



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202003537 A

(43) 公開日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 16 日

(21) 申請案號：108141401

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 04 月 13 日

(51) Int. Cl. :

*C07F15/00 (2006.01)**C09K11/06 (2006.01)**H01L51/56 (2006.01)**H01L51/54 (2006.01)*

(30) 優先權：2014/04/14 美國

61/979,103

2014/05/12 美國

61/991,720

2015/03/27 美國

14/672,034

(71) 申請人：美商環球展覽公司 (美國) UNIVERSAL DISPLAY CORPORATION (US)
美國(72) 發明人：陳小凡 CHEN, HSIAO-FAN (TW)；布魯克斯 傑森 BROOKS, JASON (US)；子
傑提 吉薩 SZIGETHY, GEZA (US)；比爾斯 史考特 BEERS, SCOTT (US)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：12 共 133 頁

(54) 名稱

有機電致發光材料及裝置

(57) 摘要

本發明設計磷光錯合物，其具有分子內 H 鍵性質以防止鄰近分子去質子化。

Phosphorescent complexes are designed with intramolecular H-bonding properties to prevent deprotonation of neighboring molecules.

指定代表圖：

符號簡單說明：

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

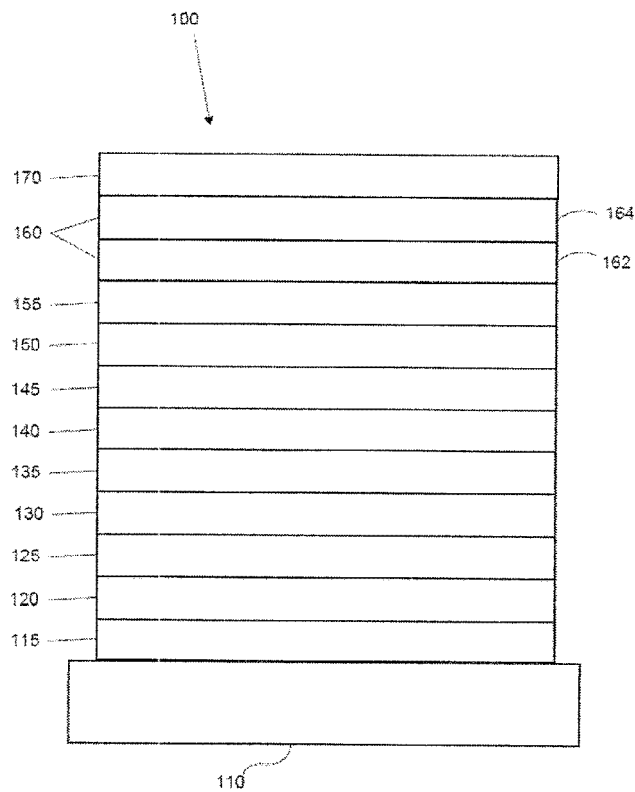
155 . . . 保護層

160 . . . 陰極

162 . . . 第一導電層

164 . . . 第二導電層

170 . . . 障壁層



【圖1】

【發明說明書】

【中文發明名稱】

有機電致發光材料及裝置

【英文發明名稱】

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT MATERIALS AND
DEVICES

【技術領域】

本發明涉及適用作發射體之化合物；及包括其之裝置，諸如有機發光二極體。

【先前技術】

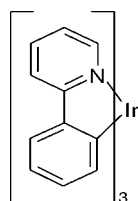
出於若干原因，利用有機材料之光學電子裝置變得越來越受歡迎。用以製造該等裝置之材料中之許多材料相對便宜，因此有機光學電子裝置具有獲得相對於無機裝置之成本優勢之潛力。另外，有機材料之固有性質(諸如其可撓性)可使其非常適合具體應用，諸如在可撓性基板上之製造。有機光學電子裝置之實例包括有機發光裝置(OLED)、有機光電晶體管、有機光伏打電池及有機光偵測器。對於OLED，有機材料可具有相對於習知材料之效能優點。舉例而言，有機發射層發射光之波長通常可容易地用適當摻雜劑來調整。

OLED利用有機薄膜，其在電壓施加於裝置上時發射光。OLED正變為用於諸如平板顯示器、照明及背光應用中之越來越引人注目之技術。美國專利第5,844,363號、第6,303,238號及第5,707,745號中描述若干OLED材料及配置，該等專利以全文引用的方式併入本文中。

磷光性發射分子之一個應用為全色顯示器。用於此顯示器之行

業標準需要適於發射具體色彩(稱為「飽和」色彩)之像素。具體而言，此等標準需要飽和之紅色、綠色及藍色像素。可使用此項技術中所熟知之CIE座標來量測色彩。

綠色發射分子之一個實例為三(2-苯基吡啶)銱、表示為Ir(ppy)₃，其具有以下結構：



在此圖及本文後面之圖中，將自氮至金屬(此處，Ir)之配價鍵描繪為直線。

如本文所用，術語「有機」包括聚合材料以及小分子有機材料，其可用以製造有機光學電子裝置。「小分子」係指不為聚合物之任何有機材料，且「小分子」可能實際上相當大。在一些情況下，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自「小分子」類別中移除。小分子亦可併入至聚合物中，例如作為聚合物主鏈上之側基或作為主鏈之一部分。小分子亦可充當樹枝狀聚合物之核心部分，該樹枝狀聚合物由建立在核心部分上之一系列化學殼層組成。樹枝狀聚合物之核心部分可為螢光或磷光小分子發射體。樹枝狀聚合物可為「小分子」，且據信當前在OLED領域中使用之所有樹枝狀聚合物均為小分子。

如本文所用，「頂部」意指離基板最遠，而「底部」意指離基板最近。在將第一層描述為「安置」在第二層「上」之情況下，第一層經安置為距基板較遠。除非規定第一層「與」第二層「接觸」，否則第一與第二層之間可存在其他層。舉例而言，即使陰極及陽極之間存

在各種有機層，仍可將陰極描述為「安置在」陽極「上」。

如本文所用，「溶液可處理」意指能夠以溶液或懸浮液之形式在液體介質中溶解、分散或傳輸及/或自液體介質沈積。

當據信配位體直接促成發射材料之光敏性質時，配位體可稱為「光敏性的」。當據信配位體並不促成發射材料之光敏性質時，配位體可稱為「輔助性的」，但輔助性之配位體可改變光敏性之配位體之性質。

如本文所用，且如熟習此項技術者一般將理解，若第一能級較接近真空能級，則第一「最高佔用分子軌道」(HOMO)或「最低未佔用分子軌道」(LUMO)能級「大於」或「高於」第二HOMO或LUMO能級。由於將電離電位(IP)量測為相對於真空能級之負能量，因此較高HOMO能級對應於具有較小絕對值之IP(負得較少之IP)。類似地，較高LUMO能級對應於具有較小絕對值之電子親和性(EA)(負得較少之EA)。在習知能級圖上，真空能級在頂部，材料之LUMO能級高於同一材料之HOMO能級。「較高」HOMO或LUMO能級表現為比「較低」HOMO或LUMO能級靠近此圖之頂部。

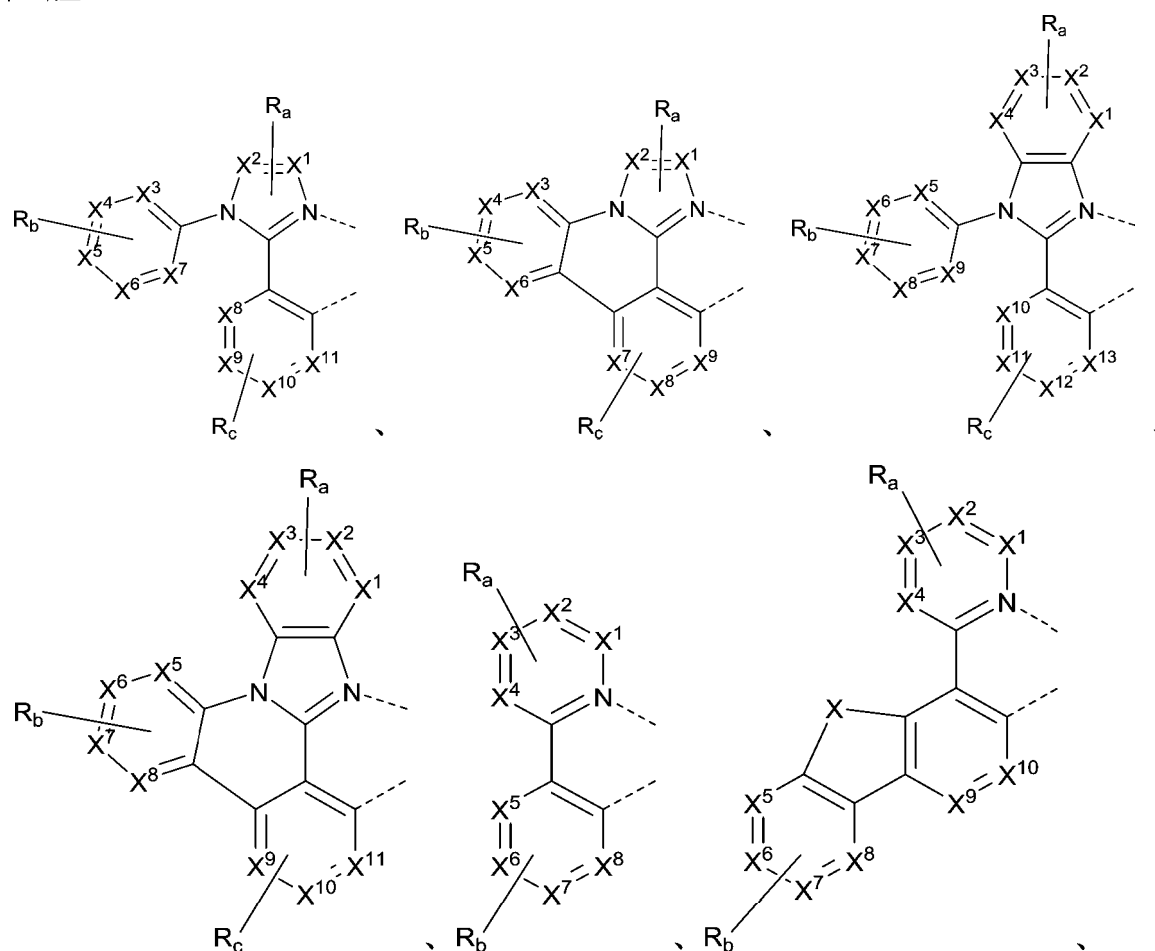
如本文所用，且如熟習此項技術者一般將理解，若第一功函數具有較高絕對值，則第一功函數「大於」或「高於」第二功函數。因為通常將功函數量測為相對於真空能級之負數，因此此意指「較高」功函數負得較多。在習知能級圖上，真空能級在頂部，將「較高」功函數說明為在向下方向上距真空能級較遠。因此，HOMO及LUMO能級之定義遵循與功函數不同之慣例。

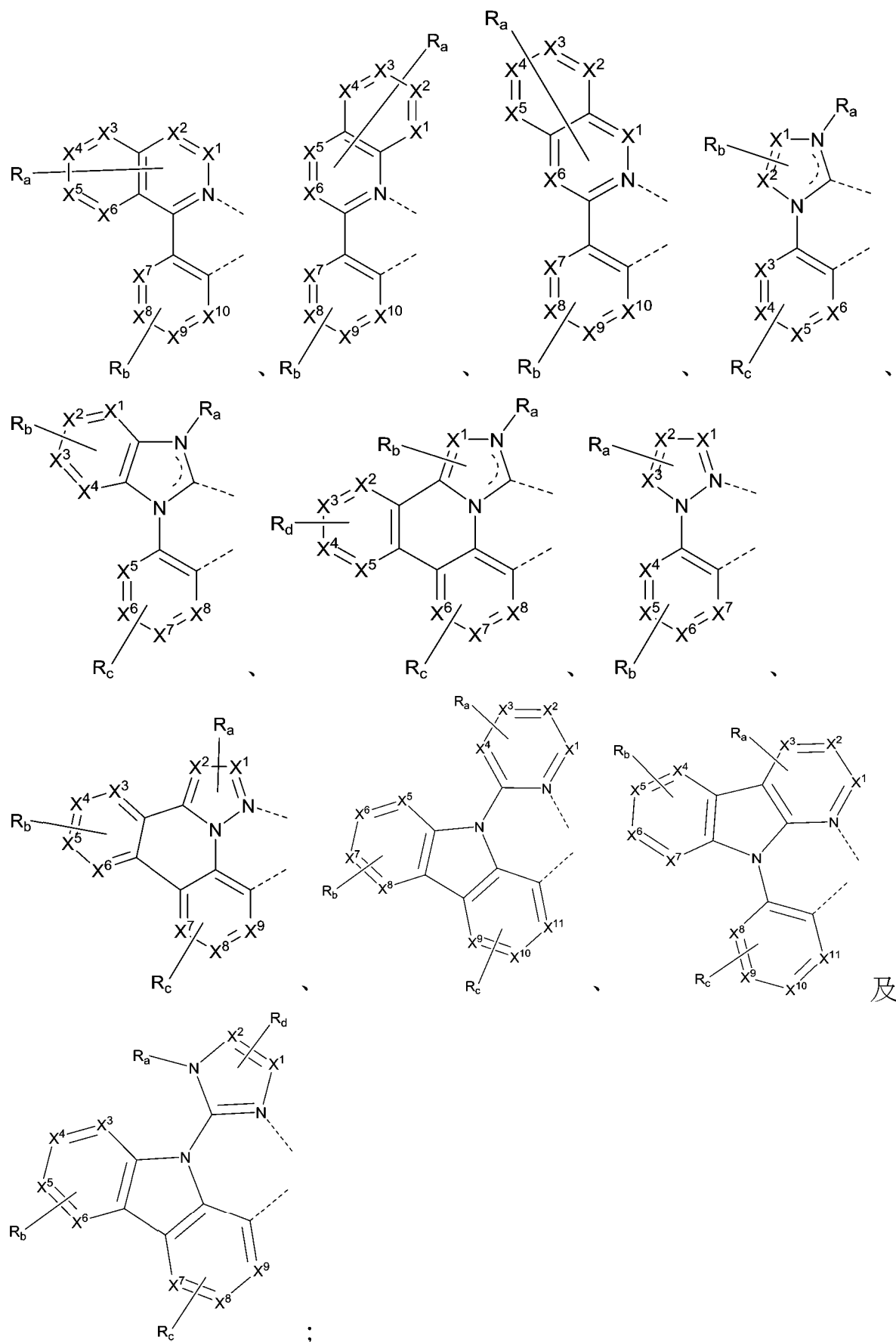
可在以全文引用的方式併入本文中之美國專利第7,279,704號中找到關於OLED及上文所述之定義之更多細節。

所提出之用於分解含有未配位之氮之錯合物的機制為如下事件，其中未配位之氮藉由使鄰近分子去質子化而充當基體，產生非發射性的且可能離子性的反應產物。此事件可在激發態下或在裝置環境中所見之帶電狀態存在下發生。然而，一些用以最小化未配位之氮之質子化的方法可能會負面地影響錯合物之其他性質，諸如降低光致發光量子產率(PLQY)。在此項技術中需要不易受未配位之氮質子化影響同時維持所要物理性質之新穎化合物。本發明解決此未滿足之需要。

【發明內容】

根據一實施例，提供一種化合物，其包含選自由以下組成之群A之配位體L：





及

其中各X¹至X¹³獨立地選自由以下組成之群：碳及氮；

其中X選自由以下組成之群：BR、NR、PR、O、S、Se、C=O、S=O、SO₂、CRR'、SiRR'及GeRR'；

其中R及R'視情況稠合或連接以形成環；

其中各R_a、R_b、R_c及R_d可表示單取代基至可能最大數目之取代基或無取代基；

其中各R、R'、R_a、R_b、R_c及R_d獨立地選自由以下組成之群：氫、氘、鹵化物、烷基、環烷基、雜烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽烷基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸基、酯基、腈基、異腈基、硫基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合；其中當R_a、R_b、R_c及R_d表示至少二取代基時，兩個相鄰R_a、兩個相鄰R_b、兩個相鄰R_c及兩個相鄰R_d中之每一者視情況稠合或連接以形成環；

其中該配位體L配位至金屬M；

其中該配位體L視情況與其他配位體鍵聯以包含三齒、四齒、五齒或六齒配位體；

其中該化合物包含至少一個如以下方案中所示之分子內氫鍵相互作用：

$Z^1-H \cdots Z^2$ 方案1；

其中Z¹選自由以下組成之群：碳、矽、氮及氧；

其中Z²選自由以下組成之群：氮、氧及氟；且

其中在方案1中，H之質子NMR化學位移與該化合物當Z²為碳時相比低場移位至少1.3 ppm。

在一個實施例中，在方案1中，H之質子NMR化學位移與該化合

物當 Z^2 為碳時相比低場移位至少1.4 ppm。在另一個實施例中，該化合物在高能量端在室溫下在第一峰值波長下之發射比在77K下之發射更小。在另一個實施例中， Z^1 為碳，且 Z^2 為氮。在另一個實施例中， Z^1 為烷基之碳，且 Z^2 為吡啶之氮。在另一個實施例中，M選自由以下組成之群：Ir、Rh、Re、Ru、Os、Pt、Au及Cu。在另一個實施例中，M為Ir或Pt。在另一個實施例中，該化合物為均配的。在另一個實施例中，該化合物為雜配的。在另一個實施例中， Z^2 為 X^1 至 X^{13} 中之一者，且為氮。在另一個實施例中， Z^1 與 Z^2 相距至少4個共價鍵。在另一個實施例中， Z^1 與 Z^2 相距至少5個共價鍵。在另一個實施例中，X為O。

在一個實施例中，該化合物具有 $\text{Ir}(\text{L})_n(\text{L}')_{3-n}$ 之式；

其中L'選自群A；且

其中n為1、2或3。

在一個實施例中，n為3。在另一個實施例中，L'不同於L。

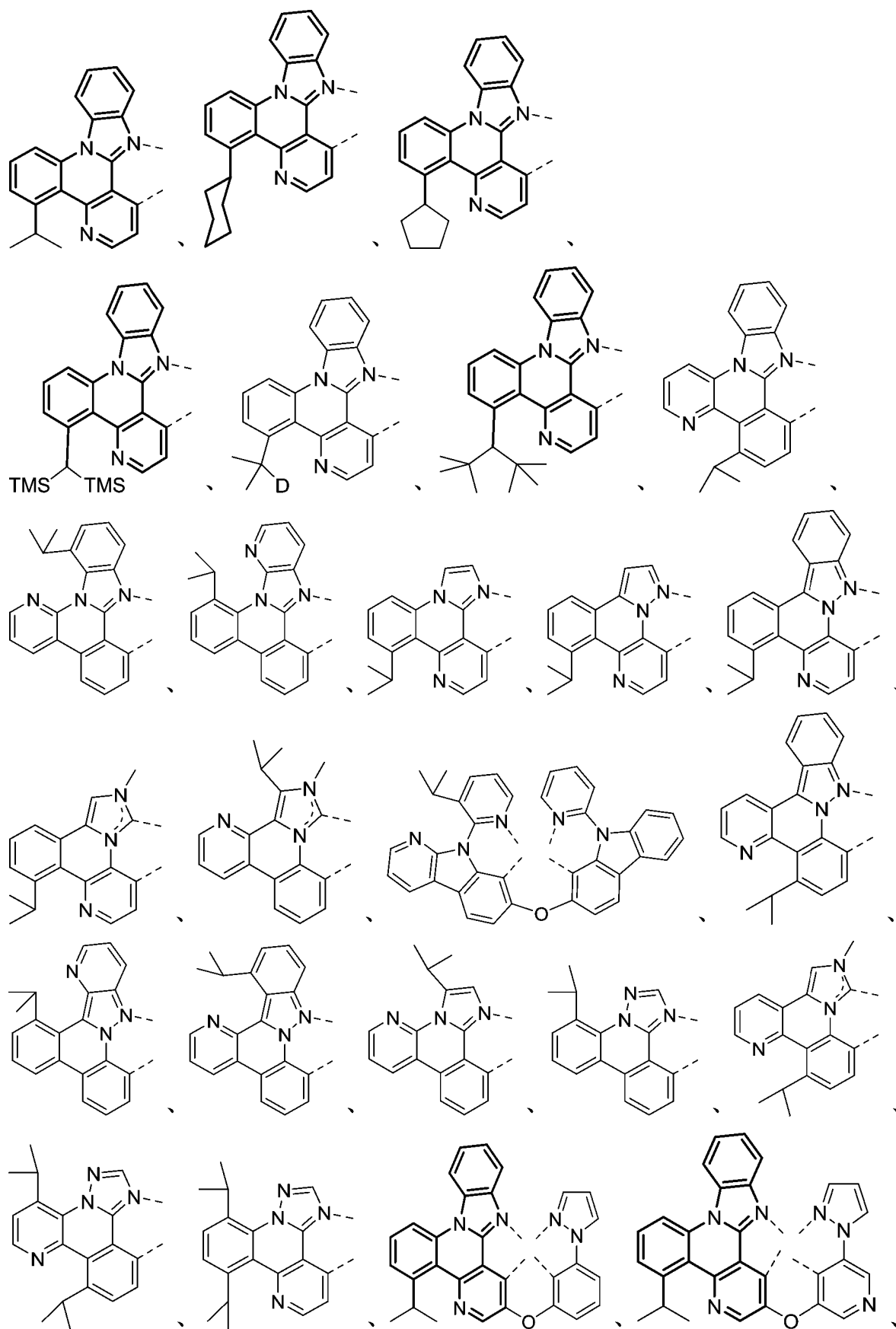
在一個實施例中，該化合物具有式 $\text{Pt}(\text{L})_m(\text{L}')_{2-m}$ ；

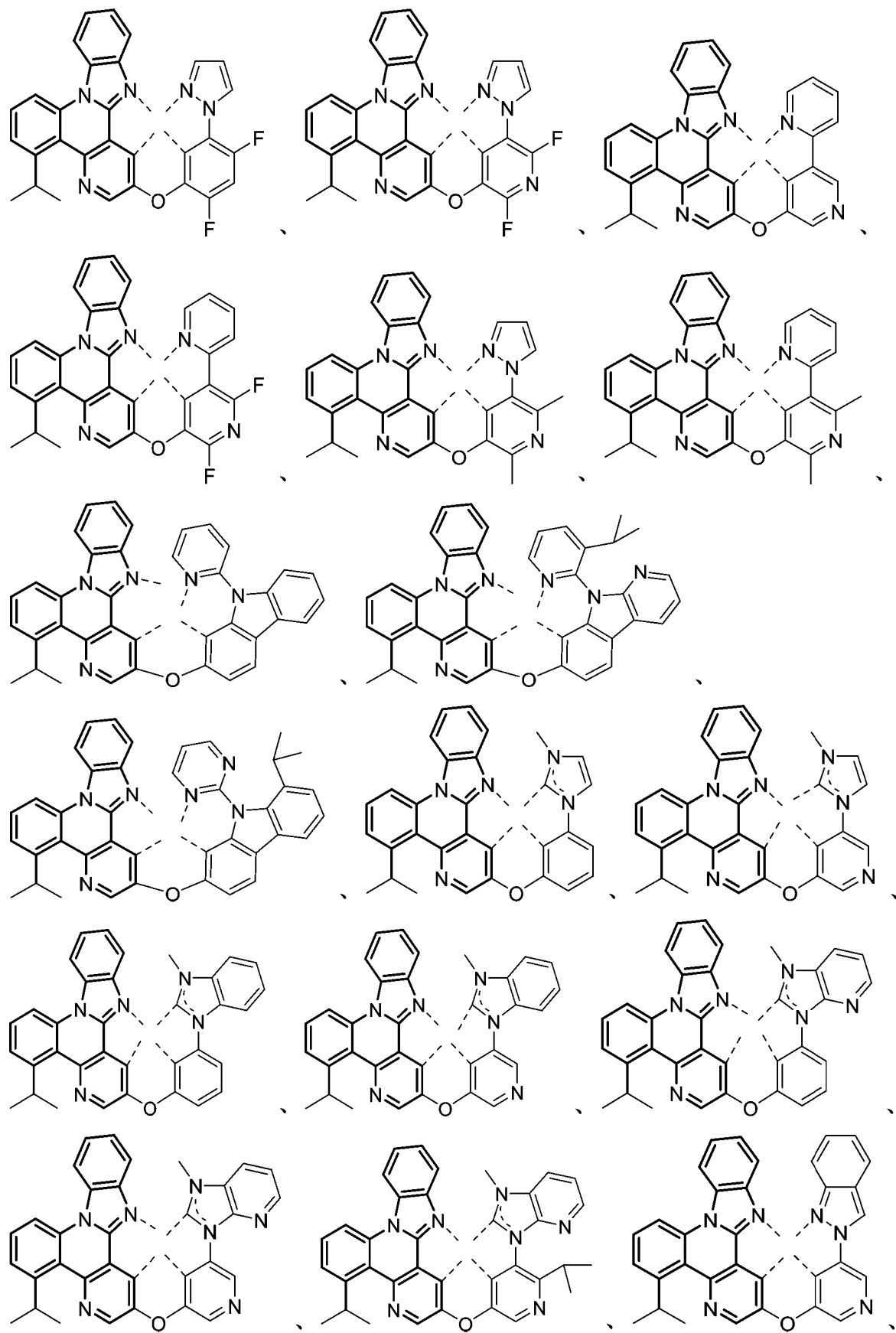
其中L'選自群A；且

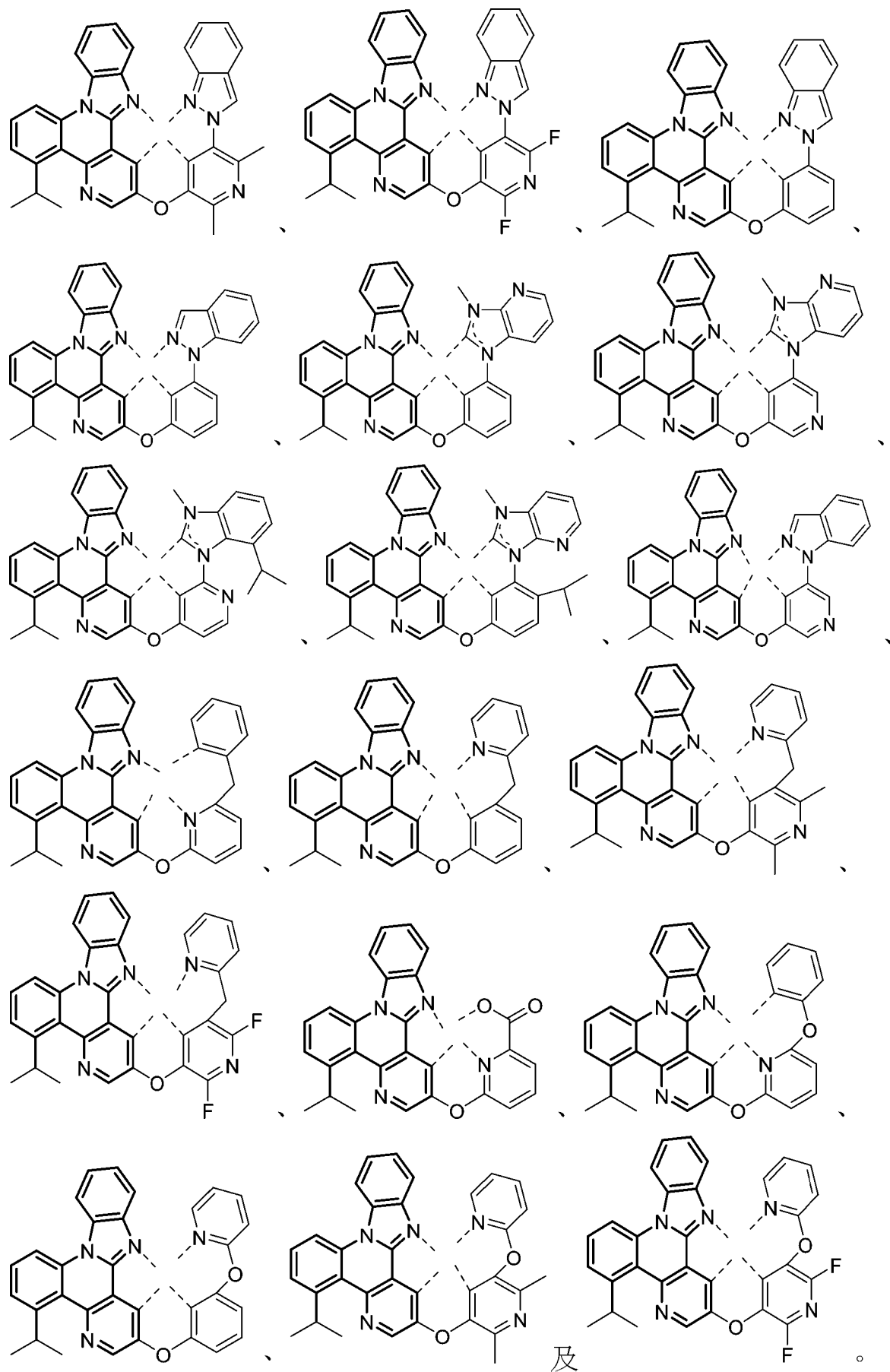
其中m為1或2。

在一個實施例中，m為1，且L及L'連接以形成四齒配位體。在另一個實施例中，m為1；且L及L'在兩個位置連接以形成巨環四齒配位體。

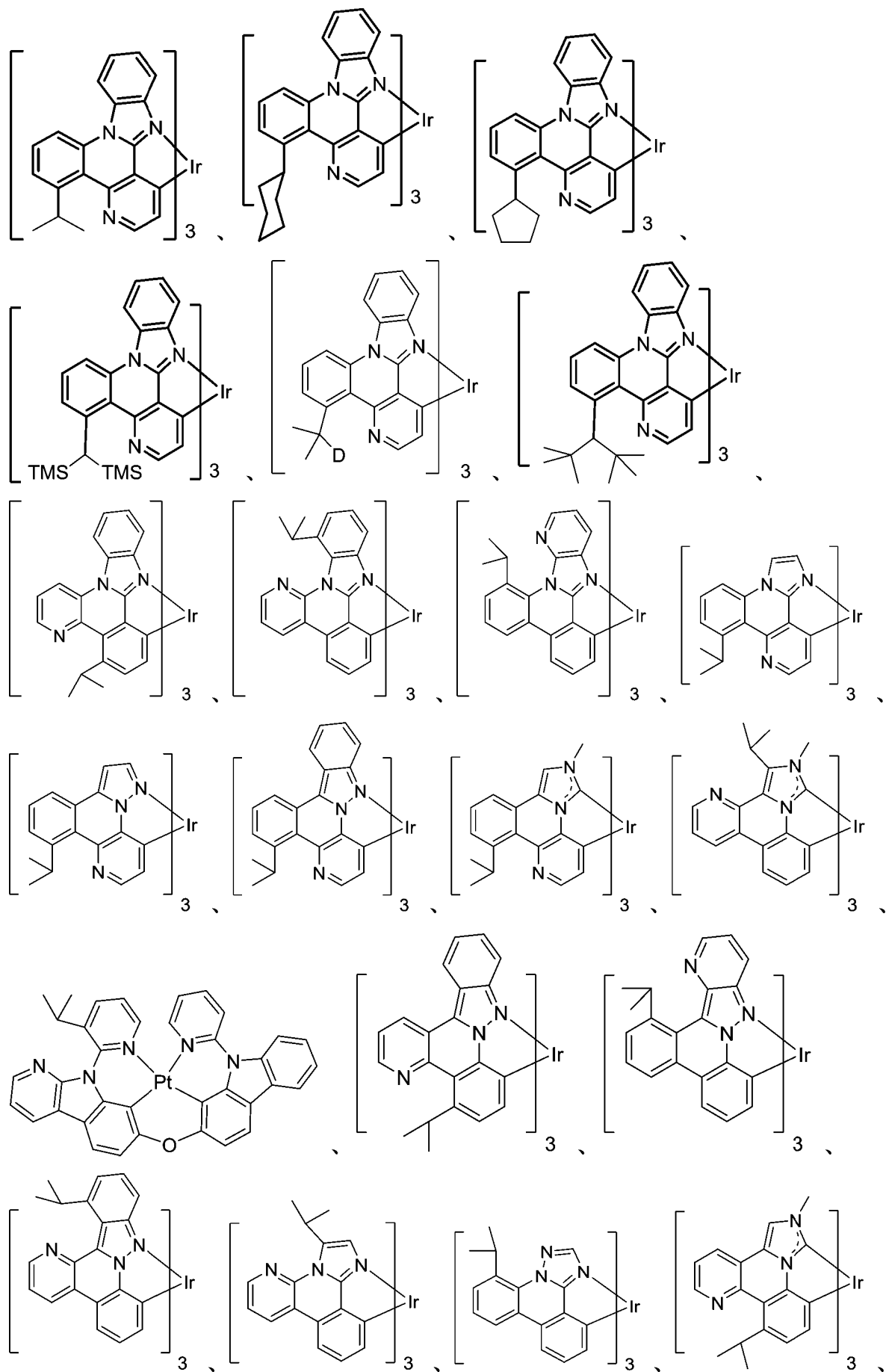
在一個實施例中，該配位體L選自由以下組成之群：

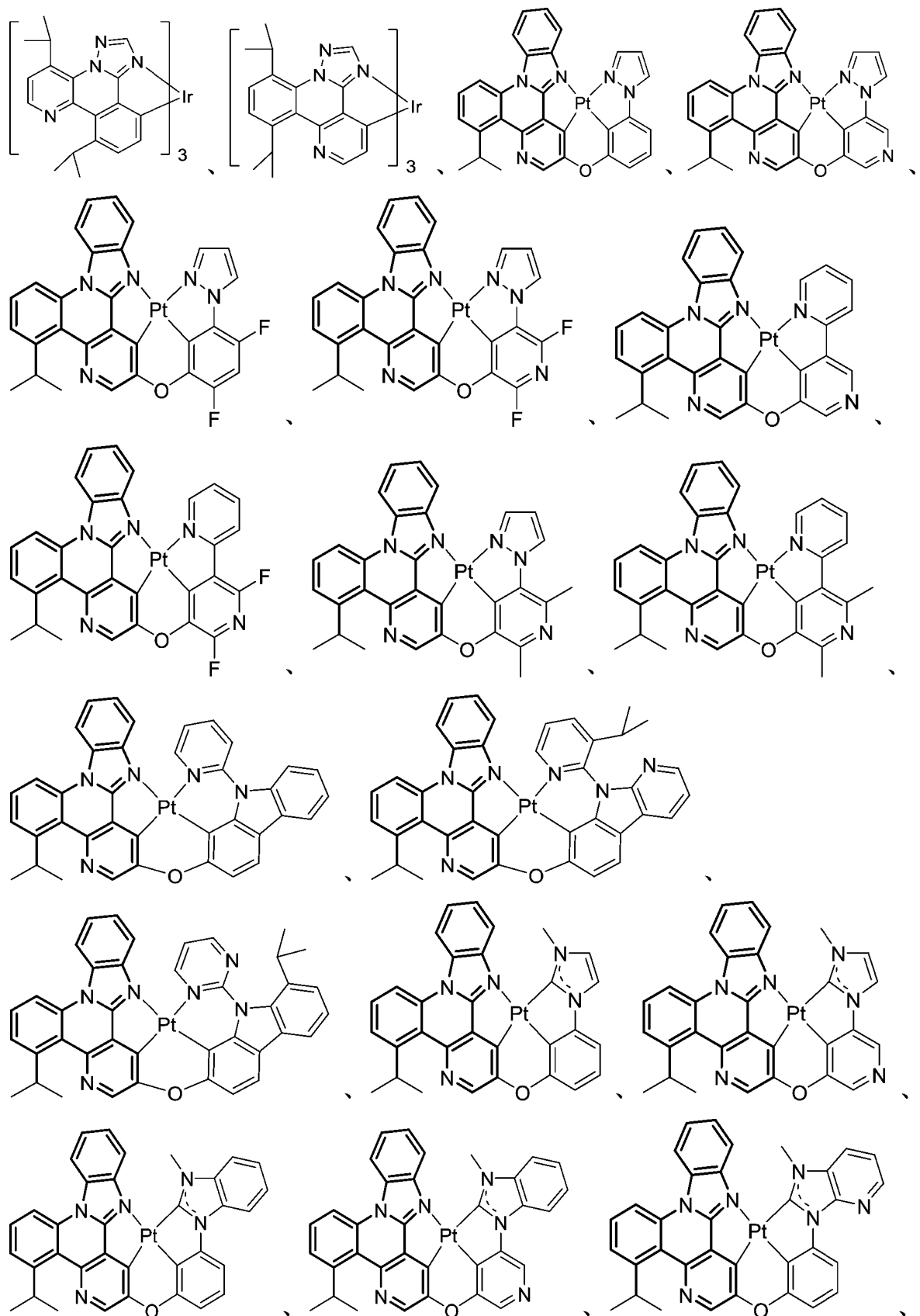


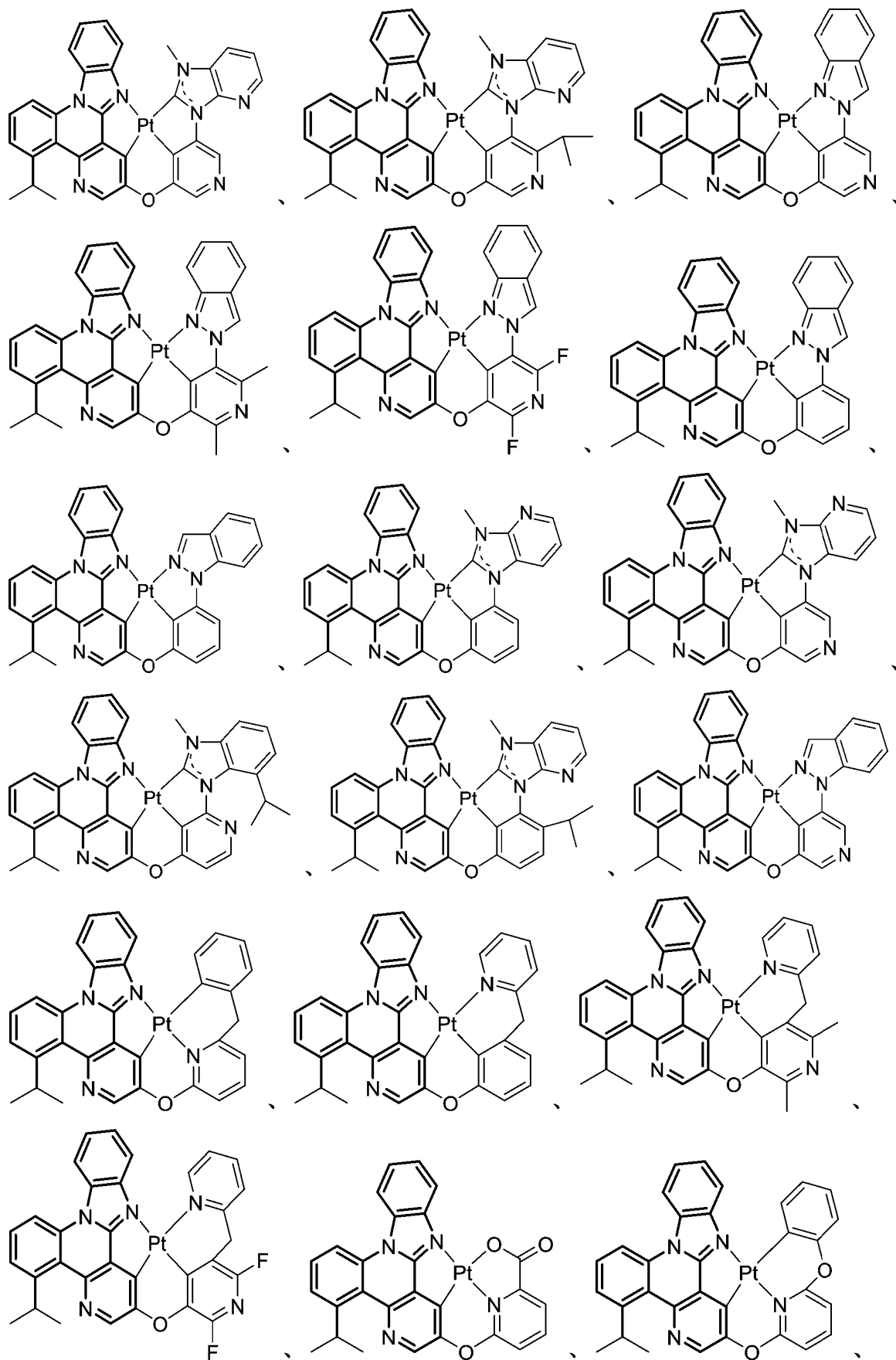


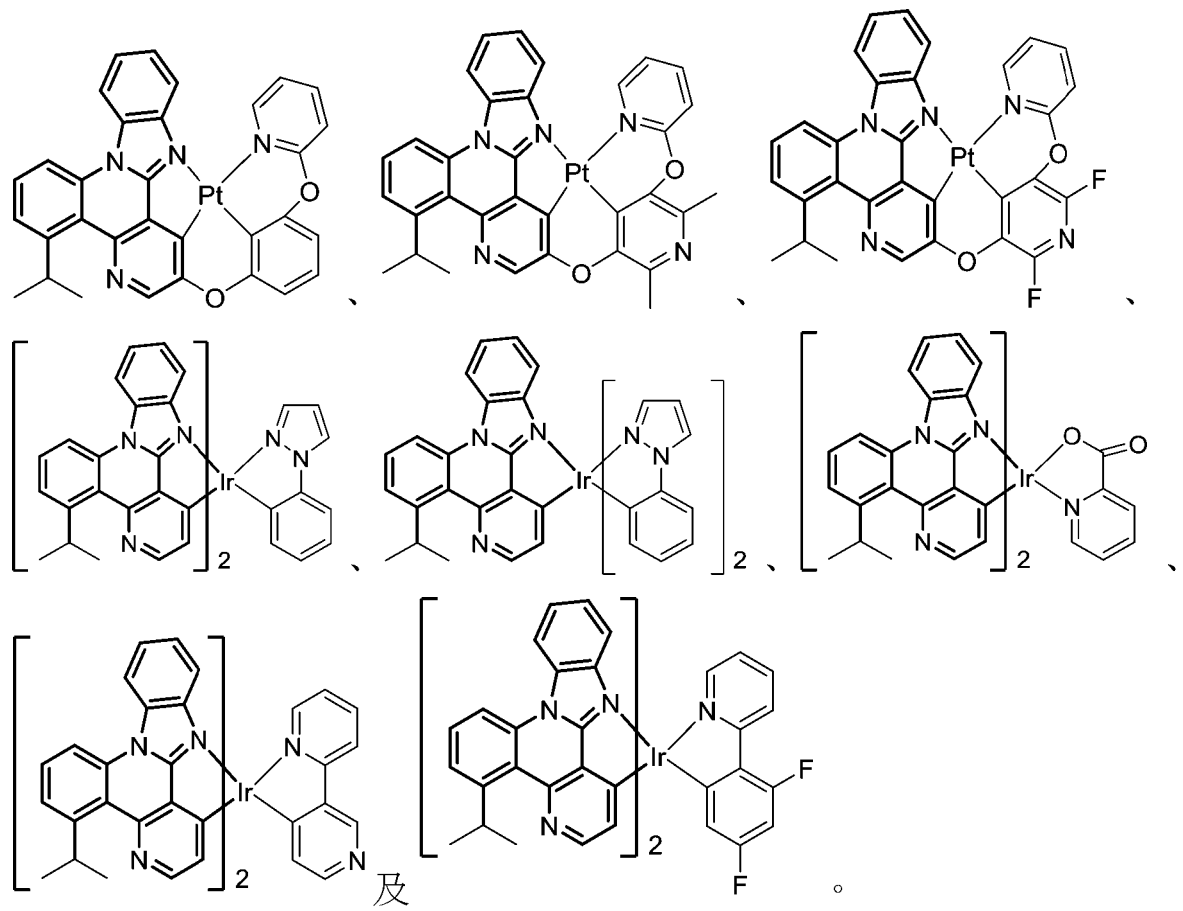


在一個實施例中，該化合物選自由以下組成之群：

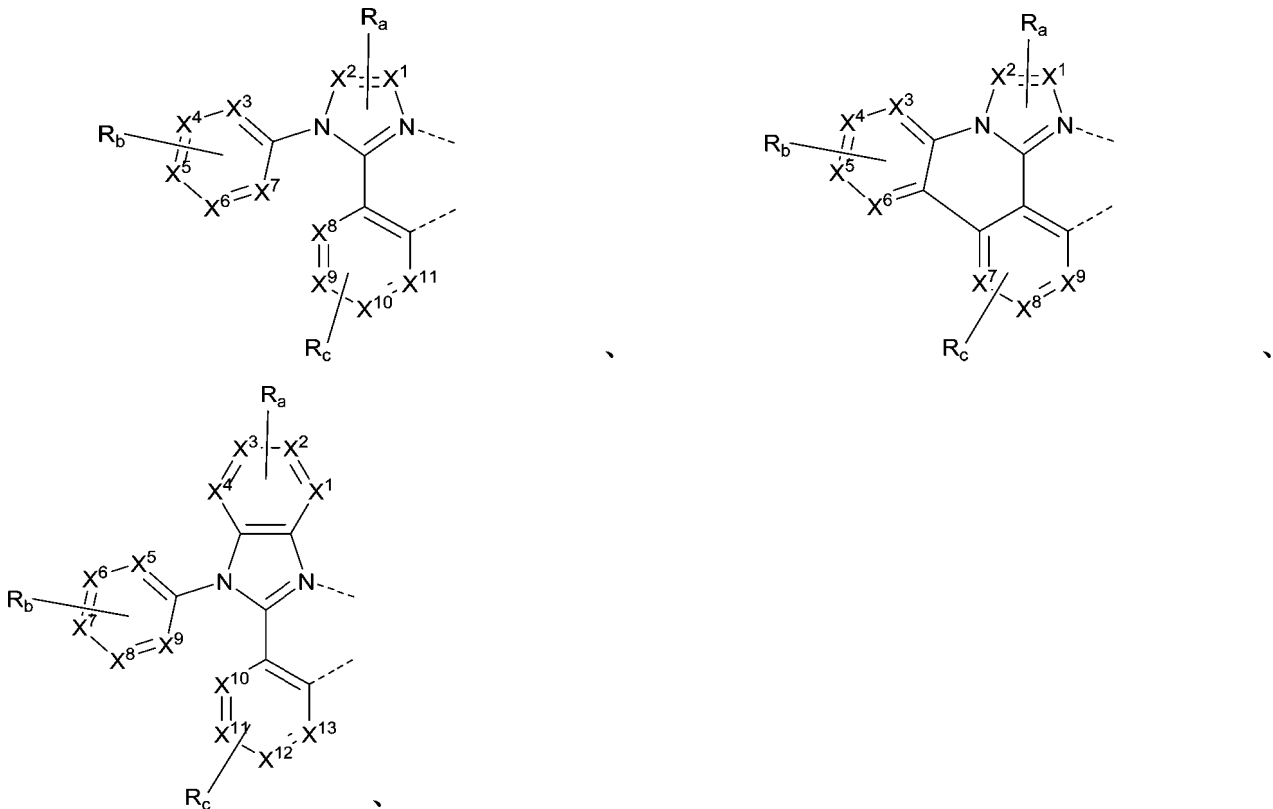


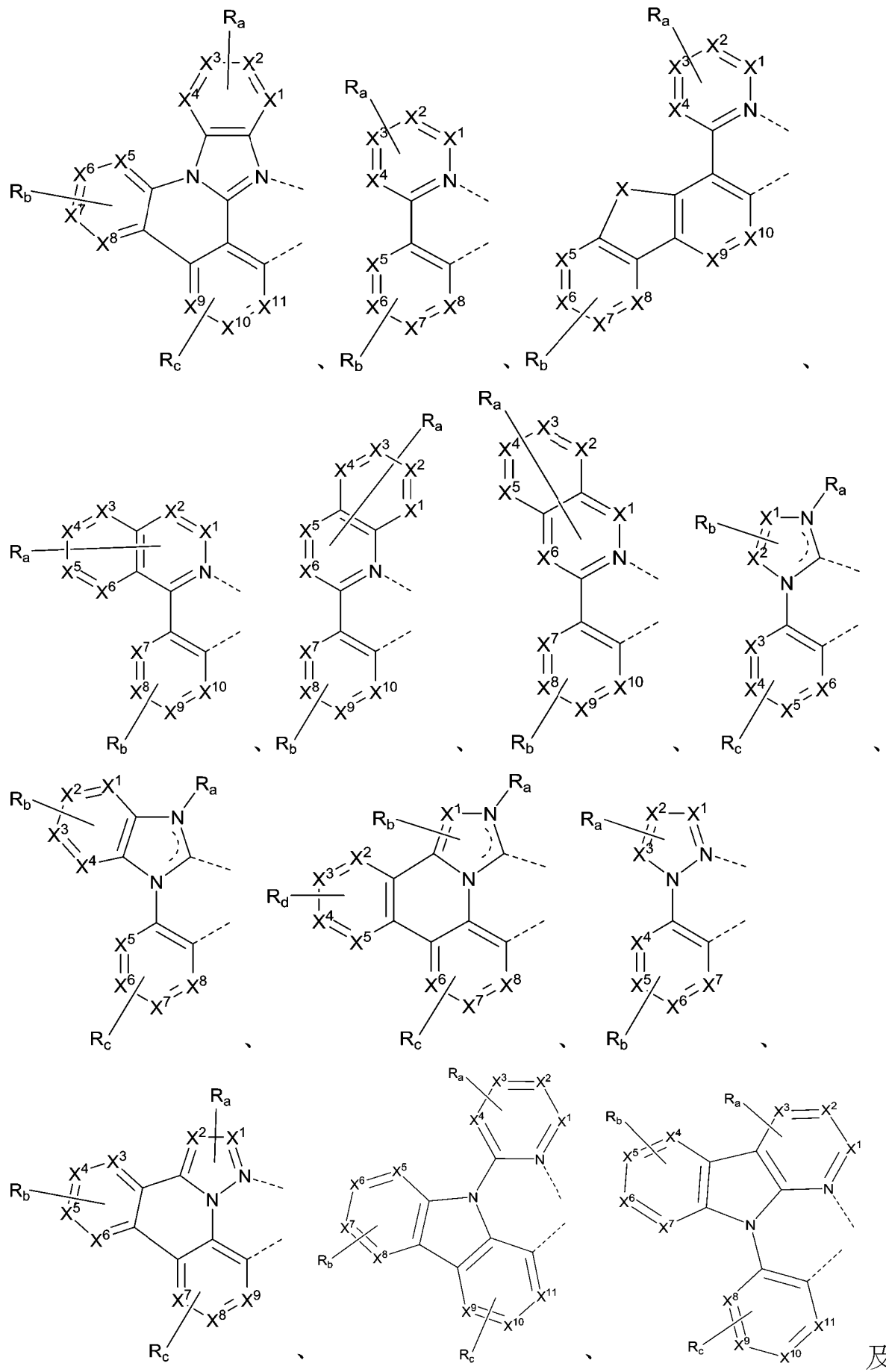




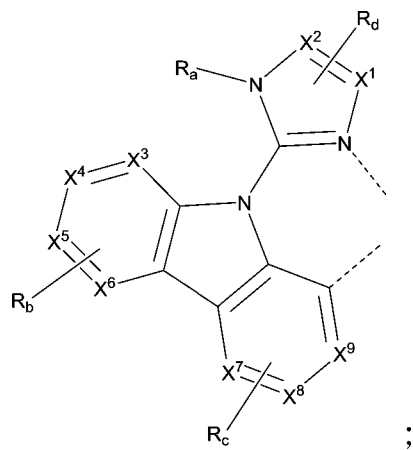


根據另一個實施例，提供一種化合物，其包含選自由以下組成之群A之配位體L：





及



其中各 X^1 至 X^{13} 獨立地選自由以下組成之群：碳及氮；

其中 X 選自由以下組成之群：BR、NR、PR、O、S、Se、C=O、S=O、SO₂、CRR'、SiRR'及GeRR'；

其中R及R'視情況稠合或連接以形成環；

其中各 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 可表示單取代基至可能最大數目之取代基或無取代基；

其中各R、R'、 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 獨立地選自由以下組成之群：氫、氘、鹵化物、烷基、環烷基、雜烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽烷基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸基、酯基、腈基、異腈基、硫基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合；其中當 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 表示至少二取代基時，兩個相鄰 R_a 、兩個相鄰 R_b 、兩個相鄰 R_c 及兩個相鄰 R_d 中之每一者視情況稠合或連接以形成環；

其中該配位體L配位至金屬M；

其中該配位體L視情況與其他配位體鍵聯以包含三齒、四齒、五齒或六齒配位體；

其中該化合物包含至少一個如以下方案中所示之分子內氫鍵相互作用；

Z^1-H-Z^2 方案 1；

其中 Z^1 選自由以下組成之群：碳、矽、氮及氧；

其中 Z^2 選自由以下組成之群：氮、氧及氟；且

其中在方案 1 中，H 之質子 NMR 化學位移與該化合物當 Z^2 為碳時相比低場移位至少 35%。

在一個實施例中，H 之質子 NMR 化學位移與該化合物當 Z^2 為碳時相比低場移位至少 37%。

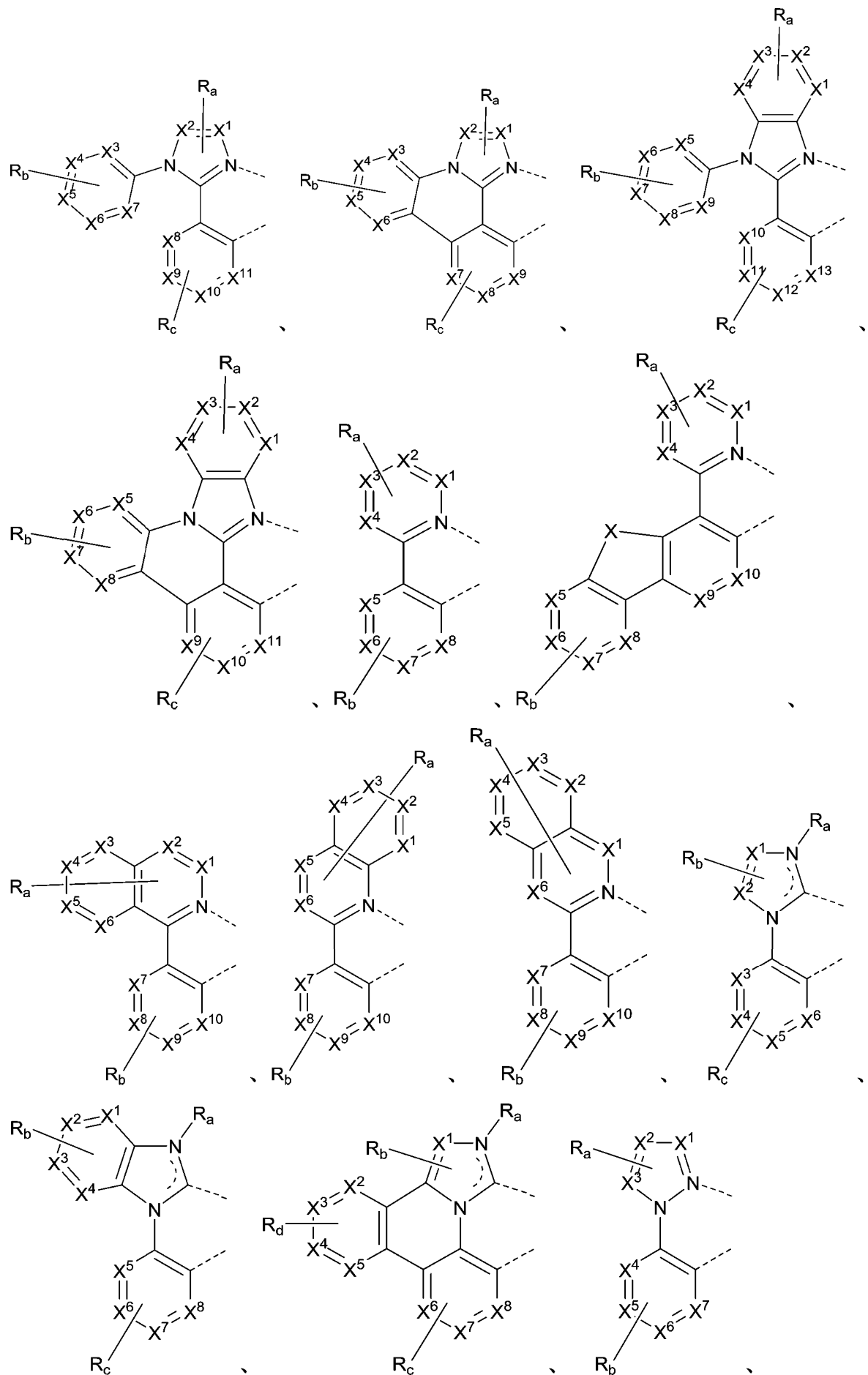
根據另一個實施例，亦提供一種第一裝置，其包含第一有機發光裝置。該第一有機發光裝置可包括陽極、陰極及安置在該陽極與該陰極之間的有機層。該有機層可包括包含配位體 L 之化合物。該第一裝置可為消費型產品、有機發光裝置、電子組件模組及/或照明面板。

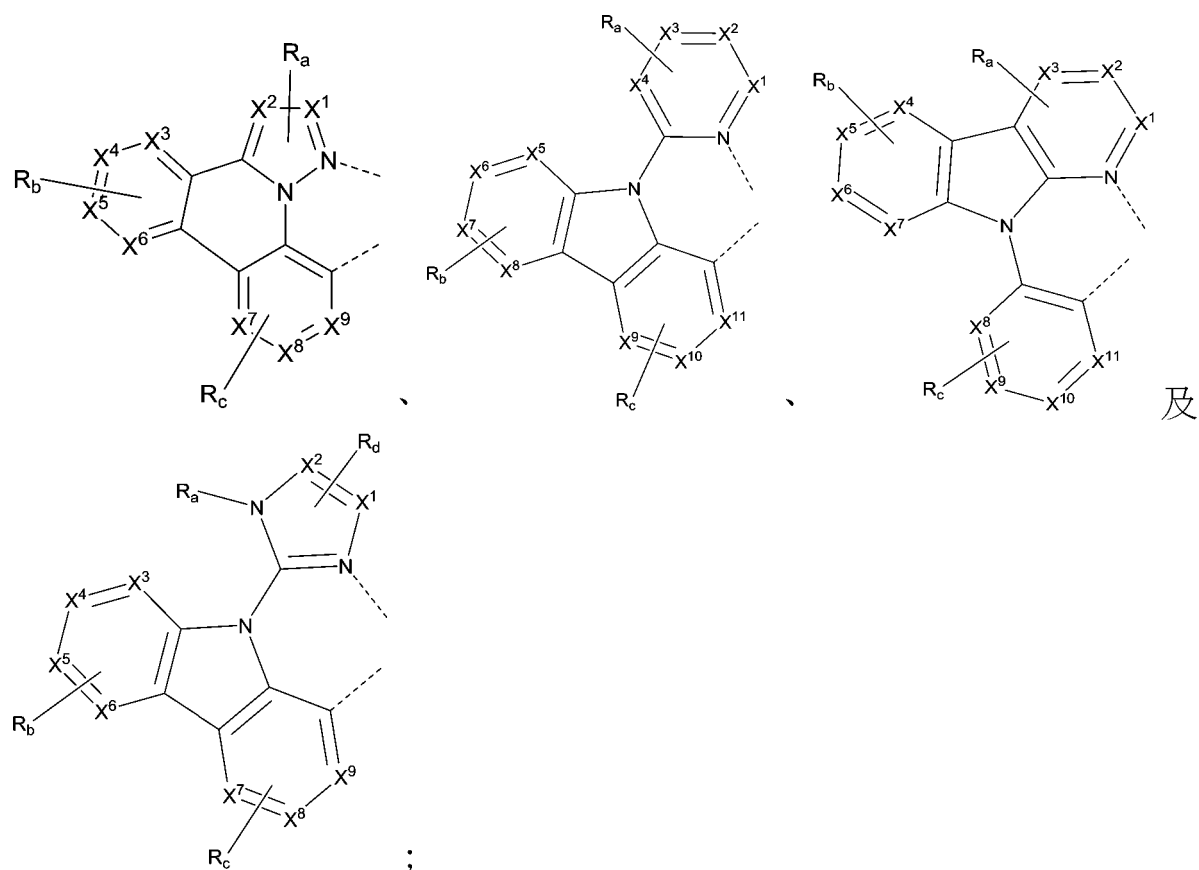
在一個實施例中，該第一裝置包含第一有機發光裝置，該第一有機發光裝置包含：

陽極；

陰極；及

安置在該陽極與該陰極之間的有機層，其包含包括選自由以下組成之群 A 之配位體 L 的化合物：





其中各 X^1 至 X^{13} 獨立地選自由以下組成之群：碳及氮；

其中 X 選自由以下組成之群：BR、NR、PR、O、S、Se、C=O、S=O、SO₂、CRR'、SiRR'及GeRR'；

其中R及R'視情況稠合或連接以形成環；

其中各 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 可表示單取代基至可能最大數目之取代基或無取代基；

其中各R、R'、 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 獨立地選自由以下組成之群：氫、氘、鹵化物、烷基、環烷基、雜烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽烷基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸基、酯基、腈基、異腈基、硫基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合；其中當 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 表示至少二取代基時，兩個相鄰 R_a 、兩個相鄰 R_b 、兩個相鄰 R_c 及兩個相鄰 R_d 中之每一者視情況

稠合或連接以形成環；

其中該配位體L配位至金屬M；

其中該配位體L視情況與其他配位體鍵聯以包含三齒、四齒、五齒或六齒配位體；

其中該化合物具有至少一個如以下方案中所示之分子內氫鍵相互作用：

$Z^1-H \cdots Z^2$ 方案 1；

其中 Z^1 選自由以下組成之群：碳、矽、氮及氧；

其中 Z^2 選自由以下組成之群：氮、氧及氟；且

其中；

(a)在方案1中，H之質子NMR化學位移與該化合物當 Z^2 為碳時相比低場移位至少1.3 ppm；或

(b)在方案1中，H之質子NMR化學位移與該化合物當 Z^2 為碳時相比低場移位至少35%。

在一個實施例中，該第一裝置選自由以下組成之群：消費型產品、電子組件模組、有機發光裝置及照明面板。在另一個實施例中，該有機層為發射層，且該化合物為發射摻雜劑或非發射摻雜劑。在另一個實施例中，該有機層為電荷傳輸層，且該化合物為該有機層中之電荷傳輸材料。在另一個實施例中，該有機層為阻擋層，且該化合物為該有機層中之阻擋材料。

在一個實施例中，該有機層進一步包含主體；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；

其中該主體中之任何取代基為獨立地選自由以下組成之群之非

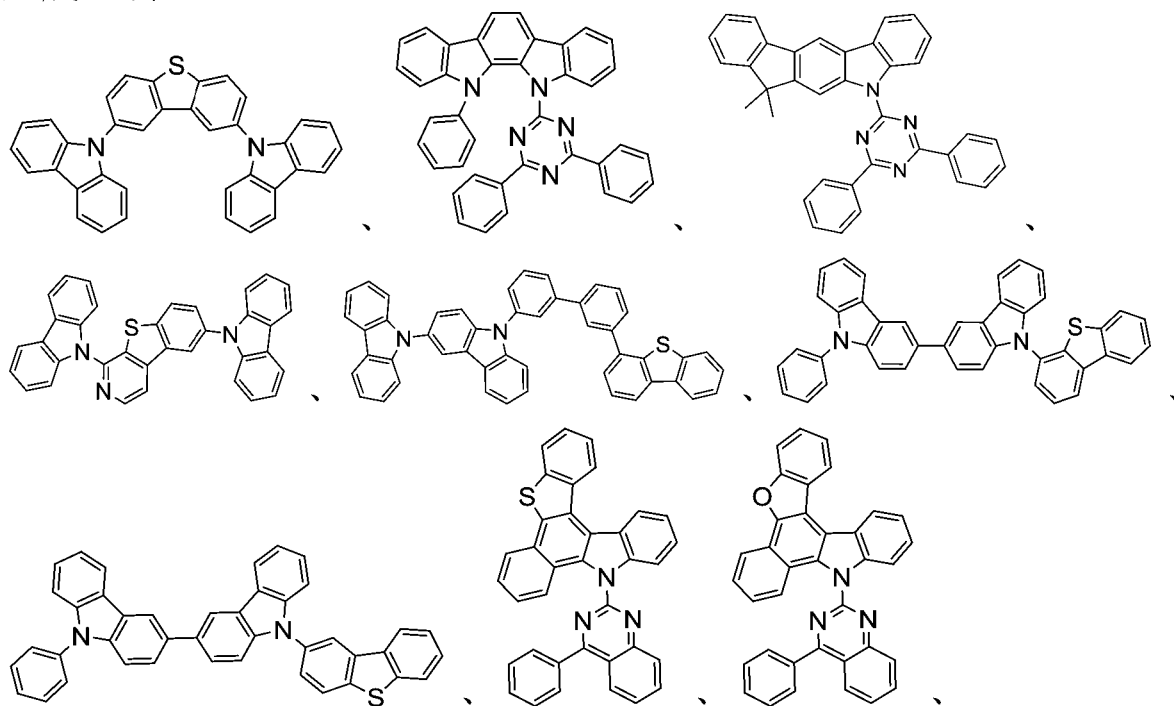
稠合取代基： C_nH_{2n+1} 、 OC_nH_{2n+1} 、 OAr_1 、 $N(C_nH_{2n+1})_2$ 、 $N(Ar_1)(Ar_2)$ 、 $CH=CH-C_nH_{2n+1}$ 、 $C\equiv CC_nH_{2n+1}$ 、 Ar_1 、 Ar_1-Ar_2 、 $C_nH_{2n}-Ar_1$ 或無取代基；

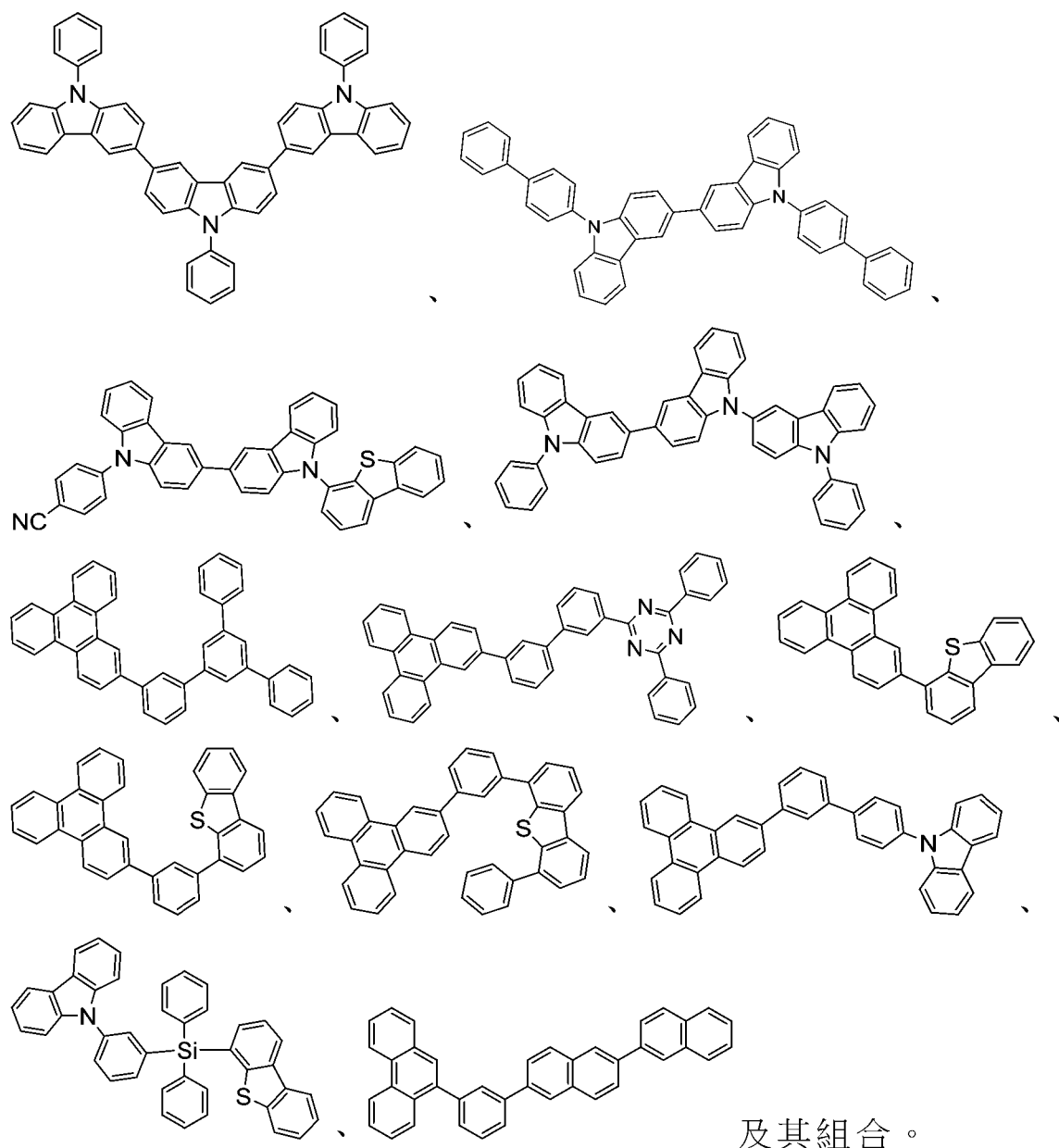
其中n為1至10；且

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、呋啶及其雜芳族類似物。

在一個實施例中，該有機層進一步包含主體，其中該主體包含至少一個選自由以下組成之群之化學基團：聯伸三苯、呋啶、二苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并硒吩、氮雜聯伸三苯、氮雜呋啶、氮雜-二苯并噻吩、氮雜-二苯并呋喃及氮雜-二苯并硒吩。

在一個實施例中，該有機層進一步包含主體，且該主體選自由以下組成之群：





在一個實施例中，該有機層進一步包含主體，且該主體包含金屬錯合物。

根據另一個實施例，亦提供一種調配物，其包含本發明化合物。

【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轉之有機發光裝置。

圖3展示化合物1之X射線晶體結構。芳基取代基扭轉出平面，屏

蔽未配位之氮之孤電子對。

圖4展示化合物3之最小化幾何結構之圖像。甲基經組態以最小化空間相互作用，在氮孤電子對周圍形成囊袋。

圖5展示化合物7之最小化幾何結構之圖像。為清楚起見已移除兩個配位體。

圖6展示化合物13之最小化幾何結構之圖像。為清楚起見已移除兩個配位體。

圖7展示化合物7之配位體在 CD_2Cl_2 溶劑中之 ^1H NMR光譜。

圖8展示化合物8之配位體在 CD_2Cl_2 溶劑中之 ^1H NMR光譜。

圖9展示化合物7在 CD_2Cl_2 溶劑中之 ^1H NMR光譜。

圖10展示化合物7在 DMSO-d_6 溶劑中之 ^1H NMR光譜。

圖11展示化合物7在2-MeTHF中之室溫及77 K發射光譜。

圖12展示化合物13在2-MeTHF中之室溫及77 K發射光譜。

【實施方式】

相關申請案之交叉引用

本申請案主張2014年4月14日申請之美國臨時專利申請案第61/979,103號及2014年5月12日申請之第61/991,720號的優先權，該等臨時專利申請案中之每一者之全部內容以引用的方式併入本文中。

聯合研究協議之各方

所主張之本發明由達成聯合大學公司研究協議之以下各方中之一或多者，以以下各方中之一或多者之名義及/或結合以下各方中之一或多者而作出：密歇根大學董事會、普林斯頓大學、南加州大學及環宇顯示器公司(Universal Display Corporation)。該協議在作出所主

張之本發明之日期當天及之前即生效，且所主張之本發明因在該協議之範疇內進行之活動而作出。

一般而言，OLED包含安置在陽極與陰極之間且電連接至陽極及陰極之至少一個有機層。當施加電流時，陽極注入電洞且陰極注入電子至有機層中。所注入之電洞及電子各自朝帶相反電荷之電極遷移。當電子及電洞侷限於同一分子上時，形成「激子」，其為具有激發能量狀態之局部化電子-電洞對。當激子經由光電發射機制弛豫時，發射光。在一些情況下，激子可侷限於激元或激態複合物上。非輻射機制(諸如熱弛豫)亦可能發生，但通常視為不合需要的。

最初之OLED使用自單態發射光(「螢光」)之發射分子，如例如美國專利第4,769,292號中所揭示，該專利以全文引用的方式併入。螢光發射通常在小於10奈秒之時間範圍中發生。

最近，已論證具有自三重態發射光(「磷光」)之發射材料之OLED。Baldo等人之「Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices」，Nature，第395卷，第151-154頁，1998；(「Baldo-I」)及Baldo等人之「Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence」，Appl. Phys. Lett.，第75卷，第3期，第4-6頁(1999)(「Baldo-II」)，其以全文引用的方式併入。以全文引用的方式併入之美國專利第7,279,704號中更詳細地描述磷光。

圖1展示有機發光裝置100。圖不一定按比例繪製。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、陰極160及障壁層170。陰極160為具有第一導電層162及第二導電層164之複合陰極。裝置100可藉由依序沈積所描述之層來製造。在以全文引用的方式併入之US 7,279,704中更詳細地描述此等各種層之性質及功能以及實例材料。

此等層中之每一者有更多實例。舉例而言，以全文引用的方式併入之美國專利第5,844,363號中揭示可撓性且透明之基板-陽極組合。經p摻雜之電洞傳輸層之實例為以50:1之莫耳比率摻雜有F₄-TCNQ之m-MTDATA，如以全文引用的方式併入之美國專利申請公開案第2003/0230980號中所揭示。以全文引用的方式併入之頒予Thompson等人之美國專利第6,303,238號中揭示發射材料及主體材料之實例。經n摻雜之電子傳輸層之實例為以1:1之莫耳比率摻雜有Li之BPhen，如以全文引用的方式併入之美國專利申請公開案第2003/0230980號中所揭示。以全文引用之方式併入之美國專利第5,703,436號及第5,707,745號揭示陰極之實例，其包括具有諸如Mg:Ag之金屬薄層與上覆之透明、導電、經濺鍍沈積之ITO層的複合陰極。以全文引用的方式併入之美國專利第6,097,147號及美國專利申請公開案第2003/0230980號中更詳細地描述阻擋層之原理及使用。以全文引用的方式併入之美國專利申請公開案第2004/0174116號中提供注入層之實例。可在以全文引用的方式併入之美國專利申請公開案第2004/0174116號中找到保護層之描述。

圖2展示倒置之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可藉由依序沈積所描述之層來製造。因為最常見OLED配置具有安置在陽極上之陰極，且裝置

200具有安置在陽極230下之陰極215，所以裝置200可稱為「倒置」OLED。在裝置200之對應層中，可使用與關於裝置100所描述之材料類似之材料。圖2提供可如何自裝置100之結構省略一些層之一個實例。

圖1及2中所說明之簡單分層結構作為非限制實例而提供，且應理解，可結合各種各樣之其他結構使用本發明之實施例。所描述之具體材料及結構本質上為例示性的，且可使用其他材料及結構。可基於設計、效能及成本因素，藉由以不同方式組合所描述之各個層來實現功能性OLED，或可完全省略若干層。亦可包括未具體描述之其他層。可使用不同於具體描述之材料之材料。儘管本文所提供之實例中之許多實例將各種層描述為包含單一材料，但應理解，可使用材料之組合(諸如主體與摻雜劑之混合物)或更一般而言，混合物。此外，該等層可具有各種子層。本文中給予各個層之名稱不意欲具有嚴格限制性。舉例而言，在裝置200中，電洞傳輸層225傳輸電洞且將電洞注入至發射層220中，且可描述為電洞傳輸層或電洞注入層。在一個實施例中，可將OLED描述為具有安置在陰極與陽極之間的「有機層」。此有機層可包含單個層，或可進一步包含如例如關於圖1及2所描述之不同有機材料之多個層。

亦可使用未具體描述之結構及材料，諸如包含聚合物材料之OLED (PLED)，諸如以全文引用的方式併入之頒予Friend等人之美國專利第5,247,190號中所揭示。作為另一實例，可使用具有單個有機層之OLED。OLED可堆疊，例如如以全文引用的方式併入之頒予Forrest等人之第5,707,745號中所描述。OLED結構可脫離圖1及2中所說明之簡

單分層結構。舉例而言，基板可包括有角度之反射表面以改進出耦(out-coupling)，諸如如頒予Forrest等人之美國專利第6,091,195號中所述之台式結構，及/或如頒予Bulovic等人之美國專利第5,834,893號中所述之凹點結構，該等專利以全文引用的方式併入。

除非另外規定，否則可藉由任何適合方法來沈積各種實施例之層中之任一者。對於有機層，較佳方法包括熱蒸發、噴墨(諸如以全文引用的方式併入之美國專利第6,013,982號及第6,087,196號中所述)、有機氣相沈積(OVPD)(諸如以全文引用的方式併入之頒予Forrest等人之美國專利第6,337,102號中所述)及藉由有機蒸氣噴射印刷(OVJP)之沈積(諸如以全文引用的方式併入之美國專利第7,431,968號中所述)。其他適合沈積方法包括旋塗及其他基於溶液之製程。基於溶液之製程較佳在氮或惰性氣氛中進行。對於其他層，較佳方法包括熱蒸發。較佳之圖案化方法包括通過遮罩之沈積、冷焊(諸如以全文引用的方式併入之美國專利第6,294,398號及第6,468,819號中所述)及與諸如噴墨及OVJD之沈積方法中之一些方法相關聯之圖案化。亦可使用其他方法。可修改待沈積之材料，以使其與具體沈積方法相容。舉例而言，可在小分子中使用具分支鏈或無分支鏈且較佳含有至少3個碳之諸如烷基及芳基之取代基，來增強其經受溶液處理之能力。可使用具有20個或更多個碳之取代基，且3-20個碳為較佳範圍。具有不對稱結構之材料可比具有對稱結構之材料具有更好之溶液可處理性，因為不對稱材料可具有更低之再結晶傾向性。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。

根據本發明實施例製造之裝置可進一步視情況包含障壁層。障

壁層之一個用途為保護電極及有機層免於因暴露於環境中之有害物質(包括水分、蒸氣及/或氣體等)而受損。障壁層可沈積在基板、電極上，沈積在基板、電極下或沈積在基板、電極旁，或沈積在裝置之任何其他部分(包括邊緣)上。障壁層可包含單個層或多個層。障壁層可藉由各種已知之化學氣相沈積技術形成，且可包括具有單一相之組合物以及具有多個相之組合物。任何適合材料或材料組合均可用於障壁層。障壁層可併入有無機化合物或有機化合物或兩者。較佳之障壁層包含聚合物材料與非聚合物材料之混合物，如以全文引用的方式併入本文中之美國專利第7,968,146號、PCT專利申請案第PCT/US2007/023098號及第PCT/US2009/042829號中所述。為視為「混合物」，構成障壁層之前述聚合物材料及非聚合物材料應在相同反應條件下及/或在同時沈積。聚合物材料對非聚合物材料之重量比率可在95:5至5:95之範圍內。聚合物材料及非聚合物材料可由同一前體材料產生。在一個實例中，聚合物材料與非聚合物材料之混合物基本上由聚合矽及無機矽組成。

根據本發明之實施例製造之裝置可併入至多種多樣之電子組件模組(或單元)中，該等電子組件模組可併入至多個電子產品或中間組件中。該等電子產品或中間組件之實例包括可為終端用戶產品製造商利用之顯示屏、照明裝置(諸如離散光源裝置或照明面板)等。該等電子組件模組可視情況包括驅動電子裝置及/或電源。根據本發明之實施例製造之裝置可併入至多種多樣之消費型產品中，該等消費型產品有一或多種電子組件模組(或單元)併入於其中。該等消費型產品將包括包含一或多個光源及/或一或多個某一類型之視覺顯示器之任何種類的產品。該等消費型產品之一些實例包括平板顯示器、電腦監視

器、醫療監視器、電視機、告示牌、用於內部或外部照明及/或發信號之燈、抬頭顯示器、全透明或部分透明顯示器、可撓性顯示器、雷射印刷機、電話、行動電話、平板電腦、平板行動電話、個人數位助理(PDA)、膝上型電腦、數位相機、攝錄影機、取景器、微顯示器、3-D顯示器、運載工具、大面積牆壁、劇院或體育館螢幕，或指示牌。可使用各種控制機制來控制根據本發明而製造之裝置，包括被動型矩陣及主動型矩陣。意欲將該等裝置中之許多裝置用於對人類而言舒適之溫度範圍中，諸如18攝氏度至30攝氏度，且更佳在室溫下(20-25攝氏度)，但可在此溫度範圍外(例如-40攝氏度至+80攝氏度)使用。

本文所述之材料及結構可應用於不同於OLED之裝置中。舉例而言，諸如有機太陽能電池及有機光偵測器之其他光電子裝置可使用該等材料及結構。更一般而言，諸如有機晶體管之有機裝置可使用該等材料及結構。

如本文所用，術語「鹵基」、「鹵素」或「鹵化物」包括氟、氯、溴及碘。

如本文所用，術語「烷基」涵蓋直鏈及分支鏈烷基。較佳之烷基為含有一至十五個碳原子之烷基，且包括甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基及其類似基團。另外，烷基可視情況經取代。

如本文所用，術語「環烷基」涵蓋環狀烷基。較佳之環烷基為含有3至7個碳原子之環烷基，且包括環丙基、環戊基、環己基及其類似基團。另外，環烷基可視情況經取代。

如本文所用，術語「烯基」涵蓋直鏈及分支鏈烯基。較佳之烯

基為含有二至十五個碳原子之烯基。另外，烯基可視情況經取代。

如本文所用，術語「炔基」涵蓋直鏈及分支鏈炔基。較佳之炔基為含有二至十五個碳原子之炔基。另外，炔基可視情況經取代。

如本文所用，術語「芳烷基」或「芳基烷基」可互換地使用且涵蓋具有芳族基團作為取代基之烷基。另外，芳烷基可視情況經取代。

如本文所用，術語「雜環基」涵蓋芳族及非芳族環狀基團。雜芳族環狀基團亦意指雜芳基。較佳之雜非芳族環基為含有包括至少一個雜原子之3或7個環原子之雜環基，且包括環胺，諸如嗎啉基、哌啶基、吡咯啶基及其類似物，及環醚，諸如四氫呋喃、四氫吡喃及其類似物。另外，雜環基可視情況經取代。

如本文所用，術語「芳基」或「芳族基團」涵蓋單環基團及多環系統。多環可具有其中兩個碳為兩個鄰接環(該等環為「稠合的」)共用之兩個或更多個環，其中該等環中之至少一者為芳族的，例如其他環可為環烷基、環烯基、芳基、雜環及/或雜芳基。另外，芳基可視情況經取代。

如本文所用，術語「雜芳基」涵蓋可包括一至三個雜原子之單環雜芳族基團，例如吡咯、呋喃、噻吩、咪唑、噁唑、噻唑、三唑、吡唑、吡啶、吡嗪及嘧啶及其類似物。術語雜芳基亦包括具有其中兩個原子為兩個鄰接環(該等環為「稠合的」)共用之兩個或更多個環之多環雜芳族系統，其中該等環中之至少一者為雜芳基，例如其他環可為環烷基、環烯基、芳基、雜環及/或雜芳基。另外，雜芳基可視情況經取代。

烷基、環烷基、烯基、炔基、芳烷基、雜環基、芳基及雜芳基可視情況經一或多個選自由以下組成之群之取代基取代：氫、氖、鹵素、烷基、環烷基、雜烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、環胺基、矽烷基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸基、醚基、酯基、腈基、異腈基、硫基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合。

如本文所用，「經取代的」表示，不為H之取代基鍵結至相關位置，諸如碳。因此，舉例而言，在 R^1 經單取代時，則一個 R^1 必須不為H。類似地，在 R^1 經二取代時，則兩個 R^1 必須不為H。類似地，在 R^1 未經取代時， R^1 對於所有可用位置而言均為氫。

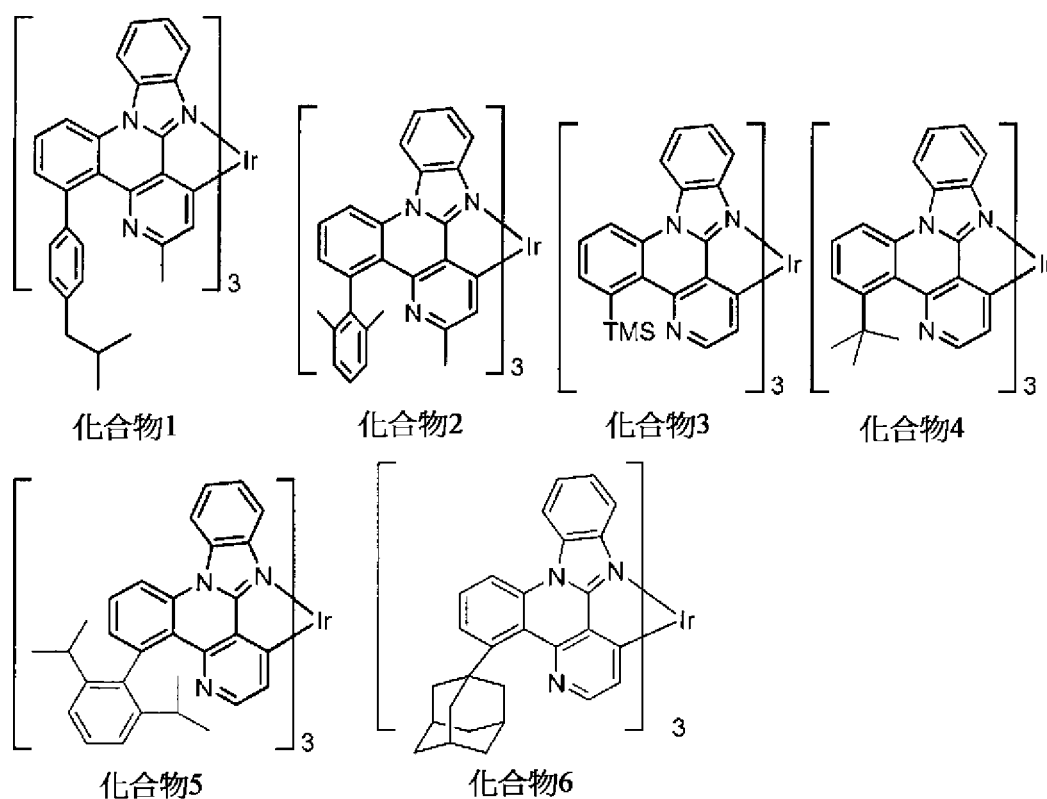
本文所述之片段(即氮雜-二苯并呋喃、氮雜-二苯并噻吩等)中之「氮雜」名稱意指各別片段中之一或多個C-H基團可經氮原子置換，例如且無任何限制性地，氮雜聯伸三苯涵蓋二苯并[f,h]喹啉及二苯并[f,h]喹啉。一般熟習此項技術者可容易地預想上文所述之氮雜-衍生物之其他氮類似物，且所有此等類似物均旨在由如本文中闡述之術語涵蓋。

應理解，當將分子片段描述為取代基或另外連接至另一部分時，其名稱可如同其為片段(例如苯基、伸苯基、萘基、二苯并呋喃基)一般或如同其為整個分子(例如苯、萘、二苯并呋喃)一般書寫。如本文所用，此等不同之命名取代基或連接之片段的方式視為等效的。

所提出之用於分解含有未配位之氮之錯合物的機制為如下事件，其中未配位之氮藉由使鄰近分子去質子化而充當基體，產生非發射性的且可能離子性的反應產物。此事件可在激發態下或在裝置環境

中所見之帶電狀態存在下發生。多環架構(諸如氮雜啡啉苯并咪唑(APBI)配位體)可用以提供可經取代以便解決此分解機制之官能位點。

已實行兩種方法以便改進穩定性。第一種方法將空間基團安置在該位點處以便屏蔽未配位之氮之孤電子對免於暴露於鄰近分子上之質子。舉例而言，化合物1-6含有經設計以空間屏蔽氮免於質子化之取代基：

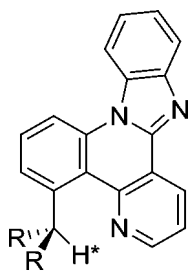


在化合物1及化合物2中，芳基在與未配位之氮相對之環上經取代。歸因於空間相互作用，環基本上扭轉出平面，導致三重態能量之增加最少。另外，芳基環之平面位於未配位之氮之孤電子對上方，此應抑制其暴露於鄰近分子之附近質子。芳基環之構型可見於化合物1之X射線晶體結構中(圖3)。然而，此位點處之芳族取代基的未預期之負面後果為PLQY降低。此可藉由借助於在扭轉之芳基環上(諸如化合

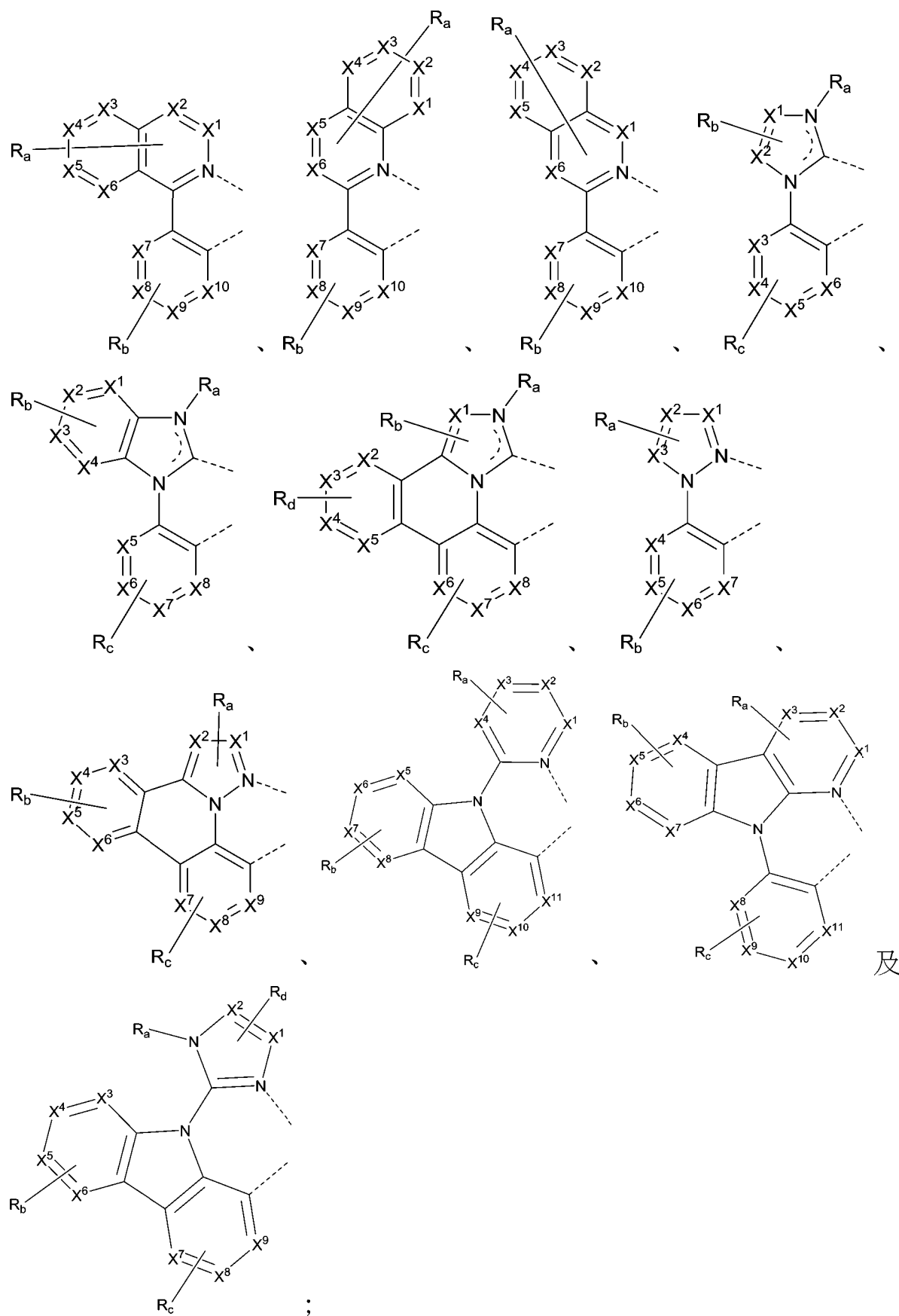
物2中)引入2,6-烷基取代基使得環系統剛性更大而在一定程度上得到緩和。化合物1經量測為在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)基質中之PLQY為13%。此對於具有剛性更大之2,6-二甲基苯基取代基之化合物2顯著提高至28%。然而，在此位置處不具有芳基取代基之APBI錯合物典型地PLQY為70-90%。在未配位之氮之位點處使用非芳族取代基可為較佳的，以便避免當取代基為芳族時觀測到之PLQY降低。舉例而言，在具有非芳族取代基與三甲基矽烷基(TMS)之化合物3之能量最小化計算幾何結構中，TMS基之甲基自芳族環系統指出平面外，在未配位之氮的可能反應性之孤電子對周圍產生囊袋(圖4)。

如本文中展示，第二種改進穩定性之方法包含提供氫原子，使得在其與未配位之氮上之孤電子對電子之間建立靜態氫鍵相互作用。

此構型用以減低孤電子對之反應性，穩定化分子免於分子間降解，且因此改進裝置中之錯合物之穩定性。例示性氮雜啡啶苯并咪唑(APBI)配位體描繪如下，其中氫定義為H*：



可看出，H*指向氮之孤電子對。據相信，質子與未配位之氮之接近性由異丙基上之甲基取代基與APBI上之環系統之間的空間排斥引起。使用此策略，錯合物可經設計以將質子安置得緊密接近氮之孤電子對以便形成靜態分子內氫鍵。因此，若氮之孤電子對以激發或帶電狀態鹼性增加，則孤電子對與H*應能夠可逆地相互作用。另一方面，不具有分子內氫鍵之分子可藉由使附近分子以激發或帶電狀態去



其中各X¹至X¹³獨立地選自由以下組成之群：碳及氮；

其中X選自由以下組成之群：BR、NR、PR、O、S、Se、C=O、S=O、SO₂、CRR'、SiRR'及GeRR'；

其中R及R'視情況稠合或連接以形成環；

其中各R_a、R_b、R_c及R_d可表示單取代基至可能最大數目之取代基或無取代基；

其中各R、R'、R_a、R_b、R_c及R_d獨立地選自由以下組成之群：氫、氘、鹵化物、烷基、環烷基、雜烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽烷基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸基、酯基、腈基、異腈基、硫基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合；其中當R_a、R_b、R_c及R_d表示至少二取代基時，兩個相鄰R_a、兩個相鄰R_b、兩個相鄰R_c及兩個相鄰R_d中之每一者視情況稠合或連接以形成環；

其中該配位體L配位至金屬M；

其中該配位體L視情況與其他配位體鍵聯以包含三齒、四齒、五齒或六齒配位體；

其中該化合物具有至少一個如以下方案中所示之分子內氫鍵相互作用：

$Z^1-H \cdots Z^2$ 方案 1；

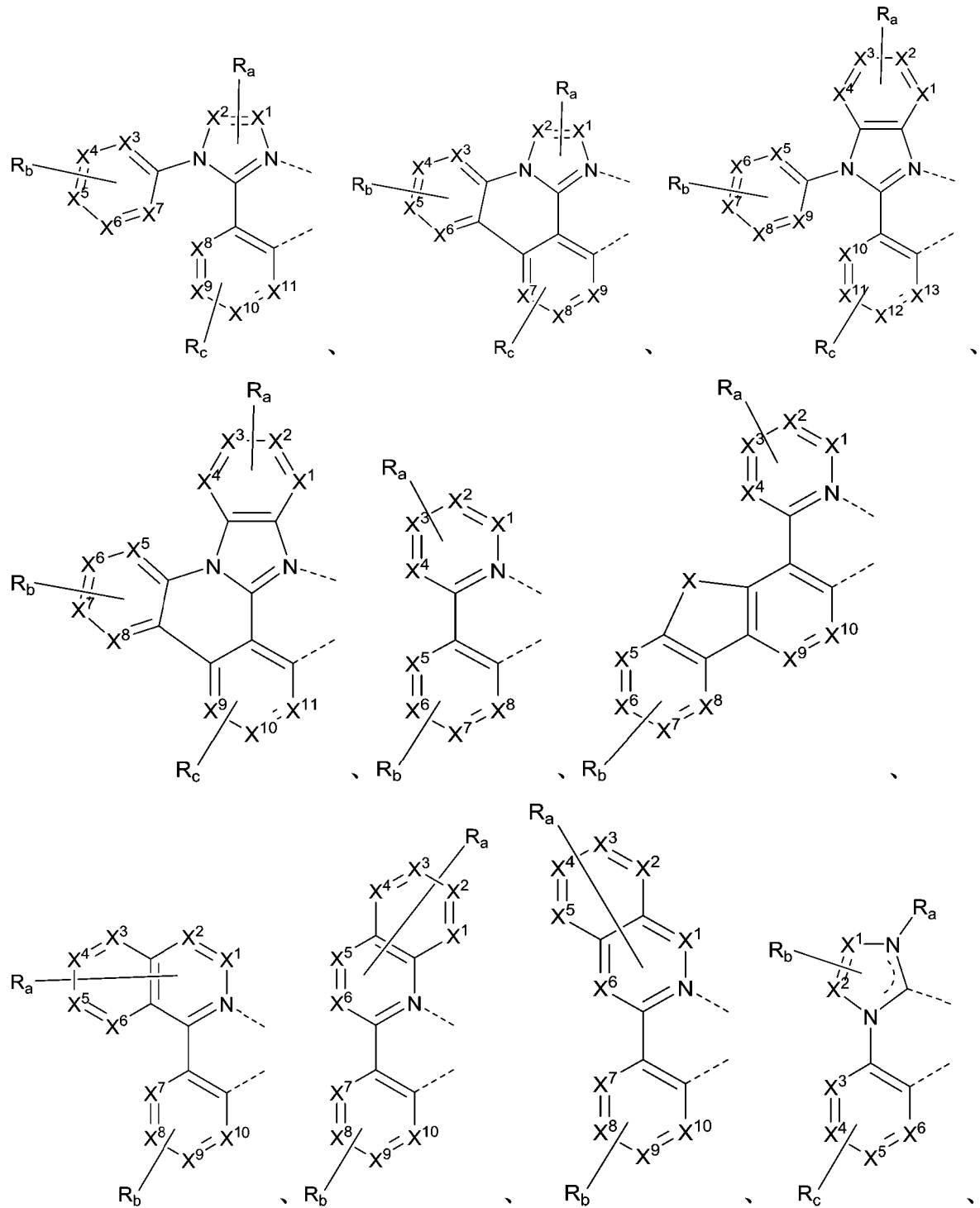
其中Z¹選自由以下組成之群：碳、矽、氮及氧；

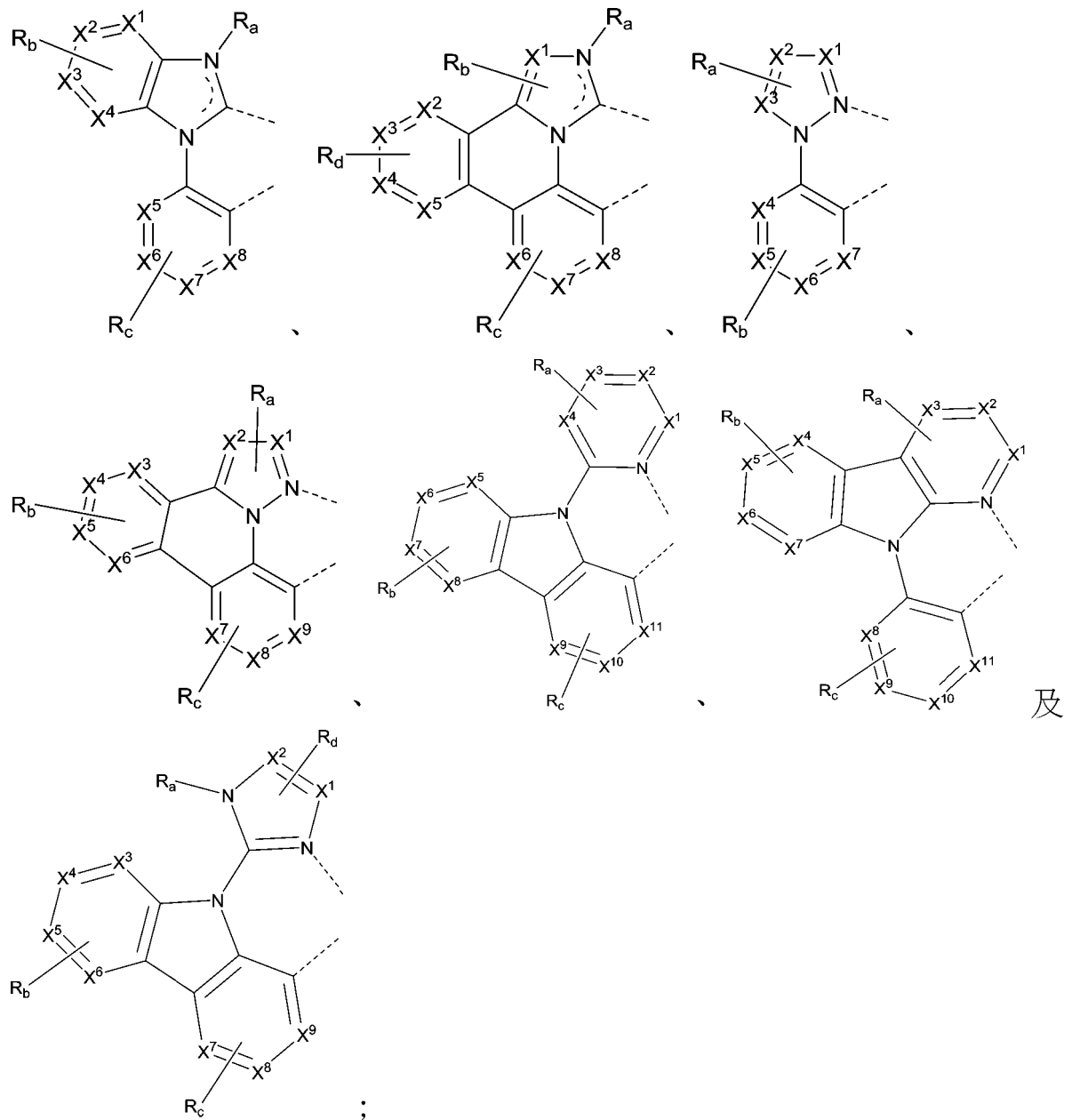
其中Z²選自由以下組成之群：氮、氧及氟；且

其中在方案1中，H之質子NMR化學位移與該化合物當Z²為碳時相比低場移位至少1.3 ppm。

在另一態樣中，本發明化合物為包含選自由以下組成之群A之配

位體L的化合物：





其中各X¹至X¹³獨立地選自由以下組成之群：碳及氮；

其中X選自由以下組成之群：BR、NR、PR、O、S、Se、C=O、S=O、SO₂、CRR'、SiRR'及GeRR'；

其中R及R'視情況稠合或連接以形成環；

其中各R_a、R_b、R_c及R_d可表示單取代基至可能最大數目之取代基或無取代基；

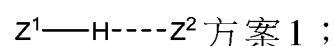
其中各R、R'、R_a、R_b、R_c及R_d獨立地選自由以下組成之群：

氫、氖、鹵化物、烷基、環烷基、雜烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽烷基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸基、酯基、腈基、異腈基、硫基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合；其中當 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 表示至少二取代基時，兩個相鄰 R_a 、兩個相鄰 R_b 、兩個相鄰 R_c 及兩個相鄰 R_d 中之每一者視情況稠合或連接以形成環；

其中該配位體L配位至金屬M；

其中該配位體L視情況與其他配位體鍵聯以包含三齒、四齒、五齒或六齒配位體；

其中該化合物具有至少一個如以下方案中所示之分子內氫鍵相互作用：



其中 Z^1 選自由以下組成之群：碳、矽、氮及氧；

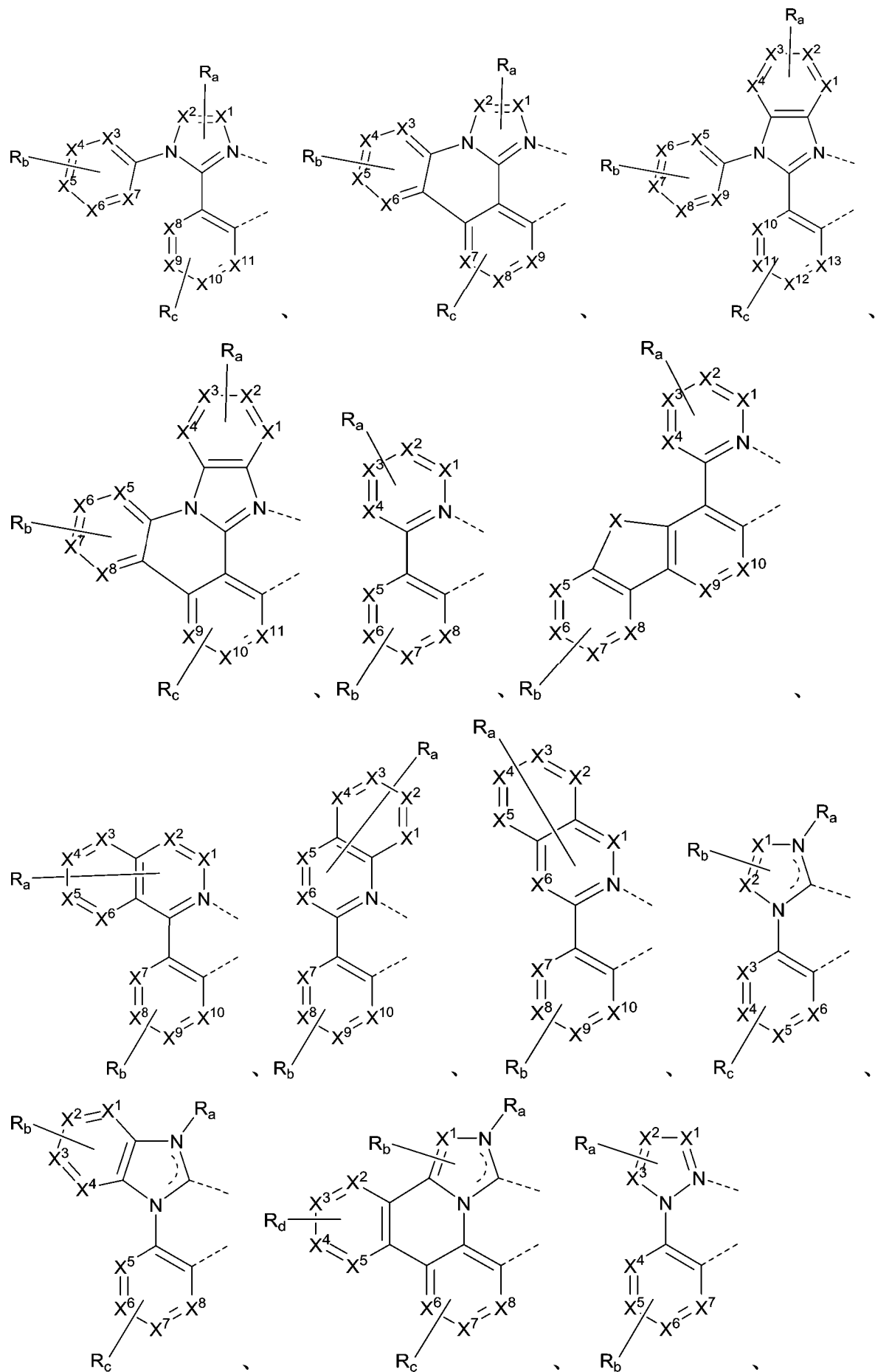
其中 Z^2 選自由以下組成之群：氮、氧及氟；且

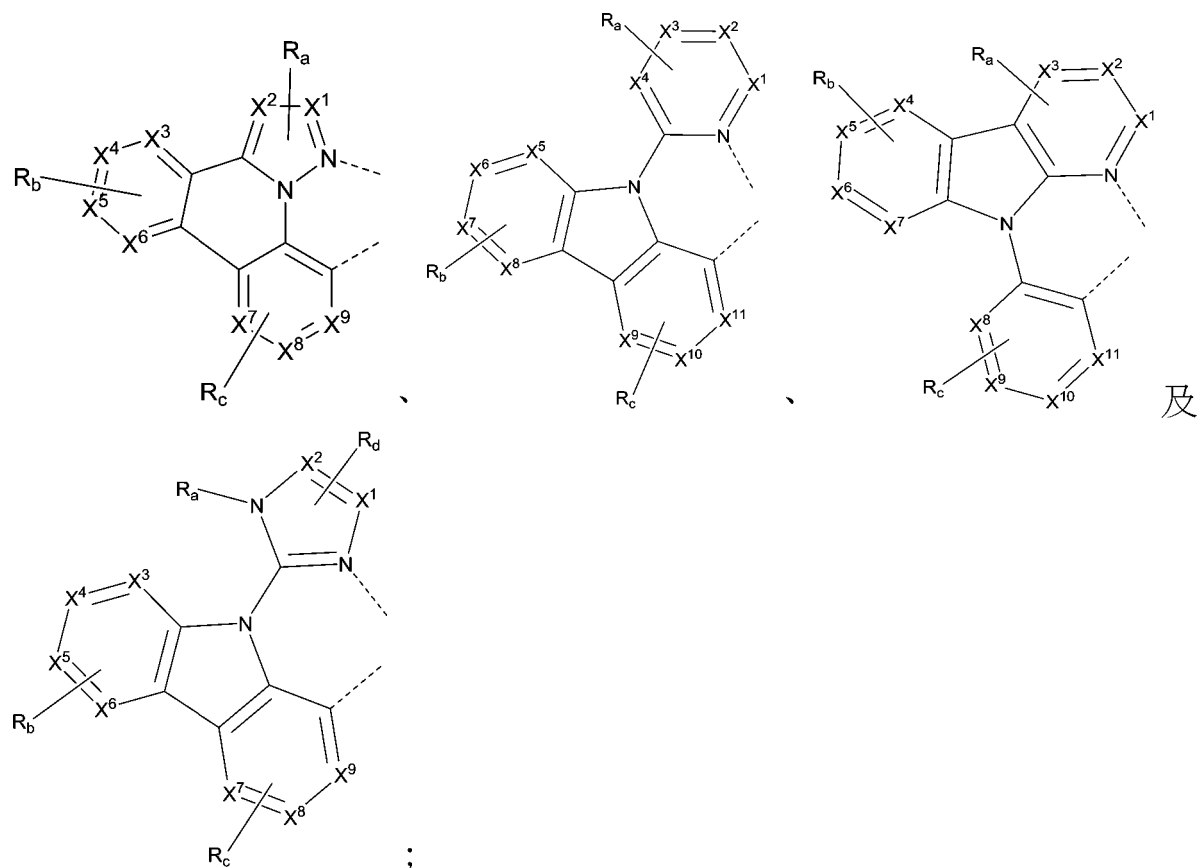
其中；

(a)在方案1中，H之質子NMR化學位移與該化合物當 Z^2 為碳時相比低場移位至少1.3 ppm；或

(b)在方案1中，H之質子NMR化學位移與該化合物當 Z^2 為碳時相比低場移位至少35%。

在另一態樣中，本發明化合物為包含選自由以下組成之群A之配位體L的化合物：





其中各 X^1 至 X^{13} 獨立地選自由以下組成之群：碳及氮；

其中 X 選自由以下組成之群：BR、NR、PR、O、S、Se、C=O、S=O、SO₂、CRR'、SiRR'及GeRR'；

其中R及R'視情況稠合或連接以形成環；

其中各 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 可表示單取代基至可能最大數目之取代基或無取代基；

其中各R、R'、 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 獨立地選自由以下組成之群：氫、氘、鹵化物、烷基、環烷基、雜烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽烷基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸基、酯基、腈基、異腈基、硫基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合；其中當 R_a 、 R_b 、 R_c 及 R_d 表示至少二取代基時，兩個相鄰 R_a 、兩個相鄰 R_b 、兩個相鄰 R_c 及兩個相鄰 R_d 中之每一者視情況

稠合或連接以形成環；

其中該配位體L配位至金屬M；

其中該配位體L視情況與其他配位體鍵聯以包含三齒、四齒、五齒或六齒配位體；

其中該化合物包含至少一個如以下方案中所示之分子內氫鍵相互作用：

$Z^1-H\cdots Z^2$ 方案 1；

其中 Z^1 選自由以下組成之群：碳、矽、氮及氧；

其中 Z^2 選自由以下組成之群：氮、氧及氟；且

其中在方案1中，H之質子NMR化學位移與該化合物當 Z^2 為碳時相比低場移位至少35%。

金屬M不受特定限制。適用於本發明化合物中之金屬之實例包括(但不限於)過渡金屬，諸如Ir、Pt、Au、Re、Ru、W、Rh、Ru、Os、Pd、Ag、Cu、Co、Zn、Ni、Pb、Al及Ga。在一個實施例中，M選自由以下組成之群：Ir、Rh、Re、Ru、Os、Pt、Au及Cu。在另一個實施例中，M為Ir或Pt。在一個實施例中，M為Ir。在另一個實施例中，M為Pt。

在一個實施例中，X選自由以下組成之群：BR、NR、PR、O、S、Se、C=O、S=O、SO₂、CRR'、SiRR'及GeRR'。在一個實施例中，X為O。

在一個態樣中，本發明化合物包括至少一個分子內氫鍵相互作用以防止鄰近分子去質子化且防止未配位之氮質子化。例示性分子內氫鍵相互作用可見於方案1中：

$Z^1-H\cdots Z^2$ 方案 1。

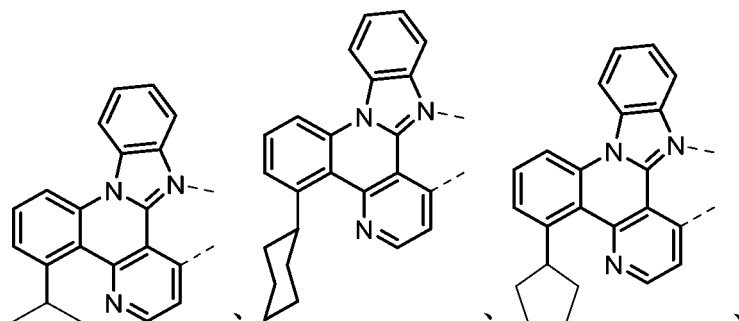
如一般熟習此項技術者將理解， Z^1 可為能夠與 H 形成共價鍵之任何原子，而 Z^2 可為能夠與 H 形成氫鍵相互作用之任何原子。在一個實施例中， Z^1 選自由以下組成之群：碳、矽、氮及氧。在一個實施例中， Z^2 選自由以下組成之群：氮、氧及氟。在另一個實施例中， Z^1 為碳，且 Z^2 為氮。在另一個實施例中， Z^1 為烷基之碳，且 Z^2 為吡啶之氮。在另一個實施例中， Z^2 為 X^1 至 X^{13} 中之一者，且為氮。在一些實施例中， Z^1 相對於 Z^2 之化合物內位置可藉由 Z^1 與 Z^2 之間的共價鍵數目來測定。在一個實施例中， Z^1 與 Z^2 相距至少 3 個共價鍵。在一個實施例中， Z^1 與 Z^2 相距至少 4 個共價鍵。在另一個實施例中， Z^1 與 Z^2 相距至少 5 個共價鍵。在一個實施例中， Z^1 與 Z^2 相距至少 6 個共價鍵。

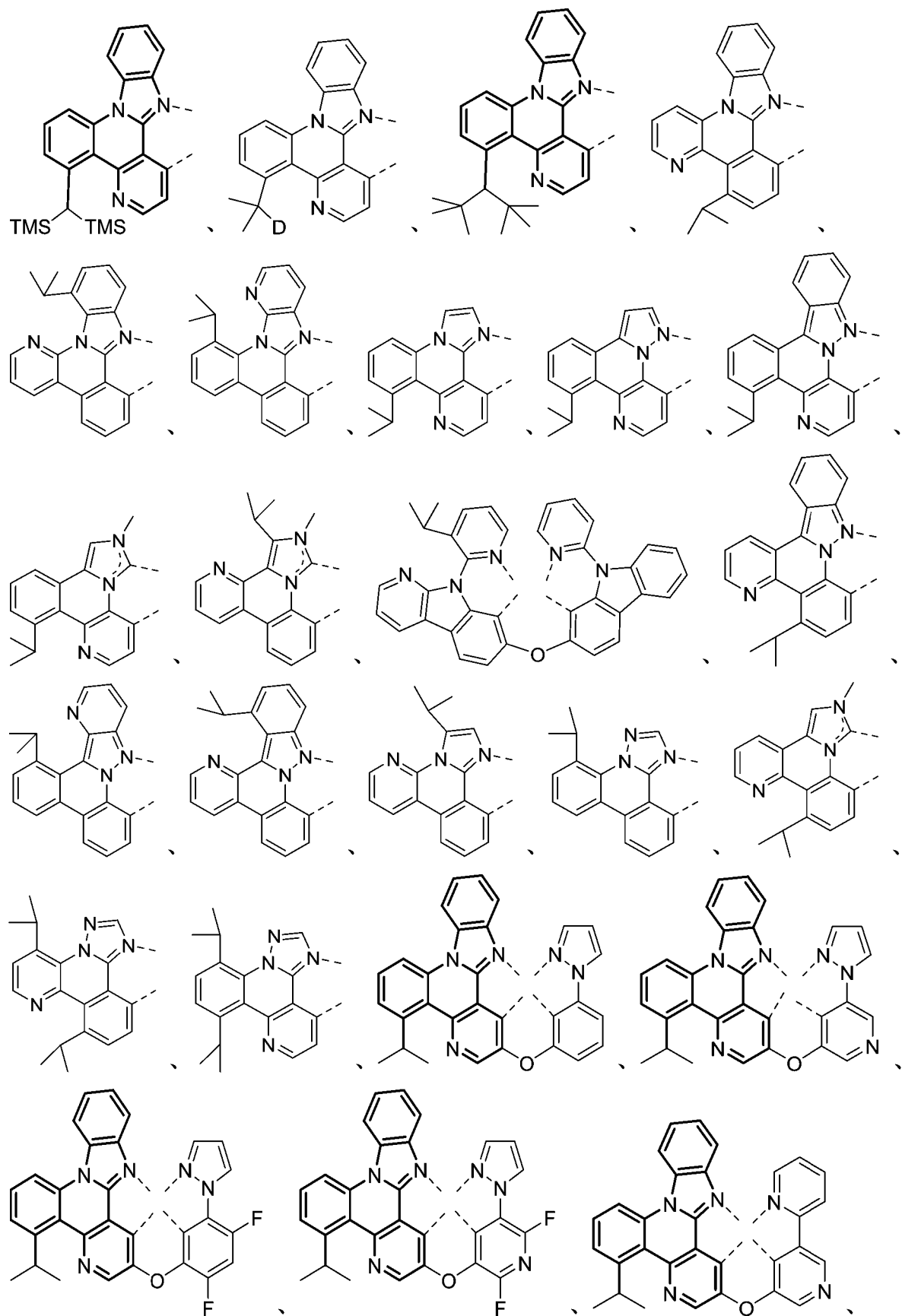
氫與 Z^2 之間的相互作用可使用此項技術中已知之任何方法來測定。在一個實施例中，相互作用使用計算方法、諸如藉由偵測最小化幾何結構中之 Z^2-H 距離及空間定位來測定。在一個實施例中，H 與 Z^2 之間的距離在 1.5 Å 至 2.4 Å 範圍內。在一個實施例中，H 與 Z^2 之間的距離等於或小於 2.2 Å。在另一個實施例中，H 與 Z^2 之間的距離等於或小於 2.16 Å。在另一個實施例中，H 與 Z^2 之間的距離等於或小於 2.15 Å。在另一個實施例中，相互作用使用實驗方法、諸如藉由量測氫鍵質子之 1H (質子)NMR 化學位移來測定。在一個實施例中，H 之質子 NMR 化學位移與該化合物當 Z^2 為碳時相比低場移位 4.5 ppm 與 7.0 ppm 之間。在一些實施例中，H 之 NMR 化學位移與該化合物當 Z^2 為碳時相比可低場移位至少 1.3 ppm、至少 1.4 ppm、至少 1.5 ppm、至少 1.6 ppm、至少 1.7 ppm、至少 1.8 ppm、至少 1.9 ppm 或至少 2.0 ppm。在一

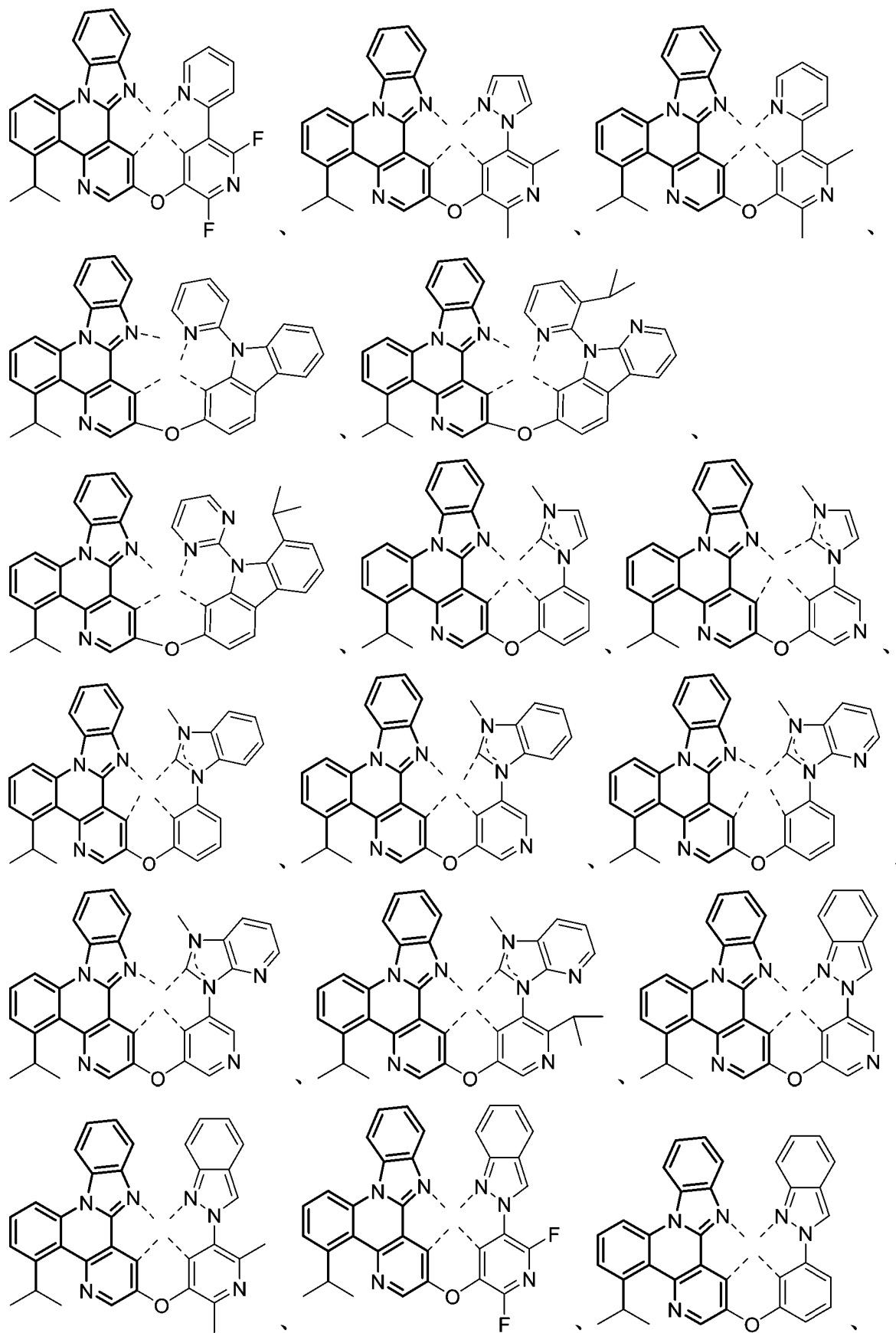
個實施例中，H之質子NMR化學位移與該化合物當 Z^2 為碳時相比低場移位至少1.3 ppm。在另一個實施例中，H之質子NMR化學位移與該化合物當 Z^2 為碳時相比低場移位至少1.4 ppm。在一個實施例中，H之質子NMR化學位移與該化合物當 Z^2 為碳時相比低場移位30%與60%之間。在一些實施例中，H之質子NMR化學位移與該化合物當 Z^2 為碳時相比可低場移位至少35%、至少37%、至少39%、至少40%、至少45%或至少50%。在一個實施例中，H之質子NMR化學位移與該化合物當 Z^2 為碳時相比低場移位至少35%。在另一個實施例中，H之質子NMR化學位移與該化合物當 Z^2 為碳時相比低場移位至少37%。

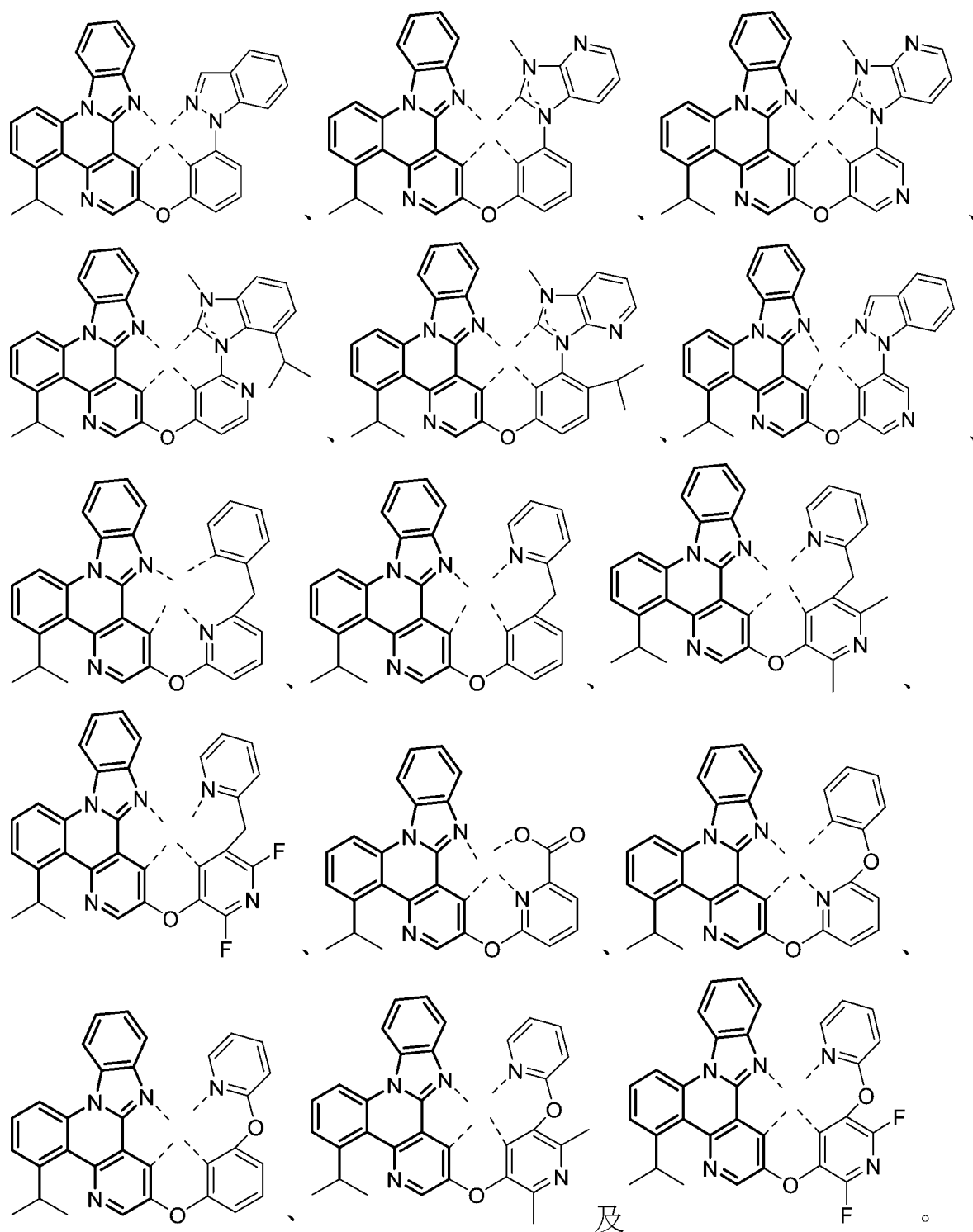
在一個實施例中，相互作用藉由量測在高能量端在室溫下第一峰值波長之發射且將其與不同溫度下之發射比較來測定。如本文中所用，術語「室溫」係指約20°C至約30°C之溫度。如本文中展示，觀測到展現分子內氫鍵相互作用之化合物亦可在室溫溶液中具有與更低溫度下之發射相比不尋常之三重態發射藍移。在一個實施例中，該化合物在高能量端在室溫下在第一峰值波長下之發射比在77K下之發射更小。

在一個實施例中，該配位體L選自由以下組成之群：









在一些實施例中，該化合物為均配的。化合物當其包含兩個或兩個以上配位體L時可為均配的，其中兩個或兩個以上配位體L為相同配位體。在一些實施例中，該化合物為雜配的。化合物當其包含兩個或兩個以上配位體L時可為雜配的，其中配位體L中之至少一者為不同於其他配位體L之配位體。在一些實施例中，該化合物包含至少

一個配位體L及至少一個配位體L'。在一個實施例中，L'為不同於L之配位體。在另一個實施例中，L'為與L相同之配位體。在另一個實施例中，L選自群A。L'不受特定限制。在一個實施例中，L'為雙齒配位體。另外，配位體L'可視情況經取代，且任何相鄰取代基可視情況稠合或連接以形成環或形成多齒配位體。在一些實施例中，L及L'連接以形成多齒配位體，諸如三齒、四齒、五齒或六齒配位體。在一個實施例中，L及L'連接以形成四齒配位體。L及L'可在一個位置或地方連接以形成多齒配位體，或L及L'可在兩個或兩個以上位置或地方連接以形成巨環多齒配位體。在一個實施例中，L及L'在兩個地方連接以形成巨環四齒配位體。

在一個實施例中，該化合物具有 $\text{Ir}(\text{L})_n(\text{L}')_{3-n}$ 之式；

其中L'選自群A；且

其中n為1、2或3。

在一個實施例中，n為1。在另一個實施例中，n為2。在另一個實施例中，n為3。

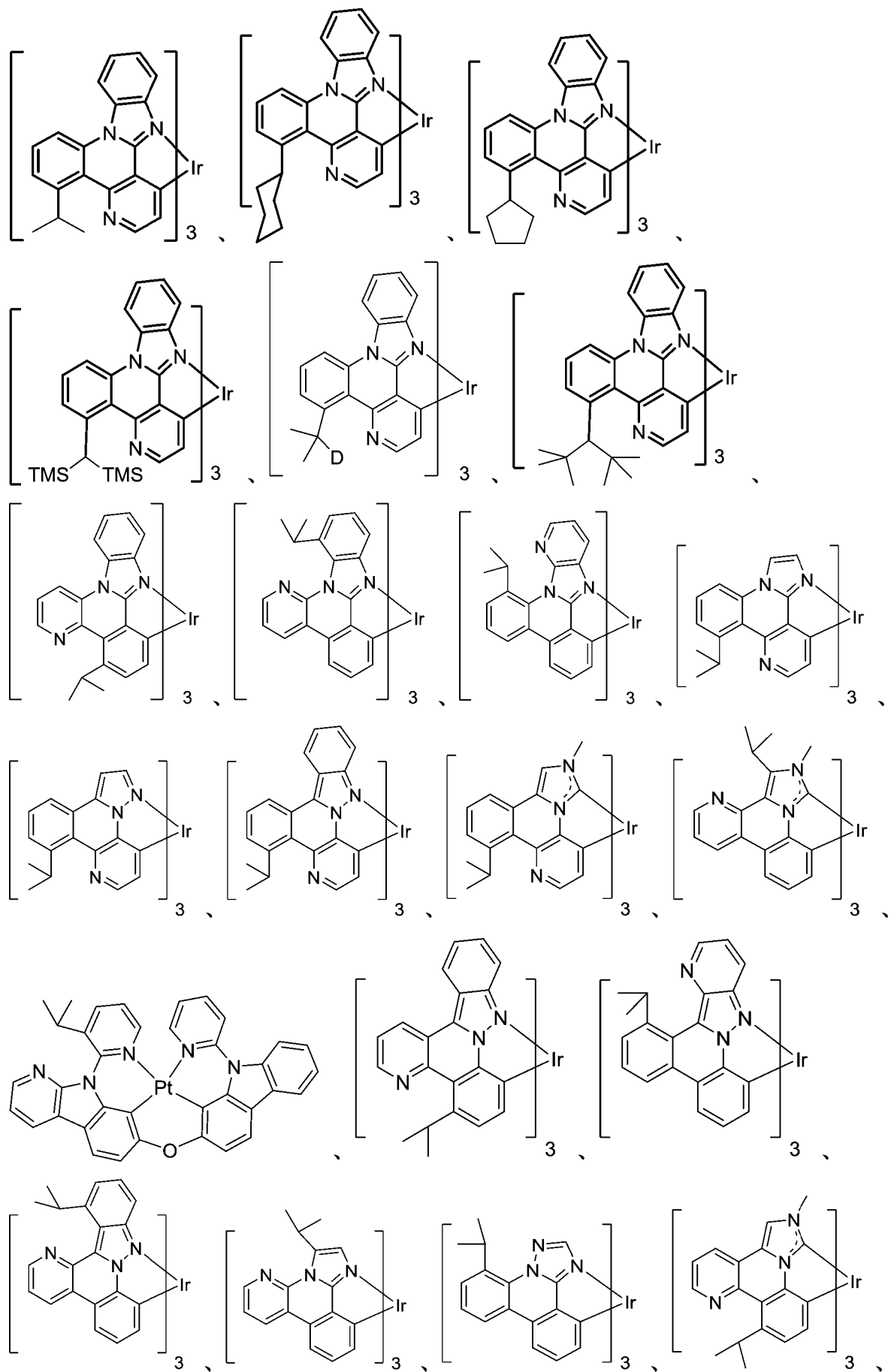
在一個實施例中，該化合物具有式 $\text{Pt}(\text{L})_m(\text{L}')_{2-m}$ ；

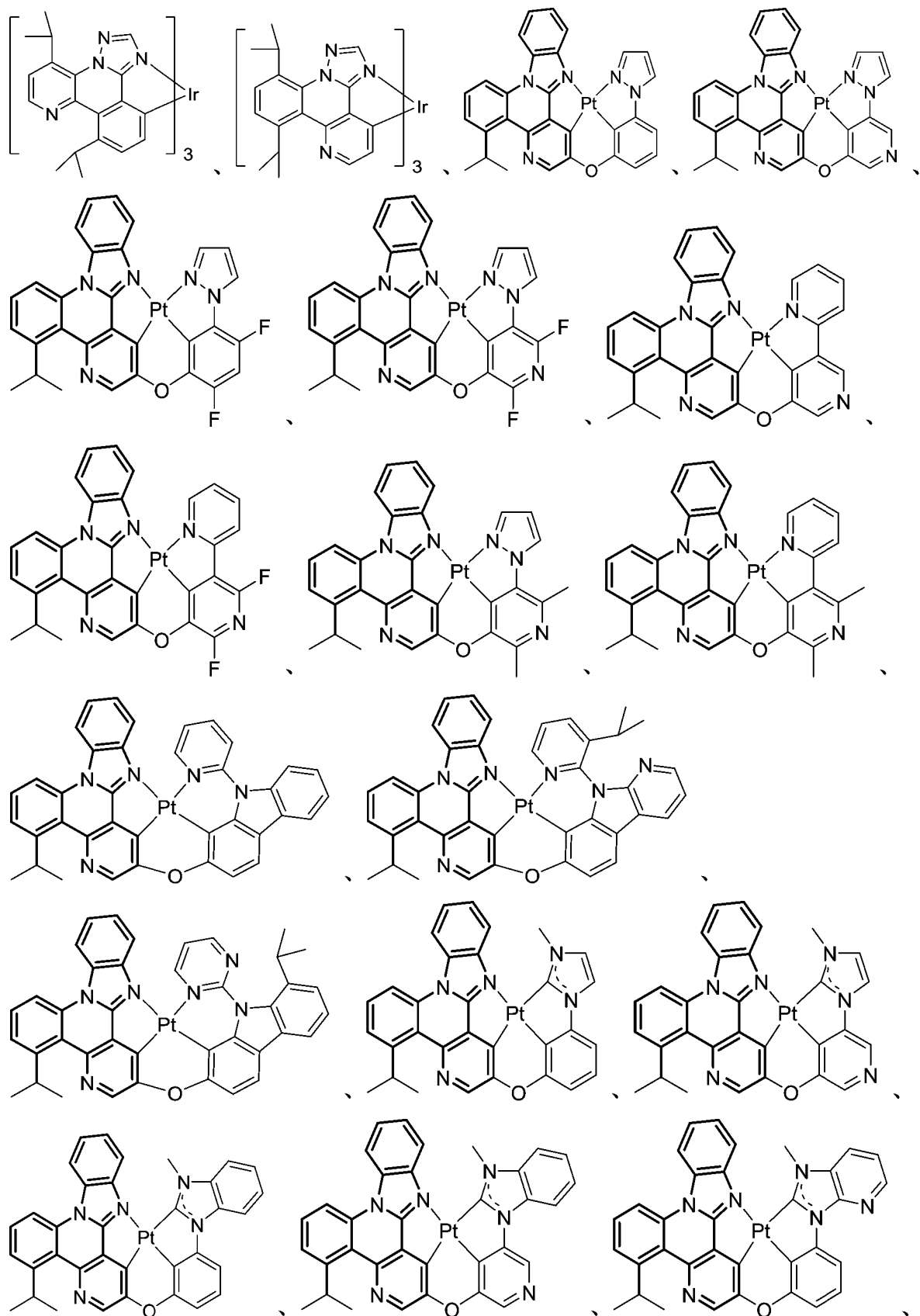
其中L'選自群A；且

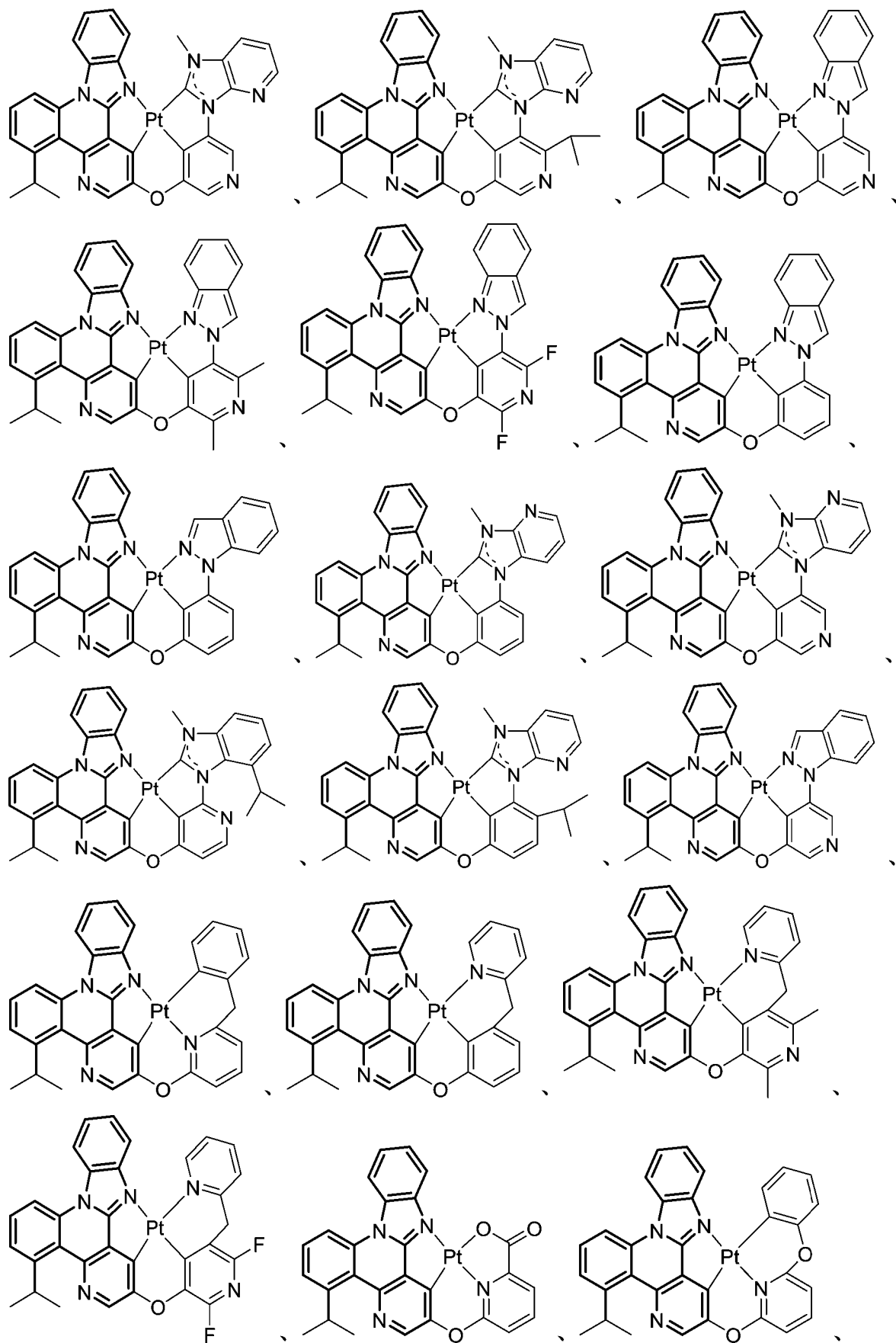
其中m為1或2。

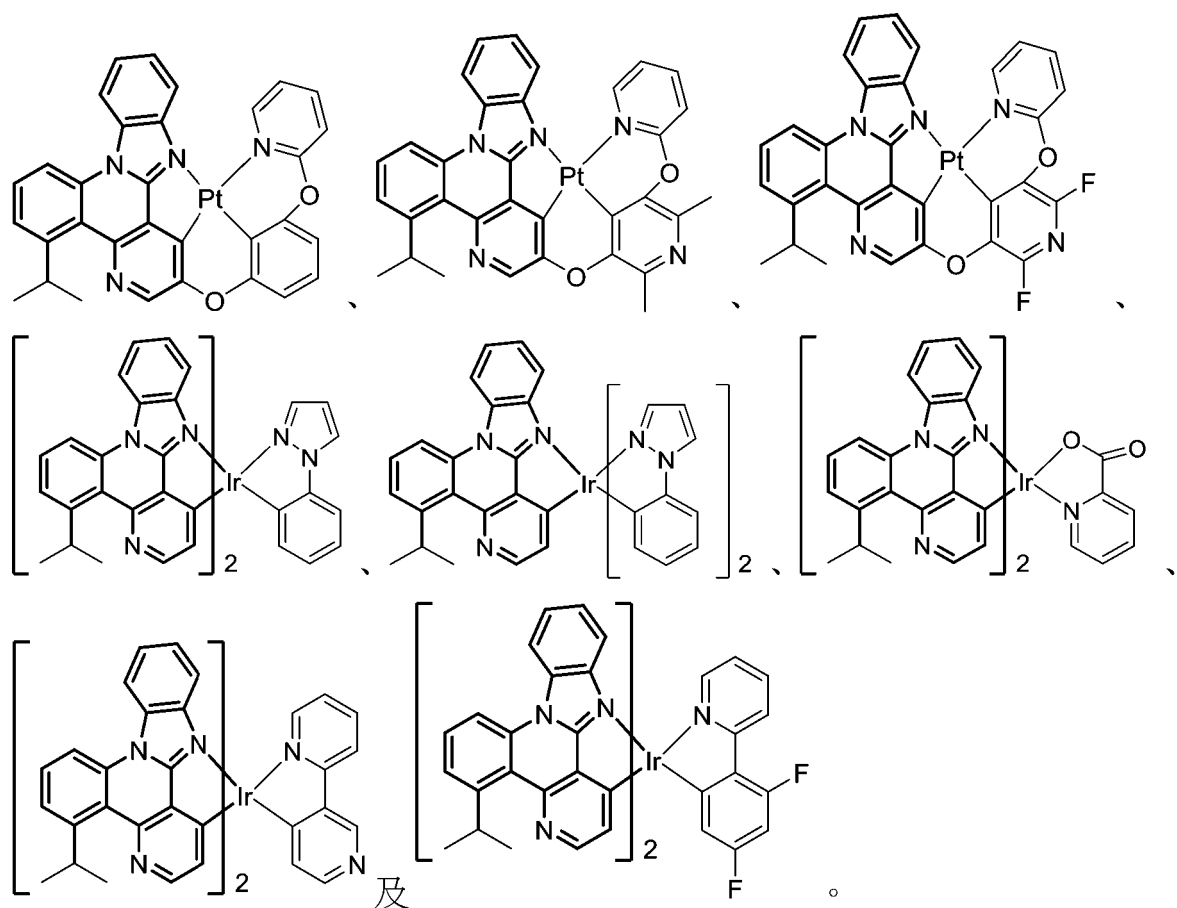
在一個實施例中，m為1。在另一個實施例中，m為2。

在一個實施例中，該化合物選自由以下組成之群：









在一些實施例中，該化合物可為發射摻雜劑。在一些實施例中，該化合物可經由磷光、螢光、熱激活延遲螢光(即，TADF，亦稱為E型延遲螢光)、三重態-三重態消滅或此等過程之組合產生發射。

裝置：

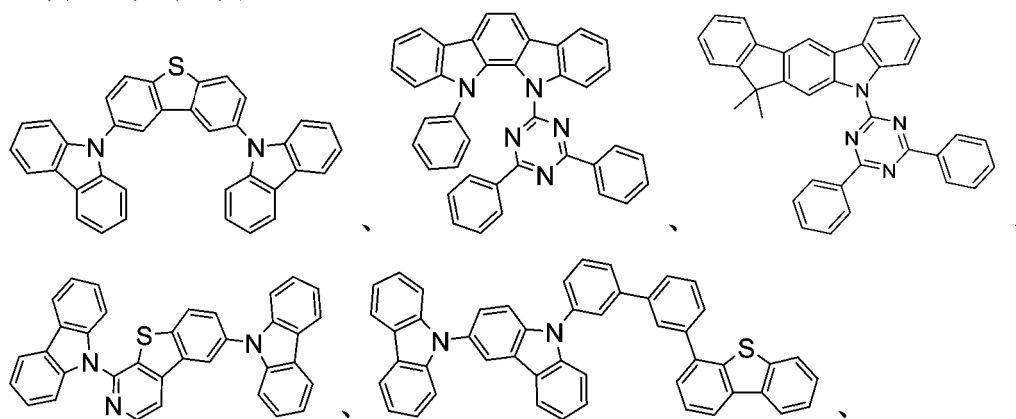
根據本發明之另一態樣，亦提供一種第一裝置。該第一裝置包括第一有機發光裝置，該第一有機發光裝置包括陽極、陰極及安置在該陽極與該陰極之間的有機層。該有機層可包括主體及磷光摻雜劑。該發射層可包括包含配位體L之化合物及其如本文中所述之變化形式。

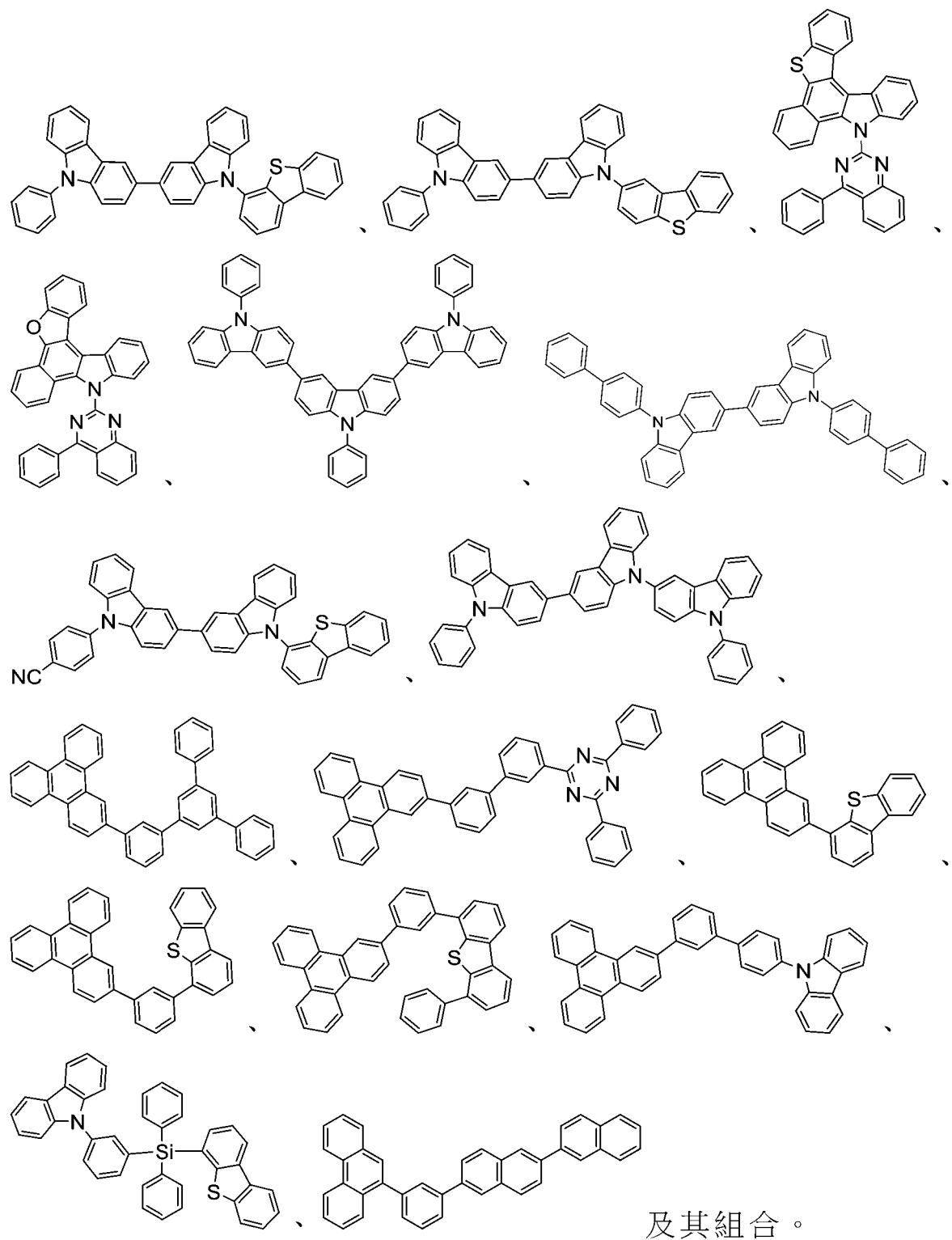
該第一裝置可為以下中之一或多者：消費型產品、電子組件模組、有機發光裝置及照明面板。該有機層可為發射層，且該化合物在一些實施例中可為發射摻雜劑，而該化合物在其他實施例中可為非發

射摻雜劑。該有機層可為電荷傳輸層，且該化合物在一些實施例中可為該有機層中之電荷傳輸材料。該有機層可為阻擋層，且該化合物在一些實施例中可為該有機層中之阻擋材料。

該有機層亦可包括主體。在一些實施例中，該主體可包括金屬錯合物。該主體可為含有苯并稠合噻吩或苯并稠合呋喃之聯伸三苯。該主體中之任何取代基可為獨立地選自由以下組成之群之非稠合取代基： C_nH_{2n+1} 、 OC_nH_{2n+1} 、 OAr_1 、 $N(C_nH_{2n+1})_2$ 、 $N(Ar_1)(Ar_2)$ 、 $CH=CH-C_nH_{2n+1}$ 、 $C\equiv C-C_nH_{2n+1}$ 、 Ar_1 、 Ar_1-Ar_2 及 $C_nH_{2n}-Ar_1$ 或無取代基。在所述取代基中， n 可在1至10範圍內變化；且 Ar_1 及 Ar_2 可獨立地選自由以下組成之群：苯、聯苯、萘、聯伸三苯、呋啶及其雜芳族類似物。

該主體可為包含至少一個選自由以下組成之群之化學基團的化合物：聯伸三苯、呋啶、二苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并噻吩、氮雜聯伸三苯、氮雜呋啶、氮雜-二苯并噻吩、氮雜-二苯并呋喃及氮雜-二苯并噻吩。該主體可包括金屬錯合物。該主體可為選自由以下組成之群之特定化合物：





調配物：

在本發明之另一態樣，描述一種調配物，其包含包括配位體L之化合物。該調配物可包括一或多種本文中所揭示之選自由以下組成之群之組分：溶劑、主體、電洞注入材料、電洞傳輸材料及電子傳輸層

材料。

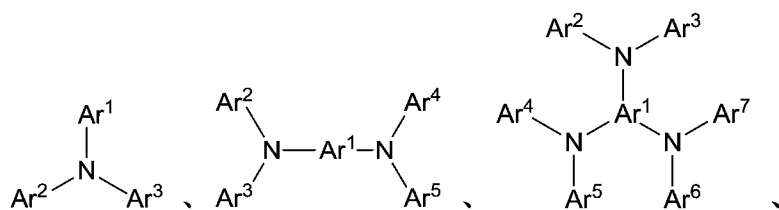
與其他材料之組合

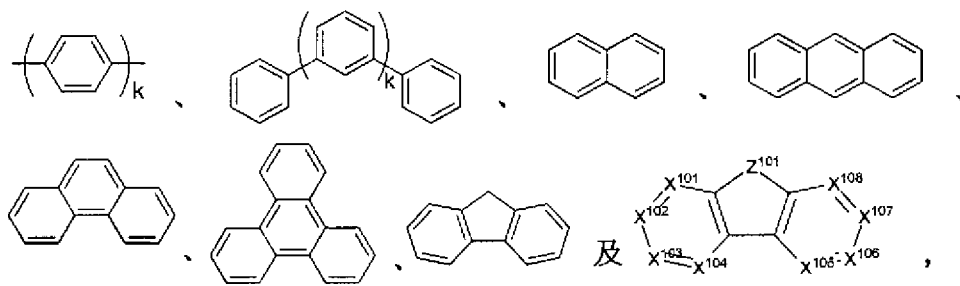
本文描述為可用於有機發光裝置中之具體層之材料可與存在於該裝置中之多種其他材料組合使用。舉例而言，本文所揭示之發射摻雜劑可與多種主體、傳輸層、阻擋層、注入層、電極及其他可能存在之層結合使用。下文描述或提及之材料為可與本文所揭示之化合物組合使用之材料的非限制性實例，且熟習此項技術者可容易地查閱文獻以鑑別可組合使用之其他材料。

HIL/HTL：

本發明中所用之電洞注入/傳輸材料不受特別限制，且可使用任何化合物，只要化合物典型地用作電洞注入/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；芳族胺衍生物；吡啶并吡啶衍生物；含有氟氫之聚合物；具有導電性摻雜劑之聚合物；導電聚合物，諸如PEDOT/PSS；衍生自諸如膦酸及矽烷衍生物之化合物之自組裝單體；金屬氧化物衍生物，諸如 MoO_x ；p型半導體有機化合物，諸如1,4,5,8,9,12-六氮雜聯伸三苯六甲腈；金屬錯合物，及可交聯化合物。

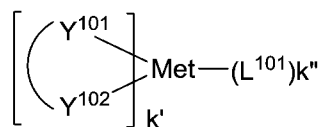
HIL或HTL中所用之芳族胺衍生物之實例包括(但不限於)以下通式結構：





其中 k 為 1 至 20 之整數； X^{101} 至 X^{108} 為 C (包括 CH) 或 N； Z^{101} 為 NAr¹、O 或 S；Ar¹ 具有以上定義之相同基團。

HIL 或 HTL 中所用之金屬錯合物之實例包括(但不限於)以下通式：



其中 Met 為金屬，其可具有大於 40 之原子重量；(Y^{101} - Y^{102}) 為雙齒配位體， Y^{101} 及 Y^{102} 獨立地選自 C、N、O、P 及 S； L^{101} 為輔助性配位體； k' 為 1 至可與金屬連接之最大配位體數之整數值；且 $k'+k''$ 為可與金屬連接之最大配位體數。

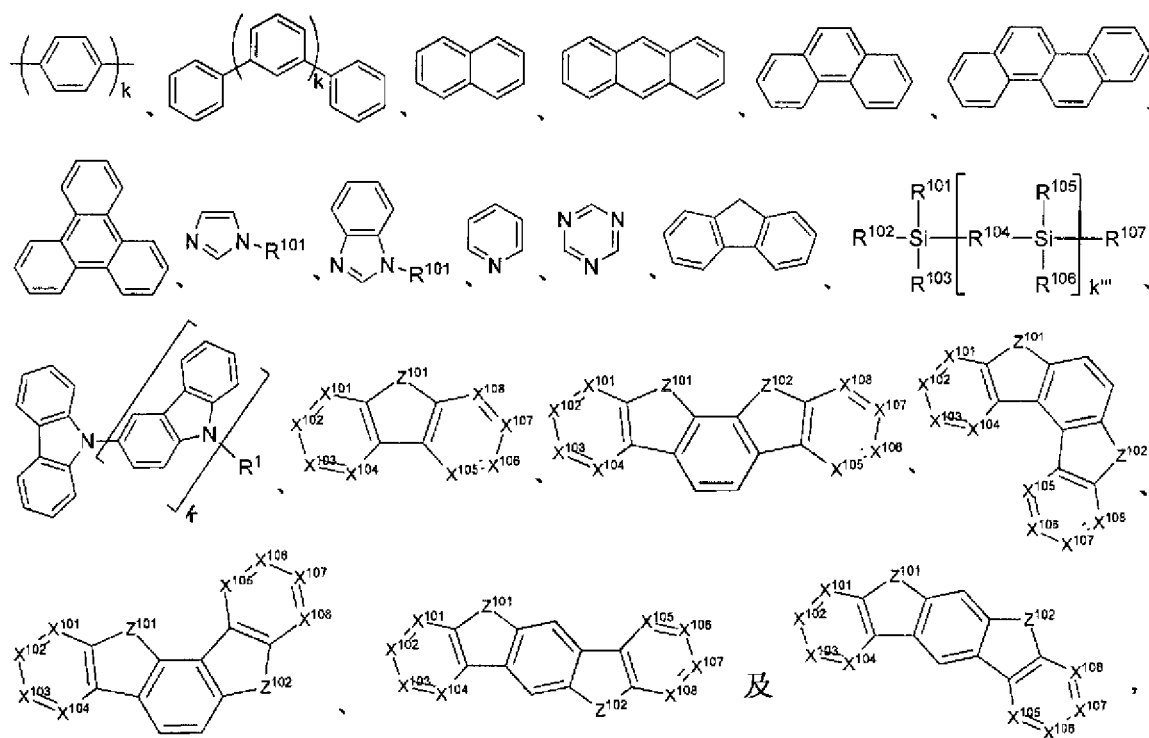
在一個態樣中，(Y^{101} - Y^{102}) 為 2-苯基吡啶衍生物。在另一態樣中，(Y^{101} - Y^{102}) 為碳烯配位體。在另一態樣中，Met 選自 Ir、Pt、Os 及 Zn。在另一態樣中，金屬錯合物具有小於約 0.6 V 之相對於 Fc^+/Fc 對之溶液態最小氧化電位。

主體：

本發明之有機 EL 裝置之發光層較佳至少含有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。主體材料之實例不受特別限制，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之三重態能量即可。雖然下表將較佳用於發射各種顏色之裝置之主體材料加以分類，但可與任何摻雜劑

哌啶并二吡啶；及由2至10個環狀結構單元組成之群，該等結構單元為選自芳族烴環基及芳族雜環基之相同類型或不同類型之基團，且直接或經由氧原子、氮原子、硫原子、矽原子、磷原子、硼原子、鏈結構單元及脂族環基中之至少一者彼此鍵結。其中各基團進一步經選自由以下組成之群之取代基取代：氫、氖、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽烷基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸基、酯基、腈基、異腈基、硫基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合。

在一個態樣中，主體化合物在分子中含有以下基團中之至少一者：



其中 R^{101} 至 R^{107} 獨立地選自由以下組成之群：氫、氖、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽烷基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸基、酯基、腈基、異腈基、硫基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合，當

其為芳基或雜芳基時，其具有與上述Ar類似之定義。k為0至20或1至20之整數；k'''為0至20之整數。X¹⁰¹至X¹⁰⁸選自C (包括CH)或N。

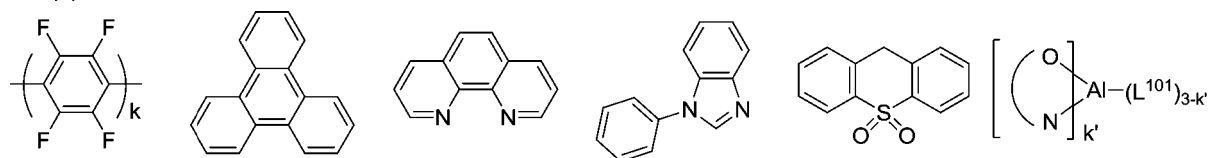
Z¹⁰¹及Z¹⁰²選自NR¹⁰¹、O或S。

HBL：

電洞阻擋層(HBL)可用以減少離開發射層之電洞及/或激子之數目。與缺乏阻擋層之類似裝置相比，此阻擋層在裝置中之存在可產生實質上較高之效率。此外，阻擋層可用以將發射限於OLED之所要區域。

在一個態樣中，HBL中所用之化合物含有用作上述主體之相同分子或相同官能基。

在另一態樣中，HBL中所用之化合物在分子中含有以下基團中之至少一者：

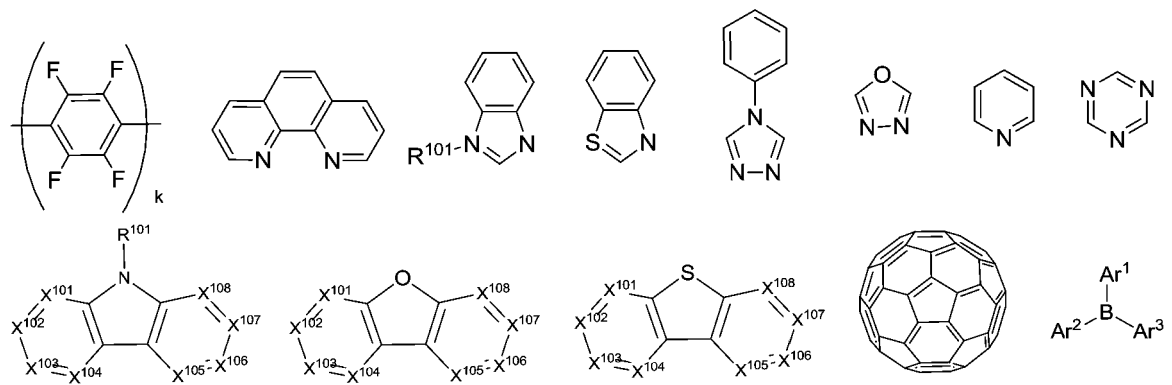


其中k為1至20之整數；L¹⁰¹為另一配位體，k'為1至3之整數。

ETL：

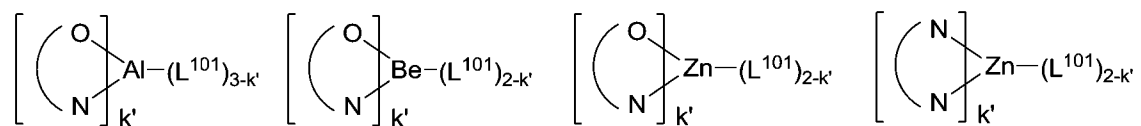
電子傳輸層(ETL)可包括能夠傳輸電子之材料。電子傳輸層可為本質的(未摻雜)或經摻雜的。摻雜可用以增強導電性。ETL材料之實例不受特別限制，且可使用任何金屬錯合物或有機化合物，只要其典型地用以傳輸電子即可。

在一個態樣中，ETL中所用之化合物在分子中含有以下基團中之至少一者：



其中 R^{101} 選自由以下組成之群：氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽烷基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸基、酯基、腈基、異腈基、硫基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合，當其為芳基或雜芳基時，其具有與上述 Ar 類似之定義。 Ar^1 至 Ar^3 具有與上述 Ar 類似之定義。 k 為 1 至 20 之整數。 X^{101} 至 X^{108} 選自 C (包括 CH) 或 N 。

在另一態樣中，ETL 中所用之金屬錯合物含有(但不限於)以下通式：



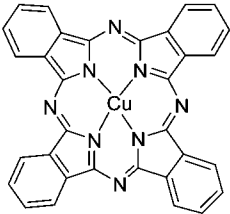
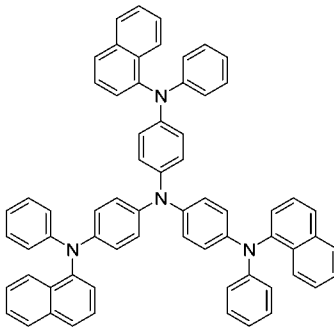
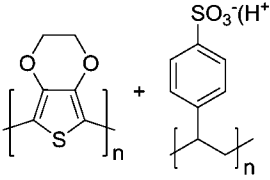
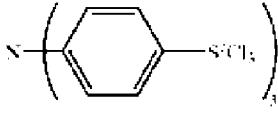
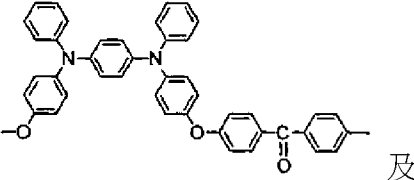
其中 $(O-N)$ 或 $(N-N)$ 為具有與原子 O 、 N 或 N 、 N 配位之金屬之雙齒配位體； L^{101} 為另一配位體； k' 為 1 至可與金屬連接之最大配位體數之整數值。

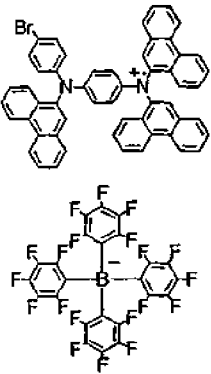
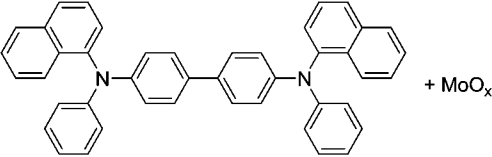
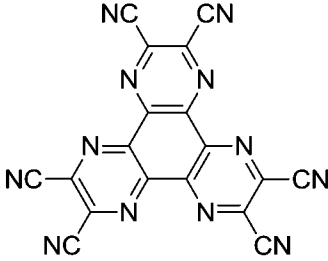
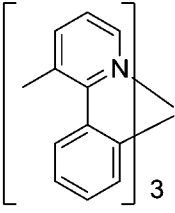
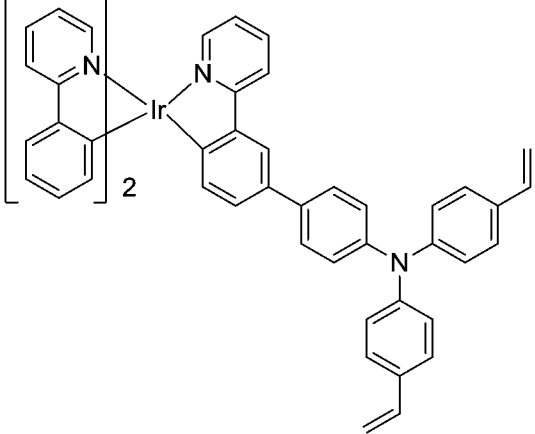
在 OLED 裝置之各層中所用之任何上述化合物中，氫原子可部分或完全氘化。因此，任何具體列出之取代基(諸如(但不限於)甲基、苯基、吡啶基等)涵蓋其非氘化、部分氘化及完全氘化形式。類似地，取代基類別(諸如(但不限於)烷基、芳基、環烷基、雜芳基等)亦涵蓋其非氘化、部分氘化及完全氘化形式。

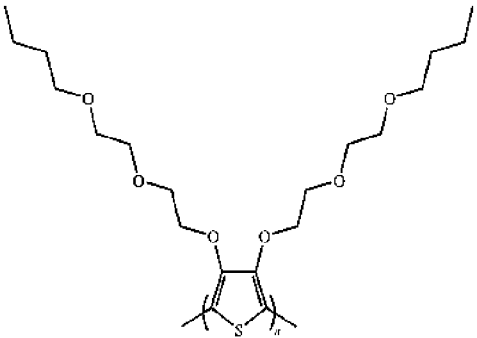
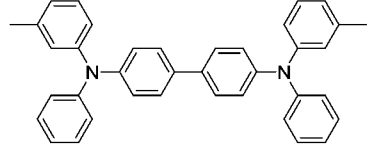
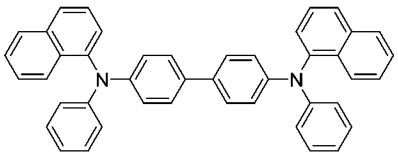
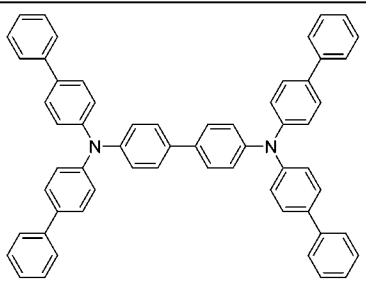
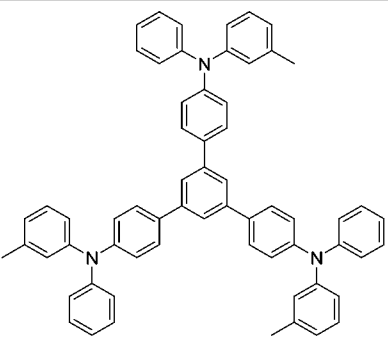
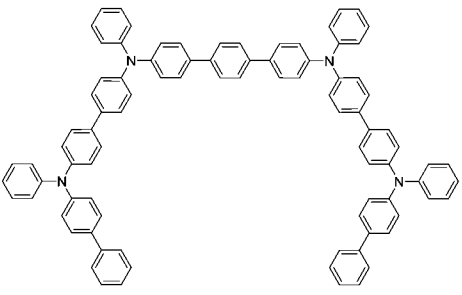
除本文所揭示之材料外及/或與本文所揭示之材料組合，OLED 中

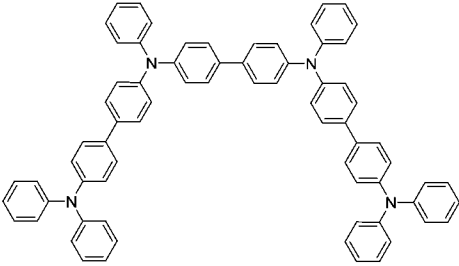
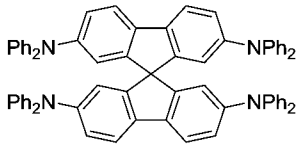
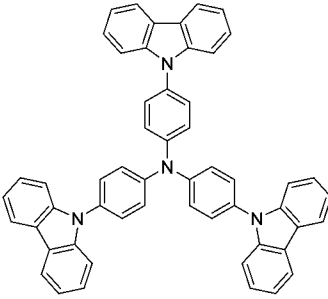
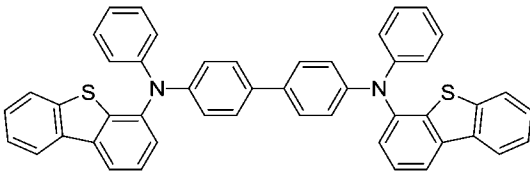
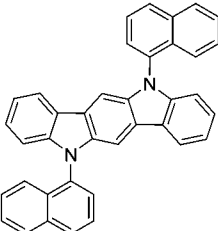
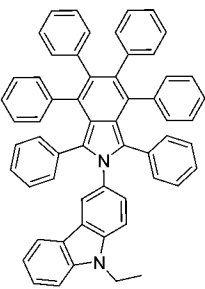
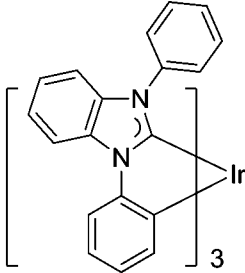
亦可使用許多電洞注入材料、電洞傳輸材料、主體材料、摻雜劑材料、激子/電洞阻擋層材料、電子傳輸材料及電子注入材料。可與本文所揭示之材料組合用於 OLED 中之材料之非限制性實例在下表 A 中列出。表 A 列出材料之非限制性類別、各類別之化合物之非限制性實例及揭示該等材料之參考文獻。

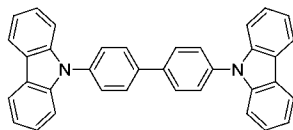
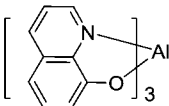
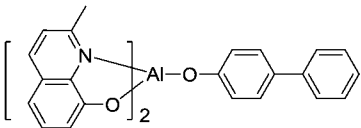
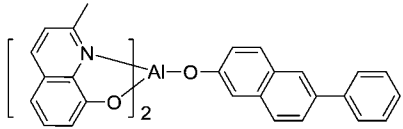
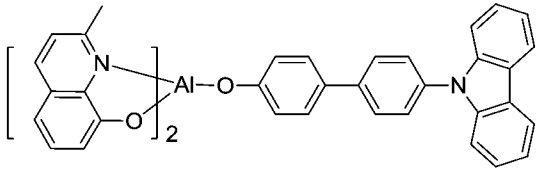
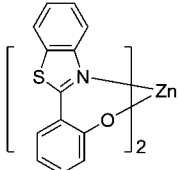
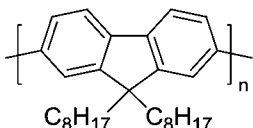
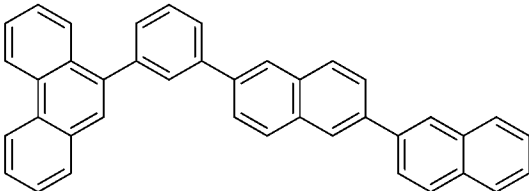
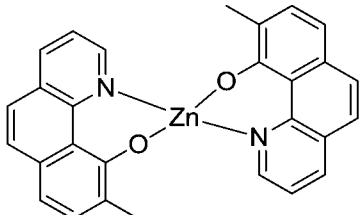
表 A

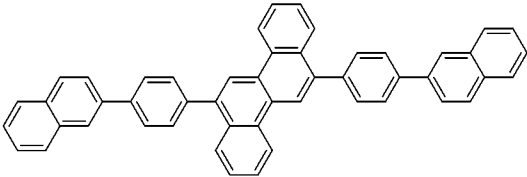
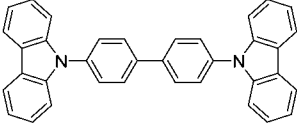
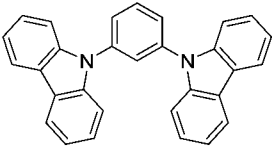
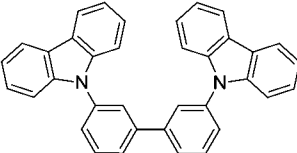
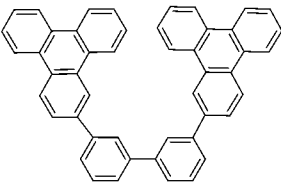
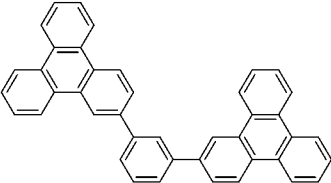
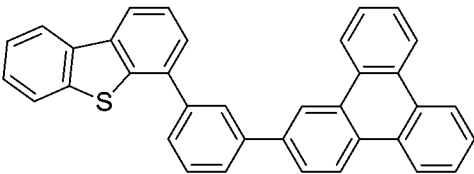
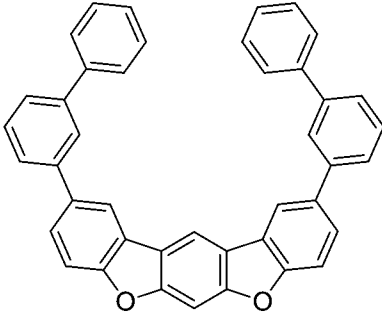
| 材料 | 材料之實例 | 出版物 |
|-----------------------------|---|--|
| 電洞注入材料 | | |
| 酞菁及卟啉化合物 |  | Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996) |
| 星型三芳基胺 |  | J. Lumin. 72-74, 985 (1997) |
| CF _x 氟烴聚合物 | $\left[-\text{CH}_x\text{F}_y - \right]_n$ | Appl. Phys. Lett. 78, 673 (2001) |
| 導電聚合物(例如 PEDOT:PSS、聚苯胺、聚噻吩) |  | Synth. Met. 87, 171 (1997) WO2007002683 |
| 膦酸及矽烷SAM |  | US20030162053 |
| 具有導電性摻雜劑之三芳基胺或聚噻吩聚合物 |  及 | EP1725079A1 |

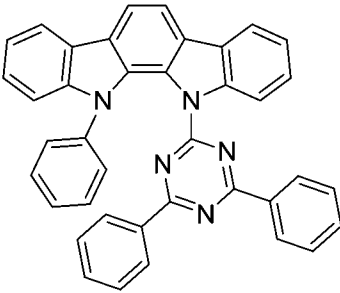
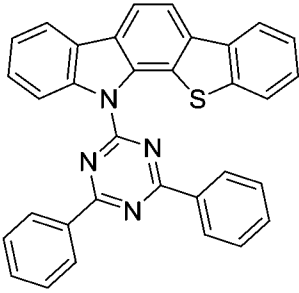
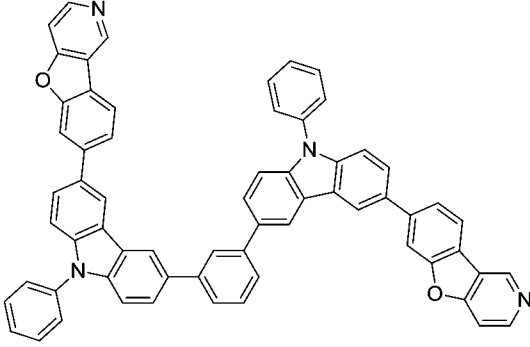
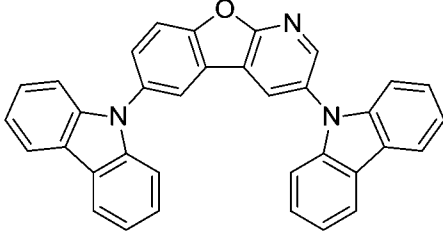
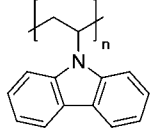
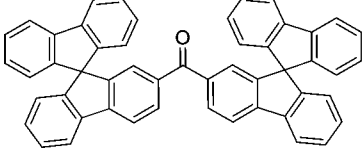
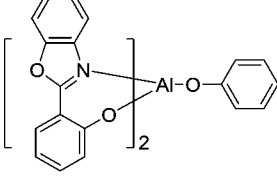
| 材料 | 材料之實例 | 出版物 |
|----------------------------|---|---|
| |  | |
| 具有導電無機化合物(諸如氧化鉬及氧化鎢)之有機化合物 |  | US20050123751 SID Symposium Digest, 37, 923 (2006) WO2009018009 |
| n型半導體有機錯合物 |  | US20020158242 |
| 金屬有機金屬錯合物 |  | US20060240279 |
| 可交聯化合物 |  | US20080220265 |

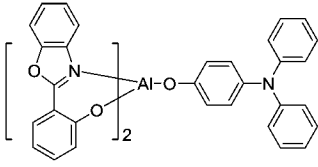
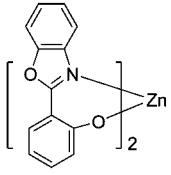
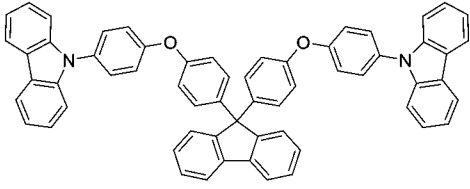
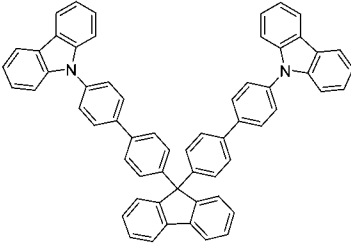
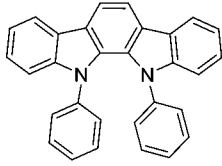
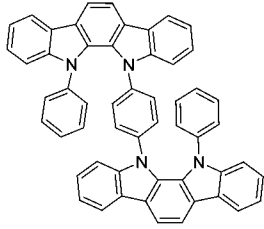
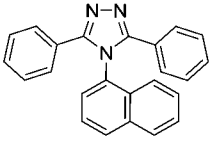
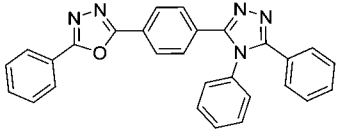
| 材料 | 材料之實例 | 出版物 |
|-----------------------------|---|-------------------------------------|
| 基於聚噻吩之聚合物及共聚物 |  | WO 2011075644 EP2350216 |
| 電洞傳輸材料 | | |
| 三芳基胺(例如 TPD、 α -NPD) |  | Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987) |
| |  | US5061569 |
| |  | EP650955 |
| |  | J. Mater. Chem. 3, 319 (1993) |
| |  | Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007) |

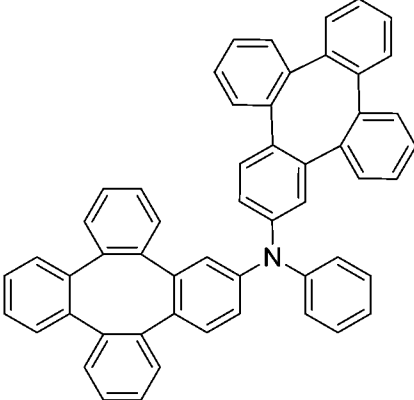
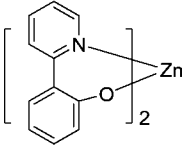
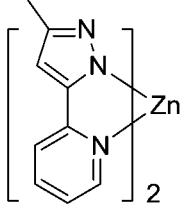
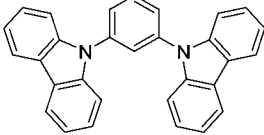
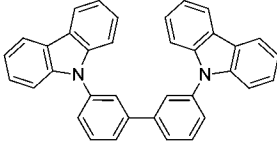
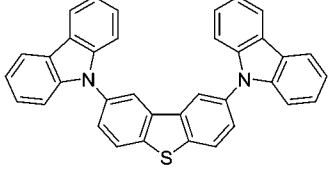
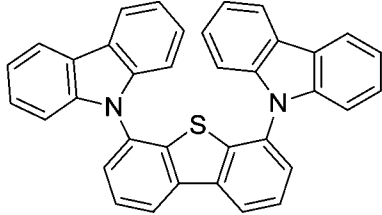
| 材料 | 材料之實例 | 出版物 |
|------------------------|---|---|
| |  | Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007) |
| 在螺萸核心上之三芳基胺 |  | Synth. Met. 91, 209 (1997) |
| 芳基胺咪唑化合物 |  | Adv. Mater. 6, 677 (1994), US20080124572 |
| 具有(二)苯并噻吩/(二)苯并咪唑之三芳基胺 |  | US20070278938 US20080106190 US20110163302 |
| 吡啶并咪唑 |  | Synth. Met. 111, 421 (2000) |
| 異吡啶化合物 |  | Chem. Mater. 15, 3148 (2003) |
| 金屬碳烯錯合物 |  | US20080018221 |

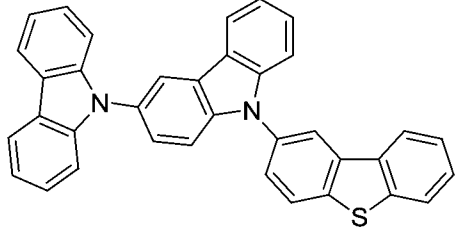
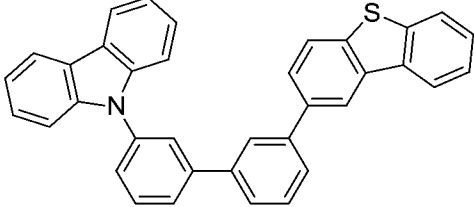
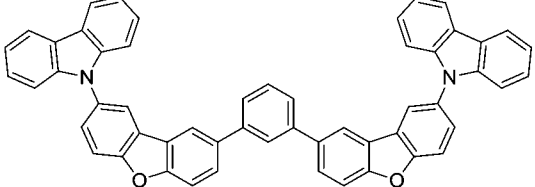
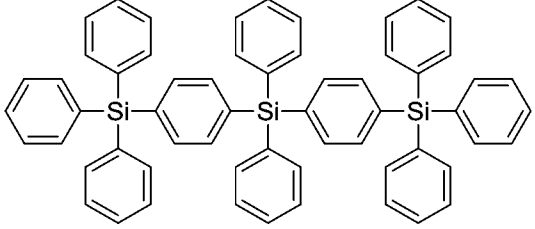
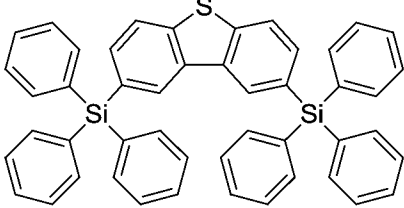
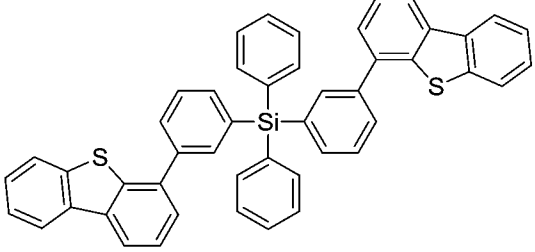
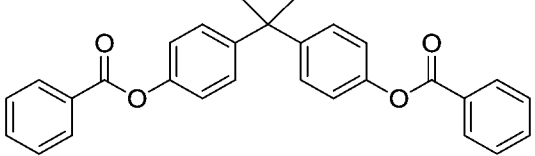
| 材料 | 材料之實例 | 出版物 |
|--------------------------------------|---|--|
| 磷光OLED主體材料 | | |
| 紅色主體 | | |
| 芳基咪唑 |  | Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001) |
| 8-羥基喹啉基金屬(例如 Alq ₃ 、BAIq) |  | Nature 395, 151 (1998) |
| |  | US20060202194 |
| |  | WO2005014551 |
| |  | WO2006072002 |
| 金屬苯氧基苯并噻唑化合物 |  | Appl. Phys. Lett. 90, 123509 (2007) |
| 共軛寡聚物及聚合物(例如聚萘) |  | Org. Electron. 1, 15 (2000) |
| 芳族稠合環 |  | WO2009066779 WO2009066778 WO2009063833 US20090045731 US20090045730 WO2009008311 US20090008605 US20090009065 |
| 鋅錯合物 |  | WO2010056066 |

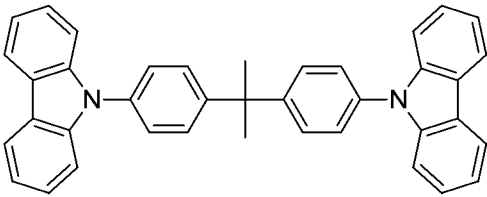
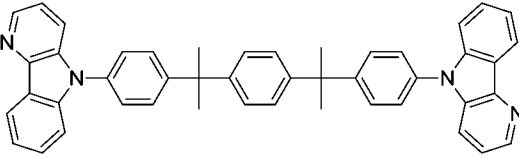
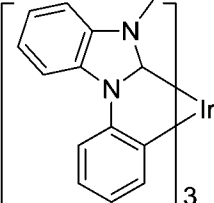
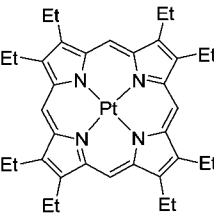
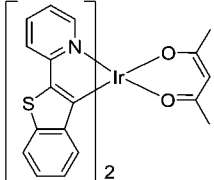
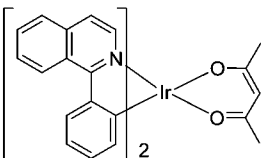
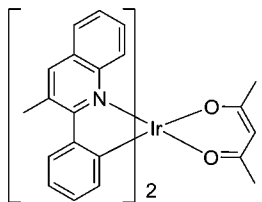
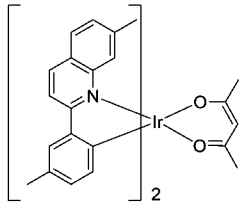
| 材料 | 材料之實例 | 出版物 |
|-------------|---|---|
| 基於蒽之化合物 |  | WO2011086863 |
| 綠色主體 | | |
| 芳基咪唑 |  | Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001) |
| |  | US20030175553 |
| |  | WO2001039234 |
| 芳基聯伸三苯化合物 |  | US20060280965 |
| |  | US20060280965 |
| |  | WO2009021126 |
| 多稠合雜芳基化合物 |  | US20090309488 US20090302743 US20100012931 |
| | | |

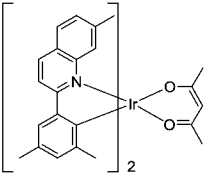
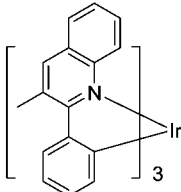
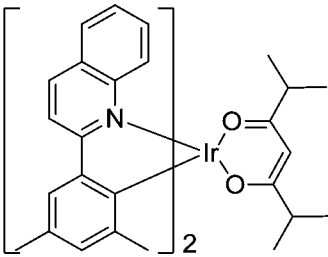
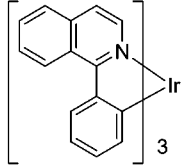
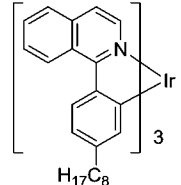
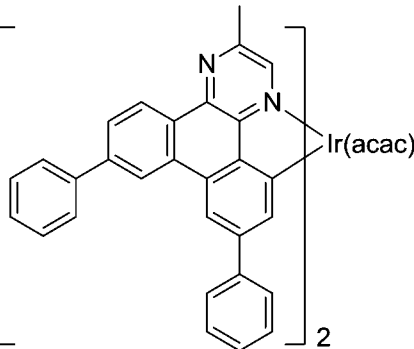
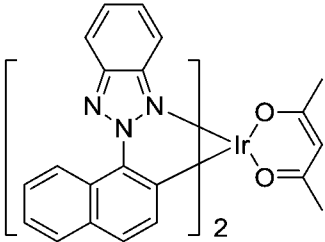
| 材料 | 材料之實例 | 出版物 |
|------------------|---|--------------------------------------|
| 供體受體型分子 |  | WO2008056746 |
| |  | WO2010107244 |
| 氮雜呋啶 /DBT/DBF |  | JP2008074939 |
| |  | US20100187984 |
| 聚合物 (例如 PVK) |  | Appl. Phys. Lett. 77, 2280 (2000) |
| 螺萸化合物 |  | WO2004093207 |
| 金屬苯氧基苯并 噁唑化合物 |  | WO2005089025 |

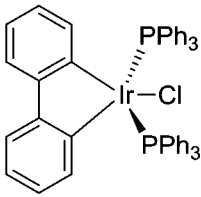
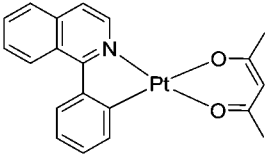
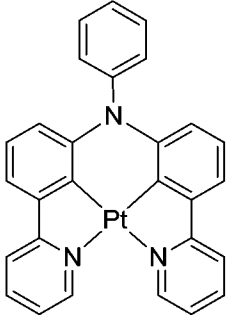
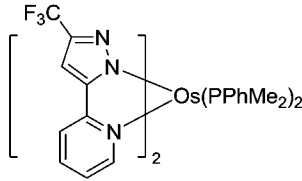
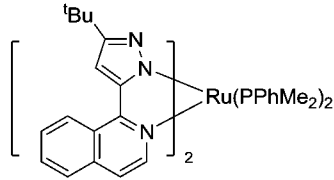
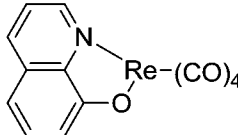
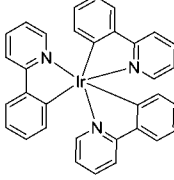
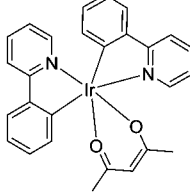
| 材料 | 材料之實例 | 出版物 |
|--------------------|---|--------------------------------|
| |  | WO2006132173 |
| |  | JP200511610 |
| 螺萸-吡啶化合物 |  | JP2007254297 |
| |  | JP2007254297 |
| 吡啶并吡啶 |  | WO2007063796 |
| |  | WO2007063754 |
| 5員環缺電子雜環(例如三唑、噁二唑) |  | J. Appl. Phys. 90, 5048 (2001) |
| |  | WO2004107822 |

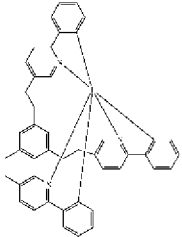
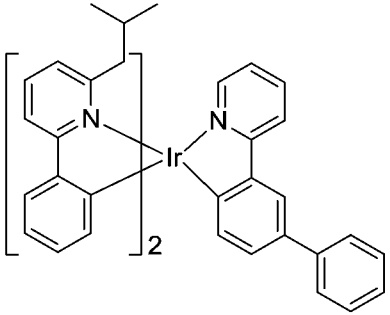
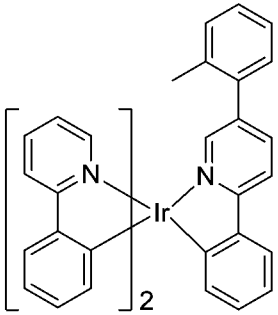
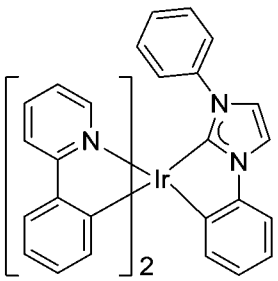
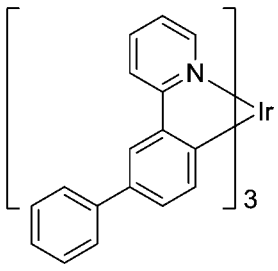
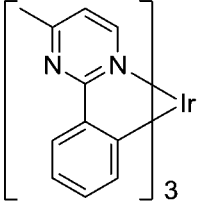
| 材料 | 材料之實例 | 出版物 |
|-------------------------------|---|------------------------------------|
| 聯伸四苯錯合物 |  | US20050112407 |
| 金屬苯氧基吡啶化合物 |  | WO2005030900 |
| 金屬配位錯合物 (例如具有N^N配位體之Zn、Al) |  | US20040137268 US20040137267 |
| 藍色主體 | | |
| 芳基咪唑 |  | Appl. Phys. Lett., 82, 2422 (2003) |
| |  | US20070190359 |
| 二苯并噻吩/二苯并咪唑-咪唑化合物 |  | WO2006114966 US20090167162 |
| |  | US20090167162 |

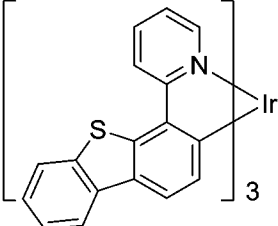
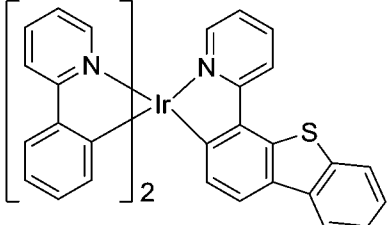
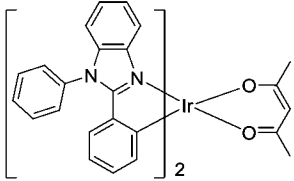
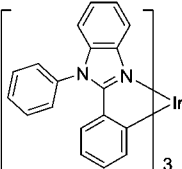
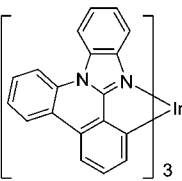
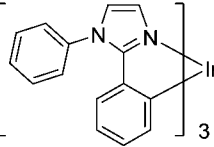
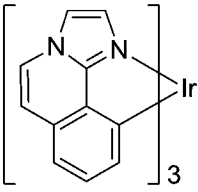
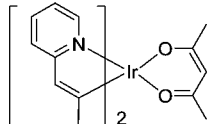
| 材料 | 材料之實例 | 出版物 |
|----------|---|--------------------------------|
| |  | WO2009086028 |
| |  | US20090030202 US20090017330 |
| |  | US20100084966 |
| 矽芳基化合物 |  | US20050238919 |
| |  | WO2009003898 |
| 矽/鎳芳基化合物 |  | EP2034538A |
| 芳基苯甲醯基酯 |  | WO2006100298 |

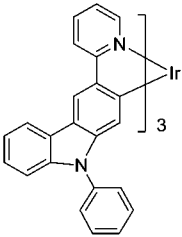
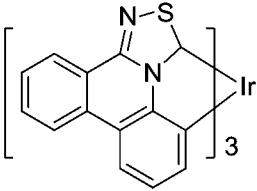
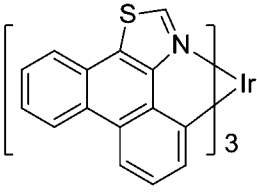
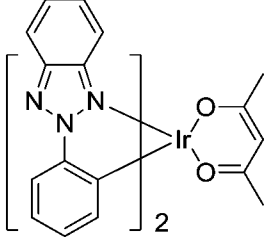
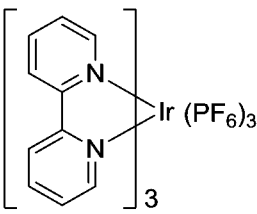
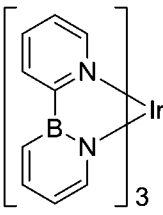
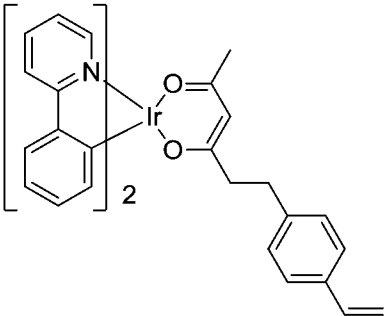
| 材料 | 材料之實例 | 出版物 |
|-----------------|---|-----------------------------------|
| 由非共軛基團鍵聯之咪唑 |  | US20040115476 |
| 氮雜咪唑 |  | US20060121308 |
| 高三重態金屬有機金屬錯合物 |  | US7154114 |
| 磷光摻雜劑 | | |
| 紅色摻雜劑 | | |
| 重金屬卟啉(例如 PtOEP) |  | Nature 395, 151 (1998) |
| 銥(III)有機金屬錯合物 |  | Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001) |
| |  | US20030072964 |
| |  | US20030072964 |
| |  | US20060202194 |

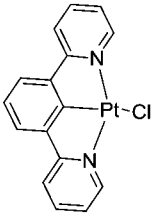
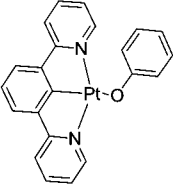
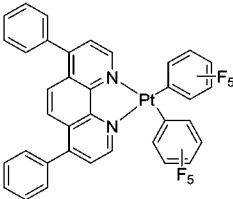
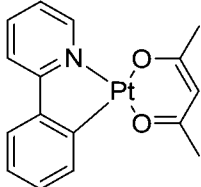
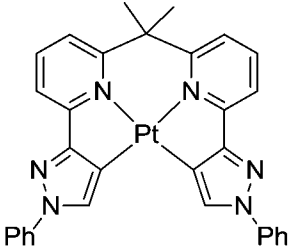
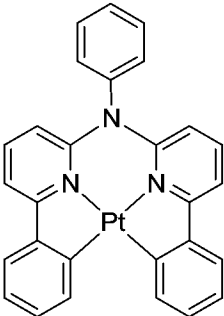
| 材料 | 材料之實例 | 出版物 |
|----|--|--------------------------------|
| |  | US20060202194 |
| |  | US20070087321 |
| |  | US20080261076 US20100090591 |
| |  | US20070087321 |
| |  <p>H₁₇C₈</p> | Adv. Mater. 19, 739 (2007) |
| |  | WO2009100991 |
| |  | WO2008101842 |

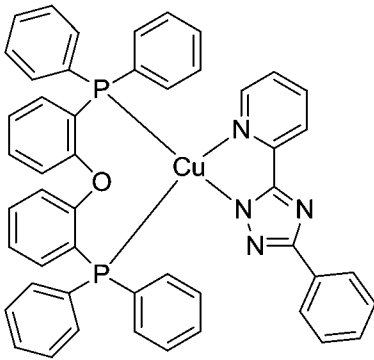
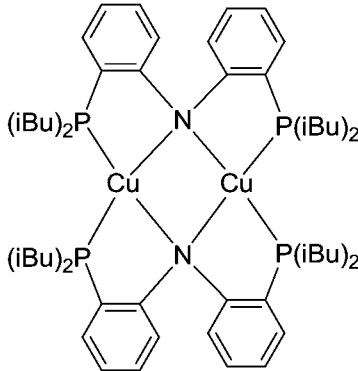
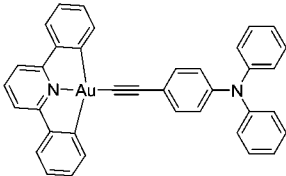
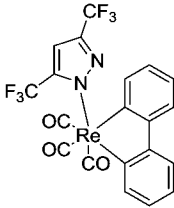
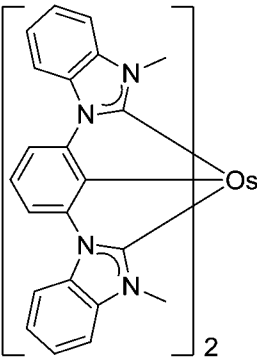
| 材料 | 材料之實例 | 出版物 |
|--------------------|--|------------------------------|
| |  | US7232618 |
| 鉑(II)有機金屬錯合物 |  | WO2003040257 |
| |  | US20070103060 |
| 鐵(III)錯合物 |  | Chem. Mater. 17, 3532 (2005) |
| 鈮(II)錯合物 |  | Adv. Mater. 17, 1059 (2005) |
| 銦(I)、(II)及(III)錯合物 |  | US20050244673 |
| 綠色摻雜劑 | | |
| 銥(III)有機金屬錯合物 |  及其衍生物 | Inorg. Chem. 40, 1704 (2001) |
| |  | US20020034656 |

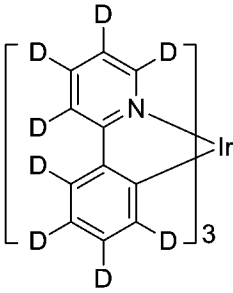
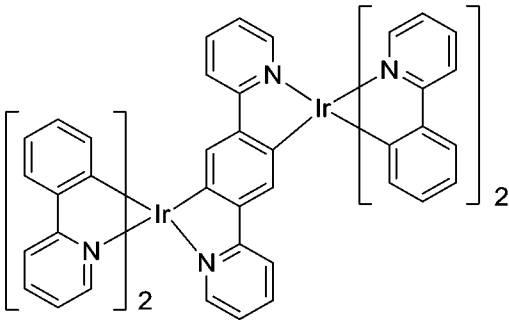
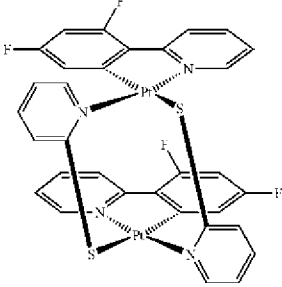
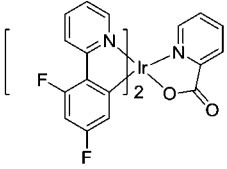
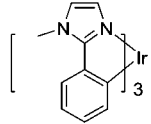
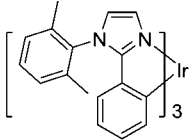
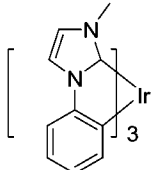
| 材料 | 材料之實例 | 出版物 |
|----|---|---------------|
| |  | US7332232 |
| |  | US20090108737 |
| |  | WO2010028151 |
| |  | EP1841834B |
| |  | US20060127696 |
| |  | US20090039776 |

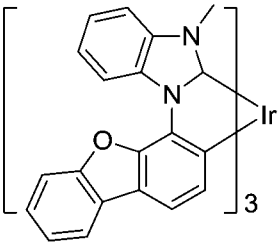
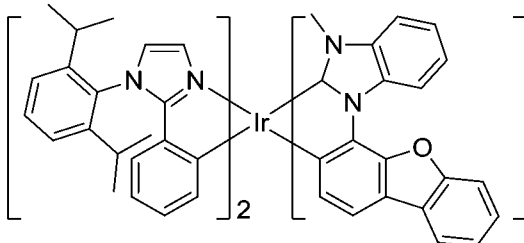
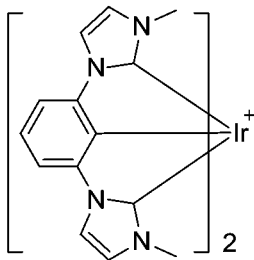
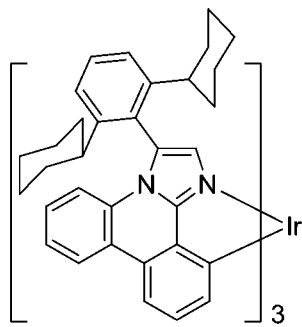
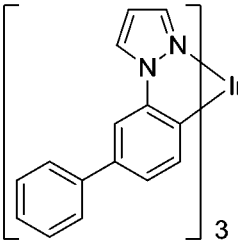
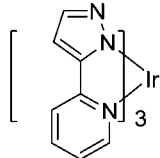
| 材料 | 材料之實例 | 出版物 |
|----|---|--------------------------------|
| |  | US6921915 |
| |  | US20100244004 |
| |  | US6687266 |
| |  | Chem. Mater. 16, 2480 (2004) |
| |  | US20070190359 |
| |  | US 20060008670 JP2007123392 |
| |  | WO2010086089、 WO2011044988 |
| |  | Adv. Mater. 16, 2003 (2004) |

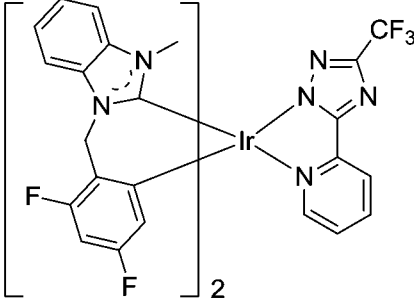
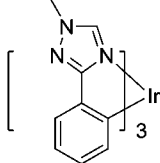
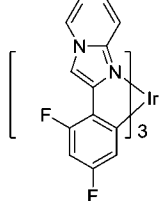
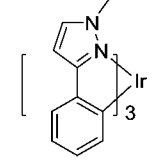
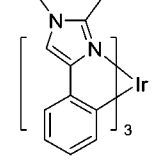
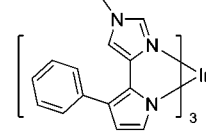
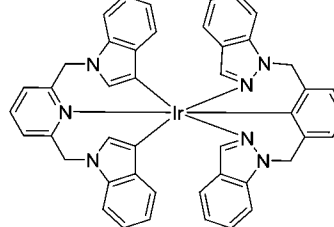
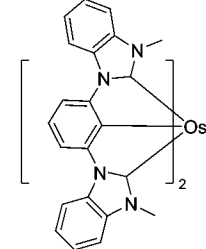
| 材料 | 材料之實例 | 出版物 |
|----------------|---|--------------------------------------|
| |  | Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800 |
| |  | WO2009050290 |
| |  | US20090165846 |
| |  | US20080015355 |
| |  | US20010015432 |
| |  | US20100295032 |
| 聚合金屬有機金屬化合物之單體 |  | US7250226、US7396598 |

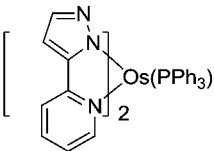
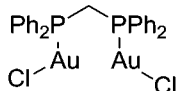
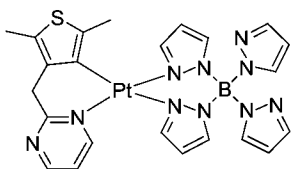
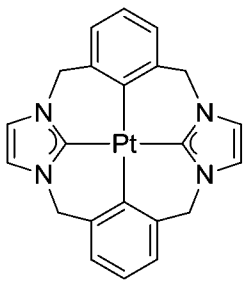
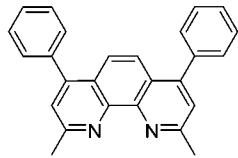
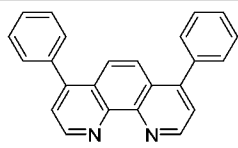
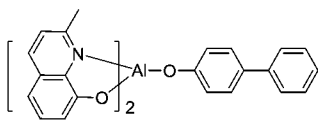
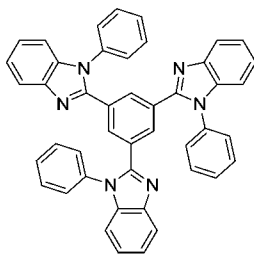
| 材料 | 材料之實例 | 出版物 |
|-----------------------|---|-------------------------------------|
| Pt(II)有機金屬錯合物，包括多齒配位體 |  | Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005) |
| |  | Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005) |
| |  | Chem. Lett. 34, 592 (2005) |
| |  | WO2002015645 |
| |  | US20060263635 |
| |  | US20060182992 US20070103060 |

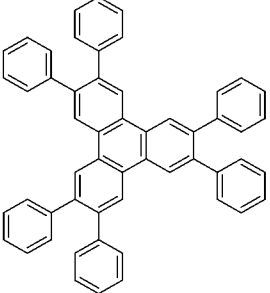
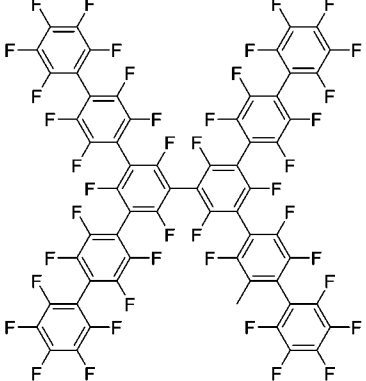
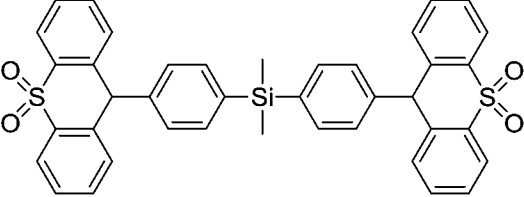
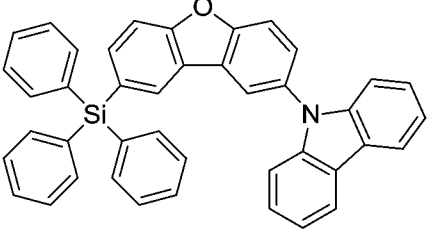
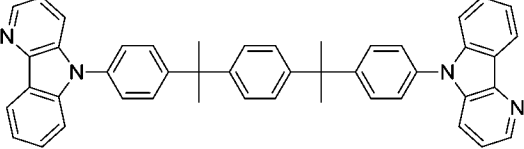
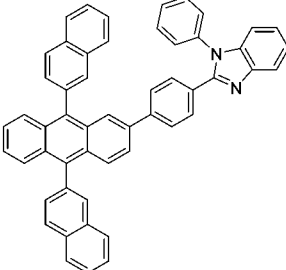
| 材料 | 材料之實例 | 出版物 |
|-----------|---|------------------------------|
| Cu錯合物 |  | WO2009000673 |
| |  | US20070111026 |
| 金錯合物 |  | Chem. Commun. 2906 (2005) |
| 銻(III)錯合物 |  | Inorg. Chem. 42, 1248 (2003) |
| 鐵(II)錯合物 |  | US7279704 |

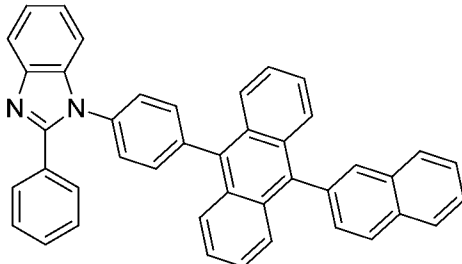
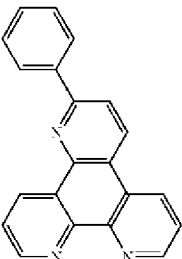
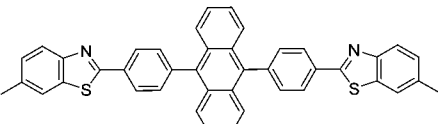
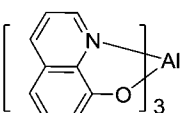
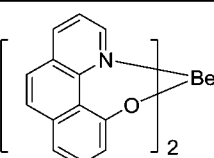
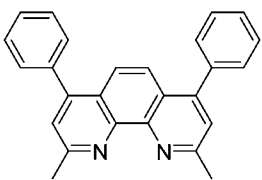
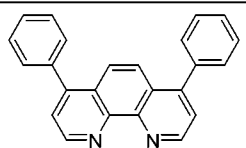
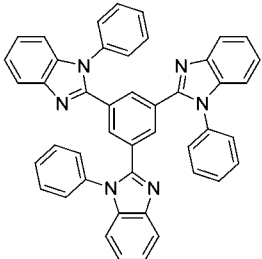
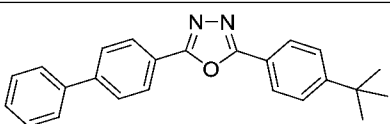
| 材料 | 材料之實例 | 出版物 |
|----------------------|---|--|
| 氘化有機金屬錯合物 |  | US20030138657 |
| 具有兩個或更多個金屬中心之有機金屬錯合物 |  | US20030152802 |
| |  | US7090928 |
| 藍色摻雜劑 | | |
| 銱(III)有機金屬錯合物 |  | WO2002002714 |
| |  | WO2006009024 |
| |  | US20060251923 US20110057559 US20110204333 |
| |  | US7393599 WO2006056418 US20050260441 WO2005019373 |

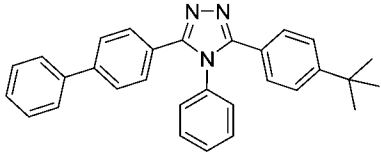
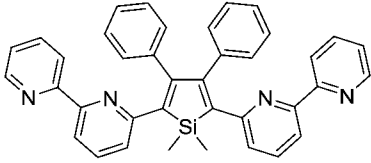
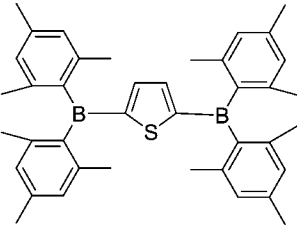
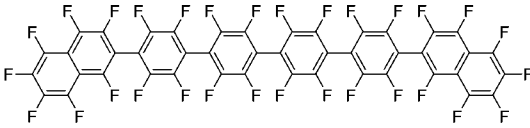
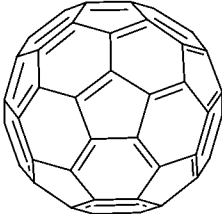
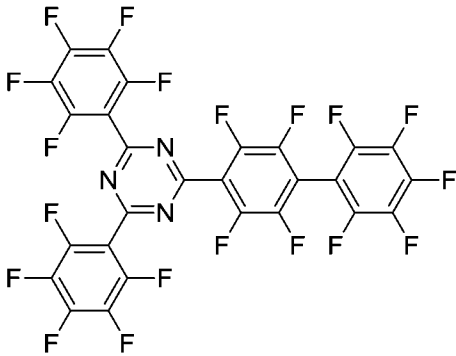
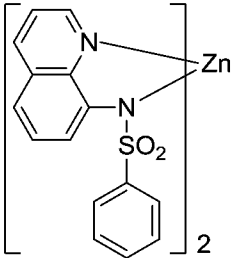
| 材料 | 材料之實例 | 出版物 |
|----|---|---|
| |  | US7534505 |
| |  | WO2011051404 |
| |  | US7445855 |
| |  | US20070190359 US20080297033 US20100148663 |
| |  | US7338722 |
| |  | US20020134984 |

| 材料 | 材料之實例 | 出版物 |
|----------|---|---------------------------------------|
| |  | Angew. Chem. Int. Ed. 47, 4542 (2008) |
| |  | Chem. Mater. 18, 5119 (2006) |
| |  | Inorg. Chem. 46, 4308 (2007) |
| |  | WO2005123873 |
| |  | WO2005123873 |
| |  | WO2007004380 |
| |  | WO2006082742 |
| 鐵(II)錯合物 |  | US7279704 |

| 材料 | 材料之實例 | 出版物 |
|---------------------------------------|---|-----------------------------------|
| |  | Organometallics 23, 3745 (2004) |
| 金錯合物 |  | Appl. Phys. Lett. 74, 1361 (1999) |
| 鉑(II)錯合物 |  | WO2006098120 WO2006103874 |
| 具有至少一個金屬-碳烯鍵之Pt四齒錯合物 |  | US7655323 |
| 激子/電洞阻擋層材料 | | |
| 浴 銅 靈 (Bathocuprine) 化合物(例如BCP、BPhen) |  | Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999) |
| |  | Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001) |
| 8-羥基喹啉基金屬(例如BAIq) |  | Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002) |
| 5員環缺電子雜環，諸如三唑、噁二唑、咪唑、苯并咪唑 |  | Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002) |

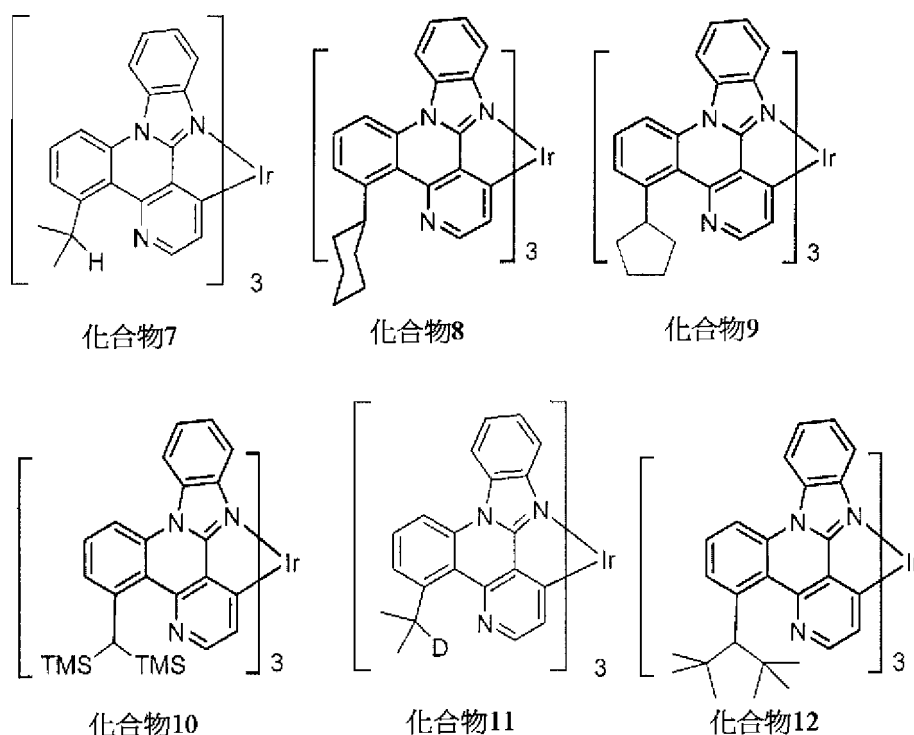
| 材料 | 材料之實例 | 出版物 |
|---------------------|---|----------------------------------|
| 聯伸三苯化合物 |  | US20050025993 |
| 氟化芳族化合物 |  | Appl. Phys. Lett. 79, 156 (2001) |
| 吩噻嗪-S-氧化物 |  | WO2008132085 |
| 甲矽烷基化五員氮、氧、硫或磷二苯并雜環 |  | WO2010079051 |
| 氮雜咪唑 |  | US20060121308 |
| 電子傳輸材料 | | |
| 蔥-苯并咪唑化合物 |  | WO2003060956 |

| 材料 | 材料之實例 | 出版物 |
|--|---|---|
| |  | US20090179554 |
| 氮雜聯伸三苯衍生物 |  | US20090115316 |
| 蔥-苯并噻唑化合物 |  | Appl. Phys. Lett. 89, 063504 (2006) |
| 8-羥基喹啉基金屬 (例如 Alq ₃ 、Zrq ₄) |  | Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987) US7230107 |
| 羥基苯并喹啉基金屬 |  | Chem. Lett. 5, 905 (1993) |
| 浴銅靈化合物， 諸如 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) |

| 材料 | 材料之實例 | 出版物 |
|---------------|---|--------------------------------------|
| |  | Jpn. J. Apply. Phys. 32, L917 (1993) |
| 矽羅(Silole)化合物 |  | Org. Electron. 4, 113 (2003) |
| 芳基硼烷化合物 |  | J. Am. Chem. Soc. 120, 9714 (1998) |
| 氟化芳族化合物 |  | J. Am. Chem. Soc. 122, 1832 (2000) |
| 富勒烯(例如C60) |  | US20090101870 |
| 三嗪錯合物 |  | US20040036077 |
| Zn (N^N)錯合物 |  | US6528187 |

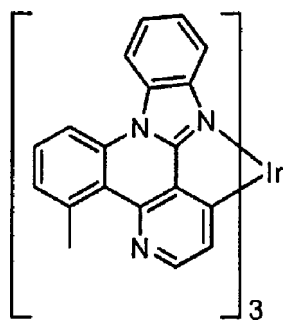
實驗

含有分子內氫鍵之本發明化合物之非限制性實例包括：



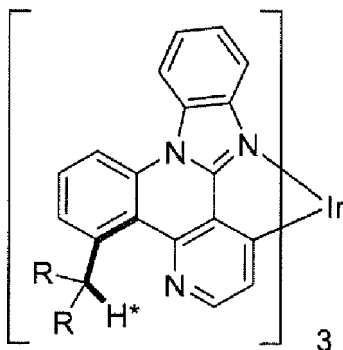
此等錯合物已經設計以將質子安置得緊密接近氮之孤電子對以便形成靜態分子內氫鍵。此相互作用之分光光度特徵標誌亦可在室溫溶液中與77K相比不尋常之三重態發射藍移中觀測到。

針對分子內氫鍵事件之計算證據，化合物7之最小化幾何結構展示於圖5中。為清楚起見已移除兩個配位體。可看出，H*略高於氮之孤電子對之平面，C-C-C-H二面角為 31.6° 且H*-N距離為 2.15 \AA 。儘管不希望受任何具體理論束縛，但假設質子與未配位之氮之接近性由異丙基上之甲基取代基與APBI上之環系統之間的空間排斥引起。此假設藉由針對經甲基取代之化合物13(圖6)比較而得到支持，其中未觀測到直接N-H*相互作用，且甲基上之質子指向物理上儘可能遠離氮孤電子對。



化合物13

在此情況下，C-C-C-H二面角為 61.8° ，且N-H*鍵距離為 2.52 \AA 。化合物8及化合物9之最小化幾何結構展示與化合物7類似之N-H*相互作用。化合物8之C-C-C-H二面角及N-H*鍵距離分別為 34.7° 及 2.16 \AA 。所關注之C-C-C-H二面角突出顯示如下：



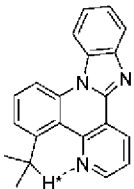
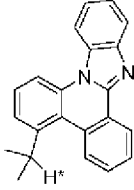
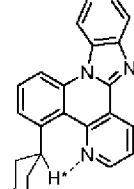
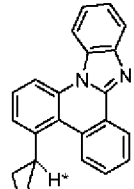
C-C-C-H二面角

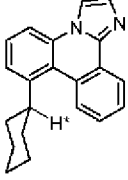
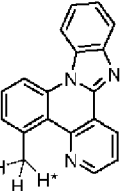
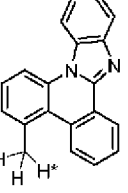
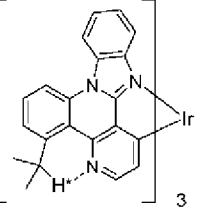
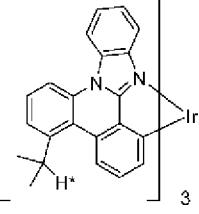
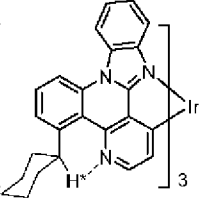
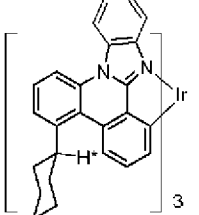
與未配位之氮之孤電子對的靜態分子內氫鍵之實驗證據可在自由配位體及銱錯合物兩者之 ^1H NMR中觀測到。為參考，化合物13之配位體之甲基質子在 CD_2Cl_2 中量測為在 3.26 ppm 下。相比之下，化合物7及8之配位體中之H*質子分別顯著低場移位至 5.6 ppm 及 5.2 ppm ，如圖7及圖8中所示。在環金屬化至銱(III)之後觀測到類似低場移位，如錯合物7在 CD_2Cl_2 及 DMSO-d_6 (分別圖9及10)中之 ^1H NMR光譜展示，化學位移無關於溶劑極性為 5.9 ppm 。此低場移位為充分理解之氫鍵誘導之質子去屏蔽現象的結果，指示分子內氫鍵相互作用。

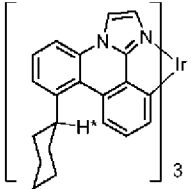
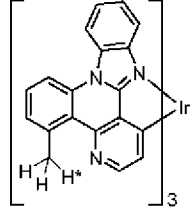
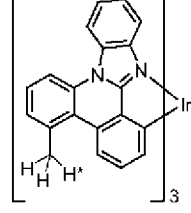
亦對化合物7、化合物8及化合物13之配位體及其相應化合物與

比較實例1至8一起，計算H*之¹H NMR化學位移。在高斯(Gaussian)軟件包上使用B3LYP/6-31g*函數及基集進行計算。計算值非常密切地匹配實驗值。分子內H鍵之另一個證據藉由將H*之計算化學位移與其中分子內H鍵為不可用之比較實例1-8比較而可見。在所有此等情況下，C-H*--N類似物中之H*之NMR化學位移與其C-H*--C類似物相比均顯著低場移位，差值在1.4至2.1 ppm範圍內或基於C-H*--C類似物為37%至50%(表1)。

表1：H*之實驗及計算化學位移

| 化合物結構 | H*之實驗化學位移(ppm) C-H*--N 相較於具有類似結構 之C-H*--C 之差值(ppm)及變化 百分比 | H*之計算化學位移(ppm) C-H*--N 相較於具有類似結構 之C-H*--C 之差值(ppm)及變化 百分比 |
|---|--|--|
|  化合物7之配位體 | 5.59 | 5.5 1.5, 37.5%(相較於比較實例1) |
|  比較實例1 | | 4.0 |
|  化合物8之配位體 | 5.11 1.43, 38.9%(相較於比較實例4) | 5.2 1.5, 40.5%(相較於比較實例2) 1.5, 40.5%(相較於比較實例4) |
|  比較實例2 | | 3.7 |

| | | |
|--|-------------------------------|---|
|  比較實例4 | 3.68 | 3.7 |
|  化合物13之配位體 | 3.24 | 3.1 0.2, 6.9%(相較於比較實例3) |
|  比較實例3 | | 2.9 |
|  化合物7 | 5.96(對於經式 ^a) | 6.3 2.1, 50%(相較於比較實例6) |
|  比較實例6 | | 4.2 |
|  化合物8 | 5.45 1.56, 40.1%(相較於比較實例5) | 6.0 2.0, 50%(相較於比較實例7) 2.0, 50%(相較於比較實例5) |
|  比較實例7 | | 4.0 |

| | | |
|--|------|---------------------------|
|  <p>比較實例5</p> | 3.89 | 4.0 |
|  <p>化合物13</p> | 3.35 | 3.6 0.5, 16%(相較於比較實例8) |
|  <p>比較實例8</p> | | 3.1 |

^a：關於Ir錯合物之表中所示之所有資料均基於面式異構體，除此一個以外。

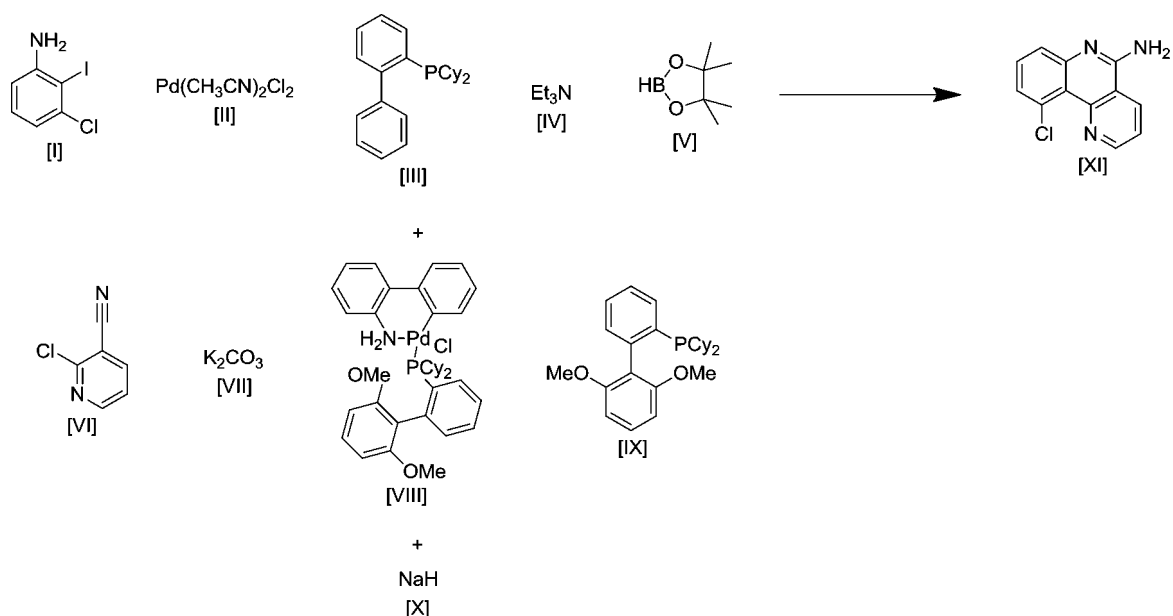
H鍵相互作用之另一個證據可見於化合物7之發射光譜之特徵中。圖11展示化合物7在2-甲基四氫呋喃(2-MeTHF)溶劑中在室溫及77 K下之發射光譜。發現室溫發射相對於77 K顯著藍移，不同於已量測之任何其他Ir(APBI)₃錯合物。儘管不希望受任何具體理論束縛，但假設此藍移可歸因於拉電子效應，其降低共價連接環上之電子密度，由此使發射光譜藍移。儘管不希望受任何具體理論束縛，但此效應在室溫下更顯著之事實暗示H與N原子之間的在77 K下凍結之振動相互作用。出於比較目的，化合物13之光譜展示於圖12中。此化合物展示出藍移，因為該分子在77K下僵化，為大多數磷光錯合物之典型特徵。

合成例示性配位體及錯合物：

合成化合物7：

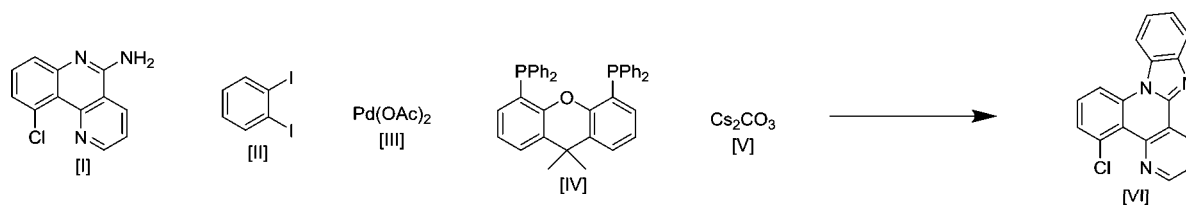
合成10-氯苯并[h][1,6]噻啶-5-胺：

第 91 頁(發明說明書)



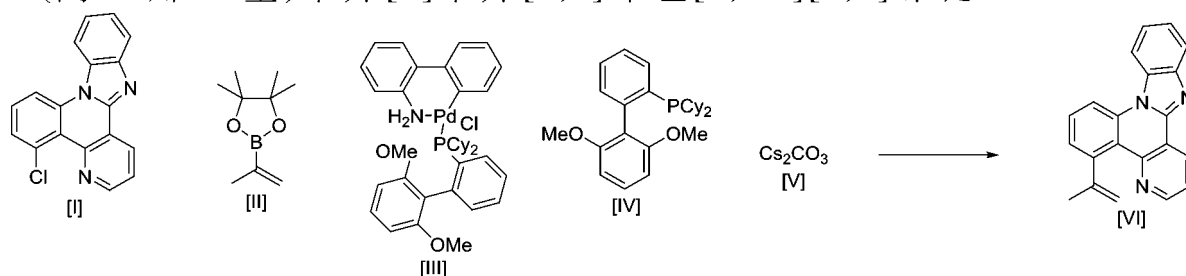
將3-氯-2-碘苯胺(9.60 g, 37.9 mmol)、CyJohnPhos (0.506 g, 1.443 mmol)及Pd(CH₃CN)₂Cl₂ (0.187 g, 0.722 mmol)之混合物溶解於二噁烷(80 ml)中。經由注射器依序添加三乙胺(15.09 ml, 108 mmol)及4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜硼雜環戊烷(11.00 ml, 76 mmol)至溶液中。使反應物回流4小時。將反應物冷卻至室溫，且添加2-氯菸鹼腈(5 g, 36.1 mmol)、S-Phos Pd G2 (0.520 g, 0.722 mmol)、S-Phos (0.296 g, 0.722 mmol)及碳酸鉀(9.97 g, 72.2 mmol)之固體混合物至反應混合物中，緊接著添加二噁烷(20 ml)及水(20 ml)，且將反應物加熱至85°C 隔夜。移除二噁烷，且將粗產物用二氯甲烷(DCM)萃取。將有機部分蒸發以提供油性產物。將產物溶解於THF (80 mL)中，且在0°C下直接添加氫化鈉(2.165 g, 54.1 mmol)，且攪拌25分鐘。將反應物用鹽水(約150 mL)淬滅。在蒸發THF之後，添加己烷及乙醚(約1:2，總計約30 mL)至懸浮液中，然後將其攪拌約3分鐘。將固體藉由過濾收集且用乙醚洗滌，得到粗10-氯苯并[h][1,6]吡啶-5-胺，其不經進一步純化即直接用於下一步驟中(60%產率)。

合成5-氯苯并[h]苯并[4,5]咪唑[2,1-f][1,6]吡啶：



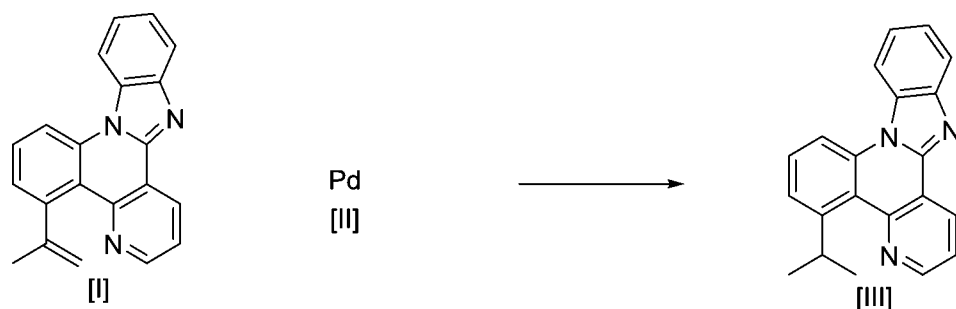
將10-氯苯并[h][1,6]喹啉-5-胺(3.11 g, 13.54 mmol)、二乙醯氧基鈰(0.152 g, 0.677 mmol)、Xantphos (0.392 g, 0.677 mmol)及碳酸鈰(17.65 g, 54.2 mmol)之混合物抽真空，且用氮氣回填數次，且添加1,2-二碘苯(1.947 ml, 14.90 mmol)及甲苯(70 ml)至溶液中。使反應物回流3小時。將產物藉由在矽膠(DCM/MeOH=20/1)上管柱層析而純化。將產物用乙醚洗滌(52%產率)。

合成5-(丙-1-烯-2-基)苯并[h]苯并[4,5]咪唑[2,1-f][1,6]喹啉：



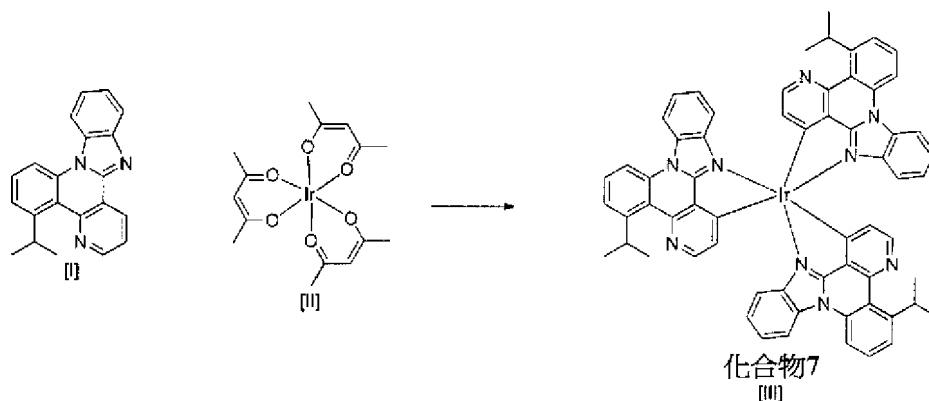
將5-氯苯并[h]苯并[4,5]咪唑[2,1-f][1,6]喹啉(1 g, 3.29 mmol)、SPhos Pd G2 (0.237 g, 0.329 mmol)、SPhos (0.135 g, 0.329 mmol)及碳酸鈰(0.536 g, 1.646 mmol)之混合物抽真空，且用氮氣回填數次。添加甲苯(45 ml)、水(15 ml)及4,4,5,5-四甲基-2-(丙-1-烯-2-基)-1,3,2-二氧雜硼雜環戊烷(1.257 ml, 6.58 mmol)，且在回流下加熱隔夜。將反應混合物塗佈在矽藻土上，且在矽膠(DCM/EtOAc/庚烷=6/1/2)上色譜分析(50%產率)。

合成5-異丙基苯并[h]苯并[4,5]咪唑[2,1-f][1,6]喹啉：



將5-(丙-1-烯-2-基)苯并[h]苯并[4,5]咪唑[2,1-f][1,6]啞啞(1.05 g, 3.39 mmol)溶解於乙酸乙酯(60 ml)中，且添加乙醇(50 ml)及鈀(0.361 g, 0.339 mmol)。將反應混合物抽真空，且用氫氣球回填三次，且在室溫下攪拌隔夜。將反應物通過矽藻土過濾，且將溶劑蒸發。將固體用乙醚及己烷(約1:2)洗滌，得到純產物(99%產率)。

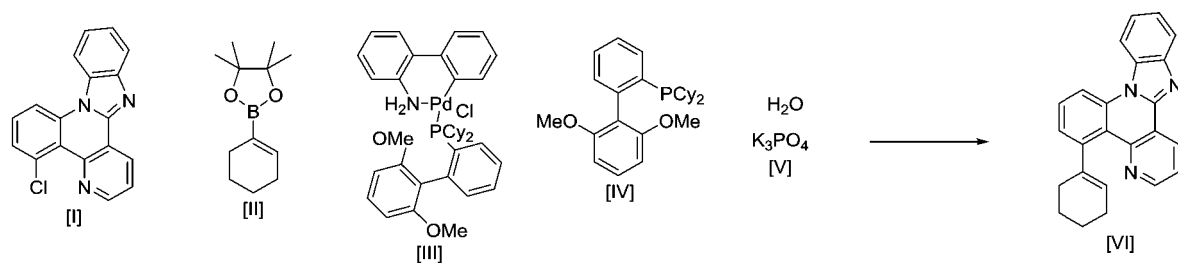
合成化合物7：



將5-異丙基苯并[h]苯并[4,5]咪唑[2,1-f][1,6]啞啞(900 mg, 2.89 mmol)、 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ (283 mg, 0.578 mmol)及十五烷(2 mL)組合於舒倫克管(Schlenk tube)中，且將管抽真空，且用 N_2 回填三次。將管加熱至 290°C 後持續2天。將粗產物藉由在氧化鋁(100 g, 用10% H_2O 去活化， $\text{DCM}/\text{Hep}=3/2$)上管柱層析而純化。將產物在矽膠管柱(DCM)上進一步純化，得到化合物7 (15.4%)。

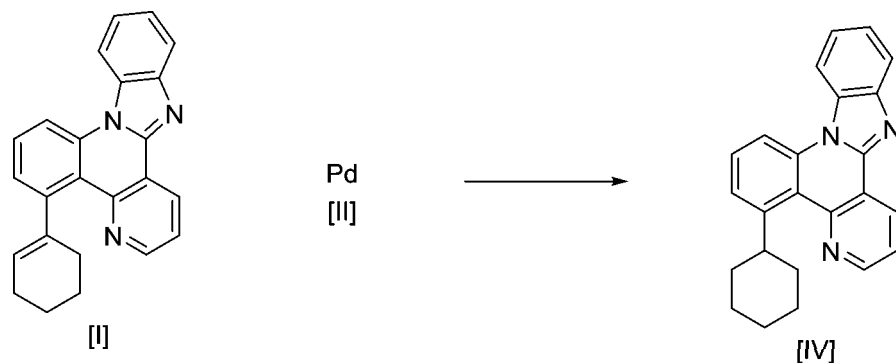
合成化合物8：

合成5-(環己-1-烯-1-基)苯并[h]苯并[4,5]咪唑[2,1-f][1,6]啞啞：



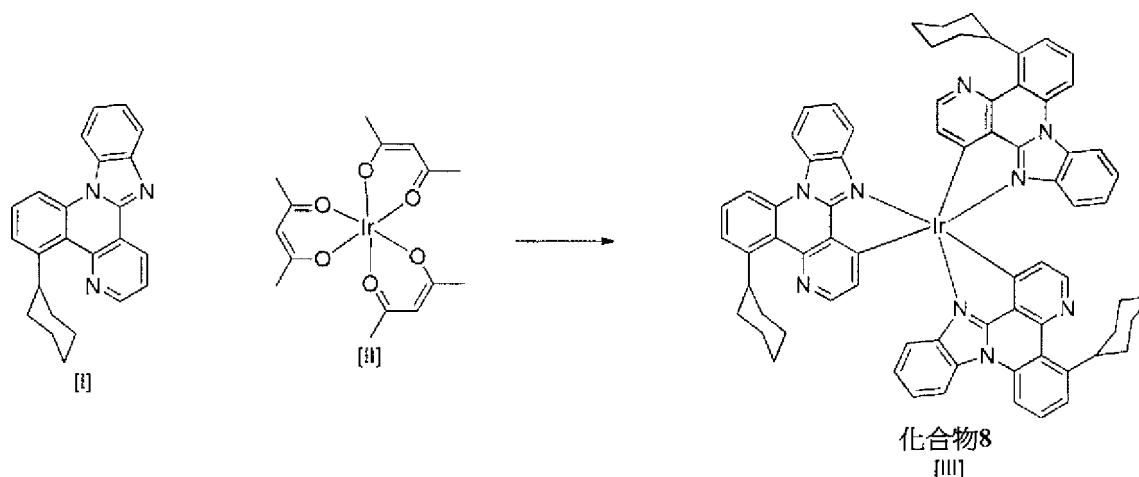
將 5-氯苯并[h]苯并[4,5]咪唑[2,1-f][1,6]喹啉 (2.13 g, 7.01 mmol)、SPhos Pd G2 (0.505 g, 0.701 mmol)、SPhos (0.288 g, 0.701 mmol)及磷酸鉀單水合物(4.84 g, 21.04 mmol)之混合物抽真空，且用氫氣回填數次。添加甲苯(75 ml)、水(25 ml)及2-(環己-1-烯-1-基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜硼雜環戊烷(2.292 ml, 10.52 mmol)，且在回流下加熱隔夜。將反應物用DCM及鹽水萃取，且藉由在矽膠(EA/Hep=1/3)上管柱層析而純化(75%產率)。

合成化合物8之配位體：



將5-(環己-1-烯-1-基)苯并[h]苯并[4,5]咪唑[2,1-f][1,6]喹啉(1.59 g, 4.55 mmol)溶解於乙酸乙酯(90 ml)中，且添加乙醇(70 ml)及鈣(0.484 g, 0.455 mmol)。將反應混合物抽真空，且用氫氣球回填三次，且在室溫下攪拌3天。將反應物通過矽藻土過濾，且蒸發。將產物藉由在矽膠上用純EA進行管柱層析而純化(54%產率)。

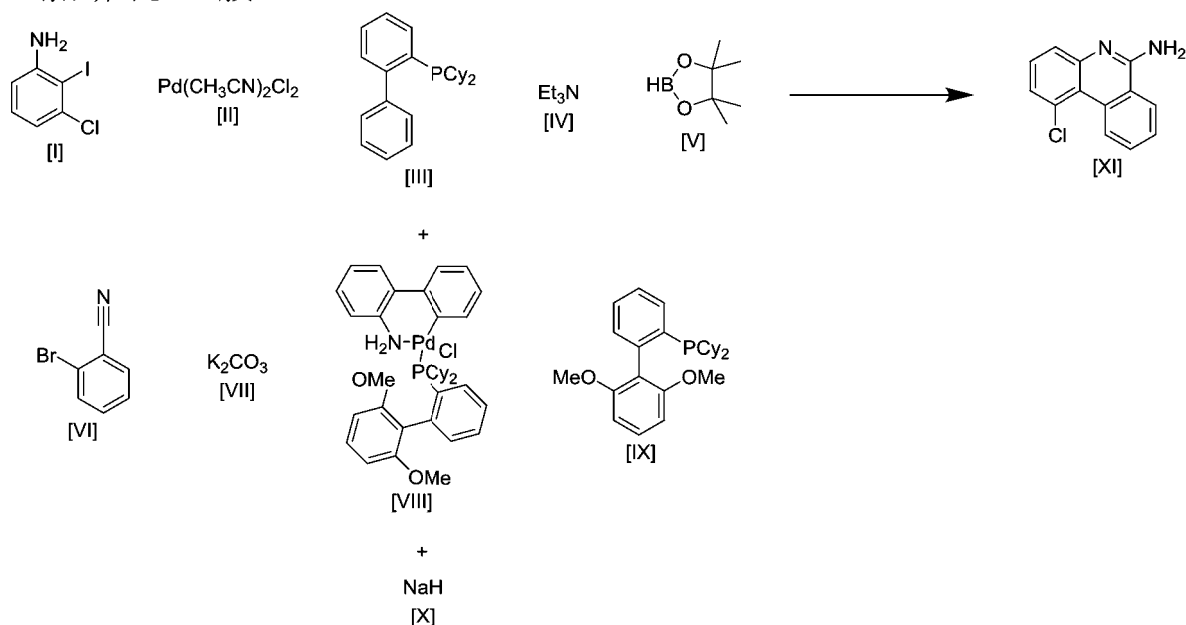
合成化合物8：



添加5-環己基苯并[h]苯并[4,5]咪唑[2,1-f][1,6]嗟啶(1 g, 2.85 mmol)、 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ (279 mg, 0.569 mmol)及十五烷(4 mL)之混合物至手套箱中之酸消化高壓貯罐中，且在 285°C 下在砂浴中加熱隔夜。將產物藉由在矽膠管柱(DCM)上管柱層析而純化。將產物在MeOH及乙醚中濕磨，且過濾(26%產率)。

合成比較實例5：

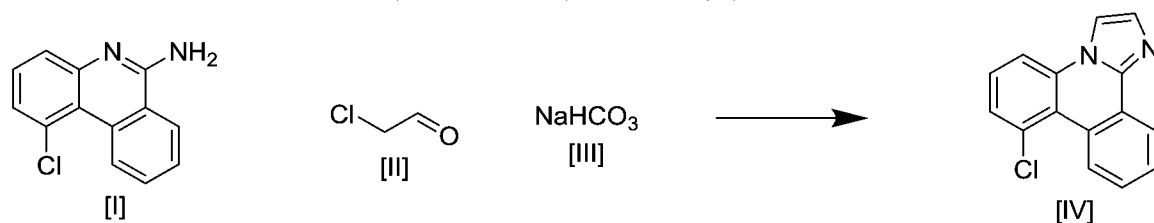
合成1-氯咖啡啶-6-胺：



將3-氯-2-碘苯胺(8.77 g, 34.6 mmol)、CyJohnPhos (0.462 g, 1.319 mmol)及 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ (0.171 g, 0.659 mmol)之混合物溶解於二噁烷(80 ml)中。經由注射器依序添加三乙胺(13.78 ml, 99 mmol)及

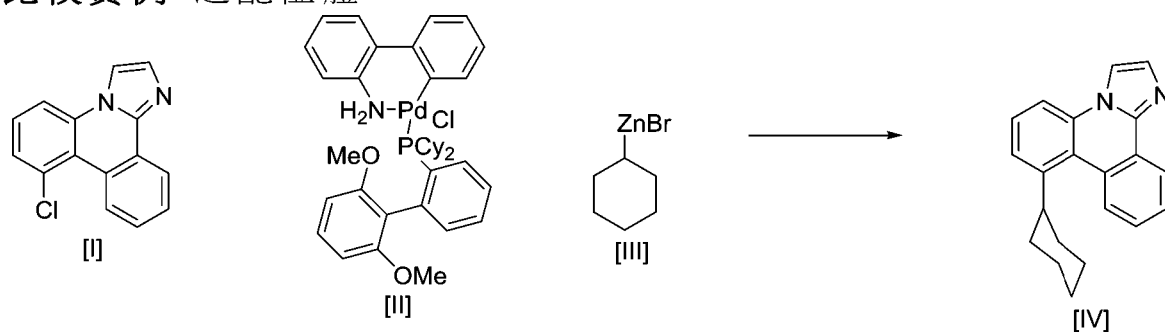
第 96 頁(發明說明書)

4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜硼雜環戊烷(10.04 ml, 69.2 mmol)至溶液中。使反應物回流4小時。將反應物冷卻至室溫，且添加2-溴苯甲腈(6 g, 33 mmol)、S-Phos Pd G2 (0.475 g, 0.659 mmol)、S-Phos (0.271 g, 0.659 mmol)及碳酸鉀(9.11 g, 65.9 mmol)之固體混合物至反應混合物中，緊接著添加二噁烷(20 ml)及水(20 ml)，且將反應物加熱至85 °C 隔夜。移除二噁烷，且將粗產物用二氯甲烷(DCM)萃取。將有機部分蒸發以提供油性產物。將產物溶解於THF (80 mL)中，且在0°C 下直接添加氫化鈉(1.978 g, 49.4 mmol)，且攪拌20分鐘。將反應物用鹽水(約150 mL)淬滅。蒸發THF，且將粗產物用DCM及鹽水萃取。將固體藉由在乙醚及己烷中濕磨而收集(52%產率)。



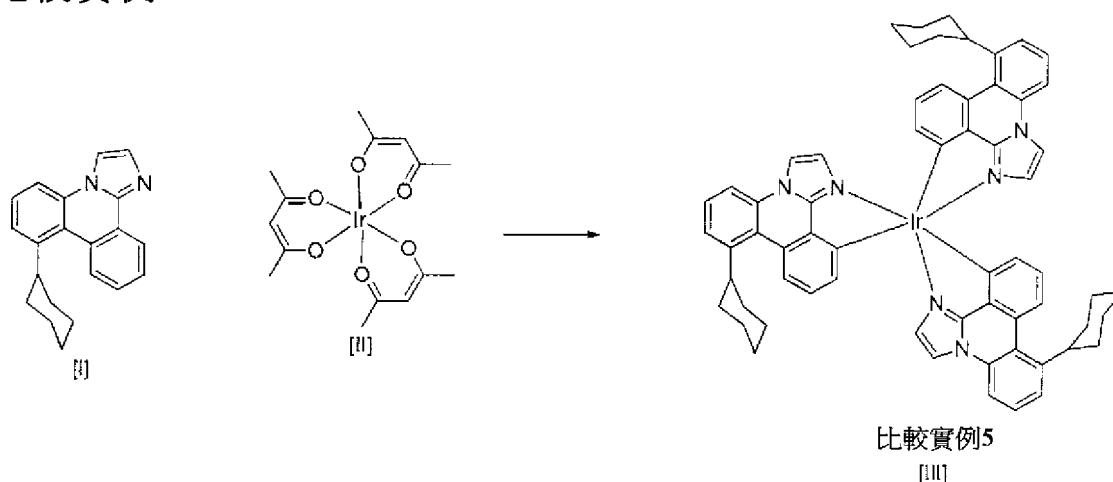
將1-氯吡啶-6-胺(3.93 g, 17.19 mmol)、2-氯乙醛(4.68 mL, 34.4 mmol)及碳酸氫鈉(2.89 g, 34.4 mmol)組合，且回流2小時。將反應混合物用含10% MeOH之DCM及鹽水萃取。將粗產物藉由在矽膠(DCM/MeOH=9/1)上管柱層析而純化。將產物用乙醚及己烷洗滌，得到8-氯咪唑并[1,2-f]吡啶(78%)。

合成比較實例5之配位體：



將8-氯咪唑并[1,2-f]啡啶(900 mg, 3.56 mmol)及SPhos Pd G2 (128 mg, 0.178 mmol)之混合物抽真空，且用氮氣回填數次。經由加料漏斗添加THF (40 ml)及環己基溴化鋅(II) (14.25 ml, 7.12 mmol)，且在室溫下攪拌隔夜。將反應物用水淬滅，且用DCM萃取。將粗產物在矽膠(EA)上色譜分析，得到8-環己基咪唑并[1,2-f]啡啶(80%產率)。

合成比較實例5：



將8-環己基咪唑并[1,2-f]啡啶(180 mg, 5.99 mmol)、Ir(acac)₃ (58.7 mg, 120 μmol)及十三烷(0.8 mL)組合於手套箱中之酸消化高壓貯罐中，且在245°C下在砂浴中加熱隔夜。將產物藉由在矽膠管柱(DCM)上管柱層析而純化(60%產率)。

應理解，本文所述之各種實施例僅作為實例，且無意限制本發明之範疇。舉例而言，本文所述之材料及結構中之許多可用其他材料及結構來取代，而不脫離本發明之精神。如所主張之本發明因此可包括本文所述之具體實例及較佳實施例之變化，如熟習此項技術者將明白。應理解，關於本發明為何起作用之各種理論無意為限制性的。

本文中引用之每一個專利、專利申請案及公開案之揭示內容特

此以全文引用的方式併入本文中。雖然已參考特定實施例揭示本發明，但顯而易見，此項技術之其他技術人員可在不悖離本發明之真實精神及範疇之情況下設計本發明之其他實施例及變化形式。所附申請專利範圍意欲理解為包括所有該等實施例及等效變化形式。

【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 |
| 170 | 障壁層 |
| 200 | 倒置之OLED/裝置 |
| 210 | 基板 |
| 215 | 陰極 |

- 220 發射層
- 225 電洞傳輸層
- 230 陽極

【發明摘要】

【中文發明名稱】

有機電致發光材料及裝置

【英文發明名稱】

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT MATERIALS AND
DEVICES

【中文】

本發明設計磷光錯合物，其具有分子內H鍵性質以防止鄰近分子去質子化。

【英文】

Phosphorescent complexes are designed with intramolecular H-bonding properties to prevent deprotonation of neighboring molecules.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

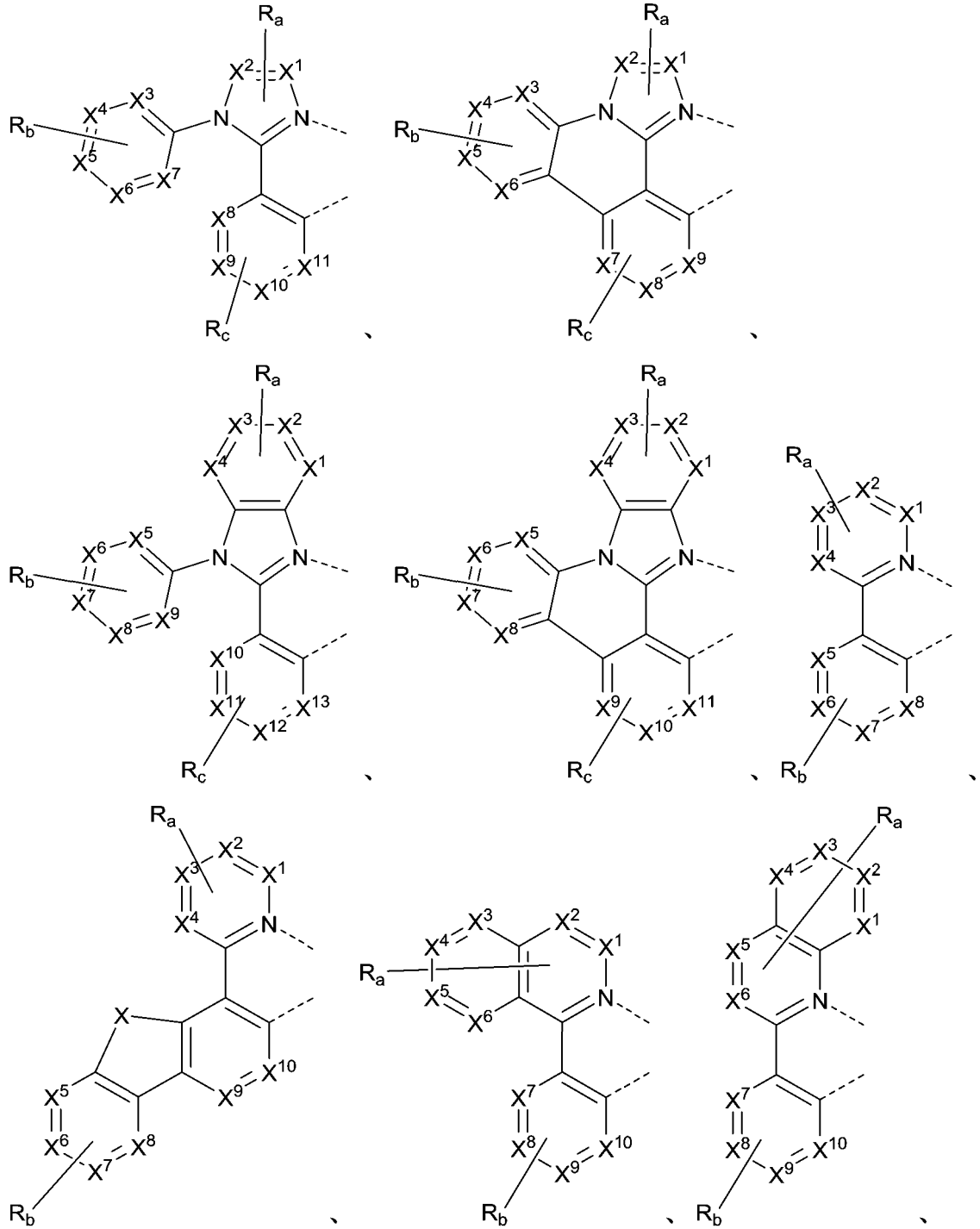
| | |
|-----|--------|
| 100 | 有機發光裝置 |
| 110 | 基板 |
| 115 | 陽極 |
| 120 | 電洞注入層 |
| 125 | 電洞傳輸層 |
| 130 | 電子阻擋層 |
| 135 | 發射層 |
| 140 | 電洞阻擋層 |
| 145 | 電子傳輸層 |

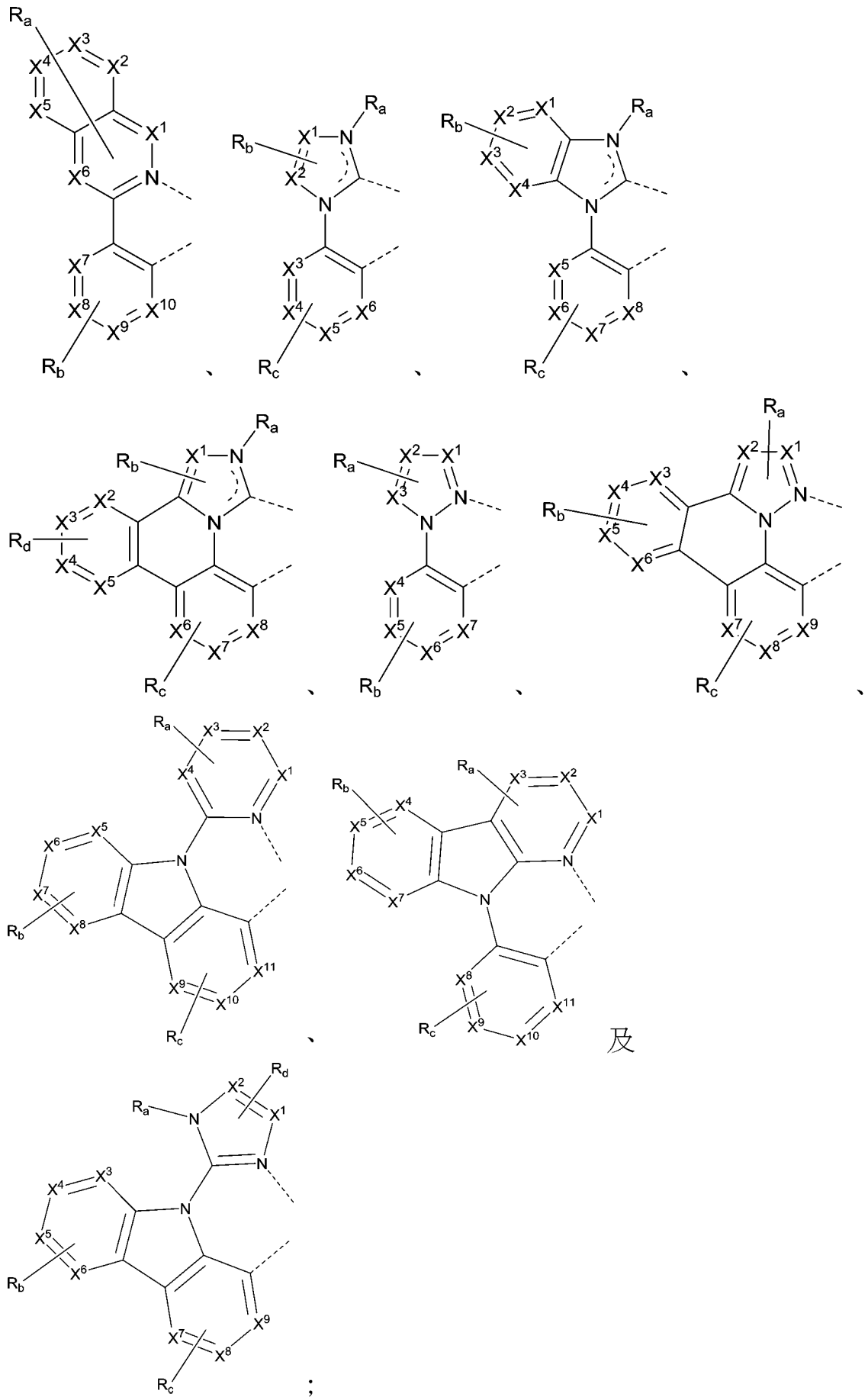
| | |
|-----|-------|
| 150 | 電子注入層 |
| 155 | 保護層 |
| 160 | 陰極 |
| 162 | 第一導電層 |
| 164 | 第二導電層 |
| 170 | 障壁層 |

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種化合物，其包含選自由以下組成之群A之配位體L：





其中各 X^1 至 X^{13} 獨立地選自由以下組成之群：碳及氮；

其中 X 選自由以下組成之群：BR、NR、PR、O、S、Se、C=O、S=O、SO₂、CRR'、SiRR'及 GeRR'；

其中 R 及 R' 視情況稠合或連接以形成環；

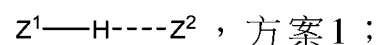
其中各 R_a、R_b、R_c 及 R_d 可表示單取代基至可能最大數目之取代基或無取代基；

其中各 R、R'、R_a、R_b、R_c 及 R_d 獨立地選自由以下組成之群：氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽烷基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸基、酯基、腈基、異腈基、硫基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合；其中當 R_a、R_b、R_c 及 R_d 表示至少二取代基時，兩個相鄰 R_a、兩個相鄰 R_b、兩個相鄰 R_c 及兩個相鄰 R_d 中之每一者視情況稠合或連接以形成環；

其中該配位體 L 配位至金屬 M；

其中該配位體 L 視情況與其他配位體鍵聯以包含三齒、四齒、五齒或六齒配位體；

其中該化合物包含至少一個如以下方案中所示之分子內氫鍵相互作用：



其中 Z¹ 選自由以下組成之群：碳、矽、氮及氧；

其中 Z² 選自由以下組成之群：氮、氧及氟；且

其中在方案 1 中，H 之質子 NMR 化學位移與該化合物當 Z² 為碳時相比低場移位至少 1.3 ppm。

【第2項】

如請求項 1 之化合物，其中該化合物在高能量端在室溫下在第一

峰值波長下之發射比在77K下之發射更小。

【第3項】

如請求項1之化合物，其中 Z^1 為碳，且 Z^2 為氮。

【第4項】

如請求項1之化合物，其中 Z^1 為烷基之碳，且 Z^2 為吡啶之氮。

【第5項】

如請求項1之化合物，其中M選自由以下組成之群：Ir、Rh、Re、Ru、Os、Pt、Au及Cu。

【第6項】

如請求項1之化合物，其中M為Ir或Pt。

【第7項】

如請求項1之化合物，其中 Z^2 為 X^1 至 X^{13} 中之一者，且為氮。

【第8項】

如請求項1之化合物，其中 Z^1 與 Z^2 相距至少4個共價鍵。

【第9項】

如請求項1之化合物，其中X為O。

【第10項】

如請求項1之化合物，其中該化合物具有 $Ir(L)_n(L')_{3-n}$ 之式；

其中L'選自群A；且

其中n為1、2或3。

【第11項】

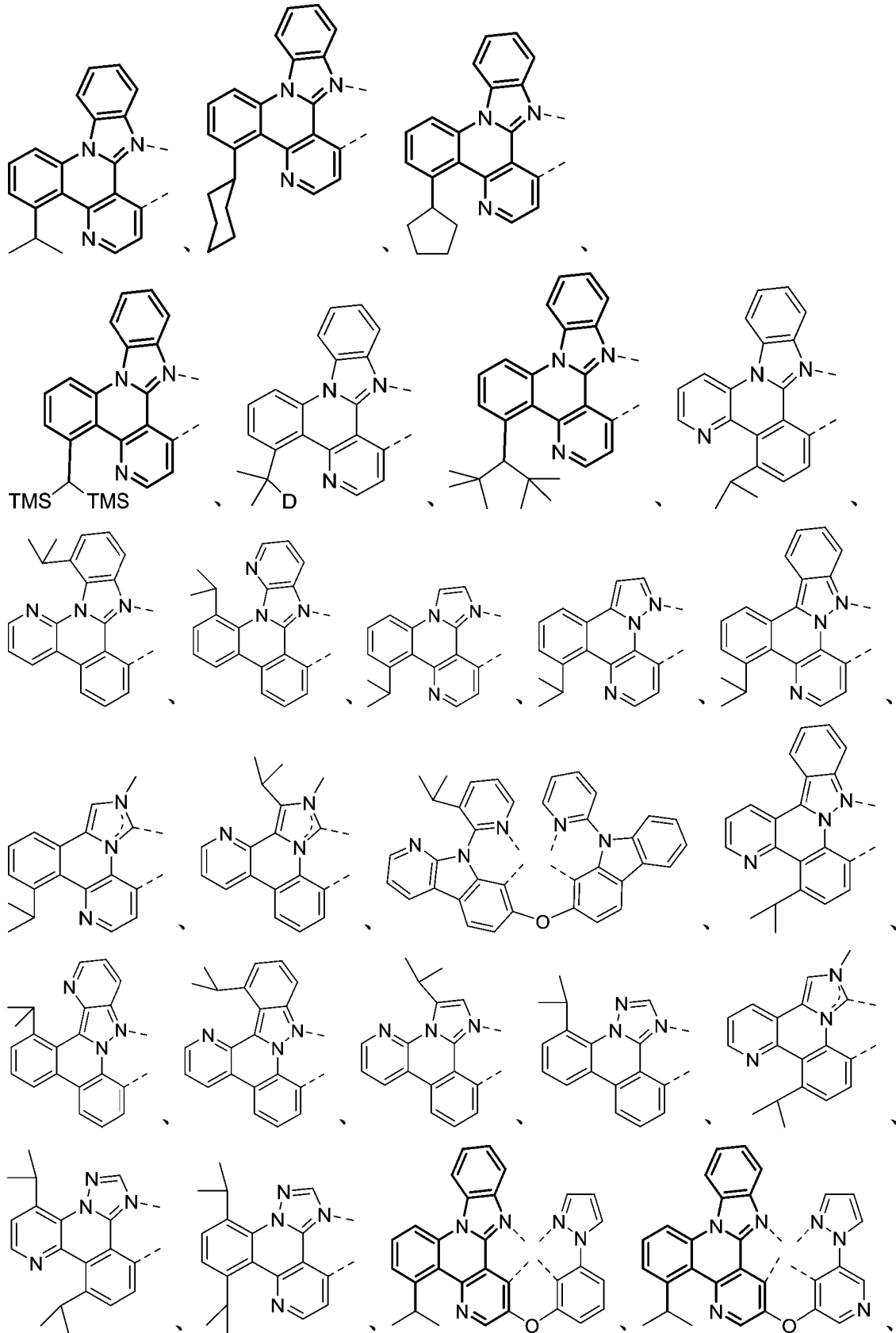
如請求項1之化合物，其中該化合物具有式 $Pt(L)_m(L')_{2-m}$ ；

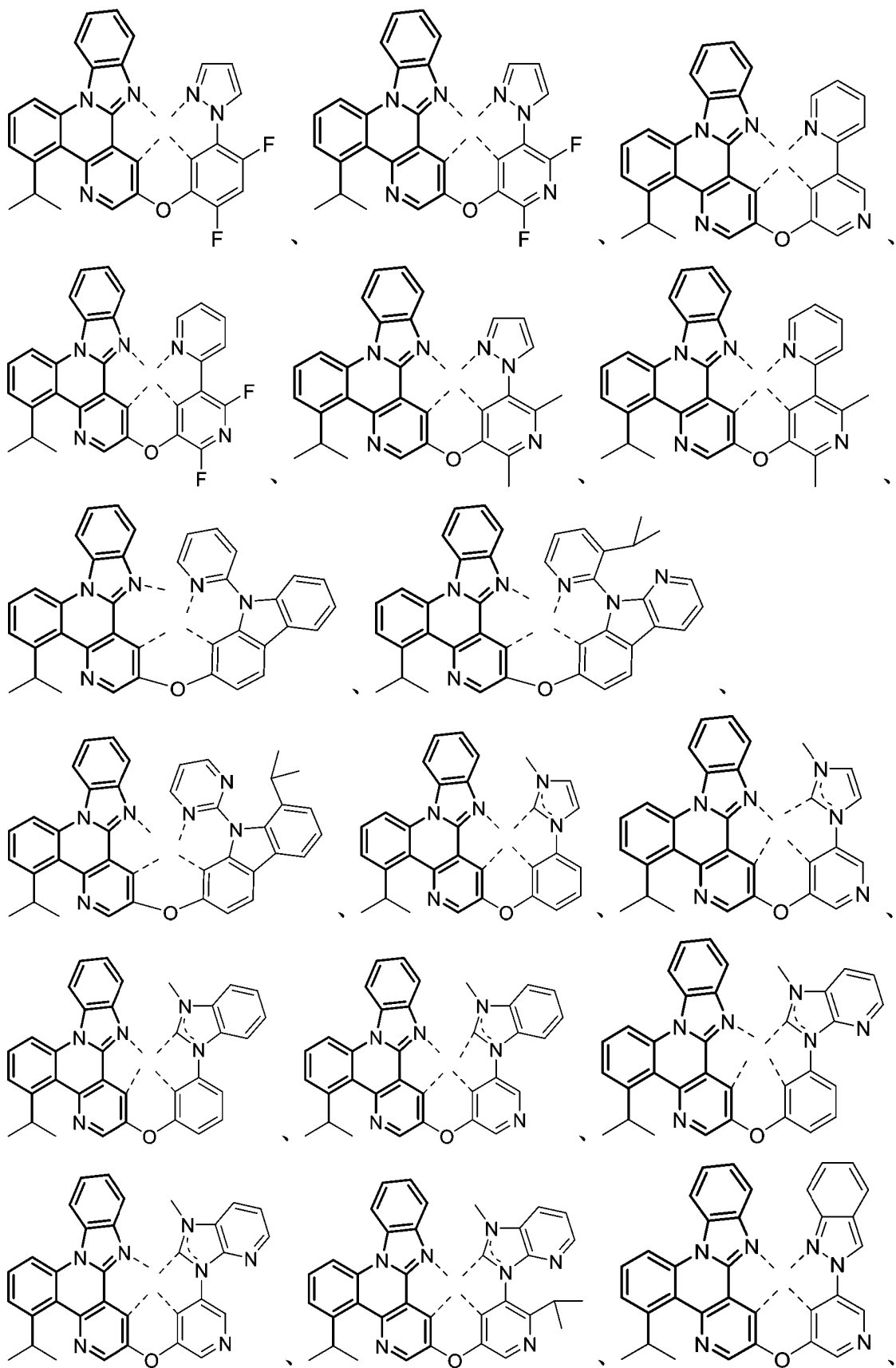
其中L'選自群A；且

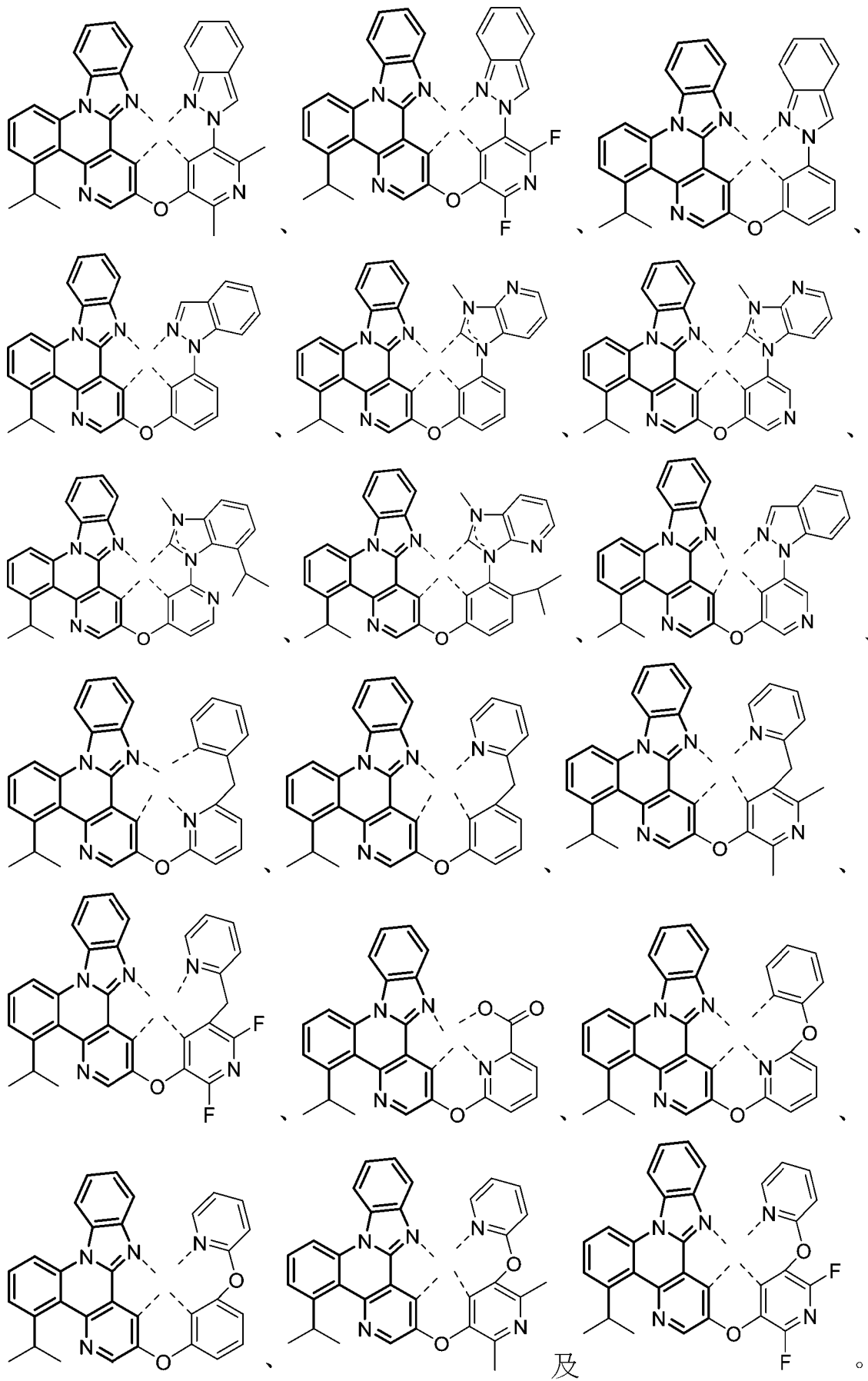
其中m為1或2。

【第12項】

如請求項1之化合物，其中該配位體L選自由以下組成之群：

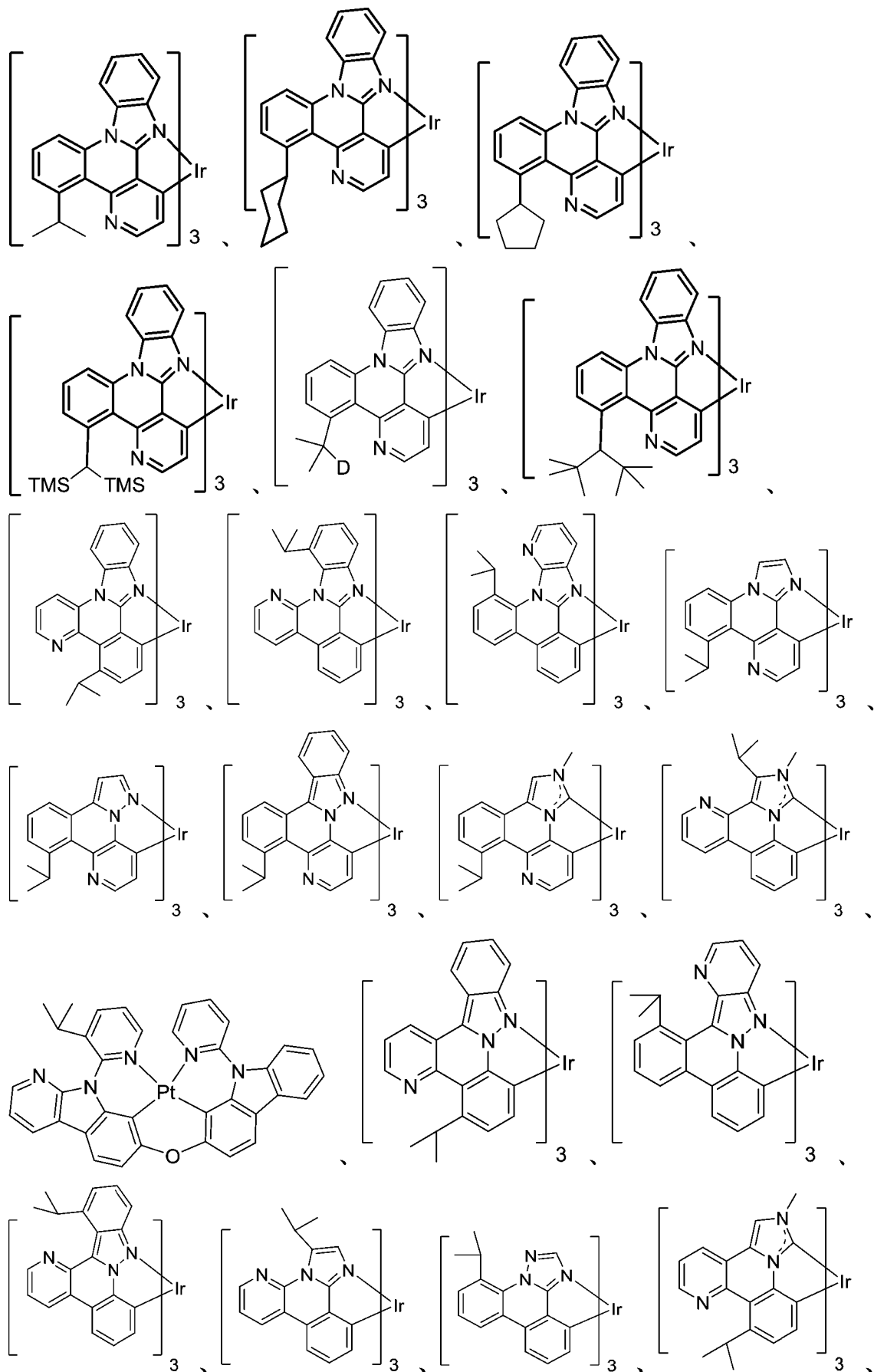


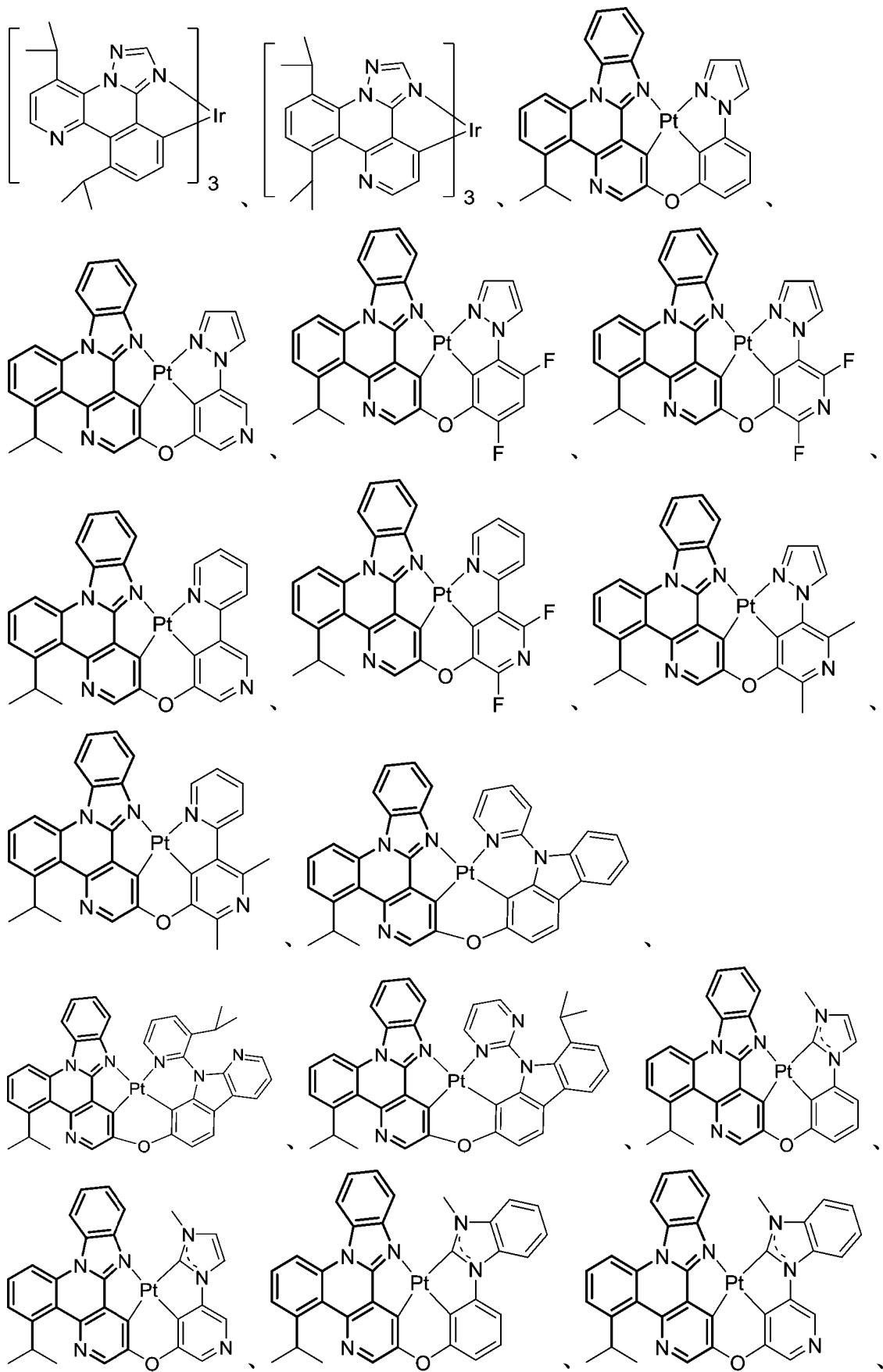


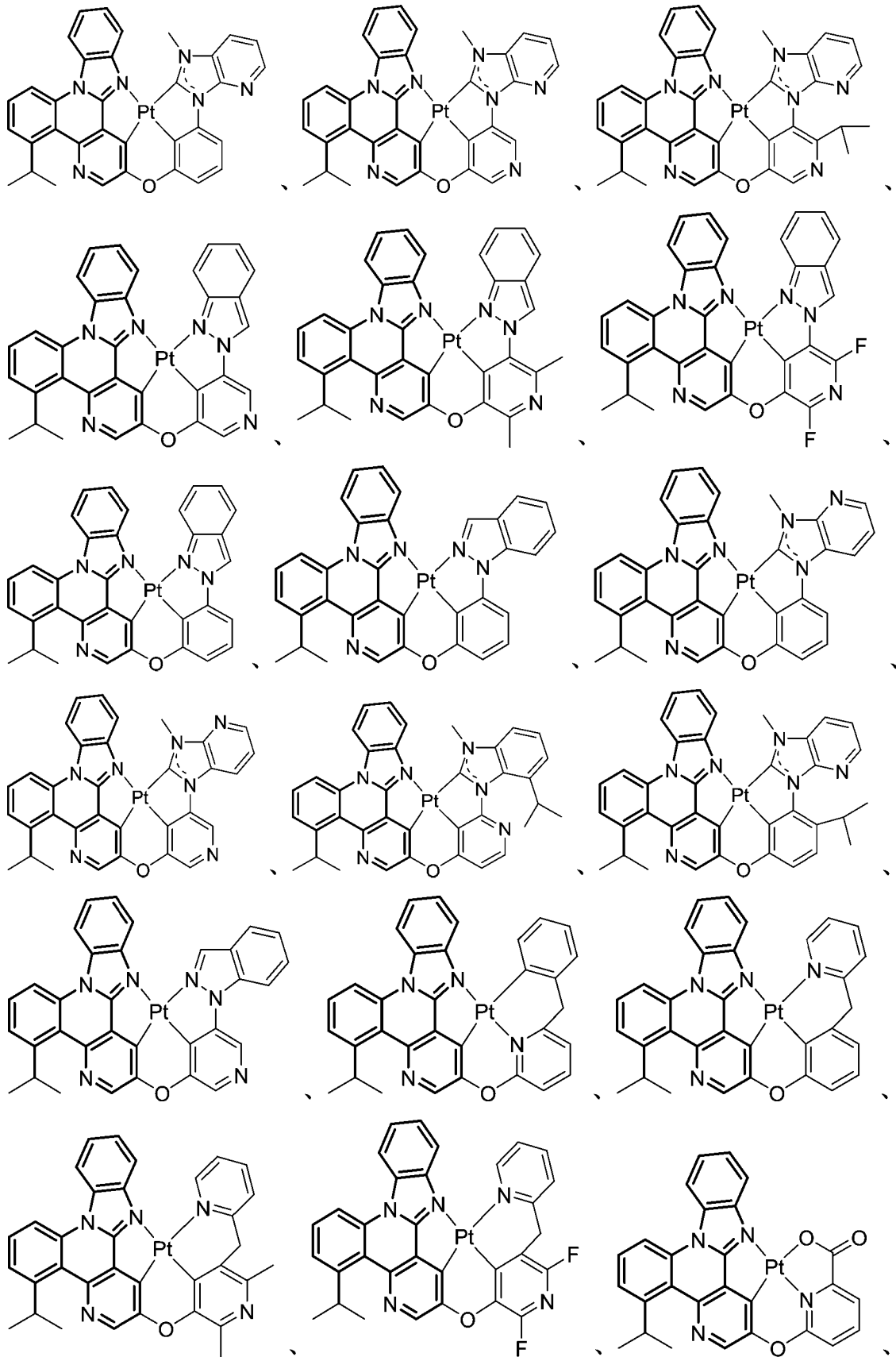


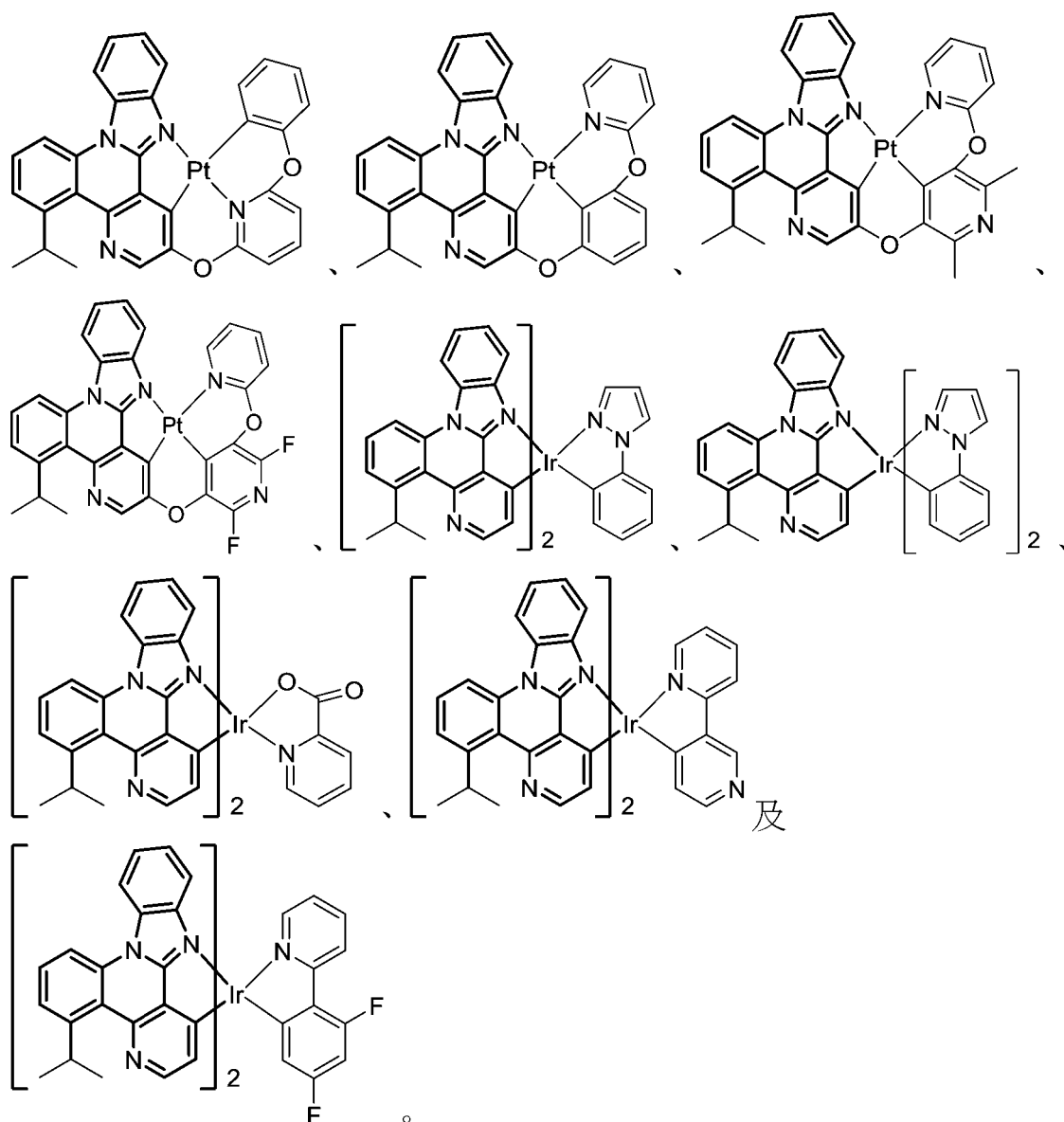
【第13項】

如請求項1之化合物，其中該化合物選自由以下組成之群：









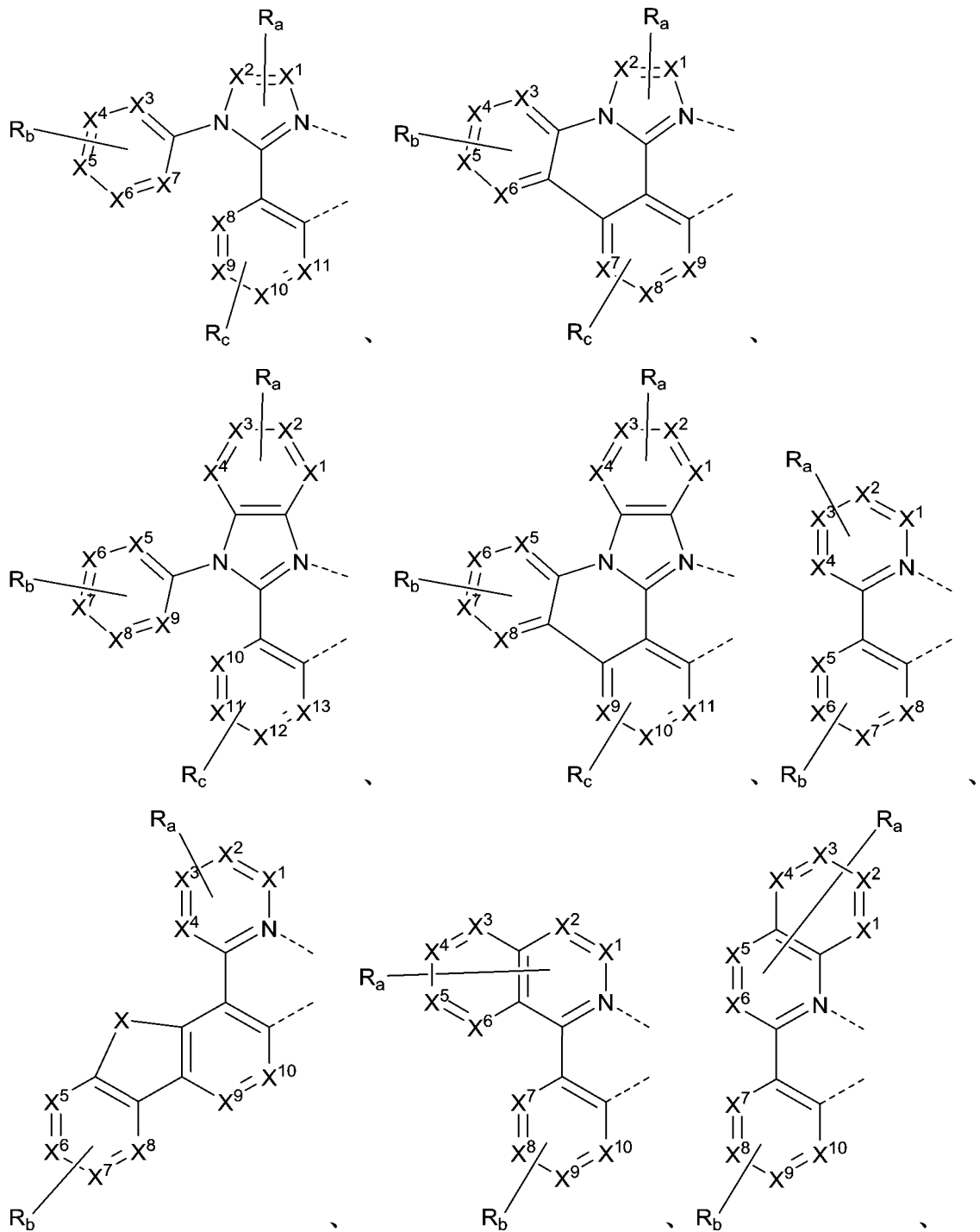
【第14項】

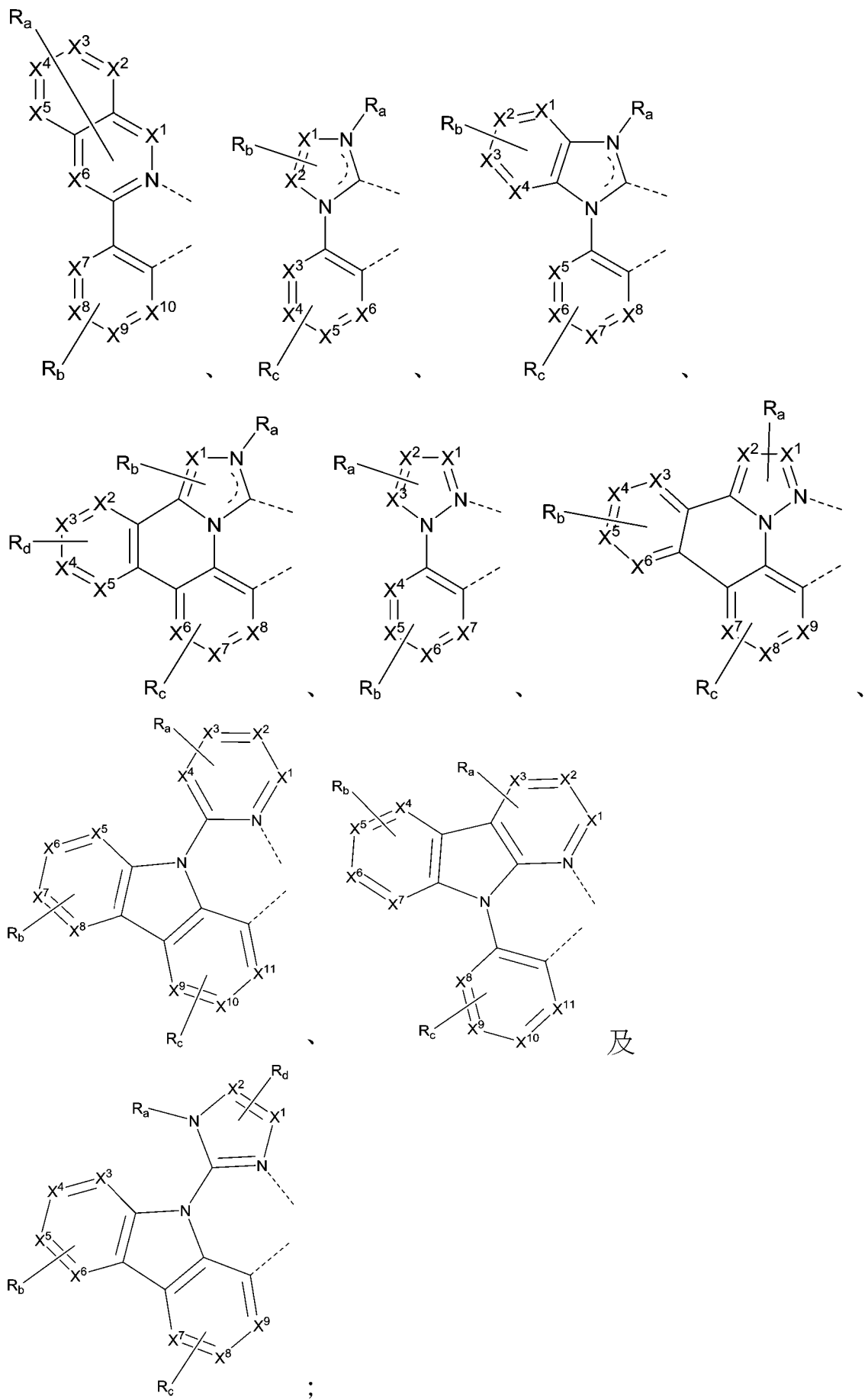
一種第一裝置，其包含第一有機發光裝置，該第一有機發光裝置包含：

陽極；

陰極；及

安置在該陽極與該陰極之間的有機層，其包含包括選自由以下組成之群A之配位體L的化合物：





其中各 X^1 至 X^{13} 獨立地選自由以下組成之群：碳及氮；

其中 X 選自由以下組成之群：BR、NR、PR、O、S、Se、C=O、S=O、SO₂、CRR'、SiRR'及 GeRR'；

其中 R 及 R' 視情況稠合或連接以形成環；

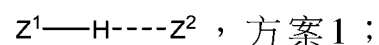
其中各 R_a、R_b、R_c 及 R_d 可表示單取代基至可能最大數目之取代基或無取代基；

其中各 R、R'、R_a、R_b、R_c 及 R_d 獨立地選自由以下組成之群：氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽烷基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸基、酯基、腈基、異腈基、硫基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合；其中當 R_a、R_b、R_c 及 R_d 表示至少二取代基時，兩個相鄰 R_a、兩個相鄰 R_b、兩個相鄰 R_c 及兩個相鄰 R_d 中之每一者視情況稠合或連接以形成環；

其中該配位體 L 配位至金屬 M；

其中該配位體 L 視情況與其他配位體鍵聯以包含三齒、四齒、五齒或六齒配位體；

其中該化合物具有至少一個如以下方案中所示之分子內氫鍵相互作用：



其中 Z¹ 選自由以下組成之群：碳、矽、氮及氧；

其中 Z² 選自由以下組成之群：氮、氧及氟；且

其中；

(a) 在方案 1 中，H 之質子 NMR 化學位移與該化合物當 Z² 為碳時相比低場移位至少 1.3 ppm；或

(b) 在方案 1 中，H 之質子 NMR 化學位移與該化合物當 Z² 為碳時

相比低場移位至少35%。

【第15項】

如請求項14之第一裝置，其中該第一裝置選自由以下組成之群：消費型產品、電子組件模組、有機發光裝置及照明面板。

【第16項】

如請求項14之第一裝置，其中該有機層為發射層，且該化合物為發射摻雜劑或非發射摻雜劑。

【第17項】

如請求項14之第一裝置，其中該有機層進一步包含主體；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；

其中該主體中之任何取代基為獨立地選自由以下組成之群之非稠合取代基： C_nH_{2n+1} 、 OC_nH_{2n+1} 、 OAr_1 、 $N(C_nH_{2n+1})_2$ 、 $N(Ar_1)(Ar_2)$ 、 $CH=CH-C_nH_{2n+1}$ 、 $C\equiv CC_nH_{2n+1}$ 、 Ar_1 、 Ar_1-Ar_2 、 $C_nH_{2n}-Ar_1$ 或無取代基；

其中n為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、呋唑及其雜芳族類似物。

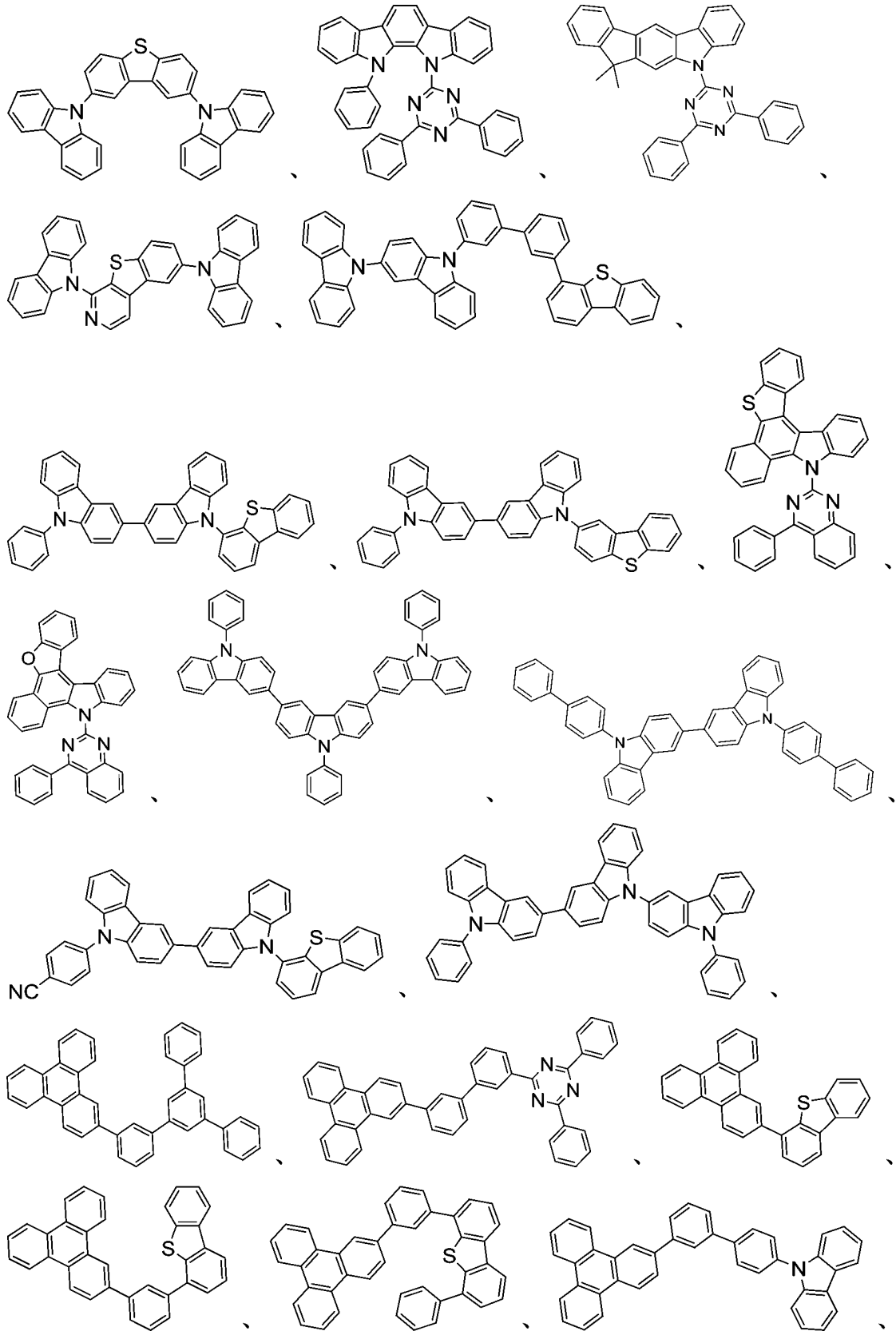
【第18項】

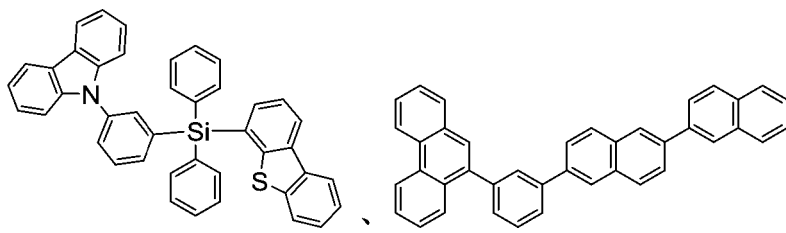
如請求項14之第一裝置，其中該有機層進一步包含主體，其中該主體包含至少一個選自由以下組成之群之化學基團：聯伸三苯、呋唑、二苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并硒吩、氮雜聯伸三苯、氮雜呋唑、氮雜-二苯并噻吩、氮雜-二苯并呋喃及氮雜-二苯并硒吩。

【第19項】

如請求項14之第一裝置，其中該有機層進一步包含主體，且該

主體選自由以下組成之群：

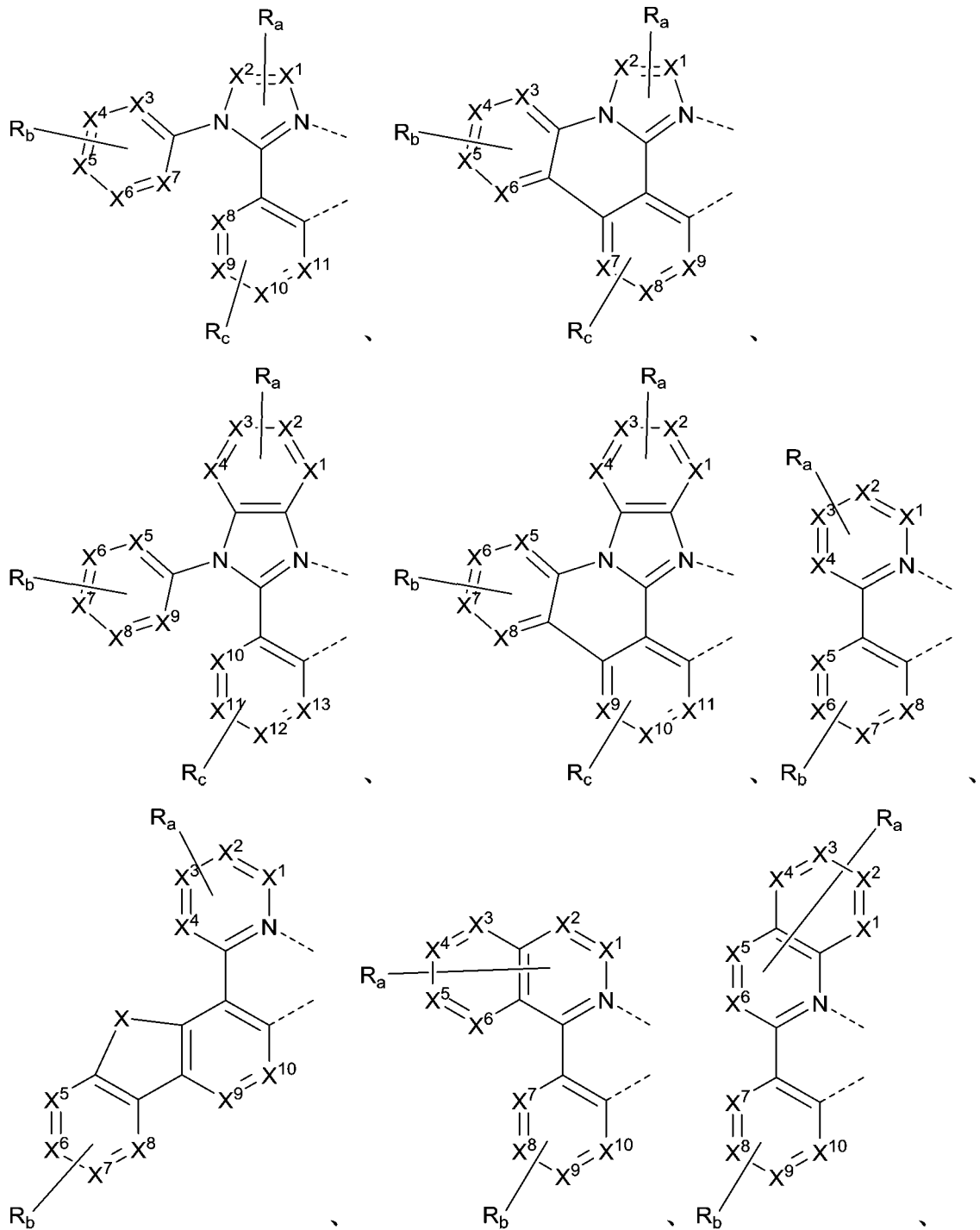


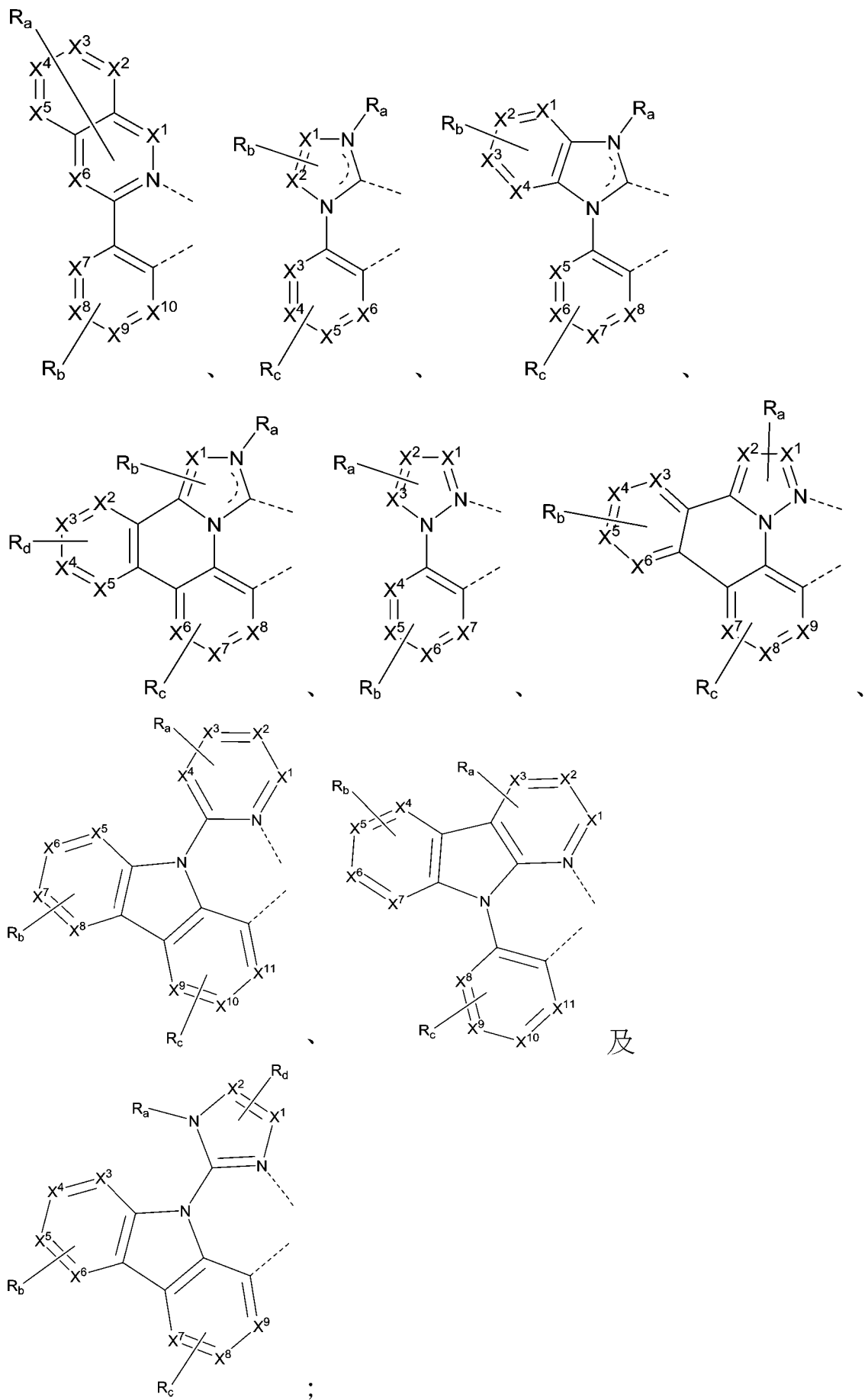


及其組合。

【第20項】

一種化合物，其包含選自由以下組成之群A之配位體L：





其中各 X^1 至 X^{13} 獨立地選自由以下組成之群：碳及氮；

其中 X 選自由以下組成之群：BR、NR、PR、O、S、Se、C=O、S=O、SO₂、CRR'、SiRR'及 GeRR'；

其中 R 及 R' 視情況稠合或連接以形成環；

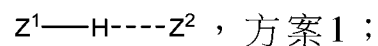
其中各 R_a、R_b、R_c 及 R_d 可表示單取代基至可能最大數目之取代基或無取代基；

其中各 R、R'、R_a、R_b、R_c 及 R_d 獨立地選自由以下組成之群：氫、氘、鹵基、烷基、環烷基、雜烷基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、胺基、矽烷基、烯基、環烯基、雜烯基、炔基、芳基、雜芳基、醯基、羰基、羧酸基、酯基、腈基、異腈基、硫基、亞磺醯基、磺醯基、膦基及其組合；其中當 R_a、R_b、R_c 及 R_d 表示至少二取代基時，兩個相鄰 R_a、兩個相鄰 R_b、兩個相鄰 R_c 及兩個相鄰 R_d 中之每一者視情況稠合或連接以形成環；

其中該配位體 L 配位至金屬 M；

其中該配位體 L 視情況與其他配位體鍵聯以包含三齒、四齒、五齒或六齒配位體；

其中該化合物包含至少一個如以下方案中所示之分子內氫鍵相互作用：

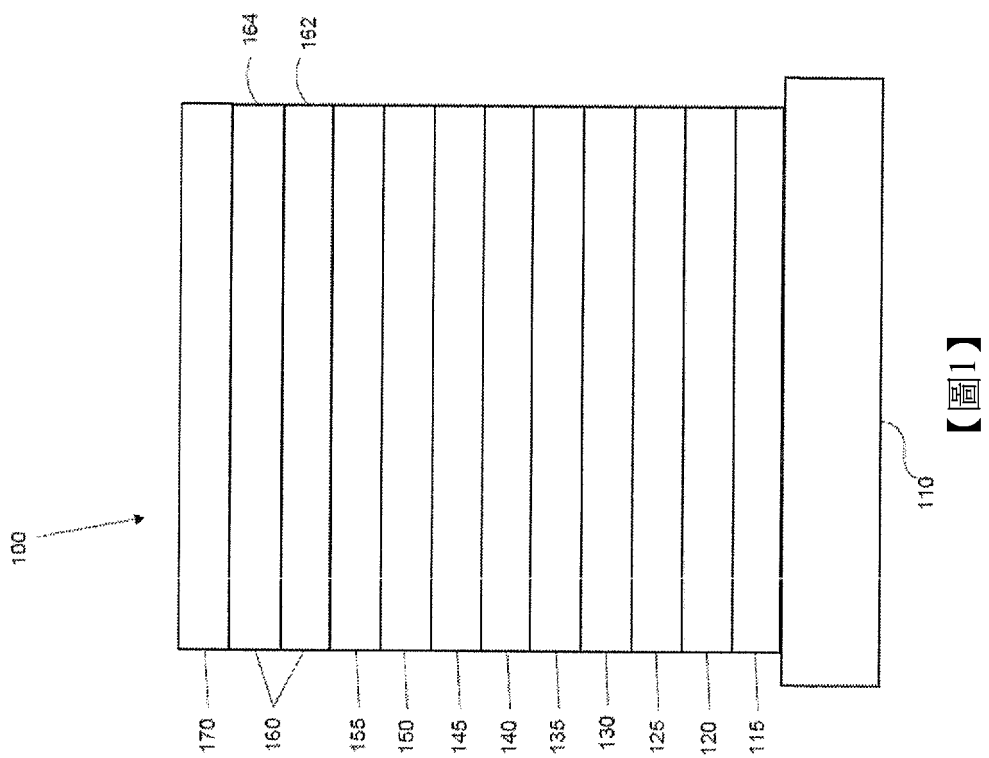


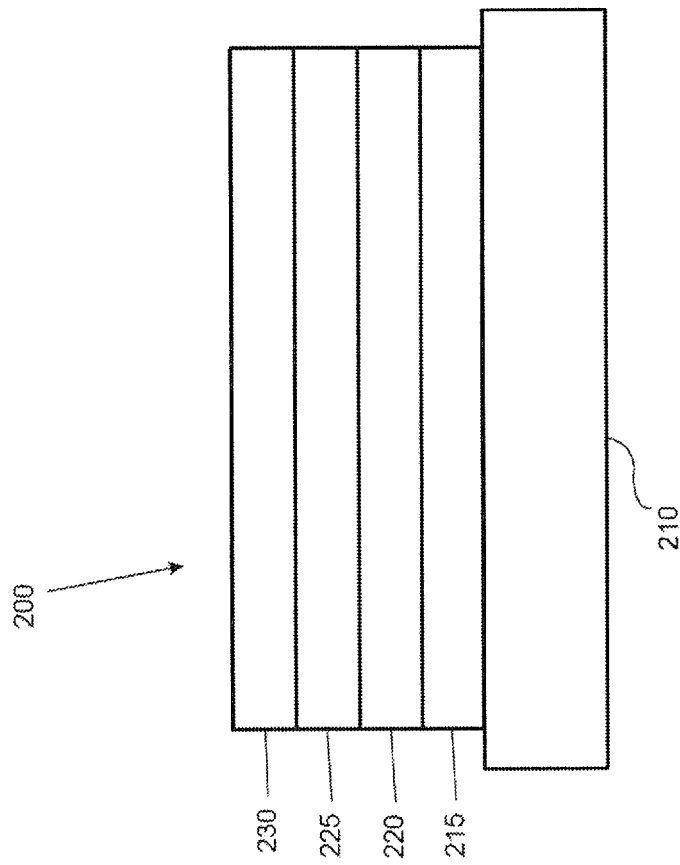
其中 Z¹ 選自由以下組成之群：碳、矽、氮及氧；

其中 Z² 選自由以下組成之群：氮、氧及氟；且

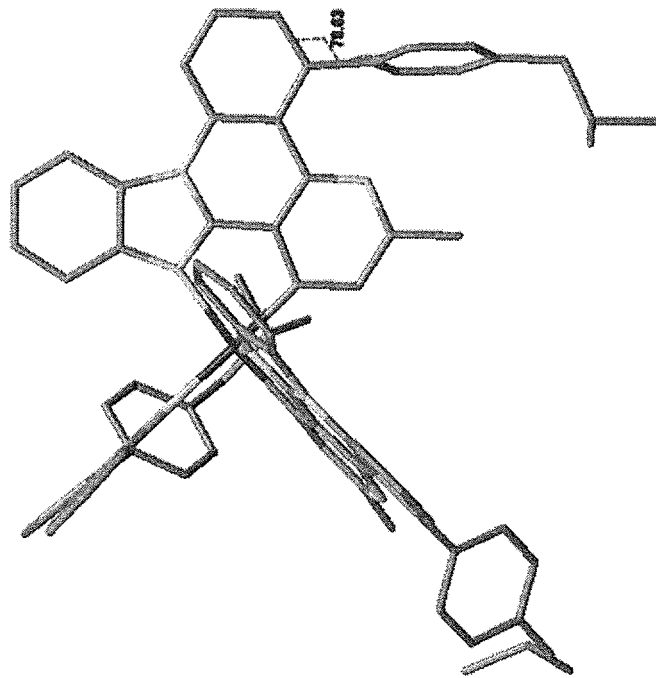
其中在方案 1 中，H 之質子 NMR 化學位移與該化合物當 Z² 為碳時相比低場移位至少 35%。

【發明圖式】

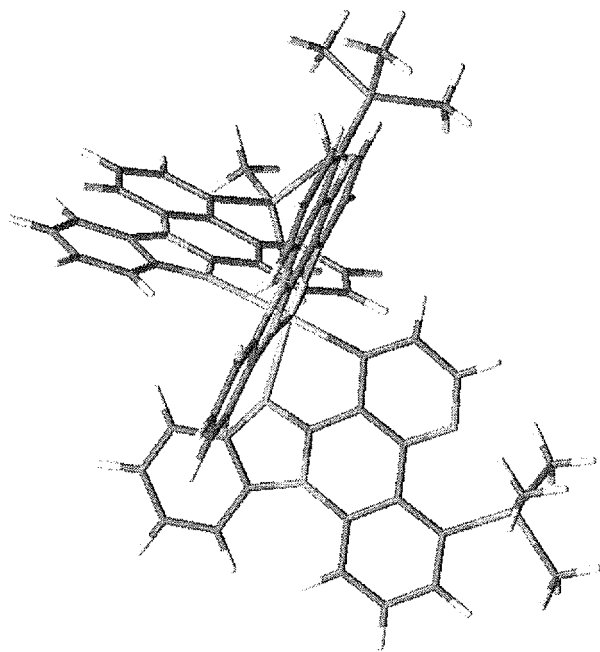




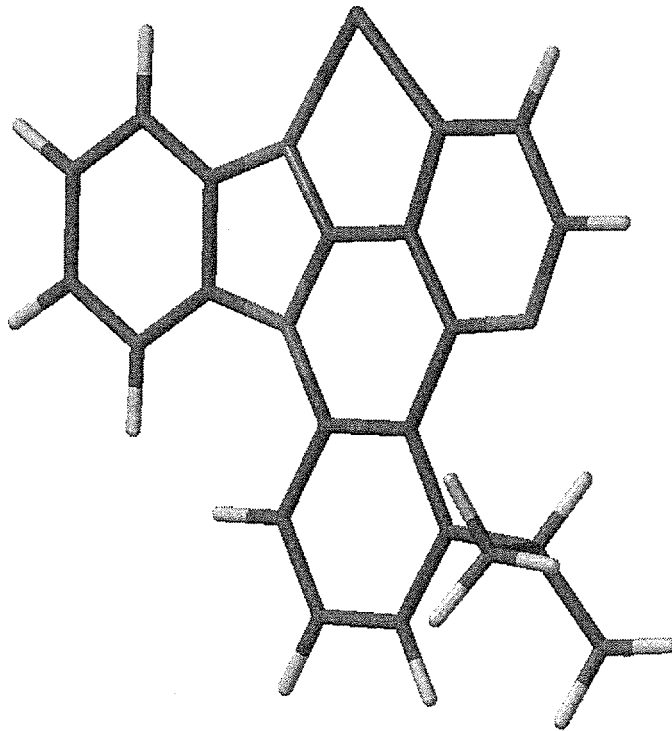
【圖2】



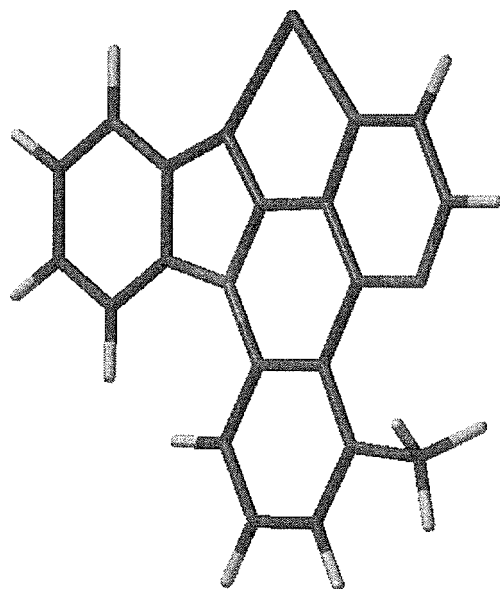
【圖3】



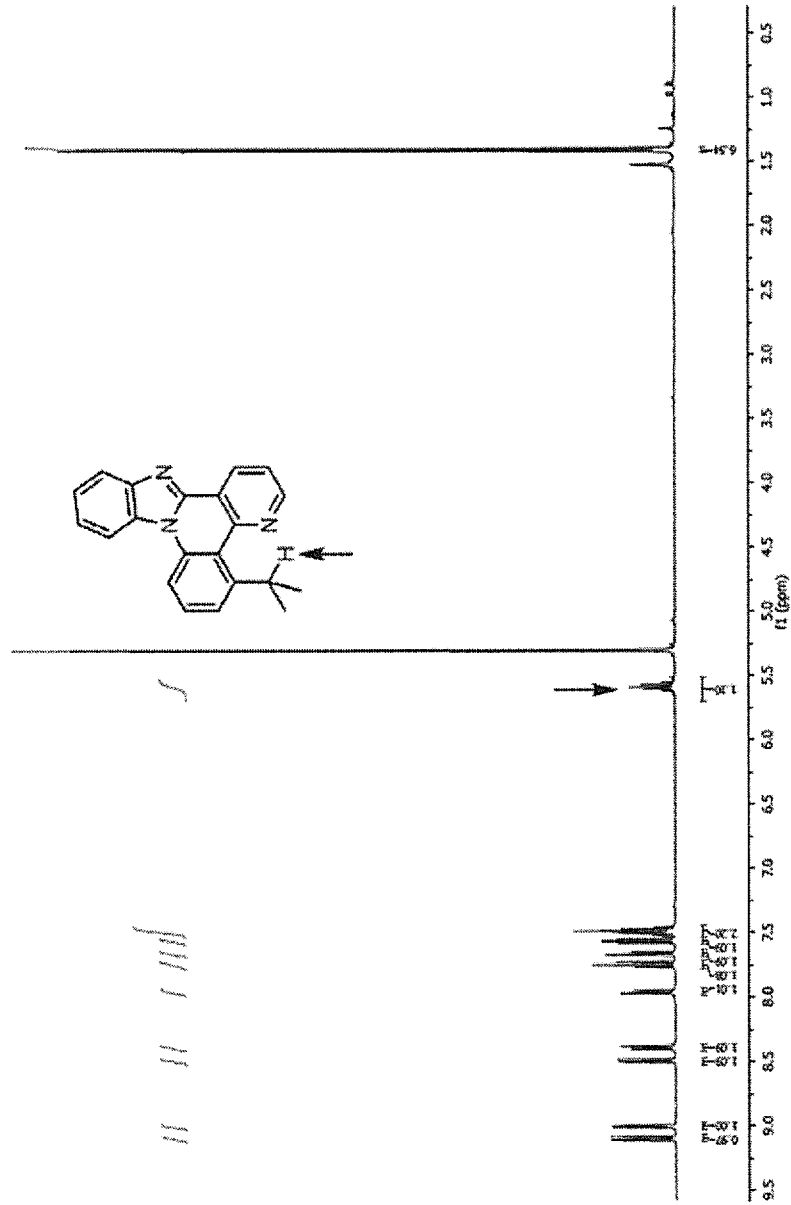
【圖4】



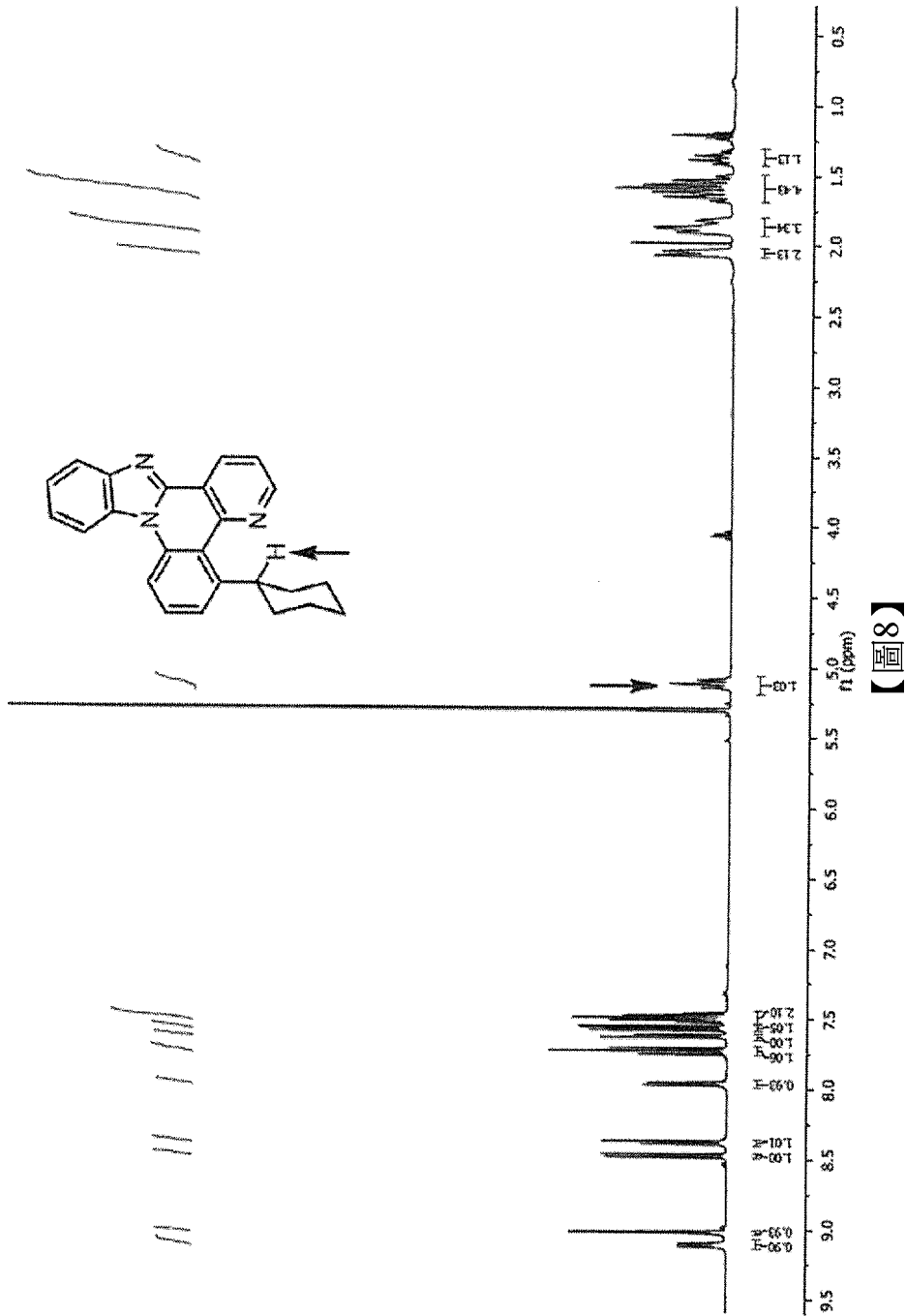
【圖5】



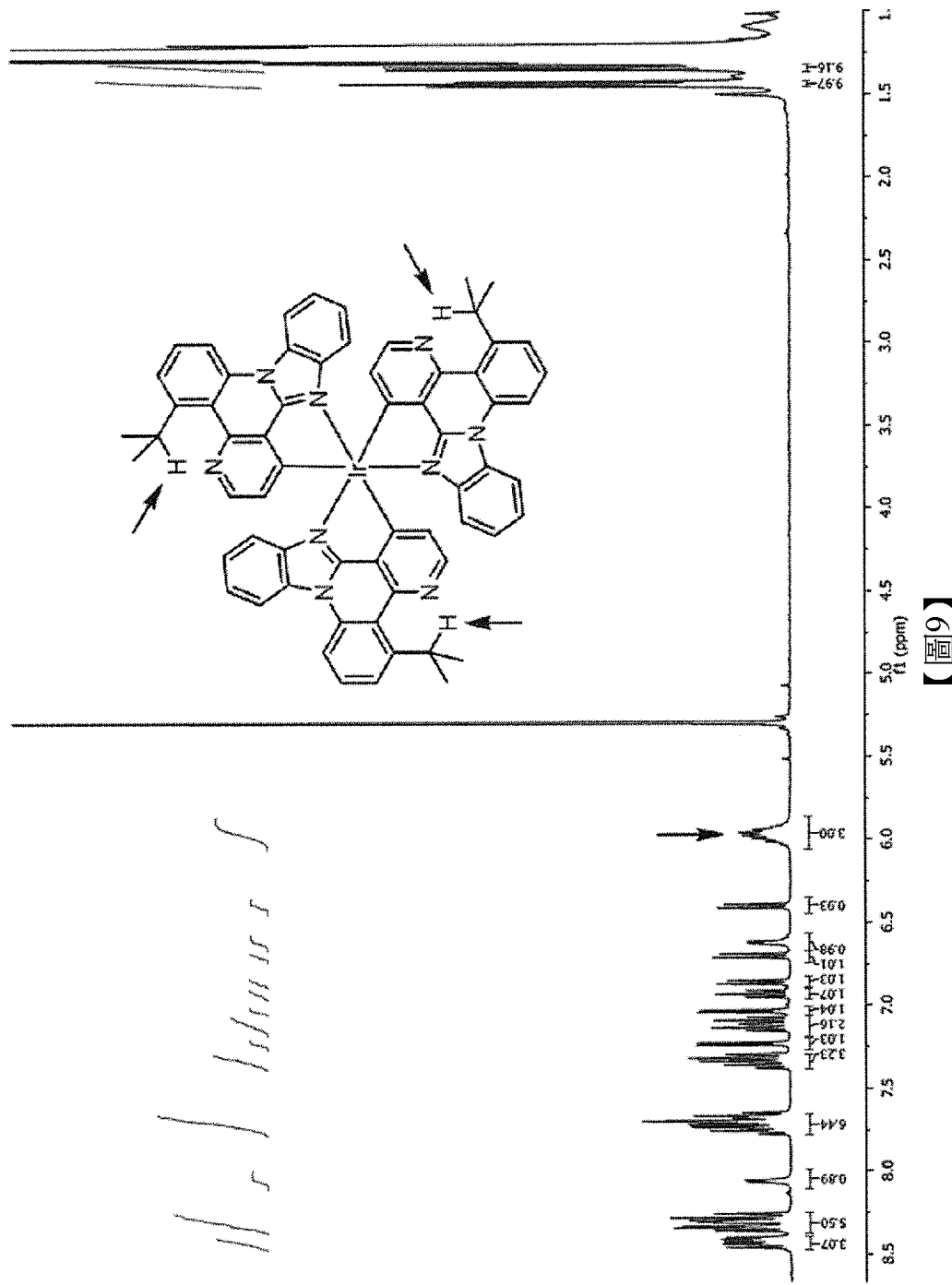
【圖6】



【圖7】

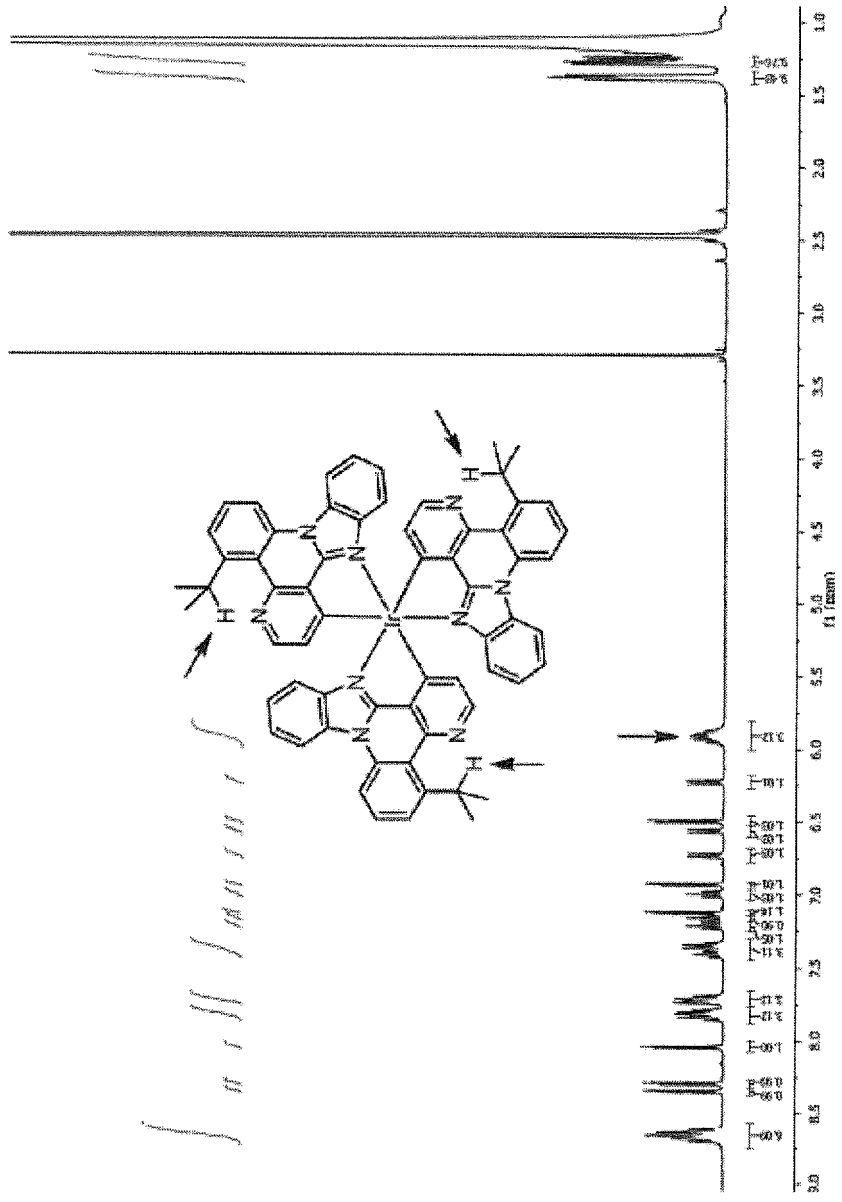


【圖8】

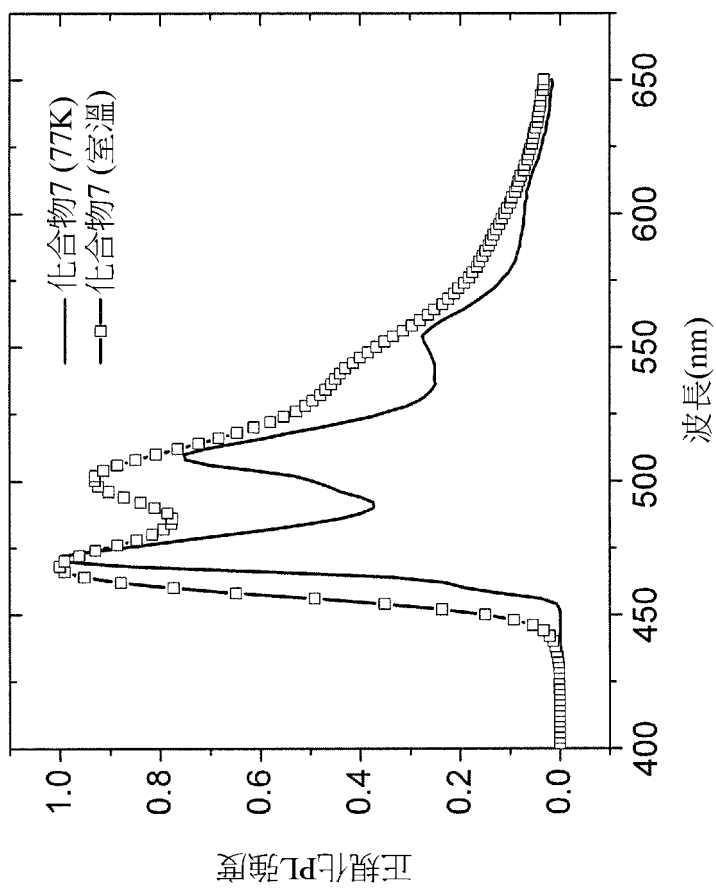


Handwritten text: H₂O / H₂O

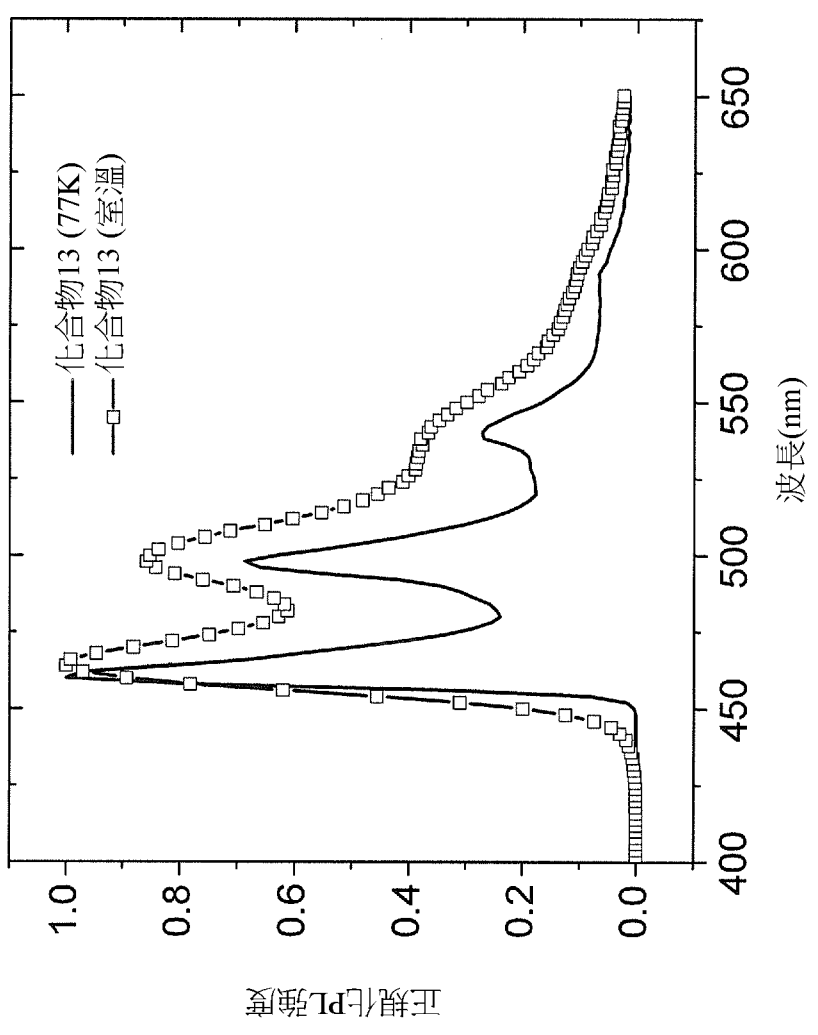
【圖9】



【圖10】



【圖11】



【圖12】