



(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 I721001 B

(45) 公告日：中華民國 110 (2021) 年 03 月 11 日

(21) 申請案號：105125631

(22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 11 日

(51) Int. Cl. : C07D265/38 (2006.01)

C07D413/10 (2006.01)

C07D413/14 (2006.01)

C07F7/10 (2006.01)

H01L51/00 (2006.01)

H05B33/14 (2006.01)

(30) 優先權：2015/08/14 歐洲專利局

15181177.5

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

德國

(72) 發明人：海爾 荷葛 HEIL, HOLGER (DE)；伯克哈特 彼特 BURKHART, BEATE (DE)；

羅瑞蓋茲 雷拉依沙貝爾 RODRIGUEZ, LARA-ISABEL (ES)；梅爾 賽巴斯汀

MEYER, SEBASTIAN (DE)；凌吉 盧分 LINGE, ROUVEN (DE)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：

TW 201026816A

TW 201211205A

TW 201345877A

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 92 頁

(54) 名稱

用於有機電致發光裝置之材料

(57) 摘要

本發明係關於式(1)及(2)之化合物以及有機電致發光裝置，尤指發藍光的裝置，其中此等化合物係用作發光層內的主體材料或摻雜劑及/或用作電洞傳輸材料及/或電子傳輸材料。

The present invention relates to the compounds of the formulae (1) and (2) and to organic electroluminescent devices, in particular blue-emitting de-vices, in which these compounds are used as host material or dopant in the emitting layer and/or as hole-transport material and/or as electron-transport material.

I721001

## 發明摘要

※申請案號：105125631

※申請日：105年08月11日

※IPC分類：

**【發明名稱】(中文/英文)**

用於有機電致發光裝置之材料

Materials for organic electroluminescent devices

**【中文】**

本發明係關於式(1)及(2)之化合物以及有機電致發光裝置，尤指發藍光的裝置，其中此等化合物係用作發光層內的主體材料或摻雜劑及/或用作電洞傳輸材料及/或電子傳輸材料。

**【英文】**

The present invention relates to the compounds of the formulae (1) and (2) and to organic electroluminescent devices, in particular blue-emitting devices, in which these compounds are used as host material or dopant in the emitting layer and/or as hole-transport material and/or as electron-transport material.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

用於有機電致發光裝置之材料

Materials for organic electroluminescent devices

## 【技術領域】

[0001] 本發明係關於式(1)或(2)之化合物、關於該化合物用於電子裝置的用途、以及關於包含式(1)或(2)之化合物的電子裝置。本發明還關於供製備式(1)或(2)之化合物的方法以及關於包含一或多種式(1)或(2)之化合物的調合物。

## 【先前技術】

[0002] 目前，供用於電子裝置的功能化合物之研發乃密集研究的主體。在此，目標尤其係在於研發出化合物，彼等之使用可在一或多個相關點上達成電子裝置性質的改良，諸如，例如，功率效率、壽命或所發出之光的色座標。

[0003] 根據本發明，電子裝置一詞尤其意指有機積體電路(OIC)、有機場效電晶體(OFET)、有機薄膜電晶體(OTFT)、有機發光電晶體(OLET)、有機太陽能電池(OSC)、有機光學偵檢器、有機光接收器、有機場淬滅裝置(OFQD)、有機發光電化學電池(OLEC)、有機雷射二極

體(O-雷射)以及有機電致發光裝置(OLED)。

[0004] 尤其感興趣的是提供用於前述稱做 OLED 之電子裝置的化合物。OLED 的一般性結構以及功能原理係習於此藝之士已知者且已記載於，尤其 US 4539507, US 5151629, EP 0676461 及 WO 1998/27136 之中。

[0005] 關於 OLED 的性能數據，仍然需要有進一步的改良，尤其係著眼於廣泛商業用途，例如，在顯示裝置或作為光源的用途。就此方面而言，尤其重要的是 OLED 的壽命、效率與操作電壓以及所達成的色值。詳而言之，在發藍光的 OLED 情況下，就裝置的壽命而言，有改良的可能性。此外，就用作為電子裝置內的功能材料而言，化合物最好具有高的熱安定性以及高的玻璃轉移溫度且能夠昇華而不分解。

[0006] 達到前述改良之一重要起點在於電子裝置所用之發光體化合物的選擇。

[0007] 由先前技藝可知，藍色-螢光發光體係多種多樣的化合物，尤指含有一或多個稠合芳基基團及/或茛並萸基團的芳基胺類。彼等之例子有揭示於 US 5,153,073 的茛-芳基胺類，以及揭示於 WO 2012/048780 的茛-芳基胺類。芳基胺發光體之其他例子係苯並茛並萸胺類，例如，根據 WO 2008/006449 或 WO 2008/003464 者，以及二苯並茛並萸胺類，例如，根據 2007/140847 者。

[0008] 此外，含有稠合至萸系統之芳族基團的萸胺類係技藝上已知者。含有二或多個芳基胺基基團的化合物

已被用作為螢光發光體(US 2012/0161615)。然而，該化合物呈現出綠色至綠-藍色發光，非藍色發光。

[0009] 另外，KR 2009/131536 及 WO 2004/061048 揭示了帶有二苯基胺基基團的苯並芴衍生物。然而，此類型的化合物具有太過短波的發光，而無法用作為藍色-螢光發光體、或是彼等的效率及壽命就用於 OLED 的用途而言係無法令人滿意的。

[0010] 由先前技藝(WO 2012/150001、US 2007/0176541、KR 2013/0115855)亦已知啡啉衍生物用作為 OLED 內之發光化合物的用途。

[0011] 然而，在藍色發光 OLED 的情況下，關於所達到的色值，依然需要有進一步的改良。詳而言之，需要有供 OLED 所用之深藍色螢光發光體，就色彩深度及短發光帶而言，其呈現出非常良好的顏色性質，且同時就 OLED 的壽命、效率及操作電壓而言，其依然呈現出良好的性質。

[0012] 此外，還需要有另類的電洞傳輸材料。在根據先前技藝的電洞傳輸材料中，電壓通常會隨著電洞傳輸層的層厚度而增加。在實施時，常會想要有較厚之電洞傳輸層的厚度，但這往往會有操作電壓較高及性能數據較差的後果。就這方面而言，需要有新穎的電洞傳輸材料，其具有高的電荷載子移動率(charge-carrier mobility)，使得較厚的電洞傳輸層能夠實現，而操作電壓僅有些微的增加。

[0013] 先前技藝揭示了，尤其是芳基胺化合物及咪唑化合物作為 OLED 之電洞傳輸材料的用途。

[0014] 申請案 WO 2010/083871、WO 2011/107186 及 WO 2012/150001 揭示了經一或多個芳基胺基基團或經一或多個咪唑基團所取代之蔥的雜環衍生物作為 OLED 之功能材料(宜作為電洞傳輸及電洞注入材料)的用途。

[0015] 再者，申請案 US 2010/0019658 揭示了帶有芳基或雜芳基基團作為二氫吡啶之亞甲基基團之取代基的二氫吡啶衍生物作為 OLED 之功能材料的用途。

[0016] 然而，對於用於 OLED 之另類電洞傳輸及電洞注入材料，仍有持續的需求。詳而言之，需要有能夠實現前述之 OLED 在性能數據及性質上非常期望之改良的材料。

[0017] 對於供用於 OLED 及其他電子裝置之另類基質材料，亦有需求。詳而言之，需要有供磷光摻雜劑所用之基質材料以及供混合基質系統所用的基質材料，彼等宜造成電子裝置有良好效率、長壽命以及低操作電壓。

### 【發明內容】

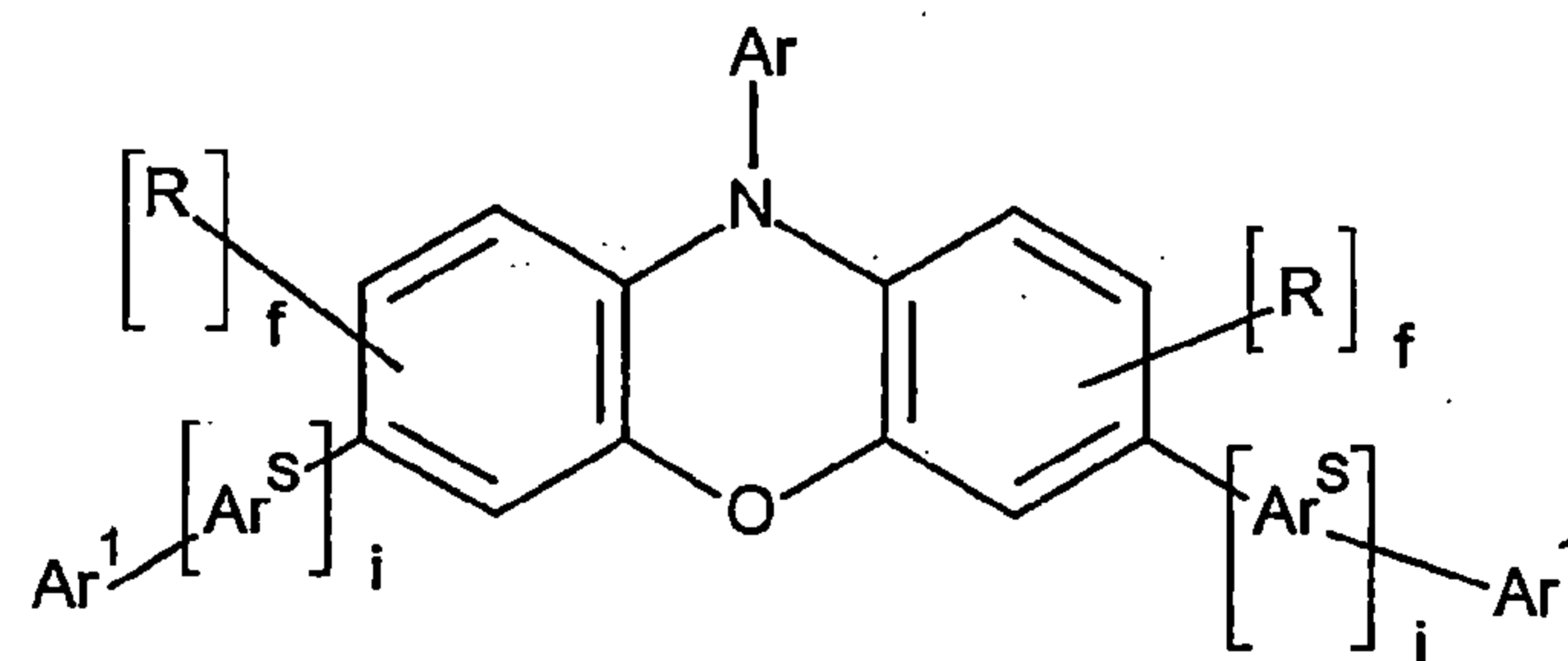
[0018] 因此，本發明係基於下列技術課題：提供適合用於電子裝置(諸如，例如，OLED)的化合物，且其尤其可用作為藍色發光體，作為電洞傳輸材料及/或基質材料。

[0019] 出乎意料地，吾人發現到，其中芳族(或雜芳

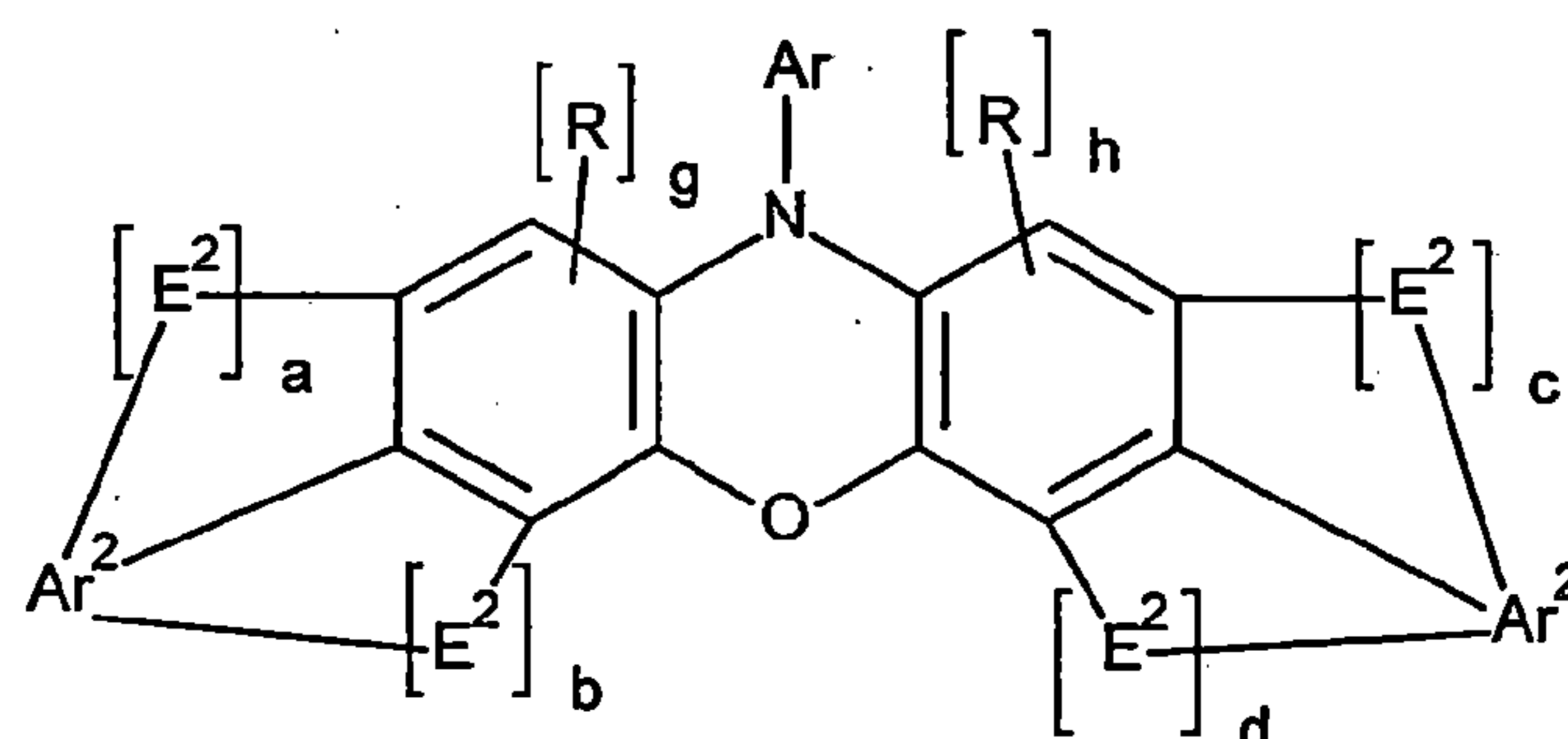
族)環系統或二芳基胺基基團係以對位連接至啡啶化合物之氧原子上的化合物非常適合用於有機電致發光裝置。此等化合物就色彩深度及短發光帶而言，呈現出非常好的顏色性質，且同時就 OLED 的壽命、效率及操作電壓而言，其依然呈現出良好的性質。此外，此等化合物非常適合作為電洞傳輸與電洞注入材料以及作為磷光發光體的基質材料。使用此等材料，與根據先前技藝的材料相較之下，可使得有機電子裝置的效率及壽命增加。再者，此等材料非常適合用於有機電子裝置，因為彼等具有高的玻璃轉移溫度。因此，本發明係關於此等材料以及彼等用於有機電子裝置的用途。

[0020] 本發明之一部分在於，吾人發現到下文所說明之式(1)或(2)化合物非常適合於前述用途。

[0021] 本發明因此係關於式(1)或(2)之化合物



式(1)



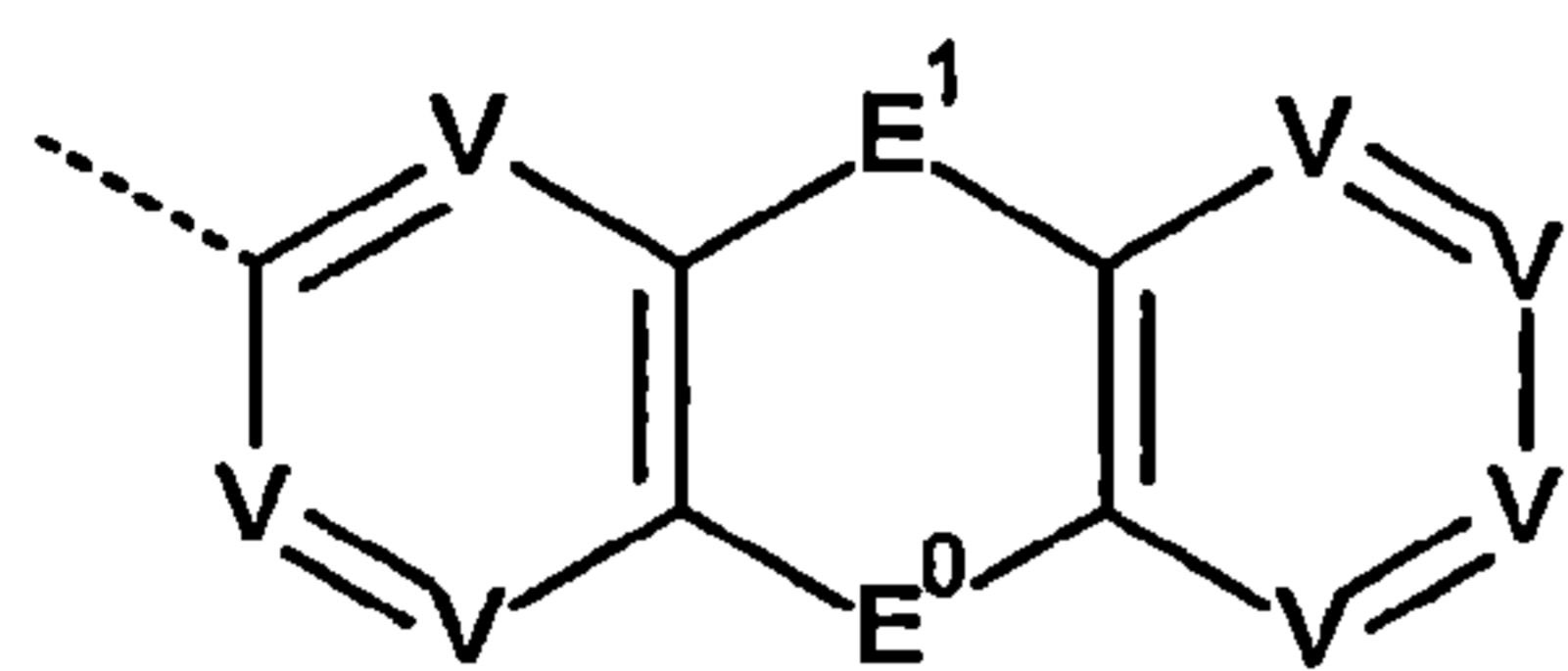
式(2)



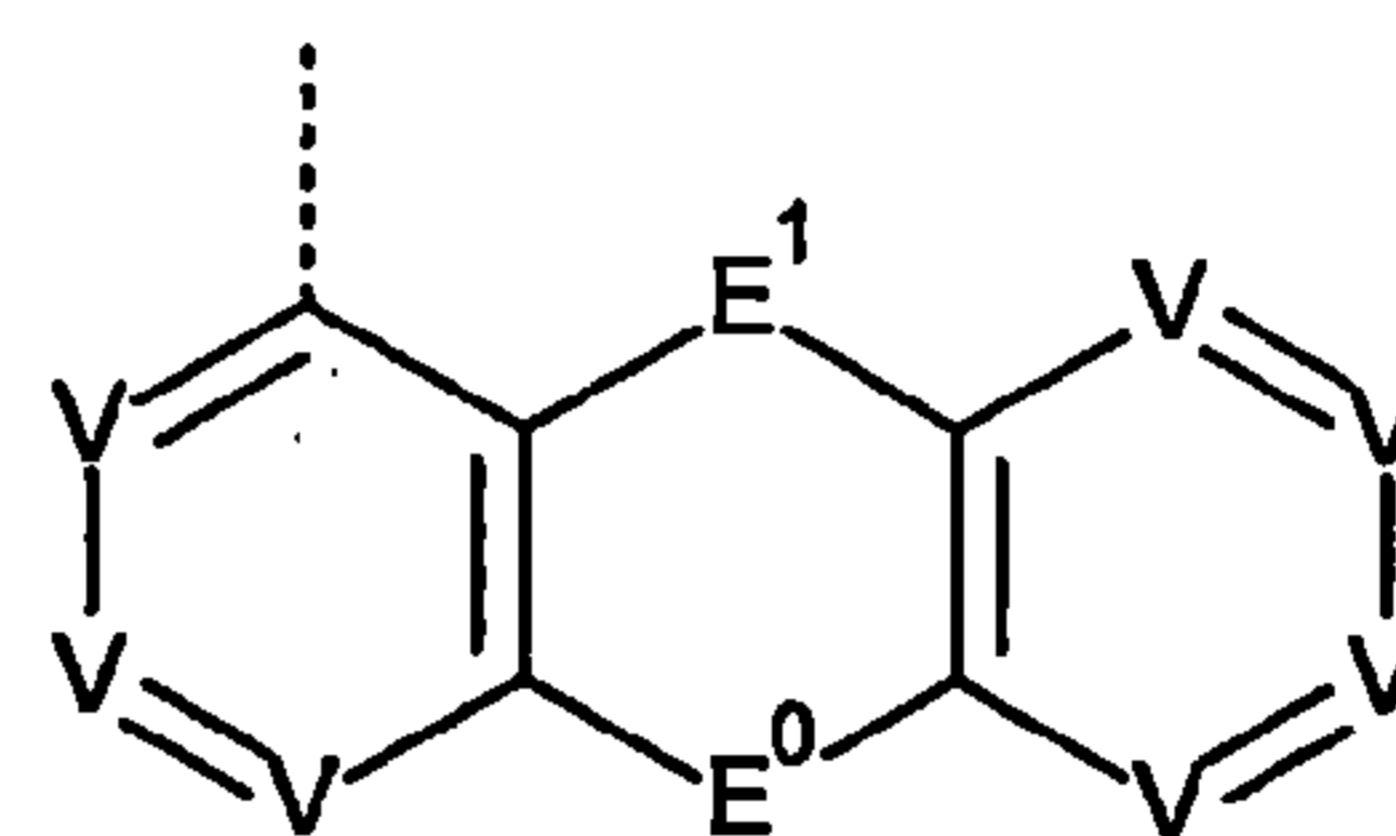
其中下者適用於符號及標記：

Ar 示具有 5 至 30 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其可經一或多個原子團  $R^2$  所取代；

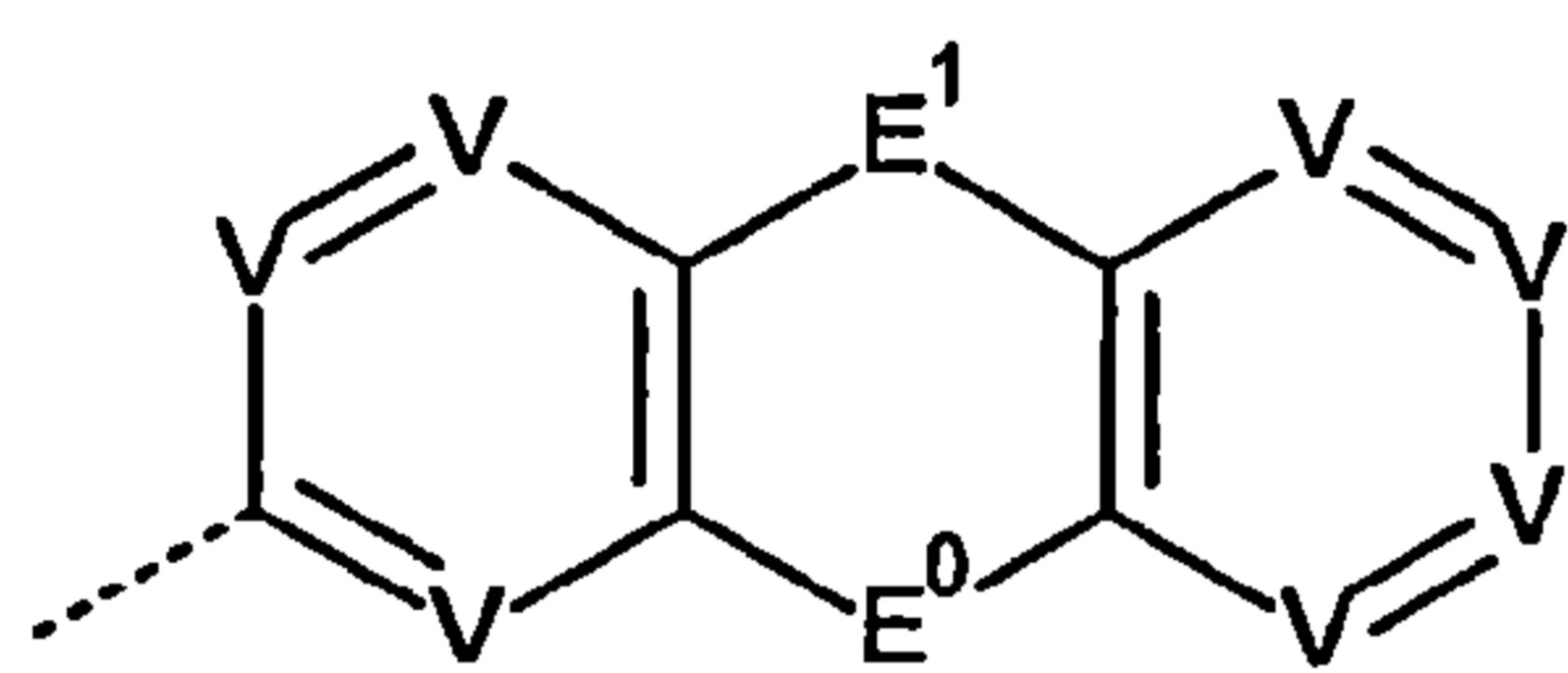
$Ar^1$  在每次出現時，相同或互異地示下列式(Ar1-1)至(Ar1-4)中之一的基團



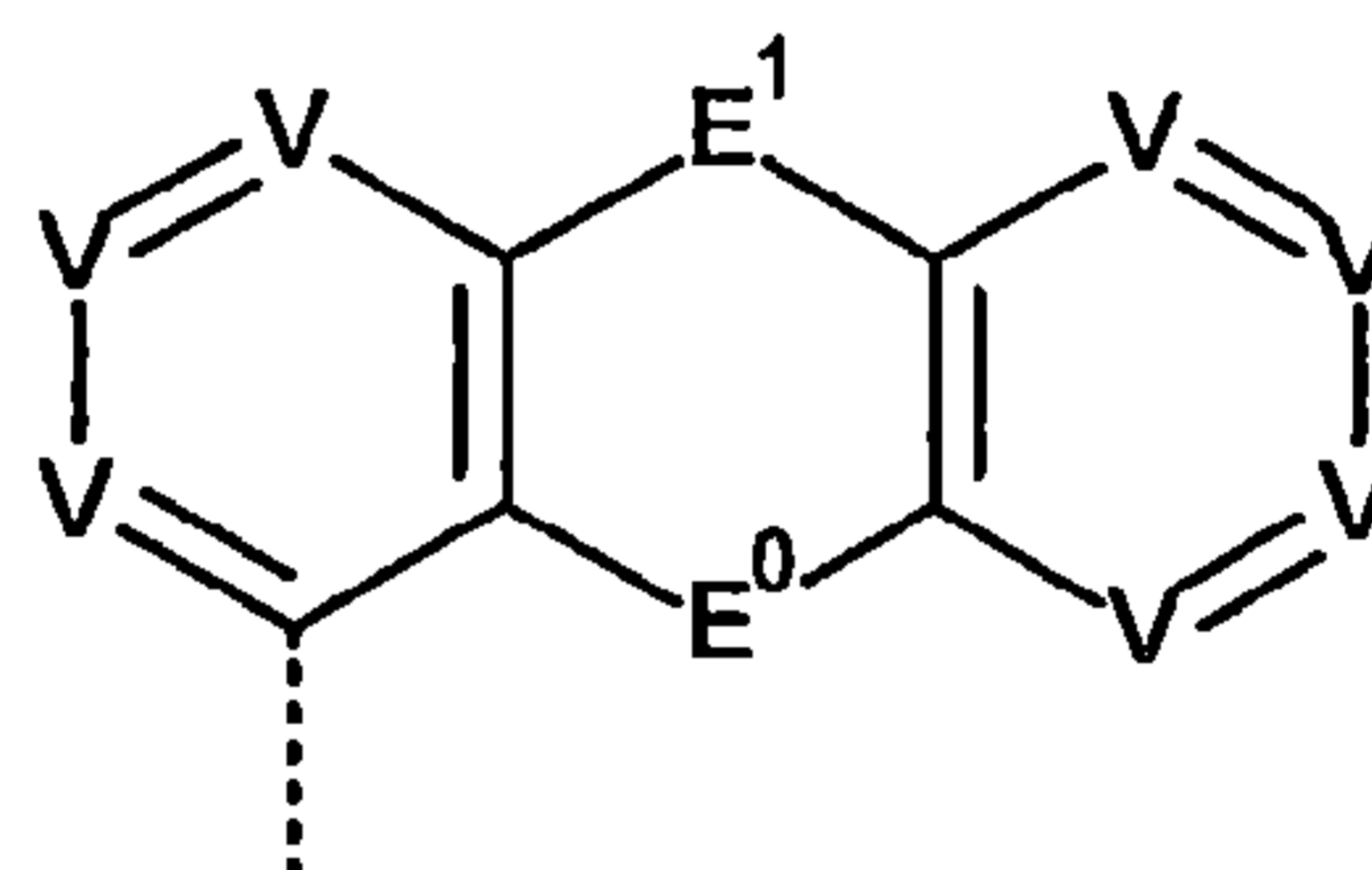
式 (Ar1-1)



式 (Ar1-2)



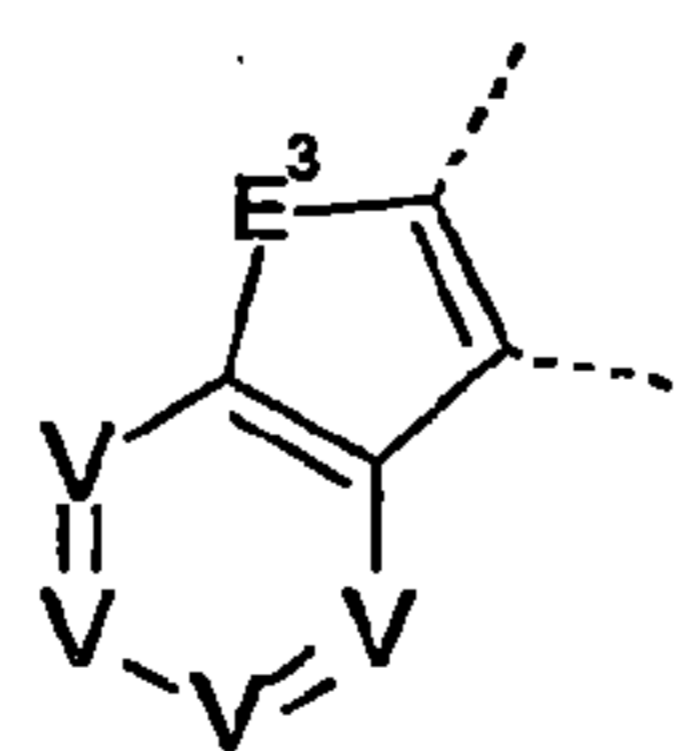
式 (Ar1-3)



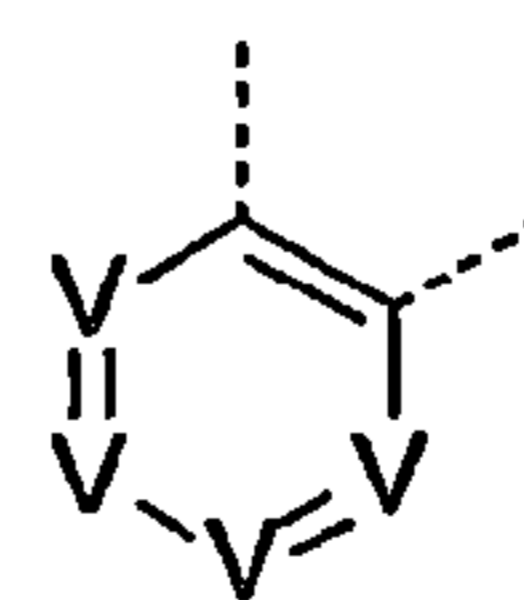
式 (Ar1-4)

其中虛線鍵表示與基團  $Ar^S$  的連結或若  $Ar^S$  不存在時則與啡啶結構的連結；

V 在每次出現時，相同或互異地等同  $CR^2$ 、N 或是二個相鄰的基團 V 示式(V-1)或(V-2)之基團；



式 (V-1)



式 (V-2)

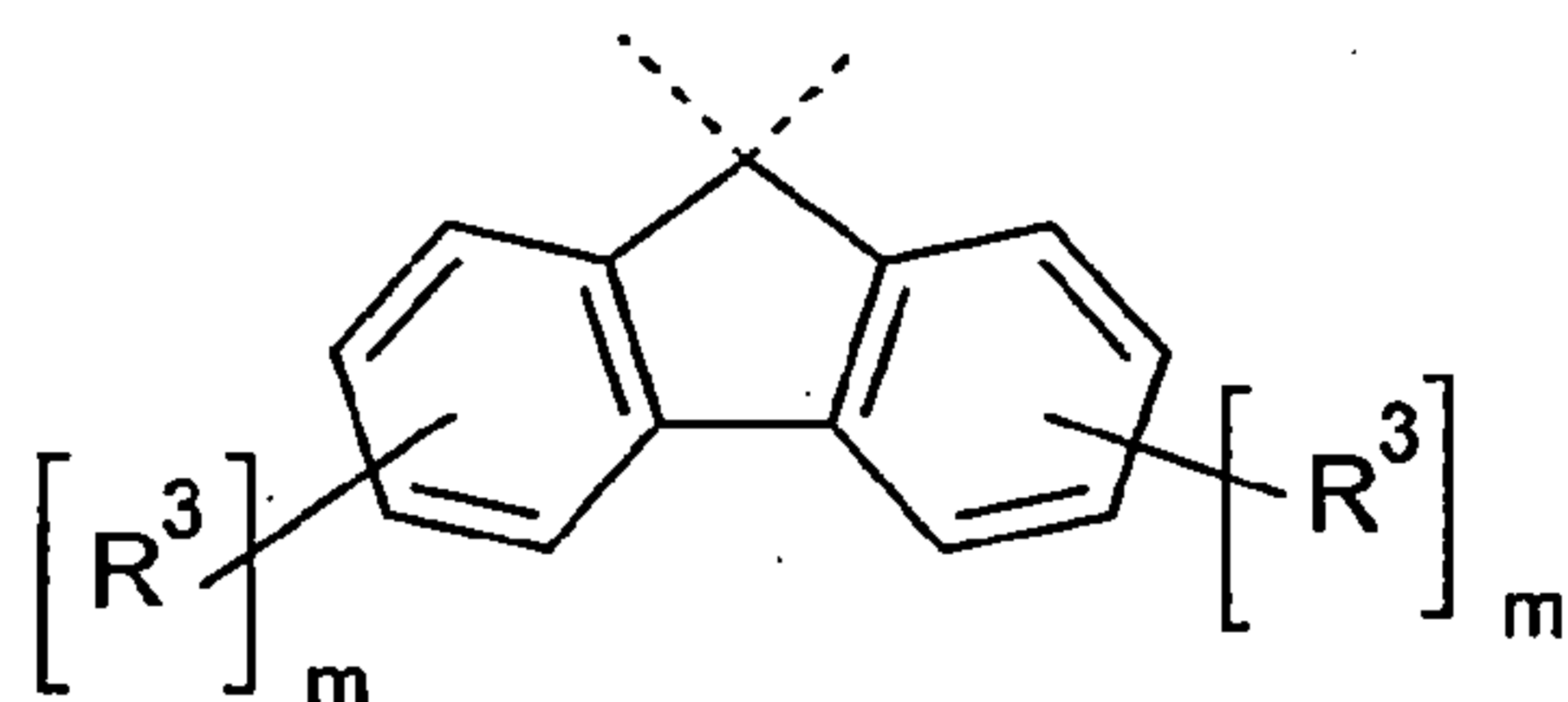
其中虛線鍵示此單元的連結；

$Ar^2$  在每次出現時，相同或互異地示具有 10 至 18 個芳族環原子的芳基基團，其可經一或多個原子團  $R^2$  所取代；

$Ar^5$  在每次出現時，相同或互異地示具有 5 至 40 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其在各情況下，亦可經一或多個原子團  $R^2$  所取代；

$E^1, E^2, E^3$  在每次出現時，相同或互異地示選自：  
 $B(R^1), C(R^1)_2, Si(R^1)_2, C=O, C=NR^1, C=C(R^1)_2, O, S, S=O, SO_2, N(R^1), P(R^1)$  及  $P(=O)R^1$ ；

或是  $E^1, E^2$  及/或  $E^3$  示下式 (E-1) 之基團，



式 (E-1)

其中虛線鍵表示與包含  $E^1, E^2$  或  $E^3$  之 5-員環的鍵結；

$R, R^1, R^2, R^3$  在每次出現時，相同或互異地示  $H, D, F, Br, Cl, I, C(=O)R^4, CN, Si(R^4)_3, N(R^4)_2, P(=O)(R^4)_2, S(=O)R^4, S(=O)_2R^4$ 、具有 1 至 20 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基基團或是具有 3 至 20 個碳原子的支鏈或環狀烷基或烷氧基基團或是具有 2 至 20 個碳原子之烯基或炔基基團(其中前述基團各可經一或多個原子團  $R^4$  所取代且其中前述基團內之一或多個  $CH_2$  基團可被  $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^4)_2, C=O, C=NR^4, -C(=O)O-$ 、

-C(=O)NR<sup>4</sup>-、NR<sup>4</sup>、P(=O)(R<sup>4</sup>)、-O-、-S-、SO 或 SO<sub>2</sub> 所替代)、或是具有 5 至 30 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統(其在各情況下可經一或多個原子團 R<sup>4</sup> 所取代)、或是具有 5 至 30 個芳族環原子之芳氧基或雜芳氧基基團(其可經一或多個原子團 R<sup>4</sup> 所取代), 其中二個相鄰取代基 R、二個相鄰取代基 R<sup>1</sup>、二個相鄰取代基 R<sup>2</sup> 及/或二個相鄰取代基 R<sup>3</sup> 可相互連結且可形成一脂族或芳族環;

R<sup>4</sup> 在每次出現時, 相同或互異地示 H、D、F、Br、Cl、I、C(=O)R<sup>5</sup>、CN、Si(R<sup>5</sup>)<sub>3</sub>、N(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>、P(=O)(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>、S(=O)R<sup>5</sup>、S(=O)<sub>2</sub>R<sup>5</sup>、具有 1 至 20 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基基團或是具有 3 至 20 個碳原子的支鏈或環狀烷基或烷氧基基團或是具有 2 至 20 個碳原子的烯基或炔基基團(其中前述基團各可經一或多個原子團 R<sup>5</sup> 所取代且其中前述基團內之一或多個 CH<sub>2</sub> 基團可被 -R<sup>5</sup>C=CR<sup>5</sup>-、-C≡C-、Si(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>、C=O、C=NR<sup>5</sup>、-C(=O)O-、-C(=O)NR<sup>5</sup>-、NR<sup>5</sup>、P(=O)(R<sup>5</sup>)、-O-、-S-、SO 或 SO<sub>2</sub> 所替代)、或是具有 5 至 30 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統(其在各情況下可經一或多個原子團 R<sup>5</sup> 所取代)、或是具有 5 至 30 個芳族環原子之芳氧基或雜芳氧基基團(其可經一或多個原子團 R<sup>5</sup> 所取代); 其中二個相鄰的取代基 R<sup>4</sup> 可互相連結且可形成一脂族或芳族環;

R<sup>5</sup> 在每次出現時, 係相同或互異地示 H 或具有 1 至 20 個碳原子之脂族、芳族及/或雜芳族烴原子團, 其中, 另外, H 原子可被 F 所替代; 在此, 二個相鄰的取代基

$R^5$  亦可相互形成單-或多環的脂族或芳族環系統；

$a, b, c, d$  係相同或互異地選自 0 或 1；其中  $a = 0, b = 0, c = 0$  或  $d = 0$  意指對應的橋聯不存在；

其中  $a + b = 1$  或 2；且

$c + d = 1$  或 2；

$f$  在每次出現時，係相同或互異地示 0、1、2 或 3；

$g, h$  在每次出現時，係相同或互異地示 0、1 或 2；其中  $g + a + b \leq 3$  且  $h + c + d \leq 3$ ；

$m$  在每次出現時，係相同或互異地示 0、1、2、3 或 4；

$i$  在每次出現時，係相同或互異地示 0、1、2 或 3；

其中  $i = 0$  意指基團  $Ar^s$  不存在且被一單鍵所替代。

[0022] 就本發明而言，芳基基團含有 6 至 60 個芳族環原子；就本發明而言，雜芳基基團含有 5 至 60 個芳族環原子，其中至少有一者為雜原子。該雜原子宜選自 N、O 及 S。這代表基本定義。若在本發明的說明中有指出其他的較佳選擇 (preferences)，例如，針對所出現之芳族環原子或雜原子的數目，則採用此等較佳選擇。

[0023] 在此，芳基基團或雜芳基基團係被理解為意指單純的芳族環 (亦即，苯)、或是單純的雜芳族環，(例如，吡啶、嘧啶或噁吩)、或是稠合的芳族或雜芳族多環 (例如，萘、菲、喹啉或咔唑)。就本申請案而言，稠合的

芳族或雜芳族多環係由二或多個相互稠合的單純芳族或雜芳族環所組成的。

[0024] 在各情況下可經前述原子團所取代且可經由任何所欲之位置連結至芳族或雜芳族環系統的芳基或雜芳基基團係被理解為尤其意指衍生自下列的基團：苯、萘、蔥、菲、芘、二氫芘、萸(chrysene)、芘、1,2-苯並芘(fluoranthene)、苯並蔥、苯並菲、稠四苯、稠五苯、苯並芘、呋喃、苯並呋喃、異苯並呋喃、二苯並呋喃、噻吩、苯並噻吩、異苯並噻吩、二苯並噻吩、吡咯、吡啶、異吡啶、吡啶、吡嗪、喹啉、異喹啉、吡啶、啡啶、苯並-5,6-喹啉、苯並-6,7-喹啉、苯並-7,8-喹啉、啡噻吡、啡噻吡、吡啶、吡嗪、咪啶、苯並咪啶、萘並咪啶、菲並咪啶、吡啶並咪啶、吡啶並咪啶、喹啉並咪啶、噻吩、苯並噻吩、萘並噻吩、蔥並噻吩、菲並噻吩、異噻吩、1,2-噻吩、1,3-噻吩、苯並噻吩、噻吡、苯並噻吡、噻啶、苯並噻啶、噻啶、噻吩、吡啶、啡啶、噻啶、氮雜噻吩、苯並噻吩、啡啶、1,2,3-三噻吩、1,2,4-三噻吩、苯並三噻吩、1,2,3-噻吩二噻吩、1,2,4-噻吩二噻吩、1,2,5-噻吩二噻吩、1,3,4-氧雜二噻吩、1,2,3-噻吩二噻吩、1,2,4-噻吩二噻吩、1,2,5-噻吩二噻吩、1,3,4-噻吩二噻吩、1,3,5-三噻吩、1,2,4-三噻吩、1,2,3-三噻吩、四噻吩、1,2,4,5-四噻吩、1,2,3,4-四噻吩、1,2,3,5-四噻吩、噻啶、噻啶、吡啶及苯並噻吩二噻吩。

[0025] 根據本發明定義之芳氧基基團被理解為意指經由氧原子鍵結之如前文所定義的芳基基團。類似定義適

用於雜芳氧基基團。

[0026] 就本發明而言，芳族環系統在環系統內含有 6 至 60 個碳原子。就本發明而言，雜芳族環系統含有 5 至 60 個芳族環原子，其中至少有一者係雜原子。該雜原子宜選自 N、O 及/或 S。就本發明而言，芳族或雜芳族環系統意欲被理解為意指不一定僅含有芳基或雜芳基基團的系統，而是其中有多個芳基或雜芳基基團還可被非芳族單元(宜為少於 10% 之非氫的原子)，諸如，例如， $sp^3$ -混成的碳、矽、氮或氧原子、 $sp^2$  混成的碳或氮原子或是  $sp$ -混成的碳原子所連接。因此，例如，諸如 9,9'-螺聯萸、9,9'-二芳基萸、三芳基胺、二芳基醚、二苯乙烯等亦意欲被理解為是就本發明而言的芳族環系統，因為彼等乃其中有二或多個芳基基團被，例如，線性或環狀烷基、烯基或炔基基團或矽基基團所連接的系統。此外，其中有二或多個芳基或雜芳基基團係彼此互相經由單鍵連結的系統亦被理解為就本發明而言的芳族或雜芳族環系統，諸如，例如，聯苯、聯三苯或二苯基三吡。

[0027] 在各情況下亦可被前文所定義之原子團取代且可經由任何所欲之位置連結至芳族或雜芳族基團之具有 5-60 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統被理解為尤其意指衍生自下列的基團：苯、萘、蒽、苯並蒽、菲、苯並菲、芘、萘、芘、1,2-苯並芘、稠四苯、稠五苯、苯並芘、聯苯、亞聯苯 (biphenylene)、聯三苯、亞三苯 (terphenylene)、聯四苯、萸、螺聯萸、二氫菲、二氫芘、

四氫芘、順式-或反式-茛並萘、參茛並苯、異參茛並苯、螺參茛並苯、螺異參茛並苯、呋喃、苯並呋喃、異苯並呋喃、二苯並呋喃、噻吩、苯並噻吩、異苯並噻吩、二苯並噻吩、吡咯、吡啶、異吡啶、吡嗪、吡啶並吡嗪、茛並吡嗪、吡啶、喹啉、異喹啉、吡啶、萘啶、苯並-5,6-喹啉、苯並-6,7-喹啉、苯並-7,8-喹啉、啡噻吡、啡噻吡、吡啶、吡嗪、咪啶、苯並咪啶、萘並咪啶、菲並咪啶、吡啶並咪啶、吡啶並咪啶、喹啉並咪啶、噻啶、苯並噻啶、萘並噻啶、噻啶、菲並噻啶、異噻啶、1,2-噻啶、1,3-噻啶、苯並噻啶、噻吡、苯並噻吡、噻啶、苯並噻啶、噻啶、1,5-二氮雜蒽、2,7-二氮雜芘、2,3-二氮雜芘、1,6-二氮雜芘、1,8-二氮雜芘、4,5-二氮雜芘、4,5,9,10-四氮雜芘、吡啶、啡吡、啡噻吡、啡噻吡、熒紅環(fluorubin)、喹啶、氮雜吡啶、苯並吡啶、啡啶、1,2,3-三啶、1,2,4-三啶、苯並三啶、1,2,3-噻二啶、1,2,4-噻二啶、1,2,5-噻二啶、1,3,4-氧雜二啶、1,2,3-噻二啶、1,2,4-噻二啶、1,2,5-噻二啶、1,3,4-噻二啶、1,3,5-三吡、1,2,4-三吡、1,2,3-三吡、四啶、1,2,4,5-四吡、1,2,3,4-四吡、1,2,3,5-四吡、噻啶、噻啶、吡啶及苯並噻二啶、或此等基團的組合。

[0028] 就本發明之目的而言，具有 1 至 40 個碳原子的直鏈烷基基團或具有 3 至 40 個碳原子之支鏈或環狀烷基基團或是具有 2 至 40 個碳原子之烯基或炔基基團(此外，其中個別的氫原子或  $\text{CH}_2$  基團可經在原子團之定義下所提到的基團所取代)宜被理解為意指：原子團甲基、乙基、

正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、2-甲基丁基、正戊基、第二戊基、環戊基、新戊基、正己基、環己基、新己基、正庚基、環庚基、正辛基、環辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、環戊烯基、己烯基、環己烯基、庚烯基、環庚烯基、辛烯基、環辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基或辛炔基。具有 1 至 40 個碳原子之烷氧基或硫烷基基團宜被理解為意指：甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基、第二戊氧基、2-甲基丁氧基、正己氧基、環己氧基、正庚氧基、環庚氧基、正辛氧基、環辛氧基、2-乙基己氧基、五氟乙氧基、2,2,2-三氟乙氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、異丙硫基、正丁硫基、異丁硫基、第二丁硫基、第三丁硫基、正戊硫基、第二戊硫基、正己硫基、環己硫基、正庚硫基、環庚硫基、正辛硫基、環辛硫基、2-乙基己硫基、三氟甲硫基、五氟乙硫基、2,2,2-三氟乙硫基、乙烯硫基、丙烯硫基、丁烯硫基、戊烯硫基、環戊烯硫基、己烯硫基、環己烯硫基、庚烯硫基、環庚烯硫基、辛烯硫基、環辛烯硫基、乙炔硫基、丙炔硫基、丁炔硫基、戊炔硫基、己炔硫基、庚炔硫基或辛炔硫基。

[0029] 就本申請案的目的而言，二個原子團相鄰的調合物係被理解為意指：

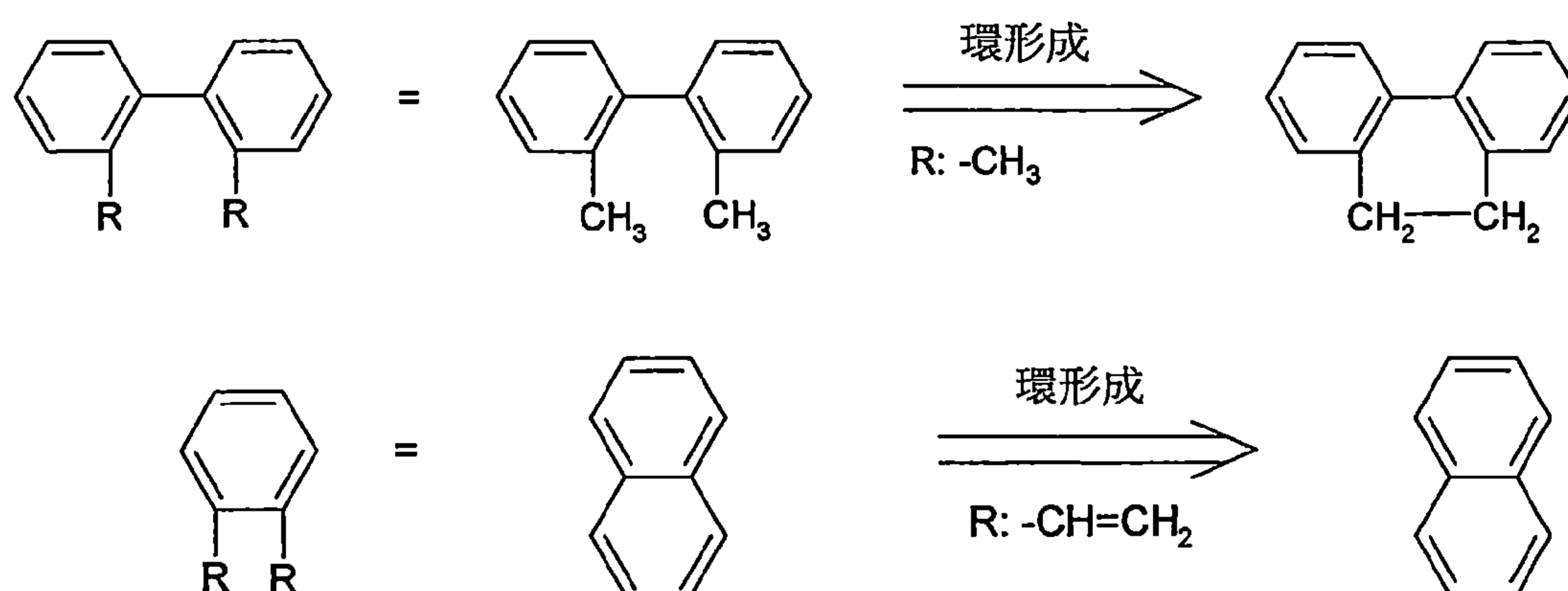
- 二個原子團係連結至二個碳原子，其中該二個碳



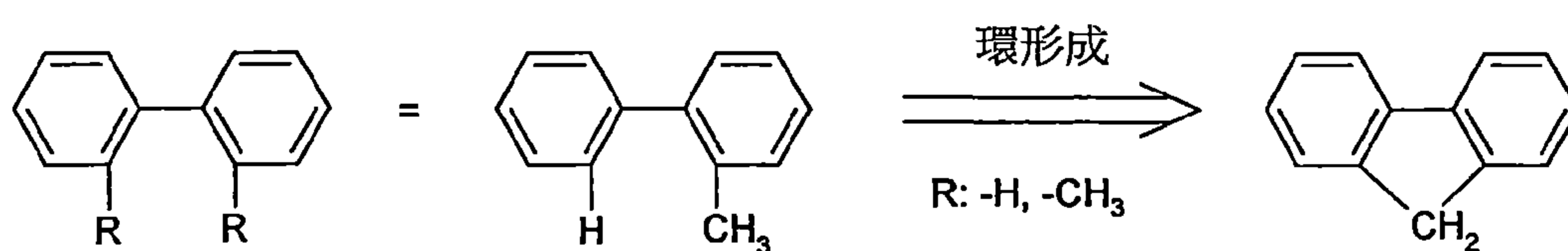
原子係直接互相連結；或是

- 二個原子團係連結至相同的碳原子。

[0030] 就本發明之目的而言，二或多個原子團互相形成環的調合物意欲被理解為特別意指二個原子團係藉由一化學鍵互相連接。這例示於下列圖示：



[0031] 此外，然而，前述調合物亦意欲被理解為意指，在二個原子團之中有一者示氫的情況下，第二個原子團係於氫原子鍵結的位置上鍵結，而形成環。這例示於下列圖示：

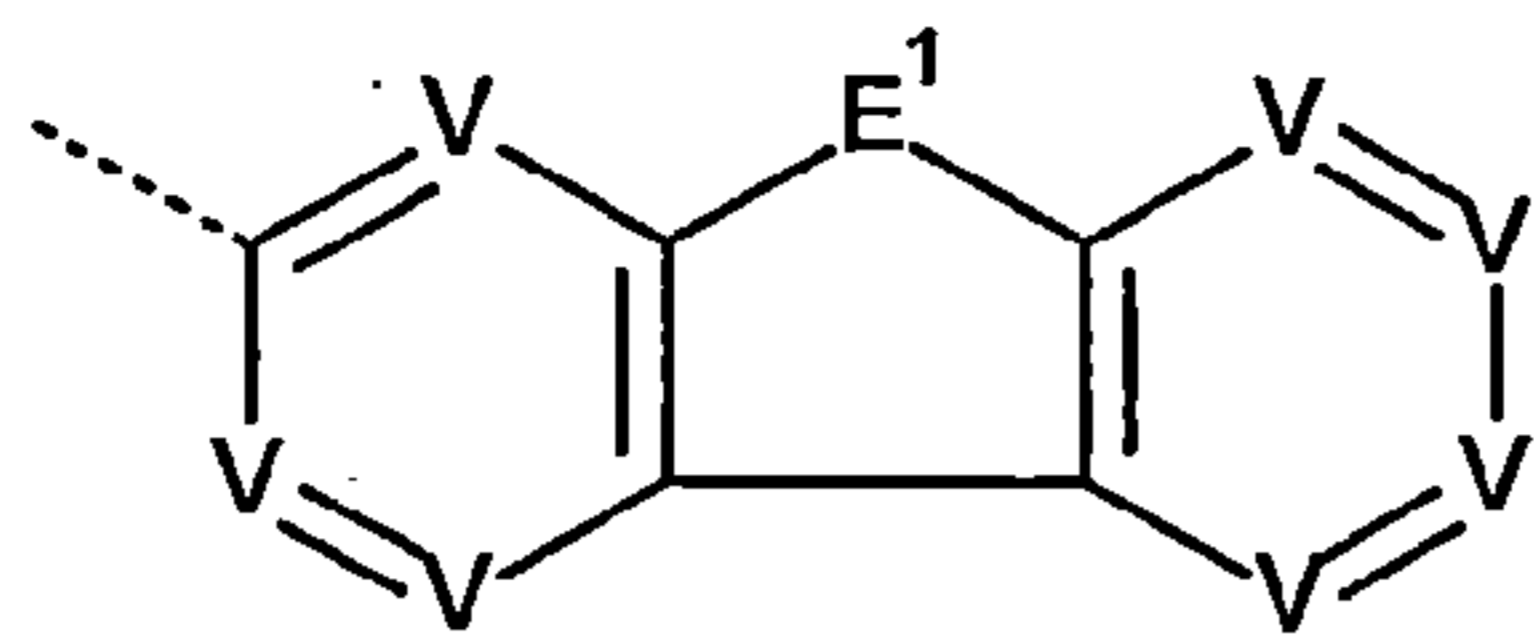


[0032] 根據一較佳體系，下列適用於式(2)中的標記 a, b, c 及 d：

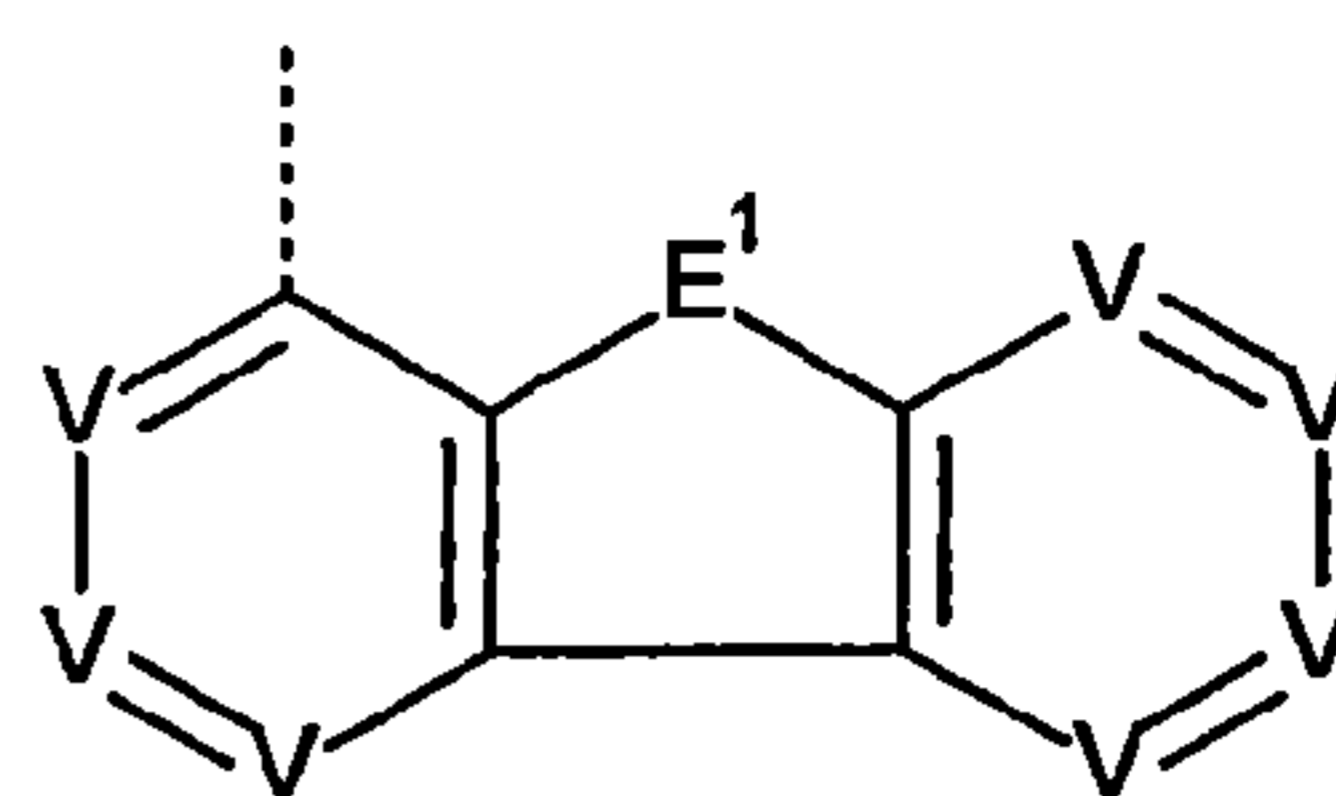
$$a + c = 1 \text{ 且 } b + d = 0; \text{ 或}$$

$$b + d = 1 \text{ 且 } a + c = 0。$$

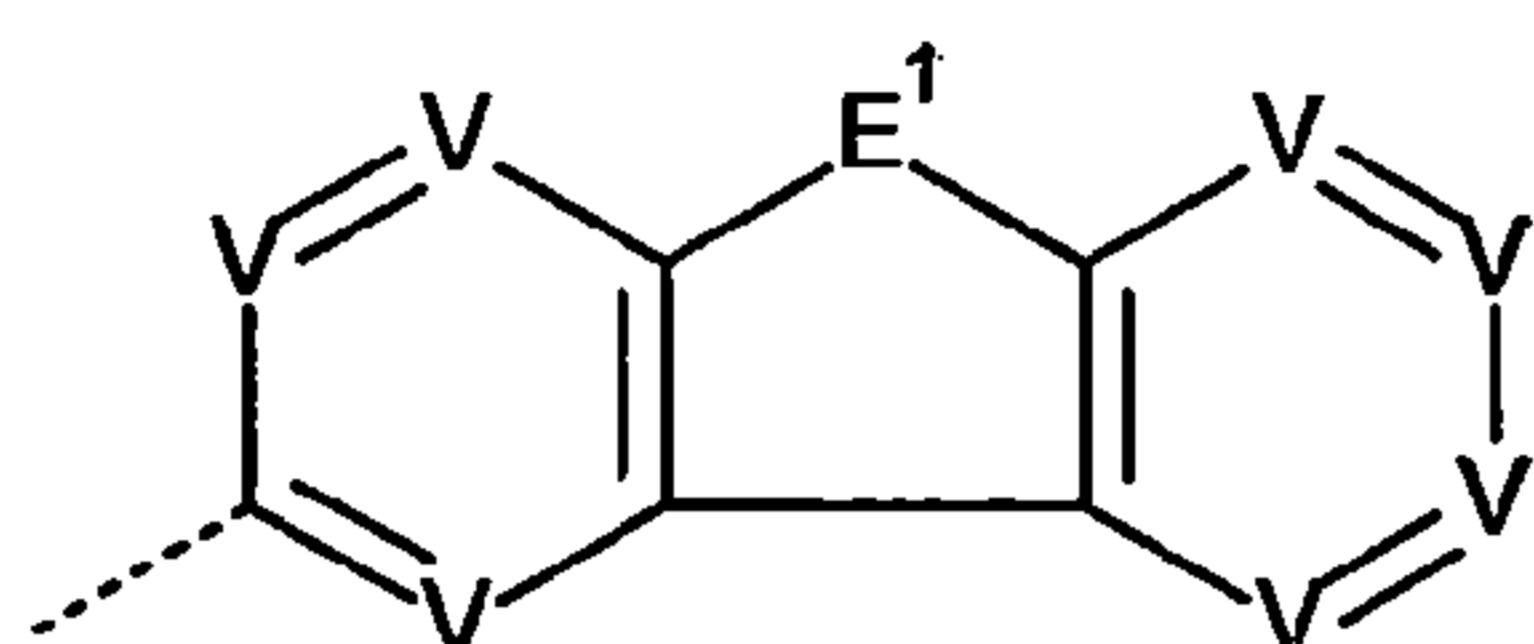
[0033] 根據一較佳體系， $E^0$  係一單鍵且  $Ar^1$  在每次出現時相同地示下列  $(Ar1'-1)$  至  $(Ar1'-4)$  中之一的基團



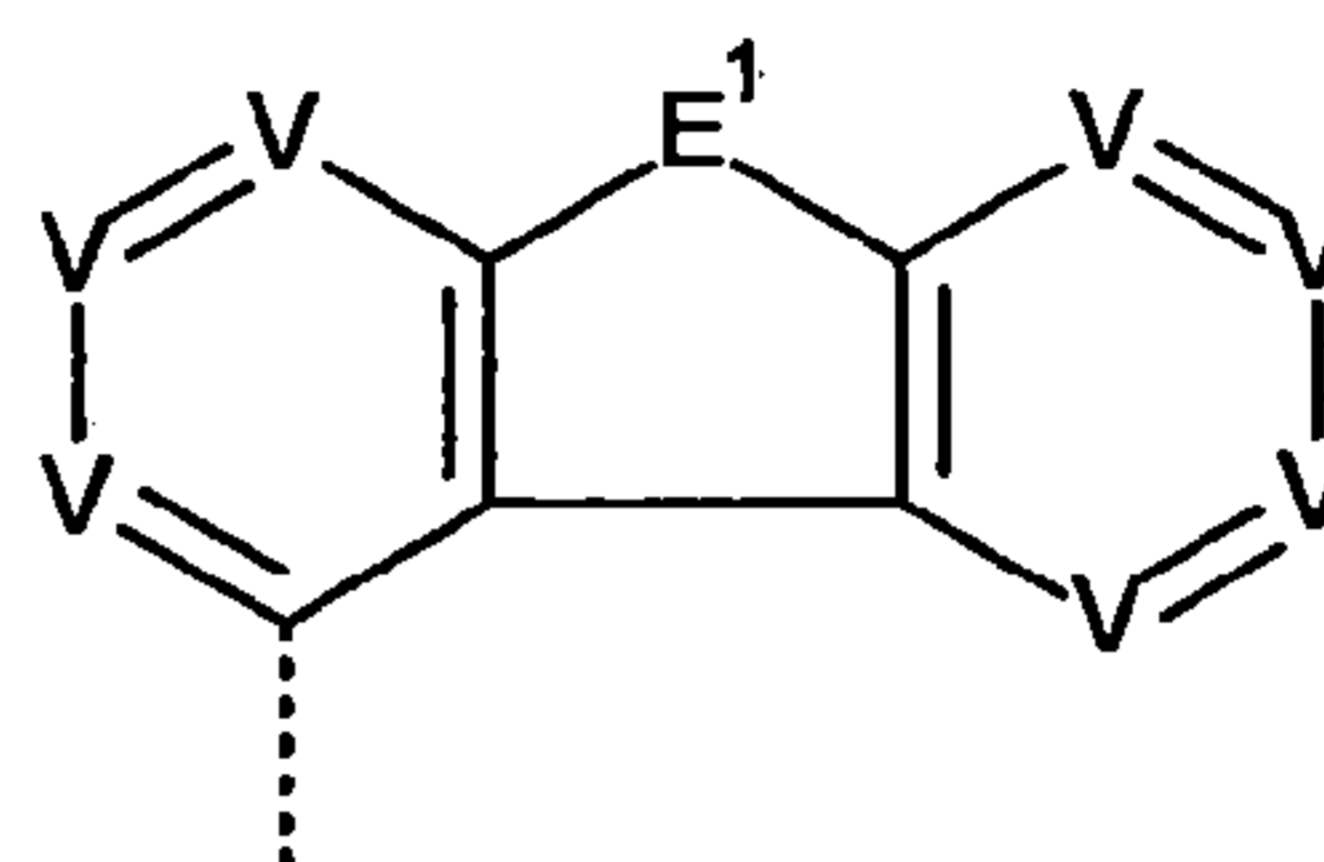
式 (Ar1'-1)



式 (Ar1'-2)



式 (Ar1'-3)

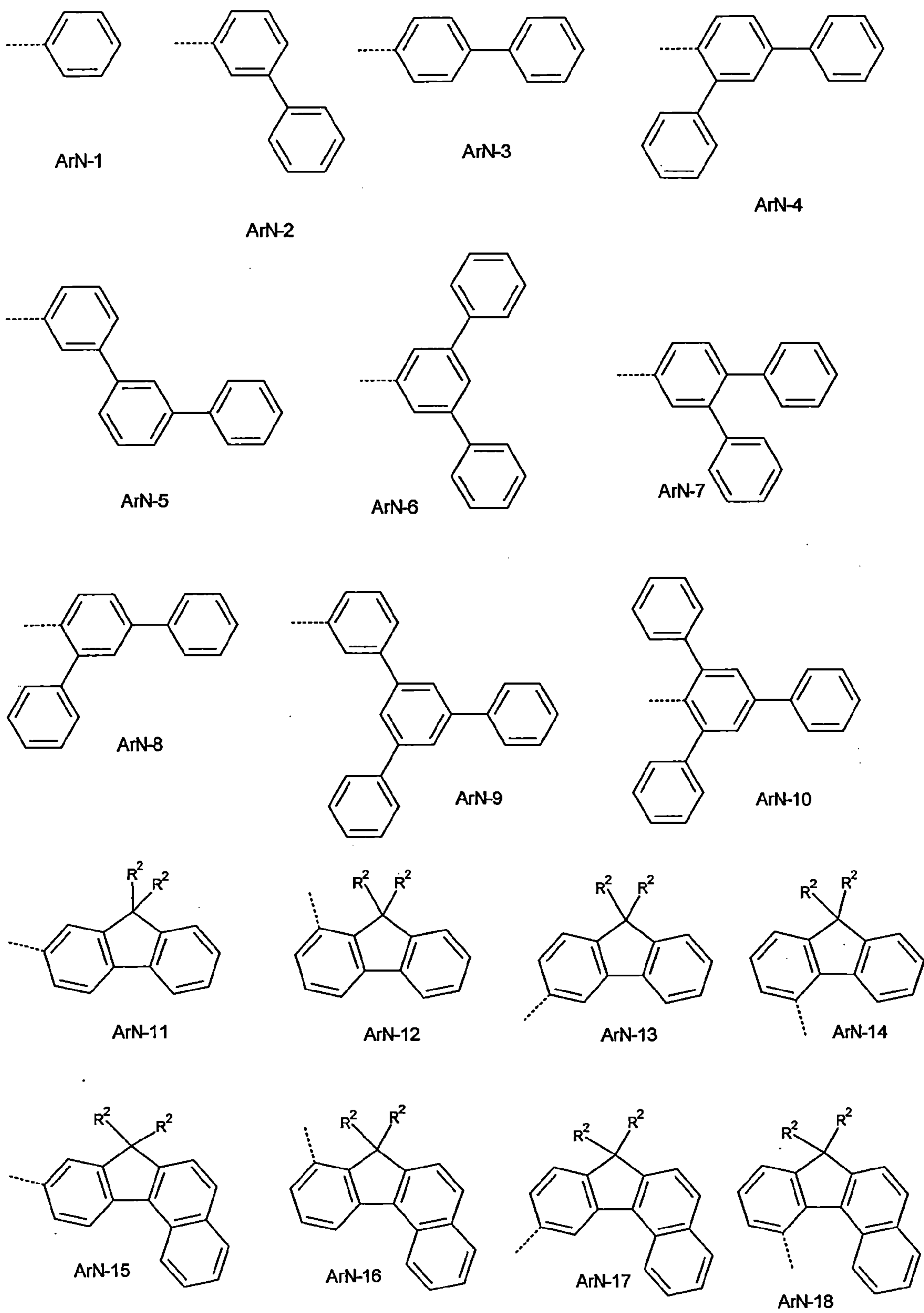


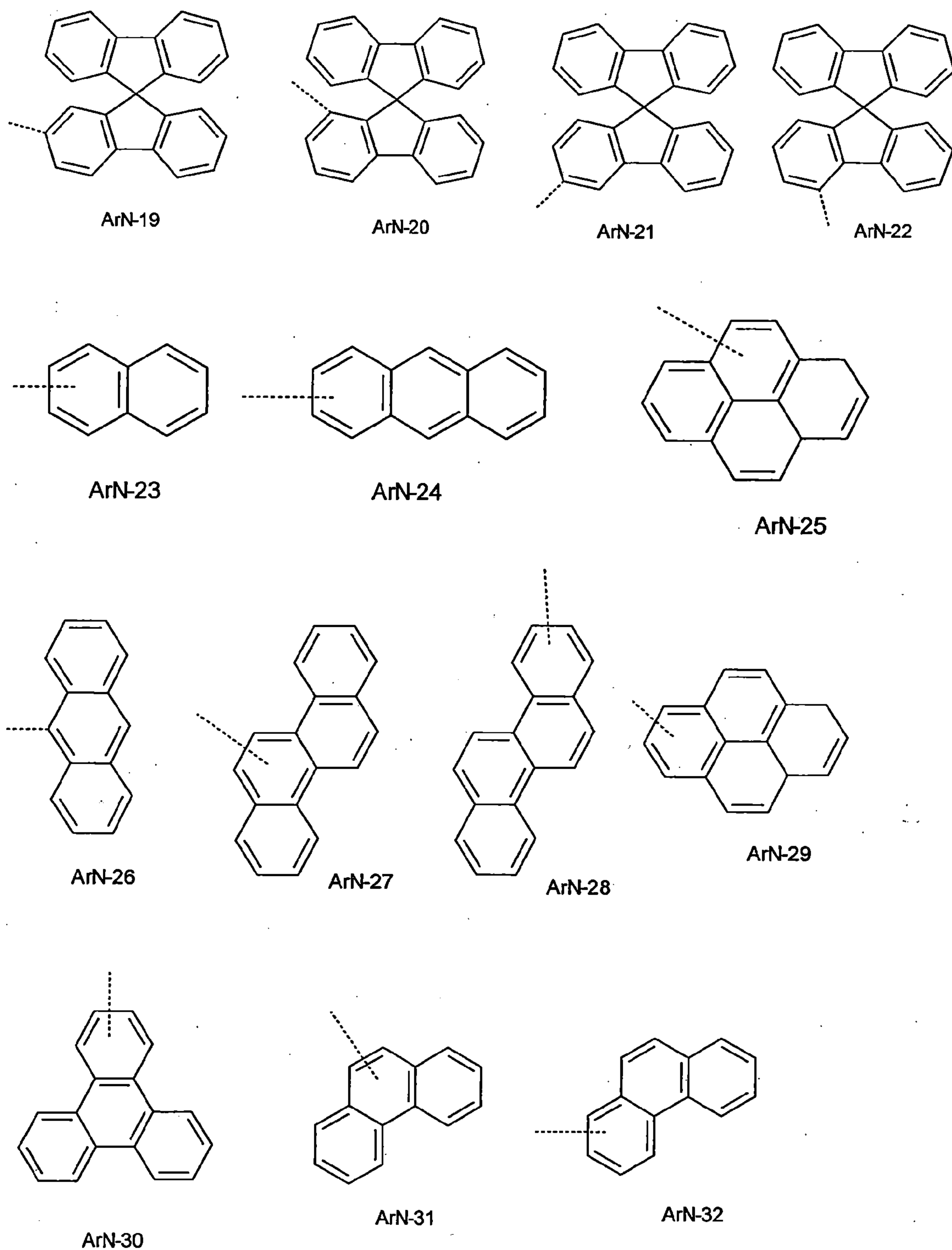
式 (Ar1'-4)

[0034] 根據一較佳體系，基團 Ar 係具有 5 至 18 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統。較佳的是，Ar 係具有 5 至 18 個芳族環原子之芳族環系統。

[0035] Ar 特別宜選自：苯基、萘基、螺聯萘基、苯並萘基、聯苯、聯三苯、聯四苯、蔡基、蔥基 (anthracyl)、菲基、蒽基 (chrysenyl)、芘基，彼等各可經一或多個原子團  $R^2$  所取代。

[0036] Ar 非常特別宜選自下列式 (ArN-1) 至 (ArN-32) 中之一者



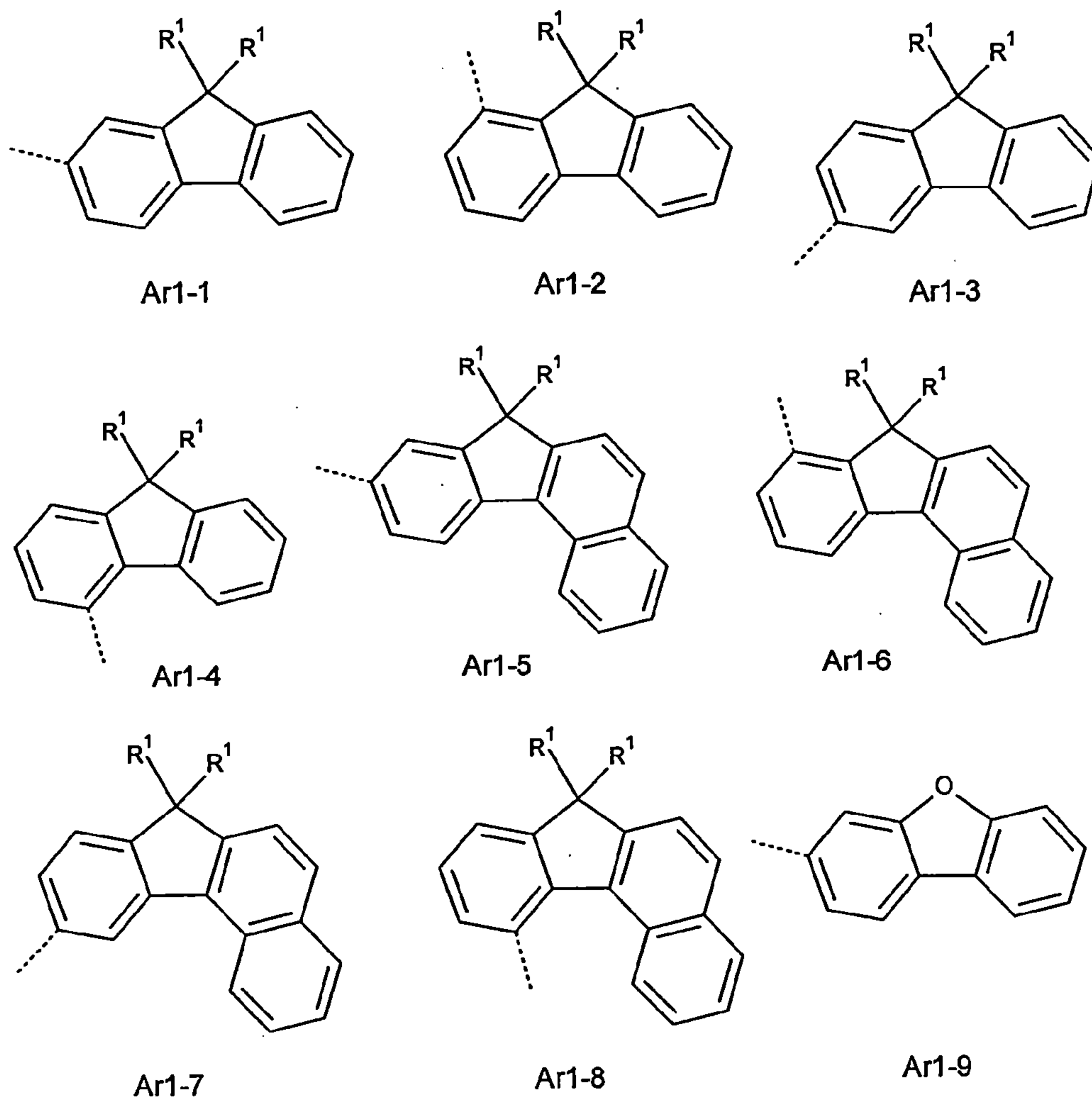


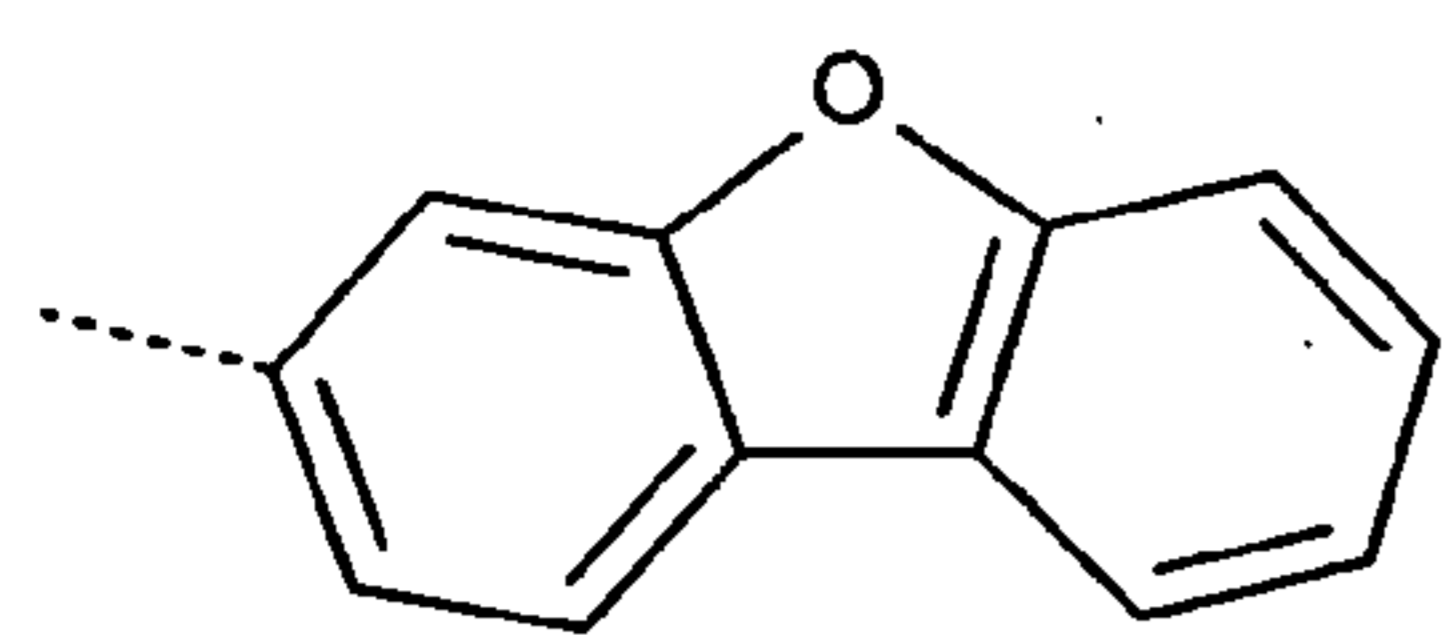
其中虛線鍵表示與式(1)或(2)所描述之啡啶結構的氮原子的鍵結，其中  $R^2$  具有與前述者相同的意義且其中式(ArN-1)至(ArN-32)的基團可在各自由位置上經一或多個原子團  $R^2$  所取代。

[0037] 在式(ArN-1)至(ArN-32)之中，以式(ArN-1)至(ArN-22)較佳。

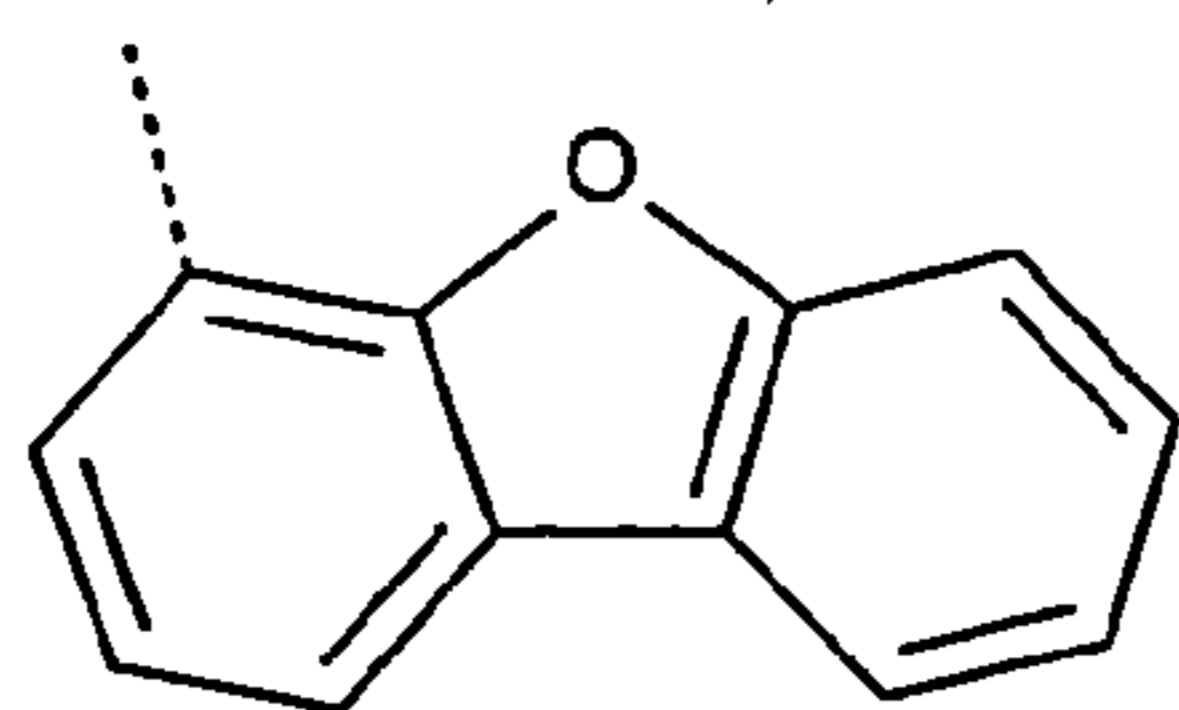
[0038] 根據一較佳體系，基團  $Ar^1$  示式(A-1)至(A-4)的基團，其中  $E^1$  係選自  $C(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_2$ 、O、N 或 S，或是  $E^1$  示前文所定義之式(E-1)基團。

[0039]  $Ar^1$  非常特別宜選自下列通式：

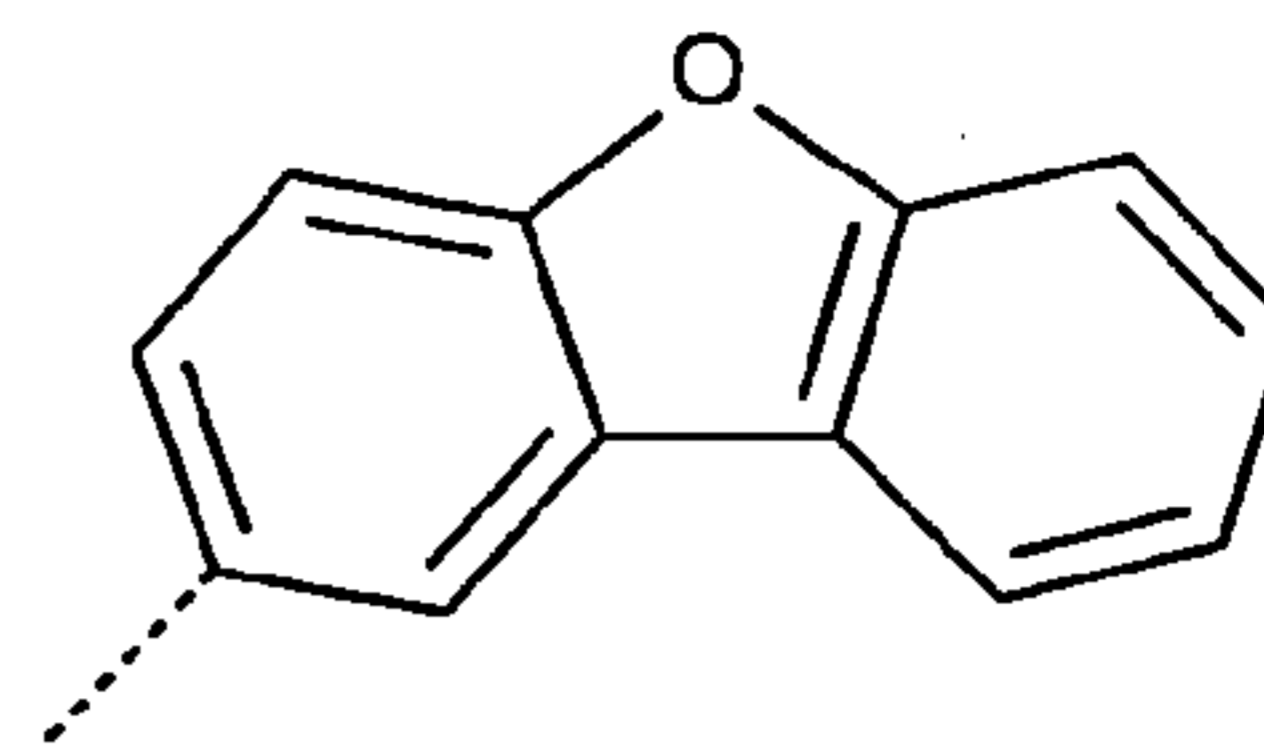




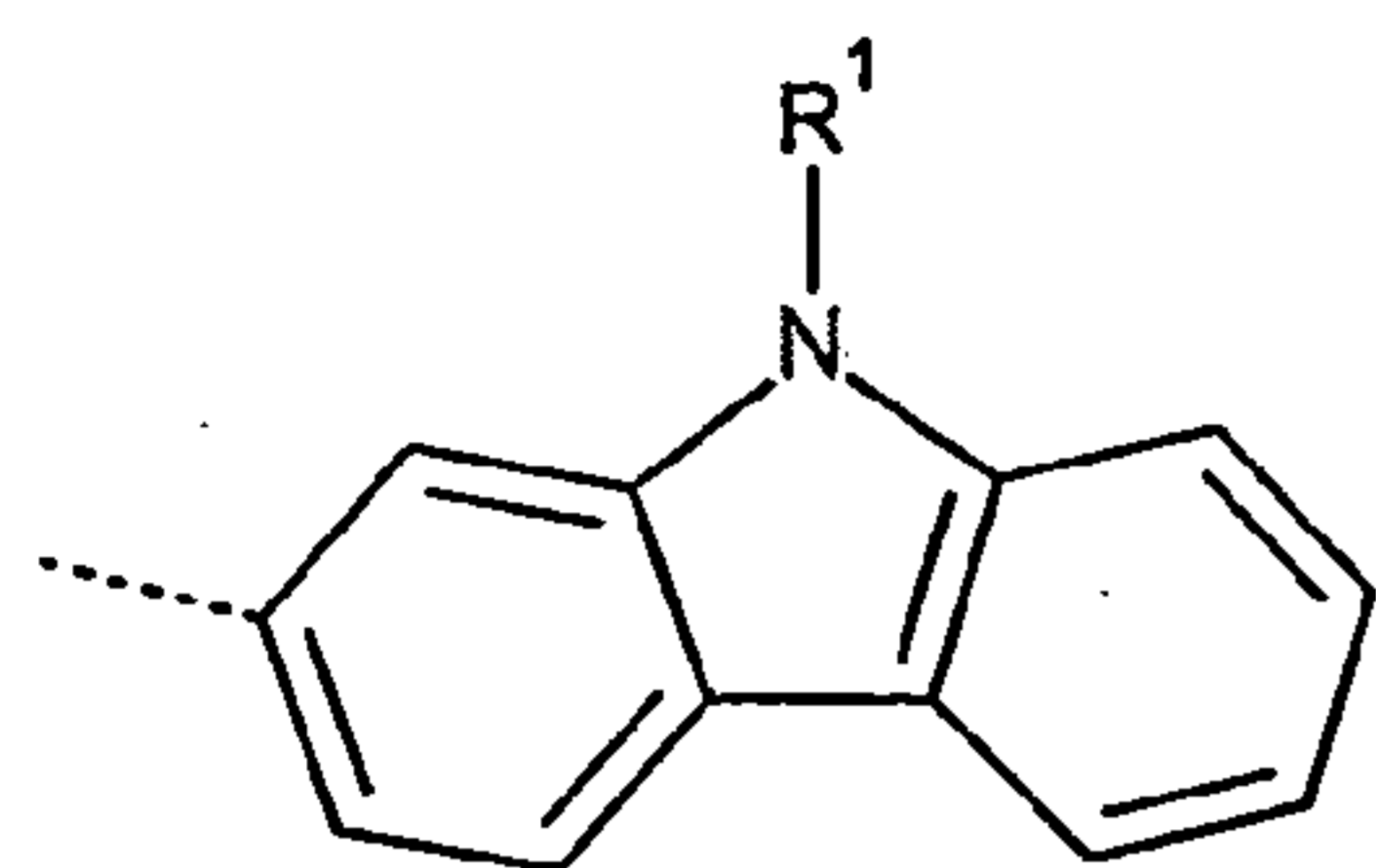
Ar1-10



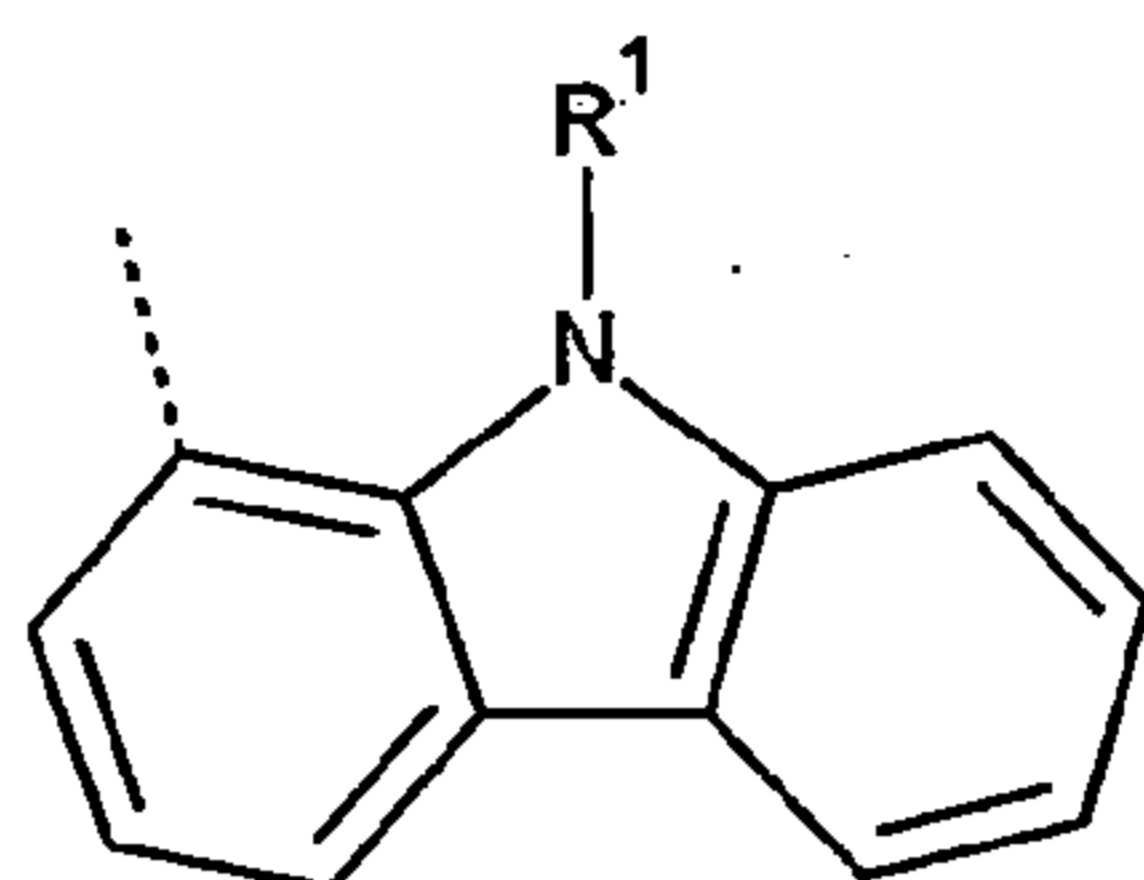
Ar1-11



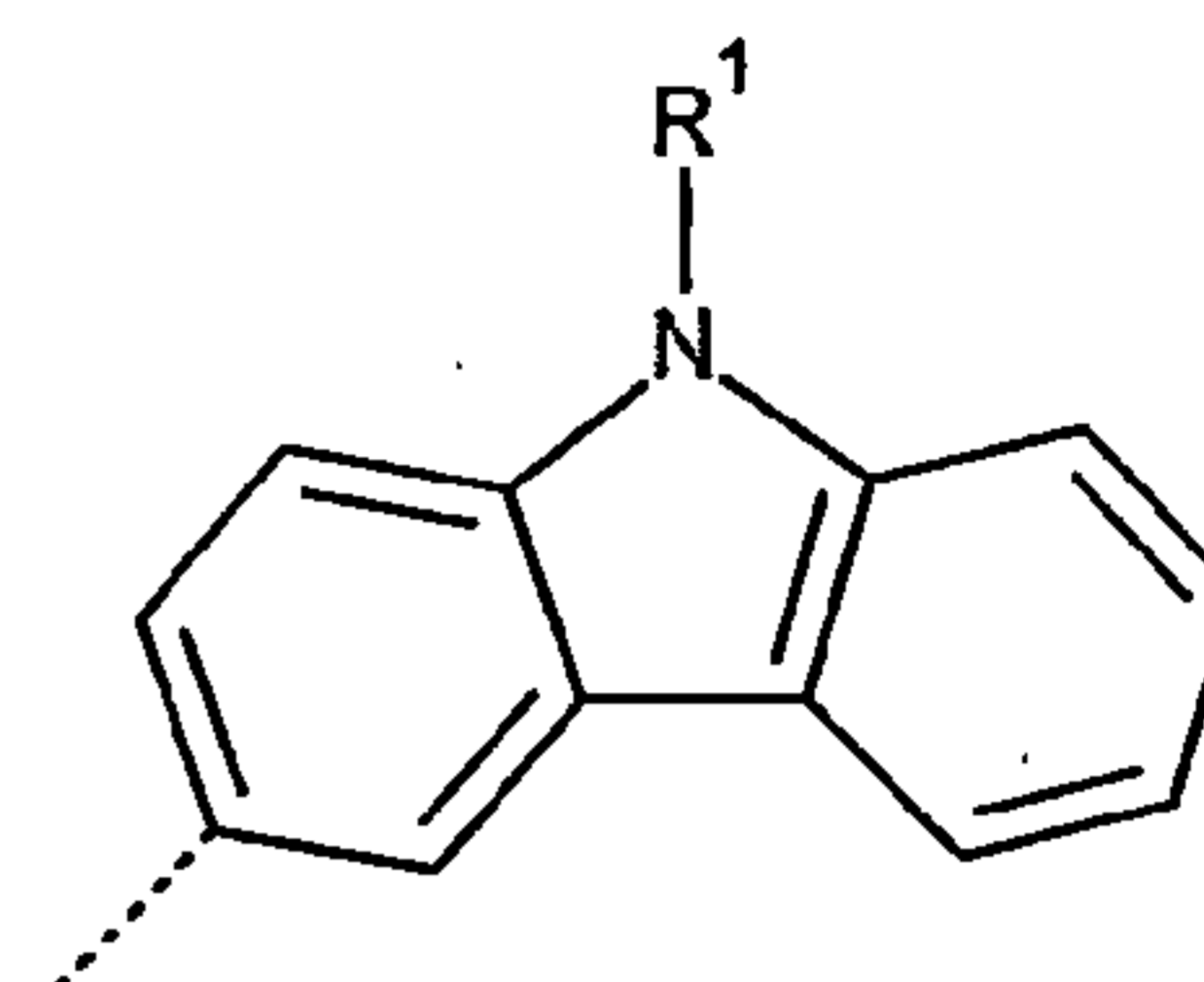
Ar1-12



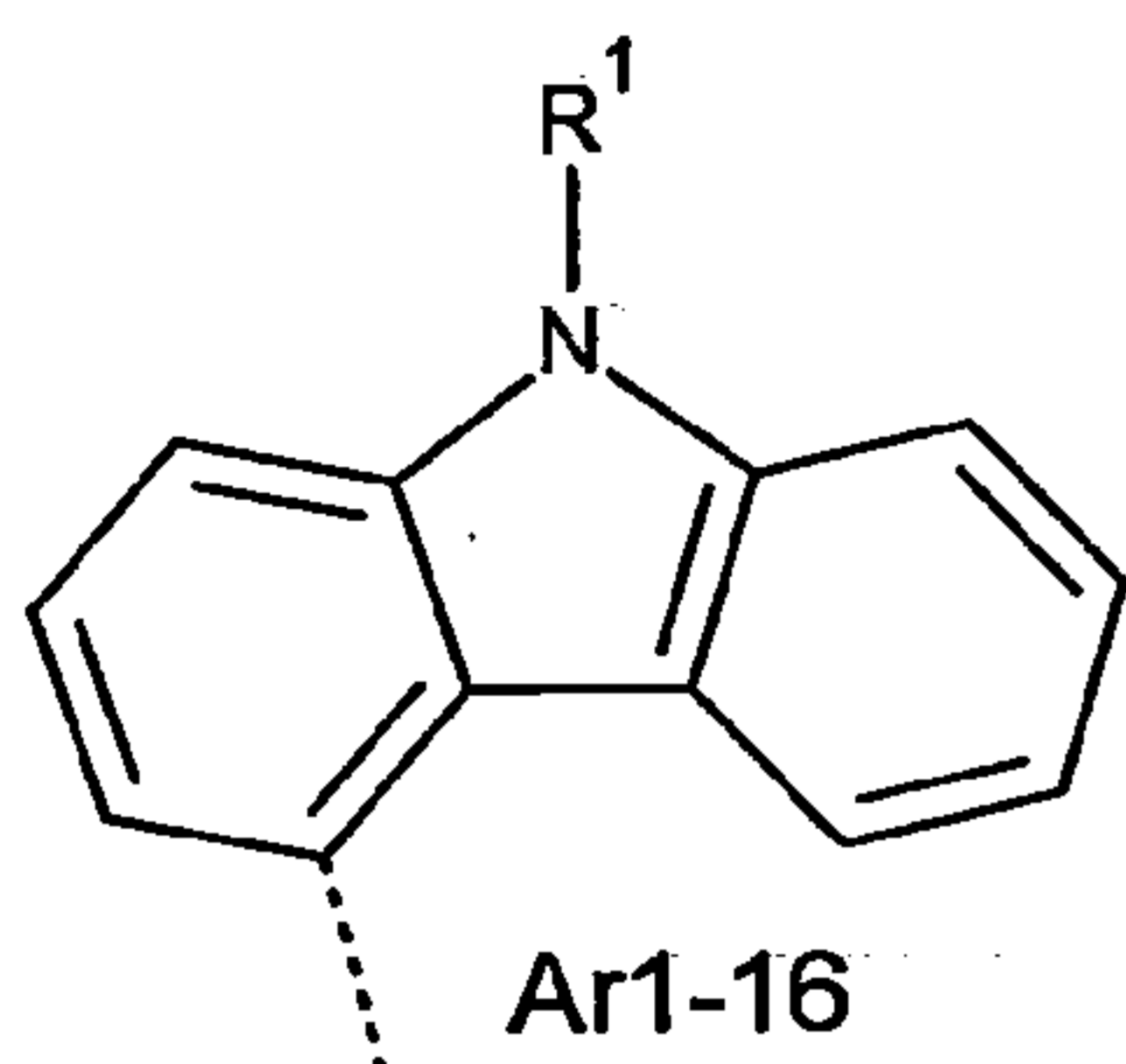
Ar1-13



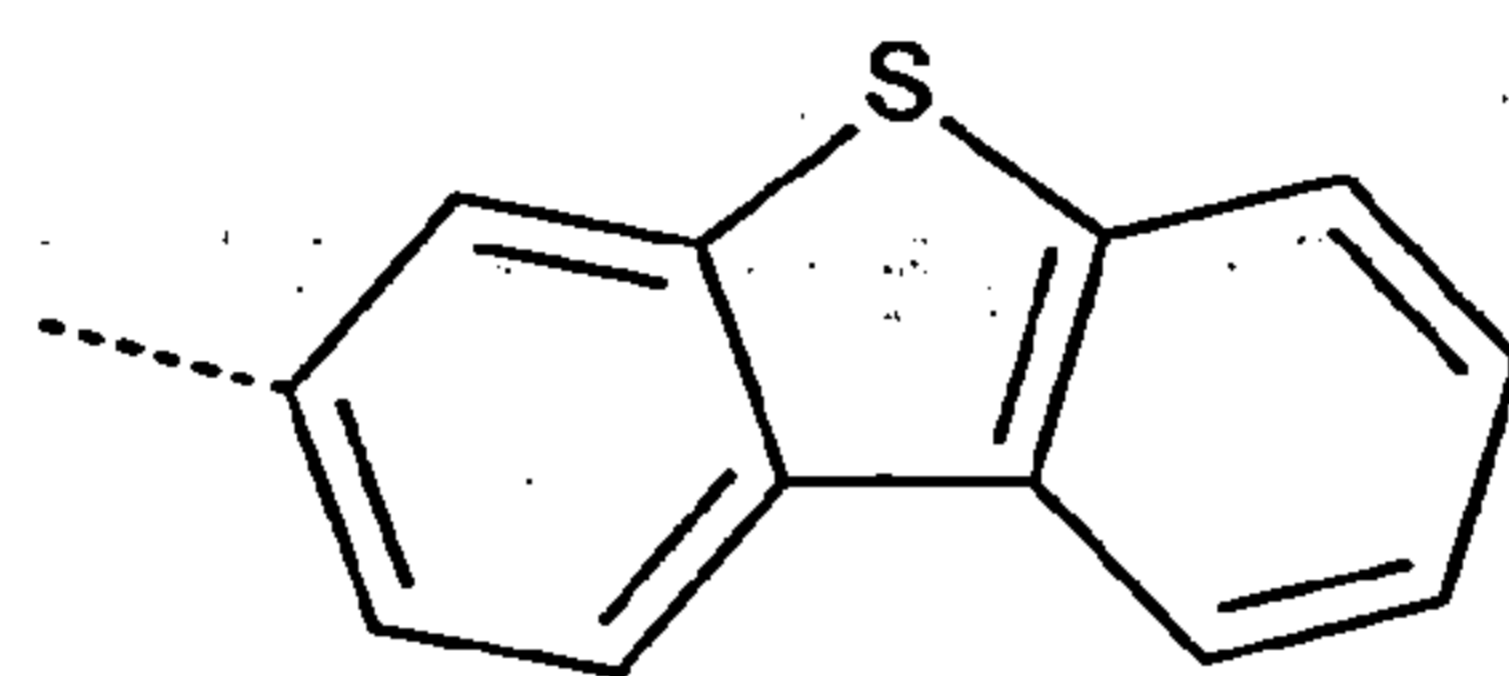
Ar1-14



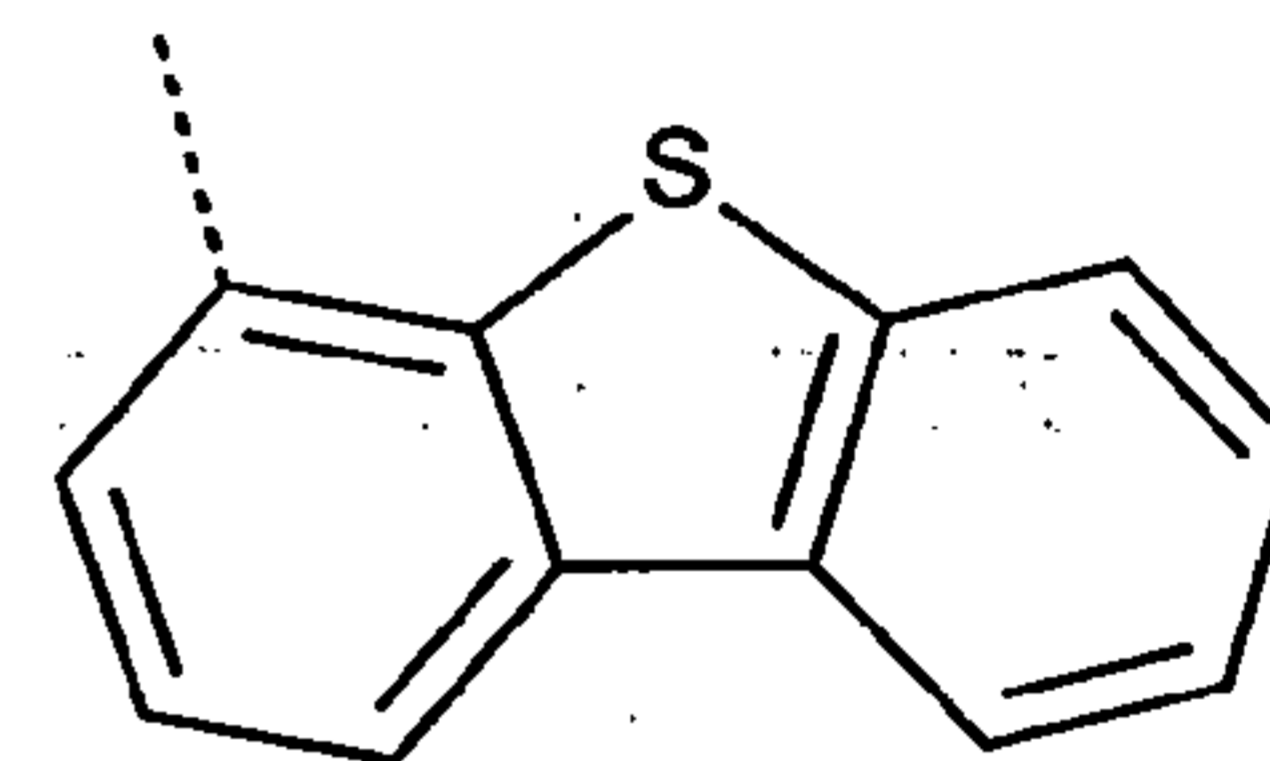
Ar1-15



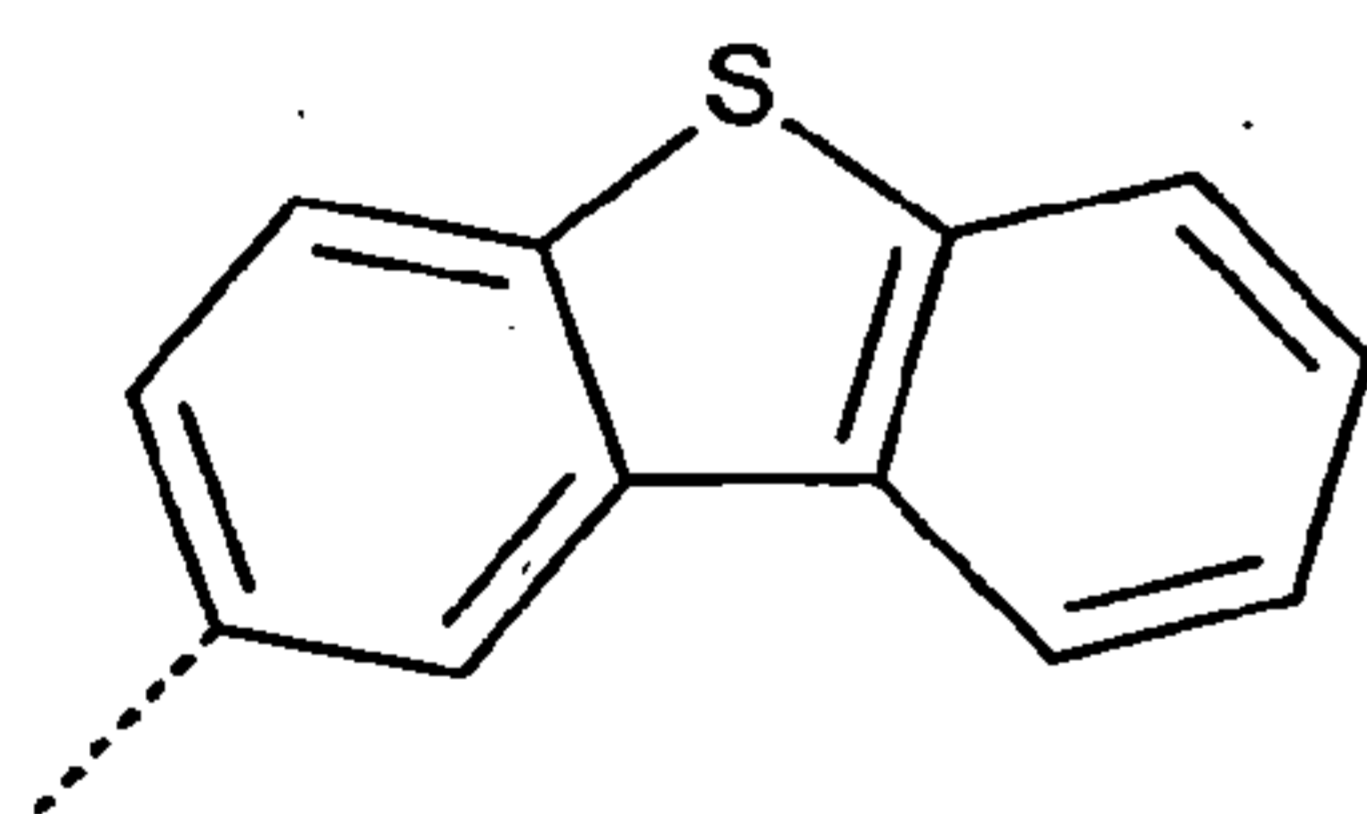
Ar1-16



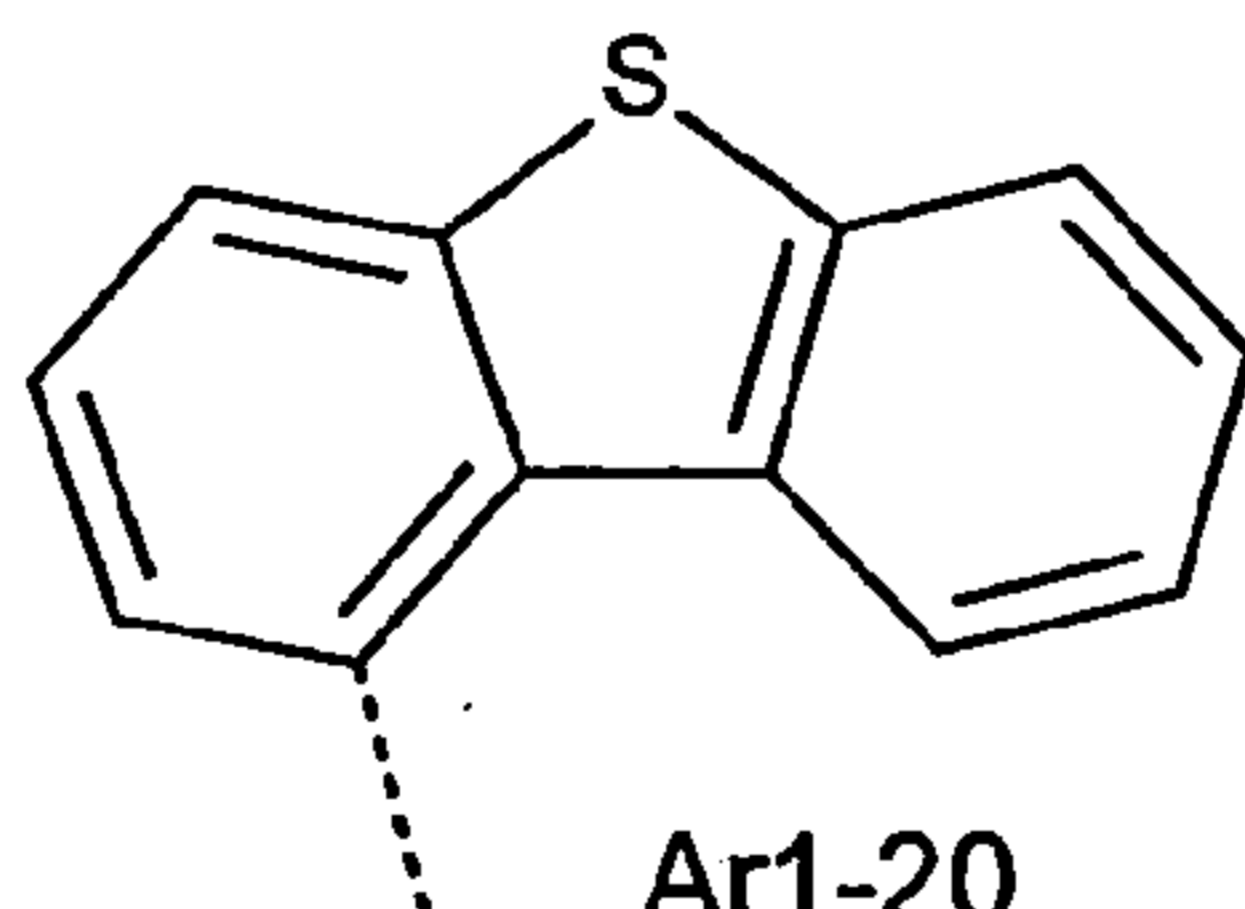
Ar1-17



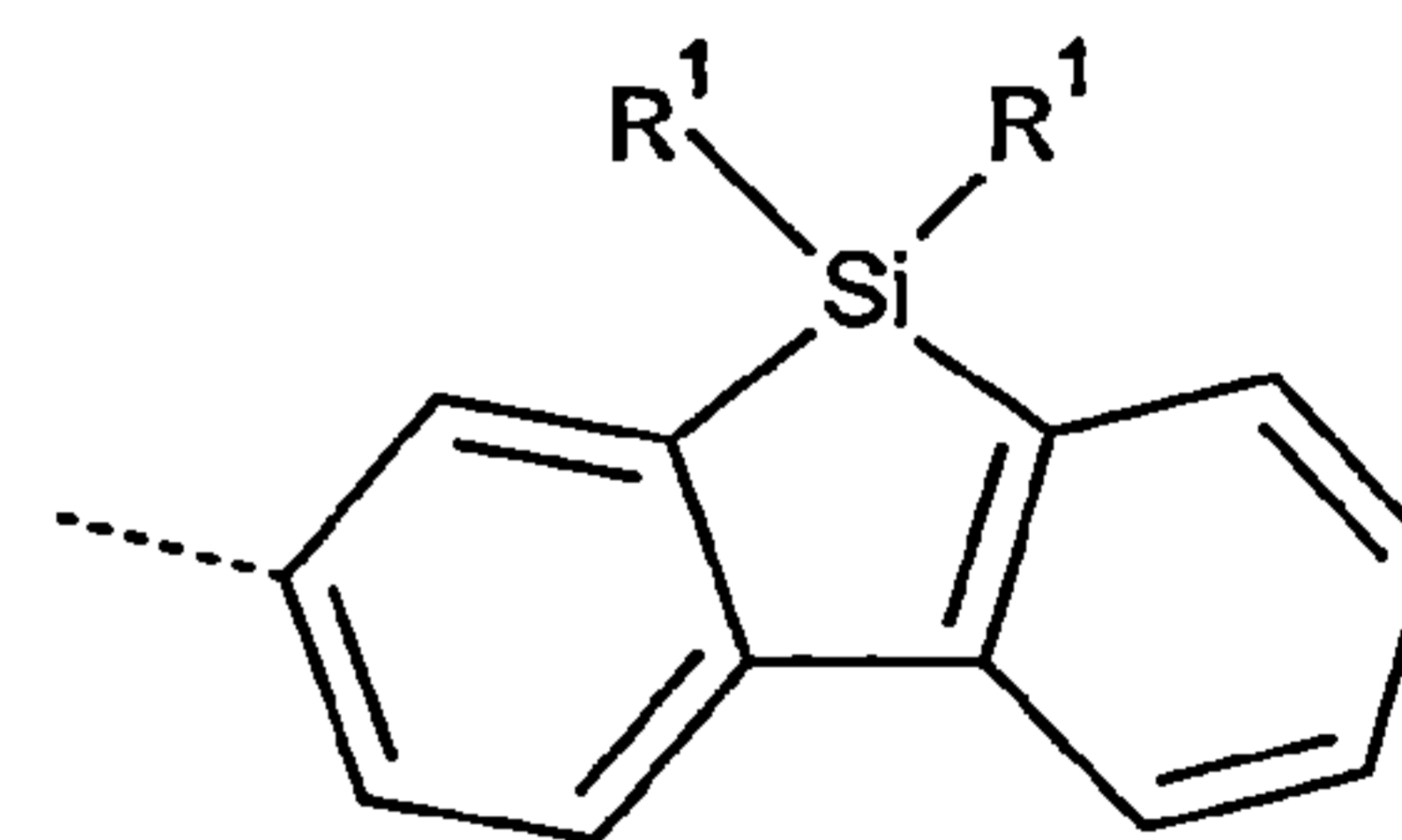
Ar1-18



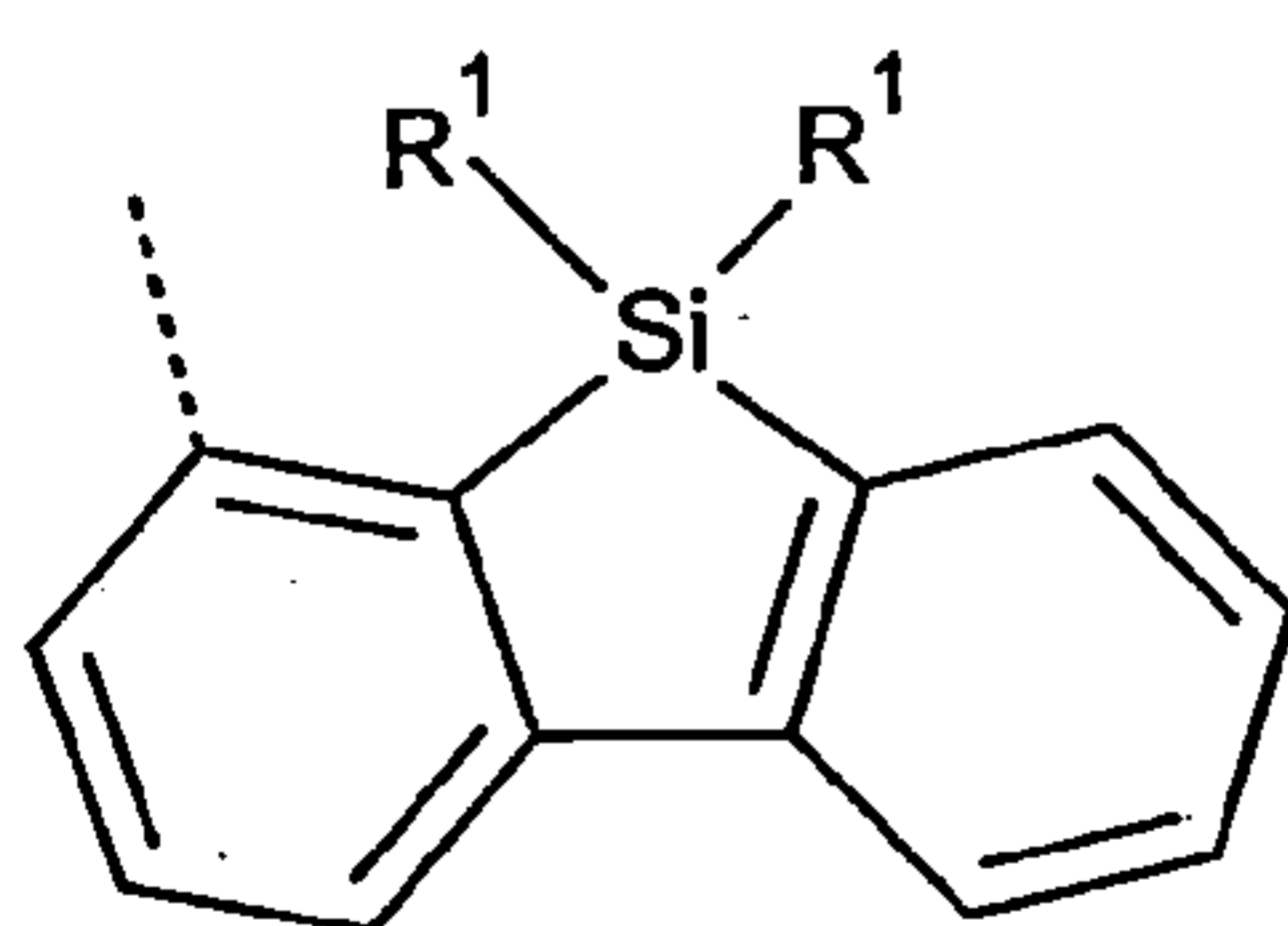
Ar1-19



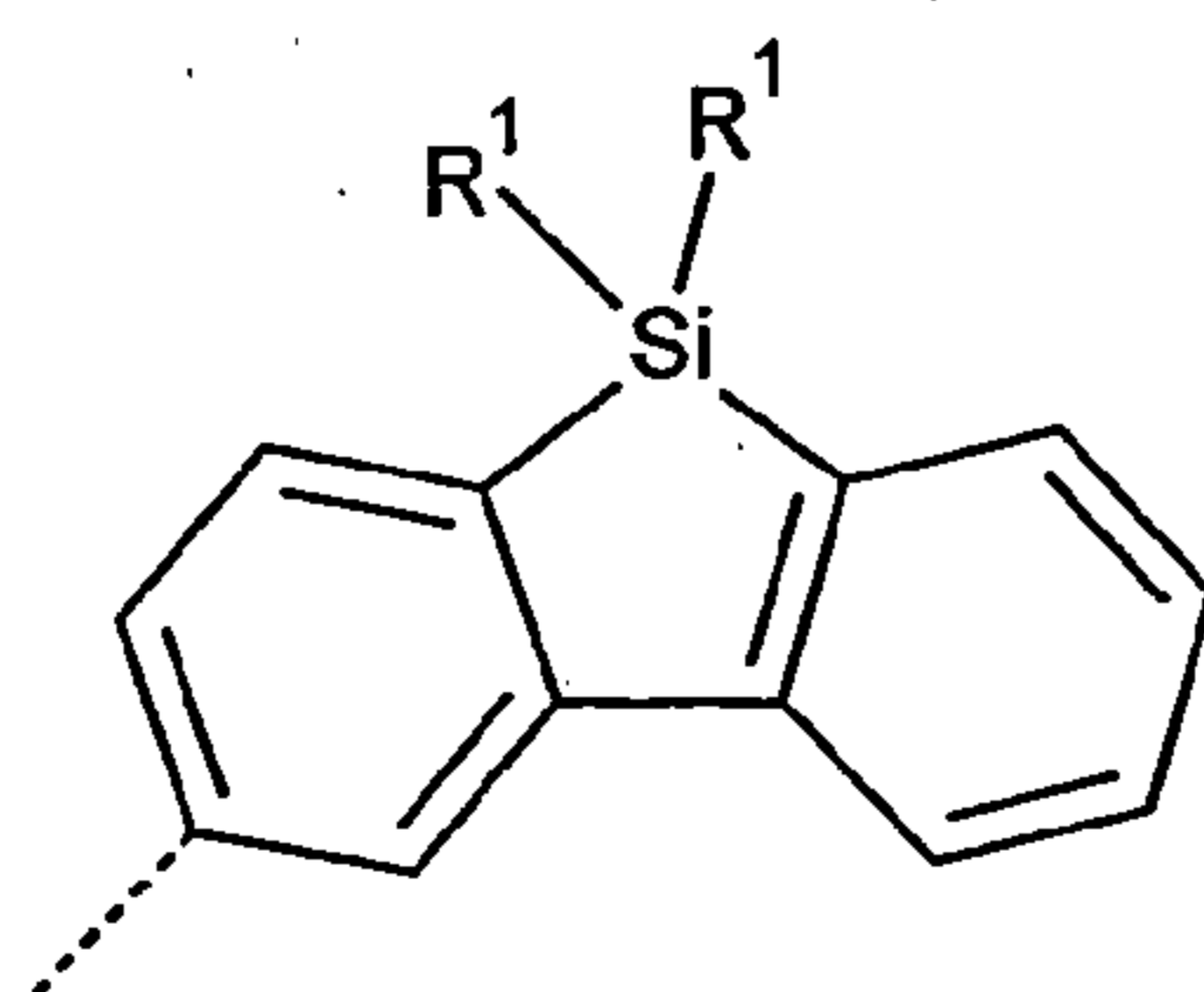
Ar1-20



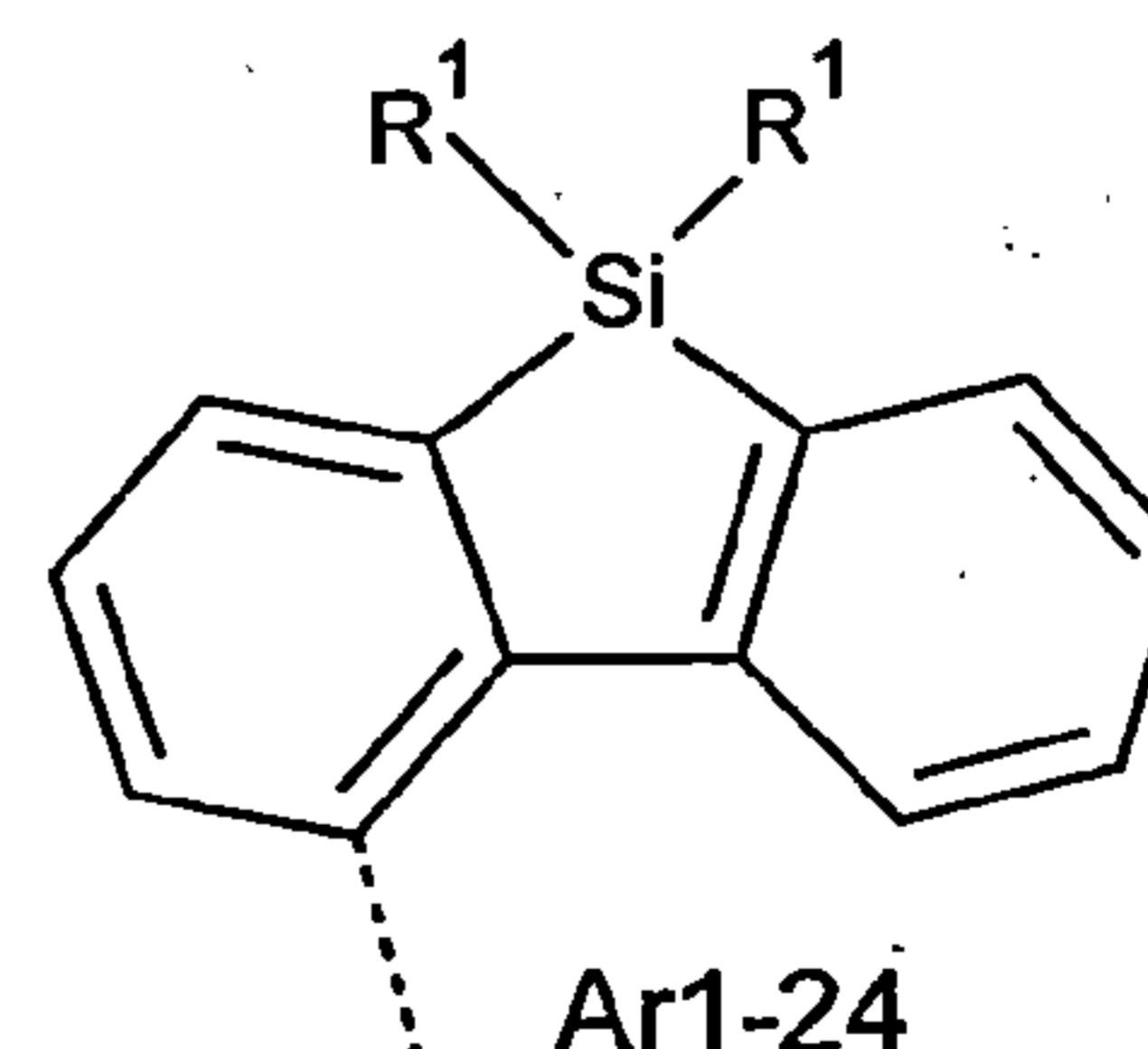
Ar1-21



Ar1-22



Ar1-23

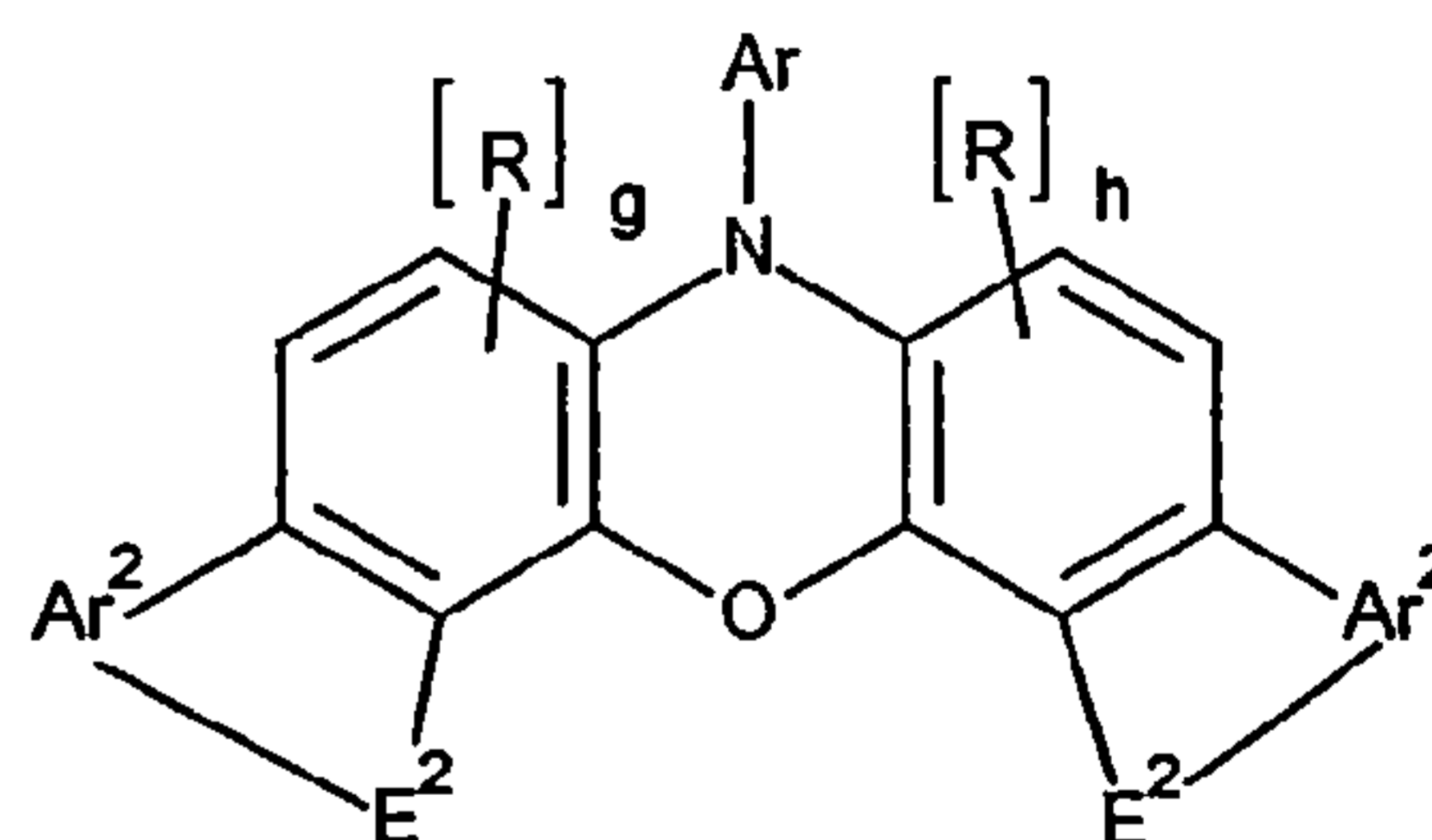
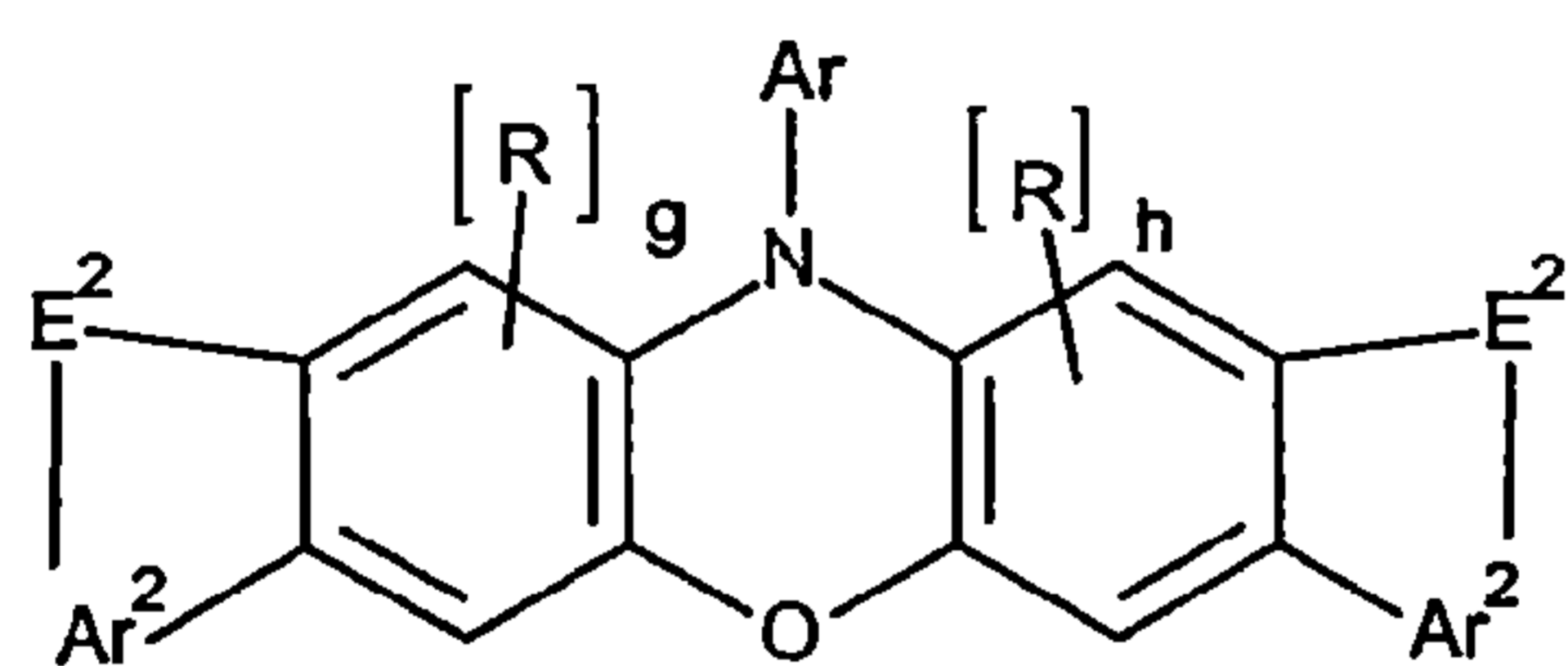
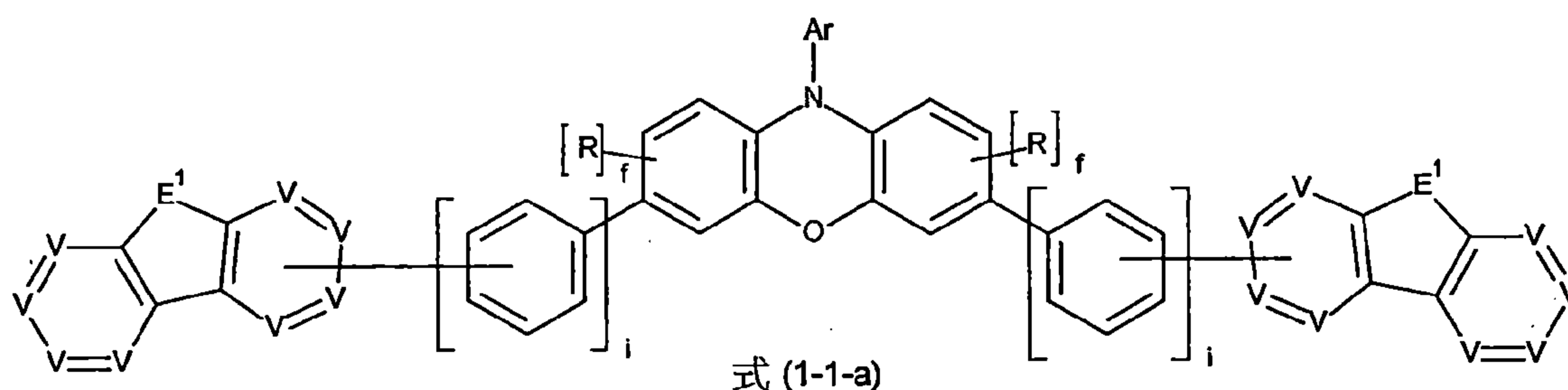


Ar1-24

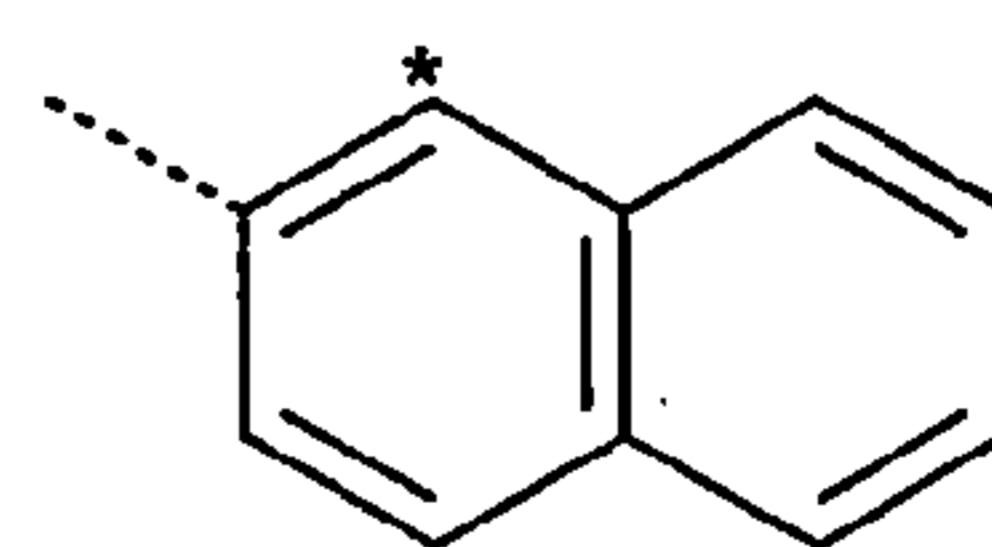
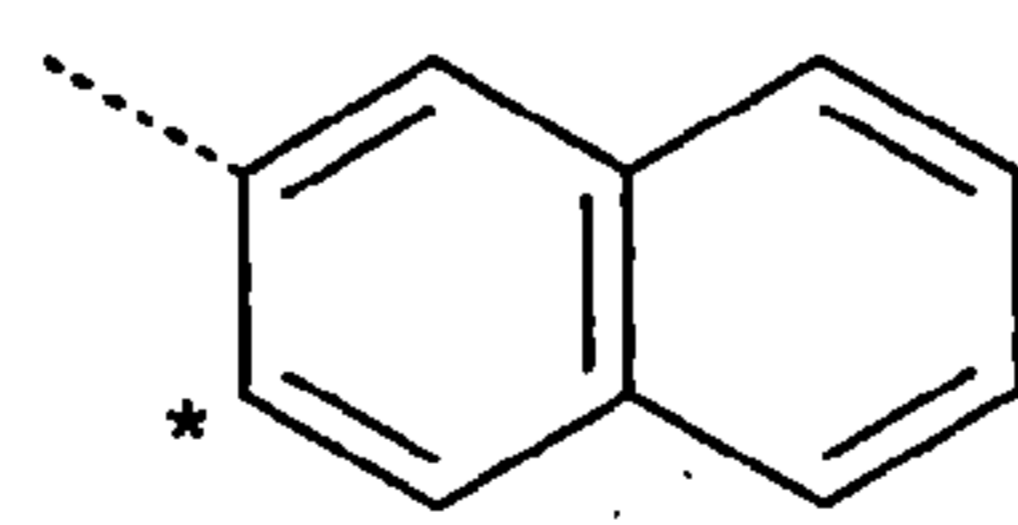
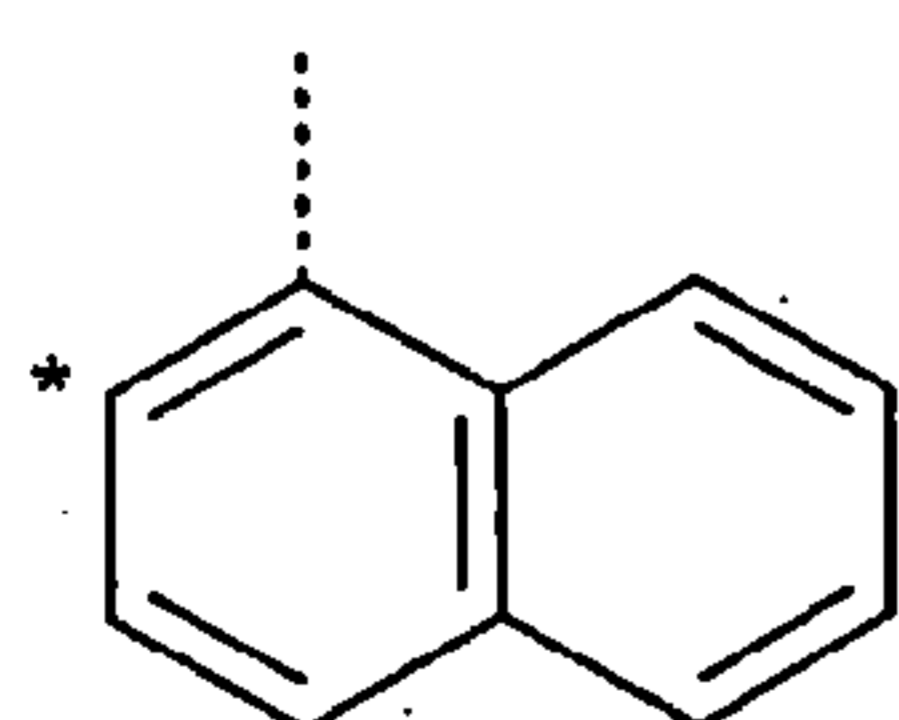
其中虛線鍵表示與基團  $Ar^S$  或與啡啶結構(若  $Ar^S$  不存在)的鍵結，其中  $R^1$  具有與前述相同的意義且其中式 (Ar1-1)至 (Ar1-24)的基團可在各自由位置上經一或多個原子團  $R^2$  所取代。

[0040] 根據一較佳體系，基團  $Ar^2$  係選自：萘基、蒽基、菲基、萘基及芘基，以萘基較佳，彼等各可經一或多個原子團  $R^2$  所取代。

[0041] 於本發明之一較佳體系中，式(1)或(2)之化合物係選自下列式(1-1-a)、(2-1-a)及(2-2-a)，



其中  $Ar^2$  係下列式 (Ar2-1)至 (Ar2-3)中之一的基團

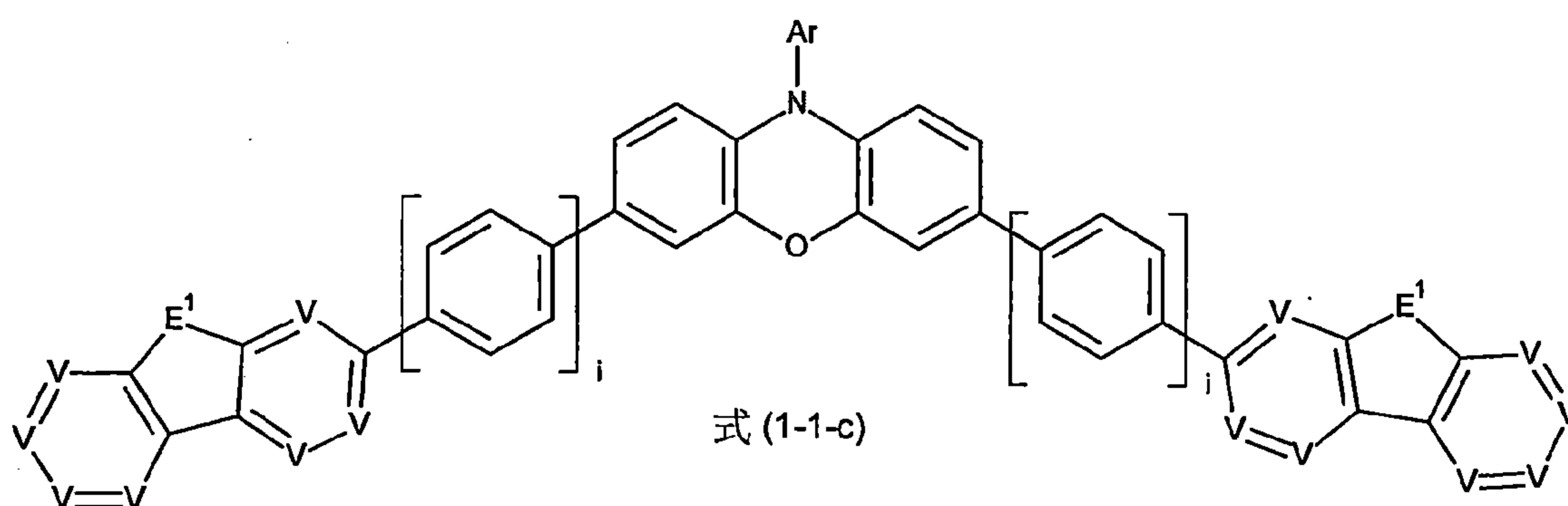
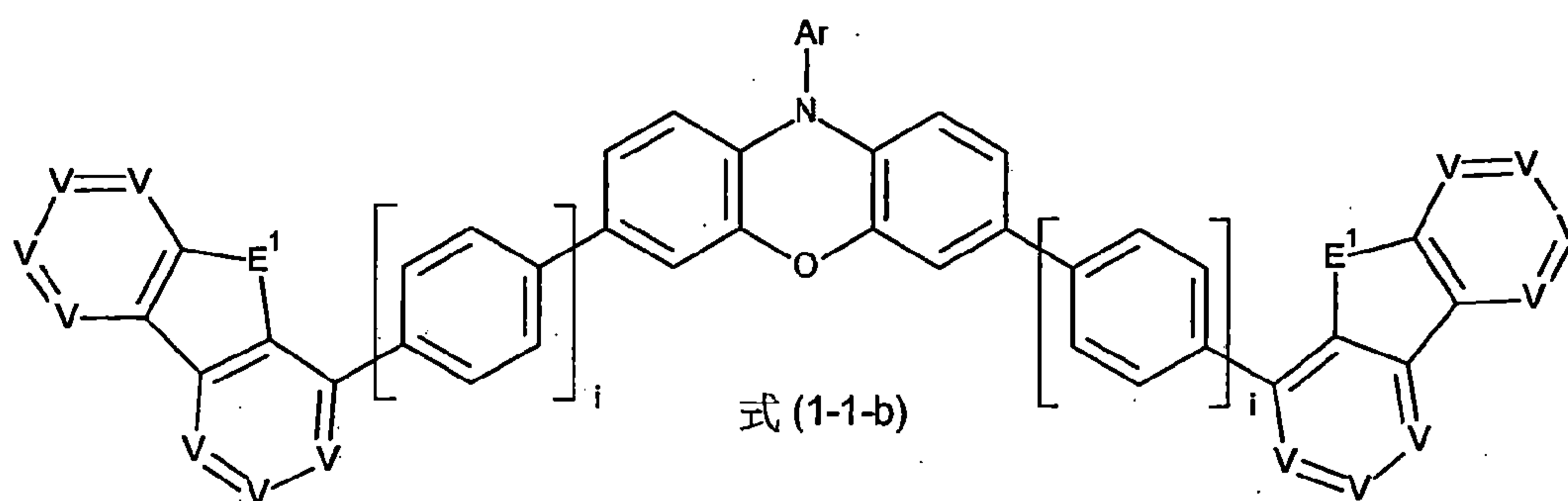


其中虛線鍵表示與啡啶結構的連結且符號\*示與基

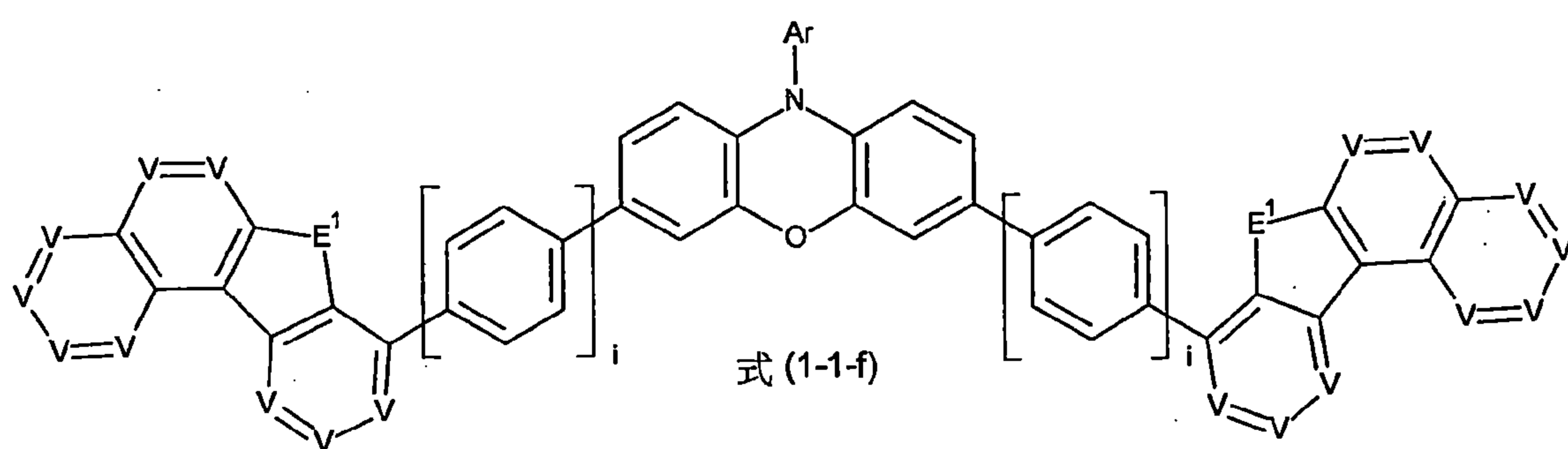
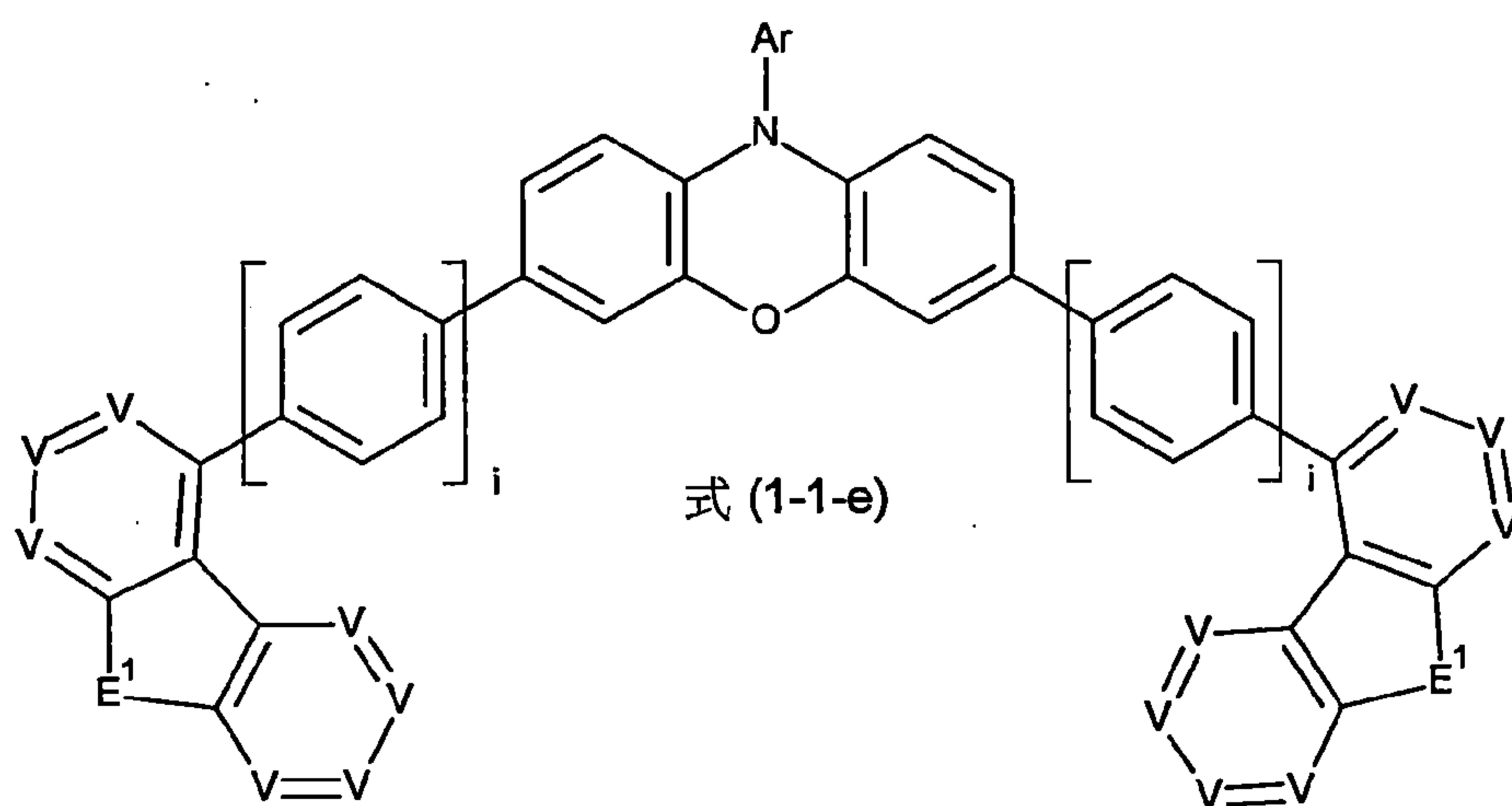
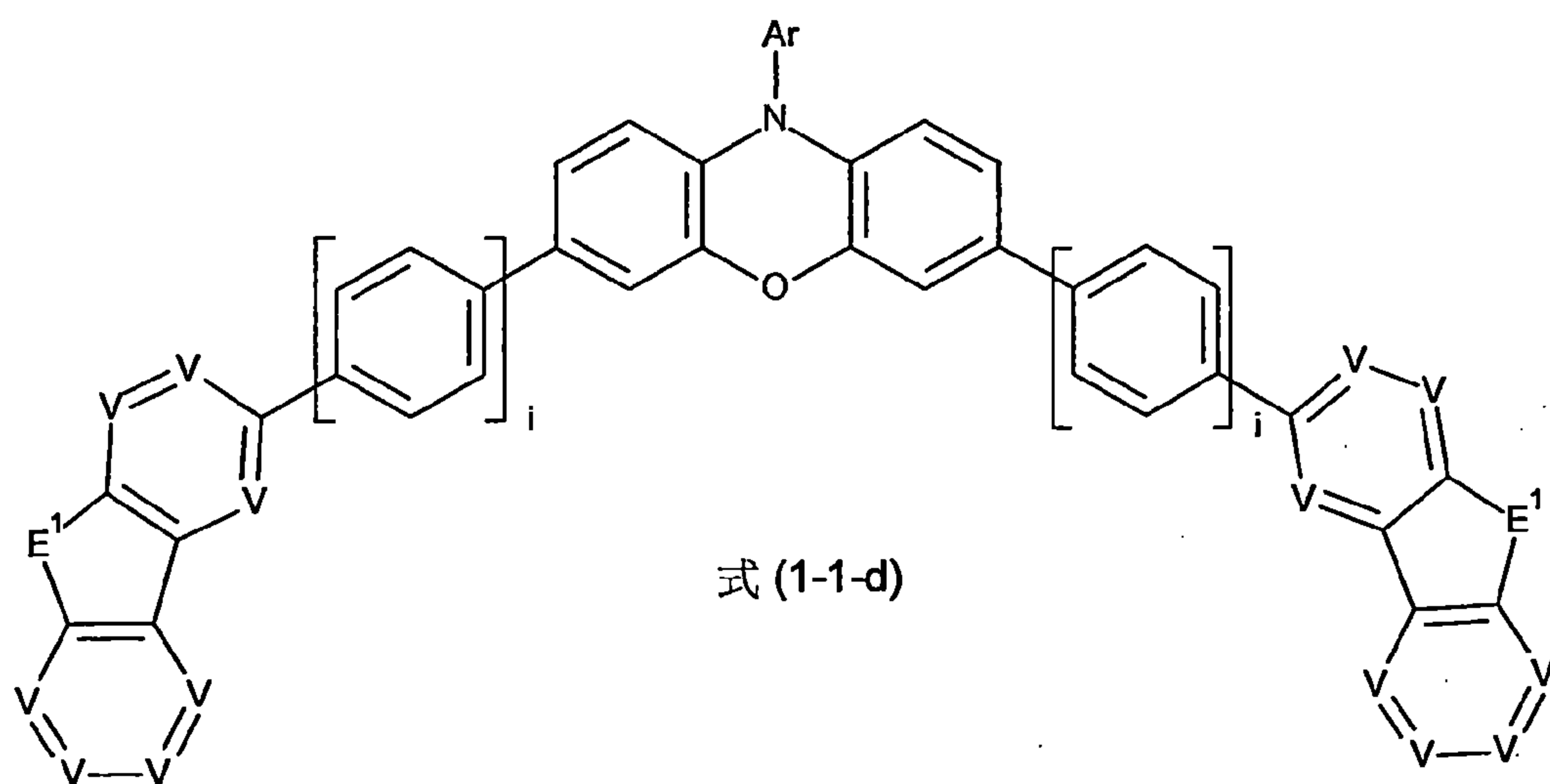
團  $E^2$  的連結位置；且其中式(Ar2-1)至(Ar2-3)內之萘基基團的各自由位置可經基團  $R^2$  所取代；且

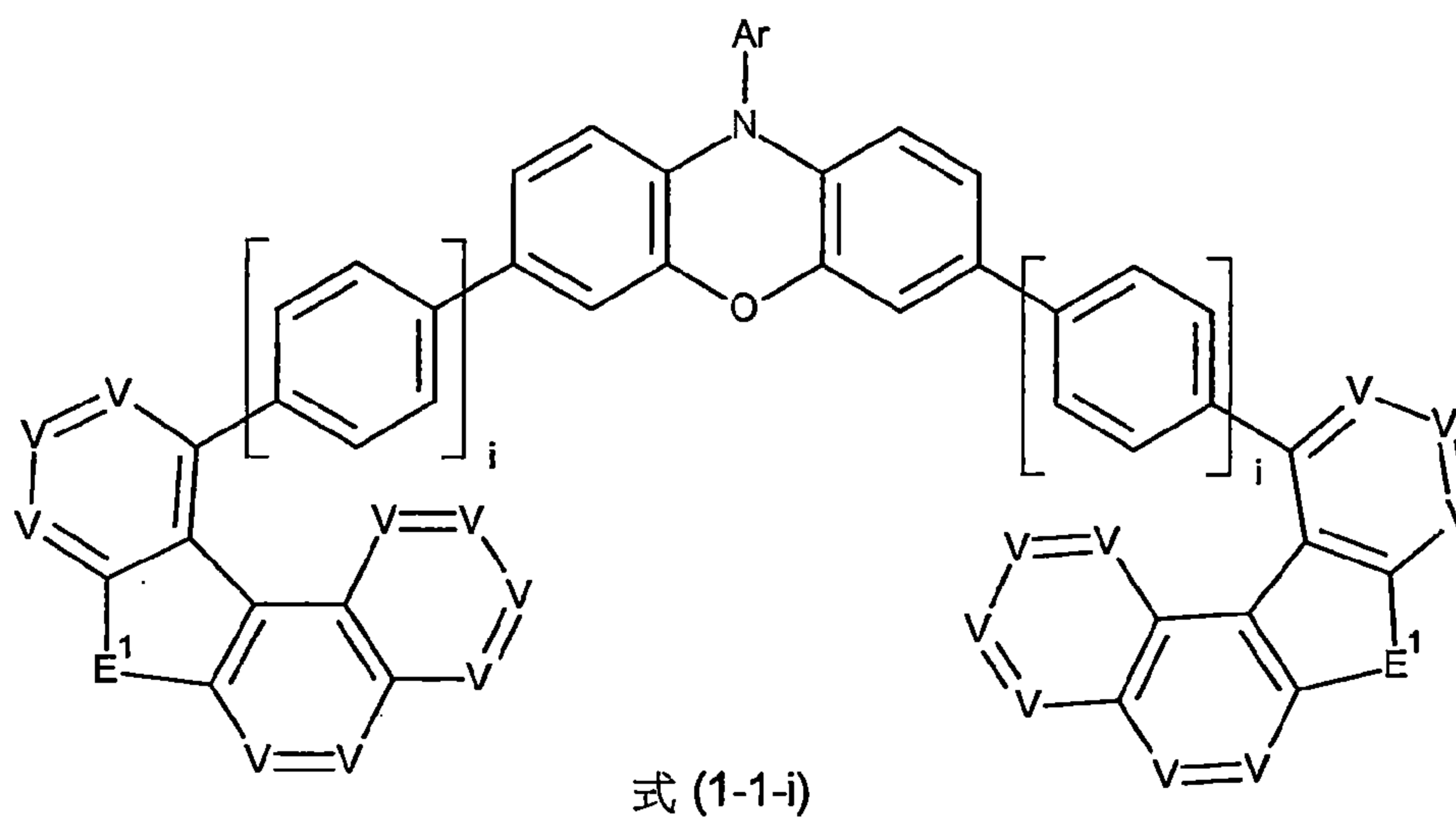
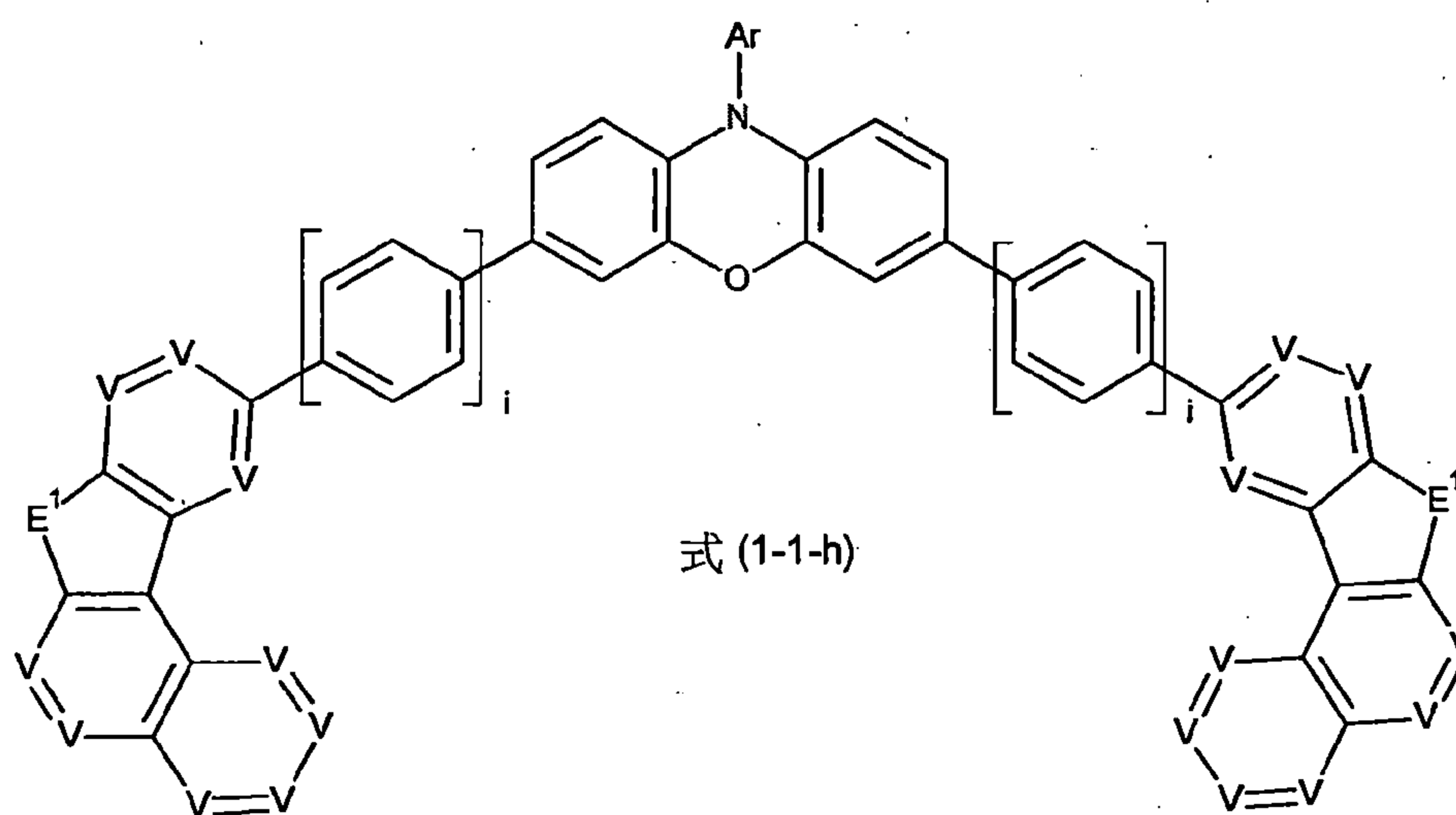
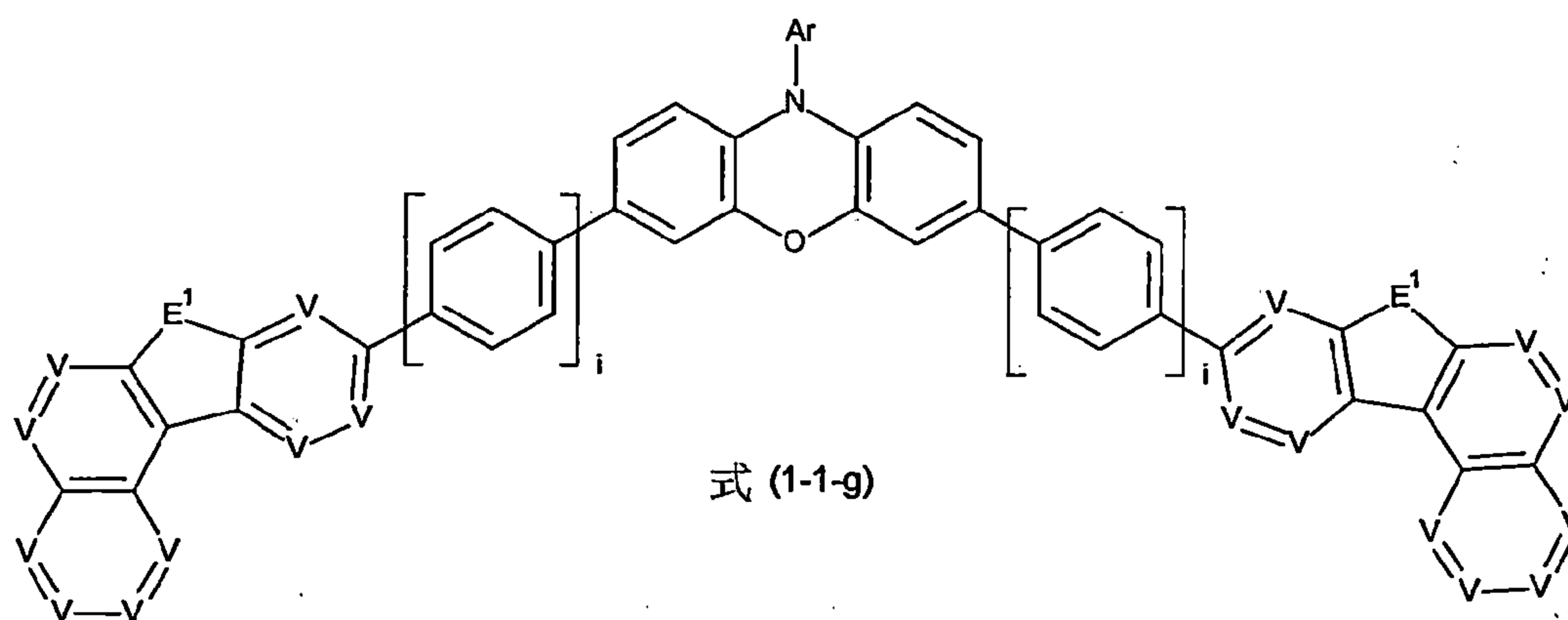
其中其他符號 Ar、V、R 及  $E^1$  以及標記 i、f、g 及 h 具有與申請專利範圍第 1 項所敘述者相同的意義；且先決條件為：在式(1-1-a)中，當與啡啶結構或苯基啡啶結構的連結係經由基團 V 發生時，V 示 C。

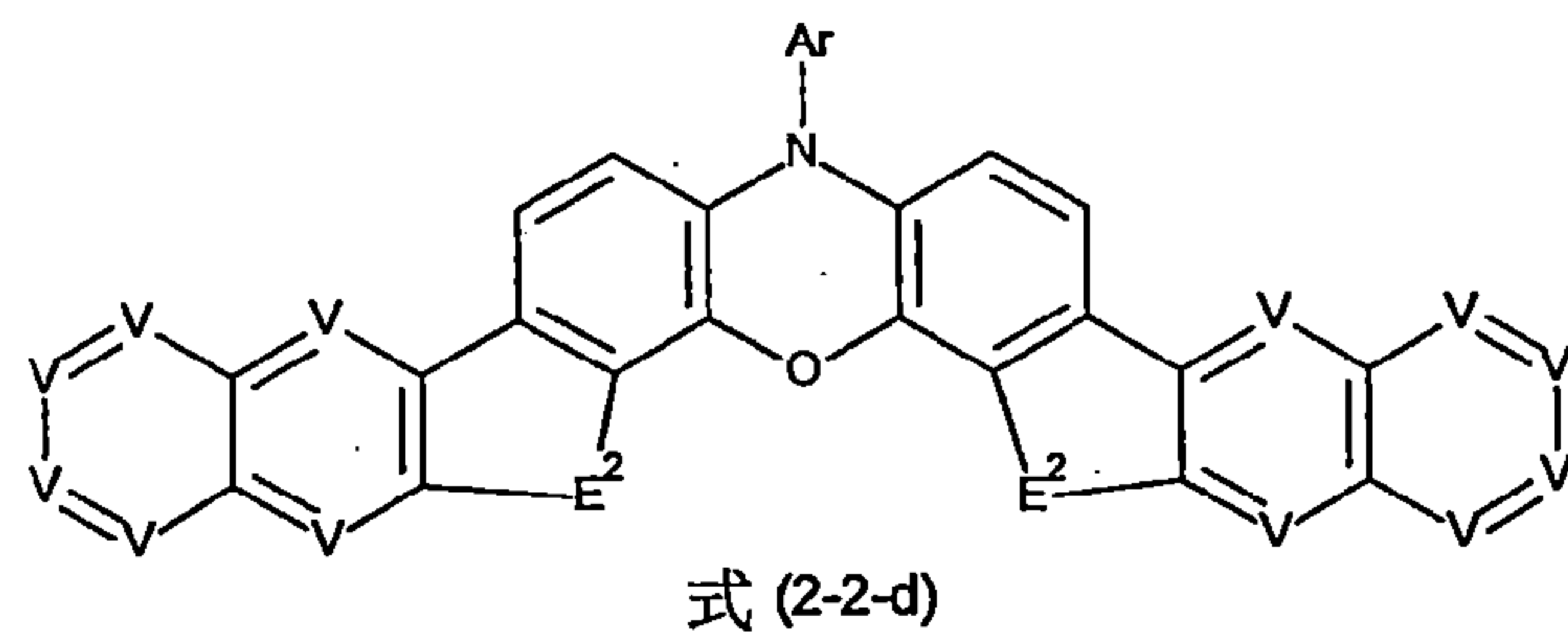
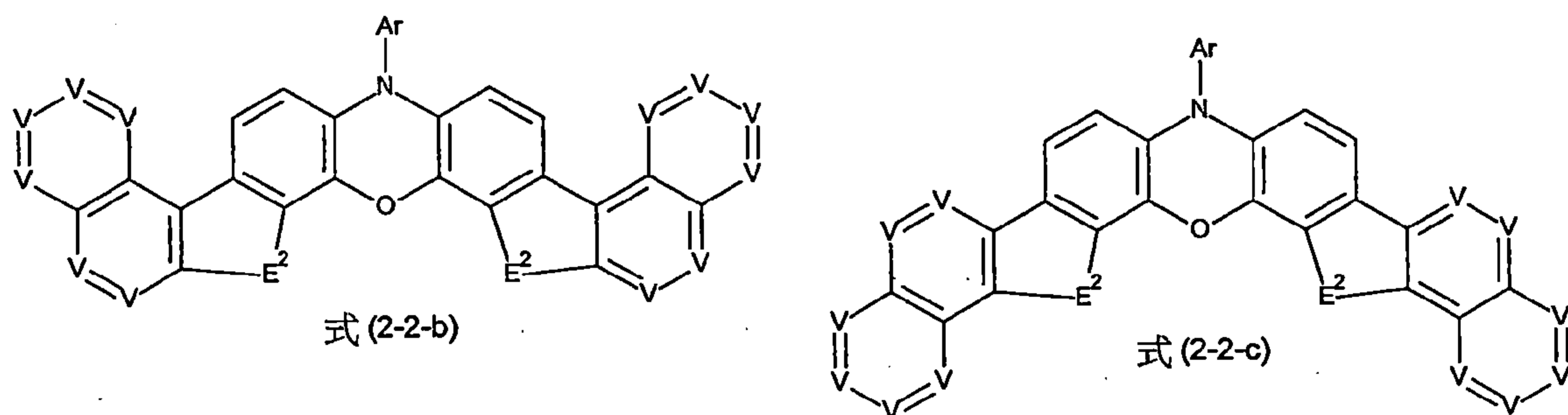
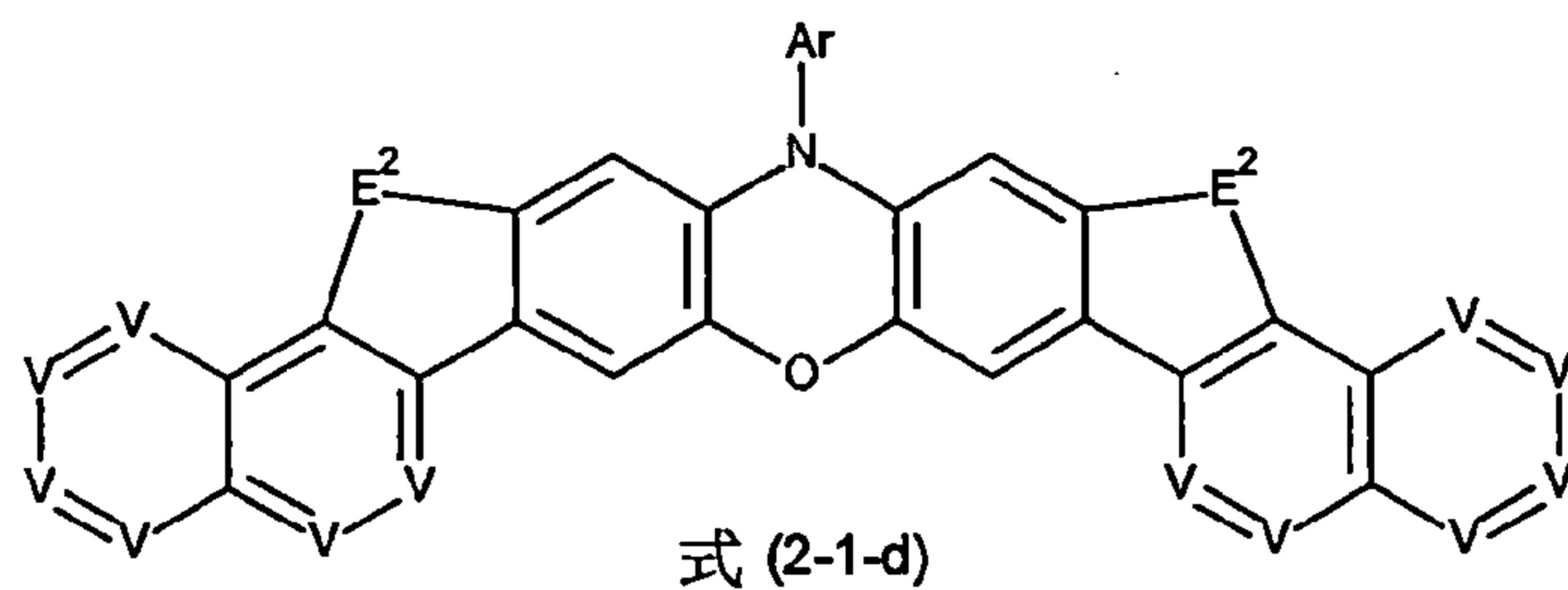
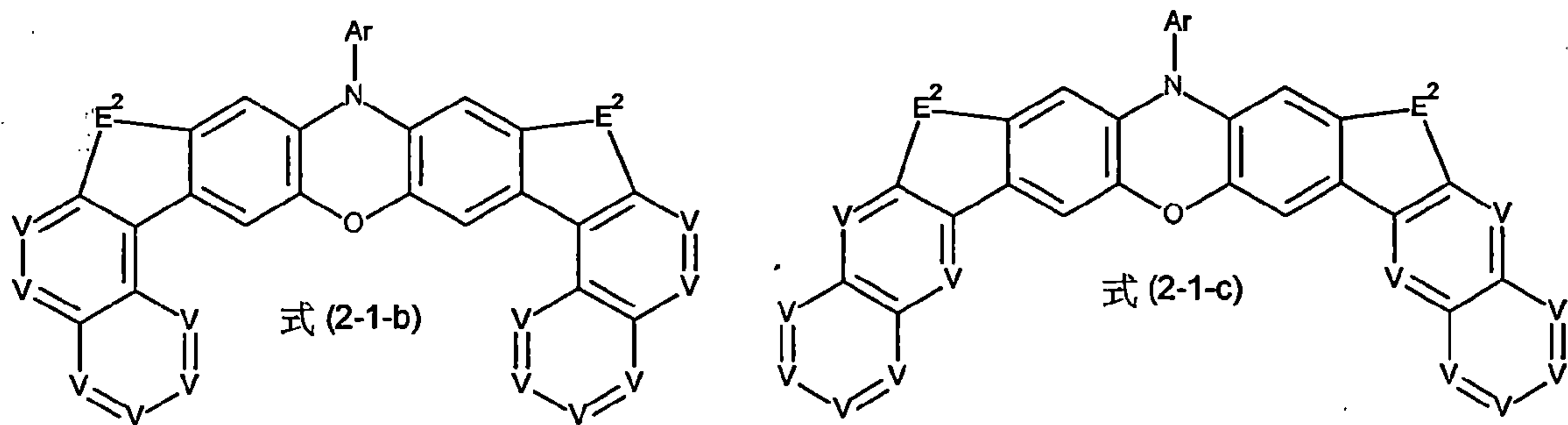
[0042] 於本發明之一特別較佳體系中，式(1-1-a)、(2-1-a)及(2-2-a)之化合物係選自下列式(1-1-b)至(2-2-e)的化合物











其中符號及標記具有與前述者相同的意義且其中稠合於式(1-1-b)至(2-2-d)內之中央嘔咩環的二個苯基環的各自由位置可經基團 R 所取代。

[0043] 根據另一較佳體系，芳族環內最多有 3 個基團 V 係等同 N，特別較佳的是，芳族環內最多有 2 個基團 V 等同 N，且非常特別較佳的是，芳族環內最多有 1 個基團 V 等同 N。

[0044] 另外較佳的是，6 員環內沒有二個以上的相鄰基團等同 N。

[0045] 尤其較佳的是，V 等同  $CR^2$ ，當基團 V 非為式 (V-1) 或 (V-2) 基團的一部分時。

[0046] 另外較佳的是， $E^1$ 、 $E^2$  及  $E^3$  示二價橋，在每次出現時，相同或互異地選自： $C(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_2$ 、O、N 或 S、或是前文所定義的式 (E-1) 基團，特別較佳的是基團  $C(R^1)_2$  或式 (E-1) 之基團，非常特別較佳的是基團  $C(R^1)_2$ 。

[0047] 根據一較佳體系，R、 $R^1$ 、 $R^2$  及  $R^3$  在每次出現時，相同或互異地選自：H、D、F、CN、具有 1 至 20 個碳原子的直鏈烷基基團或具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基基團(其中前述基團各可經一或多個原子團  $R^4$  所取代且其中前述基團內的一或多個  $CH_2$  基團可被  $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $C=O$ 、 $-O-$ 、 $-S-$  所替代)、具有 5 至 30 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統(其在各情況下，可經一或多個原子團  $R^4$  所取代)，其中二個相鄰取代基 R、二個相鄰取代基  $R^1$ 、二個相鄰取代基  $R^2$  及/或二個相鄰取代基  $R^3$  可相互連結且可形成一脂族或芳族環。

[0048] 特別較佳的是，R 在每次出現時，相同或互異地選自：H、D、F、具有 1 至 10 個碳原子的直鏈烷基基團或具有 3 至 10 個碳原子之支鏈或環狀烷基基團，其中前述基團各可經一或多個原子團  $R^4$  所取代。

[0049] 特別較佳的是， $R^1$  在每次出現時，相同或互異地選自：H、D、F、具有 1 至 10 個碳原子的直鏈烷基

基團或具有 3 至 10 個碳原子之支鏈或環狀烷基基團(其中前述基團各可經一或多個原子團  $R^4$  所取代且其中前述團內的一或多個  $CH_2$  基團可被  $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $C=O$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 所替代)、具有 5 至 14 個芳族環原子之芳基或雜芳基基團(其在各情況下，可經一或多個原子團  $R^4$  所取代)，其中二個相鄰取代基  $R^1$  可互相連結且可形成一脂族或芳族環。

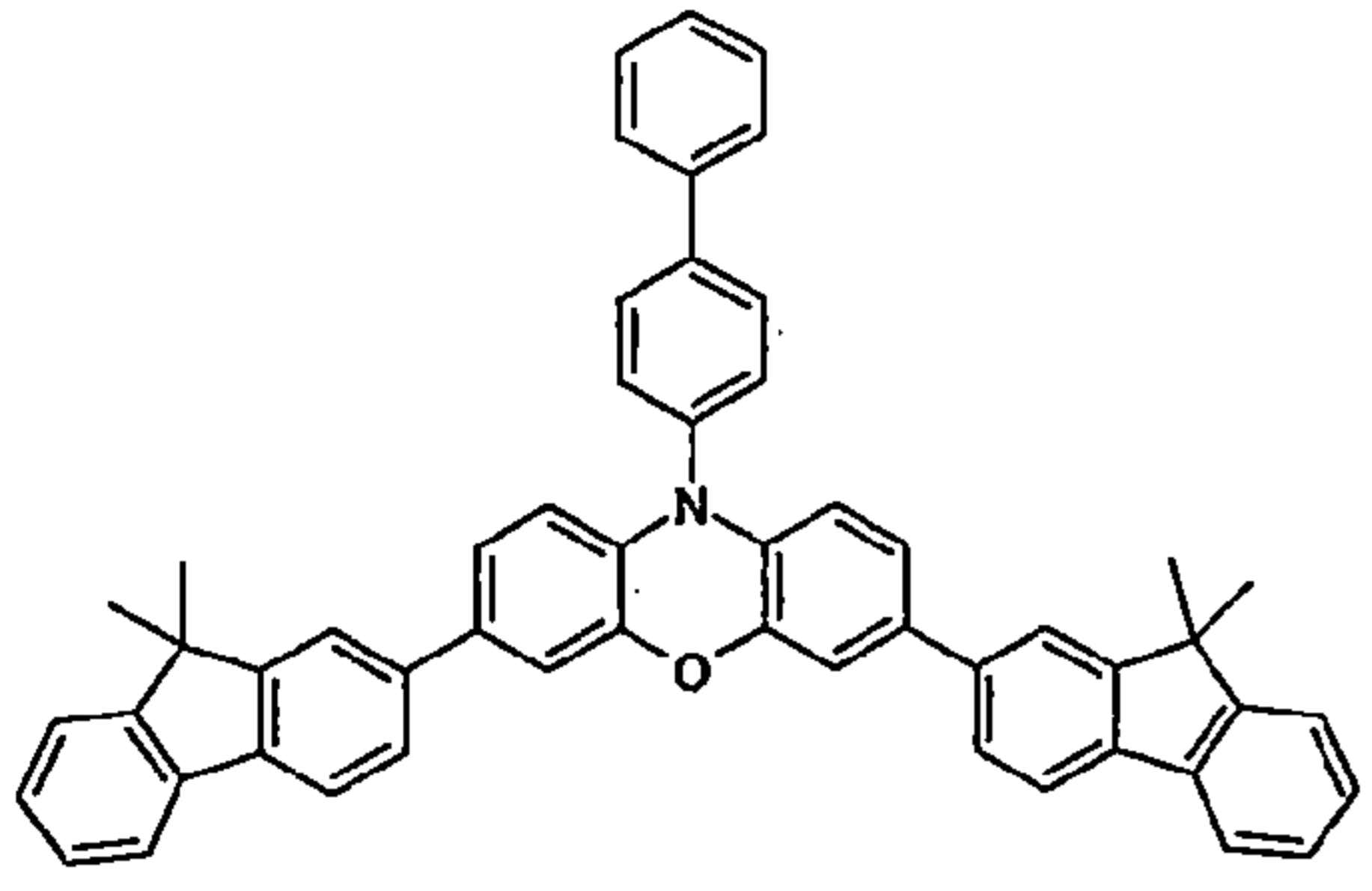
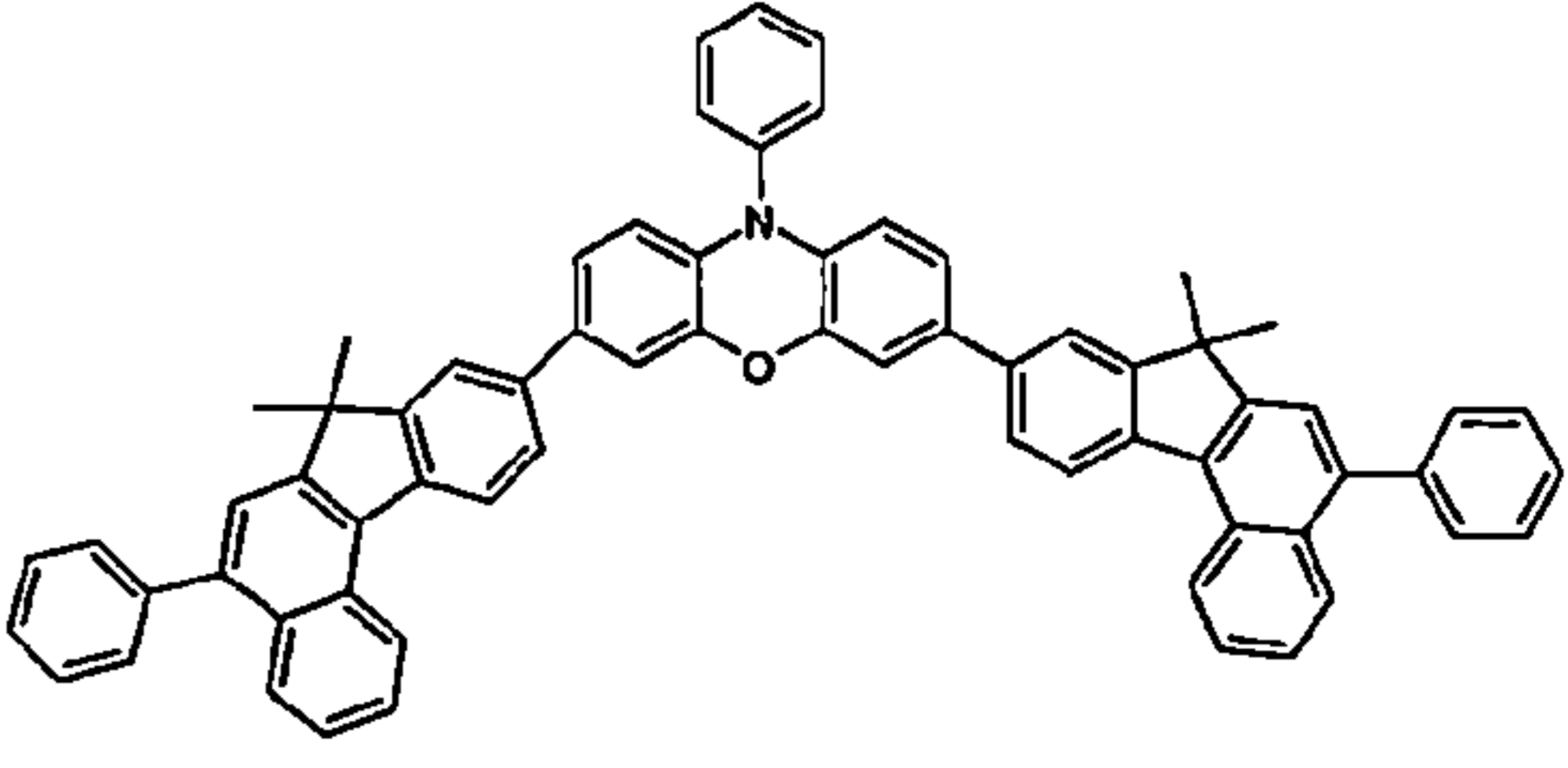
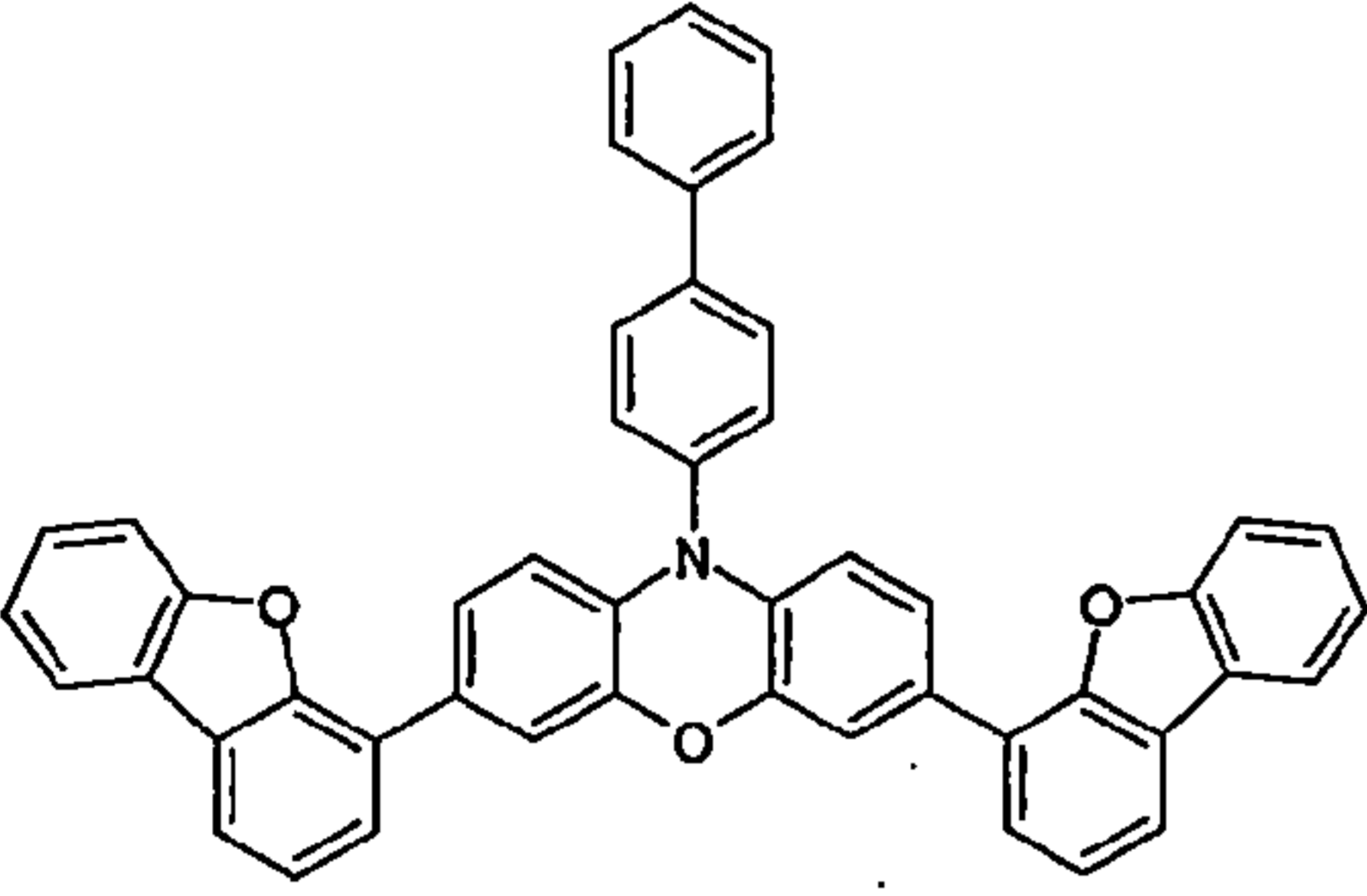
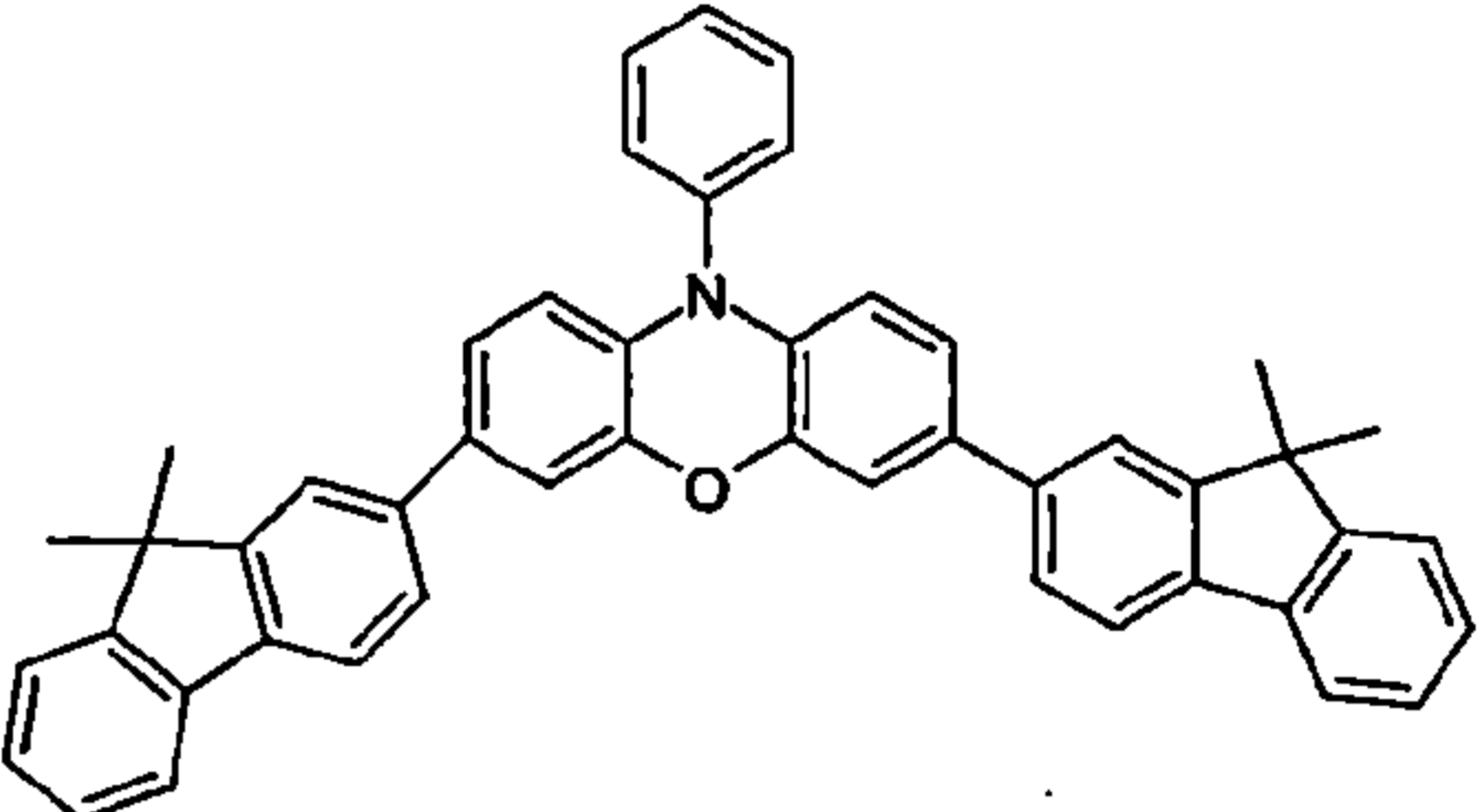
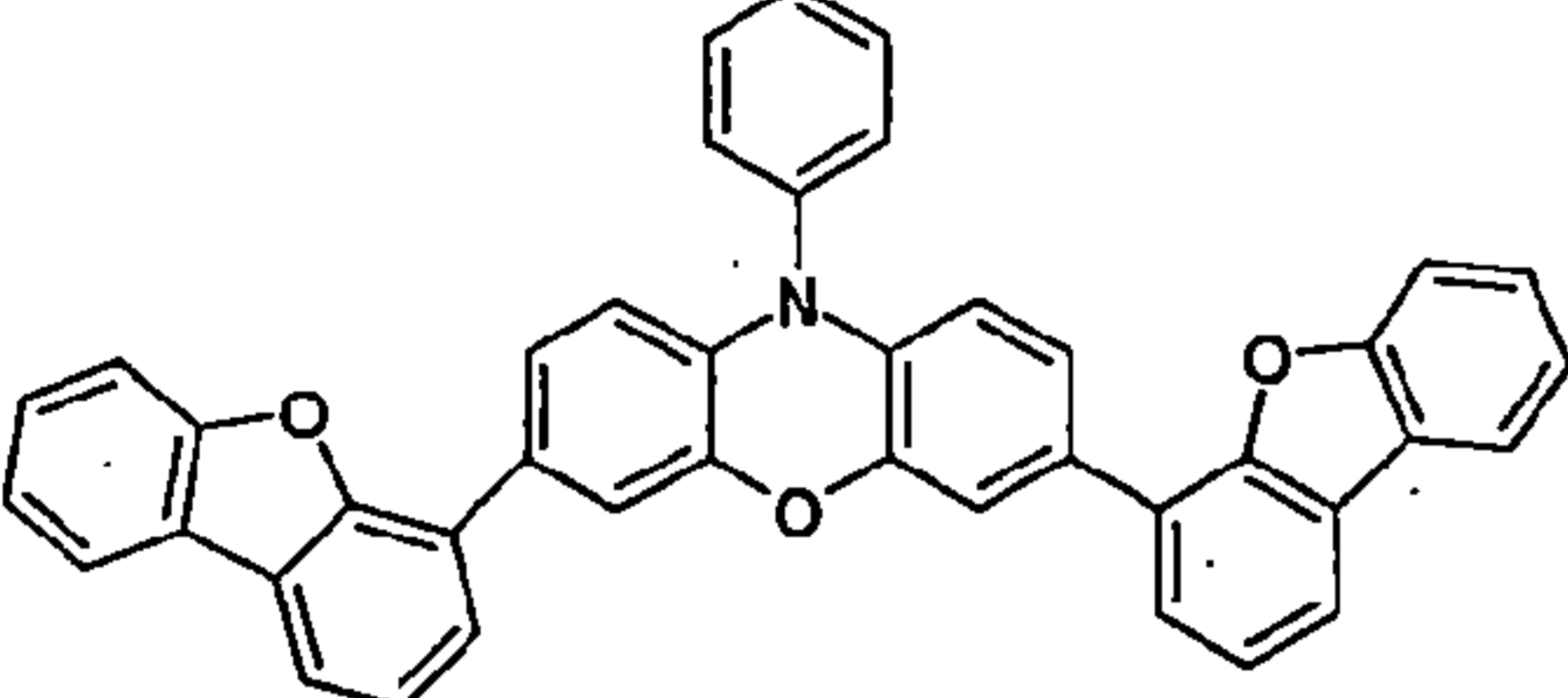
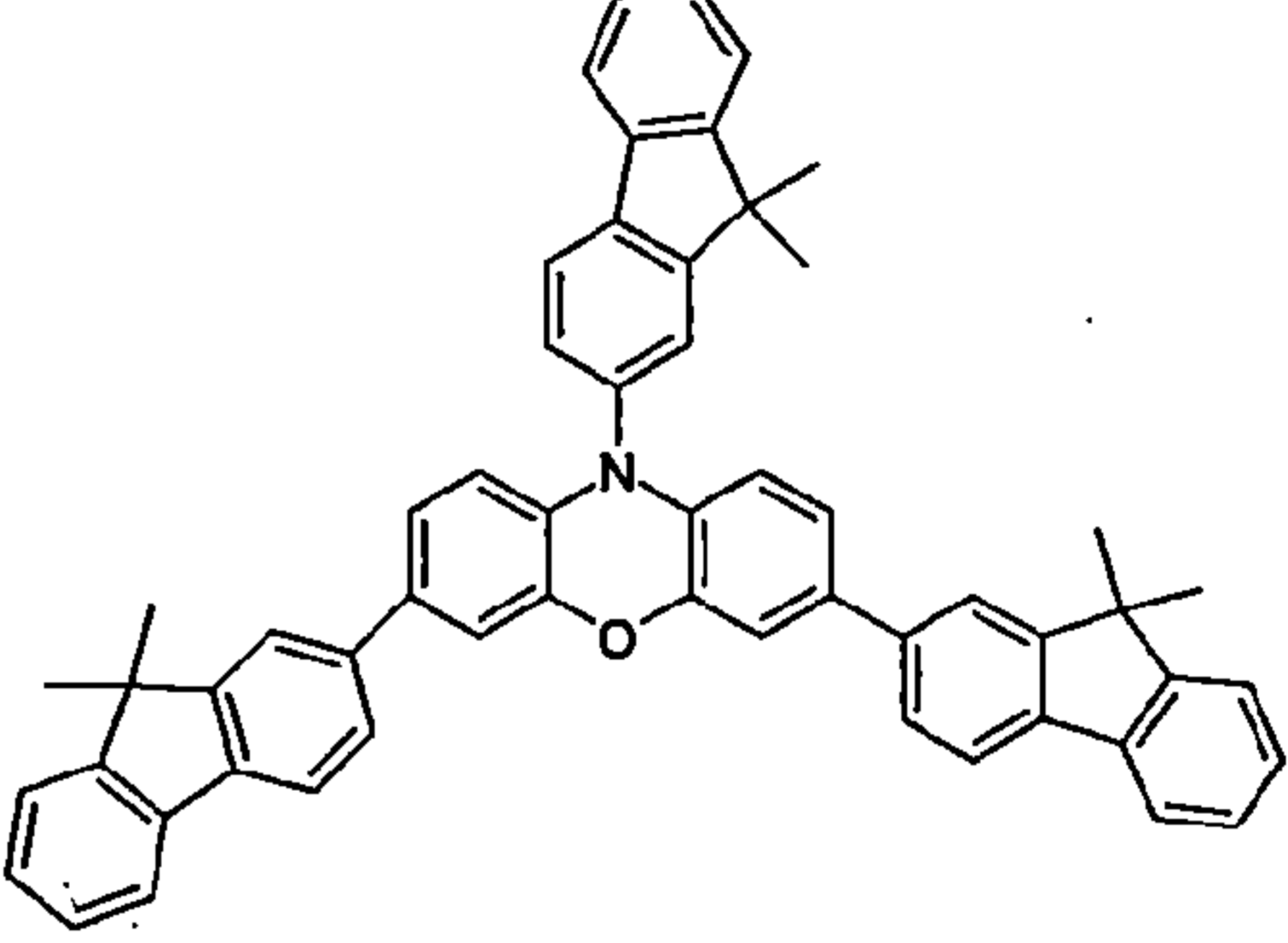
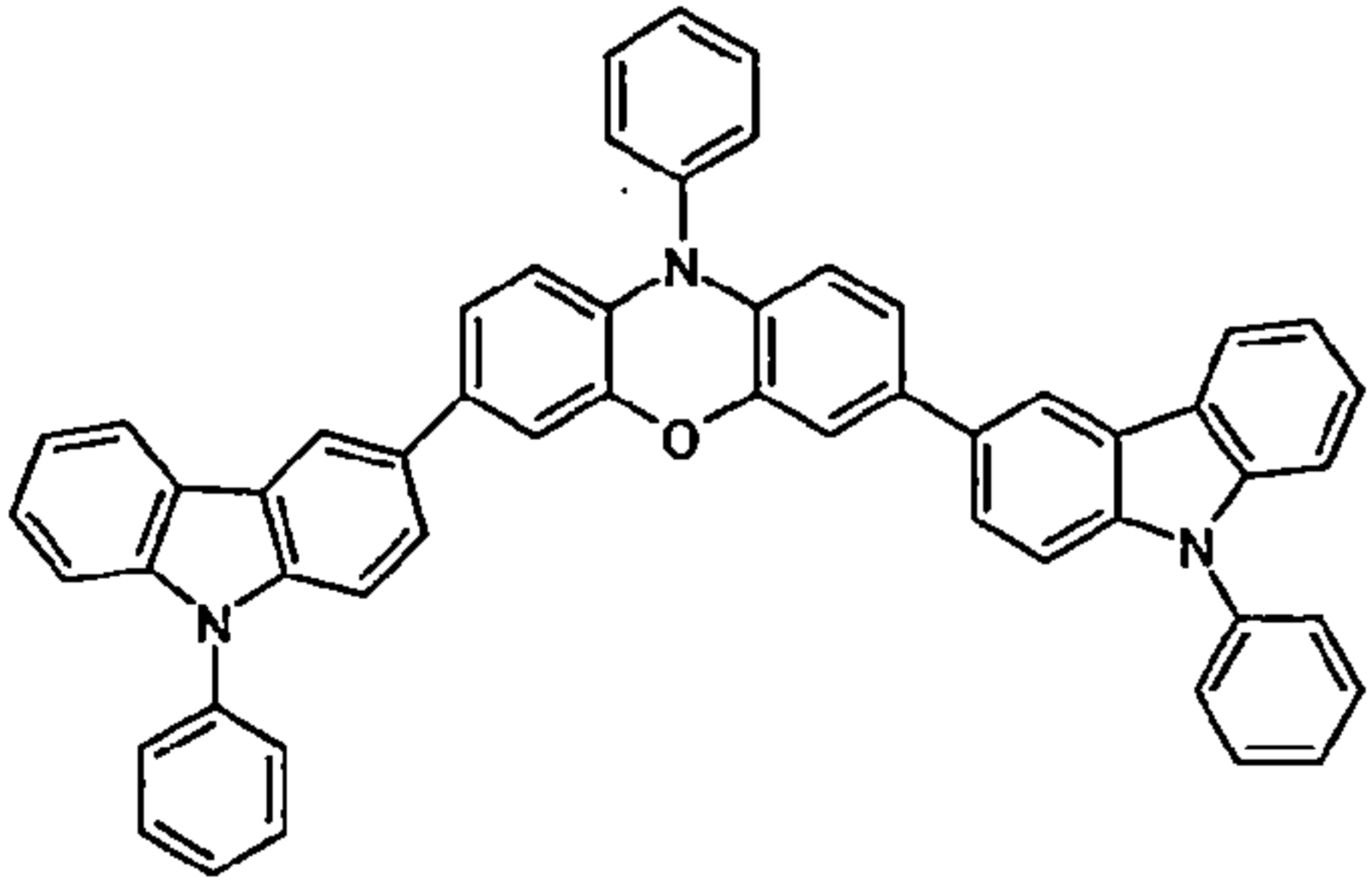
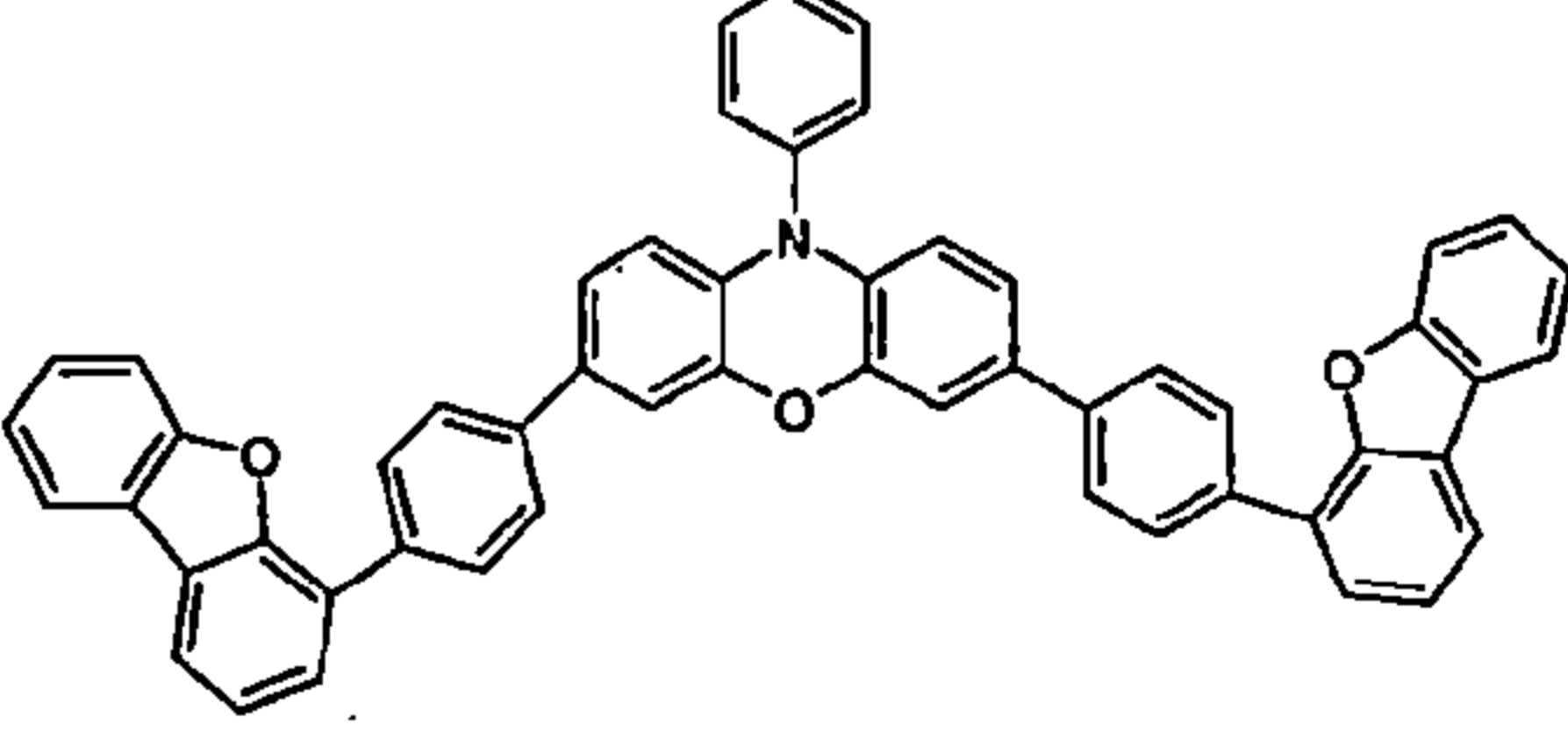
[0050] 特別較佳的是， $R^2$  在每次出現時，相同或互異地選自：H、D、F、具有 1 至 10 個碳原子的直鏈烷基基團或具有 3 至 10 個碳原子之支鏈或環狀烷基基團(其中前述基團各可經一或多個原子團  $R^4$  所取代且其中前述團內的一或多個  $CH_2$  基團可被  $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $C=O$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 所替代)、具有 5 至 14 個芳族環原子之芳基或雜芳基基團(其在各情況下，可經一或多個原子團  $R^4$  所取代)，其中二個相鄰取代基  $R^2$  可互相連結且可形成一脂族或芳族環。非常特別較佳的是， $R^2$  示 H、F、第三丁基或苯基基團。

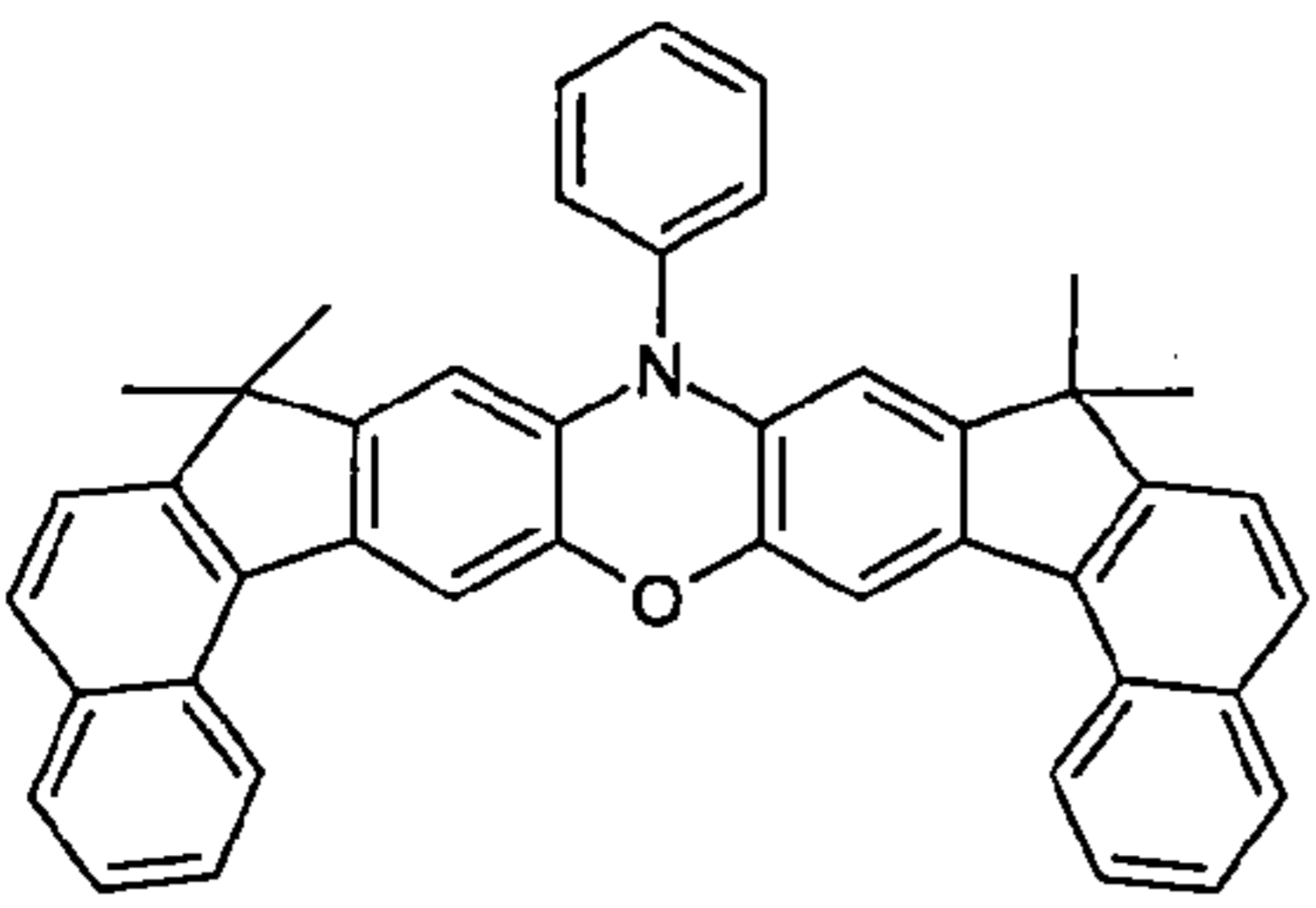
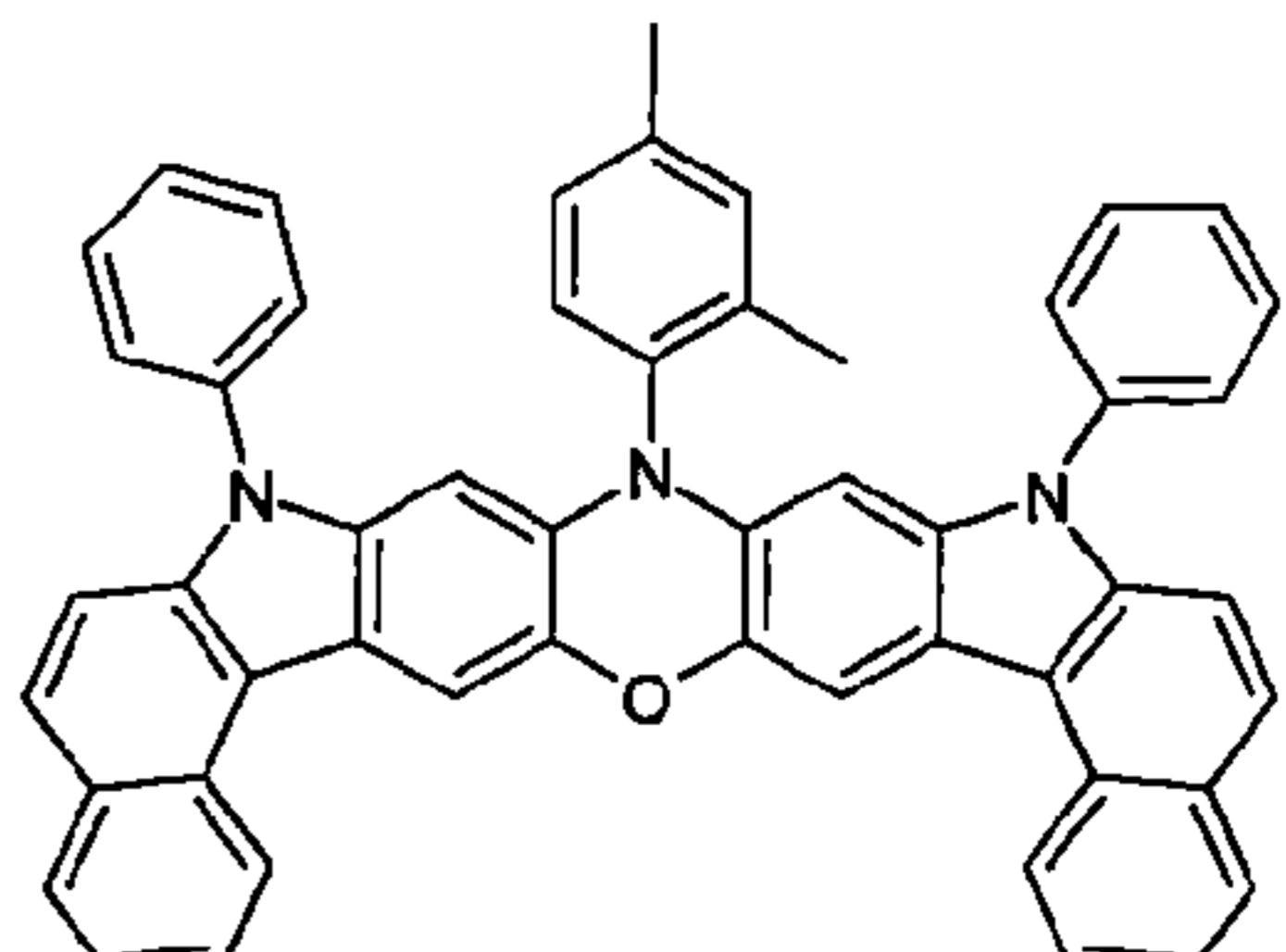
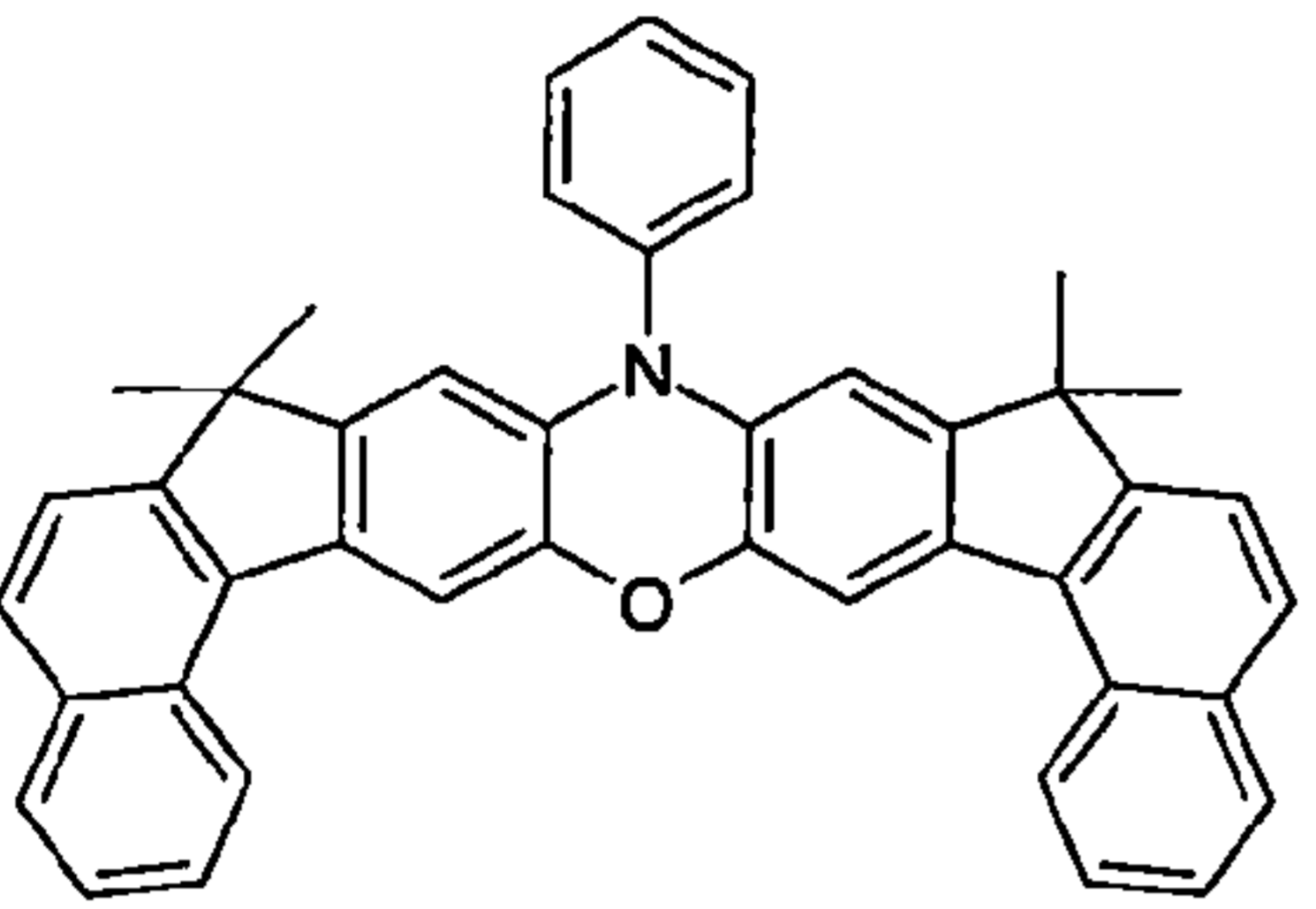
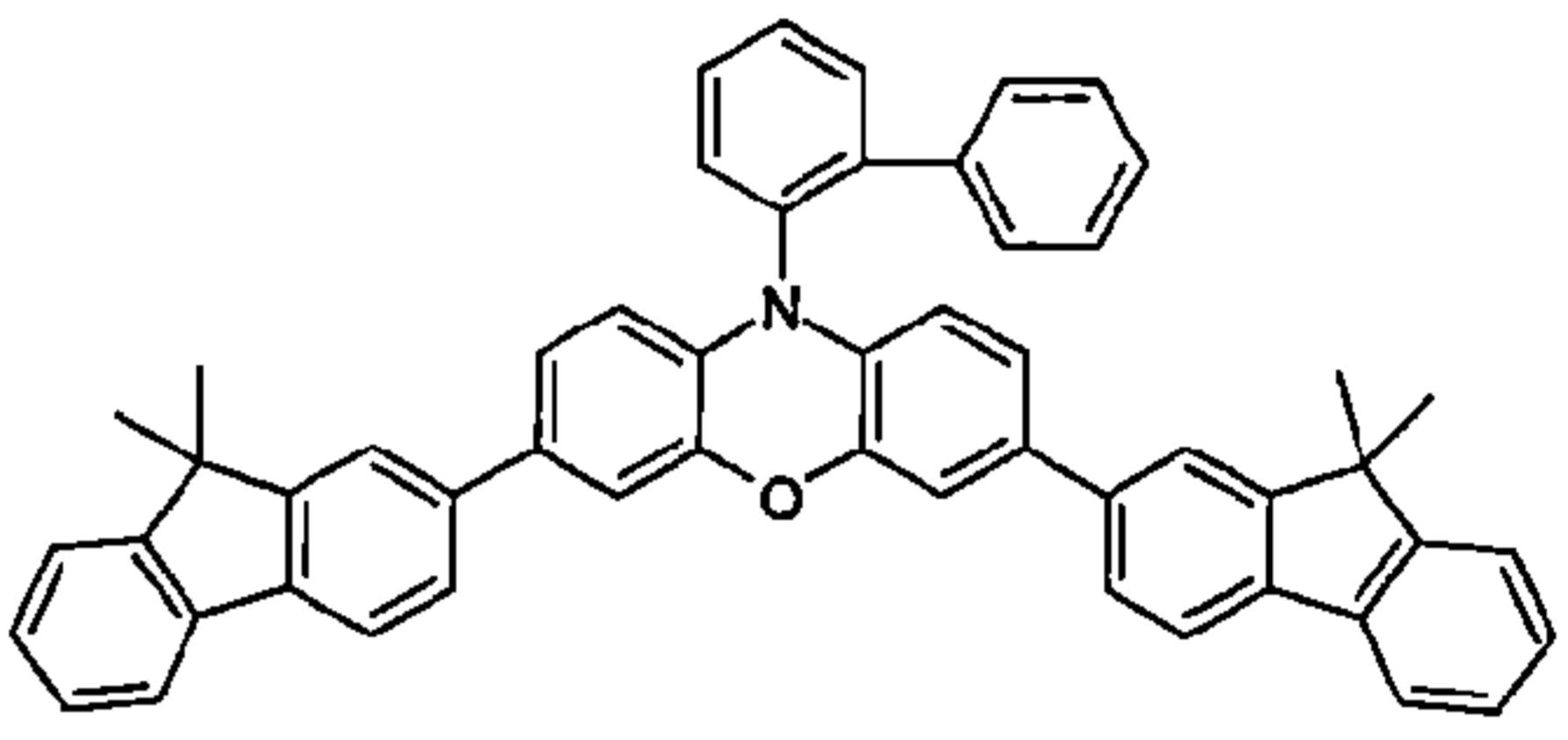
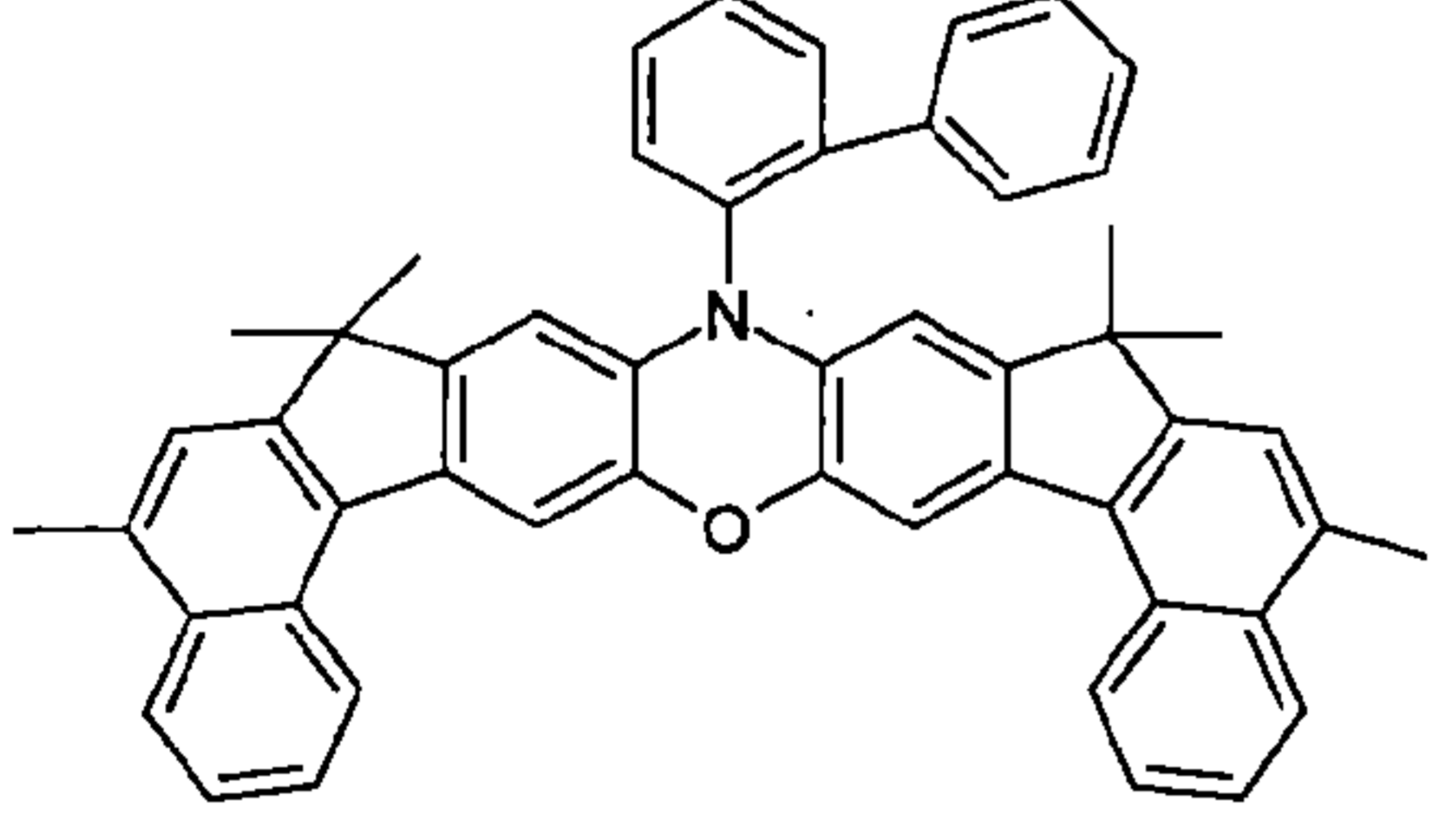
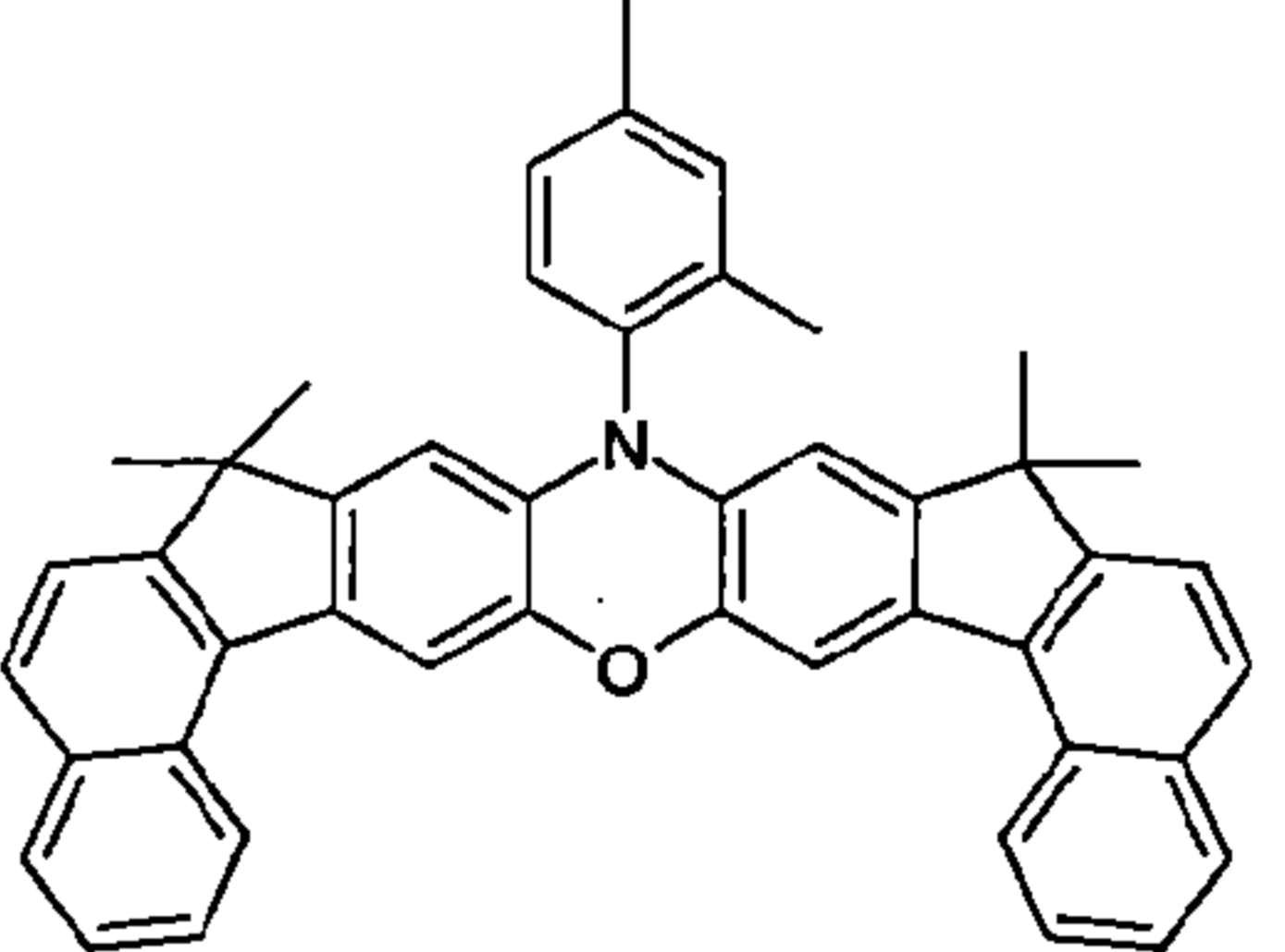
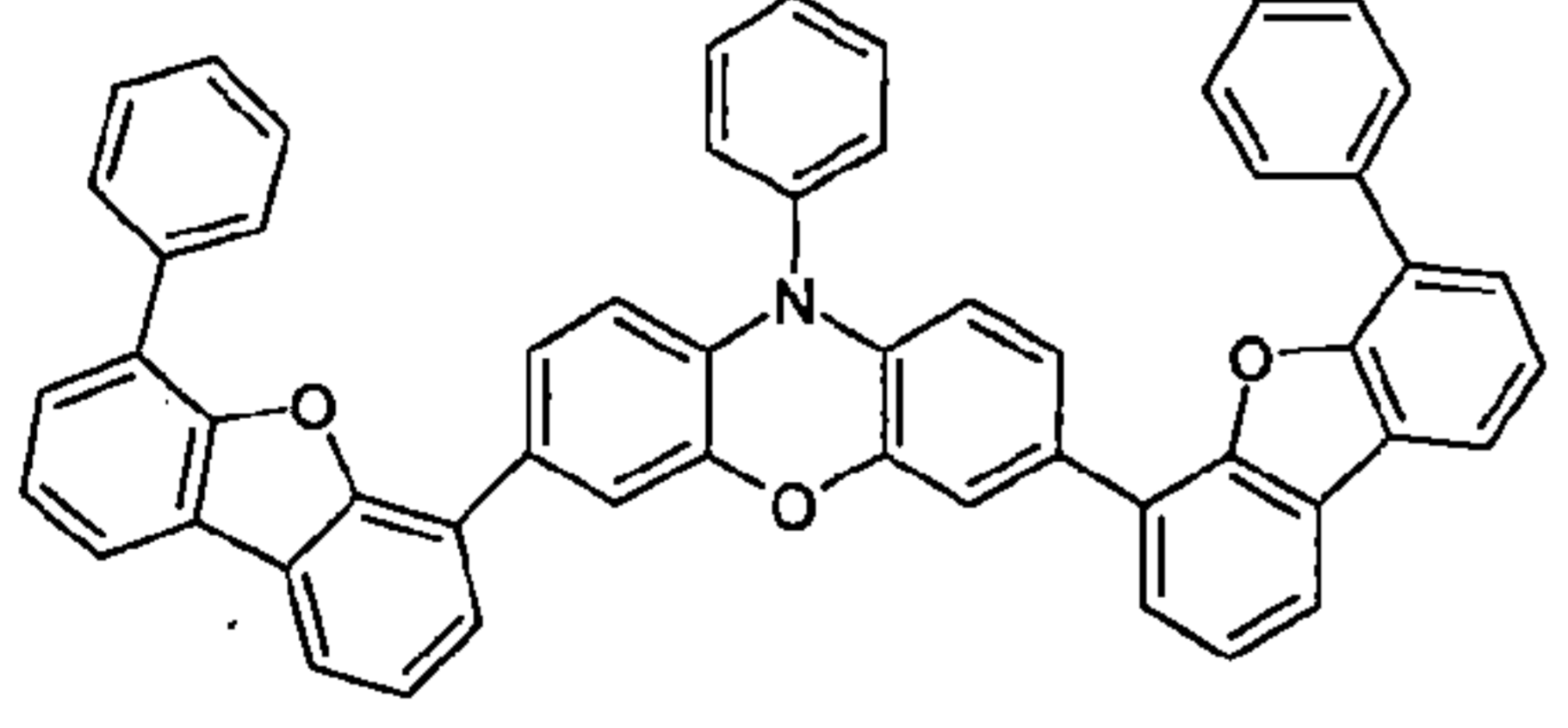
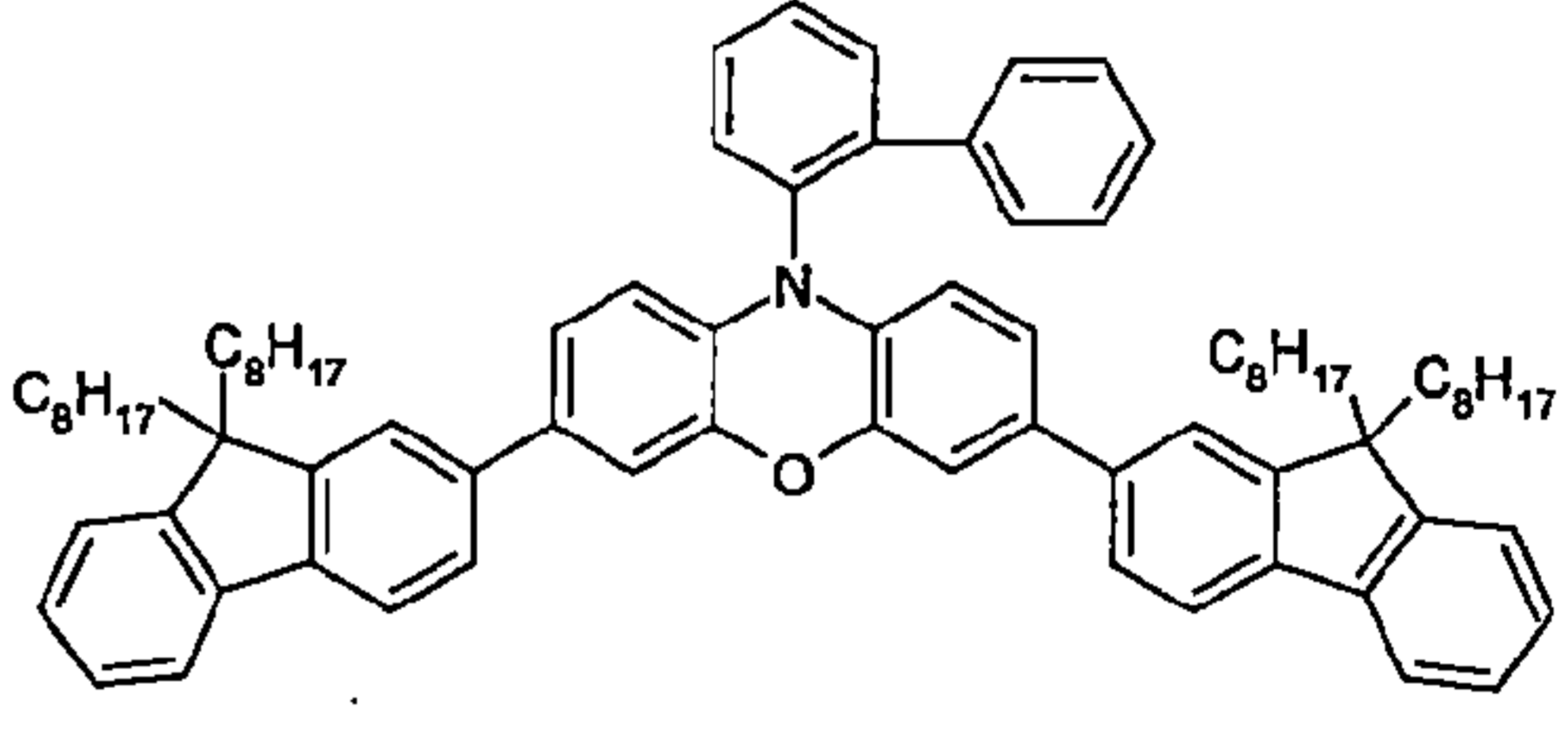
[0051] 較佳的是， $R^4$  在每次出現時，相同或互異地選自：H、F、具有 1 至 10 個碳原子的直鏈烷基基團或具有 3 至 10 個碳原子之支鏈或環狀烷基基團(其中前述基團各可經一或多個原子團  $R^5$  所取代)、或是具有 5 至 14 個芳族環原子之芳基或雜芳基基團(其在各情況下，可經一或多個原子團  $R^5$  所取代)。

[0052] 就藉由真空蒸發法進行加工的化合物而言，

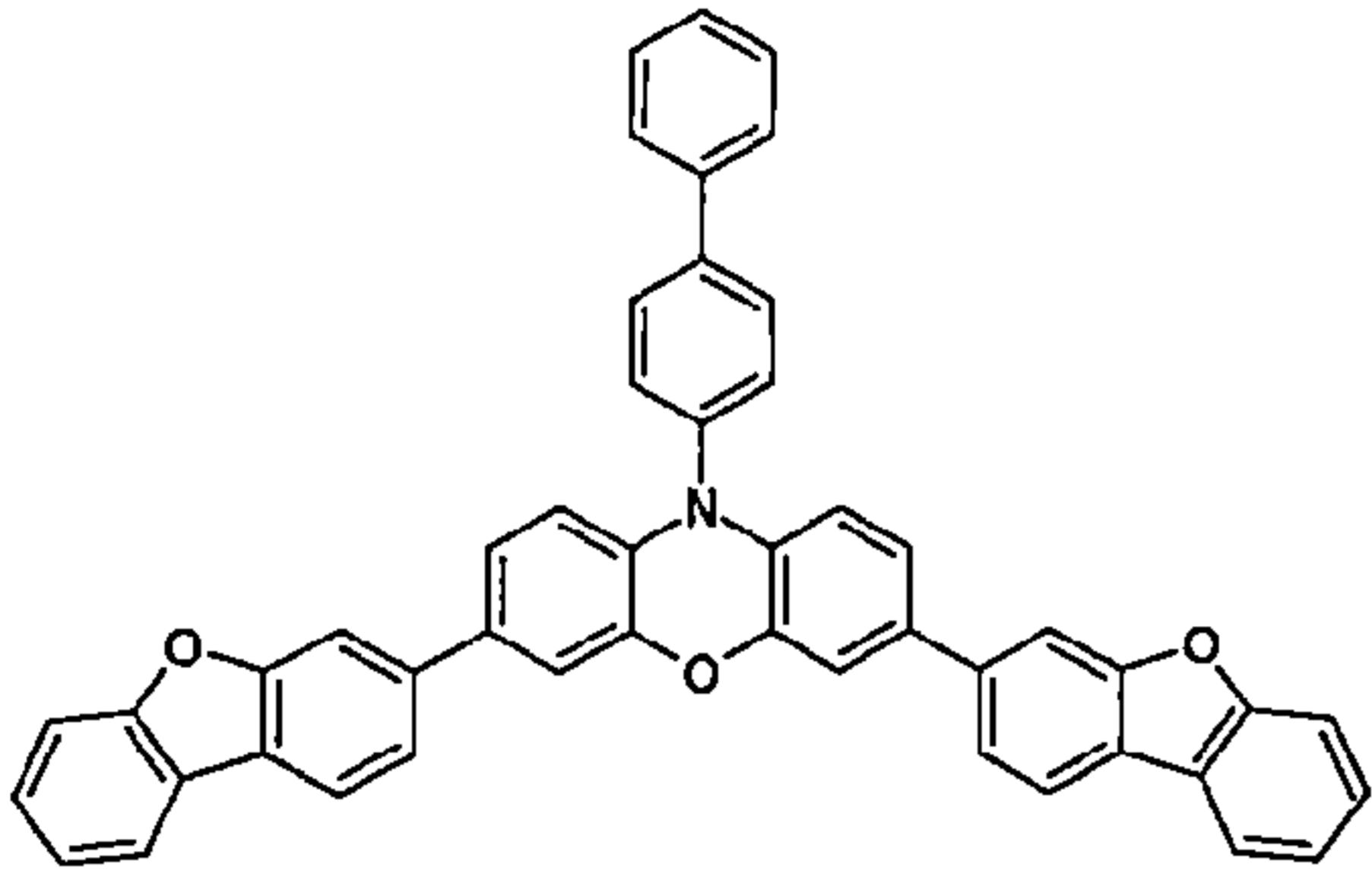
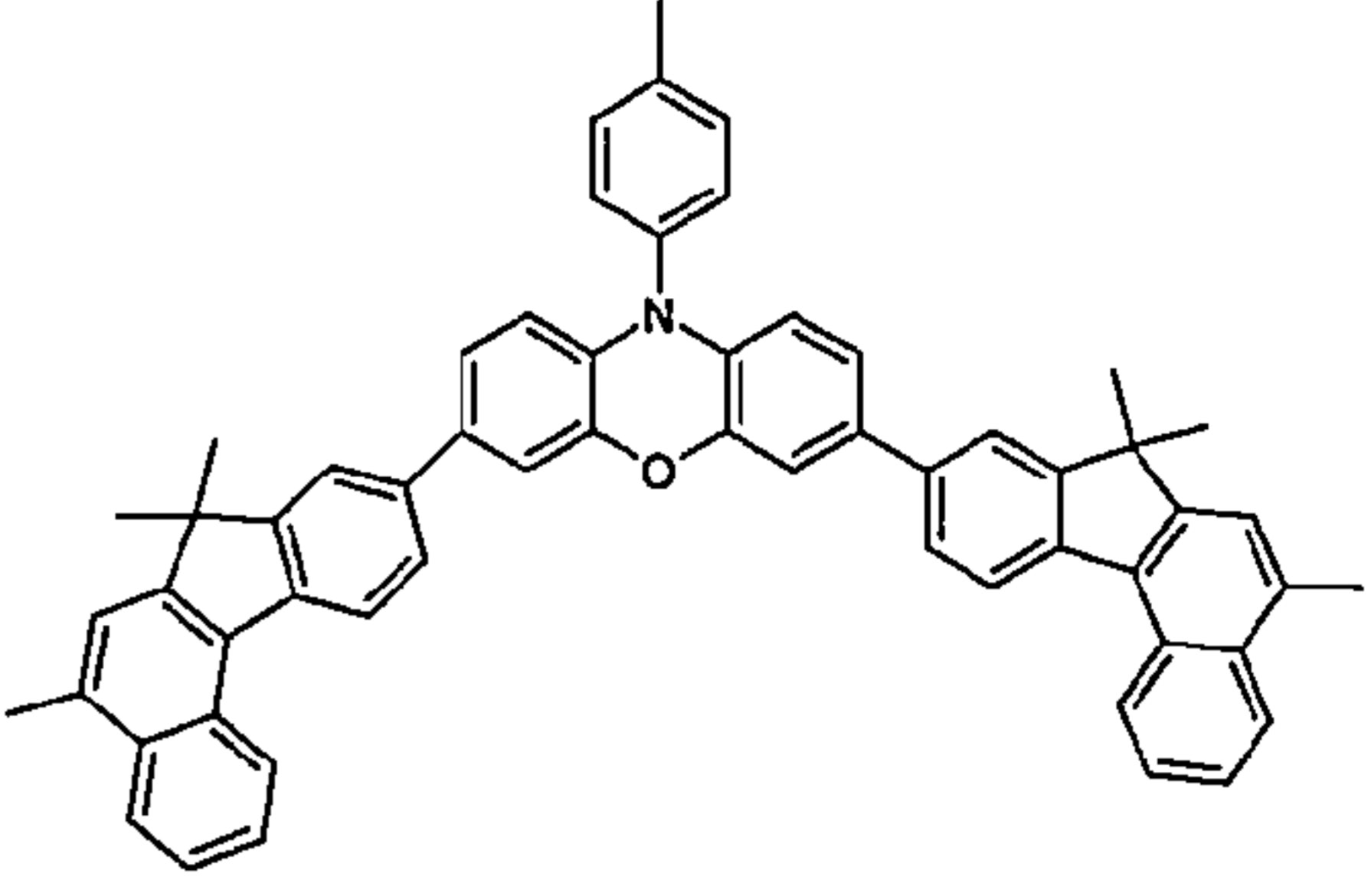
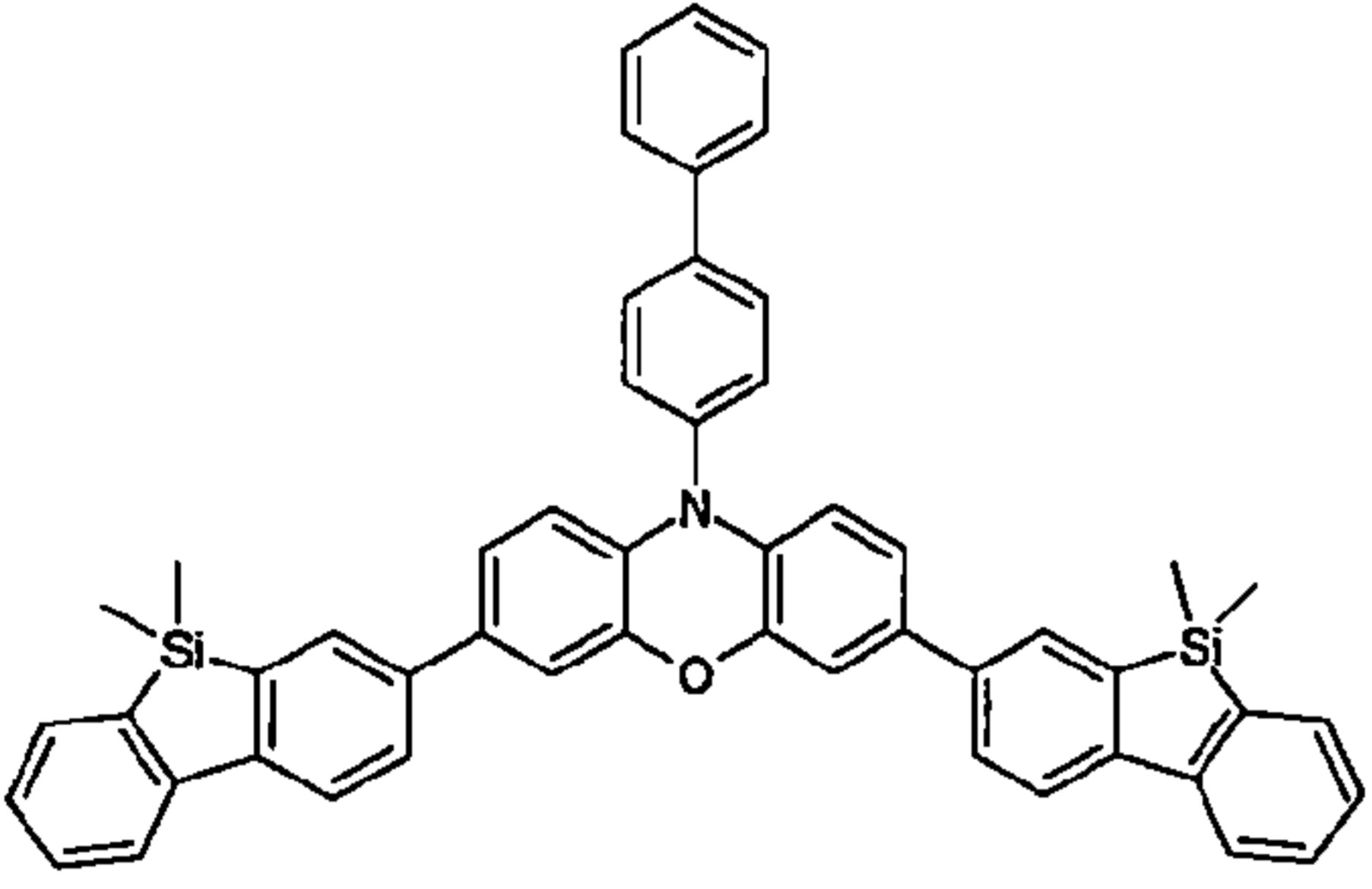
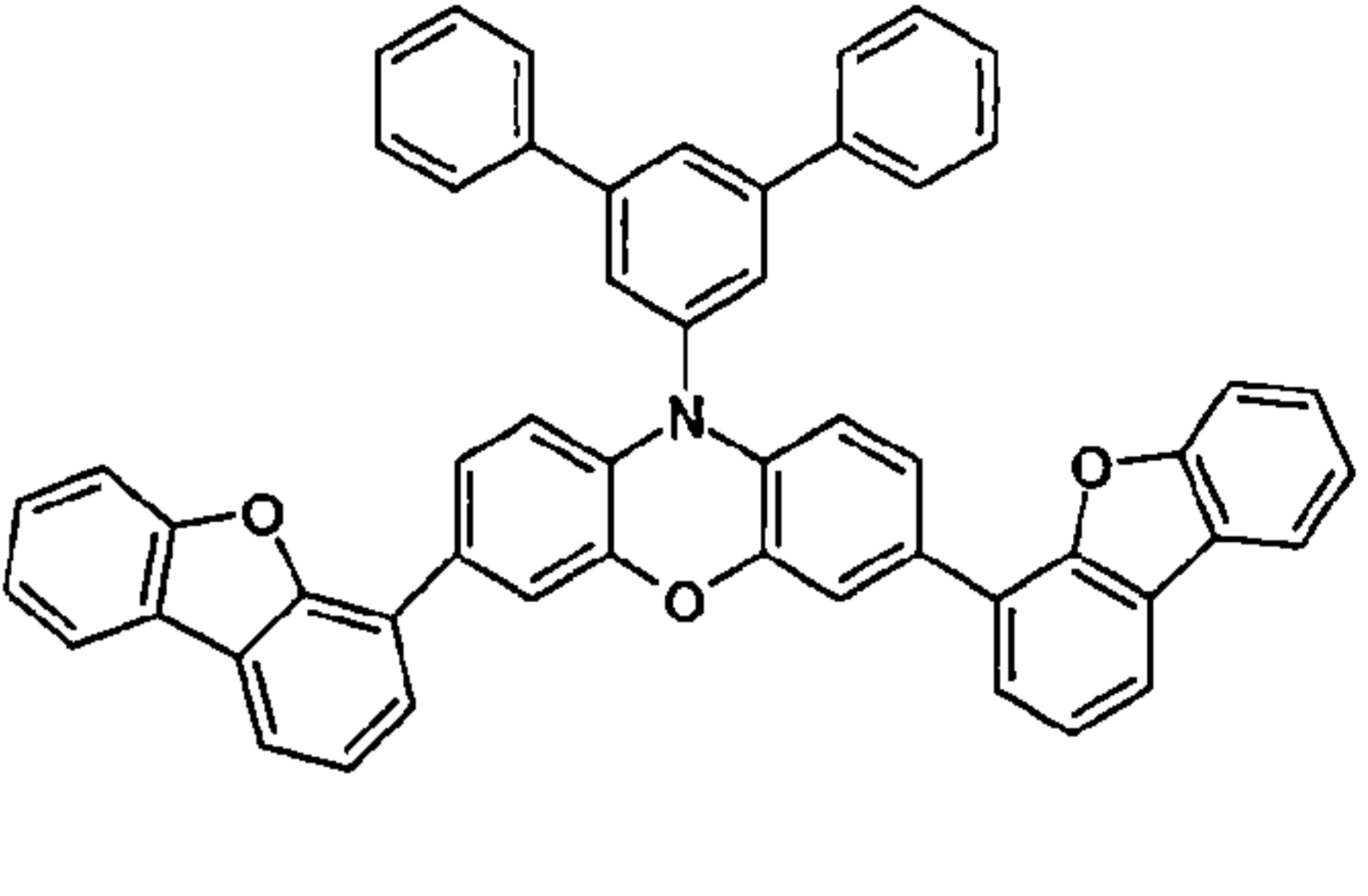
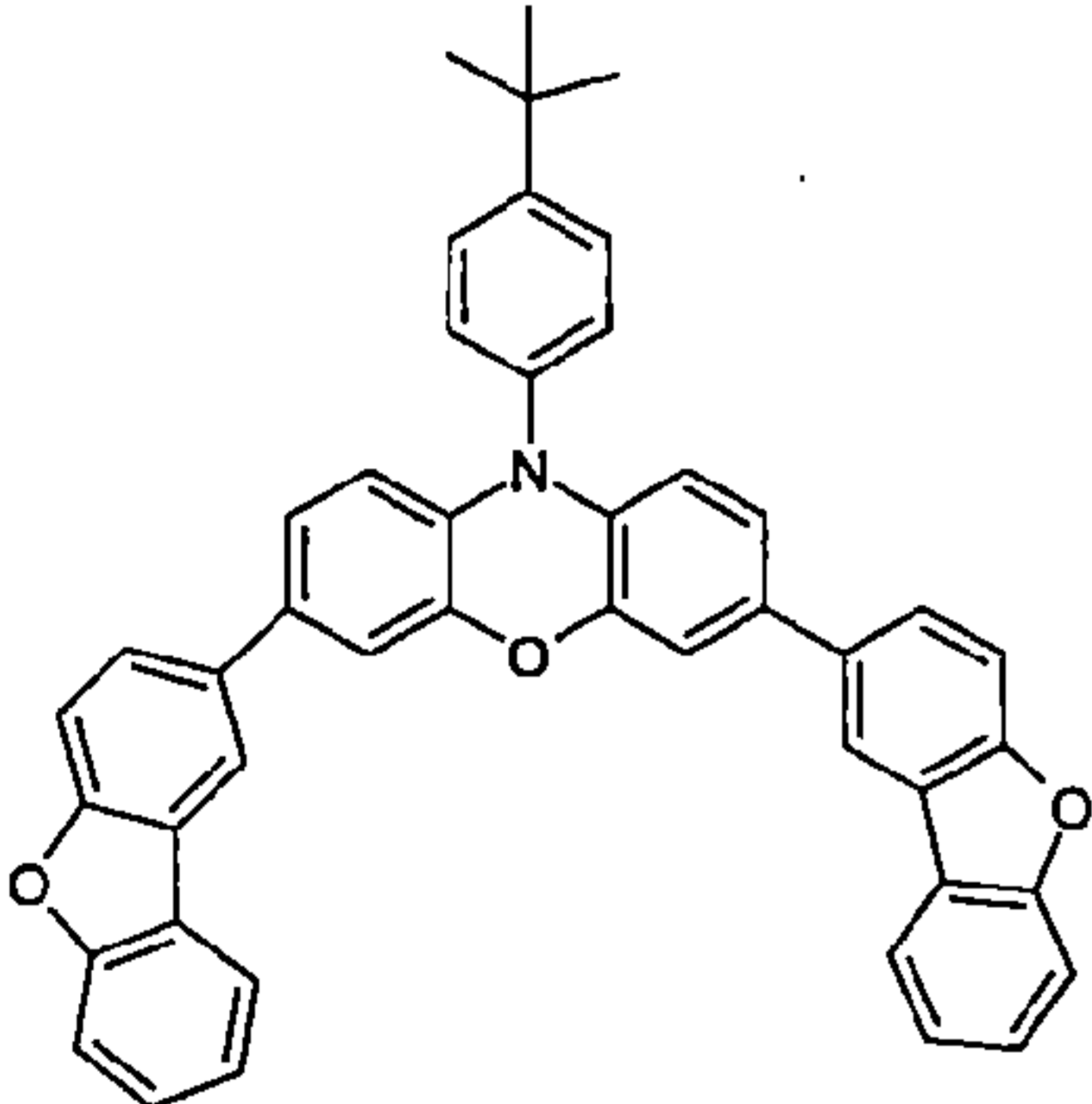
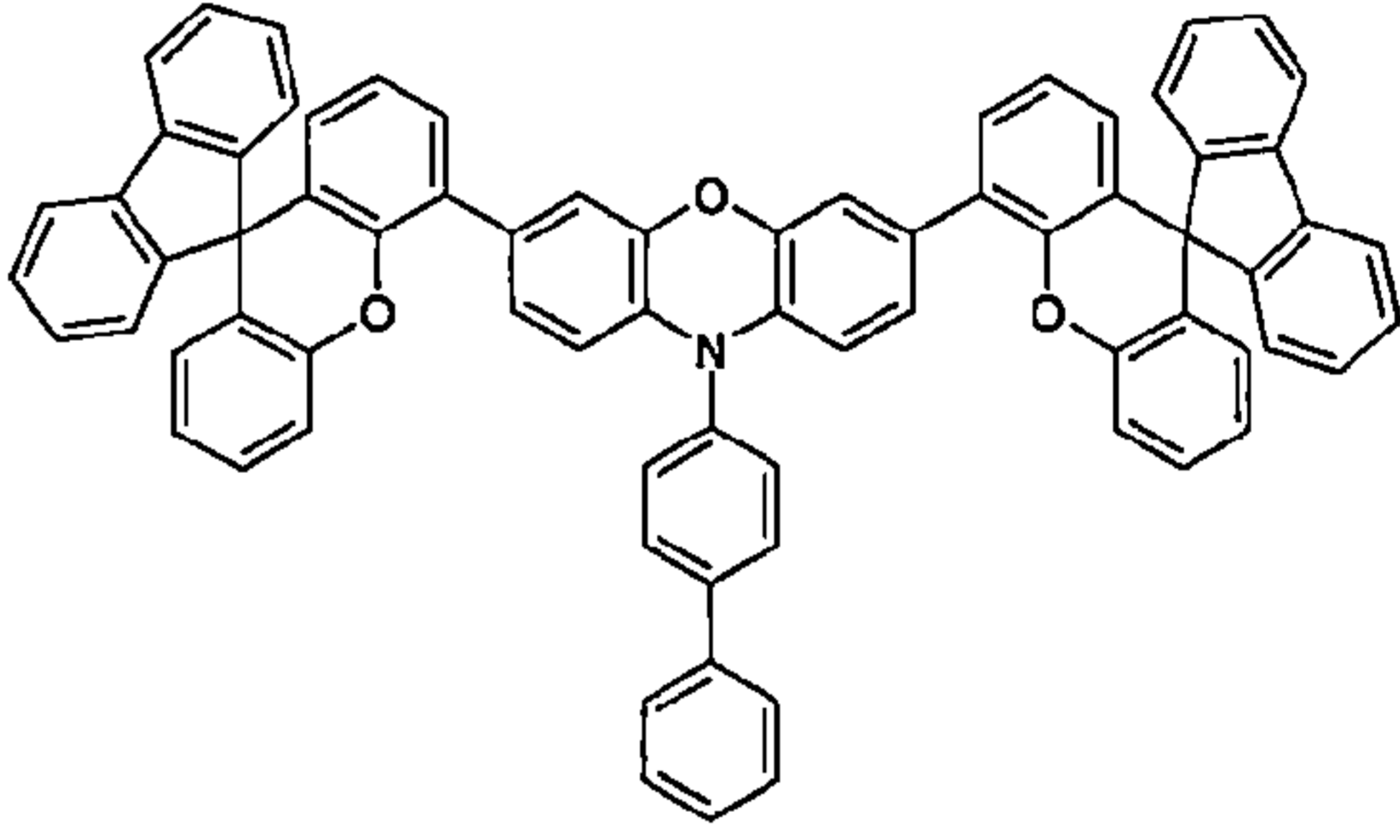
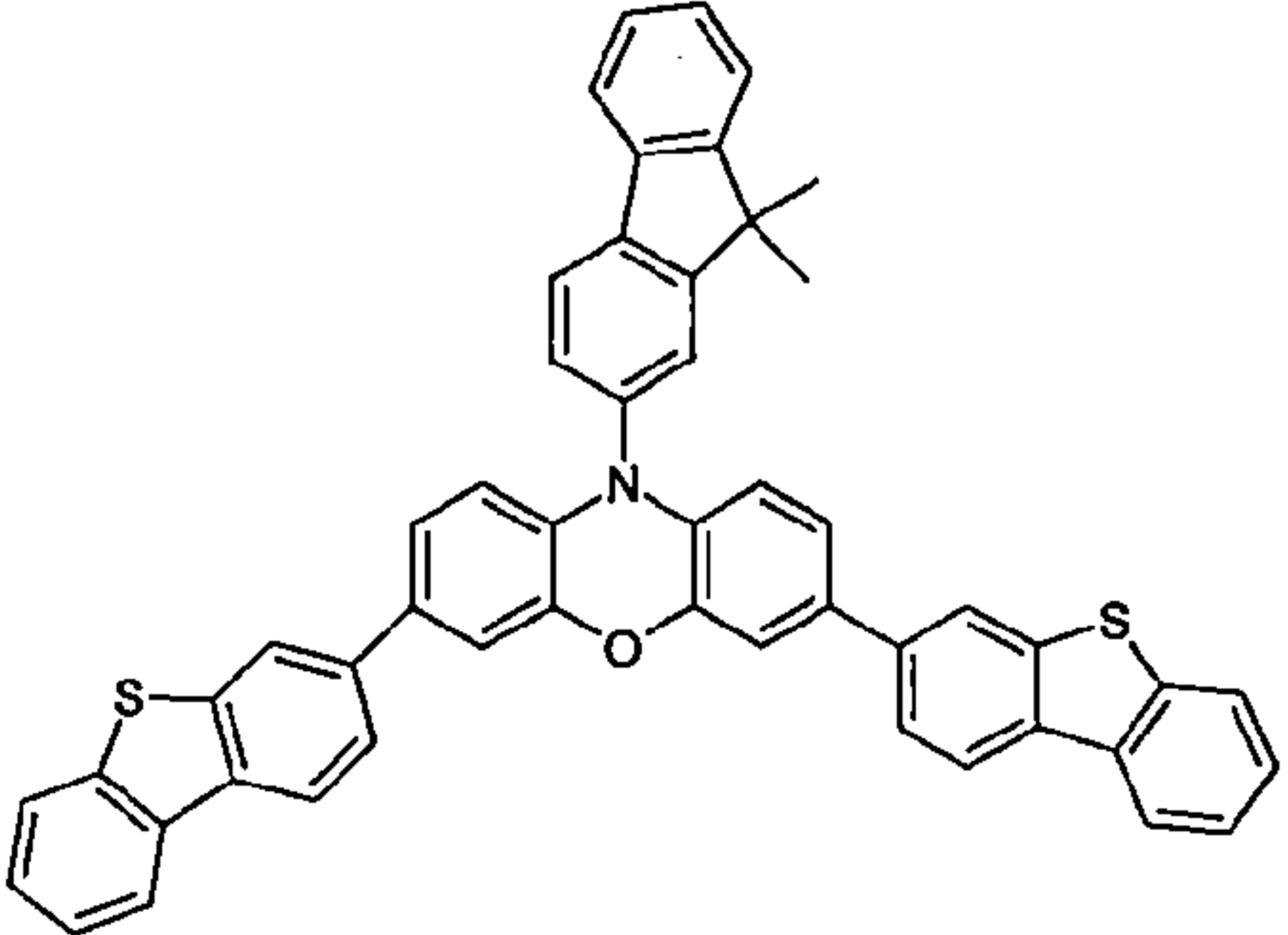
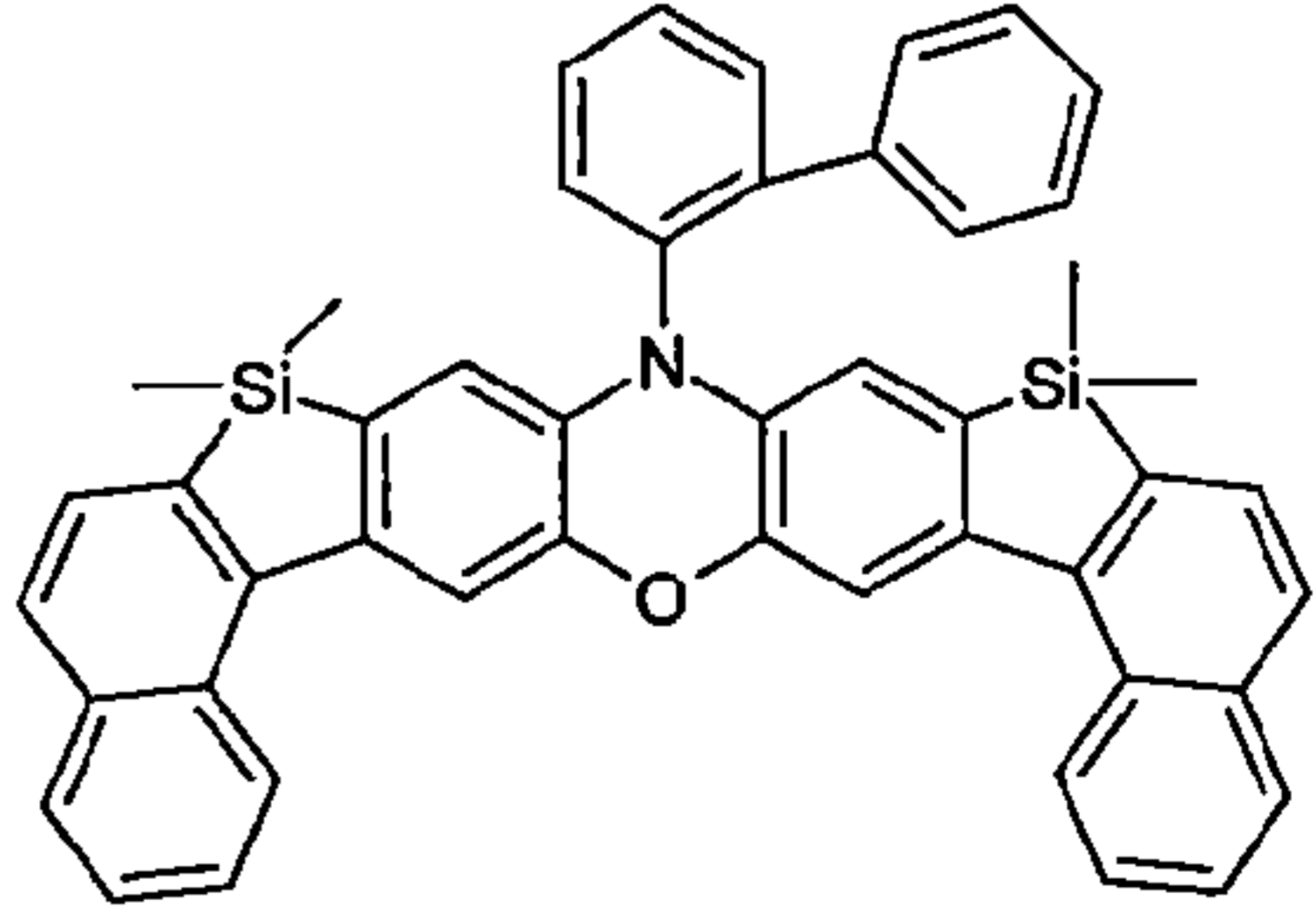
烷基基團宜不具有 4 個以上的碳原子，特別較佳的是不具有 1 個以上的碳原子。就由溶液進行加工的化合物而言，適當的化合物乃具有最多 10 個碳原子之經線性、支鏈或環狀烷基基團所取代或可經寡聚伸芳基基團(例如，鄰-、間-、對-或支鏈聯三苯或聯四苯基團)所取代者。

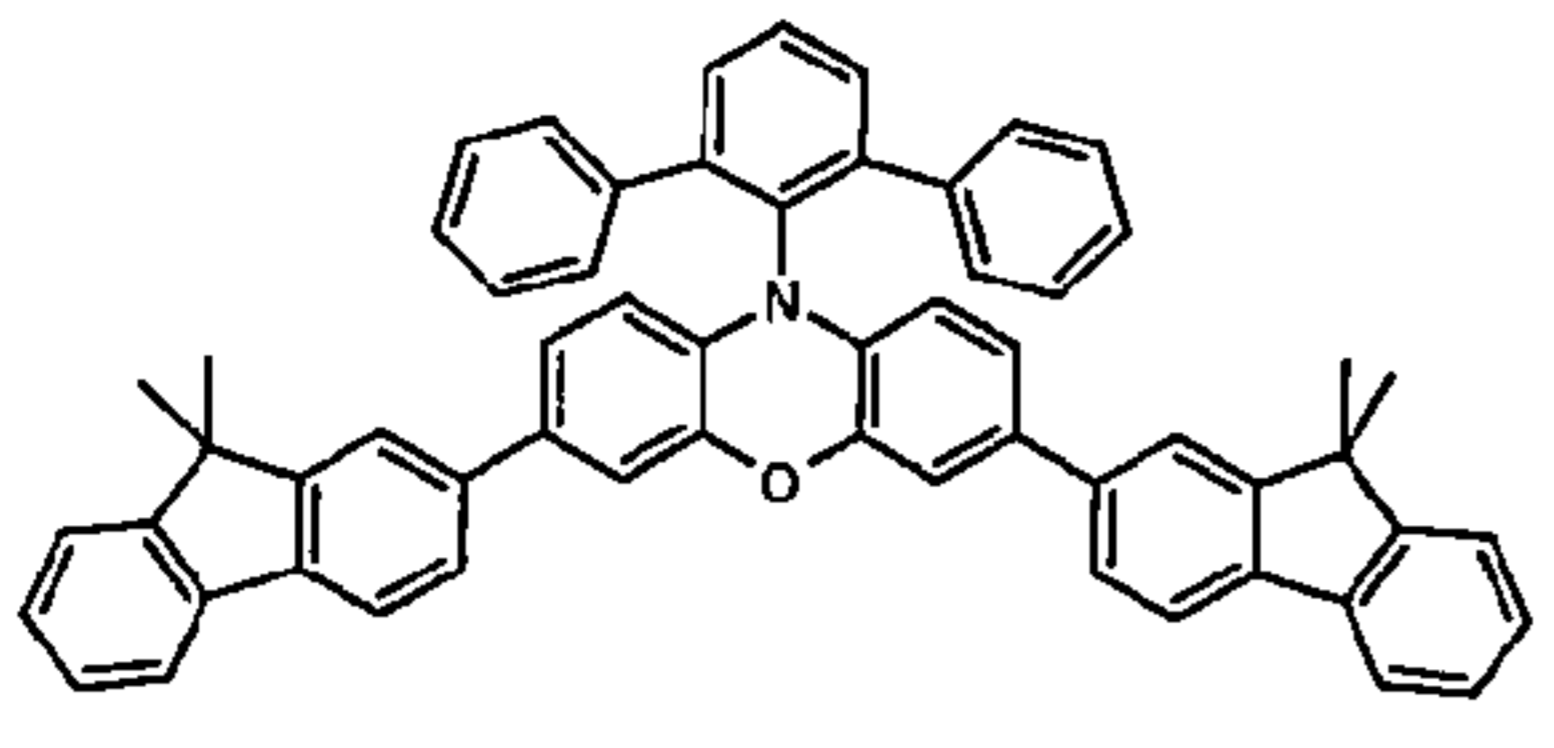
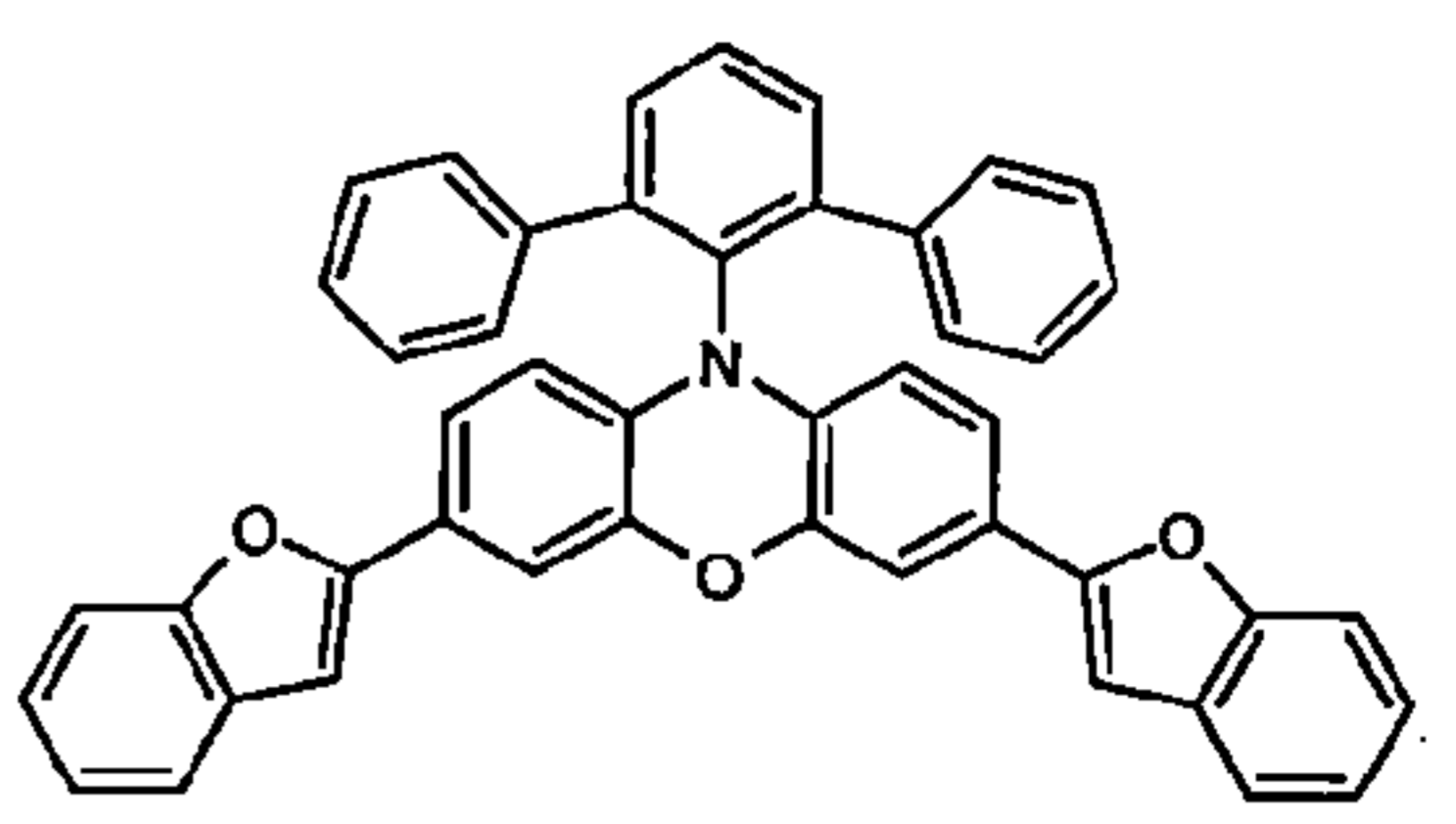
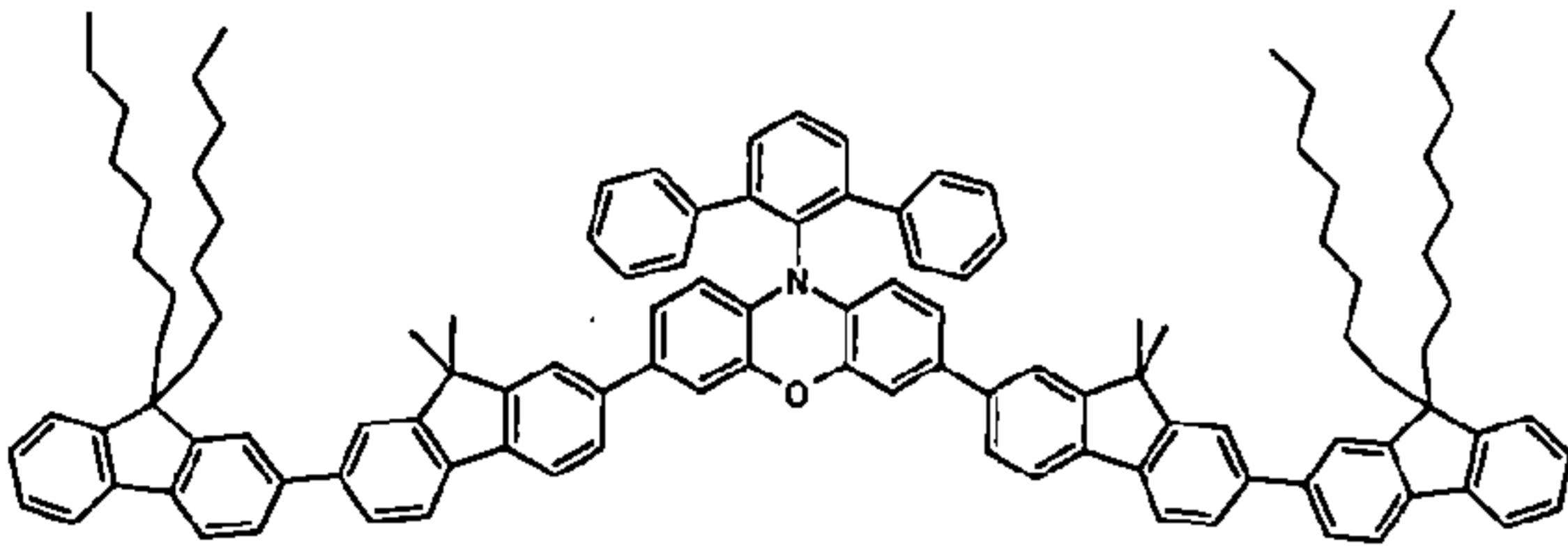
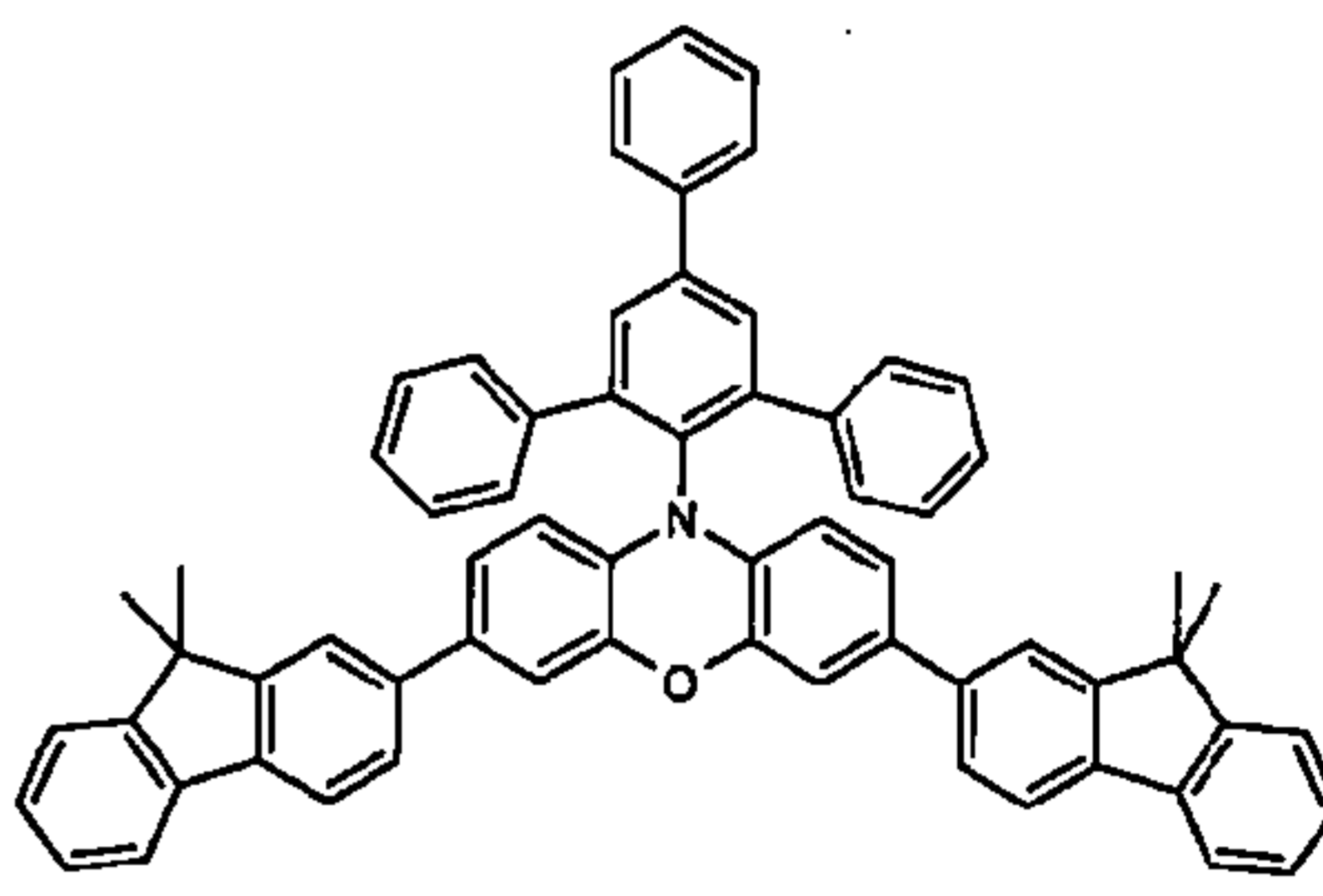
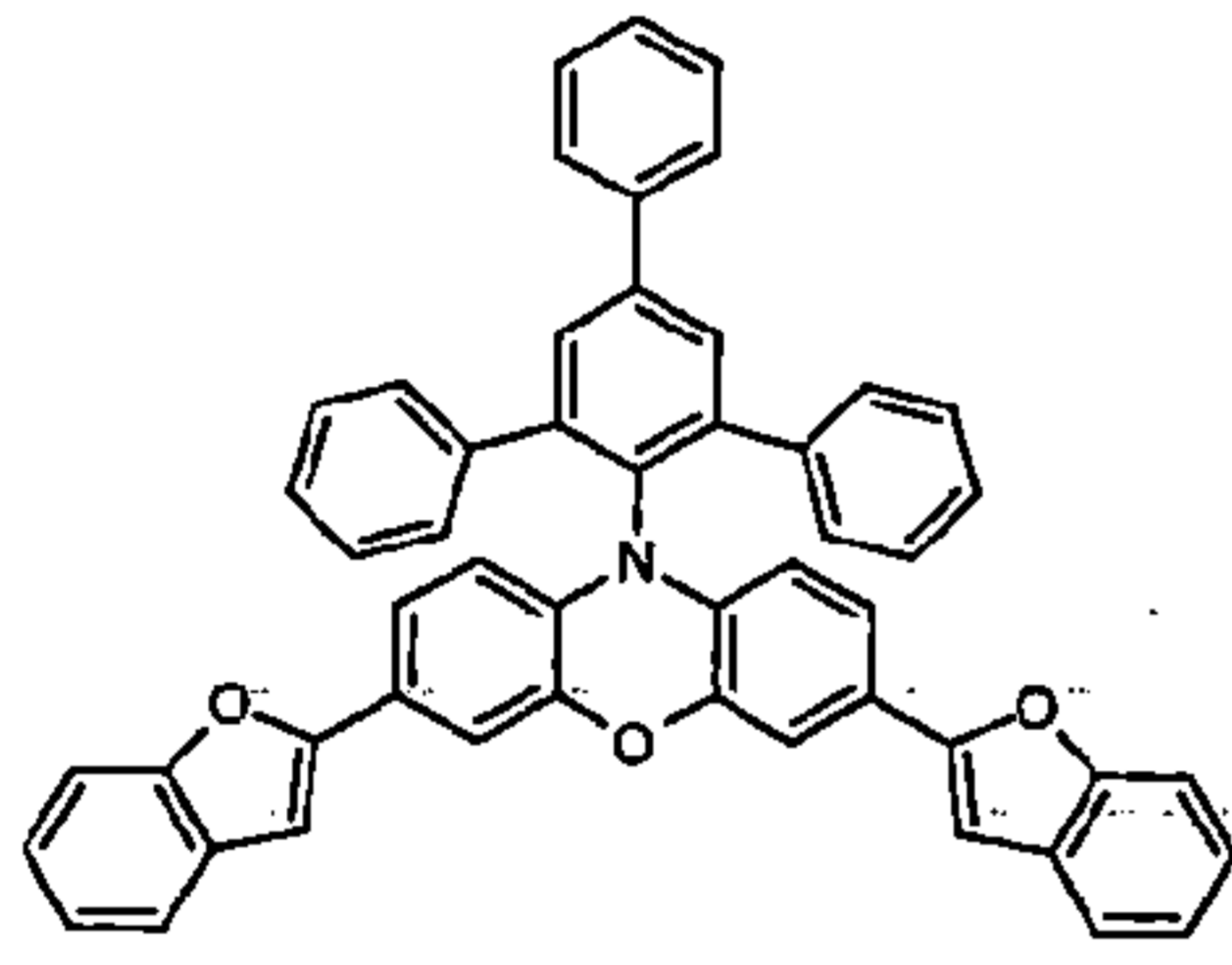
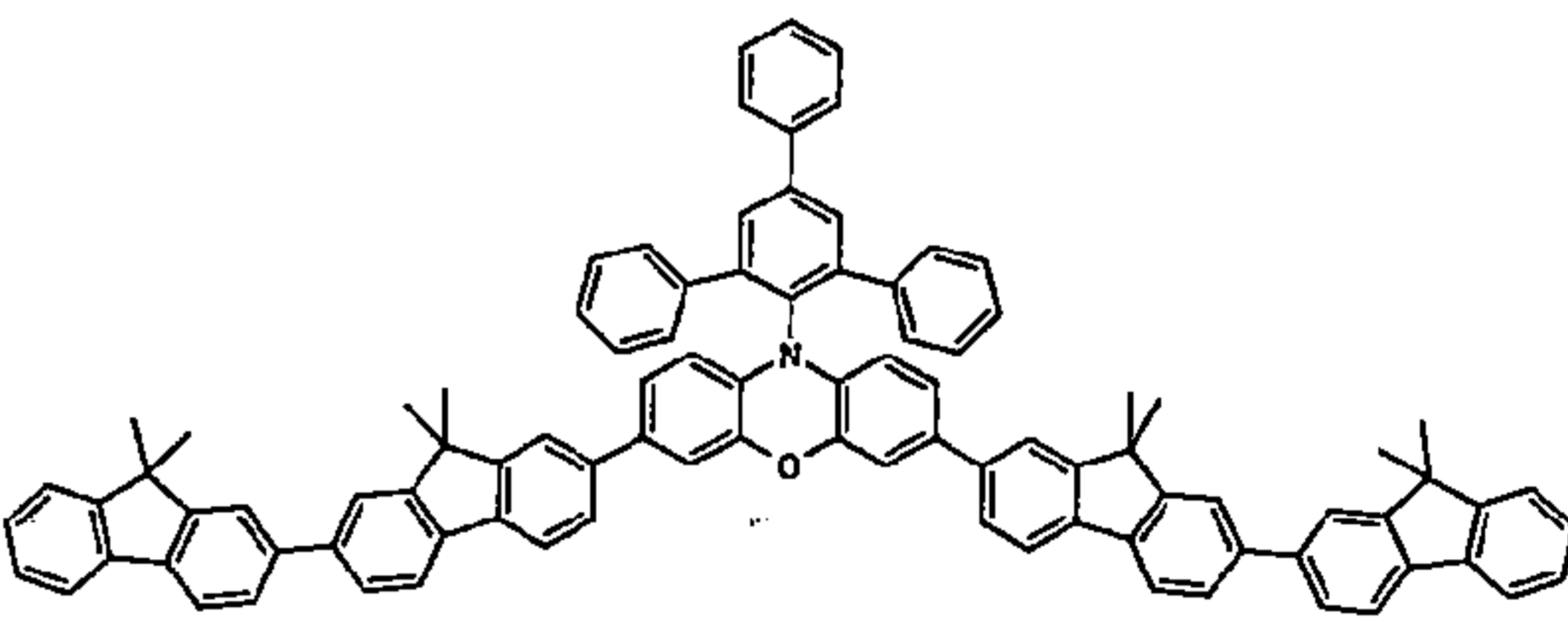
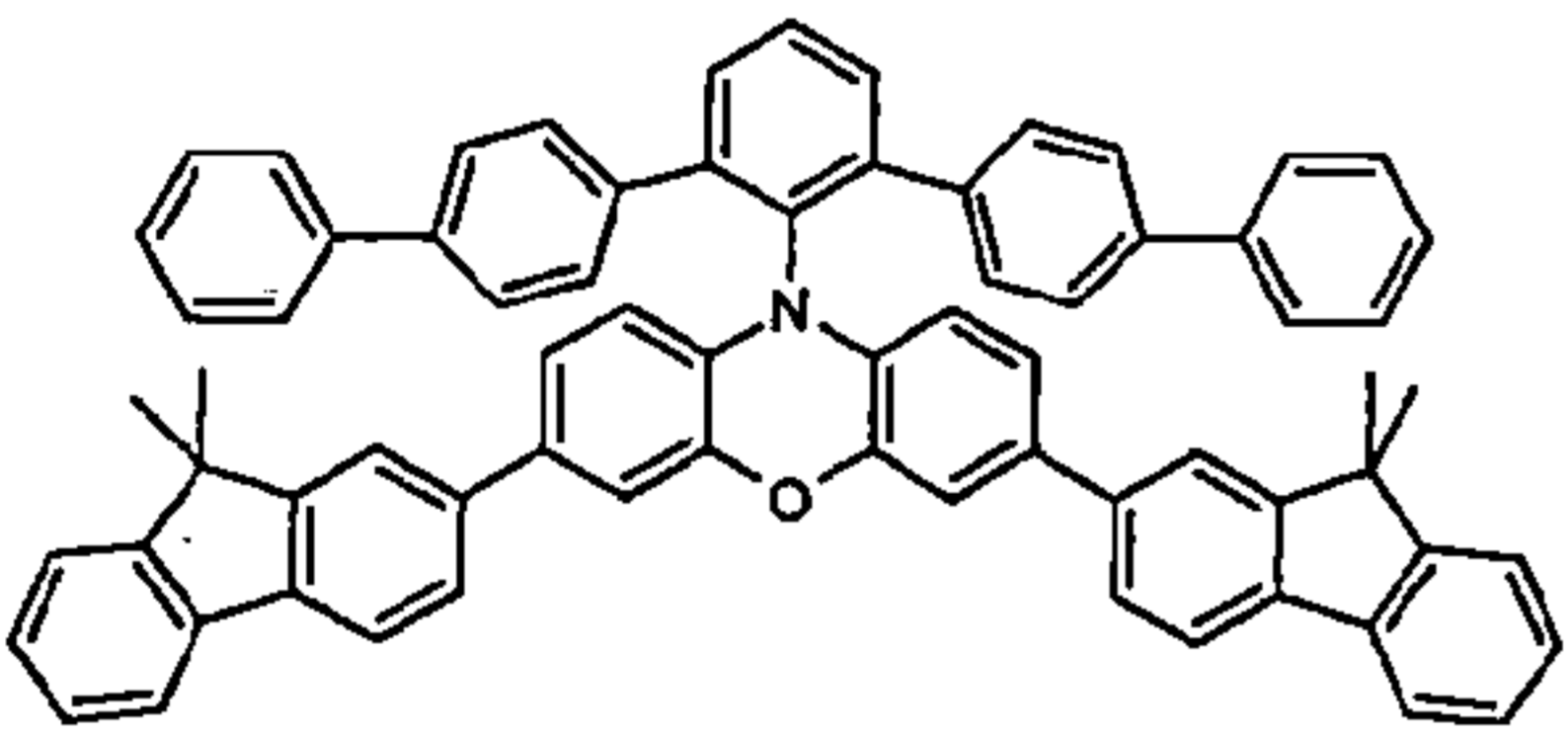
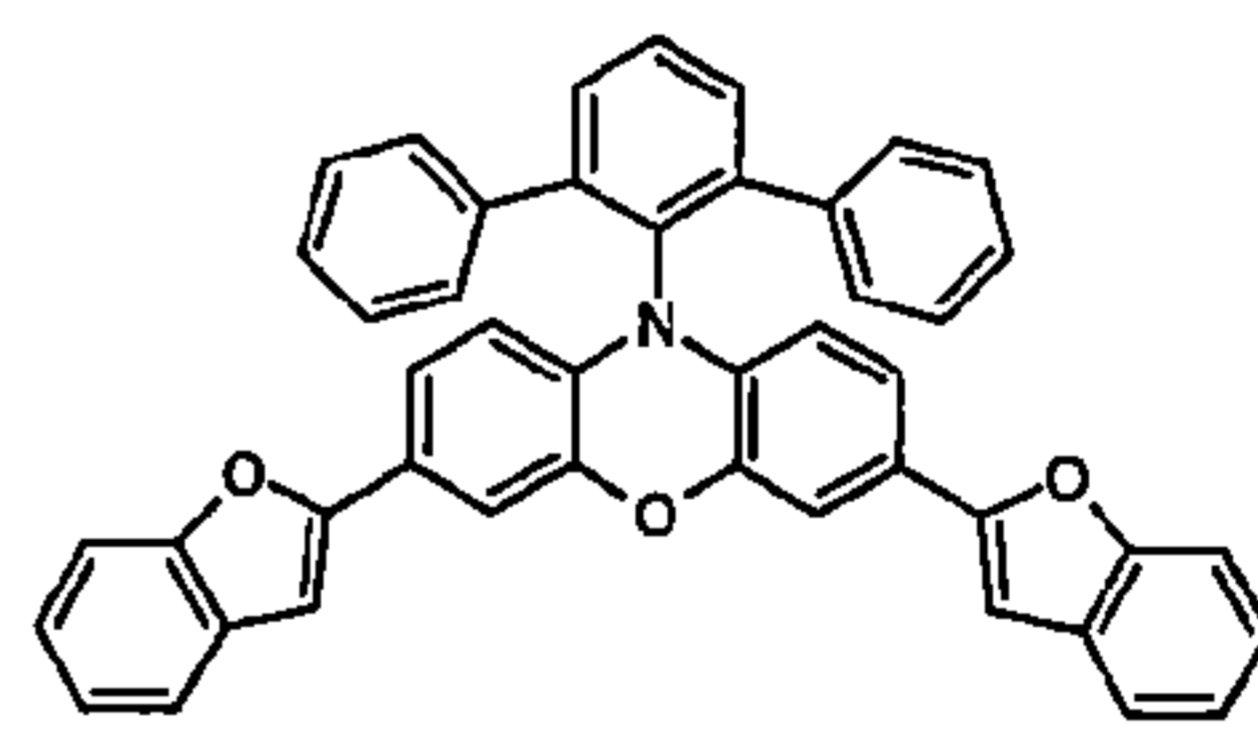
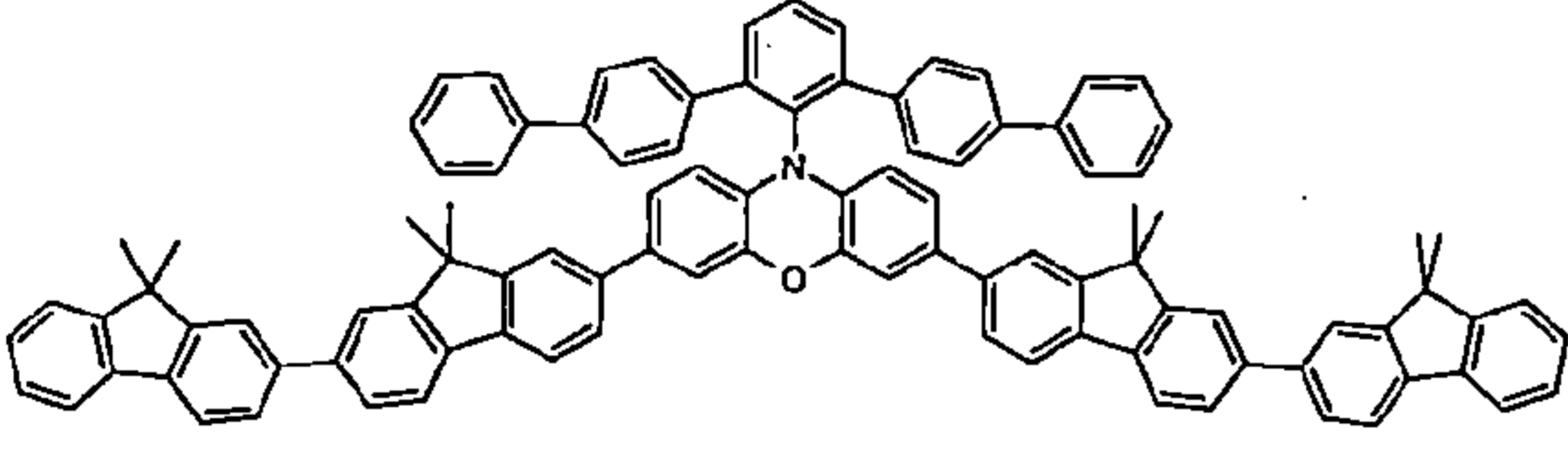
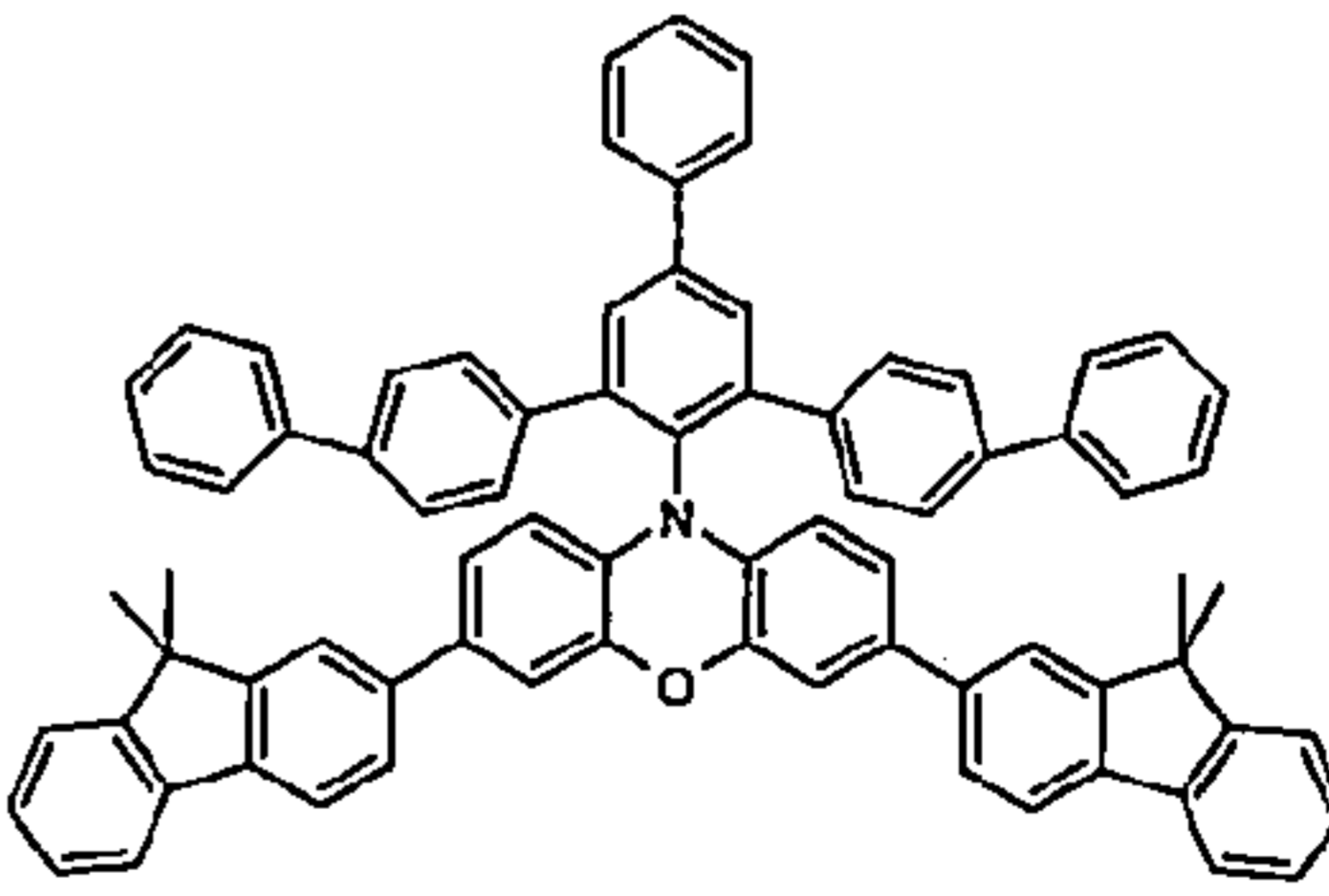
[0053] 根據本發明之適當化合物的例子係示下表內的化合物：

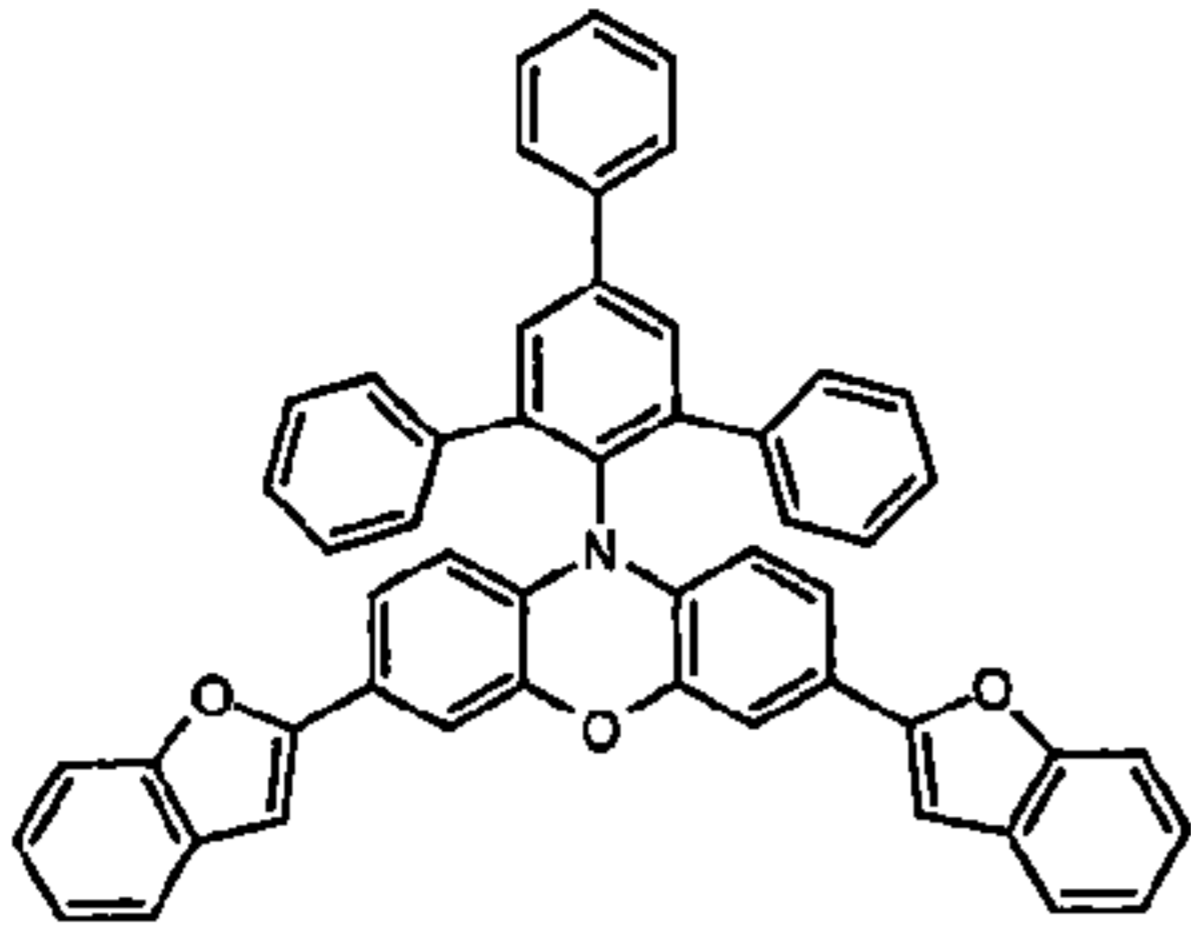
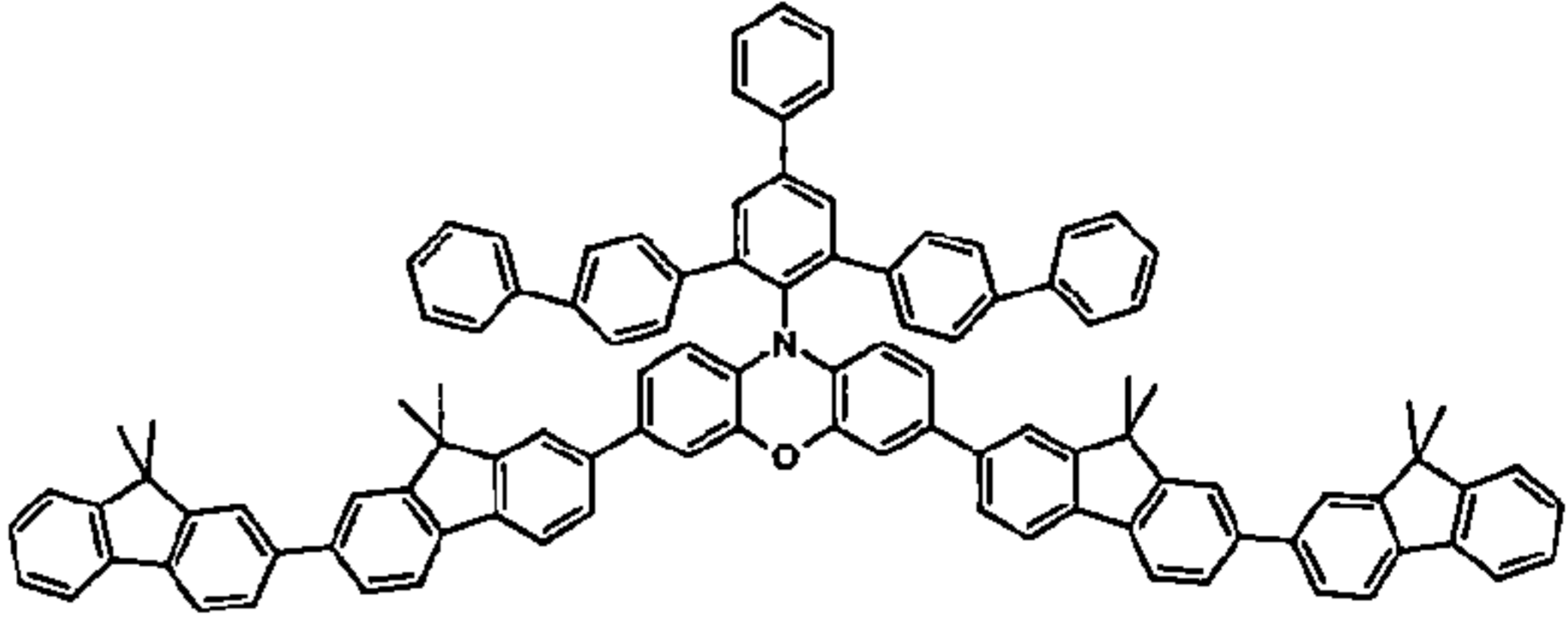
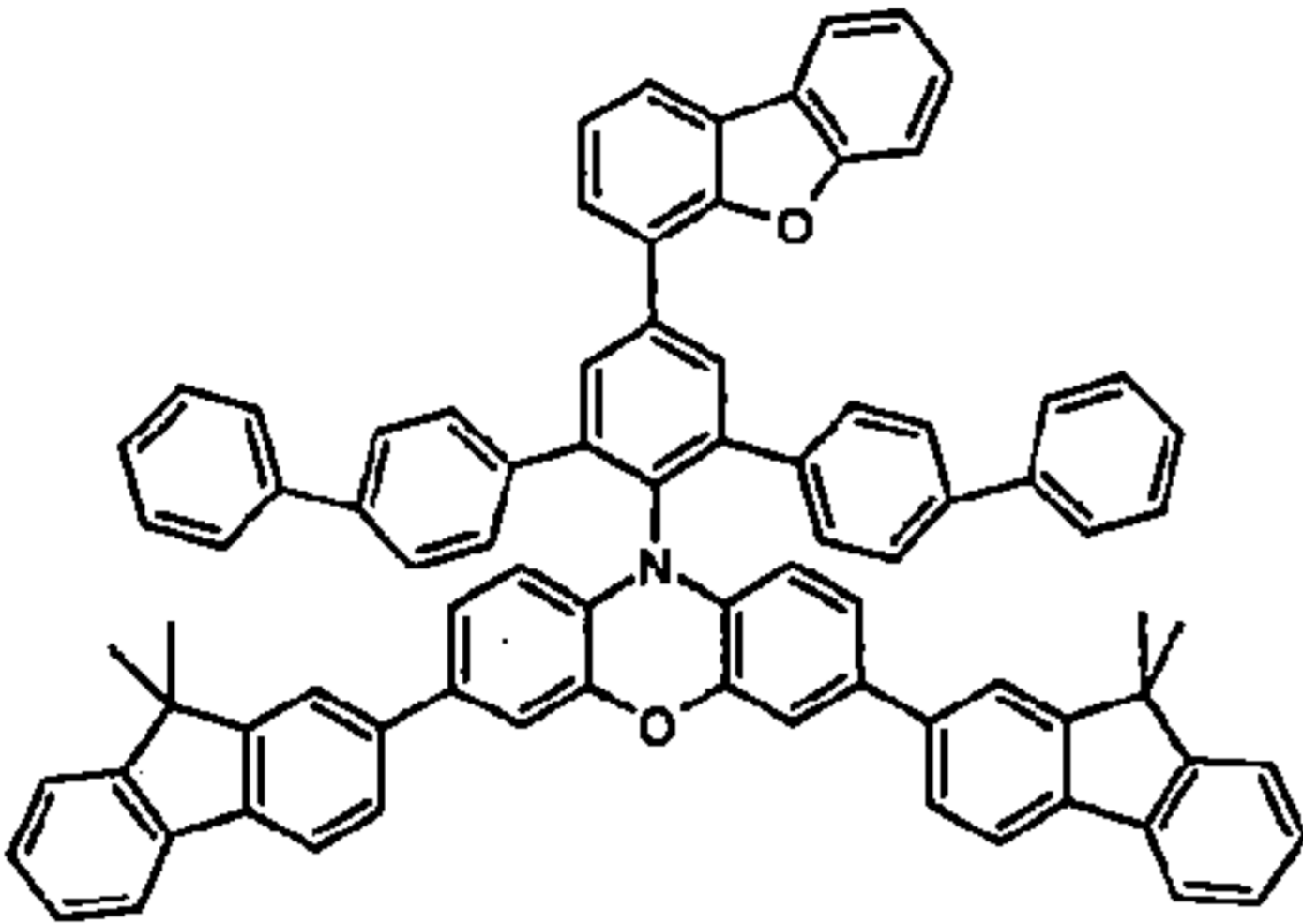
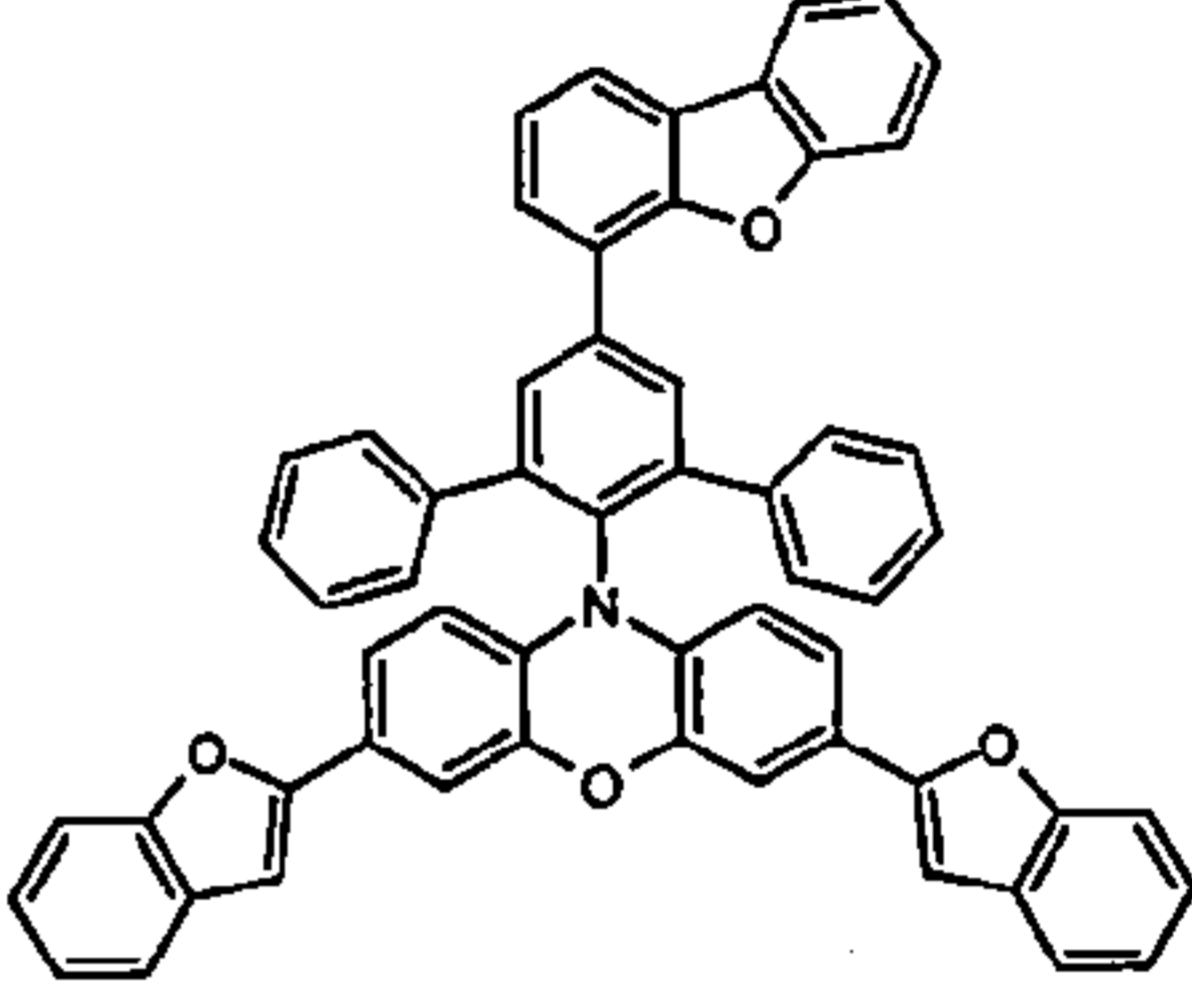
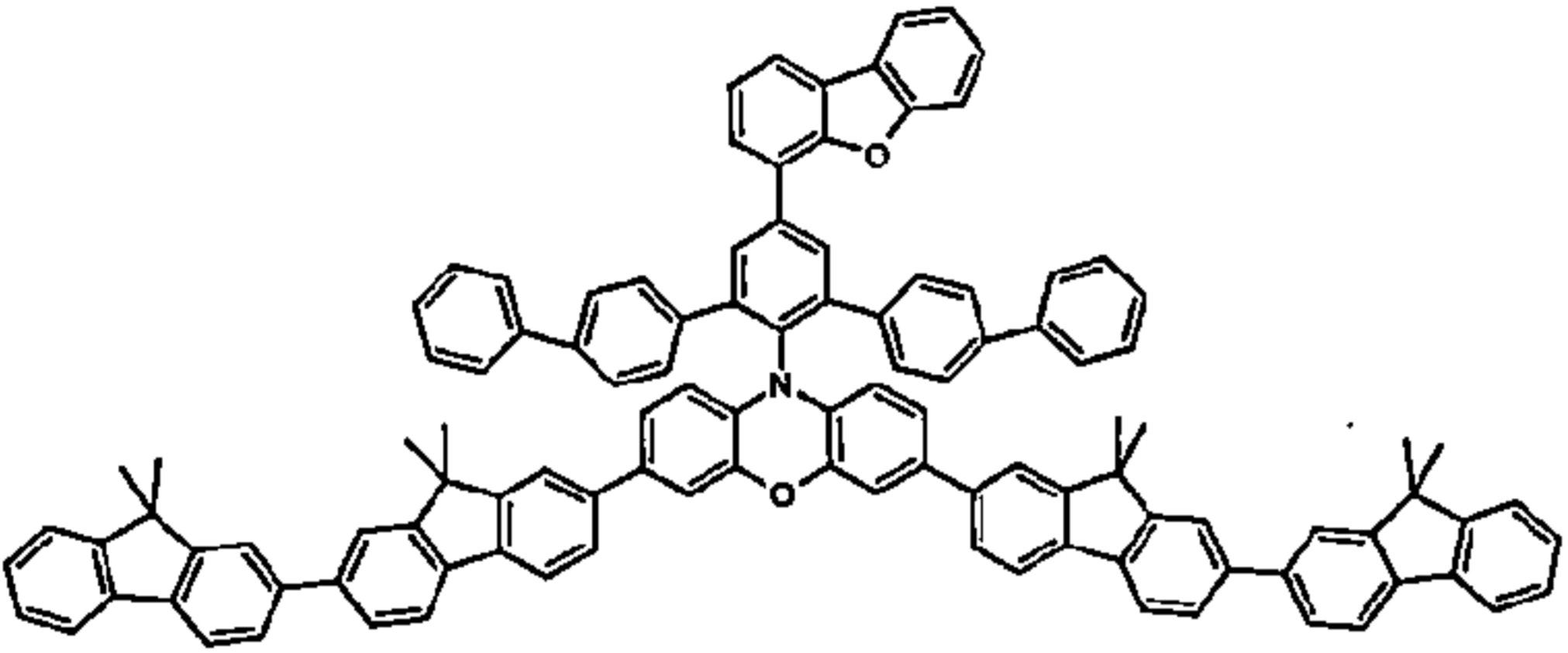
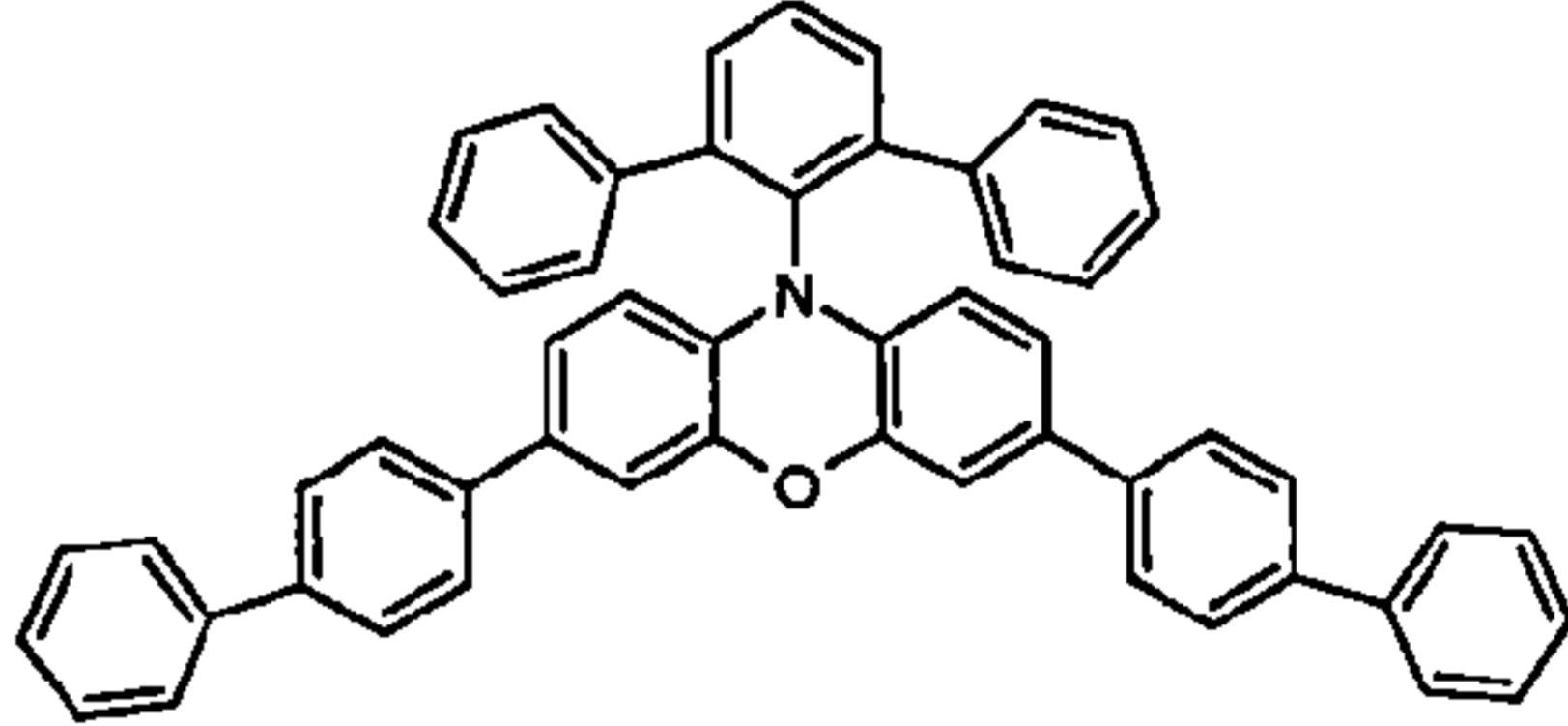
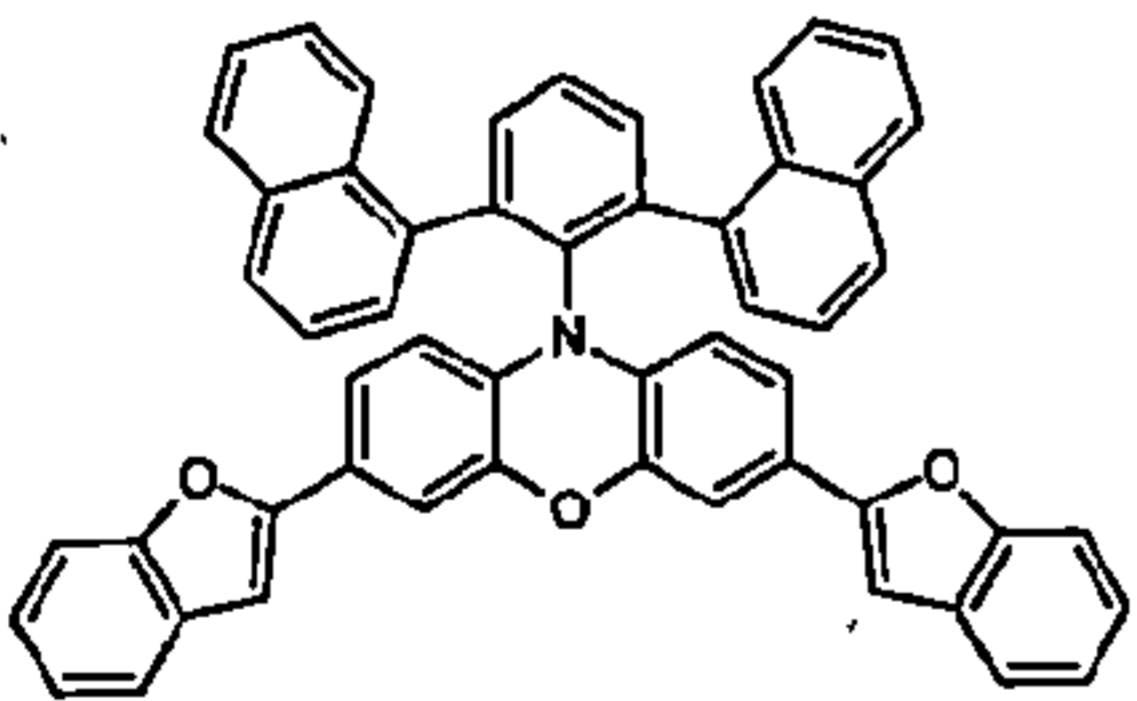
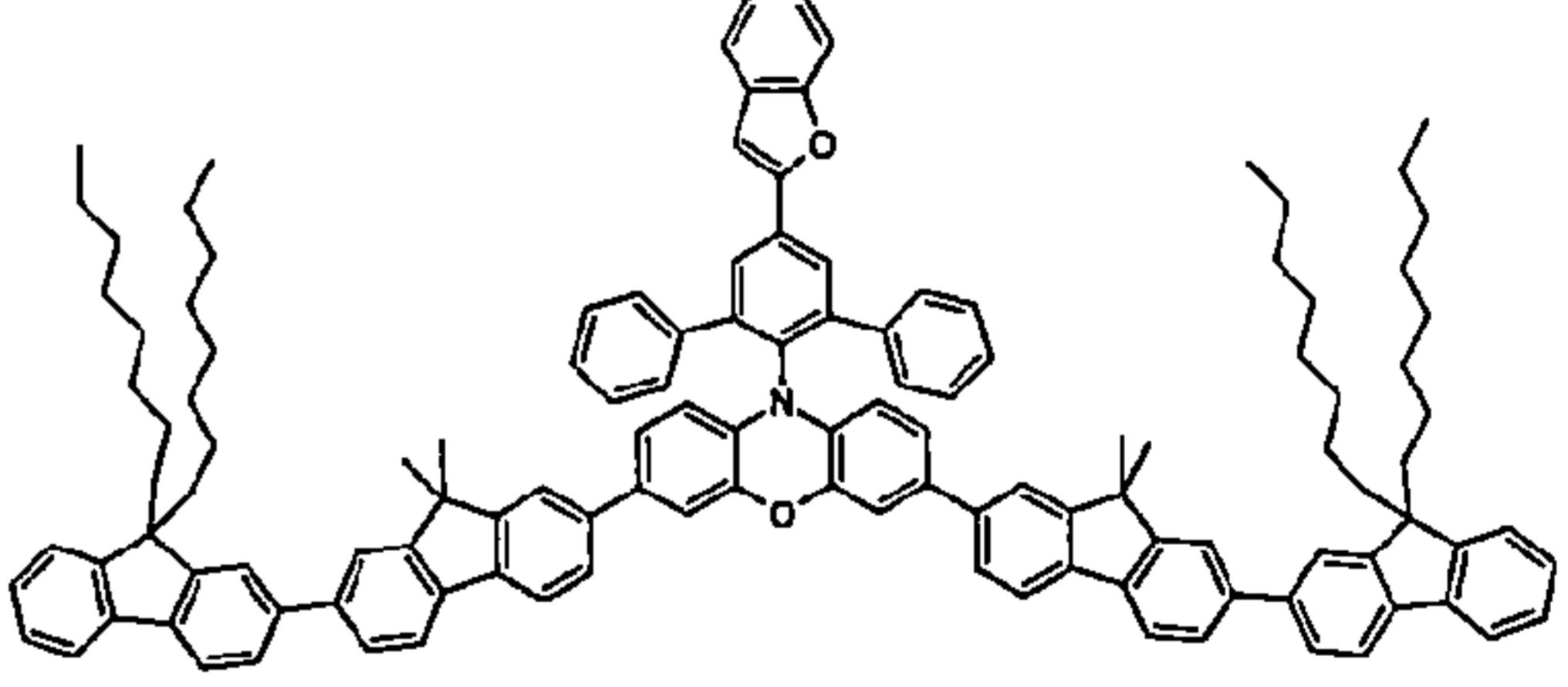
	
1	2
	
3	4
	
5	6
	
7	8

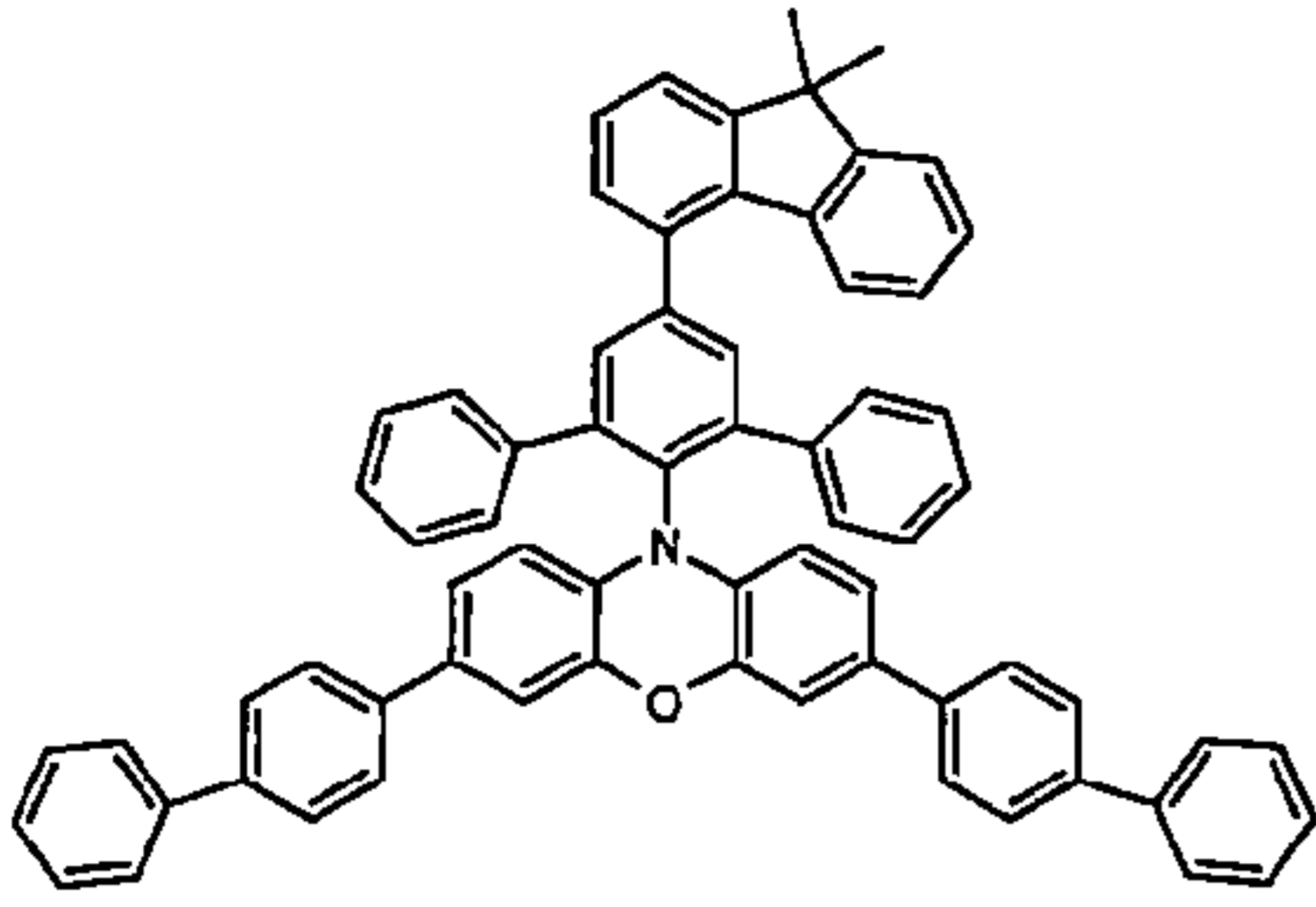
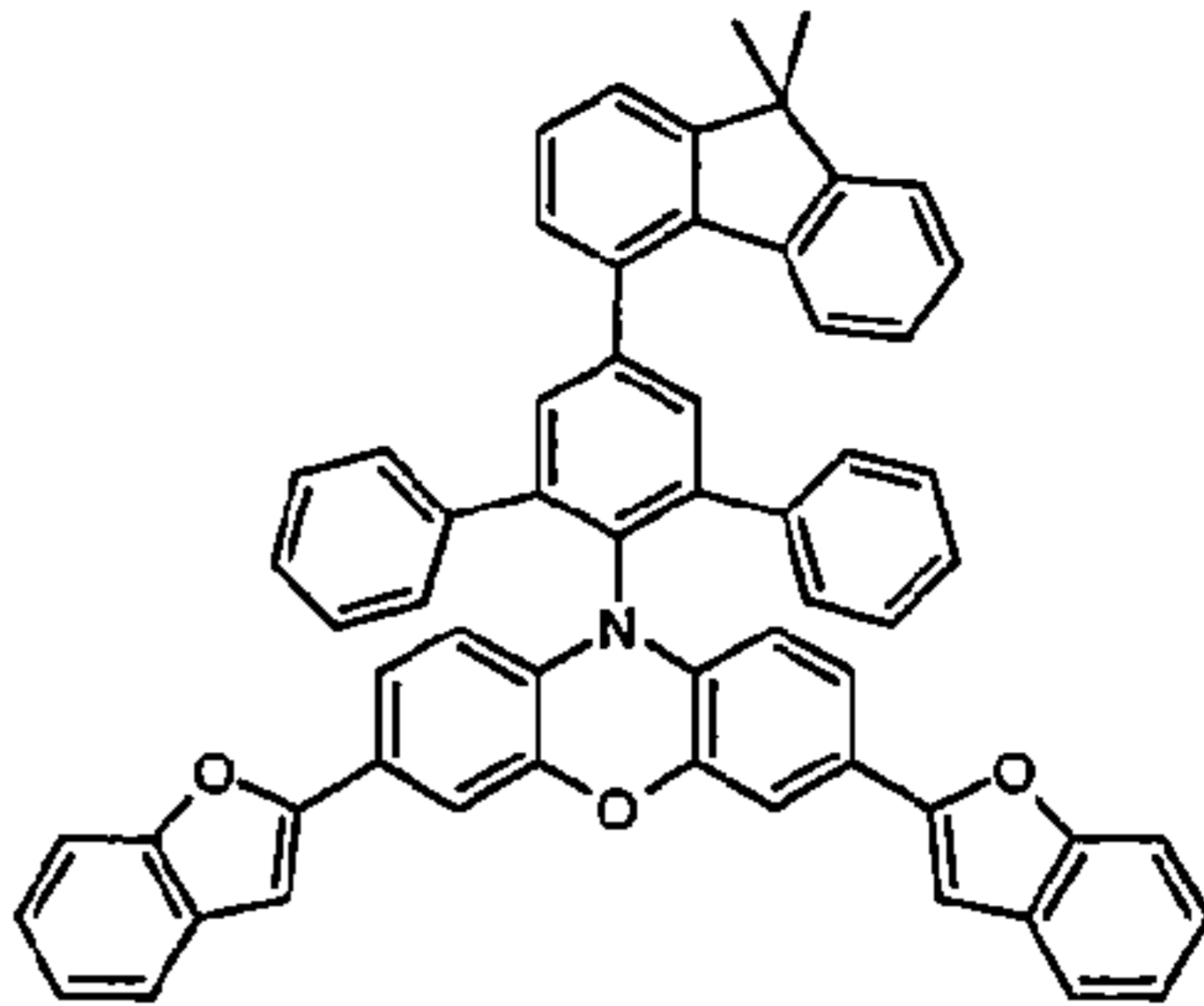
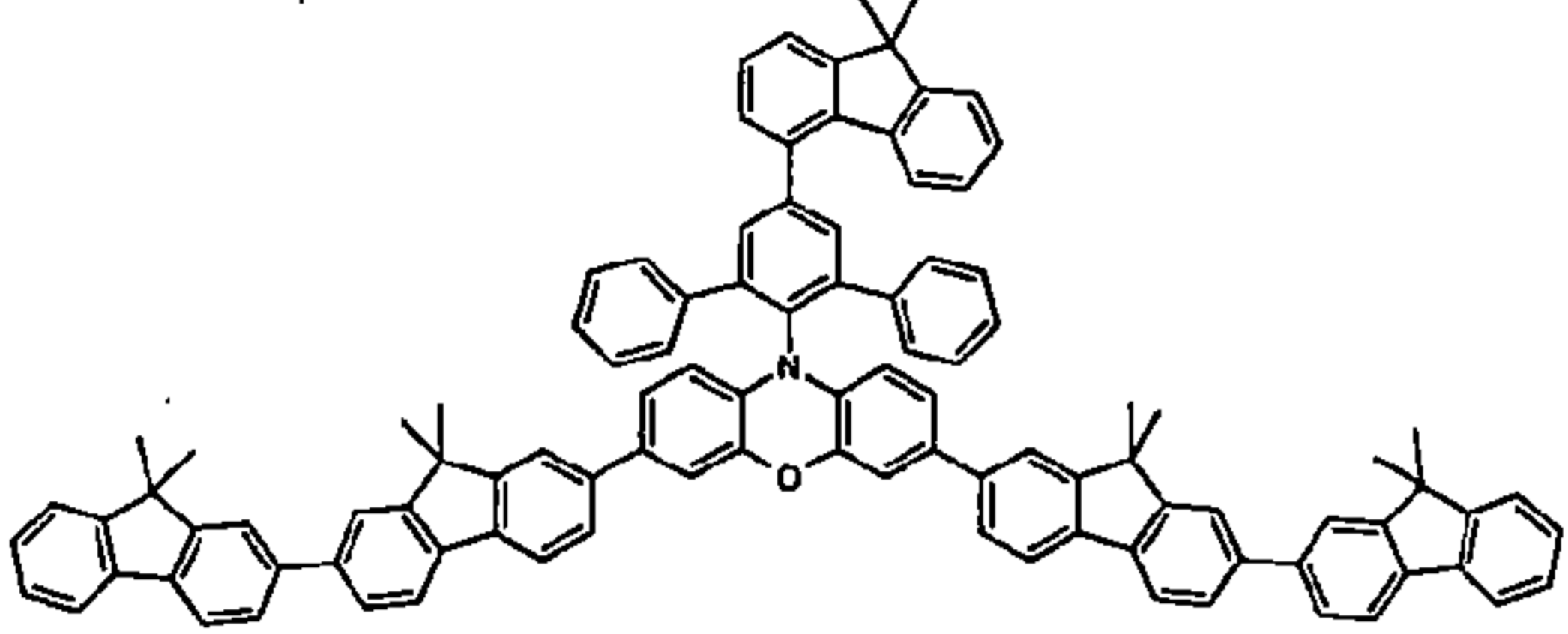
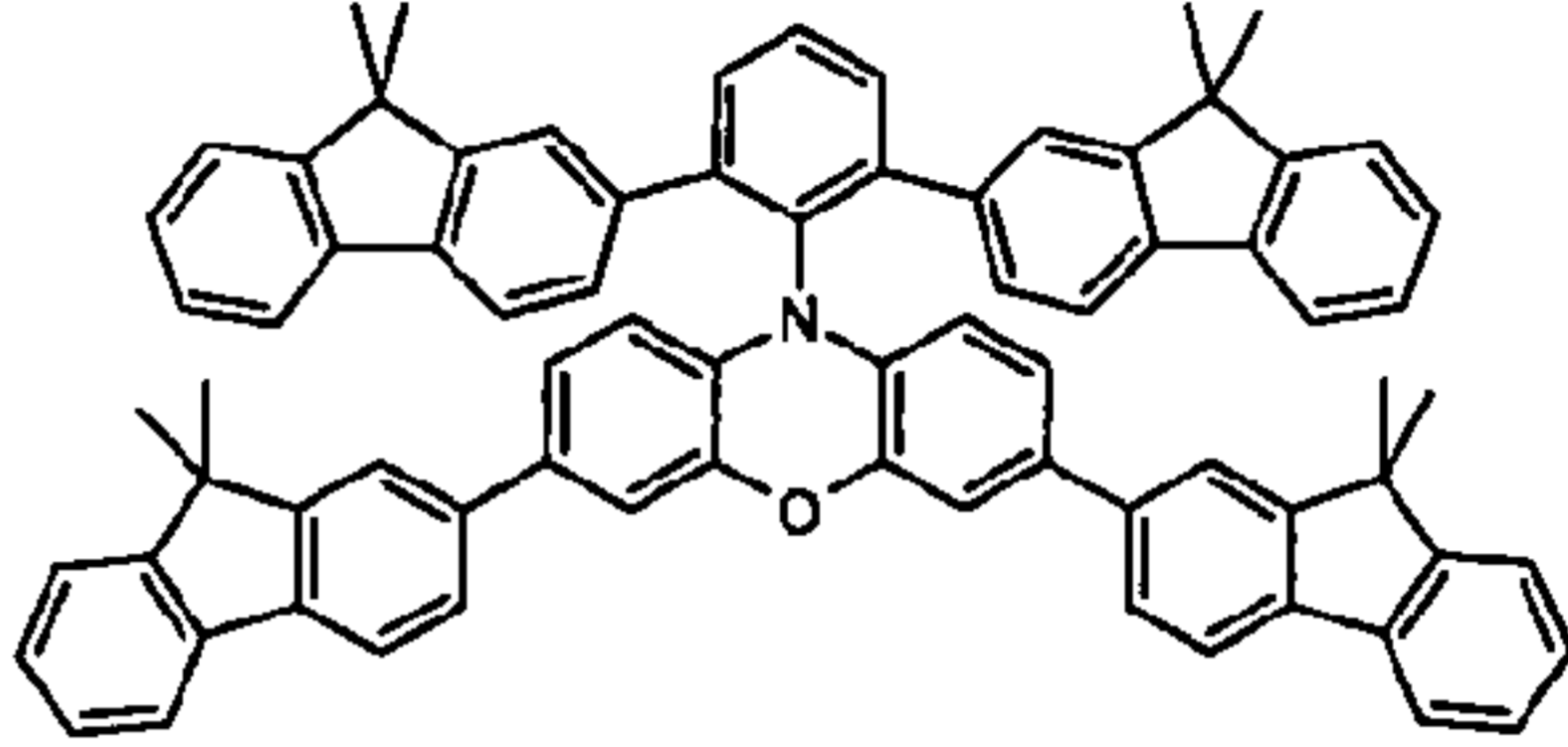
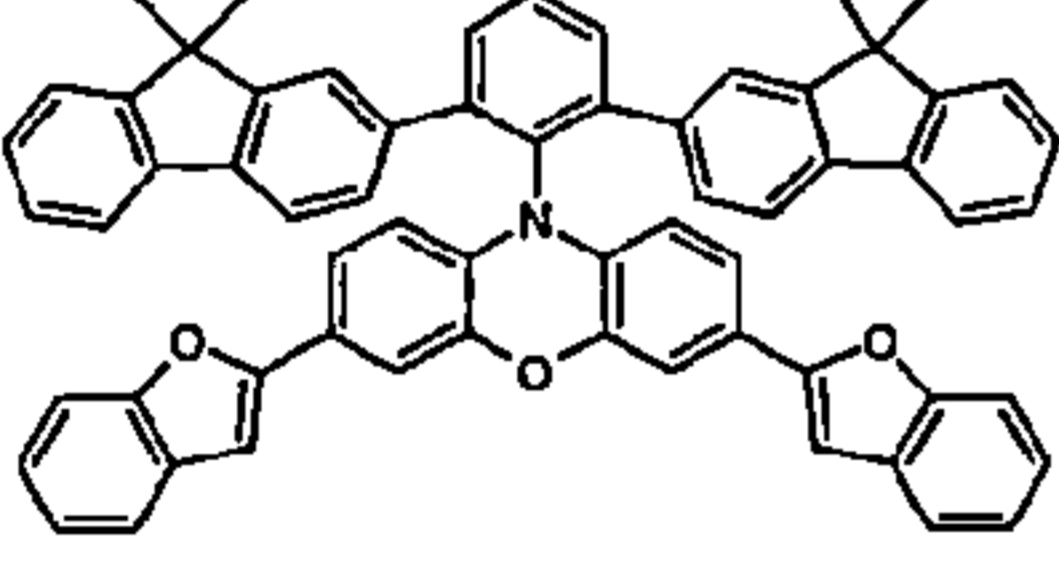
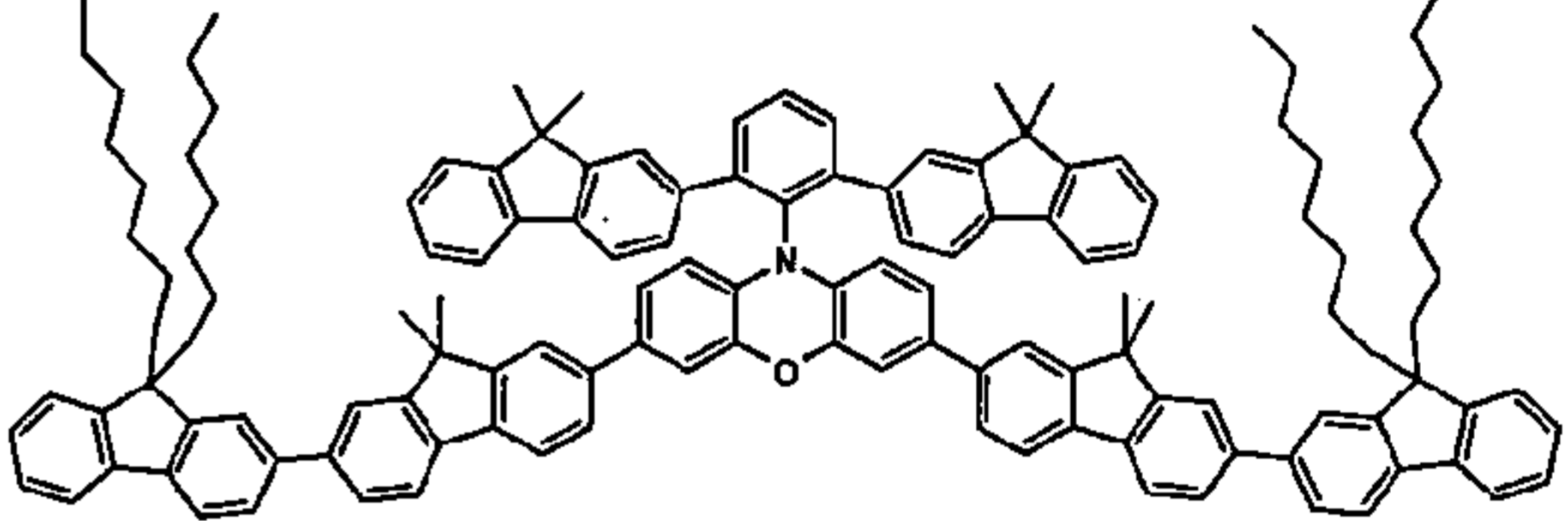
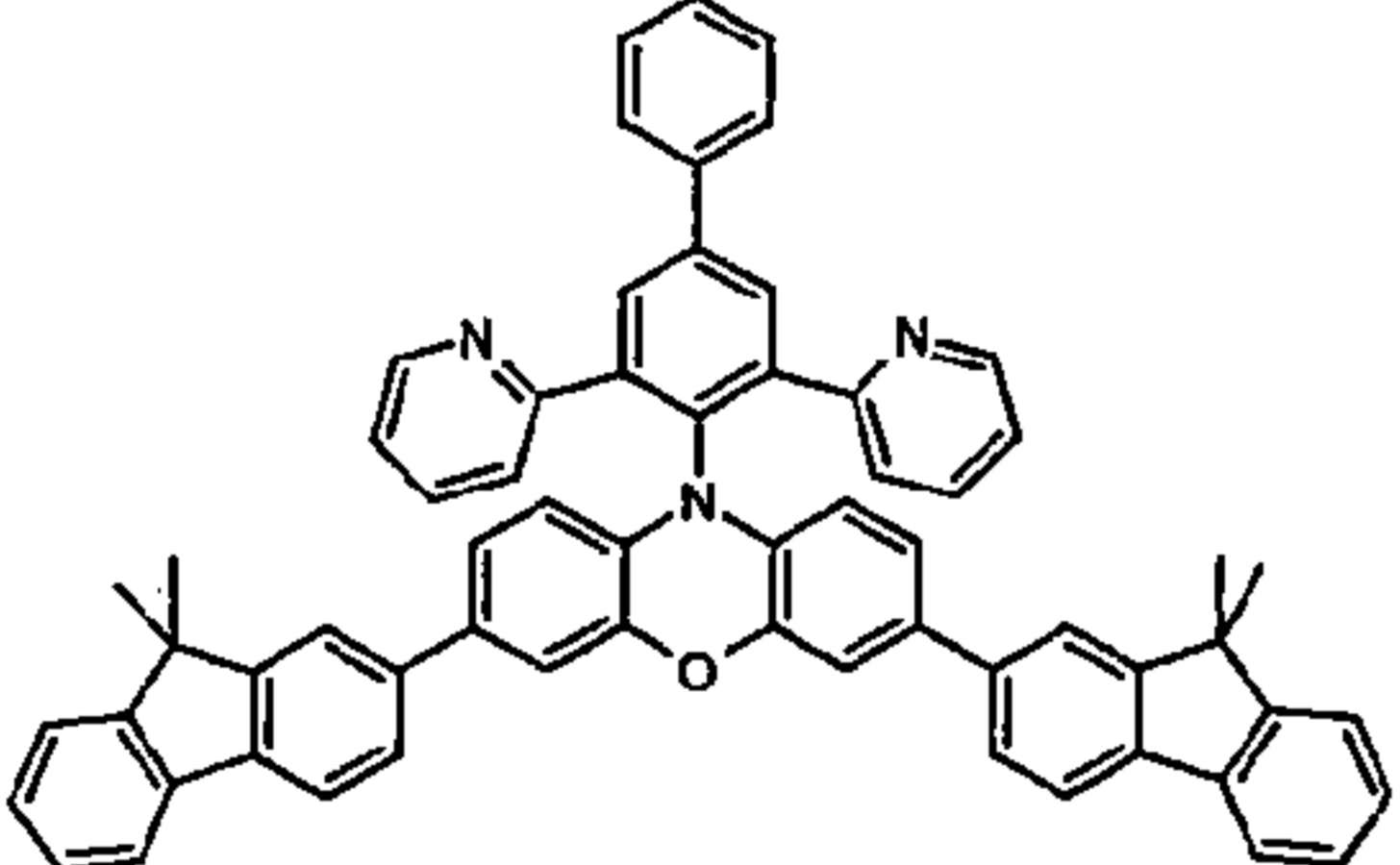
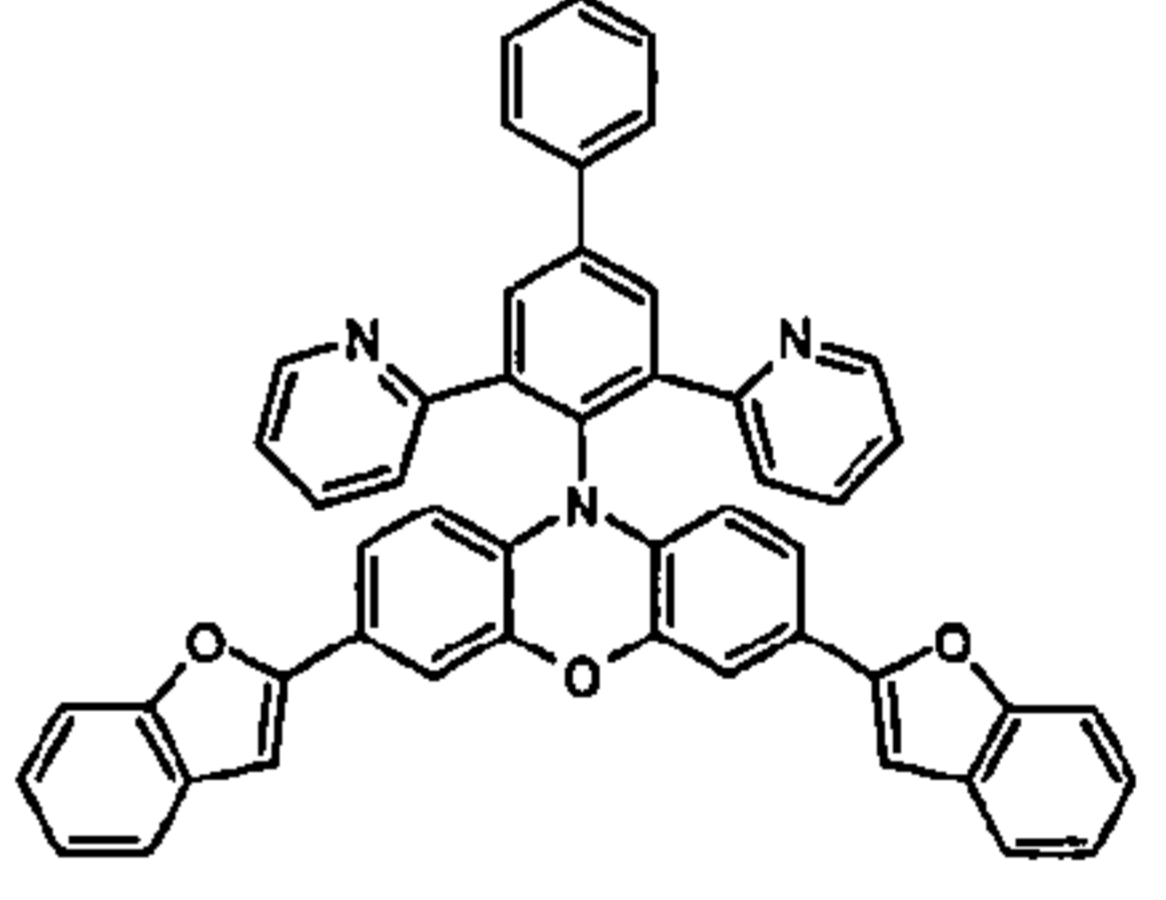
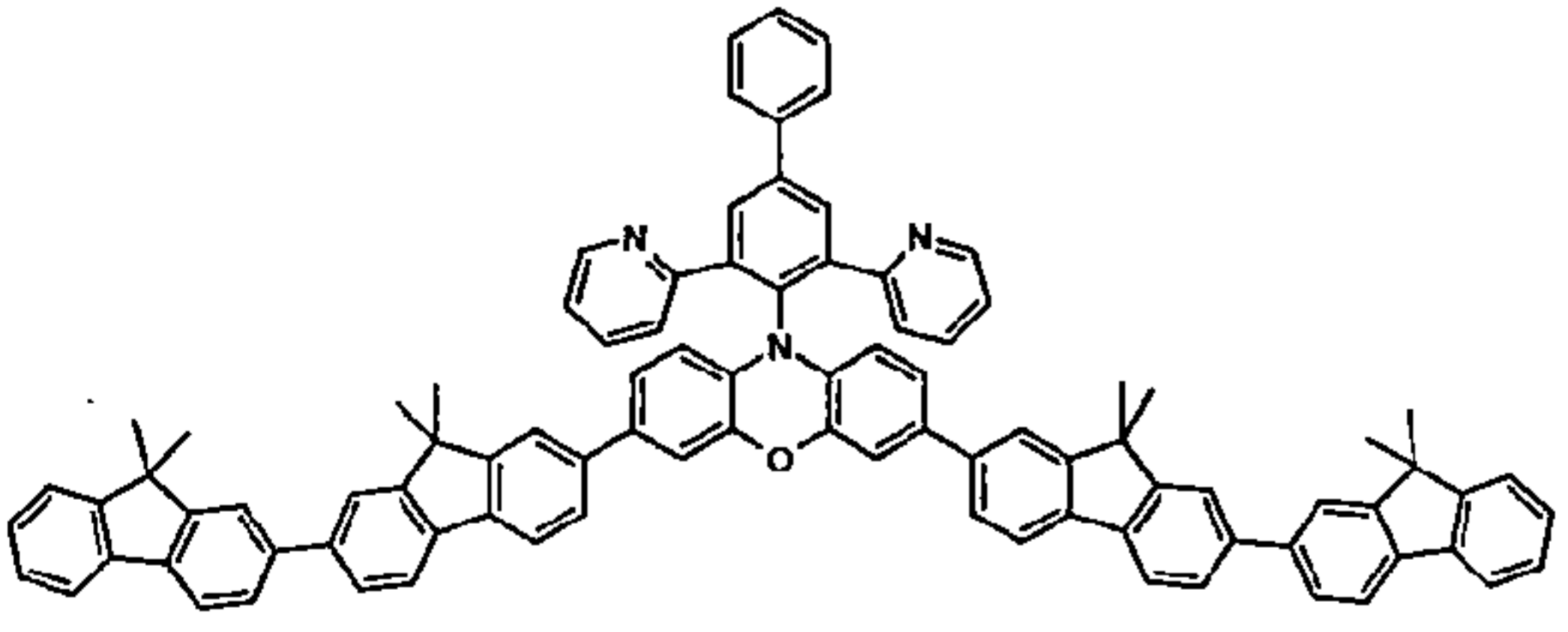
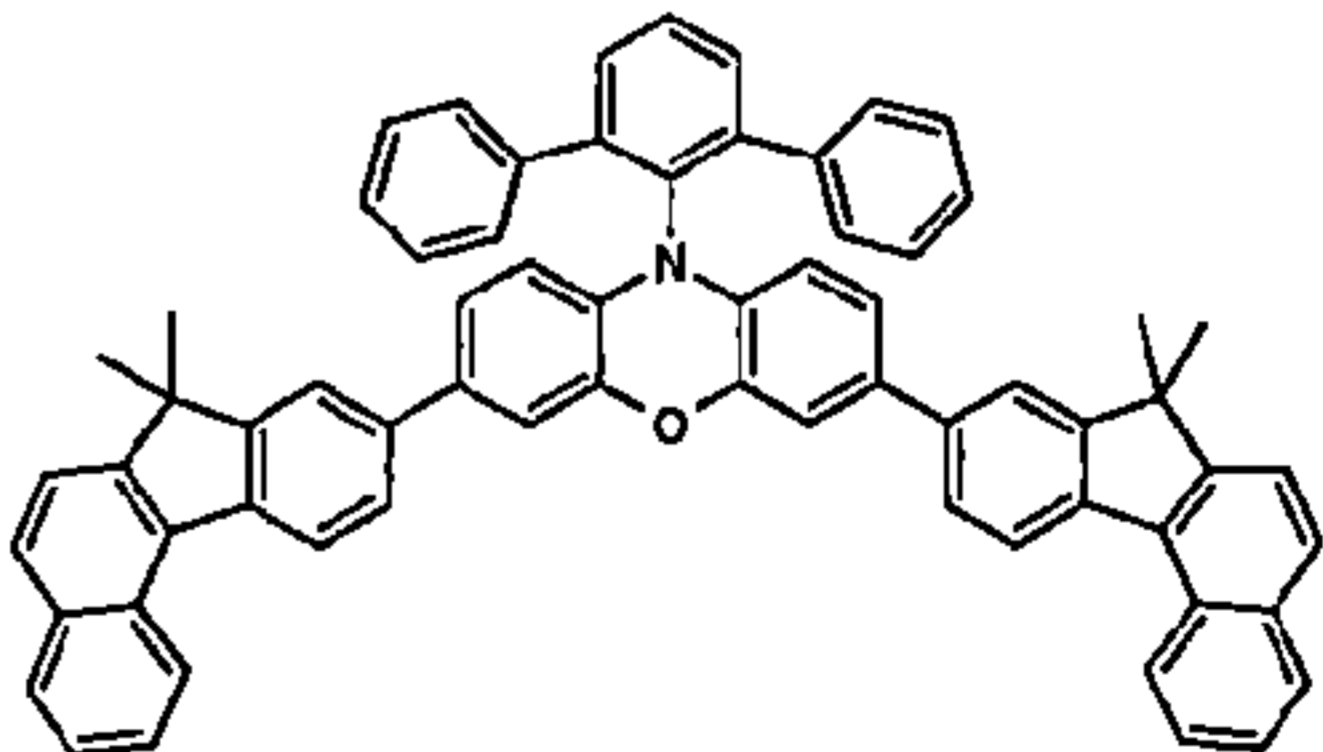
	
9	10
	
11	12
	
13	14
	
15	16

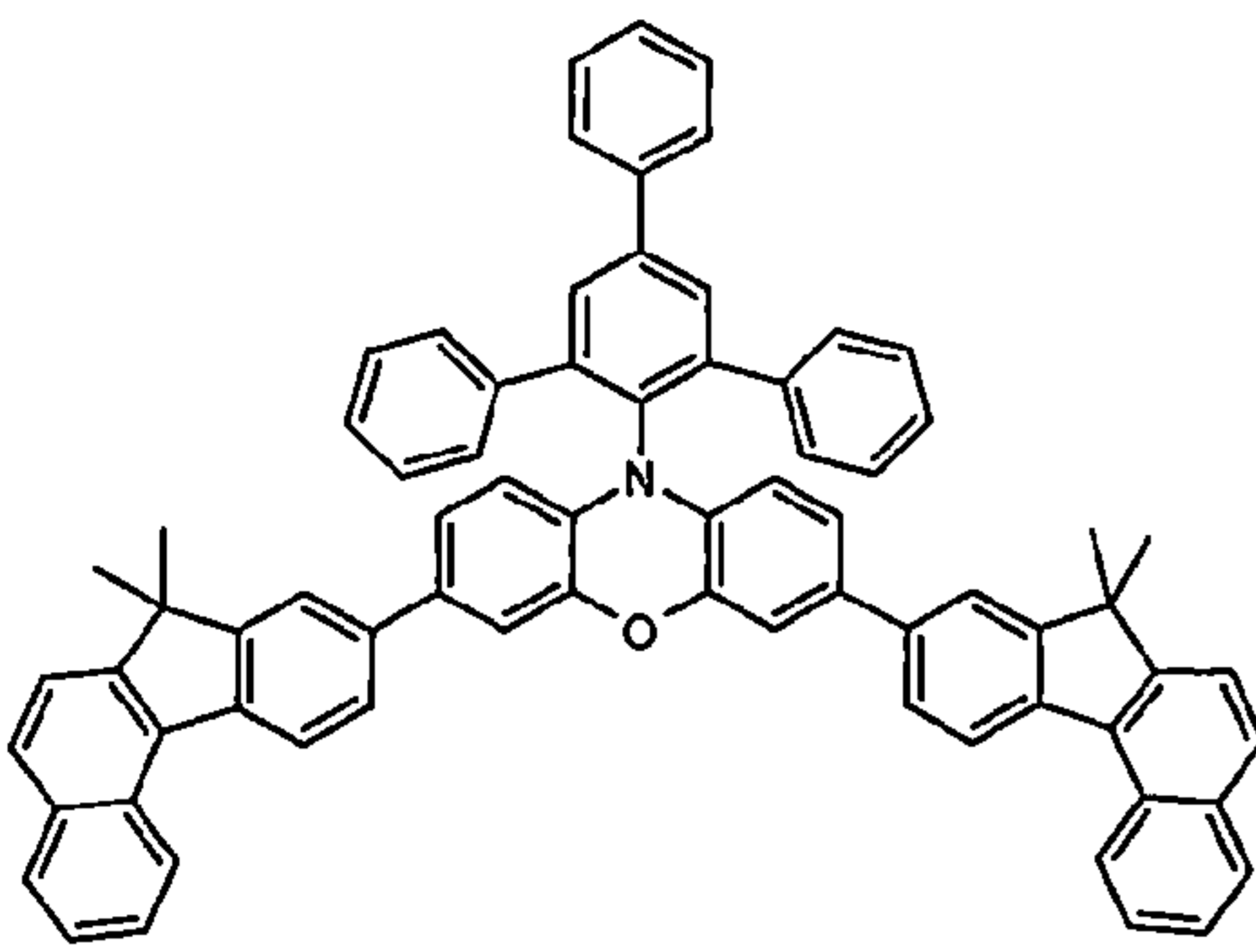
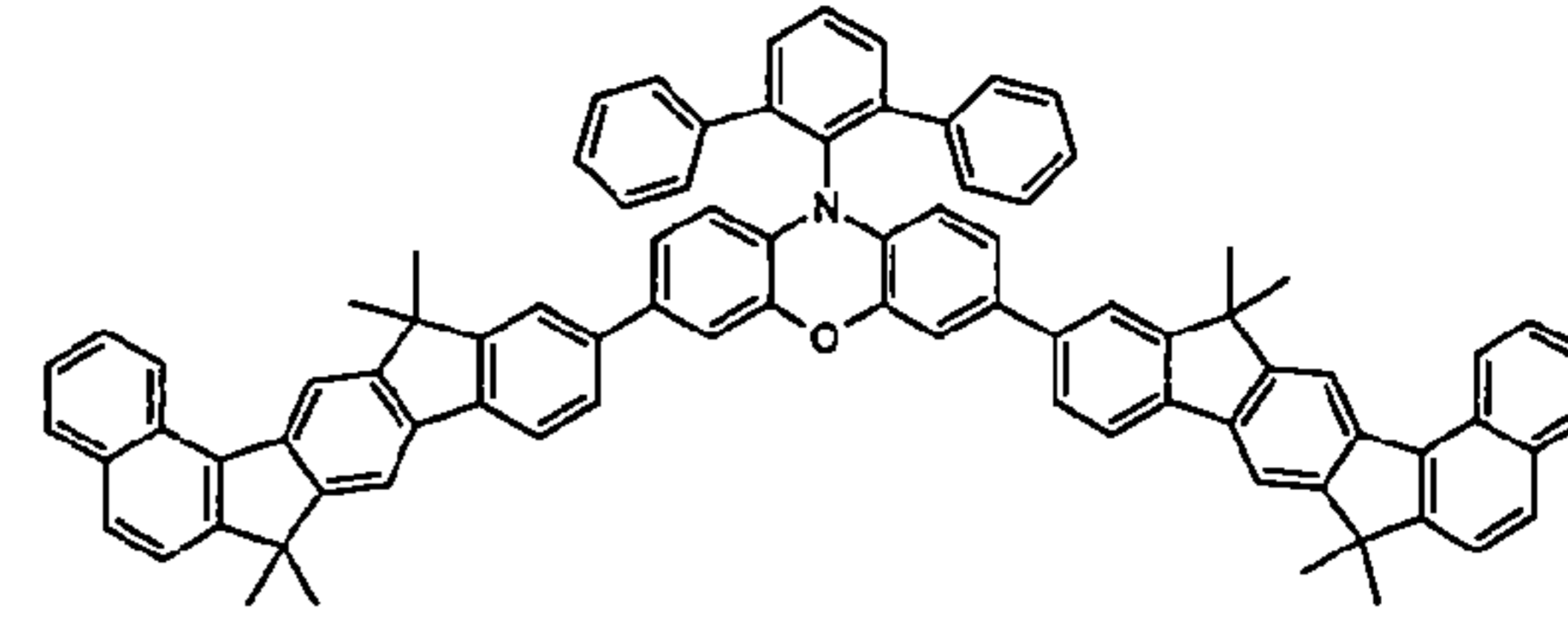
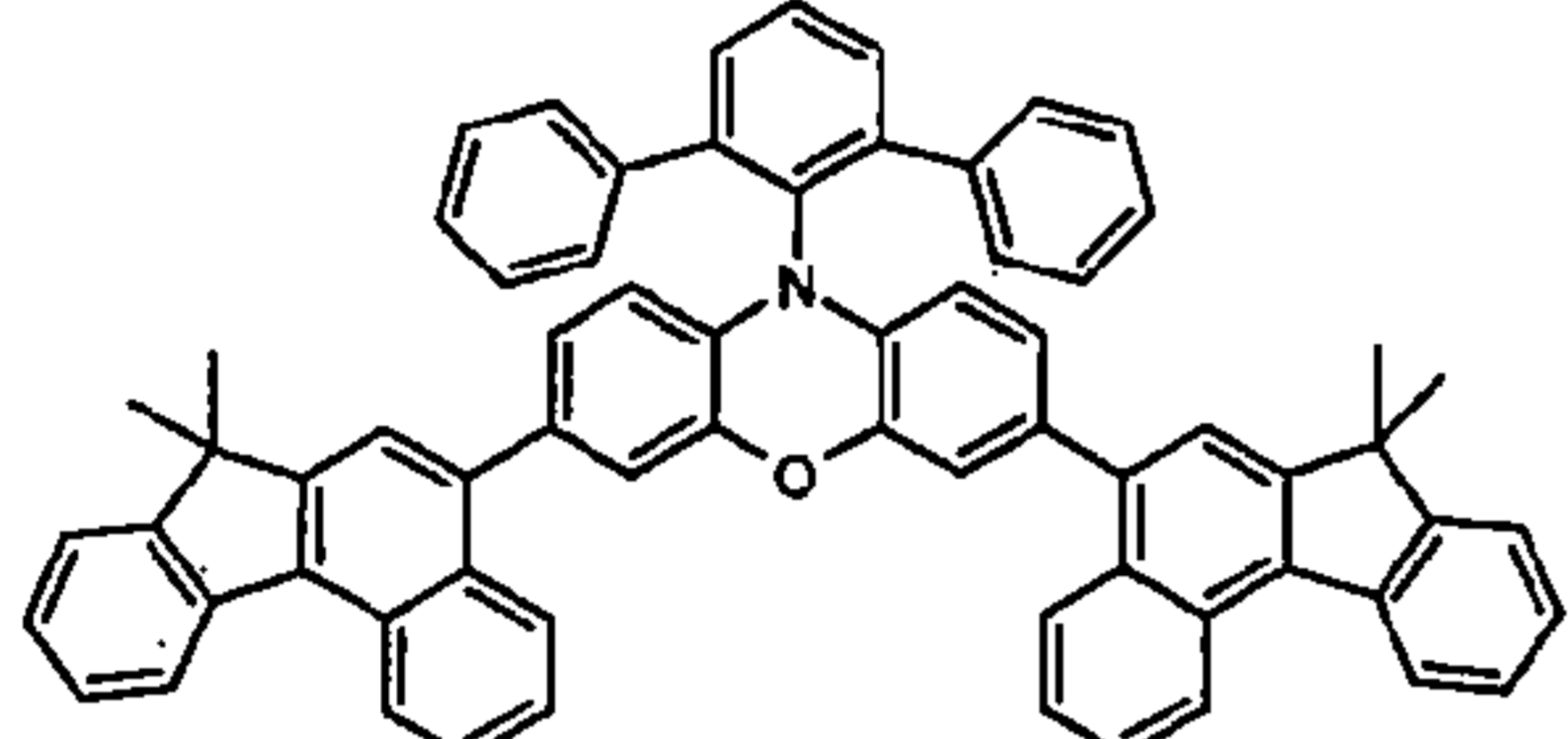
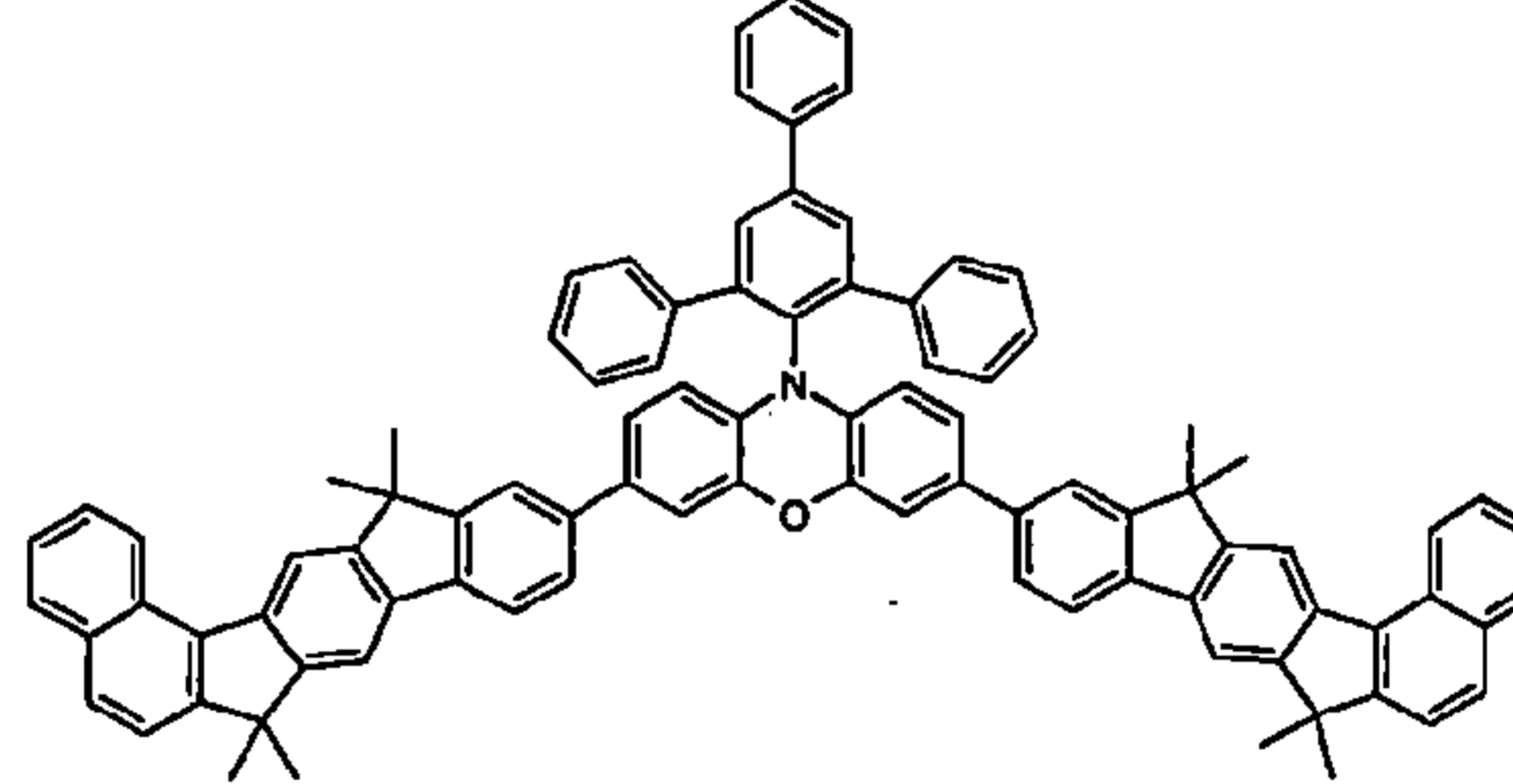
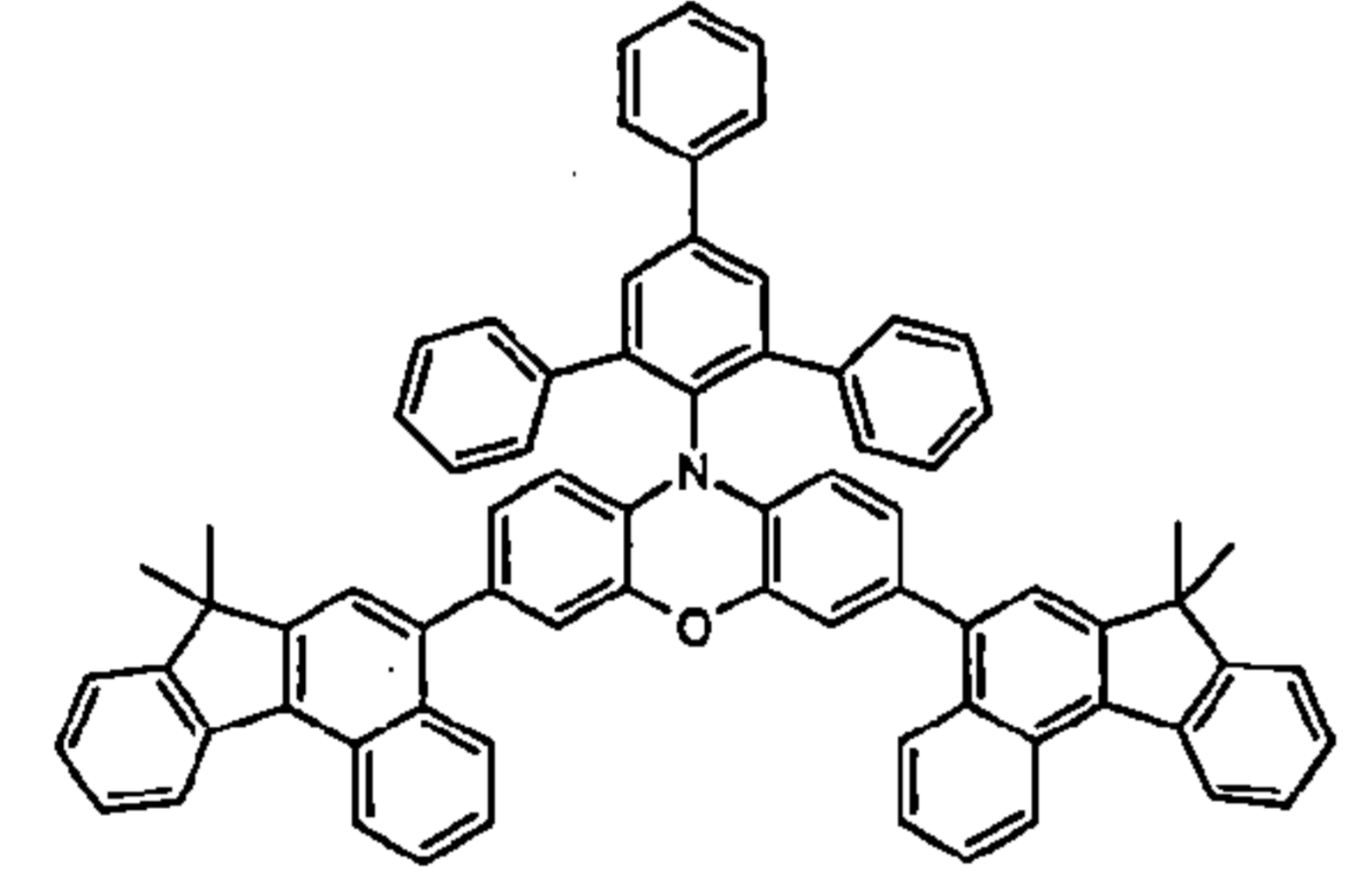
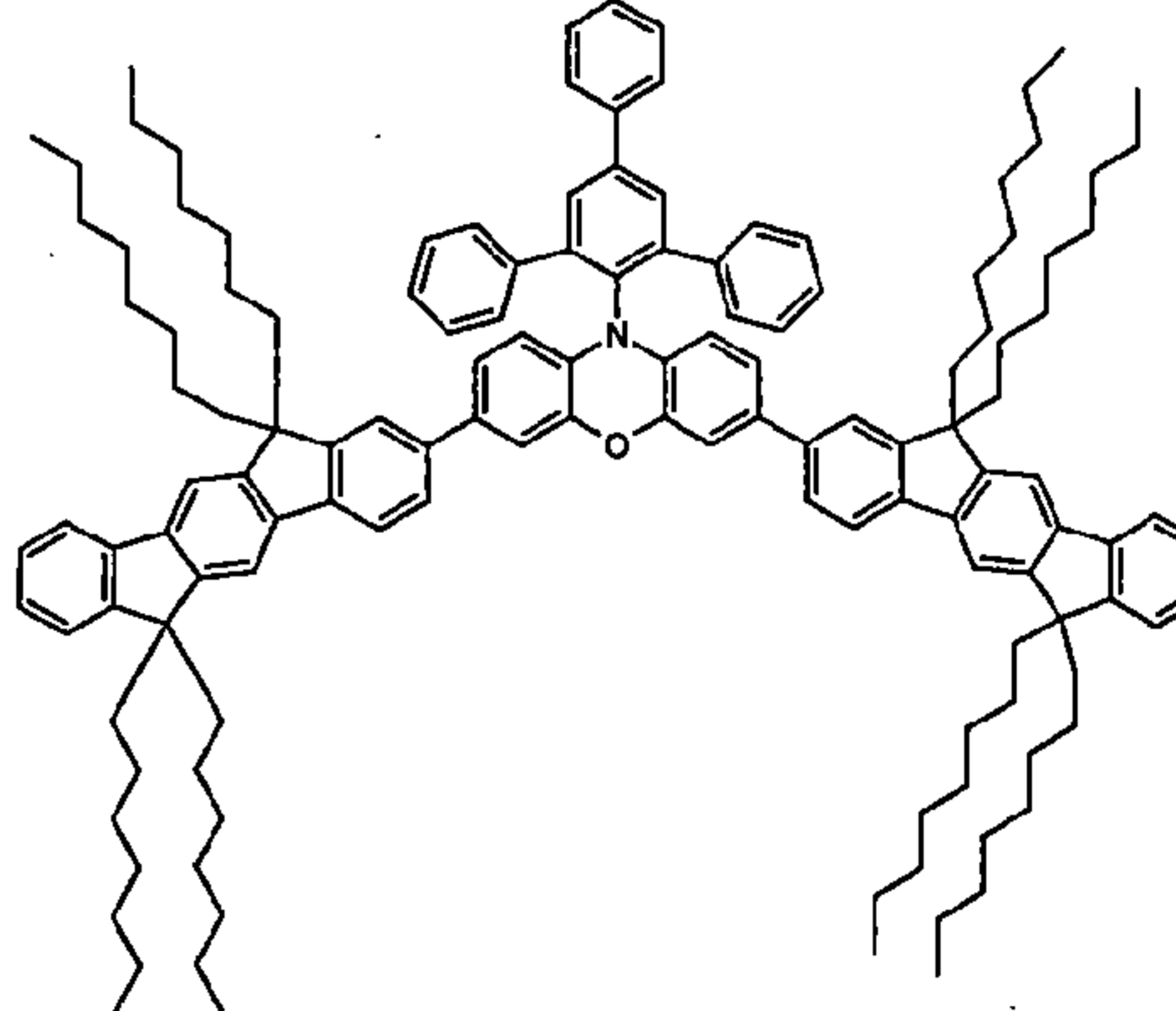


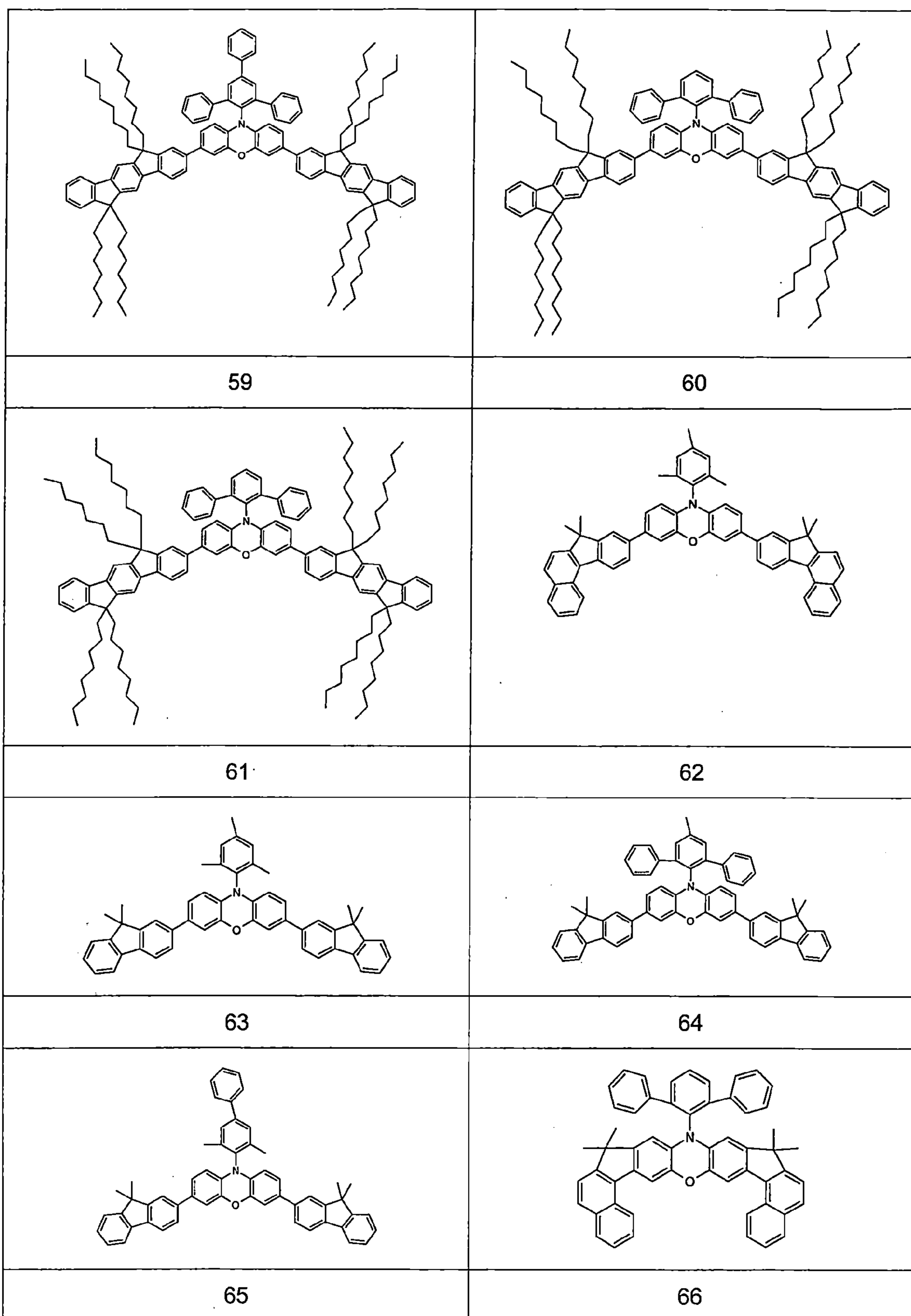
	
17	18
	
19	20
	
21	22
	
23	24

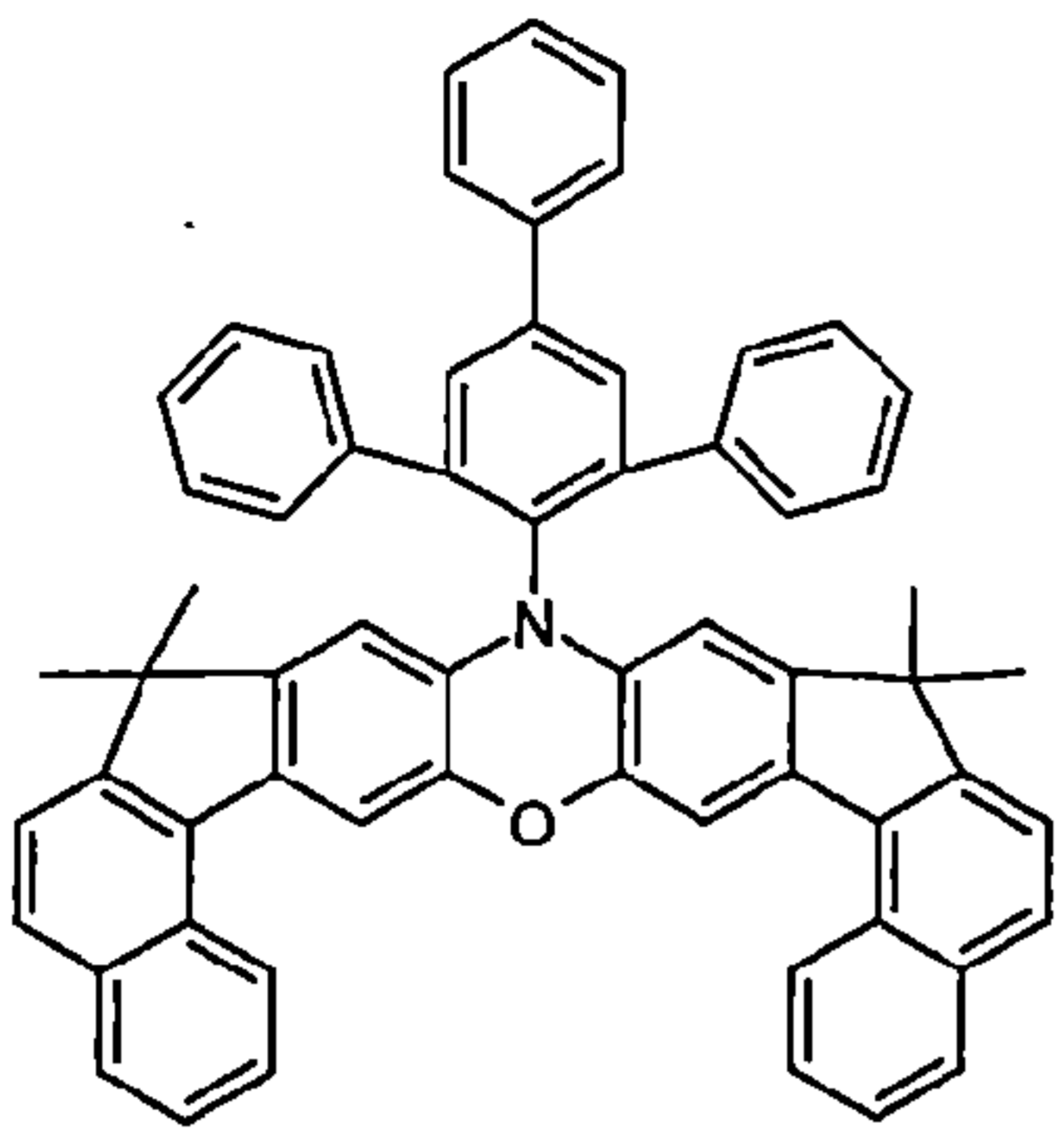
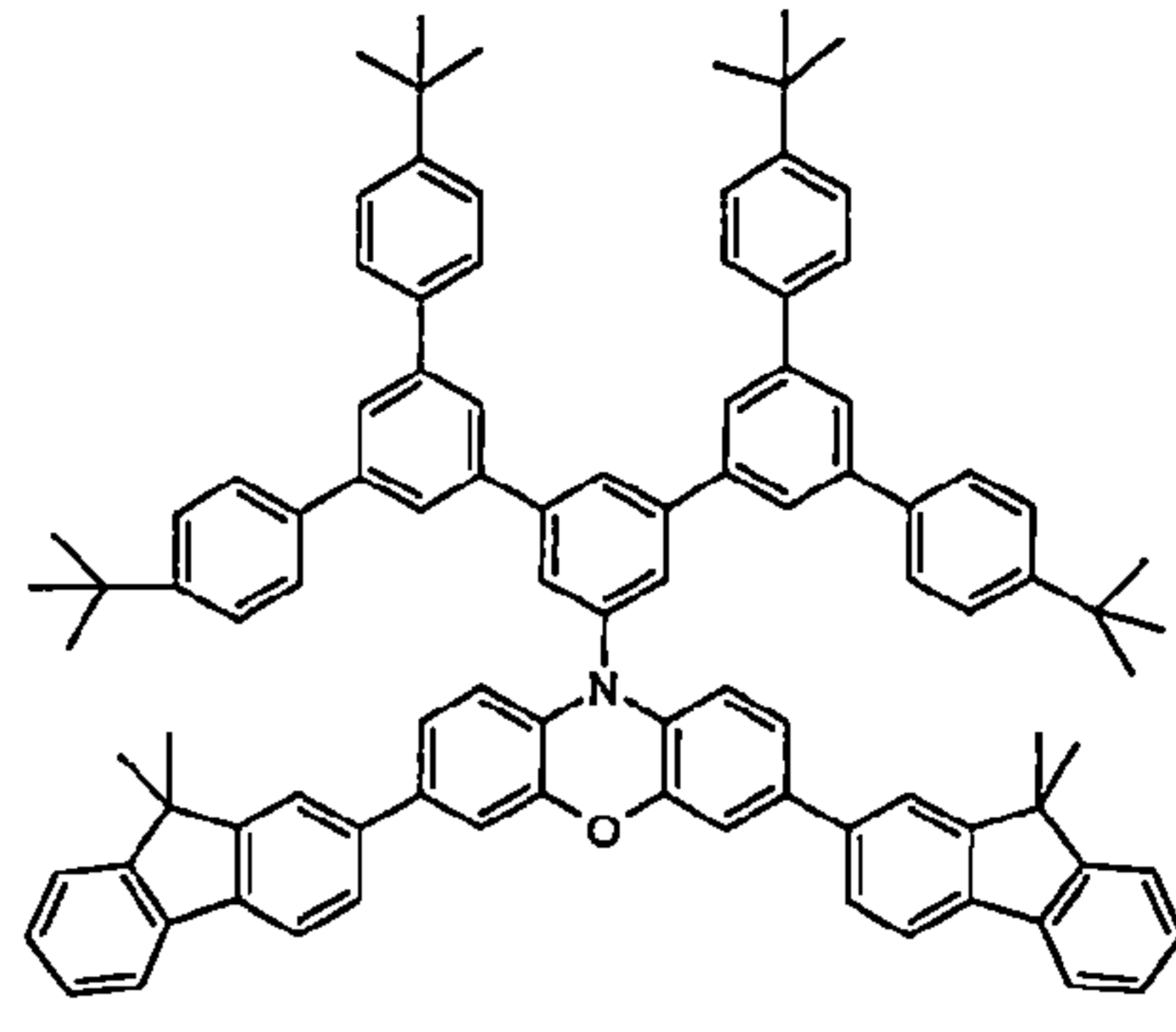
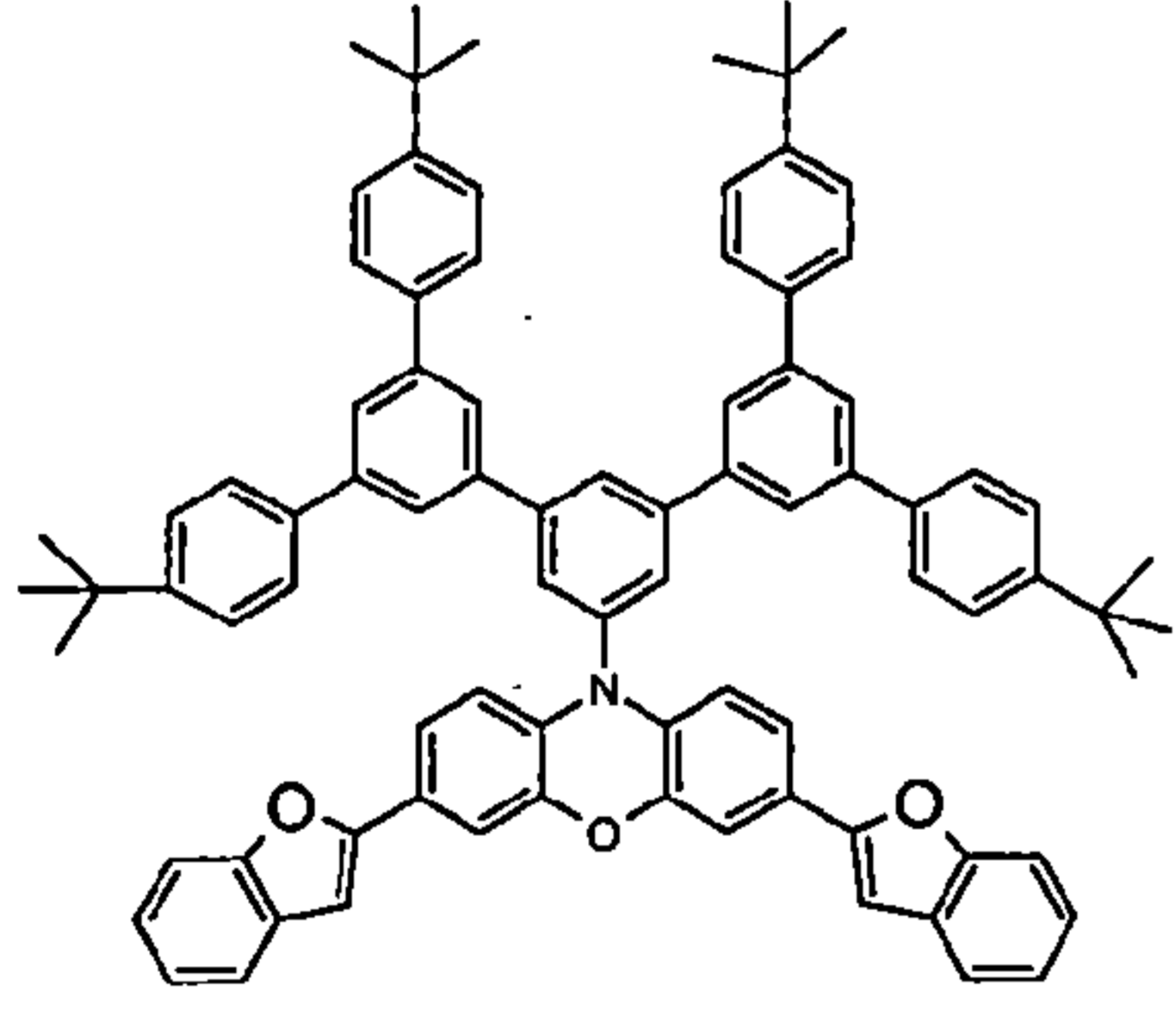
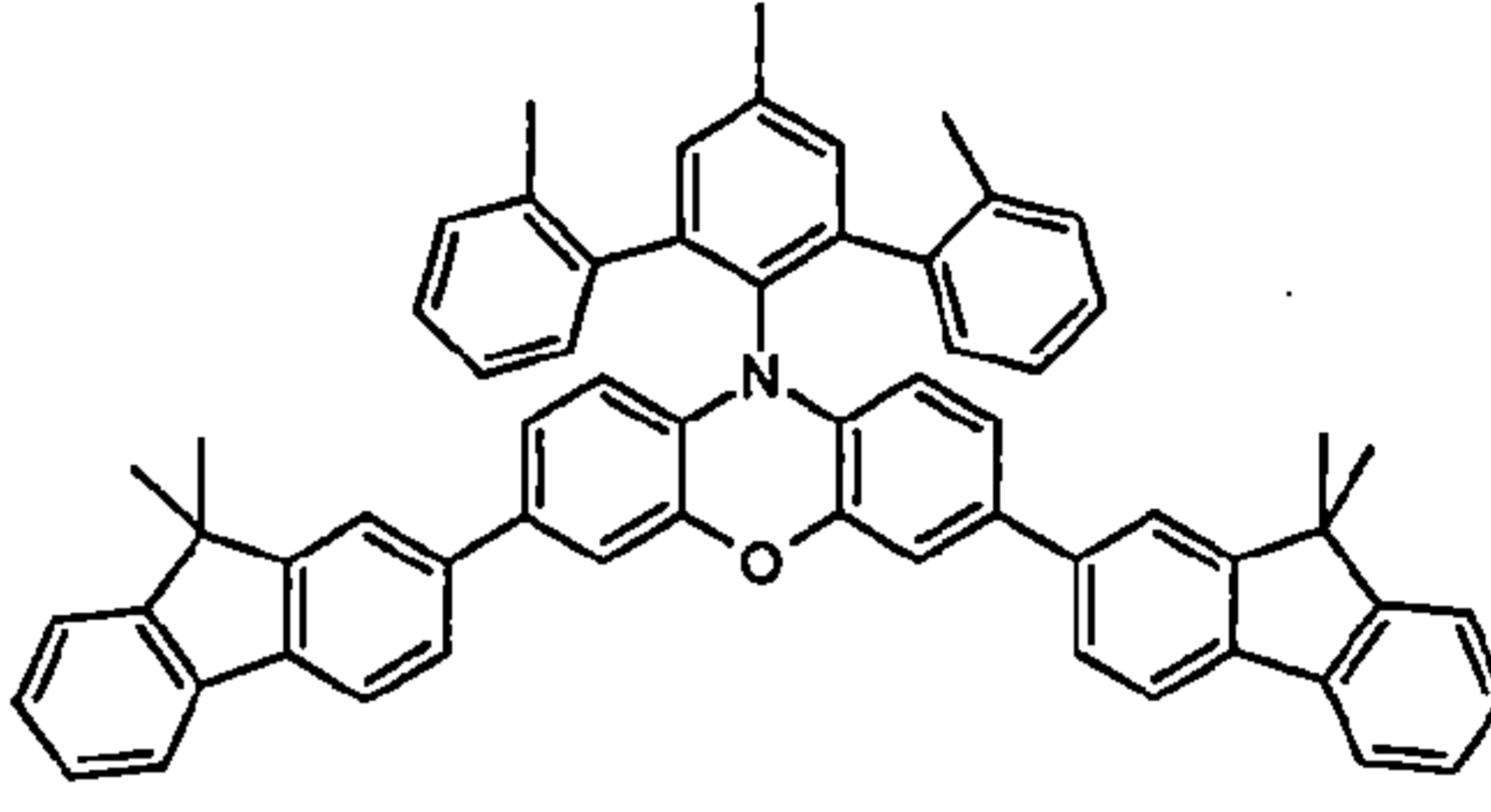
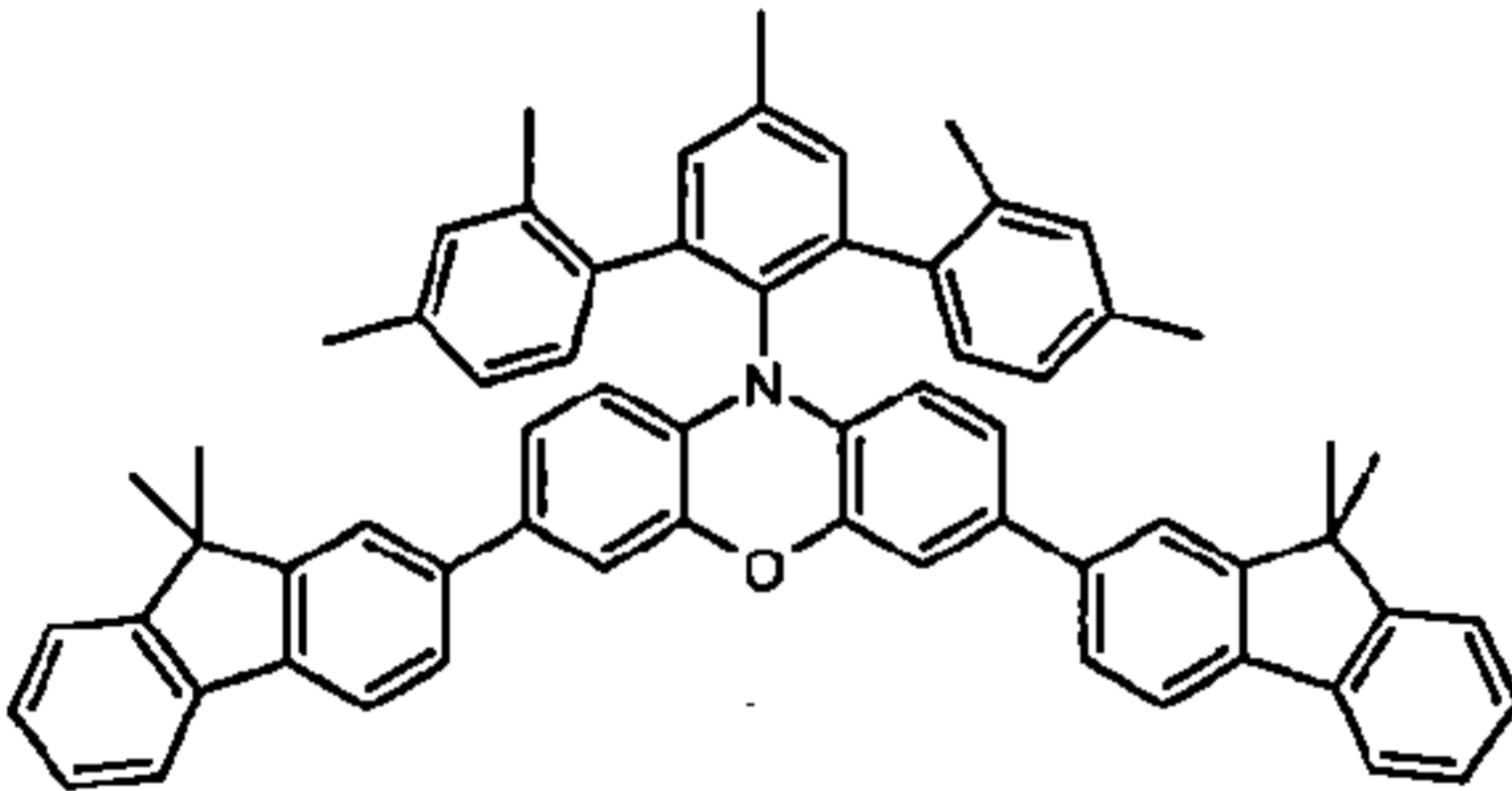
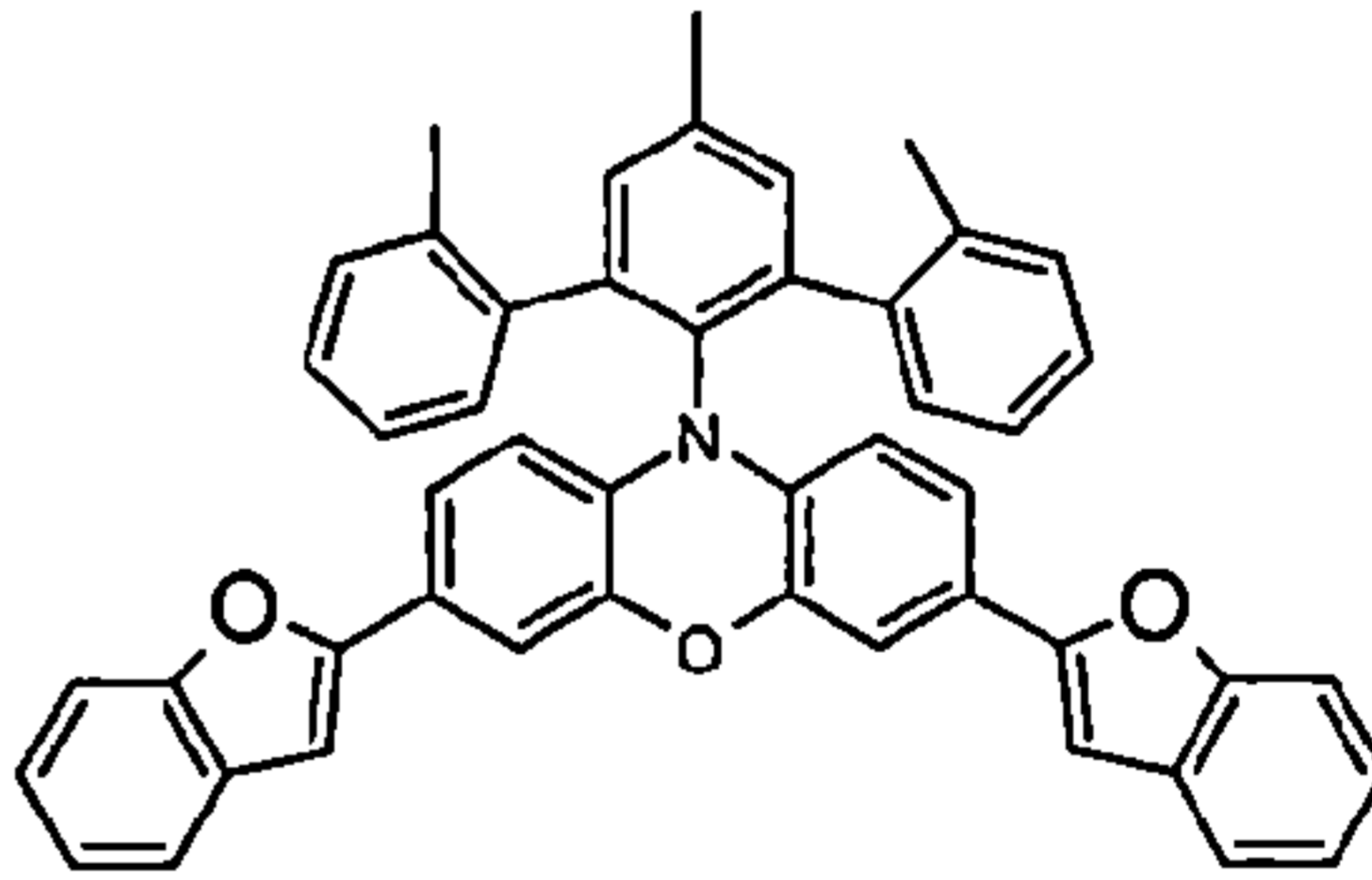
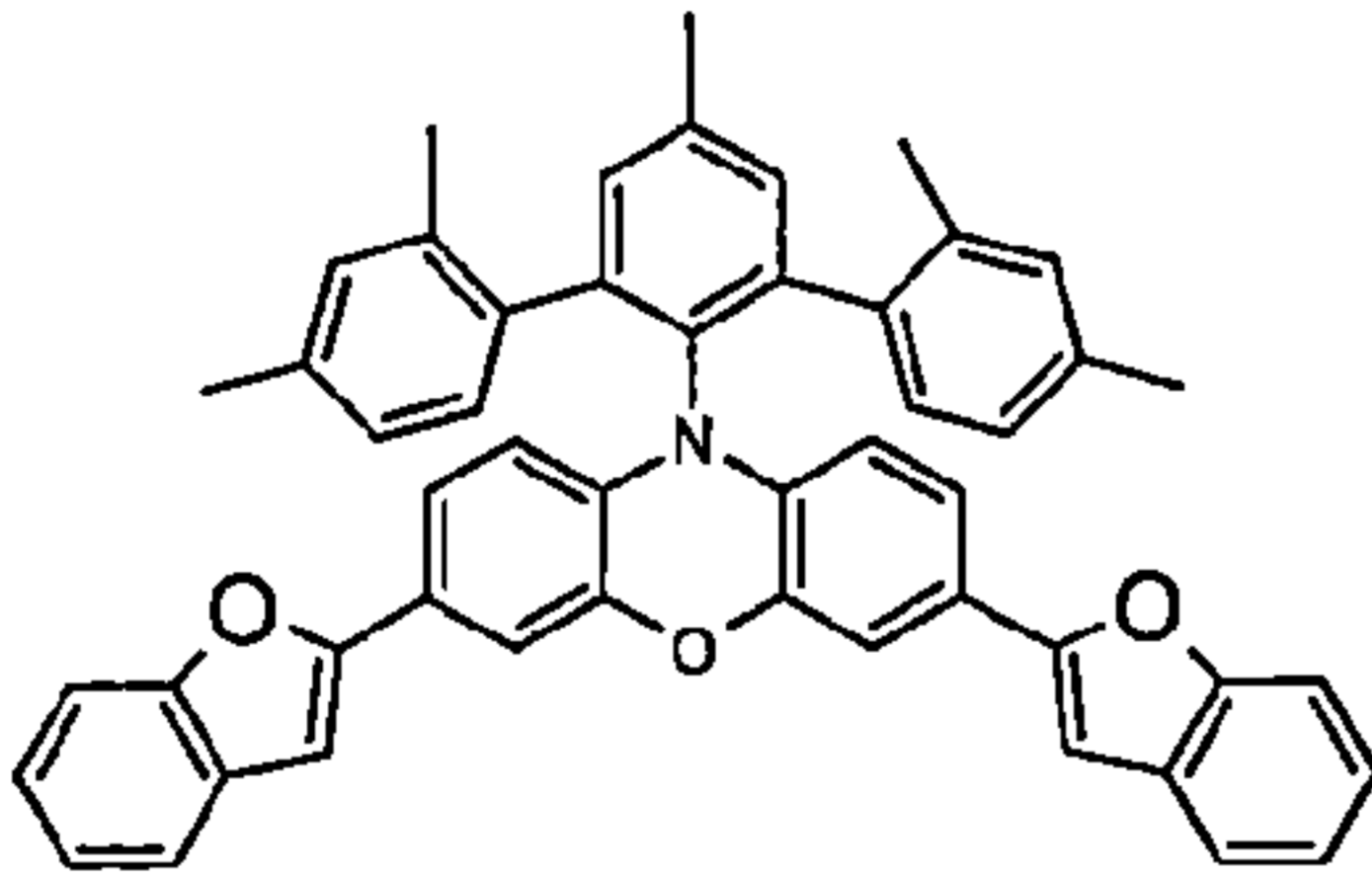
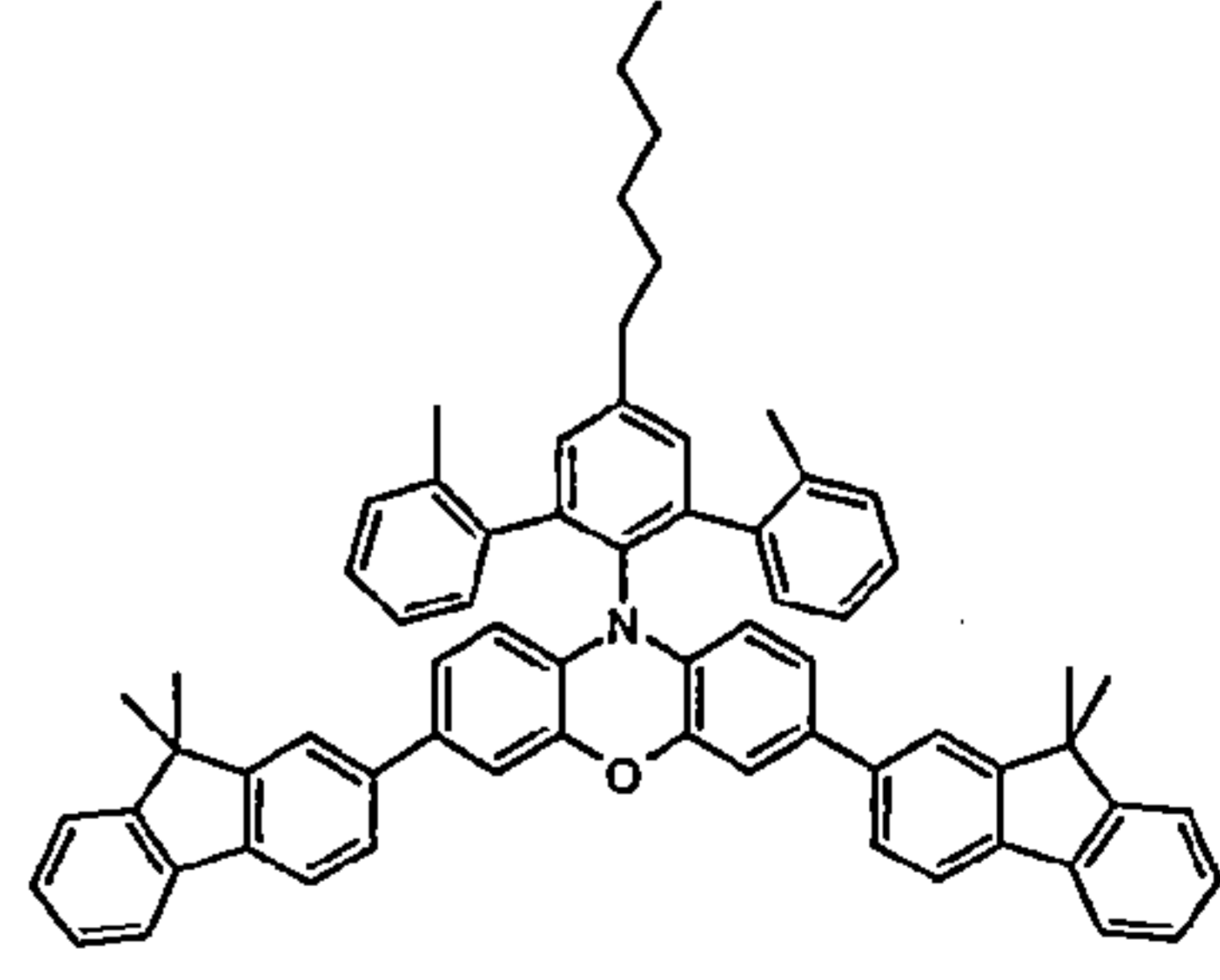
	
25	26
	
27	28
	
29	30
	
31	32
	
33	34

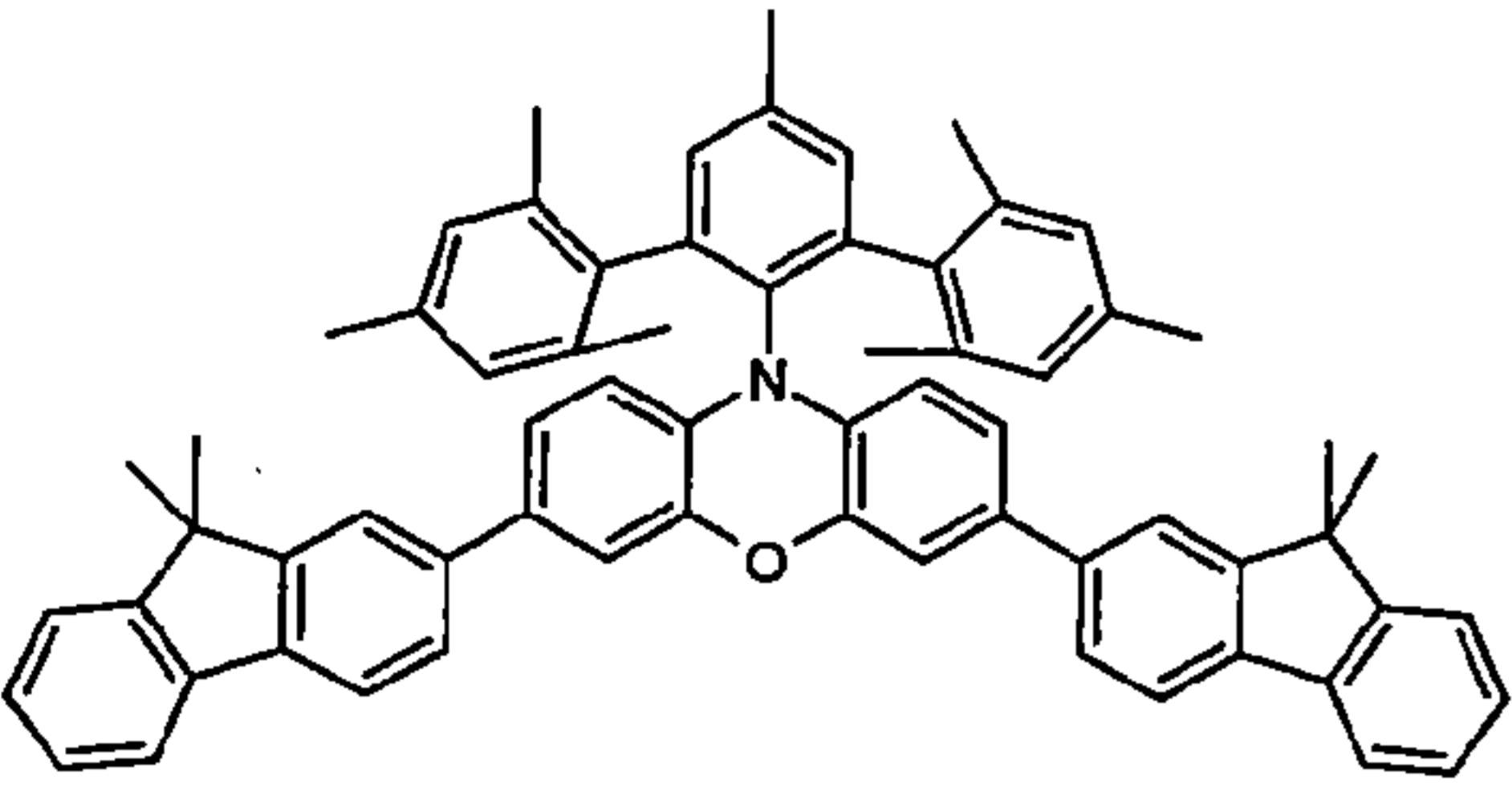
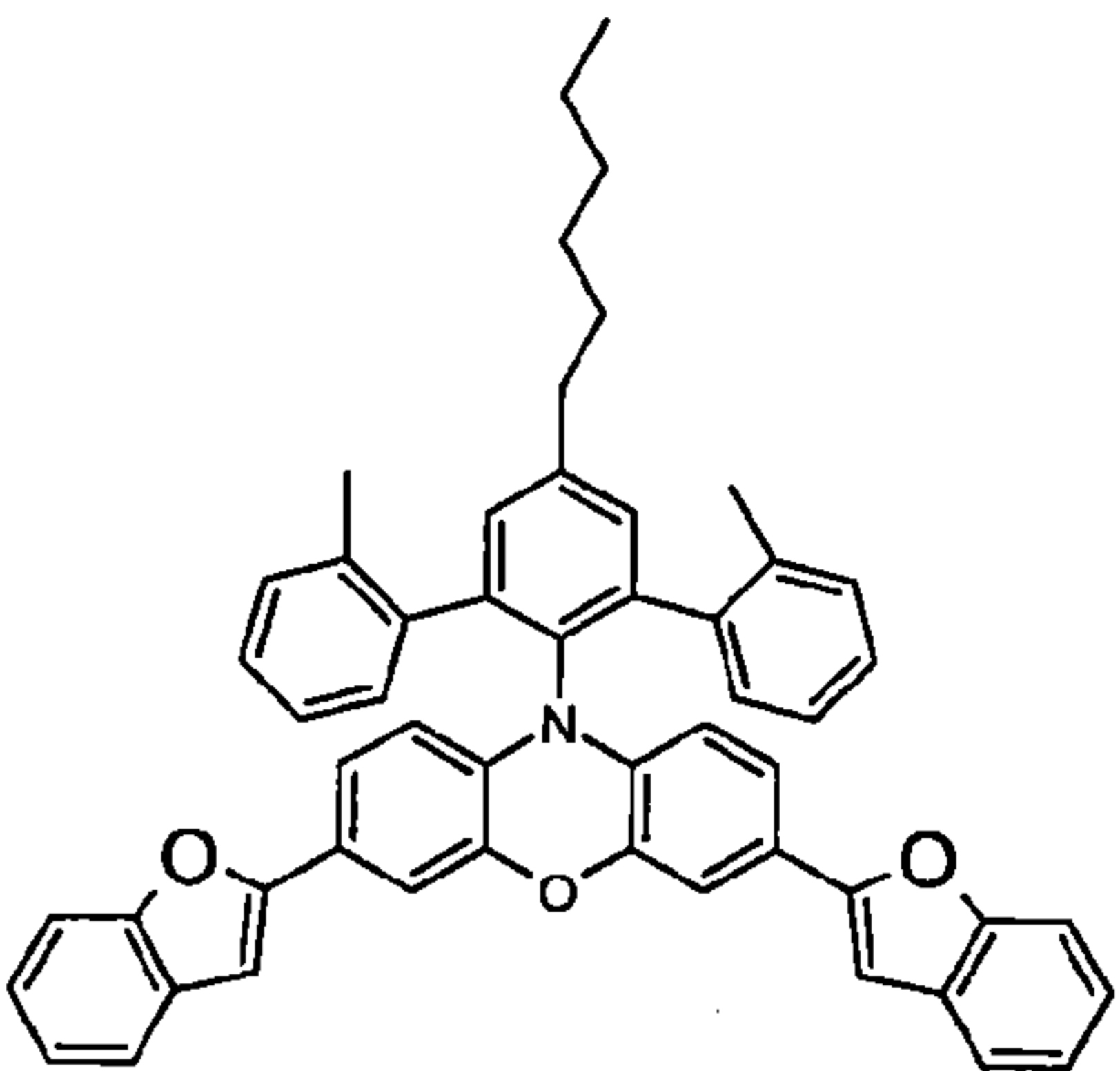
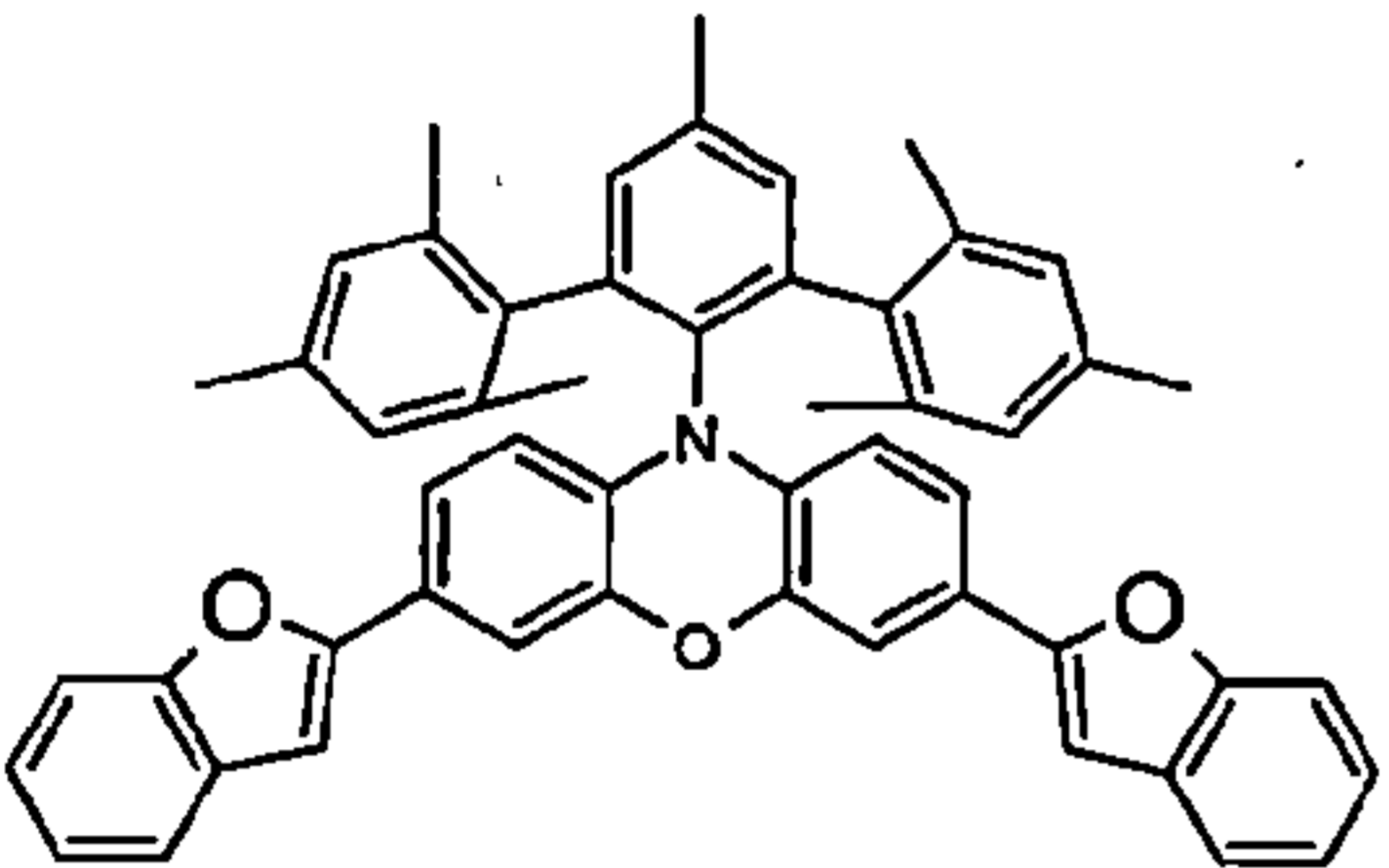
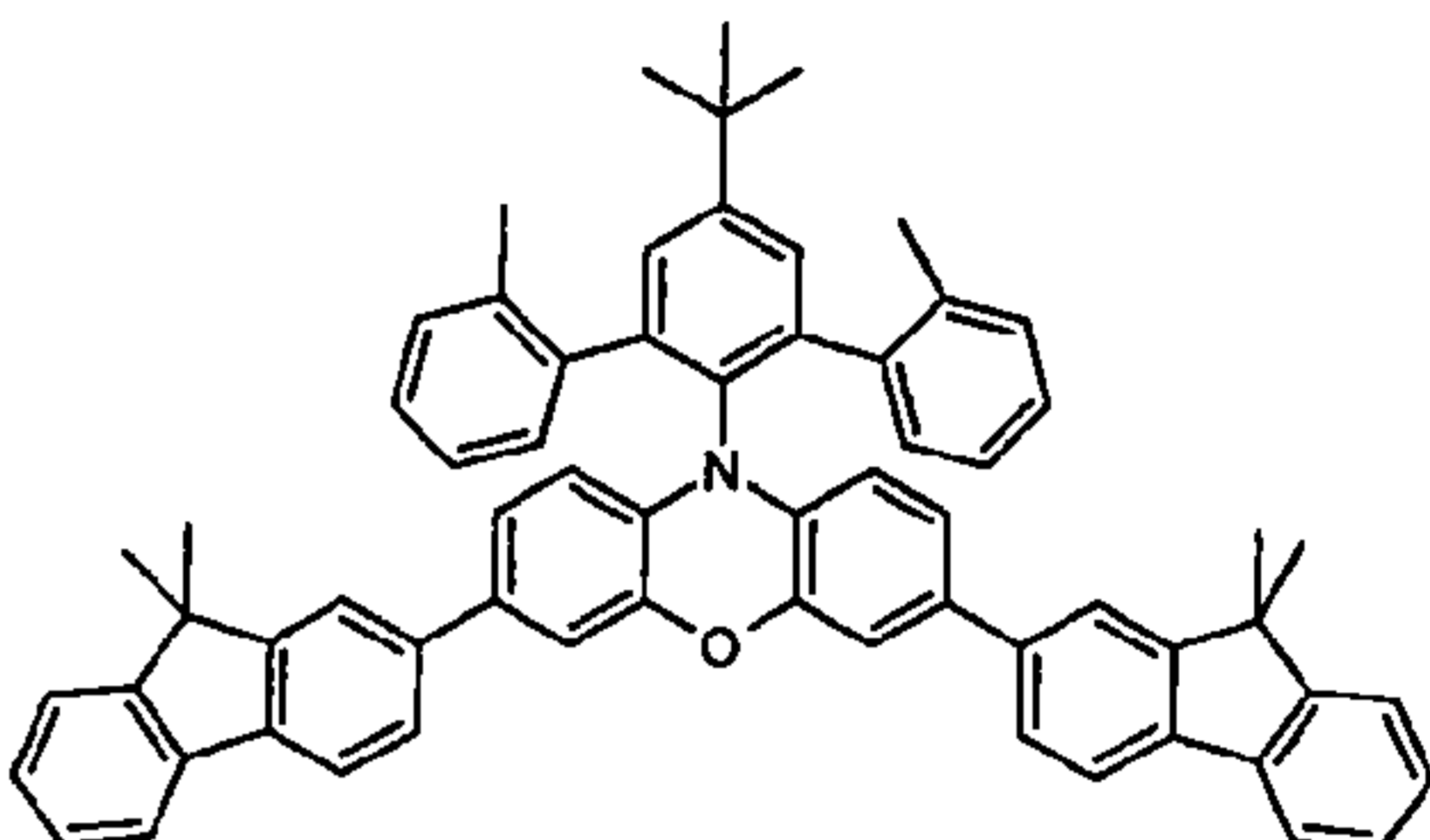
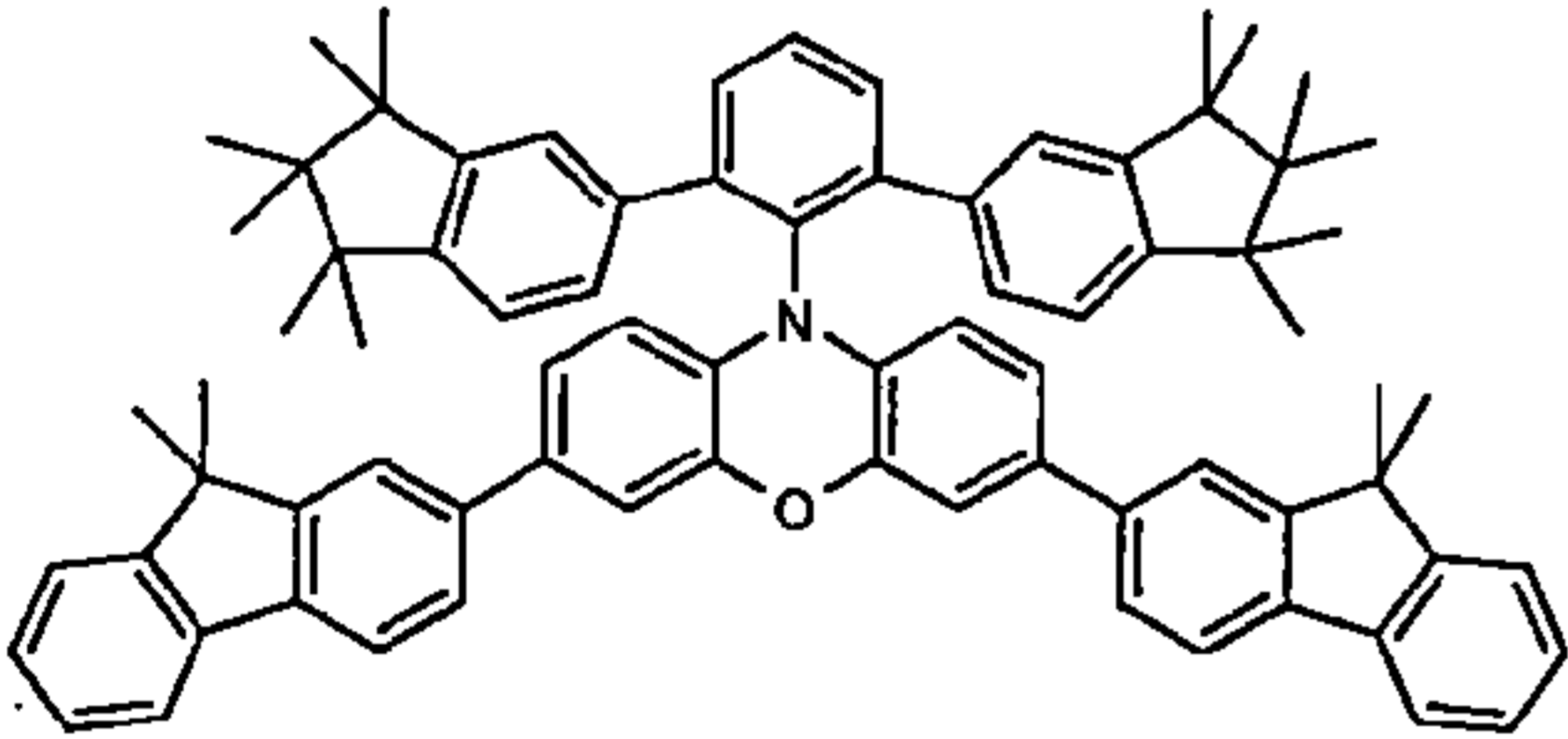
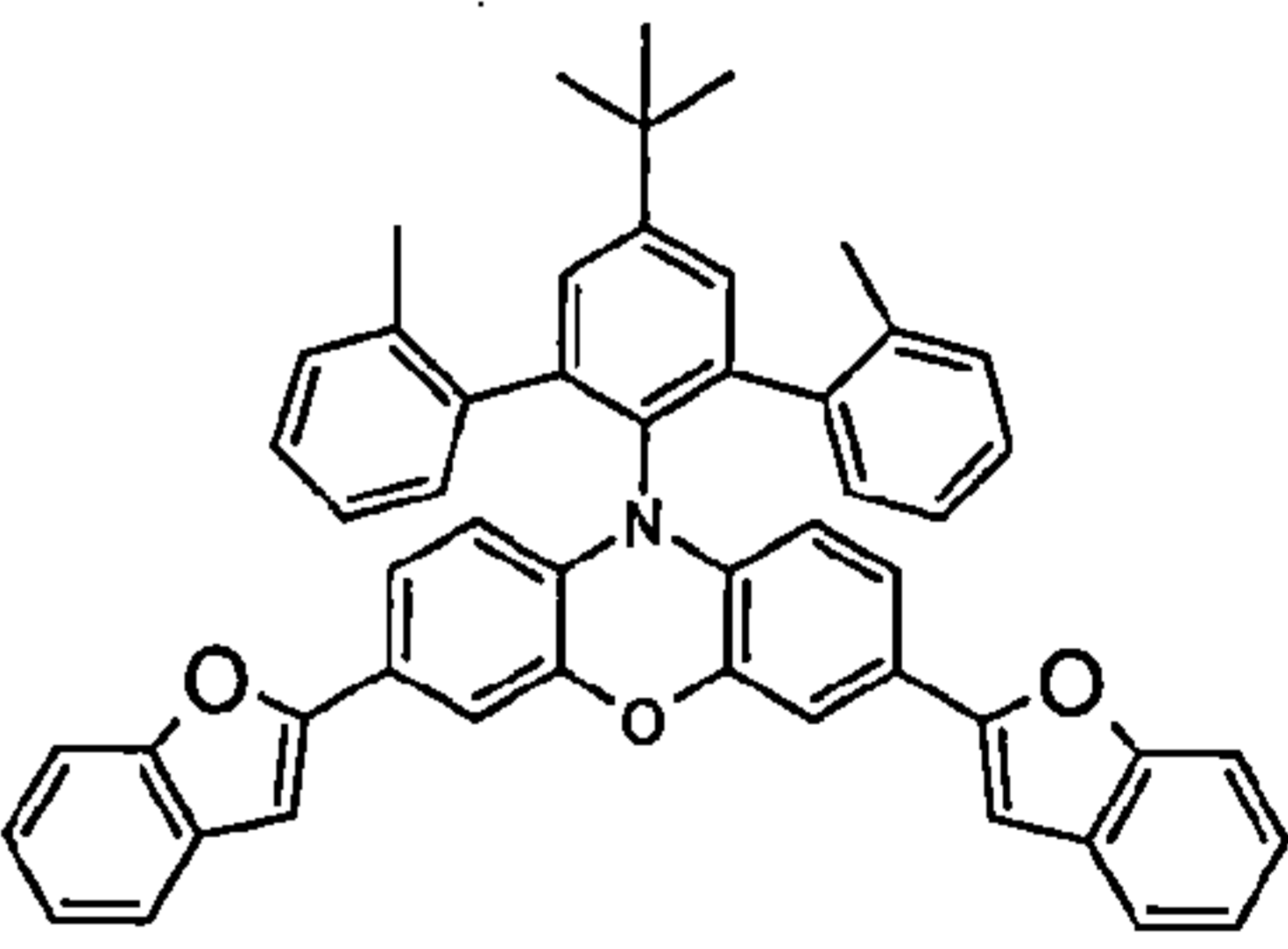
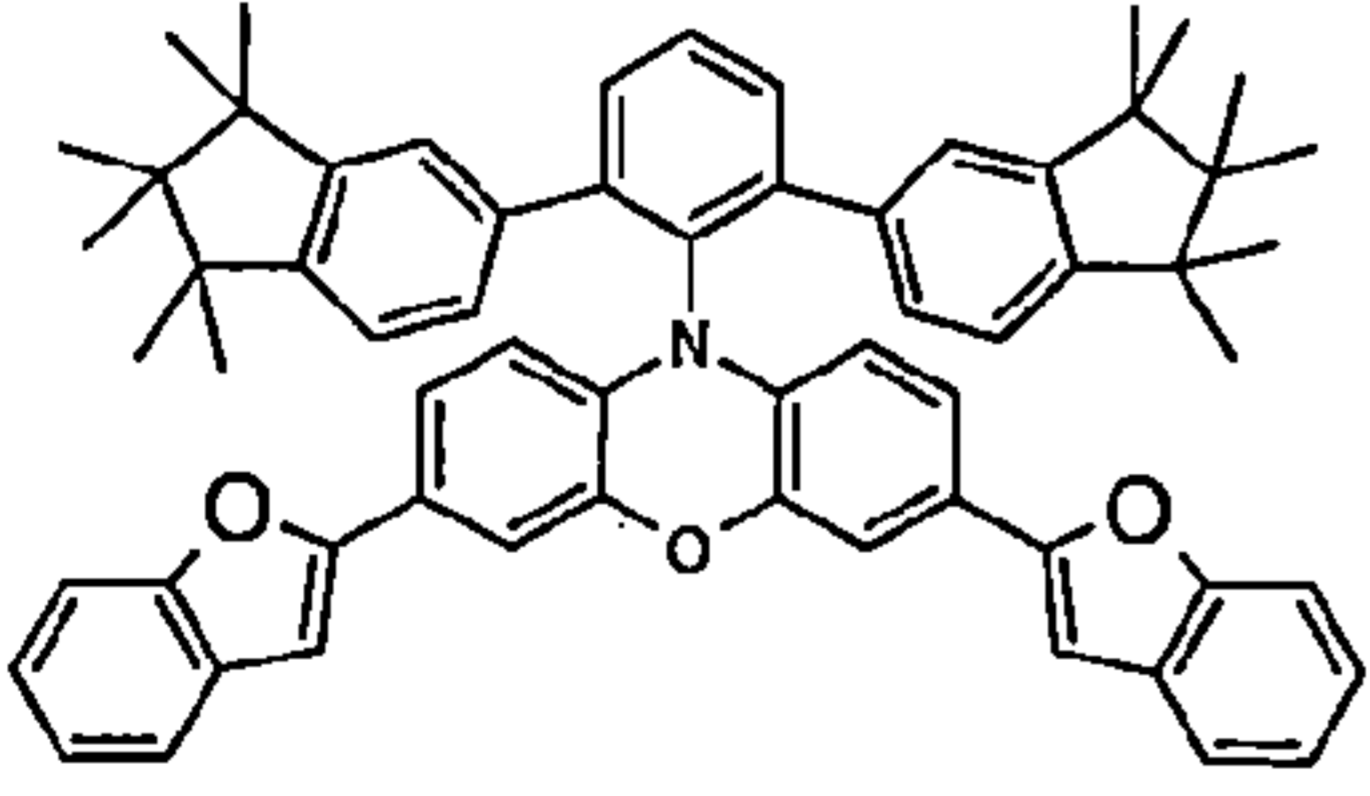
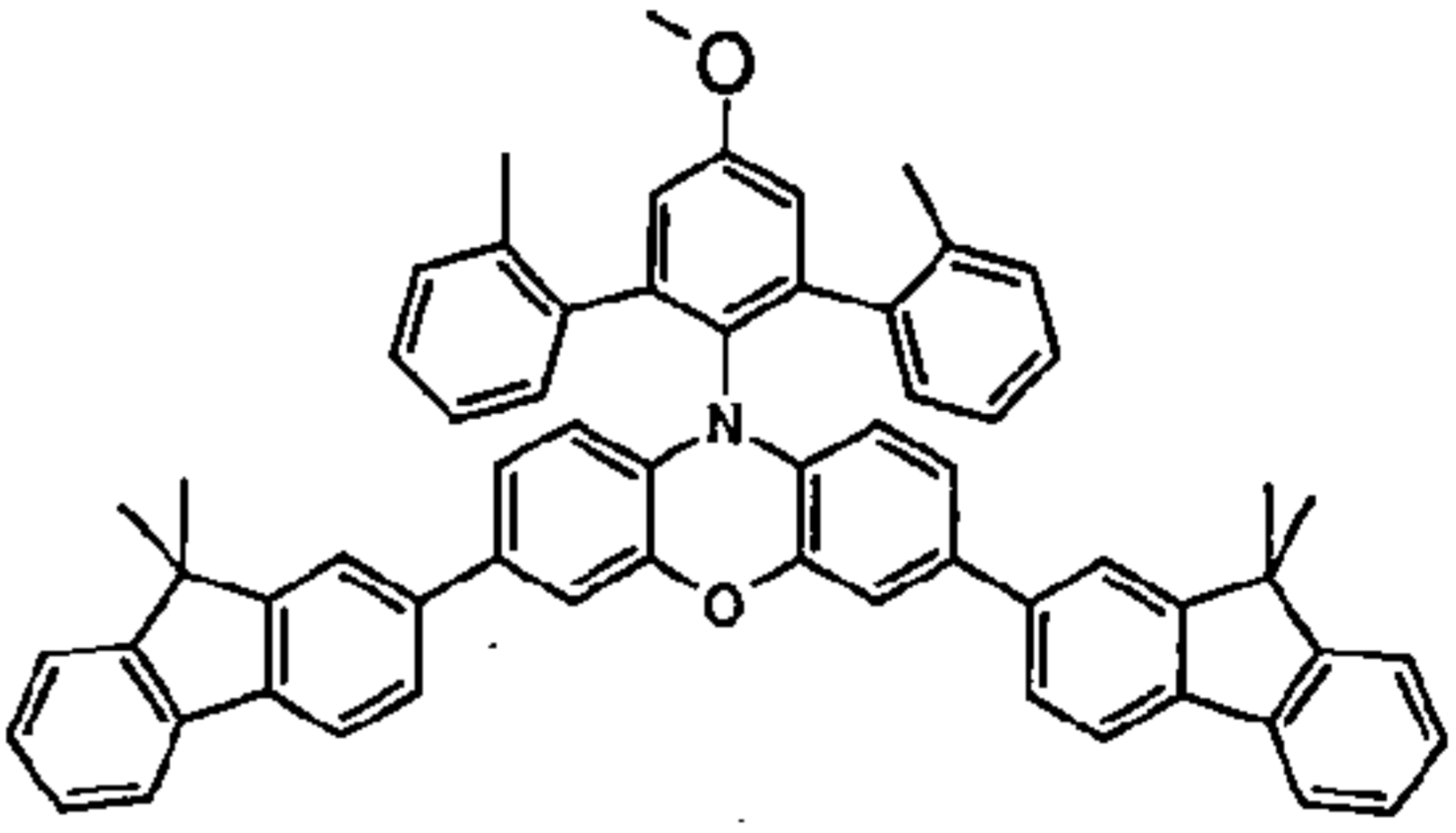
	
35	36
	
37	38
	
39	40
	
41	42

	
43	44
	
45	46
	
47	48
	
49	50
	
51	52

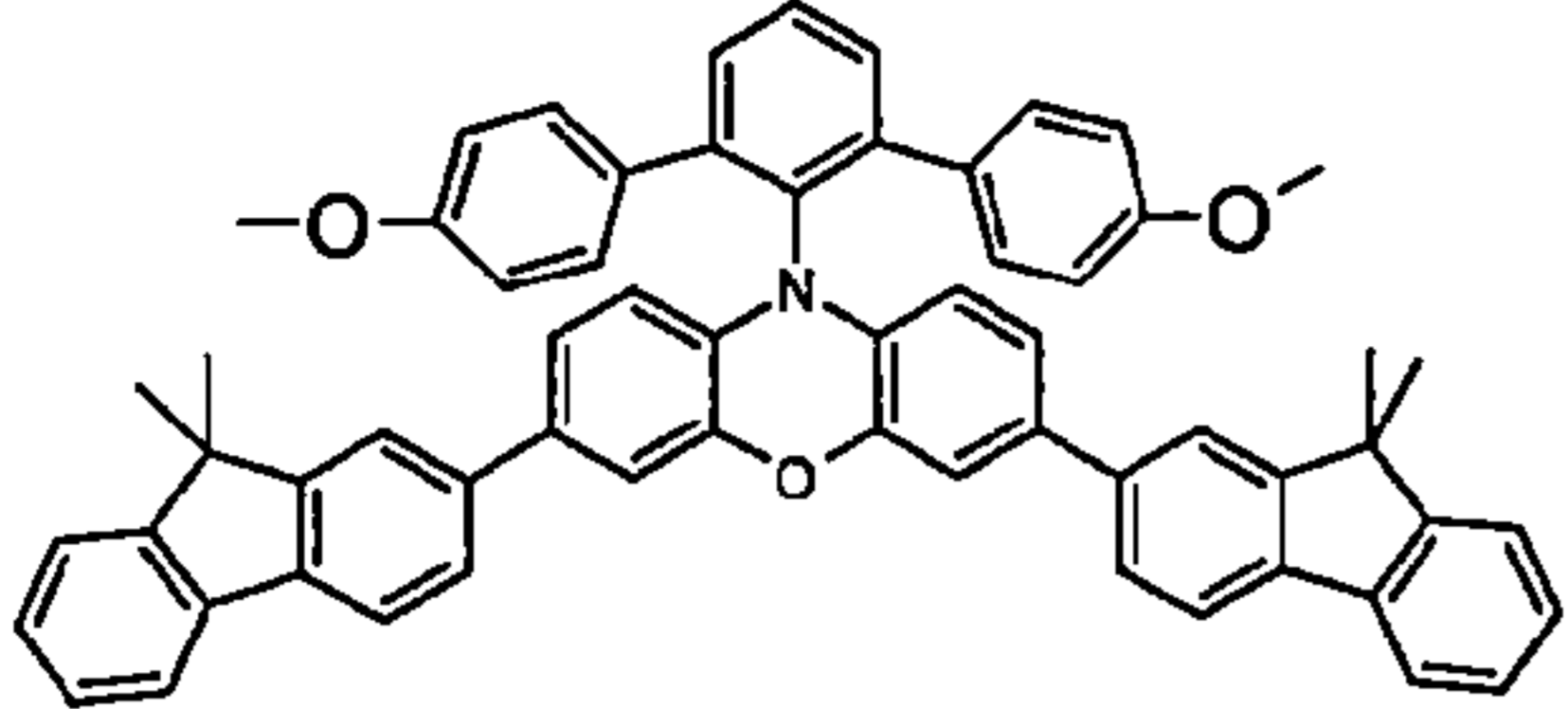
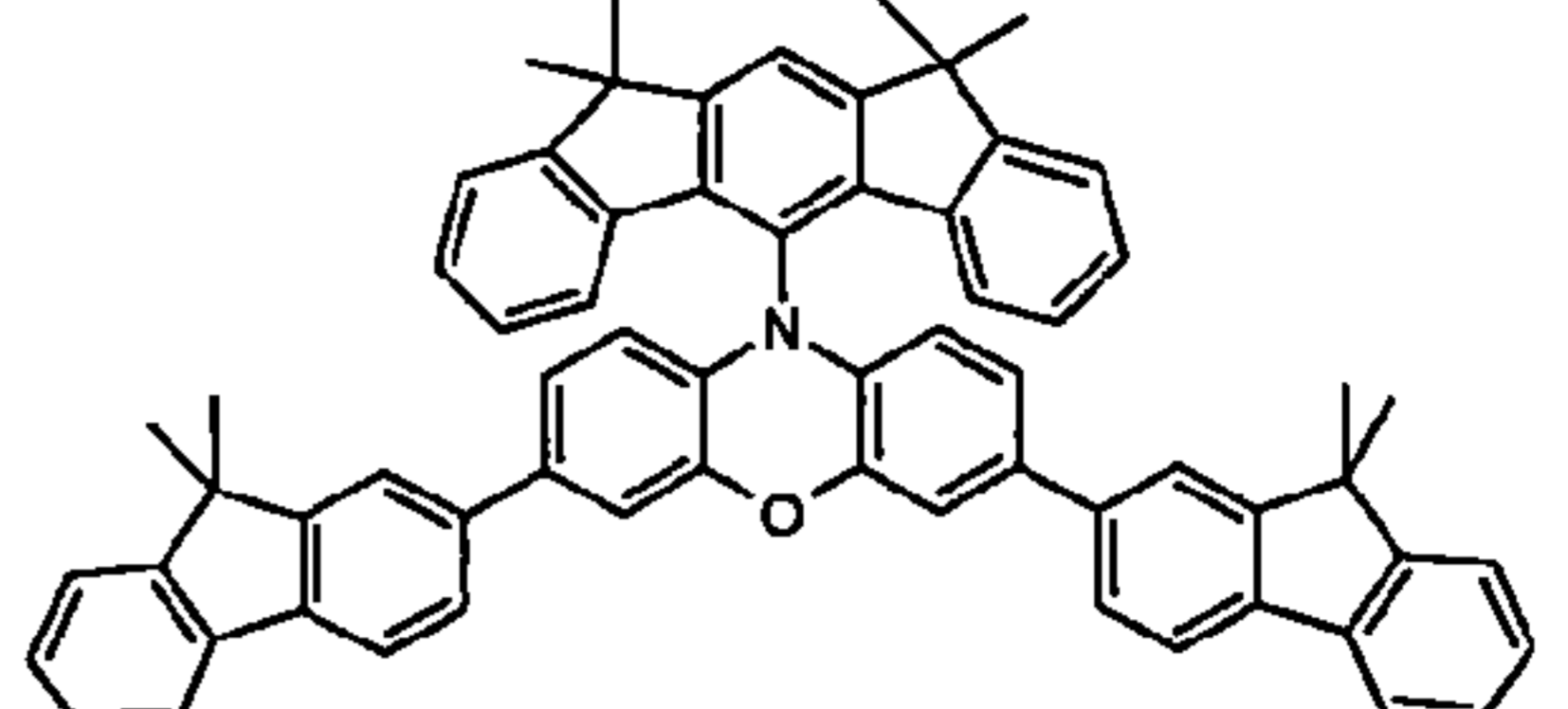
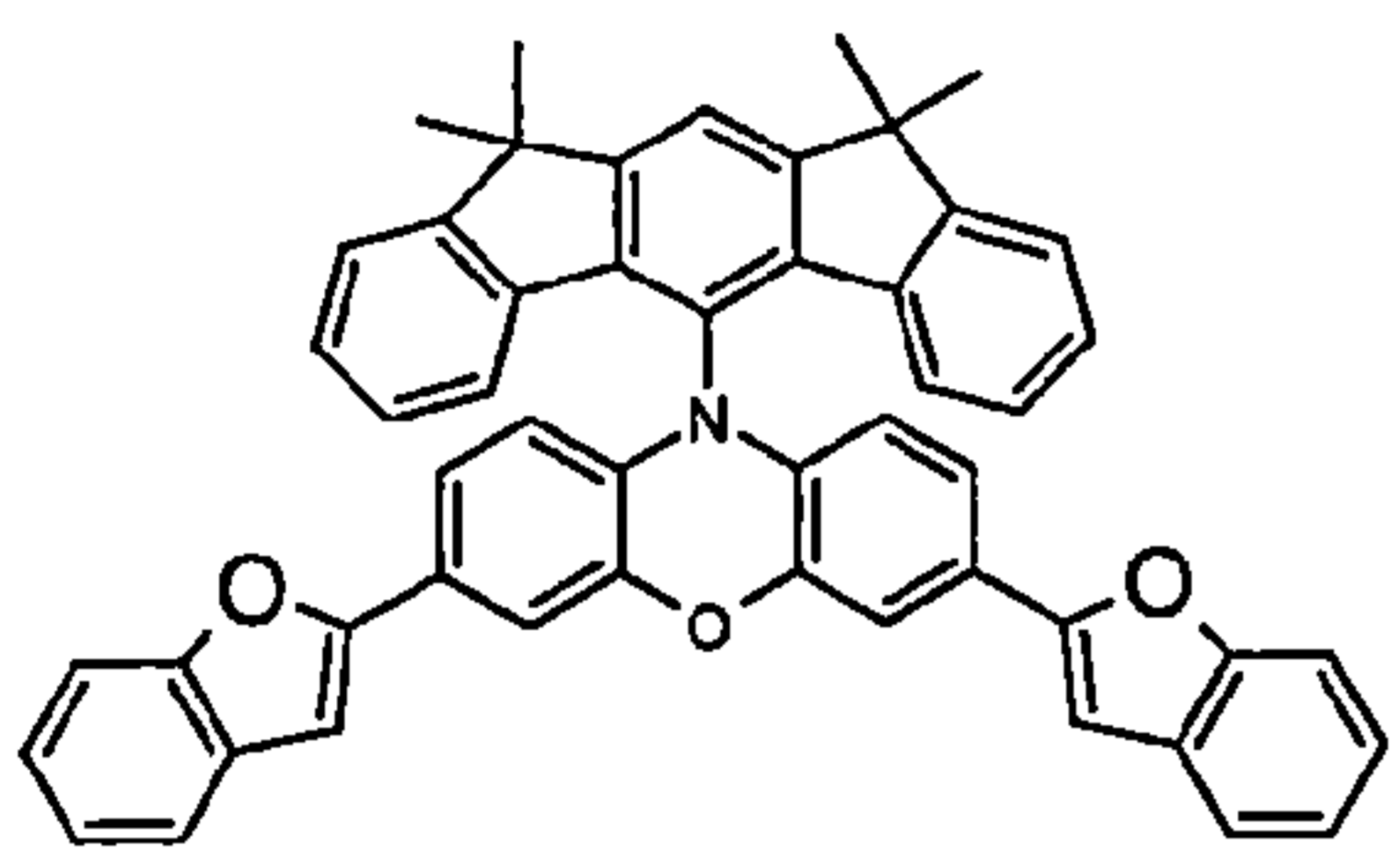
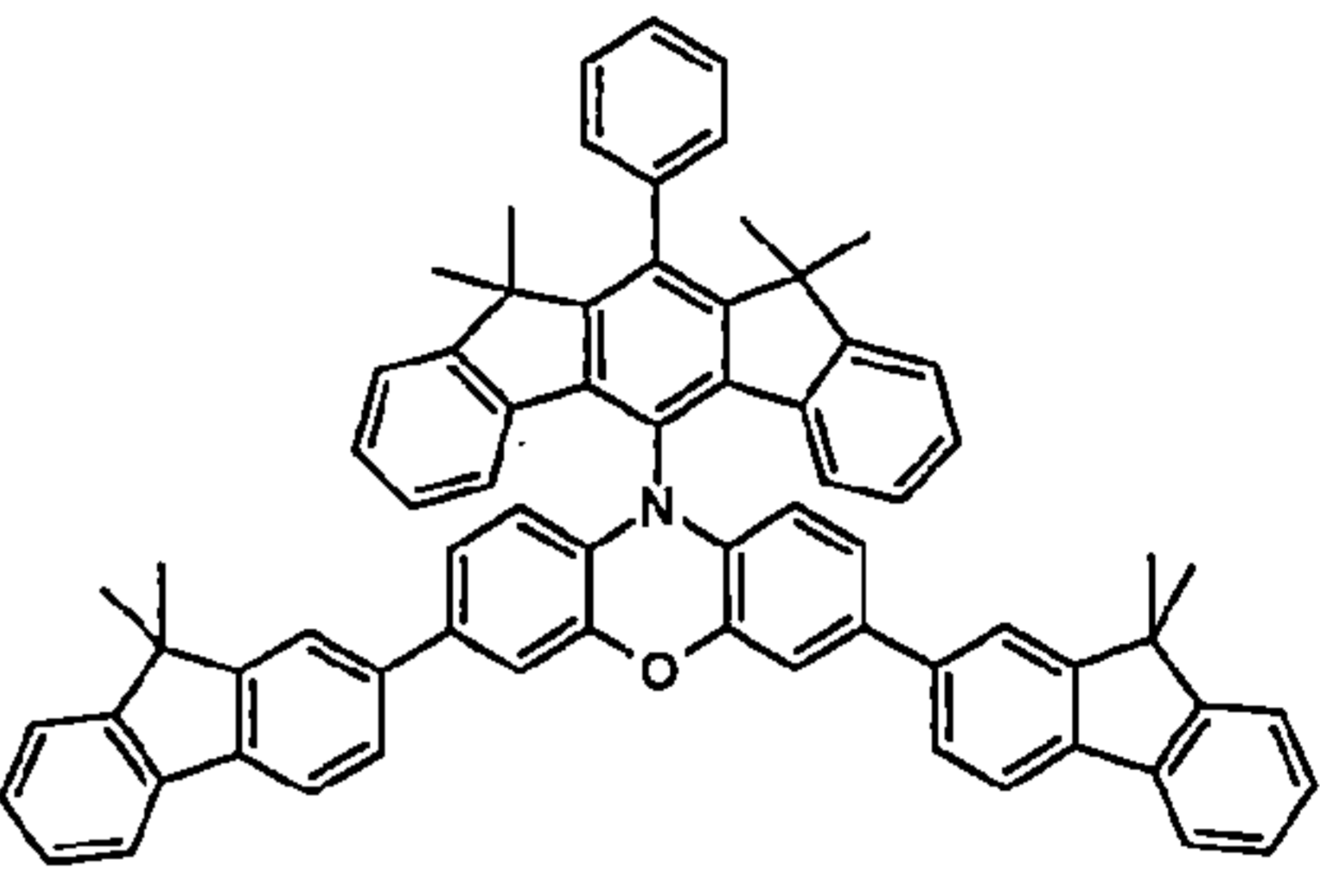
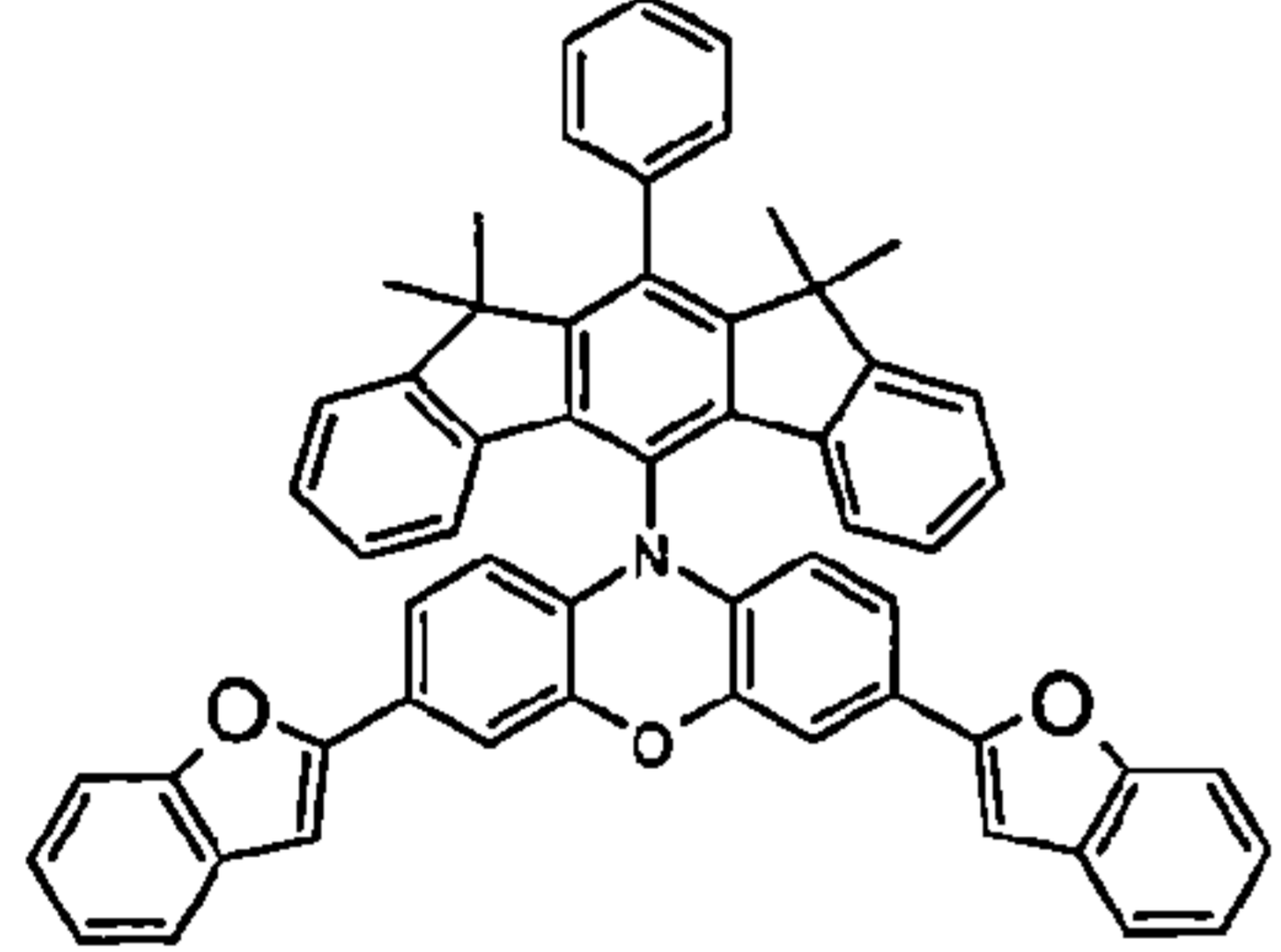
	
53	54
	
55	56
	
57	58



	
67	68
	
69	70
	
71	72
	
73	74

	
75	76
	
77	78
	
79	80
	
81	82



	
83	84
	
85	86
	
87	

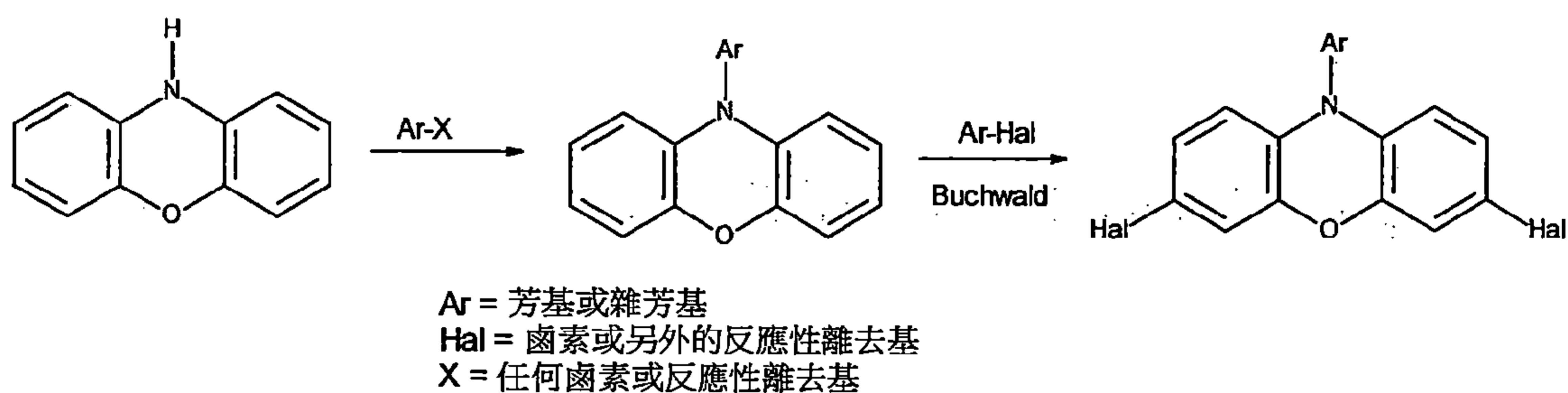
[0054] 根據本發明之化合物的合成可藉由習於此藝之士普遍已知之製備有機化學的方法來進行。宜採用之反應的例子係鹵化反應以及過渡金屬催化的偶合反應，宜為鈴木偶合反應以及布赫瓦爾德偶合反應 (Buchwald couplings)。

[0055] 用於製備根據本發明之化合物的例示方法呈現於下文。所顯示之方法特別適用於製備根據本發明之化合物。然而替代的另類方法係可想而知的且在某些情況下有可能係較佳者。因此，習於此藝之士能夠在其一般性的

專家知識範圍內，修改下文所示的方法。

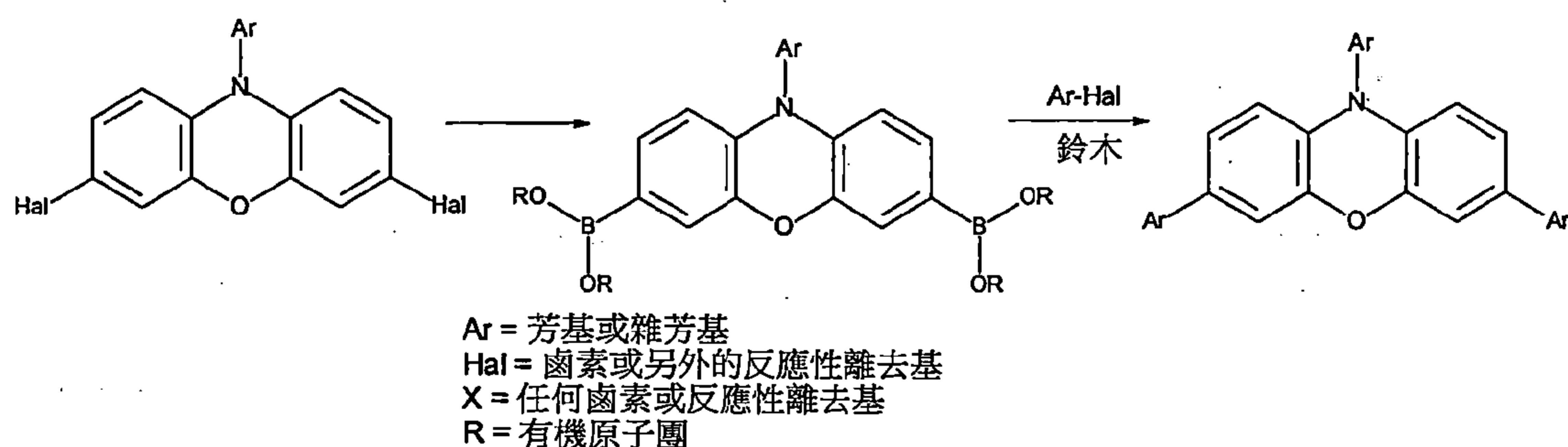
[0056] 根據本發明之化合物宜如流程 1 及流程 2 所示地或是如流程 1 及流程 3 所示地合成的。所顯示之所有化合物皆可任意經一或多個有機原子團取代。

### 流程 1



[0057] 化合物係於鈴木偶合反應中，與芳基或雜芳基化合物 Ar-X 反應，在與氮原子呈對位的位置上將取代基導入啡啶主幹上(流程 2)。

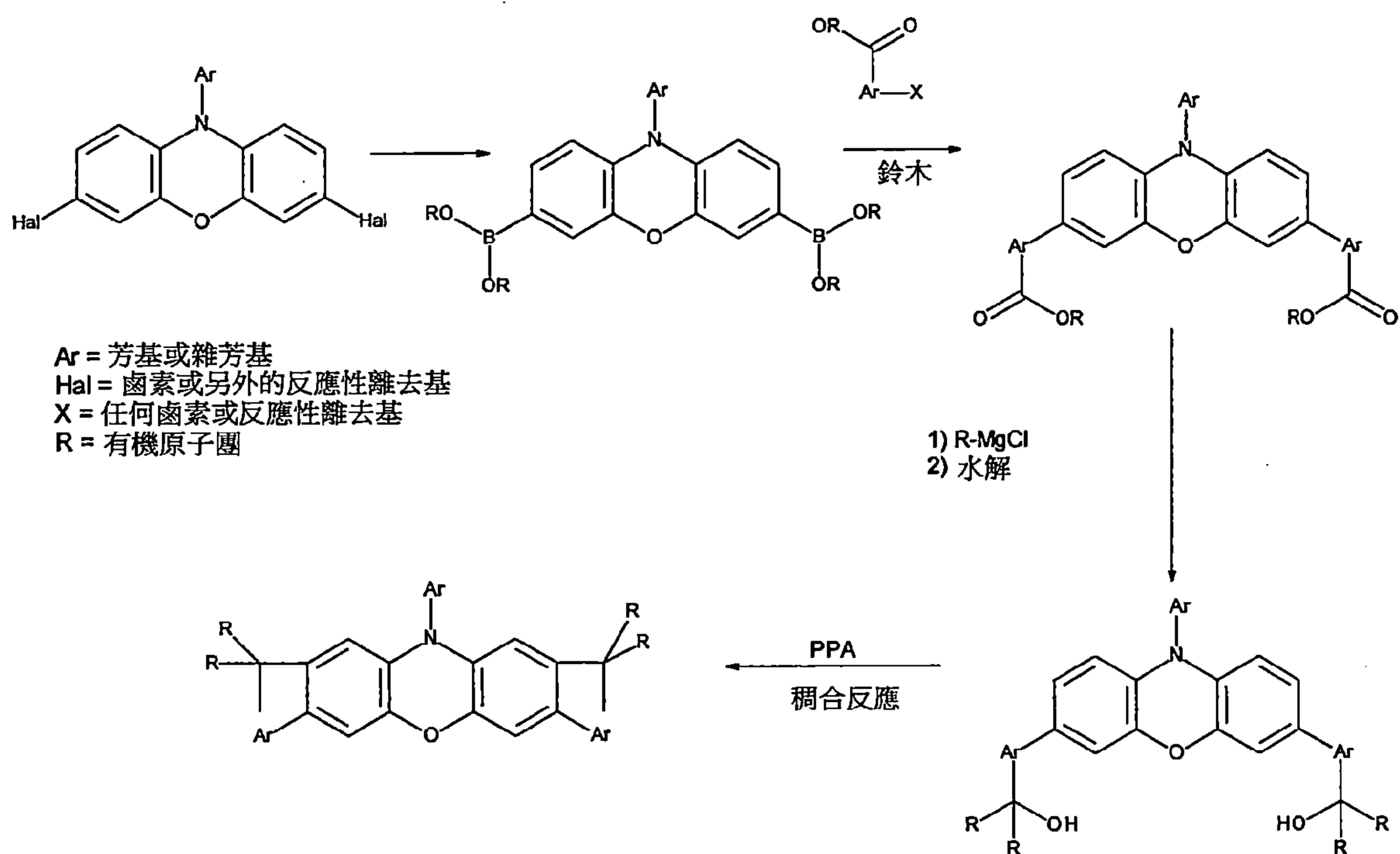
### 流程 2



[0058] 另外，化合物可於鈴木偶合反應中，與包含羧酸酯基團 ROOC-Ar-X 的芳基或雜芳基化合物反應，在與氮原子呈對位的位置上將取代基導入啡啶主幹上(流

程 3)。然後，經由使用有機金屬的反應，該羧酸酯取代基烷基化且最後，將該化合物稠合。

### 流程 3



[0059] 前文所顯示之合成方法乃供舉例說明之用且有機合成領域之習於此藝之士可依適當的方式，加以修飾，若這對於根據本發明之化合物的某些體系而言係有利的。

[0060] 因此，本發明還關於供製備式(1)或(2)之化合物的方法，其特徵在於一或多個經過渡金屬催化的偶合反應，借助此等反應，芳基、雜芳基或二芳基胺基基團被導入作為與啡啶衍生物之氮原子呈對位的取代基。經過渡金屬催化的偶合反應宜選自：哈特威-布赫瓦爾德偶合反

應(Hartwig-Buchwald couplings)及鈴木偶合反應。

[0061] 前文所述之根據本發明的化合物，尤指經反應性離去基，諸如，溴、碘、氯、硼酸或硼酸酯取代的化合物，可用作為單體，供製造對應的寡聚物、樹枝狀聚合物或聚合物。適當的反應性離去基係，例如，溴、碘、氯、硼酸、硼酸酯類、胺類、具有終端 C-C 雙鍵或 C-C 三鍵的烯基或炔基基團、環氧乙烷、環氧丁烷、進行環加成反應(例如，1,3-偶極環加成反應)的基團(諸如，例如，二烯類或疊氮類)、羧酸衍生物、醇類及矽烷類。

[0062] 因此，本發明係關於含有一或多種式(1)或式(2)化合物之寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物，其中至聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物的鍵可定位於經 R 或 R<sup>2</sup> 取代之式(1)或(2)的任何所企求的位置上。視式(1)或(2)之化合物的連結而定，化合物可為寡聚物或聚合物之側鏈的組成物或主鏈的組成物。就本發明而言，寡聚物被理解為意指由至少三個單體單元所構成的化合物。就本發明而言，聚合物被理解為意指由至少十個單體單元所構成的化合物。根據本發明之聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物可為共軛的、部分共軛的或非共軛的。根據本發明之寡聚物可為線性的、支鏈的或樹枝狀的。在以線性方式連結的結構內，式(1)或(2)之單元可互相直接連結或是彼等可經由二價基團相互連結，例如，經由經取代或未經取代的伸烷基基團、經由雜原子或是經由二價的芳族或雜芳族基團。於支鏈及樹枝狀結構中，例如，三或多個式(1)或(2)之單元

可經由三價或多價的基團(例如，經由三價或多價的芳族或雜芳族基團)連結，形成支鏈或樹枝狀的寡聚物或聚合物。

[0063] 與前文中針對式(1)或(2)之化合物所敘述者相同的較佳選擇適用於寡聚物、樹枝狀聚合物及聚合物內的重複式(1)或(2)之單元。

[0064] 根據本發明之單體可均聚合或與其他單體共聚，以製備寡聚物或聚合物。適當且較佳的共聚單體係選自：萸類(例如，根據 EP 842208 或 WO 2000/22026)，螺聯萸類(例如，根據 EP 707020、EP 894107 或 WO 2006/061181)，對伸苯類(例如，根據 WO 1992/18552)，咪唑類(例如，根據 WO2004/070772 或 WO 2004/113468)、噻吩類(例如，根據 EP 1028136)，二氫萸類(例如，根據 WO 2005/014689 或 WO 2007/006383)，順式-及反式-茛並萸類(例如，根據 WO 2004/041901 或 WO 2004/113412)，酮類(例如，根據 WO 2005/040302)，萸類(例如，根據 WO 2005/104264 或 WO 2007/017066)或是還有多個此等單元。聚合物、寡聚物及樹枝狀聚合物通常亦含有其他單元，例如，發光(螢光或磷光)單元，諸如，例如，乙烯基三芳基胺類(例如，根據 WO 2007/068325)或是磷光金屬錯合物(例如，根據 WO 2006/003000)、及/或電荷傳輸單元，尤指基於三芳基胺類者。

[0065] 根據本發明之聚合物及寡聚物通常係藉由一或多種類型單體的聚合而製備得的，其中至少有一單體生

成聚合物內的重複式(1)或(2)之單元。適合的聚合反應係習於此藝之士已知的且已記述於文獻中。產生 C-C 或 C-N 連結之特別適合且較佳的聚合反應如下：

- (A) 鈴木聚合反應；
- (B) 山本聚合反應(YAMAMOTO polymerisation)；
- (C) 史帝利聚合反應(STILLE polymerisation)；以及
- (D) 哈特威-布赫瓦爾德聚合反應。

[0066] 藉由此等方法進行聚合反應的方式以及後續之聚合物自反應介質分離出且純化的方式係習於此藝之士已知的且詳細記載於文獻中，例如，於 WO 2003/048225、WO 2004/037887 及 WO 2004/037887 中。

[0067] 因此，本發明亦關於供製備根據本發明之聚合物、寡聚物及樹枝狀聚合物的方法，特徵在於彼等聚合物係藉由鈴木聚合反應、山本聚合反應、史帝利聚合反應或哈特威-布赫瓦爾德聚合反應製備得的。根據本發明之樹枝狀聚合物可藉由習於此藝之士已知的方法或與其類似者製備得。適合的方法記載於文獻，諸如，例如，Frechet, Jean M. J.; Hawker, Craig J., "Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive polymers", *Reactive & Functional Polymers* (1995), 26(1-3), 127-36; Janssen, H. M.; Meijer, E. W., "The synthesis and characterization of dendritic molecules", *Materials Science and Technology* (1999), 20 (Synthesis of Polymers), 403-458; Tomalia,

Donald A., "Dendrimer molecules", Scientific American (1995), 272(5), 62-6 ; WO 2002/ 067343 A1 及 WO 2005/026144 A1 。

[0068] 就由液相藉由，例如，旋轉塗佈法或印刷法來加工根據本發明之化合物而言，需要有根據本發明之化合物的調合物。此等調合物可為，例如，溶液、分散液或乳液。就此目的而言，較佳的是使用二或多種溶劑的混合物。適當且較佳的溶劑係，例如，甲苯，苯甲醚，鄰-、間或對二甲苯，苯甲酸甲酯，對稱三甲苯，四氫萘，藜蘆醚，THF，甲基-THF，THP，氯基苯，二噁烷，苯氧基甲苯(尤指 3-苯氧基甲苯)，(-)-葑酮，1,2,3,5-四甲基苯，1,2,4,5-四甲基苯，1-甲基萘，2-甲基苯並噻唑，2-苯氧基乙醇，2-吡咯啉酮，3-甲基苯甲醚，4-甲基苯甲醚，3,4-二甲基苯甲醚，3,5 二甲基苯甲醚，苯乙酮，萘品醇，苯並噻唑，苯甲酸丁酯，異丙苯，環己醇，環己酮，環己基苯，十氫萘，十二烷基苯，苯甲酸乙酯，茚烷，苯甲酸甲酯，NMP，對-異丙基甲苯，苯基乙基醚，1,4-二異丙基苯，二苄基醚，二乙二醇丁基甲基醚，三乙二醇丁基甲基醚，二乙二醇二丁基醚，三乙二醇二甲基醚，二乙二醇單丁基醚，三丙二醇二甲基醚，四乙二醇二甲基醚，2-異丙基萘，戊基苯，己基苯，庚基苯，辛基苯，1,1-雙(3,4-二甲基苯基)乙烷或此等溶劑的混合物。

[0069] 本發明因此係關於調合物，尤指溶液、分散液或乳液，其包含至少一種式(1)或(2)之化合物或至少一

種含有至少一種式(1)或(2)之單元的聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物、以及至少一種溶劑，宜為有機溶劑。可製備此類型溶液的方式係習於此藝之士已知的且記載於，例如，WO 2002/072714、WO 2003/019694 以及其中所引證的文獻。

[0070] 根據本發明之式(1)或(2)之化合物適合用於電子裝置，尤其適用有機電致發光裝置(OLED)。視取代基而定，化合物係使用於不同的功能及層。

[0071] 本發明因而還關於式(1)或(2)之化合物用於電子裝置的用途。有機積體電路(OIC)、有機場效電晶體(OFET)、有機薄膜電晶體(OTFT)、有機發光電晶體(OLET)、有機太陽能電池(OSC)、有機光學偵檢器、有機光接收器、有機場淬滅裝置(OFQD)、有機發光電化學電池(OLEC)、有機雷射二極體(O-雷射)以及特別較佳的有機電致發光裝置(OLED)。

[0072] 本發明還關於包含至少一種式(1)或(2)之化合物的有機電子裝置。該電子裝置宜選自前文所指出的裝置。特別較佳的是包含陽極、陰極及至少一層發光層有機電致發光裝置，其特徵在於：至少有一層有機層包含至少一種式(1)或(2)之化合物。

[0073] 除了陰極、陽極及發光層之外，有機電致發光裝置亦可包含其他層。彼等在各情況下係選自，例如，下列一或多者：電洞注入層、電洞傳輸層、電洞阻擋層、電子傳輸層、電子注入層、電子阻擋層、激子阻擋層、間



層、電荷產生層 (IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, *Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer*) 及/或有機或無機 p/n 型界面。然而，應指出的是，各個此等層不一定必須存在且層的選擇一直都是取決於所使用的化合物且尤其亦取決於該電致發光裝置是否為螢光的或磷光的。

[0074] 有機電致發光裝置的層順序以如下者較佳：

陽極-電洞注入層-電洞傳輸層-發光層-電子傳輸層-電子注入層-陰極。

[0075] 在此，再次應指出的是，並非所有前述層皆應存在且/或另外可有其他層存在。

[0076] 根據本發明之有機電致發光裝置。在此情況下，此等發光層特別宜合計具有在 380 nm 及 750 nm 間之多個的發光最大值，導致總體產生白色發光，亦即將能夠發螢光或發磷光且發出藍色或黃色或橘色或紅色光之各種發光化合物用於發光層。特別較佳的是三層系統，亦即具有三層發光層，其中此等層中至少有一者宜包含至少一種式(1)或(2)之化合物且其中該三層呈現出藍色、綠色及橘色或紅色的發光(有關基本的結構，參見，例如，WO 2005/011013)。應指出的是，就產生白色光而言，於寬廣波長範圍內發光之個別使用的發光體化合物亦適合於取代多個發有色光的發光體化合物。

[0077] 根據本發明之化合物另外亦可或是還可出現

於電洞傳輸層或於其他的層中。

[0078] 式(1)或(2)之化合物宜用於發光層。詳而言之，式(1)或(2)之化合物適合用作為發光材料(發光體化合物)。式(1)或(2)之化合物非常特別適合最為發光材料。

[0079] 根據本發明之化合物特別適合用作為發藍光的發光體化合物。有關的電子裝置可包含單一發光層(包含根據本發明之化合物)或其可包含二或多層發光層。在此，其他的發光層可包含一或多個根據本發明之化合物或是其他化合物。

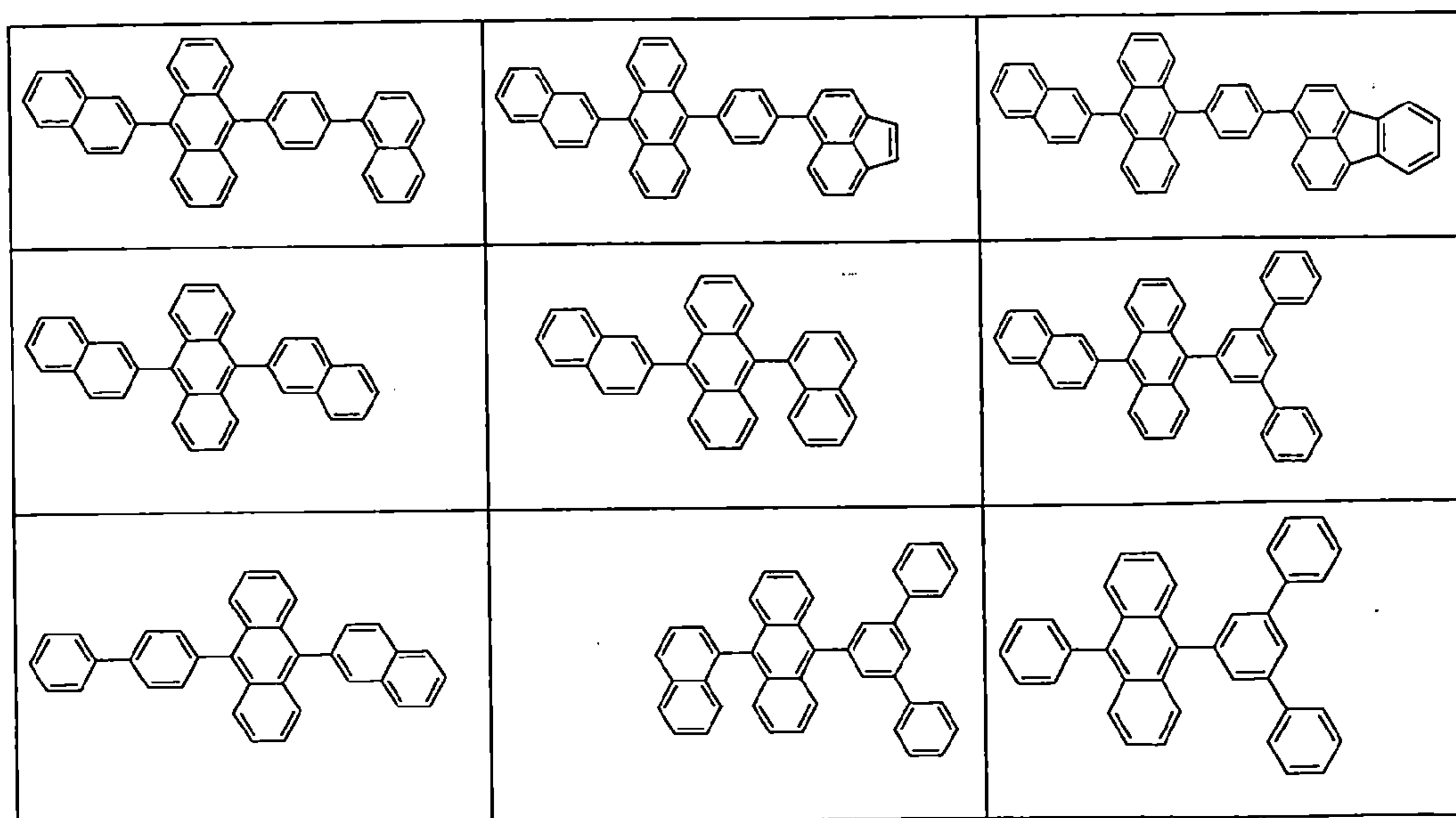
[0080] 若根據本發明之化合物係用於發光層作為發光材料，則其宜與一或多種基質材料合併使用。

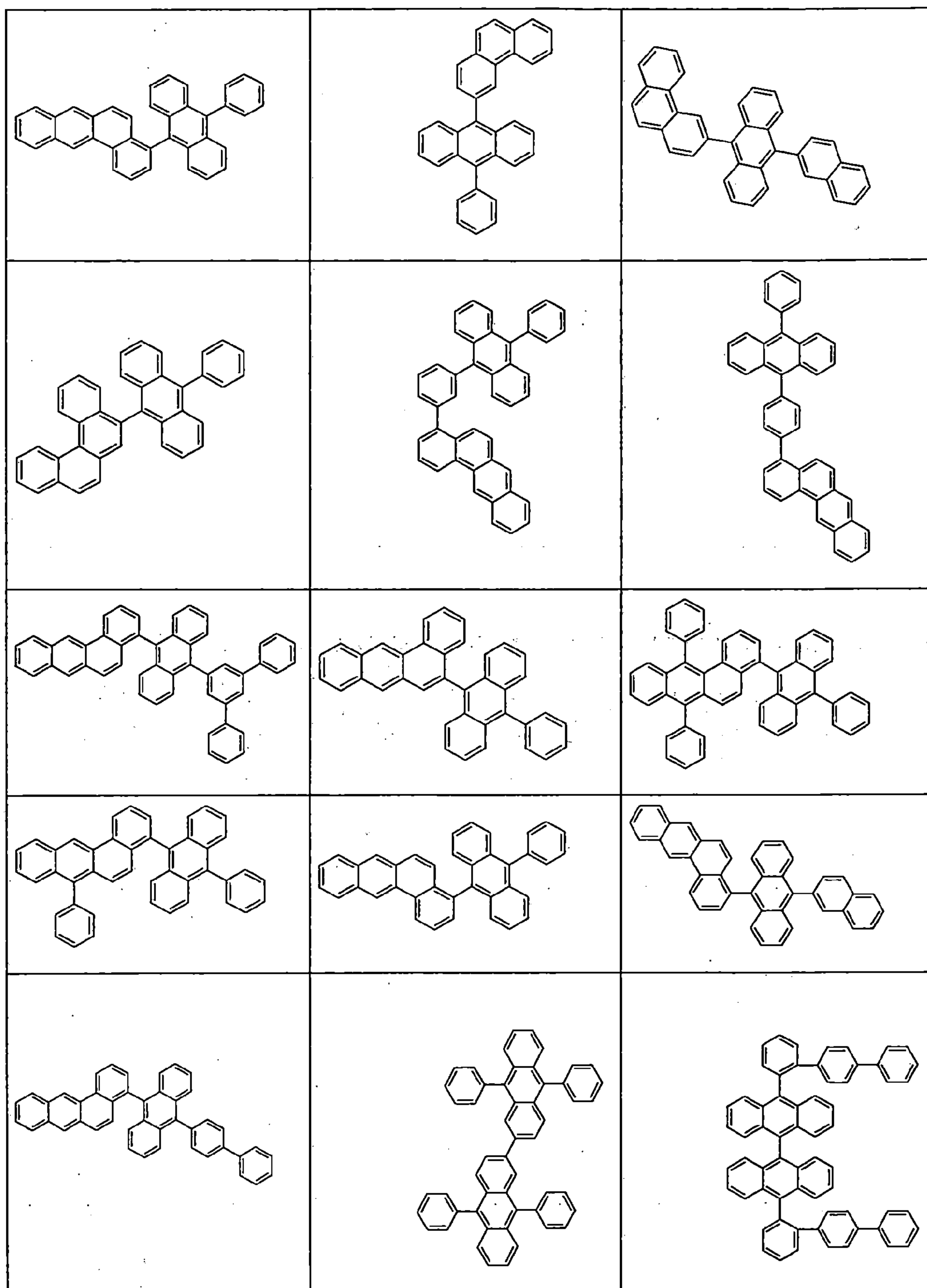
[0081] 在此情況下，發光層之混合物內之根據本發明化合物的比例宜在 0.1 至 50.0 體積%之間，特別較佳的係在 0.5 至 20.0 體積%之間，非常特別較佳的是在 1.0 至 10.0 體積%之間。因此，基質材料(單或複數)的比例係在 50.0 至 99.9 體積%之間，特別較佳的是在 80.0 至 99.5 體積%之間，非常特較佳的是在 90.0 至 99.0 體積%之間。

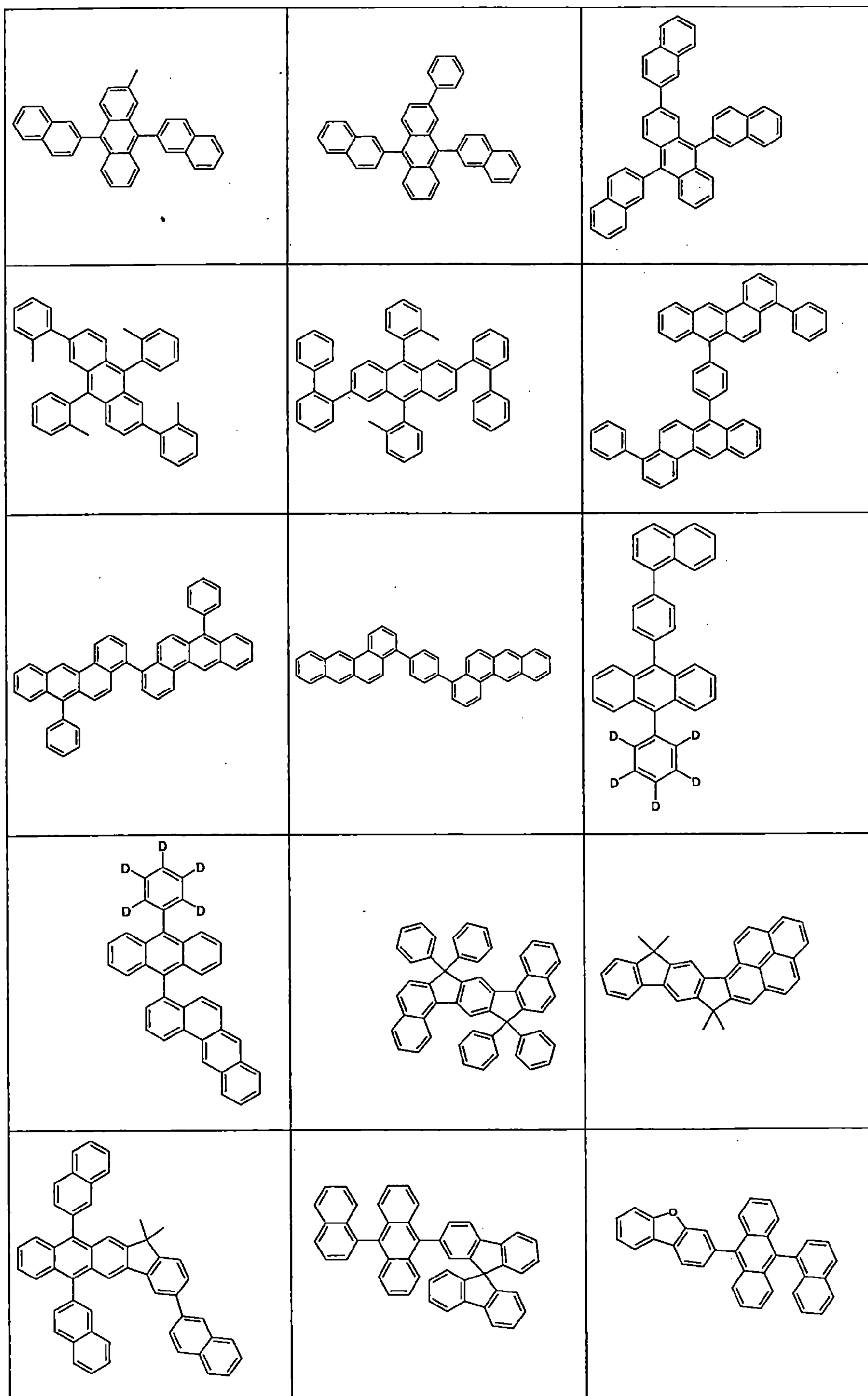
[0082] 供與根據本發明之材料合併用作為發光體之較佳基質材料係選自下列類別：寡聚伸芳基(例如，根據 EP 676461 之 2,2',7,7'-四苯基螺環聯萘或二萘基蔥)，尤指含有稠合芳族基團的寡聚伸芳基；寡聚伸芳基伸乙烯基(例如，根據 EP 676461 之 DPVBi 或螺環-DPVBi)；多足金屬錯合物(例如，根據 WO 2004/081017 者)；電洞導電化合物(例如，根據 WO 2004/058911 者)；電子導電化合

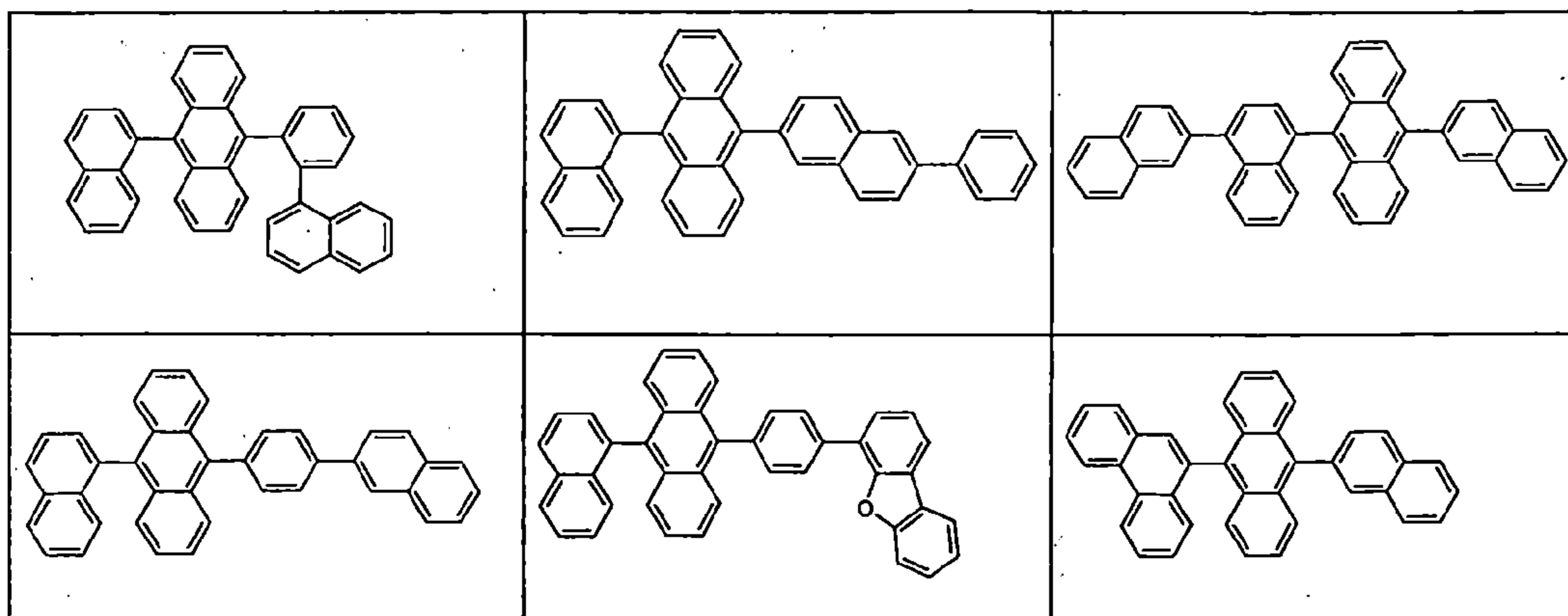
物，尤指酮類、氧化磷、亞碲等等(例如，根據 WO2005/084081 及 WO 2005/084082 者)；構型異構物(例如，根據 WO 2006/048268 者)；硼酸衍生物(例如，根據 WO 2006/117052 者)或苯並蔥(例如，根據 WO 2008/145239 者)。特別較佳的基質材料係選自下列類別：寡聚伸芳基(包含萘、蔥、苯並蔥及或芘或是此等化合物之構型異構物)、寡聚伸芳基伸乙烯基、酮類、氧化磷及亞碲。非常特別較佳的基質材料係選自下列類別：寡聚伸芳基，包含蔥、苯並蔥、苯並菲及/或芘或是此等化合物之構型異構物。就本發明而言，寡聚伸芳基應被理解為意指至少有三個芳基或伸芳基基團相互鍵結的化合物。

[0083] 供與式(1)或(2)之化合物合併用於發光層之較佳基質材料描述於下表中。









[0084] 根據本發明之化合物亦可用於其他層，例如，於電洞注入或電洞傳輸層或電子阻擋層內作為電洞傳輸材料或於發光層內作為基質材料，以作為供螢光發光體所用的基質材料較佳。式(1)或(2)之化合物非常適合作為電洞傳輸材料或作為基質材料。

[0085] 若式(1)或(2)之化合物係用於電洞傳輸層、電洞注入層或電子阻擋層作為電洞傳輸材料，則該化合物宜以純物質的形式(亦即呈 100%比例)用於電洞傳輸層，或是其可與一或多種其他的化合物合併使用。根據一較佳體系，包含式(1)或(2)之化合物的有機層於是還可包含一或多種 p-摻雜劑。根據本發明使用之 p-摻雜劑宜為有機電子受體化合物，其能夠氧化混合物之一或多種其他化合物。

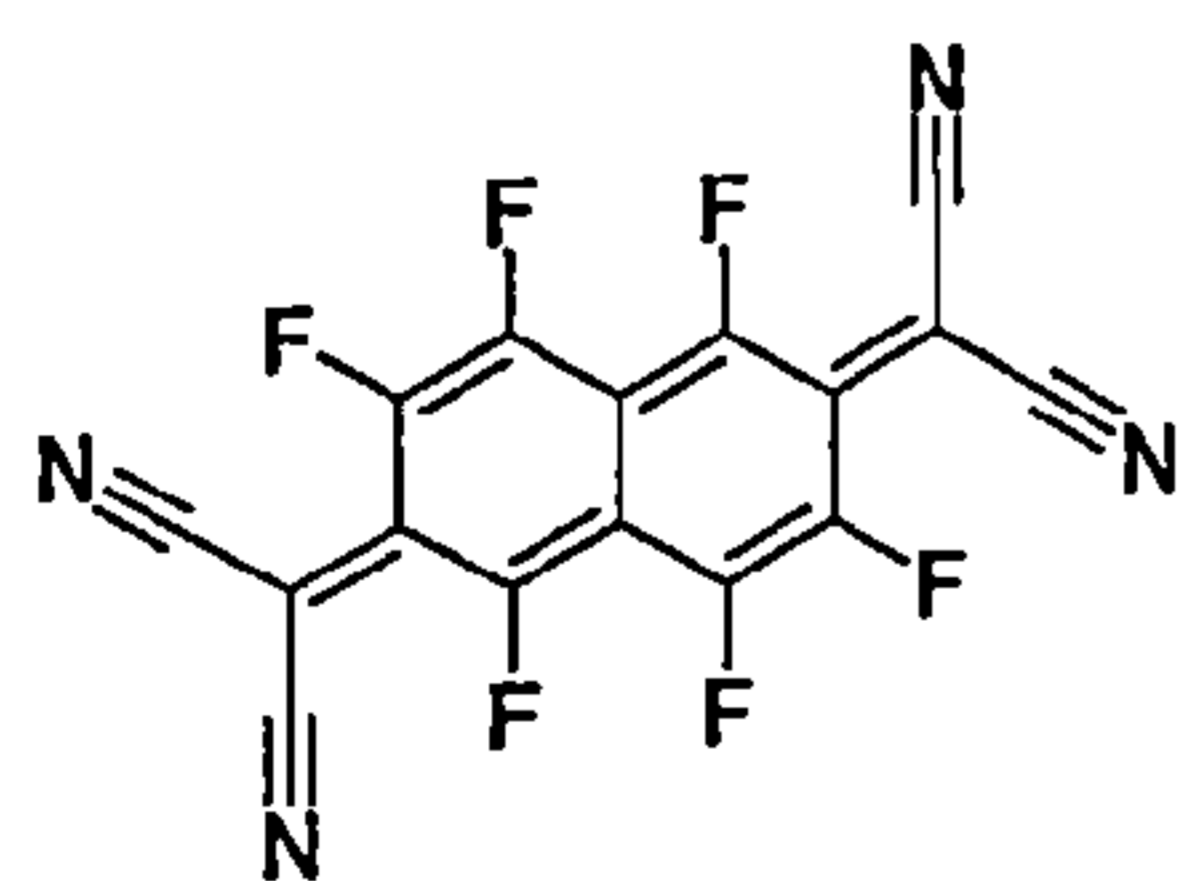
[0086] p-摻雜劑之特別較佳體系係揭示於下列的化合物：WO 2011/073149、EP 1968131、EP 2276085、EP 2213662、EP 1722602、EP 2045848、DE 102007031220、US 8044390、US 8057712、WO 2009/003455、WO

2010/094378、WO 2011/120709、US 2010/ 0096600 以及 WO 2012/095143。

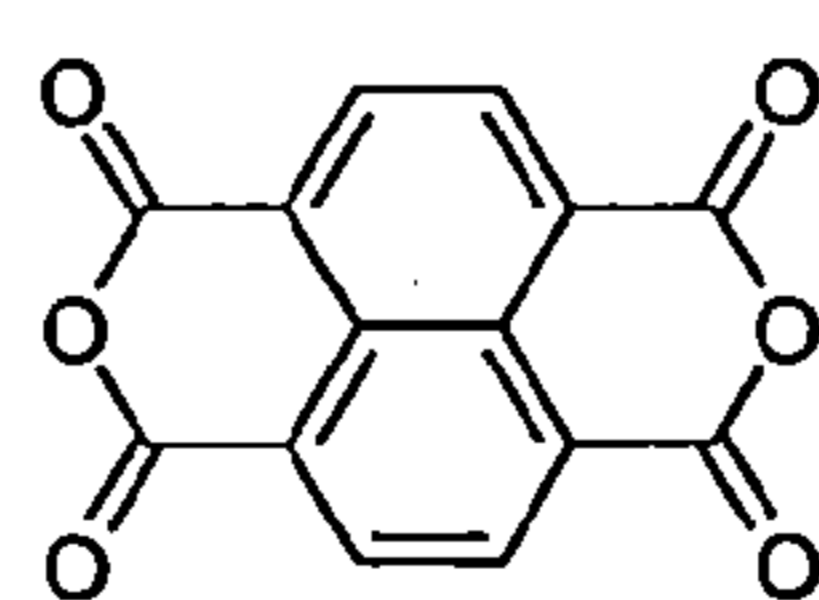
[0087] 可作為 p-摻雜劑之特別較佳者有：喹二甲烷 (quinodimethane) 化合物、氮雜蒽並萘二酮 (azaindenofluorendione)、氮雜萘 (azaphenalene)、氮雜聯伸三苯 (azatriphenylene)、 $I_2$ 、金屬鹵化物(宜為過渡金屬鹵化物)、金屬氧化物(宜為含有至少一種過渡金屬的金屬氧化物)或是第 3 主族之金屬與過渡金屬的錯合物(宜為 Cu、Co、Ni、Pd 及 Pt 與含有至少一個氧原子作為結合位置之配位基的錯合物)。亦為較佳的是作為摻雜劑的過渡金屬氧化物，宜為銻、鉬及鎢的氧化物，特別較佳的是  $Re_2O_7$ 、 $MoO_3$ 、 $WO_3$  及  $ReO_3$ 。

[0088] p-摻雜劑宜實質地均勻分佈於 p-摻雜的層。這可藉由，例如，p-摻雜劑及電洞傳輸材料基質的共蒸發來達成。

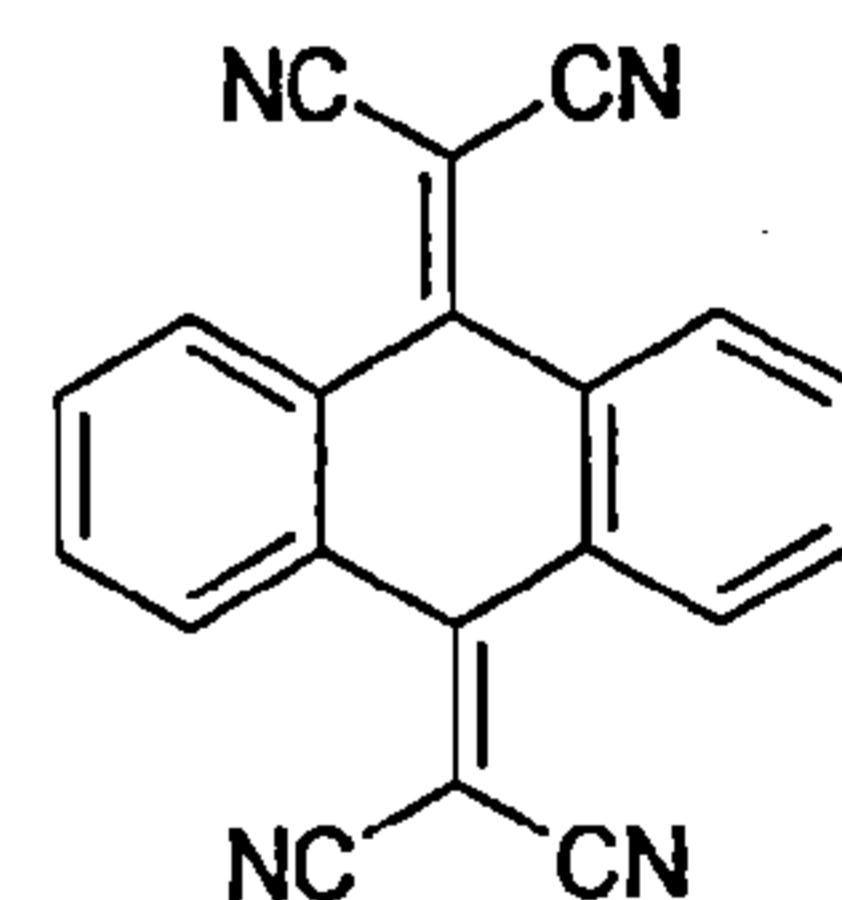
[0089] 特別較佳的 p-摻雜劑係選自化合物 (D-1) 至 (D-13)：



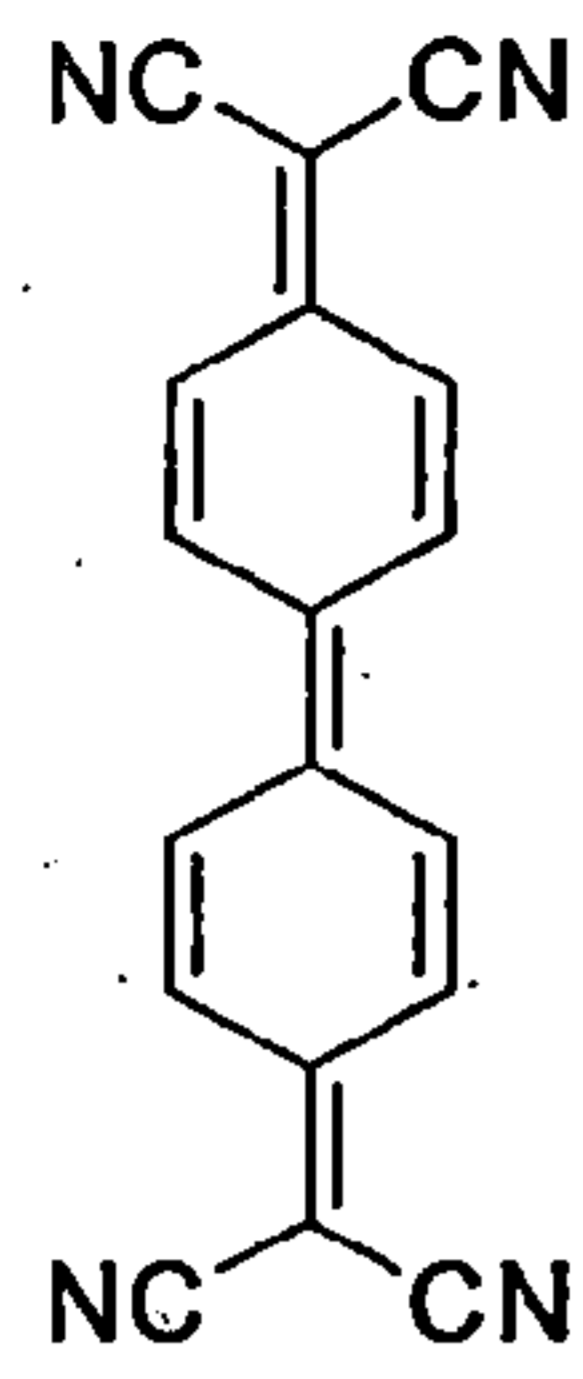
(D-1)



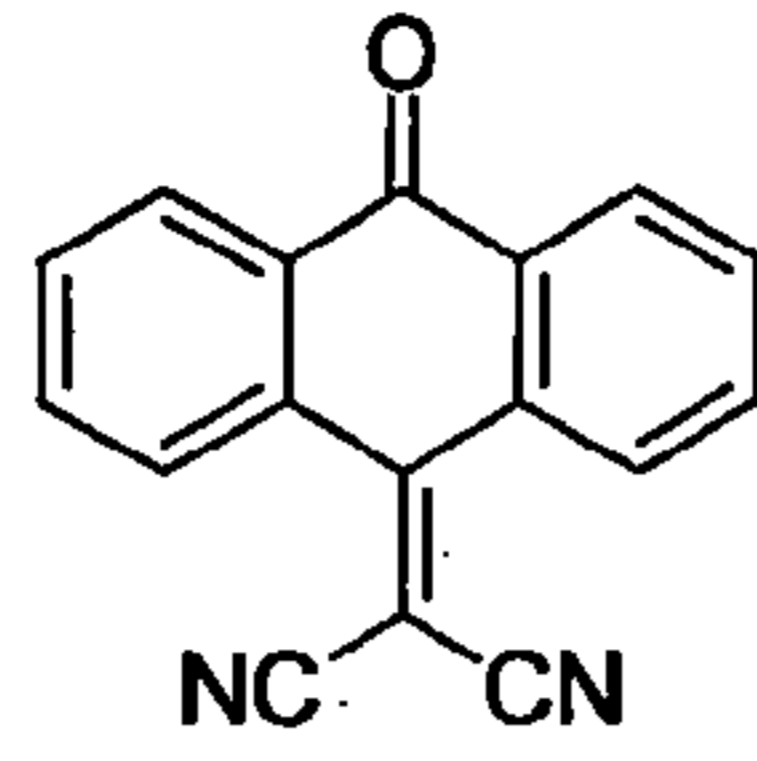
(D-2)



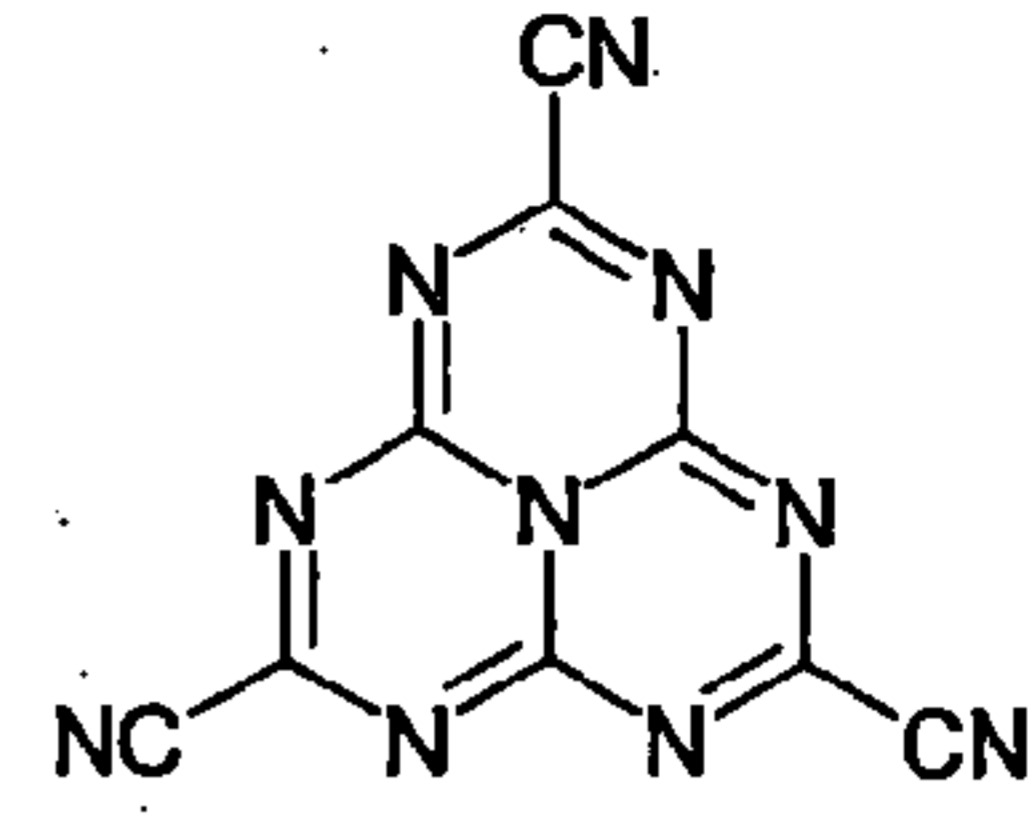
(D-3)



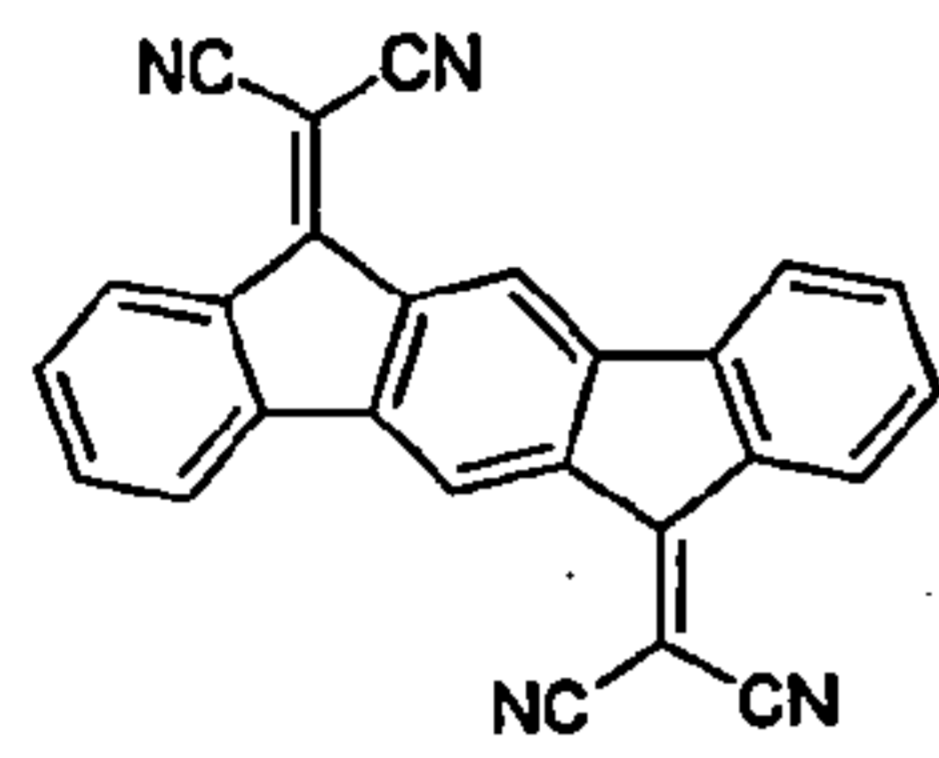
(D-4)



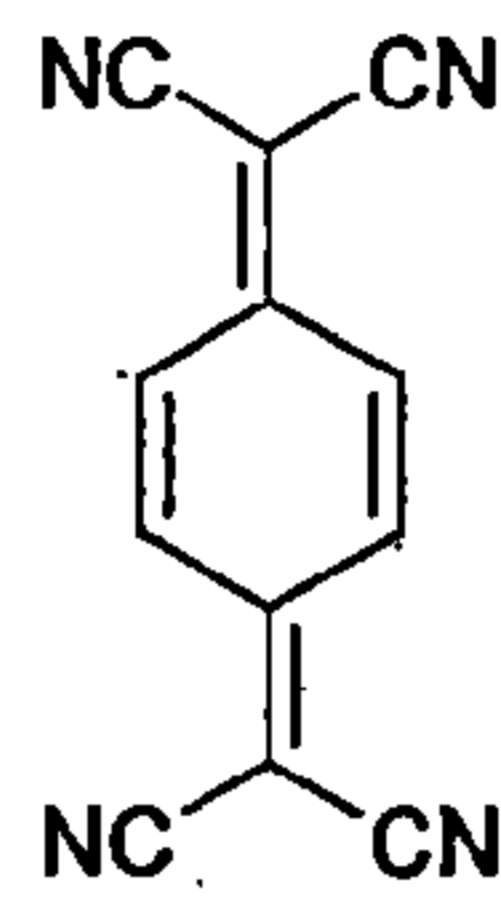
(D-5)



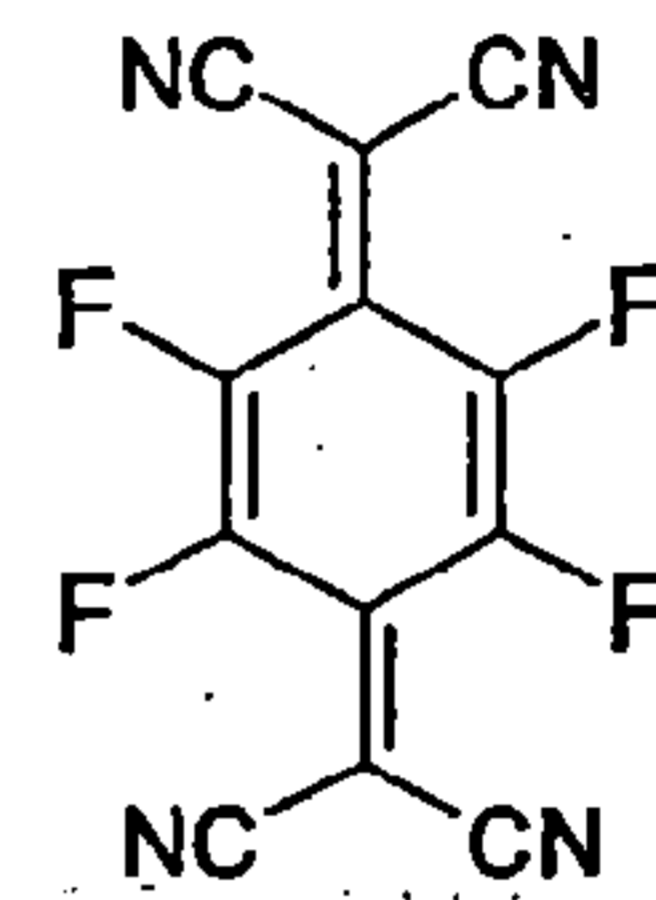
(D-6)



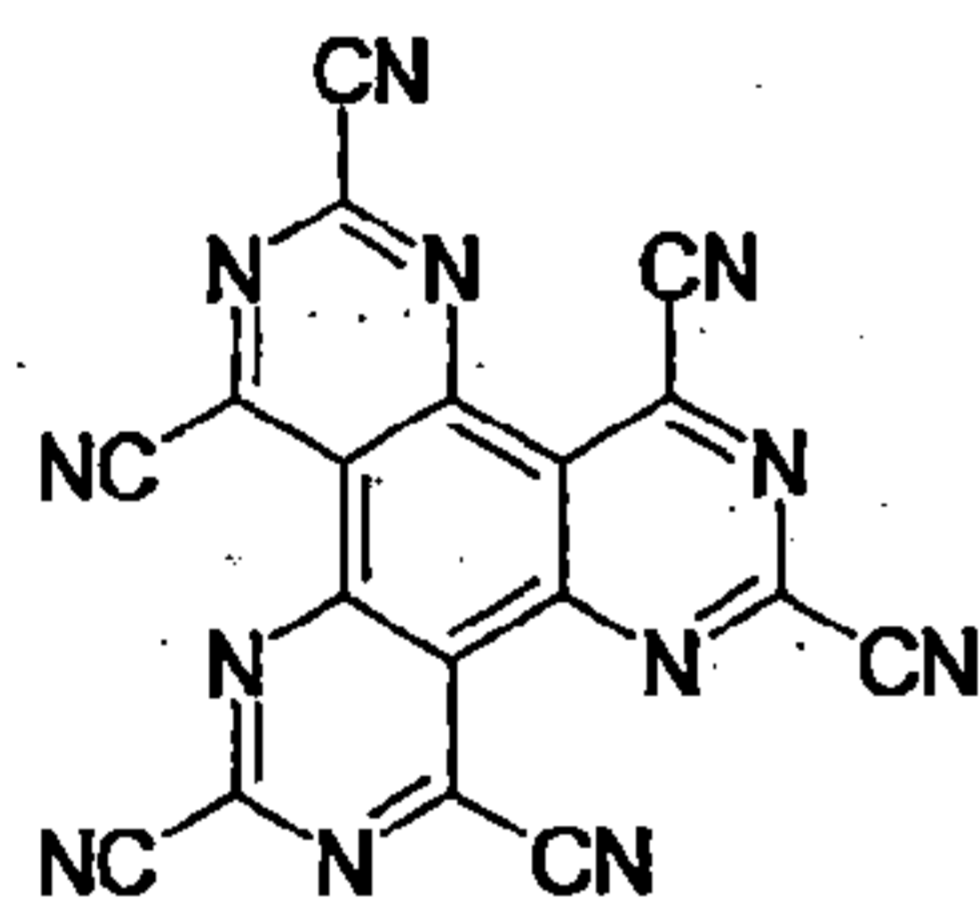
(D-7)



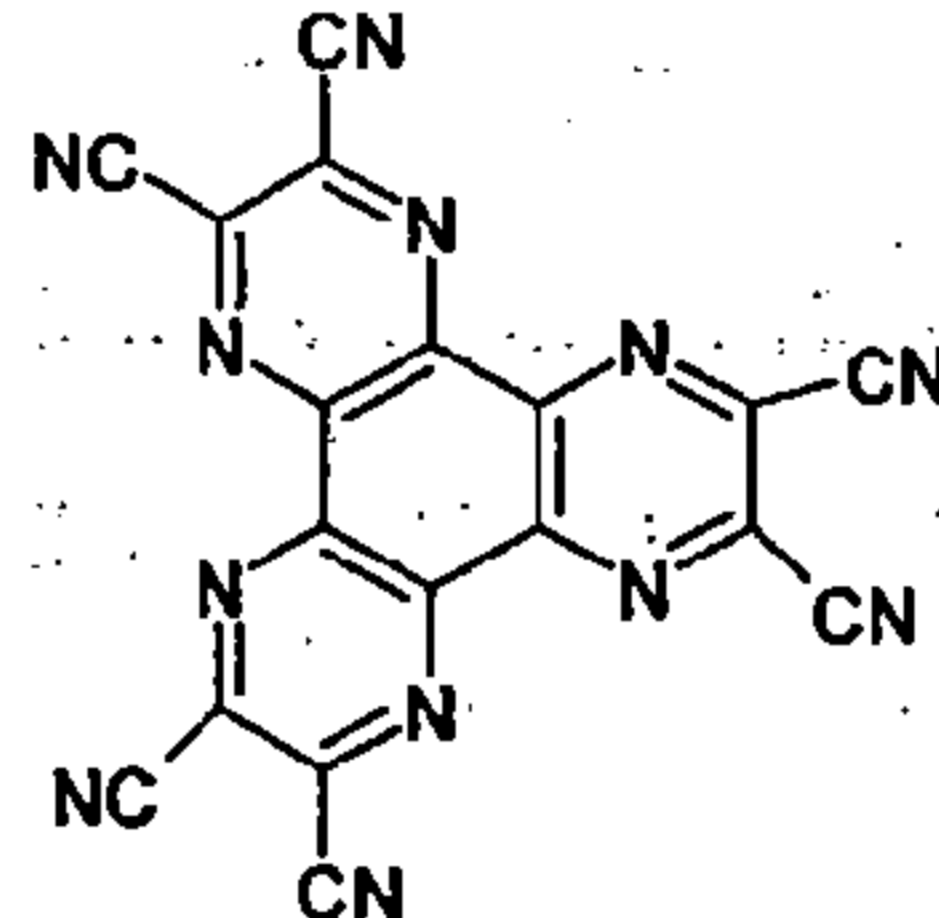
(D-8)



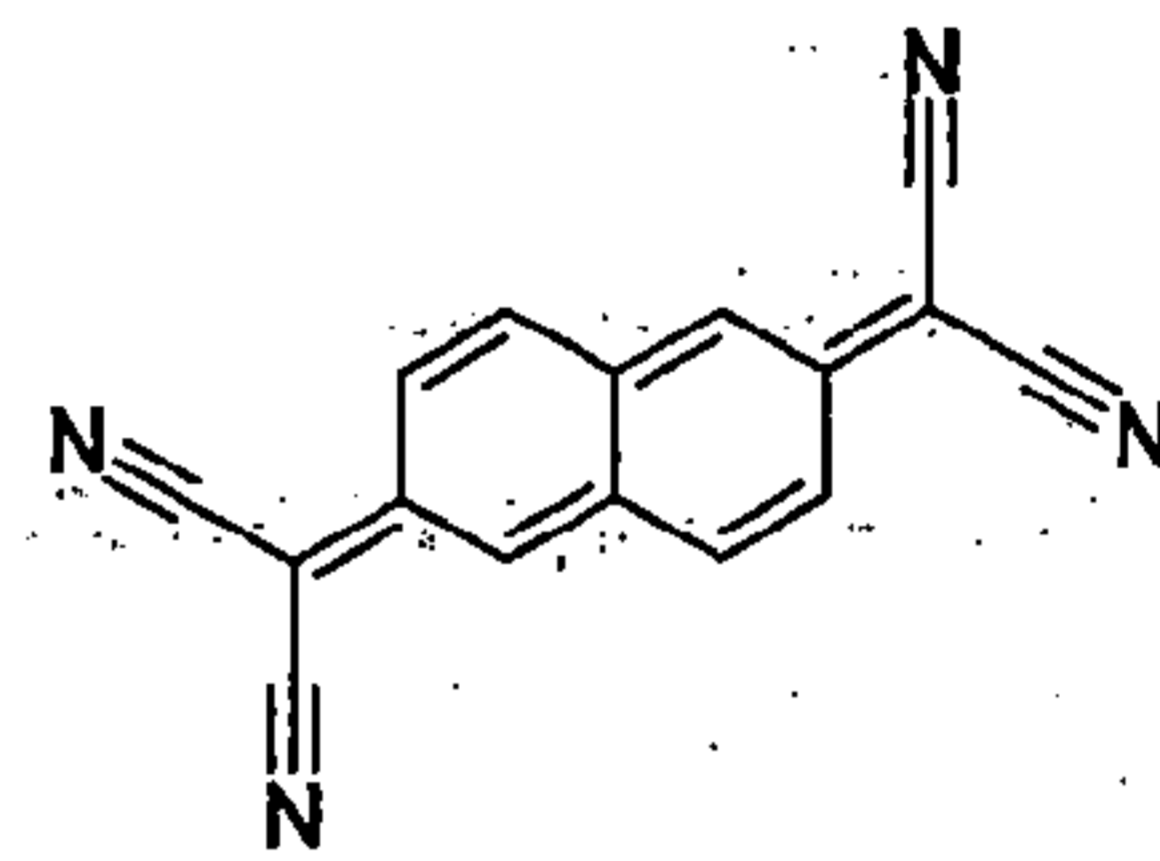
(D-9)



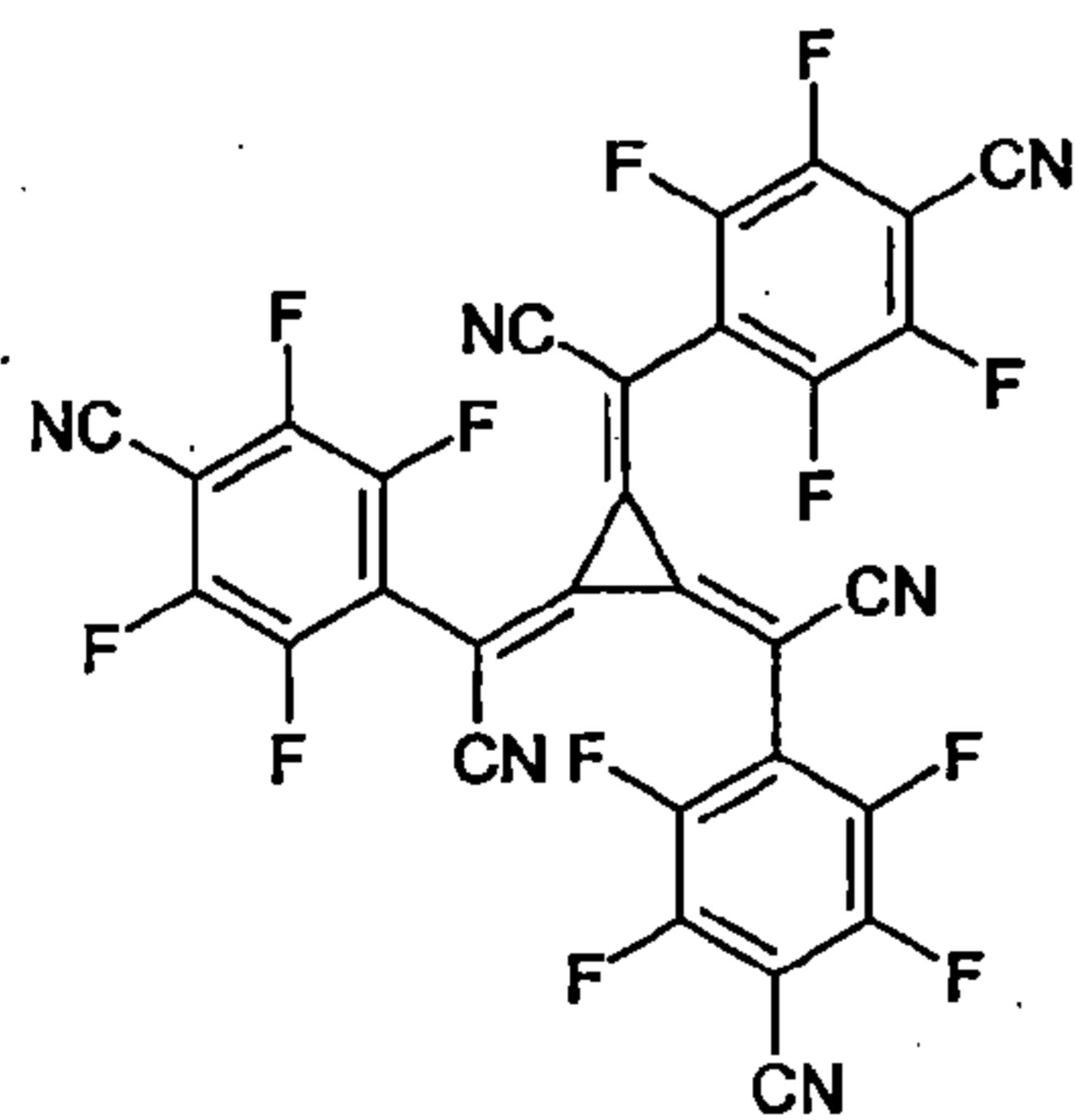
(D-10)



(D-11)



(D-12)



(D-13)

[0090] 於本發明之一體系中，式(1)或(2)之化合物或較佳體系係用於電洞傳輸或注入層連同包含六氮雜聯三苯衍生物[尤指六氰基六氮雜聯三苯(例如，根據 EP



1175470)]的層。因此，例如，較佳的組合係如下所示：陽極-六氮雜聯三苯衍生物-電洞傳輸層，其中該電洞傳輸層包含一或多種式(1)或(2)之化合物或較佳體系。在此結構中，同樣亦可能使用多層連續的電洞傳輸層，其中至少有一電洞傳輸層包含至少一種式(1)或(2)之化合物或較佳體系。另一較佳的組合係如下所示：陽極-電洞傳輸層-六氮雜聯三苯衍生物-電洞傳輸層，其中二層電洞傳輸層中至少有一者包含一或多種式(1)或(2)之化合物或較佳體系。於此結構中，同樣亦可能使用多層連續的電洞傳輸層取代一層電洞傳輸層，其中至少有一層電洞傳輸層包含至少一種式(1)或(2)之化合物或較佳體系。

[0091] 若式(1)或(2)之化合物係與磷光發光體合併用於發光層作為基質材料，該磷光發光體宜選自下文所指出之磷光發光體的類別及體系。此外，在此情況下，宜有一或多種其他基質材料存在於發光層內。

[0092] 所謂此類型之混合基質系統宜包含二或三種不同的基質材料，特別較佳的是二種不同基質材料。在此，較佳的是，二種材料中之一者係具有電洞傳輸性質的材料且另一種材料係具有電子傳輸性質的材料。式(1)或(2)之化合物宜為具有電洞傳輸性質的材料。

[0093] 然而，該混合基質元件所企求之電子傳輸以及電洞傳輸性質亦可主要或完全併合於單一混合基質元件內，其中其他的混合基質元件(單或複數)滿足其他的功能。在此，二種不同的基質材料可以 1:50 至 1:1 的比

例存在，宜為 1：20 至 1：1，特別較佳為 1：10 至 1：1 且非常特別較佳為 1：4 至 1：1。混合基質系統宜用於磷光有機電致發光裝置。關於混合基質系統之其他詳細資料尤其可見於，例如，WO 2010/108579。

[0094] 可與根據本發明之化合物併用作為混合基質系統之基質元件之特別適合的基質材料係選自：下文所指出之就磷光發光體而言較佳的基質材料或是就螢光發光體而言較佳的基質材料，取決於用於混合基質系統之發光體化合物的類型。

[0095] 供用作為有機電致發光裝置內之對應功能材料的普遍較佳類別的材料示於下文。

[0096] 適合的磷光發光體尤指於適當的激發下發光(宜於可見光區域)且還含有至少一種原子序大於 20 之原子(宜大於 38 且小於 84，特別較佳為大於 56 且小於 80)的化合物。所使用之磷光發光體宜為含有下者的化合物：銅、鉬、鎢、銻、釷、鐵、銻、銻、鈹、鉑、銀、金或鎘，尤指含有銻、鉑或銅的化合物。

[0097] 就本發明之目的而言，所有的發光銻、鉑或銅錯合物皆被視為磷光化合物。

[0098] 前文所敘述之磷光發光體的例子可見於申請案 WO 2000/70655、WO 2001/41512、WO 2002/02714、WO 2002/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 2005/033244、WO 2005/019373 及 US 2005/0258742。一般而言，根據先前技藝供用於磷光

OLED 且有機電致發光裝置領域之習於此藝之士已知的所有磷光錯合物皆適合用於根據本發明之裝置。習於此藝之士亦能夠在無新穎步驟的情況下，採用其他磷光錯合物與根據本發明之化合物併用於 OLED。

[0099] 除了根據本發明之化合物之外，較佳的螢光發光體係選自芳基胺類之類別。就本發明而言，芳基胺或芳族胺係被理解為意指含有三個經取代或未經取代之直接鍵結至氮之芳族或雜芳族環系統的化合物。此等芳族或雜芳族系統中至少有一者宜為稠合的系統，以具有至少 14 個芳族環原子者特別較佳。彼等之較佳例有：芳族蔥胺類、芳族蔥二胺類、芳族芘胺類、芳族芘二胺類、芳族蒽胺類(chrysenamines)以及芳族蒽二胺類。芳族蔥係被視為意指其中有一個二芳基胺基基團直接鍵結至蔥基團(宜在 9-位置上)的化合物。芳族蔥二胺係被視為意指其中有二個二芳基胺基基團直接鍵結至蔥基團(宜在 9,10-位置)的化合物。芳族芘胺類、芘二胺類、蒽胺類以及蒽二胺類的定義與前述類似，其中二芳基胺基基團宜於 1-位置或於 1,6-位置鍵結至芘。

[0100] 供與螢光發光體化合物使用之較佳基質材料係如前文所示的。

[0101] 供磷光發光體所用之較佳基質材料有：芳族酮類、芳族氧化膦類或芳族亞砷類或砷類(例如，根據 WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627 或 WO 2010/006680 者)、三芳基胺類、吡啶衍生物(例如，

CBP(N,N-雙吡啶基聯苯)或揭示於 WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527 或 WO 2008/086851 的吡啶衍生物)、吡啶並吡啶衍生物(例如, 根據 WO 2007/063754 或 WO 2008/056746 者)、茚並吡啶衍生物(例如, 根據 WO 2010/136109、WO 2011/000455 或 WO 2013/041176 者)、氮雜吡啶衍生物(例如, 根據 EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160 者)、雙極基質材料(例如, 根據 WO 2007/137725 者)、矽烷類(例如, 根據 WO 2005/111172 者)、雜硼雜環戊二烯類或硼酸酯類(例如, 根據 WO 2006/117052 者)、三吡啶衍生物(例如, 根據 WO 2010/015306、WO 2007/063754 或 WO 2008/056746 者)、鋅錯合物(例如, 根據 EP 652273 或 WO 2009/062578 者)、二氮雜矽雜環戊二烯(diazasilole)或四氮雜矽雜環戊二烯(tetraazasilole)衍生物(例如, 根據 WO 2010/054729 者)、二氮雜磷雜環戊二烯(diazaphosphole)衍生物(例如, 根據 WO 2010/054730 者)、橋聯吡啶衍生物(例如, 根據 US 2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107、WO 2011/088877 或 WO 2012/143080 者)、聯三苯衍生物(例如, 根據 WO 2012/048781 者)、或是內醯胺類(例如, 根據 WO 2011/116865 或 WO 2011/137951 者)。

[0102] 除了根據本發明的化合物之外, 可適合用於根據本發明之電子裝置的電洞注入或電洞傳輸層或電洞阻擋層或適用於電子傳輸層的電荷傳輸材料有, 例如, 揭示



2013/083216 者)以及二氫吡啶衍生物(根據 WO 2012/150001 者)。根據本發明之化合物亦可用作為電洞傳輸材料。

[0105] 有機電致發光裝置的陰極宜包含具有低工作函數的金屬、金屬合金或多層結構(包含各種金屬, 諸如, 例如, 鹼土金屬、鹼金屬、主族金屬或鏷系元素, 例如, Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm 等)。亦適合的是包含鹼金屬或鹼土金屬及銀的合金, 例如, 包含鎂及銀的合金。在多層結構的情況下, 除了前述金屬之外, 亦可使用具有相對較高工作函數的其他金屬(例如, 銀或鋁), 在該情況下, 通常係使用金屬的組合, 諸如, 例如, Ca/Ag、Mg/Ag 或 Ag/Ag。亦可為較佳的是, 將具有高介電常數之材料的薄間層導入金屬陰極及有機半導體之間。適於此目的者有, 例如, 鹼金屬氟化物或鹼土金屬氟化物, 但是也有對應的氧化物或碳酸鹽(例如, LiF、Li<sub>2</sub>O、BaF<sub>2</sub>、MgO、NaF、CsF、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 等等)。此外, 喹啉酸鋰(lithium quinolate)(LiQ)亦可用於此目的。此層的層厚度宜在 0.5 至 5 nm 之間。

[0106] 陽極宜包含具有高工作函數的材料。陽極宜具有大於 4.5 eV(對真空)的電位。適於此目的者一方面係具有高還原電位的金屬, 諸如, 例如, Ag、Pt 或 Au。另一方面, 金屬/金屬氧化物電極(例如, Al/Ni/NiO<sub>x</sub>, Al/PtO<sub>x</sub>)亦可為較佳的。就某些應用而言, 至少有一個電極必須是透明或部分透明的, 以便加速有機材料(有機太

陽電池)的照射或是光萃取(OLED, O-雷射)。較佳的陽極材料係導電的混合金屬氧化物。特別較佳的是銦錫氧化物(ITO)或銦鋅氧化物(IZO)。較佳者還有導電、摻雜的有機材料，尤指導電的摻雜聚合物。

[0107] 裝置係(視應用而定)適當地構築，提供接點且最後加以密封，因為根據本發明之裝置的壽命在有水及/或空氣的存在下會縮短。

[0108] 於一較佳體系中，根據本發明之有機電致發光裝置的特徵在於：一或多層係借助昇華方法進行塗佈，其中材料係藉由蒸鍍法，於真空昇華裝置中，在低於  $10^{-5}$  毫巴的起始壓力下(宜低於  $10^{-6}$  毫巴)進行塗佈。然而，在此，起始壓力亦可能甚至更低，例如，小於  $10^{-7}$  毫巴。

[0109] 同樣較佳的是一有機電致發光裝置，其特徵在於有一或多層借助 OVPD(有機氣相沉積)方法或是在載體氣體昇華的輔助之下塗佈，其中材料係於  $10^{-5}$  毫巴至 1 巴的壓力下施佈。此方法之一特別事例係 OVJP(有機氣相噴墨印刷)方法，其中材料係直接透過噴嘴施佈且因而結構化(例如，M. S. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 053301)。

[0110] 另外較佳的是有機電致發光裝置，其特徵在於：一或多層係由溶液，諸如，例如，藉由旋轉塗佈法，或是藉助於任何所企求的印刷方法，諸如，例如，網版印刷法、柔版印刷法、噴嘴印刷法或平版印刷[但特別較佳為 LITI(光誘致熱成像法、熱轉印法)]或是噴墨印刷法，

製造得的。就此目的而言，可溶性的式(1)或(2)化合物係必需的。透過化合物的適當取代，可達到高溶解度。

[0111] 就根據本發明之有機電致發光裝置的製造而言，另外較佳的是由溶液施佈一或多層或藉由昇華方法施佈一或多層。

[0112] 根據本發明，包含一或多種本發明之化合物的電子裝置可應用於顯示器、照明應用的光源以及醫藥及/或化妝品應用(例如光療法)的光源。

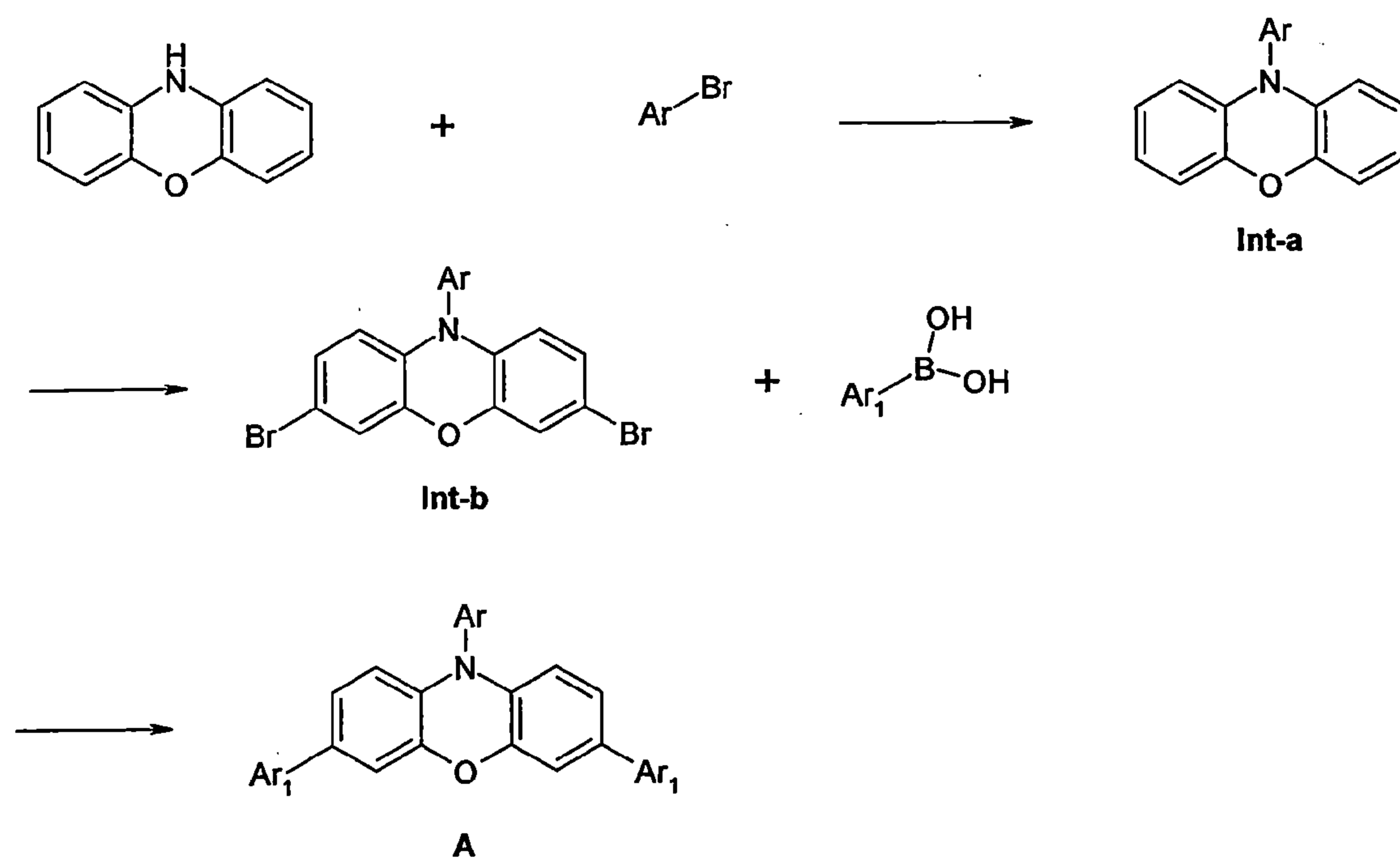
## 【實施方式】

### A) 合成實施例

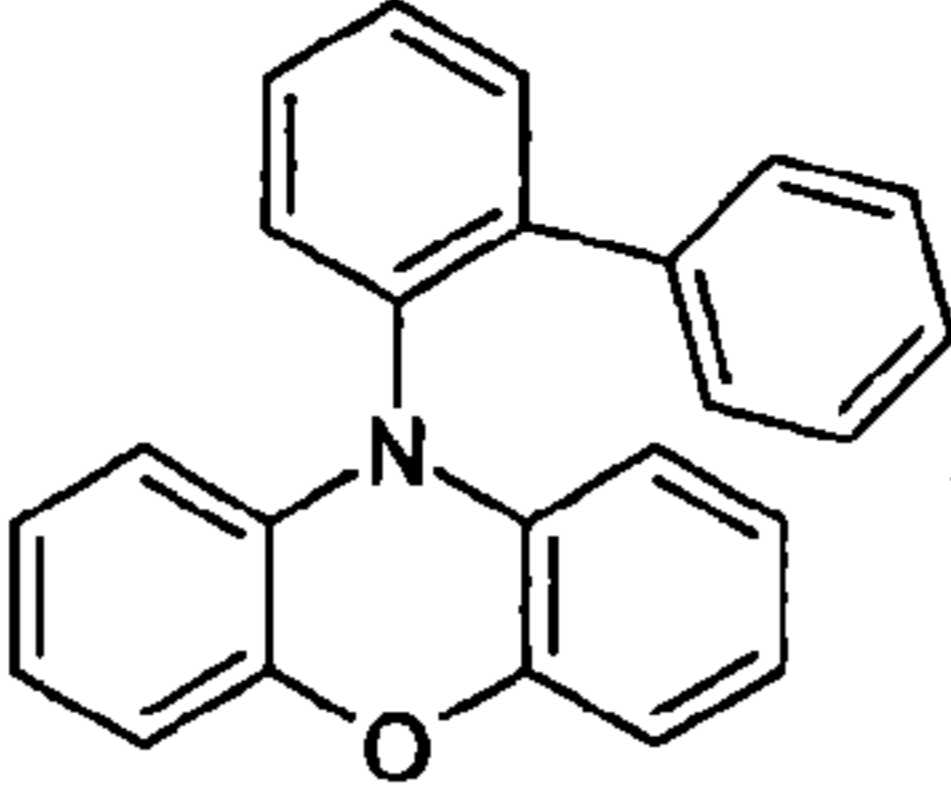
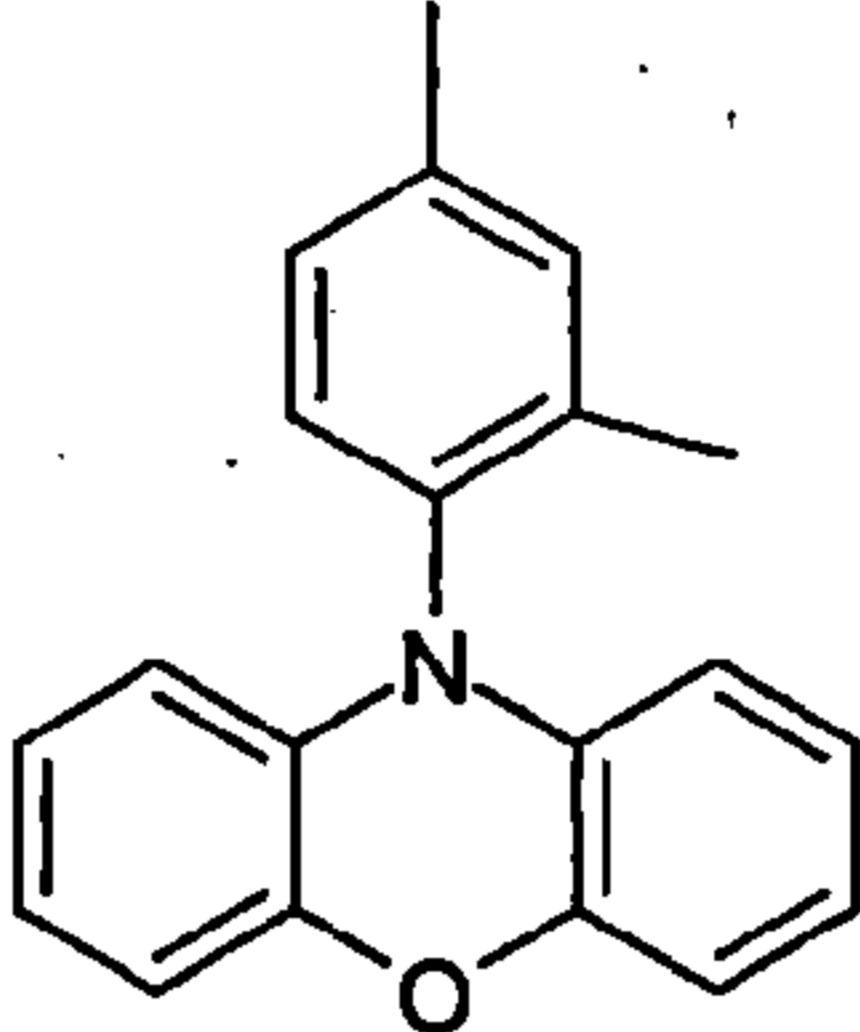
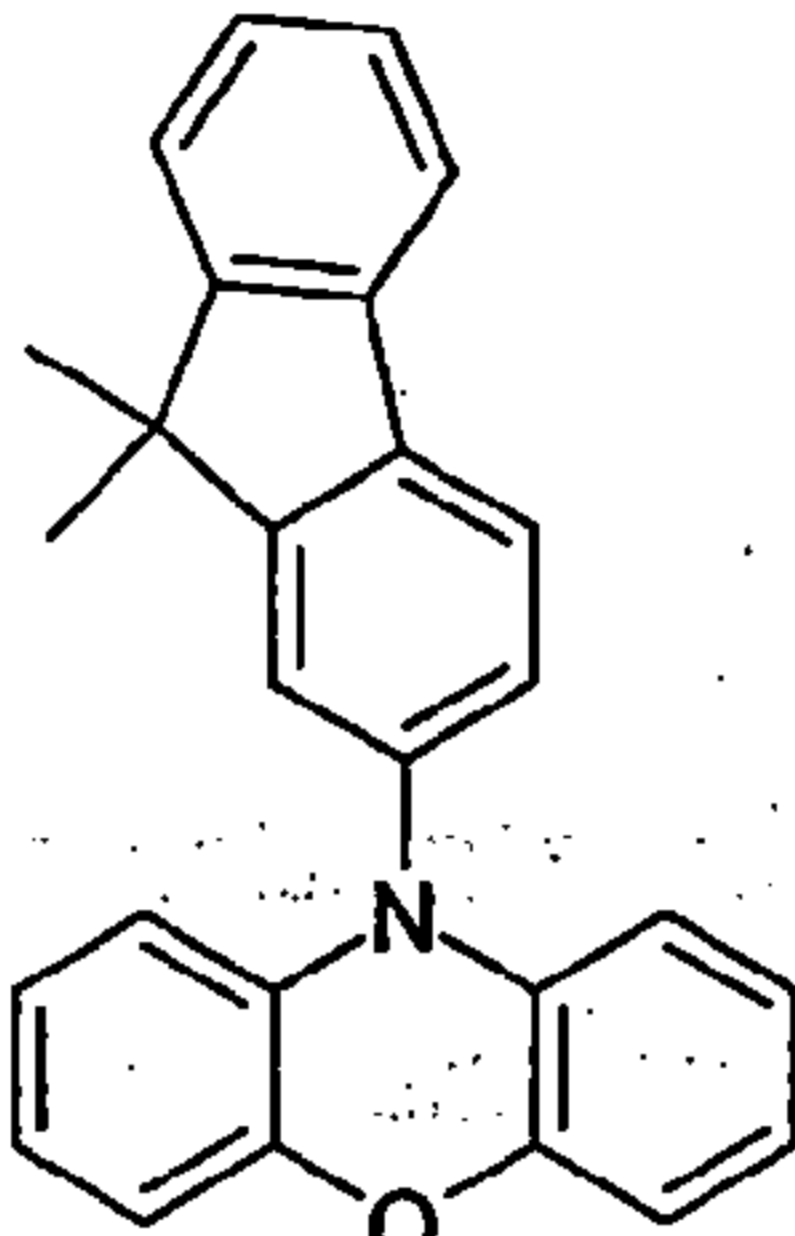
#### A-1) 化合物 A

[0113] 合成係根據下列通用程序進行的：





化合物		産率 %
Int-a1		79
Int-a2		83

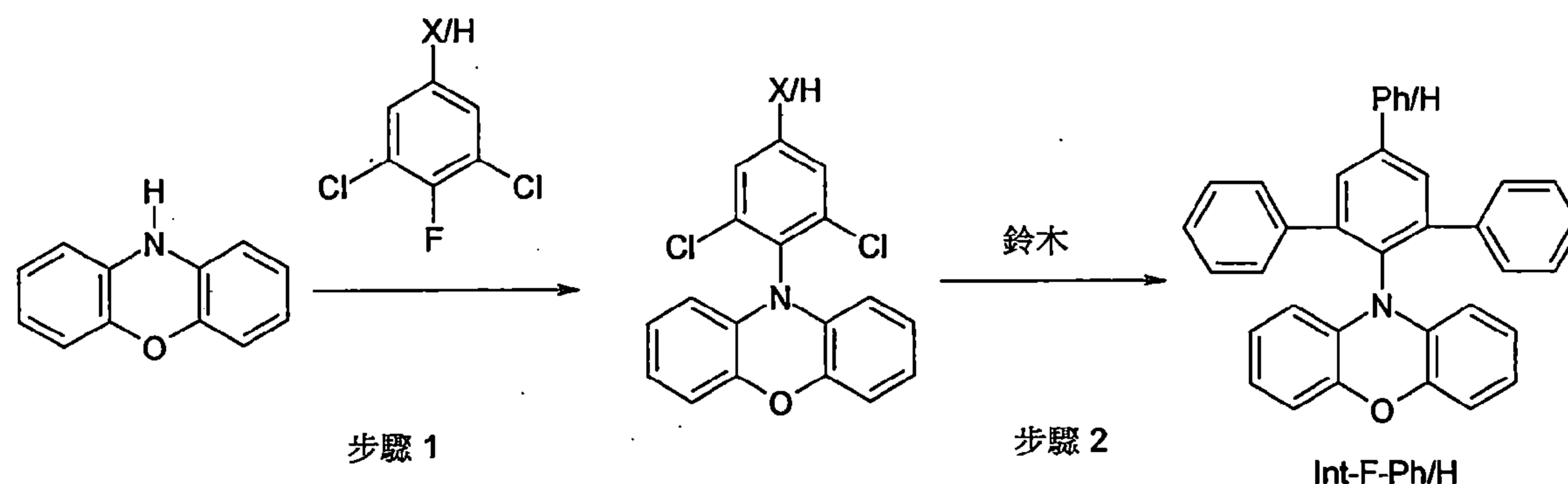
Int-a3		70
Int-a4		87
Int-a5		75

### 化合物 Int-a1

[0114] 將啡啶(23 g, 0.12 mol)、對溴苯基苯(31.22 g, 0.13 mol)及第三丁醇鈉(35.83 g, 0.37 mol)懸浮於 800 ml 甲苯中。將該溶液脫氣並且用氫氣予以飽和。然後，添加乙酸鈣(II)(1.37 g, 1.88 mmol)及三第三丁基磷(1 mol/L 溶液，於甲苯中，0.01 mol)。於回流下，將該反應混合物加熱一整夜。將該懸浮液冷卻，然後，用水予以處理。於真空中，將收集得的有機相濃縮並且藉由熱萃取，將剩餘的固體純化。產量為 32.4 g(0.1 mol, 理論值的 79%)，呈白色固體。

[0115] 化合物 Int-a2 至 Int-a5 係與 Int-a1 類似地製備得。

化合物 Int-F-H(化合物 Int-a6)以及  
化合物 Int-F-Ph(化合物 Int-a7)



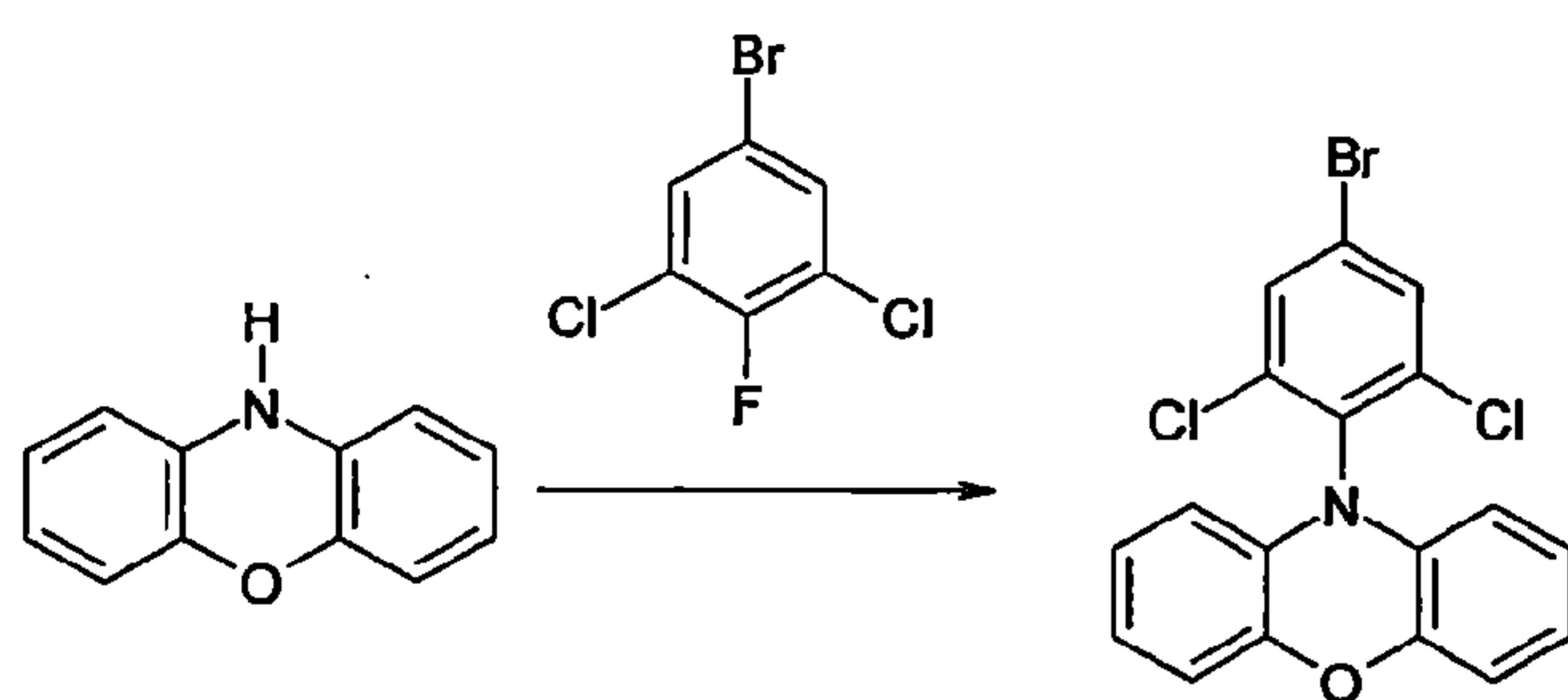
### 步驟 1：

#### Int-F-H 的製備

[0116] 將 10 g (54.6 mmol)之啡啶、14.2 g (82 mmol)之 1,3-二氯基-2-氟基-苯以及 25 g(0.11 mol)磷酸鉀溶於 250 mL DMF 中並且於回流下，予以攪拌 16 小時。冷卻至室溫後，添加 300 ml 甲苯及 500 ml 水並且將各相分離。用水(3 x 300 ml)清洗有機相並且用甲苯萃取水相二次。將合併的有機相縮減至乾並且藉由自甲苯/庚烷再結晶析出，進行純化。

產量：16 g (0.05 mol；90%)。

#### Int-F-Ph 的製備



[0117] 此化合物係與 Int-F-H 類似地製備得的(產率 89%)。

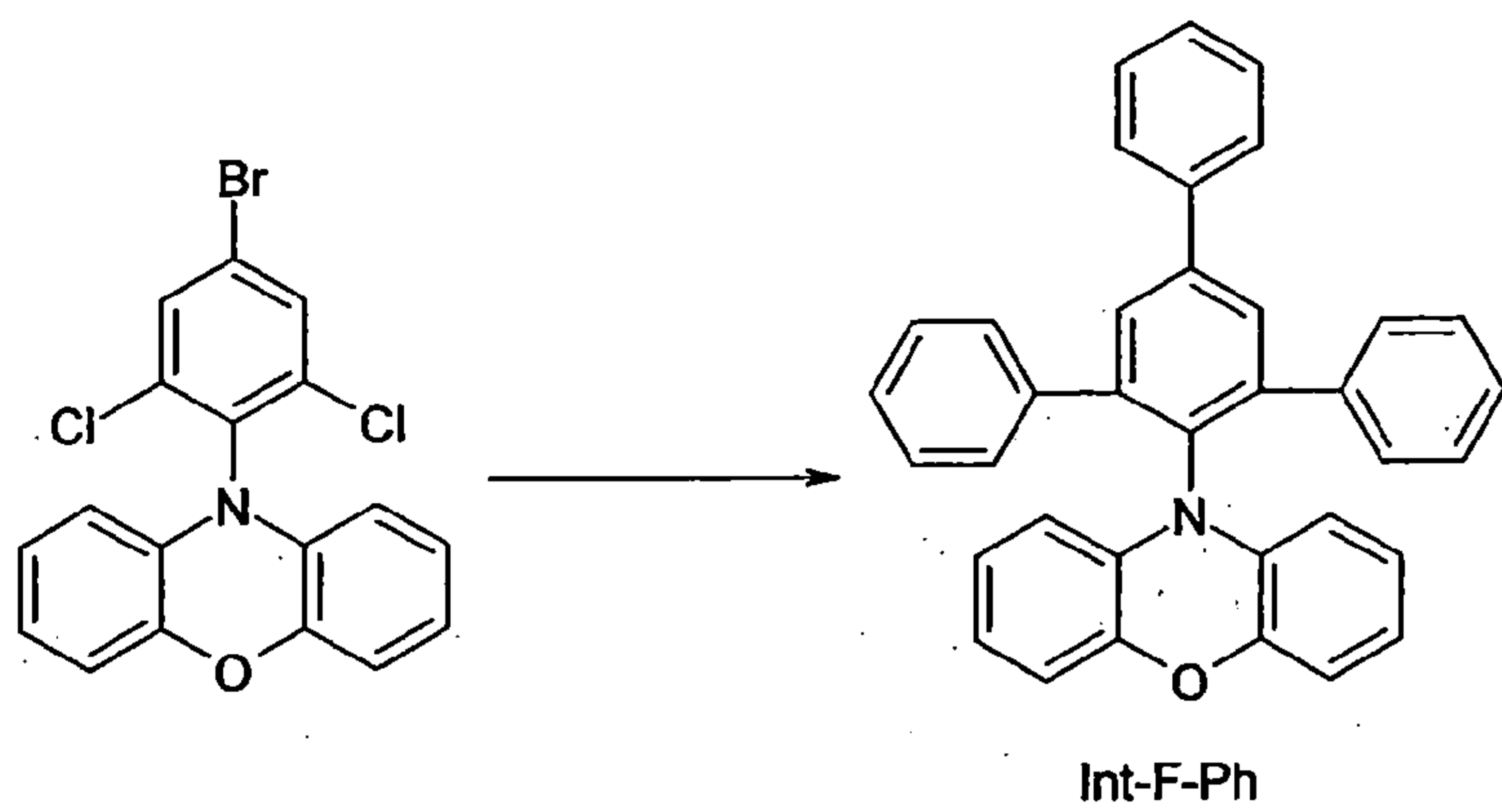
### 步驟 2：

Int-F-H：

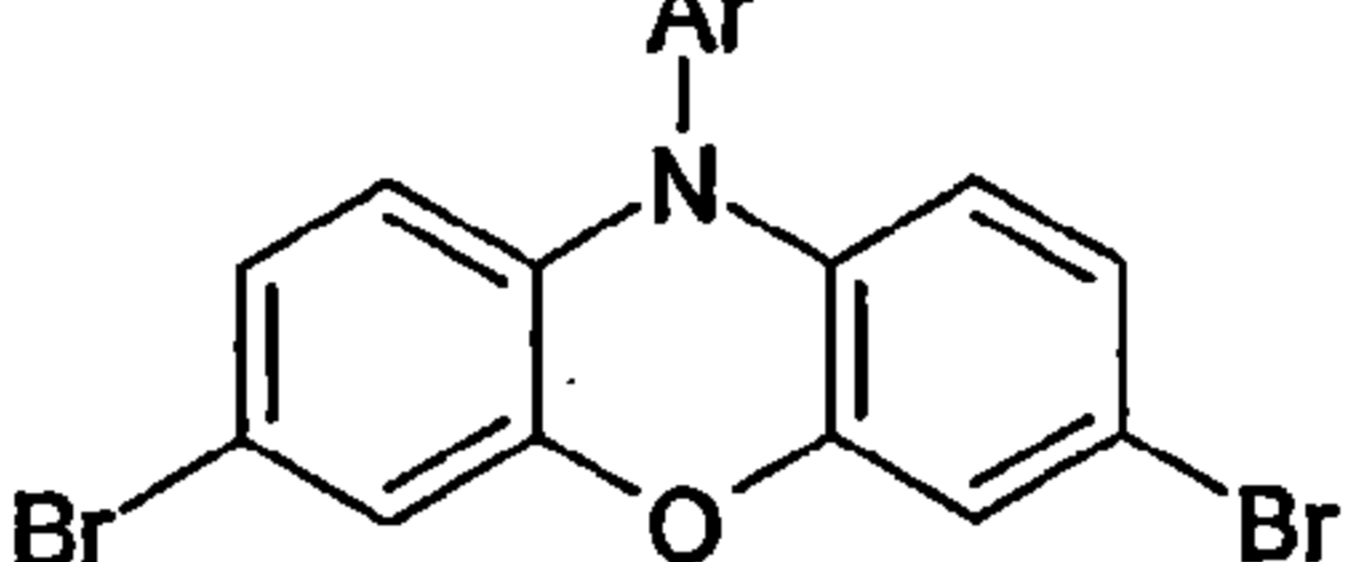
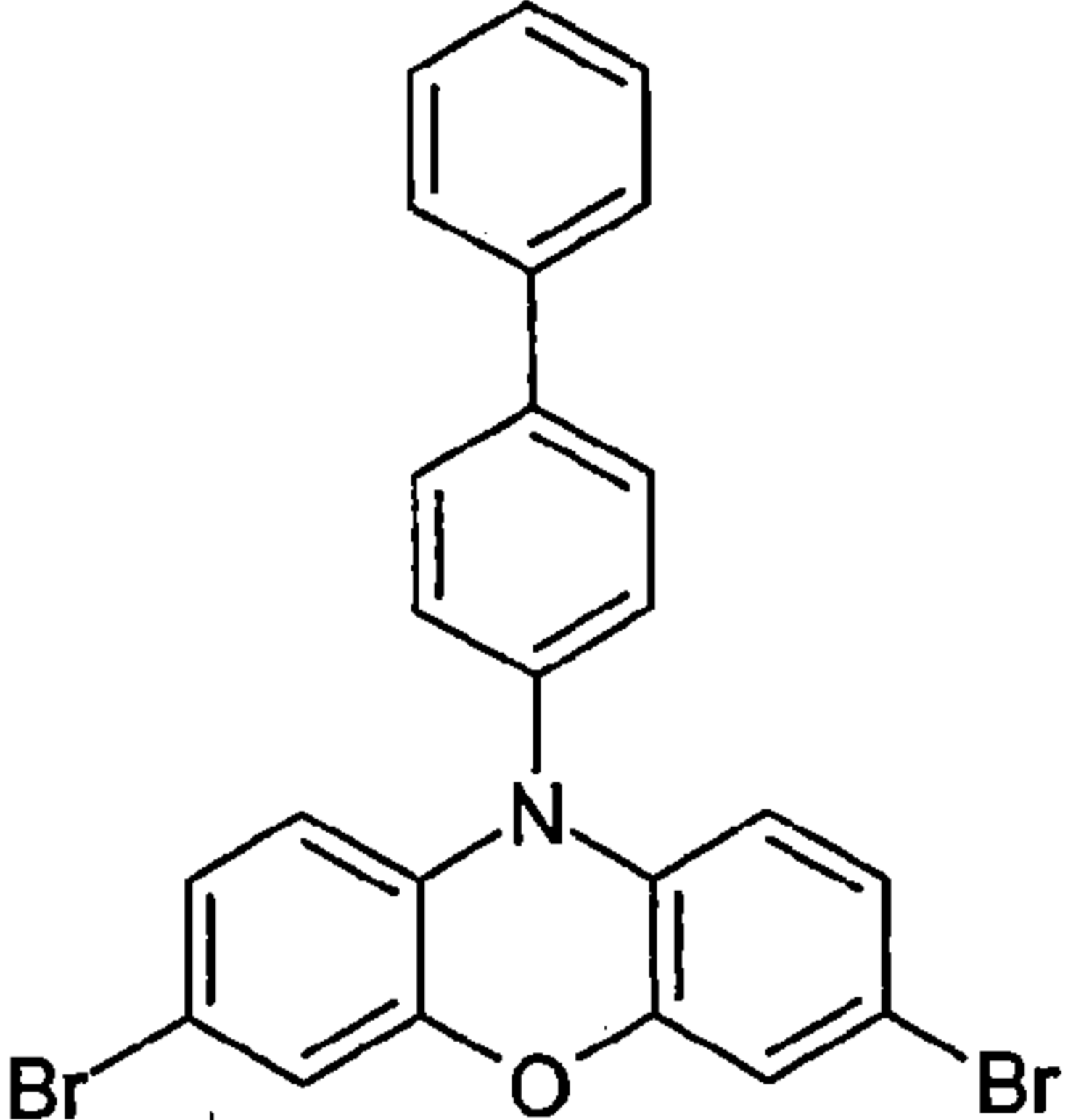
[0118] 於 600 ml 二噁烷中，將 14 g (43 mmol) 10-(2,6-二氯基苯基)-10H-啡啶、13.7 g (107 mmol)之硼酸苯酯、26 g (171 mmol)之氟化銫以及 1.6 g (2.1 mmol)反式-二氯基雙(三環己基-膦)鈦(II)回流 16 小時。冷卻至室溫後，添加甲苯(300 ml)及水(400 ml)。用水(3 x 300 ml)清洗有機相並且用甲苯萃取水相二次。將合併的有機相縮減至乾並且藉由自甲苯/庚烷再結晶析出，進行純化。

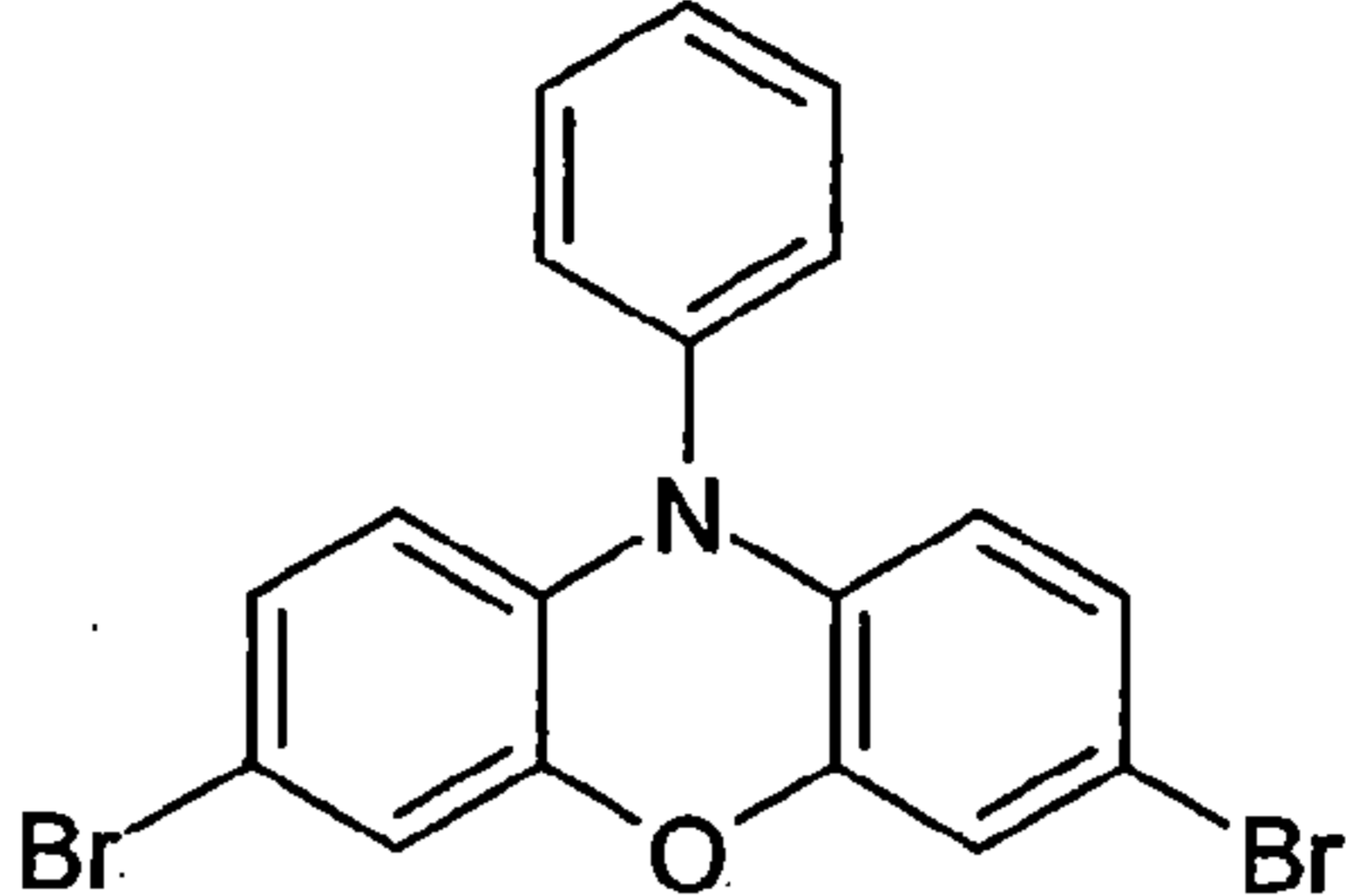
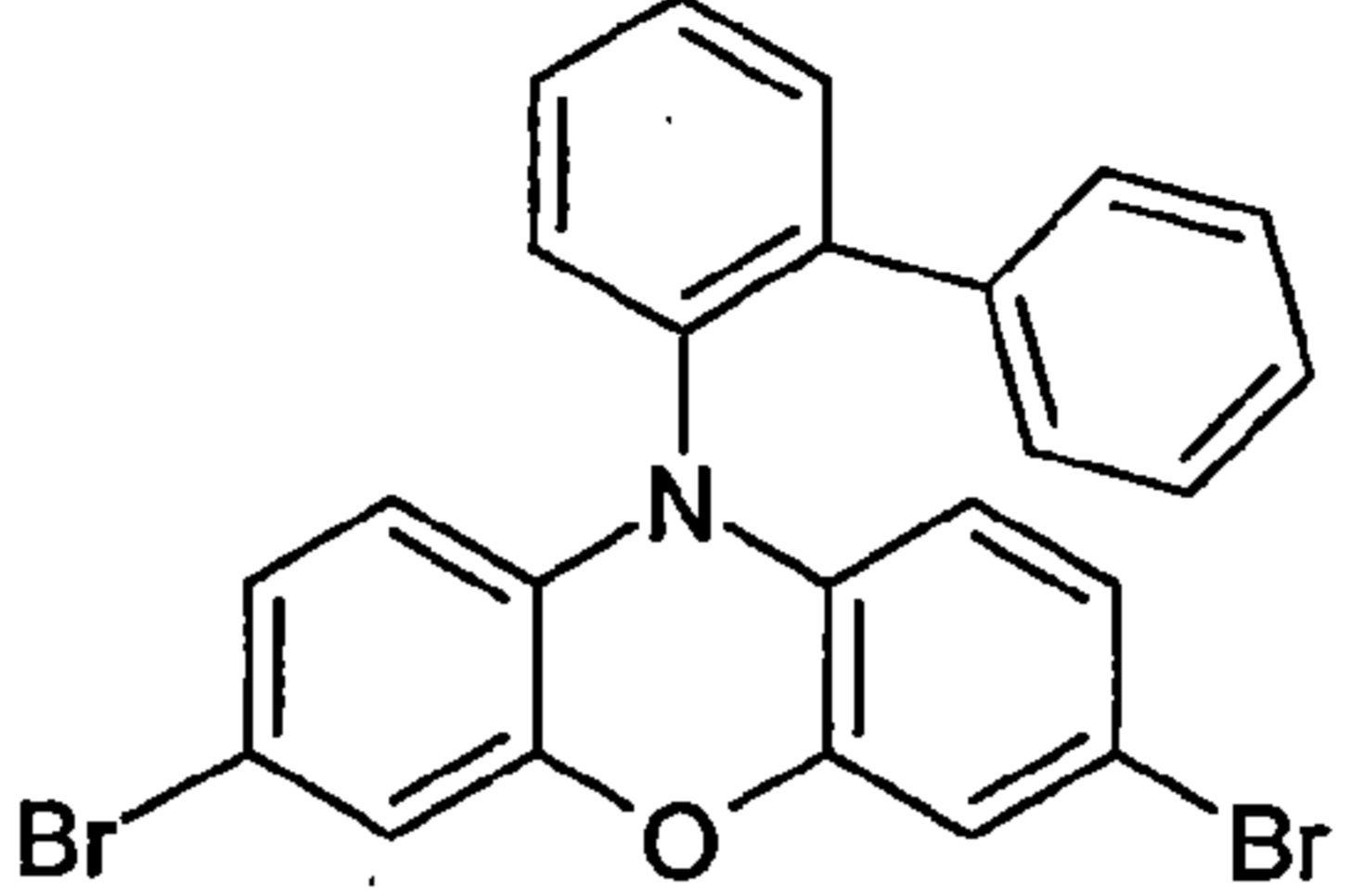
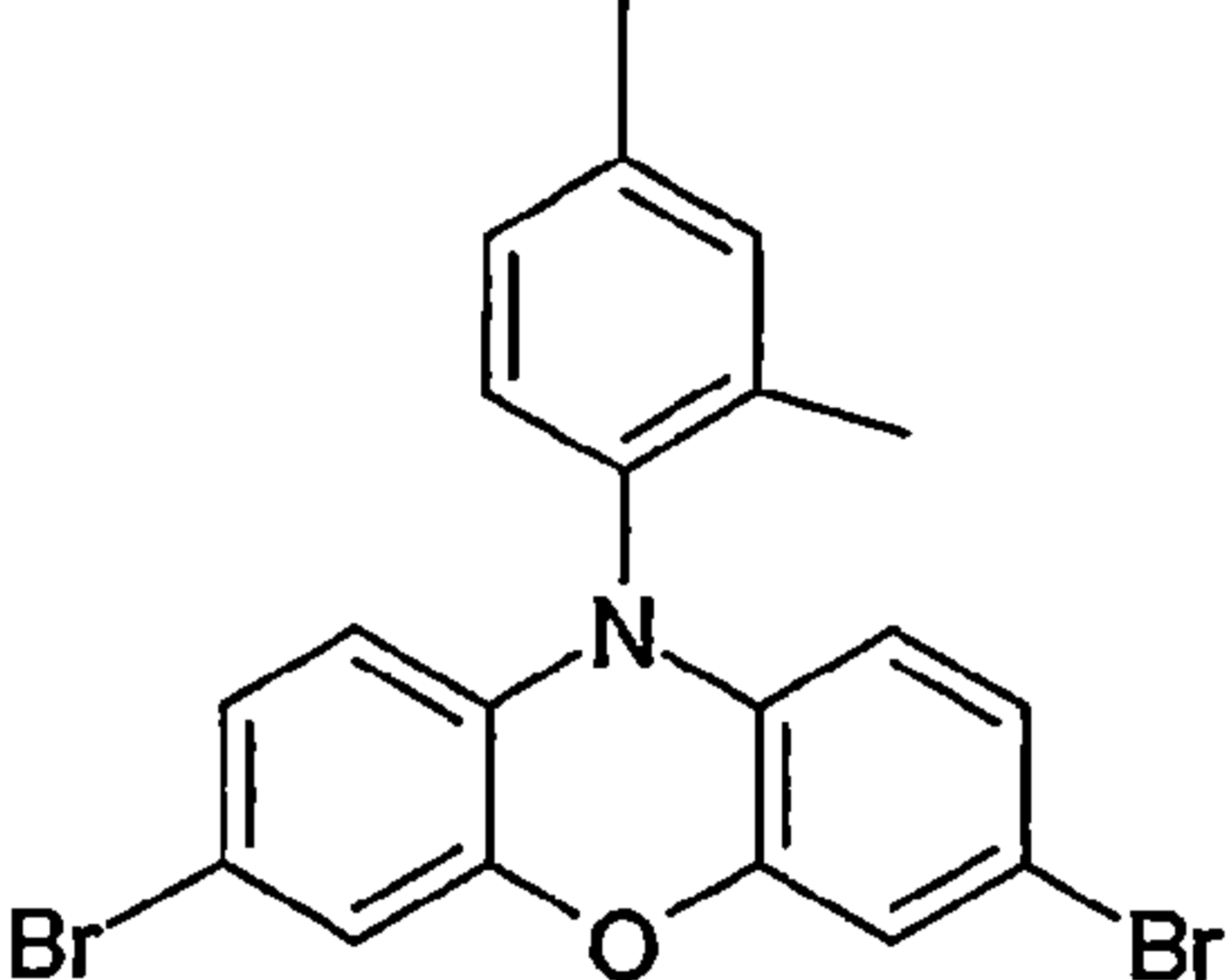
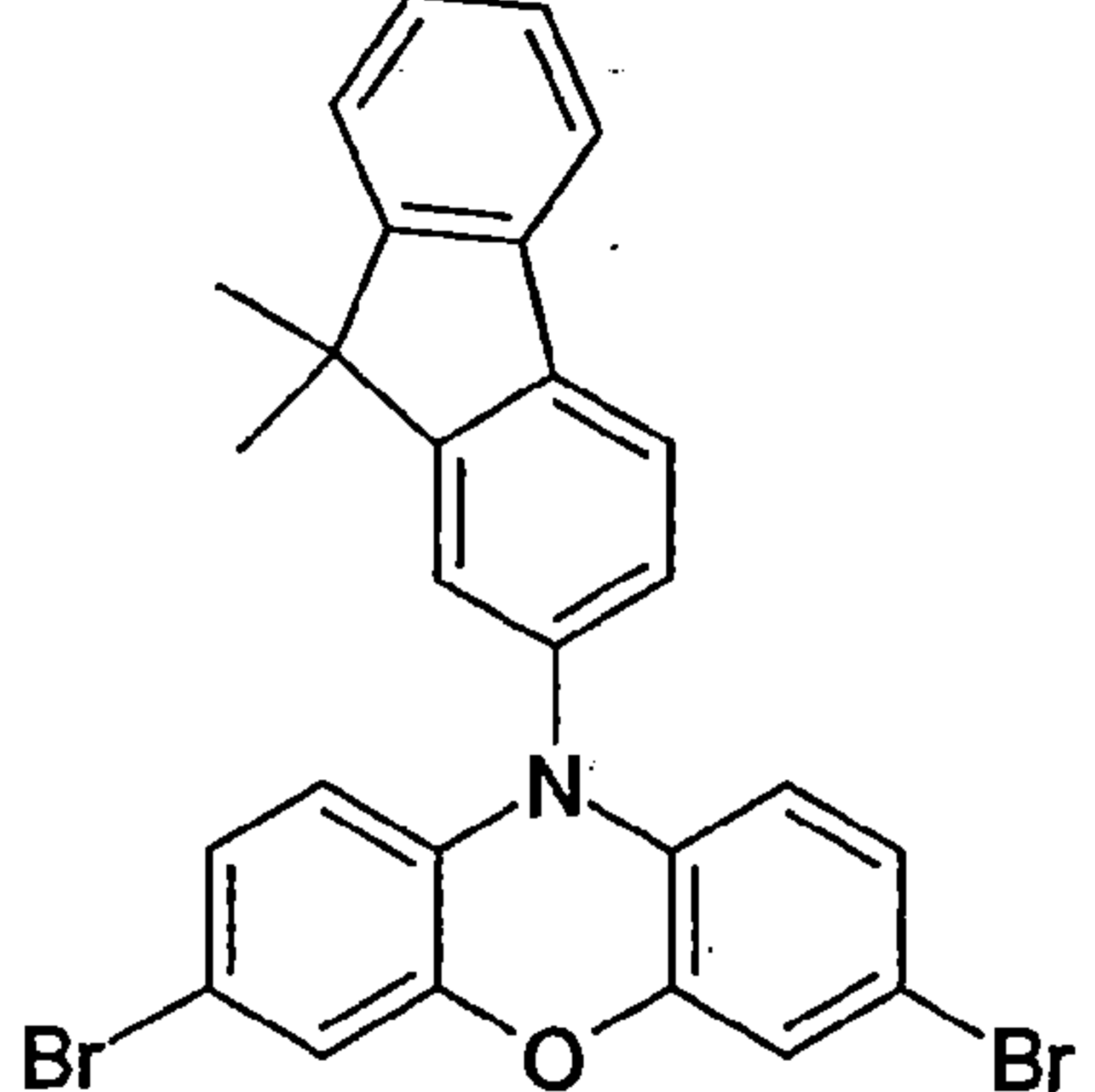
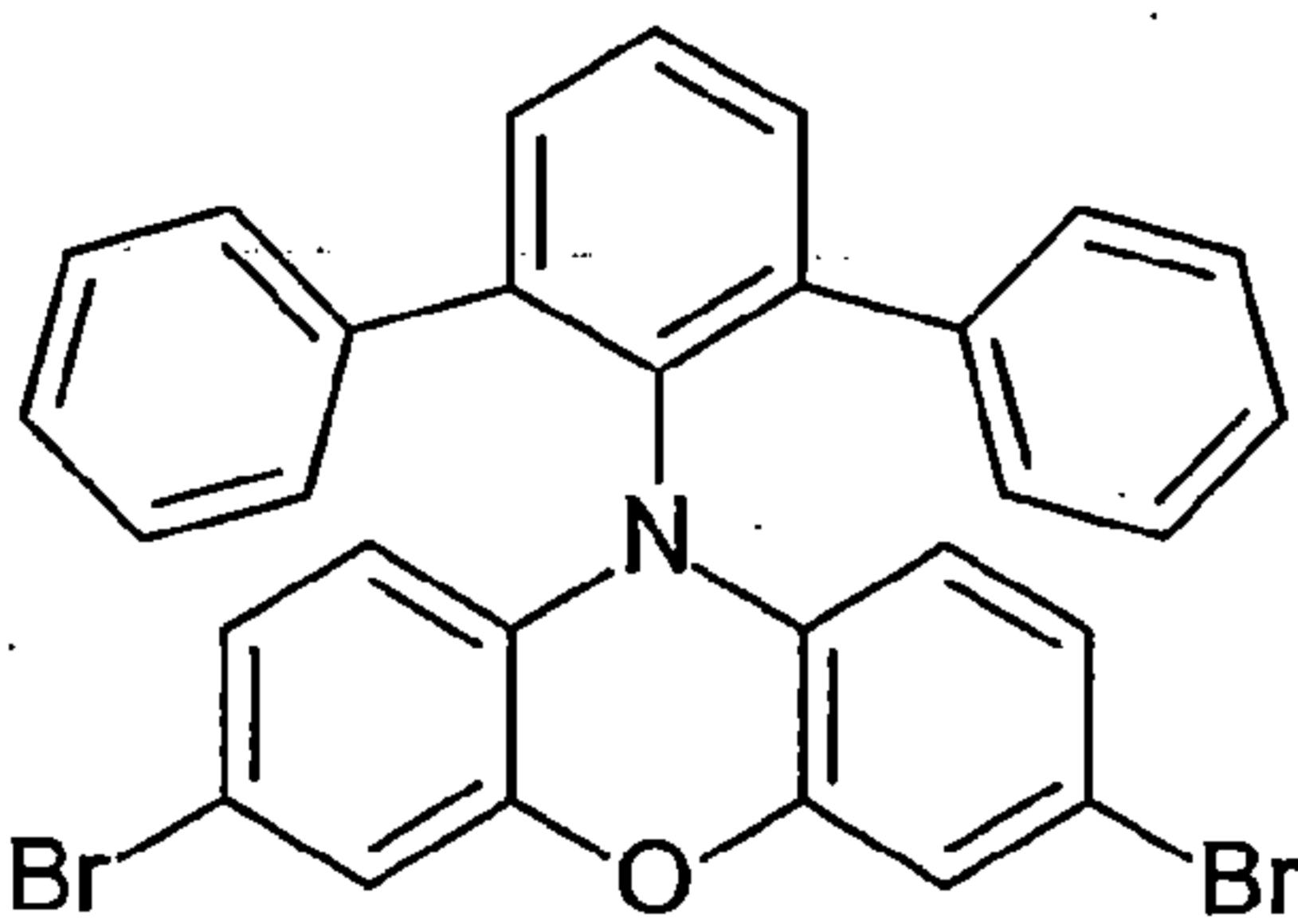
產量：14.6 g (35 mmol；82%)。

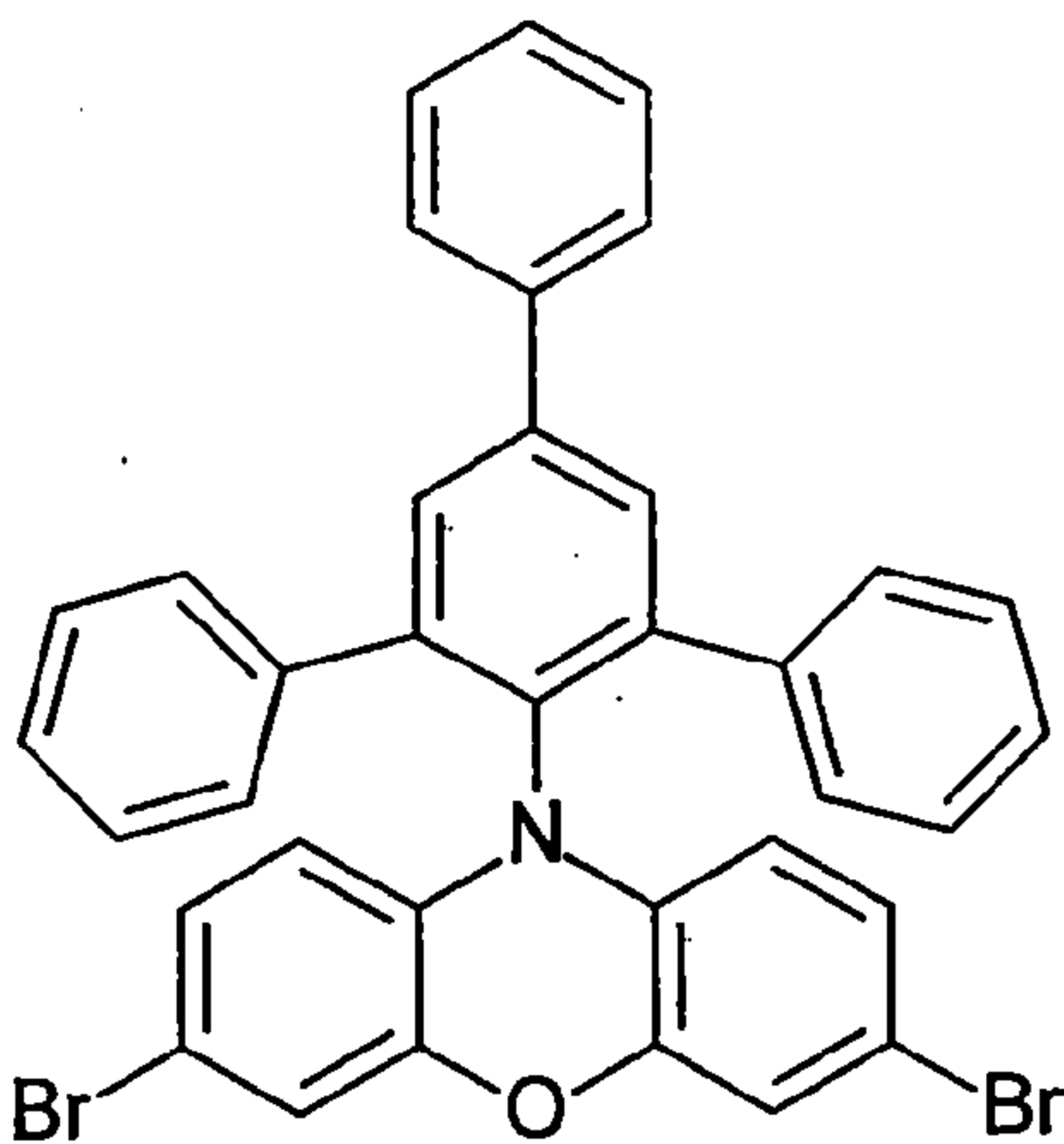
就 Int-F-Ph 而言：



[0119] 化合物可與 Int-F-H 類似地製備得(產率 78 %)

化合物		產率 %
Int-b1		98

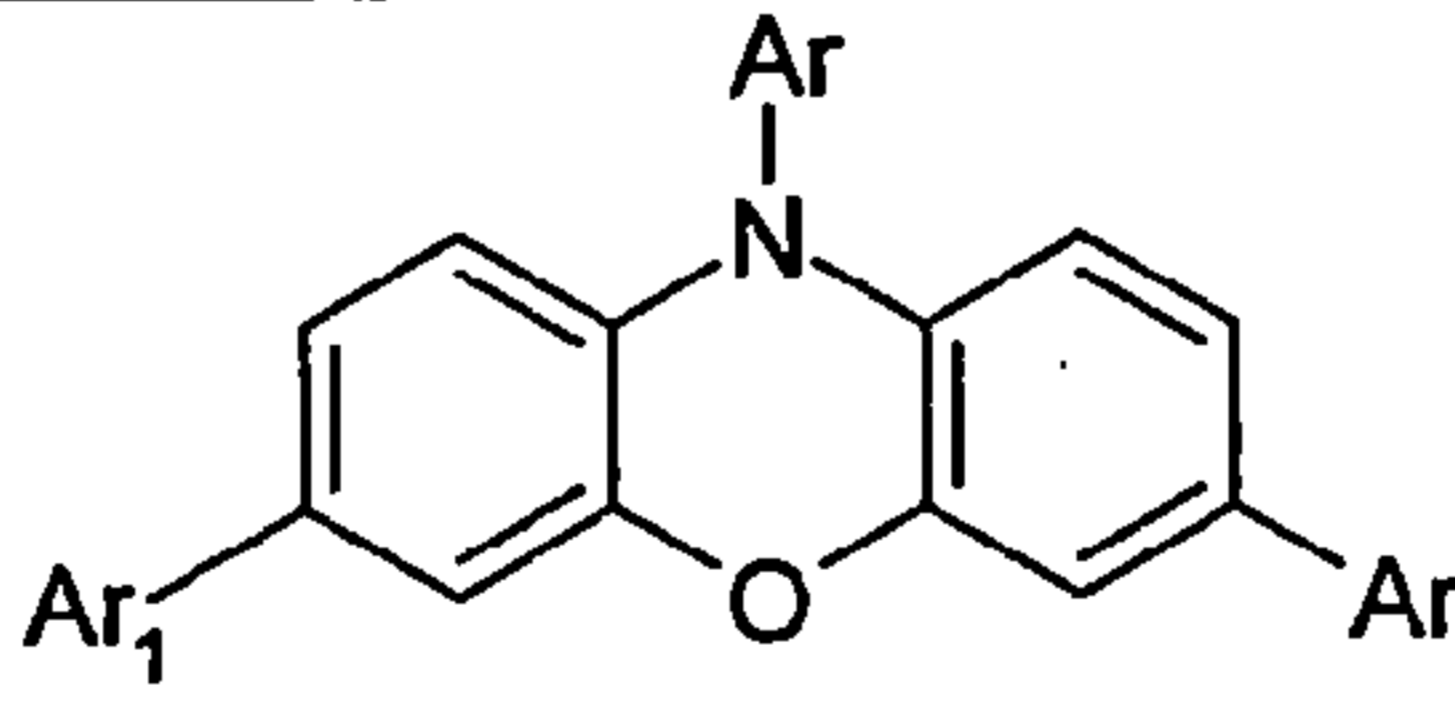
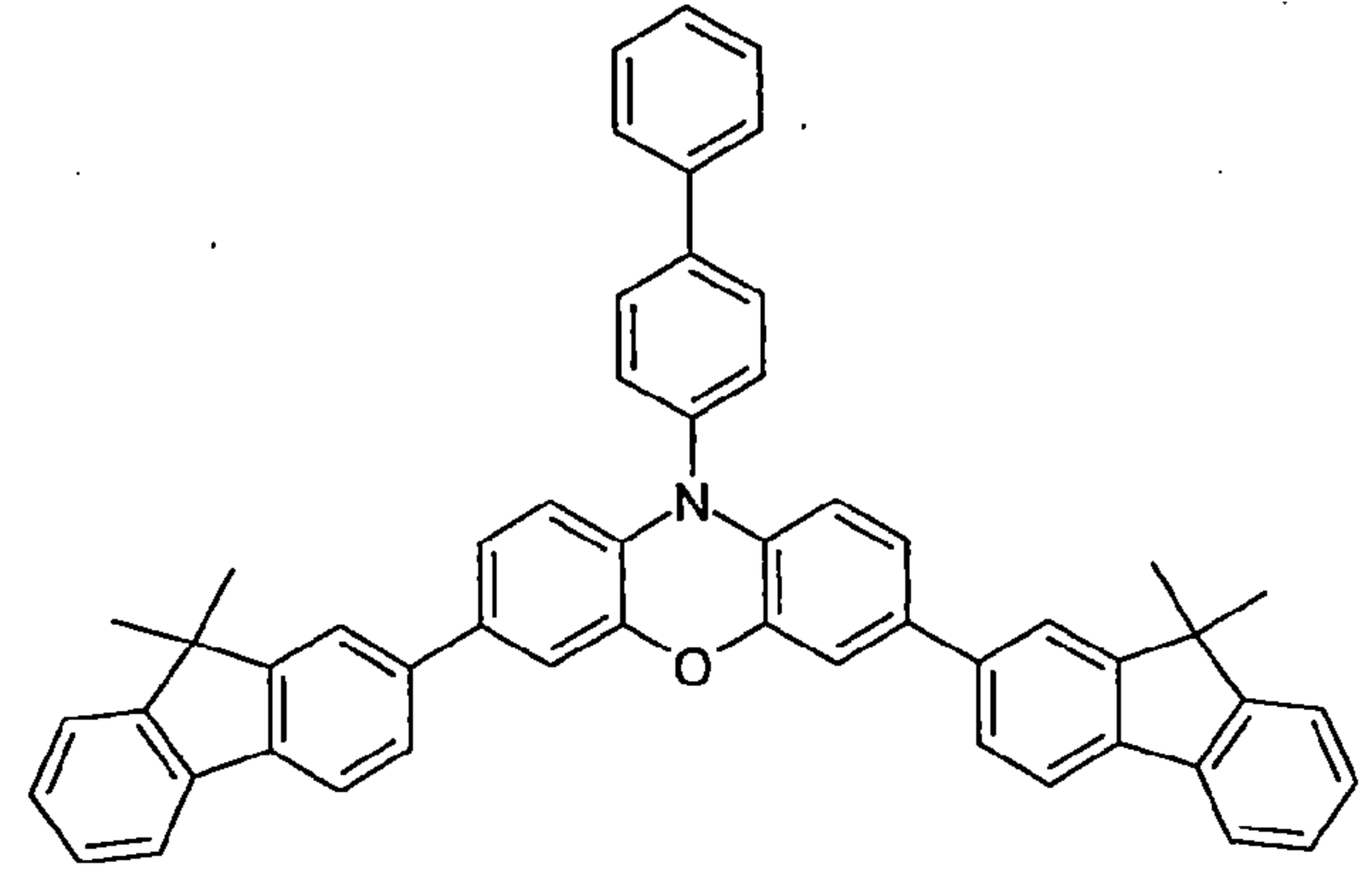
<b>Int-b2</b>		95
<b>Int-b3</b>		89
<b>Int-b4</b>		93
<b>Int-b5</b>		85
<b>Int-b6</b>		89

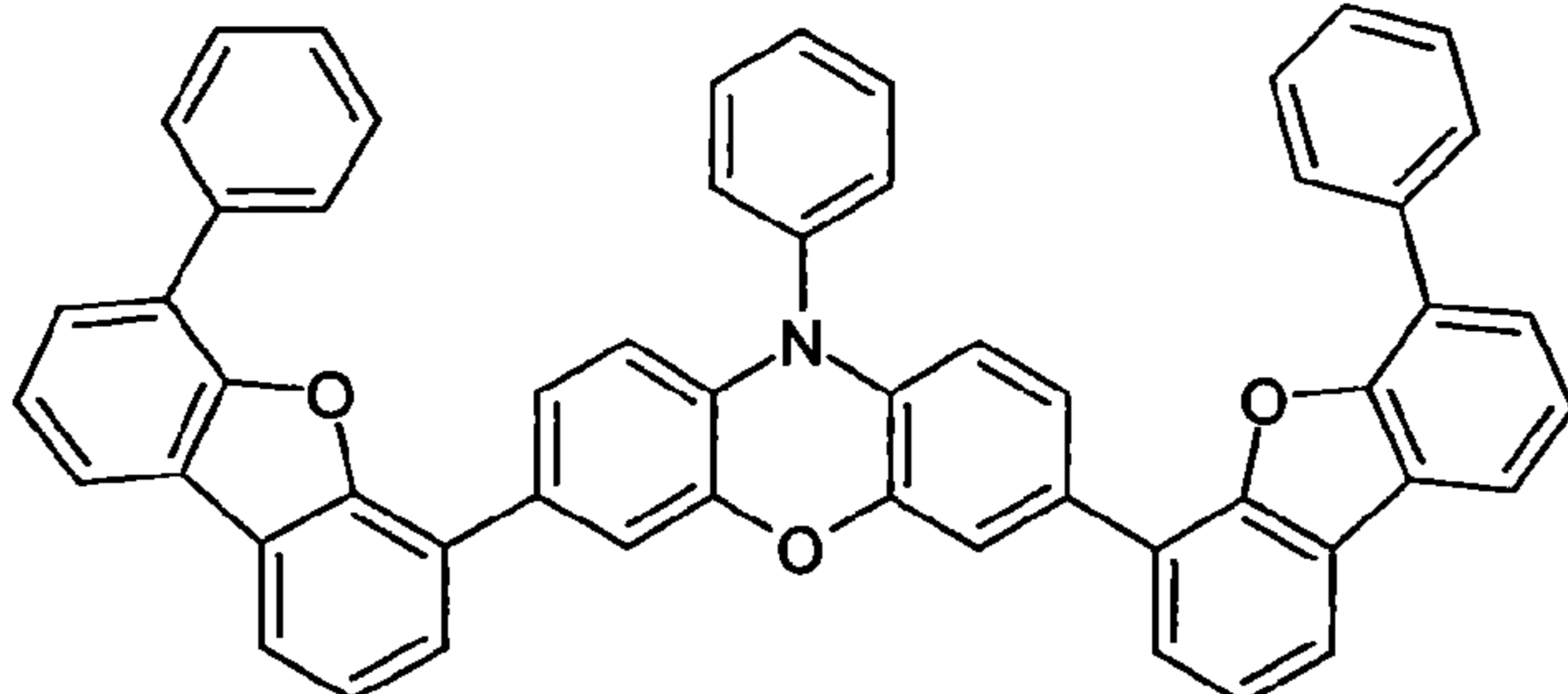
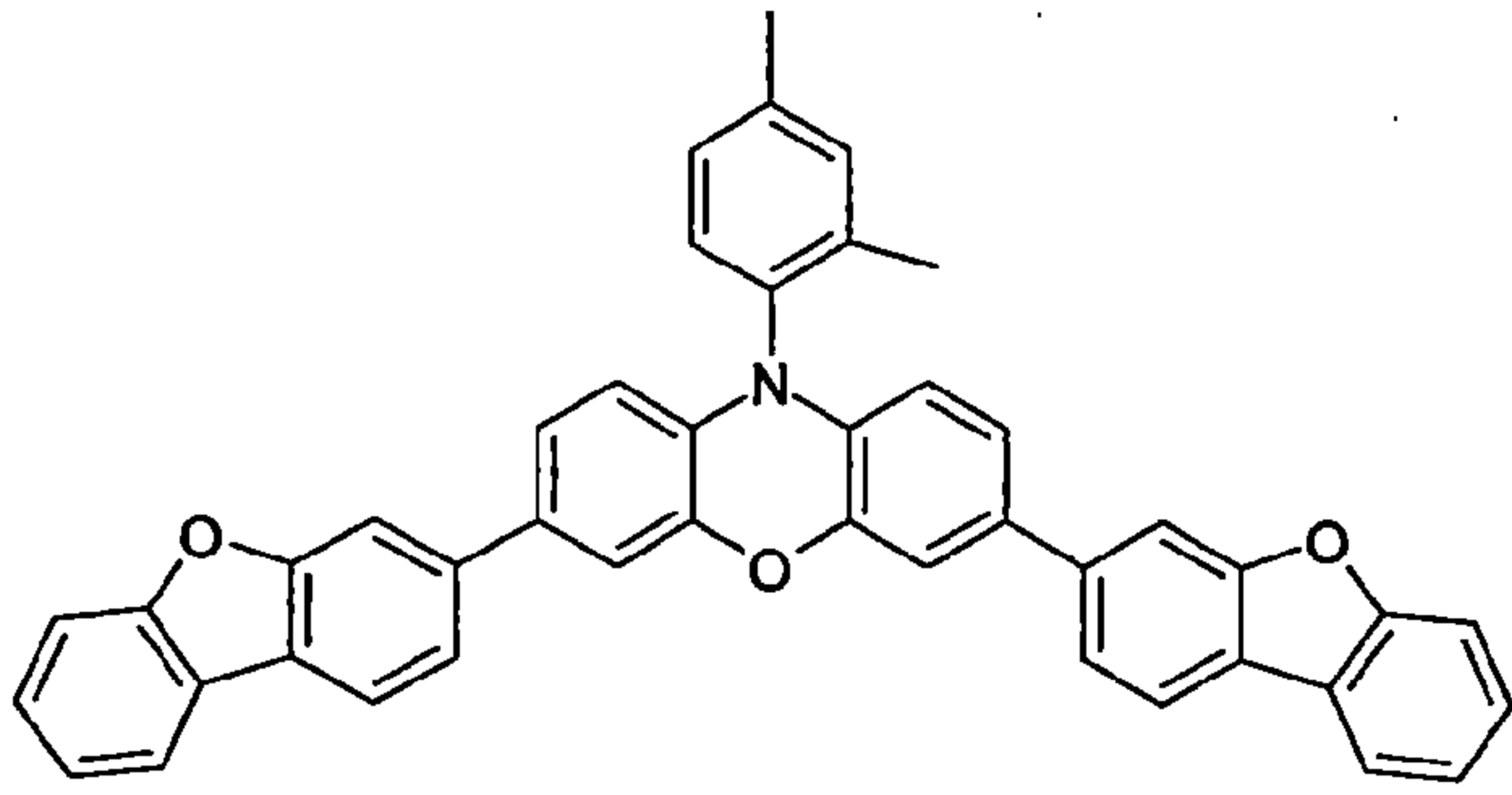
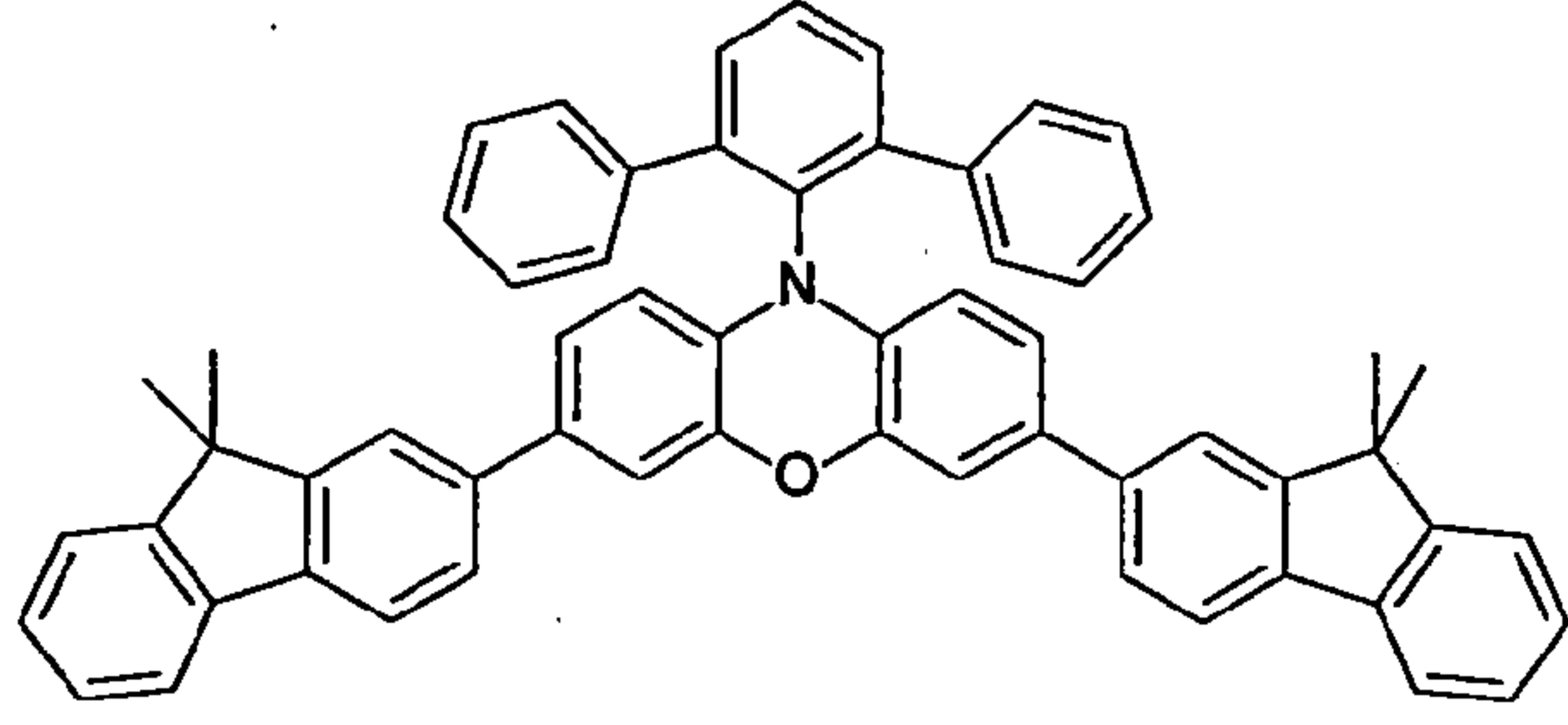
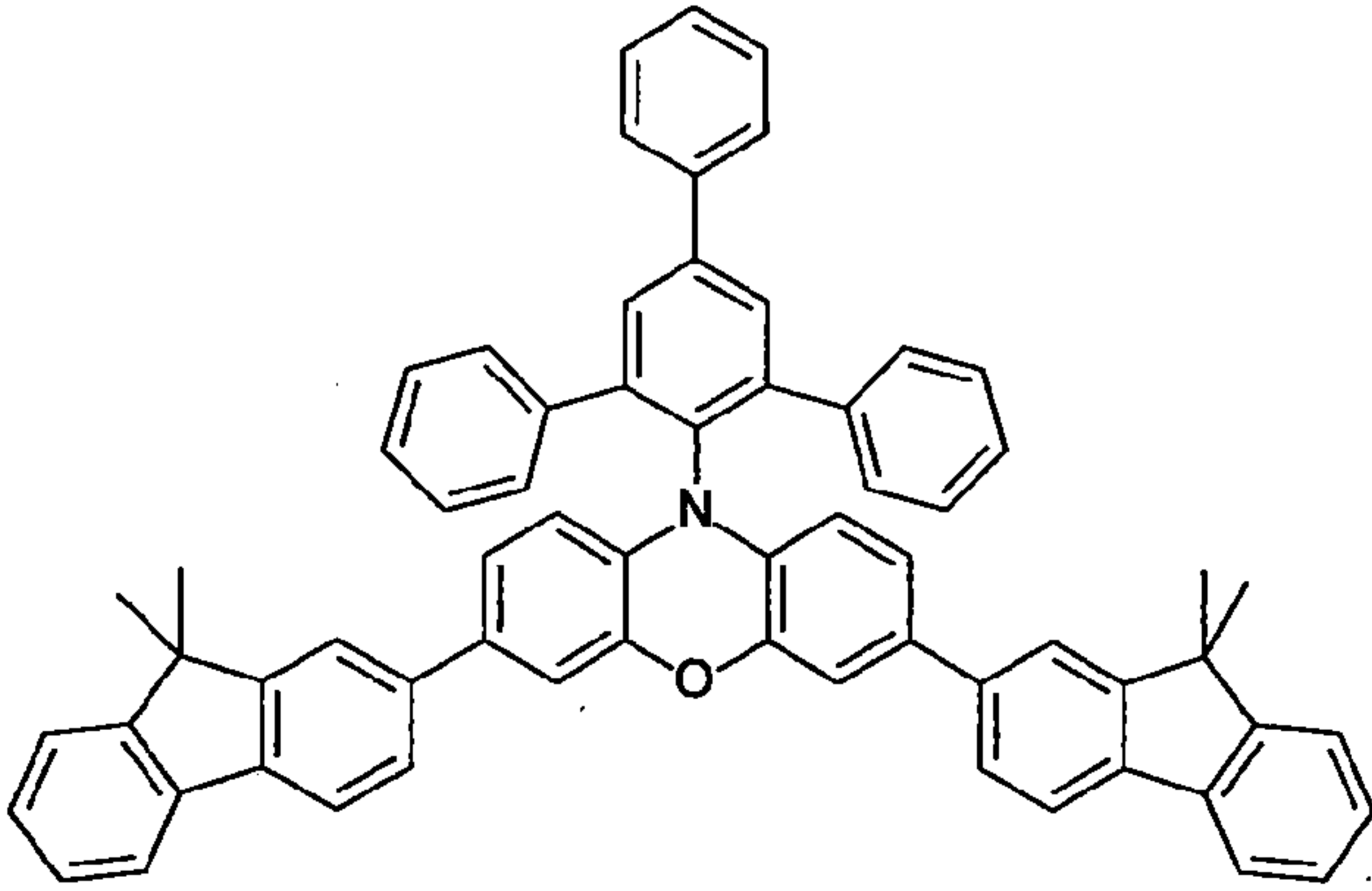
Int-b7		86
--------	--	----

### 化合物 Int-b1

[0120] 將化合物 Int-a1 (32 g, 0.1 mol) 溶於 800 ml 冰乙酸及 800 ml 氯仿中。隨後，於黑暗中，緩慢地添加 N-溴基琥珀醯亞胺 (34.8 g, 0.2 mol)。4 小時後，用水淬熄反應並且用水清洗有機相數次。由熱乙醇萃取所生成的固體二次。產量為 43.8 g (0.1 mol, 理論值的 98%)，呈白色固體。

[0121] 化合物 Int-b2 至 Int-b7 係與 Int-b1 類似地製備得。

化合物		產率 %
A1		59

A2		52
A3		46
A6		54
A7		57

### 化合物 A1

[0122] 將化合物 Int-b1 (20 g, 0.04 mol)、2-(9,9-二甲基芐)-4,4,5,5-四甲基二氧雜硼雜環戊烷(27.27 g, 0.085 mol)及磷酸三鉀單水合物(37.35 g, 0.16 mol)懸浮於 200 ml 水、200 ml 甲苯及 200 ml 之 1,4-二噁烷中。將該溶液

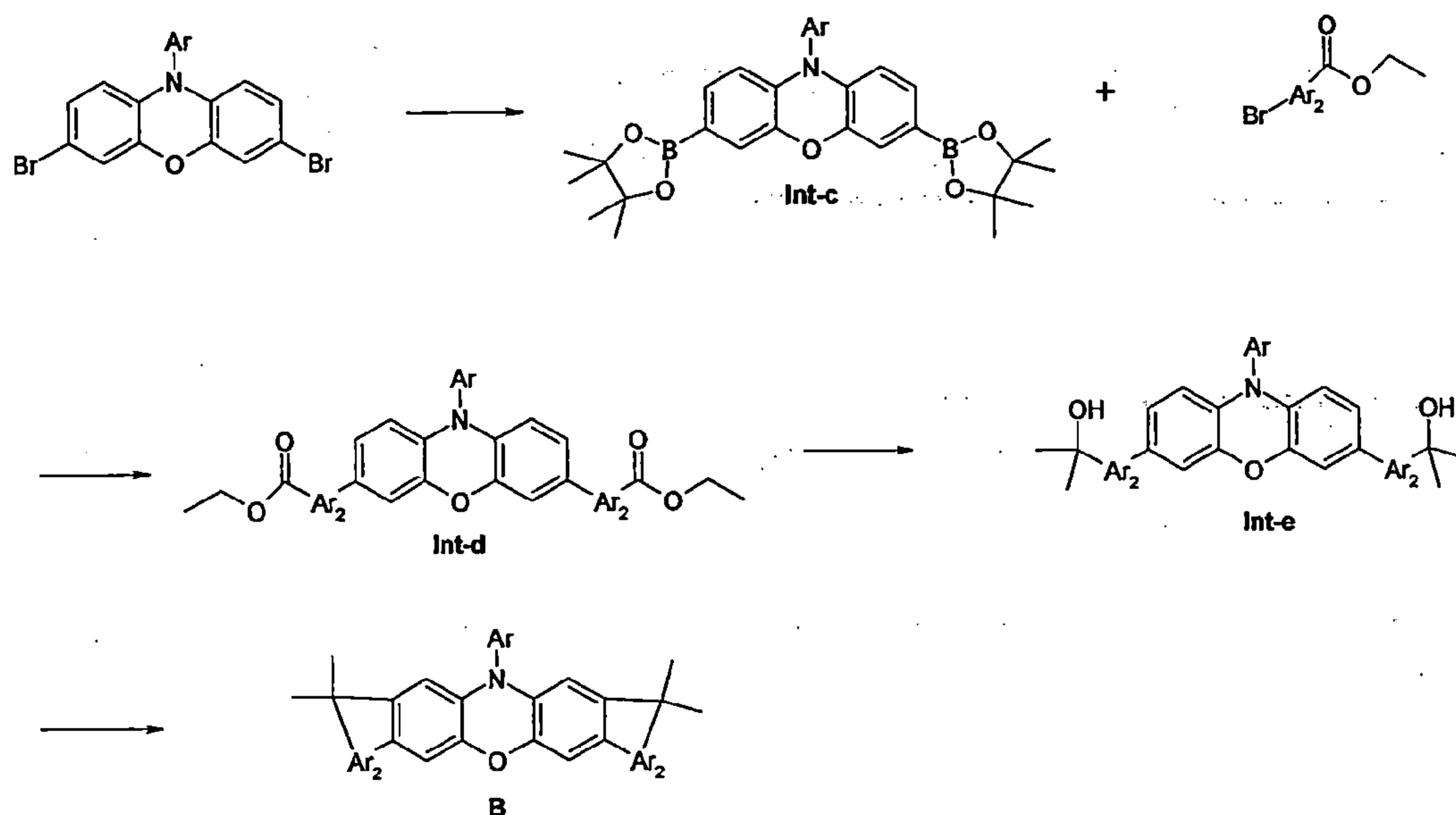


脫氣並且用氫氣予以飽和。隨後，添加乙酸鈣(II) (0.36 g, 1.6 mmol)及三鄰甲苯基膦(1.48 g, 4.87 mmol)並且於回流下，使該反應液沸騰一整夜。將該懸浮液冷卻，然後用水予以處理。於真空下，將收集得的有機相濃縮並且藉由熱萃取(甲苯)，將剩餘的固體純化並且藉由再結晶析出(先後用甲苯及乙酸乙酯)，進行純化。產量為 17.0 g (23.6 mmol, 理論值的 59%)，呈黃色固體。

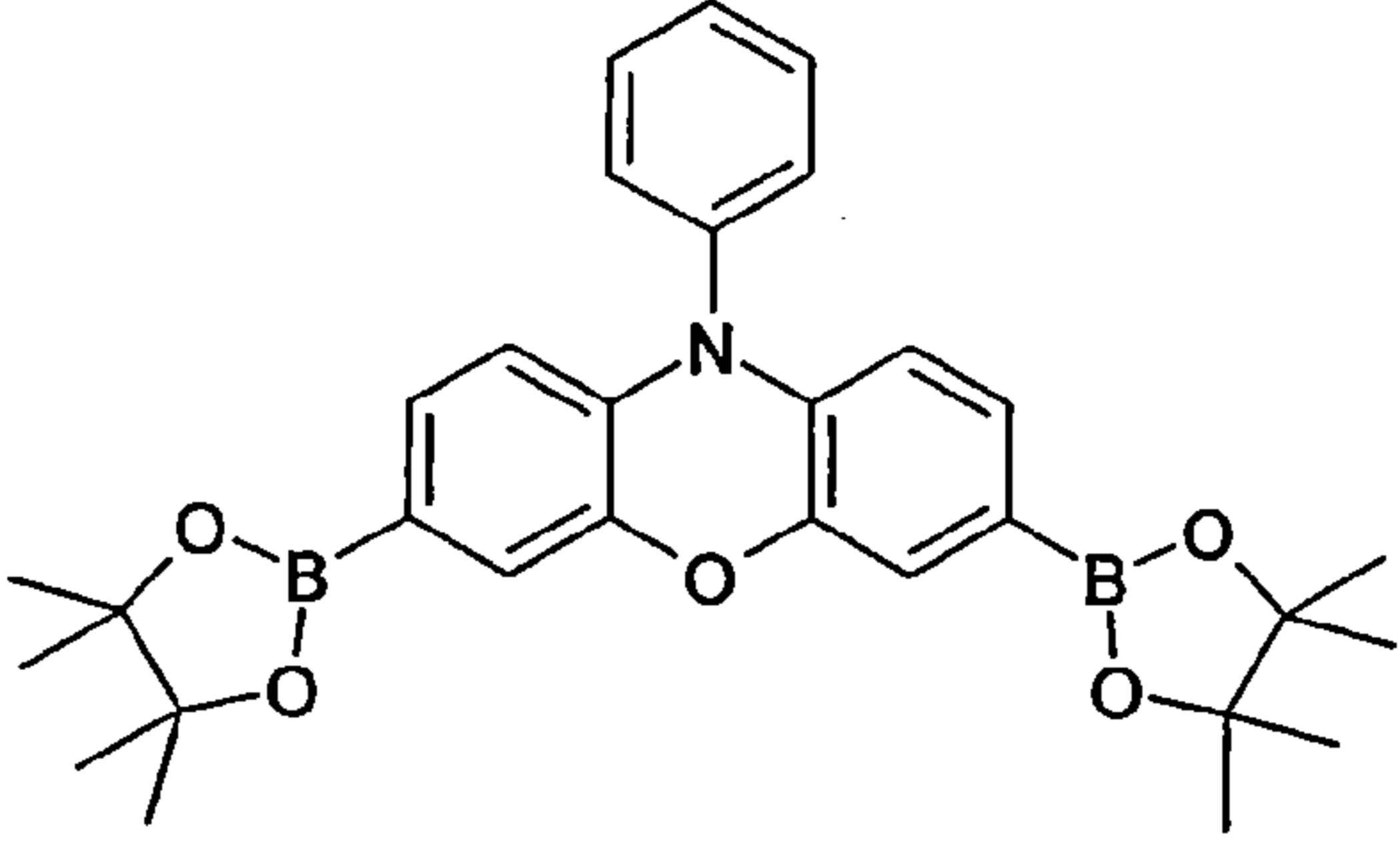
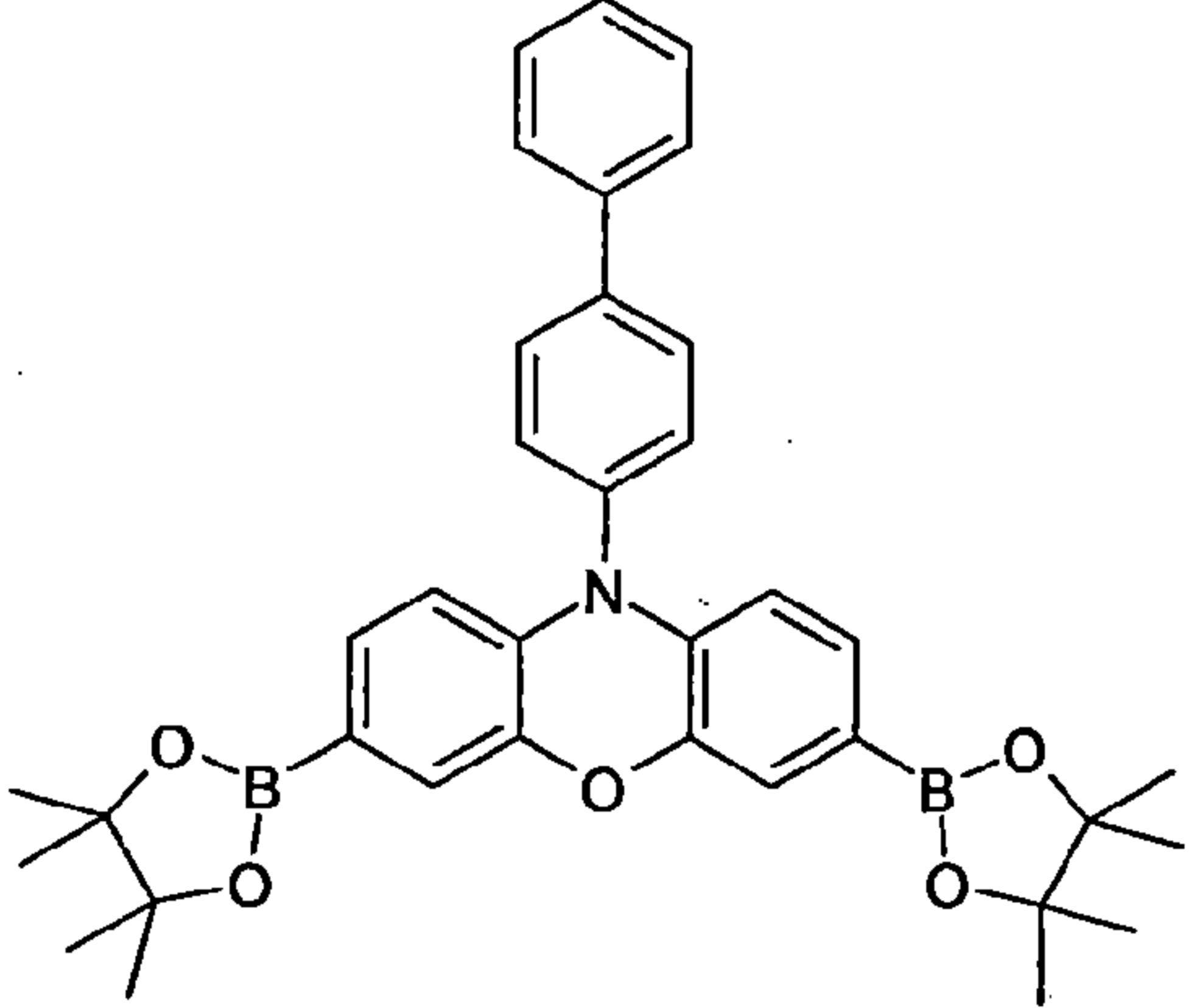
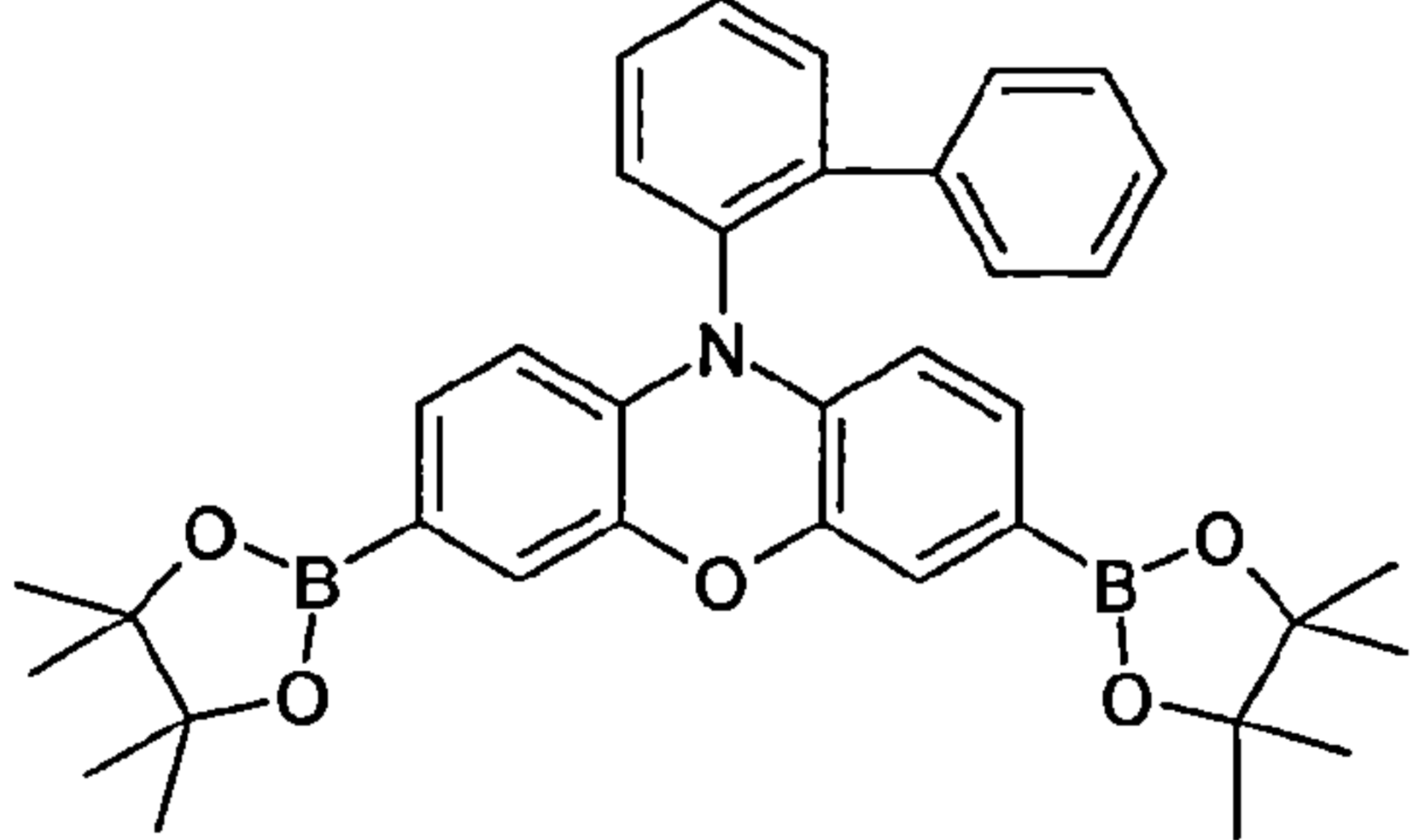
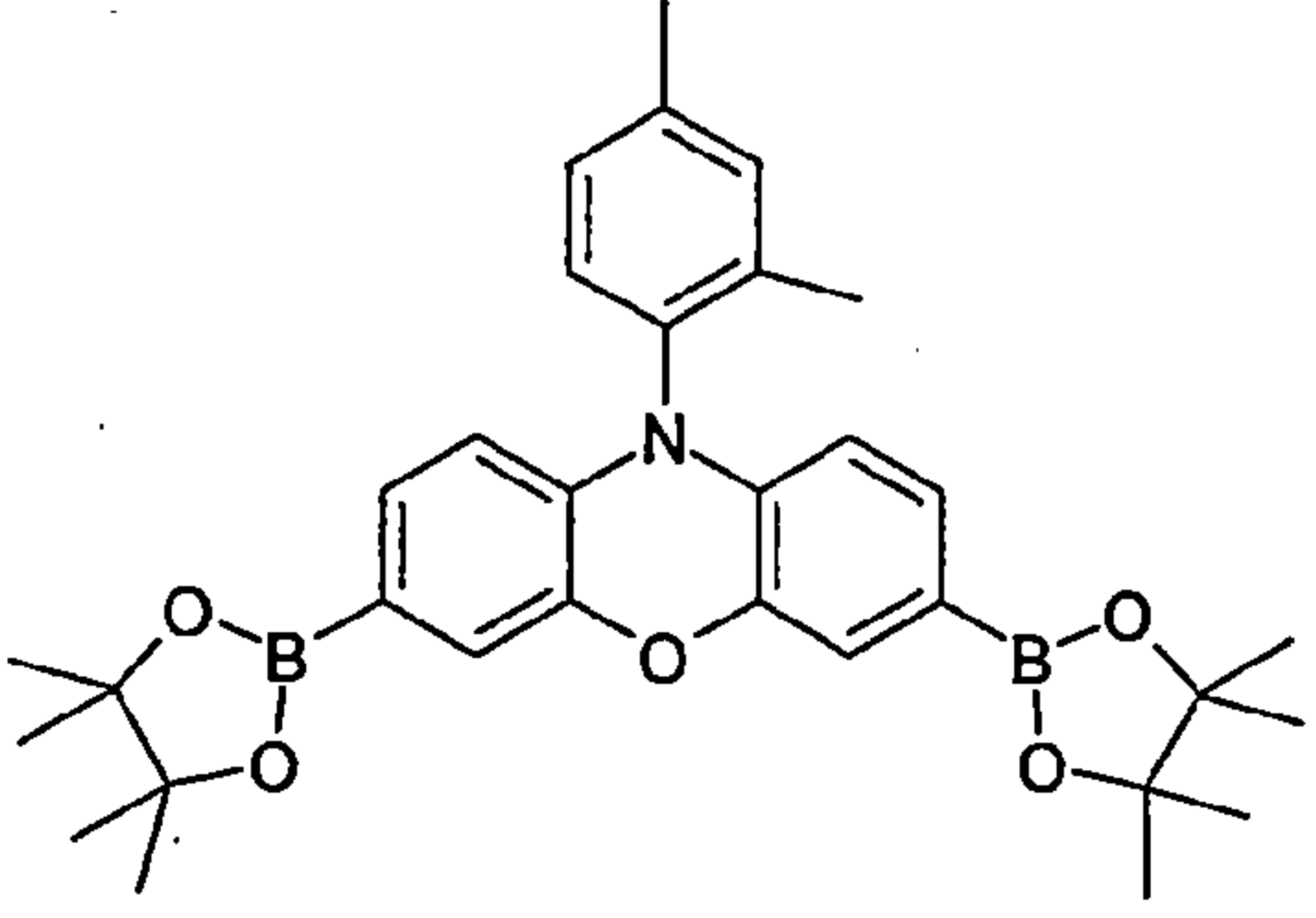
[0123] 化合物 A2 至 A7 係與 A1 類似地製備得。

### A-2) 化合物 B

[0124] 根據下列通用流程進行合成：



<b>Int-c</b>		產率 %
--------------	--	------

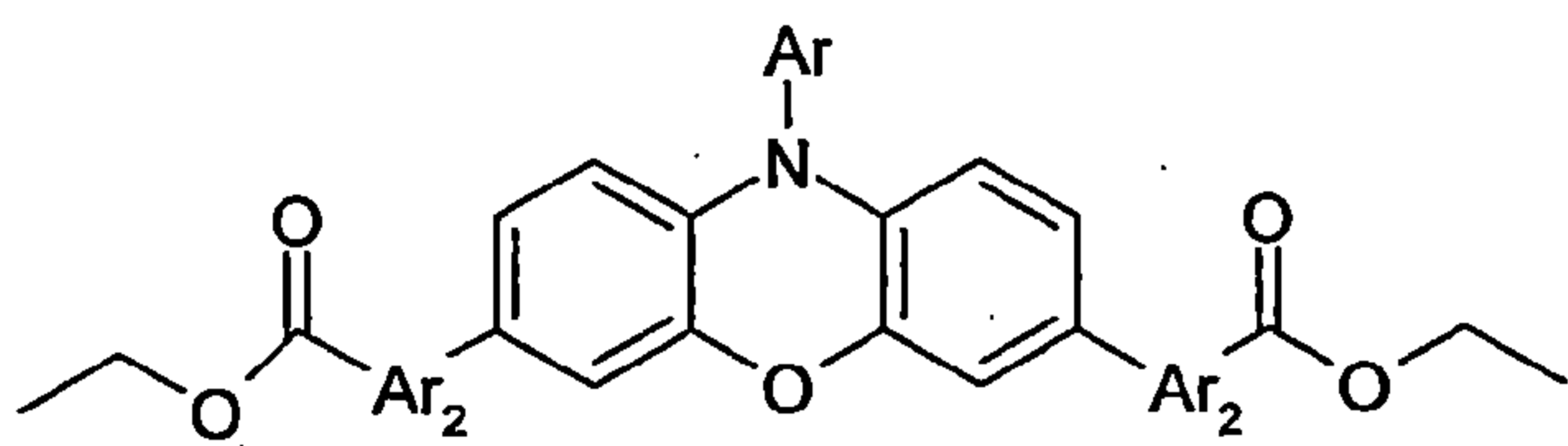
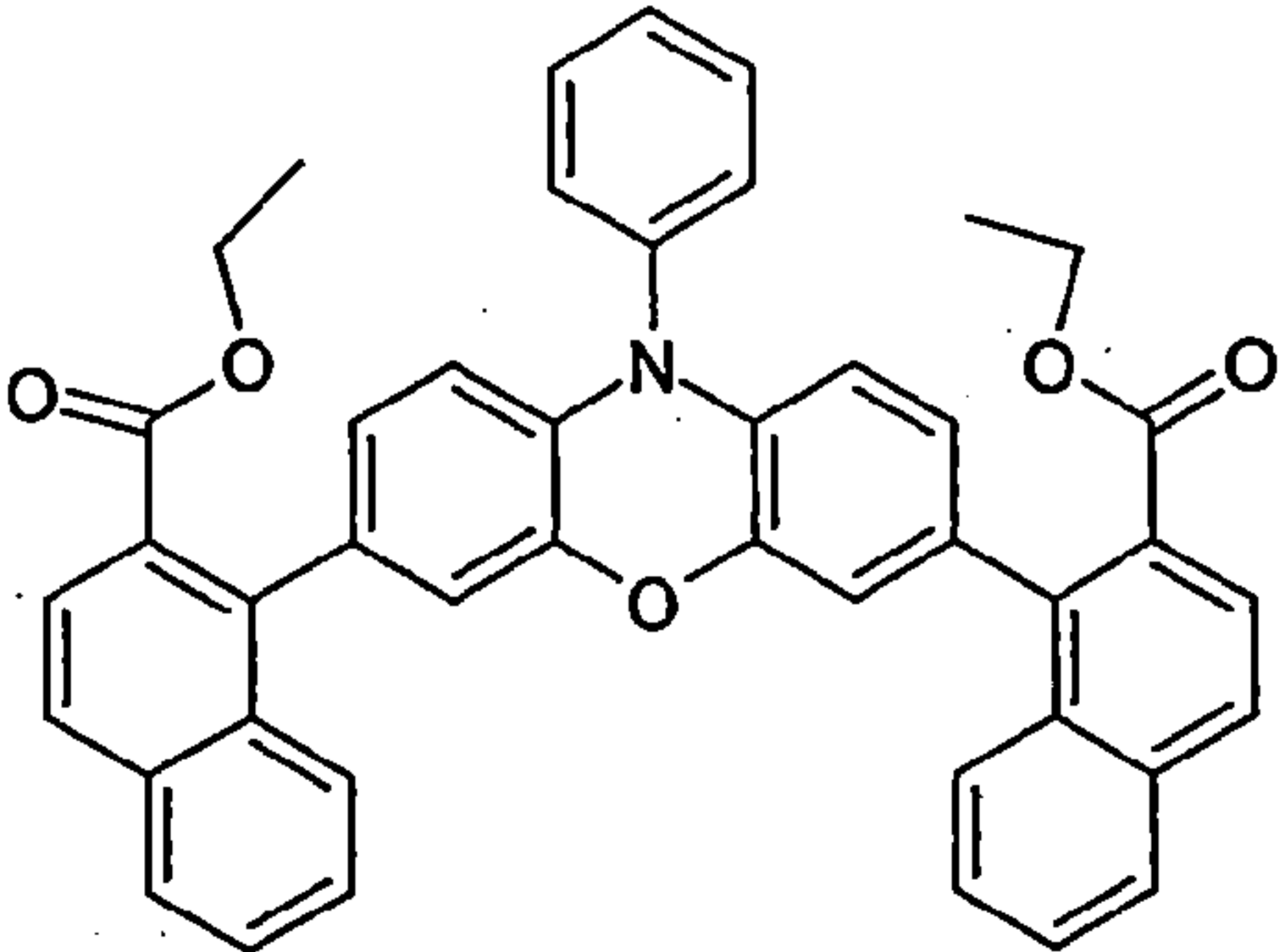
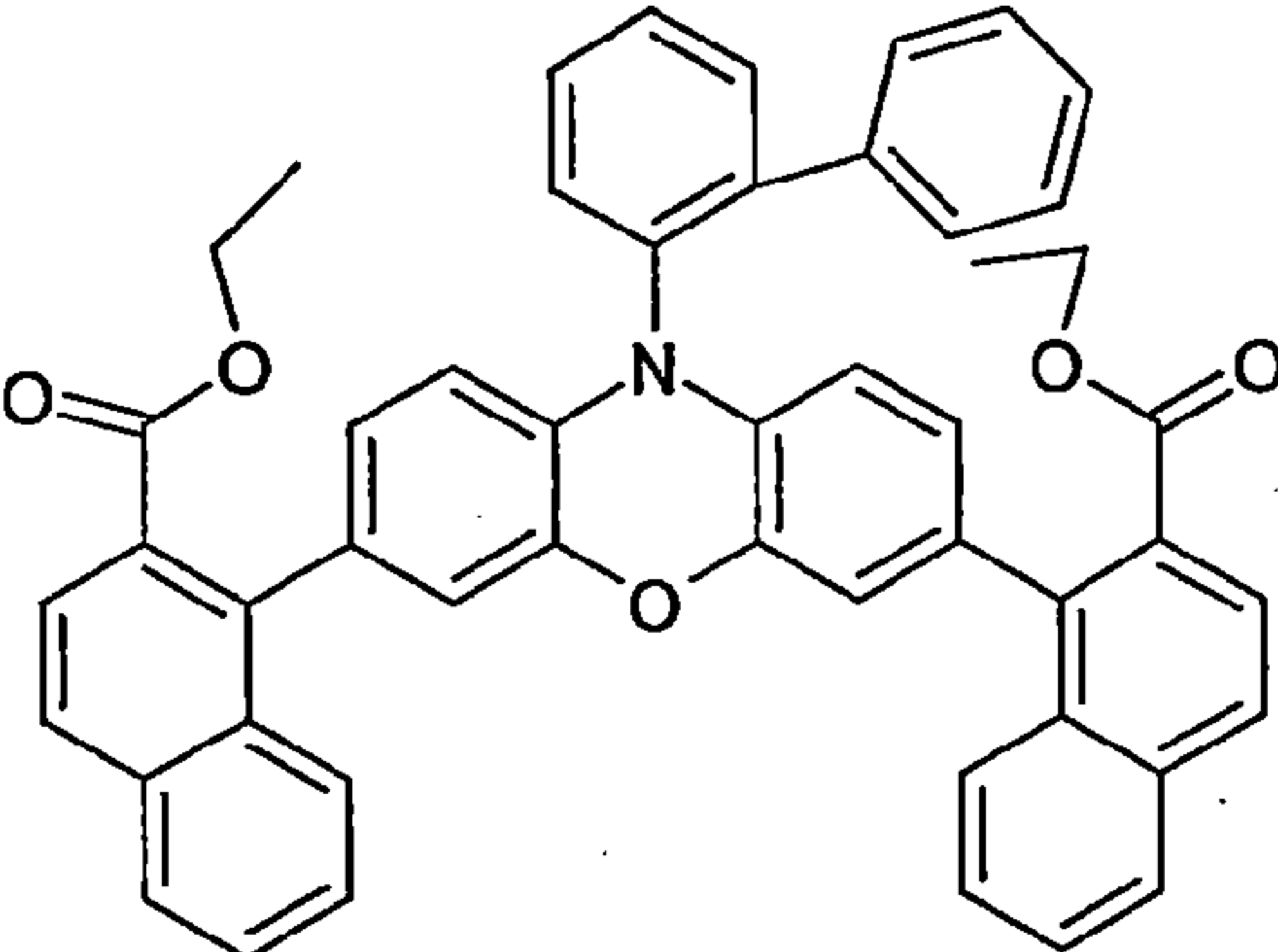
Int-c1		66
Int-c2		75
Int-c3		82
Int-c4		62

### 化合物 Int-c1

[0125] 將化合物 Int-b1 (21.45g, 0.05M)、聯硼酸頻那醇酯 (Bis(pinacolato)diborane) (31.35 g, 0.12 mol) 及乙酸鉀 (30.3 g, 0.31 mol) 懸浮於 500 ml 之 1,4-二噁烷中。將

該反應混合物脫氣並且用氫氣予以飽和。然後，添加二氯化[1,1'-雙(二苯基膦基)鐵萃]鈣(II)(3.35 g, 4.1 mmol)，並且於回流下，將該反應液攪拌一整夜。將該懸浮液冷卻且直接過濾通過氧化鋁。於熱乙醇內攪拌所生成的固體。產量為 17.25 g (0.033 mol, 理論值的 66%)，呈白色固體。

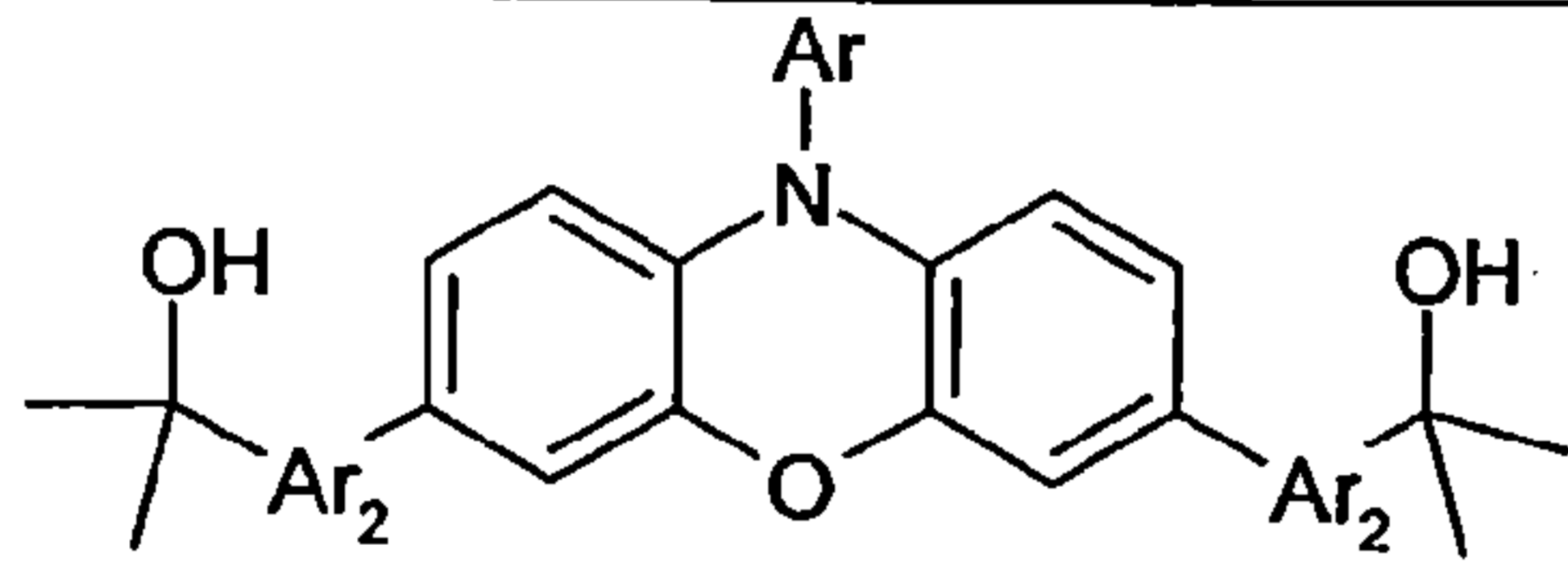
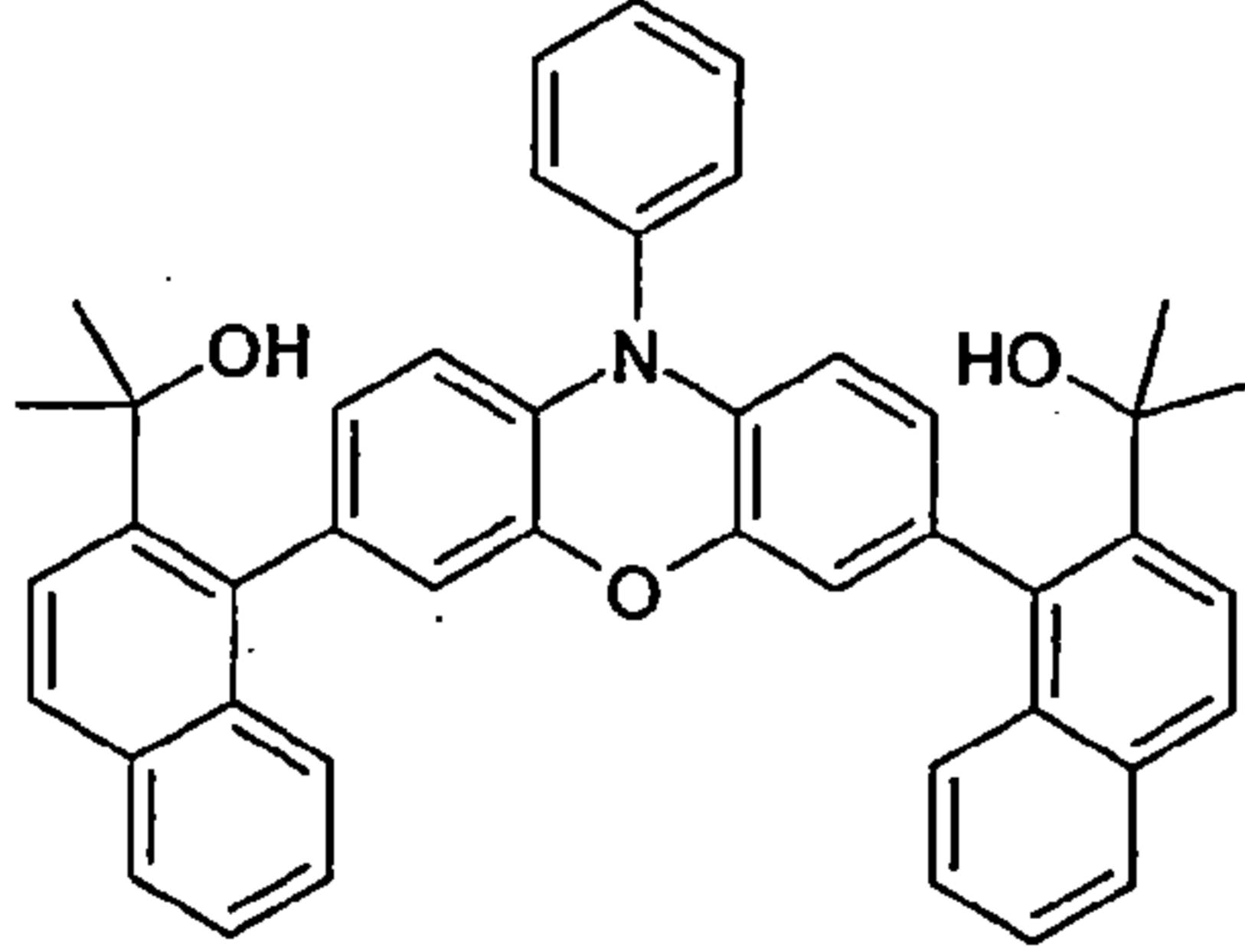
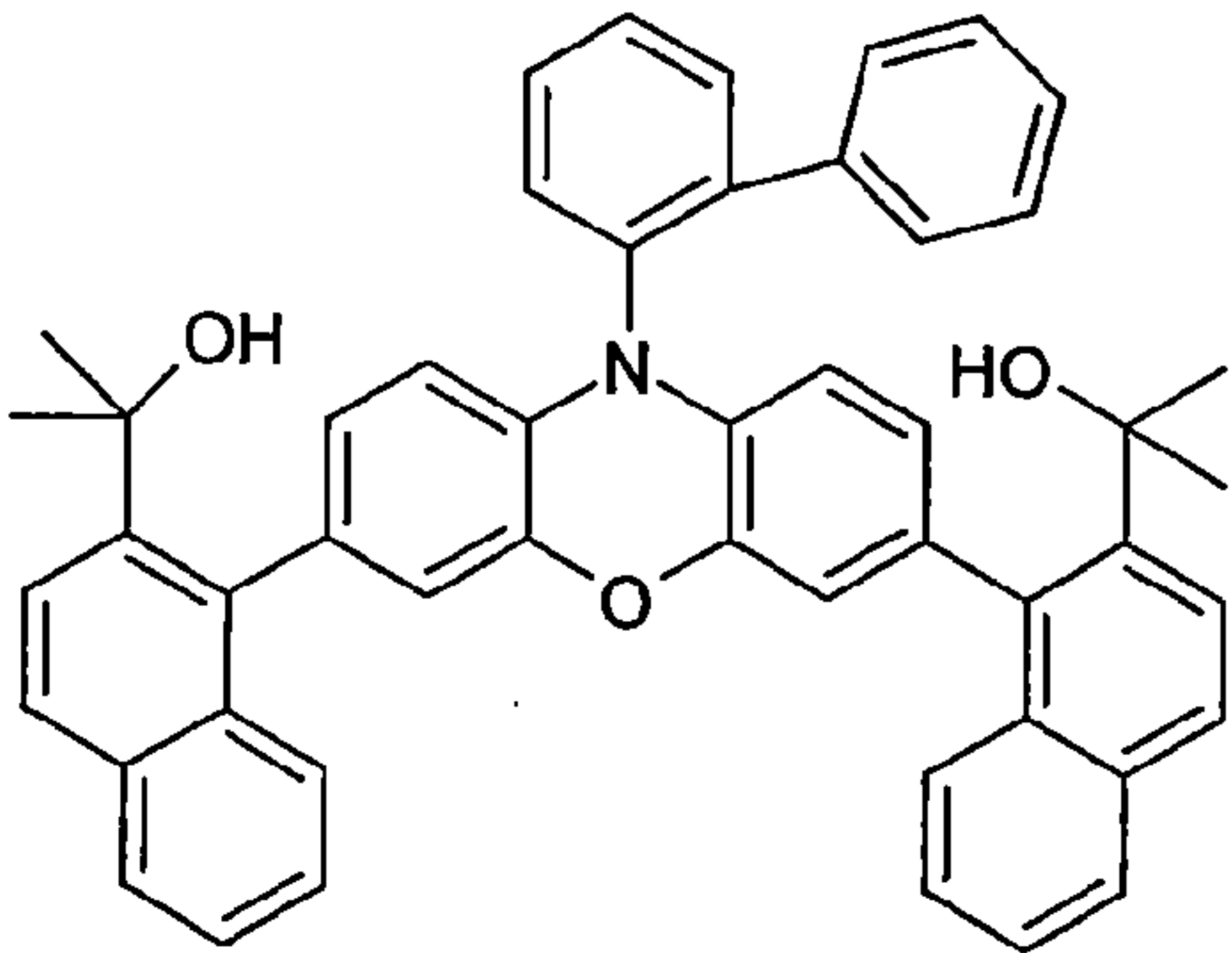
[0126] 化合物 Int-c2 至 Int-c4 係與 Int-c1 類似地製備得。

Int-d		產率 %
Int-d1		65
Int-d3		63

### 化合物 Int-d1

[0127] 將化合物 Int-c1 (17 g, 0.033 mol)、1-溴基-苯基-乙酯(18.74 g, 0.067 mol)及磷酸三鉀單水合物(30.39 g, 0.132 mol)懸浮於 50 ml 水、50 ml 甲苯及 50 ml 之 1,4-二噁烷中。將該溶液脫氣並且用氫氣予以飽和。隨後，添加乙酸鈮(II) (0.29 g, 1.32 mmol)及三鄰甲基磷(1.21 g, 3.96 mmol)，並且於回流下，使該反應液沸騰一整夜。將該懸浮液冷卻並且用水予以處理。於真空中，將收集得的有機相濃縮並且藉由熱萃取(甲苯)及再結晶(甲苯/更烷)，將剩餘的固體純化。產量為 14.1 g (0.021 mol, 理論值的 65%)，呈黃色固體。

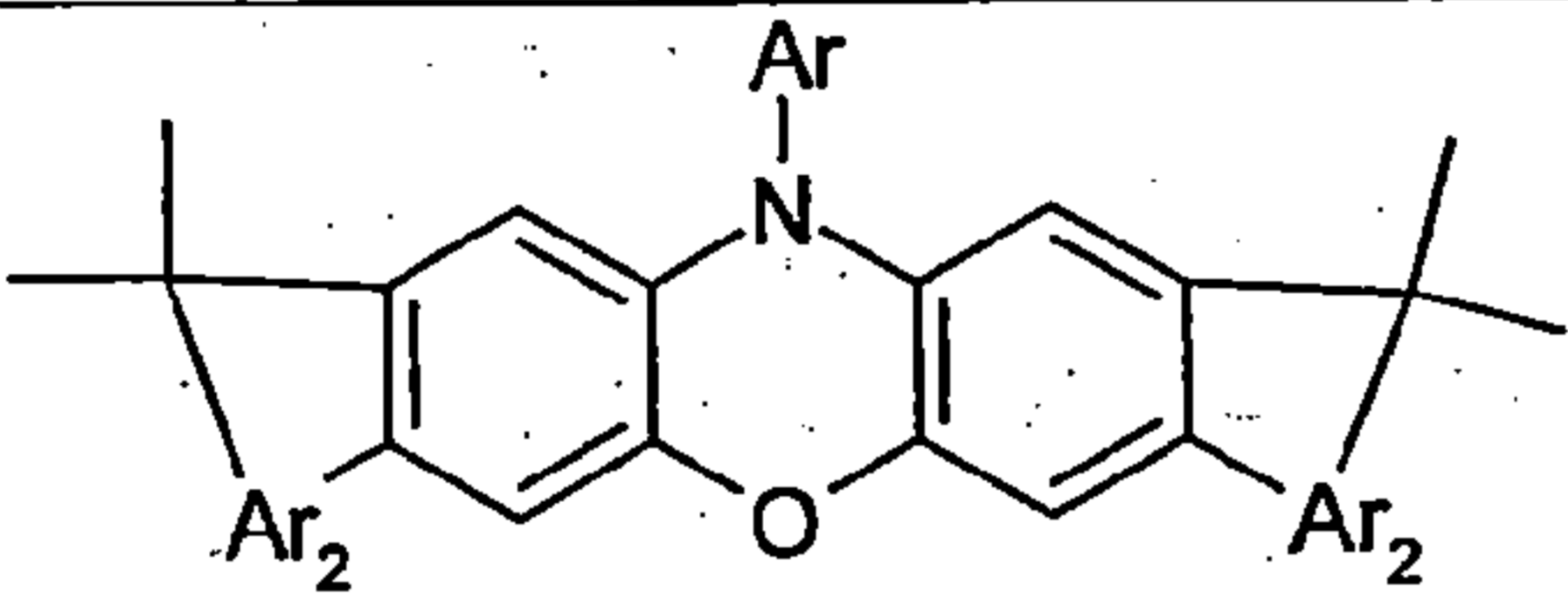
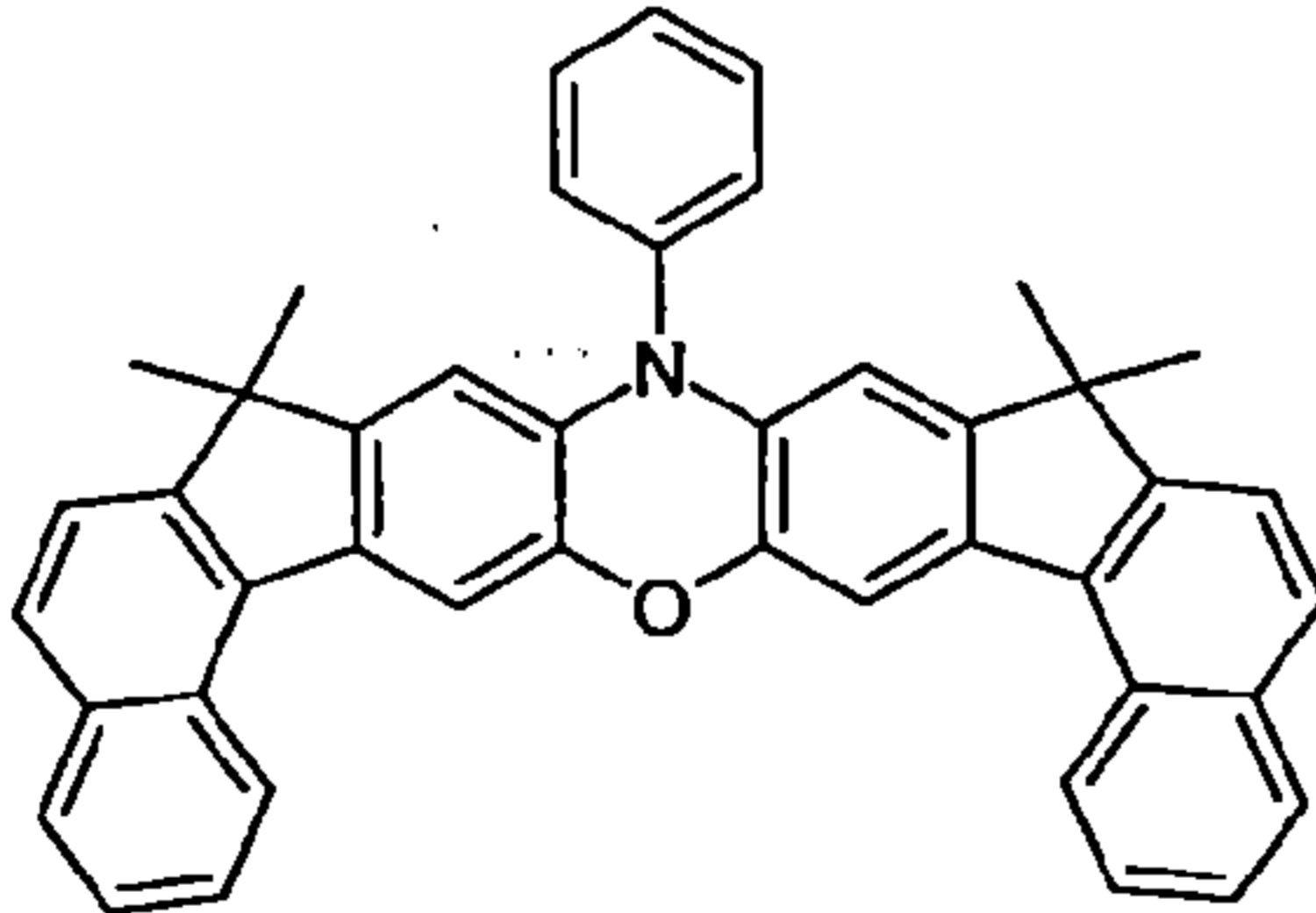
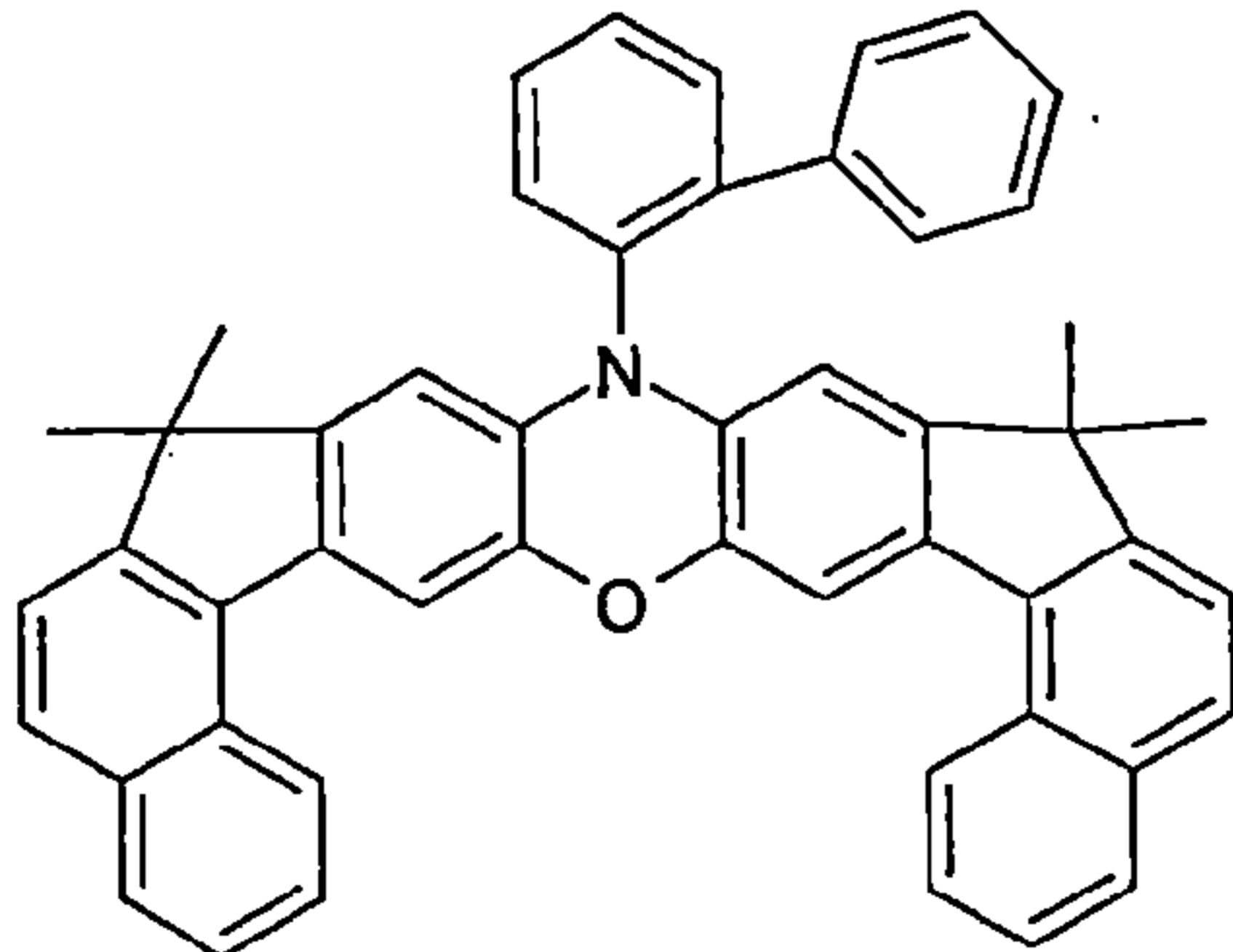
[0128] 化合物 Int-d3 係與 Int-d1 類似地製備得。

Int-e		產率 %
Int-e1		95
Int-e3		93

### 化合物 Int-e1

[0129] 先將氯化銻(III) (11.3 g, 0.046 mol)添加至無水 THF 中，然後，將化合物 Int-d1 (14 g, 0.021 mol)溶於無水 THF 中，並且將該溶液逐滴地添加至反應混合物中，接著予以攪拌 1 小時。隨後，將 MeMgCl 的溶液 (3M, 於 THF 中, 0.13 mol)逐滴地添加至該反應混合物中。2 小時後，將該反應液加熱一整夜，以達到室溫。在以冰冷卻的情況下，用水淬熄反應。相分離之後，將有機相乾燥並且將溶劑蒸發。然後，經由自庚烷/甲苯再結晶析出，將有機相純化。產量為 12.5 g (0.02 mol, 理論值的 95%)，呈黃色固體。

[0130] 化合物 Int-e3 係與 Int-e1 類似地製備得。

B		產率 %
B1		82
B3		87

## 化合物 B1

[0131] 將多磷酸(13.1 g, 0.13 mol)及甲烷磺酸(12.5 g, 0.13 mol)置於燒瓶內。然後，將包含了懸浮於 DCM 之化合物 Int-e1 (12 g, 0.019 mol)的溶液緩慢添加至反應混合物，而該反應混合物係用冰浴加以冷卻。於 2 小時期間，將該混合物進一步攪拌，然後，將用乙醇予以處理。添加水之後，相分離發生。用水清洗有機相，然後予以乾燥且隨後將溶劑蒸發。令剩餘的殘留物自甲苯/庚烷再結晶析出數次。產量為 8.65 g (0.15 mol, 理論值的 77%)，呈黃色固體。

[0132] 化合物 B3 係與 B1 類似地製備得。

## B)裝置實施例

### OLED 裝置的製造

[0133] OLED 裝置的製造係根據 WO 04/05891，使用適配的膜厚度及層順序來進行。下列實施例 V1 至 E5(參見表 1)顯示各種 OLED 裝置的數據。

### 實施例 V1-E5 的基板預處理：

[0134] 令帶有結構化 ITO(50 nm, 銦錫氧化物)的玻璃板塗佈 20 nm PEDOT:PSS (聚(3,4-伸乙二氧基噻吩):聚(苯乙烯-磺酸酯)，Precious Metals GmbH Germany 之 CLEVIOS™ P VP AI 4083，由水基的溶液旋轉塗佈)，形成可於其上製造 OLED 裝置的基板。

[0135] OLED 裝置主要具有下列層結構：

- 基板，
- ITO (50 nm)，
- 緩衝層 (20 nm)，
- 電洞注入層 (HTL1 95%，HIL 5%) (20 nm)，
- 電洞傳輸層 (HTL1) (參見表 1)，
- 發光層 (EML) (20 nm)，
- 電子傳輸層 (ETL) (30 nm)，
- 電子注入層 (EIL) (3 nm)，
- 陰極。

[0136] 陰極係由鋁層形成，厚度為 100 nm。詳細的堆疊順序示於表 1。用於 OLED 製造的材料呈現於表 3。

[0137] 所有的材料皆係於真空室內，藉由熱氣相沉積法施佈。在此，發光層總是由至少一種基質材料(主體材料=H)以及發光摻雜劑(發光體=D)所組成，其係藉由共蒸發，以一定的體積比例與基質材料(單或複數)混合。在此，H1：D1(97%：3%)的表式意指材料 H1 係以 97 體積%的比例存在於層內，而 D1 係以 3%的比例存在於層內。類似地，電子傳輸層亦可由二或多種材料的混合物所組成。

[0138] 藉由標準方法，將 OLED 裝置特性化。為此目的，茲假定藍伯特發光圖譜 (Lambertian emission profile)，由電流/電壓/亮度特性線 (IUL 特性線)，測定出電流效率(以 cd/A 測得)及外部量子效率(EQE，在 1000 cd/m<sup>2</sup> 下以 %測得)。在 1000 cd/m<sup>2</sup> 之發光密度下記錄電發

光(EL)光譜，並且然後由 EL 光譜計算出 CIE 1931 x an y 座標。EQE @ 1000 cd/m<sup>2</sup> 係定義為在 1000 cd/m<sup>2</sup> 之發光密度下的外部量子效率。就所有的實驗進行測定壽命 LT95。壽命 LT95 @ 1000 cd/m<sup>2</sup> 係定義為在 1000 cd/m<sup>2</sup> 之起始發光密度降低 5%之後的時間。各種 OLED 裝置的裝置數據彙整於表 2。

[0139] 實施例 V1 係根據目前之技藝的比較實施例。實施例 E1-E5 顯示本發明之 OLED 裝置的數據。

[0140] 於下面的段落中，更詳細說明了數個實施例，以顯示出本發明之 OLED 裝置的優點。

#### 本發明化合物用於螢光 OLED 作為發光材料的用途

[0141] 本發明之化合物在摻合至螢光藍色基質形成螢光藍色 OLED 裝置的發光層時，特別適合作為發光體(摻雜劑)材料。本發明之代表化合物係 D1、D2、D3、D4 及 D5。目前技藝的比較實施例係以 VD 表示(結構參見表 3)。

[0142] 與目前技藝的實施例(V1)相較之下，尤其就外部量子效率及壽命而言，將本發明化合物用於螢光藍色 OLED 作為發光體(摻雜劑)，產生了明顯改良的裝置數據(E1、E2、E3、E4 及 E5)。這證實了本發明化合物作為螢光藍色 OLED 裝置內之發光材料的適用性。該材料亦可用作為電洞傳輸材料。



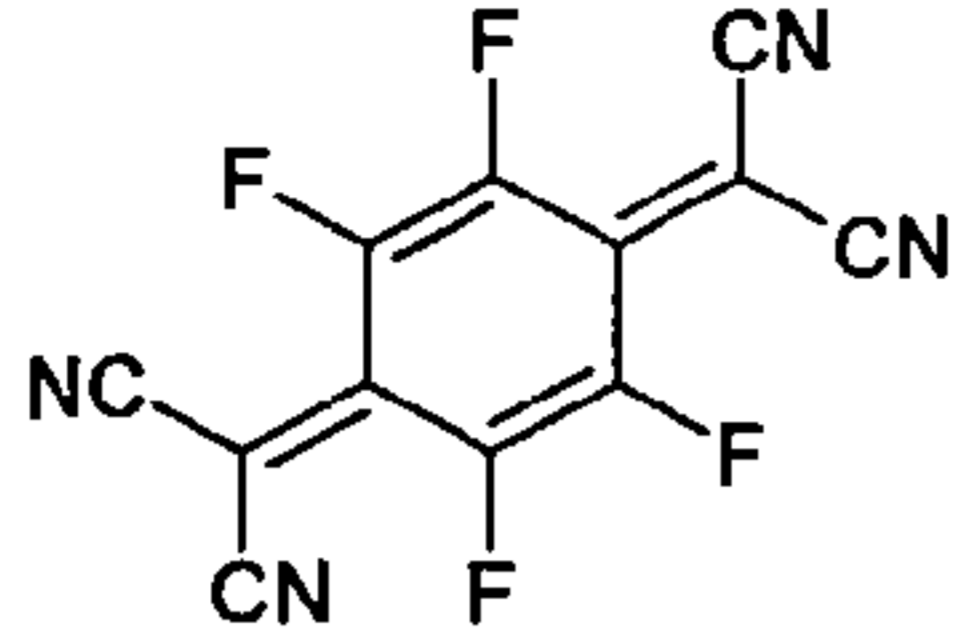
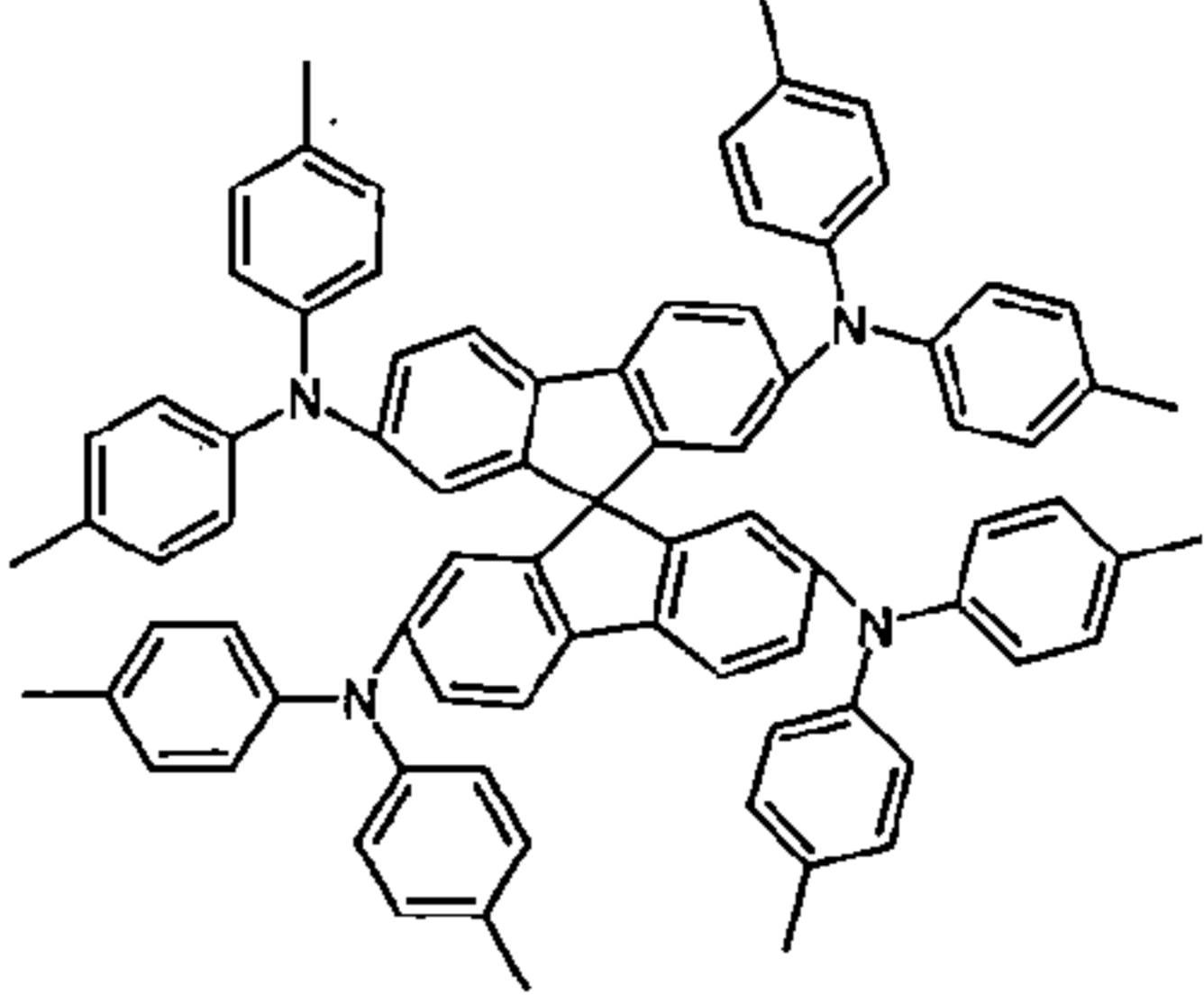
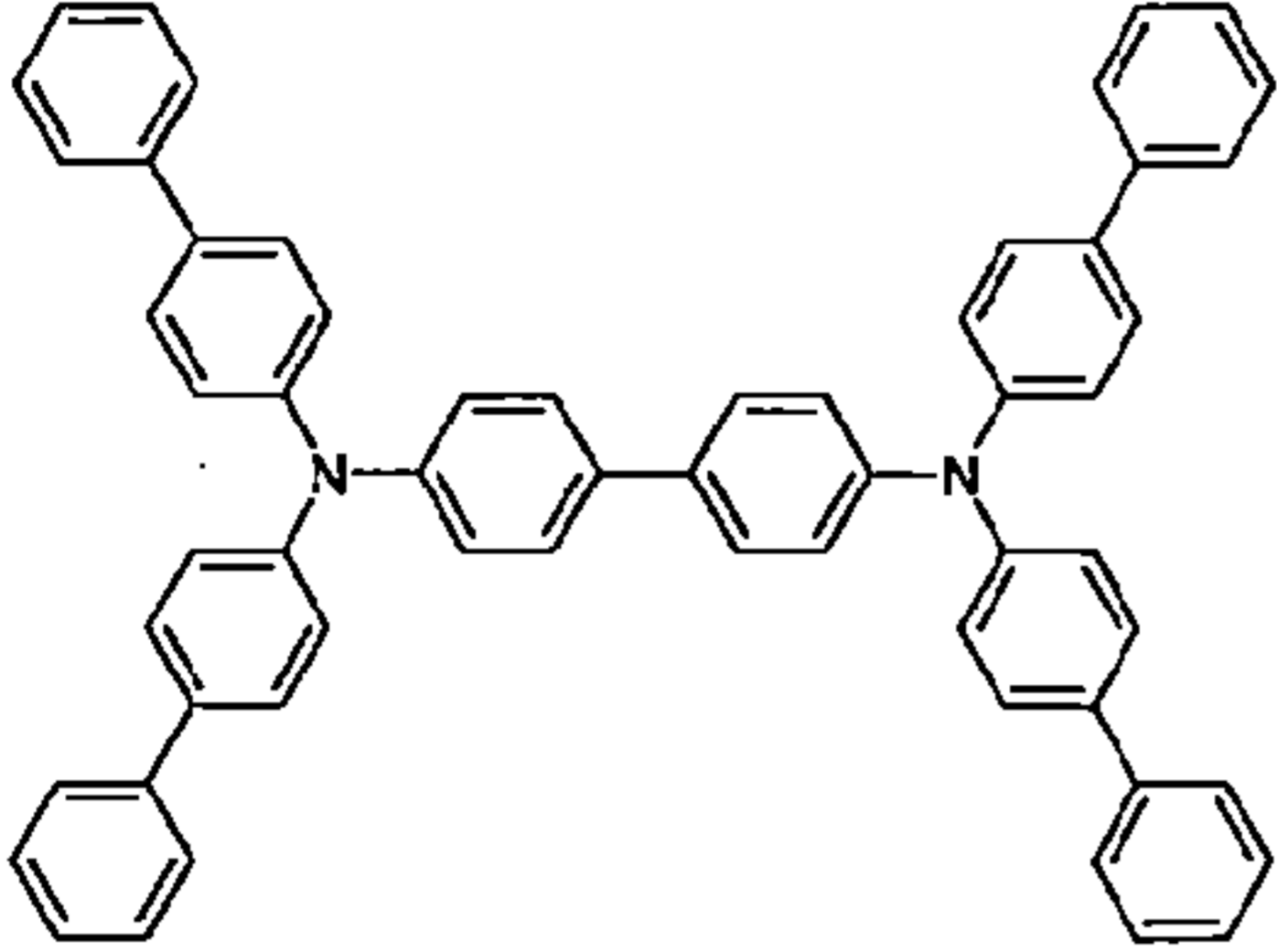
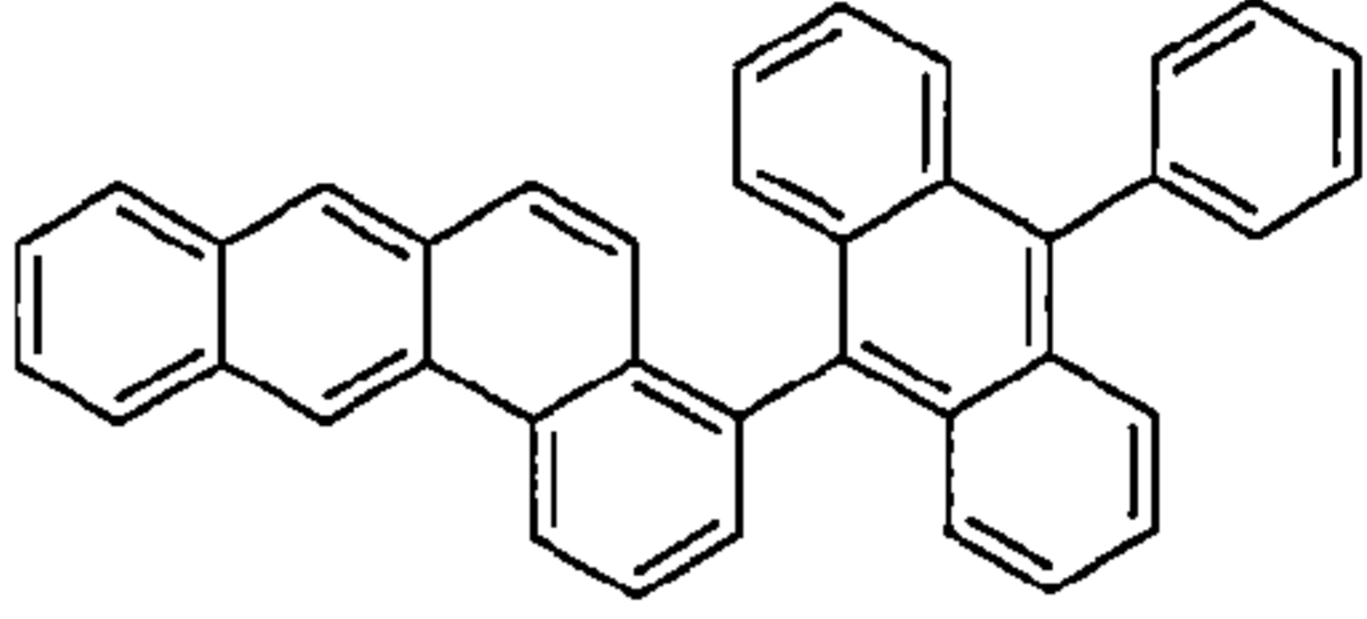
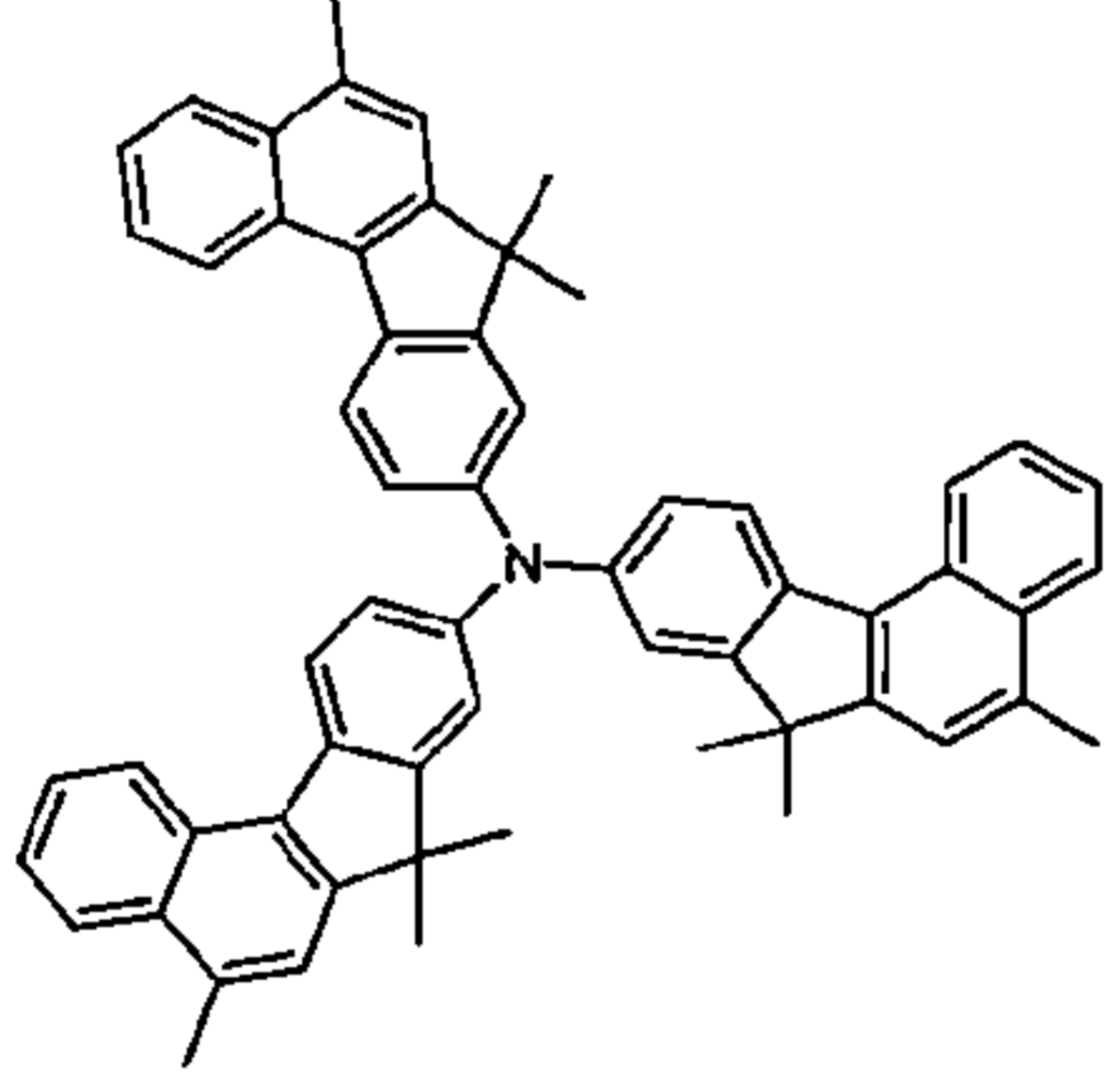
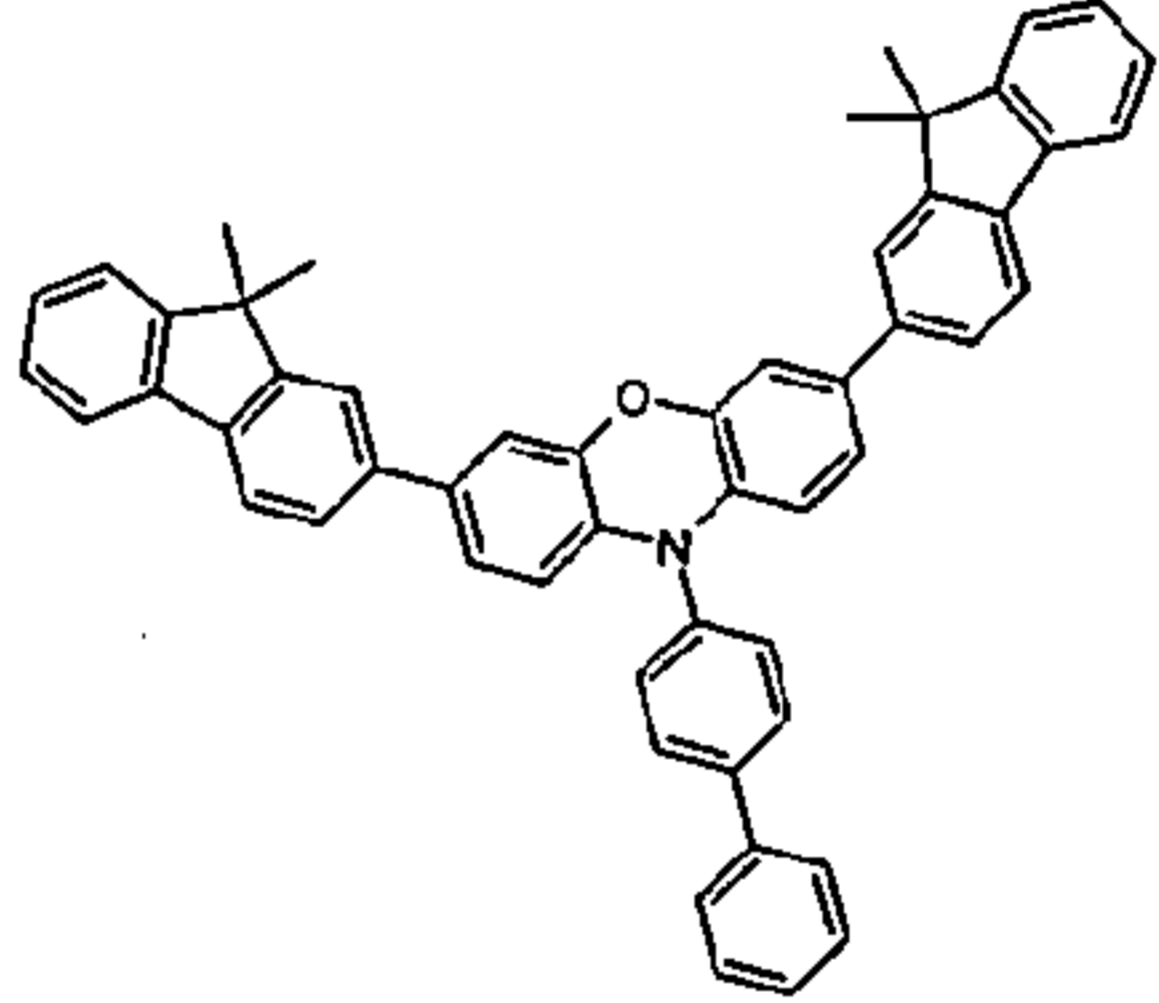
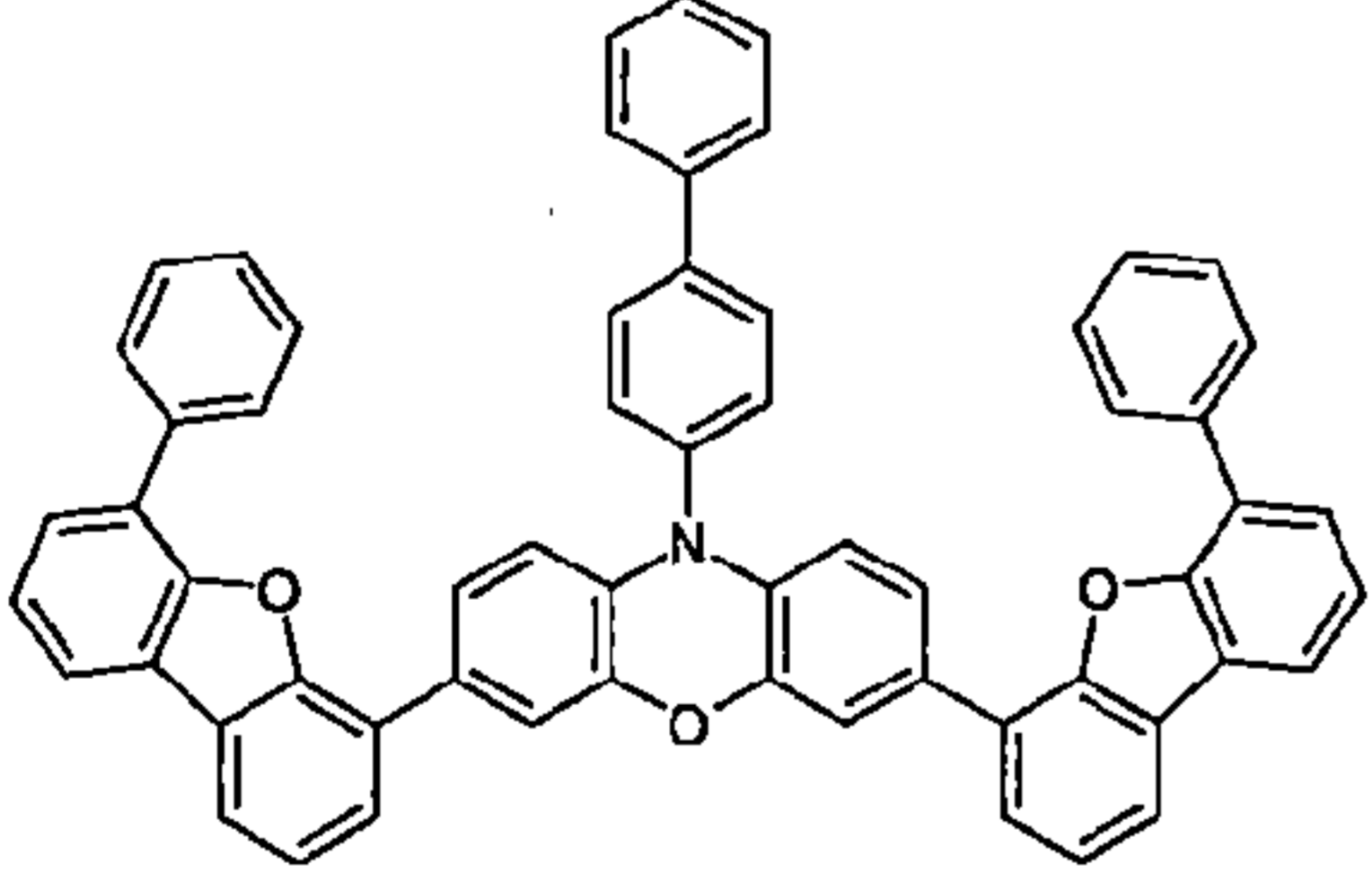
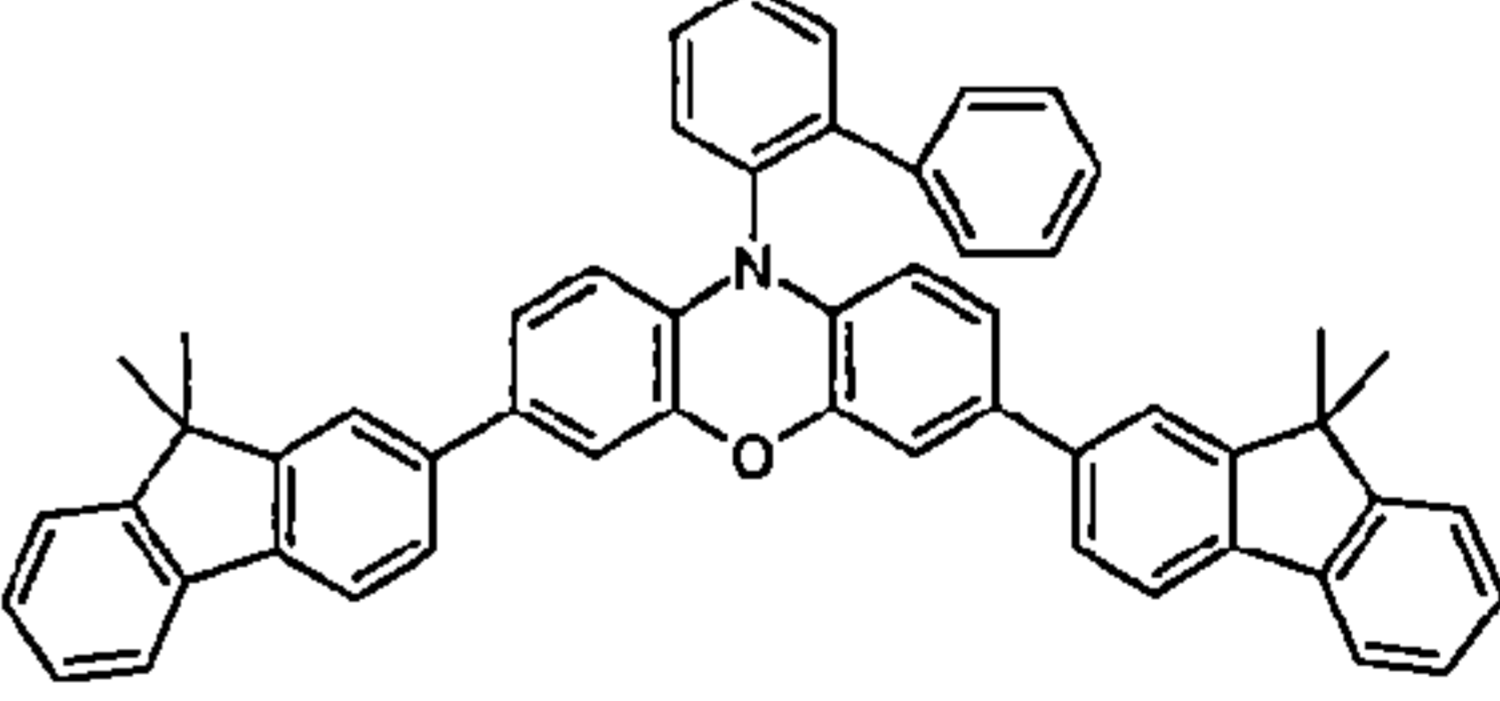
表 1: OLED 的堆疊順序

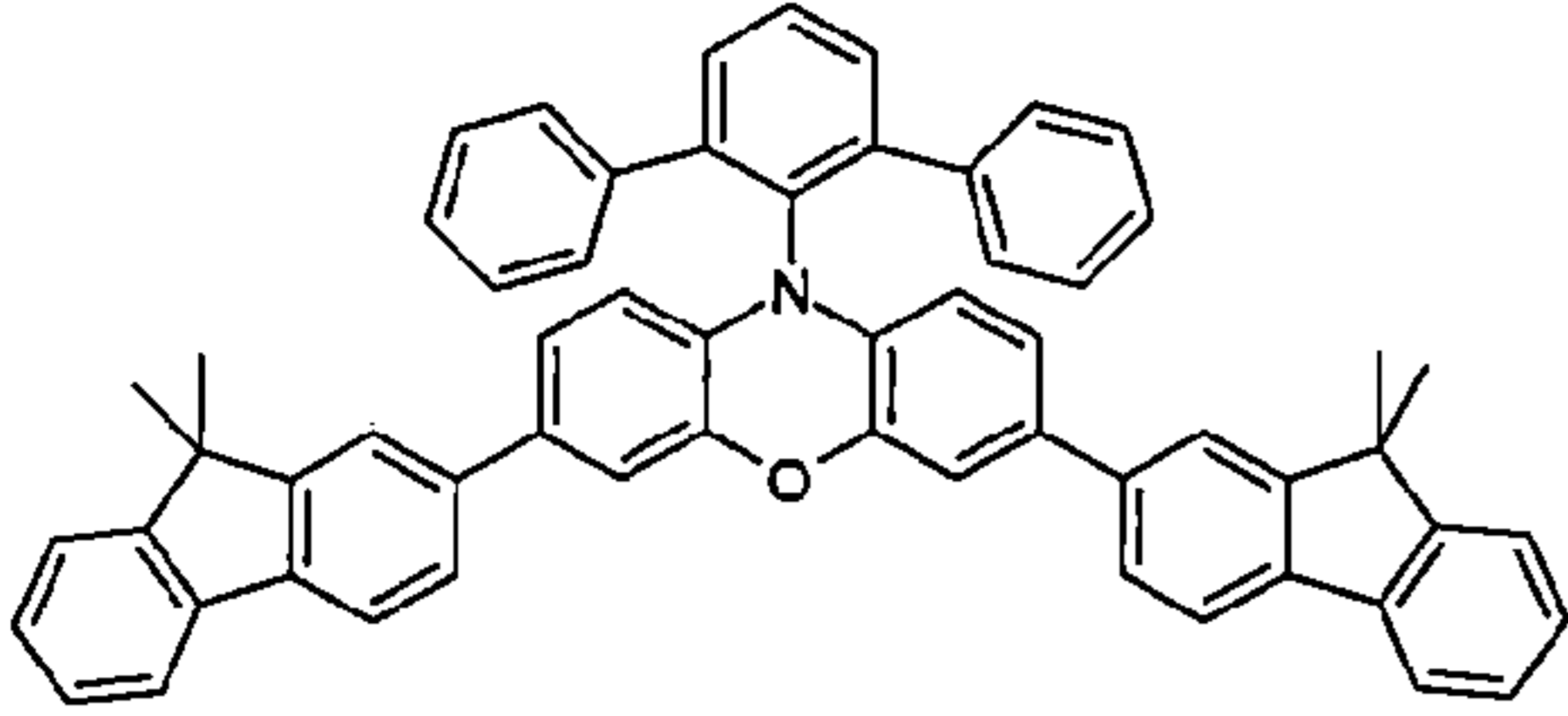
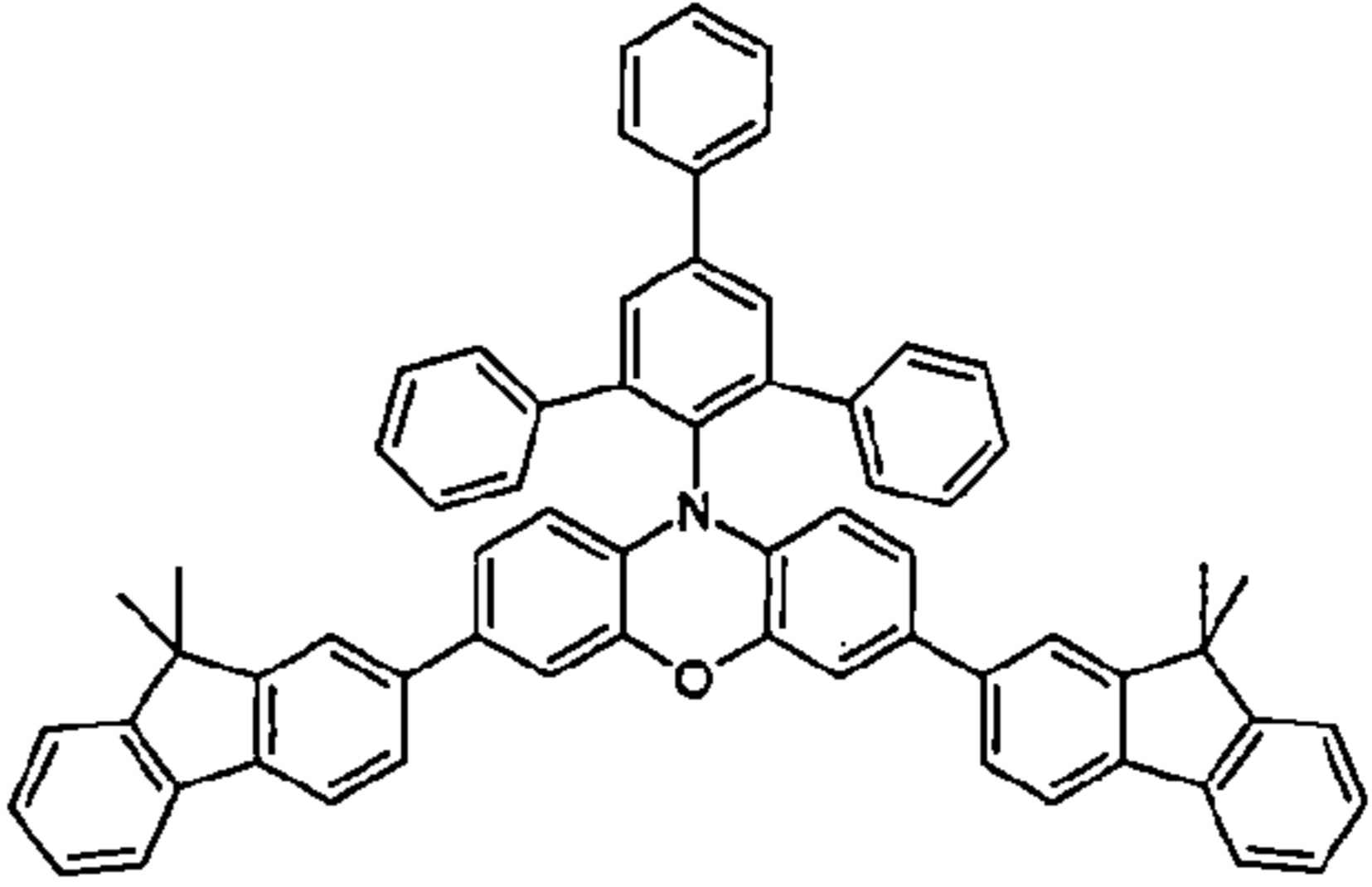
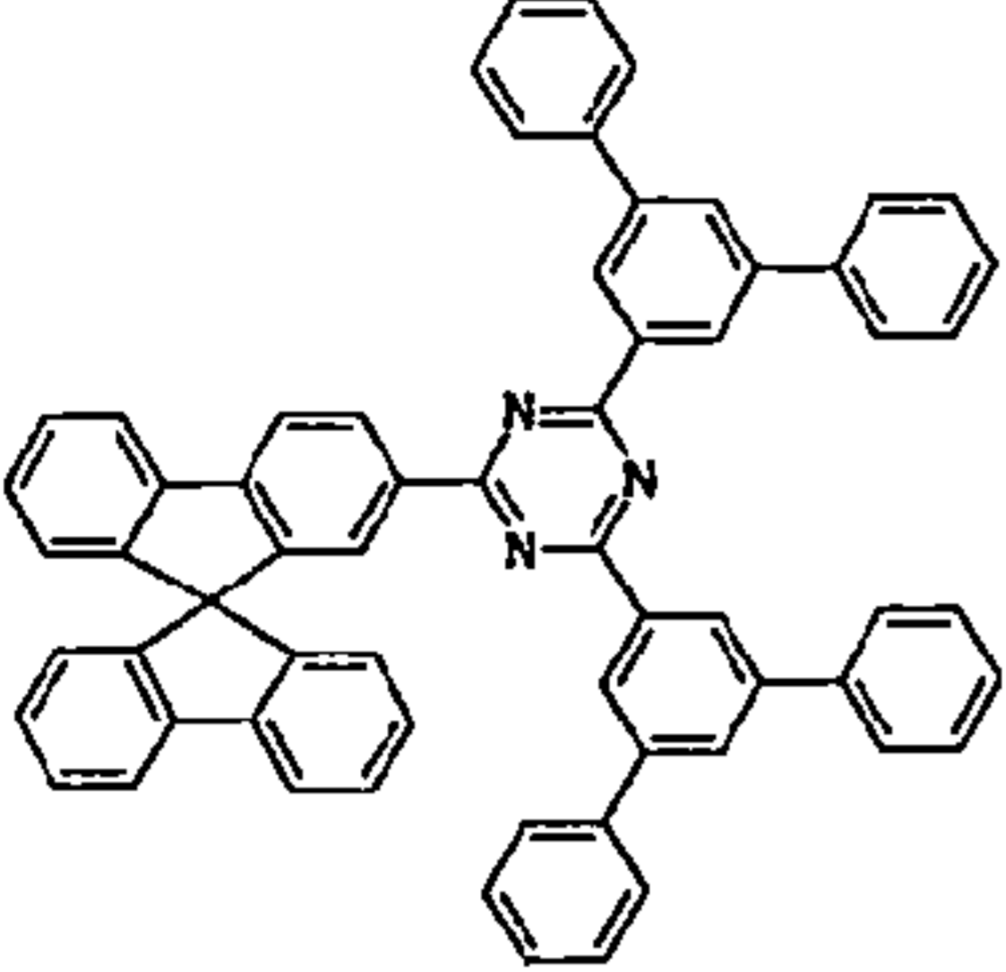
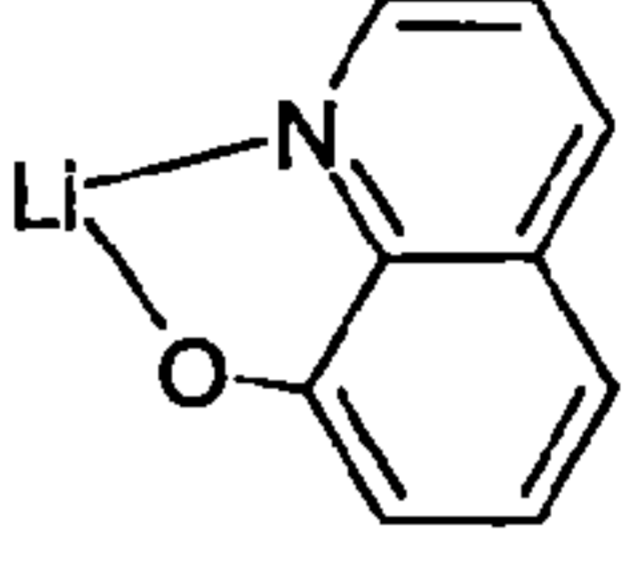
實施例	HTL (20 nm)	EML (狄基 / 20nm)
V1	HTL2	BH1 (97%) : VD (3%)
E1	HTL2	BH1 (97%) : D1 (3%)
E2	HTL2	BH1 (97%) : D2 (3%)
E3	HTL2	BH1 (97%) : D3 (3%)
E4	HTL2	BH1 (97%) : D4 (3%)
E5	HTL2	BH1 (97%) : D5 (3%)

表 2: OLED 的裝置數據

實施例	CIE x	CIE y	EQE [%] @ 1000 cd/m <sup>2</sup>	LT 95 [h] @ 1000 cd/m <sup>2</sup>
V1	0.14	0.18	6.2	80
E1	0.15	0.17	6.8	150
E2	0.14	0.14	6.5	200
E3	0.14	0.15	6.7	100
E4	0.15	0.13	6.9	130
E5	0.15	0.13	6.8	170

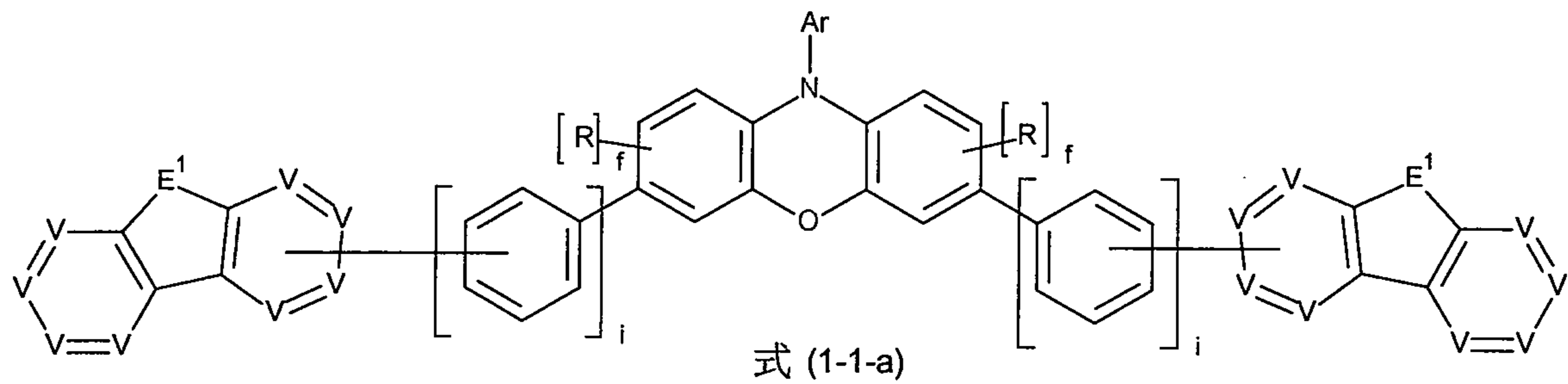
表 3: OLED 材料的化學結構

	
HIL	HTL1
	
HTL2	BH
	
VD	D1
	
D2	D3

	
<b>D4</b>	<b>D5</b>
	
<b>ETL</b>	<b>EIL</b>

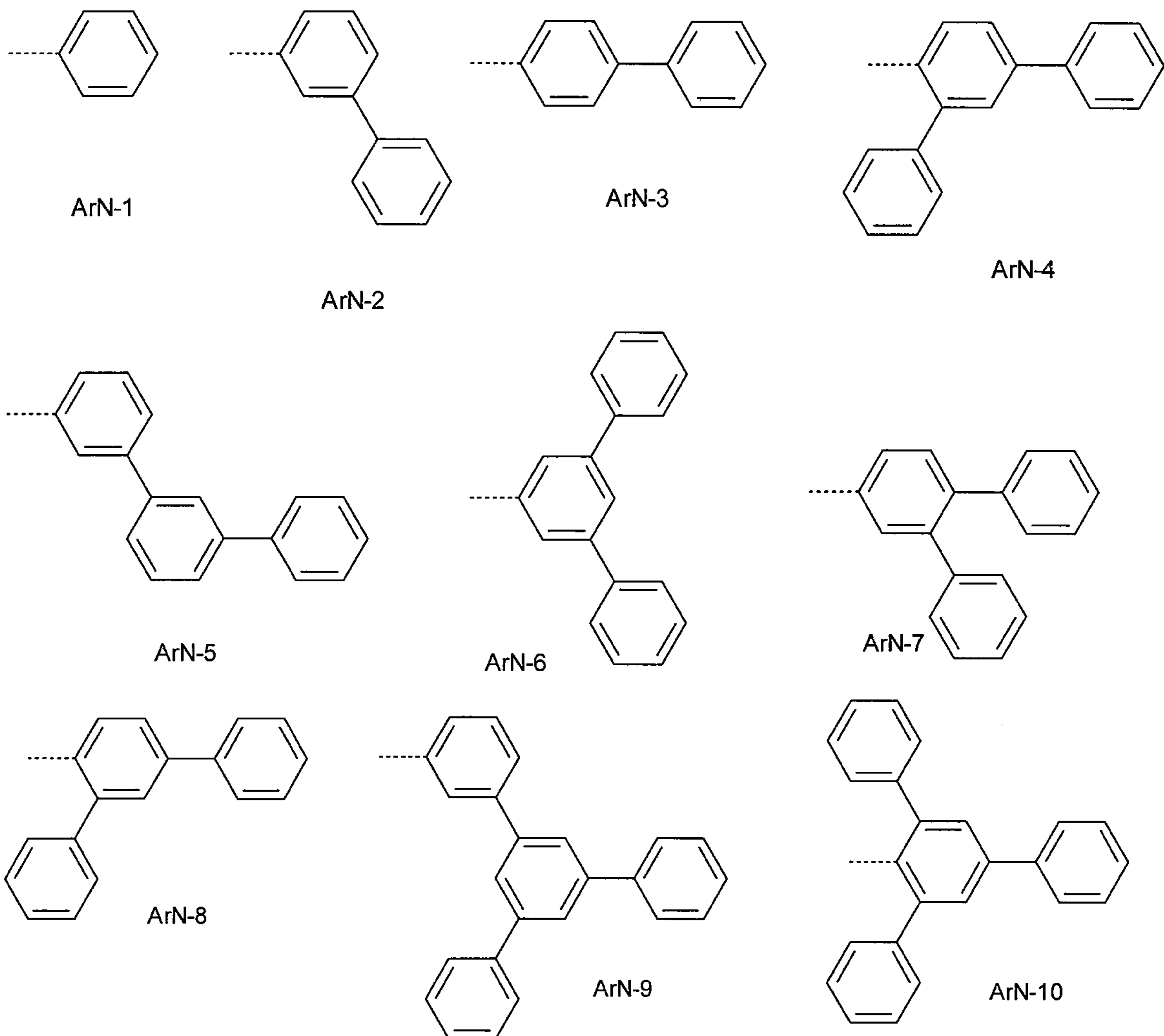
## 申請專利範圍

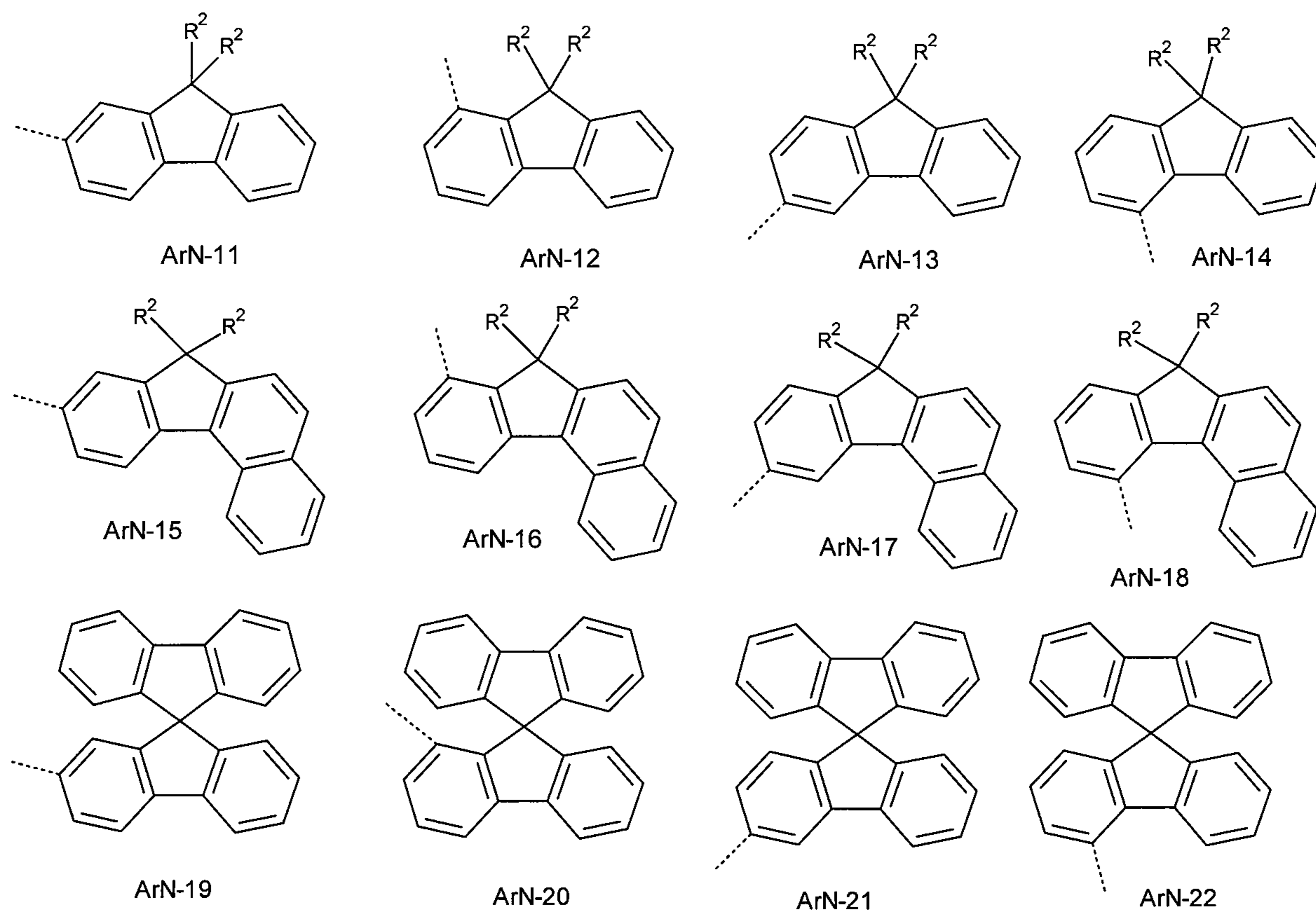
1. 一種式(1-1-a)之化合物，



其中下述者適用於符號及標記：

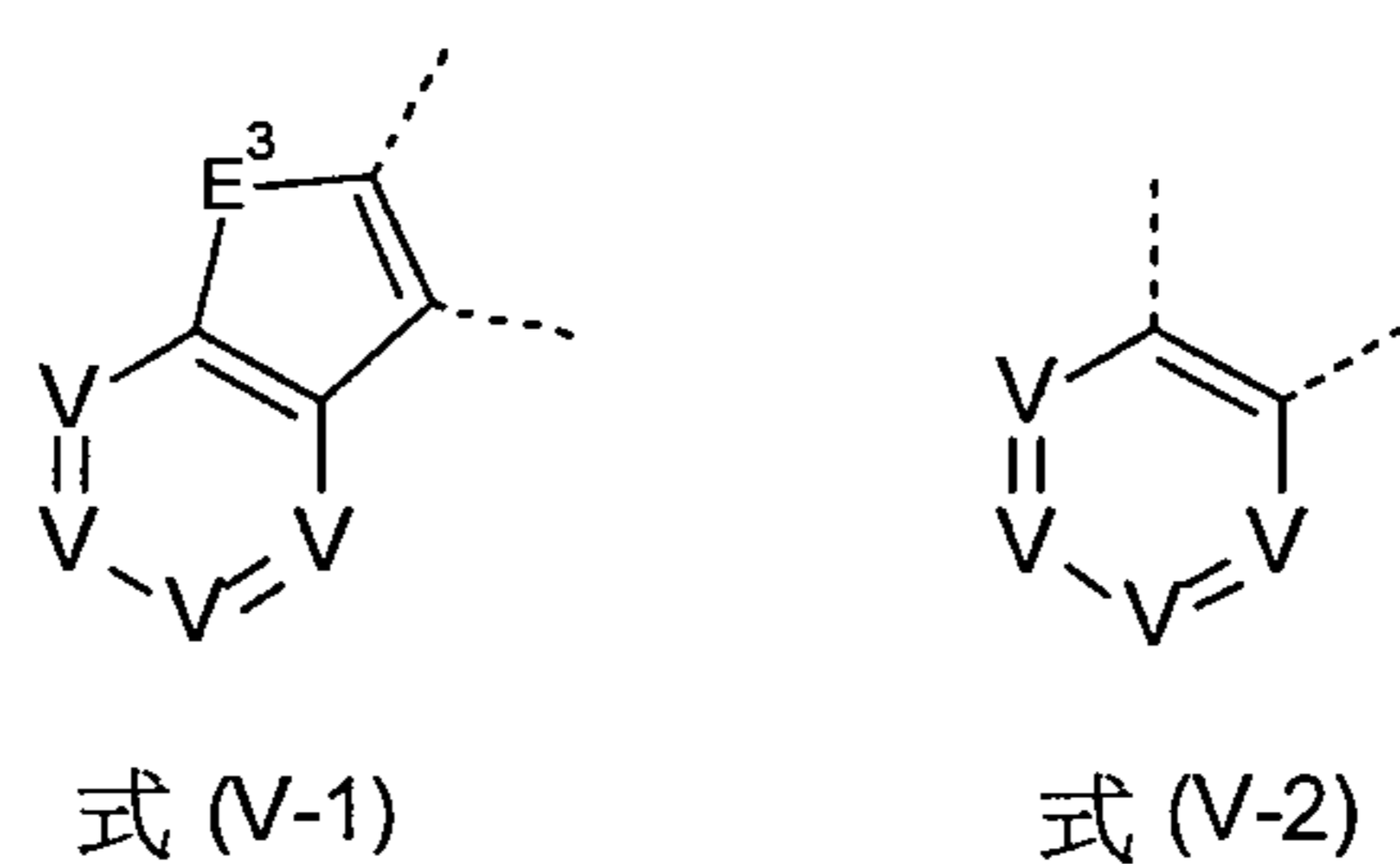
Ar 係選自式(ArN-1)至(ArN-22)的基團：





，其中虛線鍵表示與式(1-1-a)所描述之啡啶結構的氮原子的鍵結，及其中式(ArN-1)至(ArN-22)的基團可在各自由位置上經一或多個原子團  $R^2$  所取代；

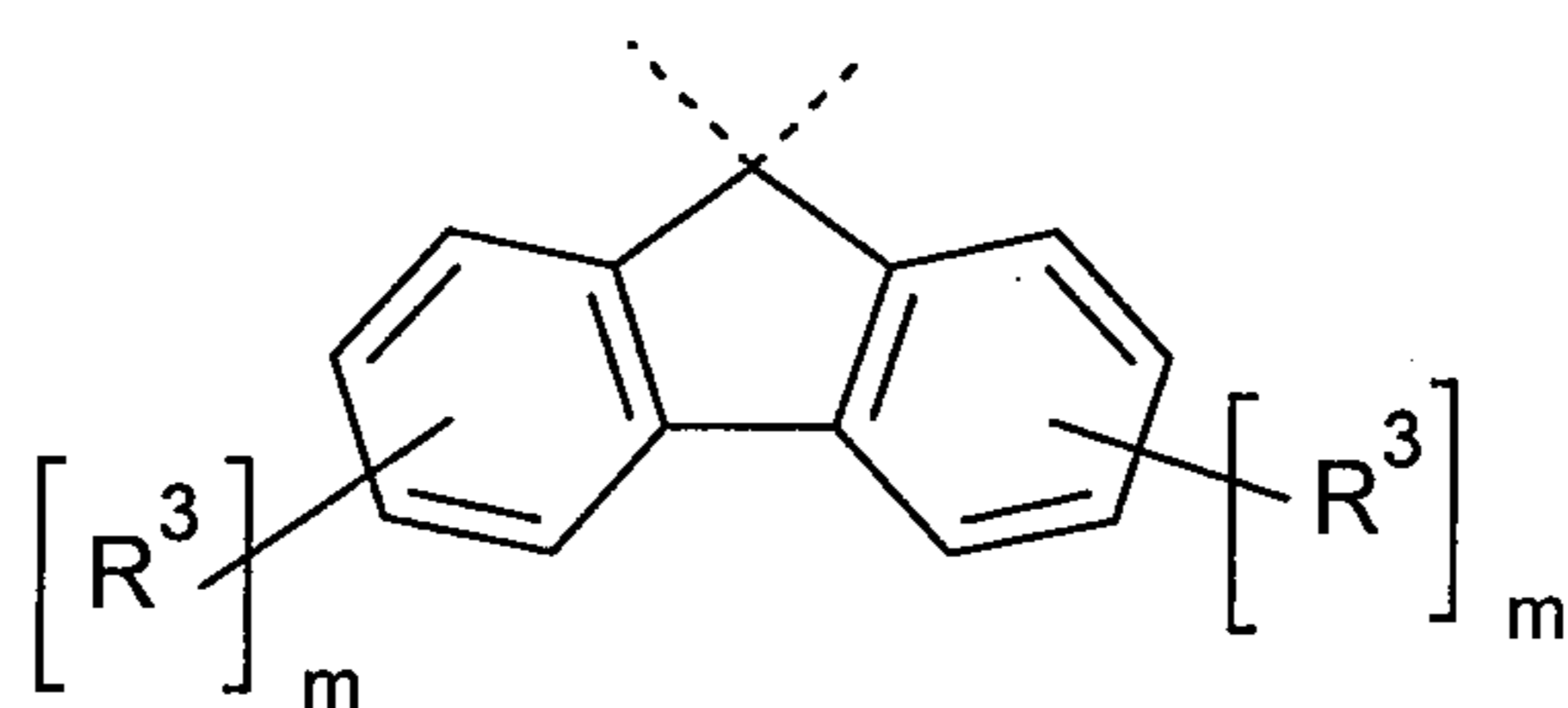
V 在每次出現時，相同或互異地等同  $CR^2$ 、N 或是二個相鄰的基團 V 示式(V-1)或(V-2)之基團；



其中虛線鍵示此單元的連結；

$E^1$ ， $E^3$  在每次出現時，相同或互異地選自：  
 $C(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_2$ 、O、S；

或是  $E^1$  及/或  $E^3$  示下式(E-1)之基團，



式 (E-1)

其中虛線鍵表示與包含  $E^1$  或  $E^3$  之 5-員環的鍵結；

$R^1$  在每次出現時，相同或互異地選自由下列所組成之群組：H、D、F、CN、具有 1 至 20 個碳原子之直鏈烷基基團或是具有 3 至 20 個碳原子的支鏈或環狀烷基基團(其中前述基團各可經一或多個原子團  $R^4$  所取代且其中前述基團內之一或多個  $CH_2$  基團可被  $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $C=O$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 所替代)，其中二個相鄰取代基  $R^1$  可相互連結且可形成一脂族環；

$R^2$  在每次出現時，相同或互異地選自由下列所組成之群組：H、D、F、具有 1 至 10 個碳原子之直鏈烷基基團或是具有 3 至 10 個碳原子的支鏈或環狀烷基基團(其中前述基團各可經一或多個原子團  $R^4$  所取代且其中前述基團內之一或多個  $CH_2$  基團可被  $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $C=O$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 所替代)、具有 5 至 14 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統(其在各情況下可經一或多個原子團  $R^4$  所取代)；

$R$ 、 $R^3$  在每次出現時，相同或互異地示 H、D、F、Br、Cl、I、 $C(=O)R^4$ 、CN、 $Si(R^4)_3$ 、 $N(R^4)_2$ 、 $P(=O)(R^4)_2$ 、 $S(=O)R^4$ 、 $S(=O)_2R^4$ 、具有 1 至 20 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基基團或是具有 3 至 20 個碳原子的支鏈或環狀烷基或烷氧基基團或是具有 2 至 20 個碳原子之

烯基或炔基基團(其中前述基團各可經一或多個原子團  $R^4$  所取代且其中前述基團內之一或多個  $CH_2$  基團可被  $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^4$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^4-$ 、 $NR^4$ 、 $P(=O)(R^4)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$  或  $SO_2$  所替代)、或是具有 5 至 30 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統(其在各情況下可經一或多個原子團  $R^4$  所取代)、或是具有 5 至 30 個芳族環原子之芳氧基或雜芳氧基基團(其可經一或多個原子團  $R^4$  所取代)，其中二個相鄰取代基  $R$  及/或二個相鄰取代基  $R^3$  可相互連結且可形成一脂族或芳族環；

$R^4$  在每次出現時，相同或互異地示  $H$ 、 $D$ 、 $F$ 、 $Br$ 、 $Cl$ 、 $I$ 、 $C(=O)R^5$ 、 $CN$ 、 $Si(R^5)_3$ 、 $N(R^5)_2$ 、 $P(=O)(R^5)_2$ 、 $S(=O)R^5$ 、 $S(=O)_2R^5$ 、具有 1 至 20 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基基團或是具有 3 至 20 個碳原子的支鏈或環狀烷基或烷氧基基團或是具有 2 至 20 個碳原子的烯基或炔基基團(其中前述基團各可經一或多個原子團  $R^5$  所取代且其中前述基團內之一或多個  $CH_2$  基團可被  $-R^5C=CR^5-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^5)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^5$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^5-$ 、 $NR^5$ 、 $P(=O)(R^5)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $SO$  或  $SO_2$  所替代)、或是具有 5 至 30 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統(其在各情況下可經一或多個原子團  $R^5$  所取代)、或是具有 5 至 30 個芳族環原子之芳氧基或雜芳氧基基團(其可經一或多個原子團  $R^5$  所取代)；其中二個相鄰的取代基  $R^4$  可互相連結且可形成一脂族或芳族環；

$R^5$  在每次出現時，相同或互異地示 H 或具有 1 至 20 個碳原子之脂族、芳族及/或雜芳族烴原子團，其中，另外，H 原子可被 F 所替代；在此，二個相鄰的取代基  $R^5$  亦可相互形成單-或多環的脂族或芳族環系統；

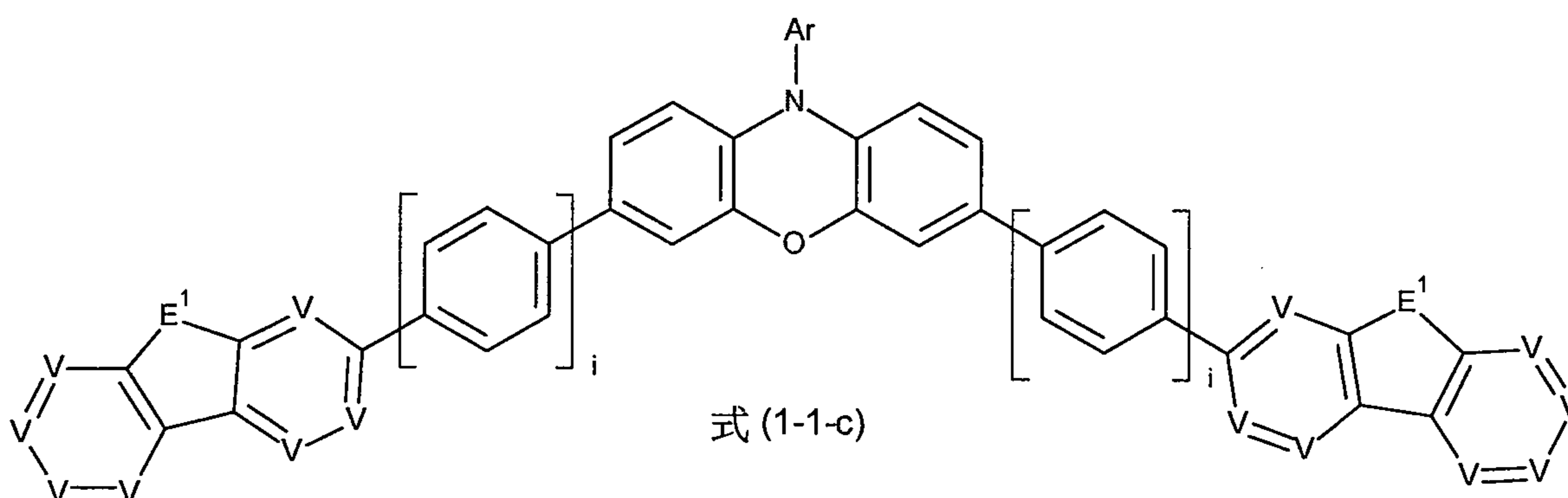
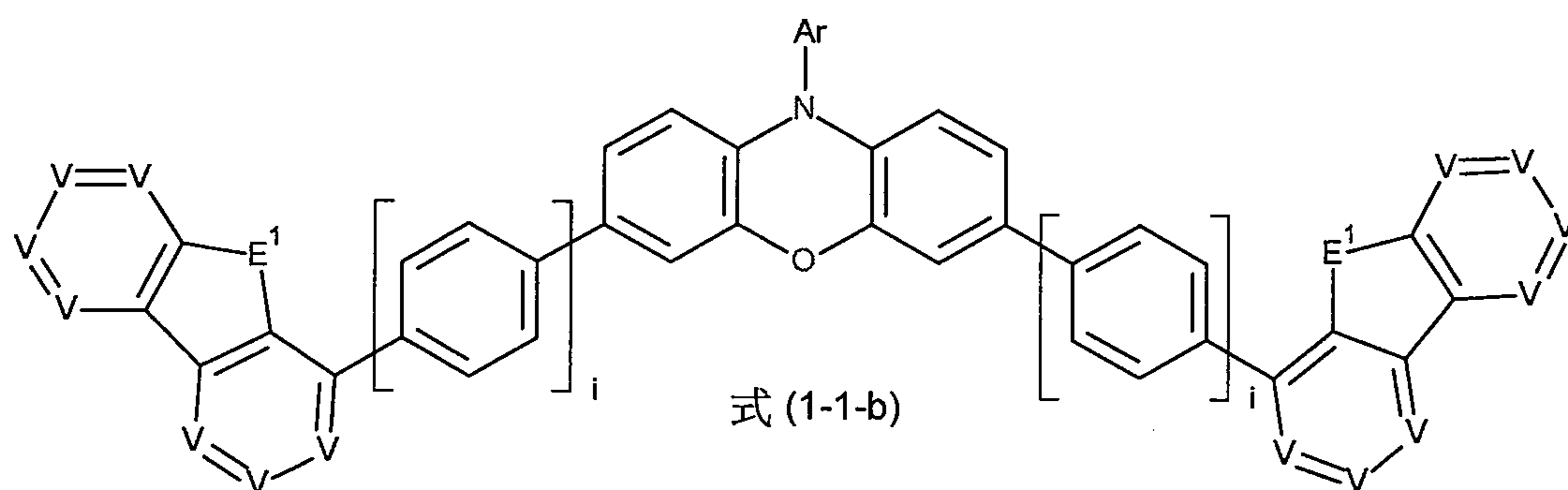
f 在每次出現時，係相同或互異地示 0、1、2 或 3；

m 在每次出現時，係相同或互異地示 0、1、2、3 或 4；

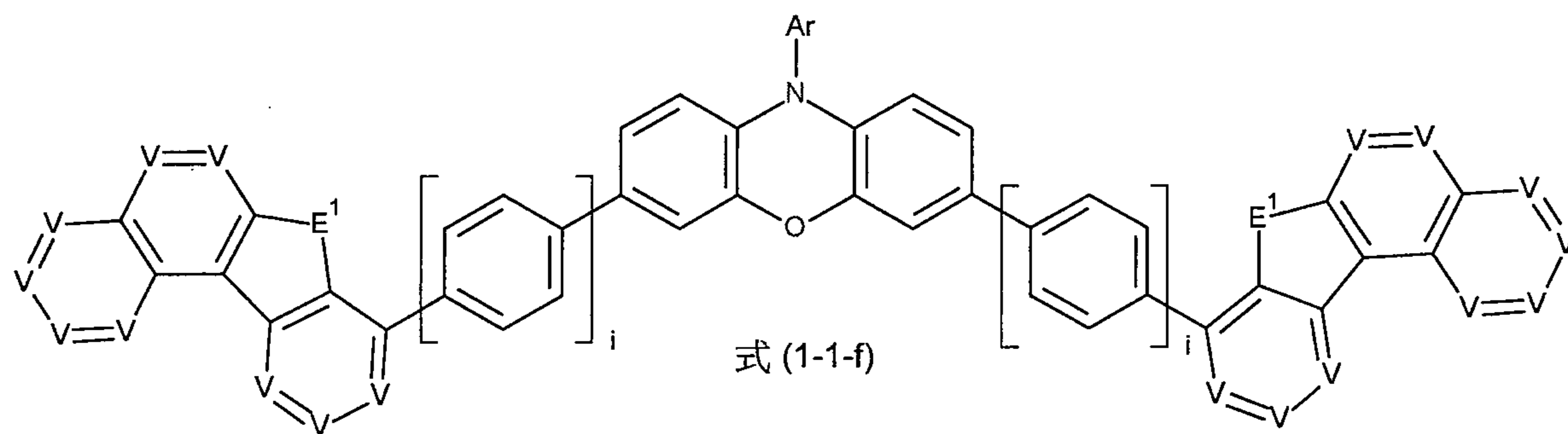
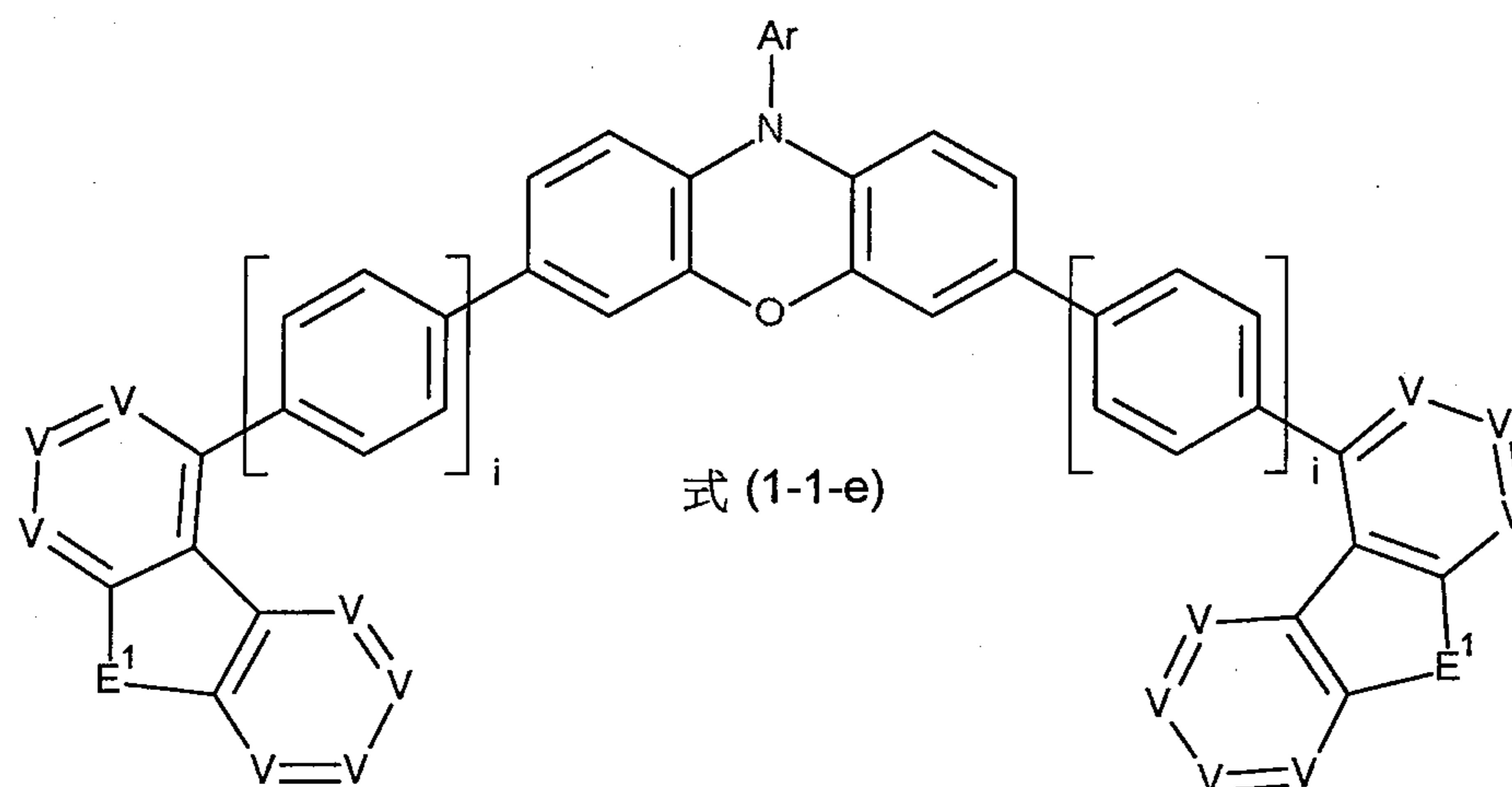
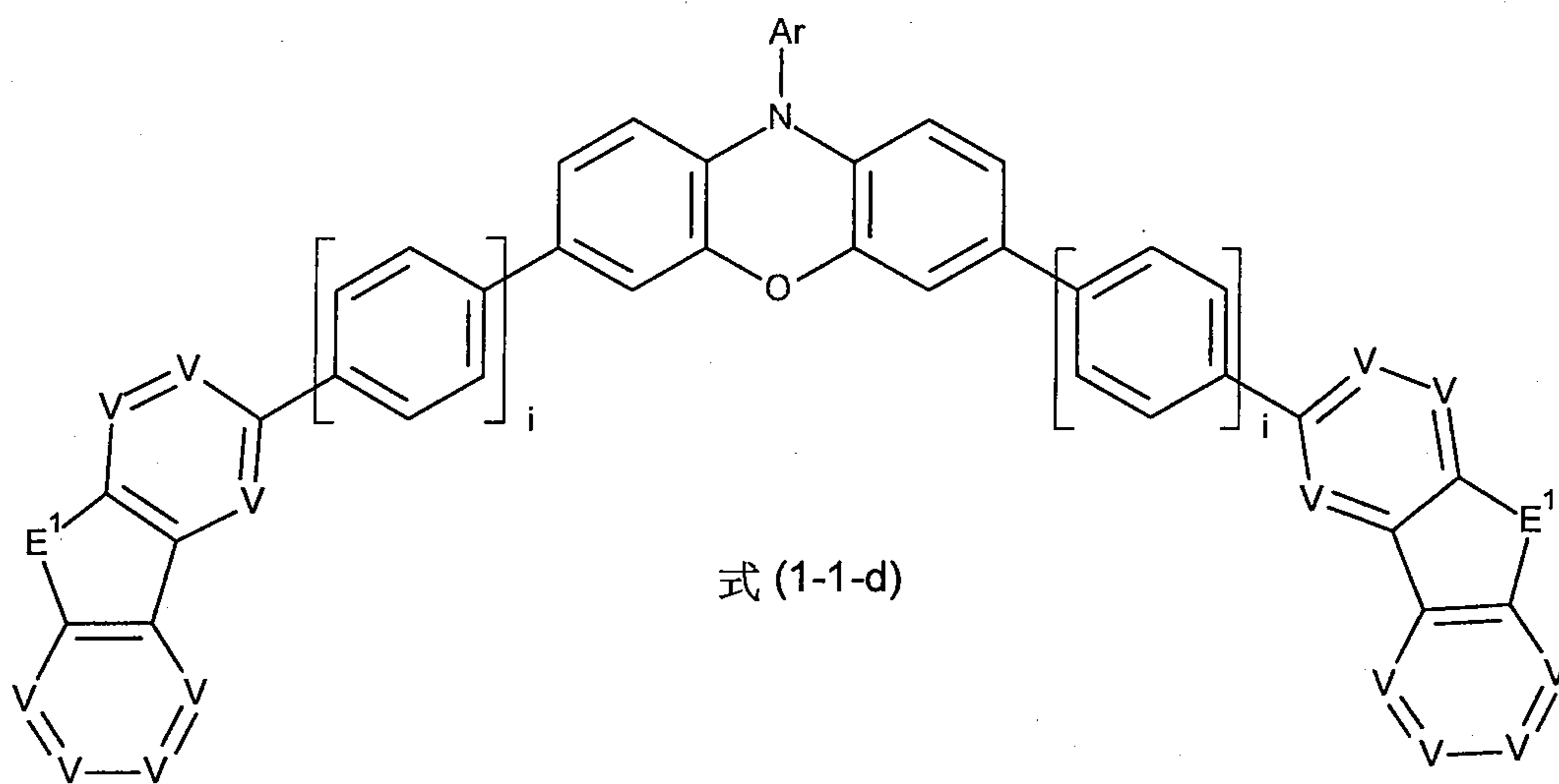
i 在每次出現時，係相同或互異地示 0、1 或 2；

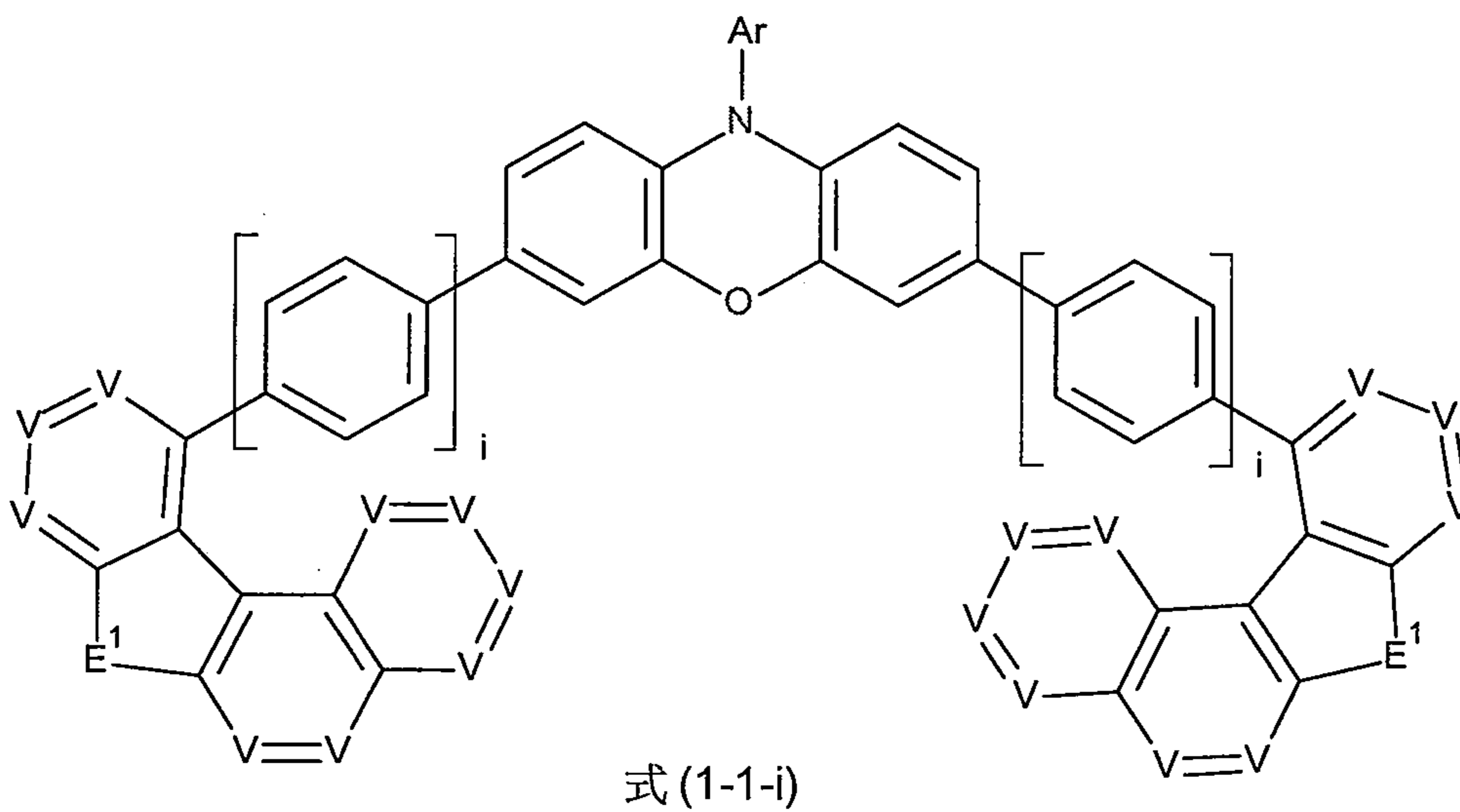
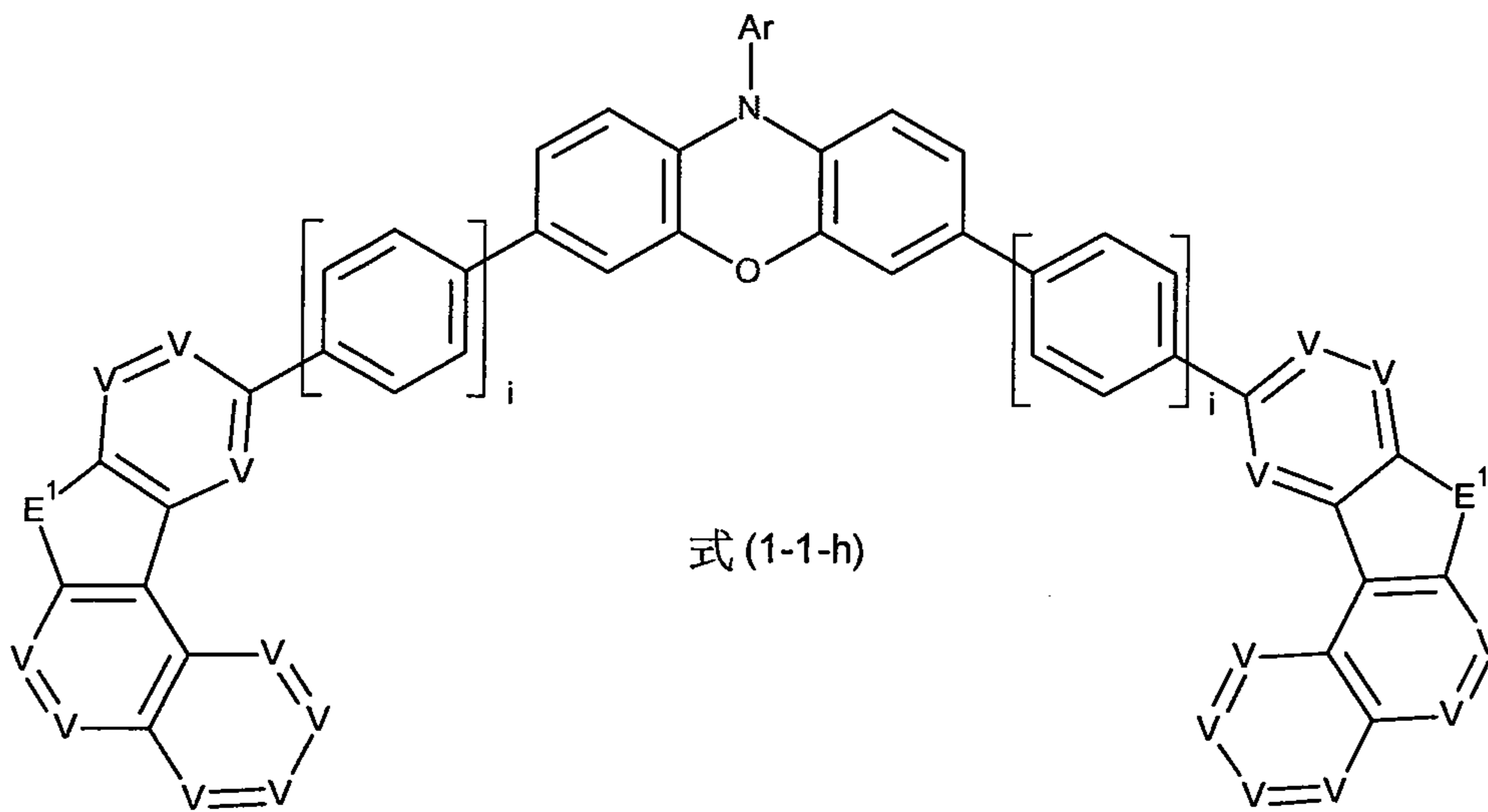
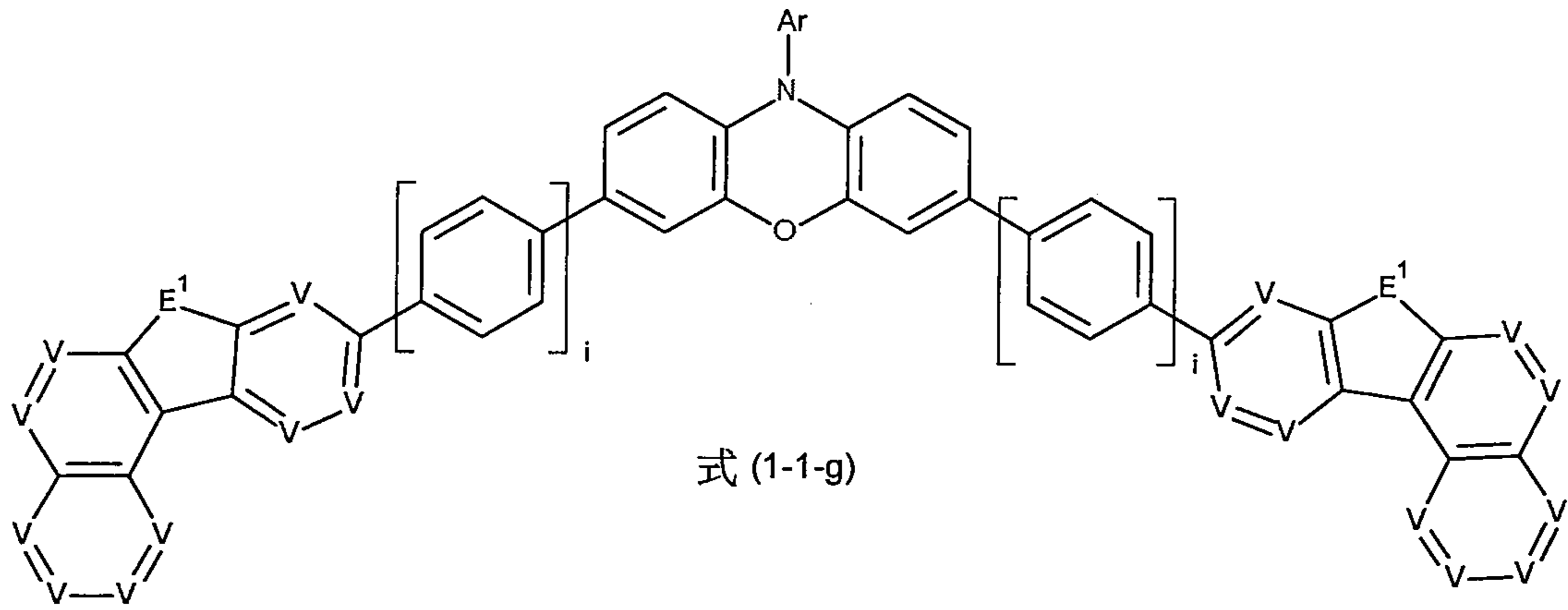
其中  $i = 0$  意指方括號中的基團不存在且被一單鍵所替代。

2. 如申請專利範圍第 1 項之化合物，其係選自式(1-1-b)至(1-1-i)









其中符號及標記具有與申請專範圍第 1 項所述者相同的意義且其中稠合於式 (1-1-b) 至 (1-1-i) 內之中央咪唑環的

二個苯基環的各自由位置可經基團 R 所取代。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其中基團  $E^1$  及  $E^3$  在每次出現時，相同或互異地選自  $C(R^1)_2$  或 O。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其中 R 及  $R^3$  在每次出現時，相同或互異地選自：H、D、F、CN、具有 1 至 20 個碳原子的直鏈烷基基團或具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基基團(其中前述基團各可經一或多個原子團  $R^4$  所取代且其中前述基團內的一或多個  $CH_2$  基團可被  $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $C=O$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 所替代)、具有 5 至 30 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統(其在各情況下，可經一或多個原子團  $R^4$  所取代)，其中二個相鄰取代基 R 及/或二個相鄰取代基  $R^3$  可相互連結且可形成一脂族或芳族環。

5. 一種製備申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之化合物的方法，其特徵在於：一或多個過渡金屬催化的偶合反應，藉此芳基、雜芳基、二芳基胺基基團被導入作為與啡啶衍生物之氮原子呈對位的取代基。

6. 一種聚合物，其含有一或多個申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項的化合物，其中與該聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物的鍵結可定位於經 R 或  $R^2$  所取代之式(1-1-a)中的任何所企求的位置上。

7. 一種寡聚物，其含有一或多個申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項的化合物，其中與該聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物的鍵結可定位於經 R 或  $R^2$  所取代之式(1-1-a)

中的任何所企求的位置上。

8. 一種樹枝狀聚合物，其含有一或多個申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項的化合物，其中與該聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物的鍵結可定位於經 R 或 R<sup>2</sup> 所取代之式 (1-1-a) 中的任何所企求的位置上。

9. 一種調合物，其包含至少一種申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項的化合物或是申請專利範圍第 6 項之聚合物、申請專利範圍第 7 項之寡聚物及申請專利範圍第 8 項之樹枝狀聚合物中之至少一者、以及至少一種溶劑。

10. 一種電子裝置，其包含至少一種申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項的化合物或是申請專利範圍第 6 項之聚合物、申請專利範圍第 7 項之寡聚物或申請專利範圍第 8 項之樹枝狀聚合物中之至少一者。

11. 如申請專利範圍第 10 項之電子裝置，其係選自有機積體電路 (O-IC)、有機場效電晶體 (O-FET)、有機薄膜電晶體 (O-TFT)、有機發光電晶體 (O-LET)、有機太陽能電池 (O-SC)、有機光學偵檢器、有機光接收器、有機場淬滅裝置 (O-FQD)、發光電化學電池 (LEC)、有機雷射二極體 (O-雷射) 以及有機電致發光裝置 (OLED)。

12. 如申請專利範圍第 11 項之電子裝置，其係選自有機電致發光裝置，其中申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項的化合物、申請專利範圍第 6 項之聚合物、申請專利範圍第 7 項之寡聚物或申請專利範圍第 8 項之樹枝狀聚合物係使用於一或多種下列功能：

- 作為發光層內的藍色發光體，
- 作為電洞傳輸或電洞注入層中的電洞傳輸材料，
- 作為發光層內的基質材料，
- 作為電子阻擋材料，
- 作為激子阻擋材料。