



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201326359 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：101131740 (22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 31 日
(51)Int. Cl. : C09K11/06 (2006.01) H01L51/54 (2006.01)
(30)優先權：2011/09/01 南韓 10-2011-0088410
(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：金希淑 KIM, HEE-SOOK (KR)；羅弘燁 NA, HONG YOEP (KR)；丘宗錫 KU, JONG-
SEOK (KR)；權赫柱 KWON, HYUCK-JOO (KR)；李暲周 LEE, KYUNG-JOO
(KR)；金奉玉 KIM, BONG-OK (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 38 頁

(54)名稱

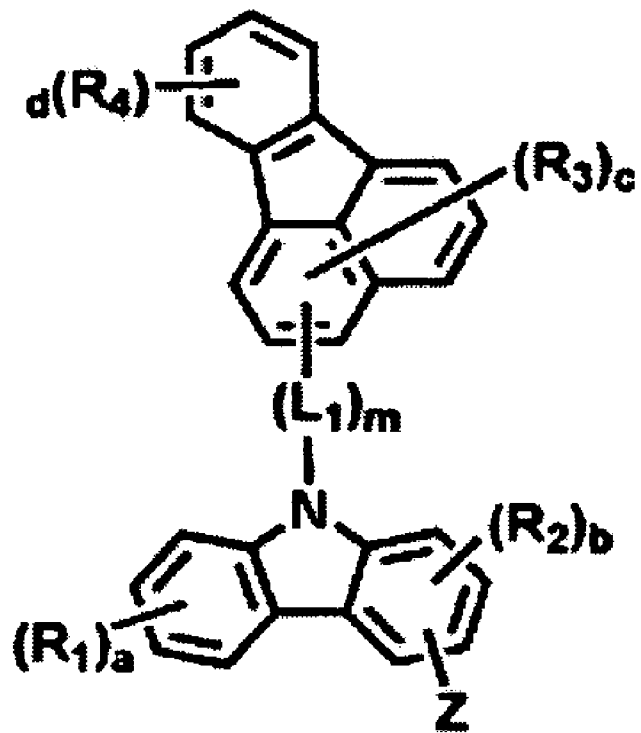
新穎有機電場發光化合物及使用該化合物之有機電場發光裝置

NOVEL ORGANIC ELECTROLUMINESCENT COMPOUNDS AND ORGANIC
ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING THE SAME

(57)摘要

本發明係關於新穎化合物及包含該化合物之有機電場發光裝置。因根據本發明之化合物具有高電子傳輸效率，當製造該裝置時能避免結晶，且因它們可適應層的形成，改善了該裝置之電流特性，且最後它們能製造相較於包含傳統材料之裝置具有降低之驅動電壓、促進之功率效率和改善之發光效率與壽命特性之有機電場發光裝置。

式(1)





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201326359 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：101131740 (22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 31 日
(51)Int. Cl. : C09K11/06 (2006.01) H01L51/54 (2006.01)
(30)優先權：2011/09/01 南韓 10-2011-0088410
(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：金希淑 KIM, HEE-SOOK (KR)；羅弘燁 NA, HONG YOEP (KR)；丘宗錫 KU, JONG-
SEOK (KR)；權赫柱 KWON, HYUCK-JOO (KR)；李暲周 LEE, KYUNG-JOO
(KR)；金奉玉 KIM, BONG-OK (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 38 頁

(54)名稱

新穎有機電場發光化合物及使用該化合物之有機電場發光裝置

NOVEL ORGANIC ELECTROLUMINESCENT COMPOUNDS AND ORGANIC
ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING THE SAME

(57)摘要

本發明係關於新穎化合物及包含該化合物之有機電場發光裝置。因根據本發明之化合物具有高電子傳輸效率，當製造該裝置時能避免結晶，且因它們可適應層的形成，改善了該裝置之電流特性，且最後它們能製造相較於包含傳統材料之裝置具有降低之驅動電壓、促進之功率效率和改善之發光效率與壽命特性之有機電場發光裝置。

發明摘要

※ 申請案號：101131740

※ 申請日：101-08-31

※IPC 分類：

C09K11/06 (2006.01)

H01L51/04 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

新穎有機電場發光化合物及使用該化合物之有機電場發光裝置
NOVEL ORGANIC ELECTROLUMINESCENT COMPOUNDS AND
ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING THE SAME

【中文】

本發明係關於新穎化合物及包含該化合物之有機電場發光裝置。因根據本發明之化合物具有高電子傳輸效率，當製造該裝置時能避免結晶，且因它們可適應層的形成，改善了該裝置之電流特性，且最後它們能製造相較於包含傳統材料之裝置具有降低之驅動電壓、促進之功率效率和改善之發光效率與壽命特性之有機電場發光裝置。

【英文】

The present invention relates to a novel compound and an organic electroluminescent device containing the same. Since the compounds according to the present invention have high efficiency in transporting electrons, crystallization could be prevented when manufacturing the device, and since they are adaptable in the formation of the layers, the current characteristic of the device is improved, and finally they can manufacture an organic electroluminescent device having lowered driving voltage, advanced power efficiency, and improved light emitting efficiency and lifetime characteristic compared with devices comprising the conventional materials.

【代表圖】

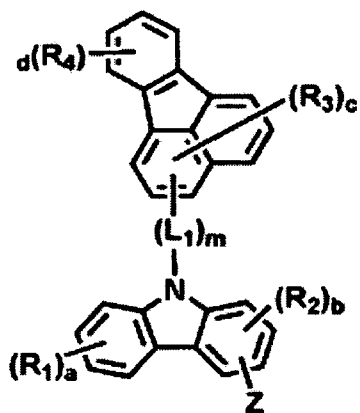
【本案指定代表圖】：第（ ）圖。無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

本案無圖式

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

式(1)



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

新穎有機電場發光化合物及使用該化合物之有機電場發光裝置
NOVEL ORGANIC ELECTROLUMINESCENT COMPOUNDS AND
ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING THE SAME

【技術領域】

本發明係關於新穎有機電場發光化合物及使用該化合物之有機電場發光裝置。

【先前技術】

電場發光(EL)裝置為自發光裝置，相較其他類型的顯示器裝置，其具有優點在於提供較寬之視角、較高之對比度及具有較快之反應時間。伊斯門-柯達(Eastman Kodak)首先研發了有機 EL 裝置，藉由使用小分子例如芳香族二胺及鋁錯合物作為形成發光層之材料。[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987]

決定有機 EL 裝置的發光效率的最重要因素係發光材料。到目前為止，螢光材料已被廣泛用作為發光材料。然而，鑑於電場發光機制，磷光材料理論上比螢光材料呈現出高於四倍的發光效率，故開發磷光材料是最好的方法之一。銱(III)錯合物係廣為人知之磷光材料，包含分別作為紅光材料、綠光材料及藍光材料之雙(2-(2'-苯并噁吩基)-吡啶-N、C3')銱(乙醯基丙酮)((acac)Ir(btp)₂)、參(2-苯基吡啶)銱(Ir(ppy)₃)及雙(4,6-二氟苯基吡啶-N、C2)甲吡啶銱(Firpic)。尤其，最近日本、歐洲與美國致力於研發許多磷光材料。

目前，4,4'-N,N'-二咔唑-聯苯(CBP)是最廣泛用於磷光物質之

主體材料。再者，已知使用浴銅靈(bathocuproine, BCP)與雙(2-甲基-8-羥基喹啉)(4-苯基酚)鋁(III)(BALq)作為電洞阻隔層的有機 EL 裝置，以及先鋒(Pioneer(日本))等公司已開發採用 BALq 之衍生物作為主體材料之高性能有機 EL 裝置。

雖然這些材料提供良好的發光特性，但它們仍有下述缺點。由於它們的玻璃轉換溫度低與熱穩定性差，在真空高溫沉積過程中它們可能發生降解。有機 EL 裝置的功率效率係由 $[(\pi / \text{電壓}) \times \text{電流效率}]$ 而得，且功率效率與電壓成反比，因此，為了減少功率消耗，而需要提高功率效率。雖然包含磷光材料的有機 EL 裝置相較於包含螢光材料者提供較高的電流效率(燭光(cd)/安培(A))，然而使用常用的磷光材料(例如 BALq 與 CBP)之有機 EL 裝置相較於使用螢光材料者具有較高的驅動電壓。因此，使用常用的磷光材料之 EL 裝置就功率效率(流明(lm)/瓦(W))而言並無優勢。此外，有機 EL 裝置的操作壽命短。因此，需要研究具有較好性質的紅光主體材料。

日本專利公開第 1999-149987 號揭露包含其中 N-咔唑基係鍵結至丙二烯合萸結構之化合物及盧伯林(lublene)作為發光層之材料之裝置，該發光層亦有作為電洞注入層和傳輸層之功能。然而，該裝置發射黃光。該文件亦揭露發射綠光之螢光電場發光裝置且包含其中 N-咔唑基係鍵結至丙二烯合萸結構之化合物作為電洞注入層和傳輸層之材料。

然而，其並未揭露發射紅光之磷光電場發光裝置且包含其中 N-咔唑基係鍵結至丙二烯合萸結構之化合物作為發光層之主體材料。

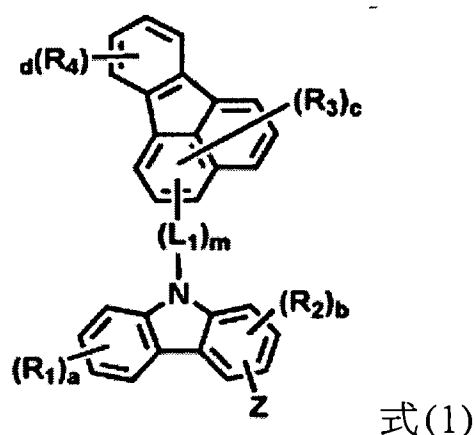
【發明內容】

(所欲解決之問題)

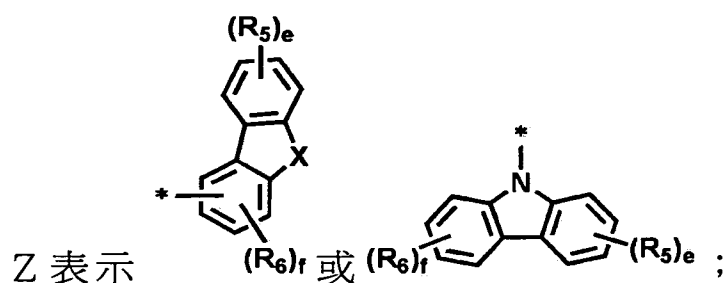
本發明之目的係提供賦予裝置高發光效率與長操作壽命、以及發射紅光之有機電場發光化合物；以及使用該化合物作為發光材料之具有高效率與長壽命的有機電場發光裝置。

(解決問題之方案)

本案發明者發現上述目的可由下述式(1)表示之有機電場發光化合物達成：



其中，



L_1 表示單鍵、經取代或未經取代之 3 員至 30 員伸雜芳基、或經取代或未經取代之(C6-C30)伸芳基；

X 表示 -O-、-S-、- $CR_{11}R_{12}$ - 或 - NR_{13} -；

R_{11} 至 R_{13} 各獨立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 員至 30

員雜芳基；

R_1 至 R_6 各獨立表示氫、氘、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 員至 30 員雜芳基、經取代或未經取代之(C3-C30)環烷基、經取代或未經取代之 5 員至 7 員雜環烷基、經取代或未經取代之(C6-C30)芳基(C1-C30)烷基、與至少一個(C3-C30)環烷基稠合之經取代或未經取代之(C6-C30)芳基、與至少一個經取代或未經取代之芳香環稠合之 5 員至 7 員雜環烷基、與至少一個經取代或未經取代之芳香環稠合之(C3-C30)環烷基、 $-NR_{14}R_{15}$ 、 $-SiR_{16}R_{17}R_{18}$ 、 $-SR_{19}$ 、 $-OR_{20}$ 、(C2-C30)烯基、(C2-C30)炔基、氰基、或硝基；

R_{14} 至 R_{20} 各獨立表示氫、氘、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 員至 30 員雜芳基；或 R_{14} 至 R_{20} 各獨立連結至一個或多個相鄰取代基而形成其中一個或多個碳原子可經至少一個選自氮、氧和硫之雜原子置換之單環或多環之(C5-C30)脂族環或芳族環；

a、d 和 e 各獨立表示 1 至 4 之整數；當 a、d 或 e 係 2 或更大之整數時，各 R_1 、各 R_4 、和 R_5 係相同或不同；

b 和 f 各獨立表示 1 至 3 之整數；當 b 或 f 係 2 或更大之整數時，各 R_2 和各 R_6 係相同或不同；

c 表示 1 至 5 之整數；當 c 係 2 或更大之整數時，各 R_3 係相同或不同；

m 表示 1、2 或 3；以及

該雜環烷基和該（伸）雜芳基含有至少一個選自 B、N、O、S、P(=O)、Si 及 P 之雜原子。

(發明之效果)

因根據本發明之有機電場發光裝置具有高電子傳輸效率，當製造裝置時能避免結晶。再者，該化合物具有良好的層成形性及改善該裝置之電流特徵。因此，它們可製造具有降低驅動電壓及促進功率效率的有機電場發光裝置。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

後文，將詳細描述本發明。然而，以下描述係意欲解釋本發明，且不意欲以任何方式限制本發明之範疇。

本發明係有關上式(1)表示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。

本文中，「烷基」包含甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基等；「烯基」包含乙烯基、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；「炔基」包含乙炔基、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；「環烷基」包含環丙基、環丁基、環戊基、環己基等；「5員至7員雜環烷基」係具有至少一個選自B、N、O、S、P(=O)、Si和P，較佳係O、S和N之雜原子，以及5環至7環主鏈原子之環烷基，並包含四氫呋喃、吡咯啉、硫雜環戊烷、四氫吡喃等；「(伸)芳基」係衍生自芳香族烴之單環或稠合環，並包含苯基、聯苯基、聯三苯基、萘基、蒽基、菲基、蔥基、茚基、聯伸三苯基、芘基、并四苯基(tetracenyl)、芘基、蒽基(chrysenyl)、稠四苯基(naphthacenyl)、丙二烯合蒽基(fluoranthenyl)等；「3員至

30 員(伸)雜芳基」係具有至少一個，較佳 1 至 4 個選自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P 所組成群組之雜原子，以及 2 至 30 個環主鏈原子之芳基；係與至少一個苯環縮合的單環或稠合環；可為部分飽和；可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；且包含單環類型雜芳基，包含呋喃基、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(furazanyl)、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、嗒吡基等；與稠合環類型雜芳基，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(cinnolinyl)、喹啉基、喹噁啉基、咔唑基、啡噁吡基、啡啶基、苯并二噁呢基(benzodioxolyl)等。此外，「鹵素」包含 F、Cl、Br 和 I。

本文中，(C1-C30)烷基較佳為(C1-C20)烷基，更佳為(C1-C6)烷基；(C6-C30)芳基較佳為(C6-C21)芳基；3 員至 30 員雜芳基較佳為 3 員至 21 員雜芳基；(C3-C30)環烷基較佳為(C3-C20)環烷基，更佳為(C3-C7)環烷基。

本文中，在表達方式「經取代或未經取代」中之「經取代」意指在特定官能基之氫原子經其他原子或基團(例如，取代基)置換。

在式(1)之 L_1 、 R_1 至 R_6 和 R_{11} 至 R_{20} 中，經取代之烷基、經取代之烯基、經取代之炔基、經取代之(伸)芳基、經取代之(伸)雜芳基、經取代之(伸)環烷基、經取代之雜環烷基和經取代之芳烷基

之取代基，各獨立為選自下列所組成群組之至少一者：氬、鹵素、經鹵素取代或未經取代之(C1-C30)烷基、(C6-C30)芳基、經(C6-C30)芳基取代或未經取代之3員至30員雜芳基、5員至7員雜環烷基、(C3-C30)環烷基、三(C1-C30)烷基矽烷基、三(C6-C30)芳基矽烷基、二(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基矽烷基、(C1-C30)烷基二(C6-C30)芳基矽烷基、(C2-C30)烯基、(C2-C30)炔基、氰基、咪唑基、苯并咪唑基、二苯并咪唑基、二(C1-C30)烷基胺基、二(C6-C30)芳基胺基、(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基胺基、二(C6-C30)芳基硼羰基、二(C1-C30)烷基硼羰基、(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基硼羰基、(C6-C30)芳基(C1-C30)烷基、(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基、羧基、硝基和羥基，且較佳係選自下列所組成群組之至少一者：氬、鹵素、經取代或未經取代之(C1-C6)烷基、經取代或未經取代之(C6-C21)芳基和經取代或未經取代之3員至21員雜芳基、三(C6-C12)芳基矽烷基，更佳係選自下列所組成群組之至少一者：氬、鹵素、未經取代之(C1-C6)烷基、未經取代之(C6-C21)芳基、未經取代之3員至21員雜芳基和三(C6-C12)芳基矽烷基。

根據本發明之一具體實施例，在上述式(1)中， L_1 表示單鍵、3員至30員伸雜芳基或(C6-C30)伸芳基；X表示-O-、-S-、-CR₁₁R₁₂-或-NR₁₃-；R₁₁至R₁₃各獨立表示(C1-C30)烷基、(C6-C30)芳基、或3員至30員雜芳基；R₁至R₆各獨立表示氫、氬、鹵素、(C1-C30)烷基、(C6-C30)芳基、3員至30員雜芳基、或咪唑基；m表示1或2；在 L_1 中之伸雜芳基和伸芳基、在R₁至R₆和R₁₁至R₁₃中之烷基、芳基、雜芳基及咪唑基，可經選自下列所組成群組之至少一者取代：氬、鹵素、經鹵素取代或未經取代之(C1-C30)烷基、(C6-C30)

芳基、3 員至 30 員雜芳基、三(C1-C30)烷基矽烷基、三(C6-C30)芳基矽烷基、二(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基矽烷基、(C1-C30)烷基二(C6-C30)芳基矽烷基、呋啞基、苯并呋啞基、及二苯并呋啞基。

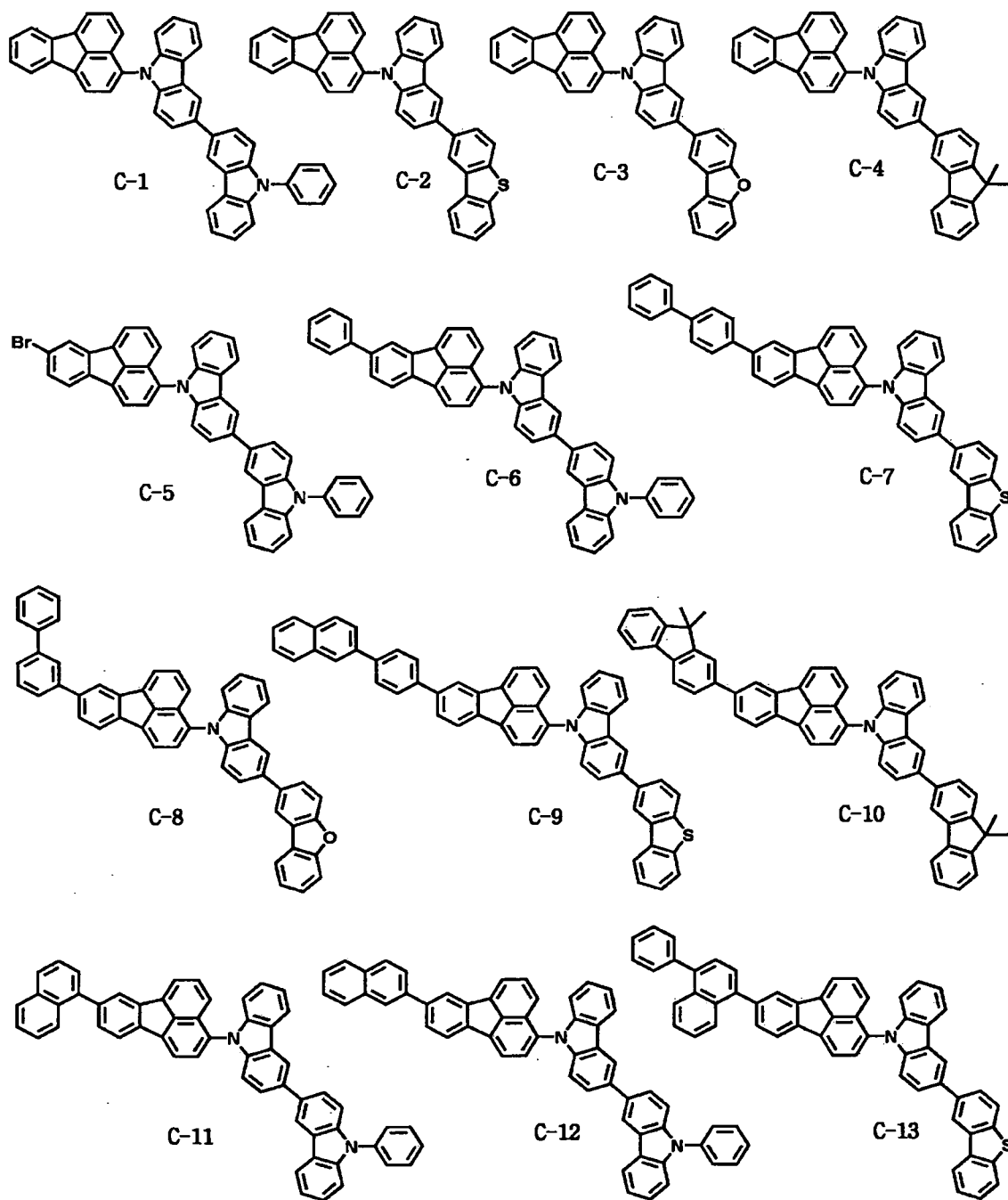
較佳地， L_1 表示單鍵、伸苯基、伸萘基、伸聯苯基、伸聯三苯基、伸蔥基、伸茛基、伸莛基、伸莛基、伸菲基、伸聯伸三苯基、伸茈基、伸茈基、伸蒯基(chrysenylene)、伸稠四苯基、伸丙二烯合莛基、伸苯基-伸萘基、伸呋喃基、伸噻吩基、伸吡咯基、伸咪啞基、伸吡啞基、伸噻啞基、伸噻二啞基、伸異噻啞基、伸異噁啞基、伸噁啞基、伸噁二啞基、伸三吡基、伸四吡基、伸三啞基、伸呋呷基、伸吡啞基、伸吡吡基、伸噻啞基、伸噻吡基、伸苯并呋喃基、伸苯并噻吩基、伸異苯并呋喃基、伸苯并咪啞基、伸苯并噻啞基、伸苯并異噻啞基、伸苯并異噁啞基、伸苯并噁啞基、伸異吡啞基、伸吡啞基、伸吡啞基、伸苯并噻二啞基、伸噻啞基、伸異噻啞基、伸噻啞基、伸噻噁啞基、伸呋啞基、伸吡啞基、伸苯并二噁啞基(benzodioxolylene)、伸二苯并呋喃基或伸二苯并噻吩基。

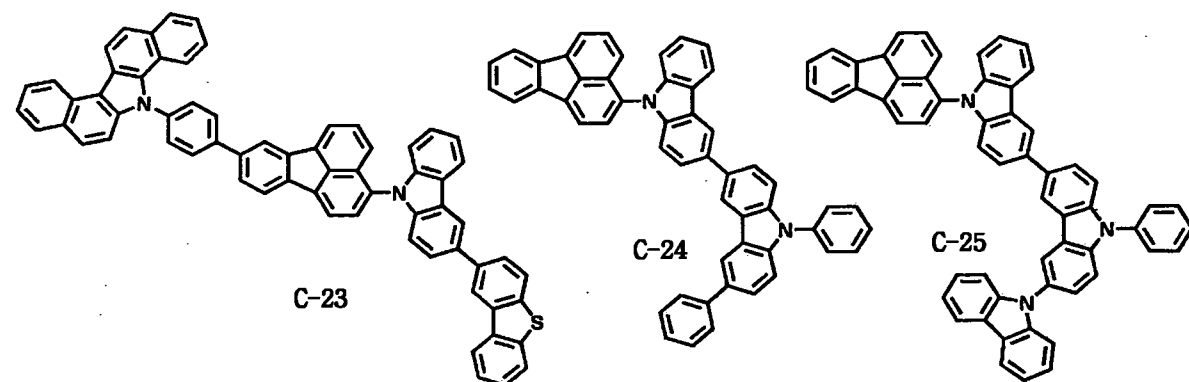
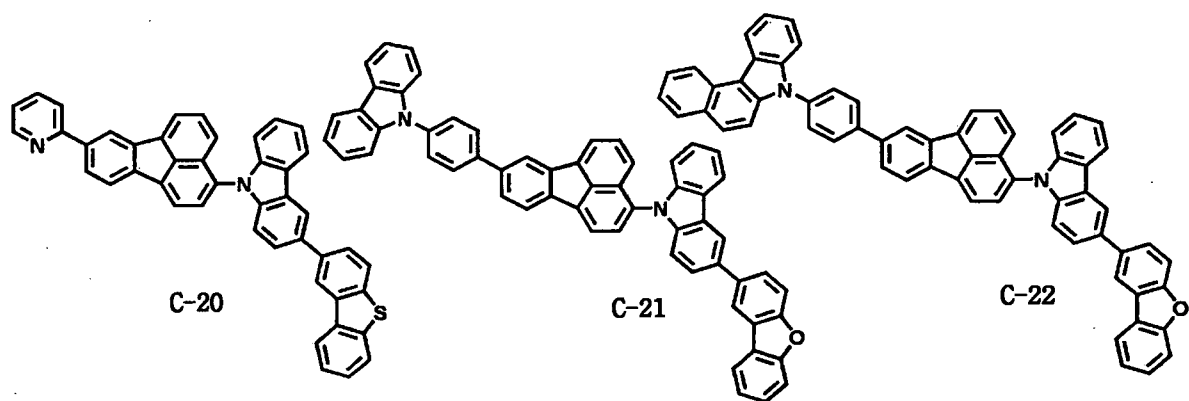
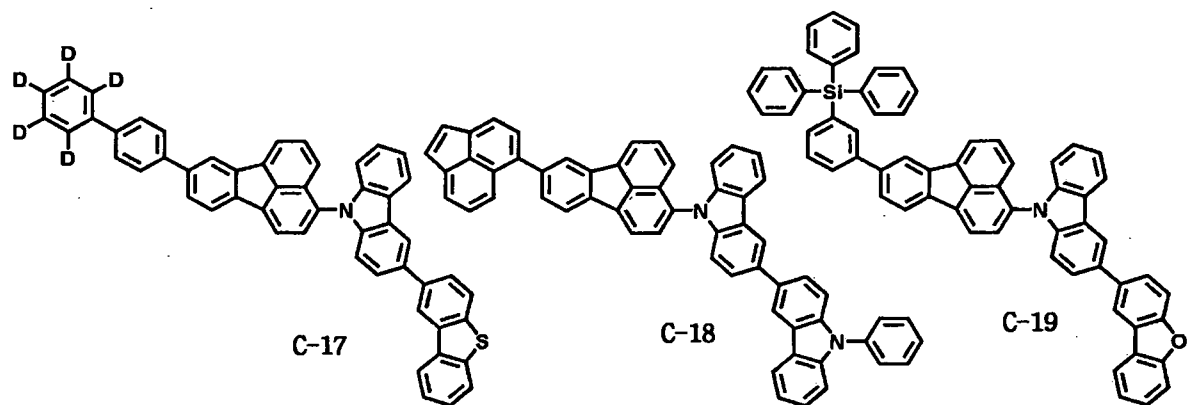
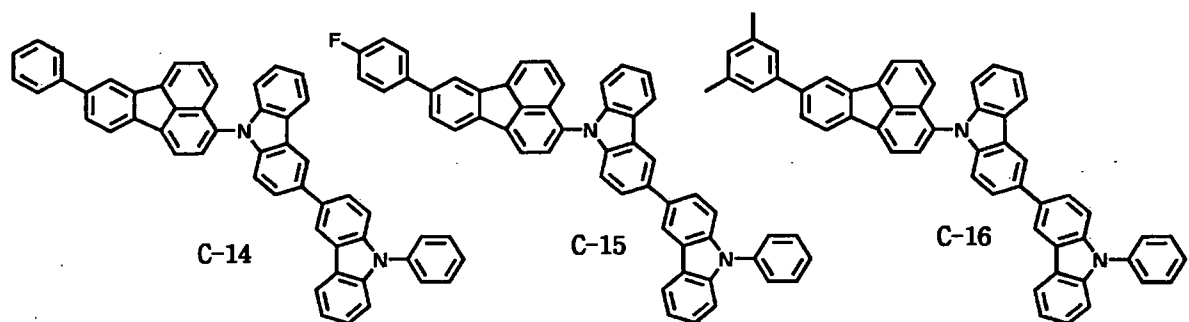
在上述式(1)中， L_1 較佳為單鍵、或經取代或未經取代之(C6-C21)伸芳基，更佳為單鍵、或經(C1-C6)烷基取代或未經取代之(C6-C21)伸芳基。

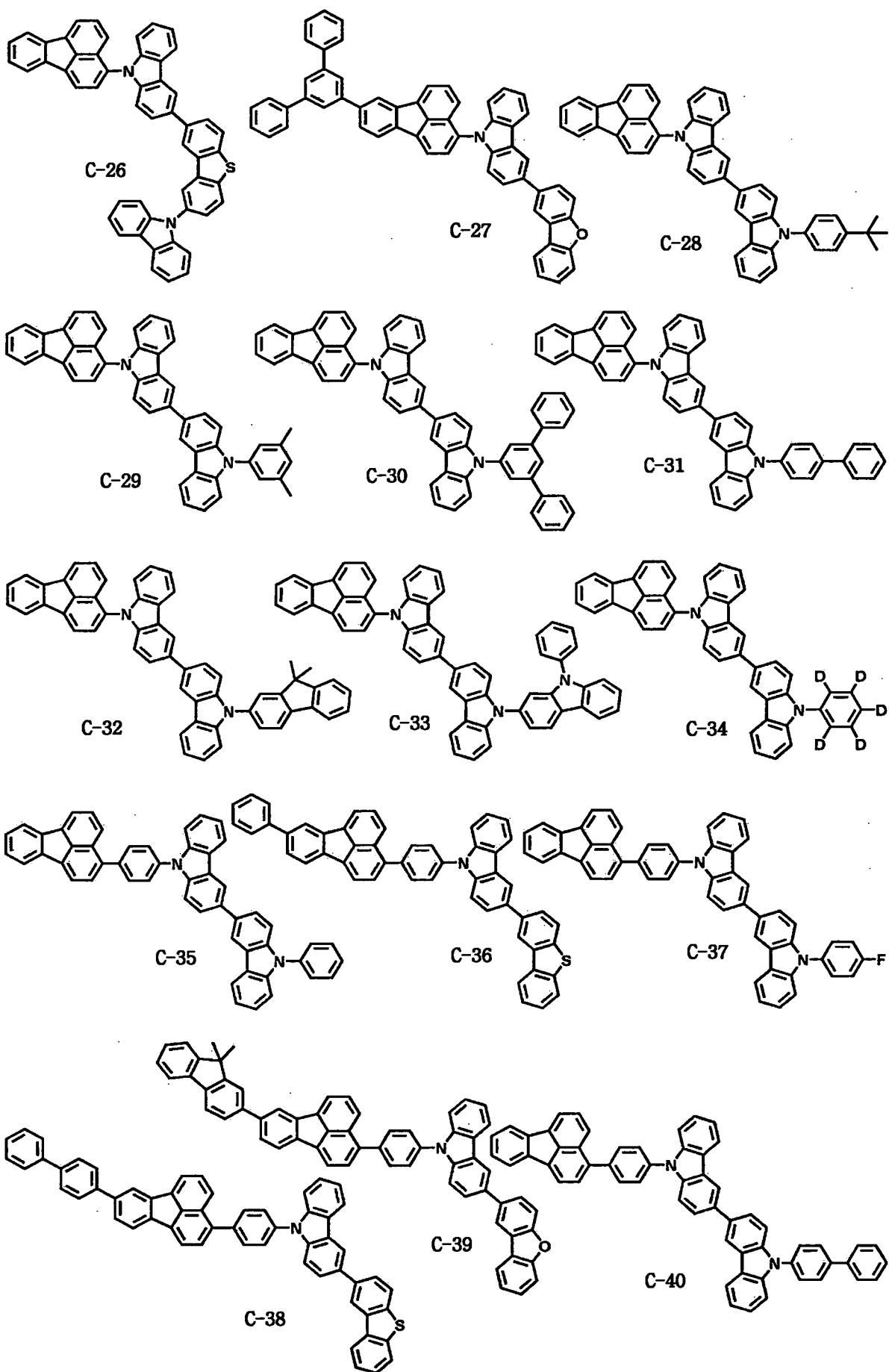
R_1 至 R_6 較佳各獨立為氫、鹵素、經取代或未經取代之(C6-C21)芳基、經取代或未經取代之 3 員至 21 員雜芳基，更佳為氫、鹵素、經鹵素、氫、(C1-C6)烷基、(C6-C21)芳基、3 員至 21 員雜芳基或三(C6-C12)芳基矽烷基取代或未經取代之(C6-C21)芳基、或未經取代之 3 員至 21 員雜芳基。

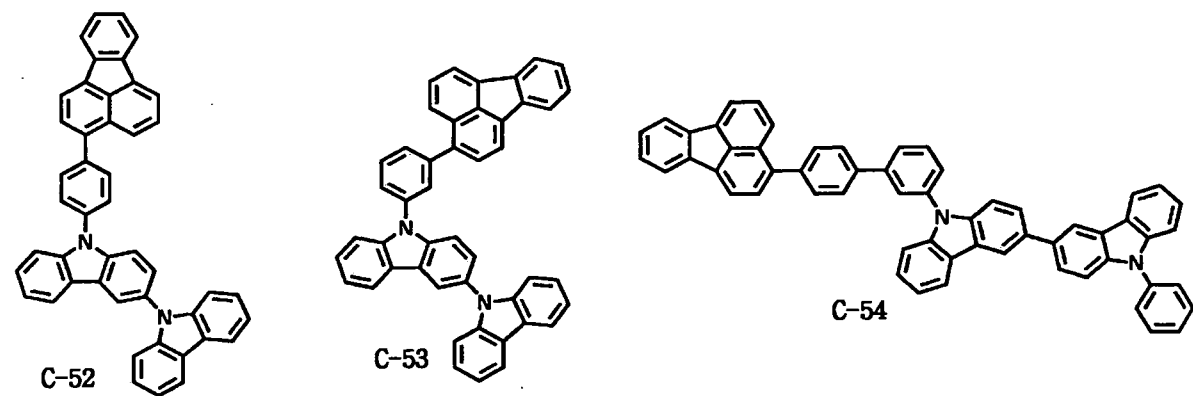
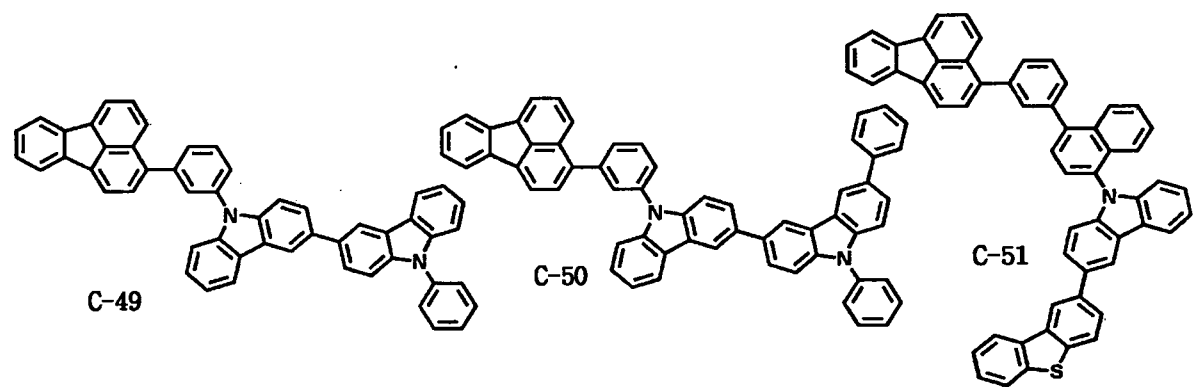
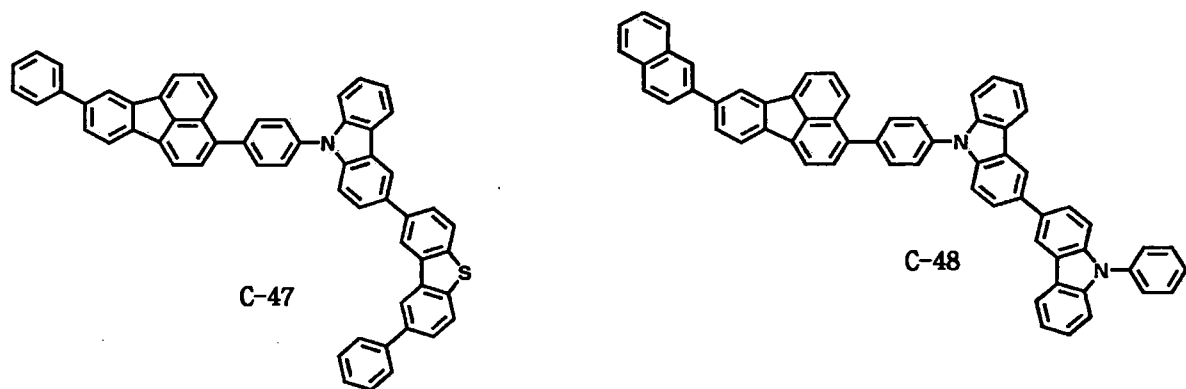
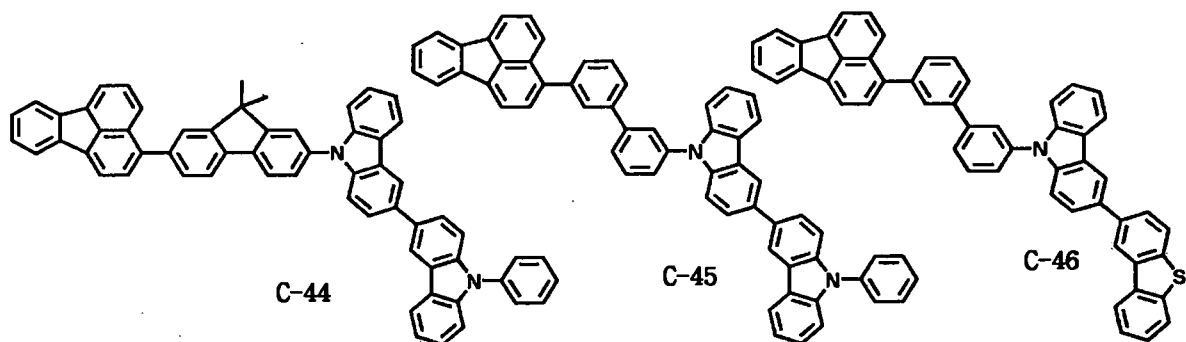
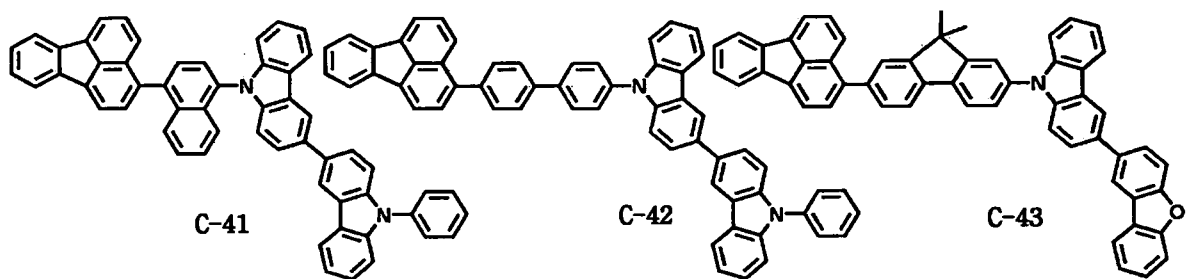
R₁₁ 至 R₁₃ 較佳各獨立為經取代或未經取代之(C1-C6)烷基、經取代或未經取代之(C6-C21)芳基、或經取代或未經取代之 3 員至 21 員雜芳基，更佳為未經取代之(C1-C6)烷基、經鹵素、氬、或(C1-C6)烷基取代或未經取代之(C6-C21)芳基、或經(C6-C21)芳基取代之 3 員至 21 員雜芳基。

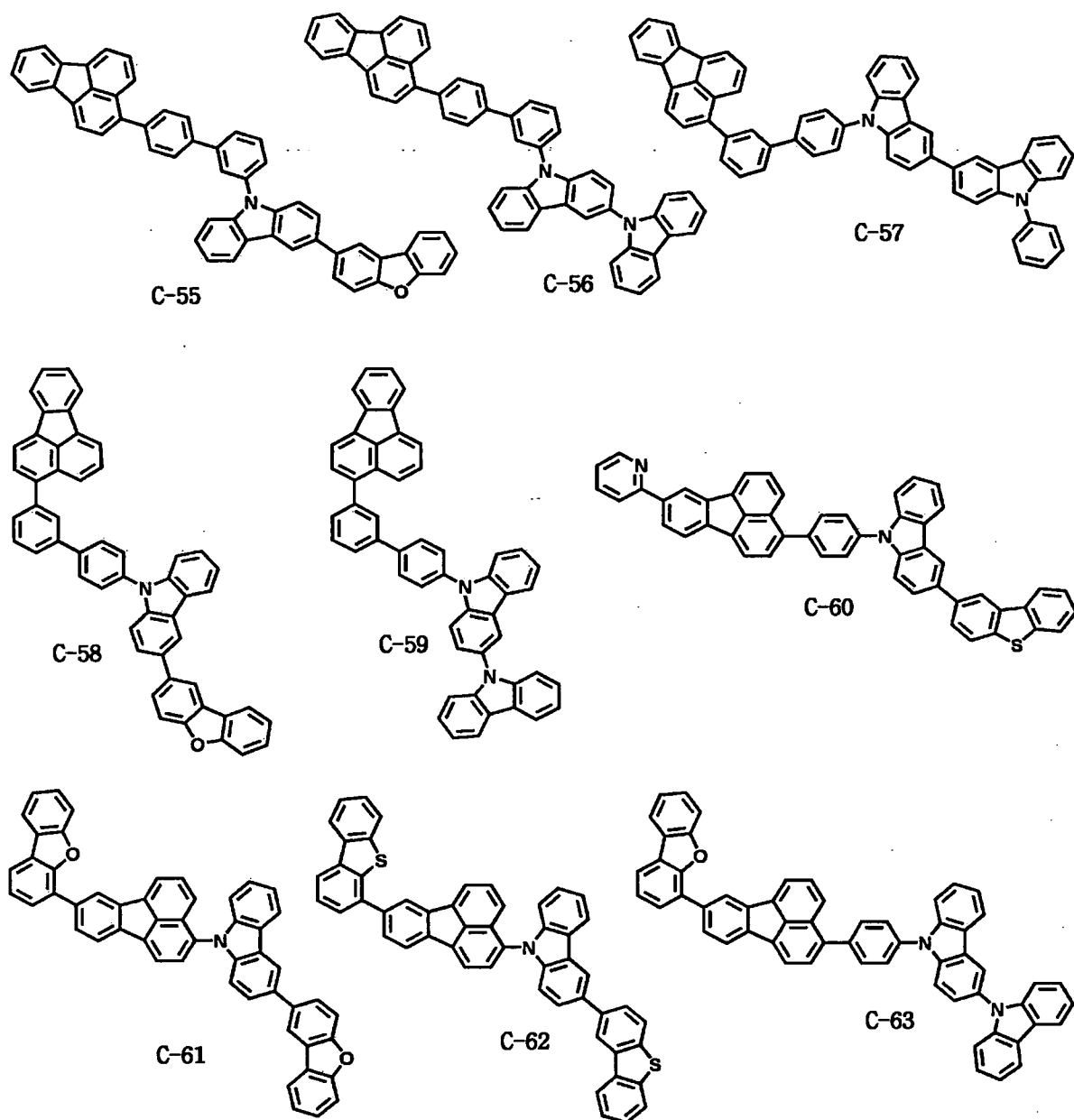
本發明之代表性化合物包含以下化合物：





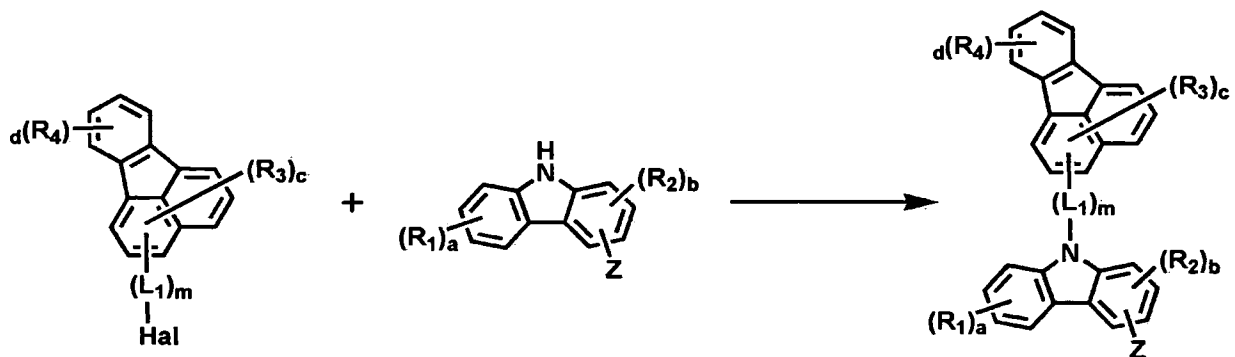






本發明之有機電場發光化合物可根據以下反應方案製備：

[反應方案 1]



其中， L_1 、 Z 、 R_1 至 R_4 、 m 、 a 、 b 、 c 和 d 係如上式(1)定義，

以及 Hal 表示鹵素。

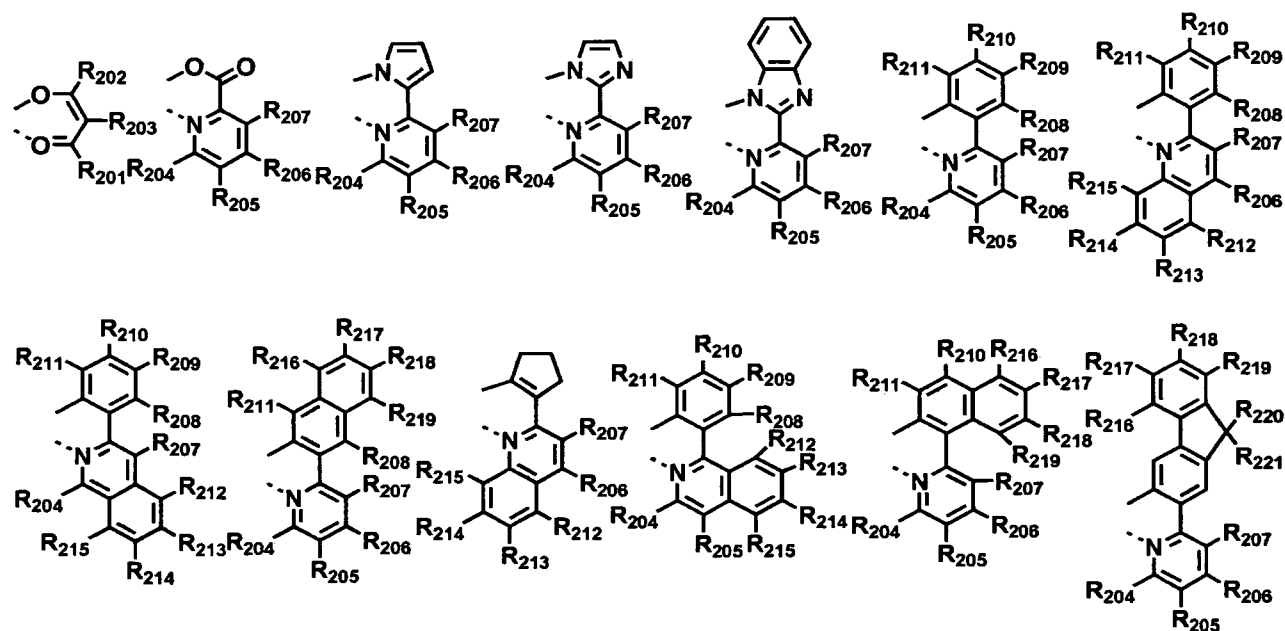
此外，本發明提供包括式(1)之有機電場發光化合物之有機電場發光材料，以及包括該材料之有機電場發光裝置。上述材料可包括根據本發明之有機電場發光化合物本身或可進一步包含常用於有機電場發光材料之傳統材料。該有機電場發光裝置包括第一電極、第二電極以及至少一層置於該第一電極與第二電極間之有機層。該有機層包括至少一種根據本發明式(1)之化合物。此外，該有機層包括發光層，其中係包括作為主體材料之式(1)之化合物。

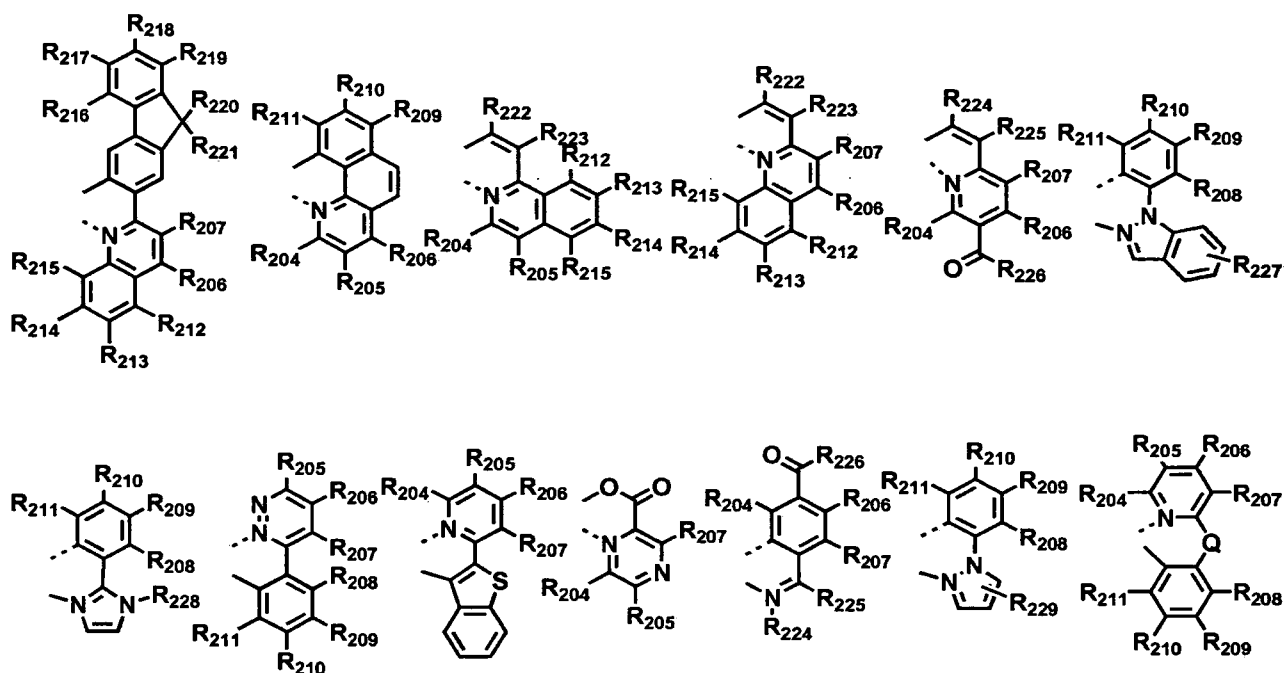
當使用式(1)之有機電場發光化合物作為發光層之主體材料時，能一起使用一種或多種磷光摻雜劑。

不限制施用於根據本發明之電場發光裝置中的磷光摻雜劑，但較佳可選自下式(2)表示之化合物：



其中， M^1 係選自 Ir、Pt、Pd 和 Os 所組成之群組； L^{101} 、 L^{102} 和 L^{103} 係各獨立選自以下結構：



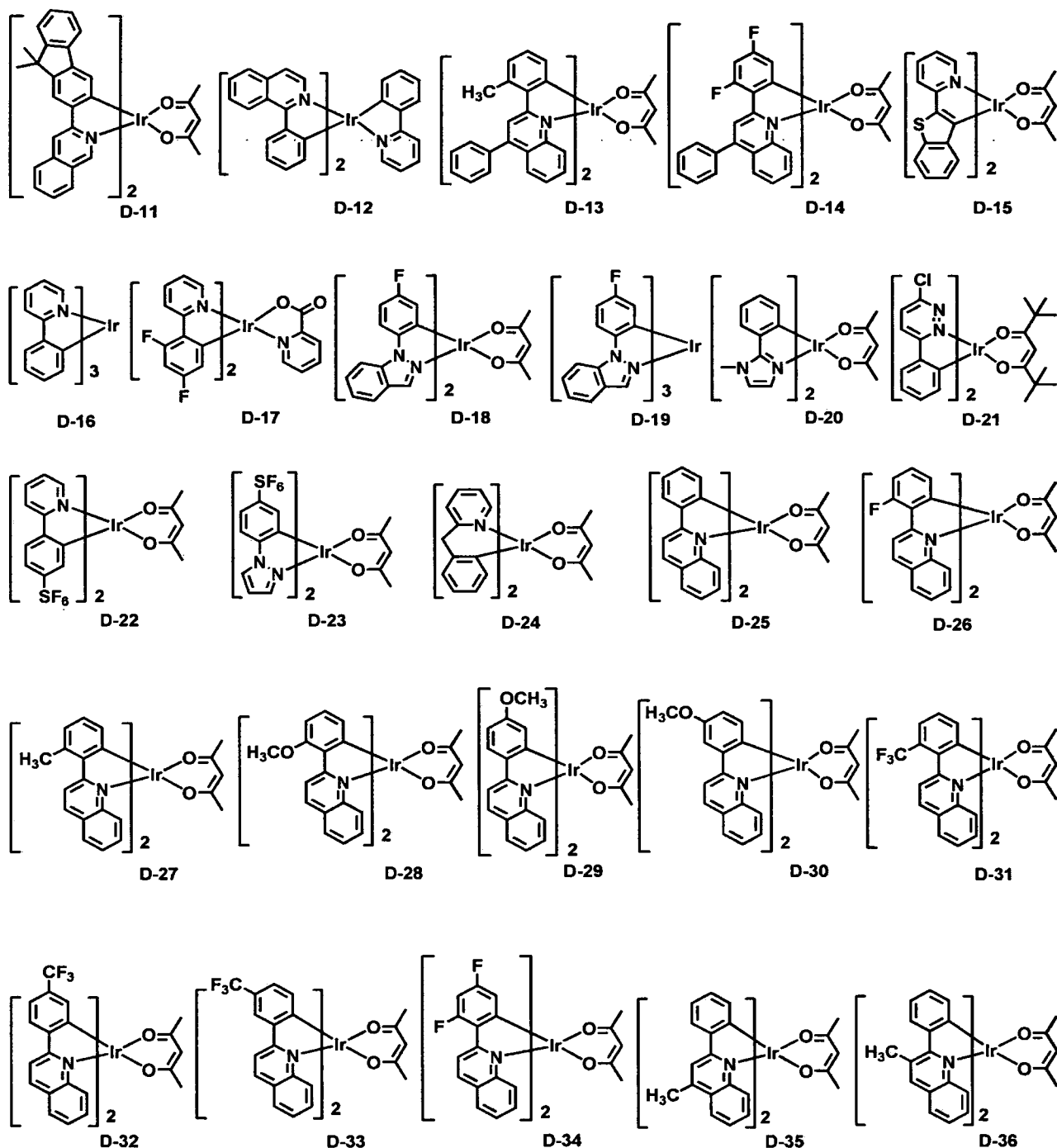


R₂₀₁ 至 R₂₀₃ 各獨立表示氫、氬、經一個或多個鹵素取代或未經取代之(C1-C30)烷基、經一個或多個(C1-C30)烷基取代或未經取代之(C6-C30)芳基、或鹵素；

R₂₀₄ 至 R₂₁₉ 各獨立表示氫、氬、經取代或未經取代之(C1-C30)烷基、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(C2-C30)烯基、經取代或未經取代之(C6-C30)芳基、經取代或未經取代之單-或二-(C1-C30)烷基胺基、經取代或未經取代之單-或二-(C6-C30)芳基胺基、SF₅、經取代或未經取代之三(C1-C30)烷基矽烷基、經取代或未經取代之二(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基矽烷基、經取代或未經取代之三(C6-C30)芳基矽烷基、氰基或鹵素；

R₂₂₀ 至 R₂₂₃ 各獨立表示氫、氬、經一個或多個鹵素取代或未經取代之(C1-C30)烷基、或經一個或多個(C1-C30)烷基取代或未經取代之(C6-C30)芳基；

R₂₂₄ 和 R₂₂₅ 各獨立表示氫、氬、經取代或未經取代之(C1-C30)



根據本發明之有機電場發光裝置，除了包括式(1)表示之有機電場發光化合物外，可進一步包括至少一種選自芳基胺系化合物和苯乙烯基芳基胺系化合物所組成群組之化合物。

根據本發明之有機電場發光裝置，該有機層可進一步包括至少一種選自週期表之第 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、鑰系金屬及 d-過渡元素金屬之

有機金屬所組成群組之金屬，或至少一種包括該金屬之錯合物。該有機層可包括發光層及電荷產生層。

此外，除了本發明之化合物外，該有機電場發光裝置可藉由進一步包括其中包括藍光電場發光化合物、紅光電場發光化合物或綠光電場發光化合物之至少一層發光層，以發射白光。

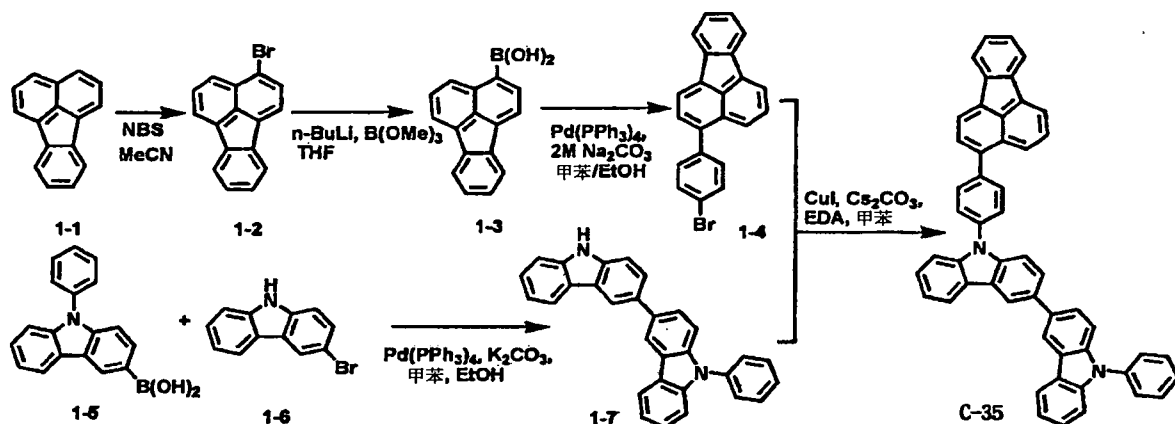
較佳地，在本發明之有機電場發光裝置中，可將選自硫屬化合物(chalcogenide)層、金屬鹵化物層及金屬氧化物層之至少一層之層體(後文中稱為「表面層」)設置於該電極對之一個或兩個電極的內表面上。具體而言，較佳可將矽或鋁之硫屬化合物(包括氧化物)層設置於電場發光介質層之陽極表面上，並可將金屬鹵化物層或金屬氧化物層設置於電場發光介質層之陰極表面上。該表面層提供有機電場發光裝置之操作安定性。較佳地，該硫屬化合物包含 SiO_x ($1 \leq X \leq 2$)、 AlO_x ($1 \leq X \leq 1.5$)、 SiON 、 SiAlON 等；該金屬鹵化物包含 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、稀土金屬氟化物等；以及該金屬氧化物包含 Cs_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 SrO 、 BaO 、 CaO 等。

較佳地，在本發明之有機電場發光裝置中，可將電子傳輸化合物與還原性摻雜劑之混合區域或電洞傳輸化合物與氧化性摻雜劑之混合區域設置於電極對的至少一個表面上。於此例中，將該電子傳輸化合物還原成陰離子，而使該電子傳輸化合物變得易於自混合區域注入與傳輸電子至電場發光介質。再者，將該電洞傳輸化合物氧化成陽離子，而使該電洞傳輸化合物變得易於自混合區域注入與傳輸電洞至電場發光介質。較佳地，該氧化性摻雜劑係包括各種路易士酸及接受者化合物；以及該還原性摻雜劑係包括鹼金屬、鹼金屬化合物、鹼土金屬、稀土金屬及其混合物。可

使用還原性摻雜劑層作為電荷產生層來製備具有兩層或更多層電場發光層和發射白光之電場發光裝置。

後文，將參考下列實施例詳細描述本發明之有機電場發光化合物、該化合物之製備方法以及包括該化合物之裝置的發光性質：

實施例 1 化合物 C-35 之製備



化合物 1-2 之製備

將化合物 1-1(50 g, 247.2 mmol)溶解於 MeCN (50mL)並添加 N-溴琥珀醯亞胺(NBS) (44 g, 247.2 mmol)後，於室溫下攪拌該反應混合物 1 天。反應終止後，該反應混合物以乙酸乙酯(EA)萃取，且濃縮該有機層並透過矽膠管柱純化以獲得化合物 1-2(55.6 g, 80%)。

化合物 1-3 之製備

將化合物 1-2(7.7 g, 27.5 mmol)溶解於四氫呋喃(THF) (250 mL)後，冷卻該反應混合物至 -78°C 。將溶於己烷之 2.5M n-BuLi(17.6 mL, 44 mmol)添加至反應混合物，並攪拌該反應混合物 1 小時。於相同溫度下緩慢添加 $\text{B}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ (12.6 mL, 55 mmol)，並攪拌該反應混合物 2 小時。攪拌後，添加 2M HCl 使該反應混合物淬火(quench)，以蒸餾水和 EA 萃取，並濃縮該有機層。以二氯甲烷(MC)和己烷

再結晶該有機層以獲得化合物 1-3(4.0 g, 60 %)。

化合物 1-4 之製備

將化合物 1-3(4.5 g, 18.3 mol)、4-溴碘苯(6.73 g, 23.8 mol)、Pd(PPh₃)₄ (634 mg, 0.55 mmol)和 Na₂CO₃(5.8 g, 54.9 mol)置於甲苯(110 mL)和純水(27 mL)中後，於 75°C 攪拌該反應混合物 3 小時。反應終止後，移除該水層，且濃縮該有機層並透過矽膠管柱純化以獲得化合物 1-4(3.9 g, 60 %)。

化合物 1-7 之製備

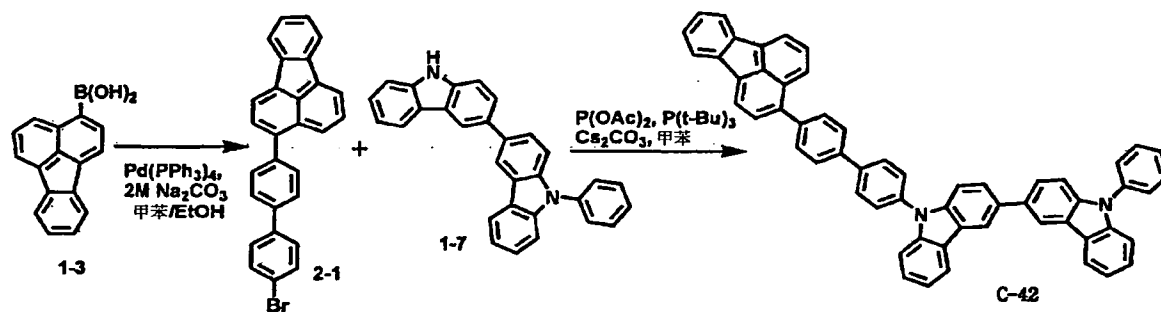
將化合物 1-5(14g, 48.76 mmol)、化合物 1-6(10g, 40.63 mmol)、K₂CO₃(13.5 g, 97.52 mmol)和 Pd(PPh₃)₄ (2.35 g, 2.03 mmol)置於甲苯(200 mL)、乙醇(50mL)和純水(50 mL)中後，於 95°C 攪拌該反應混合物 3 小時。反應終止後，冷卻該反應混合物至室溫。移除該水層，且濃縮該有機層，與 MC 研磨，並過濾以獲得化合物 1-7(12 g, 72 %)。

化合物 C-35 之製備

將化合物 1-4(3.3 g, 9.2 mmol)、化合物 1-7(3.4 g, 8.4 mmol)、Cs₂CO₃(8.2 g, 25.2 mmol)、CuI(880 mg, 4.62 mmol)和乙二胺(EDA)(0.6 mL, 8.4 mmol)置於甲苯(50 mL)中後，於回流下攪拌該反應混合物 1 天。以 EA 萃取該反應混合物，經減壓蒸餾，並經管柱(MC 和已烷)過濾以獲得化合物 C-35 (1.7 g, 29.8 %)。

MS/FAB 實測值 684.82；計算值 684.26

實施例 2 化合物 C-56 之製備



化合物 2-1 之製備

將化合物 1-3(10 g, 40.6 mol)、4,4'-二溴聯苯(38 g, 121.9 mol)、Pd(PPh₃)₄ (2.3 g, 2.03 mmol)和 Na₂CO₃ (12.9 g, 121.9 mol)置於甲苯(244 mL)和純水(60 mL)中後，於 75°C 攪拌該反應混合物 3 小時。反應終止後，移除該水層，且濃縮該有機層並透過矽膠管柱純化以獲得化合物 2-1(9.5 g, 54 %)。

化合物 C-42 之製備

將化合物 2-1(5.0 g, 11.5 mmol)、化合物 1-7(4.7 g, 11.5 mmol)、Pd(OAc)₂(129 mg, 0.575 mmol)、50% P(t-Bu)₃ (0.54 mL, 2.3 mmol)和 Cs₂CO₃ (11.2 g, 34.5 mmol)置於甲苯(50 mL)中後，於回流下攪拌該反應混合物 1 天。以 EA 萃取該反應混合物，經減壓蒸餾，並經管柱(MC 和已烷)過濾以獲得化合物 C-42 (3.5 g, 40 %)。

MS/FAB 實測值 760.92；計算值 760.29

裝置實施例 1 使用本發明之化合物之 OLED 裝置之製造

使用根據本發明之化合物製造 OLED 裝置。使用超音波依序以三氯乙烯、丙酮、乙醇及蒸餾水清洗有機發光二極體(OLED)裝置(Samsung Corning, Republic of Korea)之玻璃基質透明電極銦錫氧化物(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裝置之基板夾中。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裝置之小室中，隨後控制該腔室內之壓力為 10⁻⁶ 托(torr)。隨後，對該小室施加電流以蒸發上述導入物質，從而於 ITO 基板上形成厚度為 60nm 之電洞注入層。然後，將 N,N'-二(4-聯苯基)-N,N'-二(4-聯苯基)-4,4'-二胺基聯苯導入該真空氣相沉積裝置之另一小室中，隨後對該小室施加電流以蒸發上述物質，從而於該電洞注入層上形成厚度為 20nm 之電洞傳輸層。接著，將化合物 C-42 導入該真空氣相沉積裝置之一小室中作為主體材料，並將化合物 D-7 導入另一小室中作為摻雜劑。以不同速率蒸發該兩種材料，並以(基於主體與摻雜劑總量計)摻雜劑之摻雜量為 4 重量% 沈積於該電洞傳輸層上以形成厚度為 30nm 之發光層。然後，將 2-(4-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑導入一小室中，並將羥基喹啉鋰(lithium quinolate)導入另一小室中。以相同速率蒸發該兩種材料，並以摻雜量為 50 重量%分別沉積於該電場發光層上形成厚度為 30nm 之電子傳輸層。然後，在沉積具有厚度為 2 nm 之羥基喹啉鋰作為電子傳輸層上之電子注入層後，用另一個真空氣相沉積裝置在該電子注入層上形成厚度為 150nm 之鋁(Al)陰極。因而製造出 OLED 裝置。用於製造該 OLED 裝置之所有材料皆已藉由於 10⁻⁶ 托真空昇華予以純化。

該製得的 OLED 裝置在驅動電壓 3.9 V 下顯示具有亮度為 1,060 燭光(cd)/平方公尺(m²)以及電流密度為 7.7 毫安培(mA)/平方公分(cm²)之紅光發光。再者，從亮度為 5,000 尼特(nit)減少至 90% 亮度的時間為至少 130 小時。

裝置實施例 2 使用本發明之化合物之 OLED 裝置之製造

除了使用化合物 C-35 作為主體材料及使用化合物 D-7 作為摻雜劑之外，以裝置實施例 1 之相同方法製造 OLED 裝置。

該製得的 OLED 裝置在驅動電壓 3.8V 下顯示具有亮度為 $1,020\text{cd}/\text{cm}^2$ 以及電流密度為 $7.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 之紅光發光。再者，從亮度為 5,000 尼特減少至 90%亮度的時間為至少 130 小時。

比較例 1 使用傳統電場發光化合物之 OLED 裝置之製造

除了使用 4,4'-N,N'-二咔唑-聯苯作為主體材料及使用化合物 D-11 作為摻雜劑沈積發光層，以及藉由使用雙(2-甲基-8-羥基喹啉)-4-苯基酚鋁(III)在發光層和電子傳輸層間沈積具有厚度為 10nm 之電洞阻擋層之外，以裝置實施例 1 之相同方法製造 OLED 裝置。

該製得的 OLED 裝置在驅動電壓 8.2 V 下顯示具有亮度為 $1,000\text{cd}/\text{cm}^2$ ，以及電流密度為 $20.4\text{mA}/\text{cm}^2$ 之紅光發光。再者，從亮度為 5,000 尼特減少至 90%亮度的時間為至少 10 小時。

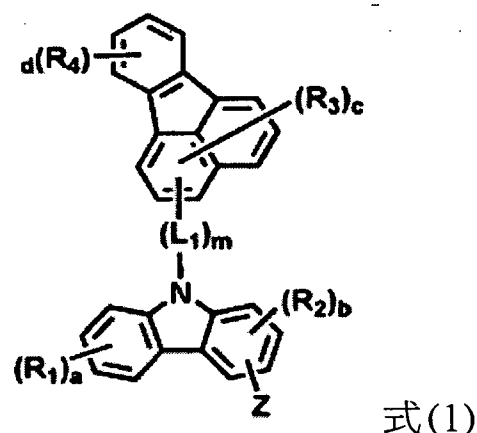
與傳統材料相比，本發明之有機電場發光化合物具有優越的發光特性。此外，使用根據本發明之化合物作為發光主體材料之裝置，係藉由降低驅動電壓增加功率效率，且具有優異的發光效率和壽命特性。

【符號說明】

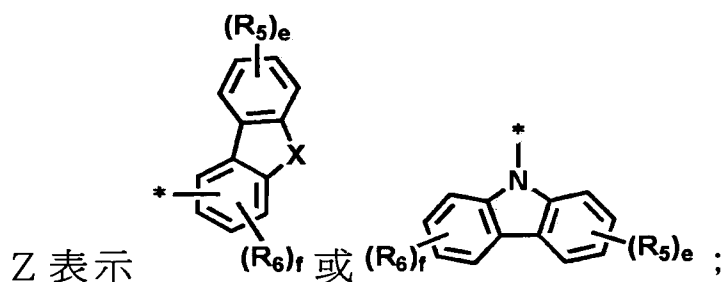
無

申請專利範圍

1. 一種下式(1)表示之有機電場發光化合物，



其中，



L_1 表示單鍵、經取代或未經取代之 3 員至 30 員伸雜芳基、或經取代或未經取代之 (C6-C30) 伸芳基；

X 表示 -O-、-S-、-CR₁₁R₁₂- 或 -NR₁₃-；

R₁₁ 至 R₁₃ 各獨立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 員至 30 員雜芳基；

R₁ 至 R₆ 各獨立表示氫、氘、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 員至 30 員雜芳基、經取代或未經取代之 (C3-C30) 環烷基、經取代或未經取代之 5 員至 7 員雜環烷基、經取代或未經取代之 (C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、與至少一個 (C3-C30)

環烷基稠合之經取代或未經取代之(C6-C30)芳基、與至少一個經取代或未經取代之芳香環稠合之 5 員至 7 員雜環烷基、與至少一個經取代或未經取代之芳香環稠合之(C3-C30)環烷基、
-NR₁₄R₁₅、-SiR₁₆R₁₇R₁₈、-SR₁₉、-OR₂₀、(C2-C30)烯基、(C2-C30)炔基、氰基、或硝基；

R₁₄ 至 R₂₀ 各獨立表示氫、氘、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 員至 30 員雜芳基、或 R₁₄ 至 R₂₀ 各獨立連結至一個或多個相鄰取代基而形成其中一個或多個碳原子可經至少一個選自氮、氧和硫之雜原子置換之單環或多環之(C5-C30)脂族環或芳族環；

a、d 和 e 各獨立表示 1 至 4 之整數；當 a、d 或 e 係 2 或更大之整數時，各 R₁、各 R₄、和各 R₅ 係相同或不同；

b 和 f 各獨立表示 1 至 3 之整數；當 b 或 f 係 2 或更大之整數時，各 R₂ 和各 R₆ 係相同或不同；

c 表示 1 至 5 之整數；當 c 係 2 或更大之整數時，各 R₃ 係相同或不同；

m 表示 1、2 或 3；以及

該雜環烷基和該(伸)雜芳基含有至少一個選自 B、N、O、S、P(=O)、Si 及 P 之雜原子。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之化合物，其中，在 L₁、R₁ 至 R₆ 和 R₁₁ 至 R₂₀ 中，該經取代之烷基、經取代之烯基、經取代之炔基、經取代之(伸)芳基、經取代之(伸)雜芳基、經取代之(伸)環烷基、經取代之雜環烷基和經取代之芳烷基之取代基各獨立

選自下列所組成群組之至少一者：氫、鹵素、經鹵素取代或未經取代之(C1-C30)烷基、(C6-C30)芳基、經(C6-C30)芳基取代或未經取代之3員至30員雜芳基、5員至7員雜環烷基、(C3-C30)環烷基、三(C1-C30)烷基矽烷基、三(C6-C30)芳基矽烷基、二(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基矽烷基、(C1-C30)烷基二(C6-C30)芳基矽烷基、(C2-C30)烯基、(C2-C30)炔基、氰基、咪唑基、苯并咪唑基、二苯并咪唑基、二(C1-C30)烷基胺基、二(C6-C30)芳基胺基、(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基胺基、二(C6-C30)芳基硼羰基、二(C1-C30)烷基硼羰基、(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基硼羰基、(C6-C30)芳基(C1-C30)烷基、(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基、羧基、硝基和羥基。

3. 如申請專利範圍第1項所述之化合物，其中，

L_1 表示單鍵、3員至30員伸雜芳基或(C6-C30)伸芳基；

X 表示-O-、-S-、-CR₁₁R₁₂-或-NR₁₃-；

R₁₁ 至 R₁₃ 各獨立表示(C1-C30)烷基、(C6-C30)芳基、或3員至30員雜芳基；

R₁ 至 R₆ 各獨立表示氫、氫、鹵素、(C1-C30)烷基、(C6-C30)芳基、3員至30員雜芳基、或咪唑基；

m 表示1或2；以及

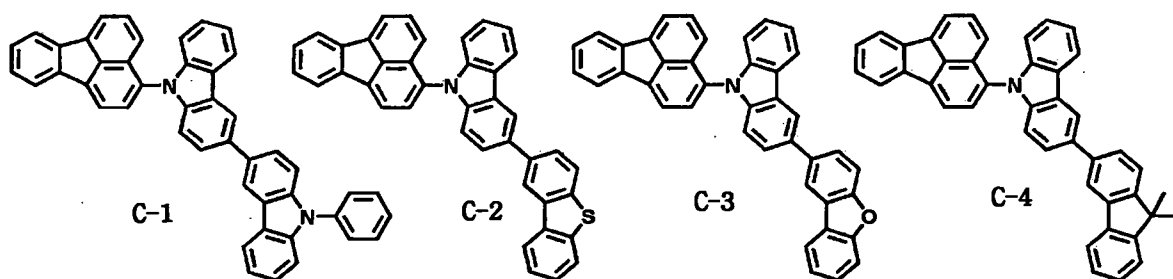
L_1 之該伸雜芳基和伸芳基、R₁ 至 R₆ 和 R₁₁ 至 R₁₃ 之該烷基、芳基、雜芳基及咪唑基可經選自下列所組成群組之至少一者取代：氫、鹵素、經鹵素取代或未經取代之(C1-C30)烷基、(C6-C30)芳基、3員至30員雜芳基、三(C1-C30)烷基矽烷基、三(C6-C30)芳基矽烷基、二(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基矽烷基、(C1-C30)

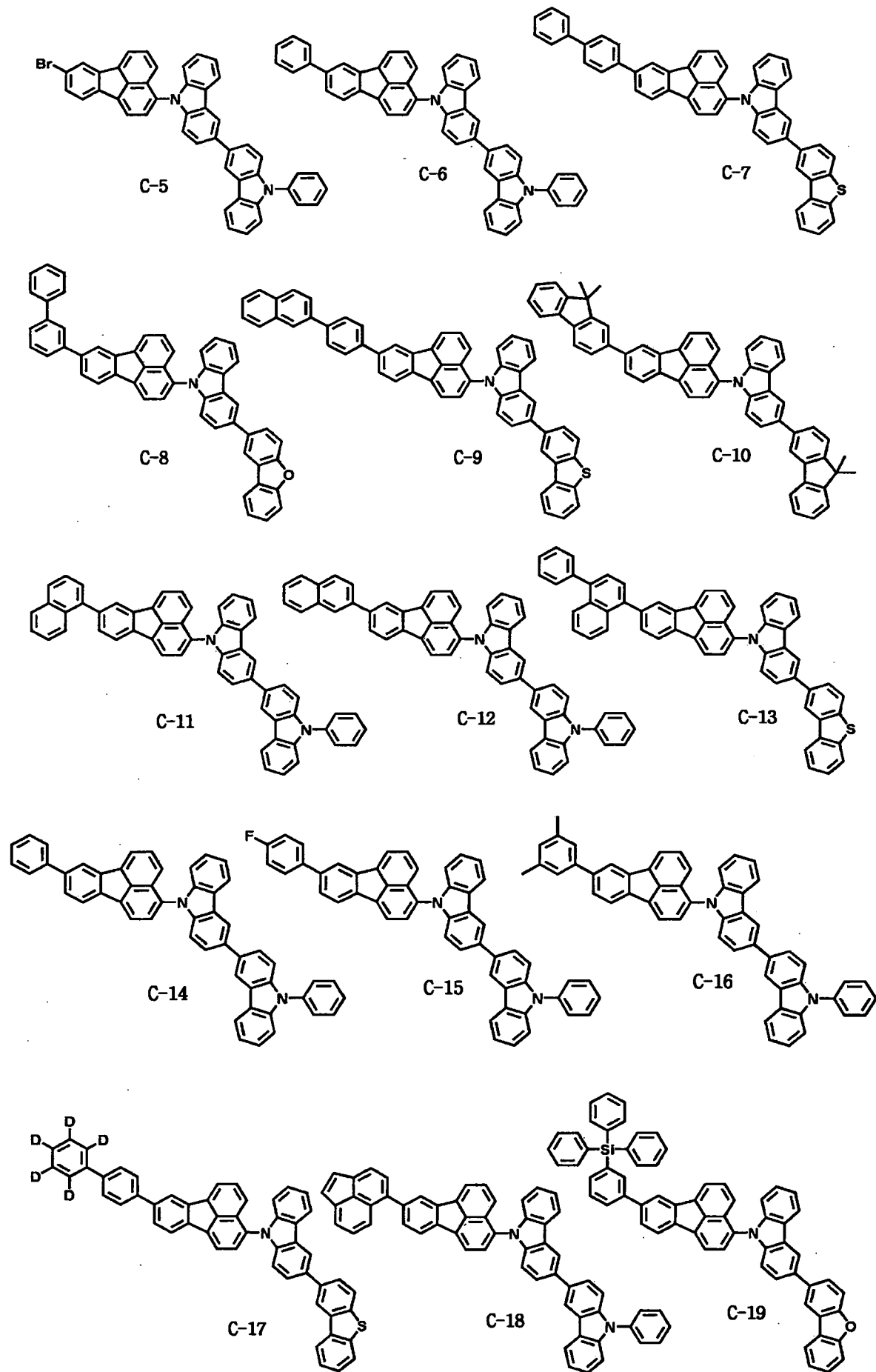
烷基二(C6-C30)芳基矽烷基、咪唑基、苯并咪唑基、及二苯并咪唑基。

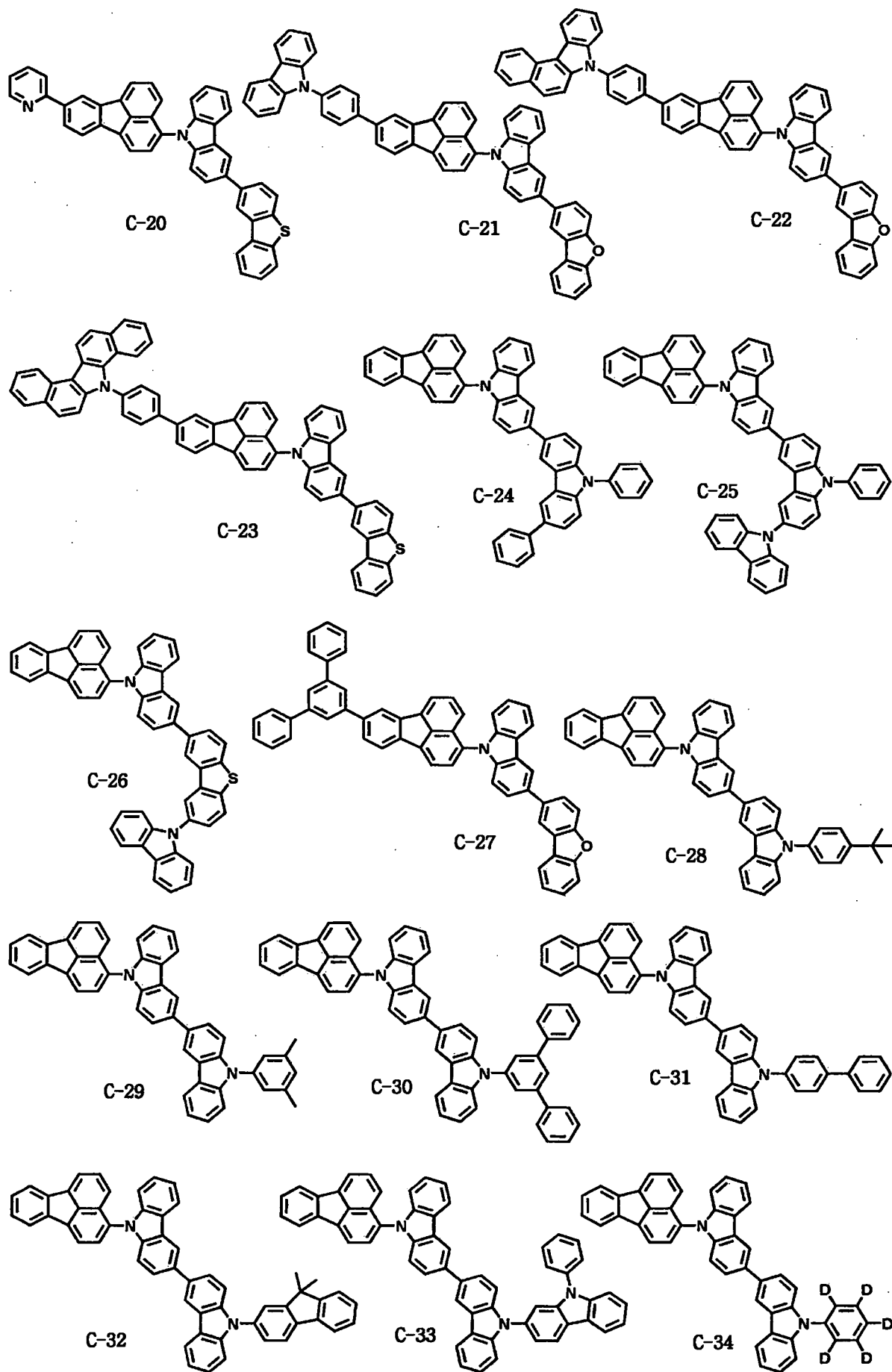
4. 如申請專利範圍第 3 項所述之化合物，其中，

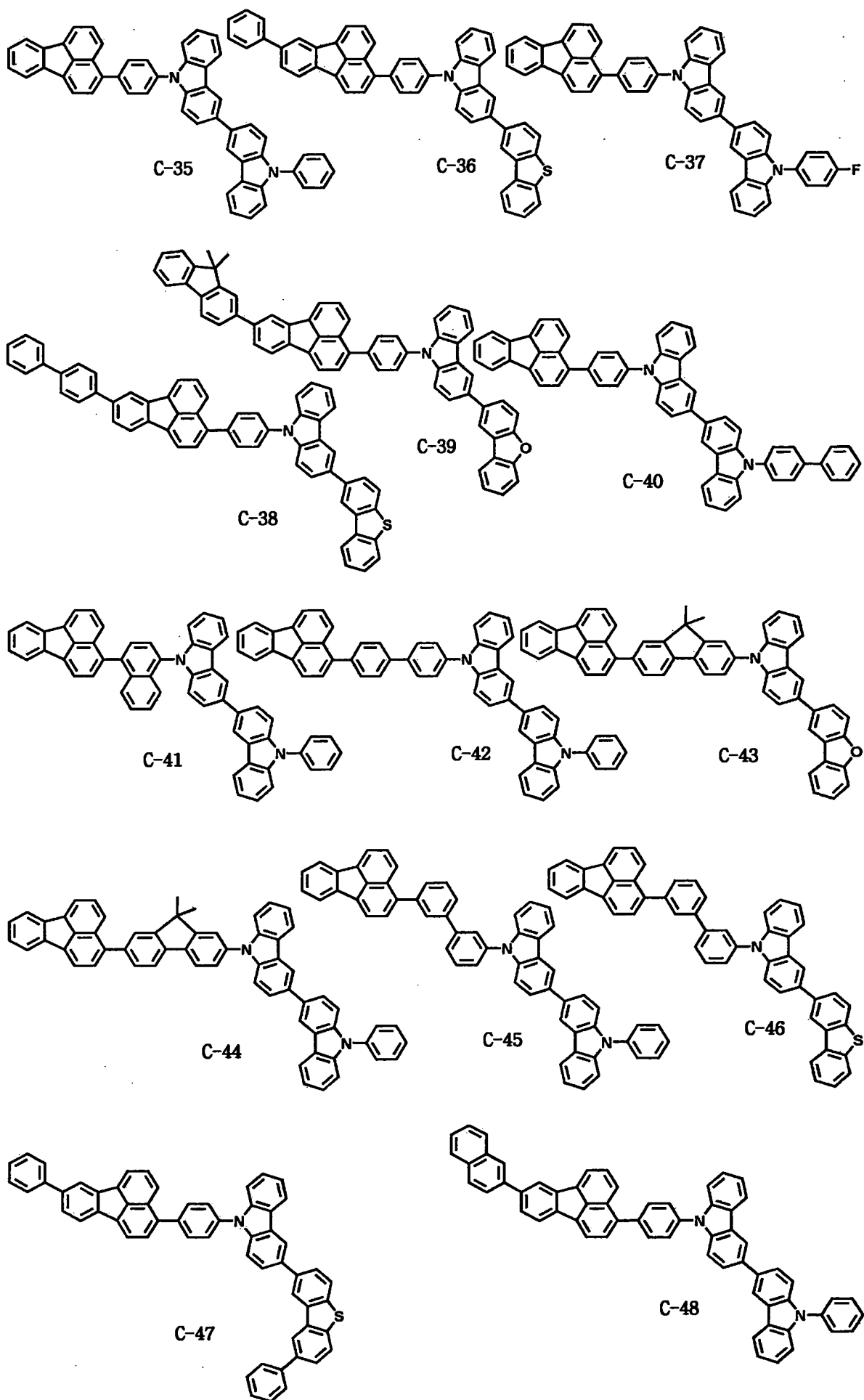
L_1 表示單鍵、伸苯基、伸萘基、伸聯苯基、伸聯三苯基、伸蔥基、伸茛基、伸蒾基、伸菲基、伸聯伸三苯基、伸芘基、伸芘基、伸蒽基、伸稠四苯基、伸丙二烯合蒾基、伸苯基-伸萘基、伸咪喃基、伸噻吩基、伸吡咯基、伸咪唑基、伸吡唑基、伸噻唑基、伸噻二唑基、伸異噻唑基、伸異噁唑基、伸噁唑基、伸噁二唑基、伸三吡基、伸四吡基、伸三唑基、伸呋吡基、伸吡啶基、伸吡嗪基、伸嘧啶基、伸噻吡基、伸苯并咪喃基、伸苯并噻吩基、伸異苯并咪喃基、伸苯并咪唑基、伸苯并噻唑基、伸苯并異噻唑基、伸苯并異噁唑基、伸苯并噁唑基、伸異吡啶基、伸吡啶基、伸吡唑基、伸苯并噻二唑基、伸喹啉基、伸異喹啉基、伸噲啉基、伸噻啉基、伸噻噁啉基、伸咪唑基、伸啡啶基、伸苯并二噁呢基(benzodioxolylene)、伸二苯并咪喃基或伸二苯并噻吩基。

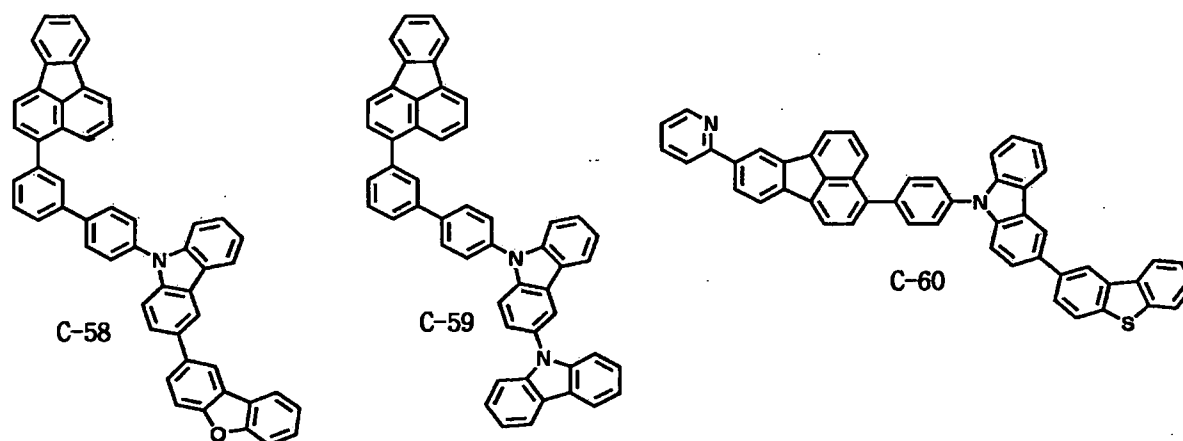
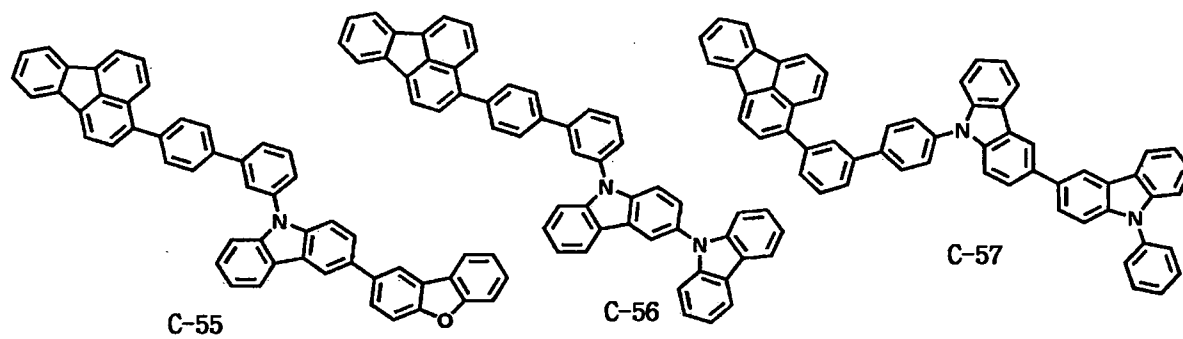
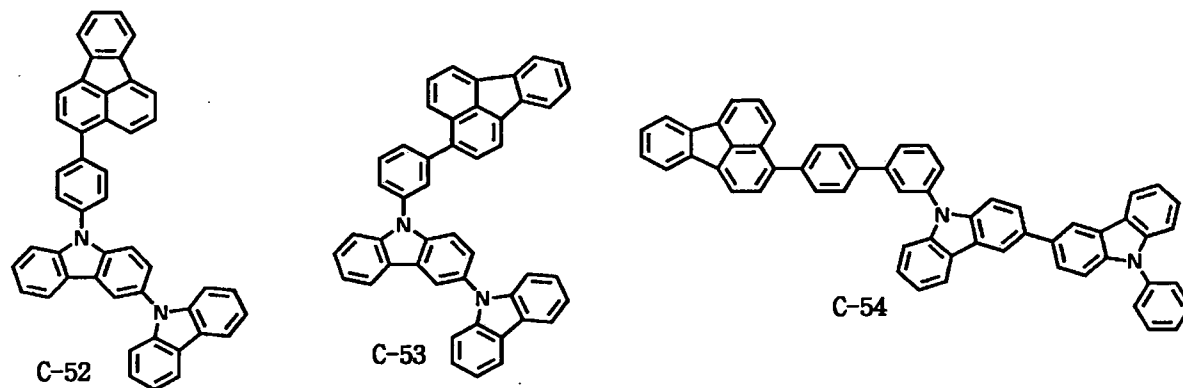
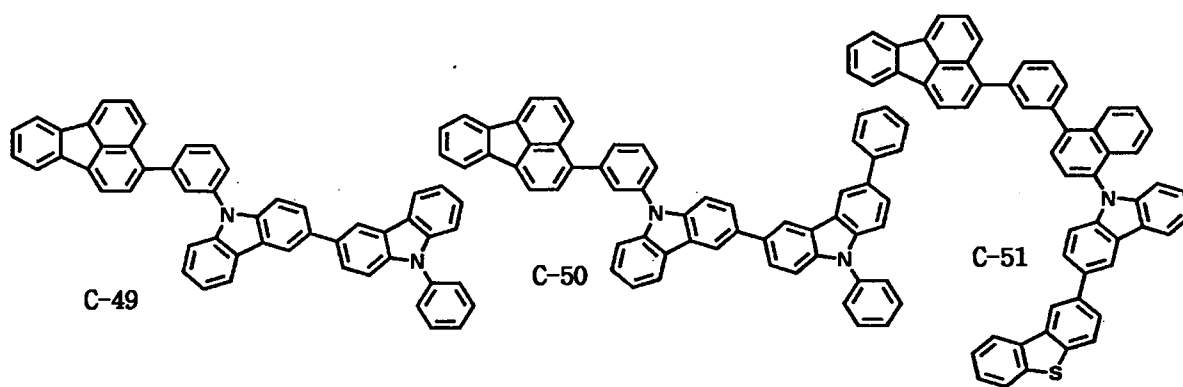
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之化合物，其中，該式(1)表示之化合物係選自下列所組成群組者：

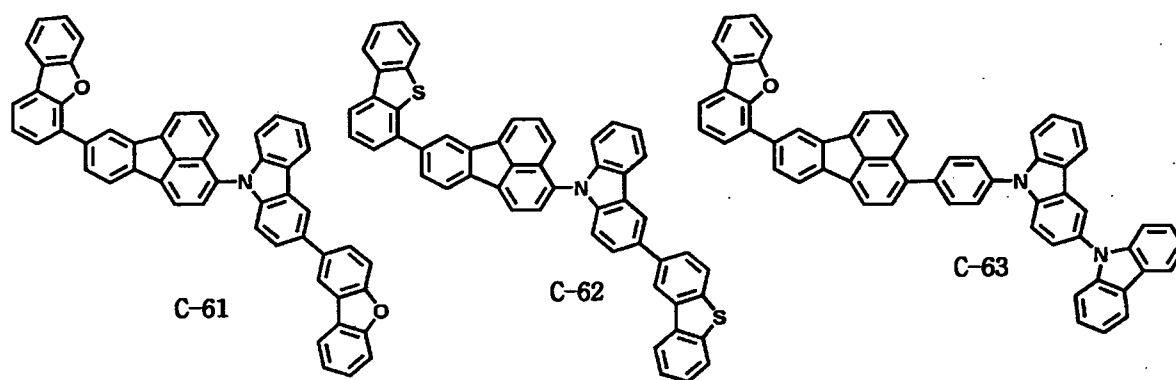












6. 一種包括如申請專利範圍第 1 項所述之化合物之有機電場發光裝置。