



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201124362 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：099100150

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 01 月 06 日

(51)Int. Cl.：

C07C13/567 (2006.01)

C07C211/54 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(71)申請人：國立交通大學(中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)

新竹市大學路 1001 號

(72)發明人：孟心飛 MENG, HSIN FEI (TW)；洪勝富 HORNG, SHENG FU (TW)；曾信榮
TSENG, HSIN RONG (TW)；游佳達 YU, CHIA DA (TW)；葉重麟 YEH, CHUNG
LIN (TW)；黃勝揚 HUANG, SHENG YANG (TW)；顏豐文 YEN, FENG WEN
(TW)；林宜鋒 LIN, I FENG (TW)

(74)代理人：陳昭誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：6 共 36 頁

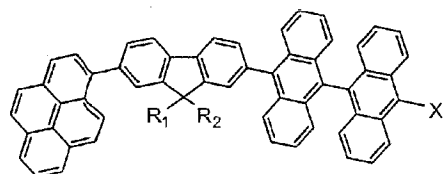
(54)名稱

有機發光材料、使用該有機發光材料之有機發光元件及其製法

ORGANIC LIGHT EMITTING MATTERIAL, ORGANIC LIGHT EMITTING ELEMENT USING THE
MATERIAL AND METHOD OF FORMING THE SAME

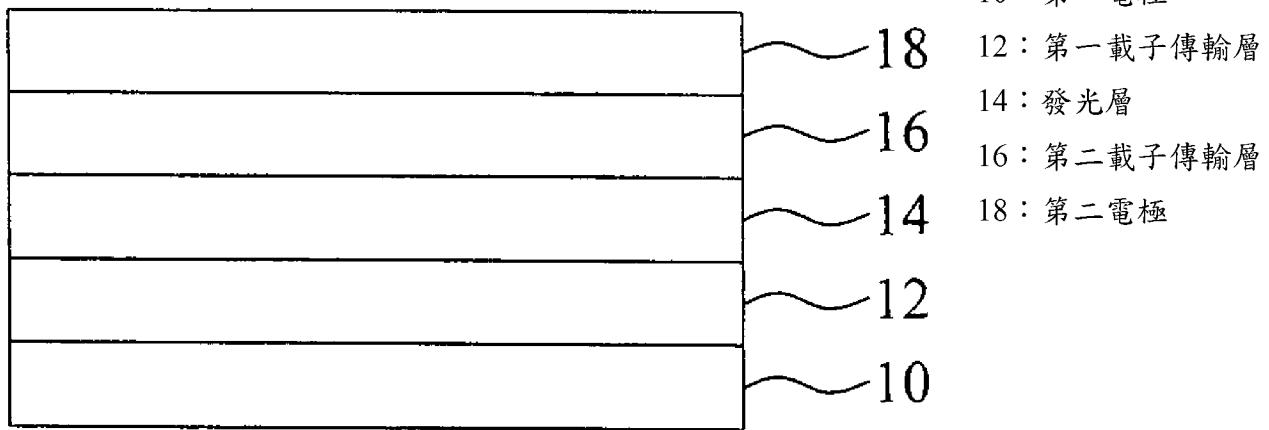
(57)摘要

提供一種具有下式(I)之化合物：



(I)

其中，各取代基之定義係如說明書所界定。該化合物可與其他有機發光材料合併用於有機發光元件發光層。本發明亦提供一種有機發光元件，係包括第一電極、第二電極、以及具有至少三層介於該第一電極與第二電極之間的有機材料層，其中，作為發光層的該層含有該式(I)化合物。此外，用以製作本發明有機發光元件之全溶液製程可避免層間互溶，而獲致製作大面積元件及降低成本之優點。



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94100190

C09C 13/561

(2006.01)

※申請日：99.1.06

※IPC 分類：C09C 21/54

(2006.01)

C09K 11/6

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

有機發光材料、使用該有機發光材料之有機發光元件
及其製法

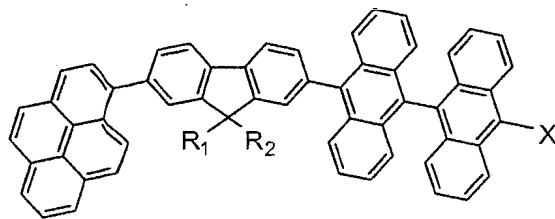
H01L 51/50

(2006.01)

ORGANIC LIGHT EMITTING MATERIAL, ORGANIC LIGHT
EMITTING ELEMENT USING THE MATERIAL AND METHOD
OF FORMING THE SAME

二、中文發明摘要：

提供一種具有下式(I)之化合物：

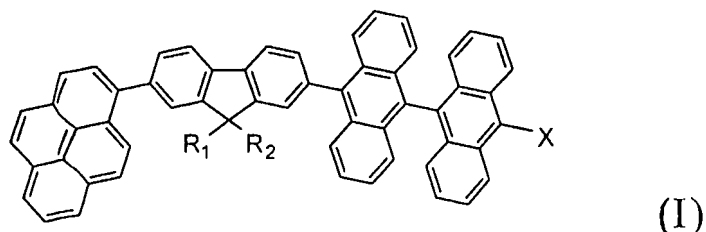


(I)

其中，各取代基之定義係如說明書所界定。該化合物可與其他有機發光材料合併用於有機發光元件發光層。本發明亦提供一種有機發光元件，係包括第一電極、第二電極、以及具有至少三層介於該第一電極與第二電極之間的有機材料層，其中，作為發光層的該層含有該式(I)化合物。此外，用以製作本發明有機發光元件之全溶液製程可避免層間互溶，而獲致製作大面積元件及降低成本之優點。

三、英文發明摘要：

A compound having the following formula (I) is proposed



wherein each of the substituents is defined by the specification. The compound may be applied to integrate with other organic light-emitting materials to form an organic light-emitting layer. The invention further provides an organic light-emitting device comprising a first electrode, a second electrode and an organic material layer, wherein the organic material layer is composed of three or more sublayers interposed between the first and second electrodes and wherein one sublayer as a light-emitting layer comprises the compound having formula (I). Further, the full-solution process of manufacturing the organic light-emitting device as disclosed in the invention can prevent the layers from being dissolved into one another, thereby providing larger scale devices with reduced costs.

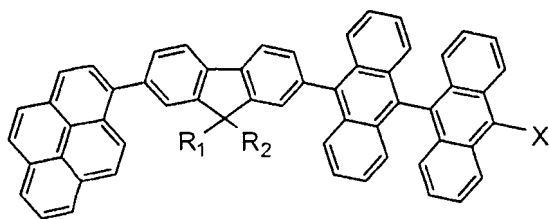
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 10 第一電極
- 12 第一載子傳輸層
- 14 發光層
- 16 第二載子傳輸層
- 18 第二電極

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於有機發光材料，特別是關於供用於有機發光元件之發光層有機發光材料及使用該有機發光材料之有機發光元件及其製法。

【先前技術】

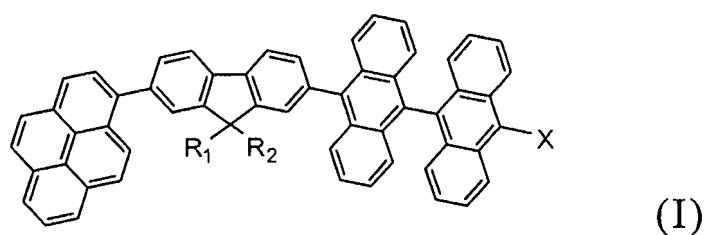
隨著有機導體、絕緣體及半導體材料的齊備，有機半導體材料在電子及光電元件的領域裡，例如有機發光元件(organic light-emitting devices, OLED)或有機發光二極體、太陽能電池、有機電晶體、或有機光偵測器等均逐漸展現實用的潛力。有機發光二極體一般可分為小分子有機發光二極體(OLED)及高分子有機發光二極體。小分子有機發光二極體是以小分子染料或顏料作為主體(host)發光材料，而高分子發光二極體則是以共軛性高分子作為發光材料。目前，一般小分子有機發光二極體皆是利用蒸鍍製程製備多層結構，然而，其製程需要在高真空室進行熱蒸鍍，且材料使用率低，因此蒸鍍製程所需的成本相當高，且因製程操作複雜，故製程速度也較慢，不適用於製造大面積之元件或裝置，故現階段小分子 OLED 的應用多在小尺寸面板。共軛高分子發光二極體一般係以有機溶劑形成溶液，以液態成型，相較於小分子 OLED，其優勢在於可利用溶液製程，降低成本且可大面積化，但由於溶液製程所引發層與層間的互溶問題，故高分子發光二極體多半為單層，致使產品無法達到產業需求。

由於高分子發光二極體的材料合成及純化對較小分子而言比較不容易，故許多研究係將小分子材料應用於溶液製程。來製備多層有機發光二極體，以達降低成本及大面積化。為達成多層結構及解決溶液製程之互溶問題，已有文獻提出改善方法，例如第 2006029725 號美國專利係揭露使第一有機層不溶於第二層沉積用溶液以達到雙層結構，然而，該專利為克服層間互溶而藉由以交聯分子作為第一有機層，而避免被溶掉，並未有一般的適用性。又例如 APPLIED PHYSICS LETTERS 92, 263301 (2008)僅揭露單一層小分子，未提及多層結構以提升其效率。例如 APPLIED PHYSICS LETTERS 93, 063302 (2008)則揭露可加入電子傳輸層及發光層兩層的小分子，但其效率表現不佳。此外，例如 APPLIED PHYSICS LETTERS 92, 093307 (2008)揭露使用黏貼方法，但無法良好控制每一層的膜厚與成膜特性。

雖然上述文獻已提出改善溶液製程的方法，但仍有諸多缺點。是以，如何將小分子發光材料應用於溶液製程，且能製作具有多層膜結構之有機發光元件，乃成業界亟需解決之課題。

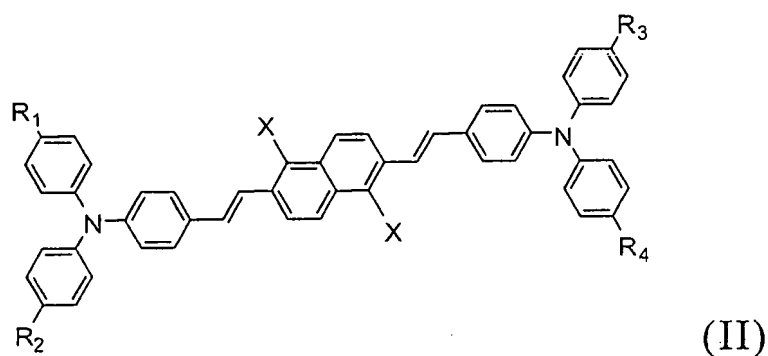
【發明內容】

為達成上揭及其他目的，本發明提供一種具有式(I)之化合物：



其中， R_1 及 R_2 各為具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基， X 為選自氫原子、具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基、具有 6 至 16 個碳原子之芳基、包含選自氮、氧或硫之雜環基、氰基、經取代之胺基或經取代之矽基。本發明之式(I)之化合物係可作為有機發光元件之發光層，具體而言，該化合物係作為該發光層之主發光材料。

本發明復提供一種具有式(II)之化合物：



其中， R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 各為具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基， X 為選自氫原子、具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基、具有 6 至 16 個碳原子之芳基、包含選自氮、氧或硫之雜環基、氰基、經取代之胺基或經取代之矽基。

另一方面，本發明提供一種有機發光元件，包括：第一電極；第二電極；介於該第一電極和第二電極之間的發光層，其中，該發光層包含本發明之式(I)化合物及式(II)化合物；形成於該發光層與第一電極之間的第一載子傳輸

層；以及形成於該發光層與第二電極之間的第二載子傳輸層。

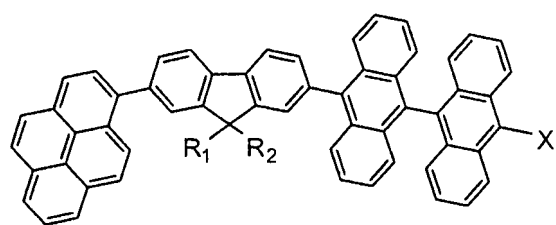
本發明復提供一種製備有機發光元件之方法，包括下列步驟：準備一基板，該基板表面上形成有第一電極和形成於其上之第一載子傳輸層；於該第一載子傳輸層上注佈有機分子溶液，其中，該有機分子溶液包含本發明之式(I)化合物及式(II)化合物；以刮刀塗佈該有機分子溶液於該基板上，以形成濕膜層；加熱該濕膜層以去除該溶劑而形成發光層；於該發光層上形成第二載子傳輸層；以及於該第二載子傳輸層上形成第二電極。

以本發明之小分子化合物作為有機發光材料，再配合刮刀塗佈技術可於全溶液狀態下得到避免層間互溶的多層結構有機發光元件，實現小分子成膜製作元件之目標，獲致製作大面積元件及降低成本之優點。

【實施方式】

以下係藉由特定的具體實施例說明本發明之實施方式，熟習此技藝之人士可由本說明書所揭示之內容輕易地瞭解本發明之優點及功效。本發明亦可藉由其它不同之實施方式加以施行或應用，本說明書中的各項細節亦可基於不同觀點與應用，在不悖離本發明所揭示之精神下賦予不同之修飾與變更。

本發明係提供一種具有式(I)之化合物：

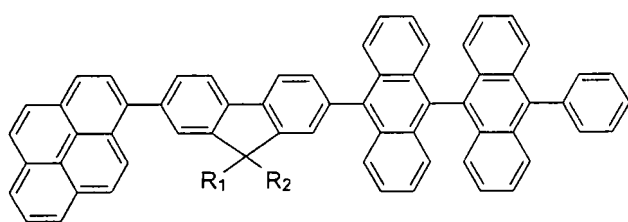


其中， R_1 及 R_2 各為具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基， X 為選自氫原子、具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基、具有 6 至 16 個碳原子之芳基、包含選自氮、氧或硫之雜環基、氰基、經取代之胺基或經取代之矽基。

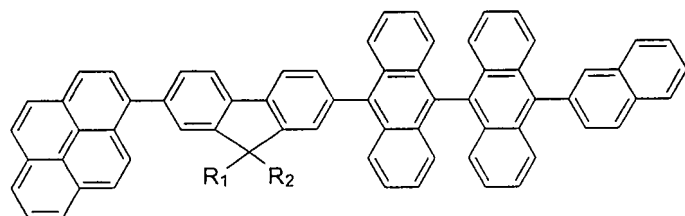
舉例而言，該直鏈或分支鏈烷基包含，但非限於甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、新戊基、第三戊基及己基。

至於 X 除可選自氫原子外，亦可視需要而使用得延長共軛結構之機團或化合物，例如，苯基或聯苯基。

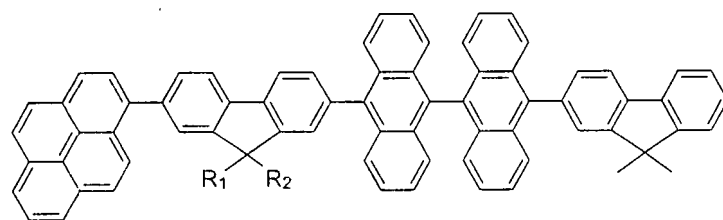
於一具體實施例中，本發明之式(I)化合物係為具有下列式(a)、式(b)、式(c)、式(d)或式(e)之化合物：



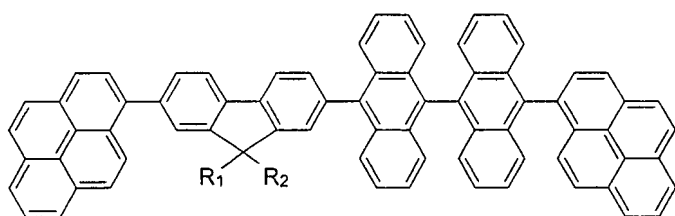
式(a)、



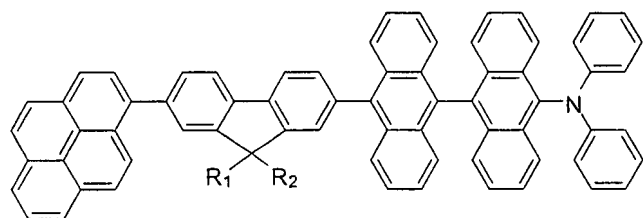
式(b)、



式(c)、



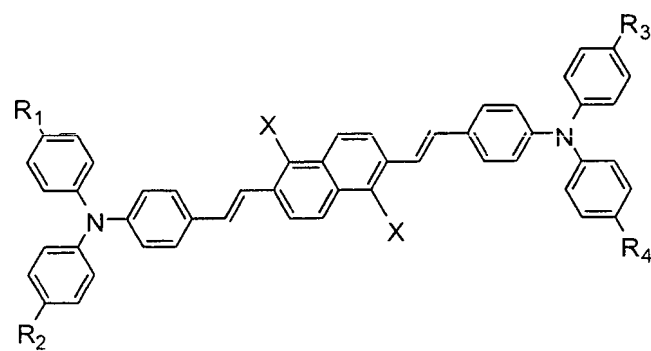
式(d)、



式(e)。

本發明之具有式(I)之化合物可用於有機發光元件之發光層，且係作為該發光層之主發光材料。

本發明復提供一種具有式(II)之化合物：



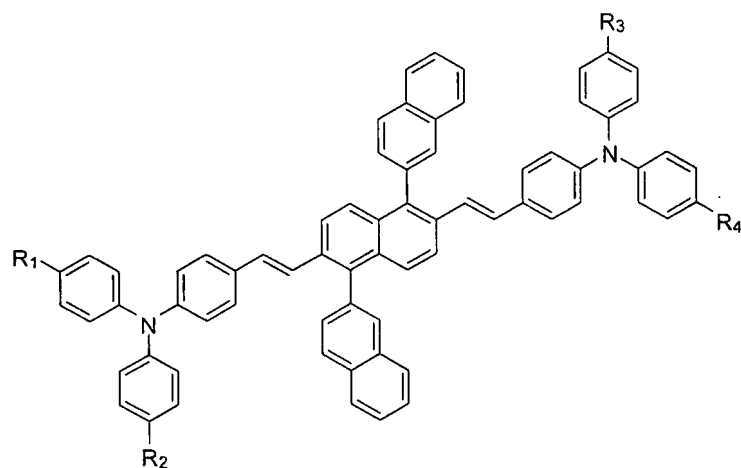
(II)

其中， R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 各為具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基， X 為選自氫原子、具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基、具有 6 至 16 個碳原子之芳基、包含選自氮、氧或硫之雜環基、氰基、經取代之胺基或經取代之矽基。

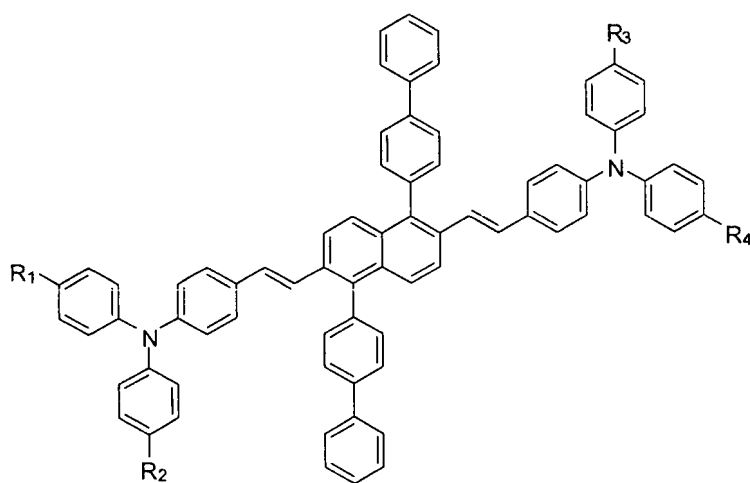
舉例而言，該直鏈或分支鏈烷基包含，但非限於甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、新戊基、第三戊基、及己基。

至於 X 除可選自氫原子外，亦可為苯基或其他芳香環，舉例而言，該式(II)之化合物係可為具有下列式(f)或式

(g)之化合物：



式(f)、



式(g)。

本發明之具有式(II)之化合物係可用於有機發光元件之發光層的摻雜物(dopant)材料，與其他有機發光材料形成組成物以形成發光層，更具體而言，該式(II)之化合物係作為該發光層之客發光材料，且與本發明式(I)之化合物形成組合物，以作為具有高發光效率之藍光有機材料。

在本發明之一具體實施例中，該發光層係包括式(I)之化合物及具有式(II)之化合物，其中，該式(II)化合物佔該式(I)化合物之 0.5 至 5 wt%，以提升光電元件的發光效率。

本發明復提供一種有機發光元件，如第 1 圖所示，係

- 顯示本發明之該有機發光元件，包括第一電極 10、第一載子傳輸層 12、發光層 14、第二載子傳輸層 16 及第二電極 18。本發明之有機發光元件係為一三明治結構，發光層 14 係介於該第一電極 10 和第二電極 18 之間，且該發光層 14 包含本發明之式(I)化合物及式(II)化合物；該第一載子傳輸層 12 係形成於該發光層 14 與第一電極 10 之間；該第二載子傳輸層 16 係形成於該發光層 14 與第二電極 18 之間。

於如第 2 圖所示之本發明另一有機發光元件，除原有的第一電極 10、第一載子傳輸層 12、發光層 14、第二載子傳輸層 16 及第二電極 18 外，復包括第一載子阻擋層 13，係設於該發光層 14 與第一載子傳輸層 12 之間。此外，該有機發光元件可復包括第二載子阻擋層 15，係設於該發光層 14 與第二載子傳輸層 16 之間。

具體而言，該第一電極為陽極，該第二電極為陰極，且該陰極包括設於該有機發光元件內側的氟化鋰層及外側的鋁層。而在此實施態樣中，該第一載子傳輸層為電洞傳輸層，該第二載子傳輸層為電子傳輸層，相對地，該第一載子阻擋層為電子阻擋層，第二載子阻擋層為電洞阻擋層。

為得到本發明之有機發光元件，本發明提供一種製備有機發光元件之方法，請參閱第 1 圖，該方法包括下列步驟：準備一基板(未圖示)，該基板表面上形成有第一電極 10 和形成於其上之第一載子傳輸層 12；於該第一載子傳輸層 12 上注佈有機分子溶液，其中，該有機分子溶液包含本發明之式(I)化合物及式(II)化合物；以刮刀塗佈該有機分子

溶液於該基板上，以形成濕膜層；加熱該濕膜層以去除該溶劑而形成發光層 14；於該發光層 14 上形成第二載子傳輸層 16；以及於該第二載子傳輸層 16 上形成第二電極 18。

若為得到如第 2 圖所示之有機發光元件，則本發明之方法復包括在注佈該有機分子溶液之前，先形成第一載子阻擋層 13，俾令該第一載子阻擋層 13 設於該發光層 14 與第一載子傳輸層 12 之間。同樣地，該方法復包括在形成該形成第二載子傳輸層 16 之前，先形成第二載子阻擋層 15，俾令該第二載子阻擋層 15 設於該發光層 14 與第二載子傳輸層 16 之間。

依據元件的製作流程，通常，第一電極為如銦錫氧化物(ITO)等透明導電材料所形成的陽極，該第二電極為陰極，且除常用的氟化鈉陰極外，於較佳實施例中，該陰極係使用包括設於該有機發光元件內側的氟化鋰層及外側的鋁層。此外，在第 2 圖所示之態樣中，通常，該第一載子傳輸層為電洞傳輸層，該第二載子傳輸層為電子傳輸層。

雖然，除了發光層外，本發明未詳細敘述其他層的製作方式，例如第一載子傳輸層及第二載子傳輸層，但其他層的製作皆可透過如發光層般的步驟，藉由刮塗溶液的方式形成膜層。亦即，例如將載子傳輸材料溶解於有機溶劑中，再將含載子傳輸材料之溶液注佈至欲塗佈表面上，以刮刀均勻塗佈以形成濕膜層，接著加熱該濕膜層以去除溶劑得到所欲之膜層。

另一方面，為得到均勻薄膜，刮刀與基板之間距大於

或等於 $30\text{ }\mu\text{m}$ ，可使形成的薄膜厚度較為均勻，一般而言，整面薄膜不同位置的膜厚差異可控制於 10nm 以內。同樣的結果，亦可於 $50\text{ }\mu\text{m}$ 、 $90\text{ }\mu\text{m}$ 甚至是 $120\text{ }\mu\text{m}$ 之間距的實施例中得到。

較佳地，該刮刀之刀口係具有如第 3 圖所示之線形結構，與習知面狀結構刮刀(即與溶液間之接觸為面接觸者)相比，使用線形或刃形刮刀可減少塗佈表面之波浪狀紋路，達到更為均勻之塗佈效果。而於較佳實施態樣中，刮刀 30 係依箭頭 A 所示方向塗佈，刮刀 30 具有刮塗有機分子溶液 31 之第一表面 301 及相對於該第一表面 301 的第二表面 302，該第一及第二表面 301、302 收斂處即為線形或刃形刀口 303，在此較佳實施例中，第二表面 302 靠近所刮塗溶液之位置係一平直表面，雖無較具體之理論，但實施上，相較於具有圓弧接觸面之棒形刮刀，該平直表面確實可消除波浪狀紋路。該紋路的消失應係平直的第二表面與所刮塗溶液(濕膜層)之夾角大於圓弧接觸面所形成者所致，及/或因第二表面與基板或所刮塗溶液表面接近直角，甚至是大於直角的結果。若以裝置的角度來看，係指第二表面靠近該基板之位置係一平直表面，第二表面與該基板之夾角約為直角。

總括而言，依據本發明之方法製備具有多層結構之有機發光元件時，主要係依序重複有機分子溶液之塗佈、刮刀塗佈以及加熱等步驟，據此，可形成具有多層結構之有機發光元件。當然，重複實施上述步驟，即可形成具有所

欲層數之有機發光元件，且係以全溶液製程製備均勻塗佈之多層結構，適用於大面積光電元件之製程。

一般而言，可以加熱板(hot plate)、紅外線加熱器、熱風加熱裝置等來進行加熱，且加熱濕膜層之溫度係可設定在 40°C 至 800°C 之間來進行。較佳者，該溫度係可設定在 40°C 至 200°C 之間。

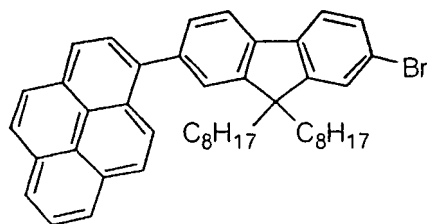
以下將以實施例進一步說明本發明，惟該等實施例僅為例示之用，而非用以限制本發明。

合成例 1

代表性之式(I)化合物之合成

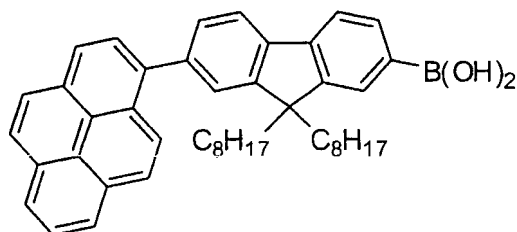
步驟 1

於 250 毫升三頸瓶中加入 100 毫升甲苯及 50 毫升乙醇，以氮氣除氧 30 分鐘，於氮氣下加入 4.9 克 1-芘硼酸(pyrene-1-boronic acid, 20 毫莫耳)、12.1 克之 7-二溴-9,9-二正辛基芴(22 毫莫耳)、0.2 克四三苯基膦鈀($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 及 50 毫升 2M 碳酸鈉(Na_2CO_3)溶液於瓶中，升溫至 60°C 並攪拌反應隔夜，反應液過濾後以水及甲苯萃取，有機層除水後進行減壓濃縮，再以矽膠管柱純化以獲得 7.8 克具有下式結構之產物 2-溴-7-芘基-9,9-二正辛基芴(產率 58%)



步驟 2

將 100 毫升三頸瓶除水後，在氮氣下加入除水後的 50 毫升四氫呋喃，將 6.7 克 2-溴-7-芘基-9,9-二正辛基芴(10 毫莫耳)加入瓶中並攪拌至全溶，於降溫至 -70°C 後，緩慢滴入 6.3 毫升(10 毫莫耳)的 1.6M 正丁基鋰，滴完後攪拌 1 小時，再於 -70°C 下滴入 1.6 克的硼酸三甲酯，滴完後自然回溫攪拌隔夜，反應液以 50 毫升的 2M 鹽酸溶液酸化後，移去水層，將有機層濃縮後獲得 5.8 克具有下式結構之粗產物 7-(芘基)-9,9-二正辛基芴-2-硼酸(產率 91%)，不純化直接進行下一步反應。



步驟 3

於 250 毫升三頸瓶加入 100 毫升甲苯及 50 毫升乙醇，以氮氣除氧 30 分鐘後，於氮氣下加入 5.7 克之 7-(芘基)-9,9-二正辛基芴-2-硼酸(9 毫莫耳)、3.9 克之 10-溴-9,9-聯萘(9 毫莫耳)、0.2 克 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 及 23 毫升 2M Na_2CO_3 溶液於瓶中，升溫至 60°C 攪拌反應隔夜，反應液過濾後，以二氯甲烷清洗固體，合併有機溶液層，將有機層除水後進行減壓濃縮，以矽膠管柱純化獲得 3.9 克產物 1-(7-(9,9'-聯萘-10-基)-9,9-二辛基-9H-芴-2-基)芘(產率 46.3%)。

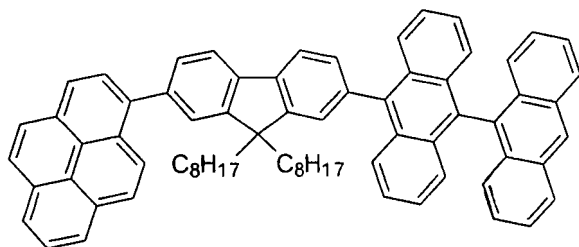
分析資料

FAB MS : $m/z = 943$, 500Hz NMR in CDCl_3 : 0.87(t, 6H),

1.28~1.32(m, 24H), 1.85(t, 4H), 7.35~7.50(m, 12H), 7.56(d, 1H), 7.60~7.63(m, 2H), 7.75(d, 1H), 7.78~7.81(d, 2H), 7.99~8.27(m, 13H), 8.52 (s, 1H)

溶於四氫呋喃中測得之 UV/PL : 257nm/422nm ;

DSC 裂解溫度 : 340°C (0.5% 重量損失)

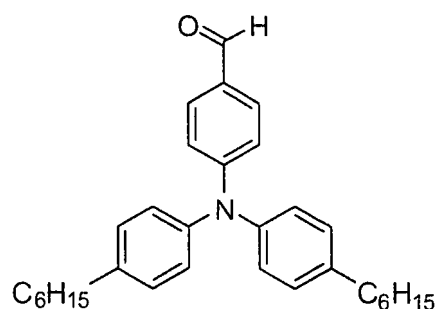


合成例 2

代表性之式(II)化合物之合成

步驟 1

於 500 毫升除水後之圓底瓶中，加入 20 毫升二甲基甲醯胺(DMF)，冰浴下滴入 15.3 克三氯氧磷(POCl_3)(0.1 莫耳)，滴完後於 5 至 10°C 下攪拌 10 分鐘，將 38 克 N-苯基-N,N-二(4-正己基苯基)苯胺(91 毫莫耳)溶於 200 毫升 DMF 中，緩慢滴入反應瓶中，滴完後，加熱至 60 至 70°C，反應隔夜後，將反應液緩慢倒入 1 升水中，以 20 wt% 氫氧化鈉溶液將其中和至 PH 值為中性後，以醋酸乙酯萃取，取有機層減壓濃縮濃縮，最後以矽膠管柱純化以獲得 29.6 克具有下式結構之產物 (產率 73%)。



步驟 2

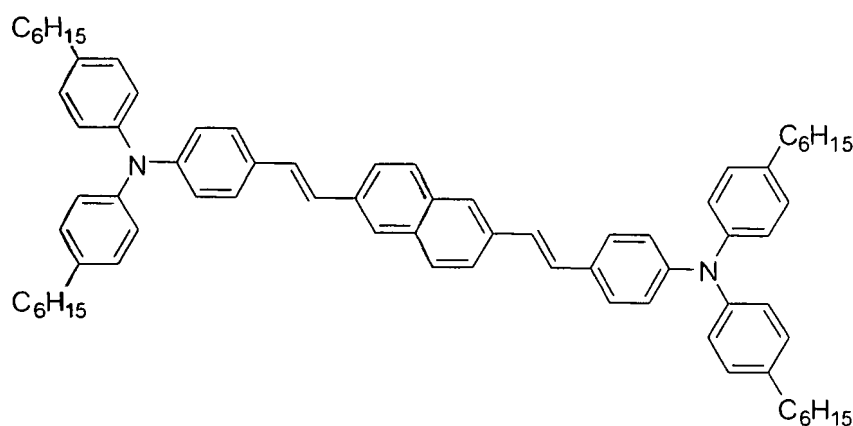
於 100 毫升三頸瓶加入 3.1 克之 2,6-二(溴甲基) 萘(10 毫莫耳)及 30 毫升亞磷酸三乙酯，升溫至迴流後反應 3 小時，接著在低真空下將溶劑蒸出後，以除水過的 60 毫升四氫呋喃將殘餘物溶解，倒入一烘過的 500 毫升三頸瓶中，再加入除水過的 200 毫升四氫呋喃、9.8 克之步驟 1 產物(22 毫莫耳)，攪拌均勻後，再加入 4.5 克三級丁醇鉀(potassium-tert-butoxide)，升溫至 60°C 反應隔夜，以水及二氯甲烷萃取反應液，將有機層除水後減壓濃縮，以矽膠管柱純化獲得 4.2 克具有下式結構之產物 4,4'-(1E,1'E)-2,2'-(萘-2,6-二基)雙(乙烯-2,1-二基)雙(N,N-雙(4-己基苯基)苯胺(產率 41.5%)。

分析資料

FAB MS: $m/z = 1011$; 500Hz NMR in CDCl₃: 0.86(m, 12H), 1.28~1.37(m, 24H), 1.62 (m, 8H), 2.58 (t, 8H), 6.54~6.68 (m, 12H), 6.88~6.93(d, 4H), 7.09(m, 8H), 7.67~7.73(m, 6H), 7.85(d, 2H), 7.91(s, 2H)

溶於四氫呋喃中測得之 UV/PL: 414 nm/475 nm ;

DSC 裂解溫度: 330°C (0.5% 重量損失)

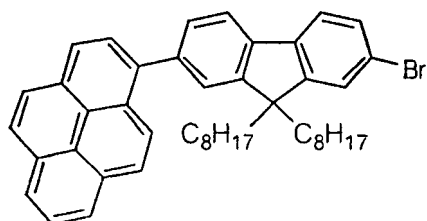


合成例 3

代表性之式(a)化合物之合成

步驟 1

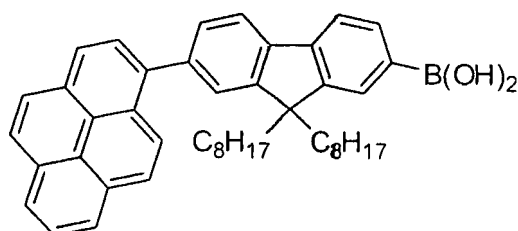
於 250 毫升三頸瓶中加入 100 毫升甲苯及 50 毫升乙醇，以氮氣除氧 30 分鐘，於氮氣下加入 4.9 克 1-芘硼酸 (pyrene-1-boronic acid, 20 毫莫耳)、12.1 克之 7-二溴-9,9-二正辛基芴 (22 毫莫耳)、0.2 克四三苯基膦鉀 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 及 50 毫升 2M 碳酸鈉 (Na_2CO_3) 溶液於瓶中，升溫至 60°C 並攪拌反應隔夜，反應液過濾後以水及甲苯萃取，有機層除水後進行減壓濃縮，再以矽膠管柱純化以獲得 7.8 克具有下式結構之產物 2-溴-7-芘基-9,9-二正辛基芴 (產率 58%)



步驟 2

將 100 毫升三頸瓶除水後，在氮氣下加入除水後的 50

毫升四氫呋喃，將 6.7 克 2-溴-7-芘基-9,9-二正辛基芴(10 毫莫耳)加入瓶中並攪拌至全溶，於降溫至 -70°C 後，緩慢滴入 6.3 毫升(10 毫莫耳)的 1.6M 正丁基鋰，滴完後攪拌 1 小時，再於 -70°C 下滴入 1.6 克的硼酸三甲酯，滴完後自然回溫攪拌隔夜，反應液以 50 毫升的 2M 鹽酸溶液酸化後，移去水層，將有機層濃縮後獲得 5.8 克具有下式結構之粗產物 7-(芘基)-9,9-二正辛基芴-2-硼酸(產率 91%)，不純化直接進行下一步反應。



步驟 3

於 250 毫升三頸瓶加入 100 毫升甲苯及 50 毫升乙醇，以氮氣除氧 30 分鐘後，於氮氣下加入 6.35 克之 7-(芘基)-9,9-二正辛基芴-2-硼酸(10 毫莫耳)、5.1 克之 10-溴-10'-苯基-9,9-聯萘(10 毫莫耳)、0.2 克 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 及 20 毫升 2M Na_2CO_3 溶液於瓶中，升溫至 60°C 攪拌反應隔夜，反應液過濾後，以二氯甲烷清洗固體，合併有機溶液層，將有機層除水後進行減壓濃縮，以矽膠管柱純化以獲得 3.6 克式(a)產物(產率 35.3%)。

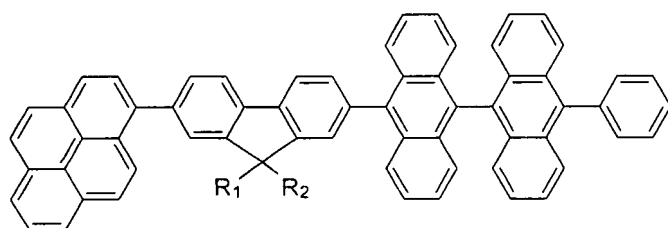
分析資料

FAB MS: $m/z = 1019$, 500Hz NMR in CDCl_3 : 0.87(t, 6H), 1.28~1.32(m, 24H), 1.85(t, 4H), 7.35~7.57(m, 18H),

7.60~7.63(m, 2H), 7.75(d, 1H), 7.78~7.81(d, 2H),
7.99~8.27(m, 13H)

溶於四氫呋喃中測得之 UV/PL : 262nm/430nm;

DSC 裂解溫度: 360°C (0.5% 重量損失)

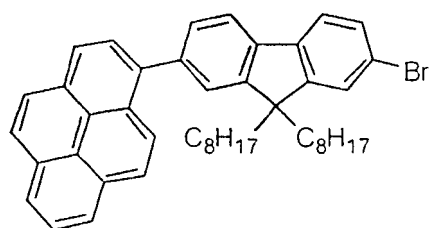


合成例 4

代表性之式(e)化合物之合成

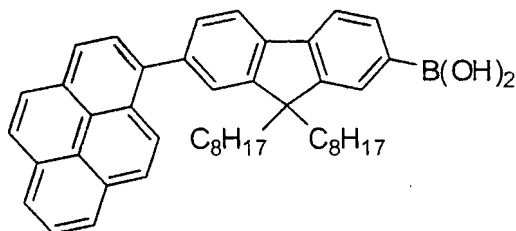
步驟 1

於 250 毫升三頸瓶中加入 100 毫升甲苯及 50 毫升乙醇，以氮氣除氧 30 分鐘，於氮氣下加入 4.9 克 1-芘硼酸 (pyrene-1-boronic acid, 20 毫莫耳)、12.1 克之 7-二溴-9,9-二正辛基芴(22 毫莫耳)、0.2 克四三苯基膦鉀($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 及 50 毫升 2M 碳酸鈉(Na_2CO_3)溶液於瓶中，升溫至 60°C 並攪拌反應隔夜，反應液過濾後以水及甲苯萃取，有機層除水後進行減壓濃縮，再以矽膠管柱純化獲得 7.8 克具有下式結構之產物 2-溴-7-芘基-9,9-二正辛基芴(產率 58%)



步驟 2

將 100 毫升三頸瓶除水後，在氮氣下加入除水後的 50 毫升四氫呋喃，將 6.7 克 2-溴-7-芘基-9,9-二正辛基芴(10 毫莫耳)加入瓶中並攪拌至全溶，於降溫至 -70°C 後，緩慢滴入 6.3 毫升(10 毫莫耳)的 1.6M 正丁基鋰，滴完後攪拌 1 小時，再於 -70°C 下滴入 1.6 克的硼酸三甲酯，滴完後自然回溫攪拌隔夜，反應液以 50 毫升的 2M 鹽酸溶液酸化後，移去水層，將有機層濃縮後獲得 5.8 克具有下式結構之粗產物 7-(芘基)-9,9-二正辛基芴-2-硼酸(產率 91%)，不純化直接進行下一步反應。



步驟 3

於 250 毫升三頸瓶加入 100 毫升甲苯及 50 毫升乙醇，以氮氣除氧 30 分鐘後，於氮氣下加入 7.0 克之 7-(芘基)-9,9-二正辛基芴-2-硼酸(11 毫莫耳)、6.6 克之 10-溴-10'-N,N-二苯基胺基-9,9-聯萘(11 毫莫耳)、0.22 克 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 及 25 毫升 2M Na_2CO_3 溶液於瓶中，升溫至 60°C 攪拌反應隔夜，反應液過濾後，以二氯甲烷清洗固體，合併有機溶液層，將有機層除水後進行減壓濃縮，以矽膠管柱純化獲得 4.1

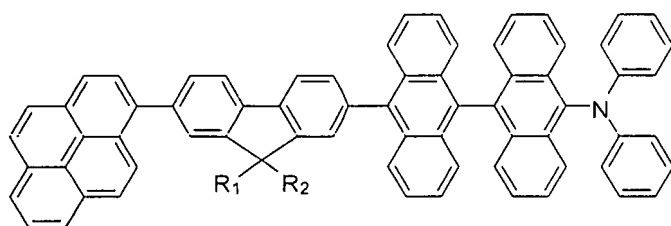
克式(e)產物(產率 33.6%)。

分析資料

FAB MS : $m/z = 1111$, 500Hz NMR in $CDCl_3$: 0.87(t, 6H), 1.28~1.32(m, 24H), 1.85(t, 4H), 6.72 (d, 4H), 6.88(m, 2H), 7.15(m, 4H), 7.35~7.50(m, 12H), 7.56(d, 1H), 7.60~7.63(m, 2H), 7.75(d, 1H), 7.78~7.81(d, 2H), 7.99~8.27(m, 13H),

溶於四氫呋喃中測得之 UV/PL : 256nm/435nm;

DSC 裂解溫度: 360°C (0.5%重量損失)



以下係利用本發明之全溶液製程與利用蒸鍍製程分別製備有機發光元件之實施例。

實施例 1

〔利用全溶液製程製備有機發光元件〕

取一鍍有 ITO 之玻璃基板，其係經使用丙酮及超音波振盪將該 ITO 玻璃基板電極(陽極)洗淨。並以 UV/臭氧清潔，再將聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)：聚(苯乙烯磺酸) (poly-(3,4-ethylenedioxythiophene):poly-(styrenesulfonate) , (PEDOT:PSS))旋轉塗佈於該基板上，形成電洞傳輸層。接著將 1wt% 之 N,N'-雙(萘-1-基)-N,N'-雙(苯基)-9,9-二甲基-1-芴 (N,N'-bis(naphthalene-1-yl)-N,N'-bis(phenyl)-9,9-dimethyl-1-fluorene) 塗佈於該基板上，形成發光層。

9,9-dimethyl-1-fluorene)(DMFL-NPB) 氯苯溶液塗佈於電洞傳輸層上並以刮刀塗佈以形成濕膜層，其中，刮刀與刮塗表面之間距為 $60\ \mu\text{m}$ ，接著以加熱板在 120°C 加熱 10 分鐘去除溶劑進而形成 30nm 厚之電子阻擋層。接著，同樣以刮刀塗佈形成 40nm 厚之發光層，係將合成例 1 及合成例 2 之化合物以重量比 100:2.36 的比例溶解於甲醇中，其中，合成例 1 及合成例 2 之化合物總重占甲醇的 0.5wt%。再以 1,3,5- 參 (N- 苯基苯并咪唑 -2- 基) 苯) (1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazol-2-yl)benzene, TPBi) 藉由刮刀塗佈形成電子傳輸層，最後以習知方法依序形成氟化鋰及鋁陰極。

比較例 1

〔利用蒸鍍製程製備有機發光元件〕

以一般習知之蒸鍍方法，於鍍有 ITO 之玻璃基板上依序蒸鍍形成如實施例 1 層結構之電洞傳輸層、電子阻擋層、發光層、電子傳輸層及陰極，即完成元件之製作。

針對實施例 1 及比較例 1 所製得之有機發光元件，施以一特定電壓以進行驅動，測量電流效率及亮度，再以光度計進行電激發光光譜測量，所測得的光譜係如第 6 圖所示。

由第 4 圖可知，在亮度 $1200\ \text{cd}/\text{m}^2$ 時，全溶液製程的元件效率為 $4.8\ \text{cd}/\text{A}$ ，極接近蒸鍍製程的元件效率 $6.1\ \text{cd}/\text{A}$ 。此外，利用本發明之全溶液製程的製備方法，可具有較低之成本及製程快速之優勢，適用於製造大面積之元

件或裝置。

由第 5 圖可知，本發明之元件具有與蒸鍍製程之元件相當之電流密度。由第 6 圖之元件光譜圖可發現，以全溶液製程的元件與以蒸鍍製程的元件具有相當的發光強度，由此可知，將本發明之化合物作為有機發光材料以用於光電元件之發光層確實具有優異之發光效果。另外，由於光譜圖中並無明顯的紅移現象，可知經本發明方法所製得之元件在層間並無互溶現象產生。是以，本發明以刮刀塗佈技術製備有機發光元件，不僅可製得多層膜結構之有機發光元件，亦可解決於溶液製程所引發層與層間的互溶問題。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係顯示本發明之有機發光元件構造之剖視圖；

第 2 圖係顯示本發明之另一有機發光元件構造之剖視圖；

第 3 圖係顯示本發明藉由刮刀塗佈有機分子溶液之方法示意圖；

第 4 圖係根據本發明全溶液製程與一般蒸鍍製程所得之有機發光元件的比較曲線圖；

第 5 圖係根據本發明全溶液製程與一般蒸鍍製程所得之有機發光元件的比較曲線圖；以及

第 6 圖係根據本發明全溶液製程與一般蒸鍍製程所得之有機發光元件的光譜圖。

【主要元件符號說明】

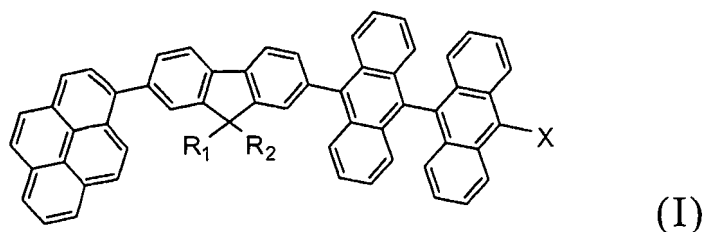
10 第一電極

- 12 第一載子傳輸層
- 13 第一載子阻擋層
- 14 發光層
- 15 第二載子阻擋層
- 16 第二載子傳輸層
- 18 第二電極
- 30 刮刀
- 31 有機分子溶液
- 301 第一表面
- 302 第二表面
- 303 刀口
- A 箭頭



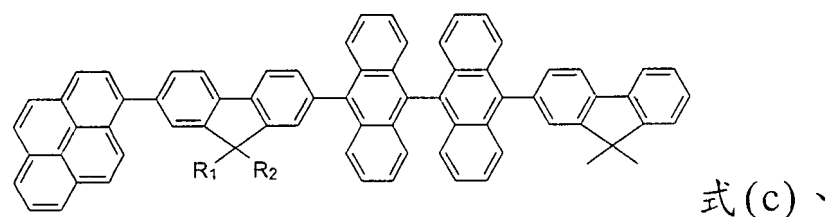
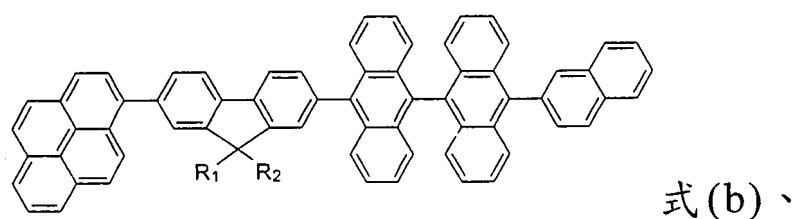
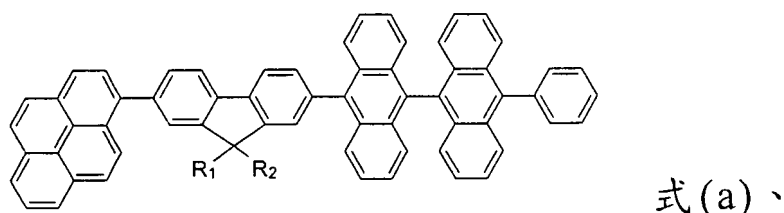
七、申請專利範圍：

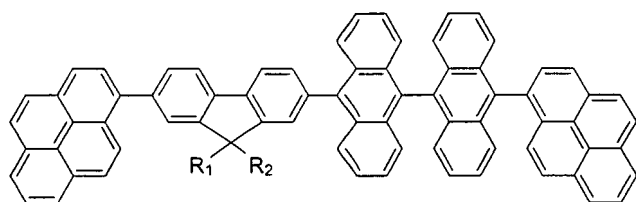
1. 一種具有式(I)之化合物：



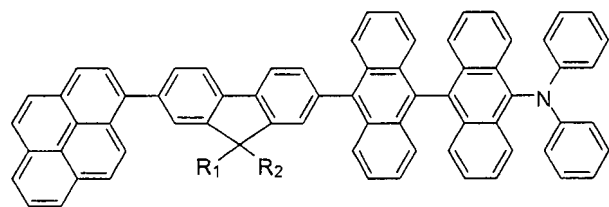
其中， R_1 及 R_2 各為具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基， X 為選自氫原子、具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基、具有 6 至 16 個碳原子之芳基、包含選自氮、氧或硫之雜環基、氰基、經取代之胺基或經取代之矽基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中，該式(I)之化合物係為具有下列式(a)、式(b)、式(c)、式(d)或式(e)之化合物：



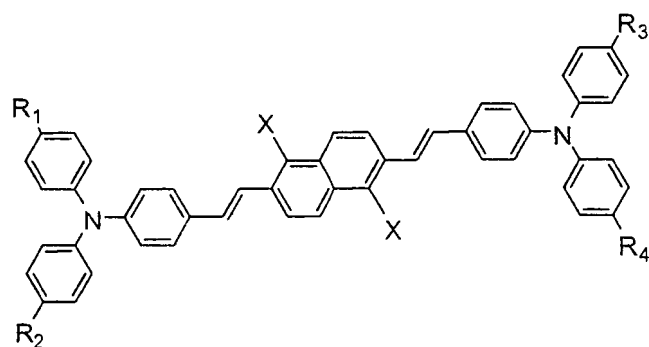


式(d)、



式(e)。

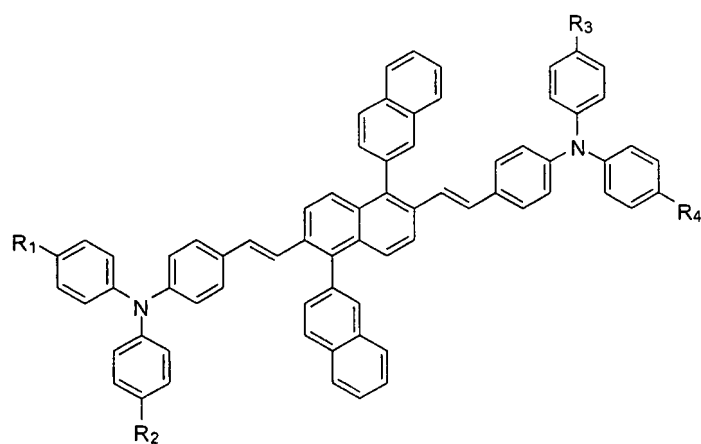
3. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，係用於有機發光元件之發光層。
4. 如申請專利範圍第 3 項之化合物，係作為該發光層之主發光材料。
5. 一種具有式(II)之化合物：



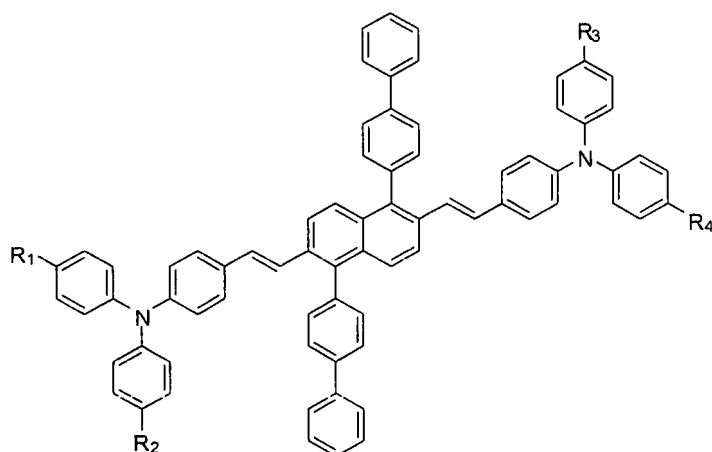
(II)

其中， R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 各為具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基， X 為選自氫原子、具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基、具有 6 至 16 個碳原子之芳基、包含選自氮、氧或硫之雜環基、氰基、經取代之胺基或經取代之矽基。

6. 如申請專利範圍第 5 項之化合物，其中， X 係苯基。
7. 如申請專利範圍第 5 項之化合物，其中，該式(II)之化合物係為具有下列式(f)或式(g)之化合物：



式(f)、



式(g)。

8. 如申請專利範圍第 5 項之化合物，係用於有機發光元件之發光層。
9. 如申請專利範圍第 8 項之化合物，係作為該發光層之客發光材料。
10. 一種有機發光元件，包括：

第一電極；

第二電極；

介於該第一電極和第二電極之間的發光層，其中，該發光層包含如申請專利範圍第 1 或 2 項之式(I)化合物及如申請專利範圍第 5 至 7 項中任一項之式(II)化合物；

形成於該發光層與第一電極之間的第一載子傳輸層；以及

形成於該發光層與第二電極之間的第二載子傳輸層。

- 11.如申請專利範圍第 10 項所述之有機發光元件，其中，該式(II)化合物佔該式(I)化合物之 0.5 至 5 wt%。
- 12.如申請專利範圍第 10 項所述之有機發光元件，復包括第一載子阻擋層，係設於該發光層與第一載子傳輸層之間。
- 13.如申請專利範圍第 12 項所述之有機發光元件，復包括第二載子阻擋層，係設於該發光層與第二載子傳輸層之間。
- 14.如申請專利範圍第 10 項所述之有機發光元件，其中，該第一電極為陽極，該第二電極為陰極。
- 15.如申請專利範圍第 14 項所述之有機發光元件，其中，該陰極包括設於該有機發光元件內側的氟化鋰層及外側的鋁層。
- 16.如申請專利範圍第 15 項所述之有機發光元件，其中，該第一載子傳輸層為電洞傳輸層，該第二載子傳輸層為電子傳輸層。
- 17.一種製備有機發光元件之方法，包括下列步驟：

準備一基板，該基板表面上形成有第一電極和形成於其上之第一載子傳輸層；

於該第一載子傳輸層上注佈有機分子溶液，其中，該有機分子溶液包含如申請專利範圍第 1 或 2 項之式(I)化合物及如申請專利範圍第 5 至 7 項中任一項之式(II)

化合物；

以刮刀塗佈該有機分子溶液於該基板上，以形成濕膜層；

加熱該濕膜層以去除該溶劑而形成發光層；

於該發光層上形成第二載子傳輸層；以及

於該第二載子傳輸層上形成第二電極。

18.如申請專利範圍第 17 項之方法，其中，該式(II)化合物佔該式(I)化合物之 0.5 至 5 wt%。

19.如申請專利範圍第 17 項之方法，復包括在塗佈該有機分子溶液之前形成第一載子阻擋層，俾令該第一載子阻擋層設於該發光層與第一載子傳輸層之間。

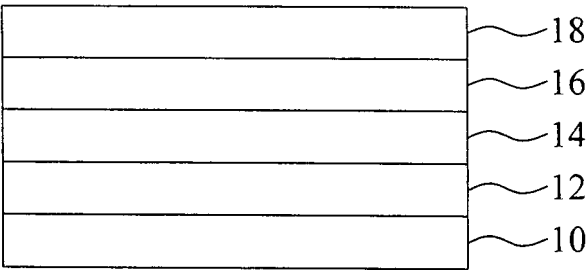
20.申請專利範圍第 17 項之方法，復包括在形成該形成第二載子傳輸層之前形成第二載子阻擋層，俾令該第二載子阻擋層設於該發光層與第二載子傳輸層之間。

21.如申請專利範圍第 17 項之方法，其中，該第一電極為陽極，該第二電極為陰極，且該陰極包括設於該有機發光元件內側的氟化鋰層及外側的鋁層。

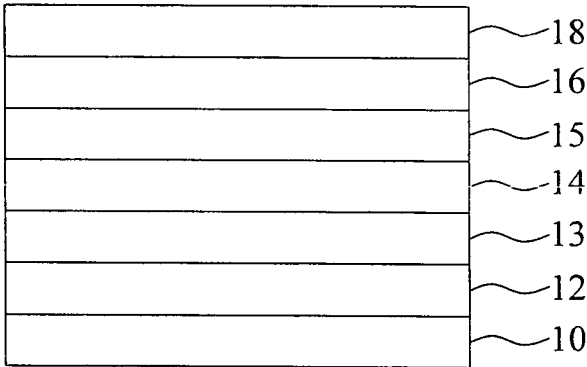
22.如申請專利範圍第 21 項之方法，其中，該第一載子傳輸層為電洞傳輸層，該第二載子傳輸層為電子傳輸層。

23.如申請專利範圍第 17 項之方法，其中，該第一載子傳輸層係藉由刮塗溶液的方式形成。

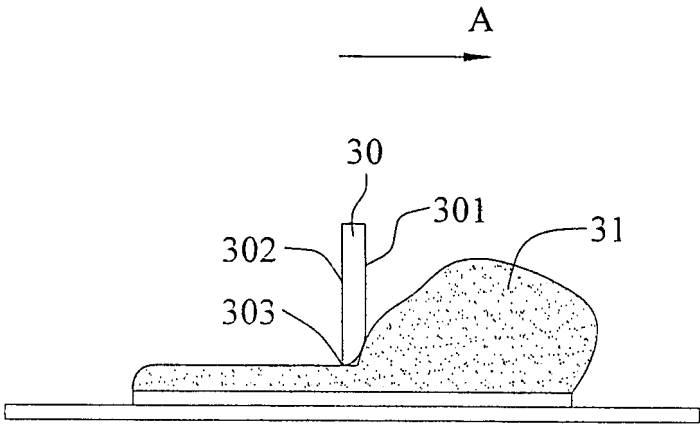
24.如申請專利範圍第 17 項之方法，其中，係藉由刮塗溶液的方式形成該第二載子傳輸層。



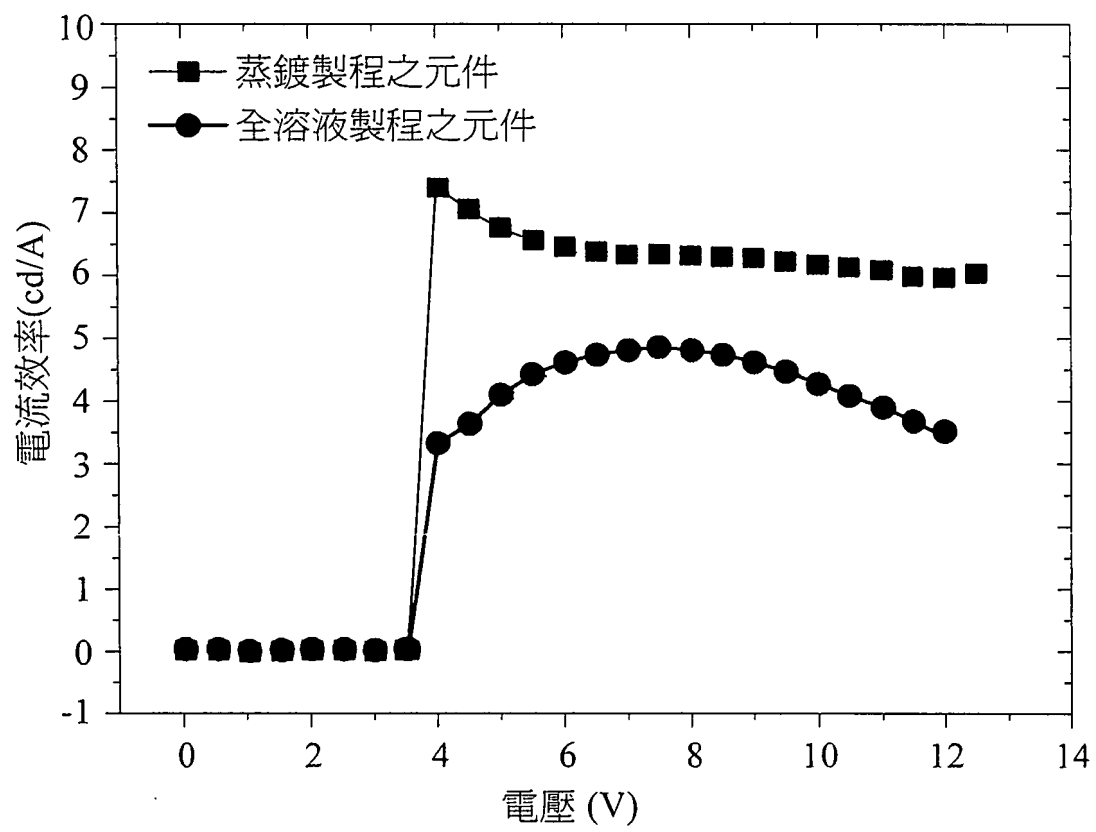
第1圖



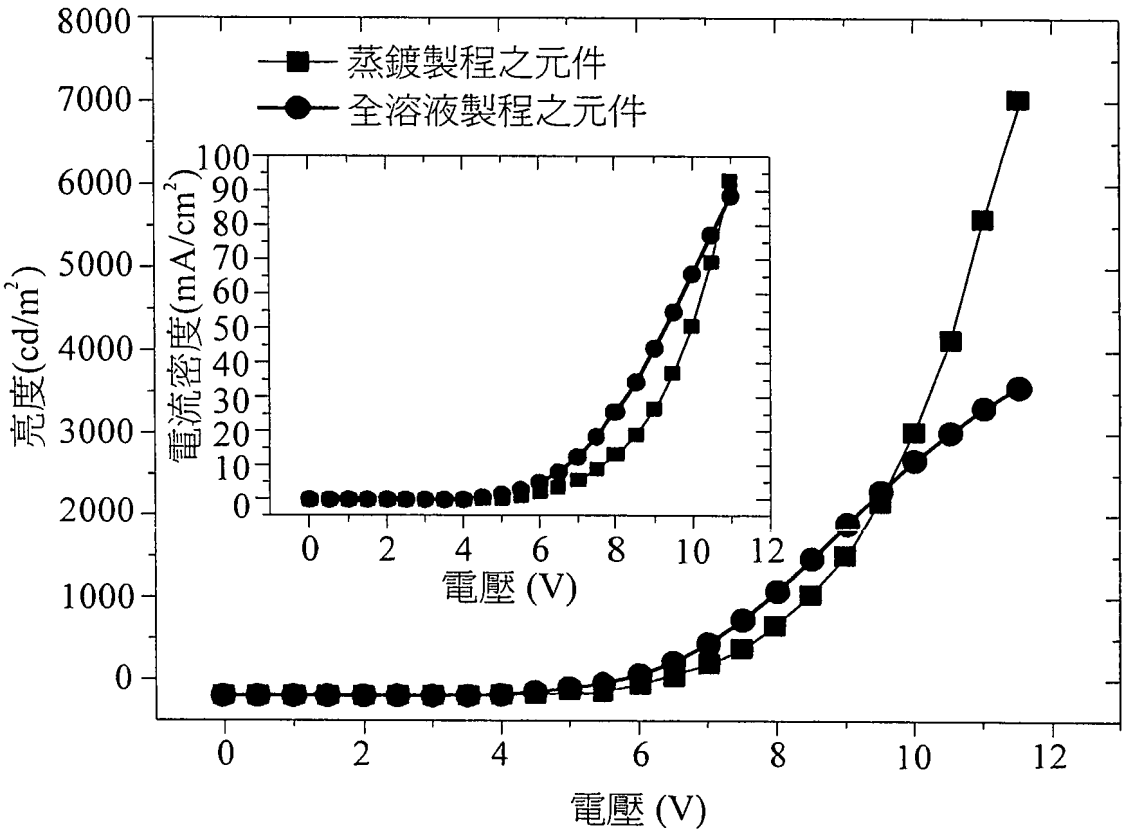
第2圖



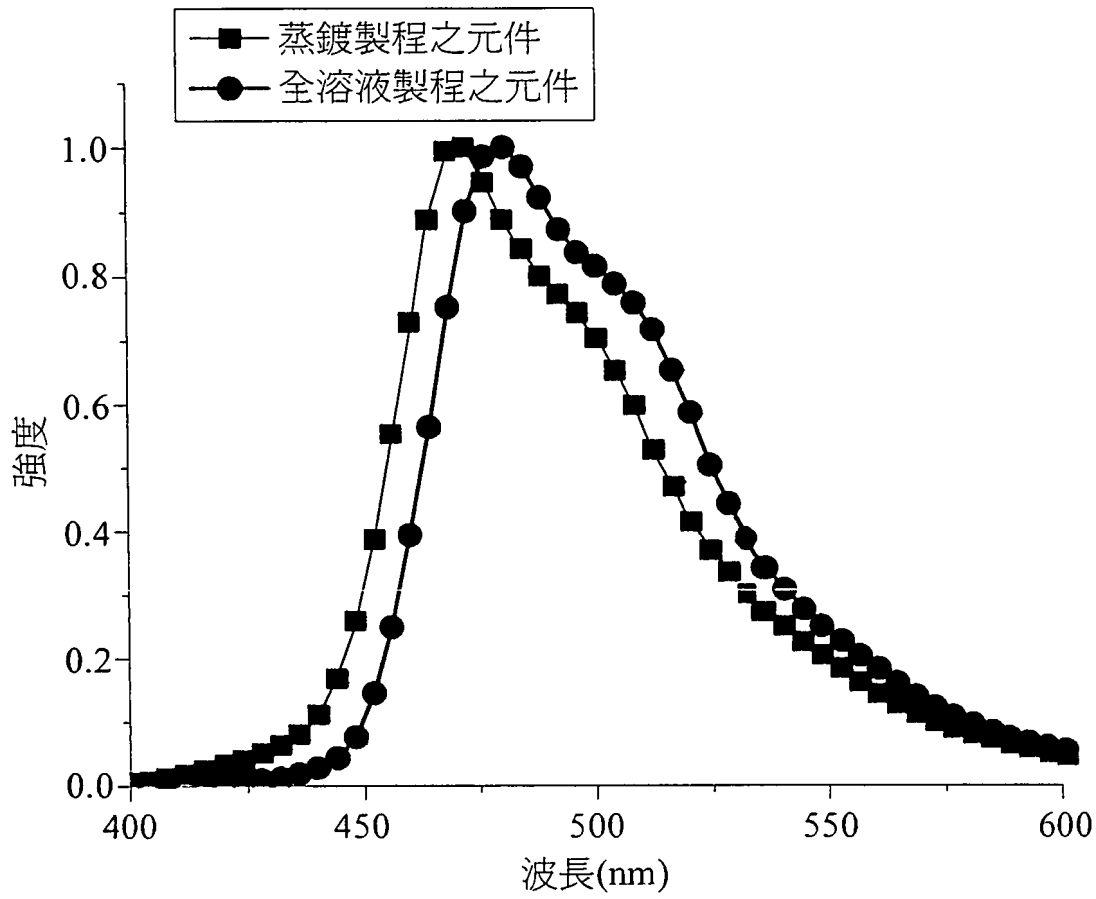
第3圖



第4圖



第5圖



第6圖

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99/00150

C07C 17/60

(2006.01)

※申請日：49.1.6

※IPC 分類：

C07C 21/54

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C09K 1/06

(2006.01)

有機發光材料

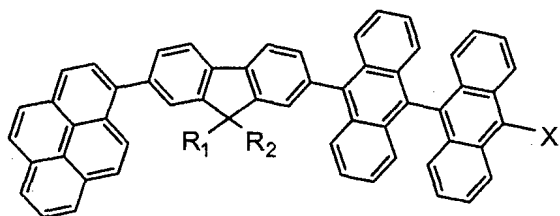
ORGANIC LIGHT EMITTING MATERIAL

二、中文發明摘要：

H01L 51/50

(2006.01)

提供一種具有下式(I)之化合物：

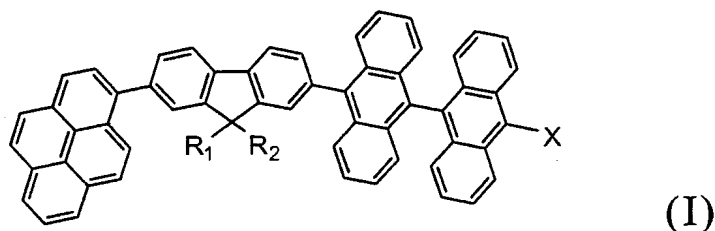


(I)

其中，各取代基之定義係如說明書所界定。該化合物可與其他有機發光材料合併用於有機發光元件發光層。

三、英文發明摘要：

A compound having the following formula (I) is proposed



wherein each of the substituents is defined by the specification. The compound may be applied to integrate with other organic light-emitting materials to form an organic light-emitting layer. The invention further provides an organic light-emitting device comprising a first electrode, a second electrode and an organic material layer, wherein the organic material layer is composed of three or more sublayers interposed between the first and second electrodes and wherein one sublayer as a light-emitting layer comprises the compound having formula (I).

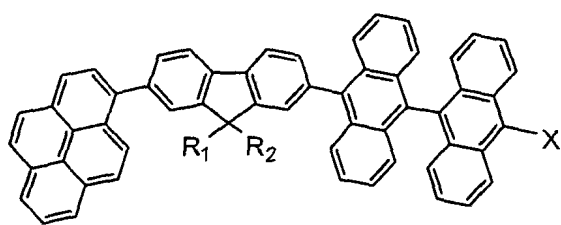
六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於有機發光材料，特別是關於供用於有機發光元件之發光層有機發光材料。

【先前技術】

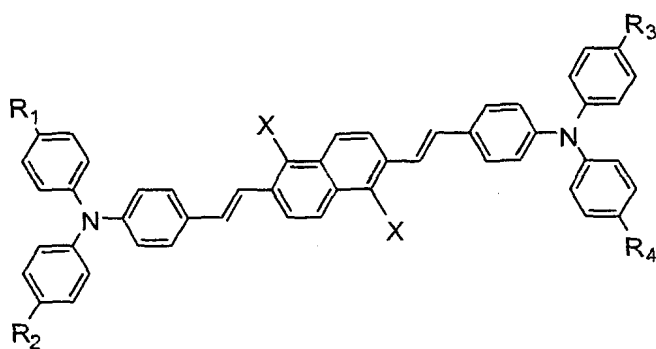
隨著有機導體、絕緣體及半導體材料的技術成熟，有機半導體材料在電子及光電元件的領域裡，例如有機發光元件(organic light-emitting devices, OLED)或有機發光二極體、太陽能電池、有機電晶體、或有機光偵測器等均逐漸展現實用的潛力。有機發光二極體一般可分為小分子有機發光二極體(OLED)及高分子有機發光二極體。小分子有機發光二極體是以小分子染料或顏料作為主體(host)發光材料，而高分子發光二極體則是以共軛性高分子作為發光材料。目前，一般小分子有機發光二極體皆是利用蒸鍍製程製備多層結構，然而，其製程需要在高真空室進行熱蒸鍍，且材料使用率低，因此蒸鍍製程所需的成本相當高，且因製程操作複雜，故製程速度也較慢，不適用於製造大面積之元件或裝置，故現階段小分子 OLED 的應用多在小尺寸面板。共軛高分子發光二極體一般係以有機溶劑形成溶液，以液態成型，相較於小分子 OLED，其優勢在於可利用溶液製程，降低成本且可大面積化，但由於溶液製程所引發層與層間的互溶問題，故高分子發光二極體多半為單層，致使產品無法達到產業需求。



(I)

其中， R_1 及 R_2 各為具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基， X 為選自氫原子、具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基、具有 6 至 16 個碳原子之芳基、包含選自氮、氧或硫之雜環基、氰基、經取代之胺基或經取代之矽基。本發明之式 (I) 之化合物係可作為有機發光元件之發光層，具體而言，該化合物係作為該發光層之主發光材料。

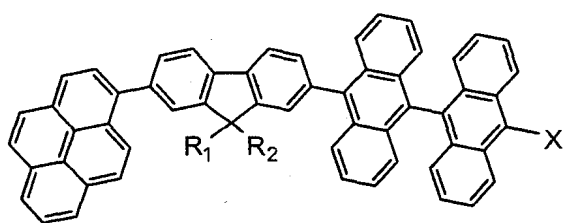
本發明復提供一種具有式 (II) 之化合物：



(II)

其中， R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 各為具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基， X 為選自氫原子、具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基、具有 6 至 16 個碳原子之芳基、包含選自氮、氧或硫之雜環基、氰基、經取代之胺基或經取代之矽基。

另一方面，本發明提供一種有機發光元件，包括：第一電極；第二電極；介於該第一電極和第二電極之間的發光層，其中，該發光層包含本發明之式 (I) 化合物及式 (II) 化合物；形成於該發光層與第一電極之間的第一載子傳輸



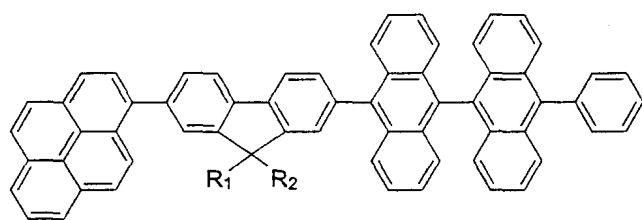
(I)

其中， R_1 及 R_2 各為具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基， X 為選自氫原子、具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基、具有 6 至 16 個碳原子之芳基、包含選自氮、氧或硫之雜環基、氰基、經取代之胺基或經取代之矽基。

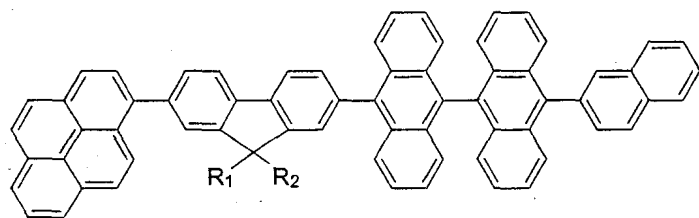
舉例而言，該直鏈或分支鏈烷基包含，但非限於甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、新戊基、第三戊基及己基。

至於 X 除可選自氫原子外，亦可視需要而使用得延長共軛結構之基團或化合物，例如，苯基或聯苯基。

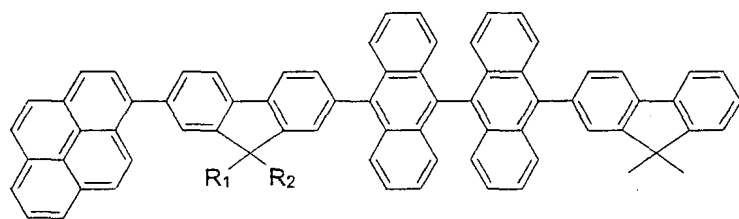
於一具體實施例中，本發明之式(I)化合物係為具有下列式(a)、式(b)、式(c)、式(d)或式(e)之化合物：



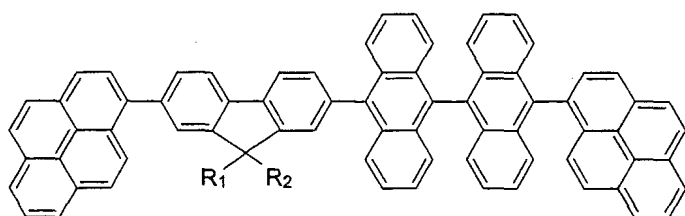
式(a)、



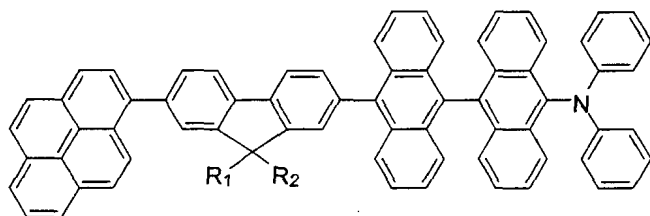
式(b)、



式(c)、



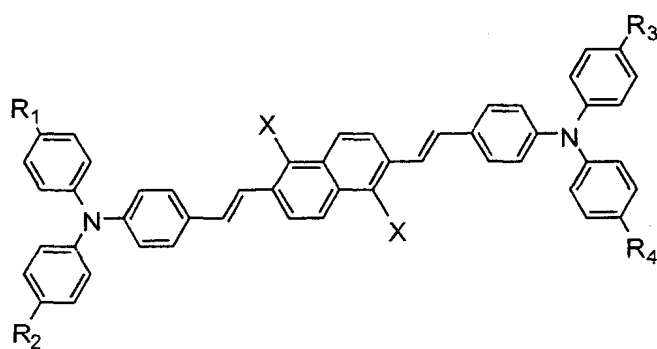
式(d)。



式(e)。

本發明之具有式(I)之化合物可用於有機發光元件之發光層，且係作為該發光層之主發光材料。

本發明復提供一種具有式(II)之化合物：



(II)

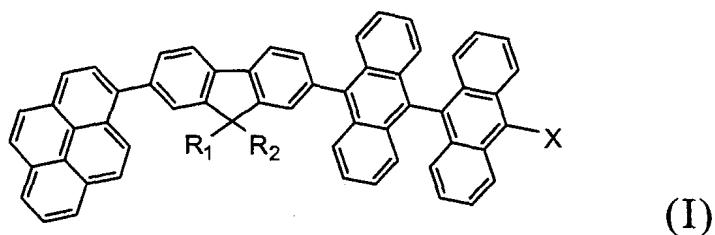
其中， R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 各為具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基，X 為選自氫原子、具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基、具有 6 至 16 個碳原子之芳基、包含選自氮、氧或硫之雜環基、氰基、經取代之胺基或經取代之矽基。

舉例而言，該直鏈或分支鏈烷基包含，但非限於甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異戊基、新戊基、第三戊基、及己基。

至於 X 除可選自氫原子外，亦可為苯基或其他芳香環，舉例而言，該式(II)之化合物係可為具有下列式(f)或式

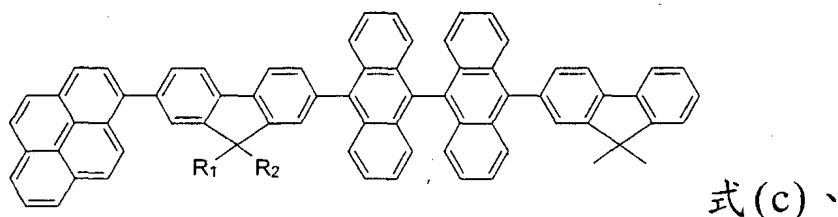
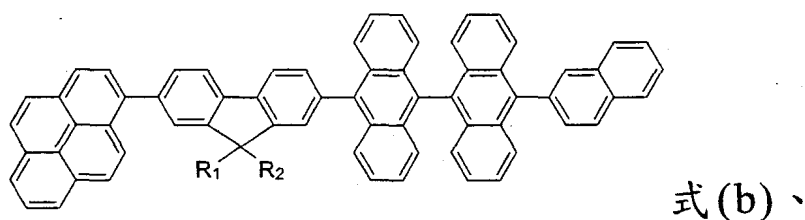
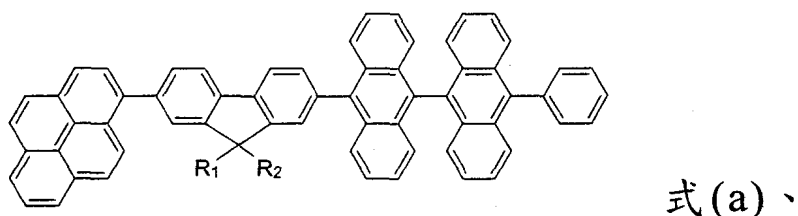
七、申請專利範圍：

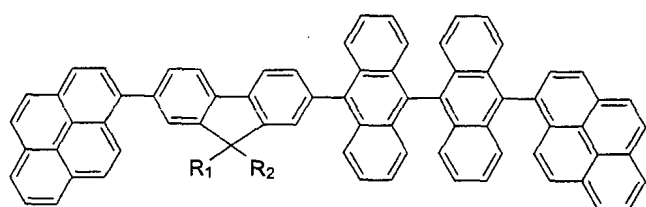
1. 一種具有式(I)之化合物：



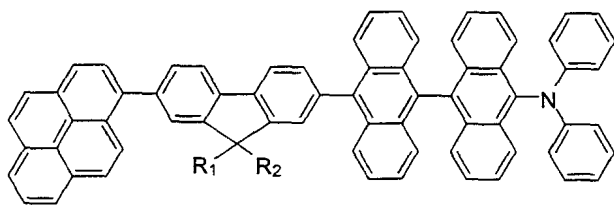
其中， R_1 及 R_2 各為具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基， X 為選自氫原子、具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基、具有 6 至 16 個碳原子之芳基、包含選自氮、氧或硫之雜環基、氰基、經取代之胺基或經取代之矽基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中，該式(I)之化合物係為具有下列式(a)、式(b)、式(c)、式(d)或式(e)之化合物：



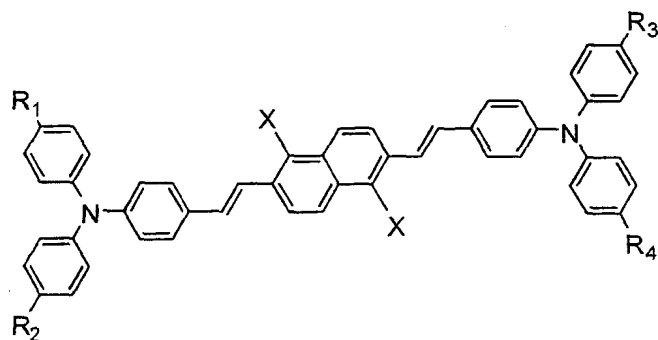


式(d)、



式(e)。

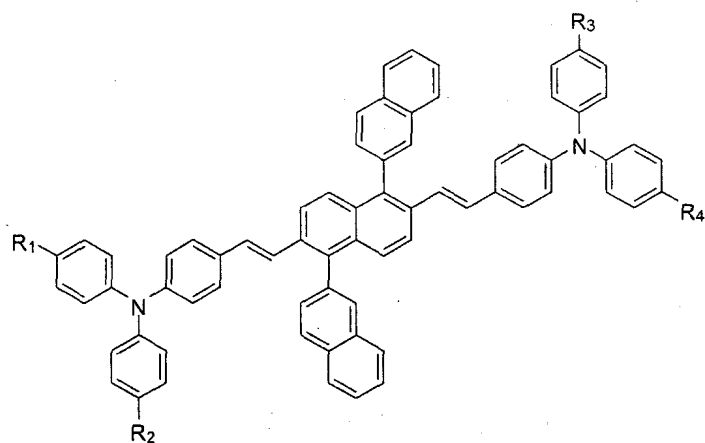
3. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，係用於有機發光元件之發光層。
4. 如申請專利範圍第 3 項之化合物，係作為該發光層之主發光材料。
5. 一種具有式(II)之化合物：



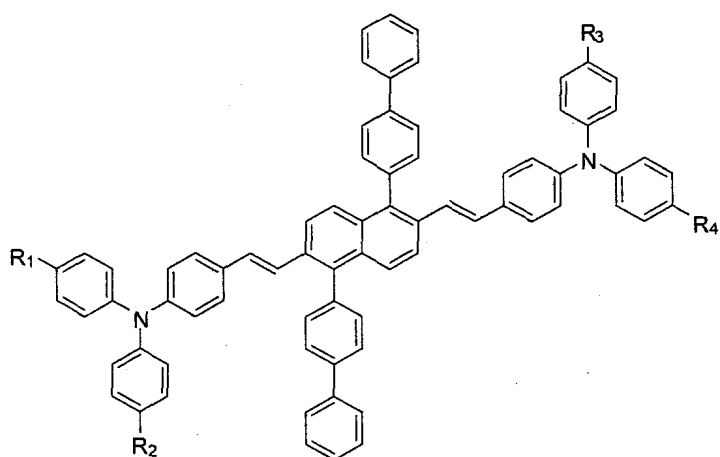
(II)

其中， R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 各為具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基， X 為選自氫原子、具有 1 至 12 個碳原子之直鏈或分支鏈烷基、具有 6 至 16 個碳原子之芳基、包含選自氮、氧或硫之雜環基、氰基、經取代之胺基或經取代之矽基。

6. 如申請專利範圍第 5 項之化合物，其中， X 係苯基。
7. 如申請專利範圍第 5 項之化合物，其中，該式(II)之化合物係為具有下列式(f)或式(g)之化合物：



式(f)。



式(g)。

8. 如申請專利範圍第 5 項之化合物，係用於有機發光元件之發光層。
9. 如申請專利範圍第 8 項之化合物，係作為該發光層之客發光材料。