



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I826522 B

(45) 公告日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 21 日

(21) 申請案號：108132799

(22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 09 月 11 日

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

H01L51/50 (2006.01)

(30) 優先權：2018/09/12 歐洲專利局

18194122.0

(71) 申請人：德商麥克專利有限公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72) 發明人：史坦杰 艾歐娜 STENGEL, ILONA (DE)；摩黑爾 安東妮亞 MORHERR, ANTONIA (DE)；梅 佛克 MAY, FALK (DE)；雷克納 艾倫 LACKNER, AARON (US)；普夫路姆 克里斯多夫 PFLUMM, CHRISTOF (DE)；梅克 阿梅爾 MEKIC, AMEL (DE)；海斯 尼爾斯 HAASE, NILS (DE)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

US 2011/0303903A1

審查人員：王宗偉

申請專利範圍項數：22 項 圖式數：2 共 75 頁

(54) 名稱

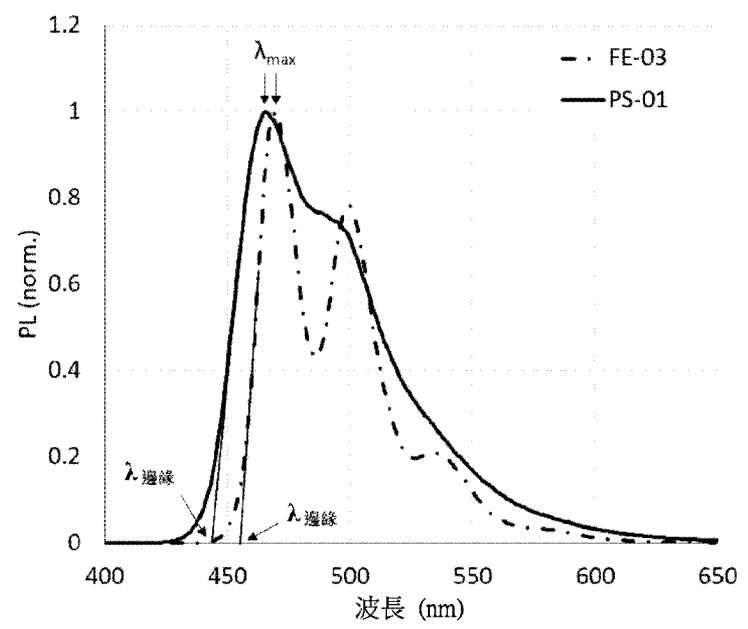
電致發光裝置

(57) 摘要

本發明說明電子裝置及可用於電子裝置之組成物。

The present invention describes electronic devices and compositions that can be used in electronic devices.

指定代表圖：



【圖 1】



I826522

## 【發明摘要】

公告本

### 【中文發明名稱】

電致發光裝置

### 【英文發明名稱】

ELECTROLUMINESCENT DEVICES

### 【中文】

本發明說明電子裝置及可用於電子裝置之組成物。

### 【英文】

The present invention describes electronic devices and compositions that can be used in electronic devices.

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

# 【發明說明書】

## 【中文發明名稱】

電致發光裝置

## 【英文發明名稱】

ELECTROLUMINESCENT DEVICES

## 【技術領域】

本發明關於有機電致發光裝置及包含不同的有機功能性材料之組成物。

## 【先前技術】

使用有機半導體作為功能性材料的有機電致發光裝置，尤其為 OLED(有機發光二極體)，之結構已揭示於例如 US 4539507、US 5151629、EP 0676461和 WO 98/27136 中。所使用之發射材料經常為顯出磷光之有機金屬錯合物及螢光發射體。出於量子-力學的理由，使用有機金屬化合物作為磷光發射體使能量效率及功率效率有可能提高至四倍。一般而言，對改進 OLED，尤其亦對顯出磷光之 OLED，仍有需求，例如關於效率、操作電壓和壽命。亦已知包含螢光發射體或顯出 TADF(熱活化延遲螢光)的發射體之有機電致發光裝置。

有機電致發光裝置的性質不只是由所使用之發射體決定。在此尤其為所使用之其他材料亦特別重要，諸如主體

/基質材料、電洞阻擋材料、電子傳輸材料、電洞傳輸材料和電子或激子阻擋材料。該等材料的改進可導致電致發光裝置的明顯改進。

根據先前技術，有不同的方法進一步改進有機電致發光裝置之性能數據。WO 2015/091716 A1和WO 2016/193243 A1揭示含有磷光化合物及螢光發射體二者於發光層中的OLED，其中能量係自磷光化合物轉移至螢光發射體。在此情況中，磷光化合物據此表現為主體材料。如熟習本技術領域者所知，主體材料與發射體相比而具有較高的單重態和三重態能量，以便於來自主體材料之能量亦可以最大效率轉移至發射體。以先前技術所揭示之系統確實具有此種能量關係。

### 【發明內容】

本發明關於包含敏化劑及螢光發射體之螢光電子裝置，其中敏化劑為磷光化合物，及其中螢光發射體為空間屏蔽化合物(sterically shielded compound)，其具有較佳為不少於0.45，非常佳為不少於0.5，甚至更佳為不少於0.6，且尤其佳為不少於0.65之屏蔽因數(shielding factor)(SF)。

亦較佳為滿足兩個下列條件(I)或(II)中之至少一者，較佳為滿足條件(I)：

$$S_1^K(FE) - S_1^K(S) \geq X \quad (I)$$

$$S_1^{max}(FE) - S_1^{max}(S) \geq Y \quad (II)$$

其中所使用之參數係如下：

$X$ 、 $Y$ 分別為  $-0.5$  eV；

$S_1^K(\text{FE})$ 為螢光發射體的第一激發單重態之能量，其係自螢光發射體的歸一化光致發光光譜之短波長側上的邊緣確定；

$S_1^K(\text{S})$ 為敏化劑的第一激發態之能量，其係自敏化劑的歸一化光致發光光譜之短波長側上的邊緣確定；

$S_1^{\text{max}}(\text{FE})$ 為螢光發射體的第一激發單重態之能量，其係自螢光發射體的光致發光光譜之短波長處的第一最大峰值之位置確定；

$S_1^{\text{max}}(\text{S})$ 為敏化劑的第一激發態之能量，其係自敏化劑的光致發光光譜之短波長處的第一最大峰值之位置確定；

其中敏化劑及螢光發射體之光致發光光譜係在室溫下自含有  $1$  mg於  $100$  ml甲苯中的濃度之溶液測定。

測定指定之參數的更多細節可見於本發明之實施例章節中。

能量值之實驗測定係揭示於實施例中。能量應以此方法測定。

在本發明中的波長總是具有單位 nm。諸如「在歸一化光致發光光譜的短波長側上」的詞句形式因此意指自以 nm計的短波長(例如自  $300$  nm)向以 nm計的較大波長(例如  $700$  nm)延伸。越短的波長因此亦總是意指越高的能量。關於本文指定之條件，波長係自單位 nm轉換成單位 eV。

頃發現本發明之此種裝置具有特別良好的性能數據，尤其為非常良好的效率、壽命以及低電壓。

在本發明較佳的實施態樣中，螢光發射體為經空間屏蔽之螢光發射體。

空間屏蔽係經由屏蔽因數(SF)參數測定。在本發明中，亦稱為屏蔽參數之屏蔽因數(SF)係由以下方法確定。

關於螢光發射體(亦稱為螢光化合物)，量子-化學計算係例如輔以套裝軟體 Gaussian09 Rev. E.01 進行。首先，單重基態幾何形狀係以 B3PW91/6-31G(d) 最優化。三重態單一點計算係以用於最優化之幾何形狀的 B3PW91/6-31G(d)(多重性 3；UDFT) 進行，自此獲得三重態電子密度。單重基態電子密度同樣地以用於最優化之幾何形狀的 B3PW91/6-31G(d) 自單一點計算而獲得。在三重態電子密度與單重態電子密度(單重態電子密度=單重基態之電子密度)之間的差異絕對值為位置依賴性參數，且被稱為三重態密度。三重態密度係用於測定三重態面積。這為三重態密度為  $2 \times 10^{-4}$  之面積，意指具有等值  $2 \times 10^{-4}$  之三重態密度的等值表面。以 Gaussian09 之標準的收斂判別準則用於所有的計算。

亦計算螢光化合物之「排除溶劑的表面」(亦稱為康諾利表面(Connolly surface))。此為排除溶劑的體積之表面(Michael L. Connolly, "Computation of Molecular Volume", J. Am. Chem. Soc., 1985, Vol. 107, p. 1118-1124)。若螢光化合物之凡得瓦(van der Waals)體積被認為是堅硬的，亦



即其為無法穿透的體積，則在本發明之情況中的排除溶劑的體積為無法以具有0.4 nm半徑之硬球體佔據的空間部分。排除溶劑的表面可以例如 Xu D, Zhang Y(2009), "Generating Triangulated Macromolecular Surfaces by Euclidean Distance Transform" PLoS ONE 4(12): e8140(doi: 10.1371/journal.pone.0008140)中所述之演算法計算。演算法係以例如免費的套裝軟體EDTSurf執行。用於計算之凡得瓦半徑 $r_{VDW}$ 彙總在下表中：

元素	Ca	C	N	O	S	H	P	Ne	Fe	所有其他者
$r_{VDW}$ (Å)	1.9	1.88	1.63	1.48	1.78	1.2	1.97	1.63	0.74	1.8

在下一步驟中，在三重態表面與排除溶劑的表面之間的標號距離係於排除溶劑的表面上計算。符號常規係如下：若排除溶劑的表面係在三重態表面之外(自螢光化合物中心觀看)，則符號為正，否則為負。

之後，純量函數(scalar function) $e^{-d/0.2nm}$ 之表面積分I係跨越排除溶劑的表面而形成。另外，測定排除溶劑的表面之總面積A。屏蔽參數SF經定義為 $SF=1-I/A$ 。

熟習本技術領域者能夠在測定分子相關性之參數的例行過程中輔以商業軟體而無困難地執行此方法。

頃發現屏蔽因數對電子裝置之效率具有顯著的效應。

在本發明之情況中，進一步較佳為X及/或Y為-0.4 eV，較佳為-0.3 eV，非常佳為-0.2 eV，甚至更佳為-0.1 eV，尤其佳為0.0 eV，且最佳為0.1 eV。

進一步較佳為 X 不少於  $-0.2$  eV，非常佳為不少於  $-0.15$  eV，更佳為不少於  $-0.1$  eV，甚至更佳為不少於  $0.05$  eV，且最佳為不少於  $0.00$  eV。

進一步較佳為 Y 不少於  $0.00$  eV，甚至更佳為大於  $0.00$  eV，甚至更佳為不少於  $0.01$  eV，尤其佳為不少於  $0.02$  eV，極佳為不少於  $0.03$  eV，非常極佳為不少於  $0.05$  eV，甚至更佳為不少於  $0.07$ ，且最佳為不少於  $0.10$  eV。

在較佳的實施態樣中，X 不少於  $-0.2$  eV，及 Y 不少於  $0.00$  eV，甚至更佳為大於  $0.00$  eV，甚至更佳為不少於  $0.01$  eV，尤其佳為不少於  $0.02$  eV，極佳為不少於  $0.03$  eV，非常極佳為不少於  $0.05$  eV，甚至更佳為不少於  $0.07$ ，且最佳為不少於  $0.10$  eV。

在較佳的實施態樣中，X 不少於  $-0.1$  eV，及 Y 不少於  $0.00$  eV，甚至更佳為大於  $0.00$  eV，甚至更佳為不少於  $0.01$  eV，尤其佳為不少於  $0.02$  eV，極佳為不少於  $0.03$  eV，非常極佳為不少於  $0.05$  eV，甚至更佳為不少於  $0.07$ ，且最佳為不少於  $0.10$  eV。

在較佳的實施態樣中，X 不少於  $-0.05$  eV，及 Y 不少於  $0.00$  eV，甚至更佳為大於  $0.00$  eV，甚至更佳為不少於  $0.01$  eV，尤其佳為不少於  $0.02$  eV，極佳為不少於  $0.03$  eV，非常極佳為不少於  $0.05$  eV，甚至更佳為不少於  $0.07$ ，且最佳為不少於  $0.10$  eV。

進一步較佳為 X 不少於  $0.0$  eV，及 Y 不少於  $0.00$  eV，甚至更佳為大於  $0.00$  eV，甚至更佳為不少於  $0.01$  eV，尤其

佳為不少於 0.02 eV，極佳為不少於 0.03 eV，非常極佳為不少於 0.05 eV，甚至更佳為不少於 0.07 eV，且最佳為不少於 0.10 eV。

進一步較佳為滿足條件 (I)。另外較佳為滿足條件 (II)。最後，較佳為滿足條件 (I) 及條件 (II) 二者。

較佳為敏化劑直接轉移其於電子裝置中吸收的能量至螢光發射體，且螢光發射體係以螢光發射由敏化劑吸收之激發能量。

能量可經由各種機制自敏化劑轉移至螢光發射體。能量轉移的重要路徑似乎為福斯特 (Förster) 共振能量轉移 (FRET 或者為 FET)。

在本發明較佳的實施態樣中，螢光發射體之吸收光譜係與敏化劑之光致發光(發射)光譜重疊。

進一步較佳為螢光發射體之吸收光譜係與敏化劑之光致發光光譜重疊，且敏化劑之光致發光光譜的三重態金屬至配位基電荷轉移 ( $^3\text{MLCT}$ ) 能帶與螢光發射體之吸收最大峰值之間的時間量值滿足下列條件 (III)：

$$|\lambda_{em}^{3\text{MLCT}}(S) - \lambda_{abs}^{max}(FE)| \leq V \quad (\text{III})$$

其中 V 為 0.5 eV，V 較佳為 0.4 eV，V 非常佳為 0.3 eV，V 尤其佳為 0.2 eV，V 甚至更佳為 0.15 eV，且 V 尤其佳為 0.1 V。

敏化劑之光致發光光譜的以參數  $\lambda_{em}^{3\text{MLCT}}(S)$  為特徵之三重態金屬至配位基電荷轉移 ( $^3\text{MLCT}$ ) 能帶係自敏化劑之光致

發光光譜之短波長處的邊緣得到。 $\lambda_{em}^{3MLCT}(S)$ 值因此與已述及之 $S_1^K(S)$ 值相同。 $\lambda_{abs}^{max}(FE)$ 為螢光發射體之長波長處的第一最大峰值之峰吸收波長。各值係以電子伏特計算。

尤其佳為滿足條件(IV)

$$\lambda_{em}^{3MLCT}(S) - \lambda_{abs}^{max}(FE) \leq W \quad (IV)$$

其中 $W$ 為0.5 eV， $W$ 較佳為0.4 eV， $W$ 非常佳為0.3 eV， $W$ 尤其佳為0.2 eV， $W$ 甚至更佳為0.15 eV，且 $W$ 尤其佳為0.1 V。

在敏化劑與螢光發射體之間的福斯特共振能量轉移可輔以下列公式給出之福斯特半徑 $R_{FRET}^6$ 說明：

$$R_{FRET}^6 = \frac{9 \ln(10) \kappa^2 \phi_s}{128 \pi^5 N_A n^4} J(\lambda)$$

其中 $\kappa$ 為偶極方向因子， $\phi_s$ 為敏化劑之量子產率， $n$ 為介質之折射率， $N_A$ 為亞佛加厥常數，且 $J(\lambda)$ 為光譜重疊積分。光譜重疊積分係由下列公式定義：

$$J(\lambda) = \int_0^{\infty} F_s(\lambda) \epsilon_{FE}(\lambda) \lambda^4 d\lambda$$

其中 $\lambda$ 為波長， $F_s(\lambda)$ 為敏化劑之光致發光光譜的歸一化輻射強度，且 $\epsilon_{FE}$ 為螢光發射體之莫耳吸收係數。用於測定 $F_s(\lambda)$ 之光致發光光譜及用於測定 $\epsilon_{FE}$ 之吸收光譜二者係自各自的化合物於甲苯中的溶液測量。福斯特半徑係以下列設定計算： $n=1.7$ 及 $\kappa^2=2/3$ 。

以小的福斯特半徑較佳。較佳為福斯特半徑為少於3

nm，非常佳為不超過2.5 nm，甚至更佳為不超過2.3 nm，且尤其佳為不超過2.1 nm。頃發現電子裝置之壽命隨著減少的福斯特半徑有明顯的改進。

在本發明之另一實施態樣中，以較大的福斯特半徑較佳。這導致更大的電子裝置效率。較佳為福斯特半徑不少於2.5 nm，非常佳為不少於2.7 nm，甚至更佳為不少於2.8 nm，且尤其佳為不少於3.0 nm。

敏化劑基本上可為任何磷光化合物，唯一的前提是系間轉換 (ISC) 率要足夠快。熟習本技術領域者係自己知的多種適合的化合物選擇適合本發明目的之化合物而沒有任何困難。

在本發明之情況中，磷光化合物較佳為能夠在存在於有機電致發光裝置的環境中於室溫下在光學或電化學激發下發射光之化合物，其中發射係來自於自旋禁止躍遷，例如來自於激發三重態或混合型單重態/三重態之躍遷。

適合的磷光化合物(在下文簡稱為三重態發射體)尤其為在適合地激發時發射光(較佳為可見光區)之化合物，且亦含有至少一種原子序大於20，較佳為大於38及少於84，更佳為大於56及少於80之原子，尤其為具有此原子序之金屬。

敏化劑較佳為選自有機金屬錯合物的群組(尤其為選自過渡金屬錯合物的群組)之磷光化合物。

優先選擇使用之磷光化合物為含有銅、鋁、鎢、銻、鈦、鐵、銻、銻、鈾、鉑、銀、金或鎘之有機金屬錯合

物，尤其為含有銅、銱或鉑(且非常佳為銱和鉑)之化合物。在本發明之情況中，含有前述金屬之所有發光化合物均被視為磷光化合物。

特別優先選擇在專利申請案 WO2015/091716 中所述之磷光有機金屬錯合物。磷光有機金屬錯合物特別說明於 WO00/70655 、 WO2001/41512 、 WO2002/02714 、 WO2002/15645 、 EP1191612 、 WO2005/033244 、 WO2005/019373 、 US2005/0258742 、 WO2006/056418 、 WO2007/115970 、 WO2007/115981 、 WO2008/000727 、 WO2009/050281 、 WO2009/050290 、 WO2011/051404 、 WO2011/073149 、 WO2012/121936 、 US2012/0305894 、 WO2012/170571 、 WO2012/170461 、 WO2012/170463 、 WO2006/121811 、 WO2007/095118 、 WO2008/156879 、 WO2008/156879 、 WO2010/068876 、 WO2011/106344 、 WO2012/172482 、 EP3126371 、 WO2015/014835 、 WO2015/014944 、 WO2016/020516 、 US2016/0072081 、 WO2010/086089 、 WO2011/044988 、 WO2014/008982 、 WO2014/023377 、 WO2014/094961 、 WO2010/069442 、 WO2012/163471 、 WO2013/020631 、 US2015/0243912 、 WO2008/000726 、 WO2010/015307 、 WO2010/054731 、 WO2010/054728 、 WO2010/099852 、 WO2011/032626 、 WO2011/157339 、 WO2012/007086 、 WO2015/036074 、 WO2015/104045 、 WO2015/117718 、 WO2016/015815 中，較佳為銱和鉑錯合物。

尤其亦包括具有多足配位基之有機金屬錯合物，如在 WO2004081017、WO2005042550、US20050170206、WO2009/146770、WO2010/102709、WO2011/066898、WO2016124304、WO2017032439、WO2018019688、EP3184534、WO2018/011186、WO 2016/193243和 WO 2015/091716A1中所述者。

另外亦包括雙核有機金屬錯合物，如在 WO2011/045337、US2015/0171350、WO2016/079169、WO2018/019687、WO2018/041769、WO2018/054798、WO2018/069196、WO2018/069197、WO2018/069273中所述者。

另外亦包括銅錯合物，如在 WO2010/031485、US2013/150581、WO2013/017675、WO2013/007707、WO2013/001086、WO2012/156378、WO2013/072508、EP2543672中所述者。

適合的磷光鈮錯合物的實例說明於 WO2014/109814中。

通常，根據先前技術且為熟習有機電致發光技術領域者已知用於磷光 OLED之所有磷光錯合物均適合，且熟習本技術領域者無需運用創新的技能而能夠使用其他的磷光錯合物。

在本發明較佳的實施態樣中，在以氣相沉積法製備發光層的例子中，磷光化合物在發光層中的濃度為5體積%至99.9體積%，較佳為5體積%至60體積%，更佳為10體積

%至50體積%，最佳為20體積%至40體積%，其中所記述之體積百分比(體積%)係以發光層總體積為基礎。

在本發明進一步較佳的實施態樣中，在以氣相沉積法製備發光層的例子中，磷光化合物在發光層中的濃度為5體積%至99.9體積%，較佳為5體積%至60體積%，更佳為5體積%至45體積%，最佳為5體積%至30體積%，其中所記述之體積百分比(體積%)係以發光層總體積為基礎。

在本發明又進一步較佳的實施態樣中，在以氣相沉積法製備發光層的例子中，磷光化合物在發光層中的濃度為1體積%至50體積%，較佳為2體積%至40體積%，更佳為3體積%至30體積%，最佳為4體積%至25體積%，其中所記述之體積百分比(體積%)係以發光層總體積為基礎。

在本發明較佳的實施態樣中，在自溶液製備發光層的例子中，磷光化合物在發光層中的濃度為5重量%至99.9重量%，較佳為5重量%至60重量%，更佳為10重量%至50重量%，最佳為20重量%至40重量%，其中所記述之質量百分比(重量%)係以發光層總質量為基礎。

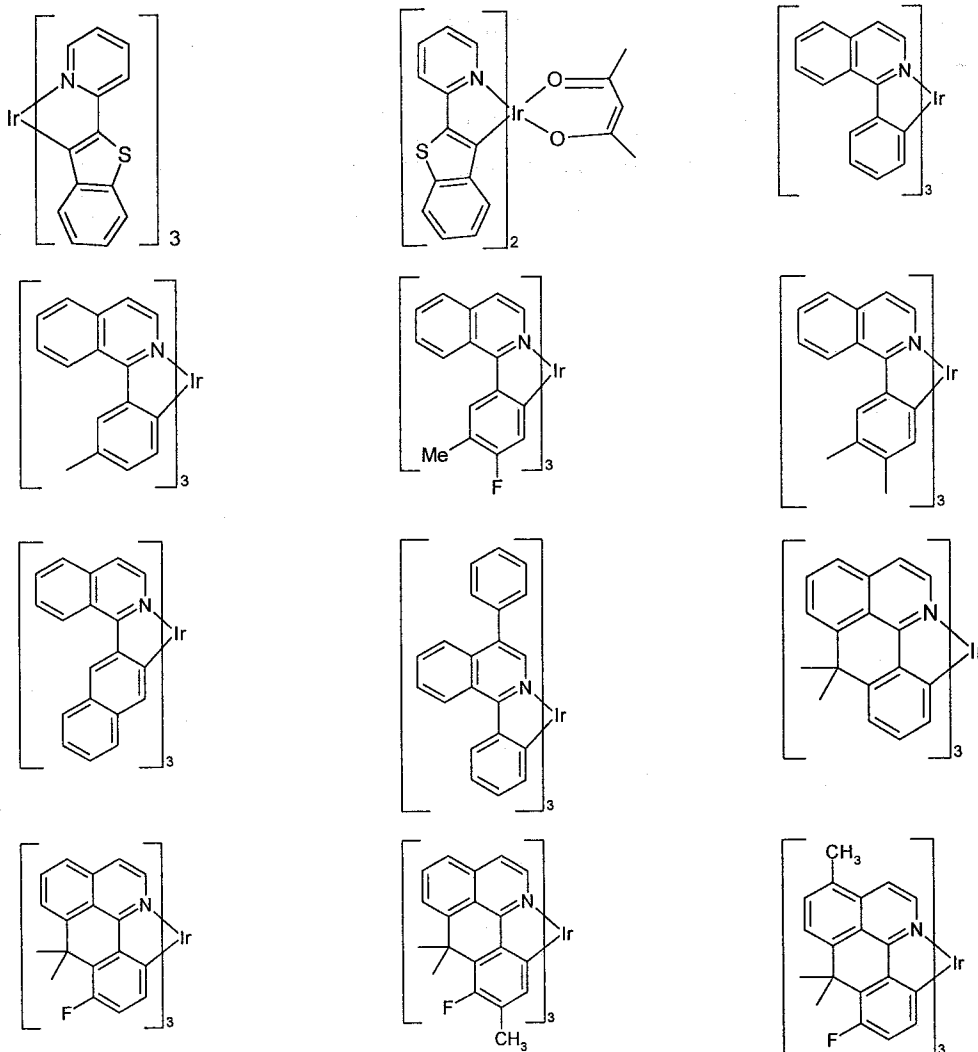
在本發明進一步較佳的實施態樣中，在自溶液製備發光層的例子中，磷光化合物在發光層中的濃度為5重量%至99.9重量%，較佳為5重量%至60重量%，更佳為5重量%至45重量%，最佳為5重量%至30重量%，其中所記述之質量百分比(重量%)係以發光層總質量為基礎。

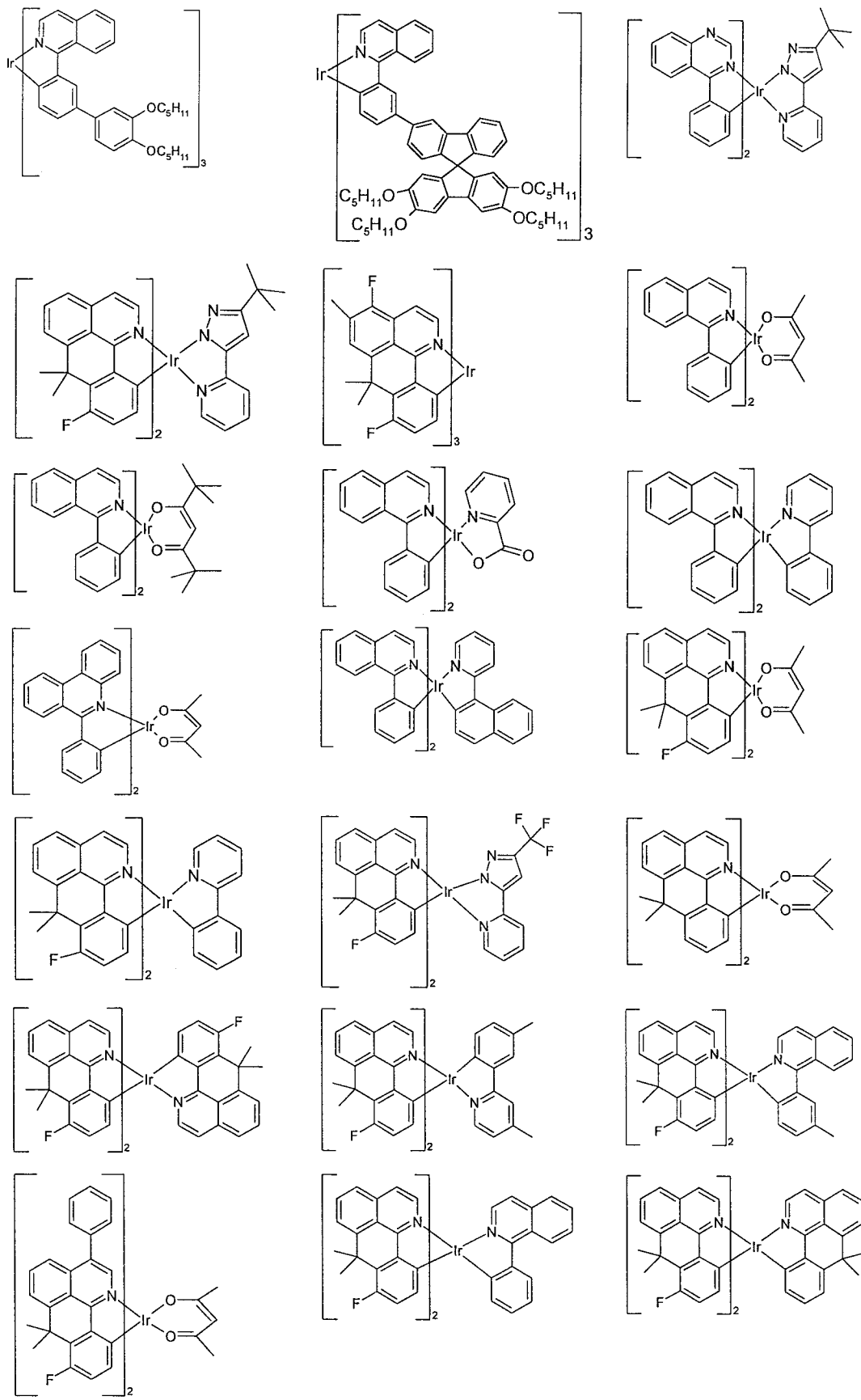
在本發明又進一步較佳的實施態樣中，在自溶液製備發光層的例子中，磷光化合物在發光層中的濃度為1重量

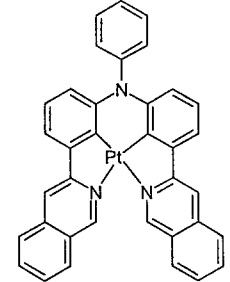
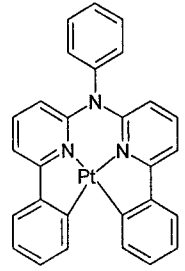
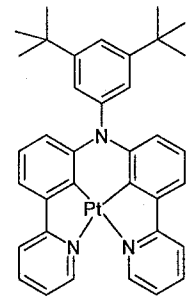
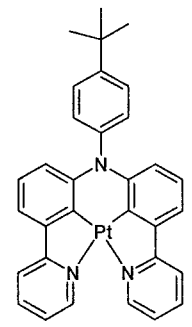
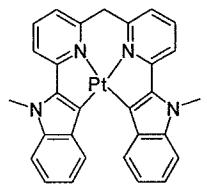
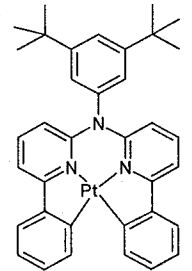
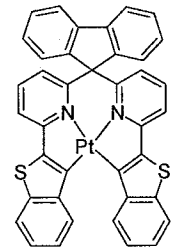
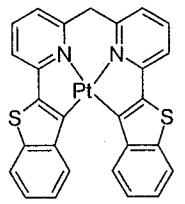
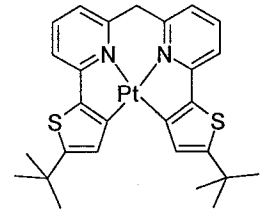
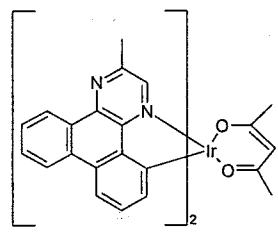
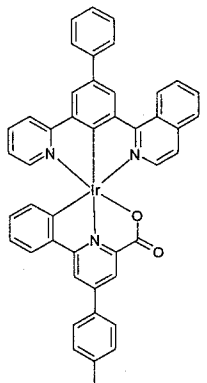
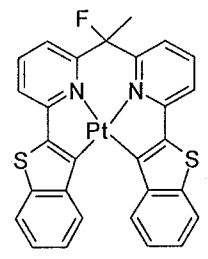
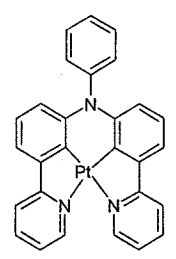
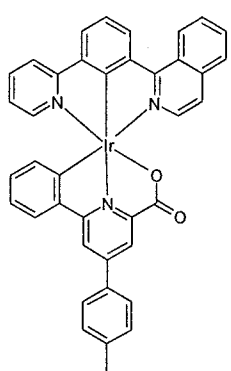


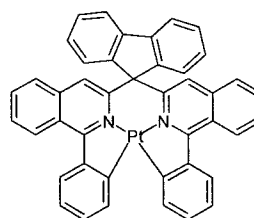
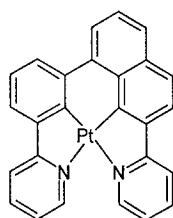
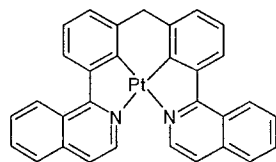
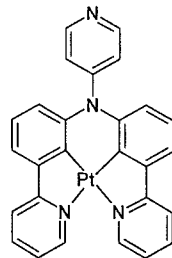
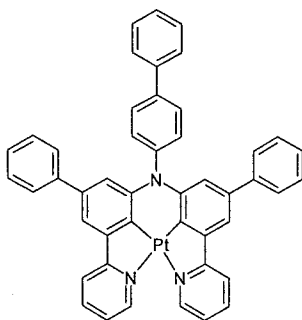
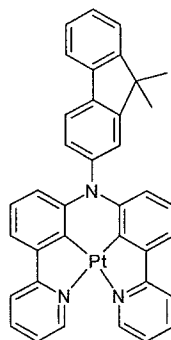
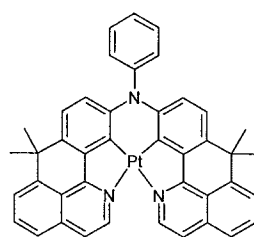
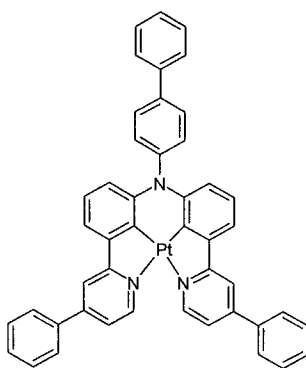
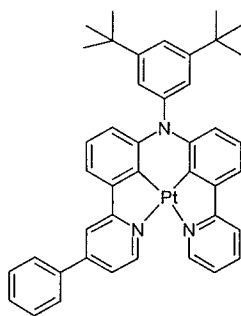
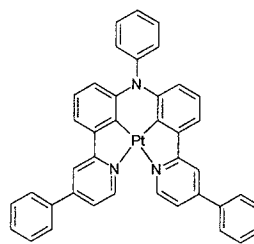
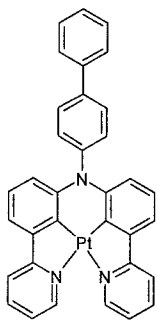
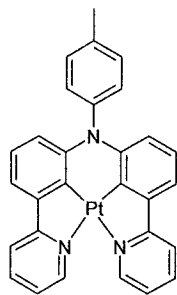
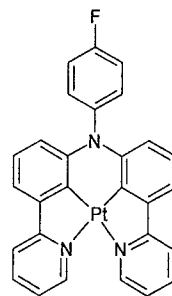
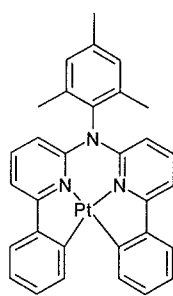
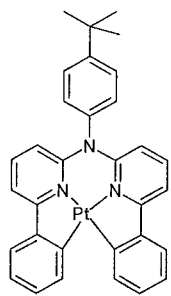
%至50重量%，較佳為2重量%至40重量%，更佳為3重量%至30重量%，最佳為4重量%至25重量%，其中所記述之質量百分比(重量%)係以發光層總質量為基礎。

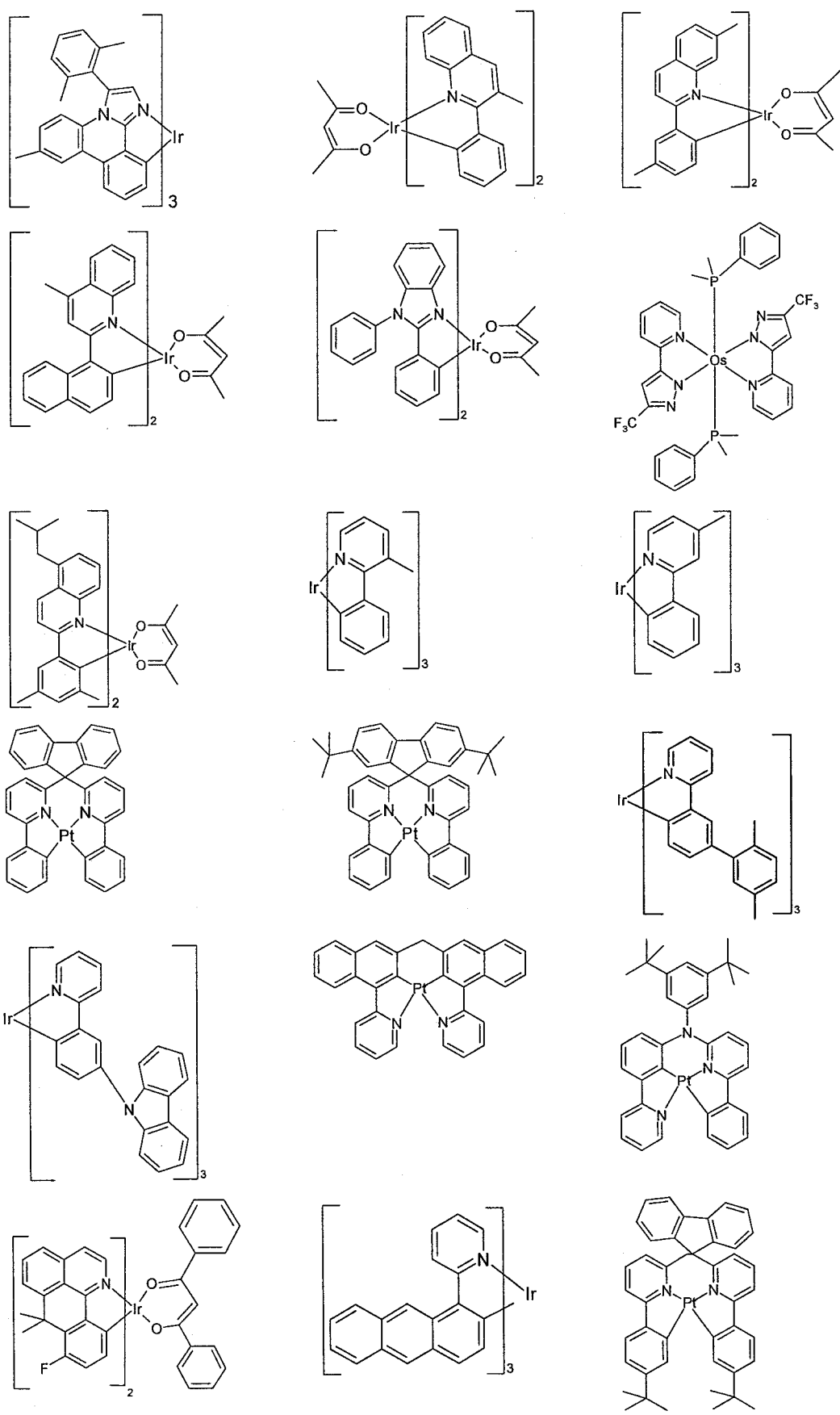
磷光敏化劑的明確實例為  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  及其衍生物，且結構詳述於下列的總覽中。

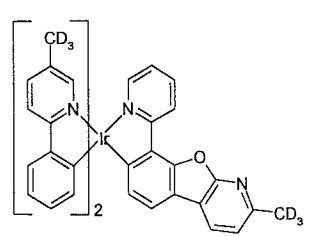
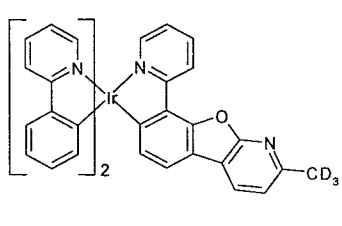
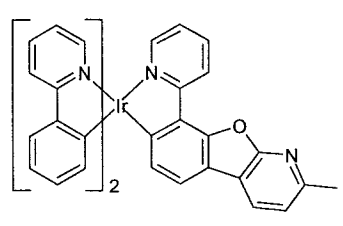
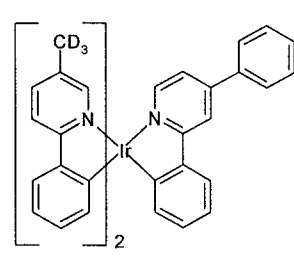
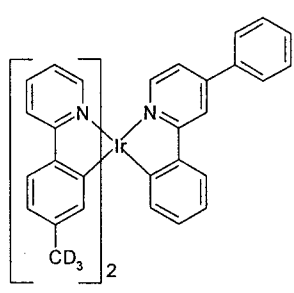
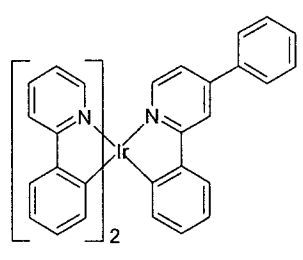
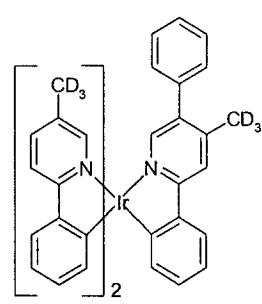
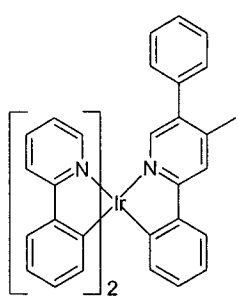
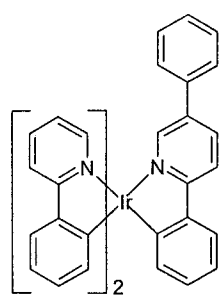
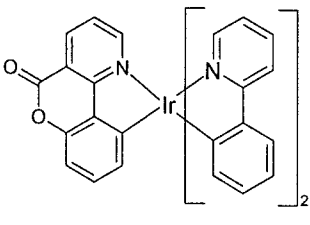
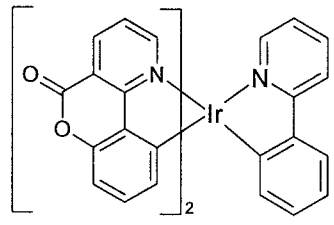
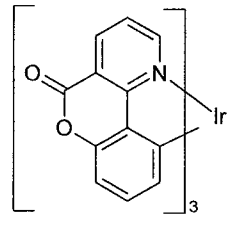
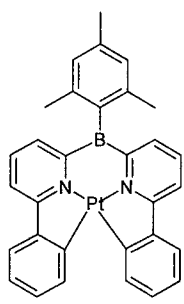
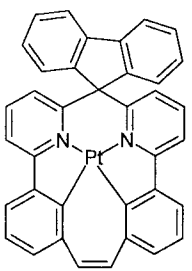
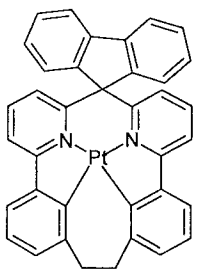
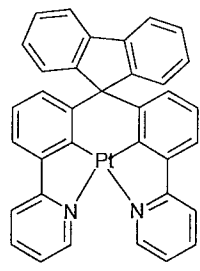
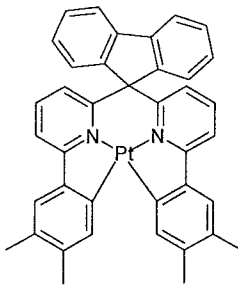
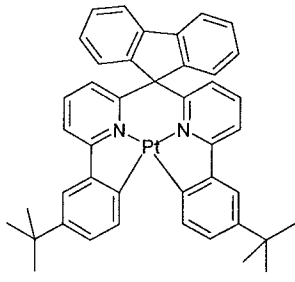


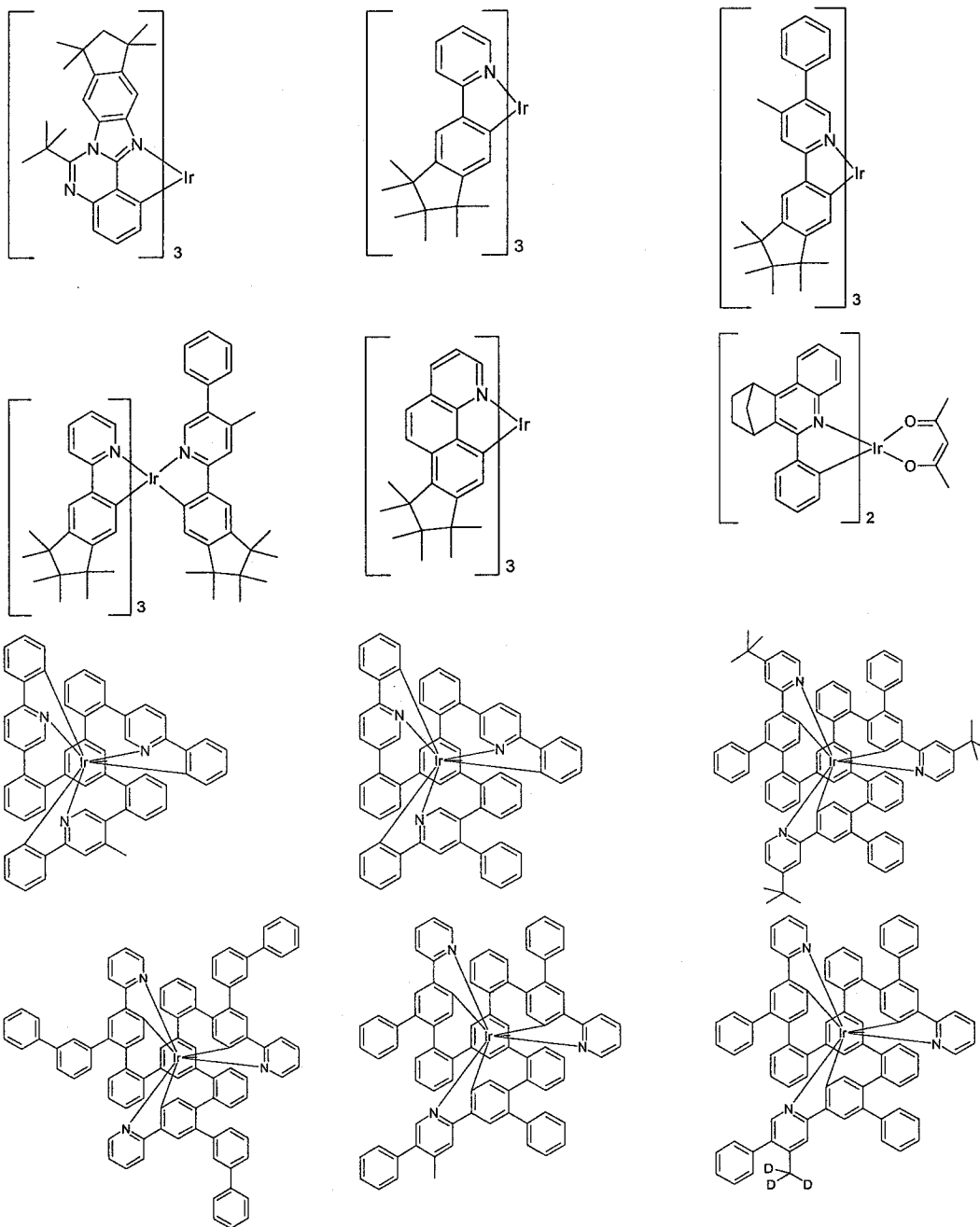




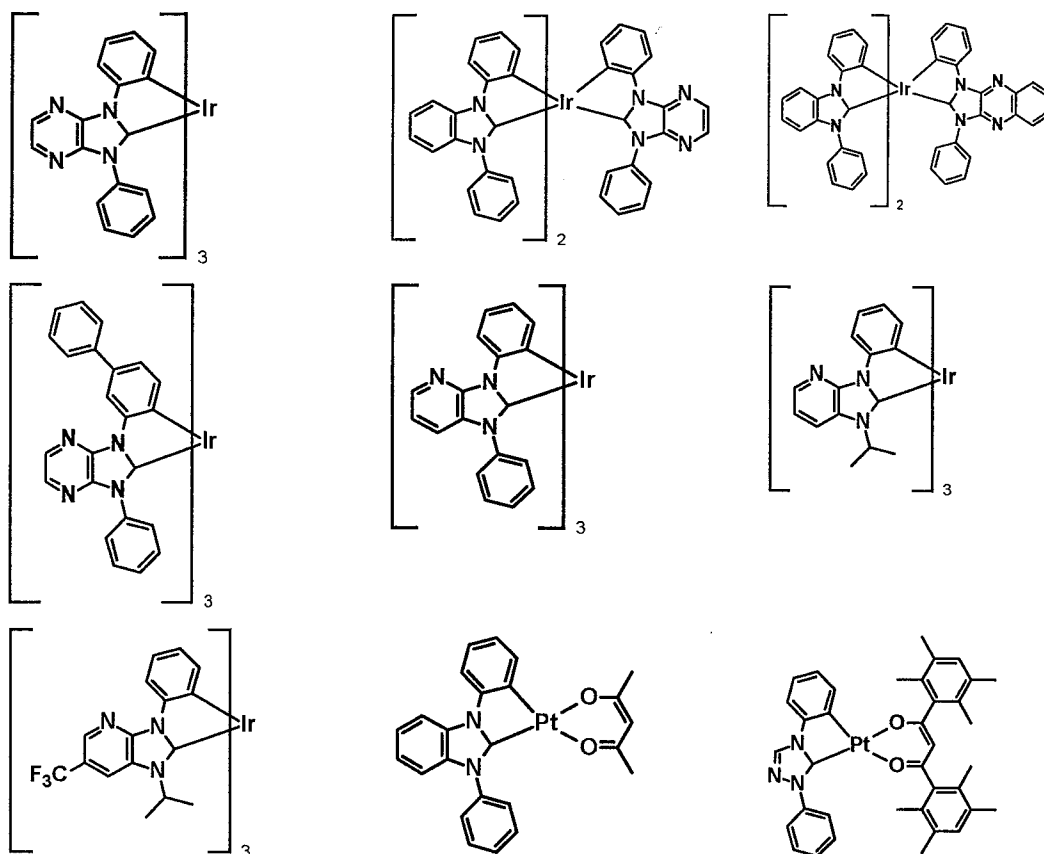




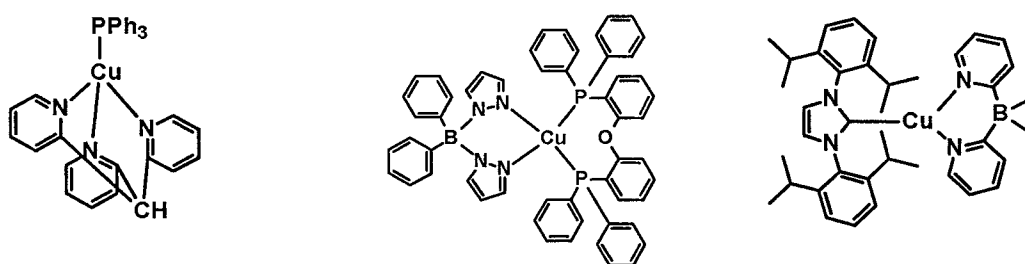




磷光敏化劑之其他明確的實例為含有碳烯配位基之銦錯合物和鉑錯合物，且結構詳述於下列的總覽中，適合的是全同配位基(homoleptic)和雜配位基(heteroleptic)錯合物及經向式(meridional)和面式異構物：



磷光敏化劑之其他明確的實例為銅錯合物，且結構詳述於下列的總覽中：



本發明之螢光發射體原則上可為任何螢光化合物。熟習本技術領域者沒有任何困難且無需費力地自多種螢光發射體選擇適合的發射體。

螢光發射體較佳為不含有任何金屬或金屬離子或螢光金屬錯合物之純有機化合物。若螢光發射體為螢光金屬錯



合物，則該等更佳為鋁或銅錯合物。

在一個實施態樣中，螢光發射體為螢光銅或鋁錯合物，其進一步更佳的是，為空間屏蔽化合物。

螢光發射體非常佳為不含金屬或金屬離子之純有機化合物，其進一步更佳的是，為空間屏蔽化合物。

以下為螢光發射體，亦稱為螢光化合物，之更詳細說明。

螢光發射體較佳為有機化合物。在本發明之情況中，有機化合物為不含有任何金屬的碳質化合物。有機化合物更特別地自元素 C、H、D、B、Si、N、P、O、S、F、Cl、Br 和 I 形成。在本發明進一步的實施態樣中，螢光發射體亦可為螢光金屬錯合物，例如鋁或銅錯合物。

在本發明之情況中，螢光化合物為能夠在存在於有機電致發光裝置的環境中於室溫下在光學激發下發射光之化合物，發射係自經激發之單重態實現。此化合物較佳地具有至少 60%，更佳為至少 80%，甚至更佳為至少 90%，且尤其佳為至少 95% 之發光量子效率。發光量子效率係於甲苯中的溶液測定。在本發明之情況中，進行發光量子產率測定的方式概括地詳細說明於 WO 2015/135624 A1 之 "General description of the determination of the relevant parameters Part 4" 中。

在較佳的實施態樣中，螢光化合物之峰發射波長係介於 430 與 650 nm 之間。在本發明之情況中，進行峰發射波長測定的方式說明於本發明之實施例中。

由於有機電致發光裝置之製造上的差異，在以氣相沉積法製造發光層的例子中的螢光化合物之摻雜濃度係以體積%記述，而在自溶液製造發光層的例子中的螢光化合物之摻雜濃度係以重量%記述。

在本發明較佳的實施態樣中，在以氣相沉積法製造發光層的例子中，螢光化合物係以0.1體積%至25體積%之摻雜濃度存在於發光層中，較佳為1體積%至20體積%，更佳為3體積%至10體積%。

在本發明較佳的實施態樣中，在自溶液製造發光層的例子中，螢光化合物係以0.1重量%至25重量%之摻雜濃度存在於發光層中，較佳為1重量%至20重量%，更佳為3重量%至10重量%。

在此有可能，尤其在低的螢光化合物摻雜濃度的例子中，使OLED顯出由螢光化合物及磷光化合物的殘留發射所組成之混合發光。這亦可以控制方式用於產生混合色。

用於螢光化合物之基本結構可為根據先前技術用於螢光OLED之任何化合物。

螢光發射體較佳地選自下列的螢光化合物群組：苯乙炔基胺、茛并萘、聚芳族化合物、蔥、稠四苯、二苯并吡喃、芘、苯撐、萘、芳基芘、伸芳基伸乙炔基、紅螢烯、香豆素、玫瑰紅、喹吖酮、二氰基亞甲基吡喃、硫代吡喃、聚次甲基、吡喃鎗和噻吡喃鎗鹽、二茛并芘(periflanthene)、茛并芘、雙(吖嗪基)亞胺硼、雙(吖嗪基)次甲基、碳苯乙炔基、單苯乙炔基胺、二苯乙炔基胺、三

苯乙烯基胺、四苯乙烯基胺、苯乙烯基膦、苯乙烯基醚、芳基胺、茛并萘胺和茛并萘二胺、苯并茛并萘胺、苯并茛并萘二胺、二苯并茛并萘胺、二苯并茛并萘二胺、經取代或未經取代之三萘胺、二苯乙烯基苯和二苯乙烯基聯苯、三芳基胺、三唑并化合物、萘、菲、芘、三嗪、蒽、十環烯(decacyclene)、薹、四苯基環戊二烯、五苯基環戊二烯、螺萘、吡喃、喹酮、苯并喹唑、苯并噻唑、苯并咪唑、吡嗪、肉桂酸酯、二酮吡咯并吡唑及吡啶酮。

其他較佳的螢光發射體揭示於例如 C.H. Chen 等人：“Recent developments in organic electroluminescent materials” *Macromol. Symp.* 125,(1997), 1-48 及 “Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices” *Mat. Sci. and Eng. R*, 39(2002), 143-222。

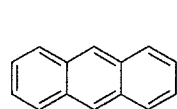
化合物之空間屏蔽係藉由電子惰性、空間要求(sterically demanding)取代基完成，該取代基包圍螢光化合物之電子活性核心且因此實質上屏蔽其與層中的相鄰分子接觸。

空間屏蔽程度可藉助於屏蔽參數  $SF$  測定。

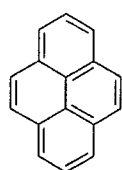
如上文所述，用於螢光化合物之螢光核心可為慣用於有機電致發光裝置中作為螢光發射體之任何基本結構。較佳的螢光化合物為經大型脂族或環脂族基團取代之剛性  $\pi$  系統。另外，可經脂族或環脂族基團取代之芳族取代基亦為一種選擇，當其以空間方式排列時，則使得其在本發明之情況中不為活性基團，亦即其在相關分子軌域中的比例

低於如下文所述之限度。相對之下，例如，芳基胺基取代基或雜芳基太高度牽涉 HOMO(最高佔用分子軌域)或 LUMO(最低未佔用分子軌域)，因此不適合作為屏蔽基團。

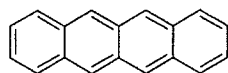
螢光化合物之適合的芳族基本架構的實例為下文所示之式(1)至(50)之基團：



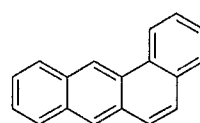
式 (1)



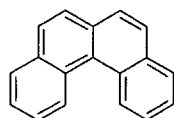
式 (2)



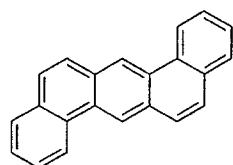
式 (3)



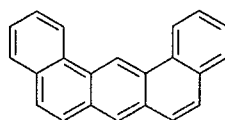
式 (4)



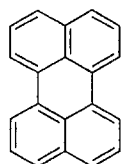
式 (5)



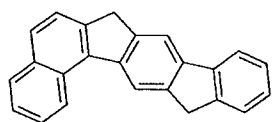
式 (6)



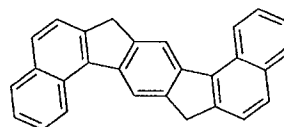
式 (7)



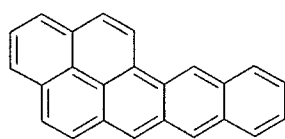
式 (8)



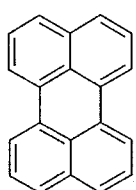
式 (9)



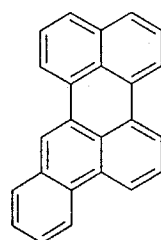
式 (10)



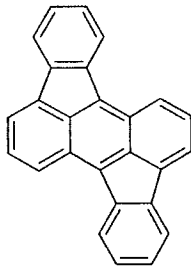
式 (11)



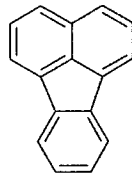
式 (12)



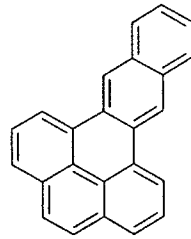
式 (13)



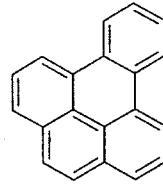
式 (14)



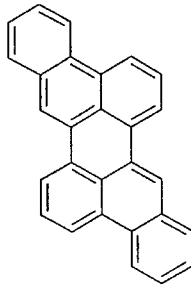
式 (15)



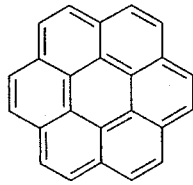
式 (16)



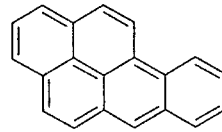
式 (17)



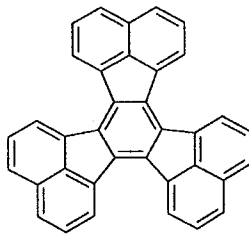
式 (18)



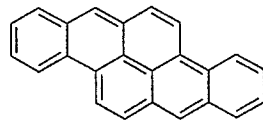
式 (19)



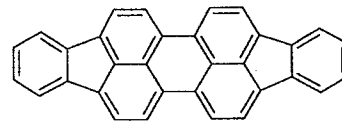
式 (20)



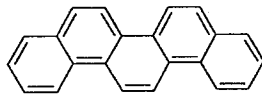
式 (21)



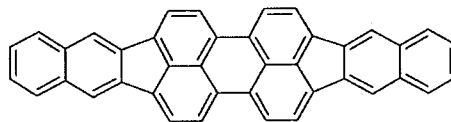
式 (22)



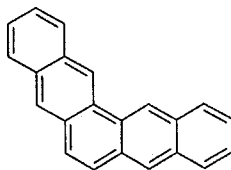
式 (23)



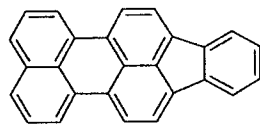
式 (24)



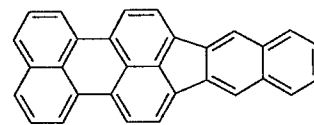
式 (25)



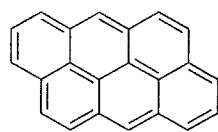
式 (26)



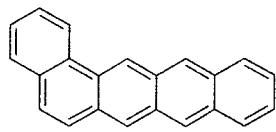
式 (27)



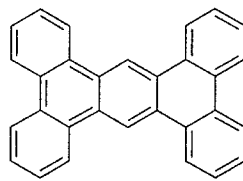
式 (28)



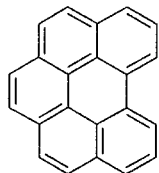
式 (29)



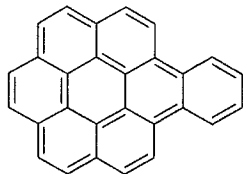
式 (30)



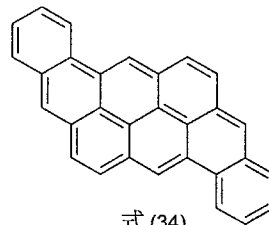
式 (31)



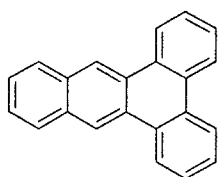
式 (32)



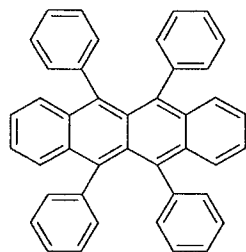
式 (33)



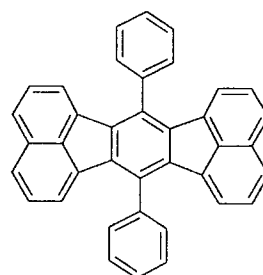
式 (34)



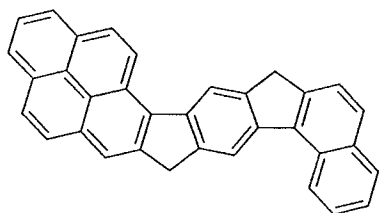
式 (35)



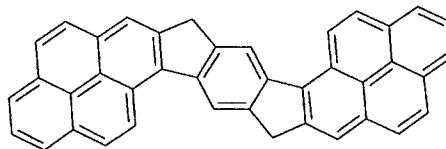
式 (36)



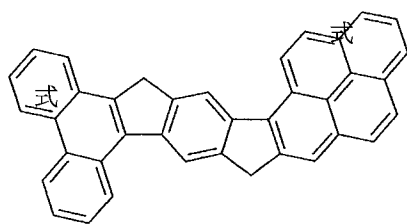
式 (37)



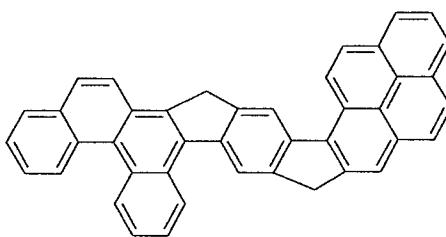
式 (38)



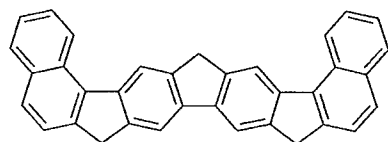
式 (39)



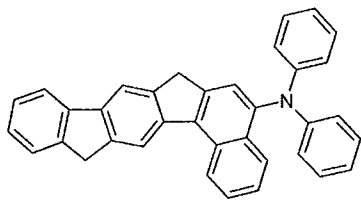
式 (40)



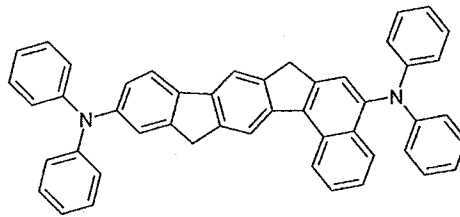
式 (41)



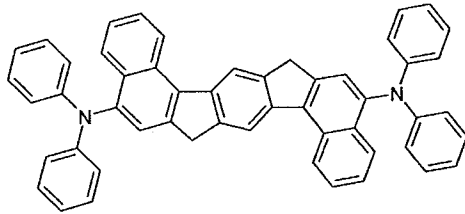
式 (42)



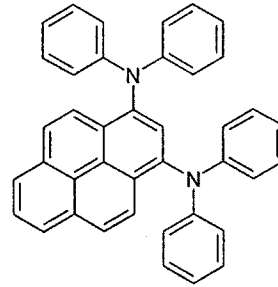
式 (43)



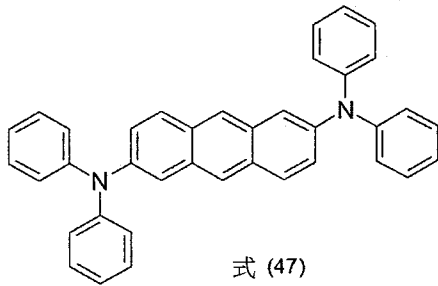
式 (44)



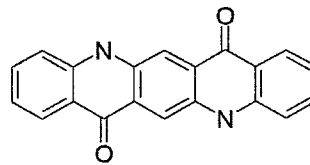
式 (45)



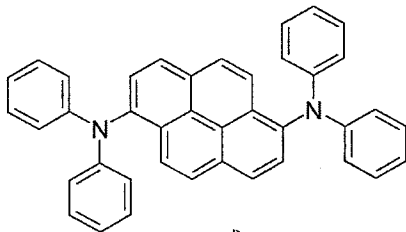
式 (46)



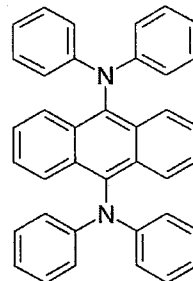
式 (47)



式 (48)



式 (49)

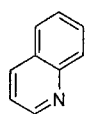


式 (50)

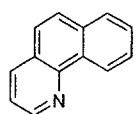
螢光化合物之適合的雜芳族基本架構的實例為其中稠合芳族核中的一、二、三或四個碳原子經氮置換的前述式(1)至(50)之基團。較佳為一、二或三個碳原子，更佳為一或兩個碳原子，且最佳為正好一個碳原子經氮、氧或硼置換。

螢光化合物之適合的雜芳族基本架構的實例另外為下

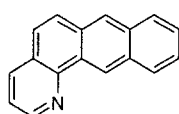
文所示之式(51)至(73)之基團：



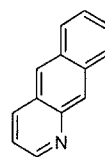
式 (51)



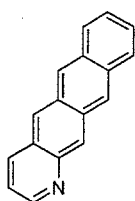
式 (52)



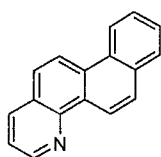
式 (53)



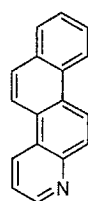
式 (54)



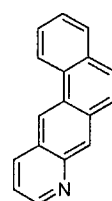
式 (55)



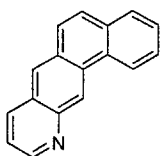
式 (56)



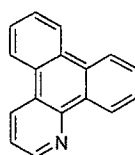
式 (57)



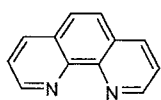
式 (58)



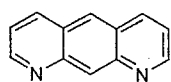
式 (59)



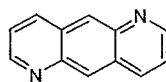
式 (60)



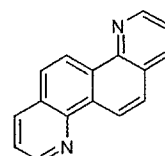
式 (61)



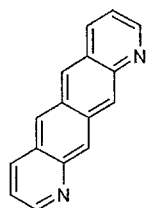
式 (62)



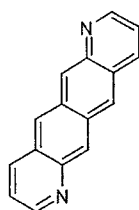
式 (63)



式 (64)

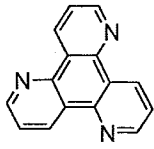


式 (65)

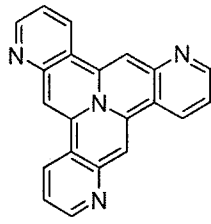


式 (66)

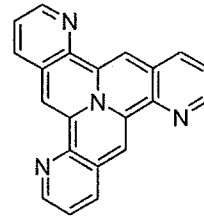




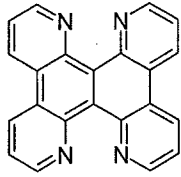
式 (67)



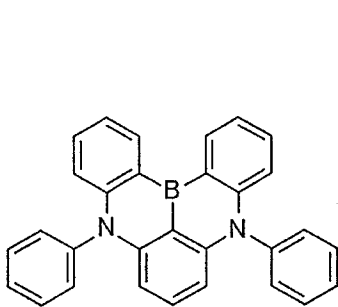
式 (68)



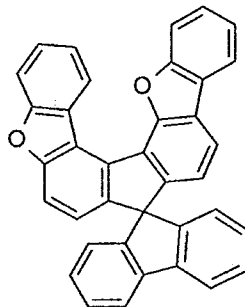
式 (69)



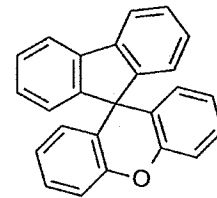
式 (70)



式 (71)



式 (72)



式 (73)

如上文所述之該等結構係經空間要求之取代基取代且亦可經不視為空間要求之其他取代基取代，前提為該等取代基不具有電子活性或依次經空間屏蔽取代基取代。

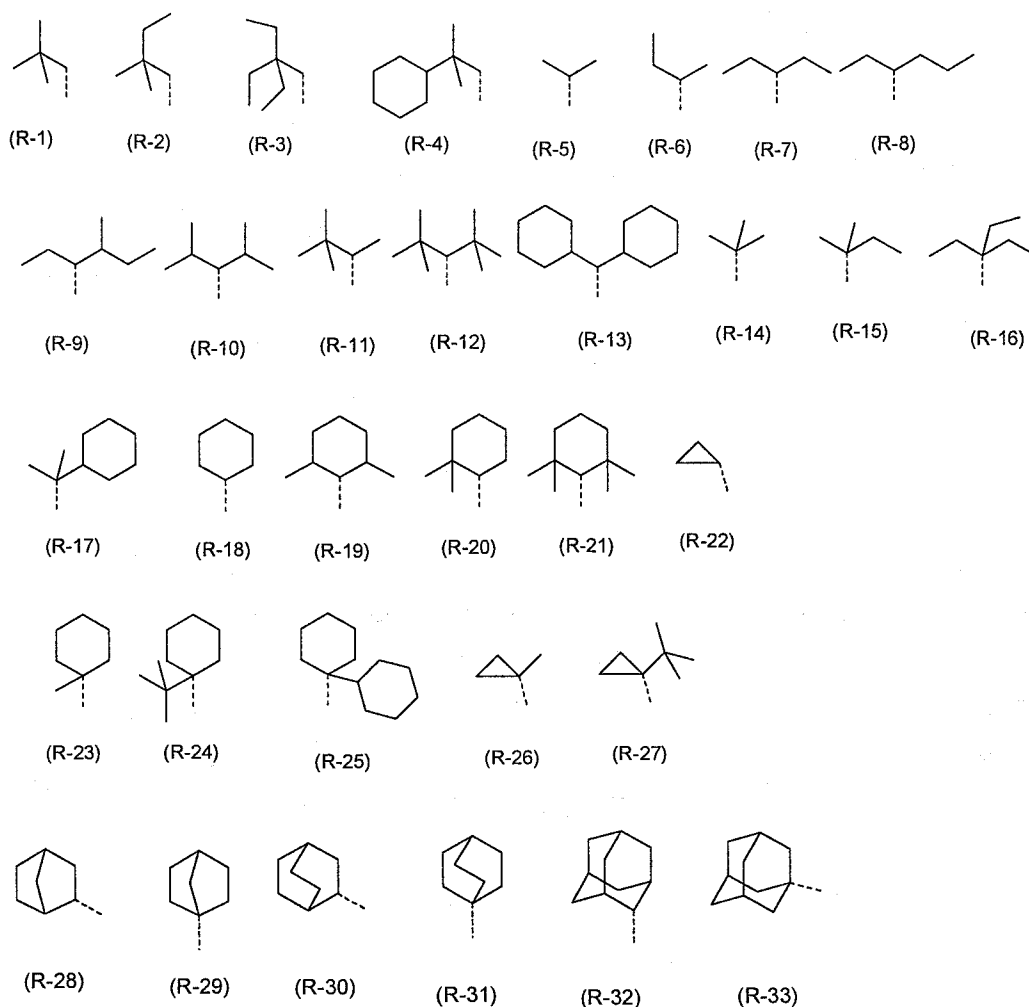
接著說明適合的空間要求之取代基，其可用於取代螢光核心，例如前述芳族和雜芳族，且因此得到經空間屏蔽之螢光化合物。

適合的空間要求之取代基為例如烷基(尤其為具有3至20個碳原子，較佳為具有4至10個碳原子，其中氫原子亦可經F置換)、烷氧基(尤其為具有3至20個碳原子，較佳為

具有4至10個碳原子)、芳烷基(尤其為具有7至30個碳原子)及芳族環系統(尤其為具有6至30個碳原子)，其中在芳烷基和芳族環系統中的芳基亦有可能經一或多個具有1至10個碳原子的烷基取代。複數個相鄰的取代基在此亦有可能彼此形成環系統。

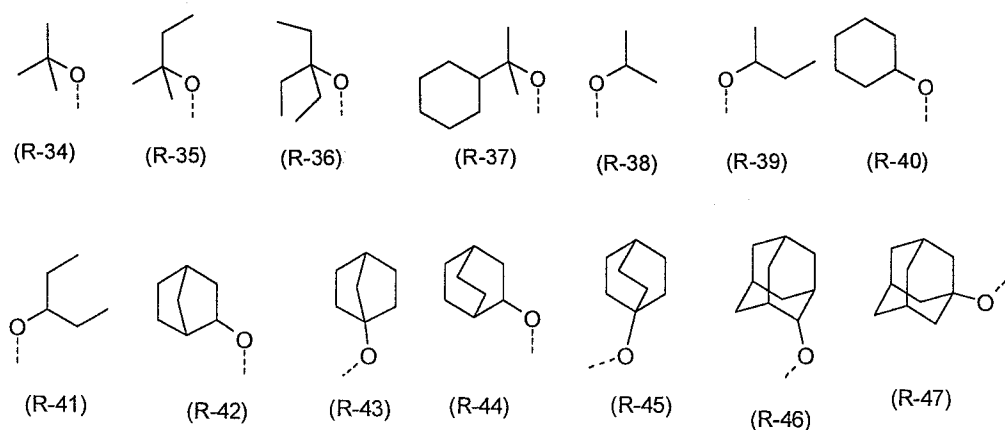
當取代基為芳烷基或芳族環系統時，則較佳為不具有其中芳基係經由共同邊界彼此直接稠合之具有超過10個碳原子的任何稠合芳基。其更佳地完全不具有其中芳基係經由共同邊界彼此直接稠合的任何稠合芳基。因此，較佳為芳族環系統例如不具有任何蔥或芘基團，且特別佳為芳族環系統亦不具有任何萘基團。相對之下，其可能具有例如聯苯或聯三苯基團，因為該等不具有任何稠合芳基。另外，其亦可能具有例如萸或螺雙萸基團，因為沒有任何芳基係經由該等基團中的共同邊界彼此直接稠合。

當空間要求之取代基為烷基時，則此烷基較佳地具有4至10個碳原子。優先選擇為二級、三級或環狀烷基，其中二級或三級碳原子係直接鍵結至螢光基本架構或經由 $\text{CH}_2$ 基團鍵結至螢光基本架構。此烷基更佳地選自下列式(R-1)至(R-33)之結構：



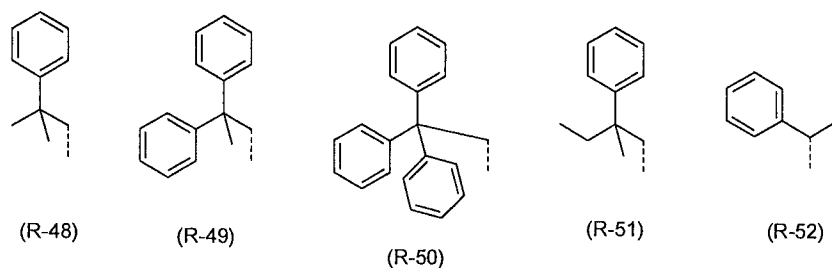
其中虛線鍵表示該等基團至螢光基本架構之鍵聯。

當空間要求之取代基為烷氧基時，則此烷氧基較佳地具有3至10個碳原子，且較佳為支鏈或環狀。此烷氧基較佳地選自下列式(R-34)至(R-47)之結構：



其中虛線鍵表示該等基團至螢光基本架構之鍵聯。

當空間要求之取代基為芳烷基時，則此芳烷基較佳地選自下列式(R-48)至(R-61)之結構：



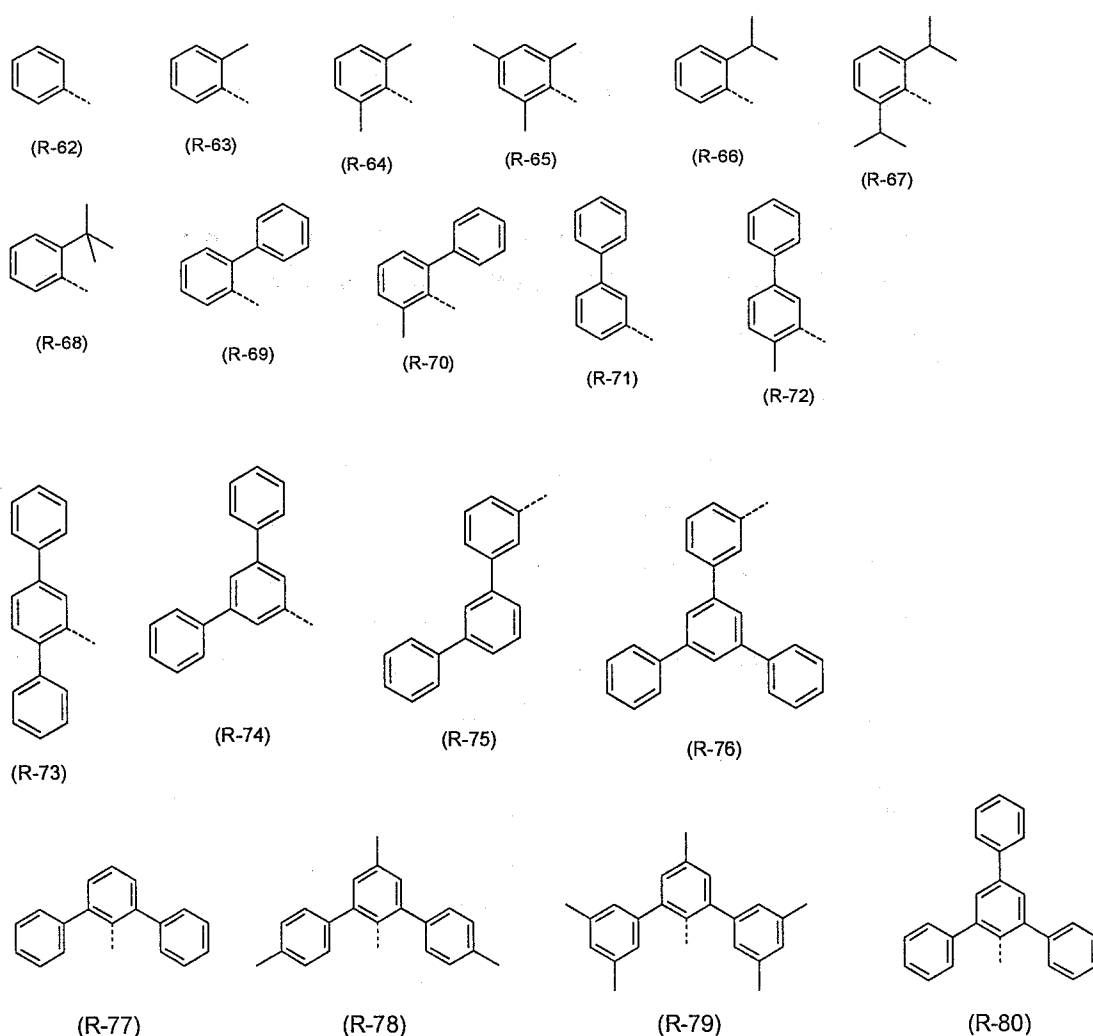
其中虛線鍵表示該等基團至螢光基本架構之鍵聯，且苯基可分別經一或多個  $R^a$  基團取代，

其中：

$R^a$  在各情況下相同或不同，且選自由下列所組成之群組：H、D、F、具有1至40個碳原子的直鏈烷基或具有3至40個碳原子的支鏈或環狀烷基(每一該等基團可經一或多個  $R^b$  基團取代)、具有5至60個芳族環原子的芳族環系統(每一該等基團可經一或多個  $R^b$  基團取代)、或具有5至60個芳族環原子且可經一或多個  $R^b$  基團取代之芳烷基，其中二或更多個相鄰的  $R^a$  取代基有可能視需要地形成環系統，其可經一或多個  $R^b$  基團取代；

$R^b$  係選自由下列所組成之群組：H、D、F、具有1至20個碳原子的脂族烴基、具有5至30個芳族環原子的芳族環系統，其中二或更多個相鄰的  $R^b$  取代基可一起形成環系統。

電子裝置之特別良好的性能數據，尤其為非常良好的效率，係在螢光化合物經芳族環系統空間屏蔽時達成。當空間要求之取代基為芳族環系統時，則此芳族環系統具有6至60個且較佳為6至30個芳族環原子，更佳為6至24個芳族環原子。另外，此芳族環系統較佳地僅含有苯基。在此例子中，芳族環系統較佳地選自下列式(R-62)至(R-76)之結構：



其中虛線鍵表示該等基團至螢光基本架構之鍵聯，且苯基可分別經一或多個 $R^a$ 基團取代，其中 $R^a$ 係如上文所定

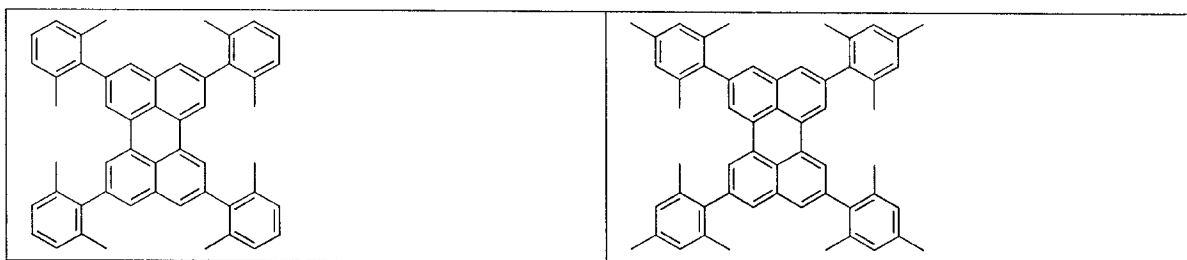
義。

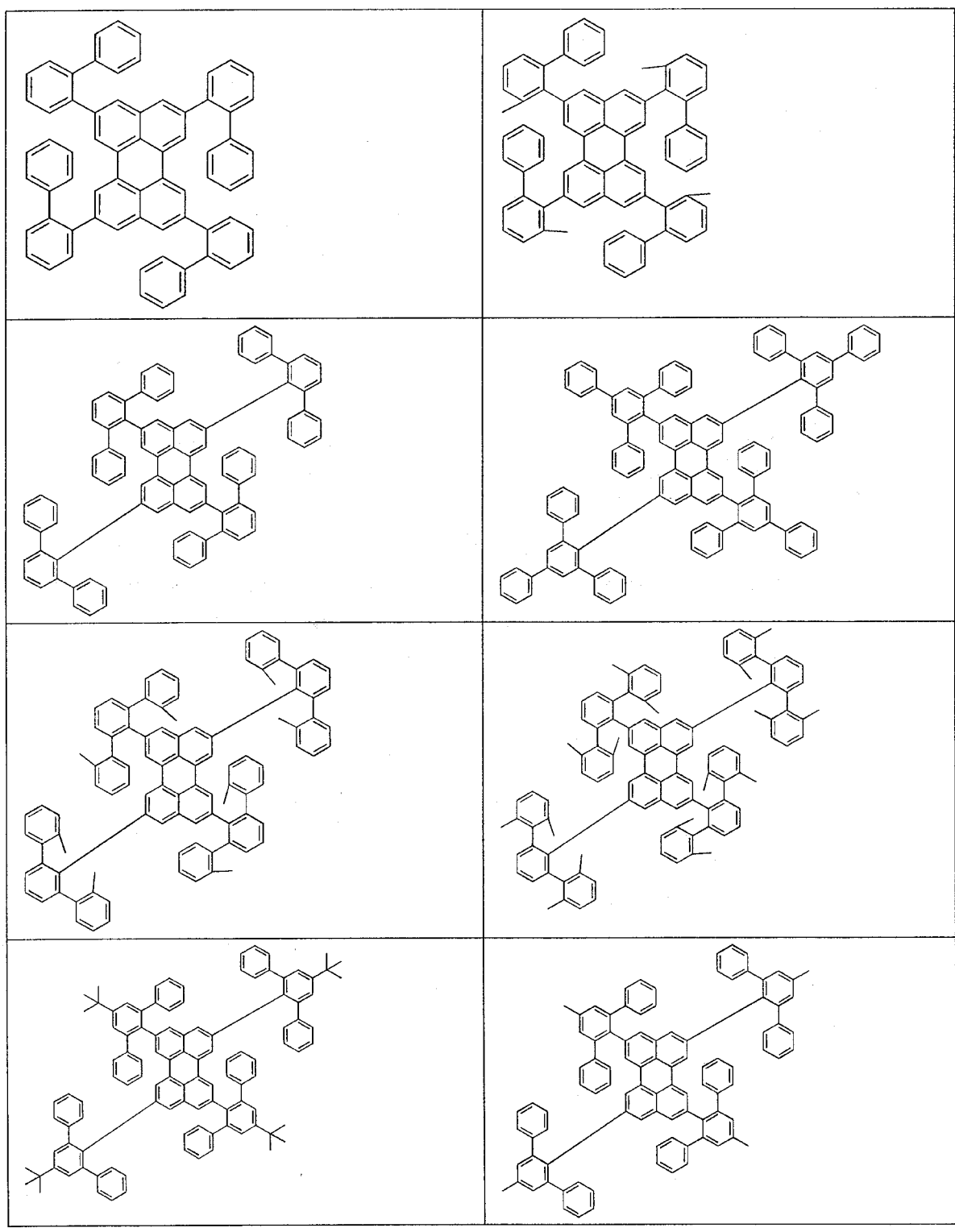
適合於螢光化合物之空間屏蔽的基團之其他實例及取代基  $R^a$  和  $R^b$  之較佳的實施態樣係揭示於 WO 2015/135624 中。

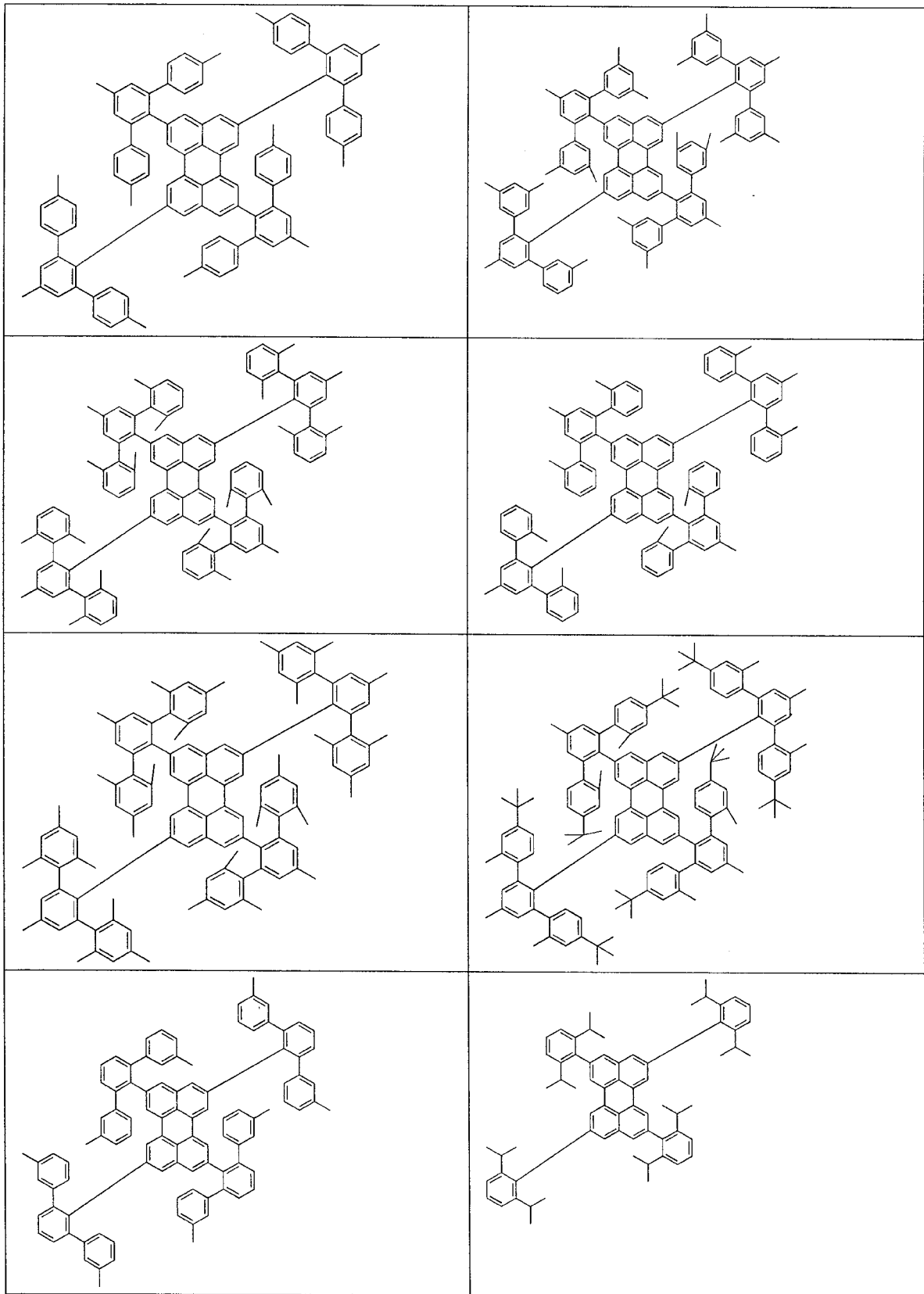
在本發明之非常特別佳的實施態樣中，螢光發射體為不含金屬或金屬離子之選自具有 6 至 60 個芳族環原子之多環稠合芳族化合物的群組之純有機化合物。

在多環稠合芳族化合物之中，在此尤其優先選擇為芘、芘、紅螢烯、蔥、稠四苯、菲、萸和茛并萸，其中芳族系統較佳地可經已於別處詳細提出之芳族環系統取代。在本發明之情況中，以芘和紅螢烯最佳。

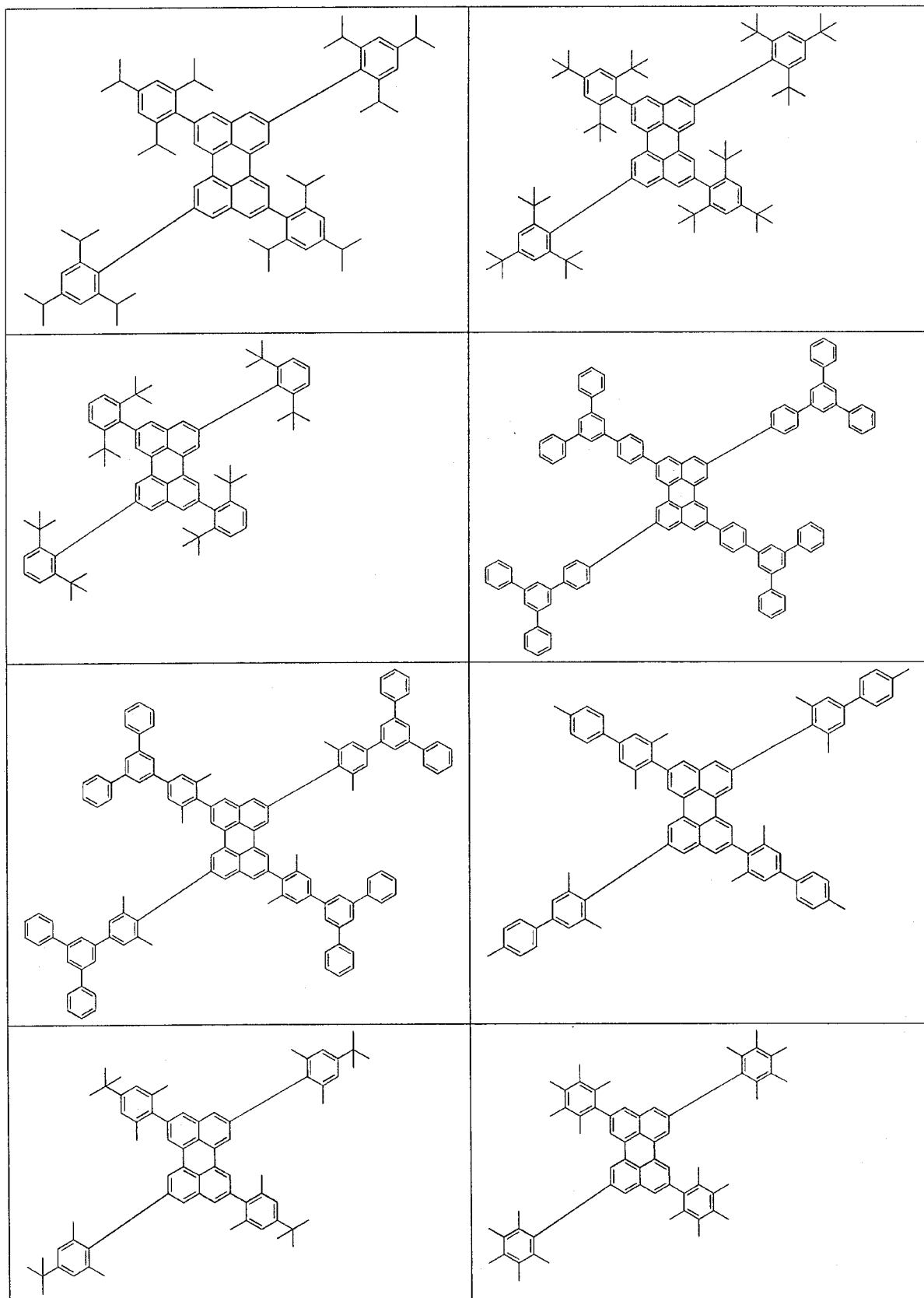
特別適合用作為經屏蔽之螢光發射體的一些較佳的經取代之芘係以實例方式顯示於下文：

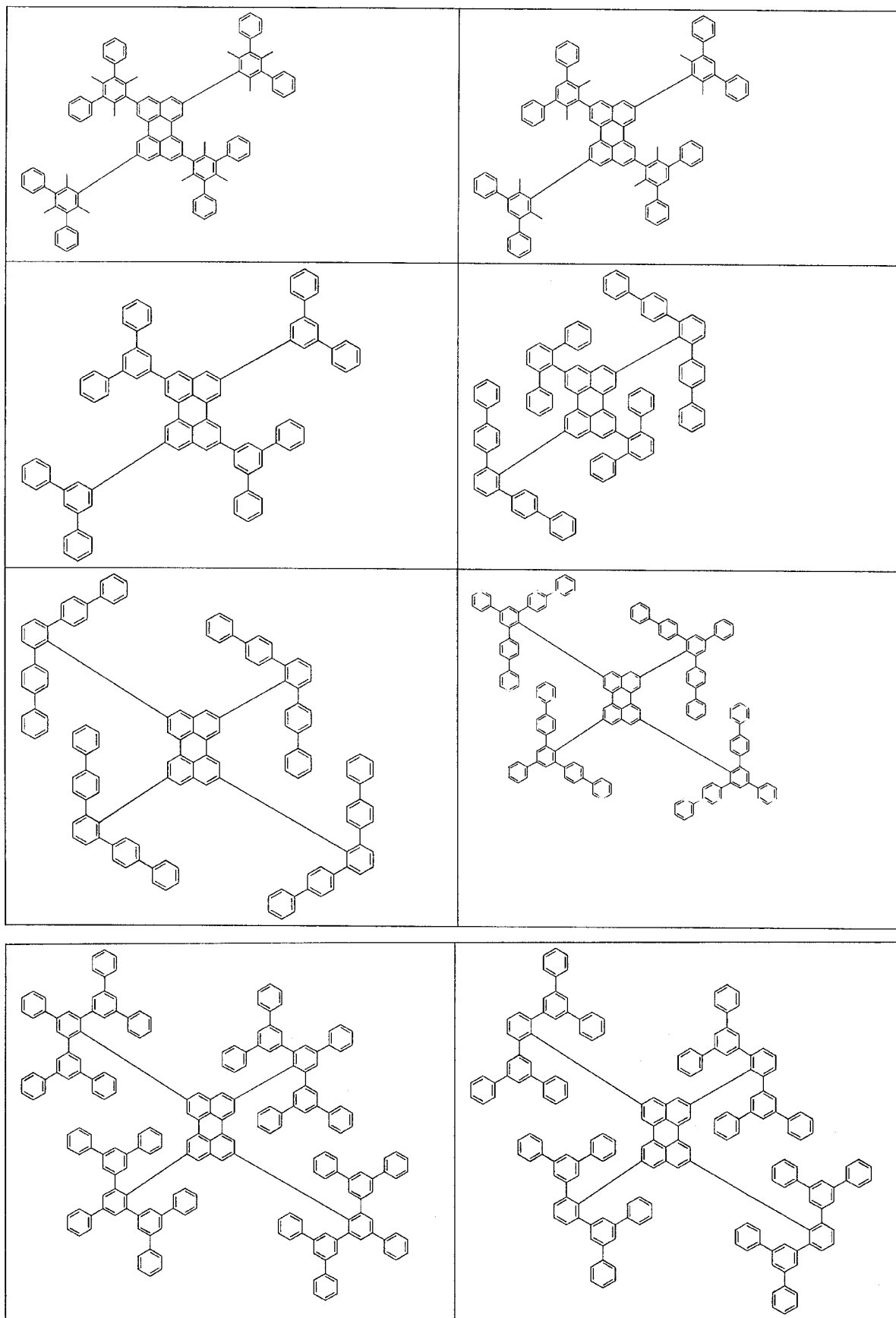












作為螢光發射體之芘的細節亦可見於專利申請案 EP18194083.4 中。

本發明之揭示內容同時涵蓋關於螢光發射體(在光致發光光譜中)及本發明之電子裝置的發光(在電致發光光譜中)之整體發光色彩調配。

較佳為螢光發射體具有藍光發射，其中較佳地應理解螢光發射體之藍光發射意指其中在螢光發射體之光致發光光譜中的總體發射最大峰值係在 380 至 500 nm 之範圍內的發射。

亦較佳為本發明之電子裝置具有藍光發射，其中較佳地應理解電子裝置之藍光發射意指其中在本發明之電子裝置的電致發光光譜中的總體發射最大峰值係在 380 至 500 nm 之範圍內的發射。

進一步較佳為螢光發射體具有綠光發射，其中較佳地應理解螢光發射體之綠光發射意指其中在螢光發射體之光致發光光譜中的總體發射最大峰值係在 501 至 570 nm 之範圍內的發射。

亦較佳為本發明之電子裝置具有綠光發射，其中較佳地應理解電子裝置之綠光發射意指其中在本發明之電子裝置的電致發光光譜中的總體發射最大峰值係在 501 至 570 nm 之範圍內的發射。

另外較佳為螢光發射體具有黃光發射，其中較佳地應理解螢光發射體之黃光發射意指其中在螢光發射體之光致發光光譜中的總體發射最大峰值係在 571 至 590 nm 之範圍

內的發射。

亦較佳為本發明之電子裝置具有黃光發射，其中較佳地應理解電子裝置之黃光發射意指其中在本發明之電子裝置的電致發光光譜中的總體發射最大峰值係在 571 至 590 nm 之範圍內的發射。

最後，亦較佳為螢光發射體具有紅光發射，其中較佳地應理解螢光發射體之紅光發射意指其中在螢光發射體之光致發光光譜中的總體發射最大峰值係在 591 至 750 nm 之範圍內的發射。

亦較佳為本發明之電子裝置具有紅光發射，其中較佳地應理解電子裝置之紅光發射意指其中在本發明之電子裝置的電致發光光譜中的總體發射最大峰值係在 591 至 750 nm 之範圍內的發射。

敏化劑及螢光發射體可在電子裝置之相同的層中或不同的層中。

在本發明之一個實施態樣中，敏化劑及螢光發射體係在相同的層中，其中此層較佳為電致發光裝置之發光層。

包含敏化劑及螢光發射體的下文述及之層或本發明之組成物較佳地包含至少一種選自下列群組的其他材料：電子傳輸材料、電洞導體材料、量子材料(較佳為量子點)、雙極性主體、具有大能帶隙之主體材料(寬能帶隙材料)、磷光化合物、螢光化合物及具有遲滯螢光之材料。

寬能帶隙材料在本文意指在 HOMO 與 LUMO 能階之間具有大能帶隙之材料。特別優先選擇為具有 2.5 eV 或更

大，甚至更佳為 3.0 eV 或更大，且尤其佳為 3.5 eV 或更大的能帶隙之材料。HOMO 及 LUMO 值應以下文指定之量子-化學方法計算。

具有遲滯螢光之材料較佳為具有熱誘導時間-遲滯螢光 (TADF) 之材料。TADF 材料在  $S_1$  與  $T_1$  能階之間具有小間隙，其較佳為 0.3 eV 或更少，非常佳為 0.2 eV 或更少，且最佳為 0.1 eV 或更少。 $S_1$  及  $T_1$  能量應以下文指定之量子-化學方法計算。標準的 TADF 材料之實例可見於先前技術中 (例如 Y. Liu 等人之 *Nature Reviews Materials*, Vol. 3, 18020, 2018; Z. Yang 等人之 *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46, 915)。

材料的最低三重態  $T_1$  及最低激發單重態  $S_1$  之能階及能量係經由量子-化學計算法測定，除非另有其他聲明。關於沒有金屬之有機物質的計算，首先幾何形狀之最優化係以「基態/半經驗/預設自旋/AM1/電荷 0/自旋單重態」方法進行。接著能量計算係以最優化幾何形狀為基礎完成。該計算係使用「TD-SCF/DFT/預設自旋/B3PW91」方法以「6-31G(d)」(電荷 0，自旋單重態) 達成。關於含金屬之化合物，幾何形狀係經由「基態/哈崔-福克 (Hartree-Fock)/預設自旋/LanL2MB/電荷 0/自旋單重態」方法最優化。能量計算係以類似於上述用於有機物質之方法完成，除了以「LanL2DZ」基底函數組用於金屬原子及以「6-31G(d)」基底函數組用於配位基以外。HOMO 能階  $HE_h$  或 LUMO 能階  $LE_h$  係自能量計算以哈崔單位獲得。使用此值如下測定以電子伏特計之 HOMO 及 LUMO 能階，以循環伏安測量法

校準：

$$\text{HOMO(eV)} = ((\text{HEh} \cdot 27.212) - 0.9899) / 1.1206$$

$$\text{LUMO(eV)} = ((\text{LEh} \cdot 27.212) - 2.0041) / 1.385$$

該等值應被視為在本申請案之情況中的材料之 HOMO 及 LUMO 能階。

最低的三重態 T<sub>1</sub> 經定義為具有最低能量之三重態的能量，其係自所述之量子-化學計算法顯而易見。

最低的激發單重態 S<sub>1</sub> 經定義為具有最低能量之激發單重態的能量，其係自所述之量子-化學計算法顯而易見。

可與敏化劑及螢光發射體組合用於下文述及的電子裝置之發光層或本發明之組成物中的適合且較佳的基質材料為芳族酮、芳族氧化膦或芳族亞砷或砷(例如根據 WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627 或 WO 2010/006680)、三芳基胺(尤其為單胺，例如根據 WO 2014/015935)、咔唑衍生物(例如 CBP(N,N-雙咔唑基聯苯)或在 WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527 或 WO 2008/086851 中所揭示之咔唑衍生物)、吡啶并咔唑衍生物(例如根據 WO 2007/063754 或 WO 2008/056746)、茚并咔唑衍生物(例如根據 WO 2010/136109 和 WO 2011/000455)、氮雜咔唑衍生物(例如根據 EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160)、雙極性基質材料(例如根據 WO 2007/137725)、矽烷(例如根據 WO 2005/111172)、氮硼哌(azaborole)或硼酸酯(例如根據 WO 2006/117052)、三嗪衍生物(例如根據 WO 2010/015306、

WO 2007/063754或WO 2008/056746)、鋅錯合物(例如根據EP 652273或WO 2009/062578)、二氮矽呢(diazasilole)和四氮矽呢(tetraazasilole)衍生物(例如根據WO 2010/054729)、二氮磷呢(diazaphosphole)衍生物(例如根據WO 2010/054730)、橋聯呋啞衍生物(例如根據US 2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107、WO 2011/088877或WO 2012/143080)、聯伸三苯衍生物(例如根據WO 2012/048781)、內醯胺(例如根據WO 2011/116865、WO 2011/137951或WO 2013/064206)、4-螺呋啞衍生物(例如根據WO 2014/094963或WO 2015/192939)或二苯并呋喃衍生物(例如根據WO 2015/169412、WO 2016/015810、WO 2016/023608或尚未公開的申請案EP16158460.2和EP16159829.7)。比實際的發射體發射更短波長之其他磷光發射體同樣有可能存在於發光層或組成物中。

其他材料較佳地選自電子傳輸材料的群組，且尤其選自吡啶、嘧啶、吡嗪、噻嗪、三嗪、喹啉、喹啉、喹啉、異喹啉、咪唑、內醯胺、二苯并呋喃、二苯并噻吩及/或苯并咪唑的群組之材料，非常特別優先選擇為嘧啶和三嗪。

進一步較佳為其他材料係選自電洞傳輸材料的群組，在此非常特別優先選擇為呋啞、雙呋啞、芳基胺、三芳基胺、茛并呋啞和吲哚并呋啞。

進一步較佳為包含敏化劑及螢光發射體與其他材料之層包含至少一種第四材料，其中該第四材料可再次選自己

於上文述及之較佳的其他材料的群組。

在本發明之進一步的實施態樣中，包含敏化劑及螢光發射體之層僅由敏化劑及螢光發射體所組成，該層較佳為發光層。

在本發明之進一步的實施態樣中，敏化劑及螢光發射體係於不同的層中，其中兩層彼此直接毗連。

分別包含敏化劑及螢光發射體之多層亦有可能以交替的形式彼此毗連。本發明因此亦提供含有具有層順序 [SL/FEL]<sub>n</sub>-SL 之區域的電子裝置，其中  $n$  為 1 至 5 的整數，SL 為含有敏化劑之層，及 FEL 為含有螢光發射體之層，且其中在不同的 SL 層中之敏化劑可能彼此不同及其中在不同的 FEL 層中之螢光發射體可能彼此不同。

本發明之電子裝置較佳為有機電子裝置，且非常佳為選自下列群組的有機電子裝置：有機電致發光裝置、有機積體電路、有機場效電晶體、有機薄膜電晶體、有機發光電晶體、有機太陽能電池、有機光學檢測器、有機感光器、有機場淬滅裝置、發光電化學電池或有機雷射二極體。

電子裝置最佳為有機電致發光裝置。甚至更佳為電子裝置為選自 OLED 和 OLEC 的群組之有機電致發光裝置，以 OLED 最佳。

本發明較佳的實施態樣為有機電致發光裝置。有機電致發光裝置包含陰極、陽極及至少一個發光層。除了該等層以外，其還可包含其他層，例如，在各例子中的一或多



個電洞注入層、電洞傳輸層、電洞阻擋層、電子傳輸層、電子注入層、激子阻擋層、電子阻擋層、電荷產生層及/或有機或無機 p/n 介面。同時，一或多個電洞傳輸層有可能經 p-摻雜，例如經金屬氧化物(諸如  $\text{MoO}_3$  或  $\text{WO}_3$ )或經(全)氟化缺電子芳族系統摻雜，及/或一或多個電子傳輸層有可能經 n-摻雜。同樣有可能在兩個發光層之間引入中間層，此等層具有例如激發-阻擋功能及/或控制電致發光裝置中的電荷平衡。然而，應指出的是未必使該等層中之每一者都必須存在。

在此例子中，有機電致發光裝置有可能含有一個發光層，或含有複數個發光層。若有複數個發光層存在，則該等層較佳地整體具有數個介於 380 nm 與 750 nm 之間的發射最大峰值，使得整體結果為白光發射；換言之，可發螢光或發磷光之各種發光化合物係用於發光層中。以三層系統尤其佳，其中三層顯出藍光、綠光、和橘光或紅光發射(基本構造參閱例如 WO 2005/011013)，或具有超過三個發光層之系統。亦進一步優先選擇為串聯 OLED。系統亦可為混成式系統，其中一或多個層發螢光及一或多個其他層發磷光。

較佳的陰極為具有低功函數之金屬、金屬合金或由各種金屬(例如鹼土金屬、鹼金屬、主族金屬或鑰系元素(例如 Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm等))所組成之多層結構。另外適合為由鹼金屬或鹼土金屬與銀所組成之合金，例如由鎂與銀所組成之合金。在多層結構的例子中，

除了所述及之金屬之外，亦有可能使用具有相對高功函數的其他金屬，例如 Ag，在此例子中，例如通常使用金屬的組合，諸如 Mg/Ag、Ca/Ag 或 Ba/Ag。亦可能較佳為在金屬陰極與有機半導體之間引入具有高介電常數之材料的薄中間層。可用於此目的之材料的實例為鹼金屬或鹼土金屬氟化物，但亦可為相應的氧化物或碳酸鹽(例如 LiF、Li<sub>2</sub>O、BaF<sub>2</sub>、MgO、NaF、CsF、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等)。同樣可用此目的之材料為有機鹼金屬錯合物，例如 Liq(喹啉酸鋰)。此層的層厚度較佳為介於 0.5 與 5 nm 之間。

較佳的陽極為具有高功函數之材料。陽極較佳地具有相對於真空之大於 4.5 eV 之功函數。首先，具有高氧化還原電位之金屬適合於此目的，例如 Ag、Pt 或 Au。其次，金屬/金屬氧化物電極(例如 Al/Ni/NiO<sub>x</sub>、Al/PtO<sub>x</sub>)可能亦較佳。關於某些應用，電極中之至少一者必須為透明或部分透明的，以便於能夠照射有機材料(O-SC)或發射光(OLED/PLED、O-LASER)。較佳的陽極材料在此為導電性混合金屬氧化物。特別優先選擇為氧化銦錫(ITO)或氧化銦鋅(IZO)。進一步優先選擇為導電性摻雜型有機材料，尤其為導電性摻雜型聚合物，例如 PEDOT、PANI 或該等聚合物之衍生物。進一步較佳為經 p-摻雜之電洞傳輸材料施加至陽極作為電洞注入層，在此例子中，適合的 p-摻雜劑為金屬氧化物(例如 MoO<sub>3</sub> 或 WO<sub>3</sub>)或(全)氟化缺電子芳族系統。其他適合的 p-摻雜劑為 HAT-CN(六氰基六氮雜聯伸三苯)或來自 Novaled 之化合物 NPD9。此種層簡化電洞注入

具有低HOMO(亦即就數量而言為大HOMO)之材料。

在其他層中，通常有可能使用根據先前技術用於各種層之任何材料，且熟習本技術領域者無需運用創新的技能而能夠組合該等材料中任一者與本發明之材料於電子裝置中。

本發明進一步關於包含至少一種敏化劑及至少一種螢光發射體之組成物，其中敏化劑及螢光發射體為本發明指定之化合物。而且，關於本發明之情況中較佳的組成物之兩種組分的實施態樣，亦即關於敏化劑及螢光發射體，可應用已於本文所揭示的有關電子裝置說明之相同的優先選擇。

因此，較佳為組成物之螢光發射體為具有不少於0.45，較佳為不少於0.5，非常佳為不少於0.6，且尤其佳為不少於0.65之屏蔽因數(SF)的空間屏蔽化合物。

因此，亦進一步較佳為組成物之螢光發射體及敏化劑滿足前述條件(I)或(II)中之至少一者，較佳為滿足條件(I)，且其中在此亦應用前述之優先選擇，例如關於X和Y。

在此情況中，另一非常佳的組成物因此為例如一種包含至少一種敏化劑、含有Ir或Pt之磷光有機金屬錯合物及具有上文詳述之屏蔽因數中之一者的經空間屏蔽之螢光發射體的組成物。

在此情況中，另一非常佳的組成物因此為一種包含至少一種敏化劑、含有Ir或Pt之磷光有機金屬錯合物及螢光

發射體的組成物，其中必須滿足兩個條件(I)及(II)中之至少一者。

該組成物較佳地包含至少一種較佳地選自下列群組之其他材料：電子傳輸材料、電子注入材料、電子阻擋材料、電洞傳輸材料、電洞注入材料、電洞阻擋材料、n-摻雜劑、p-摻雜劑、量子材料(較佳為量子點)、主體或基質材料、寬能帶隙材料、磷光發射體、螢光發射體或具有遲滯螢光之發射體，材料為有關電子裝置所述及之材料。

所述及之材料為熟習本技術領域者所熟知。熟習本技術領域者能夠自己知的多種輕易取得的材料中選擇。

本發明之組成物含有5重量%至99.9重量%，非常佳為5重量%至60重量%，尤其佳為10重量%至50重量%，最佳為20重量%至40重量%之濃度的敏化劑，其中數字係以整體組成物為基礎。

本發明之組成物含有較佳為0.1重量%至25重量%，非常佳為1重量%至20重量%，尤其佳為3重量%至10重量%之濃度的螢光發射體，其中數字係以整體組成物為基礎。

本發明亦提供調合物，其包含所述及之組成物及至少一種溶劑。

適合的溶劑較佳為有機溶劑，例如醇、醛、酮、醚、酯、醯胺、二-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-烷基甲醯胺、硫化化合物、氮化合物、烴、鹵化烴(例如氯化烴)、芳族或雜芳族烴及鹵化芳族或雜芳族烴。

較佳的溶劑可選自下列群組：經取代及未經取代之芳

族或直鏈酯，例如苯甲酸乙酯、苯甲酸丁酯、辛酸辛酯、癸二酸二乙酯；經取代及未經取代之芳族或直鏈醚，例如3-苯氧基甲苯、3,4-二甲基苯甲醚、苯乙醚或苯甲醚；經取代及未經取代之芳族烴，諸如甲苯、二甲苯、戊基苯、己基苯、環己基苯、2-甲基聯苯、2,2'-二甲基聯苯；蒞烷，例如六甲基蒞烷；經取代及未經取代之芳族或直鏈酮；經取代或未經取代之雜環，例如吡咯啉酮、環狀或非環狀矽氧烷、吡啶、吡嗪；或其他氟化或氯化芳族烴。

特別佳的溶劑為例如1,2,3,4-四甲基苯、1,2,3,5-四甲基苯、1,2,3-三甲基苯、1,2,4,5-四甲基苯、1,2,4-三氯苯、1,2,4-三甲基苯、1,2-二氫萘、1,2-二甲基萘、1,3-苯并二氧雜環戊烷、1,3-二異丙基苯、1,3-二甲基萘、1,4-苯并二噁烷、1,4-二異丙基苯、1,4-二甲基萘、1,5-二甲基四氫萘、1-苯并噁吩、硫雜萘(thianaphthalene)、1-溴萘、1-氯甲基萘、1-乙基萘、1-甲氧基萘、1-甲基萘、1-甲基吡啶、2,3-苯并呋喃、2,3-二氫苯并呋喃、2,3-二甲基苯甲醚、2,4-二甲基苯甲醚、2,5-二甲基苯甲醚、2,6-二甲基苯甲醚、2,6-二甲基萘、2-溴-3-溴甲基萘、2-溴甲基萘、2-溴萘、2-乙氧基萘、2-乙基萘、2-異丙基苯甲醚、2-甲基苯甲醚、2-甲基吡啶、3,4-二甲基苯甲醚、3,5-二甲基苯甲醚、3-溴喹啉、3-甲基苯甲醚、4-甲基苯甲醚、5-癸內酯(decanolide)、5-甲氧基蒞烷、5-甲氧基吡啶、5-三級丁基-間-二甲苯、6-甲基喹啉、8-甲基喹啉、苯乙酮、苯甲醚、苯甲腈、苯并噁唑、乙酸苯甲酯、溴苯、苯甲酸丁

酯、丁基苯基醚、環己基苯、十氫萘酚、二甲氧基甲苯、3-苯氧基甲苯、二苯醚、苯丙酮、乙基苯、苯甲酸乙酯、己基苯、茛烷、六甲基茛烷、茛、異色滿、異丙苯、間-異丙基甲苯、均三甲苯、苯甲酸甲酯、鄰-二甲苯、間-二甲苯、對-二甲苯、苯甲酸丙酯、丙基苯、鄰-二氯苯、戊基苯、苯乙醚、乙氧基苯、乙酸苯酯、對-異丙基甲苯、苯丙酮、二級丁基苯、三級丁基苯、噻吩、甲苯、藜蘆醚、單氯苯、鄰-二氯苯、吡啶、吡嗪、嘧啶、吡咯啉酮、嗎啉、二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、十氫萘及/或該等溶劑之混合物。

本發明亦提供電子裝置，較佳為前述電子裝置及其優先選擇，該裝置包含組成物，尤其於有機電致發光裝置之發光層中。

本發明進一步提供製造電子裝置之方法，其中使用本發明之調合物自溶液製造電子裝置之至少一個層。

本發明亦提供製造電子裝置之方法，其中使用本發明之組成物自真空氣相沉積電子裝置之至少一個層。

裝置係經相應地(根據應用)結構化、接觸連接且最後密封，因為此等裝置的壽命在水及/或空氣存在下會嚴重地縮短。

另外較佳為以一或多個層係經昇華法塗佈為特徵之電子裝置，尤其為有機電致發光裝置。在此例子中，材料係於真空昇華系統中在通常低於 $10^{-5}$ 毫巴，較佳為低於 $10^{-6}$ 毫巴之初始壓力下以氣相沉積施加。初始壓力亦有可能甚

至更低或甚至更高，例如低於 $10^{-7}$ 毫巴。

同樣地優先選擇為以一或多個層係經OVPD(有機蒸氣相沉積)方法或輔以載送氣體昇華法塗佈為特徵之電子裝置，尤其為有機電致發光裝置。在此例子中，材料係在介於 $10^{-5}$ 毫巴與1巴之間的壓力下施加。此方法的特殊例子為OVJP(有機蒸氣噴墨印刷)方法，其中材料係經噴嘴直接施加且因此結構化(例如M. S. Arnold等人之*Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 053301)。

另外優先選擇為以一或多個層係自溶液製造為特徵之電子裝置，尤其為有機電致發光裝置，該製造係例如藉由旋轉塗佈或藉由任何印刷方法，例如網版印刷、快乾印刷、平版印刷或噴嘴印刷，但更佳為LITI(光誘導熱成像、熱轉移印刷)或噴墨印刷。為此目的，需要可溶性化合物，其係例如通過適合的取代而獲得。

電子裝置，尤其為有機電致發光裝置，亦可藉由自溶液施加一或多個層及以氣相沉積法施加一或多個其他層而製成混成式系統。例如，因此有可能自溶液施加包含本發明之組成物的發光層及在減壓下以氣相沉積法施加其電洞阻擋層及/或電子傳輸層。

熟習本技術領域者概括地通曉該等方法且能夠無困難地施加該等層至本發明之電子裝置，尤其為有機電致發光裝置。

本發明之裝置及包含本發明之組成物的裝置之特徵在於具有以下列超越先前技術之令人驚訝的優點：

1. 與來自先前技術之化合物及組成物相比，本發明之裝置及包含本發明之組成物的裝置具有改進的性能數據，尤其為效率、壽命和操作電壓。

2. 與先前技術相比，本發明之裝置及包含本發明之組成物的裝置能夠使用可行或略微升高的螢光發射體濃度，其具有更好的發光層可加工性之優點。

3. 本發明之組成物及調合物能夠簡單便宜地加工電子裝置，例如包括自溶液簡單地加工。彼等因此適合於商業利用及大量生產。

4. 本發明之組成物及調合物具有改進的穩定性，其有助於組成物及調合物的儲存。

應指出本發明所述之實施態樣的變型係由本發明之範圍涵蓋。以本發明所揭示之任何特徵可以相同的目的或等效或類似的目的作用之替代特徵替換，除非其經明確地排除。因此，以本發明所揭示之任何特徵應被認為是通用系列的實例或視為等效或類似的特徵，除非另有其他聲明。

本發明之所有特徵可以任何方式彼此組合，除非特定的特徵及/或步驟相互排斥。此對本發明之較佳特徵更是如此。同樣地，非必要組合的特徵可單獨(且不組合)使用。

亦應指出本發明之許多特徵且尤其為那些較佳的實施態樣本身應被視為創新的且只是被視為本發明之一些實施態樣。關於此等特徵，除了任何目前主張之發明或作為任何目前主張之發明的替代以外，可尋求獨立的保護。



可摘要本發明所揭示之技術指導且與其他的實例組合。

本發明係以隨後的實施例更詳細例證，沒有藉此限制本發明的任何意圖。

熟習本技術領域者無需運用創新的技能而能夠使用所給出之細節以製造本發明之其他電子裝置且因此執行在所主張之整個範圍內的發明。

### 【圖式簡單說明】

[圖 1]顯示化合物 FE-03 及 PS-01 之光致發光光譜。

[圖 2]顯示來自實驗 6 之電致發光光譜。

### 【實施方式】

#### 實施例

#### 實施例 1：光物理測量

##### 1.1) 自峰發射波長 $\lambda_{\max}$ 測定 $S_1^{\max}$

為了測定敏化劑及螢光發射體之峰發射波長，將特定的材料溶解在甲苯中。在此使用 1 mg/100 ml 之濃度。將溶液在 Hitachi F-4500 螢光光譜儀中以適合於各例子中欲分析之材料的波長激發。測量係在室溫下完成。峰發射波長  $\lambda_{\max}$  為所獲得的發射光譜自短波長開始達到其第一最大峰值之波長(圖 1)。第一最大峰值在此通常亦為光譜的全域最大值。但是若發射光譜之第一最大峰值不相當於全域最大值，然而第一最大峰值在歸一化發射光譜中具有高強

度，則在此例子中的第一最大峰值的強度為至少0.5或更大。

## 1.2) 自發射邊緣測定 $S_1^K$

為了測定敏化劑及螢光發射體之發射邊緣，歸一化光致發光光譜之切線係繪劃在短波長的第一個最大峰值前的最陡峭上升處。此切線與 x 軸的相交點給出發射邊緣的波長  $\lambda_{\text{邊緣}}$  (如圖 1 所示)。

上文所述之光物理測量於表 1 中給出敏化劑及螢光發射體之峰發射波長及發射邊緣。同樣地列出螢光發射體之屏蔽因數 (SF)。

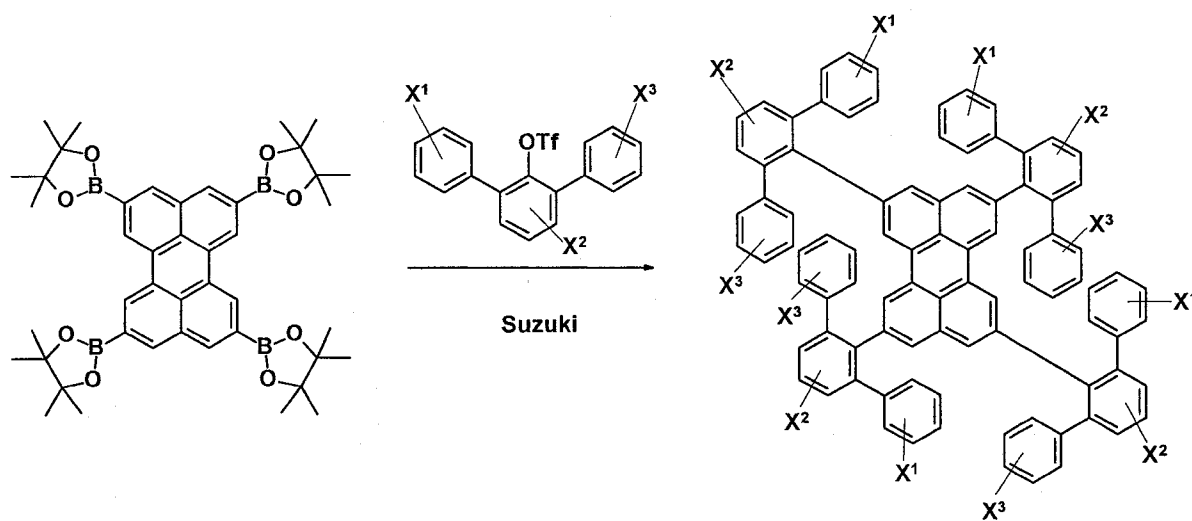
表 1：發射波長、激發態能量及屏蔽因數

敏化劑	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	$\lambda_{\text{邊緣}}$ [nm]	$S_1^{\text{max}}$ (eV)	$S_1^K$ (eV)	SF
PS-01	465	442	2.67	2.81	
PS-02	473	458	2.62	2.71	
PS-03	509	486	2.44	2.55	
PS-04	494	448	2.51	2.77	
PS-05	460	408	2.70	3.04	
FE-01	459	441	2.70	2.81	0.41
FE-02	457	443	2.71	2.8	0.55
FE-03	469	455	2.64	2.73	0.72
FE-04	556	527	2.23	2.35	0.47
FE-05	566	529	2.19	2.34	0.60
FE-06	575	535	2.16	2.32	0.67
FE-07	573	535	2.16	2.32	0.65

## 實施例 2：螢光發射體之合成

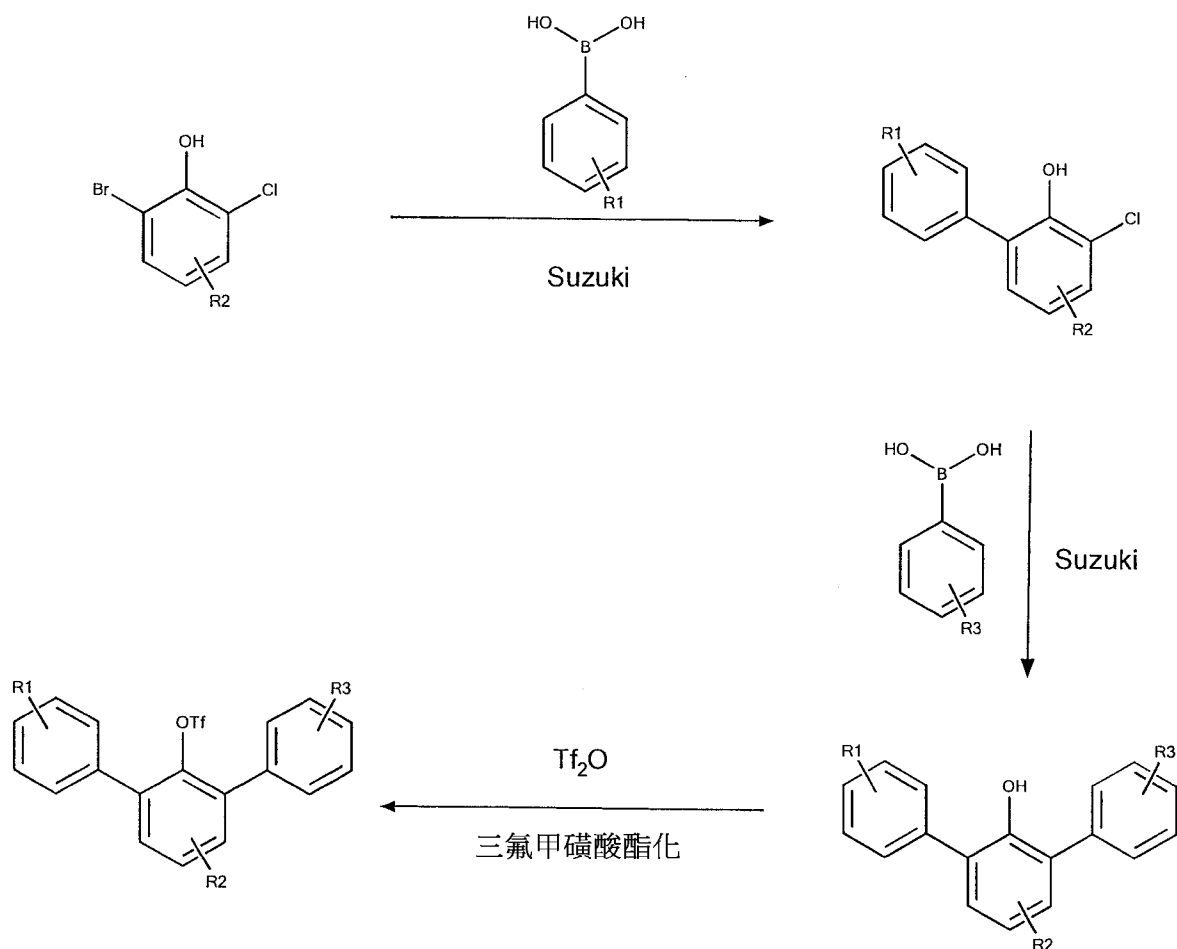
在此所使用之芘可以下文詳述之原理製備。

合成流程：



其中 X<sup>1</sup>至 X<sup>3</sup>代表任何取代基。

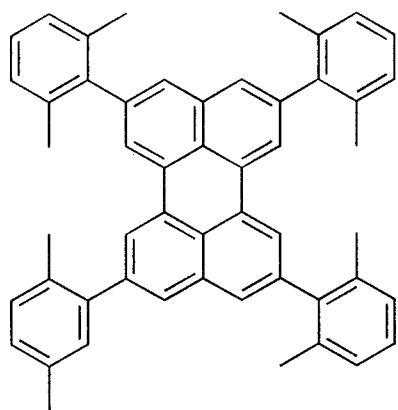
三氟甲磺酸酯之合成：



其中  $R^1$  至  $R^3$  基團具有與  $X^1$  至  $X^3$  基團相同的意義。

先將 2,5,8,11-四-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼雜環戊烷-2-基)芘 (38.0 g, 50.3 mmol, 1.0當量)、三氟甲磺酸 3-苯基-[1,1'-聯苯]-2-基酯 (95.1 g, 251.3 mmol, 5.0當量)、肆(三苯膦)鈾 (5.81 g, 5.0 mmol, 0.1當量) 及偏硼酸鈉四水合物 (69.3 g, 502.5 mmol, 10.0當量) 裝入充滿 Ar 且配備有玻璃精密攪拌器的烘乾燒瓶中。將 THF (1500 ml) 及水 (500 ml) 添加至其中且將反應混合物在回流下攪拌 3 天。將粗製產物藉助於管柱層析術純化。分離出黃色固體的所欲產物 (16 g, 13.7 mmol, 27.3%)。

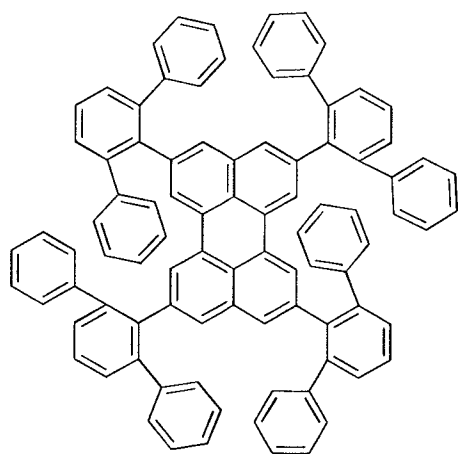
#### 2,5,8,11-肆(2,6-二甲基苯基)芘 [FE-02] 之合成



先將 2,5,8,11-四-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼雜環戊烷-2-基)芘 (40.0 g, 52.9 mmol, 1.0當量)、2-溴-1,3-二甲基苯 (293.7 g, 212.8 ml, 1587.0 mmol, 30.0當量) 及碳酸鈾 (137.9 g, 423.2 mmol, 8.0當量) 裝入充滿 Ar 且配備有玻璃精密攪拌器的烘乾四頸燒瓶中。添加甲苯 (2000 ml) 且將

反應混合物以 Ar 脫氣 20 min。接著添加肆(三苯膦)鈦 (6.11 g, 5.3 mmol, 0.1 當量) 且將反應混合物再脫氣 20 min。接著將反應在回流下攪拌 72 h。將反應混合物過濾。將母液濃縮，將所得懸浮液過濾，且將甲醇 (1000 ml) 添加至所得母液中。在此過程中沉澱出固體。將所有的固體合併，且使之在 AlO<sub>x</sub> 上以甲苯進行熱萃取三次。在 AlO<sub>x</sub> 上以甲苯與庚烷 (1:1) 之混合物再進行另一次熱萃取。將所得固體自甲苯再結晶兩次及自 1,4-二噁烷再結晶一次。分離出黃色固體的所欲產物 (5.0 g, 7.47 mmol, 14.1%)。接著將固體昇華 (4.5 g, 6.73 mmol, 12.7%)。

#### 2,5,8,11-肆(2,6-二苯基苯基)芘 [FE-03] 之合成



先將 2,5,8,11-四-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼雜環戊烷-2-基)芘 (38.0 g, 50.3 mmol, 1.0 當量)、三氟甲磺酸 1,3-二苯基苯酯 (95.1 g, 251.3 mmol, 5.0 當量) 及偏硼酸鈉四水合物 (69.3 g, 502.5 mmol, 10.0 當量) 裝入充滿 Ar 且配備有精密玻璃攪拌器的烘乾四頸燒瓶中。添加 THF (1500 ml)

及水(500 ml)且將反應混合物以Ar脫氣20 min。接著添加肆(三苯膦)鈀(5.81 g, 5.0 mmol, 0.1當量)且將反應混合物再以Ar脫氣20 min。接著將反應在回流下攪拌72 h。將反應混合物冷卻,且使之在AlO<sub>x</sub>上以甲苯進行熱萃取。重複此操作兩次,然後將固體自甲苯(700 ml)再結晶。再進行再結晶五次,然後分離出黃色固體的所欲產物(16 g, 13.7 mmol, 27.3%)。接著將固體昇華(6.8 g, 5.8 mmol, 11.6%)。

### 實施例3:有機電致發光裝置

#### OLED的製造

將已塗佈50 nm厚度的結構化ITO(氧化銦錫)之玻璃板接受濕式清潔(洗盤機, Merck Extran清潔劑)。接著將基板以UV/臭氧處理15分鐘。之後,將20 nm PEDOT:PSS層旋轉塗佈在基板上(2800 rpm)。接著將基板在180°C之熱板上再經10分鐘烘烤一次。在製造後,將OLED封裝以防止氧及水蒸氣。電致發光OLED(有機發光二極體)之精確的層構造可見於實施例中。製造OLED所需之材料顯示於表4中。

所有的材料均於真空室內以熱氣相沉積法施加。發光層在此總是由至少一種基質材料(主體材料)、(磷光)敏化劑(PS)及螢光發射體(FE)所組成。敏化劑及螢光發射體(FE)係以特定的體積比例藉由共蒸發而添加至主體材料(H)中。以例如H-01:PS-01(5%):FE-01(3%)的形式給出之細

節在此意指材料 H-01 係以 92% 之體積比例存在於層中，PS-01 係以 5% 之比例存在於層中及 FE-01 係以 3% 之比例存在於層中。電子傳輸層亦可類似地由兩種材料之混合物所組成。

OLED 係以標準方式特徵化。為此目的，測量電致發光光譜 (EL) 及電流-電壓-發光強度 (UIL) 特徵，由此可得到假設朗伯 (Lambertian) 發射特徵之外部量子效率 (EQE，以 % 測量)。參數 U100 係指  $100 \text{ cd/m}^2$  之發光強度所需之電壓。EQE100 係指在  $100 \text{ cd/m}^2$  之操作發光強度下的外部量子效率。

壽命 LD 經定義為發光強度在以恆定電流之操作過程中自起始發光強度下降至特定比例 L1 後的時間。  $j_0 = 10 \text{ mA/cm}^2$ ，L1=80% 之數字意指在  $10 \text{ mA/cm}^2$  之操作過程中的發光強度在時間 LD 後下降至起始值的 80%。

所使用之磷光敏化劑為化合物 PS-01、PS-02、PS-03、PS-04 和 PS-05。所使用之螢光發射體為材料 FE-01、FE-02、FE-03、FE-04、FE-05、FE-06 和 FE-07。

具有藍光發射之 OLED：

OLED 係由在 PEDOT:PSS 處理後施加至基板的下列層順序所組成：

實驗 1 至 16：20 nm 之 HTM:p-D(95%:5%)、30 nm 之 HTM、10 nm 之 H-02、25 nm 之 H-01:PS:FE、10 nm 之 H-01、20 nm 之 ETM:LiQ(50%:50%)、鋁 (100 nm)。

實驗 17 至 22：20 nm 之 HTM:p-D(95%:5%)、20 nm 之 HTM、10 nm 之 H-03、30 nm 之 H-01:PS:FE、10 nm 之 H-01、20 nm 之 ETM:LiQ(50%:50%)、3 nm 之 LiQ、鋁(100 nm)。

實驗 23 至 28，使用已接受濕式清潔(洗盤機，Merck Extran 清潔劑)的具有 50 nm 之 ITO 的基板。之後，將基板在氮氛圍中於 250° 下烘烤 15 min。OLED 係由在烘烤後施加至基板的下列層順序所組成：20 nm 之 HTM:p-D(95%:5%)、180 nm 之 HTM、20 nm 之 H-03、25 nm 之 H-01:PS-04:FE、10 nm 之 H-01、20 nm 之 ETM:LiQ(50%:50%)、鋁(100 nm)。

表 2 列出主體、敏化劑及螢光發射體之各種組合的結果。在 100 cd/m<sup>2</sup> 下的 EQE 及電壓係相應於實驗記述。X 在此表示  $S_1^K(\text{FE})-S_1^K(\text{S})$  及 Y 表示  $S_1^{\text{max}}(\text{FE})-S_1^{\text{max}}(\text{S})$ 。



表 2：以發射藍光之OLED的實驗

實驗	主體	敏化劑	FE	EQE100 [%]	U100 [V]	LD [h]	X [eV]	Y [eV]	SF
1	H-01	PS-01 (15%)	FE-01 (1%)	10.16	3.78	3.5	0.0	0.03	0.41
2	H-01	PS-01 (15%)	FE-01 (2%)	6.77	3.91	7	0.0	0.03	0.41
3	H-01	PS-01 (15%)	FE-01 (3%)	5.34	4	12.5	0.0	0.03	0.41
4	H-01	PS-01 (15%)	FE-02 (2%)	9.32	3.89	3.5	-0.1	0.04	0.55
5	H-01	PS-01 (15%)	FE-02 (3%)	7.7	4.06	4	-0.1	0.04	0.55
6	H-01	PS-01 (15%)	FE-03 (1%)	19.67	3.63	1.8	-0.08	-0.03	0.72
7	H-01	PS-01 (15%)	FE-03 (2%)	17.93	3.67	2.75	-0.08	-0.03	0.72
8	H-01	PS-01 (15%)	FE-03 (3%)	14.77	3.68	4	-0.08	-0.03	0.72
9	H-01	PS-02 (5%)	FE-01 (1%)	13	3.33	12.5	0.1	0.08	0.41
10	H-01	PS-02 (5%)	FE-01 (2%)	9.5	3.37	26	0.1	0.08	0.41
11	H-01	PS-02 (5%)	FE-01 (3%)	8.4	3.4	34	0.1	0.08	0.41
12	H-01	PS-02 (5%)	FE-02 (2%)	12.3	3.28	12	0.09	0.09	0.55
13	H-01	PS-02 (5%)	FE-02 (3%)	11.2	3.28		0.09	0.09	0.55
14	H-01	PS-02 (5%)	FE-03 (1%)	18.7	3.23	8.5	0.02	0.02	0.72
15	H-01	PS-02 (5%)	FE-03 (2%)	15.8	3.24	38	0.02	0.02	0.72
16	H-01	PS-02 (5%)	FE-03 (3%)	13.5	3.28	16	0.02	0.02	0.72
17	H-01	PS-05 (20%)	FE-01 (1%)	4.43	2.70	2.5	-0.23	0	0.41
18	H-01	PS-05 (20%)	FE-01 (2%)	3.52	2.78	4.5	-0.23	0	0.41
19	H-01	PS-05 (20%)	FE-01 (3%)	3.10	2.78	6.5	-0.23	0	0.41
20	H-01	PS-05 (20%)	FE-03 (1%)	8.14	2.56	1.4	-0.31	-0.06	0.72
21	H-01	PS-05 (20%)	FE-03 (2%)	7.46	2.58	1.9	-0.31	-0.06	0.72
22	H-01	PS-05 (20%)	FE-03 (3%)	7.01	2.59	2.5	-0.31	-0.06	0.72
23	H-01	PS-04 (20%)	FE-01 (1%)	10.17	2.79	39	0.04	0.19	0.41
24	H-01	PS-04 (20%)	FE-01 (2%)	7.42	2.85	72	0.04	0.19	0.41
25	H-01	PS-04 (20%)	FE-01 (3%)	5.68	2.92	119	0.04	0.19	0.41
26	H-01	PS-04 (20%)	FE-03 (1%)	15.54	2.73	29	-0.04	0.13	0.72
27	H-01	PS-04 (20%)	FE-03 (2%)	14.14	2.73	40	-0.04	0.13	0.72
28	H-01	PS-04 (20%)	FE-03 (3%)	12.95	2.75	54	-0.04	0.13	0.72

在包含磷光敏化劑之發光層中具有較高的屏蔽參數  $SF$  之螢光化合物

與具有僅 0.41 之  $SF$  值的 FE-01 相比，螢光發射體 FE-02 ( $SF=0.55$ ) 給出還更高的效率 (具有  $EQE100=9.32\%$  之實驗 4 相對於具有  $EQE100=6.77\%$  之實驗 2)。在使用螢光發射體 FE-03 ( $SF=0.72$ ) 的例子中，得到甚至更高的效率提升 (具有  $EQE100=17.9\%$  之實驗 7)。

在使用 PS-01 及不使用 FE 之參考實驗中，獲得具有  $EQE_{100}=21.72\%$  及  $U_{100}=3.67\text{ V}$  之磷光裝置。難以置信地，本發明之裝置的效率僅稍低於磷光裝置的效率。而且，FE 無論如何可明顯地改進壽命。在實驗 6 中，與沒有螢光發射體之裝置相比，本發明之裝置在  $j_0=10\text{ mA/cm}^2$ ， $L1=80\%$  下給出改進 2 倍的壽命。

在使用 PS-05 作為敏化劑的例子中，在越高的屏蔽因數下亦獲得越高的效率。比較實施例 17 與 20 或 18 與 21 或 19 與 22，可發現在相同構造中的 FE-03 給出比 FE-01 還更好的  $EQE_{100}$  值。

#### 螢光發射體之濃度效應

OLED 之壽命係隨著增加的螢光發射體濃度而顯著地增加(例如，實驗 8 相對於實驗 6)。

若將 FE-01 與另一磷光敏化劑 (PS-02) 一起用作為發射體，如實驗 9 中，則此給出  $EQE_{100}=13\%$ ， $U_{100}=3.33\text{ V}$ 。

自表 2 的結果明瞭當屏蔽因數提升時，意外的是在物理及統計學上顯著提升的效率 (EQE)(表 1)。而且，可驚訝地確定，即使 X 值和 Y 值變得更大且甚至為正值，效率 (EQE) 仍在非常高的水平下。而且，壽命係隨著增加的 X 和 Y 值而增加。這亦可以使用敏化劑 / 發射體組合 PS-04 與 FE-01 及 FE-03 (實驗 23 至 28) 來證明。

#### 具有黃光發射之 OLED

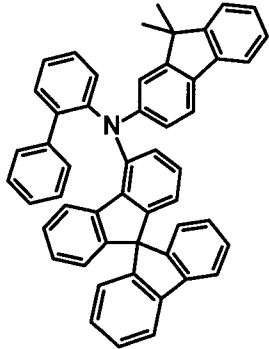
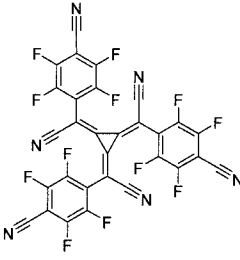
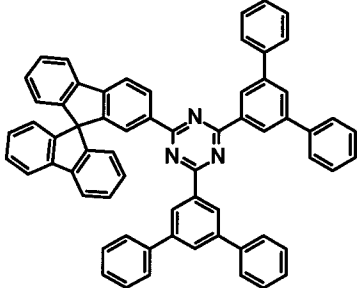
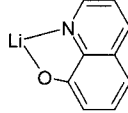
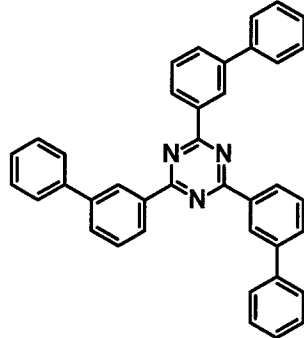
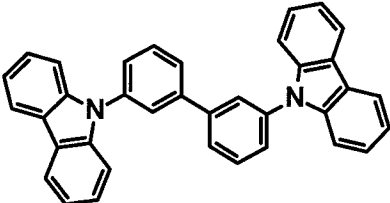
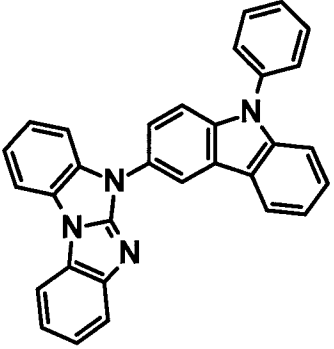
OLED係由施加至基板的下列層順序所組成：20 nm之HTM:p-D(95%:5%)、30 nm之HTM、10 nm之H-02、15 nm之H-01:PS-03:FE、10 nm之H-01、40 nm之ETM:LiQ(50%:50%)、鋁(100 nm)。在發光層中的不同組合彙總在表3中。

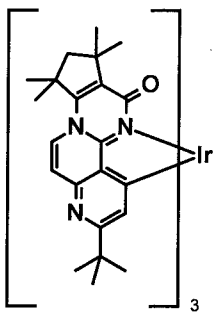
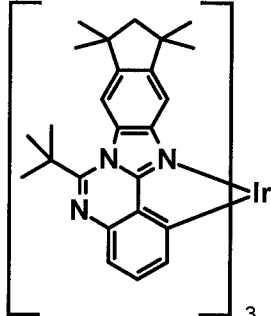
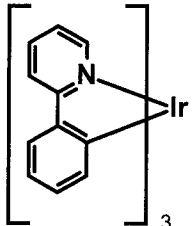
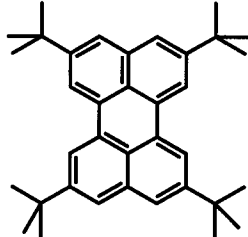
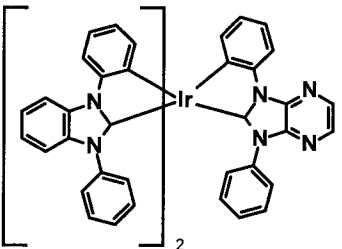
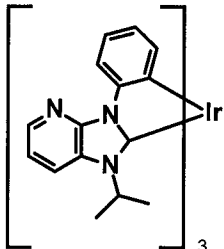
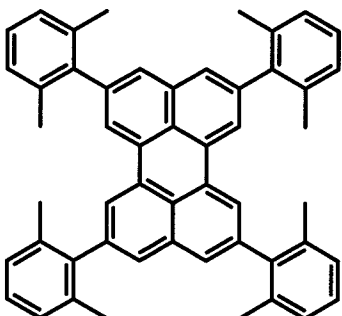
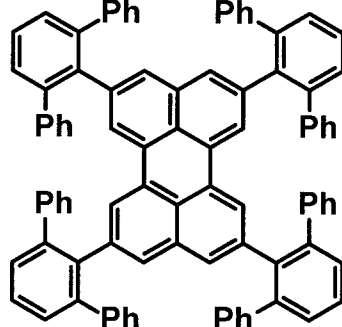
表3：以發射黃光之OLED的實驗

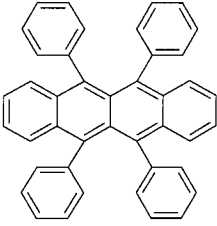
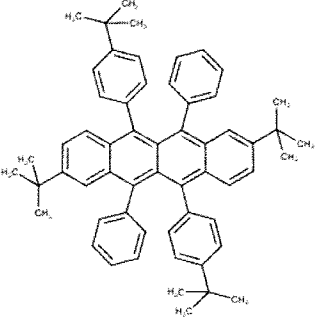
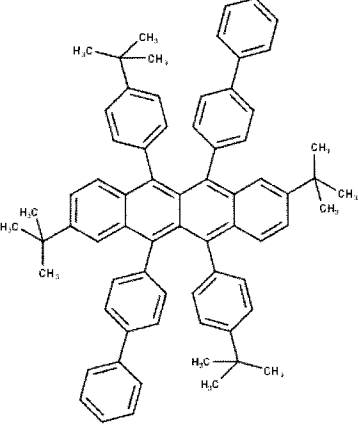
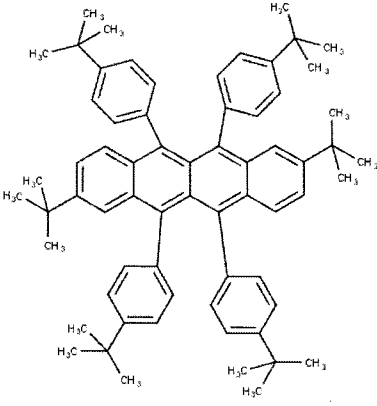
實驗	主體	敏化劑	FE	EQE100 [%]	U100 [V]	LD [h]	X [eV]	Y [eV]	SF
17	H-01	PS-03 (10%)	FE-04 (1%)	11.15	3.8	238	-0.2	-0.21	0.47
18	H-01	PS-03 (10%)	FE-04 (2%)	7.44	3.86	509	-0.2	-0.21	0.47
19	H-01	PS-03 (10%)	FE-04 (3%)	5.92	4	772	-0.2	-0.21	0.47
20	H-01	PS-03 (10%)	FE-05 (1%)	20.17	3.75	207	-0.21	-0.25	0.6
21	H-01	PS-03 (10%)	FE-05 (2%)	18.5	3.72	270	-0.21	-0.25	0.6
22	H-01	PS-03 (10%)	FE-05 (3%)	18.7	3.79	302	-0.21	-0.25	0.6
23	H-01	PS-03 (10%)	FE-06 (1%)	19.59	3.52	17	-0.23	-0.28	0.67
24	H-01	PS-03 (10%)	FE-06 (2%)	19.17	3.75	26	-0.23	-0.28	0.67
25	H-01	PS-03 (10%)	FE-06 (3%)	18.8	3.68	31	-0.23	-0.28	0.67
26	H-01	PS-03 (10%)	FE-07 (1%)	23.1	3.73	90	-0.23	-0.28	0.65
27	H-01	PS-03 (10%)	FE-07 (2%)	21.06	3.75	27	-0.23	-0.28	0.65
28	H-01	PS-03 (10%)	FE-07 (3%)	19.6	3.75	25	-0.23	-0.28	0.65

完全類似於發射藍光之OLED，以含有不同類別的螢光發射體的發射黃光之OLED可觀察到相同的效應。

表 4：用於OLED之材料的化學式

	 [US2010102709A1; WO2015007729A1]
HTM	p-D
	
ETM	LiQ
	
H-01	H-02
 US2012241681A	
H-03	

 <p>WO2014094961</p>	 <p>WO2014008982</p>
<p>PS-01</p>	<p>PS-02</p>
 <p>CAS [94928-86-6]</p>	 <p>CAS [80663-92-9]</p>
<p>PS-03</p>	<p>FE-01</p>
 <p>WO11073149A1</p>	 <p>WO12172482A1</p>
<p>PS-04</p>	<p>PS-05</p>
	
<p>FE-02</p>	<p>FE-03</p>

 <p>CAS [517-51-1] US2006/0025642</p>	 <p>CAS [682806-51-5] 以類似於 Eur. J. Org. Chem. 2011, 4160, 自市場上可取得的起始材料合成</p>
FE-04	FE-05
 <p>CAS [850797-15-8] US2006/0025617</p>	 <p>CAS [850797-14-7] US2006/0025617</p>
FE-06	FE-07

## 【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種螢光電子裝置，其包含敏化劑及螢光發射體，其中該敏化劑為磷光化合物，及其中該螢光發射體為空間屏蔽化合物，其具有不少於 0.45 之屏蔽因數 (SF)，其特徵在於該敏化劑為選自含有 Cu、Ir、Pt、Rh、Ru、Os 或 Pd 之有機金屬錯合物的群組之磷光化合物，及該螢光發射體為不含金屬或金屬離子之選自具有 6 至 60 個芳族環原子之稠合芳族化合物的群組之純有機化合物。

【請求項 2】如請求項 1 之電子裝置，其中必須滿足兩個下列條件 (I) 或 (II) 中之至少一者：

$$S_1^K(FE) - S_1^K(S) \geq X \quad (I)$$

$$S_1^{\max}(FE) - S_1^{\max}(S) \geq Y \quad (II)$$

其中所使用之參數係如下：

X、Y 分別為 -0.5 eV；

$S_1^K(Fe)$  為該螢光發射體的第一激發單重態之能量，其係自該螢光發射體的歸一化光致發光光譜之短波長側上的第一最大峰值之邊緣確定；

$S_1^K(S)$  為該敏化劑的第一激發態之能量，其係自該敏化劑的歸一化光致發光光譜之短波長側上的第一最大峰值之邊緣確定；

$S_1^{\max}(Fe)$  為該螢光發射體的第一激發單重態之能量，其係自該螢光發射體的光致發光光譜之短波長處的第一最大峰值之位置確定；

$S_1^{\max}(S)$  為該敏化劑的第一激發態之能量，其係自該

敏化劑的光致發光光譜之短波長處的第一最大峰值之位置確定；

其中該敏化劑及該螢光發射體之該光致發光光譜係在室溫下自含有 1 mg 於 100 ml 甲苯中的濃度之溶液測定。

【請求項 3】如請求項 2 之裝置，其中 X 和 Y 為 -0.4 eV。

【請求項 4】如請求項 2 或 3 之裝置，其中兩個條件 (I) 及 (II) 均滿足。

【請求項 5】如請求項 1 或 2 之裝置，其中激發能量係自該敏化劑轉移至該螢光發射體，且該螢光發射體係以螢光發射由該敏化劑吸收之激發能量。

【請求項 6】如請求項 1 或 2 之裝置，其中該敏化劑之該光致發光發射光譜係與該螢光發射體之吸收光譜重疊。

【請求項 7】如請求項 1 或 2 之裝置，其中該敏化劑之該光致發光光譜的金屬至配位基電荷轉移 (MLCT) 能帶係與該螢光發射體之吸收光譜重疊。

【請求項 8】如請求項 1 或 2 之裝置，其中該敏化劑之該光致發光光譜的三重態金屬至配位基電荷轉移 ( $^3\text{MLCT}$ ) 能帶及該螢光發射體之吸收最大峰值的量值係滿足下列條件 (III)：

$$|\lambda_{em}^{3\text{MLCT}}(S) - \lambda_{abs}^{max}(FE)| \leq V \quad (\text{III})$$

其中 V 為 0.5 eV；

且其中  $\lambda_{em}^{3\text{MLCT}}(S)$  為該敏化劑之該光致發光光譜的該三重



態金屬至配位基電荷轉移(<sup>3</sup>MLCT)能帶，且自該敏化劑之該光致發光光譜的邊緣得到，及 $\lambda_{abs}^{max}(FE)$ 為該螢光發射體之長波長處的第一最大峰值之峰吸收波長，其中該等值係分別以電子伏特計算。

【請求項 9】如請求項 1 或 2 之裝置，其中滿足下列條件(IV)：

$$\lambda_{em}^{3MLCT}(S) - \lambda_{abs}^{max}(FE) \leq W \quad (IV)$$

其中 W 為 0.5 eV；

且其中 $\lambda_{em}^{3MLCT}(S)$ 為該敏化劑之該光致發光光譜的三重態金屬至配位基電荷轉移(<sup>3</sup>MLCT)能帶，且自該敏化劑之該光致發光光譜的邊緣得到，及 $\lambda_{abs}^{max}(FE)$ 為該螢光發射體之長波長處的第一最大峰值之峰吸收波長，其中該等值係分別以電子伏特計算。

【請求項 10】如請求項 1 之裝置，其中該敏化劑為選自含有 Ir 和 Pt 之有機金屬錯合物的群組之磷光化合物。

【請求項 11】如請求項 1 之裝置，其中該螢光發射體為不含金屬或金屬離子之選自芘、芘、紅螢烯、蔥、萸和茛并萸的群組之純有機化合物。

【請求項 12】如請求項 11 之裝置，其中該螢光發射體為不含金屬或金屬離子之具有取代形式的芳族基團之純有機化合物。

【請求項 13】如請求項 1 或 2 之裝置，其中該敏化劑及該螢光發射體二者係於相同的層中。

【請求項 14】如請求項 1 或 2 之裝置，其中該敏化劑及該螢光發射體係於發光層中。

【請求項 15】如請求項 1 或 2 之裝置，其中存在有該敏化劑及該螢光發射體的層含有其他選自下列群組之材料：電子傳輸材料、電洞導體材料、量子材料、雙極性主體、寬能帶隙材料、磷光發射體、螢光發射體、具有遲滯螢光之材料。

【請求項 16】如請求項 1 或 2 之裝置，其中存在有該敏化劑及該螢光發射體的層不含有任何其他材料。

【請求項 17】如請求項 1 或 2 之裝置，其中該敏化劑及該螢光發射體係在彼此相鄰的不同層中。

【請求項 18】如請求項 17 之裝置，其中該裝置含有具有層順序  $[SL/FEL]_n-SL$  之區域，其中  $n$  為 1 至 5 的整數， $SL$  為含有該敏化劑之層，及  $FEL$  為含有該螢光發射體之層，且其中在不同的  $SL$  層中之該敏化劑可能彼此不同，及其中在不同的  $FEL$  層中之該螢光發射體可能彼此不同。

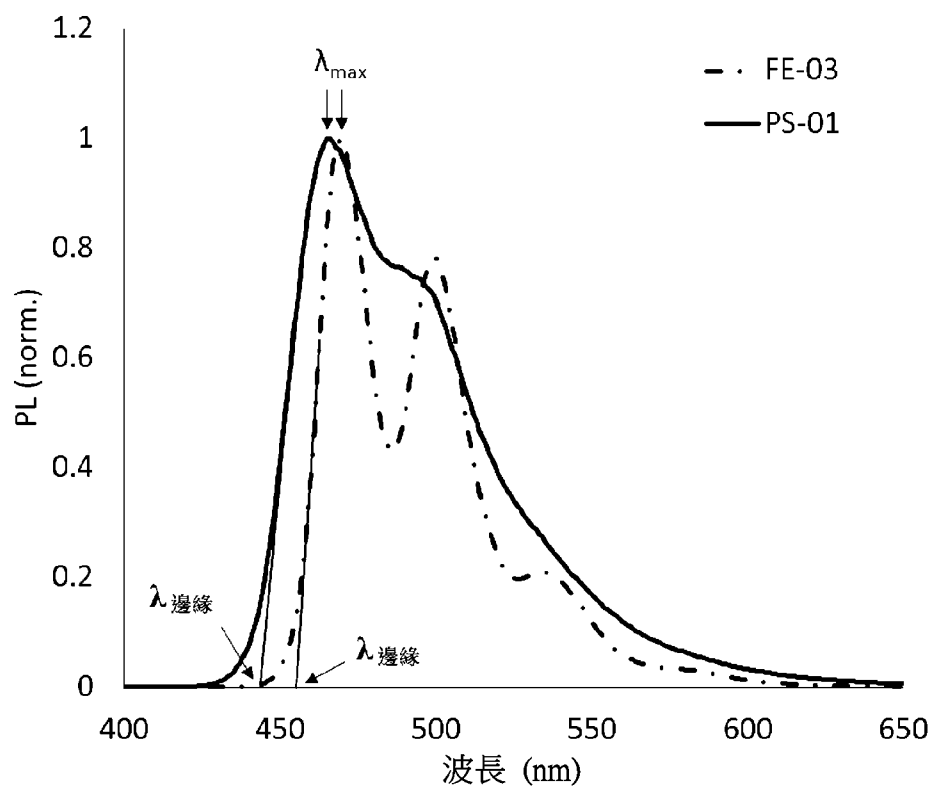
【請求項 19】一種包含至少一種敏化劑及至少一種螢光發射體之組成物，其中該敏化劑為磷光化合物，及其中該螢光發射體為空間屏蔽化合物，其具有不少於 0.45 之屏蔽因數 (SF)，其特徵在於該敏化劑為選自含有 Cu、Ir、Pt、Rh、Ru、Os 或 Pd 之有機金屬錯合物的群組之磷光化合物，及該螢光發射體為不含金屬或金屬離子之選自具有 6 至 60 個芳族環原子之稠合芳族化合物的群組之純有機化合物。

【請求項 20】如請求項 19 之組成物，其中該組成物包含至少一種其他選自下列群組之材料：電子傳輸材料、電子注入材料、電子阻擋材料、電洞傳輸材料、電洞注入材料、電洞阻擋材料、n-摻雜劑、p-摻雜劑、量子材料、主體或基質材料、寬能帶隙材料、磷光發射體、螢光發射體或具有遲滯螢光之發射體。

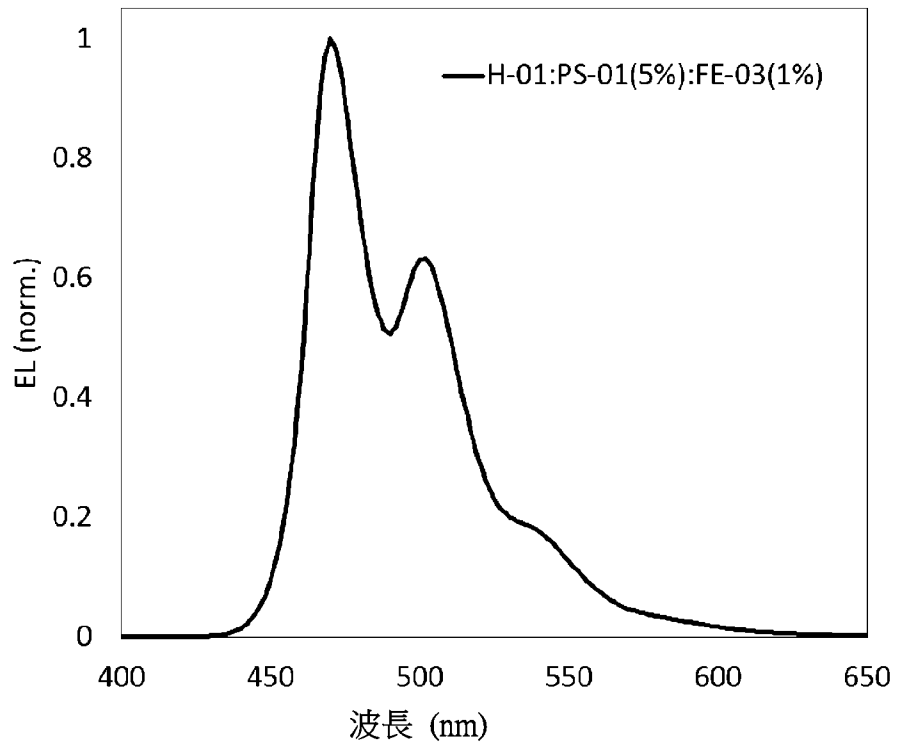
【請求項 21】一種調合物，其包含如請求項 19 或 20 之組成物及至少一種溶劑。

【請求項 22】一種電子裝置，其包含至少一種如請求項 19 或 20 之組成物。

【發明圖式】



【圖 1】



【圖 2】