



(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 201945514 A

(43)公開日：中華民國 108 (2019) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：108108461

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 03 月 13 日

(51)Int. Cl.：

C09K11/06 (2006.01)

C07C317/00 (2006.01)

C07D213/71 (2006.01)

C07D237/26 (2006.01)

C07D241/36 (2006.01)

C07D333/78 (2006.01)

C07D495/04 (2006.01)

C07D495/14 (2006.01)

C07F5/00 (2006.01)

C07F9/00 (2006.01)

H01L51/00 (2006.01)

(30)優先權：2018/03/16

歐洲專利局

18162329.9

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

德國

(72)發明人：史坦杰 艾歐娜 STENGEL, ILONA (DE)；賓庫羅 凱西 VINOKUROV, KATHY EKATERINA (IL)；佛格 法蘭克 VOGES, FRANK (DE)；艾伯利 湯馬士 EBERLE, THOMAS (DE)；穆吉卡佛南 泰瑞莎 MUJICA-FERNAUD, TERESA (ES)；普夫路姆 克里斯多夫 PFLUMM, CHRISTOF (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 78 頁

(54)名稱

有機電致發光裝置之材料

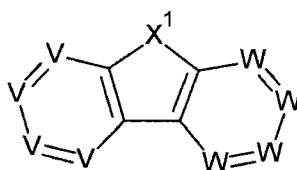
(57)摘要

本發明是關於式(1)的化合物，其適合用於電子裝置，特別是有機電致發光裝置，以及關於包括這些化合物的電子裝置。

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

特徵化學式：

式 (1)



式 (1)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

有機電致發光裝置之材料

【英文發明名稱】

MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

【技術領域】

【0001】本發明是關於式(1)之化合物、該化合物於電子裝置的用途、以及包括式(1)之化合物的電子裝置。再者，本發明是關於包括一或多種的式(1)之化合物的配方。

【先前技術】

【0002】目前，用於電子裝置的功能化合物的開發是深入研究的主題。目的在於特別是開發能夠在一個或多個相關點實現電子裝置之改良性質(例如，裝置的功率效率和壽命以及發射光的顏色坐標)的化合物。

【0003】根據本發明，術語電子裝置尤其是指有機積體電路(organic integrated circuit, OIC)、有機場效電晶體(organic field-effect transistor, OFET)、有機薄膜電晶體(organic thin-film transistor, OTFT)、有機發光電晶體(organic light-emitting transistor, OLET)、有機太陽能電池(organic solar cell, OSC)、有機光學偵測器、有機光接

收器、有機場淬滅裝置 (organic field-quench device, OFQD)、有機發光電化學電池 (organic light-emitting electrochemical cell, OLEC)、有機雷射二極體 (organic laser diode, O-laser) 以及有機電致發光裝置 (organic electroluminescent device, OLED)。

【0004】特別感興趣的是提供用於最後提到的稱為 OLED 的電子裝置的化合物。OLED 的一般結構和功能原理是熟習該技術人士已知的，並且描述於例如 US 4539507 中。

【0005】已知具有電洞傳輸功能的層(電洞傳輸層)，例如電洞注入層、電洞傳輸層與電子阻擋層，對於電子裝置的效能數據具有很大的影響。

【0006】實際上，尤其藉由裝置中的電子與電洞之電荷-載體平衡來確定 OLED 的效率和壽命。經由電荷-載體分佈與裝置中的相關場分佈而建立此平衡。

【0007】有效率的電洞注入是 OLED 製造中的主要挑戰。常用的透明陽極材料氧化銦錫的功函數之絕對值通常低於一般電洞傳輸材料的最高佔據分子軌域 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 能量的絕對值。

【0008】因此，電洞注入至電洞傳輸層中存在阻障 (barrier)，這導致 OLED 的操作電壓增加。此問題通常藉由用 p-摻質摻雜電洞傳輸層 (例如 WO2014/056565 中所述) 或藉由在陽極與電洞傳輸層之間使用電洞注入層 (例如 WO 2001/49806 中所述) 來處理。

【0009】對於良好的性能數據而言，電洞傳輸層中電荷載體的良好遷移率與良好的電洞注入性質是特別關鍵的。

【0010】習知技術揭露在OLED的電洞傳輸層(電洞注入層、電洞傳輸層與電子阻擋層)中使用p摻質(電子受體化合物)結合電洞傳輸材料。p摻質在本文中應理解為表示作為次要成分添加至主要成分中時顯著增加其導電性的化合物。

【0011】亦可使用電子受體化合物作為電洞傳輸層中(例如，在電洞注入層中)的主要成分，以獲得具有特定良好電洞注入性質的層。

【0012】習知技術中已知p摻質以及在更一般的方式中的有機電子受體化合物，例如7,7,8,8-四氰基-2,3,5,6-四氟醌二甲烷(7,7,8,8-tetracyano-2,3,5,6-tetrafluoroquinodimethane，F4TCNQ)。習知技術進一步揭露過渡金屬陽離子與主族金屬陽離子的金屬錯合物(例如WO 2011/33023所述)以及茛并茛二酮(indenofluorenedione)衍生物(例如EP 2045848中所述)作為電子受體化合物。

【0013】然而，需要可用作OLED中的電子受體材料之替代材料。再者，仍然需要關於此類化合物的進一步改良，以改善OLED在壽命和效率方面之性能。由於適當的電子性質，例如藉由具有高電子親和力，需要有效作為電子受體材料的材料。同時，這些材料亦應展現適當的物理

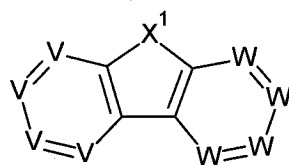
化學性質，例如在溶解性和穩定性方面，以於 OLED 的製造過程中最佳地合成、純化和加工。該等材料亦應展現適當的形態(分子平面性)。再者，在 OLED 中作為電子受體材料(例如在電洞注入層中作為 p 摻質或作為主要成分)的材料應在可見光區域(VIS 區域)吸收盡可能少的光。因為 VIS 區域中的吸收影響 OLED 的發射特性及其效率，因而很期望在 VIS 區域中不存在顯著的吸收帶。

【發明內容】

【0014】因此，本發明是基於如下技術目的：在選自電洞注入層、電洞傳輸層和電子阻擋層的電洞傳輸層中提供電子受體材料作為 p-摻質或作為主要成分，用於電子裝置中。

【0015】在用於電子裝置的新穎化合物的研究中，目前已出乎意料地發現，如下所定義的式(1)之化合物非常適合用於電子裝置。特別地，它們達成上述技術目的中一個或多個，較佳為全部。

【0016】因此，本申請案是關於式(1)之化合物，

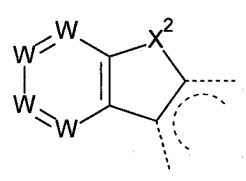


式 (1)

【0017】其中以下內容適用於所使用的符號與標示：

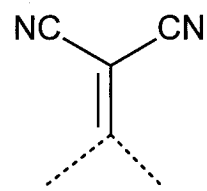
【0018】W 為 CR¹、CR²或 N；

【 0019 】 V 為 CR、N，且至少兩個相鄰的基團 V 代表式 (V-1) 的基團，

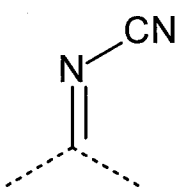


式 (V-1)

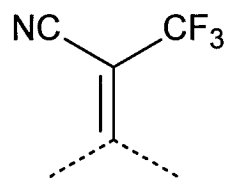
【 0020 】 X¹、X²在每次出現時相同或不同地選自式 (X-1)至 (X-9) 的基團；



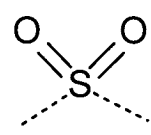
(X-1)



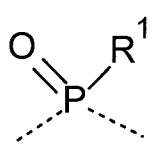
(X-2)



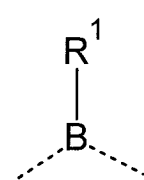
(X-3)



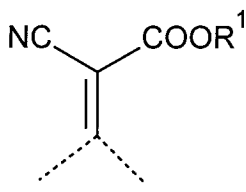
(X-4)



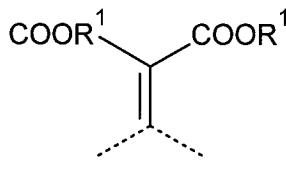
(X-5)



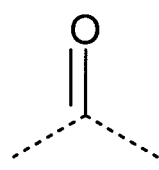
(X-6)



(X-7)



(X-8)



(X-9)

【 0021 】 其中式 (X-1)至 (X-9) 中的虛線鍵表示連接至包括 X¹或 X²的五員環的鍵；

【 0022 】 R、R¹在每次出現時相同或不同地代表 H、D、F、Cl、Br、I、CHO、CN、N(Ar)₂、C(=O)Ar、P(=O)(Ar)₂、S(=O)Ar、S(=O)₂Ar、NO₂、Si(R³)₃、

$B(OR^3)_2$ 、 OSO_2R^3 、具有 1 至 40 個 C 原子的直鏈烷基、烷氧基或硫烷基或是具有 3 至 40 個 C 原子的支鏈或環狀烷基、烷氧基或硫烷基，其各自可經一或多個基團 R^3 取代，其中在每種情況下，一或多個非相鄰的 CH_2 基團可經以下基團置換： $R^3C=CR^3$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $Ge(R^3)_2$ 、 $Sn(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、 SO 、 SO_2 、 O 、 S 或 $CONR^3$ 以及其中一或多個 H 原子可經以下基團置換： D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 或 NO_2 、具有 5 至 60 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統(其在每種情況下可經一或多個基團 R^3 取代)、或具有 5 至 40 個芳族環原子的芳氧基(其可經一或多個基團 R^3 取代)，其中二個基團 R 與 / 或二個基團 R^1 可形成單或多環脂族環系統或芳族環系統(其可經一或多個基團 R^3 取代)；

【0023】 R^2 在每次出現時相同或不同地代表

$-C(=O)Ar^1$ 、 $-P(=O)(Ar^1)_2$ 、 $-S(=O)Ar^1$ 、 $-S(=O)_2Ar^1$ 、 $-SAr^1$ 、 $-B(Ar^1)_2$ 或 $-P(Ar^1)_2$ ；

【0024】 R^3 在每次出現時相同或不同地代表 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CHO 、 CN 、 $N(Ar)_2$ 、 $C(=O)Ar$ 、 $P(=O)(Ar)_2$ 、 $S(=O)Ar$ 、 $S(=O)_2Ar$ 、 NO_2 、 $Si(R^4)_3$ 、 $B(OR^4)_2$ 、 OSO_2R^4 、具有 1 至 40 個 C 原子的直鏈烷基、烷氧基或硫烷基或是具有 3 至 40 個 C 原子的支鏈或環狀烷基、烷氧基或硫烷基，其各自可經一或多個基團 R^4 取代，其中在每種情況下，一或多個非相鄰的 CH_2 基團可經以下基團置換： $R^4C=CR^4$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $Ge(R^4)_2$ 、 $Sn(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $P(=O)(R^4)$ 、 SO 、 SO_2 、 O 、 S 或 $CONR^4$ 以及其

中一或多個H原子可經以下基團置換：D、F、Cl、Br、I、CN或NO₂、具有5至60個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統(其在每種情況下可經一或多個基團R⁴取代)、或具有5至60個芳族環原子的芳氧基(其可經一或多個基團R⁴取代)，其中二個基團R³可形成單或多環脂族環系統或芳族環系統(其可經一或多個基團R⁴取代)；

【0025】R⁴在每次出現時相同或不同地代表H、D、F、Cl、Br、I、CN、具有1至20個C原子的直鏈烷基、烷氧基或硫烷基或是具有3至20個C原子的支鏈或環狀烷基、烷氧基或硫烷基，其中在每種情況下，一或多個非相鄰的CH₂基團可經以下基團置換：SO、SO₂、O、S以及其中一或多個H原子可經以下基團置換：D、F、Cl、Br或I，或是具有5至24個C原子的芳族或雜芳族環系統；

【0026】Ar、Ar¹在每次出現時相同或不同地為具有5至60個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其在各種情況下亦可經一或多個基團R⁴取代；

【0027】以及其中包括式(1)與(V-1)中基團W的兩個6-員環帶有至少一個取代基R²。

【0028】在本發明之意義中，相鄰的取代基是鍵結至彼此直接連接的原子或是鍵結至相同原子的取代基。

【0029】再者，化學基團的以下定義適用於本申請案之目的：

【0030】在本發明之意義中的芳基含有6至60個芳族環原子，較佳為6至40個芳族環原子，更佳為6至20個芳族

環原子；在本發明之意義中的雜芳基含有5至60個芳族環原子，較佳為5至40個芳族環原子，更佳為5至20個芳族環原子，其中至少一個為雜原子。雜原子較佳為選自N、O與S。這代表基本定義。如果在本發明的描述中指出了其他較佳者，例如關於存在的芳族環原子或雜原子的數目，則適用較佳者。

【0031】本文的芳基或雜芳基是指簡單的芳族環(亦即，苯)，或是簡單的雜芳族環(例如，吡啶、嘧啶或噻吩)，或是縮合(稠合)芳族或雜芳族多環(例如萘(naphthalene)、菲(phenanthrene)、喹啉(quinoline)或咔唑(carbazole))。在本發明之意義中的縮合(稠合)芳族或雜芳族多環是由二個或多個彼此縮合的簡單芳族或雜芳族環組成。

【0032】可在每種情況下被上述基團取代並且可經由任何期望的位置與芳族或雜芳族環系統連接之芳基或雜芳基是指特別是衍生自苯、萘、蒽(anthracene)、菲、芘(pyrene)、二氫芘(dihdropyrene)、蒽(chrysene)、芘(perylene)、1,2-苯并蒽(fluoranthene)、苯并蒽(benzanthracene)、苯并菲(benzophenanthrene)、稠四苯(tetracene)、稠五苯(pentacene)、苯并芘(benzopyrene)、呋喃、苯并呋喃、異苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、異苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、異吡啶、吡啶、吡咯、喹啉、異喹啉、吡啶(acridine)、啡啶(phenanthridine)、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-

7,8-喹啉、啡噻吡(phenothiazine)、啡嘮吡(phenoxazine)、吡唑(pyrazole)、吲唑(indazole)、咪唑(imidazole)、苯并咪唑(benzimidazole)、萘并咪唑(naphthimidazole)、菲并咪唑(phenanthrimidazole)、吡啶咪唑(pyridimidazole)、吡吡并咪唑(pyrazinimidazole)、喹嘮啉并咪唑(quinoxalinimidazole)、噁唑(oxazole)、苯并噁唑(benzoxazole)、萘并噁唑(naphthoxazole)、蒽并噁唑(anthroxazole)、菲并噁唑(phenanthroxazole)、異噁唑(isoxazole)、1,2-噻唑、1,3-噻唑、苯并噻唑、嗒吡(pyridazine)、苯并嗒吡(benzopyridazine)、嘧啶、苯并嘧啶、喹嘮啉(quinoxaline)、吡吡(pyrazine)、啡吡(phenazine)、萘啶(naphthyridine)、吡卡唑(azacarbazole)、苯并卡啉(benzocarboline)、啡啉(phenanthroline)、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噁二唑(1,2,3-oxadiazole)、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三吡(1,3,5-triazine)、1,2,4-三吡、1,2,3-三吡、四唑、1,2,4,5-四吡、1,2,3,4-四吡、1,2,3,5-四吡、嘌呤、喋啶(pteridine)、吲哚(indolizine)與苯并噻二唑(benzothiadiazole)的基團。

【0033】根據本發明之定義，芳氧基是指經由氧原子鍵結的如上所定義之芳基。類似的定義適用於雜芳氧基。

【0034】在本發明之意義中的芳族環系統含有6至60個C原子於該環系統中，較佳為6至40個C原子，更佳為6

至20個C原子。在本發明之意義中的雜芳族環系統含有5至60個芳族環原子，較佳為5至40個芳族環原子，更佳為5至20個芳族環原子，其中至少一個為雜原子。雜原子較佳為選自N、O與/或S。在本發明之意義中的芳族或雜芳族環系統意圖表示不一定僅含有芳基或雜芳基的系統，而是其中，除此之外，可藉由非芳族單元(較佳為除了H之外少於10%的原子)，諸如，例如 sp^3 -混成的(sp^3 -hybridised)C、Si、N或O原子、 sp^2 -混成的C或N原子或 sp -混成的C原子，而連接複數個芳基或雜芳基。因此，諸如9,9'-螺雙芴(9,9'-spirobifluorene)、9,9'-二芳基芴(9,9'-diarylfluorene)、三芳基胺、二芳基醚、二苯乙烯(stilbene)等的系統亦可視為本發明之意義中的芳族環系統，如其中二個或更多個芳基連接的系統，例如，藉由直鏈或環狀烷基、烯基或炔基或藉由矽基(silyl)連接的系統。再者，其中二個或多個芳基或雜芳基經由單鍵彼此連接的系統亦被認為是本發明之意義中的芳族或雜芳族環系統，例如，諸如聯苯、聯三苯(terphenyl)或二苯基三吡啶(diphenyltriazine)之系統。

【0035】具有5至60個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統(其在每種情況下可由上述所定義的基團取代且其可經由任何所欲之位置而連接至芳族或雜芳族基團)意指特別是衍生自苯、萘、蒽(anthracene)、苯并蒽(benzanthracene)、菲(phenanthrene)、苯并菲(benzophenanthrene)、芘(pyrene)、蒽(chrysene)、芘

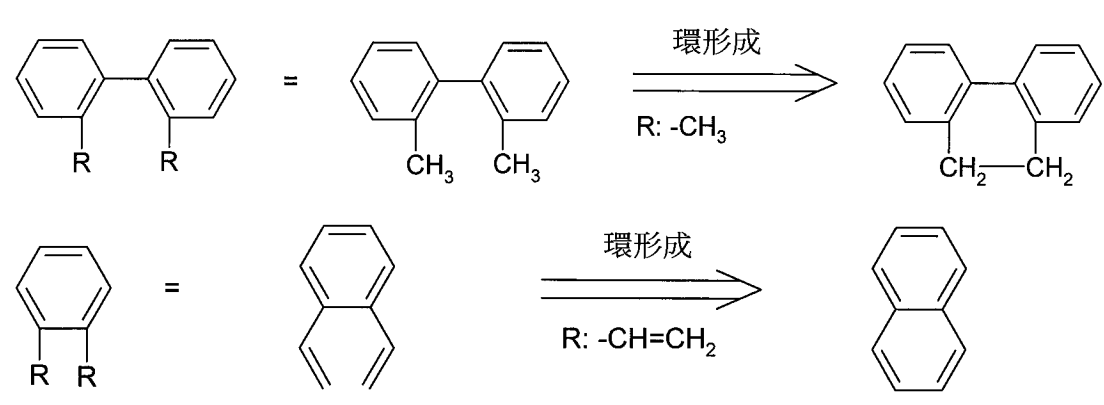
(perylene)、1,2- 苯 并 芘 (fluoranthene)、稠 四 苯 (naphthacene)、稠 五 苯 (pentacene)、苯 并 芘 (benzopyrene)、聯 苯、亞 聯 苯 (biphenylene)、聯 三 苯 (terphenyl)、伸 聯 三 苯 (terphenylene)、聯 四 苯 (quaterphenyl)、茚 (fluorene)、螺 雙 茚、二 氫 菲 (dihydrophenanthrene)、二 氫 芘 (dihdropyrene)、四 氫 芘 (tetrahydropyrene)、順 式 或 反 式 - 蒽 并 茚、參 蒽 并 苯 (truxene)、異 參 蒽 并 苯 (isotruxene)、螺 參 蒽 并 苯 (spirotruxene)、螺 異 參 蒽 并 苯 (spiroisotruxene)、呋喃、苯 并 呋喃、異 苯 并 呋喃、二 苯 并 呋喃、噻吩、苯 并 噻吩、異 苯 并 噻吩、二 苯 并 噻吩、吡咯、吡啶、異 吡啶、吡嗪、吡啶 并 吡嗪 (indolocarbazole)、蒽 并 吡嗪 (indenocarbazole)、吡啶、喹啉 (quinoline)、異 喹啉、吡啶 (acridine)、啡啶 (phenanthridine)、苯 并 -5,6-喹啉、苯 并 -6,7-喹啉、苯 并 -7,8-喹啉、啡噻嗪 (phenothiazine)、啡噻嗪 (phenoxazine)、吡啶 (pyrazole)、吡啶 (indazole)、咪啶 (imidazole)、苯 并 咪啶 (benzimidazole)、萘 并 咪啶 (naphthimidazole)、菲 并 咪啶 (phenanthrimidazole)、吡啶 咪啶 (pyridimidazole)、吡啶 并 咪啶 (pyrazinimidazole)、喹噻嗪 并 咪啶 (quinoxalinimidazole)、噁啶 (oxazole)、苯 并 噁啶 (benzoxazole)、萘 并 噁啶 (naphthoxazole)、蒽 并 噁啶 (anthroxazole)、菲 并 噁啶 (phenanthroxazole)、異 噁啶 (isoxazole)、1,2- 噁啶、1,3- 噁啶、苯 并 噁啶、嗒 啶 (pyridazine)、苯 并 嗒 啶 (benzopyridazine)、嘧啶、苯 并 嘧

啖、喹啉(quinoxaline)、1,5-二氮雜蒽(1,5-diaza-anthracene)、2,7-二氮雜芘(2,7-diazapyrene)、2,3-二氮雜芘、1,6-二氮雜芘、1,8-二氮雜芘、4,5-二氮雜芘、4,5,9,10-四氮雜芘(4,5,9,10-tetraazaperylene)、吡嗪(pyrazine)、啡嗪(phenazine)、啡啉(phenoxazine)、啡噻嗪(phenothiazine)、螢紅環(fluorubin)、萘啖(naphthyridine)、吡嗪唑(azacarbazole)、苯并吡啉(benzocarboline)、啡啉(phenanthroline)、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噁二唑(1,2,3-oxadiazole)、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三嗪(1,3,5-triazine)、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪、嘌呤、喋啖(pteridine)、吲哚啉(indolizine)與苯并噻二唑(benzothiadiazole)的基團，或這些基團的組合。

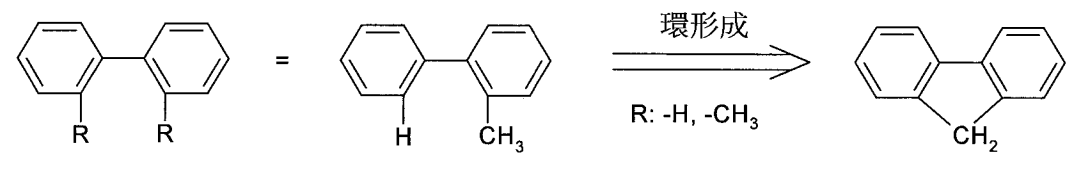
【0036】為了本發明之目的，具有1至40個C原子的直鏈烷基或具有3至40個C原子的支鏈或環狀烷基或具有2至40個C原子的烯基或炔基，其中，除此之外，個別的H原子或CH₂基團可在基團的定義下被上述基團取代，較佳是指基團甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、2-甲基丁基、正戊基、二級戊基、環戊基、新戊基、正己基、環己基、新己基、正庚基、環庚基、正辛基、環辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯

基、環戊烯基、己烯基、環己烯基、庚烯基、環庚烯基、辛烯基、環辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基或辛炔基。具有1至40個C原子的烷氧基或硫烷基較佳是指甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、二級丁氧基、三級丁氧基、正戊氧基、二級戊氧基、2-甲基丁氧基、正己氧基、環己氧基、正庚氧基、環庚氧基、正辛氧基、環辛氧基、2-乙基己氧基、五氟乙氧基、2,2,2-三氟乙氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、異丙硫基、正丁基硫基、異丁硫基、二級丁硫基、三級丁硫基、正戊硫基、二級戊硫基、正己硫基、環己硫基、正庚硫基、環庚硫基、正辛硫基、環辛硫基、2-乙基己硫基、三氟甲硫基、五氟乙硫基、2,2,2-三氟乙硫基、乙烯基硫基、丙烯基硫基、丁烯基硫基、戊烯硫基、環戊烯基硫基、己烯硫基、環己烯硫基、庚烯基硫基、環庚烯基硫基、辛烯基硫基、環辛烯基硫基、乙炔基硫基、丙炔基硫基、丁炔基硫基、戊炔基硫基、己炔基硫基、庚炔基硫基或辛炔基硫基。

【0037】為了本申請案之目的，有二個或多個基團可彼此形成環的配方意圖是指尤其該二個基團藉由化學鍵而彼此連接。這藉由以下方案而說明：



【0038】再者，然而，上述配方亦意圖是指在該二個基團其中之一代表氫、第二個基團鍵結在氫原子鍵結之位置的情況下，形成環。這藉由以下方案而說明：



【0039】再者，為了本申請案之目的，電洞傳輸材料可為電洞傳輸材料(hole-transport material，HTM)與/或電洞注入材料(hole-injection material，HIM)。電洞注入材料簡化或促進電洞的轉移，亦即正電荷，從陽極至有機層中。電洞傳輸材料可傳輸電洞，亦即正電荷，其通常從陽極或相鄰層(例如電洞注入層)注入。

【0040】經常經由前沿軌域的性質來描述這些材料，將更詳細地描述如下。經由量子化學計算而確定分子軌域，亦特別是最高佔據分子軌域(highest occupied molecular orbital，HOMO)和最低未佔分子軌域(lowest unoccupied molecular orbital，LUMO)，它們的能階以及材料的最低三重態T1或最低激發單重態S1的能量。為了計算無金屬的有機物質，首先使用B3PW91/6-31G(d)理論水平

(電荷=0；自旋多重性(spín multiplicity=1)進行幾何優化。隨後基於優化的幾何，進行能量計算。在本文中使用B3PW91/6-31G(d)理論水平(電荷=0；自旋單重態(spín singlet))。對於含金屬化合物，經由HF/LanL2MB理論水平(電荷=0；自旋多重性=1)優化幾何。能量計算類似於上述有機物質的方法進行，差別在於LanL2DZ基礎組用於金屬原子，且6-31G(d)基礎組用於配體。能量計算以hartree單位給出HOMO能階HEh或LUMO能階LEh。參考循環伏安法測量所校準的電子伏特中的HOMO和LUMO能階是由下式確定：

$$\text{HOMO(eV)} = ((\text{HEh} * 27.212) - 0.9899) / 1.1206$$

$$\text{LUMO(eV)} = ((\text{LEh} * 27.212) - 2.0041) / 1.385$$

【0041】為了本申請案之目的，這些值分別被視為材料的HOMO和LUMO能階。

【0042】最低三重態T₁被定義為具有由所述量子化學計算產生的最低能量的三重態之能量。

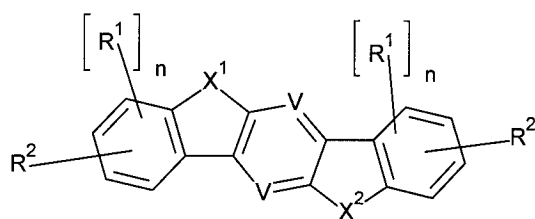
【0043】最低激發單重態S₁被定義為具有由所述量子化學計算產生的最低能量的激發單重態之能量。

【0044】本文描述的方法獨立於所使用的軟體包，並且總是給出相同的結果。用於此目的之常用程序的實例是「Gaussian09W」(Gaussian Inc.)和Q-Chem 4.1(Q-Chem, Inc.)。

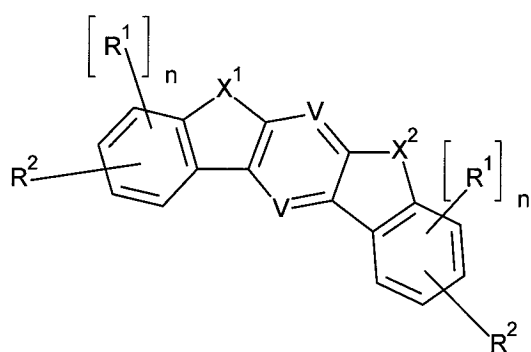
【0045】通常，電洞注入材料具有HOMO階層，其具有比陽極之階層更高的負值，亦即通常為至少-4.9 eV。

【0046】電洞傳輸材料通常具有較佳為至少 -5.0 eV 的高 HOMO 階層。取決於電子裝置的結構，亦可使用電洞傳輸材料作為電洞注入材料。

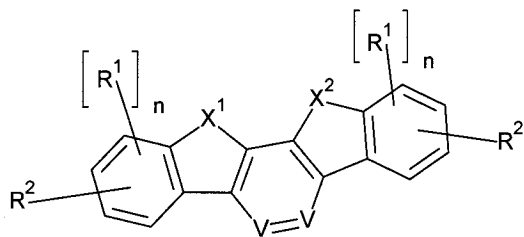
【0047】根據較佳實施例，式(1)的化合物是選自於以下式(2)至(5)之化合物，



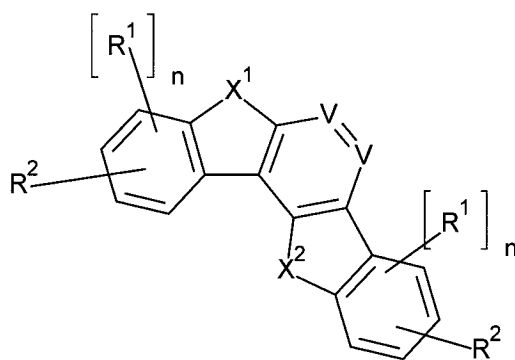
式(2)



式(3)



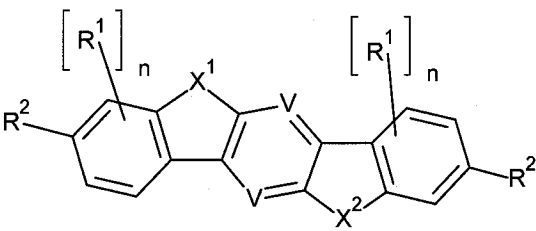
式(4)



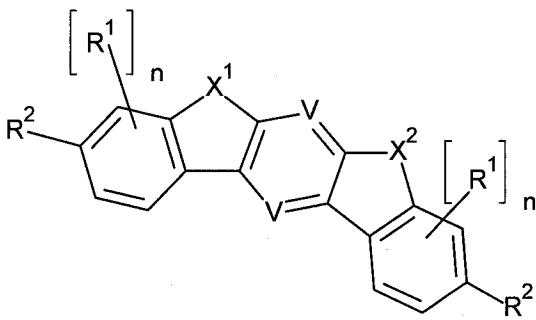
式(5)

其中符號 X^1 、 X^2 、 V 、 R^1 與 R^2 具有與如上所定義之相同的意義，以及其中標示 n 等於 0、1、2 或 3。

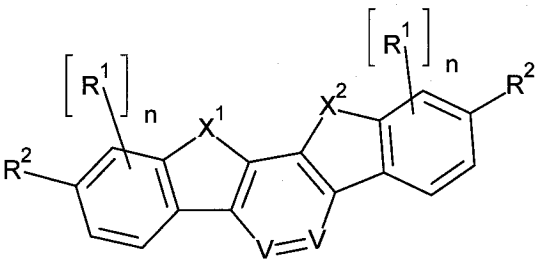
【0048】根據非常較佳實施例，式(1)的化合物是選自於以下式(2a)至(5a)之化合物，



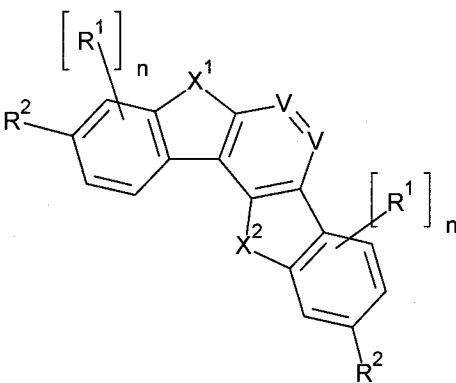
式 (2a)



式 (3a)



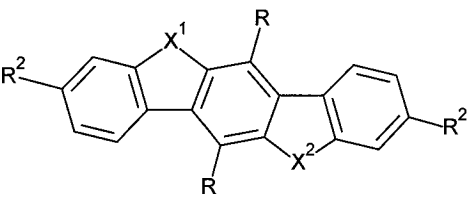
式 (4a)



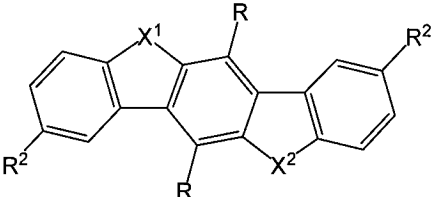
式 (5a)

其中符號 X^1 、 X^2 、 V 、 R^1 與 R^2 以及標示 n 具有如上所定義之相同的意義。

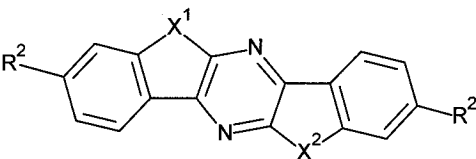
【0049】根據特別較佳實施例，式(1)的化合物是選自於式(2b-1)至(5b-3)之化合物，



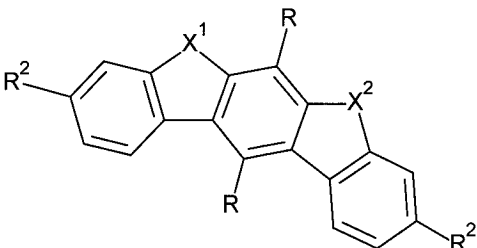
式 (2b-1)



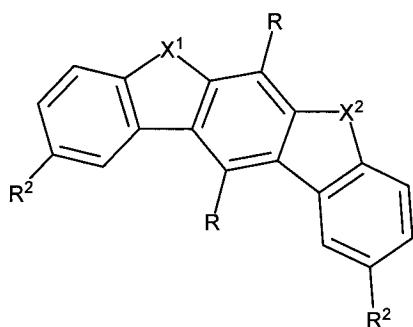
式 (2b-2)



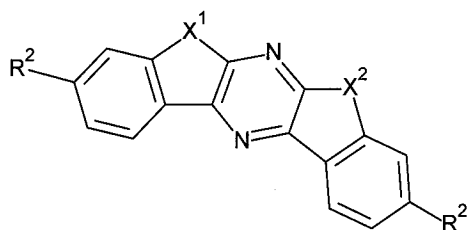
式 (2b-3)



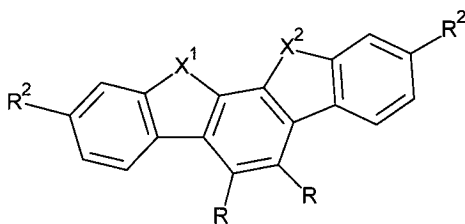
式 (3b-1)



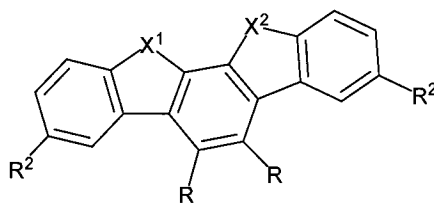
式 (3b-2)



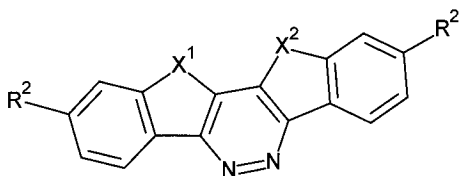
式 (3b-3)



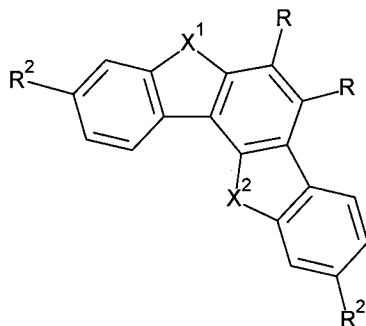
式 (4b-1)



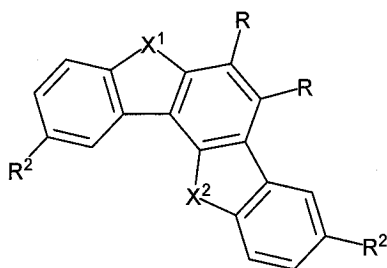
式 (4b-2)



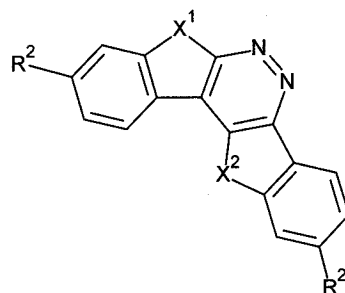
式 (4b-3)



式 (5b-1)



式 (5b-2)



式 (5b-3)

其中符號 X^1 、 X^2 與 R^2 具有如上所定義之相同的意義。

【0050】 R^2 在每次出現時相同或不同地代表
-C(=O)Ar¹、-P(=O)(Ar¹)₂、-S(=O)Ar¹、-S(=O)₂Ar¹、

-SAr¹、-B(Ar¹)₂或-P(Ar¹)₂，較佳為-P(=O)(Ar¹)₂、
-S(=O)Ar¹與-S(=O)₂Ar¹。

【0051】Ar¹較佳係在每次出現時相同或不同地為選自以下之芳族或雜芳族環系統：苯、萘、蒽(anthracene)、聯苯、聯三苯(terphenyl)、茚(fluorene)、呋喃、苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩、吡啶、吲哚并吡啶(indolocarbazole)、茚并吡啶(indenocarbazole)或吡啶，其各自可在任何自由位置被一個或多個基團R⁴取代。更佳地，Ar¹在每次出現時相同或不同地為選自苯、萘、蒽、聯苯、聯三苯、茚，其各自可在任何自由位置被一個或多個基團R⁴取代。

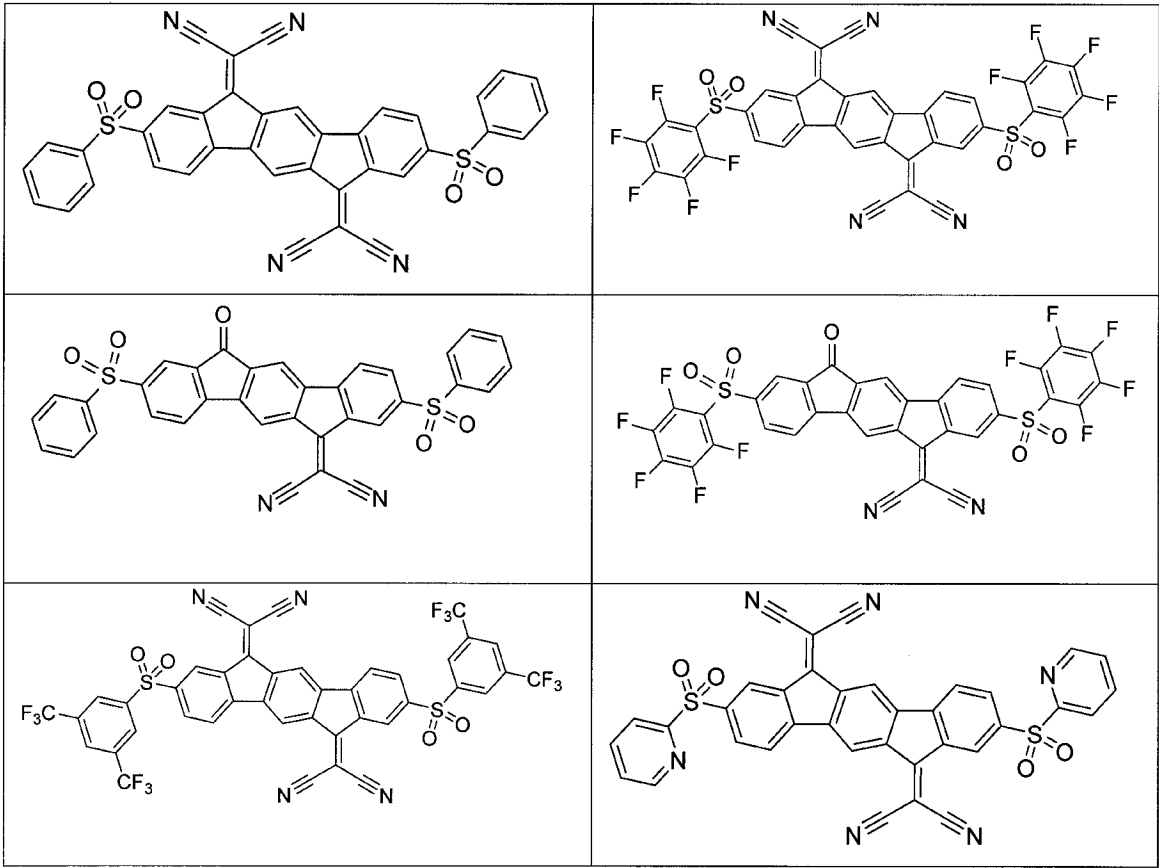
【0052】再者，特別較佳是基團Ar¹被至少一個氟原子或至少一個具有1至20個C原子的直鏈氟烷基或具有3至20個C原子的支鏈或環狀氟烷基取代。

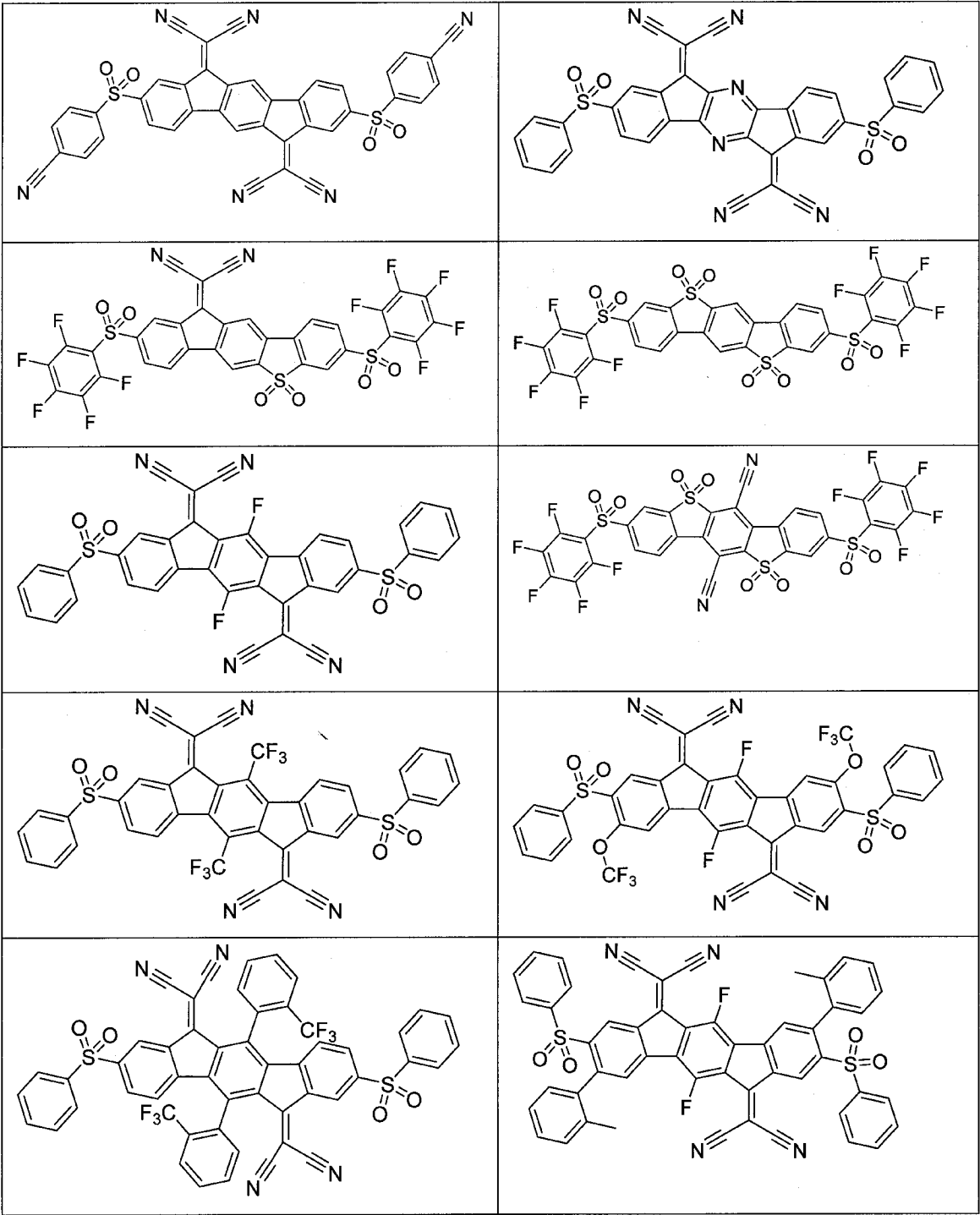
【0053】根據較佳實施例，基團X¹與X²在每次出現時相同或不同地為選自如上所定義之式(X-1)、(X-2)或(X-9)的基團。

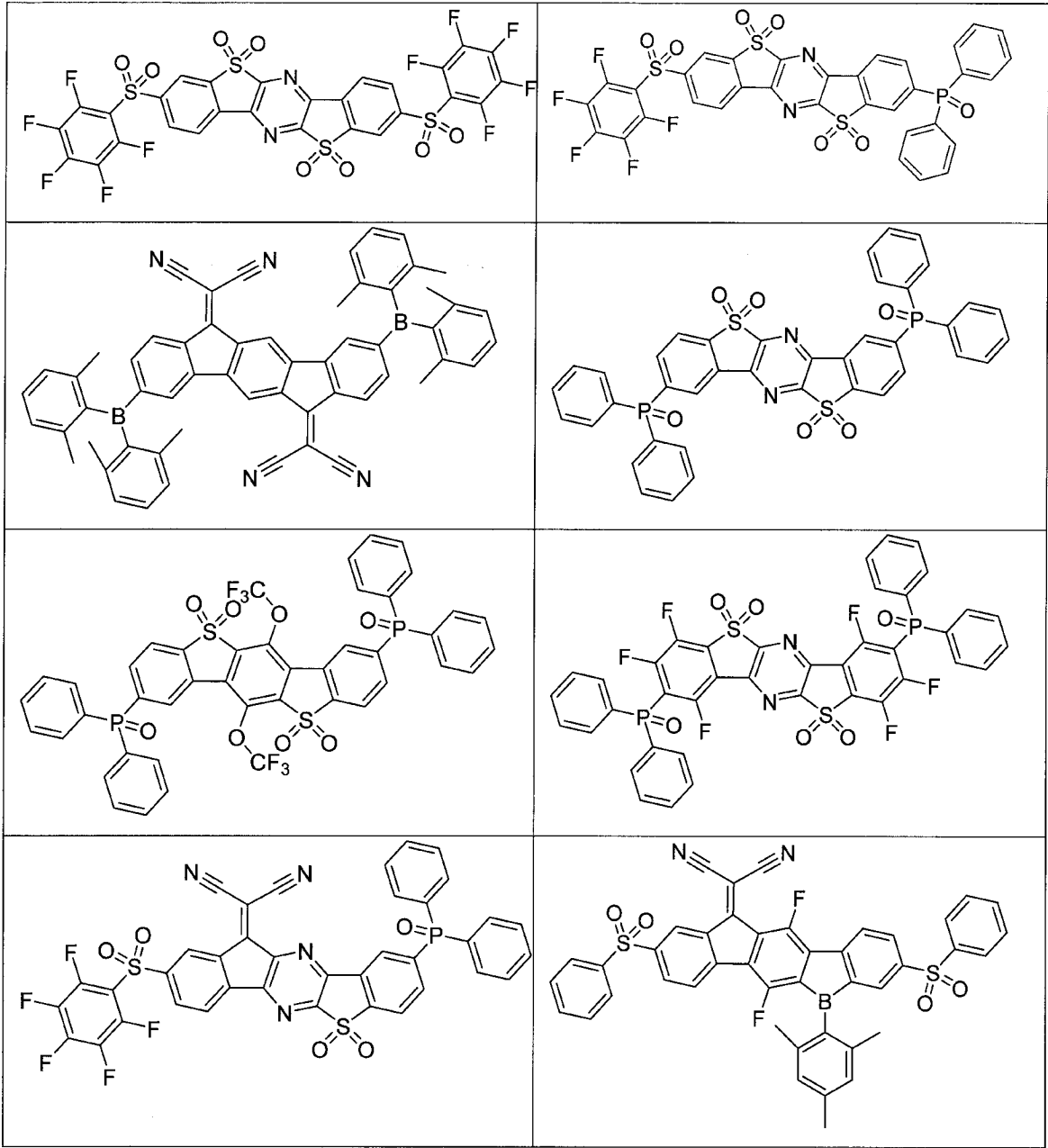
【0054】根據非常較佳實施例，基團X¹代表式(X-1)的基團並且基團X²代表式(X-9)的基團，或是基團X¹代表式(X-9)的基團並且基團X²代表式(X-1)的基團。

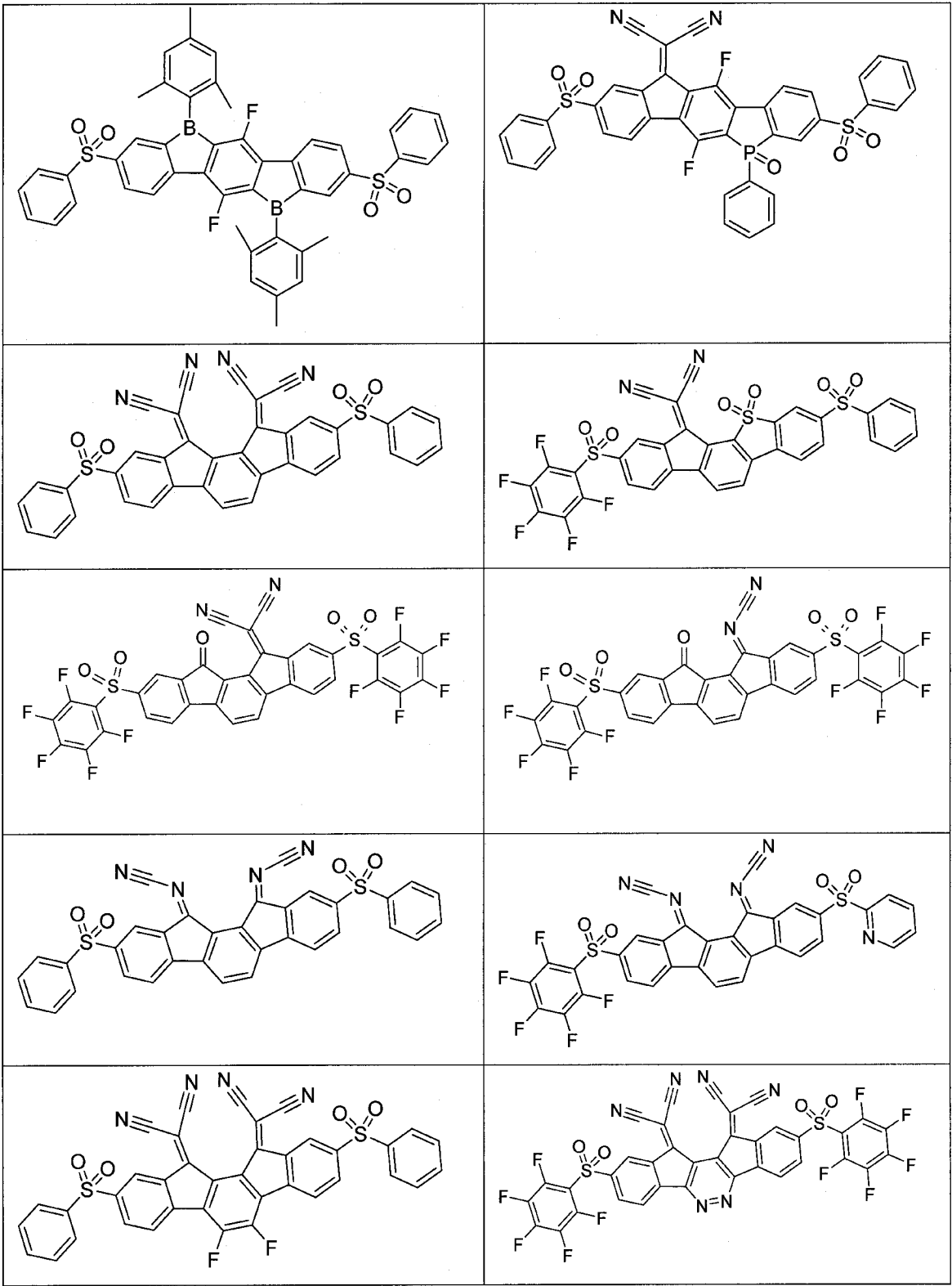
【0055】根據另一非常較佳實施例，基團X¹與X²在每次出現時相同或不同地為選自如上所定義之式(X-1)或(X-2)的基團，較佳為式(X-1)的基團。

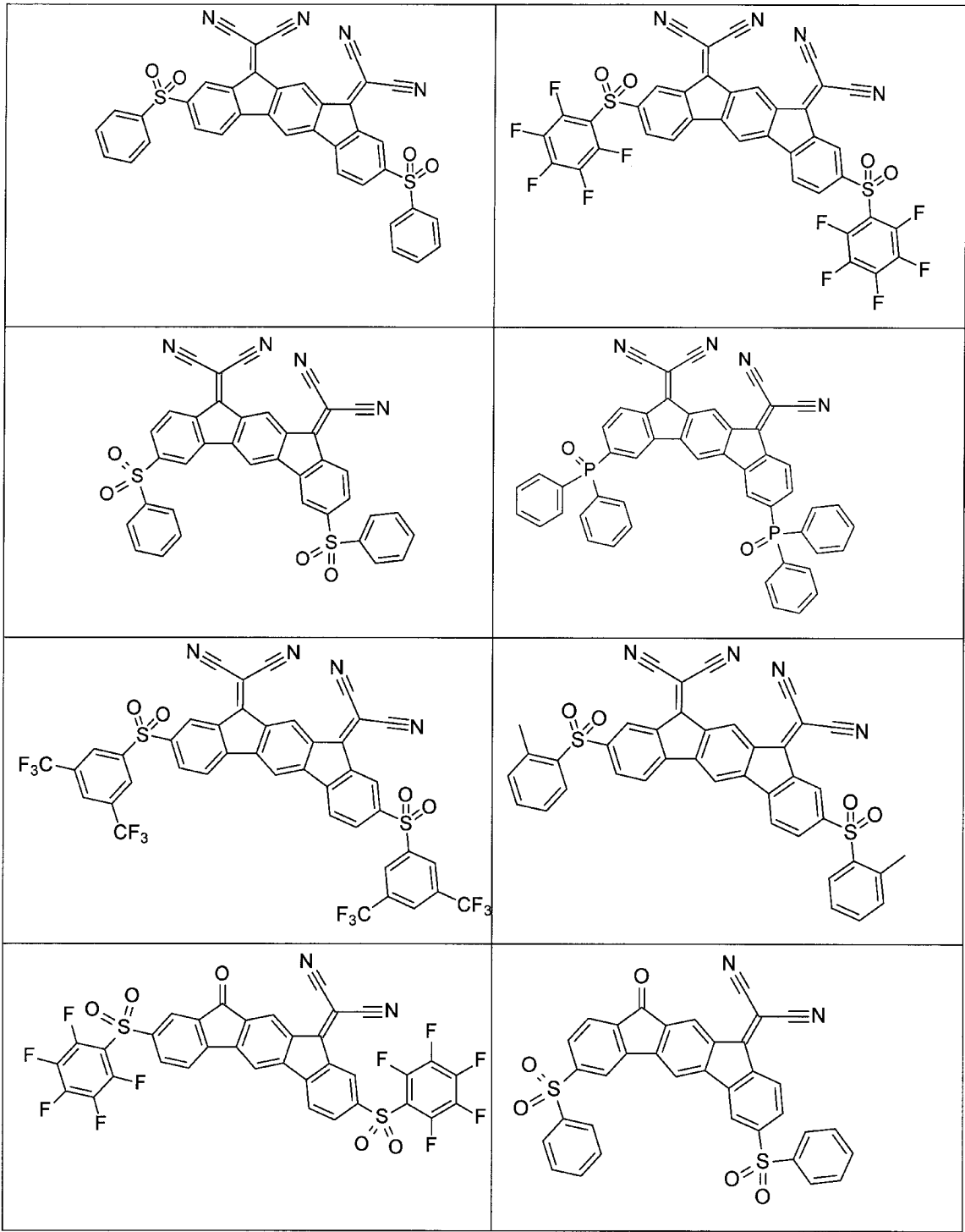
【0056】以下化合物為式(1)之化合物的實例：

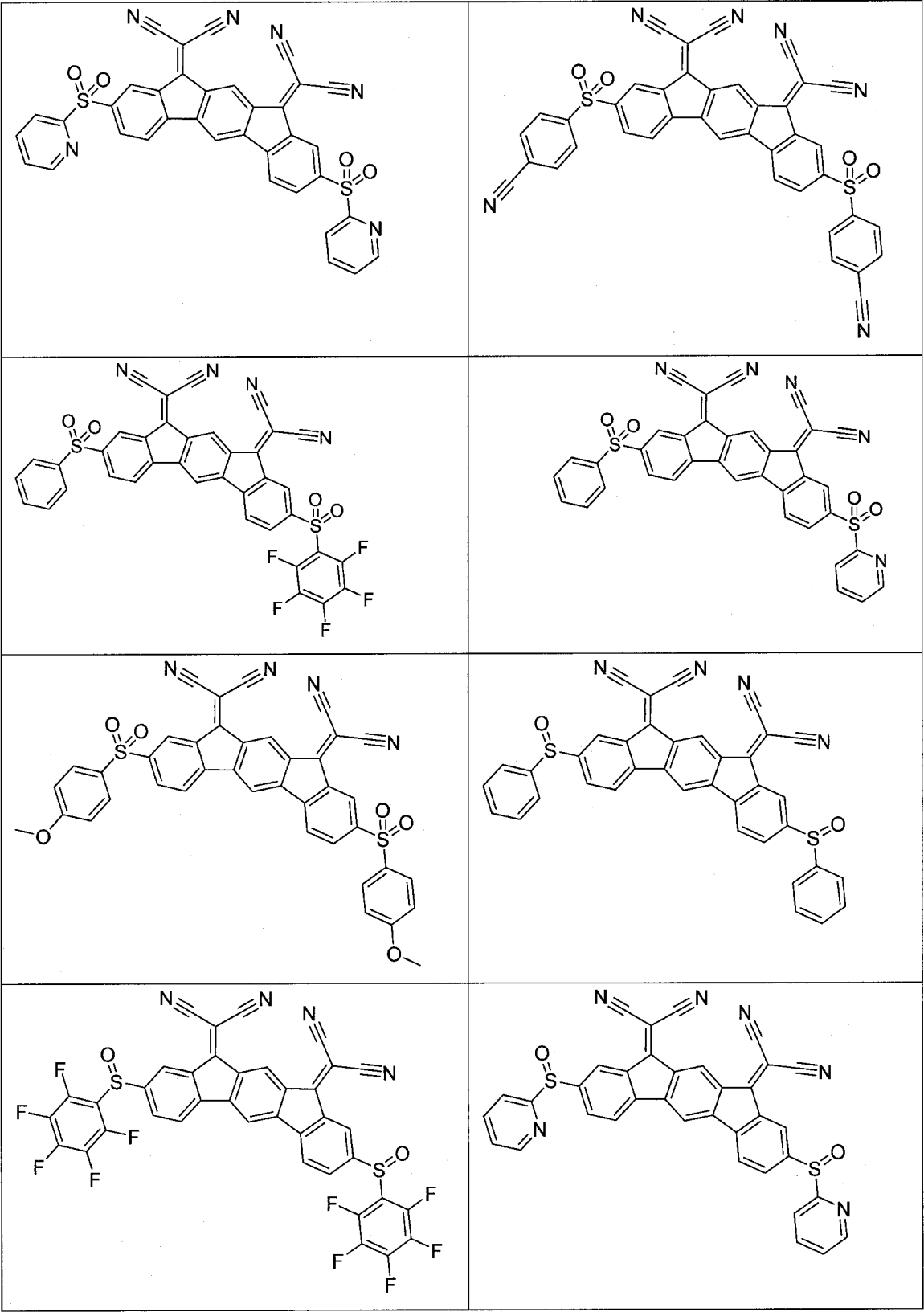


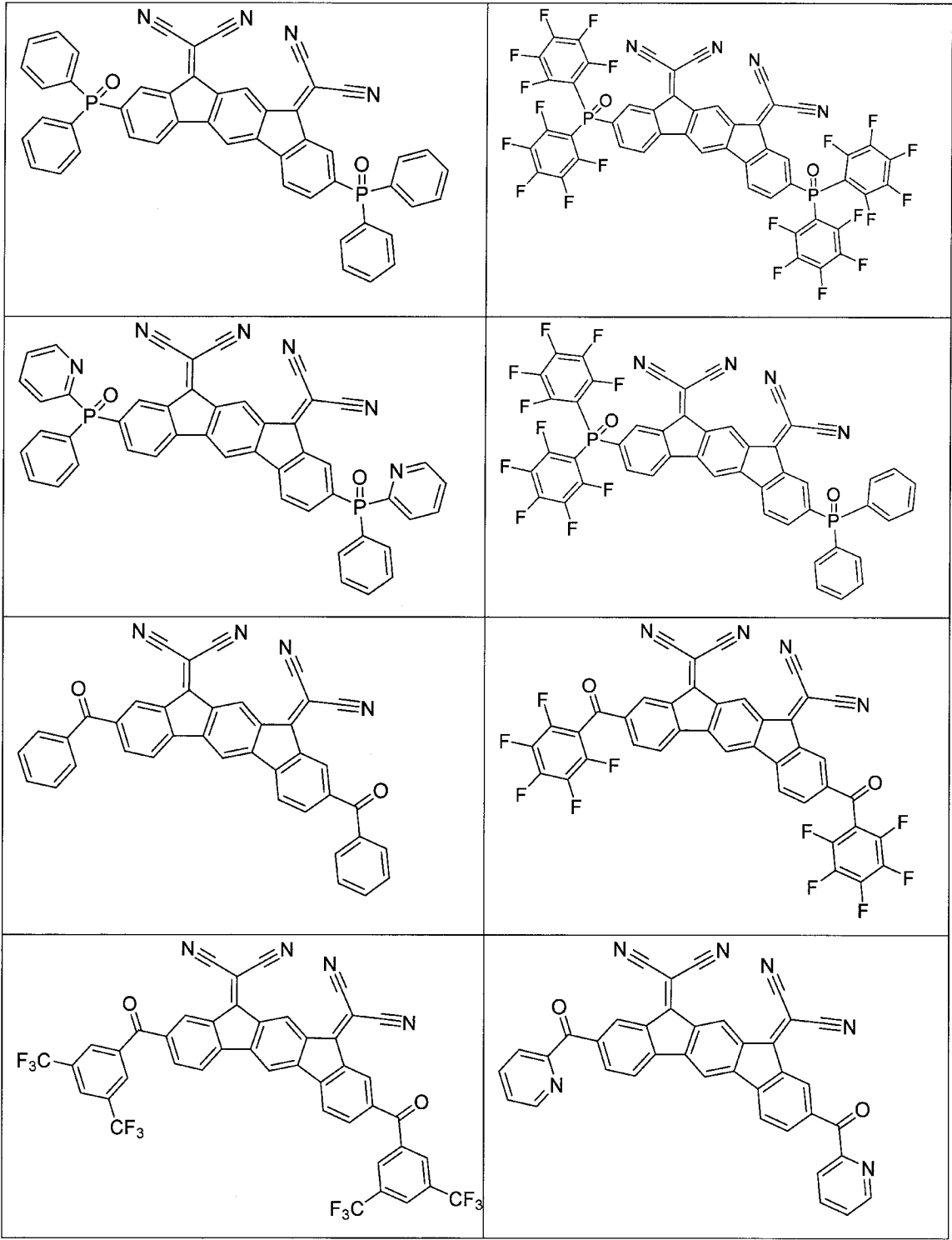


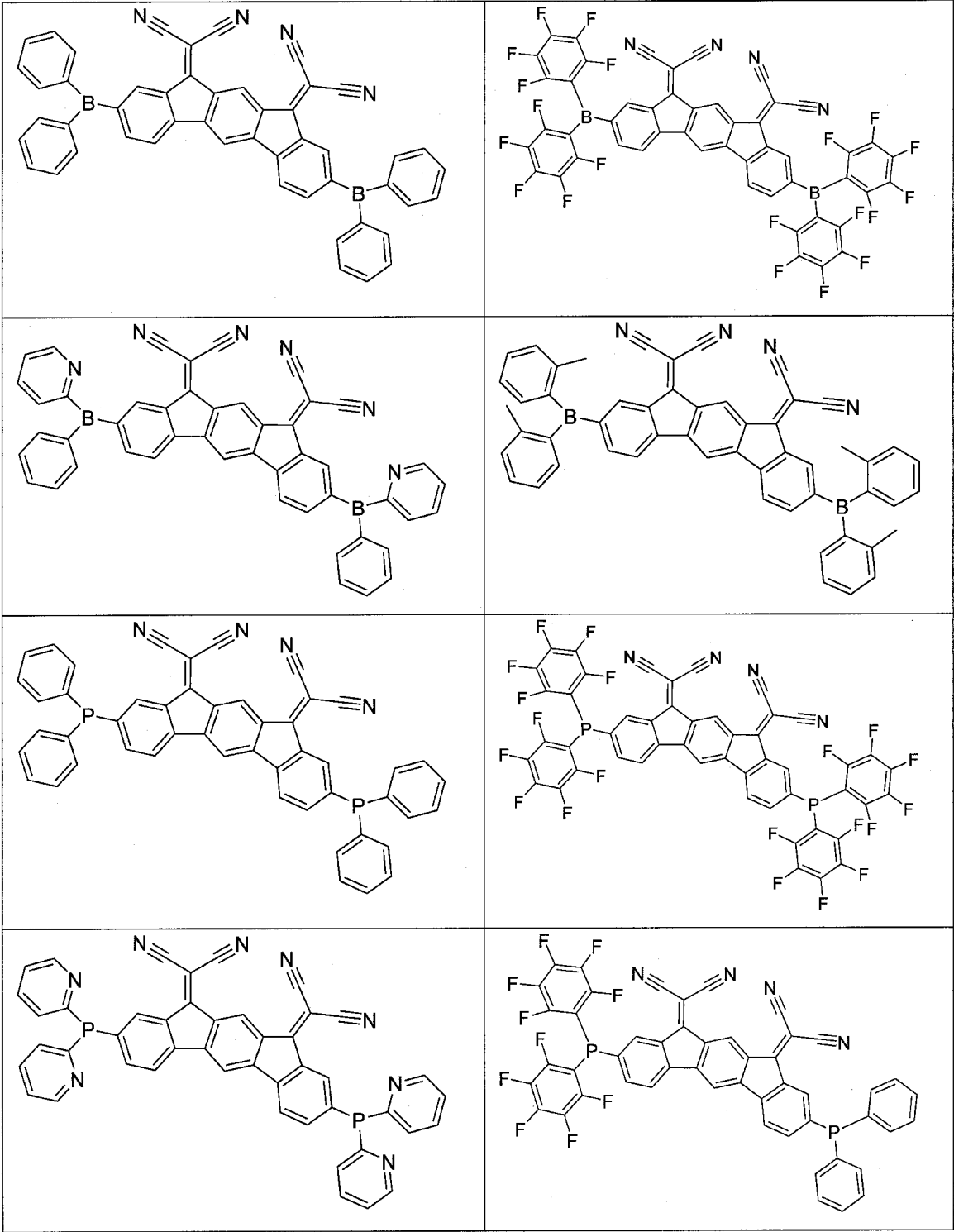


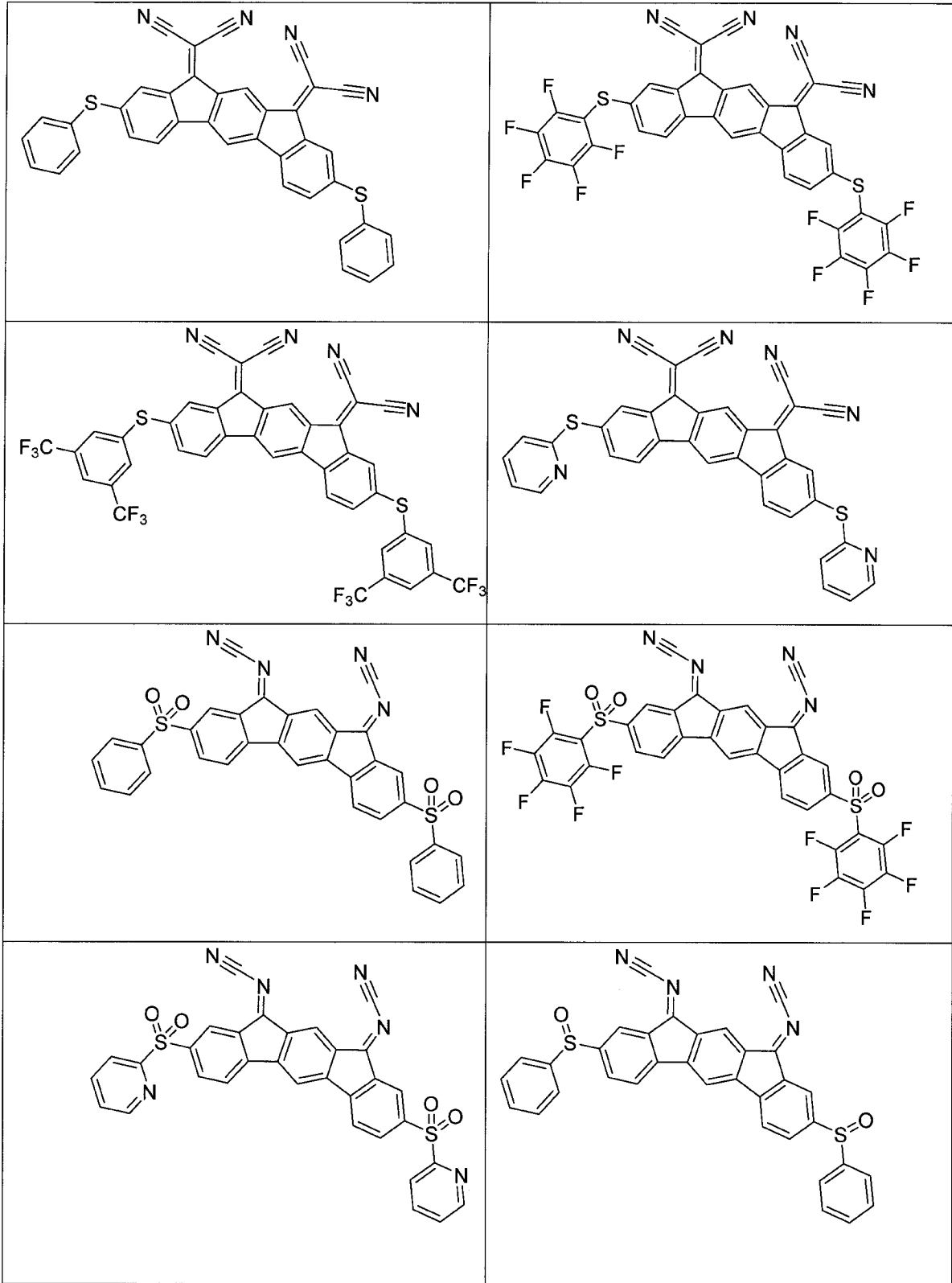


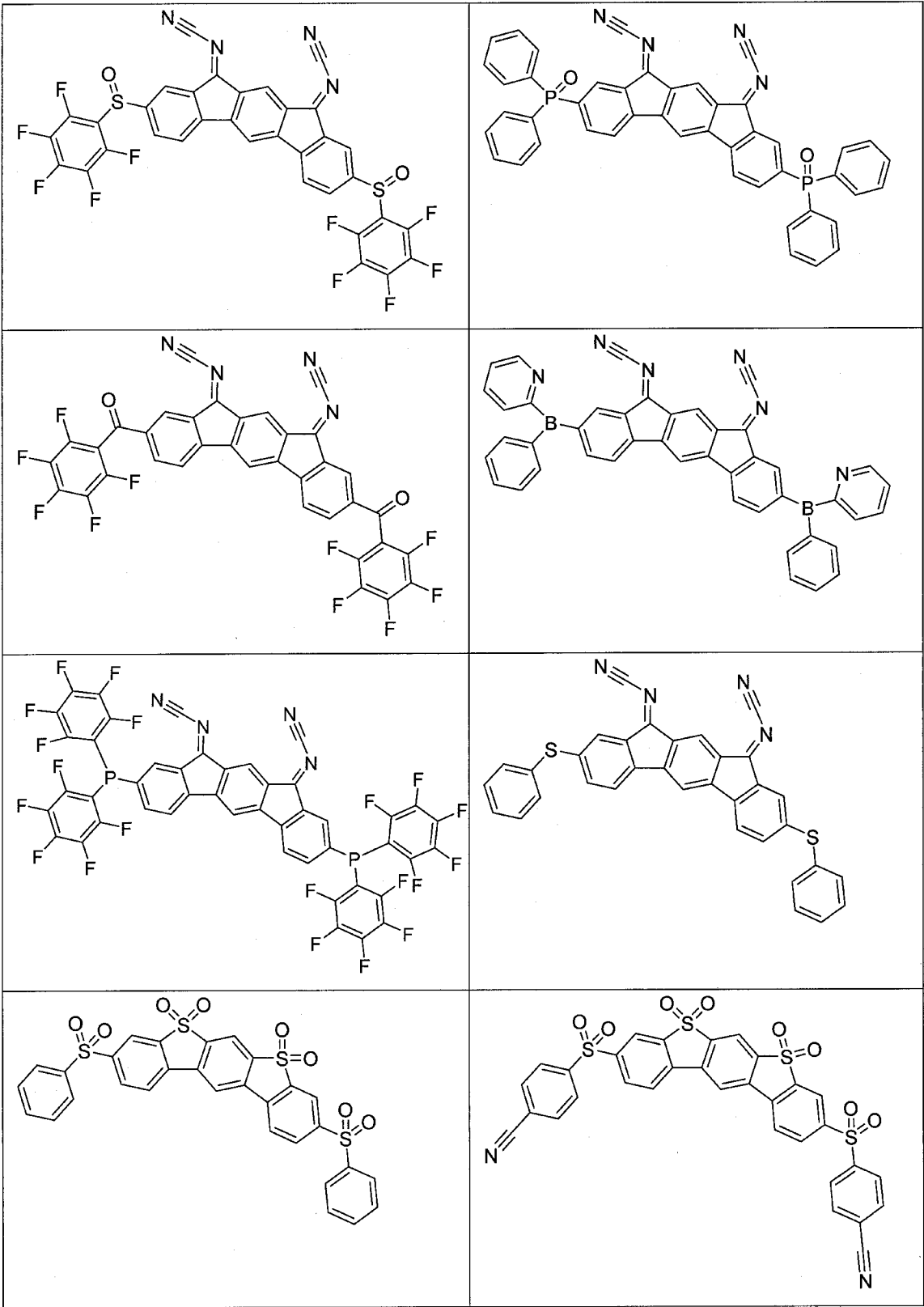


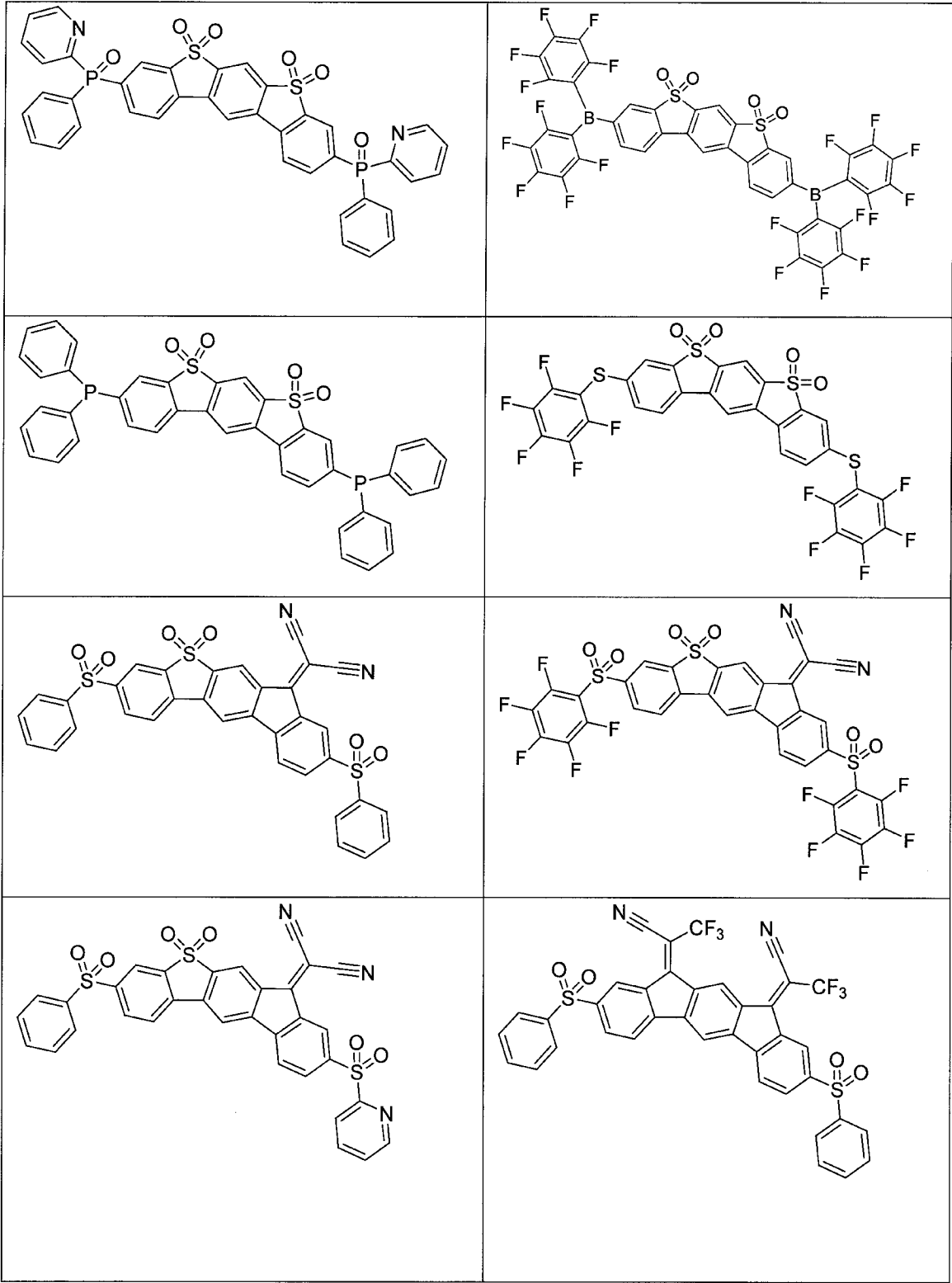


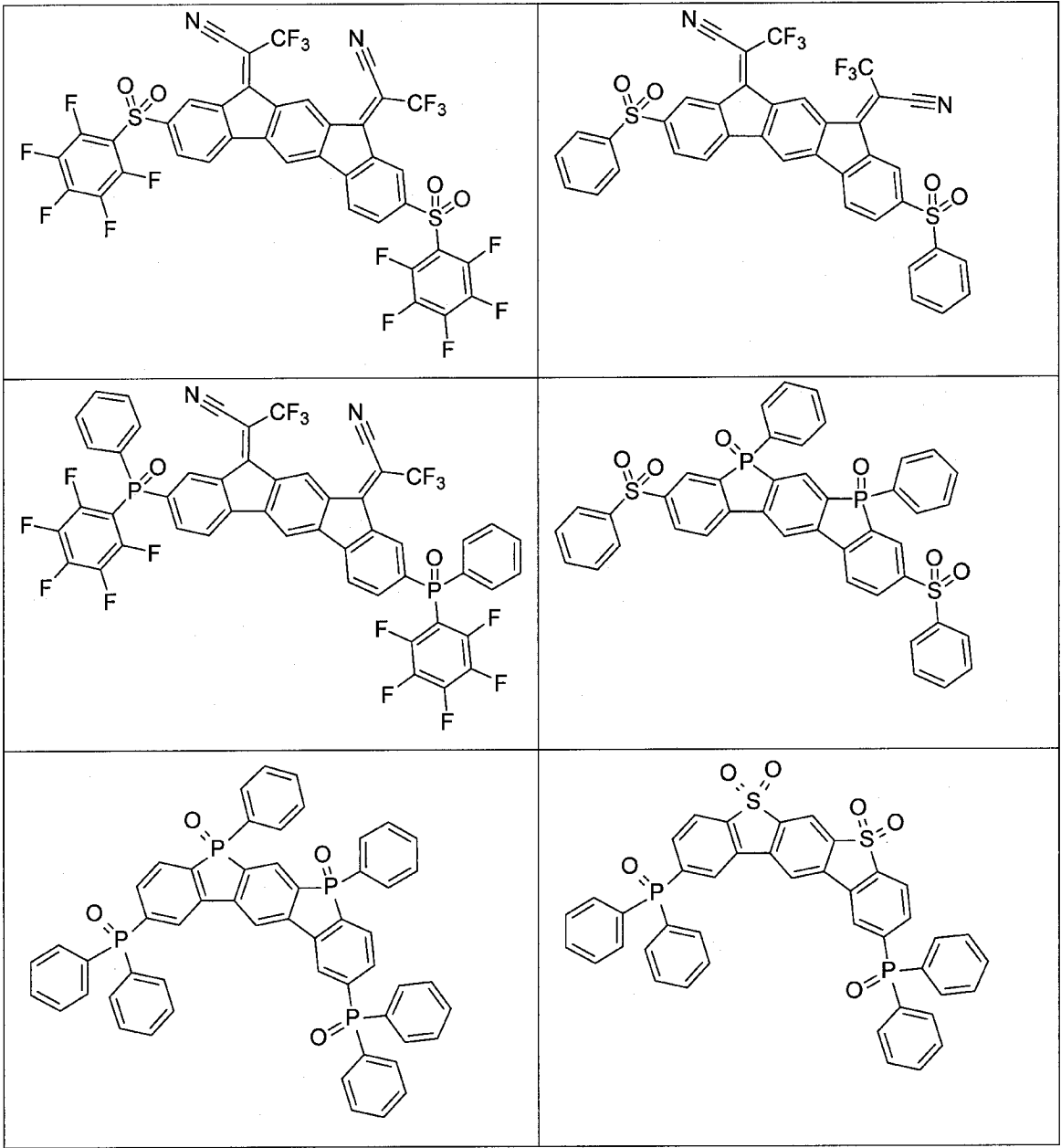


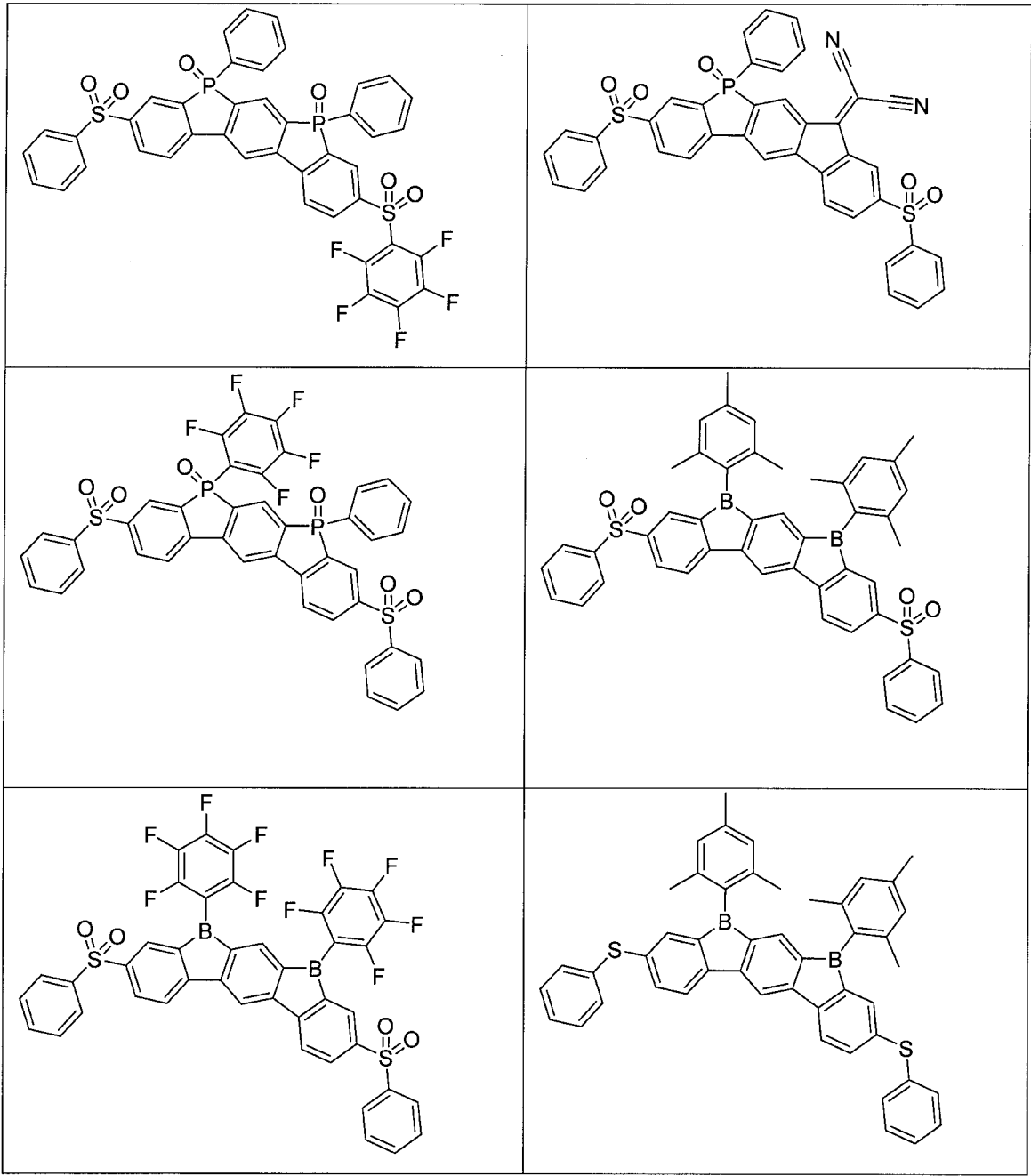


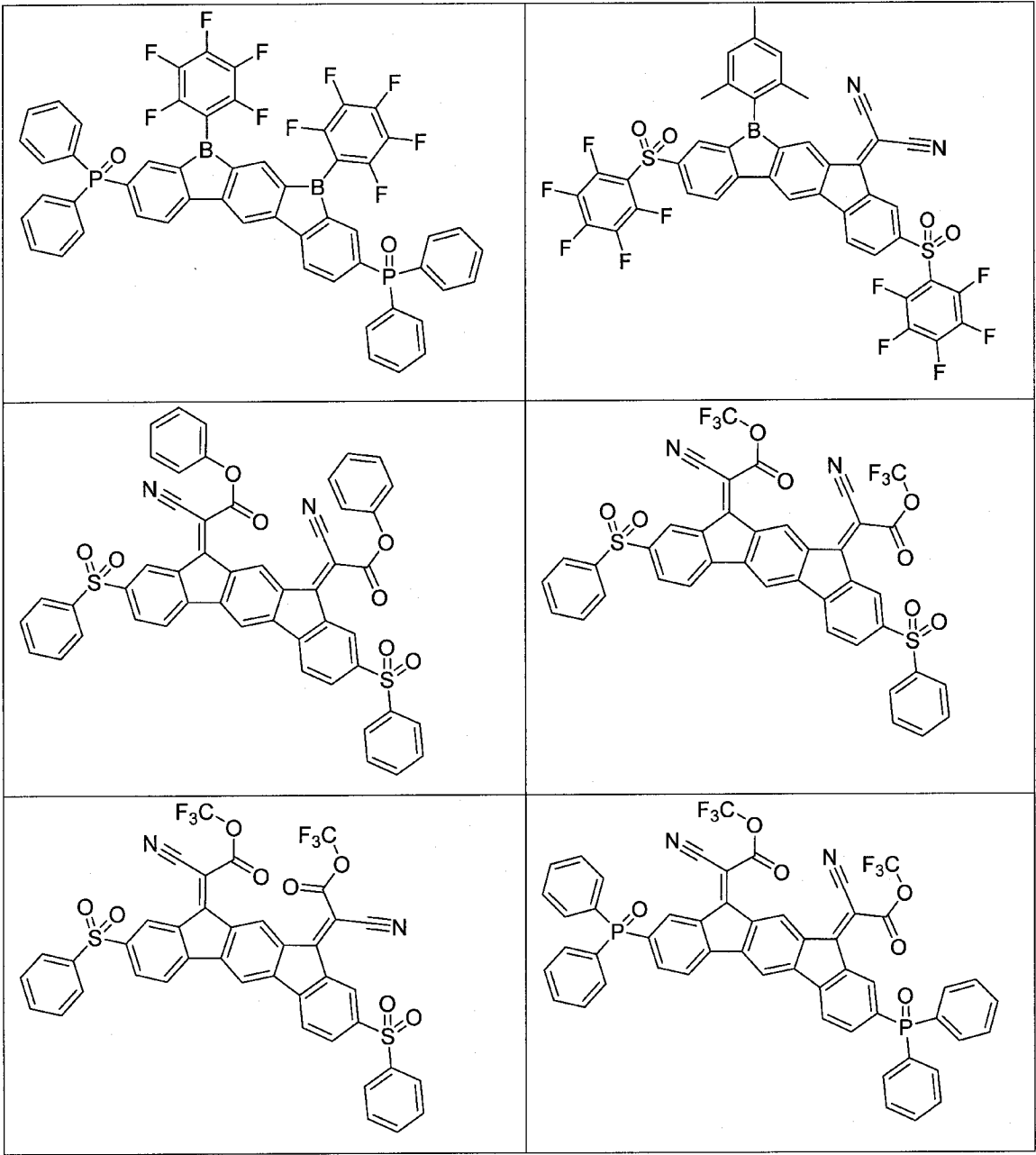


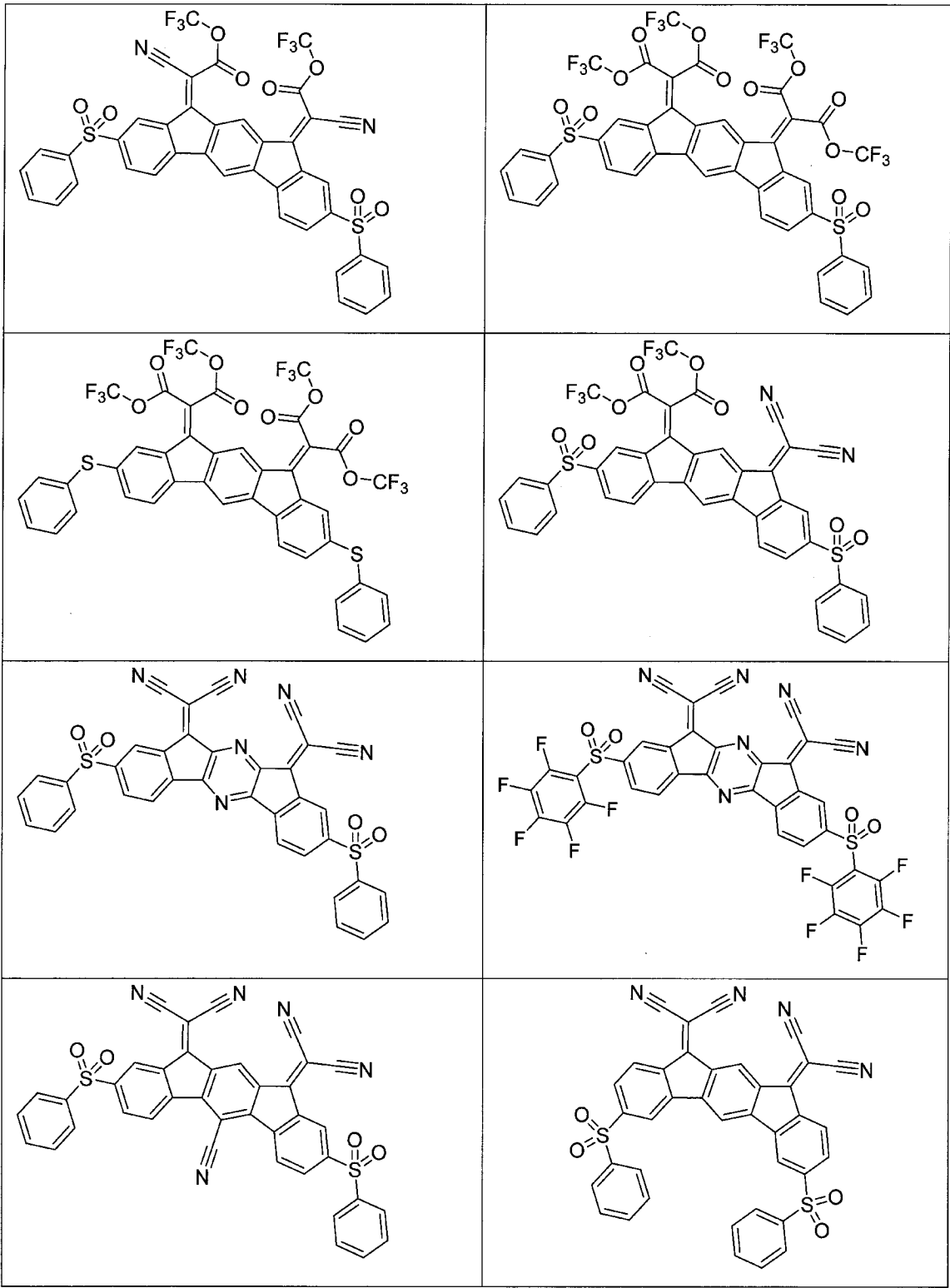


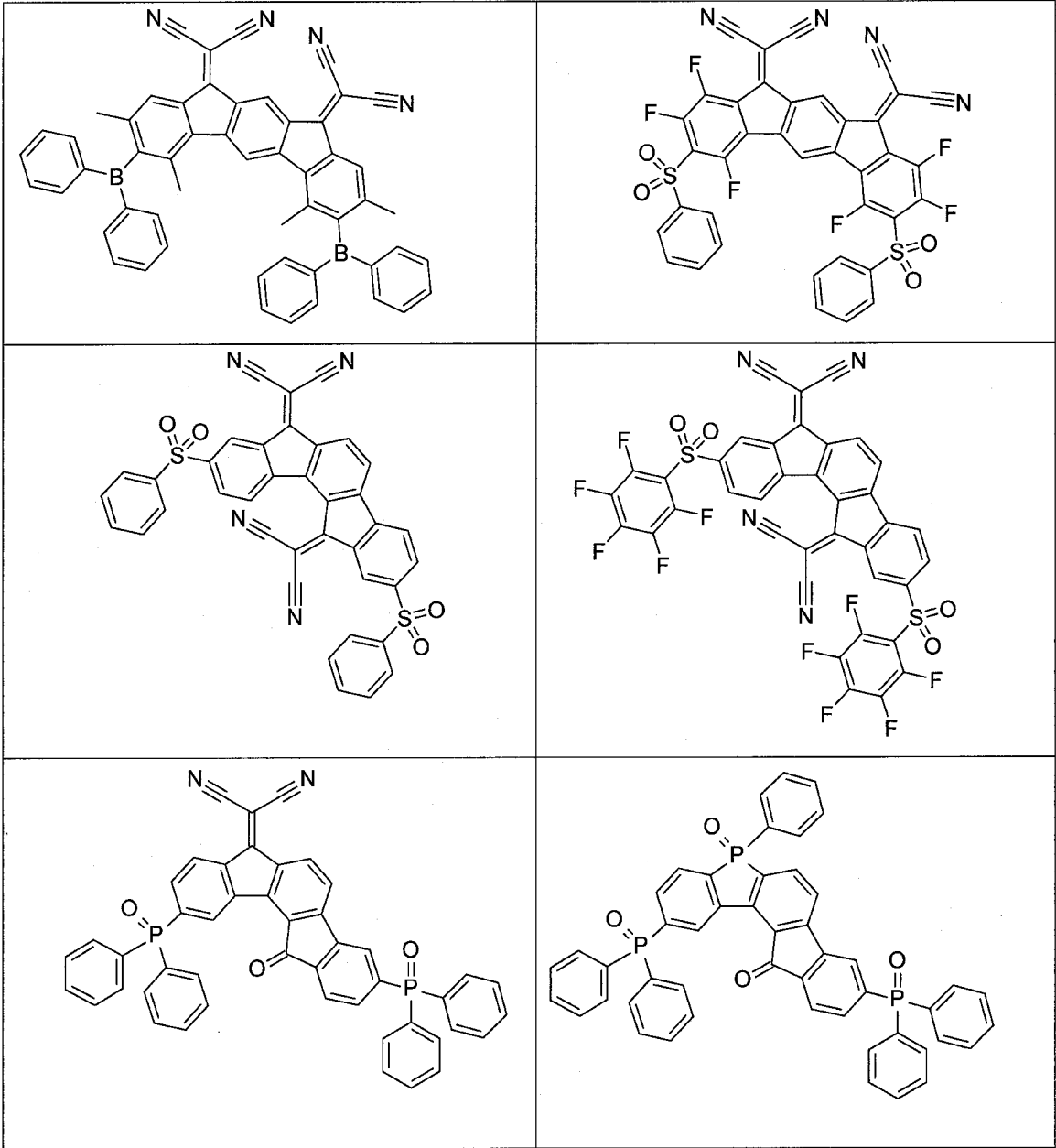


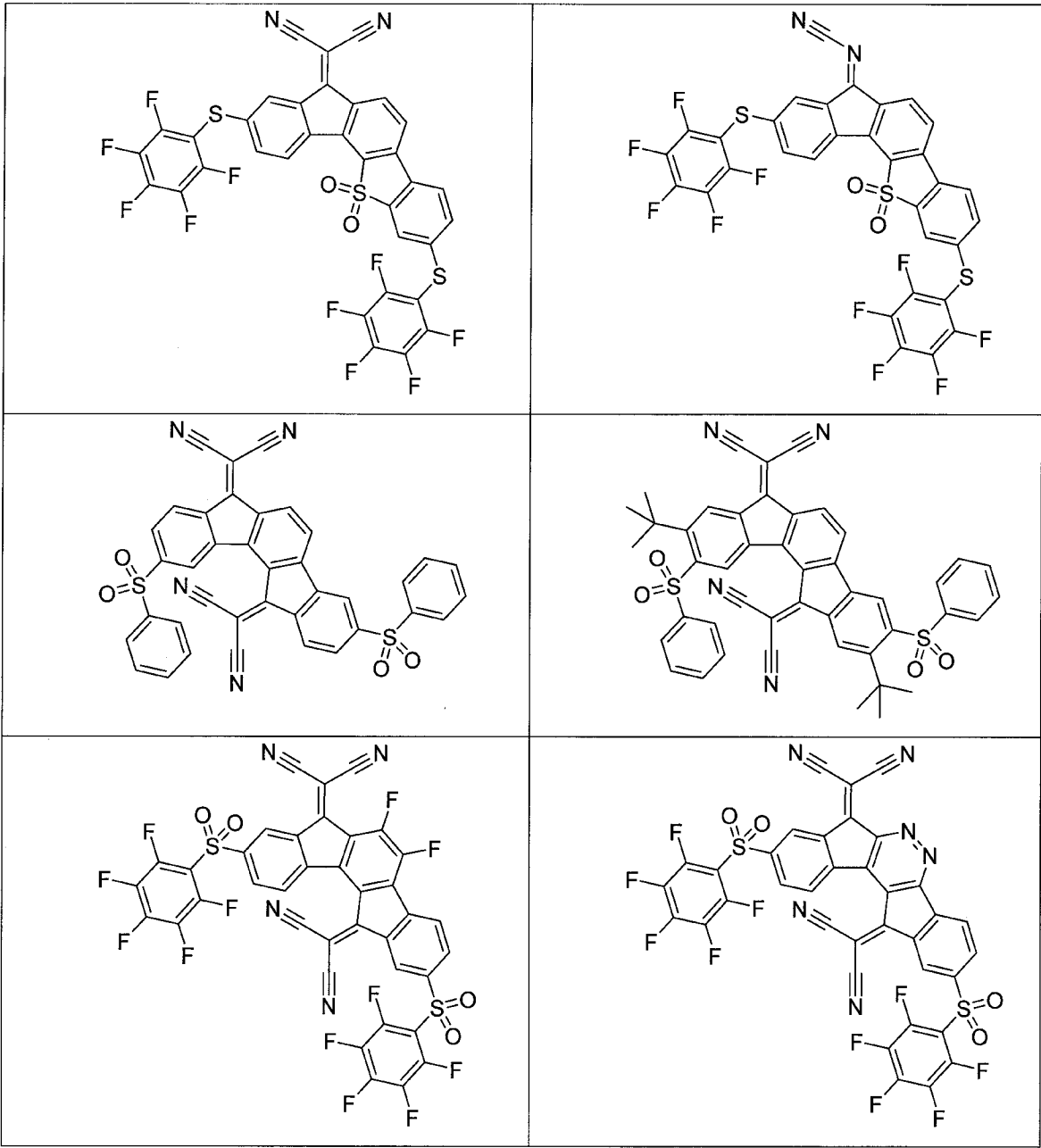










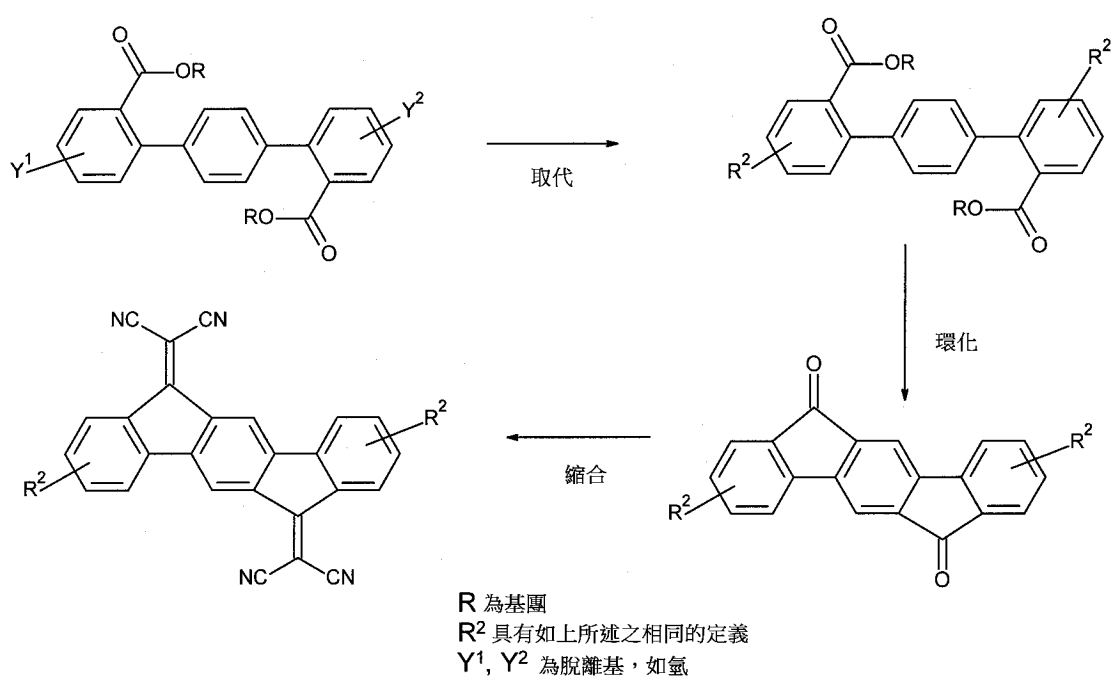


【0057】可藉由有機化學之已知的方法或反應步驟來製備式(1)的化合物。

【0058】製備式(1)之化合物的較佳方法如以下的方案1所示。

【0059】

方案 1



【0060】可從實施例中獲得上述示意性地指出的方法之細節與其他可能的方法。

【0061】如果需要，熟習該技術人士將能夠從上述示意性地指出的方法衍生或對其進行修飾以獲得式(1)的化合物。這在熟習該技術人士的通常能力範圍內進行。

【0062】上述根據本發明之化合物，特別是被反應性脫離基團取代的化合物，例如溴、碘、氯、硼酸或硼酸酯，可作為製備對應寡聚物、樹枝狀聚合物(dendrimer)或聚合物的單體。合適的反應性脫離基團為例如溴、碘、氯、硼酸、硼酸酯、胺、分別含有末端C-C雙鍵或三鍵的烯基或炔基、環氧乙烷(oxirane)、氧環丁烷(oxetane)、進行環加成的基團，例如1,3-偶極環加成(1,3-dipolar cycloaddition)，諸如，例如二烯或疊氮化物(azide)、羧酸

衍生物、醇和矽烷。

【0063】因此，本發明進一步是關於包括一或多個式(1)之化合物的寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物，其中至聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物的鍵可位於式(1)中被R、R¹或R²取代的任何所欲之位置。取決於式(1)之化合物的連接，化合物是寡聚物或聚合物的側鏈之一部分或主鏈之一部分。

【0064】在本發明之意義中的寡聚物是指由至少三個單體單元構成的化合物。本發明之意義中的聚合物是指由至少十個單體單元構成的化合物。根據本發明之聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物可為共軛的(conjugated)、部分共軛的、或非共軛的。根據本發明之寡聚物或聚合物可為直鏈、支鏈或樹枝狀的。在以直鏈方式連接的結構中，式(1)之單元可直接彼此連接或經由二價基團(例如經由經取代或未經取代的伸烷基、經由雜原子或經由二價芳族或雜芳族基團)而彼此連接。在支鏈與樹枝狀結構中，式(1)之三個或更多個單元可例如經由三價或多價基團而連接，例如經由三價或多價的芳族或雜芳族基團，以給出支鏈或樹枝狀寡聚物或聚合物。

【0065】與式(1)之化合物相同的上述較佳者適用於寡聚物、樹枝狀聚合物和聚合物中的式(1)之重複單元。

【0066】關於寡聚物或聚合物的製備，根據本發明之單體為均聚合(homopolymerised)或與其他單體共聚合。合適的且較佳的共單體是選自於芴(fluorene)(例如根據

EP 842208 或 WO 00/22026)、螺雙芴(例如根據 EP 707020、EP 894107或WO 06/061181)、對伸苯基(para-phenylene)(例如根據WO 1992/18552)、呋啞(例如根據WO 04/070772 或 WO 2004/113468)、噻吩(例如根據 EP 1028136)、二氫菲(dihydrophenanthrene)(例如根據 WO 2005/014689或WO 2007/006383)、順式與反式-茛并芴(例如根據WO 2004/041901或WO 2004/113412)、酮(例如根據WO 2005/040302)、菲(phenanthrene)(例如根據WO 2005/104264或WO 2007/017066)或者還有複數個這些單元。聚合物、寡聚物與樹枝狀聚合物通常亦含有其他單元，例如發射(螢光或磷光)單元，例如乙烯三芳基胺(vinyltriarylamine)(例如根據WO 2007/068325)或磷光金屬錯合物(例如根據WO 2006/003000)、以及/或電荷運輸單元，特別是基於三芳基胺的那些。

【0067】根據本發明之聚合物、寡聚物與樹枝狀聚合物具有有利的性質，特別是壽命長、效率高、以及顏色坐標(colour coordinate)良好。

【0068】根據本發明之聚合物與寡聚物通常是由一或多種單體的聚合作用製備，至少一種單體造成聚合物中式(1)的重複單元。合適的聚合作用是熟習該技術人士已知的並且描述於文獻中。造成C-C或C-N連接之特別合適且較佳的聚合作用反應如下：

(A) SUZUKI聚合作用；

(B) YAMAMOTO聚合作用；

(C) STILLE聚合作用；以及

(D) HARTWIG-BUCHWALD聚合作用。

【0069】藉由這些方法進行聚合作用的方式以及隨後可從反應介質中分離出聚合物並純化的方式是該技藝之技術人士已知的並且詳細描述於文獻中，例如在WO 2003/048225、WO 2004/037887與WO 2004/037887。

【0070】為了從液相處理根據本發明之化合物，例如藉由旋塗或是印刷方法，需要根據本發明之化合物的配方。這些配方可為例如溶液、懸浮液或乳液。為此目的，較佳可使用二種或更多種溶劑的混合物。合適且較佳的溶劑為例如甲苯、苯甲醚(anisole)、鄰二甲苯、間二甲苯或對二甲苯、苯甲酸甲酯，均三甲苯(mesitylene)、四氫萘(tetralin)、藜蘆素(veratrol)、THF、甲基-THF、THP、氯苯、二噁烷(dioxane)、苯氧基甲苯，特別是3-苯氧基甲苯、(-)-荳蔻酮((-)-fenchone)、1,2,3,5-四甲基苯、1,2,4,5-四甲基苯、1-甲基萘、2-甲基苯并噻唑(2-methylbenzothiazole)、2-苯氧基乙醇、2-吡咯酮(2-pyrrolidinone)、3-甲基苯甲醚(3-methylanisole)、4-甲基苯甲醚、3,4-二甲基苯甲醚、3,5-二甲基苯甲醚、苯乙酮(acetophenone)、 α -萜品醇(α -terpineol)、苯并噻唑(benzothiazole)、苯甲酸丁酯、異丙苯(cumene)、環己醇、環己酮、環己苯、十氫萘(decalin)、十二烷基苯(dodecylbenzene)、苯甲酸乙酯、茛烷、苯甲酸甲酯、NMP、對異丙甲苯(p-cymene)、苯基乙基醚(phenetol)、

1,4-二異丙基苯、二苄醚(dibenzyl ether)、二乙二醇丁基甲基醚、三乙二醇丁基甲基醚、二乙二醇二丁基醚、三乙二醇二甲基醚、二乙二醇單丁基醚、三丙二醇二甲基醚、四乙二醇二甲基醚、2-異丙基萘、戊基苯、己基苯、庚基苯、辛基苯、1,1-雙(3,4-二甲基苯基)乙烷或這些溶劑的混合物。

【0071】因此，本發明進一步是關於配方，特別是溶液、懸浮液或乳液，其包括至少一種式(1)之化合物或是含有至少一個式(1)之單元的至少一聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物，以及至少一溶劑，較佳為有機溶劑。可製備這種類型的溶液之方法是該技藝之技術人士已知的並且描述在例如 WO 2002/072714、WO 2003/019694 以及其中引用的文獻中。

【0072】式(1)之化合物適合用於電子裝置中，特別是用於有機電致發光裝置(OLED)中。取決於取代，化合物用於各種功能與層中。

【0073】式(1)之化合物可用於有機電致發光裝置中的任何功能中，例如，作為電洞注入材料、p-摻質、電洞傳輸材料、作為基質材料、作為發射材料、或是作為電子運輸材料。

【0074】因此，本發明進一步是關於式(1)之化合物在電子裝置中的用途。在本文中的電子裝置較佳是選自於由有機積體電路(organic integrated circuit, OIC)、有機場效電晶體(OFET)、有機薄膜電晶體(OTFT)、有機發光電

晶體(OLET)、有機太陽能電池(OSC)、有機光學偵測器、有機光接收器、有機場淬滅裝置(OFQD)、有機發光電化學電池(OLEC)、有機雷射二極體(O-laser)以及特別較佳為有機電致發光裝置(OLED)所組成的群組。

【0075】本發明進一步是關於電子裝置，其包括至少一種式(1)之化合物。該電子裝置較佳是選自於上述之裝置。特別較佳的有機電致發光裝置包括陽極、陰極與至少一發光層，其中至少一有機層包括至少一種式(1)之化合物。

【0076】除了陰極、陽極與發射層之外，有機電致發光裝置亦可包括其他層。這些例如分別選擇自一或多個電洞注入層、電洞傳輸層、電洞阻擋層、電子運輸層、電子注入層、電子阻擋層、激子阻擋層、中間層、電荷產生層(IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer)以及/或有機或無機p/n接合。

【0077】有機電致發光裝置的層之順序較佳如下：陽極-電洞注入層-電洞傳輸層-發射層-電子運輸層-電子注入層-陰極。不需要所有的所述層皆存在，並且可存在其他的層，例如與陽極側上的發射層相鄰之電子阻擋層，或是與陰極側上的發射層相鄰之電洞阻擋層。

【0078】根據本申請案之電洞傳輸層是具有電洞傳輸功能的層，其存在於陽極與發射層之間。特別地，它是電

洞傳輸層，不是電洞注入層或電子阻擋層。在本申請案之意義中的電洞注入層與與電子阻擋層被理解為電洞傳輸層的特定實施例。在複數個電洞傳輸層在陽極與發射層之間的情況下，電洞注入層是與陽極相鄰或僅經由單一塗覆而與陽極分離的電洞傳輸層。在數個電洞傳輸層在陽極與發射層之間的情況下，電子阻擋層是在陽極側上之與發射層相鄰的電洞傳輸層。

【0079】根據本發明之有機電致發光裝置可包括複數個發射層。在此情況下，這些發射層特別較佳地總共具有380 nm至750 nm之間的複數個發射最大值，導致整體為白色發射，亦即能夠發螢光或發磷光並且發射藍色、綠色、黃色、橙色或紅色光發射的各種發射化合物用於發射層。特別較佳為三層系統，亦即具有三個發射層的系統，其中這些層中的至少一個較佳為包括至少一種式(1)之化合物以及其中該三層展現藍色、綠色、黃色、橙色或紅色發光(對於基本結構，請見例如WO 2005/011013)。應注意，為了產生白光，在寬波長範圍內發射的單獨使用的發射體化合物也可為合適的，而非多種發出顏色光的發射體化合物。或者及/或此外，根據本發明之化合物亦可存在於電洞傳輸層中或存在於這種類型的有機電致發光裝置的另一層中。各種發射層可彼此直接相鄰，或是它們可藉由非發射層而彼此分開。在本發明的較佳實施例中，發白光的OLED是所謂的串聯OLED，亦即OLED中存在二個或更多個完整的OLED層順序，其中OLED層順序在每種情況下包

括電洞傳輸層、發射層和電子傳輸層，它們各自藉由電荷產生層而彼此分開。

【0080】根據較佳實施例，式(1)之化合物是作為電洞傳輸層(例如電洞注入層、電洞傳輸層或電子阻擋層)中的p-摻質，結合一或更多種電洞傳輸材料。可用於電洞傳輸、電洞注入或電子阻擋層中結合式(1)之化合物的合適的電洞傳輸材料為茛并茛胺(indenofluorenamine)衍生物(例如根據WO 06/122630或WO 06/100896)、揭露於EP 1661888中的胺衍生物、六氮雜聯伸三苯(hexaazatriphenylene)衍生物(例如根據WO 01/049806)、含有縮合的芳族環之胺衍生物(例如根據US 5,061,569)、揭露於WO 95/09147中的胺衍生物、單苯并茛并茛胺(monobenzoindenofluorenamine)(例如根據WO 08/006449)、二苯并茛并茛胺(dibenzoindenofluorenamine)(例如根據WO 07/140847)、螺聯茛胺(spirobifluorenamine)(例如根據WO 2012/034627或WO 2013/120577)、茛胺(fluorenamine)(例如根據EP 2875092、EP 2875699與EP 2875004)、螺二苯並吡喃胺(spirodibenzopyranamine)(例如根據WO 2013/083216)以及二氫吡啶(dihydroacridine)衍生物(例如根據WO 2012/150001)。

【0081】當式(1)之化合物作為電洞傳輸層中的p-摻質時，在電洞傳輸層之混合物中的式(1)之化合物的比例是在0.1與50.0%之間，較佳是在0.5與20.0%之間，特別較佳是在1.0與10.0%之間。相應地，該電洞傳輸材料或該等電

洞傳輸材料的比例是在50.0與99.9%之間，較佳是在80.0與99.5%之間，特別較佳是在90.0與99.0%之間。

【0082】關於本申請案之目的，以%表示的比例之規格是指如果化合物是由氣相施加則為體積%，且如果化合物是由溶液施加，則為重量%。

【0083】p-摻質較佳地實質上均勻地分佈在p摻雜層中。這可藉由例如p-摻質和電洞傳輸材料基質的共蒸發(co-evaporation)來實現。

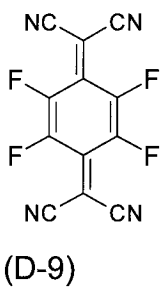
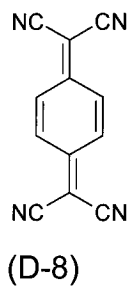
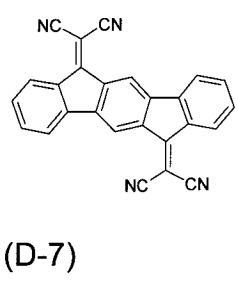
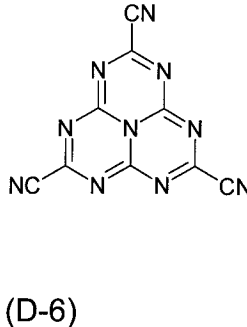
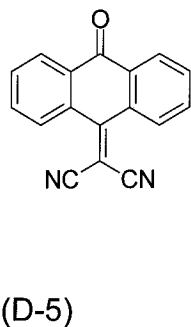
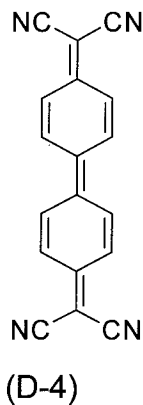
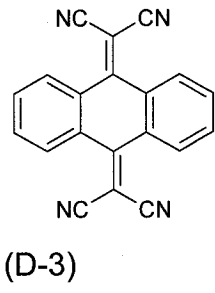
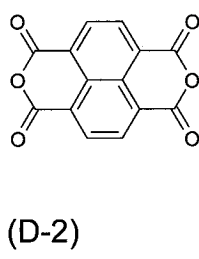
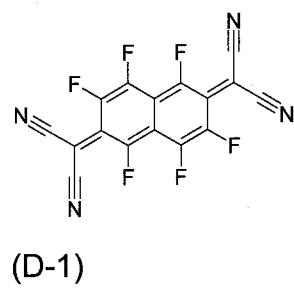
【0084】作為層中之p-摻質的式(1)之化合物可與其他p-摻質結合使用。

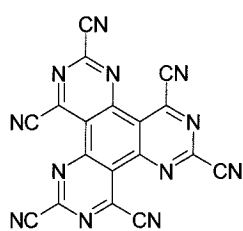
【0085】除式(1)之化合物外的p-摻質的特定較佳實施例為WO 2011/073149、EP 1968131、EP 2276085、EP 2213662、EP 1722602、EP 2045848、DE 102007031220、US 8044390、US 8057712、WO 2009/003455、WO 2010/094378、WO 2011/120709、US 2010/0096600、WO 2012/095143與DE 102012209523中所揭露的化合物。

【0086】除式(1)之化合物外的特定較佳p-摻質為醌二甲烷(quinodimethane)化合物、氮雜茛並萘二酮(azaindenofluorenedione)、氮雜萵(azaphenalene)、氮雜聯伸三苯(azatriphenylene)、I₂、金屬鹵化物，較佳為過渡金屬鹵化物、金屬氧化物，較佳為含有至少一種過渡金屬或第3主族的金屬之金屬氧化物，以及過渡金屬錯合物，較佳為Cu、Co、Ni、Pd和Pt與含有至少一個氧原子的配體作為鍵結位置之錯合物。亦較佳為過渡金屬氧化物作為摻

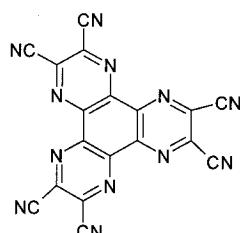
質，較佳為銻、鉬和鎢的氧化物，特別較佳為 Re_2O_7 、 MoO_3 、 WO_3 與 ReO_3 。

【0087】除式(1)之化合物外的合適的p-摻質之範例為化合物(D-1)至(D-13)：

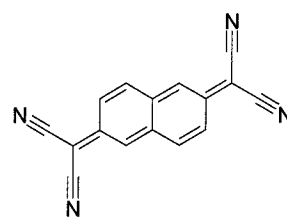




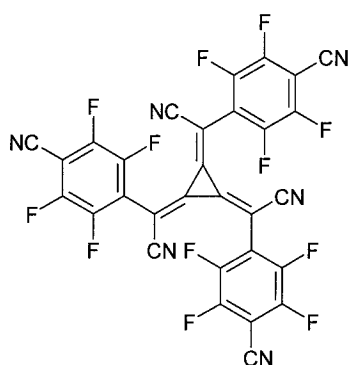
(D-10)



(D-11)



(D-12)



(D-13)

【0088】根據另一較佳實施例，式(1)之化合物可作為例如在電洞傳輸層、電洞注入層或電子阻擋層中的主要化合物，或是作為純材料，亦即以100%的比例，或是它可與一種或多種其他化合物結合使用。當它與一種或更多種其他的化合物結合使用時，則式(1)之化合物的比例較佳是在50.0與99.9%之間，較佳是在80.0與99.5%之間，特別較佳是在90.0與99.0%之間。

【0089】當式(1)之化合物作為電洞注入層中的主要成分(比例為從50至100%，較佳為從80至100%，非常較佳為從90至100%，特別較佳為從99至100%)時，則電洞注入層具有從0.5至50 nm，較佳為從1至20 nm，非常較佳為1至10 nm以及特別較佳為1至5 nm的厚度層。

【0090】再者，較佳為電子裝置具有複數個電洞傳輸

層於陽極與發射層之間。可能發生所有這些層包括式(1)之化合物，或是僅其個別層包括式(1)之化合物的情況。

【0091】通常較佳的使用根據本發明之有機電致發光裝置中的相應功能材料的材料類別如下所示。

【0092】合適的發磷光化合物特別地為在合適的激發下發光(較佳在可見光區域)的化合物且此外含有具有至少一種原子序大於20，較佳為大於38且小於84，特別較佳為大於56且小於80的原子。所使用的發磷光化合物較佳為含有銅、鋁、鎢、銻、鈮、鐵、銻、銻、鈹、鉑、銀、金或鎘的化合物，特別是含有銻、鉑或銅的化合物。

【0093】所有發光的銻、鉑或銅錯合物皆被視為本發明之意義中的磷光化合物。

【0094】申請案 WO 00/70655、WO 2001/41512、WO 2002/02714、WO 2002/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 05/033244、WO 05/019373、US 2005/0258742、WO 2009/146770、WO 2010/015307、WO 2010/031485、WO 2010/054731、WO 2010/054728、WO 2010/086089、WO 2010/099852、WO 2010/102709、WO 2011/032626、WO 2011/066898、WO 2011/157339、WO 2012/007086、WO 2014/008982、WO 2014/023377、WO 2014/094962、WO 2014/094961、WO 2014/094960或WO 2016/124304揭示上述之磷光發射體的實例。通常，根據先前技術用於磷光OLED以及該技藝之技術人士在有機電致發光領域中已知的所有磷光錯合物是適合的，並且該

技藝之技術人士將可使用其他磷光錯合物而不具有進步性。

【0095】除了根據本發明之化合物，較佳的螢光發射體是選自於芳基胺的類別。在本發明之意義中的芳基胺是指含有三個直接鍵結至氮的經取代或未經取代的芳族或雜芳族環系統之化合物。這些芳族或雜芳族環系統中的至少一者較佳為縮合的環系統，特別較佳為具有至少14個芳族環原子。其較佳的實例為芳族蒽胺 (aromatic anthracenamine)、芳族蒽二胺 (aromatic anthracenediamine)、芳族芘胺 (aromatic pyrenamine)、芳族芘二胺 (aromatic pyrenediamine)、芳族蒽胺 (aromatic chrysenamine)或芳族蒽二胺 (aromatic chrysenediamine)。芳族蒽胺是指其中一個二芳基胺基直接鍵結至蒽基的化合物，較佳為在9-位置。芳族蒽二胺是指其中二芳基胺基直接鍵結至蒽基的化合物，較佳為在9,10-位置。芳族芘胺、芘二胺、蒽胺、蒽二胺與此類似地定義，其中二芳基胺基較佳為在1-位置或1,6-位置鍵結至芘。進一步較佳的發射體為茚并芴胺 (indenofluorenamine)或茚并芴二胺，例如根據 WO 2006/108497或 WO 2006/122630；苯并茚并芴胺或苯并茚并芴二胺，例如根據 WO 2008/006449；以及二苯并茚并芴胺或二苯并茚并芴二胺，例如根據 WO 2007/140847；以及含有縮合的芳基之茚并芴 (indenofluorene)衍生物，其揭露於 WO 2010/012328中。同樣較佳為 WO 2012/048780與 WO 2013/185871揭露的芘芳

基胺(pyrenarylamine)。同樣較佳為 WO 2014/037077 揭露的苯并茛并茛胺、WO 2014/106522 揭露的苯并茛胺、WO 2014/111269 與 WO 2017/036574 揭露的苯并茛并茛、WO 2017/028940 與 WO 2017/028941 揭露的啡啶(phenoxazine)、以及 WO 2016/150544 揭露的茛(fluorene)衍生物。

【0096】與發螢光化合物結合使用的較佳之基質材料是選自寡聚伸芳基(oligoarylene)的類別(例如根據 EP 676461 的 2,2',7,7'-四苯基螺雙茛或是二萘基蒽(dinaphthylanthracene)),特別是含有縮合的芳族之寡聚伸芳基、寡聚伸芳基伸乙烯(oligoarylenevinylene)(例如根據 EP 676461 的 DPVBi 或螺-DPVBi)、多足金屬錯合物(polypodal metal complex)(例如根據 WO 2004/081017)、電洞傳導化合物(例如根據 WO 2004/058911)、電子傳導化合物,特別是酮、磷氧化物、亞砜(sulfoxide)等(例如根據 WO 2005/084081 與 WO 2005/084082)、阻轉異構物(atropisomer)(例如根據 WO 2006/048268)、硼酸衍生物(例如根據 WO 2006/117052)、或是苯并蒽(benzanthracene)(例如根據 WO 2008/145239)。特別較佳之基質材料是選自於寡聚伸芳基(oligoarylene)的類別,包括萘、蒽、苯并蒽與/或芘或是這些化合物的阻轉異構物(atropisomer)、寡聚伸芳基伸乙烯(oligoarylenevinylene)、酮、磷氧化物以及亞砜。非常特別較佳之基質材料是選自於寡聚伸芳基(oligoarylene)的類別,包括蒽、苯并蒽、苯并茛

(benzophenanthrene)與/或芘或是這些化合物的阻轉異構物。在本發明之意義中的寡聚伸芳基是指其中至少三個芳基或伸芳基彼此鍵結的化合物。同樣較佳為 WO 2006/097208、WO 2006/131192、WO 2007/065550、WO 2007/110129、WO 2007/065678、WO 2008/145239、WO 2009/100925、WO 2011/054442與 EP 1553154中揭露的蒽(anthracene)衍生物，EP 1749809、EP 1905754與 US 2012/0187826中揭露的芘衍生物，WO 2015/158409中揭露的苯并蒽基蒽(benzanthracenyl-anthracene)衍生物、WO 2017/025165中揭露的茚并苯并呋喃(indenobenzofuran)以及 WO 2017/ 036573 中揭露的菲基蒽(phenanthryl-anthracene)。

【0097】與發磷光結合使用的較佳基質材料為芳族酮、芳族膦氧化物或芳族亞磺或磺(sulphone)(例如根據 WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627或 WO 2010/006680)、三芳基胺、咔唑衍生物(例如CBP(N,N-雙咔唑基聯苯)(N,N-biscarbazbolylbiphenyl)或是 WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527或 WO 2008/086851中揭露的咔唑衍生物)、吖啶咔唑衍生物(例如根據 WO 2007/063754或 WO 2008/056746)、茚并咔唑衍生物(例如根據 WO 2010/136109、WO 2011/000455或 WO 2013/041176)、氮雜咔唑衍生物(例如根據 EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160)、雙極性基質材料(例如根據 WO

2007/137725)、矽烷(例如根據 WO 2005/111172)、氮硼雜環戊烯(azaborole)或硼酯(例如根據 WO 2006/117052)、三氮雜苯衍生物(例如根據 WO 2010/015306、WO 2007/063754或 WO 2008/056746)、鋅錯合物(例如根據 EP 652273或 WO 2009/062578)、二氮矽雜環戊烯(diazasilole)衍生物或四氮矽雜環戊烯(tetraazasilole)衍生物(例如根據 WO 2010/054729)、二氮磷雜環戊烯衍生物(例如根據 WO 2010/054730)、橋聯咔唑(bridged carbazole)衍生物(例如根據 US 2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107、WO 2011/088877或 WO 2012/143080)、聯伸三苯衍生物(例如根據 WO 2012/048781)、或是內醯胺(例如根據 WO 2011/116865或 WO 2011/137951)。

【0098】可用於根據本發明之有機電致發光裝置的電洞注入或電洞傳輸層或電子阻擋層中或電子傳輸層中的合適的電荷傳輸材料為例如 Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010中所揭露的化合物，或是根據先前技術的這些層中所使用的其他材料。

【0099】可用於根據本發明之電致發光裝置中的電洞傳輸、電洞注入或電子阻擋層中的較佳電洞傳輸材料的實例為茛并茛胺(indenofluorenamine)衍生物(例如根據 WO 06/122630或 WO 06/100896)、EP 1661888中揭露的胺衍生物、六氮雜聯伸三苯(hexaazatriphenylene)衍生物(例如根據 WO 01/049806)、含有縮合芳族環的胺衍生物(例如根據 US 5,061,569)、WO 95/09147中揭露的胺衍生物、單苯并

茛并茛胺(monobenzoindenofluorenamine)(例如根據 WO 08/006449)、二苯并茛并茛胺(dibenzoindenofluorenamine)(例如根據 WO 07/140847)、螺聯茛胺(spirobifluorenamine)(例如根據 WO 2012/034627 或 WO 2013/120577)、茛胺(fluorenamine)(例如根據 WO 2014/015937、WO 2014/015938、WO 2014/015935與 WO 2015/082/056)、螺二苯并吡喃胺(spirodibenzopyranamine)(例如根據 WO 2013/083216)、二氫吡啶(dihydroacridine)衍生物(例如根據 WO 2012/150001)、螺二苯并呋喃(spirodibenzofuran)與螺二苯并噻吩(spirodibenzothiophene)(例如根據 WO 2015/022051 和 WO 2016/102048 和 WO 2016/131521)、飛二芳基胺(phenanthrene diarylamine)(例如根據 WO 2015/131976)、螺-三苯并酚酮(spiro-tribenzotropolone)(例如根據 WO 2016/087017)、具有間苯二胺(meta-phenyldiamine)基團的螺聯茛(spirobifluorene)(例如根據 WO 2016/078738)、螺雙吡啶(spirobisacridine)(例如根據 WO 2015/158411)、二苯并吡喃二芳基胺(xanthene diarylamine)(例如根據 WO 2014/072017)、以及根據 WO2015/086108之具有二芳基胺基團的9,10-二氫蔥螺化合物。

【0100】關於電子傳輸層，已知的或是作為根據先前技術之電子傳輸材料的材料皆可用於電子傳輸層中。下列化合物特別適合作為電子傳輸材料：鋁錯合物(例如 Alq₃)、鋯錯合物(例如 Zrq₄)、鋰錯合物(例如 Liq)、苯并咪唑衍生物、三吡啶衍生物、嘧啶衍生物、吡啶衍生物、吡嘧

(pyrazine)衍生物、喹啉(quinoxaline)衍生物、喹啉(quinoline)衍生物、噁二唑(oxadiazole)衍生物、芳族酮、內醯胺(lactam)、硼烷、二氮雜磷環戊烯(diazaphosphole)衍生物以及磷氧化物衍生物。其他合適的材料為如 JP 2000/053957、WO 2003/060956、WO 2004/028217、WO 2004/080975與 WO 2010/072300中所述之上述化合物的衍生物。

【0101】有機電致發光裝置的陰極較佳地包括具有低功函數的金屬、包括各種金屬(例如鹼土金屬、鹼金屬、主族金屬或鑰系元素，例如Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm等等)的金屬合金或多層結構。亦合適的是包括鹼金屬或鹼土金屬和銀的合金，例如包含鎂和銀的合金。在多層結構的情況下，除了所述金屬之外，亦可使用具有相對高功函數的其他金屬，諸如，例如Ag或Al，在這種情況下，通常使用金屬的組合，諸如，例如Ca/Ag、Mg/Ag或Ag/Ag。較佳亦可在金屬陰極與有機半導體之間引入具有高介電常數的材料之薄的中間層(thin interlayer)。適用於此目的是例如鹼金屬氟化物或鹼土金屬氟化物，以及相應的氧化物或碳酸鹽(例如LiF、Li₂O、BaF₂、MgO、NaF、CsF、Cs₂CO₃等等)。再者，可使用喹啉酸鋰(LiQ)用於此目的。此層之層厚度較佳是在0.5與5 nm之間。

【0102】陽極較佳係包括具有高功函數的材料。陽極較佳為具有相對於真空大於4.5 eV的功函數。適用於此目的是一方面具有高氧化還原電位的金屬，諸如，例如Ag、

Pt或Au。另一方面，亦較佳為金屬/金屬氧化物電極(例如Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x)。對於一些應用，至少一個電極必須是透明的或部分透明的，以便於有機材料(有機太陽能電池)的照射或光的耦合輸出(OLED、O-雷射器)。本文中較佳的陽極材料為導電的混合金屬氧化物。特別較佳的是氧化銦錫(ITO)或銦鋅氧化物(IZO)。再者，較佳為導電的摻雜的有機材料，特別是導電的摻雜的聚合物。

【0103】由於根據本發明之裝置的壽命在水與/或空氣的存在下縮短，因而該裝置經適當地(取決於應用)結構化，提供接點並且最終密封。

【0104】在較佳實施例中，根據本發明之有機電致發光裝置的特徵在於藉由昇華製程手段塗覆一或多層，其中藉由蒸氣沉積在真空昇華單元中以小於10⁻⁵ mbar的初始壓力，較佳為小於10⁻⁶ mbar，而施加材料。然而，本文中的初始壓力甚至亦可能更低，例如小於10⁻⁷ mbar。

【0105】同樣較佳為有機電致發光裝置，其特徵在於藉由OVPD(有機氣相沉積)製程或借助於載體-氣體昇華塗覆一層或多層，其中在10⁻⁵ mbar和1巴之間的壓力下施加材料。這個製程的一個特例是OVJP(有機蒸汽噴射印刷)製程，其中直接經由噴嘴施加材料，因而將材料結構化(例如M. S. Arnold et al., Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301)。

【0106】再者，較佳為有機電致發光裝置，其特徵在於從溶液產生一層或多層，諸如，例如藉由旋塗、或藉由任何所需的印刷製程，例如網印、柔版印刷、噴嘴印刷或

平版印刷，但特別較佳為LITI(光誘導熱成像、熱轉移印刷)或噴墨印刷。為此目的，式(1)之可溶性化合物是需要的。經由合化合物之合適取代可實現高溶解度。

【0107】關於根據本發明之有機電致發光裝置的生產，進一步較佳為施加來自溶液的一層或多層以及藉由昇華製程的一層或多層。

【0108】根據本發明，可在顯示器中使用包括根據本發明之一或多種化合物的電子裝置作為發光應用中的光源以及作為醫療與/或化妝品應用中的光源(例如光治療)。

【實施方式】

【0109】

實施例

【0110】

A)合成實例

【0111】

實例1

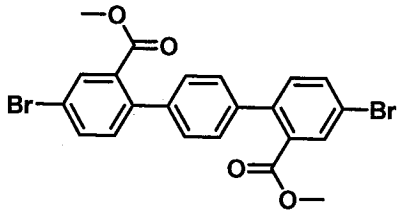
【0112】

3,9-雙(苯基磺醯基)-6,12-雙(二氰基伸甲基)茚并[1,2-b]萘
(3,9-Bis(phenylsulfonyl)-6,12-bis(dicyanomethylene)indeno[1,2-b]fluorene)

【0113】

a) 4,4''-二溴-[1,1'；4',1'']聯三苯-2,2''-二羧酸二甲酯
(4,4''-Dibromo-[1,1'；4',1'']terphenyl-2,2''-dicarboxylic

acid dimethyl ester)



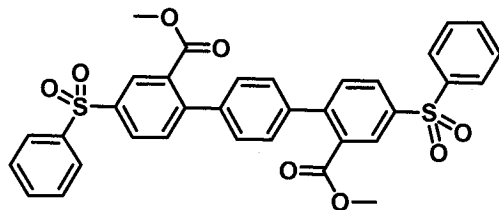
【 0114 】 在惰性氣氛下，將 1,3-伸苯基二硼酸 (1,3-Phenylenediboronic acid) (17.04 g, 102.8 mmol)、5-溴-2-碘-苯甲酸甲酯 (77.1 g, 226.2 mmol)、Pd(PPh₃)₄ (11.9 g, 10.3 mmol) 與 K₂CO₃ (55.8 g, 411.2 mmol) 溶解於甲苯 (700 ml)、乙醇 (400 ml) 與水 (250 ml) 中。將反應脫氣並加熱至 70℃ 達 4 天。在反應停止並冷卻之後，將反應混合物倒入水 (600ml) 中，劇烈攪拌，最後分層。用乙酸乙酯 (2 x 200 ml) 萃取水層。將合併的有機層用鹽水 (150ml) 洗滌並且以 MgSO₄ 乾燥。將產物真空濃縮，得到粗產物為黃色液體。用庚烷和二氯甲烷 (分別為 1 : 2) 作為洗提液，藉由在矽膠上快速色層分析將混合物純化。得到產物 (31.4 g, 62.3 mmol, 61%) 為白色固體。

【 0115 】

LC-APLI-MS (100 Hz, pos.) : 92.1%, m/z = 501.9 (M⁺)

【 0116 】

b) 4,4''-雙(苯基磺醯基)-[1,1':4',1''-聯三苯]-2,2''-二羧酸二甲酯 (Dimethyl 4,4''-bis(phenylsulfonyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2,2''-dicarboxylate)



【0117】在氬氣下，將4,4''-二溴-[1,1'；4',1'']聯三苯-2,2''-二羧酸二甲酯(25 g，49.6 mmol)、苯亞磺酸鈉(sodium benzenesulfinate)(17.9 g，109.1 mmol)、4,5-雙二苯基膦-9,9-二甲基氧雜蒽(Xantphos)(1.43 g，2.48 mmol)、Pd₂(dba)₃ (1.36 g，1.49 mmol)、CsCO₃ (24.2 g，74.4 mmol)與Bu₄NCl·H₂O(16.5 g，59.5 mmol)溶解於甲苯(1 L)中。將溶液脫氣並接著加熱至105℃達三天。在冷卻至室溫之後，將反應混合物倒入水(300 ml)中，劇烈攪拌，最後分層。用DCM (2 x 200 ml)萃取水層。將合併的有機層濃縮，將粗產物用庚烷、DCM與甲苯再次結晶。得到產物(19.1 g，30.5 mmol，62%)為亮黃色固體。

【0118】

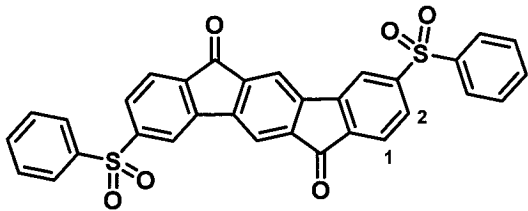
APCI-MS (neg.) m/z = 626.3 (M⁻)

【0119】

FT-IR (ATR) = 1726 cm⁻¹ (-O-C=O-), 1242 cm⁻¹ (-O-C=O-)

【0120】

c) 3,9-雙(苯基磺醯基)茚并[1,2-b]茚-6,12-二酮(3,9-Bis(phenylsulfonyl)indeno[1,2-b]fluorene-6,12-dione)



【 0121 】 將 4,4''-雙(苯基磺醯基)-[1,1':4',1''-聯三苯]-2,2''-二羧酸二甲酯 (15.3 g, 24.4 mmol) 溶解於濃 H_2SO_4 (500 ml) 中。將混合物加熱至 75°C 過夜，溶液顏色為暗紅色。經由 FT-IR (ATR) 測量追蹤反應進程。當反應停止時，其冷卻至室溫，而後將反應混合物緩慢倒入冰水中。濾出細固體，用大量水與二氯甲烷洗滌，並在 60°C 下真空乾燥。得到產物為暗棕色固體 (9.37 g, 16.7 mmol, 68%)。

【 0122 】

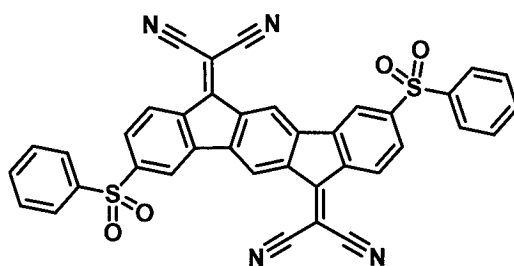
MALDI-TOF-MS (DHB, 100 Hz, neg.) = 562 (100%, M^-)

【 0123 】

FT-IR (ATR) = 1716 cm^{-1} (C=O)

【 0124 】

d) 3,9-雙(苯基磺醯基)-6,12-雙(二氰基伸甲基)茚并[1,2-b]茚
 蒽 (3,9-Bis(phenylsulfonyl)-6,12-bis(dicyanomethylene)
 indeno[1,2-b]fluorene)



【 0125 】 將 3,9-雙(苯基磺醯基)茚并[1,2-b]茚-6,12-二酮 (250 mg, 0.44 mmol) 與 丙二腈 (malononitrile) (191 mg, 2.9 mmol) 溶解於吡啶 (5 ml) 與甲苯 (20 ml) 中。將混合物加熱至 180°C 過夜。反應完成之後，將其濃縮，並用庚烷和

二氯甲烷洗滌剩餘的晶體。得到產物為暗棕色固體 (143 mg, 0.22 mmol, 49%)。經由昇華進一步純化。

【 0126】

MALDI-TOF-MS (DHB, 100 Hz, neg.) = 658 (M^-), 696 ($[M^- - H + K]^-$)

【 0127】

FT-IR (ATR) = 2209 cm^{-1} (CN)

【 0128】

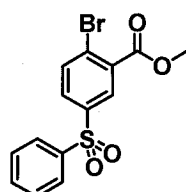
實例 2

【 0129】

2,8-雙(苯基磺醯基)-10,12-雙(二氰基伸甲基)茚并[2,1-b]芴
(2,8-Bis(phenylsulfonyl)-10,12-bis(dicyanomethylene)indeno[2,1-b]fluorene)

【 0130】

a) 2-溴-5-(苯基磺醯基)-苯甲酸甲酯 (Methyl 2-bromo-5-(phenylsulfonyl)benzoate)



【 0131】將反應以類似於 Chem. Cat. Chem. 2015, 7, 1539-1542 進行。催化劑的製備：在氬氣下，將 Cu(I)Br (2.00 g, 14 mmol) 與 1,10-啡啉 (1,10-phenanthroline) (2.51 g, 14 mmol) 溶解於二氯甲烷 (70 ml) 中。在室溫下持續攪拌 2 小時。在真空下除去溶劑，且得到之催化劑

phenCu(I)Br為固體，並且直接用於下一步反應。

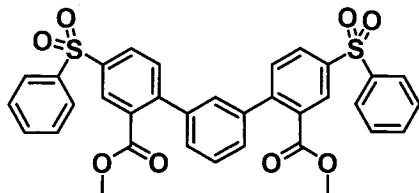
【0132】在環境條件下，將2-溴-5-(氯磺醯基)苯甲酸甲酯(40 g，128 mmol)、苯基硼酸(18.7 g，153 mmol)、 K_2CO_3 (35.3 g，255 mmol)與phenCu(I)Br (4.44 g，14 mmol)溶解於二氯甲烷(1.6 l)與水(20 ml)中。在室溫下持續攪拌三天。而後將反應混合物倒入水(500 ml)中，並且分層。用二氯甲烷(3 x 100 ml)萃取水層。將合併的有機層用鹽水(100 ml)洗滌並且以 $MgSO_4$ 乾燥。在真空下除去溶劑，用二氯甲烷/庚烷(2：1)作為洗提液，藉由二氧化矽管柱色層分析將粗產物(35.7 g)純化。得到產物(19.0 g，53.3 mmol，42%)為白色固體。

【0133】

GC-MS (EI, 70 eV) = 356/354 (60%)，325/323 (70%)，263/261 (30%)，125 (100%)，77 (70%)

【0134】

b) 4,4''-雙(苯基磺醯基)-[1,1':3',1''-聯三苯]-2,2''-二羧酸二甲酯(Dimethyl 4,4''-bis(phenylsulfonyl)-[1,1':3',1''-terphenyl]-2,2''-dicarboxylate)



【0135】在氬氣下，將2-溴-5-(苯基磺醯基)苯甲酸甲酯(17.6 g，49.5 mmol)、1,3-伸苯基二硼酸(3.91 g，23.6 mmol)、 K_3PO_4 (20.0 g，94.4 mmol)與 $Pd(PPh_3)_4$ (2.18 g，

1.9 mmol)溶解於甲苯(700 ml)、乙醇(400 ml)與水(300 ml)中。將溶液脫氣並接著加熱至65℃達兩天。在冷卻至室溫之後，將反應混合物倒入水(200 ml)中。分層並且用甲苯(3 x 100 ml)萃取水層。將合併的有機層用鹽水洗滌並且以MgSO₄乾燥。在真空下除去溶劑，得到粗產物為膠狀材料。進一步用庚烷與乙酸乙酯作為洗提液，使用二氧化矽管柱色層分析純化。得到產物(9.35 g, 14.9 mmol, 63%)為黃色固體。

【 0136】

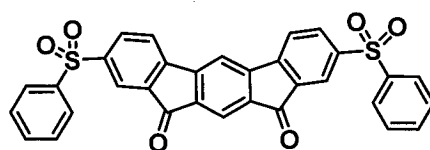
GC-MS (EI, 70 eV) = 626 (50%, M⁺), 563 (100%)

【 0137】

FT-IR (ATR, 純淨(neat)) = 1728 cm⁻¹ (C=O)

【 0138】

c) 2,8-雙(苯基磺醯基)茚并[2,1-b]茚-10,12-二酮(2,8-Bis(phenylsulfonyl)indeno[2,1-b]fluorene-10,12-dione)



【 0139】將4,4''-雙(苯基磺醯基)-[1,1':3',1''-聯三苯]-2,2''-二羧酸二甲酯(8.5 g, 13.6 mmol)與濃硫酸(170 ml)加熱至90℃，攪拌兩天。將反應混合物冷卻至室溫並且倒入冰水中。藉由過濾收集黃色沉澱液，並且用水與庚烷洗滌。在真空下乾燥，收集粗產物為黃色固體。用庚烷與乙酸乙酯經由二氧化矽管柱色層分析純化粗產物。

【 0140】

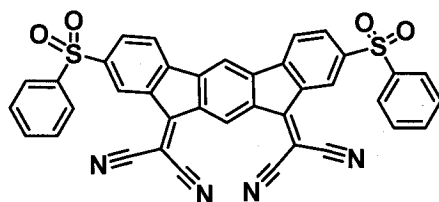
MALDI-MS (DHB, 100 Hz, pos.) = 562 (100%, M^-)

【 0141 】

FT-IR (ATR, 純淨) = 1704, 1720 cm^{-1} (C=O)

【 0142 】

d) 2,8-雙(苯基磺醯基)-10,12-雙(二氰基伸甲基)茚并[1,2-b]茚 (2,8-Bis(phenylsulfonyl)-10,12-bis(dicyanomethylene) indeno[2,1-b]fluorene)



【 0143 】 將粗製的 2,8-雙(苯基磺醯基)茚并[2,1-b]茚 - 10,12-二酮 (7.2 g, 12.8 mmol) 與 丙二腈 (malonodinitrile) (5.1 g, 76.8 mmol) 溶解於吡啶 (200 ml) 中。將反應混合物加熱至 65℃ 達 5 小時。在冷卻至室溫之後，濾出沉澱物。用水、庚烷與二氯甲烷洗滌粗產物，並且在真空下乾燥。得到粗產物為橘色粉末。將其進一步經由昇華純化。

【 0144 】

MALDI-MS (DHB, 100 Hz, neg.) = 658 (100%, M^+)

【 0145 】

FT-IR (ATR, 純淨) = 2224 cm^{-1} (CN)

【 0146 】

實例 3

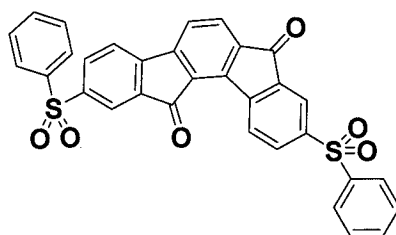
【 0147 】

(2,9-雙(苯基磺醯基)-7-(二氰基伸甲基))茚并[1,2-a]茚-12-

酮((2,9-Bis(phenylsulfonyl)-7-(dicyanomethylene))
indeno[1,2-a]fluorene-12-one)

【 0148 】

a) 2,9-雙(苯基磺醯基)茚并[1,2-a]茚-7,12-二酮(2,9-Bis(phenylsulfonyl)indeno[1,2-a]fluorene-7,12-dione)



【 0149 】 將 4,4''-雙(苯基磺醯基)-[1,1':3',1''-聯三苯]-2,2''-二羧酸二甲酯(8.5 g, 13.6 mmol)與濃硫酸(170 ml)加熱至 90℃, 攪拌兩天。將反應混合物冷卻至室溫, 並且倒入冰水中。藉由過濾收集黃色沉澱物, 並且用水與庚烷洗滌。在真空下乾燥, 並且收集粗產物為黃色固體。用庚烷與乙酸乙酯經由二氧化矽管柱色層分析純化粗產物。

【 0150 】

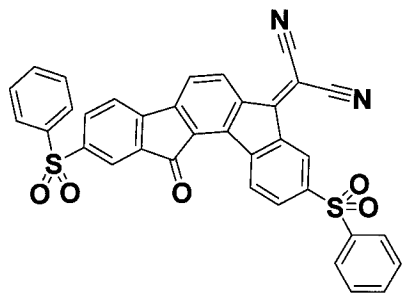
MALDI-MS (DHB, 100 Hz, pos.) = 562 (100%, M⁺)

【 0151 】

FT-IR (ATR, 純淨) = 1714 cm⁻¹ (C=O)

【 0152 】

b) (2,9-雙(苯基磺醯基)-7-(二氰基伸甲基))茚并[1,2-a]茚-12-酮((2,9-Bis(phenylsulfonyl)-7-(dicyanomethylene))indeno[1,2-a]fluorene-12-one)



【0153】將粗製的 2,8-雙(苯基磺基)茚并[2,1-b]茚-10,12-二酮(7.2 g, 12.8 mmol)與丙二腈(5.1 g, 76.8 mmol)溶解於吡啶(200 ml)中。將反應混合物加熱至 65℃ 達 5 小時。在冷卻至室溫之後，濾出沉澱物。用水、庚烷與二氯甲烷洗滌粗產物，並且在真空下乾燥。得到粗產物為橘色粉末。將其進一步經由昇華純化。

【0154】

MALDI-MS (DHB, 100 Hz, neg.) = 610 (100%, M⁺)

【0155】

FT-IR (ATR, 純淨) = 2224 cm⁻¹(CN), 1711 cm⁻¹ (C=O)

【0156】

B)OLED的製造

【0157】基材預處理：所使用的基材為塗覆結構化的 ITO(氧化銦錫)之玻璃板，厚度為 50 nm。

【0158】將剛清理的基材轉移到蒸發工具中。在本文中，用氧氣電漿預處理基材 130秒而後用氬電漿處理 150秒(氧氣氬)，或是僅用氧氣電漿預處理 130秒(氧氣)。

【0159】而後藉由物理氣相沉積來沉積幾個有機層。

【0160】藉由參考實驗來確定層的厚度，其中沉積約 100 nm有機材料的厚層。在蒸發過程中藉由基於石英晶體

微量天平(例如Inficon)的薄膜厚度監測器測量厚度。藉由在頂部蒸發薄鋁膜來保護有機層。而後，藉由表面輪廓儀(surface profiler)(例如K-LA-Tencor P7)測量有機層的真厚度。薄膜監視器的工具參數適用於表面輪廓儀和薄膜監視器的薄膜厚度相同的方式。

【0161】該等裝置基本上具有下列的層結構：基材/電洞注入層(HIL)/電洞傳輸層(HTL)以及最後為陰極，或是：基材/HTM：HIM (X%)/電洞傳輸層(HTL)以及最後為陰極。陰極是由鋁層形成，厚度為100 nm。

【0162】在真空腔室中藉由熱蒸汽沉積而施加所有材料。在本文中表達如HTM：HIM (X%)是指材料HTM以(100-X)%的體積比例存在於層中，並且HIM以X%的比例存在於層中。

【0163】使用本發明之化合物作為僅電洞裝置(hole only device)中的HIL材料：

【0164】裝置為僅電洞裝置，其中實例1、2與3的本發明之化合物用於HIL中。可顯示相較於沒有HIL的裝置，用本發明之化合物製成的HIL可獲得降低的電壓。



201945514

【發明摘要】

【中文發明名稱】

有機電致發光裝置之材料

【英文發明名稱】

MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

【中文】

本發明是關於式(1)的化合物，其適合用於電子裝置，特別是有機電致發光裝置，以及關於包括這些化合物的電子裝置。

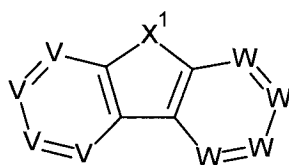
【英文】

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

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】式(1)

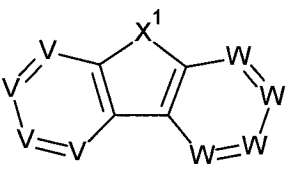


式 (1)

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種式(1)的化合物，

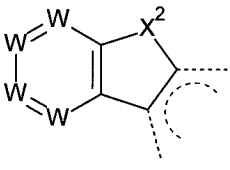


式 (1)

其中以下內容適用於所使用的符號與標示：

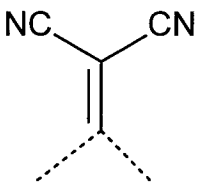
W為CR¹、CR²或N；

V為CR、N，且至少兩個相鄰的基團V代表式(V-1)的基團，

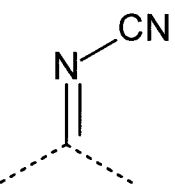


式 (V-1)

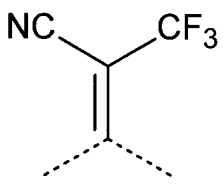
X¹、X²在每次出現時相同或不同地選自式(X-1)至(X-9)的基團，



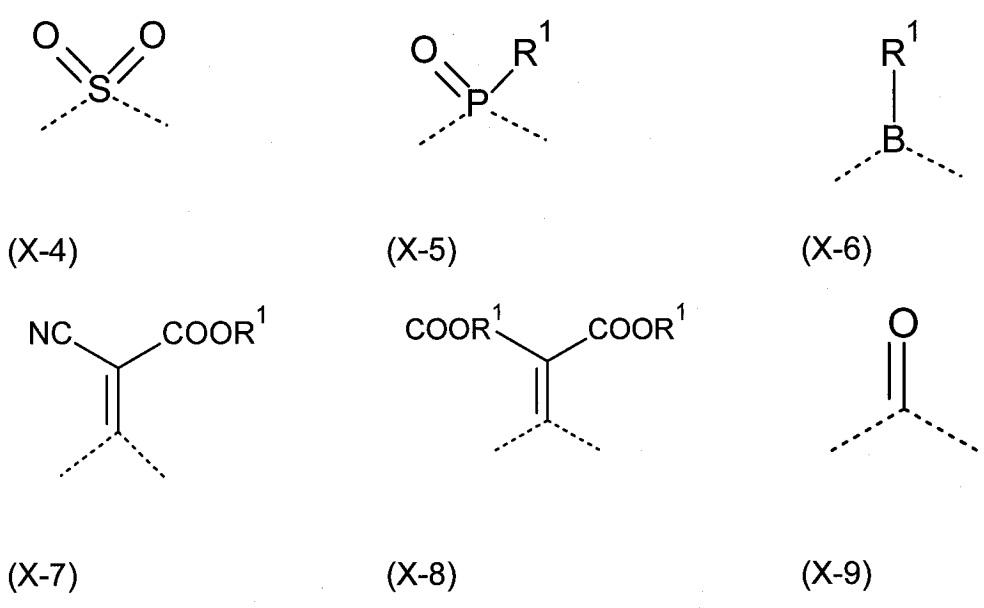
(X-1)



(X-2)



(X-3)



其中式 (X-1) 至 (X-9) 中的虛線鍵表示連接至包括 X¹ 或 X² 的五員環的鍵；

R、R¹ 在每次出現時相同或不同地代表 H、D、F、Cl、Br、I、CHO、CN、N(Ar)₂、C(=O)Ar、P(=O)(Ar)₂、S(=O)Ar、S(=O)₂Ar、NO₂、Si(R³)₃、B(OR³)₂、OSO₂R³、具有 1 至 40 個 C 原子的直鏈烷基、烷氧基或硫烷基或是具有 3 至 40 個 C 原子的支鏈或環狀烷基、烷氧基或硫烷基，其各自可經一或多個基團 R³ 取代，其中在每種情況下，一或多個非相鄰的 CH₂ 基團可經以下基團置換：R³C=CR³、C≡C、Si(R³)₂、Ge(R³)₂、Sn(R³)₂、C=O、C=S、C=Se、P(=O)(R³)、SO、SO₂、O、S 或 CONR³ 以及其中一或多個 H 原子可經以下基團置換：D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂、具有 5 至 60 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統 (其在每種情況下可經一或多個基團 R³ 取代)、或具有 5 至 40 個芳族環原子的芳氧基 (其可經一或多個基團 R³ 取代)，其中二個基

團 R 與 / 或二個基團 R^1 可形成單或多環脂族環系統或芳族環系統(其可經一或多個基團 R^3 取代)；

R^2 在每次出現時相同或不同地代表 $-C(=O)Ar^1$ 、 $-P(=O)(Ar^1)_2$ 、 $-S(=O)Ar^1$ 、 $-S(=O)_2Ar^1$ 、 $-SAr^1$ 、 $-B(Ar^1)_2$ 或 $-P(Ar^1)_2$ ；

R^3 在每次出現時相同或不同地代表 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CHO 、 CN 、 $N(Ar)_2$ 、 $C(=O)Ar$ 、 $P(=O)(Ar)_2$ 、 $S(=O)Ar$ 、 $S(=O)_2Ar$ 、 NO_2 、 $Si(R^4)_3$ 、 $B(OR^4)_2$ 、 OSO_2R^4 、具有 1 至 40 個 C 原子的直鏈烷基、烷氧基或硫烷基或是具有 3 至 40 個 C 原子的支鏈或環狀烷基、烷氧基或硫烷基，其各自可經一或多個基團 R^4 取代，其中在每種情況下，一或多個非相鄰的 CH_2 基團可經以下基團置換： $R^4C=CR^4$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $Ge(R^4)_2$ 、 $Sn(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $P(=O)(R^4)$ 、 SO 、 SO_2 、 O 、 S 或 $CONR^4$ 以及其中一或多個 H 原子可經以下基團置換： D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 或 NO_2 、具有 5 至 60 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統(其在每種情況下可經一或多個基團 R^4 取代)、或具有 5 至 60 個芳族環原子的芳氧基(其可經一或多個基團 R^4 取代)，其中二個基團 R^3 可形成單或多環脂族環系統或芳族環系統(其可經一或多個基團 R^4 取代)；

R^4 在每次出現時相同或不同地代表 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 、具有 1 至 20 個 C 原子的直鏈烷基、烷氧基或硫烷基或是具有 3 至 20 個 C 原子的支鏈或環狀烷基、烷氧基或硫烷基，其中在每種情況下，一或多個非相鄰的 CH_2 基團

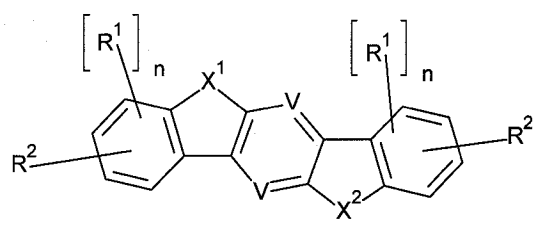
可經以下基團置換： SO 、 SO_2 、 O 、 S 以及其中一或多個 H 原子可經以下基團置換： D 、 F 、 Cl 、 Br 或 I ，或是具有5至24個 C 原子的芳族或雜芳族環系統；

Ar 、 Ar^1 在每次出現時相同或不同地為具有5至60個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其在各種情況下亦可經一或多個基團 R^4 取代；

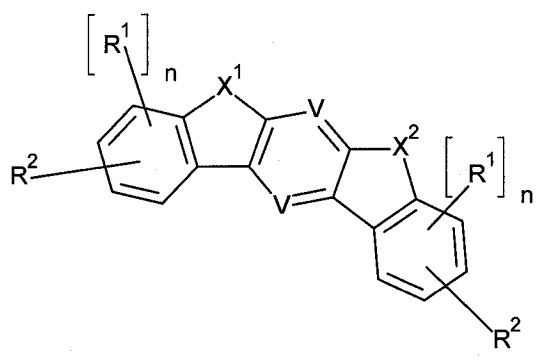
以及其中包括式(1)與(V-1)中基團 W 的兩個6-員環帶有至少一個取代基 R^2 。

【第2項】

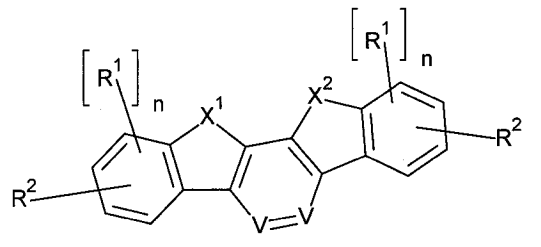
如申請專利範圍第1項之化合物，其中式(1)的該化合物是選自以下式(2)至(5)的化合物，



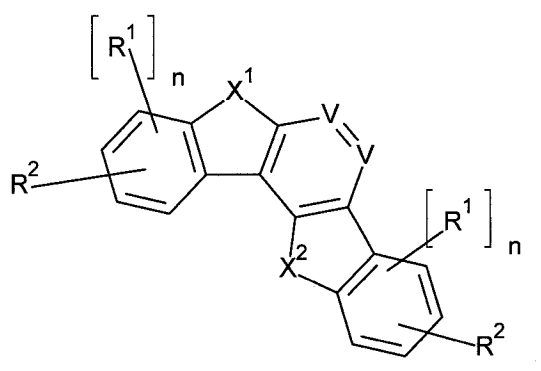
式(2)



式(3)



式(4)



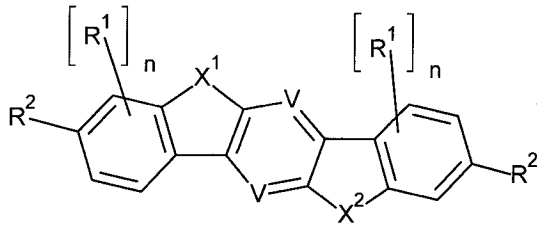
式(5)

其中符號 X^1 、 X^2 、 V 、 R^1 與 R^2 具有與申請專利範圍第

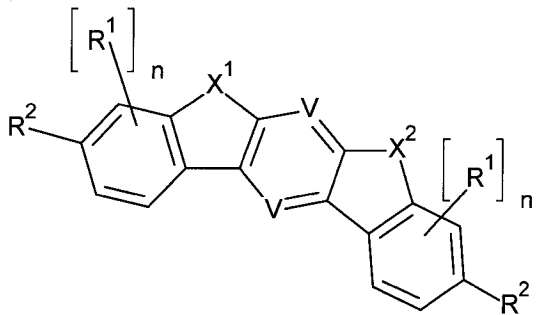
1項中所述的相同意義，以及其中標示n等於0、1、2或3。

【第3項】

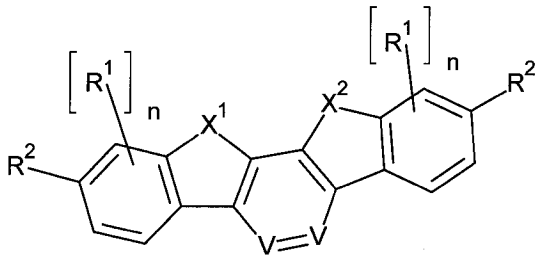
如申請專利範圍第1或2項之化合物，其中該化合物是選自式(2a)至(5a)的化合物，



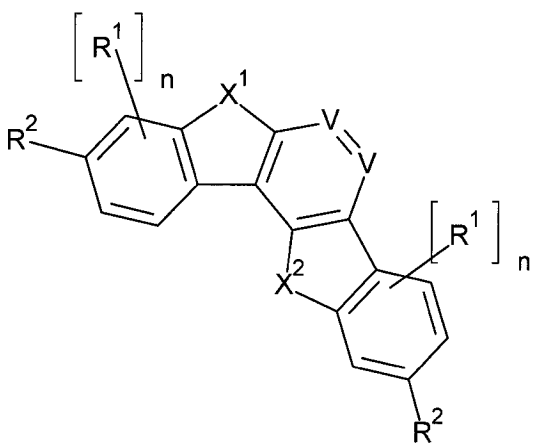
式 (2a)



式 (3a)



式 (4a)

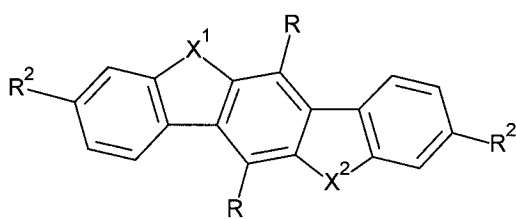


式 (5a)

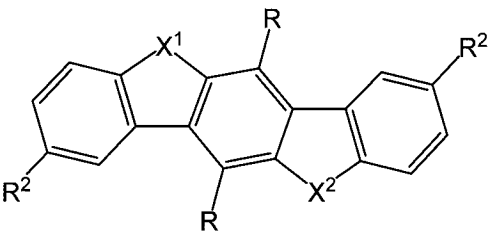
其中符號 X^1 、 X^2 、 V 、 R^1 與 R^2 以及標示n具有與申請專利範圍第1項中所述的相同意義。

【第4項】

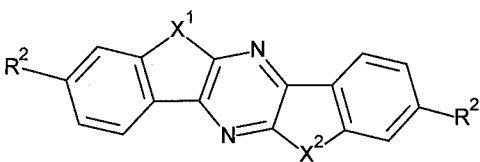
如申請專利範圍第1或2項之化合物，其中式(1)的該化合物是選自式(2b-1)至(5b-3)的化合物，



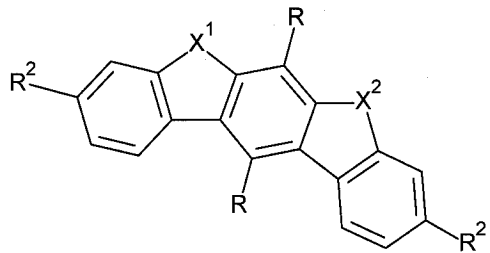
式 (2b-1)



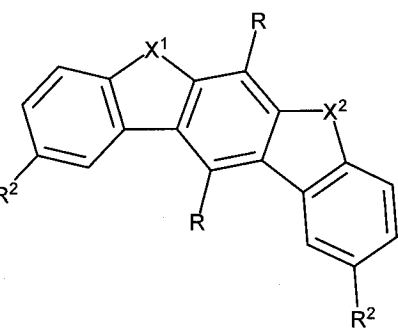
式 (2b-2)



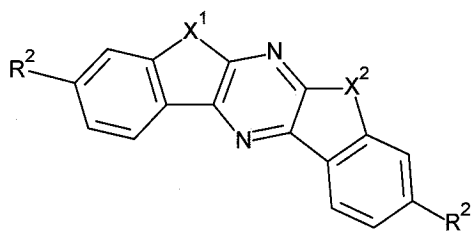
式 (2b-3)



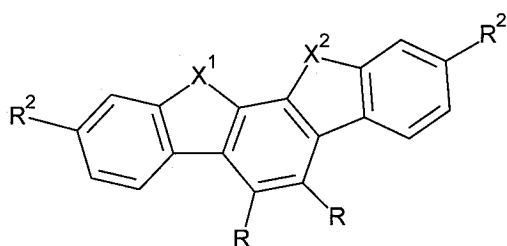
式 (3b-1)



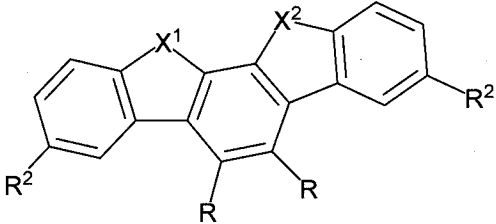
式 (3b-2)



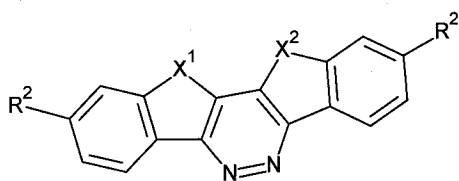
式 (3b-3)



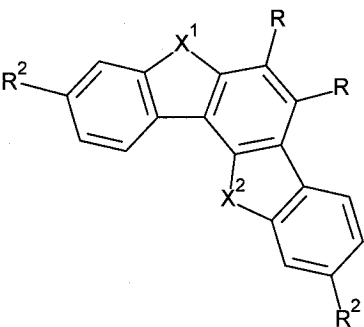
式 (4b-1)



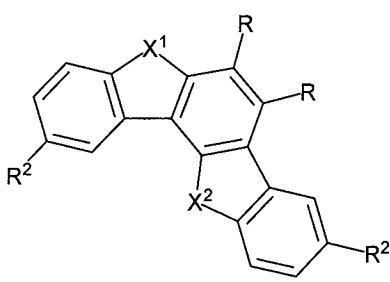
式 (4b-2)



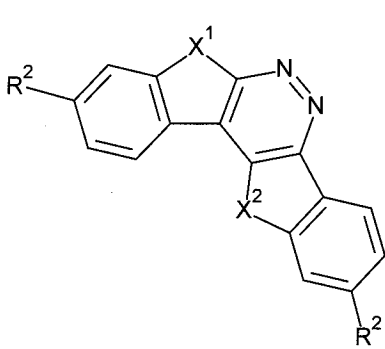
式 (4b-3)



式 (5b-1)



式 (5b-2)



式 (5b-3)

其中符號 X^1 、 X^2 與 R^2 具有與申請專利範圍第 1 項中所述的相同意義。

【第 5 項】

如申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其中 R^2 是選自 $-P(=O)(Ar^1)_2$ 、 $-S(=O)Ar^1$ 與 $-S(=O)_2Ar^1$ 。

【第 6 項】

如申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其中該基團 Ar^1

在每次出現時相同或不同地為芳族或雜芳族環系統，其選自苯、萘、蒽(anthracene)、聯苯、聯三苯(terphenyl)、芴(fluorene)、呋喃、苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩，苯并噻吩(benzothiophene)，二苯并噻吩、咔唑(carbazole)、吲哚并咔唑(indolocarbazole)、茚并咔唑(indenocarbazole)或吡啶，其各自可在任何自由位置經一或多個基團 R^4 取代。

【第7項】

如申請專利範圍第1或2項之化合物，其中該基團 Ar^1 在每次出現時相同或不同地為芳族或雜芳族環系統，其選自苯、萘、蒽、聯苯、聯三苯、芴，其各自可在任何自由位置經一或多個基團 R^4 取代。

【第8項】

如申請專利範圍第1或2項之化合物，其中該基團 Ar^1 是經至少一個氟原子或至少一個具有1至20個C原子的直鏈氟烷基，或是具有3至20個C原子的支鏈或環狀氟烷基取代。

【第9項】

如申請專利範圍第1或2項之化合物，其中 X^1 與 X^2 在每次出現時相同或不同地選自如申請專利範圍第1項所定義的式(X-1)、(X-2)或(X-9)的基團。

【第10項】

如申請專利範圍第9項之化合物，其中 X^1 代表(X-1)且 X^2 代表(X-9)，或是 X^1 代表(X-9)且 X^2 代表(X-1)。

【第11項】

如申請專利範圍第9項之化合物，其中 X^1 與 X^2 皆代表如申請專利範圍第1項所定義之式(X-1)的基團。

【第12項】

一種配方，其包括根據申請專利範圍第1至11項中之一項的至少一化合物以及至少一溶劑。

【第13項】

一種電子裝置，其包括根據申請專利範圍第1至11項中之一項的至少一化合物，其選自由以下所組成之群組：有機電致發光裝置、有機積體電路、有機場效電晶體、有機薄膜電晶體、有機發光電晶體、有機太陽能電池、染料敏化有機太陽能電池、有機光學偵測器、有機光接收器、有機場淬滅裝置、發光電化學電池、有機雷射二極體以及有機電漿子發光裝置。

【第14項】

如申請專利範圍第13項之電子裝置，其為有機電致發光裝置，其中根據申請專利範圍第1至11項中之一項的該化合物是作為電洞注入層中的電洞注入材料，或是作為電洞注入層中或電洞傳輸層中的p-摻質。

【第15項】

如申請專利範圍第14項之電子裝置，其中該有機電致發光裝置包括陰極、陽極、配置在該陽極和該陰極之間的至少一發光層、配置在該陽極和該至少一發光層之間的至少一電洞傳輸層以及配置在該陽極和該至少一電洞傳輸層之間的至少一電洞注入層，其中該至少一電洞注入層包括

對應於根據申請專利範圍第1至11項中之一項的化合物之電子受體材料。

【第16項】

如申請專利範圍第14項之電子裝置，其中該有機電致發光裝置包括陰極、陽極、配置在該陽極和該陰極之間的至少一發光層、配置在該陽極和該至少一發光層之間的至少一電洞傳輸層以及配置在該陽極和該至少一電洞傳輸層之間的至少一電洞注入層，其中該至少一電洞注入層或該至少一電洞傳輸層包括對應於根據申請專利範圍第1至11項中之一項的化合物之p-摻質。