



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I425076 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：100139725

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 01 日

(51)Int. Cl. : C09K11/06 (2006.01)
H01L51/54 (2006.01)

C07D209/86 (2006.01)

(71)申請人：財團法人工業技術研究院(中華民國) INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE (TW)

新竹縣竹東鎮中興路 4 段 195 號

(72)發明人：林晉聲 LIN, JIN SHENG (TW)；曾美榕 TSENG, MEI RURNG (TW)；朱妙采 CHU, MIAO TSAI (TW)

(74)代理人：洪澄文；顏錦順

(56)參考文獻：

JP 2005-104971A

JP 2007-230867A

WO 2005/092857A1

WO 2009/124627A1

審查人員：彭瓊嬌

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 0 頁

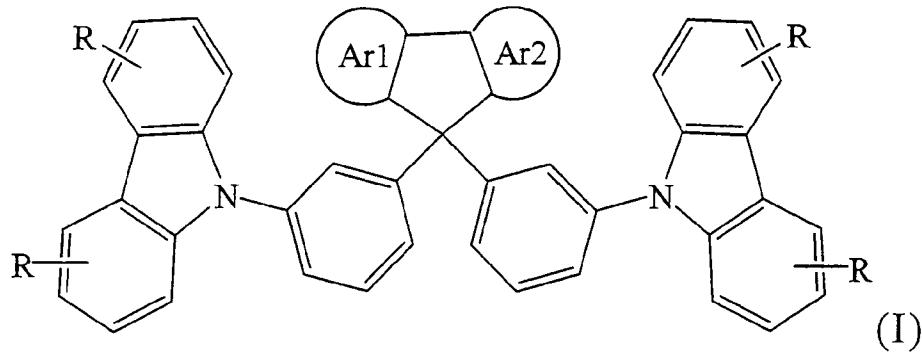
(54)名稱

咔唑衍生物及包含此衍生物之有機發光二極體

CARBAZOLE DERIVATIVES AND ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODES COMPRISING THE SAME

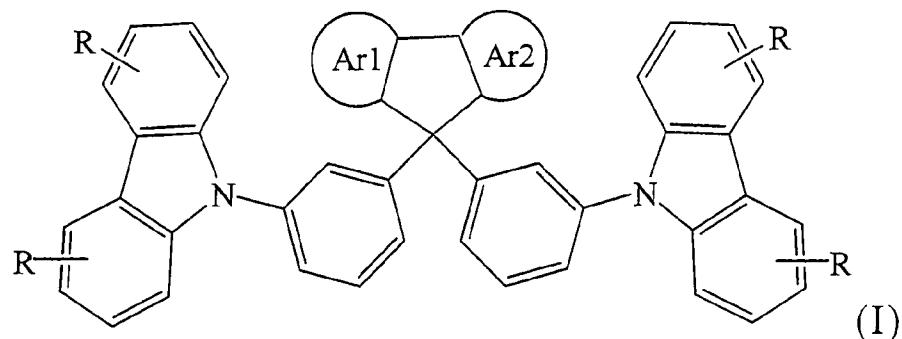
(57)摘要

本發明之一實施例，提供一種咔唑衍生物，具有下列化學式(I)：



其中 Ar1 與 Ar2 獨立地為取代或未取代之苯基、萘基或含氮、氧或硫之雜芳基；以及 R 為氫、甲基或第三丁基。本發明之另一實施例，提供一種包含該咔唑衍生物之有機發光二極體。

In an embodiment of the invention, a carbazole derivative is provided. The carbazole derivative has formula (I):



In formula (I), Ar1 and Ar2 are, independently, substituted or unsubstituted phenyl, naphthalenyl or heteroaryl containing nitrogen, oxygen or sulfur, and R is hydrogen, methyl or t-butyl. In another embodiment of the invention, an organic light-emitting diode including the carbazole derivative is provided.

公告本

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：(00)39125

※申請日：

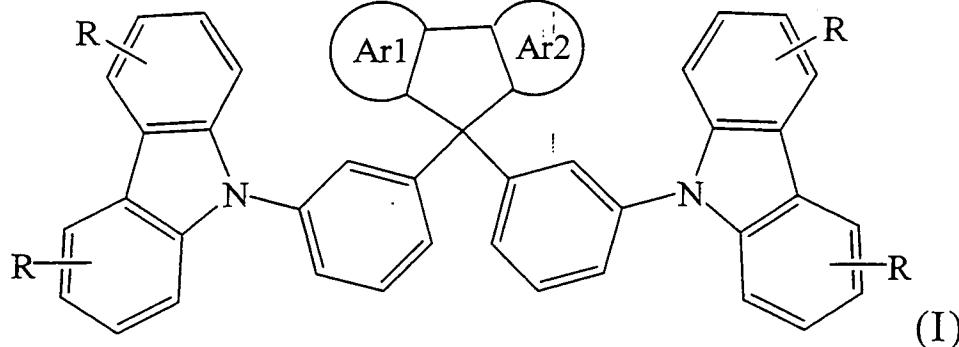
※IPC分類：
C07K 17/00 (2006.01)
C07D 207/86 (2006.01)
H01L 51/64 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

咔唑衍生物及包含此衍生物之有機發光二極體 /
 Carbazole derivatives and organic light-emitting diodes
 comprising the same

二、中文發明摘要：

本發明之一實施例，提供一種咔唑衍生物，具有下列化學式(I)：

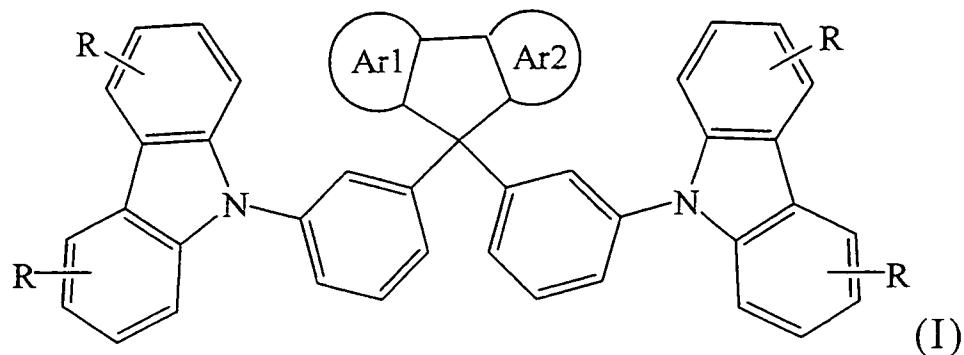


其中 Ar1 與 Ar2 獨立地為取代或未取代之苯基、萘基或含氮、氧或硫之雜芳基；以及 R 為氫、甲基或第三丁基。本發明之另一實施例，提供一種包含該咔唑衍生物之有機發光二極體。

三、英文發明摘要：

In an embodiment of the invention, a carbazole

derivative is provided. The carbazole derivative has formula (I):



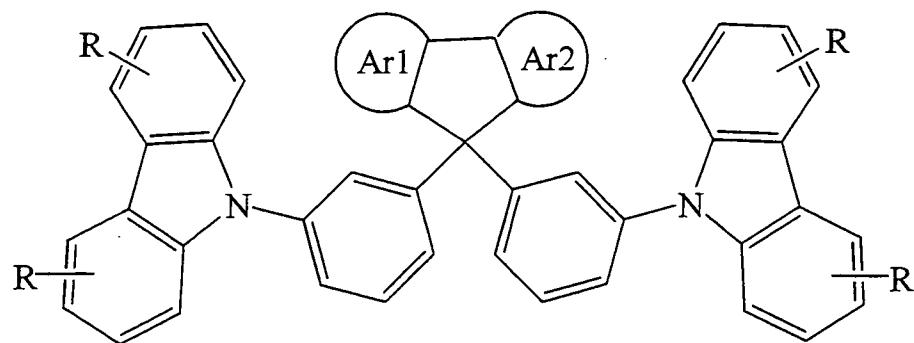
In formula (I), Ar1 and Ar2 are, independently, substituted or unsubstituted phenyl, naphthalenyl or heteroaryl containing nitrogen, oxygen or sulfur, and R is hydrogen, methyl or t-butyl. In another embodiment of the invention, an organic light-emitting diode including the carbazole derivative is provided.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

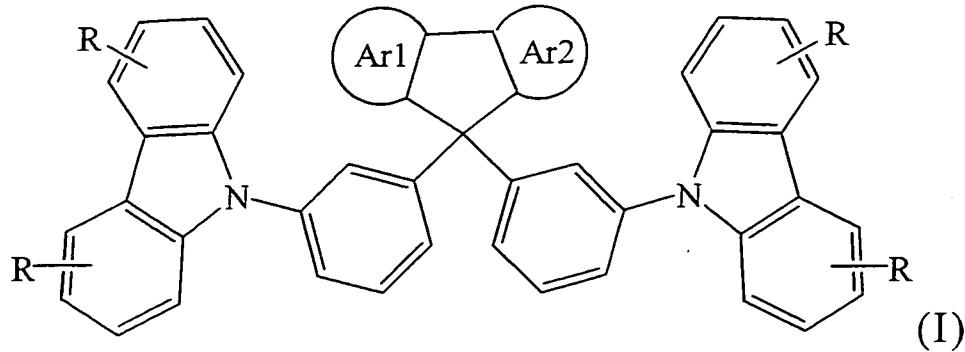
本發明係有關於一種雜環衍生物，特別是有關於一種應用於有機發光二極體之咔唑(carbazole)衍生物。

【先前技術】

有機電激發光元件(organic light emitting diodes, OLEDs)有輕、薄、自發光、低消耗功率、不需背光源、無視角限制及高反應速率等優良特性，已被視為平面顯示器或是照明產業的明日之星。現今磷光材料在 OLED 元件內的放光機制須具備能階相當的主發光體材料(host)才能達到最佳的放光效果與量子效率，而其中藍色磷光的主發光體材料需要有較大的能階差值，符合條件的分子須有較短的共軛系統(conjugated system)，另外，還必須考慮主發光體材料所具備的熱穩定性。因此，主發光體材料的結構設計上將有相對的難度。傳統市售或學術上發表的磷光 OLED 元件用主發光體材料多屬於含有咔唑(carbazole)片段或是多苯矽取代基的衍生物，然而，這些已知的材料有著熱穩定性不佳或運用在元件上產生低電流密度，導致電壓過高等問題。因此，開發適用於藍色磷光 OLED 元件的主發光體材料是一個很重要的課題。

【發明內容】

本發明之一實施例，提供一種咔唑(carbazole)衍生物，具有下列化學式(I)：



其中 Ar1 與 Ar2 獨立地為取代或未取代之苯基、萘基或含氮、氧或硫之雜芳基；以及 R 為氫、甲基或第三丁基(t-butyl)。

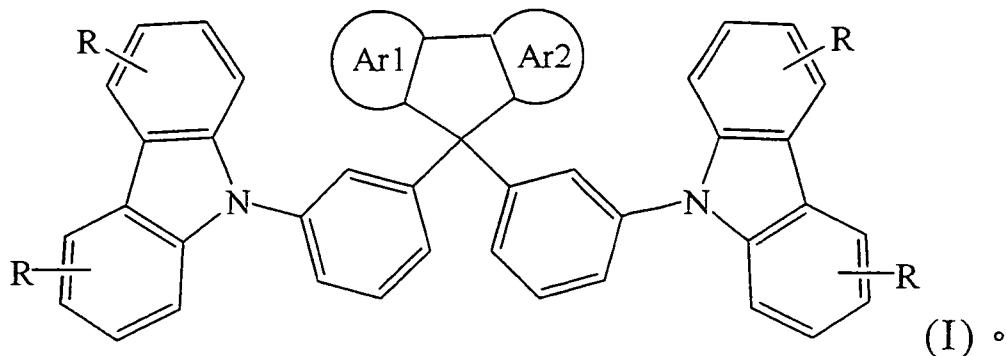
本發明之一實施例，提供一種有機發光二極體，包括：一陰極與一陽極；以及一第一發光層，設置於該陰極與該陽極之間，其包含一如上述化學式(I)所述之咔唑(carbazole)衍生物。

本發明設計以例如具有電子傳輸特性的芴(fluorene)結構作為中心，在與其 9 號碳以螺旋(spiro)方式連接的苯環的間位(meta)位置上連接具有電洞傳輸特性的咔唑(carbazole)結構。如此一來，可有效阻斷芳香基團間的共軛系統，提升分子的三重態能階，亦可有效提升分子本身的熱穩定性。本發明進一步利用 FIrpic 作為藍色磷光的摻質，並搭配一般常用的電子、電洞傳輸層，可達相當優異的元件性質。

為讓本發明之上述目的、特徵及優點能更明顯易懂，下文特舉一較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

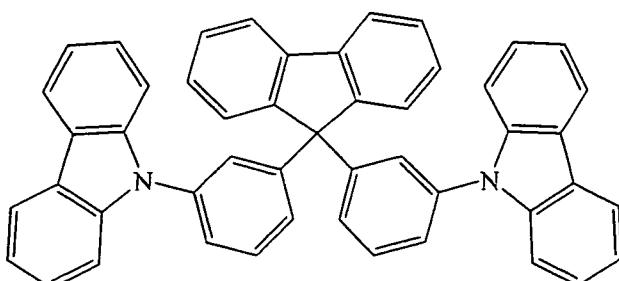
【實施方式】

本發明之一實施例，提供一種咔唑(carbazole)衍生物，具有下列化學式(I)：

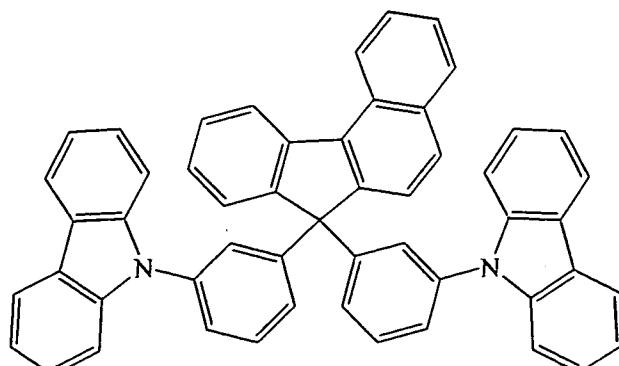


化學式(I)中，Ar1 與 Ar2 可獨立地為取代或未取代之苯基、萘基或含氮、氧或硫之雜芳基，R 可為氫、甲基或第三丁基。在一實施例中，Ar1 與 Ar2 可獨立地為 C1~6 烷基取代之苯基。

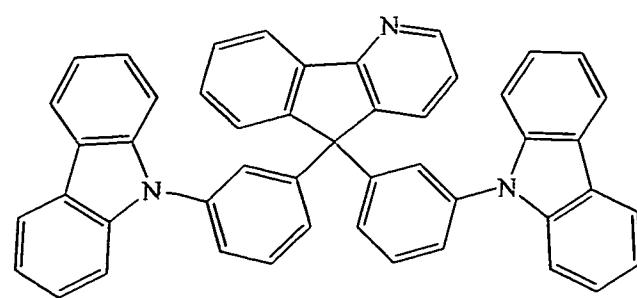
以下列舉數個本發明咔唑(carbazole)衍生物的特定實例：



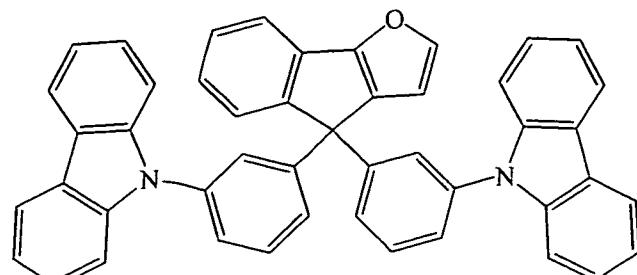
(化 合 物 DCzPP) 、



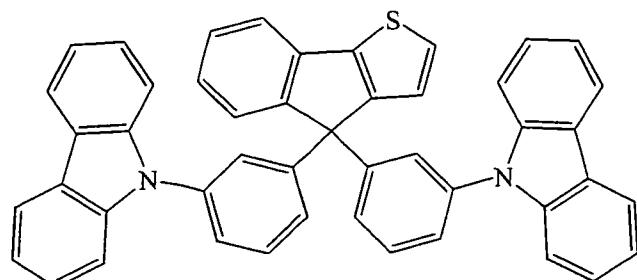
(化 合 物 DCzPNa) 、



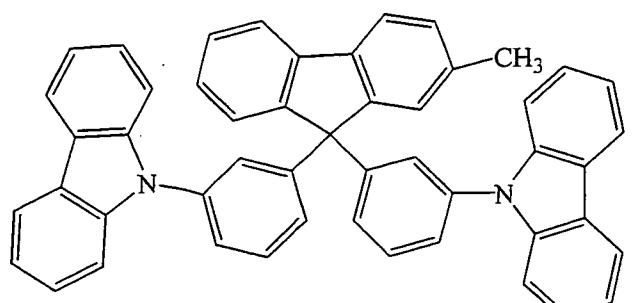
(化 合 物 DCzPN) 、



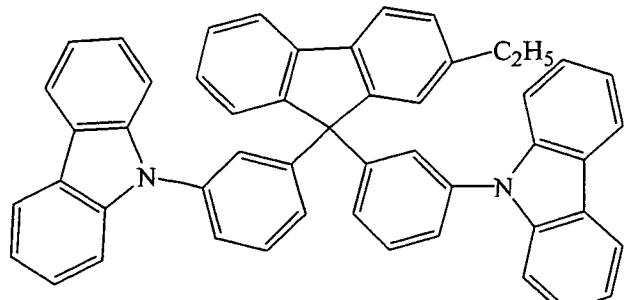
(化 合 物 DCzPO) 、



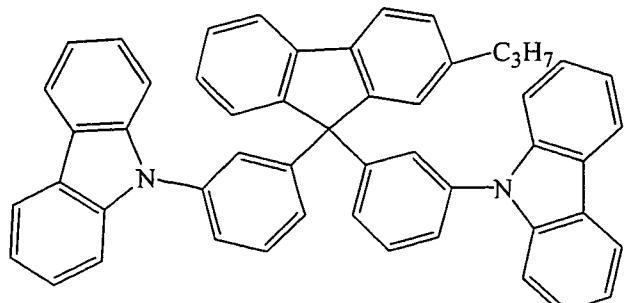
(化 合 物 DCzPS) 、



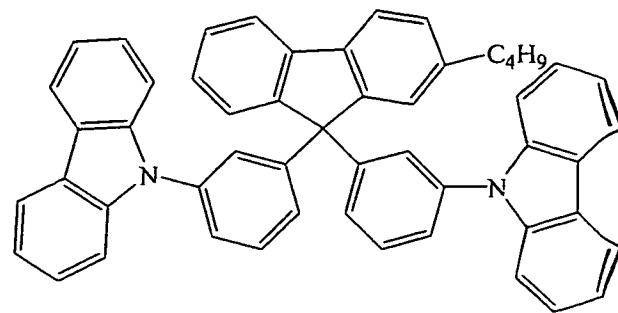
(化 合 物 DCzPC1) 、



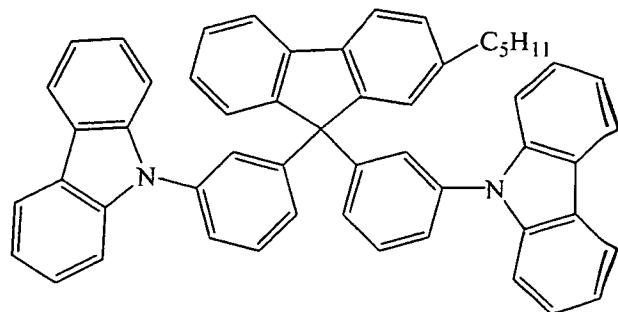
(化 合 物 DCzPC2) 、



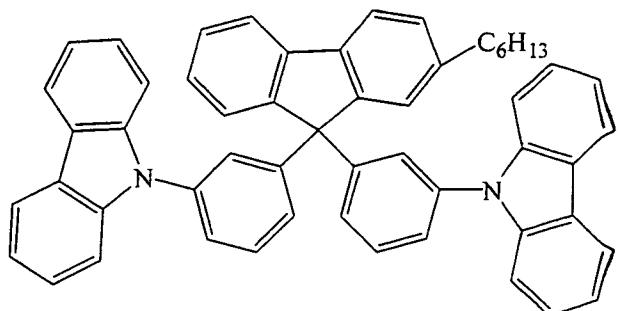
(化 合 物 DCzPC3) 、



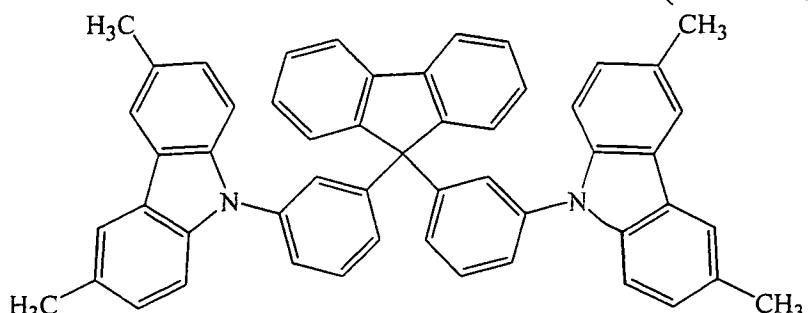
(化 合 物 DCzPC4) 、



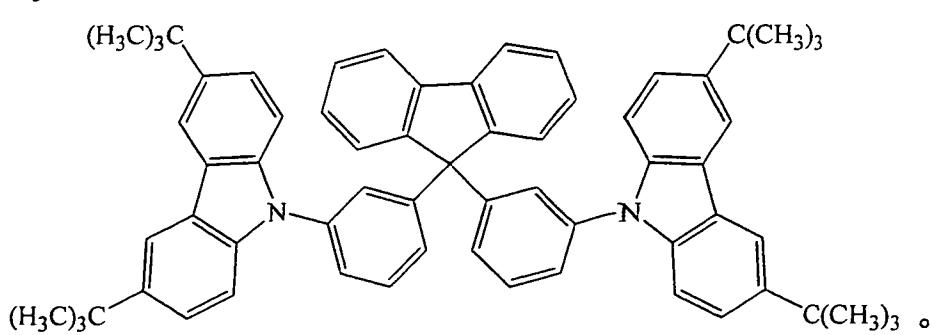
(化 合 物 DCzPC5) 、



(化 合 物 DCzPC6) 、



或



本發明咔唑(carbazole)衍生物可應用於有機發光二極體或有機太陽能電池。

本發明之一實施例，提供一種有機發光二極體，包括一陰極與一陽極，以及一第一發光層，設置於陰極與陽極之間，其包含一如上述化學式(I)所述之咔唑(carbazole)衍生物。

上述第一發光層更包括一客發光體，例如鉻(III)二(4,6-(二氟苯基)-吡啶-N,C')吡啶甲酸(Iridium(III) bis(4,6-(difluorophenyl)-pyridinato-N,C')picolinate, FIrpic)，其濃度介於5~15%。

在一實施例中，本發明有機發光二極體更包括一第二發光層，設置於第一發光層與陽極之間。上述第二發光層可包括4,4',4"-三(咔唑-9-基)三苯基胺(4,4',4"-tris(carbazol-9-yl)triphenylamine, TCTA)。

本發明有機發光二極體更包括一電洞傳輸層(HTL)，設置於發光層與陽極之間。上述電洞傳輸層可包括1,1-二[(二-4-甲苯基氨基)苯基]環己烷(1,1-bis[(di-4-tolylamino)phenyl]cyclohexane, TAPC)。

本發明有機發光二極體更包括一電子傳輸層(ETL)，設置於發光層與陰極之間。上述電子傳輸層可包括1,3,5-三[(3-吡啶基)-苯-3-基]苯(1,3,5-tri[(3-pyridyl)-phen-3-yl]benzene, TmPyPB)。

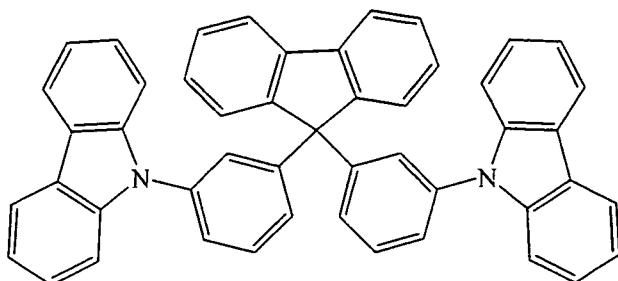
本發明設計以例如具有電子傳輸特性的芴(fluorene)結構作為中心，在與其9號碳以螺旋(spiro)方式連接的苯環的間位(meta)位置上連接具有電洞傳輸特性的咔唑(carbazole)結構。如此一來，可有效阻斷芳香基團間的共軛。

系統，提升分子的三重態能階，亦可有效提升分子本身的熱穩定性。本發明進一步利用 FIrpic 作為藍色磷光的摻質，並搭配一般常用的電子、電洞傳輸層，可達相當優異的元件性質。

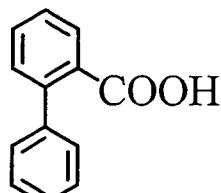
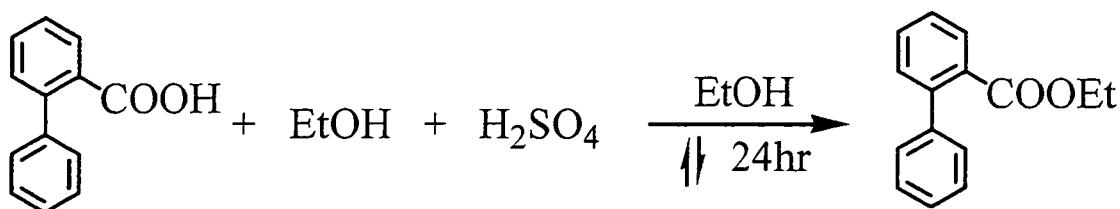
【實施例】

【實施例 1】

本發明主發光體材料 I (化合物 DCzPP)之合成



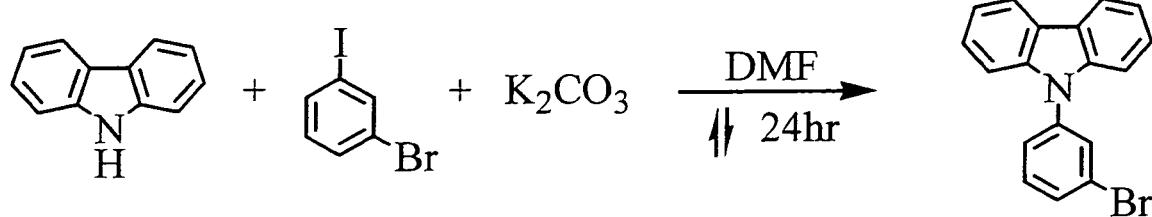
(1)



將酸基起始物()與溶劑兼反應物的乙醇(EtOH)混合後，加入催化量的硫酸(H₂SO₄)約 2~4 滴，加熱迴流反應約 24 小時。待回溫後，緩慢加入弱鹼碳酸氫鈉(NaHCO₃)水溶液將多餘的酸中和。確認呈現弱鹼性後，利

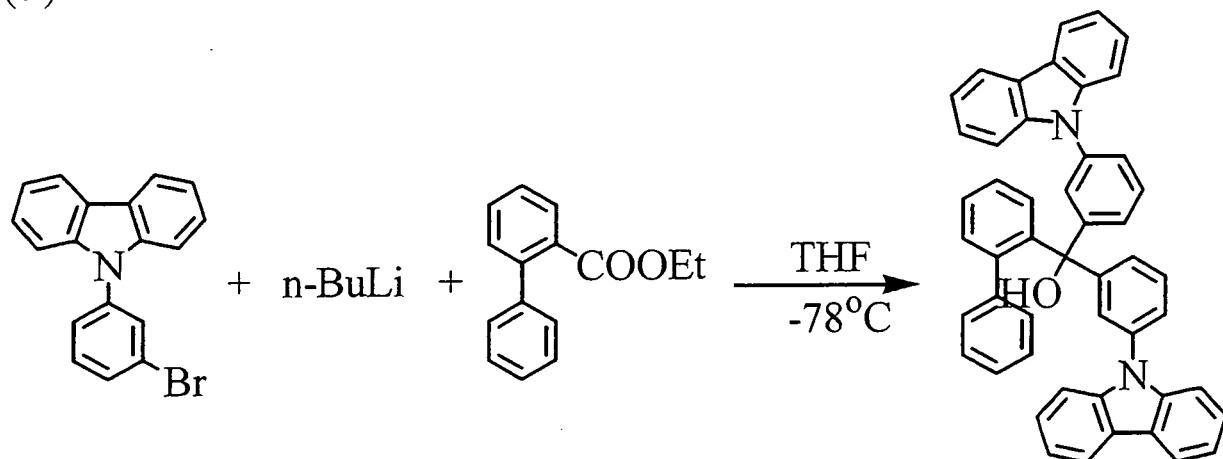
用迴旋濃縮儀將大部分的乙醇(EtOH)抽走，再利用乙酸乙酯(EA)與水進行萃取，取得有機層並進行乾燥抽乾。

(2)

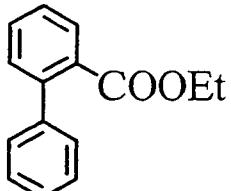


將兩個起始物與鹼混合在 500mL 單頸瓶中，加入溶劑 DMF (不需除水)。接著，加熱(約 150°C)迴流反應 24 小時。待回溫後，加入約 300mL 的乙酸乙酯(EA)並充分攪拌。利用過濾用瓷漏斗進行過濾。將鹽類與固體物事先除去。接著，加入約 100mL 食鹽水與 300mL 的水，再加入適量的乙酸乙酯進行萃取。多次萃取且抽乾後得到粗產物。利用管柱層析進行純化。

(3)

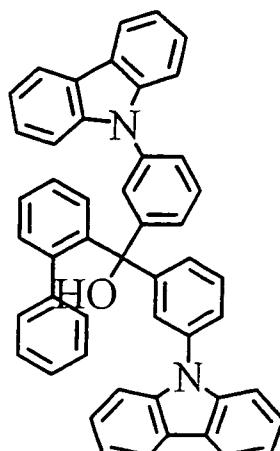
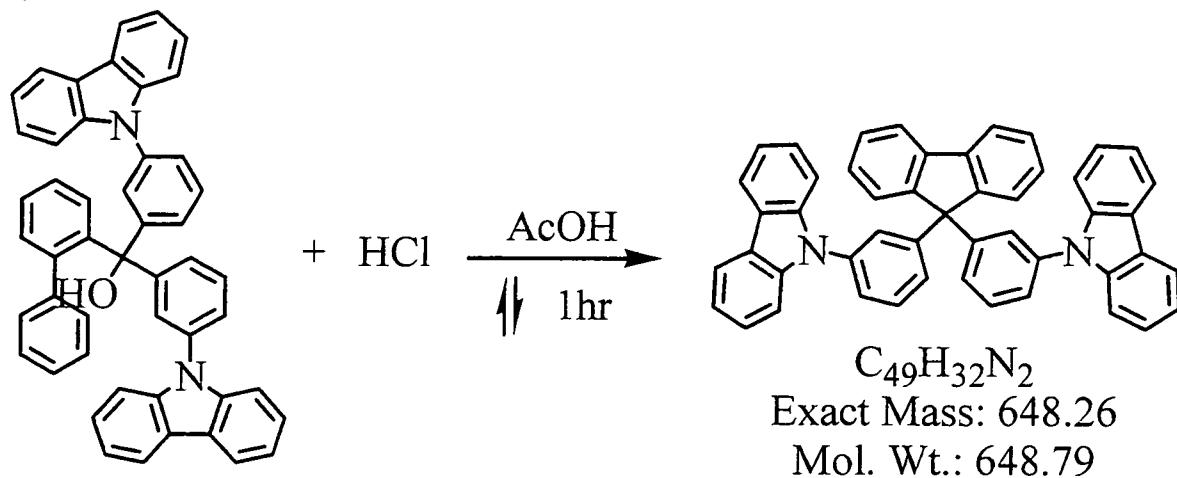


將起始物溶於無水的 THF 中，並降溫到 -78°C。在低溫下緩慢加入 n-BuLi。經過 30 分鐘後，再加入無水的酯類起



始物()，並回到室溫攪拌約 10 分鐘。再置入油鍋中進行迴流反應。經過兩小時後回到室溫，利用 EA 與水萃取，取有機層乾燥抽乾，可得油狀物。不需要經過純化，直接進行下一個步驟。

(4)

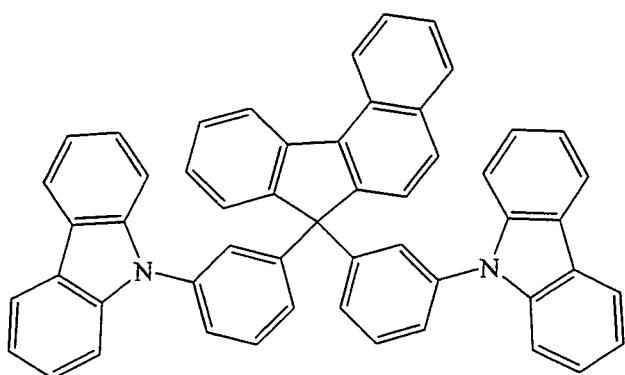


將未純化的油狀起始物()抽乾之後，加入溶劑醋酸，並滴入數滴的 HCl 作為酸性催化劑。置入油鍋

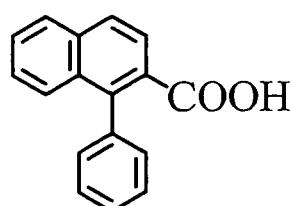
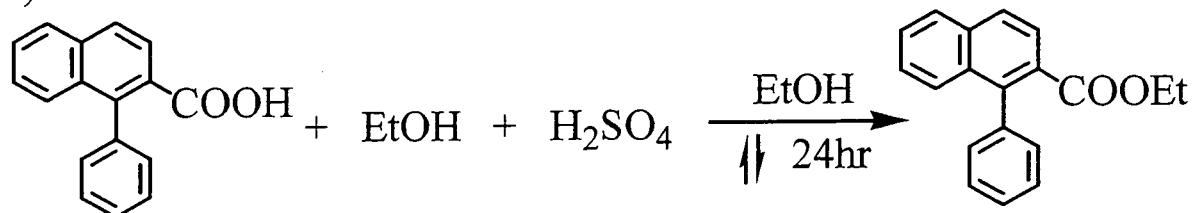
中進行迴流 1 小時。在反應過程中，發現逐漸有白色粉狀固體產生，初步判斷是生成產物之後，由於其對溶劑溶解度非常差而析出。當反應完成後，只需要加入大量清水，並進行過濾即完成化合物 DCzPP 之合成。

【實施例 2】

本發明主發光體材料 II (化合物 DCzPNa) 之合成



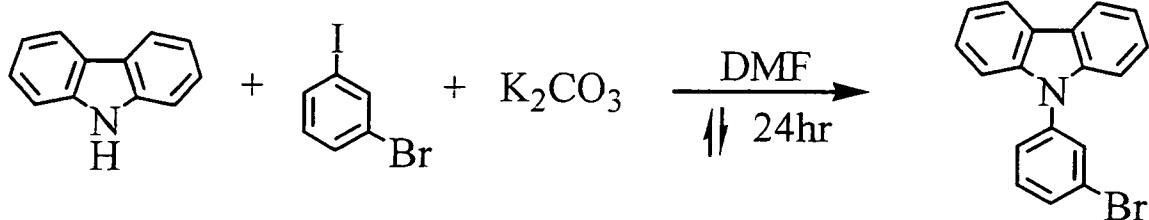
(1)



將酸基起始物()與溶劑兼反應物的乙醇(EtOH)混合後，加入催化量的硫酸(H₂SO₄)約 2~4 滴，加熱迴流反應約 24 小時。待回溫後，緩慢加入弱鹼碳酸氫鈉(NaHCO₃)水溶液將多餘的酸中和。確認呈現弱鹼性後，利

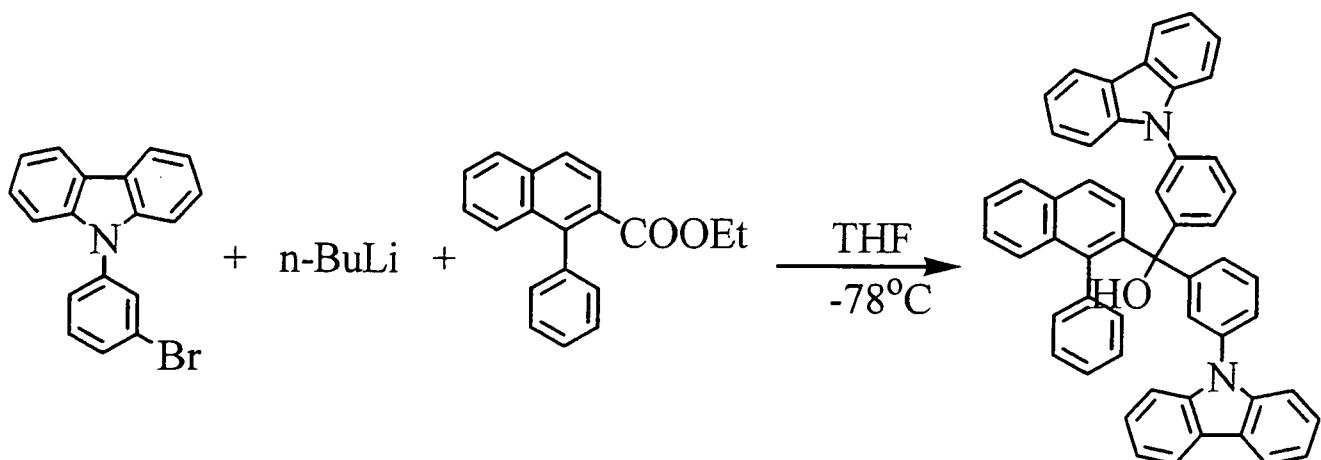
用迴旋濃縮儀將大部分的乙醇(EtOH)抽走，再利用乙酸乙酯(EA)與水進行萃取，取得有機層並進行乾燥抽乾。

(2)

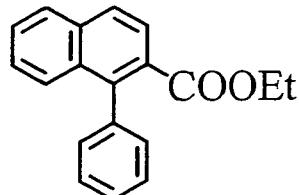


將兩個起始物與鹼混合在 500mL 單頸瓶中，加入溶劑 DMF (不需除水)。接著，加熱(約 150°C)迴流反應 24 小時。待回溫後，加入約 300mL 的乙酸乙酯(EA)並充分攪拌。利用過濾用瓷漏斗進行過濾。將鹽類與固體物事先除去。接著，加入約 100mL 食鹽水與 300mL 的水，再加入適量的乙酸乙酯進行萃取。多次萃取且抽乾後得到粗產物。利用管柱層析進行純化。

(3)

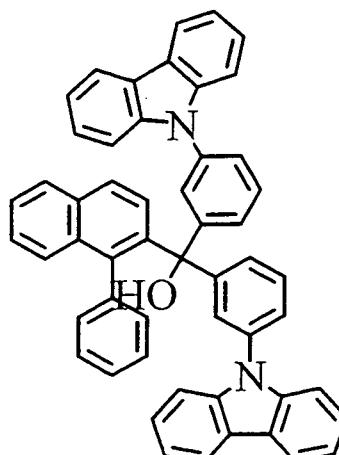
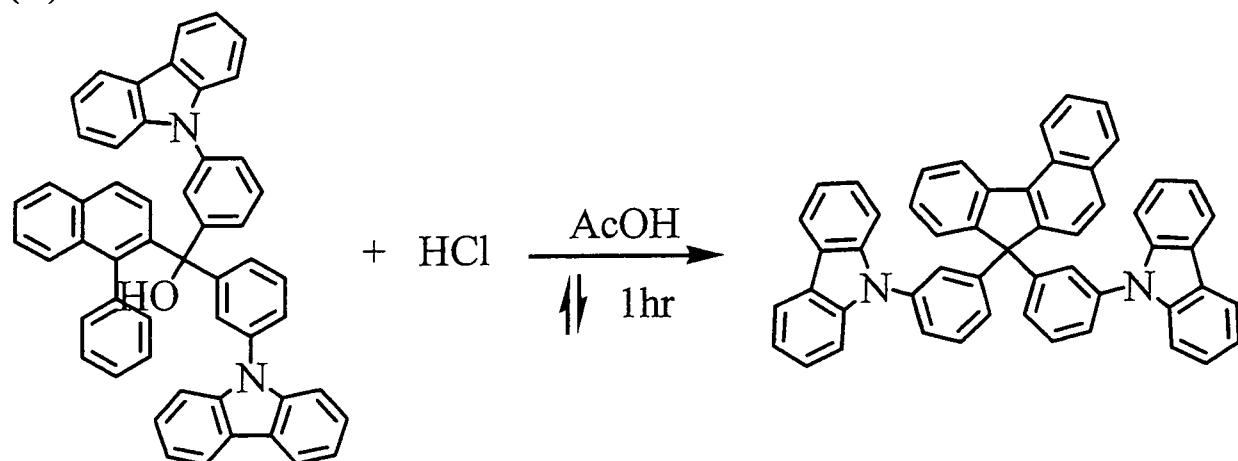


將起始物溶於無水的 THF 中，並降溫到 -78°C。在低溫下緩慢加入 n-BuLi。經過 30 分鐘後，再加入無水的酯類起



始物()，並回到室溫攪拌約 10 分鐘。再置入油鍋中進行迴流反應。經過兩小時後回到室溫，利用 EA 與水萃取，取有機層乾燥抽乾，可得油狀物。不需要經過純化，直接進行下一個步驟。

(4)

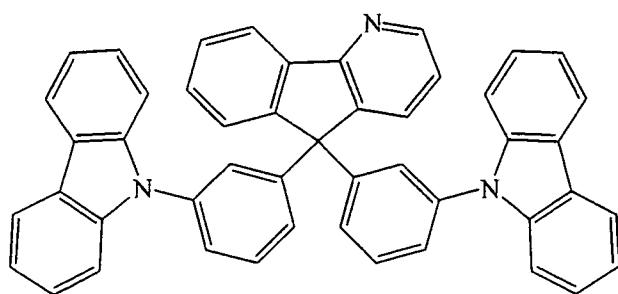


將未純化的油狀起始物()抽乾之後，加入溶劑醋酸，並滴入數滴的 HCl 作為酸性催化劑。置入

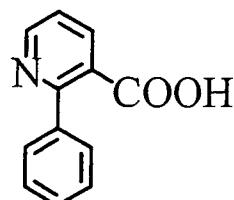
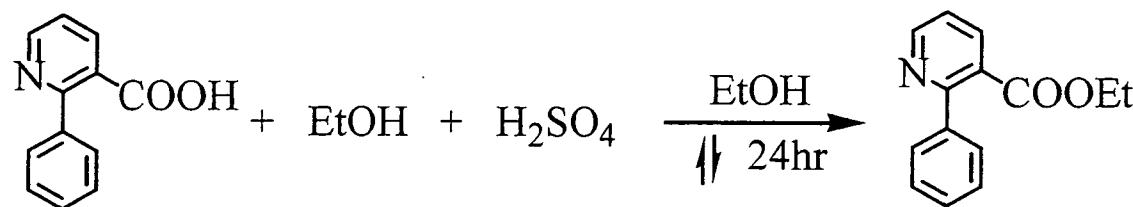
油鍋中進行迴流 1 小時。在反應過程中，發現逐漸有白色粉狀固體產生，初步判斷是生成產物之後，由於其對溶劑溶解度非常差而析出。當反應完成後，只需要加入大量清水，並進行過濾即完成化合物 DCzPNa 之合成。

【實施例 3】

本發明主發光體材料 III (化合物 DCzPN) 之合成



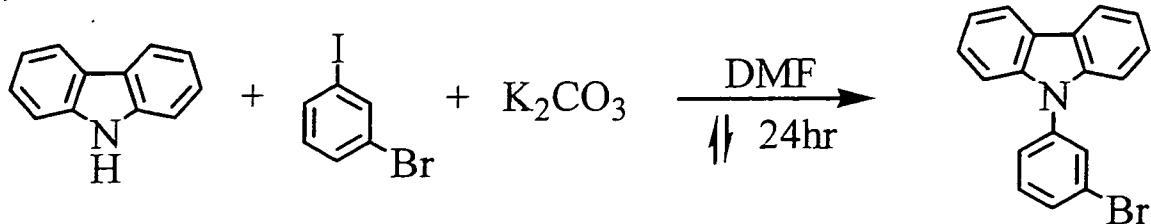
(1)



將酸基起始物()與溶劑兼反應物的乙醇(EtOH)混合後，加入催化量的硫酸(H₂SO₄)約 2~4 滴，加熱迴流反應約 24 小時。待回溫後，緩慢加入弱鹼碳酸氫鈉(NaHCO₃)水溶液將多餘的酸中和。確認呈現弱鹼性後，利用迴旋濃縮儀將大部分的乙醇(EtOH)抽走，再利用乙酸乙

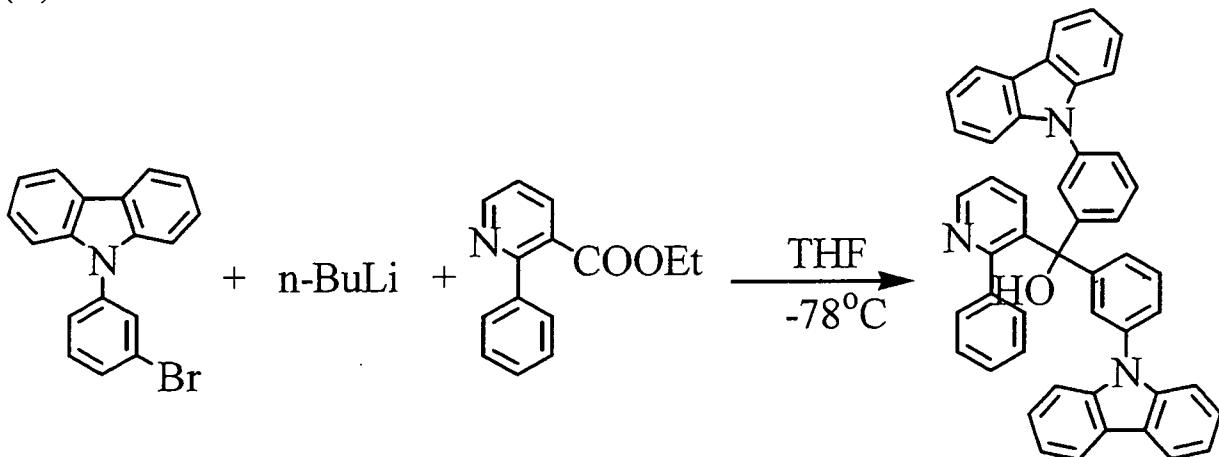
酯(EA)與水進行萃取，取得有機層並進行乾燥抽乾。

(2)



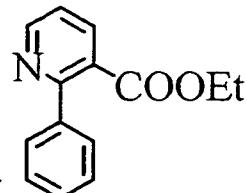
將兩個起始物與鹼混合在 500mL 單頸瓶中，加入溶劑 DMF (不需除水)。接著，加熱(約 $150^{\circ}C$)迴流反應 24 小時。待回溫後，加入約 300mL 的乙酸乙酯(EA)並充分攪拌。利用過濾用瓷漏斗進行過濾。將鹽類與固體物事先除去。接著，加入約 100mL 食鹽水與 300mL 的水，再加入適量的乙酸乙酯進行萃取。多次萃取且抽乾後得到粗產物。利用管柱層析進行純化。

(3)



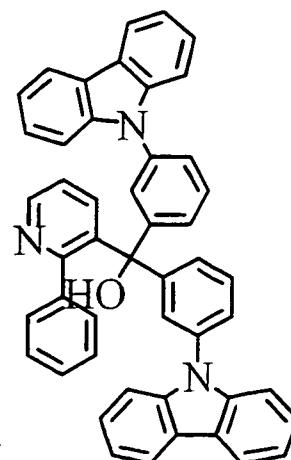
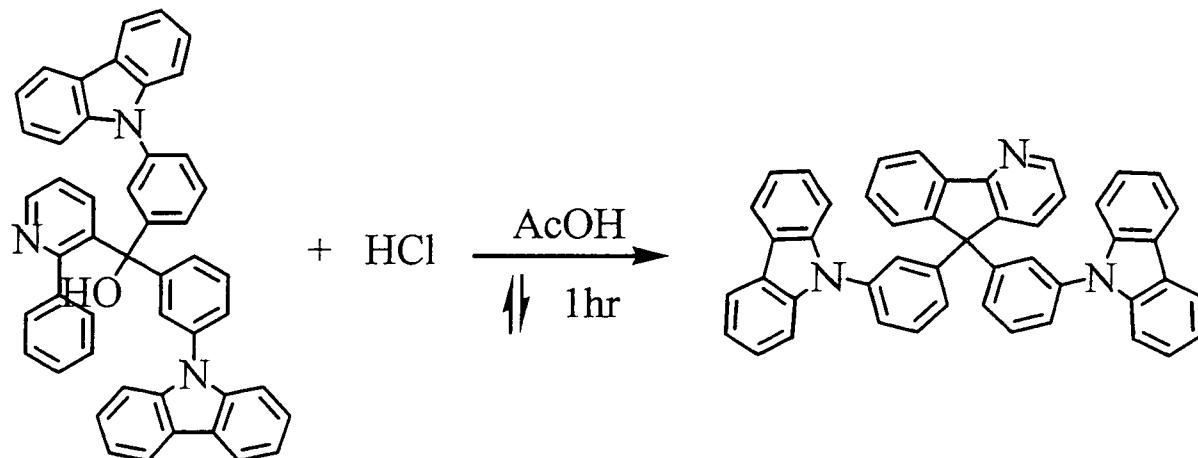
將起始物溶於無水的 THF 中，並降溫到 $-78^{\circ}C$ 。在低溫

下緩慢加入 n-BuLi。經過 30 分鐘後，再加入無水的酯類起



始物()，並回到室溫攪拌約 10 分鐘。再置入油鍋中進行迴流反應。經過兩小時後回到室溫，利用 EA 與水萃取，取有機層乾燥抽乾，可得油狀物。不需要經過純化，直接進行下一個步驟。

(4)

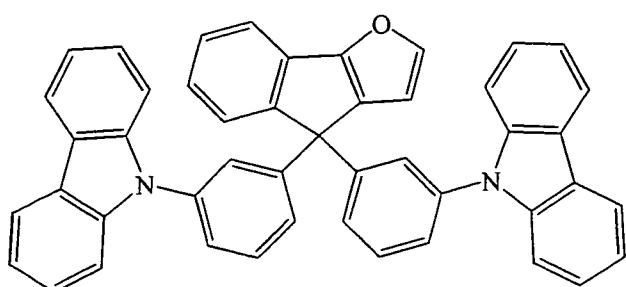


將未純化的油狀起始物()抽乾之後，加入溶劑醋酸，並滴入數滴的 HCl 作為酸性催化劑。置入油鍋中進行迴流 1 小時。在反應過程中，發現逐漸有白色粉狀

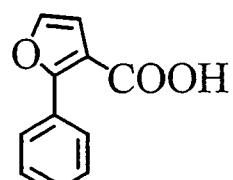
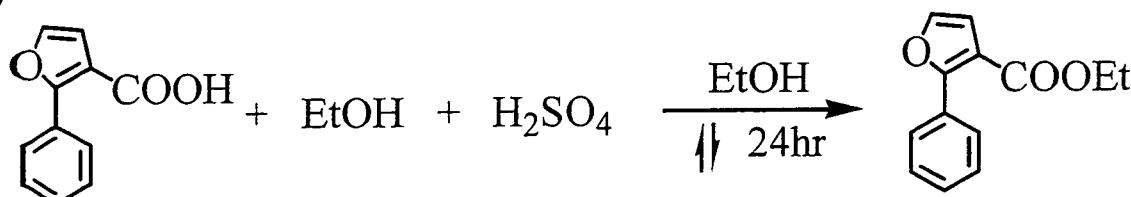
固體產生，初步判斷是生成產物之後，由於其對溶劑溶解度非常差而析出。當反應完成後，只需要加入大量清水，並進行過濾即完成化合物 DCzPN 之合成。

【實施例 4】

本發明主發光體材料 IV (化合物 DCzPO) 之合成

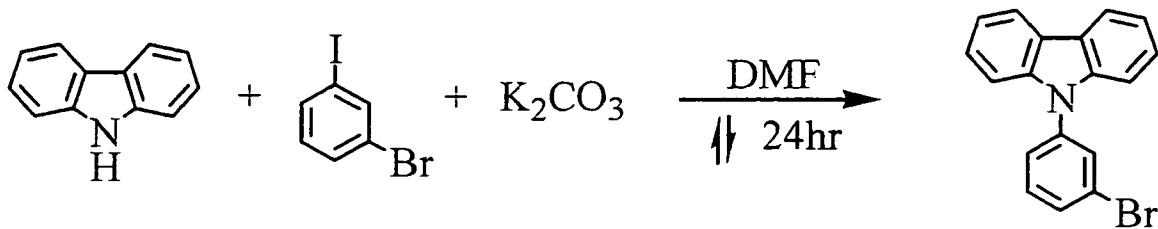


(1)



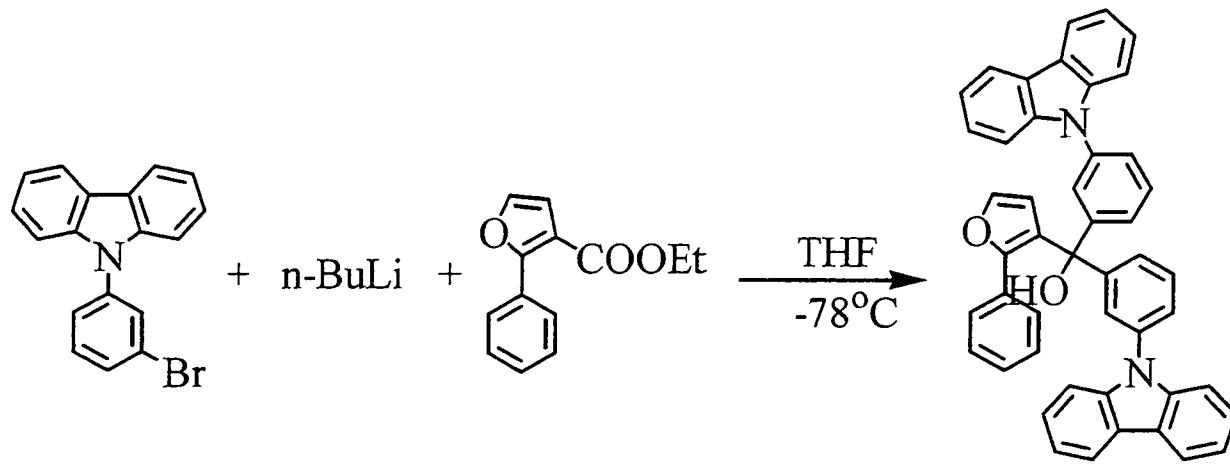
將酸基起始物()與溶劑兼反應物的乙醇(EtOH)混合後，加入催化量的硫酸(H₂SO₄)約 2~4 滴，加熱迴流反應約 24 小時。待回溫後，緩慢加入弱鹼碳酸氫鈉(NaHCO₃)水溶液將多餘的酸中和。確認呈現弱鹼性後，利用迴旋濃縮儀將大部分的乙醇(EtOH)抽走，再利用乙酸乙酯(EA)與水進行萃取，取得有機層並進行乾燥抽乾。

(2)

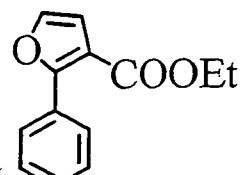


將兩個起始物與鹼混合在 500mL 單頸瓶中，加入溶劑 DMF (不需除水)。接著，加熱(約 150°C)迴流反應 24 小時。待回溫後，加入約 300mL 的乙酸乙酯(EA)並充分攪拌。利用過濾用瓷漏斗進行過濾。將鹽類與固體物事先除去。接著，加入約 100mL 食鹽水與 300mL 的水，再加入適量的乙酸乙酯進行萃取。多次萃取且抽乾後得到粗產物。利用管柱層析進行純化。

(3)

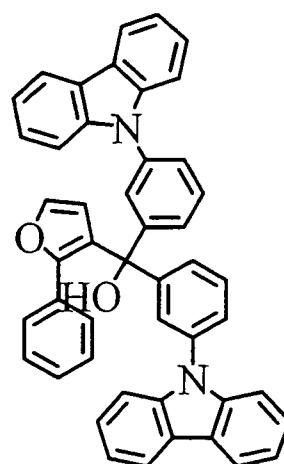
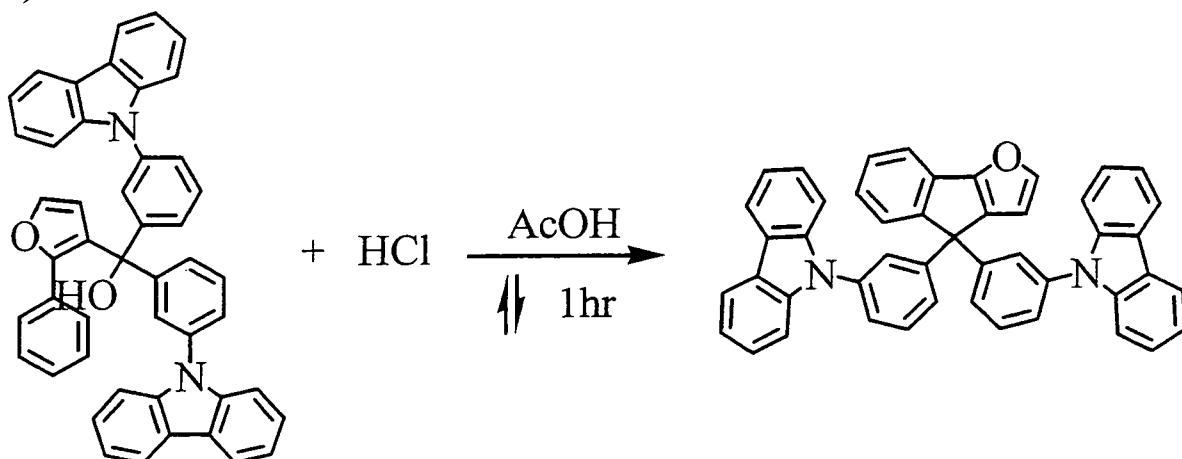


將起始物溶於無水的 THF 中，並降溫到 -78°C。在低溫下緩慢加入 n-BuLi。經過 30 分鐘後，再加入無水的酯類起



始物()，並回到室溫攪拌約 10 分鐘。再置入油鍋中進行迴流反應。經過兩小時後回到室溫，利用 EA 與水萃取，取有機層乾燥抽乾，可得油狀物。不需要經過純化，直接進行下一個步驟。

(4)

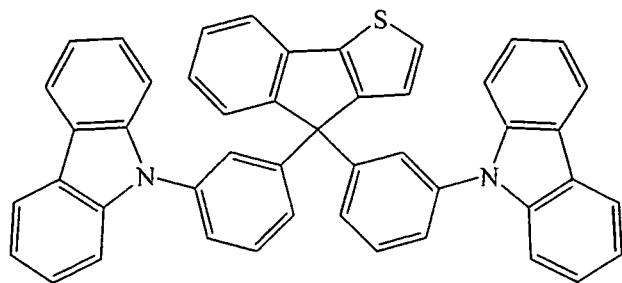


將未純化的油狀起始物()抽乾之後，加入溶劑醋酸，並滴入數滴的 HCl 作為酸性催化劑。置入油鍋中進行迴流 1 小時。在反應過程中，發現逐漸有白色粉狀固體產生，初步判斷是生成產物之後，由於其對溶劑溶解度非常差而析出。當反應完成後，只需要加入大量清水，

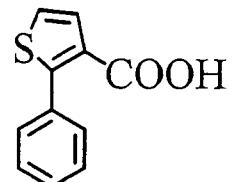
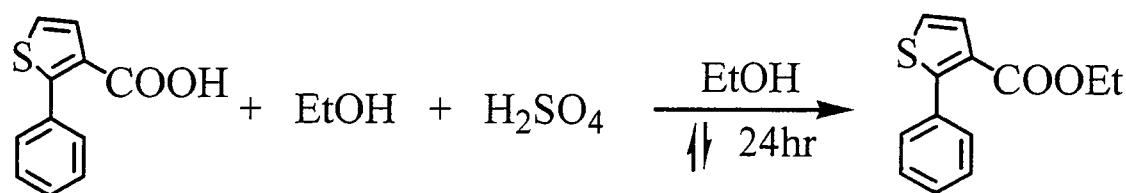
並進行過濾即完成化合物 DCzPO 之合成。

【實施例 5】

本發明主發光體材料 V (化合物 DCzPS) 之合成

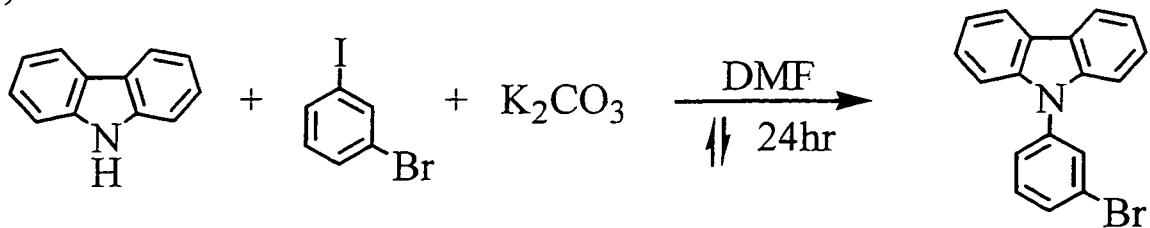


(1)



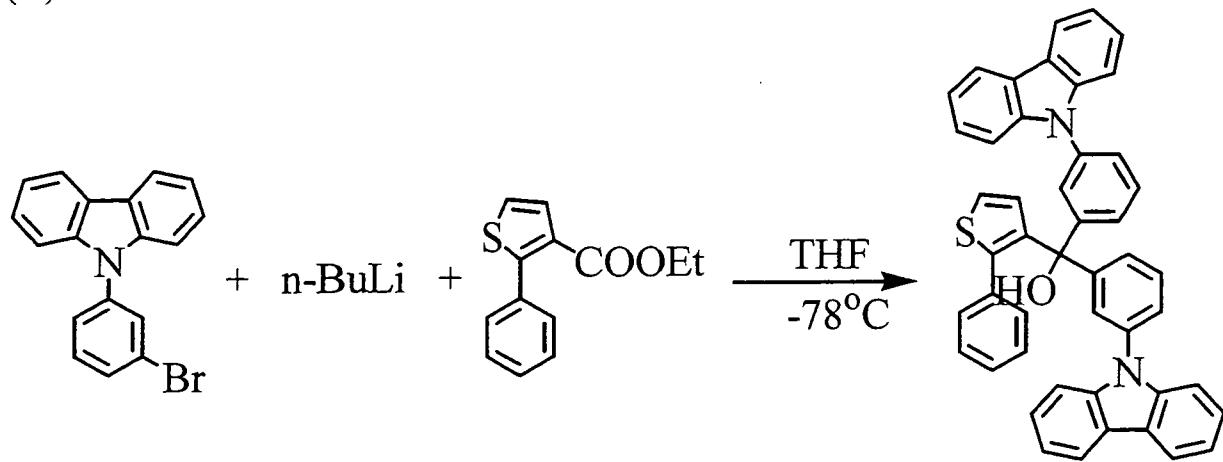
將酸基起始物()與溶劑兼反應物的乙醇(EtOH)混合後，加入催化量的硫酸(H₂SO₄)約 2~4 滴，加熱迴流反應約 24 小時。待回溫後，緩慢加入弱鹼碳酸氫鈉(NaHCO₃)水溶液將多餘的酸中和。確認呈現弱鹼性後，利用迴旋濃縮儀將大部分的乙醇(EtOH)抽走，再利用乙酸乙酯(EA)與水進行萃取，取得有機層並進行乾燥抽乾。

(2)

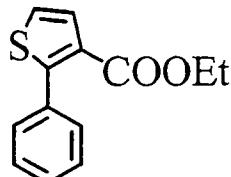


將兩個起始物與鹼混合在 500mL 單頸瓶中，加入溶劑 DMF (不需除水)。接著，加熱(約 150°C)迴流反應 24 小時。待回溫後，加入約 300mL 的乙酸乙酯(EA)並充分攪拌。利用過濾用瓷漏斗進行過濾。將鹽類與固體物事先除去。接著，加入約 100mL 食鹽水與 300mL 的水，再加入適量的乙酸乙酯進行萃取。多次萃取且抽乾後得到粗產物。利用管柱層析進行純化。

(3)

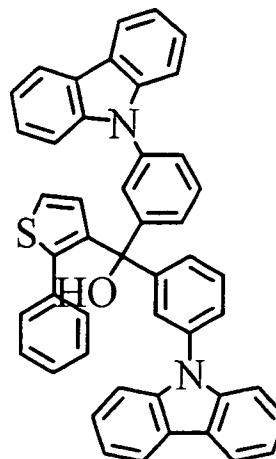
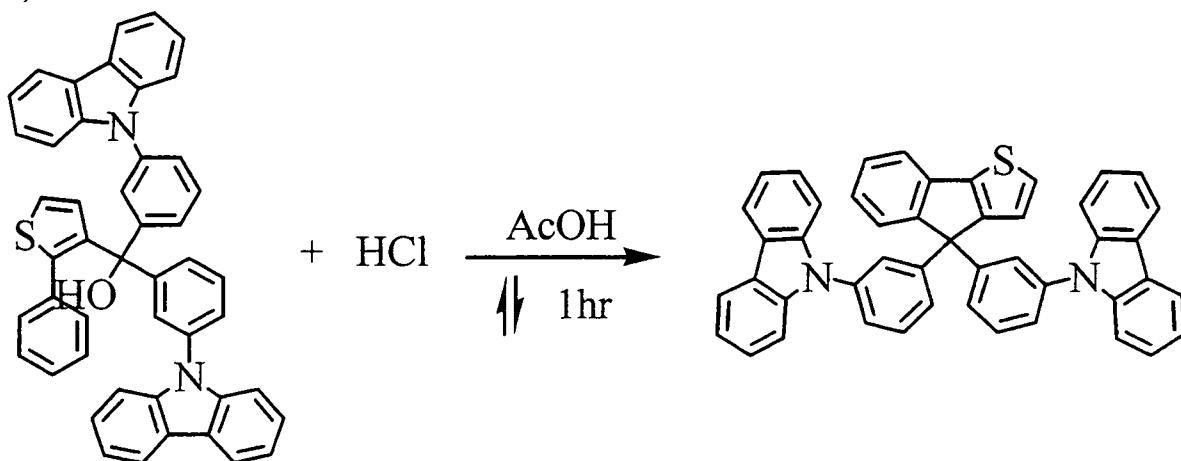


將起始物溶於無水的 THF 中，並降溫到 $-78^\circ C$ 。在低溫下緩慢加入 $n\text{-BuLi}$ 。經過 30 分鐘後，再加入無水的酯類起



始物()，並回到室溫攪拌約 10 分鐘。再置入油鍋中進行迴流反應。經過兩小時後回到室溫，利用 EA 與水萃取，取有機層乾燥抽乾，可得油狀物。不需要經過純化，直接進行下一個步驟。

(4)

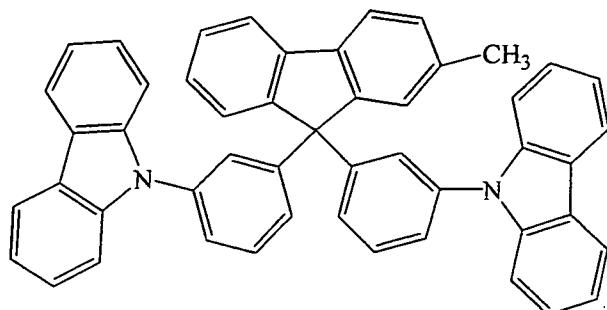


將未純化的油狀起始物()抽乾之後，加入溶劑醋酸，並滴入數滴的 HCl 作為酸性催化劑。置入油鍋中進行迴流 1 小時。在反應過程中，發現逐漸有白色粉狀固體產生，初步判斷是生成產物之後，由於其對溶劑溶解度非常差而析出。當反應完成後，只需要加入大量清水，

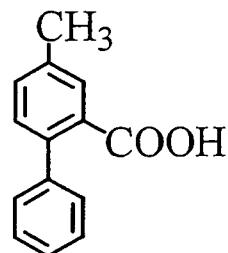
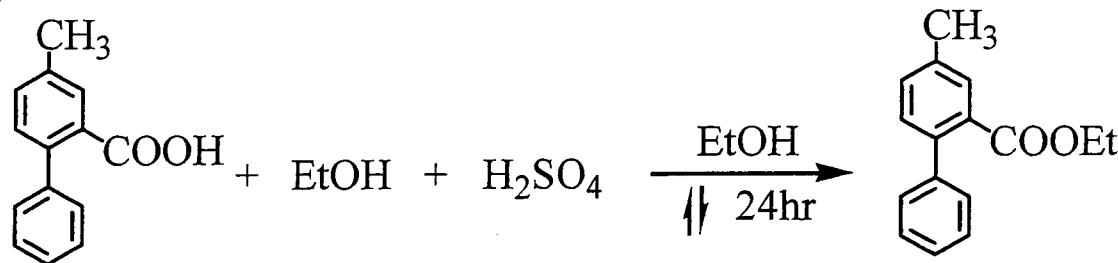
並進行過濾即完成化合物 DCzPS 之合成。

【實施例 6】

本發明主發光體材料 VI (化合物 DCzPC1) 之合成

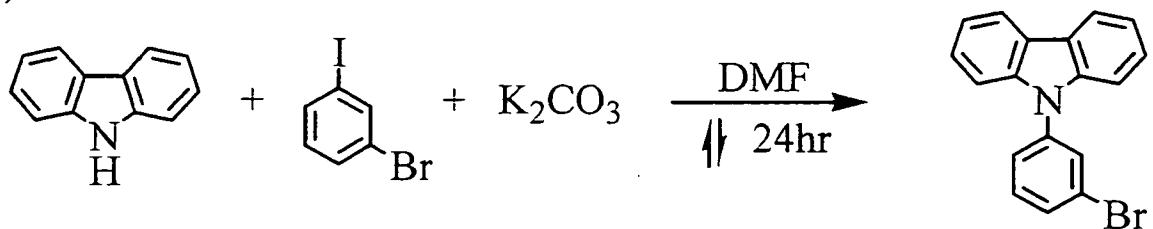


(1)



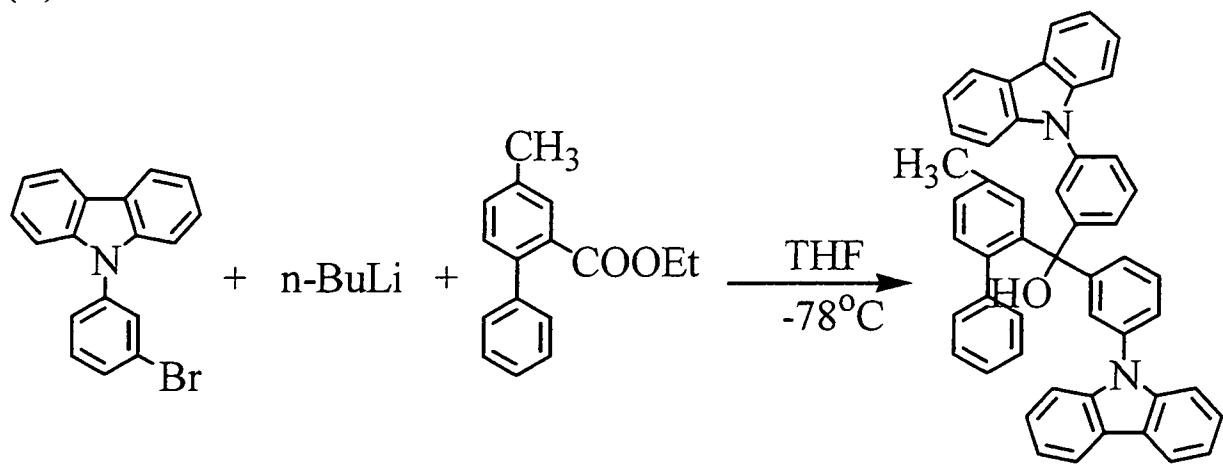
將酸基起始物()與溶劑兼反應物的乙醇(EtOH)混合後，加入催化量的硫酸(H₂SO₄)約 2~4 滴，加熱迴流反應約 24 小時。待回溫後，緩慢加入弱鹼碳酸氫鈉(NaHCO₃)水溶液將多餘的酸中和。確認呈現弱鹼性後，利用迴旋濃縮儀將大部分的乙醇(EtOH)抽走，再利用乙酸乙酯(EA)與水進行萃取，取得有機層並進行乾燥抽乾。

(2)

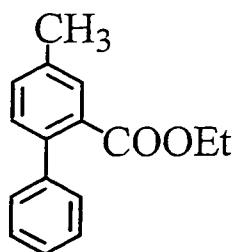


將兩個起始物與鹼混合在 500mL 單頸瓶中，加入溶劑 DMF (不需除水)。接著，加熱(約 150°C)迴流反應 24 小時。待回溫後，加入約 300mL 的乙酸乙酯(EA)並充分攪拌。利用過濾用瓷漏斗進行過濾。將鹽類與固體物事先除去。接著，加入約 100mL 食鹽水與 300mL 的水，再加入適量的乙酸乙酯進行萃取。多次萃取且抽乾後得到粗產物。利用管柱層析進行純化。

(3)

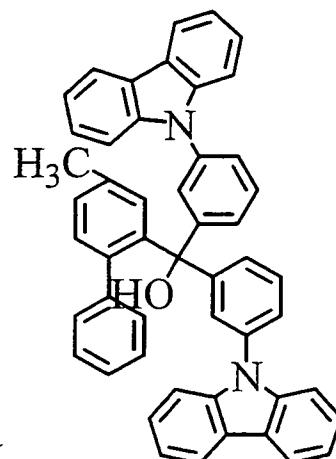
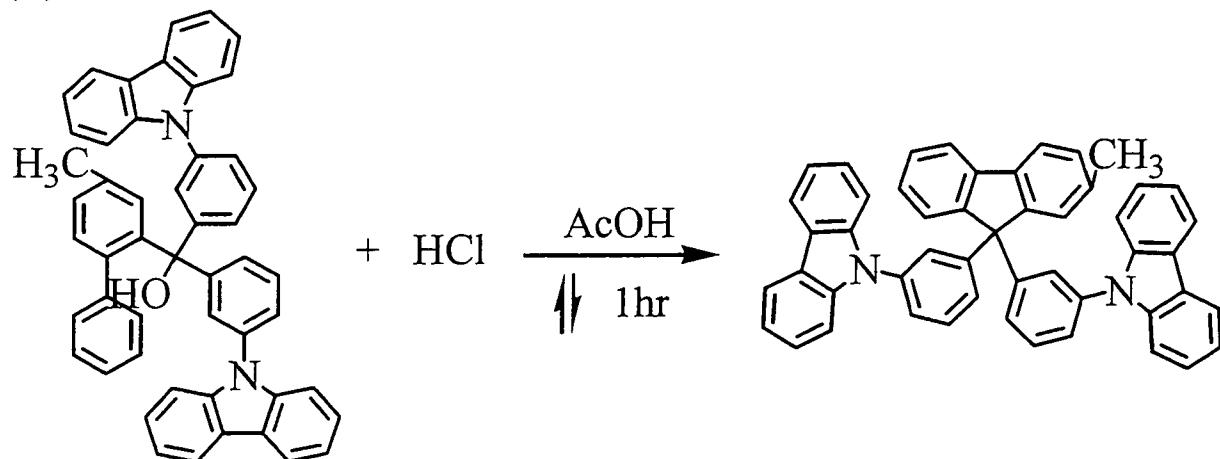


將起始物溶於無水的 THF 中，並降溫到 $-78^\circ C$ 。在低溫下緩慢加入 $n\text{-BuLi}$ 。經過 30 分鐘後，再加入無水的酯類起



始物()，並回到室溫攪拌約 10 分鐘。再置入油鍋中進行迴流反應。經過兩小時後回到室溫，利用 EA 與水萃取，取有機層乾燥抽乾，可得油狀物。不需要經過純化，直接進行下一個步驟。

(4)



將未純化的油狀起始物()抽乾之後，加入溶劑醋酸，並滴入數滴的 HCl 作為酸性催化劑。置入油鍋中進行迴流 1 小時。在反應過程中，發現逐漸有白色粉狀固體產生，初步判斷是生成產物之後，由於其對溶劑溶

解度非常差而析出。當反應完成後，只需要加入大量清水，並進行過濾即完成化合物 **DCzPC1** 之合成。

【實施例 7】

本發明主發光體材料之物理特性

(1) HOMO 與 LUMO 能階

利用 AC3 與 UV 測量儀器計算 HOMO/LUMO 能階。

首先，利用 AC3 儀器測得曲線後，取兩切線交點即為 HOMO 能階。接著，利用 UV 量測光譜經由計算得能階差(S_1)。兩者相減可得 LUMO 能階。

(2) 三重態能階(T_1)

利用螢光儀低溫磷光量測技術測得起始(onset)最短波長。 $T_1=1240/\text{最短波長}$ 。

下表 1 為本發明主發光體材料與習知主發光體材料其物理特性(例如能階差(S_1)、三重態能階(T_1)、HOMO、LUMO 及玻璃轉換溫度(T_g))之比較。

表 1

主發光體材料	S_1 (eV)	T_1 (eV)	HOMO	LUMO	T_g (°C)
DCzPP	3.55	3.01	6.10	2.55	145
DCzPNa	3.41	2.70	5.96	2.55	151
DCzPN	3.54	2.78	6.02	2.48	147

DCzPO	3.52	2.62	5.94	2.42	136
DCzPS	3.55	2.57	5.96	2.41	135
DCzPC1	3.54	2.97	6.05	2.51	146
TCTA	3.40	2.90	5.83	2.43	151
CBP	3.50	2.60	6.30	2.80	62
mCP	3.50	2.90	5.90	2.40	60

由表 1 可知，本發明主發光體材料 DCzPP 其玻璃轉換溫度(T_g)大於 140°C ，與常作為藍色磷光主發光體材料的 TCTA 在熱穩定性質上差異不大。而 DCzPP 的 HOMO、LUMO 也落在適合的位置，與一般 LUMO 為 2.70eV 的電子傳輸層搭配，能階僅相差 0.15eV ，因此，電子注入非常容易。值得注意的是，利用螺旋(spiro)方式所形成的 DCzPP，其能階差(S_1)提升至 3.55eV ，另外，三重態能階(T_1)也提升至 3.01eV ，足以作為優異之藍色磷光 OLED 元件主發光體材料。

【實施例 8】

本發明有機發光二極體 I 之製作與性能測試

首先，提供一銦錫氧化物(indium-tin-oxide, ITO)玻璃基板作為陽極。基板先以市售玻璃清洗劑清洗，再以去離子水清洗並烘乾之。接者，在 ITO 玻璃基板上蒸鍍 TAPC 作為電洞傳輸層。之後，在電洞傳輸層上以蒸鍍方式鍍上 DCzPP: FIrpic (5~15%)的發光層。接著，在發光層上蒸鍍

TmPyPB 作為電子傳輸層。之後，在電子傳輸層上蒸鍍碳酸銫(Cs_2CO_3)作為緩衝層。最後，在緩衝層上鍍上鋁(Al)作為陰極。至此，即完成本實施例有機發光二極體的製作。此元件組成如下：

ITO/TAPC/DCzPP: FIrpic/TmPyPB/ Cs_2CO_3 /Al

下表 2 為本發明主發光體材料 DCzPP 搭配不同濃度客發光體 FIrpic 所製作而成的有機發光二極體其分別在低電流密度 ($20\text{mA}/\text{cm}^2$) 與高電流密度 ($1,000\text{cd}/\text{m}^2$) 時的電流效率與發光效率。

表 2

FIrpic 濃度	電流效率 (cd/A)		發光效率 (lm/W)	
	$20\text{mA}/\text{cm}^2$	$1,000\text{cd}/\text{m}^2$	$20\text{mA}/\text{cm}^2$	$1,000\text{cd}/\text{m}^2$
5%	20.6	23.7	12.0	16.2
8%	21.1	25.7	12.3	17.6
10%	23.2	26.8	13.0	18.3
12%	20.5	23.1	11.9	15.8
15%	17.4	20.7	10.9	15.5

由表 2 可知，在摻雜不同濃度客發光體(FIrpic)的情況下，本實施例有機發光二極體其電流效率均有相當不錯的表現，尤其當 FIrpic 濃度為 10% 時，其電流效率高達 $26.8\text{cd}/\text{A}$ ($1,000\text{cd}/\text{m}^2$)。

【比較實施例 1】

習知有機發光二極體之製作與性能測試

首先，提供一銦錫氧化物(indium-tin-oxide, ITO)玻璃基板作為陽極。基板先以市售玻璃清洗劑清洗，再以去離子水清洗並烘乾之。接者，在 ITO 玻璃基板上蒸鍍 TAPC 作為電洞傳輸層。之後，在電洞傳輸層上以蒸鍍方式鍍上 TCTA: FIrpic (5~15%)的發光層。接著，在發光層上蒸鍍 TmPyPB 作為電子傳輸層。之後，在電子傳輸層上蒸鍍碳酸銫(Cs_2CO_3)作為緩衝層。最後，在緩衝層上鍍上鋁(Al)作為陰極。至此，即完成本實施例有機發光二極體的製作。

此元件組成如下：

ITO/TAPC/TCTA: FIrpic/TmPyPB/Cs₂CO₃/Al

下表 3 為習知主發光體材料 TCTA 搭配不同濃度客發光體 FIrpic 所製作而成的有機發光二極體其分別在低電流密度($20\text{mA}/\text{cm}^2$)與高電流密度($1,000\text{cd}/\text{m}^2$)時的電流效率與發光效率。

表 3

FIrpic 濃度	電流效率(cd/A)		發光效率(lm/W)	
	$20\text{mA}/\text{cm}^2$	$1,000\text{cd}/\text{m}^2$	$20\text{mA}/\text{cm}^2$	$1,000\text{cd}/\text{m}^2$
5%	15.4	16.9	8.5	11.7
8%	16.6	18.2	9.2	12.4
10%	18.1	19.9	10.1	14.2

12%	16.3	17.4	8.8	11.9
15%	14.3	15.4	7.4	11.1

雖以 TCTA 作為主發光體材料的有機發光二極體，同樣也是在客發光體濃度為 10% 時的效率最佳，但其效率卻遠低於以本發明 DCzPP 作為主發光體材料所製作的有機發光二極體的效率。

【實施例 9】

本發明有機發光二極體 II 之製作與性能測試

首先，提供一銦錫氧化物(indium-tin-oxide, ITO)玻璃基板作為陽極。基板先以市售玻璃清洗劑清洗，再以去離子水清洗並烘乾之。接者，在 ITO 玻璃基板上蒸鍍 TAPC 作為電洞傳輸層。之後，在電洞傳輸層上以蒸鍍方式鍍上 TCTA: FIrpic (10~15%) 的第一發光層。接著，在第一發光層上以蒸鍍方式鍍上 DCzPP: FIrpic (10~15%) 的第二發光層。之後，在第二發光層上蒸鍍 TmPyPB 作為電子傳輸層。接著，在電子傳輸層上蒸鍍碳酸銫(Cs_2CO_3)作為緩衝層。最後，在緩衝層上鍍上鋁(Al)作為陰極。至此，即完成本實施例有機發光二極體的製作。

此元件組成如下：

ITO/TAPC/TCTA:FIrpic/DCzPP:FIrpic/TmPyPB/Cs₂CO₃/Al

下表 4 為本發明主發光體材料 DCzPP 搭配不同濃度客

發光體 FIrpic 以及習知主發光體材料 TCTA 搭配不同濃度客發光體 FIrpic 所共同製作而成的有機發光二極體其分別在低電流密度($20\text{mA}/\text{cm}^2$)與高電流密度($1,000\text{cd}/\text{m}^2$)時的電流效率與發光效率。

表 4

FIrpic 濃度	電流效率(cd/A)		發光效率(lm/W)	
	$20\text{mA}/\text{cm}^2$	$1,000\text{cd}/\text{m}^2$	$20\text{mA}/\text{cm}^2$	$1,000\text{cd}/\text{m}^2$
10%	27.2	33.3	18.6	27.5
15%	25.8	30.2	17.6	23.7

由表 4 可知，本發明具有雙發光層的有機發光二極體，在亮度 $1,000\text{cd}/\text{m}^2$ ，客發光體濃度 10%的條件下，其元件發光效率高達 $27.5\text{lm}/\text{W}$ ，較本發明單發光層的有機發光二極體具有更優異的表現。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此項技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

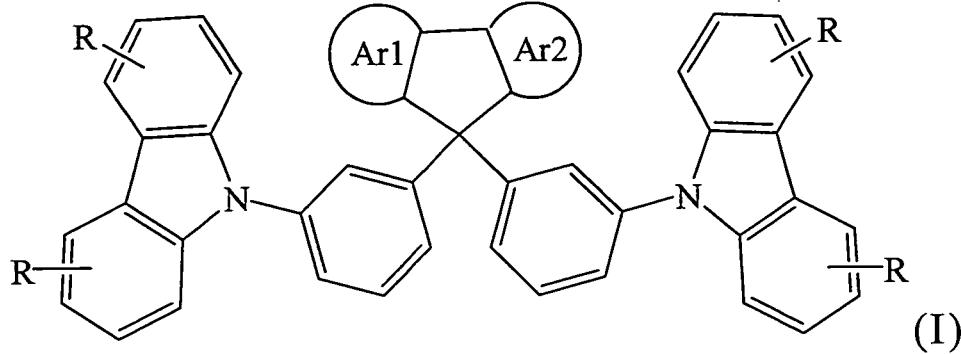
第 100139725 號

修正日期: 102.11.22

修正本

七、申請專利範圍：

1. 一種咔唑(carbazole)衍生物，具有下列化學式(I)：



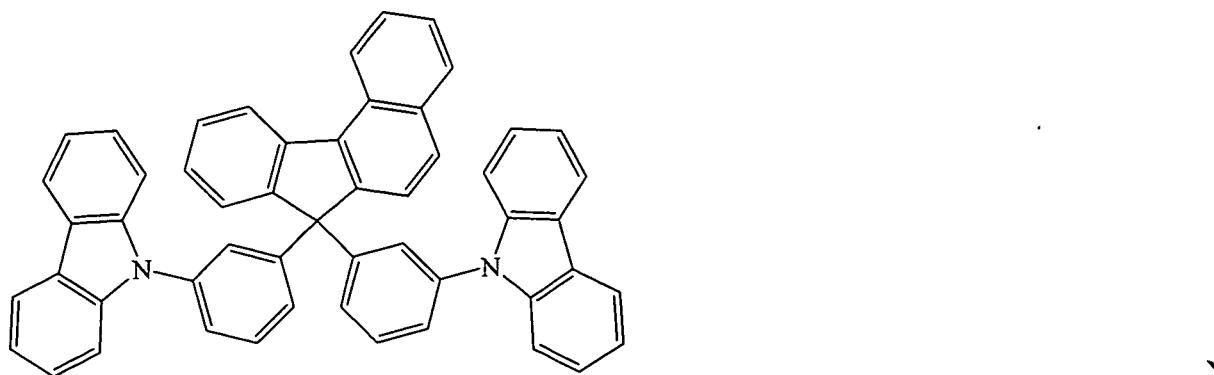
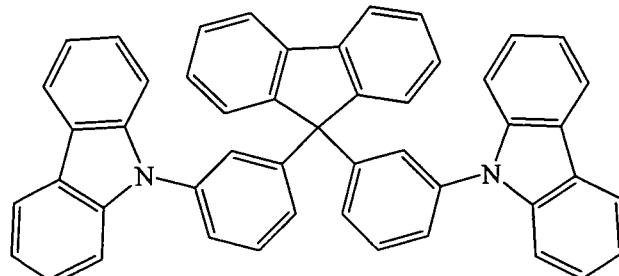
其中

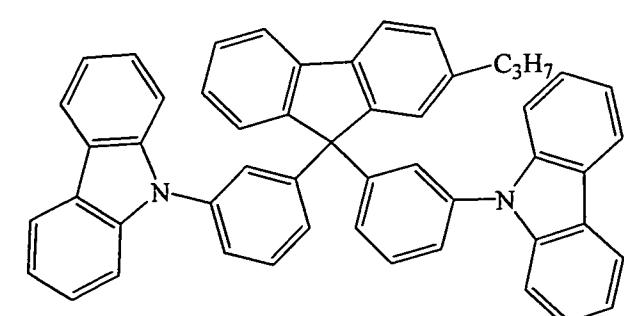
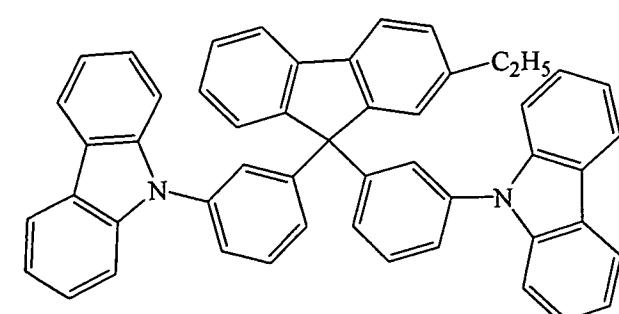
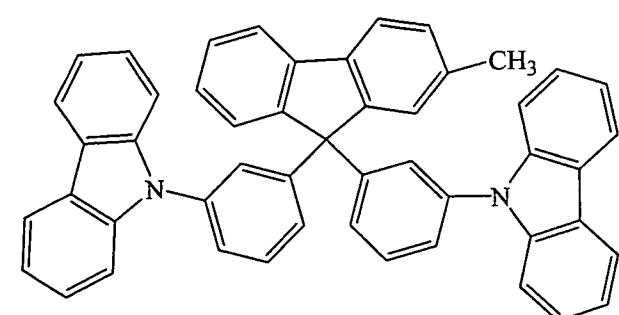
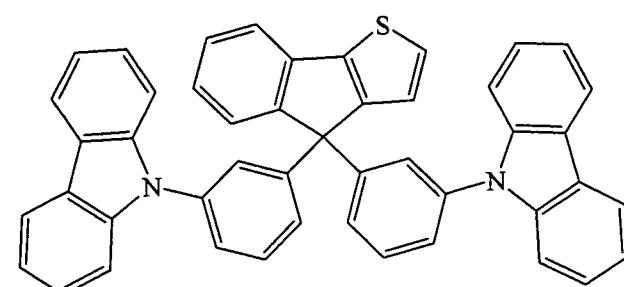
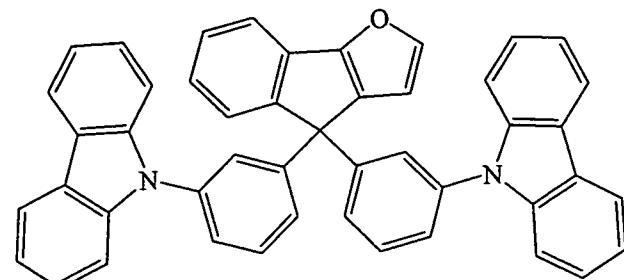
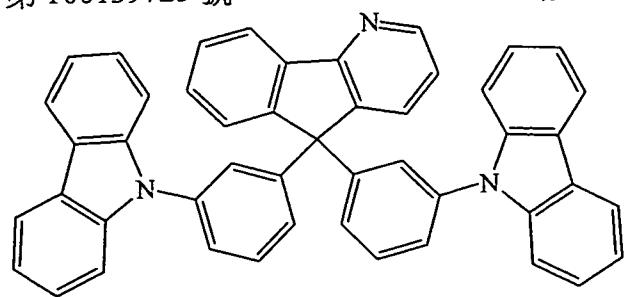
● Ar1 與 Ar2 獨立地為取代或未取代之苯基、萘基、吡啶、呋喃或噻吩；以及
R 為氫、甲基或第三丁基。

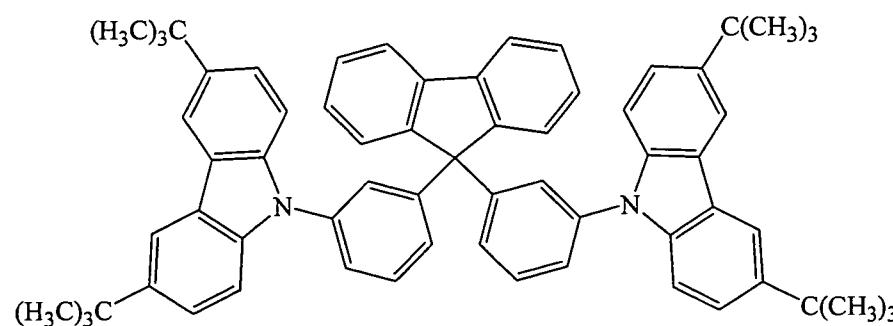
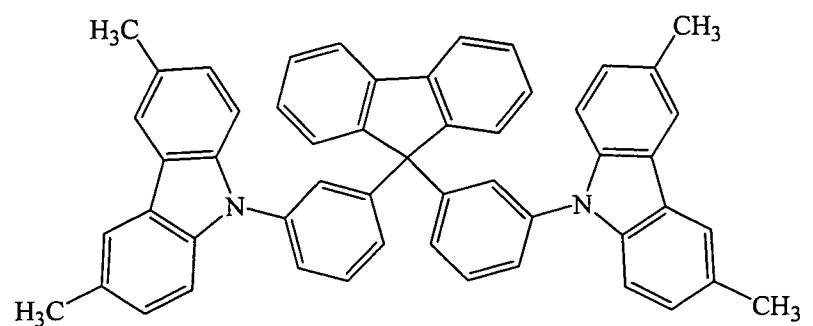
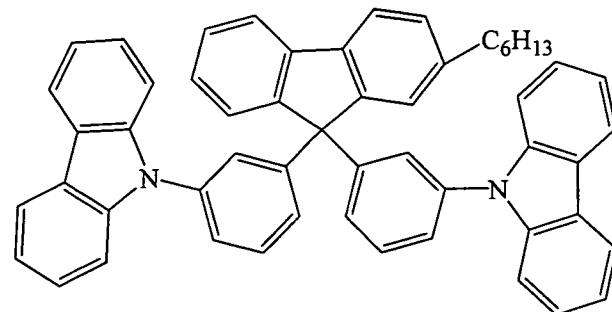
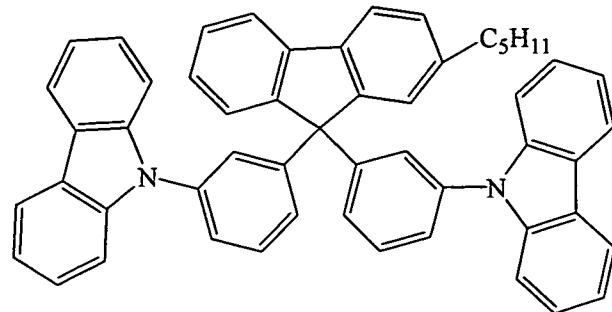
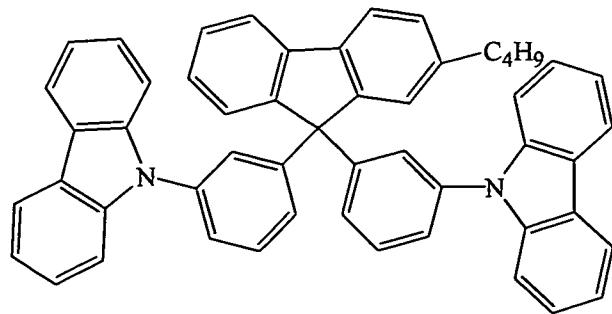
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之咔唑衍生物，其中 Ar1 與 Ar2 獨立地為 C1~6 烷基取代之苯基。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之咔唑衍生物，其中該

● 咪唑衍生物包括







或

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之咔唑衍生物，其中該
咔唑衍生物應用於有機發光二極體或有機太陽能電池。

5. 一種有機發光二極體，包括：

一陰極與一陽極；以及

一第一發光層，設置於該陰極與該陽極之間，其包含
一如申請專利範圍第 1 項所述之咔唑(carbazole)衍生物。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之有機發光二極體，其
中該第一發光層更包括一客發光體。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之有機發光二極體，其
中該客發光體之濃度介於 5~15%。

8. 如申請專利範圍第 5 項所述之有機發光二極體，更
包括一第二發光層，設置於該第一發光層與該陽極之間。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之有機發光二極體，其
中該第二發光層包括 4,4',4"- 三(咔唑-9-基)三苯基胺
(4,4',4"-tris(carbazol-9-yl)triphenylamine, TCTA)。

I425076

八、圖式：無。