

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103159745 A

(43) 申请公布日 2013.06.19

(21) 申请号 201110433396.5

C07D 487/04 (2006.01)

(22) 申请日 2011.12.16

C07F 7/10 (2006.01)

(71) 申请人 昱镭光电科技股份有限公司

H01L 51/54 (2006.01)

地址 中国台湾中坜市

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/56 (2006.01)

(72) 发明人 温世文 班如曼 傅益焕 郭晃铭

(74) 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司

公司 72003

代理人 崔香丹 洪燕

(51) Int. Cl.

C07D 403/14 (2006.01)

C07F 9/6558 (2006.01)

C07D 519/00 (2006.01)

权利要求书20页 说明书43页 附图13页

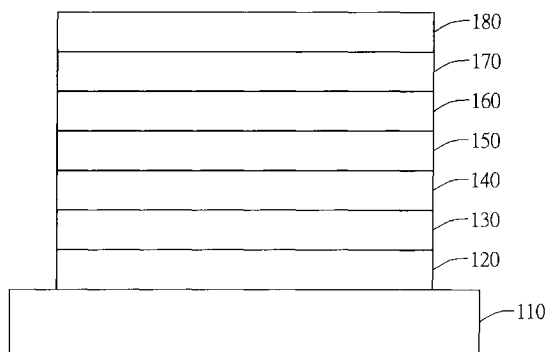
(54) 发明名称

用于有机电激发光装置的化合物及有机电激发光装置

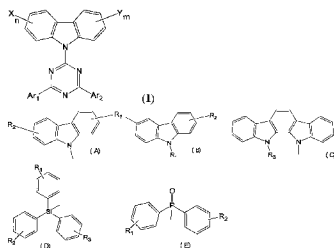
(57) 摘要

本发明提供一种用于有机电激发光装置的化合物及有机电激发光装置,该化合物具有式(I)的结构,其中,X及Y独立选自由式(A)、(B)、(C)、(D)或(E)表示的经烷基取代、经芳基取代或未经取代的咪唑、吡啶咪唑、三苯硅基及二苯磷氧化物组成的群;R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>独立地选自由氢、具有1至15个碳的烷基、具有6至15个碳的芳基、式(D)或(E)表示的经烷基取代、经芳基取代或未经取代的三苯硅基及二苯磷氧化物组成的群;m及n独立为0或1、限制条件是m+n为1或更大;以及Ar<sub>1</sub>及Ar<sub>2</sub>独立选自由经烷基取代、经芳基取代或未经取代的苯基、甲苯基、萘基、苄基、蒽基及菲基组成的

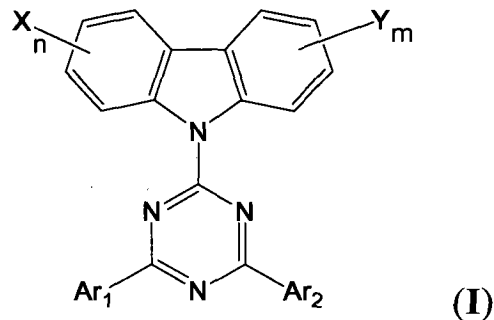
100



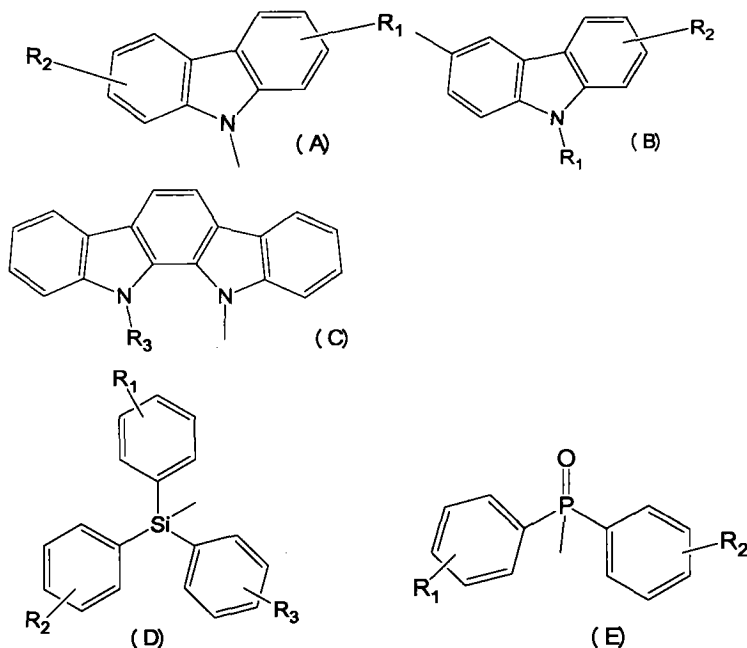
群。



1. 一种用于有机电激发光装置的式 (I) 的化合物：

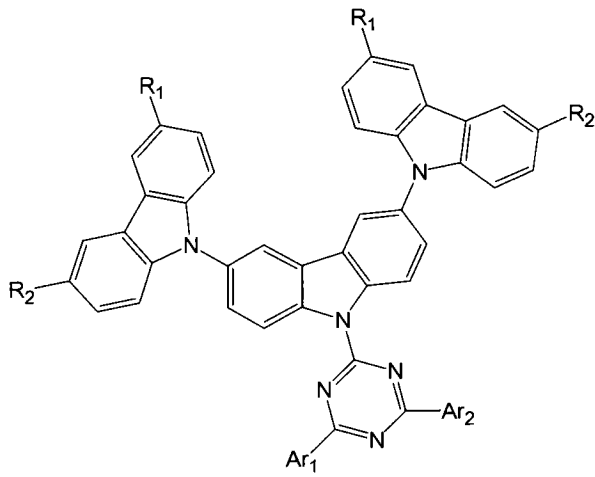


其中, X 及 Y 独立地选自由式 (A)、(B)、(C)、(D) 或 (E) 表示的经烷基取代、经芳基取代或未经取代的咪唑、吡啶咪唑、三苯硅基及二苯膦氧化物组成的群,

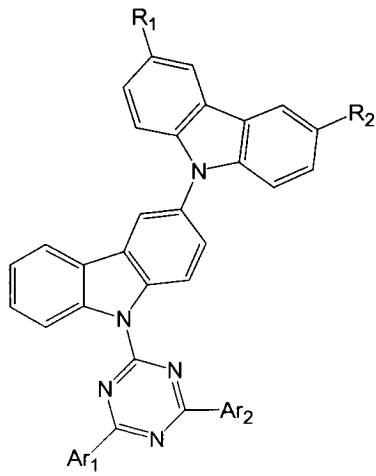


其中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  独立地选自由氢、具有 1 至 15 个碳的烷基、具有 6 至 15 个碳的芳基、式 (D) 或 (E) 表示的经烷基取代、经芳基取代或未经取代的三苯硅基及二苯膦氧化物组成的群;  $m$  及  $n$  独立地为 0 或 1, 限制条件是  $m+n$  为 1 或更大; 以及  $Ar_1$  及  $Ar_2$  独立地选自由经烷基取代、经芳基取代或未经取代的苯基、甲苯基、萘基、苄基、苝基及菲基组成的群。

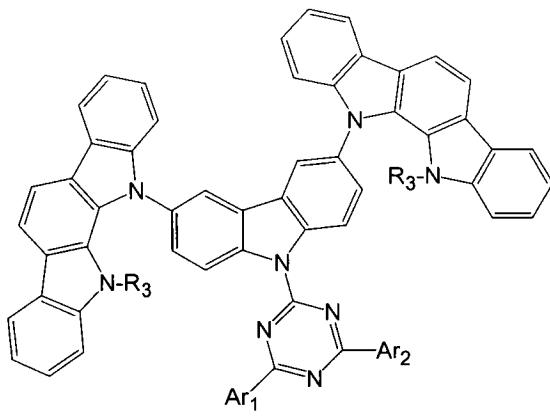
2. 如权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于, 该化合物为由式 (II) 至 (XIII) 表示的化合物中的一者:



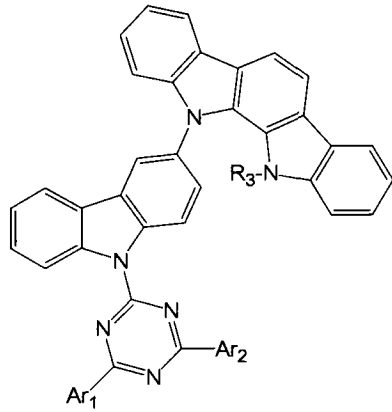
(II)



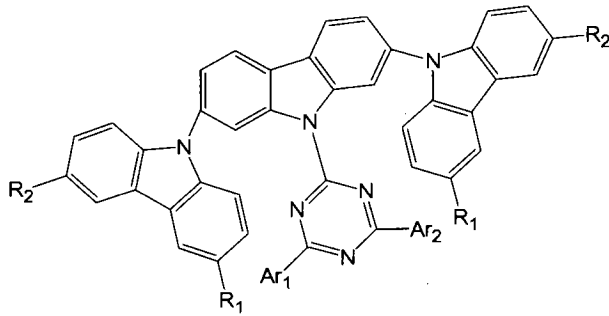
(III)



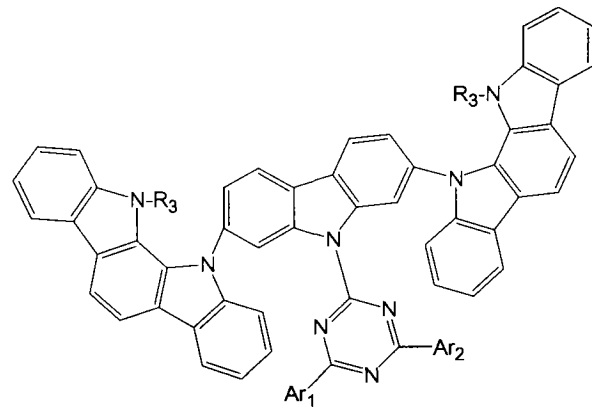
(IV)



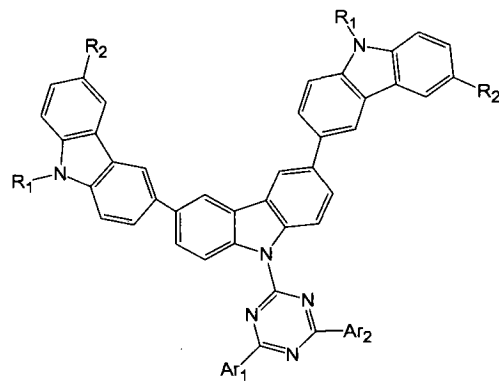
(V)



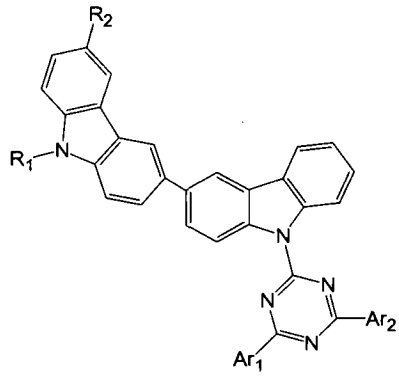
(VI)



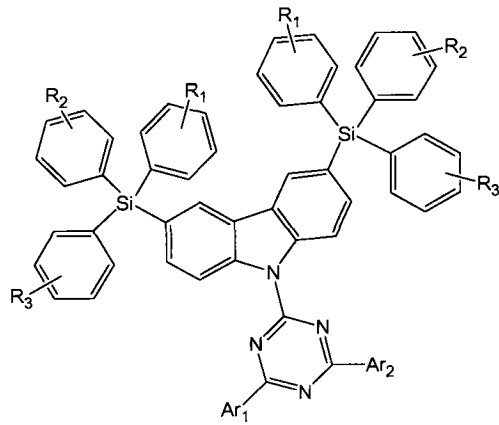
(VII)



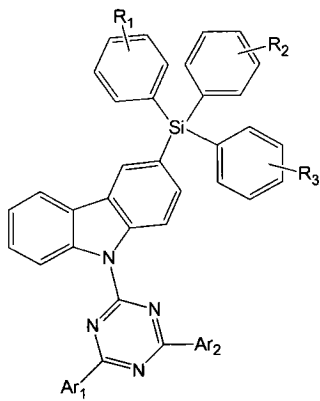
(VIII)



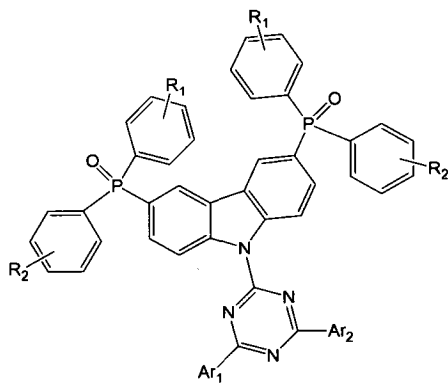
(IX)



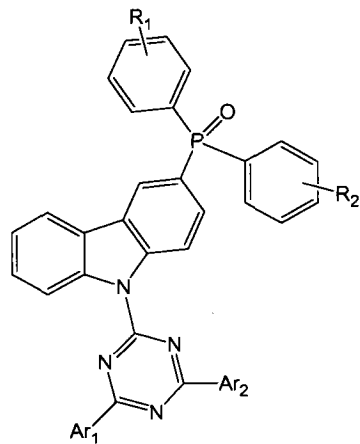
(X)



(XI)



(XII)



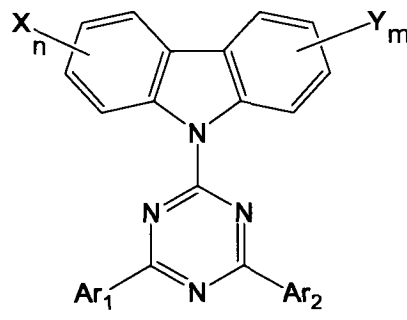
(XIII)

其中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  独立地选自由氢、经取代或未经取代的具有 1 至 10 个碳原子的烷基、经取代或未经取代的具有 5 至 10 个成环的碳原子的环烷基、经取代或未经取代的具有 7 至 15 个碳原子的芳烷基、经取代或未经取代的具有 6 至 15 个碳原子的芳香族烃基、式 (D) 或 (E) 表示的经烷基取代、经芳基取代或未经取代的三苯硅基及二苯膦氧化物组成的群;  $m$  及  $n$  独立地表示 0 或 1、限制条件是  $m+n$  为 1 或更大; 以及  $Ar_1$  及  $Ar_2$  独立地选自由经烷基取代、经芳基取代或未经取代的苯基、甲苯基、萘基、苄基、蒎基及菲基组成的群。

3. 一种用于有机电激发光装置的发光层, 包括:

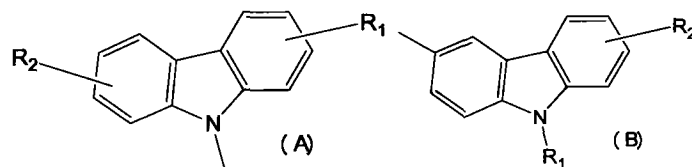
磷光掺杂物; 以及

式 (I) 的化合物



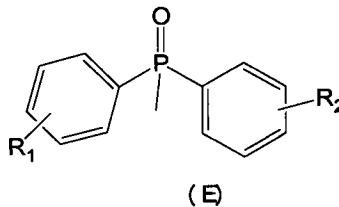
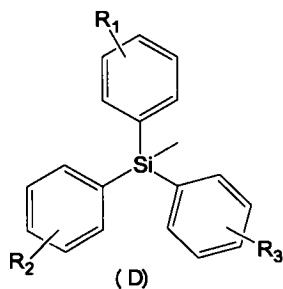
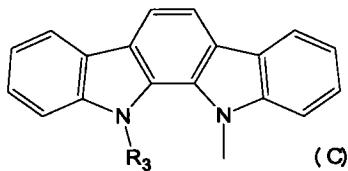
(I)

其中,  $X$  及  $Y$  独立地选自由式 (A)、(B)、(C)、(D) 或 (E) 表示的经烷基取代、经芳基取代或未经取代的咪唑、吡啶咪唑、三苯硅基及二苯膦氧化物组成的群,



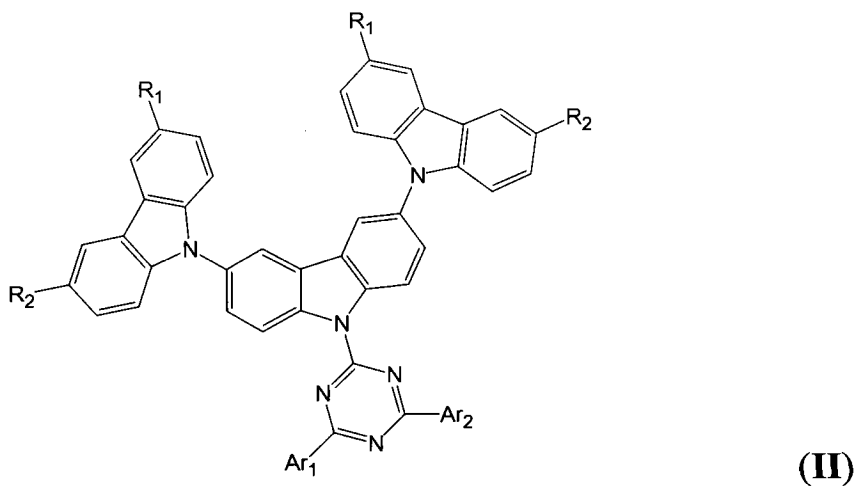
(A)

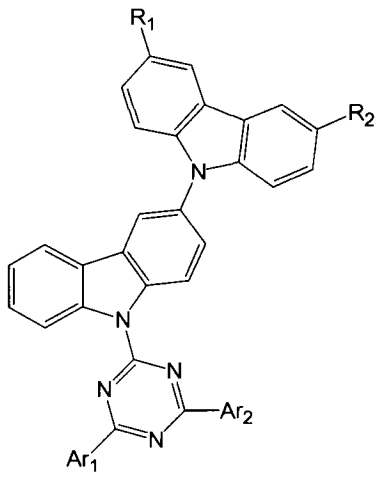
(B)



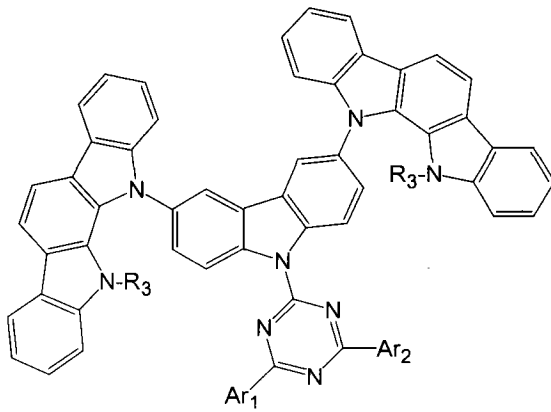
其中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  独立地选自由氢、具有 1 至 15 个碳的烷基、具有 6 至 15 个碳的芳基、式 (D) 或 (E) 表示的经烷基取代、经芳基取代或未经取代的三苯硅基及二苯膦氧化物组成的群;  $m$  及  $n$  独立地为 0 或 1、限制条件是  $m+n$  为 1 或更大; 以及  $Ar_1$  及  $Ar_2$  独立地选自由经烷基取代、经芳基取代或未经取代的苯基、甲苯基、萘基、苧基、蒽基及菲基组成的群。

4. 如权利要求 3 所述的发光层, 其特征在于, 该化合物为由式 (II) 至 (XIII) 表示的化合物中的一者:

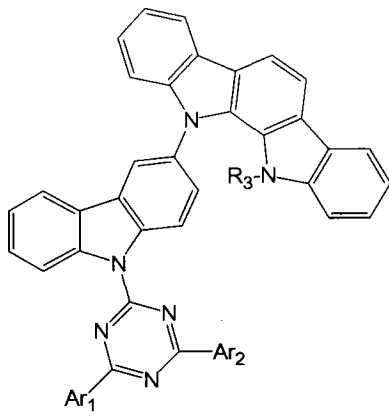




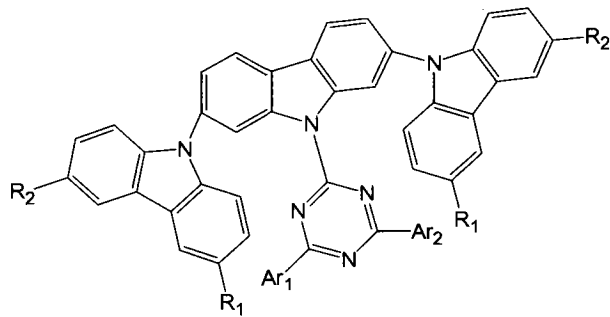
(III)



(IV)

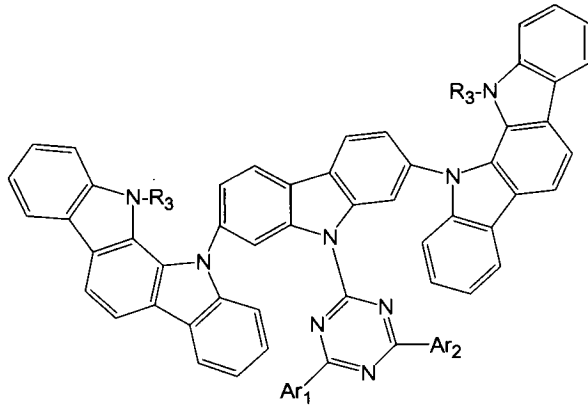


(V)

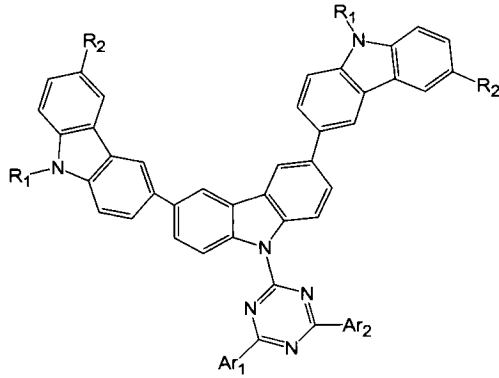


(VI)

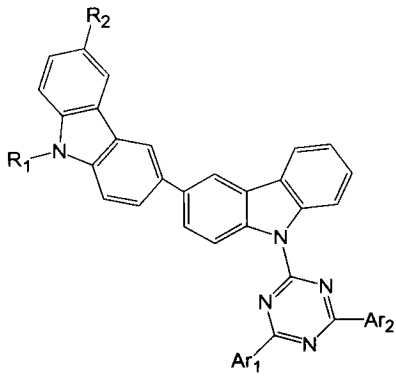




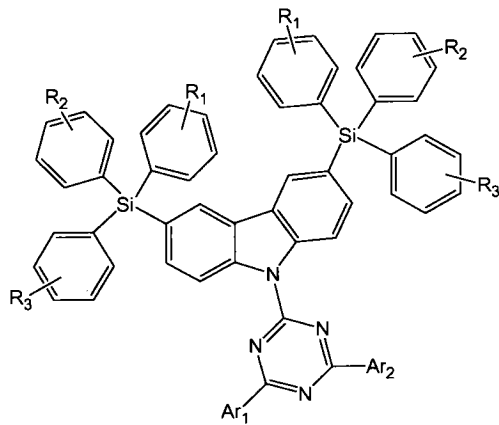
(VII)



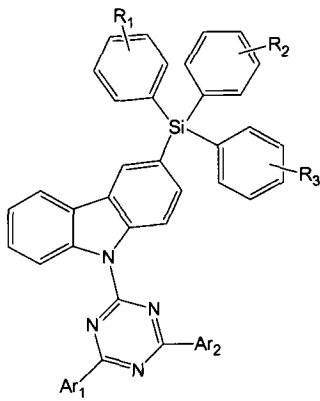
(VIII)



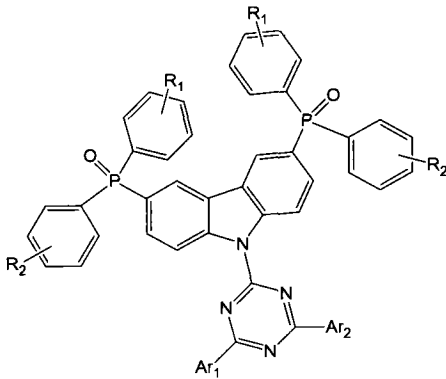
(IX)



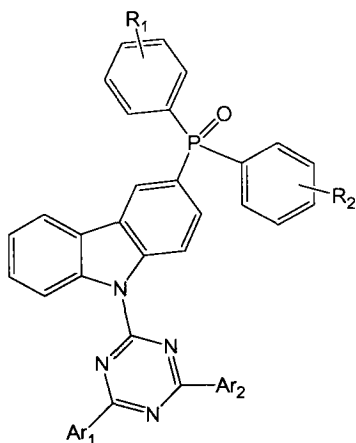
(X)



(XI)



(XII)



(XIII)

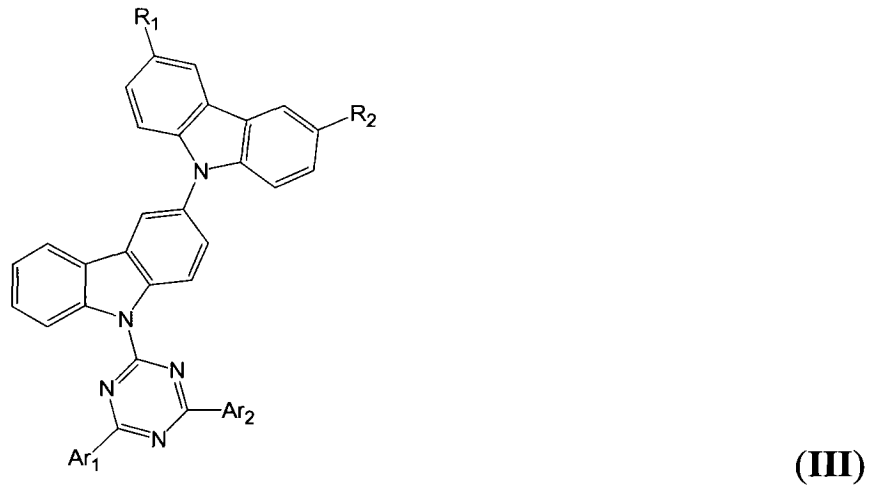
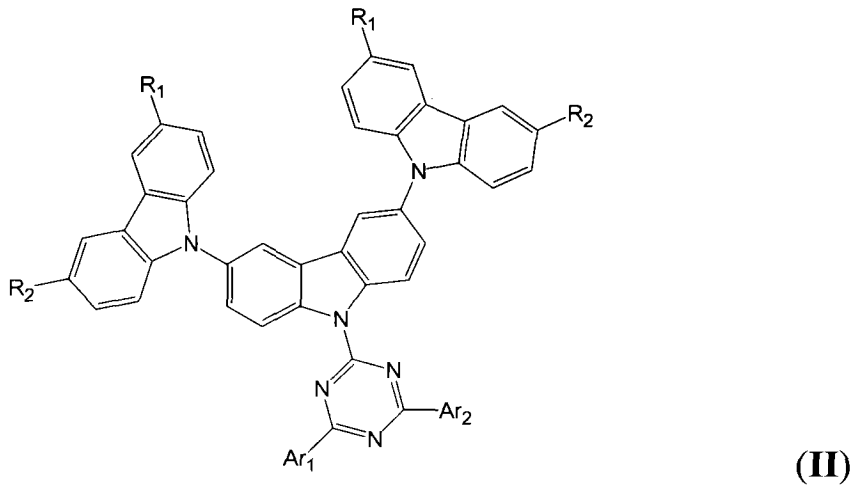
其中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  独立地选自由氢、经取代或未经取代的具有 1 至 10 个碳原子的烷基、经取代或未经取代的具有 5 至 10 个成环的碳原子的环烷基、经取代或未经取代的具有 7 至 15 个碳原子的芳烷基、经取代或未经取代的具有 6 至 15 个碳原子的芳香族烃基、式 (D) 或 (E) 表示的经烷基取代、经芳基取代或未经取代的三苯硅基及二苯磷氧化物组成的群;  $m$  及  $n$  独立地表示 0 或 1、限制条件是  $m+n$  为 1 或更大; 以及  $Ar_1$  及  $Ar_2$  独立地选自由经烷基取代、经芳基取代或未经取代的苯基、甲苯基、萘基、苄基、蒽基及菲基组成的群。

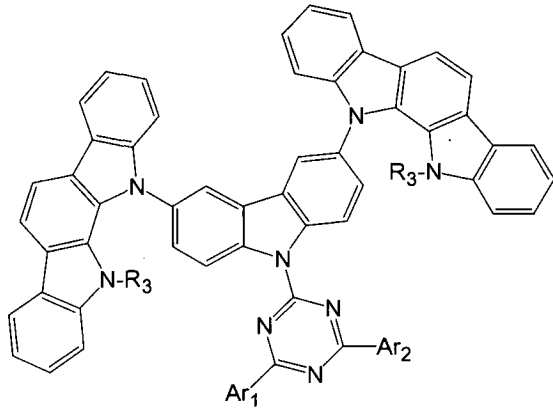
5. 如权利要求 3 所述的发光层, 其特征在于, 该磷光掺杂物为包括选自由下述组成的群中的至少一种金属的有机金属络合物: 钕、铈、钇、银、镧、铕、铥、铂及金。

6. 如权利要求 3 所述的发光层, 其特征在于, 该磷光掺杂物为  $Ir(ppy)_3$ 、 $Ir(bt)_2(acac)$ 、 $FIrpic$  及  $PtOEt_3$  中的一者。

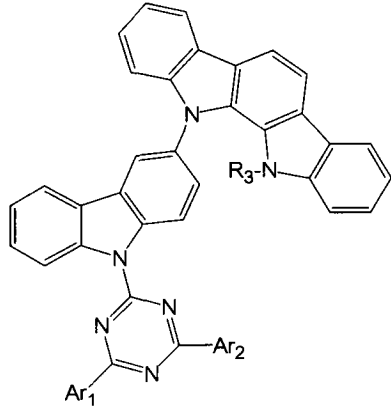
7. 如权利要求 3 所述的发光层, 其特征在于, 包括 3wt% 至 10wt% 的磷光掺杂物。

8. 一种有机电激发光装置,包括:具有选自式 (II) 至 (XIII) 的化学式的化合物的发光层;以及磷光掺杂物,

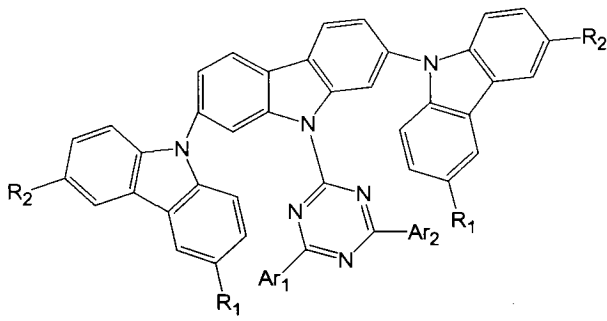




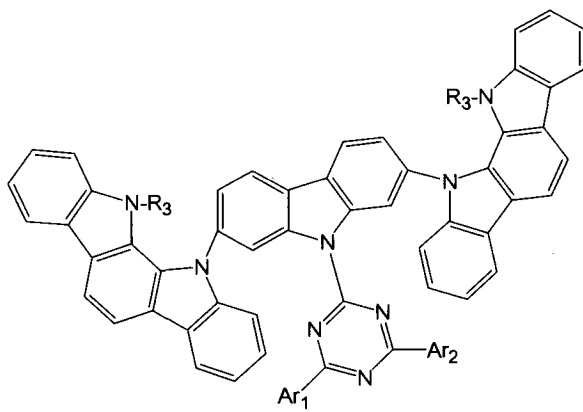
(IV)



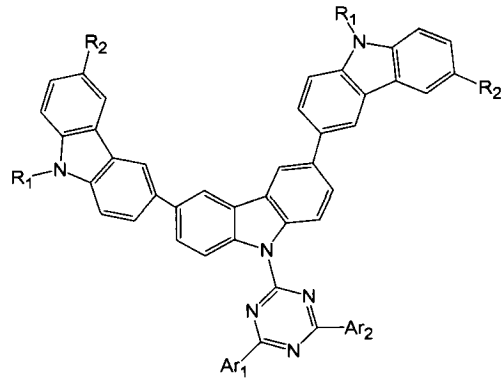
(V)



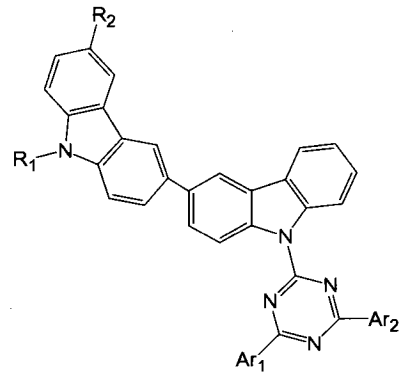
(VI)



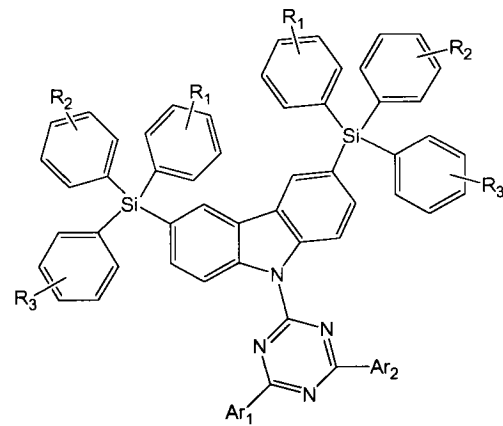
(VII)



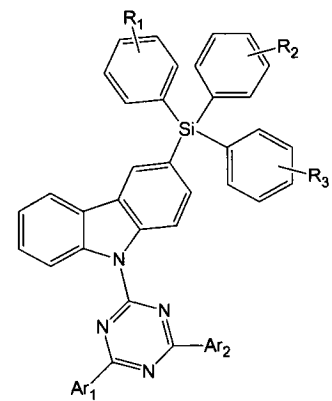
(VIII)



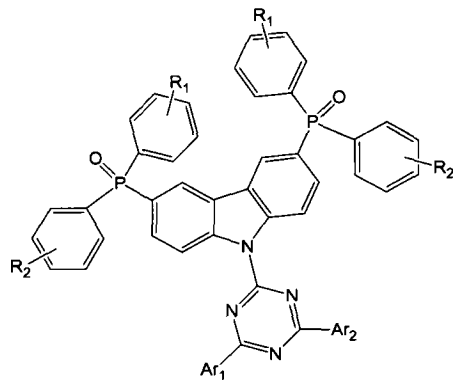
(IX)



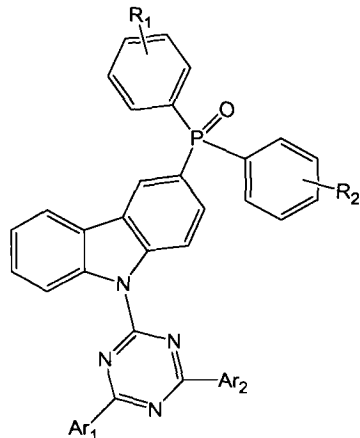
(X)



(XI)



(XII)



(XIII)

其中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  独立地选自由氢、经取代或未经取代的具有 1 至 10 个碳原子的烷基、经取代或未经取代的具有 5 至 10 个成环的碳原子的环烷基、经取代或未经取代的具有 7 至 15 个碳原子的芳烷基、经取代或未经取代的具有 6 至 15 个碳原子的芳香族烃基、式 (D) 或 (E) 表示的经烷基取代、经芳基取代或未经取代的三苯硅基及二苯膦氧化物组成的群;  $m$  及  $n$  独立地表示 0 或 1、限制条件是  $m+n$  为 1 或更大; 以及  $Ar_1$  及  $Ar_2$  独立地选自由经烷基取代、经芳基取代或未经取代的苯基、甲苯基、萘基、苄基、蒽基及菲基组成的群。

9. 如权利要求 8 所述的有机电激发光装置, 其特征在于, 该磷光掺杂物为包括选自由下述组成的群中的至少一种金属的有机金属络合物: 钕、铈、钇、银、镧、铕、铽、铂及金。

10. 如权利要求 8 所述的有机电激发光装置, 其特征在于, 该磷光掺杂物为  $Ir(ppy)_3$ 、 $Ir(bt)_2(acac)$ 、 $FIrpic$  及  $PtOEt_3$  中的一者。

11. 如权利要求 8 所述的有机电激发光装置, 其特征在于, 包括 3wt% 至 10wt% 的磷光掺杂物。

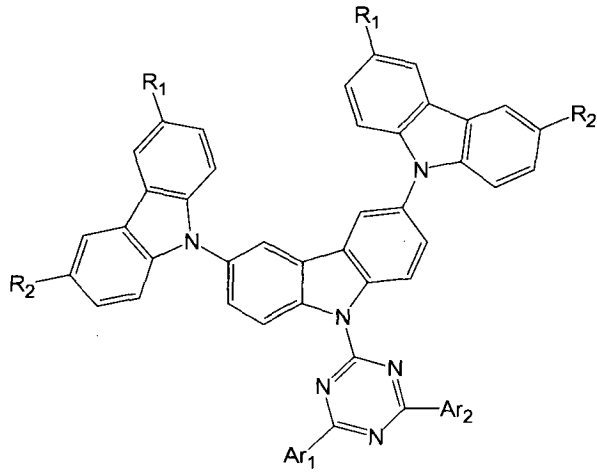
12. 一种有机电激发光装置, 包括:

电子传输层;

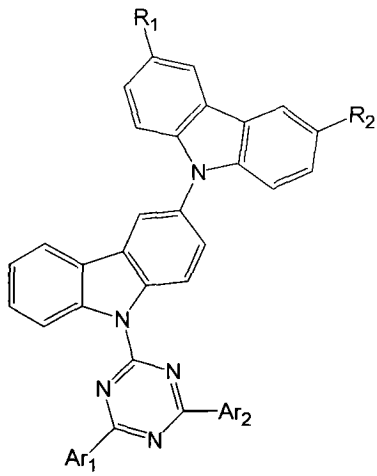
电洞阻挡层; 以及

电子阻挡层;

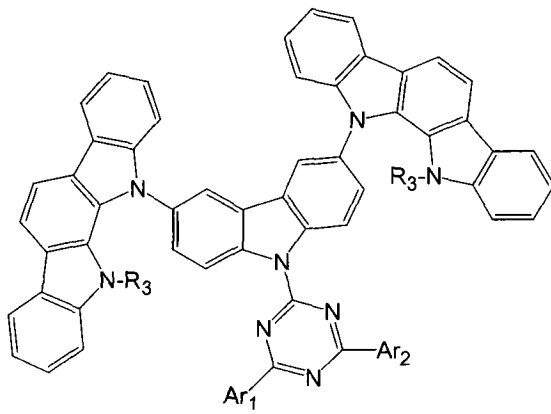
其中, 该电子传输层、该电洞阻挡层及该电子阻挡层中的一者包括选自式 (II) 至 (XIII) 的化学式的化合物,



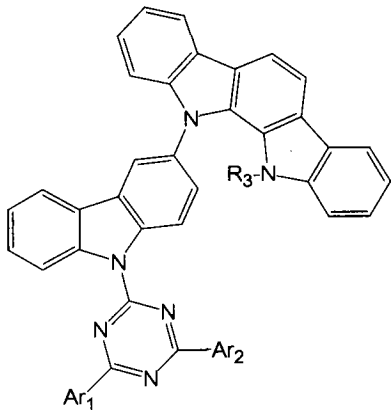
(II)



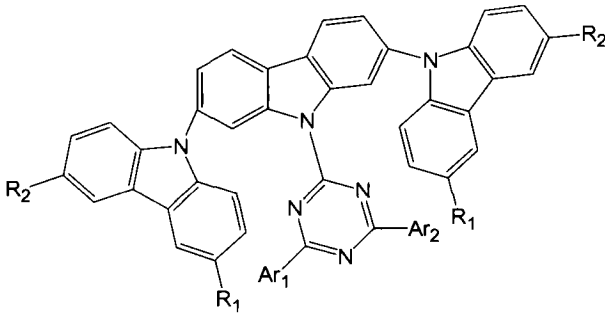
(III)



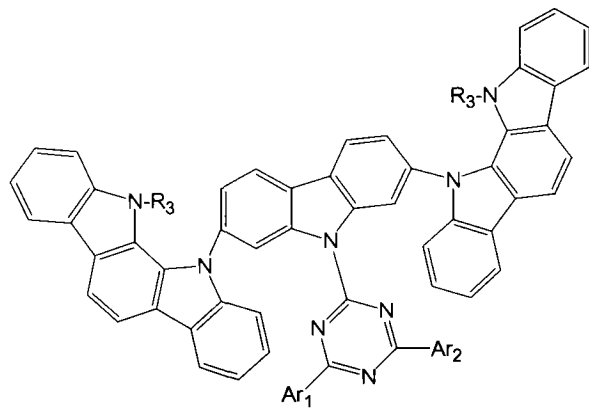
(IV)



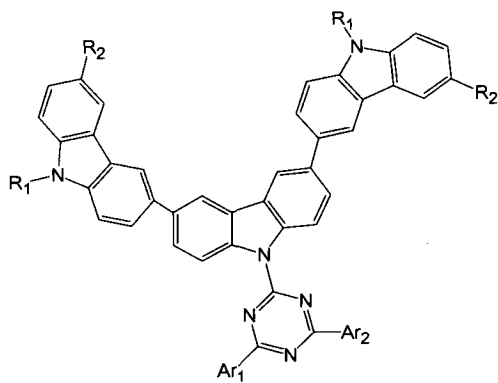
(V)



(VI)

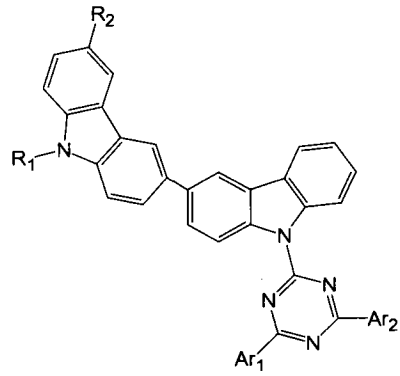


(VII)

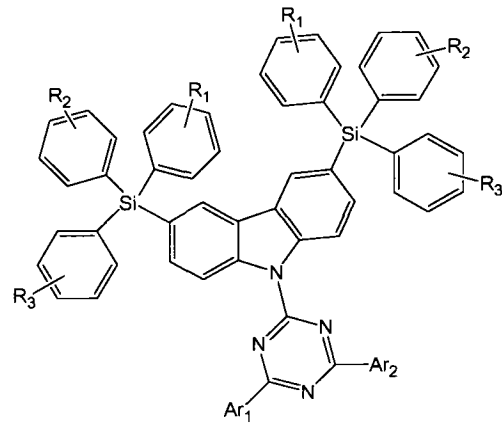


(VIII)

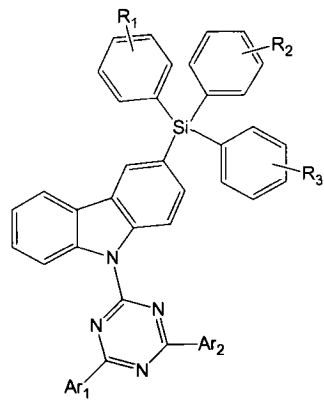




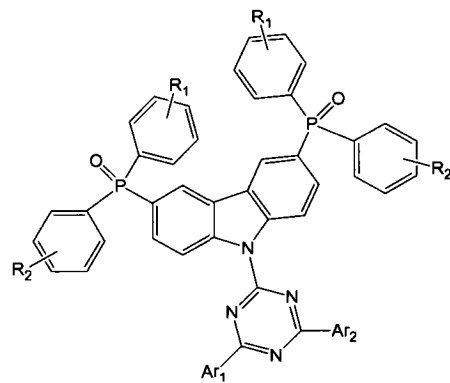
(IX)



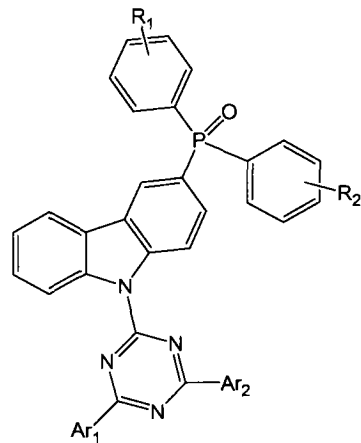
(X)



(XI)



(XII)



(XIII)

其中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  独立地选自由氢、经取代或未经取代的具有 1 至 10 个碳原子的烷基、经取代或未经取代的具有 5 至 10 个成环的碳原子的环烷基、经取代或未经取代的具有 7 至 15 个碳原子的芳烷基、经取代或未经取代的具有 6 至 15 个碳原子的芳香族烃基、式 (D) 或 (E) 表示的经烷基取代、经芳基取代或未经取代的三苯硅基及二苯膦氧化物组成的群;  $m$  及  $n$  独立地表示 0 或 1、限制条件是  $m+n$  为 1 或更大; 以及  $Ar_1$  及  $Ar_2$  独立地选自由经烷基取代、经芳基取代或未经取代的苯基、甲苯基、萘基、苄基、蒽基及菲基组成的群。

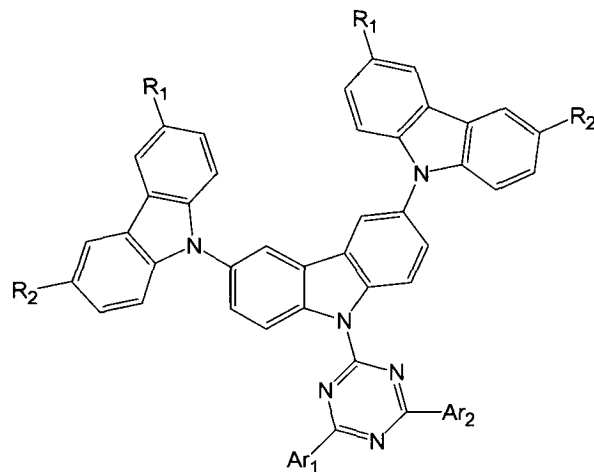
13. 一种形成有机电激发光装置的方法, 包括步骤:

提供基板;

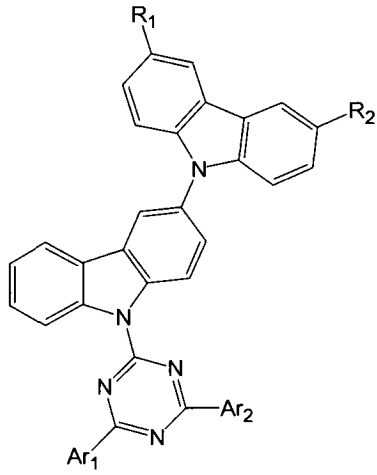
在该基板上形成电洞注入层;

在该电洞注入层上形成电洞传输层; 以及

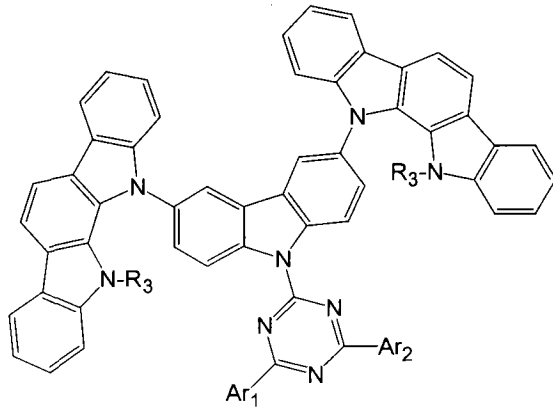
在该电洞传输层上形成发光层, 该发光层具有磷光掺杂物及选自式 (II) 至 (XIII) 的化学式的化合物,



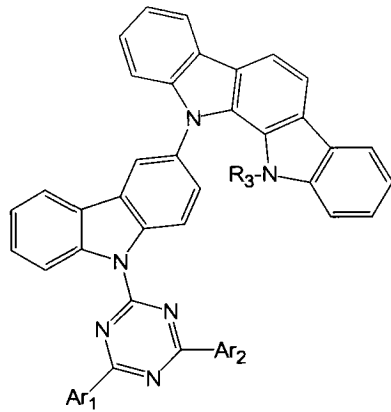
(II)



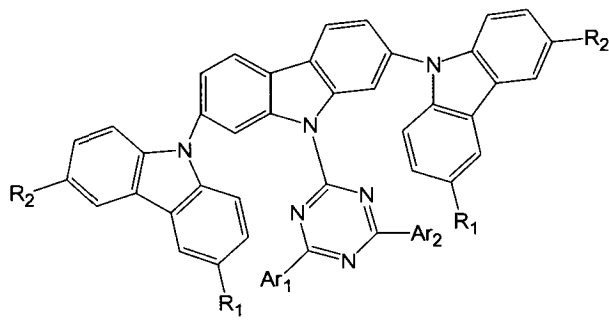
(III)



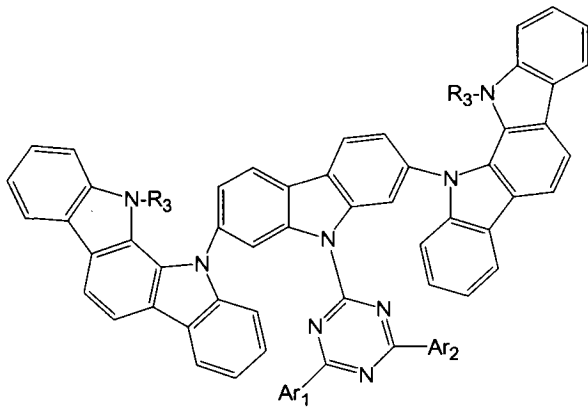
(IV)



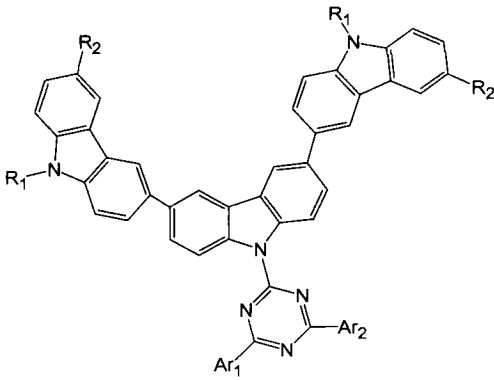
(V)



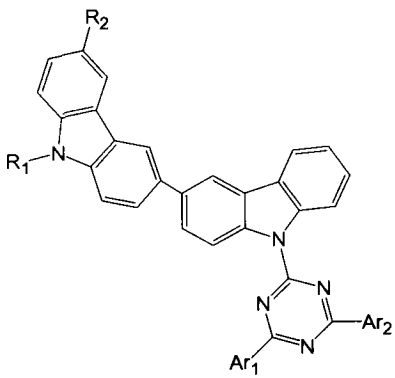
(VI)



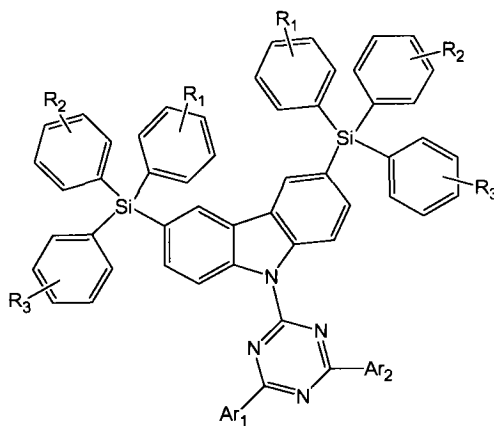
(VII)



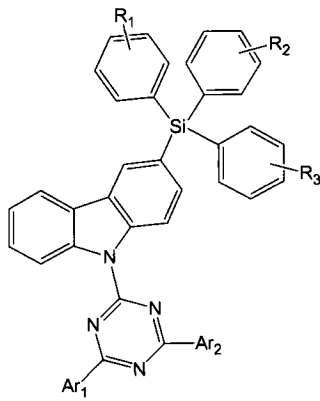
(VIII)



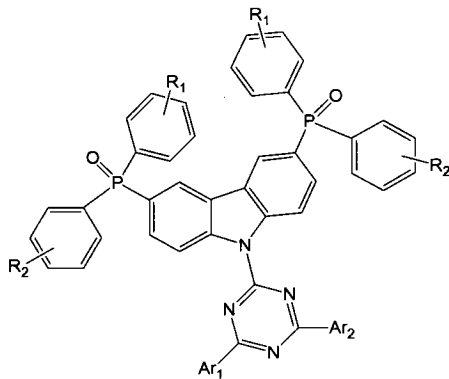
(IX)



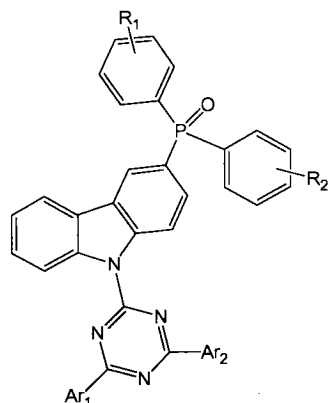
(X)



(XI)



(XII)



(XIII)

其中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  独立地选自由氢、经取代或未经取代的具有 1 至 10 个碳原子的烷基、经取代或未经取代的具有 5 至 10 个成环的碳原子的环烷基、经取代或未经取代的具有 7 至 15 个碳原子的芳烷基、经取代或未经取代的具有 6 至 15 个碳原子的芳香族烃基、式 (D) 或 (E) 表示的经烷基取代、经芳基取代或未经取代的三苯硅基及二苯磷氧化物组成的群;  $m$  及  $n$  独立地表示 0 或 1、限制条件是  $m+n$  为 1 或更大; 以及  $Ar_1$  及  $Ar_2$  独立地选自由经烷基取代、经芳基取代或未经取代的苯基、甲苯基、萘基、苄基、蒎基及菲基组成的群。

14. 如权利要求 13 所述的方法, 其特征在于, 该磷光掺杂物为包括选自由下述组成的群中的至少一种金属的有机金属络合物: 钕、铈、钇、银、镧、铕、铽、铂及金。

15. 如权利要求 14 所述的方法, 其特征在于, 该磷光掺杂物为  $Ir(ppy)_3$ 、 $Ir(bt)_2(acac)$ 、 $FIrpic$  及  $PtOEt_3$  中的一者。

16. 如权利要求 13 所述的方法, 其特征在于, 包括 3wt% 至 10wt% 的磷光掺杂物。

## 用于有机电激发光装置的化合物及有机电激发光装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于有机电激发光 (EL、有机电致发光) 装置的化合物及使用其的有机电激发光装置, 尤其是, 涉及一种具有高发光效率、低驱动电压、高热稳定性及长寿命的用于有机电激发光装置的化合物及使用其的有机电激发光装置。

### 背景技术

[0002] 为满足有机发光装置 (OLED) 的应用, 已更重视新颖有机材料的开发。此等装置具商业性吸引力, 因为其提供制造显示辉亮发光率的高密度像素显示器的成本优势, 该高密度像素显示器具有长寿命、高效率、低驱动电压及广色域。

[0003] 典型的 OLED 包括至少一有机发射层, 其夹置于阳极与阴极之间。当施加电流时, 阳极注入电洞 (空穴、Electron hole) 且阴极注入电子至 (众多) 有机层。被注入的电洞及电子各自迁移至相反的带电荷电极。当电子及电洞局限在相同的分子上时, 形成“激子 (exciton)”, 该激子具有受激发能态的局限化电子 - 电洞对。当激子通过光发射机制松弛时, 光被发射出来。为了提升此等装置的电荷传输能力及发光效率, 已于发射层旁结合额外层体, 例如电子传输层及 / 或电洞传输层, 或电子阻挡层及 / 或 (众多) 电洞阻挡层。文献中已充分发表在主体材料掺杂另一材料 (客体), 以提升装置性能及调整色度。

[0004] 最初的 OLEDs 使用发光材料, 从其单重态 (singlet states) 发光, 称为“萤光 (fluorescence)”。. 萤光发光通常发生在小于 10 纳秒 (nanoseconds) 的一段时间中。

[0005] 全文并入本文参考的第 4769292、5844363 及 5707745 号美国专利案中叙述了几种 OLED 材料及利用萤光的装置结构。

[0006] 更近期, 下述文献中已发表具有发光材料的 OLEDs 从三重态 (triplet states) 发光: Nature, 1998, No. 395, p. 151 and Appl. Phys. Lett., 1999, No. 3, p. 4; 该文献全文并入本文参考。

[0007] 选择磷光 OLED's 中的主体材料特别困难, 因为主体材料的不发光三重激发态必定高于客体磷光体 (掺杂物)。此外, 有效率的有机 EL 装置而言, 主体材料一定具有良好的电荷传输特性。

[0008] 第 2001-313178 号日本专利揭露以 CBP (4,4'-双 (N-咔唑基)-1,1'-联苯基) 作为主体材料, 其特征在于具有良好的电洞传输特性, 但具有不良的电子传输特性。因此, 使用 CBP 作为绿色磷光发光体的三 (2-苯基吡啶) 铱 (下文称为 Ir(ppy)<sub>3</sub>) 的主体材料干扰了电荷的平衡注入, 导致过多电洞流向电子传输层, 因此减低了发光效率。再者, 由于其分子量低, 易于结晶化, 因此不适用于 OLED 装置。

[0009] 解决上述问题的手段之一是在发光层与电子传输层之间导入电洞阻挡层, 如第 2002-305083 号日本专利所叙述的。电洞阻挡层在发光层中有效地累积电洞并提高电洞与电子再结合的机率, 因此提升了发光效率。目前, 一般使用的电洞阻挡材料包含 2,9-二甲基-4,7-联苯基-1,10-啡啉 (2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) (下文称为 BCP) 及苯基苯酚-双-(2-甲基-8-喹啉基-氮 1,08) 铝 (phenylphenolato-bis

-(2-methyl-8-quinolinator-N1,08)aluminum) (下文称为 BA1q)。然而, BCP 易于结晶化 (即使是在室温下) 并缺乏作为电洞阻挡材料的可靠度, 且装置寿命极为短暂。因此 BA1q 不具足够的电洞阻挡能力。

[0010] 关于高度发光率及有效率的 OLED's, 主体材料必定具有不发光三重态能阶及平衡的电荷 (电洞 / 电子) 注入 / 传输特性。再者, 主体材料亦应具有良好的电化学稳定度、高耐热力及优异的薄膜稳定性。然而, 至今仍未开发满足全部实际考虑的特性的化合物。

[0011] 已尝试去将具有优异电洞传输特性的分子部份 (由咪唑或三芳基胺表示) 及具有优异电子传输特性的另一部份 (由嘧啶或三嗪表示) 导入相同一个磷光主体材料的分子骨架中, 如专利文献 W02003-78451、W02005-76668、US2006-51616、JP2008-280330、W02008-123189 及 JP 2009-21336 所揭露者。

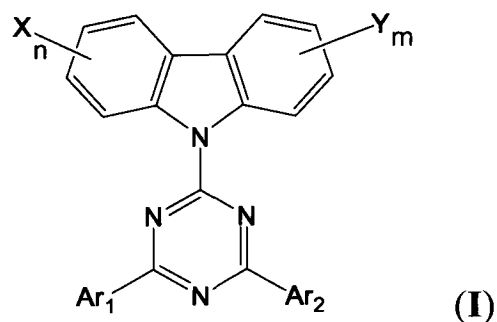
[0012] 当电荷传输特性彼此不同的多个骨架导入相同一个分子时, 该分子在电荷平衡上大幅变化, 而导致高驱动电压、减短的寿命及低效率。

[0013] 因此, 有需要开发一种用于有机电激发光装置的材料, 以制造具有高发光效率、低驱动电压、高耐热力性及长寿命特性的有机电激发光装置。

### 发明内容

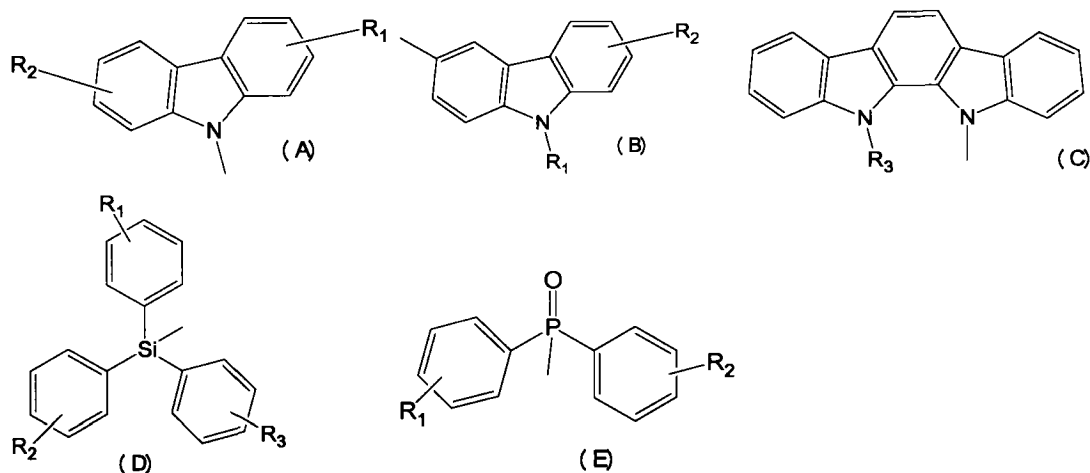
[0014] 本发明的目的在于, 提供一种用于有机电激发光装置的式 (I) 的化合物:

[0015]



[0016] 其中, X 及 Y 独立地选自由式 (A)、(B)、(C)、(D) 或 (E) 表示的经烷基取代、经芳基取代或未经取代的咪唑、吲哚咪唑 (indolocarbazole)、三苯硅基及二苯磷氧化物组成的群,

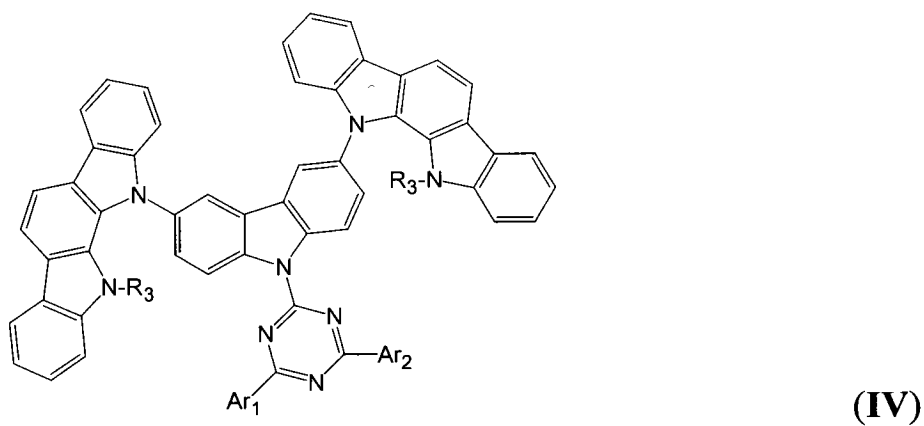
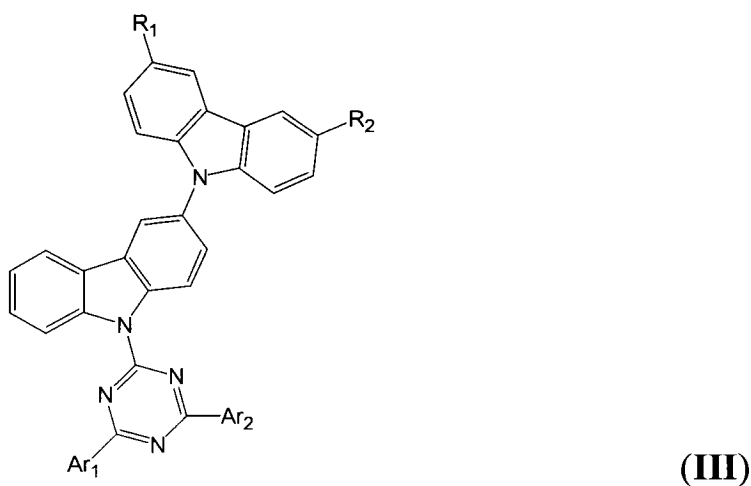
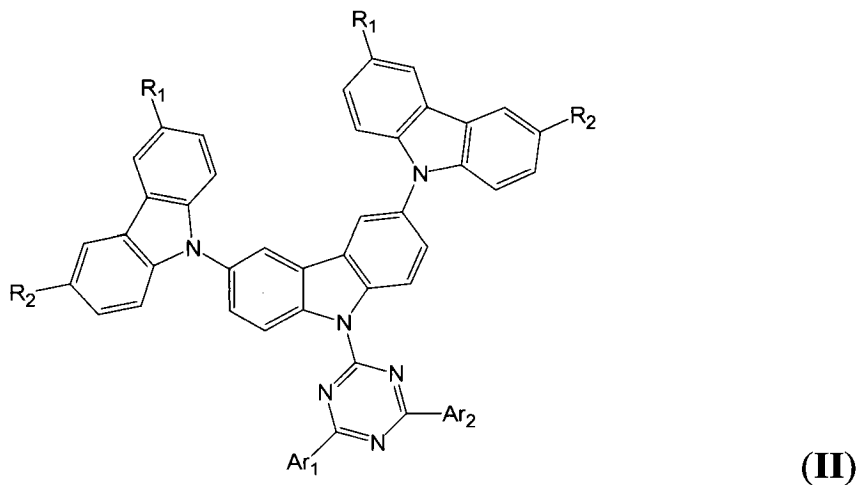
[0017]



[0018] 其中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  独立地选自由氢、具有 1 至 15 个碳的烷基、具有 6 至 15 个碳的芳基、式 (D) 或 (E) 表示的经烷基取代、经芳基取代或未经取代的三苯硅基及二苯膦氧化物组成的群;  $m$  及  $n$  独立地为 0 或 1、限制条件是  $m+n$  为 1 或更大; 以及  $Ar_1$  及  $Ar_2$  独立选自由经烷基取代、经芳基取代或未经取代的苯基、甲苯基、萘基、苄基、蒽基及菲基组成的群。

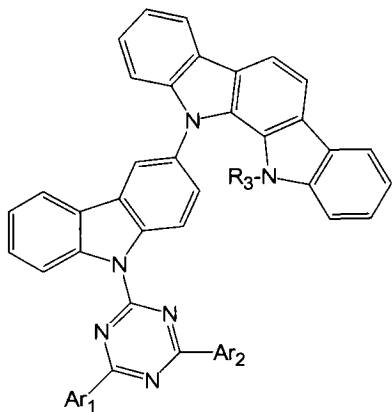
[0019] 优选地, 式 (I) 的化合物可为由式 (II) 至 (XIII) 表示的化合物中的一者:

[0020]

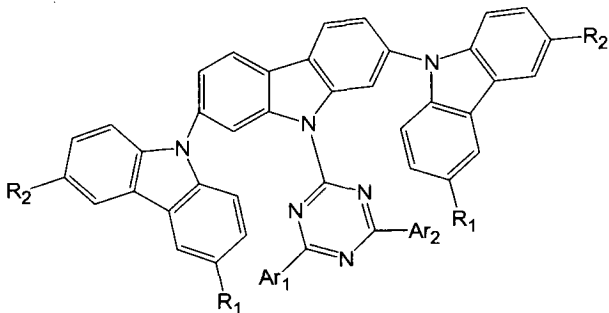


[0021]

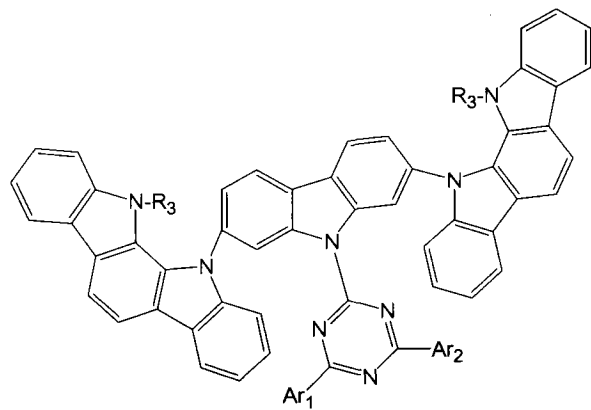




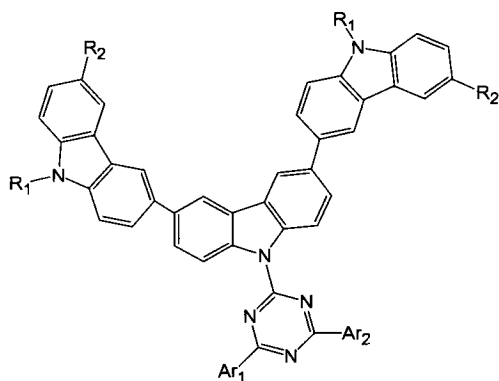
(V)



(VI)

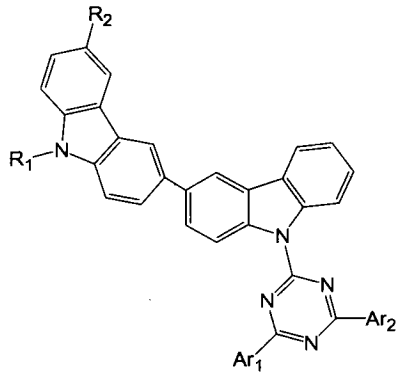


(VII)

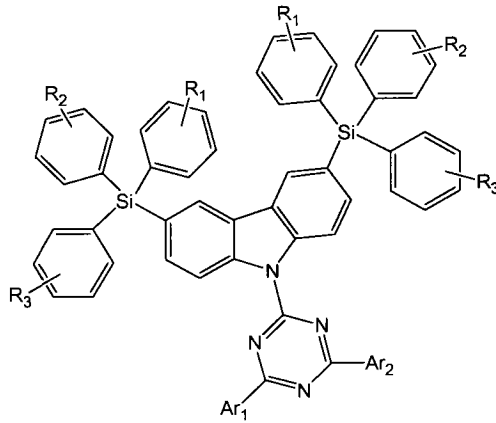


(VIII)

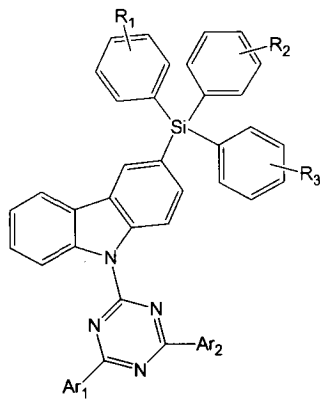
[0022]



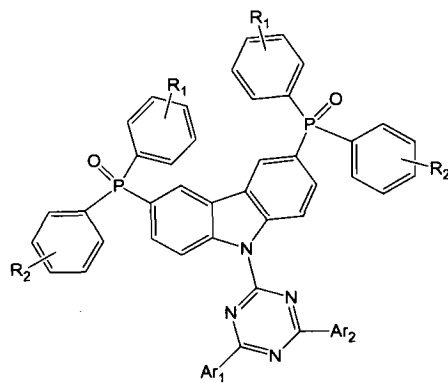
(IX)



(X)

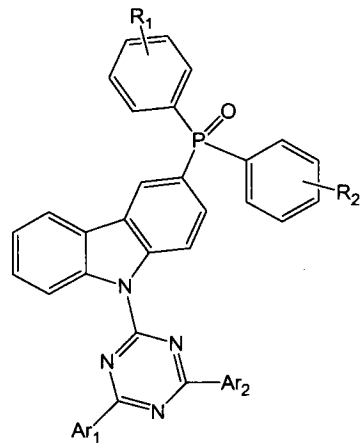


(XI)



(XII)

[0023]



(XIII)

[0024] 其中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  独立地选自由氢、经取代或未经取代的具有 1 至 10 个碳原子的烷基、经取代或未经取代的具有 5 至 10 个成环的碳原子的环烷基、经取代或未经取代的具有 7 至 15 个碳原子的芳烷基、经取代或未经取代的具有 6 至 15 个碳原子的芳香族烃基、式 (D) 或 (E) 表示的经烷基取代、经芳基取代或未经取代的三苯硅基及二苯磷氧化物组成的群;  $m$  及  $n$  独立地表示 0 或 1、限制条件是  $m+n$  为 1 或更大; 以及  $Ar_1$  及  $Ar_2$  独立地选自由经烷基取代、经芳基取代或未经取代的苯基、甲基、萘基、苄基、蒎基及菲基组成的群。

[0025] 本发明的另一目的在于, 提供一种用于有机电激发光装置的发光层, 包含: 磷光掺杂物; 以及选自式 (II) 至 (XIII) 的化学式的化合物, 其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  独立地选自由氢、经取代或未经取代的具有 1 至 10 个碳原子的烷基、经取代或未经取代的具有 5 至 10 个成环的碳原子的环烷基、经取代或未经取代的具有 7 至 15 个碳原子的芳烷基、经取代或未经取代的具有 6 至 15 个碳原子的芳香族烃基、式 (D) 或 (E) 表示的经烷基取代、经芳基取代或未经取代的三苯硅基及二苯磷氧化物组成的群;  $m$  及  $n$  独立地表示 0 或 1、限制条件是  $m+n$  为 1 或更大; 以及  $Ar_1$  及  $Ar_2$  独立地选自由经烷基取代、经芳基取代或未经取代的苯基、甲基、萘基、苄基、蒎基及菲基组成的群。再者, 该磷光掺杂物为包括选自下述组成的群中的至少一种金属的有机金属络合物: 钷、铈、钇、银、镧、铪、铟、铂及金。优选地, 该磷光掺杂物为  $Ir(ppy)_3$ 、 $Ir(bt)_2(acac)$ 、 $FIrpic$  及  $PtOEt_3$  中的一者。根据本发明, 该磷光掺杂物是发光层的 3wt% (重量%) 至 10wt%。

[0026] 本发明的另一目的在于, 提供一种有机电激发光装置, 包含: 具有选自式 (II) 至 (XIII) 的化学式的化合物发光层; 以及磷光掺杂物。

[0027] 本发明的另一目的在于, 提供一种有机电激发光装置, 包含: 电子传输层; 电洞阻挡层; 以及电子阻挡层, 其中, 该电子传输层、电洞阻挡层及电子阻挡层中的一者包括选自式 (II) 至 (XIII) 的化学式的化合物。

[0028] 本发明的另一目的在于, 提供一种形成有机电激发光装置的方法, 包含步骤: 提供基板; 在该基板上形成电洞注入层; 在该电洞注入层上形成电洞传输层; 以及在该电洞传输层上形成发光层, 该发光层具有磷光掺杂物及选自式 (II) 至 (XIII) 的化学式的化合物。

#### 附图说明

[0029] 图 1 为根据本发明实施例的有机发光装置的剖面示意图。

[0030] 图 2 为根据本发明另一实施例的有机发光装置的剖面示意图。

- [0031] 图 3 为根据本发明另一实施例的有机发光装置的剖面示意图。
- [0032] 图 4 表示根据本发明的化合物编号 1-1 的  $^1\text{H-NMR}$  光谱图。
- [0033] 图 5 表示根据本发明的化合物编号 3-1 的  $^1\text{H-NMR}$  光谱图。
- [0034] 图 6 表示根据本发明的化合物编号 3-8 的  $^1\text{H-NMR}$  光谱图。
- [0035] 图 7 表示根据本发明的化合物编号 2-1 的  $^1\text{H-NMR}$  光谱图。
- [0036] 图 8 表示根据本发明的化合物编号 3-14 的  $^1\text{H-NMR}$  光谱图。
- [0037] 图 9 表示根据本发明的化合物编号 4-1 的  $^1\text{H-NMR}$  光谱图。
- [0038] 图 10 表示根据本发明的化合物编号 2-11 的  $^1\text{H-NMR}$  光谱图。
- [0039] 图 11 表示根据本发明的化合物编号 8-8 的  $^1\text{H-NMR}$  光谱图。
- [0040] 图 12 表示根据本发明实施例 2 的有机电激发光装置的电激发光光谱图。
- [0041] 图 13 表示根据本发明的有机电激发光装置的发光效率相对电流密度的关系图。
- [0042] 附图标记说明如下：
- [0043] 100 有机发光装置
- [0044] 110 基板
- [0045] 120 阳极
- [0046] 130 电洞注入层
- [0047] 140 电洞传输层
- [0048] 150 发射层
- [0049] 160 电子传输层
- [0050] 170 电子注入层
- [0051] 180 阴极
- [0052] 200 有机发光装置
- [0053] 210 基板
- [0054] 220 阳极
- [0055] 230 电洞注入层
- [0056] 240 电洞传输层
- [0057] 245 激子阻挡层
- [0058] 250 发光层
- [0059] 260 电子传输层
- [0060] 270 电子注入层
- [0061] 280 阴极
- [0062] 300 有机发光装置
- [0063] 310 基板
- [0064] 320 阳极
- [0065] 330 电洞注入层
- [0066] 340 电洞传输层
- [0067] 350 发光层
- [0068] 355 激子阻挡层
- [0069] 360 电子传输层

[0070] 370 电子注入层

[0071] 380 阴极。

### 具体实施方式

[0072] 将通过以下的具体实施例加以阐明本发明的详细内容。根据本发明说明书中所含的揭露内容,本领域技术人员能了解到本发明的优点及功效。

[0073] 式 (I) 表示本发明的用于有机电激发光装置的化合物。优选地,式 (I) 的化合物为式 (II) 至 (XIII) 表示的化合物中的一种化合物。

[0074] 在式 (I) 至 (XIII) 中, $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  独立地表示氢、经取代或未经取代的具有 1 至 10 个碳原子的烷基、经取代或未经取代的具有 5 至 10 个成环的碳原子的环烷基、经取代或未经取代的具有 7 至 15 个碳原子的芳烷基、经取代或未经取代的具有 6 至 15 个碳原子的芳香族烃基、式 (D) 或 (E) 表示的经烷基取代、经芳基取代或未经取代的三苯硅基或二苯膦氧化物组成的群。

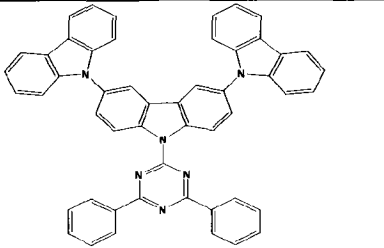
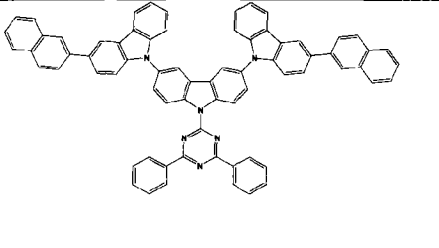
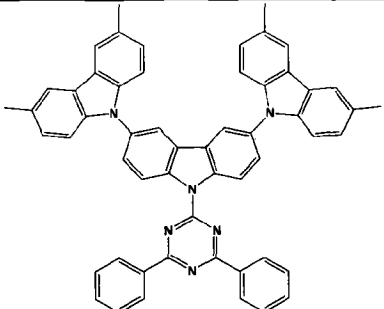
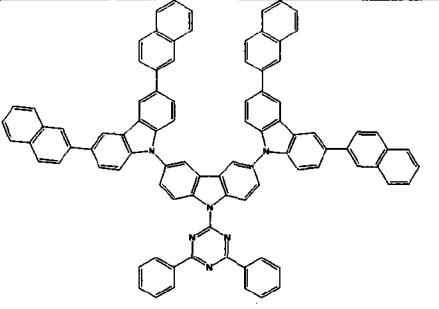
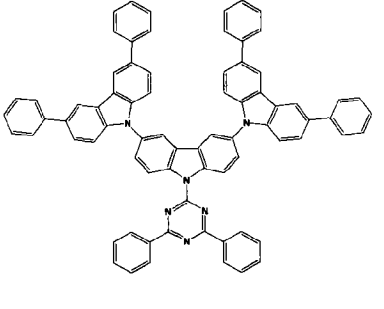
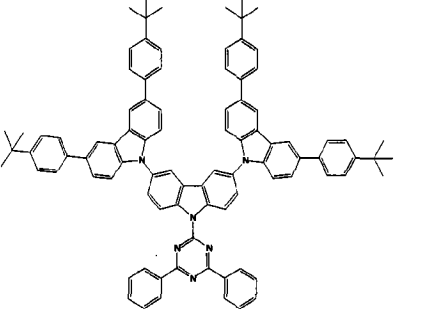
[0075] 在全部的式 (I) 至 (XIII) 中, $Ar_1$  及  $Ar_2$  独立地表示经烷基取代、经芳基取代或未经取代的芳香族烃基,优选为选自苯基、甲苯基、萘基、茚基、蒽基及菲基。

[0076] 下列所示为上述通式 (I) 至 (XIII) 表示的化合物的优选实例,但不限于此。

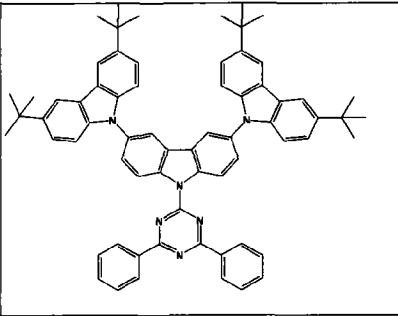
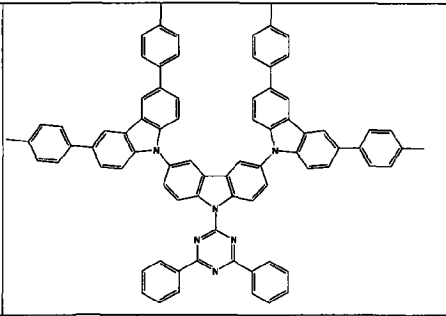
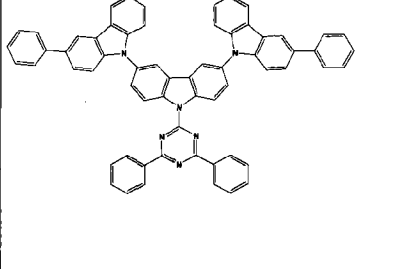
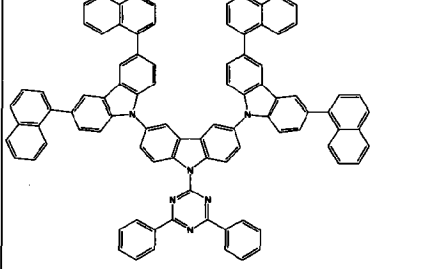
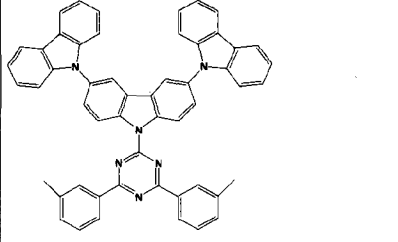
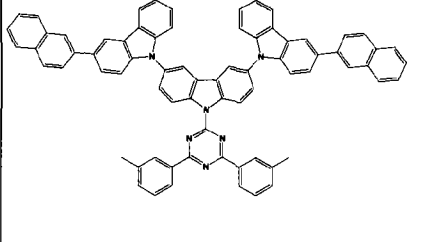
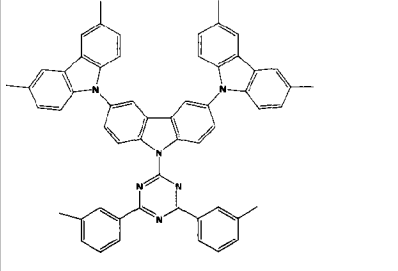
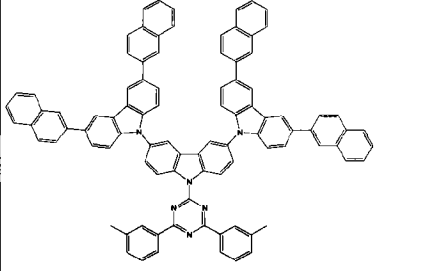
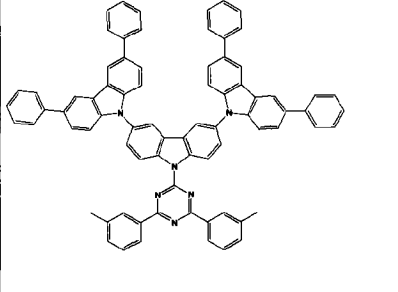
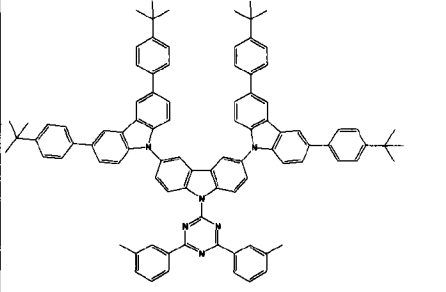
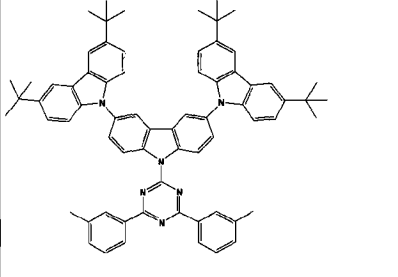
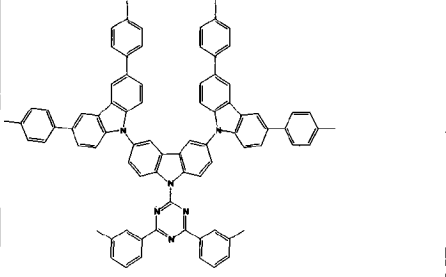
[0077] 通式 (II) 对应通式 (I),其中, X 及 Y 独立地表示式 (A) 表示的咪唑基,并可在本发明的式 (I) 的基本分子骨架中的咪唑单元的 C-3 及 C-6 处键联(键结)。表 1 中所示的化合物 1-1 至 1-52 为式 (II) 的例子,其中  $m = 1$ ,  $n = 1$  且  $m+n = 2$ 。

[0078] 表 1

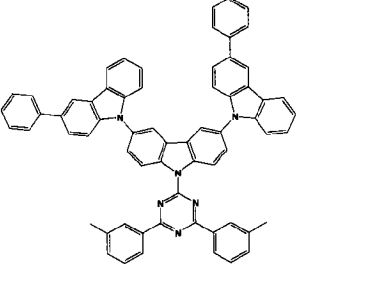
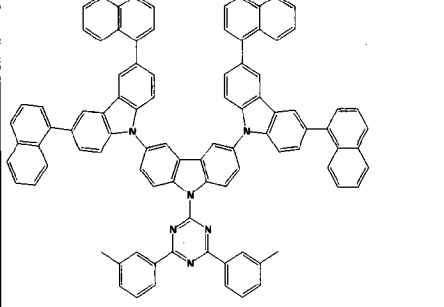
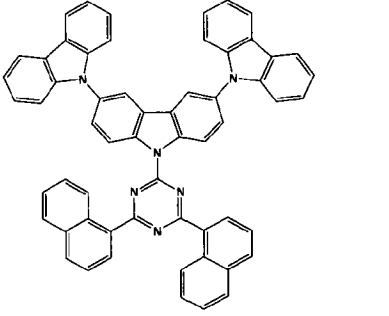
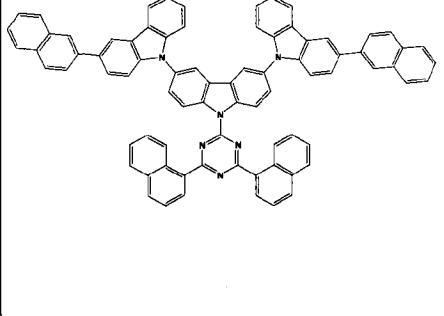
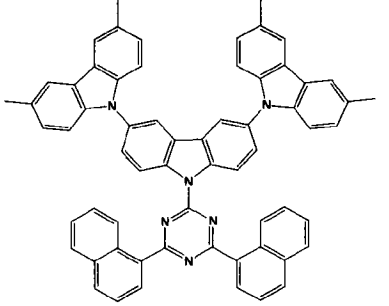
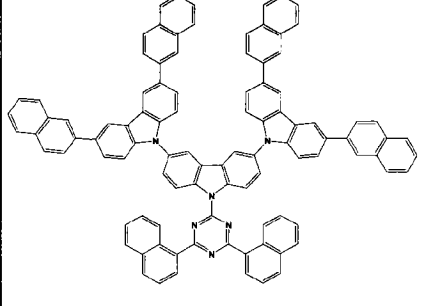
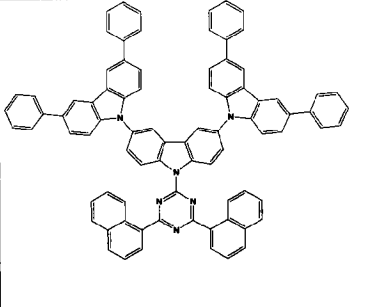
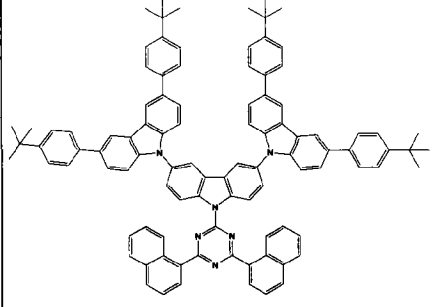
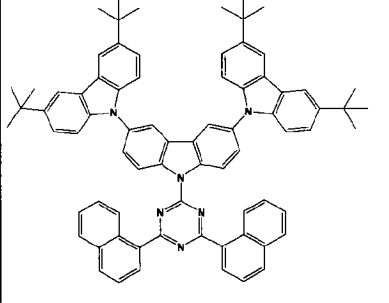
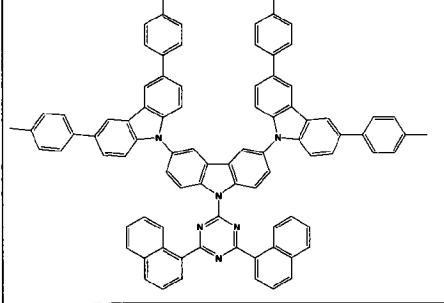
[0079]

<p>化合物 1-1</p>		<p>化合物 1-6</p>	
<p>化合物 1-2</p>		<p>化合物 1-7</p>	
<p>化合物 1-3</p>		<p>化合物 1-8</p>	

[0080]

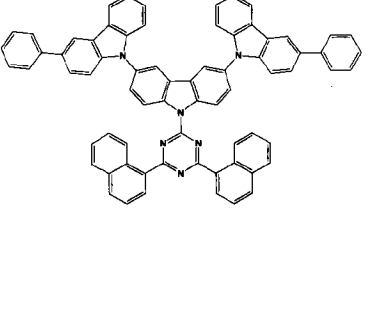
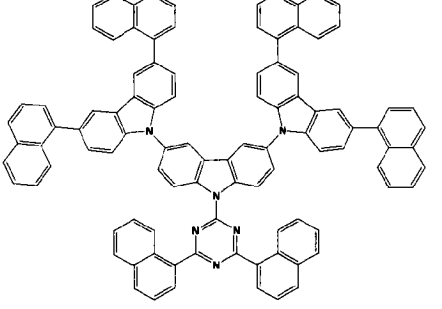
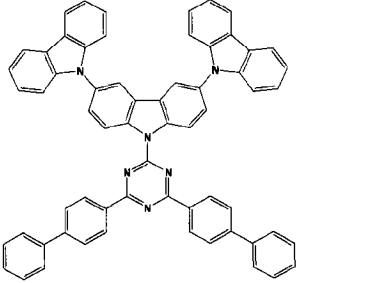
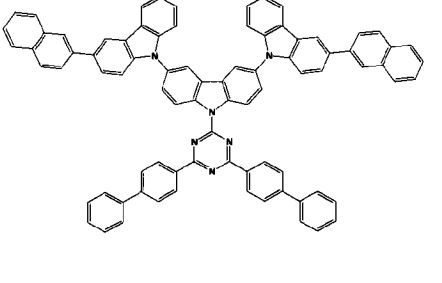
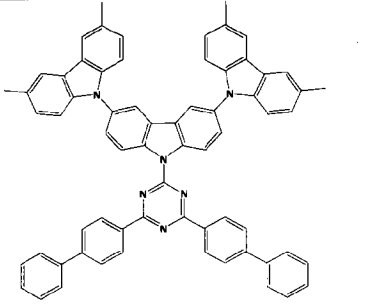
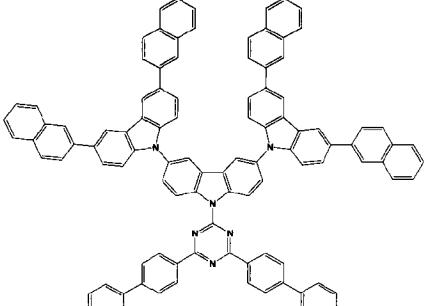
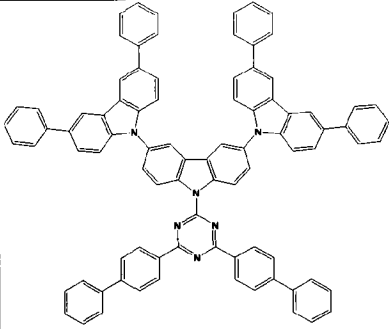
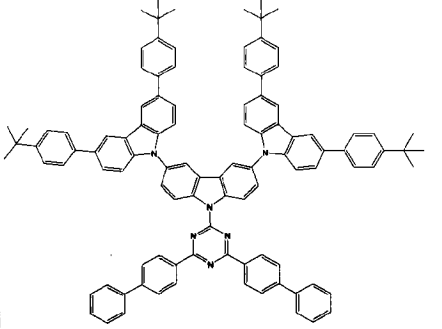
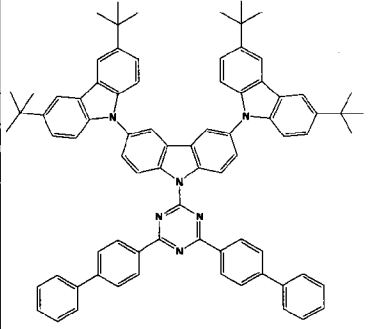
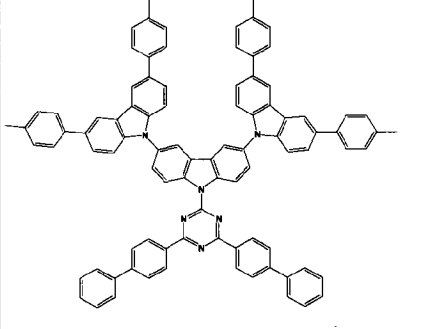
<p>化合物 1-4</p>		<p>化合物 1-9</p>	
<p>化合物 1-5</p>		<p>化合物 1-10</p>	
<p>化合物 1-11</p>		<p>化合物 1-16</p>	
<p>化合物 1-12</p>		<p>化合物 1-17</p>	
<p>化合物 1-13</p>		<p>化合物 1-18</p>	
<p>化合物 1-14</p>		<p>化合物 1-19</p>	

[0081]

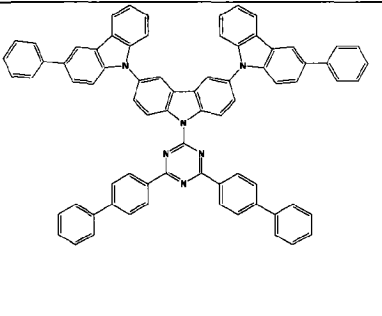
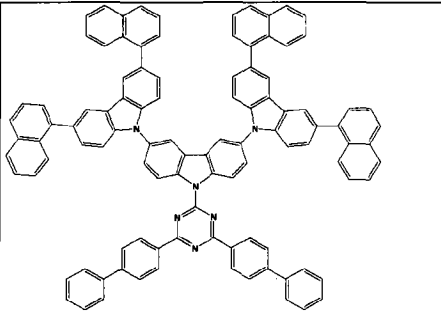
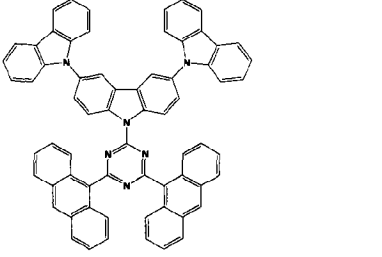
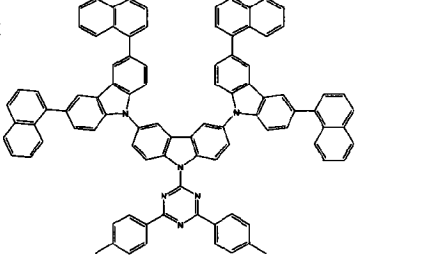
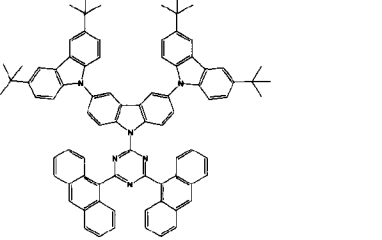
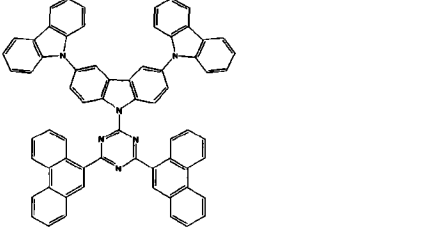
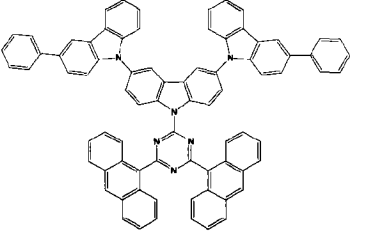
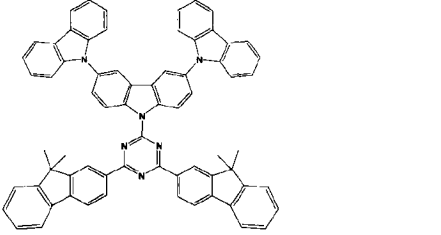
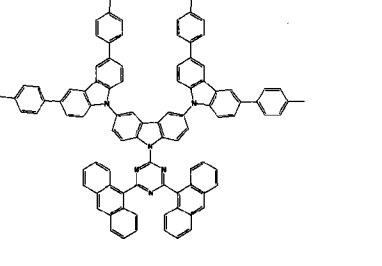
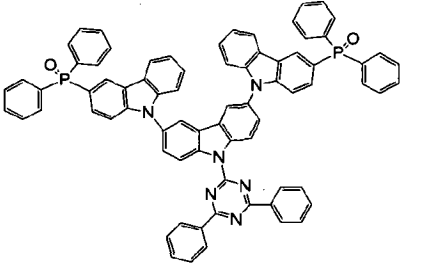
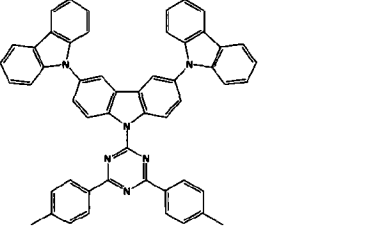
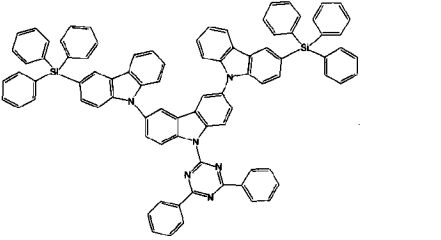
<p>化合物 1-15</p>		<p>化合物 1-20</p>	
<p>化合物 1-21</p>		<p>化合物 1-26</p>	
<p>化合物 1-22</p>		<p>化合物 1-27</p>	
<p>化合物 1-23</p>		<p>化合物 1-28</p>	
<p>化合物 1-24</p>		<p>化合物 1-29</p>	

[0082]

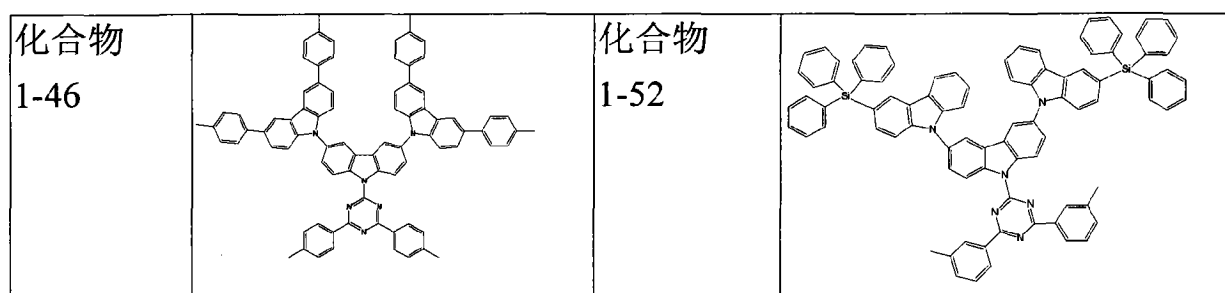


<p>化合物 1-25</p>		<p>化合物 1-30</p>	
<p>化合物 1-31</p>		<p>化合物 1-36</p>	
<p>化合物 1-32</p>		<p>化合物 1-37</p>	
<p>化合物 1-33</p>		<p>化合物 1-38</p>	
<p>化合物 1-34</p>		<p>化合物 1-39</p>	

[0083]

<p>化合物 1-35</p>		<p>化合物 1-40</p>	
<p>化合物 1-41</p>		<p>化合物 1-47</p>	
<p>化合物 1-42</p>		<p>化合物 1-48</p>	
<p>化合物 1-43</p>		<p>化合物 1-49</p>	
<p>化合物 1-44</p>		<p>化合物 1-50</p>	
<p>化合物 1-45</p>		<p>化合物 1-51</p>	

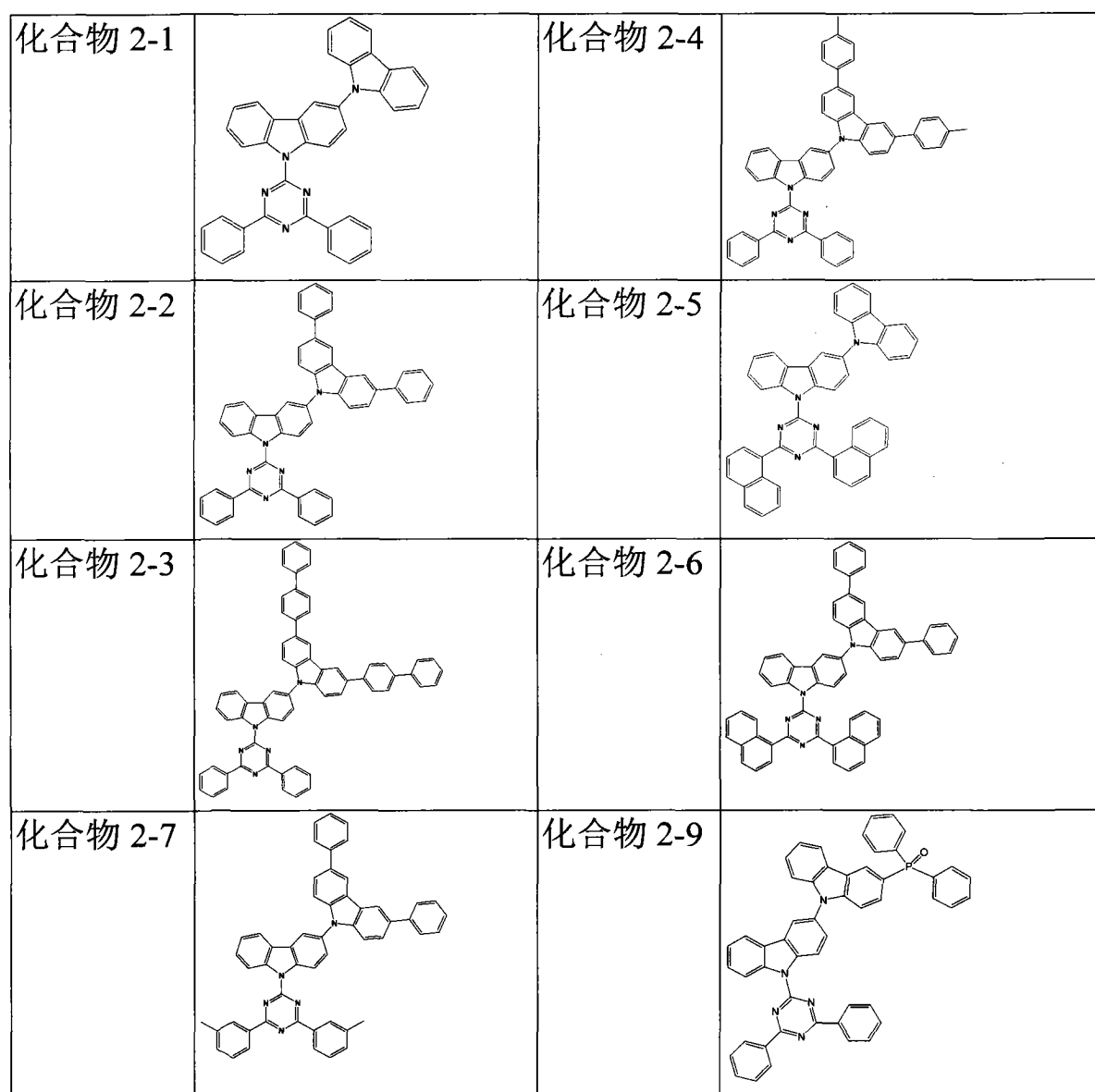
[0084]



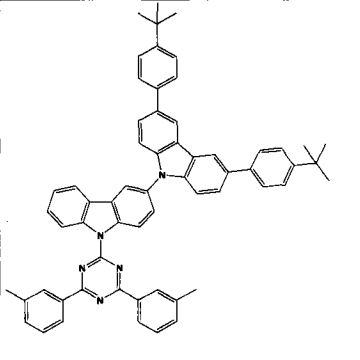
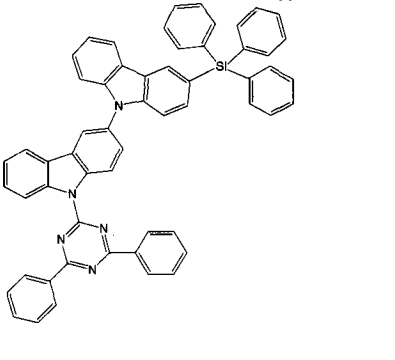
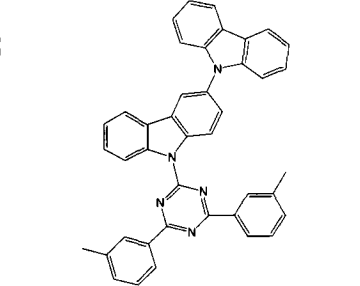
[0085] 通式 (III) 对应通式 (I), 其中, X 及 Y 独立地表示式 (A) 表示的咪唑基, 并可在式 (I) 的基本分子骨架中的咪唑单元的 C-3 处键联。表 2 中所示的化合物 2-1 至 2-11 由式 (III) 表示, 其中  $m = 1, n = 0$  且  $m+n = 1$ 。

[0086] 表 2

[0087]



[0088]

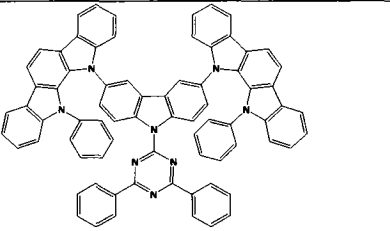
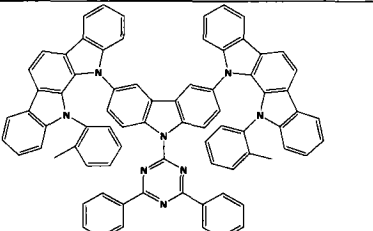
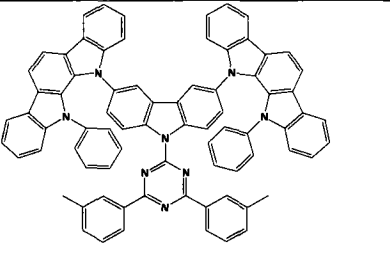
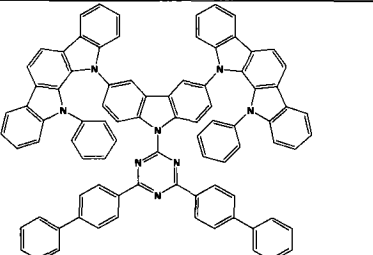
化合物 2-8		化合物 2-10	
化合物 2-11			

[0089] 通式 (IV) 对应通式 (I), 其中, X 及 Y 独立地表示式 (C) 表示的咪唑吡啶基, 并可在式 (I) 的基本分子骨架中的咪唑单元的 C-3 及 C-6 处键联。表 3 中所示的化合物 3-1 至 3-7 由式 (IV) 表示, 其中  $m = 1, n = 1$  且  $m+n = 2$ 。

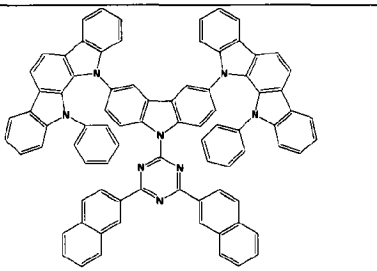
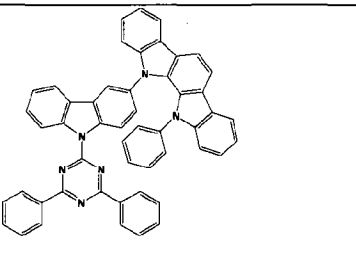
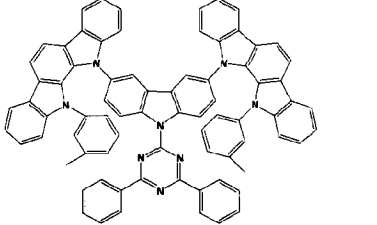
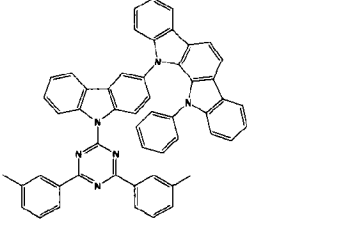
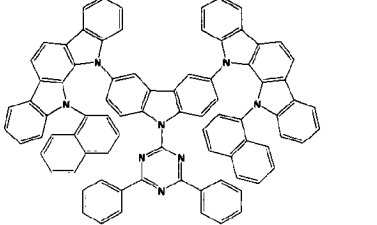
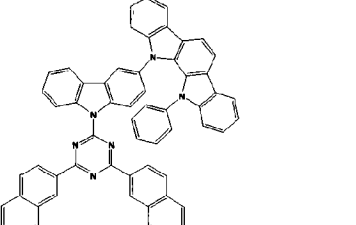
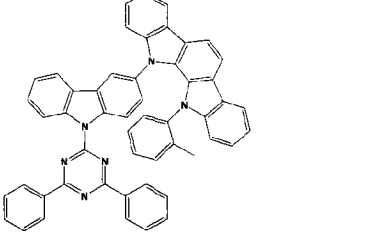
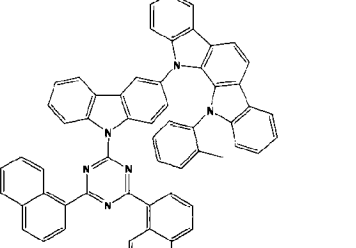
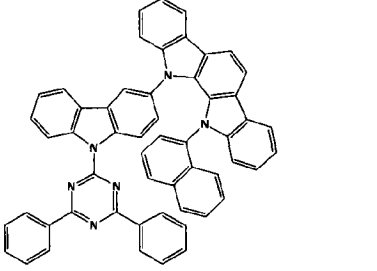
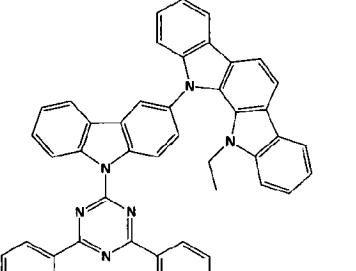
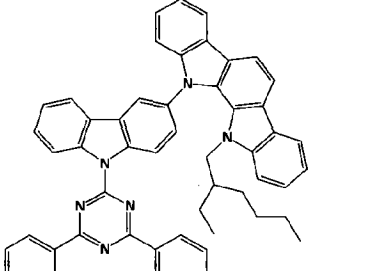
[0090] 通式 (V) 对应通式 (I), 其中, X 及 Y 独立地表示式 (C) 表示的咪唑吡啶基, 并可在式 (I) 的基本分子骨架中的咪唑单元的 C-3 处键联。表 3 中所示的化合物 3-8 至 3-13 由式 (V) 表示, 其中  $m = 1, n = 0$  且  $m+n = 1$ 。

[0091] 表 3

[0092]

化合物 3-1		化合物 3-6	
化合物 3-2		化合物 3-7	

[0093]

化合物 3-3		化合物 3-8	
化合物 3-4		化合物 3-9	
化合物 3-5		化合物 3-10	
化合物 3-11		化合物 3-13	
化合物 3-12		化合物 3-14	
化合物 3-15			

[0094] 通式 (VI) 对应通式 (I), 其中, X 及 Y 独立地表示式 (A) 表示的咪唑基, 并可在式 (I) 的基本分子骨架中的咪唑单元的 C-2 及 C-7 处键联。表 4 中所示的化合物 4-1 至 4-5

由式 (VI) 表示,其中  $m = 1, n = 1$  且  $m+n = 2$ 。

[0095] 通式 (VII) 对应通式 (I),其中, X 及 Y 独立地表示式 (C) 表示的咪唑唑基,并可在式 (I) 的基本分子骨架中的咪唑单元的 C-2 及 C-7 处键联。表 4 中所示的化合物 4-6 至 4-9 由式 (VII) 表示,其中  $m = 1, n = 1$  且  $m+n = 2$ 。

[0096] 表 4

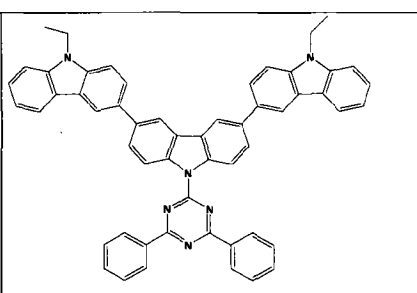
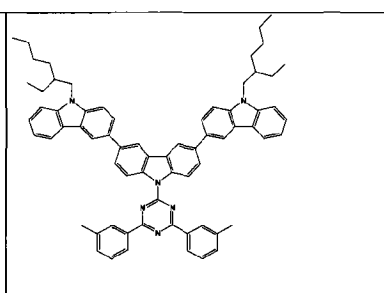
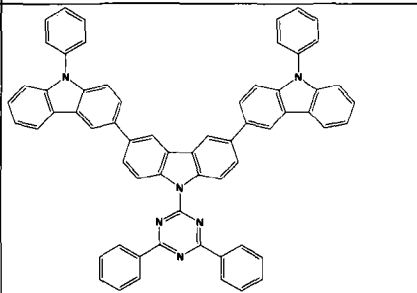
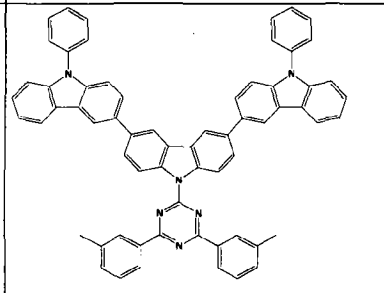
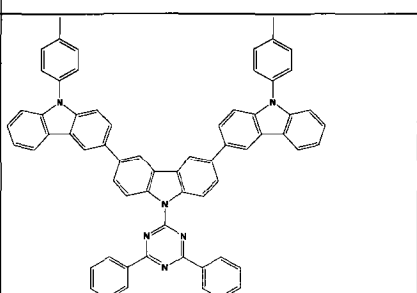
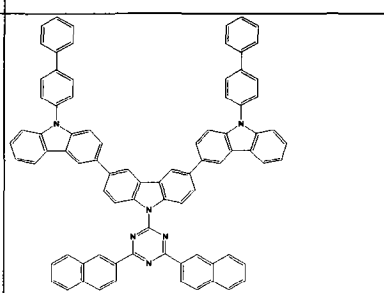
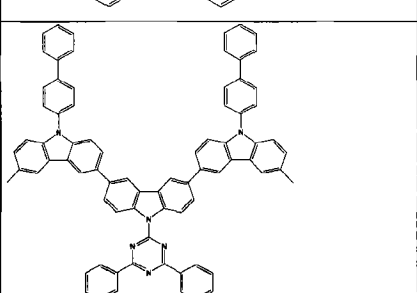
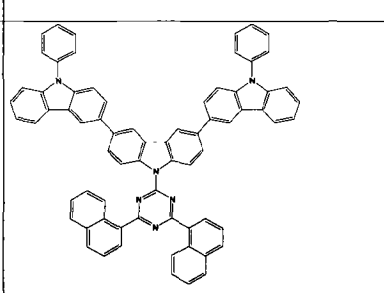
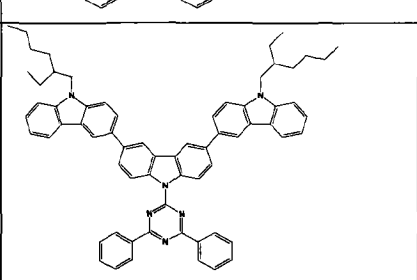
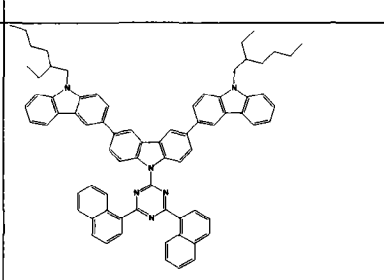
[0097]

化合物 4-1		化合物 4-6	
化合物 4-2		化合物 4-7	
化合物 4-3		化合物 4-8	
化合物 4-4		化合物 4-9	
化合物 4-5			

[0098] 通式 (VIII) 对应通式 (I),其中, X 及 Y 独立地表示式 (B) 表示的咪唑基,并可在式 (I) 的基本分子骨架中的咪唑单元的 C-3 及 C-6 处键联。表 5 中所示的化合物 5-1 至 5-10 由式 (VIII) 表示,其中  $m = 1, n = 1$  且  $m+n = 2$ 。

[0099] 表 5

[0100]

化合物 5-1		化合物 5-6	
化合物 5-2		化合物 5-7	
化合物 5-3		化合物 5-8	
化合物 5-4		化合物 5-9	
化合物 5-5		化合物 5-10	

[0101] 通式 (IX) 对应通式 (I), 其中, X 及 Y 独立地表示式 (B) 表示的咪唑基, 并可在式 (I) 的基本分子骨架中的咪唑单元的 C-3 处键联。表 6 中所示的化合物 6-1 至 6-5 由式 (IX) 表示, 其中  $m = 1, n = 0$  且  $m+n = 1$ 。

[0102] 表 6

[0103]

化合物 6-1		化合物 6-4	
化合物 6-2		化合物 6-5	
化合物 6-3		化合物 6-6	

[0104] 通式 (X) 对应通式 (I), 其中, X 及 Y 独立地表示式 (D) 表示的三苯硅基, 并可在式 (I) 的基本分子骨架中的咪唑单元的 C-3 及 C-6 处键联。表 7 中所示的化合物 7-1 至 7-5 由式 (X) 表示, 其中  $m = 1$ ,  $n = 1$  且  $m+n = 2$ 。

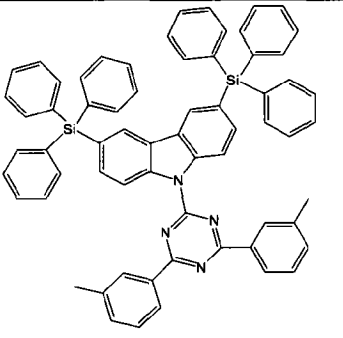
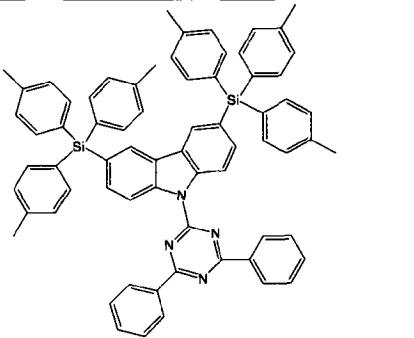
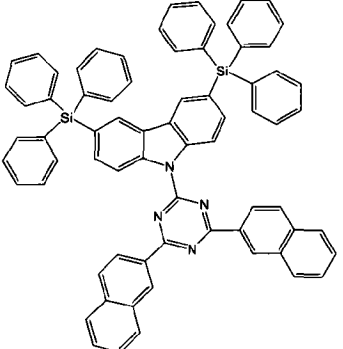
[0105] 表 7

[0106]

化合物 7-1		化合物 7-4	
---------	--	---------	--

[0107]

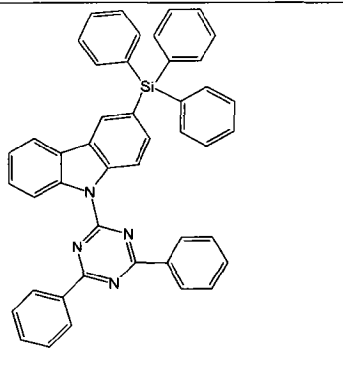
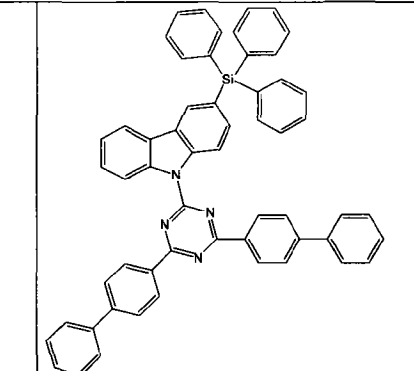
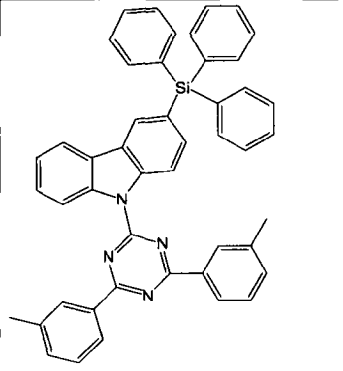
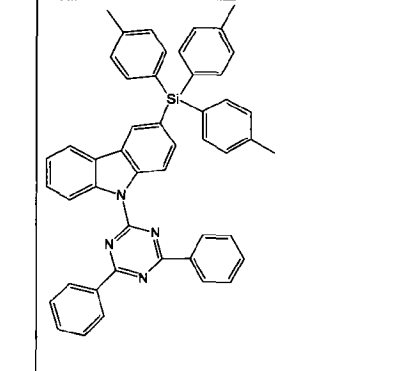


化合物 7-2		化合物 7-5	
化合物 7-3			

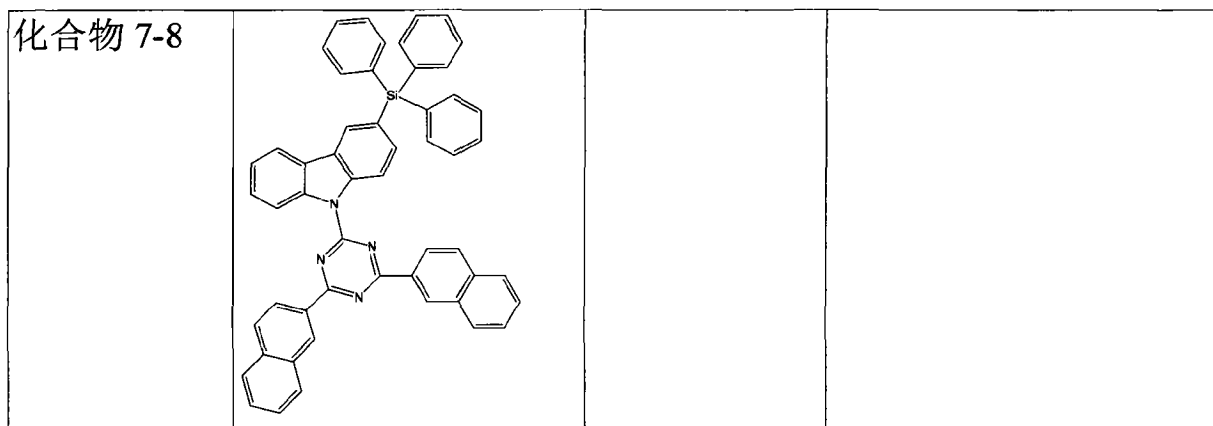
[0108] 通式 (XI) 对应通式 (I), 其中, X 及 Y 独立地表示式 (D) 表示的三苯硅基, 并可在式 (I) 的基本分子骨架中的咪唑单元的 C-3 处键联。表 8 中所示的化合物 7-6 至 7-10 由式 (XI) 表示, 其中  $m = 1, n = 0$  且  $m+n = 1$ 。

[0109] 表 8

[0110]

化合物 7-6		化合物 7-9	
化合物 7-7		化合物 7-10	

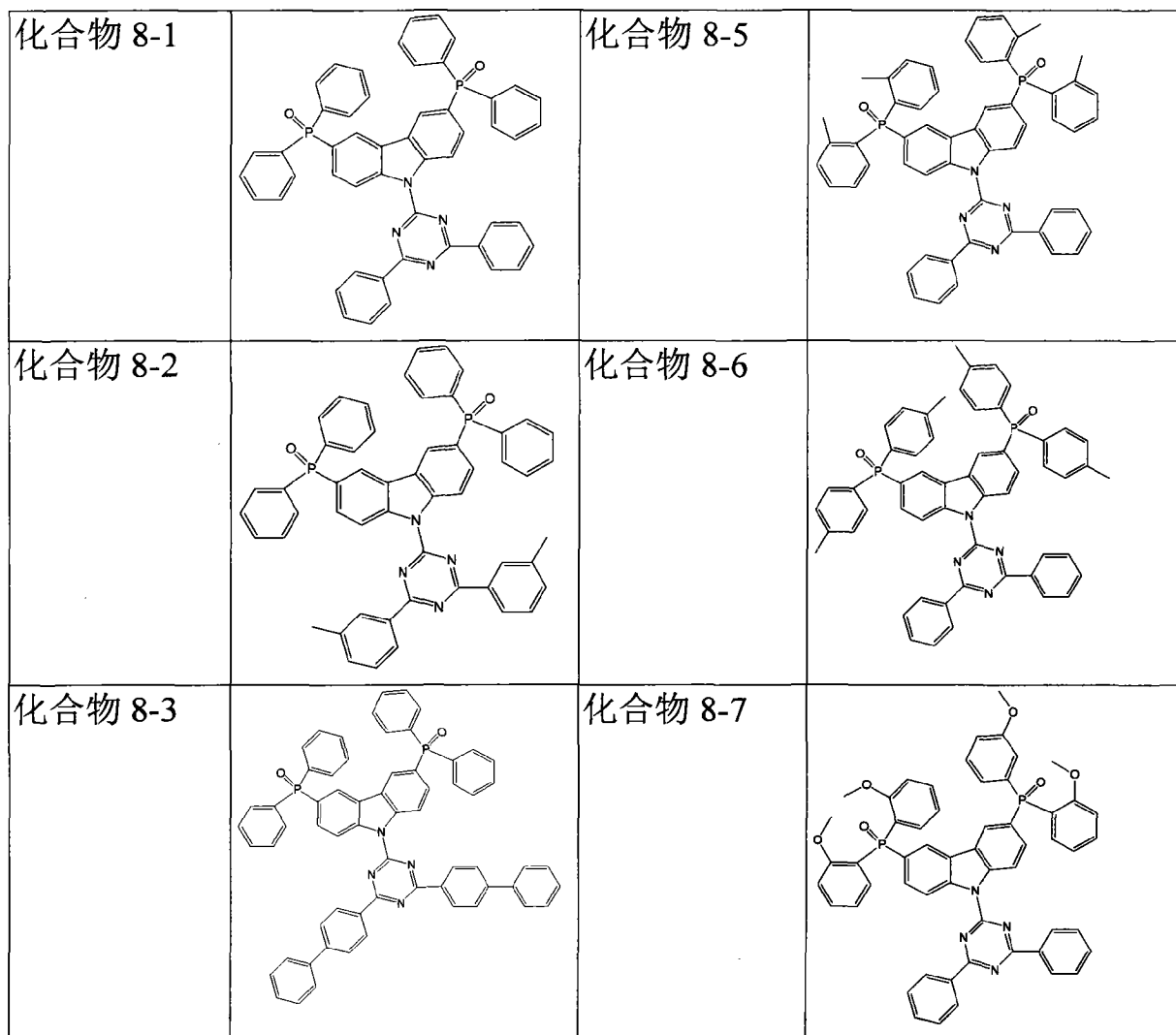
[0111]



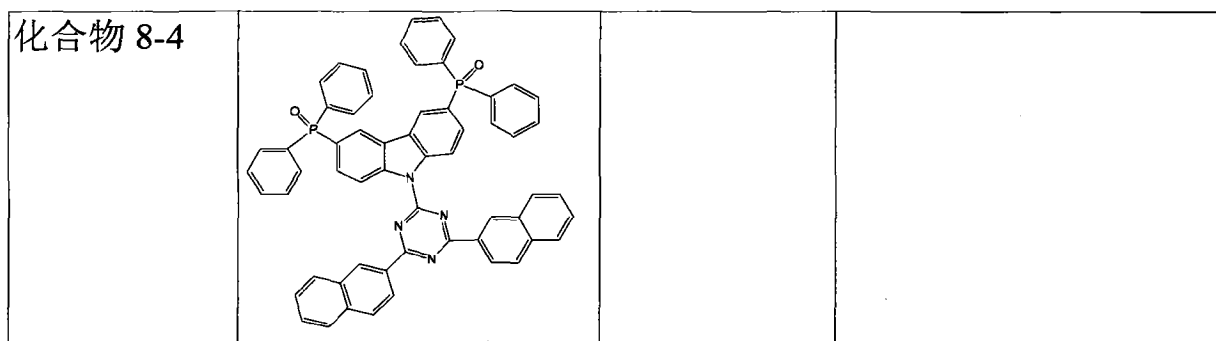
[0112] 通式 (XII) 对应通式 (I), 其中 X 及 Y 独立地表示式 (E) 表示的二苯磷氧化物, 并可在式 (I) 的基本分子骨架中的咪唑单元的 C-3 及 C-6 处键联。表 9 中所示的化合物 8-1 至 8-7 由式 (XII) 表示, 其中  $m = 1$ ,  $n = 1$  且  $m+n = 2$ 。

[0113] 表 9

[0114]



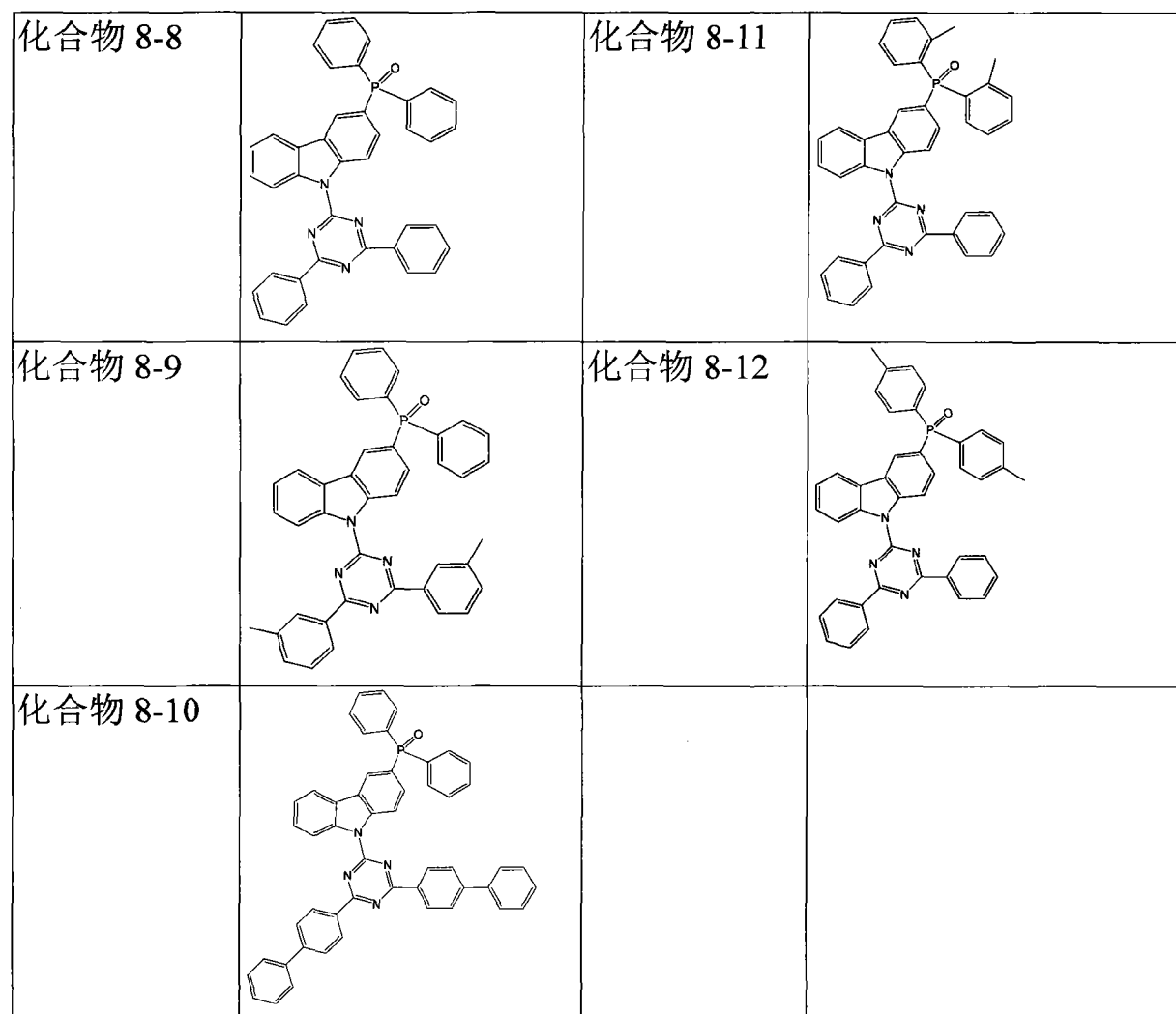
[0115]



[0116] 通式 (XIII) 对应通式 (I), 其中, X 及 Y 独立地表示式 (E) 表示的二苯膦氧化物, 并可在式 (I) 的基本分子骨架中的咪唑单元的 C-3 处键联。表 10 中所示的化合物 8-8 至 8-12 由式 (XIII) 表示, 其中  $m = 1, n = 0$  且  $m+n = 1$ 。

[0117] 表 10

[0118]

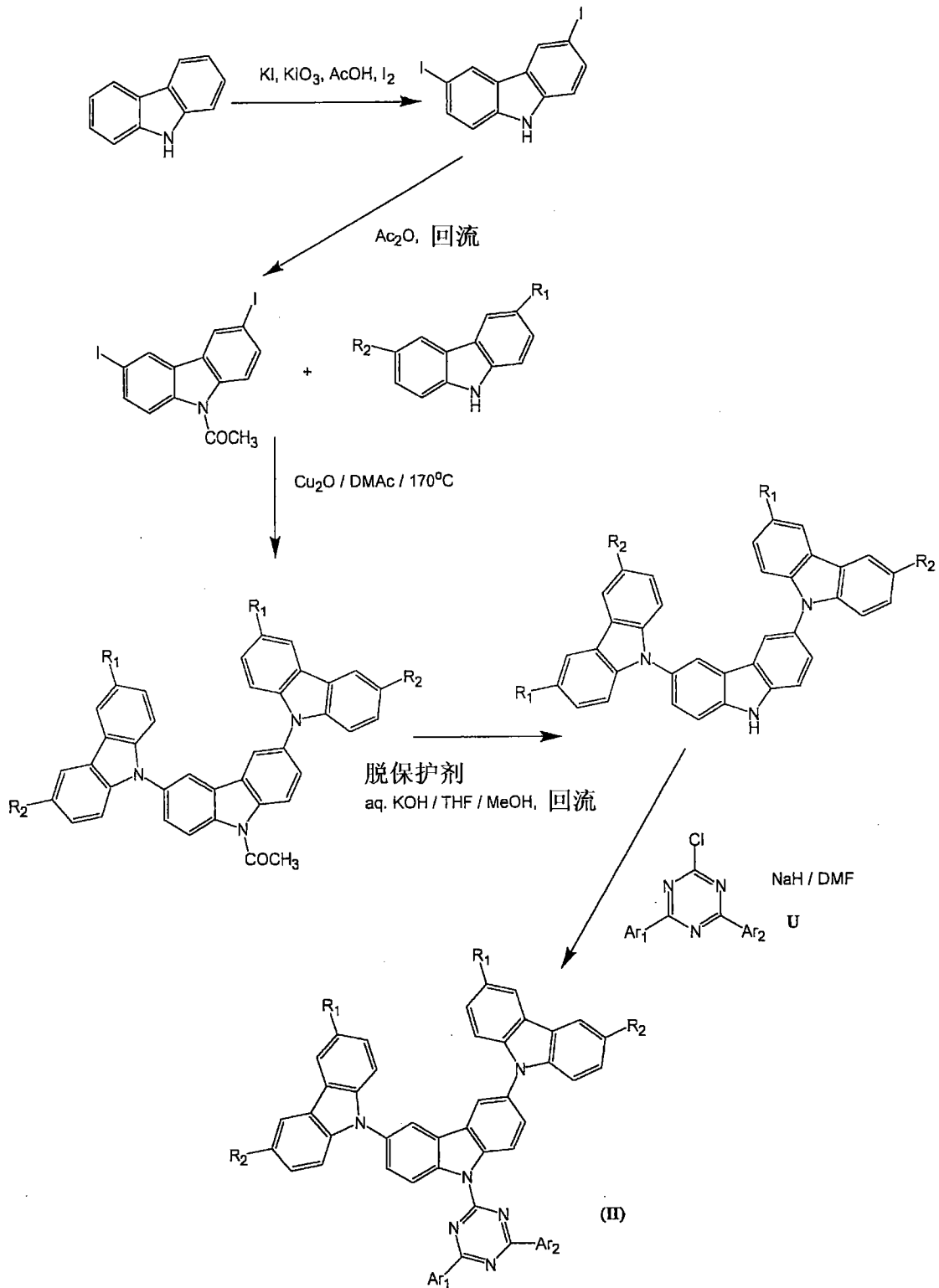


[0119] 可通过以下流程图所示的一系列反应制备式 (I) 至 (XIII) 表示的化合物。

[0120] 可通过流程图 1 中所示的一系列反应, 但不限于此, 制备式 (II) 表示的例示性化合物 1-1 至 1-52。

[0121] 流程图 1 : 化合物 1-1 至 1-52 的合成

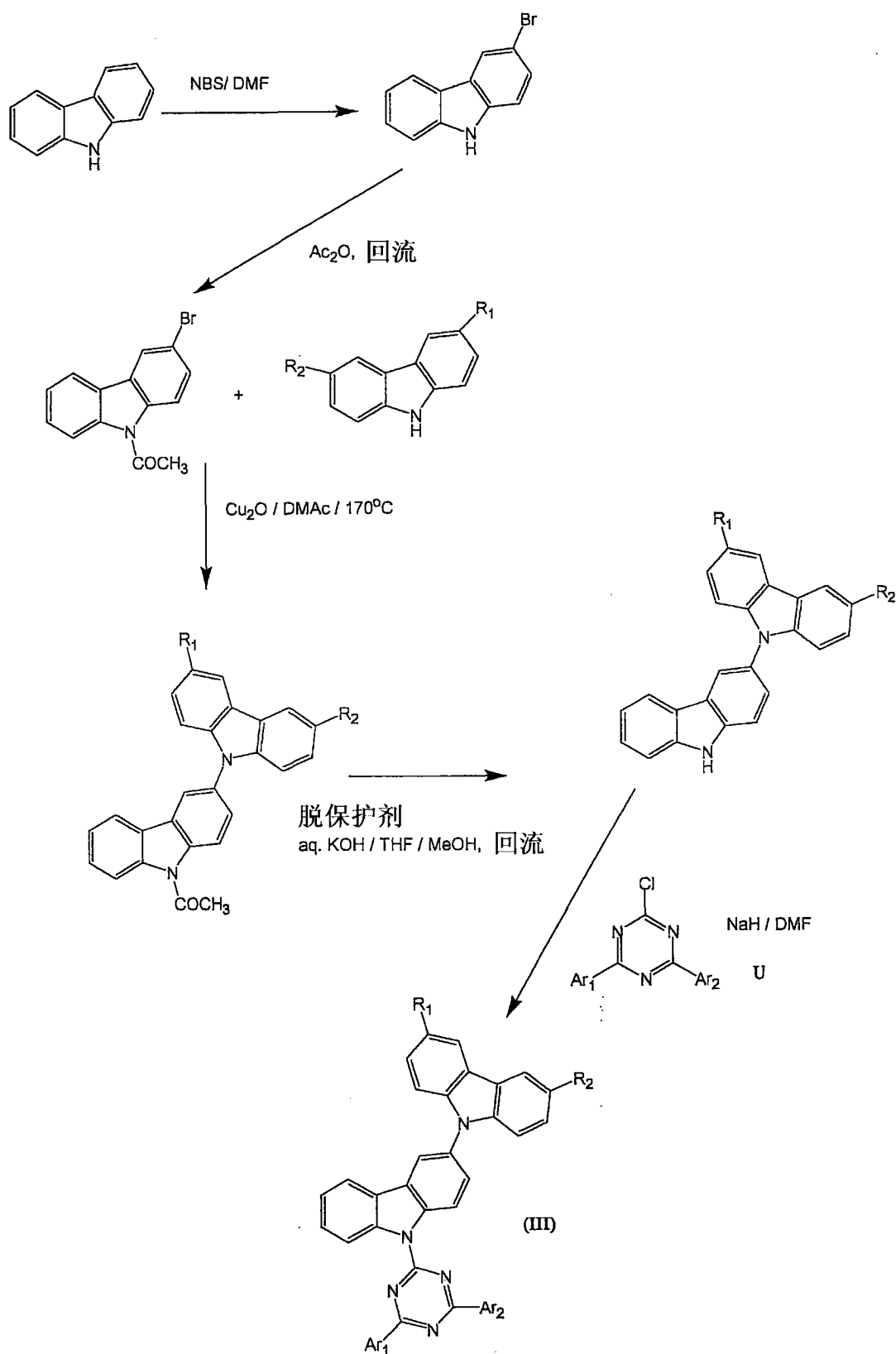
[0122]



[0123] 可通过流程图2中所示的一系列反应,但不限于此,制备式(III)表示的例示性化合物2-1至2-11。

[0124] 流程图2:化合物2-1至2-11的合成

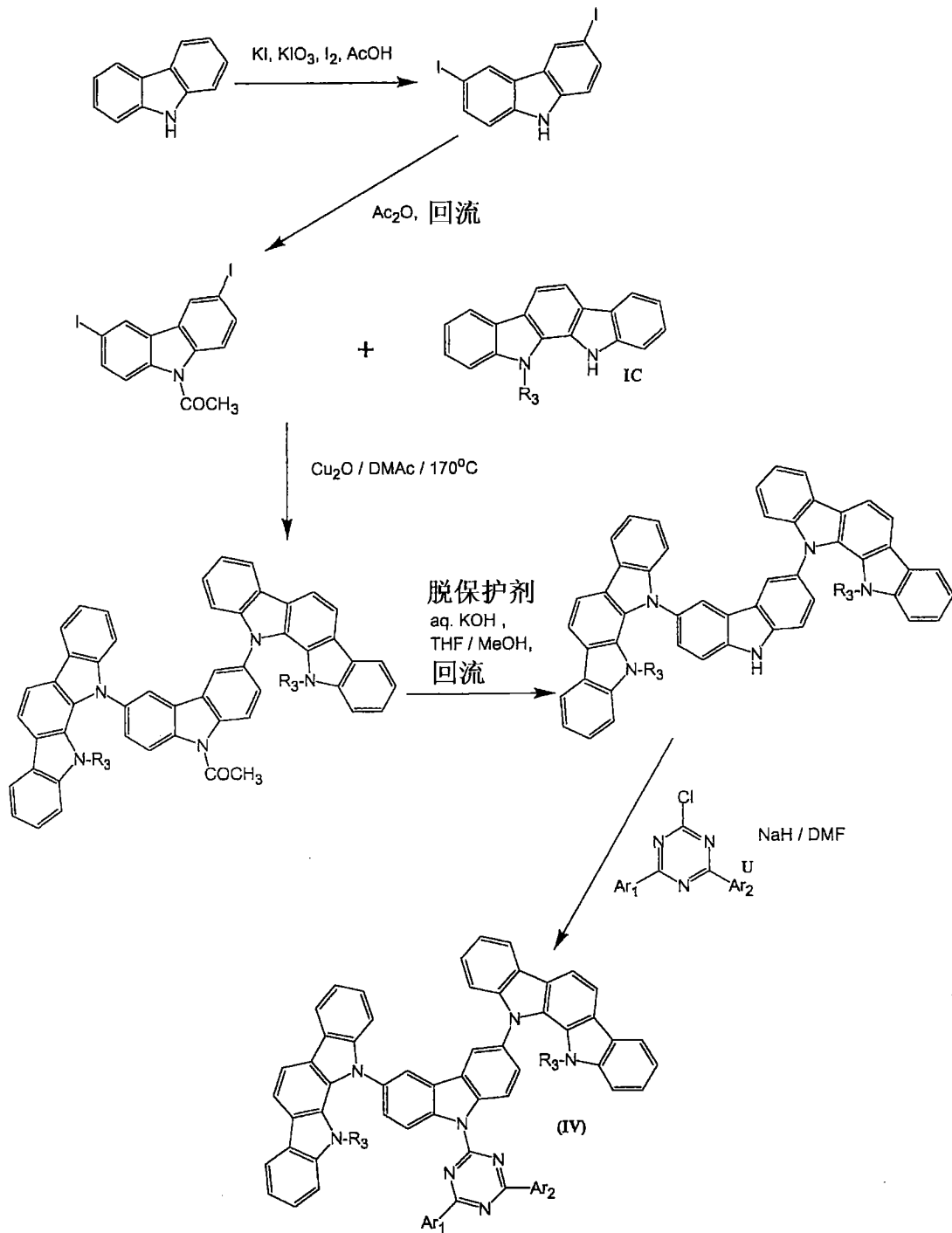
[0125]



[0126] 可通过流程图 3 中所示的一系列反应,但不限于此,制备式 (IV) 表示的例示性化合物 3-1 至 3-7。

[0127] 流程图 3 : 化合物 3-1 至 3-7 的合成

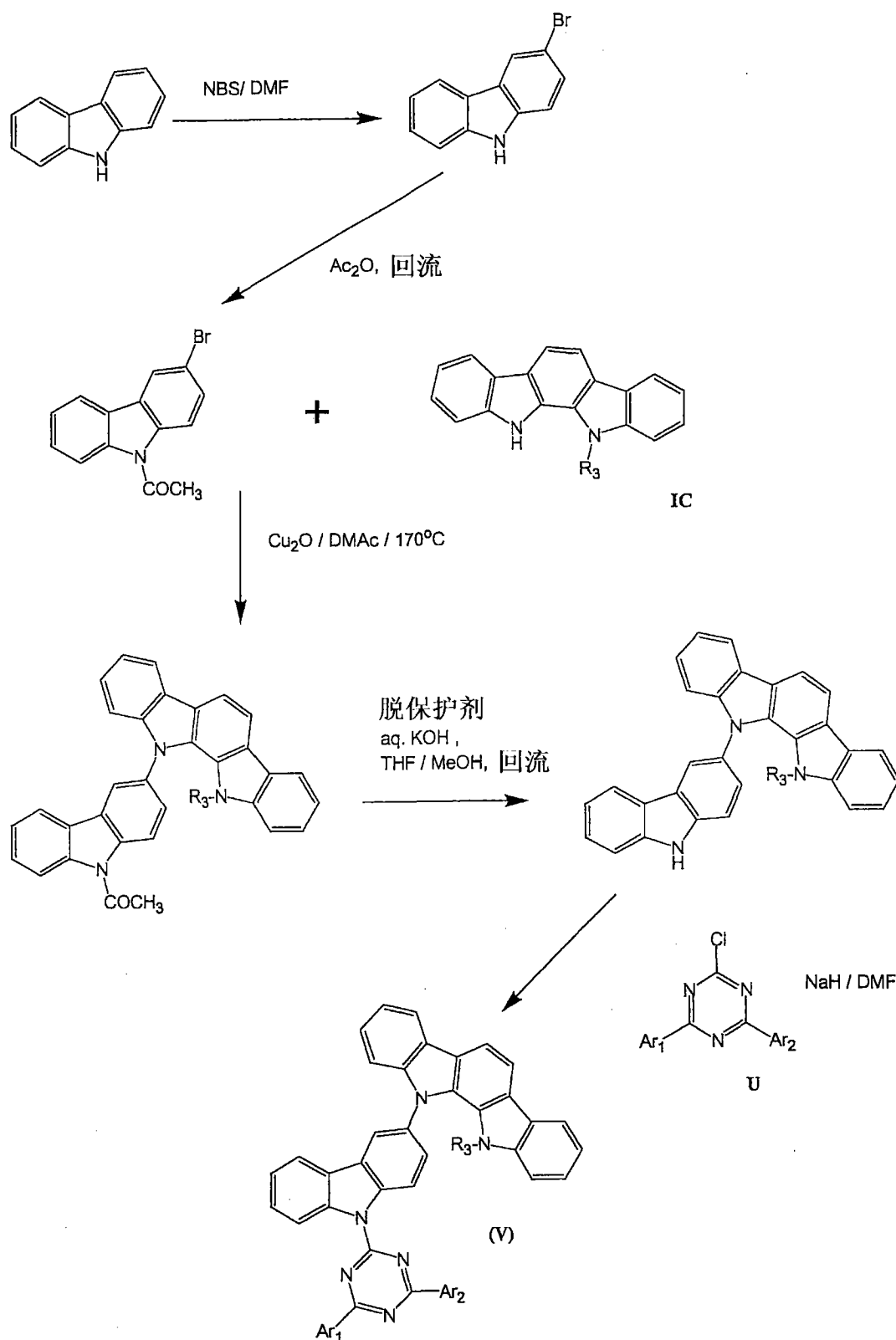
[0128]



[0129] 可通过流程图4中所示的一系列反应,但不限于此,制备式(V)表示的例示性化合物3-8至3-13。

[0130] 流程图4:化合物3-8至3-13的合成

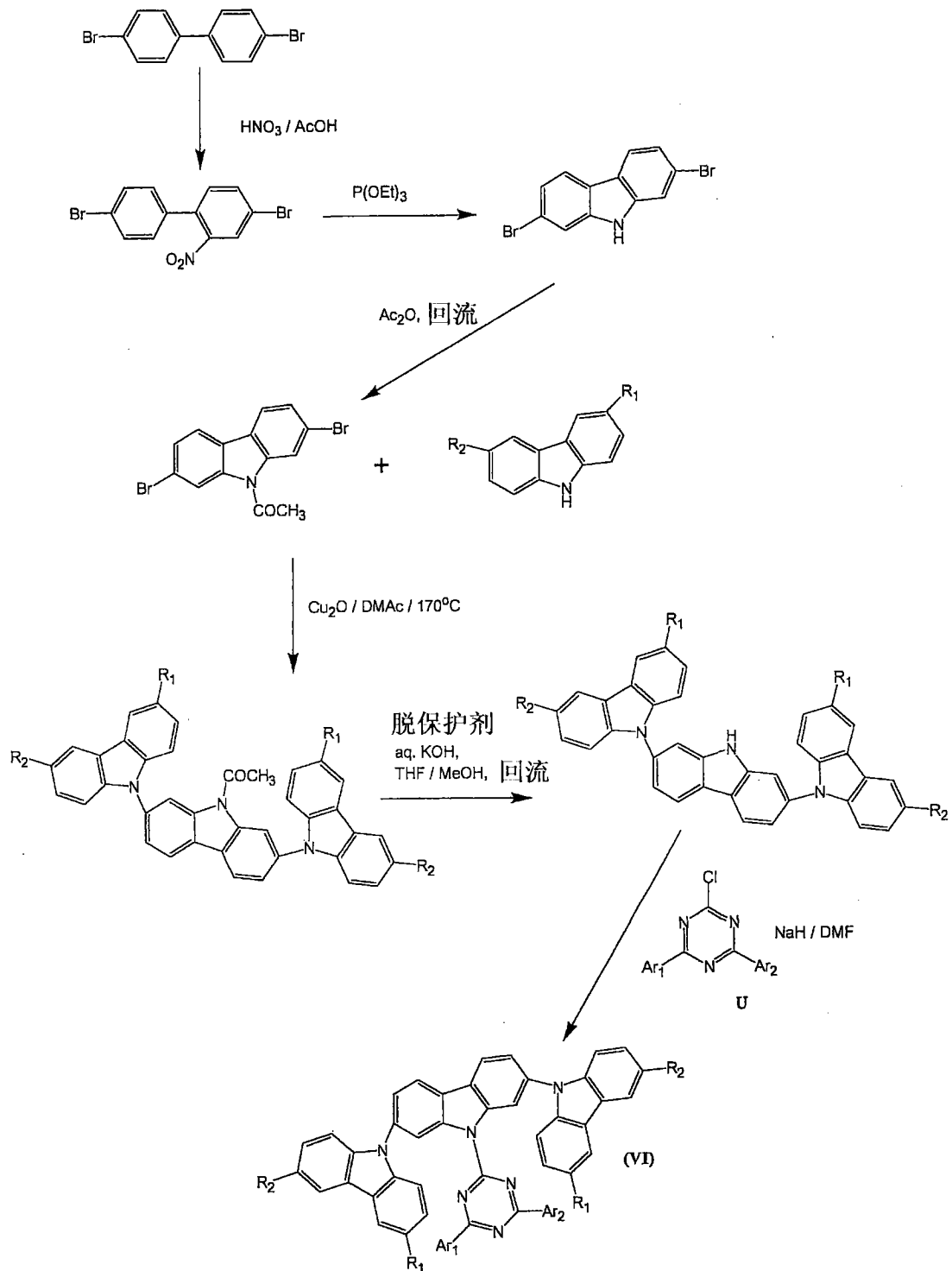
[0131]



[0132] 可通过流程图 5 中所示的一系列反应,但不限于此,制备式 (VI) 表示的例示性化合物 4-1 至 4-5。

[0133] 流程图 5 : 化合物 4-1 至 4-5 的合成

[0134]

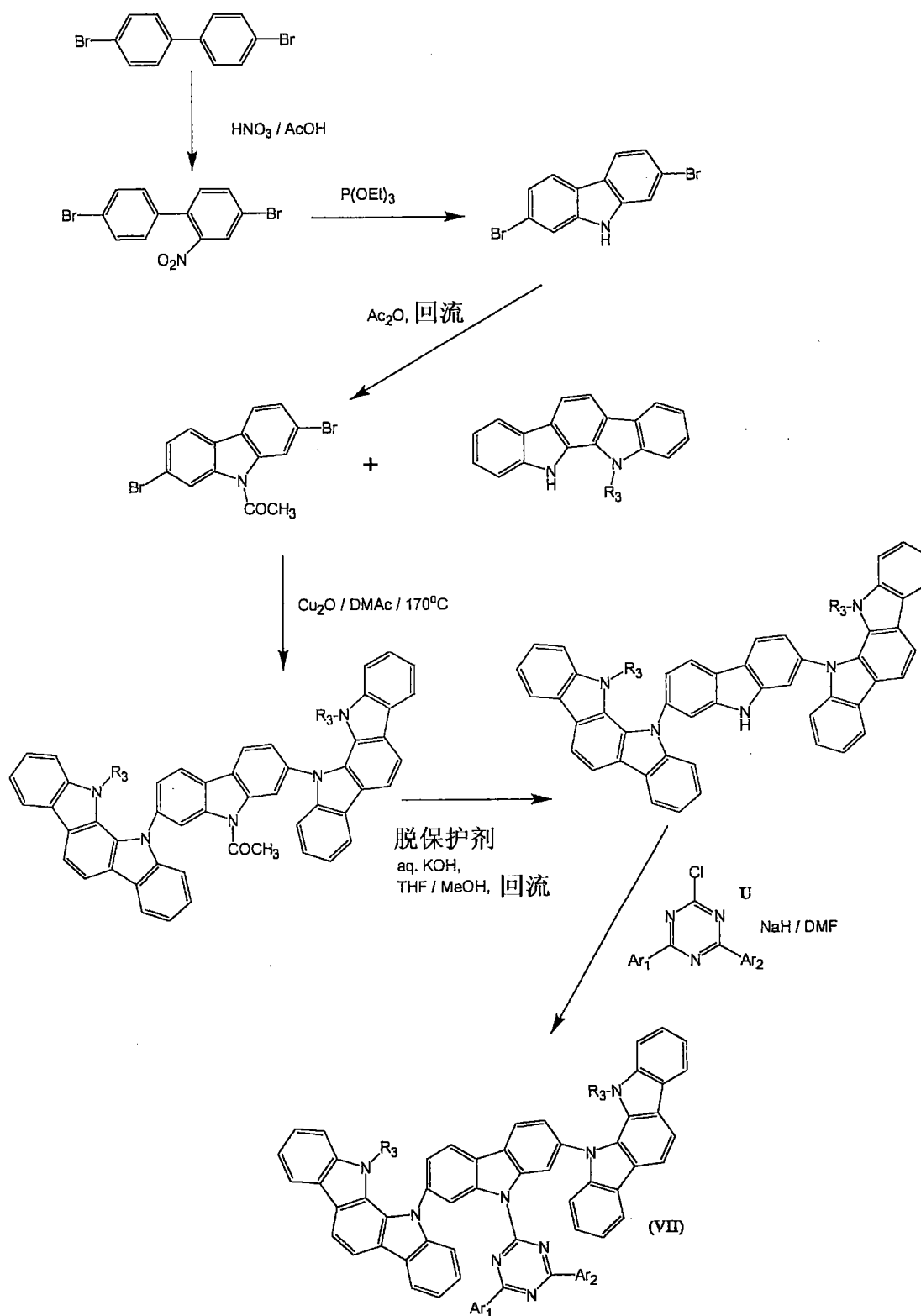


[0135] 可通过流程图6中所示的一系列反应,但不限于此,制备式(VII)表示的例示性化合物4-6至4-9。

[0136] 流程图6:化合物4-6至4-9的合成

[0137]

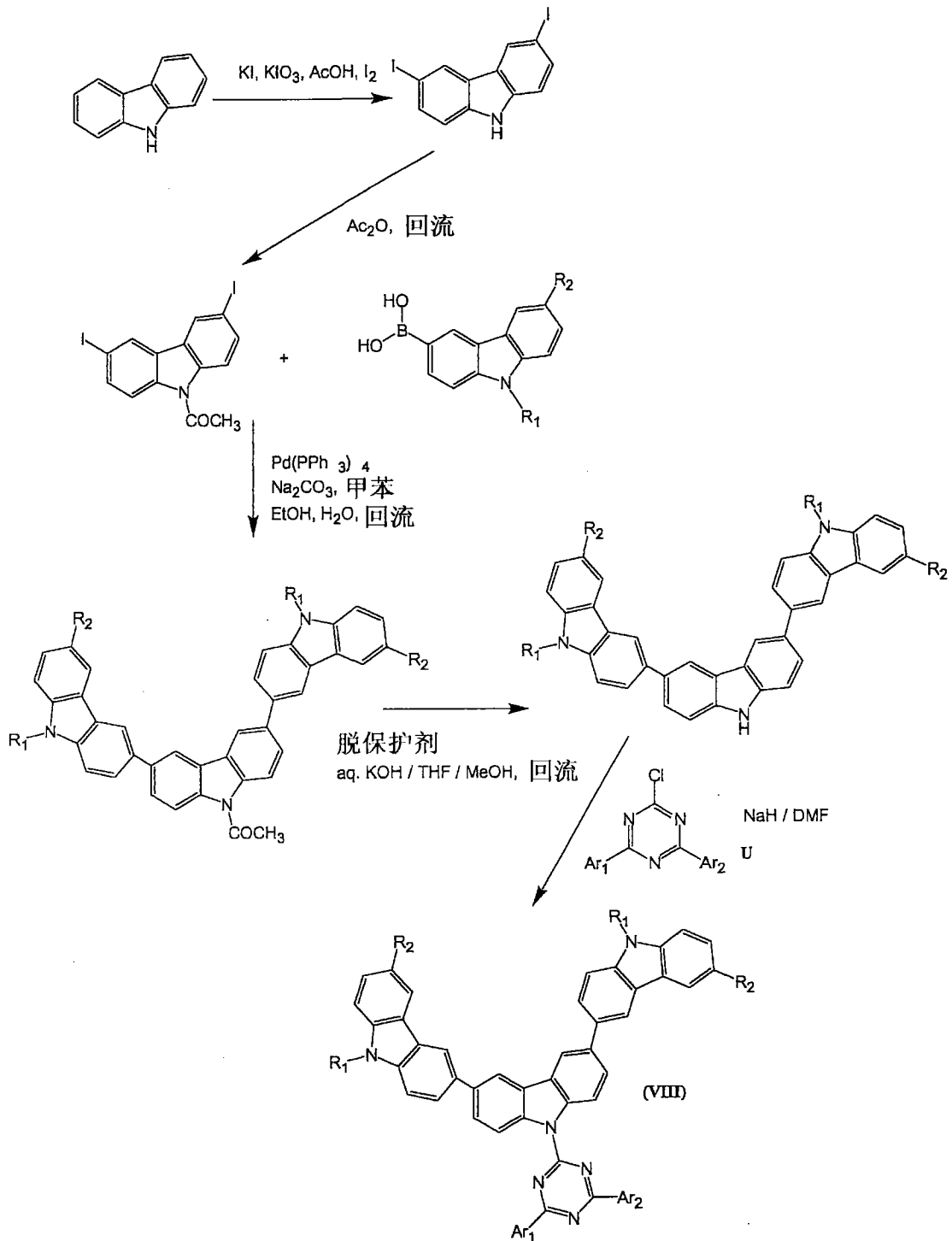




[0138] 可通过流程图 7 中所示的一系列反应,但不限于此,制备式 (VIII) 表示的例示性化合物 5-1 至 5-10。

[0139] 流程图 7 :化合物 5-1 至 5-10 的合成

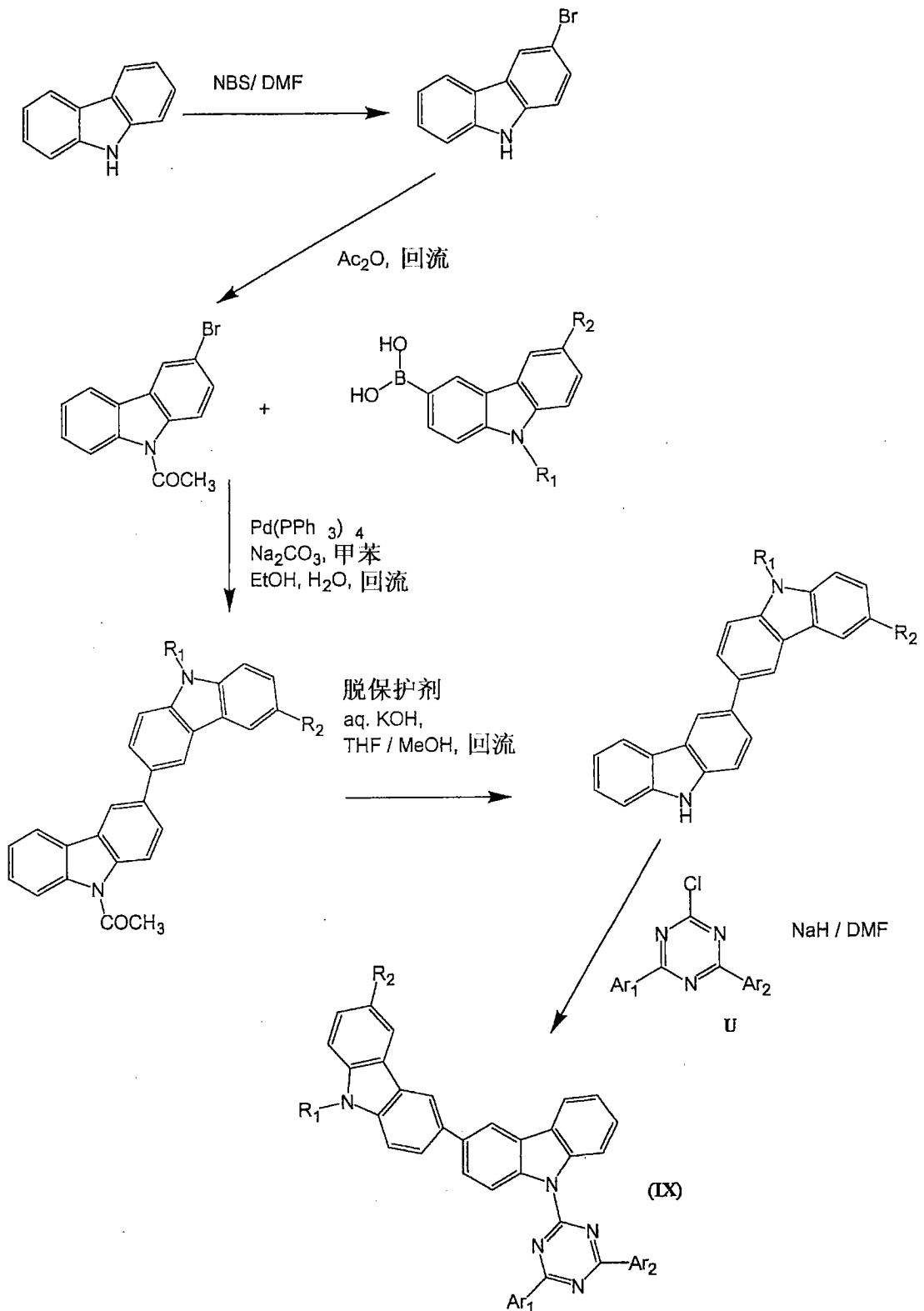
[0140]



[0141] 可通过流程图 8 中所示的一系列反应,但不限于此,制备式 (IX) 表示的例示性化合物 6-1 至 6-6。

[0142] 流程图 8 :化合物 6-1 至 6-6 的合成

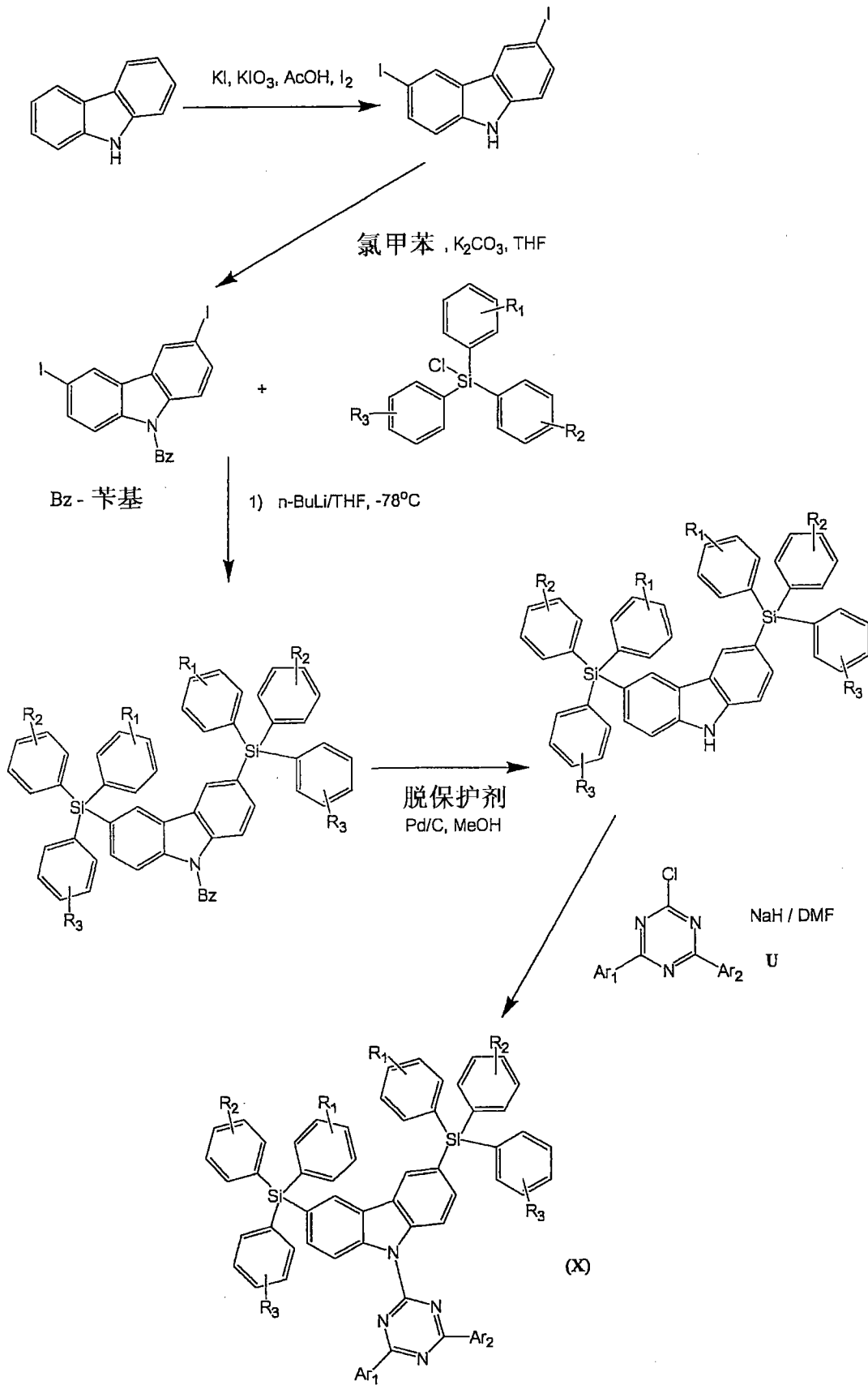
[0143]



[0144] 可通过流程图9中所示的一系列反应,但不限于此,制备式(X)表示的例示性化合物7-1至7-5。

[0145] 流程图9:化合物7-1至7-5的合成

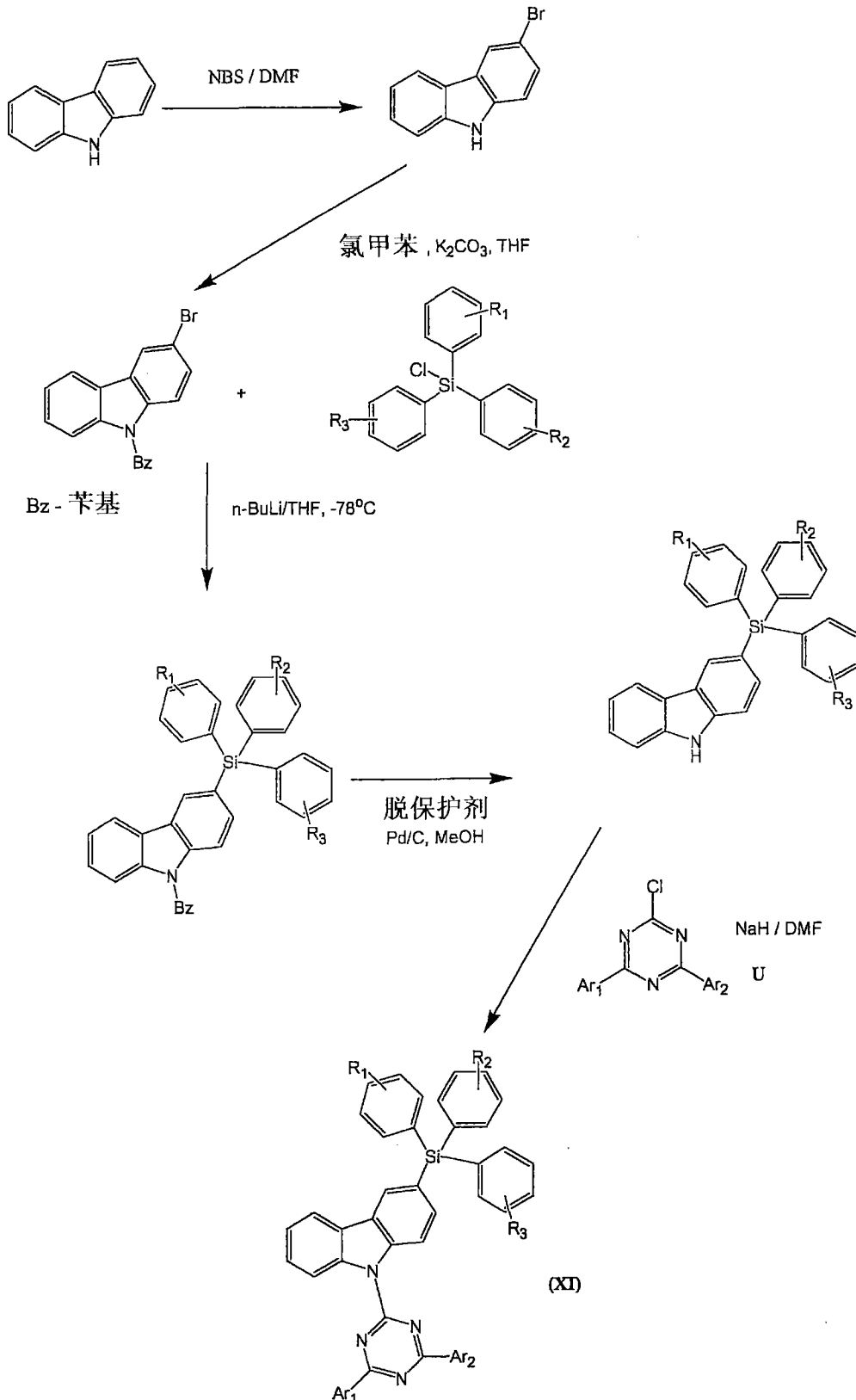
[0146]



[0147] 可通过流程图 10 中所示的一系列反应,但不限于此,制备式 (XI) 表示的例示性化合物 7-6 至 7-10。

[0148] 流程图 10 :化合物 7-6 至 7-10 的合成

[0149]

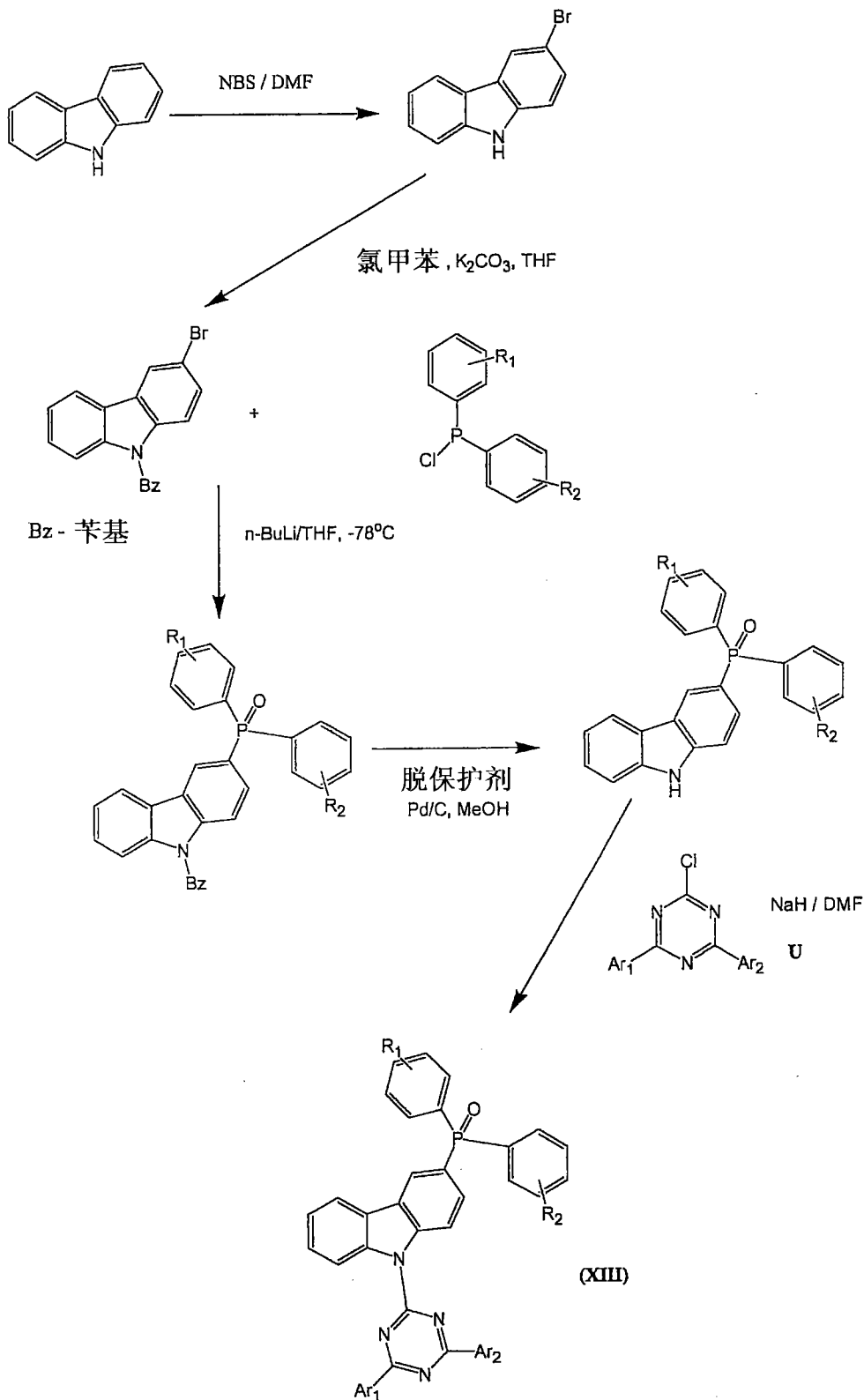


[0150] 可通过流程图 11 中所示的一系列反应,但不限于此,制备式 (XII) 表示的例示性化合物 8-1 至 8-7。

[0151] 流程图 11 : 化合物 8-1 至 8-7 的合成

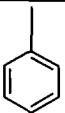
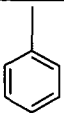
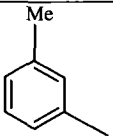
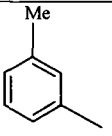
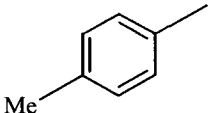
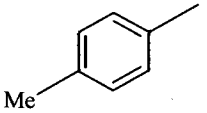
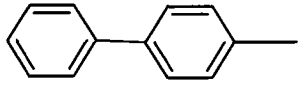
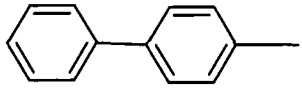
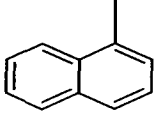
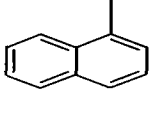
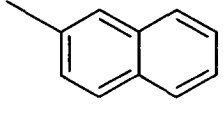
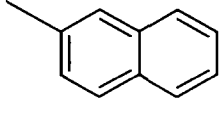
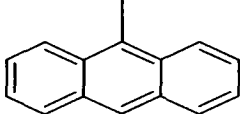
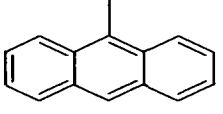
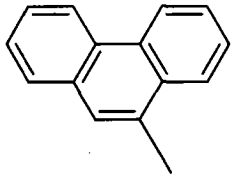
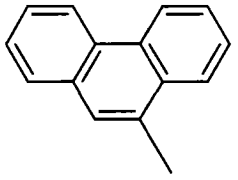
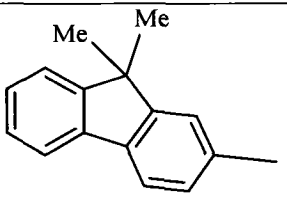
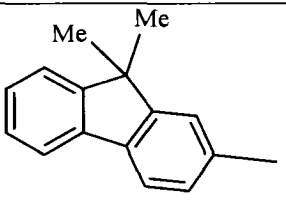
[0152]





[0156] 表 11 中所示者为上述式 (I) 至 (XIII) 的化合物的制备中使用的 2-氯-4,6-二芳基三嗪 (U) 的实例,但并不限于此。

[0157] 表 11

实例	Ar <sub>1</sub>	Ar <sub>2</sub>
U-1		
U-2		
U-3		
U-4		
U-5		
U-6		
U-7		
U-8		
U-9		

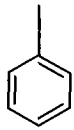
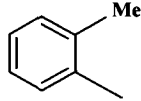
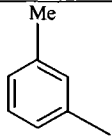
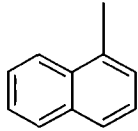
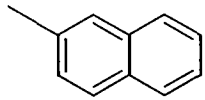
[0158]

[0159] 上述实例 U-1 至 U-9 可轻易地通过 J. Org. Chem, 1969, No. 34, p. 4125 ; Chem. Ztg, 1912, No. 36, p. 738 中所述的方法予以制备。

[0160] 表 12 中所示者为上述式 (I) 至 (XIII) 的化合物的制备中使用的经氮取代-咪唑 [2,3-a] 咔唑 (IC) 的具体实施例, 但不限于此。可通过现有 Hartwig-Buchwald 胺化法于叔丁醇钠 (sodium tert-butoxide) 及三-叔丁基磷 ((tri-tert-butylphosphine) tri-tert-butylphosphine) 存在下使用双(二亚苄基丙酮) 钯 (bis(dibenzylideneacetone) palladium), 制备化合物 IC-1 至 IC-5。在现有工序中, 可通过烷基化法于如 KOH 的碱存在下使用对应卤化烷制备化合物 IC-6 及 IC-8。



[0161] 表 12

实例	R <sub>3</sub>
IC-1	
IC-2	
IC-3	
IC-4	
IC-5	
IC-6	乙基
IC-7	2-乙基己基
IC-8	异丁基

[0162]

[0163] 在本发明式 (I) 至 (XIII) 化合物的合成中,所使用的上述流程图所示的咪唑中间物的各种经取代衍生物可通过其它公知的制造工序加以制备。

[0164] 本发明的有机电激发光装置具有至少一发光层,该发光层设置于基板上互相堆栈的阳极与阴极之间,且该发光层包含磷光掺杂物及作为主体材料的式 (I) 至 (XIII) 任意者表示的上述化合物。优选地,电洞注入/传输层设置于阳极与发光层之间,电子注入/传输层设置于阴极与发光层之间。也优选为电洞阻挡层设置于发光层及电子注入/传输层之间,或者电子阻挡层设置于电洞注入/传输层及发光层之间。

[0165] 再者,电子注入/传输层或电洞阻挡层及/或电子阻挡层中可使用式 (I) 至 (XIII) 中任意者表示的化合物。

[0166] 发光层中使用的磷光掺杂物优选为包含选自由下述的至少一种金属中的有机金属络合物:钕、铈、钡、银、镧、钪、铀、钼及金。此等有机金属络合物已公开于上述专利文件及其它文献中,可自其中选择适用的络合物并用于本发明中。

[0167] 优选的磷光掺杂物包含:中心具有贵金属元素例如铱的络合物,通常为 Ir(ppy)<sub>3</sub>、如 Ir(bt)<sub>2</sub>(acac)、FIrpic 的络合物,及如 PtOEt<sub>3</sub> 的络合物,但不限于此。

[0168] 上述发光层中的磷光掺杂物含量优选为 3wt% 至 10wt%。

[0169] 本发明优选的具体实施例

[0170] 接着,将参照附图说明本发明的有机电激发光装置结构,但不以此为限。

[0171] 图 1 为根据本发明实施例的有机发光装置的示意图。有机发光装置 100 包含基板

110、阳极 120、电洞注入层 130、电洞传输层 140、发射层 150、电子传输层 160、电子注入层 170 以及阴极 180。有机发光装置 100 可通过依序沉积众层而予以制造。

[0172] 图 2 为根据本发明另一实施例的有机发光装置的示意图。有机发光装置 200 包含基板 210、阳极 220、电洞注入层 230、电洞传输层 240、激子阻挡层 (exciton blocking layer) 245、发光层 250、电子传输层 260、电子注入层 270、以及阴极 280。

[0173] 图 3 为根据本发明另一实施例的有机发光装置的示意图。有机发光装置 300 包含基板 310、阳极 320、电洞注入层 330、电洞传输层 340、发光层 350、激子阻挡层 355、电子传输层 360、电子注入层 370、以及阴极 380。

[0174] 可制造结构上与图 1 至图 3 所示的一者相反的有机发光装置。在该相反结构中, 可视需要增加或移除一层或多层。

[0175] 电洞注入层、电洞传输层、电子阻挡层、电洞阻挡层、电子传输层、电子注入层中使用的材料可选自其它引用文献中发表者。

[0176] 举例来说, 形成电子 - 传输层的电子 - 传输材料不同于形成发光层的材料且具有电洞 - 传输特性, 以促进电子 - 传输层中的电洞迁移率, 并能防止发光层及电子 - 传输层间游离电位 (ionization potential) 差引起的累积作用。

[0177] 此外, 其全文并入参考的第 5844363 号美国专利揭露了一种挠性及透明基板 - 阴极组合。如全文并入参考的第 20030230980 号美国专利所揭露, p- 掺杂电洞传输层的例子为 m-MTDATA 以 50 : 1 的摩尔比掺杂有 F4-TCNQ。如全文并入参考的第 20030230980 号美国专利所揭露, 氮 - 掺杂电子传输层的例子为 BPhen 以 1 : 1 的摩尔比掺杂有 Li。其全文并入参考的第 5703436 及 5707745 号美国专利揭露阴极的例子, 其包含具有下述的化合物阴极: 上覆有透明、导电性、溅镀沉积的 ITO 层的金属 (如镁; 银) 薄层。其全文并入参考的第 6097147 号美国专利与第 20030230980 号美国专利叙述阻挡层的原理及使用。全文并入参考的第 20040174116 号美国专利则提供注入层的例子。其全文并入参考的第 20040174116 号美国专利中可找到保护层的说明。

[0178] 也可使用未详细描述及的结构及材料, 例如其全文并入参考的第 5247190 号美国专利揭露的聚合性材料构成的 OLEDs (PLEDs)。再者, 可使用具有单层有机层的 OLEDs。其全文并入参考的第 5707745 号美国专利叙述可将 OLEDs 堆栈。

[0179] 除非另有详细说明, 各实施例的任意层可通过任意方法沉积。关于有机层, 优选的方法包含: 例如其全文并入参考的第 6013982 及 6087196 号美国专利所叙述的热蒸镀法 (evaporation)、喷墨法 (ink-jet); 例如其全文并入参考的第 6337102 号美国专利所述的有机气相沉积法 (OVPD); 以及例如其全文并入参考的第 10/233, 470 号美国专利申请案所述的通过有机蒸气喷射印刷 (organic vapor jet printing OVJP) 的沉积法。其它适用的沉积方法包含旋转镀覆法及其它溶液为主的方法。优选的是, 溶液为主的方法是在氮或惰性气体氛围中进行。关于其它层, 优选的方法包含热蒸镀法。优选的图案化方法包含: 通过光罩 (光掩膜)、冷焊的沉积法, 例如其全文并入参考的第 6294398 和 6468819 号美国专利所叙述者; 以及与沉积法有关的图案化, 例如喷墨法及 OVJD。当然可使用其它方法。可将用于沉积的材料改质成使其与特定沉积法兼容。

[0180] 本发明的有机电激发光装置可应用于单一装置、其结构配置成几组的装置、或具有阳极与阴极配置成 X-Y 矩阵的装置。当结合发光层中的磷光掺杂物使用时, 相较于其它

现有装置,本发明大幅提升有机电激发光装置的发光效率及趋动稳定度,而且,当应用于全色彩或多色彩时,本发明的有机电激发光装置的表现特别优异。

## 实施例

[0181] 以下将参照实施例更详细地说明本发明;然而,其将不受限于这些实施例,且除非这些实施超过本发明的实质内容,可将其简化成以各种模式实施。

[0182] 3,6-二碘咪唑及9-乙酰-3,6-二碘咪唑

[0183] 根据 J. Chem. Soc. 1926, p. 546 中所叙述的程序,合成 3,6-二碘咪唑及其 9-乙酰-3,6-二碘咪唑。

[0184] 3-溴咪唑及9-乙酰-3-溴咪唑

[0185] 将 16g(克)的咪唑溶解于 80mL(毫升)的 N, N' - 二甲基甲酰胺。向此加入 18g 的 N-溴丁二酰亚胺,并使反应在室温下搅拌整夜。将反应混合物倒入水中,并过滤沉淀的白色固体、用甲醇清洗并在真空下烘干,获得 20g 的 3-溴咪唑。通过具有酸酐(3 份体积(vol))及微量硫酸在回流下,进一步使其转化成其乙酰衍生物。接着,用正己烷清洗产生的泛白色(off-white)固体,并在真空下烘干,获得份量为 23g 的 9-乙酰-3-溴咪唑。

[0186] 2,7-二溴咪唑及9-乙酰-2,7-二溴咪唑

[0187] 根据从 Macromol. Rapid commun. 2007, No. 28, p. 334 所叙述的程序,从 4,4' - 二溴联苯制备 2,7-二溴咪唑。

[0188] 通过具有酸酐(3vol)及微量硫酸在回流下,进一步使其转化成其乙酰衍生物。接着,用正己烷清洗产生的白色固体,并在真空下烘干,获得 9-乙酰-2,7-二溴咪唑。

[0189] 9-苄基-3-溴咪唑

[0190] 将 24g(克)的咪唑 3-溴咪唑溶解于 100mL 的四氢呋喃中。在添加 14g 的氯甲苯后,再加入 14g 的碳酸钾,并使反应在室温下搅拌整夜。将反应混合物倒入水中,并过滤沉淀的白色固体、用甲醇清洗并在真空下烘干,获得 30g 的 9-苄基-3-溴咪唑(89%)。

[0191] 合成例 1(化合物 1-1 的合成)

[0192] 在 20mL N, N' - 二甲基甲酰胺中,搅拌 2.0g 的 9-乙酰-3,6-二碘咪唑与 1.1g 的咪唑混合物。接着加入 0.8g 的氧化铜,并加热至 170°C 持续 24 小时。用水淬冷该反应,并过滤固体,用甲醇清洗并在真空下烘干,接着提取固体(3g)用于进一步脱保护反应,该脱保护反应是在回流温度下使用 0.6g 氢氧化钾(KOH)与四氢呋喃(THF)(3mL)、甲醇(6mL)及水(6mL)进行。接着使用乙酸乙酯萃取反应混合物;以及在无水硫酸钠上干燥有机层,并在真空下蒸发到干燥。接着使用甲苯:己烷(1:2)作为洗提剂进行氧化硅凝胶管柱层析(silica gel column chromatography),产出 1.5g 的 3,6-咪唑基咪唑。

[0193] 将上述得到的 3,6-二(9-咪唑基)咪唑(1.5g)在氮气下溶解于 30mL 的干燥 N, N' - 二甲基甲酰胺。加入 0.15g 的氢化钠并在室温下搅拌 1 小时。接着将溶于干燥 N, N' - 二甲基甲酰胺中的 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(U-1, 1.0g)溶液(10mL)加入该反应混合物。进一步搅拌反应 3 小时。将反应混合物倒入水中,以沉淀产物。用甲醇清洗如此得到的固体并在真空下烘干,以获得 1.6g 的 2,4-二苯基-6-(3,6-二(9-咪唑基)咪唑-9'-基)-1,3,5-三嗪,即化合物 1-1(73%)。

[0194] 化合物 1-1 表现出 382°C 的熔点及 193°C 的玻璃转移温度。

[0195] 图4中所示为<sup>1</sup>H-NMR。<sup>1</sup>H NMR(CDC13, δ) :9.46(d, 2H) ;8.82(d, 4H) ;8.28(s, 2H) ;8.17(d, 4H) ;7.82(dd, 2H) ;7.66(m, 6H) ;7.49(d, 4H) ;7.43(t, 4H) ;7.28(t, 4H)。

[0196] 合成例2(化合物3-1的合成)

[0197] 在20mL N, N'-二甲基甲酰胺中,将2.0g的9-乙酰-3,6-二碘咪唑与3.0g的N-苯基咪唑[2,3-a]咪唑(IC-1)混合物一起搅拌。向此加入0.8g的氧化铜,并加热至170℃持续24小时。用水淬冷该反应,并过滤固体,用甲醇清洗并在真空下烘干,接着提取固体(4.5g)用于进一步脱保护反应,该脱保护反应是在回流温度下使用0.8g氢氧化钾与四氢呋喃(4mL)、甲醇(8mL)及水(8mL)进行。接着使用乙酸乙酯萃取反应混合物;以及在无水硫酸钠上干燥有机层,并在真空下蒸发到干燥。接着使用甲苯:己烷(1:2)作为洗提剂进行氧化硅凝胶管柱层析,产出黄色固体的2.8g的3,6-双(N-苯基咪唑[2,3-a]1咪唑基)咪唑。

[0198] 将上述得到的3,6-双(氮-苯基咪唑[2,3-a]1咪唑基)咪唑(2.8g)在氮气下溶解于50mL的干燥N, N'-二甲基甲酰胺。加入0.20g的氢化钠并在室温下搅拌1小时。接着将溶于干燥N, N'-二甲基甲酰胺中的2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(U-1, 1.3g)溶液(15mL)加入该反应混合物。使反应进一步搅拌3小时。将反应混合物倒入水中,以沉淀产物。依序用甲醇正己烷清洗所得的固体,并在真空下烘干,以获得3.1g的2,4-二苯基-6-(3,6-双(氮-苯基咪唑[2,3-a]咪唑基)-咪唑-9'-基)-1,3,5-三嗪,即化合物3-1(86%)。

[0199] 化合物3-1表现出354℃的熔点及232℃的玻璃转移温度。

[0200] 图5中所示为<sup>1</sup>H-NMR。<sup>1</sup>H NMR(CDC13, δ) :9.16(d, 2H) ;8.89(d, 2H) ;8.78(dd, 4H) ;8.70(d, 6H) ;8.35(s, 2H) ;8.10(d, 2H) ;7.91(d, 2H) ;7.60(m, 24H) ;7.45(m, 2H)。

[0201] 合成例3(化合物3-8的合成)

[0202] 在20mL N, N'-二甲基甲酰胺中,将2.0g上述制备的9-乙酰-3-溴咪唑与2.4g的N-苯基咪唑[2,3-a]咪唑(IC-1)混合物一起搅拌。向此加入0.8g的氧化铜,并加热至170℃持续24小时。用水淬冷该反应,并过滤固体,用甲醇清洗并在真空下烘干,接着提取固体(4.5g)用于进一步脱保护反应,该脱保护反应是在回流温度下使用0.8g氢氧化钾与四氢呋喃(4mL)、甲醇(8mL)及水(8mL)进行。接着使用乙酸乙酯萃取反应混合物;以及在无水硫酸钠上干燥有机层,并在真空下蒸发到干燥。接着使用甲苯:己烷(1:2)作为洗提剂进行氧化硅凝胶管柱层析产出微黄色固体的2.9g的3-(N-苯基咪唑[2,3-a]咪唑基)咪唑。

[0203] 将上述得到的3-(N-苯基咪唑[2,3-a]咪唑基)咪唑(2.9g)在氮气下溶解于50mL的干燥N, N'-二甲基甲酰胺。加入0.40g的氢化钠并在室温下搅拌1小时。接着将溶于干燥N, N'-二甲基甲酰胺中的2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(U-1, 2.3g)溶液(10mL)加入该反应混合物。使反应进一步搅拌3小时。将反应混合物倒入水中,使产物沉淀。用甲醇接着用正己烷清洗得到的固体,并在真空下烘干,以获得3.7g的2,4-二苯基-6-(3, N-苯基咪唑[2,3-a]咪唑基)咪唑-9'-基)-1,3,5-三嗪,化合物3-8(88%)。

[0204] 化合物3-8表现出236℃的熔点。图6中所示为<sup>1</sup>H-NMR。<sup>1</sup>H NMR(CDC13, δ) :9.16(m, 3H) ;9.03(d, 1H) ;8.77(m, 8H) ;8.18(d, 1H) ;8.11(d, 2H) ;8.02(d, 1H) ;7.65(m, 12H) ;7.47(t, 4H)。

[0205] 合成例 4( 化合物 2-1 的合成)

[0206] 在 30mL N, N' - 二甲基甲酰胺中, 将 4.0 的上述的 9- 乙酰 -3- 溴咪唑与 2.8g 的咪唑混合物一起搅拌。向此加入 0.8g 的氧化铜, 并加热至 170°C 持续 24 小时。用水淬冷该反应, 并过滤固体, 用甲醇清洗并在真空下烘干, 接着提取固体 (5.0g) 用于进一步脱保护反应, 该脱保护反应是在回流温度下使用 1.2g 氢氧化钾 (KOH) 与四氢呋喃 THF (6mL)、甲醇 (12mL) 及水 (12mL) 进行。接着使用乙酸乙酯萃取反应混合物; 以及在无水硫酸钠上干燥有机层, 并在真空下蒸发到干燥。接着使用甲苯 : 己烷 (1 : 2) 作为洗提剂进行氧化硅凝胶管柱层析产出白色粉体的 3.8g 的 3-(9- 咪唑基) 咪唑。

[0207] 将上述得到的 3-(9- 咪唑基) 咪唑 (3.8g) 在氮气下溶解于 60mL 的干燥 N, N' - 二甲基甲酰胺。加入 0.7g 的氢化钠, 并在室温下搅拌 1 小时。接着将溶于干燥 N, N' - 二甲基甲酰胺中的 2- 氯 -4,6 二苯基 -1,3,5- 三嗪 (U-1, 3.6g) 溶液 (25mL) 加入该反应混合物。使反应进一步搅拌 3 小时。将反应混合物倒入水中, 使产物沉淀。用甲醇接着用正己烷清洗得到的固体, 并在真空下烘干, 以获得 5.4g 的 2,4- 二苯基 -6-(3-N- 咪唑基) 咪唑 -9' - 基) -1,3,5- 三嗪, 即化合物 2-1 (84%)。

[0208] 化合物 2-1 表现出 316°C 的熔点以及 130°C 的玻璃转移温度。

[0209] 图 7 中所示为  $^1\text{H-NMR}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) : 9.37 (d, 1H) ; 9.22 (d, 1H) ; 8.77 (dd, 4H) ; 8.25 (s, 1H) ; 8.20 (d, 2H) ; 8.06 (d, 1H) ; 7.77 (dd, 1H) ; 7.62 (m, 7H) ; 7.43 (m, 5H) ; 7.31 (t, 2H)。

[0210] 合成例 5( 化合物 3-14 的合成)

[0211] 除了用 N- 乙基咪唑 [2,3-a] 咪唑 (IC-6) 代替 N- 苯基咪唑 [2,3-a] 咪唑 (IC-1) 以外, 根据合成例 3 中所述的程序合成化合物 3-14。

[0212] 化合物 3-14 表现出 320°C 的熔点。图 8 中所示为  $^1\text{H-NMR}$ 。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) : 9.43 (d, 1H) ; 9.25 (d, 1H) ; 8.78 (d, 4H) ; 8.22 (m, 3H) ; 8.14 (m, 2H) ; 8.04 (d, 1H) ; 7.68 (m, 8H) ; 7.55 (d, 1H) ; 7.38 (m, 4H) ; 7.28 (m, 1H) ; 3.63 (m, 2H) ; 0.85 (m, 3H)。

[0213] 合成例 6( 化合物 4-1 的合成)

[0214] 在 20mL N, N' - 二甲基甲酰胺中, 将 4.0g 的 9- 乙酰 -2,7- 二咪唑咪唑与 2.2g 的咪唑混合物一起搅拌。向此加入 1.6g 的氧化铜, 并加热至 170°C 持续 24 小时。用水淬冷该反应, 并过滤固体, 用甲醇清洗并在真空下烘干, 接着提取固体 (6g) 用于进一步脱保护反应, 该脱保护反应是在回流温度下使用 1.2g 氢氧化钾 (KOH) 与四氢呋喃 THF (6mL)、甲醇 (12mL) 及水 (12mL) 进行。接着使用乙酸乙酯萃取反应混合物; 以及在无水硫酸钠上干燥有机层, 并在真空下蒸发到干燥。接着使用甲苯 : 己烷 (1 : 2) 作为洗提剂进行氧化硅凝胶管柱层析, 产出 3.0g 的 2,7- 咪唑基咪唑。

[0215] 将上述得到的 2,7- 二 (9- 咪唑基) 咪唑 (3.0g) 在氮气下溶解于 50mL 的干燥 N, N' - 二甲基甲酰胺。加入 0.30g 的氢化钠并在室温下搅拌 1 小时。接着将溶于干燥 N, N' - 二甲基甲酰胺中的 2- 氯 -4,6 二苯基 -1,3,5- 三嗪 (U-1, 2.0g) 溶液 (20mL) 加入该反应混合物。使反应进一步搅拌 3 小时。将反应混合物倒入水中, 使产物沉淀。用甲醇清洗得到的固体并在真空下烘干, 以获得 3.5g 的 2,4- 二苯基 -6-(2,7- 二 (9- 咪唑基) 咪唑 -9' - 基) -1,3,5- 三嗪, 化合物 4-1 (81%)。

[0216] 化合物 4-1 表现出 402°C 的熔点以及 177°C 的玻璃转移温度。

[0217] 图9中所示为<sup>1</sup>H-NMR。<sup>1</sup>H NMR(CDC13, δ) :9.47(s, 2H) ;8.73(d, 2H) ;8.40(d, 4H) ;8.35(d, 4H) ;7.90(d, 2H) ;7.69(d, 4H) ;7.53(m, 6H) ;7.39(t, 4H) ;7.18(t, 4H)。

[0218] 合成例7(化合物2-11的合成)

[0219] 将合成例4中制备的3-(9-咪唑基)咪唑(3.8g)在氮气下溶解于60mL的干燥N,N'-二甲基甲酰胺。加入0.7g的氢氧化钠,并在室温下搅拌1小时。接着将溶于干燥N,N'-二甲基甲酰胺中的2-氯-4,6-二(3-甲基苯基)-1,3,5-三嗪(U-2,4.0g)溶液(25mL)加入该反应混合物。使反应进一步搅拌3小时。将反应混合物倒入水中,使产物沉淀。用甲醇接着用正己烷清洗得到的固体,并在真空下烘干,以获得5.8g的2,4-二(3-甲基苯基)-6-(3-N-咪唑基)咪唑-9'-基)-1,3,5-三嗪,化合物2-11(89%)。

[0220] 化合物2-11表现出99°C的玻璃转移温度。

[0221] 图9中所示为<sup>1</sup>H-NMR。<sup>1</sup>H NMR(CDC13, δ) :9.38(d, 1H) ;9.23(d, 1H) ;8.57(m, 4H) ;8.25(s, 1H) ;8.21(d, 2H) ;8.07(d, 1H) ;7.78(dd, 1H) ;7.68(t, 1H) ;7.54(m, 9H) ;7.34(t, 2H) ;2.55(s, 6H)。

[0222] 合成例8(化合物8-8的合成)

[0223] 使溶于干燥四氢呋喃的9-苄基-3-溴咪唑的溶液(15g,100mL)冷却至-78°C,加入正丁基锂(25mL,2.5M于己烷溶液中)。搅拌3小时后,加入10.8g的二苯基氯化磷并使反应室温平衡整夜。反应混合物用10%氯化铵溶液淬冷及用乙酸乙酯萃取。乙酸乙酯层用水彻底清洗,用无水硫酸钠脱水并真空蒸发。获得黏稠残余物(16g),使其进一步溶解在50mL的二氯甲烷中,并加入50mL30%的过氧化氢水溶液及在室温搅拌整夜。反应完成后,分离二氯甲烷层,用无水硫酸钠脱水并使用真空泵(rotavac)蒸发。对获得的黏稠物进一步使用二氯甲烷作为溶剂进行氧化硅凝胶管柱层析纯化。此生产12g的9-苄基-3-咪唑基(二苯基)氧化磷。进一步使用含0.1g的活性钨碳的甲醇溶液(80mL)进行去苄基化。使甲醇层通过短硅藻土管柱并蒸发溶剂以干燥,生产8g的9H-3-咪唑基(二苯基)氧化磷。

[0224] 将上述制得的9H-3-咪唑基(二苯基)氧化磷(8g)在氮气下溶解于120mL的干燥N,N'-二甲基甲酰胺中。加入1.2g的氢氧化钠并在室温搅拌1小时。接着将溶于干燥N,N'-二甲基甲酰胺(50mL)中的2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(U-1,7.0g)的溶液加入反应混合物。对反应进一步搅拌24小时。将反应混合物倒入水中,使产物沉淀。用甲醇接着用正己烷清洗得到的固体,并在真空下干燥,获得9g的9-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-9H-3-咪唑基(二苯基)氧化磷,即化合物8-8(71%)。

[0225] 化合物8-8表现出255°C的熔点。

[0226] 图11中所示为<sup>1</sup>H-NMR。<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, δ) :10.32(d, 2H) ;9.95(s, 4H) ;9.73(m, 1H) ;9.55(m, 1H) ;8.86(m, 11H) ;8.75(m, 2H) ;8.58(m, 6H)。

[0227] 实施例1(有机电激发光装置的制造)

[0228] 使用前,在基板装载至蒸镀系统前,基板先用溶剂去除油污,并在UV臭氧中清洗。接着将基板输送至真空沉积腔室,以将所有其它的层体沉积在基板顶部上。在接近10<sup>-6</sup>Torr(托)的真空下,从受热的晶舟(boat)通过沉积法依下列顺序沉积如图2中所示的下列层体:

[0229] a) 电洞注入层,EHI609(来源:昱镭光电科技股份有限公司,台湾);

[0230] b) 电洞传输层,7nm(纳米)厚,包含N,N'-二-1-萘基-N,N'-二苯基-4,

4'-二氨基联苯 (NPB) ;

[0231] c) 激子-阻挡层, 5nm 厚, 包含 4, 4', 4'-三(咔唑基-9-基)-三苯基胺 (TCTA) ;

[0232] d) 发光层, 30nm 厚, 包含掺杂有占体积 7% 的 Ir(ppy)<sub>3</sub> 的化合物 1-1。

[0233] e) 电子传输层, 40nm 厚, 包含三-(8-羟基喹啉) 铝 (tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum ;Alq<sub>3</sub>) ;

[0234] f) 电子注入层, 1nm 厚, LiF ;以及

[0235] g) 阴极 :约 150nm 厚, 包含铝。

[0236] 有机电激发光装置的结构可标示成 :ITO/EHI609 (70nm) /NPB (7nm) /TCTA (5nm) /化合物 1-1 :7% Ir(ppy)<sub>3</sub> (30nm) /Alq<sub>3</sub> (30nm) /LiF (1nm) /Al (150nm)

[0237] 在沉积这些层体之后, 将该装置从沉积腔室输送至封装用的干燥箱中, 并接着用 UV-可固化环氧树脂与含水气吸气剂的玻璃盖封装该装置。该有机电激发光装置具有 3mm<sup>2</sup> 的发射面积。将获得的有机电激发光装置连接至外部电源, 且施加直流电压, 测得表 13 中所示发光特性。图 12 中显示本装置的电激发光光谱图。

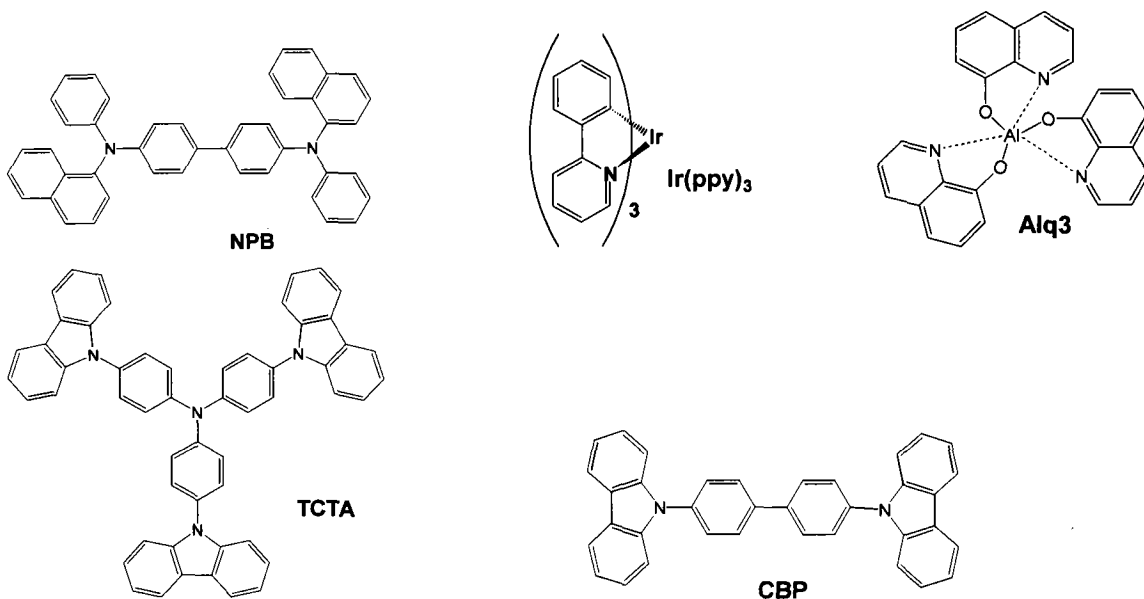
[0238] 在室温下使用固定电流源 (KEITHLEY 2400Source Meter, Keithley Instruments, Inc., Cleveland, Ohio 制造) 以及光度计 (PHOTO RESEARCHSpectraScan PR 650, Photo Research, Inc., Chatsworth, Calif. 制造) 评价本发明所有制得的装置的 EL 特性。

[0239] 在室温及 10000cd/m<sup>2</sup> 的初始发光率下, 经驱动固定电流通过该装置, 测试装置的操作寿命 (或稳定度)。使用国际照明委员会 (Commission Internationale de l' Eclairage ;CIE) 的色坐标描述颜色。

[0240] 实施例 2-4

[0241] 实施例 2-4 是根据实施例 1 提供的装置结构, 但分别使用化合物 4-1、3-14、2-1 制造电激发光装置。

[0242]



[0243] 比较例 (有机电激发光装置的制造)

[0244] 将有机磷光电激发光装置制造成结构类似实施例 1 的层体结构, 除了下述不

同：用 CBP 代替发光层中的化合物 1-1。有机磷光电激发光装置的结构可标示成：ITO/DNTPD (75nm)/NPB (7nm)/TCTA (5nm)/CBP : 7 % Ir(ppy)<sub>3</sub> (30nm)/Alq<sub>3</sub> (30nm)/LiF (1nm)/Al (150nm)。

[0245] 该等例中有机电激发光装置的发射光的波峰波长、最大发光效率、及驱动电压显示于表 13。图 13 显示为发光效率相对电流密度的关系图。

[0246] 表 13

	发光层的化合物	波峰波长(nm)	最大发光效率(烛光/面积; cd/A) @ 10mA/cm <sup>2</sup>	驱动电压(伏特; V)
	化合物 1-1	520	54.57	5.82
[0247]	化合物 3-1	520	58.80	6.32
	化合物 3-14	520	48.90	5.16
	化合物 2-1	516	65.47	6.11
	CBP	516	20.00	8.35

[0248] 本发明不应受限于上述实施例、方法及实例。

[0249] 产业利用性

[0250] 如上述详细说明，具有本发明有机电激发光装置用的材料的有机电激发光装置具有高发光效率、高热稳定性、低驱动电压及长寿命。因此，本发明的有机电激发光装置可应用于平面显示器、移动电话显示器、利用平面光发射器特性的光源、信息看板(sign-boards)，且具有高科技价值。

[0251] 本发明已通过例示性优选具体实施例加以说明。然而，须了解的是，本发明范围不受限于所揭露的实施方式。因此，权利要求的范围应作最宽广解释，以涵盖所有等同变化及类似形态。



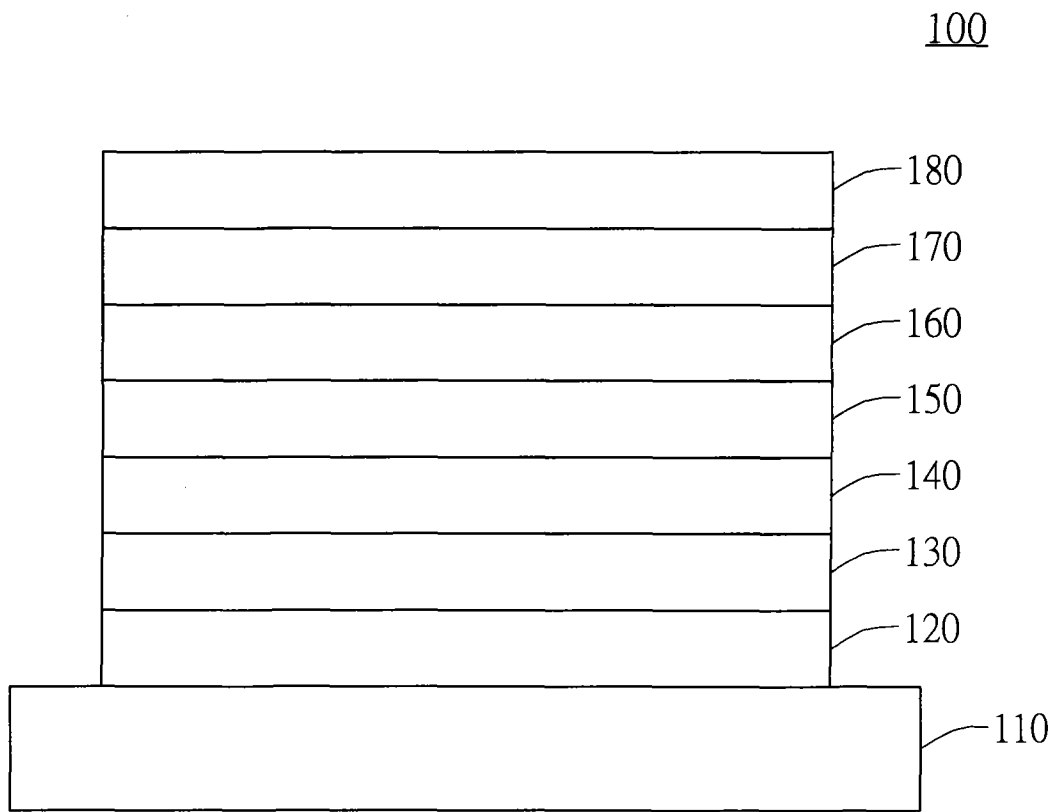


图 1

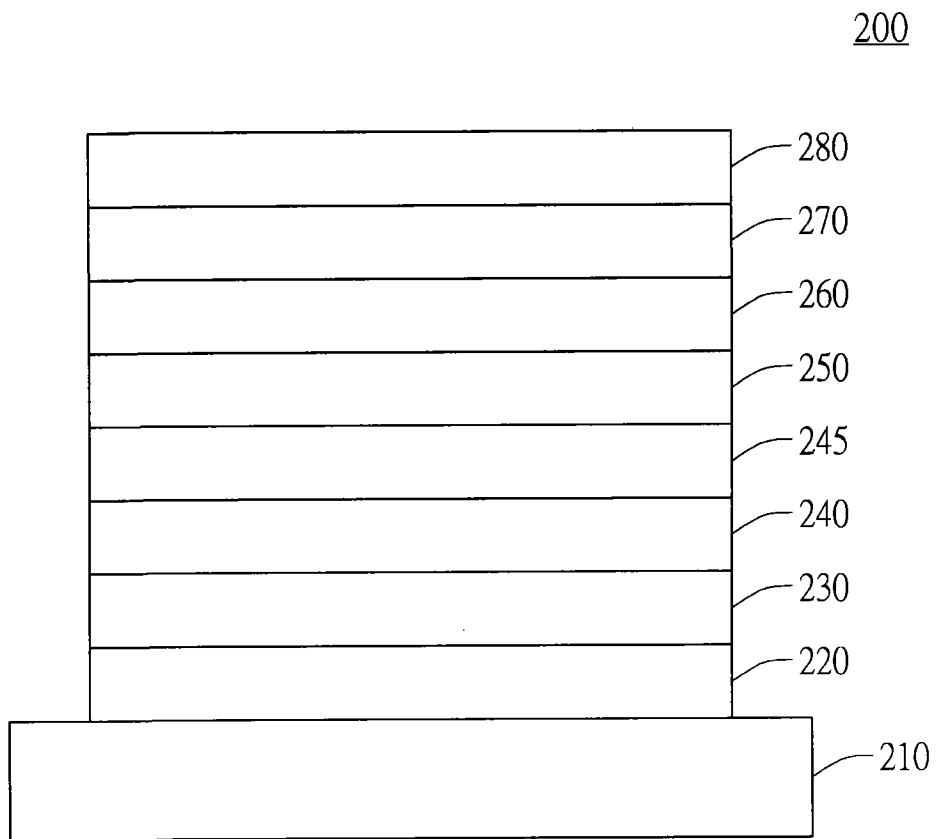


图 2

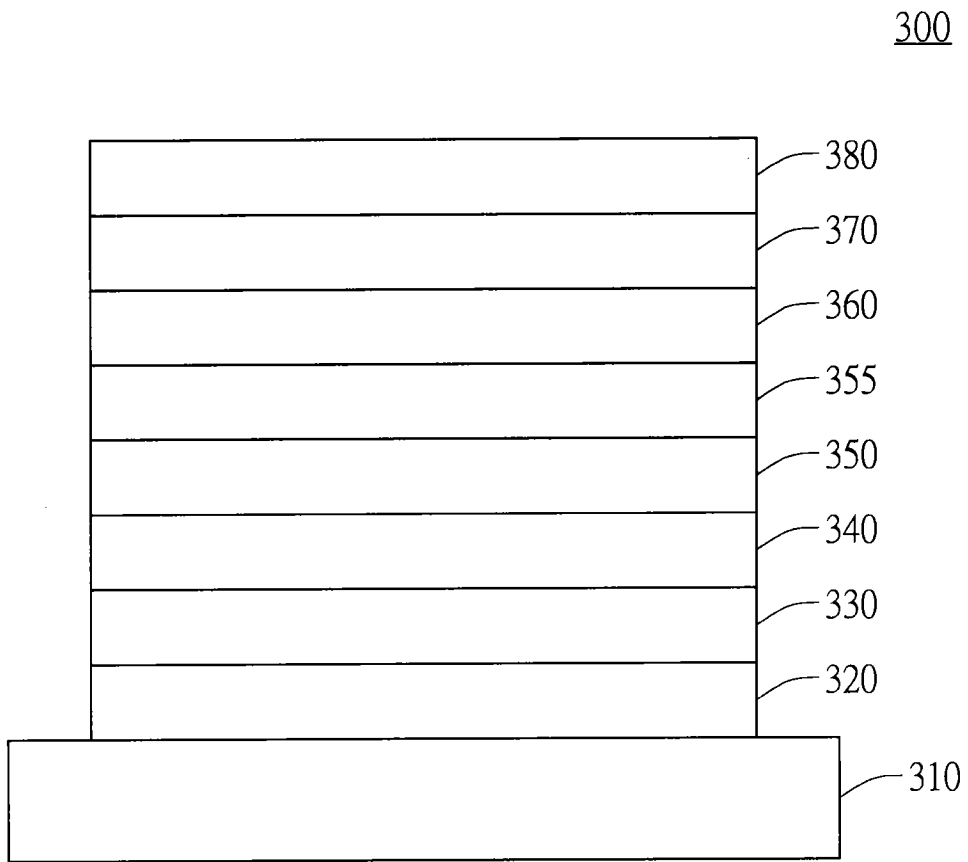


图 3

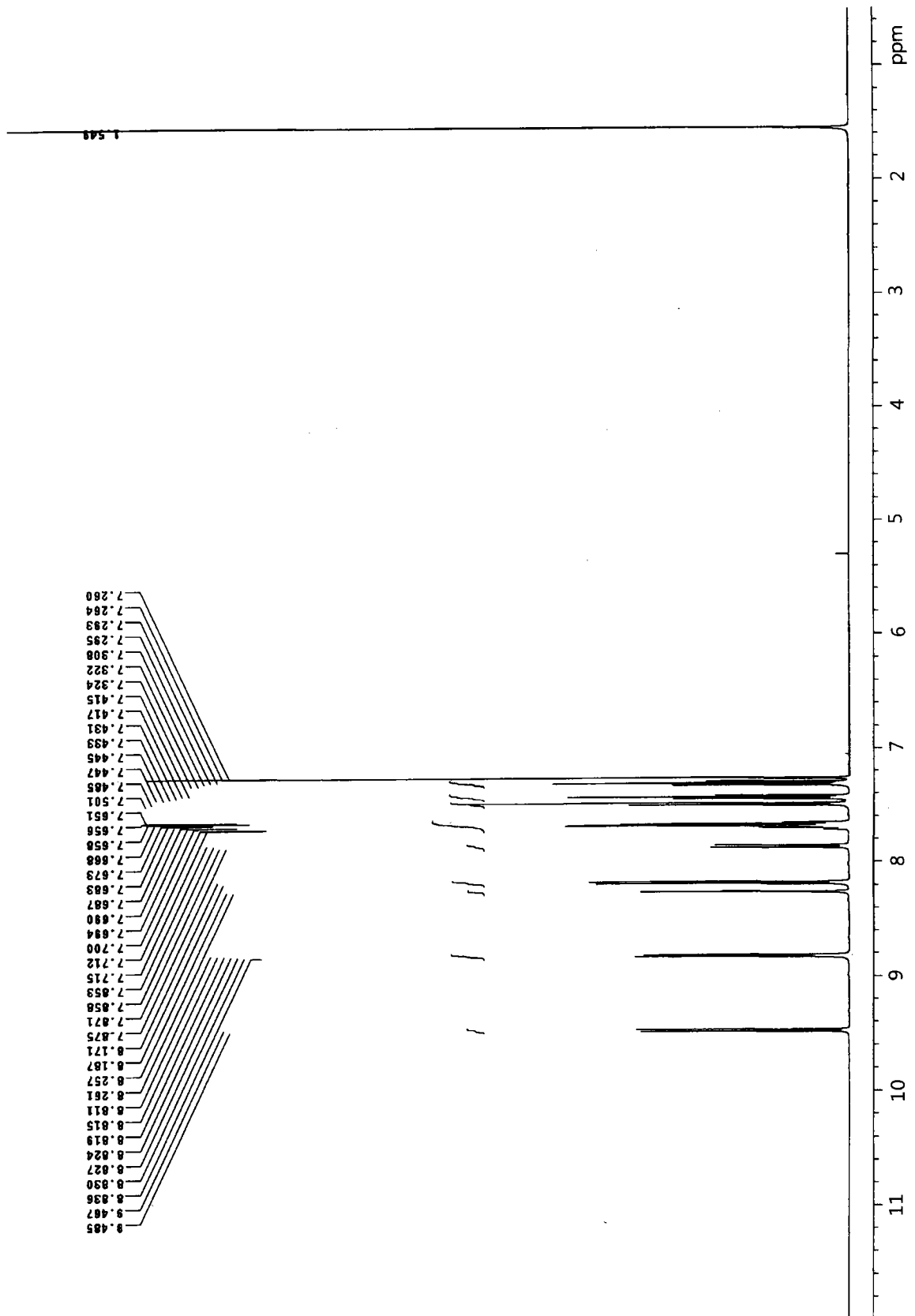


图 4

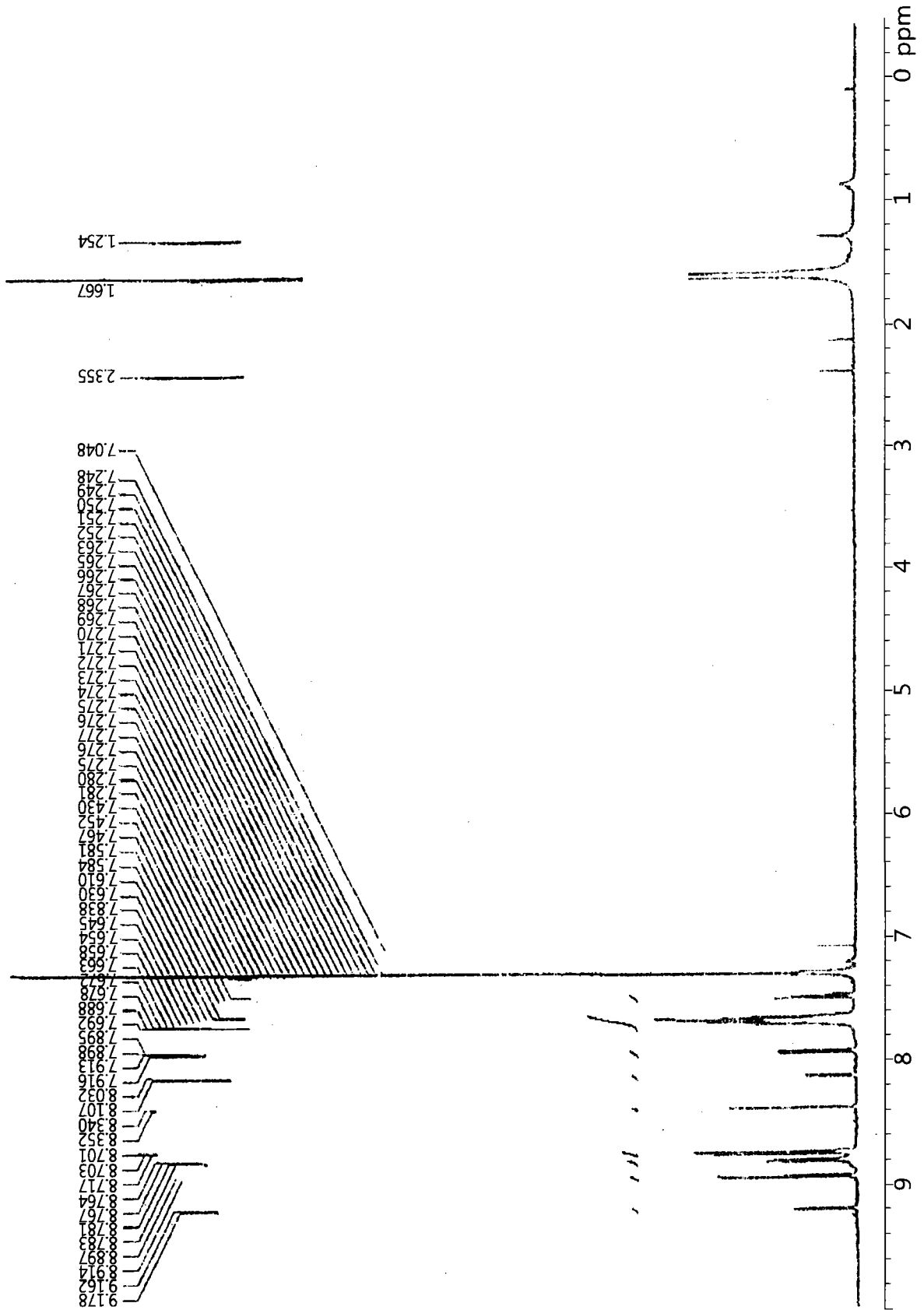


图 5

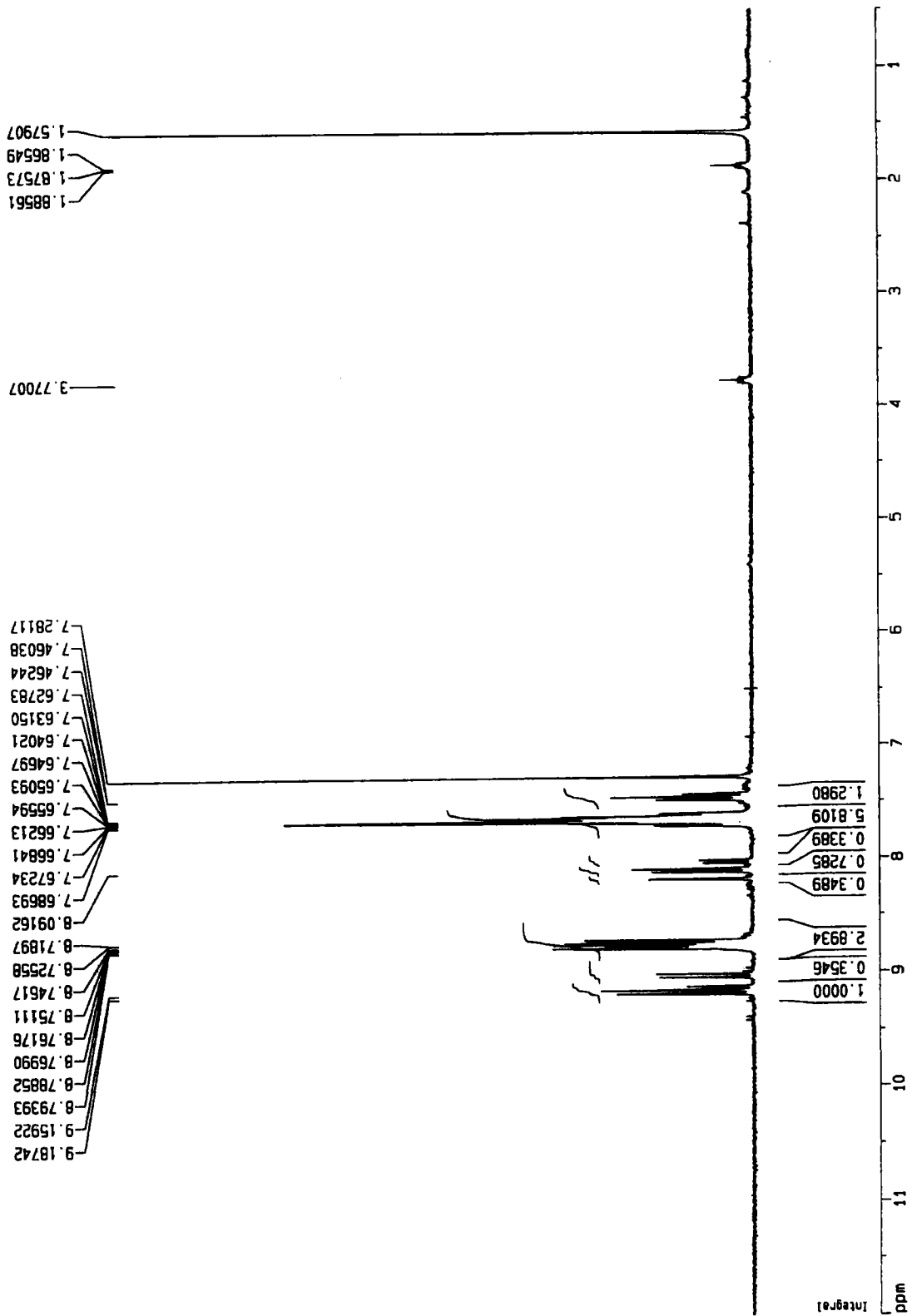


图 6

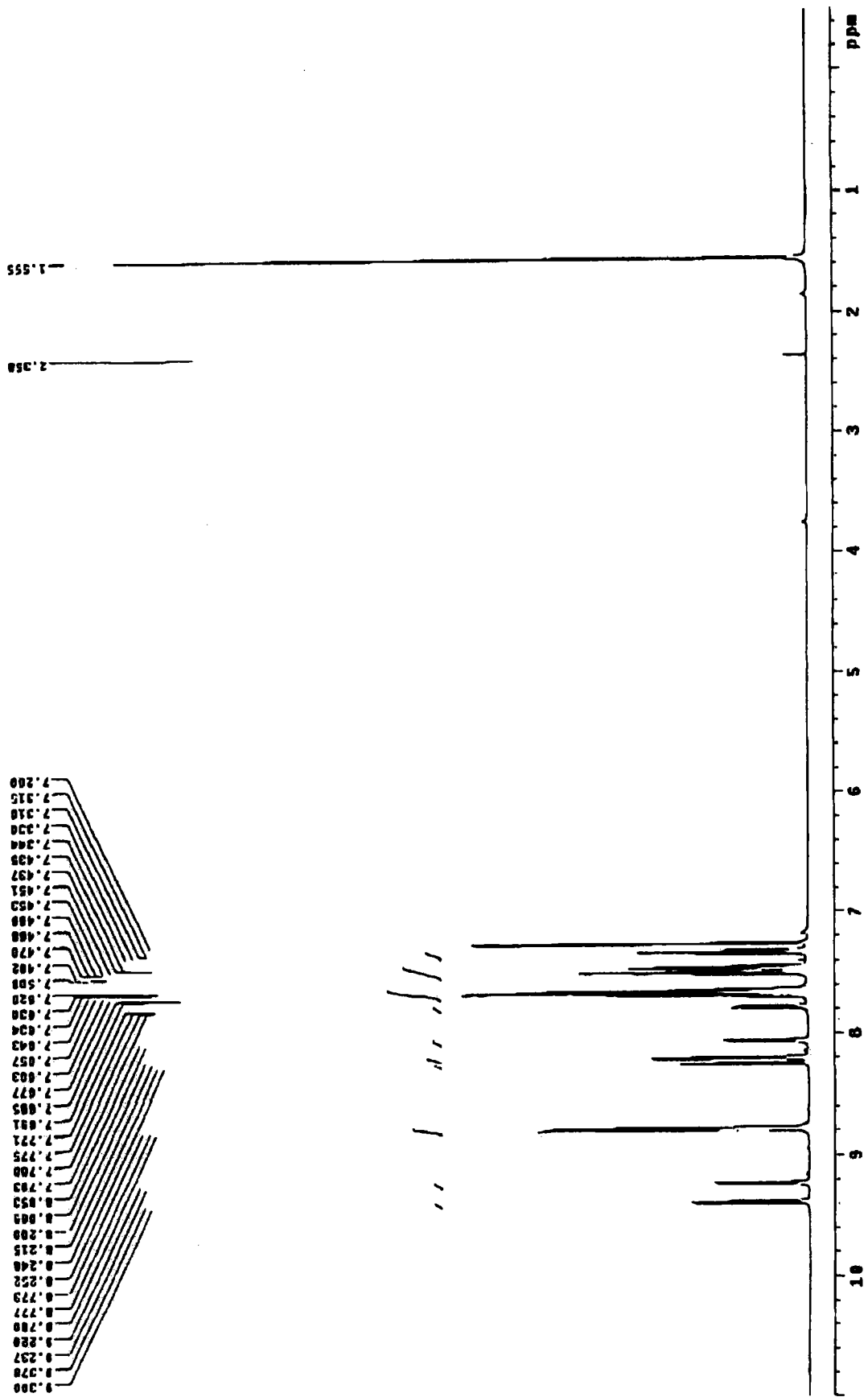


图 7

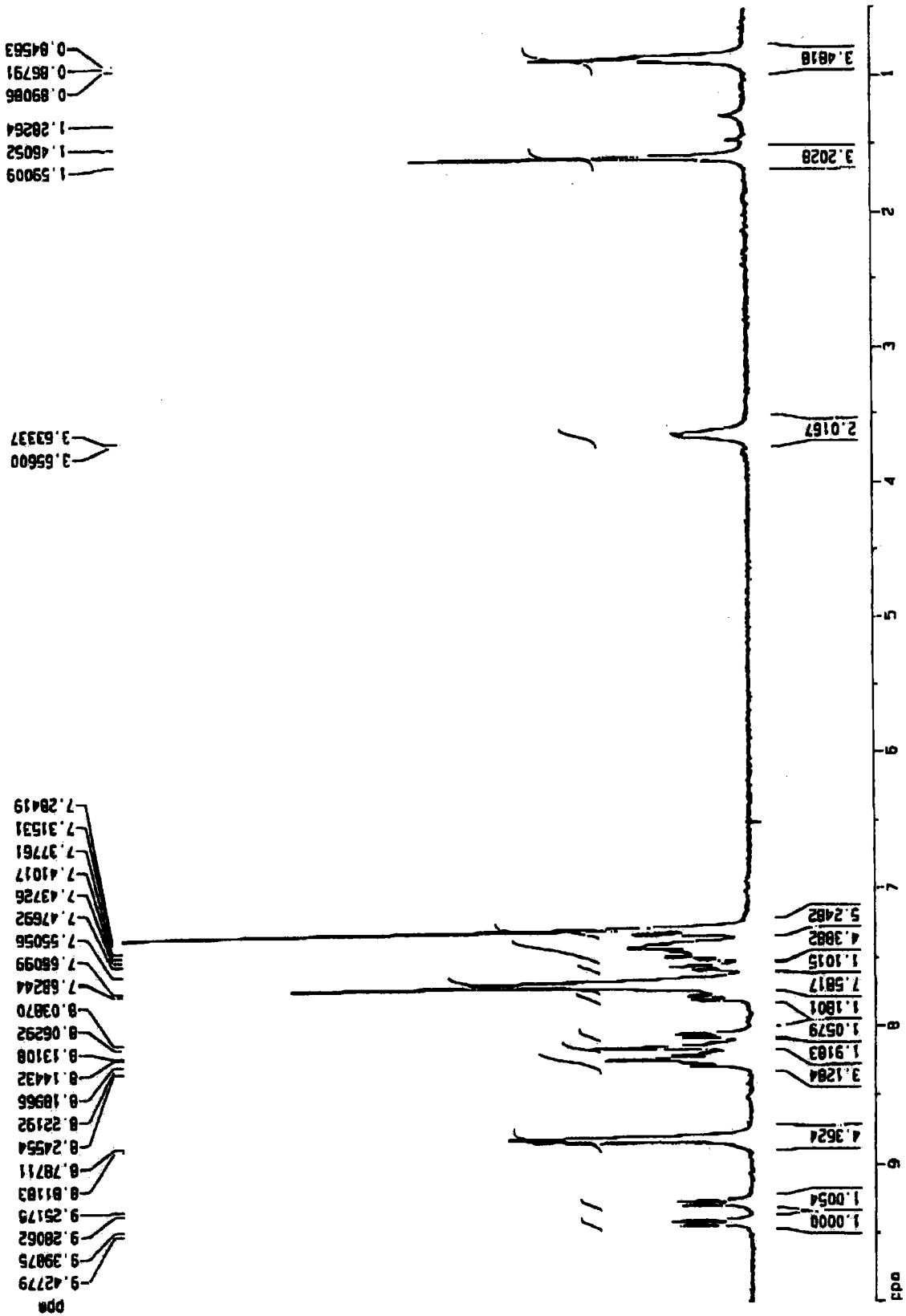


图 8





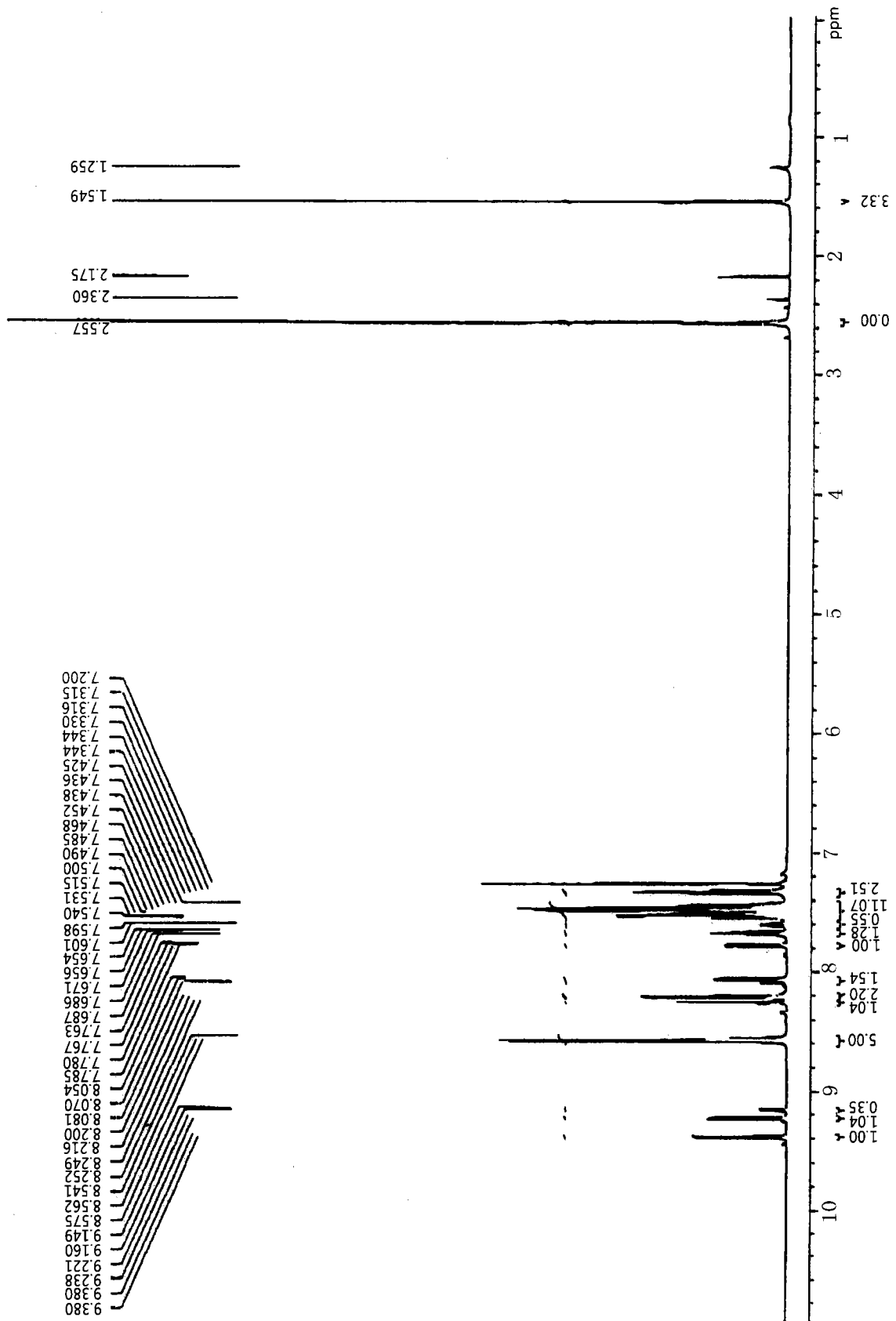


图 10

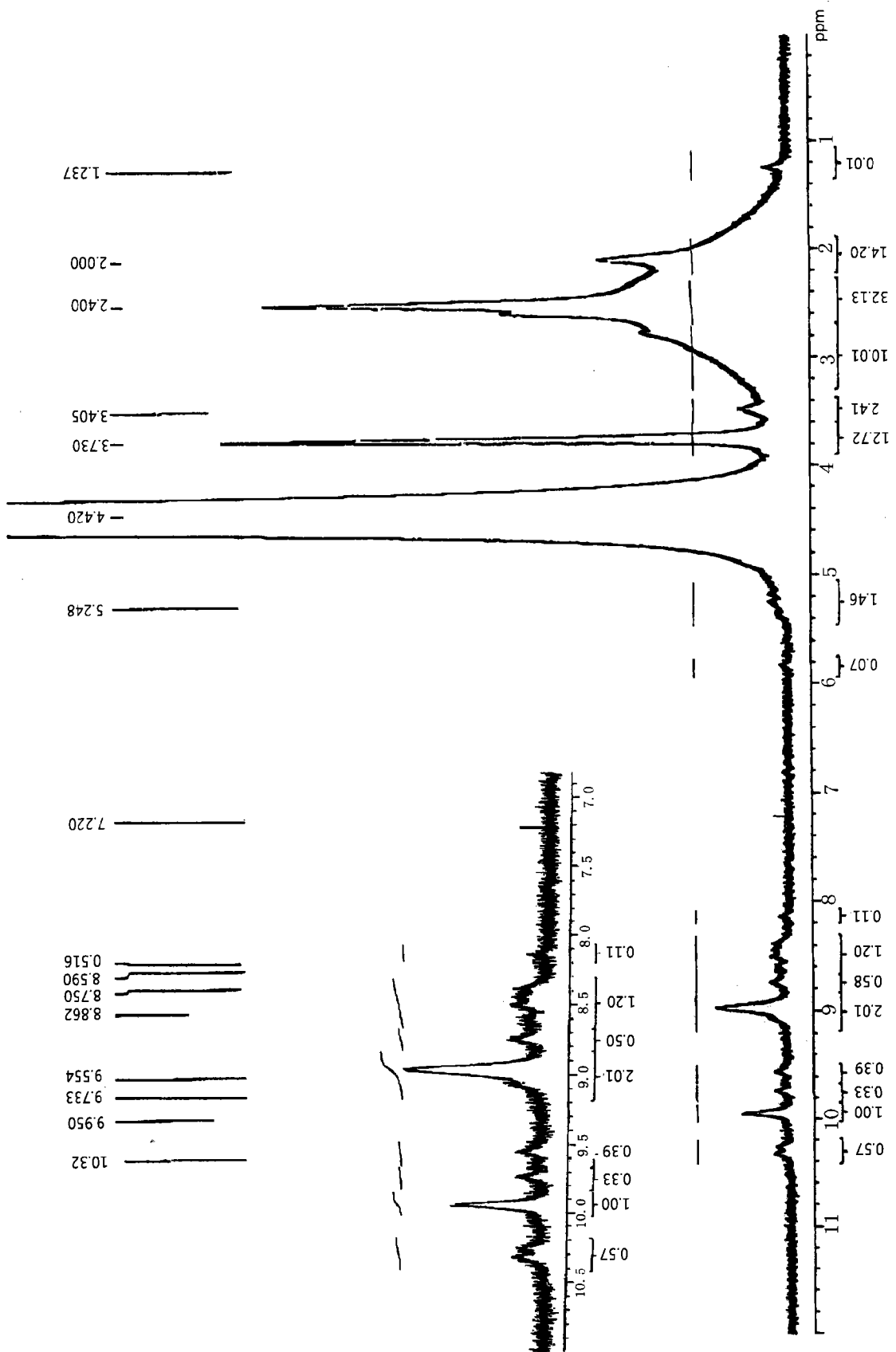


图 11

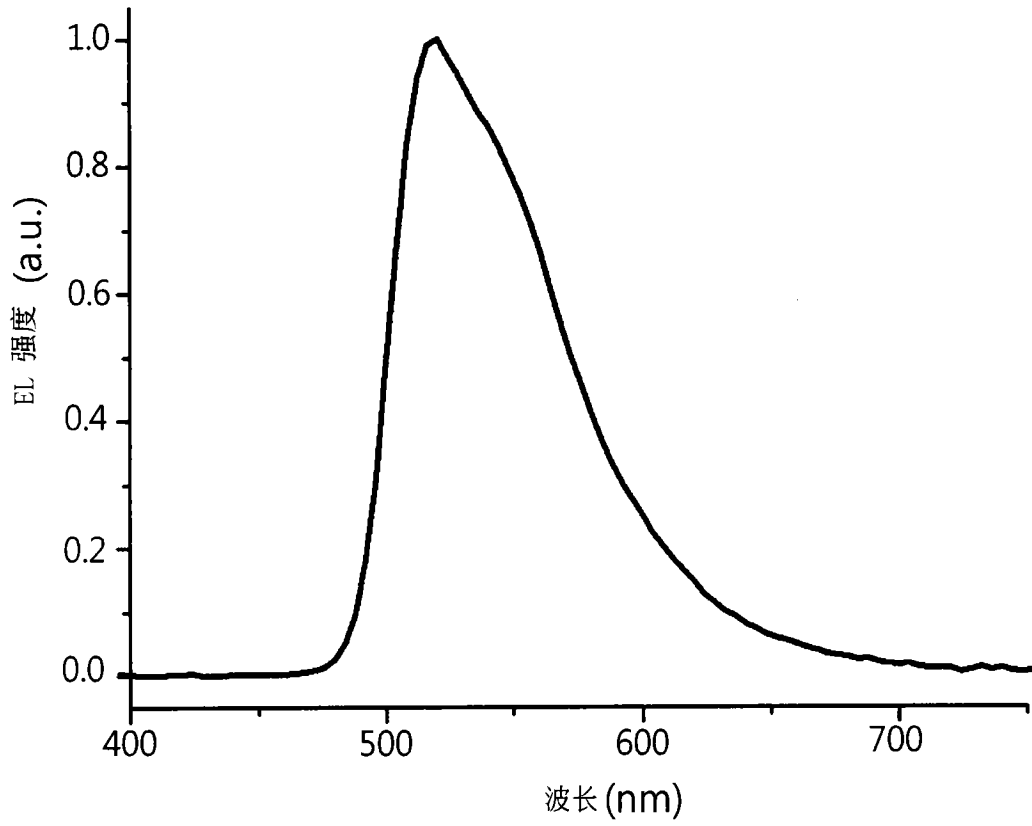


图 12

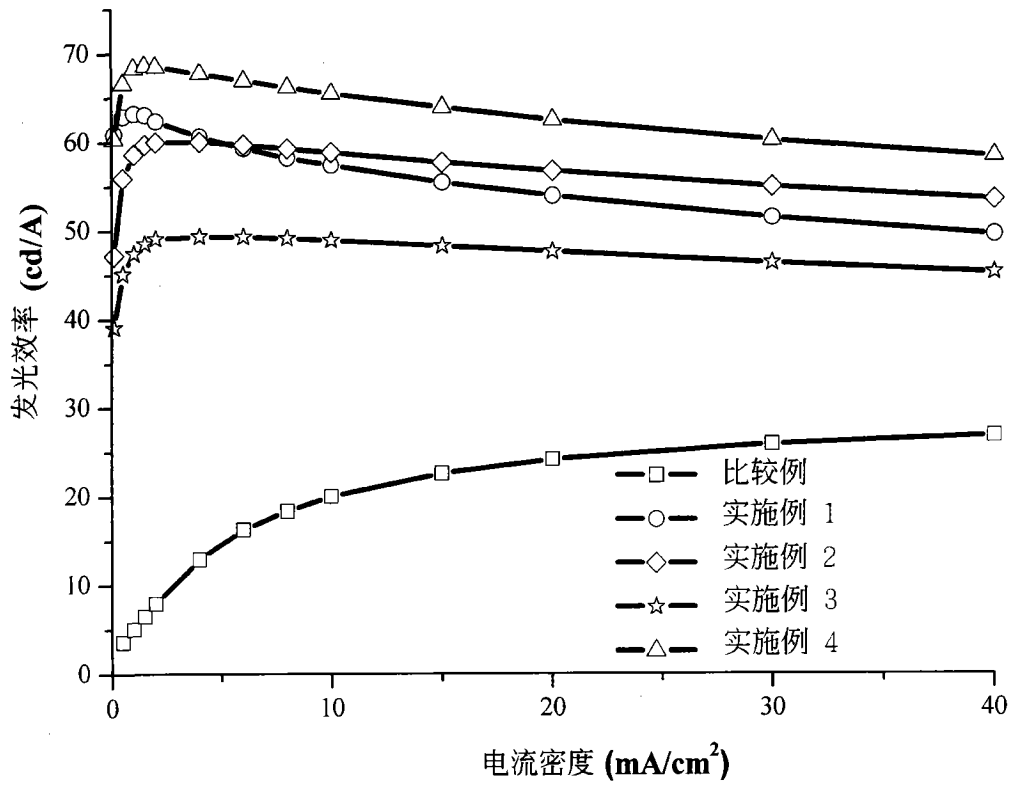


图 13