



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I419955 B

(45)公告日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：098113422

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 04 月 23 日

(51)Int. Cl. : C09K11/06 (2006.01)

C07F15/00 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(71)申請人：鄭建鴻(中華民國) CHENG, CHIEN HONG (TW)

新竹市清華大學西院 58 號 3 樓

(72)發明人：鄭建鴻 CHENG, CHIEN HONG (TW)；吳芳奕 WU, FANG IY (TW)；陳錦賢 CHEN, CHIN HSIEN (TW)

(74)代理人：吳家業

(56)參考文獻：

US 2003/0068526A1

審查人員：陳敏君

申請專利範圍項數：23 項 圖式數：11 共 0 頁

(54)名稱

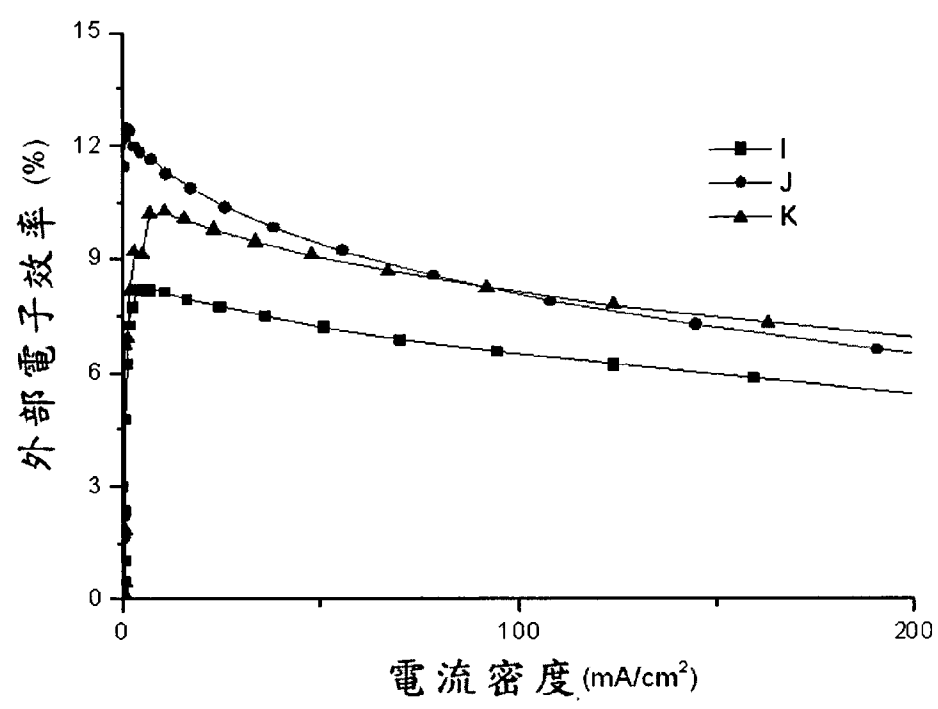
β-二酮類輔助配位基與其金屬錯合物在有機光電元件之應用

β-DIKETONE ANCILLARY LIGANDS AND THEIR METAL COMPLEXES USED IN ORGANIC OPTOELECTRONIC DEVICES

(57)摘要

本發明揭示了一種可用於有機光電元件(organic optoelectronic devices)之磷光發光材料。上述之磷光發光材料係一鉑或銦錯合物，利用修飾之乙醯丙酮(acetylacetone)配位基，以達到提高外部電子效率之目的，且其外部量子效率大於 FPt。一般而言，磷光發光層以有磷光發光材料為摻雜物，本發明更揭示一種磷光發光層以磷光發光材料為主要材料，以簡化製程。

The present invention discloses a phosphor for organic optoelectronic devices. The phosphor is a complex comprising a metal (Ir or Pt) and a β-diketone ancillary ligand. The ligand is modified from an acetylacetone. The external quantum efficiency of the organic optoelectronic device according to this specification is higher than the prior organic optoelectronic with FPt phosphor. In general, a phosphorescent layer is used to be doped by the phosphor. The specification further discloses a phosphorescent layer comprises the phosphor as the major material.



第十圖

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98113422

C07K 1/06 (2006.01)

※申請日：98.4.23

※IPC 分類：C07F 15/00 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

β-二酮類輔助配位基與其金屬錯合物在有機光電元件之應用/

β-Diketone Ancillary Ligands and Their Metal Complexes Used in Organic Optoelectronic Devices

二、中文發明摘要：

本發明揭示了一種可用於有機光電元件 (organic optoelectronic devices) 之磷光發光材料。上述之磷光發光材料係一鉑或銱錯合物，利用修飾之乙醯丙酮 (acetylacetone) 配位基，以達到提高外部電子效率之目的，且其外部量子效率大於 FPt。一般而言，磷光發光層以有磷光發光材料為摻雜物，本發明更揭示一種磷光發光層以磷光發光材料為主要材料，以簡化製程。

三、英文發明摘要：

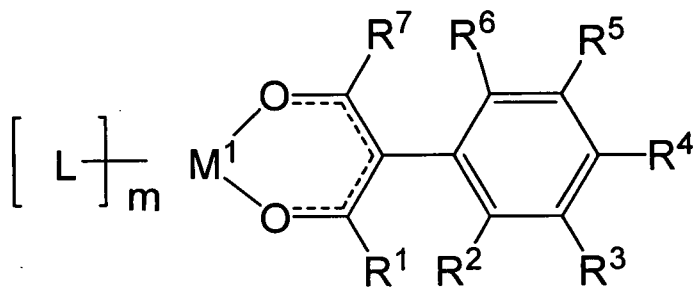
The present invention discloses a phosphor for organic optoelectronic devices. The phosphor is a complex comprising a metal (Ir or Pt) and a β-diketone ancillary ligand. The ligand is modified from an acetylacetone. The external quantum efficiency of the organic optoelectronic device according to this specification is higher than the prior organic optoelectronic with FPt phosphor. In general, a phosphorescent layer is used to be doped by the phosphor. The specification further discloses a phosphorescent layer comprises the phosphor as the major material.

## 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(十)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種磷光發光材料及其應用，特別是有關於一種鉑或銦錯合物磷光發光材料及其應用。

### 【先前技術】

一般而言，有機發光二極體(Organic Light Emitting Diodes, OLEDs)基本結構至少包含：一陰極(cathode)、一陽極(anode)與一發光層(emission layer, EML)。當電子或洞子不易注入發光層時，可以在發光層和陽極間加入一電洞傳導層(hole-transport layer, HTL)，亦可在發光層與陰極間加入一電子傳導層(electron transporting layer, ETL)。

其中，白光有機發光二極體係由互補色(黃橘光與藍光)或三原色(紅光、綠光與藍光)混合而成。其發光方式可分為螢光(fluorescence)、磷光(phosphorescence)或螢光與磷光混合發光。

有機發光二極體的基本發光原理係由電子躍遷行為所造成。一個電子可有多個電子態，最低的穩定能階稱為基態，其他能量較高的稱為激發態。位於基態電子吸收能量躍遷至較高的激發態，激發態電子再經由內部轉換(internal conversion)、系統間跨越(intersystem crossing)、外部轉換(external conversion)等途徑再回到基態。其中，從單重態(single)激發態經由放光的過程回到基態則稱為螢光。另外，經由系統間跨越(intersystem crossing)，經由三重激發態(triplet)放光回到基態則稱

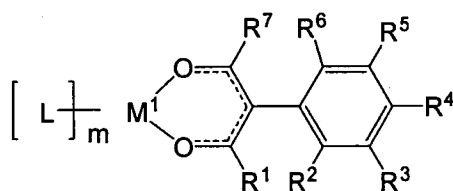
為磷光。再者，發光的光色取決於分子能階大小，因此可藉由調控分子結構改變分子能階，以獲得需要的光色。

一般而言，有機發光二極體 (OLED) 相較於發光二極體 (LED) 具有輕薄、高亮度、高解析、視角廣等特點。有關上述之有機光電元件，目前正在被使用中，但應用於照明上的表現仍未滿意。有鑑於此，仍有必要發展新的發光材料，以具有良好的亮度、效率與演色性 (color rendering index, CRI)，係亟欲發展之技術。

### 【發明內容】

鑒於上述之發明背景中，為了符合產業上之要求，本發明提供一種新的磷光發光材料及其應用。

本發明揭露了一種磷光發光材料，其包含一過渡金屬  $M^1$ ，上述之  $M^1$  係鉑或銻；以及一配位基 3-苯基-2,4-戊二酮-O,O (3-phenyl-2,4-pentanedionato-O,O)。磷光發光材料的一般式如下：



其中，L 為一配位基，其中，m 係為 1 或 2，其中， $R^1$  與  $R^7$  可以相同或不同，且  $R^1$  與  $R^7$  係獨立選自下列族群中之一者：氫原子、鹵基、C1-C6 烷基、C1-C6 鹵烷基，其中， $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  與  $R^6$  可以相同或不同，且  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  與  $R^6$  係獨立選自下列群組之一者：氫原子、鹵基、C1-C6 烷基、C1-C6 鹵烷基、C6-C10 芳香族團基、含有 1-4 個選自 N、

O、B、P、Si 雜環原子之 5 至 7 員雜環基。

其中，以上述之磷光發光材料作為磷光發光層之混摻材料，其外部電子效率高於以 FPt [platinum(II) (4',6'-difluorophenylpyridinato-N,C2')(2,4-pentanedionato-O,O)] 作為磷光發光層之混摻材料。

此外，隨著上述之 (3-苯基-2,4-戊二酮-O,O) 取代基尺寸增加，可以降低當摻雜濃度升高時的分子間作用力，並抑制三重態自我毀滅現象 (triplet-triplet annihilation) 以避免能量以非放光途徑釋放；此外，在乙醯丙酮配位基 (acetylacetonate) 進行取代基修飾，具有不影響錯合物發光位置的優點；若導入電子/電洞傳輸特性的取代基團，將可進一步幫助電子/電洞注入與傳輸。若 M 為 Pt 時，錯合物為平面四方 (square planar) 的幾何構形，當芳香環取代尺寸逐漸增加時，分子間的堆疊逐漸受到限制，因此堆疊態放光 (aggregated state emission) 所佔比例應該降低並且藍位移。

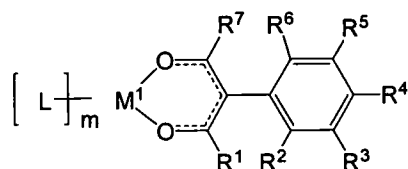
本發明更揭露了一種具有磷光發光層之有機光電元件，其中磷光發光層以磷光發光材料為主要材料，因此形成磷光發光層不使用混摻 (Doping) 技術，以簡化製程。

### 【實施方式】

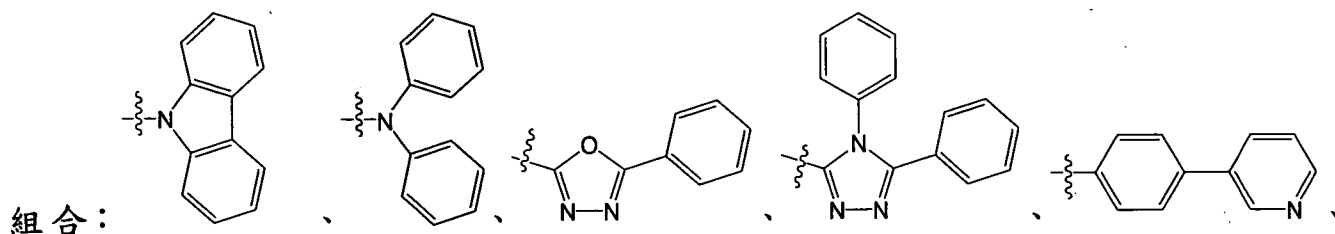
本發明在此揭示一種磷光發光材料及其應用。為了能徹底地瞭解本發明，將在下列的描述中提出詳盡的步驟及其組成。顯然地，本發明的施行並未限定於該領域之技藝者所熟習的特殊細節。另一方面，眾所周

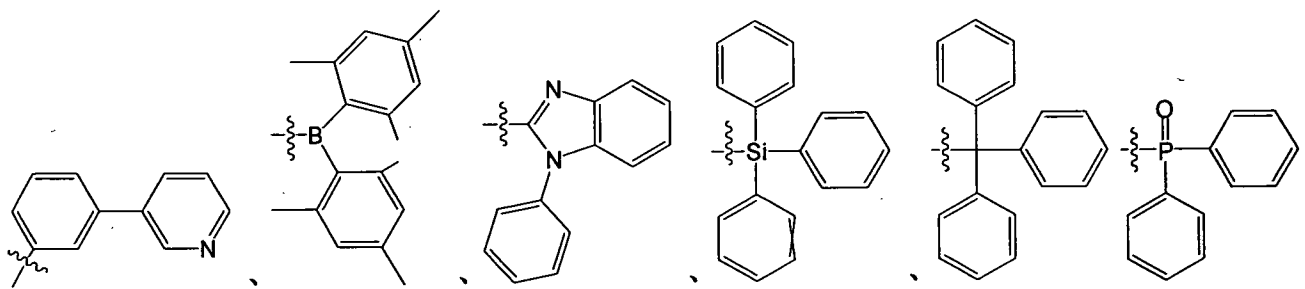
知的組成或步驟並未描述於細節中，以避免造成本發明不必要之限制。本發明的較佳實施例會詳細描述如下，然而除了這些詳細描述之外，本發明還可以廣泛地施行在其他的實施例中，且本發明的範圍不受限定，其以之後的專利範圍為準。

本發明之一第一實施例揭露一種磷光發光材料包含：一過渡金屬  $M^1$ ， $M^1$  係鉑或銥；以及一（3-苯基-2,4-戊二酮-O,O）(3-phenyl-2,4-pentanedionato-O,O)；而磷光發光材料的一般式如下：



其中，L 為一配位基，其中， $m$  為 1 或 2，其中， $R^1$  與  $R^7$  可以相同或不同，且  $R^1$  與  $R^7$  係獨立選自下列族群中之一者：氫原子、鹵基、烷基、鹵烷基；其中， $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  與  $R^6$  可以相同或不同，且  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  與  $R^6$  係獨立選自下列群組之一者：氫原子、鹵基、C1-C6 烷基、C1-C6 鹵烷基、C6-C22 芳香族團基或含有 1-4 個選自 N、O、B、P、Si 雜環原子之 5 至 7 員雜環基，其中，C6-C22 芳香族團基或含有 1-4 個選自 N、O、B、P、Si 雜環原子之 5 至 7 員雜環基選自下列族群之一者或其任意

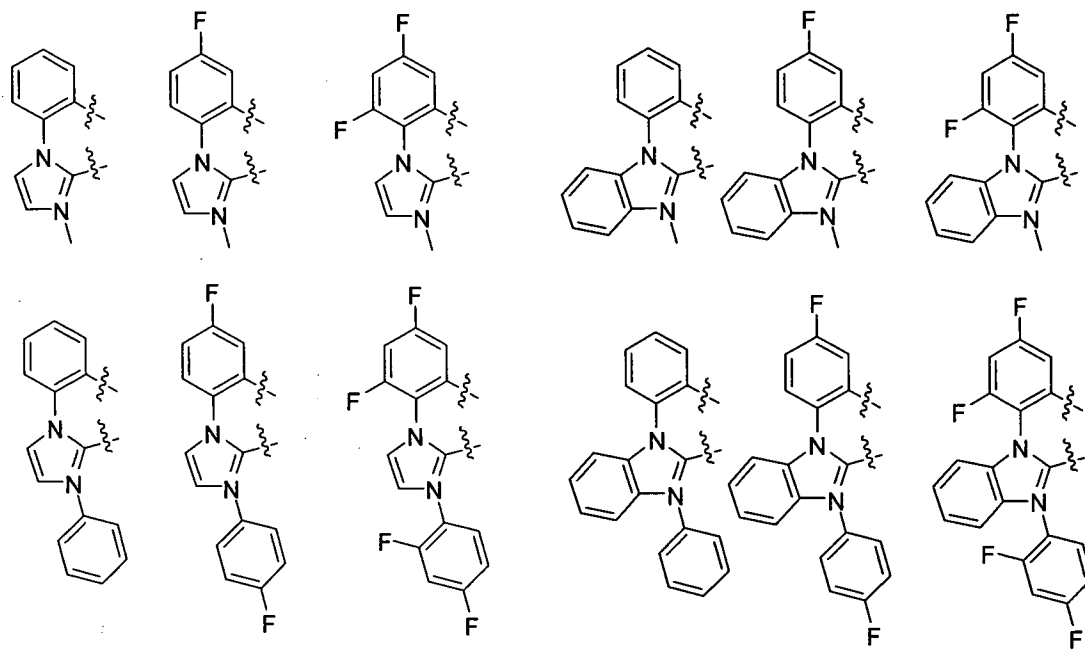


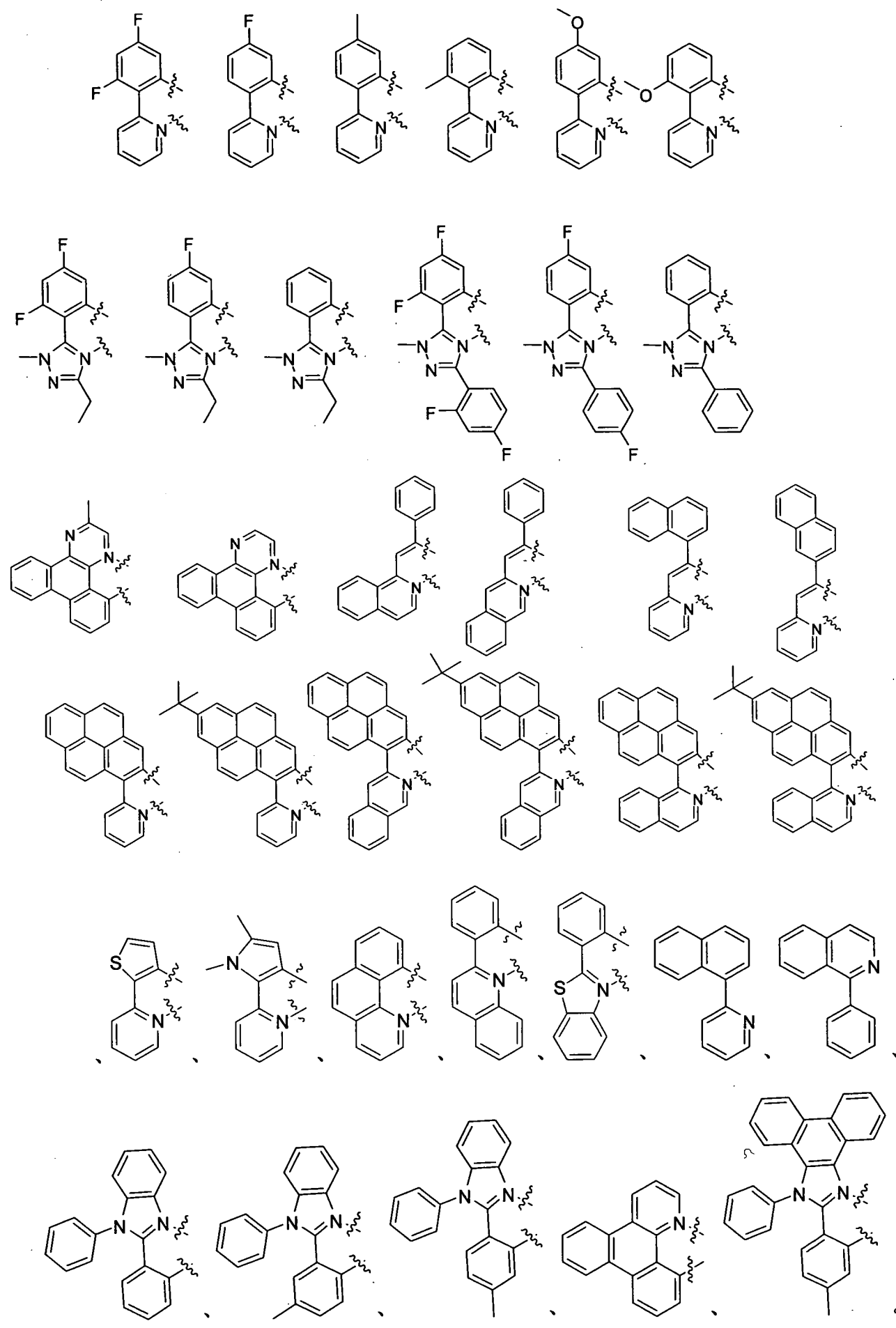


其中， $R^3$  至  $R^5$  至少有一者不為氫原子。

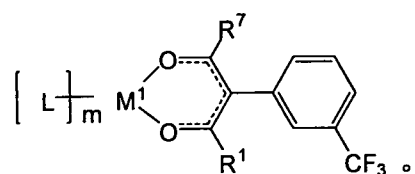
其中，上述之 C1-C6 鹵烷基較宜者選自下列族群之一者或其任意組合： $CF_3$ 、 $C_2F_5$ 。

其中，上述之 L 較宜者選自下列族群之一者或其組合：

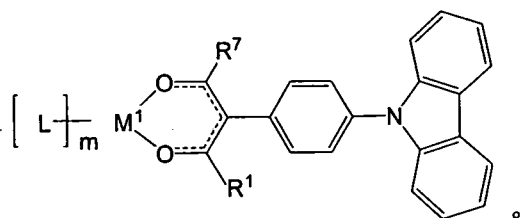




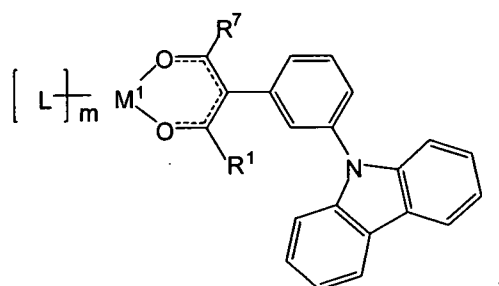
於本實施例之一較佳範例中，上述之磷光發光材料更包含下列結構：



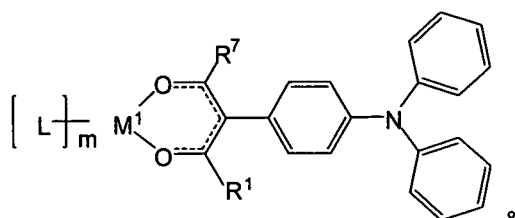
於本實施例之又一較佳範例中，上述之磷光發光材料更包含下列結構：



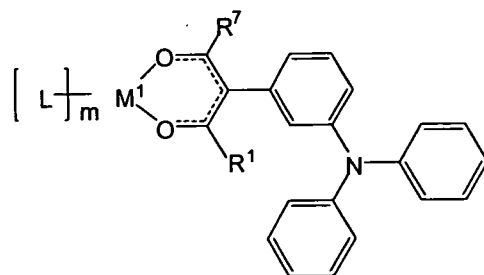
於本實施例之又一較佳範例中，上述之磷光發光材料更包含下列結構：



於本實施例之又一較佳範例中，上述之磷光發光材料更包含下列結構：

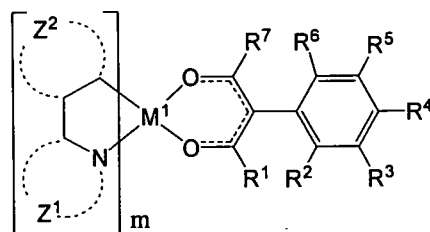


於本實施例之又一較佳範例中，上述之磷光發光材料更包含下列結構：



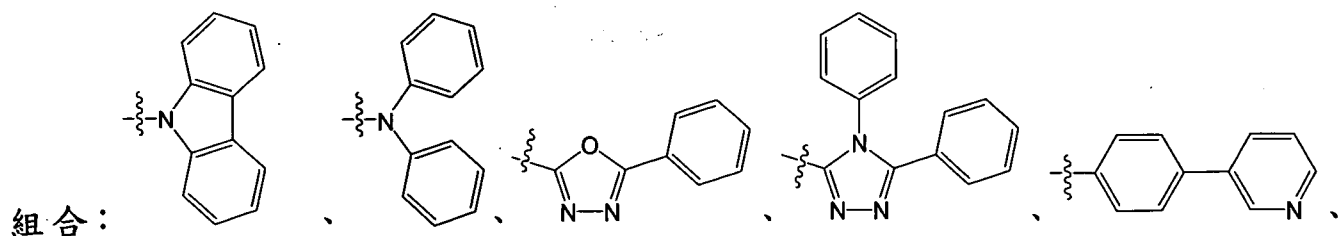
於本實施例之另一較佳範例中，上述之磷光發光材料可應用於有機光電元件中，而磷光發光材料可產生橘光與一藍光發光層產生之藍光混合，以產生白光。

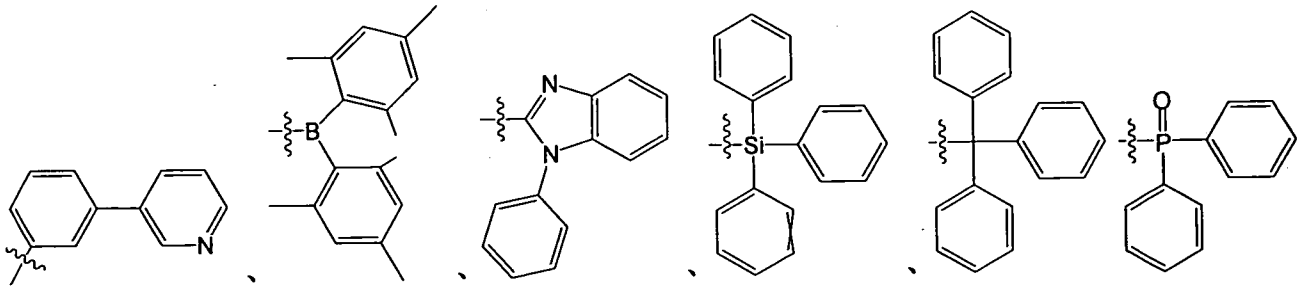
本發明之一第二實施例揭露一種磷光發光材料，其一般式如下：



其中， $M^1$  係鉑或銦，其中  $m$  係 1 至 2，其中， $R^1$  與  $R^7$  可以相同或不同，且  $R^1$  與  $R^7$  係獨立包含下列族群中之一者：氫原子、鹵基、烷基、鹵烷基，其中， $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  與  $R^6$  可以相同或不同，且  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$

與  $R^6$  係獨立包含下列群組之一者：氫原子、鹵基、C1-C6 烷基、C1-C6 鹵烷基、C6-C22 芳香族團基或含有 1-4 個選自 N、O、B、P、Si 雜環原子之 5 至 7 員雜環基，其中，C6-C22 芳香族團基或含有 1-4 個選自 N、O、B、P、Si 雜環原子之 5 至 7 員雜環基選自下列族群之一者或其任意

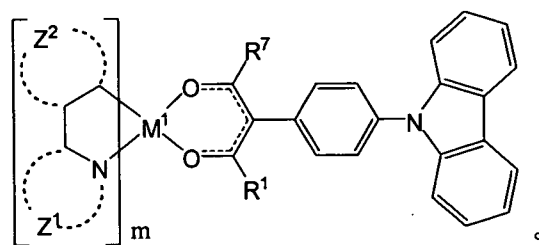




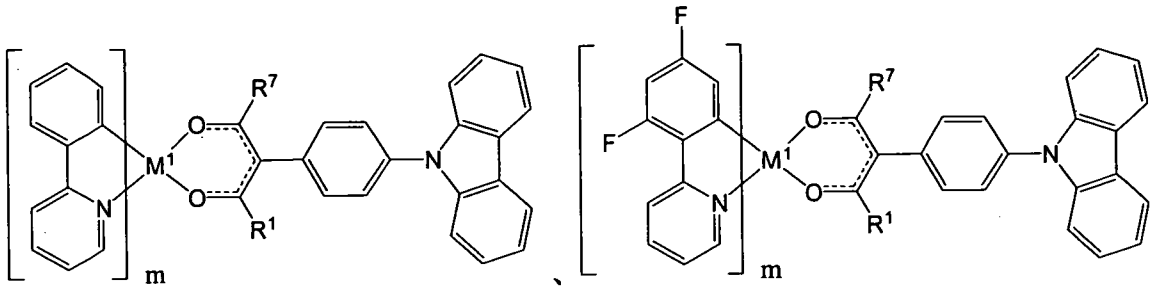
其中， $R^3$  至  $R^5$  至少有一不為氫原子。其中，虛線  $Z^1$  係含氮之 C3~C15 芳香雜環結構或任一經由一個或多個鹵基取代之含氮 C3~C15 芳香雜環結構，其中，虛線  $Z^1$  更包含含氮單環至五個環以下結構；其中，虛線  $Z^2$  代表單環到五個環以下結構，其中，每個環是六圓環 (six member ring)、五圓環 (five member ring) 或可含有任一經由一個或多個鹵基取代之六圓環 (six member ring) 或五圓環 (five member ring)。

此外，上述之磷光發光材料較宜者可組成一磷光發光層，也就是說磷光發光層組成成分可僅包含磷光發光材料，因此形成上述之磷光發光層不使用混摻 (Doping) 技術，以簡化製程。有機光電元件可包含上述之磷光發光層，當亮度大於或等於  $2000 \text{ cd/m}^2$  的情況下，較佳者外部電子效率可大於或等於百分之八。

於本實施例之另一較佳範例中，上述之磷光發光材料更包含下列結構：

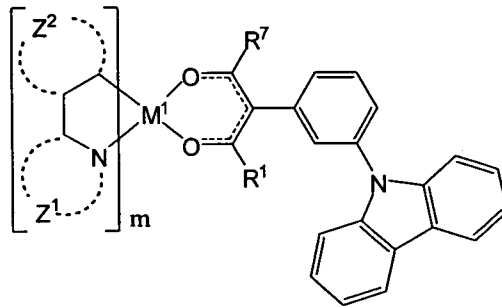


其中，更包含下列結構：



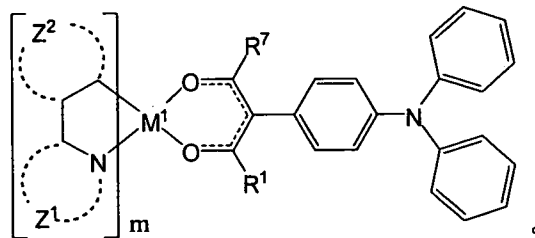
於本實施例之又一較佳範例中，上述之磷光發光材料更包含下列結

構：



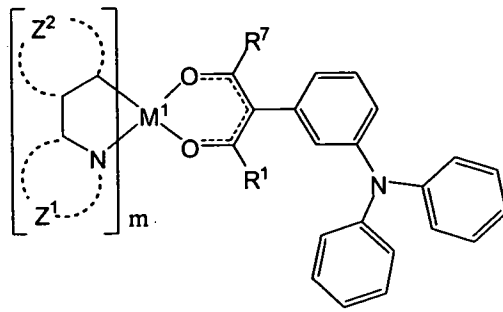
於本實施例之又一較佳範例中，上述之磷光發光材料更包含下列結

構：

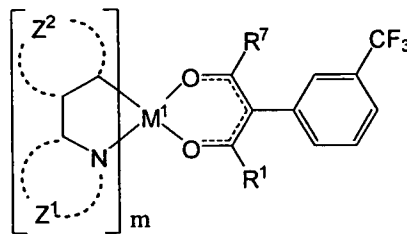


於本實施例之又一較佳範例中，上述之磷光發光材料更包含下列結

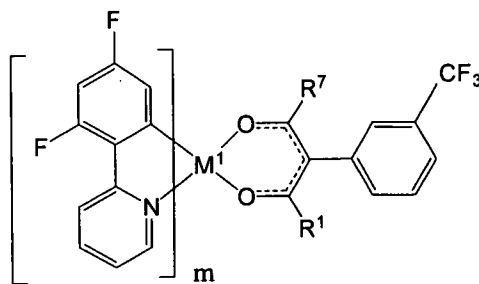
構：



於本實施例之又一較佳範例中，上述之磷光發光材料更包含下列結構：



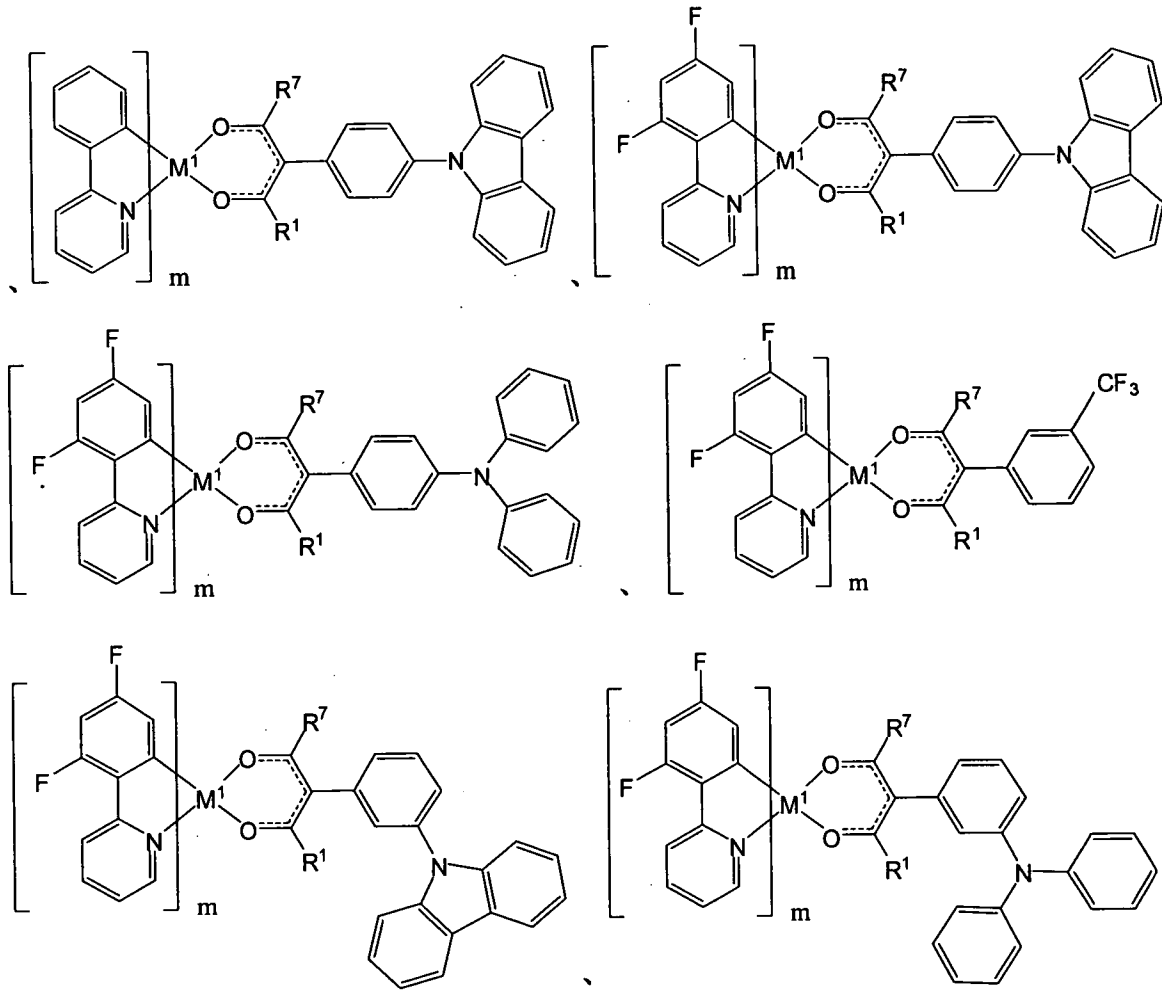
其中，更包含下列結構：



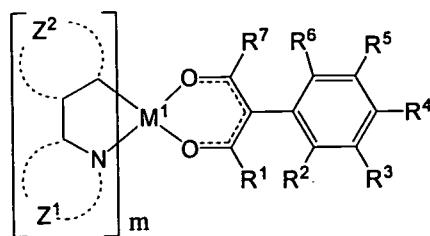
本發明之一第三實施例揭露一種具有磷光發光層之有機光電元件，其中上述之磷光發光層以一具有芳香族取代基之乙醯丙酮配位基的磷光發光材料為主要材料，且芳香族取代基與該乙醯丙酮配位基兩平面有大於 60 度的二面角(dihedral angle)，以降低固態時的分子間作用力，因此形成該磷光發光層不使用混摻 (Doping) 技術，以簡化製程。而磷光發光層厚度較宜者大於或等於 5 奈米。此外，上述之有機光電元件亮度大於或等於 2000 cd/m<sup>2</sup> 的情況下，較佳者外部電子效率可大於或等於百

分之八。

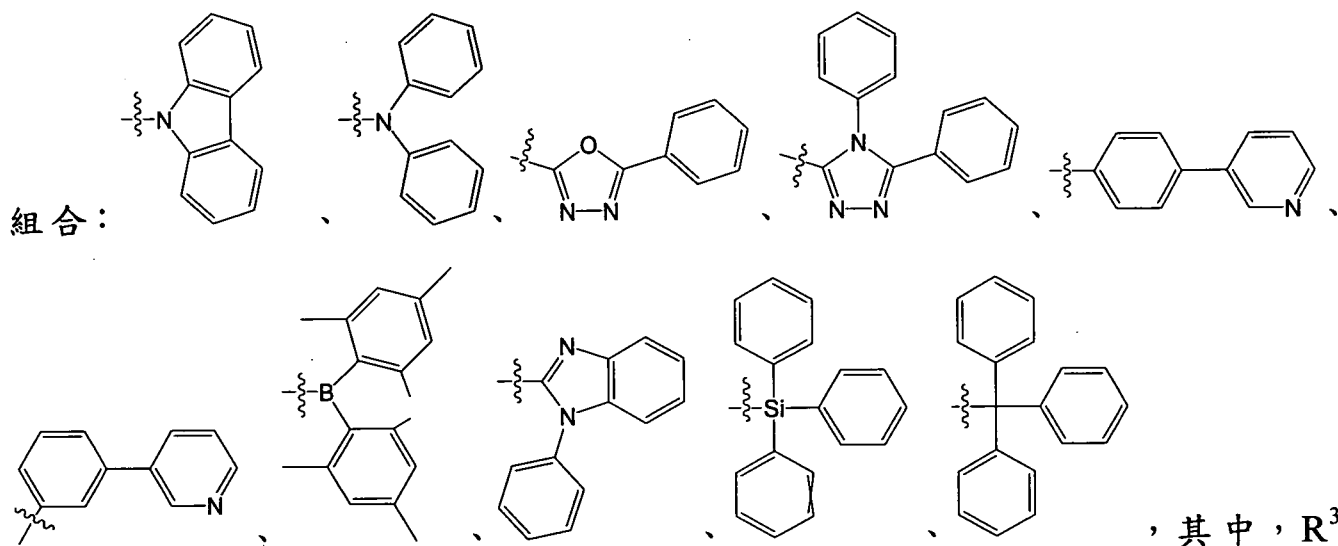
其中，上述之磷光發光材料較宜者選自下列之一者或其任意組合：



本發明之一第四實施例揭露一種有機發光元件，包含一對電極與至少一有機層位於該些電極之間，其中該至少一有機層包括一發光層，且該些有機層中至少有一層包含一具有一鉑（或銱）錯合物，且該鉑（或銱）錯合物包含一（3-苯基-2,4-戊二酮-O,O）(3-phenyl-2,4-pentanedionato-O,O)配位基，該鉑（或銱）錯合物一般式如下：



其中， $M^1$  係鉑或銦，其中  $m$  係 1 至 2，其中， $R^1$  與  $R^7$  可以相同或不同，且  $R^1$  與  $R^7$  係獨立包含下列族群中之一者：氫原子、鹵基、烷基、鹵烷基，其中， $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  與  $R^6$  可以相同或不同，且  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  與  $R^6$  係獨立包含下列群組之一者：氫原子、鹵基、C1-C6 烷基、C1-C6 鹵烷基、C6-C22 芳香族團基或含有 1-4 個選自 N、O、B、P、Si 雜環原子之 5 至 7 員雜環基，其中，C6-C22 芳香族團基或含有 1-4 個選自 N、O、B、P、Si 雜環原子之 5 至 7 員雜環基選自下列族群之一者或其任意

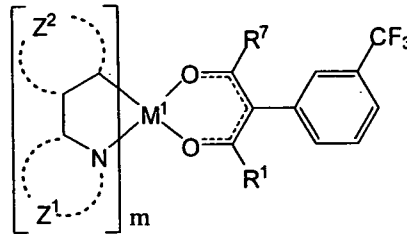


至  $R^5$  至少有一者不為氫原子。其中，虛線  $Z^1$  係含氮之 C3~C15 芳香雜環結構或任一經由一個或多個鹵基取代之含氮 C3~C15 芳香雜環結構，其中，上述之虛線  $Z^1$  更包含含氮單環至五個環以下結構；其中，虛線  $Z^2$  代表單環到五個環以下結構，其中，每個環是六圓環 (six member ring)、五圓環 (five member ring) 或可含有任一經由一個或多個鹵基取

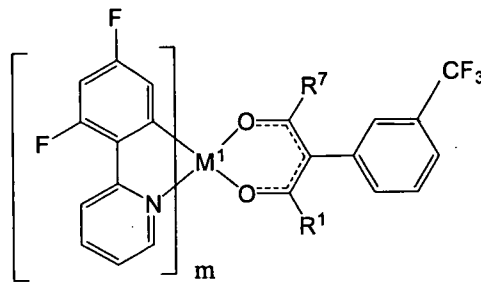
代之六圓環 (six member ring) 或五圓環 (five member ring)。

於本實施例之一較佳範例中，上述之鉑 (或鈹) 錯合物更包含下列

結構：

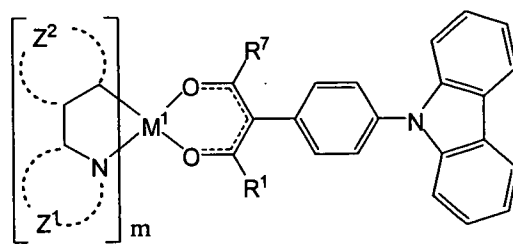


其中，更包含下列結構：

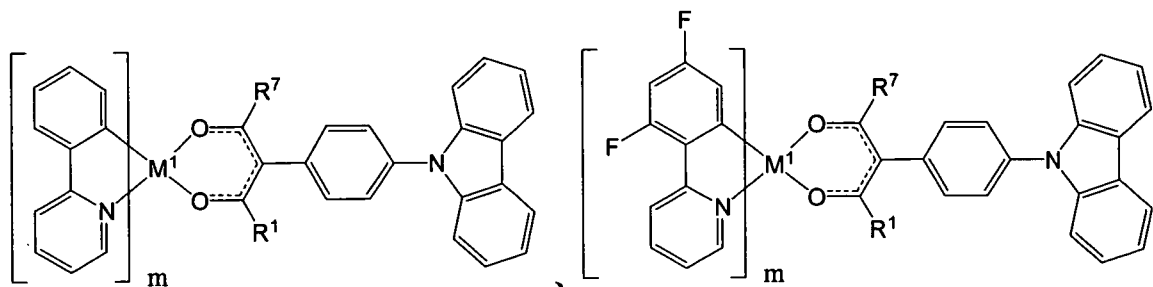


於本實施例之又一較佳範例中，上述之鉑 (或鈹) 錯合物更包含下

列結構：

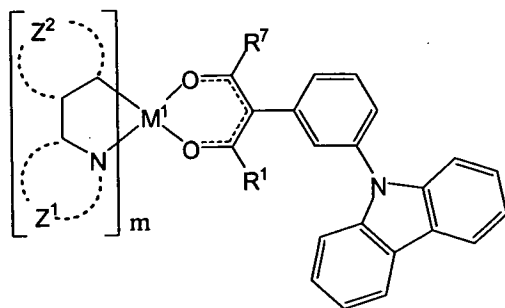


其中，更包含下列結構：



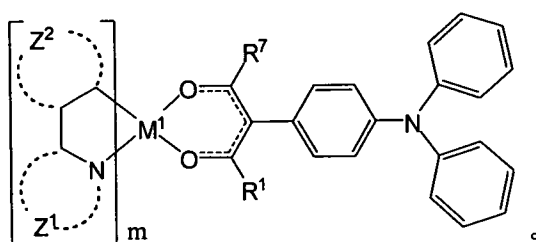
於本實施例之又一較佳範例中，上述之鉑 (或鈹) 錯合物更包含下

列結構：



於本實施例之再一較佳範例中，上述之鉑（或銱）錯合物更包

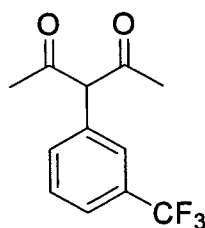
含下列結構：



範例一

3-(3-(三氟甲基)苯基)戊2,4二酮 [3-(3-(trifluoromethyl)phenyl)pentane-2,4-dione]

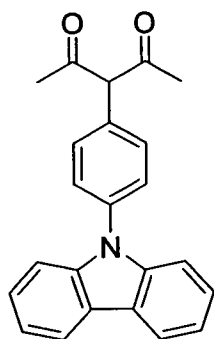
之基本資料如下所述：



$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.87 (s, 6H), 7.36 (d, 2H,  $J=7.2\text{Hz}$ ), 7.38 (s, 1H), 7.51 (t, 1H), 7.59 (d, 1H,  $J=7.2\text{ Hz}$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  24.1 ( $\text{CH}_3$ ), 114.1 (C), 124.4 (C), 124.5 (C), 127.8 (C), 127.9 (C), 129.41 (C), 134.6 (C), 137.8 (C), 190.8 (C). HRMS (EI,  $m/z$ ): calcd. for  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}_2$  244.0711 found 244.0716 ( $\text{M}^+$ ).

3- ( 4- ( 9 氫 - 咪 唑 9 ) 苯 基 ) 戊 2, 4 二 酮

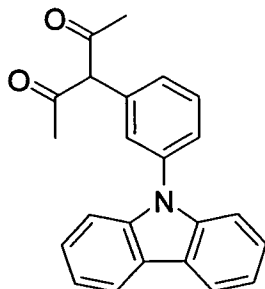
[3-(4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)pentane-2,4-dione] 之基本資料如下所述：



Yield: 82.2%.  $^1\text{H NMR}$  (400 M Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.01 (s, 6H), 7.31 (t, 2H), 7.40-7.48 (m, 6H), 7.60 (d, 2H,  $J=8.4$  Hz), 8.16 (d, 2H,  $J=8.4$  Hz).  $^{13}\text{C NMR}$  (100 M Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  24.3 ( $\text{CH}_3$ ), 109.7 (C), 114.5 (C), 120.1 (C), 120.4 (C), 123.5 (C), 126.0 (C), 127.3 (C), 132.6 (C), 136.1 (C), 137.1 (C), 140.7 (C), 191.0 (C). HRMS (EI,  $m/z$ ): calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{NO}_2$  341.1416 found 341.1419 ( $\text{M}^+$ ).

3- ( 3- ( 9 氫 - 咔 唑 9 ) 苯 基 ) 戊 2, 4 二 酮

[3-(3-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)pentane-2,4-dione] 之基本資料如下所述：

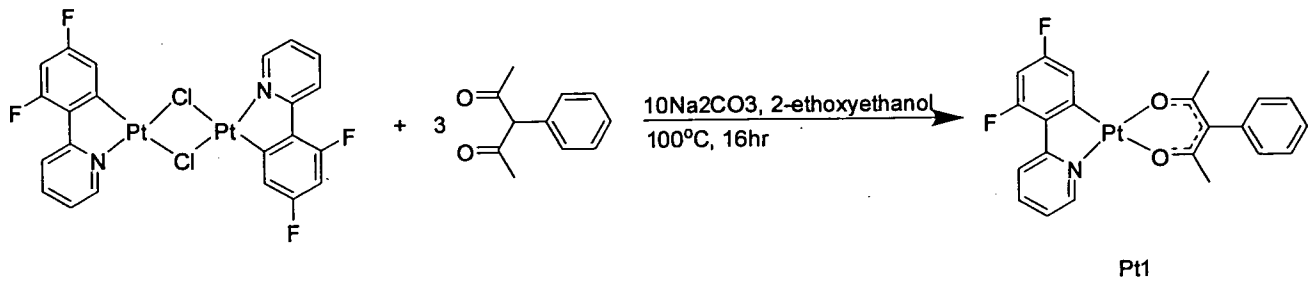


Yield: 43.3%.  $^1\text{H NMR}$  (400 M Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.03(s, 6H), 7.29-7.33(m,3H), 7.38-7.45(m, 5H), 7.57(d, 2H,  $J=8.0$  Hz), 7.64(t, 1H), 8.15(d, 2H,  $J=8.0$  Hz).  $^{13}\text{C NMR}$  (100 M Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  24.3( $\text{CH}_3$ ), 109.5(C), 114.5(CH), 120.2(C), 120.5(C), 123.5(C), 126.0(C), 126.3(C), 129.6(C), 130.2(C), 138.2(CH), 138.9 (CH), 140.7(CH), 190.8(C).

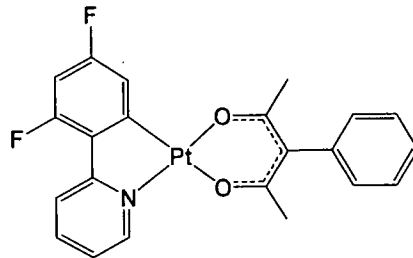
範例二

鉑 錯 合 物 [Platinum (II) (2-(4',6'-difluorophenyl)pyridinato- $N,C^{2'}$ )

(3-phenyl-2,4-pentanedionato- $O,O$ )] 製備 (以下簡稱 Pt 1)

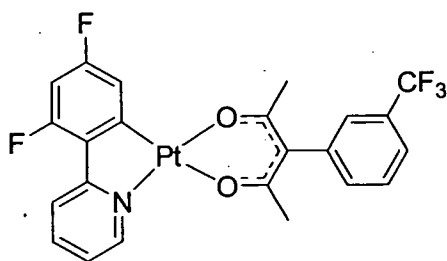


取 1.00 克二氟苯基吡啶 dfppy-dimer (1.2 mmol)、0.613 克苯基戊二酮 phenylpentane-2,4-dione (3.6 mmol)、1.24 克碳酸氫鈉  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (10 mmol)、以及 14 毫升 2-乙氧基乙醇(2-ethoxyethanol)於氮氣環境下  $100^\circ\text{C}$  加熱 16 小時。以降壓方式將溶液移除，並將殘留物溶於二氯甲烷中。以硫酸鎂去水並濃縮產物後，以層析方式純化產物。純化後產物利用二氯甲烷/甲醇再結晶，產率為 45.9%。上述之鉑錯合物之基本資料如下所述：



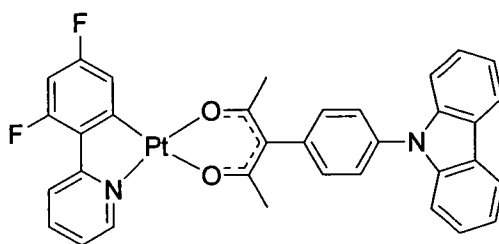
$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.76 (d, 6H,  $J=3.6$  Hz), 6.57 (t, 1H), 7.10-7.20 (m, 4H), 7.27-7.31 (m, 1H), 7.35-7.39 (m, 2H), 7.83 (t, 1H), 7.97 (d, 1H,  $J=8.4$  Hz), 9.01 (d, 1H,  $J=5.6$  Hz). HRMS (EI,  $m/z$ ): calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{NO}_2\text{Pt}$  560.0875 found 560.0832 ( $\text{M}^+$ ). Anal. Calcd. for  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{F}_2\text{NO}_2\text{Pt}$ : C, 47.15; H, 3.06; N, 2.50 %. Found: C, 47.32; H, 3.36; N, 2.69 %.

鉑 錯 合 物 Platinum (II) (2-(4',6'-difluorophenyl)pyridinato- $N,C^{2'}$ ) (3-(3-(trifluoromethyl)phenyl)-2,4-pentanedionato- $O,O$ ) 之基本資料如下所述：(以下簡稱 Pt 2)



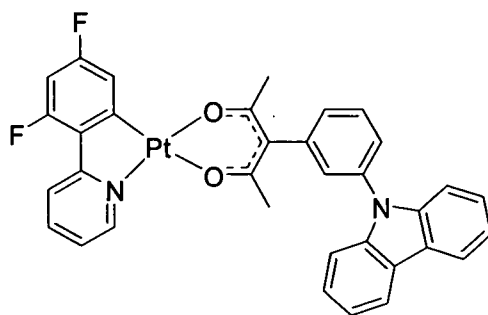
Yield: 58.7%.  $^1\text{H NMR}$  (400 M Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.73 (d, 6H,  $J=3.2$  Hz), 6.57 (t, 1H), 7.07-7.15 (m, 2H), 7.39 (d, 1H,  $J=7.2$  Hz), 7.48 (d, 1H,  $J=6.4$  Hz), 7.52 (d, 2H,  $J=7.2$  Hz), 7.57 (d, 1H,  $J=8.0$  Hz), 7.84 (t, 1H), 7.97 (d, 1H,  $J=8.4$  Hz), 8.96 (d, 1H,  $J=5.2$  Hz). HRMS (EI,  $m/z$ ): calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{F}_5\text{NO}_2\text{Pt}$  628.0749 found 628.0748 ( $\text{M}^+$ ). Anal. Calcd. for  $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{F}_5\text{NO}_2\text{Pt}$ : C, 43.96; H, 2.57; N, 2.23 %. Found: C, 43.90; H, 2.75; N, 1.86 %.

鉑 錯 合 物 Platinum (II) (2-(4',6'-difluorophenyl)pyridinato- $N,C^{2'}$ ) (3-(4-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)-2,4-pentanedionato- $O,O$ ) 之 基 本 資 料 如 下 所 述 : ( 以 下 簡 稱 Pt 3 )



Yield: 37.1%.  $^1\text{H NMR}$  (400 M Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.90 (d, 6H,  $J=2.8$  Hz), 6.59 (t, 1H), 7.13-7.17 (m, 2H), 7.29 (t, 1H), 7.40-7.46 (m, 6H), 7.59 (d, 2H,  $J=4.4$  Hz), 7.85 (t, 1H), 7.99 (d, 1H,  $J=8.4$  Hz), 8.15 (d, 1H,  $J=7.6$  Hz), 9.02 (d, 1H,  $J=5.2$  Hz). HRMS (EI,  $m/z$ ): calcd for  $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Pt}$  725.1454 found 725.1452 ( $\text{M}^+$ ).

鉑 錯 合 物 Platinum (II) (2-(4',6'-difluorophenyl)pyridinato- $N,C^{2'}$ ) (3-(3-(9H-carbazol-9-yl)phenyl)-2,4-pentanedionato- $O,O$ ) 之 基 本 資 料 如 下 所 述 : ( 以 下 簡 稱 Pt 4 )

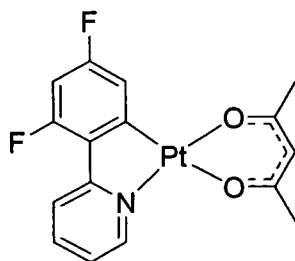


Yield: 18.4%.  $^1\text{H}$  NMR (400 M Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.91(d, 6H,  $J=2.8$  Hz), 6.57(t, 1H), 7.10-7.15(m, 2H), 7.27-7.32(m, 3H), 7.40-7.44(m, 5H), 7.54(d, 1H,  $J=8.0$  Hz), 7.63(t, 1H), 7.83(t, 1H), 7.96(d, 1H,  $J=8.0$  Hz), 8.14(d, 1H,  $J=3.6$  Hz), 8.98(d, 2H,  $J=5.6$  Hz).

### 範例三

#### Pt 錯合物之光學性質

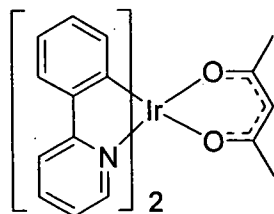
FPt 係一磷光發光材料，其包含乙醯丙酮配位基。而本發明所揭露之 Pt 錯合物(Pt 1、Pt 2、Pt 3)包含修飾之乙醯丙酮配位基。FPt 其一般式如下：



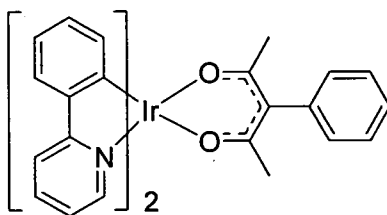
第一 A 圖係 FPt 與 Pt 錯合物(Pt 1、Pt 2、Pt 3)之吸收度與光激發光 (Photoluminescence, PL)圖。另外，利用積分球測量發效率(激發光源波長: 340 nm)證實具有較大取代基修飾的 Pt 錯合物能有效降低分子間作用力，例如 Pt 3 晶體的發光效率(28%)明顯高於 FPt 晶體的發光效率(16%)。

#### Ir 錯合物之光學性質

$\text{Ir}(\text{PPy})_2(\text{acac})$  係一磷光發光材料，其包含乙醯丙酮配位基。而本發明所揭露之 Ir 錯合物包含修飾之乙醯丙酮配位基。第一 B 圖係 Ir 錯合物 Iridium (III) bis (2-phenylpyridinato-N,C2') (3-phenyl-2,4-pentanedionato-O,O) (以下簡稱 Ir 1) 之光激發光圖。 $\text{Ir}(\text{PPy})_2(\text{acac})$  錯合物其一般式如下：



Ir 錯合物 ( $\text{Ir}(\text{PPy})_2(\text{phacac})$ ) 其一般式如下：



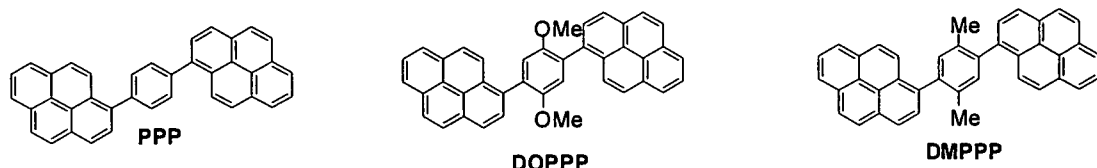
以 Pt 錯合物作為白光有機發光二極體發光層之混摻物(dopant)

在 A 至 D 裝置中，分別以 FPt 與 Pt 錯合物(Pt 1、Pt 2、Pt 3) 作為發光層之混摻材料。如第二圖所示，此白光有機發光二極體可產生寬波長白光，上述之白光範圍包含：單體發光 (450 至 550 奈米) 與激發物發光 (550 至 750 奈米)。隨著乙醯丙酮配位基體積增加，堆疊態發光強度降低，且發光波長往短波長移動。第三圖為亮度對電壓圖。第四圖為外部電子效率對電流密度圖。

## 以 Pt 錯合物作為白光有機發光二極體 (non-doped electrophosphorescent WOLEDs) 之磷光發光層

在 E 至 H 裝置中，分別以 FPt 與 Pt 錯合物 (Pt 1、Pt 2、Pt 3) 作為發光層材料。如第五圖所示，上述之裝置可產生寬波長堆疊態發光 (550 至 750 奈米)。並且隨著乙醯丙酮配位基體積增加，激發物發光波長往短波長移動，此範圍遠離了肉眼不可見之近紅外光範圍 (near infrared range, NIR)。例如，H 裝置 (Pt 3) 發光波長相較於 E 裝置 (FPt; 628 奈米) 有 50 奈米藍位移。第六圖係亮度對電壓圖。第七圖係外部電子效率對電流密度圖，圖中 F 至 H 裝置外部電子效率為 11 至 15 %，由此可知 E 至 H 裝置之外部電子效率遠高於含有以混摻方式形成發光層之有機發光二極體。

在 I 至 K 裝置中，除了包含一以 Pt 錯合物 (Pt 1) 形成之磷光發光層，更包含一雙芘基苯 (dipyrenylbenzenes) 螢光發光層 (PPP、DOPPP、DMPPP)。如第八圖所示，I 至 K 裝置之演色性 (Color Rendering Index, CRI) 皆大於 70。第九圖係亮度對電壓圖。第十圖係外部電子效率對電流密度圖。如第九圖所示，上述之裝置於 4 至 5 伏時啟動，並於 16 伏時達到最高亮度 3 至  $5 \times 10^4$  cd/m<sup>2</sup>。此外，J 與 K 裝置在高亮度情況下 (5000 cd/m<sup>2</sup>) 具有大於 10 % 之外部電子效率。因此，此發光二極體具有良好的照明效果。上述之發光二極體基本資料如表一所示。



表一 Pt 錯合物之電激發光裝置

裝置 [ITO/Organic layers/LiF (1 nm)/Al (100 nm)]	亮度 $L_{\max}$ (nits, V)	外部電子效率 $\eta_{\text{ext}}$ (%, V)	效率 $\eta_c$ ( $\text{cd A}^{-1}$ , V)	耗電率 $\eta_p$ ( $\text{lm W}^{-1}$ , V)	光色座標 (x, y)/ 演色性 [b]	電激發光 位置 EL (nm)[b]
A: PPP (40 nm)/mCP (10 nm)/14% FPt in mCP (25nm)/BCP (40 nm)	44608 (11.5)	9.6 (6.0)	25.4 (6.0)	13.3 (6.0)	0.44, 0.46/ 67	470, 503, 588
B: PPP (40 nm)/mCP (10 nm)/14% Pt1 in mCP (25 nm)/BCP (40 nm)	48171 (14.0)	12.1 (8.5)	32.5 (8.5)	12.0 (8.5)	0.44, 0.46/ 68	470, 502, 580
C: PPP (40 nm)/mCP (10 nm)/14% Pt2 in mCP (25 nm)/BCP (40 nm)	25868 (11.5)	8.2 (7.0)	21.6 (7.0)	9.7 (7.0)	0.35, 0.43/ 68	474, 500, 572
D: PPP (40 nm)/mCP (10 nm)/14% Pt3 in mCP (25 nm)/BCP (40 nm)	16912 (15.0)	4.5 (11.0)	11.6 (11.0)	3.3 (11.0)	0.35, 0.43/ 59	470, 500, 575
E: PPP (40 nm)/mCP (10 nm)/FPt (25nm)/BCP (40 nm)	4796 (14.0)	8.6 (7.0)	13.4 (7.0)	6.0 (7.0)	0.58, 0.41	628
F: PPP (40 nm)/mCP (10 nm)/ Pt1 (25 nm)/BCP (40 nm)	49121 (17.0)	14.6 (10.5)	33.4 (10.5)	10.1 (10.0)	0.54, 0.45	602
G: PPP (40 nm)/mCP (10 nm)/ Pt2 (25 nm)/BCP (40 nm)	21110 (14.5)	10.6 (8.0)	22.6 (8.0)	9.7 (9.0)	0.55, 0.44	610
H: PPP (40 nm)/mCP (10 nm)/ Pt3 (25 nm)/BCP (40 nm)	56436 (19.5)	12.3 (13.0)	34.2 (13.0)	8.3 (11.0)	0.49, 0.49	582
I: NPB (20 nm)/MPPP (30 nm)/mCP (5 nm)/Pt1 (25nm)/BCP (40 nm)	30331 (16.0)	8.2 (9.0)	16.1 (9.0)	5.6 (9.0)	0.37, 0.32/ 84	454, 600
J: NPB (20 nm)/ DOPPP (30 nm)/mCP (5 nm)/Pt1(25nm)/BCP (40 nm)	40961 (15.0)	12.5 (7.0)	30.0 (7.0)	14.5 (6.0)	0.47, 0.37/ 70	472, 598
K: NPB (20 nm)/PPP (30 nm)/mCP (5 nm)/Pt1 (25nm)/BCP (40 nm)	48456 (15.5)	10.2 (9.0)	23.9 (9.0)	9.0 (7.5)	0.43, 0.41/ 79	484, 598

附註：亮度 (luminance,  $L_{\max}$ )，外部電子效率 (external quantum efficiency,  $\eta_{\text{ext}}$ )，人眼轉換率 (current efficiency,  $\eta_c$ )，耗電率 ( $\eta_p$ ) 之最大值。[b]8 伏電壓。

顯然地，依照上面實施例中的描述，本發明可能有許多的修正與差異。因此需要在其附加的權利要求項之範圍內加以理解，除了上述詳細的描述外，本發明還可以廣泛地在其他的實施例中施行。上述僅為本發明之較佳實施例而已，並非用以限定本發明之申請專利範圍；凡其它未脫離本發明所揭示之精神下所完成的等效改變或修飾，均應包含在下述申請專利範圍內。

**【圖式簡單說明】**

第一 A 圖係 FPt 與 Pt 錯合物 (Pt 1、Pt 2、Pt 3) 之光激發光 (Photoluminescence, PL) 圖。

第一 B 圖係 Ir 錯合物 (Ir 1) 之光激發光圖。

第二圖係 A 至 D 裝置之電激發光 (EL) 圖。

第三圖係 A 至 D 裝置之亮度對電壓圖。

第四圖係 A 至 D 裝置之外部電子效率對電流密度圖。

○ 第五圖係 E 至 H (non-doped) 裝置之電激發光圖。

第六圖係 E 至 H (non-doped) 裝置之亮度對電壓圖。

第七圖係 E 至 H (non-doped) 裝置之外部電子效率對電流密度圖。

第八圖係 I 至 K (non-doped) 裝置之電激發光圖。

第九圖係 I 至 K (non-doped) 裝置之亮度對電壓圖。

第十圖係 I 至 K (non-doped) 裝置之外部電子效率對電流密度圖。

○

**【主要元件符號說明】**

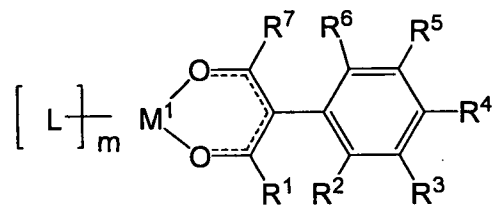
## 七、申請專利範圍：

1. 一種磷光發光材料，上述之磷光發光材料係應用於一白光有機光電元件，該磷光發光材料包含：

一過渡金屬  $M^1$ ，該  $M^1$  係鉑或銱；以及

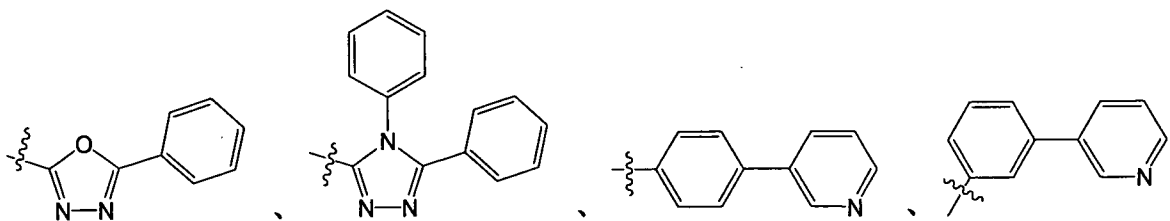
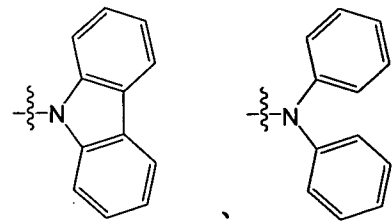
一 (3-苯基-2,4-戊二酮-O,O) (3-phenyl-2,4-pentanedionato-O,O)；

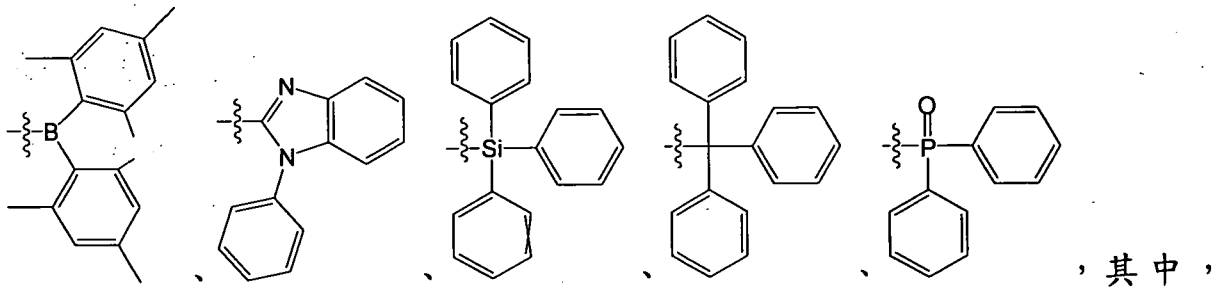
且該磷光發光材料的一般式如下：



其中，L 為一配位基，其中，m 為 1 或 2，其中， $R^1$  與  $R^7$  係甲烷基，其中， $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  與  $R^6$  可以相同或不同，且  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  與  $R^6$  係獨立選自下列群組之一者：氫原子、鹵基、C1-C6 烷基、C1-C6 鹵烷基、C6-C22 芳香族團基或含有 1-4 個選自 N、O、B、P、Si 雜環原子之 5 至 7 員雜環基，其中，C6-C22 芳香族團基或含有 1-4 個選自 N、O、B、P、Si 雜環原子之 5 至 7 員雜

環基選自下列族群之一者或其任意組合：



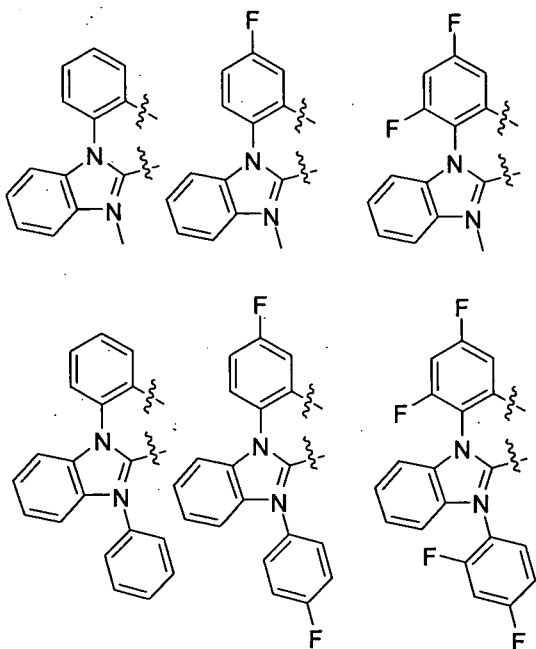


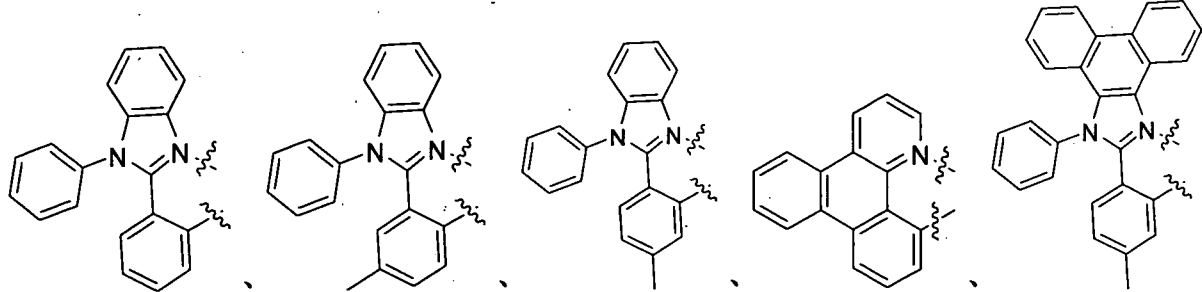
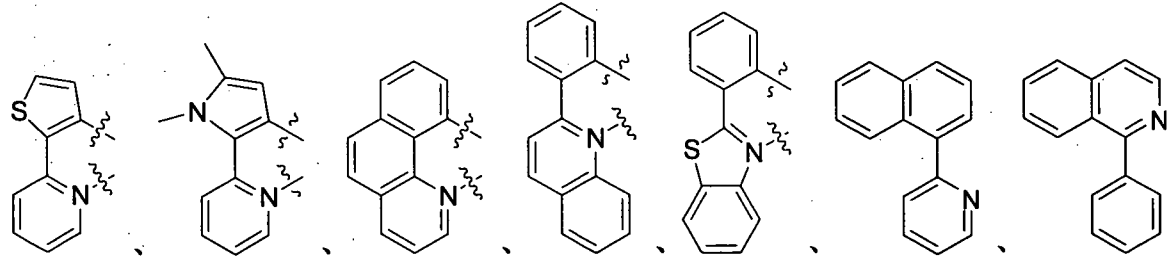
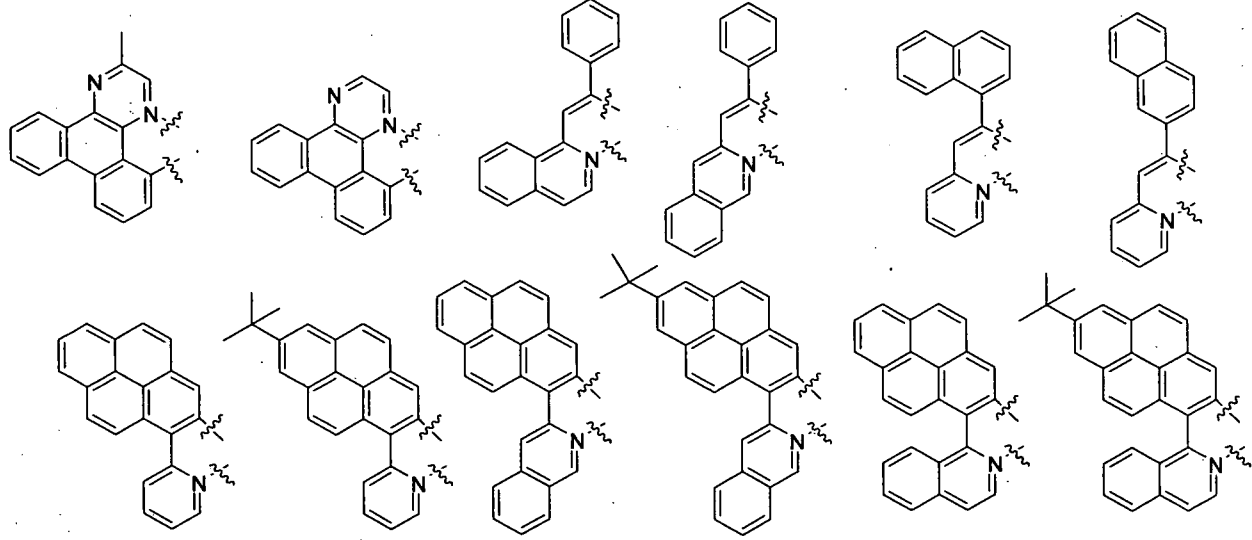
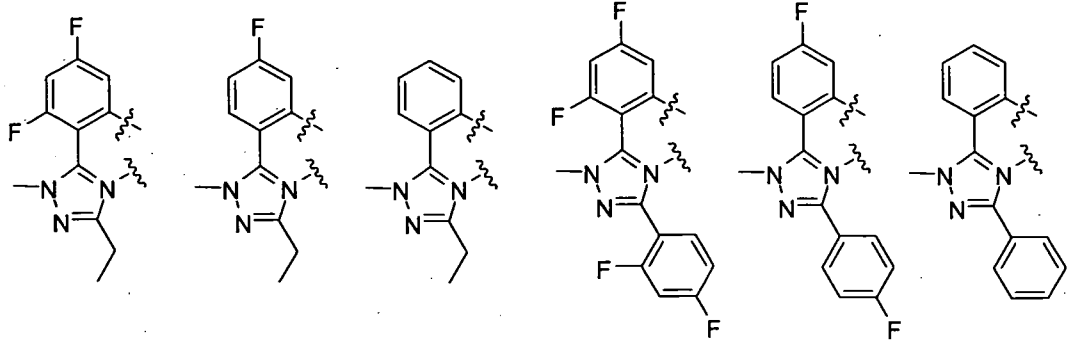
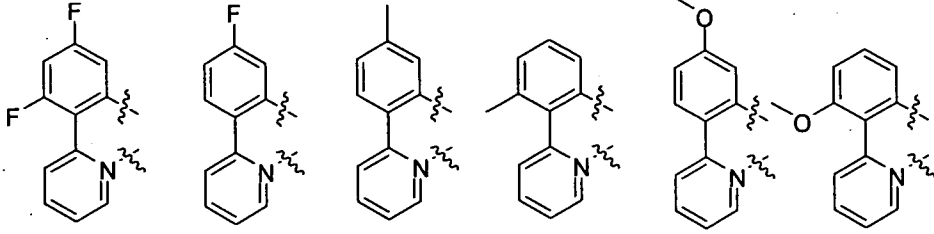
$R^3$  至  $R^5$  至少有一者不為氫原子，其中該白光有機光電元件更包含一藍光發光層，其中上述之磷光發光材料係產生橘光或黃光，與該藍光發光層產生之藍光混合，以產生白光。

- 2. 如申請專利範圍第 1 項所述之磷光發光材料，其中上述之 C1-C6 鹵烷基選自下列族群之一者或其組合：

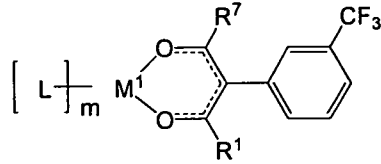
$CF_3$ 、 $C_2F_5$ 。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之磷光發光材料，其中上述之 L 選自下列族群之一者或其組合：

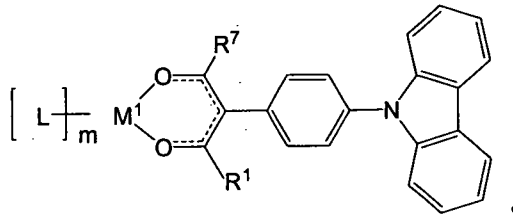




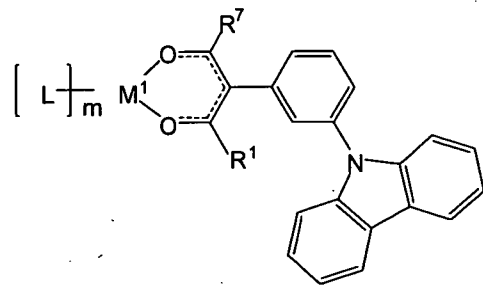
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之磷光發光材料，其中磷光發光材料更包含下列結構：



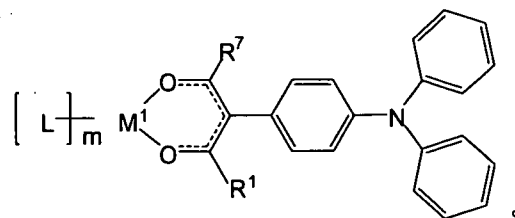
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之磷光發光材料，其中磷光發光材料更包含下列結構：



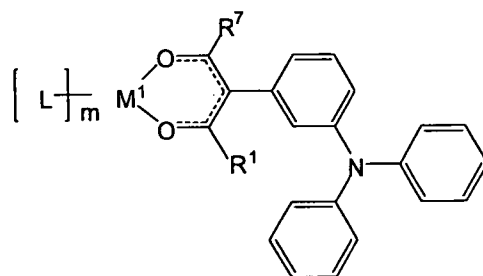
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之磷光發光材料，其中磷光發光材料更包含下列結構：



7. 如申請專利範圍第 1 項所述之磷光發光材料，其中磷光發光材料更包含下列結構：

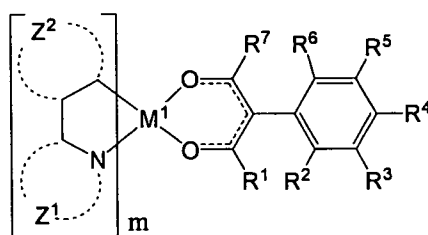


8. 如申請專利範圍第 1 項所述之磷光發光材料，其中磷光發光材料更包含下列結構：



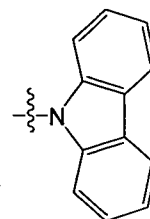
9. 一種磷光發光材料，上述之磷光發光材料係應用於一白光有機光

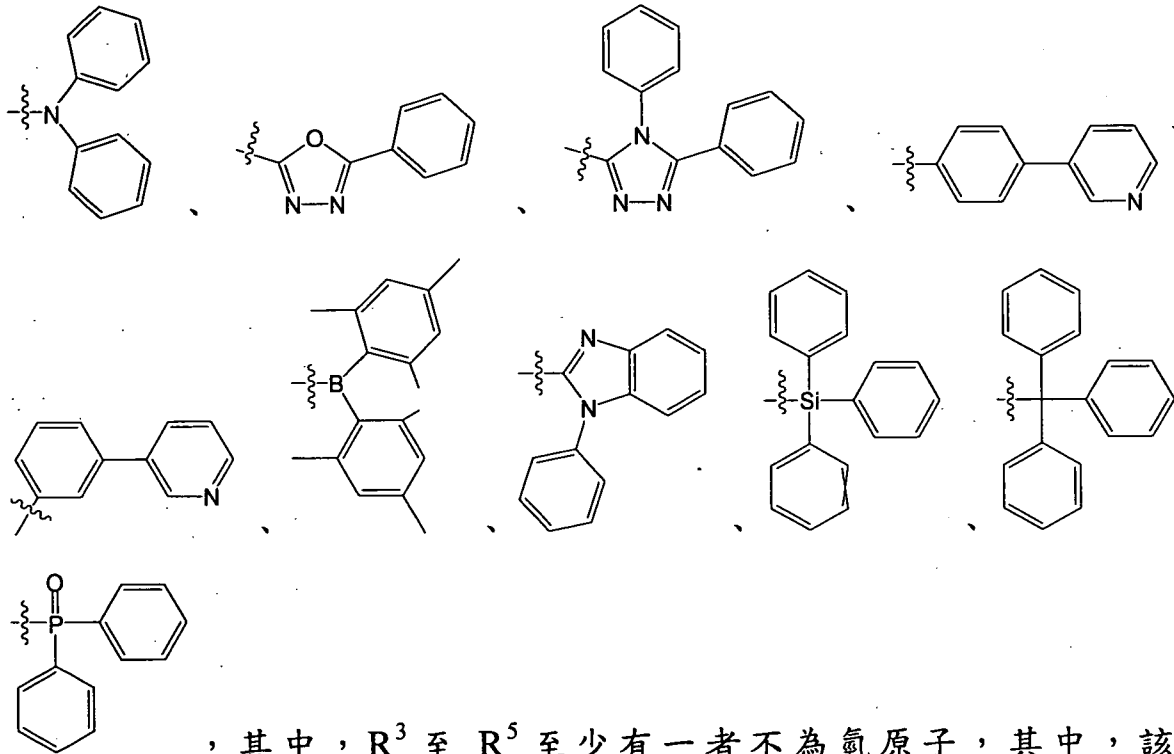
○ 電元件，該磷光發光材料的一般式如下：



其中， $M^1$  係鉑或銦，其中  $m$  係 1 至 2，其中， $R^1$  與  $R^7$  可以相同或不同，且  $R^1$  與  $R^7$  係獨立包含下列族群中之一者：氫原子、鹵基、烷基、鹵烷基，其中， $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  與  $R^6$  可以相同或不同，且  $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  與  $R^6$  係獨立包含下列群組之一者：氫原子、鹵基、C1-C6 烷基、C1-C6 鹵烷基、C6-C22 芳香族團基或含有 1-4 個選自 N、O、B、P、Si 雜環原子之 5 至 7 員雜環基，其中，C6-C22 芳香族團基或含有 1-4 個選自 N、O、B、P、Si 雜環原子之 5 至 7

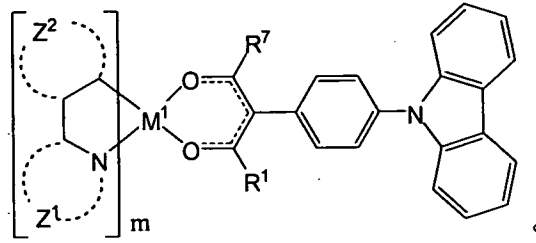
員雜環基選自下列族群之一者或其任意組合：



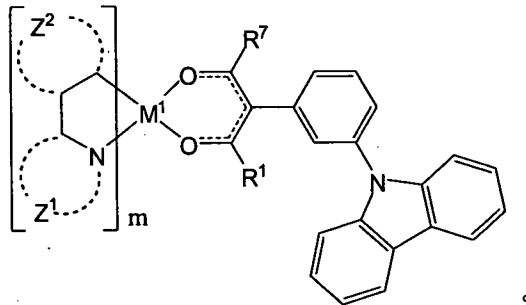


，其中， $R^3$  至  $R^5$  至少有一者不為氫原子，其中，該白光有機光電元件更包含一藍光發光層，其中上述之磷光發光材料係產生橘光或黃光，與該藍光發光層產生之藍光混合，以產生白光，其中，虛線  $Z^1$  係含氮之 C3~C15 芳香雜環結構或任一經由一個或多個鹵基取代之含氮 C3~C15 芳香雜環結構，其中，該虛線  $Z^1$  更包含含氮單環至五個環以下結構；其中，虛線  $Z^2$  代表單環到五個環以下結構，其中，每個環是六圓環 (six member ring)、五圓環 (five member ring) 或可含有任一經由一個或多個鹵基取代之六圓環 (six member ring) 或五圓環 (five member ring)。

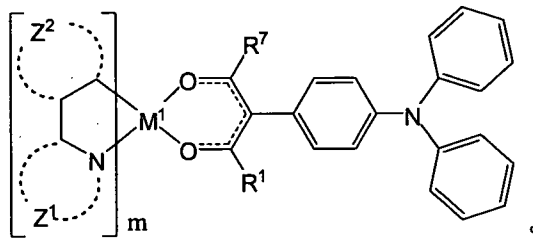
10. 如申請專利範圍第 9 項所述之磷光發光材料，更包含下列結構：



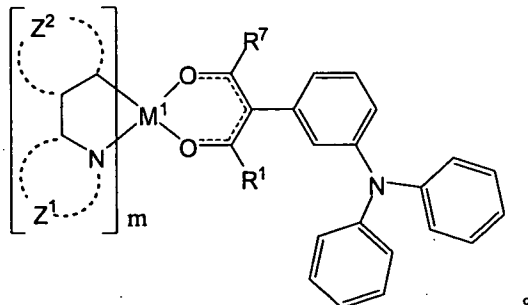
11. 如申請專利範圍第 9 項所述之磷光發光材料，更包含下列結構：



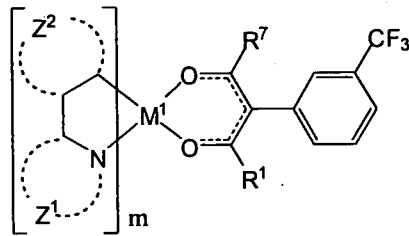
12. 如申請專利範圍第 9 項所述之磷光發光材料，更包含下列結構：



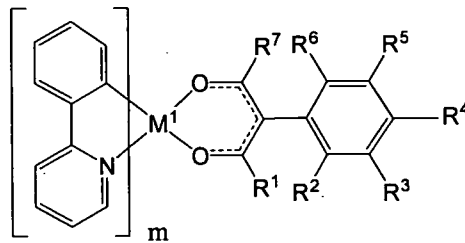
13. 如申請專利範圍第 9 項所述之磷光發光材料，更包含下列結構：



14. 如申請專利範圍第 9 項所述之磷光發光材料，更包含下列結構：



15. 如申請專利範圍第 9 項所述之磷光發光材料，更包含下列結構：



16. 如申請專利範圍第 9 項所述之磷光發光材料，其中，以上述之磷光發光材料作為磷光發光層之混摻材料(dopant)，其外部電子效率高於以 FPt [platinum(II) (4',6'-difluorophenylpyridinato-N,C2')(2,4-pentanedionato-O,O)] 作為磷光發光層之混摻材料。

17. 如申請專利範圍第 9 項所述之磷光發光材料，其中，當該  $M^1$  為 Pt，隨著上述之 (3-苯基-2,4-戊二酮-O,O) 取代基體積增加，則其波長往短波長位移，且其單體放光 (monomolecular phosphorescence) 強度相對增強。

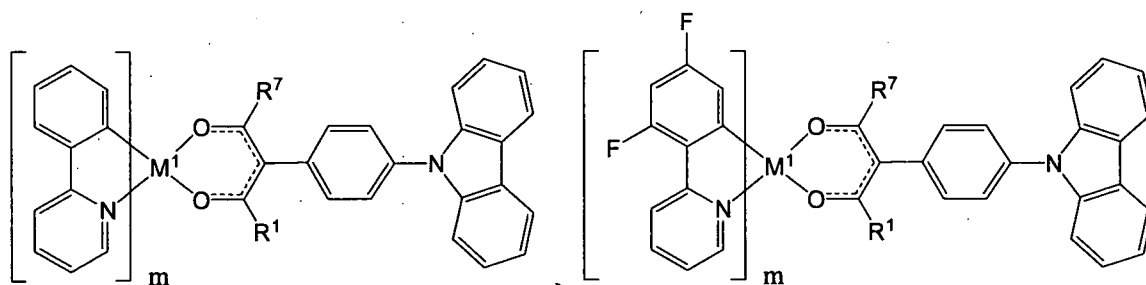
18. 如申請專利範圍第 9 項所述之磷光發光材料，其中，上述之磷光發光材料作為磷光發光層之主要材料。

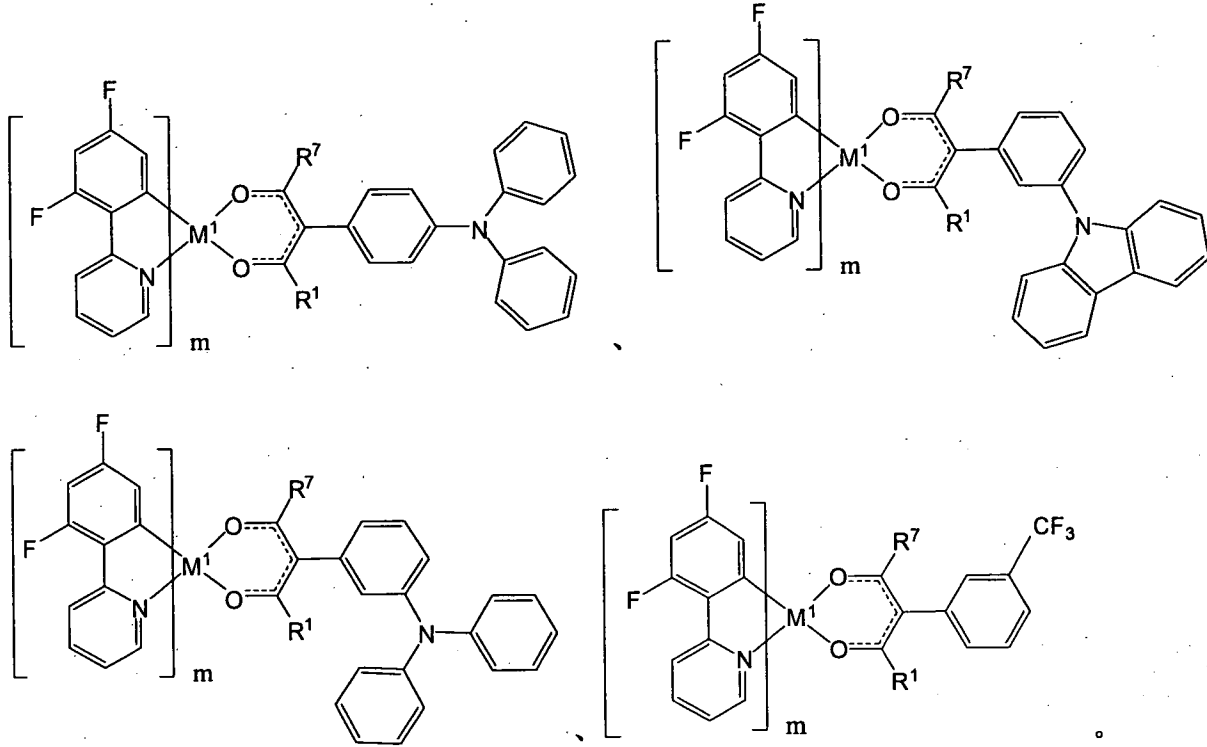
19 如申請專利範圍第 9 項所述之磷光發光材料，一有機光電元件包含上述之磷光發光層，當亮度大於或等於為  $25000 \text{ cd/m}^2$  的情況下，其外部電子效率大於或等於百分之八。

20. 一種具有磷光發光層之有機光電元件，其中該磷光發光層以一具有芳香族取代基之乙醯丙酮配位基的磷光發光材料為主要材料，且該芳香族取代基與該乙醯丙酮配位基兩平面之二面角 (dihedral angle) 大於或等於  $60$  度，以降低固態時的分子間作用力，因此形成該磷光發光層不使用混摻 (Doping) 技術，以簡化製程。

21. 如申請專利範圍第 20 項所述之具有磷光發光層之有機光電元件，其中上述之磷光發光層厚度大於或等於  $5$  奈米。

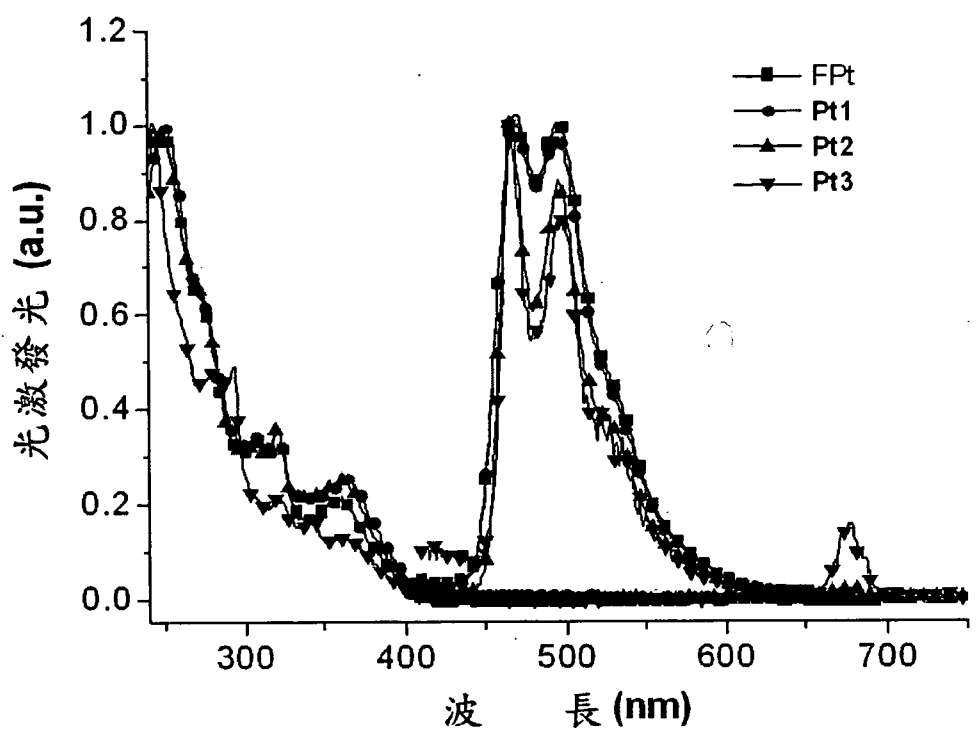
22. 如申請專利範圍第 20 項所述之具有磷光發光層之有機光電元件，其中上述之磷光發光材料選自下列之一者或其任意組合：



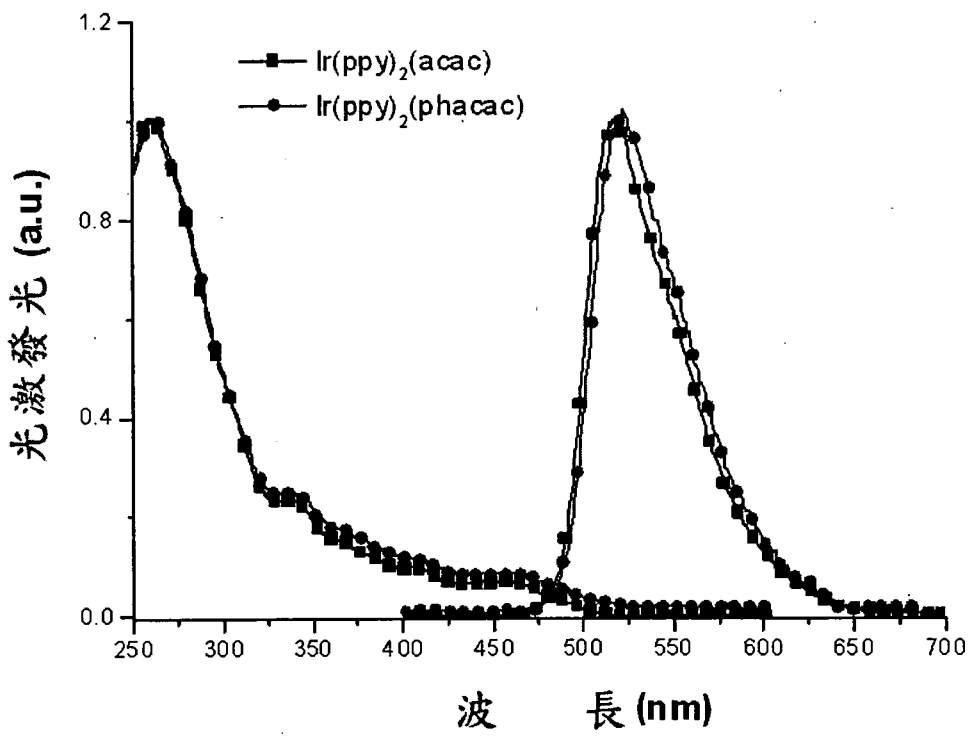


23. 如申請專利範圍第 20 項所述之具有磷光發光層之有機光電元件，其中上述之有機光電元件亮度大於或等於  $2000 \text{ cd/m}^2$  的情況下，其外部電子效率大於或等於百分之八。

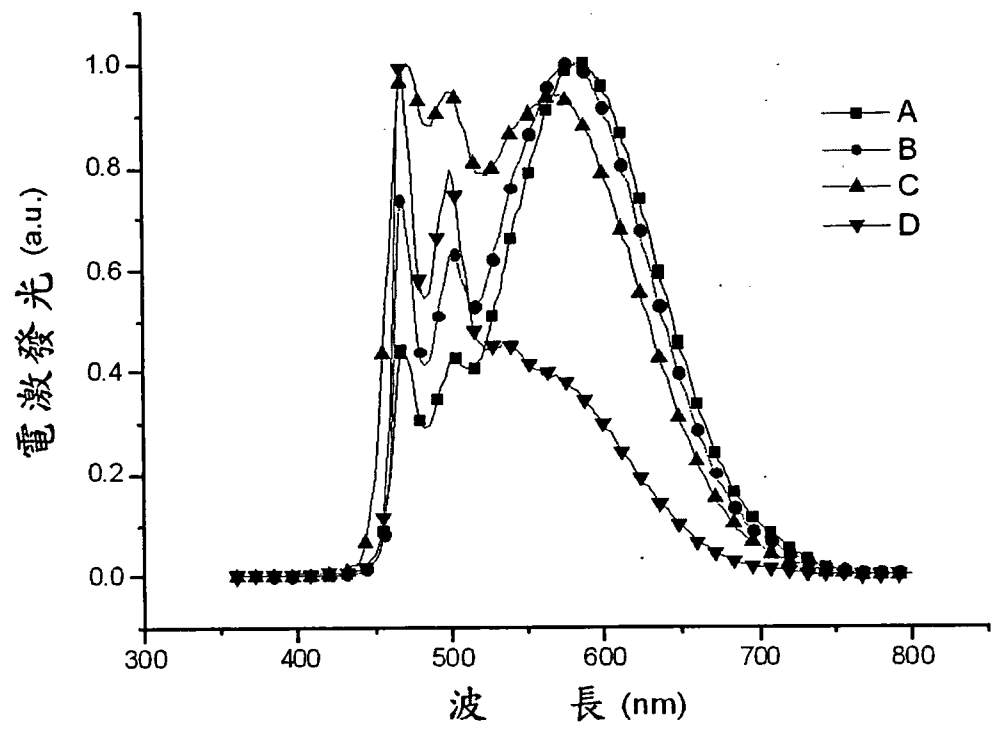
八、圖式：



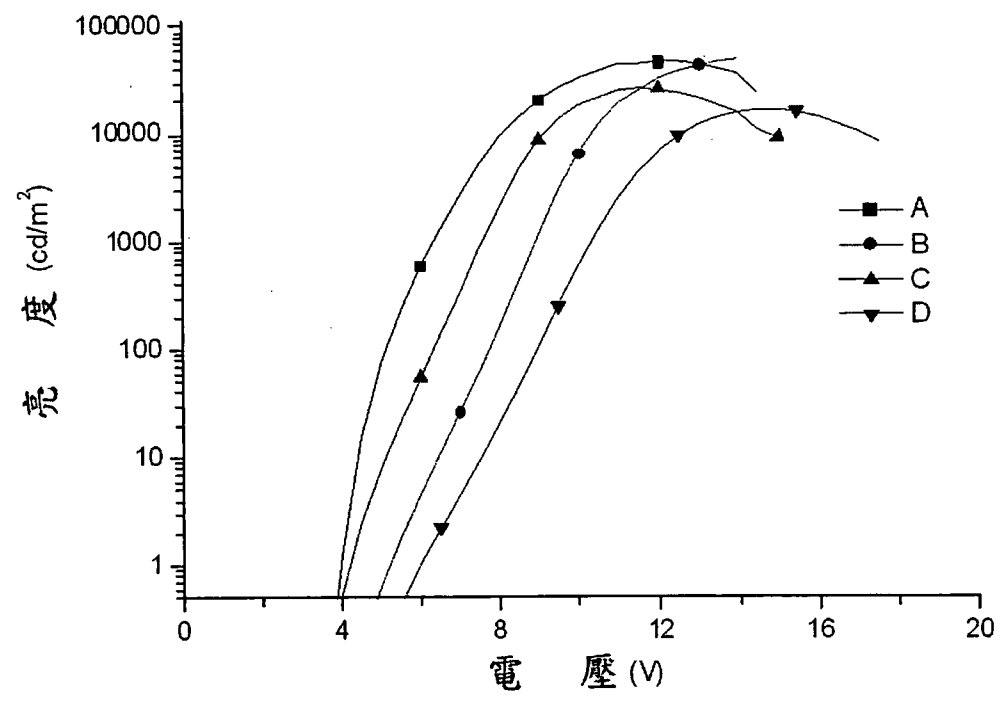
第一 A 圖



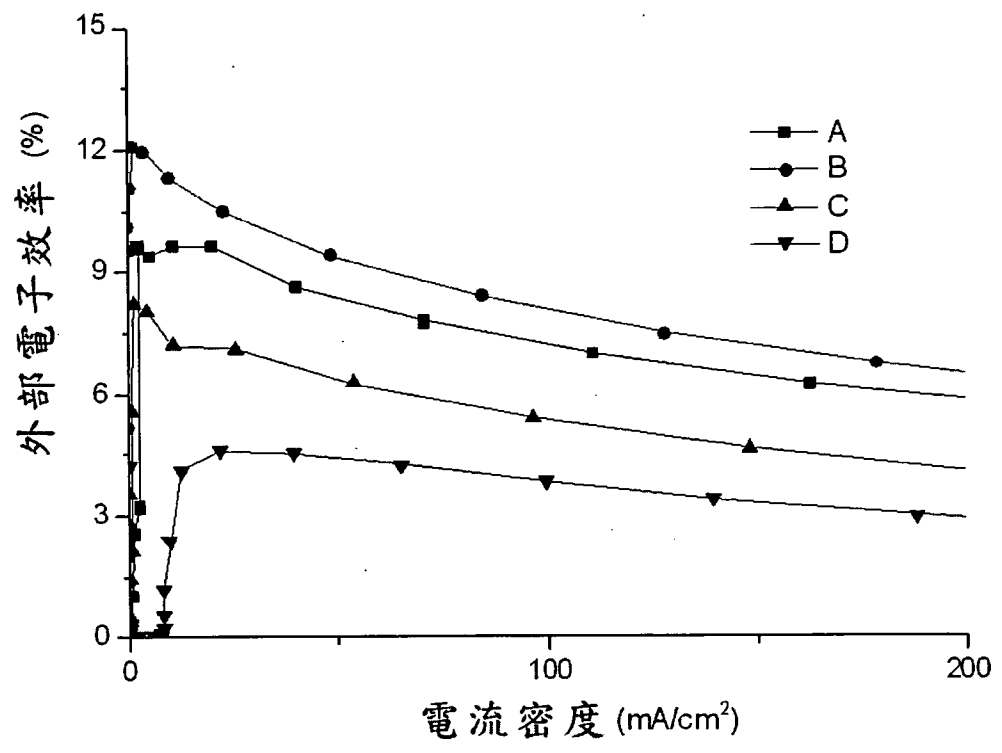
第一 B 圖



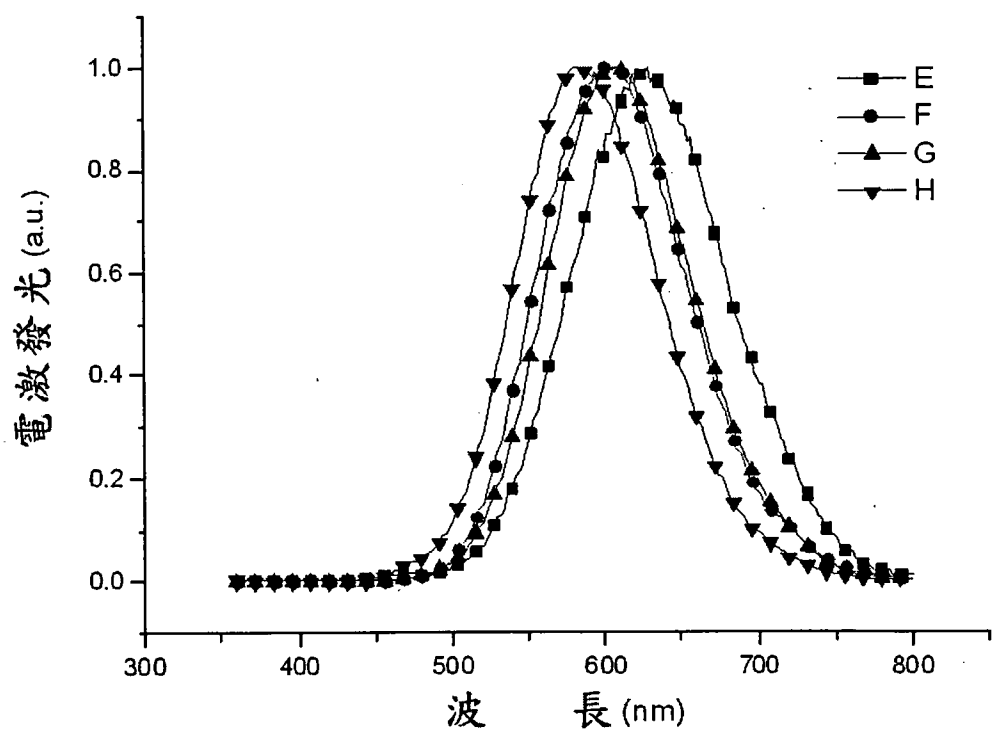
第二圖



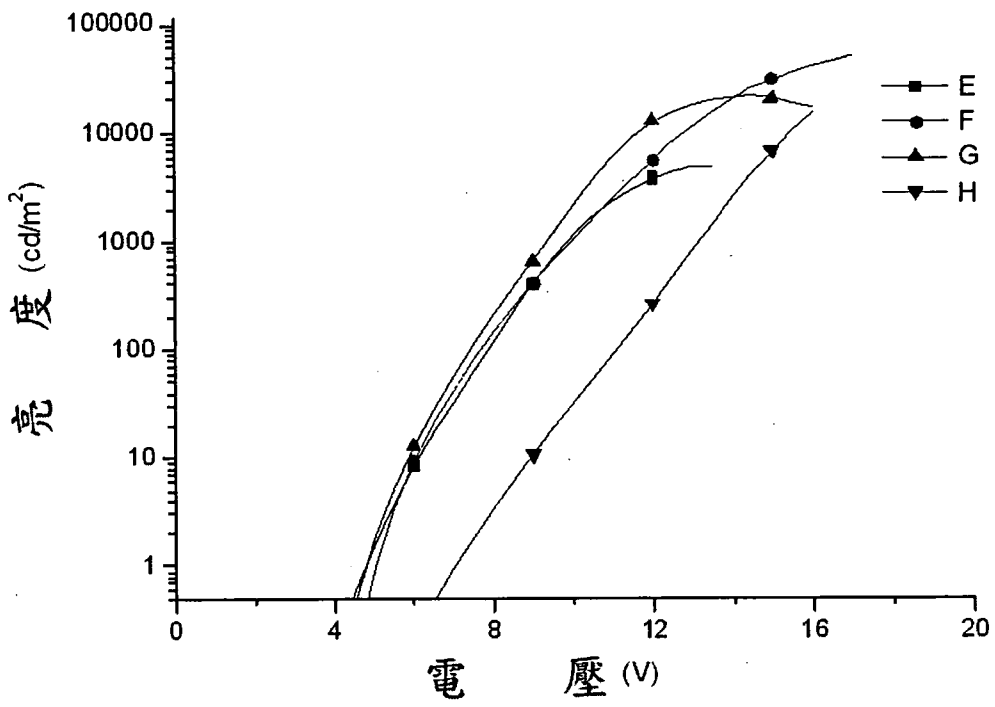
第三圖



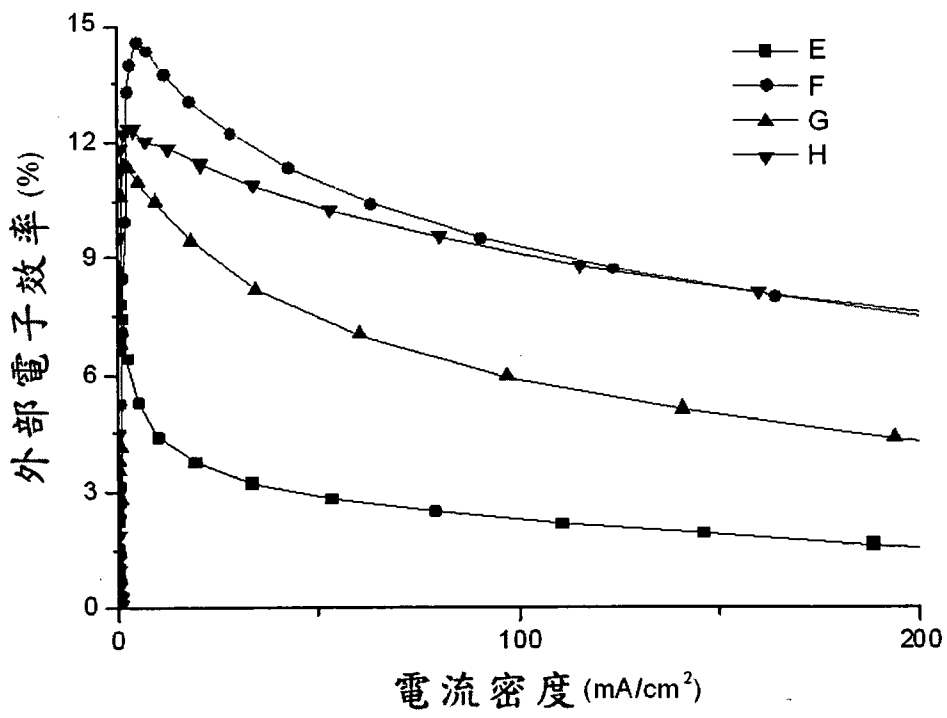
第四圖



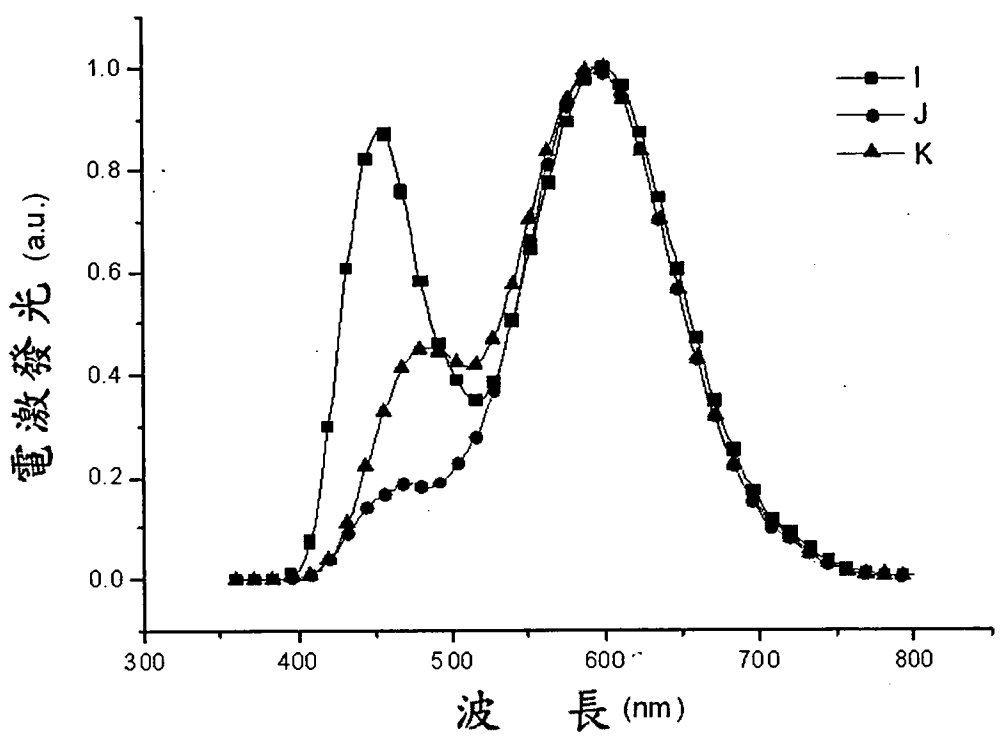
第五圖



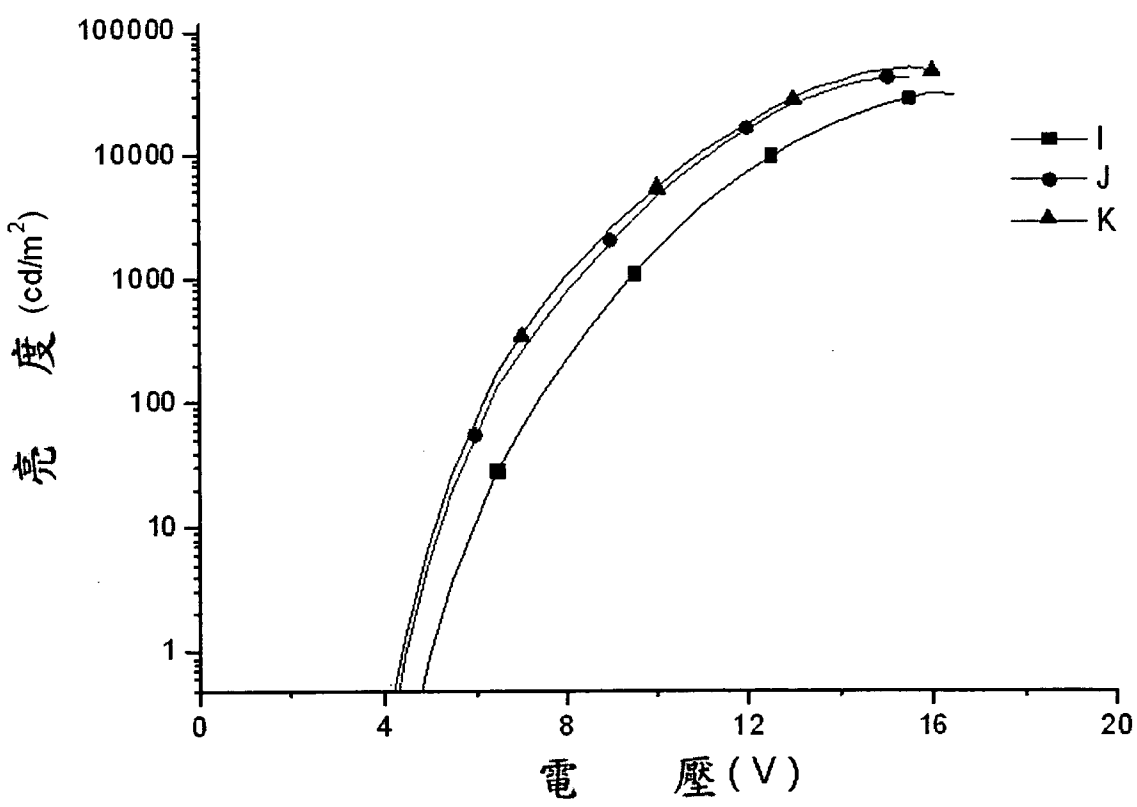
第六圖



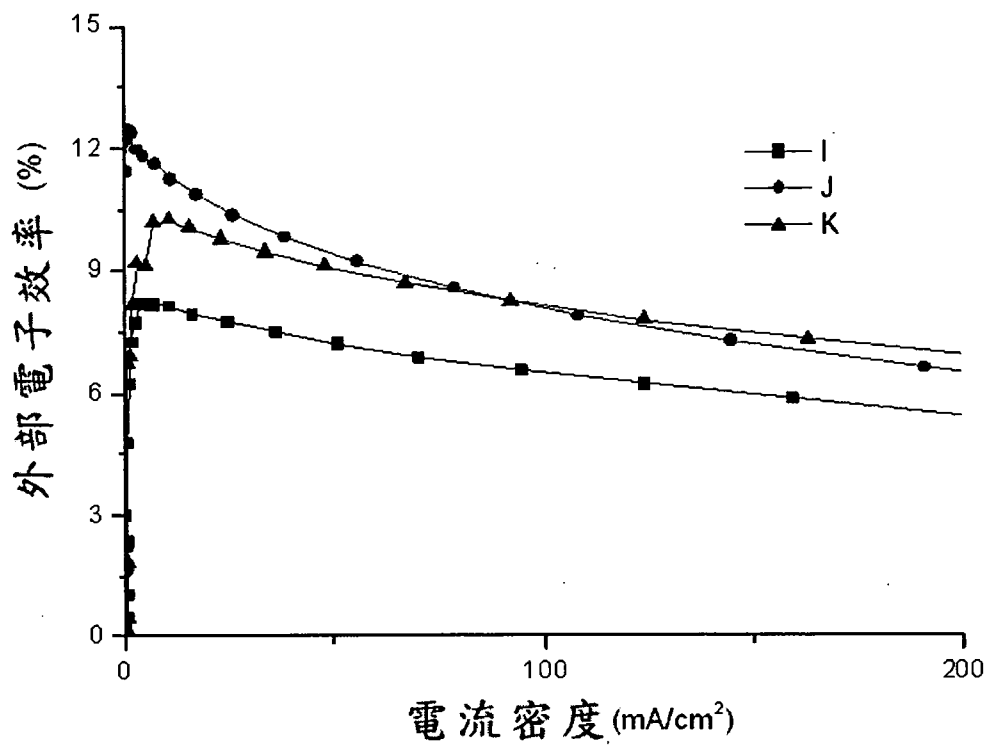
第七圖



第八圖



第九圖



第十圖