



(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 I447121 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 01 日

- (21) 申請案號：098137826 (22) 申請日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 06 日
- (51) Int. Cl. : C07F7/02 (2006.01) C07F7/28 (2006.01)
 C07F7/00 (2006.01) C09K11/06 (2006.01)
 H01L51/50 (2006.01) H01L51/00 (2006.01)
- (30) 優先權：2008/11/11 德國 102008056688.8
- (71) 申請人：麥克專利有限公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)
 德國
- (72) 發明人：史托希爾 菲利普 STOESSEL, PHILIPP (DE)；海爾 荷葛 HEIL, HOLGER (DE)；喬斯汀 多明尼克 JOOSTEN, DOMINIK (DE)；普夫路姆 克里斯多夫 PFLUMM, CHRISTOF (DE)；傑哈特 安札 GERHARD, ANJA (DE)
- (74) 代理人：林志剛
- (56) 參考文獻：
- | | | | |
|----|--------------|----|------------|
| TW | I256855B | TW | 200617138A |
| JP | 2001-278889A | US | 5358788 |
- 審查人員：謝敏哲
- 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 0 頁

(54) 名稱

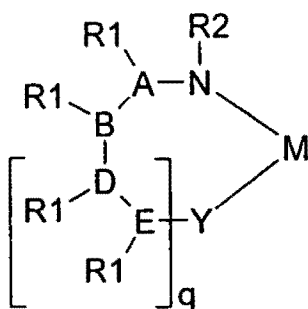
用於有機電致發光裝置的材料

MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

(57) 摘要

本發明係關於含有式(1)部分的化合物和其用於有機電致發光裝置的用途，以及包含此類化合物的有機電致發光裝置。

The present invention relates to compounds containing a moiety of the formula (1) and to the use thereof in organic electroluminescent devices and to organic electroluminescent devices which comprise compounds of this type.



式 (1)

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98137826

C07F $\frac{7}{2}$ (2006.01)

※申請日：98年11月06日

※IPC分類：C07F $\frac{7}{8}$ (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C07F $\frac{7}{0}$ (2006.01)

用於有機電致發光裝置的材料

C07K $\frac{11}{06}$ (2006.01)

Materials for organic electroluminescent devices

H01L $\frac{5}{20}$ (2006.01)

二、中文發明摘要：

H01L $\frac{51}{00}$ (2006.01)

本發明係關於含有式(1)部分的化合物和其用於有機電致發光裝置的用途，以及包含此類化合物的有機電致發光裝置。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to compounds containing a moiety of the formula (1) and to the use thereof in organic electroluminescent devices and to organic electroluminescent devices which comprise compounds of this type.

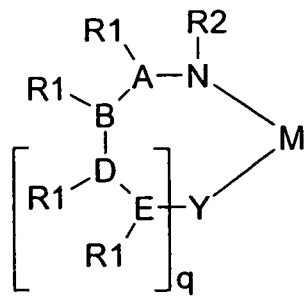


四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：式(1)



式(1)



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於有機電致發光裝置的新穎材料，以及包含此類材料的有機電致發光裝置。

【先前技術】

採用有機半導體作為作用材料的有機電致發光裝置（OLED）的結構述於例如 US 4539507、US 5151629、EP 0676461 及 WO 98/27136 中。有關於此，一般係分為螢光與磷光 OLED。在這方面採用的發光材料已逐漸使用發磷光而非螢光的有機金屬錯合物（請參見 M. A. Baldo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, 4-6）。由量子－力學來看，使用有機金屬化合物作為磷光發射體可將能量及功率效率提高達四倍。但一般而言對 OLED 仍有改良的需求，尤其是對展現三重態發光的 OLED。因此，對有關用於高品質且壽命長之電致發光裝置的三重態發射體的效率、操作電壓及使用壽命方面的磷光 OLED 物理性質仍需要改善。在相對短波長範圍發光，即發綠光和特別是藍光的 OLED 尤其需要這種改善。而迄今仍未出現在工業應用上符合技術需求的包含發藍光三重態發射體的裝置。

根據先前技術，在磷光 OLED 中所採用的三重態發射體特別為銻錯合物。磷光 OLED 的性質並非僅由所採用的三重態發射體來決定。尤其是，所用的其他材料諸如基質材料、電洞阻擋性材料、電洞傳輸性材料及電子或激子阻

擋性材料在這方面亦特別重要。因此對這些材料的改良也會導致在 OLED 性質上的重大改善。在螢光 OLED 方面，對這些材料也仍有改良的需求。

US 2004/0048101 揭示電洞阻擋層及包含彼之 OLED，該等電洞阻擋層包含可含有一到三個雙牙配位基的金屬錯合物。這些配位基係由在 1-位上與苯環連接的吡啶環所構成。該等配位基均各透過該兩個環的 2-位與金屬原子鍵結。該金屬錯合物可隨意含有其他的單或雙牙配位基。該金屬原子較佳為銱。

US 2008/0093988 揭示一種包含多個發光層的特別 OLED 結構。這種結構係以在發光層之間具有電子或激子阻擋層為特徵。這種層係採用與 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 組合的電洞傳輸材料。

WO 04/084260 揭示包含其中含有電洞傳輸性材料及電子阻擋性材料的層的 OLED，其中該層較佳為包含具有三芳基結構的化合物，該三芳基結構也可以是存在於聚合物中的重複單元。

WO 07/120788 揭示具有位於電極之間的有機層的 OLED，該有機層包含酞醯亞胺化合物。該酞醯亞胺化合物在此係特別用於激子阻擋層中。

WO 08/034758 揭示在至少一層中包含至少一種含有至少一個吡啶結構單元的化合物的 OLED，其中該吡啶的氮原子可經各種有機基團取代或甚至為其他雜原子或含有雜原子的官能基所完全置換。上述化合物在此可具有電洞



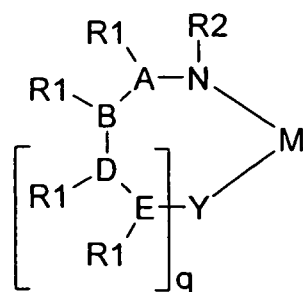
阻擋性及／或激子阻擋性材料的功能。

【發明內容】

本發明的目的為提供適用於螢光或磷光 OLED，尤其是磷光 OLED 中作為例如基質材料或電洞傳輸性／電子阻擋性材料或激子阻擋性材料的化合物。本發明的目的尤其在於提供適用於藍色及綠色磷光 OLED 的激子阻擋性材料或電子阻擋性材料及基質材料。

現在出乎意料地發現：將於下文詳述的某些化合物實現了這個目的，而且對有機電致發光裝置產生顯著的改善，尤其是在使用壽命、效率及操作電壓方面。這尤其適用於藍色及綠色磷光電致發光裝置。本發明因此係關於這些化合物以及包含此類化合物的有機電致發光裝置。

本發明因此係關於含有至少一個式 (1) 部分的化合物：



式(1)

其中

M 係選自由 Si、Ge 及 Sn 所組成之群組；

q 為 0 或 1；

A、B、D 及 E 均為 C 原子；若 A 不與 N 形成芳族系

統，則 A 與 B 之間存在雙鍵或芳族鍵，而若 A 與 N 形成芳族系統，則 A 與 B 之間存在單鍵；而且，若 E 不與 Y 形成芳族系統，則 D 與 E 之間存在雙鍵或芳族鍵，而若 E 與 Y 形成芳族系統，則 D 與 E 之間存在單鍵；

Y 係選自由 NR₂、O 及 S 所組成之群組；

R₁ 係選自由下列所組成之群組：H，D，F，Cl，Br，I，CN，NO₂，N(R₃)₂，具有 1 至 40 個 C 原子的直鏈烷基、烷氧基或硫烷基或具有 3 至 40 個 C 原子的支鏈或環狀烷基、烷氧基或硫烷基或具有 2 至 40 個 C 原子的烯基（其中每一者均可為一或多個基團 R₃ 所取代，其中一或多個不相鄰 CH₂ 基團可為下列者所置換：R₃C=CR₃、C≡C、Si(R₃)₂、Ge(R₃)₂、Sn(R₃)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR₃、P(=O)(R₃)、SO、SO₂、NR₃、O、S 或 CONR₃，且其中一或多個 H 原子可為下列者所置換：D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂），具有 5 至 60 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統（其在各情況中可為一或多個基團 R₃ 所取代），具有 5 至 60 個芳族環原子的芳氧基或雜芳氧基（其可為一或多個基團 R₃ 所取代），或這些系統的組合；其中二或多個相鄰取代基 R₁ 可隨意地形成以線形或有角度方式縮合且可為一或多個基團 R₃ 所取代之單環或多環脂族

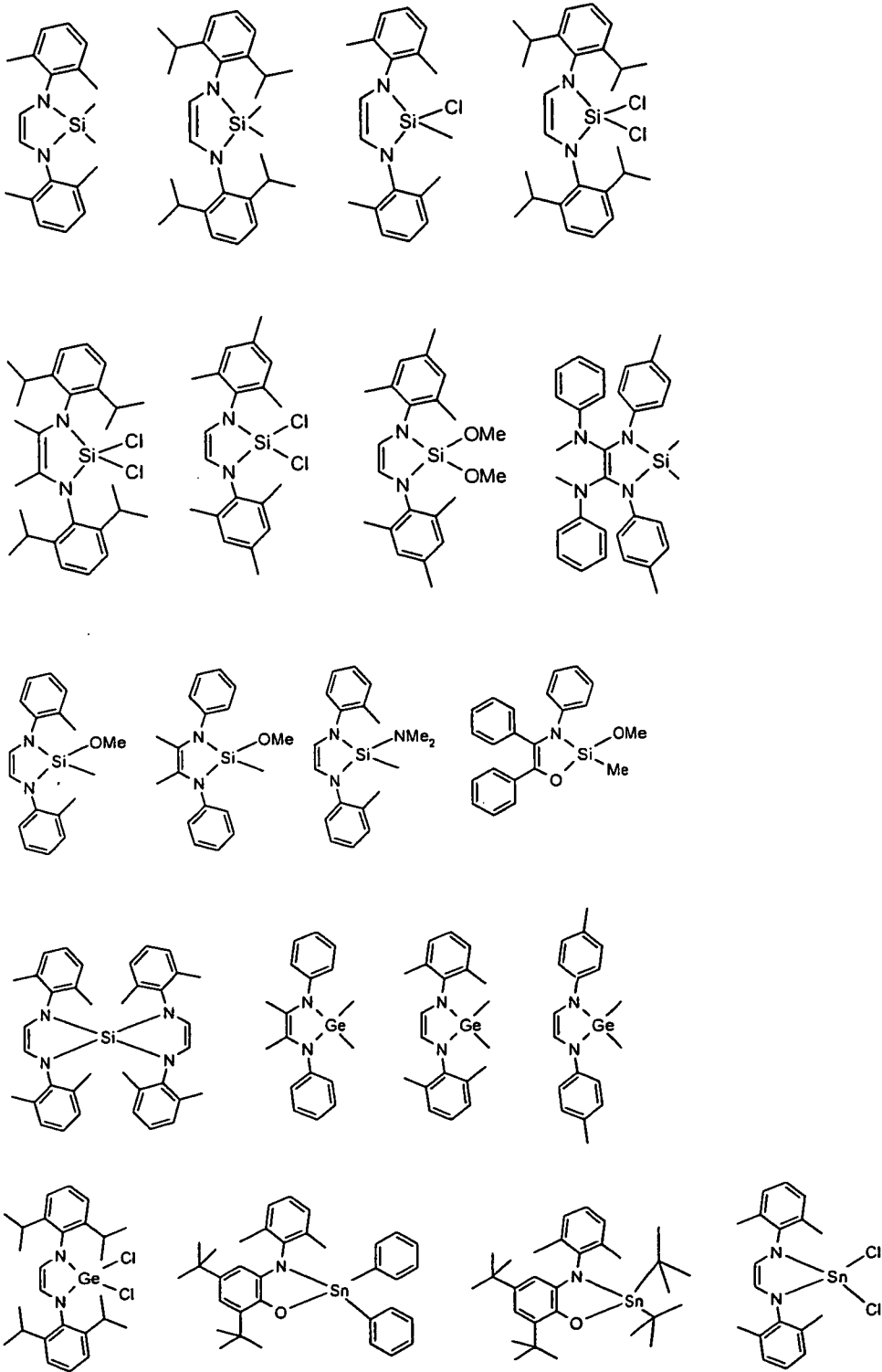


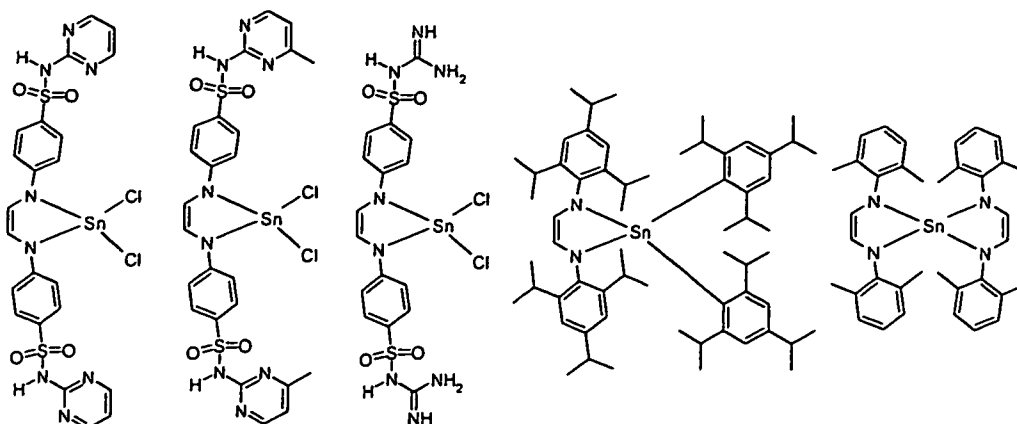
、芳族或雜芳族環系統；

R2 係選自由下列所組成之群組：具有 1 至 40 個 C 原子的直鏈烷基或具有 3 至 40 個 C 原子的支鏈或環狀烷基（其中每一者均可為一或多個基團 R3 所取代，其中一或多個不相鄰 CH₂ 基團可為下列者所置換：R₃C=CR₃、C≡C 或 C=O，且其中一或多個 H 原子可為下列者所置換：F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂），具有 5 至 60 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統（其在各情況中可為一或多個基團 R3 所取代），或這些系統的組合；先決條件為在該式（1）的結構中存在有至少一個表示芳族或雜芳族環系統（其在各情況中可為一或多個基團 R3 所取代）的基團 R2；在該式（1）部分中的 1,2-位上彼此相鄰的 R1 及 R2 可隨意地形成以線形或有角度方式縮合且可為一或多個基團 R3 所取代之單環或多環脂族、芳族或雜芳族環系統；

R3 係選自由下列所組成之群組：H，D，具有 1 至 20 個 C 原子的脂族烴基，具有 5 至 30 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統（其中一或多個 H 原子可為下列者所置換：D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂），其中二或多個相鄰取代基 R3 可彼此形成以線形或有角度方式縮合之單環或多環脂族、芳族或雜芳族環系統；

本發明不包括下列化合物：





M 與 N 或 Y 之間的鍵可為配位鍵，即如處於配位場中，或為共價鍵，其中該鍵型係由該金屬或半金屬 M 來決定。

與 M 鍵結或配位的配位基或基團較佳為不是吡啶結構或吡啶衍生物的一部分。此結構因此較佳為確實含有四個經鍵結而形成環狀結構的吡咯基團或吡咯衍生物。

就本發明之目的而言，芳基係含有 6 至 60 個 C 原子；就本發明之目的而言，雜芳基係含有 2 至 60 個 C 原子及至少一個雜原子，先決條件為 C 原子與雜原子的總和為至少 5。雜原子較佳為選自 N、O 及 / 或 S。芳基或雜芳基在此係意指單純芳族環，即苯，或單純雜芳族環，例如吡啶、嘧啶、噁吩等，或縮合（稠合）芳基或雜芳基，例如萘、蒽、菲、喹啉、異喹啉、吡啶等。

就本發明之目的而言，芳族環系統係在其環系統中含有 6 至 60 個 C 原子。就本發明之目的而言，雜芳族環系統係在其環系統中含有 2 至 60 個 C 原子及至少一個雜原子，先決條件為 C 原子與雜原子的總和為至少 5。雜原子較佳為選自 N、O 及 / 或 S。就本發明之目的而言，芳族

或雜芳族環系統係意指在其系統中並非必需僅含有芳基或雜芳基，而是除此之外，其中的複數個芳基或雜芳基可被非芳族單元（較佳為低於 10% 的非 H 原子）例如 sp^3 -混成的 C、N 或 O 原子所間斷。因此，舉例而言，諸如 9,9'-螺聯萸、9,9-二芳基萸、三芳基胺、二芳基醚、萸等系統也屬於本發明目的中所意指的芳族環系統，同樣的，其中二或多個芳基被例如線形或環狀烷基或矽基所間斷的系統亦然。

就本發明之目的而言，通常可含有 1 至 40 個或 1 至 20 個 C 原子且除此之外其中的各別 H 原子或 CH_2 基團可經前述基團取代的脂族烴基或烷基較佳為意指下列基團：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、2-甲基丁基、正戊基、第二戊基、環戊基、正己基、環己基、正庚基、環庚基、正辛基、環辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、環戊烯基、己烯基、環己烯基、庚烯基、環庚烯基、辛烯基、環辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基。具有 1 至 40 個 C 原子的烷氧基較佳為意指甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基、第二戊氧基、2-甲基丁氧基、正己氧基、環己氧基、正庚氧基、環庚氧基、正辛氧基、環辛氧基、2-乙基己氧基、五氟乙氧基或 2,2,2-三氟乙氧基。具有 1 至 40 個 C 原子的硫烷基係

意指特別是甲硫基、乙硫基、正丙硫基、異丙硫基、正丁硫基、異丁硫基、第二丁硫基、第三丁硫基、正戊硫基、第二戊硫基、正己硫基、環己硫基、正庚硫基、環庚硫基、正辛硫基、環辛硫基、2-乙基己硫基、三氟甲硫基、五氟乙硫基、2,2,2-三氟乙硫基、乙烯硫基、丙烯硫基、丁烯硫基、戊烯硫基、環戊烯硫基、己烯硫基、環己烯硫基、庚烯硫基、環庚烯硫基、辛烯硫基、環辛烯硫基、乙炔硫基、丙炔硫基、丁炔硫基、戊炔硫基、己炔硫基、庚炔硫基或辛炔硫基。一般而言，本發明中的烷基、烷氧基或硫烷基可為直鏈、支鏈或環狀的，其中一或多個不相鄰 CH_2 基團可為下列者所置換： $\text{R}_3\text{C}=\text{CR}_3$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{Si}(\text{R}_3)_2$ 、 $\text{Ge}(\text{R}_3)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{R}_3)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{Se}$ 、 $\text{C}=\text{NR}_3$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}_3)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR_3 、 O 、 S 或 CONR_3 ；而且，一或多個 H 原子也可為下列者所置換： F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 或 NO_2 ，較佳為 F 、 Cl 或 CN ，更佳為 F 或 Cl ，特佳為 F 。

具有 5 至 60 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統（其中該等芳族環原子在各情況中也可經前述基團 R_2 或烴基取代且可透過任何所要的位置連接至該芳族或雜芳族環系統）係意指特別是衍生自下列者的基團：苯、萘、蔥、苯并蔥、菲、芘、蒽、花、螢蔥（fluoroanthene）、稠四苯、稠五苯、苯并芘、聯苯、聯苯烯（biphenylene）、三苯、三苯基苯（terphenylene）、萸、螺聯萸、二氫萸、二氫芘、四氫芘、順-或反-茛并萸、參茛并苯、異參茛并

苯、螺參茛并苯、螺異參茛并苯、呋喃、苯并呋喃、異苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、異苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、異吡啶、咪唑、吡啶、喹啉、異喹啉、吡啶、啡啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、啡噻吡、啡噻吡、吡啶、吡啶、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑 (naphthimidazole)、菲并咪唑 (phenanthrimidazole)、吡啶并咪唑 (pyridimidazole)、吡啶并咪唑 (pyrazinimidazole)、喹啉并咪唑 (quinoxalinimidazole)、噻唑、苯并噻唑、萘并噻唑 (naphthoxazole)、蔥并噻唑 (anthroxazole)、菲并噻唑 (phenanthroxazole)、異噻唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、苯并噻唑、噻吡、苯并噻吡、噻啶、苯并噻啶、喹噻啉、1,5-二氮雜蔥、2,7-二氮雜芘、2,3-二氮雜芘、1,6-二氮雜芘、1,8-二氮雜芘、4,5-二氮雜芘、4,5,9,10-四氮雜芘、吡啶、啡啶、啡噻吡、啡噻吡、螢紅環 (fluorubin)、噻啶、氮雜咪唑、苯并咪唑、啡啶、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三吡、1,2,4-三吡、1,2,3-三吡、四唑、1,2,4,5-四吡、1,2,3,4-四吡、1,2,3,5-四吡、噻啶、噻啶及苯并噻二唑。

較佳的本發明化合物為不帶電者，亦即為電中性。這可經由選擇配位至或共價鍵結至 M 之基團或配位基的電荷使得它們抵銷 M 的電荷的簡單方式而達成。



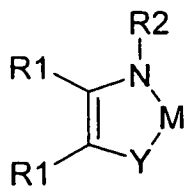
在本發明化合物中，R1、R2、R3 和 Y 可在各情況中於每次出現時彼此各自獨立地在結構或部分上相同或不同。尤其是，在該式 (1) 部分的 1,2-位上彼此相鄰的 R1 及 R2 可形成以線形或有角度方式縮合之單環或多環脂族、芳族或雜芳族環系統。在這些情況中，在 1,2-位上彼此相鄰的 R1 則較佳為不彼此形成環系統。

本發明尤其提供含有前述式 (1) 部分的化合物，其中 $q=0$ ，A 與 B 之間存在單鍵，在該式 (1) 部分的 1,2-位上彼此相鄰的 R1 及 R2 形成單環或多環芳族或雜芳族環系統。

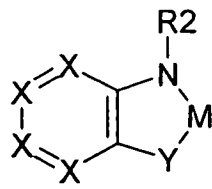
本發明尤其還提供含有前述式 (1) 部分的化合物，其中 $q=0$ ，A 與 B 之間存在雙鍵，且在該式 (1) 部分中兩個彼此相鄰的取代基 R1 形成以線形或有角度方式縮合之單環或多環脂族、芳族或雜芳族環系統，尤其是芳族或雜芳族環系統。

本發明尤其還提供含有前述式 (1) 部分的化合物，其中 $q=1$ ，A 與 B 之間存在雙鍵，D 與 E 之間存在雙鍵，在該式 (1) 部分中兩個或各兩個在 1,2-位上彼此相鄰的取代基 R1 形成以線形或有角度方式縮合之單環或多環脂族、芳族或雜芳族環系統，尤其是芳族或雜芳族環系統。

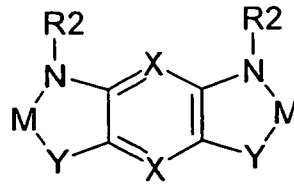
尤其，較佳的是含有下式 (2) 至 (8) 部分的上述具體實例化合物：



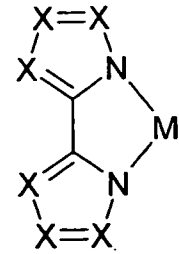
式 (2)



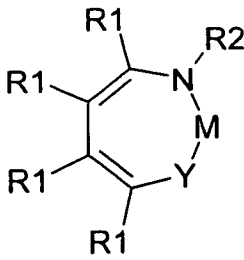
式 (3)



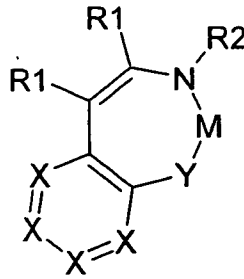
式 (4)



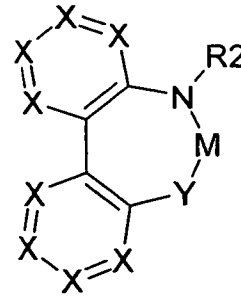
式 (5)



式 (6)



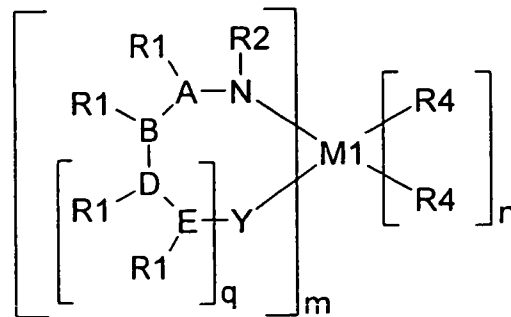
式 (7)



式 (8)

其中 M、R1、R2、R3 和 Y 係定義如上述且 X 係在每次出現時相同或不同地選自由 CR1 及 N 所組成之群組。

此外較佳的是具有下式 (9) 結構的一或多種上述具體實例化合物



式 (9)

其中 A、B、D、E、R1、R2、R3、Y 和 q 係定義如上述而且：

M1 為 Si、Ge 或 Sn；

R4 在每次出現時相同或不同且係選自由下列所組成

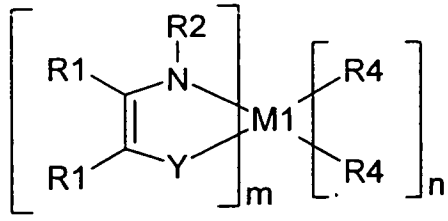
之群組：F，Cl，Br，I，N(R₃)₂，具有 1 至 40 個 C 原子的直鏈烷基、烷氧基或硫烷基和具有 3 至 40 個 C 原子的支鏈或環狀烷基、烷氧基或硫烷基和具有 2 至 40 個 C 原子的烯基（其中每一者均可為一或多個基團 R₃ 所取代，其中一或多個不相鄰 CH₂ 基團可為下列者所置換：
 R₃C=CR₃、C≡C、Si(R₃)₂、Ge(R₃)₂、Sn(R₃)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR₃、P(=O)(R₃)、SO、SO₂、NR₃、O、S 或 CONR₃，且其中一或多個 H 原子可為下列者所置換：D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂)，具有 5 至 60 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統（其在各情況中可為一或多個基團 R₃ 所取代），具有 5 至 60 個芳族環原子的芳氧基或雜芳氧基（其可為一或多個基團 R₃ 所取代），或這些系統的組合；其中二或多個取代基 R₄ 可隨意地形成以線形或有角度方式縮合且可為一或多個基團 R₃ 所取代之單環或多環脂族、芳族或雜芳族環系統；

m 為 1 或 2；

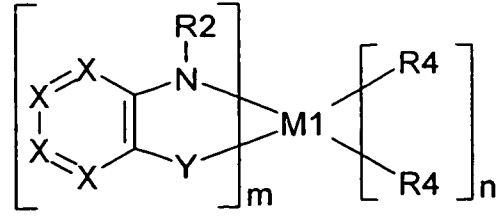
n 為 (2-m)。

在式 (9) 的較佳具體實例中，q=0。

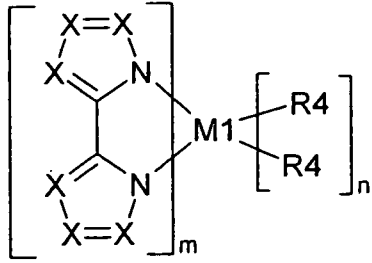
此外式 (9) 的較佳化合物為下式 (10) 至 (17) 其中之一化合物：



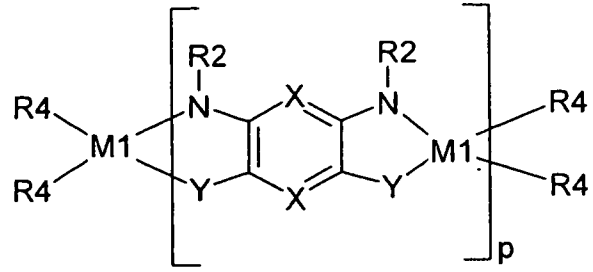
式 (10)



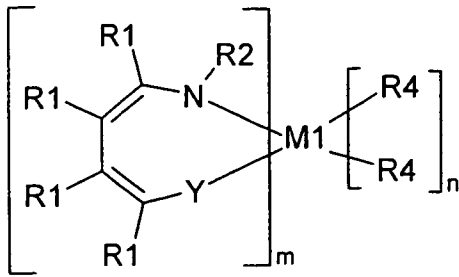
式 (11)



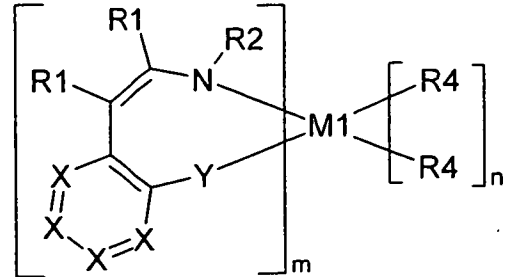
式 (12)



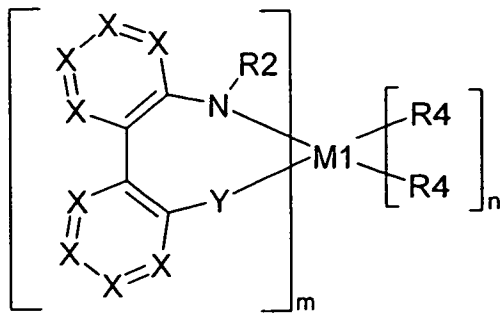
式 (13)



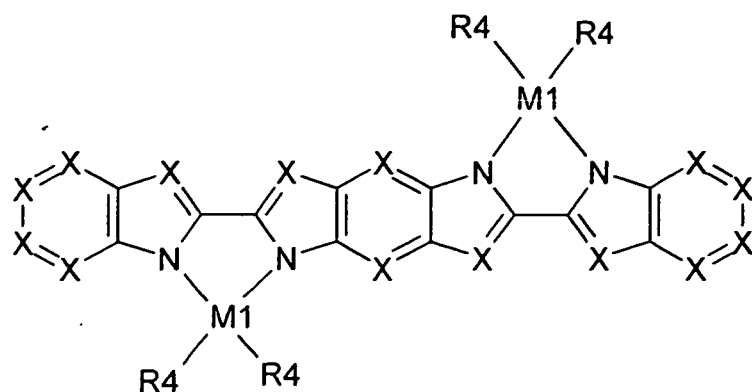
式 (14)



式 (15)



式 (16)



式(17)

其中 M1、R1、R2、R3、R4、X、Y、m 和 n 係定義如上述且 p 為 1 至 100,000 的整數，較佳為 1 至 10,000，更佳為 1 至 100，特佳為 1。

在式(9)至(17)化合物的較佳具體實例中，m=2 且 n=0。

較佳的式(9)至(17)化合物為其中 M1 表示 Si 或 Ge，尤其是 Si 者。

較佳的式(9)至(17)化合物還有其中 Y 表示 NR₂ 或 O，尤其是 NR₂ 者。

較佳的式(9)至(17)化合物還有其中 X 表示 CR₁ 者。

較佳的式(9)至(17)化合物還有下列化合物，即其中 R₄ 在每次出現時相同或不同地選自由下列所組成之群組：具有 1 至 20 個 C 原子的直鏈烷基和具有 3 至 20 個 C 原子的支鏈或環狀烷基（其中每一者均可為一或多個基團 R₃ 所取代，其中一或多個不相鄰 CH₂ 基團可為下列者所置換：R₃C=CR₃、C≡C、Si(R₃)₂、Ge(R₃)₂、

$\text{Sn}(\text{R}_3)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{Se}$ 、 $\text{C}=\text{NR}_3$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}_3)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR_3 、 O 、 S 或 CONR_3 ，且其中一或多個 H 原子可為下列者所置換： F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 或 NO_2 ），具有 5 至 60 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統（其在各情況中可為一或多個基團 R_3 所取代），或這些系統的組合；其中二或多個取代基 R_4 可隨意地形成以線形或有角度方式縮合且可為一或多個基團 R_3 所取代之單環或多環脂族、芳族或雜芳族環系統。

較佳的式（9）至（17）化合物還有下列化合物，即其中

- (i) $q=0$ 且 A 與 B 之間存在單鍵；
- (ii) M_1 係選自由 Si 、 Ge 、 Sn 所組成之群組，較佳為選自由 Si 、 Ge 所組成之群組，最佳為 Si ；
- (iii) Y 等於 NR_2 ；
- (iv) 在式（1）結構中 1,2-位上彼此相鄰的 R_1 及 R_2 較佳為形成以線形或有角度方式縮合、同時 C 原子位在相對於 R_1 的 1-位上且 N 原子位在相對於 R_2 的 1-位上之單環或多環脂族、芳族或雜芳族環系統，而且較佳為形成 C 原子位在相對於 R_1 的 1-位上且 N 原子位在相對於 R_2 的 1-位上之單環雜芳族環系統，最佳為吡咯環，其中該環系統可經一或多個具有 1 至 20 個 C 原子的烴基所取代，其中一或多個 H 原子可為 F 、 Cl 或 CN 所置換，較佳為 F 或 Cl ，最佳為

F，其中該環系統較佳為未經取代的；且

(v) m 為 1 或 2 且 $n = (2 - m)$ ，較佳為 $m = 2$ 且 $n = 0$

較佳具體實例還有上述各式其中之一的化合物，其中

(i) $q = 1$ ，A 與 B 之間存在雙鍵或芳族鍵，且 D 與 E 之間存在雙鍵或芳族鍵；

(ii) M1 係選自由 Si、Ge、Sn 所組成之群組，較佳為選自由 Si 及 Ge 所組成之群組，最佳為 Si；

(iii) Y 等於 NR_2 ；

(iv) R_2 係選自由下列所組成之群組：具有 1 至 20 個 C 原子的脂族烴基、具有 5 至 30 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統（其中一或多個 H 原子可為 F 原子所置換），其中二或多個相鄰的取代基 R_2 可形成以線形或有角度方式縮合之單環或多環脂族、芳族或雜芳族環系統， R_2 較佳為選自由具有 5 至 30 個芳族環原子的芳族環系統（其中一或多個 H 原子可為 F 原子所置換）所組成之群組， R_2 最佳為苯環，其中該環系統可經一或多個具有 1 至 20 個 C 原子的烴基所取代，其中一或多個 H 原子可為 F、Cl 或 CN 所置換，較佳為 F 或 Cl，最佳為 F，其中該環系統較佳為未經取代的；

(v) 與 A 和 B 相鄰的兩個取代基 R_1 ，較佳為與 A 和 B 一起，以及與 D 和 E 相鄰的兩個取代基 R_1 ，

較佳為與 D 和 E 一起，在各情況中形成以線形或有角度方式縮合之單環或多環脂族、芳族或雜芳族環系統，更佳的是與 A 和 B 相鄰的兩個取代基 R1，與 A 和 B 一起，以及與 D 和 E 相鄰的兩個取代基 R1，與 D 和 E 一起，在各情況中形成單環芳族環系統，最佳為在各情況中形成伸苯基環，其中該環系統可經一或多個具有 1 至 20 個 C 原子的烴基所取代，其中一或多個 H 原子可為 F、Cl 或 CN 所置換，較佳為 F 或 Cl，最佳為 F，其中該環系統較佳為未經取代的；

且

(vi) m 為 1 或 2 且 $n = (2 - m)$ ，較佳為 $m = 2$ 且 $n = 0$ 。

此外較佳的是上述各式化合物，其中：

M1 係選自由 Si、Ge 所組成之群組，較佳為 Si；

R1 係定義如上述；

R2 為具有 5 至 30 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統（其中一或多個 H 原子可隨意為 F 原子所置換）且其在各情況中可為一或多個基團 R3 所取代；

X 等於 CR1；

Y 等於 NR2。

在本發明的特佳具體實例中，R2 表示苯基、萘基或聯苯基，其中每一者均可為一或多個基團 R3 所取代。

此外較佳的是具有對稱結構且經相同取代的化合物。這是因為這些化合物的較易合成可得性之故。

對於本發明化合物的製備，下述方法經證明特別適用。就此目的，令化合物 $M(\text{Hal})_{2m}(\text{R}4)_{2n}$ ，尤其是化合物 $M(\text{Hal})_4$ ，其中 Hal 表示 Cl、Br 或 I，與相應的二胺、胺基醇、胺基硫醇或各別的去質子化合物反應。

本發明因此還關於藉由令 $M(\text{Hal})_{2m}(\text{R}4)_{2n}$ ，尤其是 $M\text{Hal}_4$ ，其中 M、m 和 n 具有前述定義且 Hal 表示 Cl、Br 或 I，與相應的二胺、胺基醇、胺基硫醇或各別的去質子化合物反應而製備前述本發明化合物的方法。

前述本發明化合物，尤其是經反應性離去基諸如溴、碘、硼酸或硼酸酯取代或經可聚合基團諸如烯烴或環氧丙烷類取代之化合物，可用作供產生相應之寡聚物、樹枝狀聚合物或聚合物用的單體。該寡聚或聚合作用在此較佳為經由鹵素官能性或硼酸官能性來進行。

聚合的另一可能性為令化合物 $M\text{Hal}_4$ ，其中 Hal 表示 Cl、Br 或 I，例如 SiCl_4 ，與四胺反應，然後形成配位基。

聚合的另一可能性為以反應性、可聚合基團將前述本發明化合物官能化，然後將該等基團聚合。此類官能基的實例為烯類或烯衍生物或環氧丙烷類。此外還可經由此類基團將聚合物交聯。

該等本發明的化合物或聚合物可用作經交聯或未交聯層。

本發明因此還關於含有一或多種前述本發明化合物的寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物，其中存在一或多個從本發明化合物至該寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物的鍵。因此取決於本發明化合物的連接形態，而形成寡聚物或聚合物的側鏈或是連接在主鏈中。該等聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物可為共軛、部分共軛或非共軛的。該等寡聚物或聚合物可為線形、支鏈或樹枝狀的。對於本發明化合物在寡聚物、樹枝狀聚合物及聚合物中的重複單元，前文所述的較佳者同樣適用。

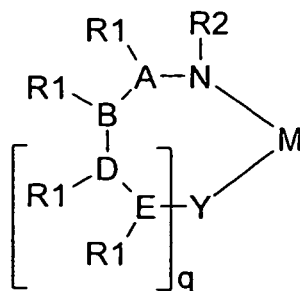
在寡聚物或聚合物的製備方面，係將本發明單體均聚合或與其他單體共聚合。較佳的均聚物或共聚物為其中式(1)至(17)的單元以0.01至99.9莫耳%、較佳為5至90莫耳%、特佳為20至80莫耳%之量存在者。適合且較佳的形成聚合物主鏈的共聚單體係選自萸(例如EP 842208或WO 00/22026中所述者)、螺聯萸(例如EP 707020、EP 894107或WO 06/061181中所述者)、對伸苯基類(例如WO 92/18552中所述者)、咪唑(例如WO 04/070772或WO 04/113468中所述者)、噻吩(例如EP 1028136中所述者)、二氫萸(例如WO 05/014689中所述者)、順-及反-茛萸(例如WO 04/041901或WO 04/113412中所述者)、酮(例如WO 05/040302中所述者)、萸(例如WO 05/104264或WO 07/017066中所述者)或多種的這些單元。該等聚合物、寡聚物及樹枝狀聚合物也可含有其他單元，例如電洞傳輸單元，尤其是以三

芳基胺為基礎者，及／或電子傳輸單元。此外，該等聚合物可含有共聚於其中或與之混合成摻合物的三重態發射體。式（1）至（17）單元與三重態發射體的組合確實可產生極佳的結果。

此外還可將本發明化合物進一步官能化，而因此將其轉化成經延伸的結構。在此可提及的實例有藉由鈴木（SUZUKI）法利用芳基硼酸進行的官能化，或藉由哈威-布其沃（HARTWIG-BUCHWALD）法利用一級或二級胺進行的官能化。

其中主族元素或過渡金屬經一或多個取代基或配位基取代或配位的前述化合物，尤其是前述本發明化合物，特別適合用於有機電子組件。有機電子組件在此係意指包含至少一個含有至少一種有機化合物的層的裝置。然而，該組件也可含有無機材料。

本發明因此還關於含有至少一個式（1*）部分的化合物或含有此部分的寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物用於有機電子組件的用途：



式(1*)

其中

M 係選自由 Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf、Cr、Mo 及

W 所組成之群組；

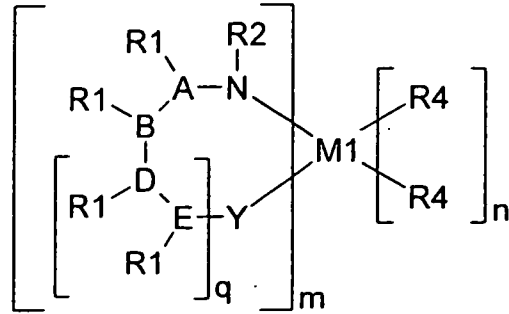
R2 在每次出現時相同或不同地為具有 1 至 40 個 C 原子的直鏈烷基或具有 3 至 40 個 C 原子的支鏈或環狀烷基（其中每一者均可為一或多個基團 R3 所取代，其中一或多個不相鄰 CH₂ 基團可為下列者所置換：R₃C=CR₃、C≡C 或 C=O，且其中一或多個 H 原子可為下列者所置換：D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂），具有 5 至 60 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統（其在各情況中可為一或多個基團 R3 所取代），或這些系統的組合；在該式（1*）部分中的 1,2-位上彼此相鄰的 R1 及 R2 可隨意地形成以線形或有角度方式縮合且可為一或多個基團 R3 所取代之單環或多環脂族、芳族或雜芳族環系統；

所用的其他代號和下標具有前述定義。

此外本發明還關於包含一或多種含有上述式（1*）部分的化合物或含有此部分的寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物的有機電子組件，尤其是有機積體電路（O-IC）、有機場效電晶體（O-FET）、有機薄膜電晶體（O-TFT）、有機發光電晶體（O-LET）、有機太陽能電池（O-SC）、有機光學偵測器、有機光感受器、有機場淬滅裝置（O-FQD）、發光電化學電池（LEC）、有機雷射二極體（O-laser）及有機電漿子發射裝置（請參見 D. M. Koller *et al.*, *Nature Photonics* 2008, 1-4），但特別為有機電致發光裝

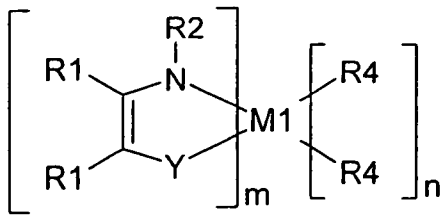
置 (OLED)，特佳為磷光 OLED。

特佳的是包含下式 (9*) 化合物

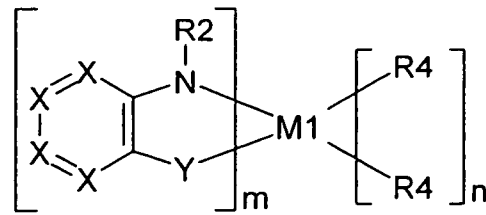


式 (9*)

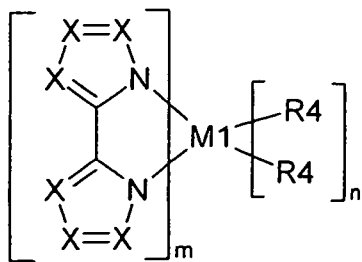
或特別是下式 (10*) 至 (17*) 化合物的有機電子裝置：



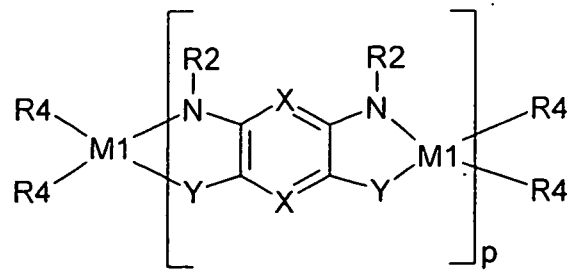
式 (10*)



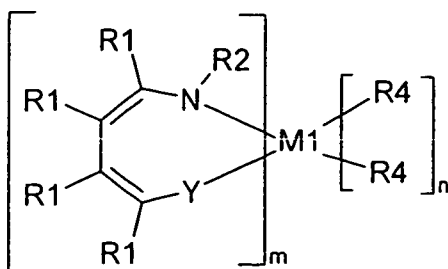
式 (11*)



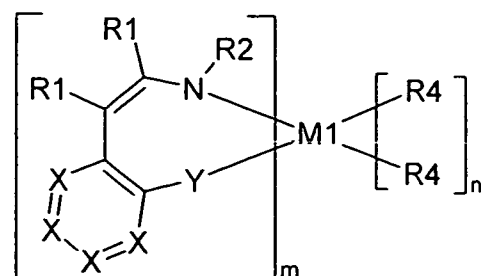
式 (12*)



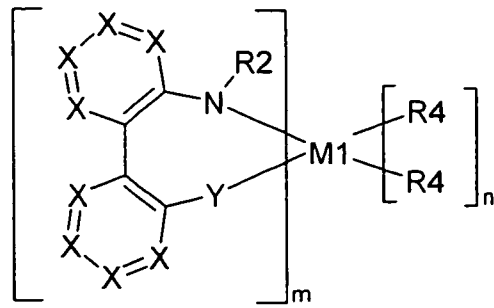
式 (13*)



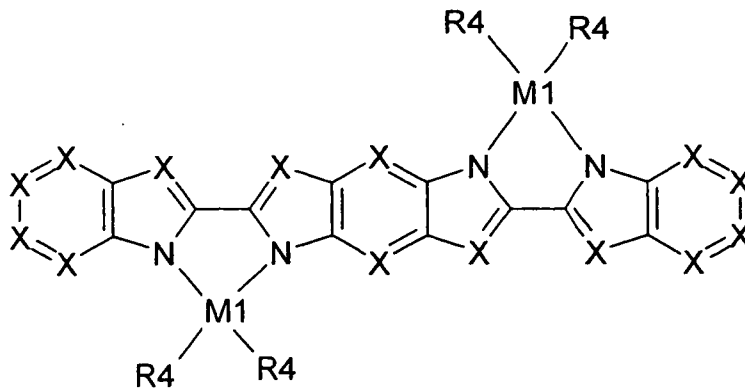
式 (14*)



式 (15*)



式 (16*)



式 (17*)

其中 R2 具有前述式 (1*) 中所述之定義，M1 係選自 Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf、Cr、Mo 及 W，且所用的其他代號及下標具有前述式 (1) 至 (17) 中所述之定義，而且：

- m 在 M1= Si、Ge、Sn、Ti、Zr 或 Hf 時為 1 或 2，且在 M1=Cr、Mo 或 W 時為 1、2 或 3；
- n 在 M1= Si、Ge、Sn、Ti、Zr 或 Hf 時為 (2-m)，且在 M1=Cr、Mo 或 W 時為 (3-m)。

對於所用的代號，適用前文所述的較佳定義以供產物保護。

因此較佳的是式 (9*) 至 (17*) 化合物，其中 m=2 且 n=0。

此外較佳的是式 (9*) 至 (17*) 化合物，其中 M1 表

示 Si 或 Ge，尤其是 Si。

此外較佳的是式 (9*) 至 (17*) 化合物，其中 Y 表示 NR₂ 或 O，尤其是 NR₂。

此外較佳的是式 (9*) 至 (17*) 化合物，其中 X 表示 CR₁。

此外較佳的是式 (9*) 至 (17*) 化合物，其中 R₄ 係在每次出現時相同或不同地選自由下列所組成之群組：具有 1 至 20 個 C 原子的直鏈烷基和具有 3 至 20 個 C 原子的支鏈或環狀烷基（其中每一者均可為一或多個基團 R₃ 所取代，其中一或多個不相鄰 CH₂ 基團可為下列者所置換：R₃C=CR₃、C≡C、Si(R₃)₂、Ge(R₃)₂、Sn(R₃)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR₃、P(=O)(R₃)、SO、SO₂、NR₃、O、S 或 CONR₃，且其中一或多個 H 原子可為下列者所置換：F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂），具有 5 至 60 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統（其在各情況中可為一或多個基團 R₃ 所取代），或這些系統的組合；其中二或多個取代基 R₄ 可隨意地形成以線形或有角度方式縮合且可為一或多個基團 R₃ 所取代之單環或多環脂族、芳族或雜芳族環系統。

此外較佳的是式 (9*) 至 (17*) 化合物，其中：

M₁ 係選自由 Si 及 Ge 所組成之群組，較佳為 Si；

R₁ 係定義如上述；

R₂ 為具有 5 至 30 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統（其中一或多個 H 原子可隨意為 F 原子所置

換) 且其在各情況中可為一或多個基團 R3 所取代;

X 等於 CR1;

Y 等於 NR2。

在式 (9*) 至 (17*) 化合物的特佳具體實例中, R2 表示苯基、萘基或聯苯基, 其中每一者均可為一或多個基團 R3 所取代。

有機電致發光裝置包含陰極、陽極和至少一個發光層。除了這些層之外, 其也可包含其他層, 例如在各情況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、激子阻擋層及/或電荷產生層(請參見 IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, *Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer*)。也可將具有例如激子阻擋功能的中間層引入兩層發光層之間。然而, 應指明的是每一個這些層都並非必須存在。有機電致發光裝置在此可包含一個發光層或複數個發光層。若存在有複數個發光層, 它們較佳為總體具有複數個介於 380 nm 與 750 nm 之間的發光最大值, 而整體產生白色發光, 亦即在發光層中使用多種能發螢光或磷光的發光化合物。特佳的是三層系統, 其中該等三層展現藍、綠及橙或紅色發光(其基本結構可參見例如 WO 05/011013)。

前述具體實例的化合物在此可取決於確切的結構而用

於多種層中。較佳的有機電致發光裝置係為在其電子阻擋或激子阻擋層中及／或電洞傳輸層中包含有本發明化合物及／或將本發明化合物作為螢光或磷光發射體的基質材料。在本發明的較佳具體實例中，係將式(9*)至(17*)化合物用於磷光 OLED 的電子阻擋或激子阻擋層中，或用於發光層中作為磷光發射體的基質。前述的化合物較佳具體實例在此也應用於有機電子裝置的材料使用上。特佳的是採用本發明的式(9)至(17)化合物。

在本發明的較佳具體實例中，係將式(1*)化合物或式(9*)至(17*)化合物用作發光層中的螢光或磷光化合物的基質材料。有機電致發光裝置在此可包含一個發光層或多個發光層，其中至少一個發光層包含至少一種式(9*)至(17*)化合物作為基質材料。若存在有多個發光層，則上述說明亦同樣適用於這些層。

若式(1*)或(9*)至(17*)化合物係用作發光層中的發光化合物的基質材料，則其較佳為與一或多種磷光材料(三重態發射體)組合使用。就本發明之目的而言，磷光係意指來自具有相對高之自旋多重性(亦即自旋態 >1)的激發態的發光，尤其是來自激發三重態的發光。就本申請案之目的而言，所有發光的銥及鉑錯合物均視為磷光化合物。該式(1*)或(9*)至(17*)化合物與發光化合物的混合物因此包含以發射體與基質材料之全體混合物計，介於 99 與 1 體積%之間，較佳為介於 98 與 10 體積%之間，特佳為介於 97 與 60 體積%之間，尤其是介於 95 與

85 體積 % 之間的式 (1*) 或 (9*) 至 (17*) 化合物。該混合物相應地包含以發射體與基質材料之全體混合物計，介於 1 與 99 體積 % 之間，較佳為介於 2 與 90 體積 % 之間，特佳為介於 3 與 40 體積 % 之間，尤其是介於 5 與 15 體積 % 之間的發射體。

本發明的另一較佳具體實例為將本發明化合物與其他基質材料組合使用來作為磷光發射體的基質材料。特別適合用於與本發明化合物組合使用的基質材料為芳族酮類、芳族磷氧化物及芳族亞砷類或砷類，例如 WO 04/013080、WO 04/093207、WO 06/005627 或未公開申請案 DE 102008033943.1 中所述者；三芳基胺類；咪唑衍生物，例如 CBP (N,N-雙咪唑聯苯) 或揭示於 WO 05/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527 或 WO 08/086851 中的咪唑衍生物；吡啶并咪唑衍生物，例如 WO 07/063754 或 WO 08/056746 中所述者；氮雜咪唑衍生物，例如 EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160 中所述者；雙極性基質材料，例如 WO 07/137725 中所述者；矽烷類，例如 WO 05/111172 中所述者；氮雜硼咯 (azaborole) 類或硼酯類，例如 WO 06/117052 中所述者；三吡啶衍生物，例如未公開申請案 DE 102008036982.9、WO 07/063754 或 WO 08/056746 中所述者；或鋅錯合物，例如 EP 652273 或 WO 09/062578 中所述者。

適合的磷光化合物 (=三重態發射體) 尤其為在適當

的激發下發光（較佳為發出在可見光區的光）而且還含有至少一個原子序大於 20（較佳為大於 38）且小於 84，特佳為大於 56 且小於 80 的原子的化合物。所用的磷光發射體較佳為含有銅、鉬、鎢、銻、鈮、鐵、銻、銻、鈮、鉑、銀、金或銻的化合物，尤其是含有銻或鉑的化合物。

前述發射體的實例係揭示於申請案 WO 00/70655、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 05/033244、WO 05/019373 及 US 2005/0258742 中。一般而言，先前技術中用於磷光 OLED 的所有磷光錯合物以及熟習有機電致發光領域技術的人仕所習知的所有磷光錯合物均可適用，而且熟習此技藝者將不需發明進步性便可利用其他的磷光錯合物。較佳的配位基為 2-苯基吡啶衍生物、7,8-苯并喹啉衍生物、2-(2-噻吩基)吡啶衍生物、2-(1-萘基)吡啶衍生物、1-苯基異喹啉衍生物或 2-苯基喹啉衍生物。所有這些化合物可經例如氟、氰基及／或三氟甲基取代基所取代而獲得藍色。輔助配位基較佳為乙醯丙酮或苦味酸。

特別適合的還有具有四牙配位基的 Pt 或 Pd 錯合物（US 2007-0087219 A1）、具有經放大環系統的 Pt 卟啉錯合物（US 2009/0061681 A1）及 Ir 錯合物，例如 2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟啉-Pt(II)、四苯基-Pt(II)-四苯并卟啉（US 2009/0061681 A1）、*順*-雙（2-苯基吡啶-N,C^{2'}）Pt(II)、*順*-雙（2-(2'-噻吩基)吡啶-N,C^{3'}）Pt(II)、*順*-雙（2-(2'-噻吩基)喹啉-

$N, C^{5'}$) Pt (II) 、 (2- (4,6-二氟苯基) 吡啶 - $N, C^{2'}$) Pt (II) 乙醯丙酮、或三 (2-苯基吡啶 - $N, C^{2'}$) Ir (III) (Ir (ppy)₃) 、雙 (2-苯基吡啶 - $N, C^{2'}$) Ir (III) 乙醯丙酮 (Ir (ppy)₂ 乙醯丙酮 , US 2001/0053462 A1, Baldo, Thompson et al. Nature 403, (2000) , 750-753) 、雙 (1-苯基異喹啉 - $N, C^{2'}$) (2-苯基吡啶 - $N, C^{2'}$) 銱 (III) 、雙 (2-苯基吡啶 - $N, C^{2'}$) (1-苯基異喹啉 - $N, C^{2'}$) 銱 (III) 、雙 (2- (2'-苯并噁吩基) 吡啶 - $N, C^{3'}$) 銱 (III) 乙醯丙酮、吡啶甲酸雙 (2- (4',6'-二氟苯基) 吡啶 - $N, C^{2'}$) 銱 (III) (Firpic) 、四 (1-吡啶基) 硼酸雙 (2- (4',6'-二氟苯基) 吡啶 - $N, C^{2'}$) Ir (III) 、三 (2- (聯苯 -3-基) -4-第三丁基吡啶) 銱 (III) 、 (ppz)₂Ir (5phdpym) (US 2009/0061681 A1) 、 (45ooppz)₂Ir (5phdpym) (US 2009/0061681 A1) 、 2-苯基吡啶 -Ir 錯合物的衍生物諸如三 (2-苯基異喹啉 - N, C) Ir (III) 、雙 (2- (2'-苯并 [4,5-a] 噁吩基) 吡啶 - N, C^3) Ir 乙醯丙酮 ([Btp₂Ir (acac)], Adachi et al. Appl. Phys. Lett. 78 (2001) , 1622-1624) 。其他具有三牙配位基的磷光發射體述於 US 6824895 中。發紅色磷光錯合物係見於 US 6835469 、 US 6830828 及 US 2001/0053462 。

在本發明的另一較佳具體實例中，該式 (1*) 或 (9*) 至 (17*) 化合物係用作電洞傳輸或電洞注入層中的電洞傳輸材料。電洞注入層在此係意指與導電層直接相鄰的層。電洞傳輸層係意指在電洞注入層與發光層或電子阻擋

層或激子阻擋層之間的層。發光層在此可為發螢光或磷光者。

在本發明的又另一較佳具體實例中，該式(1*)或(9*)至(17*)化合物係用於電子阻擋層或激子阻擋層中。電子阻擋層係意指與陽極側的發光層直接相鄰的層。此層也可具有激子阻擋性質。該電子阻擋層材料的HOMO及LUMO的位置減少了電子由發光層進入電洞傳輸層的傳輸作用。尤其是在磷光OLED的情況中，使用此類電子阻擋層可獲得益處。

此外還可將本發明化合物同時用於電子阻擋層或激子阻擋層以及用作發光層中的基質。

在另一本發明具體實例中，本發明的有機電致發光裝置並不包含各別的電洞注入層及／或電洞傳輸層及／或電洞阻擋層及／或電子傳輸層，亦即發光層與電洞注入層或陽極直接相鄰，及／或發光層與電子傳輸層或電子注入層或陰極直接相鄰，如例如WO 05/053051中所述者。此外還可使用與發光層中的金屬錯合物相同或類似的金屬錯合物作為與發光層直接相鄰的電洞傳輸或電洞注入材料，如例如WO 09/030981中所述者。

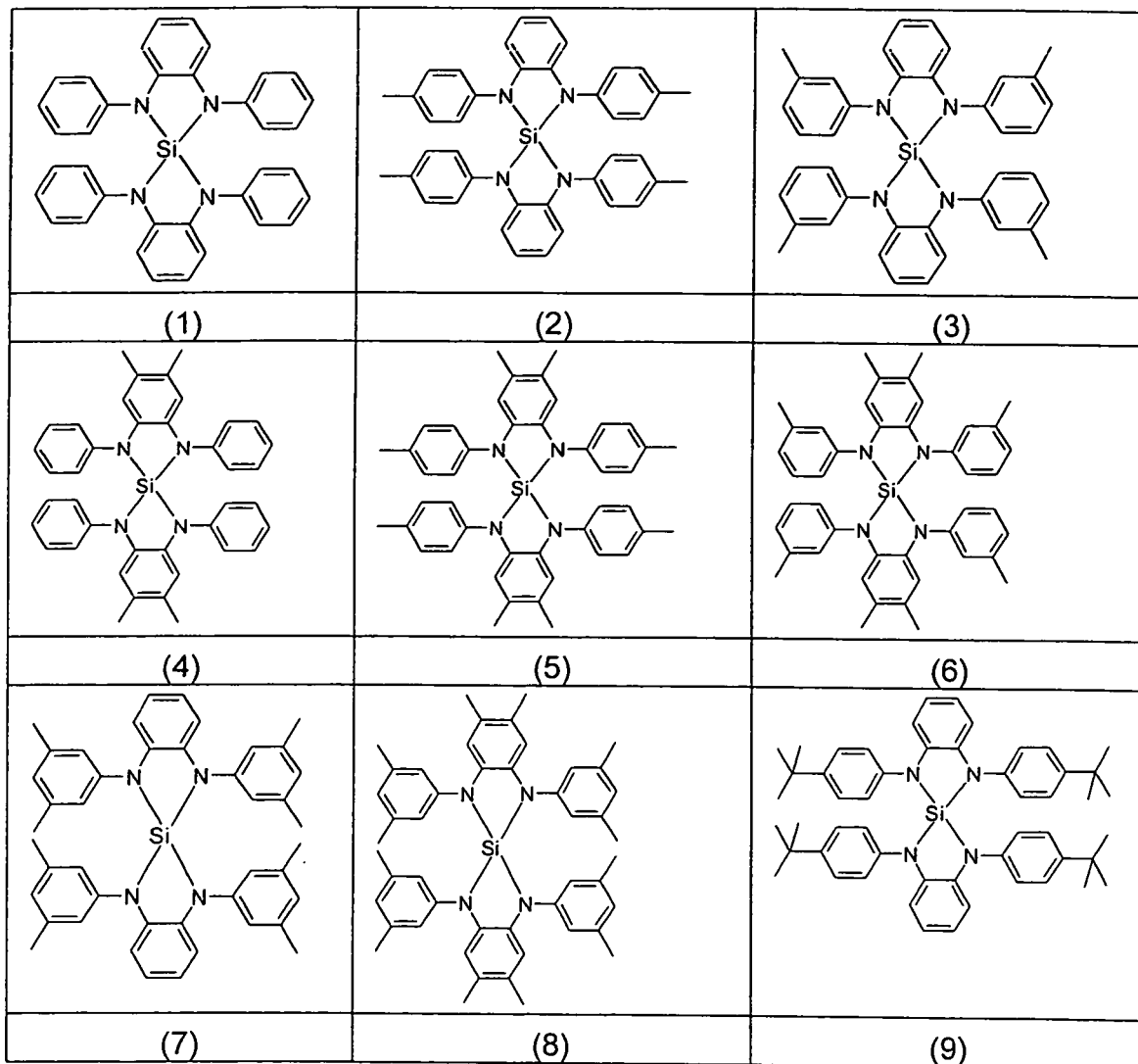
此外較佳的是一種有機電致發光裝置，其特徵在於利用昇華法施加一或多層，其中於真空昇華單元中在通常低於 10^{-5} 毫巴（較佳為低於 10^{-6} 毫巴）的初始壓力下蒸氣沉積各材料。然而，初始壓力也可更低，例如低於 10^{-7} 毫巴。

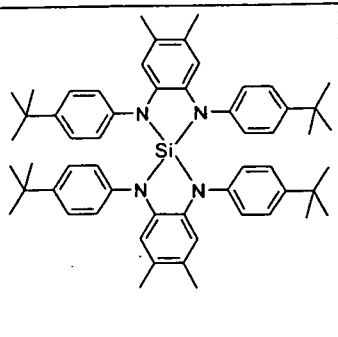
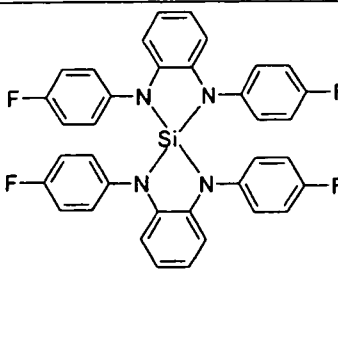
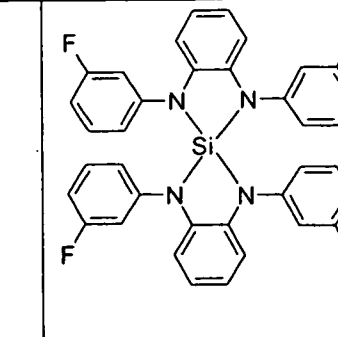
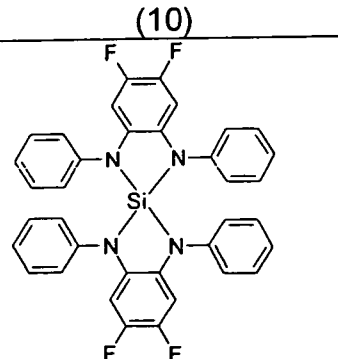
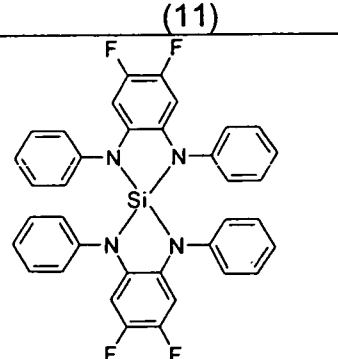
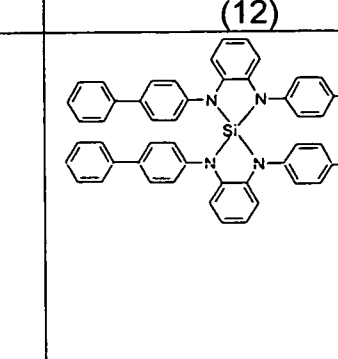
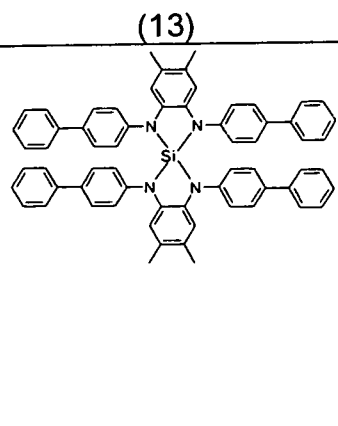
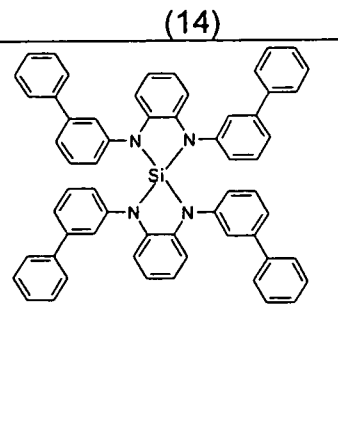
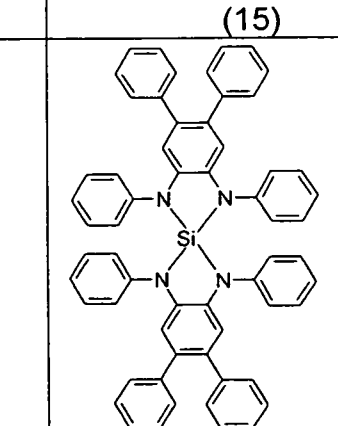
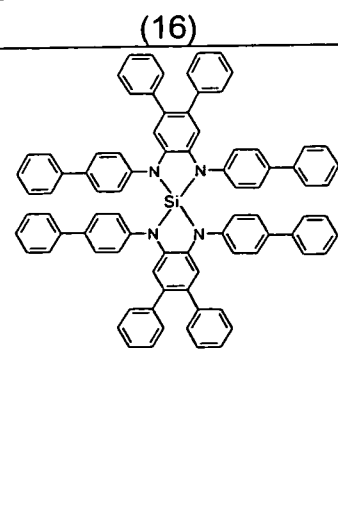
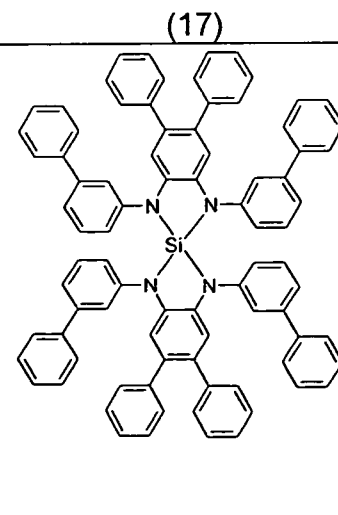
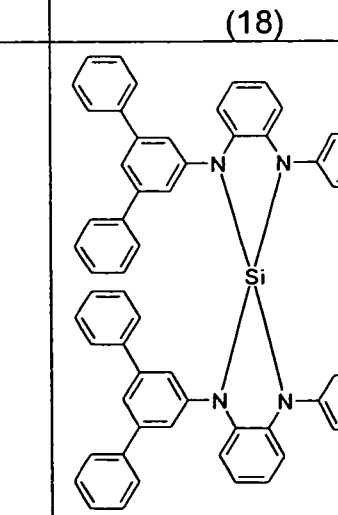
同樣較佳的是一種有機電致發光裝置，其特徵在於利用 OVPD（有機氣相沉積）法或借助於載體氣體昇華而施加一或多層，其中在介於 10^{-5} 毫巴與 1 巴之間的壓力下施加各材料。此方法的特定實例為 OVJP（有機蒸氣噴射印刷）法，其中直接透過噴嘴施加各材料並因此予以結構化（請參見例如 M. S. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 053301）。

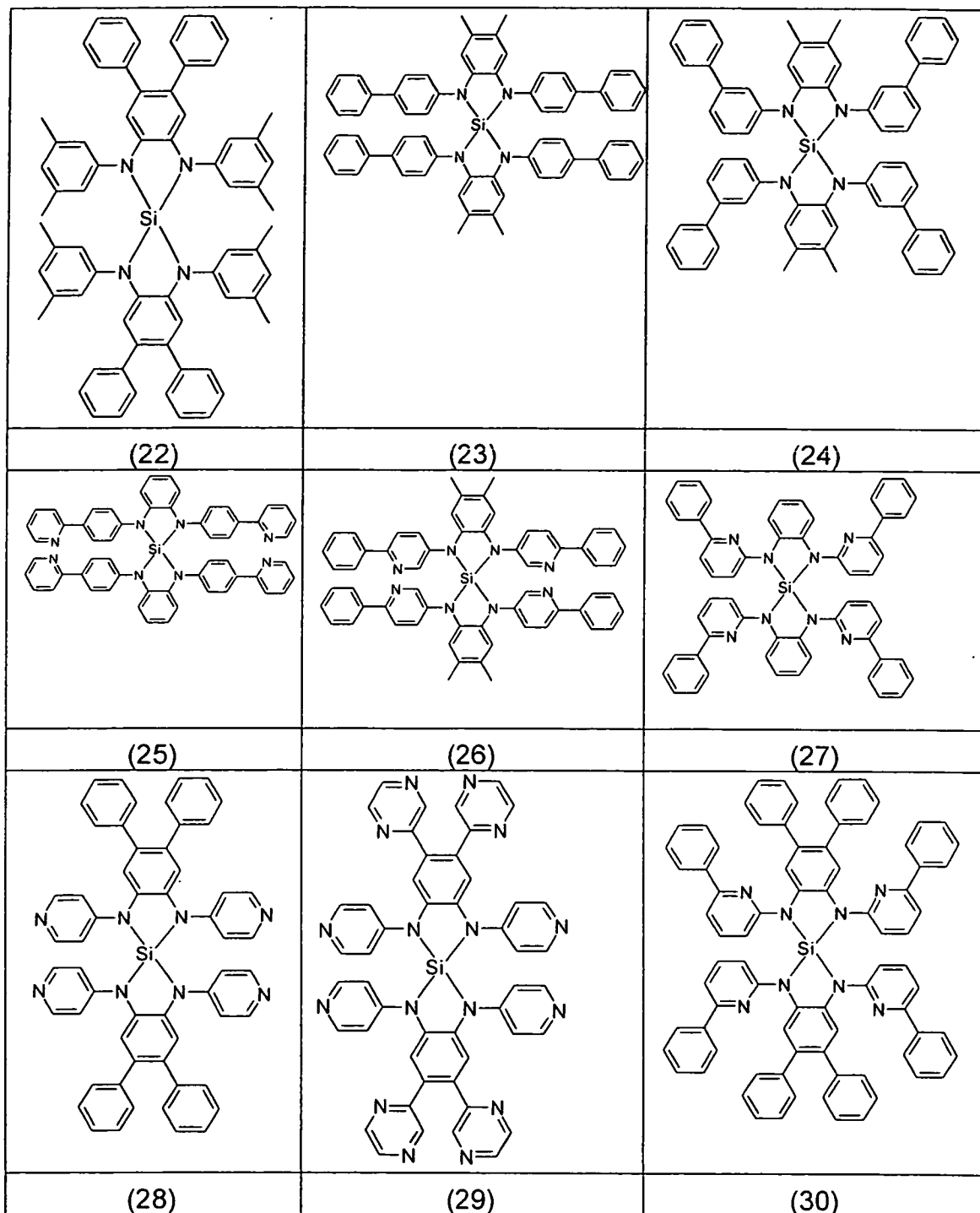
此外較佳的是一種有機電致發光裝置，其特徵在於用溶液藉由例如旋轉塗佈製得一或多層，或利用任何所欲之印刷法例如網板印刷、快乾印刷或平板印刷，但特佳為 LITI（光引發熱成像、熱轉印印刷）或噴墨印刷，而製得一或多層。針對這種使用目的，必需使用例如藉由適當的取代作用所獲得的可溶性化合物。

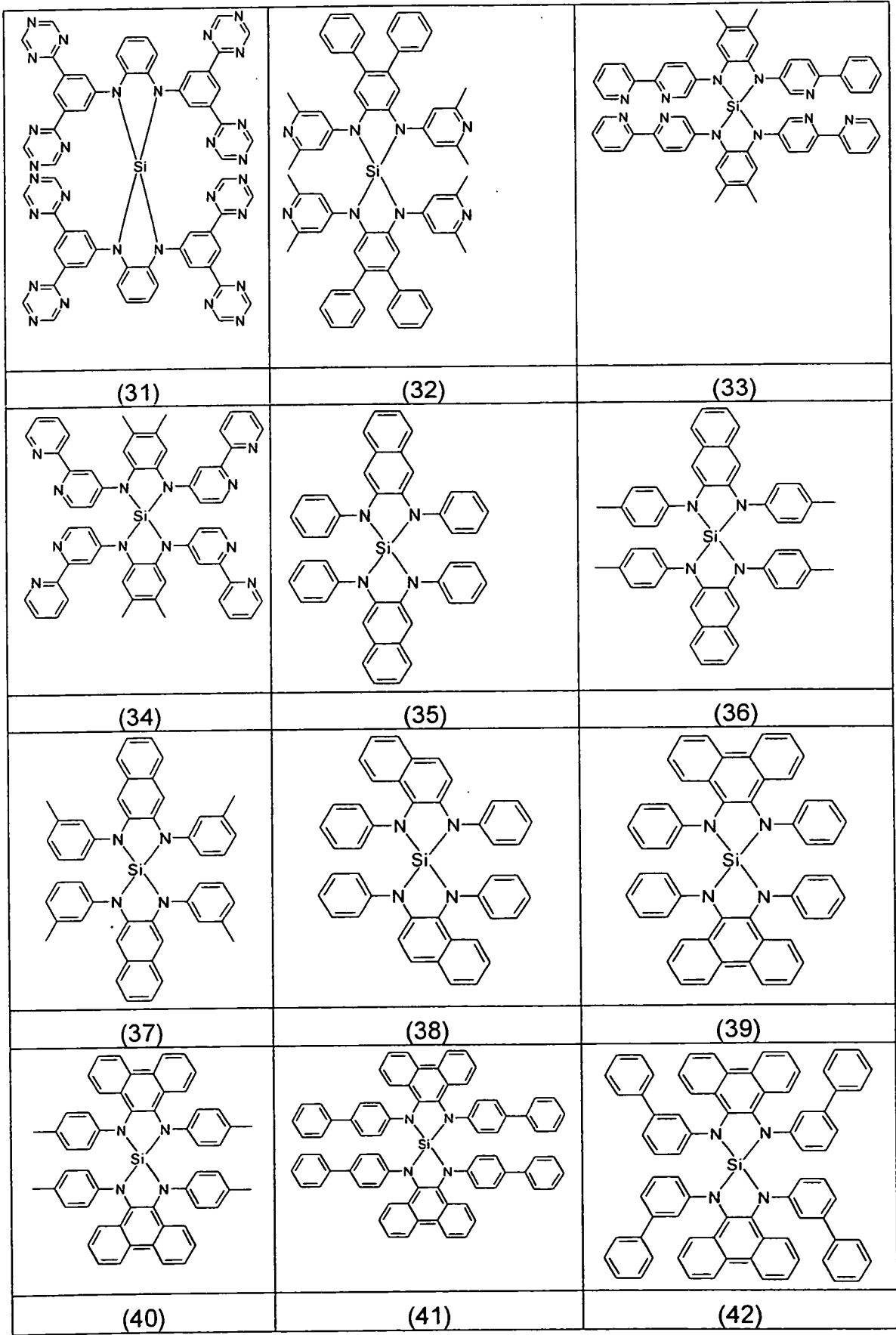
這些方法一般係為熟習此技藝者所習知且可經此等人仕毫無問題地應用於包含本發明化合物的有機電致發光裝置。

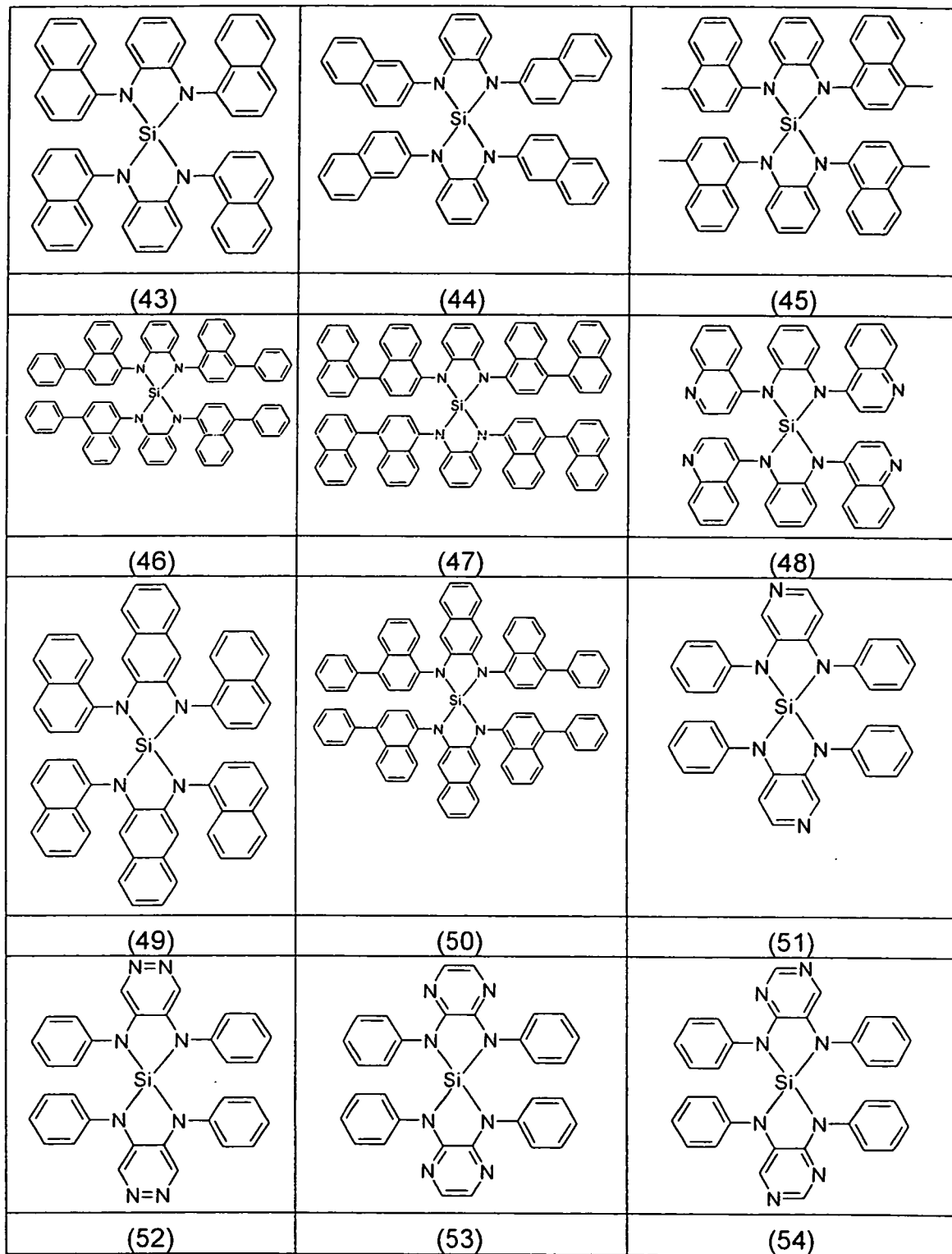
根據前述具體實例的本發明較佳化合物或可較佳地用於有機電子裝置的化合物的實例為下列結構式（1）至（280）的化合物。



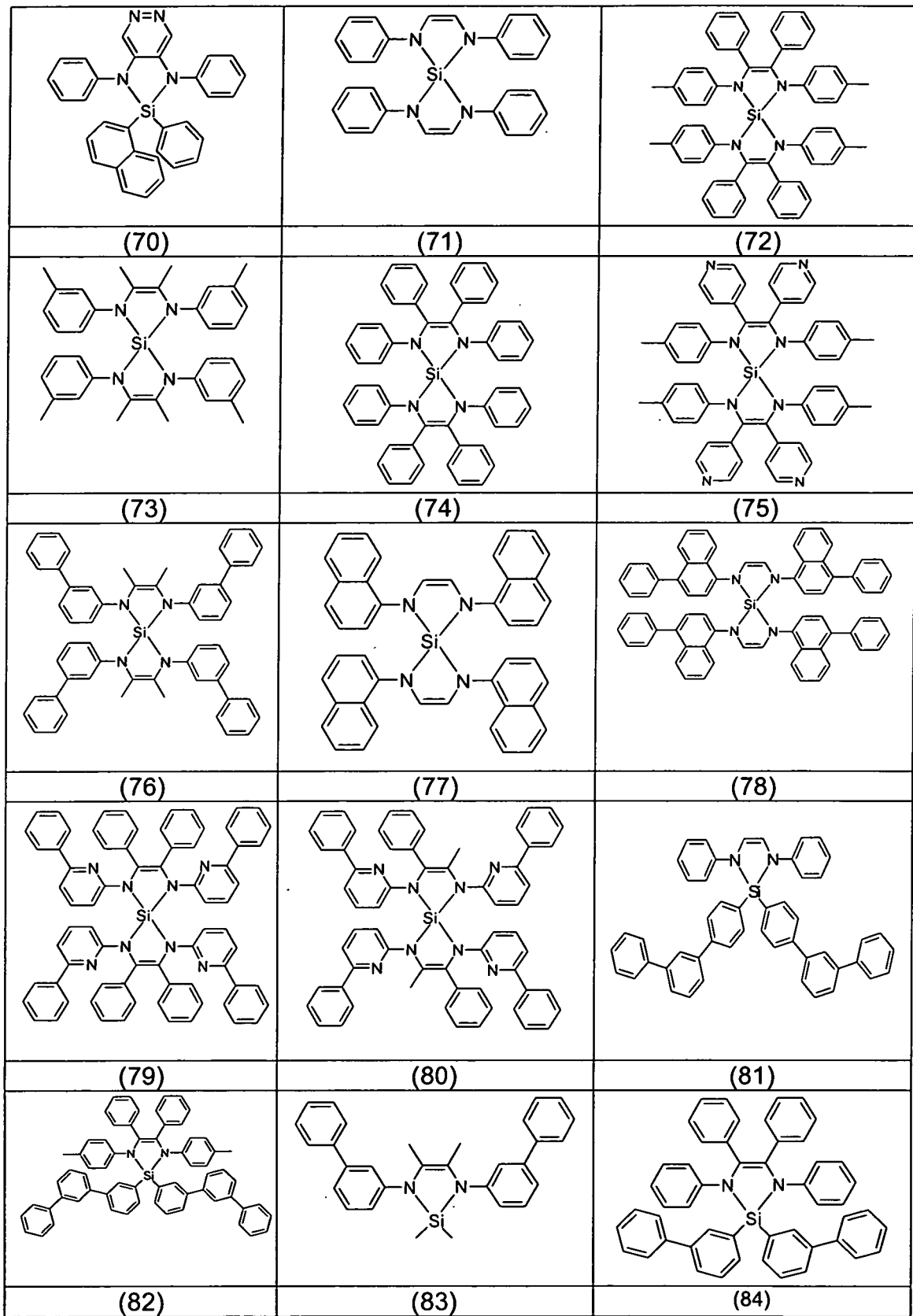
		
(10)	(11)	(12)
		
(13)	(14)	(15)
		
(16)	(17)	(18)
		
(19)	(20)	(21)



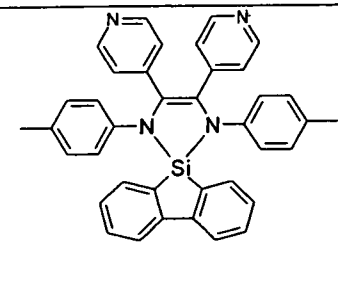
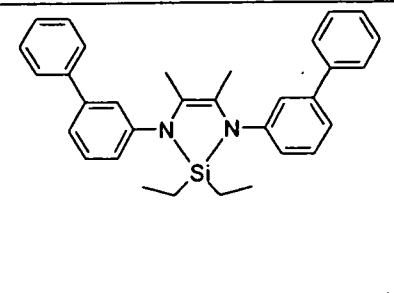
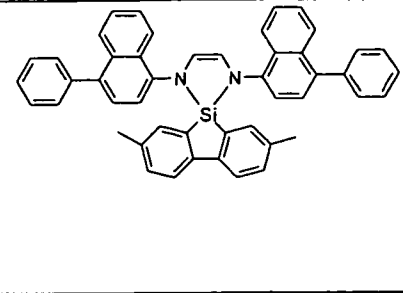
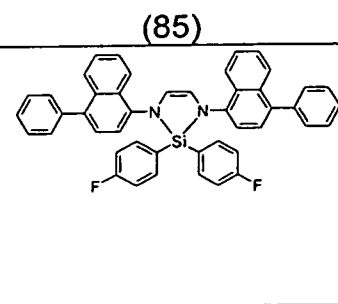
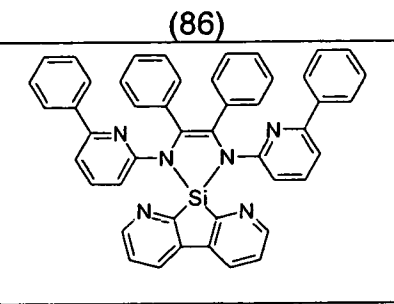
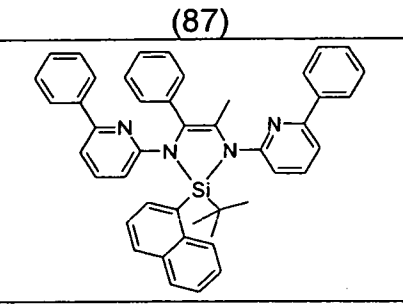
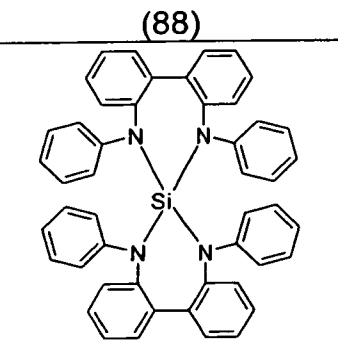
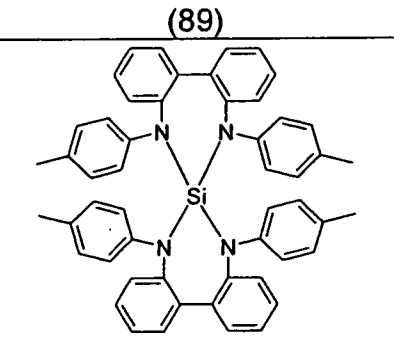
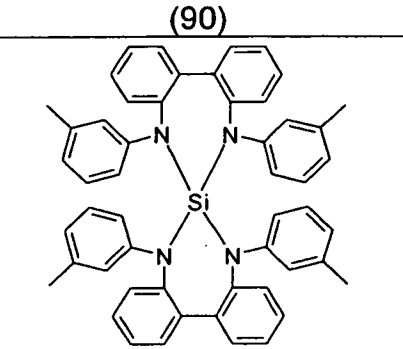
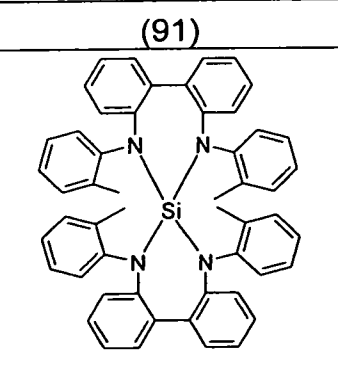
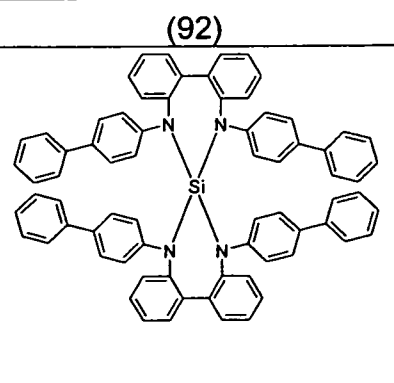
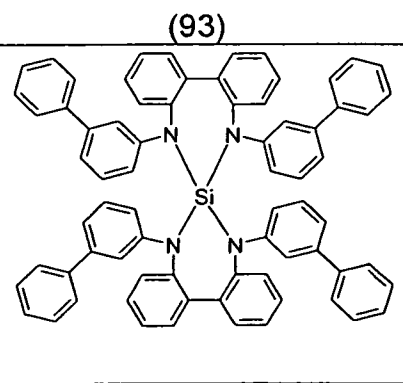


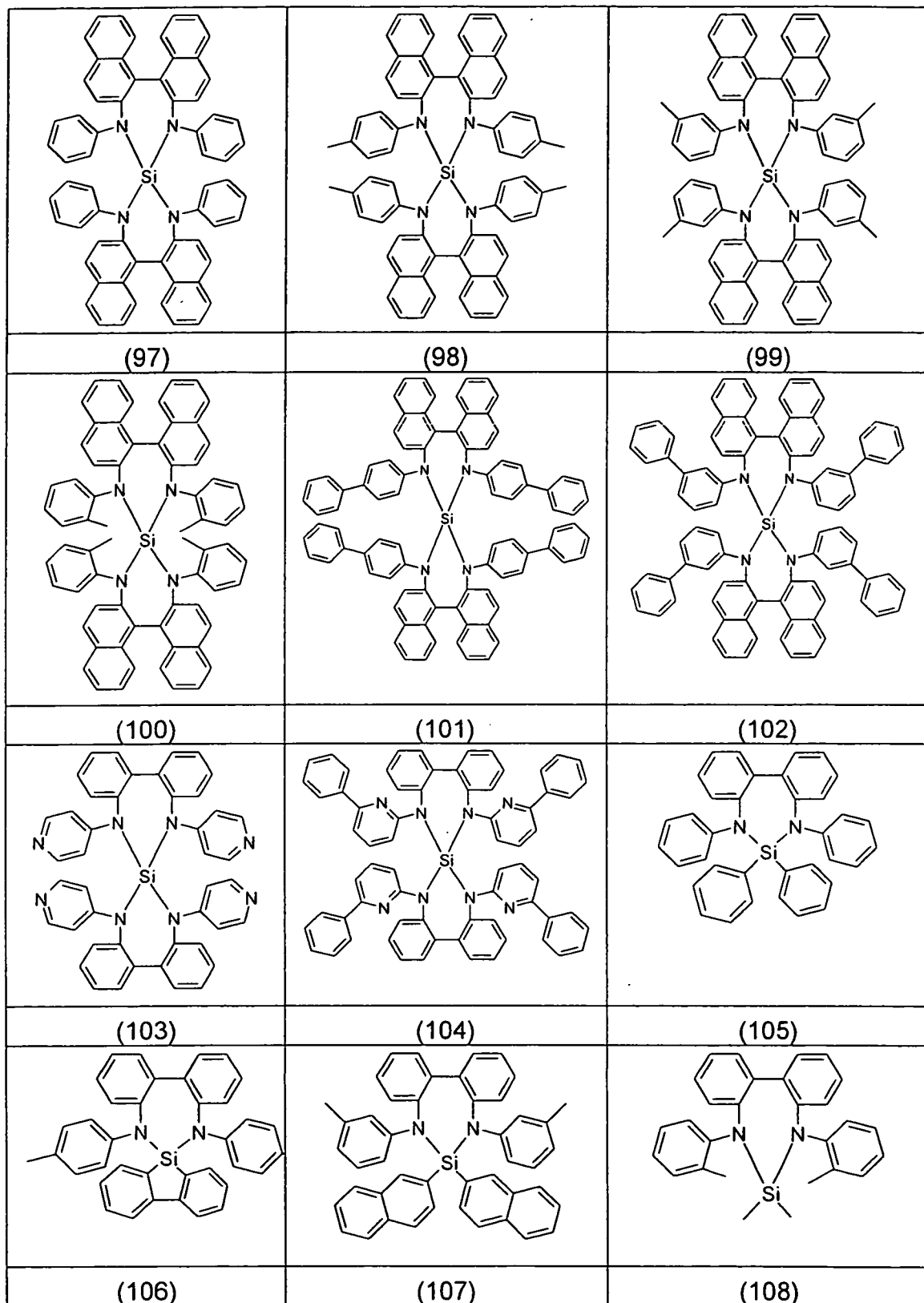


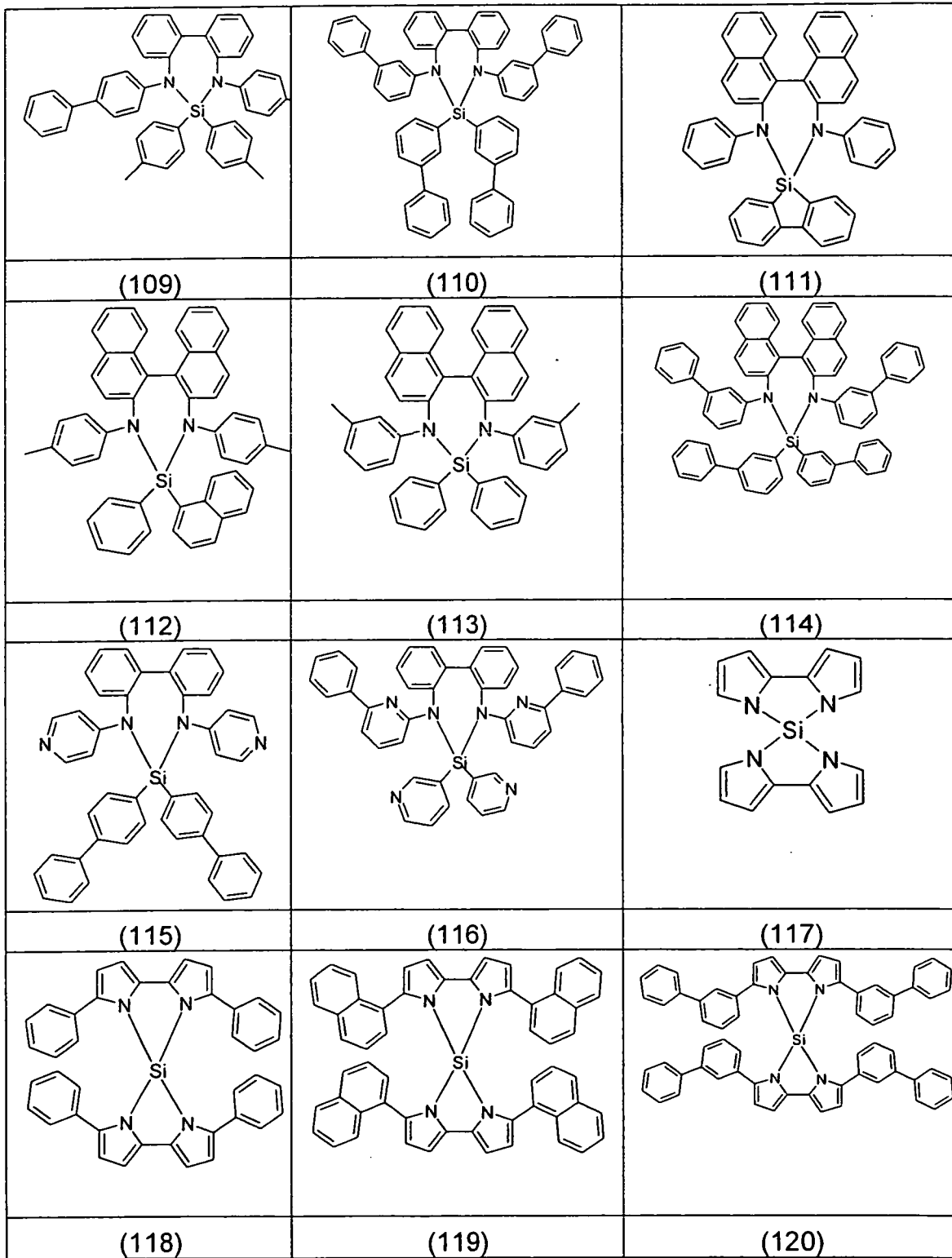
(55)	(56)	(57)
(58)	(59)	(60)
(61)	(62)	(63)
(64)	(65)	(66)
(67)	(68)	(69)

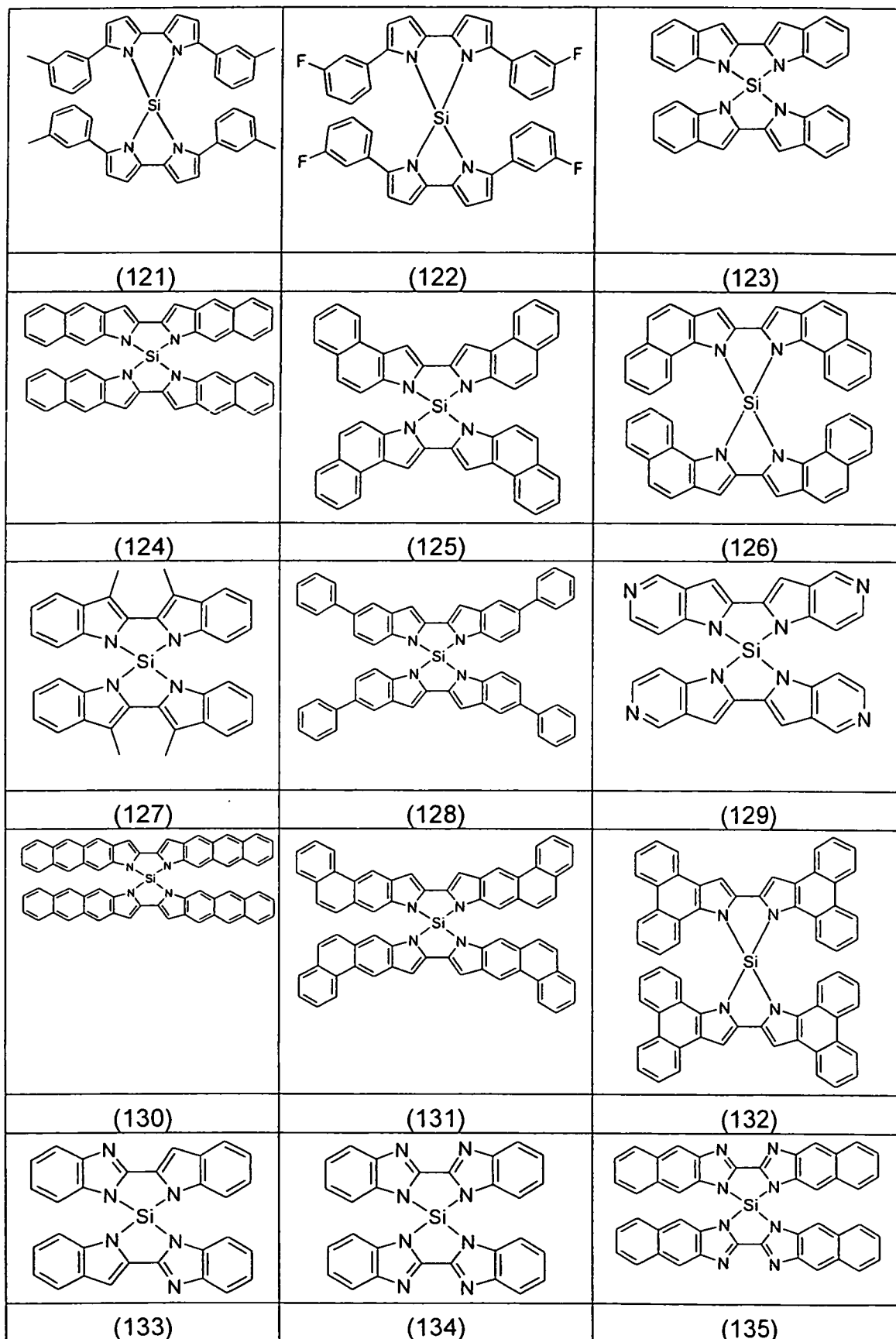


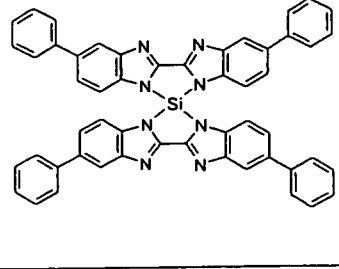
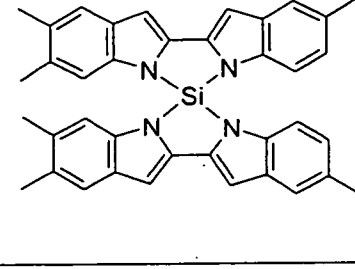
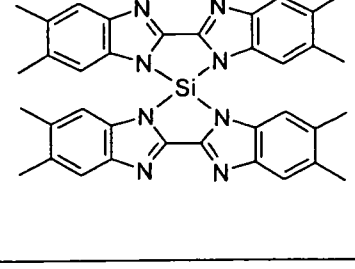
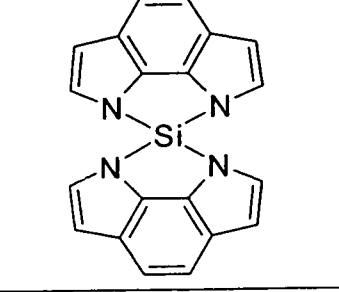
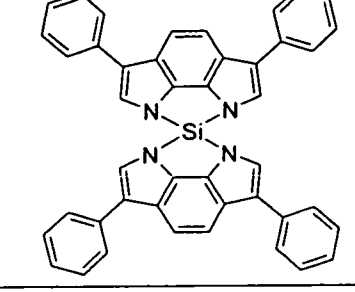
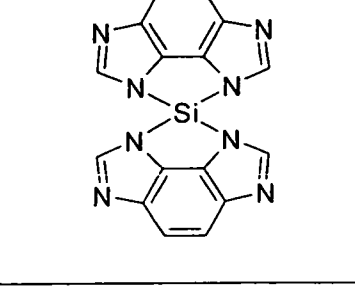
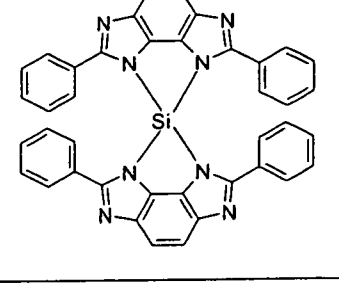
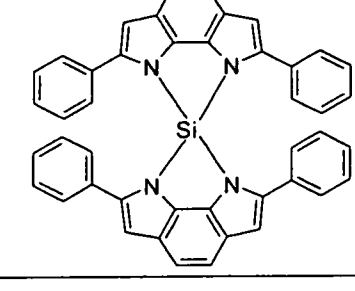
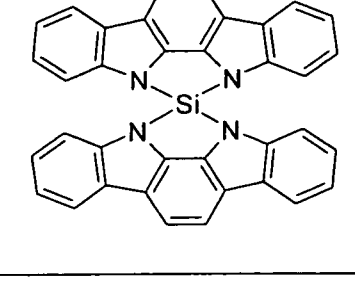
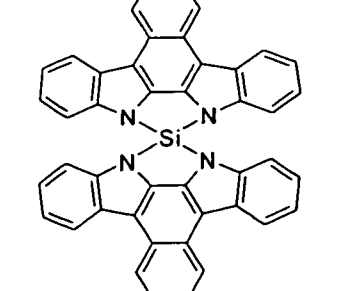
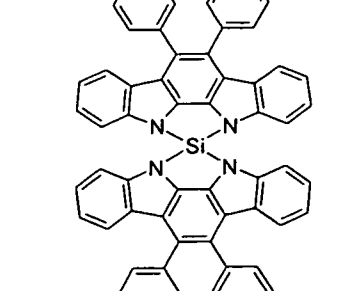
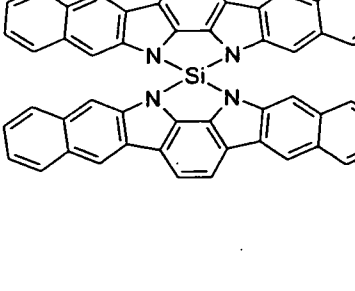
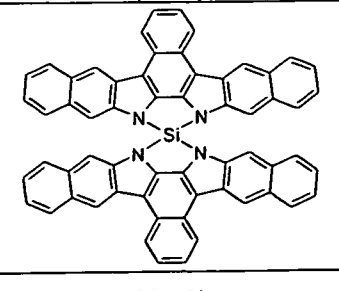
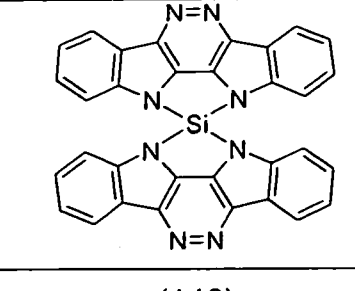
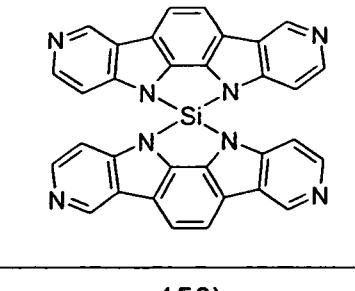
103 年 3 月 20 日修正
民國 103 年 3 月 20 日修正
頁

		
(85)	(86)	(87)
		
(88)	(89)	(90)
		
(91)	(92)	(93)
		
(94)	(95)	(96)

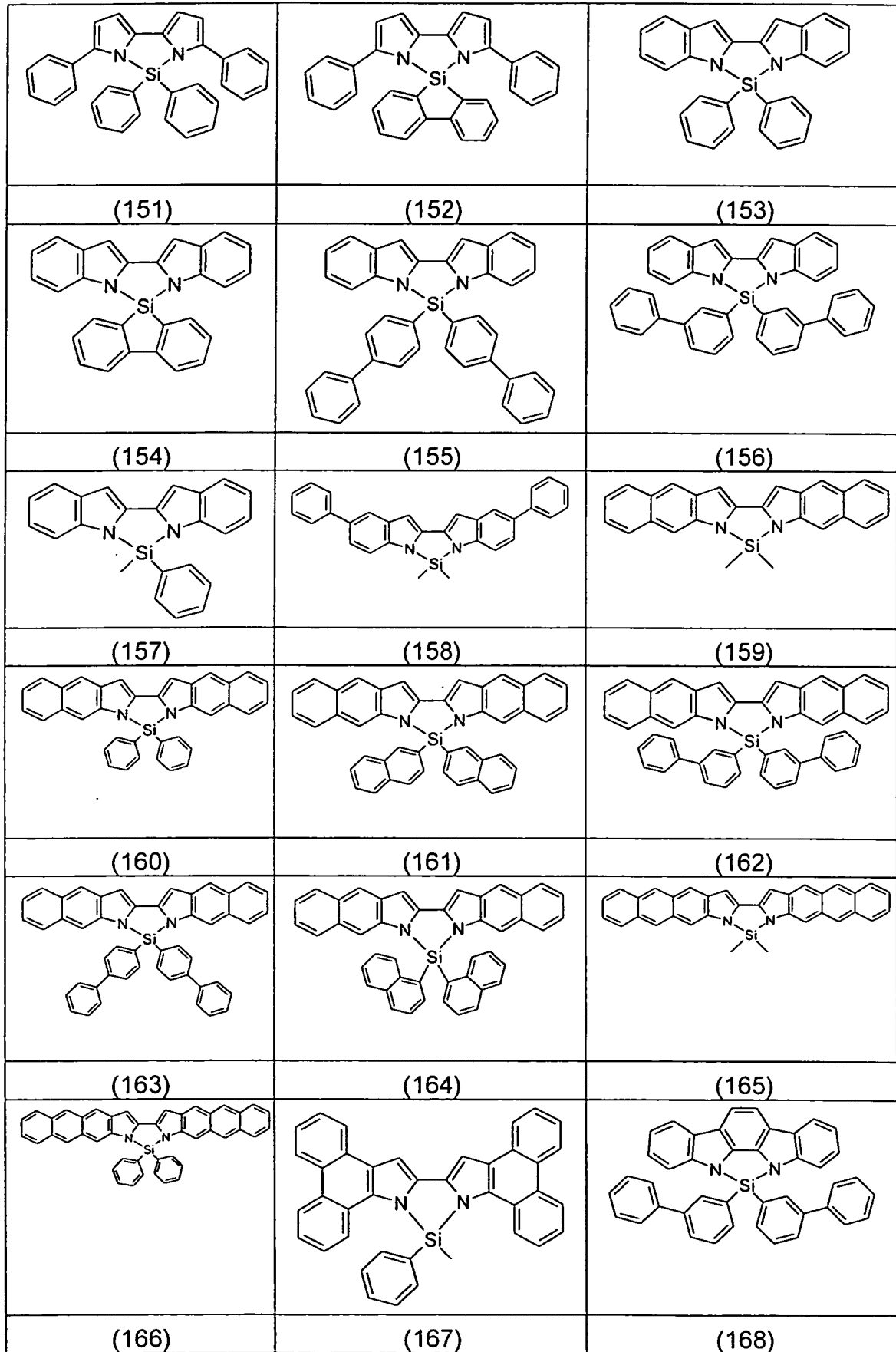




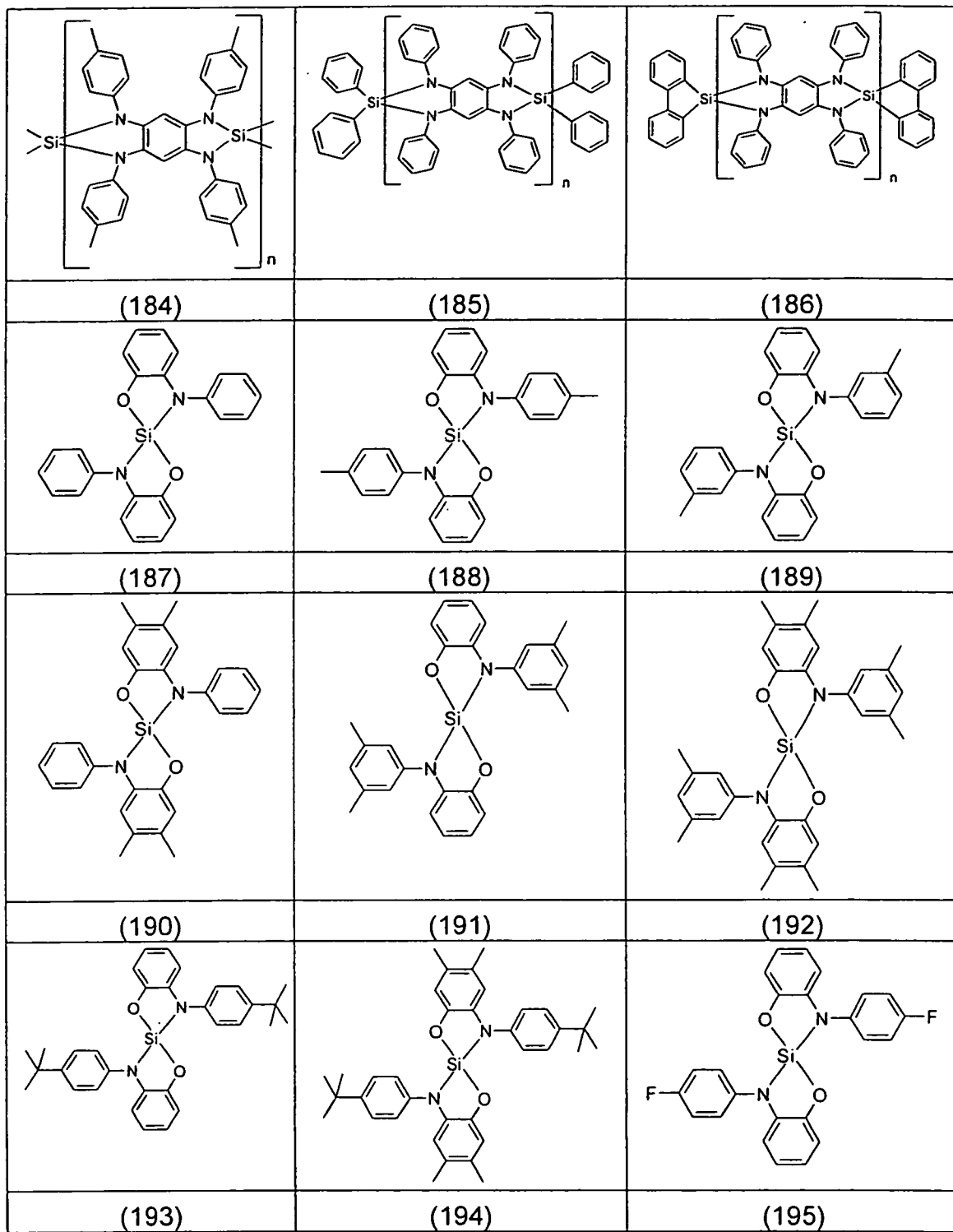


		
(136)	(137)	(138)
		
(139)	(140)	(141)
		
(142)	(143)	(144)
		
(145)	(146)	(147)
		
(148)	(149)	150)





(169)	(170)	(171)
(172)	(173)	(174)
(175)	(176)	(177)
(178)	(179)	(180)
(181)	(182)	(183)



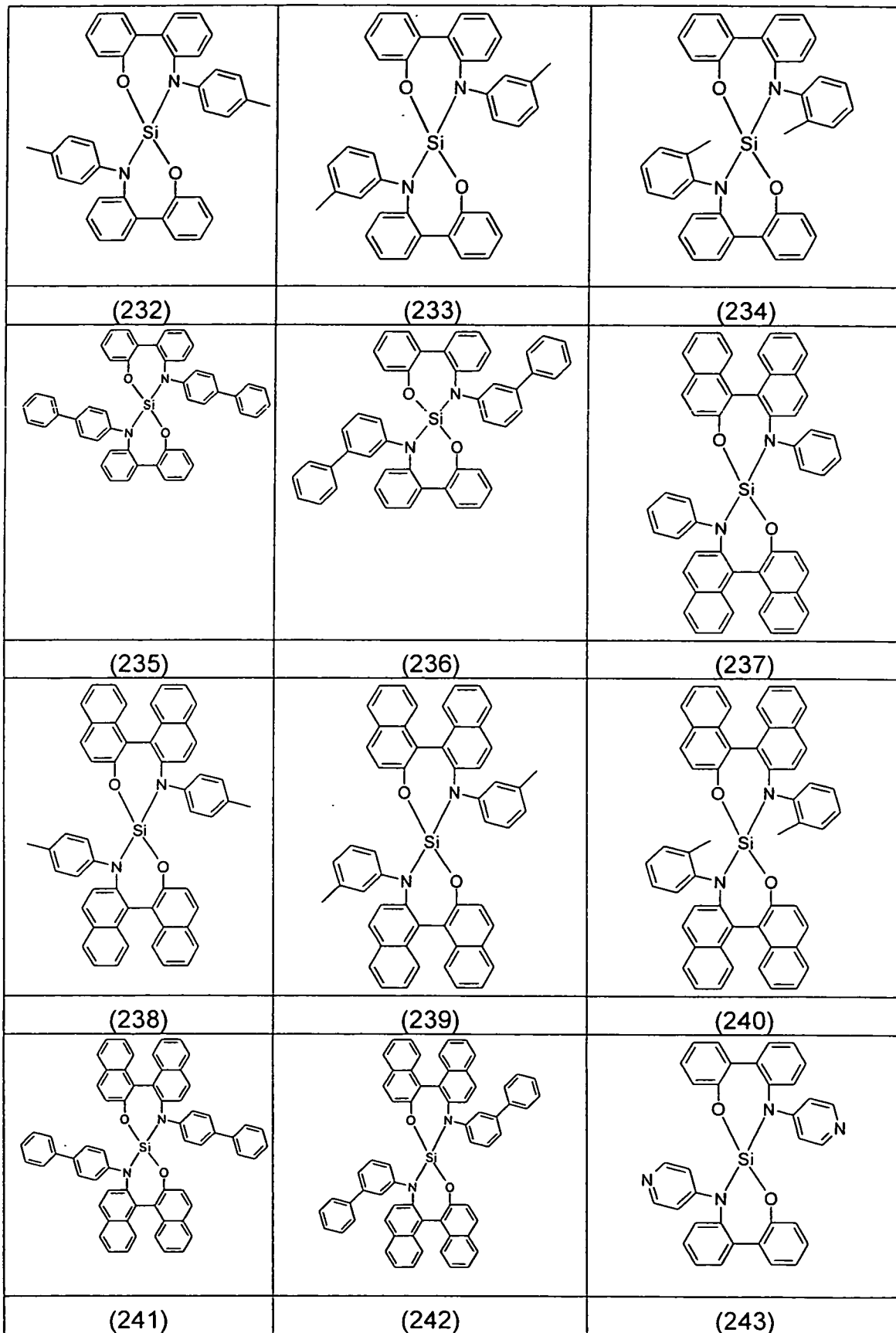
(196)	(197)	(198)
(199)	(200)	(201)
(202)	(203)	(204)
(205)	(206)	(207)



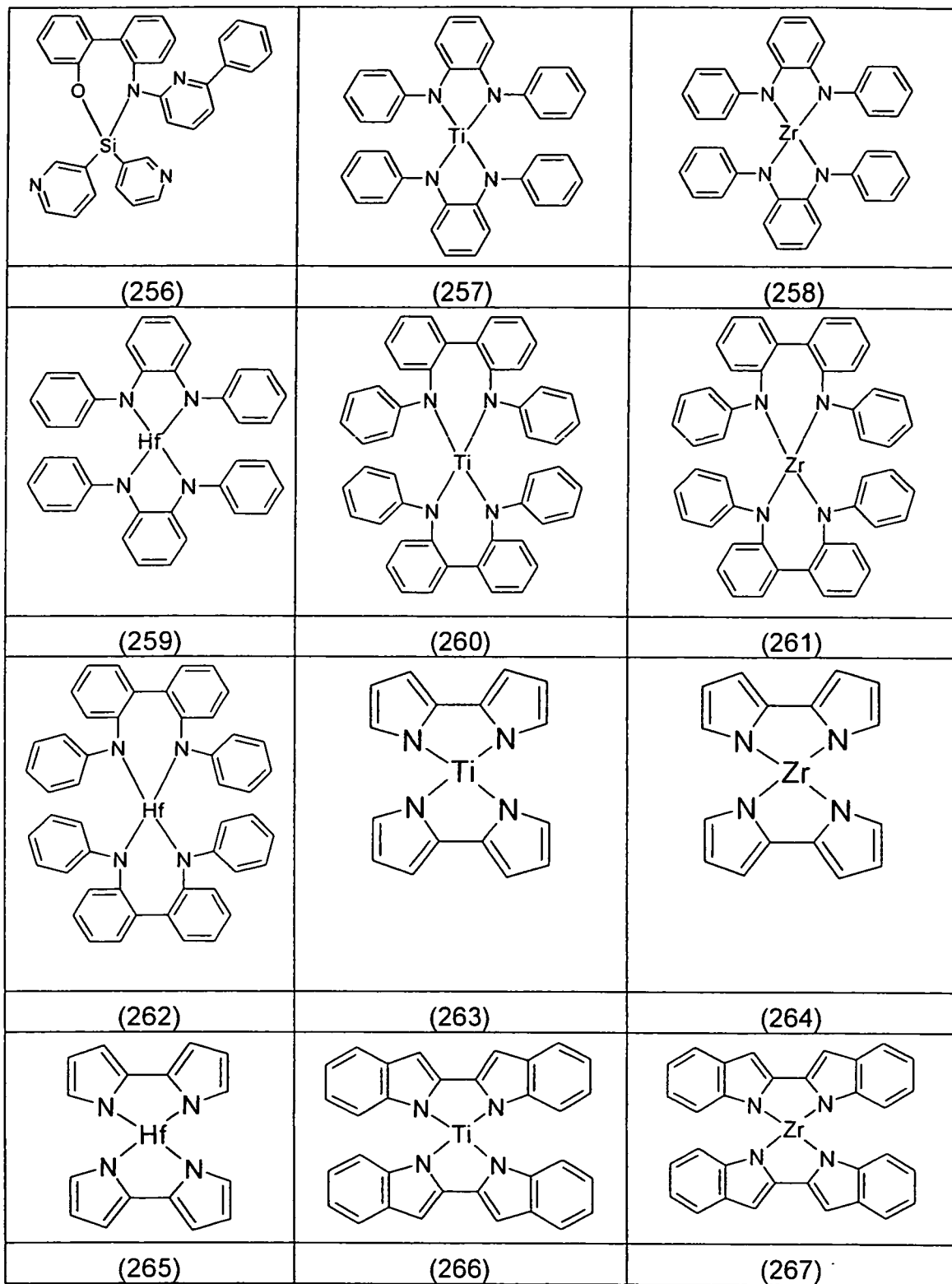
(208)	(209)	(210)
(211)	(212)	(213)
(214)	(215)	(216)
(217)	(218)	(219)

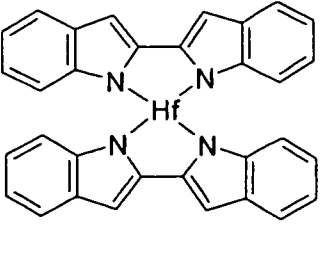
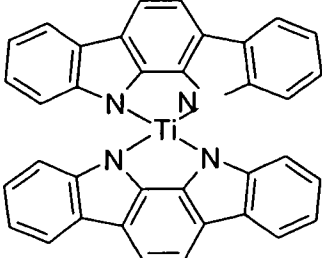
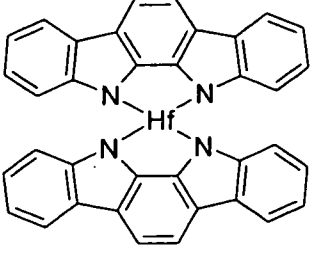
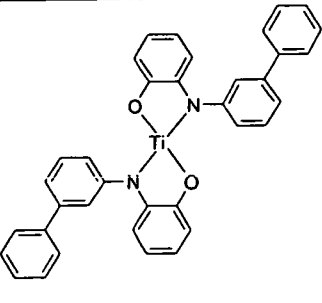
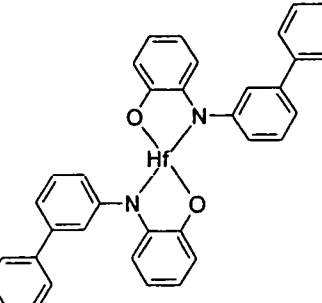
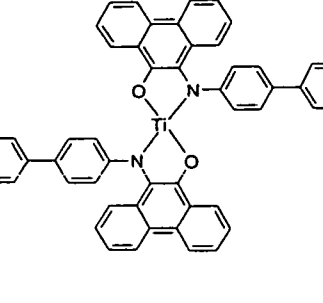
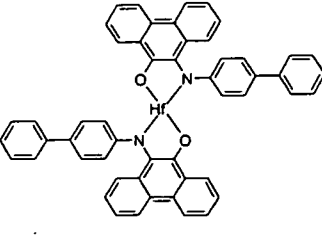
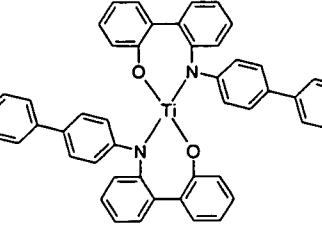
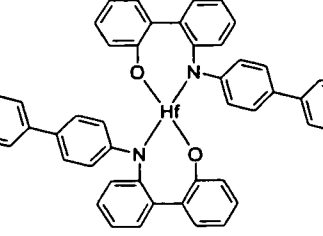
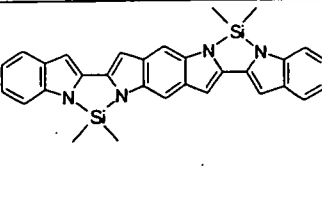
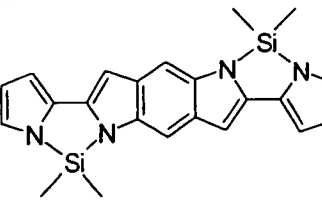
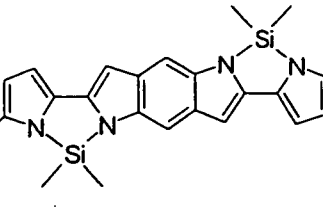
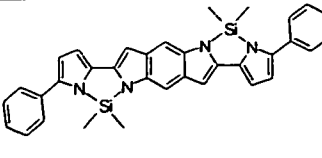
(220)	(221)	(222)
(223)	(224)	(225)
(226)	(227)	(228)
(229)	(230)	(231)





(244)	(245)	(246)
(247)	(248)	(249)
(250)	(251)	(252)
(253)	(254)	(255)



		
(268)	(269)	(270)
		
(271)	(272)	(273)
		
(274)	(275)	(276)
		
(277)	(278)	(279)
		
(280)		

本發明化合物以及含有彼之有機電致發光裝置係以下



列出乎預料之優點而與先前技術區別：

1. 相較於在昇華期間會進行部分或完全熱分解的許多先前技術化合物，本發明化合物及式（9*）至（17*）化合物具有高熱安定性。
2. 用於有機電致發光裝置的本發明化合物及式（9*）至（17*）化合物導致高效率及陡峭的電流-電壓曲線且使用電壓低。
3. 用於有機電致發光裝置之電子阻擋或激子阻擋層的本發明化合物及式（9*）至（17*）化合物尤其導致磷光 OLED 的極高效率。
4. 用作螢光或磷光發射體之基質材料的本發明化合物及式（9*）至（17*）化合物導致高效率及長使用壽命。這在該等化合物係與其他主體材料及磷光發射體組合使用時尤其如此。

上述這些優點並未伴隨著對其他電子性質的損害。

【實施方式】

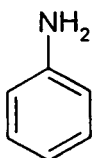
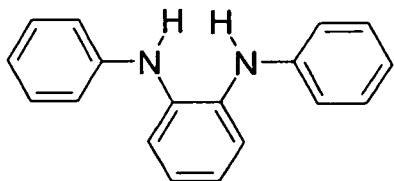
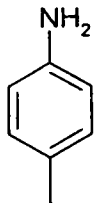
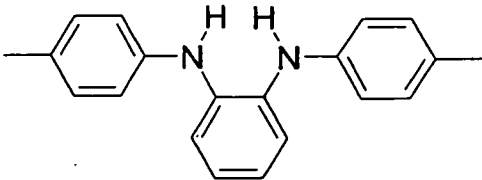
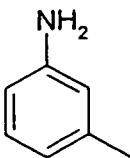
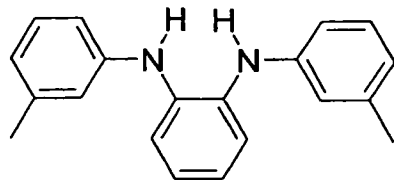
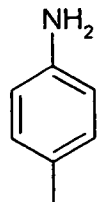
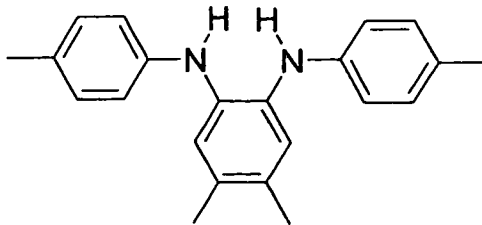
現將以下列實施例進一步詳細說明本發明，但並非藉以限制本發明。熟習此技藝者將不需發明進步性便能由這些說明製備本發明的其他錯合物並將它們用於有機電子裝置，或利用本發明的方法，並因此在所揭示的全部範圍實施本發明。

實施例：

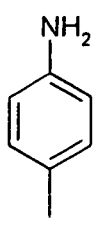
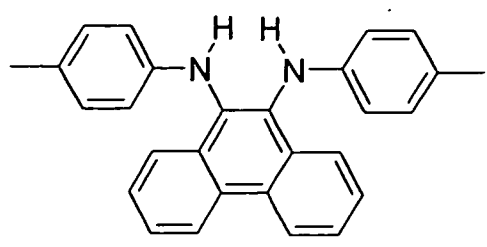
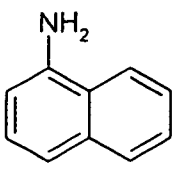
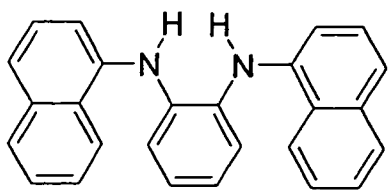
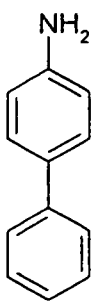
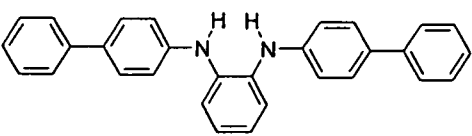
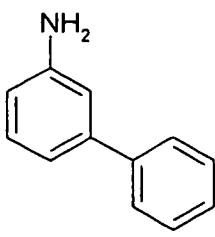
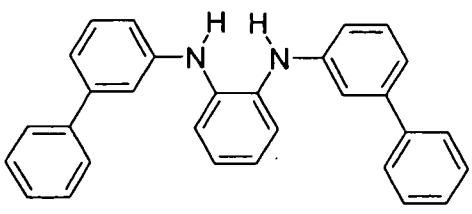
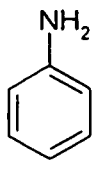
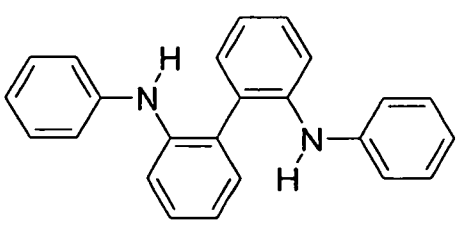
下列合成係在無水溶劑中保護性氣體氣氛下進行，除非另有指明。溶劑和試劑可由 ALDRICH 或 ABCR 公司購得。

實施例 1-9：二胺類的合成

下列所示的二胺類可以類似於 T. Wenderski et al., *Tetrahedron Letters*, 45 (37), 2004, 6851. 所述的方式，藉由相應之二溴芳族化合物與相應之芳基胺反應而製備。

實施例	苯胺	鄰-苯二胺	產率
1			85.0%
2			88.5%
3			72.3%
4			61.4%

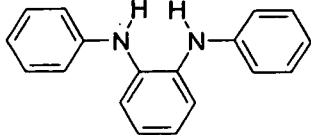
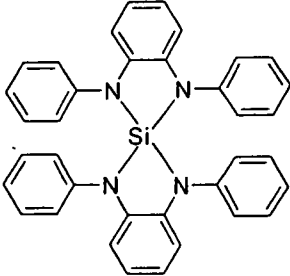
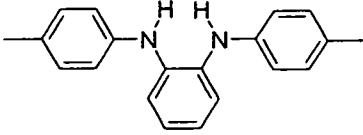
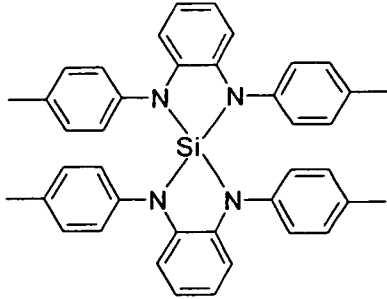
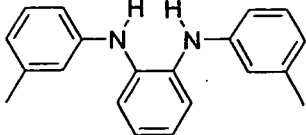
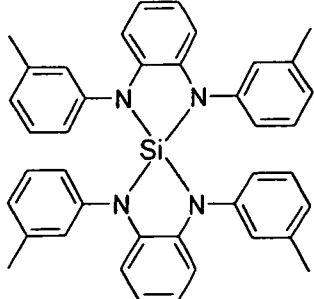


5			77.5%
6			41.2%
7			76.9%
8			67.1%
9			53.3%

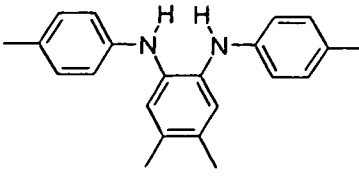
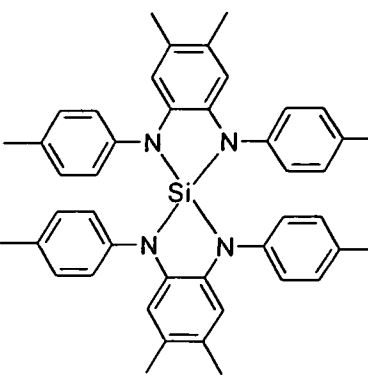
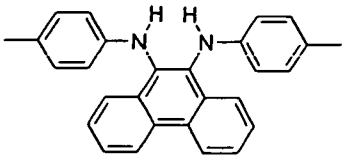
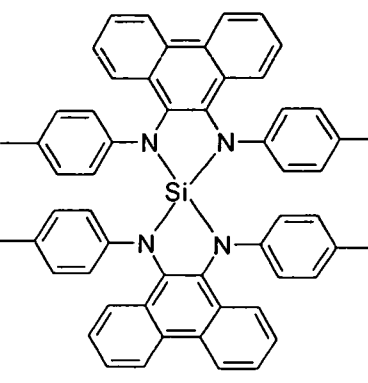
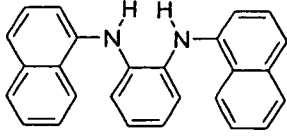
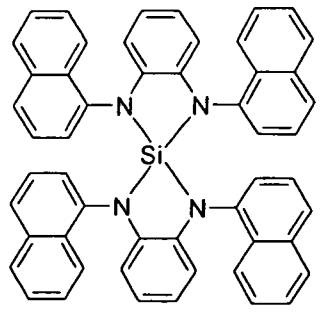
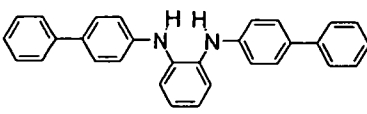
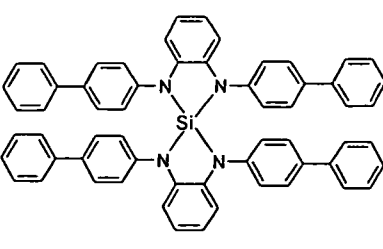
實施例 10-18：本發明化合物的合成

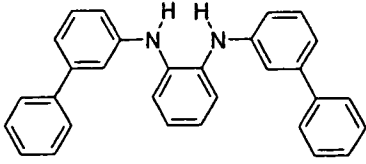
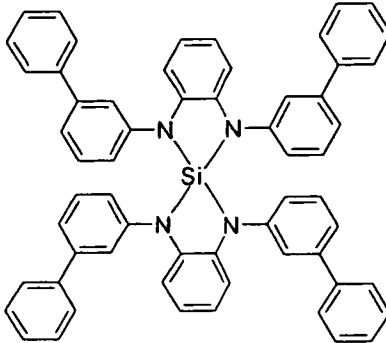
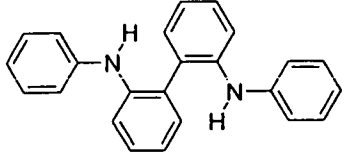
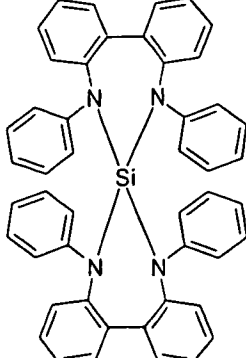
在室溫下將 240 毫升在正己烷中 2.5 莫耳濃度（600 毫莫耳）之正丁基鋰，加入 300 毫莫耳之實施例 1 至 9 的相應二胺在 2000 毫升乙醚中所成的溶液中，並予以攪拌。當添加完畢且放熱反應平息下來時，再攪拌 1 小時，然

後滴加 25.5 克 (150 毫莫耳) 四氯化矽與 100 毫升乙醚之混合物。當添加完畢且放熱反應平息下來時，再攪拌 1 小時，然後抽真空移除乙醚，以約 300 毫升甲苯承載餘留物並以氧化鋁 (鹼性，活性等級 1) 予以層析。隨後將以此方式獲得之粗產物以甲苯/乙醇 (1:2，約 6 毫升/克) 再結晶四次，然後在高真空中 (壓力 = 10^{-5} 毫巴) 予以昇華兩次。

實施例	二胺	本發明化合物	產率
10			44.0%
11			33.8%
12			27.1%

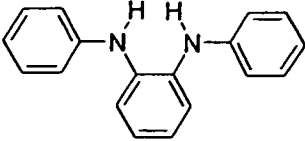
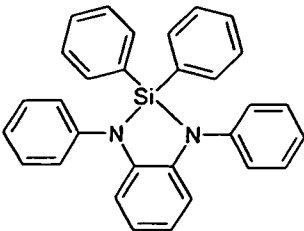
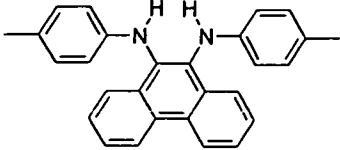
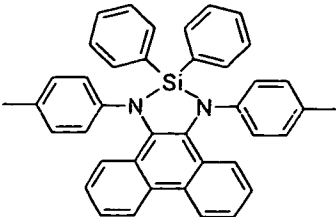
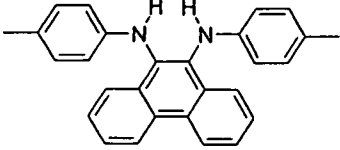
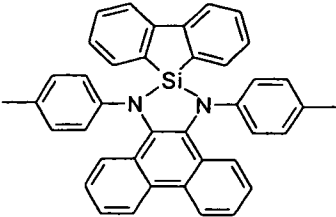
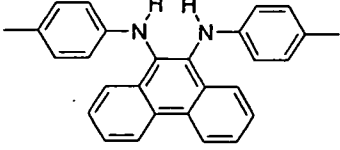
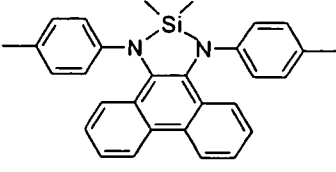


13			36.8%
14			53.3%
15			61.0%
16			55.4%

17			32.0%
18			17.9%

實施例 19-22：本發明化合物的合成

在室溫下將 240 毫升在正己烷中 2.5 莫耳濃度（600 毫莫耳）之正丁基鋰，加入 300 毫莫耳之實施例 1 或 5 的相應二胺在 2000 毫升乙醚中所成的溶液中，並予以攪拌。當添加完畢且放熱反應平息下來時，再攪拌 1 小時，然後滴加 150 毫莫耳之相應二氯二芳基或二烷基矽烷與 100 毫升乙醚之混合物。當添加完畢且放熱反應平息下來時，再攪拌 1 小時，然後抽真空移除乙醚，以約 300 毫升甲苯承載餘留物並以氧化鋁（鹼性，活性等級 1）予以層析。隨後將以此方式獲得之粗產物以甲苯/乙醇（1:2，約 6 毫升/克）再結晶四次，然後在高真空中（壓力 = 10^{-5} 毫巴）予以昇華兩次。

實施例	二胺	本發明化合物	產率
19			71.7%
20			58.5%
21			72.0%
22			66.1%

OLED 的製造

藉由依據 WO 04/058911 的一般方法，並依在此所述之情況（層厚度變動、所用材料）予以調整，而製造本發明 OLED 及先前技術的 OLED。

各種 OLED 的結果示於下列實施例 23 至 46 中（請見表 1 和 2）。在經改良的處理中，係對塗覆有厚度 150 nm 之經結構化 ITO（氧化銦錫）的小玻璃板塗覆 20 nm 的 PEDOT（聚（3,4-伸乙二氧基-2,5-噻吩）），由水旋轉塗佈

；購自 H. C. Starck, Goslar, Germany)。這些經塗覆的玻璃板形成其上施加 OLED 的基板。基本上，該等 OLED 具有下示層結構：基板/電洞注入層 (HIL, 20 nm 的 HIL1) /電洞傳輸層 (HTL, 20 nm 的 HTM1) /電子阻擋層 (EBL, 20 nm) /發光層 (EML, 40 nm) /電子傳輸層 (ETL, 20 nm 的 ETL1) /電子注入層 (EIL, 1 nm 的 LiF) 及最後的陰極。該陰極係由厚度 100 nm 的鋁層所形成。該等 OLED 的確切結構，尤其是 EBL、EML 及 HBL 的結構，係示於表 1 (發綠光 OLED) 及表 2 (發藍光 OLED) 中。用於製造該等 OLED 的材料係示於表 3。

所有材料均在真空室中進行熱蒸氣沉積。發光層在此都是由至少一種基質材料 (主體材料) 和一種發光摻雜物 (發射體) 所組成，其中藉由共蒸鍍將該發光摻雜物與該一或多種基質材料以某個體積比率摻合。諸如 M1:M2:TEG1 (55%:35%:10%) 的參考關係在此是意指材料 M1 以 55% 的體積比率、M2 以 35% 的體積比率、TEG1 以 10% 的體積比率存在於該層中。

該等尚未最佳化的 OLED 係藉由標準方法予以特徵化。就此目的，測定由電流-電壓-亮度線 (IUL 特性線) 計算之作爲發光密度之函數的電致發光光譜、電流效率 (測量單位爲 cd/A)、功率效率 (測量單位爲 lm/W) 和外部量子效率 (EQE, 測量爲%)，以及使用壽命。使用壽命係定義爲發光密度從某個初始發光密度 I_0 降低至某個比率所需的時間。術語 LD50 係意指所界定的使用壽命爲發光

密度降低至 $0.5 \cdot I_0$ (降低至 50%)，亦即從例如 8000 cd/m^2 降低至 4000 cd/m^2 所需的時間。在各表中所示的效率及電壓係指在 1000 cd/m^2 的操作亮度下的對應值。

如上述實施例所清楚顯示的，本發明材料特別適合用作電子阻擋性材料或激子阻擋性材料。在這項功能上，它們導致在磷光 OLED 之效率上的顯著提高，以及在藍色磷光發射體的情況中的較低操作電壓。

表 1

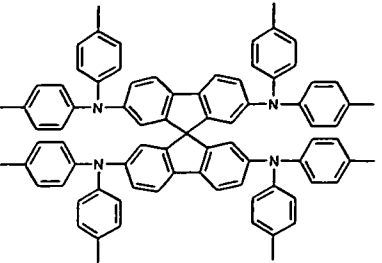
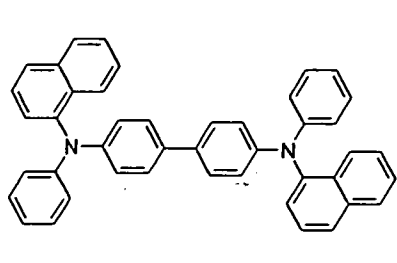
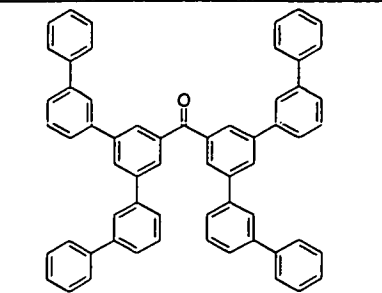
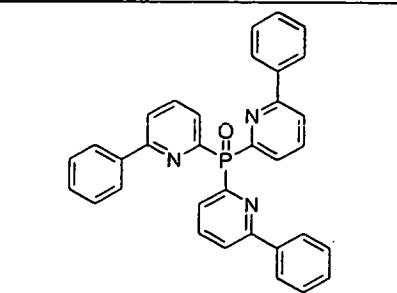
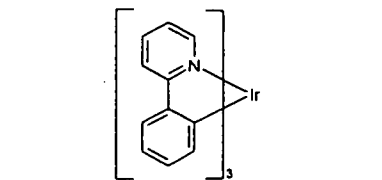
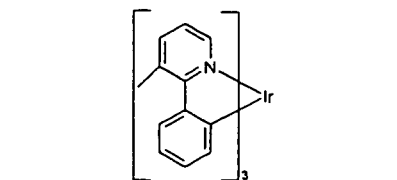
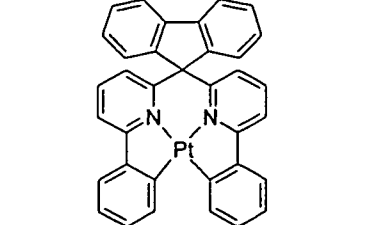
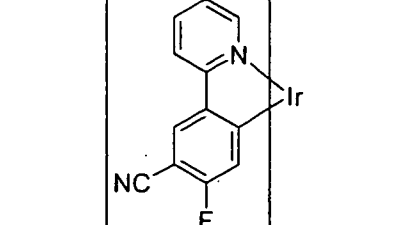
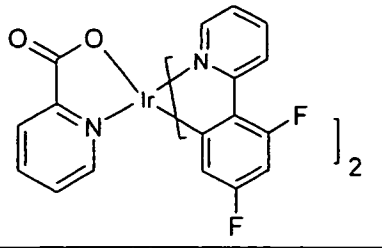
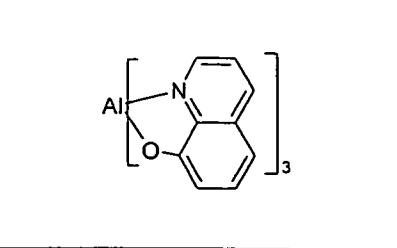
實施例	EBL	EML	效率 [cd/A]	電壓 [V]	顏色 CIE x/y	LD50 [小時]
23	- (比較實施例)	M1:TEG1 (15%)	32.8	4.3	0.33/0.61	32 000
24	實施例10	M1:TEG1 (15%)	53.2	4.6	0.33/0.61	26 000
25	實施例11	M1:TEG1 (15%)	43.8	4.4	0.33/0.61	29 000
26	實施例13	M1:TEG1 (15%)	49.0	4.5	0.33/0.61	27 000
27	-	M1: 實施例10 (10%): TEG1(10%)	38.6	4.7	0.32/0.62	28 000
28	實施例10	M1: 實施例10(10%): TEG1(10%)	54.6	5.9	0.32/0.62	15 000
29	實施例10	M1: 實施例10(30%): TEG2(10%)	48.0	4.4	0.36/0.60	50 000
30	實施例10	M1: TEG1 (3%): TEG3(10%)	60.5	5.6	0.34/0.62	12 000
31	實施例10	M2: 實施例10(10%): TEG1(5%)	59.8	6.8	0.28/0.63	10 000
32	實施例11	M1: 實施例11(20%): TEG1(10%)	55.3	5.6	0.30/0.63	28 000
33	實施例13	M1: 實施例1(20%): TEG1(10%)				

表 2

實施例	EBL	EML	效率 [cd/A]	電壓 [V]	顏色 CIE x/y
34	- (比較實施例)	M1:TEB1 (15%)	2.1	7.8	0.16/0.26
35	實施例10	M1:TEB1 (10%)	16.5	8.2	0.16/0.27
36	實施例11	M1:TEB1 (15%)	15.9	8.8	0.16/0.26
37	實施例12	M1:TEB1 (15%)	16.9	6.8	0.16/0.27
38	實施例13	M1:TEB1 (15%)	15.9	6.9	0.16/0.26
39	實施例14	M1:TEB1 (15%)	16.3	7.0	0.16/0.26
40	實施例10	M1:實施例10 (10%): TEB1 (5%)	21.6	8.0	0.16/0.28
41	實施例10	M1:實施例10 (10%): TEB2 (5%)	31.5	5.3	0.15/0.34
42	實施例10	M2:實施例10 (10%): TEB1 (5%)	32.1	8.0	0.14/0.26
43	實施例10	M2:實施例10 (10%): TEB2 (5%)	39.3	6.0	0.14/0.32
44	實施例11	M1:實施例11 (10%): TEB1 (10%)	17.6	8.5	0.15/0.29
45	實施例11	M2:實施例11 (10%): TEB1 (10%)	29.9	9.2	0.15/0.26
46	實施例13	M1:實施例13(10%): TEB1:(10%)	6.2	8.4	0.15/0.25



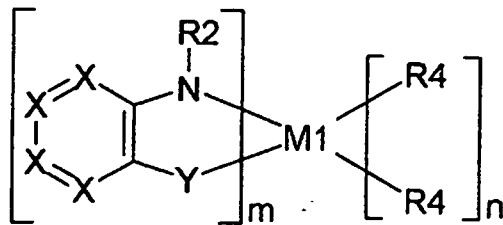
表 3：所用材料的結構式

	
HIL1	HTM1 (NPB)
	
M1	M2
	
TEG1	TEG2
	
TEG3	TEB1
	
TEB2	ETM1 (Alq)

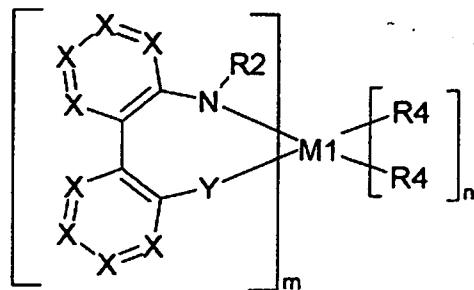
103年3月20日修(更)正本

七、申請專利範圍：

1. 一種式 (11) 或 (16) 之化合物，



式(11)



式(16)

其中

M1 係選自由 Si、Ge 及 Sn 所組成之群組；

X 係在每次出現時相同或不同地選自由 CR1 及 N 所組成之群組；

Y 係選自由 NR2、O 及 S 所組成之群組；

R1 在每次出現時相同或不同且係選自由下列所組成之群組：H，D，F，Cl，Br，I，CN，NO₂，N(R3)₂，具有 1 至 40 個 C 原子的直鏈烷基、烷氧基或硫烷基或具有 3 至 40 個 C 原子的支鏈或環狀烷基、烷氧基或硫烷基或具有 2 至 40 個 C 原子的烯基（其中每一者均可為一或多個基團 R3 所取代，其中一或多個不相鄰 CH₂ 基團可為下列者所置換：R3C=CR3、C≡C、Si(R3)₂、Ge(R3)₂

、 $\text{Sn}(\text{R}_3)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{Se}$ 、 $\text{C}=\text{NR}_3$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}_3)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR_3 、 O 、 S 或 CONR_3 ，且其中一或多個 H 原子可為下列者所置換： D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 或 NO_2 ），具有 5 至 60 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統（其在各情況中可為一或多個基團 R_3 所取代），具有 5 至 60 個芳族環原子的芳氧基或雜芳氧基（其可為一或多個基團 R_3 所取代），或這些系統的組合；其中二或多個相鄰取代基 R_1 可隨意地形成以線形或有角度方式縮合且可為一或多個基團 R_3 所取代之單環或多環脂族、芳族或雜芳族環系統；

R_2 在每次出現時相同或不同且係選自由下列所組成之群組：具有 1 至 40 個 C 原子的直鏈烷基或具有 3 至 40 個 C 原子的支鏈或環狀烷基（其中每一者均可為一或多個基團 R_3 所取代，其中一或多個不相鄰 CH_2 基團可為下列者所置換： $\text{R}_3\text{C}=\text{CR}_3$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 或 $\text{C}=\text{O}$ ，且其中一或多個 H 原子可為下列者所置換： F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 或 NO_2 ），具有 5 至 60 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統（其在各情況中可為一或多個基團 R_3 所取代），或這些系統的組合；先決條件為在該式 (11) 或 (16) 的結構中存在有至少一個表示芳族或雜芳族環系統（其在各情況中可為一或多個基團 R_3 所取代）的基團 R_2 ；在該式 (11) 或 (16) 部分中的 1,2-位上彼此相鄰的 R_1 及 R_2 可隨意地形成以線形或有角度方式縮合且可為一或多個基團 R_3 所取代之單環或多環脂族、芳族或雜芳族環系統；

R3 在每次出現時相同或不同且係選自由下列所組成之群組：H，D，具有 1 至 20 個 C 原子的脂族烴基，具有 5 至 30 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統（其中一或多個 H 原子可為下列者所置換：D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂），其中二或多個相鄰取代基 R3 可彼此形成以線形或有角度方式縮合之單環或多環脂族、芳族或雜芳族環系統；

R4 在每次出現時相同或不同且係選自由下列所組成之群組：F，Cl，Br，I，N(R3)₂，具有 1 至 40 個 C 原子的直鏈烷基、烷氧基或硫烷基或具有 3 至 40 個 C 原子的支鏈或環狀烷基、烷氧基或硫烷基或具有 2 至 40 個 C 原子的烯基（其中每一者均可為一或多個基團 R3 所取代，其中一或多個不相鄰 CH₂ 基團可為下列者所置換：R3C=CR3、C≡C、Si(R3)₂、Ge(R3)₂、Sn(R3)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR3、P(=O)(R3)、SO、SO₂、NR3、O、S 或 CONR3，且其中一或多個 H 原子可為下列者所置換：D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂），具有 5 至 60 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統（其在各情況中可為一或多個基團 R3 所取代），具有 5 至 60 個芳族環原子的芳氧基或雜芳氧基（其可為一或多個基團 R3 所取代），或這些系統的組合；其中二或多個取代基 R4 可隨意地形成以線形或有角度方式縮合且可為一或多個基團 R3 所取代之單環或多環脂族、芳族或雜芳族環系統；

m 為 1 或 2；

n 為 (2-m) 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 $m=2$ 且 $n=0$ 。

3. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 M1 表示 Si 或 Ge 。

4. 如申請專利範圍第 3 項之化合物，其中 M1 表示 Si 。

5. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 Y 表示 NR2 或 O 。

6. 如申請專利範圍第 5 項之化合物，其中 Y 表示 NR2 。

7. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 X 表示 CR1 。

8. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 R4 在每次出現時相同或不同地選自由下列所組成之群組：具有 1 至 20 個 C 原子的直鏈烷基和具有 3 至 20 個 C 原子的支鏈或環狀烷基（其中每一者均可為一或多個基團 R3 所取代，其中一或多個不相鄰 CH₂ 基團可為下列者所置換：R₃C=CR₃、C≡C、Si(R₃)₂、Ge(R₃)₂、Sn(R₃)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR₃、P(=O)(R₃)、SO、SO₂、NR₃、O、S 或 CONR₃，且其中一或多個 H 原子可為下列者所置換：F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂)，具有 5 至 60 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統（其在各情況中可為一或多個基團 R₃ 所取代），或這些系統的組合；其中二或

多個取代基 R4 可隨意地形成以線形或有角度方式縮合且可為一或多個基團 R3 所取代之單環或多環脂族、芳族或雜芳族環系統。

9. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其中：

M1 係 Si；

R1 係定義如申請專利範圍第 1 項中所述者；

R2 在每次出現時相同或不同地為具有 5 至 30 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統（其中一或多個 H 原子可隨意為 F 原子所置換）且其在各情況中可為一或多個基團 R3 所取代；

X 等於 CR1；

Y 等於 NR2。

10. 一種製備申請專利範圍第 1 至 9 項中一或多項之化合物的方法，其係藉由令 $M1(Hal)_{2m}(R4)_{2n}$ （其中 M1、m 和 n 具有申請專利範圍第 1 項中所述之定義且 Hal 表示 Cl、Br 或 I），與相應的二胺、胺基醇、胺基硫醇或各別的去質子化合物反應而製備該化合物。

11. 一種寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物，其含有一或多種申請專利範圍第 1 至 9 項中一或多項之化合物，其中存在一或多個從該化合物至該聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物的鍵。

12. 一種有機電致發光裝置（OLED）、有機積體電路（O-IC）、有機場效電晶體（O-FET）、有機薄膜電晶體（O-TFT）、有機發光電晶體（O-LET）、有機太陽能

電池 (O-SC)、有機光學偵測器、有機光感受器、有機場淬滅裝置 (O-FQD)、發光電化學電池 (LEC)、有機雷射二極體 (O-laser) 或有機電漿子發射裝置，其包含一或多種含有申請專利範圍第 1 至 9 項中一或多項中之式 (11) 或 (16) 之化合物，或申請專利範圍第 11 項之寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物。

13. 如申請專利範圍第 12 項之有機電致發光裝置，其中將式 (11) 或 (16) 之化合物用於電子阻擋或激子阻擋層及 / 或電洞傳輸層及 / 或電洞注入層中及 / 或用作螢光或磷光發射體的基質材料及 / 或與其他基質材料組合而用作螢光或磷光發射體的基質材料。