



(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 I486347 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：099133874

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 05 日

(51)Int. Cl.：

C07D471/12 (2006.01)

C07D471/04 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

C08G61/12 (2006.01)

H01L51/50 (2006.01)

(30)優先權：2009/10/08 德國

102009048791.3

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

德國

(72)發明人：帕姆 安瑪 PARHAM, AMIR HOSSAIN (DE)；普夫路姆 克里斯多夫 PFLUMM, CHRISTOF (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201114770A

US 2009/0136779A1

WO 07/031165A2

審查人員：彭瓊嬋

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 100 頁

(54)名稱

用於有機電發光裝置之材料

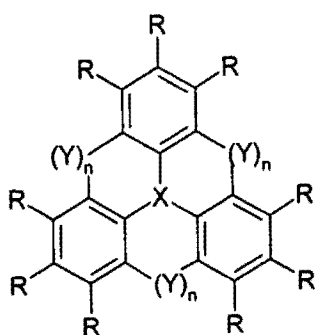
MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

(57)摘要

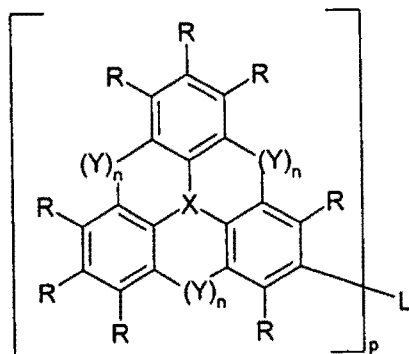
本發明係有關式(1)及式(2)化合物，此等化合物適用於電子裝置，尤其是有機電發光裝置。

The present invention relates to compounds of the formula (1) and formula (2) which are suitable for use in electronic devices, in particular organic electroluminescent devices.

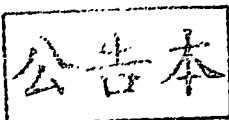
式(1)，式(2)



式(1)



式(2)



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：099133874

※申請日：099 年 10 月 05 日

一、發明名稱：(中文／英文)

用於有機電發光裝置之材料

Materials for organic electroluminescent devices

CO7D 471/12 (2006.01)
471/06 (2006.01)
CO8G 11/06 (2006.01)
CO8G 61/12 (2006.01)
H1L 51/50 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明係有關式(1)及式(2)化合物，此等化合物適用於電子裝置，尤其是有機電發光裝置。

三、英文發明摘要：

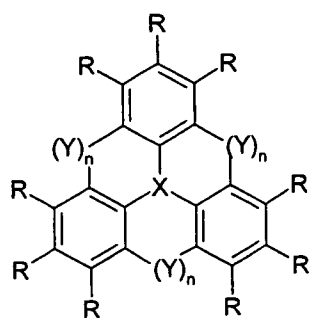
The present invention relates to compounds of the formula (1) and formula (2) which are suitable for use in electronic devices, in particular organic electroluminescent devices.

四、指定代表圖：

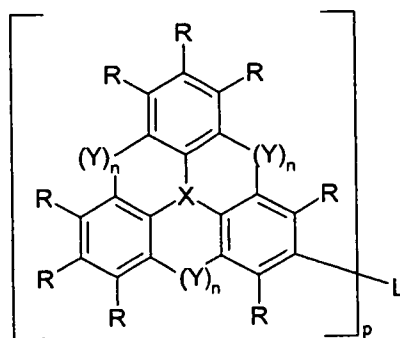
(一) 本案指定代表圖為：無

(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(2)



式(1)



式(2)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關用於電子裝置之材料，尤其是用於有機電發光裝置。

【先前技術】

採用有機半導體作為功能性材料之有機電發光裝置（OLED）的結構係描述於例如US 4539507、US 5151629、EP 0676461及WO 98/27136中。此處所採用之發光材料愈來愈多是展現磷光而非螢光之有機金屬錯合物（M. A. Baldo等人，Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4-6）。由於量子力學緣故，使用有機金屬化合物作為磷光發光體時之能量及功率效率可增加多達四倍。然而，通常，仍需要改善OLED（特別是展現三重發射（磷光）之OLED）之例如效率、操作電壓及尤其是使用壽命。此點尤其適用於在相對短波長範圍中發光之OLED，例如綠光。

磷光OLED之性質不僅由所採用之三重發射體決定。尤其，所使用之其他材料，諸如基質材料、電洞阻隔材料、電子傳輸材料、電洞傳輸材料及電子或激子阻隔材料，亦具有特別之重要性。此等材料之改良因此亦可使得OLED性質大幅改善。供螢光OLED使用之此等材料亦仍需改良。

根據先前技術，特別使用酮類（例如根據WO 04/093207或WO 10/006680）或磷氧化物（例如根據WO

05/003253) 作為磷光發射體之基質材料。然而，尤其是在如同其他基質材料情況下使用此等基質材料時，仍需要改良裝置之效率及使用壽命。

本發明之目的係提供適用於螢光或磷光 OLED (尤其是磷光 OLED) 中之化合物，例如作為基質材料或作為電洞傳輸/電子阻隔材料或激子阻隔材料或作為電子傳輸或電洞阻隔材料。尤其，本發明之目的係提供適用於綠色及紅色磷光 OLED 之基質材料。

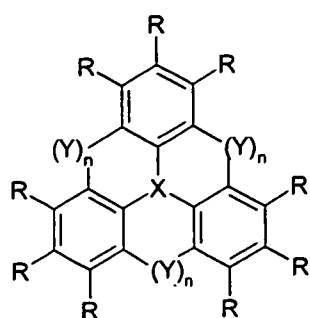
令人驚異的發現較詳細描述於下文之特定化合物達成此目的，且於有機電發光裝置中產生大幅改良，尤其是使用壽命、效率及操作電壓。此點尤其適用於紅色及綠色磷光電發光裝置，尤其是本發明化合物用為基質材料。本發明因此有關此等材料且有關包含此類化合物之有機電發光裝置。

WO 07/031165 揭示具有類似本發明化合物基本結構之橋連三芳基胺結構。然而，其中並未揭示下文所提及之符合本發明而經取代基取代的化合物。此外，此等化合物僅被描述為發射體或電洞傳輸材料，但非作為磷光發射體之基質材料或作為電子傳輸材料。

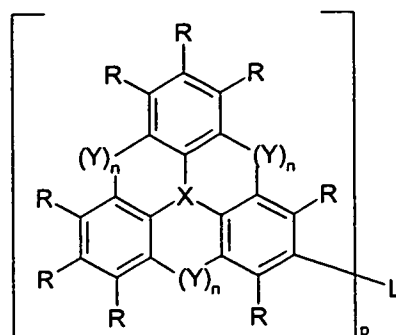
US 2009/0136779 揭示具有類似之基本結構而作為磷光發射體基質的化合物。然而，其中並未揭示下文所提及之符合本發明而經取代基取代的化合物。

【發明內容】

本發明係有關一種具有下式(1)或下式(2)的化合物：



式(1)



式(2)

其中以下適用於所使用之符號及指數：

X 在每一次出現時各相同或相異且係為 N、P 或 P=O；

Y 在每一次出現時各相同或相異且係為 C(R)₂、NR、O、S、C=O、C=S、C=NR、C=C(R)₂、Si(R)₂、BR、PR、AsR、SbR、BiR、P(=O)R、As(=O)R、Bi(=O)R、SO、SeO、TeO、SO₂、SeO₂、TeO₂ 或化學鍵，先決條件為在單一個單元中之基團 Y 並非同時所有三個皆代表單鍵；

R 在每次出現時各相同或相異且係選自 H、D、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、N(Ar)₂、N(R¹)₂、C(=O)Ar、C(=O)R¹、P(=O)(Ar)₂、具有 1 至 40 個 C 原子之直鏈烷基、烷氧基或烷硫基或具有 3 至 40 個 C 原子之分支或環狀烷基、烷氧基或烷硫基或具有 2 至 40 個 C 原子之烯基或炔基，各基團

可經一或多個基團 R^1 取代，其中一或多個不相鄰 CH_2 基團可置換成 $R^1C=CR^1$ 、 $C \equiv C$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $Ge(R^1)_2$ 、 $Sn(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^1$ 、 $P(=O)(R^1)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^1 、 O 、 S 或 $CONR^1$ 且其中一或多個 H 原子可置換為 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 或 NO_2 ；具有 5 至 80 個，較佳 5 至 60 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其在各情況下可經一或多個基團 R^1 取代；具有 5 至 60 個芳族環原子之芳氧基或雜芳氧基，其可經一或多個基團 R^1 取代；或此等系統之組合，其中二或更多個相鄰取代基 R 可視情況形成單環或多環之脂族、芳族或雜芳族環系統，其可經一或多個基團 R^1 取代；

R^1 在每次出現時各相同或相異且係選自 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 、 NO_2 、 $N(Ar)_2$ 、 $N(R^2)_2$ 、 $C(=O)Ar$ 、 $C(=O)R^2$ 、 $P(=O)(Ar)_2$ 、具有 1 至 40 個 C 原子之直鏈烷基、烷氧基或烷硫基或具有 3 至 40 個 C 原子之分支或環狀烷基、烷氧基或烷硫基或具有 2 至 40 個 C 原子之烯基或炔基，各基團可經一或多個基團 R^2 取代，其中一或多個不相鄰 CH_2 基團可置換成 $R^2C=CR^2$ 、 $C \equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^2$ 、 $P(=O)(R^2)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^2 、 O 、 S 或 $CONR^2$ 且其中一或多個 H 原子可置換為 D 、 F 、

Cl、Br、I、CN或NO₂；具有5至60個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其在各情況下可經一或多個基團R²取代；具有5至60個芳族環原子之芳氧基或雜芳氧基，其可經一或多個基團R²取代；或此等系統之組合，其中二或更多個相鄰取代基R可選擇性的形成單環或多環之脂族、芳族或雜芳族環系統，其可經一或多個基團R²取代；

R² 係選自H、D、F、CN、具有1至20個C原子之脂族烴基、具有5至30個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其中一或多個H原子可由以下基團置換：D、F、Cl、Br、I或CN，其中二或更多個相鄰取代基R²可彼此形成單環或多環脂族、芳族或雜芳族環系統；

Ar 在每一次出現時各相同或相異且係為具有5至30個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其可經一或多個非芳族基團R²取代；此處鍵結至同一N原子或P原子之兩基團Ar亦可藉單鍵或有選自N(R²)、C(R²)₂或O之橋彼此橋連；

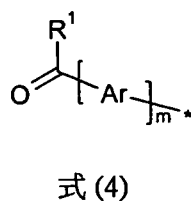
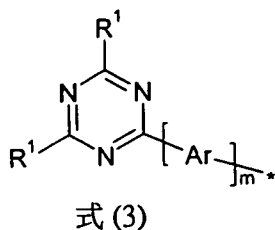
L 係為具有1至40個C原子之二價或多價直鏈伸烷基、亞烷基、伸烷基氧基或硫伸烷基氧基或具有3至40個C原子之分支或環狀伸烷基、亞烷基、伸烷基氧基或硫伸烷基氧基或具有2至40個C原子之伸烯基或伸炔基，此等基團各可經一或多個基團R¹取代，其中一或多個不相鄰CH₂基團可置換

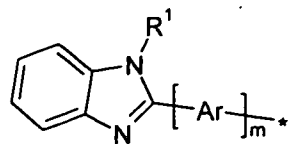
成 $-R^1C=CR^1-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $Ge(R^1)_2$ 、 $Sn(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^1$ 、 $P(=O)R^1$ 、 $S=O$ 、 SO_2 、 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-CONR^1-$ 且其中一或多個H原子可置換為D、F、Cl、Br、I、CN或 NO_2 ；或具有5至80個，較佳5至40個芳族環原子之至少二價芳族或雜芳族環系統，其可經一或多個基團 R^1 取代，或 $P(R^1)_{3-p}$ 、 $P(=O)(R^1)_{3-p}$ 、 $C(R^1)_{4-p}$ 、 $Si(R^1)_{4-p}$ 、 $N(Ar)_{3-p}$ 或二、三、四或五個此等系統的組合；或L係為化學鍵；

n 在每一次出現時各相同或相異且係為0、1或2，其中，當 $n=0$ 時，存在氫或基團 R^1 而非Y，先決條件為每單元有至少兩個指數n不等於0；

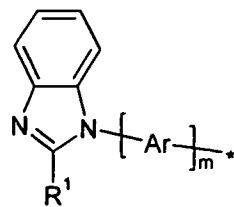
p 係為2、3、4、5或6，先決條件為p不大於L之最大價數；

其特徵為至少一個基團R係代表下式(3)至(6)基團中之一：



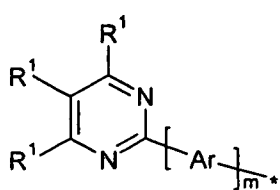


式 (5)

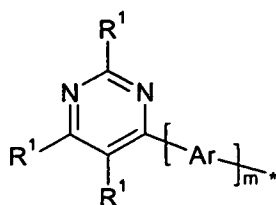


式 (6)

且 / 或至少一個基團 Y 係代表 N-R 且鍵結於氮之 R 係代表
下式 (7) 至 (9) 之基團：



式 (7)

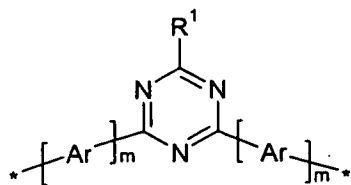


式 (8)

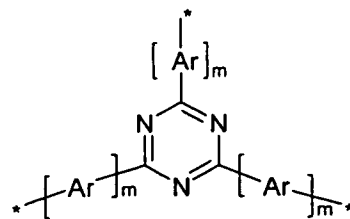


式 (9)

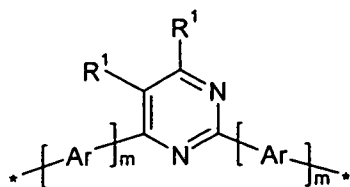
且 / 或至少一個基團 L 係代表下式 (10) 至 (15) 基團
中之一：



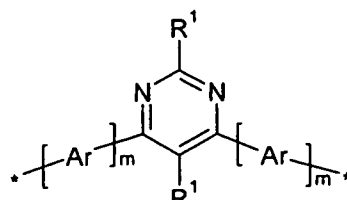
式 (10)



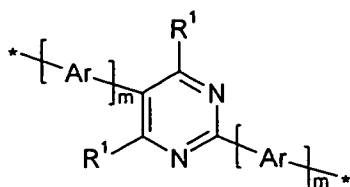
式 (11)



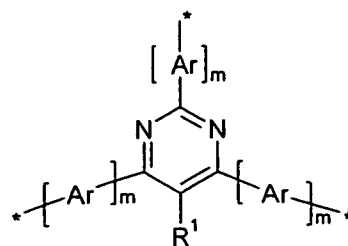
式 (12)



式 (13)



式 (14)



式 (15)

其中所使用之符號具有前示意義，且指數 m 係代表 0 或 1；* 於此係表示式 (3) 至 (15) 基團之鍵結位置。

此情況下式 (3) 至 (6) 基團可鍵結至式 (1)、(2) 化合物之苯環之一或鍵結至基團 Y。

在本發明意義中，芳基係含有 6 至 60 個 C 原子；在本發明意義中，雜芳基含有 2 至 60 個 C 原子及至少一個雜原子，其限制條件為 C 原子與雜原子之和至少為 5。雜原子較佳係選自 N、O 及 / 或 S。芳基或雜芳基在此係用以表示單純芳族環，即苯，或單純雜芳族環，例如吡啶、嘧啶、噻吩等，或稠合（併合）芳基或雜芳基，例如萘、蒽、菲、喹啉、異喹啉等。相對的，藉單鍵彼此連接之芳族環，諸如例如聯苯，不稱為芳基或雜芳基，而是稱為芳族環系統。

在本發明意義中，芳族環系統於環系統中含有 6 至 80 個 C 原子。在本發明意義中，雜芳族環系統於環系統中含有 2 至 60 個 C 原子及至少一個雜原子，其限制條件為 C 原子及雜原子之和至少為 5。雜原子較佳係選自 N、O 及 / 或 S。就本發明意義而言，芳族或雜芳族環系統係意欲用以表示並非必然僅含有芳基或雜芳基之系統，而是其中還可有複數個芳基或雜芳基藉非芳族單元（較佳係為非 H 之原子的 10% 以下）諸如例如 C、N 或 O 原子連接。因此，例如，諸如芴、9,9'-螺聯芴、9,9-二芳基芴、三芳基胺、二芳基醚、二苯乙烯等，亦意欲為本發明中的芳族環系統，如所含兩個或更多個芳基係例如被短烷基所插入之系統。

就本發明目的而言，一般可含有 1 至 40 個或亦可 1 至 20

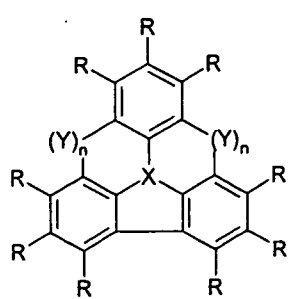
個C原子且另外個別H原子或CH₂基團可經前述基團取代之脂族烴基團或烷基或烯基或炔基，較佳係意指基團甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、2-甲基丁基、正戊基、第二戊基、新戊基、環戊基、正己基、新己基、環己基、正庚基、環庚基、正辛基、環辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、環戊烯基、己烯基、環己烯基、庚烯基、環庚烯基、辛烯基、環辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基及辛炔基。具有1至40個C原子之烷氧基較佳係用以意指甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、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、五氟乙氧基及2,2,2-三氟乙氧基。具有1至40個C原子之烷硫基係用以意指（尤其是）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。通常，本發明烷基、烷

氧基或烷硫基可為直鏈、分支或環狀，其中一或多個不相鄰 CH_2 基團可置換成前述基團；另外，一或多個 H 原子亦可置換成 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 ，較佳為 F、Cl 或 CN，更佳為 F 或 CN，特佳為 CN。

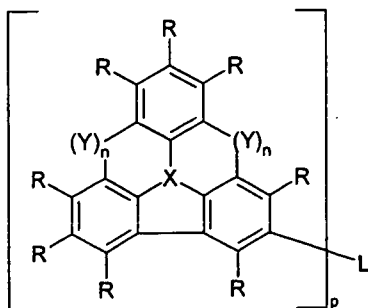
具有 5 至 80 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統 -- 亦可在個別情況下經前述基團 R^2 或烴基取代且可經由位在該芳族或雜芳族環系統上的任何所需位置鏈結 -- 係意指（尤其是）自以下化合物衍生之基團：苯、萘、蒽、苯並蒽、菲、芘、茚、芘、葑、稠四苯、稠五苯、苯並芘、聯苯、聯伸二苯、聯三苯、聯伸三苯、萸、螺聯萸、二氫菲、二氫芘、四氫芘、順 - 或反 - 茛並萸、順 - 或反 - 茛並呋啞、順 - 或反 - 吲啞並呋啞、參茛並苯、異參茛並苯、螺參茛並苯、螺異參茛並苯、呋喃、苯並呋喃、異苯並呋喃、二苯並呋喃、噻吩、苯並噻吩、異苯並噻吩、二苯並噻吩、吡咯、吲啞、異吲啞、呋啞、吡啞、喹啉、異喹啉、吡啞、啡啞、苯並 - 5,6-喹啉、苯並 - 6,7-喹啉、苯並 - 7,8-喹啉、吩噻吡、吩噻吡、吡啞、吲啞、咪啞、苯並咪啞、萘並咪啞、菲並咪啞、吡啞並咪啞、吡啞咪啞、喹啞咪啞、噻吩、苯並噻吩、萘並噻吩、蒽噻吩、菲噻吩、異噻吩、1,2-噻啞、1,3-噻啞、苯並噻啞、噻吡、六氮雜聯伸三苯、苯並噻吡、噻啞、苯並噻啞、喹啞、1,5-二氮雜蒽、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、吡啞、啡吡、啡噻吡、啡噻吡、螢紅環（fluorubin）、噻啞、氮雜呋啞、苯

並呋伯啉、啡啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯並三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、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、嘌呤、喋啶、吲哚及苯並噻二唑或自此等系統之組合衍生之基團。

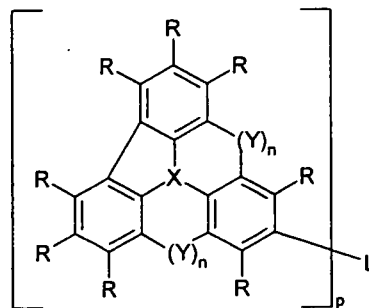
本發明較佳具體實施態樣中，基團Y代表單鍵。較佳化合物因此為式(16)、(17)及(18)之化合物：



式(16)



式(17)



式(18)

其中所使用符號及指數具有前文所述之意義。

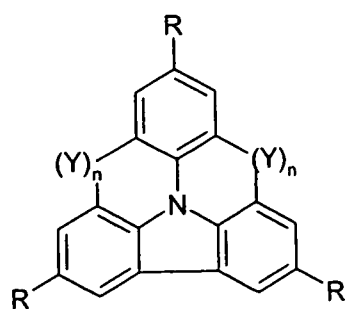
式(1)、(2)及(16)至(18)化合物之較佳具體實施態樣中，X在每一次出現時各相同或相異且代表N或P。X特佳係代表N。

式(1)、(2)及(16)至(18)化合物之另外較佳具體實施態樣中，Y在每一次出現時各相同或相異且代表C(R)₂、NR、O、S、C=O或化學鍵。式(1)及(2)化合物中，一個基團Y較佳係代表化學鍵且另一基團Y在每一次出現時各相同或相異且係代表C(R)₂、NR、O、S、C=O或化學鍵。式(16)至(18)化合物中，基團Y在每次出現時各相同或相異，且係代表C(R)₂、NR、O、S、

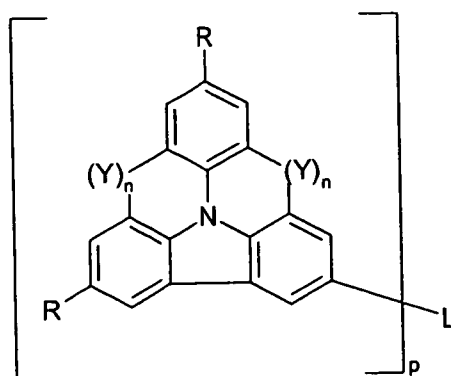
C=O或化學鍵。式(1)及(2)化合物中，不會所有三個基團Y皆代表化學鍵，在式(16)至(18)之化合物中，兩基團Y不會同時代表化學鍵。不為化學鍵之基團Y特佳係每一次出現時各相同或相異，且代表C(R)₂、NR、O或S，極特佳係代表C(R)₂或NR，尤其是C(R)₂。

鍵結於Y中之基團R在每一次出現時各相同或相異，且較佳的選自具有1至10個C原子之烷基或具有5至20個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，各基團可經一或多個基團R¹取代。本發明特佳具體實施態樣中，鍵結於Y中之基團R在每次出現時各相同或相異且係選自具有5至20個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其可在各情況下可經一或多個基團R¹取代。另一特佳具體實施態樣中，若Y代表C(R)₂，則一個基團R係為具有1至10個C原子之烷基，而鍵結於此碳原子之另一基團R則為具有5至20個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其可經一或多個基團R¹取代。

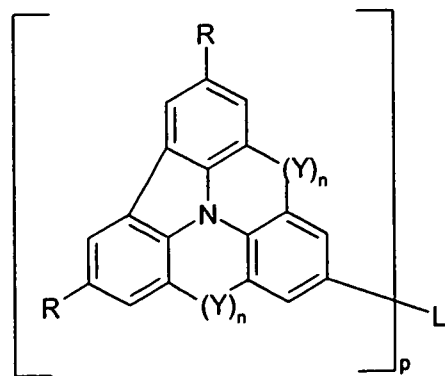
特佳者係下式(19)至(24)化合物：



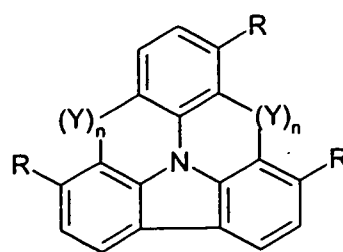
式(19)



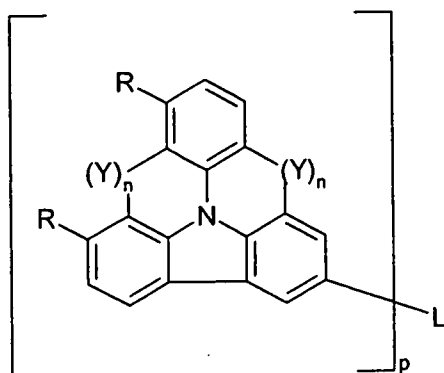
式(20)



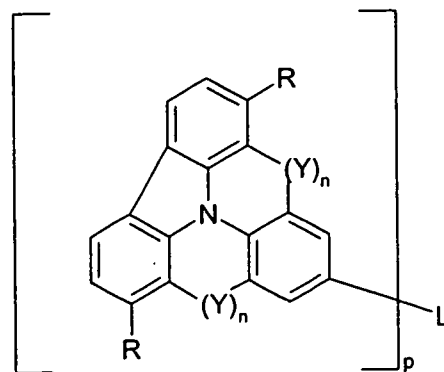
式 (21)



式 (22)



式 (23)



式 (24)

其中 Y 在每次出現時各相同或相異且代表 O、S、C(R)₂ 或 NR，較佳係 C(R)₂ 或 NR，或其中還有一個 Y 代表單鍵，繪示為未經取代之 C 原子亦可經 D 而非 H 取代，而其他符號及指數具有前示意義。鍵結於 Y 之基團 R 較佳係具有前示較佳意義。

本發明更佳具體實施態樣中，L 係為具有 1 至 10 個 C 原子之二價或多價直鏈伸烷基或具有 3 至 10 個 C 原子之分支或環狀伸烷基，此等基團各可經一或多個基團 R¹ 取代，其中一或多個 H 原子可由 D 或 F 置換，或具有 5 至 24 個芳族環原子之至少二價芳族或雜芳族環系統，其可經一或多個基團 R¹ 取代；或 L 係為化學鍵；或 L 係為具有式 (10) 至 (15) 中之一式的基團。

本發明較佳具體實施態樣中，R每次出現時各相同或相異且係選自H、D、F、Cl、Br、CN、N(Ar)₂、C(=O)Ar、具有1至10個C原子之直鏈烷基或烷氧基或具有3至10個C原子之分支或環狀烷基或烷氧基或具有2至10個C原子之烯基或炔基，各基團可經一或多個基團R¹取代，其中一或多個不相鄰CH₂基團可置換成O且其中一或多個H原子可置換為D或F；具有5至30個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其在各情況下可經一或多個基團R¹取代；具有5至30個芳族環原子之芳氧基或雜芳氧基，其可經一或多個基團R¹取代；或此等系統之組合。此情況下，至少一個基團R係前文定義之式(3)至(9)基團。

本發明較佳具體實施態樣中，R每次出現時各相同或相異且係選自H、D、F、Cl、Br、CN、具有1至10個C原子之直鏈烷基或具有3至10個C原子之分支或環狀烷基，各基團可經一或多個基團R¹取代，其中一或多個H原子可由D或F置換；具有5至18個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其在各情況下可經一或多個基團R¹取代；或此等系統之組合。如前文所述，此情況下，取代基R中的至少一者係選自式(3)至(9)之基團。

本發明更佳具體實施態樣中，非代表式(3)至(6)基團且未鍵結於Y之符號R係代表式(1)、(2)及(16)至(18)化合物中之H或D。

就藉真空蒸發加工處理之化合物而言，烷基較佳具有不多於四個C原子，特佳係不多於1個C原子。就自溶液加

工處理之化合物而言，經具有最多10個C原子之烷基取代或經寡聚伸芳基（例如鄰-、間-、對-或分支聯三苯基或聯四苯基）取代之化合物亦適用。

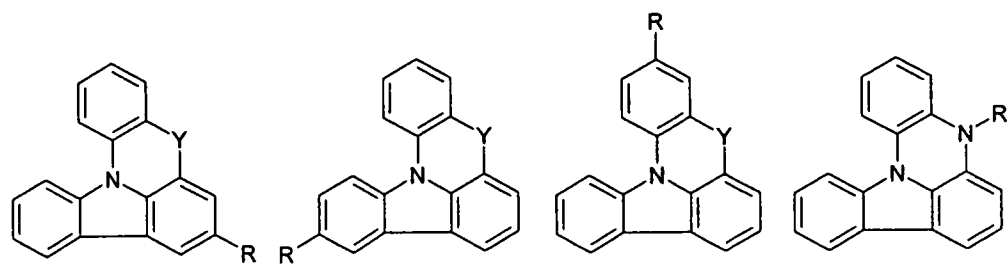
更佳具體實施態樣中，式（1）或（2）化合物中兩指數 n 等於1，第三個指數 n 係為0或1，其中 $n = 0$ 係表示存在氫或基團 R^1 而非 Y 。更佳的是在式（16）至（24）化合物中的一個指數 $n=1$ 且第二個指數 $n=0$ 或1。在各情況下，此係有關式（1）單元。式（2）化合物中，此點係相應適用於鍵結於 L 的各部分。

本發明更佳具體實施態樣中，指數 $p = 2$ 或3，特佳係2。

如前文所述，基團 R 中的至少一者代表前述式（3）至（6）基團或亦代表式（7）至（9）基團，其中 $Y = NR$ ，或 L 代表式（10）至（15）基團。此基團 R 可鍵結至基本結構中苯環之一或鍵結至基團 Y 。本發明較佳具體實施態樣中，式（3）至（6）基團 R 係鍵結至基本結構苯環中之一。本發明更佳具體實施態樣中，若 Y 代表 $N(R)$ ，則式（3）至（9）中基團 R 係鍵結至基團 Y 。

更佳具體實施態樣中，一或兩個基團 R 係代表式（3）至（6）基團，特佳係一基團 R 。

因此，特佳者係下式（25）至（58）化合物：

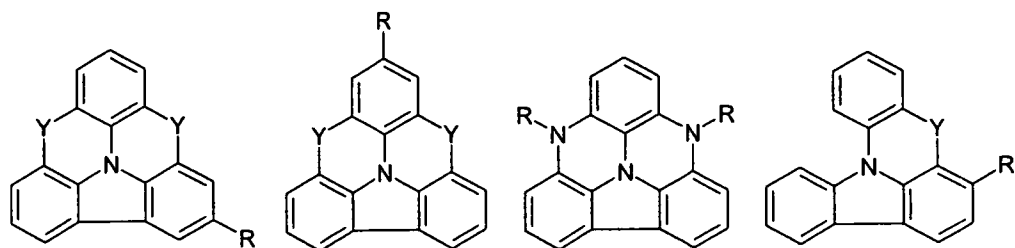


式 (25)

式 (26)

式 (27)

式 (28)

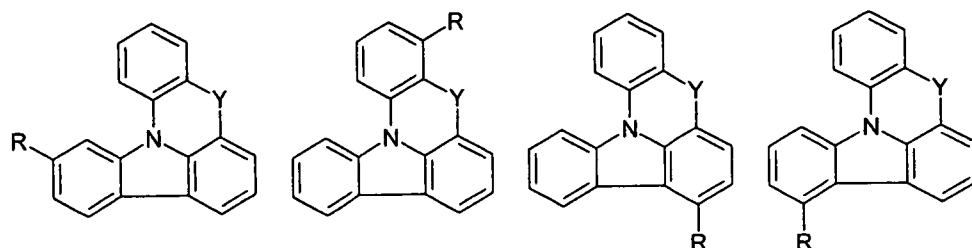


式 (29)

式 (30)

式 (31)

式 (32)

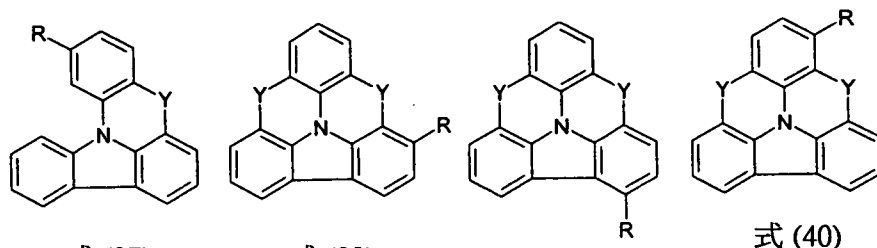


式 (33)

式 (34)

式 (35)

式 (36)

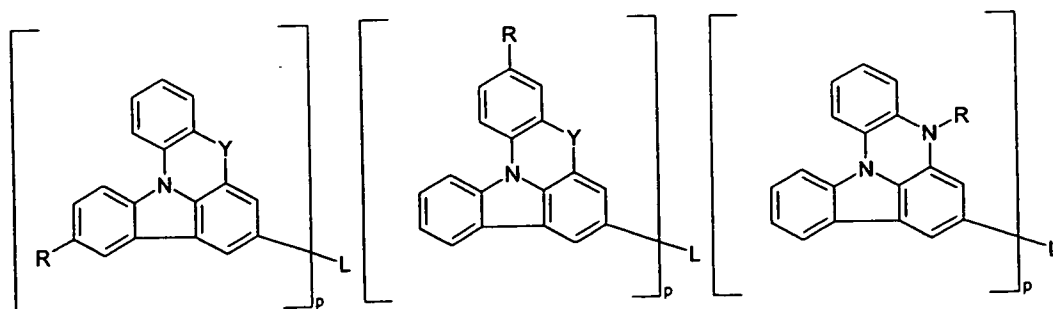


式 (37)

式 (38)

式 (39)

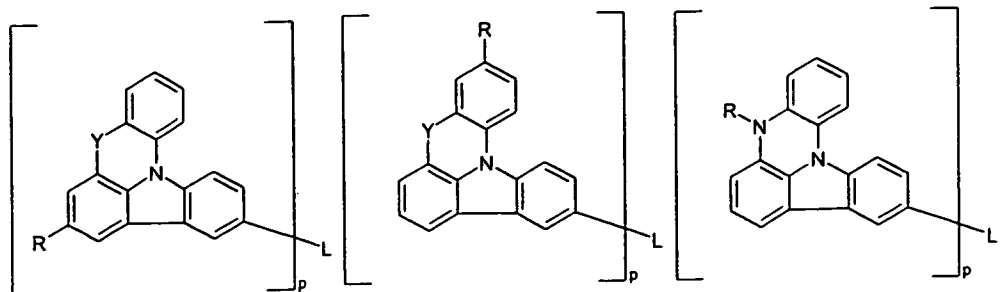
式 (40)



式 (41)

式 (42)

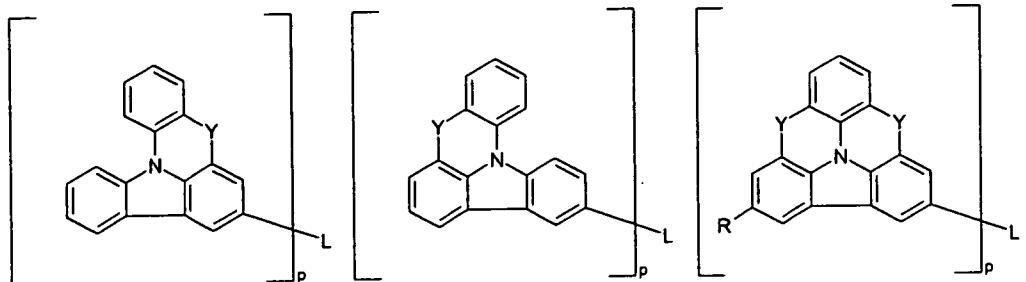
式 (43)



式 (44)

式 (45)

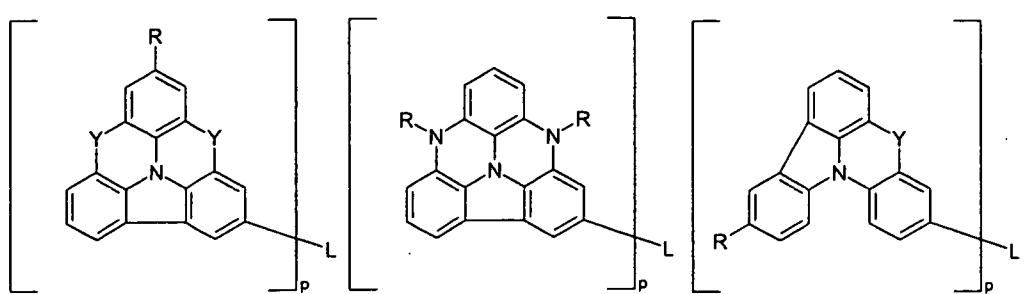
式 (46)



式 (47)

式 (48)

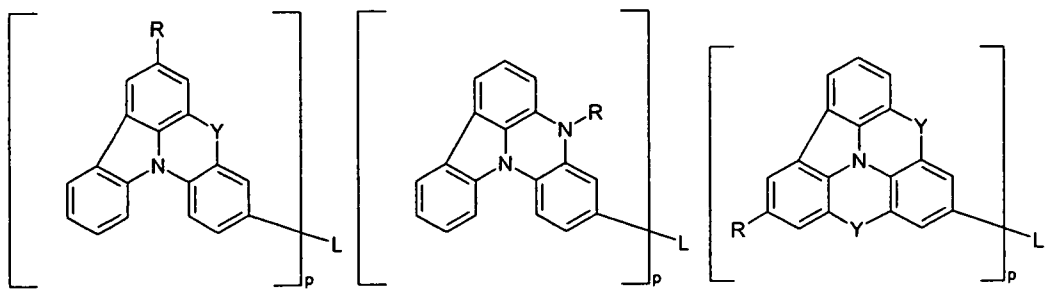
式 (49)



式 (50)

式 (51)

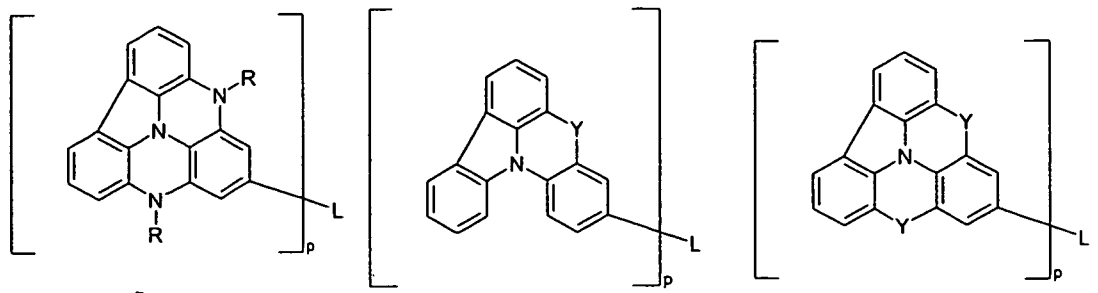
式 (52)



式 (53)

式 (54)

式 (55)



式 (56)

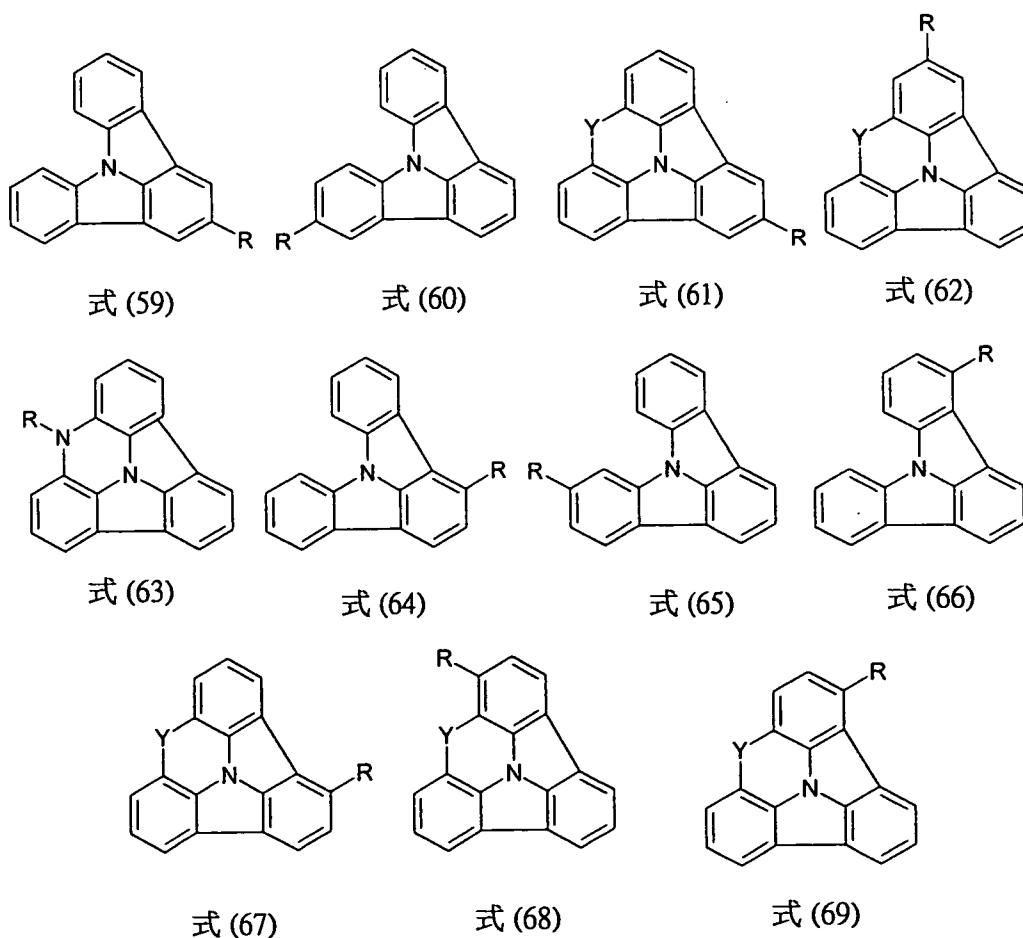
式 (57)

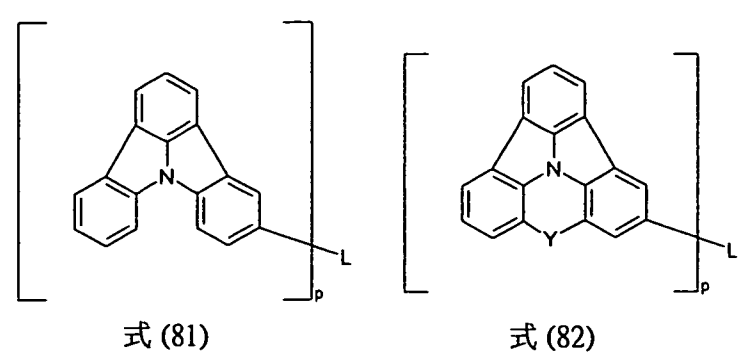
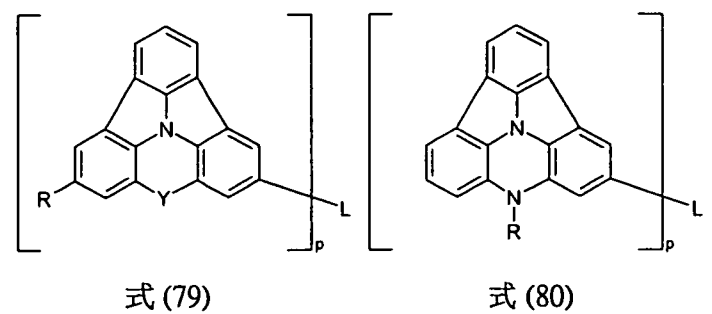
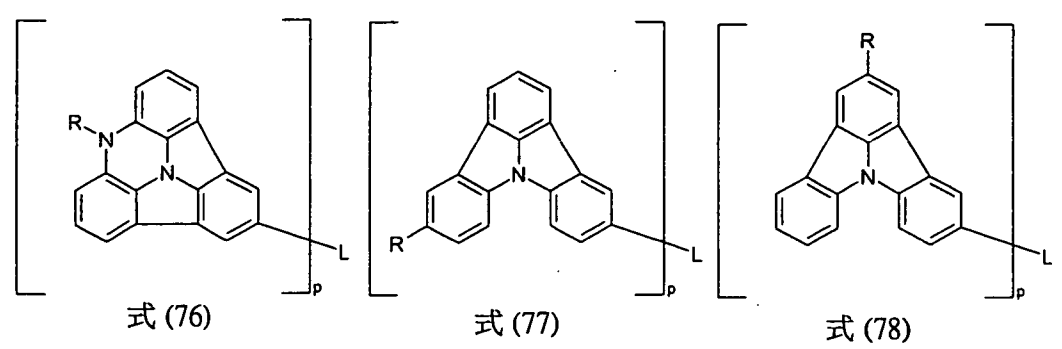
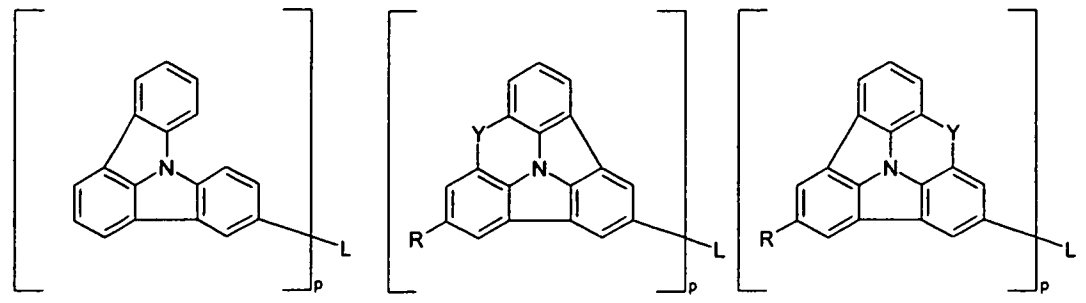
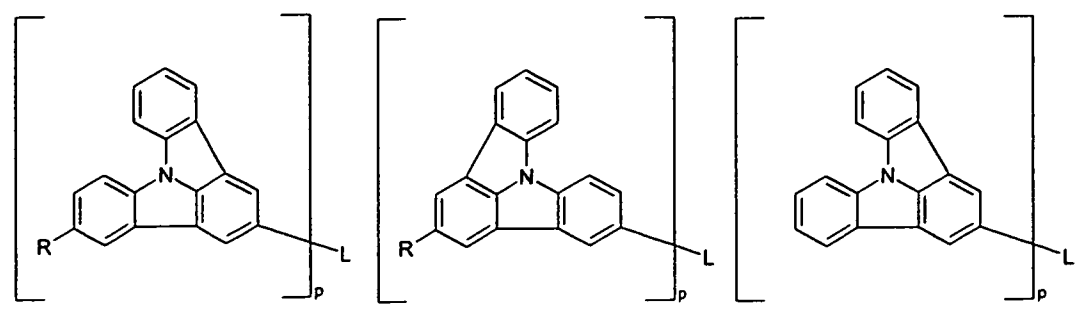
式 (58)

其中 R 係表示式 (3) 至 (6) 中之一基團，或在式 (28) 、 (31) 、 (42) 、 (46) 、 (51) 、 (54) 及 (56

）中，亦表示式（7）至（9）中之一的基團，其中式（47）、（48）、（57）及（58）中之L係代表式（10）至（15）中之一的基團，Y每次出現時各相同或相異的（較佳係相同的）代表 $C(R)_2$ 或NR，其中鍵結於 $C(R)_2$ 或NR基團中之R在每次出現時各相同或相異且代表具有1至10個C原子之烷基或具有5至18個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，各基團可經一或多個基團 R^1 取代；此外，繪示為未經取代之C原子亦可經D而非H取代，而其他符號及指數具有前示意義。尤其，鍵結於 $C(R)_2$ 或NR基團中之R較佳係代表前述較佳基團。

另外較佳的是式（1）及（2）化合物，其中兩基團Y係代表單鍵，即下式（59）至（82）之化合物：





其中 R 係代表式 (3) 至 (6) 中之一的基團，或在式

(63) 及 (76) 中，亦代表基團式 (7) 至 (9) 中之一的基團，且其中式 (72) 、 (73) 、 (81) 及 (82) 中之 L 係代表式 (10) 至 (15) 中之一的基團，Y 每一次出現時各相同或相異 (較佳係相同) 的代表 $C(R)_2$ 或 NR，其中鍵結於 $C(R)_2$ 或 NR 基團中之 R 在每次出現時各相同或相異且代表具有 1 至 10 個 C 原子之烷基或具有 5 至 18 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，各基團可經一或多個基團 R^1 取代；再者，繪示為未經取代之 C 原子亦可經 D 而非 H 取代，而其他符號及指數具有前示意義。

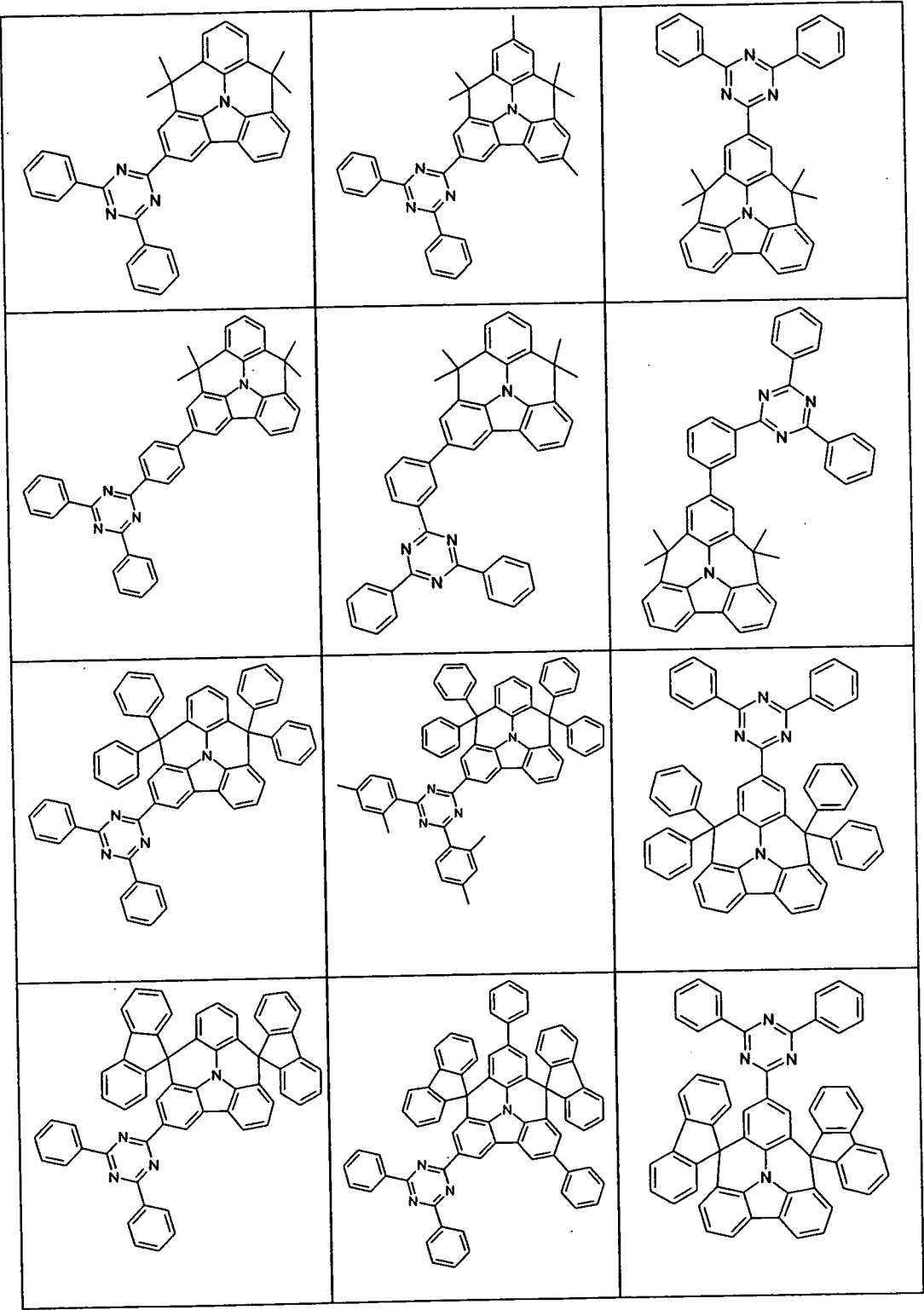
本發明更佳具體實施態樣中，式 (16) 至 (82) 之結構各含有相對於中心原子 X 呈對位 (即，尤其是與氮呈對位) 的非 H 或 D 之 R 基團。位於 X 之對位非代表式 (3) 至 (6) 基團的取代基 R 特佳係代表具有 1 至 10 個 C 原子之烷基，尤其是具有 1 至 4 個 C 原子者，或代表具有 5 至 24 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其可經一或多個基團 R^1 取代，尤其是代表苯基，其可經一或多個基團 R^1 取代。此偏好產生本發明化合物之選擇性合成機會。

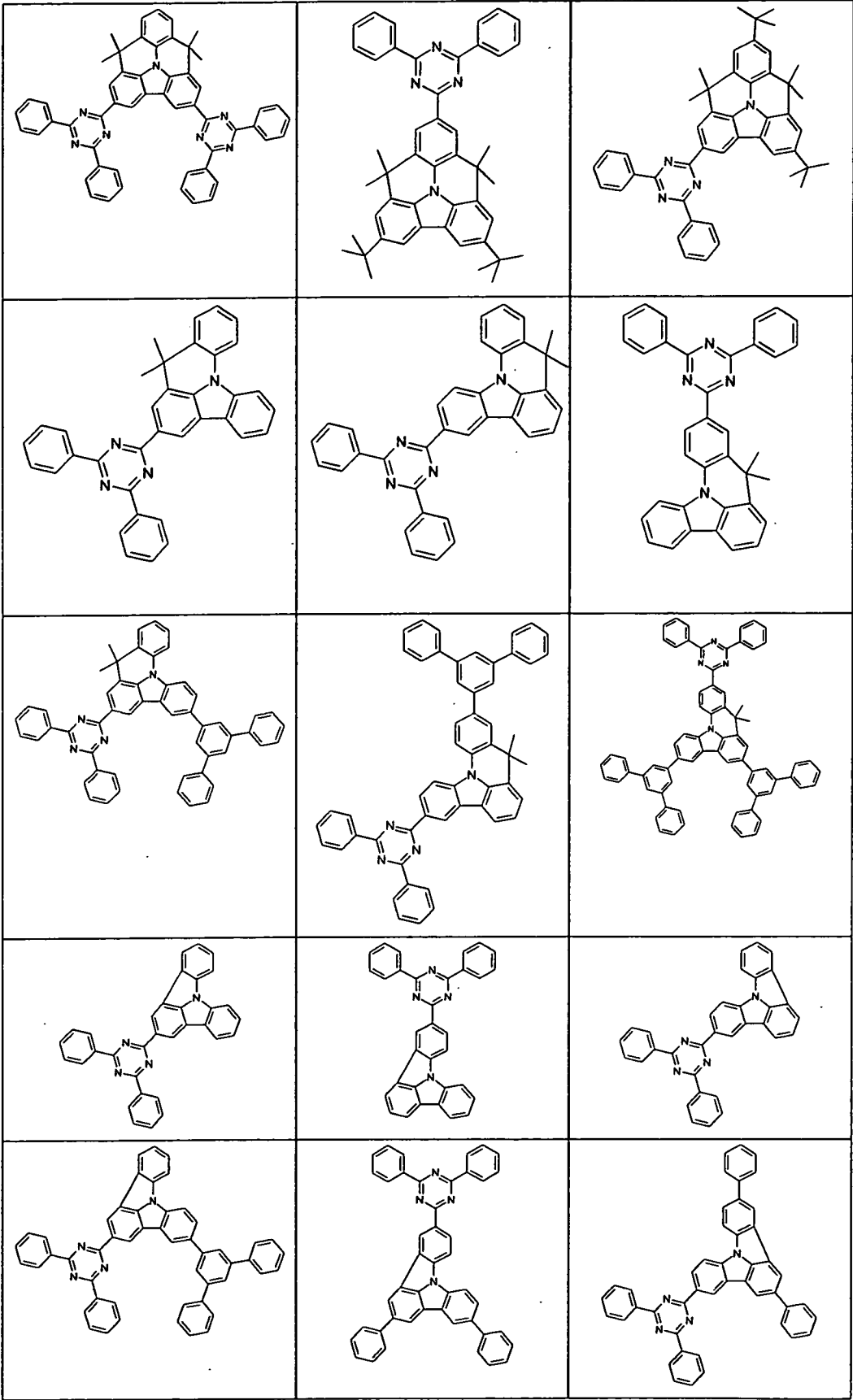
式 (3) 至 (15) 之結構中，符號 R^1 較佳係代表具有 5 至 20 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其不含具有多於 10 個芳族環原子之稠合芳族環系統，且，其在各情況下可經一或多個基團 R^2 取代，特佳係代表苯基、鄰 -、間 - 或對 - 聯苯、鄰 -、間 - 或對 - 聯三苯、聯四苯或 1 - 或 2 - 萘基，各基團可經一或多個基團 R^2 取代。

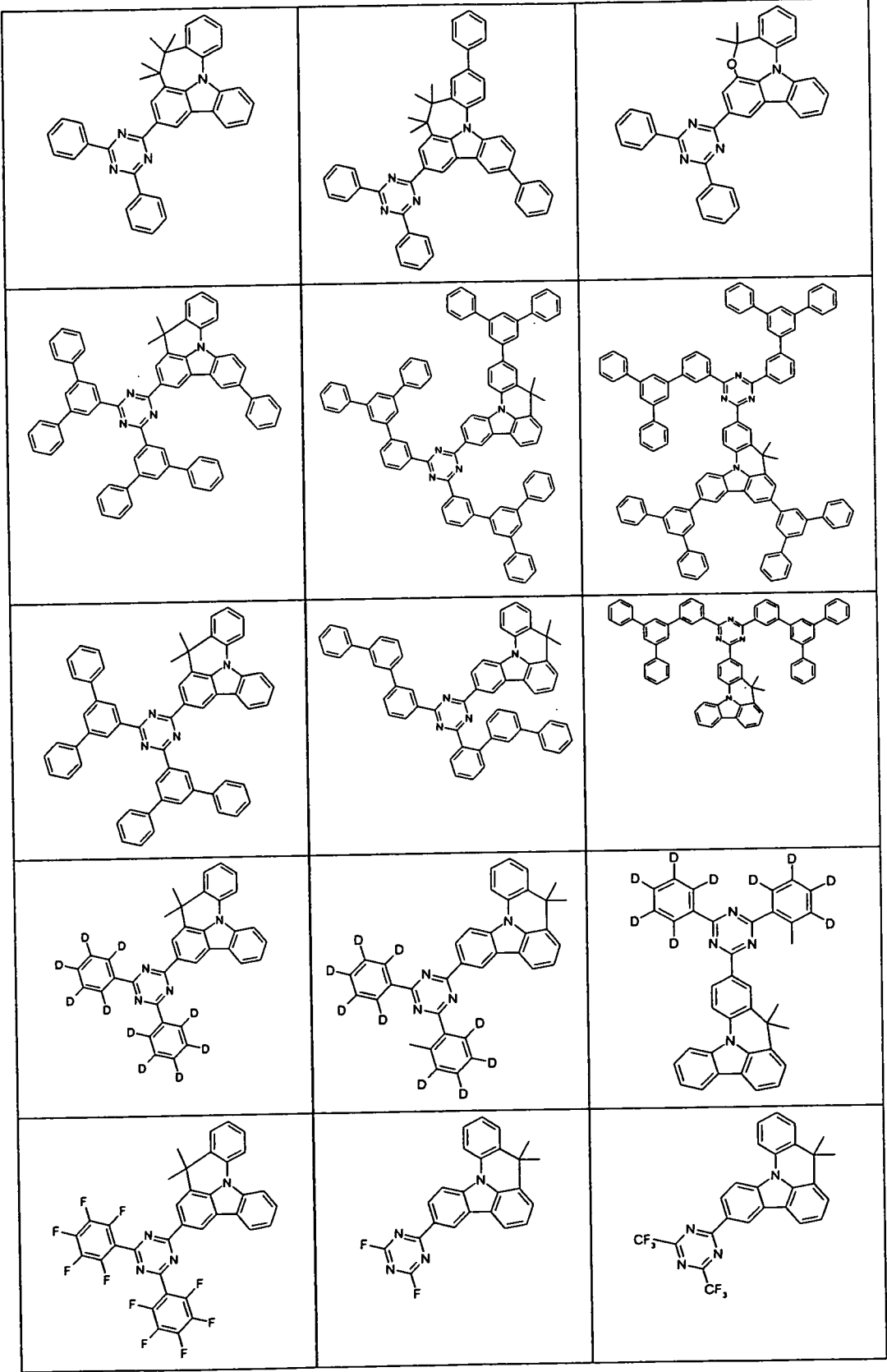
本發明更佳具體實施態樣中，式 (3) 至 (15) 中基

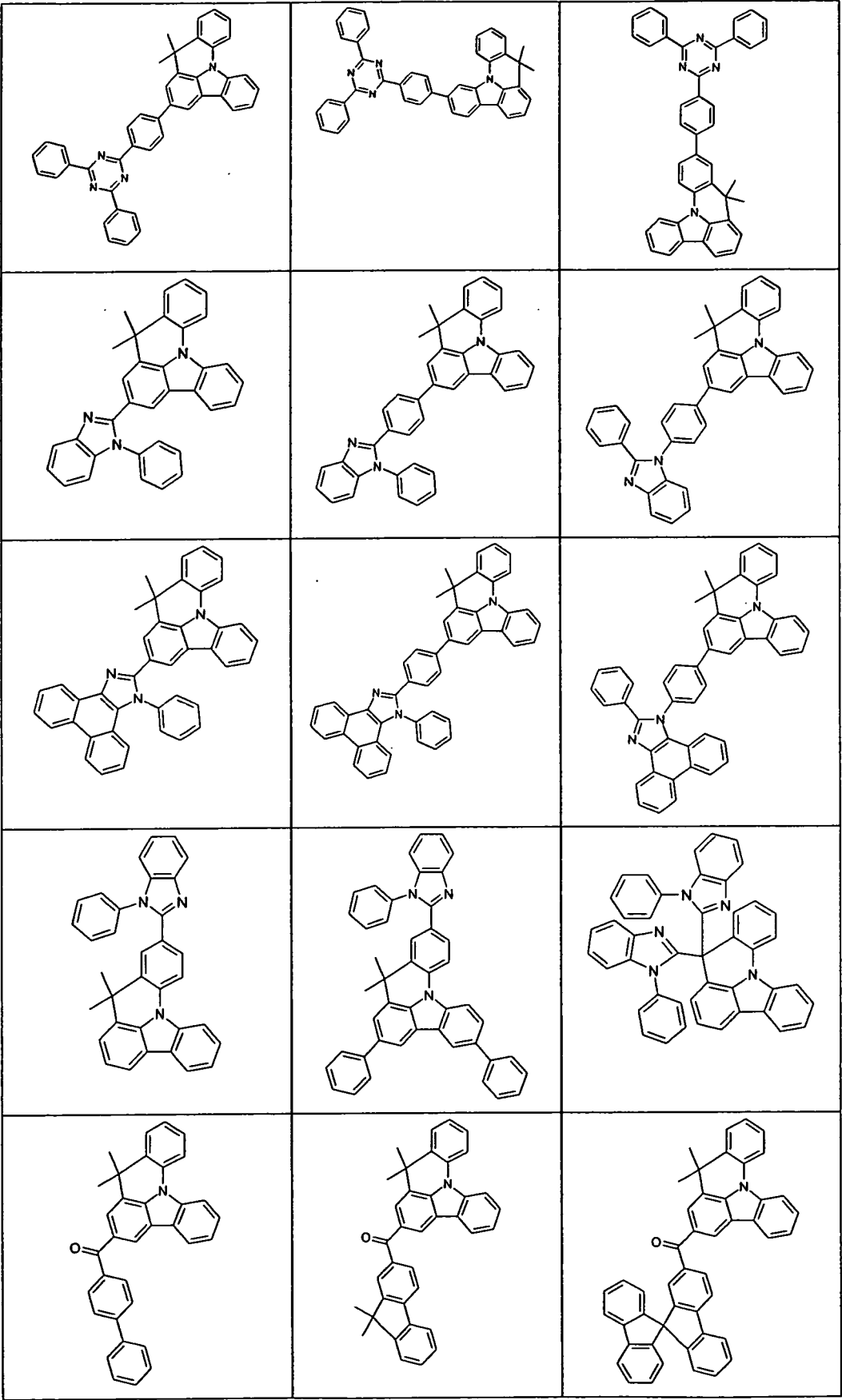
團 Ar 代表具有 5 至 20 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其不含具有多於 10 個芳族環原子之稠合芳族環系統，且其可經一或多個非芳族基團 R^1 取代。式 (3) 至 (15) 中 Ar 特佳係代表苯基、鄰 -、間 - 或對 - 聯苯、鄰 -、間 - 或對 - 聯三苯或聯四苯，其各可經一或多個非芳族基團 R^1 取代，但較佳係未經取代。

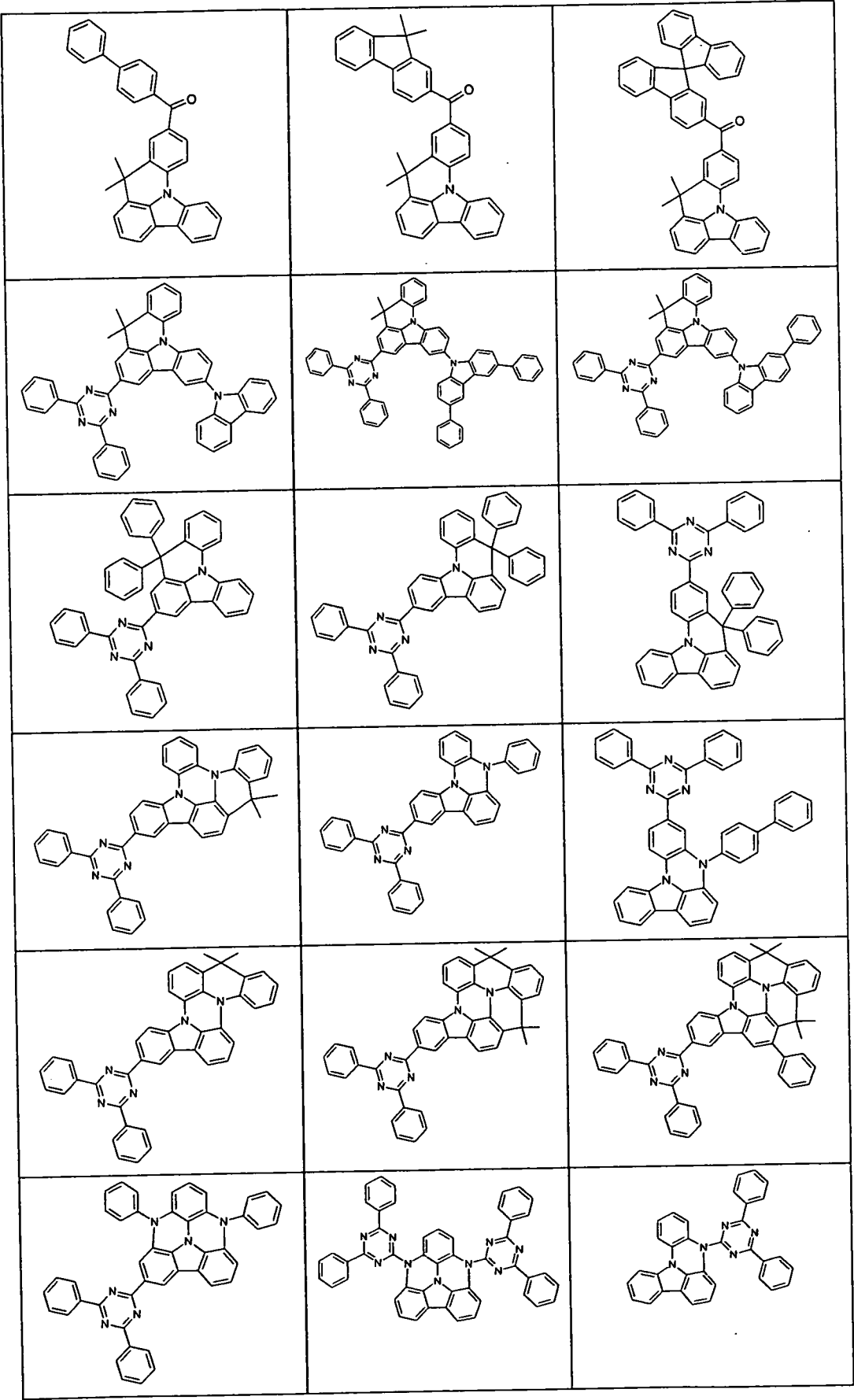
前述具體實施態樣之較佳化合物或可有利的用於有機電子裝置之化合物的實例係為以下結構之化合物。

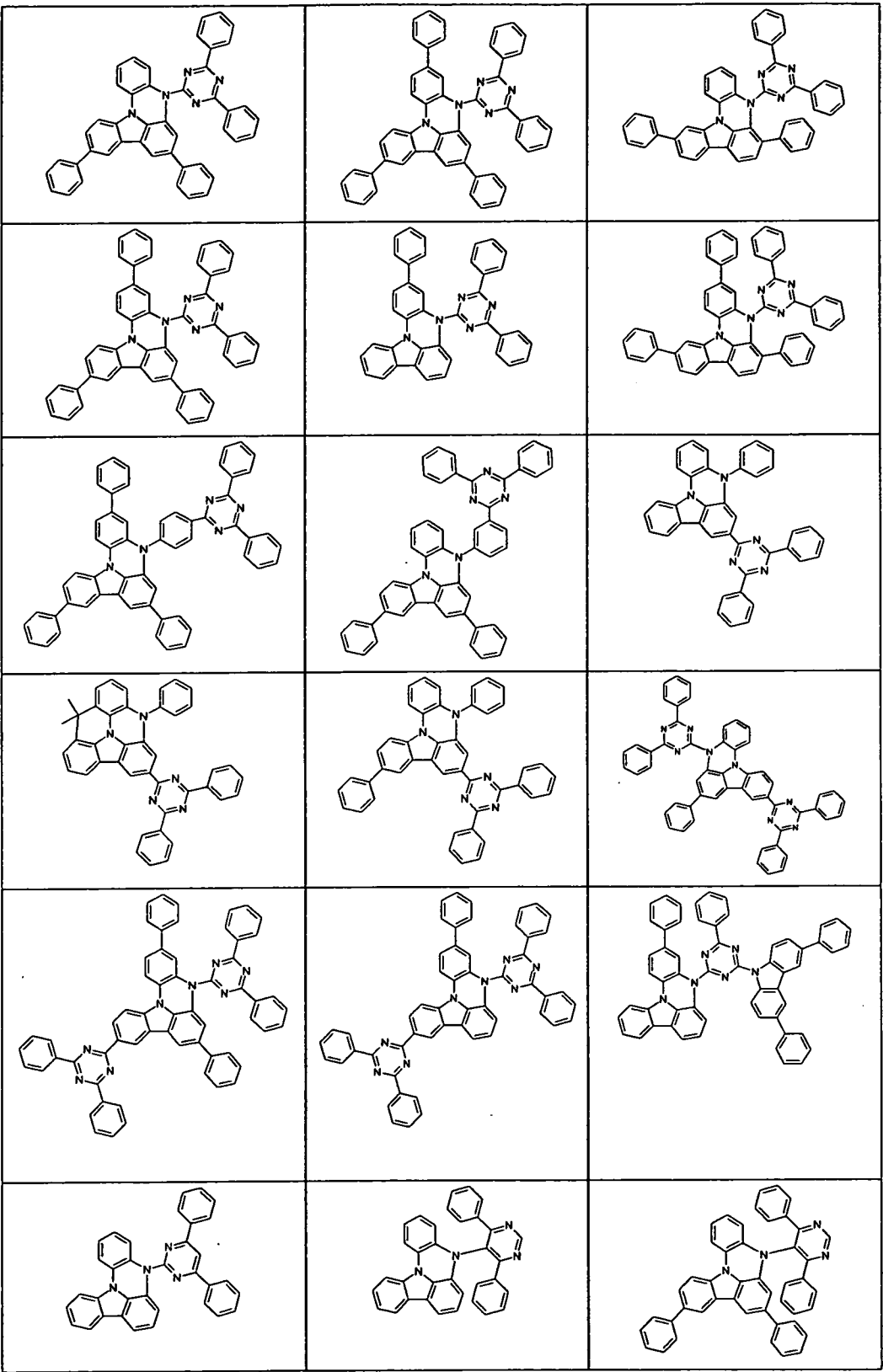


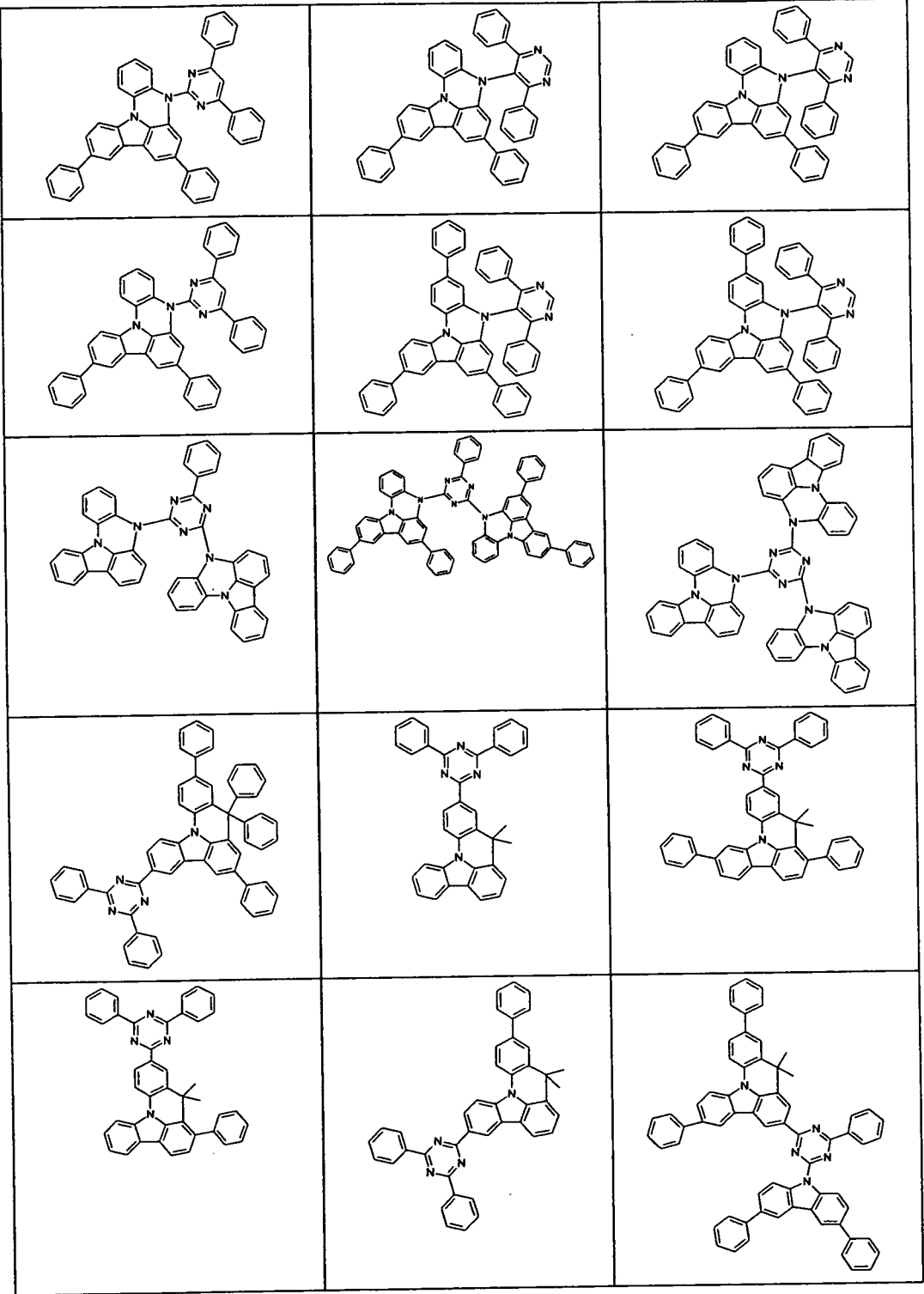


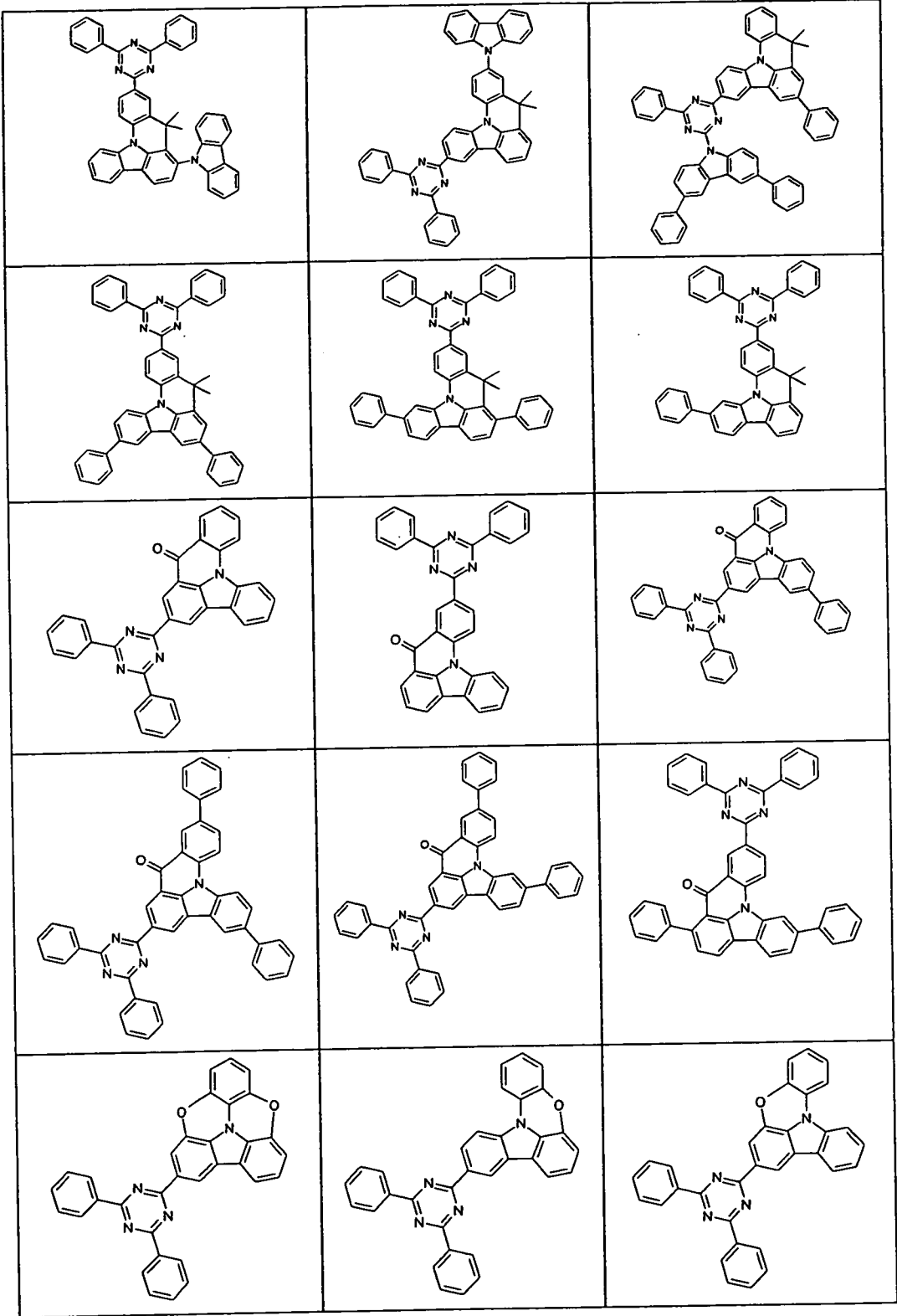


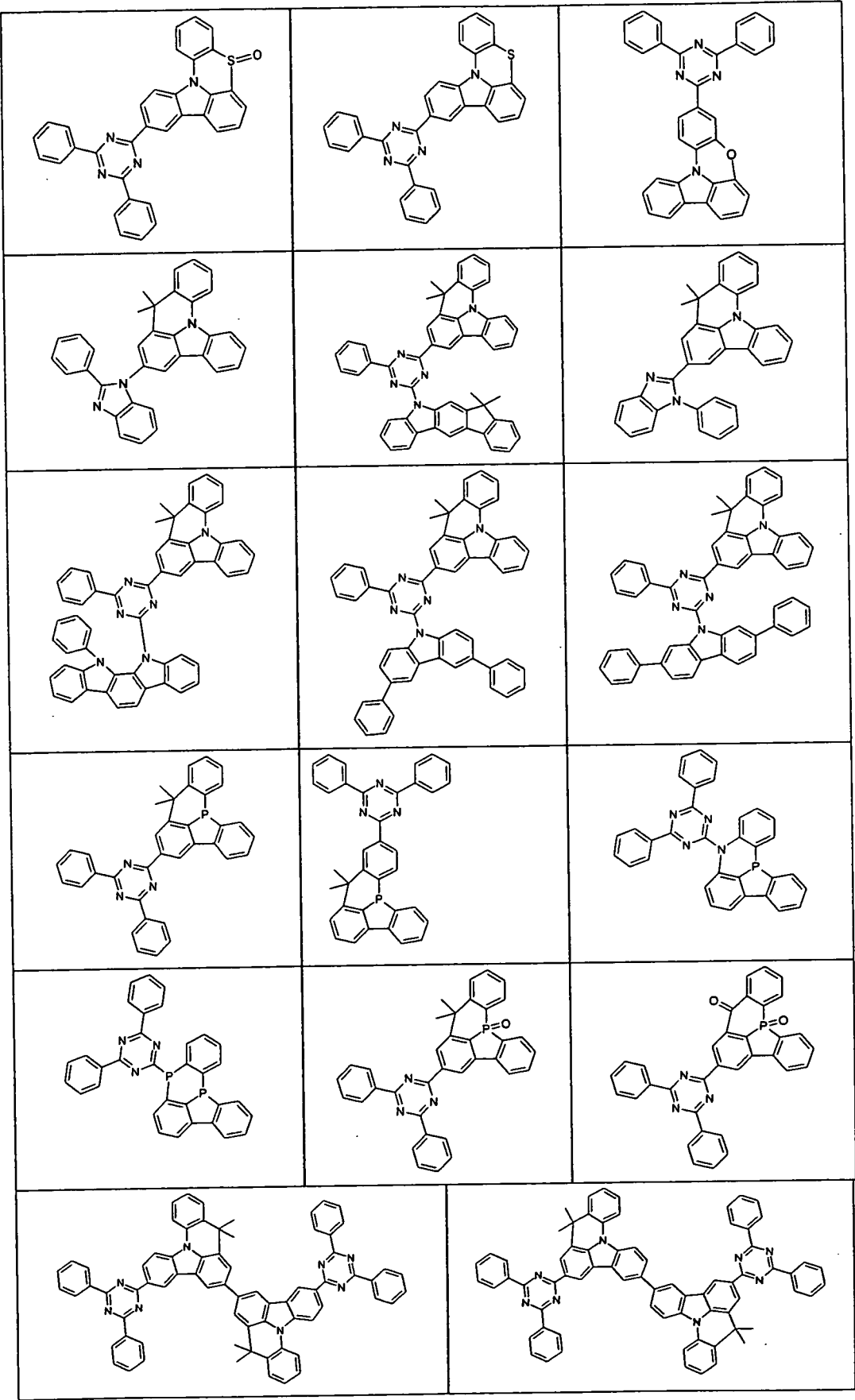


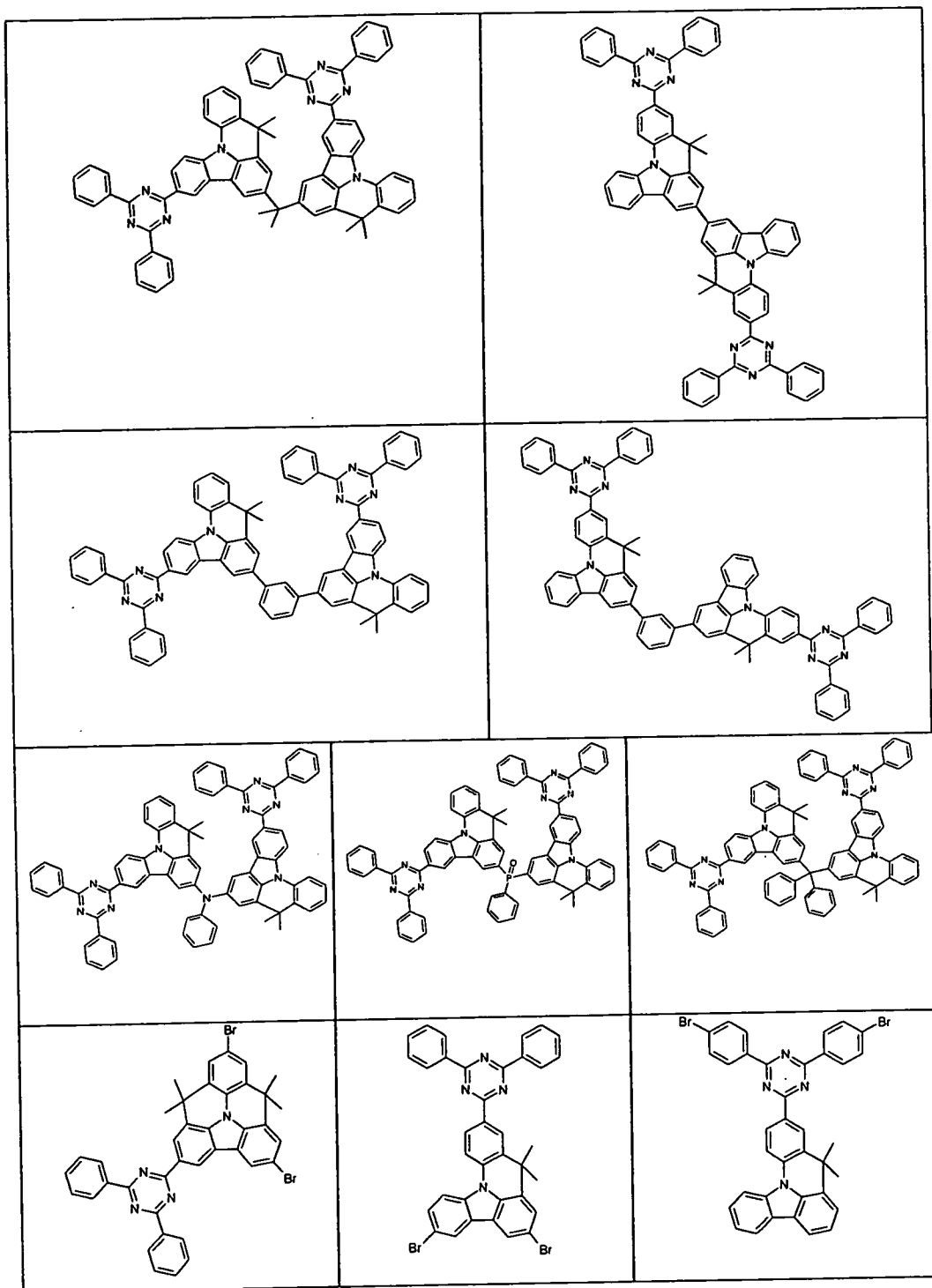


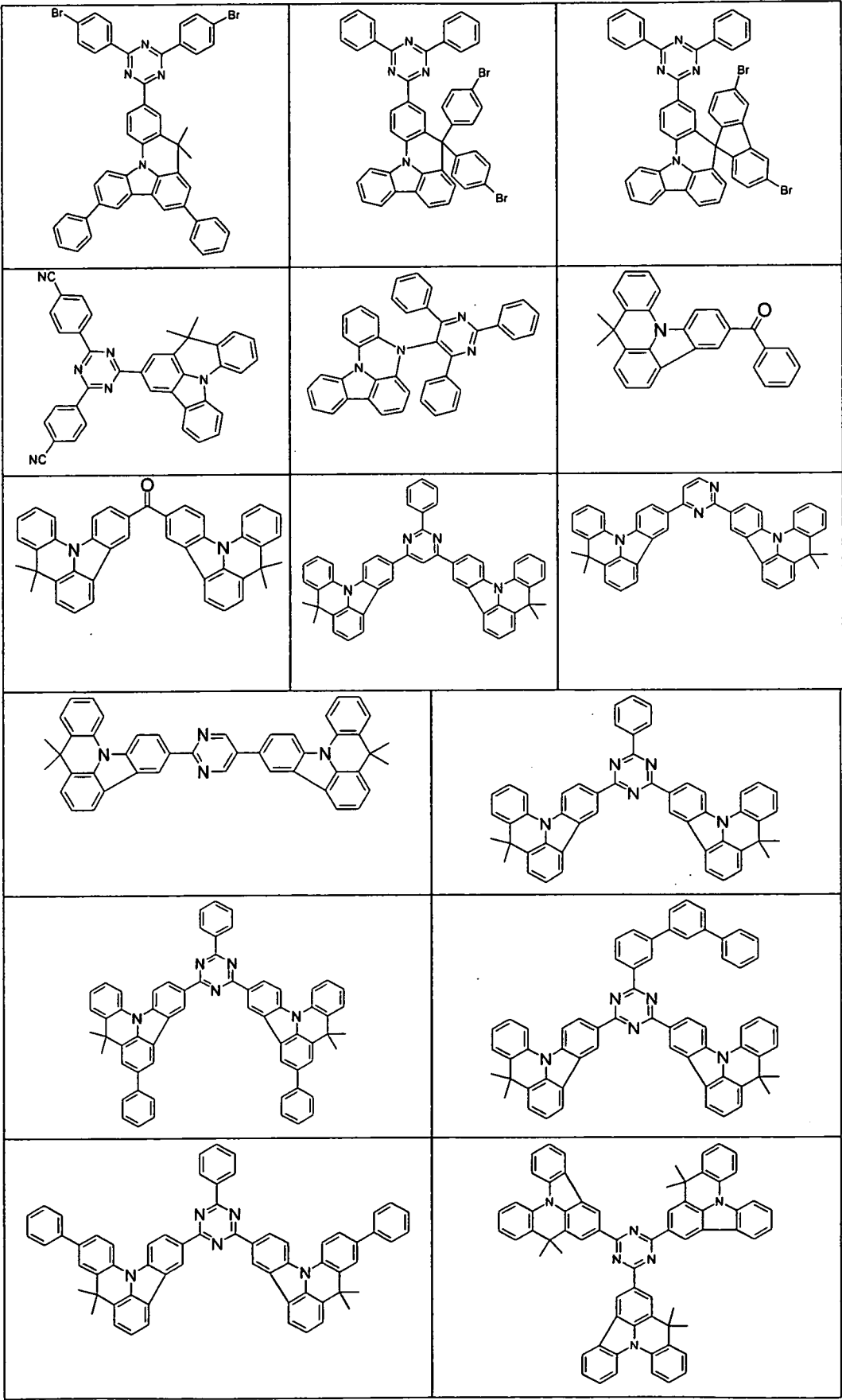


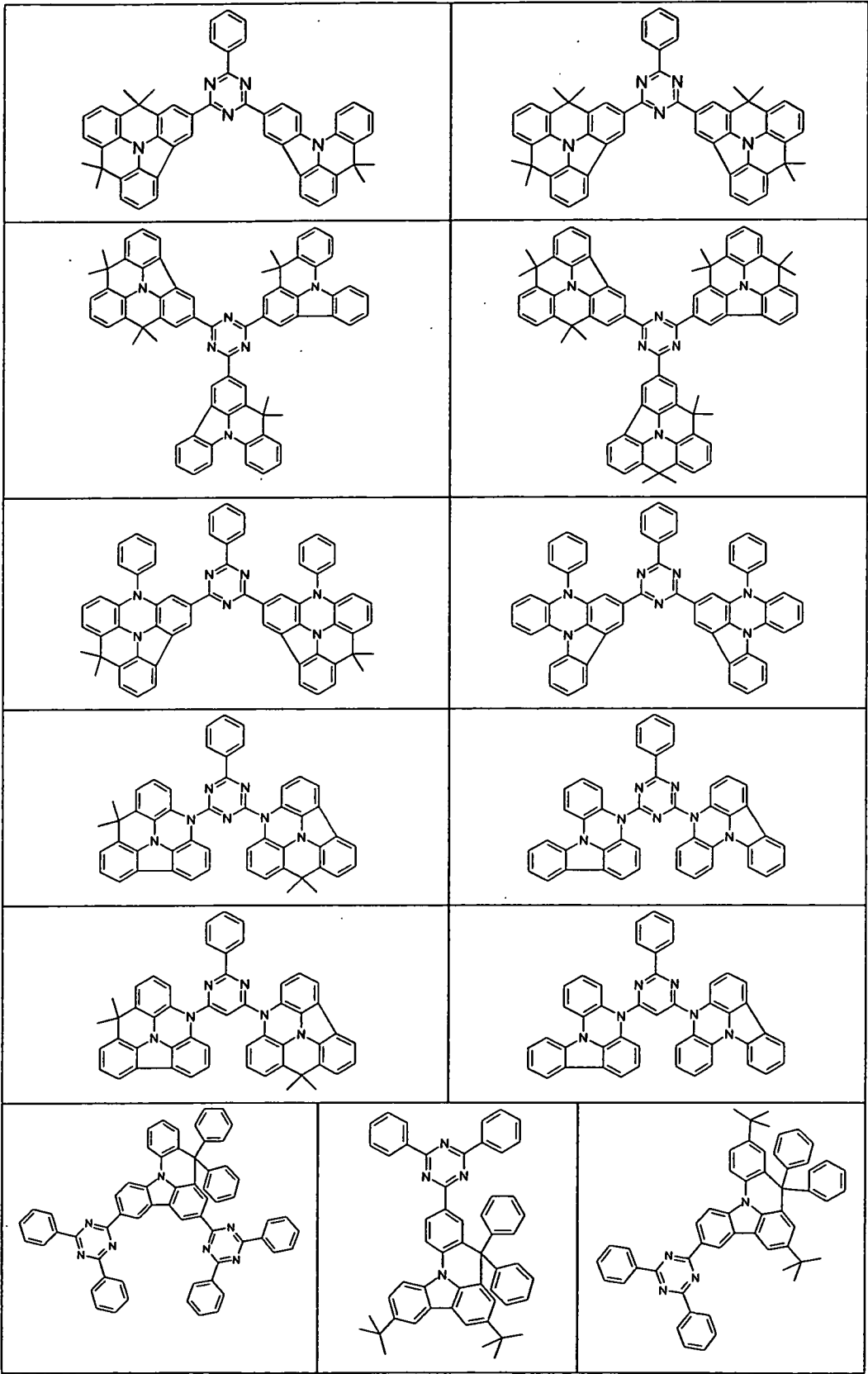


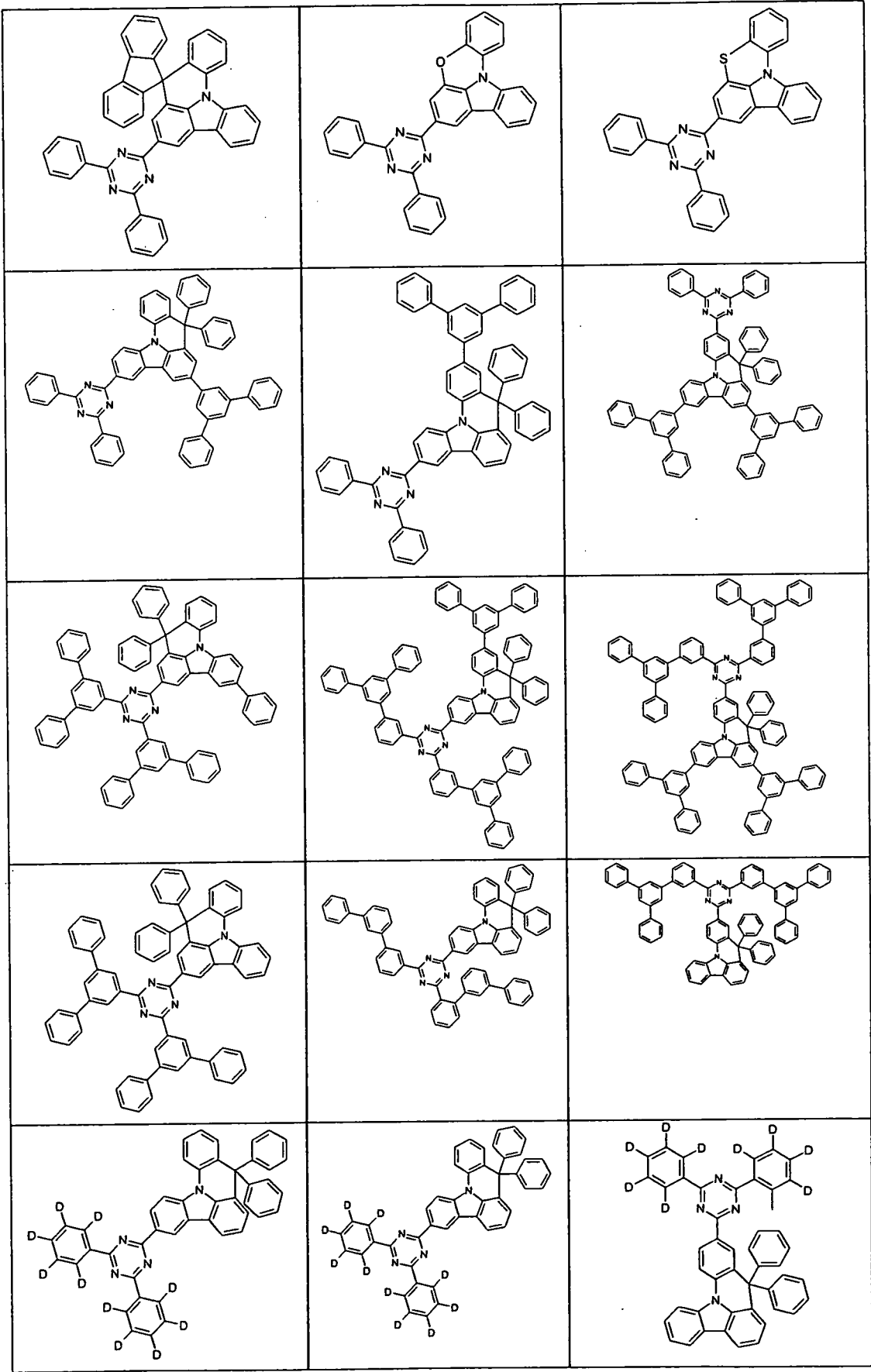


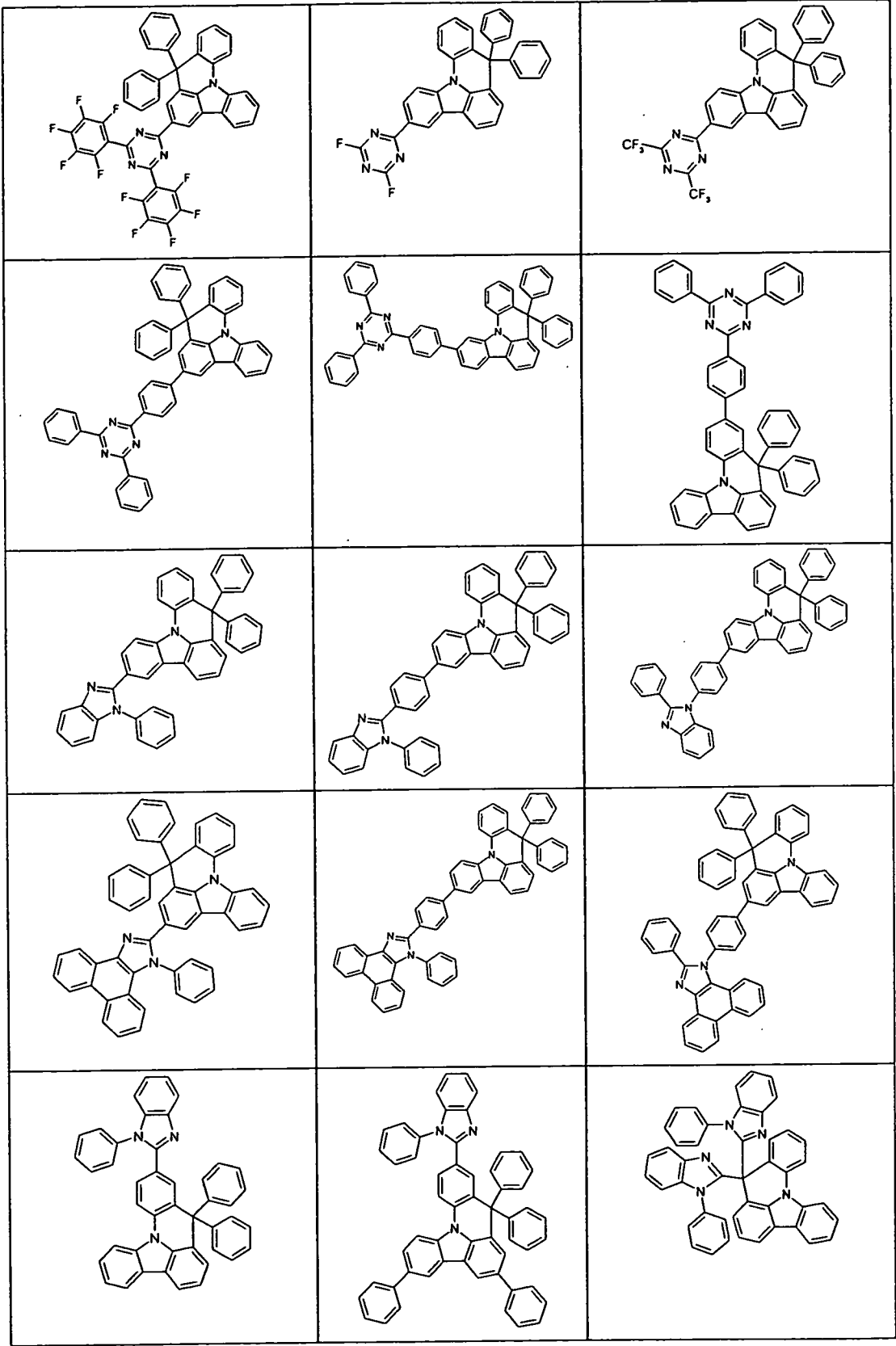


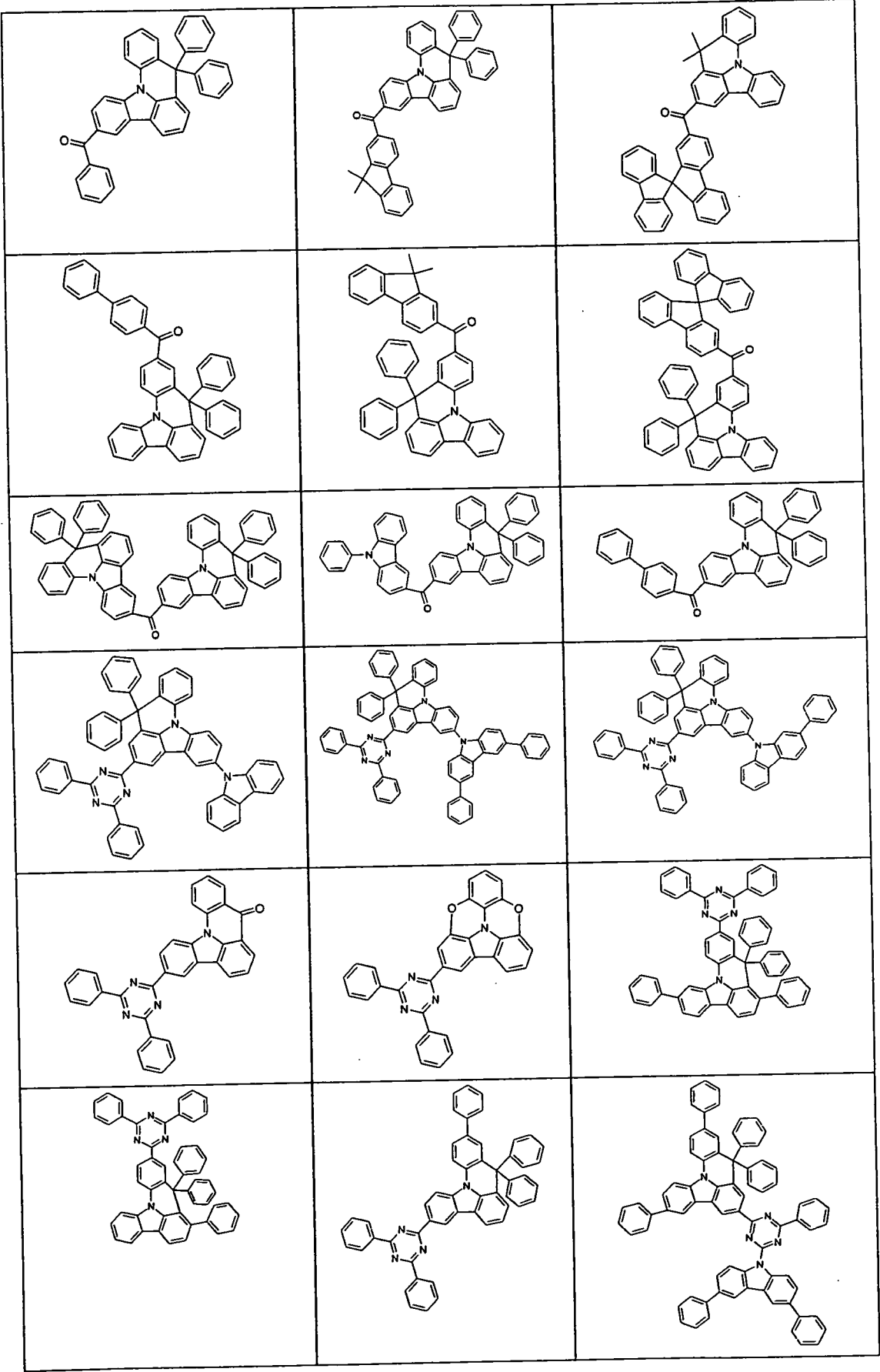


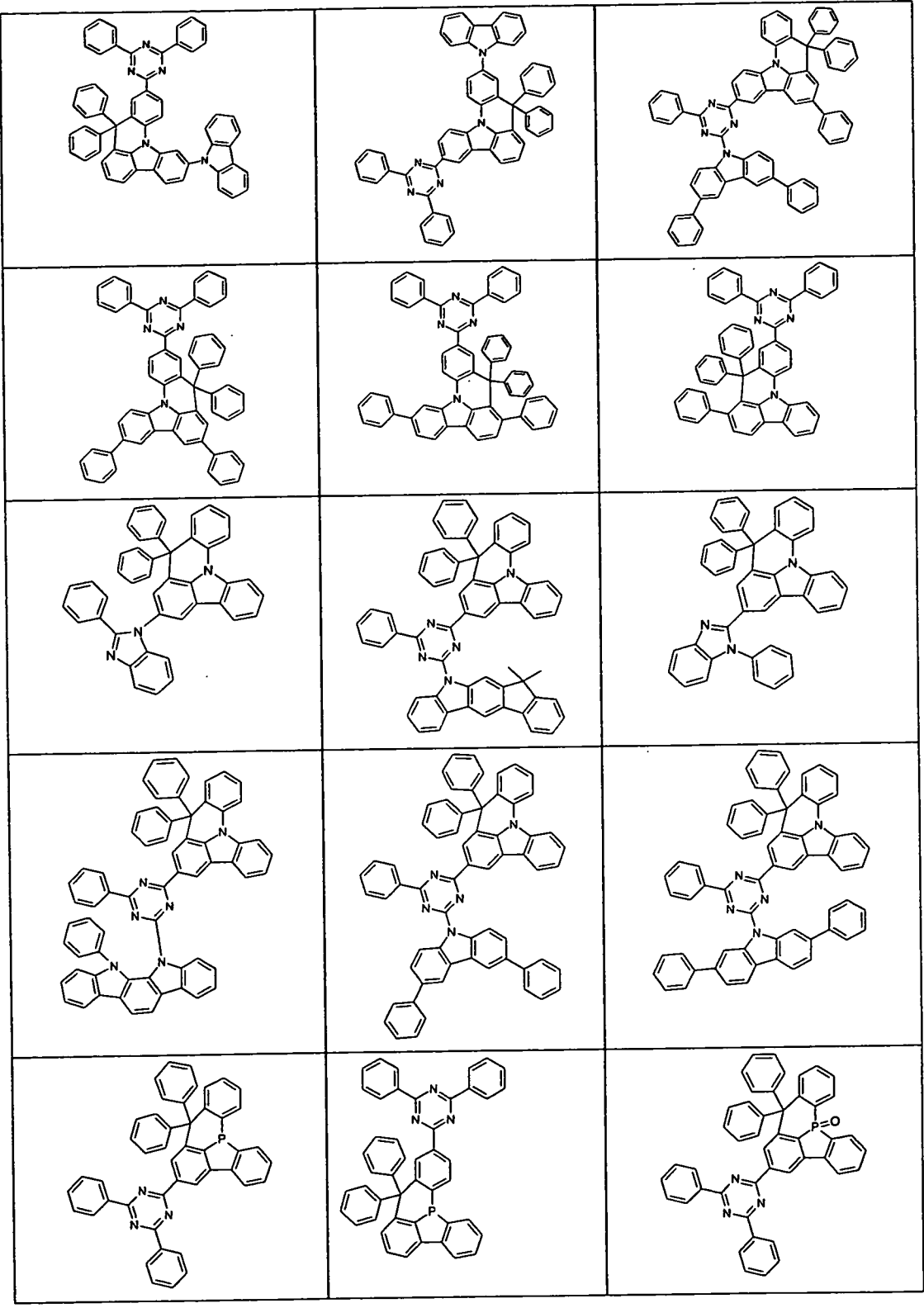


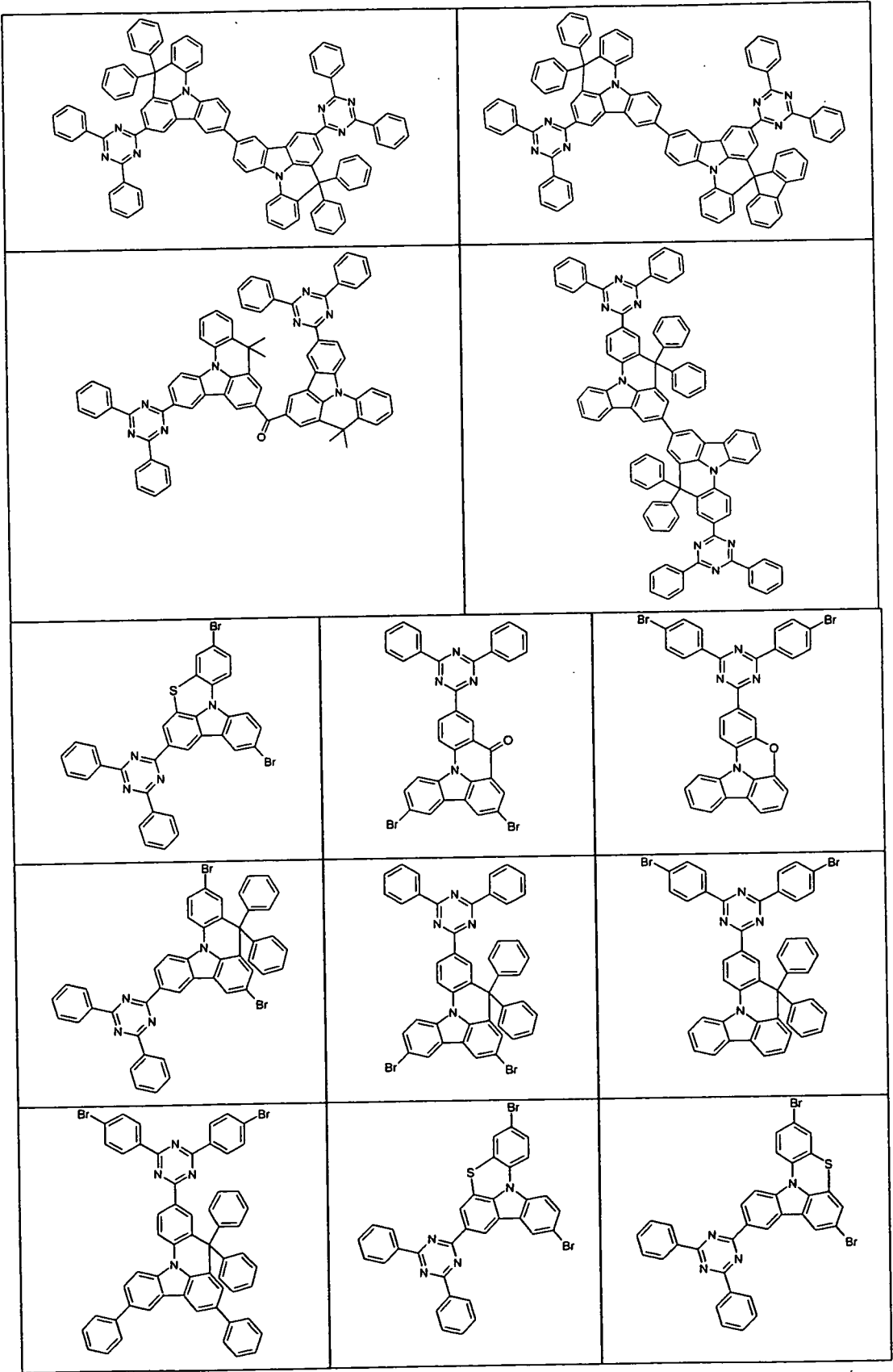


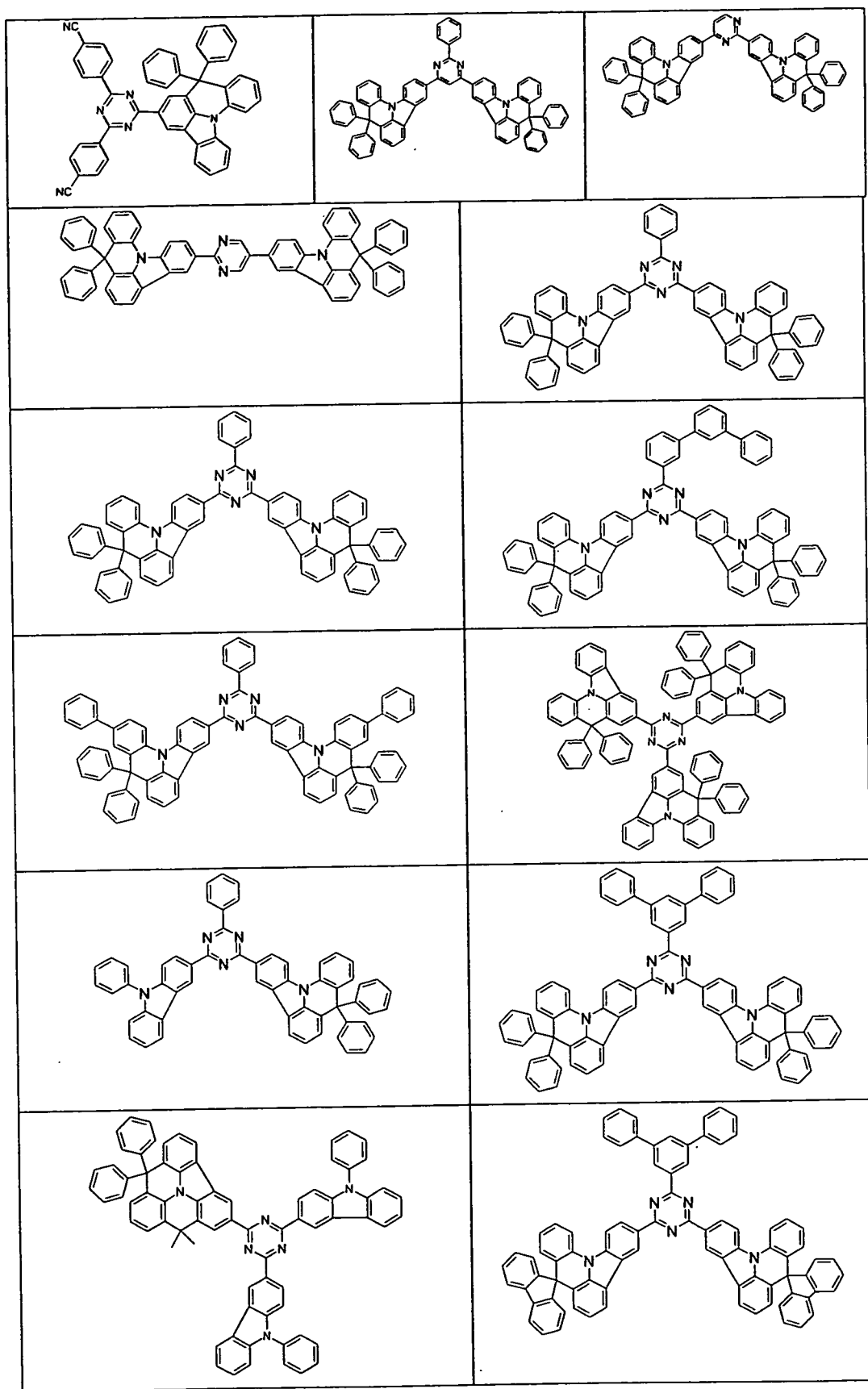










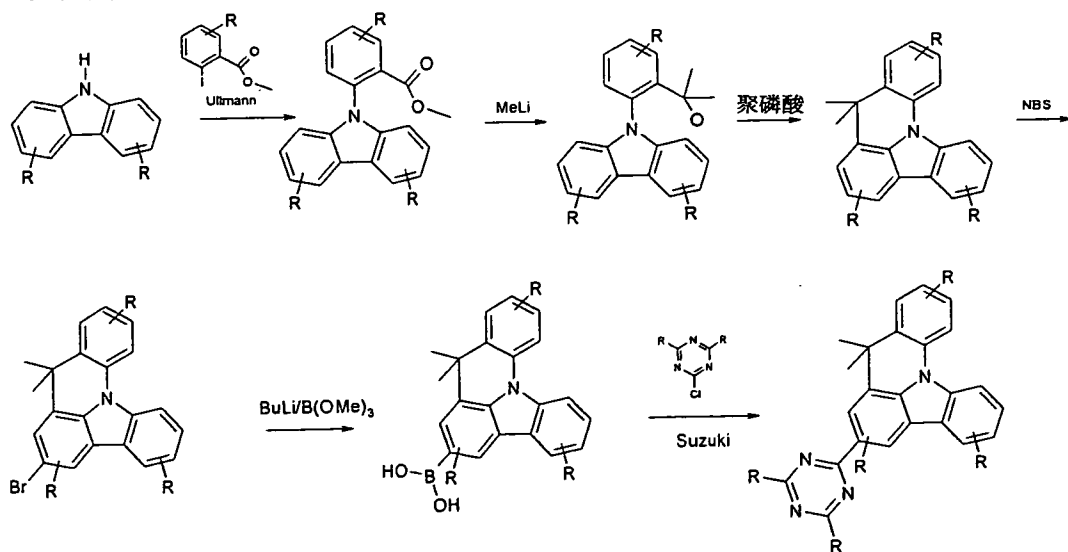


本發明化合物之基本結構可藉熟習此技術者已知之合成步驟製備，諸如例如溴化、Ullmann芳基化、Hartwig-

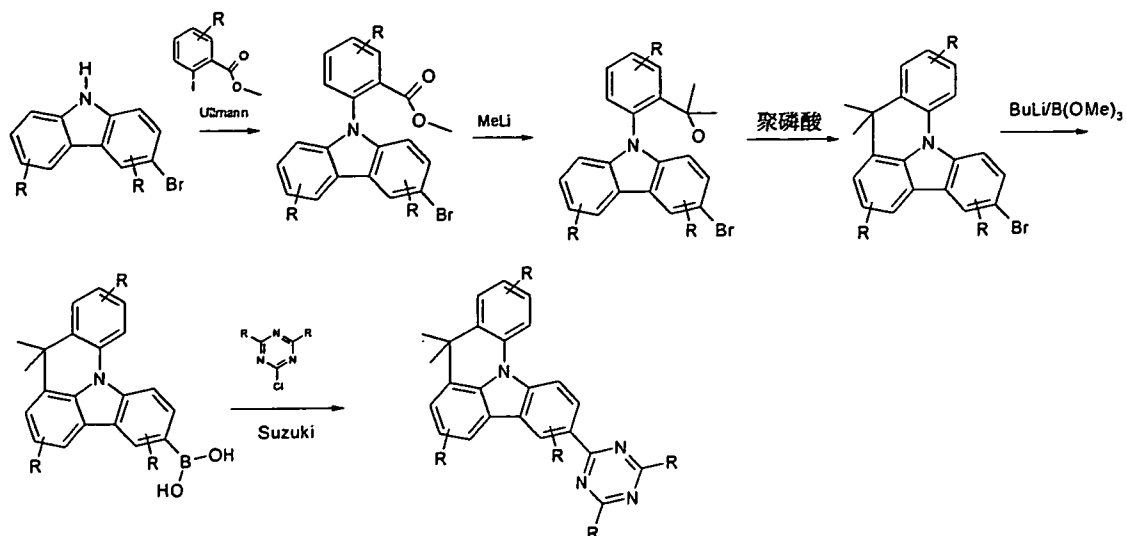
Buchwald偶合，如流程圖1至4所示。此等基本結構可在進一步的步驟中官能化。因此，具有一或兩個橋Y的咪唑衍生物之溴化產生單-或二-對-溴-取代之橋連咪唑衍生物。除元素溴之外，亦可使用溴化劑，尤其，N-溴化合物，諸如N-溴琥珀醯亞胺（NBS）。使用其他反應性基團（例如氯、碘、酮、酮酸、酮酸衍生物，尤其是酮酸酯、三氟甲磺酸酯或甲苯磺酸酯）的官能化亦適用。

視所需溴取代而定，可在咪唑溴化之前（流程圖1）或之後（流程圖2）經由三級醇中間物而進行環化。環閉合形成位在芳族取代基及咪唑之間的二價橋（參見流程圖1至4）。此處適用者有例如羧酸酯基或乙醯基，其隨後在環閉合反應中轉化成碳橋（流程圖1及2）。流程圖中R係代表前文定義之取代基。

流程圖1

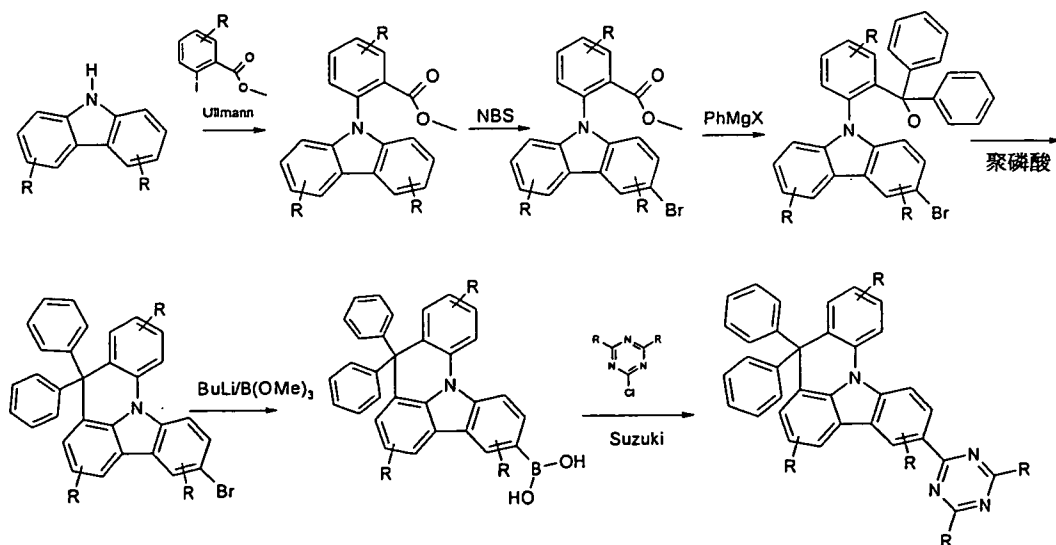


流程圖 2



位於橋 Y 上之芳族取代基的導入係於以下流程圖 3 中顯示。此時，羧酸酯與芳基-有機化合物反應，例如芳族 Grignard 化合物，而非與烷基-有機化合物反應。

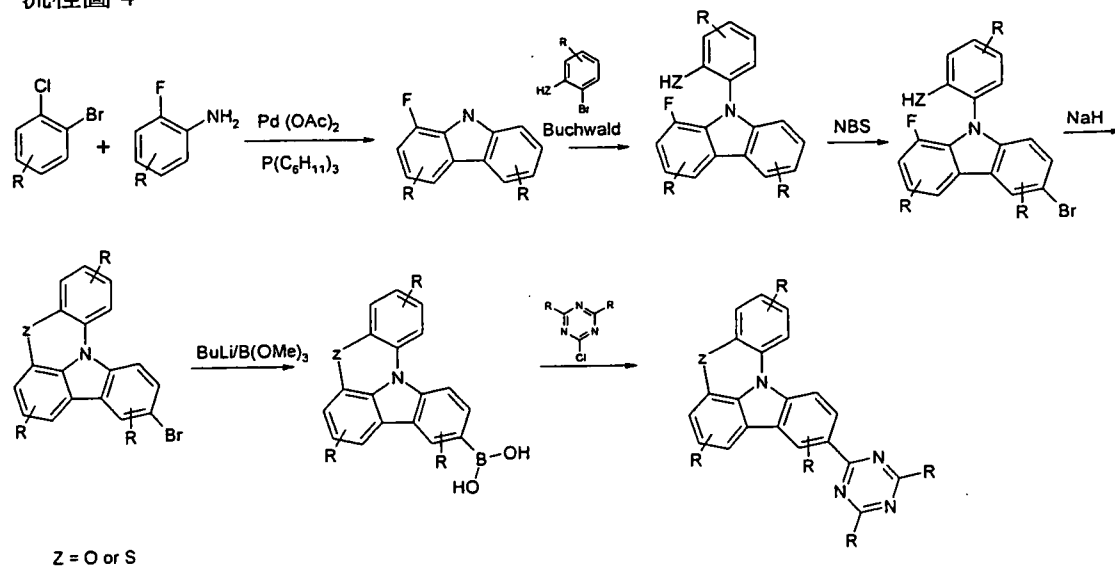
流程圖 3



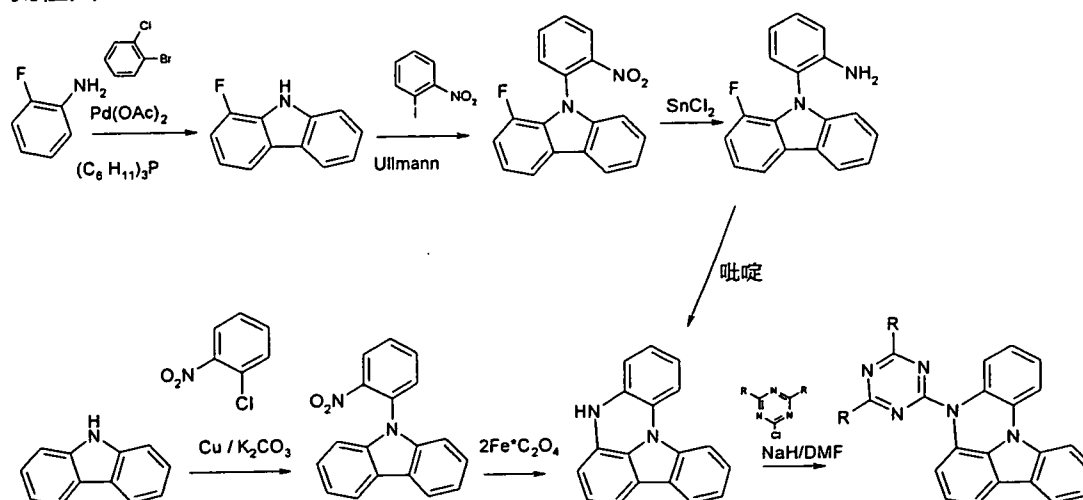
亦適用者有芳基醇基，其隨後可於環閉合反應中轉化成氧橋（流程圖 4）。亦適用者有硫基，其隨後可於環閉合反應中轉化成硫橋（流程圖 4）。亦適用者有硝基或胺基，其可隨後於環閉合反應中轉化成氮橋（流程圖 5）。二價橋隨後可經其他基團取代，例如烷基或芳基。此種方

式製備之橋連呋啞化合物隨後可於進一步之步驟中加以官能化，例如鹵化，較佳係溴化。

流程圖 4



流程圖 5



官能化（尤其是溴化）化合物係代表進一步官能化的中心單元，如流程圖 1 至 4 所示。因此，此等經官能化、橋連化合物可輕易轉化成對應之酞酸且轉化成本發明式（1）化合物，例如，藉由 Suzuki 偶合至 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三吡啉或其他氯三吡啉衍生物。

相同的，可使用其他偶合反應，例如 Stille 偶合、

Heck偶合、Sonogashira偶合等。藉Hartwig-Buchwald方法偶合至二芳基胺產生三芳基胺衍生物。對應的，可導入脂族胺、呋唑等，作為取代基。甲醯基、烷基羰基及芳基羰基或其經保護類似物（例如對應之二氧五環烷的形式）亦適用為官能化。溴化化合物可再鋰化，藉由與親電子劑（諸如苯甲腈）反應轉化成酮，之後酸性水解或藉由與氯二苯基膦反應且後續氧化，而轉化成氧化膦。

本發明因此另外有關一種製備式（1）或（2）化合物之方法，其包含反應步驟：

a) 合成基本結構，其帶有替代基團R之反應性脫離基，及

b) 導入基團R，較佳係藉由偶合反應，例如Suzuki偶合或Hartwig-Buchwald偶合。

此情況下之反應性脫離基較佳係選自Cl、Br、I、酞酸或酞酸衍生物、三氟甲磺酸酯或甲苯磺酸酯，或Y代表NH，即若在N與R之間形成鍵結，則反應性脫離基係為氫。

前述本發明化合物，尤其是經反應性脫離基（諸如溴、碘、氯、酞酸或酞酸酯）或反應性可聚合基團諸如烯烴或環氧丙烷取代之化合物，可用為製備對應之寡聚物、樹枝狀聚合物或聚合物的單體。此時寡聚化或聚合較佳係經由鹵素官能性或酞酸官能性或經由可聚合基團進行。另外可經由此類基團使聚合物交聯。本發明化合物及聚合物可於交聯或未交聯層形式使用。

本發明因此另外有關包含一或多種前述本發明化合物之寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物，其中存有自本發明化合物達至該聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物之一或多個鍵結。視本發明化合物之鏈合而定，此化合物因此形成寡聚物或聚合物之側鏈，或係鏈接於主鏈中。聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物可共軛、部分共軛或非共軛。寡聚物或聚合物可為線性、分支或樹枝狀。相同之前述偏好適用於在寡聚物、樹枝狀聚合物及聚合物中之本發明化合物重現單元。

製備寡聚物或聚合物時，本發明單體係與其他單體一起均聚或共聚。較佳者係其中式（1）、（2）及（16）至（82）單元存在比例為0.01至99.9 mol%，較佳係5至90 mol%，特佳係20至80 mol%的均聚物或共聚物。形成聚合物骨架之適當且較佳共聚單體係選自萸（例如根據EP 842208或WO 00/22026）、螺聯萸（根據例如EP 707020，EP 894107或WO 06/061181）、對-伸苯基（根據例如WO 92/18552）、呋唑（根據例如WO 04/070772或WO 04/113468）、噻吩（根據例如EP 1028136）、二氫萸（根據例如WO 05/014689）、順-及反-茛並萸（根據例如WO 04/041901或WO 04/113412）、酮（根據例如WO 05/040302）、萸（根據例如WO 05/104264或WO 07/017066）或複數種此等單元亦然。聚合物、寡聚物及樹枝狀聚合物亦可進一步包含其他單元，例如電洞傳輸單元，尤其是基於三芳基胺者，及/或電子傳輸單元。此外

，聚合物可包含共聚形式或混合成摻合物形式之三重發射體。式（1）、（2）及（16）至（82）單元與三重發射體之組合正好產生特佳結果。

此外，式（1）、（2）及（16）至（82）化合物亦可進一步官能化，因而轉化成延長結構。此情況下可提及之實例係藉SUZUKI方法與芳基硼酸反應，或藉HARTWIG-BUCHWALD方法與一級或二級胺反應。因此，式（1）、（2）及（16）至（82）化合物亦直接鍵結於磷光金屬錯合物或亦鍵結於其他金屬錯合物。

本發明化合物適用於電子裝置中。此處電子裝置係意指包含至少一層的裝置，該層包含至少一種有機化合物。此情況下，該組份亦可包含無機材料或亦可包含完全自無機材料建構之層。

本發明因此另有關前文提及之本發明化合物於電子裝置（尤其是有機電發光裝置）中之用途。

本發明另外再次有關包含至少一種前文提及本發明化合物的電子裝置。前文陳述之偏好亦適用於電子裝置。

電子裝置較佳係選自有機電發光裝置（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、有機光受體、有機場淬滅裝置（O-FQD）、發光型電化學電池（LEC）或有機雷射二極體（O-雷射）及"有機電漿子發裝置（D. M. Koller等人 Nature Photonics 2008, 1-4），但較佳係有

機電發光裝置（OLED），特佳係磷光OLED。

該有機電發光裝置係包含陰極、陽極及至少一層發光層。除了此等層之外，其亦可包含其他層，例如在所有情況下之一或多層電洞注入層、電洞-傳輸層、電洞-阻隔層、電子-傳輸層、電子-注入層、激子-阻隔層、電子阻隔層及/或電荷生成層。亦可在兩發光層之間導入具有例如激子阻隔功能之中間層。然而，應指出此等層中每一層各非必需存在。有機電發光裝置可包含一發光層或複數層發光層。若存在複數層發光層，則此等層較佳係總共具有複數個介於380 nm及750 nm之間的發光最大值，整體上產生白光發射，即，發光層使用可發螢光或磷光之各種發光化合物。特佳係具有三層發光層之系統，其中該三層展現藍色、綠色及橙色或紅色發射（基本結構參見例如WO 05/011013）。亦可將複數種發射體摻雜入發光層內，因此生成來自單一層之白光發射。

本發明前述具體實施態樣化合物可使用於各種層，視明確結構而定。較佳係包含式（1）、（2）或（16）至（82）化合物作為基質材料之有機電發光裝置，該基質材料係供螢光或磷光發射體使用，尤其是供磷光發射體使用，及/或使用於電洞阻隔層及/或電子傳輸層及/或電子阻隔或激子阻隔層及/或電洞傳輸層，視明確之取代情況而定。前文列示之較佳具體實施態樣亦適合於該等材料在有機電子裝置中之使用。

本發明較佳具體實施態樣中，採用式（1）、（2）或

(16) 至 (82) 化合物作為發光層中螢光或磷光化合物之基質材料，尤其是磷光化合物。此情況下有機電發光裝置可包含單一層發光層或複數層發光層，其中至少一層發光層包含至少一種本發明化合物作為基質材料。

若採用式 (1)、(2) 或 (16) 至 (82) 化合物作為發光層中發光材料之基質材料，則較佳係與一或多種磷光材料 (三重發射體) 組合使用。就本發明意義而言，磷光係意指展現來自具有相對高之自旋多重性的激態發光，即自旋態 >1 ，尤其來自激發三重態。就本案目的而言，所有含有過渡金屬之發光性錯合物 (尤其是所有銥、鉑及銅錯合物) 皆將視為磷光化合物。

式 (1)、(2) 或 (16) 至 (82) 化合物及發光化合物之混合物以發射體及基質材料之整體混合物計，係包含介於 99.9 及 1 體積 % 之間的式 (1)、(2) 或 (16) 至 (82) 化合物，較佳係介於 99 及 10 體積 % 之間，特佳係介於 97 及 60 體積 % 之間，尤其是 95 與 80 體積 % 之間。對應地，混合物係包含基於包含發射體及基質材料之整體混合物計介於 0.1 及 99 體積 % 之間，較佳介於 1 及 90 體積 % 之間，特佳係介於 3 及 40 體積 % 之間，尤其是介於 5 及 20 體積 % 之間的磷光發光體。

本發明另一較佳具體實施態樣係使用式 (1)、(2) 或 (16) 至 (82) 化合物與另一基質材料組合作為磷光發光體之基質材料。可與式 (1)、(2) 及 (16) 至 (82) 化合物組合使用之特別適合基質材料有芳族酮類、芳族磷

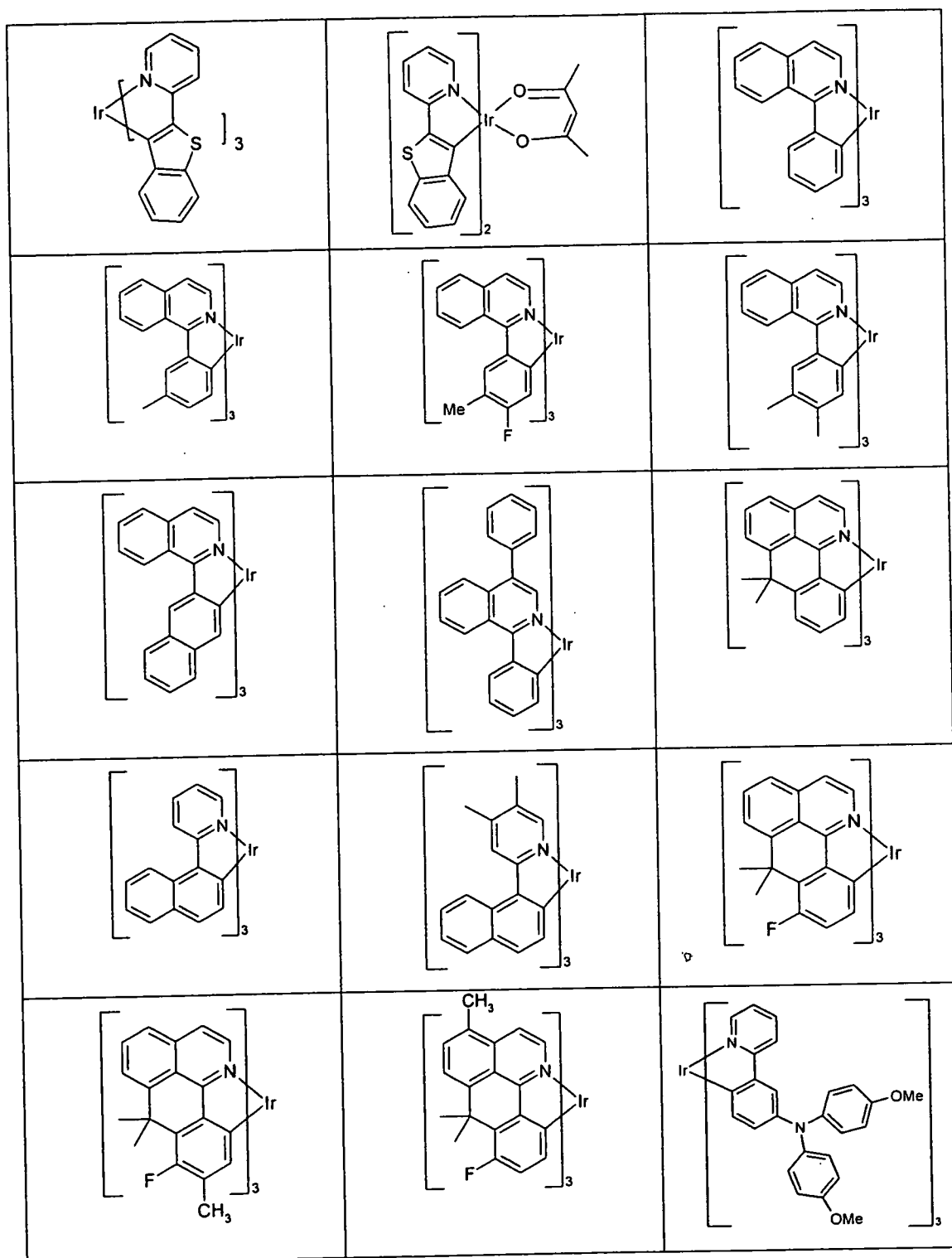
氧化物或芳族亞砷類或砷類，例如根據 WO 04/013080、WO 04/093207、WO 06/005627或 WO 10/006680、三芳基胺類、呋唑衍生物，例如 CBP（N,N-雙呋唑聯苯）或 WO 05/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527或 WO 08/086851所揭示之呋唑衍生物、吡啶並呋唑衍生物（根據 WO 07/063754或 WO 08/056746之實例）、茚並呋唑衍生物例如根據未公開申請案 DE 102009023155.2或 DE 102009031021.5、氮雜呋唑衍生物例如根據 EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160、偶極基質材料例如根據 WO 07/137725、矽烷例如根據 WO 05/111172、氮雜硼雜環戊烯或酮酸酯、例如根據 WO 06/117052、三吡啶衍生物、例如根據 WO 10/015306、WO 07/063754或 WO 08/056746、鋅錯合物、例如根據 EP 652273或 WO 09/062578、二氮雜噻咯或四氮雜噻咯衍生物、例如根據 WO 10/054729，或二氮雜磷雜環戊二烯衍生物，例如根據 WO 10/054730。在較實際發射體更短的波長下發射之其他磷光發射體亦可存在於混合物中作為共用主體材料。

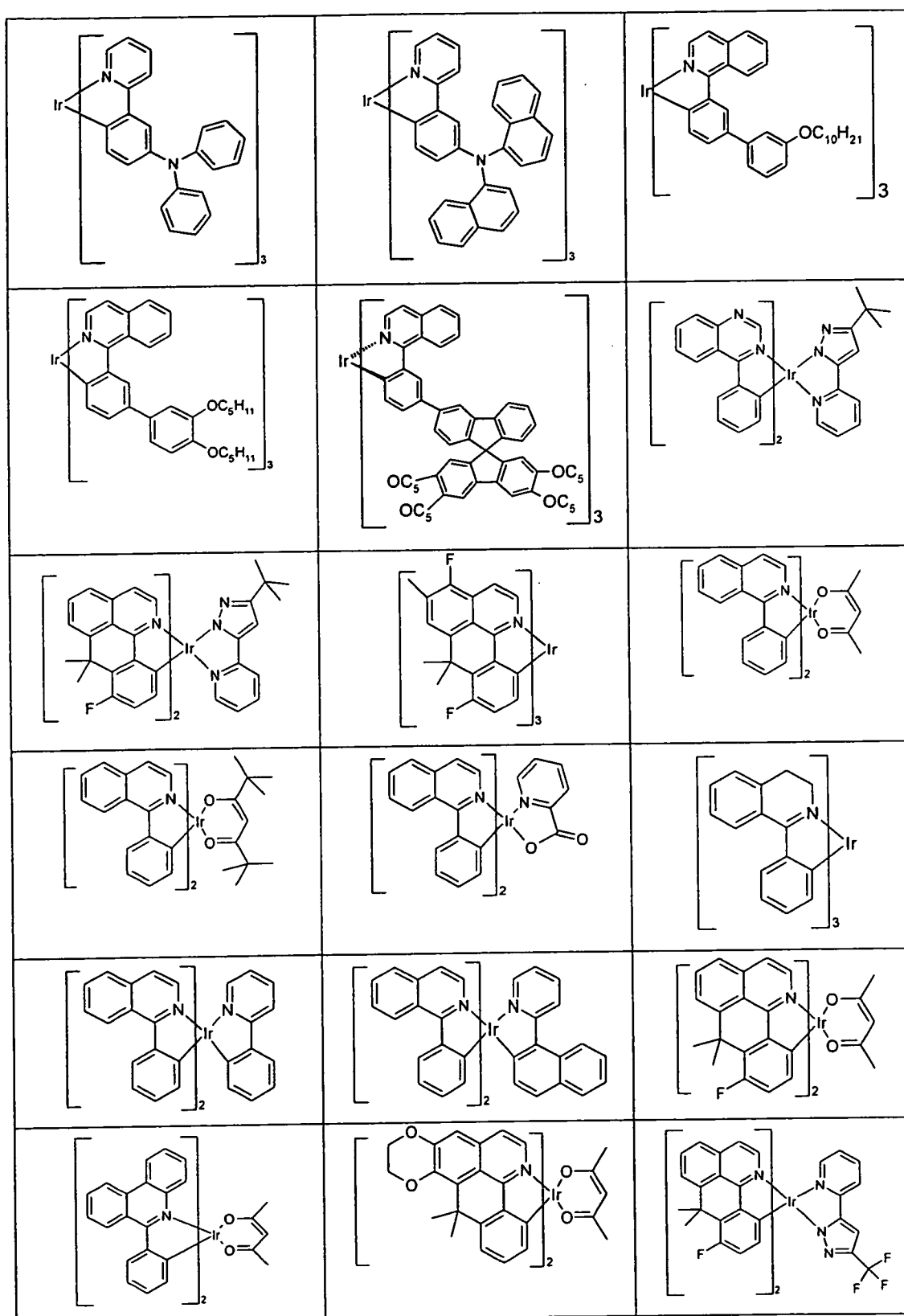
適當之磷光化合物（=三重態發光體）尤其是在適當激發下發光（較佳為可見光區之光）且另外含有至少一個原子序大於 20（較佳大於 38 且小於 84，特佳係大於 56 且小於 80）之原子的化合物，尤其是具有此原子序之金屬。所使用之磷光發射體較佳係為含有銅、鋁、鎢、銻、釷、鐵、銻、銻、鈹、鉑、銀、金或鎢之化合物，尤其是含有銻

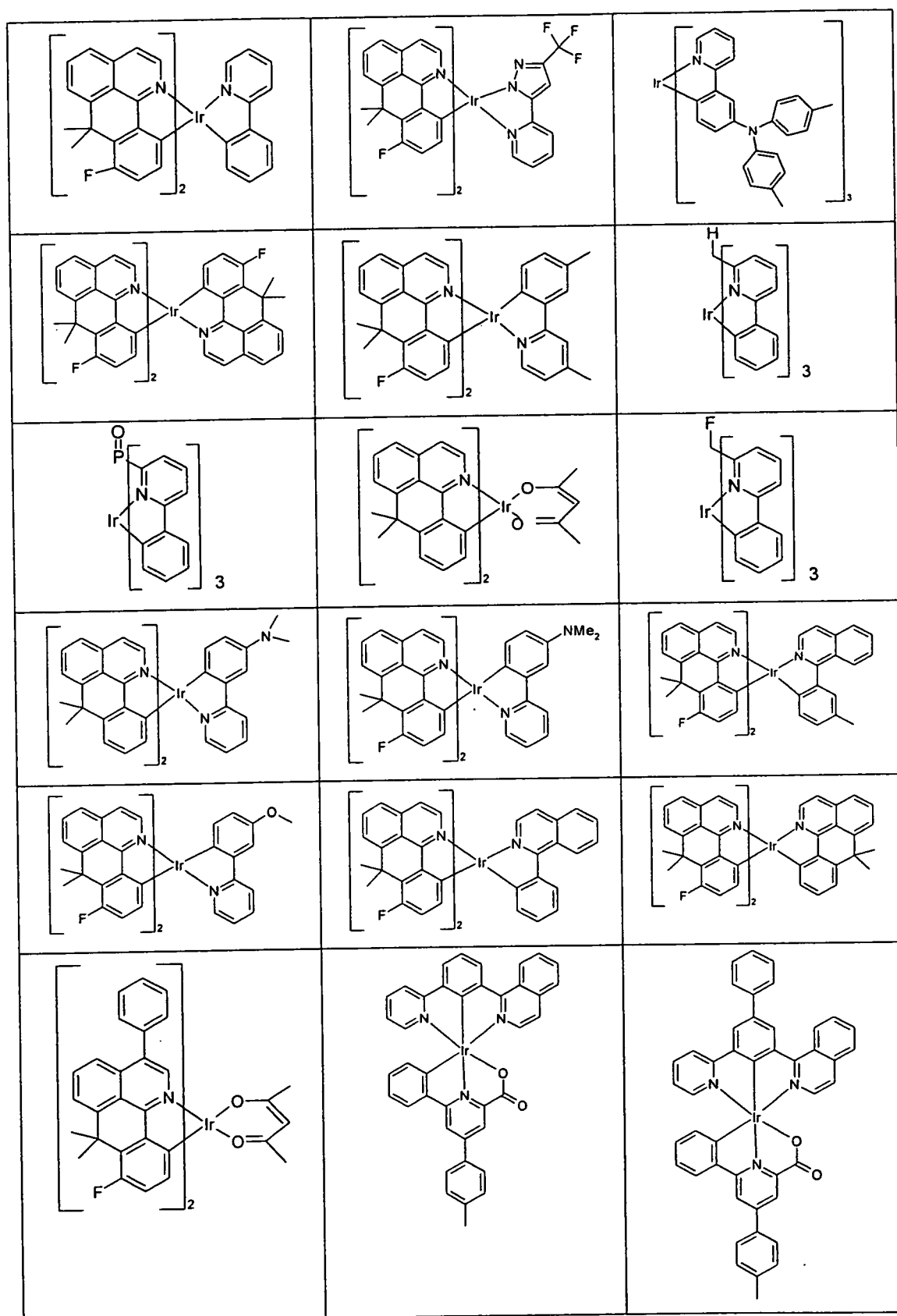
及鉑之化合物。

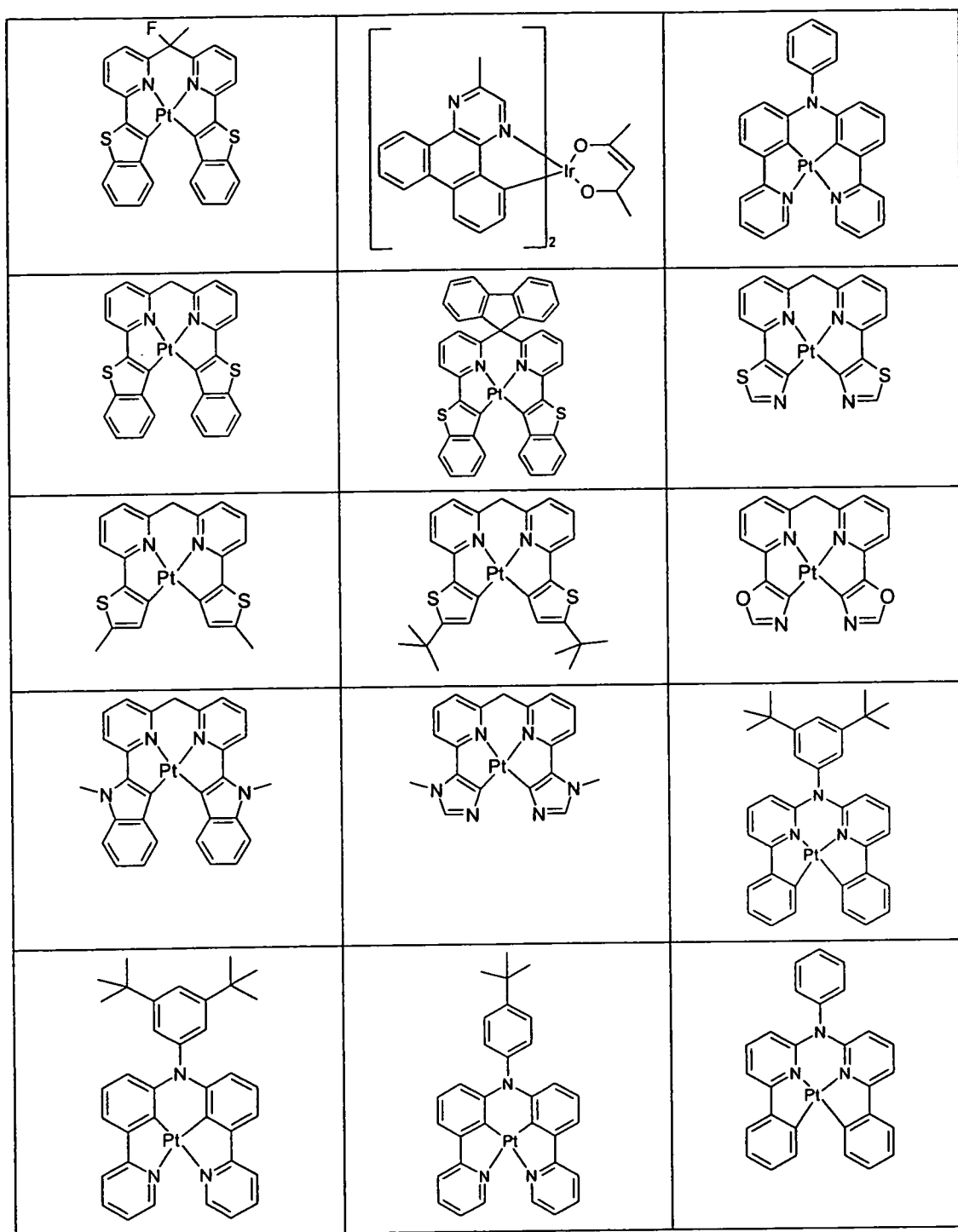
前文所述發射體之實例係由申請案 WO 00/70655、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 05/033244、WO 05/019373及 US 2005/0258742所揭示。通常，如同根據磷光 OLED之先前技術所使用且如熟習有機電發光領域之技術者已知的所有磷光錯合物皆適用，且熟習此技術者已知可在毫無發明步驟下使用其他磷光錯合物。

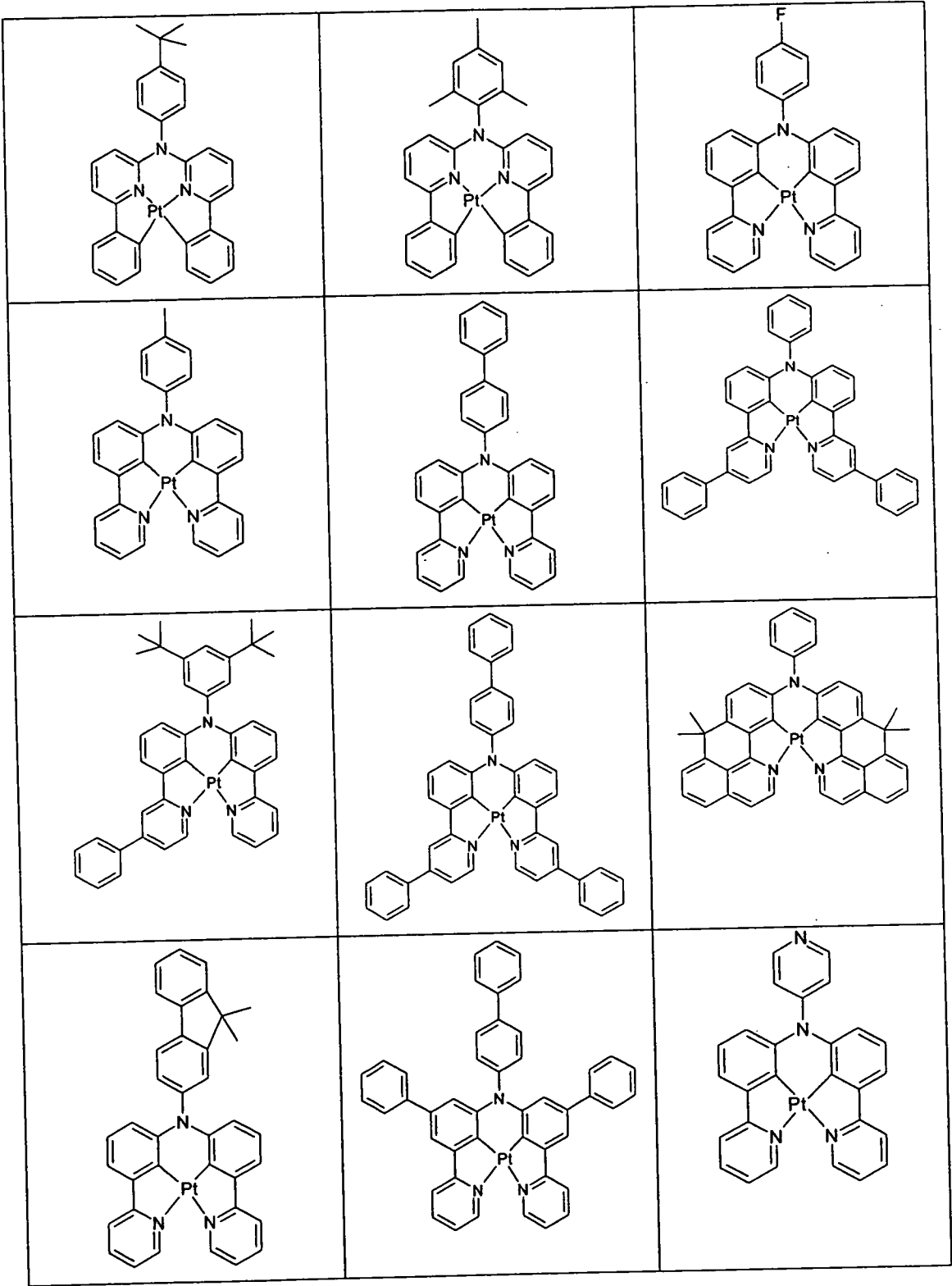
適當之磷光化合物的實例列於下表中。

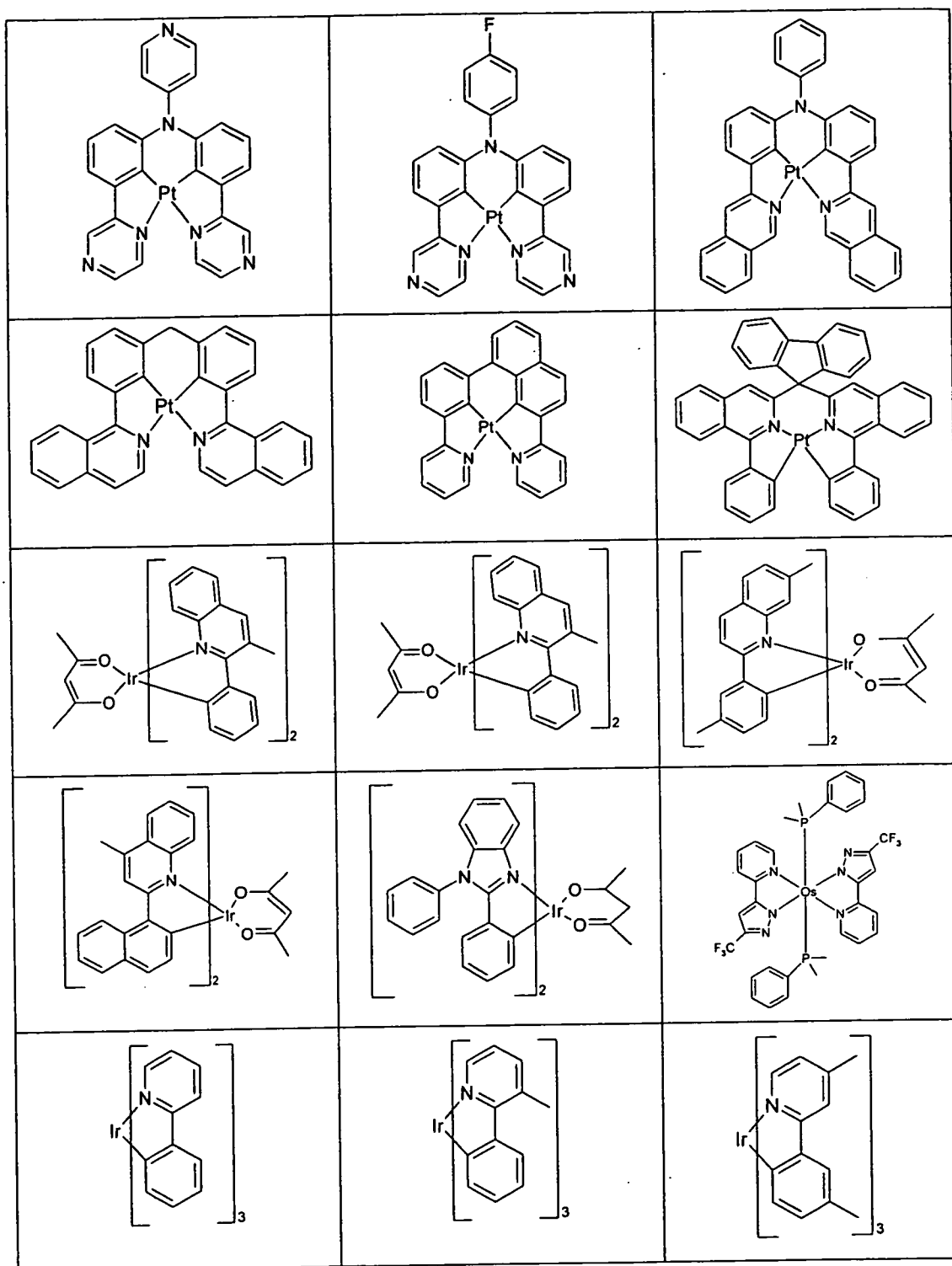


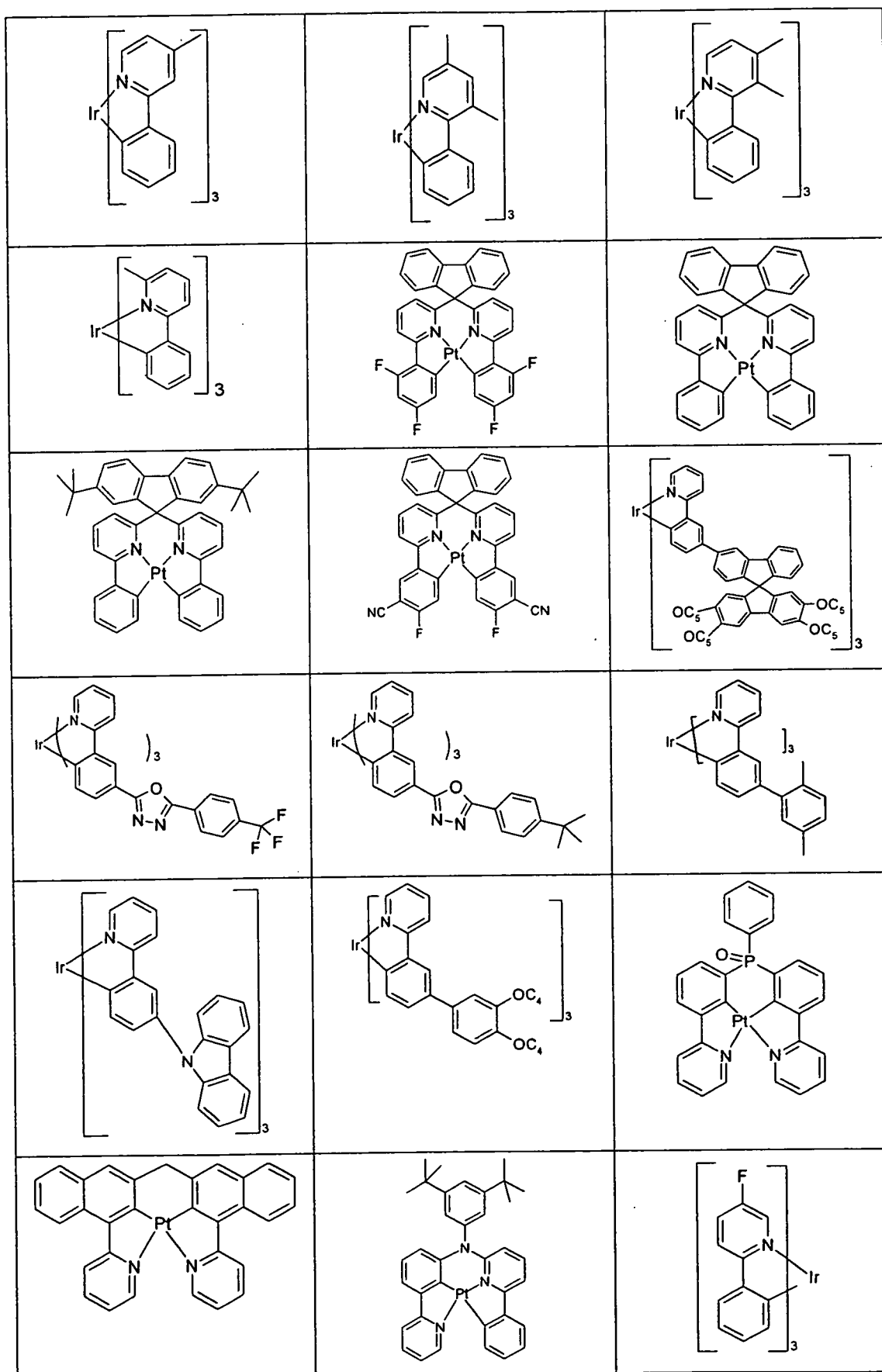


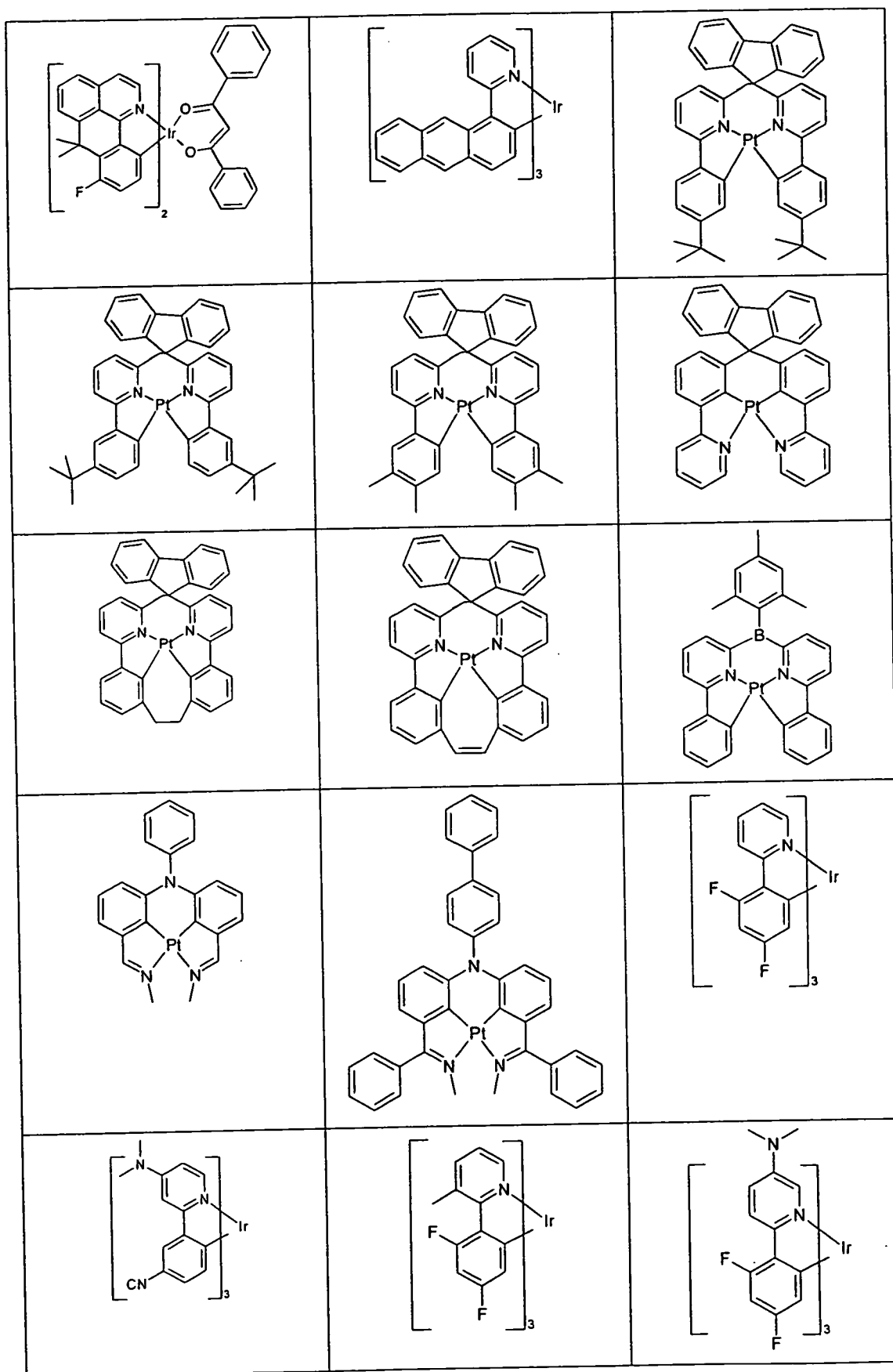


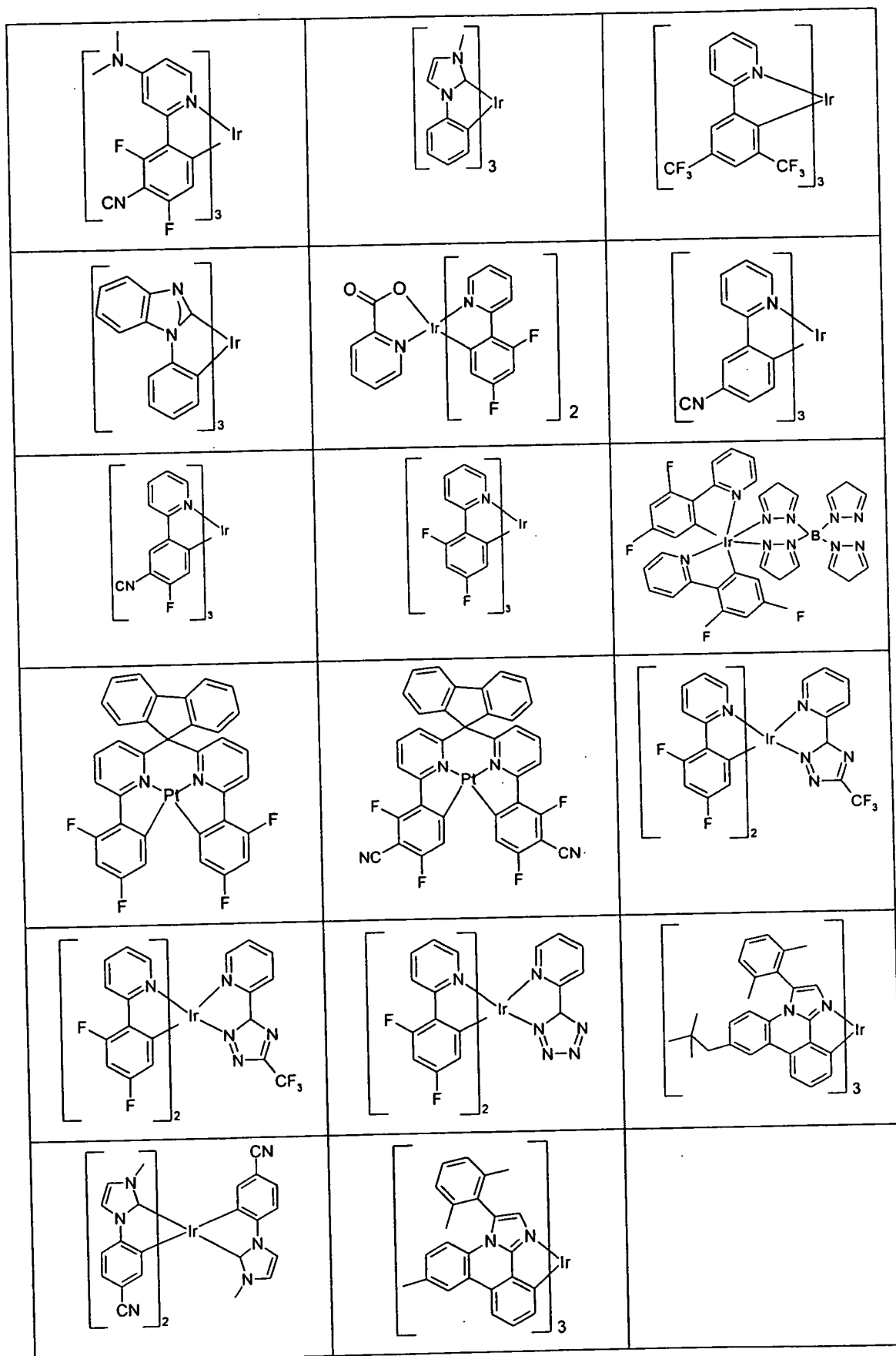












本發明另一具體實施態樣中，有機電發光裝置不包含分離之電洞注入層及/或電洞傳輸層及/或電洞阻隔層及/或電子傳輸層，即發光層係直接與電洞注入層或陽極相鄰，且/或發光層係直接與電子傳輸層或電子注入層或陰極相鄰，如例如 WO 05/053051 所述。另外可能使用與發光層中金屬錯合物相同或類似之金屬錯合物，直接與發光層相鄰，作為電洞傳輸層或電洞注入層材料，如例如 WO 09/030981 所述。

本發明更佳具體實施態樣中，採用式 (1)、(2) 或 (16) 至 (82) 化合物作為電子傳輸或電子注入層中之電子傳輸材料。此情況下，發光層可為螢光或磷光。若採用該化合物作為電子傳輸材料，則其可較佳的摻雜例如鹼金屬錯合物，諸如例如 Liq (羥基喹啉酸鋰)。

另一本發明較佳具體實施態樣中，於電洞阻隔層中採用式 (1)、(2) 或 (16) 至 (82) 化合物。電洞阻隔層係用以意指與位於陰極側上發光層直接相鄰之層。

另可於電洞阻隔層或電子傳輸層兩者中使用式 (1)、(2) 或 (16) 至 (82) 化合物且作為發光層中之基質。

本發明再另一較佳具體實施態樣中，式 (1)、(2) 或 (16) 至 (82) 化合物使用於電洞傳輸層或電子阻隔層或激子阻隔層中。

本發明有機電發光裝置之另一層中，可使用先前技術一般使用的所有材料。熟習此技術者因此可在無發明步驟

下採用有機電發光裝置已知的所有材料，組合使用本發明式（1）、（2）及（16）至（82）化合物。

另外較佳者有一種有機電發光裝置，其特徵為藉由昇華製程施加一或多層，其中該等材料係於真空昇華單元中於低於 10^{-5} mbar，較佳為低於 10^{-6} mbar之起始壓力下氣相沈積。然而，起始壓力亦可甚至更低，例如低於 10^{-7} mbar。

亦有一種較佳有機電發光裝置，其特徵為該一或多層係藉OVPD（有機氣相沈積）方法或借助載體-氣體昇華施加，其中該等材料係於介於 10^{-5} mbar及1 bar之間的壓力下施加。此方法之特殊情況係OVJP（有機蒸汽噴射印刷）方法，其中材料係直接經噴嘴施加且因此經結構化（例如M. S. Arnold等人，Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301）。

另有一種較佳有機電發光裝置，其特徵為一或多層之層係自溶液製得，諸如例如藉旋塗法，或藉任何所需之印刷法，諸如例如網版印染、快乾印刷或平版印刷、LITI（光誘發熱成像、熱轉移印刷）或噴墨印刷或噴嘴印刷。可溶化合物-其係藉例如適當之取代而製得-係此目的所需。此等方法亦特別適於寡聚物、樹枝狀聚合物及聚合物。

亦可為其中自溶液施加一或多層及藉氣相沈積施加一或多層其他層之混雜方法。

此等方法通常係熟習此技術者已知，可在無發明步驟下施加至包含本發明化合物的有機電發光裝置。

本發明化合物及本發明有機電發光裝置因為以下超越

先前技術令人驚異的優點而與眾不同：

1. 採用本發明化合物或式（1）、（2）及（16）至（82）化合物作為螢光或磷光發射體之基質材料，產生極高效率及長使用壽命。此點尤其適用於採用化合物作為磷光發射體之基質材料時。
2. 本發明化合物或式（1）、（2）及（16）至（82）化合物不僅適於作為紅色磷光化合物之基質，而亦（尤其）適用於綠色磷光化合物。
3. 與許多在昇華時進行部分或完全熱解性分解的先前技術化合物不同的，本發明化合物具有高度熱安定性。
4. 使用於有機電發光裝置之本發明化合物產生高效率及陡峭之電流/電壓曲線，使用電壓低。
5. 本發明化合物在作為電子傳輸材料時，亦產生有關有機電發光裝置之效率、使用壽命及操作電壓的極佳性質。

此等前述優點並未伴隨有其他電子性質受損。

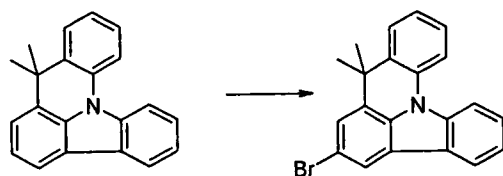
以下實施例更詳細說明本發明，而無意用以限制。熟習此技術者可在遍及發明說明所揭示之範圍下進行本發明，在無發明步驟下製備其他本發明錯合物，且將彼使用於電子裝置或使用本發明方法。

【實施方式】

以下合成係於保護性氣體氛圍下進行，除非另有陳述

。起始物質可購自 ALDRICH 或 ABCR (乙酸鈮 (II) , 三 - 鄰 甲 苯 基 磷 , 無 機 物 、 溶 劑) 。 8,8-二 甲 基 吲 哚 並 - [3,2,1-de] 吡 啶 及 7,7,11,11-四 甲 基 -7H,11H- 苯 並 [1,8] 吲 哚 並 [2,3,4,5,6-de] 吡 啶 之 合 成 可 根 據 文 獻 進 行 (*Chemische Berichte* 1980, 113, 1, 358-84) 。 8H-吲 哚 並 [3,2,1-de] 吩 吡 (*Journal of the Chemical Society* 1958, 4492-4) 及 B-[4-(1- 苯 基 -1H- 苯 並 咪 唑 -2- 基) 苯 基] 酞 酸 (*Advanced Functional Materials* 2008, 18, 4, 584-590) 之 合 成 亦 自 文 獻 得 知 。

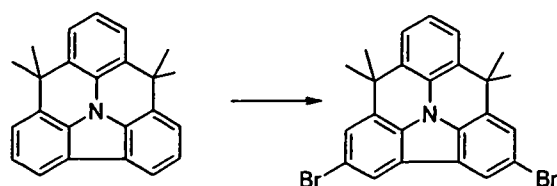
實 施 例 1: 6- 溴 -8,8-二 甲 基 -8H-吲 哚 並 [3,2,1-de] 吡 啶



先 將 6.3 g (22.2 mmol) 之 8,8-二 甲 基 吲 哚 並 [3,2,1-de] 吡 啶 導 入 150 ml CH_2Cl_2 中 。 隨 後 在 排 除 光 線 下 於 -15°C 逐 滴 添 加 8 g (45.1 mmol) 之 NBS 於 100 ml 乙 腈 中 之 溶 液 , 使 混 合 物 到 達 室 溫 , 於 此 溫 度 攪 拌 另 外 4 h 。 隨 後 將 150 ml 水 添 加 至 混 合 物 , 隨 後 以 CH_2Cl_2 萃 取 。 有 機 相 以 MgSO_4 乾 燥 , 於 真 空 中 移 除 溶 劑 。 產 物 藉 以 熱 己 烷 攪 拌 且 抽 氣 過 濾 。

產 量 : 4.5 g (12 mmol) , 理 論 值 的 57% , 依 據 $^1\text{H-NMR}$ 之 純 度 約 97% 。

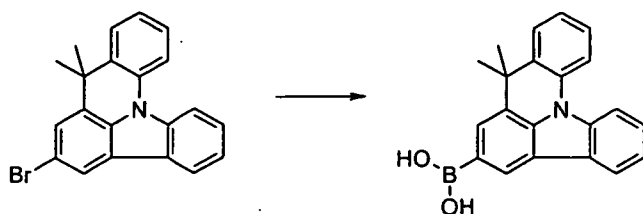
實施例 2: 2,5-二溴-7,7,11,11-四甲基-7H,11H-苯並[1,8]吡啶並[2,3,4,5,6-de]吡啶



先將 7.18 g (22.2 mmol) 之 7,7,11,11-四甲基-7H,11H-苯並[1,8]吡啶並[2,3,4,5,6-de]吡啶導入 150 ml CH₂Cl₂中。之後，在排除光下於 0℃ 下逐滴添加 8 g (45.1 mmol) 之 NBS 於 100 ml CH₂Cl₂中之溶液，使混合物回到室溫，於此溫度攪拌另外 4 h。之後將 150 ml 水添加至混合物，隨後以 CH₂Cl₂萃取。有機相以 MgSO₄乾燥，於真空中移除溶劑。產物藉以熱己烷攪拌且抽氣過濾。

產量：8.1 g (16 mmol)，理論值之 70%，根據 ¹H-NMR 之純度約 98%。

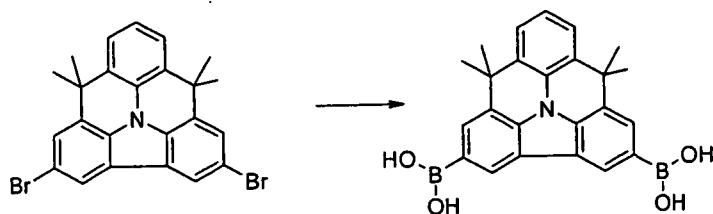
實施例 3: 8,8-二甲基-8H-吡啶並[3,2,1-de]吡啶-6-羧酸



將 93.9 g (259 mmol) 之 6-溴-8,8-二甲基-8H-吡啶並[3,2,1-de]吡啶溶於 1500 ml 無水 THF 中，於 -70℃ 逐滴添加 135 ml (337 mmol) 之正丁基鋰於環己烷中之 2.5 M 溶液，1 h 後，逐滴添加 37 ml 硼酸三甲酯 (336 mmol)，以 1

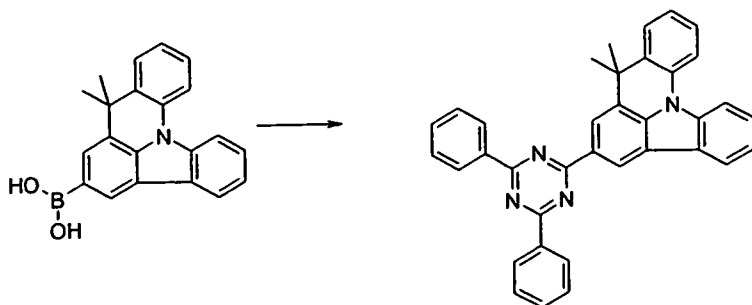
h 期間使混合物回到室溫，移除溶劑，殘留物（根據 ^1H -NMR 係均勻）不進一步純化的使用於後續反應中。產量為 77 克（235 毫莫耳），對應於理論值之 91%。

實施例 4：7,7,11,11-四甲基-7H,11H-苯並[1,8]吡啶並[2,3,4,5,6-de]吡啶-2,5-雙硼酸



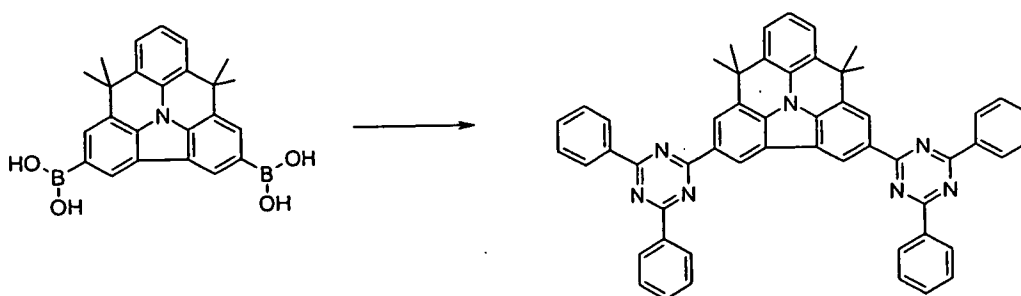
將 56.2 g (154 mmol) 之 2,5-二溴-7,7,11,11-四甲基-7H,11H-苯並[1,8]吡啶並[2,3,4,5,6-de]吡啶溶於 1400 ml 無水 THF 中，在 -70°C 下逐滴添加 162 ml (404 mmol) 之正丁基鋰於環己烷中之 2.5 M 溶液，1 h 之後，逐滴添加 44.4 ml 硼酸三甲酯 (403 mmol)，以 1 h 期間使混合物回到 RT，移除溶劑，且殘留物（根據 ^1H -NMR 係均勻）不進一步純化的使用於後續步驟。產量為 33 克（80 毫莫耳），對應於理論值之 69%。

實施例 5：6-(4,6-二苯基-1,3,5-三吡嗪-2-基)-8,8-二甲基-8H-吡啶並[3,2,1-de]吡啶



將 36 g (110.0 mmol) 之 8,8-二甲基-8H-吡啶並 [3,2,1-de]吡啶-6-硼酸、29.5 g (110.0 mmol) 之 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三吡及 44.6 g (210.0 mmol) 之磷酸三鉀懸浮於 500 ml 甲苯、500 ml 二噁烷及 500 ml 水中。將 913 毫克 (3.0 毫莫耳) 之三-鄰-甲基磷及後續 112 毫克 (0.5 毫莫耳) 之乙酸鉀 (II) 添加至此懸浮液，反應混合物於回流下加熱 16 小時。冷卻後，分離出有機相，經矽膠過濾，以 200 毫升水洗滌三次，之後蒸發至乾。殘留物自甲苯且自二氯甲烷/異丙醇再結晶，最後於高度真空中昇華，純度為 99.9%。產量為 46 g (89 mmol)，對應於理論值之 83%。

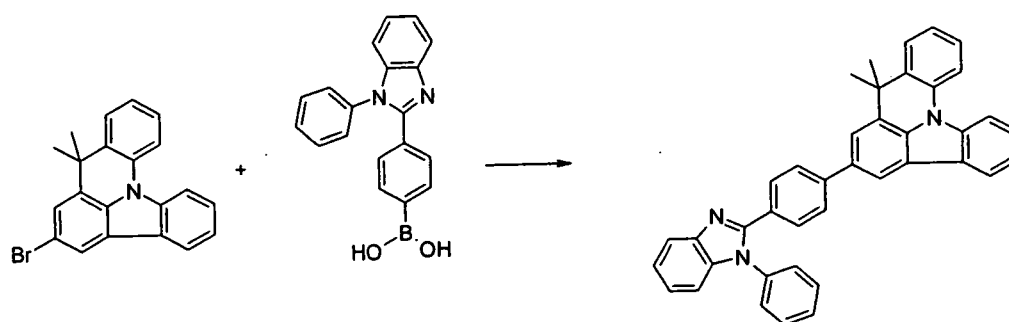
實施例 6: 2,5-Bis (4,6-二苯基-1,3,5-三吡-2-基) -7,7,11,11-tetra 甲基-7H,11H-苯並 [1,8]吡啶並 [2,3,4,5,6-de]吡啶



將 22.6 g (55 mmol) 之 7,7,11,11-四甲基-7H,11H-苯並 [1,8]吡啶並 [2,3,4,5,6-de]吡啶-2,5-雙硼酸，29.5 g (110.0 mmol) 之 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三吡及 44.6 g (210.0 mmol) 之磷酸鉀懸浮於 500 ml 甲苯、500 ml 二噁烷及 500 ml 水中。將 913 毫克 (3.0 毫莫耳) 之三-鄰-甲基磷

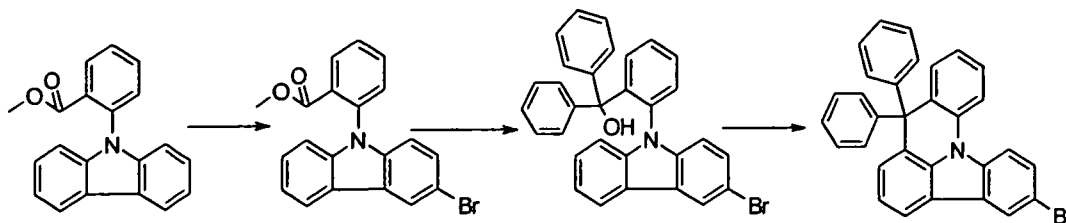
磷及後續 112 毫克 (0.5 毫莫耳) 之乙酸鈮 (II) 添加至此懸浮液，反應混合物於回流下加熱 16 小時。冷卻後，分離出有機相，經矽膠過濾，以 200 毫升水洗滌三次，之後蒸發至乾。殘留物自甲苯且自二氯甲烷/異丙醇再結晶，最後於高度真空中昇華，純度為 99.9%。產率為 30 g (38 mmol)，對應於理論值之 72%。

實施例 7: [6-(1-苯基-1H-苯並咪唑-2-基)苯基]-8,8-二甲基-8H-吡啶並[3,2,1-de]呔



在劇烈攪拌下將 0.27 g (0.9 mmol) 之三-鄰甲苯基磷及隨後 33.5 mg (0.15 mmol) 之乙酸鈮 (II) 添加至 10.1 g (28 mmol) 之 6-溴-8,8-二甲基-8H-吡啶並[3,2,1-de]呔及 9.42 g (30 mmol) 之苯並咪唑酮酸及 7.8 g (31.5 mmol) 之磷酸鉀水合物於 7.5 ml 二噁烷、15 ml 甲苯及 18 ml 水之混合物中的脫氣懸浮液中。回流下加熱 5h 後，使混合物冷卻。抽氣過濾沉澱物，以 10 ml 乙醇/水 (1:1, v:v) 洗滌三次且以 5ml 乙醇洗滌三次，之後於真空中乾燥且自二噁烷再結晶。產量：12.46 g (22.5 mmol)，理論值之 81%，根據 $^1\text{H-NMR}$ 之純度約 99.9%。

實施例 8: 3-溴-8,8-二苯基-8H-吲哚並[3,2,1-de]吡啶



a) 2-(3-溴-9H-吡唑)苯甲酸甲酯

62 g (207 mmol) 之 2-(9H-吡唑)苯甲酸甲酯於 2000 ml DMF 中冷卻至 -10°C ，分批添加 37.3 g (207 mmol) 之 NBS，混合物於室溫攪拌 6h。之後將 500 ml 水添加至混合物，隨後以 CH_2Cl_2 萃取。有機相以 MgSO_4 乾燥，於真空中移除溶劑。產物藉以熱甲苯攪拌洗滌且抽氣過濾。產量：72 g (190 mmol)，理論值之 92%，根據 $^1\text{H-NMR}$ 之純度約 98%。

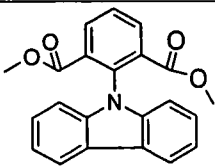
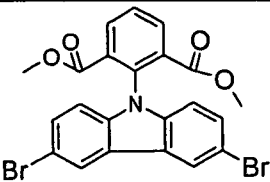
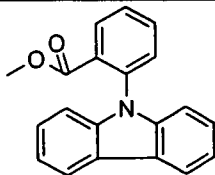
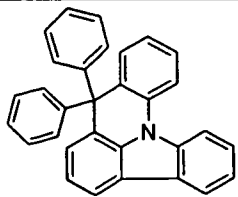
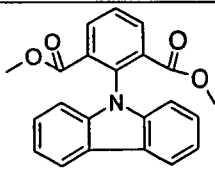
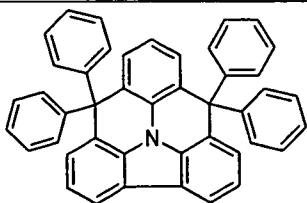
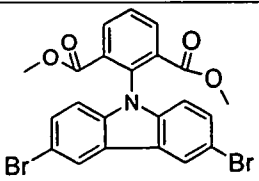
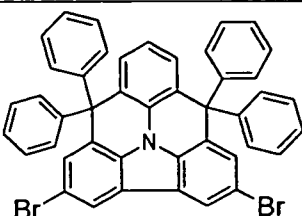
b) [2-(3-溴吡唑-9-基)苯基]二苯基甲醇

先將 21.3 g (86.7 mmol) 之氯化銻 (III) 導入 250 ml THF 中。30 g (78.9 mmol) 之 2-(3-溴-9H-吡唑)苯甲酸甲酯溶於 600 ml 無水 THF 中，於室溫下逐滴添加至此溶液，混合物攪拌 2.5 h。將混合物冷卻至 0°C ，添加 118.3 ml (236 mmol) 之溴化苯基鎂於 THF 中之 2 M 溶液，混合物攪拌隔夜。反應完全時，於 -30°C 下謹慎以甲醇驟冷。將反應溶液濃縮成三分之一，添加 1 l 之 CH_2Cl_2 ，洗滌混合物，有機相以 MgSO_4 乾燥並蒸發。產量：38.7 g (76.7 mmol)，理論值之 97%，根據 $^1\text{H-NMR}$ 之純度約 94%。

c) 3-溴-8,8-二苯基-8H-吡啶並[3,2,1-de]吡啶

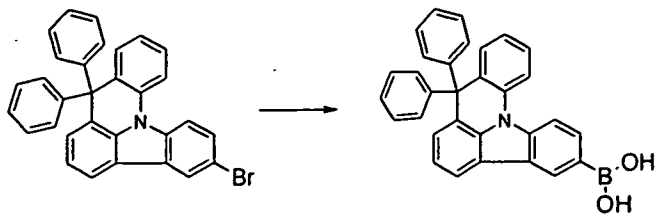
38.7 g (76.7 mmol) 之 2-[2-(3-溴吡啶-9-基)苯基]-二苯基-methanol 溶於 750 ml 脫氣二氯甲烷中，添加 49.6 g 聚磷酸及 33 ml 甲磺酸，混合物於 60℃ 加熱 1h。將此批物質冷卻，添加水。固體沉澱析出，將質溶於 CH₂Cl₂/THF (1:1) 中。使用 20% NaOH 謹慎的將溶液調鹼，分相，且以 MgSO₄ 乾燥。所得固體藉與庚烷一起攪拌而加以洗滌。產量：22 g (45 mmol)，理論值之 59%，根據 ¹H-NMR 之純度約 95%。

同理製得下列化合物：

實施例	起始物質	產物	產率
9			63%
10			71%
11			59%
12			56%

實施例 13：8,8-二苯基-8H-吡啶並[3,2,1-de]吡啶-6-酮

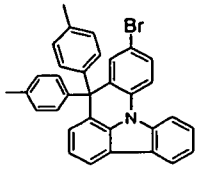
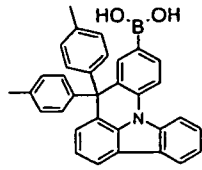
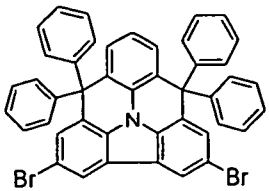
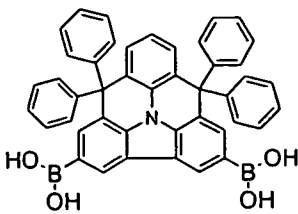
酸



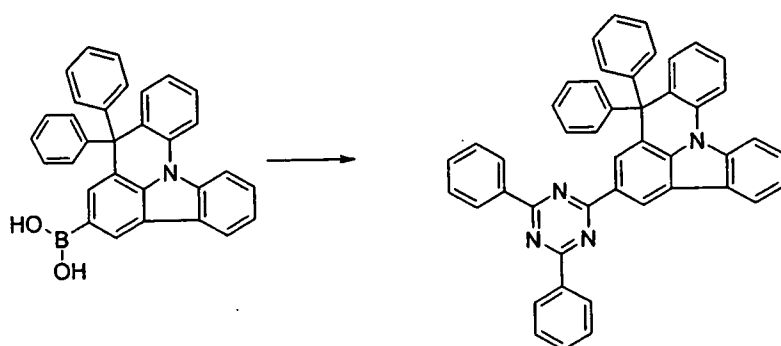
125.9 g (259 mmol) 之 溴 -8,8- 二 苯 基 -8H- 吲 哚 並 [3,2,1-de] 吡 啶 溶 於 1500 ml 無 水 THF 中 ， 於 -70℃ 逐 滴 添 加 135 ml (337 mmol) 之 2.5 M 正 丁 基 鋰 於 環 己 烷 中 溶 液 ， 1 h 後 ， 逐 滴 添 加 37 ml 硼 酸 三 甲 酯 (336 mmol) ， 以 1 h 期 間 使 混 合 物 回 到 室 溫 ， 移 除 溶 劑 ， 殘 留 物 (根 據 ¹H-NMR 係 均 勻) 不 進 一 步 純 化 的 使 用 於 後 續 反 應 中 。

產 量 ： 87.6 g (194 mmol) ， 理 論 值 的 75% ， 根 據 ¹H-NMR 之 純 度 約 96% 。

同 理 製 得 下 列 化 合 物 ：

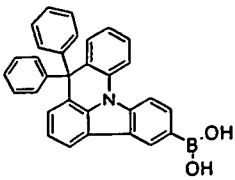
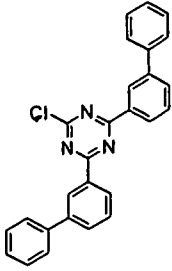
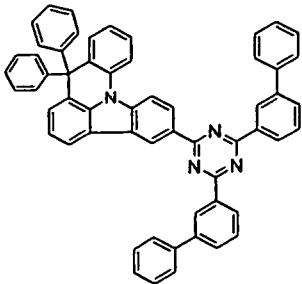
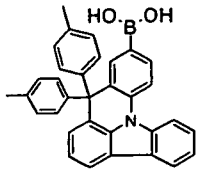
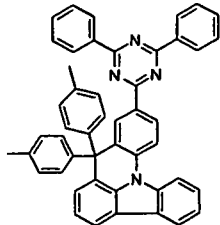
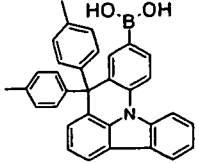
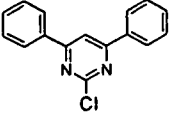
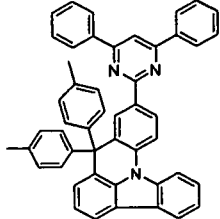
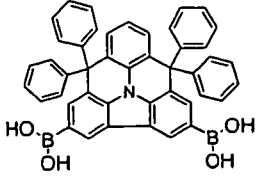
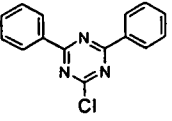
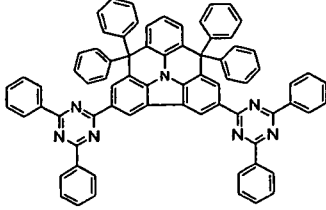
實施例	起始物質	產物	產率
14	 J.Mater.Chem.2009,19, 7661-7665		61%
15			55%

實 施 例 16： 6- (4,6- 二 苯 基 -1,3,5- 三 吡 啶 -2- 基) -8,8- 二 苯 基 -8H- 吲 哚 並 [3,2,1-de] 吡 啶

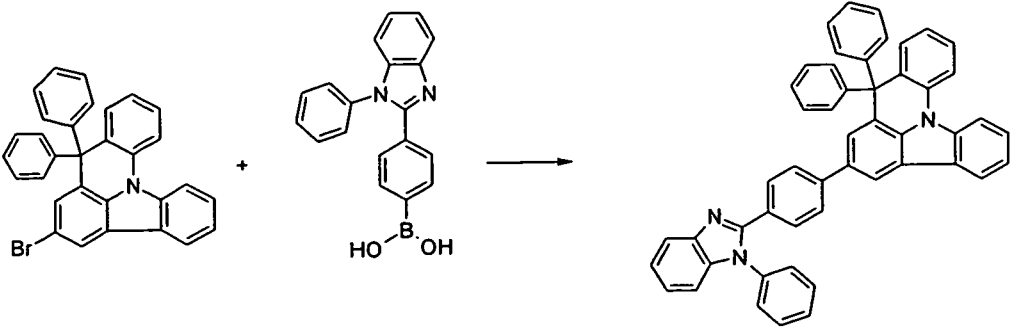


將 20 g (44 mmol) 之 8,8-二苯基-8H-吲哚並[3,2,1-de]吡啶-6-硼酸、11.7 g (44 mmol) 之 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三吡及 2.9 g (27.4 mmol) 之碳酸鈉懸浮於 70 ml 甲苯、70 ml 二噁烷及 50 ml 水中。將 1.44 毫克 (1.24 毫莫耳) 之 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 添加至此懸浮液，反應混合物於回流下加熱 16 h。冷卻後，分離出有機相，經矽膠過濾，以 200 毫升水洗滌三次，之後蒸發至乾。殘留物自甲苯且自二氯甲烷/異丙醇再結晶，最後於高度真空中昇華，純度為 99.9%。產量為 22.4 克 (35 毫莫耳)，對應於理論值之 80%。

同理製得下列化合物：

實施例	起始物質 1	起始物質 2	產物	產率
17				67%
18				72%
19				61%
20				66%

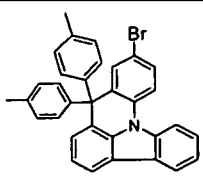
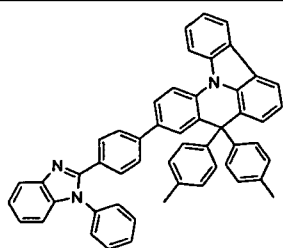
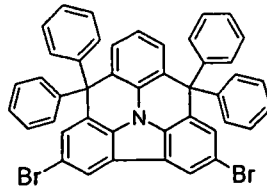
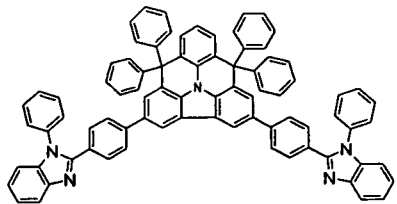
實施例 21：8,8-二苯基-6-[4-(1-苯基-1H-苯並咪唑-2-基)苯基]-8H-吲哚並[3,2,1-de]吡啶



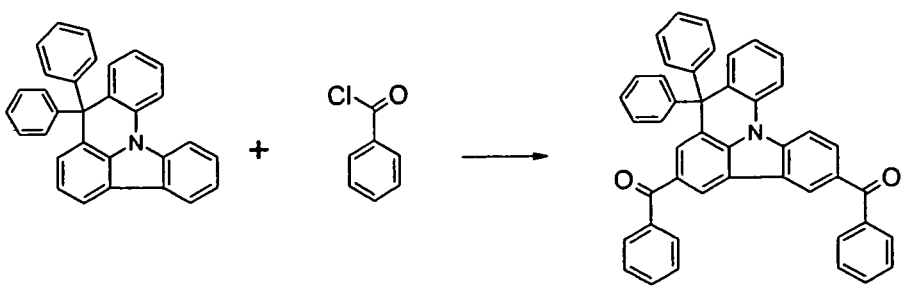
在劇烈攪拌下將 0.27 g (0.9 mmol) 之三-鄰甲苯基膦及隨後 33.5 mg (15 mmol) 之乙酸鈣 (II) 添加至 13.6 g

(28 mmol) 之 3-溴 -8,8-二 苯 基 -8H-吡 啶 並 [3,2,1-de] 呔 啶
、 9.42 g (30 mmol) 之 苯 並 咪 唑 酮 酸 及 7.8 g (31.5 mmol)
) 之 磷 酸 鉀 水 合 物 於 7.5 ml 二 噁 烷 、 15 ml 甲 苯 及 18 ml 水
之 混 合 物 中 的 脫 氣 懸 浮 液 中 。 回 流 下 加 熱 5h 後 , 使 混 合 物
冷 卻 。 抽 氣 過 濾 沉 澱 物 , 以 10 ml 乙 醇 / 水 (1:1, v:v) 洗 滌
三 次 且 以 5ml 乙 醇 洗 滌 三 次 , 之 後 於 真 空 中 乾 燥 且 自 二 噁
烷 再 結 晶 。 產 量 : 16 g (23 mmol) , 理 論 值 的 85% , 根 據
¹H-NMR 之 純 度 約 99.9% 。

同 理 製 得 下 列 化 合 物 :

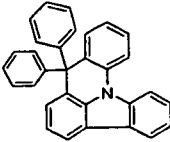
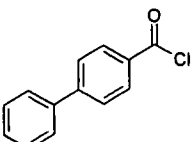
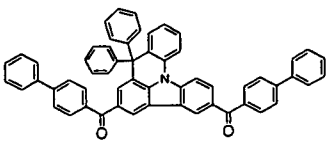
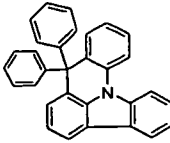
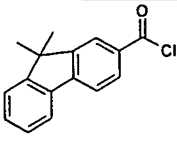
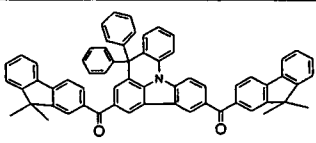
實施例	起始物質	產物	產率
22	 J.Mater.Chem.2009,19, 7661-7665		73%
23			65%

實 施 例 24: (8,8-二 苯 基 -8H-吡 啶 並 [3,2,1-de] 呔 啶 -3-
基) 苯 基 -甲 酮

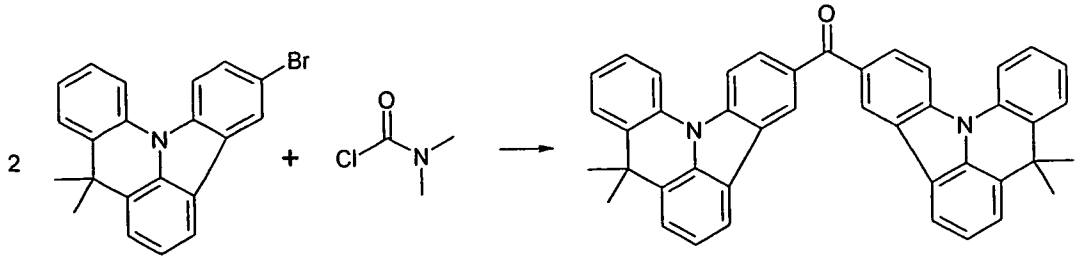


6.1 g (18 mmol) 之 8,8-二 苯 基 -8H-吡 啶 並 [3,2,1-de]-
吡 啶 於 40 ml 氯 仿 中 之 脫 氣 溶 液 冷 卻 至 0°C , 添 加 5 g (37
mmol) 之 AlCl₃ 。 隨 後 於 此 溫 度 逐 滴 添 加 3.9 g 苯 甲 酰 氯 ,
混 合 物 攪 拌 8 h 。 將 50 ml 水 添 加 至 混 合 物 , 分 離 有 機 相 ,
經 矽 膠 過 濾 , 且 蒸 發 至 乾 。 殘 留 物 自 甲 苯 且 自 二 氯 甲 烷 /
異 丙 醇 再 結 晶 , 最 後 於 高 度 真 空 中 昇 華 , 純 度 為 99.9% 。
產 量 為 13.7 克 (27 mmol) , 對 應 於 理 論 值 之 90% 。

同 理 製 得 下 列 化 合 物 :

實施例	起始物質 1	起始物質 2	產物	產率
25				72%
26				83%

實 施 例 27: 雙 - (8,8-二 甲 基 -8H-吡 啶 並 [3,2,1-d,e] 吡
啶 -3-基) 甲 酮



於 -78°C 將 正 丁 基 鋰 (26.6 ml 之 2.0 N 己 烷 溶 液) 添 加
至 3-溴 -8,8-二 甲 基 -8H-吡 啶 並 [3,2,1-de] 吡 啶 (15.4 g, 43
mmol) 於 THF (250 ml) 中 之 溶 液 , 混 合 物 於 此 溫 度 攪 拌
1 h , 添 加 二 甲 基 甲 酰 基 氯 (2.0 ml, 21 mmol) 於 THF (2

ml) 中之溶液。於 -78°C 攪拌另外 2 h 後，反應混合物緩緩溫至室溫且添加至冰-水中。過濾分離出形成之沉澱物，藉由自二噁烷重複再結晶加以純化。最後於高度真空中昇華 ($T = 350^{\circ}\text{C}$, $p = 7 \times 10^{-5} \text{ mbar}$) 產生純度 99.9% 之產物 (5.2 g, 20%)。

實施例 28: OLED 之製造

本發明 OLED 及先前技術 OLED 係藉由根據 WO 04/058911 之一般方法製造，其適於此處所述之狀況（層厚變化，所使用材料）。

以下實施例 29 至 55 呈現各種 OLED 之結果（參見表 1 至 3）。已塗覆有厚 150 nm 之經結構化 ITO（氧化銦錫）的玻璃板塗覆 20 nm PEDOT（聚（3,4-伸乙二氧基-2,5-噻吩），自水旋塗；購自 H.C. Starck, Goslar, Germany）以改善加工處理。此等經塗覆玻璃板形成基板，以施加 OLED。OLED 基本上具有下列層結構：基板 / 電洞傳輸層（HTL） / 電子阻隔層（EBL） / 發光層（EML） / 視情況使用之電洞阻隔層（HBL） / 電子傳輸層（ETL） / 視情況使用之電子注入層（EIL）及最後陰極。藉厚度 100 nm 之鋁層形成陰極。OLED 之精確結構係顯示於表 1。用以製造 OLED 之材料顯示於表 2。

於真空槽中藉熱氣相沈積施加所有材料。此情況下，發光層始終係以至少一種基質材料（主體材料）及發光摻雜劑（發光體）組成，該摻雜劑係與基質材料或材料等以

特定體積比例藉共同蒸發摻合。此處之資料諸如 H3:CBP:TER1 (55%:35%:10%) 係意指層中存有體積比 55%之材料 H3，CBP存在比例為 35%，而 TER1存在比例為 10%。相同的，電子傳輸層同樣亦可由兩種材料之混合物組成。

該 OLED藉標準方法決定特徵。為達此目的，以亮度密度函數測定且自電流-電壓-亮度特徵線 (IUL特徵線) 計算電發光光譜、電流效率 (以 cd/A測量) 、功率效率 (以 lm/W測量) 及外部量子效率 (EQE，以百分比測量) 及使用壽命。使用壽命係定義為發光密度自特定起始發光密度降低至特定比例後的時間。LD80係意指該使用壽命係為發光密度降至起始發光密度之 80%的時間，即自例如 4000 cd/m²至 3200 cd/m²。

下文更詳細地說明某些實施例，以闡釋本發明化合物之優點。然而，應指出此僅代表經選擇之所示數據。如表中所示，使用下文未詳細提及之本發明化合物亦達成超越先前技術之明顯改善，在某些情況下，在所有參數中皆可觀察到，在某些情況下，僅可觀察到效率或電壓或使用壽命的改善。然而，該等參數中恰有一個得到改善係代表明顯進步，因為不同之應用需要針對不同參數最佳化。

本發明化合物作為磷光 OLED中基質材料的用途

本發明化合物特別可用為供磷光摻雜劑使用之基質材料 (主體材料) 。此處使用化合物 H2及 H3。化合物 H1及

H4係用以作為與先前技術之比較。包含綠色發光摻雜劑TEG1且顯示紅色－發光摻雜劑。OLED所用之結果係出示於表3。實施例29至32A顯示包含根據先前技術材料之OLED且作為對照例。

使用本發明化合物作為紅色及綠色發射之OLED的基質材料之優點是增加使用壽命，同時降低操作電壓，結果功率效率大幅增高（參見實施例33-38）。因此，與先前技術H1比較下使用壽命增長55%，功率效率亦極明顯的改善，即約40%（參考實施例38及32）。在綠色發光OLED中使用H2時，此等參數之改善亦極明顯，但在H3情況下，有時稍微較少。與先前技術H4比較下，本發明化合物在效率、電壓及使用壽命展現較大幅度之改善。

當係紅光發射時，H2展現稍優於H3之特徵數據，此時功率效率增加最高達30%，使用壽命較先前技術改善約35%（參考實施例35及30）。

尤其，在橋Y上經苯環取代之化合物亦展現良好之性能數據。因此，例如，H5展現較H3為佳的實際使用壽命，與H3比較，實質上相同之功率效率（實施例41及47）。同理適用於H2與H9之比較（實施例35及36）。

本發明化合物作為電子傳輸材料之用途

本發明化合物另外可用為電子傳輸材料。此情況使用化合物ETM2。使用化合物Alq₃及ETM1與先前技術比較。實施例29至32A顯示包含根據先前技術材料之OLED且作為

對照例。與先前技術比較下，本發明化合物在使用作為電子傳輸材料時，因為改良之效率及較低之操作電壓而與眾不同。

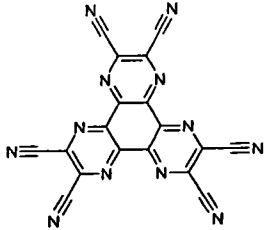
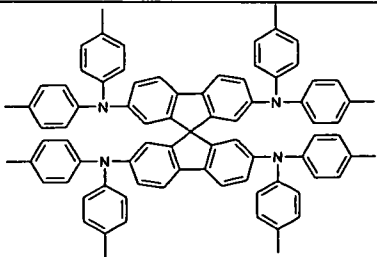
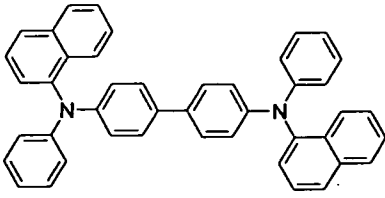
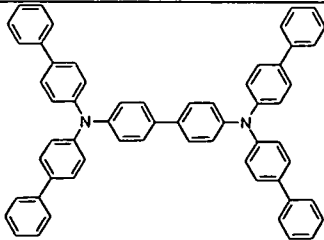
若使用由LiF構成之電子注入層，則使用ETM2與Alq₃比較之下，由於較低的操作電壓（比較實施例29及39），使得電流效率改善約10%，尤其是功率效率改善約30%。若採用ETM2及LiQ作為電子傳輸層（實施例40），則電流效率可自54 cd/A增至61 cd/A。連同稍微較低之操作電壓，經由使用本發明化合物ETM2（比較實施例40與實施例32）而使功率效率大幅增加約20%。在兩情況下（實施例39及40），使用ETM2時之組件使用壽命皆較使用先前技術電子傳輸材料者稍長。若使用在橋鏈上含有苯環之化合物H11作為ETM，與橋上含甲基之化合物ETM2比較，可發現使用壽命稍有改善，而其他性能數據保持約略相同（實施例55及40）。

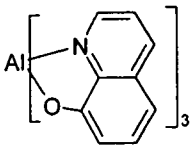
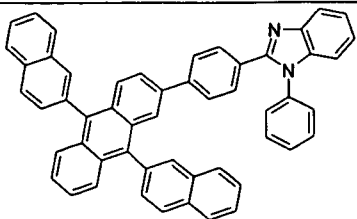
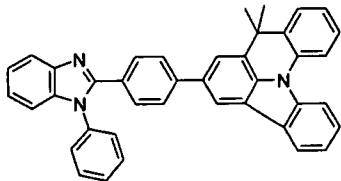
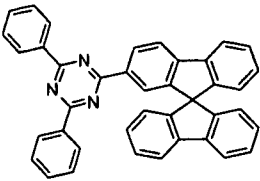
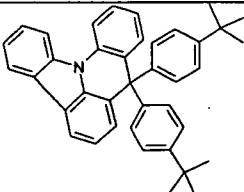
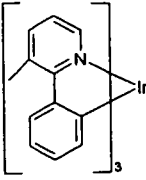
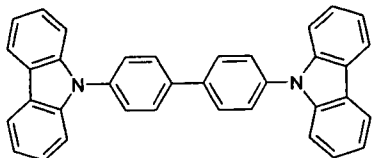
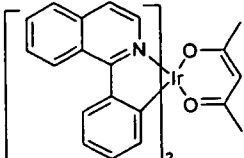
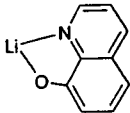
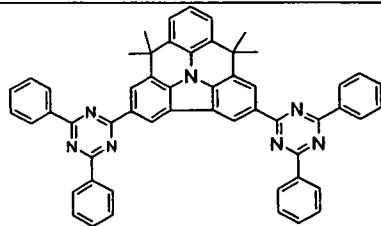
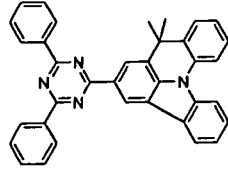
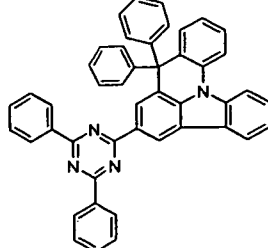
表1：OLED之結構

實施例	HTL 厚度	EBL 厚度	EML 厚度	HBL 厚度	ETL 厚度	EIL 厚度
29 (對照組)	HTM1 20 nm	NPB 20 nm	H1:TER1 (85%:15%) 30 nm	---	Alq ₃ 20 nm	LiF 1 nm
30 (對照組)	HTM1 20 nm	NPB 20 nm	H1:CBP:TER1 (45%:45%:10%) 30 nm	H1 10 nm	Alq ₃ 20 nm	LiF 1 nm
31 (對照組)	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H1:TEG1 (90%:10%) 30 nm	H1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
32 (對照組)	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H1:TEG1 (90%:10%) 30 nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
32A (對照組)	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H4:TEG1 (90%:10%) 30 nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
33	HTM1 20 nm	NPB 20 nm	H2:TER1 (85%:15%) 30 nm	---	Alq ₃ 20 nm	LiF 1 nm
34	HTM1 20 nm	NPB 20 nm	H3:TER1 (85%:15%) 30 nm	---	Alq ₃ 20 nm	LiF 1 nm
35	HTM1 20 nm	NPB 20 nm	H2:CBP:TER1 (45%:45%:10%) 30 nm	H1 10 nm	Alq ₃ 20 nm	LiF 1 nm
36	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H2:TEG1 (90%:10%) 30 nm	H1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
37	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H3:TEG1 (90%:10%) 30 nm	H1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
38	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H3:TEG1 (90%:10%) 30 nm	---	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
39	HTM1 20 nm	NPB 20 nm	H1:TER1 (85%:15%) 30 nm	---	ETM2 20 nm	LiF 1 nm
40	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H1:TEG1 (90%:10%) 30 nm	---	ETM2:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
41	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H5:TEG1 (90%:10%) 30 nm	H1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
42	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H6:TEG1 (90%:10%) 30 nm	H1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
43	HTM1 20 nm	NPB 20 nm	H7:TER1 (85%:15%) 30 nm	---	Alq ₃ 20 nm	LiF 1 nm
44	HTM1 20 nm	NPB 20 nm	H8:TER1 (85%:15%) 30 nm	---	Alq ₃ 20 nm	LiF 1 nm
45	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H9:TEG1 (90%:10%)	H1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%)	---

			30 nm		40 nm	
46	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H10:TEG1 (90%:10%) 30 nm	H1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
47	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H11:TEG1 (90%:10%) 30 nm	H1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
48	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H12:TEG1 (90%:10%) 30 nm	H1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
49	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H13:TEG1 (90%:10%) 30 nm	H1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
50	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H14:TEG1 (90%:10%) 30 nm	H1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
51	HTM1 20 nm	NPB 20 nm	H15:TER1 (85%:15%) 30 nm	---	Alq ₃ 20 nm	LiF 1 nm
52	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H16:TEG1 (90%:10%) 30 nm	H1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
53	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H14:IC1:TEG1 (30%:60%:10%) 30 nm	H1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
54	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H16:IC1:TEG1 (30%:60%:10%) 30 nm	H1 10 nm	ETM1:LiQ (50%:50%) 40 nm	---
55	HTM1 160 nm	EBM1 20 nm	H1:TEG1 (90%:10%) 30 nm	---	H11:LiQ (50%:50%) 40 nm	---

表2：所使用材料之結構式

	
HIL1	HTM1
	
NPB	EBM1

	
Alq ₃	ETM1
	
ETM2	H1
	
H4	TEG1
	
CBP	TER1
	
LiQ	H2
	
H3	H5

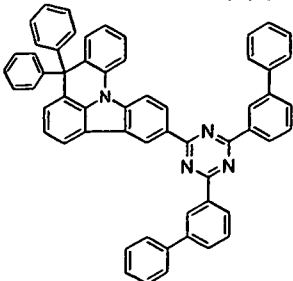
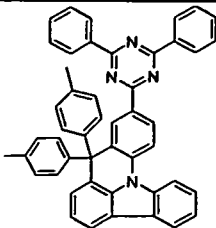
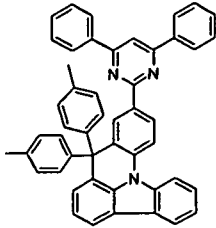
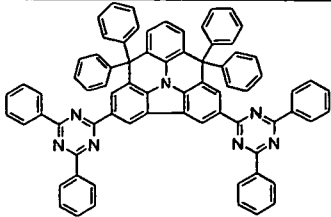
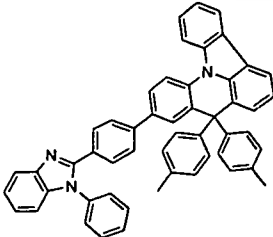
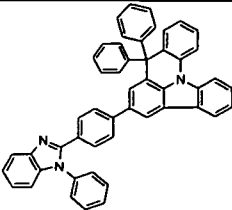
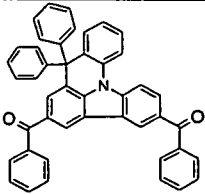
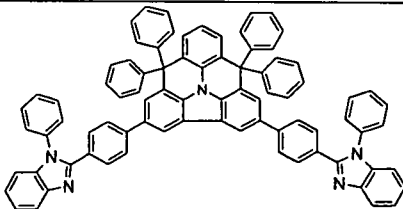
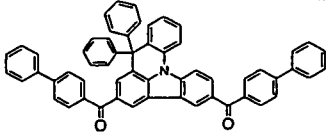
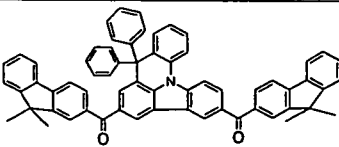
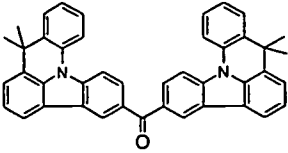
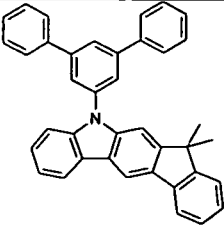
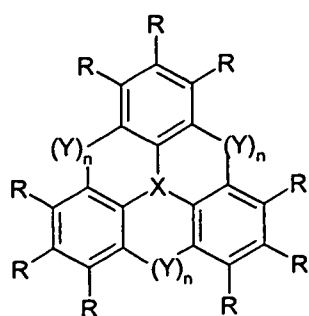
	
H6	H7
	
H8	H9
	
H10	H11
	
H12	H13
	
H14	H15
	
H16	IC1

表3：本發明化合物於磷光OLED中作為基質材料及ETM的用途

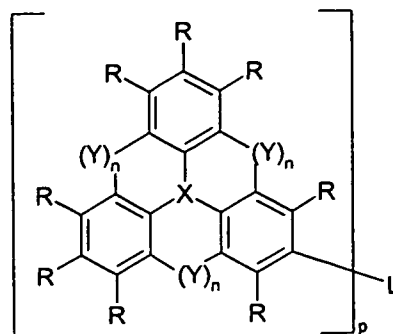
實施例	1000cd/m ² 之電壓	於1000d/m ² 之效率	於1000cd/m ² 之效率	於1000cd/m ² 之CIE x/y	LD80,來自 4000 cd/m ²
29(對照組)	5.0 V	7.2 cd/A	4.5 lm/W	0.69/0.31	230 h
30(對照組)	5.2 V	8.1 cd/A	4.9 lm/W	0.68/0.32	250 h
31(對照組)	4.7 V	55 cd/A	37 lm/W	0.36/0.61	440 h
32(對照組)	4.6 V	54 cd/A	37 lm/W	0.37/0.60	400 h
32A(對照組)	4.9 V	46 cd/A	30 lm/W	0.37/0.60	270 h
33	4.6 V	8.4 cd/A	5.7 lm/W	0.69/0.31	310 h
34	4.6 V	8.2 cd/A	5.6 lm/W	0.68/0.31	330 h
35	4.8 V	9.8 cd/A	6.4 lm/W	0.69/0.32	340 h
36	3.7 V	59 cd/A	50 lm/W	0.36/0.60	590 h
37	3.6 V	58 cd/A	51 lm/W	0.36/0.61	670 h
38	3.4 V	55 cd/A	51 lm/W	0.36/0.61	620 h
39	4.3 V	7.9 cd/A	5.8 lm/W	0.69/0.32	250 h
40	4.3 V	61 cd/A	45 lm/W	0.37/0.61	410 h
41	3.5 V	56 cd/A	50 lm/W	0.36/0.61	740 h
42	3.8 V	52 cd/A	44 lm/W	0.36/0.60	710 h
43	4.7 V	8.5 cd/A	5.7 lm/W	0.69/0.31	290 h
44	4.4 V	7.8 cd/A	5.5 lm/W	0.69/0.31	360 h
45	3.7 V	58 cd/A	49 lm/W	0.36/0.61	660 h
46	4.4 V	52 cd/A	37 lm/W	0.36/0.61	510 h
47	4.5 V	49 cd/A	34 lm/W	0.36/0.60	480 h
48	4.0 V	57 cd/A	44 lm/W	0.36/0.60	530 h
49	4.6 V	47 cd/A	32 lm/W	0.36/0.60	420 h
50	3.9 V	55 cd/A	44 lm/W	0.36/0.61	620 h
51	4.8 V	7.9 cd/A	5.2 lm/W	0.69/0.31	380 h
52	3.4 V	57 cd/A	53 lm/W	0.36/0.60	640 h
53	4.1 V	53 cd/A	41 lm/W	0.36/0.61	700 h
54	3.5 V	53 cd/A	47 lm/W	0.36/0.61	730 h
55	4.3 V	63 cd/A	45 lm/W	0.36/0.61	450 h

七、申請專利範圍：

1. 一種式 (1) 或式 (2) 之化合物：



式 (1)



式 (2)

其中以下適用於所使用之符號及指數：

X 在每一次出現時各相同或相異且係為 N、P 或 P=O；

Y 在每一次出現時各相同或相異且係為 C(R)₂、NR、O、S、C=O、C=S、C=NR、C=C(R)₂、Si(R)₂、BR、PR、AsR、SbR、BiR、P(=O)R、As(=O)R、Bi(=O)R、SO、SeO、TeO、SO₂、SeO₂、TeO₂ 或化學鍵，先決條件為在單一個單元中之基團 Y 並非同時所有三個皆代表單鍵；

R 在每一次出現時各相同或相異地選自 H、D、F、Cl、Br、I、CN、NO₂、N(Ar)₂、N(R¹)₂、C(=O)Ar、C(=O)R¹、P(=O)(Ar)₂、具有 1 至 40 個 C 原子之直鏈烷基、烷氧基或烷硫基或具有 3 至 40 個 C 原子之分支或環狀烷基、烷氧基或烷硫基或具有 2 至 40 個 C 原子之烯基或炔基，其中每一基團各可經一或多個基團 R¹ 所取代，其中一或多個非相鄰 CH₂ 基團可由以下基團置換：R¹C=CR¹、C≡C、Si(R¹)₂、Ge(R¹)₂、Sn(R¹)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR¹、

$P(=O)(R^1)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^1 、 O 、 S 或 $CONR^1$ ，且其中一或多個 H 原子可由以下基團置換： D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 或 NO_2 ，具有 5 至 80 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其可在各情況下可經一或多個基團 R^1 取代，具有 5 至 60 個芳族環原子的芳氧基或雜芳氧基，其可經一或多個基團 R^1 取代，或此等系統之組合，其中二或更多個相鄰取代基 R 可視情況形成單環或多環之脂族、芳族或雜芳族環系統，其可經一或多個基團 R^1 所取代；

R^1 在每次出現時各相同或相異且係選自 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 、 NO_2 、 $N(Ar)_2$ 、 $N(R^2)_2$ 、 $C(=O)Ar$ 、 $C(=O)R^2$ 、 $P(=O)(Ar)_2$ 、具有 1 至 40 個 C 原子之直鏈烷基、烷氧基或烷硫基或具有 3 至 40 個 C 原子之分支或環狀烷基、烷氧基或烷硫基或具有 2 至 40 個 C 原子之烯基或炔基，各基團可經一或多個基團 R^2 取代，其中一或多個不相鄰 CH_2 基團可置換成 $R^2C=CR^2$ 、 $C \equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^2$ 、 $P(=O)(R^2)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^2 、 O 、 S 或 $CONR^2$ 且其中一或多個 H 原子可置換為 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 或 NO_2 ；具有 5 至 80 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其可在各情況下經一或多個基團 R^2 取代；具有 5 至 60 個芳族環原子之芳氧基或雜芳氧基，其可經一或多個基團 R^2 取代；或此等系統之組合，其中二或更多個相鄰取代基 R 可選擇性的形成單環或多環之脂族、芳族或雜芳族環系統，其可經一或多個基團 R^2 取代；

R^2 係選自 H 、 D 、 F 、 CN 、具有 1 至 20 個 C 原子之脂

族烴基、具有 5 至 30 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其中一或多個 H 原子可由以下基團置換：D、F、Cl、Br、I 或 CN，其中二或更多個相鄰取代基 R^2 可彼此形成單環或多環之脂族、芳族或雜芳族環系統；

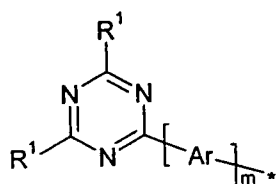
Ar 在每一次出現時各相同或相異且係為具有 5 至 30 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其可經一或多個非芳族基團 R^2 取代；此處鍵結至同一 N 原子或 P 原子之兩基團 Ar 亦可藉單鍵或選自 $N(R^2)$ 、 $C(R^2)_2$ 或 O 之橋彼此橋連；

L 係為具有 1 至 40 個 C 原子之二價或多價直鏈伸烷基、亞烷基、伸烷基氧基或硫伸烷基氧基或具有 3 至 40 個 C 原子之分支或環狀伸烷基、亞烷基、伸烷基氧基或硫伸烷基氧基或具有 2 至 40 個 C 原子之伸烯基或伸炔基，此等基團各可經一或多個基團 R^1 取代，其中一或多個不相鄰 CH_2 基團可置換成 $-R^1C=CR^1-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $Ge(R^1)_2$ 、 $Sn(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^1$ 、 $P(=O)R^1$ 、 $S=O$ 、 SO_2 、 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-CONR^1-$ 且其中一或多個 H 原子可置換為 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 ；或具有 5 至 80 個芳族環原子之至少二價芳族或雜芳族環系統，其可經一或多個基團 R^1 取代，或 $P(R^1)_{3-p}$ 、 $P(=O)(R^1)_{3-p}$ 、 $C(R^1)_{4-p}$ 、 $Si(R^1)_{4-p}$ 、 $N(Ar)_{3-p}$ 或二、三、四或五個此等系統的組合；或 L 係為化學鍵；

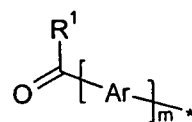
n 在每一次出現時各相同或相異且係為 0、1 或 2，其中，當 $n=0$ 時，存在氫或基團 R^1 而非 Y，先決條件為每單元有至少兩個指數 n 不等於 0；

p 係為 2、3、4、5 或 6，先決條件為 p 不大於 L 之最大價數；

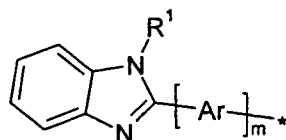
其特徵為至少一個基團 R 係代表下式 (3) 至 (6) 基團中之一：



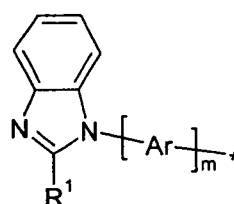
式 (3)



式 (4)

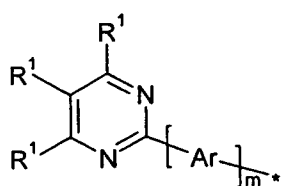


式 (5)

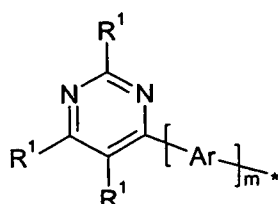


式 (6)

且 / 或至少一個基團 Y 係代表 N-R 且鍵結於氮之 R 係代表下式 (7) 至 (9) 之基團：



式 (7)

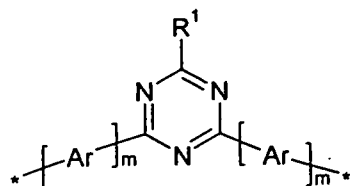


式 (8)

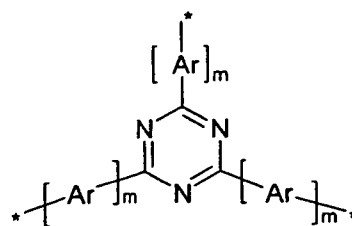


式 (9)

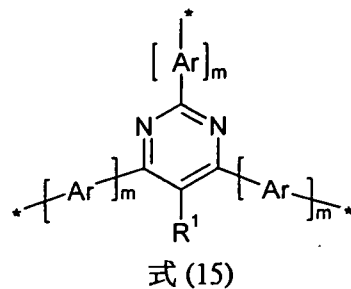
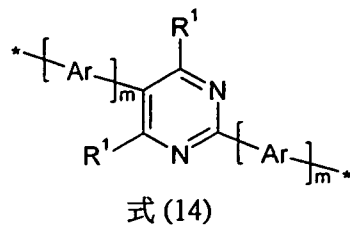
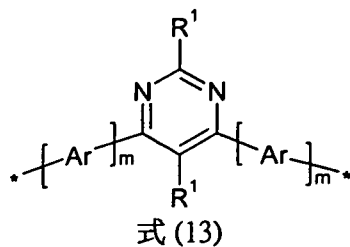
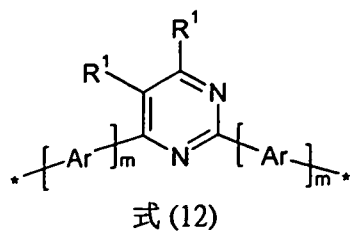
且 / 或至少一個基團 L 係代表下式 (10) 至 (15) 之基團：



式 (10)

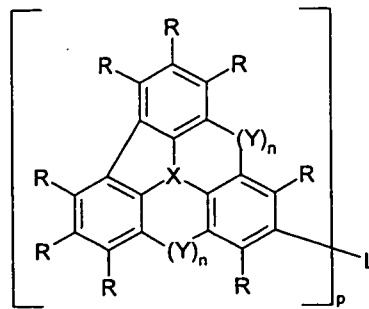
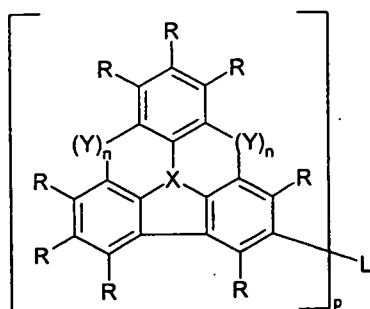
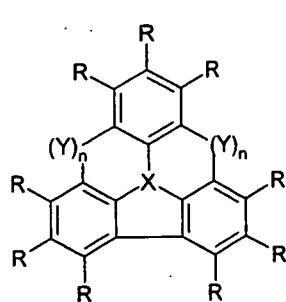


式 (11)



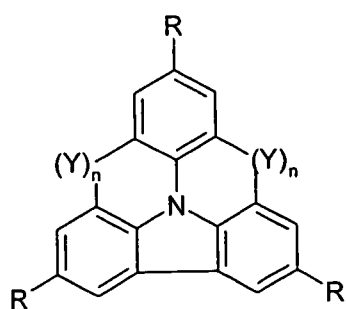
其中所使用之符號具有前示意義，且指數 m 係代表 0 或 1；* 於此係表示式 (3) 至 (15) 基團之鍵結位置。

2. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其具有式 (16)、(17) 或 (18)：

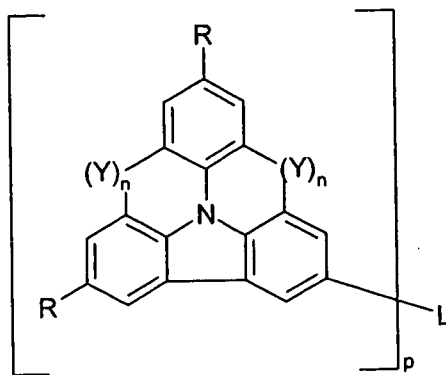


其中所使用之符號及指數具有如申請專利範圍第 1 項所示之意義。

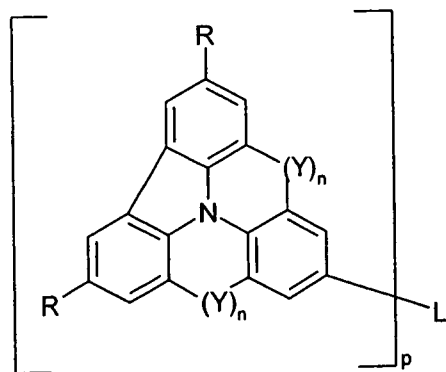
3. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其具有式 (19) 至 (24)：



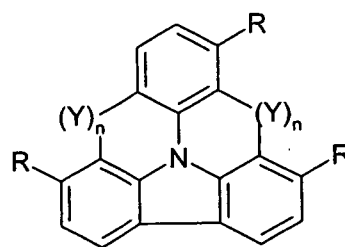
式 (19)



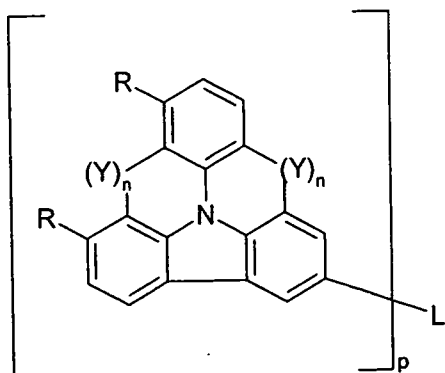
式 (20)



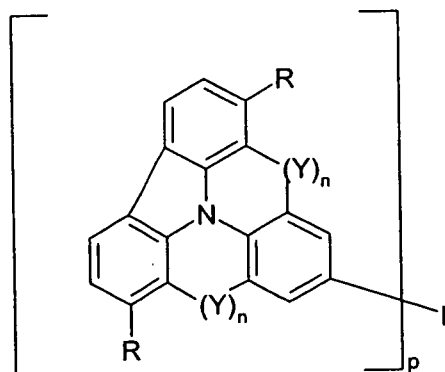
式 (21)



式 (22)



式 (23)



式 (24)

其中 Y 在每次出現時各相同或相異且代表 O、S、C(R)₂ 或 NR，或者此外其中一個 Y 代表單鍵，繪示為未經取代之 C 原子亦可經 D 而非 H 取代，其他符號及指數具有前示意義。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項的化合物，其中 L 係為具有 1 至 10 個 C 原子之至少二價直鏈伸烷基或具有 3

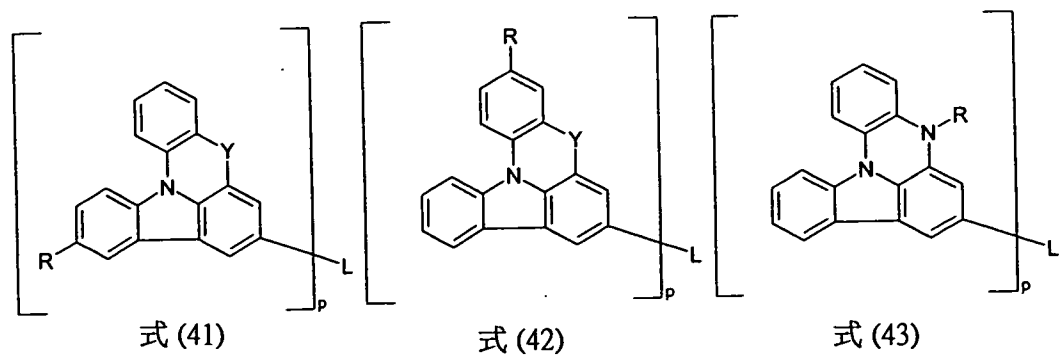
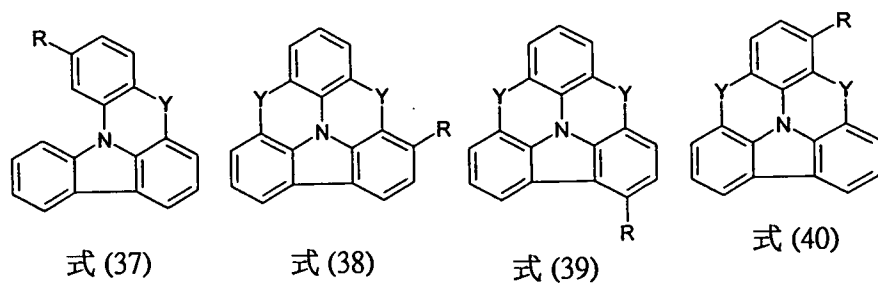
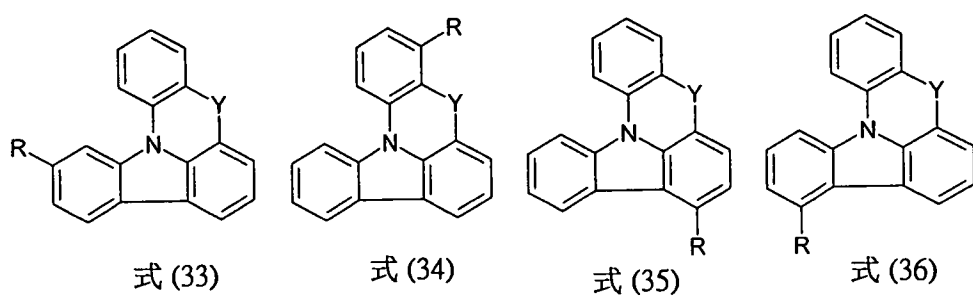
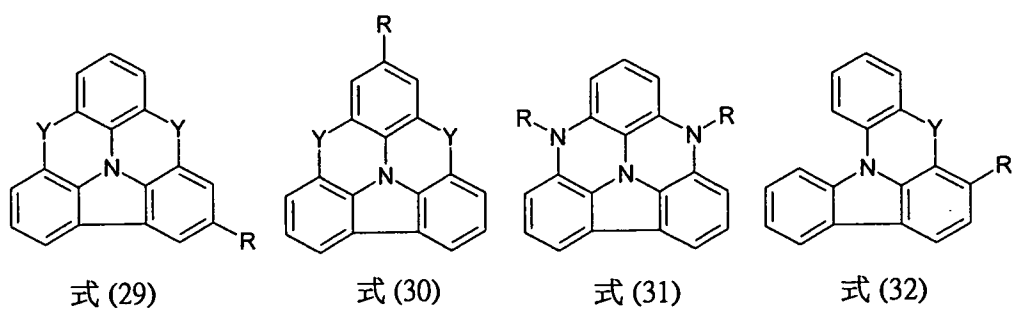
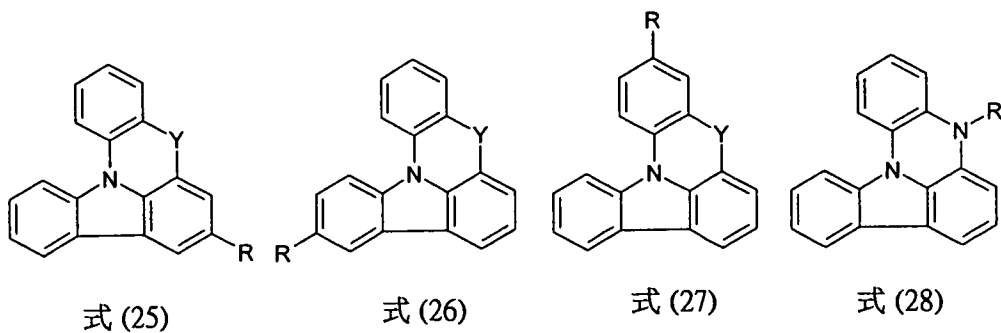
至 10 個 C 原子之分支或環狀伸烷基，此等基團各可經一或多個基團 R^1 取代，其中一或多個 H 原子可由 D 或 F 置換，或具有 5 至 24 個芳族環原子之至少二價芳族或雜芳族環系統，其可經一或多個基團 R^1 取代；或 L 係為化學鍵；或 L 係為具有式 (10) 至 (15) 中之一式的基團。

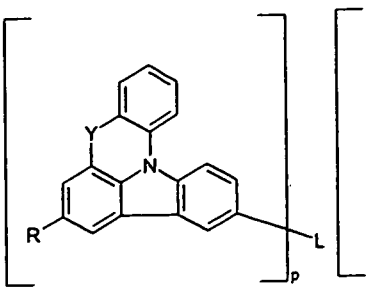
5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項的化合物，其中 R 在每次出現時各相同或相異且係選自 H、D、F、Cl、Br、CN、 $N(Ar)_2$ 、 $C(=O)Ar$ 、具有 1 至 10 個 C 原子之直鏈烷基或烷氧基或具有 3 至 10 個 C 原子之分支或環狀烷基或烷氧基或具有 2 至 10 個 C 原子之烯基或炔基，其各可經一或多個基團 R^1 取代，其中一或多個不相鄰 CH_2 基團可置換成 O 且其中一或多個 H 原子可置換為 D 或 F；具有 5 至 30 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其在各情況下可經一或多個基團 R^1 取代；具有 5 至 30 個芳族環原子之芳氧基或雜芳氧基，其可經一或多個基團 R^1 取代，或此等系統之組合，其中至少一個基團 R 係代表式 (3) 至 (9) 之基團。

6. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項的化合物，其中鍵結於 Y 中之基團 R 在每次出現時各相同或相異的選自具有 5 至 20 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其在各情況下可經一或多個基團 R^1 取代，或若 Y 代表 $C(R)_2$ ，則一個基團 R 係代表具有 1 至 10 個 C 原子之烷基且鍵結於此碳原子之另一基團 R 係代表具有 5 至 20 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其可經一或多個基團 R^1 取代。

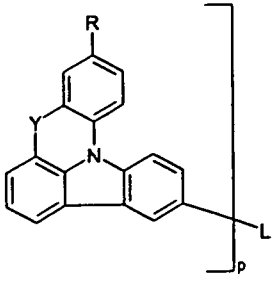
7. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項的化合物，其

具有式 (25) 至 (82) :

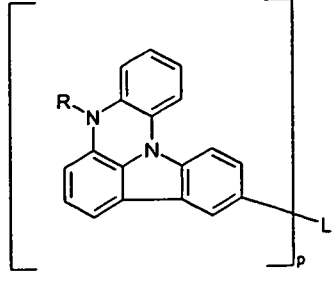




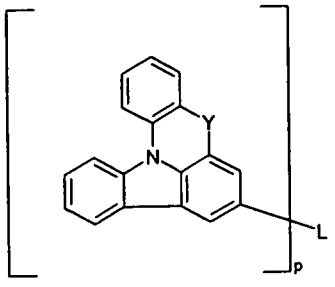
式 (44)



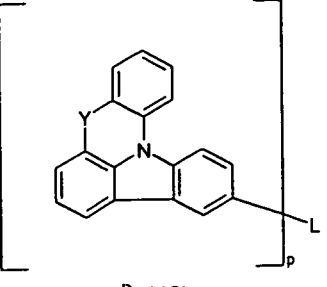
式 (45)



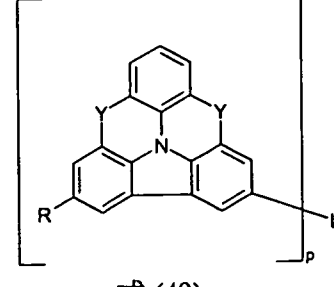
式 (46)



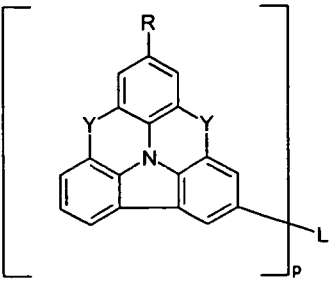
式 (47)



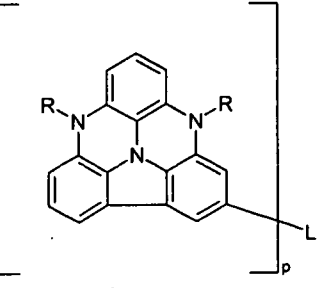
式 (48)



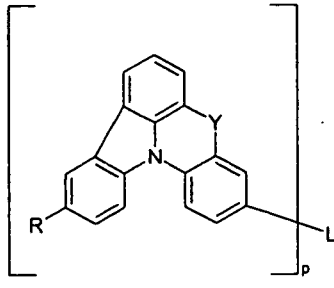
式 (49)



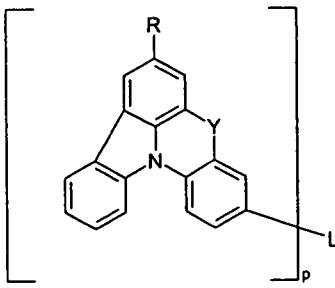
式 (50)



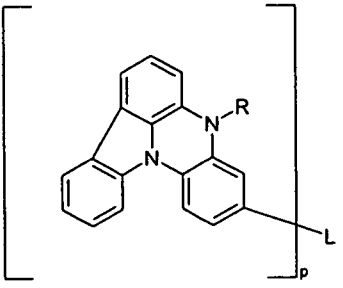
式 (51)



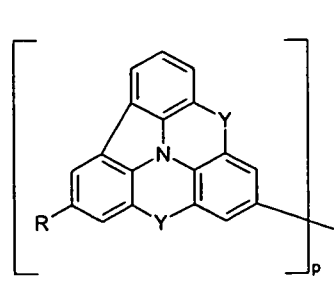
式 (52)



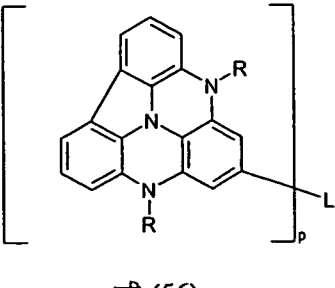
式 (53)



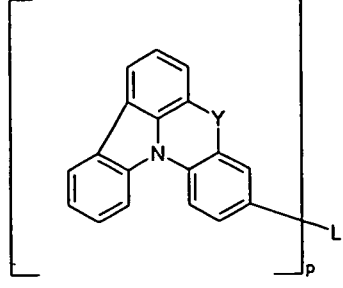
式 (54)



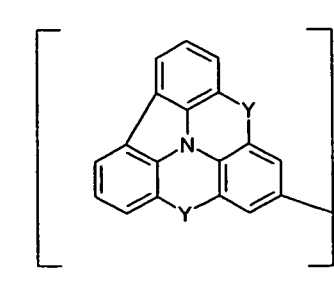
式 (55)



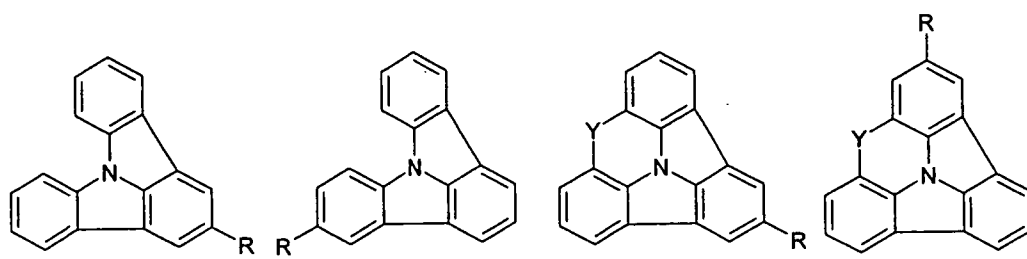
式 (56)



式 (57)



式 (58)

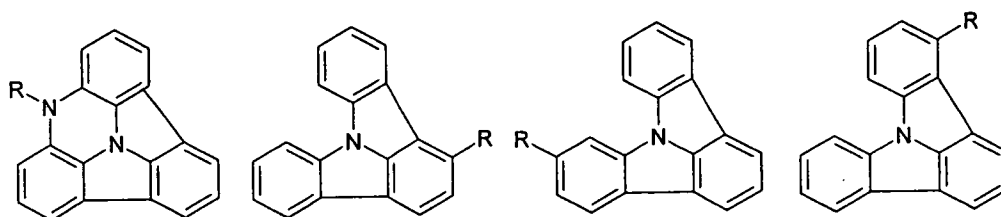


式 (59)

式 (60)

式 (61)

式 (62)

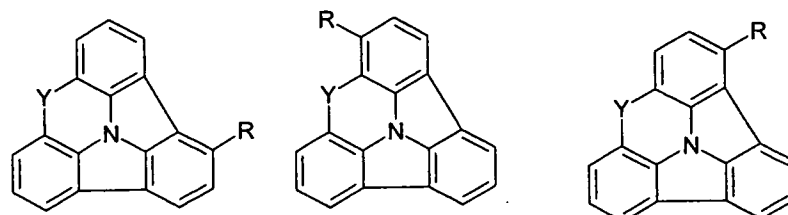


式 (63)

式 (64)

式 (65)

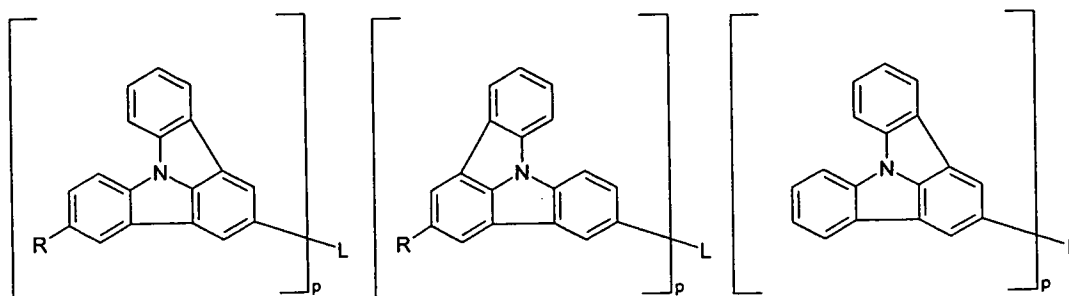
式 (66)



式 (67)

式 (68)

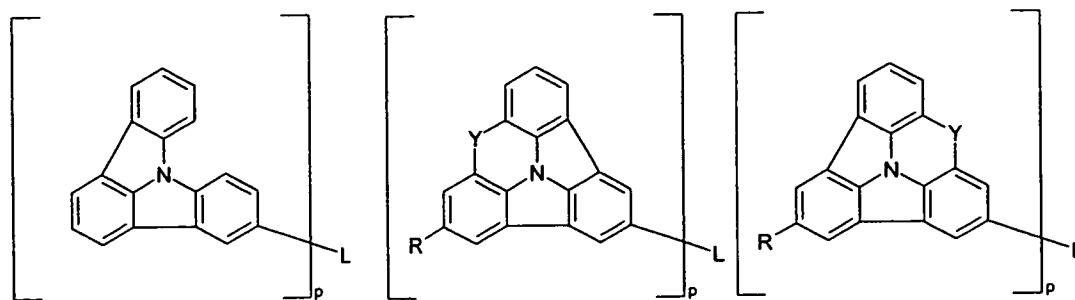
式 (69)



式 (70)

式 (71)

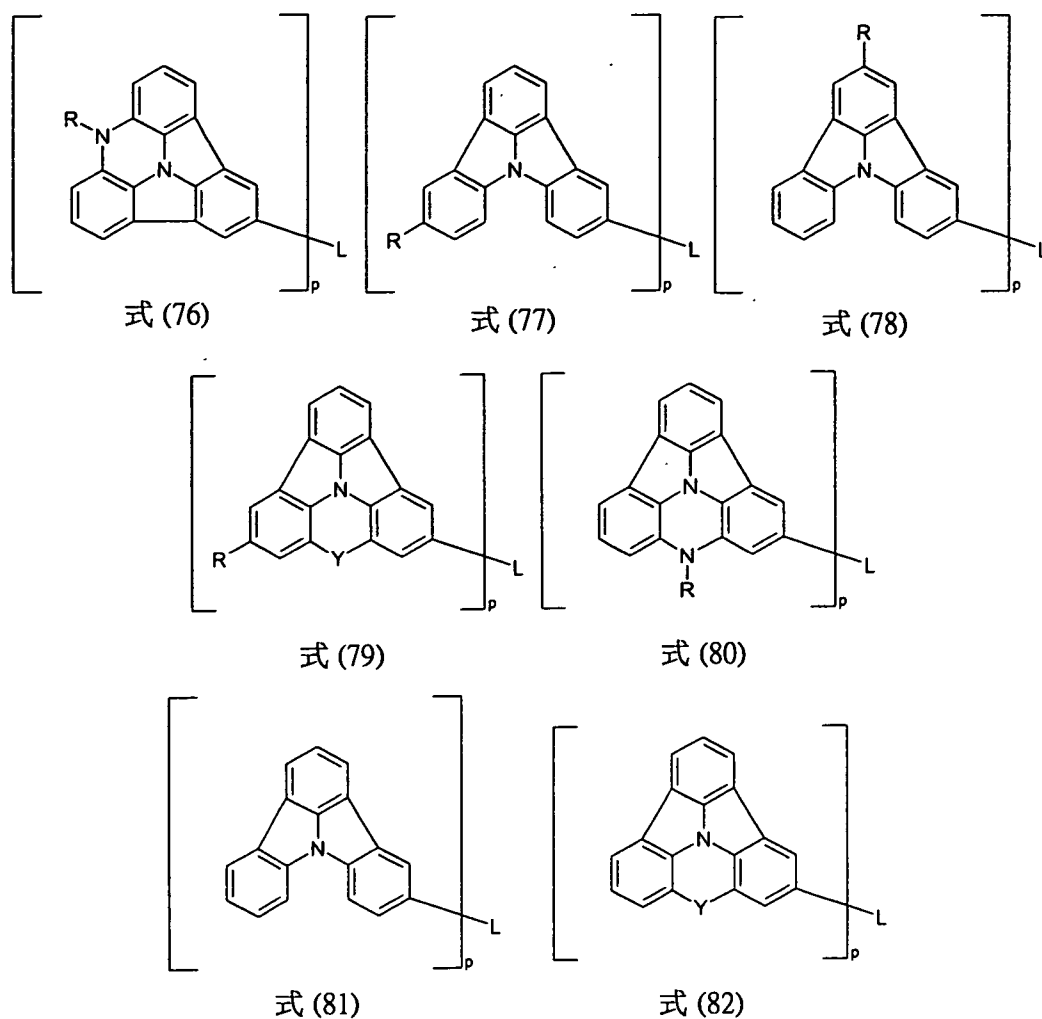
式 (72)



式 (73)

式 (74)

式 (75)



其中 R 係代表式 (3) 至 (6) 中之一的基團或在式 (28)、(31)、(42)、(46)、(51)、(54)、(56)、(63) 及 (76) 中，亦可為式 (7) 至 (9) 中之一的基團，且其中式 (47)、(48)、(57)、(58)、(72)、(73)、(81) 及 (82) 中之 L 係代表式 (10) 至 (15) 中之一的基團，Y 在每次出現時各為相同或相異，且係 $C(R)_2$ 或 NR ，其中鍵結在 $C(R)_2$ 或 NR 基團中之 R 在每次出現時各相同或相異且代表具有 1 至 10 個 C 原子之烷基或具有 5 至 18 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其在各情況下可經一或多個基團 R^1 取代；此外，繪示為未經取代之 C 原子亦可經 D 而非 H 取代，而其他符號及指數係具有如

申請專利範圍第 1 項所示之意義。

8. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項的化合物，其中式 (3) 至 (15) 之結構中，符號 R^1 係代表具有 5 至 20 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其不含具有多於 10 個芳族環原子之稠合芳族環系統，且，其在各情況下可經一或多個基團 R^2 取代。

9. 如申請專利範圍第 8 項的化合物，其中式 (3) 至 (15) 之結構中，符號 R^1 係代表苯基、鄰-、間-或對-聯苯、鄰-、間-或對-聯三苯、聯四苯或 1-或 2-萘基，各基團可經一或多個基團 R^2 取代。

10. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項的化合物，其中式 (3) 至 (15) 中基團 Ar 代表具有 5 至 20 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其不含具有多於 10 個芳族環原子之稠合芳族環系統，且其可經一或多個非芳族基團 R^1 取代。

11. 一種製備如申請專利範圍第 1 至 10 項中一或多項之化合物的方法，其包含以下反應步驟：

a) 合成基本結構，該基本結構帶有反應性脫離基而非基團 R；及

b) 導入基團 R。

12. 一種寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物，其包含一或多種如申請專利範圍第 1 至 10 項中一或多項之化合物，其中有一或多個自該化合物至該聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物之鍵結。

13. 一種如申請專利範圍第 1 至 10 項中一或多項之化合物或如申請專利範圍第 12 項之寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物在電子裝置中之用途。

14. 如申請專利範圍第 13 項之用途，其中該電子裝置為有機電發光裝置。

15. 一種電子裝置，其包含至少一種如申請專利範圍第 1 至 10 項中一或多項之化合物或如申請專利範圍第 12 項之寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物，該電子裝置係選自有機電發光裝置（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、有機光受體、有機場淬滅裝置（O-FQD）、發光型電化學電池（LEC）、有機雷射二極體（O-雷射）及"有機電漿子發光裝置"。

16. 如申請專利範圍第 15 項之電子裝置，其中該裝置係為有機電發光裝置且採用如申請專利範圍第 1 至 10 項中一或多項之化合物作為供螢光或磷光發射體之基質材料及/或使用於電洞阻隔層及/或電子傳輸層及/或電子阻隔或激子阻隔層及/或電洞傳輸層。