I713565

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本　**(11)證書號數：TW I713565 B**

**(45)公告日： 中華民國 109 (2020) 年 12 月 21 日**

(21)申請案號：105125319　(22)申請日： 中華民國 105 (2016) 年 08 月 09 日

(51)Int. Cl.：　*C07D493/04 (2006.01)*　*H05B33/14 (2006.01)*

*C09K11/06 (2006.01)*　*H01L51/50 (2006.01)*

*H01L51/00 (2006.01)*

(30)優先權：2015/08/12　歐洲專利局　15180777.3

(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：羅瑞蓋茲　雷拉依沙貝爾 RODRIGUEZ, LARA-ISABEL (ES)；凌吉　盧分 LINGE, ROUVEN (DE)；梅爾　賽巴斯汀 MEYER, SEBASTIAN (DE)；海爾　荷葛 HEIL, HOLGER (DE)；伯克哈特　彼特 BURKHART, BEATE (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW　I428424　TW　200815313A

TW　201129523A　JP　2010045281A

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：17 項　圖式數：0　共 59 頁

(54)名稱

用於電子裝置之材料

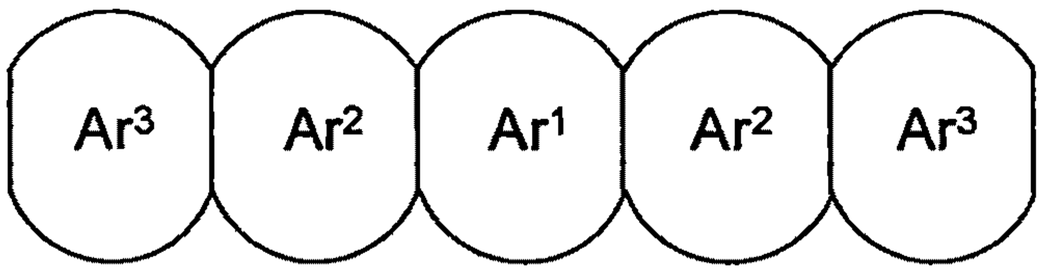
(57)摘要

本發明關於一種式(I)化合物、其用於有機電致發光裝置之用途，及製備此等化合物之方法。

The present application relates to compounds of a formula (I), to the use thereof in organic electroluminescent devices, and to processes for preparing these compounds.

特徵化學式：

式 (I)




式 (I)

公告本

# 發明摘要

**※申請案號：**105125319

**※申請日：**105 年 08 月 09 日　　**※IPC 分類：**

【發明名稱】(中文/英文)

用於電子裝置之材料

Materials for electronic devices

【中文】

本發明關於一種式（I）化合物、其用於有機電致發光裝置之用途，及製備此等化合物之方法。

【英文】

The present application relates to compounds of a formula (I), to the use thereof in organic electroluminescent devices, and to processes for preparing these compounds.

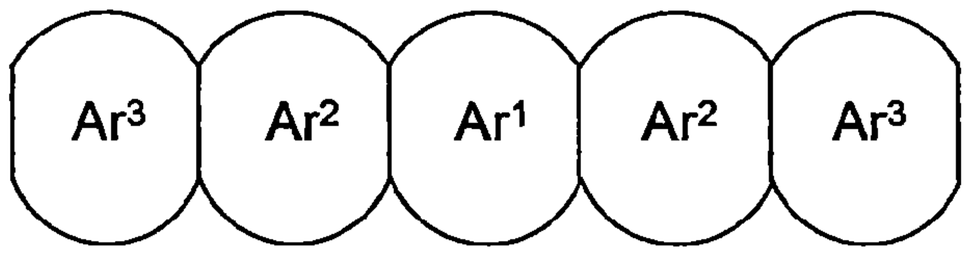
【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

式(I)




式 (I)

# 發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】(中文/英文)

用於電子裝置之材料

Materials for electronic devices

【技術領域】

本申請案關於下文詳細定義的式（I）之雜芳族化合物，其適合用作為電子裝置中的功能材料。

【先前技術】

術語"電子裝置"根據本發明係理解為通常指含有機材料的電子裝置。此較佳係理解為指有機電發致光裝置（OLED）。

關於電子裝置的性能數據，原則上需要進一步的改良，特別是關於廣泛的商業用途，例如用於顯示器或作為光源。在此方面特別重要的是電子裝置的壽命、效率和工作電壓，以及所獲得之色值。尤其是在藍色螢光 OLED 的情況下，有可能改良關於效率、裝置的壽命和發光的色值。

達成所提及之改良的重要起點為選擇用作為電子裝置的發光層中之基質的化合物，較佳與螢光發光體化合物組合。在此特別感興趣的是：化合物允許三重態-三重態煙滅（TTA），因為結果提高裝置的效率。

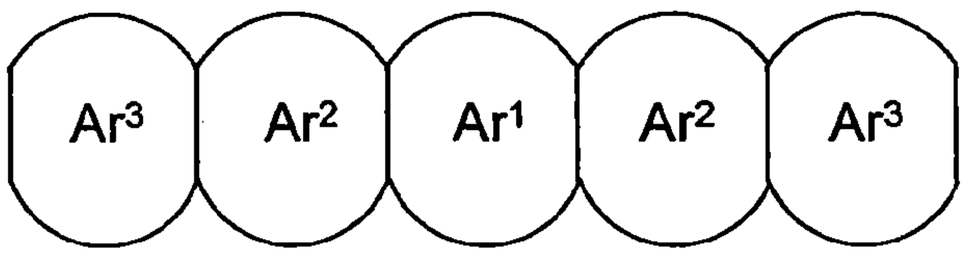
發光層中之基質在本發明的情況下係理解為意指彼等存在於裝置之發光層中的化合物但不是發光體化合物，意指彼等如果有的話，僅微小地涉及發光層的發光。

發光體化合物係對應地理解為意指在裝置操作時發光的發光層中之化合物。根據本申請案，術語"螢光發光體"包括其中光從單重態發光的化合物。

【發明內容】

在本發明的內容下，已經發現：下述定義之式（I）化合物作為用於電子裝置的功能材料具有優異的適用性，且尤其導致裝置的高量子效率、深藍色坐標和長壽命。此外，該等化合物具有高熱穩定性。此外，該等化合物具有低三重態能階，且因此尤其適合用作其中發生三重態-三重態煙滅的 OLED 之發光層中的基質化合物。

本申請案因此提供一種式（I）化合物，



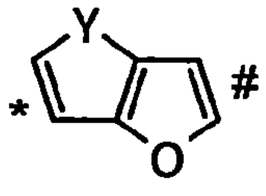

式 (I)

其中所出現的變數為：

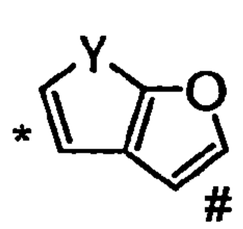
Ar1 為在各情況下可經 $R^1$ 基團取代之苯環；

Ar2 在各種情況下為相同或不同且選自式（$Ar^2$-1）或

（$Ar^2$-2）的單元，



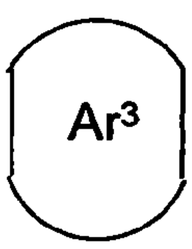
式 ($Ar^2$-1)



式 ($Ar^2$-2)

其中用*標記的鍵為該單元經由其與 $Ar^1$ 基團稠合的鍵，及用#標記的鍵為該單元經由其與 $Ar^3$ 基團稠合的鍵；

Y 在各情況下為相同或不同且為 $C(R^2)_2$ 或 $Si(R^2)_2$；



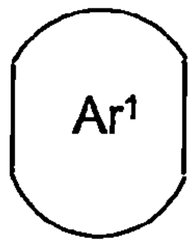

在各種情況下為相同或不同且選自具有 6 至 30 個芳族環原子之芳族環系統或具有 5 至 30 個芳族環原子之雜芳族環系統，彼等各自可經 $R^3$ 基團取代；

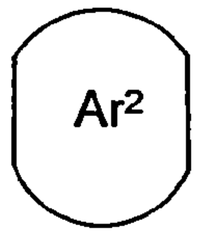
$R^1$、$R^2$、$R^3$ 在各情況下為相同或不同且選自 H、D、F、$C(=O)R^4$、CN、$Si(R^4)_3$、$N(R^4)_2$、$P(=O)(R^4)_2$、$OR^4$、$S(=O)R^4$、$S(=O)_2R^4$、具有 1 至 20 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基、具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基、具有 2 至 20 個碳原子之烯基或炔基、具有 6 至 40 個芳族環原子之芳族環系統、及具有 5 至 40 個芳族環原子之雜芳族環系統；其中二或多個 $R^1$、$R^2$ 及／或 $R^3$ 基團可彼此連接且可形成環；其中所述之烷基、烷氧基、烯基和炔基及所述之芳族環系統和雜芳族環系統各自可經一或多個 $R^4$ 基團取代；

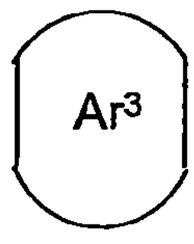
且其中所述之烷基、烷氧基、烯基和炔基中之一或多個 $CH_2$ 基團可經 $-R^4C=CR^4-$、$-C\equiv C-$、$Si(R^4)_2$、$C=O$、$C=NR^4$、$-C(=O)O-$、$-C(=O)NR^4-$、$NR^4$、$P(=O)(R^4)$、$-O-$、$-S-$、SO 或 $SO_2$ 置換；

$R^4$ 在各情況下為相同或不同且選自 H、D、F、$C(=O)R^5$、CN、$Si(R^5)3$、$N(R^5)_2$、$P(=O)(R^5)_2$、$OR^5$、$S(=O)R^5$、$S(=O)_2R^5$、具有 1 至 20 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基、具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基、具有 2 至 20 個碳原子之烯基或炔基、具有 6 至 40 個芳族環原子之芳族環系統、及具有 5 至 40 個芳族環原子之雜芳族環系統；其中二或多個 $R^4$ 基團可彼此連接且可形成環；其中所述之烷基、烷氧基、烯基和炔基及所述之芳族環系統和雜芳族環系統各自可經一或多個 $R^5$ 基團取代；且其中所述之烷基、烷氧基、烯基和炔基中之一或多個 $CH_2$ 基團可經 $-R^5C=CR^5-$、$-C\equiv C-$、$Si(R^5)_2$、$C=O$、$C=NR^5$、$-C(=O)O-$、$-C(=O)NR^5-$、$NR^5$、$P(=O)(R^5)$、$-O-$、$-S-$、SO 或 $SO_2$ 置換；

$R^5$ 在各情況下為相同或不同且選自 H、D、F、CN、具有 1 至 20 個碳原子之烷基、具有 6 至 40 個芳族環原子之芳族環系統及具有 5 至 40 個芳族環原子之雜芳族環系統；其中二或多個 $R^5$ 基團可彼此連接且可形成環；及其中所述之烷基、芳族環系統及雜芳族環系統可經 F 或 CN 取代。

為了清楚起見，該 

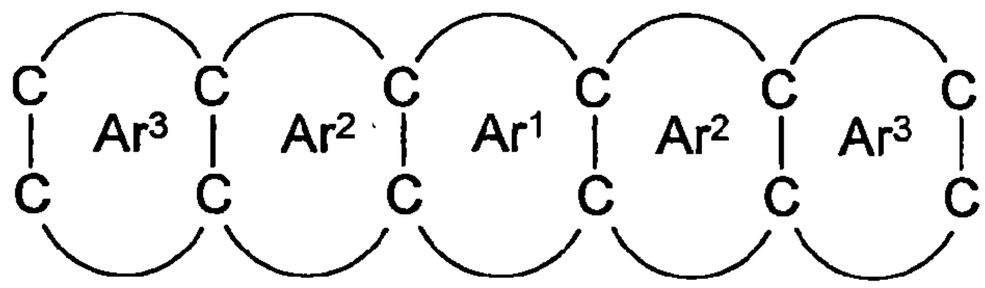
、 

和 

基團在下文中係指沒有彼等的圖形符號，即分別僅稱為"$Ar^1$"、"$Ar^2$"和"$Ar^3$"。

二個相鄰的 $Ar^1$、$Ar^2$或 $Ar^3$單元通常以其中二個苯環經由共用鍵稠合而形成萘基之方式而經由共用鍵彼此稠合。

較佳地，$Ar^1$、$Ar^2$和 $Ar^3$基團經由其彼此稠合的鍵為二個碳原子之間的鍵，較佳在二個 $sp^2$-混成的碳原子之間的鍵。式（I）因此對應於下列較佳式（I-C）：




式 (I-C)

。

芳基在本發明的情況下含有 6 至 40 個芳族環原子，其中沒有雜原子。芳基在本發明的情況下係理解為意指簡單芳族環（即苯）或稠合芳族多環（例如萘、菲或蒽）。稠合芳族多環在本申請案的情況下由二或更多個彼此稠合的簡單芳族環組成。環之間的稠合在此係理解為意指這些環彼此共用至少一邊。

雜芳基在本發明的情況下含有 5 至 40 個芳族環原子，其中至少一個為雜原子。雜芳基的雜原子較佳係選自 N、O 和 S。雜芳基在本發明的情況下係理解為意指簡單雜芳族環（例如吡啶、嘧啶或噻吩），或稠合雜芳族多環

（例如喹啉或咔唑）。稠合雜芳族多環在本發明的情況下由二或更多個彼此稠合的簡單雜芳族環組成。環之間的稠合在此係理解為意指這些環彼此共用至少一邊。

可以上述基團取代且可經由任何所要位置與芳族或雜芳族系統連接的芳基或雜芳基尤其理解為意指衍生自苯、萘、蒽、菲、芘、二氫芘、䓛（chrysene）、苝、聯伸三苯、丙二烯合茀（fluoranthene）、苯并蒽、苯并菲、稠四苯、稠五苯、苯并芘，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、吲哚、異吲哚、咔唑、吡啶、喹啉、異喹啉、吖啶、啡啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、啡噻吩、啡噁吩、吡唑、吲唑、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑（naphthimidazole）、菲并咪唑（phenanthrimidazole）、吡啶并咪唑（pyridimidazole）、吡吩并咪唑（pyrazinimidazole）、喹噁啉并咪唑（quinoxalinimidazole）、噁唑、苯并噁唑、萘并噁唑（naphthoxazole）、蒽并噁唑（anthroxazole）、菲并噁唑（phenanthroxazole）、異噁唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、苯并噻唑、嗒吩、苯并嗒吩、嘧啶、苯并嘧啶、喹噁啉、吡吩、啡吩、㗁啶、氮雜咔唑、苯并咔啉、啡啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三吩、1,2,4-三吩、1,2,3-三吩、四唑、1,2,4,5-四吩、1,2,3,4-四吩、1,2,3,5-四吩、嘌呤、喋啶、

吲呻和苯并噻二唑。

芳族環系統在本發明的情況下在該環系統中含有 6 至 40 個碳原子且不包括任何雜原子作為芳族環原子。因此，芳族環系統在本發明的情況下因此不含任何雜芳基。芳族環系統在本發明的情況下應理解為意指不一定只含有芳基且其中也可能有多個芳基以單鍵或非芳族單元鍵結，例如一或多個隨意地經取代之 C、Si、N、O 或 S 原子。在此情況下，該非芳族單元較佳地包含少於 10%的非 H 之原子（以在該系統中的非 H 之原子總數為基準計）。例如，系統諸如 9,9'-螺聯茀、9,9'-二芳基茀、三芳基胺、二芳基醚和二苯乙烯也視為在本發明的情況下之芳族環系統，以及同樣地，其中二或多個芳基以直鏈或環狀烷基、烯基或炔基或以矽基連接的系統。此外，其中二或多個芳基經由單鍵彼此連接的系統也視為在本發明的情況下的芳族環系統，例如系統諸如聯苯與聯三苯。

雜芳族環系統在本發明的情況下含有 5 至 40 個芳族環原子，其中至少一者為雜原子。該雜芳族環系統之雜原子較佳係選自 N、O 及／或 S。雜芳族環系統對應於上述芳族環系統之定義，但具有至少一個雜原子作為該芳族環原子中的一者。以此方式，根據此定義，其與就本申請案的定義之意義而言的不可含有任何雜原子作為芳族環原子之芳族環系統不同。

具有 6 至 40 個芳族環原子之芳族環系統或具有 5 至 40 個芳族環原子之雜芳族環系統尤其係理解為意指衍生

自下列的基團：在上述芳基與雜芳基項中所提及的基團，及衍生自聯苯、聯三苯、聯四苯、茚、螺聯茚、二氫菲、二氫芘、四氫芘、茚并茚、三聚茚（truxene）、異三聚茚（isotruxene）、螺三聚茚、螺異三聚茚、茚并咔唑、或衍生自此等基團之組合。

在本發明的情況下，具有 1 至 20 個碳原子之直鏈烷基和具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基及具有 2 至 40 個碳原子之烯基或炔基（其中個別氫原子或 $CH_2$ 基團也可經上述在該等基團的定義中所提及之基團取代）較佳地係理解為意指甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、2-甲基丁基、正戊基、第二戊基、環戊基、新戊基、正己基、環己基、新己基、正庚基、環庚基、正辛基、環辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、環戊烯基、己烯基、環己烯基、庚烯基、環庚烯基、辛烯基、環辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、或辛炔基。

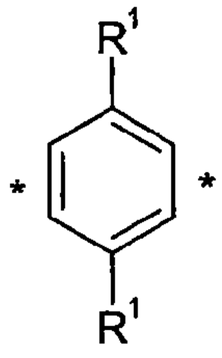
具有 1 至 20 個碳原子之烷氧基或烷硫基（其中個別氫原子或 $CH_2$ 基團也可經上述在該等基團的定義中所提及之基團置換）較佳地係理解為意指甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基、第二戊氧基、2-甲基丁氧基、正己氧基、環己氧基、正庚氧基、環庚氧基、正辛氧基、環辛氧基、2-乙基己氧基、五氟乙氧基、2,2,2-

三氟乙氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、異丙硫基、正丁硫基、異丁硫基、第二丁硫基、第三丁硫基、正戊硫基、第二戊硫基、正己硫基、環己硫基、正庚硫基、環庚硫基、正辛硫基、環辛硫基、2-乙基己硫基、三氟甲硫基、五氟乙硫基、2,2,2-三氟乙硫基、乙烯硫基、丙烯硫基、丁烯硫基、戊烯硫基、環戊烯硫基、己烯硫基、環己烯硫基、庚烯硫基、環庚烯硫基、辛烯硫基、環辛烯硫基、乙炔硫基、丙炔硫基、丁炔硫基、戊炔硫基、己炔硫基、庚炔硫基、或辛炔硫基。

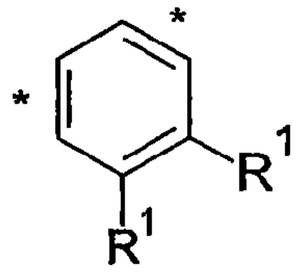
在本發明的情況下，二或多個基團一起可形成環的用語尤其應理解為係指該二個基團以化學鍵彼此連接。然而，此外，上述用語也應理解為係指若該二個基團中的一者為氫，則該第二個基團鍵結至該氫原子所鍵結之位置，形成環。

較佳地，式（I）化合物相對於通過中間並與該細長分子的縱向軸線成直角的鏡面為對稱的，尤其是通過 $Ar^1$ 基團的中間。此指分子的右手側和左手側（各自從中間觀察，即從 $Ar^1$ 組觀察）是相同的。更佳地，此不僅適用於基本骨架，而且適用於整個化合物，即包括取代基。然而，通式亦包括不對稱化合物，尤其是彼等相對於式（I）的基本骨架為對稱者，但由於彼等的取代而整體是不對稱的。

較佳地，$Ar^1$ 對應於下示式（$Ar^1$-1）和（$Ar^1$-2）中之一者



式 ($Ar^1$-1)



式 ($Ar^1$-2)

其中用*標記的鍵為該 $Ar^1$ 基團經由彼等鍵稠合至二個相鄰 $Ar^2$ 基團的鍵。

式（$Ar^1$-1）和（$Ar^1$-2）之中，特佳者為式（$Ar^1$-1）。

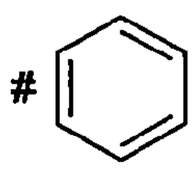
較佳地，在式（$Ar^1$-1）和（$Ar^1$-2）中，$R^1$ 基團為 H。

較佳地，$Ar^2$ 係選自式（$Ar^2$-1）之基團。

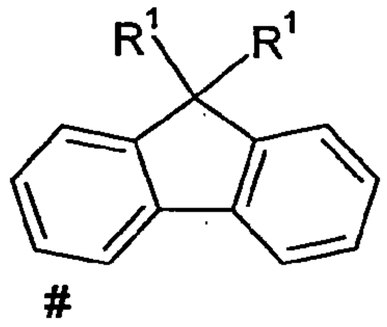
較佳地，Y 基團為 $C(R^2)_2$。特佳者為選擇對應於式（$Ar^2$-1）的 $Ar^2$，且同時選擇 Y 為 $C(R^2)_2$。

較佳地，$Ar^3$ 在各情況下為相同或不同且係選自苯、吡啶、嘧啶、吡哄、嗒哄、吡咯、呋喃、噻吩、苯并呋喃、苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并噻吩、茀、螺聯茀、茚并茀、萘和蒽，彼等各自可經 $R^3$ 基團取代。這些之中，特佳者為苯、萘、茀和螺聯茀，彼等各自可經 $R^3$ 基團取代。

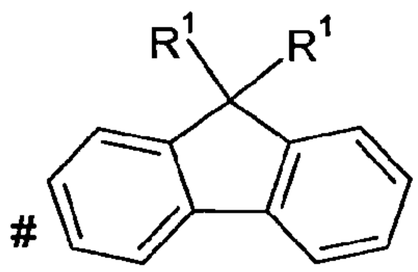
較佳 $Ar^3$ 基團係選自下列基團：



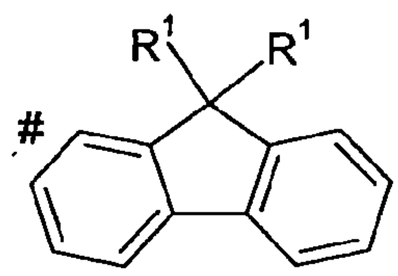
式 ($Ar^3$-1)



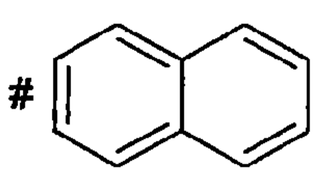
式 ($Ar^3$-2)



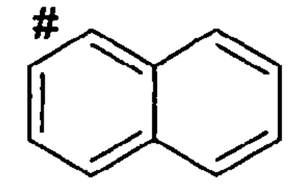
式 ($Ar^3$-3)



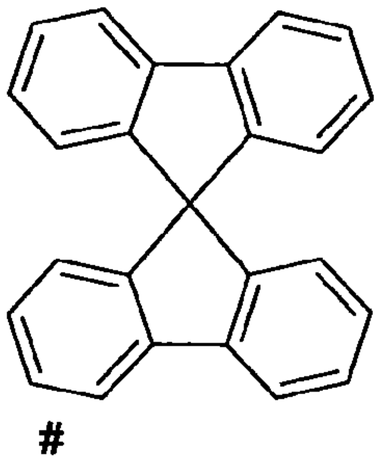
式 ($Ar^3$-4)



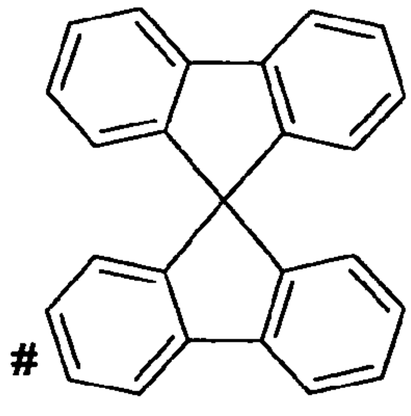
式 ($Ar^3$-5)



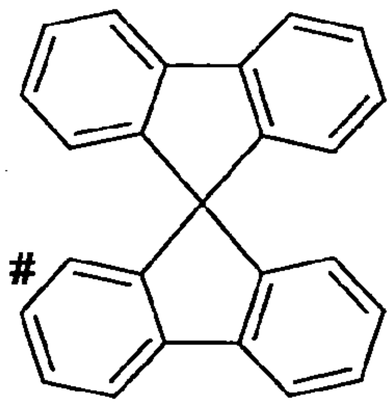
式 ($Ar^3$-6)



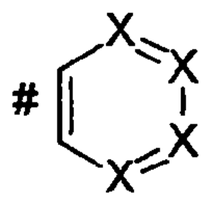
式 ($Ar^3$-7)



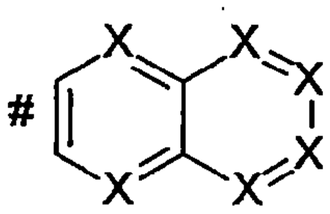
式 ($Ar^3$-8)



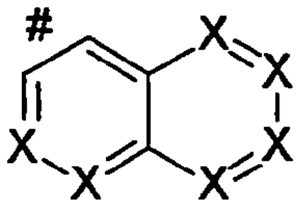
式 ($Ar^3$-9)



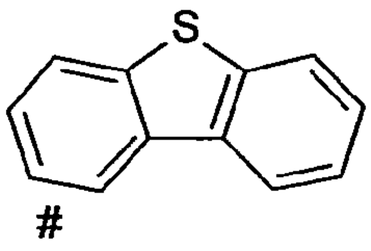
式 ($Ar^3$-10)



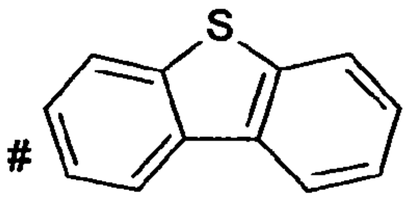
式 ($Ar^3$-11)



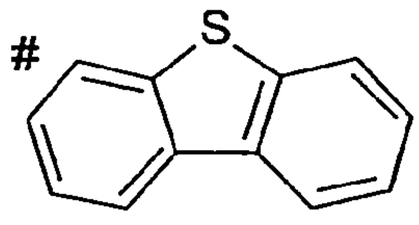
式 ($Ar^3$-12)



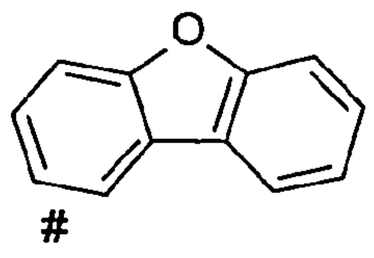
式 ($Ar^3$-13)



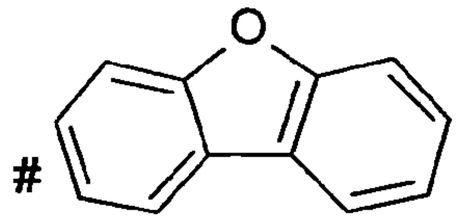
式 ($Ar^3$-14)



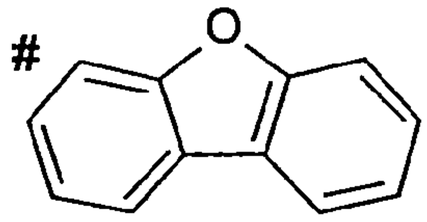
式 ($Ar^3$-15)



式 ($Ar^3$-16)



式 ($Ar^3$-17)



式 ($Ar^3$-18)

其中用#標記的鍵為該 $Ar^3$ 基團經由其與相鄰的 $Ar^2$ 基團稠合的鍵，其中該等基團可在顯示為未取代之位置經 $R^3$ 取代，及其中 X 在各情況下為相同或不同且為 N 或 $CR^3$。

較佳地，六員環中不超過三個 X 基團為 N。另外較佳地，不超過二個相鄰的 X 基團為 N。

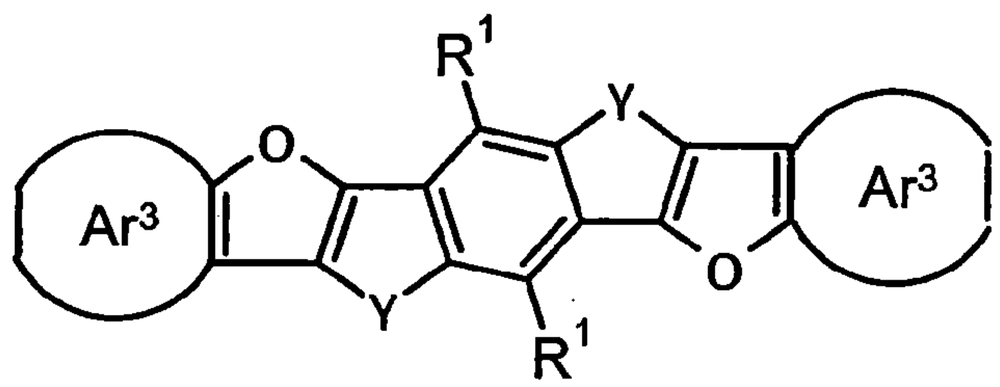
較佳 $R^1$ 基團在各情況下為相同或不同且係選自 H、F、CN、具有 1 至 20 個碳原子之烷基、具有 6 至 30 個芳族環原子之芳族環系統和具有 5 至 30 個芳族環原子之雜芳族環系統；其中二或多個 $R^1$ 基團可彼此連接並可形成環；及其中所述烷基、芳族環系統和雜芳族環系統可經 $R^4$ 取代且較佳可經 F 或 CN 取代。

較佳 $R^2$ 基團在各情況下為相同或不同且係選自具有 1 至 20 個碳原子之直鏈烷基、具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基、具有 6 至 18 個芳族環原子之芳族環系統和具有 5 至 18 個芳族環原子之雜芳族環系統，其中所述基團可經 $R^4$ 基團取代。特佳 $R^2$ 基團在各情況下為相同或不

同且係選自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基和苯基、彼等各自可經 $R^4$ 基團取代。

較佳 $R^3$ 基團在各情況下為相同或不同且係選自 H、F、CN、具有 1 至 20 個碳原子之烷基、具有 6 至 30 個芳族環原子之芳族環系統和具有 5 至 30 個芳族環原子之雜芳族環系統；其中二或多個 $R^3$ 基團可彼此連接並可形成環；及其中所述之烷基、芳族環系統和雜芳族環系統可經 $R^4$ 取代且較佳可經 F 或 CN 取代。

式（I）之較佳實施態樣對應於下式：




式 (I-1)

其中所出現的符號如上述所定義，及其中 Y 基團較佳為 $C(R^2)_2$，且其中 $Ar^3$ 基團較佳對應於以上指定之式（$Ar^3$-1）至（$Ar^3$-9）的基團。

如上述就式（I）所闡明，較佳式（I-1）中的 $Ar^3$ 基團係經由共用鍵與呋喃單元稠合。

較佳地，以上指定之可變基團的較佳實施態樣適用於式（I-1）。

根據本申請案之化合物的特佳實施態樣為適用下列組合條件之實施態樣：

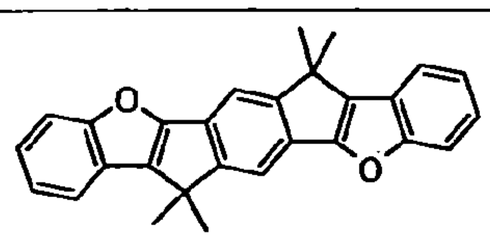
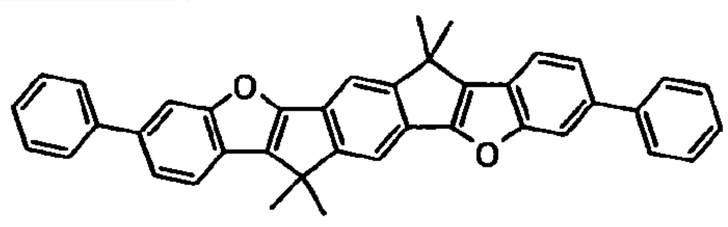
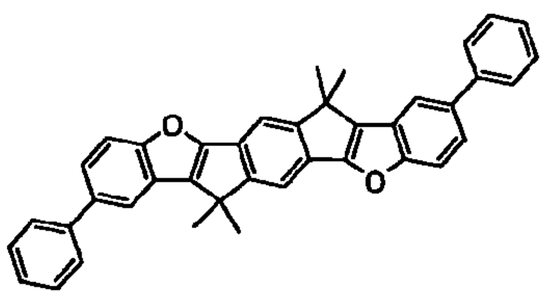
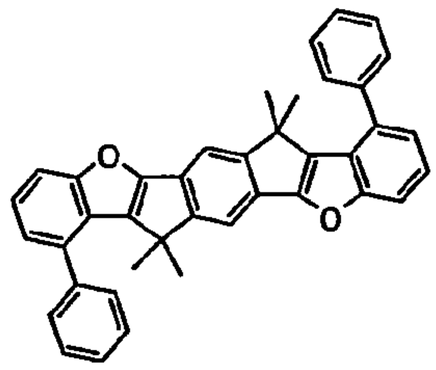
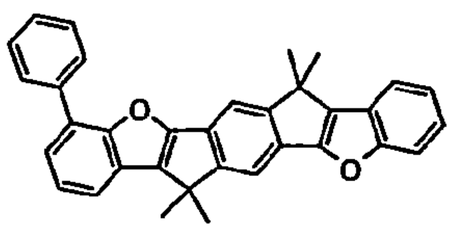
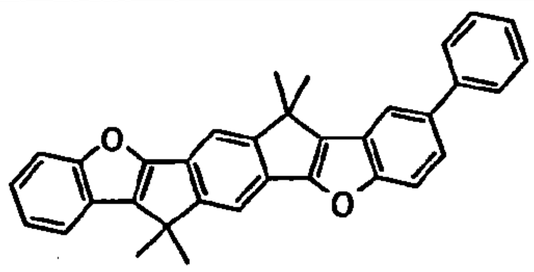
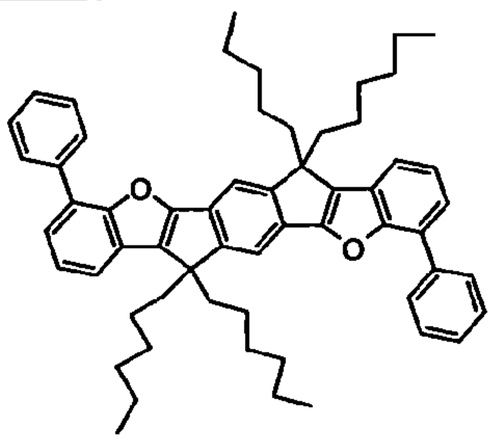
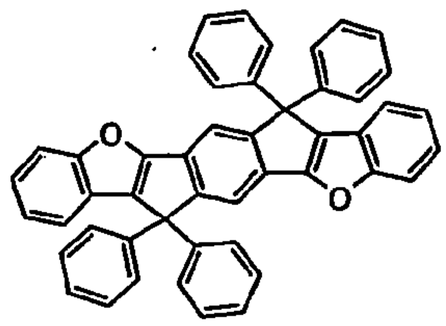
- 基本骨架對應於式（I-1）；

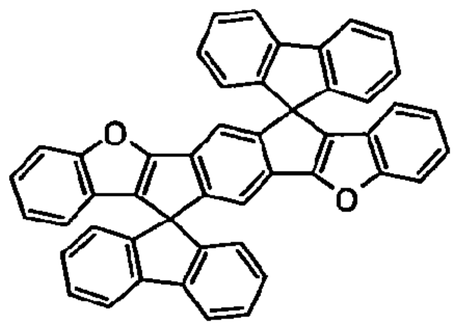
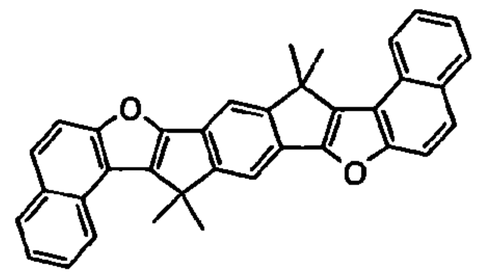
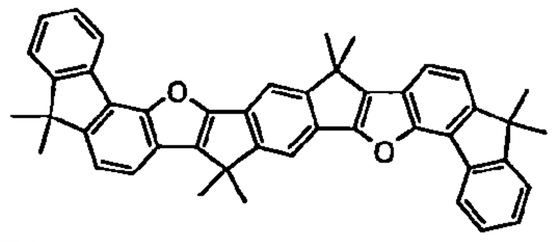
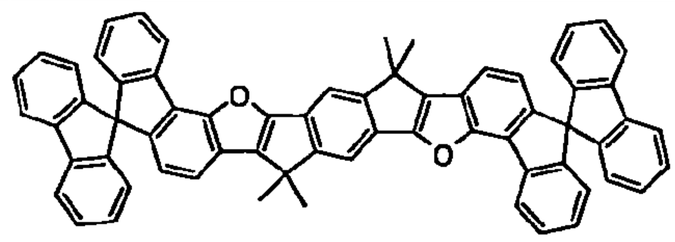
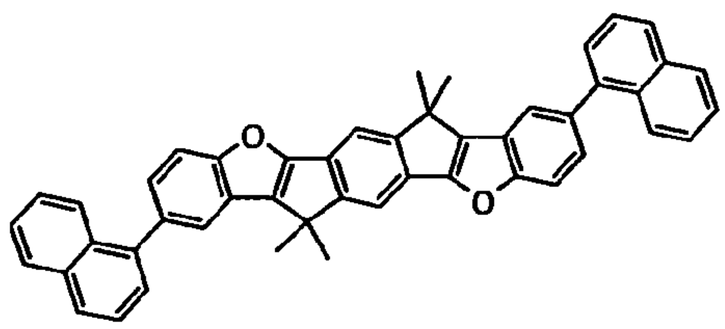
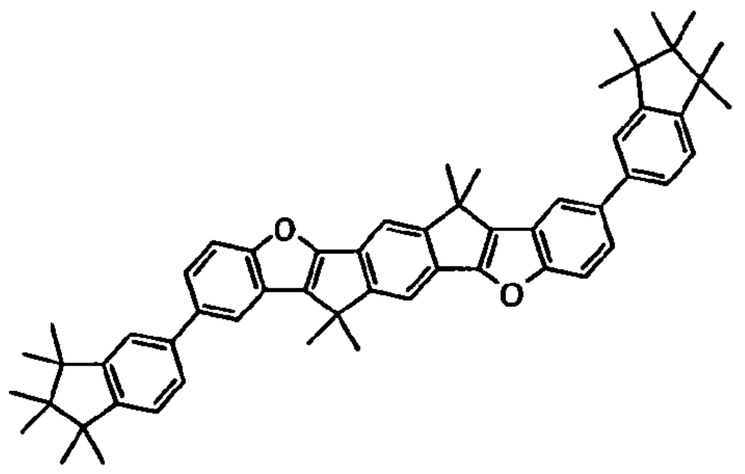
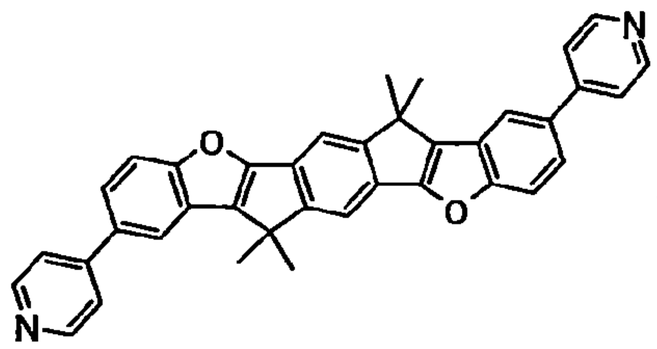
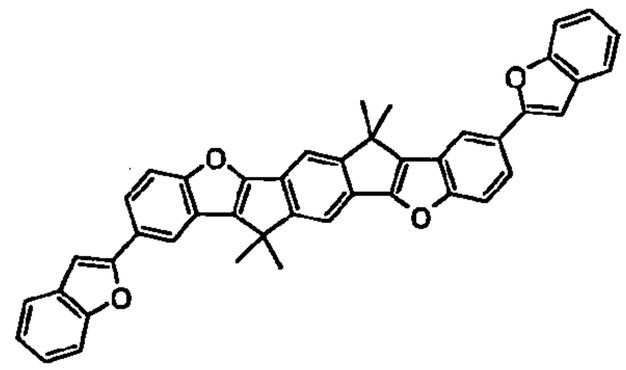
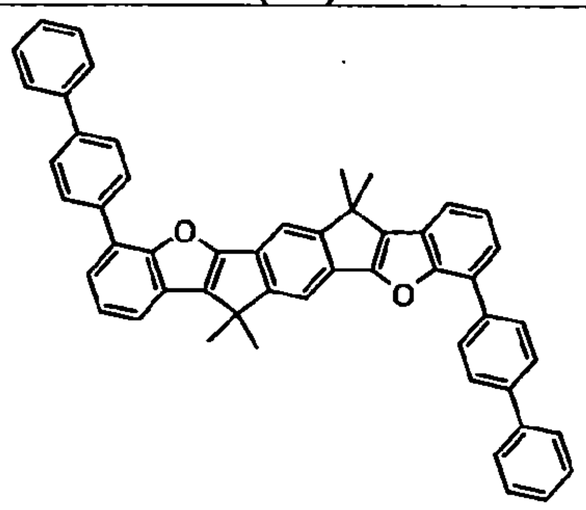
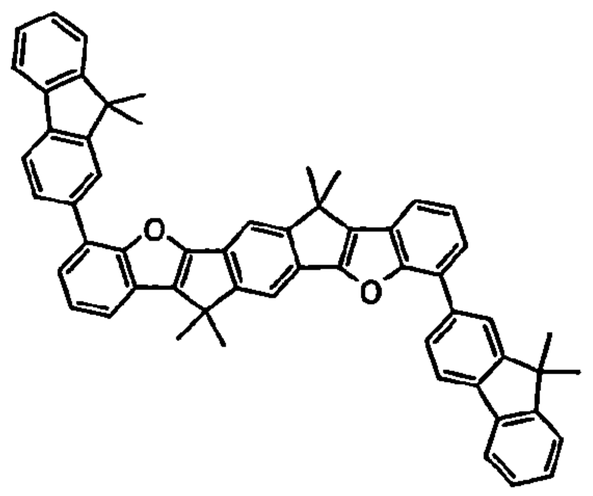
Y 為 $C(R^2)_2$；

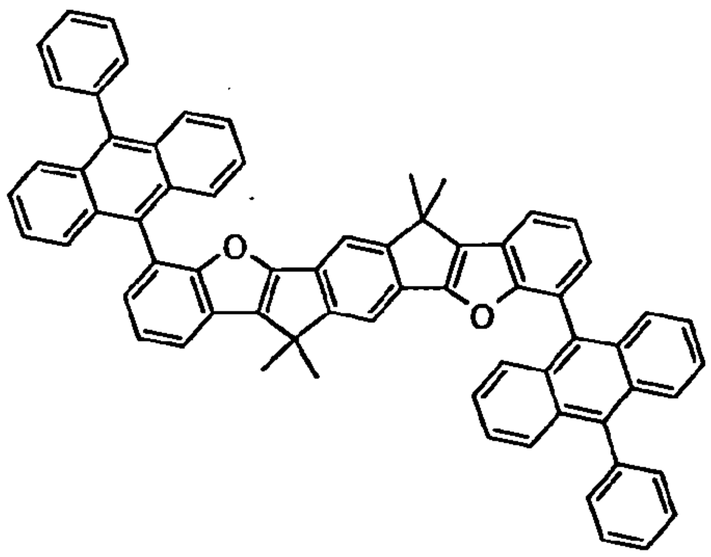
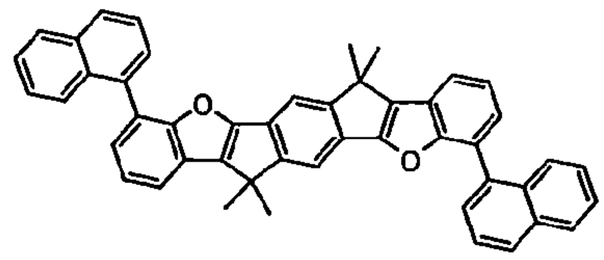
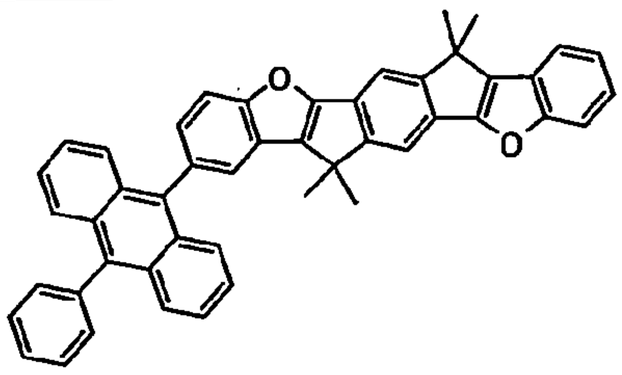
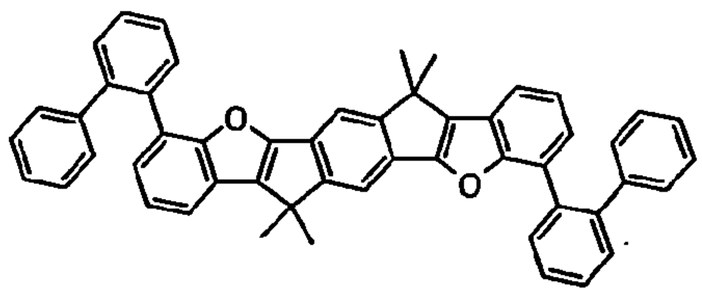
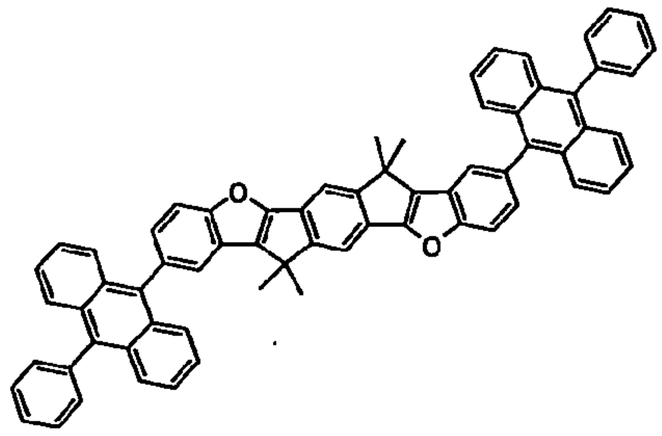
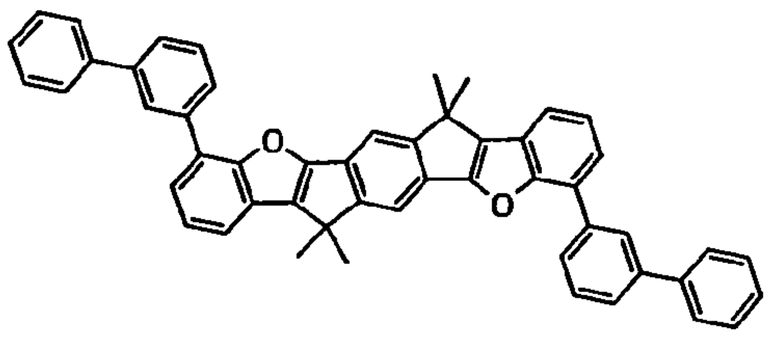
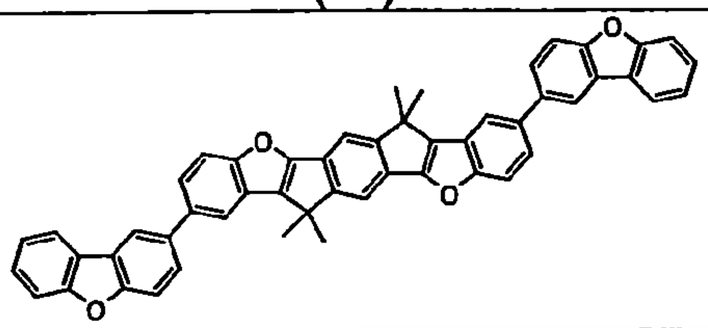
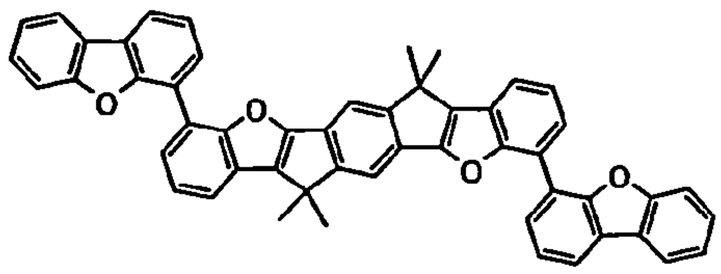
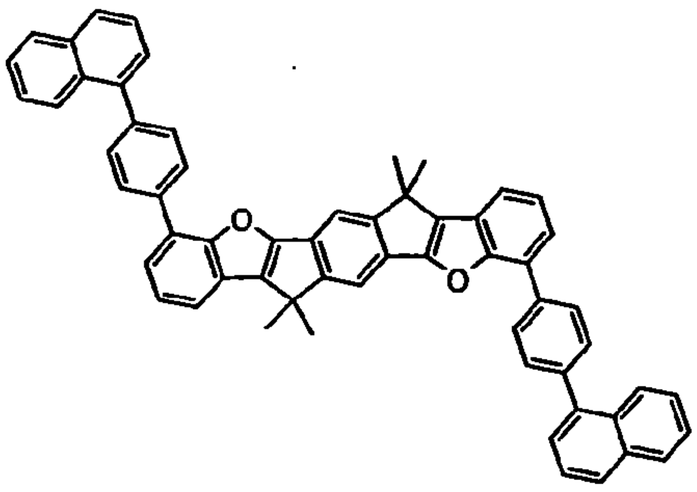
$Ar^3$ 基團對應於選自式（$Ar^3$-1）至（$Ar^3$-9）之式，較佳選自式（$Ar^3$-1）。

式（I）化合物較佳特徵在於其三重態能階的值大於其單重態能階的值除以 2。單重態能階和三重態能階的值係藉由量子力學計算確定，如 WO 2015/036080 的章節 A 之工作例中所規定。

下列化合物為式（I）化合物的實例：

| | |
|---|---|
|  |  |
| (1) | (2) |
|  |  |
| (3) | (4) |
|  |  |
| (5) | (6) |
|  |  |
| (7) | (8) |

| | |
|---|---|
|  |  |
| (9) | (10) |
|  |  |
| (11) | (12) |
|  |  |
| (13) | (14) |
|  |  |
| (15) | (16) |
|  |  |
| (17) | (18) |

| | |
|---|---|
|  |  |
| (19) | (20) |
|  |  |
| (21) | (22) |
|  |  |
| (23) | (24) |
|  |  |
| (25) | (26) |
|  | |
| (27) | |

根據本申請案之化合物例如可如下製備（參見 A-1 之工作例的一般流程圖））：

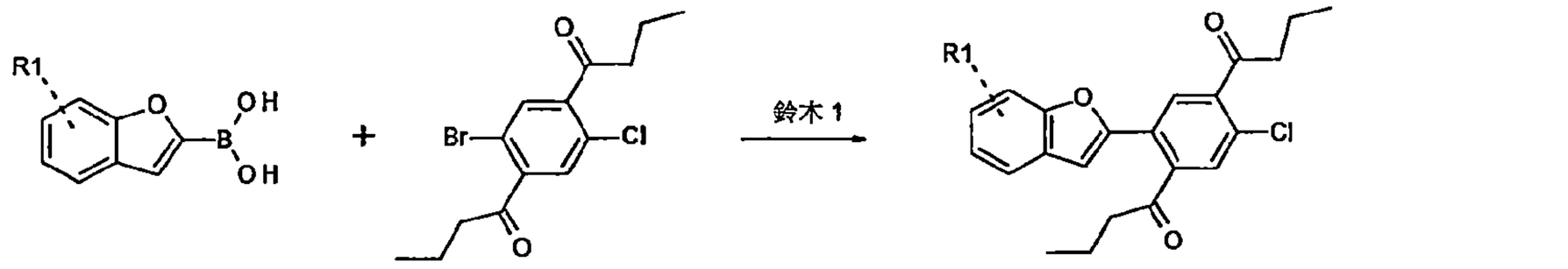
為此目的，在第一步驟中，二個也包括 $Ar^3$ 單元之含呋喃基團 I 係經由有機金屬偶合反應連接至中心 $Ar^1$ 單元。中心單元在此為雙官能，且因而二當量的含呋喃之化合物與一當量的中心 $Ar^1$ 單元反應。

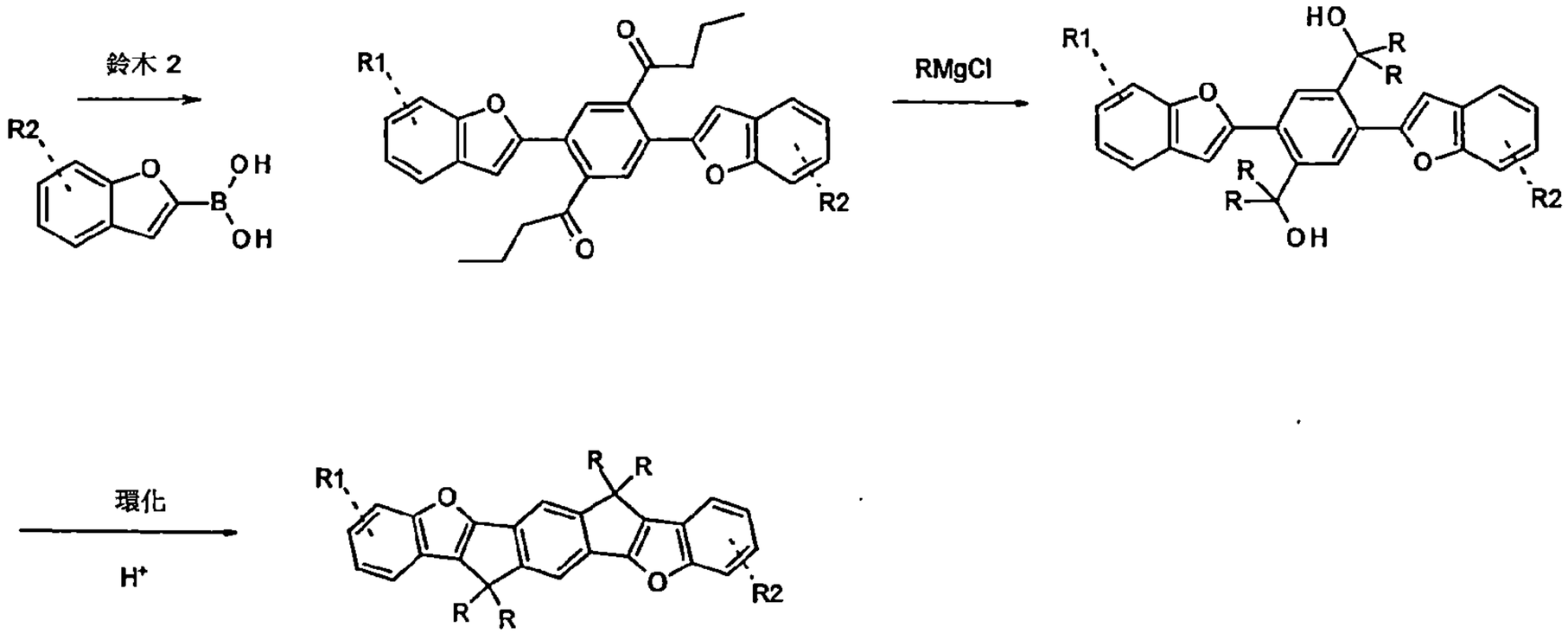
在第二步驟中，製備發生兩次且形成 $Ar^2$ 單元的閉環反應。此藉由還原二個在 $Ar^1$ 單元上之酯基團而產生第三醇基團，較佳利用烷基鎂化合物。

在第三步驟中，藉由添加酸來進行發生兩次的閉環反應。此提供式（I）化合物之基本骨架。如 A-2 項下的一般流程圖所示，後者可較佳地進一步藉由溴化及隨後藉由有機金屬偶合反應引入芳基而改性。

含有矽基橋（$Y = Si(R^2)_2$）之式（I）化合物的合成可藉由例如 Q.-W. Zhang 等人，Synlett 2015，26，1145-1152 中所述之方法進行。

關於不對稱取代之化合物的合成（參見下述流程圖），可能從經二種不同的鹵素基團取代之對酞酸衍生物進行，其首先順序地連接至苯并吡喃單元，然後連接至第二苯并呋喃單元。進一步的步驟（還原成三級醇並在酸的作用下閉環）對應於在 A-1）中用於對稱衍生物的流程圖中所示者。以此方式，可能獲得在二個末端苯并呋喃基團上帶有不同取代基的化合物。




R1, R2, R = 任何有機基團

本申請案因此也提供一種製備式（I）化合物之方法，其特徵在於該化合物係藉由以所述順序進行之下列步驟而形成：

i）進行兩種各含有呋喃基的化合物與含有 $Ar^1$ 單元的化合物之間的有機金屬偶合反應，

ii）隨後將鍵結至 $Ar^1$ 單元上並存在於該化合物中的酯基團還原成鍵結至同一 $Ar^1$ 單元上的第三醇基團，及最後

iii）進行此第三醇基團的閉環反應而在該 $Ar^1$ 單元與呋喃環之間形成伸烷基橋。

上述本發明之化合物，尤其是經反應性脫離基（諸如溴、碘、氯、硼酸或硼酸酯）取代之化合物，可發現作為製備對應寡聚物、樹枝狀聚合物或聚合物之單體的用途。

適當反應性脫離基為（例如）溴、碘、氯、硼酸、硼酸酯、胺、具有終端 C-C 雙鍵或 C-C 三鍵之烯基或炔基、環氧乙烷、環氧丙烷、進入環加成作用（例如 1,3-偶極環加成作用）之基團（例如二烯或疊氮化物）、羧酸衍生物、醇和矽烷。

本發明因此另外提供包含一或多種式（I）化合物之寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物，其中連接至聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物之鍵可定位於式（I）中經 $R^1$、$R^2$ 或 $R^3$ 取代之任何所要位置。根據式（I）化合物之鍵聯，該化合物為寡聚物或聚合物的側鏈之部分或主鏈的部分。寡聚物在本發明的情況下係理解為意指由至少 3 個單體單元形成之化合物。聚合物在本發明的情況下係理解為意指由至少十個單體單元形成之化合物。本發明之聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物可為共軛、部分共軛或非共軛。本發明之寡聚物或聚合物可為直鏈、支鏈或樹枝狀。在具有直鏈之結構中，式（I）之單元可彼此直接連接或彼等可經由二價基團（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）彼此連接。在支鏈及樹枝狀結構中，例如，三個或多個式（I）之單元可能經由三價或更高價基團（例如經由三價或更高價芳族或雜芳族基團）連接，以產生支鏈或樹枝狀寡聚物或聚合物。

含有式（I）單元之對應聚合物可用作為（例如）三重態-三重態煙滅之對照聚合物。式（I）之基團可以相等的方式代替蒽基團。

關於寡聚物、樹枝狀聚合物及聚合物中的式（I）之重複單元，如上述關於式（I）化合物之相同的較佳選擇適用。

為了製備寡聚物或聚合物，將本發明之單體進行均聚合或與其他單體進行共聚合。適當且較佳的共聚單體係選自茀（例如根據 EP 842208 或 WO 2000/22026）、螺聯茀（例如根據 EP 707020、EP 894107 或 WO 2006/061181）、對伸苯基（例如根據 WO 92/18552）、咔唑（例如根據 WO 04/070772 或 WO 2004/113468）、噻吩（例如根據 EP 1028136）、二氫菲（例如根據 WO 2005/014689 或 WO 2007/006383）、順-和反-茚并茀（例如根據 WO 2004/041901 或 WO 2004/113412）、酮（例如根據 WO 2005/040302）、菲（例如根據 WO 2005/104264 或 WO 2007/017066）亦或多個此等單元。聚合物、寡聚物及樹枝狀聚合物通常仍含有其他單元，例如發光（螢光或磷光）單元，例如乙烯基三芳基胺（例如根據 WO 2007/068325）或磷光金屬錯合物（例如根據 WO 2006/003000）及／或電荷傳輸單元，尤其是彼等以三芳基胺為主者。

本發明之聚合物及寡聚物通常係藉由一或多種單體類型之聚合而製得，其中至少一種單體導致聚合物中式（I）之重複單元。適合的聚合反應為熟習此項技術者已知且描述於文獻中。導致 C-C 或 C-N 鏈之特別適合且較佳之聚合反應如下：

（A）鈴木（SUZUKI）聚合；

（B）山本（YAMAMOTO）聚合；

（C）施蒂勒（STILLE）聚合；及

（D）哈特維希-布赫瓦爾德（HARTWIG-BUCHWALD）聚合。

聚合可如何藉由此等方法進行及聚合物可如何接著從反應介質分離且純化為熟習此項技術者已知且詳細描述於文獻中，例如於 WO 2003/048225、WO 2004/037887 及 WO 2004/037887 中。

為了從液相處理本發明化合物（例如藉由旋轉塗佈或藉由印刷方法），需要本發明化合物的調配物。此等調配物可為例如溶液、分散液或乳液。為此目的，較佳可為使用二或多種溶劑之混合物。適合且較佳的溶劑為（例如）甲苯、苯甲醚、鄰-、間-或對-二甲苯、苯甲酸甲酯、對稱三甲苯、四氫萘、藜蘆醚、THF、甲基-THF、THP、氯苯、二噁烷、苯氧基甲苯（特別是 3-苯氧基甲苯）、（-）-葑酮、1,2,3,5-四甲基苯、1,2,4,5-四甲基苯、1-甲基萘、2-甲基苯并噻唑、2-苯氧基乙醇、2-吡咯啶酮、3-甲基苯甲醚、4-甲基苯甲醚、3,4-二甲基苯甲醚、3,5-二甲基苯甲醚、苯乙酮、α-萜品醇、苯并噻唑、苯甲酸丁酯、異丙苯、環己醇、環己酮、環己基苯、十氫萘、十二烷基苯、苯甲酸乙酯、茚烷、苯甲酸甲酯、NMP、對-異丙基甲苯、苯基乙基醚、1,4-二異丙基苯、二苯甲基醚、二乙二醇丁基甲基醚、三乙二醇丁基甲基醚、二乙二醇二丁基醚、

三乙二醇二甲基醚、二乙二醇單丁基醚、三丙二醇二甲基醚、四乙二醇二甲基醚、2-異丙基萘、戊基苯、己基苯、庚基苯、辛基苯、1,1-雙（3,4-二甲基苯基）乙烷或此等溶劑之混合物。

本發明因此另外提供一種調配物，尤其是一種溶液、分散液或乳液，其包含至少一種式（I）化合物或至少一種含有至少一種式（I）之單元的聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物及至少一種溶劑，較佳為有機溶劑。其中可製備該等溶液的方式為熟習此項技術者已知且描述於例如 WO 2002/072714、WO 2003/019694 及其中所引用之文獻中。

本發明化合物適合使用於電子裝置中，尤其是使用於有機電發致光裝置（OLED）中。取決於取代作用，化合物可使用於不同功能及層中。

根據本發明之化合物可以任何功能使用於有機電發致光裝置中，例如作為基質材料，作為發光材料，作為電洞傳輸材料或作為電子傳輸材料。較佳者為用作為發光層（較佳為螢光發光層）中之基質材料，用作為 OLED 中之電洞傳輸層的電洞傳輸材料，及用作為發光層中之發光材料（較佳作為藍色螢光材料）。

本發明因此另外提供式（I）化合物在電子裝置中之用途。此電子裝置較佳係選自由下列所組成之群組：有機積體電路（OIC）、有機場效應電晶體（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、有機感光體（photoreceptor）、有機場淬滅裝置（OFQD）、有機發光電化學電池（OLEC）、有機雷射二極體（O-雷射）及更佳為有機電發致光裝置（OLED）。

本發明另外提供包含至少一種式（I）化合物的電子裝置。該電子裝置較佳係選自以上指定的裝置。特佳者為包含陽極、陰極及至少一個發光層之有機電發致光裝置，其特徵在於至少一個有機層包含至少一種式（I）化合物。非常特佳者為包含陽極、陰極及至少一個發光層之有機電發致光裝置，該發光層包含至少一種式（I）化合物。

除陰極、陽極及發光層之外，有機電發致光裝置亦可包含其他層。此等在各種情況下係選自例如一或多種電洞注入層、電洞傳輸層、電洞阻擋層、電子傳輸層、電子注入層、電子阻擋層、激子阻擋層、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）及／或有機或無機 p/n 接面。

在有機電發致光裝置中層的順序較佳如下：陽極-電洞注入層-電洞傳輸層-發光層-電子傳輸層-電子注入層-陰極。在此不是所提及之層全部都必須存在，且另外可能存在其他層，例如鄰接陽極側上的發光層之電子阻擋層，或者鄰接陰極側上的發光層之電洞阻擋層。

本發明之有機電致發光裝置可包含二或多個發光層。更佳地，此等發光層在此情況下具有整體上數個在 380 nm 與 750 nm 之間的發光最大值，使得整體結果為白色發光；換句話說，將可發螢光或磷光及發藍光或綠光或黃光或橘光或紅光的各種發光化合物使用於發光層中。尤佳的是三層系統，亦即具有三個發光層之系統，其中較佳此等層中之至少一者包含至少一種本發明之化合物且其中該三層顯示藍色、綠色和橘色或紅色發光（基本結構參見例如 WO 2005/011013）。應注意：為了產生白光，單獨使用之發射寬波長範圍的發光體化合物亦適合於代替多個發色之發光體化合物。替代地及/或另外地，本發明化合物在該有機電致發光裝置中也可存在於電洞傳輸層或另一層中。

本發明化合物尤其適合用作為發光體化合物（較佳為發藍色光之發光體化合物，更佳用於藍色螢光發光體化合物）之基質化合物。

若化合物係用作為發光層中之基質化合物，其較佳的是其允許三重態-三重態煙滅或三重態-三重態熔合。此係理解為意指其中兩種三重態在各情況下組合而形成一個單重態的機制，其提高單重態 OLED 的效率。因此，當式（I）化合物用作為發光層中的基質材料時，較佳的是鄰接發光層的層之材料的三重態能階大於式（I）化合物的三重態能階。進一步較佳的是與式（I）化合物一起存在於發光層中的發光化合物之三重態能階高於式（I）化合物的三重態能階。

若本發明化合物係用作基質材料，則其可與熟習該項技術者已知的任何發光化合物組合使用。較佳地，其與以下所指定的較佳發光化合物組合使用，特別是以下所指定的較佳螢光化合物。

若有機電致發光裝置的發光層包含發光化合物和基質化合物的混合物，則下列適用：

發光化合物在發光層的混合物中的比例較佳在 0.1%和 50.0%之間，更佳在 0.5%和 20.0%之間，及最佳在 1.0%和 10.0%之間。對應地，基質材料的比例較佳在 50.0%和 99.9%之間，更佳在 80.0%和 99.5%之間，及最佳在 90.0%和 99.0%之間。

以%計的比例之數字在本申請案的情況下係理解為：化合物當從氣相施加時，意指平均體積%，當從溶液施加化合物時，意指平均重量%。

在本發明之另一較佳實施態樣中，式（I）化合物係用作為電洞傳輸層中之電洞傳輸材料。此可為配置在陽極和發光層之間的任何層，例如電洞注入層、電洞傳輸層或電子阻擋層。較佳的是電洞傳輸層，即電洞注入層和電子阻擋層或發光層之間的層。

若式（I）化合物係用作為電洞傳輸層、電洞注入層或電子阻擋層中的電洞傳輸材料，則化合物可以純材料（亦即 100%之比例）使用於電洞傳輸層中，或其可與一或多種其他化合物組合使用。在一較佳實施態樣中，含有式（I）化合物之有機層則另外含有一或多種 p-摻雜劑。

根據本發明所使用的 p-摻雜劑較佳為能夠氧化混合物中的其他化合物中之一或多者的有機電子受體化合物。

若式（I）化合物係用作為發光層中之發光化合物，較佳的是藍色螢光發光化合物。在此情況下較佳的是與至少一種其他化合物（基質化合物）組合使用於發光層中。在此情況下上述較佳實施態樣適用於式（I）之發光化合物和基質化合物的比例。用於與其功能上作為發光化合物的本發明式（I）化合物組合之較佳基質化合物係選自以下所指定之基質化合物的較佳類別。

以下詳述者為用作為本發明之有機電致發光裝置中的對應功能性材料的材料之一般較佳類別。

適當磷光發光化合物尤其是當適當激發時發光（較佳在可見光區域）且亦含有至少一種原子序大於 20，較佳為大於 38 且少於 84，更佳為大於 56 且少於 80 的原子之化合物。較佳者為使用含有銅、鉬、鎢、銠、釕、鋨、銥、鉑、銀、金或銪的化合物，尤其是含有銥、鉑或銅的化合物作為磷光發光化合物。

在本發明的情況下，所有的發光銥、鉑或銅錯合物被視為磷光化合物。

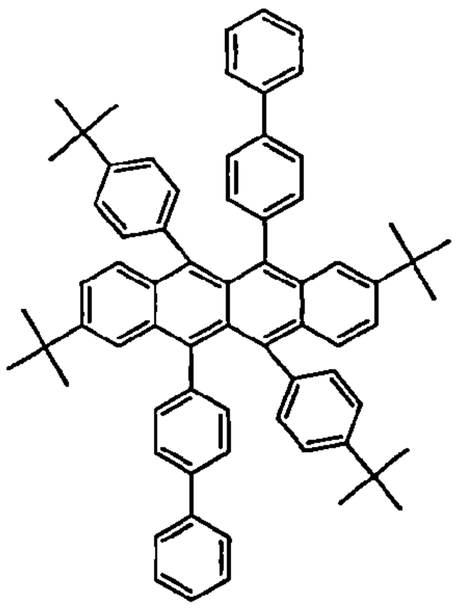
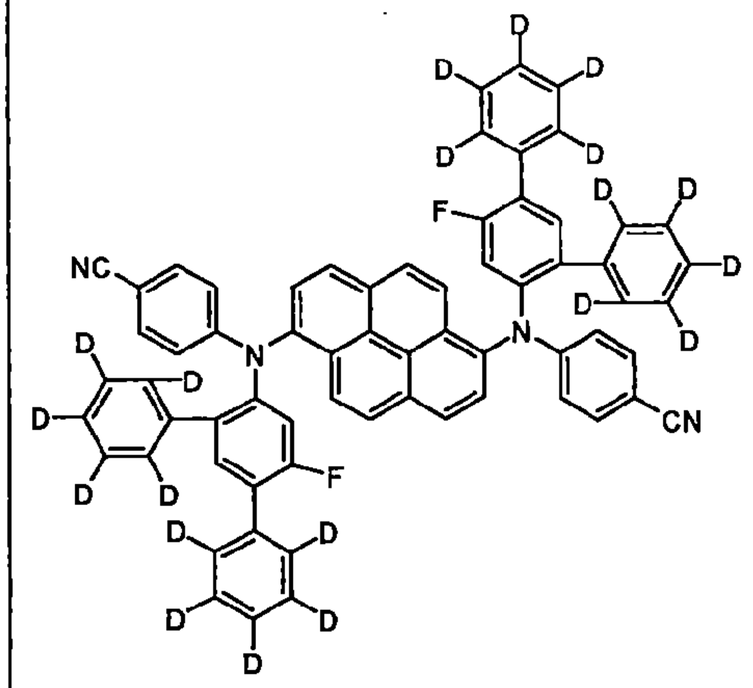
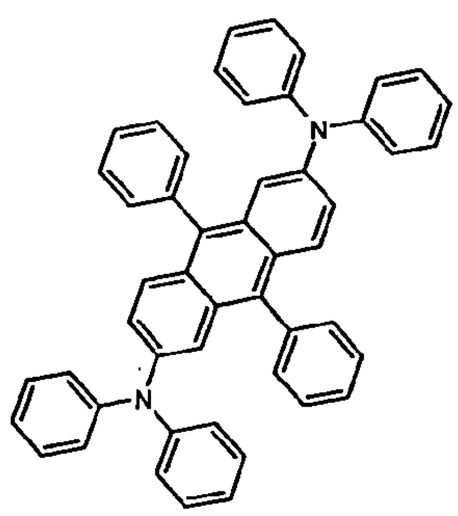
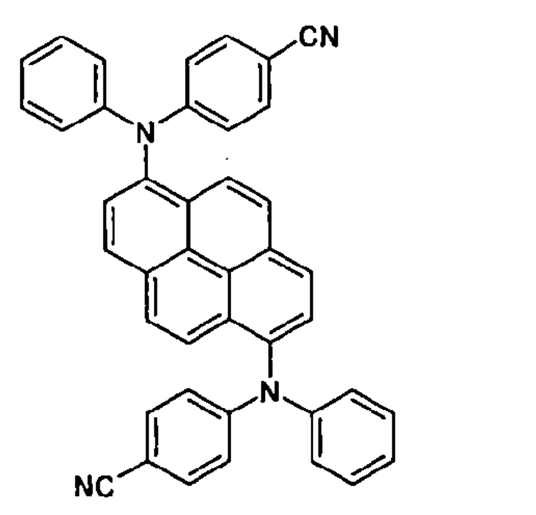
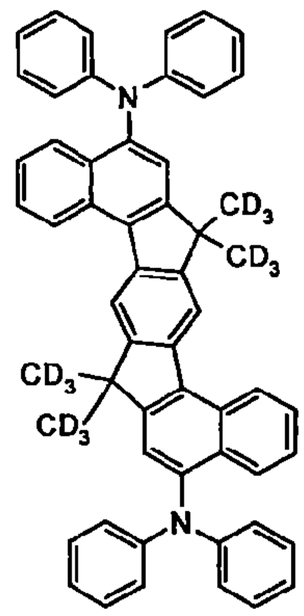
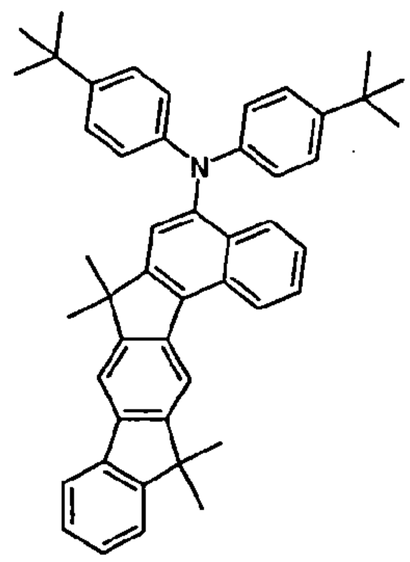
上述磷光發光化合物的實例可發現於申請案 WO 2000/70655、WO 2001/41512、WO 2002/02714、WO 2002/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 2005/033244、WO 2005/019373 和 US 2005/0258742。通常，根據先前技術用於磷光 OLED

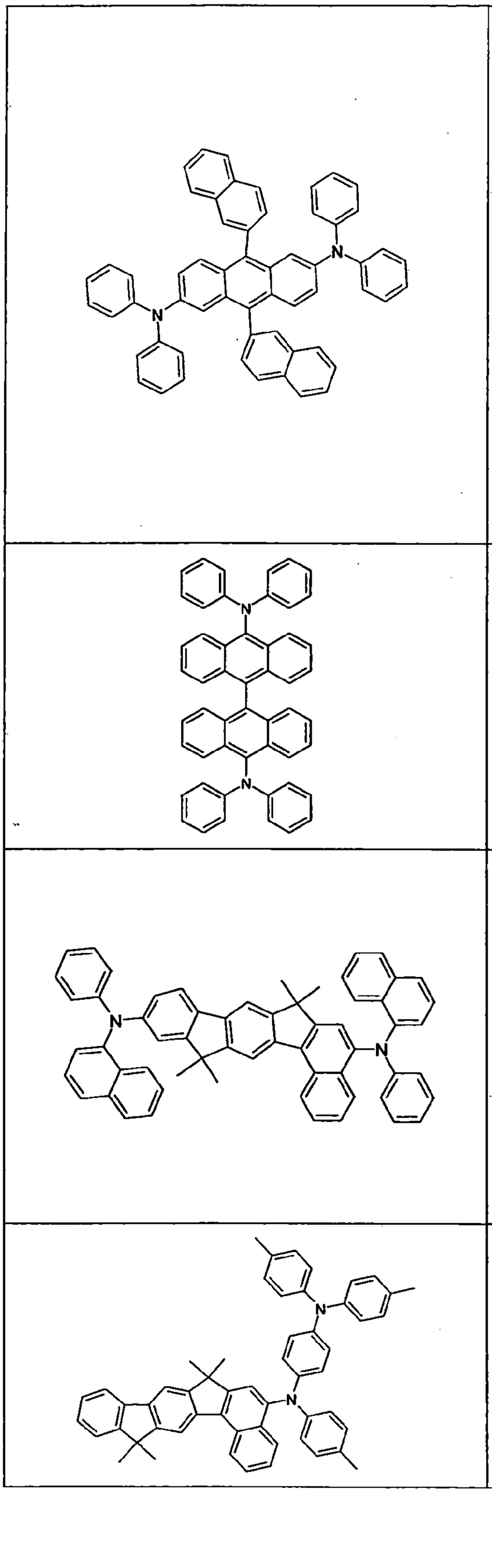
且為熟習有機電致發光裝置領域之技術者已知的所有磷光錯合物皆適合使用於本發明的裝置中。熟習該項技術者也可能在不運用發明技術下將其他磷光錯合物與本發明化合物組合使用於 OLED 中。

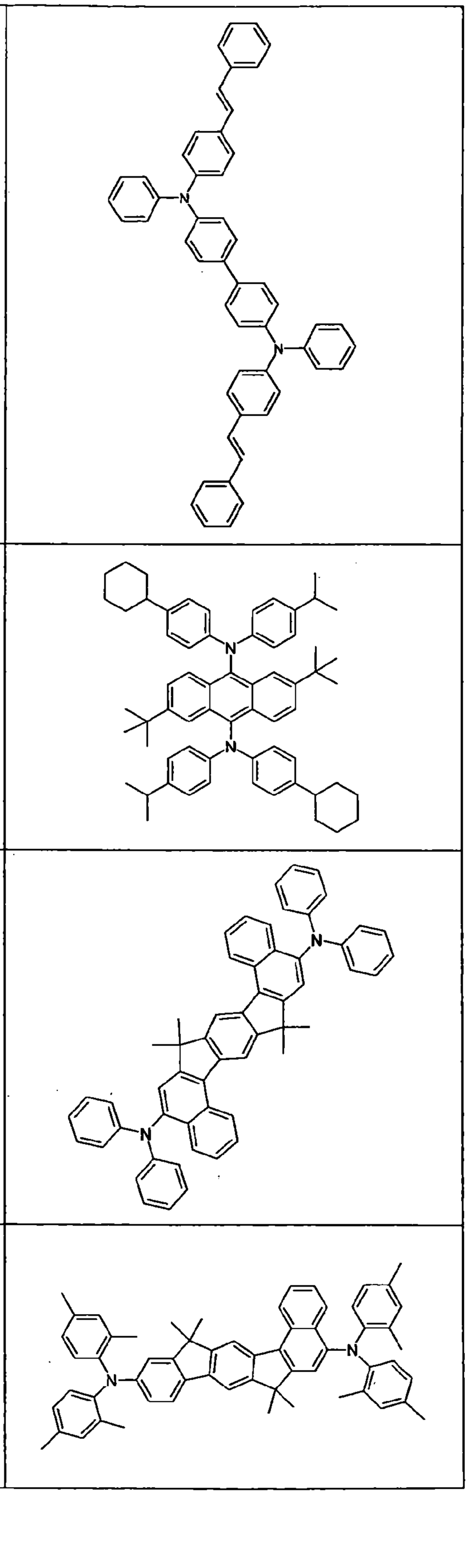
除了本發明之化合物外，較佳螢光發光體係選自芳基胺之類別。芳基胺在本發明的情況下係理解為意指含有三個經取代或未經取代之芳族或雜芳族環系統直接鍵結於氮之化合物。較佳地，此等芳族或雜芳族環系統中之至少一者為稠合環系統，更佳具有至少 14 個芳族環原子。此等之較佳實例為芳族蒽胺、芳族蒽二胺、芳族芘胺、芳族芘二胺、芳族䓛胺或芳族䓛二胺。芳族蒽胺係理解為意指其中一個二芳胺基與蒽基直接鍵結之化合物，較佳地在 9-位置上。芳族蒽二胺係理解為意指其中二個二芳胺基與蒽基直接鍵結之化合物，較佳地在 9,10-位置上。芳族芘胺、芘二胺、䓛胺及䓛二胺係類似地定義，其中二芳胺基較佳地在 1-位置或 1,6-位置上與芘鍵結。其他較佳發光體為茚并芴胺或-芴二胺（例如根據 WO 2006/108497 或 WO 06/122630）、苯并茚并芴胺和-芴二胺（例如根據 WO 2008/006449）、和二苯并茚并芴胺和-芴二胺（例如根據 WO 2007/140847）及 WO 2010/012328 中所揭示之具有稠合芳基的茚并芴衍生物。同樣較佳的是 WO 2012/048780 和 WO 2013/185871 中所揭示之芘芳基胺。同樣較佳的是 WO 2014/037077 中所揭示之苯并茚并芴胺、WO 2014/106522 中所揭示之苯并芴胺和

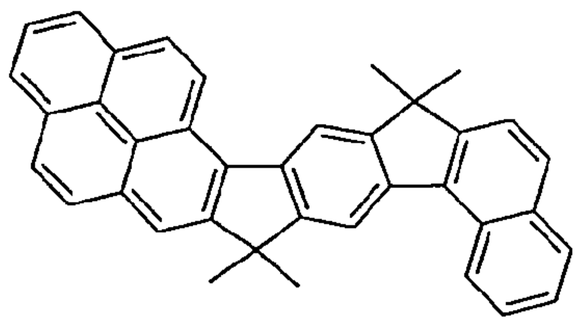
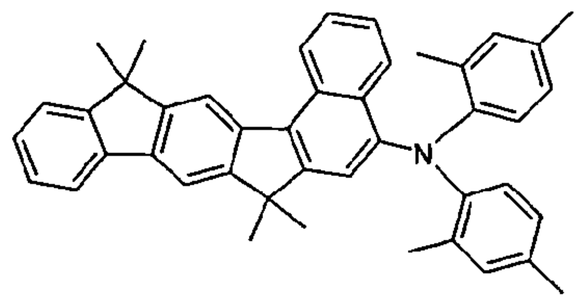
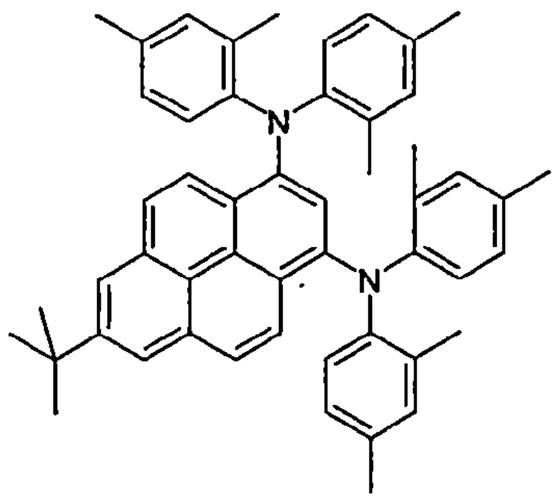
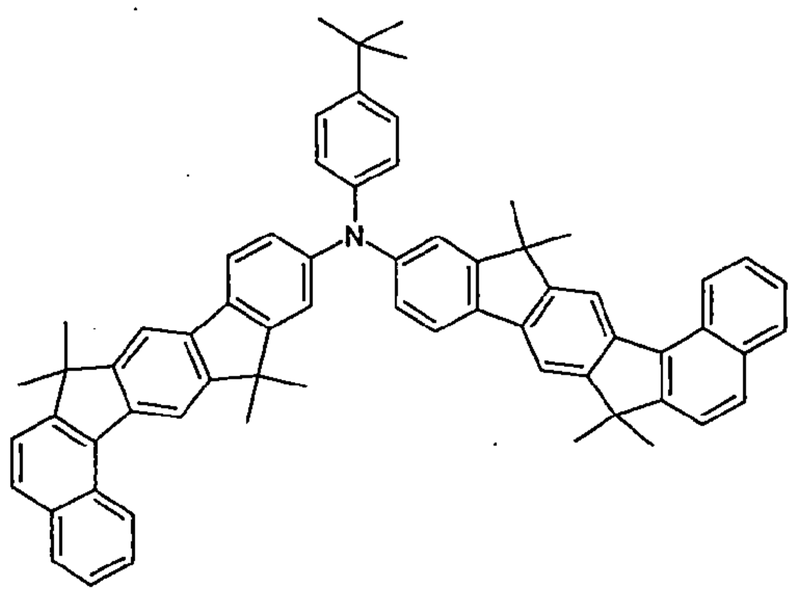
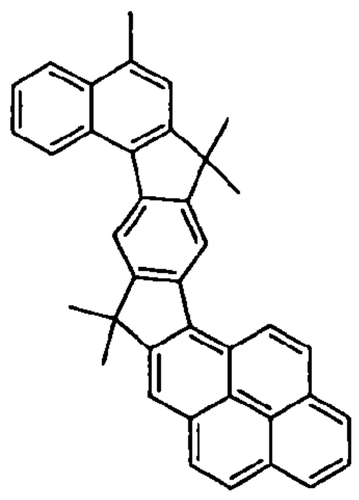
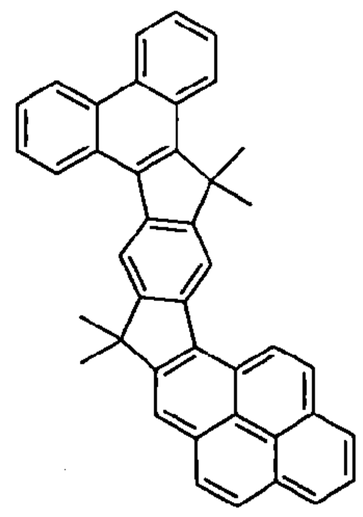
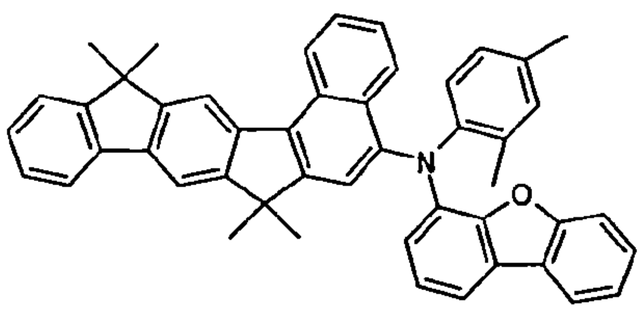
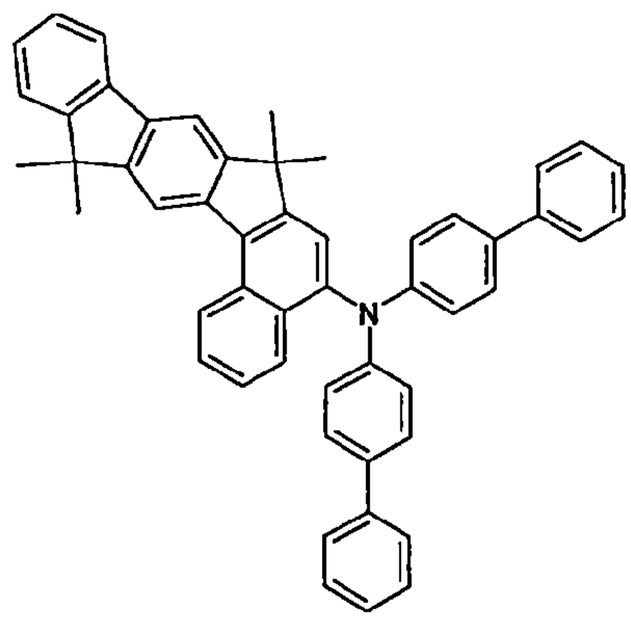
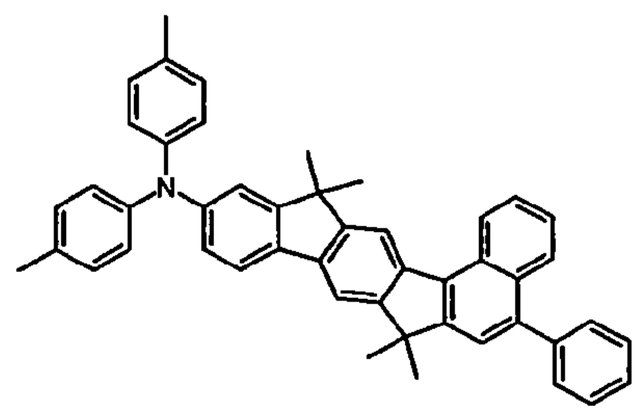
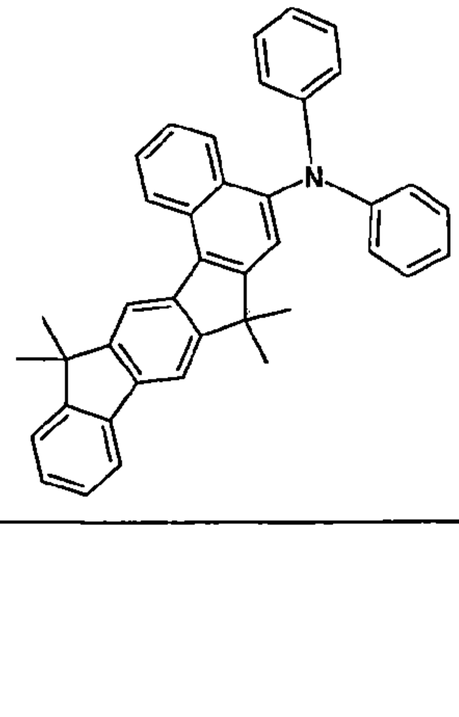
WO 2014/111269 中所揭示之延伸茚并芴。

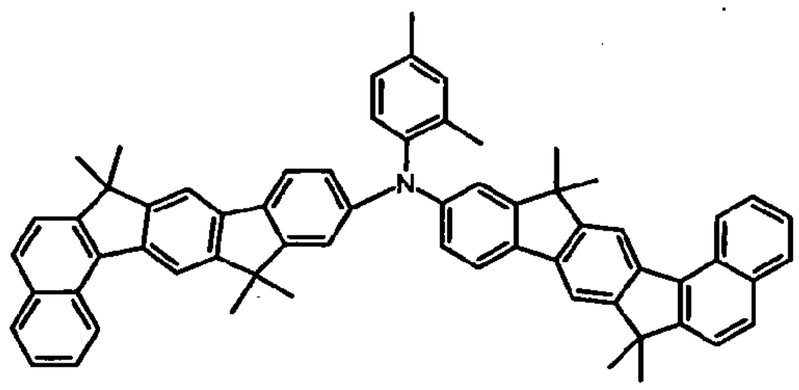
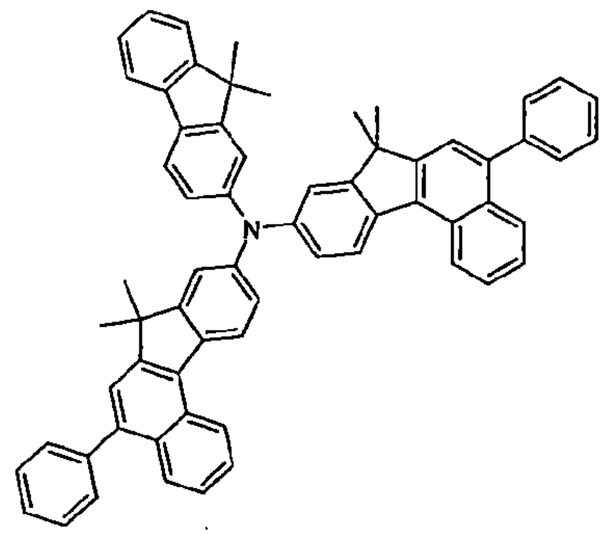
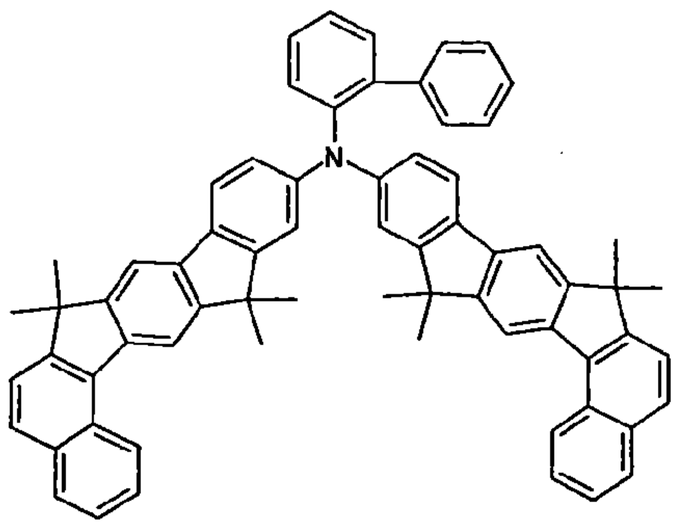
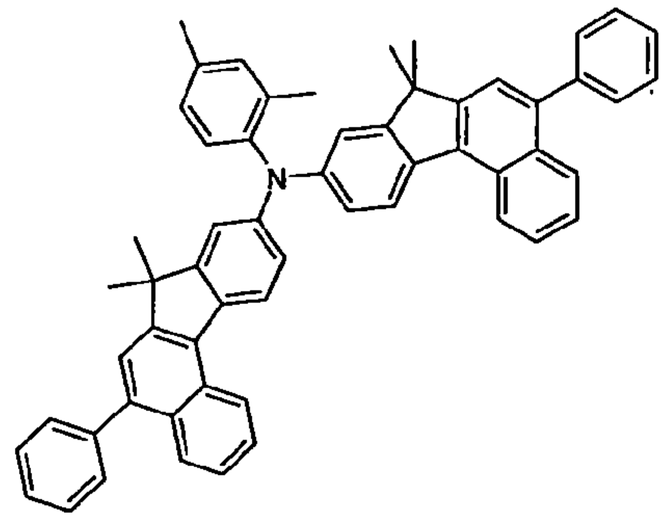
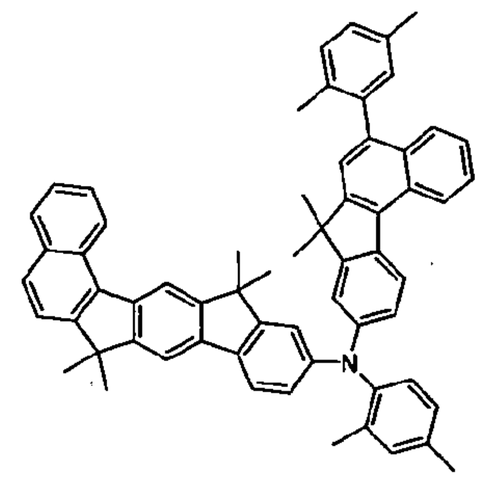
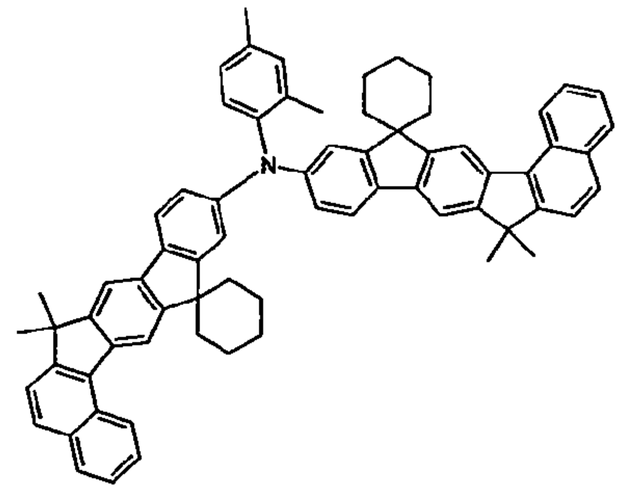
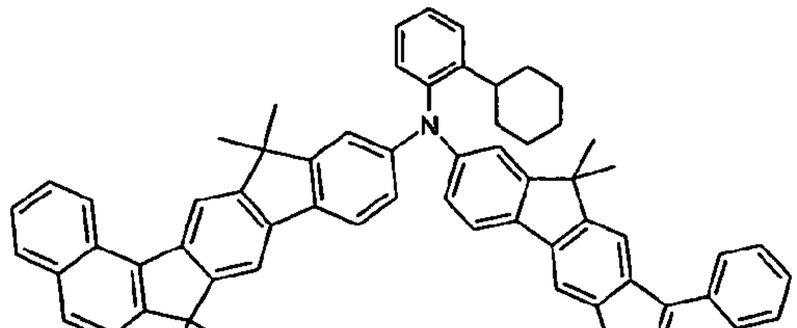
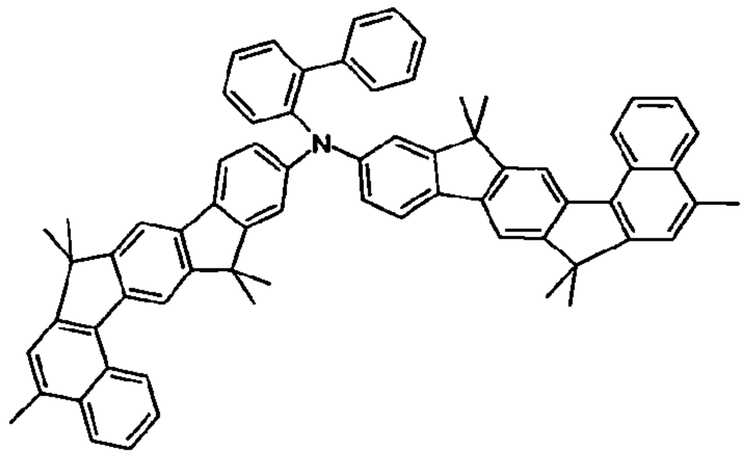
較佳螢光發光化合物係描述於下表中：

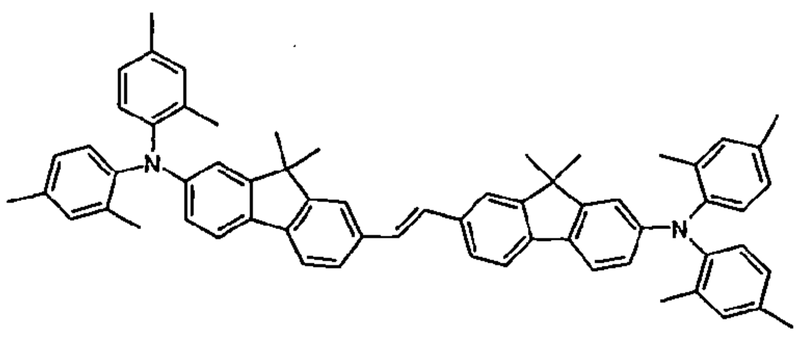
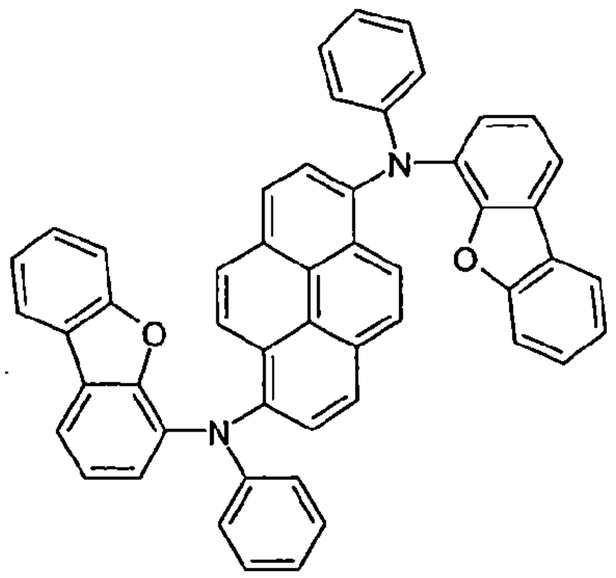
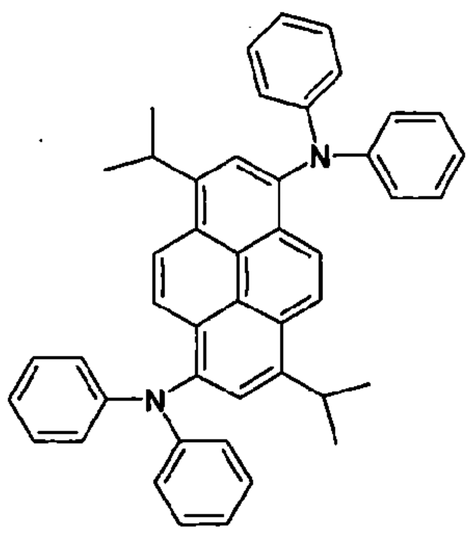
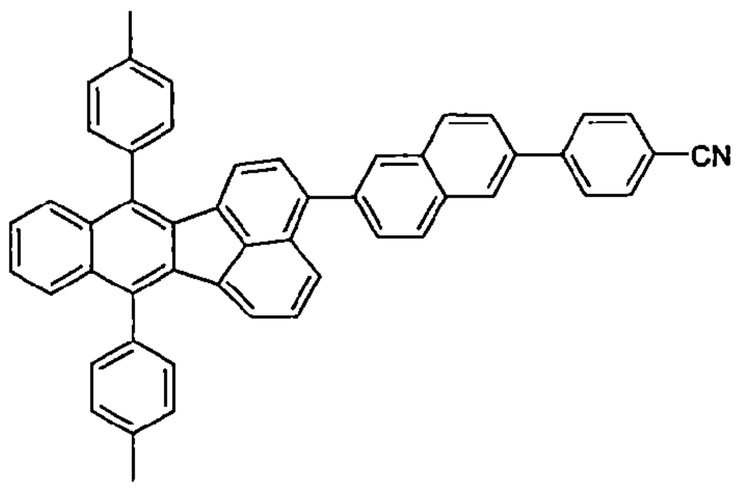
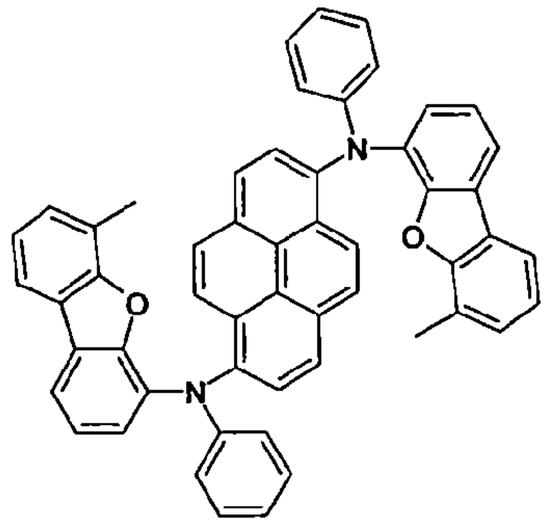
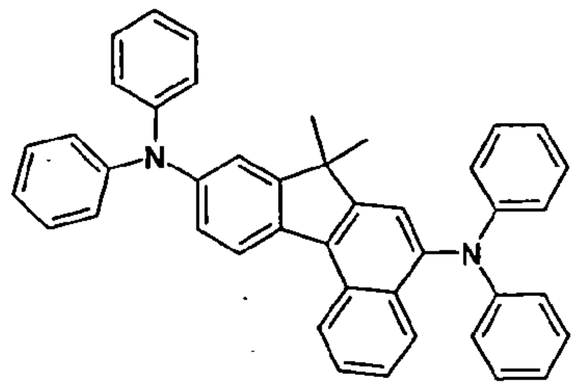
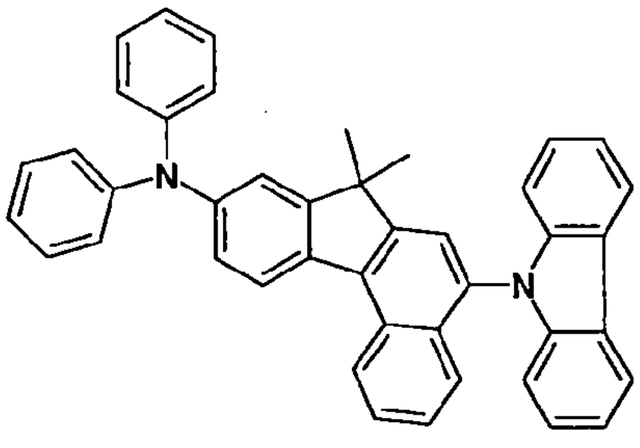
| | |
|---|---|
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |





| | |
|---|---|
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

| | |
|---|---|
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |

| | |
|---|---|
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  | |

用於磷光發光化合物之較佳基質材料為芳族胺（尤其是三芳基胺，例如根據 2005/0069729）、咔唑衍生物（例如 CBP，N,N-雙咔唑基聯苯）或根據 WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527 或 WO 2008/086851 之化合物、橋連咔唑衍生物（例如根據

WO 2011/088877 和 WO 2011/128017）、茚并咔唑衍生物（例如根據 WO 2010/136109 和 WO 2011/000455）、氮雜咔唑衍生物（例如，根據 EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160）、吲哚并咔唑衍生物（例如根據 WO 2007/063754 或 WO 2008/056746）、酮（例如根據 WO 2004/093207 或 WO 2010/006680）、氧化膦、亞碸及碸（例如根據 WO 2005/003253）、寡聚伸苯基、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）或硼酸酯（例如根據 WO 2006/117052）、三吖衍生物（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）、鋁錯合物（例如 BAlq）、二氮雜矽雜環戊二烯（diazasilole）衍生物或四氮雜矽雜環戊二烯衍生物（例如根據 WO 2010/054729）、及二氮磷雜環戊二烯（diazaphosphole）衍生物（例如根據 WO 2010/054730）。

除式（I）之化合物外，與螢光發光化合物組合使用之較佳基質材料係選自下列類別：寡聚伸芳基（oligoarylene）（例如根據 EP 676461 之 2,2',7,7'-四苯基螺聯芴或二萘基蒽），尤其是含有縮合芳族基團之寡聚伸芳基、寡聚伸芳基伸乙烯基（oligoarylenevinylene）（例如根據 EP 676461 之 DPVBi 或螺-DPVBi）、多牙（polypodal）金屬錯合物（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，尤其是酮、氧化膦、亞碸、等等（例如根據 WO 2005/084081 和 WO 2005/084082）、阻轉異構物（例如根據 WO 2006/048268）、硼酸衍生物（例如根據 WO 2006/117052）或苯并蒽（例如根據 WO 2008/145239）。特佳基質材料係選自下列類別：包含萘、蒽、苯并蒽及／或芘之寡聚伸芳基或這些化合物的阻轉異構物、寡聚伸芳基伸乙烯基、酮、氧化膦和亞碸。非常特佳的基質材料係選自下列類別：包含蒽、苯并蒽、苯并菲及／或芘之寡聚伸芳基或這些化合物的阻轉異構物。寡聚伸芳基在本發明的情況下應理解為意指一種其中至少三個芳基或伸芳基彼此鍵結之化合物。

除了本發明之化合物外，適當電荷傳輸材料如可用於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或電子傳輸層中，為（例如）Y. Shirota 等人，Chem. Rev. 2007，107(4)，953-1010 中所揭示之化合物，或如根據先前技術用於此等層中之其他材料。

除了式（I）化合物外，可使用於本發明之電致發光裝置中之電洞傳輸、電洞注入或電子阻擋層中之較佳電洞傳輸材料為茚并芴胺衍生物（例如根據 WO 06/122630 或 WO 06/100896）、EP 1661888 中所揭示之胺衍生物、六氮雜聯伸三苯衍生物（例如根據 WO 01/049806）、具有稠合芳族系統之胺衍生物（例如根據 US 5,061,569）、WO 95/09147 中所揭示之胺衍生物、單苯并茚并芴胺（例

如根據 WO 08/006449）、二苯并茚并芴胺（例如根據 WO 07/140847）、螺聯芴胺（例如根據 WO 2012/034627 或 WO 2013/120577）、芴胺（例如根據 WO 2014/015937、WO 2014/015938 和 WO 2014/015935）、螺二苯并哌喃胺（例如根據 WO 2013/083216）及二氫吖啶衍生物（例如根據 WO 2012/150001）。

有機電致發光裝置之較佳陰極為具有低功函數之金屬、金屬合金或由各種金屬（諸如，例如鹼土金屬、鹼金屬、主族金屬或鑭系元素（例如 Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm、等等））組成之多層結構。另外適合的是由鹼金屬或鹼土金屬和銀組成之合金，例如由鎂和銀組成之合金。在多層結構之情況中，除所述金屬外，也可能使用具有較高功函數之其他金屬，諸如，例如 Ag 或 Al，在該情況中通常使用金屬之組合，諸如，例如 Ca/Ag、Mg/Ag 或 Bg/Ag。較佳亦可於金屬陰極與有機半導體之間引入具有高介電常數之材料的薄中間層。可用於此目的之材料的實例為鹼金屬氟化物或鹼土金屬氟化物，但亦為對應氧化物或碳酸鹽（例如 LiF、$Li_2O$、$BaF_2$、MgO、NaF、CsF、$Cs_2CO_3$、等等）。喹啉鋰（LiQ）可能使用於此目的。此層之層厚度較佳係介於 0.5 和 5nm 之間。

較佳陽極為具有高功函數之材料。較佳地，陽極具有相對於真空為大於 4.5 eV 之功函數。首先，具有高氧化還原電位之金屬適合於此目的，例如 Ag、Pt 或 Au。其次，金屬/金屬氧化物電極（例如 Al/Ni/$NiO_x$、Al/$PtO_x$）

也為較佳的。對某些應用而言，電極中至少一者必須是透明或部分透明的，以能夠照射有機材料（例如有機太陽能電池）或能夠發射光（OLED、O-雷射）。較佳陽極材料在此為導電性混合型金屬氧化物。特佳者為氧化銦錫（ITO）或氧化銦鋅（IZO）。此外較佳者為導電性經摻雜的有機材料，尤其是導電性經摻雜之聚合物。

將裝置適當地（根據應用）結構化，接觸連接且最後密封，因為本發明裝置的壽命在水及/或空氣存在下被縮短。

在一較佳實施態樣中，本發明的有機電致發光裝置其特徵在於以昇華方法施加一或多層。在此情況下，該等材料係於真空昇華系統中在低於 $10^{-5}$ 毫巴，較佳低於 $10^{-6}$ 毫巴之初壓力下藉由蒸氣沈積施加。然而，在此情況下，初壓力也可能甚至更低，例如低於 $10^{-7}$ 毫巴。

同樣較佳者為一種有機電發致光裝置，其特徵在於以OVPD（有機蒸氣相沈積）方法或輔以載體氣體昇華施加一或多層。在此情況下，該等材料係在介於 $10^{-5}$ 毫巴與 1 巴之間的壓力下施加。此方法的一特殊例子為 OVJP（有機蒸氣噴墨印刷）方法，其中該等材料係經由噴嘴直接施加且因此結構化（例如，M. S. Arnold 等人之 Appl. Phys. Lett. 2008，92，053301）。

另外較佳者為一種有機電發致光裝置，其特徵在於例如以旋轉塗佈或以任何印刷方法（例如網版印刷、快乾印刷、噴嘴印刷或平版印刷，但更佳為 LITI（光誘導熱成

像、熱轉移印刷）或噴墨印刷）從溶液製造一或多層。

另外較佳的是本發明之機電發致光裝置係藉由從溶液施加一或多層及藉由昇華法施加一或多層而製得。

因為式（I）化合物的良好溶解性，所以較佳的是從溶液施加包含一或多種式（I）化合物的層。此較佳為機電發致光裝置之發光層。

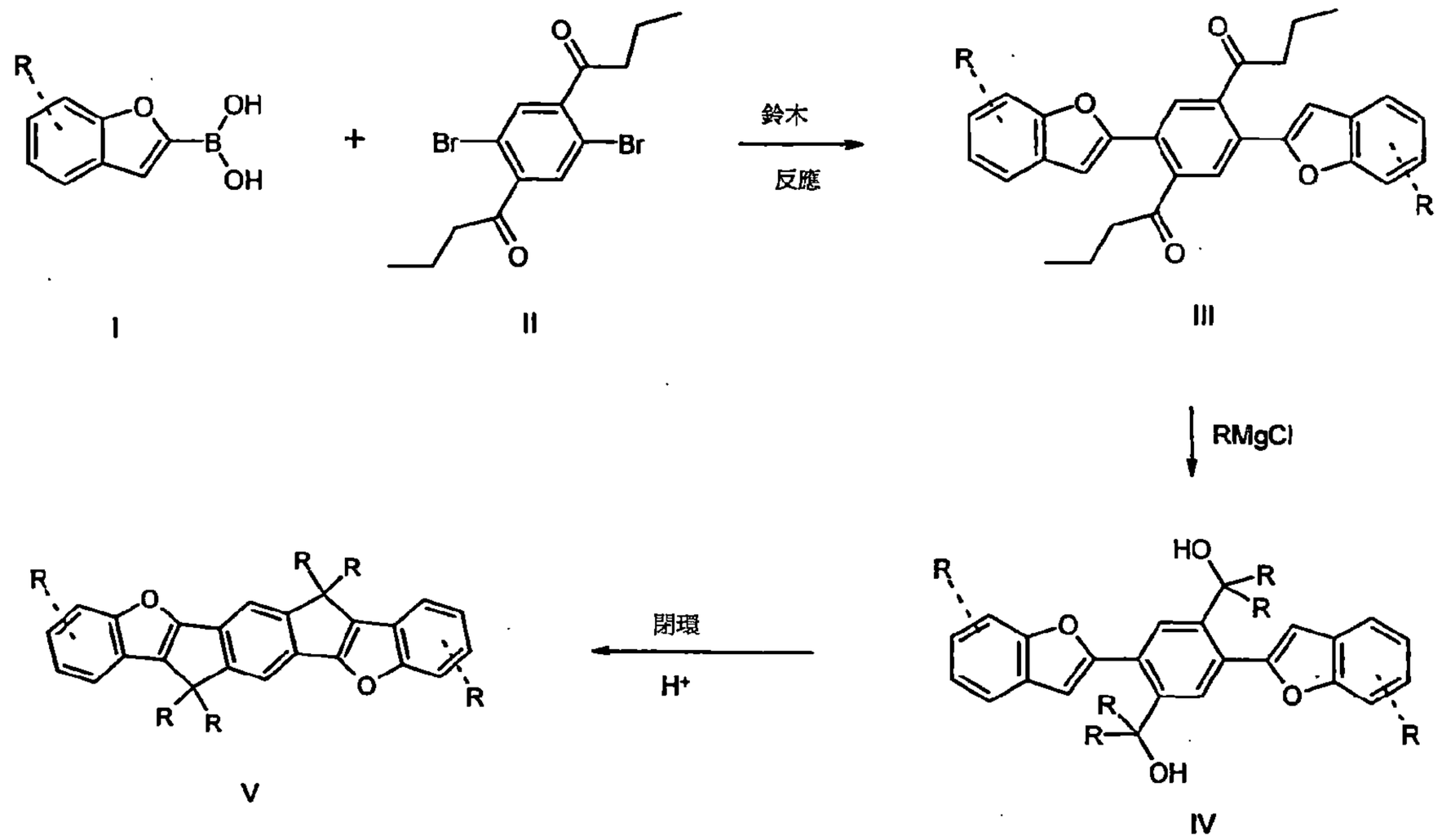
根據本發明，包含一或多種本發明化合物的電子裝置可使用於顯示器中、作為照明應用中之光源及作為醫學及／或美容應用（例如光療法）中之光源。

【實施方式】

實施例

A）合成例：

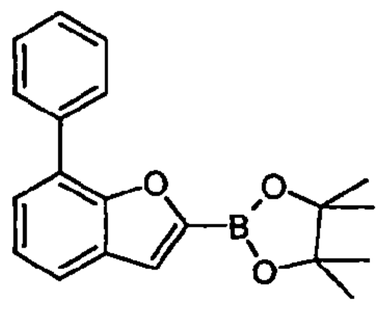
A-1）化合物之基本骨架的合成


R
O
B
OH
OH
+
Br
Br
O
O
鈴木
反應
I
II
III
RMgCl
R
R
R

A-1-1）化合物 I 的合成：

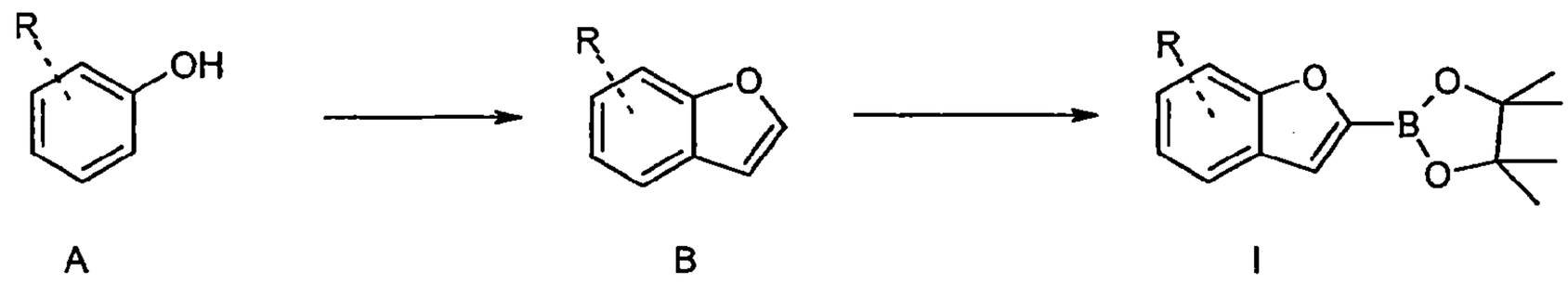
具有 R = H 之化合物（Ia）可商購獲得。具有 R≠H 的類似化合物，若彼等不可商購獲得，則可藉由下列方法或藉由描述於 WO 2012/165612 A1、A. S. K. Hashmi, Tetrahedron, 65 (2009) 9021-9029、或 Org. Biomol. Chem. 2014, 12, 4747-4753 中所述方法獲得：

當 R ≠ H 時，例如以下所指定的化合物 Ib，進行合成如下：



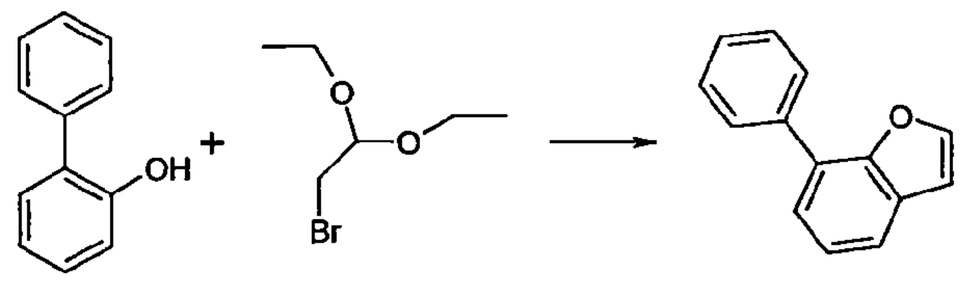
**Ib**

A-1-1-1）合成 I 類型化合物的一般流程圖



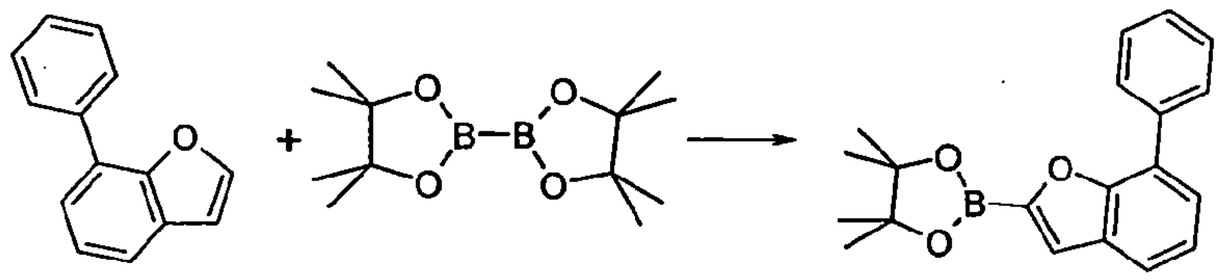

A　　B　　I

A-1-1-2）製備化合物 Ib 之特殊方法



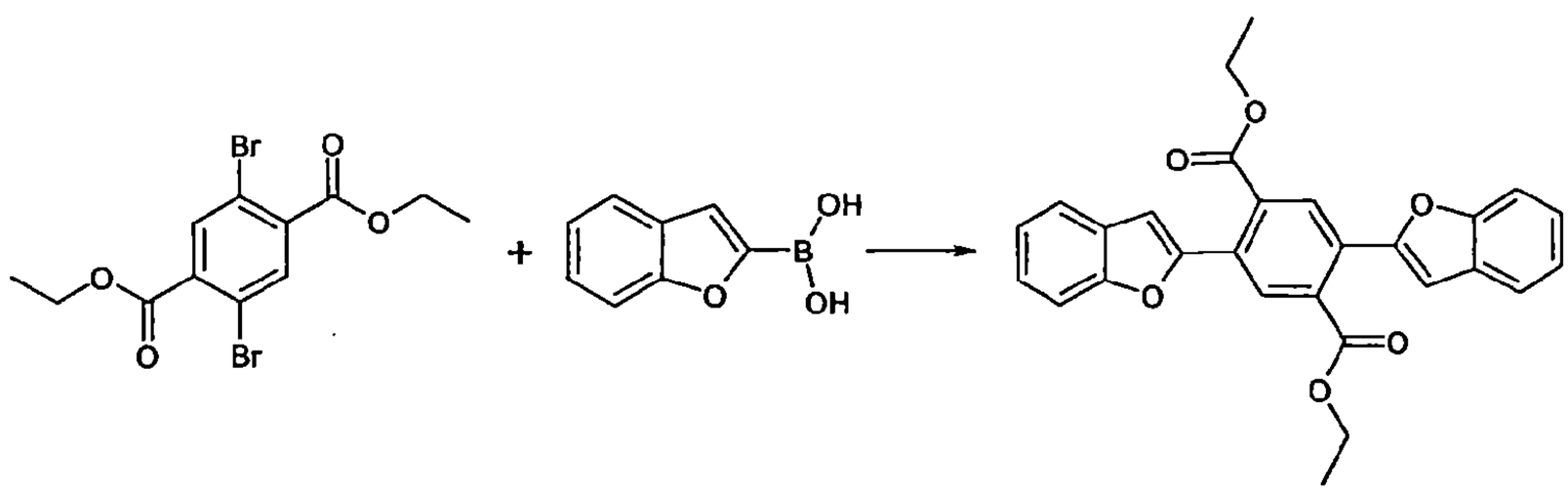

將 500 ml 二頸燒瓶最初進料在 200 ml 的無水 DMF

中之 35 g（206 mmol）的聯苯-2-醇、85.3 g（617 mmol）的碳酸鉀和 47 ml（308 mmol）的 2-溴-1,1-二乙氧基乙烷並將混合物回流 16 小時直到轉化完全。隨後，將反應冷卻至室溫並添加 400 ml 的水。將有機相用 300 ml 的甲苯增量。分離該等相並用 200 ml 甲苯萃取水相兩次。將合併的有機相用 20%氫氧化鈉溶液洗滌三次，通過矽膠過濾並在減壓下濃縮至乾。將殘餘物溶解於 600 ml 的無水甲苯中及最初進料於具有水分離器之 1 升雙頸燒瓶中，添加 5 g 的 Amberlyst 15 並將混合物在 125℃ 下攪拌 15 小時。冷卻至室溫後，將反應混合物過濾並在減壓下濃縮。藉由管柱層析（庚烷/甲苯 9：1）之純化後，獲得 31 g（160 mmol；理論的 78%）的無色油狀物。



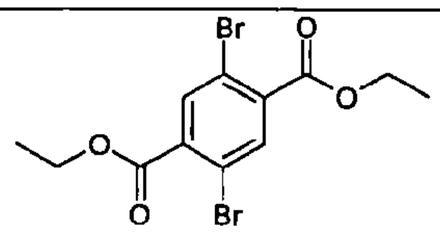
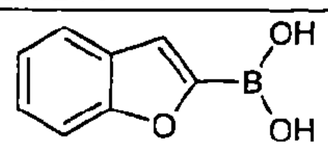
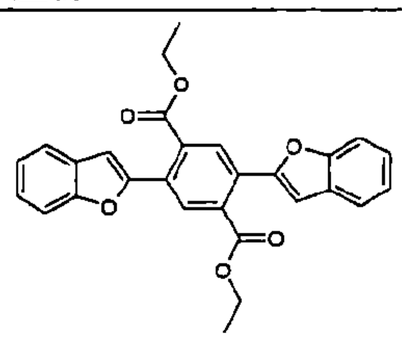
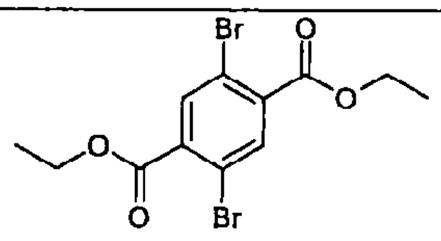
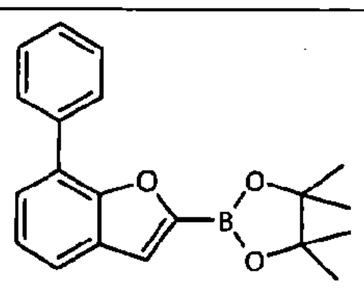
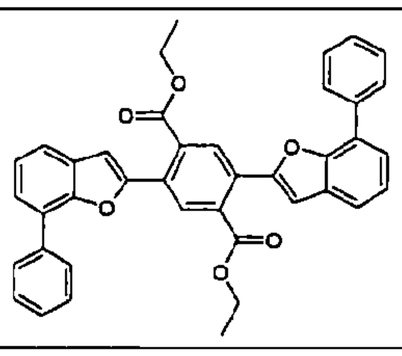
將 1 l 二頸燒瓶最初進料在 400 ml 的庚烷中之 36 g（185 mmol）的上述所得之化合物和 24.7 g（97 mmol）的雙（頻哪醇基）二硼。隨後，添加 123 mg（0.19 mmol）的（1,5-環辛二烯）（甲氧基）銥（I）二聚物和 99.5 mg（037 mmol）的 4,4'-二第三丁-2,2'-聯吡啶並將混合物在 35℃ 下攪拌 16 h。將沉澱的固體濾出並用庚烷洗滌及在減壓下乾燥。產率：51 g（159 mmol；理論的 86%）的無色固體。

A-1-2）使用 2,5-雙（苯并呋喃-2-基）聚對酞酸二乙酯（Ar=H）（IIIa）的實施例之 III 的合成



將 2 1 四頸燒瓶最初進料在 800 ml 的甲苯/二噁烷/水（2：1：1）中之 35 g（0.09 mol）的 2,5-二溴聚對酞酸二乙酯、33.5 g（0.2 mol）的苯并呋喃-2-基硼酸和 46.9 g（0.19 mol）的磷酸三鉀一水合物。添加 413 mg（1.8 mmol）的乙酸鈀和 3.36 g（11 mmol）之後，將混合物回流 1 小時。隨後，將反應冷卻至室溫並將有機相用乙酸乙酯增量。分離該等相並將水相用 300 ml 的乙酸乙酯萃取兩次。將合併的有機相用水洗滌，用硫酸鈉乾燥，過濾並在減壓下濃縮。將殘餘物與 400 ml 的甲醇摻合並在 60℃下攪拌 20 分鐘。冷卻至室溫後，將固體過濾並在減壓下乾燥。產率：40.9 g（0.09 mol，98%）的黃色固體。

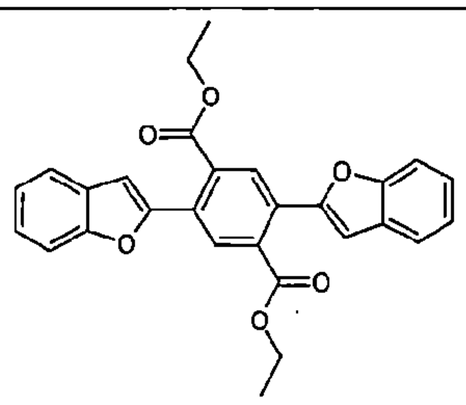
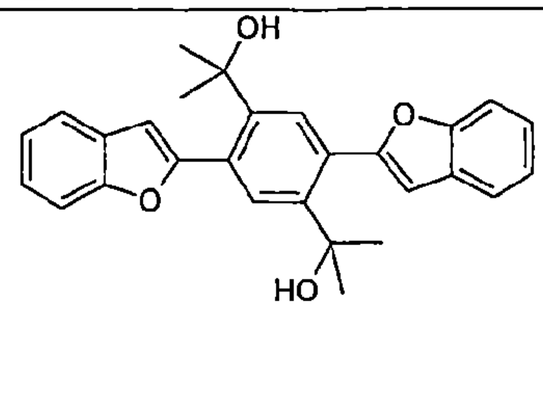
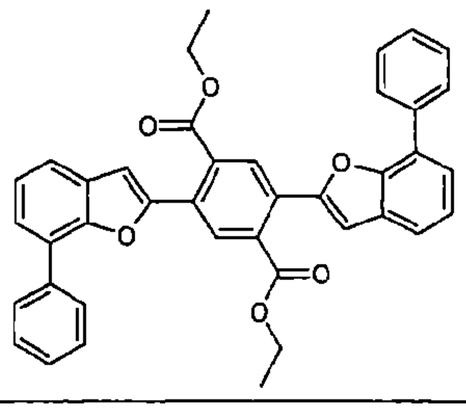
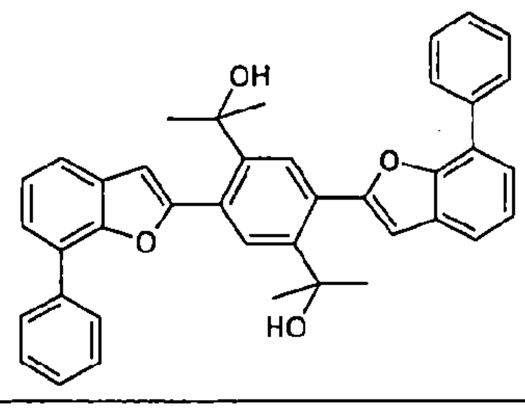
以類似的方式，也可能製備下列化合物：

| | 反應物 1 | 反應物 2 | 產物 | 產率 |
|---|---|---|---|---|
| **IIIa** |  CAS 18013-97-3 |  |  | 98% |
| **IIIb** |  |  |  | 91% |

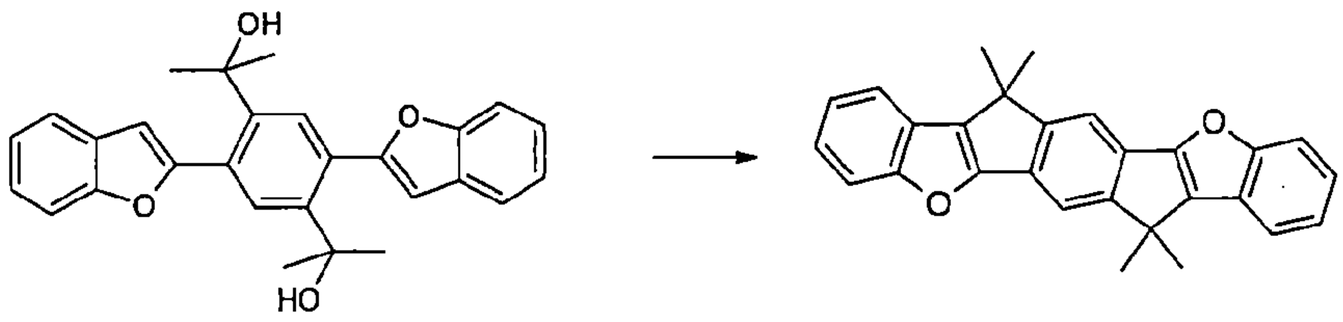
A-1-3）使用 2-[2,5-雙（苯并呋喃-2-基）-4-（1-羥基-1-甲基乙基）苯基]丙-2-醇（Ar = H）（IVa）的實施例之 IV 的合成

將 41 四頸燒瓶最初進料在 300 ml 的無水 THF 中之 46.6 g（0.2 mol）的無水氯化鈰並冷卻至 0°C。隨後，以使內部溫度保持低於 5℃之方式將溶解在 700 ml 的無水 THF 中之 40.9 g（0.09 mol）的 2,5-雙（苯并呋喃-2-基）聚對酞酸二乙酯緩慢滴加至其中。加完後，將混合物在此溫度下攪拌 1 小時。轉化完成後，以使溫度保持在 20℃以下之方式將 400 ml 飽和氯化銨溶液加至其中。過濾所得懸浮液及用乙酸乙酯洗滌固體。用乙酸乙酯充分洗滌濾液，然後分離該等相。用乙酸乙酯（200 ml）萃取水相兩次。將合併的有機相經過硫酸鈉乾燥，然後在減壓下濃縮。加入 400 ml 庚烷後，將混合物在 60℃下攪拌 30 分鐘。所要產物沉澱出來，呈淺黃色固體。產率：35 g（82 mmol，92%）

以類似的方式，也可能製備下列化合物：

| | 反應物 1 | 反應物 2 | 產物 | 產率 |
|---|---|---|---|---|
| **IVa** |  | MeMgCl |  | 92% |
| **IVb** |  | MeMgCl |  | 79% |

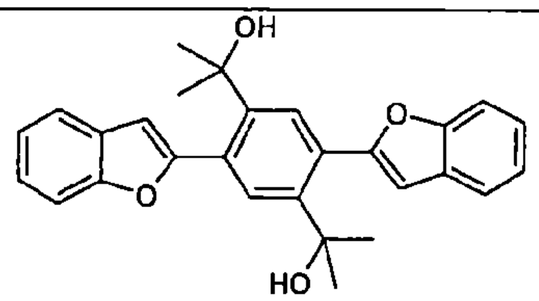
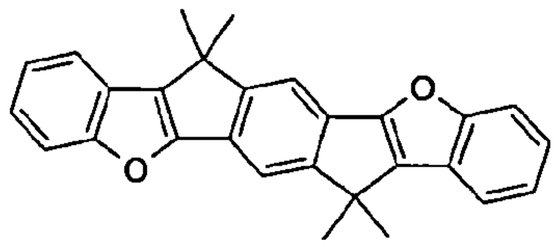
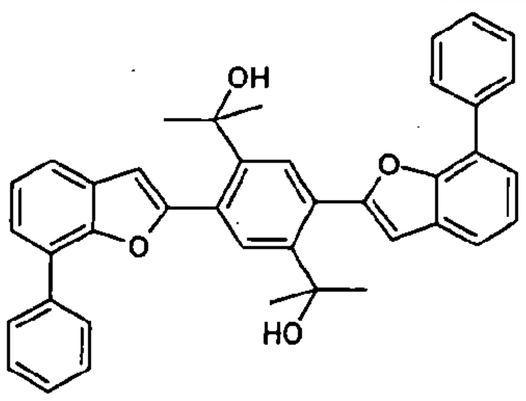
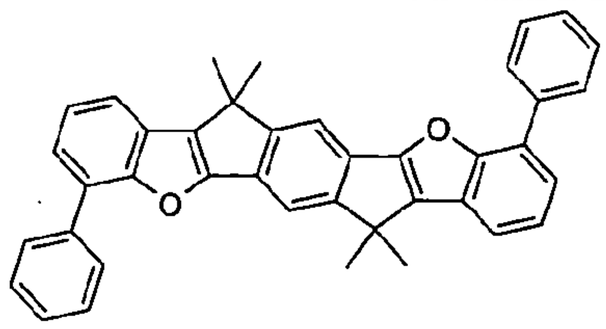
A-1-4）使用 Ar=H（Va）的實施例之 V 的合成



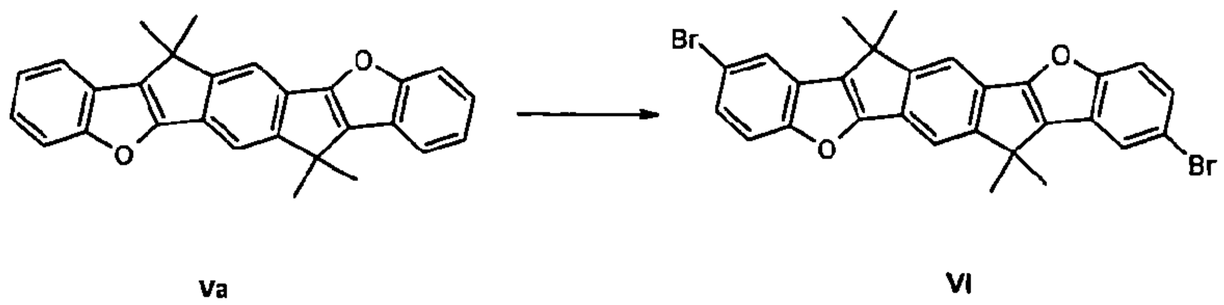
將 2 l 四頸燒瓶中最初進料在 200 ml 的二氯甲烷中之 24 g（0.25 mol）的多磷酸並冷卻至 0°C。在此溫度下，滴加 16 ml 的甲磺酸。隨後，在 0°C 下緩慢滴加溶解在 900 ml 的二氯甲烷中之 35 g（0.08 mol）的 IVa，並在此溫度下繼續攪拌 2 小時。轉化完成後，將反應混合物與 100 ml 乙醇混合並攪拌 30 分鐘。將另外 700 毫升的乙醇加至反應混合物中，並在減壓下移除二氯甲烷。過濾沈澱的固體。利用在氧化鋁上以甲苯/庚烷 1：2 熱萃取進行進一步純化及從庚烷/甲苯重複再結晶。在 $10^{-5}$ 巴及> 250℃

下昇華兩次後，獲得於> 99.9%的 HPLC 純度之產物。產率：8.4 g（22 mmol；27%）的淡黃色固體。

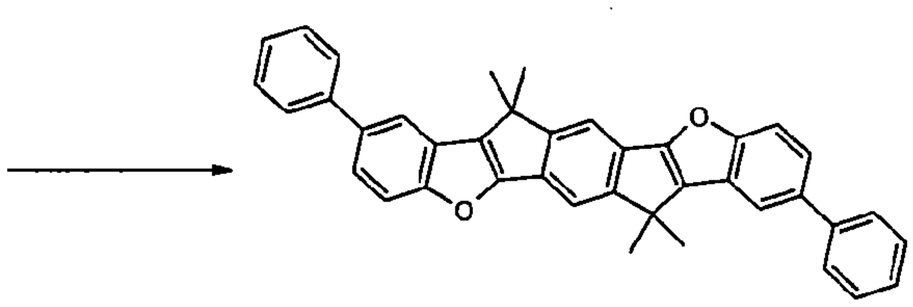
以類似的方式，可能製備下列化合物：

| | 反應物1 | 產物 | 產率 |
|---|---|---|---|
| **Va** |  |  | 27% |
| **Vb** |  |  | 52% |

A-2）藉由溴化和鈴木反應將取代基引入化合物之基本骨架中

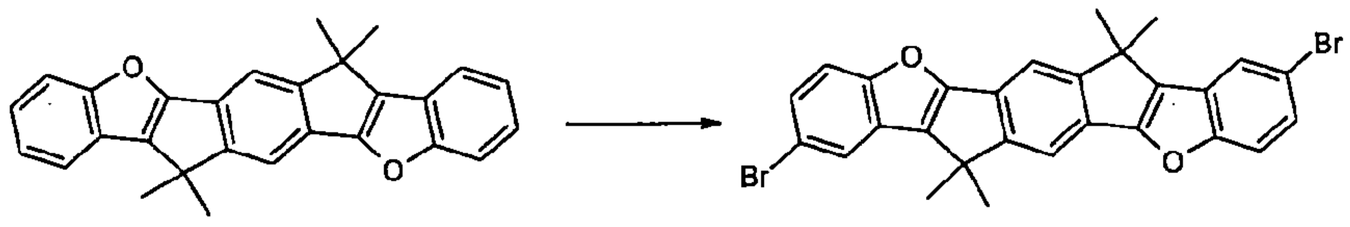


Va　　VI



VIIa

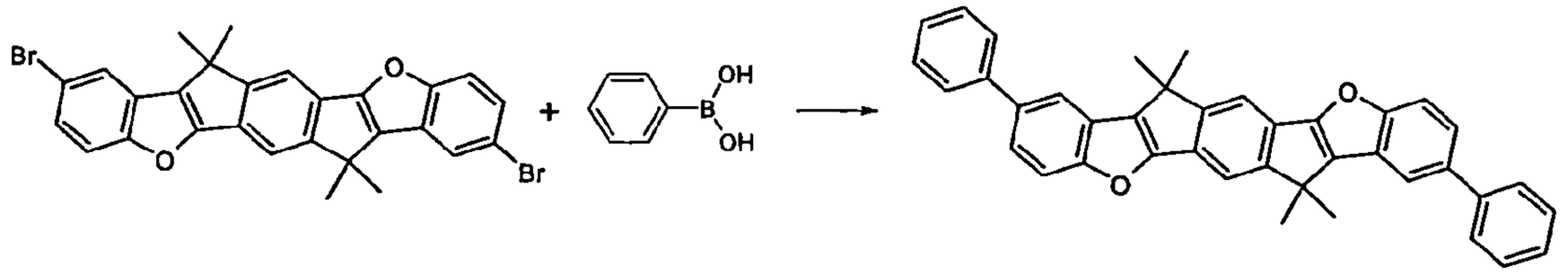
A-2-1）使用實施例的 Va 之 VI 的溴化：



將 1 l 四頸燒瓶最初進料在 400 ml 的二氯甲烷中之 15 g（38.5 mmol）的 Va，添加 14 g（78.6 mmol）的 NBS 和 568 mg（1.9 mmol）的溴化鐵（III），並將混合物在室溫下攪拌 18 小時。過濾反應混合物並用乙醇洗滌固體。在減壓下濃縮濾液，濾出沉澱的固體及用少量乙醇洗滌。將二種固體合併，溶解在甲苯中並通過氧化鋁過濾。從庚烷和甲苯進一步再結晶後，獲得呈黃色固體的產物。

產率：11.7 g（21 mmol；56%）

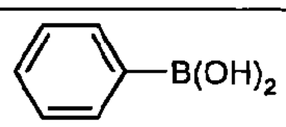
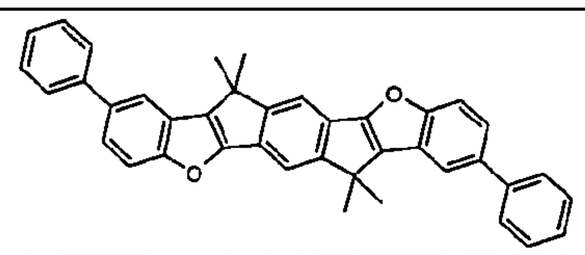
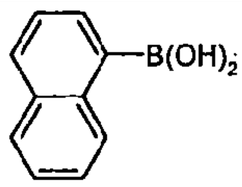
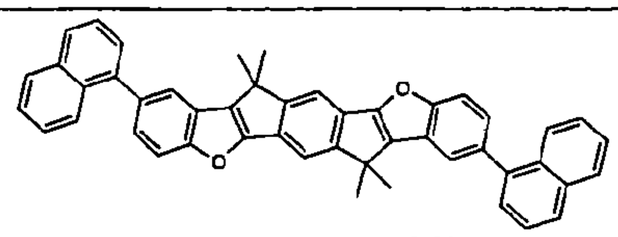
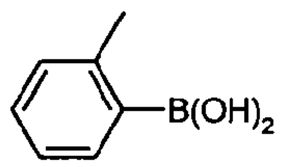
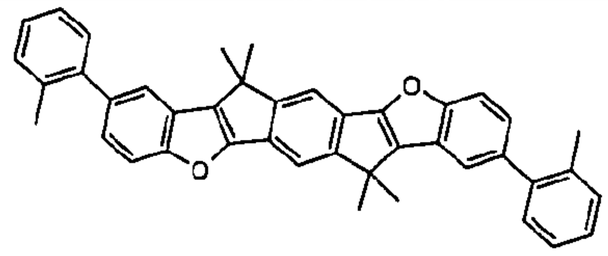
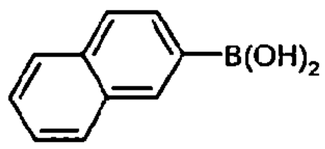
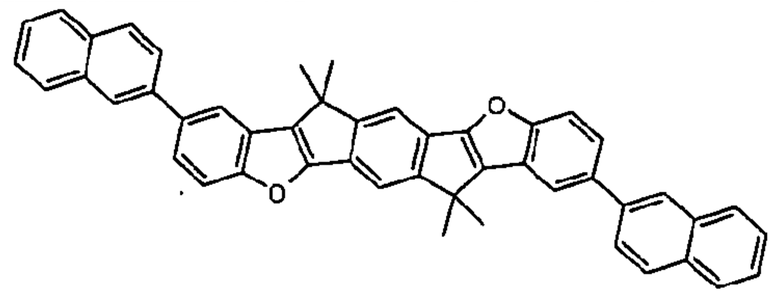
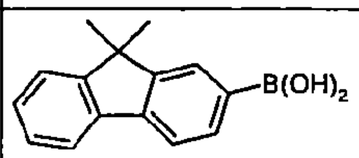
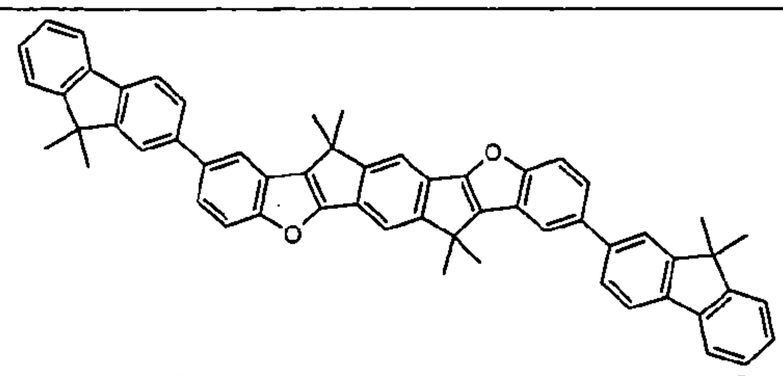
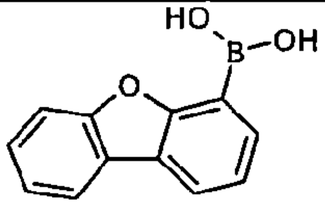
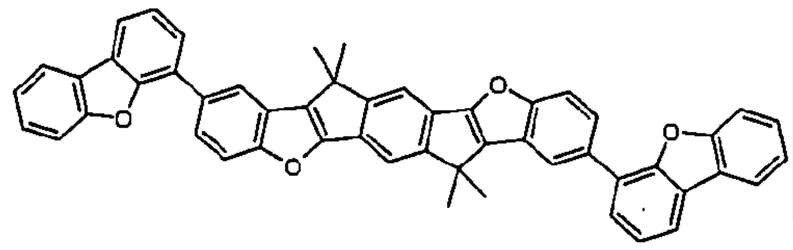
A-2-2）VIIa 的合成：



將 1 l 四頸燒瓶最初進料在 600 ml 的甲苯/二噁烷/水（1：1：1）中之 20 g（36 mmol）的 VIa、10 g（82 mmol）的苯基硼酸和 18.6 g（81 mmol）的磷酸三鉀一水合物。隨後，添加 161 mg（0.72 mmol）的乙酸鈀和 1.3 g（4.32 mmol）的三-鄰-甲苯基膦並將混合物回流 16 小時直到轉化完全。冷卻至室溫後，將有機相用 300 ml 乙酸乙酯增量並分離該等相。用乙酸乙酯將水相萃取兩次。將合併的有機相經過硫酸鈉乾燥且然後在減壓下濃縮。隨

後，將所得之固體經過氧化鋁（甲苯/庚烷）熱萃取。過濾沉澱的固體並從甲苯/庚烷再結晶。昇華兩次後（$10^{-6}$ 巴，> 300℃），獲得呈淡黃色固體之產物，具有> 99.9% 之 HPLC 純度。產率：9.3 g（17 mmol；48%）。

以類似的方式，可能製備下列化合物：

| | 反應物 1 | 反應物 2 | 產物 VII | 產率 |
|---|---|---|---|---|
| VIIa |  | VI |  | 48% |
| VIIb |  | VI |  | 37% |
| VIIc |  | VI |  | 46% |
| VIId |  | VI |  | 43% |
| VIIe |  | VI |  | 49% |
| VIIf |  | VI |  | 47% |

B）裝置例

藉由根據 WO 04/058911 的一般方法製造本發明之

OLED 和根據先前技術之 OLED，該方法適用於此處所述之情況（層厚度、材料之變化）。

在下列實施例中（參見表 1 至 3），提出各種 OLED 的數據。所使用之基板為用 50 nm 厚度的結構化 ITO（氧化銦錫）塗佈之玻璃基板。OLED 基本上具有下列層結構：基板/緩衝層/電洞注入層 1（95% HTL1 + 5%HIL，20 nm）/電洞傳輸層（HTL2，表 1 中所述之厚度）/發光層（EML，20 nm）/電子傳輸層（ETL，20 nm）/電子注入層（EIL，3 nm）和最後陰極。陰極係由厚度 100 nm 的鋁層所形成。以旋轉塗布施加之緩衝層為 20 nm 厚的 Clevios P VP Al 4083（源自 Heraues Clevios GmbH, Leverkusen）。所有其餘材料係在真空室中以熱蒸氣沈積施加。OLED 的結構係顯示於表 1 中。所使用之材料係顯示於表 3 中。

發光層（EML）總是由至少一種基質材料（主體 = H）和發光化合物（摻雜劑 = D）組成，該發光化合物藉由共蒸發而以特定體積比例加至基質材料。以形式如 H1：D1（95%：5%）形式給予之詳細資料在此意指材料 H1 係以 95%之體積比例存在於層中及 D1 係以 5%之比例存在於層中。

OLED 係以標準方法示性。為此目的，記錄電致發光光譜，及假設 Lambertian 發光特性，從電流-電壓-發光密度特徵（IUL 特徵）計算以發光密度為函數之外部量子效率（EQE，以百分比測量）及電流效率（以 cd/A 為單位

測量）。電致發光光譜係記錄於 1000 cd/m²之發光密度，並從其計算 CIE 1931 x 和 y 色座標。參數 EQE@1000 cd/m²係指於 1000 cd/m²之操作發光密度的外部量子效率。各種 OLED 之數據係整理於表 2 中。

本發明化合物作為螢光 OLED 中的基質之用途

本發明化合物 H1 和 H2 係別個用作為 OLED 的發光層中之基質（結構參見表 3）。發光層中所使用之發光體材料為化合物 D。所得 OLED 為 I1 和 I2。彼等呈現出非常好的外部量子效率（EQE）與深藍色發光（表 2）。

本發明化合物作為 OLED 中的電洞傳輸材料之用途

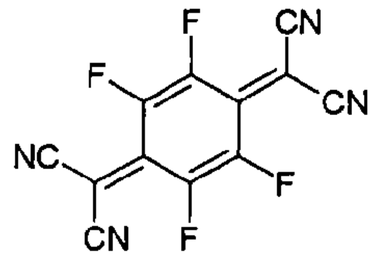
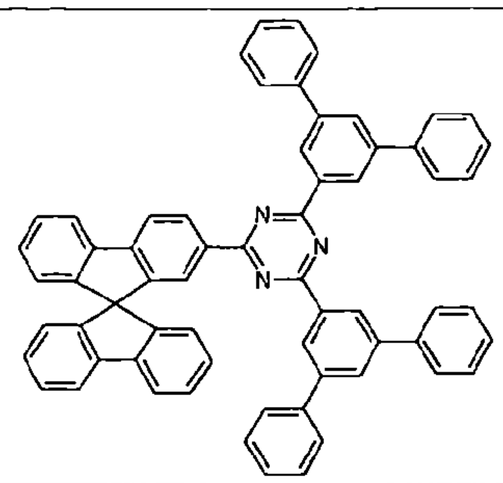
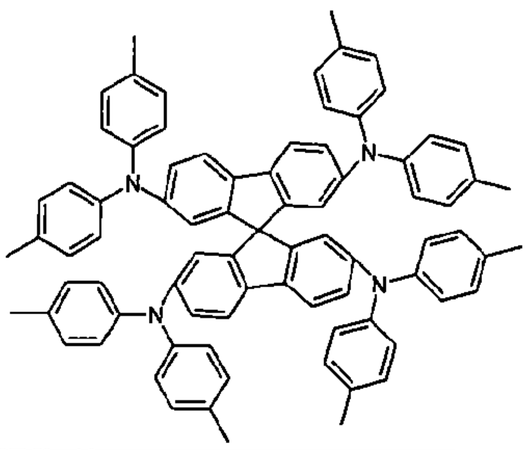
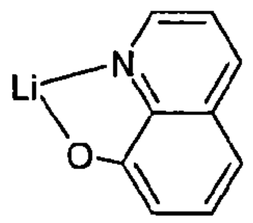
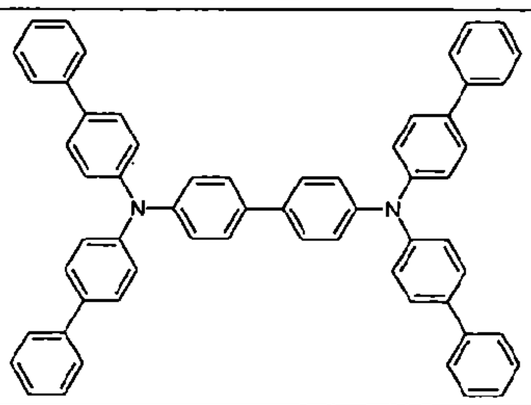
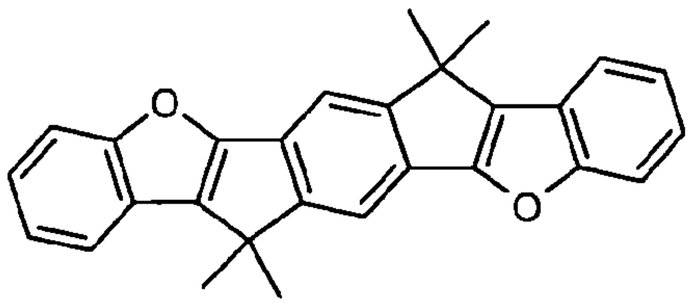
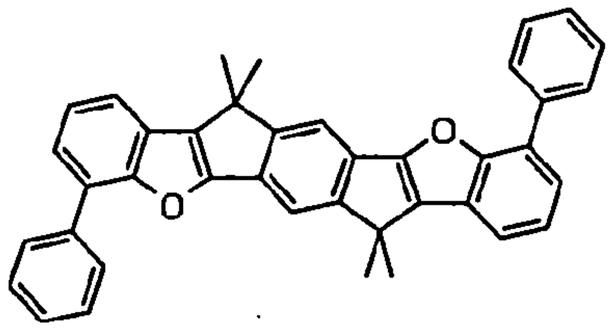
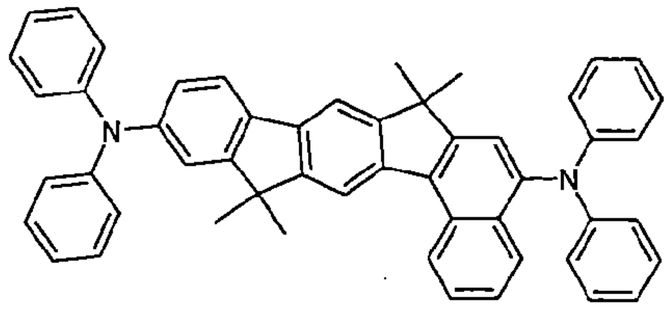
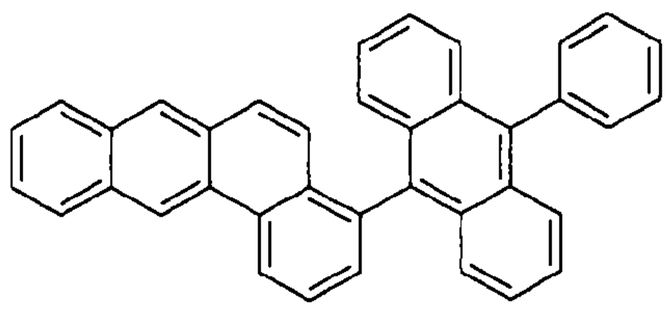
實施例 I3，其中本發明化合物 H1 係用作為電洞傳輸層中之電洞傳輸材料，同樣顯示良好的外部量子效率與深藍色發光（表 2）。此證明本發明化合物作為電洞傳輸化合物的適用性。

表1：OLED的結構

| 實施例 | *HTL (20 nm)* | *EML (厚度 / 20nm)* |
|---|---|---|
| I1 | HTL2 | H-1(95%):D(5%) |
| I2 | HTL2 | H-2(95%):D(5%) |
| I3 | H-1 | BH (95%):D(5%) |

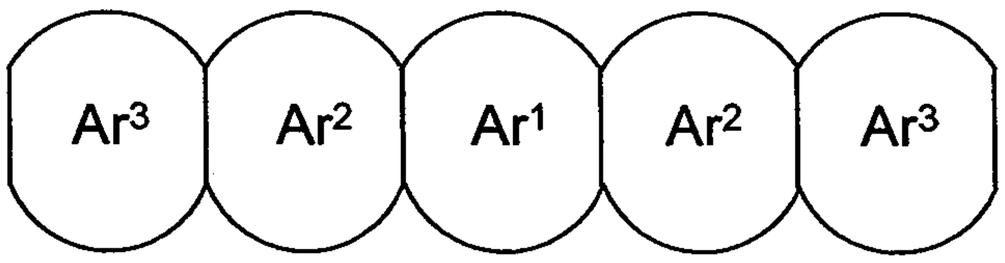
| 表2：OLED之數據 | | | |
|---|---|---|---|
| 實施例 | *EQE [%] @ 1000 cd/m²* | *CIE x* | *CIE y* |
| I1 | 6.3 | 0.139 | 0.143 |
| I2 | 6.5 | 0.142 | 0.135 |
| I3 | 5.7 | 0.142 | 0.158 |

表3：所使用之材料的結構

| | |
|---|---|
|  |  |
| HIL | ETL |
|  |  |
| HTL1 | EIL |
|  | |
| HTL2 | |
|  |  |
| H-1 | H-2 |
|  |  |
| D | BH |

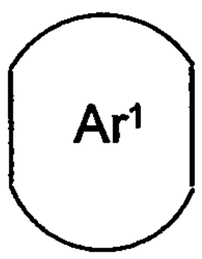
# 申請專利範圍

1. 一種式（I）化合物，

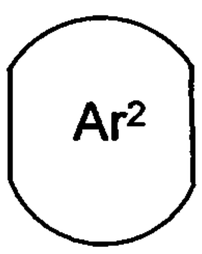


式 (I)

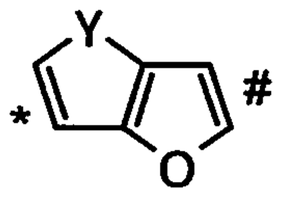
其中所出現的變數為：



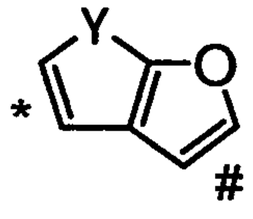
為在各情況下可經 $R^1$ 基團取代之苯環；



在各種情況下為相同或不同且選自式（$Ar^2$-1）或（$Ar^2$-2）的單元，



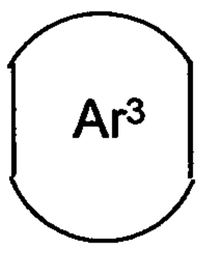
式 ($Ar^2$-1)



式 ($Ar^2$-2)

其中用*標記的鍵為該單元經由其與 $Ar^1$ 基團稠合的鍵，及用#標記的鍵為該單元經由其與 $Ar^3$ 基團稠合的鍵

Y　在各情況下為相同或不同且為 $C(R^2)_2$ 或 $Si(R^2)_2$；



在各情況下為相同或不同且選自具有 6 至 30 個芳族環原子之芳族環系統或具有 5 至 30 個芳族環原子

之雜芳族環系統，彼等各自可經 $R^3$ 基團取代；

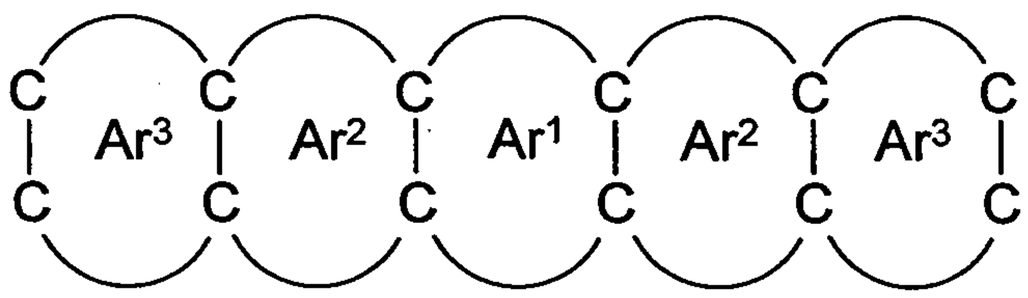
$R^1$、$R^2$、$R^3$ 在各情況下為相同或不同且選自 H、D、F、$C(=O)R^4$、CN、$Si(R^4)_3$、$N(R^4)_2$、$P(=O)(R^4)_2$、$OR^4$、$S(=O)R^4$、$S(=O)_2R^4$、具有 1 至 20 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基、具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基、具有 2 至 20 個碳原子之烯基或炔基、具有 6 至 40 個芳族環原子之芳族環系統、及具有 5 至 40 個芳族環原子之雜芳族環系統；其中二或多個 $R^1$、$R^2$ 及／或 $R^3$ 基團可彼此連接且可形成環；其中所述之烷基、烷氧基、烯基和炔基及所述之芳族環系統和雜芳族環系統各自可經一或多個 $R^4$ 基團取代；且其中所述之烷基、烷氧基、烯基和炔基中之一或多個 $CH_2$ 基團可經 $-R^4C=CR^4-$、$-C\equiv C-$、$Si(R^4)_2$、C=O、$C=NR^4$、$-C(=O)O-$、$-C(=O)NR^4-$、$NR^4$、$P(=O)(R^4)$、-O-、-S-、SO 或 $SO_2$ 置換；

$R^4$　在各情況下為相同或不同且選自 H、D、F、$C(=O)R^5$、CN、$Si(R^5)3$、$N(R^5)_2$、$P(=O)(R^5)_2$、$OR^5$、$S(=O)R^5$、$S(=O)_2R^5$、具有 1 至 20 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基、具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基、具有 2 至 20 個碳原子之烯基或炔基、具有 6 至 40 個芳族環原子之芳族環系統、及具有 5 至 40 個芳族環原子之雜芳族環系統；其中二或多個 $R^4$ 基團可彼此連接且可形成環；其中所述之烷基、烷氧基、烯基和炔基及所述之芳族環系統和

雜芳族環系統各自可經一或多個 $R^5$ 基團取代；且其中所述之烷基、烷氧基、烯基和炔基中之一或多個 $CH_2$ 基團可經 $-R^5C=CR^5-$、$-C\equiv C-$、$Si(R^5)_2$、$C=O$、$C=NR^5$、$-C(=O)O-$、$-C(=O)NR^5-$、$NR^5$、$P(=O)(R^5)$、$-O-$、$-S-$、$SO$ 或 $SO_2$ 置換；

$R^5$　在各情況下為相同或不同且選自 H、D、F、CN、具有 1 至 20 個碳原子之烷基、具有 6 至 40 個芳族環原子之芳族環系統及具有 5 至 40 個芳族環原子之雜芳族環系統；其中二或多個 $R^5$ 基團可彼此連接且可形成環；及其中所述之烷基、芳族環系統及雜芳族環系統可經 F 或 CN 取代。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其對應於式（I-C）

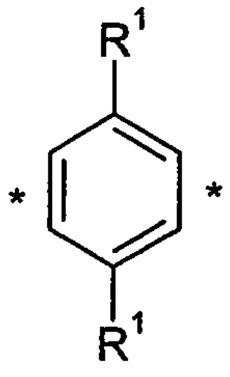



式 (I-C)

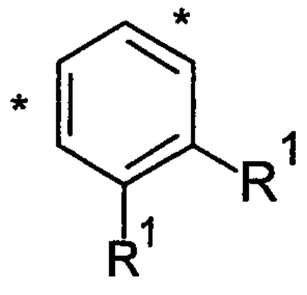
其中所出現的變數係如申請專利範圍第 1 項中所定義。

3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其相對於通過中間並與該細長分子的縱向軸線成直角的鏡面為對稱的。

4. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其中 $Ar^1$ 對應於式（$Ar^1$-1）和（$Ar^1$-2）中之一者



式 ($Ar^1$-1)



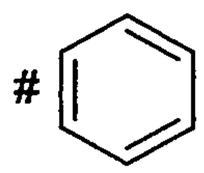
式 ($Ar^1$-2)

其中用*標記的鍵為該 $Ar^1$ 基團經由其與二個相鄰的 $Ar^2$ 稠合之鍵，及其中 $R^1$ 係如申請專利範圍第 1 項中所定義。

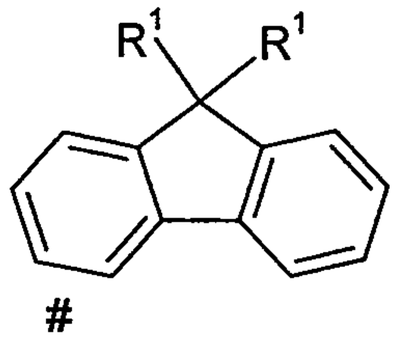
5. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其中 $Ar^2$ 係選自如申請專利範圍第 1 項中所示之式（$Ar^2$-1）的基團。

6. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其中 Y 基團為 $C(R^2)_2$。

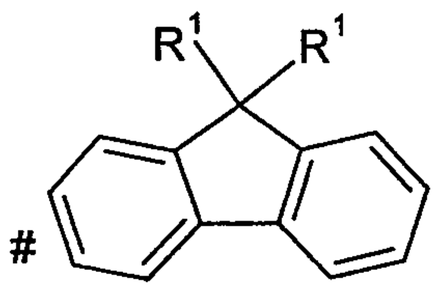
7. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其中該 $Ar^3$ 基團在各情況下為相同或不同且選自下列基團：



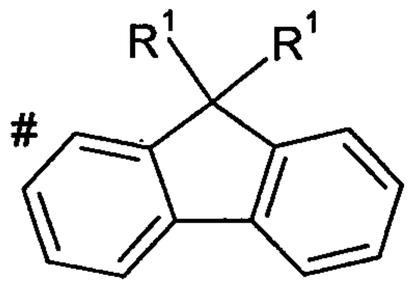
式 ($Ar^3$-1)



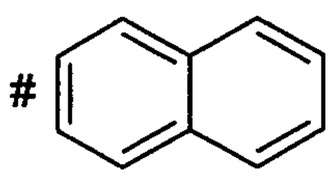
式 ($Ar^3$-2)



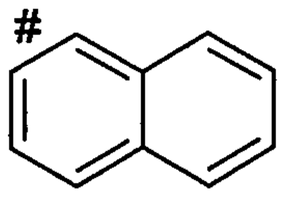
式 ($Ar^3$-3)



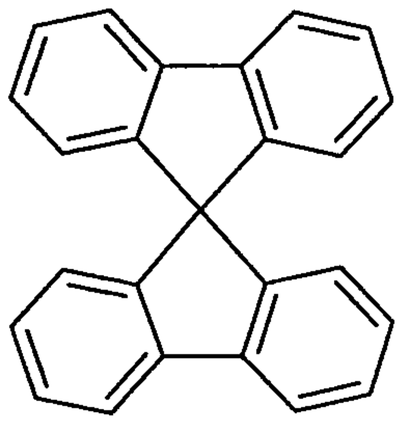
式 ($Ar^3$-4)



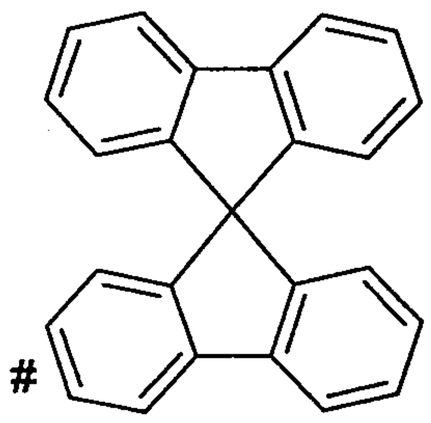
式 ($Ar^3$-5)



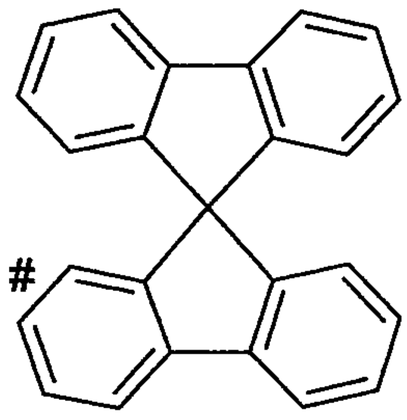
式 ($Ar^3$-6)



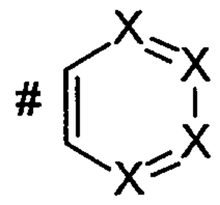
式 ($Ar^3$-7)



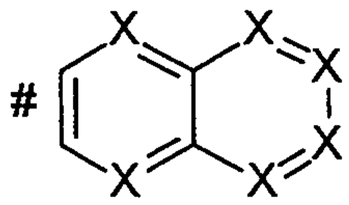
式 ($Ar^3$-8)



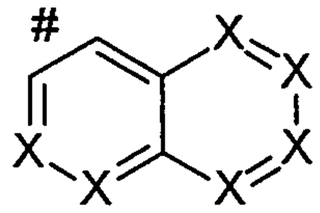
式 ($Ar^3$-9)



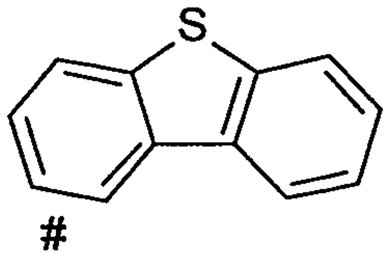
式 ($Ar^3$-10)



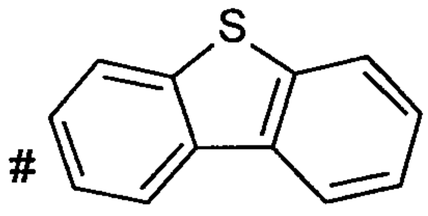
式 ($Ar^3$-11)



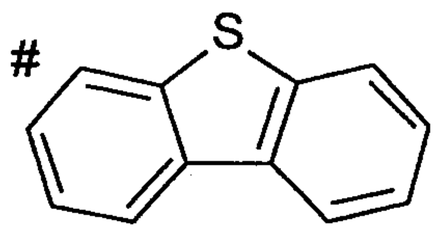
式 ($Ar^3$-12)



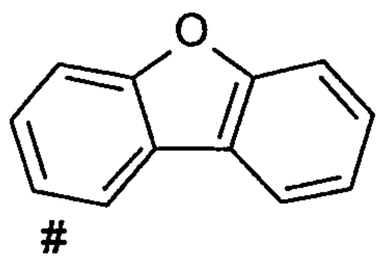
式 ($Ar^3$-13)



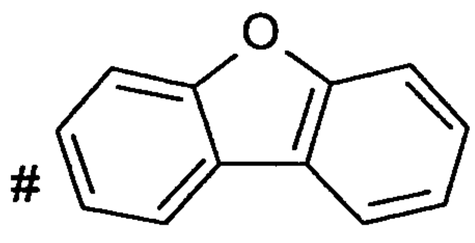
式 ($Ar^3$-14)



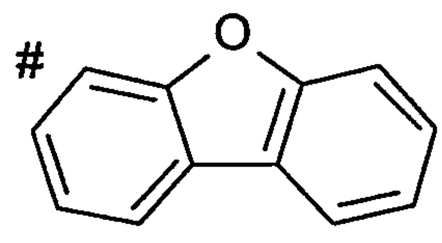
式 ($Ar^3$-15)



式 ($Ar^3$-16)



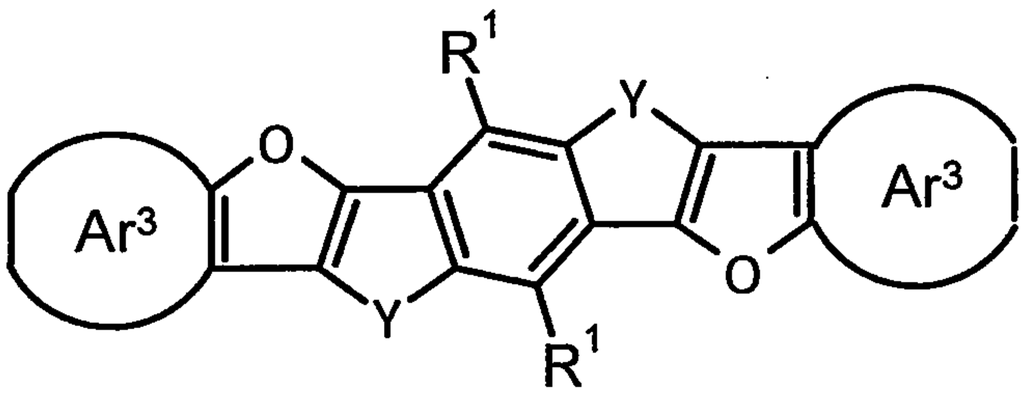
式 ($Ar^3$-17)



式 ($Ar^3$-18)

其中用 # 標記的鍵為該所述 $Ar^3$ 基團經由其與相鄰的 $Ar^2$ 基團稠合的鍵，其中該等基團可在顯示為未取代之位置經 $R^3$ 基團取代，及其中 X 在各情況下為相同或不同且為 N 或 $CR^3$。

8. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其對應於式（I-1）




式 (I-1)

其中所出現的符號係如申請專利範圍第 1 項中所定義。

9. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其中該化合物之三重態能階的值大於該化合物之單重態能階的值除以 2。

10. 一種製備根據申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之化合物之方法，其特徵在於該化合物係藉由以所述順序進行之下列步驟而形成：

i）進行兩種各含有呋喃基的化合物與含有 $Ar^1$ 單元的化合物之間的有機金屬偶合反應，

ii）隨後將鍵結至 $Ar^1$ 單元上並存在於該化合物中的酯基團還原成鍵結至同一 $Ar^1$ 單元的第三醇基團，及最後

iii）進行此第三醇基團的閉環反應而在該 $Ar^1$ 單元與呋喃環之間形成伸烷基橋。

11. 一種寡聚物，其含有一或多種根據申請專利範圍

第 1 至 9 項中任一項之化合物，其中連接至該寡聚物的鍵可定位於式（I）中經 $R^1$、$R^2$ 或 $R^3$ 取代之任何所要位置。

12. 一種聚合物，其含有一或多種根據申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之化合物，其中連接至該聚合物的鍵可定位於式（I）中經 $R^1$、$R^2$ 或 $R^3$ 取代之任何所要位置。

13. 一種樹枝狀聚合物，其含有一或多種根據申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之化合物，其中連接至該樹枝狀聚合物的鍵可定位於式（I）中經 $R^1$、$R^2$ 或 $R^3$ 取代之任何所要位置。

14. 一種調配物，其包含至少一種根據申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之化合物，或至少一種根據申請專利範圍第 11 項之寡聚物、根據申請專利範圍第 12 項之聚合物或根據申請專利範圍第 13 項之樹枝狀聚合物、及至少一種溶劑。

15. 一種電子裝置，其係選自由下列所組成之群組：有機積體電路（OIC）、有機場效電晶體（OFET）、有機薄膜電晶體（OTFT）、有機發光電晶體（OLET）、有機太陽能電池（OSC）、有機光學偵測器、有機感光器（photoreceptor）、有機場淬滅裝置（OFQD）、有機發光電化學電池（OLEC）、有機雷射二極體（O-雷射）及有機電致發光裝置（OLED），其包含至少一種根據申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之化合物或至少一種根據申

請專利範圍第 11 項之寡聚物、根據申請專利範圍第 12 項之聚合物或根據申請專利範圍第 13 項之樹枝狀聚合物。

16. 根據申請專利範圍第 15 項之電子裝置，其係選自包含陽極、陰極、發光層和隨意地其他有機層之有機電致發光裝置，其中該至少一種化合物或該至少一種寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物係作為基質化合物而與一或多種發光化合物組合存在於發光層中，或作為發光化合物而與一或多種基質化合物組合存在於發光層中，或作為電洞傳輸化合物存在於配置在陽極與發光層之間的層中。

17. 一種根據申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之化合物或根據申請專利範圍第 11 項之寡聚物、根據申請專利範圍第 12 項之聚合物或根據申請專利範圍第 13 項之樹枝狀聚合物之用途，其係用在電子裝置中。