



(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 I541321 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 11 日

(21) 申請案號：101136020 (22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 28 日

(51) Int. Cl. : *C09K11/06 (2006.01)* *C07D233/54 (2006.01)*
C07F15/00 (2006.01) *H05B33/14 (2006.01)*
H01L51/50 (2006.01)

(30) 優先權：2011/09/30 美國 61/541,769

(71) 申請人：環球展覽公司 (美國) UNIVERSAL DISPLAY CORPORATION (US)
美國

(72) 發明人：比爾斯 史考特 BEERS, SCOTT (US)；夏 傳軍 XIA, CHUANJUN (US)；布魯克
斯 傑森 BROOKS, JASON (US)；寇塔司 葛雷格 KOTTAS, GREGG (US)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

CN	101827834A	US	2002/0125818A1
US	2005/0227112A1	US	2011/0049496A1

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：26 項 圖式數：3 共 103 頁

(54) 名稱

由具有扭曲芳基鍵結至 N-1 之一或二咪唑環所組成之環化金屬之四牙鉑(II)錯合物
 CYCLOMETALLATED TETRADENTATE PT (II) COMPLEXES COMPRISED OF ONE OR TWO
 IMIDAZOLE RINGS WITH A TWISTED ARYL GROUP BONDED TO N-1

(57) 摘要

本發明提供新穎環化金屬之四牙鉑(II)化合物。該等化合物包含兩個含有 5 員碳環或雜環之配體，其中一個配體含有具有附接至 N-1 之扭曲芳基的咪唑環及經由碳原子附接至該鉑之第二芳香族環。該等化合物可有利地用於 OLED 中。

Novel cyclometallated tetradentate Pt(II) compounds are provided. The compounds comprise two ligands that contain a 5-membered carbocyclic or heterocyclic ring, one of which contains an imidazole ring with a twisted aryl group attached to N-1 and a second aromatic ring that is attached to the platinum via a carbon atom. These compounds may be advantageously used in OLEDs.

指定代表圖：

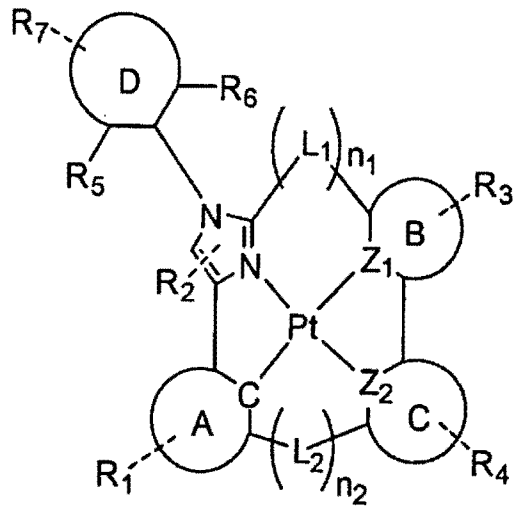
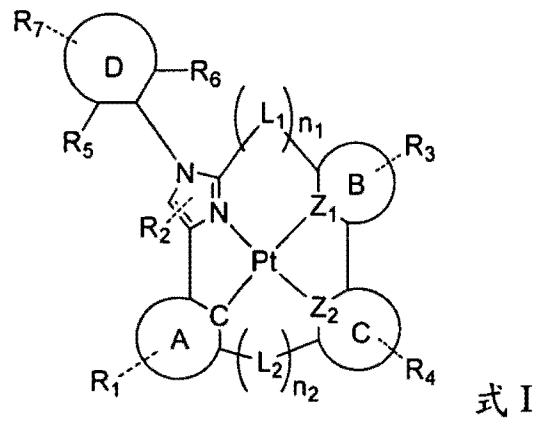


圖 3

特徵化學式：



式 I

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：

101136020

C07F 15/00 (2006.01)

C07D 233/54 (2006.01)

※申請日：

101.9.28

※IPC 分類：C07F; H01J

C07F 15/00 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

由具有扭曲芳基鍵結至N-1之一或二咪唑環所組成之環化金屬之四牙

鉑(II)錯合物

CYCLOMETALLATED TETRADENTATE PT(II) COMPLEXES

COMPRISED OF ONE OR TWO IMIDAZOLE RINGS WITH A

TWISTED ARYL GROUP BONDED TO N-1

二、中文發明摘要：

本發明提供新穎環化金屬之四牙鉑(II)化合物。該等化合物包含兩個含有5員碳環或雜環之配體，其中之一個配體含有具有附接至N-1之扭曲芳基的咪唑環及經由碳原子附接至該鉑之第二芳香族環。該等化合物可有利地用於OLED中。

三、英文發明摘要：

Novel cyclometallated tetradentate Pt(II) compounds are provided. The compounds comprise two ligands that contain a 5-membered carbocyclic or heterocyclic ring, one of which contains an imidazole ring with a twisted aryl group attached to N-1 and a second aromatic ring that is attached to the platinum via a carbon atom. These compounds may be advantageously used in OLEDs.

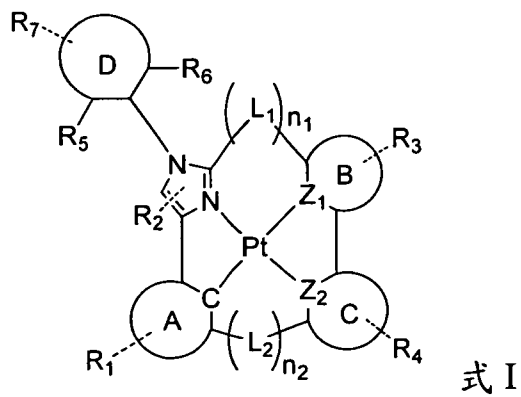
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (3) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於適合納入有機發光裝置(OLED)中之化合物。更具體而言，該等化合物係環化金屬之四牙Pt(II)錯合物，其包含兩個各自含有至少一個5員碳環或雜環之配體。一個配體包含具有鍵結至N-1之扭曲芳基之咪唑環及經由碳原子配位至鉑之芳香族環。

所主張發明係根據聯合大學合作研究協定由以下各方中之一或多者(代表)完成及/或與其合作完成：密歇根大學校董會(Regents of the University of Michigan)、普林斯頓大學(Princeton University)、南加州大學(The University of Southern California)及Universal Display公司。該協定在完成所主張發明之日及之前有效，且為完成所主張發明而採取的活動在該協定範圍內。

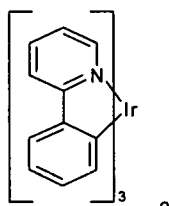
【先前技術】

多種原因正使得利用有機材料之光電子裝置逐漸變合意。許多用於製造該等裝置之材料相對便宜，因此有機光電子裝置具有優於無機裝置之成本優勢之潛力。此外，有機材料之固有性質(例如其撓性)可使其極適用於特定應用，例如在撓性基板上進行製造。有機光電子裝置之實例包括有機發光裝置(OLED)、有機光電晶體、有機光伏打電池及有機光檢測器。對於OLED，有機材料可具有優於習用材料之性能優勢。舉例而言，有機發射層發光之波長通常可用適當摻雜劑容易地進行調節。

OLED利用在裝置兩端施加電壓時發光之有機薄膜。對於在諸如平板顯示器、照明及背光等應用中之使用，OLED正變成日益令人關注之技術。若干OLED材料及組態闡述於美國專利第5,844,363號、第6,303,238號及第5,707,745號中，該等專利係全文以引用方式併入本文中。

磷光發射分子之一種應用係全色顯示器。此一顯示器之工業標準要求適於發射特定色彩(稱為「飽和」色彩)之像素。具體而言，該等標準要求飽和之紅色、綠色及藍色像素。色彩可使用業內熟知之CIE坐標來量測。

綠色發射分子之一實例係叁(2-苯基吡啶)銱，其表示為Ir(ppy)₃且具有以下結構：



在此處及本文隨後之圖式中，將自氮至金屬(此處為Ir)之配位鍵繪示成直線。

本文所用術語「有機的」包括可用於製造有機光電子裝置之聚合材料以及小分子有機材料。「小分子」係指任何不為聚合物之有機材料，且「小分子」實際上可相當大。在一些情形下，小分子可包括重複單元。舉例而言，使用長鏈烷基作為取代基不會將分子移出「小分子」家族。亦可將小分子作為(例如)聚合物主鏈上之懸垂基團或作為該主鏈之一部分納入聚合物中。小分子亦可用作樹枝狀聚合

物之核心部分，該樹枝狀聚合物係由一系列構築於核心部分上之化學殼組成。樹枝狀聚合物之核心部分可為螢光或磷光小分子發射體。樹枝狀聚合物可係「小分子」，且人們相信當前用於OLED領域之所有樹枝狀聚合物皆係小分子。

本文所用「頂部」意指距離基板最遠，而「底部」意指最靠近基板。倘若闡述將第一層「佈置於第二層上」，則將所佈置之第一層更遠離基板。除非指明第一層與第二層「接觸」，否則在第一與第二層之間可能存在其他層。舉例而言，即使二者之間存在各種有機層，亦可闡述將陰極「佈置於陽極上」。

本文所用「可溶液處理的」意指能以溶液或懸浮液形式在液體介質中溶解、分散或運輸及/或自該液體介質沈積。

在認為配體直接促進發射材料之光活性性質時，可將該配體稱為「光活性」配體。在認為配體不促進發射材料之光活性性質時，可將該配體稱作「輔助配體」，但輔助配體可改變光活性配體之性質。

如本文所用且如熟習此項技術者通常所理解，若第一「最高佔據分子軌道」(HOMO)或「最低未佔據分子軌道」(LUMO)能階更接近真空能階，則該第一能階「大於」或「高於」第二HOMO或LUMO能階。由於電離電位(IP)量測為相對於真空能階之負能量，故較高HOMO能階對應於具有較小絕對值之IP (不太負之IP)。類似地，較高

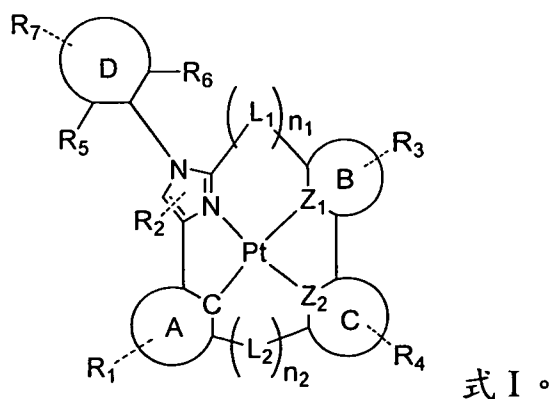
LUMO能階對應於具有較小絕對值之電子親和力(EA) (不太負之EA)。在真空能階位於頂部之習用能階圖上，材料之LUMO能階高於同一材料之HOMO能階。「較高」HOMO或LUMO能階看上去比「較低」HOMO或LUMO能階更接近此一圖之頂部。

如本文所用且如熟習此項技術者通常所理解，若第一功函數具有較高絕對值，則該第一功函數「大於」或「高於」第二功函數。由於功函數通常量測為相對於真空能階之負數，故此意指「較高」功函數較負。在真空能階位於頂部之習用能階圖上，「較高」功函數圖解說明為沿向下方向更遠離真空能階。因此，HOMO及LUMO能階之定義遵循與功函數不同之慣例。

關於OLED之更多細節及上述定義可參見美國專利第7,279,704號，其係全文以引用方式併入本文中。

【發明內容】

提供環化金屬之四牙Pt(II)化合物，其包含具有扭曲芳基之咪唑環。該等化合物具有下式：



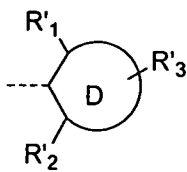
環 A、環 B、環 C 及環 D 各自獨立地係 5 員或 6 員碳環或雜

環。L₁及L₂獨立地選自由以下組成之群：單鍵、BR、NR、O、Se、C=O、S=O、SO₂、CRR'、SiRR'及GeRR'。n₁係0或1。n₂係0或1。n₁+n₂至少等於1。Z₁及Z₂獨立地為氮原子或碳原子。R₁、R₂、R₃、R₄及R₇可代表單-、二-、三-或四取代。R₁視情況稠合至環A。R₃視情況稠合至環B。R₄視情況稠合至環C。R₇視情況稠合至環D。R₃及R₄視情況接合形成環。環B及環C中之至少一者係5員碳環或雜環。R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆及R₇獨立地選自由以下組成之群：氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸、酯、腈、異腈、巯基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合。R₅及R₆中之至少一者不係氫或氘。

在一態樣中，R₅及R₆中之至少一者係烷基。在另一態樣中，R₅及R₆中之至少一者係含有至少3個碳之烷基。在另一態樣中，R₅及R₆中之至少一者係環烷基。

在一態樣中，R₅及R₆中之每一者係芳基。

在一態樣中，R₃或R₄係經取代芳基。在另一態樣中，R₃或R₄係2,6-二取代芳基。

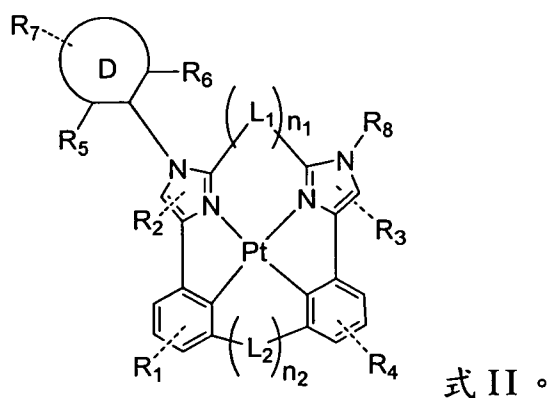


較佳地，R₃或R₄係

R'₁及R'₂獨立地選自由以下組成之群：氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、胺

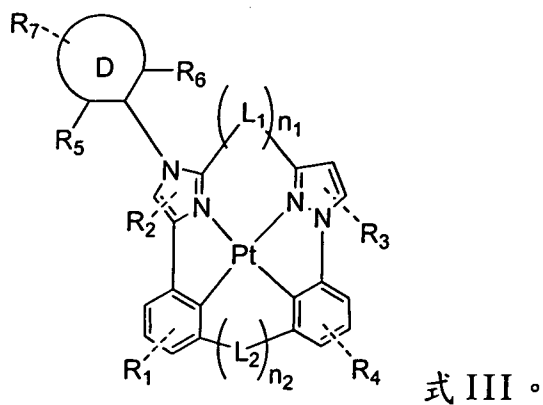
基、矽基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸、酯、腈、異腈、巰基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合。R'₁及R'₂中之至少一者不係氫或氘。D係視情況經R'₃進一步取代之5員或6員碳環或雜環。R'₃選自由以下組成之群：氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸、酯、腈、異腈、巰基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合。

在一態樣中，化合物具有下式：

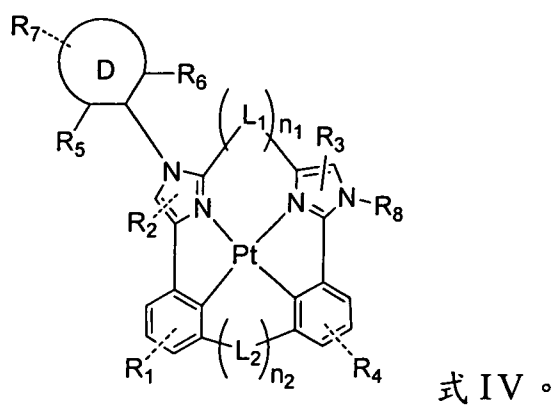


R₈選自由以下組成之群：氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸、酯、腈、異腈、巰基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合。

在另一態樣中，化合物具有下式：

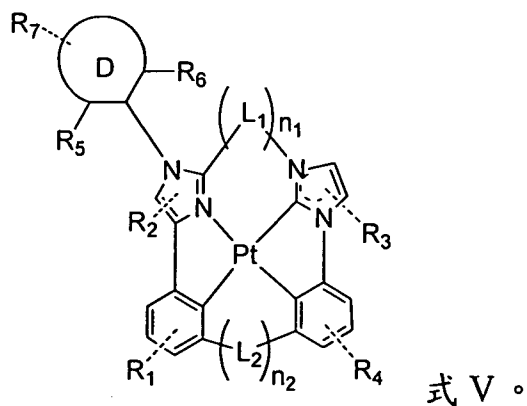


在另一態樣中，化合物具有下式：

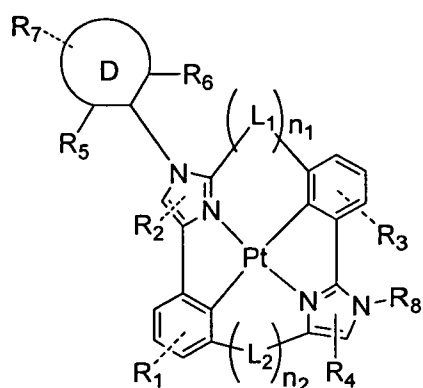


R_8 選自由以下組成之群：氫、氬、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸、酯、脞、異脞、脲基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合。

在另一態樣中，化合物具有下式：



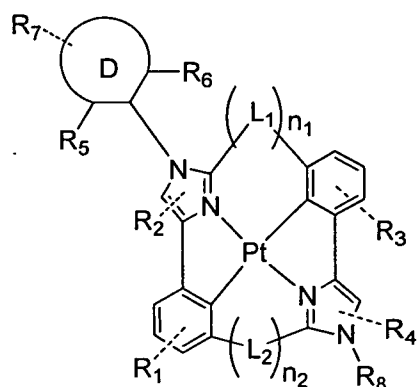
在另一態樣中，化合物具有下式：



式 VI。

R_8 選自由以下組成之群：氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸、酯、腈、異腈、巰基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合。

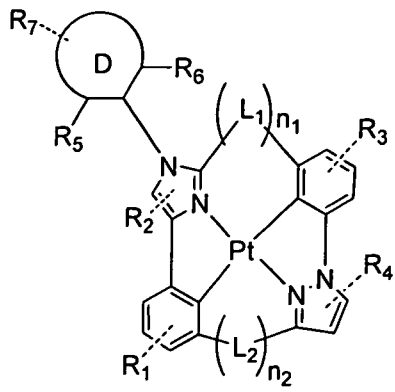
在另一態樣中，化合物具有下式：



式 VII。

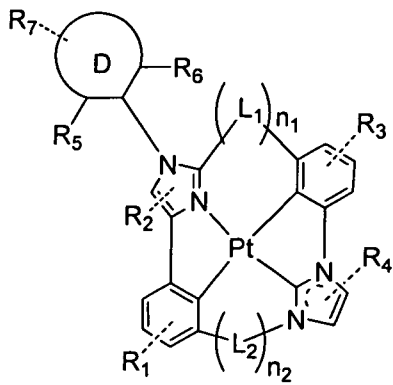
R_8 選自由以下組成之群：氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸、酯、腈、異腈、巰基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合。

在另一態樣中，化合物具有下式：



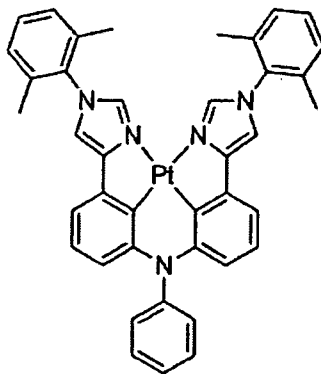
式 VIII。

在另一態樣中，化合物具有下式：

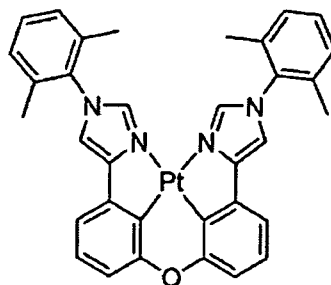


式 IX。

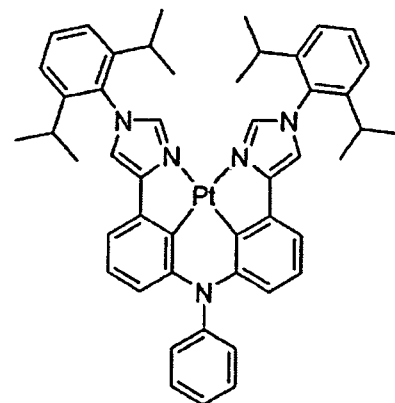
提供包含具有扭曲芳基之咪唑環之環化金屬之四牙 Pt(II) 化合物之具體實例。在一態樣中，化合物選自由以下組成之群：



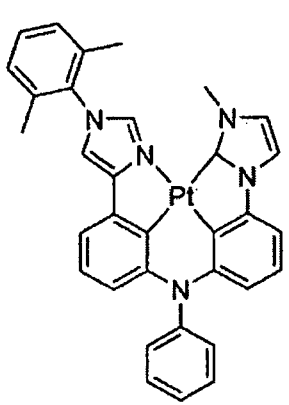
化合物 1



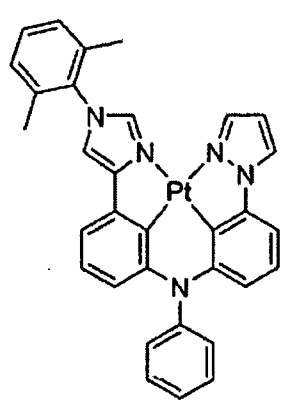
化合物 2



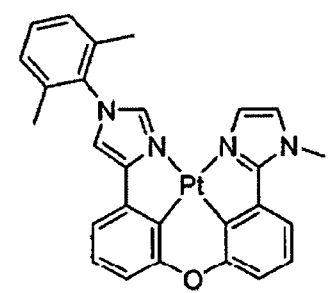
化合物 3



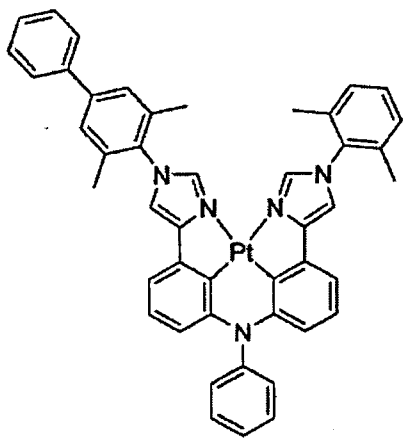
化合物 4



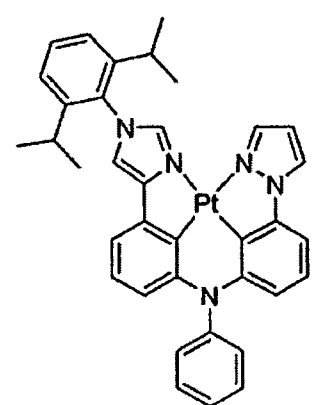
化合物 5



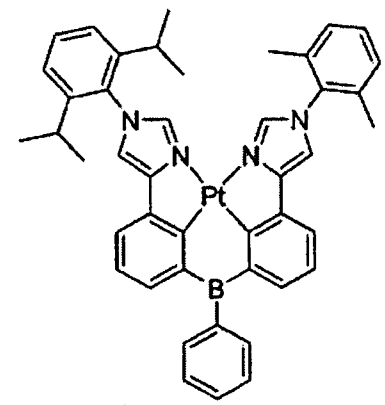
化合物 6



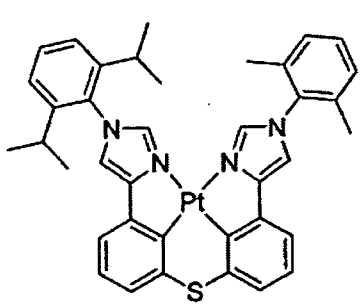
化合物 7



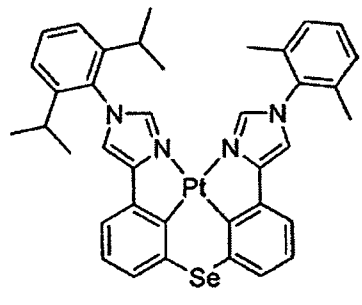
化合物 8



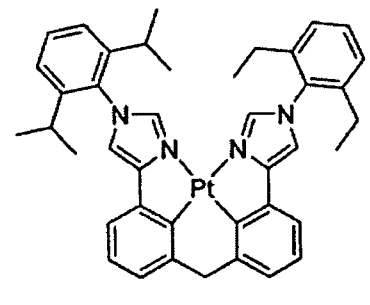
化合物 9



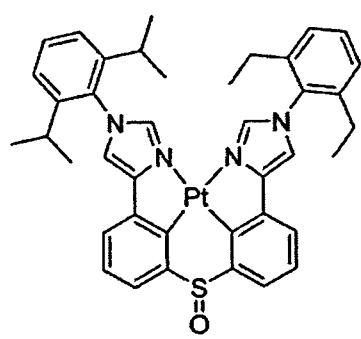
化合物 10



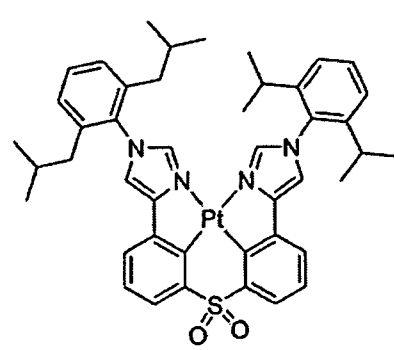
化合物 11



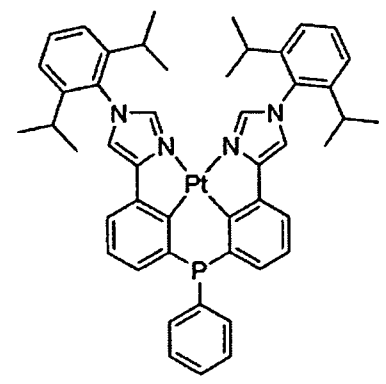
化合物 12



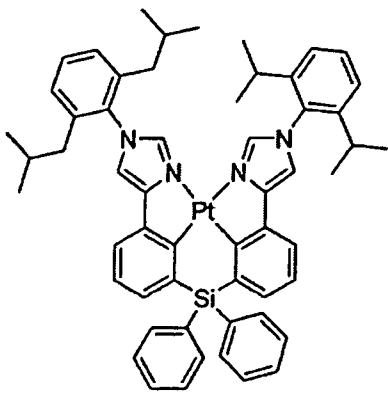
化合物 13



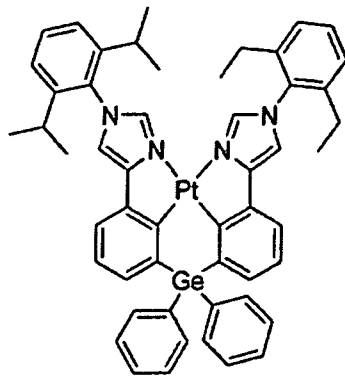
化合物 14



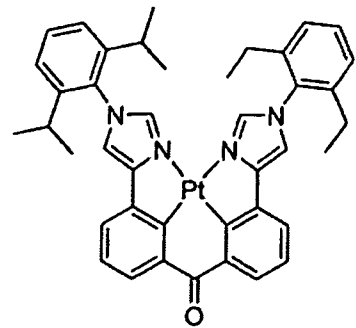
化合物 15



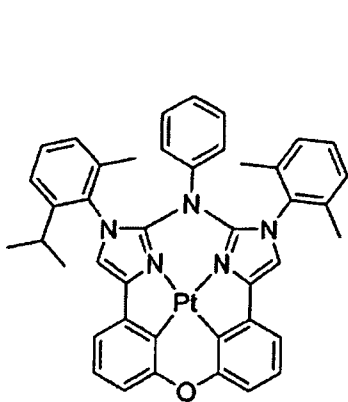
化合物 16



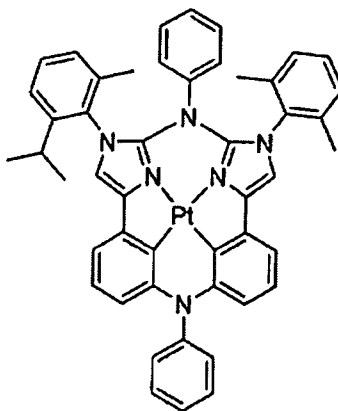
化合物 17



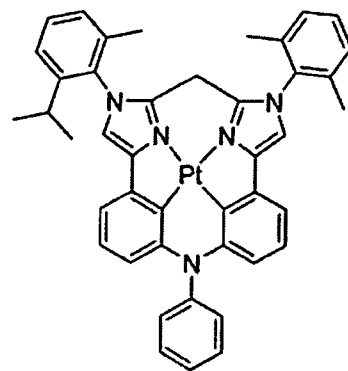
化合物 18



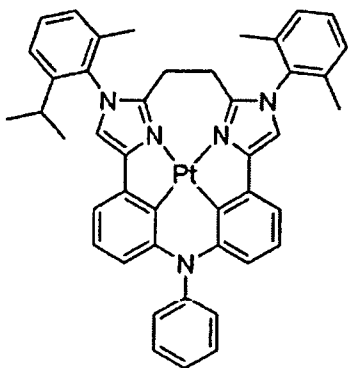
化合物 19



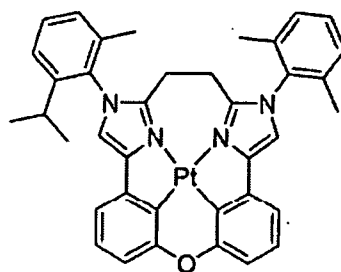
化合物 20



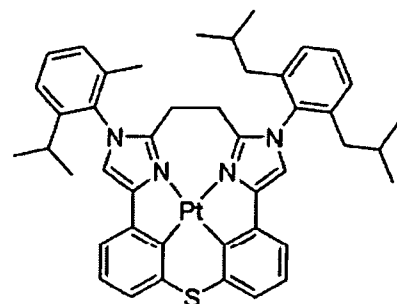
化合物 21



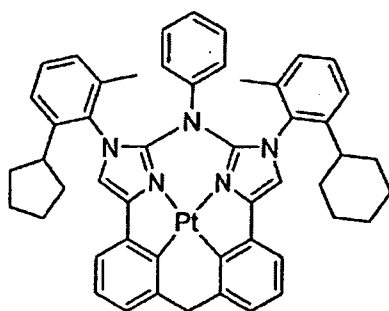
化合物 22



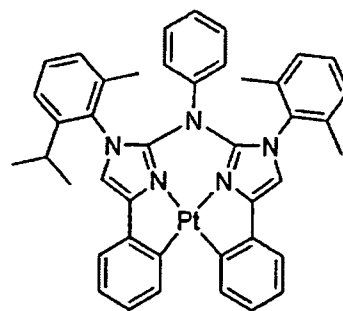
化合物 23



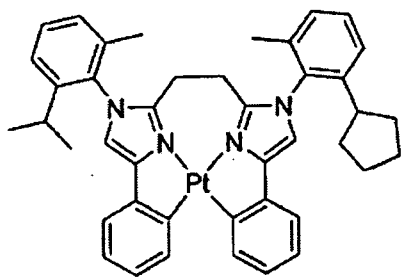
化合物 24



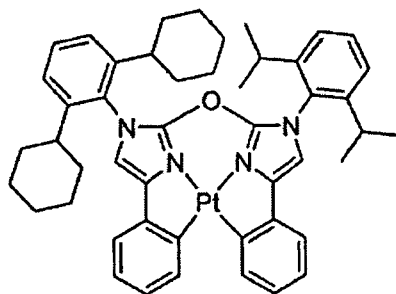
化合物 25



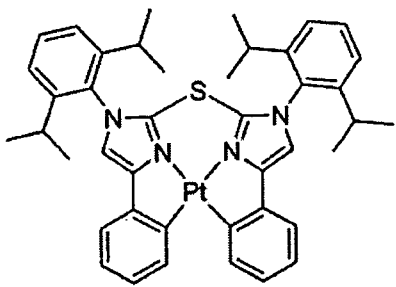
化合物 26



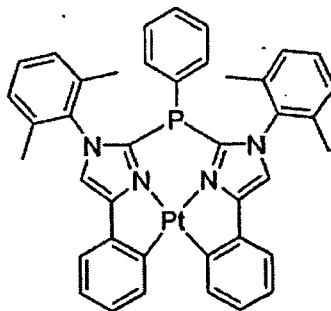
化合物 27



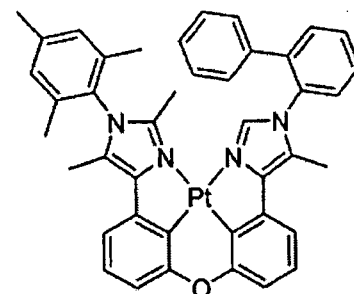
化合物 28



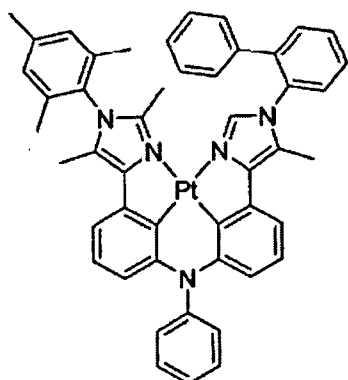
化合物 29



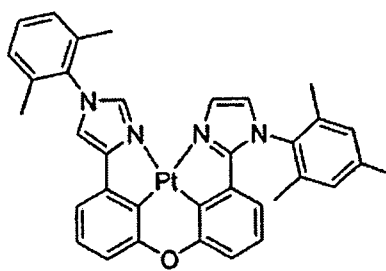
化合物 30



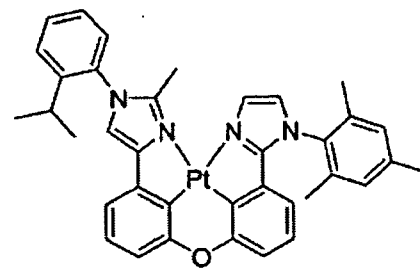
化合物 31



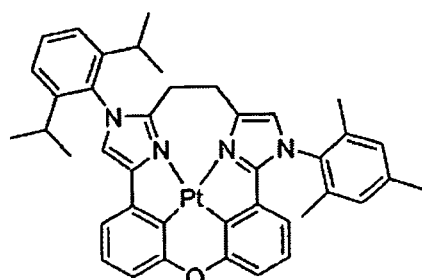
化合物 32



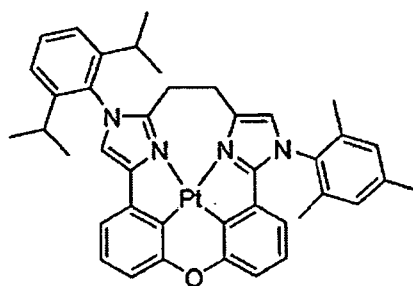
化合物 33



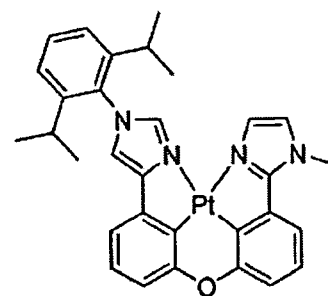
化合物 34



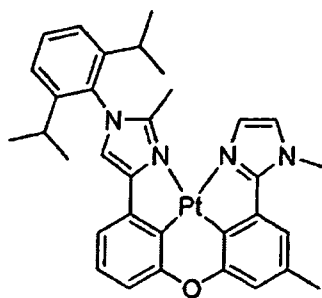
化合物 35



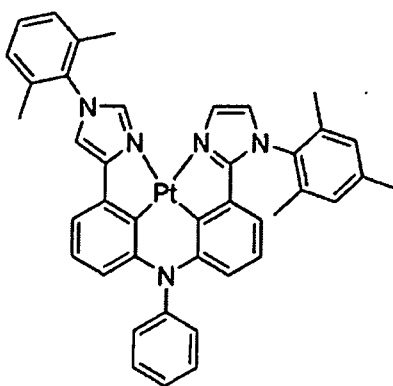
化合物 36



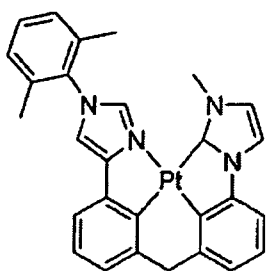
化合物 37



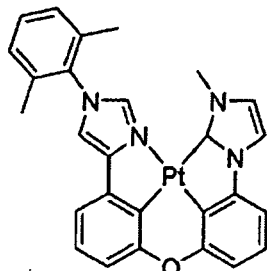
化合物 38



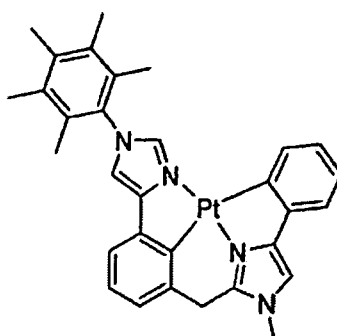
化合物 39



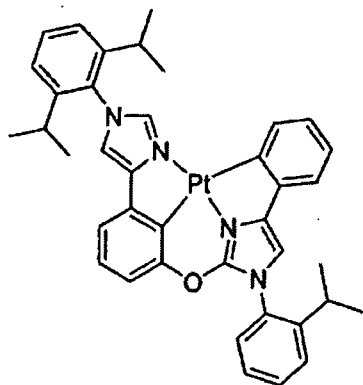
化合物 40



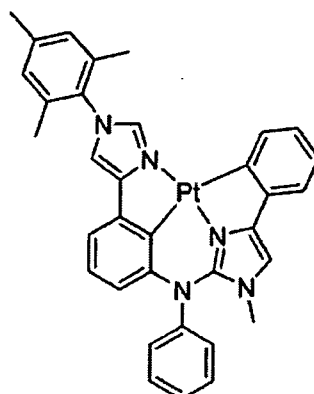
化合物 41



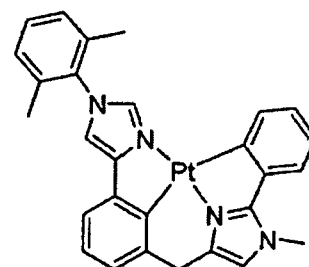
化合物 42



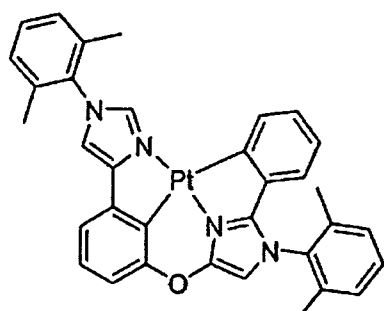
化合物 43



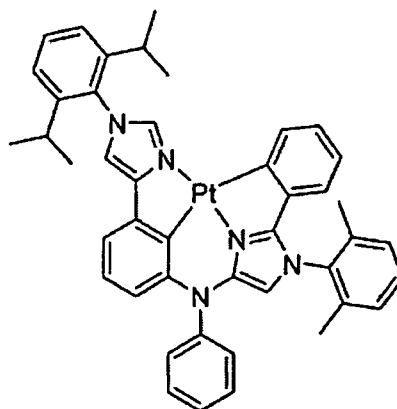
化合物 44



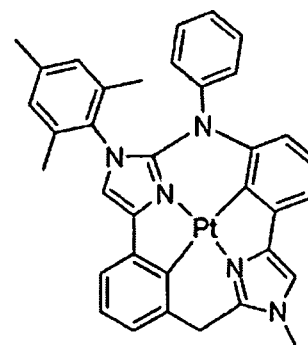
化合物 45



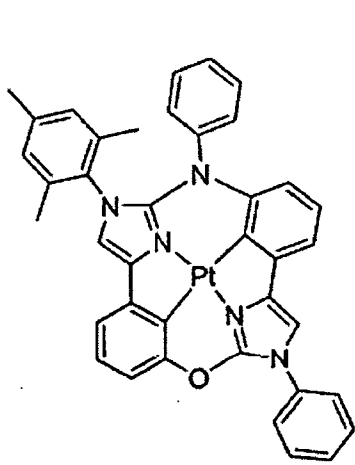
化合物 46



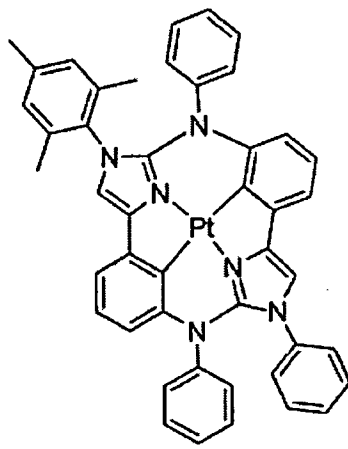
化合物 47



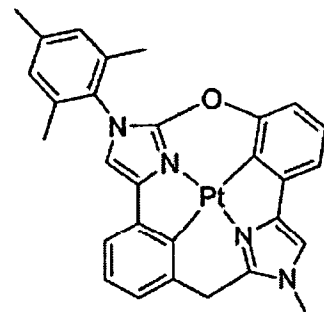
化合物 48



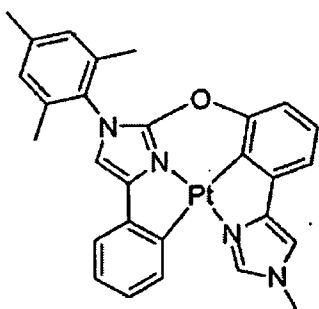
化合物 49



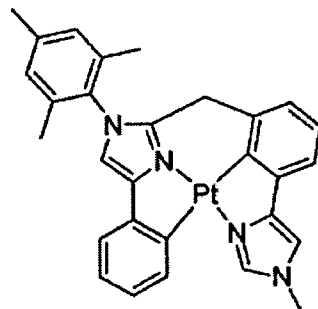
化合物 50



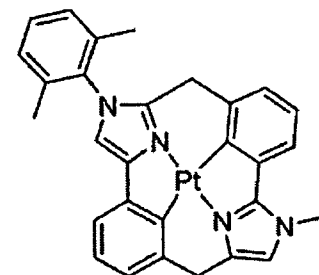
化合物 51



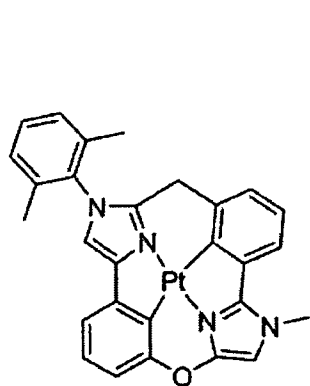
化合物 52



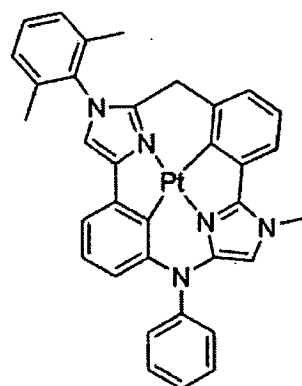
化合物 53



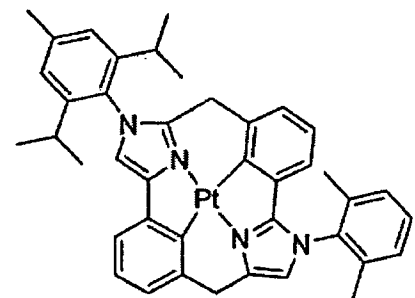
化合物 54



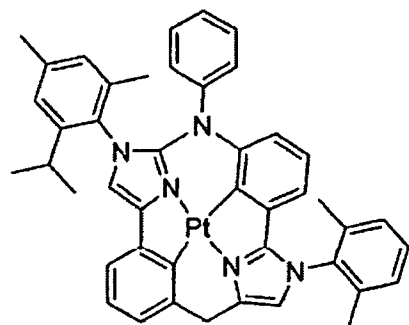
化合物 55



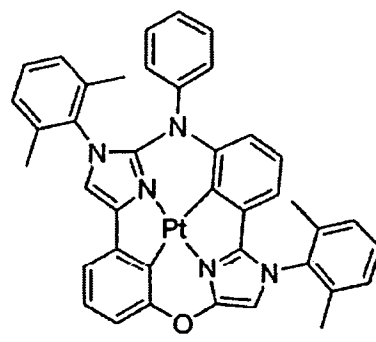
化合物 56



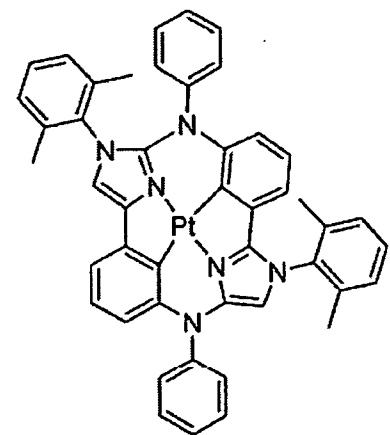
化合物 57



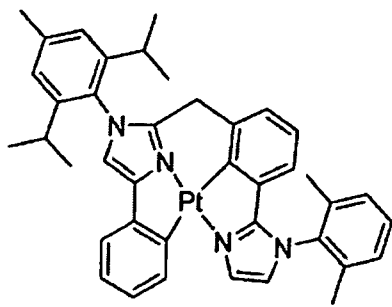
化合物 58



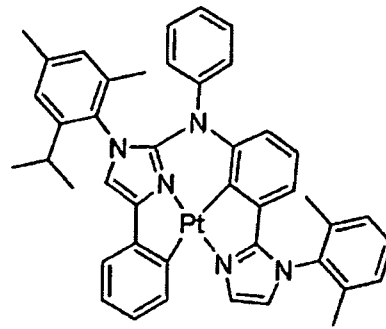
化合物 59



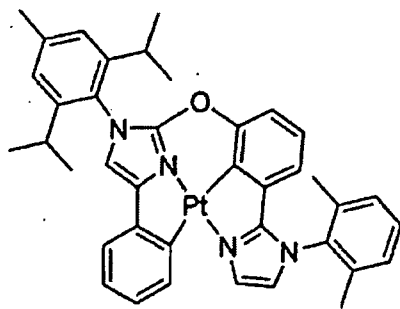
化合物 60



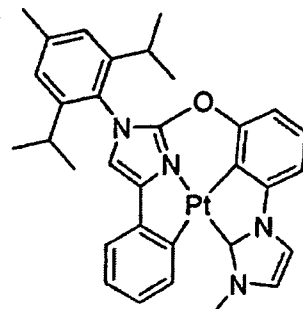
化合物 61



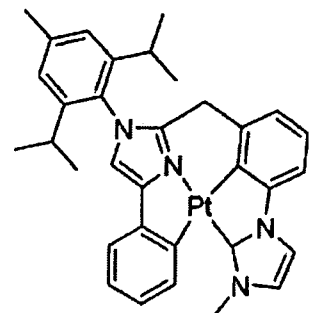
化合物 62



化合物 63

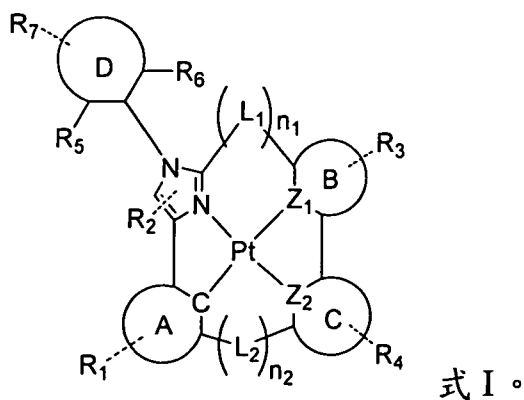


化合物 64



化合物 65

另外，提供包含有機發光裝置之第一裝置。有機發光裝置另外包含陽極、陰極及有機層。有機層佈置於陽極與陰極之間，且其包含具有下式之化合物：



環 A、環 B、環 C 及環 D 各自獨立地係 5 員或 6 員碳環或雜環。L₁ 及 L₂ 獨立地選自由以下組成之群：單鍵、BR、NR、O、Se、C=O、S=O、SO₂、CRR'、SiRR' 及 GeRR'。n₁

係 0 或 1。 n_2 係 0 或 1。 n_1+n_2 至少等於 1。 Z_1 及 Z_2 獨立地為氮原子或碳原子。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及 R_7 可代表單-、二-、三-或四取代。 R_1 視情況稠合至環 A。 R_3 視情況稠合至環 B。 R_4 視情況稠合至環 C。 R_7 視情況稠合至環 D。 R_3 及 R_4 視情況接合形成環。 環 B 及環 C 中之至少一者係 5 員碳環或雜環。 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及 R_7 獨立地選自由以下組成之群： 氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸、酯、腈、異腈、巰基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合。 R_5 及 R_6 中之至少一者不係氫或氘。

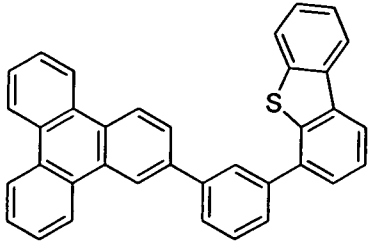
上文針對具有式 I 之化合物論述之各個具體態樣亦適用於第一裝置中使用之具有式 I 之化合物。 具體而言，具有式 I 之化合物中之環 A、環 B、環 C、環 D、 L_1 、 L_2 、 n_1 、 n_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 、式 II-IX 及化合物 1-65 之具體態樣亦適用於裝置中使用之具有式 I 之化合物。

在一態樣中，有機層係發射層且化合物係發射摻雜劑。

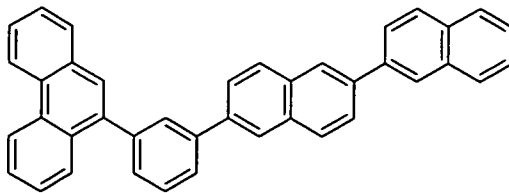
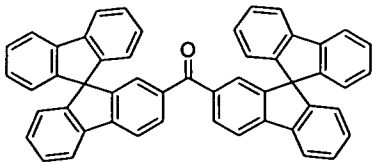
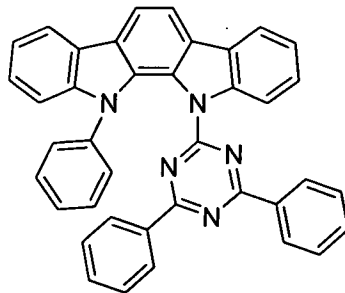
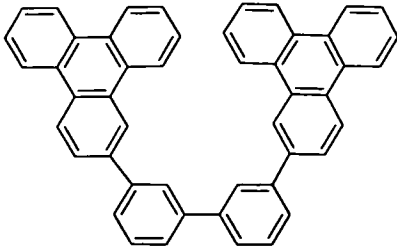
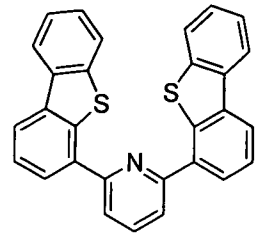
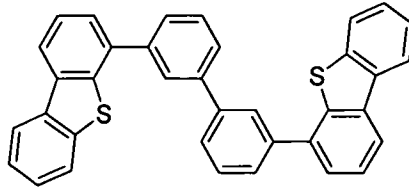
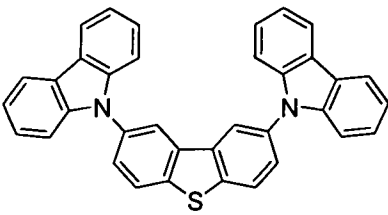
在一態樣中，有機層另外包含主體。 在另一態樣中，該主體包含含有苯并稠合噻吩或苯并稠合呋喃之聯伸三苯，且主體中之任一取代基係獨立地選自由以下組成之群之未稠合取代基： C_nH_{2n+1} 、 OC_nH_{2n+1} 、 OAr_1 、 $N(C_nH_{2n+1})_2$ 、 $N(Ar_1)(Ar_2)$ 、 $CH=CH-C_nH_{2n+1}$ 、 $C\equiv CHC_nH_{2n+1}$ 、 Ar_1 、 Ar_1-Ar_2 、 $C_nH_{2n}-Ar_1$ 或無取代。 n 係 1 至 10。 Ar_1 及 Ar_2 獨立地

選自由以下組成之群：苯、聯苯、萘、聯伸三苯、呔唑及其雜芳香族類似物。

在一態樣中，主體具有下式：



在另一態樣中，主體選自由以下組成之群：



及其組合。

在另一態樣中，主體係金屬錯合物。

在一態樣中，有機層係發射層且化合物係非發射摻雜劑。

在一態樣中，第一裝置係消費產品。在另一態樣中，第一裝置係有機發光裝置。在另一態樣中，第一裝置包含發光面板。

【實施方式】

通常，OLED包含至少一個佈置於陽極與陰極之間並與其電連接之有機層。在施加電流時，陽極將電洞注入有機層且陰極將電子注入有機層。所注入電洞及電子各自向帶相反電荷之電極遷移。在電子及電洞定域於同一分子上時，形成「激子」，其係具有激發態之定域電子電洞對。在激子經由光發射機制弛豫時發射光。在一些情形下，激子可定域於準分子或激發錯合體上。亦可能存在非輻射機制，例如熱弛豫，但通常認為其不合意。

OLED起初使用可自其單重態發光(「螢光」)之發射分子，如(例如)美國專利第4,769,292號中所揭示，其係全文以引用方式併入。螢光發射通常在短於10奈秒之時段中發生。

最近，已展示具有可自三重態發光(「磷光」)之發射材料之OLED。Baldo等人，「Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices」，Nature，第395卷，151-154，1998(「Baldo-I」)；及Baldo等人，「Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence」，Appl. Phys. Lett.，第75卷，第3期，4-6(1999)(「Baldo-II」)，其係全文以引用方式併入。磷光更詳細地闡述於美國專利第

7,279,704號第5-6行中，其係以引用方式併入。

圖1展示有機發光裝置100。該等圖式不需按比例繪製。裝置100可包括基板110、陽極115、電洞注入層120、電洞傳輸層125、電子阻擋層130、發射層135、電洞阻擋層140、電子傳輸層145、電子注入層150、保護層155及陰極160。陰極160係複合陰極，其具有第一導電層162及第二導電層164。裝置100可藉由依序沈積所述各層來製造。該等不同層之性質及功能以及實例性材料更詳細地闡述於US 7,279,704第6-10行中，其係以引用方式併入。

可獲得該等層中之每一層之其他實例。舉例而言，撓性及透明基板-陽極組合揭示於美國專利第5,844,363號中，其係全文以引用方式併入。p-摻雜之電洞傳輸層之實例係經F.sub.4-TCNQ以50:1之莫耳比摻雜之m-MTDATA，如美國專利申請公開案第2003/0230980號中所揭示，其係全文以引用方式併入。發射材料及主體材料之實例揭示於頒予Thompson等人之美國專利第6,303,238號中，其係全文以引用方式併入。n-摻雜電子傳輸層之實例係經Li以1:1之莫耳比摻雜之BPhen，如美國專利申請公開案第2003/0230980號中所揭示，其係全文以引用方式併入。美國專利第5,703,436號及第5,707,745號(其係全文以引用方式併入)揭示陰極之實例，該等陰極包括具有薄金屬層(例如Mg:Ag)及濺鍍沈積之上覆透明導電ITO層之複合陰極。阻擋層之理論及應用更詳細闡述於美國專利第6,097,147號及美國專利申請公開案第2003/0230980號中，其係全文以

引用方式併入。注入層之實例提供於美國專利申請公開案第2004/0174116號中，其係全文以引用方式併入。保護層之說明可參見美國專利申請公開案第2004/0174116號，其係全文以引用方式併入。

圖2顯示倒置OLED 200。該裝置包括基板210、陰極215、發射層220、電洞傳輸層225及陽極230。裝置200可藉由依序沈積所述各層來製造。由於最常用之OLED組態將陰極佈置在陽極上，且裝置200將陰極215佈置在陽極230下，故裝置200可稱為「倒置」OLED。在裝置200之相應層中可使用與彼等針對裝置100所述類似之材料。圖2提供如何可自裝置100之結構省略一些層之一個實例。

藉助非限制性實例提供圖1及2中圖解說明之簡單分層結構，且應理解，本發明之實施例可結合眾多種其他結構使用。所述具體材料及結構係實例性的，且可使用其他材料及結構。基於設計、性能及成本因素，可藉由以不同方式組合所述各個層來獲得功能OLED，或可完全省略層。亦可包括未明確闡述之其他層。可使用未明確闡述之材料。儘管本文所提供之多個實例闡述各個層包含單一材料，但應理解，可使用材料之組合(例如，主體與摻雜劑之混合物)或更一般而言混合物。同樣，層可具有不同子層。本文給予各層之名稱並不意欲加以嚴格限制。舉例而言，在裝置200中，電洞傳輸層225傳輸電洞並將電洞注入發射層220中，且可將其闡述為電洞傳輸層或電洞注入層。在一實施例中，OLED可闡述為具有佈置於陰極與陽極之間之

「有機層」。此有機層可包含單一層，或可另外包含多個不同有機材料之層，例如如參照圖1及2所述。

亦可使用未明確闡述之結構及材料，例如包括聚合材料之OLED (PLED)，例如在頒予Friend等人之美國專利第5,247,190號中所揭示，其係全文以引用方式併入。在另一實例中，可使用具有單一有機層之OLED。OLED可如(例如)頒予Forrest等人之美國專利第5,707,745號中所述進行堆疊，其係全文以引用方式併入。OLED結構可不同於圖1及2中圖解說明之簡單分層結構。舉例而言，基板可包括成角度之反射表面以改良輸出耦合，例如臺面結構(如頒予Forrest等人之美國專利第6,091,195號中所述)及/或凹坑結構(如頒予Bulovic等人之美國專利第5,834,893號中所述)，該等專利係全文以引用方式併入。

除非另有說明，否則各個實施例之任一層可藉由任一適宜方法來沈積。對於有機層而言，較佳方法包括熱蒸發、噴墨(例如在美國專利第6,013,982號及第6,087,196號中所述者，其係全文以引用方式併入)、有機氣相沈積(OVPD，例如在頒予Forrest等人之美國專利第6,337,102號中所述，其係全文以引用方式併入)及藉由有機物蒸氣噴印(OVJP)沈積(例如在美國專利申請案第10/233,470號中所述，其係全文以引用方式併入)。其他適宜沈積方法包括旋塗及其他基於溶液之方法。基於溶液之方法較佳在氮氣或惰性氣氛中實施。對於其他層而言，較佳方法包括熱蒸發。較佳圖案化方法包括經由遮罩沈積、冷鐳(例如在

美國專利第6,294,398號及第6,468,819號中所述，其係全文以引用方式併入)及與一些沈積方法(例如噴墨及OVJD)相關之圖案化。亦可使用其他方法。欲沈積之材料可經修飾以使其與特定沈積方法相容。舉例而言，可在小分子中使用取代基(例如具支鏈或不具支鏈且較佳含有至少3個碳之烷基及芳基)以增強其經受溶液處理之能力。可使用具有20個碳或更多碳之取代基，且3-20個碳係較佳範圍。具有不對稱結構之材料可具有優於彼等具有對稱結構之材料之可溶液處理性，此乃因不對稱材料重結晶之傾向較低。可使用樹枝狀聚合物取代基來增強小分子經受溶液處理之能力。

可將根據本發明實施例製造之裝置納入眾多種消費產品中，包括平板顯示器、電腦監視器、電視、廣告牌、內部或外部照明燈及/或信號燈、抬頭顯示器、全透明顯示器、撓性顯示器、雷射印刷機、電話、行動電話、個人數位助理(PDA)、膝上型電腦、數位照相機、攝錄像機、取景器、微顯示器、車輛、大面積牆壁、影院或體育場館屏幕或招牌。可使用多種控制機制來控制根據本發明製造之裝置，包括被動矩陣及主動矩陣。多種裝置意欲用於使人感覺舒適之溫度範圍(例如18°C至30°C)，且更佳在室溫(20至25°C)下。

本文所述材料及結構可應用於除OLED以外之裝置中。舉例而言，其他光電子裝置(例如有機太陽能電池及有機光檢測器)可採用該等材料及結構。更通常而言，有機裝

置(例如有機電晶體)可採用該等材料及結構。

術語鹵基、鹵素、烷基、環烷基、烯基、炔基、芳烷基、雜環基、芳基、芳香族基團及雜芳基為業內已知，且定義於US 7,279,704第31-32行中，其係以引用方式併入本文中。

提供四牙鉑(II)化合物之新穎種類(如圖3中圖解說明)。該等化合物包含：(i)兩個各自含有至少一個5員碳環或雜環之配體，(ii)該等配體中之一者包含在N-1附接有扭曲芳基之咪唑環，及(iii)在與咪唑所在相同之配體中經由碳原子附接至鉑之6員碳環或雜環。該等性質共同可使該等化合物尤其適合用於OLED中。

儘管最初展示之PHOLED含有鉑錯合物(即2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟吩鉑(II) (PtOEP))，但尚未發現鉑錯合物可實際用於任何最新PHOLED。(Nature, 1998, 395, 151)。與銦錯合物相比，鉑(II)錯合物通常具有相對長之激發態壽命及較低量子產率。此外，鉑(II)錯合物採用正方形平面幾何形狀，此經常導致形成準分子。因此，該等錯合物在OLED中之較高摻雜濃度下可具有加寬之發射光譜。

已報導二牙及三牙Pt(II)錯合物，但該等化合物在OLED中之應用有限。該等錯合物通常具有較差熱穩定性及裝置穩定性，從而限制了其在OLED中之應用。

文獻中亦已揭示四牙Pt(II)錯合物，但與二牙及三牙Pt(II)錯合物類似，該等四牙Pt(II)錯合物在OLED中之應用

可能有限。

如上文所論述，本文提供之四牙鉑(II)錯合物具有若干有益特徵。第一，該等化合物包含兩個各自含有5員碳環或雜環之配體。第一配體包含咪唑環及環A。第二配體包含環B及環C，且環B及環C中之一者必須係5員碳環或雜環。環B及環C中之另一者可係5員或6員碳環或雜環。較佳地，環A以及環B及環C中之一者係6員碳環或雜環，即每一配體含有一個5員環及一個6員環。不受限於理論，人們相信，可使用基礎配體結構來調節能階並改良三重態能量，此乃因5員環之三重態能量通常高於6員環。

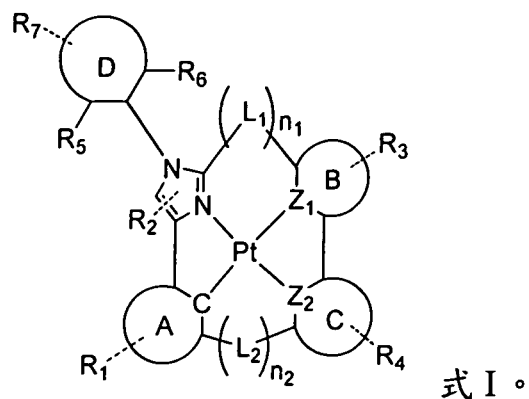
第二，配體含有咪唑環，該咪唑環具有附接至咪唑中之N-1之扭曲芳基(圖解說明於圖3中)。藉由將扭曲芳基部分納入四牙構造中，Pt(II)錯合物可顯示較高穩定性且由此提供較長裝置壽命。不受限於理論，人們相信，相對於咪唑環平面扭曲芳基，由此使共軛斷裂且降低化合物之平面性可產生更藍之發射，改善昇華並提高效率。具體而言，該等化合物可較不傾向於三重態-三重態湮滅及自猝滅，此乃因其具有三維性更強之特徵。

第三，第一配體之環A經由碳原子附接至鉑。不受限於理論，人們相信，此一配體系統可提供高三重態。

總之，該等化合物之特徵可提供有益性質，從而使該等化合物尤其適用於OLED。舉例而言，該等化合物可改良藍色發射，改良穩定性並提高效率。

提供環化金屬之四牙Pt(II)化合物，其包含具有扭曲芳

基之咪唑環。該等化合物具有下式：



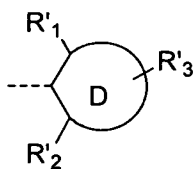
環 A、環 B、環 C 及環 D 各自獨立地係 5 員或 6 員碳環或雜環。L₁ 及 L₂ 獨立地選自由以下組成之群：單鍵、BR、NR、O、Se、C=O、S=O、SO₂、CRR'、SiRR' 及 GeRR'。n₁ 係 0 或 1。n₂ 係 0 或 1。n₁+n₂ 至少等於 1。Z₁ 及 Z₂ 獨立地為氮原子或碳原子。R₁、R₂、R₃、R₄ 及 R₇ 可代表單-、二-、三-或四取代。R₁ 視情況稠合至環 A。R₃ 視情況稠合至環 B。R₄ 視情況稠合至環 C。R₇ 視情況稠合至環 D。R₃ 及 R₄ 視情況接合形成環。環 B 及環 C 中之至少一者係 5 員碳環或雜環。R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆ 及 R₇ 獨立地選自由以下組成之群：氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸、酯、腈、異腈、巯基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合。R₅ 及 R₆ 中之至少一者不係氫或氘。

在 n₁ 或 n₂ 等於 0 時，無連接，即在 L₁ 或 L₂ 處無單鍵或其他取代。化合物 1-3 係 n₁ 為 0 之化合物之非限制性實例。或者，化合物 26-28 係 n₂ 為 0 之化合物之非限制性實例。

在一態樣中， R_5 及 R_6 中之至少一者係烷基。在另一態樣中， R_5 及 R_6 中之至少一者係含有至少3個碳之烷基。在另一態樣中， R_5 及 R_6 中之至少一者係環烷基。

在一態樣中， R_5 及 R_6 中之每一者係芳基。

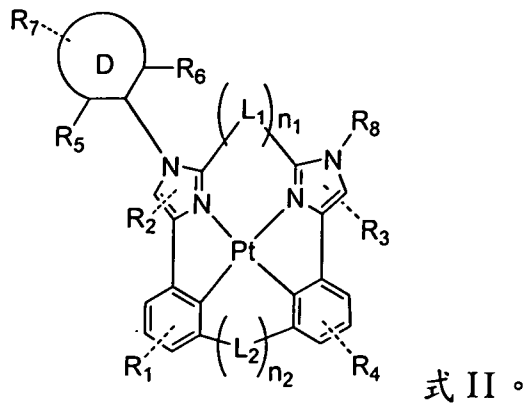
在一態樣中， R_3 或 R_4 係經取代芳基。在另一態樣中， R_3 或 R_4 係2,6-二取代芳基。



較佳地， R_3 或 R_4 係 R'_3 。

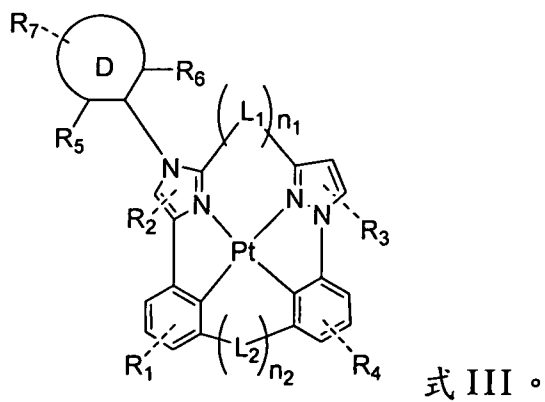
R'_1 及 R'_2 獨立地選自由以下組成之群：氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸、酯、腈、異腈、肟基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合。 R'_1 及 R'_2 中之至少一者不係氫或氘。 D 係視情況經 R'_3 進一步取代之5員或6員碳環或雜環。 R'_3 選自由以下組成之群：氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸、酯、腈、異腈、肟基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合。

在一態樣中，化合物具有下式：

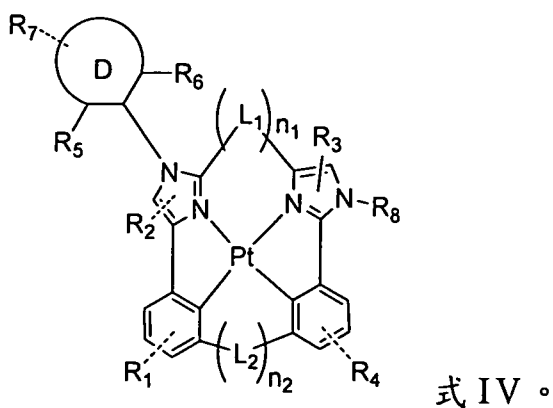


R_8 選自由以下組成之群：氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸、酯、腈、異腈、巰基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合。

在另一態樣中，化合物具有下式：

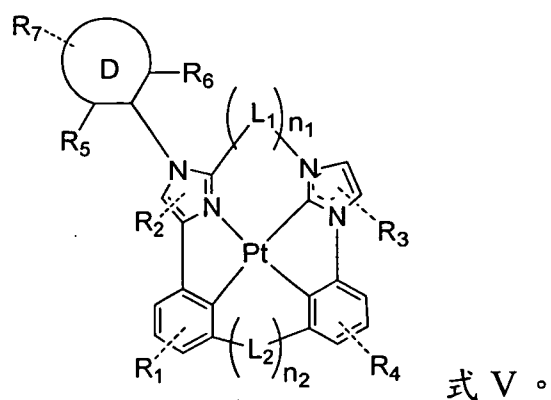


在另一態樣中，化合物具有下式：

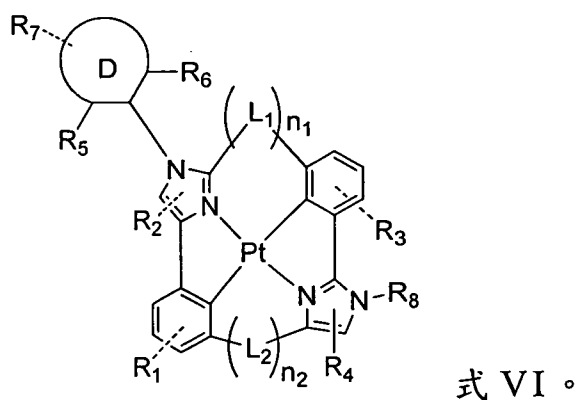


R_8 選自由以下組成之群：氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羧基、羧酸、酯、腈、異腈、巰基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合。

在另一態樣中，化合物具有下式：

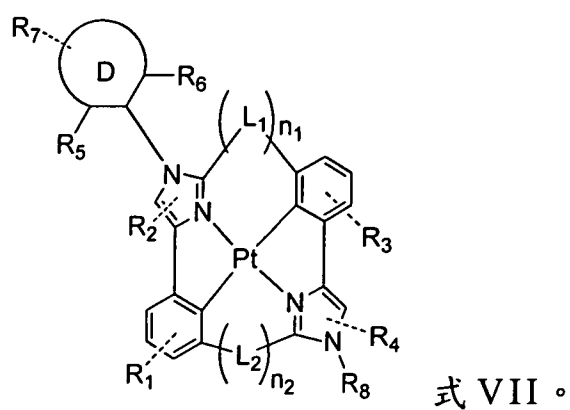


在另一態樣中，化合物具有下式：



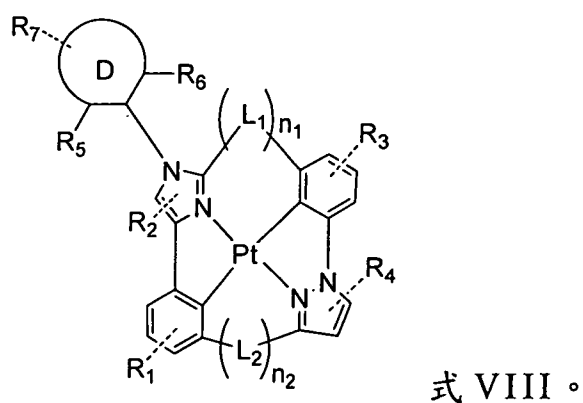
R_8 選自由以下組成之群：氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羧基、羧酸、酯、腈、異腈、巰基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合。

在另一態樣中，化合物具有下式：

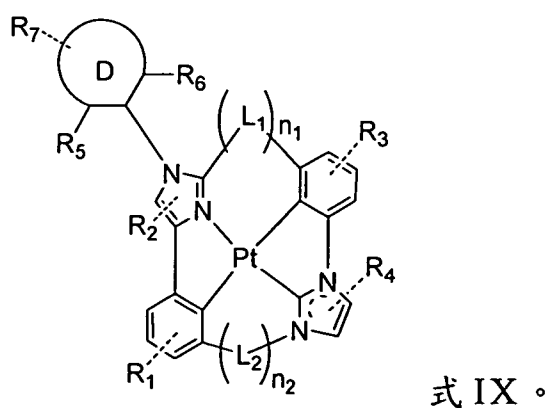


R₈選自由以下組成之群：氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羧基、羧酸、酯、腈、異腈、巰基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合。

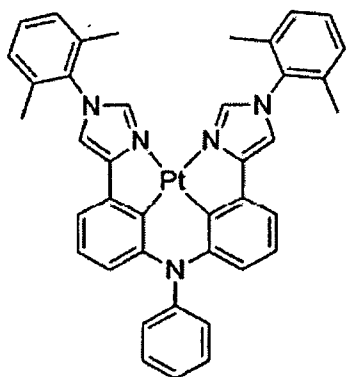
在另一態樣中，化合物具有下式：



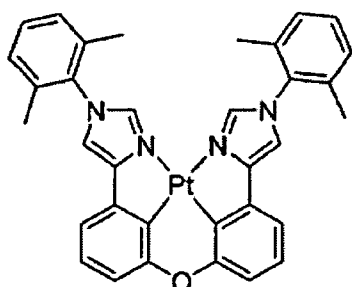
在另一態樣中，化合物具有下式：



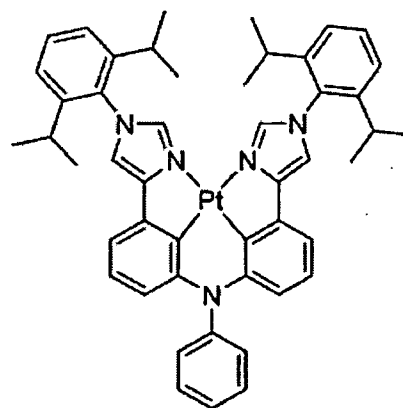
提供包含具有扭曲芳基之咪唑環之環化金屬之四牙 Pt(II) 化合物之具體實例。在一態樣中，化合物選自由以下組成之群：



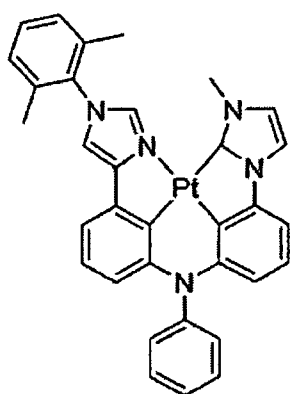
化合物 1



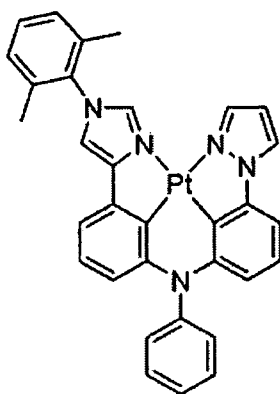
化合物 2



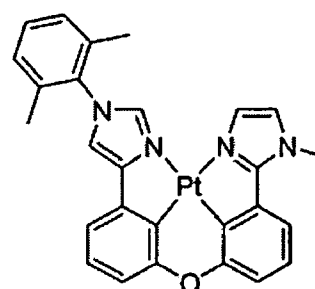
化合物 3



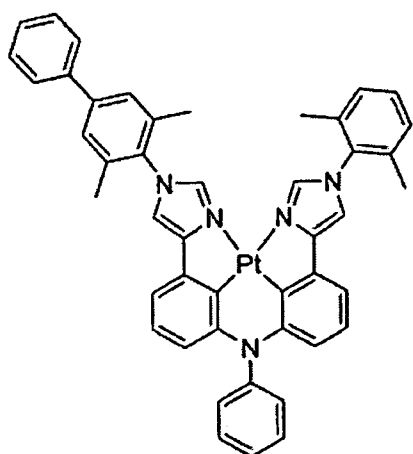
化合物 4



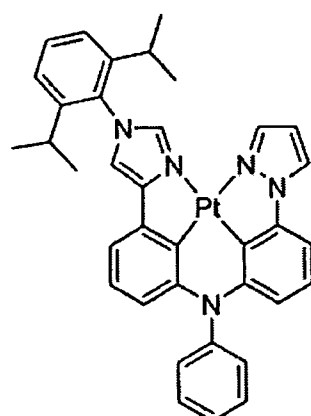
化合物 5



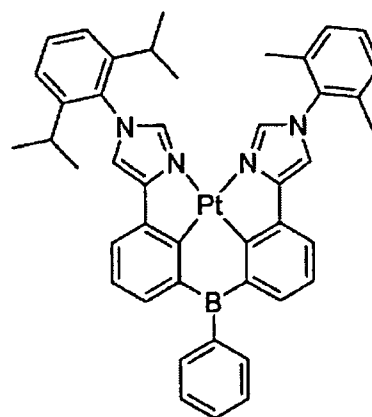
化合物 6



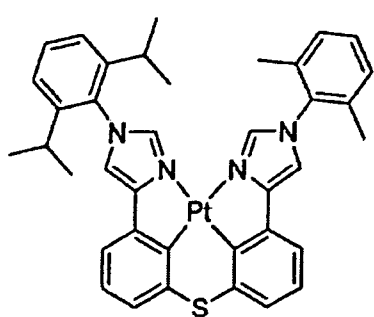
化合物 7



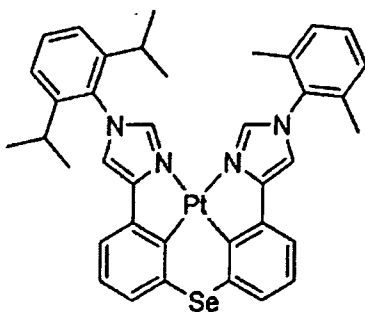
化合物 8



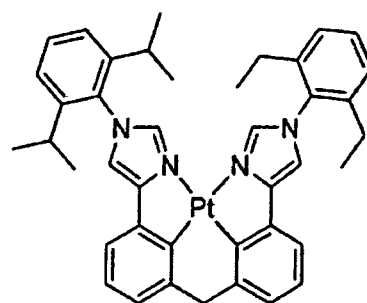
化合物 9



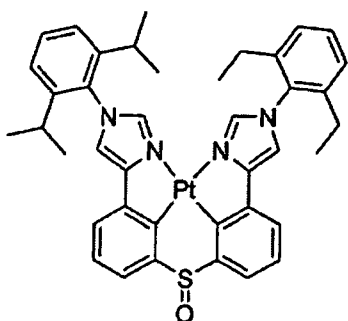
化合物 10



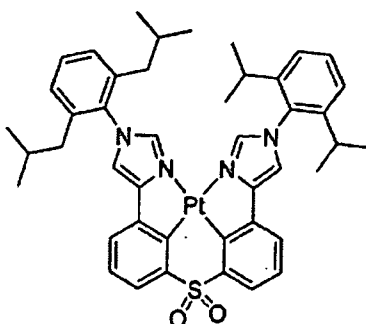
化合物 11



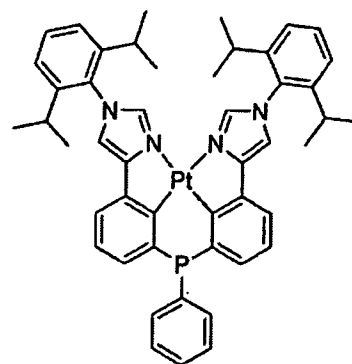
化合物 12



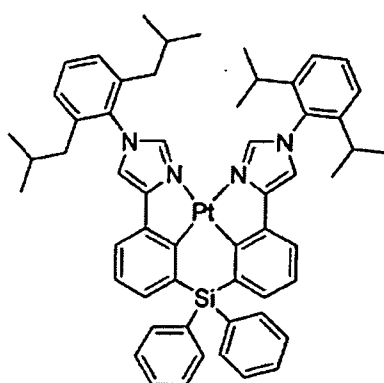
化合物 13



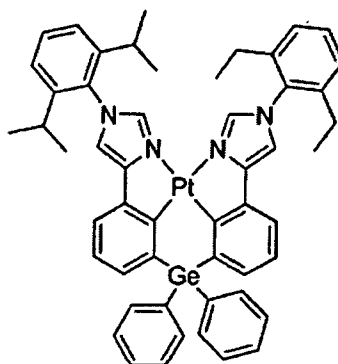
化合物 14



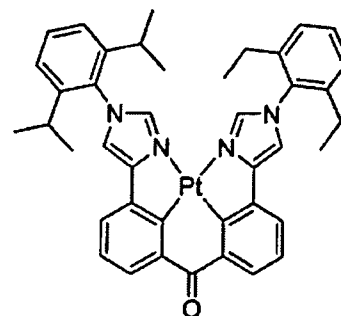
化合物 15



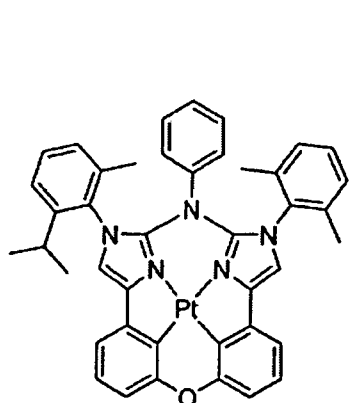
化合物 16



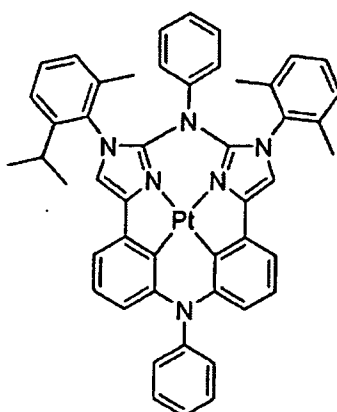
化合物 17



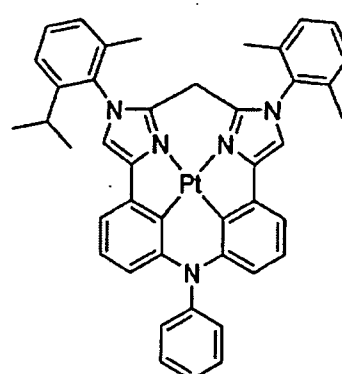
化合物 18



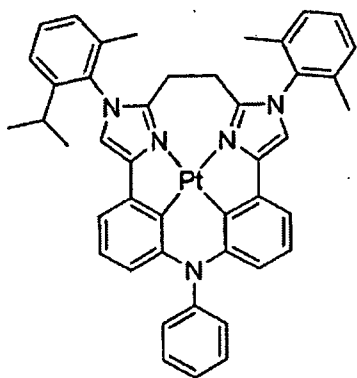
化合物 19



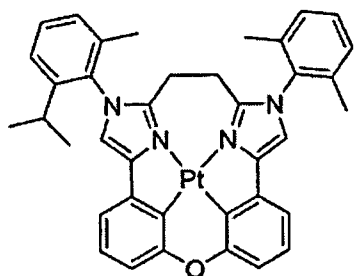
化合物 20



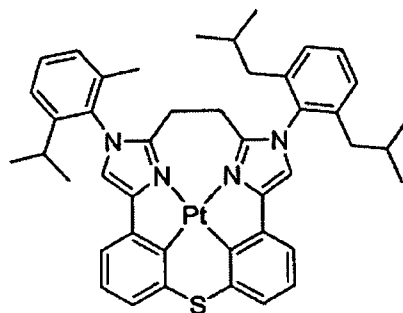
化合物 21



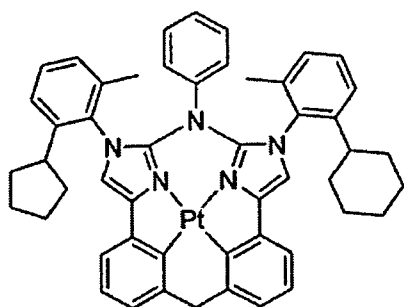
化合物 22



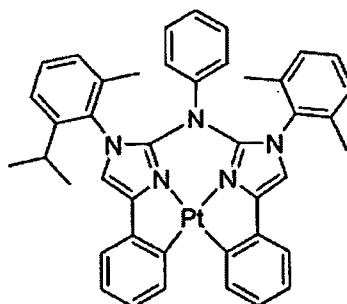
化合物 23



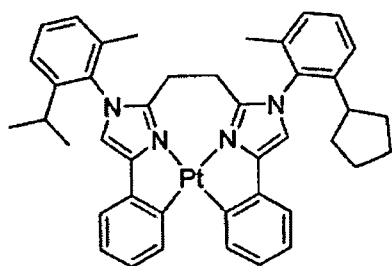
化合物 24



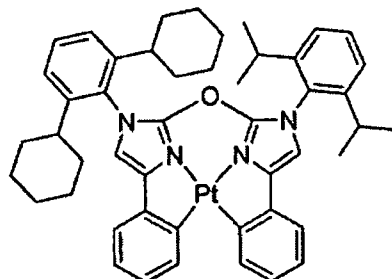
化合物 25



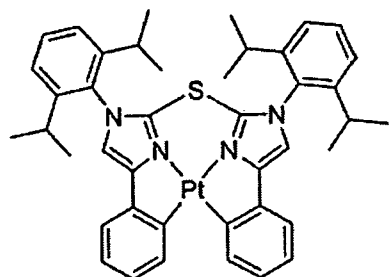
化合物 26



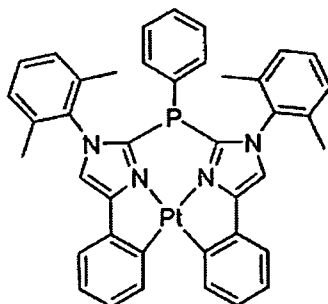
化合物 27



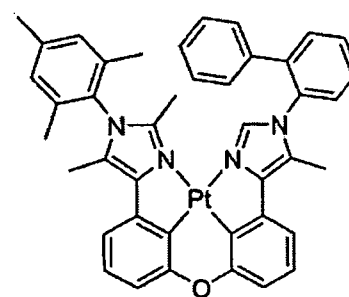
化合物 28



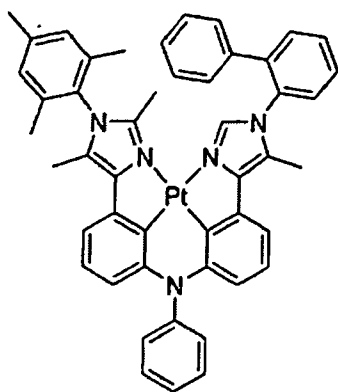
化合物 29



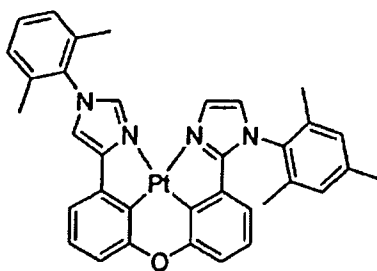
化合物 30



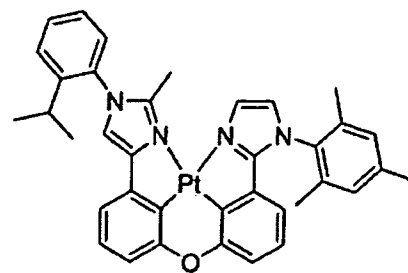
化合物 31



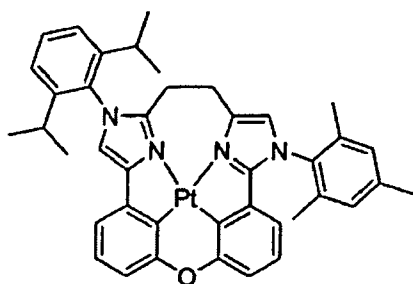
化合物 32



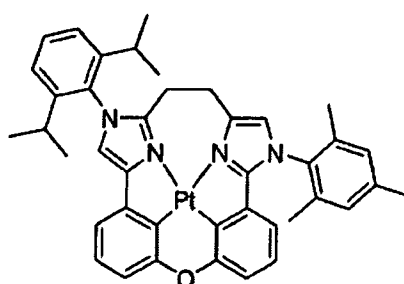
化合物 33



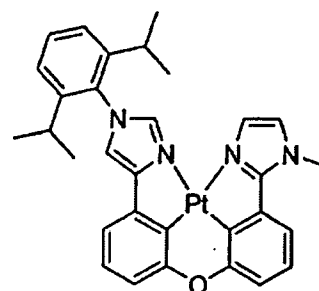
化合物 34



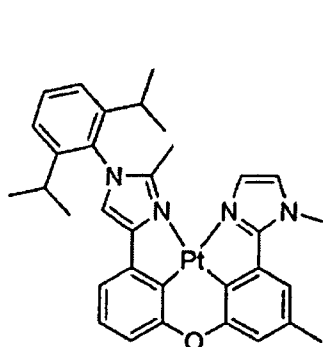
化合物 35



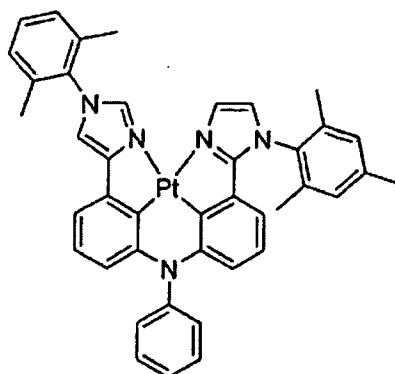
化合物 36



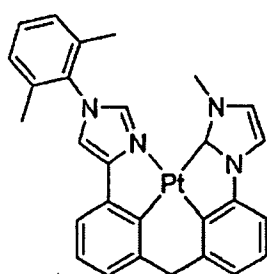
化合物 37



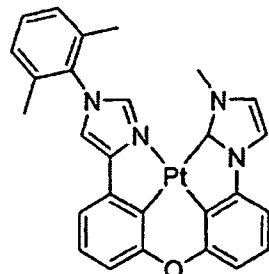
化合物 38



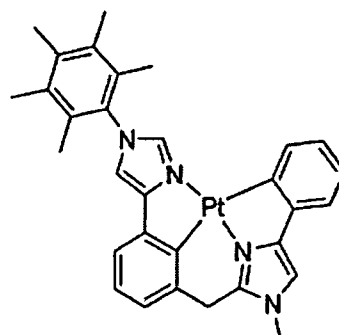
化合物 39



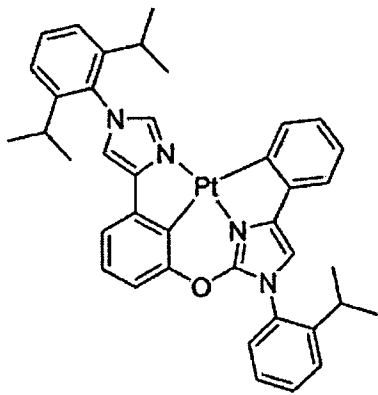
化合物 40



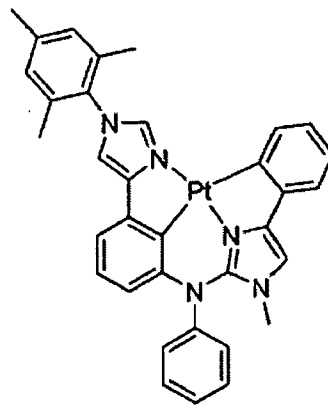
化合物 41



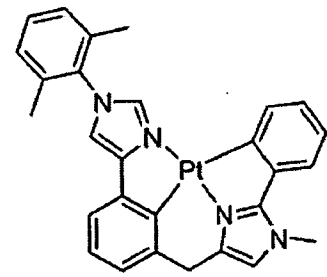
化合物 42



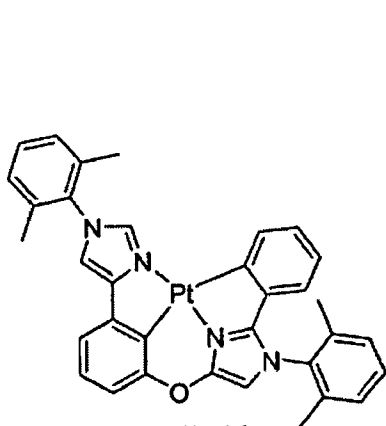
化合物 43



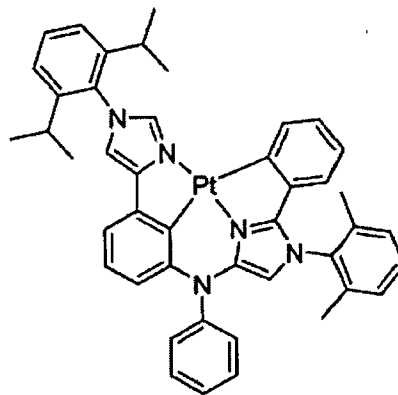
化合物 44



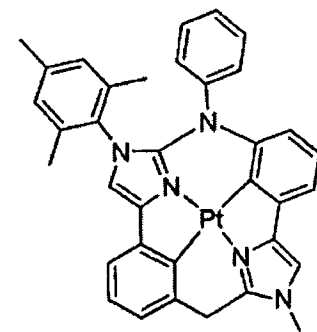
化合物 45



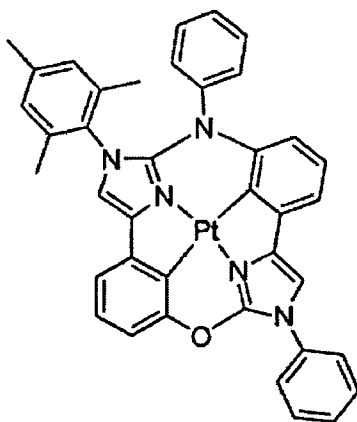
化合物 46



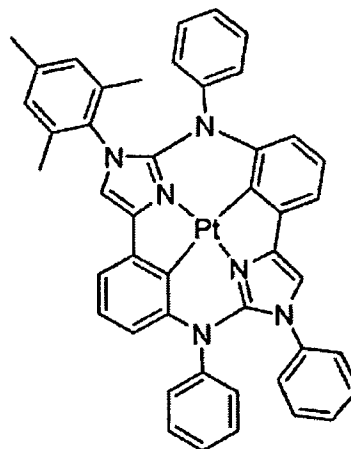
化合物 47



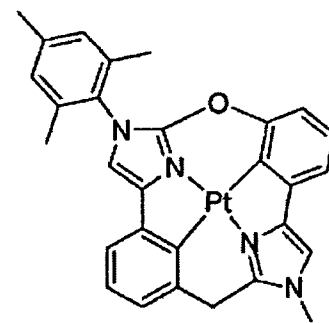
化合物 48



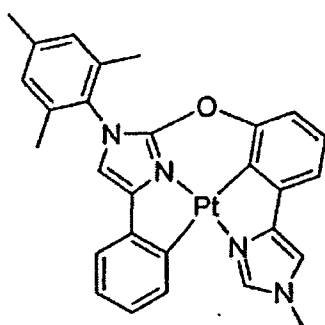
化合物 49



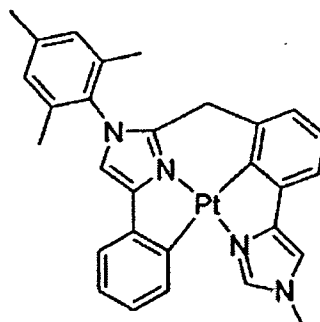
化合物 50



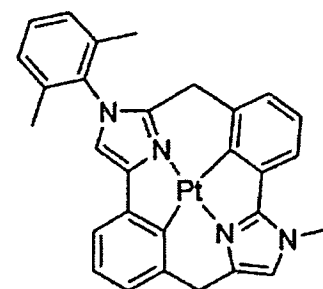
化合物 51



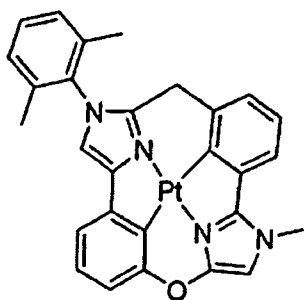
化合物 52



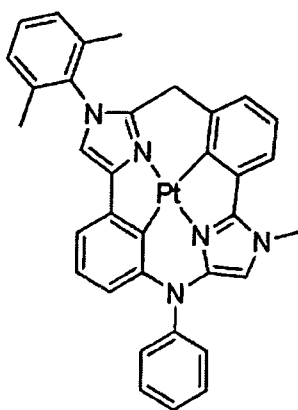
化合物 53



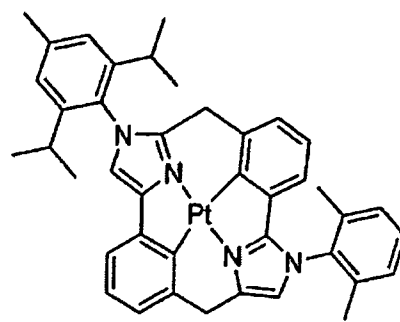
化合物 54



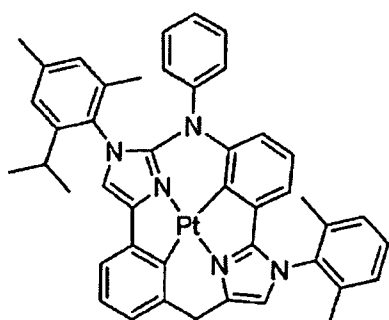
化合物 55



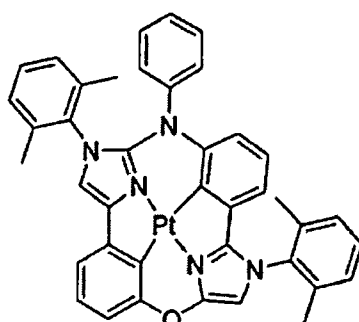
化合物 56



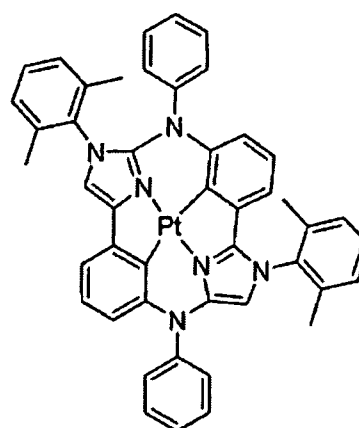
化合物 57



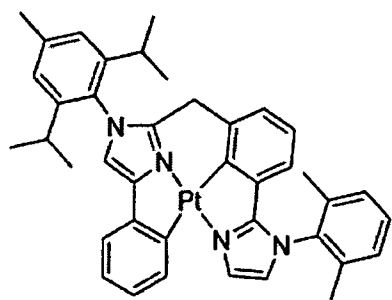
化合物 58



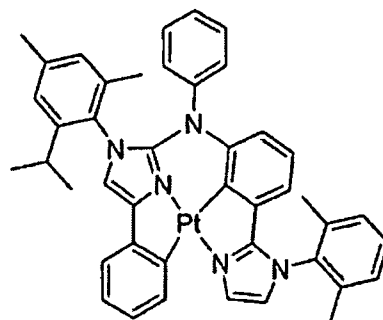
化合物 59



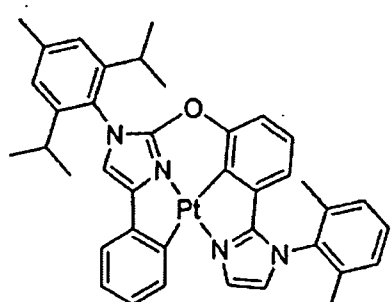
化合物 60



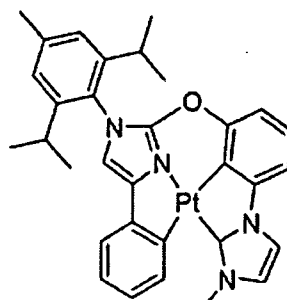
化合物 61



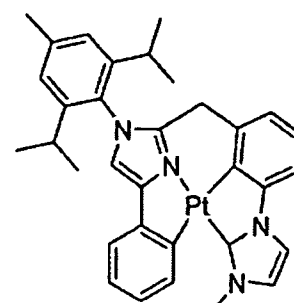
化合物 62



化合物 63

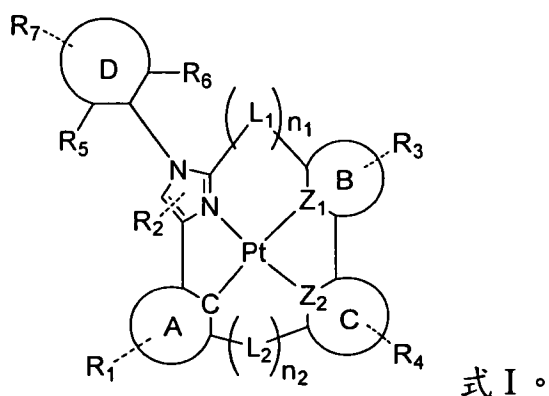


化合物 64



化合物 65

另外，提供包含有機發光裝置之第一裝置。有機發光裝置另外包含陽極、陰極及有機層。有機層佈置於陽極與陰極之間，且其包含具有下式之化合物：



環 A、環 B、環 C 及環 D 各自獨立地係 5 員或 6 員碳環或雜環。L₁ 及 L₂ 獨立地選自由以下組成之群：單鍵、BR、NR、O、Se、C=O、S=O、SO₂、CRR'、SiRR' 及 GeRR'。n₁ 係 0 或 1。n₂ 係 0 或 1。n₁+n₂ 至少等於 1。Z₁ 及 Z₂ 獨立地為氮原子或碳原子。R₁、R₂、R₃、R₄ 及 R₇ 可代表單-、二-、三-或四取代。R₁ 視情況稠合至環 A。R₃ 視情況稠合至環 B。R₄ 視情況稠合至環 C。R₇ 視情況稠合至環 D。R₃ 及 R₄ 視情況接合形成環。環 B 及環 C 中之至少一者係 5 員碳環或雜環。R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆ 及 R₇ 獨立地選自由以下組成之群：氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸、酯、腈、異腈、巰基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合。R₅ 及 R₆ 中之至少一者不係氫或氘。

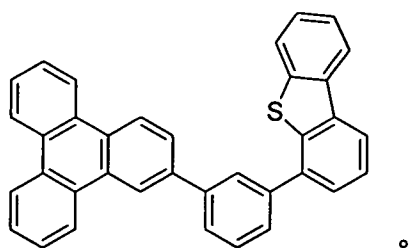
上文針對具有式 I 之化合物論述之各個具體態樣亦適用

於第一裝置中使用之具有式I之化合物。具體而言，具有式I之化合物中之環A、環B、環C、環D、 L_1 、 L_2 、 n_1 、 n_2 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 、式II-IX及化合物1-65之具體態樣亦適用於裝置中使用之具有式I之化合物。

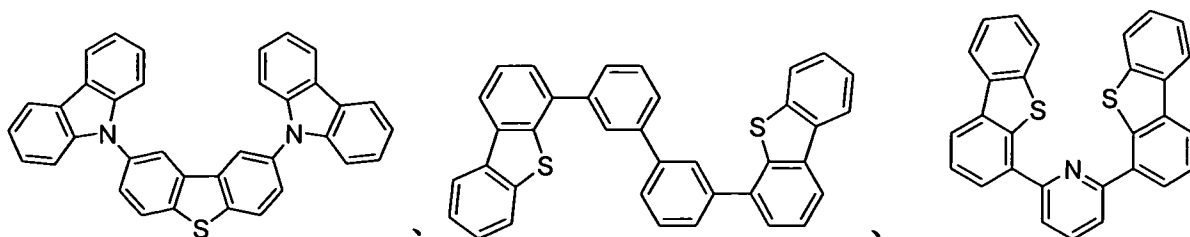
在一態樣中，有機層係發射層且化合物係發射摻雜劑。

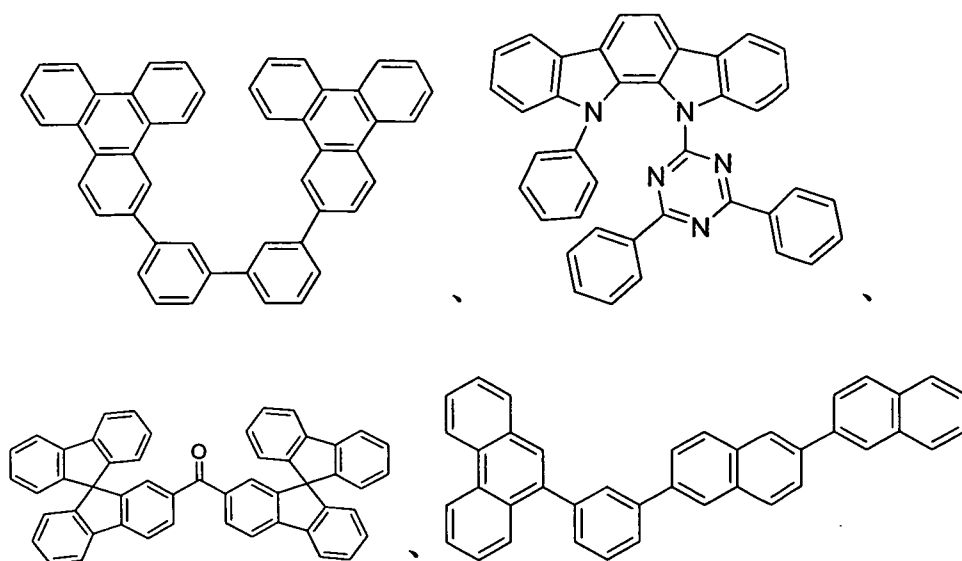
在一態樣中，有機層另外包含主體。在另一態樣中，該主體包含含有苯并稠合噻吩或苯并稠合吡喃之聯伸三苯，且主體中之任一取代基係獨立地選自由以下組成之群之未稠合取代基： C_nH_{2n+1} 、 OC_nH_{2n+1} 、 OAr_1 、 $N(C_nH_{2n+1})_2$ 、 $N(Ar_1)(Ar_2)$ 、 $CH=CH-C_nH_{2n+1}$ 、 $C\equiv CHC_nH_{2n+1}$ 、 Ar_1 、 Ar_1-Ar_2 、 $C_nH_{2n}-Ar_1$ 或無取代。 n 係1至10。 Ar_1 及 Ar_2 獨立地選自由以下組成之群：苯、聯苯、萘、聯伸三苯、吡啶及其雜芳香族類似物。

在一態樣中，主體具有下式：



在另一態樣中，主體選自由以下組成之群：





及其組合。

在另一態樣中，主體係金屬錯合物。

在一態樣中，有機層係發射層且化合物係非發射摻雜劑。

在一態樣中，第一裝置係消費產品。在另一態樣中，第一裝置係有機發光裝置。在另一態樣中，第一裝置包含發光面板。

與其他材料之組合

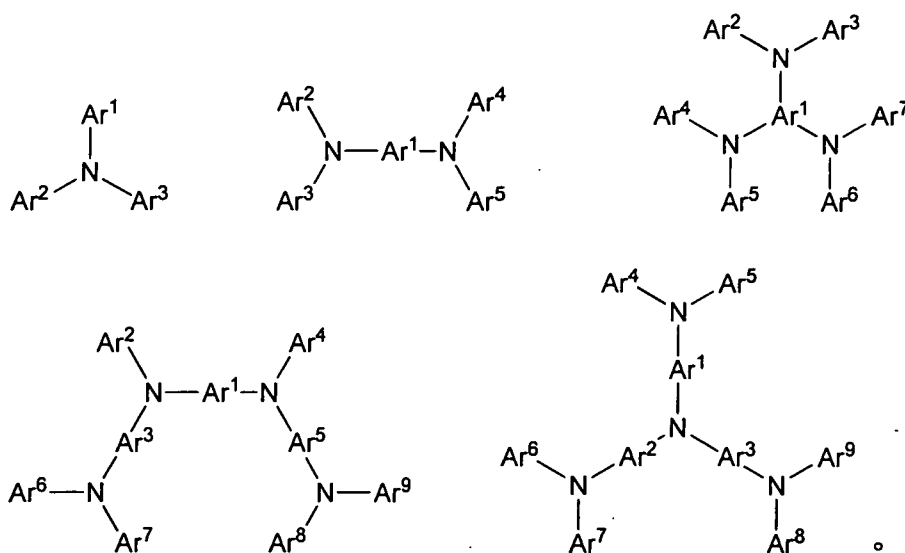
本文所述可用於有機發光裝置中之特定層之材料可與存於該裝置中之眾多種其他材料組合使用。舉例而言，本文所揭示之發射摻雜劑可與眾多種主體、傳輸層、阻擋層、注入層、電極及可能存在之其他層組合使用。下文所述或提及之材料係可與本文所揭示化合物組合使用之材料之非限制性實例，且熟習此項技術者可容易地查閱文獻以確定可組合使用之其他材料。

HIL/HTL：

對用於本發明之電洞注入/傳輸材料並未特別限制，且

可使用任一化合物，只要該化合物通常用作電洞注入/傳輸材料即可。該材料之實例包括(但不限於)：酞菁或卟啉衍生物；芳香族胺衍生物；吡啶并咪唑衍生物；含有氟代煙之聚合物；具有導電性摻雜劑之聚合物；導電聚合物，例如 PEDOT/PSS；衍生自諸如膦酸及矽烷衍生物等化合物之自組裝單體；金屬氧化物衍生物，例如 MoO_x ；p型半導體有機化合物，例如 1,4,5,8,9,12-六氮雜聯伸三苯基六甲腈；金屬錯合物及可交聯化合物。

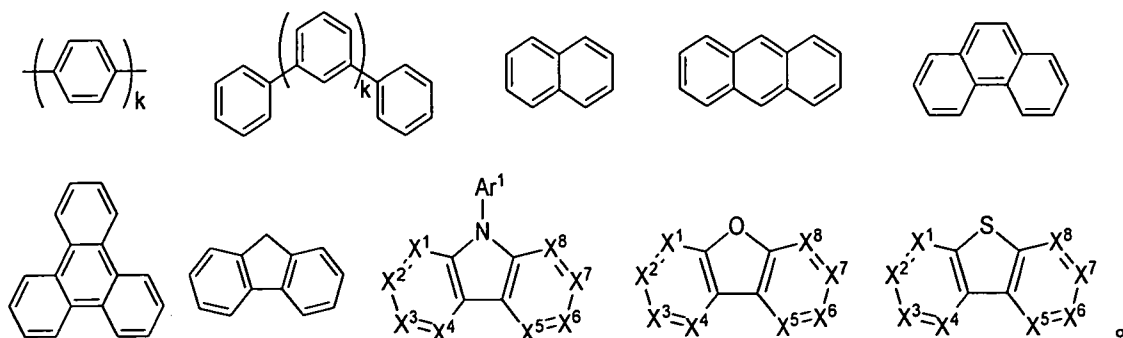
用於 HIL 或 HTL 之芳香族胺衍生物之實例包括(但不限於)以下一般結構：



Ar¹至 Ar⁹中之每一者選自：由芳香族煙環狀化合物組成之群，例如苯、聯苯、三聯苯、聯伸三苯、萘、蔥、萘、菲、蒽、芘、蒽、蒽、萸；由芳香族雜環化合物組成之群，例如二苯并噻吩、二苯并咪喃、二苯并噻吩、咪喃、噻吩、苯并咪喃、苯并噻吩、苯并噻吩、咪唑、吡啶并咪唑、吡啶并咪唑、吡咯并二吡啶、吡啶、咪唑、三唑、噁

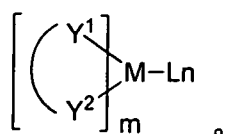
唑、噻唑、噁二唑、噁三唑、二噁唑、噻二唑、吡啶、嗒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪、噁嗪、噁噻嗪、噁二嗪、吡啶、苯并咪唑、吡啶、1-氧雜-2-氮雜節 (indoxazine)、苯并噁唑、苯并異噁唑、苯并噻唑、喹啉、異喹啉、吡啶、喹啉、喹噁啉、茶啶、吡嗪、蝶啶、二苯并哌喃、吡啶、啡嗪、啡噻嗪、啡噁嗪、苯并呋喃并吡啶、呋喃并二吡啶、苯并噻吩并吡啶、噻吩并二吡啶、苯并噻吩并吡啶及噻吩并二吡啶；及由2至10個環狀結構單元組成之群，該等環狀結構單元係相同類型或不同類型之基團，其選自芳香族烴環狀基團及芳香族雜環基團且彼此直接鍵結或經由以下中之至少一者鍵結：氧原子、氮原子、硫原子、矽原子、磷原子、硼原子、鏈結構單元及脂肪族環狀基團。其中每一 Ar 進一步經選自由以下組成之群之取代基取代：氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸、酯、腈、異腈、巰基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合。

在一態樣中，Ar¹至Ar⁹獨立地選自由以下組成之群：



k係1至20之整數； X^1 至 X^8 係C (包括CH)或N； Ar^1 具有與上文所定義相同之群。

用於HIL或HTL之金屬錯合物之實例包括(但不限於)以下通式：



M係原子量大於40之金屬； (Y^1-Y^2) 係二牙配體， Y^1 及 Y^2 獨立地選自C、N、O、P及S；L係輔助配體；m係1至配體可附接至金屬之最大數目之整數值；且 $m+n$ 係配體可附接至金屬之最大數目。

在一態樣中， (Y^1-Y^2) 係2-苯基吡啶衍生物。

在另一態樣中， (Y^1-Y^2) 係碳烯配體。

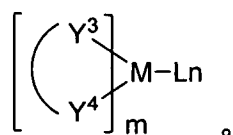
在另一態樣中，M選自Ir、Pt、Os及Zn。

在又一態樣中，金屬錯合物相對於 Fc^+/Fc 對在溶液中具有小於約0.6 V之最小氧化電位。

主體：

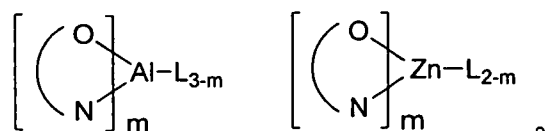
本發明有機EL裝置之發光層較佳含有至少一種金屬錯合物作為發光材料，且可含有使用金屬錯合物作為摻雜劑材料之主體材料。對主體材料之實例並未特別限制，且可使用任何金屬錯合物或有機化合物，只要主體之三重態能量大於摻雜劑即可。

用作主體之金屬錯合物之實例較佳具有以下通式：



M係金屬；(Y³-Y⁴)係二牙配體，Y³及Y⁴獨立地選自C、N、O、P及S；L係輔助配體；m係1至配體可附接至金屬之最大數目之整數；且m+n係配體可附接至金屬之最大數目。

在一態樣中，金屬錯合物係：



(O-N)係二牙配體，其具有配位至原子O及N之金屬。

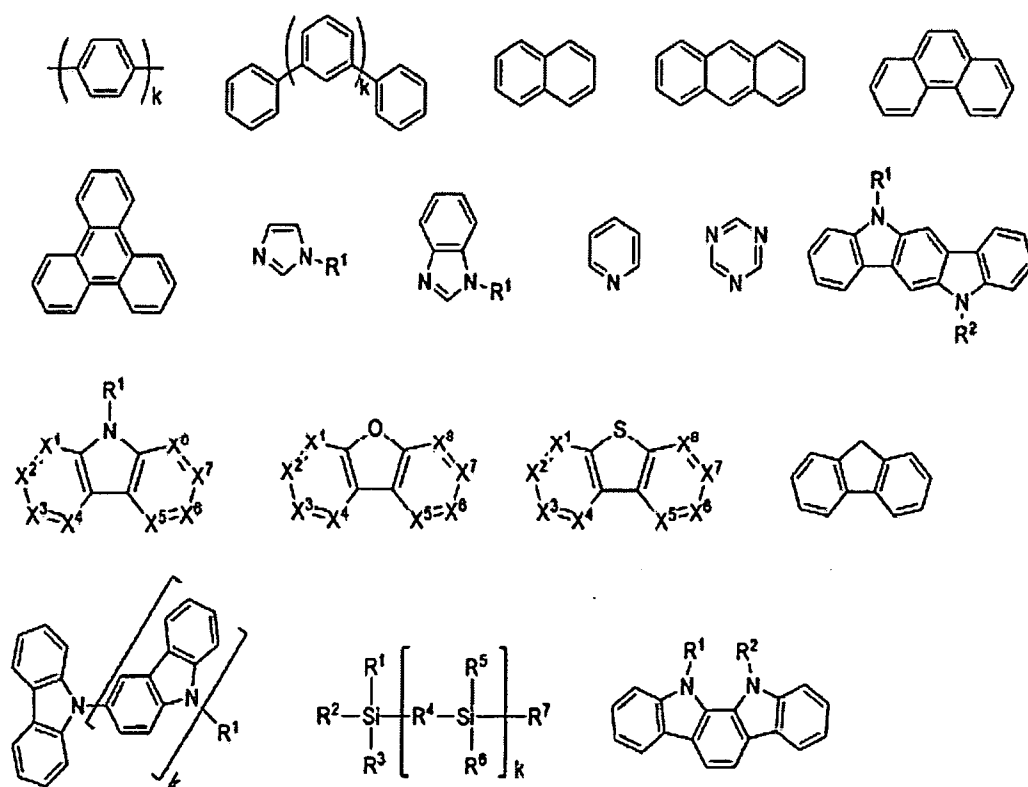
在另一態樣中，M選自Ir及Pt。

在又一態樣中，(Y³-Y⁴)係碳烯配體。

用作主體之有機化合物之實例選自：由芳香族烴環狀化合物組成之群，例如苯、聯苯、三聯苯、聯伸三苯、萘、蒽、菲、蒾、芘、蒽、萘、萸；由芳香族雜環化合物組成之群，例如二苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并硒吩、呋喃、噻吩、苯并呋喃、苯并噻吩、苯并硒吩、咪唑、吡啶并咪唑、吡啶基咪唑、吡咯并二吡啶、吡啶、咪唑、三唑、噁唑、噻唑、噁二唑、噁三唑、二噁唑、噻二唑、吡啶、嗒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪、噁嗪、噁噻嗪、噁二嗪、吡啶、苯并咪唑、吡啶、1-氧雜-2-氮雜茛、苯并噁唑、苯并異噁唑、苯并噻唑、喹啉、異喹啉、吡啶、喹啉、喹噁啉、噁啉、茶啶、吡嗪、蝶啶、二苯并呋喃、吡啶、啡嗪、啡

噻嗪、啡噻嗪、苯并呋喃并吡啶、呋喃并二吡啶、苯并噻吩并吡啶、噻吩并二吡啶、苯并噻吩并吡啶及噻吩并二吡啶；及由2至10個環狀結構單元組成之群，該等環狀結構單元係相同類型或不同類型之基團，其選自芳香族烴環狀基團及芳香族雜環基團且彼此直接鍵結或經由以下中之至少一者鍵結：氧原子、氮原子、硫原子、矽原子、磷原子、硼原子、鏈結構單元及脂肪族環狀基團。其中每一基團進一步經選自由以下組成之群之取代基取代：氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸、酯、脛、異脛、巰基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合。

在一態樣中，主體化合物分子中含有以下基團中之至少一者：



R^1 至 R^7 獨立地選自由以下組成之群：氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸、酯、腈、異腈、巰基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合，在其係芳基或雜芳基時，其具有與上文所提及之Ar類似之定義。

k係0至20之整數。

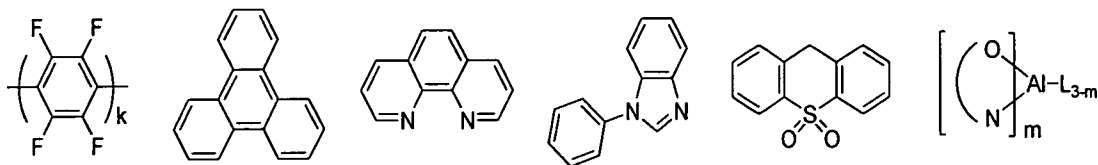
X^1 至 X^8 選自C(包括CH)或N。

HBL：

電洞阻擋層(HBL)可用於減少離開發射層之電洞及/或激子之數目。與缺少阻擋層之類似裝置相比，在裝置中存在此一阻擋層可獲得顯著更高之效率。同樣，阻擋層可用於將發射限制在OLED之期望區域內。

在一態樣中，用於HBL之化合物含有用作上文所述主體之相同分子。

在另一態樣中，用於HBL之化合物分子中含有以下基團中之至少一者：



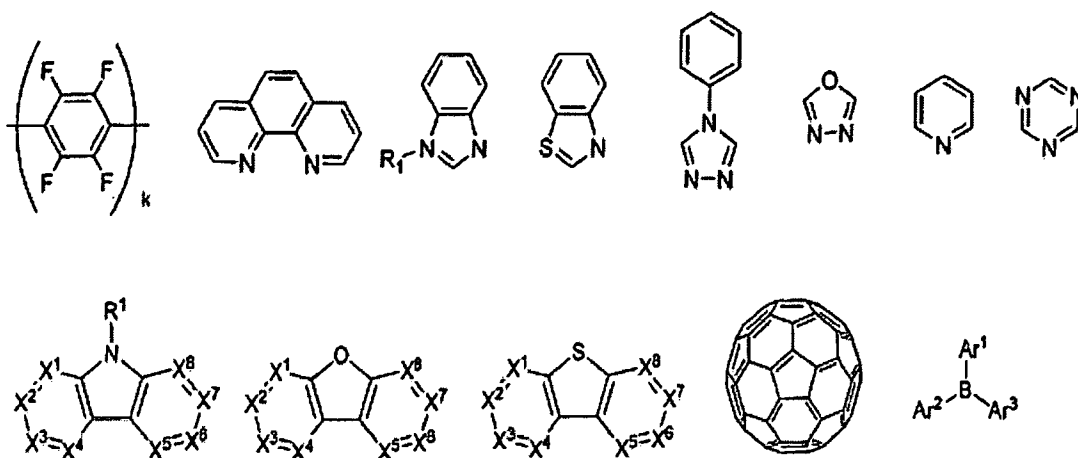
k係0至20之整數；L係輔助配體，m係1至3之整數。

ETL：

電子傳輸層(ETL)可包括能傳輸電子之材料。電子傳輸層可係本質性(未經摻雜)或經摻雜之層。可使用摻雜來增

強導電性。對ETL材料之實例並未特別限制，且可使用任何金屬錯合物或有機化合物，只要其通常用於傳輸電子即可。

在一態樣中，用於ETL之化合物分子中含有以下基團中之至少一者：



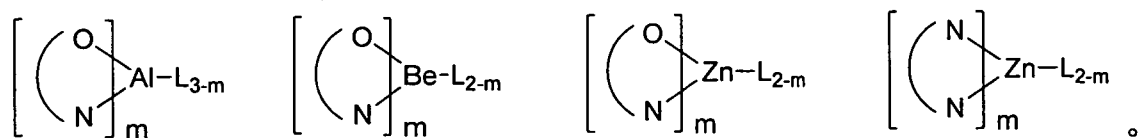
R¹選自由以下組成之群：氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸、酯、腈、異腈、巰基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合，在其係芳基或雜芳基時，其具有與上文所提及Ar類似之定義。

Ar¹至Ar³具有與上文所提及Ar類似之定義。

k係0至20之整數。

X¹至X⁸選自C(包括CH)或N。

在另一態樣中，用於ETL之金屬錯合物含有(但不限於)以下通式：

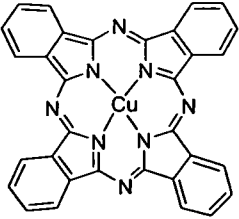


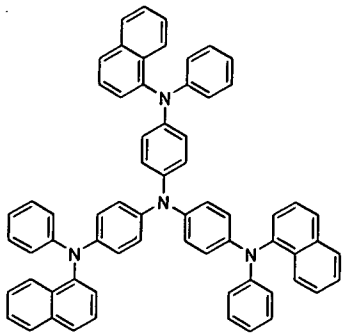
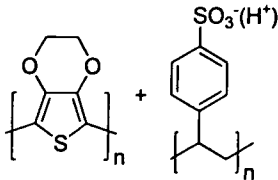
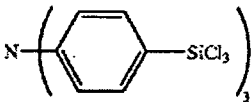
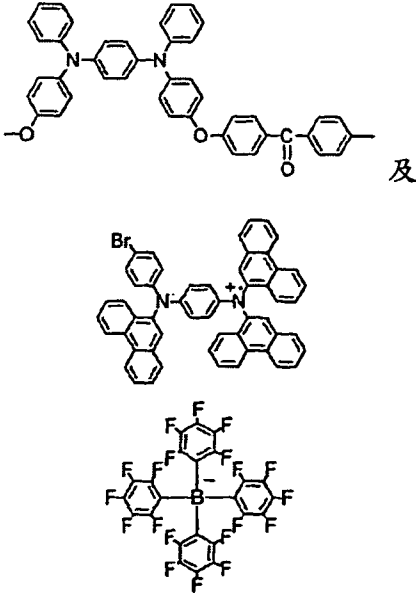
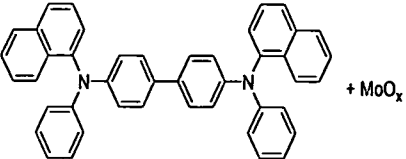
(O-N)或(N-N)係二牙配體，其具有配位至原子O、N或N,N之金屬；L係輔助配體；m係1至配體可附接至金屬之最大數目之整數值。

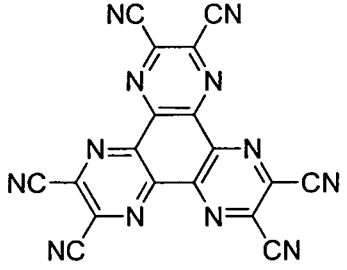
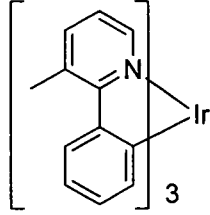
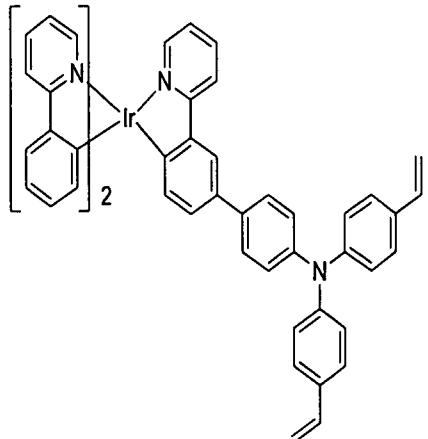
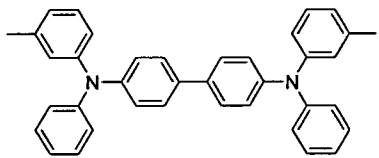
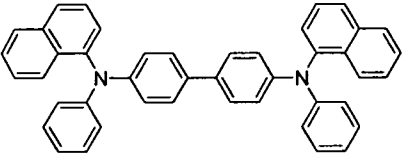
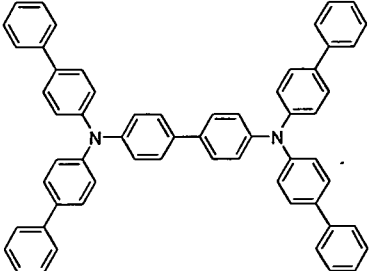
在上文所提及用於OLED裝置中之每一層之任一化合物中，氫原子可部分或完全氙化。

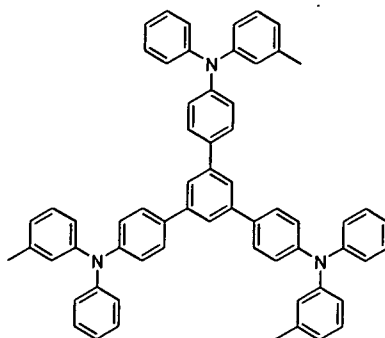
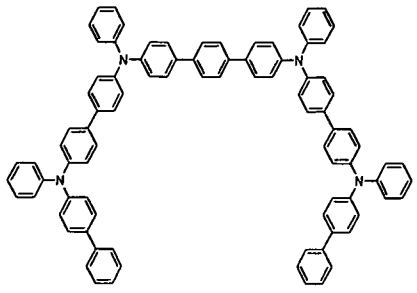
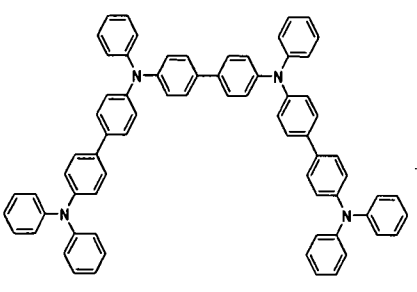
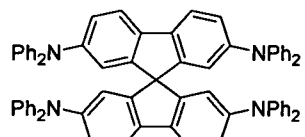
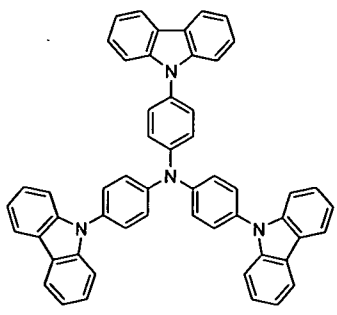
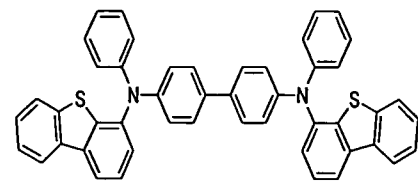
除本文所揭示之材料以外及/或與該等材料組合，在OLED中亦可使用多種電洞注入材料、電洞傳輸材料、主體材料、摻雜劑材料、激子/電洞阻擋層材料、電子傳輸材料及電子注入材料。可與本文所揭示材料組合用於OLED中之材料之非限制性實例列示於下表1中。表1列示材料之非限制性種類、每一類中之化合物之非限制性實例及揭示該等材料之參考文獻。

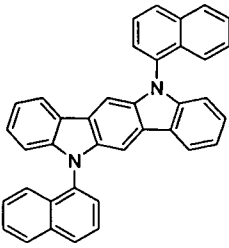
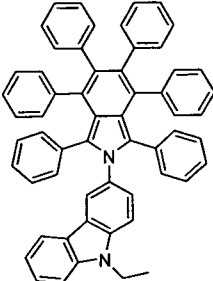
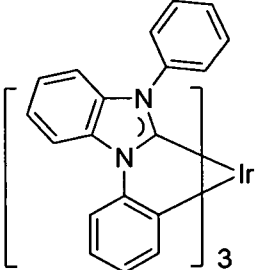
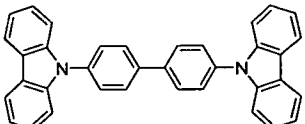
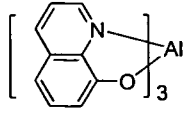
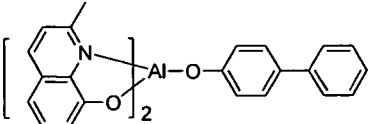
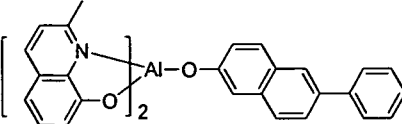
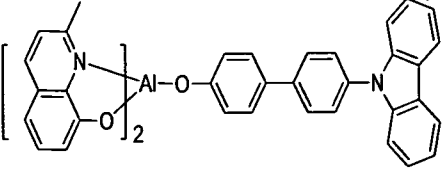
表 1

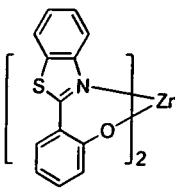
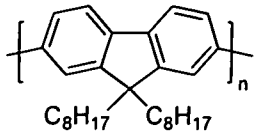
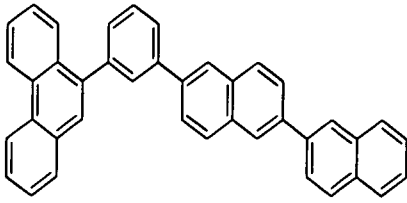
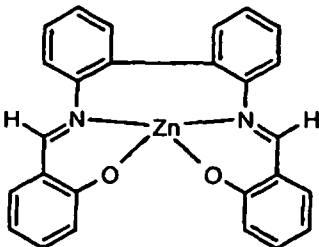
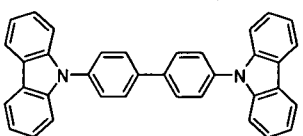
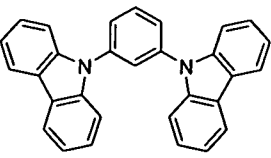
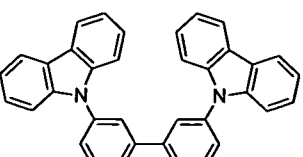
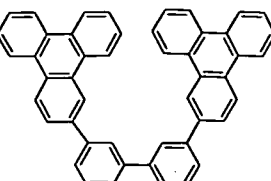
材料	材料之實例	出版物
電洞注入材料		
酞菁及卟啉化合物		Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996)

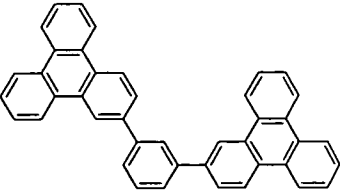
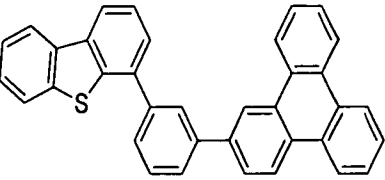
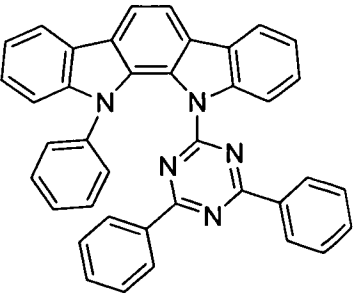
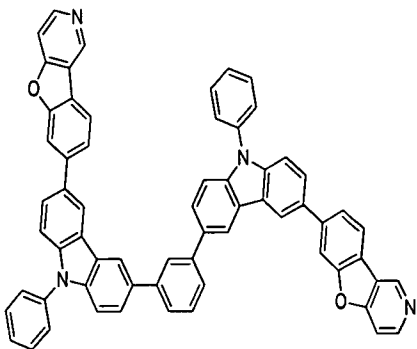
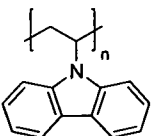
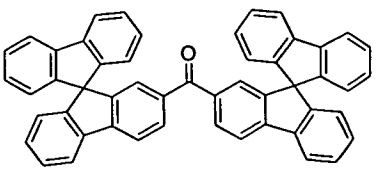
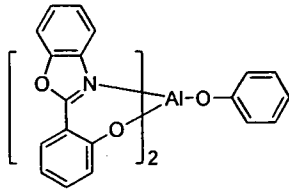
Starburst三芳基胺		J. Lumin. 72-74, 985 (1997)
CF _x 氟代烴聚合物	$\left[\text{CH}_x\text{F}_y \right]_n$	Appl. Phys. Lett. 78, 673 (2001)
導電聚合物 (例如, PEDOT:PSS、聚苯胺、聚噻吩)		Synth. Met. 87, 171 (1997) WO 2007002683
磷酸及矽烷SAM		US 20030162053
含有導電性摻雜劑之三芳基胺或聚噻吩聚合物		EP 1725079A1
與諸如氧化鋇及氧化鎢等金屬氧化物錯合之芳基胺		SID Symposium Digest, 37, 923 (2006) WO 2009018009

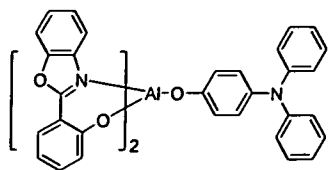
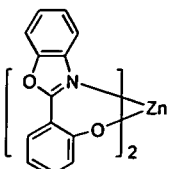
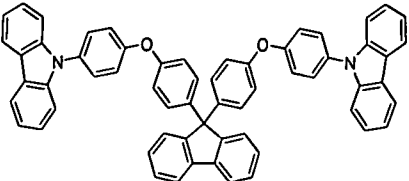
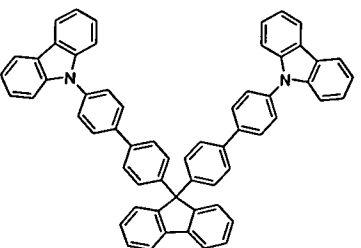
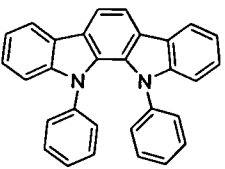
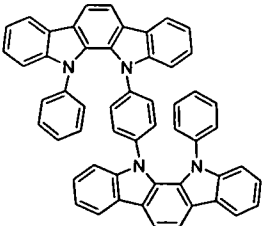
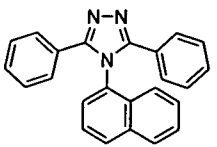
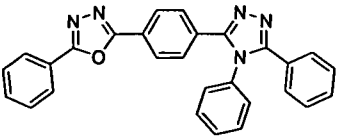
<p>p型半導電有機錯合物</p>		<p>US 20020158242</p>
<p>金屬有機金屬錯合物</p>		<p>US 20060240279</p>
<p>可交聯化合物</p>		<p>US 20080220265</p>
<p>電洞傳輸材料</p>		
<p>三芳基胺 (例如, TPD、α-NPD)</p>		<p>Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)</p>
		<p>US 5061569</p>
		<p>EP 650955</p>

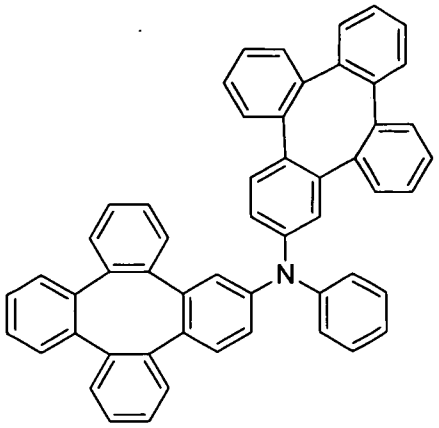
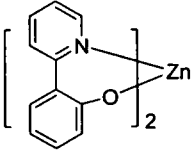
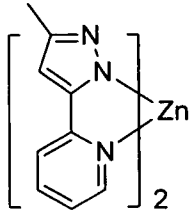
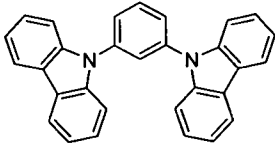
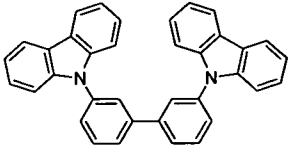
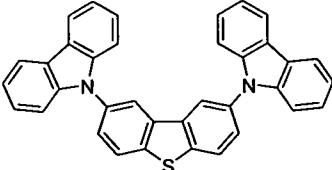
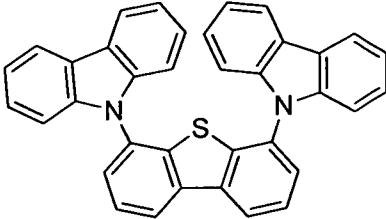
		J. Mater. Chem. 3, 319 (1993)
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
螺環萘核心上之三芳基胺		Synth. Met. 91, 209 (1997)
芳基胺吡啶化合物		Adv. Mater. 6, 677 (1994), US 20080124572
具有(二)苯并噻吩/(二)苯并咪唑之三芳基胺		US 20070278938, US 20080106190

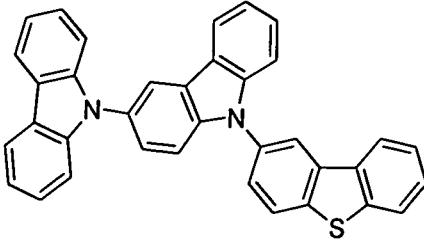
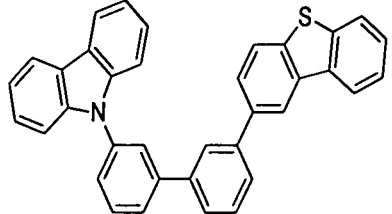
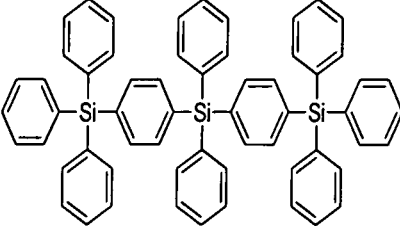
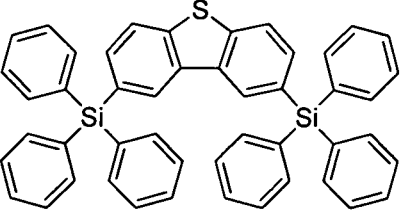
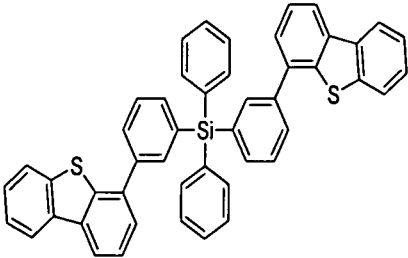
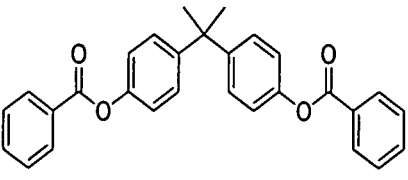
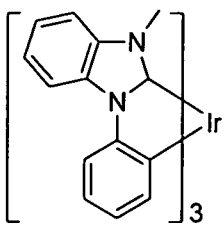
<p>吡啶并咪唑</p>		<p>Synth. Met. 111, 421 (2000)</p>
<p>異吡啶化合物</p>		<p>Chem. Mater. 15, 3148 (2003)</p>
<p>金屬碳烯錯合物</p>		<p>US 20080018221</p>
<p>磷光OLED主體材料</p>		
<p>紅色主體</p>		
<p>芳基咪唑</p>		<p>Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)</p>
<p>金屬8-羥基喹啉鹽 (例如, Alq₃、BAIq)</p>		<p>Nature 395, 151 (1998)</p>
		<p>US 20060202194</p>
		<p>WO 2005014551</p>
		<p>WO 2006072002</p>

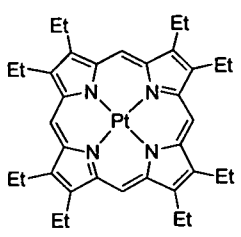
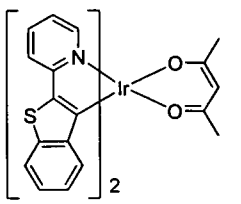
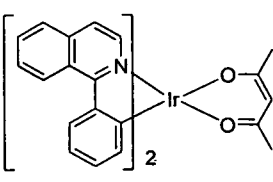
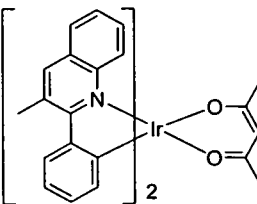
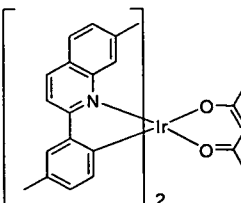
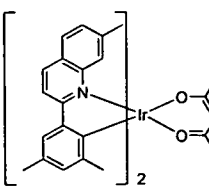
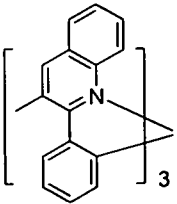
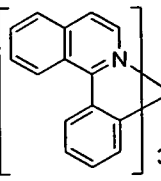
金屬苯氧基苯并噻唑化合物		Appl. Phys. Lett. 90, 123509 (2007)
共軛寡聚物及聚合物 (例如, 聚萘)		Org. Electron. 1, 15 (2000)
芳香族稠合環		WO 2009066779, WO 2009066778, WO 2009063833, US 20090045731, US 20090045730, WO 2009008311, US 20090008605, US 20090009065
鋅錯合物		WO 2009062578
綠色主體		
芳基吡啶		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
		US 20030175553
		WO 2001039234
芳基聯伸三苯化合物		US 20060280965

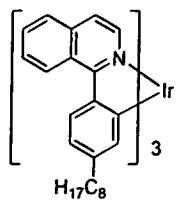
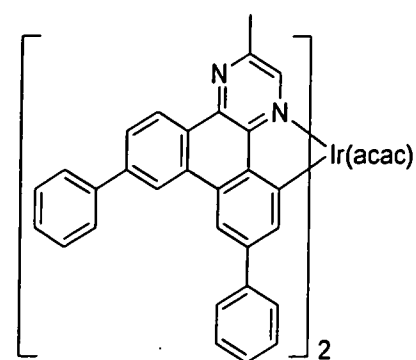
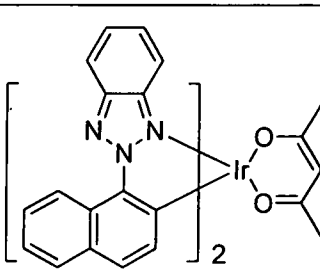
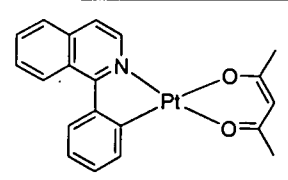
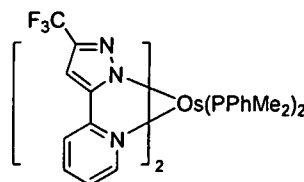
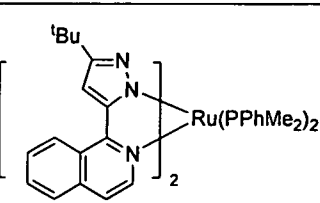
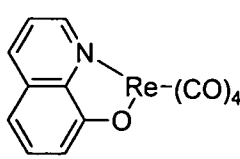
		US 20060280965
		WO 2009021126
供體受體型分子		WO 2008056746
氮雜-呋啶/DBT/DBF		JP 2008074939
聚合物(例如, PVK)		Appl. Phys. Lett. 77, 2280 (2000)
螺環蒽化合物		WO 2004093207
金屬苯氧基苯并噁唑化合物		WO 2005089025

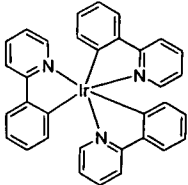
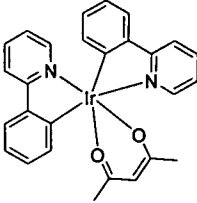
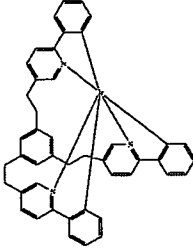
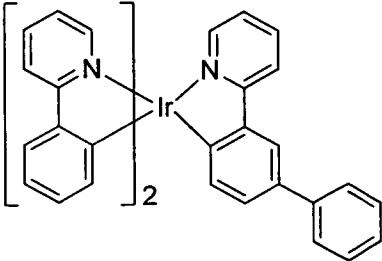
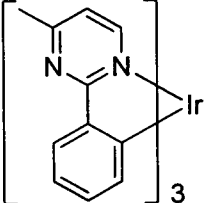
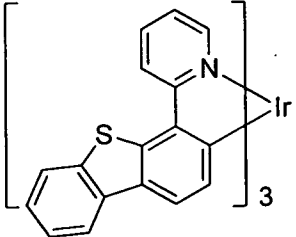
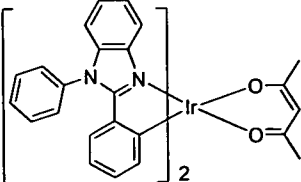
		WO 2006132173
		JP 200511610
螺環第-咪唑化合物		JP 2007254297
		JP 2007254297
吲哚并咪唑		WO 2007063796
		WO 2007063754
5員環缺電子雜環 (例如，三唑、噁二唑)		J. Appl. Phys. 90, 5048 (2001)
		WO 2004107822

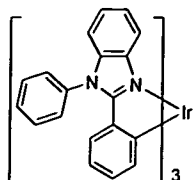
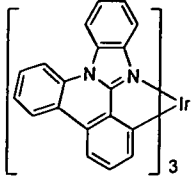
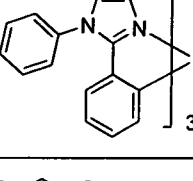
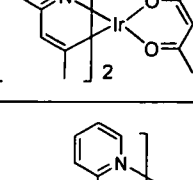
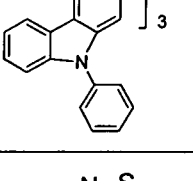
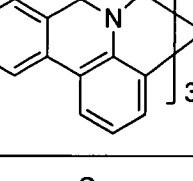
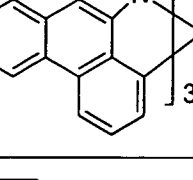
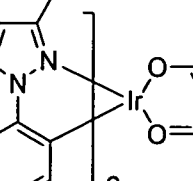
聯伸四苯錯合物		US 20050112407
金屬苯氧基吡啶化合物		WO 2005030900
金屬配位錯合物(例如，具有N^N配體之Zn、Al)		US 20040137268, US 20040137267
藍色主體		
芳基咪唑		Appl. Phys. Lett, 82, 2422 (2003)
		US 20070190359
二苯并噻吩/二苯并咪喃-咪唑化合物		WO 2006114966, US 20090167162
		US 20090167162

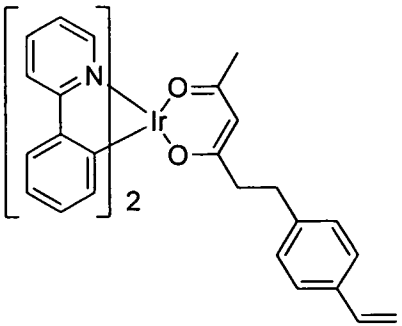
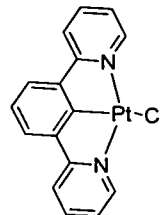
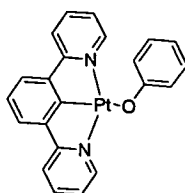
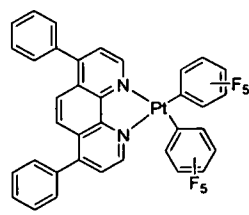
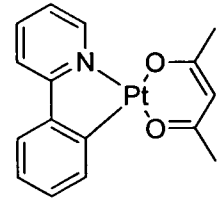
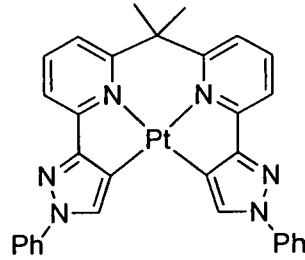
		WO 2009086028
		US 20090030202, US 20090017330
矽芳基化合物		US 20050238919
		WO 2009003898
矽/鍺芳基化合物		EP 2034538A
芳基苯甲醯基酯		WO 2006100298
高三重態金屬有機金屬錯合物		US 7154114
磷光摻雜劑		

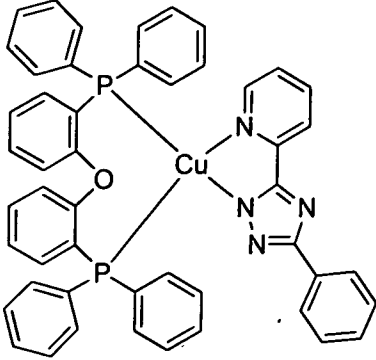
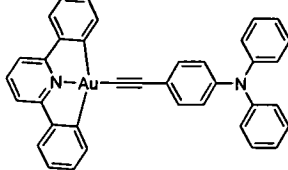
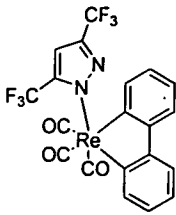
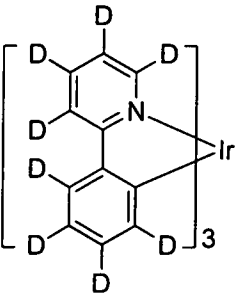
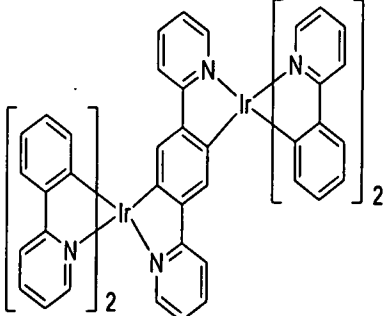
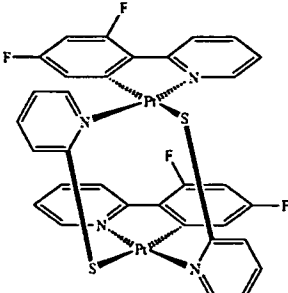
紅色摻雜劑		
重金屬卟啉 (例如, PtOEP)		Nature 395, 151 (1998)
鉱(III)有機金屬錯合物		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
		US 2006835469
		US 2006835469
		US 20060202194
		US 20060202194
		US 20070087321
		US 20070087321

	 <p style="text-align: center;">$H_{17}C_8$</p>	Adv. Mater. 19, 739 (2007)
	 <p style="text-align: right;">Ir(acac)</p>	WO 2009100991
		WO 2008101842
鉑(II)有機金屬錯合物		WO 2003040257
銱(III)錯合物	 <p style="text-align: center;">F_3C</p> <p style="text-align: right;">Os(PPhMe₂)₂</p>	Chem. Mater. 17, 3532 (2005)
鈦(II)錯合物	 <p style="text-align: center;">^tBu</p> <p style="text-align: right;">Ru(PPhMe₂)₂</p>	Adv. Mater. 17, 1059 (2005)
銲(I)、(II)及(III)錯合物	 <p style="text-align: right;">Re-(CO)₄</p>	US 20050244673
綠色摻雜劑		

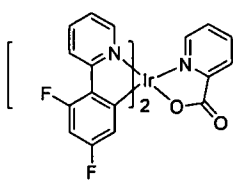
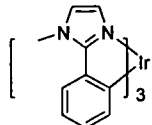
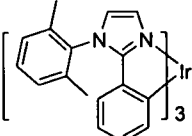
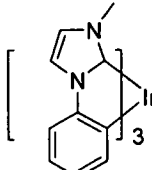
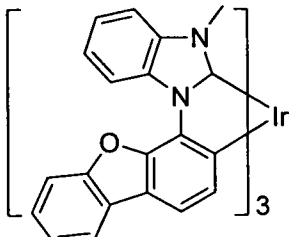
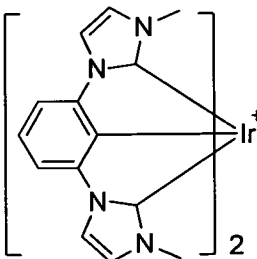
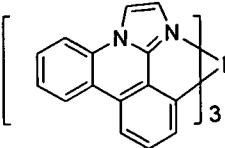
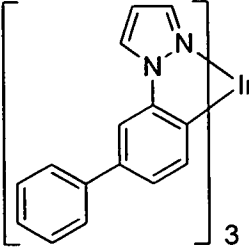
銱(III)有機金屬錯合物 及其衍生物		Inorg. Chem. 40, 1704 (2001)
		US 20020034656
		US 7332232
		US 20090108737
		US 20090039776
		US 6921915
		US 6687266

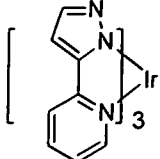
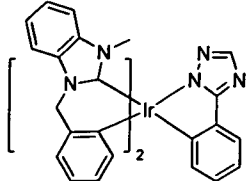
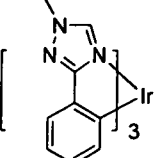
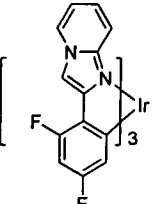
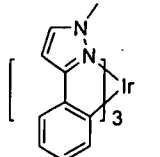
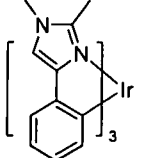
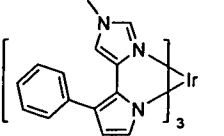
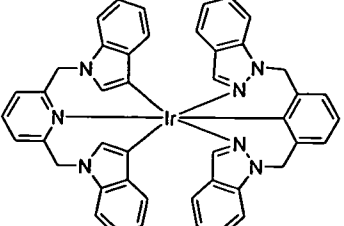
		Chem. Mater. 16, 2480 (2004)
		US 20070190359
		US 20060008670 JP 2007123392
		Adv. Mater. 16, 2003 (2004)
		Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800
		WO 2009050290
		US 20090165846
		US 20080015355

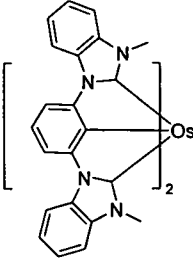
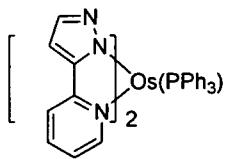
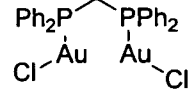
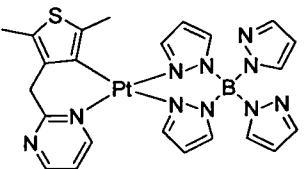
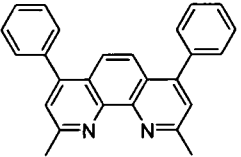
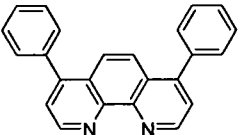
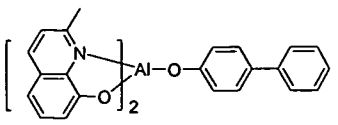
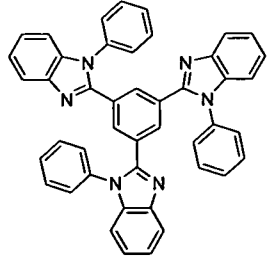
<p>聚合金屬有機金屬化合物之單體</p>		<p>US 7250226, US 7396598</p>
<p>Pt(II)有機金屬錯合物， 包括多牙配體</p>		<p>Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)</p>
		<p>Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)</p>
		<p>Chem. Lett. 34, 592 (2005)</p>
		<p>WO 2002015645</p>
		<p>US 20060263635</p>

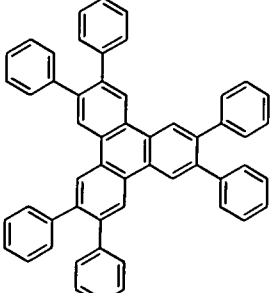
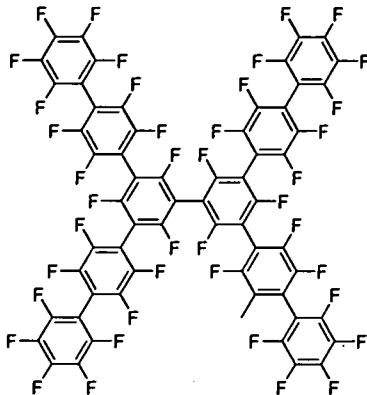
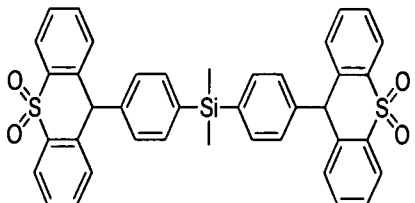
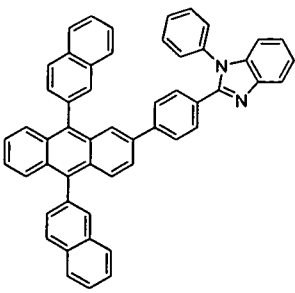
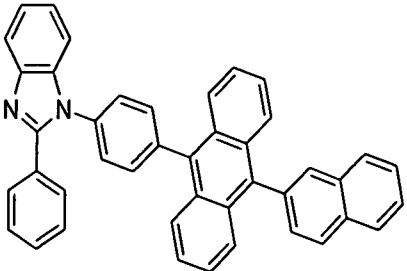
Cu錯合物		WO 2009000673
金錯合物		Chem. Commun. 2906 (2005)
銦(III)錯合物		Inorg. Chem. 42, 1248 (2003)
氘化有機金屬錯合物		US 20030138657
具有兩個或更多個金屬中心之有機金屬錯合物		US 20030152802
		US 7090928

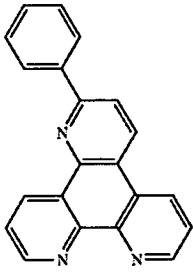
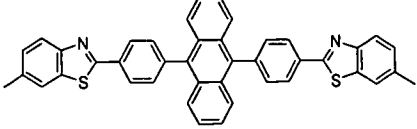
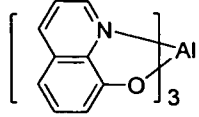
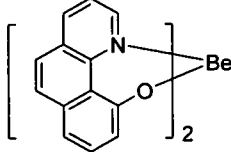
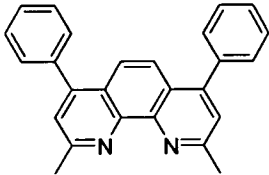
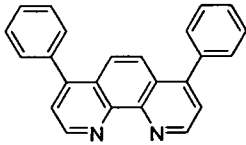
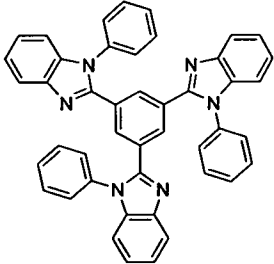
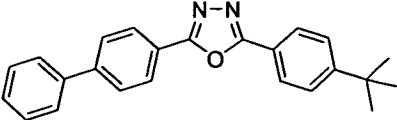
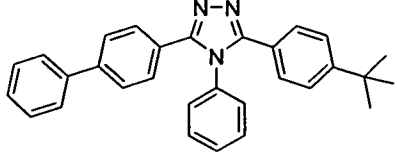
藍色摻雜劑

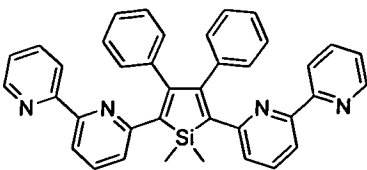
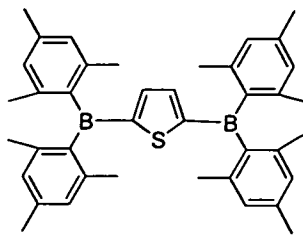
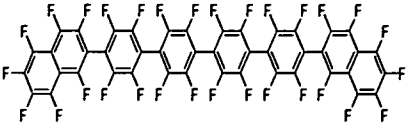
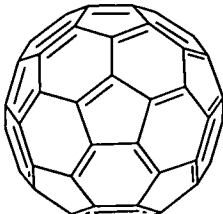
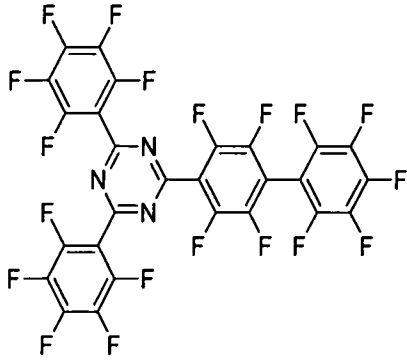
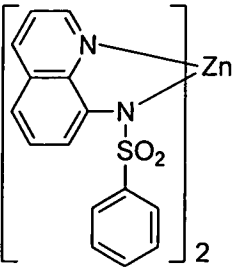
鈱(III)有機金屬錯合物		WO 2002002714
		WO 2006009024
		US 20060251923
		US 7393599, WO 2006056418, US 20050260441, WO 2005019373
		US 7534505
		US 7445855
		US 20070190359, US 20080297033
		US 7338722

		US 20020134984
		Angew. Chem. Int. Ed. 47, 1 (2008)
		Chem. Mater. 18, 5119 (2006)
		Inorg. Chem. 46, 4308 (2007)
		WO 2005123873
		WO 2005123873
		WO 2007004380
		WO 2006082742

鐵(II)錯合物		US 7279704
		有機金屬23, 3745 (2004)
金錯合物		Appl. Phys. Lett. 74, 1361 (1999)
鉑(II)錯合物		WO 2006098120, WO 2006103874
激子/電洞阻擋層材料		
浴銅靈(Bathocuproine)化合物 (例如, BCP、BPhen)		Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
金屬8-羥基喹啉鹽 (例如, BAiq)		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)
5員環缺電子雜環, 例如 三唑、噁二唑、咪唑、 苯并咪唑		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)

聯伸三苯化合物		US 20050025993
氟化芳香族化合物		Appl. Phys. Lett. 79, 156 (2001)
啡噻嗪-S-氧化物		WO 2008132085
電子傳輸材料		
蔥-苯并咪唑化合物		WO 2003060956
		US 20090179554

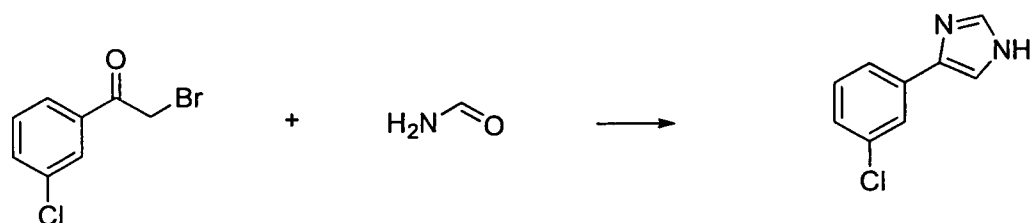
氮雜聯伸三苯衍生物		US 20090115316
蔥-苯并噻唑化合物		Appl. Phys. Lett. 89, 063504 (2006)
金屬8-羥基喹啉鹽(例如, Alq ₃ 、Zr _q ₄)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987) US 7230107
金屬羥基苯并喹啉鹽		Chem. Lett. 5, 905 (1993)
浴銅靈化合物, 例如 BCP、BPhen等		Appl. Phys. Lett. 91, 263503 (2007)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
5員環缺電子雜環 (例如, 三唑、噁二唑、咪唑、苯并咪唑)		Appl. Phys. Lett. 74, 865 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 55, 1489 (1989)
		Jpn. J. Apply. Phys. 32, L917 (1993)

噻咯(Silole)化合物		Org. Electron. 4, 113 (2003)
芳基硼烷化合物		J. Am. Chem. Soc. 120, 9714 (1998)
氟化芳香族化合物		J. Am. Chem. Soc. 122, 1832 (2000)
富勒烯(Fullerene, 例如, C60)		US 20090101870
三嗪錯合物		US 20040036077
Zn (N^N)錯合物		US 6528187

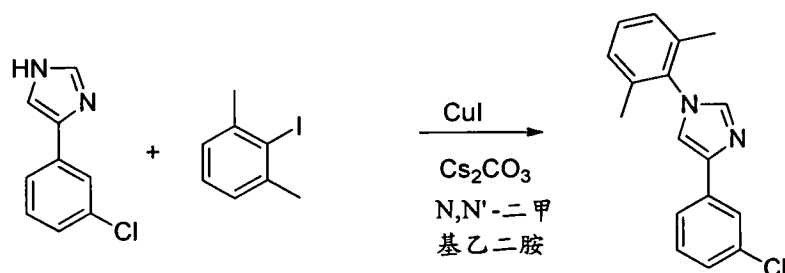
實驗

合成實例

實例1. 化合物1之合成。

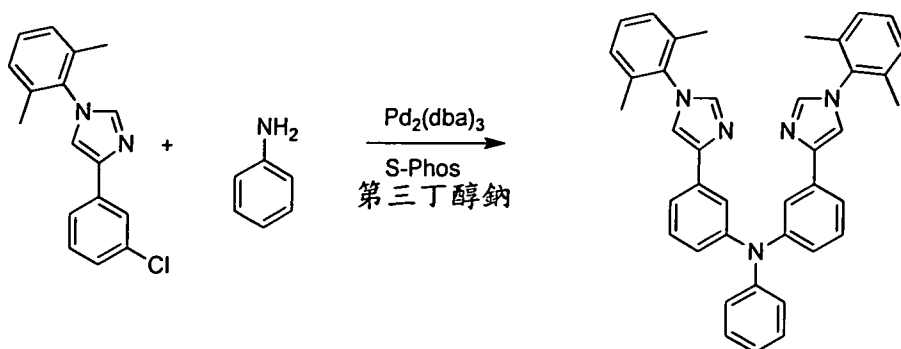


4-(3-氯苯基)-1H-咪唑之合成。將存於80 mL甲醯胺中之2-溴-1-(3-氯苯基)乙酮(20.15 g, 86 mmol)置於250 mL圓底燒瓶中，且將反應混合物加熱至165°C並保持2.5 h。然後使反應物冷卻並過濾出固體且用水洗滌。將濾液鹼化至pH 12，且用乙酸乙酯萃取。將有機層與粗製固體合併，且在矽膠上用存於DCM中之3-5% MeOH層析以獲得10.9 g (71%)呈固體形式之4-(3-氯苯基)-1H-咪唑。

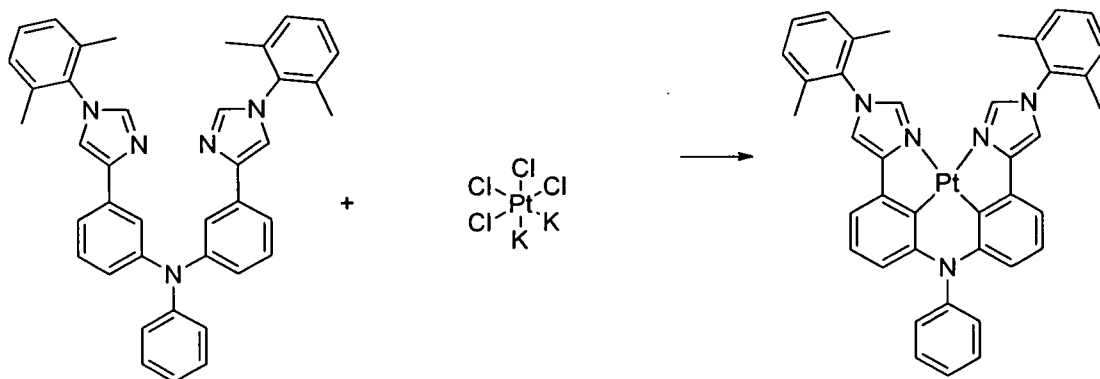


4-(3-氯苯基)-1-(2,6-二甲基苯基)-1H-咪唑之合成。向耐壓燒瓶中裝填4-(3-氯苯基)-1H-咪唑(10.82 g, 60.6 mmol)及2-碘-1,3-二甲苯(16.87 g, 72.7 mmol)。用DMF (60 mL)稀釋反應混合物，且添加碘化銅(I)(1.1 g, 6.1 mmol)、*N,N*-二甲基乙烷-1,2-二胺(2.6 mL, 24.2 mmol)及碳酸鈉(23.68 g, 72.7 mmol)。在用氮脫氣後，將反應混合物在160°C油浴中攪拌48 h，之後用乙酸乙酯稀釋且經矽藻土過濾。用LiCl水溶液、鹽水及水洗滌濾液。藉由在矽膠上用存於DCM中之0-5% EtOAc層析來純化產物，從而獲得

3.8 g (22%) 4-(3-氯苯基)-1-(2,6-二甲基苯基)-1H-咪唑。

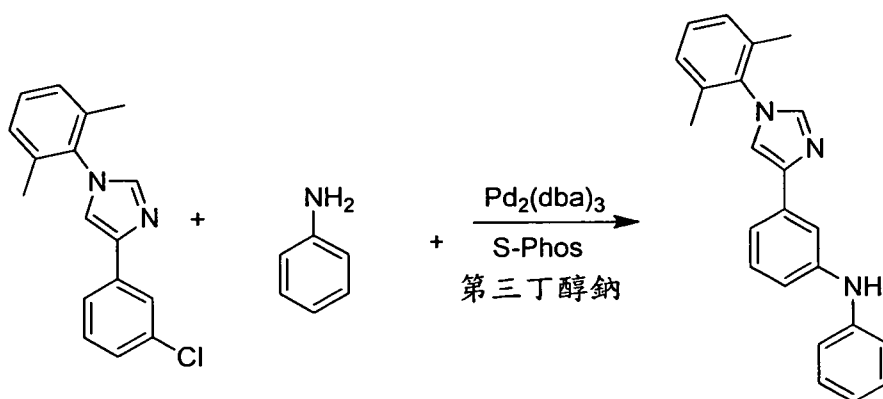


3-(1-(2,6-二甲基苯基)-1H-咪唑-4-基)-N-(3-(1-(2,6-二甲基苯基)-1H-咪唑-4-基)苯基)-N-苯基苯胺之合成。將存於甲苯(200 mL)中之4-(3-氯苯基)-1-(2,6-二甲基苯基)-1H-咪唑(5.4 g, 19.1 mmol)及苯胺(0.87 mL, 9.5 mmol)置於500 mL圓底燒瓶中。添加第三丁醇鈉(4.0 g, 41.9 mmol)及二環己基(2',6'-二甲氧基-[1,1'-聯苯基]-2-基)膦(0.783 g, 1.906 mmol)，且將反應混合物脫氣，之後添加 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.44 g, 0.48 mmol)。將此燒瓶排空且回填氮。將反應物回流攪拌24 h。然後經由矽藻土過濾混合物。之後，濃縮濾液且在矽膠上依次用存於己烷中之10-25%乙酸乙酯及存於DCM中之10%乙酸乙酯層析，從而獲得2.8 g (51%)呈白色固體形式之3-(1-(2,6-二甲基苯基)-1H-咪唑-4-基)-N-(3-(1-(2,6-二甲基苯基)-1H-咪唑-4-基)苯基)-N-苯基苯胺。



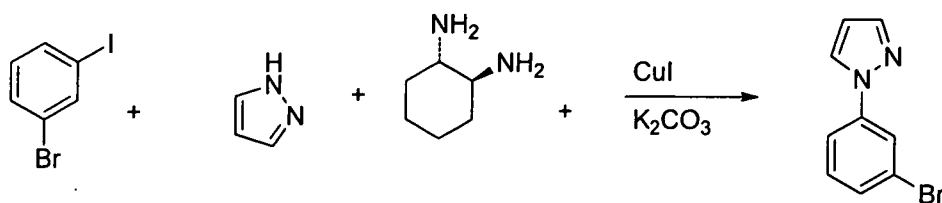
化合物 1 之合成。將存於乙酸 (100 mL) 中之 3-(1-(2,6-二甲基苯基)-1*H*-咪唑-4-基)-*N*-(3-(1-(2,6-二甲基苯基)-1*H*-咪唑-4-基)苯基)-*N*-苯基苯胺 (1.7 g, 2.9 mmol) 及四氯鉑酸鉀 (1.2 g, 2.9 mmol) 添加至 250 mL 燒瓶中，獲得紅色懸浮液。用氮吹掃該懸浮液。將反應混合物回流攪拌 48 h，此時將其冷卻至室溫且添加 100 mL 水。過濾產物且藉由在二氧化矽上用 2:1 二氯甲烷:己烷進行管柱層析來純化，從而獲得 0.72 g (33%) 呈黃色固體形式之化合物 1。

實例 2. 化合物 2 之合成。

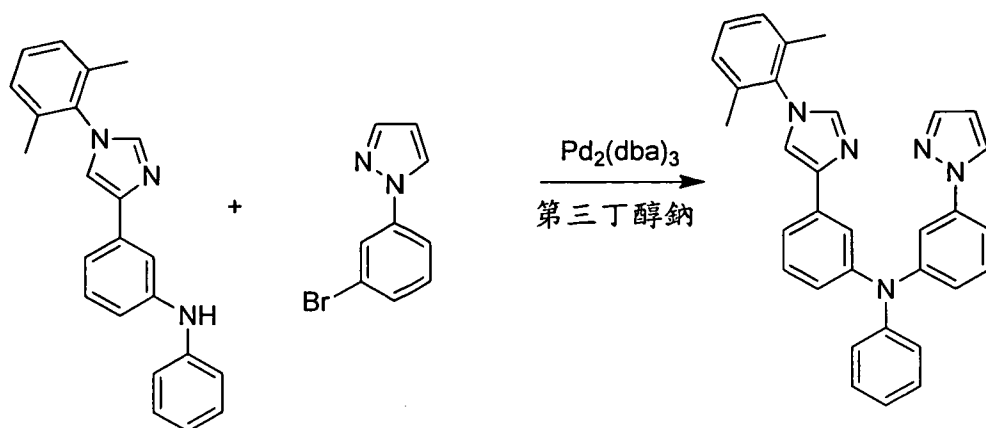


3-(1-(2,6-二甲基苯基)-1*H*-咪唑-4-基)-*N*-苯基苯胺之合成。向 500 mL 圓底燒瓶中裝填存於甲苯 (200 mL) 中之 4-(3-氯苯基)-1-(2,6-二甲基苯基)-1*H*-咪唑 (5.39 g, 19.06 mmol) 及苯胺 (0.870 mL, 9.53 mmol)。添加第三丁醇鈉 (4.03 g,

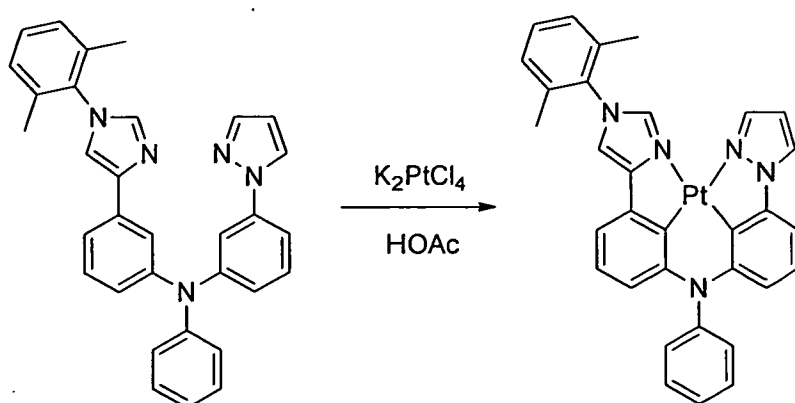
41.9 mmol)及二環己基(2',6'-二甲氧基-[1,1'-聯苯基]-2-基)膦(0.783 g, 1.90 mmol), 且用氮將反應混合物脫氣, 之後添加Pd₂(dba)₃ (0.436 g, 0.477 mmol)。排空反應燒瓶且回填氮, 且隨後回流攪拌24 h。經由矽藻土過濾粗製混合物, 且將濾液在真空中濃縮並使用存於二氯甲烷中之10%乙酸乙酯進行管柱層析來純化, 從而獲得1.4 g (42%)呈固體形式之3-(1-(2,6-二甲基苯基)-1H-咪唑-4-基)-N-苯基苯胺。



1-(3-溴苯基)-1H-吡唑之合成。將存於二噁烷(400 mL)中之1-溴-3-碘苯(18.20 g, 64.3 mmol)、1H-吡唑(4.38 g, 64.3 mmol)及(1S,2S)-環己烷-1,2-二胺(1.5 g, 12.9 mmol)置於1 L圓底燒瓶中。添加碘化銅(I) (0.613 g, 3.22 mmol)及碳酸鉀(17.78 g, 129 mmol), 且將反應混合物回流攪拌19 h。然後經由矽藻土墊過濾粗製混合物。用400 mL二氯甲烷稀釋濾液, 且用水洗滌。濃縮有機層且在矽膠上用存於己烷中之5%乙酸乙酯層析, 從而獲得7.3 g (51%)呈白色固體形式之1-(3-溴苯基)-1H-吡唑。



N-(3-(1*H*-吡唑-1-基)苯基)-3-(1-(2,6-二甲基苯基)-1*H*-咪唑-4-基)-*N*-苯基苯胺之合成。向250 mL圓底燒瓶中裝填存於甲苯(80 mL)中之3-(1-(2,6-二甲基苯基)-1*H*-咪唑-4-基)-*N*-苯基苯胺(1.35 g, 3.98 mmol)、1-(3-溴苯基)-1*H*-吡唑(0.89 g, 3.98 mmol)及第三丁醇鈉(0.459 g, 4.77 mmol)。添加Pd₂(dba)₃ (0.091 g, 0.099 mmol)及二環己基(2',6'-二甲氧基-[1,1'-聯苯基]-2-基)膦(0.163 g, 0.398 mmol)。兩次排空反應燒瓶且回填氮。將反應物回流攪拌18 h, 此後濃縮粗製混合物且使用管柱層析來純化, 該層析包括依次用二氯甲烷-己烷1:1及純二氯甲烷洗脫, 且最後用存於二氯甲烷中之1-5%乙酸乙酯梯度洗脫。從而獲得1.18 g (62%)呈淡黃色發泡體形式之*N*-(3-(1*H*-吡唑-1-基)苯基)-3-(1-(2,6-二甲基苯基)-1*H*-咪唑-4-基)-*N*-苯基苯胺。



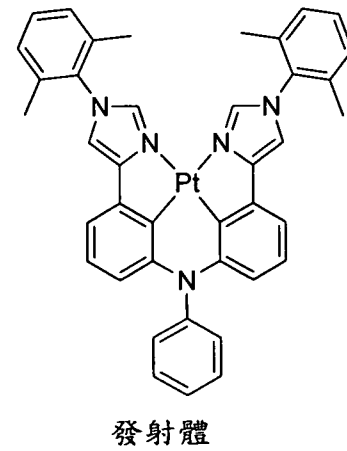
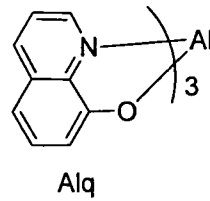
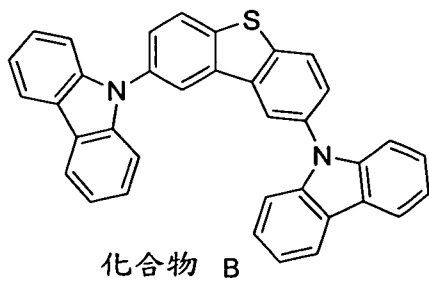
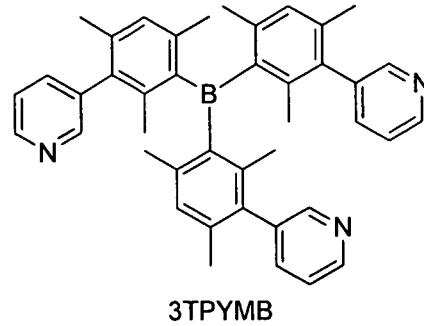
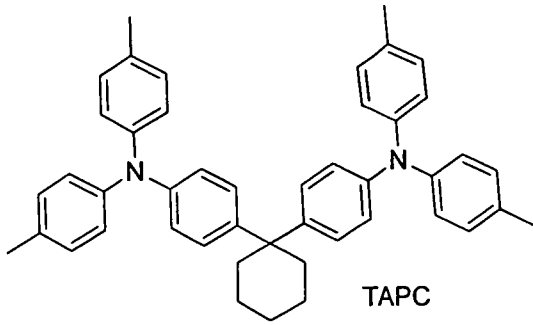
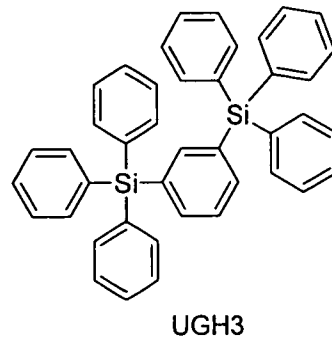
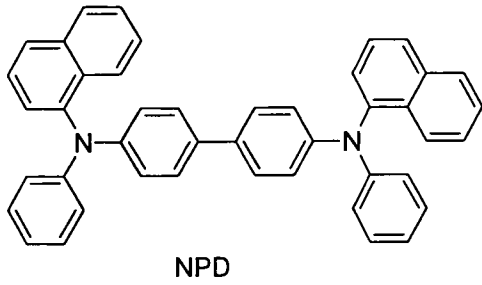
化合物2之合成。將*N*-(3-(1*H*-吡唑-1-基)苯基)-3-(1-(2,6-二甲基苯基)-1*H*-咪唑-4-基)-*N*-苯基苯胺(1.2 g, 2.5 mmol)及四氯鉍酸鉀(1.0 g, 2.5 mmol)添加至乙酸(100 mL)中且用氮將混合物充分脫氣，之後將其加熱至130°C (浴溫)並保持14 h。將反應物冷卻至室溫，且添加100 mL水。在攪拌20分鐘後，經由小矽藻土床過濾反應混合物且依次用大量水及MeOH洗滌。在乾燥後，用DCM自矽藻土洗出固體。旋轉蒸發所得濾液，從而獲得1.4 g黃色固體。在矽膠上用9:1 DCM:己烷層析粗製材料，從而獲得0.94 g呈黃色固體形式之化合物2 (HPLC純度：97.7%)。藉由NMR及LC/MS確認產物。

裝置實例

所有裝置實例皆係藉由高真空($<10^{-7}$ 托)熱蒸發來製造。陽極電極係800 Å之氧化銦錫(ITO)。陰極係由10 Å LiF及隨後之1000 Å Al組成。在製造後立即在氮氣手套箱(H_2O 及 $O_2 < 1$ ppm)中用經環氧樹脂密封之玻璃蓋封裝所有裝置，且在包裝內納入水分吸收劑。

裝置之有序堆疊自ITO表面起依序由以下組成：作為電洞注入層(HIL)之100 Å LG101 (購自LG Chem)、作為電洞傳輸層(HTL)之300 Å NPD或TAPC、作為發射層(EML)之300 Å以15%或20%摻雜有發射體之UGH3、作為阻擋層(BL)之50 Å化合物B及作為電子傳輸層(ETL)之300 Å Alq或3TPYMB。

如本文所用，以下化合物具有以下結構：



裝置實例詳述於表2中，且相應裝置數據概述於表3中。

表 2. VTE PHOLED

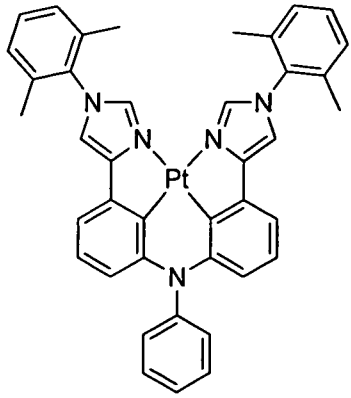
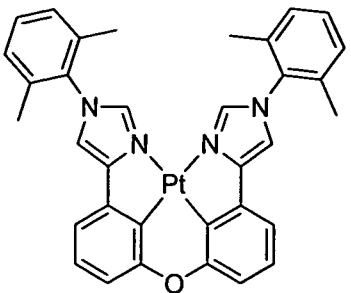
實例	HIL	HTL	EML 摻雜%	BL	ETL
1	LG101	TAPC	15	化合物B	3TPYMB
2	LG101	NPD	15	化合物B	Alq
3	LG101	TAPC	20	化合物B	Alq

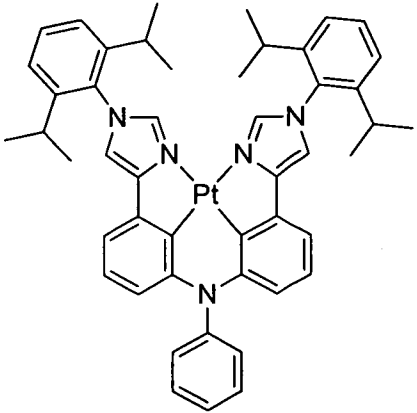
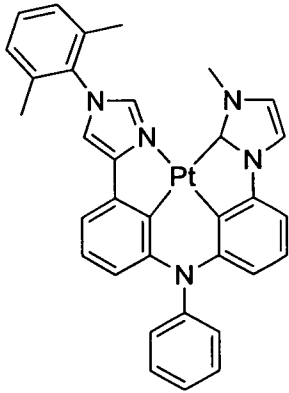
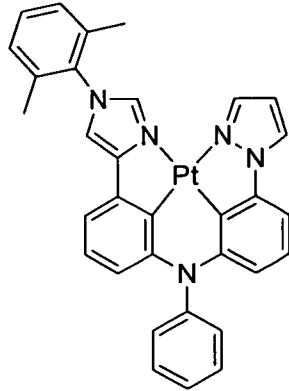
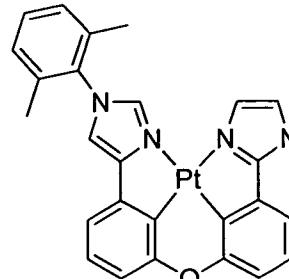
表 3. VTE 裝置數據

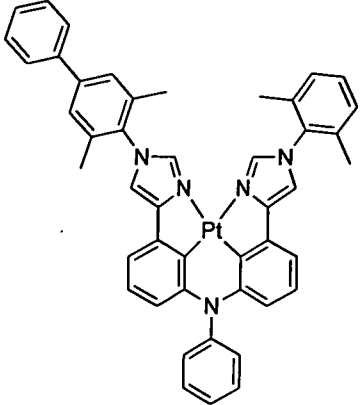
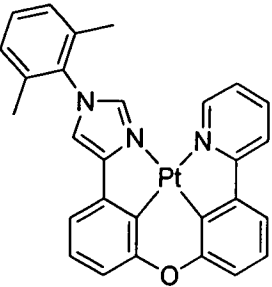
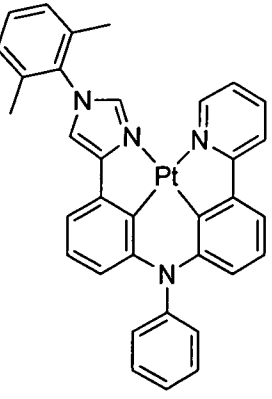
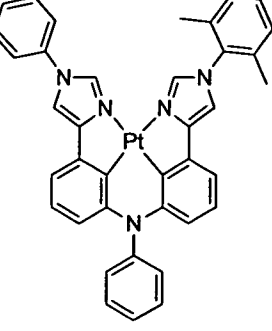
實例	1931 CIE		在1000尼特下						40 mA/cm ²
	X	Y	λ_{\max} (nm)	FWHM (nm)	電壓 (V)	LE (Cd/A)	EQE (%)	PE lm/W	Lo (尼特)
1	0.126	0.169	468	14	8.3	15.1	12.3	5.7	2,824
2	0.127	0.176	468	14	6.5	11.6	9.2	5.6	2,116
3	0.13	0.196	470	18	7.6	14.5	10.6	6	2,692

使用 DFT 計算來預測本發明化合物及比較化合物之性質。使用 DFT 計算及 Gaussian 軟體包在 B3LYP/cep-31g 功能及基礎設定下計算每一結構之 HOMO、LUMO、HOMO-LUMO 能隙及三重態能量。DFT 計算概述於表 4 中。Ex. 係實例之縮寫。

表 4. DFT 數據

實例	結構	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap (eV)	T ₁ (nm)
4	 化合物1	-4.54	-0.97	-3.57	452
5	 化合物2	-4.05	-0.90	-3.15	486

6	 <p>化合物3</p>	-4.04	-0.74	-3.31	493
7	 <p>化合物4</p>	-4.17	-0.94	-3.22	507
8	 <p>化合物5</p>	-4.31	-1.04	-3.27	531
9	 <p>化合物6</p>	-4.59	-0.99	-3.60	496

10	 化合物7	-4.04	-1.43	-2.61	537
11	 比較化合物1	-4.78	-1.65	-3.13	567
12	 比較化合物2	-4.55	-1.67	-2.88	566
13	 比較化合物3	-4.09	-1.21	-2.88	527

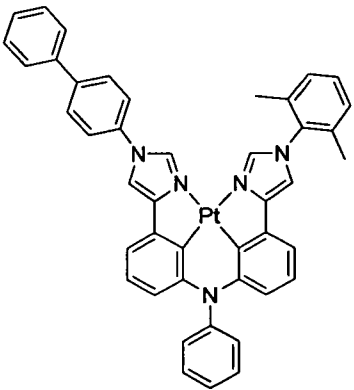
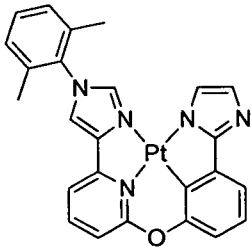
14	 <p>比較化合物4</p>	-4.08	-1.57	-2.51	589
15	 <p>比較化合物5</p>	-4.45	-2.24	-2.21	755

表4顯示一系列包含兩個各自含有5員碳環或雜環之配體之咪唑Pt(II)化合物(即化合物1-6)之HOMO、LUMO能階、HOMO-LUMO能隙及三重態能量與僅包含一個具有5員碳環或雜環之配體之化合物(即比較化合物1及2)的對比。在發射有機金屬化合物中中性配位之最常見芳香族6員環係吡啶。在此表中可見，用5員雜環替代6員環可有利於調節能階及三重態能量。舉例而言，預測具有吡啶之比較化合物1可具有-1.65 eV之LUMO能量及567 nm之三重態。在所有情形中，在用5員雜環(例如咪唑、吡唑及咪唑-碳烯)替代吡啶時，其導致較高能量LUMO及三重態，從而使化合物可具有期望的藍色發射。

比較化合物3及4類似於具有扭曲芳基之本發明化合物2及化合物7。根據數據可見，缺少扭曲芳基之化合物之三

重態能量顯著較低，人們認為此係由於N-芳基取代基上之非定域化增加所致。舉例而言，化合物2經計算具有486 nm之三重態波長，與之相比，比較化合物3為527 nm。可藉由利用扭曲芳基來使在N-芳基取代基上進一步非定域化之效應降至最低。舉例而言，化合物7具有537 nm之三重態波長，與之相比，相應非扭曲化合物(即比較化合物4)具有589 nm之三重態波長。

比較化合物5顯示具有與本發明化合物類似之配體之四牙化合物，但環A經由氮原子結合至鉑。具體而言，比較化合物5含有具有扭曲芳基咪唑及中性吡啶(即環A)之第一配體，及具有陰離子型咪唑及苯之第二配體。相反，本發明化合物中之兩個5員環係中性結合之氮螯合物(例如咪唑)，且6員環係陰離子型碳螯合物(例如苯基)。根據數據可見，本發明化合物可提供高三重態發射。舉例而言，藉由計算預測比較化合物5可具有755 nm之顯著較低之三重態能量。

基於DFT計算，比較化合物5之三重態過渡可係基於藉由氧橋接之配體的一側至另一側之配體內電荷轉移過渡(ILCT)。比較化合物5之HOMO主要定域於5員環陰離子型氮螯合物及苯環上，且LUMO定域於中性配位之吡啶及咪唑上。因此，具有經由氮原子結合至鉑之環A之化合物的光物理性質可與所預測本發明化合物之典型金屬-配體電荷轉移(MLCT)特徵顯著不同。舉例而言，比較化合物5之計算LUMO係-2.24 eV，而化合物1之計算LUMO係-0.97

eV。因此，環A經由氮原子配位至鉑可不期望地顯著降低三重態能量。或者，本發明化合物(其中環A經由碳原子配位至鉑)可具有高三重態能量。

應理解，本文所述各個實施例僅為實例，且不意欲限制本發明之範疇。舉例而言，在不背離本發明精神之情況下，本文所述之多種材料及結構可經其他材料及結構取代。因此，如熟習此項技術者可瞭解，所主張之本發明可包括本文所述特定實例及較佳實施例之變化形式。應理解，關於本發明為何可行之各種理論不欲具有限制性。

【圖式簡單說明】

圖1展示有機發光裝置。

圖2展示不具有單獨電子傳輸層之倒置有機發光裝置。

圖3展示環化金屬之四牙Pt(II)化合物。

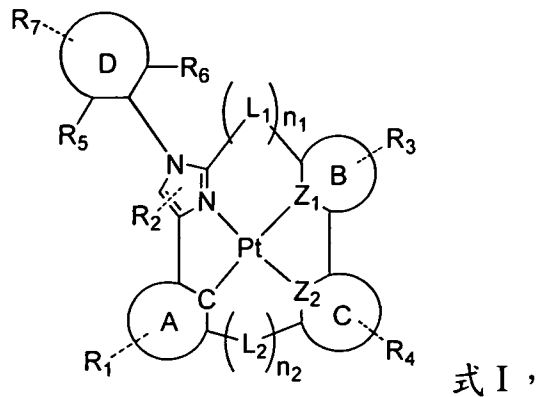
【主要元件符號說明】

100	有機發光裝置
110	基板
115	陽極
120	電洞注入層
125	電洞傳輸層
130	電子阻擋層
135	發射層
140	電洞阻擋層
145	電子傳輸層
150	電子注入層

155	保護層
160	陰極
162	第一導電層
164	第二導電層
200	倒置有機發光裝置
210	基板
215	陰極
220	發射層
225	電洞傳輸層
230	陽極

七、申請專利範圍：

1. 一種化合物，其具有下式：



其中環 A、環 B、環 C 及環 D 各自獨立地係 5 員或 6 員碳環或雜環；

其中環 D 為扭曲芳基，且 R_5 及 R_6 中之至少一者係烷基、環烷基或芳基；

其中 L_1 及 L_2 獨立地選自由以下組成之群：單鍵、BR、NR、O、Se、C=O、S=O、SO₂、CRR'、SiRR' 及 GeRR'；

其中 n_1 為 0 或 1；

其中 n_2 為 0 或 1；

其中 $n_1 + n_2$ 至少等於 1；

其中 Z_1 及 Z_2 獨立地為氮原子或碳原子；

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及 R_7 可代表單-、二-、三-或四取代；

其中 R_1 視情況稠合至環 A；

其中 R_3 視情況稠合至環 B；

其中 R_4 視情況稠合至環 C；

其中 R_7 視情況稠合至環 D；

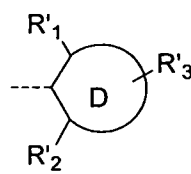
其中 R_3 及 R_4 視情況接合形成環；

其中環 B 及環 C 中之至少一者係 5 員碳環或雜環；

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及 R_7 獨立地選自由以下組成之群：氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸、酯、腈、異腈、巰基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合；且

其中 R_5 及 R_6 中之至少一者不係氫或氘。

2. 如請求項 1 之化合物，其中 R_5 及 R_6 中之每一者係烷基。
3. 如請求項 1 之化合物，其中 R_5 及 R_6 中之至少一者係含有至少 3 個碳之烷基。
4. 如請求項 1 之化合物，其中 R_3 或 R_4 係經取代芳基。
5. 如請求項 4 之化合物，其中 R_3 或 R_4 係 2,6-二取代芳基。



6. 如請求項 4 之化合物，其中 R_3 或 R_4 係

其中 R'_1 及 R'_2 獨立地選自由以下組成之群：氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸、酯、腈、異腈、巰基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合；

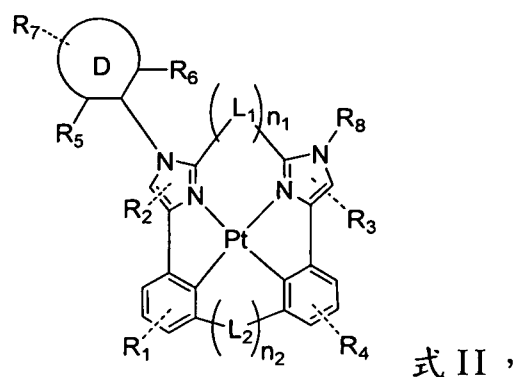
其中 R'_1 及 R'_2 中之至少一者不係氫或氘；

其中 D 係視情況經 R'_3 進一步取代之 5 員或 6 員碳環或雜

環；且

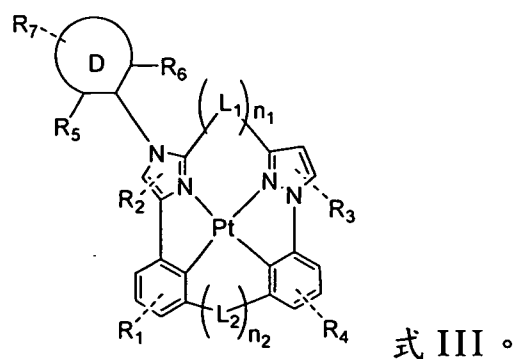
其中 R'_3 選自由以下組成之群：氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸、酯、脞、異脞、巰基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合。

7. 如請求項1之化合物，其中該化合物具有下式：

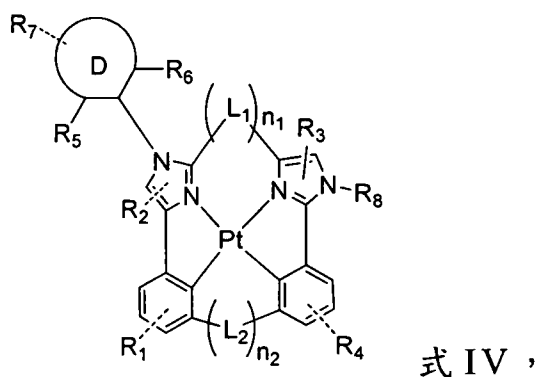


其中 R_8 選自由以下組成之群：氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸、酯、脞、異脞、巰基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合。

8. 如請求項1之化合物，其中該化合物具有下式：

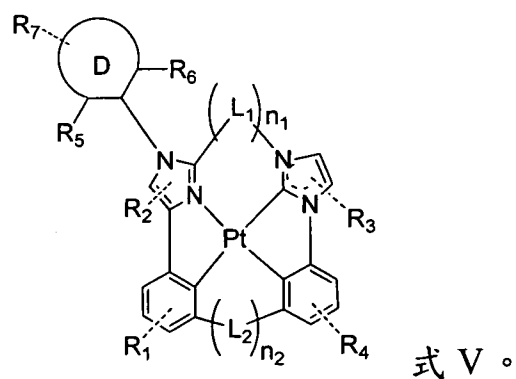


9. 如請求項1之化合物，其中該化合物具有下式：

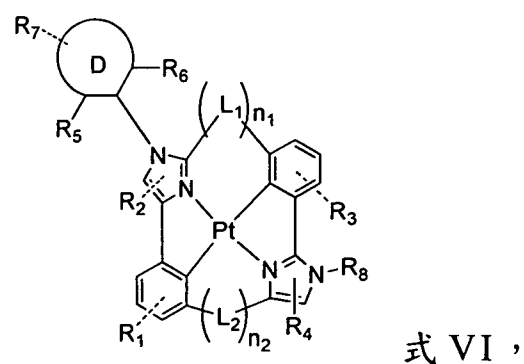


其中R₈選自由以下組成之群：氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸、酯、腈、異腈、巰基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合。

10. 如請求項1之化合物，其中該化合物具有下式：

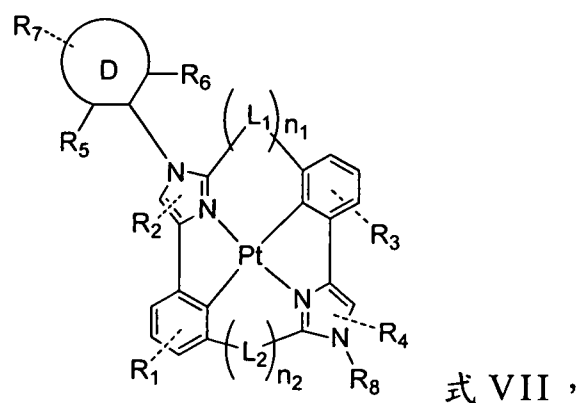


11. 如請求項1之化合物，其中該化合物具有下式：



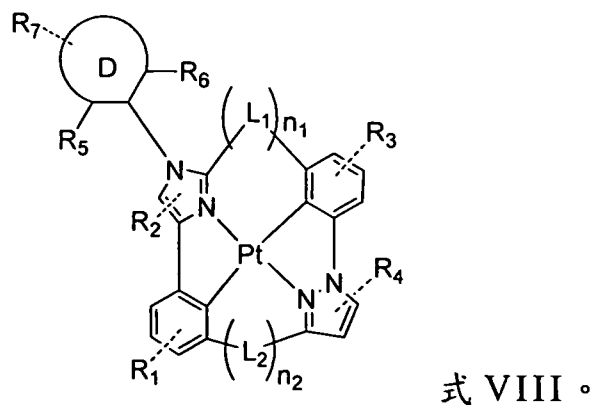
其中 R_8 選自由以下組成之群：氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸、酯、腈、異腈、巰基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合。

12. 如請求項1之化合物，其中該化合物具有下式：

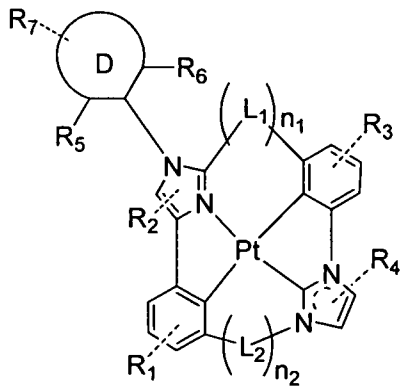


其中 R_8 選自由以下組成之群：氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳基烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸、酯、腈、異腈、巰基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合。

13. 如請求項1之化合物，其中該化合物具有下式：

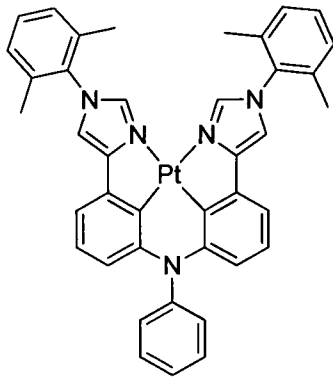


14. 如請求項1之化合物，其中該化合物具有下式：

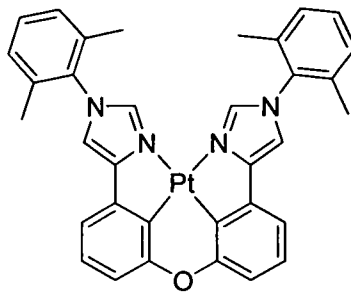


式 IX。

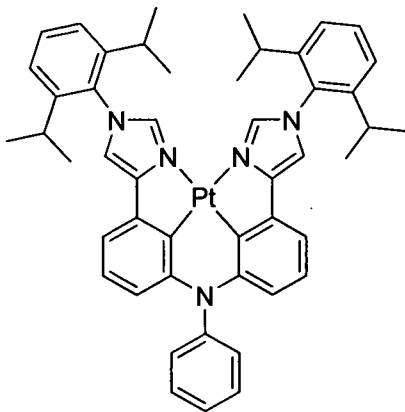
15. 如請求項1之化合物，其中該化合物選自由以下組成之群：



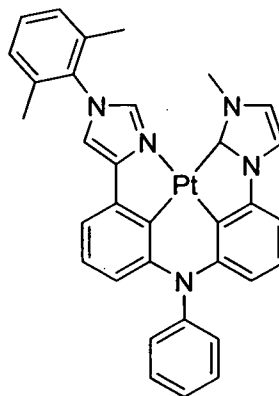
化合物 1



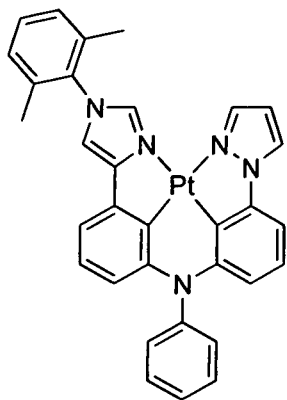
化合物 2



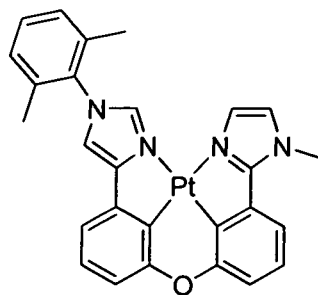
化合物 3



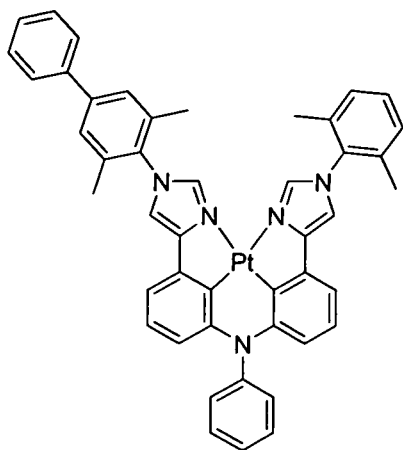
化合物 4



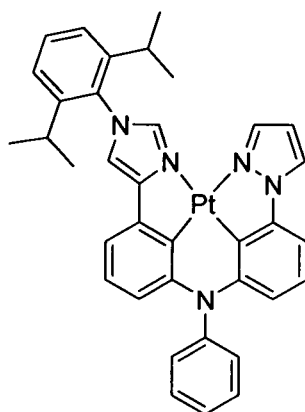
化合物 5



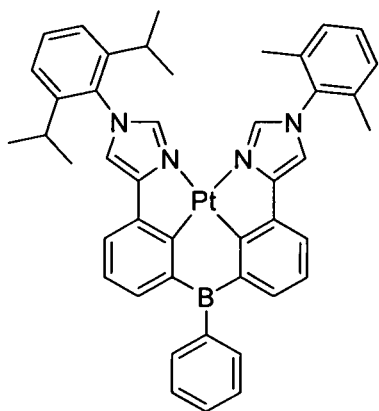
化合物 6



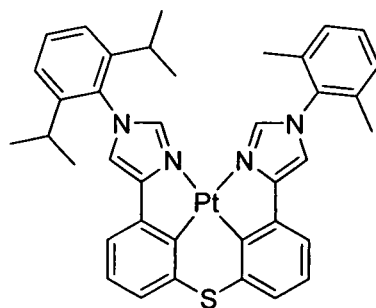
化合物 7



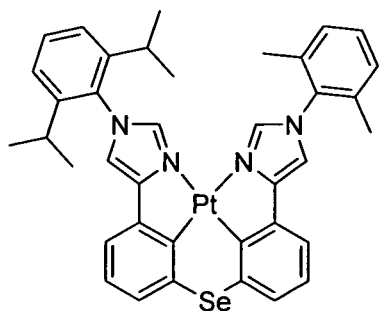
化合物 8



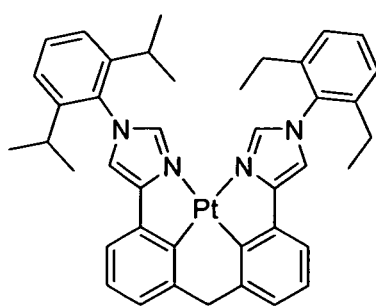
化合物 9



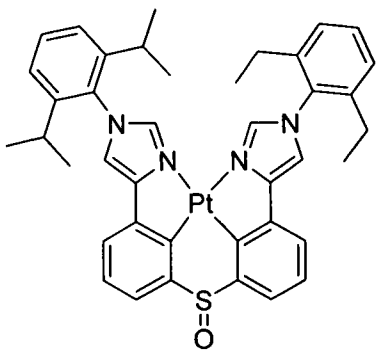
化合物 10



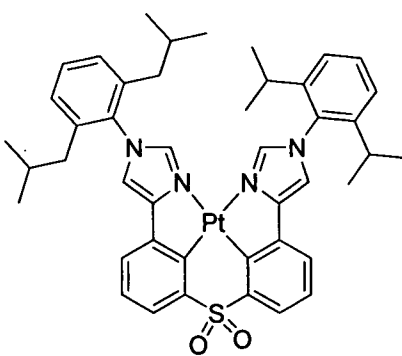
化合物 11



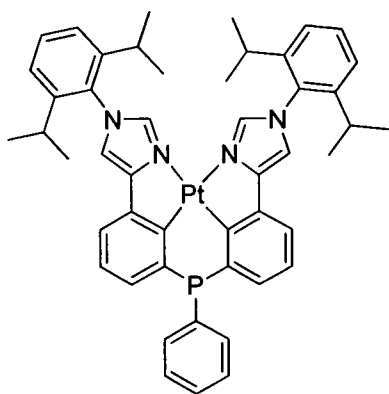
化合物 12



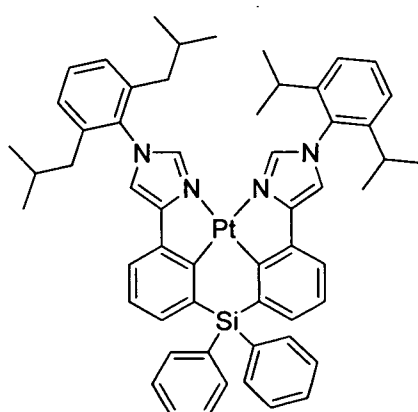
化合物 13



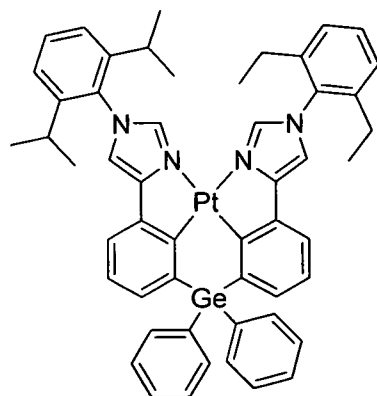
化合物 14



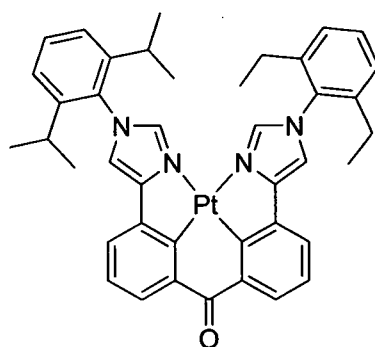
化合物 15



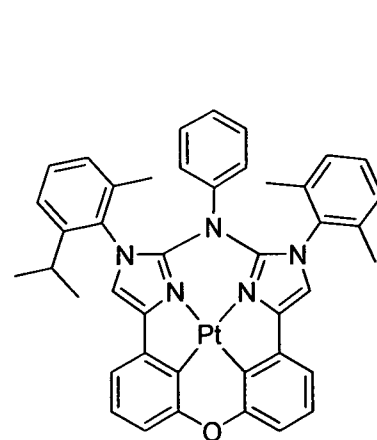
化合物 16



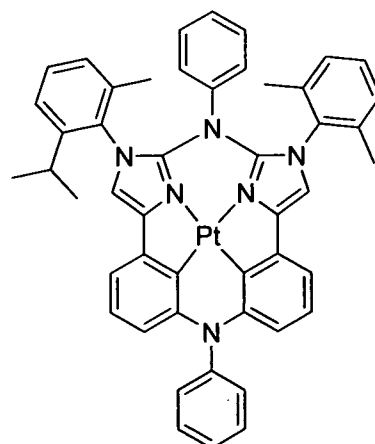
化合物 17



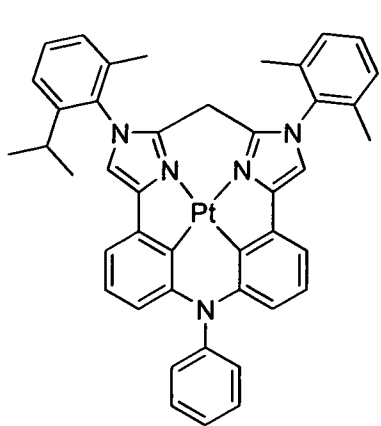
化合物 18



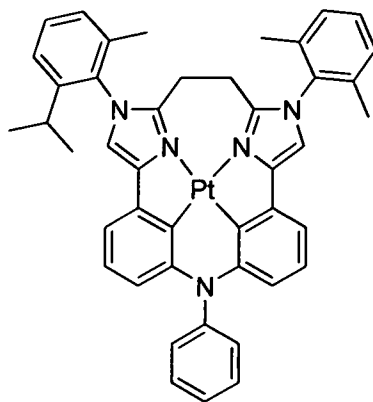
化合物 19



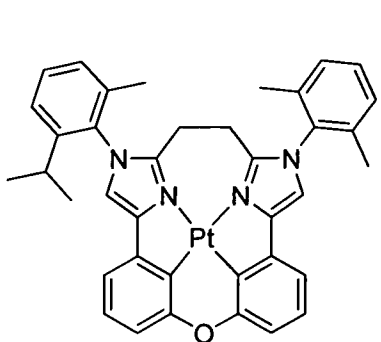
化合物 20



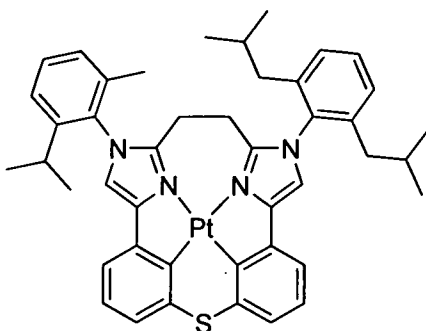
化合物 21



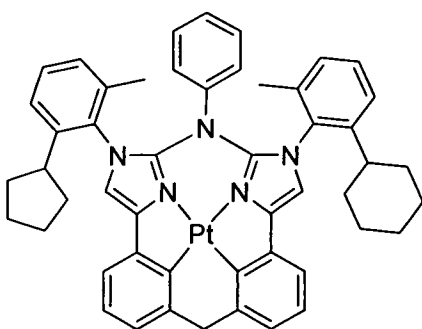
化合物 22



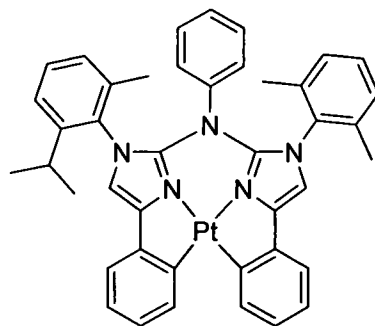
化合物 23



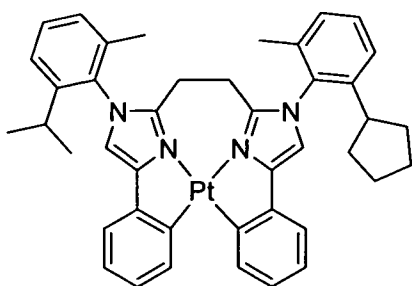
化合物 24



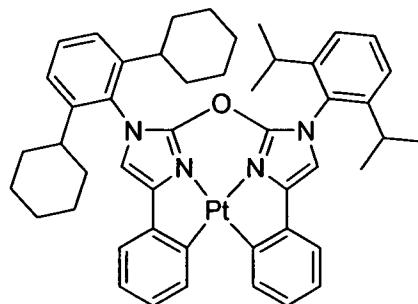
化合物 25



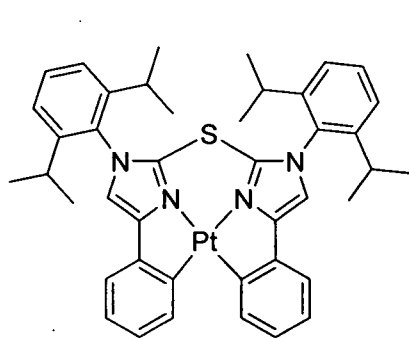
化合物 26



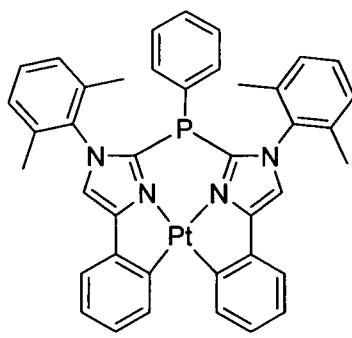
化合物 27



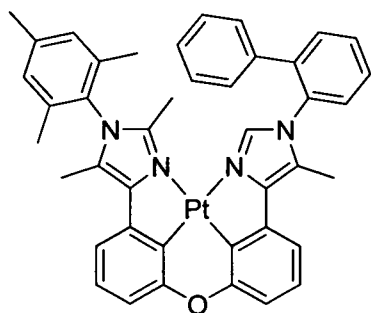
化合物 28



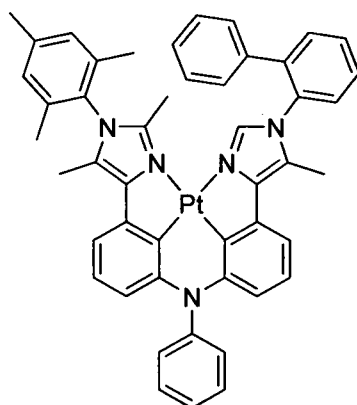
化合物 29



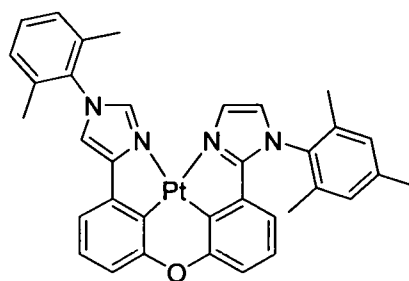
化合物 30



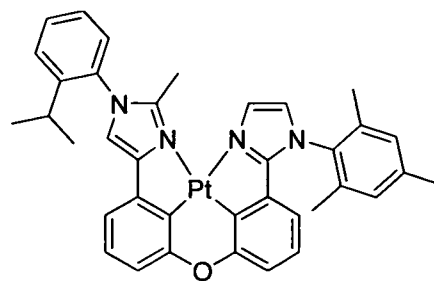
化合物 31



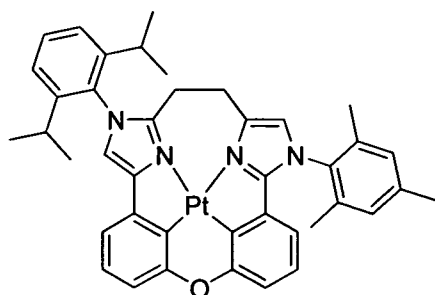
化合物 132



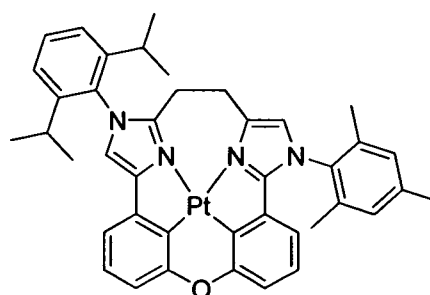
化合物 33



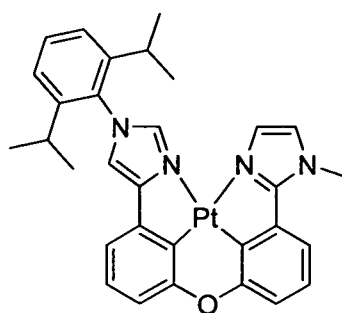
化合物 34



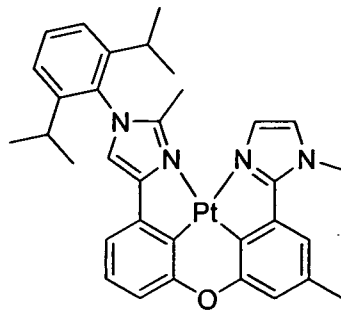
化合物 35



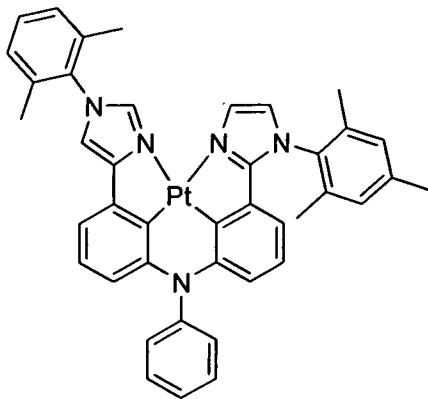
化合物 36



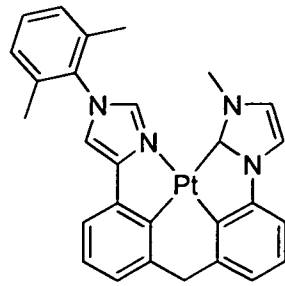
化合物 37



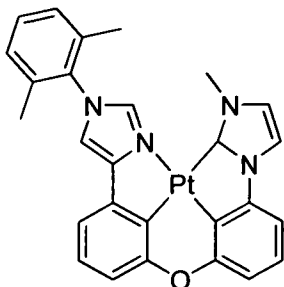
化合物 38



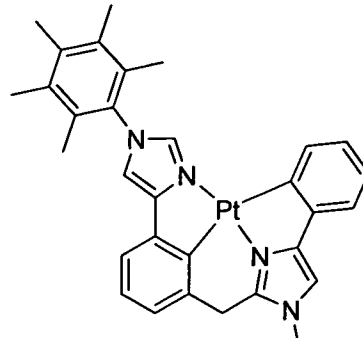
化合物 39



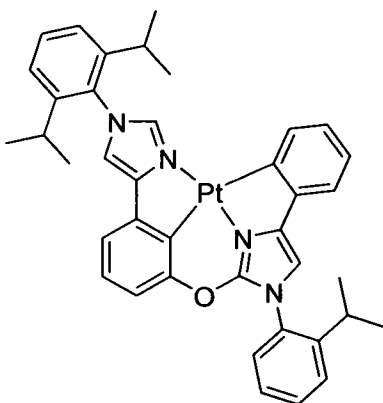
化合物 40



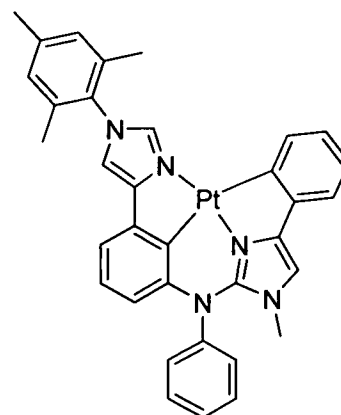
化合物 41



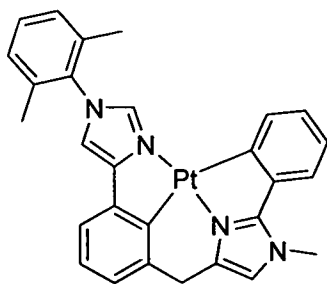
化合物 42



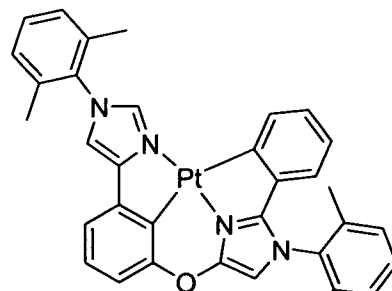
化合物 43



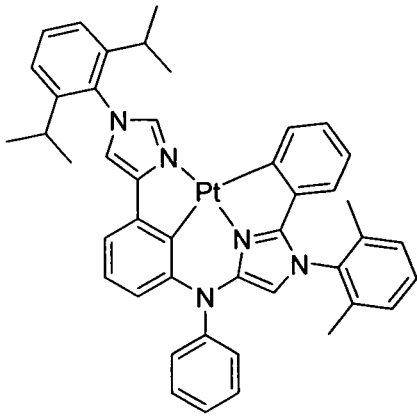
化合物 44



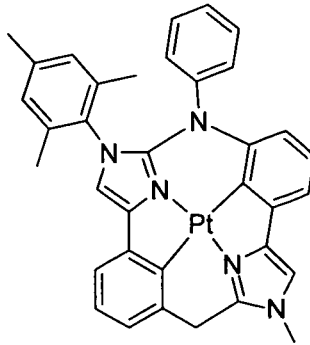
化合物 45



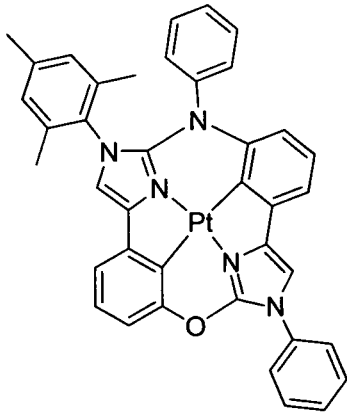
化合物 46



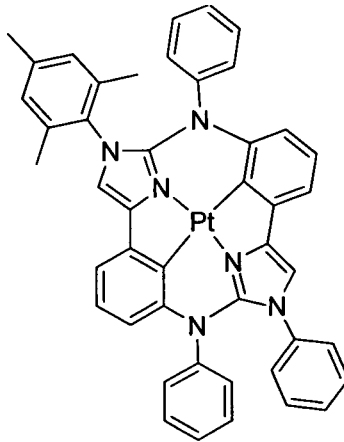
化合物 47



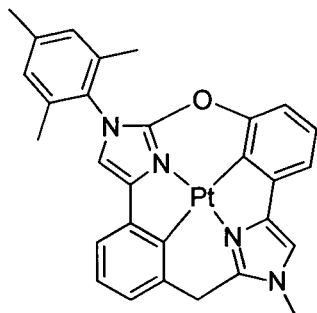
化合物 48



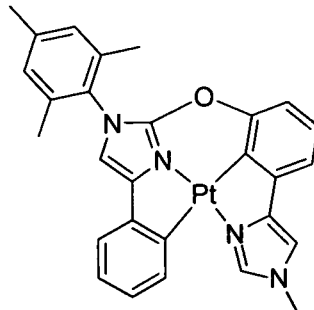
化合物 49



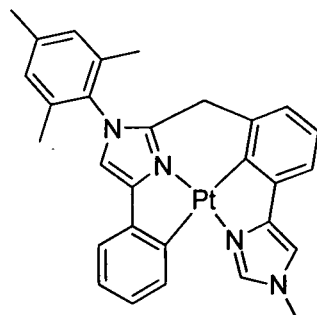
化合物 50



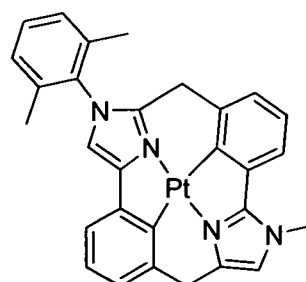
化合物 51



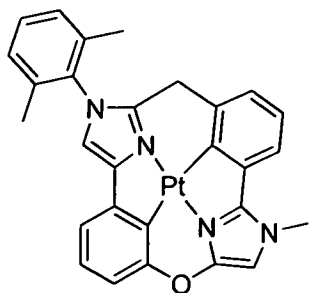
化合物 52



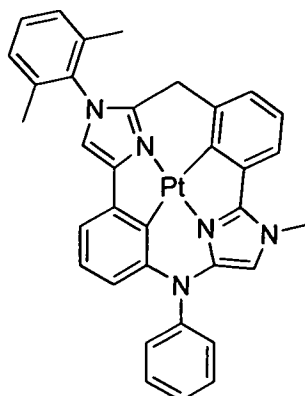
化合物 53



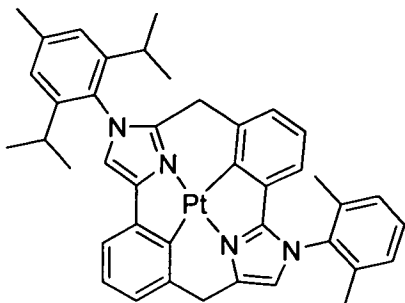
化合物 54



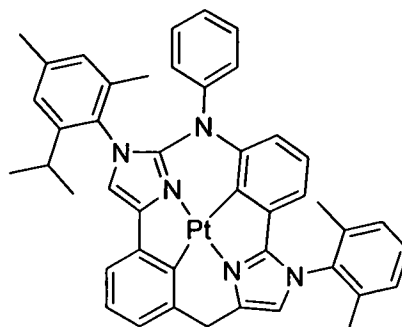
化合物 55



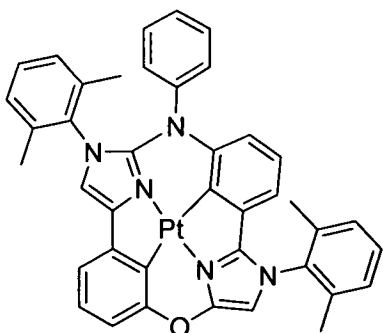
化合物 56



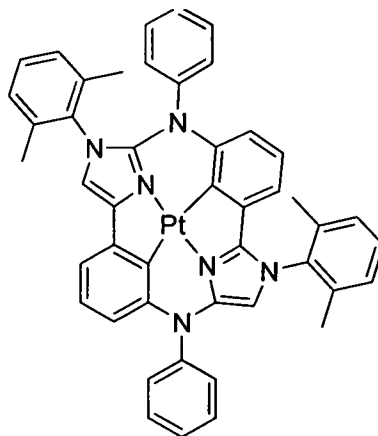
化合物 57



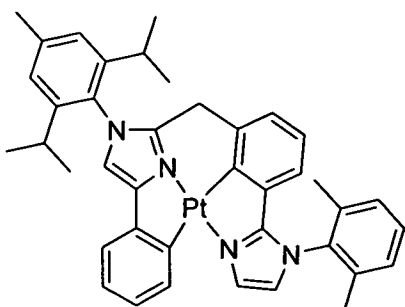
化合物 58



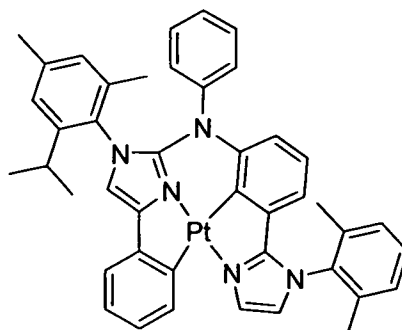
化合物 59



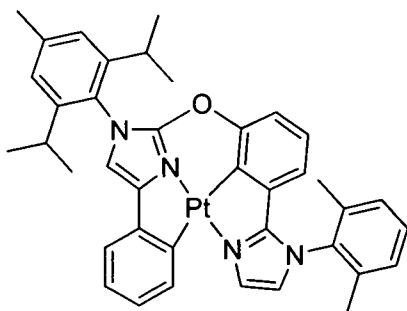
化合物 60



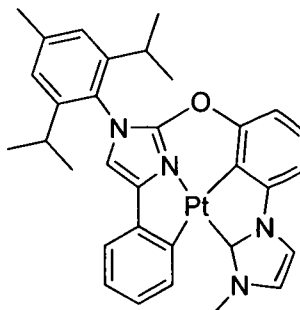
化合物 161



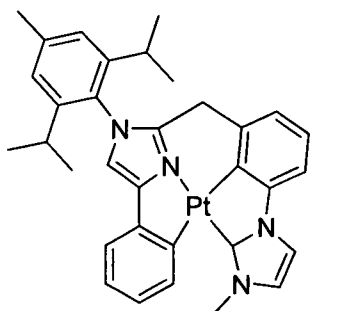
化合物 162



化合物 63



化合物 64



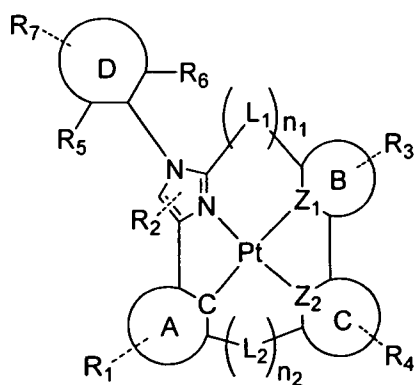
化合物 65。

16. 一種包含有機發光裝置之第一裝置，其另外包含：

陽極；

陰極；及

有機層，其佈置於該陽極與該陰極之間，該有機層包含具有下式之化合物：



式 I，

其中環 A、環 B、環 C 及環 D 各自獨立地係 5 員或 6 員碳環或雜環；

其中環 D 為扭曲芳基，且 R₅ 及 R₆ 中之至少一者係烷

基、環烷基或芳基；

其中 L_1 及 L_2 獨立地選自由以下組成之群：單鍵、BR、NR、O、Se、C=O、S=O、SO₂、CRR'、SiRR'及 GeRR'；

其中 n_1 為 0 或 1；

其中 n_2 為 0 或 1；

其中 n_1+n_2 至少等於 1；

其中 Z_1 及 Z_2 獨立地為氮原子或碳原子；

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 及 R_7 可代表單-、二-、三-或四取代；

其中 R_1 視情況稠合至環 A；

其中 R_3 視情況稠合至環 B；

其中 R_4 視情況稠合至環 C；

其中 R_7 視情況稠合至環 D；

其中 R_3 及 R_4 視情況接合形成環；

其中環 B 及環 C 中之至少一者係 5 員碳環或雜環；

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及 R_7 獨立地選自由以下組成之群：氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸、酯、腈、異腈、巰基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合；且

其中 R_5 及 R_6 中之至少一者不係氫或氘。

17. 如請求項 16 之第一裝置，其中該有機層係發射層且該化合物係發射摻雜劑。

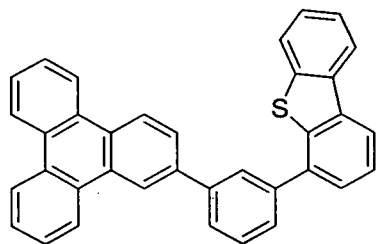
18. 如請求項16之第一裝置，其中該有機層另外包含主體。
19. 如請求項18之第一裝置，其中該主體包含含有苯并稠合噻吩或苯并稠合呋喃之聯伸三苯；

其中該主體中之任一取代基係獨立地選自由以下組成之群之未稠合取代基： C_nH_{2n+1} 、 OC_nH_{2n+1} 、 OAr_1 、 $N(C_nH_{2n+1})_2$ 、 $N(Ar_1)(Ar_2)$ 、 $CH=CH-C_nH_{2n+1}$ 、 $C\equiv CHC_nH_{2n+1}$ 、 Ar_1 、 Ar_1-Ar_2 、 $C_nH_{2n}-Ar_1$ ，或無取代；

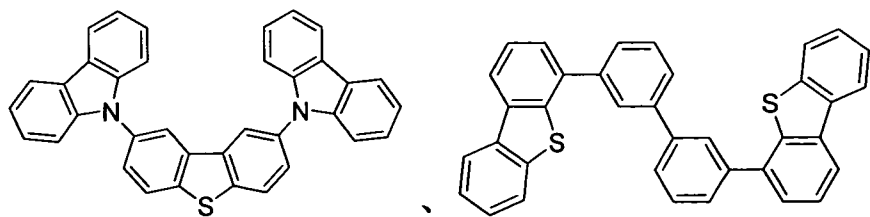
其中n係1至10；且

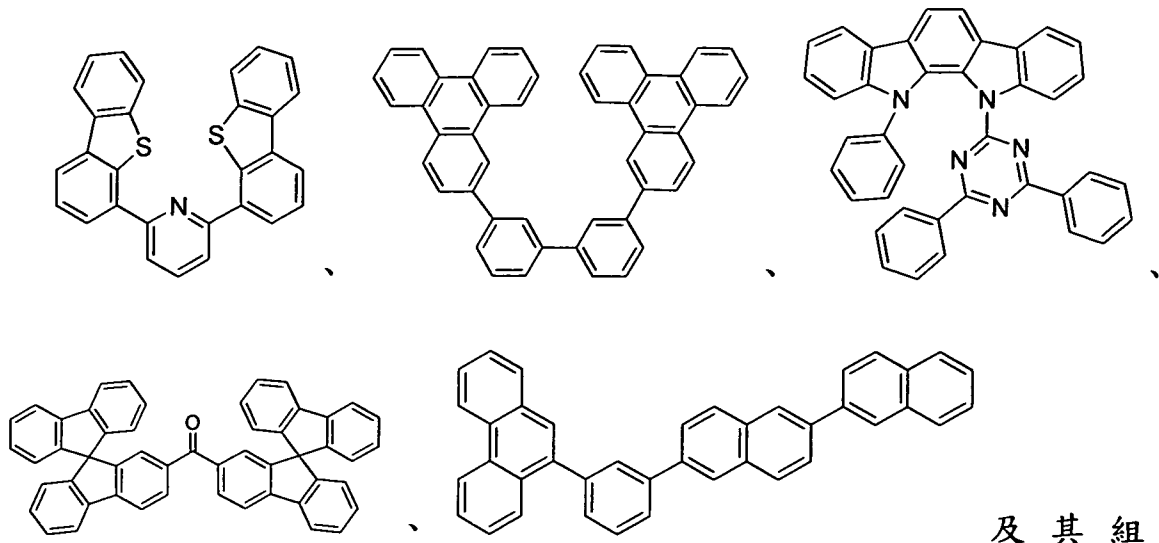
其中 Ar_1 及 Ar_2 獨立地選自由以下組成之群：苯、聯苯、萘、聯伸三苯、呋啞及其雜芳香族類似物。

20. 如請求項19之第一裝置，其中該主體具有下式：



21. 如請求項18之第一裝置，其中該主體選自由以下組成之群：





合。

22. 如請求項18之第一裝置，其中該主體係金屬錯合物。
23. 如請求項16之第一裝置，其中該有機層係發射層且該化合物係非發射摻雜劑。
24. 如請求項16之第一裝置，其中該第一裝置係消費產品。
25. 如請求項16之第一裝置，其中該第一裝置係有機發光裝置。
26. 如請求項16之第一裝置，其中該第一裝置包含發光面板。

八、圖式：

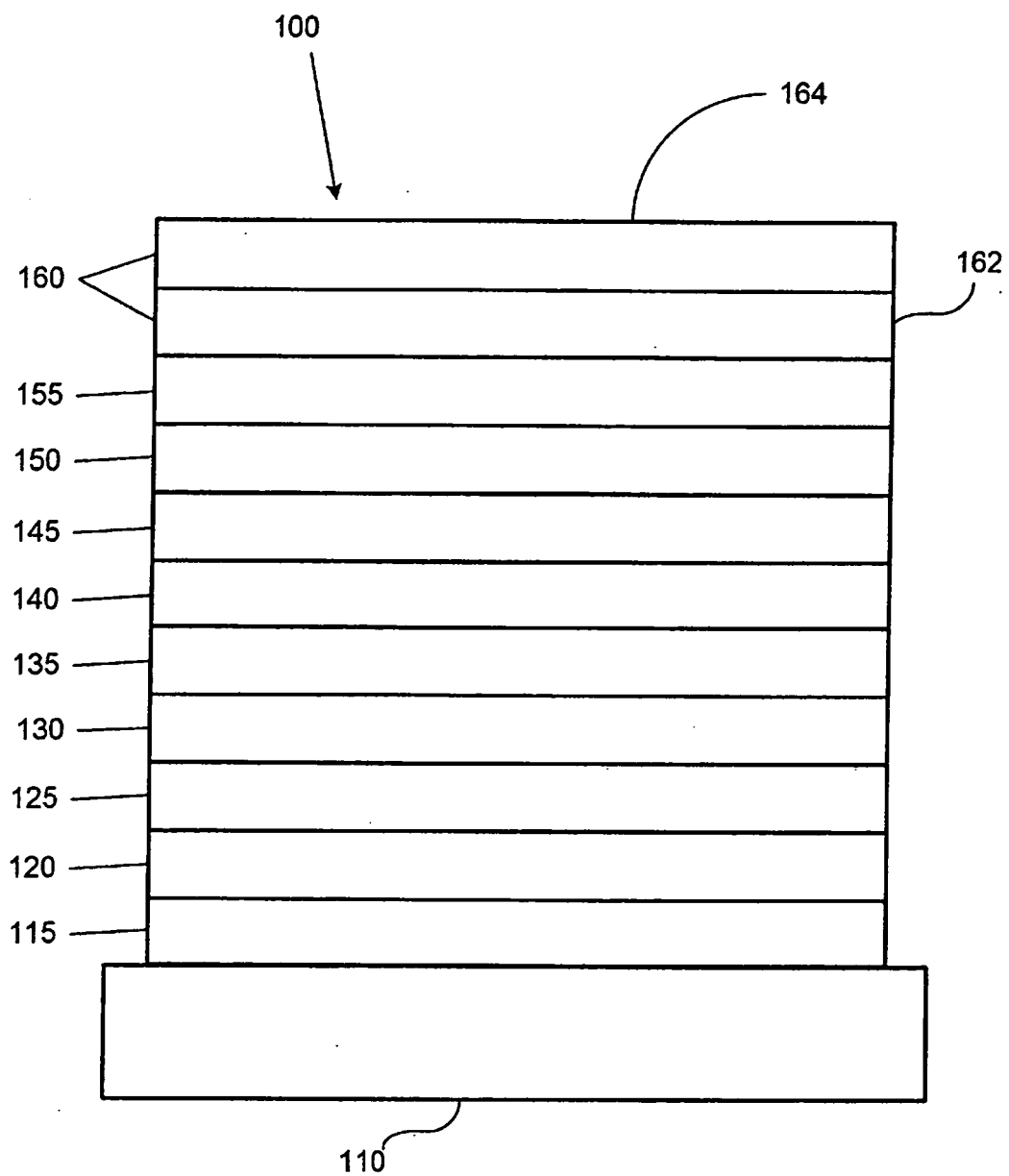


圖 1

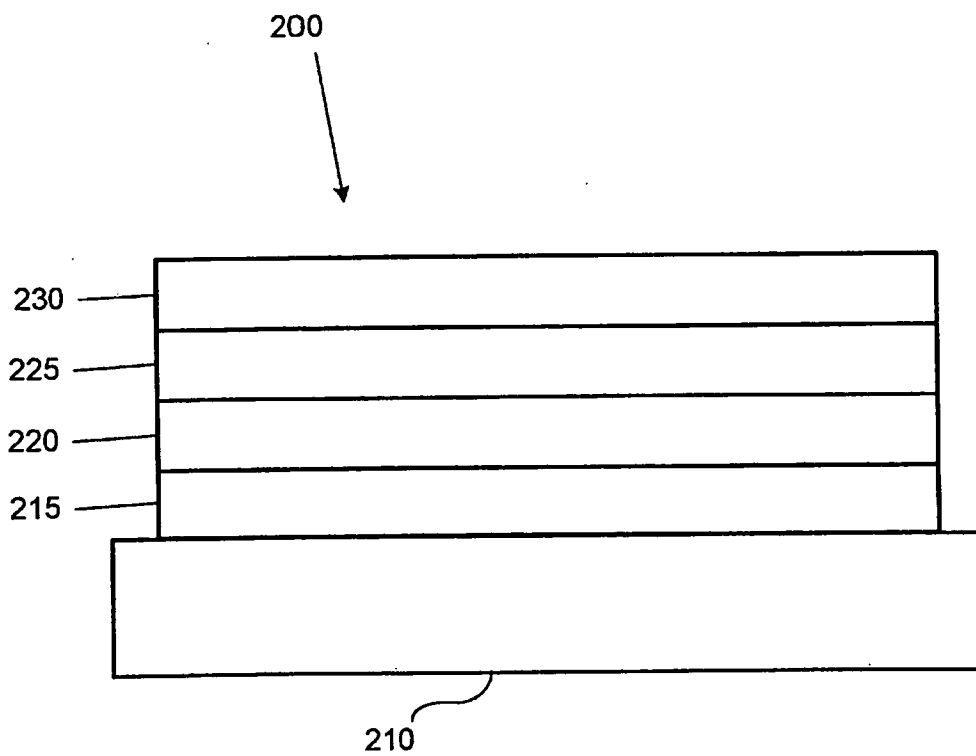


圖 2

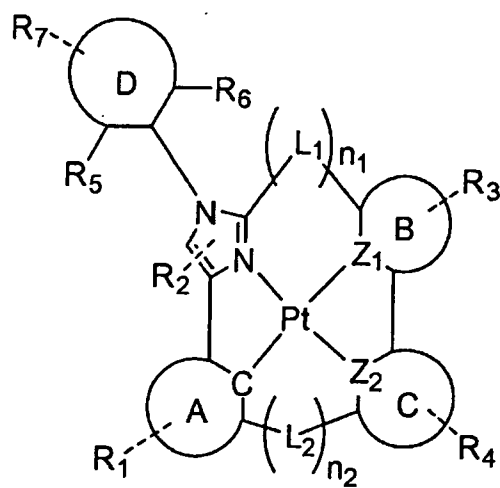


圖 3