

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： 97/15445

※ 申請日期： 97. 4. 25

※IPC 分類：H05G 33/22 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

電子傳輸材料及具有其之有機發光裝置

ELECTRON TRANSPORTING MATERIALS AND ORGANIC
LIGHT-EMITTING DEVICES THEREWITH

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

財團法人山形縣產業技術振興機構

YAMAGATA PROMOTIONAL ORGANIZATION FOR INDUSTRIAL
TECHNOLOGY

代表人：(中文/英文) 遠藤 剛 / ENDO, TAKESHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國山形縣山形市松榮二丁目 2 番 1 號

2-2-1, Matsuei, Yamagata-shi, Yamagata, 990-2473, Japan

國 籍：(中文/英文) 日本 / JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 姓 名：(中文/英文)

木村 昌人 / KIMURA, MASATO

國 籍：(中文/英文) 日本 / JAPAN

2. 姓 名：(中文/英文)

小田 敦 / ODA, ATSUSHI

200906218

國 籍：(中文/英文) 日本 / JAPAN

3. 姓 名：(中文/英文)

城戶 淳二 / KIDO, JUNJI

國 籍：(中文/英文) 日本 / JAPAN

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. 日本；2007/5/16；2007-130419

2. 日本；2008/3/31；2008-090810

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 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】

本發明係一種由啡啉衍生物所構成之新電子傳輸材料及具有其之有機發光裝置。

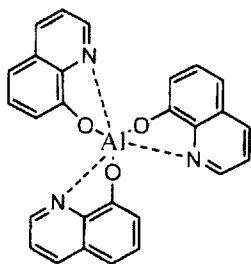
【先前技術】

由於有機發光裝置係將有機化合物作成發光材料之自發光型裝置且可在高速下發光，因此適合於動畫之顯示，並具有裝置結構簡單且可使顯示面板薄型化等特性。由於具有此種優異之特性，因此，有機發光裝置作成行動電話或車載用顯示器，在日常生活中正逐漸地普及。

有機發光裝置係藉由以陽極／發光層／陰極作為基本結構之積層結構所構成，為了達成高效率、長使用壽命化，一般會插入含有電洞傳輸材料或電子傳輸材料之層體，且該等電洞傳輸材料或電子傳輸材料係具有傳輸電洞或電子之機能。

該電子傳輸材料以往係廣泛地運用藉由下述化學式 1 所表示之叁(8-羥基喹啉)鋁(以下簡稱為 Alq₃)，然而，其係發出綠色光且無法取出藍色發光。

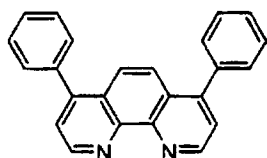
〔化學式 1〕



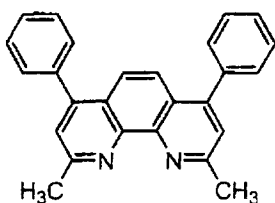
對此，具有大能隙之電子傳輸材料目前亦揭示有藉由下述化學式 2 所表示之深啡啉或藉由下述化學式 3 所表示

之深亞銅試劑等新化合物。

〔化學式 2〕



〔化學式 3〕



舉例言之，目前已知的是深啡啉之電子移動度高，且具有可藉由摻雜鉍而達成低電壓化、高效率化之特性（日本專利第 3 5 6 2 6 5 2 號公報；特開 2 0 0 1 - 2 6 7 0 8 0 號公報；茂樹中（Shigeki Naka）等人、應用物理通訊（Applied Physics Letters）、7 6（2）、P．1 9 7；城戶淳二（Junji Kido）等人、應用物理通訊、7 3（2 0）、P．2 8 6 6；岸上等人、高分子討論會、2 0 0 0 年、第 4 9 卷、第 1 1 號、P．3 3 8 5）。

又，深亞銅試劑亦可利用在熐光裝置之電洞阻止劑（例如安達千波矢（Chihaya Adachi）等人、應用物理通訊、7 7、P．9 0 4）。

然而，於前述各專利文獻及非專利文獻中所揭示之習知材料為表面性，並具有結晶性高且難以維持非晶質薄膜之問題，更由於耐熱性差，因此容易因裝置內部所產生之焦耳熱或外部環境溫度而促使裝置劣化。

依此，有機發光裝置之構成材料之耐熱性低，在作成傳真機、影印機、液晶顯示器之背光、照明等光源時會是大問題，且亦不宜作成全彩平面顯示器等顯示裝置。

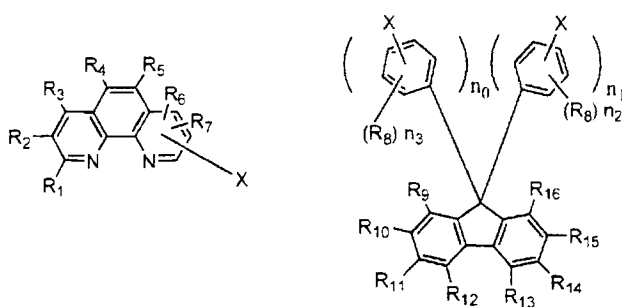
故，必須要開發一種熱特性比前述習知電子傳輸材料優異之電子傳輸材料。

【發明內容】

本發明乃有鑒於上述實情而完成者，目的在提供一種熱特性優異之新電子傳輸材料及具有其之有機發光裝置。

有關本發明之電子傳輸材料係藉由下述化學式 4 所示之通式來表示之化合物。

〔化學式 4〕

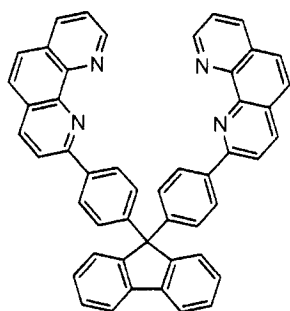


於前述化學式 4 中， $R_1 \sim R_{16}$ 係選自於氫、烷基、環烷基、烯基、環烯基、炔基、芳烷基、芳烷烯基、芳烷炔基、芳基、環芳基、鹵基、鹵烷基、鹵烯基、鹵炔基、鹵芳基、雜環、烷氧基、芳氧基、羥基、胺基、烷胺基、芳胺基、氰基、硝基、烷硫基、芳硫基、醛基、羰基、羧基、酯基、胺甲醯基、矽基及矽氧烷基中，且可為相同或分別相異之基團，又， R_6 、 R_7 係依啡啉基與芴基之鍵結位置而改變取代位置，且 X 係結合啡啉基與芴基之單鍵，又， n_0 、 n_1 係分別獨立地為 0 ~ 2 之整數，且 n_2 、 n_3 表示取代基數，並分別獨立地為 1 ~ 4 之整數。

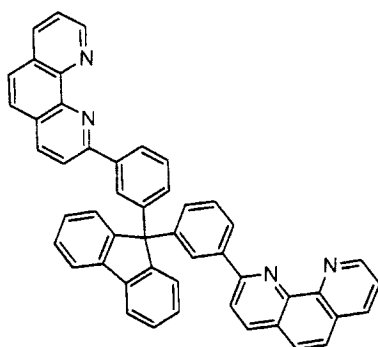
使用此種化合物之電子傳輸材料可提供熱特性優異之有機發光裝置。

於藉由前述通式所表示之化合物中，藉由下述化學式 5 所表示之二啡啉基芴（以下簡稱為 D P F）或藉由下述化學式 6 所表示之 m-D P F 是特別理想的。

〔化學式 5〕



〔化學式 6〕



又，有關本發明之有機發光裝置係具有包含前述電子傳輸材料之層體。

藉由使用前述有關本發明之電子傳輸材料，可構成耐熱性優異之裝置。

又，有關本發明之有機發光裝置係依其順序具有第一電極、發光層及第二電極者，又，前述發光層宜包含有電洞傳輸發光劑及前述電子傳輸材料。

又，有關本發明其他態樣之有機發光裝置係依其順序

具有第一電極、發光層、電洞阻止層及第二電極者，又，前述電洞阻止層包含有前述電子傳輸材料。

再者，有關本發明其他態樣之有機發光裝置係依其順序具有第一電極、電洞傳輸層、發光層、電洞阻止層及第二電極者，又，前述電洞阻止層包含有前述電子傳輸材料。

於前述有機發光裝置中，亦可於前述電洞阻止層與第二電極間具有電子傳輸層且與該電洞阻止層鄰接，又，亦可於前述第一電極與電洞傳輸層間具有電洞注入層且與該電洞傳輸層鄰接。

再者，於前述電洞阻止層係摻雜金屬或金屬錯合物，且前述發光層亦可為使至少含有電洞傳輸發光劑及前述電子傳輸材料之成分進行分子分散之層體或於其中摻雜發光劑之層體。

另，前述第一電極宜於透明基板上形成透明導電性薄膜。

如前所述，有關本發明之電子傳輸材料係具有電子傳輸層、電洞阻止層之機能，且具有優異之耐熱性、薄膜安定性。又，相較於習知代表電子傳輸材料之 Alq_3 ，由於可大幅地達成低電壓化及提升裝置效率，因此可提升有機發光裝置之可靠性。

依此，有關本發明之有機發光裝置可應用在要求長期安定之亮燈用途的 OA 電腦用或壁掛電視用平面顯示器及照明機器、影印機之光源、液晶顯示器或計量儀器類之背光光源等活用面發光體特徵之光源、顯示板、標識燈。

【實施方式】

以下進一步地詳細說明本發明。

有關本發明之電子傳輸材料係藉由前述化學式 4 所示之通式來表示之化合物。

此種啡啉衍生物係具有三維結構之化合物，並具有優異之耐熱性，藉由使用作為電子傳輸材料，比起以往可提升有機發光裝置之熱特性。

於前述化學式 4 中， $R_1 \sim R_{16}$ 係選自於氫、烷基、環烷基、烯基、環烯基、炔基、芳烷基、芳烷烯基、芳烷炔基、芳基、環芳基、鹵基、鹵烷基、鹵烯基、鹵炔基、鹵芳基、雜環、烷氧基、芳氧基、羥基、胺基、烷胺基、芳胺基、氰基、硝基、烷硫基、芳硫基、醛基、羰基、羧基、酯基、胺甲鹽基、矽基及矽氧烷基中，且可為相同或分別相異之基團，又， R_6 、 R_7 係藉由啡啉基與蒽基之鍵結位置改變取代位置，且 X 係結合啡啉基與蒽基之單鍵，又， n_0 、 n_1 係分別獨立地為 $0 \sim 2$ 之整數，且 n_2 、 n_3 表示取代基數，並分別獨立地為 $1 \sim 4$ 之整數。

前述取代基中，烷基係表示例如甲基、乙基、丙基、丁基等飽和脂肪族烴基，且可為直鏈狀或支鏈狀。

環烷基係表示例如環己基、降莖基、金剛烷基等飽和脂環族烴基，且亦可為無取代或進行取代。

烯基係表示例如乙烯基、丙烯基、丁二烯基等含有雙鍵之不飽和脂肪族烴基，且亦可為直鏈狀或支鏈狀。

環烯基係表示例如環己烯基、環戊二烯基等含有雙鍵之不飽和脂環族烴基，且亦可為無取代或進行取代。

炔基係表示例如乙炔基等含有三鍵之不飽和脂肪族烴

基。

芳烷基係表示例如苯甲基、苯乙基等透過飽和脂肪族
 烴之芳族烴基，飽和脂肪族烴基及芳族烴基亦可為無取代
 或進行取代。

芳烷烯基係表示例如苯乙烯基、二苯乙烯基等透過不飽和脂肪族烴基之芳族烴基，不飽和烴基及芳族烴基亦可為無取代或進行取代。

芳烷炔基係表示例如苯乙炔基等透過不飽和脂肪族炔基之芳族炔基，且芳族炔基亦可為無取代或進行取代。

芳基係表示例如苯基、萘基、蒽基等芳族烴，且芳族烴亦可為無取代或進行取代。

環芳基係表示例如環苯基、四氫萘基等含有飽和或不飽和脂環族烴基之芳族烴基，且亦可為無取代或進行取代。

鹵基係表示氟、氯、溴及碘中之任一者。

鹵烷基、鹵烯基或鹵炔基係例如三氟甲基等由鹵素取代烷基、烯基或炔基之一部分或全部者。

鹵芳基係表示例如氯苯基、二氯苯基、氯萘基等鹵素取代芳族烴基，鹵素取代基以外之剩餘可取代部位亦可為無取代或進行取代。

雜環基係表示除了碳以外更含有氮、氧或硫中之任一者來作為環構成元素之基團，舉例言之，可列舉如：三嗪、噁唑、噁二唑、噻唑、噻二唑、呋喃、呋咕、噻吩、吡喃、吡咯、吡啶、咪唑、咪唑啉、咪唑啞、咪唑琳、薰草脒、色烯、吲哚、吲哚琳、異薰草脒、噌琳、喹啉、喹喔琳、酞嗪、酚噻嗪、吖啶、啡啶、喹琳、異喹琳、茶啶、吡啶、嘧啶、

三唑、呋唑等，且亦可為無取代或進行取代。

烷氧基係表示例如甲氧基等透過醚鍵之飽和脂肪族烴基，且亦可為直鏈狀或支鏈狀。

芳氧基係表示例如苯氧基等透過醚鍵之芳族烴基，且芳族烴基亦可為無取代或進行取代。

烷胺基係表示例如二甲胺基、二乙胺基等透過氮原子之脂肪族烴基，且脂肪族烴基亦可為直鏈狀或支鏈狀。

芳胺基係表示例如二苯胺基、二甲苯胺基等透過氮原子之芳族烴基，且芳族烴基亦可為無取代或進行取代。

烷硫基係將烷氧基之氧原子取代成硫原子者。

芳硫基係將芳氧基之氧原子取代成硫原子者。

矽基係表示例如三甲矽基等矽化合物基團。

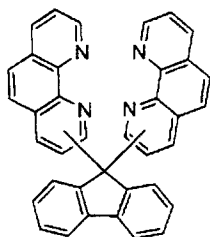
矽氧烷基係表示例如三甲矽氧烷基等具有醚鍵之矽化合物基團。

以下例示藉由前述通式所表示之化合物中具體之化合物結構。

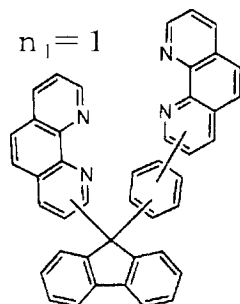
首先，於化學式 7 中列舉鍵結位置可變且無取代基之基本骨架。

〔化學式 7〕

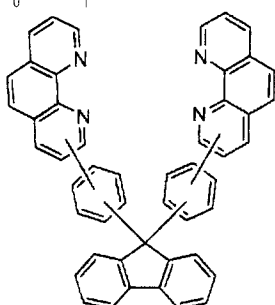
$$n_0 = n_1 = 0$$



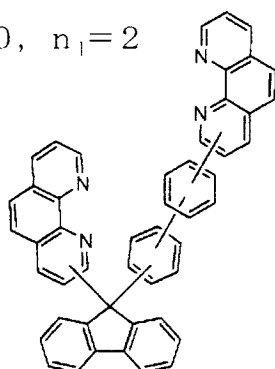
$$n_0 = 0, n_1 = 1$$



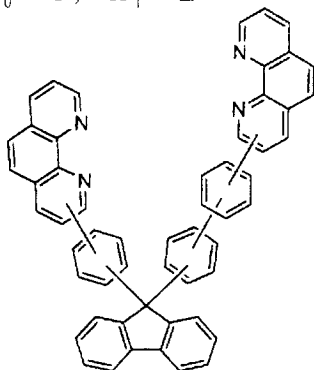
$$n_0 = n_1 = 1$$



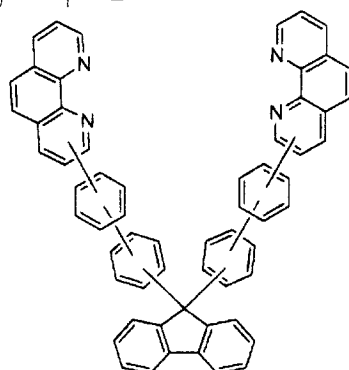
$$n_0 = 0, n_1 = 2$$



$$n_0 = 1, n_1 = 2$$



$$n_0 = n_1 = 2$$



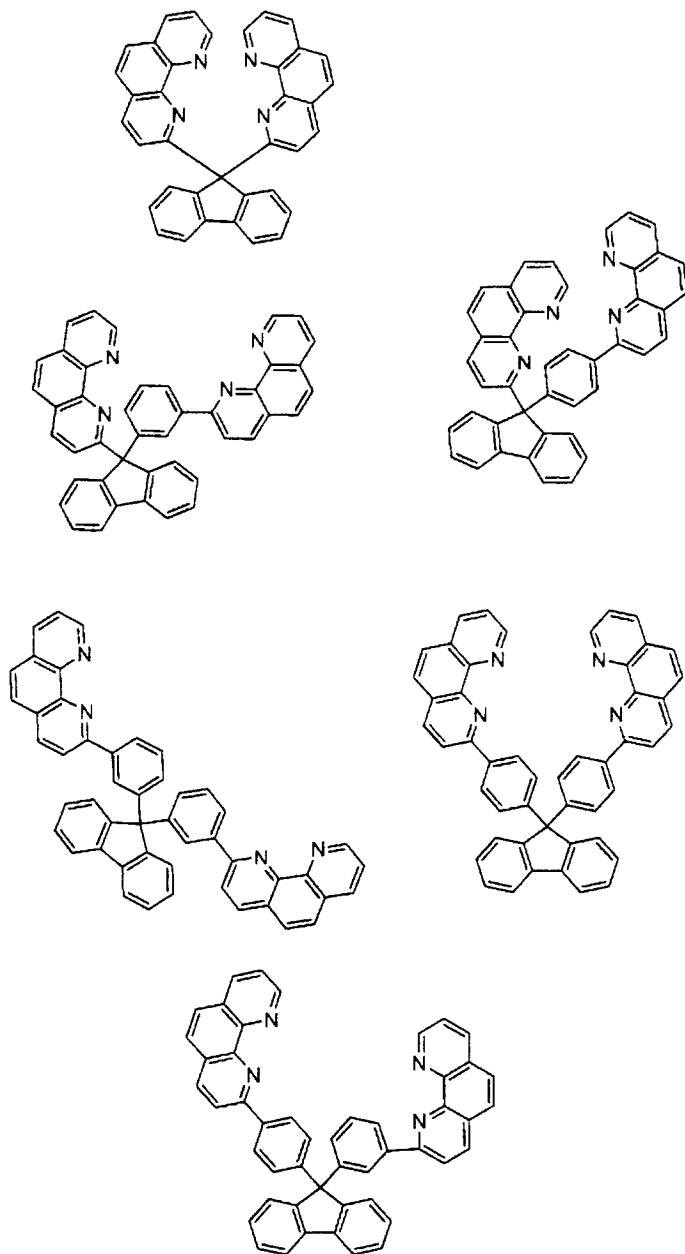
再者，於下述化學式 8 ~ 12 中例示業已於前述化學式 7 所揭示之基本骨架中固定鍵結位置之骨架。

啡啉基與萸基間之鍵結位置之第一順位係啡啉基之二位及啡啉基與萸基間之鍵結基的取代位置以對位來鍵結，第二順位係啡啉基之二位及啡啉基與萸基間之鍵結基的取代位置以鄰位或間位來鍵結，第二順位以後則構成啡啉基之三位或四位及啡啉基與萸基間之鍵結基的取代位置與對

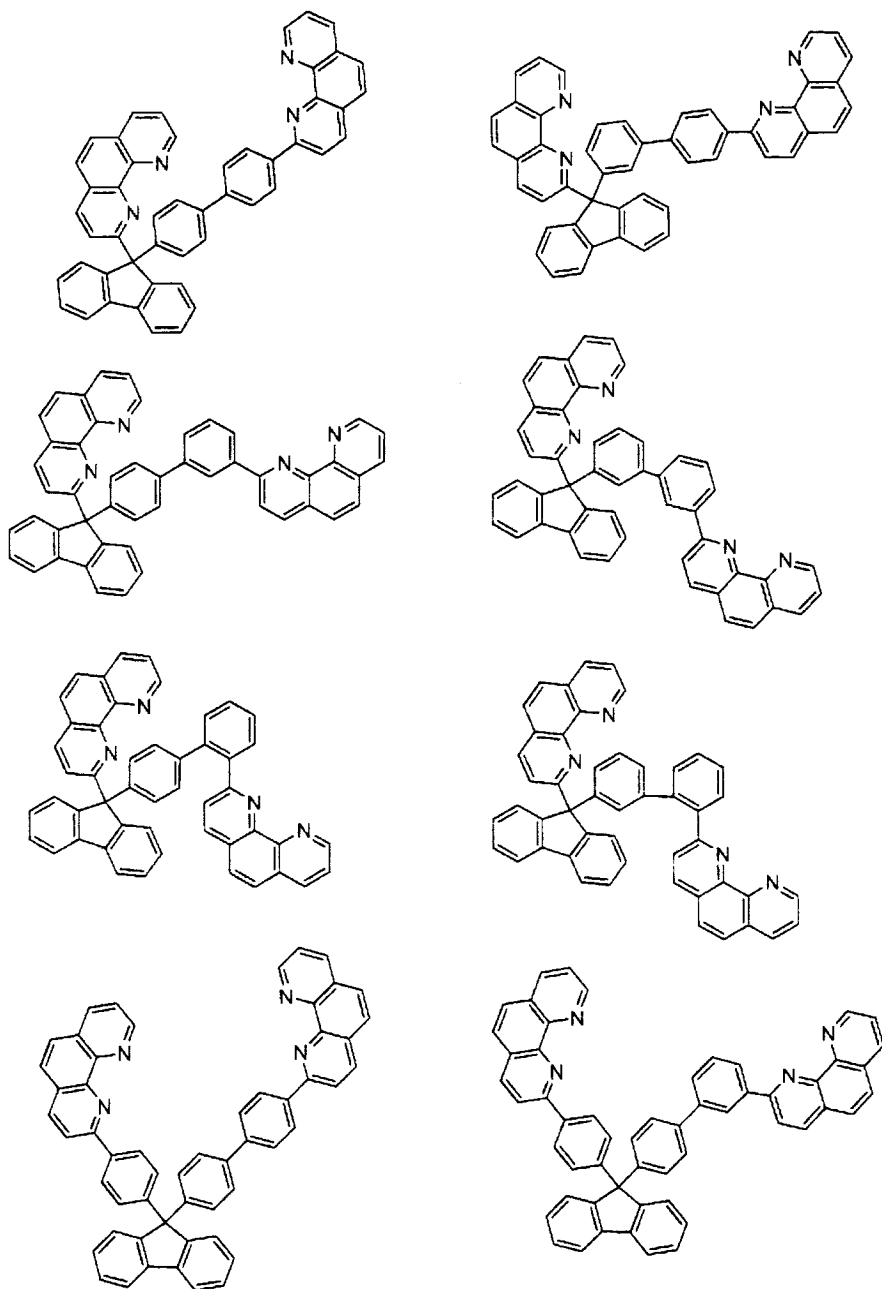
位、間位或鄰位中之任一者鍵結。

於下述化學式 8 ~ 12 中顯示第一順位及第二順位之鍵結位置的基本骨架。

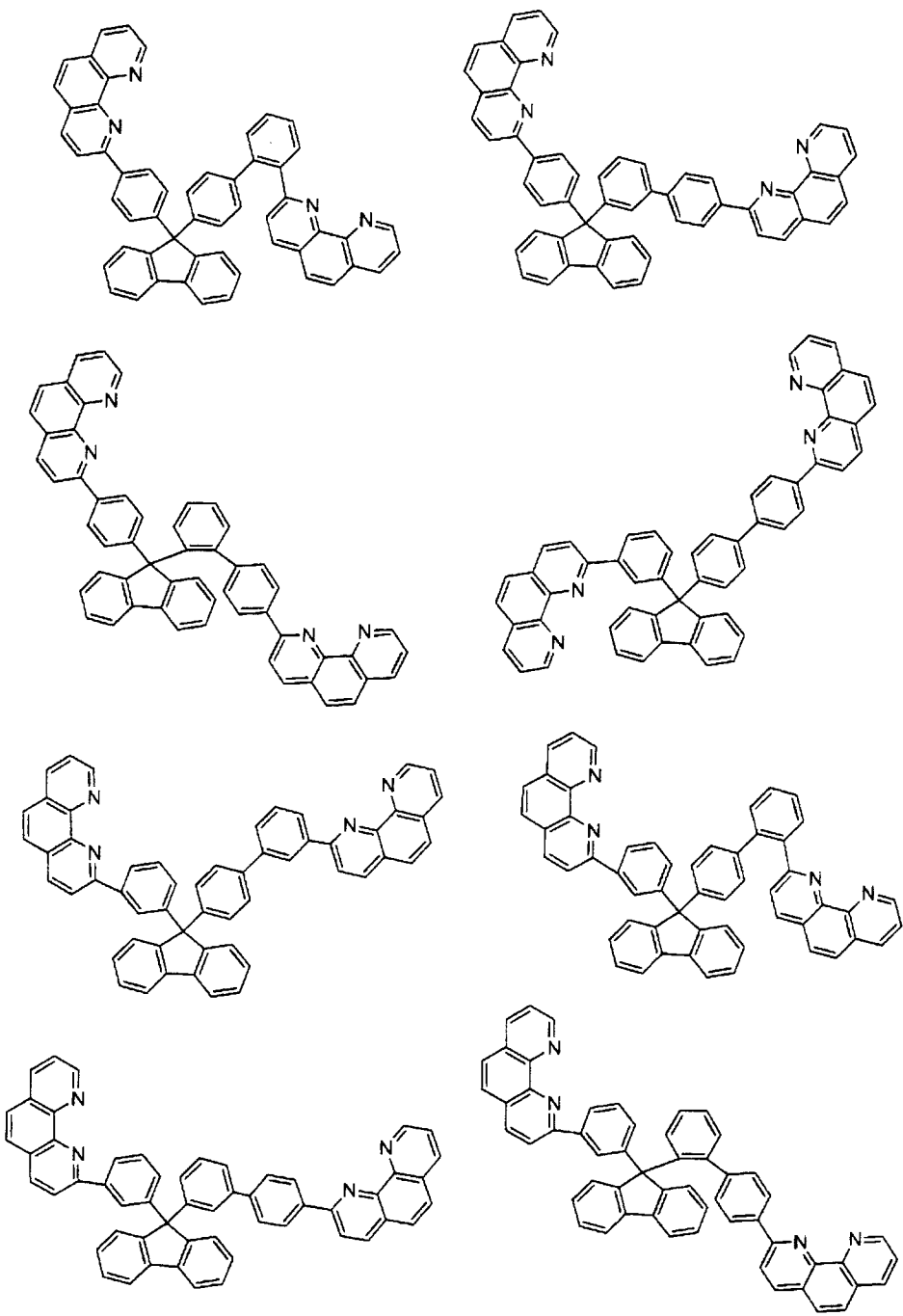
[化學式 8]



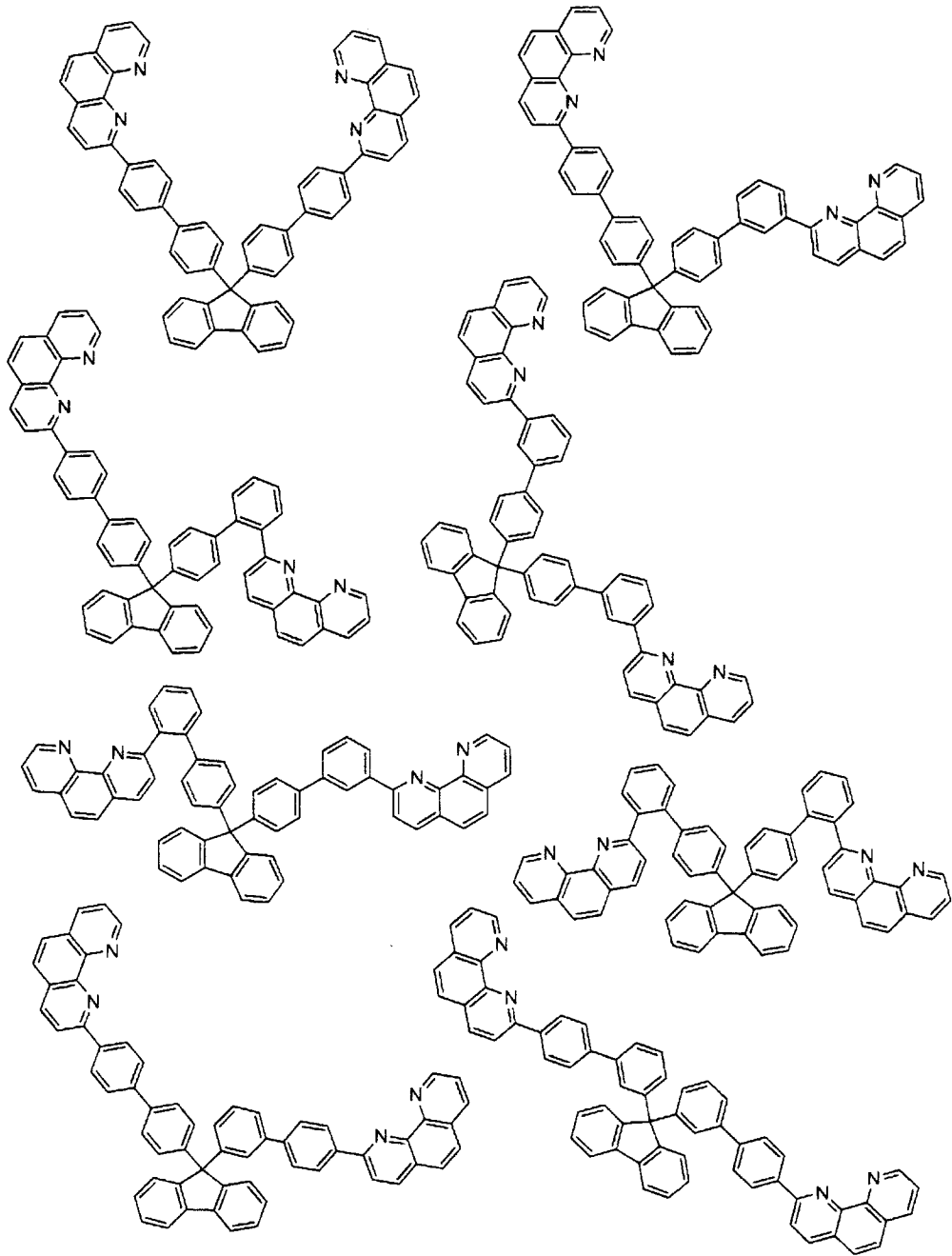
〔化學式 9〕



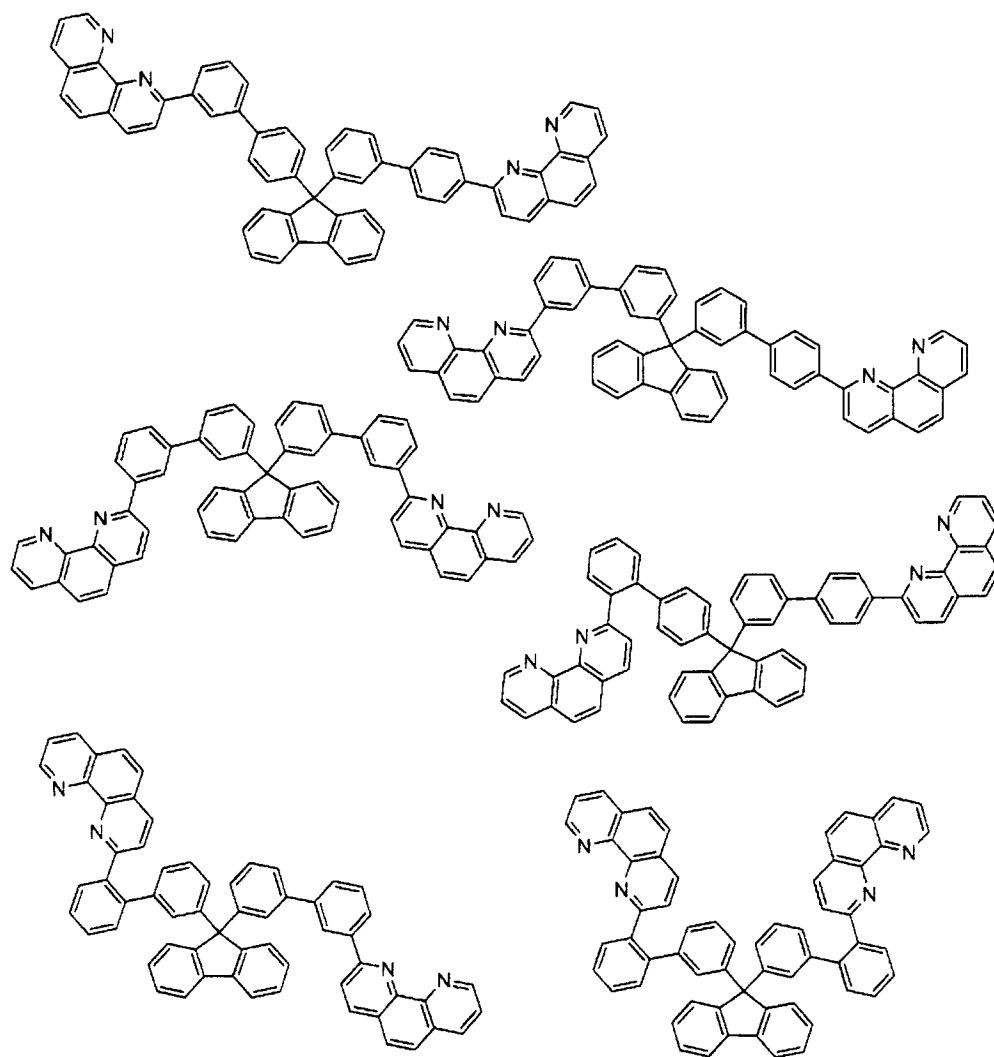
[化學式 1 0]



[化學式 1 1]

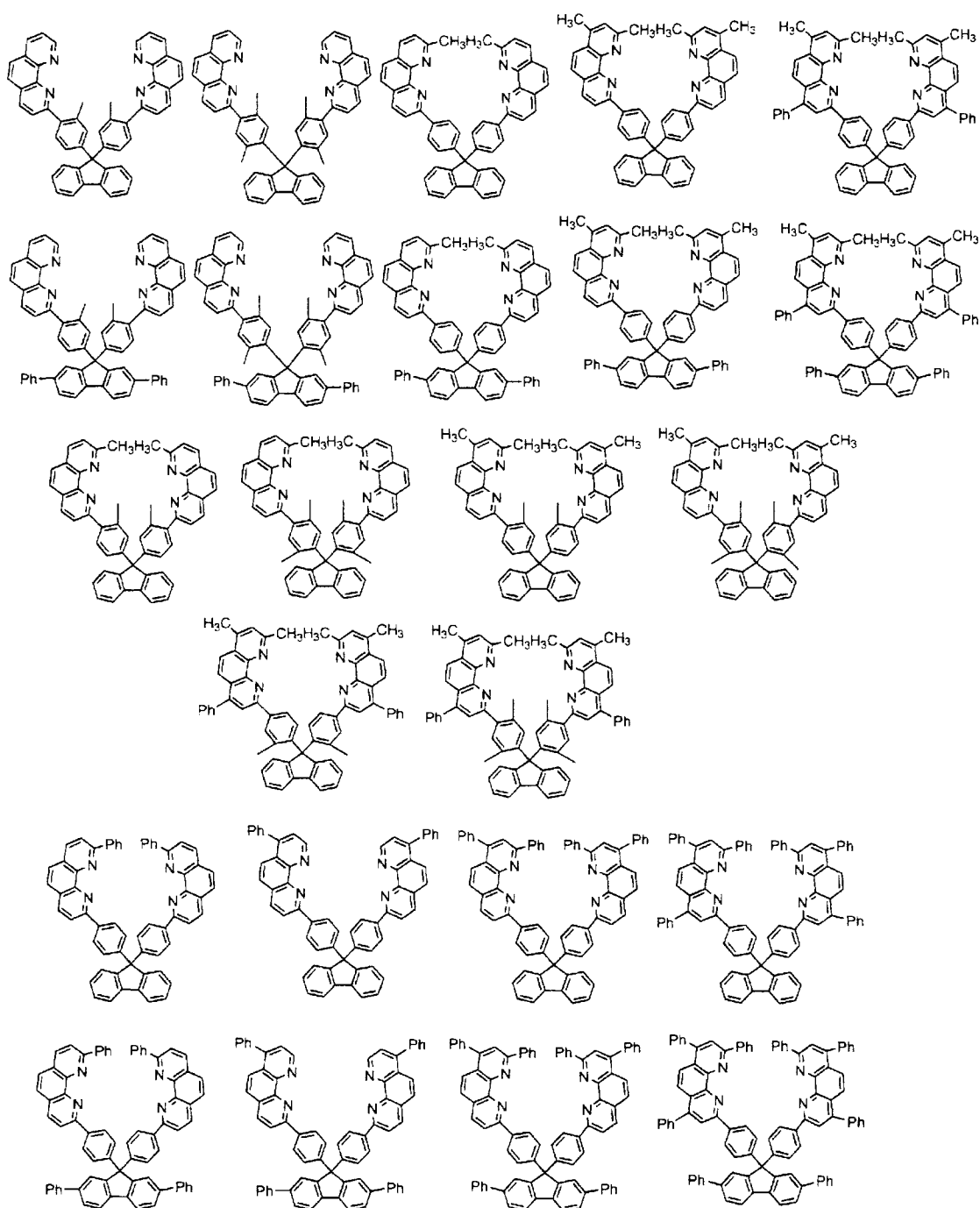


〔化學式 1 2〕

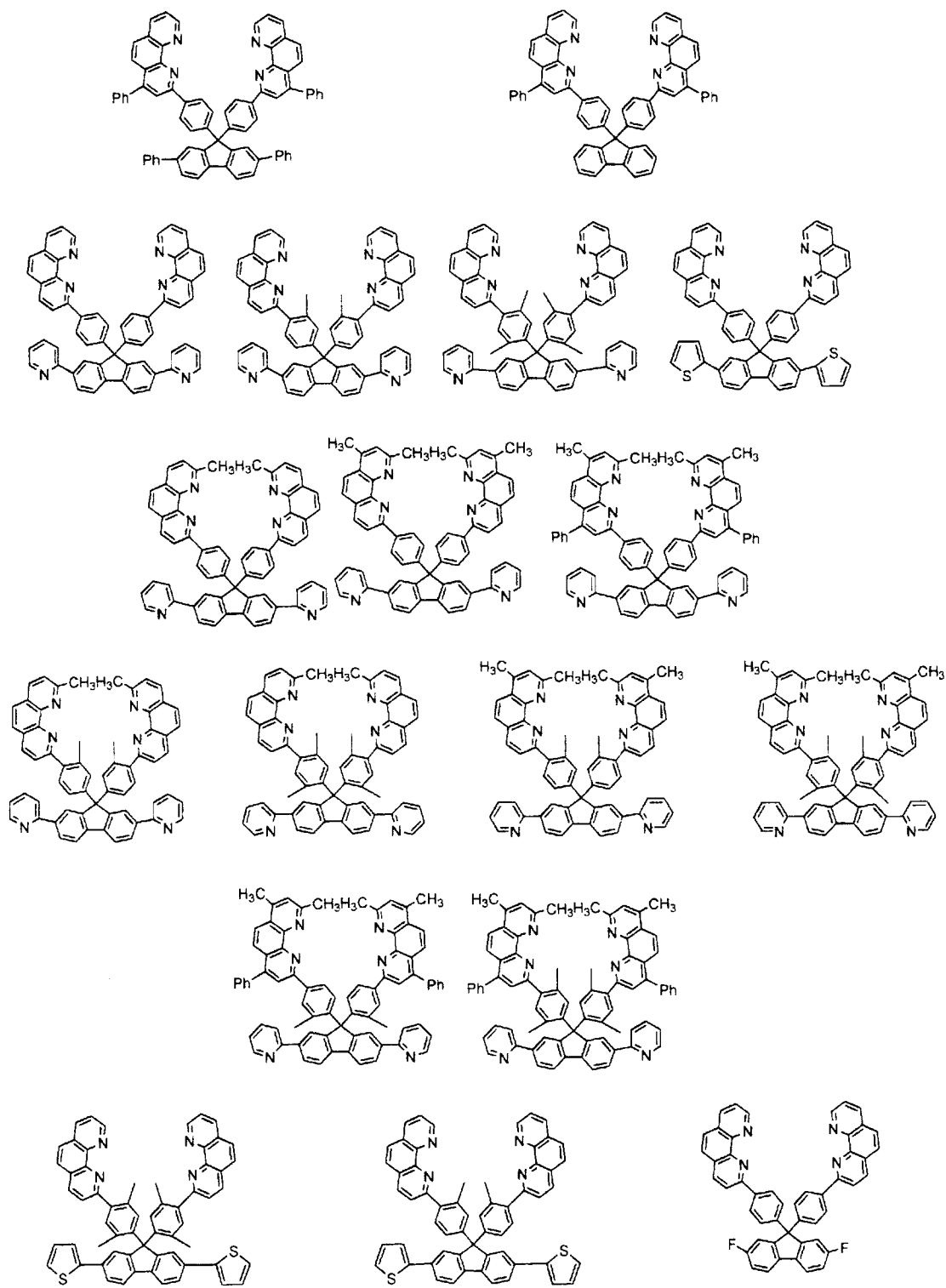


再者，於下述化學式 1 3 ~ 1 8 中，例示針對前述基本骨架中代表性之一個結構，導入在藉由化學式 7 所表示之通式中 $R_1 \sim R_{16}$ 之取代基中的任一者之化合物結構式。

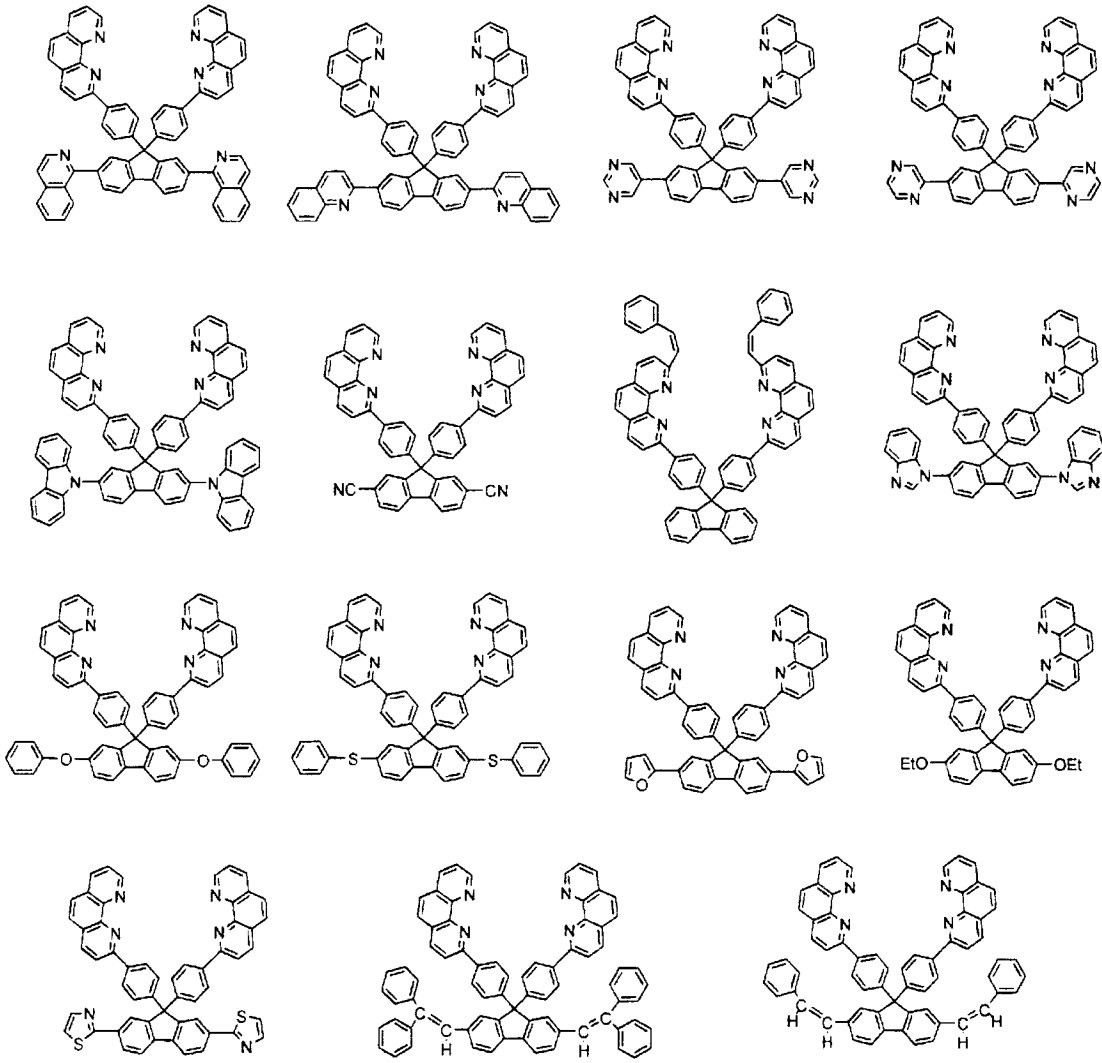
〔化學式 13〕



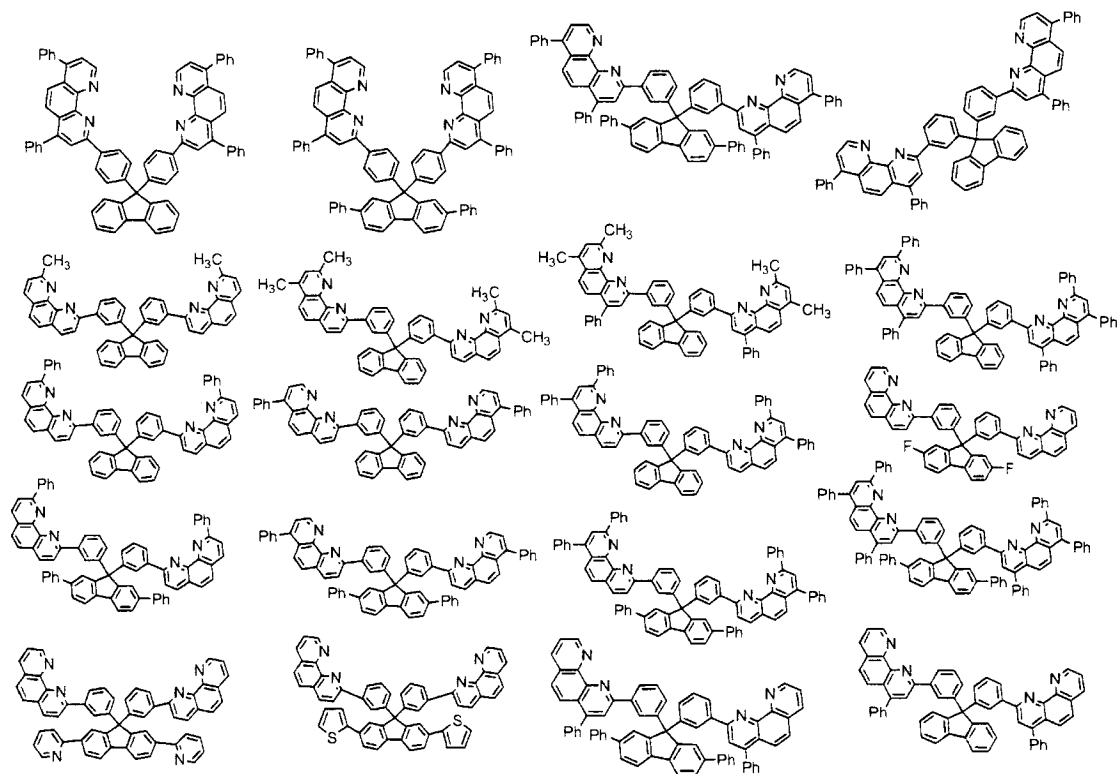
[化學式 1 4]



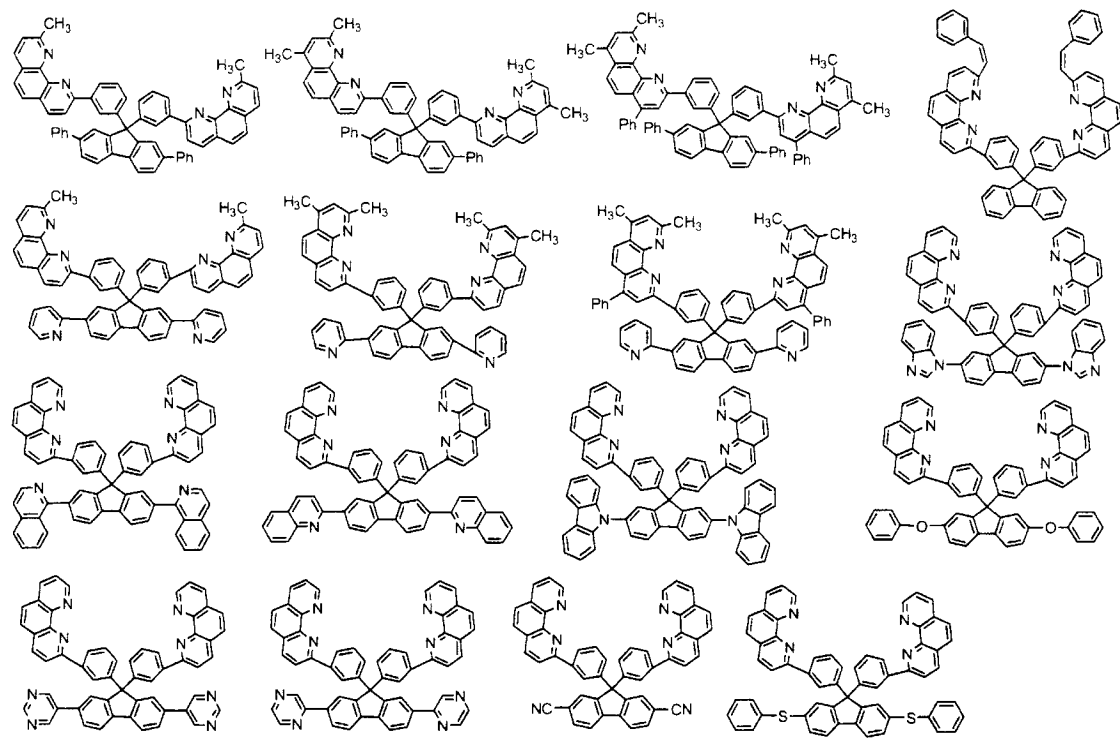
[化學式 1 5]



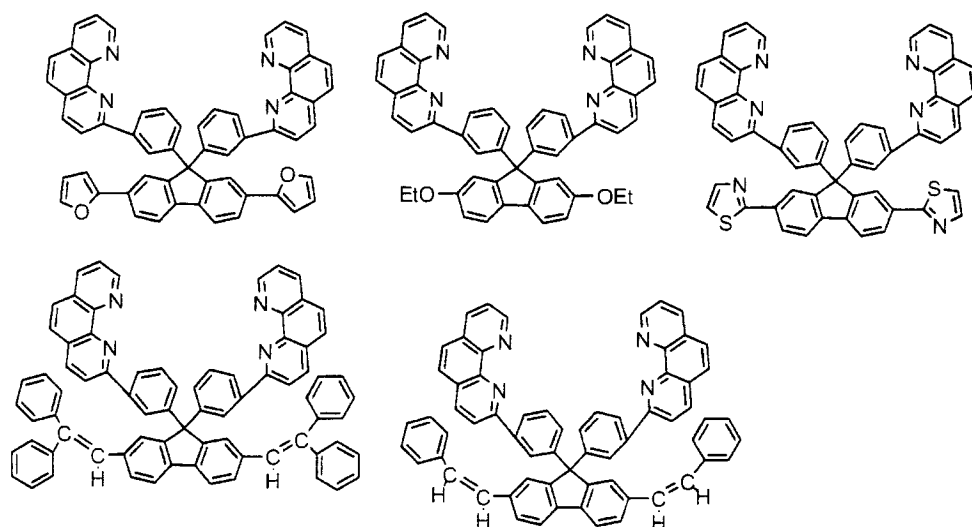
[化學式 1 6]



[化學式 1 7]



〔化學式 18〕



於前述化學式 13 ~ 18 所例示之化合物中，藉由前述化學式 5 所表示之 DP F 或藉由化學式 6 所表示之 m-DP F 是特別理想的。

一般而言，有機發光裝置係利用來自加熱蒸鍍源之有機化合物的蒸氣形成有機薄膜，藉此進行裝置之製作，故，使用於有機發光裝置之有機化合物會要求可承受在加熱蒸鍍源之加熱的耐熱性。

DP F、m-DP F 係 5 % 重量損失溫度在 500 °C 以上且具有可承受在加熱蒸鍍源之加熱的優異熱特性之化合物。

在此，所謂重量損失溫度係表示有機化合物產生分解之溫度標準，該溫度越高即分解溫度越高，並可謂是耐熱性優異。

又，有機發光裝置亦設想會在汽車內等高溫之使用環境，然而，由於 DP F、m-DP F 係具有玻璃轉移溫度（以下簡稱為 T_g）且為非晶質性，因此可抑制因薄膜之

結晶化所造成之裝置破壞，又，由於顯示高如 170°C 以上之 T_g ，因此亦可承受於高溫環境下使用。

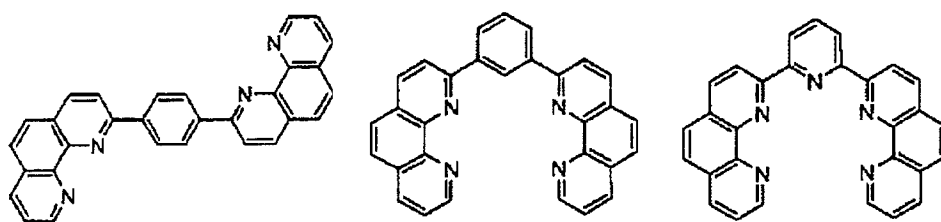
在此，所謂 T_g 係表示有機化合物之相轉移溫度之尺度，一般見於具有非晶質性之有機化合物，非晶質性有機化合物會形成良好之有機化合物薄膜，特別是 T_g 高的有機化合物在高溫環境下之薄膜維持能力優異，且可製作不易產生薄膜破壞之有機發光裝置。

另一方面，迄今所使用之深啡啉、深亞銅試劑之熔點分別為 218°C 、 279°C （參照奧瑞奇（Aldrich）公司目錄），且比DPF之熔點低。

又，藉由下述化學式19所表示之DPB等啡啉衍生物皆為5%重量損失溫度在 490°C 以下且比DPF低，同時未顯現 T_g 而具有結晶性。

即，有關本發明之電子傳輸材料之啡啉衍生物係一種熱特性比習知啡啉衍生物優異者。

〔化學式19〕



具體而言，揭示作為有關本發明電子傳輸材料之代表的DPF可藉由下述實施例所示之方法來合成，另，作為原料使用之8-胺基-7-喹啉甲醛可依據日本特開平2004-311184號公報所揭示之方法來合成。

在有關本發明電子傳輸材料之合成中的反應溶劑宜使用乙醇、異丙醇等醇類、烷基二醇單烷基醚、烷基二醇二

烷基醚等醚類、二甲基甲醯胺 (DMF)、DMSO 等非質子性極性溶劑，其中，特別是宜為烷基二醇單烷基醚類之乙二醇一乙醚 (乙基溶纖劑)。

又，反應輔助劑係使用呈鹼性者，在無機材料方面可列舉如氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼金屬鹽、氫氧化鋇等鈉、鉀等之鹼金屬羥鹽、鋇等鹼土類羥鹽，又，在有機材料方面可列舉如鈉、鉀等鹼金屬之醇化物、鈣等鹼土類金屬之醇化物或三乙胺等胺化合物。

另，在合成腈化物時，反應溶劑宜使用 DMF、DMSO、NMP 等非質子性極性溶劑，其中，特別是宜為 DMF，此時之反應輔助劑宜使用碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鉍等金屬碳酸鹽，特別是宜為碳酸鉀、碳酸鉍。

又，在合成乙醯化物時，反應溶劑宜使用二乙基醚、THF、CPME 等醚系溶劑，其中，特別是宜為 CPME、THF。

雖然有關本發明之電子傳輸材料之合成反應亦可於大氣中進行反應，然而，宜於氮、氬、氖、氫等惰性氣體下進行。

具有包含前述耐熱性優異之電子傳輸材料之層體的有機發光裝置可相較於以往提升熱特性。

具有包含前述電子傳輸材料之層體的有機發光裝置之具體構造可列舉如：為具有第一電極／發光層／第二電極之單層型，且於前述發光層包含有電洞傳輸發光劑及前述電子傳輸材料者。

又，雙層型者可列舉如：具有第一電極／發光層／電

洞阻止層／第二電極，且於前述電洞阻止層包含有前述電子傳輸材料者，再者，多層型者可列舉如：具有第一電極／電洞傳輸層／發光層／電洞阻止層／第二電極，且於前述電洞阻止層包含有前述電子傳輸材料者。

再者，於前述有機發光裝置中，亦可於電洞阻止層／第二電極間具有電子傳輸層且與該電洞阻止層鄰接。

即，亦可為第一電極／發光層／電洞阻止層／電子傳輸層／第二電極，或第一電極／電洞傳輸層／發光層／電洞阻止層／電子傳輸層／第二電極之多層型。

又，亦可於第一電極／電洞傳輸層間具有電洞注入層且與該電洞傳輸層鄰接。

即，亦可為第一電極／電洞注入層／電洞傳輸層／發光層／電洞阻止層／第二電極，或第一電極／電洞注入層／電洞傳輸層／發光層／電洞阻止層／電子傳輸層／第二電極之多層型。

於有關本發明之有機發光裝置之構成要素中，基板係構成有機發光裝置之支持體，以基板側構成發光面時，使用在可見光中具透光性之透明基板。透光率宜為80%以上，尤以85%以上為佳，且更為理想的是90%以上。

一般而言，前述透明基板係使用BK7、BaK1、F2等光學玻璃、石英玻璃、無鹼玻璃、硼矽玻璃、鋁矽玻璃等玻璃基板、PMA等丙烯酸樹脂、聚碳酸酯、聚醚磺酸酯、聚苯乙烯、聚烯烴、環氧樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯等聚酯之聚合物基板。

前述基板之厚度通常係使用0.1～1.0mm者，若

考慮機械強度、重量等，則宜為 $0.3 \sim 5 \text{ mm}$ ，且更為理想的是 $0.5 \sim 2 \text{ mm}$ 。

又，於本發明中，宜於前述基板上設置第一電極，該第一電極通常為陽極，且藉由功函數大（ 4 eV 以上）之金屬、合金、導電性化合物等所構成，又，宜於前述透明基板上形成為透明電極。

該透明電極一般係使用氧化銦錫（ITO）、氧化銦鋅、氧化鋅等金屬氧化物，特別是若由透明性或導電性等觀點來看，則宜使用 ITO。

為了確保透明性及導電性，該透明電極之膜厚宜為 $80 \sim 400 \text{ nm}$ ，且較為理想的是 $100 \sim 200 \text{ nm}$ 。

陽極之形成通常係藉由濺鍍法、真空蒸鍍法等來進行，且宜形成為透明導電性薄膜。

另一方面，於前述陽極為第一電極時，為與此相對之第二電極的陰極係藉由功函數小（ 4 eV 以下）之金屬、合金、導電性化合物所構成，舉例言之，可列舉如：鋁、鋁－鋰合金、鎂－銀合金等。

前述陰極之膜厚宜為 $10 \sim 500 \text{ nm}$ ，且較為理想的是 $50 \sim 200 \text{ nm}$ 。

前述陽極及陰極可藉由以濺鍍法、離子鍍法或蒸鍍法等通常所使用之方法進行成膜來形成。

又，有關本發明之有機發光裝置之發光層宜由至少已將含有電洞傳輸發光劑及前述有關本發明之電子傳輸材料的成分進行分子分散之膜層所構成。

前述電洞傳輸發光劑可使用公知者，舉例言之，可列

舉如：三苯胺衍生物、咔唑衍生物、苯乙烯胺衍生物所代表之芳族胺化合物、芪衍生物、二苯乙烯衍生物等。

又或是發光層亦可為含有前述電洞傳輸發光劑及 D P F 等有關本發明之啡啉衍生物的電子傳輸材料且更摻雜有其他發光劑者。

該摻雜之發光劑亦可使用公知者，舉例言之，可列舉如：蒽、芘、芑、紅螢烯等縮合系芳族烴、薰草素衍生物、萘二甲醯亞胺衍生物、佩利儂 (p e r y n o n e) 衍生物、E u、T b 等稀土類金屬錯合物、二氘亞甲基吡喃衍生物、二氘亞甲基噻喃衍生物、吡啶衍生物、吡啶酮系衍生物、玫瑰紅衍生物、花青染料衍生物、螢光素衍生物、吡啶衍生物、吡啶酮衍生物、喹吡啶酮衍生物、方酸衍生物、銨錯合物、鉑錯合物等。

又，電洞阻止層可使用公知電洞阻止劑來形成，但亦可使用有關本發明之電子傳輸材料，又，亦可於該電洞阻止層中摻雜金屬或金屬錯合物。

具體而言，可列舉如：L i、N a、K、C s 等鹼金屬、C a、B a 等鹼土類金屬、鎢、銻等過渡金屬、8-羥基喹啉鋰 (L i q)、乙醯丙酮鋰 (L i a c a c)、二新戊醯甲烷鋰 (L i D P M)、8-羥基喹啉鈉 (N a q)、8-羥基喹啉鉍 (C s q) 等鹼金屬錯合物、L i F、M g F 等金屬鹵化物、L i O₂、M g O、A l₂O₃ 等金屬氧化物等。

構成電洞注入層、電洞傳輸層及電子傳輸層之材料並無特殊之限制，可使用公知材料，且亦可為低分子系或高分子系中之任一者。

前述各層之形成亦可藉由旋鍍法、真空蒸鍍法等通常所使用之各種成膜方法來進行。

又，前述各層之膜厚可考慮各層彼此之適應性或所要求之全體層厚等適當地依狀況來決定，然而，通常宜為 $5\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 之範圍內。

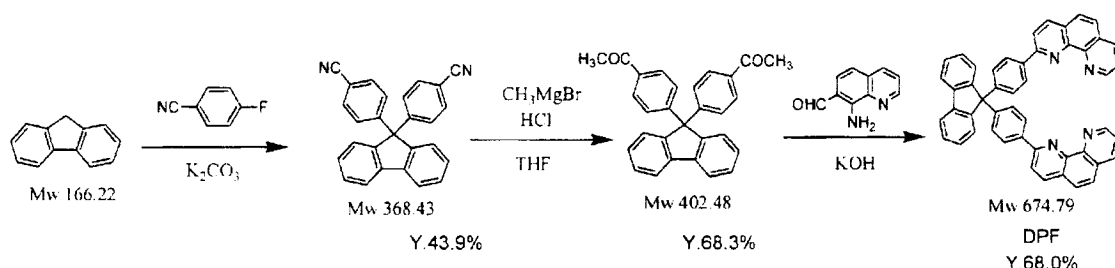
以下依據實施例進一步具體地說明本發明，然而本發明並不限於下述實施例。

〔第一實施例〕

（DPF之合成）

依據下述化學式20所示之合成流程圖來合成DPF。

〔化學式20〕



首先，依其順序於燒瓶內注入第12.5 g (75.39 mmol)、4-氟苯甲腈21.0 g (173.4 mmol)、DMF、碳酸鉀1.0 g (7.52 mmol)，並於氮環境下以125℃使其反應二十二小時。

過濾反應液，並將濾液自甲醇進行再沉澱，過濾所析出之結晶並進行甲醇洗淨後，藉由乾燥機進行乾燥。

利用質譜分析(MS)、¹H-NMR之分析結果，所得到之結晶係鑑別為目標物之9,9'-雙(4-氰苯基)蒽，且收量為12.2 g，收率於蒽基準下為43.9%。

其次，於反應容器內注入前述中所得之 9,9'-雙(4-氯苯基)萘 5.5 g (14.93 mmol) 及 THF，並於氮環境下以 20℃ 進行攪拌溶解。花費十分鐘於其中滴入 1 mol / l 之溴化甲鎂 THF 溶液 72 ml (71.66 mmol)，然後，進行升溫並以 50℃ 使其反應二十小時，反應後，將液溫降至 20℃，並將稀鹽酸投入反應溶液中。

藉由氯仿萃取反應液，且將氯仿層以水洗淨二次後，回收氯仿並得到粗製物。

藉由以醋酸乙酯／正己烷混合溶劑作為展開溶劑之矽膠塔將粗製物進行精製。

利用 MS、¹H-NMR 之分析結果，所得到之精製物係鑑別為目標物之 9,9'-雙(4-乙醯苯基)萘，且收量為 4.1 g，收率於 9,9'-雙(4-氯苯基)萘基準下為 68.3%。

於反應容器內注入前述中所得之 9,9'-雙(4-乙醯苯基)萘 3.0 g (7.453 mmol) 及含有 8-氨基-7-喹啉甲醛 2.6 g (15.28 mmol)、乙基溶纖劑、氫氧化鉀 1.3 g (23.85 mmol) 之飽和乙醇溶液，並於氮環境下以 80℃ 使其反應二十三小時。

將反應液冷卻至 20℃ 並投入水中後，藉由氯仿進行萃取，在將氯仿層以水洗淨二次後，回收氯仿並得到粗製物。

藉由以氯仿／甲醇混合溶劑作為展開溶劑之矽膠塔將粗製物進行精製，再藉由昇華精製裝置精製。

MS、¹H-NMR、元素分析之結果，所得到之精

製物係鑑別為目標物之DPF，另，元素分析之結果係碳86.94%、氫4.20%、氮8.30%（理論值：碳87.22%、氫4.48%、氮8.30%）。

收量為3.4 g，收率於9,9'-雙（4-乙醯苯基）蒽基準下為68.0%。

針對藉前述所合成之DPF進行熱分析。

依據TG-DTA之5%熱重量損失溫度為516.2℃。

又，依據DSC之熔點為346.71℃，T_g為203.85℃，在第二次以後之DSC掃描中亦可發現T_g，但未發現來自於熔點之峰值。

由此可推斷該DPF為非晶質性。

使用藉前述所合成之DPF作為電子傳輸材料，並利用以下方法製作由第一圖所示之層體構造所構成之有機發光裝置。

（第一電極）

首先，依照利用純水與界面活性劑之超音波洗淨、利用純水之流水洗淨、利用純水與異丙醇之1：1混合溶液之超音波洗淨、利用異丙醇之煮沸洗淨的順序，將完成圖案成形之透明導電膜（ITO）業已成膜110 nm的玻璃基板進行洗淨處理。自沸騰中之異丙醇緩慢地拉起該基板，並使其於異丙醇蒸氣中乾燥，最後進行紫外線臭氧洗淨。

將該基板作成陽極1並配置於真空室內，且進行真空排氣至 1×10^{-6} Torr，並於該真空室內設置分別填

充有蒸鍍材料之各鉬製舟皿及用以利用預定圖案成膜之蒸鍍用掩模，且進行前述舟皿之通電加熱並使蒸鍍材料蒸發，藉此，依序地進行成膜。

（電洞注入層、電洞傳輸層）

電洞傳輸材料係使用 NS-21（新日鐵化學股份有限公司製造），且與三氧化鉬（ MoO_3 ）一同地將各舟皿同時進行通電加熱並且共蒸鍍。以膜厚 10 nm 形成 NS 21： MoO_3 =80：20 之電洞注入層 2a。

其次，改變 NS 21 與 MoO_3 之組成，並與前述相同地以膜厚 20 nm 形成 NS 21： MoO_3 =90：10 之電洞注入層 2b。

再者，以膜厚 5 nm 形成僅由 NS 21 所構成之電洞傳輸層 3。

（發光層）

為了構成白色發光裝置，以膜厚 20 nm 形成 NS 21：EY 52（昱鐳（e-Ray）光電科技公司（以下稱作昱鐳公司）製造）=98.7：1.3 之發光層 4a，再以膜厚 30 nm 形成 EB 43（昱鐳公司製造）：EB 52（昱鐳公司製造）=98.8：1.2 之發光層 4b。

（電洞阻止層、電子傳輸層）

以膜厚 5 nm 形成由雙（2-甲基-8-羥基喹啉）（對苯基苯酚）鋁（BALq）所構成之電洞阻止層 5。

於該電洞阻止層 5 上，使用 DP F 作為電子傳輸材料，並以膜厚 14 nm 形成電子傳輸層 6a，再以膜厚 10 nm 形成 DP F：Li q=74：26 之電子傳輸層 6

b。

(第二電極)

在將真空室保持於真空之狀態下，交換掩模並設置陰極蒸鍍用掩模，且以膜厚 100 nm 形成鋁 (Al) 層並作成陰極 7。

使真空室回到大氣壓力，並取出業已依前述蒸鍍各層之基板，同時移到進行過氮取代之套手工作箱，且使用 UV 硬化樹脂而藉由其他玻璃板進行封裝，並得到有機發光裝置。

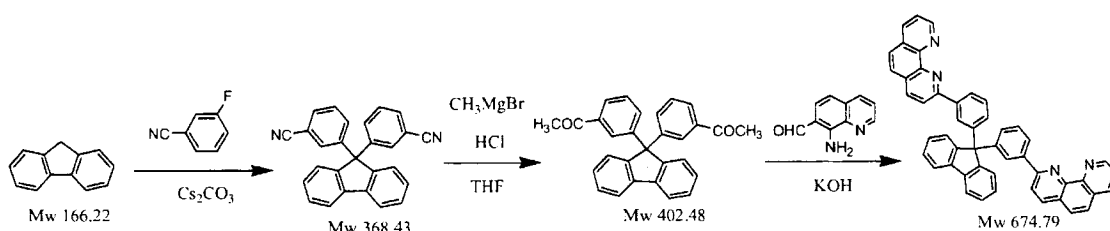
若簡化表示該裝置之層體構造，則為 ITO (110 nm) / NS21 : MoO₃ (10 nm, 80 : 20) / NS21 : MoO₃ (20 nm, 90 : 10) / NS21 (5 nm) / NS21 : EY52 (20 nm, 98.7 : 1.3) / EB43 : EB52 (30 nm, 98.8 : 1.2) / BA1q (5 nm) / DPF (14 nm) / DPF : Liq (10 nm, 74 : 26) / Al (100 nm)。

[第二實施例]

(DPF 之合成)

依據下述化學式 21 所示之合成流程圖來合成 DPF。

[化學式 21]



首先，依其順序於反應容器注入第 5.0 g (30.08 mmol)、3-氟苯甲腈 8.4 g (69.18 mmol)、碳酸鉀 24.5 g (75.2 mmol)、DMF，並於氮環境下以 150℃ 進行反應二十二小時。

過濾反應液並回收 DMF 後，藉由以醋酸乙酯／正己烷混合溶劑作為展開溶劑之矽膠塔進行精製。

所得到之精製物係黃色麥芽糖狀粉末，且利用 MS、¹H-NMR 之分析結果，鑑別為目標物之 9,9'-雙(4-氟苯基)萸，且收量為 5.1 g (收率 46.5%)。

其次，於燒瓶內注入溴化甲鎂之 1 mol / 1 THF 溶液 70 ml 並作成氮環境，且將溶解有前述中所得之 9,9'-雙(3-氟苯基)萸 5.1 g (14.01 mmol) 之 THF 溶液注入其中，然後，於氮環境下以 THF 之回流溫度進行反應八點五小時。反應後，將液溫降至室溫，並於室溫下將稀鹽酸滴入、添加於反應溶液中，且進行水解反應十五小時。

藉由氯仿萃取反應液，且將氯仿層以水洗淨二次後，回收氯仿並得到粗製物。

藉由以醋酸乙酯／正己烷混合溶劑作為展開溶劑之矽膠塔將粗製物進行精製。

利用 MS、¹H-NMR 之分析結果，所得到之精製物係鑑別為目標物之 9,9'-雙(4-乙醯苯基)萸，且收量為 1.9 g (收率 33.9%)。

依其順序於反應容器內注入前述中所得之 9,9'-雙(3-乙醯苯基)萸 0.5 g (1.242 mmol)、8-胺

基喹啉-7-喹啉甲醛 0.44 g (2.547 mmol)、乙基溶纖劑，且將溶解有氫氧化鉀 0.22 g (3.974 mmol) 之乙醇溶液注入該溶液中，並於氮環境下以 75℃ 進行反應二十三小時。

過濾反應液並藉由乙醇洗淨、乾燥後，藉由以氯仿／甲醇作為展開溶劑之矽膠塔進行精製，再藉由昇華精製裝置精製。

MS、¹H-NMR、元素分析之結果，所得到之精製物係鑑別為目標物之 m-DPF，另，元素分析之結果係碳 87.39%、氫 4.41%、氮 8.35% (理論值：碳 87.22%、氫 4.48%、氮 8.30%)。

收量為 0.6 g (收率 71.6%)。

針對藉前述所合成之 m-DPF 進行熱分析。

依據 TG-DTA 之 5% 熱重量損失溫度為 500.0℃。

又，依據 DSC 之熔點為 276.75℃，T_g 為 172.53℃，在第二次以後之 DSC 掃描中亦可發現 T_g，但未發現來自於熔點之峰值。

由此可推斷該 DPF 為非晶質性。

(裝置之製作)

使用藉前述所合成之 m-DPF 作為電子傳輸材料，並與第一實施例相同地製作由第一圖所示之層體構造所構成之有機發光裝置。

若簡化表示該裝置之層體構造，則為 ITO (110 nm) / NS21 : MoO₃ (10 nm, 80 : 20)

／NS 2 1 : Mo O₃ (2 0 n m , 9 0 : 1 0) ／NS
2 1 (5 n m) ／NS 2 1 : E Y 5 2 (2 0 n m , 9 8 .
7 : 1 . 3) ／E B 4 3 : E B 5 2 (3 0 n m , 9 8 .
8 : 1 . 2) ／B A l q (5 n m) ／m - D P F (1 4
n m) ／m - D P F : L i q (1 0 n m , 7 4 : 2 6)
／A l (1 0 0 n m)。

〔第三實施例〕

使用於第二實施例中所合成之m - D P F作為電子傳輸材料，並與第一實施例相同地製作由第一圖所示之層體構造所構成之有機發光裝置。

若簡化表示該裝置之層體構造，則為 I T O (1 1 0
n m) ／NS 2 1 : Mo O₃ (1 0 n m , 8 0 : 2 0)
／NS 2 1 : Mo O₃ (2 0 n m , 9 0 : 1 0) ／NS
2 1 (5 n m) ／NS 2 1 : E Y 5 2 (2 0 n m , 9 8 .
7 : 1 . 3) ／E B 4 3 : E B 5 2 (3 0 n m , 9 8 .
8 : 1 . 2) ／m - D P F (2 0 n m) ／m - D P F :
L i q (1 0 n m , 7 4 : 2 6) ／A l (1 0 0 n m)。

〔第一比較例〕

使用 A l q₃作為電子傳輸材料，並利用以下方法製作有機發光裝置。

(第一電極)

與前述第一實施例相同地形成陽極。

(電洞傳輸層)

電洞傳輸材料係使用 I 2 0 0 (阪東 (B a n d o)
化學股份有限公司製造)，並以膜厚 3 2 . 5 n m 形成電洞

傳輸層。

(發光層)

為了構成白色發光裝置，以膜厚 20 nm 形成 NS 21 : EY 52 = 98 . 9 : 1 . 1 之發光層，再以膜厚 30 nm 形成 EB 43 : EB 52 = 99 . 1 : 0 . 9 之發光層。

(電子傳輸層)

電子傳輸材料係使用 Alq₃，並以膜厚 33 . 4 nm 形成電子傳輸層。

(第二電極)

在將真空室保持於真空之狀態下，交換掩模並設置陰極蒸鍍用掩模，且以厚度 0 . 5 nm 形成氟化鋰 (LiF) 層，再以膜厚 100 nm 形成 Al 層並作成陰極。

使真空室回到大氣壓力，並取出業已依前述蒸鍍各層之基板，同時移到進行過氮取代之套手工作箱，且使用 UV 硬化樹脂而藉由其他玻璃板進行封裝，並得到有機發光裝置。

若簡化表示該裝置之層體構造，則為 ITO (110 nm) / I200 (32 . 5 nm) / NS 21 + EY 52 (20 nm, 98 . 9 : 1 . 1) / EB 43 + EB 52 (30 nm, 99 . 1 : 0 . 9) / Alq₃ (33 . 4 nm) / LiF (0 . 5 nm) / Al (100 nm)。

(發光效率評價試驗)

針對前述實施例及比較例中所製作之裝置，藉由角度分解放射強度測定 (電流密度 : 100 A / m²) 對初期

發光進行發光效率之評價。

表一係顯示該等結果。

〔表一〕

	電子傳輸 材料	電壓 (V)	外部量子效率 (%)	視感效率 (lm/W)	能量變換效率 (%)
第一實施例	DPF	3.7	5.3	11.0	3.3
第二實施例	m-DPF	4.1	5.3	10.6	2.9
第三實施例	m-DPF	4.0	5.2	10.8	3.0
第一比較例	Alq ₃	7.4	5.0	6.0	1.5

由表一所示之評價結果可發現，相較於電子傳輸材料使用習知 Alq₃（第一比較例）者，使用 5% 重量損失溫度為 500℃ 以上且玻璃轉移溫度 T_g 大於 170℃ 之耐熱性優異之 DPF 或 m-DPF 的有機發光裝置（第一實施例～第三實施例）可大幅地低電壓化，並可大幅地提升視感效率且初期發光特性優異。

又，由第三實施例中亦可發現，m-DPF 係具有電洞阻止性能及電子傳輸性兩者，並可使用在附帶有金屬錯合物摻雜層之電洞阻止層。

（高溫壽命評價試驗）

針對前述實施例中所製作之白色裝置及電子傳輸層中使用 DPB（化學式 19 之左側）之白色裝置（第二比較例），於 76℃ 之恆溫槽中進行壽命評價試驗。

表二係顯示該等結果，在此，所謂半減壽命係初期亮度減半之時間。

〔表二〕

	電子 傳輸 材料	初期亮度 (cd/m^2)	初期 電壓 (V)	CIE 色度座標 (x, y)		半減 壽命 (hr)
				初期值	半減值	
第一實施例	DPF	1210	3.3	(0.29, 0.36)	(0.26, 0.33)	550
第二實施例	m-DPF	1300	3.2	(0.35, 0.41)	(0.33, 0.39)	600
第三實施例	m-DPF	1320	3.1	(0.344, 0.401)	(0.330, 0.389)	555
第二比較例	DPB	1250	3.1	(0.33, 0.38)	(0.31, 0.37)	400

由表二所示之評價結果可知，色度並無大幅地變化且因熱所造成之變化小，又，相較於使用DPB之裝置（第二比較例），可發現使用DPF或m-DPF之裝置（第一實施例～第三實施例）的半減壽命長且熱安定性優異。

（蒸鍍薄膜表面觀察）

製作前述實施例及第二比較例之電子傳輸材料DPF、m-DPF、DPB之各蒸鍍薄膜，並藉由微分干涉顯微鏡觀察其表面。

第二圖～第四圖係顯示各顯微照相（五十倍），另，第二圖～第四圖之各照片係實際上全體呈藍色，又，邊界線以上為玻璃上之蒸鍍薄膜，以下為ITO上之蒸鍍薄膜。

由第二圖之照片中可知，DPB蒸鍍膜之表面上在蒸鍍後不久即觀察到一般認為因結晶化所造成之斑點。

另一方面，由第三圖、第四圖之照片中可知，DPF、m-DPF之各蒸鍍膜的表面上係即使蒸鍍後經過三週亦皆未觀察到一般認為因結晶化所造成之斑點。

由此可發現，DPF、m-DPF係具有優異之薄膜安定性。

惟，以上所述，僅為本發明最佳之一的具體實施例之

詳細說明與圖式，惟本發明之特徵並不侷限於此，並非用以限制本發明，本發明之所有範圍應以下述之申請專利範圍為準，凡合於本發明申請專利範圍之精神與其類似變化之實施例，皆應包含於本發明之範疇中，任何熟悉該項技藝者在本發明之領域內，可輕易思及之變化或修飾皆可涵蓋在以下本案之專利範圍。

【圖式簡單說明】

第一圖係以模式顯示有關第一實施例、第二實施例之有機發光裝置之層體構造截面圖；

第二圖係剛蒸鍍後之D P B蒸鍍膜表面之顯微照相；

第三圖係蒸鍍三週後之D P F蒸鍍膜表面之顯微照相；及

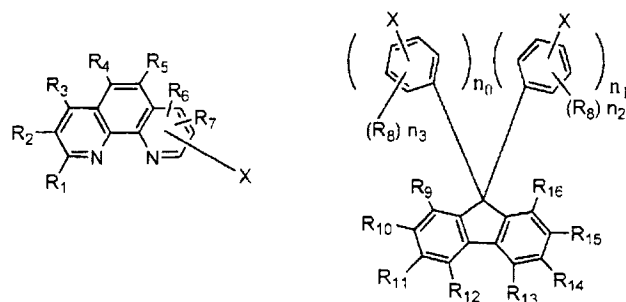
第四圖係蒸鍍三週後之m-D P F蒸鍍膜表面之顯微照相。

【主要元件符號說明】

- 1 陽極
- 2 a , 2 b 電洞注入層
- 3 電洞傳輸層
- 4 a , 4 b 發光層
- 5 電洞阻止層
- 6 a , 6 b 電子傳輸層
- 7 陰極

五、中文發明摘要：

一種耐熱性優異且可得到裝置優異之熱特性的新穎電子傳輸材料及具有其之有機發光裝置，又，本發明係使用藉下述通式所表示之啡啉衍生物作為電子傳輸材料並構成有機發光裝置，即：



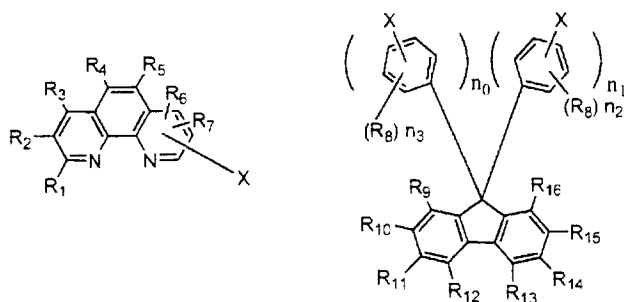
(在此，R₆、R₇係藉由啡啉基與萘基之鍵結位置改變取代位置，且X係結合啡啉基與萘基之單鍵，又，n₀、n₁係分別獨立地為0～2之整數，且n₂、n₃表示取代基數，並分別獨立地為1～4之整數)。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1、一種電子傳輸材料，係藉由下述化學式 1 所示之通式表示者，即：

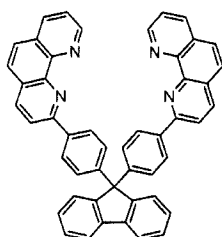
[化學式 1]



其中， $R_1 \sim R_{16}$ 係選自於氫、烷基、環烷基、烯基、環烯基、炔基、芳烷基、芳烷烯基、芳烷炔基、芳基、環芳基、鹵基、鹵烷基、鹵烯基、鹵炔基、鹵芳基、雜環、烷氧基、芳氧基、羥基、胺基、烷胺基、芳胺基、氰基、硝基、烷硫基、芳硫基、醛基、羰基、羧基、酯基、胺甲鹽基、矽基及矽氧烷基中，且可為相同或分別相異之基團，又， R_6 、 R_7 係藉由啡啉基與芴基之鍵結位置而改變取代位置，且 X 係結合啡啉基與芴基之單鍵，又， n_0 、 n_1 係分別獨立地為 0 ~ 2 之整數，且 n_2 、 n_3 表示取代基數，並分別獨立地為 1 ~ 4 之整數。

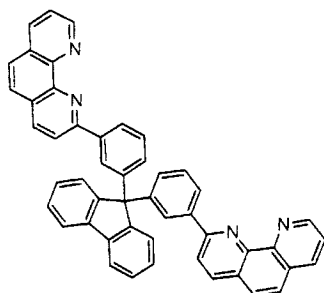
2、一種電子傳輸材料，係藉由下述化學式 2 所表示者，即：

[化學式 2]



3、一種電子傳輸材料，係藉由下述化學式 3 所表示者，即：

〔化學式 3〕



4、一種有機發光裝置，係具有包含如申請專利範圍第 1 項所述之電子傳輸材料之層體者。

5、一種有機發光裝置，係依其順序具有第一電極、發光層及第二電極者，又，前述發光層包含有電洞傳輸發光劑及如申請專利範圍第 1 項所述之電子傳輸材料。

6、一種有機發光裝置，係依其順序具有第一電極、發光層、電洞阻止層及第二電極者，又，前述電洞阻止層包含有如申請專利範圍第 1 項所述之電子傳輸材料。

7、一種有機發光裝置，係依其順序具有第一電極、電洞傳輸層、發光層、電洞阻止層及第二電極者，又，前述電洞阻止層包含有如申請專利範圍第 1 項所述之電子傳輸材料。

8、如申請專利範圍第 6 或 7 項所述之有機發光裝置，其中於前述電洞阻止層與第二電極間具有電子傳輸層且與該電洞阻止層鄰接。

9、如申請專利範圍第 7 項所述之有機發光裝置，其中於前述第一電極與電洞傳輸層間具有電洞注入層且與該

電洞傳輸層鄰接。

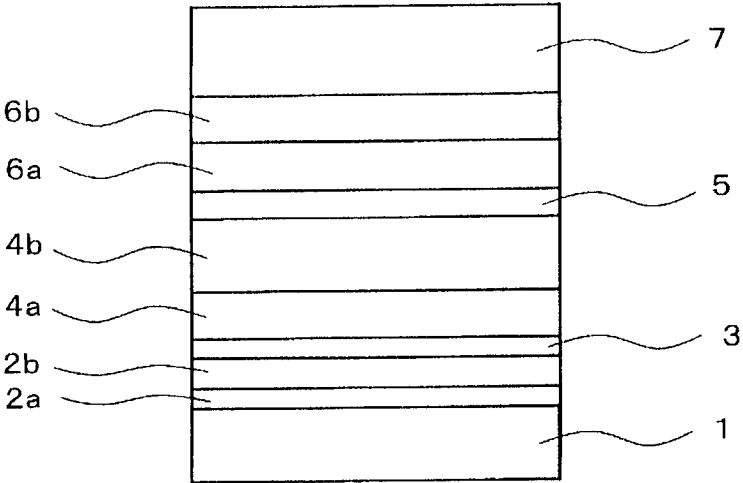
10、如申請專利範圍第6或7項所述之有機發光裝置，其中於前述電洞阻止層係摻雜金屬或金屬錯合物。

11、如申請專利範圍第8項所述之有機發光裝置，其中於前述電子傳輸層係摻雜金屬或金屬錯合物。

12、如申請專利範圍第5至7項中任一項所述之有機發光裝置，其中前述發光層係使至少含有電洞傳輸發光劑及如申請專利範圍第1項所述之電子傳輸材料之成分進行分子分散之層體或於其中摻雜發光劑之層體。

13、如申請專利範圍第5至7項中任一項所述之有機發光裝置，其中前述第一電極係於透明基板上形成透明導電性薄膜。

十一、圖式：



第一圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(一)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1 陽極

2 a , 2 b 電洞注入層

3 電洞傳輸層

4 a , 4 b 發光層

5 電洞阻止層

6 a , 6 b 電子傳輸層

7 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：

