 g, 80%)。

化合物 C-6 之製備

在導入化合物 1-3 (8 g, 13.8 mmol)、4-溴聯苯 (3.4 g, 14.5 mmol)、醋酸鈀 (0.12 g, 0.55 mmol)、S-phos (0.57 g, 1.38 mmol)、第三丁醇鈉 (3.3 g, 34.7 mmol)、及甲苯 70 mL 於反應容器後，將該混合物迴流下攪拌 1 小時。反應後，以蒸餾水洗滌該混合物，及以二氯甲烷 (MC) 萃取有機層。利用硫酸鎂乾燥該經萃取之有機層，且使用旋轉蒸發器移除該溶劑。之後以管柱層析法純化該剩餘物質以獲得化合物 C-6 (8.2 g, 81%)。

UV: 360 nm (於甲苯), PL: 396 nm (於甲苯), MP: 270°C, MW: 727.89, Tg: 140°C

【0055】 實施例 2：化合物 C-8 之製備



化合物 2-2 之製備

在導入化合物 2-1 (30 g, 86.1 mmol)、4-溴三苯基胺(84 g, 259 mmol)、及二氯甲烷(MC)600 mL 於反應容器後，將該容器導入至氮氣氛圍。此後，將伊頓試劑(Eaton's reagent) 3 mL 緩慢逐滴添加至該混合物。於室溫下攪拌該混合物 2 小時後，將乙醇及蒸餾水添加於其中以完成該反應，以二氯甲烷萃取該混合物。之後利用硫酸鎂乾燥該經萃取之有機層，且使用旋轉蒸發器移除該溶劑。之後以管柱層析法純化該剩餘物質以獲得化合物 2-2 (42 g, 74%)。

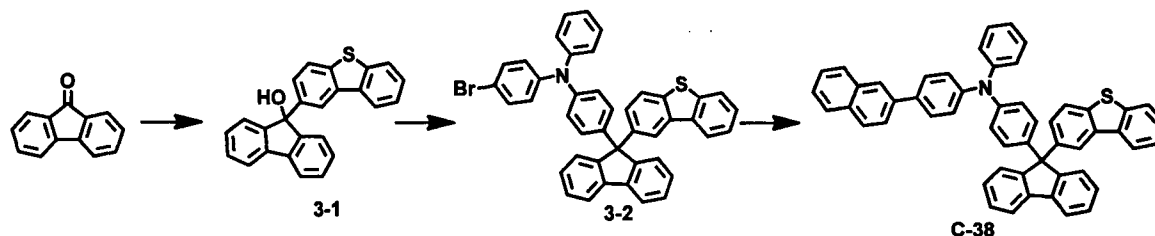
化合物 C-8 之製備

在導入化合物 2-2 (10 g, 26.9 mmol)、2-萘基硼酸(3.2 g, 18.4 mmol)、肆(三苯基磷)鈹(0.7 g, 1.08 mmol)、碳酸鉀(5.3 g, 38.3 mmol)、甲苯 60 mL、乙醇 20 mL、及蒸餾水 20 mL 於反應容器後，將該混合物於 120°C 攪拌 3 小時。反應後，以蒸餾水洗滌該混合物，且以乙酸乙酯萃取該有機層。利用硫酸鎂乾燥該經萃取之有機層，且使用旋轉蒸發器移除該溶劑。之後以管柱層析法純化該剩餘物質以獲得化合物 C-8 (7.7 g, 72%)。

UV: 324 nm (於甲苯), PL: 407 nm (於甲苯), MP: 145°C,

MW : 701.27 , T_g : 134°C

【0056】 實施例 3：化合物 C-38 之製備



化合物 3-1 之製備

在導入 2-溴二苯并噻吩(27 g, 103 mmol)及四氫呋喃 340 mL 於反應容器後，將該容器於氮氣氛圍下冷卻至 -78 °C。然後，將正丁基鋰 33 mL (2.5 M, 82 mmol)緩慢逐滴添加至該混合物。在 -78°C 攪拌該混合物 2 小時後，將溶於四氫呋喃(340 mL)之 9H-芴-9-酮(19 g, 103 mmol)緩慢逐滴添加至該混合物。添加後，使該反應溫度緩慢回溫至室溫，且攪拌該混合物 30 分鐘，然後添加氯化銨水溶液至該反應溶液以完成該反應，且以乙酸乙酯萃取該混合物。然後利用硫酸鎂乾燥該經萃取之有機層，且使用旋轉蒸發器移除該溶劑。之後以管柱層析法純化該剩餘物質以獲得化合物 3-1 (23 g, 61%)。

化合物 3-2 之製備

於反應容器中，將化合物 3-1 (23 g, 63 mmol)及 4-溴三苯基胺(41 g, 126 mmol) 溶解於二氯甲烷 315 mL 後，將伊頓試劑 1.4 mL (0.9 M, 1.3 mmol)緩慢逐滴添加至該混合物於室溫下攪拌該混合物 30 分鐘後，以碳酸氫鈉完成該反應，且以乙酸乙酯萃取該混合物。然後利用硫酸鎂乾燥該經萃取之有機層，且使用旋轉蒸發器移除該溶劑。之後以

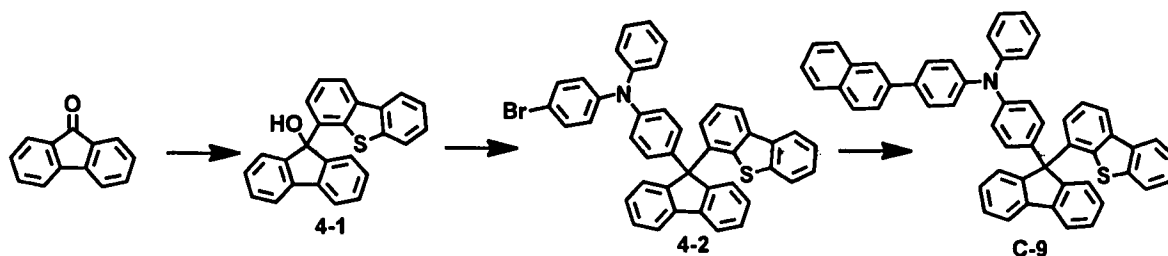
管柱層析法純化該剩餘物質以獲得化合物 3-2 (27 g, 65%)。

化合物 C-38 之製備

在導入化合物 3-2 (10 g, 14.91 mmol)、2-萘基硼酸(3.1 g, 17.89 mmol)、肆(三苯基磷)鈰(0.5 g, 0.45 mmol)、碳酸鈉(4 g, 37.28 mmol)、甲苯 76 mL、乙醇 19 mL、及蒸餾水 19 mL 於反應容器後，於 120°C 攪拌該混合物 6 小時。反應後，以蒸餾水洗滌該混合物，且以乙酸乙酯萃取。利用硫酸鎂乾燥該經萃取之有機層，且使用旋轉蒸發器移除該溶劑。之後以管柱層析法純化該剩餘物質以獲得化合物 C-38 (1.2 g, 11%)。

UV : 382 nm (於甲苯), PL : 405 nm (於甲苯), MP : 230°C、MW : 717.92, T_g : 140°C

【0057】 實施例 4：化合物 C-9 之製備



化合物 4-1 之製備

在導入二苯并噻吩(30 g, 163 mmol)及四氫呋喃 400 mL 於反應容器後，將該容器於氮氣氛圍下冷卻至 -78°C。然後，將正丁基鋰 65 mL (2.5 M, 163 mmol)緩慢逐滴添加至該混合物，在 -78°C 下攪拌該混合物 2 小時後，將溶於四氫呋喃(400 mL)之 9H-芴-9-酮(29 g, 163 mmol)緩慢逐滴添加至該混合物。添加後，使該反應溫度緩慢回溫至室溫，且

攪拌該混合物 30 分鐘。然後添加氯化銨水溶液至該反應溶液以完成該反應，且以乙酸乙酯萃取該混合物。然後利用硫酸鎂乾燥該經萃取之有機層，使用旋轉蒸發器移除該溶劑。之後以管柱層析法純化該剩餘物質以獲得化合物 4-1 (20 g, 34%)。

化合物 4-2 之製備

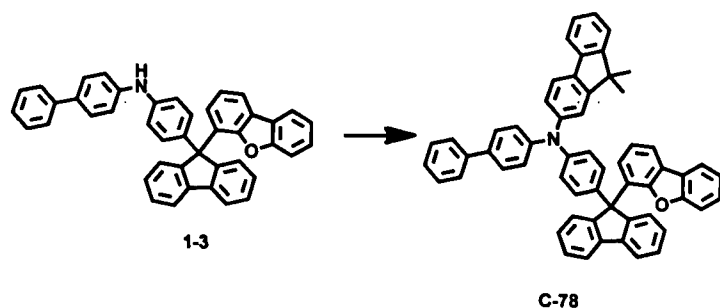
在反應容器中，將化合物 4-1 (7 g, 19 mmol) 及 4-溴三苯基胺 (16 g, 48 mmol) 溶解在二氯甲烷 96 mL 後，將伊頓試劑 0.5 mL (0.9 M, 0.4 mmol) 緩慢逐滴添加至該混合物。於室溫下攪拌該混合物 30 分鐘後，以碳酸氫鈉完成該反應，且以乙酸乙酯萃取該混合物。然後利用硫酸鎂乾燥該經萃取之有機層，使用旋轉蒸發器移除該溶劑。之後以管柱層析法純化該剩餘物質以獲得化合物 4-2 (8 g, 62%)。

化合物 C-9 之製備

在導入化合物 4-2 (8 g, 11.93 mmol)、2-萘基硼酸 (2.5 g, 14.31 mmol)、肆(三苯基磷)鈦 (0.4 g, 0.36 mmol)、碳酸鈉 (3.2 g, 29.83 mmol)、甲苯 60 mL、乙醇 15 mL、及蒸餾水 15 mL 於反應容器後，於 120°C 攪拌該混合物 6 小時。反應後，以蒸餾水洗滌該混合物，且以乙酸乙酯萃取。利用硫酸鎂乾燥該經萃取之有機層，使用旋轉蒸發器移除該溶劑。之後以管柱層析法純化該剩餘物質以獲得化合物 C-9 (4.3 g, 50%)。

UV: 390 nm (於甲苯), PL: 407 nm (於甲苯), MP: 215°C, MW: 717.92, Tg: 151°C

【0058】 實施例 5：化合物 C-78 之製備

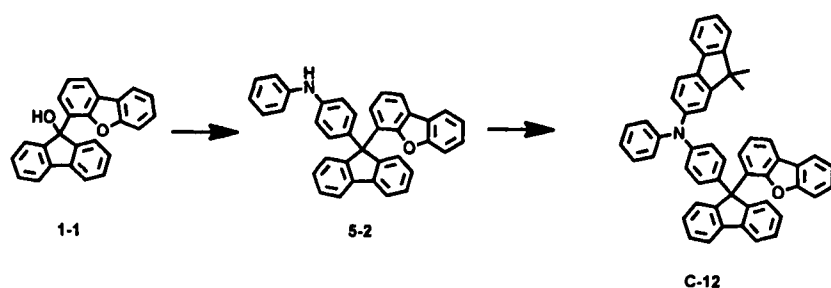


化合物 C-78 之製備

在導入化合物 1-3 (5.6 g, 9.72 mmol)、2-溴-9,9-二甲基芴(2.9 g, 10.7 mmol)、醋酸鈮(0.08 g, 0.38 mmol)、S-phos (0.39 g, 0.97 mmol)、第三丁醇鈉(2.3 g, 24.3 mmol)、及甲苯 50 mL 於反應容器後，迴流下攪拌該混合物 1 小時。反應後，以蒸餾水洗滌該混合物，且以二氯甲烷(MC)萃取有機層。利用硫酸鎂乾燥該經萃取之有機層，使用旋轉蒸發器移除該溶劑。之後以管柱層析法純化該剩餘物質以獲得化合物 C-78 (6.2 g, 83%)。

UV : 322 nm (於甲苯), PL : 398 nm (於甲苯), MP : 242°C ,
MW : 767.95 , Tg : 151°C

【0059】 實施例 6：化合物 C-12 之製備



化合物 5-2 之製備

在導入化合物 1-1 (10 g, 28.7 mmol)、二苯基胺(14 g, 86.1 mmol)及二氯甲烷(MC) 570 mL 於反應容器後，將該容

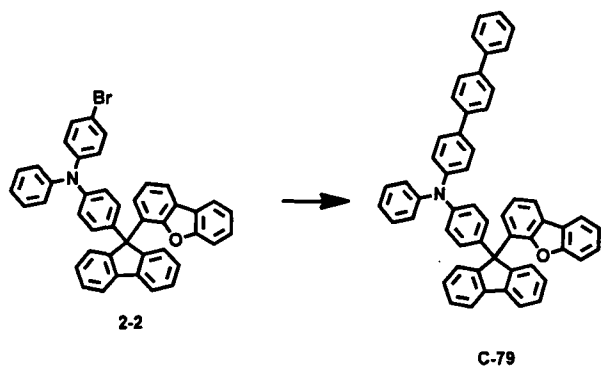
器導入至氮氣氛圍。此後，將溶於二氯甲烷(120 mL)之三氟化硼乙醚(3.8 mL、30.1 mmol)緩慢逐滴添加至該混合物。於室溫攪拌該混合物 2 小時後，將乙醇及蒸餾水添加於其中以完成該反應且以二氯甲烷萃取該混合物。然後利用硫酸鎂乾燥該經萃取之有機層，使用旋轉蒸發器移除該溶劑。之後以管柱層析法純化該剩餘物質以獲得化合物 5-2 (11 g, 78%)。

化合物 C-12 之製備

在導入化合物 5-2 (11 g, 22.1 mmol)、2-溴-9,9-二甲基蒽(6.6 g, 24.4 mmol)、醋酸鈮(0.19 g, 0.88 mmol)、S-phos(0.91 g, 2.21 mmol)、第三丁醇鈉(5.3 g, 55.4 mmol)、及甲苯 110 mL 於反應容器後，迴流下攪拌該混合物 1 小時。反應後，以蒸餾水洗滌該混合物，且以二氯甲烷(MC)萃取有機層。利用硫酸鎂乾燥該經萃取之有機層，使用旋轉蒸發器移除該溶劑。之後以管柱層析法純化該剩餘物質以獲得化合物 C-12 (12 g, 79%)。

UV: 344 nm (於甲苯), PL: 387 nm (於甲苯), MP: 225°C, MW: 691.86, Tg: 137°C

【0060】 實施例 7: 化合物 C-79 之製備

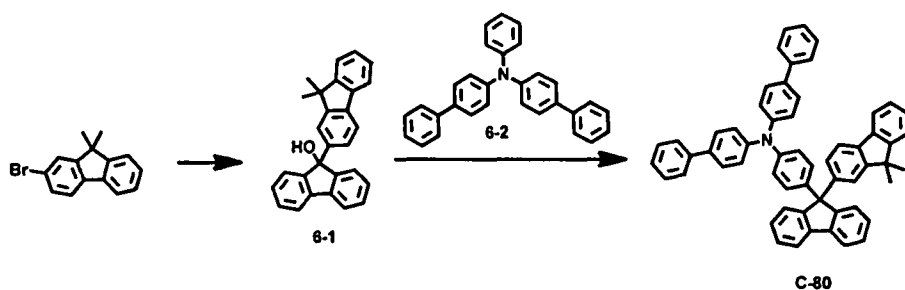


化合物 C-79 之製備

在導入化合物 2-2 (6.7 g, 10.2 mmol)、4-聯苯基硼酸 (2.4 g, 12.2 mmol)、肆(三苯基磷)鈦(0.47 g, 0.41 mmol)、碳酸鉀(3.5 g, 25.5 mmol)、甲苯 45 mL、乙醇 15 mL、及蒸餾水 15 mL 於反應容器後，於 120°C 攪拌該混合物 3 小時。反應後，以蒸餾水洗滌該混合物，以乙酸乙酯萃取有機層。利用硫酸鎂乾燥該經萃取之有機層，使用旋轉蒸發器移除該溶劑。之後以管柱層析法純化該剩餘物質以獲得化合物 C-79 (5.0 g, 67%)。

UV: 344 nm (於甲苯), PL: 397 nm (於甲苯), MP: 255°C, MW: 727.29, Tg: 141°C

【0061】 實施例 8: 化合物 C-80 之製備



化合物 6-1 之製備

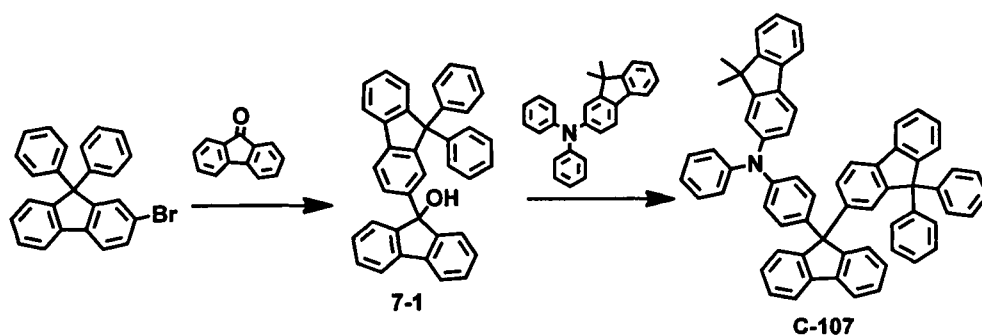
在導入 2-溴-9,9'-二甲基萘(40 g, 146 mmol)及四氫呋喃 500 mL 於反應容器後，將該容器於氮氣氛圍下冷卻至 -78°C。然後，將正丁基鋰 60 mL (2.5 M, 146 mmol)緩慢逐滴添加至該混合物。於 -78°C 下攪拌該混合物 90 分鐘後，將溶於四氫呋喃(500 mL)之萘酮(26 g, 146 mmol)緩慢逐滴添加至該混合物。添加後，使該反應溫度緩慢回溫至室溫，且攪拌該混合物 16 小時。然後添加氯化銨水溶液至該反應

溶液以完成該反應，且以乙酸乙酯萃取該混合物。然後利用硫酸鎂乾燥該經萃取之有機層，使用旋轉蒸發器移除該溶劑。之後以管柱層析法純化該剩餘物質以獲得化合物 6-1 (41 g, 72%)。

化合物 C-80 之製備

在導入化合物 6-1 (10 g, 26.7 mmol)、化合物 6-2 (CAS no.: 122215-84-3)(10.6 g, 26.7 mmol)、及二氯甲烷(MC) 134 mL 於反應容器後，將該容器導入至氮氣氛圍。此後，將伊頓試劑 0.6 mL 緩慢逐滴添加至該混合物。於室溫攪拌該混合物 2 小時後，將乙醇及蒸餾水添加於其中以完成該反應，且以二氯甲烷萃取該混合物。然後利用硫酸鎂乾燥該經萃取之有機層，使用旋轉蒸發器移除該溶劑。之後以管柱層析法純化該剩餘物質以獲得化合物 C-80 (17 g, 85%)。UV: 378 nm (於甲苯), PL: 395 nm (於甲苯), MP: 178 °C, MW: 753.34, T_g: 143°C

【0062】 實施例 9：化合物 C-107 之製備



化合物 7-1 之製備

於反應容器中，將 2-溴-9,9-二苯基-9H-芴 (15 g, 37.75 mmol) 溶解於四氫呋喃 125 mL 後，然後將正丁基鋰 15 mL

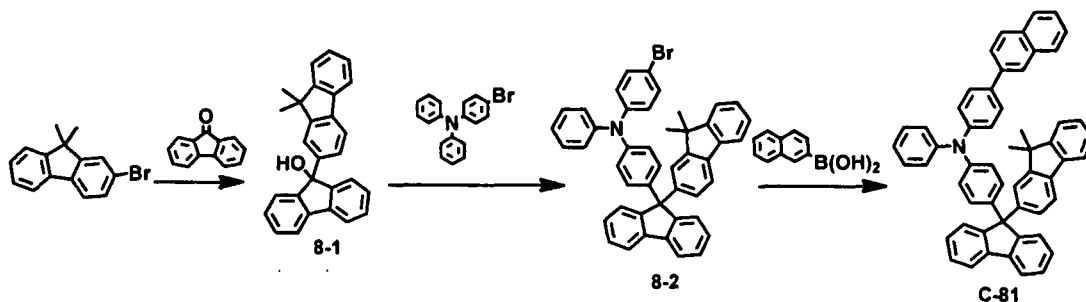
(2.5 M, 37.75 mmol)於-78°C下緩慢逐滴添加至該混合物，攪拌該混合物 2 小時。此後，將溶於四氫呋喃(125 mL)之 9-蒽-酮(6.2 g, 34.32 mmol)緩慢逐滴添加至該混合物，然後攪拌該混合物 5 小時。反應後，以蒸餾水洗滌該混合物，且以乙酸乙酯萃取。然後利用硫酸鎂乾燥該經萃取之有機層，使用旋轉蒸發器移除該溶劑。之後以管柱層析法純化該剩餘物質以獲得化合物 7-1 (11.7 g, 62%)。

化合物 C-107 之製備

於反應容器中，將化合物 7-1 (10 g, 20.06 mmol)及 9,9-二甲基-N,N-二苯基-9H-蒽-2-胺(14.5 g, 40.12 mmol)溶解於二氯甲烷 100 mL 後，將伊頓試劑(0.4 mL, 0.40 mmol)緩慢逐滴添加於其中且攪拌 2 小時。反應後，以蒸餾水洗滌該混合物且以乙酸乙酯萃取，然後利用硫酸鎂乾燥該經萃取之有機層，使用旋轉蒸發器移除該溶劑。之後以管柱層析法純化該剩餘物質以獲得化合物 C-107 (6.5 g, 38%)。

UV: 376 nm (於甲苯), PL: 389 nm (於甲苯), MP: 175°C, MW: 842.08, Tg: 150°C

【0063】 實施例 10: 化合物 C-81 之製備



化合物 8-1 之製備

在導入 2-溴蒽(40 g, 146 mmol)及四氫呋喃 500 mL 於

反應容器後，將該容器於氮氣氛圍下冷卻至 -78°C 。然後將正丁基鋰 (60 mL, 146 mmol) 緩慢逐滴添加至該混合物。攪拌該混合物 2 小時後，將溶於四氫呋喃 (500 mL) 之 9H-芴-9-酮 (26 g, 146 mmol) 緩慢逐滴添加至該混合物。添加後，緩慢回溫該反應溫度至室溫，且攪拌該混合物 30 分鐘。然後添加氯化銨水溶液至該反應溶液以完成該反應，且以乙酸乙酯萃取該混合物。然後利用硫酸鎂乾燥該經萃取之有機層，使用旋轉蒸發器移除該溶劑。之後以管柱層析法純化該剩餘物質以獲得化合物 8-1 (41 g, 75%)。

化合物 8-2 之製備

於反應容器中，將化合物 8-1 (16 g, 43 mmol) 及 4-溴三苯基胺 (28 g, 86 mmol) 溶解於二氯甲烷 213 mL 後，將伊頓試劑 (1 mL, 0.9 mmol) 緩慢逐滴添加至該混合物。於室溫下攪拌該混合物 30 分鐘後，以碳酸氫鈉完成該反應，且以乙酸乙酯萃取該混合物。然後利用硫酸鎂乾燥該經萃取之有機層，使用旋轉蒸發器移除該溶劑。之後以管柱層析法純化該剩餘物質以獲得化合物 8-2 (20 g, 69%)。

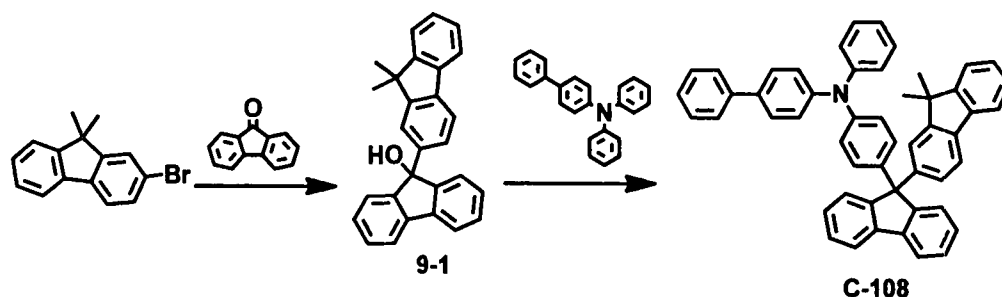
化合物 C-81 之製備

在導入化合物 8-2 (10 g, 15 mmol)、2-萘基硼酸 (3 g, 18 mmol)、肆(三苯基磷)鈾 (0.5 g, 0.4 mmol)、碳酸鈉 (4 g, 37 mmol)、甲苯 76 mL、及乙醇 19 mL 於反應容器後，將蒸餾水 19 mL 添加於其中，且於 120°C 攪拌該混合物 2 小時。反應後，以蒸餾水洗滌該混合物，且以乙酸乙酯萃取。利用硫酸鎂乾燥該經萃取之有機層，使用旋轉蒸發器移除

該溶劑。之後以管柱層析法純化該剩餘物質以獲得化合物 C-81 (5.3 g, 50%)。

UV: 388 nm (於甲苯), PL: 405 nm (於甲苯), MP: 152°C, MW: 727.93, T_g: 136°C

【0064】 實施例 11: 化合物 C-108 之製備



化合物 9-1 之製備

在導入 2-溴萘(40 g, 146 mmol)及四氫呋喃 500 mL 於反應容器後，將該容器於氮氣氛圍下冷卻至 -78°C。然後將正丁基鋰(60 mL, 146 mmol)緩慢逐滴添加至該混合物。攪拌該混合物 2 小時後，將溶於四氫呋喃(500 mL)之 9H-萘-9-酮(26 g, 146 mmol)緩慢逐滴添加至該混合物。添加後，緩慢回溫該反應溫度至室溫，且攪拌該混合物 30 分鐘。然後添加氯化銨水溶液至該反應溶液以完成該反應，且以乙酸乙酯萃取該混合物。然後利用硫酸鎂乾燥該經萃取之有機層，使用旋轉蒸發器移除該溶劑。之後以管柱層析法純化該剩餘物質以獲得化合物 9-1 (41 g, 75%)。

化合物 C-108 之製備

於反應容器中，將化合物 9-1 (10 g, 26.70 mmol)及 N,N'-二苯基-[1,1'-聯苯基]-4-胺(17.2 g, 53.40 mmol)溶解於二氯甲烷 130 mL 後，將伊頓試劑(0.6 mL, 0.53 mmol)緩慢逐滴

添加至該混合物。於室溫攪拌該混合物 30 分鐘後，以碳酸氫鈉完成該反應，且以乙酸乙酯萃取該混合物。然後利用硫酸鎂乾燥該經萃取之有機層，使用旋轉蒸發器移除該溶劑。之後以管柱層析法純化該剩餘物質以獲得化合物 C-108 (6.7 g, 37%)。

UV: 370 nm (於甲苯), PL: 391 nm (於甲苯), MP: 153°C, MW: 677.87, Tg: 129°C

【0065】 裝置實施例 1: 使用根據本發明之有機電場發光化合物之有機發光二極體(OLED)裝置之製造

使用根據本發明之發光材料製造 OLED 裝置。依序以丙酮及異丙醇使用超音波清洗有機發光二極體(OLED)裝置(吉奧馬科技 Geomatec, 日本)用玻璃基板上之透明電極氧化銦錫(ITO)薄膜(15 Ω /sq), 然後儲存於異丙醇中。然後, 將 ITO 基板裝配於真空氣相沉積設備之基板座上。將 N¹,N^{1'}-([1,1'-聯苯]-4,4'-二基)雙(N¹-(萘-1-基)-N⁴,N⁴-二苯基苯-1,4-二胺)導入該真空氣相沉積設備之小室(cell)中, 然後控制該設備之腔室之壓力達 10⁻⁶ 托耳(torr)。之後, 對該小室施加電流以蒸發上述導入之材料, 藉以於該 ITO 基板上形成具有 60 nm 厚度之電洞注入層。然後, 將化合物 C-6 導入該真空氣相沉積設備之另一小室中, 且藉由施加電流至該小室使之蒸發, 藉以於該電洞注入層上形成具有 20 nm 厚度之電洞傳輸層。此後, 將作為主體材料之 9-(3-(4,6-二苯基-1,3,5-三吡啶-2-基)苯基)-9'-苯基-9H,9'H-3,3'-聯吡啶導入該真空氣相沉積設備之一小室中, 且將作為摻雜

劑之化合物 D-1 導入另一小室中。該兩種材料以不同速率蒸發並以 15 重量%之摻雜量(以該主體及摻雜劑之總量為基準)沉積，以在該電洞傳輸層上形成具有 30 nm 厚度之發光層。之後，將 2-(4-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑導入一小室，且將 8-羥基喹啉鋰(lithium quinolate)導入另一個小室中。將該兩種材料以相同速率蒸發，各材料分別以 50wt%之摻雜量沉積，以於該發光層上形成具有 30 nm 厚度之電子傳輸層。然後，在沉積具有 2 nm 厚度之 8-羥基喹啉鋰作為該電子傳輸層上的電子注入層後，藉由另一個真空氣相沉積設備將具有 150 nm 厚度之 Al 陰極沉積在該電子注入層上。因而，製得 OLED 裝置。所有用於製造該 OLED 裝置的材料於使用前皆在 10^{-6} 托耳(torr)下藉由真空昇華而純化。

該製得之 OLED 裝置顯示具有亮度為 900 燭光(cd)/平方公尺(m^2)以及電流密度為 12.5 毫安培(mA)/平方公分(cm^2)之綠光。

在 5,000 尼特(nit)下，亮度減少至 80%的時間週期為 250 小時或更多。

【0066】 裝置實施例 2：使用根據本發明之有機電場發光化合物之 OLED 裝置之製造

除了改藉由使用化合物 C-9 形成具有 20 nm 厚度之電洞傳輸層，及將 7-(4-([1,1'-聯苯基]-4-基)喹啉-2-基)-7H-苯并[c]咪唑導入該真空氣相沉積設備之一小室中作為主體，導入化合物 D-87 入另一小室中作為摻雜劑，且該兩種

置。

該製得之 OLED 裝置顯示具有亮度為 1700 燭光/平方公尺以及電流密度為 11.7 毫安培/平方公分之紅光。

在 5,000 尼特下，亮度減少至 80% 的時間週期為 210 小時或更多。

【0069】 裝置實施例 5：使用根據本發明之有機電場發光化合物之 OLED 裝置之製造

除了改蒸發化合物 C-79 以形成厚度為 20 nm 之電洞傳輸層之外，使用如裝置實施例 1 之相同方式製造 OLED 裝置。

該製得之 OLED 裝置顯示具有亮度為 3000 燭光/平方公尺以及電流密度為 4.2 毫安培/平方公分之綠光。

在 15,000 尼特下，亮度減少至 80% 的時間週期為 240 小時或更多。

【0070】 裝置實施例 6：使用根據本發明之有機電場發光化合物之 OLED 裝置之製造

除了改蒸發化合物 C-12 以形成厚度為 20 nm 之電洞傳輸層之外，使用如裝置實施例 1 之相同方式製造 OLED 裝置。

該製得之 OLED 裝置顯示具有亮度為 1500 燭光/平方公尺以及電流密度為 3.2 毫安培/平方公分之綠光。

在 15,000 尼特下，亮度減少至 80% 的時間週期為 270 小時或更多。

裝置實施例 7：使用根據本發明之有機電場發光化合

物之 OLED 裝置之製造

除了改蒸發化合物 C-81 以形成厚度為 20 nm 之電洞傳輸層之外，使用如裝置實施例 3 之相同方式製造 OLED 裝置。

該製得之 OLED 裝置顯示具有亮度為 1200 燭光/平方公尺以及電流密度為 22.6 毫安培/平方公分之藍光。

在 2,000 尼特下，亮度減少至 50% 的時間週期為 130 小時或更多。

【0071】 裝置實施例 8：使用根據本發明之有機電場發光化合物之 OLED 裝置之製造

除了改蒸發化合物 C-80 以形成厚度為 20 nm 之電洞傳輸層之外，使用如裝置實施例 1 之相同方式製造 OLED 裝置。

該製得之 OLED 裝置顯示具有亮度為 1500 燭光/平方公尺以及電流密度為 2.84 毫安培/平方公分之綠光。

在 15,000 尼特下，亮度減少至 80% 的時間週期為 230 小時或更多。

【0072】 裝置實施例 9：使用根據本發明之有機電場發光化合物之 OLED 裝置之製造

除了改蒸發化合物 C-107 以形成厚度為 20 nm 之電洞傳輸層之外，使用如裝置實施例 2 之相同方式製造 OLED 裝置。

該製得之 OLED 裝置顯示具有亮度為 2000 燭光/平方公尺以及電流密度為 12.64 毫安培/平方公分之紅光。

在 5,000 尼特下，亮度減少至 80%的時間週期為 200 小時或更多。

【0073】 裝置實施例 10：使用根據本發明之有機電場發光化合物之 OLED 裝置之製造

除了改蒸發化合物 C-108 以形成厚度為 20 nm 之電洞傳輸層之外，使用如裝置實施例 2 之相同方式製造 OLED 裝置。

該製得之 OLED 裝置顯示具有亮度為 700 燭光/平方公尺以及電流密度為 4.29 毫安培/平方公分之紅光。

在 5,000 尼特下，亮度減少至 80%的時間週期為 180 小時或更多。

【0074】 比較例 1：使用傳統電場發光化合物之有機發光二極體(OLED)裝置之製造

除了改蒸發 N,N'-二(4-聯苯基)-N,N'-二(4-聯苯基)-4,4'-二胺基聯苯以形成厚度為 20 nm 之電洞傳輸層之外，使用如裝置實施例 1 之相同方式製造 OLED 裝置。

該製得之 OLED 裝置顯示具有亮度為 12000 燭光/平方公尺以及電流密度為 32.6 毫安培/平方公分之綠光。

在 15,000 尼特下，亮度減少至 80%的時間週期為 230 小時或更多。

【0075】 比較例 2：使用傳統電場發光化合物之 OLED 裝置之製造

除了改蒸發 N,N'-二(4-聯苯基)-N,N'-二(4-聯苯基)-4,4'-二胺基聯苯以形成厚度為 20 nm 之電洞傳輸層之外，

使用如裝置實施例 3 之相同方式製造 OLED 裝置。

該製得之 OLED 裝置顯示具有亮度為 5000 燭光/平方公尺以及電流密度為 138.1 毫安培/平方公分之藍光。

在 2,000 尼特下，亮度減少至 50%的時間週期為 130 小時或更多。

【0076】 比較例 3：使用傳統電場發光化合物之 OLED 裝置之製造

除了改蒸發 N,N'-二(4-聯苯基)-N,N'-二(4-聯苯基)-4,4'-二胺基聯苯以形成厚度為 20 nm 之電洞傳輸層之外，使用如裝置實施例 2 之相同方式製造 OLED 裝置。

該製得之 OLED 裝置顯示具有亮度為 10000 燭光/平方公尺以及電流密度為 131.6 毫安培/平方公分之紅光。

在 5,000 尼特下，亮度減少至 80%的時間週期為 180 小時或更多。

【0077】 比較例 4：使用傳統電場發光化合物之 OLED 裝置之製造

除了改蒸發 9,9-二甲基-N,N-二苯基-9H-芴-2-胺(T_g=43 °C)以形成厚度為 20 nm 之電洞傳輸層之外，使用如裝置實施例 1 之相同方式製造 OLED 裝置。

該製得之 OLED 裝置顯示具有亮度為 9000 燭光/平方公尺以及電流密度為 20.8 毫安培/平方公分之綠光。

在 15,000 尼特下，亮度減少至 80%的時間週期為 25 小時或更多。

【0078】 其驗證根據本發明之有機電場發光化合物

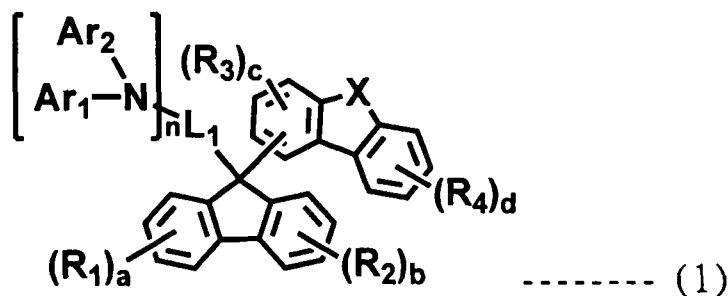
之玻璃轉化溫度係高的，且該電流效率比傳統化合物更高。此外，使用該根據本發明之有機電場發光化合物之有機電場發光裝置具有優異的發光特性，尤其是電流及功率效率。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種以下式(1)表示之有機電場發光化合物，



其中，

Ar₁ 及 Ar₂ 各獨立地表示經取代或未經取代之 (C1-C30) 烷基、經取代或未經取代之 (C6-C30) 芳基、或經取代或未經取代之 (3 至 30 員) 雜芳基；或連結至一個或多個相鄰取代基以形成環中之一個或多個碳原子可經至少一個選自氮、氧及硫之雜原子置換之單環或多環之 (C3-C30) 脂環或芳香環，

X 表示 -O-、-S-、或 -C(R₅)(R₆)-；

R₁ 至 R₄ 各獨立地表示氫、氘、鹵素、氰基、羧基、硝基、羥基、經取代或未經取代之 (C1-C30) 烷基、經取代或未經取代之 (C2-C30) 烯基、經取代或未經取代之 (C2-C30) 炔基、經取代或未經取代之 (C1-C30) 烷氧基、經取代或未經取代之 (C3-C30) 環烷基、經取代或未經取代之 (C3-C30) 環烯基、經取代或未經取代之 (3 至 7 員) 雜環烷基、經取代或未經取代之 (C6-C30) 芳基、經取代或未經取代之 (3 至 30 員) 雜芳基、-NR₇R₈、-SiR₉R₁₀R₁₁、-SR₁₂、-OR₁₃、-COR₁₄、或 -B(OR₁₅)(OR₁₆)；或連結至一個或多個相鄰取代基以形成環中之一個或

多個碳原子可經至少一個選自氮、氧及硫之雜原子置換之經取代或未經取代之單環或多環之(C3-C30)脂環或芳香環；

R_5 至 R_{16} 各獨立地表示經取代或未經取代之(C1-C30)烷基、經取代或未經取代之(C6-C30)芳基、或經取代或未經取代之(3至30員)雜芳基、或連結至一個或多個相鄰取代基以形成經取代或未經取代之單環或多環之(C3-C30)脂環或芳香環；

n 係 0 至 2 之整數；

當 n 為 1 或 2 時， L_1 表示單鍵、經取代或未經取代之(C6-C30)伸芳基、或經取代或未經取代之(3至30員)(伸)雜芳基；

當 n 為 0 時， L_1 表示經取代或未經取代之(C1-C30)烷基、經取代或未經取代之(C6-C30)芳基、或經取代或未經取代之(3至30員)雜芳基；

a 、 b 及 d 各獨立地表示 1 至 4 之整數，當 a 、 b 或 d 為 2 或更大之整數時，各 R_1 、各 R_2 、及各 R_4 可為相同或不同；

c 表示 1 至 3 之整數，當 c 為 2 或更大之整數時，各 R_3 可為相同或不同；以及

該雜環烷基及該(伸)雜芳基各獨立地包含至少一個選自 B、N、O、S、P(=O)、Si 及 P 之雜原子。

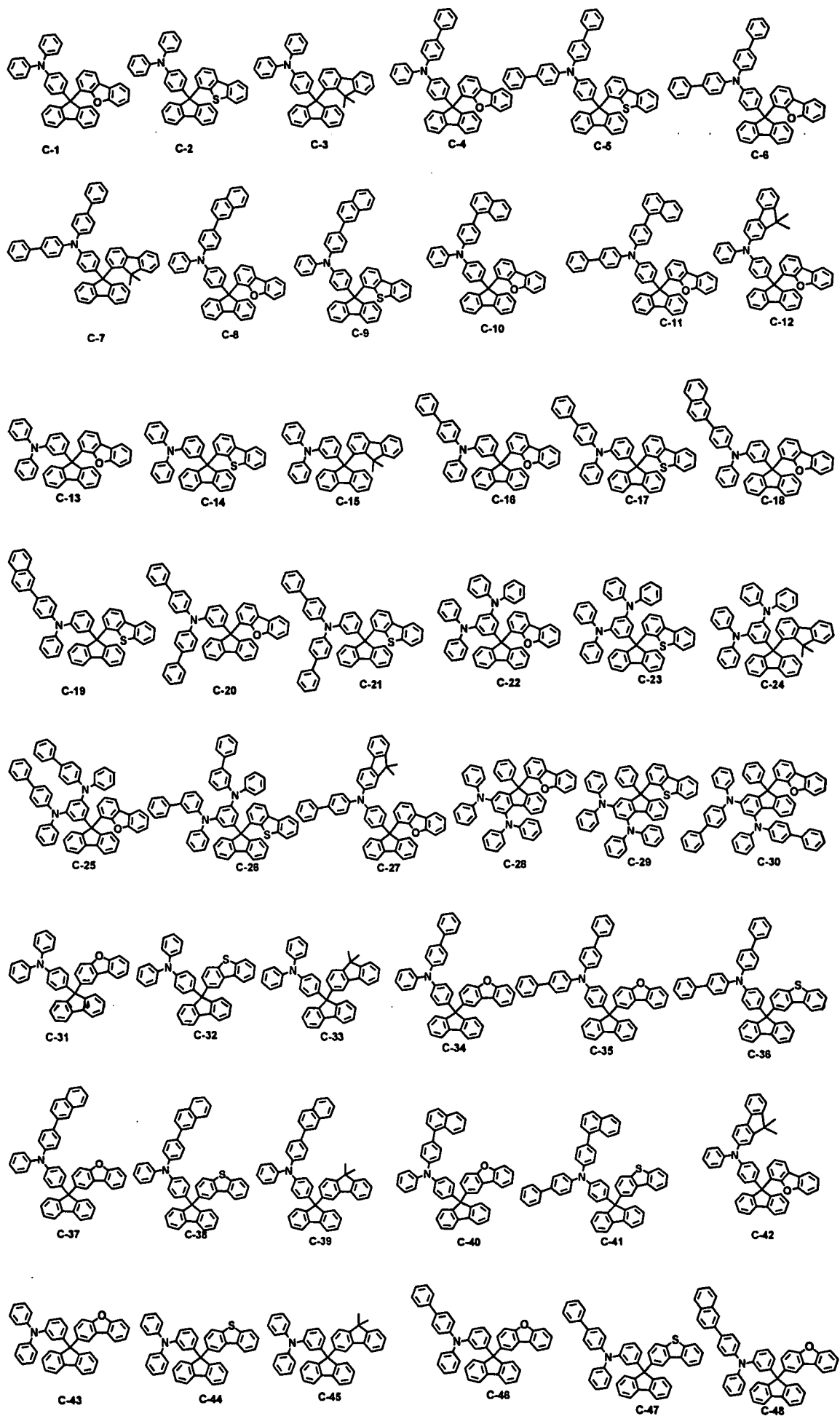
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機電場發光化合物，其中， Ar_1 、 Ar_2 、 R_1 至 R_{16} 、及 L_1 中之該經取代之(C1-C30)

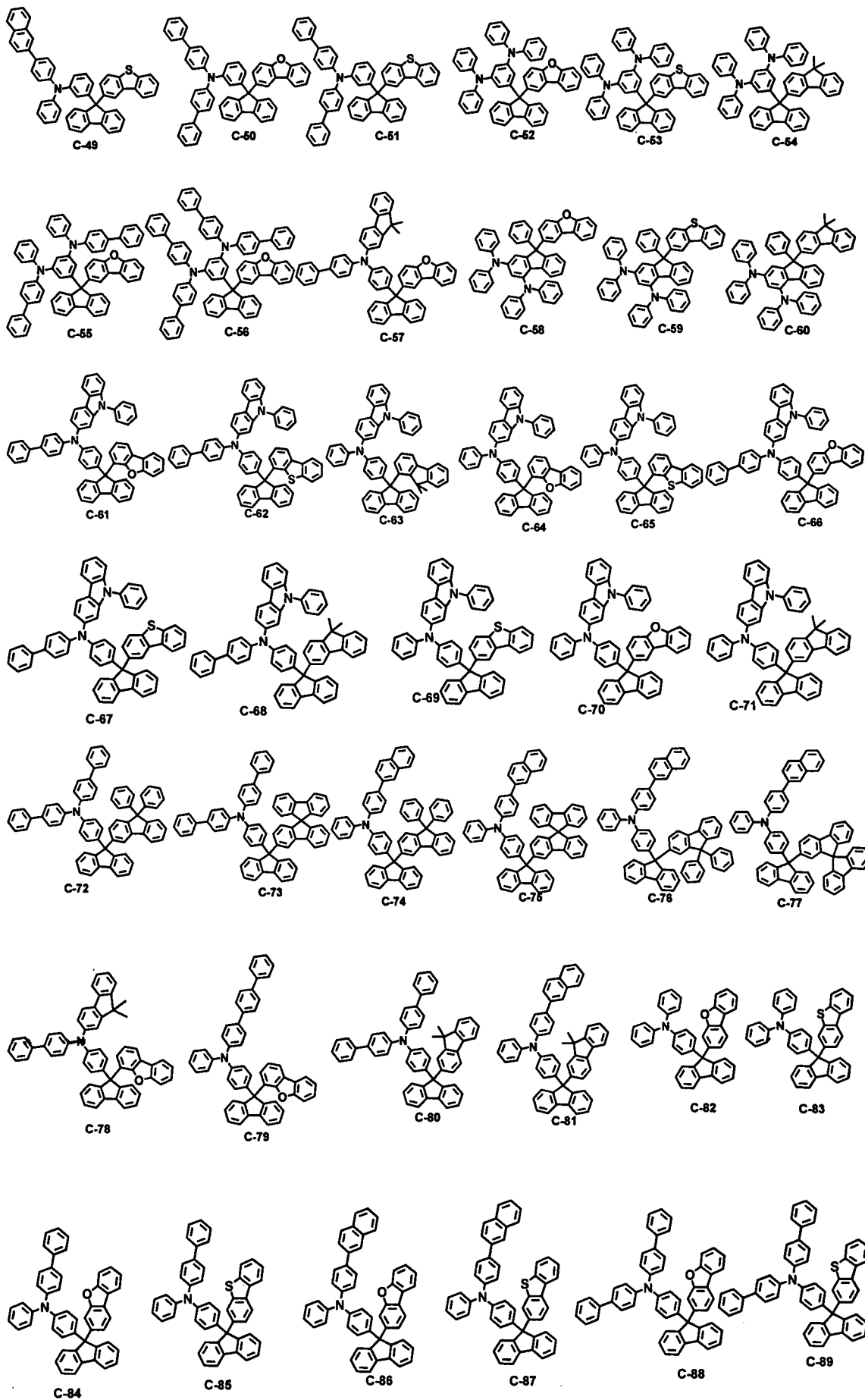
烷基、經取代之(C2-C30)烯基、經取代之(C2-C30)炔基、經取代之(C1-C30)烷氧基、經取代之(C3-C30)環烷基、經取代之(C3-C30)環烯基、經取代之(3至7員)雜環烷基、經取代之(C6-C30)(伸)芳基、及經取代之(3至30員)(伸)雜芳基之取代基各獨立地為選自由下列所組成群組之至少一者：氬、鹵素、氰基、羧基、硝基、羥基、(C1-C30)烷基、鹵(C1-C30)烷基、(C2-C30)烯基、(C2-C30)炔基、(C1-C30)烷氧基、(C1-C30)烷硫基、(C3-C30)環烷基、(C3-C30)環烯基、(3至7員)雜環烷基、(C6-C30)芳氧基、(C6-C30)芳硫基、未經取代或經(C6-C30)芳基取代之(3至30員)雜芳基、未經取代或經(3至30員)雜芳基取代之(C6-C30)芳基、三(C1-C30)烷基矽基、三(C6-C30)芳基矽基、二(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基矽基、(C1-C30)烷基二(C6-C30)芳基矽基、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)芳基硼基、二(C1-C30)烷基硼基、(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基硼基、(C6-C30)芳基(C1-C30)烷基、以及(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基。

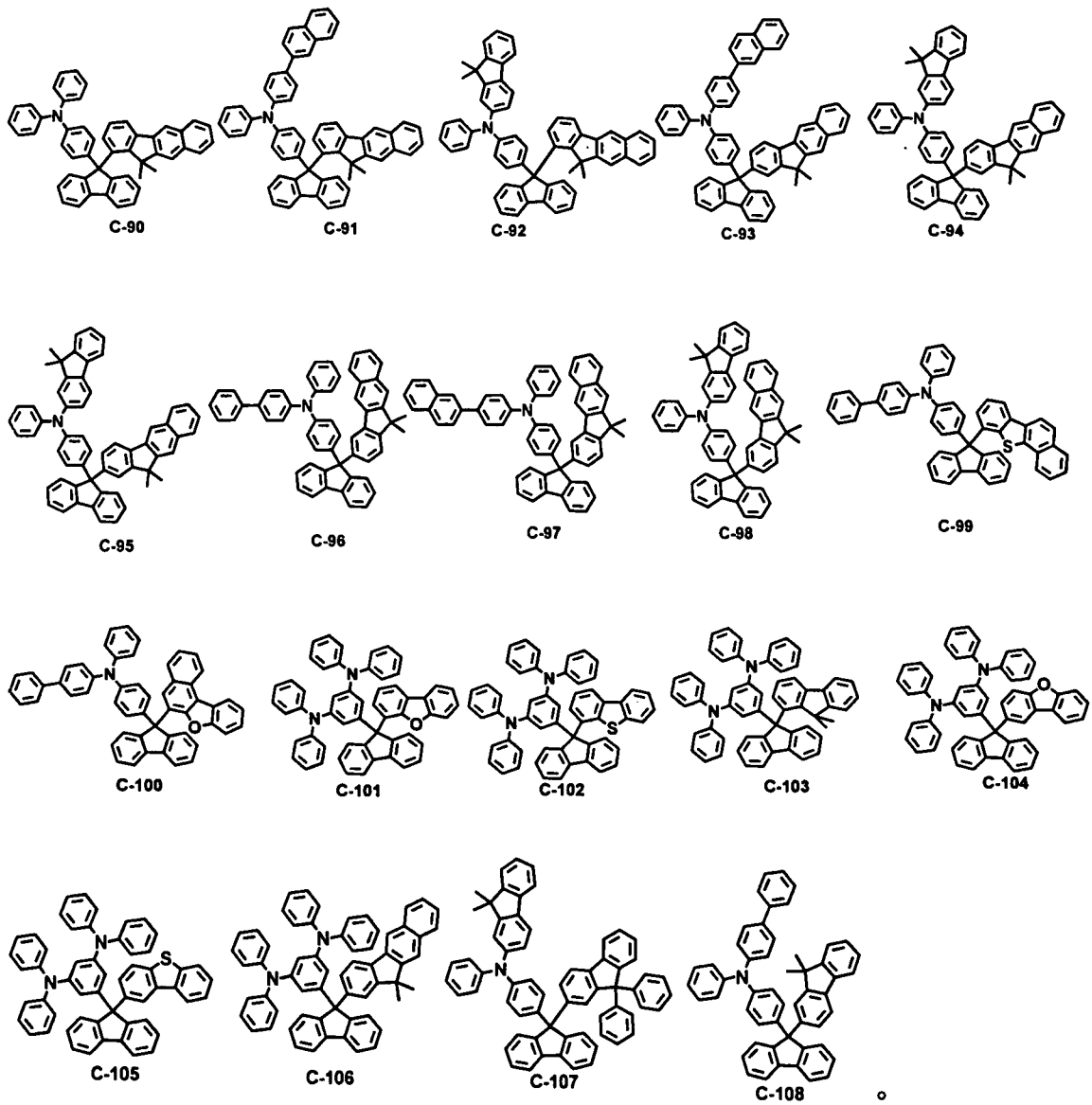
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機電場發光化合物，其中，Ar₁ 及 Ar₂ 各獨立地表示經取代或未經取代之(C6-C20)芳基、或經取代或未經取代之(5至20員)雜芳基；X 表示-O-、-S-、或-C(R₅)(R₆)-；R₁至R₄各獨立地

表示氫或 $-NR_7R_8$ 、或連結至一個或多個相鄰取代基以形成經取代或未經取代之單環或多環之 (C6-C20) 脂環或芳香環； R_5 至 R_8 各獨立地表示經取代或未經取代之 (C1-C6) 烷基、或經取代或未經取代之 (C6-C20) 芳基、或連結至一個或多個相鄰取代基以形成經取代或未經取代之單環或多環之 (C3-C30) 脂環或芳香環；當 n 為 1 或 2 時， L_1 表示單鍵或經取代或未經取代之 (C6-C20) 伸芳基；以及當 n 為 0 時， L_1 表示經取代或未經取代之 (C6-C20) 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， Ar_1 及 Ar_2 各獨立地表示未經取代或經 (C1-C6) 烷基或 (C6-C12) 芳基取代之 (C6-C20) 芳基；或未經取代或經 (C6-C12) 芳基取代之 (5 至 20 員) 雜芳基； X 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、或 $-C(R_5)(R_6)-$ ； R_1 至 R_4 各獨立地表示氫或 $-NR_7R_8$ 、或連結至一個或多個相鄰取代基以形成未經取代之單環 (C6-C20) 芳香環； R_5 至 R_8 各獨立地表示未經取代之 (C1-C6) 烷基、或未經取代之 (C6-C20) 芳基、或連結至一個或多個相鄰取代基以形成未經取代之多環 (C3-C30) 芳香環；當 n 為 1 或 2 時， L_1 表示未經取代之 (C6-C20) 伸芳基；以及當 n 為 0 時， L_1 表示未經取代之 (C6-C20) 芳基。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之有機電場發光化合物，其中，該以式 (1) 表示之化合物係選自下列所組成之群組，







6. 一種有機電場發光裝置，包括如申請專利範圍第 1 項所述之有機電場發光化合物。