



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102190618 B

(45) 授权公告日 2013.09.11

(21) 申请号 201010143878.2

H01L 51/54(2006.01)

(22) 申请日 2010.03.17

(56) 对比文件

(73) 专利权人 财团法人工业技术研究院
地址 中国台湾新竹县

CN 1637114 A, 2005.07.13, 图1, 实施例1.
US 2003/0205696 A1, 2003.11.06, 权利要求1-16.

(72) 发明人 黄贺隆 林祺臻 赵登志 李豪浚
郑建鸿

US 2007/0141391 A1, 2007.06.21, 权利要求1-18.

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

审查员 张瑶

代理人 陈小雯

(51) Int. Cl.

C07D 221/20(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

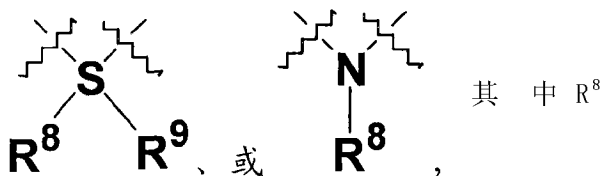
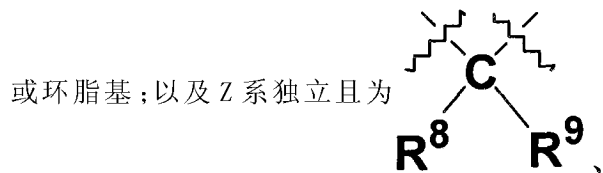
权利要求书4页 说明书24页 附图1页

(54) 发明名称

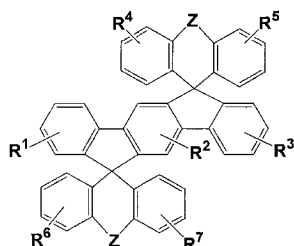
有机化合物及包含其的有机电致发光装置

(57) 摘要

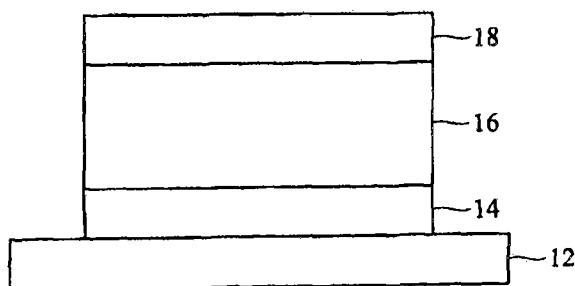
本发明提供有机化合物及包含其的有机电致发光装置。该有机化合物具下所示的化学式:其中, R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、及R⁷系分别为相同或不同的取代基, 包含氢、C₁₋₈烷基、C₁₋₈烷氧基、C₁₋₈卤烷基、芳香基、杂芳基、环烷基、杂环基、



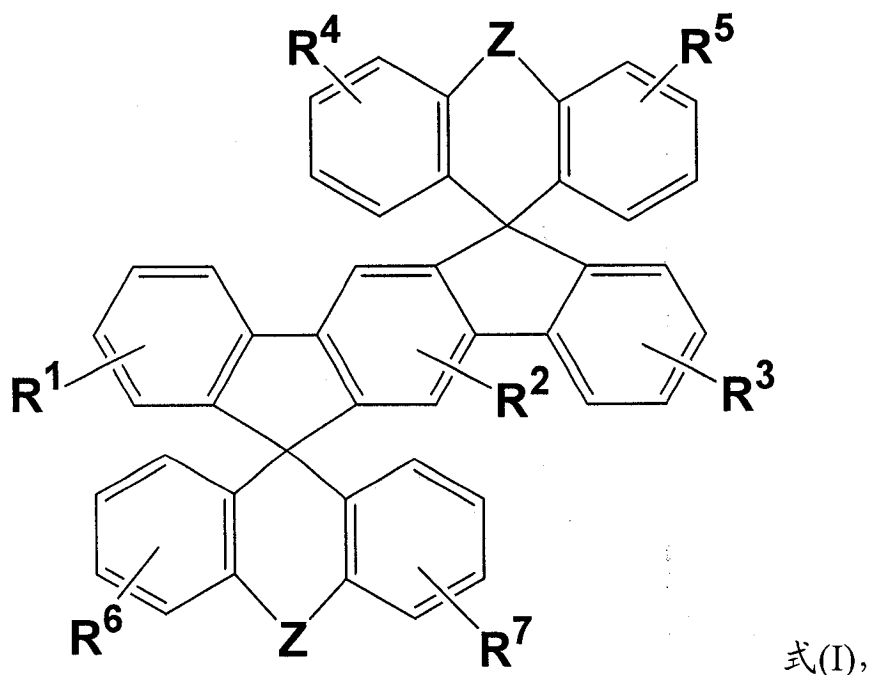
及R⁹系分别为相同或不同的取代基, 包含芳香基、杂芳基、环烷基、杂环基、或环脂基。



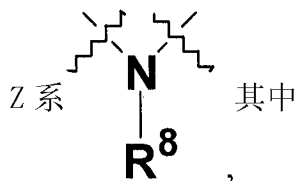
10



1. 一种有机化合物,其具有如式(I)所示的化学式:

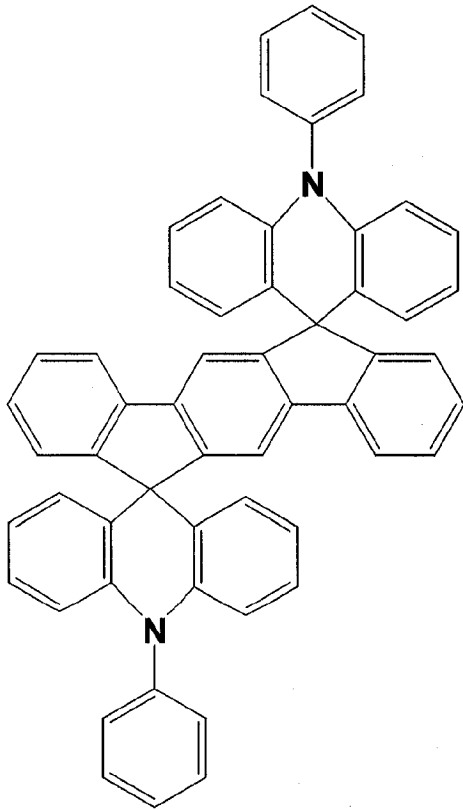


其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、及 R^7 系分别为相同或不同的取代基,是氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、苯基 (phenyl)、联苯基 (biphenyl)、吡啶基 (pyridyl)、呋喃基 (furyl)、萘基 (naphthyl)、蒽基 (anthryl)、菲基 (phenanthrenyl)、咪唑基 (imidazolyl)、嘧啶基 (pyrimidinyl)、喹啉基 (quinolinyl)、吲哚基 (indolyl),或噻唑基 (thiazolyl); 以及

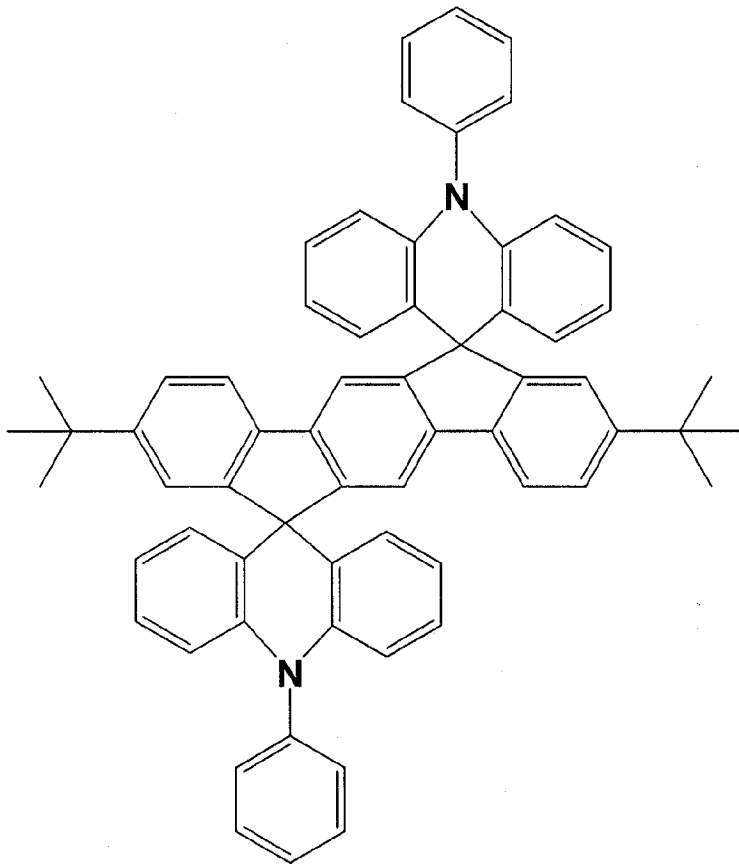


R^8 系为苯基。

2. 如权利要求 1 所述的有机化合物,其中该有机化合物系为

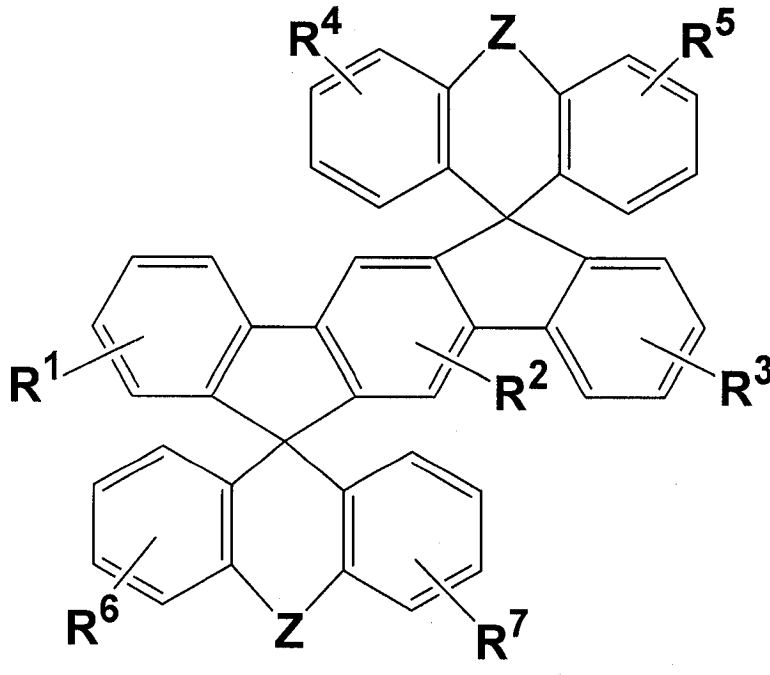


或

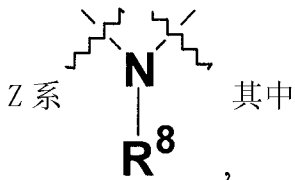


3. 一种有机电致发光装置,包括:
一对电极;以及

有机发光单元,配置于该对电极之间,其中该有机发光单元包含具有式 (I) 所示结构:



其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、及 R^7 系分别为相同或不同的取代基,是甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、苯基 (phenyl)、联苯基 (biphenyl)、吡啶基 (pyridyl)、呋喃基 (furyl)、萘基 (naphthyl)、蒽基 (anthryl)、菲基 (phenanthrenyl)、咪唑基 (imidazolyl)、嘧啶基 (pyrimidinyl)、喹啉基 (quinolinyl)、吲哚基 (indolyl),或噻唑基 (thiazolyl); 以及



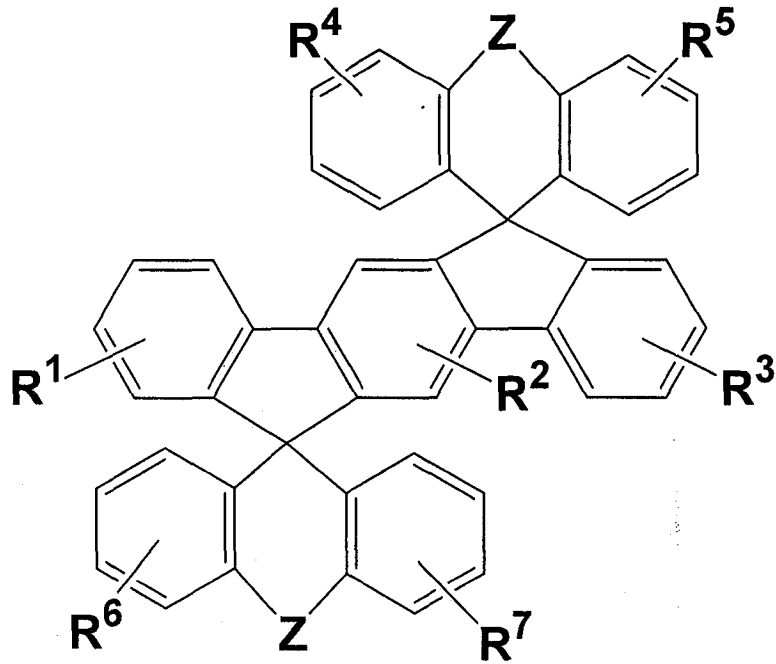
R^8 系为苯基。

4. 一种有机电致发光装置,包括:

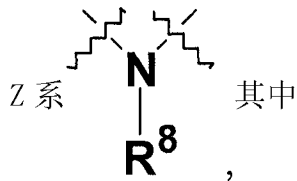
一对电极;以及

有机发光单元,配置于该对电极之间,

其中,该有机发光单元包含发光层,该发光层包含主体材料及磷光掺杂材料,而该主体材料包含具有式 (I) 所示结构的化合物:



其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、及 R^7 系分别为相同或不同的取代基, 是氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、苯基 (phenyl)、联苯基 (biphenyl)、吡啶基 (pyridyl)、呋喃基 (furyl)、萘基 (naphthyl)、蒽基 (anthryl)、菲基 (phenanthrenyl)、咪唑基 (imidazolyl)、嘧啶基 (pyrimidinyl)、喹啉基 (quinolinyl)、吲哚基 (indolyl), 或噻唑基 (thiazolyl); 以及



R^8 系为苯基。

5. 如权利要求 4 所述的有机电致发光装置, 其中该发光层系发出蓝光或绿光。

有机化合物及包含其的有机电致发光装置

【技术领域】

[0001] 本发明关于一种有机化合物及包含其的有机电致发光装置,特别关于一种作为主体材料的有机化合物及包含其的磷光有机电致发光装置。

【背景技术】

[0002] 有机电致发光装置 (organic electroluminescent device),亦称作有机发光二极管 (organic light-emitting diode; OLED),是以有机层作为主动层的一种发光二极管 (LED)。由于有机电致发光装置具有低电压操作、高亮度、重量轻、广视角、以及高对比值等优点,近年来已渐渐使用于平面面板显示器 (flatpanel display) 上。与液晶显示器不同,有机电致发光显示器所包含的有机发光二极管的像素阵列系具有自发光的特性,因此不需外加背光源。

[0003] 一般而言,有机发光二极管元件包括一对电极,以及在电极之间的有机发光介质层。发光是由于以下的现象。当电场施于两电极时,阴极射出电子到有机发光介质层,阳极射出空穴到有机发光介质层。当电子与空穴在有机发光介质层内结合时,会产生激子 (excitons)。电子和空穴的再结合就伴随着发光。

[0004] 依据空穴和电子的自旋态 (spin state),由空穴和电子的再结合而产生的激子可具有三重态 (triplet) 或单重态 (singlet) 之自旋态。由单重态激子 (singlet exciton) 所产生的发光为萤光 (fluorescence),而由三重态激子 (triplet exciton) 所产生的发光为磷光 (phosphorescence)。磷光的发光效率是萤光的三倍。因此,发展高效率的磷光材料以增进有机发光二极管元件的发光效率是非常重要的。

[0005] 现今磷光材料在有机发光二极管元件的应用上,其放光机制须搭配能量相符的各种主体 (host) 材料才能达到最佳的放光效果与量子效率,而其中蓝光与绿光的主体材料需要有较大的能阶差值,而须符合这类要件的分子须有较短的共轭体系 (conjugated system)。如果再考虑主体分子所需要的另一要件 - 热稳定性,也就是要有较大的分子质量,如此的需求对于主体分子结构设计上必带来相对的难度。

[0006] 已有一些有机化合物被报导出来应用于运用于蓝色或绿色磷光发光二极管 (PHOLED) 元件上,如美国专利公告号 2003/0205696A1 与美国专利公告号 2007/0141391A1。该等化合物多数具有咔唑 (carbazole) 或多苯硅官能基的衍生物。然而,这些已知的材料有着热稳定性不佳或运用在元件上产生电流密度低等问题。因此,开发出新的磷光有机发光二极管所适用的材料,来解决习知的问题,对于有机发光二极管技术而言是一个很重要的课题。

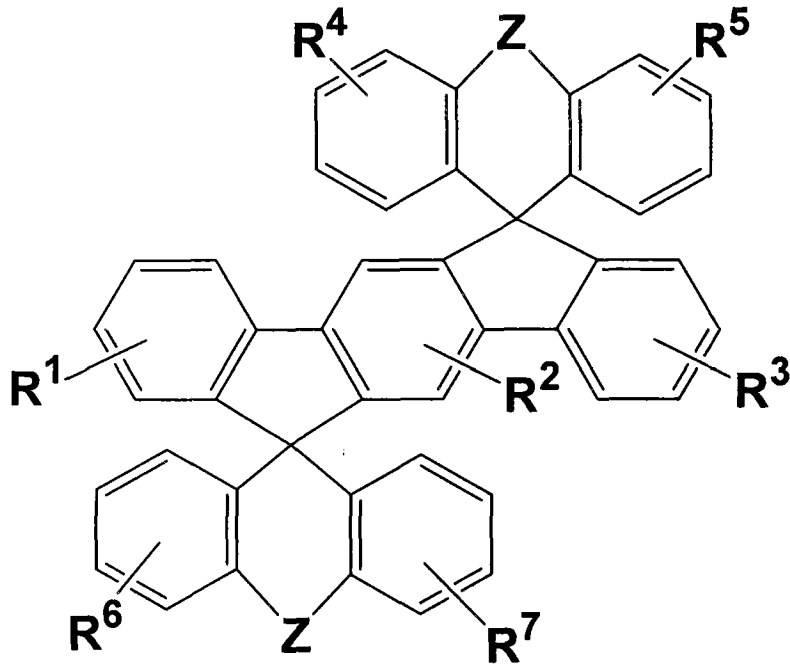
【发明内容】

[0007] 本发明提出一种有机化合物,具有高三重态能阶 (3E_g),可应用在有机电致发光装置,作为有机发光单元的材料。此外,由于该有机化合物可增加传递能量到发光客体 (guest emitter) 的效率,因此可进一步作为蓝光或绿光磷光有机电致发光装置的发光层主体材

料,可以达到提升磷光有机电致发光装置的元件效率。

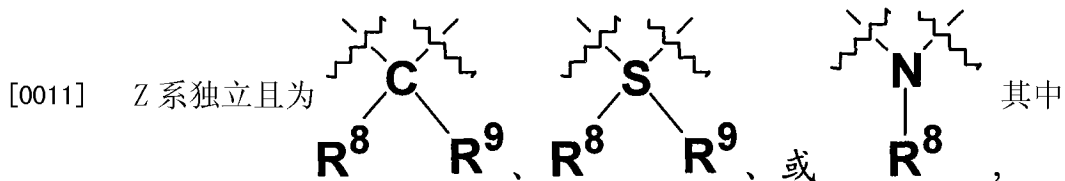
[0008] 根据本发明一较佳实施例,该有机化合物具有如式(I)所示的化学结构:

[0009]



式(I),

[0010] 其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、及 R^7 系分别为相同或不同的取代基,包含氢、 C_{1-8} 烷基、 C_{1-8} 烷氧基、 C_{1-8} 卤烷基、芳香基、杂芳基、环烷基、杂环基、或环脂基;以及



[0012] R^8 及 R^9 系分别为相同或不同的取代基,包含芳香基、杂芳基、环烷基、杂环基、或环脂基。

[0013] 根据本发明另一较佳实施例,本发明系提供一种有机电致发光装置,该装置包含一对电极;以及有机发光单元,配置于该对电极之间,其中该有机发光单元包含上述之有机化合物。

[0014] 此外,根据本发明其他较佳实施例,该有机电致发光装置的有机发光单元可包含发光层,该发光层包含主体材料及磷光掺杂材料,而该主体材料包含上述之有机化合物,且该发光层系发出蓝光或绿光。

[0015] 以下藉由数个实施例及比较实施例,以更进一步说明本发明之方法、特征及优点,但并非用来限制本发明之范围,本发明之范围应以所附之申请专利范围为准。

[0016] 【图式简单说明】

[0017] 图 1 为本发明一较佳实施例所述的有机电致发光装置的剖面结构图。

[0018] 【主要元件符号说明】

[0019] 有机电致发光装置~ 10;

[0020] 基底~ 12;

[0021] 下电极~ 14;

[0022] 有机发光单元~ 16 ;以及

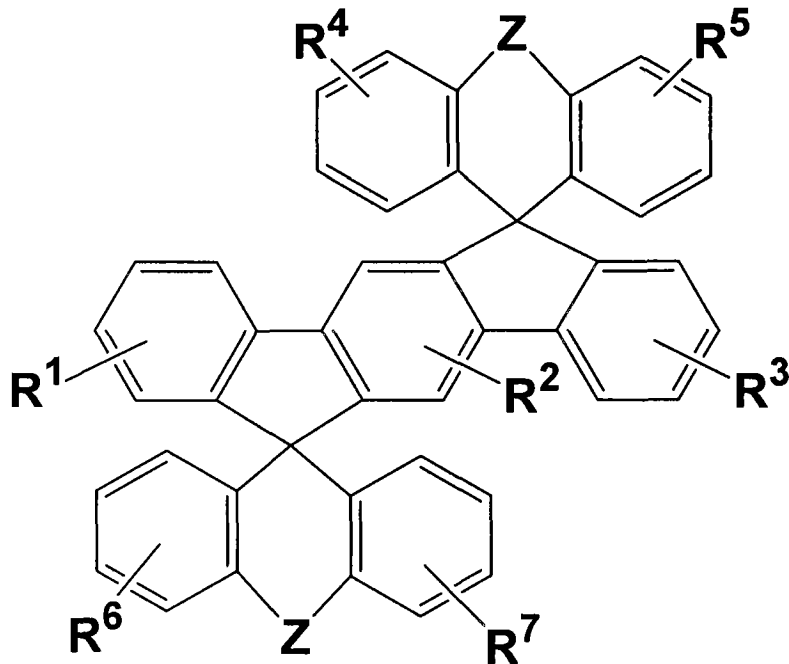
[0023] 上电极~ 18。

【具体实施方式】

[0024] 有机化合物

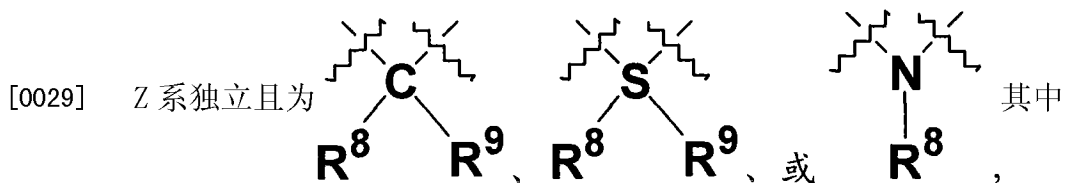
[0025] 本发明系揭露一种有机化合物,系为具有式 (I) 所示的化学式 :

[0026]



[0027] 其中, R^1 及 R^2 系分别为相同或不同的取代基, 包含芳香基、杂芳基、环烷基、杂环基、或环脂基, 例如: 苯基 (phenyl)、联苯基 (biphenyl)、吡啶基 (pyridyl)、呋喃基 (furyl)、萘基 (naphthyl)、蒽基 (anthryl)、菲基 (phenanthrenyl)、咪唑基 (imidazolyl)、嘧啶基 (pyrimidinyl)、喹啉基 (quinolinyl)、吲哚基 (indolyl), 或噻唑基 (thiazolyl)。

[0028] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、及 R^7 系分别为相同或不同的取代基, 包含氢、 C_{1-8} 烷基、 C_{1-8} 烷氧基、 C_{1-8} 卤烷基、芳香基、杂芳基、环烷基、杂环基、或环脂基 ; 以及



[0030] R^8 及 R^9 系分别为相同或不同的取代基, 包含芳香基、杂芳基、环烷基、杂环基、或环脂基。

[0031] 举例来说, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、及 R^7 可分别为相同或不同的取代基, 包含甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、苯基 (phenyl)、联苯基 (biphenyl)、吡啶基 (pyridyl)、呋喃基 (furyl)、萘基 (naphthyl)、蒽基 (anthryl)、菲基 (phenanthrenyl)、咪唑基 (imidazolyl)、嘧啶基 (pyrimidinyl)、喹啉基 (quinolinyl)、吲哚基 (indolyl), 或噻唑基 (thiazolyl)。

[0032] 此外, R^8 及 R^9 包含取代或未取代的苯基 (phenyl)、联苯基 (biphenyl)、吡啶基

(pyridyl)、呋喃基 (furyl)、萘基 (naphthyl)、蒽基 (anthryl)、菲基 (phenanthrenyl)、咪唑基 (imidazolyl)、嘧啶基 (pyrimidinyl)、喹啉基 (quinoliny)、吲哚基 (indolyl), 或噻唑基 (thiazolyl)。

[0033] 整体而言, 本发明所述之具有式 (I) 的有机化合物, 具有高三重态能阶 (3E_g), 可以改善主体材料传递能量到发光客体的效率, 尤其适合作为蓝光或绿光磷光有机电致发光装置之发光层主体材料。

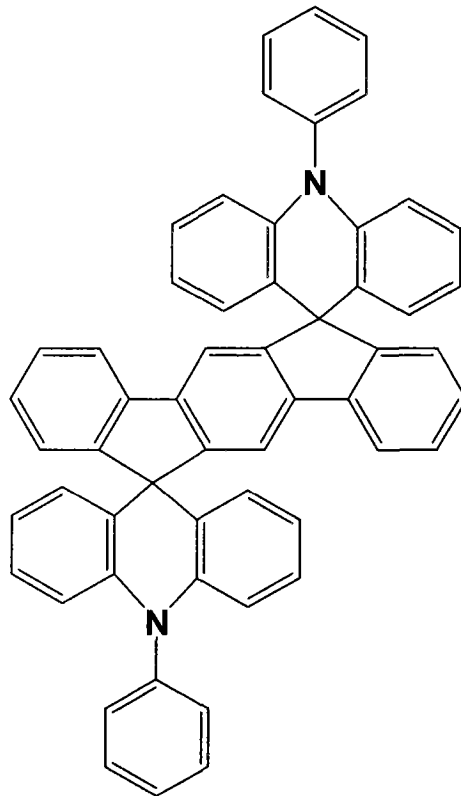
[0034] 表 1 系列举出本发明一系列较佳实施例所得之具有式 (I) 之有机化合物, 其各自之化学结构均详列于表中, 因此可清楚辨识其不同取代基所分别代表的官能基。

[0035] 表 1

[0036]

实施例 编号	化合物结构式	代称
-----------	--------	----

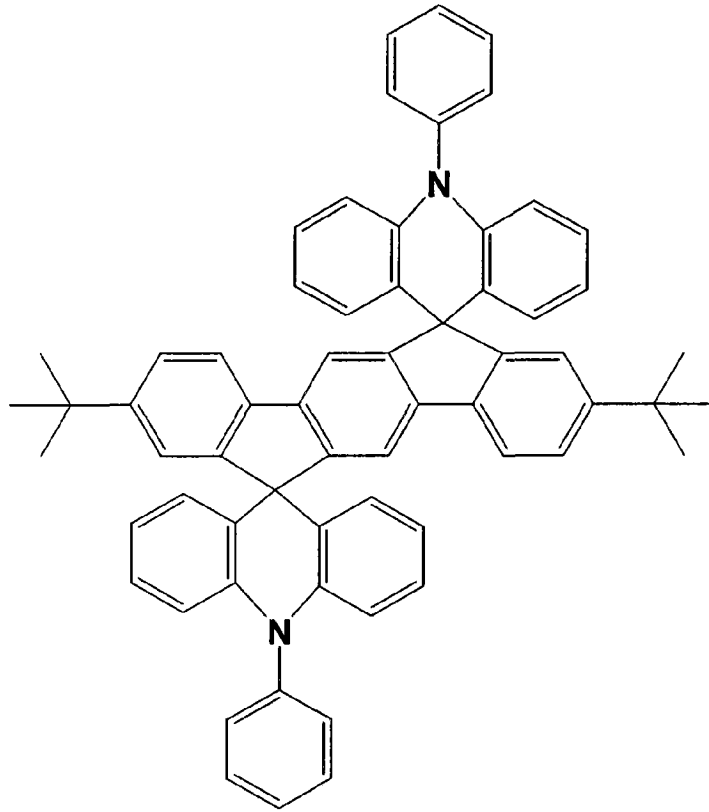
1



Ds1

2

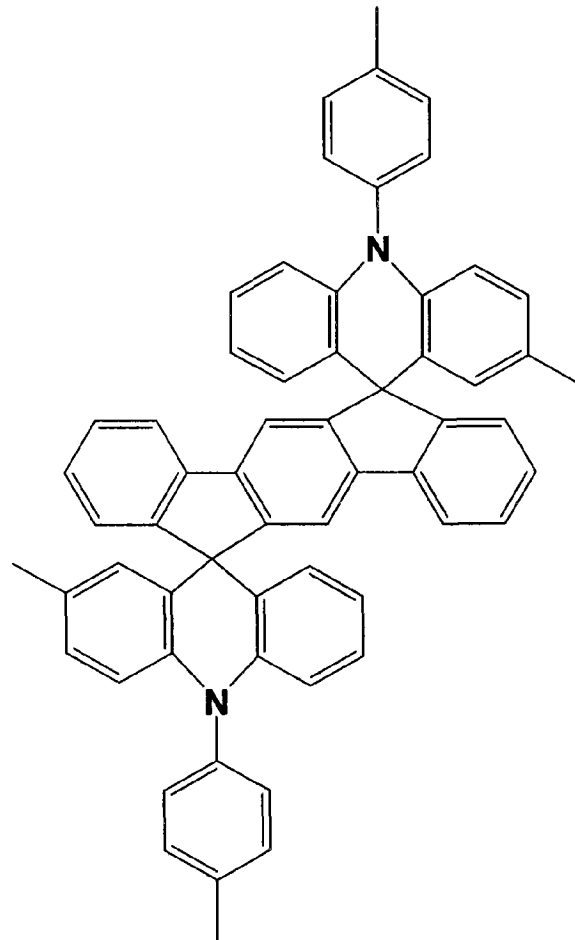
Ds2



[0037]

3

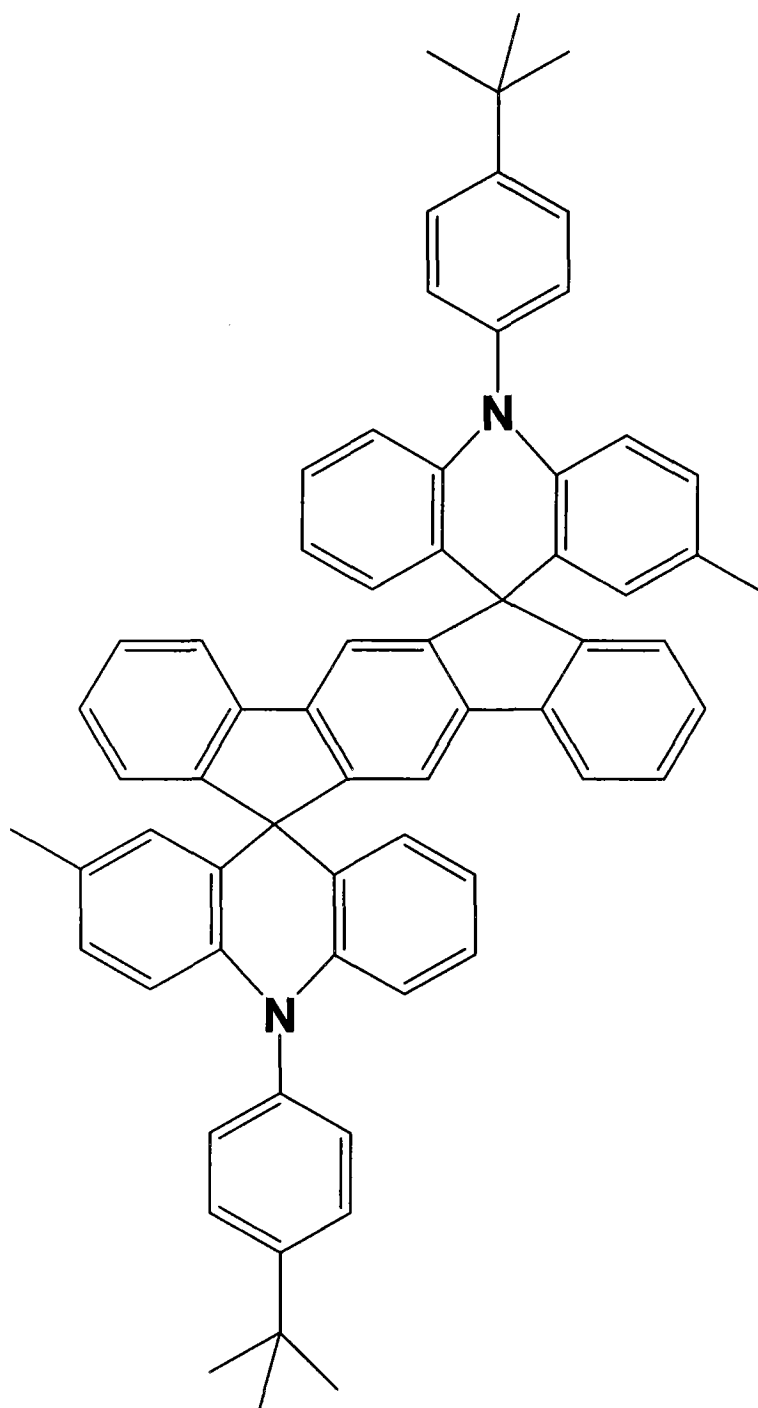
Ds3



4

Ds4

[0038]



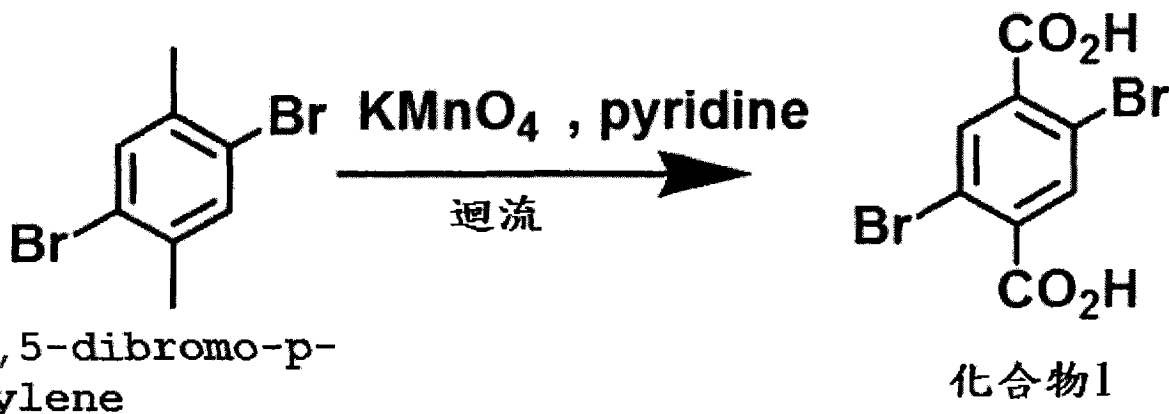
[0039] 为进一步说明本发明有机化合物的制备方法,以下特别详述实施例 1、及实施例 2 所示之化合物其制备流程。

[0040] 实施例 1

[0041] 化合物 Ds1 的合成

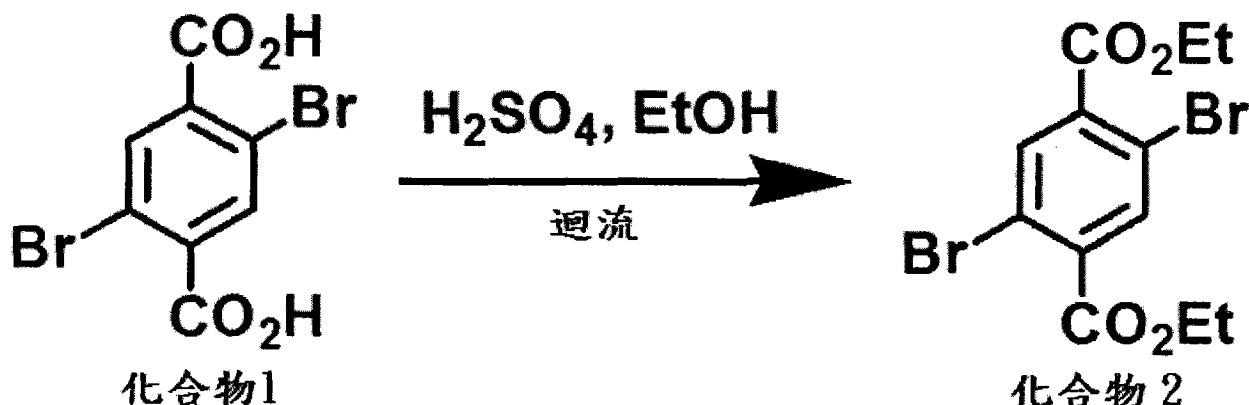
[0042] 将 2,5-二溴-对二甲苯 (2,5-dibromo-p-xylene) (2.64g, 10mmol) 和过锰酸钾 (KMnO_4 , 10.0g, 50mmol) 放入 500mL 双颈圆底瓶中,加入吡啶 (pyridine, 20mL) 和水 (10mL), 加热至回流。每 30 分钟加入过锰酸钾水溶液 (5g 溶于 10mL 水), 共加四次。持续回流隔夜后,以 C 盐 (celite) 趁热过滤,将滤液减压浓缩后,加入盐酸水溶液 (10%, 10mL),再以乙酸乙酯萃取,取有机层,以无水硫酸镁除水,过滤并抽干,得到化合物 1,系为白色粉末固体产物,产率为 81%。上述反应的反应式如下所示:

[0043]



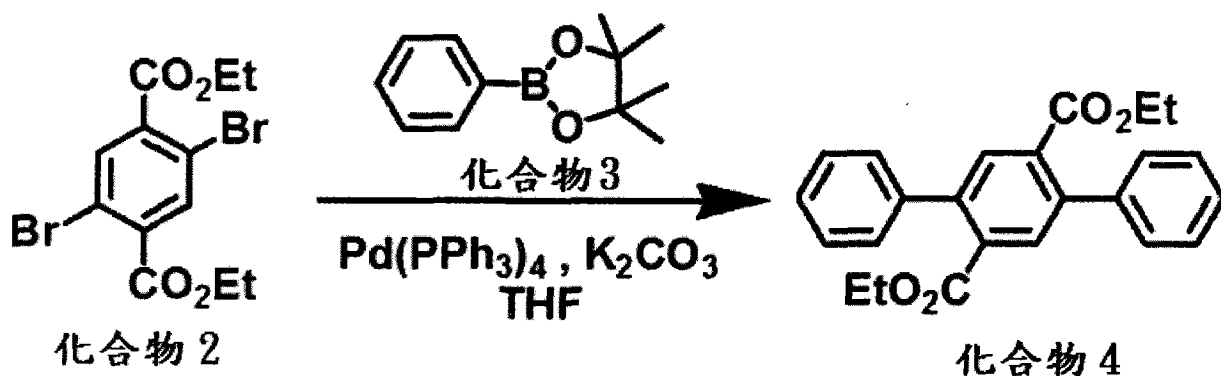
[0044] 接着,将化合物1(8.92g,27.5mmol)放入250mL单颈圆底瓶中,分别加入乙醇(100mL)和浓硫酸(5mL),加热至回流。反应12小时后,以乙酸乙酯萃取,取有机层,以无水硫酸镁除水,过滤并将滤液减压浓缩,以柱层析(洗脱液为乙酸乙酯:正己烷=1:19)纯化,得到化合物2,系为白色固体产物,产率为85%。上述反应之反应式如下所示:

[0045]



[0046] 取化合物3(1.2g,5.8mmol)、化合物2(1.0g,2.6mmol)和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (182mg,0.16mmol)放入250mL双颈瓶中,分别加入 K_2CO_3 (2M in H_2O ,5.2mL)以及toluene(100mL),加热回流18小时。以二氯甲烷萃取,并以饱和食盐水洗有机层,取有机层,以无水硫酸镁除水,过滤并将滤液减压浓缩,再以柱层析法纯化($\text{SiO}_2, \text{EA/Hexane} = 1/8$),得到化合物4,系为白色固体,产率为75%。上述反应之反应式如下所示:

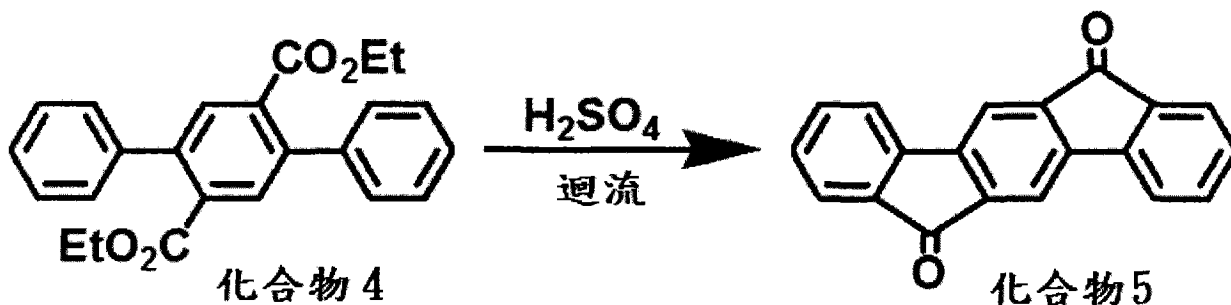
[0047]



[0048] 取100ml双颈瓶置入化合物4(3.74g,10.0mmol),加入 H_2SO_4 (30ml)为溶剂开始加热回流,反应3小时后让溶液恢复到室温,再用二氯甲烷进行萃取,萃取出的有机液分别以

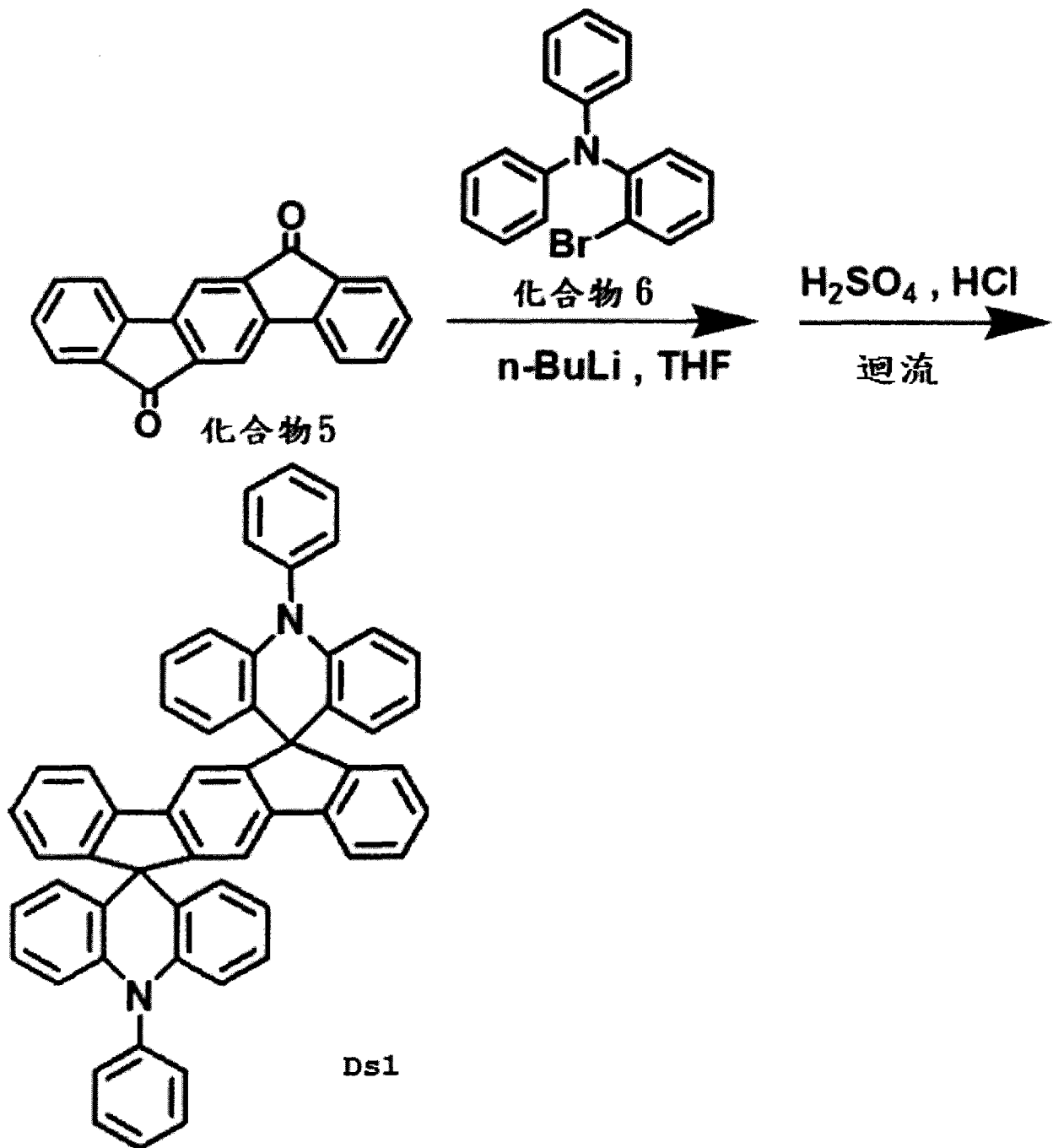
饱和食盐水与无水 MgSO_4 进行脱水动作, 最后将溶剂抽干可得红色固体, 再以二氯甲烷与正己烷 (n-hexane) 进行再沉淀可得微红色之化合物 5, 产率约 20%。上述反应的反应式如下所示:

[0049]



[0050] 取 100ml 双颈瓶置入化合物 6 (3.24g, 10.0mmol) 后, 将反应瓶连接于真空系统抽灌氮气三次, 确保整体反应处于氮气系统, 接下来使用针头抽取蒸馏过之无水 THF 溶剂 20mL 注射到反应瓶内, 之后将反应瓶置于 -78°C 低温系统中, 待整体系统温度达到平衡后, 使用针头吸取 n-BuLi (12.0mmol, 0.77g, 7.5mL (1.6M, 在己烷中)) 慢慢打入反应瓶内, 维持低温反应 1 小时后, 再将化合物 5 (5.0mmole, 1.41g) 打入反应瓶内让整体反应由 -78°C 慢慢反应至室温。在室温下反应两小时后, 将反应瓶连接上回流系统, 并且加入 AcOH (30mL)、HCl (3mL) 为共溶剂开始加热回流, 反应 3 小时后让溶液恢复到室温, 再用二氯甲烷进行萃取, 萃取出的有机液分别以饱和食盐水与无水 MgSO_4 进行脱水动作, 最后将溶剂抽干可得灰色固体, 再以二氯甲烷与正己烷 (n-hexane) 进行再沉淀, 可得化合物 Ds1, 系为纯白之产物, 产率约 20%。上述反应的反应式如下所示:

[0051]



[0052] 利用核磁共振光谱分析化合物 Ds1, 所得光谱数据如下:

[0053] ^1H NMR(CDCl_3 , 400MHz): δ 7.79(d, $J = 7.6\text{Hz}$, 2H), 7.71(t, $J = 7.6\text{Hz}$, 4H), 7.57(t, $J = 7.6\text{Hz}$, 2H), 7.51(m, 2H), 7.44(d, $J = 7.6\text{Hz}$, 4H), 7.37(t, $J = 7.6\text{Hz}$, 4H), 7.27(s, 2H), 6.91(td, $J = 8.4, 1.6\text{Hz}$, 4H), 6.56(t, $J = 8.0\text{Hz}$, 4H), 6.41(dd, $J = 7.6, 1.6\text{Hz}$, 4H), 6.35(d, $J = 8.0\text{Hz}$, 4H)。

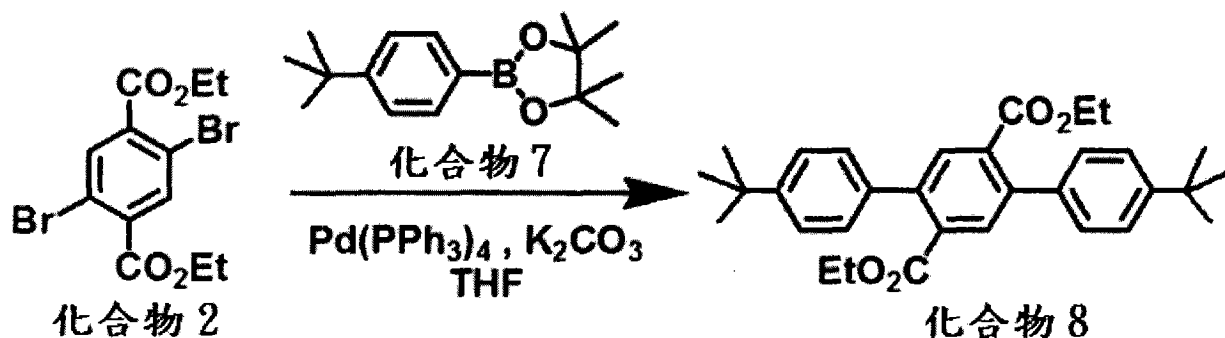
[0054] 实施例 2

[0055] 化合物 Ds2 的合成

[0056] 取化合物 7(5.72g, 22.0mmol)、化合物 2(3.80g, 10.0mmol) 和 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (693mg, 0.6mmol) 放入 250mL 双颈瓶中, 分别加入 K_2CO_3 (2M in H_2O , 20mL) 以及 toluene(100mL), 加热回流 18 小时。以二氯甲烷萃取, 并以饱和食盐水洗有机层, 取有机层, 以无水硫酸镁除

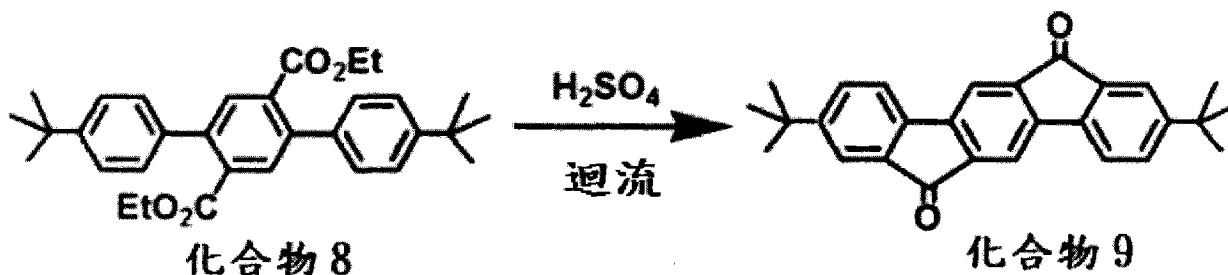
水,过滤并将滤液减压浓缩,再以柱层析法纯化 (SiO_2 , EA/Hexane = 1/8),得到化合物 8,系为白色固体,产率为 72%。上述反应的反应式如下所示:

[0057]



[0058] 取 100ml 双颈瓶置入化合物 8 (4.87g, 10.0mmol), 加入 H_2SO_4 (30ml) 为溶剂开始加热回流, 反应 3 小时后让溶液恢复到室温, 再用二氯甲烷进行萃取, 萃取出的有机液分别以饱和食盐水与无水 MgSO_4 进行脱水动作, 最后将溶剂抽干可得红色固体, 再以二氯甲烷与正己烷 (n-hexane) 进行再沉淀可得微红色的化合物 9, 产率约 18%。上述反应的反应式如下所示:

[0059]

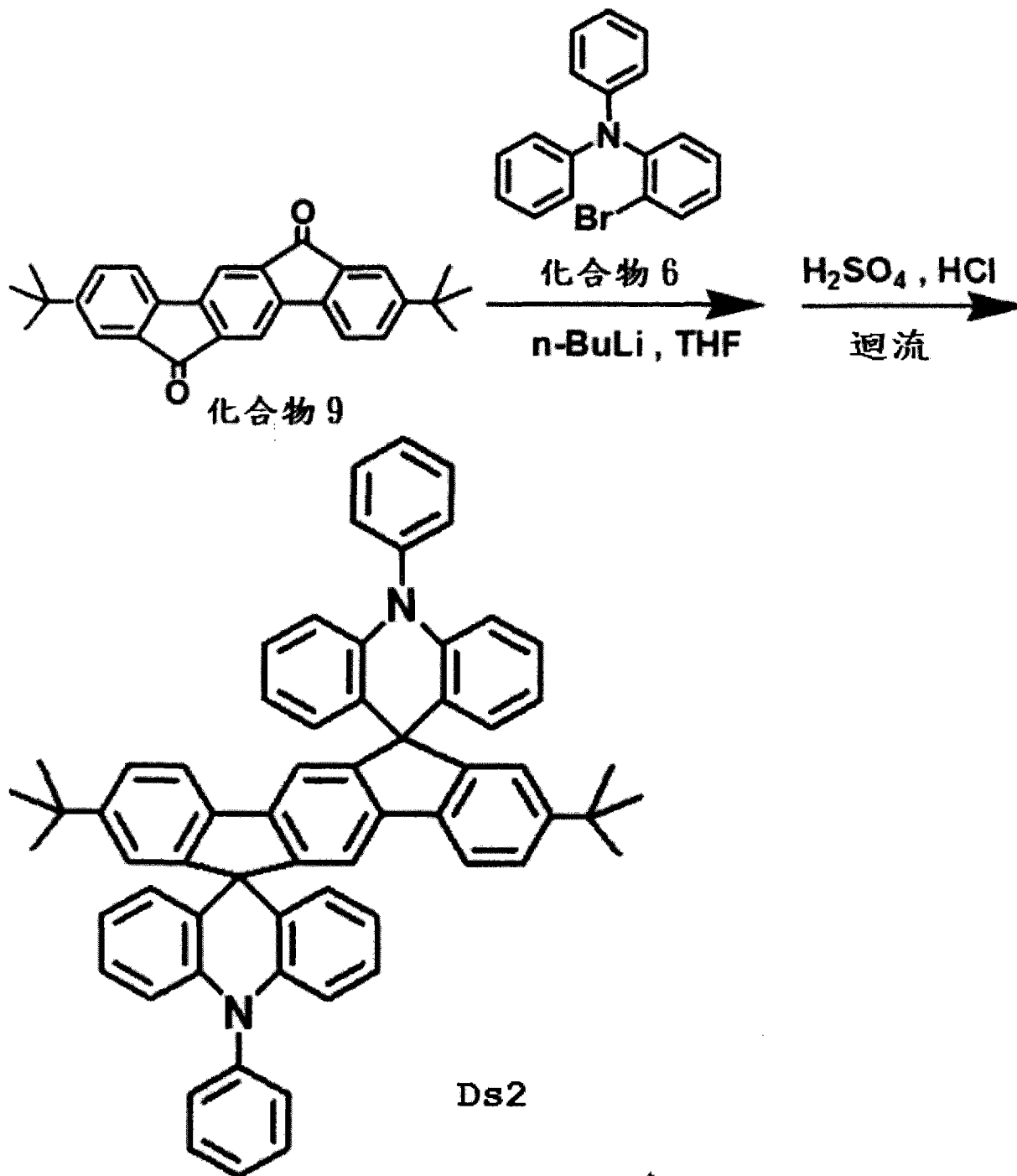


[0060] 利用核磁共振光谱分析化合物 9, 所得光谱数据如下:

[0061] ^1H NMR (CDCl_3 , 200MHz): δ 7.74 (s, 2H), 7.71 (s, 2H), 7.56 (dd, $J = 8.0, 1.8\text{Hz}$, 2H), 7.44 (dd, $J = 8.1, 1.8\text{Hz}$, 2H), 1.35 (s, 18H)。

[0062] 取 100ml 双颈瓶置入化合物 6 (3.24g, 10.0mmol) 后, 将反应瓶连接于真空系统抽灌氮气三次, 确保整体反应处于氮气系统, 接下来使用针头抽取蒸馏过的无水 THF 溶剂 20mL 注射到反应瓶内, 之后将反应瓶置于 -78°C 低温系统中, 待整体系统温度达到平衡后, 使用针头吸取 n-BuLi (12.0mmol, 0.77g, 7.5mL (1.6M, 在己烷中)) 慢慢打入反应瓶内, 维持低温反应 1 小时后, 再将化合物 9 (5.0mmole, 1.97g) 打入反应瓶内, 让整体反应由 -78°C 慢慢反应至室温。在室温下反应两小时后, 将反应瓶连接上回流系统, 并且加入 AcOH (30mL)、HCl (3mL) 为共溶剂开始加热回流, 反应 3 小时后让溶液恢复到室温, 再用二氯甲烷进行萃取, 萃取出的有机液分别以饱和食盐水与无水 MgSO_4 进行脱水动作, 最后将溶剂抽干可得灰色固体, 再以二氯甲烷与正己烷进行再沉淀, 可得化合物 Ds2, 系为白色产物, 产率约 20%。上述反应的反应式如下所示:

[0063]



[0064] 利用核磁共振光谱分析化合物 Ds2, 所得光谱数据如下:

[0065] ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz): δ 7.52 (t, $J = 8.4\text{Hz}$, 4H), 7.43 (td, $J = 8.4, 1.6\text{Hz}$, 2H), 7.28-7.21 (m, 8H), 7.09-6.99 (m, 12H), 6.91-6.84 (m, 8H), 1.37 (s, 18H)。

[0066] 接着, 对化合物 Ds1 和 Ds2 的能阶 (最高键结电子能阶 (HOMO) 与最低未键结能阶 (LUMO))、玻璃转化温度 (T_g)、熔点 (T_m)、能隙 (E_g)、及三重态能阶 (3E_g) 进行测量, 其测量结果请参照表 2。

[0067] 表 2

[0068] 化合物	LUMO	HOMO	T_g	T_m	E_g	3E_g
[0069]	(eV)	(eV)	($^{\circ}\text{C}$)	($^{\circ}\text{C}$)	(eV)	(eV)

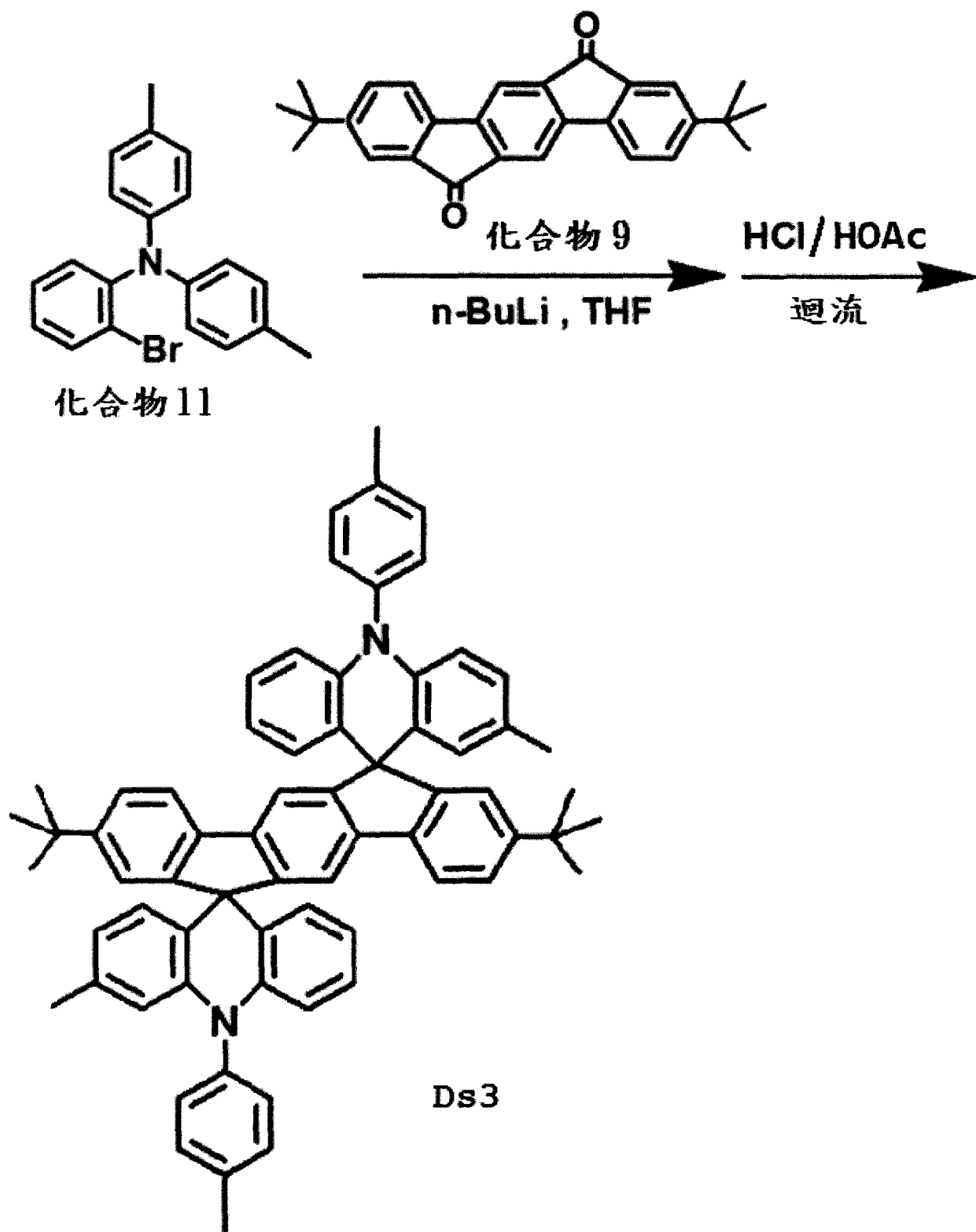
[0070]	Ds1	5.8	2.4	-	427	3.4	2.9
[0071]	DS2	5.7	2.4	167	430	3.3	2.9

[0072] 实施例 3

[0073] 化合物 Ds3 的合成

[0074] 将化合物 11 (4.39 克, 12.5mmole) 放入 500ml 双颈圆底瓶中, 于真空系统抽灌氮气数次, 再以针筒加入干燥除水过的四氢呋喃 (THF), 降温至 -78°C 。于 -78°C 温度下, 逐滴滴入 n-BuLi (12.0mmol, 0.77g, 7.5mL (1.6M in hexane)), 滴完后持续搅拌 1 小时。同样在 -78°C 下, 加入化合物 9 (1.97g 克, 5.0mmole), 搅拌隔夜, 使其自然回温至室温。再以乙酸乙酯和饱和食盐水萃取、无水硫酸镁除水, 减压浓缩抽干后, 加入 100ml 醋酸, 加热至 70°C 。于 70°C 下, 加入 5ml 盐酸, 并反应 4 小时。接着, 以乙酸乙酯和饱和食盐水萃取、无水硫酸镁除水、及减压浓缩抽干后, 利用柱层析法纯化 (洗脱液为乙酸乙酯 / 正己烷 = 1/20), 可得淡黄色固体产物 (化合物 Ds3)。上述反应之反应式如下所示:

[0075]



[0076] 利用核磁共振光谱分析化合物 Ds3, 所得光谱数据如下:

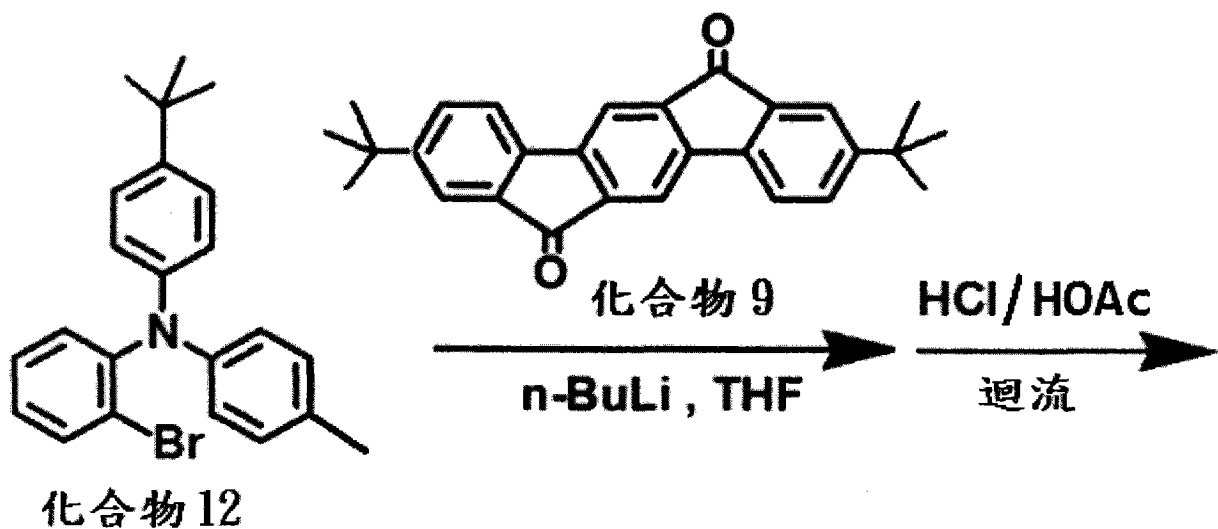
[0077] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz): δ 7.97 (d, $J = 1.0\text{Hz}$, 2H), 7.80 (d, $J = 1.2\text{Hz}$, 2H), 7.74 (s, 4H), 7.58 (d, $J = 7.8\text{Hz}$, 2H), 7.44 (d, $J = 8.2\text{Hz}$, 2H), 7.18 ~ 7.38 (m, 24H), 2.40 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 1.38 (s, 18H)。

[0078] 实施例 4

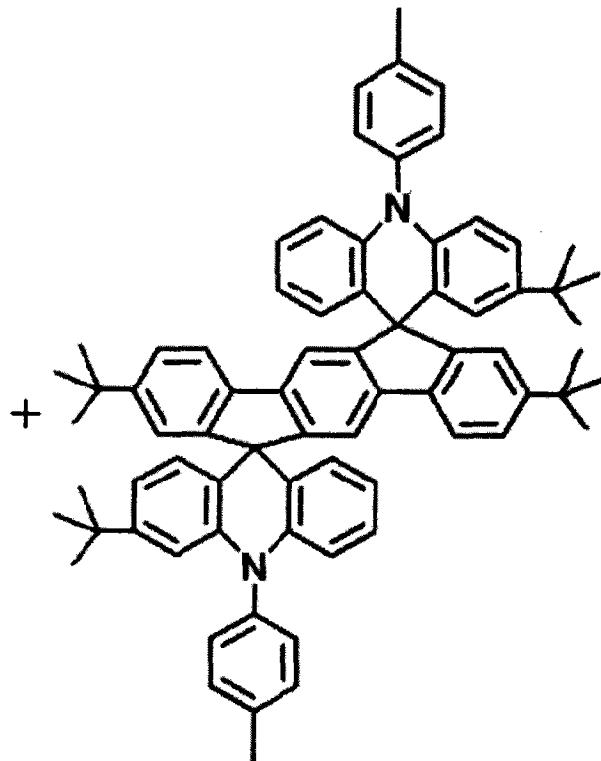
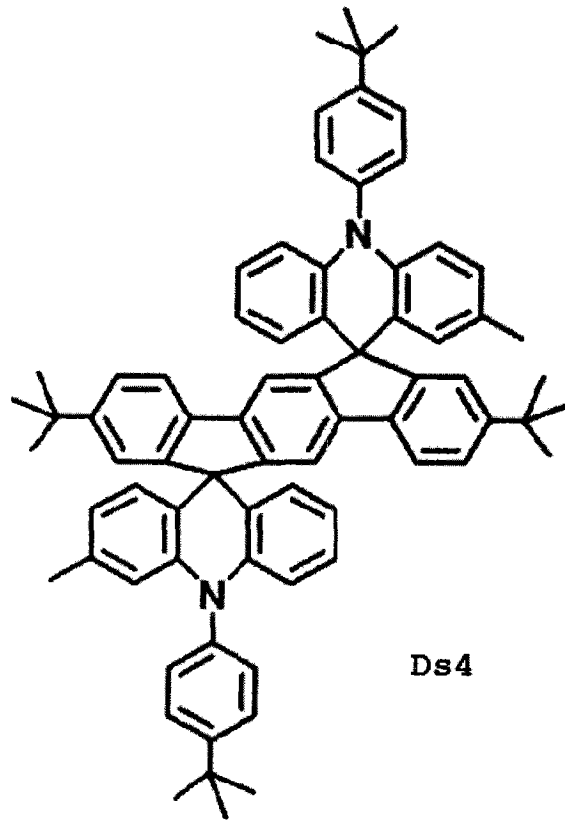
[0079] 化合物 Ds4 的合成

[0080] 将化合物 12 (4.93 克, 12.5mmole) 放入 500ml 双颈圆底瓶中, 于真空系统抽灌氮气数次, 再以针筒加入干燥除水过之四氢呋喃 (THF), 降温至 -78°C 。于 -78°C 温度下, 逐滴滴入 n-BuLi, 滴完后持续搅拌 1 小时。接着, 在 -78°C 下, 加入化合物 9 (1.97g 克, 5.0mmole), 搅拌整夜, 并使其自然回温至室温。接着, 以乙酸乙酯和饱和食盐水萃取、无水硫酸镁除水, 减压浓缩抽干后, 加入 100ml 醋酸, 加热至 70°C 。于 70°C 下, 加入 5ml 盐酸, 反应 4 小时后, 以乙酸乙酯和饱和食盐水萃取、无水硫酸镁除水, 减压浓缩抽干后, 利用柱层析法纯化 (洗脱液为乙酸乙酯 / 正己烷 = 1/20), 可得淡黄色固体产物 (化合物 Ds4)。但是此产物为混合产物, 因为不对称的化合物 12 (三芳基胺, triarylamine) 在环化时, 不具有选择性, 所以可以从 4-甲基苯基 (4-methylbenzyl) 的位置或是由 4-叔丁基苯基 (4-tert-butylbenzyl) 的位置接上, 所以除了得到化合物 Ds4 外, 还会得到其他两种副产物, 上述反应的反应式如下所示:

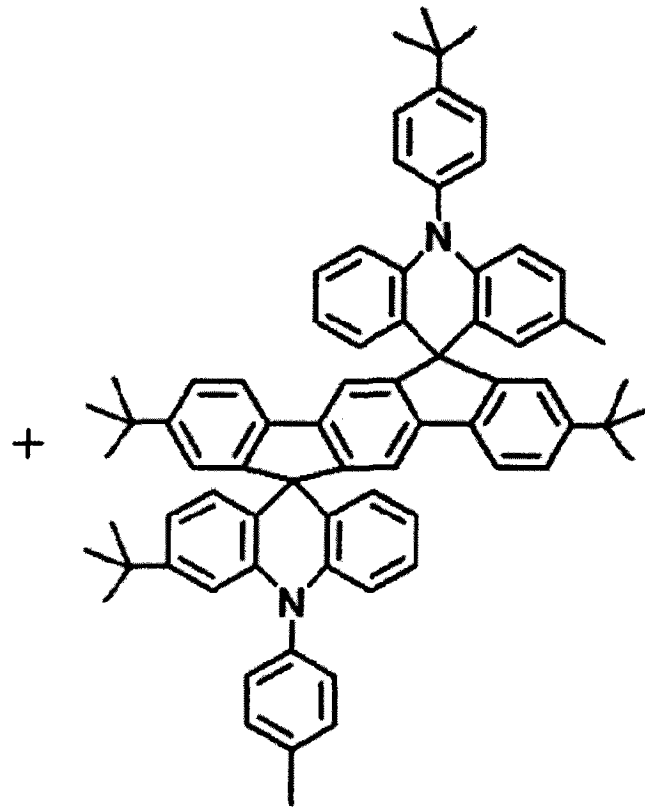
[0081]



[0082]



[0083]



[0084] 利用核磁共振光谱分析化合物 Ds4, 所得光谱数据如下:

[0085] ^1H NMR(CDCl_3 , 400MHz): δ 7.87 ~ 7.77 (m, 8H), 7.72 ~ 7.38 (m, 24H), 7.02 ~ 6.97 (m, 8H), 6.51 ~ 6.36 (m, 20H), 2.57 (s, 3H), 1.99 (s, 3H), 1.49 (s, 9H), 1.28 (s, 9H), 1.26 (s, 9H), 0.98 (s, 9H)。

[0086] 有机电致发光装置

[0087] 请参照图 1, 系显示符合本发明所述的有机电致发光装置 10 的剖面结构示意图, 该有机电致发光装置 10 包括基底 12、下电极 14、有机发光单元 16 及上电极 18。该有机电致发光装置 10 可为上发光、下发光、或双面发光有机电致发光装置。该基底可例如为玻璃、塑胶基板、或半导体基板。该下电极 14 及上电极 18 的材质可例如为锂、镁、钙、铝、银、铟、金、钨、镍、铂、铜、铟锡氧化物 (ITO)、铟锌氧化物 (IZO)、锌铝氧化物 (AZO)、氧化锌 (ZnO) 或其结合, 而其形成方式可为热蒸镀、溅射或等离子体增强式化学气相沉积方式。此外, 该下电极 14 及上电极 18 至少之一需具有透光的性质。

[0088] 该有机发光单元 16 至少包含发光层, 可还包含空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层或其他膜层。值得注意的是, 根据本发明较佳实施例, 该有机发光单元 16 必需包含本发明所述具有式 (I) 的有机化合物。换言之, 在该有机发光单元 16 中, 至少有一膜层包含该有机化合物。

[0089] 根据本发明另一较佳实施例, 该有机电致发光装置可为磷光有机电致发光装置, 而该磷光有机发光单元的发光层包含主体材料及磷光掺杂材料, 而该主体材料包含本发明所述具有式 (I) 所示结构的有机化合物。本领域技术人员可视所使用的有机电致发光材料及所需的元件特性, 将本发明所述有机化合物与所需的磷光掺杂材料掺杂, 并改变所搭配的掺杂物的掺杂量。因此, 掺杂物的掺杂量非关本发明之特征, 非为限制本发明范围的依据。

[0090] 为进一步说明本发明有机电致发光装置,以下实施例系将由实施例 2 所得的有机化合物 Ds2 作为发光层材料,来分别搭配蓝光跟绿光的掺杂材料。此外,以下亦提供数个有机电致发光装置的比较实施例,来验证本发明所述之有机化合物具有与现有技术材料相比确实具有较高的光电特性。

[0091] 实施例 5:

[0092] 使用中性清洁剂、丙酮、及乙醇以超音波振荡将已图案化的 ITO(厚度为 120nm) 玻璃基底洗净。以氮气将基材吹干,然后 UV-OZONE 30 分钟,接着于 10^{-6} torr 的压力下依序沉积 NPB(N, N' - 二(萘-1-基)-N, N' - 二苯基联苯胺, N, N' - di(naphthalene-1-yl)-N, N' - diphenyl-benzidine, 厚度为 30nm)、Ds2 掺杂 Firpic(双(4,6-二氟苯基吡啶-N, C²)吡啶甲酰合铱, Iridium-bis(4,6difluorophenyl-pyridinato-N, C²)-picolinate) (Ds2 与 Firpic 的比例为 100 : 6、厚度为 30nm)、BCP(2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉, 2,9-dimethyl-4,7diphenyl-1,10-phenanthroline、厚度为 15nm)、Alq₃(三(8-羟基喹啉)铝, tris(8-hydroxyquinoline)aluminum, 厚度为 30nm)、LiF(厚度为 1nm)、及 Al(厚度为 100nm),封装后获致该电致发光装置(1)。该电致发光装置(1)的结构可表示为:ITO/NPB/Ds2:Firpic(6%)/BCP/Alq₃/LiF/Al。

[0093] 接着,测量该电致发光装置(1)的光学特性,其测量结果请参照表 3。

[0094] 实施例 6:

[0095] 使用中性清洁剂、丙酮、及乙醇以超音波振荡将已图案化的 ITO(厚度为 120nm) 玻璃基底洗净。以氮气将基材吹干,然后 UV-OZONE 30 分钟,接着于 10^{-6} torr 的压力下依序沉积 NPB(N, N' - di(naphthalene-1-yl)-N, N' - diphenyl-benzidine、厚度为 30nm)、mCP(N, N' - 二咪唑基-3,5-二苯, N, N' - dicarbazolyl-3,5-dibenzene、厚度为 20nm)、Ds2 掺杂 Firpic(Iridium-bis(4,6difluorophenyl-pyridinato-N, C²)-picolinate) (DS2 与 Firpic 的比例为 100 : 6、厚度为 30nm)、BCP(2,9-dimethyl-4,7diphenyl-1,10-phenanthroline、厚度为 15nm)、Alq₃(tris(8-hydroxyquinoline)aluminum、厚度为 30nm)、LiF(厚度为 1nm)、及 Al(厚度为 100nm),封装后获致该电致发光装置(2)。该电致发光装置(2)之结构可表示为:ITO/NPB/mCP/Ds2:Firpic(6%)/BCP/Alq₃/LiF/Al,

[0096] 接着,测量该电致发光装置(1)的光学特性,其测量结果请参照表 3。

[0097] 实施例 7:

[0098] 使用中性清洁剂、丙酮、及乙醇以超音波振荡将已图案化的 ITO(厚度为 120nm) 玻璃基底洗净。以氮气将基材吹干,然后 UV-OZONE 30 分钟,接着于 10^{-6} torr 的压力下依序沉积 TCTA(4,4',4''-三(N-咪唑基)三苯胺, 4,4',4''-tri(N-carbazolyl)triphenylamine, 厚度为 30nm)、mCP(N, N' - 二咪唑基-3,5-二苯, N, N' - dicarbazolyl-3,5-dibenzene, 厚度为 20nm)、DS2 掺杂 Firpic(Iridium-bis(4,6difluorophenyl-pyridinato-N, C²)-picolinate) (DS2 与 Firpic 的比例为 100 : 6、厚度为 30nm)、BCP(2,9-dimethyl-4,7diphenyl-1,10-phenanthroline、厚度为 15nm)、Alq₃((tris(8-hydroxyquinoline)aluminum、厚度为 30nm)、LiF(厚度为 1nm)、及 Al(厚度为 100nm),封装后获致该电致发光装置(3)。该电致发光装置(3)之结构可表示为:ITO/TCTA/mCP/Ds2:Firpic(6%)/BCP/Alq₃/LiF/Al,

[0099] 接着,测量该电致发光装置(3)的光学特性,其测量结果请参照表 3。

[0100] 实施例 8：

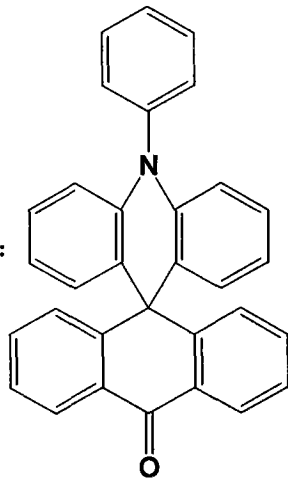
[0101] 使用中性清洁剂、丙酮、及乙醇以超音波振荡将已图案化的 ITO(厚度为 120nm)玻璃基底洗净。以氮气将基材吹干,然后 UV-OZONE 30 分钟,接着于 10^{-6} torr 的压力下依序沉积 NPB(N, N'-di(naphthalene-1-yl)-N, N'-diphenyl-benzidine、厚度为 30nm)、mCP(N, N'-dicarbazolyl-3,5-dibenzene、厚度为 20nm)、Ds2 掺杂 Firpic(Iridium-bis(4,6difluorophenyl-pyridinato-N, C²)-picolinate) (Ds2 与 Firpic 的比例为 100 : 6、厚度为 30nm)、TPBI(1,3,5-tris(phenyl-2-benzimidazolyl)-benzene、厚度为 20nm)、LiF(厚度为 1nm)、及 Al(厚度为 100nm),封装后获致该电致发光装置 (4)。该电致发光装置 (4) 之结构可表示为:ITO/NPB/mCP/Ds2:Firpic(6%)/TPBI/LiF/Al,

[0102] 接着,测量该电致发光装置 (4) 的光学特性,其测量结果请参照表 3。

[0103] 比较实施例 1：

[0104] 使用中性清洁剂、丙酮、及乙醇以超音波振荡将已图案化的 ITO(厚度为 120nm)玻璃基底洗净。以氮气将基材吹干,然后 UV-OZONE 30 分钟,接着于 10^{-6} torr 的压力下依序沉积 TCTA(4,4',4''-tri(N-carbazolyl)triphenylamine、厚度为 30nm)、DAT 掺杂 Firpic(Iridium-bis(4,6difluorophenyl-pyridinato-N, C²)-picolinate) (DAT 与 Firpic 的比例为 100 : 6、厚度为 30nm)、TPBI(1,3,5-tris(phenyl-2-benzimidazolyl)-benzene)、厚度为 30nm)、LiF(厚度为 1nm)、及 Al(厚度为 100nm),封装后获致该电致发光装置 (5)。该电致发光装置 (5) 之结构可表示为:ITO/TCTA/DAT:Firpic(6%)/TPBI/LiF/Al,

[0105] DAT 之结构为：



[0106] 接着,测量该电致发光装置 (5) 的光学特性,其测量结果请参照表 3。

[0107] 比较实施例 2

[0108] 使用中性清洁剂、丙酮、及乙醇以超音波振荡将已图案化的 ITO(厚度为 120nm)玻璃基底洗净。以氮气将基材吹干,然后 UV-OZONE 30 分钟,接着于 10^{-6} torr 的压力下依序沉积 TCTA((4,4',4''-tri(N-carbazolyl)triphenylamine)、厚度为 30nm)、DAT 掺杂 Firpic(Iridium-bis(4,6difluorophenyl-pyridinato-N, C²)-picolinate) (DAT 与 Firpic 的比例为 100 : 6、厚度为 30nm)、BCP(2,9-dimethyl-4,7diphenyl-1,10-phenanthroline、厚度为 30nm)、Alq₃(tris(8-hydroxyquinoline)aluminum、厚度为 30nm)、LiF(厚度为 1nm)、及 Al(厚度为 100nm),封装后获致该电致发光装置 (6)。该电致发光装置 (6) 之结构可表示为:ITO/TCTA/DAT:Firpic(6%)/BCP/Alq₃/LiF/Al,

[0109] 接着,测量该电致发光装置 (6) 的光学特性,其测量结果请参照表 3。

[0110] 比较实施例 3

[0111] 使用中性清洁剂、丙酮、及乙醇以超音波振荡将已图案化的 ITO(厚度为 120nm) 玻璃基底洗净。以氮气将基材吹干,然后 UV-OZONE 30 分钟,接着于 10^{-6} torr 的压力下依序沉积 TCTA((4,4',4''-tri(N-carbazolyl) triphenylamine)、厚度为 30nm)、DAT 掺杂 Firpic(Iridium-bis(4,6difluorophenyl-pyridinato-N,C²)-picolinate) (DAT 与 Firpic 的比例为 100 : 6、厚度为 30nm)、BPhen(4,7-二苯基-1,10-菲咯啉,4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)、厚度为 30nm)、LiF(厚度为 1nm)、及 Al(厚度为 100nm),封装后获致该电致发光装置 (7)。该电致发光装置 (7) 之结构可表示为:

[0112] ITO/TCTA/DAT:Firpic(6%)/BPhen/LiF/Al,

[0113] 接着,测量该电致发光装置 (7) 的光学特性,其测量结果请参照表 3。

[0114] 比较实施例 4

[0115] 使用中性清洁剂、丙酮、及乙醇以超音波振荡将已图案化的 ITO(厚度为 120nm) 玻璃基底洗净。以氮气将基材吹干,然后 UV-OZONE 30 分钟,接着于 10^{-6} torr 的压力下依序沉积 TCTA(4,4',4''-tri(N-carbazolyl) triphenylamine、厚度为 30nm)、DAT 掺杂 Firpic(Iridium-bis(4,6difluorophenyl-pyridinato-N,C²)-picolinate) (DAT 与 Firpic 的比例为 100 : 9、厚度为 30nm)、TPBI(1,3,5-tris(phenyl-2-benzimidazolyl)-benzene)、厚度为 30nm)、LiF(厚度为 1nm)、及 Al(厚度为 100nm),封装后获致该电致发光装置 (8)。该电致发光装置 (8) 之结构可表示为:ITO/TCTA/DAT:Firpic(9%)/TPBI/LiF/Al,

[0116] 接着,测量该电致发光装置 (8) 的光学特性,其测量结果请参照表 3。

[0117] 比较实施例 5

[0118] 使用中性清洁剂、丙酮、及乙醇以超音波振荡将已图案化的 ITO(厚度为 120nm) 玻璃基底洗净。以氮气将基材吹干,然后 UV-OZONE 30 分钟,接着于 10^{-6} torr 的压力下依序沉积 TCTA((4,4',4''-tri(N-carbazolyl) triphenylamine)、厚度为 30nm)、CBP(4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl) 掺杂 Firpic(Iridium-bis(4,6difluorophenyl-pyridinato-N,C²)-picolinate) (CBP 与 Firpic 的比例为 100 : 6、厚度为 30nm)、TPBI(1,3,5-tris(phenyl-2-benzimidazolyl)-benzene、厚度为 30nm)、LiF(厚度为 1nm)、及 Al(厚度为 100nm),封装后获致该电致发光装置 (9)。该电致发光装置 (9) 之结构可表示为:ITO/TCTA/CBP:Firpic(6%)/TPBI/LiF/Al,

[0119] 接着,测量该电致发光装置 (9) 的光学特性,其测量结果请参照表 3。

[0120] 表 3

[0121]

编号	最大亮度 (cd/m ²)	功率效率 (lm/W)	电流效率 (cd/A)	CIE
电致发光装置 (1)	37000 (电压为 13.5V)	4.5 (电压为 5.0V)	17.2 (电压为 5.0V)	(0.14, 0.31)
电致发光装置 (2)	46000 (电压为 12.5V)	6.3 (电压为 5.5V)	21.9 (电压为 5.5V)	(0.13, 0.28)
电致发光装置 (3)	29000 (电压为 13V)	4.0 (电压为 4.5V)	13.8 (电压为 4.5V)	(0.15, 0.33)
电致发光装置 (4)	17000 (电压为 12.5V)	3.1 (电压为 6.0V)	10.8 (电压为 5.0V)	(0.13, 0.29)
电致发光装置 (5)	4644 (电压为 11V)	7.19 (电压为 4.0V)	9.16 (电压为 4.0V)	(0.13, 0.30)
电致发光装置 (6)	1733 (电压为 11V)	5.72 (电压为 6.5V)	2.57 (电压为 6.5V)	(0.13, 0.29)

电致发光装置 (7)	6668 (电压为 10.5V)	5.86 (电压为 4.5V)	8.39 (电压为 4.5V)	(0.13, 0.30)
------------	---------------------	--------------------	--------------------	--------------

[0122]

电致发光装置 (8)	2200 (电压为 11V)	10.2 (电压为 5.5V)	5.9 (电压为 5.5V)	(0.12, 0.29)
电致发光装置 (9)	1532 (电压为 13V)	3.27 (电压为 6.5V)	1.6 (电压为 6.5V)	(0.26, 0.45)

[0123] 如表 3 所示,在搭配相同蓝光材料,本发明所述之有机化合物 Ds2 与 DAT 及已知 CBP 相比,有比较好的元件效率及亮度。

[0124] 实施例 9:

[0125] 使用中性清洁剂、丙酮、及乙醇以超音波振荡将已图案化的 ITO(厚度为 120nm) 玻璃基底洗净。以氮气将基材吹干,然后 UV-OZONE 30 分钟,接着于 10^{-6} torr 的压力下依序

7diphenyl-1,10-phenanthroline、厚度为 30nm)、Alq₃(tris(8-hydroxyquinoline) aluminum、厚度为 30nm)、LiF(厚度为 1nm)、及 Al(厚度为 100nm),封装后获致该电致发光装置 (12)。该电致发光装置 (12) 之结构可表示为:ITO/TCTA/DAT:Ir(ppy)₃(9%)/BCP/Alq₃/LiF/Al,

[0135] 接着,测量该电致发光装置 (13) 之光学特性,其测量结果请参照表 4。

[0136] 比较实施例 8

[0137] 使用中性清洁剂、丙酮、及乙醇以超音波振荡将已图案化的 ITO(厚度为 120nm) 玻璃基底洗净。以氮气将基材吹干,然后 UV-OZONE 30 分钟,接着于 10⁻⁶torr 的压力下依序沉积 TCTA(4,4',4''-tri(N-carbazolyl)triphenylamine、厚度为 30nm)、CBP(4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl) 掺杂 FIrpic(CBP 与 FIrpic 的比例为 100 : 6、厚度为 30nm)、BCP(2,9-dimethyl-4,7diphenyl-1,10-phenanthroline、厚度为 30nm)、Alq₃(tris(8-hydroxyquinoline) aluminum、厚度为 30nm)、LiF(厚度为 1nm)、及 Al(厚度为 100nm),封装后获致该电致发光装置 (14)。该电致发光装置 (14) 之结构可表示为:ITO/TCTA/CBP:FIrpic(6%)/BCP/Alq₃/LiF/Al,

[0138] 接着,测量该电致发光装置 (14) 之光学特性,其测量结果请参照表 4。

[0139] 表 4

[0140]

编号	最大亮度 (cd/m ²)	功率效率 (lm/W)	电流效率 (cd/A)	CIE
电致发光装置 (10)	110000 (电压为 15V)	15.7 (电压为 6V)	40.2 (电压为 5.5V)	(0.25, 0.66)
电致发光装置 (11)	67000 (电压为 15V)	10.7 (电压为 6V)	25.7 (电压为 5V)	(0.25, 0.65)
电致发光装置 (12)	12115 (电压为 11.5V)	4.2 (电压为 7.5V)	10.3 (电压为 8V)	(0.37, 0.58)
电致发光装置 (13)	32837 (电压为 10.5V)	5.02 (电压为 5.5V)	11.2 (电压为 7V)	(0.27, 0.62)
电致发光装置 (14)	15441 (电压为 11.5V)	12.5 (电压为 8V)	31.8 (电压为 8V)	(0.33, 0.60)

[0141] 如表 4 所示,在搭配相同绿光材料,本发明所述的有机化合物 Ds2 与 DAT 及已知材料 CBP 相比,有比较好的元件效率及亮度。

[0142] 虽然本发明已以较佳实施例揭露如上,然其并非用以限定本发明,任何本领域技术人员在不脱离本发明之精神和范围内,当可作些许之更动与润饰,因此本发明的保护范围以所附权利要求为准。

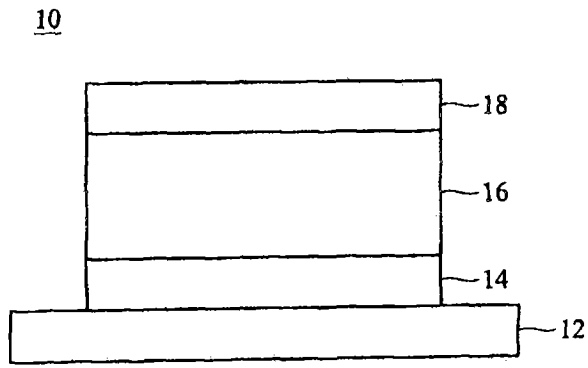


图 1