



(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 201213277 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100127190

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 01 日

(51)Int. Cl. : C07C15/58 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

H01L51/54 (2006.01)

(30)優先權：2010/08/11 美國

61/372,488

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國

(72)發明人：高威迎 GAO, WEIYING (CN)；吳威許 WU, WEISHI (US)；道格拉 卡琳帝
DOGRA, KALINDI (IN)；羅斯托福賽 賽佛羅 ROSTOVTSEV, VSEVOLOD
(US)；道柏 卡文 D DOBBS, KERWIN D. (US)

(74)代理人：陳傳岳；郭雨嵐

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：2 共 67 頁

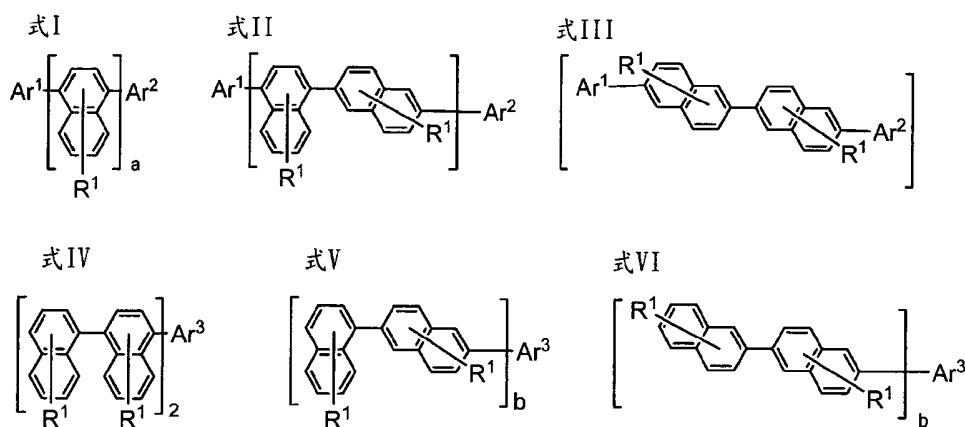
(54)名稱

電活性化合物與組成物及以該組成物製成之電子裝置

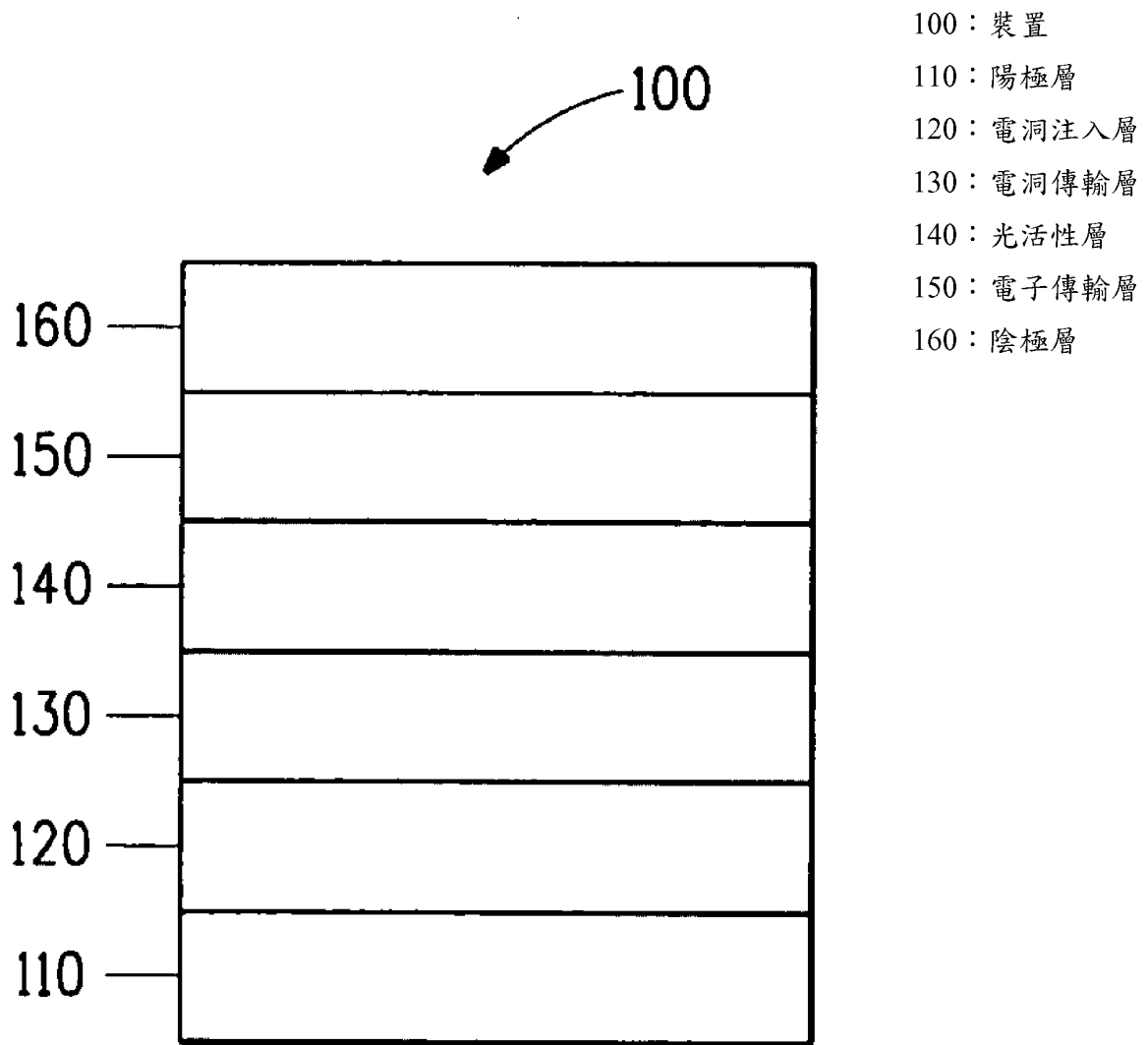
ELECTROACTIVE COMPOUND AND COMPOSITION AND ELECTRONIC DEVICE MADE WITH
THE COMPOSITION

(57)摘要

所提供者一主體材料與一摻雜物材料，其中該主體材料為一具有式 I 至 VI 中之一者之化合物：



在該式中， R^1 在每次出現時為相同或不同並且代表一選擇性取代基，該取代基可出現在任何或所有可得位置並且可為 D、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、氧烷基、烯基、矽基或矽氧烷； Ar^1 、 Ar^2 與 Ar^3 在每次出現時為相同或不同並且為芳基基團；a 為 2 至 6 之整數；並且 b 為 1 至 3 之整數。





(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 201213277 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100127190

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 01 日

(51)Int. Cl. : C07C15/58 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

H01L51/54 (2006.01)

(30)優先權：2010/08/11 美國

61/372,488

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)
美國

(72)發明人：高威迎 GAO, WEIYING (CN)；吳威許 WU, WEISHI (US)；道格拉 卡琳帝
DOGRA, KALINDI (IN)；羅斯托福賽 賽佛羅 ROSTOVTSEV, VSEVOLOD
(US)；道柏 卡文 D DOBBS, KERWIN D. (US)

(74)代理人：陳傳岳；郭雨嵐

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：2 共 67 頁

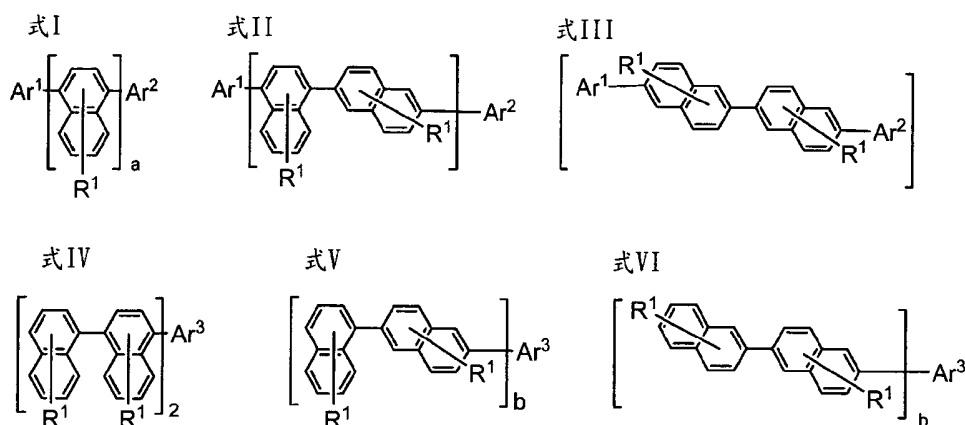
(54)名稱

電活性化合物與組成物及以該組成物製成之電子裝置

ELECTROACTIVE COMPOUND AND COMPOSITION AND ELECTRONIC DEVICE MADE WITH
THE COMPOSITION

(57)摘要

所提供者一主體材料與一摻雜物材料，其中該主體材料為一具有式 I 至 VI 中之一者之化合物：



在該式中， R^1 在每次出現時為相同或不同並且代表一選擇性取代基，該取代基可出現在任何或所有可得位置並且可為 D、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、氧烷基、烯基、矽基或矽氧烷； Ar^1 、 Ar^2 與 Ar^3 在每次出現時為相同或不同並且為芳基基團；a 為 2 至 6 之整數；並且 b 為 1 至 3 之整數。

六、發明說明：

【相關申請案資料】

本申請案依據 35 U.S.C. § 119(e) 主張於 2010 年 8 月 11 日所提出申請美國臨時申請案第 61/372488 號之優先權，於此其全文以引用方式併入本說明書中。

【發明所屬之技術領域】

本揭露一般係關於可用於有機電子裝置之電活性組成物。

【先前技術】

在有機電活性電子裝置中，例如構成 OLED 顯示裝置的有機發光二極體(「OLED」)，在一 OLED 顯示裝置中該有機活性層係夾層於兩個電接觸層間。在一 OLED 中，在施加電壓通過該些電接觸層後，該有機電活性層即發射光線通過該可透光的電接觸層。

眾所皆知，有機電致發光化合物用以做為發光二極體中的活性組分。已使用簡單的有機分子、共軛聚合物及有機金屬錯合物。

使用電活性材料之裝置常包括一或多個電荷傳輸層，其位於一電活性(如發光)層與一接觸層(電洞注入接觸層)間。一裝置可包含兩或多個接觸層。一電洞傳輸層可位於該電活性層與該電洞注入接觸層間。該電洞注入接觸層亦可以稱為陽極。一電子傳輸層可位於該電活性層與該電子注入接觸層間。該電子注入接觸層亦

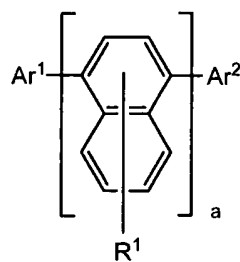
可以稱為陰極。電荷傳輸材料亦可與該電活性材料組合作為主體。

對用於電子裝置之新的材料與組成物仍持續有需求。

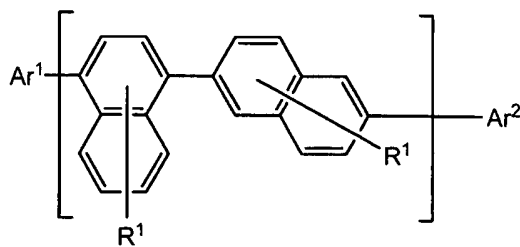
【發明內容】

所提供者為一電活性化合物，其具有式 I 至 VI 中之一者

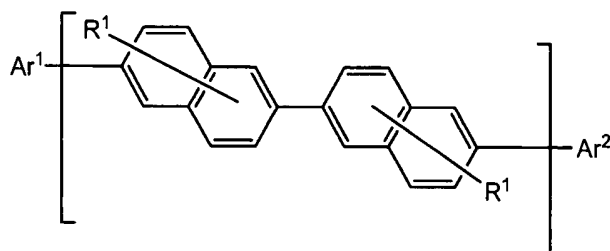
式 I



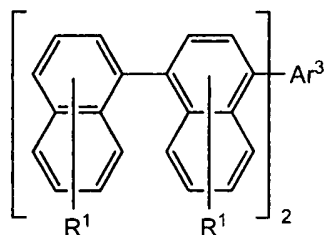
式 II



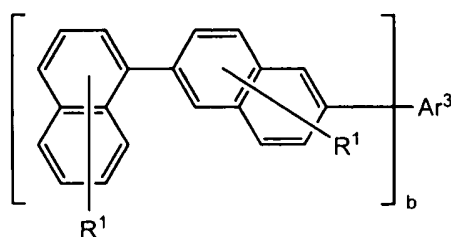
式 III



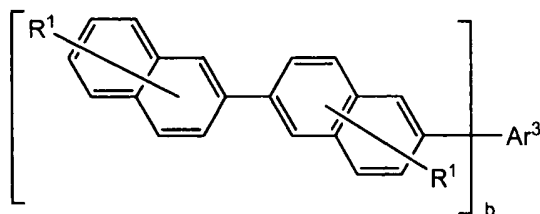
式 IV



式 V



式 VI



其中：

R^1 代表 0 至 z 個在該芳族基團之取代基，其中 z 為可得取代基位置之最大數目，而 R^1 在每次出現時為相同或不同並且為 D、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、氧烷基、烯基、矽基或矽氧烷；

Ar^1 、 Ar^2 與 Ar^3 在每次出現時為相同或不同並且為芳基基團；

a 為 2 至 6 之整數；以及

b 為 1 至 3 之整數。

所進一步提供者為一電活性組成物，其包含一主體材料與一電致發光摻雜物材料，其中該主體材料為一具有式 I 至 VI 中之一者之化合物，如上所示。

亦提供者為一有機電子裝置，其包含兩個電接觸層與一介於其中之有機電活性層，其中該電活性層包含上述之電活性組成物。

前述一般性描述及以下詳細描述僅為例示性及說明性的，且不限制如隨附申請專利範圍所定義之本發明。

【實施方式】

上述各種態樣與實施例僅為例示性且非限制性。在閱讀本說明書後，熟習此項技術者瞭解在不偏離本發明之範疇下，亦可能有其他態樣與實施例。

根據下述之詳細說明與申請專利範圍，易使任何一或多個該等實施例的其他特徵及益處更加彰顯。詳細說明中首先提出術語之定義與闡明，接著為該電活性化合物、該電活性組成物、該電子裝置，最後為實例。

1. 術語的定義和闡明

在提出下述實施例之細節前，先定義或闡明一些術語。

術語「烷基」係意指在指一衍生自脂族烴的基團。在某些實施例中，該烷基基團具有 1-20 個碳原子。

術語「芳基」係意指在指一衍生自芳族烴的基團。術語「芳族化合物」係意指一有機化合物，其包含至少一個具有非定域 $\pi(\pi)$ 電子之不飽和環狀基。該術語指在涵蓋僅具有碳及氫原子之芳族化合物和雜環芳族化合物兩者，其中在環狀基內的一或多個碳原子經如氮、氧、硫或類似者之另一原子取代。在某些實施例中，該芳基基團具有 4-30 個碳原子。

當術語「電荷傳輸」指一層、材料、構件或結構時，術語「電荷傳輸」係意欲表示該層、材料、構件或結構有助於電荷以相對效率及小電荷損失穿過該層、材料、構件或結構的厚度來遷移。電洞傳輸材料有利於正電荷；電子傳輸材料有利於負電荷；雖然發光材料亦可以具有某些電荷傳輸特性，但是術語「電荷傳輸層、材料、構件或結構」沒有意欲包括其主要功能為發光之層、材料、構件或結構。

術語「氘化」係意指至少一個 H 已被 D 所取代。術語「氘化類似物」係指其中一或多個可用氫已經氘取代之化合物或基團的結構類似物。在一氘化化合物或氘化類似物中，所存在的氘比天然豐度含量多出至少 100 倍。

術語「摻雜物」係意指位於包含一主體材料之一層內的一材料，與不存有此種材料之層的電子特性或輻射發射、接收或濾波之波長相比，該材料改變該層之電子特性或輻射發射、接收或濾波的目標波長。

當術語「電活性」係指一層或材料時，該術語「電活性」意指電性上有助於該裝置之操作的一層或材料。

電活性材料之實例包括但不限於可傳導、注入、傳輸或阻擋電荷之材料，其中該電荷可以是電子或電洞，或者是可發出輻射，或在接收輻射時，出現電子-電洞對濃度變化之材料。非活性材料之實例包括但不限於平坦化材料、絕緣材料及環境隔絕材料。

術語「電致發光(electroluminescence)」係指來自一材料之光發射，該發射係響應一流經此材料之電流。「電致發光(electroluminescent)」係指具有電致發光能力之一材料。

術語「放光最大值(emission maximum)」意指放光輻射的最高強度。該放光最大值具有一相對應的波長。

術語「稠合芳基」係指一具有兩或多個芳族稠環的芳基基團。

字首「雜」表示一或多個碳原子已經不同原子置換。在某些實施中，該雜原子係 O、N、S 或其組合。

術語「主體材料」意指一添加有或沒有添加一摻雜物的材料，通常係為一層的形式。該主體材料可具有或不具有電子特性或發射、接收或濾波輻射的能力。

術語「層」可與「膜」交換使用，其指一覆蓋一所欲區域之塗層。該術語不受尺寸限制。該區域可與一整個裝置一樣大或與一特定功能區域（例如，實際視覺顯示）一樣小，或者與一單次像素一樣小。可藉由任何習知沉積技術形成層及膜，包括氣相沉積、液相沉積（連續及不連續技術）及熱傳遞。連續沉積技術包括但不限於旋轉塗布、凹版塗布、簾式塗布、浸漬塗布、狹縫模

具式塗布、噴灑塗布與連續噴嘴塗布。不連續的沉積技術包括但不限於噴墨印刷、凹版印刷及網版印刷。

術語「有機電子裝置」或有時候僅以「電子裝置」表示，係意指一包括一或多個有機半導體層或半導體材料的裝置。

術語「光活性」係指一在以外加電壓活化時發光（例如在一發光二極體或化學電池中）的材料，或在有或無外加偏壓下響應輻射能並產生訊號（例如在一光偵測器中）的材料。

術語「矽氧烷」係指 $(RO)_3Si$ -基團，其中 R 為 H、D、C1-20 烷基或氟烷基。

術語「矽基」係指基團 $-SiR_3$ ，其中 R 在每次出現時為相同或不同並且為一烷基基團或一芳基基團。

字首「雜」表示一或多個碳原子已經一不同原子置換。在某些實施例中，該不同原子係 N、O 或 S。字首「氟」代表一或多個氫原子已經一氟原子置換。

除有另行指示，所有的基團可為未經取代或經取代。除非另行指示，所有基團在可能情況下可為線性、支鏈或環狀。在某些實施例中，該取代基為 D、烷基、烷氧基、芳基、矽基或矽氧烷。

在本說明書中，除非另有明白陳述或者使用的上下文中相反的指示，而且本文標的之實施例係以包含、包括、含有、具有某些特徵或要素，或者以某些特徵或要素所構成或建立來陳述或說明時，除了已明白陳述或說明的特徵或要素外，一或多種特徵或要素可能會存在於該實施例中。本文所揭露標的之一替代實施例若描述

為主要由某些特徵或要素所組成，則其中並不存在會實質上改變該實施例之操作原理或的區別性特點的特徵或要素。本文所揭露標的之一進一步替代實施例若描述為由某些特徵或要素所組成，則在該實施例中，或者其非實質性的變型中，只有已特定陳述或說明的特徵或要素存在。再者，除非另有相反陳述，「或」係指涵括性的或而非排他性的或。例如，可由下列之任一者滿足條件 A 或 B：A 成立（或存在）且 B 不成立（或不存在）、A 不成立（或不存在）且 B 成立（或存在）以及 A 和 B 兩者皆成立（或存在）。

又，使用「一」或「一個」來描述本文所述的元件和組分。此舉僅僅是為了方便，以及對本發明的範圍提供一般性的意義。這種描述應被理解為包括一個或至少一個，並且該單數也同時包括複數，除非很明顯地另指他意。

對應於元素週期表中之行的族編號使用如 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*，第 81 版(2000-2001)中記載之「新符號」慣用語。

除非另加說明，否則在本文採用的所有技術以及科學名詞的含意，皆與熟習此項技術者所普遍認知者相同。儘管類似或同等於本文所述內容之方法或材料可用於本發明之實施例的實施或測試，但合適的方法與材料仍如下所述。除非引用特定段落，否則本文所述之所有公開文獻、專利申請案、專利以及其他參考文獻均以引用方式全文併入本文中。在發生矛盾的情況下，以本說

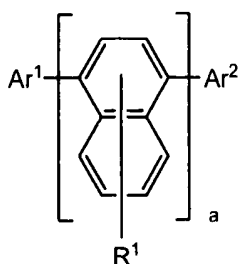
明書為準，包括定義在內。此外，該等材料、方法及實例僅係說明性質，而沒有意欲做限制拘束。

在本文未描述之範圍內，許多關於特定材料、加工行為(processing act)及電路的細節係習知的，且可在有機發光二極體顯示器、光偵測器、光伏打及半導體構件技術領域的教科書及其他來源中找到。

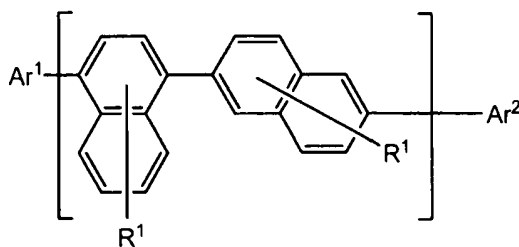
2. 電活性化合物

該電活性化合物具有式 I 至 VI 中之一者

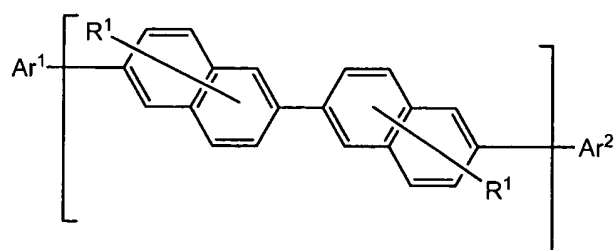
式 I



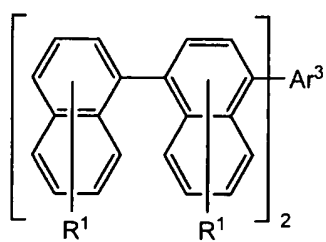
式 II



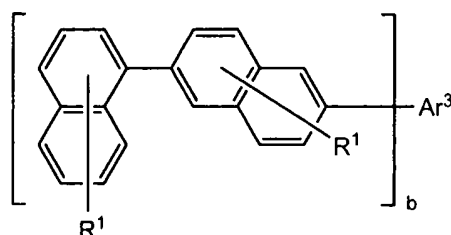
式 III



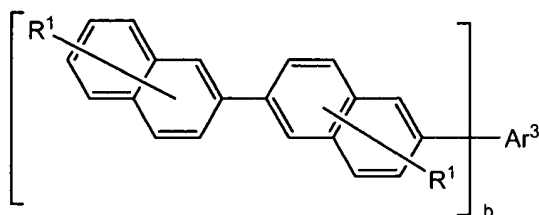
式 IV



式 V



式 VI



其中：

R^1 代表 0 至 z 個在該芳族基團之取代基，其中 z 為可得取代基位置之最大數目，而 R^1 在每次出現時為相同或不同並且為 D、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、氧烷基、烯基、矽基或矽氧烷；
 Ar^1 、 Ar^2 與 Ar^3 在每次出現時為相同或不同並且為芳基基團；

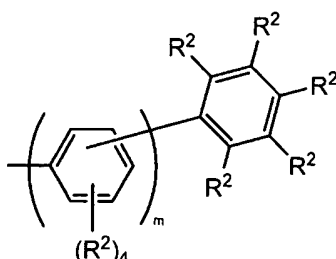
a 為 2 至 6 之整數；以及

b 為 1 至 3 之整數。

在式 I 至 VI 的某些實施例中，芳基基團 Ar^1 、 Ar^2 與 Ar^3 以及任何芳基取代基具有不超過兩個稠環。在某些實施例中，芳基基團具有一或多個為苯基或萘基的環。該芳基基團可為未經取代或經取代。在某些實施例中，該經取代的芳基基團具有一或多個取代基，該取代

基為 D、烷基、烷氧基、苯基、萘基、矽基、矽氧烷或其組合。

在式 I 至 III 的某些實施例中， Ar^1 與 Ar^2 為相同或不同並且具有式 a：



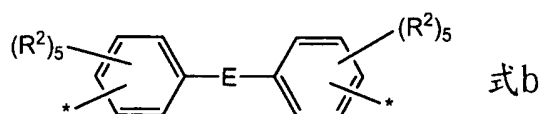
其中：

R^2 在每次出現時為相同或不同並且為 H、D、烷基、烷氧基、矽氧烷或矽基，或者相鄰 R^2 基團可結合在一起以形成一芳環；以及

m 在每次出現時為相同或不同，且為 1 至 6 之整數。

在某些實施例中， Ar^1 與 Ar^2 為相同或不同並且為苯基、聯苯、萘基苯基 (naphthylphenyl)、萘聯苯 (naphthylbiphenyl)、聯三苯或聯四苯。該聯三苯與聯四苯基團可鍵結在一起而為一線性排列（對位鍵結）或為一非線性排列。

在式 IV 至 VI 的某些實施例中， Ar^3 具有式 b：



其中：

R^2 在每次出現時為相同或不同並且為 H、D、烷基、烷氧基、矽氧烷或矽基，或者相鄰 R^2 基團可結合在一起以形成一芳環；

E 為一單鍵、 $C(R^3)_2$ 、O、 $Si(R^3)_2$ 或 $Ge(R^3)_2$ ；以及 R^3 為烷基或芳基，或者兩個 R^3 基團可結合在一起以形成一非芳環。

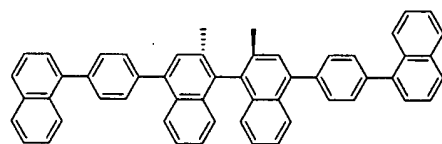
在式 I 至 VI 的某些實施例中，在至少一個芳基環上有至少一個取代基。在某些實施例中，該取代基為 D、烷基、烷氧基、矽氧烷或矽基。

在某些實施例中，該具有式 I 至 VI 中之一者之電活性化合物係經氙化。在某些實施例中，該電活性化合物係至少 10% 氙化。所謂「%經氙化」或「%氙化」意指氙核對氫加上氙核之總數的比例，其以百分比表示。氙可在相同或不同的芳基基團。在某些實施例中，該電活性化合物係至少 20% 氙化；在某些實施例中，至少 30% 氙化；在某些實施例中，至少 40% 氙化；在某些實施例中，至少 50% 氙化；在某些實施例中，至少 60% 氙化；在某些實施例中，至少 70% 氙化；在某些實施例中，至少 80% 氙化；在某些實施例中，至少 90% 氙化；在某些實施例中，100% 氙化。

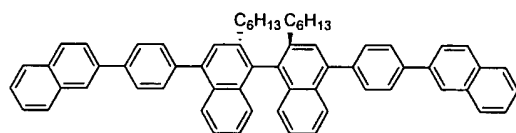
本文中所述電活性化合物之某些實例包括但不限於化合物 A1 至 A17，如下所述。

化合物 A1：

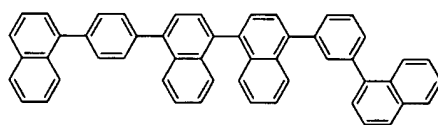
201213277



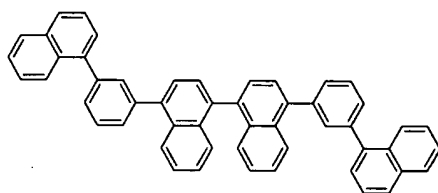
化合物 A2 :



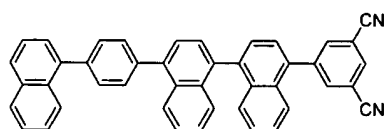
化合物 A3 :



化合物 A4 :

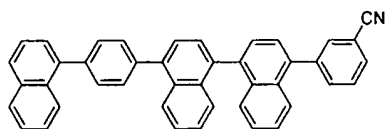


化合物 A5 :

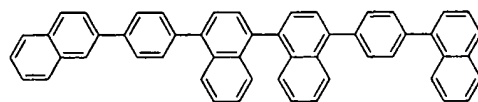


化合物 A6 :

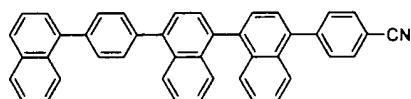
201213277



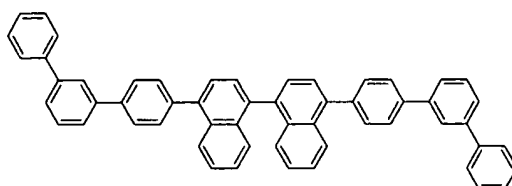
化合物 A7：



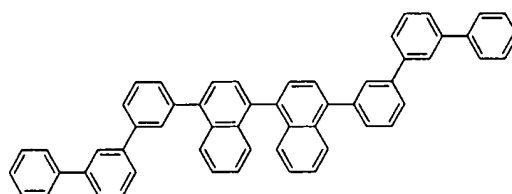
化合物 A8：



化合物 A9：

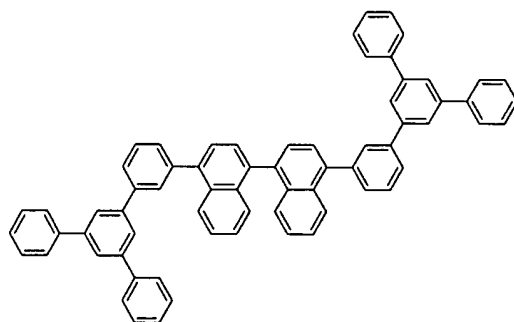


化合物 A10：

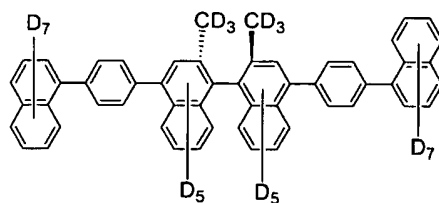


201213277

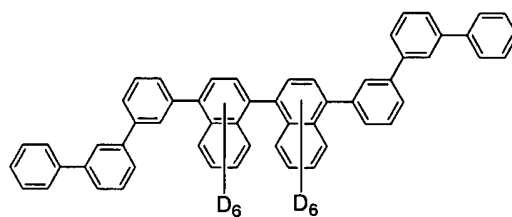
化合物 A11：



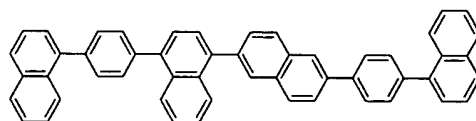
化合物 A12：



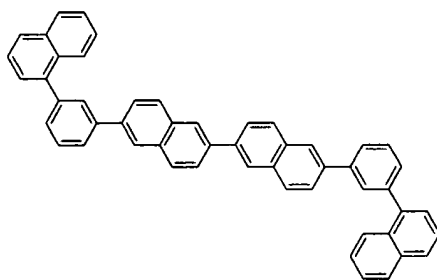
化合物 A13：



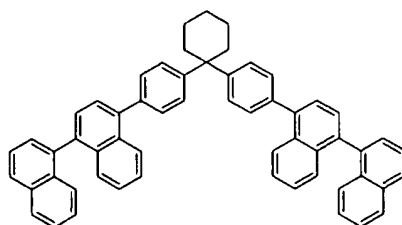
化合物 A14：



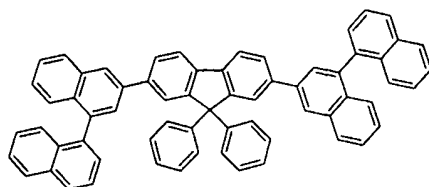
化合物 A15：



化合物 A16：



化合物 A17：



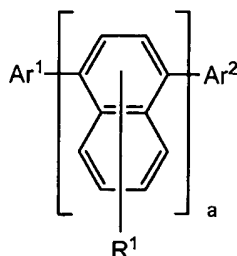
該新的電活性化合物可藉由已知的偶合與取代反應製備。該氘化類似物化合物之後可以相同方式使用氘化前驅物材料來製備，或更通常的是藉由以氘化溶劑如 d6-苯處理該非氘化化合物來製備，並在一路易斯酸 H/D 交換催化劑如三氯化鋁或乙基氯化鋁或酸如 CF₃COOD、DCI 等的存在下進行。例示性的製備方式係於實例中提供。可藉由 NMR 分析及質譜測定法測定氘

化作用的程度，如大氣壓力固態分析探針質譜測定法 (ASAP-MS)。

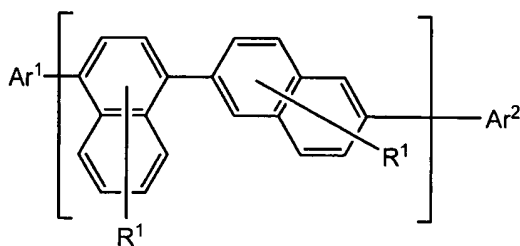
3. 電活性組成物

本文所述之電活性組成物包含：一主體材料與一摻雜物材料，其中該主體材料為一具有式 I 至 VI 中之一者之化合物

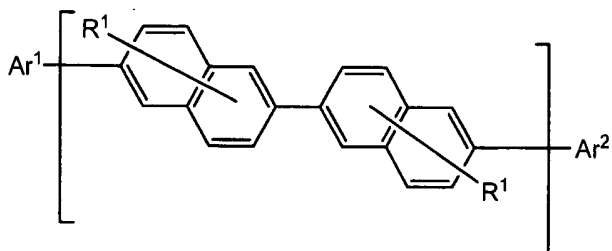
式 I



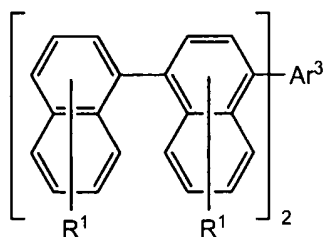
式 II



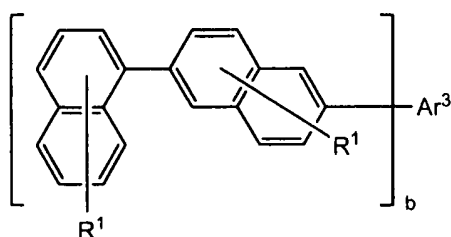
式 III



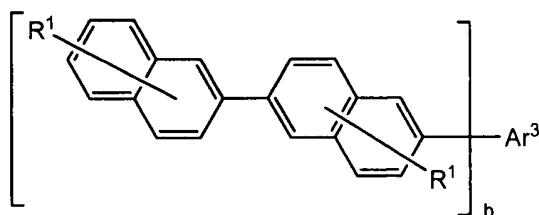
式 IV



式 V



式 VI



其中：

R^1 代表 0 至 z 個在該芳族基團的取代基，其中 z 為可得取代基位置之最大數目，而 R^1 在每次出現時為相同或不同並且為 D、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、氧烷基、烯基、矽基或矽氧烷；
 Ar^1 、 Ar^2 與 Ar^3 在每次出現時為相同或不同並且為芳基基團；

a 為 2 至 6 之整數；以及

b 為 1 至 3 之整數。

在某些實施例中，該電活性組成物主要由一主體材料與一摻雜物材料所組成，其中該主體材料為一具有上述式 I 至 VI 中之一者之化合物，如上所述。

在某些實施例中，該具有式 I 至 VI 中之一者之化合物在甲苯中的溶解度為至少 0.6 wt%。在某些實施例中，其在甲苯中的溶解度為至少 1 wt%。

在某些實施例中，該主體材料的 T_g 為大於 95°。

在某些實施例中，主體材料對摻雜物的重量比例為在 5:1 至 25:1 的範圍；在某些實施例中，在 10:1 至 20:1 的範圍。

在某些實施例中，該電活性組成物進一步包含一第二主體材料。在某些實施例中，第一主體材料對第二主體材料的重量比例為在 99:1 至 1:99 的範圍。在某些實施例中，其比例在 99:1 至 1.5:1 的範圍；在某些實施例中，在 19:1 至 2:1 的範圍；在某些實施例中，在 9:1 至 2.3:1 的範圍。該第一主體材料係不同於該第二主體材料。在某些實施例中，該第二主體材料為經氙化。在某些實施例中，該第一與第二主體材料皆經氙化。在某些實施例中，該第二主體材料為啡啉、喹啉、苯基吡啶、苯并二呋喃 (benzodifuran)、二呋喃并苯 (difuranobenzene)、吡啶并呋喃、苯并咪唑、三唑并吡啶、二雜芳基苯基、金屬喹啉錯合物、其經取代衍生物、其經氙化類似物或其組合。

在某些實施例中，該電活性組成物包含兩或多種電致發光摻雜物材料。在某些實施例中，該組成物包括三種摻雜物。

該組成物可用於作為 OLED 裝置的溶液可加工電活性組成物。所得之裝置具有高效率及長使用壽命。在某些實施例中，該等材料可使用在任何印刷電子應用中（包括光伏打及 TFT）。

可使用液相沉積技術將本文中所述之化合物形成為薄膜。

該摻雜物為一能夠電致發光的電活性材料，其放光最大值介於 380 nm 及 750 nm 間。在某些實施例中，該摻雜物發射紅、綠或藍光。在某些實施例中，該摻雜物亦為經氙化。

在某些實施例中，該摻雜物係至少 10% 氙化；在某些實施例中，至少 20% 氙化；在某些實施例中，至少 30% 氙化；在某些實施例中，至少 40% 氙化；在某些實施例中，至少 50% 氙化；在某些實施例中，至少 60% 氙化；在某些實施例中，至少 70% 氙化；在某些實施例中，至少 80% 氙化；在某些實施例中，至少 90% 氙化；在某些實施例中，100% 氙化。

電致發光摻雜物材料包括小分子有機發光化合物、發光金屬錯合物與其組合。小分子螢光化合物的實例包括但不限於芘、芘、紅螢烯(rubrene)、香豆素、其衍生物與其混合物。金屬錯合物之實例包括但不限於金屬螯合𪔐辛類(oxinoid)化合物，如參(8-羥基喹啉)鋁(AlQ)；環金屬化(cyclometalated)銦與鉑電致發光化合物，例如銦與苯基吡啶、苯基喹啉、苯基異喹啉或苯基嘧啶配位基的錯合物。

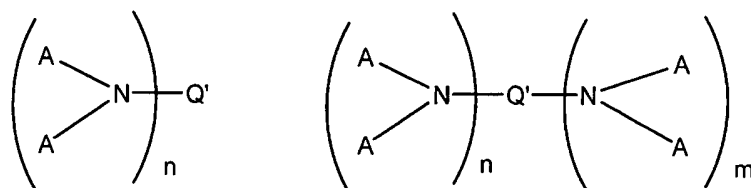
紅色發光材料之實例包括但不限於具有苯基喹啉(phenylquinoline)或苯基異喹啉(phenylisoquinoline)配位基之銨環金屬化(cyclometalated)錯合物、二茛并茛(periflanthenes)、茛蒽(fluoranthenes)及茛(perylene)s)。已於例如美國專利案第 6,875,524 號和已公開之美國專利申請案 2005-0158577 中揭示紅色發光材料。

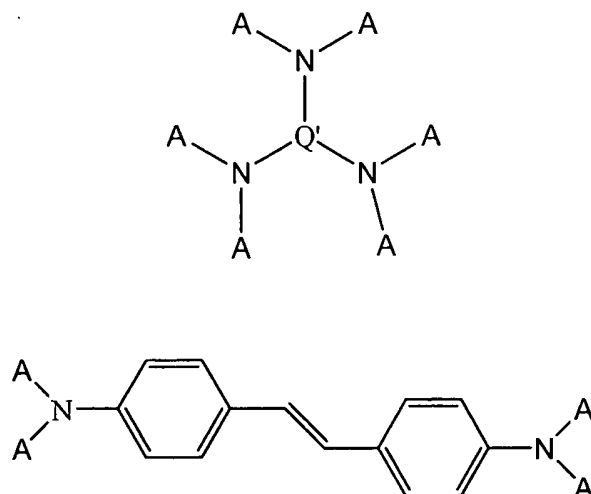
綠色發光材料之實例包括但不限於，雙(二芳基胺基)茛(bis(diarylamino)anthracenes)及聚伸苯乙烯聚合物(polyphenylenevinylene polymers)。已於例如已公開之 PCT 申請案 WO 2007/021117 中揭示綠色發光材料。

藍色發光材料之實例包括但不限於，二芳基茛(diarylanthracenes)、二胺基【 π +快】(diaminochrysenes)、二胺基茛(diaminopyrenes)及聚茛聚合物。已於例如美國專利案第 6,875,524 號和已公開之美國專利申請案 2007-0292713 及 2007-0063638 中揭示藍色發光材料。

在某些實施例中，該電活性摻雜物係選自由非聚合物螺聯茛(spirobifluorene)化合物、丙二烯合茛(fluoranthene)化合物與其氘化類似物所組成之群組。

在某些實施例中，該電活性摻雜物為一具有芳胺基團的化合物。在某些實施例中，該電活性摻雜物係選自下式：





其中：

A 在每次出現時係相同或不同，並且為一具有 3 至 60 個碳原子的芳族基團；

Q' 為一單鍵或一具有 3 至 60 個碳原子的芳族基團；

n 與 m 獨立為 1 至 6 之整數。

在上式中，該 n 與 m 可受到核心 Q' 基團之可得位置數目的限制。

在上式之某些實施例中，各式中的 A 及 Q' 之至少一者具有至少三個縮合環。在某些實施例中，m 與 n 等於 1。

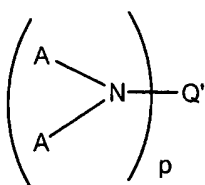
在某些實施例中，Q' 係苯乙烯基(styryl)或苯乙烯基苯基(styrylphenyl)基團。

在某些實施例中，Q' 係具有至少兩個縮合環的芳族基團。在某些實施例中，Q' 係選自由萘、蒽、苯并[a]蒽、二苯并[a,h]蒽、熒蒽、萘、螺環萘、稠四苯、【**+快】、芘、稠四苯、二苯并呖喃、芘、香豆素、玫瑰紅、

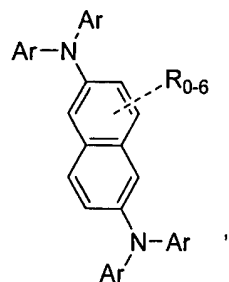
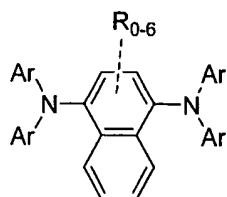
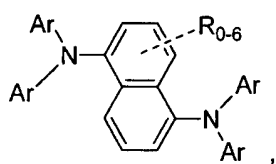
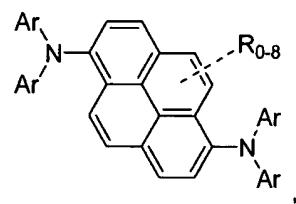
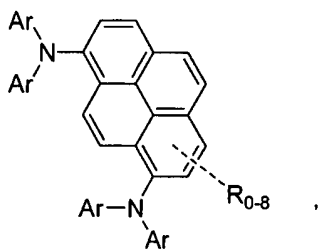
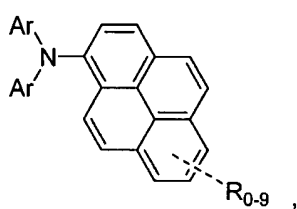
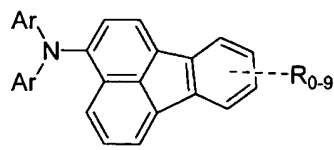
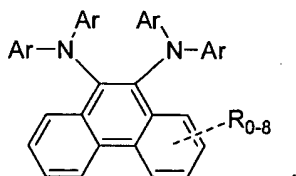
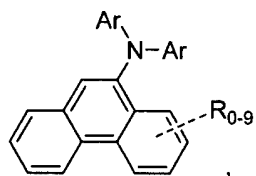
喹吖酮、紅螢烯、其取代衍生物及其氘化類似物所組成之群組。

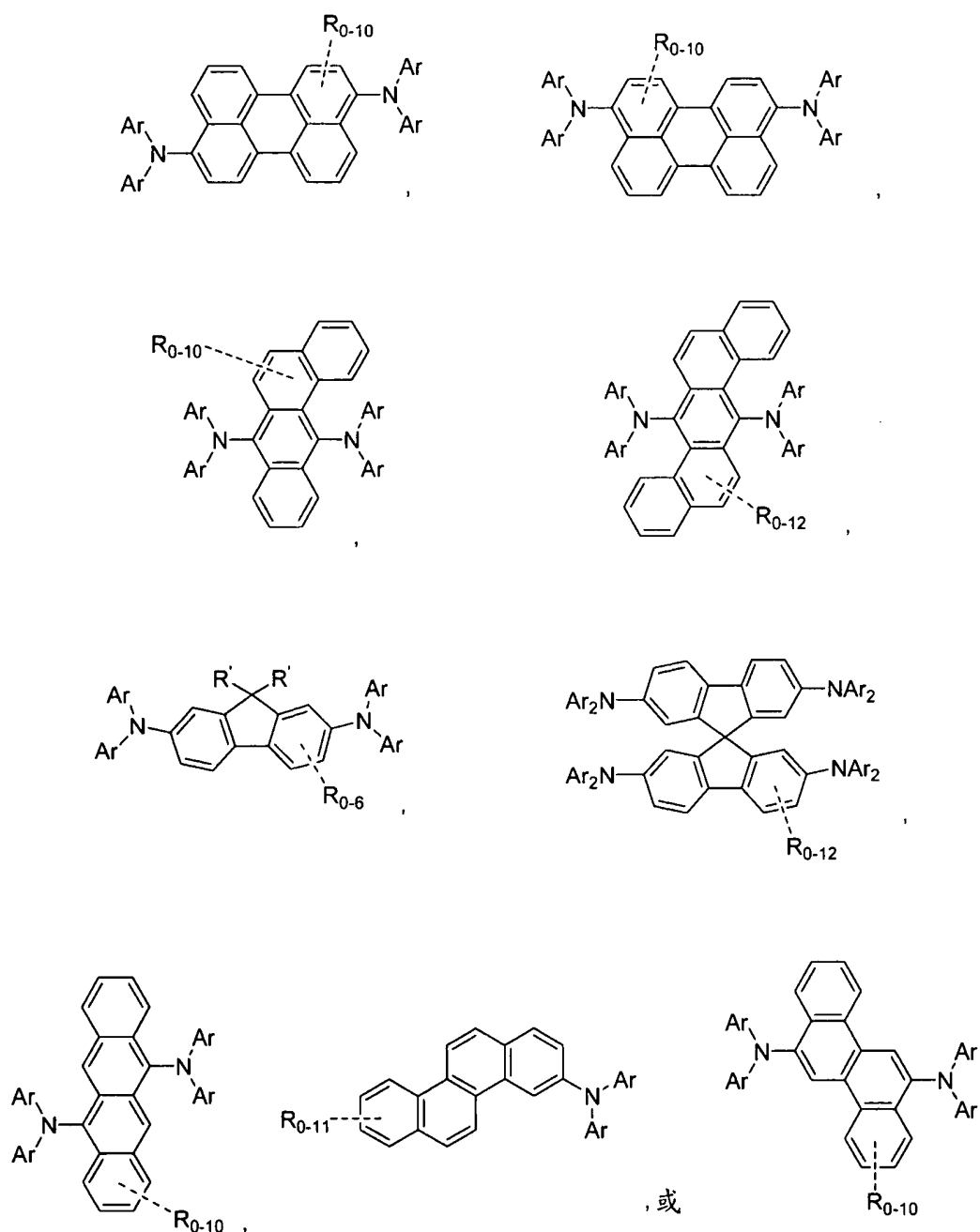
在某些實施例中，A 係選自由苯基、聯苯、甲苯基、萘基、萘基苯基、蒽基及其氘化類似物所組成之群組。

在某些實施例中，該電致發光材料具有結構



其中 A 為一芳族基團，p 為 1 或 2，並且 Q' 為





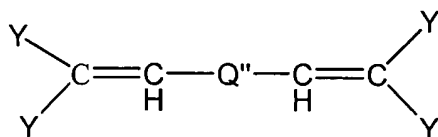
其中：

R 在每次出現時為相同或不同並且為 D、烷基、烷氧基或芳基，其中相鄰 R 基團可結合在一起以形成 5 或 6 員脂肪族環；

Ar 為相同或不同並且係選自由芳基基團所組成之群組。

式中之虛線意指該 R 基團在存在時，可於該核心 Q' 基團之任何位置。

在某些實施例中，該電活性摻雜物具有下式：



其中：

Y 在每次出現時為相同或不同，並且為一具有 3-60 個碳原子的芳族基團；

Q'' 為一芳族基團、二價三苯基胺殘基(residue group) 或一單鍵。

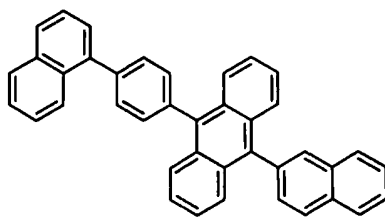
在某些實施例中，該電活性摻雜物為芳基多并苯(aryl acene)。在某些實施例中，該電活性摻雜物為一非對稱芳基多并苯。

在某些實施例中，該電活性摻雜物為一【**+快】(chrysene)衍生物。術語【**+快】係意指 1,2-苯并菲(1,2-benzophenanthrene)。在某些實施例中，該電活性摻雜物為一具有芳基取代基的【**+快】。在某些實施例中，該電活性摻雜物為一具有芳基胺基取代基的【**+快】。在某些實施例中，該電活性摻雜物為一具有兩個不同之芳基胺基取代基的【**+快】。在某些實施例中，該【**+快】衍生物具有一深藍色放光(deep blue emission)。

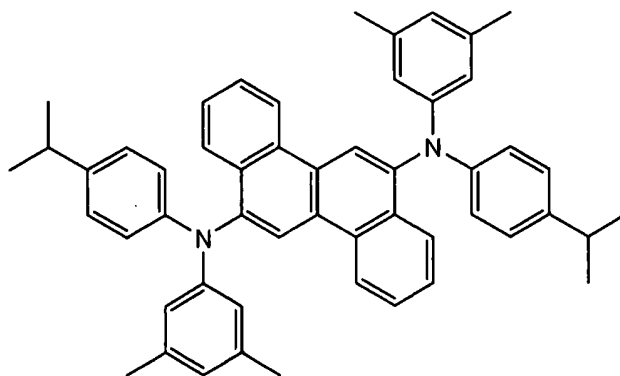
在某些實施例中，具有不同摻雜物之不同電活性組成物係用於提供不同顏色。在某些實施例中，選擇該等摻雜物以具有紅色、綠色及藍色放光。如本文中使用者，紅色係指波長最大值在 580 至 700 nm 範圍的光；綠色係指波長最大值在 480 至 580 nm 範圍的光；而藍色係指波長最大值在 400 至 480 nm 範圍的光。

小分子有機摻雜物材料包括但不限於下列化合物 D1 至 D9。

D1

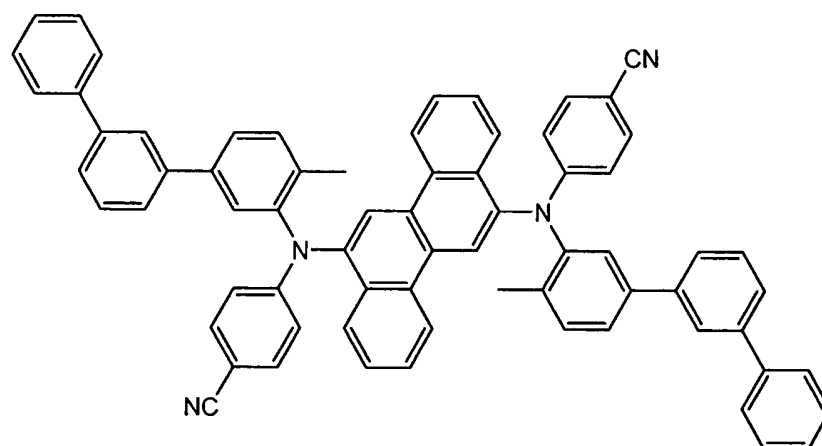


D2

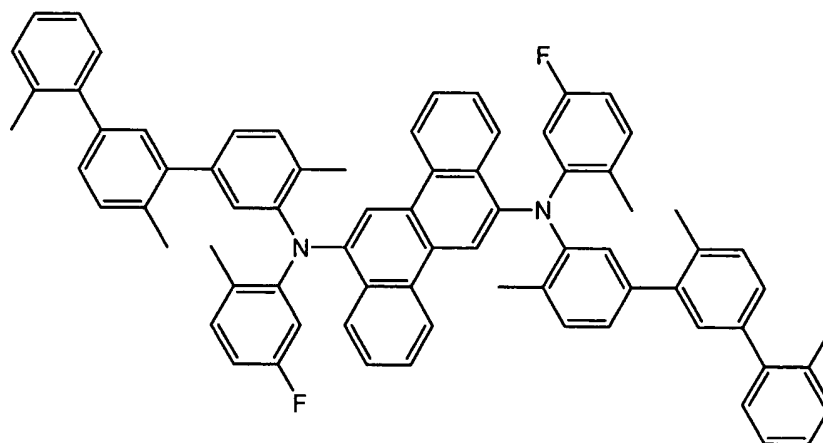


D3

201213277

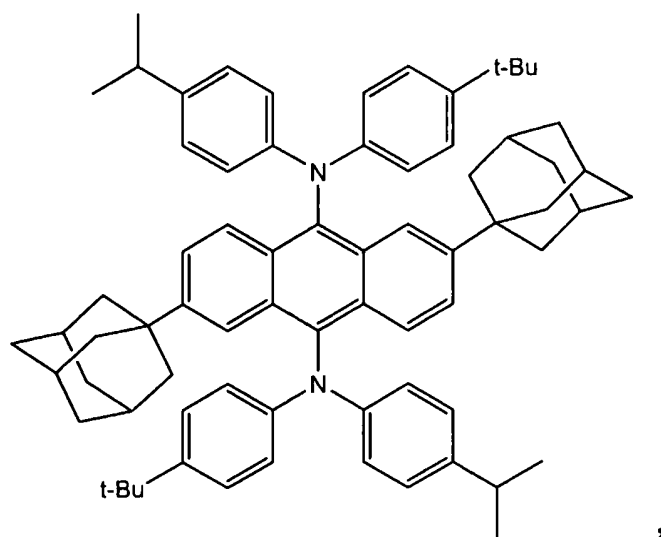


D4

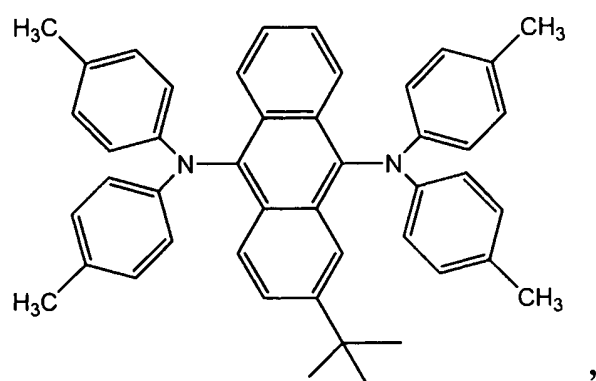


D5

201213277

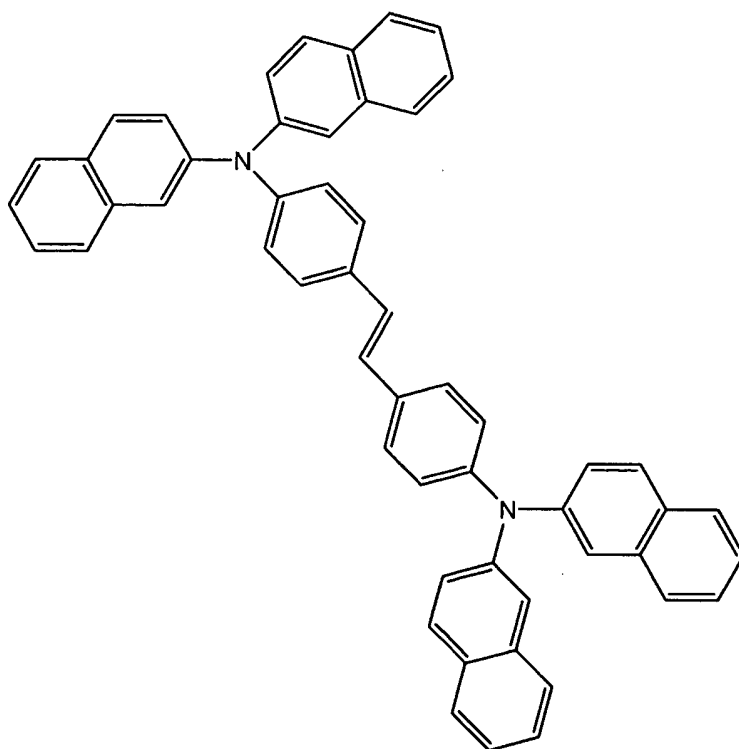


D6

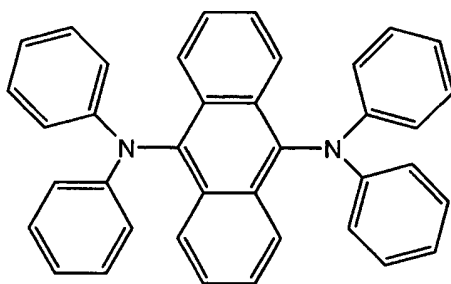


D7

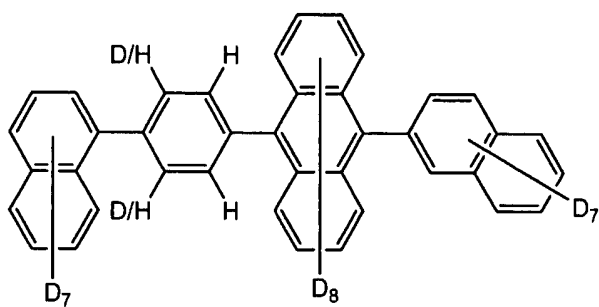
201213277



D8



D9



其中「D/H」係指 H 或 D 在此原子位置的可能性約略相等

4. 電子裝置

可因具有包括本文所述之電活性組成物而受益的有機電子裝置，包括但不限於(1)將電能轉換成輻射能之裝置（例如，一發光二極體、發光二極體顯示器或二極體雷射）；(2)以電子方法偵測訊號之裝置（例如，光偵測器、光導電池、光敏電阻器、光控開關、光電晶體、光電管、紅外線偵測器、生物感應器）；(3)將輻射能轉換成電能之裝置（如，光伏打裝置或太陽能電池）；以及(4)包括一或多個電子組件的裝置，其中該電子組件包括一或多個有機半導體層（例如電晶體或二極體）。

在某些實施例中，一種有機發光裝置包括：

- 一陽極；
- 一電洞傳輸層；
- 一光活性層；
- 一電子傳輸層；以及
- 一陰極；

其中該光活性層包含上述電活性組成物。

圖.1 顯示一有機電子裝置結構之說明。該裝置 100 具有一第一電接觸層、一陽極層 110 與一第二電接觸層、一陰極層 160 與一在其間之光活性層 140。鄰接該陽極者為一電洞注入層 120。鄰接該電洞注入層者為一電洞傳輸層 130，其包含電洞傳輸材料。鄰接該陰極者可為電子傳輸層 150，其包含電子傳輸材料。作為一種

選擇，裝置可使用一或多個鄰接該陽極 110 之額外電洞注入或電洞傳輸層（未顯示），與/或一或多個緊鄰該陰極 160 之額外電子注入或電子傳輸層（未顯示）。

層 120 至層 150 個別及統稱為活性層。

在某些實施例中，該光活性層係經像素化，如圖 2 中所示。在裝置 200 中，層 140 係區分為像素或次像素單元 141、142 與 143，其係在該層上不斷重複。各個像素或次像素代表一種不同之顏色。在某些實施例中，該次像素單元代表紅色、綠色與藍色。雖然圖中顯示三種次像素單元，但亦可使用兩種或多種次像素。

一實施例中，不同層具有以下厚度範圍：陽極 110，500 至 5000 Å，在一實施例中為 1000 至 2000 Å；電洞注入層 120，50 至 3000 Å，在一實施例中為 200 至 1000 Å；電洞傳輸層 130，50 至 2000 Å，在一實施例中為 200 至 1000 Å；光活性層 140，10 至 2000 Å，在一實施例中為 100 至 1000 Å；層 150，50 至 2000 Å，在一實施例中為 100 至 1000 Å；陰極 160，200 至 10000 Å，在一實施例中為 300 至 5000 Å。該電子-電洞復合區在該裝置中的位置，從而該裝置的放光光譜可受到各層厚度的影響。理想的層厚度比例將會取決於所用之材料的確切性質。

取決於裝置 100 的應用，該光活性層 140 可為一由外加電壓活化的發光層（例如在一發光二極體中或發光電化電池中），或為一在有或無一外加偏壓下響應輻射能量並產生訊號之材料層（例如在一光偵測器中）。光偵測器之實例包括光導電池、光敏電阻器、光控開關、

光電晶體、光電管及光伏打電池，此等術語描述於 John Markus 所著之「*Electronics and Nucleonics Dictionary*」中第 470 頁及第 476 頁(McGraw-Hill, Inc. 出版，1966 年)。

a. 光活性層

該光活性層包含上述電活性組成物。

在某些實施例中，該光活性層包含一具有式 I 至 VI 中之一者之主體材料與一具有深藍色放光之摻雜物。所謂「深藍色」意指 420 至 475 nm 的放光波長。已發現具有式 I-VI 中之一者之主體化合物可在 HOMO 與 LUMO 能階間具有寬廣能隙。當該摻雜物具有深藍色放光並且能夠發射出飽和之深藍色，則為有利。

在某些實施例中，該光活性層包含一具有式 I 至 VI 中之一者之主體材料與一具有深藍色放光之【⁺⁺+快】摻雜物。在某些實施例中，該【⁺⁺+快】摻雜物為一雙(二芳胺基)【⁺⁺+快】。在某些實施例中，該光活性層主要由一具有式 I 至 VI 中之一者之主體材料與一具有深藍色放光之【⁺⁺+快】摻雜物所組成。在某些實施例中，該光活性層具有一 y 座標小於 0.10 之放光顏色，此係基於 C.I.E.之色度標度(Commission Internationale de L'Eclairage, 1931)。在某些實施例中，該 y 座標係小於 0.7。該 x 座標係在 0.135 至 0.165 的範圍。

如下所述，可藉由自一液體組成物的液相沉積形成該光活性層。在某些實施例中，該光活性層係藉由氣相沉積形成。

在某些實施例中，藉由液相沉積施加三個不同的光活性組成物，以形成紅色、綠色及藍色的次像素。在某些實施例中，各個具顏色之次像素係使用本文所述之新的電活性組成物形成。在某些實施例中，所有顏色皆使用相同之主體材料。在某些實施例中，不同顏色係使用不同之主體材料。

b. 其它裝置層

在該裝置中之其它層可以由有用於這樣的層之任何已知材料所製成。

該陽極 110 係一對注入正電荷載子特別有效之電極。其可由如含有一金屬、混合金屬、合金、金屬氧化物或混合金屬氧化物之材料所製成，或者其可為一導電聚合物或上述物質的混合物。合適之金屬包括第 11 族金屬、第 4-6 族金屬與第 8-10 族過渡金屬。若需該陽極具光穿透性，則通常使用第 12 族、第 13 族及第 14 族金屬的混合金屬氧化物，如銦錫氧化物。該陽極 110 亦可包含一有機材料如聚苯胺，如下列文獻中所述者：“Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer,” *Nature* vol. 357, pp 477-479 (11 June 1992)。該陽極與該陰極之至少一者理想為至少部分透明，以能夠觀察到所產生的光。

該電洞注入層 120 包括電洞注入材料，且可在一有機電子裝置內具有一或多個功能，其包括但不限於，使其下之層平坦化、電荷傳輸及/或電荷注入特性、清除像是氧或金屬離子之雜質，以及其他有助於增進該有機

電子裝置性能的功能。電洞注入材料可為聚合物、寡聚物或小分子。它們可經由氣相來沉積或自液體沉積，該液體可為溶液、分散液、懸浮液、乳狀液、膠態混合物或其它組成物之形式。

該電洞注入層可用聚合性材料，如聚苯胺(PANI)或聚伸乙二氧噻吩(PEDOT)加以形成，該等聚合性材料經常摻雜以質子酸。該等質子酸可以是如聚苯乙烯磺酸(poly(styrenesulfonic acid))、聚(2-丙烯醯胺-2-甲基-1-丙磺酸)(poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid))及類似者。

該電洞注入層可包括電荷傳輸化合物及類似者，如銅酞青(copper phthalocyanine)與四硫雜富瓦烯-四氰萘對醌二甲烷系(tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane, TTF-TCNQ)。

在某些實施例中，該電洞注入層包括至少一種導電聚合物及至少一種氟化酸聚合物。已於例如在已公開之美國專利申請案 US 2004/0102577、US 2004/0127637、US 2005/0205860 和已公開之 PCT 申請案 WO 2009/018009 中描述此種材料。

已於例如 Y. Wang 所著之 Kirk-Othmer 化工技術百科全書(Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology)第四版，第 18 卷第 837-860 頁(1996 年)中概述用於層 130 之電洞傳輸材料的實例。電洞傳輸分子與聚合物兩者皆可使用。一般使用的電洞傳輸分子為：N,N'-二苯基-N,N'-雙(3-甲基苯基)-[1,1'-聯苯]-4,4'-二胺

(TPD)、1,1-雙[(二-4-甲基氨基)苯基]環己烷(TAPC)、N,N'-雙(4-甲基苯基)-N,N'-雙(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基)聯苯]-4,4'-二胺(ETPD)、肆-(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-伸苯二胺(PDA)、 α -苯基-4-N,N-聯苯胺基苯乙烯(TPS)、對(二乙基氨基)苯甲醛二苯基脒(DEH)、三苯基胺(TPA)、雙[4-(N,N-二乙基氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP)、1-苯基-3-[對-(二乙基氨基)苯乙烯基]-5-[對(二乙基氨基)苯基]吡啶(PPR或DEASP)、1,2-反-雙(9H-吡啶-9-基)環丁烷(DCZB)、N,N,N',N'-肆(4-甲基苯基)-(1,1'-聯苯)-4,4'-二胺(TTB)、N,N'-雙(萘-1-基)-N,N'-雙-(苯基)聯苯胺(α -NPB)與紫質(porphyrinic)化合物，例如銅酞青。一般常用之電洞傳輸聚合物為聚乙烯吡啶、(苯甲基)-聚矽烷及聚苯胺。藉由將上述那些的電洞傳輸分子摻雜至像聚苯乙烯及聚碳酸酯之聚合物中，亦可能獲得電洞傳輸聚合物。在一些情況中，使用三芳胺聚合物，尤其係三芳胺-萘共聚合物。在一些情況中，該等聚合物及該等共聚合物係可交聯的。在某些實施例中，該電洞傳輸層進一步包括一p型摻雜物。在某些實施例中，該電洞傳輸層係摻雜有一p型摻雜物。P型摻雜物的實例包括但不限於四氟四氫萘對醌二甲烷(tetrafluorotetracyanoquinodimethane, F4-TCNQ)及萘-3,4,9,10-四羧-3,4,9,10-二酐(perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-3,4,9,10-dianhydride, PTCD A)。

可用於層150之電子傳輸材料實例包括但不限於金屬螯合卟啉類化合物，其包括金屬喹啉衍生物如參(8-

羥基喹啉)鋁(AlQ)、雙(2-甲基-8-羥基喹啉)(對-苯基氧苯基)鋁(BAlq)、肆-(8-羥基喹啉)鈐(HfQ)與肆-(8-羥基喹啉)鋯(ZrQ)；以及唑化合物如 2-(4-聯苯基)-5-(4-三級丁基苯基)-1,3,4-【口+罅】二唑(2-(4-biphenyl)-5-(4-t-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole, PBD)、3-(4-聯苯基)-4-苯基-5-(4-三級丁基)-1,2,4-三唑(TAZ)與 1,3,5-三(苯基-2-苯并咪唑)苯(TPBI)；喹【口+罅】啉(quinoxaline)衍生物如 2,3-雙(4-氟苯基)喹【口+罅】啉；啡啉諸如 4,7-二苯基-1,10-啡啉(DPA)及 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉(DDPA)；及其混合物。在某些實施例中，該電子傳輸層進一步包括一 n 型摻雜物。n 型摻雜物材料為已知技術。該 n 型摻雜物包括但不限於第 1 與 2 族之金屬；第 1 與 2 族之金屬鹽，例如 LiF、CsF 與 Cs₂CO₃；第 1 與 2 族之金屬有機化合物，例如 Li 喹啉(Li quinolate)；與分子 n 型摻雜物，例如無色(leuco)染料、金屬錯合物例如 W₂(hpp)₄ 其中 hpp=1,3,4,6,7,8-六氫-2H-嘓啶并-[1,2-a]-嘓啶與鈷苳、四噻稠四苳、雙(伸乙二硫)四噻富瓦烯、雜環自由基或二自由基，以及雜環自由基或二自由基之二聚物、寡聚物、聚合物、雙螺化合物與多環。

該陰極 160 係一對於注入電子或負電荷載子特別有效的電極。該陰極可以是任何具有比該陽極低之功函數的金屬或非金屬。用於陰極的材料可選自第 1 族的鹼金屬(例如 Li、Cs)、第 2 族(鹼土)金屬、第 12 族金屬(包括稀土元素及鑰系元素)及鈰系。可使用像鋁、鈰、鈣、鋇、鈐及鎂以及其組合之材料。亦可在該有機層與該陰

極層間沉積含鋰有機金屬化合物、LiF 及 Li_2O ，以降低操作電壓。

已知在有機電子裝置中可具有其它層。例如，在該陽極 110 和電洞注入層 120 之間可具有一層(未顯示)，以控制所注入之正電荷的量，及/或提供該等層之帶隙匹配(band-gap matching)，或者用作一保護層。可使用本技術領域中已熟知之層，例如，銅酞青、氮氧化矽、氟碳化物、矽烷或例如 Pt 之超薄金屬層。或者，可對陽極層 110、活性層 120、130、140、150 或陰極層 160 之一些或全部進行表面處理，以增加電荷載子傳輸效率。較佳為藉由平衡發射層中的正電荷及負電荷來決定每一化合物層之材料的選擇，以提供一具有高電致發光效率之裝置。

應理解各功能性層可由多於一層所構成。

c. 裝置製造

裝置之層可利用任何沉積技術形成，或利用不同技術的組合形成，包括氣相沉積、液相沉積及熱傳。可使用例如玻璃、塑膠及金屬的基板。可使用例如熱蒸鍍、化學氣相沉積與類似者之習用氣相沉積技術。可使用習用的塗布或印刷技術，自合適溶劑中的溶液或分散液施用有機層，該等技術包括但不限於，旋轉塗布(spin-coating)、浸塗(dip-coating)、卷對卷塗布技術(roll-to-roll)、噴墨印刷(ink-jet printing)、連續式噴嘴印刷(continuous nozzle printing)、網版印刷(screen-printing)、凹版印刷(gravure printing)及類似者。

在某些實施例中，用於製造一有機發光裝置之方法包括：

提供一基板，其具有一圖案化陽極於其上；

藉由沉積一第一液體組成物以形成一光活性層，該第一液體組成物包含(a)一氘化第一主體材料、(b)一電致發光摻雜物材料與(c)一液體介質；以及

形成一陰極全面體(cathode overall)。

術語「液體組成物」意欲包括其中溶有一或多種材料以形成溶液之液體介質、其中分散有一或多種材料以形成分散液之液體介質或者其中懸浮有一或多種材料以形成懸浮液或乳狀液之液體介質。

在某些實施例中，該方法進一步包含：

在形成該光活性層前先形成一電洞傳輸層，其中該電洞傳輸層係藉由沉積一第二液體組成物而形成，該第二液體組成物包含一電洞傳輸材料於一第二液體介質中。

在某些實施例中，該方法進一步包含：

在形成該光活性層後形成一電子傳輸層，其中該電子傳輸層係藉由沉積一第三液體組成物而形成，該第三液體組成物包含一電子傳輸材料於一第三液體介質中。

可使用任何已知的液相沉積技術或該等技術之組合，該等技術包括連續式和不連續式技術。連續液相沉積技術之實例包括但不限於旋轉塗布、凹版塗布、簾式塗布、浸泡塗布、狹縫模具塗布、噴灑塗布以及連續噴

嘴印刷。不連續式沉積技術之實例包括但不限於噴墨印刷、凹版印刷與網版印刷。在某些實施例中，藉由一選自連續噴嘴塗布及噴墨印刷之方法而形成圖案化形式的光活性層。雖然噴嘴印刷可視為一連續式技術，但是可藉由僅在用於層形成之所需區域上放置該噴嘴而形成一圖案。例如，可形成連續列之圖案。

熟習該項技藝者人士可迅速地決定一用於欲沉積之特定組成物的合適液體介質。針對某些應用而言，其要求該等化合物需溶解在非水性溶劑中。此種非水性溶劑可為相對極性化合物（例如， C_1 至 C_{20} 醇類、醚類及酸酯），或可為相對非極性化合物（例如， C_1 至 C_{12} 烷烴或芳烴如甲苯、二甲苯、三氟甲苯及類似者）。使用於製造該液體組成物（作為本文所述之溶液或分散物）且包含該新的化合物之另一合適液體，包括但不限於氯化烴（例如二氯甲烷、氯仿、氯苯）、芳烴（例如一經取代或未經取代之甲苯或二甲苯（包括三氟甲苯））、極性溶劑（例如四氫呋喃(THF)、N-甲基吡咯啉酮(NMP)）、酯（例如乙酸乙酯）、醇（例如異丙醇）、酮（例如環戊酮）或任何其混合物。已於例如已公開美國專利申請案 2008-0067473 中說明用於發光材料之溶劑混合物的實例。

在某些實施例中，總主體材料（第一主體加上第二主體（當存在時））對該摻雜物之重量比例係在 5:1 至 25:1 的範圍。

在沉積後，乾燥該材料以形成一層。可使用任何現有的乾燥技術（包括加熱、真空及其組合）。

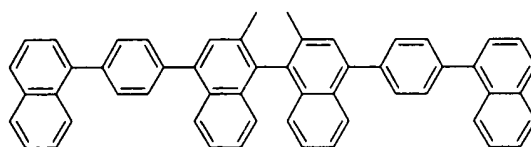
在某些實施例中，該裝置係藉由液相沉積該電洞注入層、該電洞傳輸層與該光活性層以及藉由氣相沉積該陽極、該電子傳輸層、一電子注入層與該陰極而製成。

實例

此處所描述的概念將以下列實例進一步說明之，該等實例不限制申請專利範圍中所描述本發明之範疇。

合成實例 1

此實例說明化合物 A1 之製備。

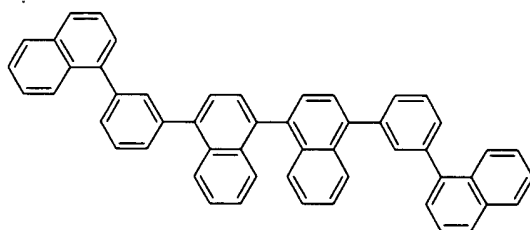


在 500 mL 圓瓶燒瓶中加入 4,4'-二溴-2,2'-二甲基-1,1'-聯萘(4.40 g, 10 mmol)、4-(萘-1-基)苯基硼酸(5.21 g, mmol)、碳酸鈉(2 M, 30 mL, 60 mmol)、甲苯(120 mL)與 Aliquat 336 (0.5 g)。該混合物在氮氣中攪拌 20 分鐘。之後加入肆(三苯基膦) (462 mg, 0.4 mmol)並且該混合物在氮氣中攪拌另外 15 分鐘。該反應而後在 95°C 油浴中加熱 18 小時。在冷卻後，使該混合物通過一 Celite 墊過濾以移除不溶性材料。該溶液以稀釋 HCl (10%, 80 mL)、水(80 mL)與飽和鹽水(50 mL)洗滌。以旋轉蒸發移除溶劑。使粗產物通過一以甲苯洗提之矽膠管柱。合併含有產物之部分，並且以旋轉蒸發移除溶劑。由二氯

甲烷與乙腈中再結晶並得到呈白色結晶材料的產物。產量，2.6 g (38%)。NMR 光譜與其結構一致。

合成實例 2

此實例說明化合物 A4 之製備。

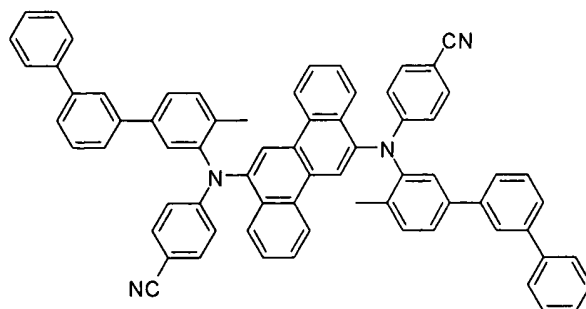


在 500 mL 圓瓶燒瓶中加入 4,4'-二溴-1,1'-聯萘(4.12 g, 10 mmol)、3-(萘-1-基)苯基硼酸(5.21 g, mmol)、碳酸鈉(2 M, 30 mL, 60 mmol)、甲苯(120 mL)與 Aliquat 336 (0.5 g)。該混合物在氮氣中攪拌 20 分鐘。之後加入肆(三苯基膦) (462 mg, 0.4 mmol)並且該混合物在氮氣中攪拌另外 15 分鐘。該反應在 95°C 油浴中並在氮氣中攪拌及迴流 18 小時。在冷卻至環境溫度後，可見到形成一些固體並以過濾方式收集之。分離有機相，以水(60 mL)、稀釋 HCl (10%, 60 mL)與飽和鹽水(60 mL)洗滌並以 MgSO₄ 乾燥。使溶液通過一矽膠柱塞過濾並以旋轉蒸發移除溶劑。將早先收集的固體以己烷研碎，過濾並與來自液體部分之殘餘物合併。將材料再度溶於 DCM/己烷中並通過一以 DCM/己烷洗提的矽膠管柱。收集含有產物之部分並且以旋轉蒸發移除溶劑。使產物自甲苯

/EtOH 中再結晶兩次，以得到呈白色結晶材料的產物。
產量，2.60 g (39.52%)。NMR 光譜與其結構一致。

合成實例 3

此實例說明摻雜物 D3 之製備。



在 50 mL 圓瓶燒瓶中加入乙酸鈹 (49 mg, 0.22 mmol)、S-Phos (267 mg, 0.65 mmol)、水 (150 mg, 0.87 mmol) 與二【口+罅】烷(dioxane) (5 mL)。該混合物加熱至 80C 並在氮氣中攪拌 15 分鐘。在此期間內溶液由橘紅色轉為深紅色。

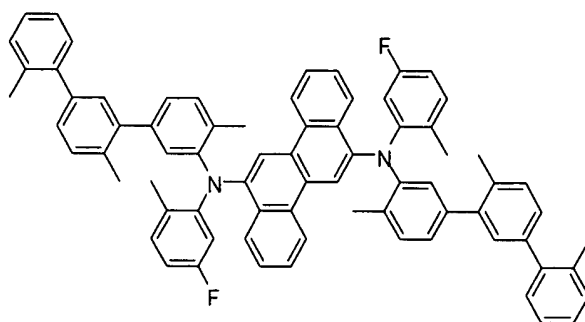
在另一 500 mL 圓瓶燒瓶中加入 3-氯-3'-苯基-4-甲基聯苯 (6.44 g, 21.71 mmol)、4-胺基苯甲腈 (3.14 g, 26.06 mmol) 與二【口+罅】烷 (200 mL)。一邊在氮氣中攪拌下，加入上述催化劑溶液接著加入三級丁氧化鈉 (2.71 g, 28.23 mmol)。然後該反應在 95C 與氮氣中攪拌 18 小時。在冷卻至環境溫度後，使該混合物通過一 Celite 柱塞，以氯仿洗提並且以旋轉蒸發移除溶劑。將殘餘物溶於氯仿 (10 mL) 與己烷 (20 mL) 中並且在一以氯仿/己烷 (1/2) 洗提之短矽膠管柱分離。收集含有產物之部分並且

以旋轉蒸發移除溶劑，以得到 7.28 g 的 4-(3'-苯基-4-甲基聯苯-3-基胺基)苯甲腈，HPLC 分析測得為 99%純度。NMR 光譜與其結構一致。

在 250 mL 圓瓶燒瓶中加入 4-(3'-苯基-4-甲基聯苯-3-基胺基)苯甲腈(3.60 g, 9.9 mmol)、6,12-二溴【⁺⁺+快】(1.85 g, 4.71 mmol)、Pd₂(dba)₃ (86 mg, 0.094 mmol)、三-三級丁膦(38.10 mg, 0.19 mmol)與甲苯(47 mL)。該混合物在氮氣中攪拌 1 分鐘接著加入三級丁氧化鈉。(1.00 g, 10.36 mmol)。該反應在 80°C 與氮氣中攪拌並加熱 18 小時。在冷卻至環境溫度後，使該混合物通過一層 Celite 與一層矽膠（以氯仿洗提）。以旋轉蒸發移除溶劑，並且以層析術在以氯仿/己烷梯度洗提之矽膠管柱分離殘餘物。收集含有產物之部分並且以旋轉蒸發移除溶劑。使殘餘物由甲苯/EtOH 中再結晶以得到呈白色結晶材料的產物。產量，0.25 g 於>99%純度，以及 1.59 g 於>97%純度。NMR 光譜係與其結構一致。

合成實例 4

此實例說明摻雜物 D4 之製備。



在 50 mL 圓瓶燒瓶中加入乙酸鈮(28 mg, 0.12 mmol)、S-Phos (154 mg, 0.38 mmol)、水(90 mg, 0.50 mmol)與二【口+𠂇】烷(2 mL)。將該混合物加熱至 80°C 並且在氮氣中攪拌 15 分鐘。在此期間內溶液由淺橘色轉為深紅色。

在另一 500 mL 圓瓶燒瓶中加入 3'-氯-5-鄰-甲苯基-2,4'-二甲聯苯(4.00 g, 96%, 12.52 mmol)、5-氯-2-甲基苯胺(1.90 g, 15.02 mmol)與二【口+𠂇】烷(200 mL)。一邊在氮氣中攪拌下，加入以上催化劑溶液接著加入三級丁氧化鈉(1.56 g, 16.27 mmol)。然後反應在 90°C 與氮氣中攪拌 18 小時。在冷卻至環境溫度後，使該混合物通過一 Celite 柱塞，以氯仿洗提並且以旋轉蒸發移除溶劑。將殘餘物溶於二氯甲烷/己烷(1/1, 20 mL)並在一先以己烷再以二氯甲烷/己烷(1/1)洗提之短矽膠管柱分離。收集含有產物之部分並且以旋轉蒸發移除溶劑，以得到 4.95 g 的 5'-鄰-甲苯基-N-(5-氯-2-甲基苯基)-2',4-二甲基聯苯-3-胺，其以 HPLC 分析測得為 99%純度。NMR 光譜係與其結構一致。

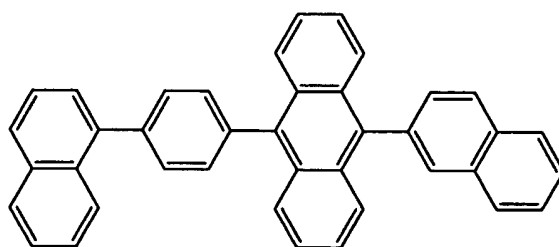
在 250 mL 圓瓶燒瓶中加入 5'-鄰-甲苯基-N-(5-氯-2-甲基苯基)-2',4-二甲基聯苯-3-胺(2.47 g, 6.209 mmol)、6,12-二溴【𠂇+𠂇】(1.11 g, 2.80 mmol)、Pd₂(dba)₃ (56 mg, 0.062 mmol)、三-三級丁膦(23 mg, 0.11 mmol)與甲苯(62 mL)。該混合物在氮氣中攪拌 1 分鐘接著加入三級丁氧化鈉(0.60 g, 6.20 mmol)。反應在 80°C 與氮氣中攪拌並加熱 18 小時。在冷卻至環境溫度後，使該混合物通過一層 Celite 與一層矽膠（以氯仿洗提）。以旋轉蒸發移

除溶劑，並且以層析術在以氯仿/己烷梯度洗提之矽膠管柱分離殘餘物收集含有產物之部分並且以旋轉蒸發移除溶劑。使殘餘物由氯仿/EtOH 中再結晶以得到呈白色結晶材料的產物。產量，0.26 g 於>99%純度。NMR 光譜係與其結構一致。

合成實例 5

此實例說明摻雜物 D9 之製備。

(a) 中間物 1 之合成



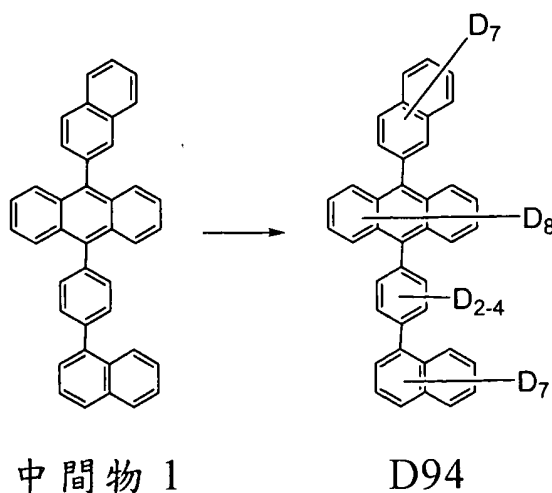
中間物 1

在套手工作箱內的 250 mL 燒瓶中加入(2.00 g, 5.23 mmol)、4,4,5,5-四甲基-2-(4-(萘-4-基)苯基)-1,3,2-二氧雜硼
 雜 環 戊 烷
 (4,4,5,5-tetramethyl-2-(4-(naphthalen-4-yl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolane) (1.90 g, 5.74 mmol)、參(二亞苄丙酮)二鈰(0) (tris(dibenzylideneacetone) dipalladium(0)) (0.24 g, 0.26 mmol)與甲苯(50 mL)。自乾燥箱中移出該反應燒瓶，並且將一冷凝器及氮氣進氣口附設至該反應燒瓶。經由注射器加入除氣之碳酸鈉水溶液(2 M, 20

mL)。反應攪拌並加熱至 90°C 整夜。使用 HPLC 監測該反應。冷卻至室溫後，分離有機層。以 DCM 洗滌水層兩次，並以旋轉蒸發濃縮合併之有機層，以產出一灰色粉末。藉由中性氧化鋁過濾、己烷沉澱及矽膠管柱層析術純化，以產出 2.28 g 的白色粉末(86%)。

進一步純化所得之產物，如在已公開之美國專利申請案第 2008-0138655 號中所述者，以達到至少 99.9% 的 HPLC 純度且雜質吸光度不大於 0.01。

(b) 摻雜物 D9 之合成



在氮氣氛中，將 AlCl_3 (0.48 g, 3.6 mmol) 加入至中間物 1 (5 g, 9.87 mmol) 的全氘苯(perdeuterobenzene)或苯-D6 (C_6D_6) (100 mL) 溶液。所得之混合物於室溫攪拌六小時，之後加入 D_2O (50 mL)。分離層，接著以 CH_2Cl_2 (2×30 mL) 洗滌水層。以硫酸鎂乾燥合併之有機層，並且以旋轉蒸發移除揮發物。經由管柱層析術純化粗產

物。得到白色粉末之氘化產物 D9 ($x+y+n+m = 21$ 至 23) (4.5 g)。

將產物進一步純化，如描述於已公開之美國專利申請案第 2008-0138655 號中所述者，以達到至少 99.9% 的 HPLC 純度且雜質吸光度不大於 0.01。此材料經測定具有如同以上中間物 1 之相同純度程度。該結構藉由 ^1H NMR, ^{13}C NMR、 ^2D NMR 與 ^1H - ^{13}C HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence) 確認。

裝置實例 1 至 3 與比較性實例 A 至 B

該等實例展示 OLED 裝置之製造及性能。比較性實例使用 D9 作為其主體。此類材料之非氘化類似物先前已揭露為藍色主體材料，例如揭露於已公開之美國專利申請案第 US 2007-0088185 號中者。

該裝置在一玻璃基板上具有下列結構：

陽極=銦錫氧化物(ITO)，50 nm

電洞注入層=HIJ-1 (50 nm)，其為一以聚合性氟化磺酸摻雜之導電聚合物。已於例如在已公開之美國專利申請案 US 2004/0102577、US 2004/0127637、US 2005/0205860 與已公開之 PCT 申請案 WO 2009/018009 中描述此種材料。

電洞傳輸層=HT-1 (20 nm)，其為一含三芳基胺共聚物。已於，例如在公開之 PCT 申請案 WO 2009/067419 中已描述此種材料。

光活性層係如表 1 (20 nm) 中所示。

電子傳輸層=ET-1 (10 nm)，其為一啡啉衍生物

電子注入層/陰極= CsF/Al (0.7/100 nm)。

藉由溶液加工處理及熱蒸鍍技術之結合製造 OLED 裝置。使用來自薄膜裝置公司(Thin Film Device, Inc)之圖案化氧化銦錫(ITO)塗布玻璃基板。此等 ITO 基板係基於塗布有 ITO 之 Corning 1737 玻璃，其具有 30 歐姆/平方的薄片電阻及 80%的光透射率。在清潔劑水溶液中以超音波方式清潔該等圖案化之 ITO 基板，並以蒸餾水潤洗。隨後，在丙酮中以超音波方式清潔該圖案化之 ITO，以異丙醇潤洗，然後在氮氣流中乾燥。

就在要製造該裝置前，以紫外光臭氧(UV ozone)處理該等已清潔之圖案化的 ITO 基板 10 分鐘。在冷卻後，隨即在該 ITO 表面上旋轉塗布 HIJ-1 之水性分散液，然後加熱以移除溶劑。在冷卻後，接著以一電洞傳輸材料之溶液旋轉塗布該等基板，然後加熱以移除溶劑。於冷卻之後，以光活性層材料之苯甲酸甲酯溶液旋轉塗布該基板，並且加熱以移除溶劑。遮罩該等基板，並將其放入一真空室中。使用熱蒸鍍來沉積電子傳輸層，接著沉積一層 CsF。接著在真空中更換遮罩，並藉由熱蒸鍍沉積一層 Al。使該真空室排氣，並且使用玻璃蓋、乾燥劑(dessicant)及 UV 可固化環氧化物封裝該等裝置。

藉由量測下列數據來描述 OLED 樣本之特徵，(1)電流-電壓(I-V)曲線、(2)電致發光輻射強度對電壓及(3)電致發光光譜對電壓。所有三個測量皆於相同時間執行，並由電腦控制。該裝置在某一特定電壓處的電流效率，為藉由將 LED 之電發光輻射強度除以該裝置運轉

所需之電流密度而決定。其單位為 cd/A。表 2 說明結果值。

表 1. 光活性層

裝置實例	主體	摻雜物	主體：摻雜物 重量比例
1	A1	D3	77:23
2	A1	D4	77:23
3	A4	D9	90:10
化合物 A	D9	D3	86:14
化合物 B	D9	D4	86:14

表 2. 裝置之結果值

裝置實例	主體	摻雜物	E.Q.E (%)	C.E. (cd/A)	C.I.E. x, y
1	A1	D3	2.9	1.5	0.151, 0.052
化合物 A	D9	D3	3.6	3.4	0.147, 0.110
2	A1	D4	2.9	1.5	0.151, 0.053
化合物 B	D9	D4	3.8	3.7	0.146, 0.111
3	A4	D9	2.0	1.0	0.152, 0.055

所有數據皆以 1000 尼特為條件；E.Q.E 為外部量子效率；C.E. = 電流效率；CIE_x 和 CIE_y 為 x 與 y 顏色座標，其係根據 C.I.E. 之色度標度 (Commission Internationale de L'Eclairage, 1931)。

如表中可見者，在具有本文所述主體材料之裝置中已達到具有較低 CIE_y 值的較深藍色。

應留意的是，並非上文一般性描述或實例中所述之動作都是必要的，特定動作之一部分可能並非必要的，並且除了所描述之動作外，可進一步執行一或多個其他

動作。此外，所列動作之次序不必然是執行該等步驟之次序。

在上述說明中，已描述關於特定實施例之概念。然而，本領域普通技術人員應理解在不脫離下列申請專利範圍所提出之本發明範圍的情況下，可進行各種修改和變更。因此，應將本說明書與圖式視為說明性而非限制性之觀念，且意欲將所有這類修改涵括於本發明之範疇中。

前文已描述關於特定實施例之效益、其他優點及問題解決方案。然而，不可將效益、優點、問題解決方案以及任何可使這些效益、優點或問題解決方案更為突顯的特徵解讀為是任何或所有專利申請範圍之關鍵、必需或必要特徵。

應當理解為了清楚說明起見，本文所述之各實施例內容中的某些特徵，亦可以組合之方式於單獨實施例中別加以提供。相反地，簡潔起見，本文所述許多特徵於同一實施例中，其亦可分別提供或提供於任何次組合中。此外，範圍內描述的相關數值包括所述範圍內的各個及每個值。

【圖式簡單說明】

實施例說明於隨附圖式中，以增進對本文中所呈現之概念的理解。

圖 1 包括一例示性有機裝置之說明。

圖 2 包括一例示性有機裝置之說明。

熟習此項技術者應瞭解，圖式中之物件係為達成簡單及清楚之目的而說明，且不一定按比例繪製。例如，在該等圖式中，某些物件的尺寸相對於其他物件可能有所放大，以有助於對實施例的瞭解。

【主要元件符號說明】

100....裝置
110....陽極層
120....電洞注入層
130....電洞傳輸層
140....光活性層
141....像素或次像素單元
142....像素或次像素單元
143....像素或次像素單元
150....電子傳輸層
160....陰極層
200....裝置

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：100127190

C07C 15/58 (2006.01)

※申請日：100.8.1

※IPC 分類：C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

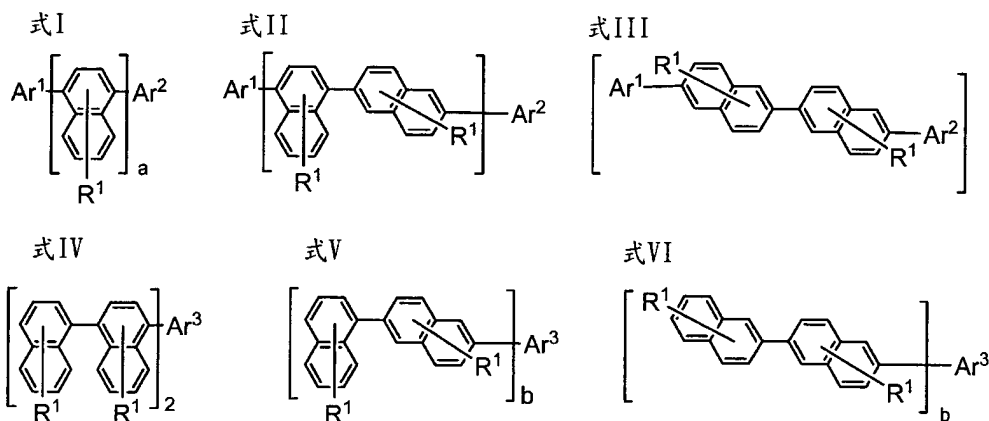
一、發明名稱：(中文/英文)

電活性化合物與組成物及以該組成物製成之電子裝置

ELECTROACTIVE COMPOUND AND COMPOSITION
AND ELECTRONIC DEVICE MADE WITH THE
COMPOSITION

二、中文發明摘要：

所提供者一主體材料與一摻雜物材料，其中該主體材料為一具有式 I 至 VI 中之一者之化合物：

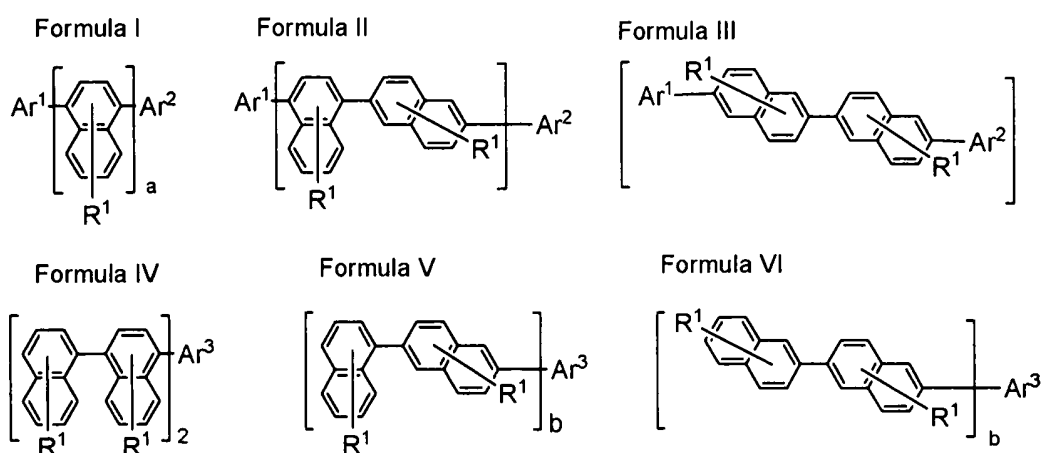


在該式中， R^1 在每次出現時為相同或不同並且代表一選擇性取代基，該取代基可出現在任何或所有可得位置並且可為 D、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、氧烷基、烯基、矽基或矽氧烷； Ar^1 、 Ar^2 與 Ar^3 在每次出現時為

相同或不同並且為芳基基團；a 為 2 至 6 之整數；並且 b 為 1 至 3 之整數。

三、英文發明摘要：

There is provided an a host material and a dopant material, wherein the host material is a compound having one of Formulae I-VI:

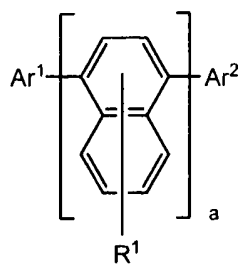


In the formulae, R^1 is the same or different at each occurrence and represents an optional substituent which may be present at any or all of the available sites and may be D, alkyl, aryl, alkoxy, aryloxy, oxyalkyl, alkenyl, silyl, or siloxane; Ar^1 , Ar^2 , and Ar^3 are the same or different at each occurrence and are aryl groups; a is an integer from 2-6; and b is an integer from 1-3.

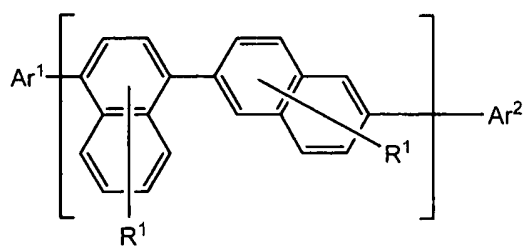
七、申請專利範圍：

1. 一種電活性化合物，其具有式 I 至 VI 中之一者

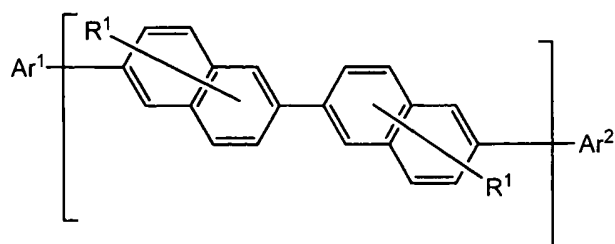
式 I



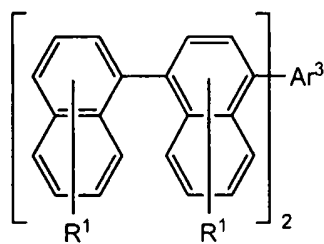
式 II



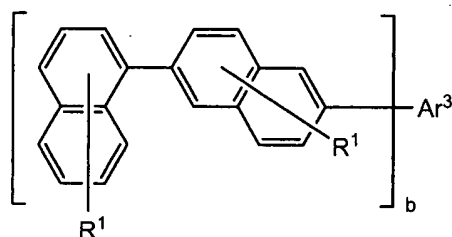
式 III



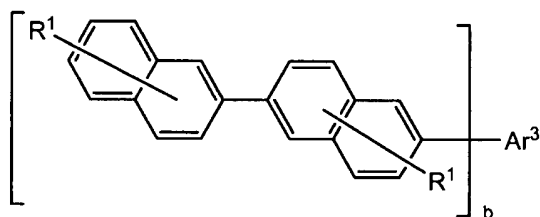
式 IV



式 V



式 VI



其中：

R^1 代表 0 至 z 個在該芳族基團之取代基，其中 z 為可得取代基位置之最大數目，而 R^1 在每次出現時為相同或不同並且為 D、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、氧烷基、烯基、矽基或矽氧烷；

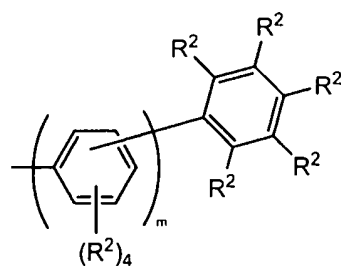
Ar^1 、 Ar^2 與 Ar^3 在每次出現時為相同或不同並且為芳基基團；

a 為 2 至 6 之整數；以及

b 為 1 至 3 之整數。

2. 如請求項 1 所述之化合物，其中該化合物係至少 10% 氘化。

3. 如請求項 1 所述之化合物，其具有式 I 至 III 其中一者，其中 Ar^1 與 Ar^2 為相同或不同並且具有式 a：



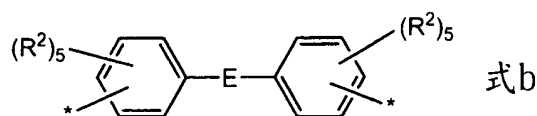
其中：

R^2 在每次出現時為相同或不同並且為 H、D、烷基、烷氧基、矽氧烷或矽基，或者相鄰 R^2 基團可結合在一起以形成一芳環；以及

m 在每次出現時為相同或不同並且為 1 至 6 之整數。

4. 如請求項 1 所述之化合物，其具有式 I 至 III 其中一者，其中 Ar^1 與 Ar^2 為相同或不同並且為苯基、聯苯、萘基苯基、萘基聯苯、聯三苯或聯四苯。

5. 如請求項 1 所述之化合物，其具有 IV 至 VI 中之一者，其中 Ar^3 具有式 b：



其中：

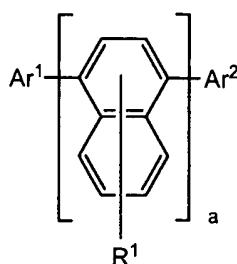
R^2 在每次出現時為相同或不同並且為 H、D、烷基、烷氧基、矽氧烷或矽基，或者相鄰 R^2 基團可結合在一起以形成一芳環；

E 為一單鍵、 $C(R^3)_2$ 、 O 、 $Si(R^3)_2$ 或 $Ge(R^3)_2$ ；

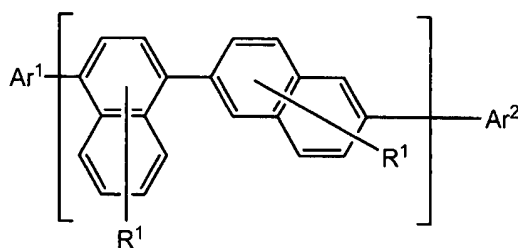
R^3 為烷基或芳基，或者兩個 R^3 基團可結合在一起以形成一非芳環；以及
星號代表該化合物其餘部分之連接點。

6. 如請求項 1 所述之化合物，其中在至少一個芳環具有至少一個取代基，並且該取代基為 D、烷基、烷氧基、矽氧烷或矽基。
7. 如請求項 1 所述之化合物，其中該化合物為化合物 A1 至化合物 A17 中之一者。
8. 一種電活性組成物，其包含一主體材料與一摻雜物材料，其中該主體材料為一具有式 I 至 VI 中之一者之主體材料

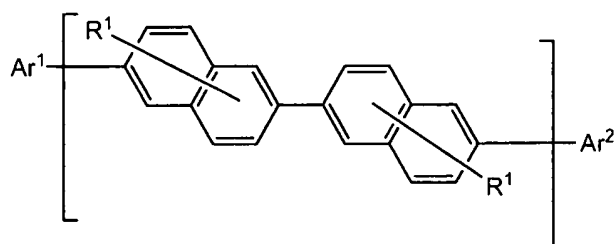
式 I



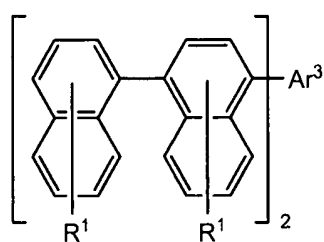
式 II



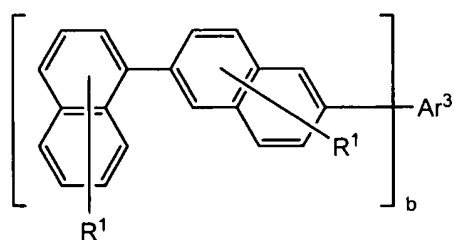
式 III



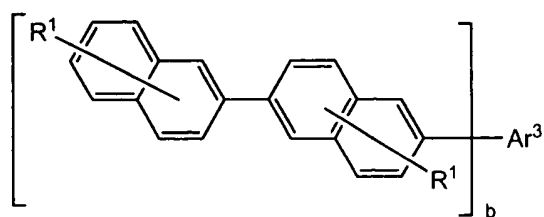
式 IV



式 V



式 VI



其中：

R^1 代表 0 至 z 個在該芳族基團之取代基，其中 z 為可得取代基位置之最大數目，而 R^1 在每次出現時為相

同或不同並且為 D、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、
氧烷基、烯基、矽基或矽氧烷；

Ar^1 、 Ar^2 與 Ar^3 在每次出現時為相同或不同並且為芳基
基團；

a 為 2 至 6 之整數；以及

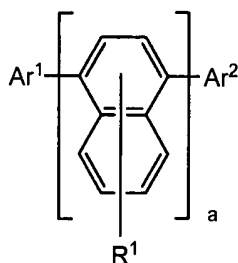
b 為 1 至 3 之整數。

9. 如請求項 8 所述之組成物，其中該摻雜物具有深藍色放光。

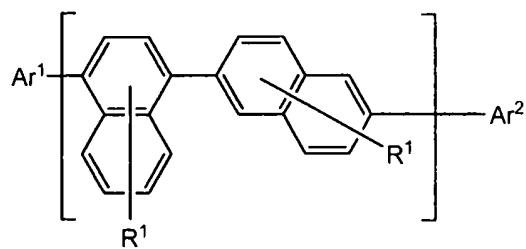
10. 如請求項 9 所述之組成物，其中該摻雜物為一【 π +快】
(chrysene)衍生物。

11. 一種有機發光裝置，其包含兩個電接觸層並在其間具有一
一個有機光活性層，其中該光活性層包含一主體材料與
一摻雜物材料，其中該主體材料為一具有式 I 至 VI 中之
一者之化合物

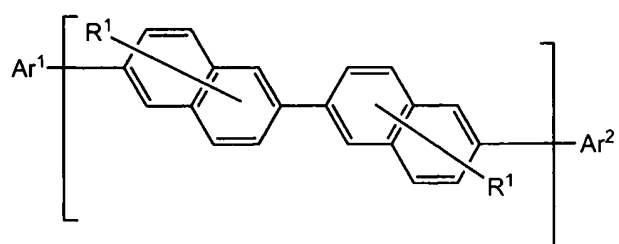
式 I



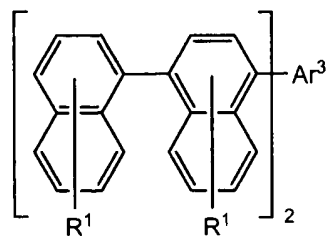
式 II



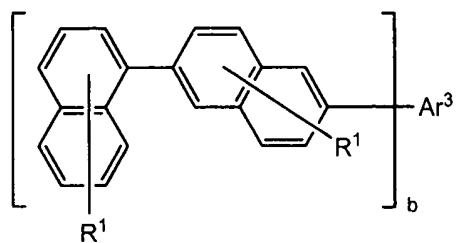
式 III



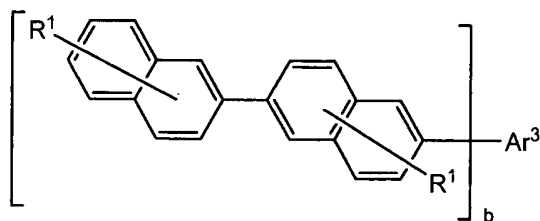
式 IV



式 V



式 VI



其中：

R^1 代表 0 至 z 個在該芳族基團之取代基，其中 z 為可得取代基位置之最大數目，而 R^1 在每次出現時為相同或不同並且為 D、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、氧烷基、烯基、矽基或矽氧烷；

Ar^1 、 Ar^2 與 Ar^3 在每次出現時為相同或不同並且為芳基基團；

a 為 2 至 6 之整數；以及

b 為 1 至 3 之整數。

12. 如請求項 11 所述之裝置，其中該摻雜物具有深藍色放光。

13. 如請求項 12 所述之裝置，其中該放光顏色之 y 座標為小於 0.10，此係根據 C.I.E. 色度標度。

八、圖式：

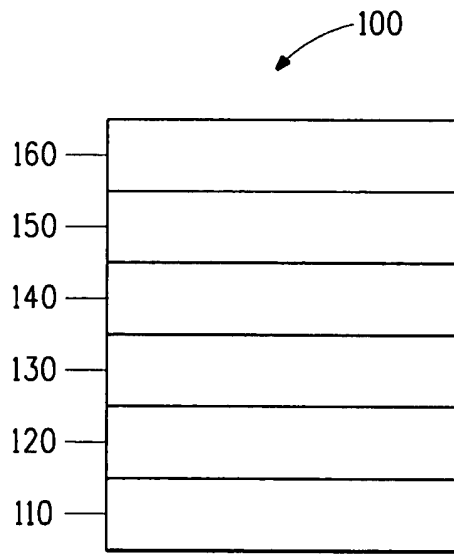


圖1

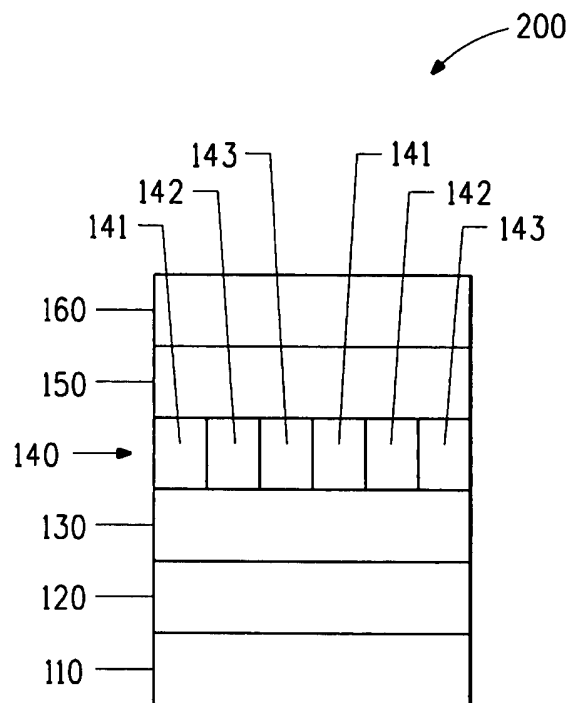


圖2

四、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：

100....裝置

110....陽極層

120....電洞注入層

130....電洞傳輸層

140....光活性層

150....電子傳輸層

160....陰極層

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

