



(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 201122081 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：099120525

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 23 日

(51)Int. Cl.：

C09K11/06 (2006.01)

C07C211/61 (2006.01)

C07D471/04 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(30)優先權：2009/12/21

美國

12/643,381

(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：郝瓦德 麥可 亨利 二世 HOWARD, MICHAEL HENRY JR. (US)；雷度 諾拉 莎賓娜 RADU, NORA SABINA (US)；吳衛希 WU, WEISHI (US)；高偉盈 GAO, WEIYING (CN)；赫倫 諾曼 HERRON, NORMAN (GB)；史密斯 艾瑞克 毛蕾斯 SMITH, ERIC MAURICE (US)；歐德 克里斯汀娜 M OLDER, CHRISTINA M. (CA)；費尼摩爾 亞當 FENNIMORE, ADAM (US)；王穎 WANG, YING (US)；拉克魯 丹尼爾 大衛 LECLOUX, DANIEL DAVID (US)；道格拉 可林迪 DOGRA, KALINDI (IN)；羅斯多切夫 弗瑟孚羅 ROSTOVTSEV, VSEVOLOD (RU)；費德曼 傑洛德 FELDMAN, JERALD (US)；施諾伊 希德哈沙 SHENOY, SIDDHARTHA (IN)

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 78 頁

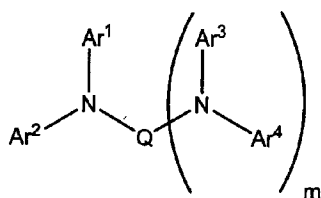
(54)名稱

電活性組合物及以該組合物製成之電子裝置

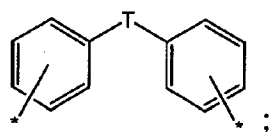
ELECTROACTIVE COMPOSITION AND ELECTRONIC DEVICE MADE WITH THE COMPOSITION

(57)摘要

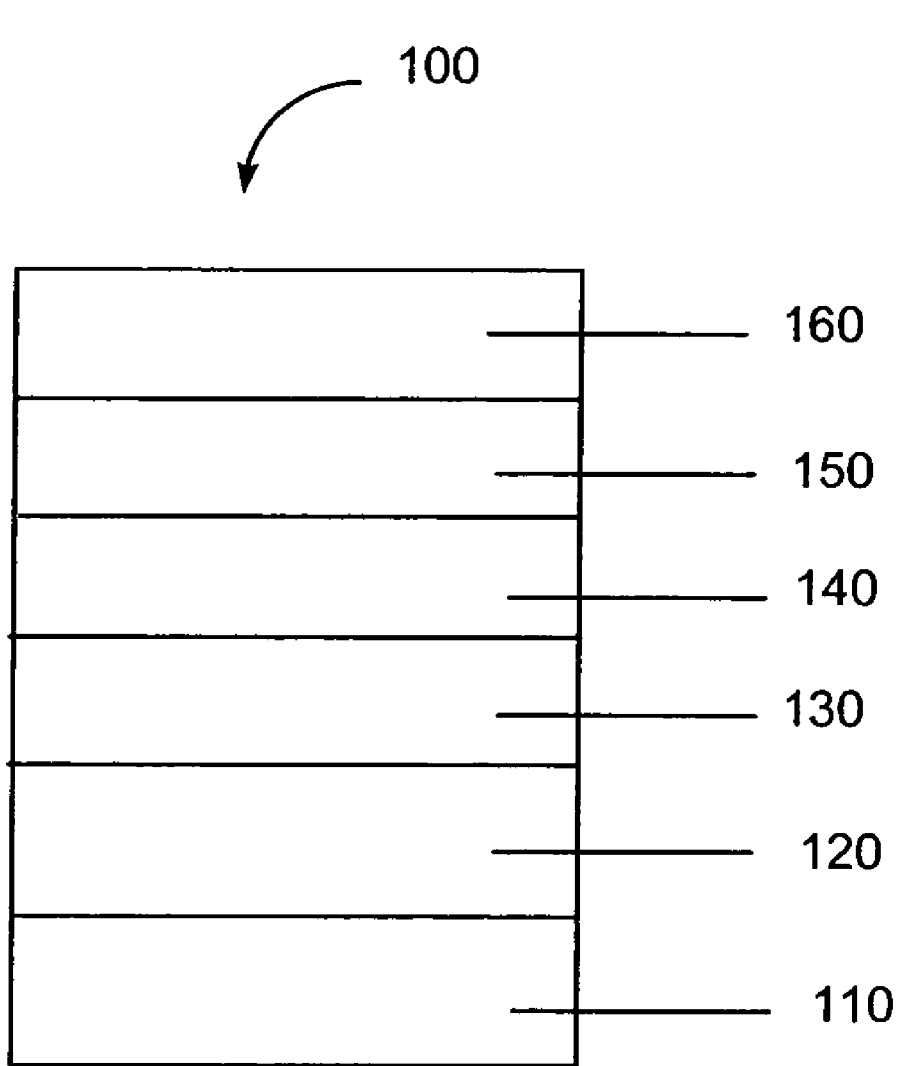
本發明提供一種電活性組成物，其包括：經氙化的第一主體材料與電致發光的摻雜物材料。該第一主體為具有式 I 之化合物：



該式 I 化合物係經氙化。在式 I：Ar1 至 Ar4 為相同或不同且為芳基；Q 為多價芳基基團或



其中 T 為 (CR')_a、SiR₂、S、SO₂、PR、PO、PO₂、BR 或 R；R 在每次出現時為相同或不同且為烷基基團或芳基基團；R' 在每次出現時為相同或不同且係選自 H、D 或烷基；a 為 1 至 6 的整數；且 m 為 0 至 6 的整數。



- 100：裝置
- 110：陽極層
- 120：電洞注入層
- 130：電洞傳輸層
- 140：電活性層
- 150：電子傳輸層
- 160：陰極



(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 201122081 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：099120525

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 23 日

(51)Int. Cl.：

C09K11/06 (2006.01)

C07C211/61 (2006.01)

C07D471/04 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(30)優先權：2009/12/21

美國

12/643,381

(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：郝瓦德 麥可 亨利 二世 HOWARD, MICHAEL HENRY JR. (US)；雷度 諾拉 莎賓娜 RADU, NORA SABINA (US)；吳衛希 WU, WEISHI (US)；高偉盈 GAO, WEIYING (CN)；赫倫 諾曼 HERRON, NORMAN (GB)；史密斯 艾瑞克 毛蕾斯 SMITH, ERIC MAURICE (US)；歐德 克里斯汀娜 M OLDER, CHRISTINA M. (CA)；費尼摩爾 亞當 FENNIMORE, ADAM (US)；王穎 WANG, YING (US)；拉克魯 丹尼爾 大衛 LECLOUX, DANIEL DAVID (US)；道格拉 可林迪 DOGRA, KALINDI (IN)；羅斯多切夫 弗瑟孚羅 ROSTOVTSEV, VSEVOLOD (RU)；費德曼 傑洛德 FELDMAN, JERALD (US)；施諾伊 希德哈沙 SHENOY, SIDDHARTHA (IN)

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 78 頁

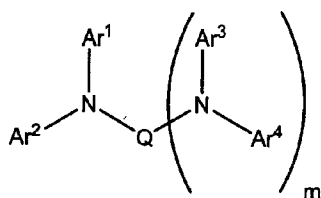
(54)名稱

電活性組合物及以該組合物製成之電子裝置

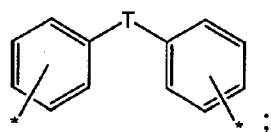
ELECTROACTIVE COMPOSITION AND ELECTRONIC DEVICE MADE WITH THE COMPOSITION

(57)摘要

本發明提供一種電活性組成物，其包括：經氙化的第一主體材料與電致發光的摻雜物材料。該第一主體為具有式 I 之化合物：



該式 I 化合物係經氙化。在式 I：Ar1 至 Ar4 為相同或不同且為芳基；Q 為多價芳基基團或



其中 T 為 (CR')_a、SiR₂、S、SO₂、PR、PO、PO₂、BR 或 R；R 在每次出現時為相同或不同且為烷基基團或芳基基團；R' 在每次出現時為相同或不同且係選自 H、D 或烷基；a 為 1 至 6 的整數；且 m 為 0 至 6 的整數。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明一般係關於可用於有機電子裝置中的電活性組成物。

【先前技術】

在有機電活性電子裝置中，例如有機發光二極體(「OLED」)，其製成OLED顯示器，該有機活性層在OLED顯示器中係夾置於兩電接觸層間。在一OLED中，藉由施加電壓通過該等電接觸層，而使該有機電活性層發光穿過該光穿透性的電接觸層。

使用有機電發光化合物作為發光二極體之有效成分已為熟知技術。已使用簡單的有機分子、共軛聚合物及有機金屬錯合物。

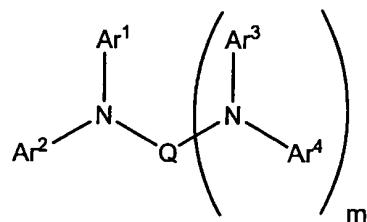
使用電活性材料之裝置常常包括一個或以上之電荷傳輸層，該電荷傳輸層係位於電活性(例如發光)層與接觸層(電洞注入接觸層)間。一裝置可包含兩個或以上之接觸層。一電洞傳輸層可位於該電活性層與該電洞注入接觸層間。該電洞注入接觸層亦可稱為陽極。一電子傳輸層可位於該電活性層與該電子注入接觸層間。該電子注入接觸層亦可以稱為陰極。電荷傳輸材料亦可用作與該電活性材料結合的主體材料。

對於用於電子裝置的新穎材料與組成物仍持續有需求。

【發明內容】

本發明提供一電活性組成物，其包含經氙化的第一主體

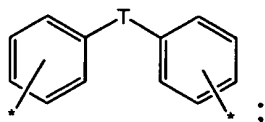
材料與電致發光的摻雜物材料，其中該經氙化的第一主體材料為具有式I之化合物：



其中：

Ar¹至Ar⁴為相同或不同且為芳基；

Q係選自由多價芳基基團以及所組成之群組；



T係選自由(CR')_a、SiR₂、S、SO₂、PR、PO、PO₂、BR及R所組成之群組；

R在每次出現時為相同或不同，且係選自由烷基及芳基所組成之群組；

R'在每次出現時為相同或不同，且係選自由H、D與烷基所組成之群組；

a為1至6的整數；以及

m為0至6的整數；

其中該化合物係經氙化。

本發明亦提供以上電活性組成物，其進一步包含第二主體材料。

本發明亦提供有機電活性電子裝置，其包含兩電接觸層與位在其間的有機電活性層，其中該電活性層包含上述的

[S]

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】

上述的各種態樣與實施例僅為例示性而非限制性。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，易使該等實施例中之一個或以上實施例的其他特徵及益處更加彰顯。詳細說明首先說明術語之定義與闡明，接著依序說明電活性組成物、電子裝置，且最後為實例。

1. 術語的定義和闡明

在提出下述實施例之細節前，先對某些術語加以定義或闡明。

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至20個碳原子。

術語「芳基」係意指在指一衍生自芳族烴的基團。該「芳族化合物」術語意指一有機化合物，其包含至少具有非定域pi電子之不飽和環狀基。該術語意欲涵蓋僅具有碳及氫原子之芳基化合物，以及其中在環狀基內的一個或多個碳原子係經另一原子，如氮、氧、硫或類似者予以取代之雜芳基化合物兩者。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」用以指稱一層、材料、構件或結構

時，意指該層、材料、構件或結構有助於電荷以相對效率及小電荷損失遷移通過該層、材料、構件或結構的厚度。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」並不意欲包括主要功能為發光的層、材料、構件或結構。

術語「經氙化」意指至少一個H已被D所取代。術語「經氙化類似物」係指一化合物或基團的結構類似物，其中一個或以上可用的氫已被氙所取代。在經氙化化合物或經氙化類似物中，所存在的氙係比天然豐度含量(natural abundance level)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。

術語「電活性」當其指稱層或材料時，意指電子性地有助於裝置操作之層或材料。電活性材料之實例包括但不限於傳導、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)，或者發出輻射或在接收輻射時呈現電子-電洞對之濃度變化的材料。非活性材料之實例包括但不限於平坦化材料、絕緣材料與環境障壁材料。

術語「電致發光」係指材料回應於電流通過所產生的光發射。「電致發光的」係指材料能夠電致發光。

術語「發射最大值」意指所發射輻射的最高強度。發射 [S]

最大值具有對應的波長。

術語「稠合芳基」係指具有兩個或以上之稠合芳環的芳基基團。

術語「HOMO」係指最高佔用分子軌域。如圖1A所述，該HOMO能階係相對於真空能階(vacuum level)來測量。照慣例，該HOMO係給定為負值，亦即，將真空能階設定為零且束縛電子能階較深於此值。所謂的「較淺於」係指該能階較接近於真空能階。上述係描述於圖1B中，其中HOMO B係淺於HOMO A。

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，其係指覆蓋所欲區域之塗層。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，或者與單一次像素一樣小。層與膜可用任何現有之沉積技術形成，包括氣相沉積、液相沉積(連續或非連續技術)以及熱轉移。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。非連續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「LUMO」係指最低未佔用分子軌域。如圖1A所述，LUMO能階係相對於真空能階來測量(以eV為單位)。照慣例，該LUMO係給定為一負值，亦即，將真空能階設

定為零且束縛電子能階較深於此值。「較深於」能階係指該能階較遠離於真空能階。上述係描述於圖1B中，其中LUMO B係較深於LUMO A。

術語「有機電子裝置」或有時候僅稱「電子裝置」意指包括一個或以上有機半導體層或材料的裝置。

術語「矽烷基」係指-SiR₃基團，其中R在每次出現時為相同或不同，且係選自由烷基基團及芳基基團所組成之群組。

術語「T_g」係指一材料的玻璃轉移溫度。

術語「三重態能量(triplet energy)」係指一材料的最低激發三重態，其以eV為單位。三重態能量被描述為正值數字且表示三重態(triplet state)的能量高於基態(ground state)，該基態通常為一單重態(singlet state)。

除有另行指示，所有的基團可為未取代或經取代的。除有另行指示，所有的基團可能為直鏈、支鏈或環狀。在某些實施例中，該取代基係選自由烷基、烷氧基、芳基與矽烷基所組成之群組。

如本文所用之術語「包含」、「包括」、「具有」或其任何其他變型意欲涵蓋非排他性的包括。例如，含有清單列出的複數元件的一製程、方法、製品或裝置不一定僅限於清單上所列出的這些元件而已，而是可以包括未明確列出但卻是該製程、方法、製品或裝置固有的其他元件。此外，除非另有明確相反陳述，否則「或」係指包含性的「或」，而不是指排他性的「或」。例如：以下任一者即滿 [S]

足條件A或B的情況：A為真(或存在的)且B為偽(或不存在的)、A為偽(或不存在的)且B為真(或存在的)，以及A和B皆為真(或存在的)。

又，使用「一」或「一個」來描述本文所述的元件和組件。這樣做僅僅是為了方便，並且對本發明範疇提供一般性的意義。除非明顯另指他意，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。

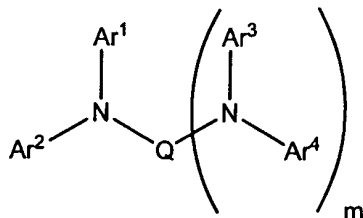
對應於元素週期表中之行的族編號使用如 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 第81版(2000-2001)中記載之「新符號」慣用語。

除非另有定義，本文所用之所有技術與科學術語均與本發明所屬技術領域具有一般知識者所通常理解的意義相同。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。除非特別引用一特定段落，否則所有本文中所提及的刊物、專利申請案、專利案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(包括定義在內)為準。此外，該等材料、方法及實例僅係說明性質，而不意欲為限制拘束。

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. 電活性組成物

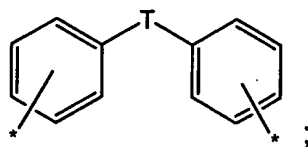
本文中所述的電活性組成物包含：經氙化的第一主體材料與電致發光摻雜物材料，其中該經氙化的第一主體材料為具有式I之化合物：



其中：

Ar¹至Ar⁴為相同或不同且為芳基；

Q係選自由多價芳基基團以及所組成之群組；



T係選自由(CR')_a、SiR₂、S、SO₂、PR、PO、PO₂、BR及R所組成之群組；

R在每次出現時為相同或不同且係選自由烷基及芳基所組成之群組；

R'在每次出現時為相同或不同，且係選自由H、D與烷基所組成之群組；

a為1至6的整數；以及

m為0至6的整數；

其中該化合物為經氙化。

在某些實施例中，該經氙化主體材料在甲苯中的溶解度為至少0.6 wt%。在某些實施例中，在甲苯中的溶解度為至少1 wt%。

在某些實施例中，該經氙化第一主體材料的 T_g 大於 95° 。

在某些實施例中，該電活性組成物進一步包含第二主體材料。在某些實施例中，該主體材料其中之一為電洞傳輸材料，且其他主體材料為電子傳輸材料。在某些實施例中，該第一經氙化主體為電洞傳輸材料。在某些實施例中，該第一經氙化主體為電子傳輸材料。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，該主體材料之一者的 HOMO 能階較淺於或等於 -5.6 eV ，以及其他主體材料的 LUMO 較深於 -2.0 eV 。在某些實施例中，該第一經氙化主體材料的 HOMO 能階較淺於或等於 -5.6 eV 。在某些實施例中，該第一經氙化主體材料的 LUMO 較深於 -2.0 eV 。用於決定 HOMO 能階之方法已廣為大眾所知及理解的。在某些實施例中，該能階係由紫外光電子光譜法(「UPS」)所決定。在某些實施例中，該 HOMO 能階係介於 -5.0 與 -5.6 eV 之間。可使用逆光電子光譜法(「IPES」)決定 LUMO 能階。

在某些實施例中，第一主體材料與第二主體材料的重量比例範圍為 99:1 至 1:99。在某些實施例中，該比例範圍為 99:1 至 1.5:1；在某些實施例中，為 19:1 至 2:1；在某些實施例中，為 9:1 至 2.3:1。該第一主體材料係與該第二主體材料不同。

在某些實施例中，該第一與第二主體材料在甲苯中的溶解度各為至少 $0.6\text{ wt}\%$ 。在某些實施例中，該溶解度為至

少 1 wt%。

在某些實施例中，全部主體材料(第一主體+第二主體，當存在時)與該摻雜劑的重量比例範圍為 5:1 至 25:1；在某些實施例中，為由 10:1 至 20:1。

在某些實施例中，該電活性組成物包含兩種或以上之電致發光摻雜物材料。在某些實施例中，該組成物包含三種摻雜物。

在某些實施例中，該電活性組成物主要由第一主體材料與一個或以上之摻雜物材料所構成。在某些實施例中，該電活性組成物主要由第一主體材料、第二主體材料與一個或以上之電致發光摻雜物材料所構成，該些材料係如上所述且具有上述比例。

該組成物可用作溶液可處理(solution processible)之電活性組成物而用於 OLED 裝置。所得之裝置具有高效率及長使用壽命。在某些實施例中，該材料可使用在任何印刷電子應用中，包括光伏打及 TFTs。

a. 經氙化第一主體材料

第一主體材料具有式 I 且為經氙化材料。在某些實施例中，第一主體為至少 10% 經氙化。此意謂至少 10% 的 H 被 D 所取代。在某些實施例中，第一主體為至少 20% 經氙化；在某些實施例中，第一主體為至少 30% 經氙化；在某些實施例中，第一主體為至少 40% 經氙化；在某些實施例中，第一主體為至少 50% 經氙化；在某些實施例中，第一主體為至少 60% 經氙化；在某些實施例中，第一主體為至少 [S]

70%經氙化；在某些實施例中，第一主體為至少80%經氙化；在某些實施例中，第一主體為至少90%經氙化；在某些具體實施例中，主體為100%經氙化。

該氙化作用可存在於核心的Q部分(moiety)、在芳基基團 Ar^1 至 Ar^4 上、在芳基基團上的取代基基團上或其任何組合。

在式I的某些實施例中，至少一個D為在芳基環上的取代基基團。在某些實施例中，該取代基基團係選自烷基及芳基。

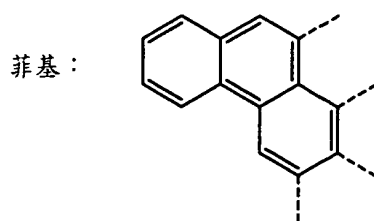
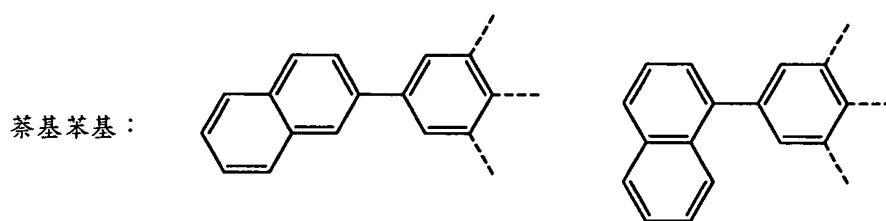
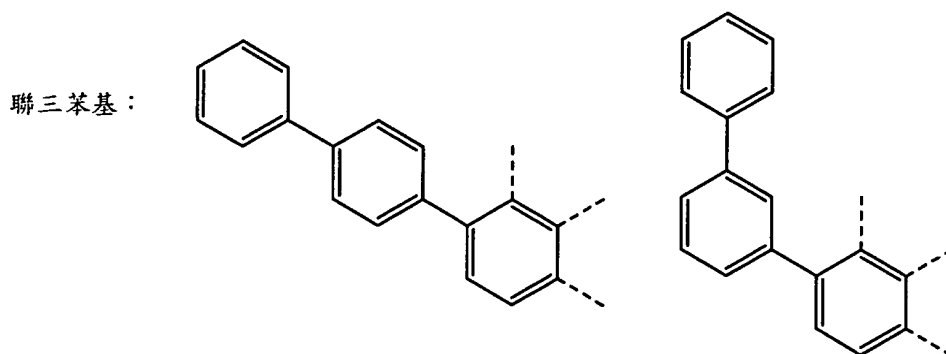
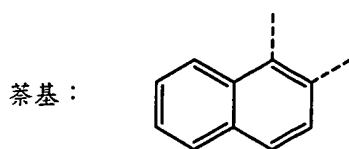
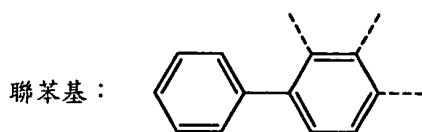
在式I的某些實施例中， Ar^1 至 Ar^4 之至少一者為經氙化芳基。

在式I的某些實施例中， Ar^1 至 Ar^4 為至少10%經氙化。所謂「%經氙化」或「%氙化作用」意指氙核與氫加上氙核之總和的比例，以百分比表示。氙可在相同或不同的Ar基團。在式I的某些實施例中， Ar^1 至 Ar^4 為至少20%經氙化；在某些實施例中，為至少30%經氙化；在某些實施例中，為至少40%經氙化；在某些實施例中，為至少50%經氙化；在某些實施例中，為至少60%經氙化；在某些實施例中，為至少70%經氙化；在某些實施例中，為至少80%經氙化；在某些實施例中，為至少90%經氙化；在某些實施例中，為100%經氙化。

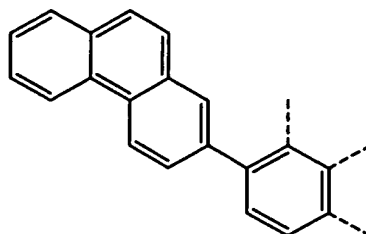
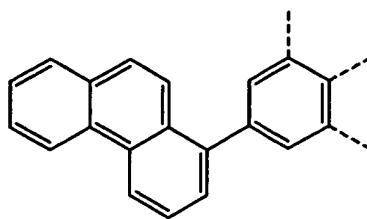
在式I的某些實施例中，相鄰Ar基團可結合在一起以形成環如呋唑。在式I中，「相鄰」意指Ar基團鍵結至相同的N。

在某些實施例中， Ar^1 至 Ar^4 為獨立地選自由苯基、聯苯基、聯三苯基、聯四苯基、萘基、菲基、萘基苯基、菲基苯基與其經氬化類似物所組成之群組。亦可使用高於聯四苯基的類似物，其具有5至10個苯基環或經氬化苯基環。

上述提及之基團係定義如下，其中虛線表示可能的連結點。



菲基苯基：



在某些實施例中， Ar^1 至 Ar^4 之至少一者具有至少一個非為D的取代基。取代基可存在以改變主體材料的物理或電子特性。在某些實施例中，該取代基改善主體材料的可加工性。在某些實施例中，該取代基增加主體材料的溶解度與/或增加主體材料之 T_g 。在某些實施例中，該取代基係選自由烷基基團、烷氧基基團、矽烷基基團、其經氬化類似物與其組合所組成之群組。

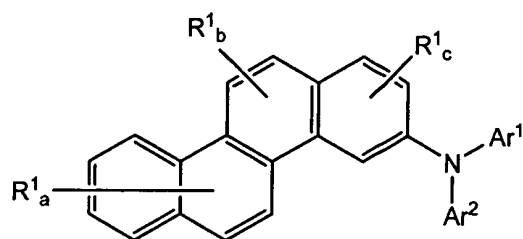
在某些實施例中，Q為一具有至少兩個稠環的芳基基團。在某些實施例中，Q具有3至5個芳族稠環。在某些實施例中，Q係選自由蒽、蒽(chrysenes)、芘、菲、聯伸三苯、啡啉、蔡、蒽、喹啉、異喹啉、喹噁啉(quinoxalines)、苯基吡啶、二苯并呋喃(dibenzofurans)、二呋喃并苯(difuranobenzenes)、吲哚并咔唑(indolocarbazoles)、其經取代衍生物與其經氬化類似物。

雖然m可為從0至6中的一個數值，但應理解，對於某些Q基團而言，m的值受限於該基團的化學性質。在某些實

施例中， m 為0或1。

在式I某些實施例中， R' 為氟化烷基基團。在某些實施例中， R' 為具有1至5個碳原子的全氟化烷基基團。

在某些實施例中，該經氟化第一主體材料具有式II



式II

其中：

R^1 在每次出現時為相同或不同且係選自由D、烷基、烷氧基、矽烷基與矽氧烷所組成之群組，或者相鄰的 R^1 基團可結合在一起以形成5員或6員脂族環；

Ar^1 與 Ar^2 為相同或不同且為芳基基團，

a 為0至6的整數；

b 為0至2的整數；以及

c 為0至3的整數。

在某些實施例中， R^1 為D且 a 、 b 與 c 之至少一者大於0。

在某些實施例中， R^1 為D且 a 、 b 與 c 皆為大於0。在某些實施例中， R^1 為D， $a=5$ 至6， $b=1$ 至2與 $c=2$ 至3。

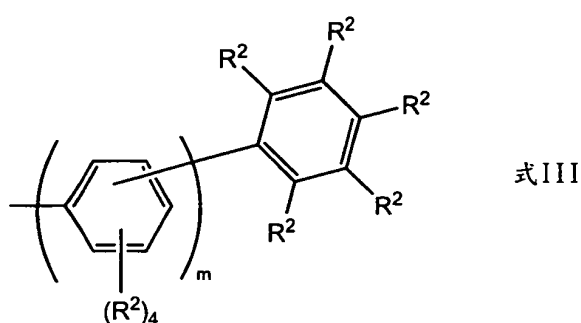
在某些實施例中，至少一個 R^1 為支鏈烷基基團。在某些實施例中，該支鏈烷基基團係選自由2-丙基基團、第三丁基基團與其經氟化類似物所組成之群組。

在某些實施例中， Ar^1 與 Ar^2 為具有一個或以上之取代基

[S1]

的苯基基團，該取代基選自由D、烷基、矽烷基、苯基、萘基、N-呋唑基、萸基與其經氘化類似物所組成之群組。

在某些實施例中， Ar^1 與 Ar^2 係選自由苯基、聯苯基、萘基、菲基、蒽基、4-萘基苯基、4-菲基苯基，其中任何前述基團可進一步經一個或以上之取代基所取代，該取代基選自由D、烷基基團、矽烷基基團、苯基與具有式III之基團所組成的群組，該式III為：

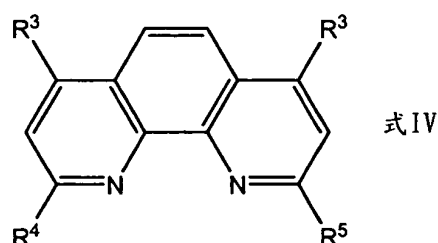


其中：

R^2 在每次出現時為相同或不同且係選自由H、D、烷基、烷氧基、矽氧烷及矽烷基所組成之群組，或者相鄰 R^2 基團可結合在一起以形成芳族環；以及

m 在每次出現時為相同或不同且為1至6的整數。

在某些實施例中，該經氘化第一主體材料為具有式IV之啡啉化合物：



其中：

R^3 為相同或不同且係選自由苯基、萘基、萘基苯基、三

苯基胺基、苯基、呋唑基苯基(carbazolylphenyl)與其經氘化類似物；

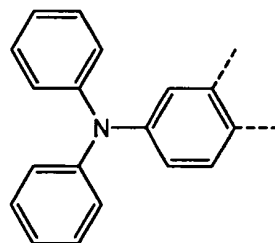
R^4 與 R^5 為相同或不同且係選自由苯基、聯苯基、萘基、萘基苯基、菲基、三苯基胺基、呋唑基苯基與其經氘化類似物所組成之群組。

在式IV的某些實施例中， R^3 至 R^5 係選自由苯基、經取代苯基與其經氘化類似物所組成之群組。

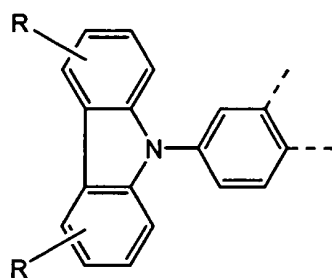
在式IV的某些實施例中，兩個 R^3 皆為苯基且 R^4 與 R^5 係選自由2-萘基、萘基苯基、菲基、三苯基胺基、間-呋唑基苯基與其經氘化類似物所組成之群組。

先前未提及之基團係定義如下，其中虛線表示可能的連結點。

三苯基胺基：



呋唑基苯基：



其中R = 芳基、烷基

在某些實施例中，該啡啉化合物為對稱，其中兩個 R^3 為相同且 $R^4=R^5$ 。在某些實施例中， $R^3=R^4=R^5$ 。在某些實施例中，該啡啉化合物為不對稱，其中兩個 R^3 基團為相同但 $R^4\neq R^5$ ；兩個 R^3 基團為不同且 $R^4=R^5$ ；或者兩個 R^3 基團為不同且 $R^4\neq R^5$ 。

[S]

在某些實施例中，該 R^3 基團為相同且係選自由苯基、三苯基胺基、呋唑基苯基與其經氙化類似物所組成之群組。在某些實施例中， R^3 基團係選自由對-三苯基胺基(其中該連結點為在氮的對位上)、間-呋唑基苯基(其中該連結點為在氮的間位上)與其經氙化類似物所組成之群組。

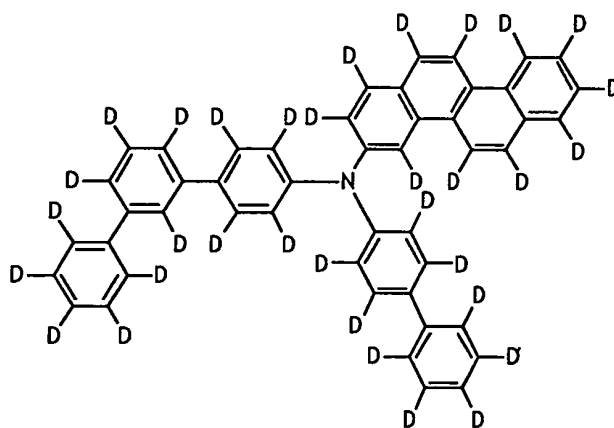
在某些實施例中， $R^4=R^5$ 且係選自由三苯基胺基、萘基苯基、三苯基胺基、間-呋唑基苯基與其經氙化類似物所組成之群組。

在某些實施例中，第一主體材料的 T_g 大於 95°C 。高 T_g 可形成平滑且穩健的薄膜。常規的 T_g 測量方式有兩種：微差掃描熱量法(「DSC」)與熱機械分析(「TMA」)。在某些實施例中，以DSC測量 T_g 。在某些實施例中， T_g 為介於 100 與 150°C 之間。

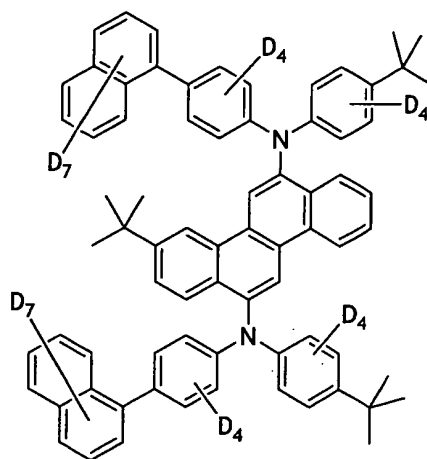
在某些實施例中，第一主體材料的三重態能階大於 2.0 eV 。當該摻雜物為有機金屬材料時，此性質特別有用於避免發射的猝熄。該三重態能量可以先驗的方式計算之，或者可使用脈衝輻射分解作用(pulse radiolysis)或低溫發光光譜分析(low temperature luminescence spectroscopy)測量之。

經氙化第一主體材料包括但不限於以下的化合物A1至A19。

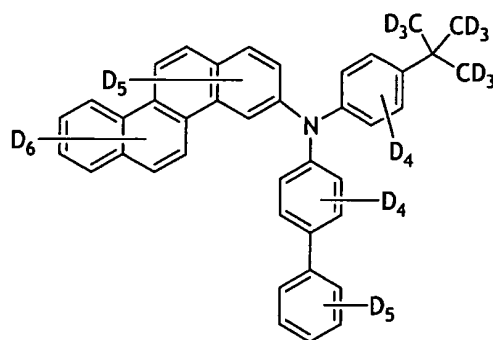
A1 :



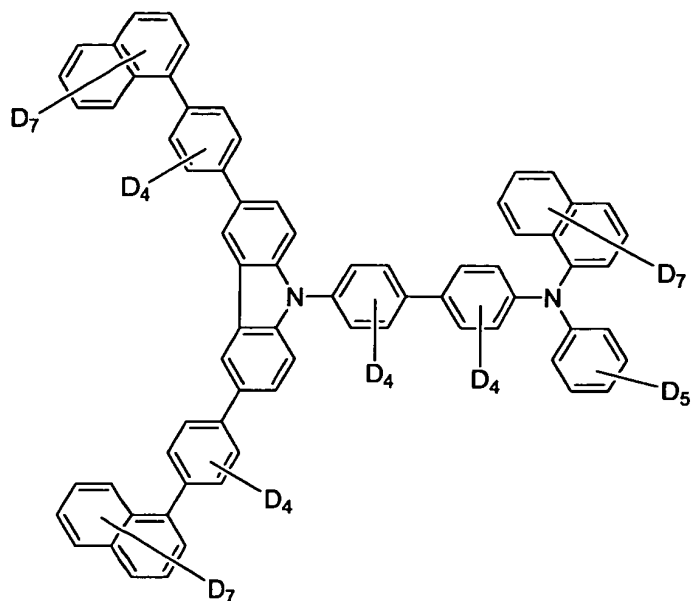
A2 :



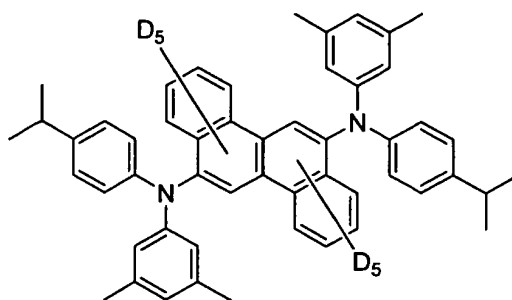
A3 :



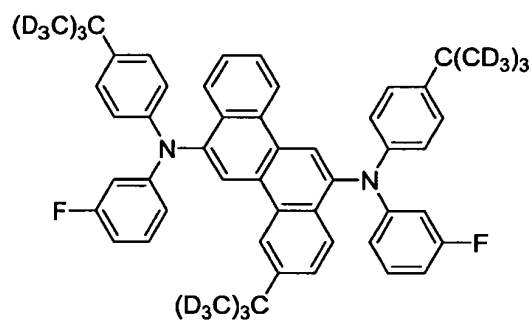
A4 :



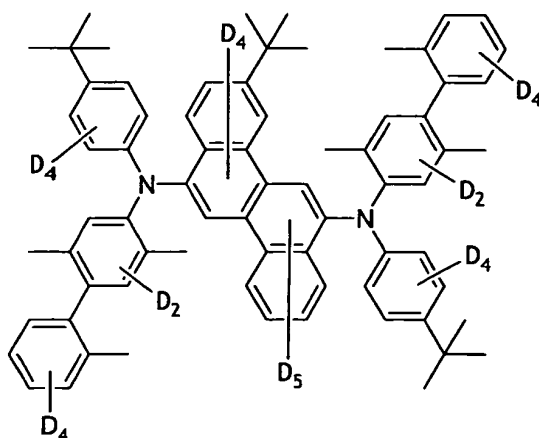
A5 :



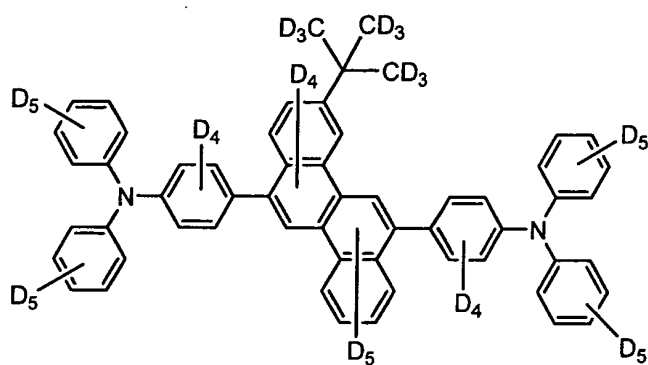
A6 :



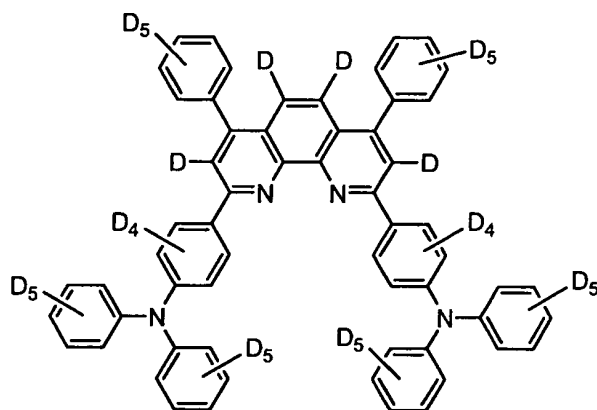
A7 :



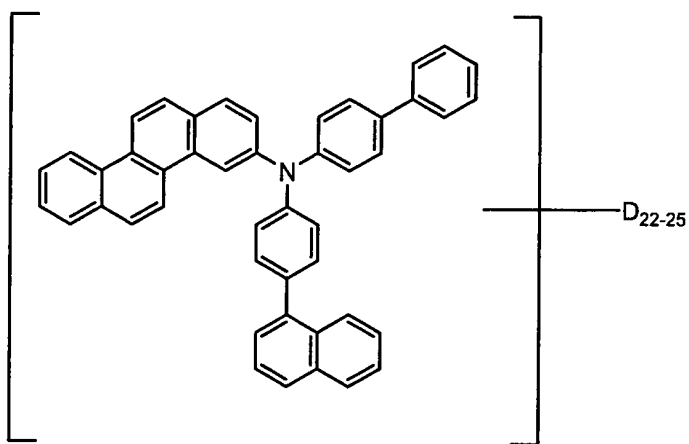
A8 :



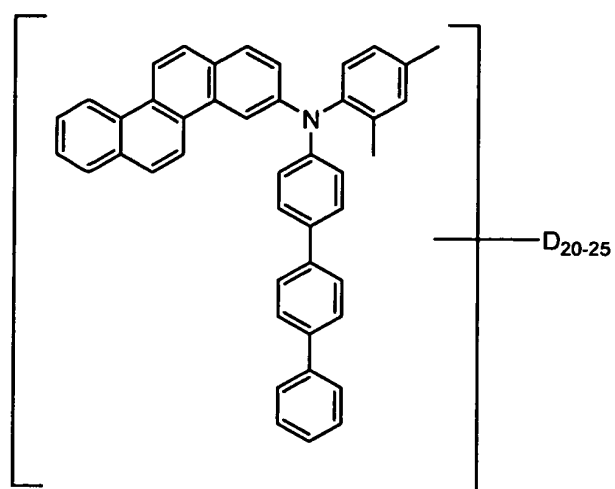
A9 :



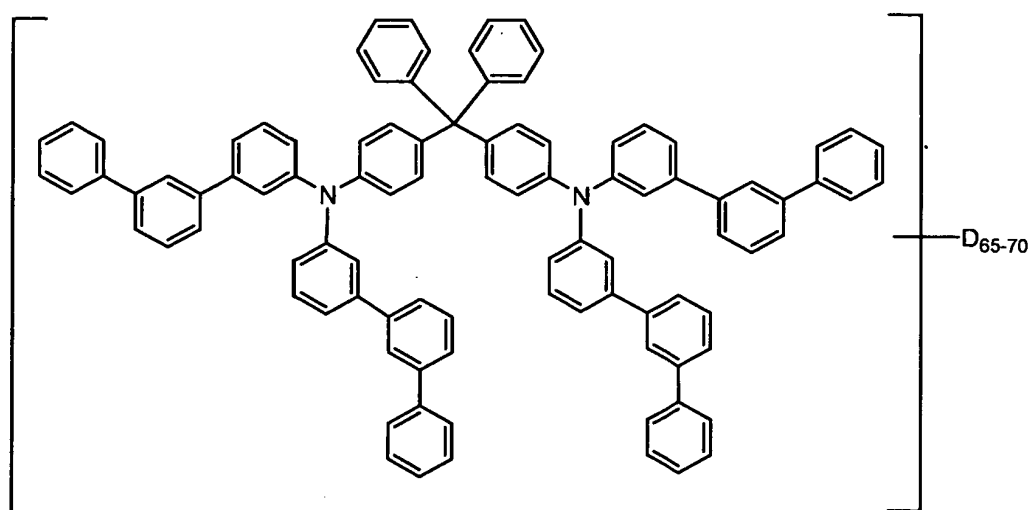
A10 :



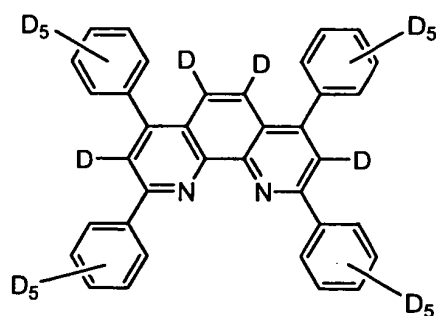
A11 :



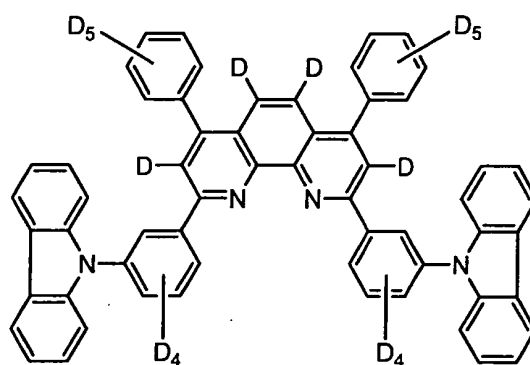
A12 :



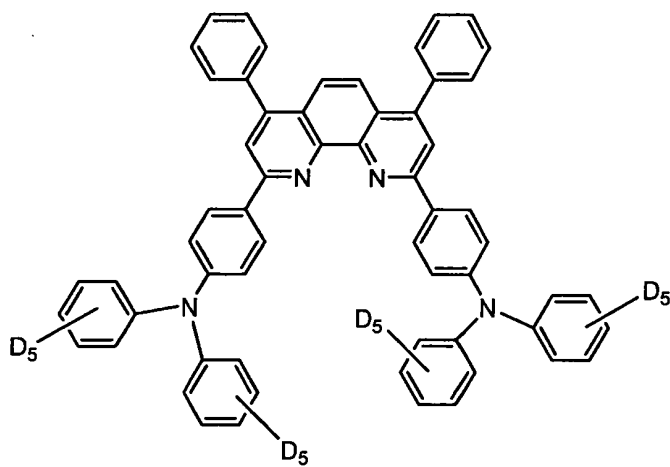
A13 :



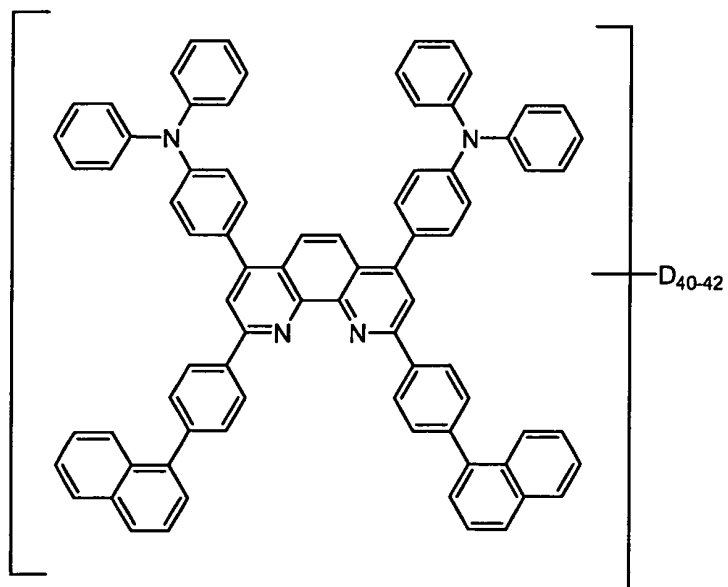
A14 :



A15 :

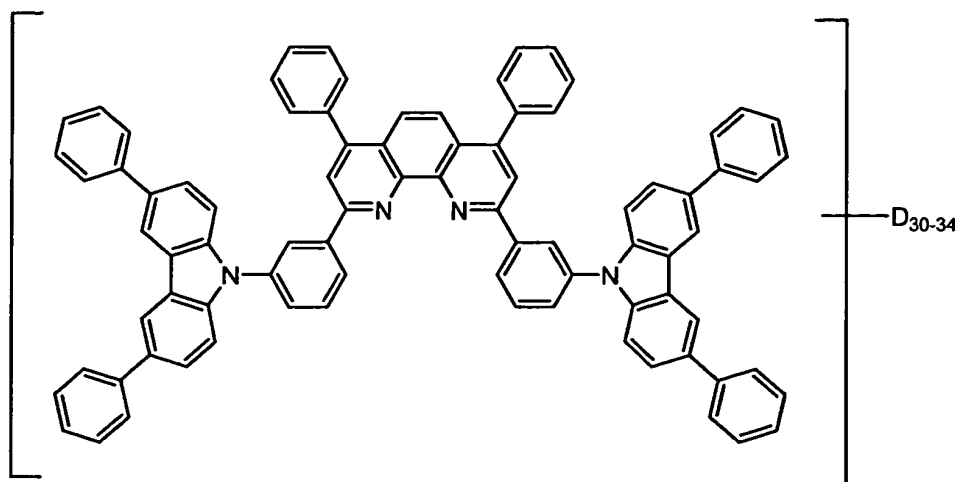


A16 :



[S]

A17:



第一主體化合物的非經氘化類似物可由已知的偶合與取代反應來製備。在某些實施例中，啡啉主體化合物係藉由二氯啡啉與所欲取代基之硼酸類似物的鈴木耦合(Suzuki coupling)所製成。該新的經氘化化合物可以類似的方式來製備，使用經氘化前驅物材料，或更通常為藉由於路易斯酸 H/D 交換催化劑(如三氯化鋁或氯乙基鋁或者酸如 CF_3COOD 、 DCI 等)存在下，用經氘化溶劑(如 d_6 -苯)處理非經氘化化合物而製得。示範性的製備過程提供於實例中。可由 NMR 分析及質譜測定法來決測定經氘化作用的程度，如常壓固態分析探針質譜測定法 (*ASAP-MS*)。

全氘化或部分氘化之芳族化合物或烷基化合物的起始材料可購自商業來源，或者可使用已知的方法而得到。該些方法的實例可發現於 a) 「Efficient H/D Exchange Reactions of Alkyl-Substituted Benzene Derivatives by Means of the Pd/C-H₂-D₂O System」 Hiroyoshi Esaki, Fumiyo Aoki, Miho Umemura, Masatsugu Kato, Tomohiro Maegawa,

Yasunari Monguchi, and Hironao Sajiki *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 4052 - 4063.; b) 「第5、6族金屬鹵化物催化的芳香族化合物氫氙交換反應」郭巧霞、申寶劍、郭海卿與高橋保，中國化學，2005，23，341-344；c) 「A novel deuterium effect on dual charge-transfer and ligand-field emission of the cis-dichlorobis(2,2'-bipyridine)iridium(III) ion」Richard J. *Am. Chem. Soc.*, 1979, 101 (10), 2742-2743；d) 「Efficient H-D Exchange of Aromatic Compounds in Near-Critical D₂O Catalysed by a Polymer-Supported Sulphonic Acid」Carmen Boix and Martyn Poliakoff *Tetrahedron Letters* 40 (1999) 4433-4436；e) US3849458；f) 「Efficient C-H/C-D Exchange Reaction on the Alkyl Side Chain of Aromatic Compounds Using Heterogeneous Pd/C in D₂O」Hironao Sajiki, Fumiyo Aoki, Hiroyoshi Esaki, Tomohiro Maegawa, and Kosaku Hirota *Org. Lett.*, 2004, 6 (9), 1485-1487。

例示性的製備過程提供於實例中。

可使用液相沉積技術將本文中所述之化合物形成為薄膜。令人驚喜且出乎意料之外的是，這些化合物相較於非經氙化化合物具有大幅改善之性質。若電子裝置包括具有本文中所述之化合物的一活性層，則具有大幅改善之使用壽命。此外，延長使用壽命的同時並不會對其他裝置性質造成不利的影響。在某些實施例中，使用壽命不但延長外，亦可達到高量子效率及良好的色彩飽和度。再者，本

[S]

文中所述之經氙化化合物較非經氙化類似物具有更高的空氣耐受性(air tolerance)。此可導致在製備及純化該材料，以及在使用該等材料形成電子裝置的過程中具有更大的製程耐受性。

b. 摻雜物材料

該摻雜物為能夠電致發光的電活性材料，其發射最大值介於380與750 nm之間。在某些實施例中，該摻雜物發出紅色、綠色或藍色光。在某些實施例中，該摻雜物亦為經氙化。

在某些實施例中，摻雜物為至少10%經氙化；在某些具體實施例中，摻雜物為至少20%經氙化。在某些具體實施例中，摻雜物為至少30%經氙化。在某些具體實施例中，摻雜物為至少40%經氙化。在某些具體實施例中，摻雜物為至少50%經氙化。在某些具體實施例中，摻雜物為至少60%經氙化。在某些具體實施例中，摻雜物為至少70%經氙化。在某些具體實施例中，摻雜物為至少80%經氙化。在某些具體實施例中，摻雜物為至少90%經氙化。在某些具體實施例中，摻雜物為100%經氙化。

電致發光的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。小分子發光化合物的實例包括但不限於芘、芘、紅螢烯、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類罞辛(oxinoid)化合物，如參(8-羥基喹啉配位基)鋁(AlQ)；環金屬化銦與

鉑電致發光化合物，如銨與苯基吡啶、苯基喹啉、苯基異喹啉或苯基嘧啶配位基之錯合物。

紅色發光材料之實例包括但不限於具有苯基喹啉或苯基異喹啉配位基之銨環金屬化錯合物、二茛并茛(periflanthenes)、茛蒽(fluoranthenes)及茛(perylene)。紅色發光材料已揭露於如美國專利第6,875,524號和已公開之美國專利申請案第2005-0158577號中揭示。

綠色發光材料之實例包括但不限於雙(二芳基胺基)蒽(bis(diarylamino)anthracenes)與聚伸苯基伸乙烯基聚合物(polyphenylenevinylene polymers)。綠色發光材料已揭露於如已公開之PCT申請案第WO 2007/021117號。

藍色發光材料之實例包括但不限於二芳基蒽(diarylanthracenes)、二胺基蒽(diaminochrysenes)、二胺基茛(diaminopyrenes)及聚茛聚合物。藍色發光材料已揭露於如美國專利第6,875,524號和已公開之美國專利申請案第2007-0292713號及第2007-0063638號。

在某些實施例中，該摻雜物為有機金屬錯合物。在某些實施例中，摻雜物為銨或鉑的環金屬化錯合物。該些材料已揭露於如美國專利第6,670,645與已公開之PCT申請案第WO 03/063555、WO 2004/016710與WO 03/040257號。

在某些實施例中，摻雜物為有機金屬錯合物，其具有式 $\text{Ir}(\text{L}1)_a(\text{L}2)_b(\text{L}3)_c$ ；其中

L1為單價陰離子性(monoanionic)雙牙(bidentate)環金屬化配位基，其透過碳與氮來配位；

[S]

L2為單價陰離子性雙牙配位基，其不透過碳來配位；

L3為單牙配位基；

a為1至3；

b與c獨立地為0至2；以及

a、b與c係選擇以使銨為六配位且使錯合物為電中性。

某些上式的實例包括但不限於 $\text{Ir}(\text{L}1)_3$ ； $\text{Ir}(\text{L}1)_2(\text{L}2)$ ；以及 $\text{Ir}(\text{L}1)_2(\text{L}3)(\text{L}3')$ ，其中L3為陰離子性且L3'為非離子性。

L1配位基的實例包括但不限於苯基吡啶、苯基喹啉、苯基嘧啶、苯基吡唑、噻吩基吡啶、噻吩基喹啉、噻吩基嘧啶與其經氙化類似物。如本文中所用者，術語「喹啉」包括「異喹啉」，除非另有指明。該經氙化衍生物可具有一個或以上之氙取代基。在某些實施例中，該配位基的非氮環上有1至3個氙取代基。

單價陰離子性雙牙配位基L2在金屬配位化學技術領域中已為熟知技術。一般而言，具有N、O、P或作為配位原子的配位基在與銨配位時，會形成5或6員環。合適的配位基團包括胺基、亞胺基、醯胺基、烷氧化物、羧酸鹽、膦基、硫醇鹽(thiolate)與類似者。這些配位基的合適母化合物包括 β -二羰基(β -烯醇(β -enolate)配位基)與其N與S的類似物；胺基羧酸(aminocarboxylate配位基)；吡啶羧酸(iminocarboxylate配位基)；柳酸衍生物(salicylate配位基)；羥基喹啉(hydroxyquinolate配位基)與其S的類似物；膦基烷醇(phosphinoalkoxide配位基)；以及其經氙化類似物。

單牙配位基L3可為陰離子性或非離子性。陰離子性配位基包括但不限於 H^- (「氫化物」)與具有C、O或S作為配位原子的配位基。配位基團包括但不限於烷氧化物、羧酸鹽、硫羧酸鹽、二硫羧酸鹽、磺酸鹽、硫醇鹽、胺甲酸鹽、二硫胺甲酸鹽、硫脲(thiocarbazone)陰離子、磺醯胺陰離子、其經氫化類似物與類似者。在某些情況下，以上列出為L2的配位基如 β -烯醇與膦基烷醇可作為單牙配位基。該單牙配位基亦可為配位陰離子如鹵化物、氰化物、異氰化物、硝酸鹽、硫酸鹽、六鹵銻酸鹽(hexahaloantimonate)與類似者。這些配位基一般為商業可得。

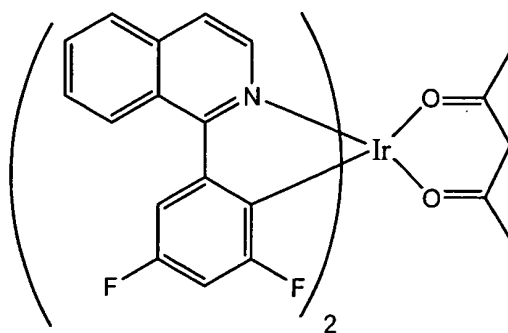
該單牙L3配位基亦可為非離子性配位基，如CO或單牙膦配位基。

在某些實施例中，一個或以上之該配位基具有至少一個取代基，該取代基係選自F與經氫化烷基。

該銥錯合物摻雜物可使用標準合成技術所製成，如美國專利第6,670,645號所述者。

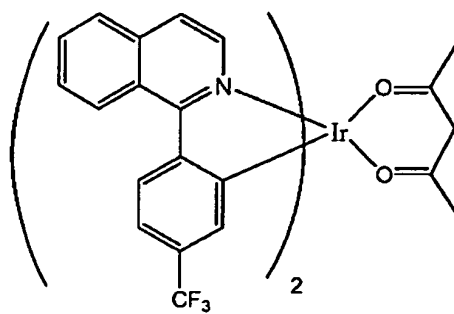
在某些實施例中，該摻雜物為紅色發光有機金屬化合物。紅色摻雜物的某些非限定性實例為以下化合物D1至D7。

D1：

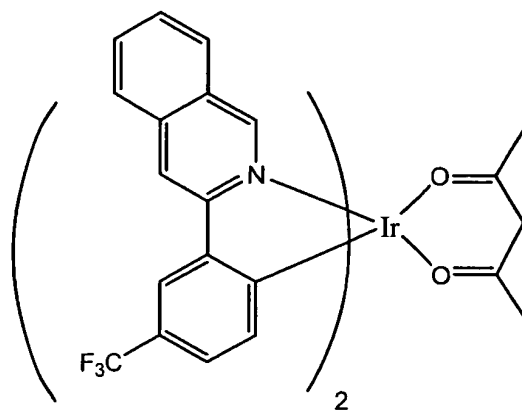


[S]

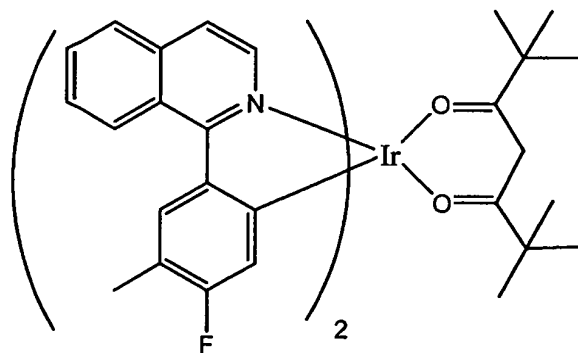
D2 :



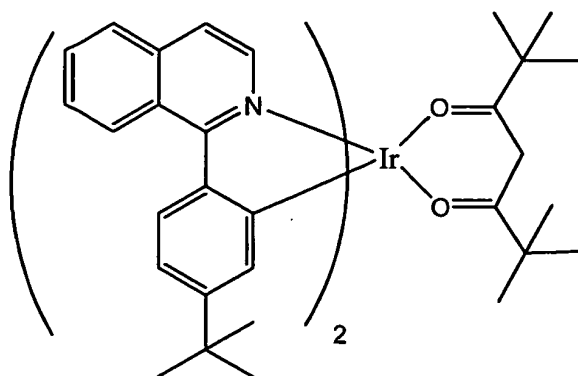
D3 :



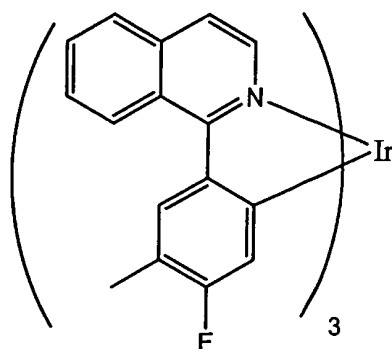
D4 :



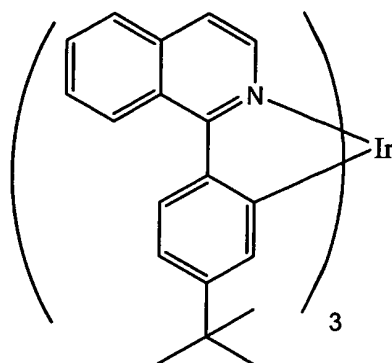
D4 :



D6 :

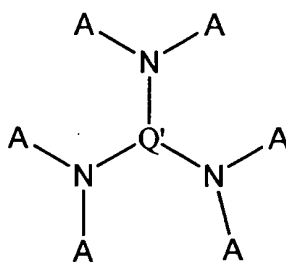
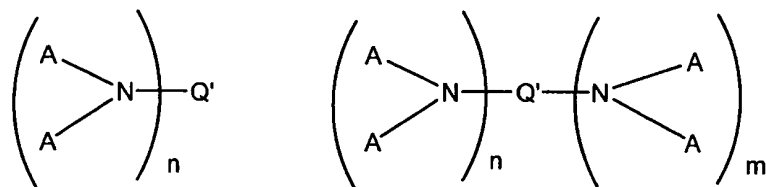


D7 :

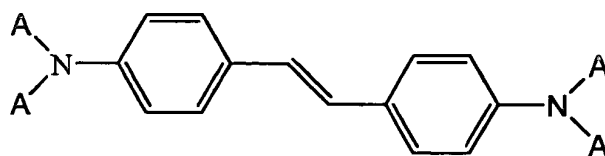


在某些實施例中，該電活性摻雜物係選自由非聚合性螺二萐化合物、茋蒽化合物與其經氙化類似物所組成之群組。

在某些實施例中，該電活性摻雜物係具有芳基胺基團之化合物。在某些實施例中，該電活性摻雜物係選自如下式：



[S]



其中：

A在每次出現時為相同或不同，且為具有3至60個碳原子的芳族基團；

Q'為一單鍵或具有3至60個碳原子的芳族基團；

n與m分別為1至6的整數。

在以上式中，該n與m可由核心Q'基團上之可得位點(site)數目所限制。

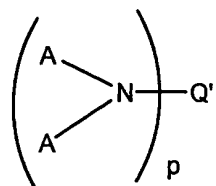
在上述式之某些實施例中，各式中的A及Q'之至少一者具有至少三個縮合環。在某些實施例中，m與n為等於1。

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

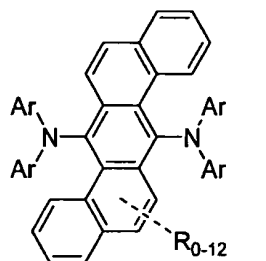
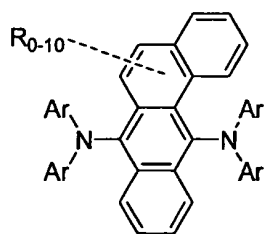
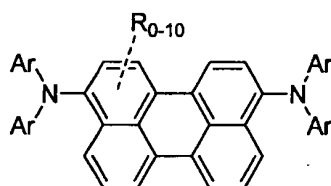
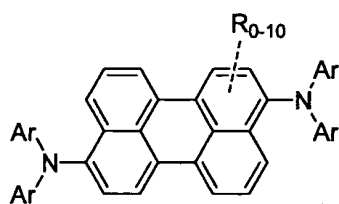
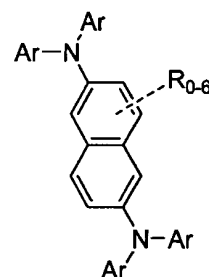
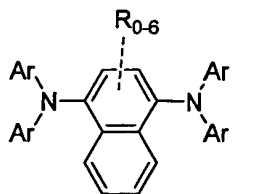
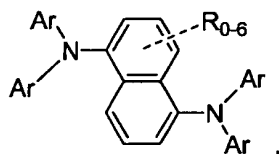
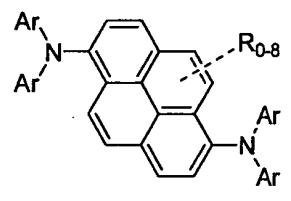
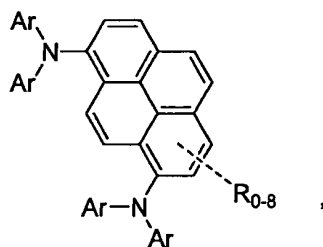
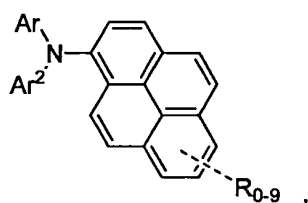
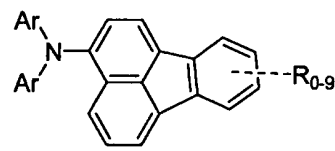
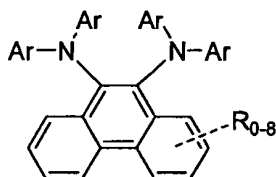
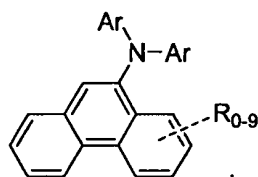
在某些實施例中，Q'為具有至少兩個縮合環的芳族基團。在某些實施例中，Q'係選自由萘、蒽、苯并[a]蒽、二苯并[a,h]蒽、茈萸、芘、螺芘、稠四苯、蒽(chrysene)、芘、稠四苯、咕噸(xanthene)、芘、香豆素、若丹明、喹吖酮、紅螢烯、其經取代衍生物與其經氘化類似物所組成之群組。

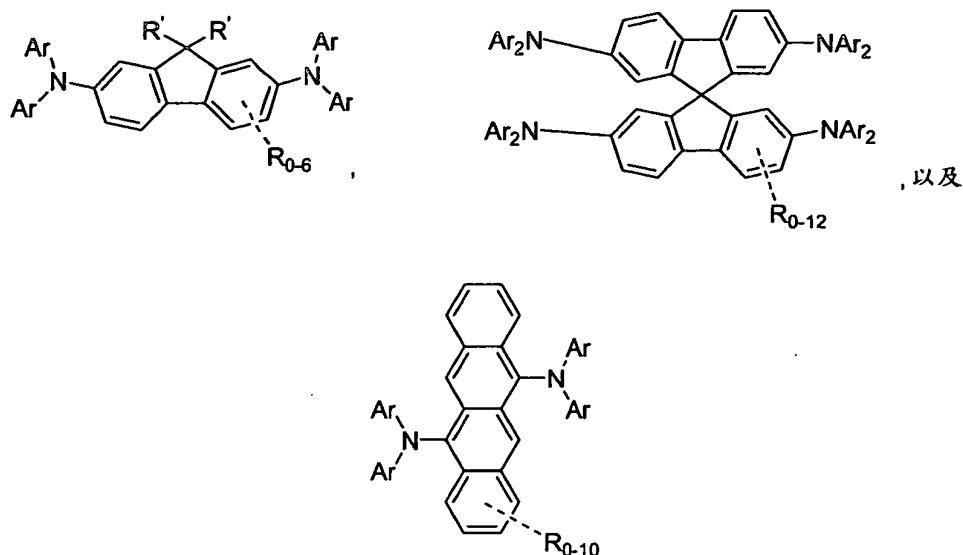
在某些實施例中，A係選自由苯基、聯苯基、甲苯基、萘基、萘基苯基、蒽基與其經氘化類似物所組成之群組。

在某些實施例中，該電致發光材料具有結構



其中 A 為芳族基團，p 為 1 或 2，且 Q' 係選自由以下所組成之群組：





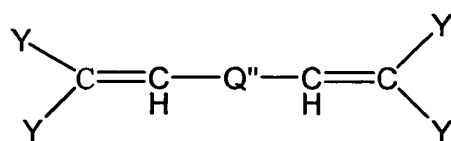
其中：

R在每次出現時為相同或不同，且係選自由D、烷基、烷氧基與芳基所組成之群組，其中相鄰R基團可結合在一起以形成5員或6員脂族環；

Ar為相同或不同且係選自由芳基基團所組成之群組。

式中的虛線意指R基團當存在時可位於核心Q'基團上的任何位點。

在某些實施例中，該電活性摻雜物具有下式：



其中：

Y每次出現時為相同或不同，且為具有3至60個碳原子的芳族基團；

Q''為芳族基團、二價三苯基胺殘基(residue group)或單鍵。

在某些實施例中，該電活性摻雜物為多并苯芳基(aryl

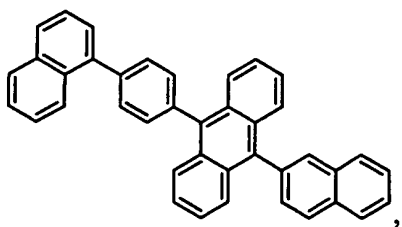
acene)。在某些實施例中，該電活性摻雜物為不對稱多并苯芳基。

在某些實施例中，該電活性摻雜物為蒽衍生物。術語「蒽」意指1,2-苯并菲(1,2-benzophenanthrene)。在某些實施例中，該電活性摻雜物為具有芳基取代基之蒽。在某些實施例中，該電活性摻雜劑為具有芳基胺基取代基之蒽。在某些實施例中，該電活性摻雜劑為具有兩個不同芳基胺基取代基之蒽。在某些實施例中，該蒽衍生物具有深藍色發光(deep blue emission)。

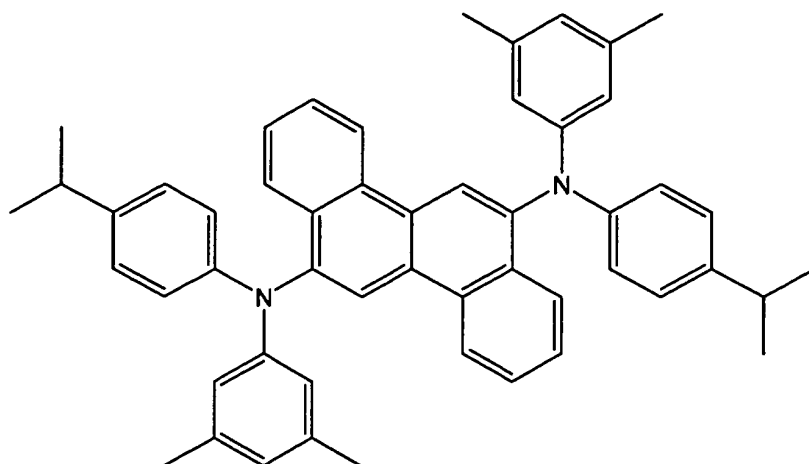
在某些實施例中，具有不同摻雜物的個別電活性組成物用於提供不同的顏色。在某些實施例中，選擇該等摻雜劑具有紅光、綠光及藍光發射。如本文中所用者，紅色係指具有波長最大值範圍在600至700 nm的光；綠色係指具有波長最大值範圍在500至600 nm的光；而藍色係指具有波長最大值範圍在400至500 nm的光。

小分子有機摻雜物材料的實例包括但不限於以下的化合物D8至D13。

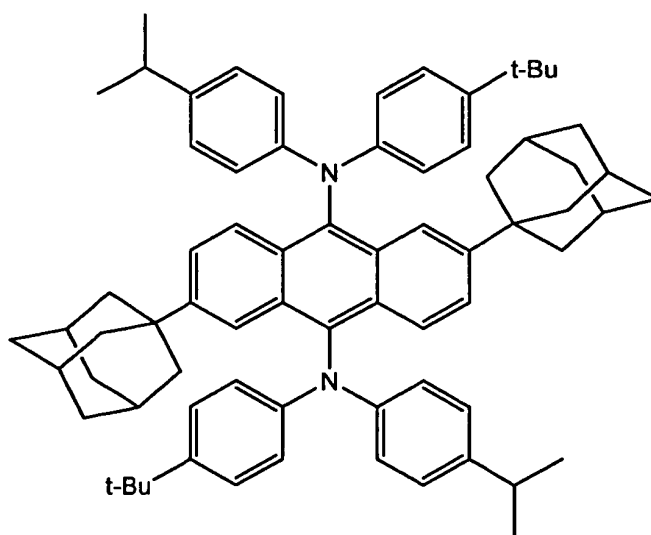
D8



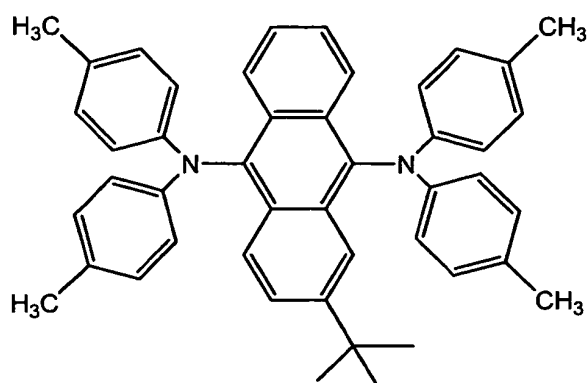
D9



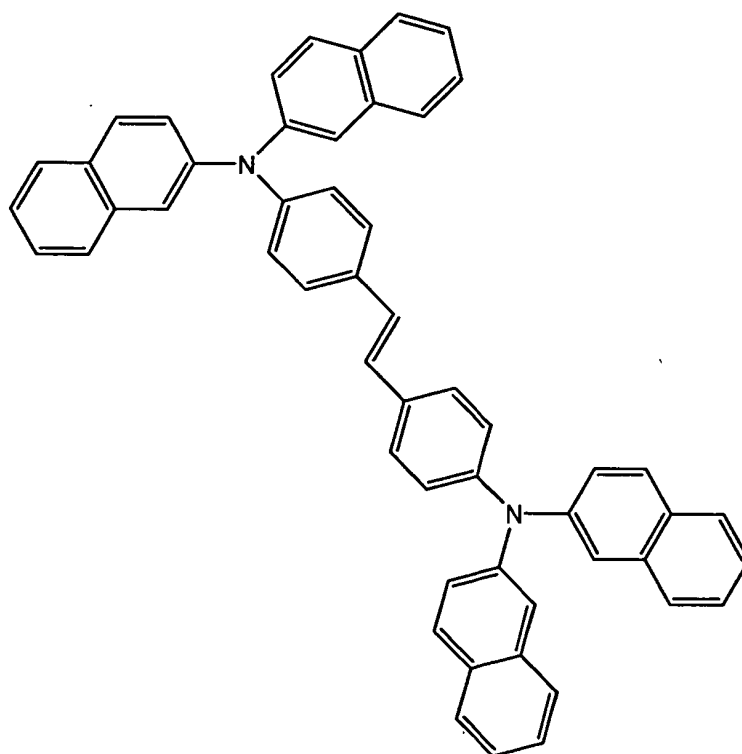
D10



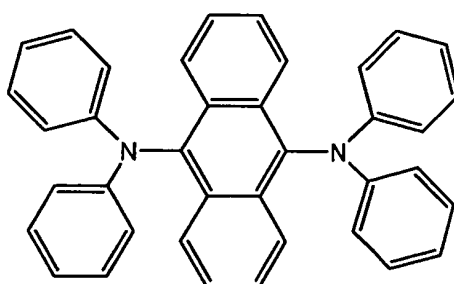
D11



D12



D13



c. 視需要之第二主體材料

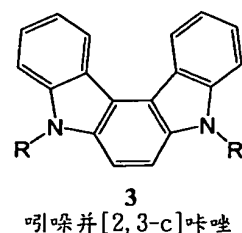
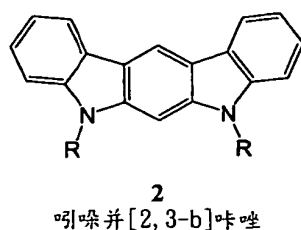
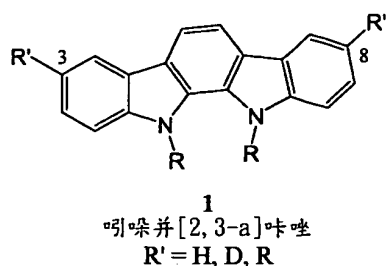
在某些實施例中，該電活性組成物中係存在有第二主體材料。該第二主體材料為視需要的成分。

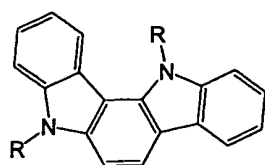
在某些實施例中，該第二主體為至少10%經氘化。此意謂至少10%的H被D所取代。在某些實施例中，該第二主體為至少20%經氘化；在某些實施例中，為至少30%經氘化；在某些實施例中，為至少40%經氘化；在某些實施例中，為至少50%經氘化；在某些實施例中，為至少60%經氘化；在某些實施例中，為至少70%經氘化；在某些實施[S]

例中，為至少80%經氘化；在某些實施例中，為至少90%經氘化。在某些實施例中，該第二主體為100%經氘化。

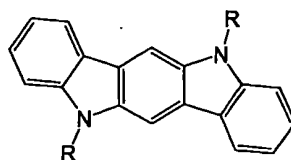
該第二主體可為以上討論用於該第一主體材料中的任何材料。在某些實施例中，該第二主體材料係選自由啡啉、喹噁啉、苯基吡啶、苯并二呋喃、二呋喃并苯、吲哚并呋唑、苯并咪唑、三唑并吡啶(triazolopyridines)、二雜芳基苯基、金屬喹啉配位(quinolinate)錯合物、其經取代衍生物、其經氘化類似物與其組合所組成之群組。在某些實施例中，該前述的第二主體化合物具有取代基，該取代基係選自由芳基、烷基與其經氘化類似物所組成之群組。在某些實施例中，該雜芳基基團係選自由吡啶、吡嗪、嘧啶、嗒嗪(pyridazine)、三嗪(triazines)、四嗪(tetrazines)、喹唑啉、喹噁啉(quinoxaline)、萘基吡啶(naphthylpyridines)、其雜二芳基類似物、其雜三芳基類似物與其經氘化類似物所組成之群組。

在某些實施例中，該第二主體係選自以下結構1至9或其經氘化類似物。

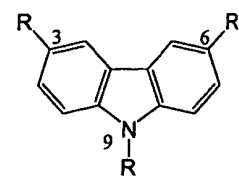




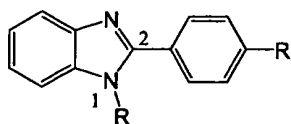
4
吲哚并[3,2-a]咔唑



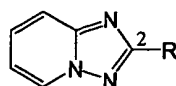
5
吲哚并[3,2-b]咔唑



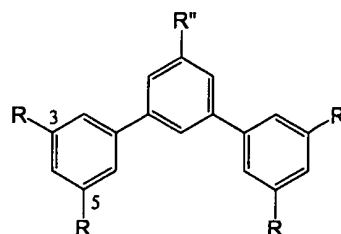
6
9H-咔唑
顯示為3,6,9-三經取代



7
1H-苯并咪唑
顯示為1,2-二經取代



8
[1,2,4]三唑并[1,5-a]吡啶
顯示為2-經取代



9
3,5-二雜芳基苯基
R'' = H, D, CH₃, CD₃

其中R係選自芳基、雜芳基與烷基。在某些實施例中，該雜芳基基團係選自以下結構10至20或其經氘化類似物。



10
吡啶



11
嘧啶



12
嘓啶



13
嘓啶



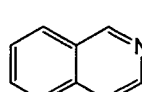
14
1,2,4-三嗪



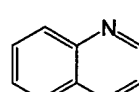
15
1,3,5-三嗪



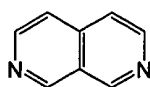
16
1,2,5,6-四嗪



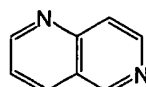
17
喹啉



18
喹啉



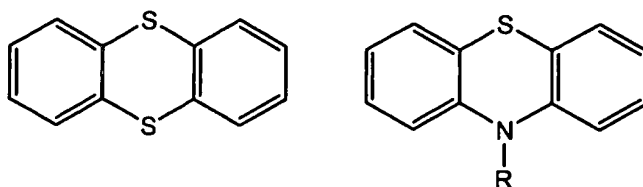
19
2,7-萘啶



20
1,6-萘啶

在某些實施例中，該基團為雜二芳基衍生物或雜三芳基衍生物。

在某些實施例中，該第二主體材料具有以下所示結構其中之一



其中R係選自芳基、雜芳基與烷基。在某些實施例中，上述結構為進一步經芳基或雜芳基基團所取代。在某些實施例中，該雜芳基基團係選自上述結構10至20或其經氘化類似物。

在某些實施例中，該第二主體材料的三重態能階亦大於2.0 eV。當該摻雜物為有機金屬材料時，此性質特別有用於避免發射的猝熄。在某些實施例中，該第一主體材料和該第二主體材料兩者皆具有大於2.0 eV的三重態能階。

可由已知合成的技術製成該第二主體化合物。

3. 電子裝置

受益於包括本文中所述之電活性組成物之電子裝置包括但不限於(1)將電能轉換成輻射之裝置(例如，發光二極體、發光二極體顯示器或二極體雷射)；(2)以電子方法偵測信號之裝置(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、IR偵測器、生物感測器)；(3)將輻射轉換成電能之裝置(例如，光伏打裝置或太陽能電池)；以及(4)包括一個或以上之電子組件之裝置(例如，電晶體或二極體)，其中該電子組件包括一個或以上之有機半導體層。

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 電活性層；
- 一 電子傳輸層；以及
- 一 陰極；

其中該電活性層包含上述之組成物。

圖1顯示有機電子裝置結構之說明。該裝置100具有第一電接觸層、陽極層110、第二電接觸層、陰極層160與在其間之電活性層140。鄰接該陽極者為電洞注入層120。鄰接該電洞注入層者為電洞傳輸層130，其包括電洞傳輸材料。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，裝置可使用一個或以上緊鄰該陽極110之額外電洞注入或電洞傳輸層(未顯示)，與/或一個或以上緊鄰該陰極160之額外電子注入或電子傳輸層(未顯示)。

層120至層150個別統稱為活性層。

在某些實施例中，該電活性層140為像素化(pixellated)，如圖2所示。層140區分為像素或次像素單元141、142與143，其在整個層上不斷重複。各像素或次像素單元代表不同之顏色。在某些實施例中，該次像素單位為紅色、綠色或藍色。雖然圖中所示為三個次像素單位，但亦可使用兩個或超過三個。

在一實施例中，該不同層具有下述範圍的厚度：陽極110為500至5000 Å，在一實施例中為1000至2000 Å；電洞注入層120為50至3000 Å，在一實施例中為200至1000 Å；

[S]

電洞傳輸層 130 為 50 至 2000 Å，在一實施例中為 200 至 1000 Å；電活性層 140 為 10 至 2000 Å，在一實施例中為 100 至 1000 Å；層 150 為 50 至 2000 Å，在一實施例中為 100 至 1000 Å；陰極 160 為 200 至 10000 Å，在一實施例中為 300 至 5000 Å。各層之相對厚度可影響電子-電洞復合區之位置，以及因而影響該裝置之發射光譜。所欲之層厚度比例取決於所使用材料的精確性質。

取決於裝置 100 的應用，該電活性層 140 可為由外加電壓啟動的發光層（例如，在發光二極體中或發光電化電池中），或為在具有或不具有外加偏壓下回應輻射能量並產生信號之材料層（例如，在光偵測器中）。光偵測器的實例包括光導電池、光敏電阻、光控開關、光電晶體與光電管以及光伏打電池，如於 Markus, John, *Electronics and Nucleonics Dictionary*, 470 及 476 (McGraw-Hill, Inc. 1966) 中所述的那些術語。

a. 電活性層

該電活性層包含上述之電活性組成物。

該電活性層可藉由液相沉積技術而從液體組成物形成，如下所述者。在某些實施例中，該電活性層係藉由氣相沉積而形成。

在某些實施例中，應用液相沉積使三種不同的電活性組成物形成紅色、綠色與藍色次像素。在某些實施例中，各具顏色的次像素係使用如本文中所述之新穎電活性組成物。在某些實施例中，該主體材料在所有顏色中皆為相

同。在某些實施例中，不同的主體材料用於不同的顏色。

b. 其它裝置層

在該裝置中之其它層可以任何已知可用於該些層中的材料所製成。

該陽極110為對注入正電荷載體特別有效之電極。其可以由例如含金屬、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，或者它可以是傳導聚合物或其混合物。合適之金屬包括第11族金屬、第4至6族金屬、與第8至10族過渡金屬。若該陽極為光穿透性，則通常使用第12、13與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)。陽極與該陰極之至少一者期望為至少部分透明，以能夠觀察到所產生的光。

電洞注入層120包括電洞注入材料，且在有機電子裝置內可具有一個或以上之功能，其包括但不限於，使其下之層平坦化、電荷傳輸與/或電荷注入性質、清除雜質如氧或金屬離子以及有助於或增進該有機電子裝置之性能的其他態樣。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、膠體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來形成，如聚苯胺(PANI) [S]

或聚伸乙基二氧基噻吩(PEDOT)，該等聚合材料經常摻雜以質子酸。該質子酸可為如聚苯乙烯磺酸(poly(styrenesulfonic acid))、聚(2-丙烯醯胺基-2-甲基-1-丙磺酸)(poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid))與類似者。

該電洞注入層可包括電荷傳輸化合物及類似者，如銅酞菁(copper phthalocyanine)與四硫富瓦烯-四氫萘對醌二甲烷系(tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane，TTF-TCNQ)。

在某些實施例中，該電洞注入層包含至少一個導電聚合物及至少一個氟化酸聚合物。該等材料已揭露於如已公開之美國專利申請案第 US 2004/0102577、US 2004/0127637、US 2005/0205860號和已公開之PCT申請案第 WO 2009/018009號。

用於層130之電洞傳輸材料實例已歸納於如 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol. 18, p. 837-860, 1996, by Y. Wang。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(N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine, TPD)、1,1-雙[(二-4-甲苯基胺基)苯基]環己烷(1,1-bis[(di-4-tolylamino) phenyl]cyclohexane, 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(N,N'-bis(4-methylphenyl)-N,N'-bis(4-

ethylphenyl)-[1,1'-(3,3'-dimethyl)biphenyl]-4,4'-diamine, ETPD)、肆(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-伸苯二胺(tetrakis-(3-methylphenyl)-N,N,N',N'-2,5-phenylenediamine, PDA)、 α -苯基-4-N,N-二苯基胺基苯乙烯(α -phenyl-4-N,N-diphenylaminostyrene, TPS)、對(二乙基胺基)苯甲醛二苯基腙(p-(diethylamino)benzaldehyde diphenylhydrazone, DEH)、三苯基胺(triphenylamine, TPA)、雙[4-(N,N-二乙基胺基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(bis[4-(N,N-diethylamino)-2-methylphenyl](4-methylphenyl)methane, MPMP)、1-苯基-3-[對-(二乙基胺基)苯乙烯]-5-[對-(二乙基胺基)苯基]吡唑啉(1-phenyl-3-[p-(diethylamino)styryl]-5-[p-(diethylamino)phenyl] pyrazoline, PPR or DEASP)、1,2-反-雙(9H-卡唑-9-基)環丁烷(1,2-trans-bis(9H-carbazol-9-yl)cyclobutane, DCZB)、N,N,N',N'-肆(4-甲基苯基)-(1,1'-聯苯)-4,4'-二胺(N,N,N',N'-tetrakis(4-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine, TTB)、N,N'-雙(萘-1-基)-N,N'-雙(苯基)聯苯胺(N,N'-bis(naphthalen-1-yl)-N,N'-bis-(phenyl) benzidine, α -NPB)、以及紫質(porphyrinic)化合物如銅酞菁。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。藉由將像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。在某些情況中，使用三芳胺聚合物，尤其是使用三芳胺-萘共聚合物。在某些情況中，該聚合物及該共聚合物係可交聯的。在某些實施例中，該電洞傳輸層進一

[S1

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氰萘對醌二甲烷(tetrafluorotetracyanoquinodimethane, F4-TCNQ)及芘-3,4,9,10-四羧-3,4,9,10-二酐(perylen-3,4,9,10-tetracarboxylic-3,4,9,10-dianhydride, PTCDAn)。

可用於層150之電子傳輸材料實例括但不限於金屬螯合𬝓辛類(oxinoid)化合物，其包括金屬喹啉配位基衍生物如𬝓(8-羥基喹啉配位基)𬝓(tris(8-hydroxyquinolato)aluminum, AlQ₃)、雙(2-甲基-8-羥基喹啉配位基)(對-苯基酚配位基)𬝓(bis(2-methyl-8-quinolinolato)(p-phenylphenolato)aluminum, BAlq₃)、𬝓-(8-羥基喹啉配位基)𬝓(HfQ₃)與𬝓-(8-羥基喹啉配位基)𬝓(ZrQ₃)；以及唑化合物如2-(4-聯苯基)-5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)、3-(4-聯苯基)-4-苯基-5-(4-第三丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)與1,3,5-三(苯基-2-苯并咪唑)𬝓(TPBI)；喹啉衍生物如2,3-雙(4-氟苯基)喹啉；𬝓如4,7-二苯基-1,10-𬝓(DPA)與2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-𬝓(DDPA)；以及其混合物。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型摻雜物材料已廣為人知。該n型摻雜物包括但不限於第1與2族金屬；第1與2族金屬鹽，如LiF、CsF與Cs₂CO₃；第1與2族金屬有機化合物，如Li喹啉配位鹽；以及分子n型摻雜物，如無色染料(leuco dyes)，金屬錯合物如W₂(hpp)₄，其中hpp=1,3,4,6,7,8-六氫-2H-嘓啶并-[1,2-a]-嘓啶與鈷𬝓、四噻稠四𬝓(tetrathianaphthacene)、雙(伸乙二硫)四噻富瓦

烯(bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)、雜環自由基或雙自由基以及二聚物、寡聚物、聚合物、雙螺化合物與多環的雜環自由基或雙自由基。

該陰極160為對於注入電子或負電荷載體而言特別有效的電極。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。陰極材料可選自由第1族鹼金屬(如Li、Cs)、第2族(鹼土)金屬、第12族金屬，包括稀土元素及鐳系元素與銅系元素。可使用像鋁、銦、鈣、鋇、釷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Li₂O，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，與/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，銅酞菁、氮氧化矽、氟碳化物、矽烷或超薄金屬(如Pt)層。或者，可對陽極層110、活性層120、130、140與150或陰極層160之一些或全部進行表面處理，以增加電荷載體傳輸效率。每個組分層的材料選擇較佳為藉由平衡發射層中的正負電荷來決定，以提供具有高電致發光效率的裝置。

應理解各功能性層可由多於一層所構成。

c. 裝置製造

該裝置層可由任何沉積技術或技術的組合來形成，該些技術包括氣相沉積、液相沉積與熱轉移。可使用基板如玻

[S]

璃、塑膠及金屬。可使用的習知氣相沉積技術如熱蒸發、化學氣相沉積與類似者。可使用現有塗布或印刷技術來施用該有機層，其可自合適溶劑中的溶液或分散液予以施用，該些現有技術包括但不限於旋轉塗布、浸漬塗布、捲軸式(roll-to-roll)技術、噴墨印刷、連續噴嘴印刷、網版印刷、凹版印刷及類似者。

在某些實施例中，用於製造一有機發光裝置之方法包括：

提供其上具有圖案化陽極之基板；

藉由沉積第一液體組成物來形成電活性層，該第一液體組成物包含(a)經氙化第一主體材料、(b)電致發光的摻雜物材料與(c)液體介質；以及

形成一陰極罩衣(cathode overall)。

術語「液體組成物」意欲包括其中溶有一個或以上之材料以形成溶液的液體介質、其中分散有一個或以上之材料以形成分散液的液體介質，或者其中懸浮有一個或以上之材料以形成懸浮液或乳液的液體介質。

在某些實施例中，該方法進一步包含：

在形成該電活性層前形成電洞傳輸層，其中該電洞傳輸層係藉由沉積第二液體組成物來形成，該第二液體組成物包含在第二液體介質中的電洞傳輸材料。

在某些實施例中，該方法進一步包含：

在形成該電活性層後形成電子傳輸層，其中該電子傳輸層係藉由沉積第三液體組成物來形成，該第三液體組

成物包含在第三液體介質中的電子傳輸材料。

可使用任何已知的液相沉積技術或技術之組合，該些技術包括連續式和非連續式技術。連續式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、浸漬塗布、狹縫式模具塗布、噴灑塗布及連續噴嘴印刷。非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，該電活性層係藉由選自連續噴嘴塗布與噴墨印刷之方法以形成圖案。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欲區域上方放置該噴嘴而形成圖案。例如，可形成連續列(rows)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。此種非水性溶劑可具有相對極性，例如 C_1 至 C_{20} 醇類、醚類及酸酯，或可具有相對非極性，例如 C_1 至 C_{12} 烷類或芳族類如甲苯、二甲苯、三氟甲苯與類似者。用於製造包含新穎化合物之液體組成物(可為本文所述之溶液或分散液)之另一合適液體，其包括但不限於氯化烴(例如，氯化甲烷、氯仿、氯苯)、芳族烴(例如，經取代或非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)或其任何混合物。用於發光材料之溶劑混合物的實例已描述於如已公開之美國專利申請案第 2008-

[S]

0067473號。

在某些實施例中，全部主體材料(第一主體加上第二主體，當存在時)與該摻雜劑的重量比例範圍為5:1至25:1。

在沉積後，乾燥該材料以形成層。可使用任何傳統的乾燥技術，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、該電洞傳輸層與該電活性層，以及藉由氣相沉積該陽極、該電子傳輸層、電子注入層與該陰極來形成。

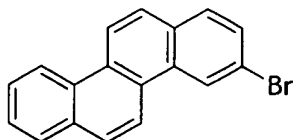
實例

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

實例 1

此實例說明經氬化主體化合物A1的製備過程。

a. 3-溴蒽之製備過程。



(i) 1-(4-溴苯乙烯基)萘的製備過程

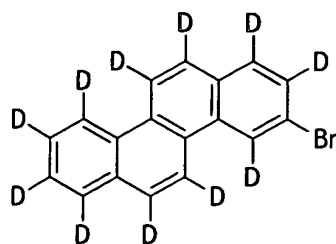
將經烘箱乾燥之兩升四頸圓底燒瓶設置磁性攪拌棒、添加漏斗、溫度計接頭與氮入口並且倒入氯化(1-萘甲基)三苯磷(49.87 g, 113.6 mmol)與無水THF (970 ml)。將該漿液冷卻至-5°C並在25 min的期間內經由添加漏斗添加n-BuLi (50 ml, 125 mmol, 2.5 M solution)。以10 mL的THF將殘留的n-BuLi洗出添加漏斗。形成極深紅色的溶液並且將其攪拌15 min。而後將反應混合物冷卻至-75°C並且歷時30 min

滴加溶於無水THF (ca. 75 ml)之4-溴苯甲醛(21.0 g, 113.6 mmol)，溫度維持在 -75°C 。以20 mL的THF將殘留醛洗出添加漏斗。將反應混合物留置於冷浴中以逐漸溫熱至室溫並且攪拌整夜。隔天，以水(30 ml)猝熄反應並且在旋轉蒸發器上移除揮發物。使殘留物在500 ml的己烷中攪拌然後過濾。以己烷洗滌固體。濃縮濾液以得到粗產物，粗產物以管柱層析法(0-100% CH_2Cl_2 在己烷中)純化。產量為17.7 g (50%)。以 ^1H NMR光譜法確認結構。

(ii) 3-溴蒽的製備過程

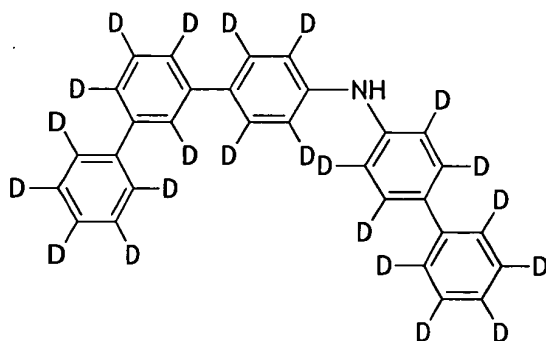
將1-(4-溴苯乙烯基)萘(5.0 g, 16.2 mmol)在一升光化學容器中溶於無水甲苯(1 l)中，該容器設置有氮入口與攪拌棒。將一瓶無水的環氧丙烷放在冰水中冷卻，之後以注射器(syringe)將100 ml的環氧化物抽出並加入至該反應混合液中。最後加入碘(4.2 g, 16.5 mmol)。該光化學容器之頂端上附接有冷凝器(Condenser)，並且開啟鹵素燈(Hanovia, 450 W)。當該反應混合液中無任何碘殘留時(可由其顏色消失而得知)，關掉該鹵素燈以停止反應。該反應在兩小時之內完成。在減壓下移除甲苯及多餘的環氧丙烷，以產出暗黃色的固體。以二乙基醚洗滌粗產物得到3.4 g (68%)的灰白色固體3-溴蒽。以 ^1H NMR光譜法確認結構。

b. 全氘核-3-溴蒽(Perdeutero-3-bromochrysene)的製備過程。



在套手工做箱中，將3-溴蒽(2 g, 6.5 mmol)置入燒瓶中並溶於100 ml的無水 C_6D_6 。接著添加三氯化鋁(0.26 g, 1.95 mmol)，接下來添加20 ml的額外 C_6D_6 。反應混合物在五分鐘內顏色變暗並且攪拌30分鐘。以 D_2O (20 ml)猝熄該反應、攪拌25 min (暗色消失)並且轉移至分液漏斗。將有機層移除並以水(兩次)與鹽水(三次)清洗。在 $MgSO_4$ 上乾燥有機相，然後濃縮以得到粗產物，粗產物以二乙基醚研製。白色固體產量為1.8 g (87%)。以 1H NMR光譜法對內標準測定的結果，得知該產物為95.4%經氘化。以質譜測定法與液相層析法來建立該產物的特性與純度。

c. 全氘核-N-([1,1'-聯苯基]-4-基)-[1,1':3',1''-聯三苯基]-4-胺的製備過程。



4-溴聯苯與4-溴-1,1':3',1''-聯三苯的氘化作用以上述用於全氘核-3-溴蒽者來實施。以 1H NMR光譜法、質譜測定法與液相層析法來建立該產物的特性與純度。

(i) 全氘核-4-胺基聯苯的製備過程。

在一乾燥箱中，將[1,1'-聯苯基]-2-二環己基膦(34.7 mg, 0.099 mmol)、參(二亞苺丙酮)二鈹(0) (37.8 mg, 0.041 mmol)與六甲基二矽胥鋰(lithium hexamethyldisilazide) (1.66 g, 9.91 mmol)置入厚壁玻璃管中。將全氙核-4-溴聯苯溶於19 ml的甲苯並添加至該混合物中。將管密封、由該箱取出並於80°C加熱持續16小時。將反應混合物冷卻至室溫並以80 ml的1M HCl水溶液猝熄反應。將該混合物攪拌五分鐘然後以2M的NaOH水溶液中中和至pH=11。以CH₂Cl₂ (2×40 ml)萃取有機物，然後以鹽水(150 ml)與Na₂SO₄乾燥之。在旋轉蒸發器上移除揮發物。以快速管柱層析法(70至85% CH₂Cl₂在己烷中)純化粗產物。產量為820 mg (56%)。以¹H NMR光譜法對內標準測定的結果，得知該產物仍維持其氙化作用程度。以¹H NMR光譜法、質譜測定法與液相層析法來建立該產物的特性與純度。

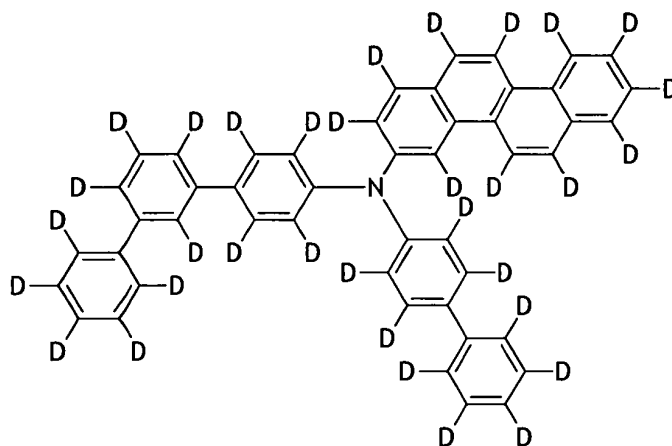
(ii) 全氙核-N-([1,1'-聯苯基]-4-基)-[1,1':3',1''-聯三苯基]-4-胺的製備過程。

在一乾燥箱中，將全氙核-4-胺基聯苯(0.542 g, 3.04 mmol)與全氙核-4-溴-1,1':3',1''-聯三苯(0.89 g, 2.76 mmol)組合於圓底燒瓶中並溶於10 ml的無水甲苯。將參(第三丁基)膦(0.022 g, 0.11 mmol)與參(二亞苺丙酮)二鈹(0) (0.05 g, 0.055 mmol)溶於10 ml的無水甲苯中並攪拌5分鐘。將該催化劑溶液添加至該反應混合物中、攪拌2分鐘並且接著添加第三丁醇鈉(0.32 g, 3.3 mmol)。將燒瓶加蓋並於乾燥箱中在室溫攪拌整夜。隔天，將反應混合物由該箱中取

[S]

出，並透過一英吋且頂部有矽藻土(celite)的矽膠塞過濾，再以500 ml的二氯甲烷洗滌之。在減壓力下移除揮發物，製得黃色固體。藉由以二乙基醚研製而純化粗產物，以得到0.85 g (73%)的白色固體。以 ^1H NMR光譜法對內標準測定的結果，得知該產物為80%經氘化。以質譜測定法與液相層析法來建立該產物的特性與純度。

d. 全氘核 -N-([1,1'-聯苯基]-4-基)-N-([1,1':3',1''-聯三苯基]-4-基)萘-3-胺的製備過程，即化合物A1。



在一乾燥箱中，將全氘核 -N-([1,1'-聯苯基]-4-基)-[1,1':3',1''-聯三苯基]-4-胺(0.849 g, 2.02 mmol)與全氘核-3-溴萘(0.59 g, 1.85 mmol)組合於厚壁玻璃管中並溶於20 ml的無水甲苯。將參(第三丁基)膦(7.5 mg, 0.037 mmol)與參(二亞苄丙酮)二鈀(0) (17 mg, 0.019 mmol)溶於10 ml的無水甲苯中並攪拌10分鐘。將該催化劑溶液添加至該反應混合物中、攪拌5分鐘並且接著添加第三丁醇鈉(0.194 g, 2.02 mmol)與20 ml的無水甲苯。在另外10分鐘後，將該反應燒瓶自該乾燥箱取出並置入80°C浴中以攪拌整夜。隔天，將反應混合物冷卻至室溫，並透過三英吋且頂部有半

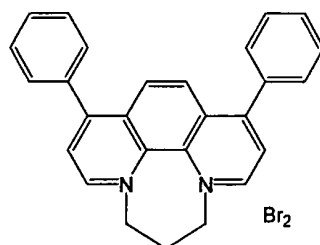
英吋矽藻土(Celite)的矽膠塞過濾，再以400 ml的氯仿洗滌之。在減壓下移除揮發物，製得黃色固體。藉由管柱層析法(以己烷中的氯仿)純化粗產物。白色固體產量為1.05 g (87.5%)。以質譜測定法與液相層析法來建立該產物的特性與純度。

化合物A1的Tg為約110℃。在甲苯與苯甲醚兩者中的溶解度均大於20 mg/ml。

實例 2

此實例說明經氘化主體化合物A17的製備過程。

a) 使用Yamada等人揭示於 Bull Chem Soc Jpn, 63, 2710, 1990的程序來製備三亞甲基架橋二苯基啡啉(trimethylene bridged bathophenanthroline)，其製備過程如下：將2 g的二苯基啡啉置入20 g的1,3-二溴丙烷，並於空氣中迴流。在約30 mins過後，冷卻該濃橙色漿液。加入甲醇以溶解該固體，然後加入丙酮以沈澱亮橙色固體。將其過濾並以甲苯與二氯甲烷(「DCM」)洗滌，得到產量2.8 g的橙色粉末。

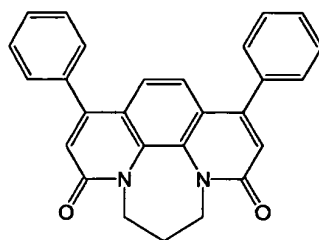


$C_{27}H_{22}Br_2N_2$
 結構質量: 532.01
 分子量: 534.29
 C, 60.70; H, 4.15; Br, 29.91; N, 5.24

b) 將2.8 g的上述產物溶於12 mL的水中，並於30分鐘內滴入21 g鐵氰化鉀和10 g氫氧化鈉(於30 mL的水中)的冰冷卻

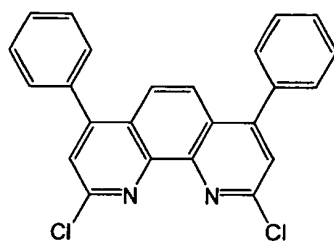
[S]

溶液中，然後攪拌90分鐘。使此產物再度結冰並以60 mL的4M HCl中和至pH為約8。濾出淺棕色/淺黃色的固體並將其真空乾燥(suction dry)。將經過濾之固體放在索氏萃取器(Soxhlet)中，並用氯仿萃取以萃取出褐色溶液。將其蒸發為褐色的油質固體，然後以少量的甲醇洗滌，以製得淺褐色的固體 (~1.0 g 47%)。該產物可從氯仿/甲醇中再度結晶，並藉由從混合物中蒸發掉氯仿而得到金色小片(platelets)。以NMR鑑別該結構為如以下的二酮。



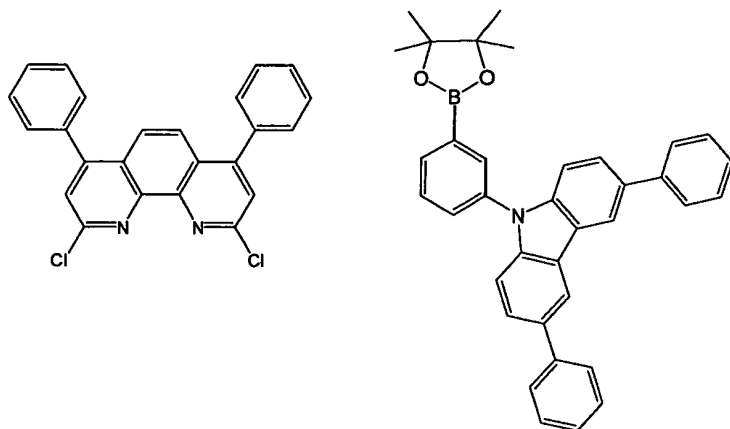
$C_{27}H_{20}N_2O_2$
 精确质量: 404.15
 分子量: 404.46
 C, 80.18; H, 4.98; N, 6.93; O, 7.91

c) 將從上述步驟(b)得出之二酮的經組合部分(總重為5.5 g (13.6 mM))懸浮於39 mL的 POCl_3 中，並加入5.4 g的 PCl_5 。在氮氣下除氣並迴流此產物達8小時。使用蒸發移除多餘的 POCl_3 。添加冰以分解其餘氯化物並且以氨溶液中中和該混合物。在真空環境下收集並乾燥該褐色的沉澱物，同時用氯化甲烷萃取母液。合併所有褐色的材料，將其蒸發成褐色膠，並加入甲醇。於搖動及攪拌後，從 CHCl_3 和甲醇(1:10)中結晶為灰白色的針狀物，再單離出淺黃色固體。NMR分析指示該結構為2,9-二氯-4,7-二苯-1,10-啡啉，如下所示。



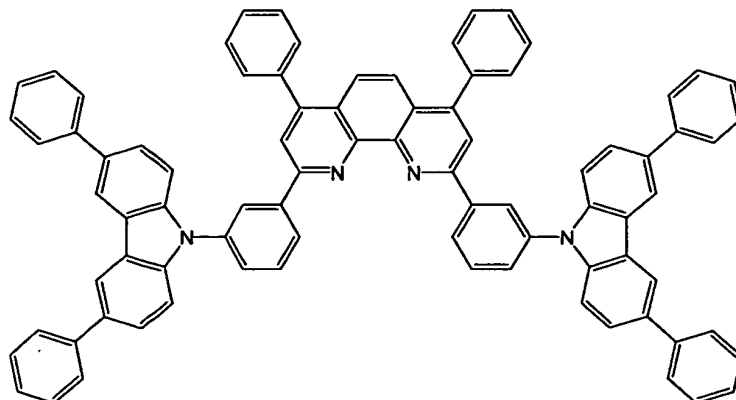
$C_{26}H_{14}Cl_2N_2$
 結構質量: 400.05
 分子量: 401.29
 C, 71.83; H, 3.52; Cl, 17.67; N, 6.98

d) 該非經氙化類似物化合物係將 2,9-二氯-4,7-二苯-1,10-啡啉與以下所示之硼酸酯使用 Suzuki 偶合而製備。



將 1.0 g 的二氯-苯(dichloro-phen) (2.5 mM) 置於套手工做箱中並添加 3.12 g (6 mM) 的硼酸酯，添加 0.15 g 的 Pd_2DBA_3 (DBA = 二亞苄丙酮) (0.15 mM)、0.1 g 三環己基膦 (0.35 mM) 與 2.0 g 的磷酸鉀 (9 mM) 並所有物質溶解至 30 mL 的二噁烷(dioxane) 與 15 mL 的水中。混合並在套手工做箱的加熱包中在 100°C 加熱 1 hr，然後在氮氣中逐漸溫熱(最小變阻器設定)整夜。溶液立即為暗紫色，但在達到約 80°C 時為淺棕色漿液，而又緩慢變為淡棕色並有濃沉澱。當該溶液迴流時(空氣冷凝)，形成棕色膠狀材料。將其移出套手工做箱以進行冷卻及作業並添加水。萃取至 DCM 中並在硫酸鎂乾燥。以 DCM 而後 DCM/ 甲醇 2:1 沖提而進行層析純化。收集到淺黃色溶液，再將其蒸發並藉由添加甲醇而沉[S]

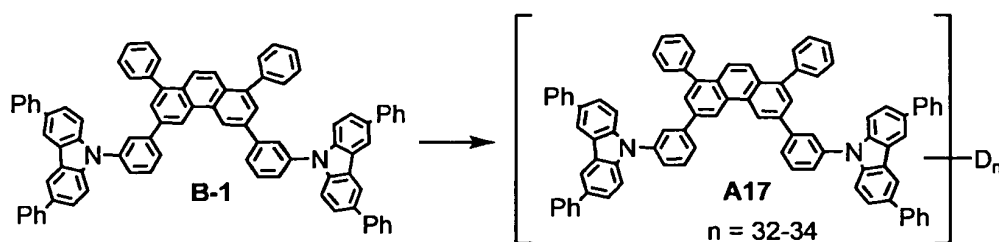
澱出白色/淺黃色固體。NMR分析確認該結構為以下所示的化合物B-1。



B-1

化合物B-1的Tg為約220°C。在甲苯中的溶解度為24.7 mg/ml。在苯甲醚中的溶解度為23.3 mg/ml。

e) 化合物A17係由該非經氘化類似物化合物B-1所製成。



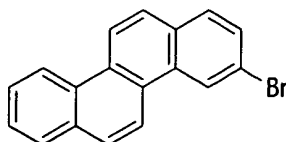
在氮氛圍下，將該來自步驟(d)的上述化合物(1.925 g)溶於C₆D₆ (200 mL)，並將CF₃OSO₂D (13.2 mL)滴加至其中。使該反應混合物在室溫攪拌整夜，然後以飽和Na₂CO₃/D₂O猝熄反應。將有機層分離並在MgSO₄乾燥。使用二氧化矽層析(CH₂Cl₂: 己烷)以產出1.70 g的材料。該分離出之材料的NMR光譜確認該結構為A17，並且有32至34 D替代H。

化合物A17的Tg為約220°C。在甲苯中的溶解度為24.7 mg/ml。在苯甲醚中的溶解度為23.3 mg/ml。

實例 3

此實例說明非經氙化第二主體化合物的製備過程，即化合物 B-2。

a. 3-溴蒽之製備



(i) 1-(4-溴苯乙烯基)蒽的製備過程

將經烘箱乾燥之兩升四頸圓底燒瓶設置磁性攪拌棒、添加漏斗、溫度計接頭與氮入口並且倒入氯化(1-蒽基甲基)三苯基磷(49.87 g, 113.6 mmol)與無水 THF (970 ml)。將該漿液冷卻至 -5°C 並在 25 min 的期間內經由添加漏斗添加 n-BuLi (50 ml, 125 mmol, 2.5 M solution)。以 10 mL 的 THF 將殘留的 n-BuLi 洗出添加漏斗。形成極深紅色的溶液並且攪拌 15 min。而後將反應混合物冷卻至 -75°C 並且歷時 30 min 滴加溶於無水 THF (ca. 75 ml) 之 4-溴苯甲醛 (21.0 g, 113.6 mmol)，溫度維持在 -75°C 。以 20 mL 的 THF 將殘留醛洗出添加漏斗。將反應混合物留置於冷浴中以逐漸溫熱至室溫並且攪拌整夜。隔天，以水 (30 ml) 猝熄反應並且在旋轉蒸發器上移除揮發物。使殘留物在 500 ml 的己烷中攪拌然後過濾。以己烷洗滌固體。濃縮濾液以得到粗產物，粗產物以管柱層析法 (0-100% CH_2Cl_2 在己烷中) 純化。產量為 17.7 g (50%)。以 ^1H NMR 光譜法確認結構。

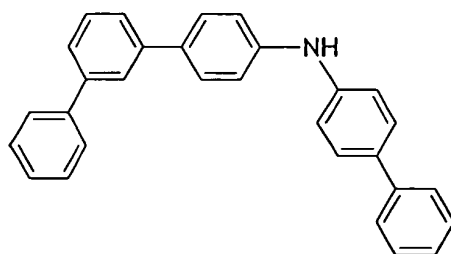
(ii) 3-溴蒽的製備過程

將 1-(4-溴苯乙烯基)蒽 (5.0 g, 16.2 mmol) 在一升光化學

[S]

容器中溶於無水甲苯(1 l)中，該容器設置有氮入口與攪拌棒。將一瓶無水的環氧丙烷放在冰水中冷卻，之後以注射器(syringe)將100 ml的環氧化物抽出並加入至該反應混合液中。最後加入碘(4.2 g, 16.5 mmol)。該光化學容器之頂端上附接有冷凝器(Condenser)，並且開啟鹵素燈(Hanovia, 450 W)。當該反應混合液中無任何碘殘留時(可由其顏色消失而得知)，關掉該鹵素燈以停止反應。該反應在兩小時之內完成。在減壓下移除甲苯及多餘的環氧丙烷，以產出暗黃色的固體。以二乙基醚洗滌粗產物以得到3.4 g (68%)的淺白色固體3-溴蒽。以 ^1H NMR光譜法確認結構。

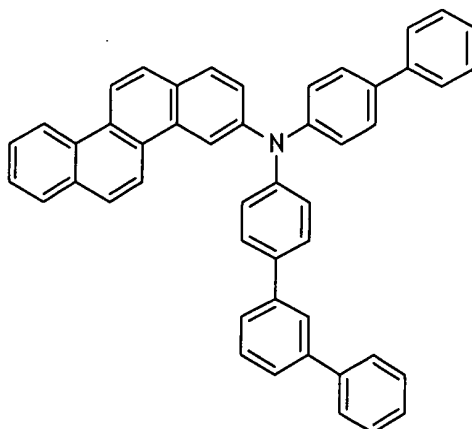
b. N-([1,1'-聯苯基]-4-基)-[1,1':3',1''-聯三苯基]-4-胺的製備過程。



在乾燥箱中，將4-胺基聯苯(0.542 g)與4-溴-1,1':3',1''-聯三苯(0.89 g)合併於圓底燒瓶中並溶於10 ml的無水甲苯。將參(第三丁基)膦(0.022 g, 0.11 mmol)與參(二亞苄丙酮)二鈹(0) (0.05 g, 0.055 mmol)溶於10 ml的無水甲苯中並攪拌5分鐘。將該催化劑溶液添加至該反應混合物中、攪拌2分鐘並且接著添加第三丁醇鈉(0.32 g, 3.3 mmol)。將燒瓶加蓋並於乾燥箱中在室溫攪拌整夜。隔天，將反應混合物由該箱中取出，並透過一英吋且頂部有矽藻土(celite)的矽膠

塞過濾，再以 500 ml 的二氯甲烷洗滌之。在減壓下移除揮發物，得出一黃色固體。藉由以二乙基醚研製而純化粗產物，以得到 0.85 g (73%) 的白色固體。以 ^1H NMR 光譜法確認結構。

c. 化合物 B-2 的製備過程



在乾燥箱中，將 N-([1,1'-聯苯基]-4-基)-[1,1':3',1''-聯三苯基]-4-胺 (2.02 mmol) 與 3-溴苄 (1.85 mmol) 合併於厚壁玻璃管中並溶於 20 ml 的無水甲苯。將參(第三丁基)膦 (7.5 mg, 0.037 mmol) 與參(二亞苄丙酮)二鈀(0) (17 mg, 0.019 mmol) 溶於 10 ml 的無水甲苯中並攪拌 10 分鐘。將該催化劑溶液添加至該反應混合物中、攪拌 5 分鐘並且接著添加第三丁醇鈉 (0.194 g, 2.02 mmol) 與 20 ml 的無水甲苯。在另外 10 分鐘後，將該反應燒瓶自該乾燥箱帶出並置入 80°C 浴中以攪拌整夜。隔天，將反應混合物冷卻至室溫，並透過三英吋且頂部有半英吋矽藻土 (celite) 的矽膠塞過濾，再以 400 ml 的氯仿洗滌之。在減壓下移除揮發物，製得黃色固體。藉由管柱層析法(以己烷中的氯仿)純化粗產物。白色固體產量為 1.05 g (87.5%)。以 ^1H NMR、質譜測定法與液

相層析法來建立該產物的特性與純度。

化合物 B-2 的 T_g 為約 216°C 。在甲苯中的溶解度為 22.8 mg/ml 。在苯甲醚中的溶解度為 22.2 mg/ml 。

實例 4 至 6 與比較例 A 至 C

該實例展示 OLED 裝置之製造及性能。

該裝置具有在一玻璃基板上的下列結構：

銦錫氧化物 (ITO)：50 nm

電洞注入層 = HIJ-1 (50 nm)，其係導電聚合物和聚合經氟化磺酸的水性分散液。該些材料已描述於如已公開之美國專利申請案第 US 2004/0102577、US 2004/0127637 與 US 2005/0205860 號，以及已公開之 PCT 申請案第 WO 2009/018009 號。

電洞傳輸層 = HT-1 (20 nm)，其為含三芳基胺共聚合物。該些材料已描述於如已公開之 PCT 申請案 WO 2009/067419。

電致發光的層係示於表 1 中。在所有情況中，該摻雜物為 D7。

電子傳輸層 = 化合物 B-1 (10 nm)

電子注入層 / 陰極 = CsF/Al (0.7/100 nm)

藉由溶液加工處理及熱蒸發技術之結合製造 OLED 裝置。使用來自薄膜裝置公司 (Thin Film Device, Inc) 之經圖案化的銦錫氧化物 (ITO) 塗布玻璃基板。此等 ITO 基板係以塗布有 ITO 之 Corning 1737 玻璃為基礎，其具有 30 歐姆/平方 的薄片電阻及 80% 的光穿透率。在含水清潔劑溶液中超

音波式地清潔該經圖案化之ITO基板，並以蒸餾水加以沖洗。隨後，在丙酮中超音波式地清潔該經圖案化之ITO，以異丙醇加以沖洗之，然後在氮氣流中乾燥。

就在製造該裝置前，以紫外光臭氧(UV ozone)處理該等已清潔之經圖案化的ITO基板達10分鐘。在冷卻後的即刻，將HIJ-1水性分散液旋轉塗布在ITO表面上並加熱以移除溶劑。於冷卻之後，接著以一電洞傳輸材料之溶液旋轉塗布該基板，然後再加熱以移除溶劑。於冷卻之後，以該在甲苯中之電活性層材料的溶液旋轉塗布該基板，然後加熱以移除溶劑。遮罩該等基板，並將其放入一真空室中。使用熱蒸發來沉積電子傳輸層，接著沉積CsF層。在真空中更換遮罩，並使用熱蒸發來沉積Al層。使該真空室排氣，及使用一玻璃蓋、乾燥劑(dessicant)及UV可固化環氧化物封裝該等裝置。

OLED樣本之特徵在於測量其等之：(1)電流-電壓(I-V)曲線，(2)電致發光輻射強度-電壓，及(3)電致發光光譜-電壓。以上所有三個測量皆於相同時間執行，並由一電腦控制。藉由把LED之電發光輻射強度除以該裝置運轉所需之電流密度來決定該裝置在某一特定電壓處的電流效率。其單位為cd/A。表2說明結果值。

表 1. 電致發光層

實例	第一主體	第二主體	重量比例 1 st 主體：2 nd 主體：摻雜物	厚度 (nm)
實例4	A1	B-1	67:25:8	73
比較A	B-2	B-1	67:25:8	79
實例5	A1	B-1	67:25:8	70
比較B	B-2	B-1	67:25:8	70
實例6	A17	B-2	25:67:8	76
比較C	B-1	B-2	25:67:8	77

表 2. 裝置性能

實例	CIE (x,y)	電壓 (V)	C.E. (cd/A)	E.Q.E. (%)	P.E. (lm/W)	壽命測試 電流密度 (mA/cm ²)	壽命測試 發光強度 (nits)	原始 T50 (h)	預測壽命 T50 @1000 nits
4	0.680, 0.318	5.6	13.8	17.2	7.7	123	8366	2450	112,119
A	0.680, 0.318	5.9	13.6	17.1	7.3	129	8698	1130	55,464
5	0.680, 0.318	5.8	13.0	16.9	7.0	127	8300	3000	135,341
B	0.680, 0.318	5.8	12.3	15.8	6.7	125	7692	1442	56,736
6	0.681, 0.317	5.8	12.7	16.6	6.9	125	8222	1741	77,231
C	0.681, 0.317	6.0	12.8	17.2	6.7	125	8055	1350	57,707

*所有資料@ 1000 nits，C.E. = 電流效率；CIE_x和CIE_y為根據 C.I.E. 色度圖 (Commission Internationale de L'Eclairage, 1931)的 x和 y 顏色座標。E.Q.E為外部量子效

率；P.E.為功率效率。原始T50 (RawT50)為裝置達到初始發光強度一半時的時間(以小時計)，該初始發光強度係於壽命測試發光強度時所給定。預測T50 (Projected T50)為在1000 nits下的預測壽命，其使用1.8的加速因子。

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需要的，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，該項技藝之一般技術人士中之一理解在不脫離下面申請專利範圍所述之本發明的範疇下可進行各種修訂和變更。因此，應將本說明書與圖示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。

前文已針對特定實施例之效益、其他優點及問題解決方案加以闡述。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】

實施例係說明於所附圖式中，以增進對本文中所呈現之概念的理解。

圖1包括例示性有機裝置之說明；及

圖2包括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未必按比例繪製。例如，該等圖式中之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	電活性層
150	電子傳輸層
160	陰極
200	裝置
210	陽極層
220	電洞注入層
230	電洞傳輸層
240	電活性層
241	次像素單元
242	次像素單元

243	次像素單元
250	電子傳輸層
260	陰極

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99120525

69K 1/6 (2006.01)

※申請日：99.6.23

※IPC 分類：

69K 21/61 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

69D 47/4 (2006.01)

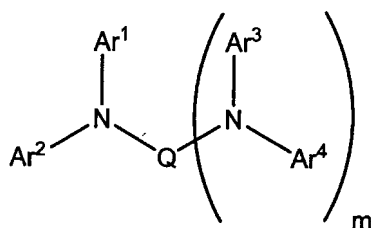
電活性組成物與以該組成物所製成的電子裝置

H01L 51/50 (2006.01)

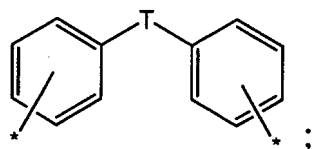
ELECTROACTIVE COMPOSITION AND ELECTRONIC DEVICE
MADE WITH THE COMPOSITION

二、中文發明摘要：

本發明提供一種電活性組成物，其包括：經氙化的第一主體材料與電致發光的摻雜物材料。該第一主體為具有式I之化合物：



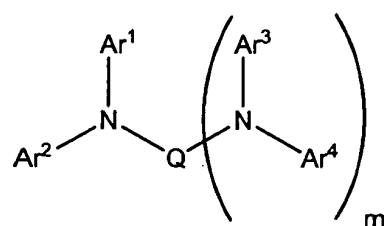
該式I化合物係經氙化。在式I：Ar1至Ar4為相同或不同且為芳基；Q為多價芳基基團或



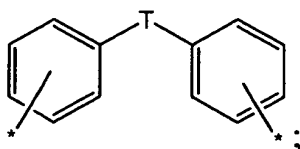
其中T為(CR')_a、SiR₂、S、SO₂、PR、PO、PO₂、BR或R；R在每次出現時為相同或不同且為烷基基團或芳基基團；R'在每次出現時為相同或不同且係選自H、D或烷基；a為1至6的整數；且m為0至6的整數。

三、英文發明摘要：

There is provided an electroactive composition including: a deuterated first host material and an electroluminescent dopant material. The first host is a compound having Formula I:



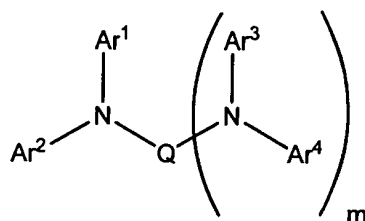
The compound of Formula I is deuterated. In Formula I: Ar¹ to Ar⁴ are the same or different and are aryl; Q is a multivalent aryl group or



where T is (CR')_a, SiR₂, S, SO₂, PR, PO, PO₂, BR, or R; R is the same or different at each occurrence and is an alkyl group or an aryl group; R' is the same or different at each occurrence and is selected H, D, or alkyl; a is an integer from 1-6; and m is an integer from 0-6.

七、申請專利範圍：

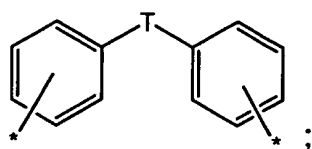
1. 一種電活性組成物，其包含：一經氙化的第一主體材料與一電致發光的摻雜物材料，其中該第一主體材料為具有式I之化合物：



其中：

Ar¹至Ar⁴為相同或不同且為芳基；

Q係選自由多價芳基基團以及下述者所組成之群組



T係選自由(CR')_a、SiR₂、S、SO₂、PR、PO、PO₂、BR及R所組成之群組；

R在每次出現時為相同或不同，且係選自由烷基及芳基所組成之群組；

R'在每次出現時為相同或不同，且係選自由H、D與烷基所組成之群組；

a為1至6的整數；以及

m為0至6的整數；

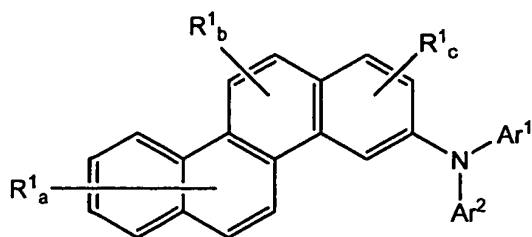
其中該化合物係經氙化。

2. 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中Q係選自由

[S]

蔥、蒽、芘、菲、聯伸三苯、啡啉、萘、蔥、喹啉、異喹啉、喹噁啉、苯基吡啶、二苯并呋喃、二呋喃并苯、吲哚并呋唑、其經取代衍生物與其經氘化類似物。

3. 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該第一主體材料具有式II



式II

其中：

R^1 在每次出現時為相同或不同且係選自由D、烷基、烷氧基、矽烷基與矽氧烷所組成之群組，或者相鄰的 R^1 基團可結合在一起以形成5員或6員脂族環，

Ar^1 與 Ar^2 為相同或不同且為芳基基團，

a為0至6的整數；

b為0至2的整數；以及

c為0至3的整數。

4. 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其進一步包含(c)一第二主體材料。
5. 如申請專利範圍第4項所述之組成物，其中該第二主體材料係選自由啡啉、喹噁啉、苯基吡啶、苯并二呋喃、二呋喃并苯、吲哚并呋唑、苯并咪唑、三唑并吡啶、二雜芳基苯基、金屬喹啉配位基錯合物、其經取代衍生物、其經氘化類似物與其組合所組成之群組。

6. 如申請專利範圍第4項所述之組成物，其中該第一主體材料與該第二主體材料的重量比例範圍為99:1至1.5:1。
7. 如申請專利範圍第4項所述之組成物，其中該第一主體材料與該第二主體材料在甲苯中的溶解度各為至少0.6 wt%。
8. 如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該摻雜物材料為一有機金屬錯合物。
9. 如申請專利範圍第8項所述之組成物，其中該摻雜物材料為一銨的環金屬化錯合物。
10. 一種有機電活性電子裝置，其包含兩電接觸層與一位在其間的有機電活性層，其中該電活性層包含：一經氙化第一主體材料與一電致發光的摻雜物材料，其中該第一主體材料為前述申請專利範圍中任一項之化合物，並且選擇性地該電活性層進一步包含一第二主體材料，該第二主體材料選自由啡啉、喹噁啉、苯基吡啶、苯并二呋喃、二呋喃并苯、吲哚并呋喃、苯并咪唑、三唑并吡啶、二雜芳基苯基、金屬喹啉配位基錯合物、其經取代衍生物、其經氙化類似物與其組合所組成之群組。
11. 如申請專利範圍第10項所述之裝置，其中Ar1至Ar4為獨立選自由苯基、聯苯基、聯三苯基、聯四苯基、萘基、菲基、萘基苯基及菲基苯基所組成之群組。
12. 如申請專利範圍第10項所述之裝置，其中Ar1至Ar4之至少一者具有至少一個取代基，該取代基係選自由烷基基團、烷氧基基團及矽烷基基團所組成之群組。

13. 如申請專利範圍第10項所述之裝置，其中Q為一具有至少兩個芳族稠環的芳基基團。
14. 如申請專利範圍第13項所述之裝置，其中Q具有3至5個芳族稠環。
15. 如申請專利範圍第13項所述之裝置，其中Q為蒽與m為1或2。

八、圖式：

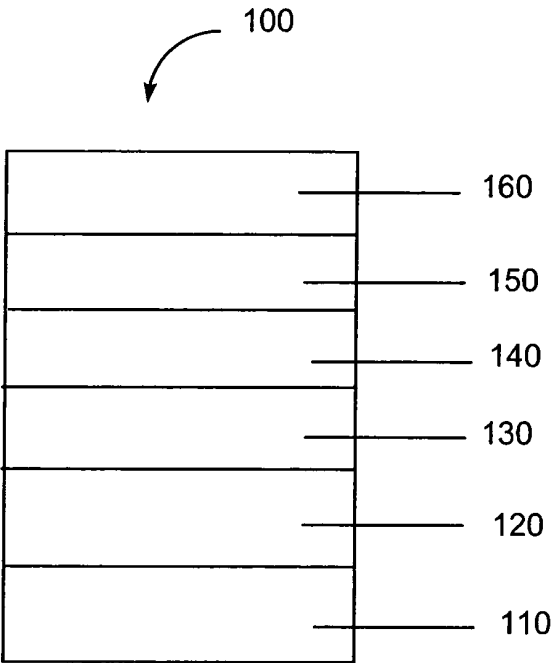


圖 1

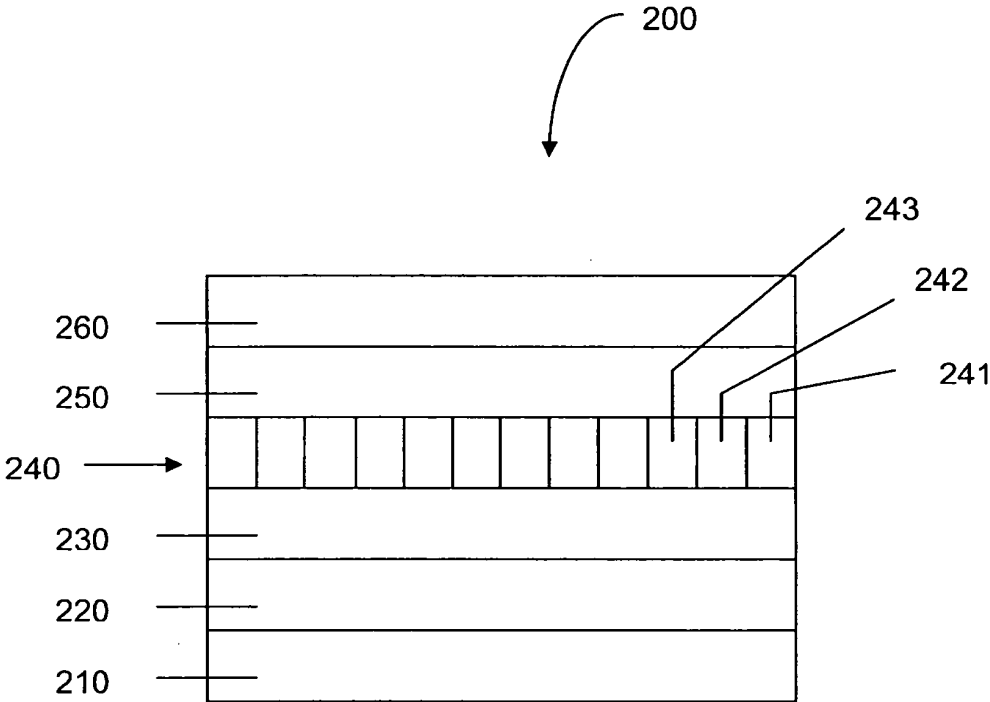


圖 2



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)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	電活性層
150	電子傳輸層
160	陰極

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

