

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 5 月 31 日 (31.05.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/095397 A1

(51) 国际专利分类号:

C09K 11/06 (2006.01) **H01L 51/54** (2006.01)

C07F 5/02 (2006.01) **H01L 51/00** (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/112724

(22) 国际申请日: 2017 年 11 月 23 日 (23.11.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201611047549.1 2016 年 11 月 23 日 (23.11.2016) CN

(71) 申请人: 广州华睿光电材料有限公司(GUANGZHOU CHINARAY OPTOELECTRONIC MATERIALS LTD.) [CN/CN]; 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路31号华南新材料创新园G8栋602号, Guangdong 510663 (CN)。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

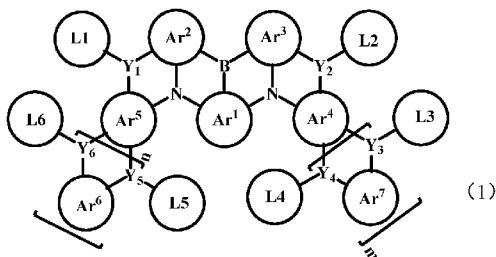
(72) 发明人: 黄宏(HUANG, Hong); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路31号华南新材料创新园G8栋602号, Guangdong 510663 (CN)。
潘君友(PAN, Junyou); 中国广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路31号华南新材料创新园G8栋602号, Guangdong 510663 (CN)。

(74) 代理人: 广州华进联合专利商标代理有限公司(ADVANCE CHINA IP LAW OFFICE); 中国广东省广州市天河区花城大道85号3901房, Guangdong 510623 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

(54) Title: ORGANIC COMPOUND CONTAINING BORON AND USES THEREOF, ORGANIC MIXTURE, AND ORGANIC ELECTRONIC DEVICE

(54) 发明名称: 含硼有机化合物及应用、有机混合物、有机电子器件



(57) Abstract: An organic compound containing boron and uses thereof, an organic mixture, and an organic electronic device, the structure of said organic compound containing boron being as shown in formula (1). The substituents in formula (I) have the same definitions as in the description.

(57) 摘要: 一种含硼有机化合物及应用、有机混合物、有机电子器件, 该含硼有机化合物的结构如通式(1)所示, 该通式(1)中的取代基的定义与说明书中的相同。

WO 2018/095397 A1

含硼有机化合物及应用、有机混合物、有机电子器件

本申请要求于 2016 年 11 月 23 日提交中国专利局、申请号为 201611047049.1、发明名称为“一种含硼热激发延迟荧光材料及其用途”的中国专利申请的优先权，其全部内容
5 通过引用结合在本申请中。

技术领域

本发明涉及有机光电材料技术领域，特别是涉及一种含硼有机化合物及其应用、有机混合物、有机电子器件。

10

背景技术

有机半导体材料在合成上具有多样性，这对于制造成本相对较低以及其优良的光学与电学性能的有机发光二极管 (Organic Light-Emitting Diode, OLED) 具有较大的优势，从而使得其在光电器件 (例如平板显示器和照明) 的应用方面具有很大的潜力。

15

为了提高有机发光二极管的发光效率，各种基于荧光和磷光的发光材料体系已被开发出来，使用荧光材料的有机发光二极管具有可靠性高的特点，但其在电气激发下其内部电致发光量子效率被限制为 25%，这是因为激子的单重激发态和三重激发态的分支比为 1:3。与此相反，使用磷光材料的有机发光二极管已经取得了几乎 100% 的内部电致发光量子效率。但磷光 OLED 有一显著的问题，就是 Roll-off 效应，即发光效率随电流或亮度的增加而迅速降低，这对高亮度的应用尤为不利。

20

目前，有实际使用价值的磷光材料是铱和铂配合物，这种原材料稀有而昂贵，配合物的合成很复杂，因此成本也相当高。为了克服铱和铂配合物的原材料稀有和昂贵，及其合成复杂的问题，Adachi 提出反向内部转换 (reverse intersystem crossing) 的概念，这样可以利用有机化合物，即不利用金属配合物，实现了可与磷光 OLED 相比的高效率。此概念已经通过各种材料组合得以实现，如：1) 利用复合受激态 (exciplex)，参见 Adachi 等，Nature Photonics, Vol 6, p253 (2012)；2) 利用热激发延迟荧光 (TADF) 材料，参见 Adachi et al., Nature, Vol 492, 234, (2012)。但通常的具有 TADF 的有机化合物大多采用供电子 (Donor) 与缺电子或吸电子 (Acceptor) 基团相连的方式，从而引起最高占有轨道 (HOMO) 与最低未占有轨道 (LUMO) 电子云分布完全分离，缩小有机化合物单重态 (S1) 与三重态 (T1) 的差别 (ΔE_{ST})，但与磷光发光材料相比，无论从效率还是寿命上相比，其性能仍有一定的差距。

25

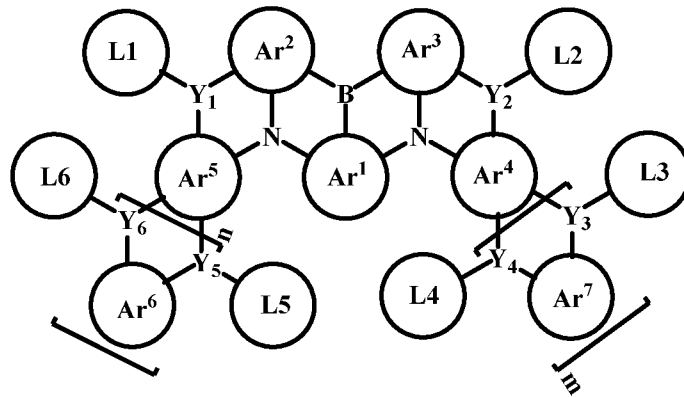
30

发明内容

根据本申请的各种实施例，提供一种含硼有机化合物及其应用、有机混合物、有机电子器件，解决了背景技术中所涉及的一个或多个问题。

35

一种含硼有机化合物，所述有机化合物的结构如通式 (1) 所示：



(1)

其中，

Ar¹~Ar⁷相同或不同，Ar¹~Ar⁷独立地选自具有2-20个碳原子的芳香族、杂芳香族或者非芳香族环系；Ar¹~Ar⁷的环上具有基团R¹，所述基团R¹在每次出现时相同或不同；

5 L¹~L⁶相同或不同，L¹~L⁶独立地选自氢键、含1-15个碳原子的直链烷烃、含1-15个碳原子的支链烷烃、含1-15个碳原子的环烷烃、具有2-20个碳原子的芳香族、具有2-20个碳原子的杂芳香族或具有2-20个碳原子的非芳香族环系；且当Y₁~Y₆中有一个或多个是单键或二桥基时，与其对应的L为氢键；

10 Y₁~Y₆相同或不同，Y₁~Y₆独立地选自单键、二桥或三桥联基，Y₁~Y₆独立地与其相邻的三个基团以单键或者双键相连；

R¹选自-H、-F、-Cl、Br、I、-D、-CN、-NO₂、-CF₃、B(OR²)₂、Si(R²)₃、直链烷烃、烷烃醚、含1~10个碳原子烷烃硫醚、支链烷烃、环烷烃或含有3~10个碳原子的烷烃醚基团；

15 R²选自H、D、具有1至20个C原子的直链烷基、具有1至20个C原子的烷氧基、具有1至20个C原子的硫代烷氧基基团、具有3至20个C原子的支链、具有3至20个C原子的环状的烷基、具有3至20个C原子的烷氧基、具有3至20个C原子的硫代烷氧基基团、具有3至20个C原子的甲硅烷基基团、具有1至20个C原子的取代的酮基基团、具有2至20个C原子的烷氧基羰基基团、具有7至20个C原子的芳氧基羰基基团、氧基基团、氨基甲酰基基团、卤甲酰基基团、甲酰基基团、异氧基基团、异氧酸酯基团、硫氧酸酯基团或、异硫氧酸酯基团、羟基基团、硝基基团、CF₃基团、Cl、B、F、可交联的基团或者具有5至40个环原子的取代或未取代的芳族或杂芳族环系、具有5至40个环原子的芳氧基或杂芳氧基基团中一种或多种；其中，至少一个R²与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环，或者多个R²相互之间形成单环或多环的脂族或芳族环；

n为0、1或2；m为0、1或2。

上述含硼有机化合物在有机电子器件中的应用。

一种聚合物，所述聚合物中至少一个重复单元包括上述含硼有机化合物。

一种用于有机电子器件的有机混合物，所述有机混合物包括至少一种有机功能材料以及上述含硼有机化合物或者上述聚合物；所述有机功能材料选自空穴注入材料、空穴传输材料、空穴阻挡材料、电子注入材料、电子传输材料、电子阻挡材料、有机主体材料或发光材料。

一种用于有机电子器件的油墨，所述油墨包括有机溶剂以及上述含硼有机化合物或者上述聚合物或者上述有机混合物。

一种有机电子器件，包括功能层，所述功能层包括上述含硼有机化合物或者上述聚合物或者上述有机混合物，或者所述功能层由上述油墨制备而成。

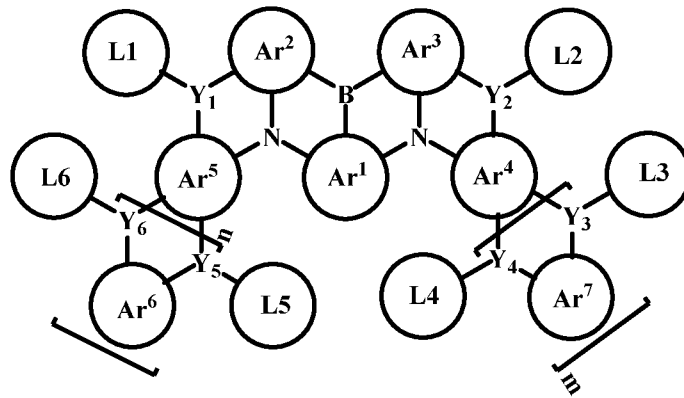
本发明的一个或多个实施例的细节在下面的附图和描述中提出。本发明的其它特征、目的和优点将从说明书、附图以及权利要求书变得明显。

具体实施方式

为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用于解释本发明，并不用于限定本发明。

在本文中，组合物、印刷油墨以及油墨具有相同的含义，它们之间可以互换。主体材料、基质材料、Host 材料以及 Matrix 材料具有相同的含义，它们之间可以互换。金属有机络合物、金属有机配合物以及有机金属配合物具有相同的含义，它们之间可以互换。

一实施例的含硼有机化合物的结构如通式(1)所示：



(1)

其中，

Ar¹~Ar⁷ 相同或不同，Ar¹~Ar⁷ 独立地选自具有 2-20 个碳原子的芳香族、杂芳香族或者非芳香族环系；Ar¹~Ar⁷ 的环上具有基团 R¹，所述基团 R¹ 在每次出现时相同或不同；

L1~L6 相同或不同，L1~L6 独立地选自氢键、含 1-15 个碳原子的直链烷烃、含 1-15 个碳原子的支链烷烃、含 1-15 个碳原子的环烷烃、具有 2-20 个碳原子的芳香族、具有 2-20 个碳原子的杂芳香族或具有 2-20 个碳原子的非芳香族环系；且当 Y₁~Y₆ 中有一个或多个是单键或二桥基时，与其对应的 L 为氢键；

Y₁~Y₆ 相同或不同，Y₁~Y₆ 独立地选自单键、二桥或三桥联基，Y₁~Y₆ 独立地与其相邻的三个基团以单键或者双键相连；

R¹ 选自 -H、-F、-Cl、Br、I、-D、-CN、-NO₂、-CF₃、B(OR²)₂、Si(R²)₃、直链烷烃、烷烃醚、含 1~10 个碳原子烷烃硫醚、支链烷烃、环烷烃或含有 3~10 个碳原子的烷烃醚基团；

R² 选自 H、D、具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基、具有 1 至 20 个 C 原子的烷氧基、具有 1 至 20 个 C 原子的硫代烷氧基基团、具有 3 至 20 个 C 原子的支链、具有 3 至 20 个 C 原子的环状的烷基、具有 3 至 20 个 C 原子的烷氧基、具有 3 至 20 个 C 原子的硫代烷氧基基团、具有 3 至 20 个 C 原子的甲硅烷基基团、具有 1 至 20 个 C 原子的取代的酮基基团、具有 2 至 20 个 C 原子的烷氧基羰基基团、具有 7 至 20 个 C 原子的芳氧基羰基基团、氰基基团、氨基甲酰基基团、卤甲酰基基团、甲酰基基团、异氰基基团、异氰酸酯基团、硫氰酸酯基团或、异硫氰酸酯基团、羟基基团、硝基基团、CF₃ 基团、Cl、B、F、可交联的基团或者具有 5 至 40 个环原子的取代或未取代的芳族或杂芳族环系、具有 5 至 40 个环原子的芳氧基或杂芳氧基基团中一种或多种；其中，至少一个 R² 与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环，或者多个 R² 相互之间形成单环或多环的脂族或芳族

环；

n 为 0、1 或 2； m 为 0、1 或 2。

上述含硼有机化合物可用于有机电子器件中，特别是用作有机电子器件中的发光层材料。上述含硼有机化合物的 D 基团与 A 基团同时包含于同一个共轭环中，从而便于实现在非 D-A 结构，使得其具有热激发延迟荧光发光特性，该含硼有机化合物的第一三重激发态 T_1 与其第一单重激发态 S_1 之间的能级差较小。从而使得该含硼有机化合物可作为 TADF 发光材料，由于该含硼有机化合物的第一三重激发态 T_1 与其第一单重激发态 S_1 之间的能级差较小，从而使得其三线态激子可以通过反向内部转换到单线态激子，从而使得通过其与合适的主体材料配合，能提高其作为有机电子器件的发光效率及寿命，进而使得有机电子器件的制造成本低，且具有效率高、寿命长、低滚降等优点。

在其中一个实施例中， $Ar^1 \sim Ar^7$ 独立地选自具有 2-20 个碳原子数的芳香族环或杂芳香族环。需要说明的是， $Ar^1 \sim Ar^7$ 的环上的氢可被一个或多个基团 R^1 取代或者未取代，基团 R^1 在每次出现时可以相同或不同。进一步地，芳香族环和/或杂芳香族环中的芳基或杂芳香基可以选自苯、萘、蒽、菲、吡啶、嵌二萘或噻吩。

在其中一实施例中，通式(1)中所示的 $L1 \sim L6$ 可相同或不同， $L1 \sim L6$ 独立地选自含 1-15 个碳原子的直链烷烃、含 1-15 个碳原子的支链烷烃、含 1-15 个碳原子的环烷烃、具有 2-20 个碳原子的芳香族、具有 2-20 个碳原子的杂芳香族或者具有 2-20 个碳原子的非芳香族环系。

5 在其中一个实施例中，通式(1)中所示的 n 和 m 均选自 0 或 1。

在其中一个实施例中， $Y_1 \sim Y_6$ 独立地选自单键或具有如下一种或多种结构基团的二桥或三桥基：

其中,

R^3 、 R^4 和 R^5 独立地选自-H、-F、-Cl、Br、I、-D、-CN、-NO₂、-CF₃、B(OR²)₂、Si(R²)₃、直链烷烃、烷烃醚、含1~10个碳原子烷烃硫醚、支链烷烃、环烷烃或含有3~10个碳原子的烷烃醚基团;

R^2 选自H、D、具有1至20个C原子的直链烷基、具有1至20个C原子的烷氧基、具有1至20个C原子的硫代烷氧基基团、具有3至20个C原子的支链、具有3至20个C原子的环状的烷基、具有3至20个C原子的烷氧基、具有3至20个C原子的硫代烷氧基基团、具有3至20个C原子的甲硅烷基基团、具有1至20个C原子的取代的酮基基团、具有2至20个C原子的烷氧基羰基基团、具有7至20个C原子的芳氧基羰基基团、氧基基团、氨基甲酰基基团、卤甲酰基基团(-C(=O)-X, 其中X代表卤素原子)、甲酰基基团(-C(=O)-H)、异氰基基团、异氰酸酯基团、硫氰酸酯基团或、异硫氰酸酯基团、羟基基团、硝基基团、CF₃基团、Cl、B、F、可交联的基团或者具有5至40个环原子的取代或未取代的芳族或杂芳族环系、具有5至40个环原子的芳氧基或杂芳氧基基团中一种或多种; 其中, 至少一个 R^2 与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环, 或者多个 R^2 相互之间形成单环或多环的脂族或芳族环;

虚线键表示所述结构基团与其相邻的结构单元键合的键。

进一步地, $Y_1 \sim Y_6$ 独立地选自单键或如上任一二桥或三桥基。

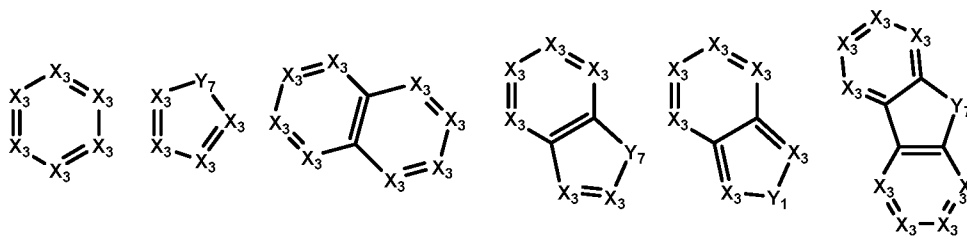
需要说明的是, 在其中一个实施例中, 芳香环系在环系中包含5~10个碳原子。杂芳香环系在环系中包含1~10个碳原子和至少一个杂原子, 其中, 碳原子和杂原子的总数至少为4。杂原子选自Si、N、P、O、S以及Ge中的一种或多种, 特别优选选自Si、N、P、O以及S中的一种或多种。进一步地, 在本实施例中, 芳香族或杂芳香族环系不仅包括芳香基或杂芳香基的体系, 而且, 其中多个芳基或杂芳基也可以被短的非芳族单元间断(<10%的非H原子, 优选小于5%的非H原子, 比如C、N或O原子)。因此, 9,9'-螺二茆, 9,9'-二芳基茆, 三芳胺, 二芳基醚等体系, 对于该发明目的同样认为是芳香族环系。

此外, 非芳香族环系在环系中包含1-10碳原子, 且不仅包括饱和而且包括部分不饱

和的环状体系。环上的氢可以未被取代或被基团 R^1 单取代或多取代，基团 R^1 在每一次出现中可以相同或者不同，并且还可以包含一个或多个杂原子。其中，杂原子可以 Si、N、P、O、S 和/或 Ge，特别优选选自 Si、N、P、O 和/或 S。这些例如可以是类环己基或类吡啶体系，也可以是类环辛二烯环状体系。该术语同样适用于稠合的非芳香环系。进一步地，非芳香族环系在环系中可以包含 1-3 碳原子。

在其中一个实施例中，含硼有机化合物中的 NH 上的 H 原子或桥联基 CH_2 基团可以被 R^1 基团取代， R^1 可选自具有 1-10 个碳原子的烷基、具有 1-10 个碳原子的烷氧基或者具有 2-10 个碳原子的芳基或杂芳基。其中，具有 1-10 个碳原子的烷基可以选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、环丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基、2-甲基丁基、正戊基、正己基、环己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟甲基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基或辛炔基。具有 1-10 个碳原子的烷氧基可以选自甲氧基，乙氧基，正丙氧基，异丙氧基，正丁氧基，异丁氧基，仲丁氧基，叔丁氧基或者 2-甲基丁氧基。具有 2-10 个碳原子的芳基或杂芳基取决于用途其可以是一价或二价的，在每一情况下也可以被上述提及的基团 R^1 取代并可以通过任何希望的位置与芳香族或杂芳香环连接。进一步地，具有 2-10 个碳原子的芳基或杂芳基可以选自苯、萘、蒽、嵌二萘、二氢茈、屈、茈、萤蒽、丁省、戊省、苯并茈、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、硫茈、吡咯、吡啶、异吡啶、吡嗪、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、吩噻嗪、吩恶嗪、吡唑、吡啶、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡嗪并咪唑、喹啉并咪唑、恶唑、苯并恶唑、萘并恶唑、蒽并恶唑、菲并恶唑、异恶唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、苯并噻唑、哒嗪、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、吡嗪、二氮蒽、1,5-二氮杂萘、氮吡啶、苯并吡啶、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-恶二唑、1,2,4-恶二唑、1,2,5-恶二唑、1,3,4-恶二唑、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、1,2,4-三嗪、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、蝶啶、中氮茈或苯并噻二唑。此外，芳香和杂芳族环系认为特别是除上述提及的芳基和杂芳基之外，还指亚联苯基、亚三联苯基、茈、螺二茈、二氢菲、四氢茈和顺式或者反式茈并茈。

在其中一个实施例中， Ar^1-A^7 独立地包含如下结构基团中的一种或多种：



其中， X_3 选自 CR^6 或 N；

Y_7 选自 CR^7R^8 、 SiR^9R^{10} 、 NR^{11} 、 $C(=O)$ 、S 或 O；

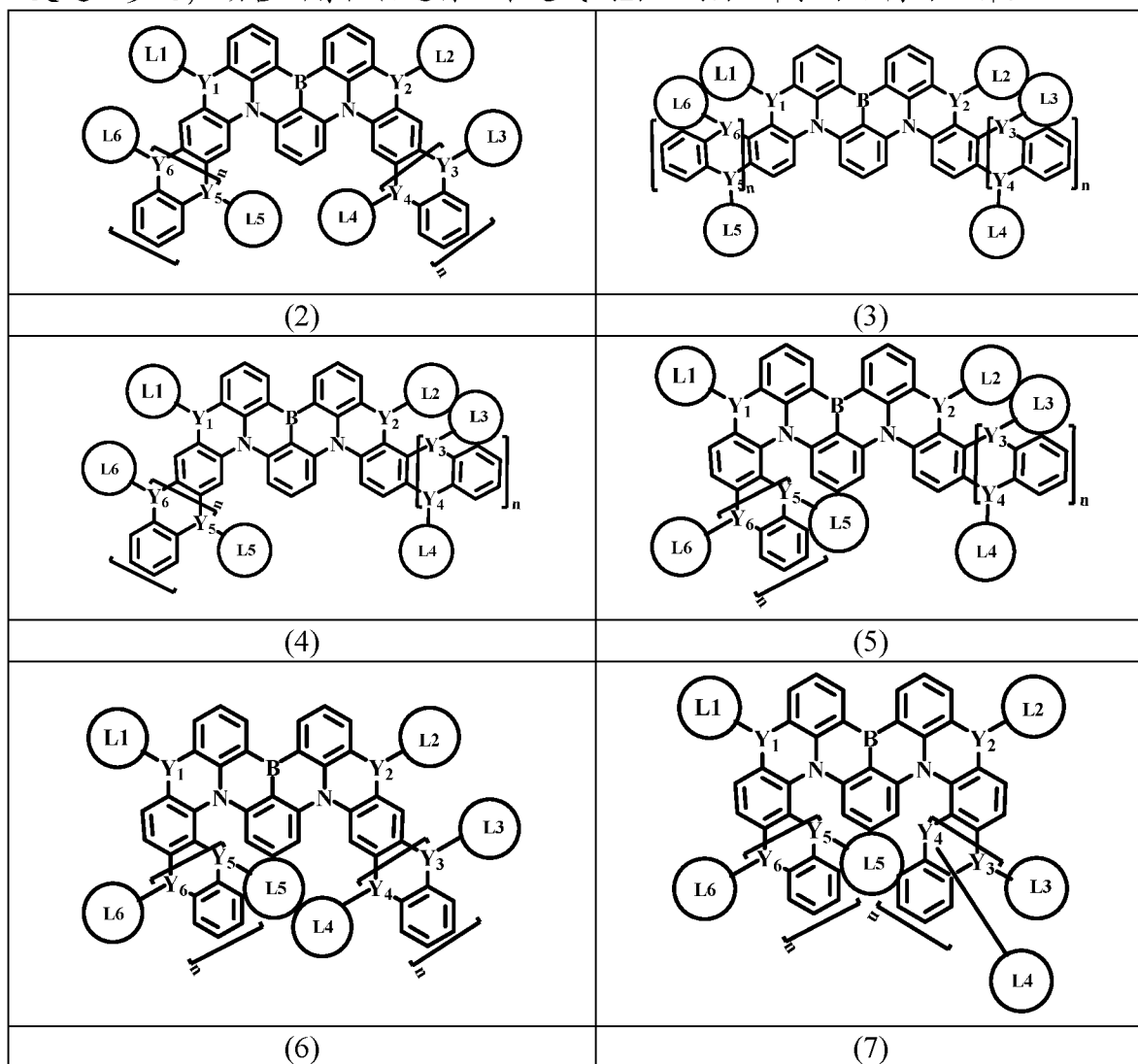
其中， R^6 ， R^7 ， R^8 ， R^9 ， R^{10} ， R^{11} 独立地选自 H、D、具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基、具有 1 至 20 个 C 原子的烷氧基、具有 1 至 20 个 C 原子的硫代烷氧基基团、具有 3 至 20 个 C 原子的支链、具有 3 至 20 个 C 原子的环状的烷基、具有 3 至 20 个 C 原子的烷氧基、具有 3 至 20 个 C 原子的硫代烷氧基基团、具有 3 至 20 个 C 原子的甲硅烷基基团、具有 1 至 20 个 C 原子的取代的酮基基团、具有 2 至 20 个 C 原子的烷氧基羰基基团、具有 7 至 20 个 C 原子的芳氧基羰基基团、氰基基团 ($-CN$)，氨基甲酰基基团 ($-C(=O)NH_2$)、卤甲酰基基团 ($-C(=O)-X$ ，其中 X 代表卤素原子)、甲酰基基团 ($-C(=O)-H$)、异氰基基团、

- 异氰酸酯基团、硫氰酸酯基团或、异硫氰酸酯基团、羟基基团、硝基基团、 CF_3 基团、Cl、B、F、可交联的基团或者具有 5 至 40 个环原子的取代或未取代的芳族或杂芳族环系、具有 5 至 40 个环原子的芳氧基或杂芳氧基基团中一种或多种；其中， R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} 中至少一个与所述结构基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环，或者 R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} 中至少两个相互键合形成单环或多环的脂族或芳族环。

进一步地， $\text{Ar}^1\text{-A}^7$ 可独立地选自上述任一基团。

进一步地，在其中一个实施例中， $\text{Ar}^1\text{-A}^7$ 独立地选自苯基。

更进一步地，该含硼有机物选自如下通式 (2) - (7) 所示的结构的一种：



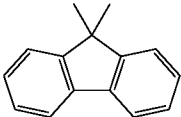
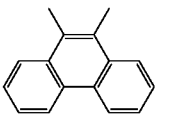
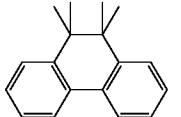
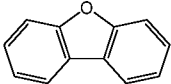
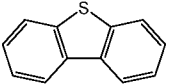
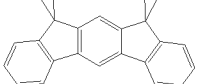
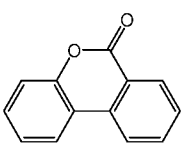
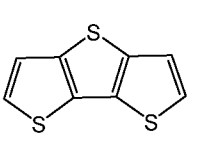
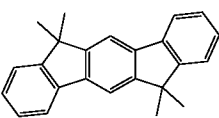
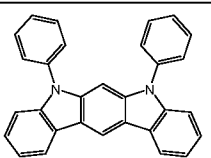
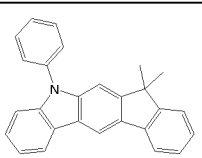
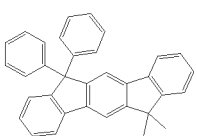
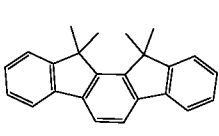
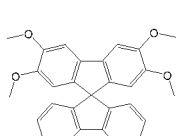
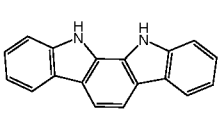
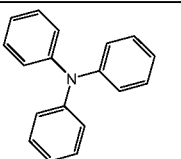
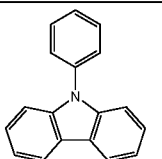
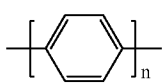
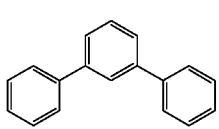
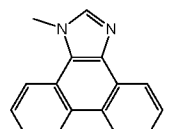
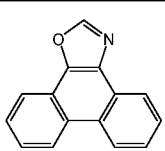
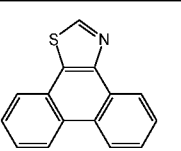
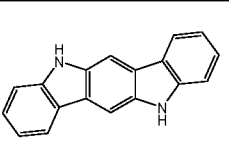
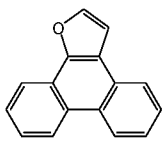
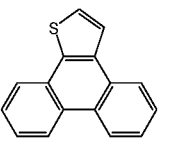
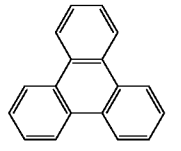
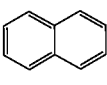
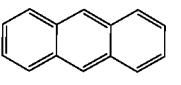
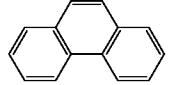
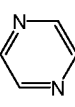
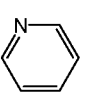
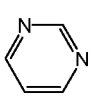
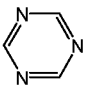
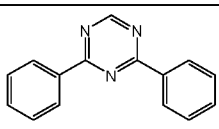
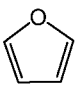
- 其中， $\text{L}^1\sim\text{L}^6$ 可相同或不同， $\text{L}^1\sim\text{L}^6$ 独立地选自氢键、含 1-15 个碳原子的直链烷烃、含 1-15 个碳原子的支链烷烃、含 1-15 个碳原子的环烷烃、具有 2-20 个碳原子的芳香族、具有 2-20 个碳原子的杂芳香族或具有 2-20 个碳原子的非芳香族环系；且当 $\text{Y}_1\sim\text{Y}_6$ 中有一个或多个是单键或二桥基时，与其对应的 L 为氢键；

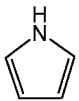
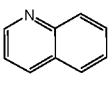
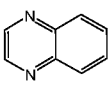
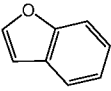
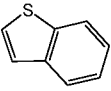
$\text{Y}_1\sim\text{Y}_6$ 可相同或不同， $\text{Y}_1\sim\text{Y}_6$ 独立地选自单键、二桥或三桥联基， $\text{Y}_1\sim\text{Y}_6$ 独立地与其相邻的三个基团以单键或者双键相连；

- n 选自 0、1 或 2； m 选自 0、1 或 2。

在其中一个实施例中，通式 (1) - (7) 中的 $\text{L}^1\sim\text{L}^6$ 可相同或不同， $\text{L}^1\sim\text{L}^6$ 独立地选自含 1-15 个碳原子的直链烷烃、含 1-15 个碳原子的支链烷烃或含 1-15 个碳原子的环烷烃。

进一步地，在另一实施例中， $\text{L}^1\sim\text{L}^6$ 可相同或不同，所述所述 $\text{L}^1\sim\text{L}^6$ 独立地包含以下结构单元中的一种或多种：

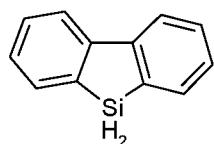
其中, n 选自 1、2、3 或 4。

进一步地, L1~L6 可相同或不同, L1~L6 独立地选自如上表格中的任一基团。

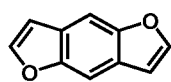
按照本发明的化合物, 便于得到热激发延迟荧光 TADF 特性。按照热激发延迟荧光 TADF 材料 (参见 Adachi et al., Nature Vol 492, 234, (2012)) 的原理, 当有机化合物的 $\Delta E(S_1-T_1)$ 足够小时, 该有机化合物的三线态激子可以通过反向内部转换到单线态激子, 从而实现高效发光。一般来说, TADF 材料通过供电子(Donor)与缺电子或吸电子(Acceptor)基团相连而得, 即具有明显的 D-A 结构。

在其中一个实施例中, 该含硼有机化合物的 $\Delta E(S_1-T_1) \leq 0.30\text{eV}$, 较好是 $\leq 0.25\text{eV}$, 更好是 $\leq 0.20\text{eV}$, 最好是 $\leq 0.10\text{eV}$ 。其中, $\Delta E(S_1-T_1)$ 表示该含硼有机化合物的第一三重激发态 T_1 与含硼有机化合物的第一单重激发态 S_1 之间的能级差。

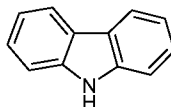
在其中一个实施例中, L1-L6 中至少有一个包含供电子基。供电子基可选自如下基团:



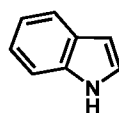
(D1)



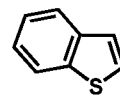
(D2)



(D3)



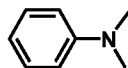
(D4)



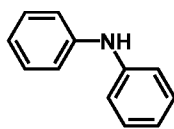
(D5)



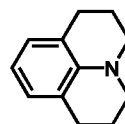
(D6)



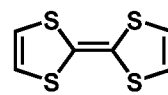
(D7)



(D8)

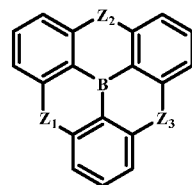
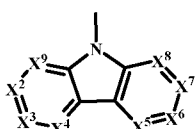
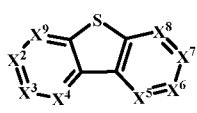
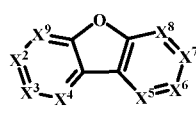
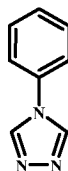
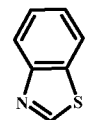
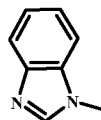
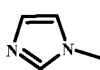
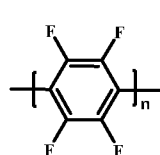


(D9)



(D10)。

在另一实施例中, L1-L6 中至少有一个包含吸电子基。吸电子基可选自 F、氰基或包含有如下基团的结构。



其中, n 选自 1、2 或 3; $X^1 - X^8$ 独立地选自 CR^{12} 或 N , 且 $X^1 - X^8$ 中至少一个选自 N ; $Z_1 - Z_3$ 独立地选自 $C(R^{12})_2$ 、 O 或 S ; 其中, 所述 R^{12} 选自氢键、烷基、烷氧基、氨基、烯、炔、芳烷基、杂烷基、芳基或杂芳基。

需要说明的是, 吸电子基可选自可选自 F 、氟基或上述任一基团。

- 5 在其他实施例中, $L1 - L6$ 中至少有一个包含供电子基, 且 $L1 - L6$ 中至少有一个包含吸电子基。其中, 供电子基如上述所述, 吸电子基也如上述所述。

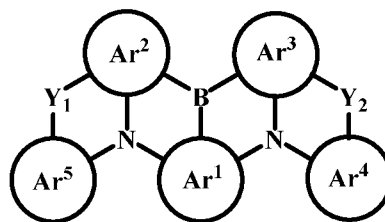
上述含硼有机化合物可以作为有机功能材料用于有机电子器件中, 尤其是 OLED。有机功能材料可分为空穴注入材料(HIM)、空穴传输材料(HTM)、电子传输材料(ETM)、电子注入材料(EIM)、电子阻挡材料(EBM)、空穴阻挡材料(HBM)、发光体(Emitter)、主体材料(Host)以及有机染料。该含硼有机化合物可作为主体材料、电子传输材料或空穴传输材料。进一步地, 该含硼有机化合物可作为磷光主体材料或共主体材料。

当该含硼有机化合物作为磷光主体材料时, 该含硼有机化合物必须有适当的三线态能级。在其中一个实施例中, 含硼有机化合物的 $T_1 \geq 2.2 \text{ eV}$; 其中, T_1 表示该含硼有机化合物的第一三重激发态。进一步地, 较好地 $T_1 \geq 2.4 \text{ eV}$, 更好地 $T_1 \geq 2.6 \text{ eV}$, 更更好地 $T_1 \geq 2.65 \text{ eV}$, 最好地 $T_1 \geq 2.7 \text{ eV}$ 。

需要说明的是, 含硼有机化合物的功能取决于取代型式, 按照通式 (1)~(7) 的有机化合物可以具有各种各样的功能, 包括但不限于空穴传输功能, 电子传输功能, 发光功能, 激子阻挡功能等。特别是通过取代基 $L1 - L6$ 描述了哪些化合物特别适用于哪些功能。取代基 $L1 - L6$ 对通式(1)~(8)单元的电子特性产生影响。

20 在其中一个实施例中, 含硼化合物的环上的氢中至少有一个被氘代。进一步地, 含硼化合物的环上的被氘代的氢占所述含硼化合物的环上的所有氢的 5%-50%, 较好是 10% 的 H 被氘代, 更好是 20% 的 H 被氘代, 更更好是 30% 的 H 被氘代, 最好是 40% 的 H 被氘代。

有机化合物的三线态能级 T_1 取决于该有机化合物中具有最大共轭体系的分结构。一般地, T_1 随共轭体系的增大而递减。在其中一个实施例中, 通式(1)中, 如通式(1a)所示的分结构, 具有最大的共轭体系。



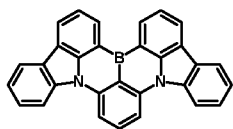
(1a)

30 在其中一个实施例中, 通式(1a)在去除取代基的情况下, 其环原子数不超过 36 个, 较好为不超过 30 个, 更好为不超过 26 个, 最好为不超过 20 个。

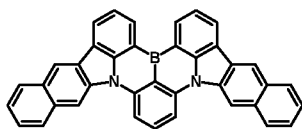
进一步地, 在一实施例中, 具有通式(1a)的含硼有机化合物的 $T_1 \geq 2.3 \text{ eV}$, 较好是 $\geq 2.5 \text{ eV}$, 更好是 $\geq 2.7 \text{ eV}$, 更更好 $\geq 2.75 \text{ eV}$, 最好是 $\geq 2.8 \text{ eV}$ 。

当该含硼有机化合物作为磷光主体材料时, 需要其具有较高的热稳定性。在一实施例中, 该含硼有机化合物的玻璃化温度 $T_g \geq 100^\circ\text{C}$ 。进一步地, $T_g \geq 120^\circ\text{C}$ 。更进一步地, 35 $T_g \geq 140^\circ\text{C}$ 。再进一步地, $T_g \geq 160^\circ\text{C}$ 。更进一步地, $T_g \geq 180^\circ\text{C}$ 。

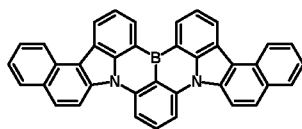
在一实施例中, 该含硼有机化合物具有 TADF 特性, 并作为共主体或辅助主体材料。该含硼有机化合物也可作为发光体。通式(2)~(7)优选的单元的例子是以下的结构。这些结构可以在所有的可能取代的点上被取代。



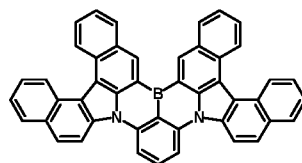
(1)



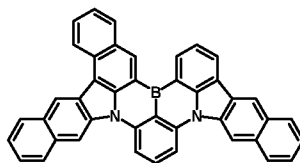
(2)



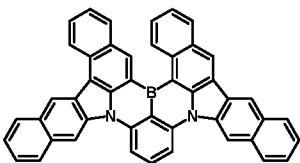
(3)



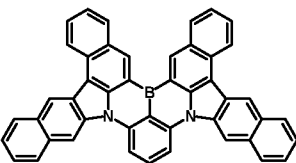
(4)



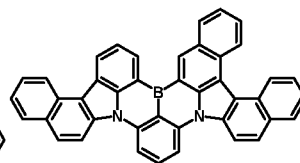
(5)



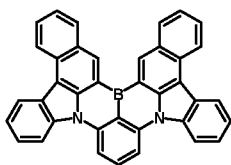
(6)



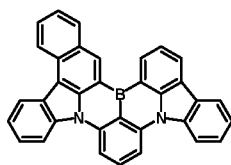
(7)



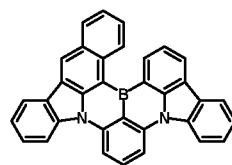
(8)



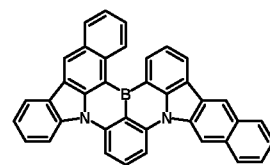
(9)



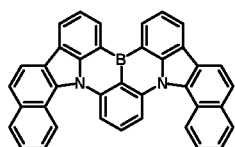
(10)



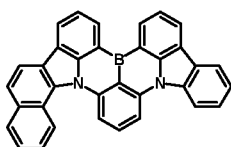
(11)



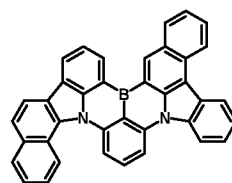
(12)



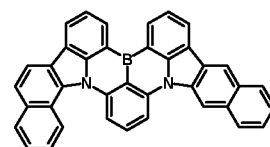
(13)



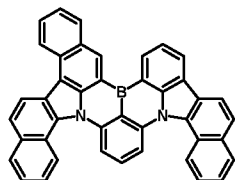
(14)



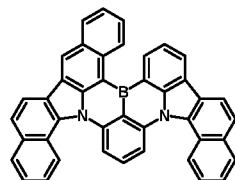
(15)



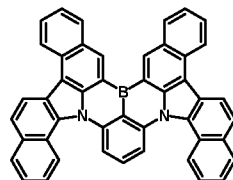
(16)



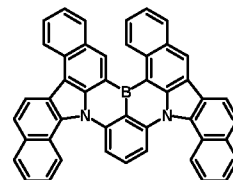
(17)



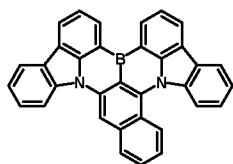
(18)



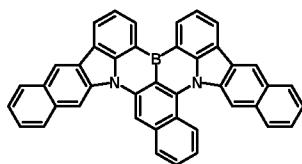
(19)



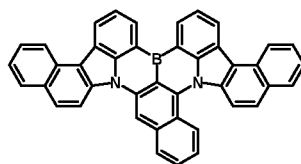
(20)



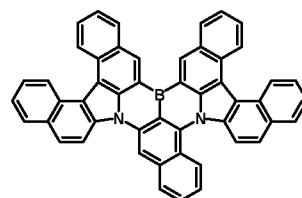
(21)



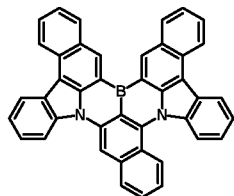
(22)



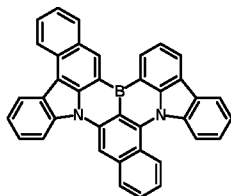
(23)



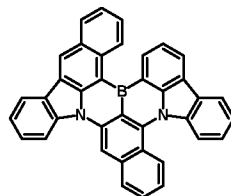
(24)



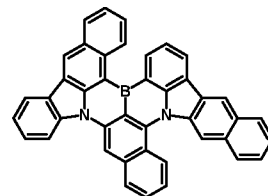
(25)



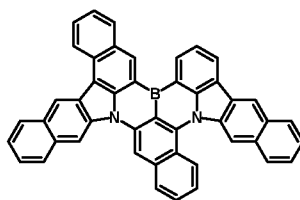
(26)



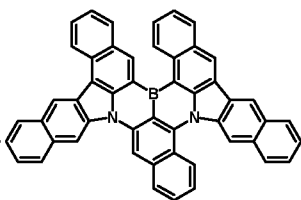
(27)



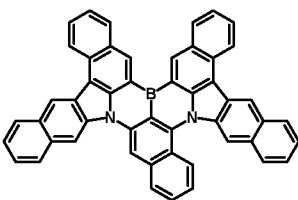
(28)



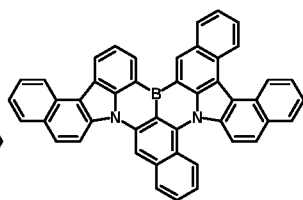
(29)



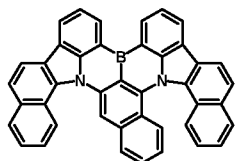
(30)



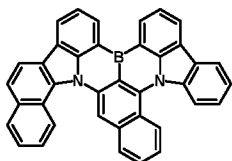
(31)



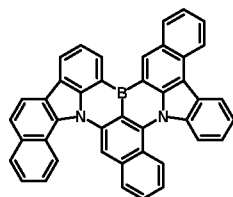
(32)



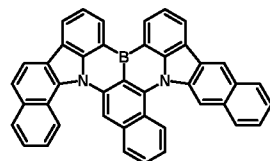
(33)



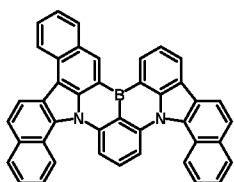
(34)



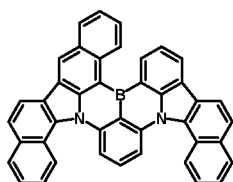
(35)



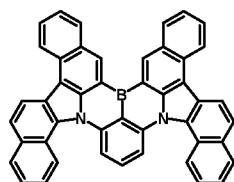
(36)



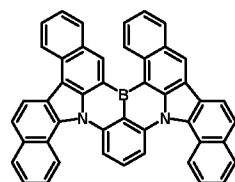
(37)



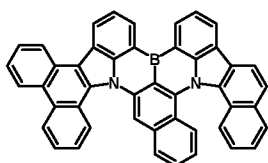
(38)



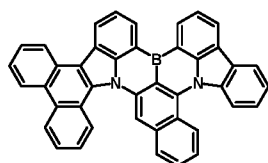
(39)



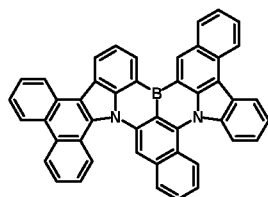
(40)



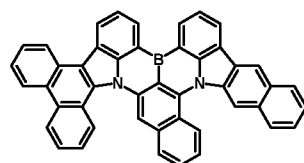
(41)



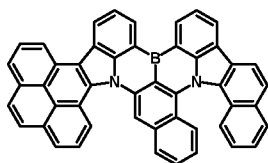
(42)



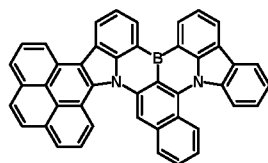
(43)



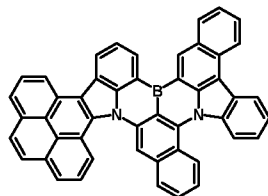
(44)



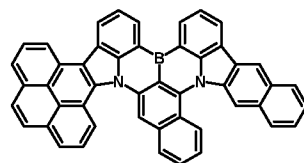
(45)



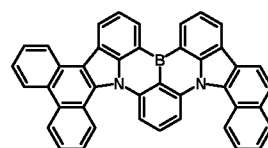
(46)



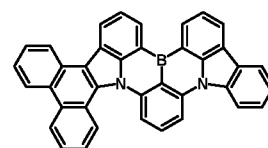
(47)



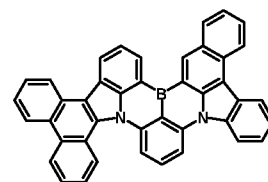
(48)



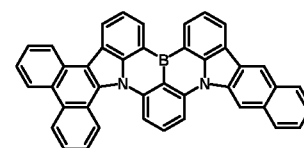
(49)



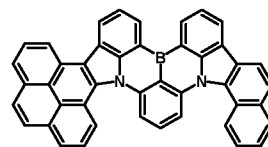
(50)



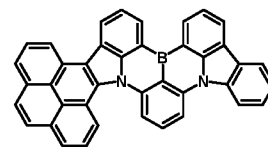
(51)



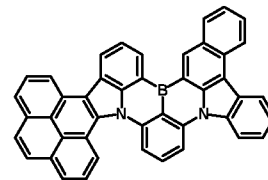
(52)



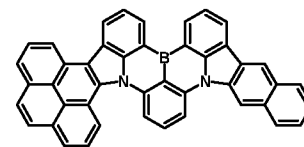
(53)



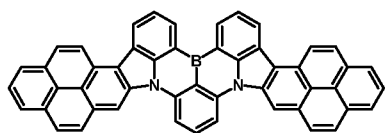
(54)



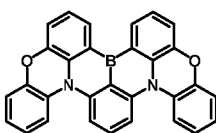
(55)



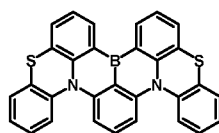
(56)



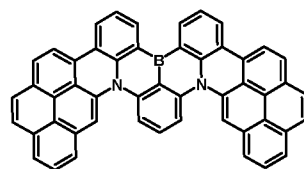
(57)



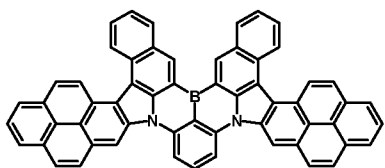
(58)



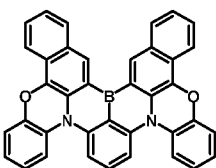
(59)



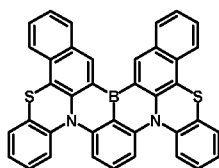
(60)



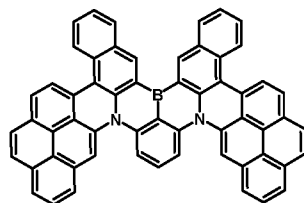
(61)



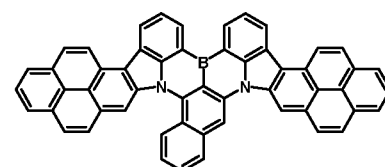
(62)



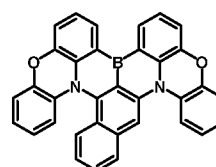
(63)



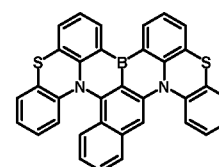
(64)



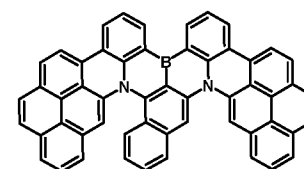
(65)



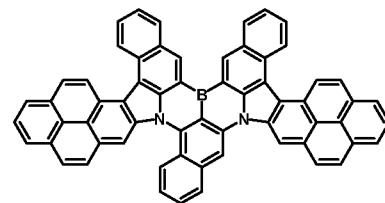
(66)



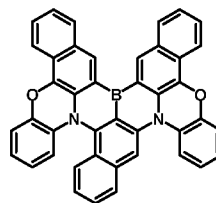
(67)



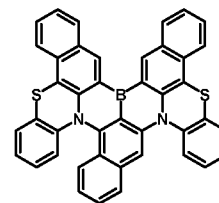
(68)



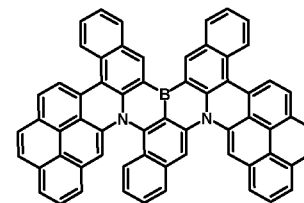
(69)



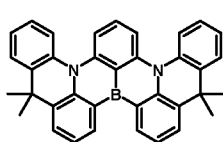
(70)



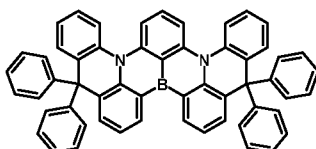
(71)



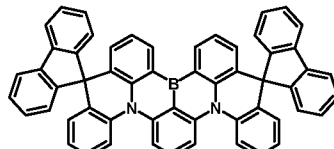
(72)



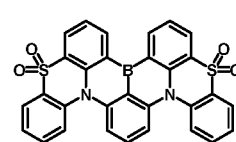
(73)



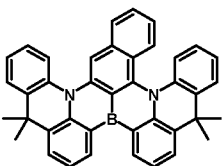
(74)



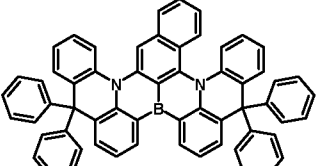
(75)



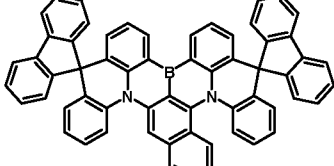
(76)



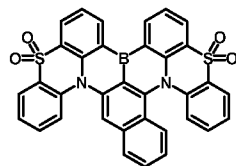
(77)



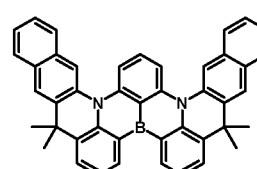
(78)



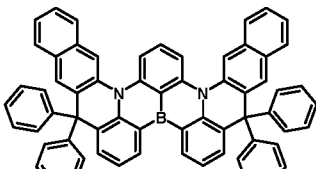
(79)



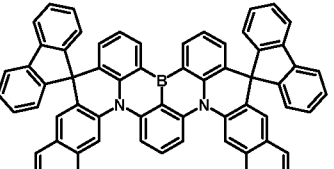
(80)



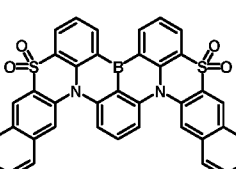
(81)



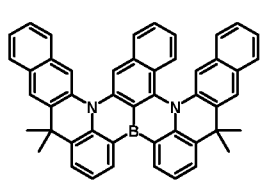
(82)



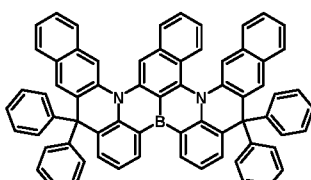
(83)



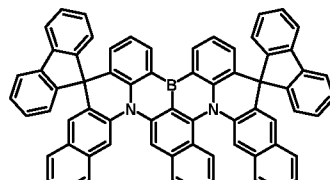
(84)



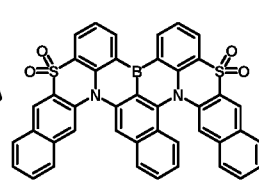
(85)



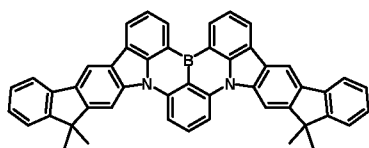
(86)



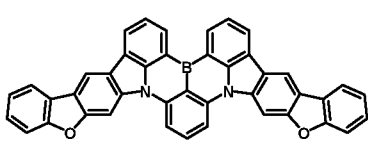
(87)



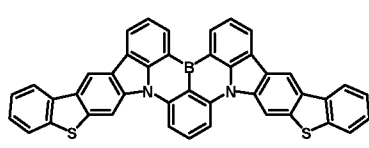
(88)



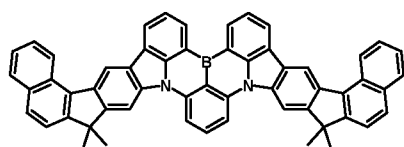
(89)



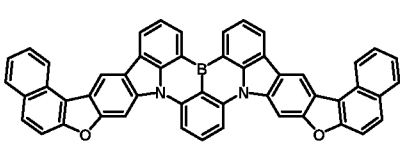
(90)



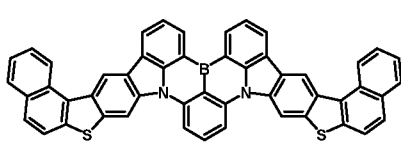
(91)



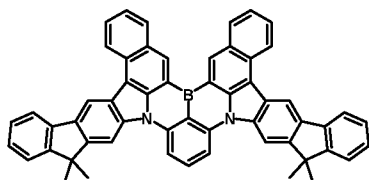
(92)



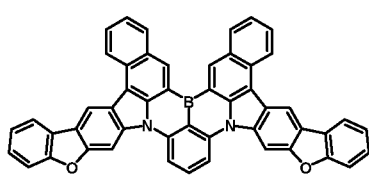
(93)



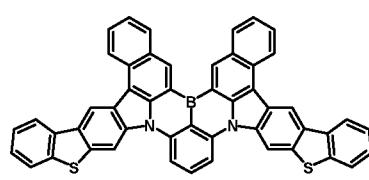
(94)



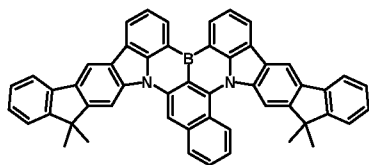
(95)



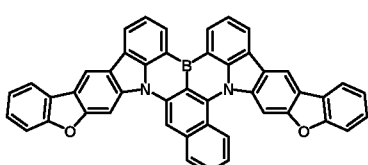
(96)



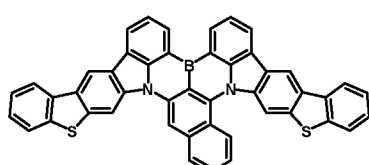
(97)



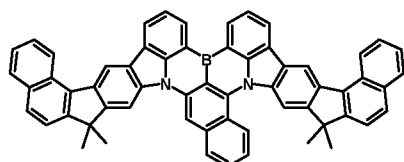
(98)



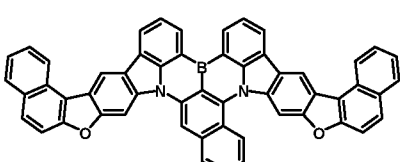
(99)



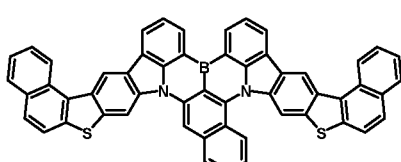
(100)



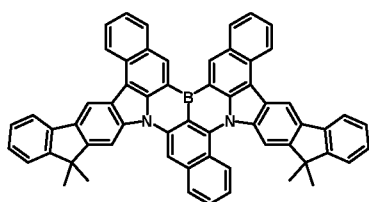
(101)



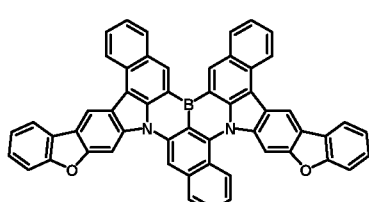
(102)



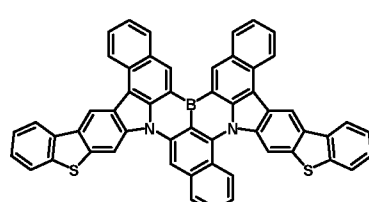
(103)



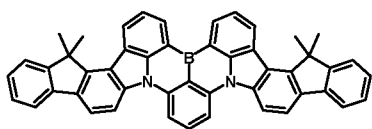
(104)



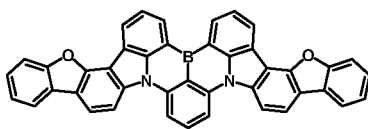
(105)



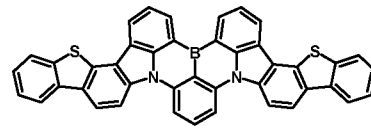
(106)



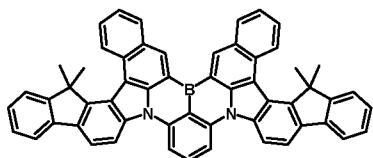
(107)



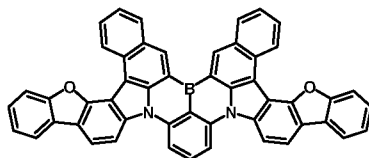
(108)



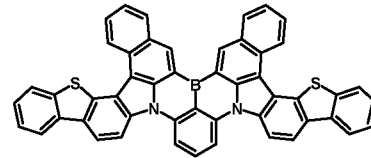
(109)



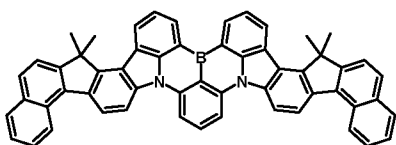
(110)



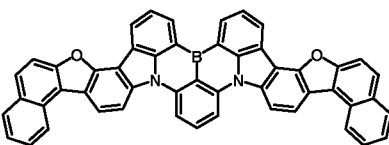
(111)



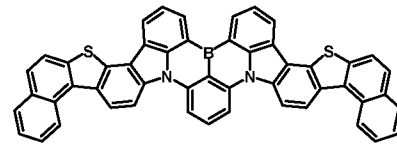
(112)



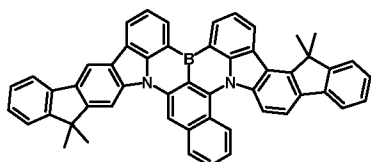
(113)



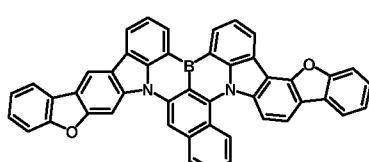
(114)



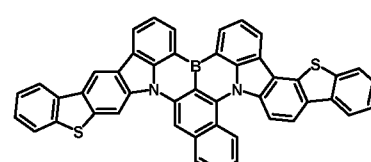
(115)



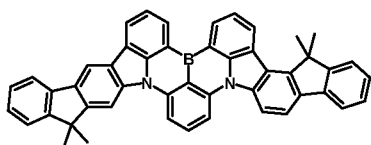
(116)



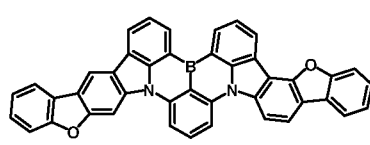
(117)



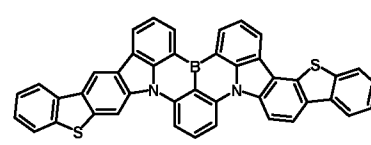
(118)



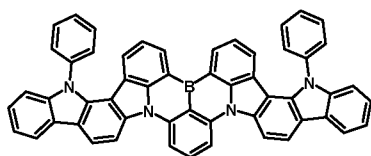
(119)



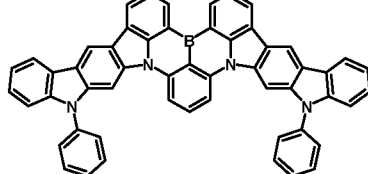
(120)



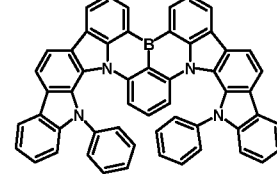
(121)



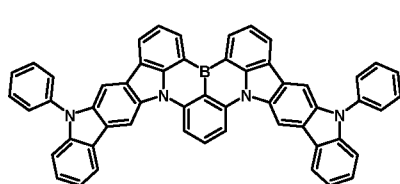
(122)



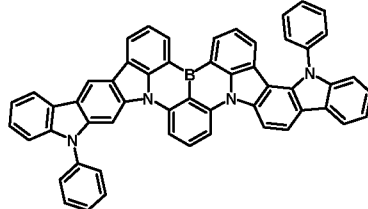
(123)



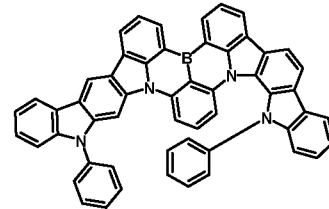
(124)



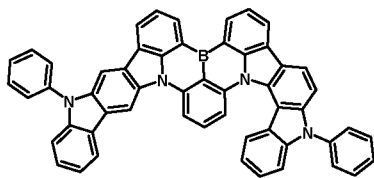
(125)



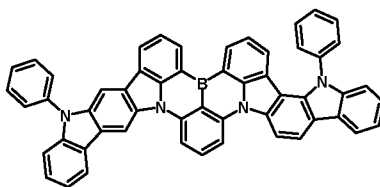
(126)



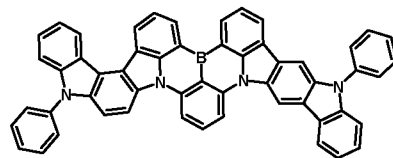
(127)



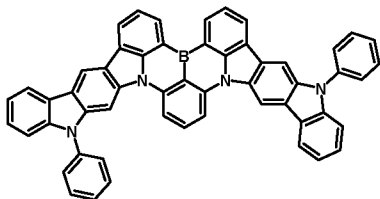
(128)



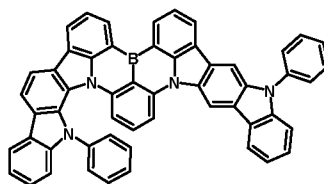
(129)



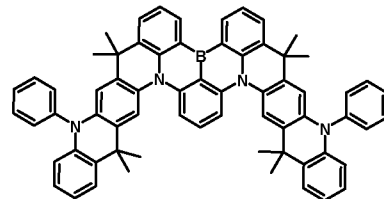
(130)



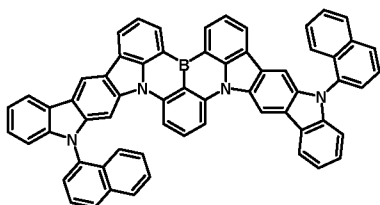
(131)



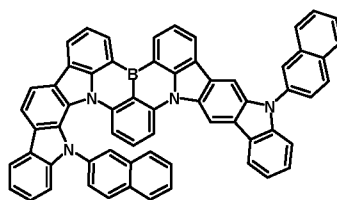
(132)



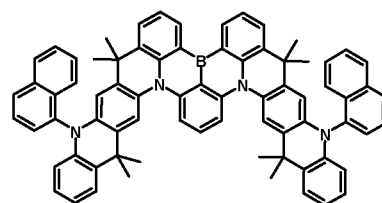
(133)



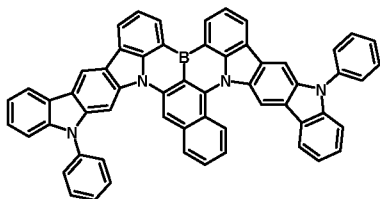
(134)



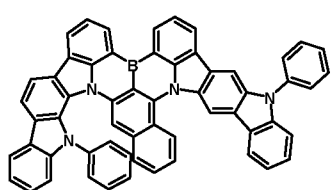
(135)



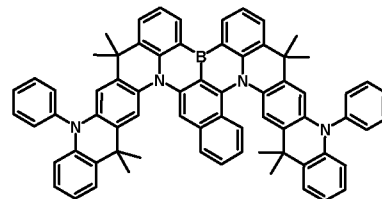
(136)



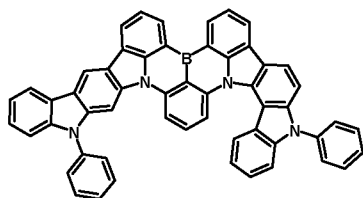
(137)



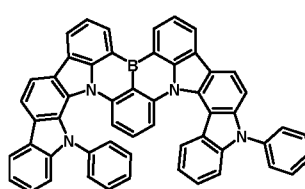
(138)



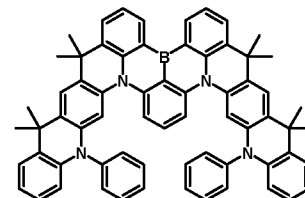
(139)



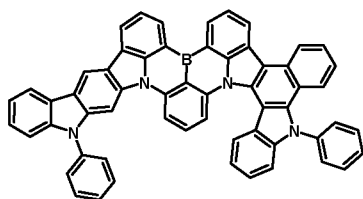
(141)



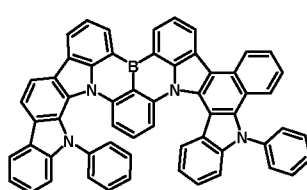
(142)



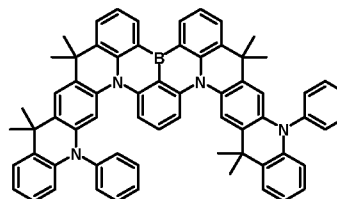
(143)



(144)



(145)



(146)

在其中一个实施例中，含硼有机化合物为小分子材料。从而使得该含硼有机化合物可用于蒸镀型 OLED。其中，在一实施例中，含硼有机化合物的分子量小于等于 1000 克/摩尔。进一步地，含硼有机化合物的分子量小于等于 900 克/摩尔。更进一步地，含硼有机化合物的分子量小于等于 850 克/摩尔。再进一步地，含硼有机化合物的分子量小于等于

800 克/摩尔。再进一步地, 含硼有机化合物的分子量小于等于 700 克/摩尔。

需要说明的是, 本文中所定义的术语“小分子”是指不是聚合物, 低聚物, 树枝状聚合物, 或共混物的分子。特别是, 小分子中没有重复结构。小分子的分子量 ≤ 3000 克/摩尔, 较好是 ≤ 2000 克/摩尔, 最好是 ≤ 1500 克/摩尔。

5 高聚物, 即 Polymer, 包括均聚物(homopolymer), 共聚物(copolymer), 镶嵌共聚物(block copolymer)。另外在本发明中, 高聚物也包括树状物(dendrimer), 有关树状物的合成及应用请参见【Dendrimers and Dendrons, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002, Ed. George R. Newkome, Charles N. Moorefield, Fritz Vogtle.】。

10 共轭高聚物(conjugated polymer)是一高聚物, 它的主链 backbone 主要是由 C 原子的 sp^2 杂化轨道构成, 著名的例子有: 聚乙炔 polyacetylene 和 poly(phenylene vinylene), 其主链上的 C 原子的也可以被其他非 C 原子取代, 而且当主链上的 sp^2 杂化被一些自然的缺陷打断时, 仍然被认为是共轭高聚物。另外在本发明中共轭高聚物也包括主链上包含有芳基胺(aryl amine)、芳基磷化氢(aryl phosphine)及其他杂环芳烃(heteroaromatics)、有机金属络合物(organometallic complexes)等。

15 在一实施例中, 含硼有机化合物的分子量大于等于 700 克/摩尔。从而使得该含硼有机化合物可用于印刷型 OLED。进一步地, 含硼有机化合物的分子量大于等于 800 克/摩尔。更进一步地, 含硼有机化合物的分子量大于等于 900 克/摩尔。再进一步地, 含硼有机化合物的分子量大于等于 1000 克/摩尔。再进一步地, 含硼有机化合物的分子量大于等于 1100 克/摩尔。

20 在一实施例中, 该含硼有机化合物在 25°C 下在甲苯中的溶解度大于等于 10mg/ml。进一步地, 该含硼有机混合物在 25°C 下在甲苯中的溶解度大于等于 15mg/ml。更进一步地, 该含硼有机混合物在 25°C 下在甲苯中的溶解度大于等于 20mg/ml。

上述含硼有机化合物可以在有机功能材料中的应用。上述含硼有机化合物也可以在油墨中的应用。上述含硼有机化合物还可以在有机电子器件中的应用。

25 一实施例的聚合物, 其中至少一个重复单元包括上述含硼有机化合物。聚合物可以为共轭高聚物或非共轭高聚物。当聚合物为非共轭高聚物时, 上述含硼有机化合物在高聚物的侧链上。

上述聚合物在有机功能材料中的应用。上述聚合物也可以在油墨中的应用。上述聚合物还可以在有机电子器件中的应用。

30 一实施例的有机混合物包括至少一种有机功能材料以及上述含硼有机化合物。在其中一个实施例中, 有机功能材料选自空穴注入材料、空穴传输材料、空穴阻挡材料、电子注入材料、电子传输材料、电子阻挡材料、有机主体材料或发光材料。例如在 WO2010135519A1、US20090134784A1 和 WO 2011110277A1 中对各种有机功能材料有详细的描述, 特此将此三篇专利文件中的全部内容并入本文作为参考。有机功能材料可以是小分子和高聚物材料。

35 在其中一个实施例中, 发光材料选自荧光发光体、磷光发光体、有机热激发延迟荧光材料或发光量子点材料。

在其一个实施例中, 有机功能材料选自磷光发光体, 含硼有机化合物作为主体材料; 有机功能材料的重量百分比大于 0 小于等于 30%。进一步地, 有机功能材料的重量百分比大于 0 小于等于 25%。更进一步地, 有机功能材料的重量百分比大于 0 小于等于 20%。

40 在其中一个实施例中, 有机功能材料选自有机主体材料。含硼有机化合物作为发光材料。含硼有机化合物的重量百分比大于 0 小于等于 30%。进一步地, 含硼有机化合物的重量百分比大于 0 小于等于 25%。更进一步地, 含硼有机化合物的重量百分比大于 0 小于等于 20%。更进一步地, 含硼有机化合物的重量百分比大于 0 小于等于 15%。

45 在其中一个实施例中, 有机功能材料选自磷光发光体和有机主体材料, 含硼有机化合物

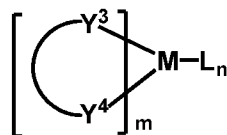
物为辅助发光材料或辅助主体材料；含硼有机化合物与磷光发光体的重量比为 (1:2) - (2:1)。进一步地，含硼有机化合物的第一三重激发态可以高于磷光发光体的第一三重激发态。

在其中一个实施例中，有机功能材料选自 TADF 材料。

5 下面对单重态发光体,三重态发光体以及 TADF 材料作进一步较详细的描述(但不限于此)。

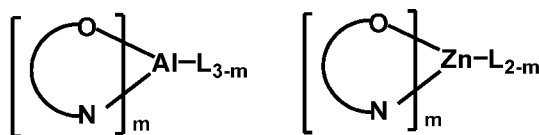
1、三重态发光体(Triplet Emitter)

三重态主体材料的例子并不受特别的限制,任何金属络合物或有机化合物都可能被用作主体,只要其三重态能量比发光体,特别是三重态发光体或磷光发光体更高。可用作三重态主体(Host)的金属络合物的例子包括(但不限于)如下的一般结构:



M 为金属; (Y^3-Y^4) 是一两齿配体, Y^3 和 Y^4 独立地选自 C、N、O、P 或 S; L 为辅助配体; m 为整数, 其值从 1 到此金属的最大配位数; m+n 为该金属的最大配位数。

在一个实施例中，可用作三重态主体的金属络合物有如下形式：

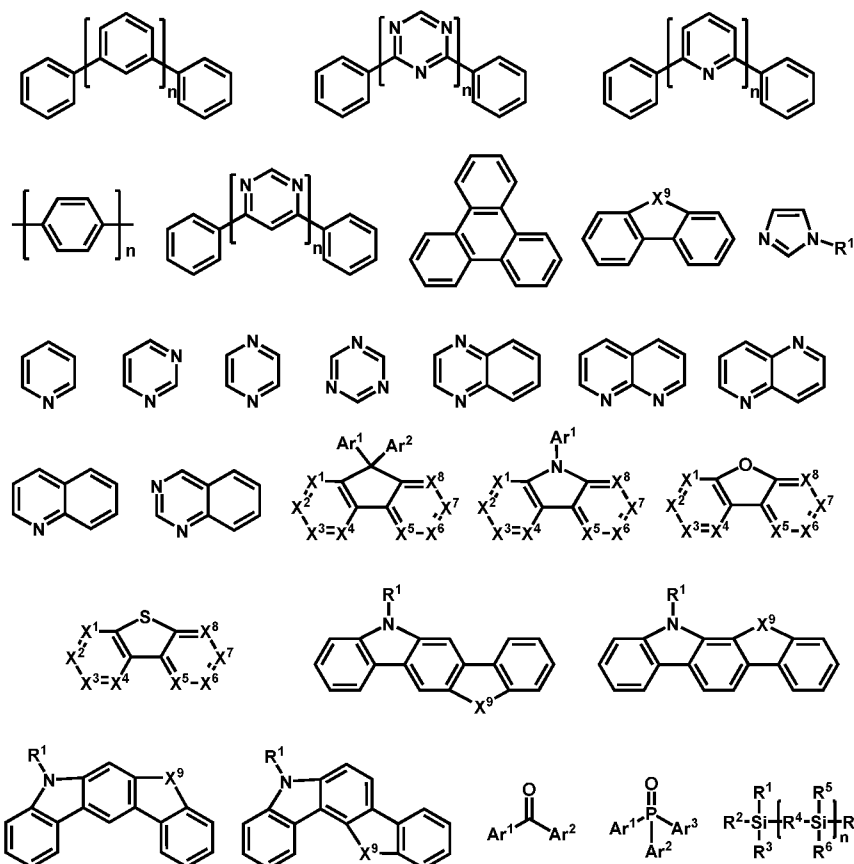


其中, (O-N) 为两齿配体; 金属与 O 和 N 原子配位。

在一实施例中，M可选自 Ir 或 Pt。

可作为三重态主体的有机化合物的例子选自包含有环芳香烃基的化合物，例如苯、联苯、三苯基、苯并、茛；包含有芳香杂环基的化合物，如二苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并硒吩、呋喃、噻吩、苯并呋喃、苯并噻吩、苯并硒吩、吡啶、喹啉、吡啶、吡咯二吡啶、吡唑、咪唑、三唑类、恶唑、噻唑、恶二唑、恶三唑、二恶唑、噻二唑、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪类、恶嗪、恶噻嗪、恶二嗪、喹啉、苯并咪唑、吡唑、恶唑、二苯并恶唑、苯并恶唑、苯并噻唑、喹啉、异喹啉、邻二氮杂萘、喹啉、喹喔啉、萘、酞、蝶啶、氧杂蒽、吲哚、吩嗪、吩噻嗪、吩恶嗪、苯并呋喃吡啶、呋喃并吡啶、苯并噻吩吡啶、噻吩吡啶、苯并硒吩吡啶和硒吩苯并二吡啶或包含有 2 至 10 环结构的基团。其中，基团可以是相同或不同类型的环芳香烃基团或芳香杂环基团，并彼此直接或通过至少一个以下的基团连结在一起，如氧原子、氮原子、硫原子、硅原子、磷原子、硼原子、链结构单元和脂肪环基团。其中，每个 Ar 可以进一步被取代，取代基可选为氢、烷基、烷氧基、氨基、烯、炔、芳烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。

在一个优选的实施方案中,三重态主体材料可选于包含至少一个以下基团的化合物:

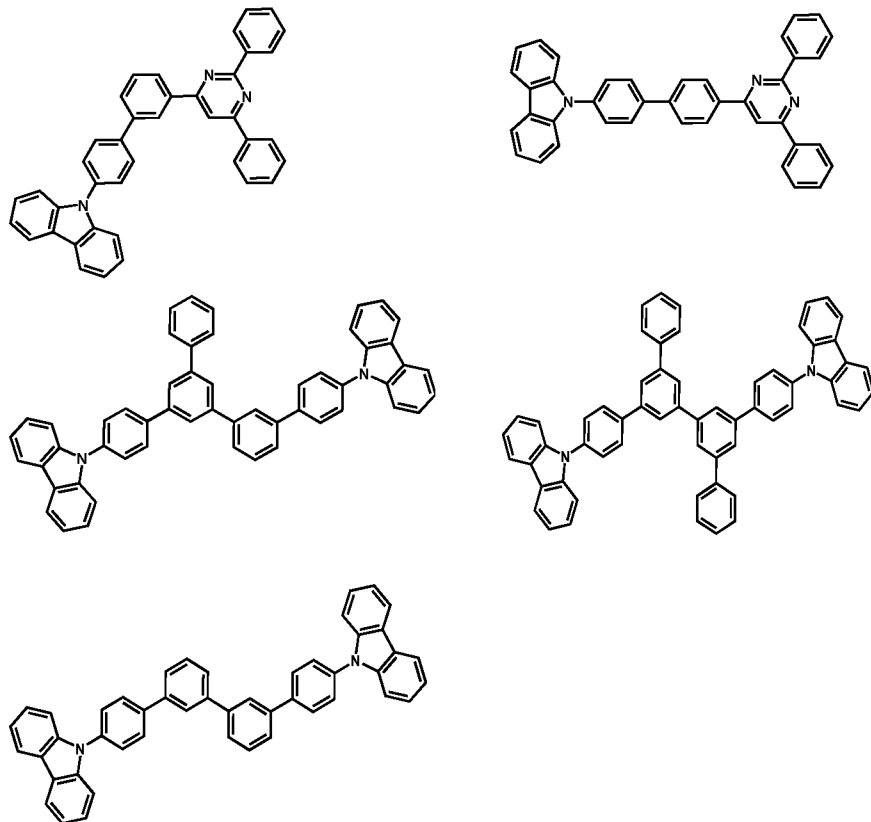


其中, $R^1 - R^7$ 独立地选自氢、烷基、烷氧基、氨基、烯、炔、芳烷基、杂烷基、芳基或杂芳基; 当它们是芳基或杂芳基时, 它们与上述的 Ar^1 和 Ar^2 意义相同; n 选自 0-20 中

5

整数; $X^1 - X^8$ 独立地选自 CH 或 N; X^9 选自 CR^1R^2 或 NR^1 。

在下面的表中列出合适的三重态主体材料的例子。



2、磷光发光材料

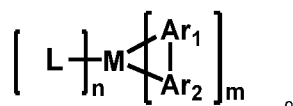
磷光发光材料也称三重态发光体。三重态发光体是金属络合物，其通式为 $M(L)_n$ ；其中，M 是金属原子；L 为有机配体，其每次出现时可以是相同或不同，它通过一个或多个位置键接或配位连接到金属原子 M 上。n 为大于 1 的整数。优选地，n 选自 1, 2, 3, 4, 5 或 6。在一实施例中，这些金属络合物通过一个或多个位置联接到一个聚合物上，最好是通过有机配体。

在一实施例中，金属原子 M 选自过渡金属元素、铜系元素或铱系元素。进一步地，金属原子 M 选自 Ir, Pt, Pd, Au, Rh, Ru, Os, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Re, Cu 或 Ag。更进一步地，金属原子 M 选自 Os, Ir, Ru, Rh, Re, Pd 或 Pt。

在一实施例中，三重态发光体包含有螯合配体，即配体，通过至少两个结合点与金属配位，特别优选考虑的是三重态发光体包含有两个或三个相同或不同的双齿或多齿配体。螯合配体有利于提高金属络合物的稳定性。

有机配体可选自苯基吡啶衍生物，7,8-苯并喹啉衍生物，2-(2-噻吩基)吡啶衍生物，2-(1-萘基)吡啶衍生物，或 2 苯基喹啉衍生物。所有这些有机配体都可能被取代，例如被含氟或三氟甲基取代。辅助配体可选自乙酸丙酮或苦味酸。

在一实施例中，用作三重态发光体的金属络合物的通式如下：



其中，M 是金属，M 选自过渡金属元素或铜系元素或铱系元素；

Ar_1 为环状基团，其每次出现时可以是相同或不同，且 Ar_1 至少包含有一个施主原子，即有一孤对电子的原子，如氮或磷，通过它环状基团与金属配位连接； Ar_2 为环状基团，其每次出现时可以是相同或不同， Ar_2 至少包含有一个 C 原子，通过它环状基团与金属连接； Ar_1 和 Ar_2 由共价键联接在一起，可各自携带一个或多个取代基团，它们也可再通过取代基团联接在一起；L 每次出现时可以是相同或不同，L 为辅助配体，优选于双齿螯合配体，最好是单阴离子双齿螯合配体；m 选自 1, 2 或 3，优选地是 2 或 3，特别优选地是 3；n 选自 0, 1, 或 2，优选地是 0 或 1，特别优选地是 0。

一些三重态发光体的材料极其应用的例子可在下述专利文件和文献中找到：WO 200070655, WO 200141512, WO 200202714, WO 200215645, EP 1191613, EP 1191612, EP 1191614, WO 2005033244, WO 2005019373, US 2005/0258742, WO 2009146770, WO 2010015307, WO 2010031485, WO 2010054731, WO 2010054728, WO 2010086089, WO 2010099852, WO 2010102709, US 20070087219 A1, US 20090061681 A1, US 20010053462 A1, Baldo, Thompson et al. Nature 403, (2000), 750-753, US 20090061681 A1, US 20090061681 A1, Adachi et al. Appl. Phys. Lett. 78 (2001), 1622-1624, J. Kido et al. Appl. Phys. Lett. 65 (1994), 2124, Kido et al. Chem. Lett. 657, 1990, US 2007/0252517 A1, Johnson et al., JACS 105, 1983, 1795, Wrighton, JACS 96, 1974, 998, Ma et al., Synth. Metals 94, 1998, 245, US 6824895, US 7029766, US 6835469, US 6830828, US 20010053462 A1, WO 2007095118 A1, US 2012004407A1, WO 2012007088A1, WO2012007087A1, WO 2012007086A1, US 2008027220A1, WO 2011157339A1, CN 102282150A, WO 2009118087A1。特此将上述列出的专利文件和文献中的全部内容并入本文作为参考。

3、热激活延迟荧光发光材料 (TADF)：

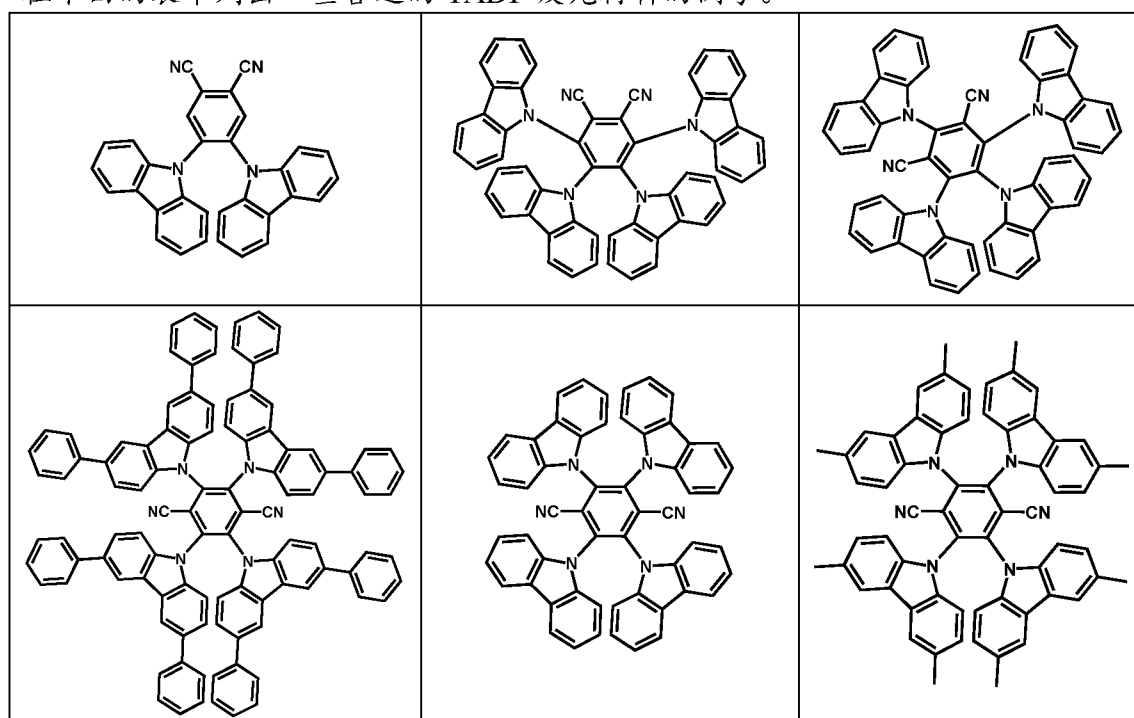
传统有机荧光材料只能利用电激发形成的 25% 单线态激子发光，器件的内量子效率较低（最高为 25%）。尽管磷光材料由于重原子中心强的自旋-轨道耦合增强了系间穿越，

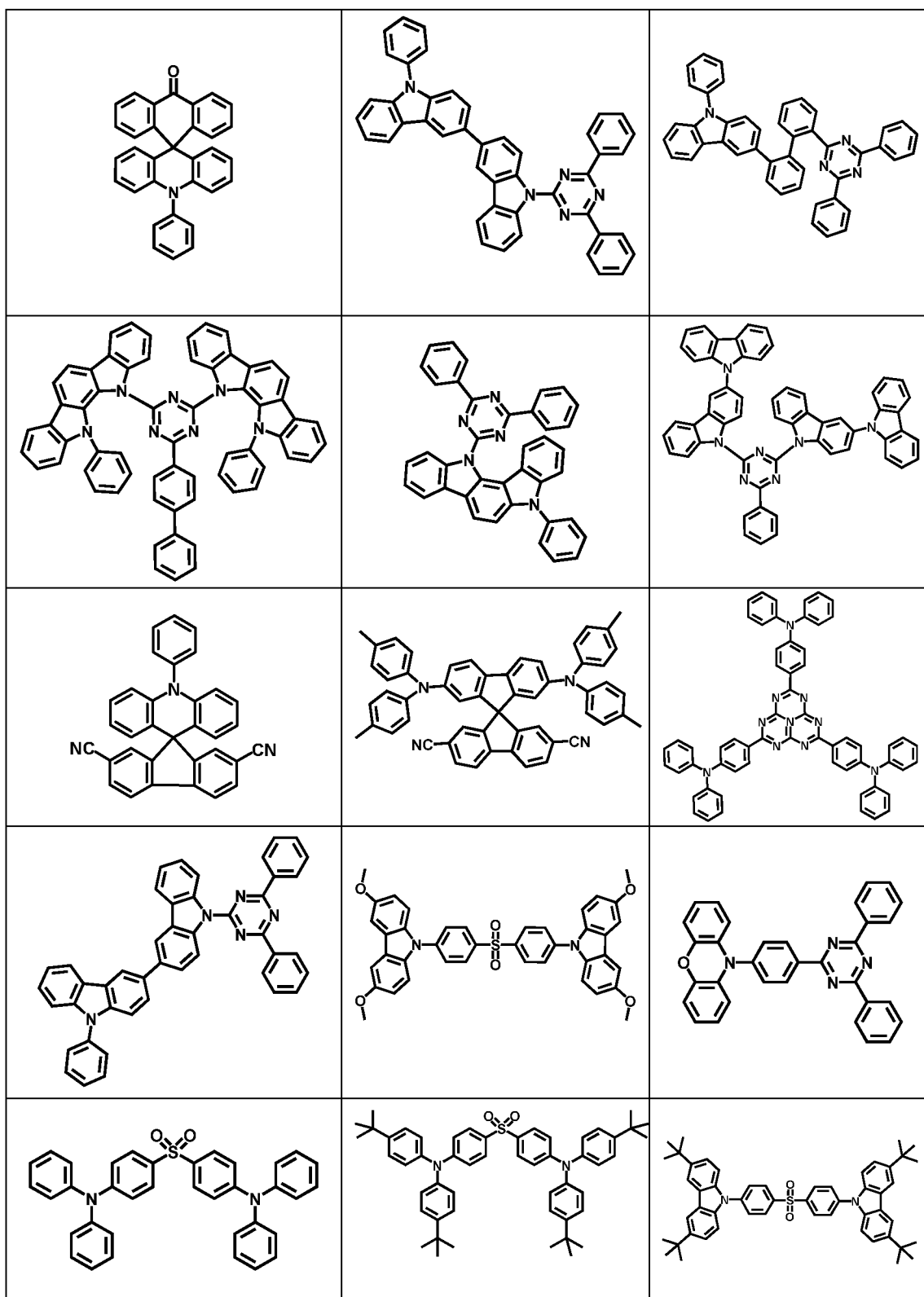
可以有效利用电激发形成的单线态激子和三线态激子发光，使器件的内量子效率达到100%。但磷光材料昂贵，材料稳定性差，器件效率滚降严重等问题限制了其在 OLED 中的应用。热激活延迟荧光发光材料是继有机荧光材料和有机磷光材料之后发展的第三代有机发光材料。该类材料一般具有小的单线态-三线态能级差 (ΔE_{st})，三线态激子可以通过反系间穿越转变成单线态激子发光。这可以充分利用电激发下形成的单线态激子和三线态激子。器件内量子效率可达到 100%。

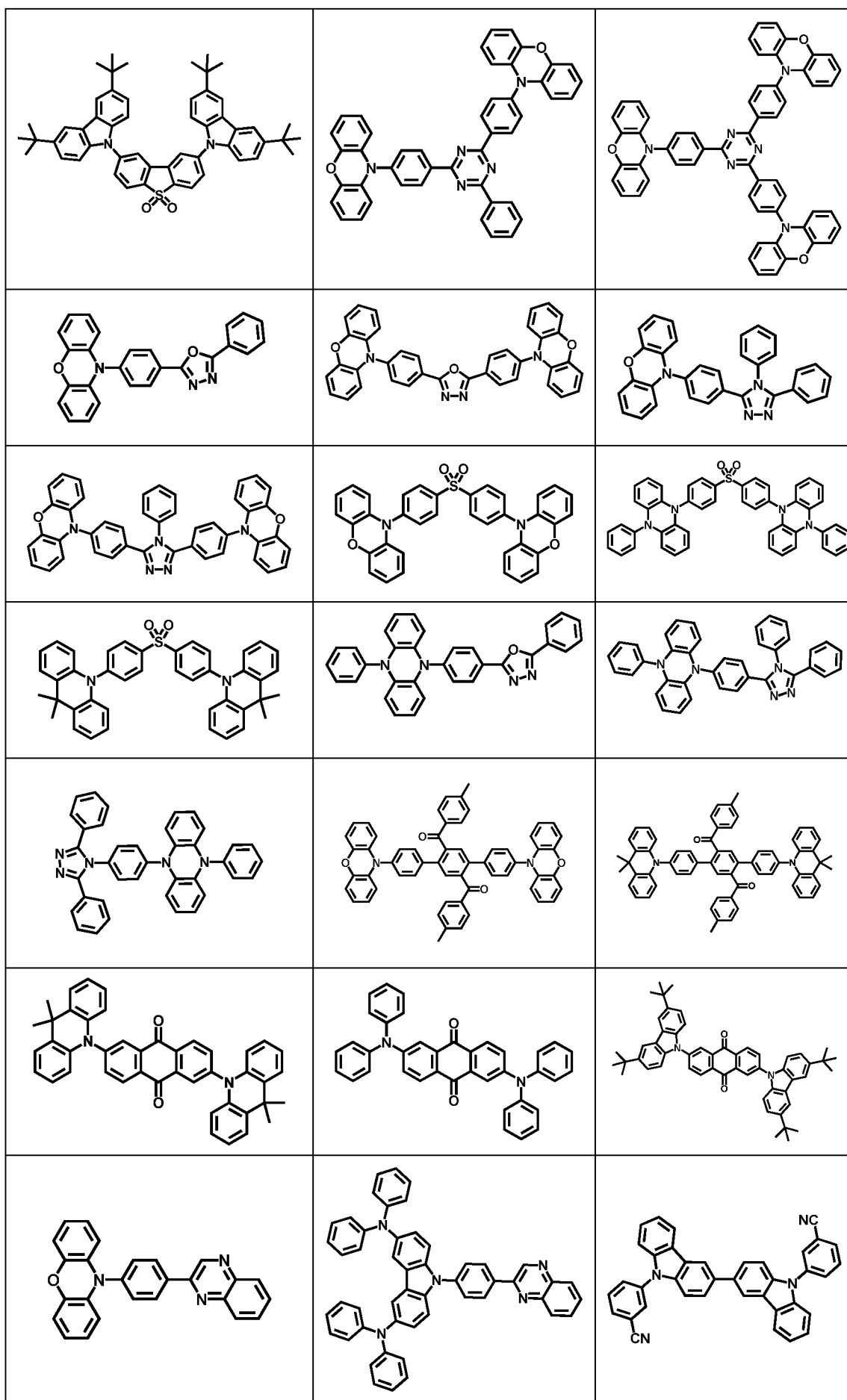
TADF 材料需要具有较小的单线态-三线态能级差，一般是 $\Delta E_{st} < 0.3 \text{ eV}$ ，较好是 $\Delta E_{st} < 0.2 \text{ eV}$ ，更好是 $\Delta E_{st} < 0.1 \text{ eV}$ ，最好是 $\Delta E_{st} < 0.05 \text{ eV}$ 。在一实施例中，TADF 有较好的荧光量子效率。一些 TADF 发光的材料可在下述专利文件中找到：CN103483332(A)，

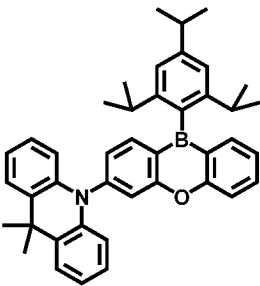
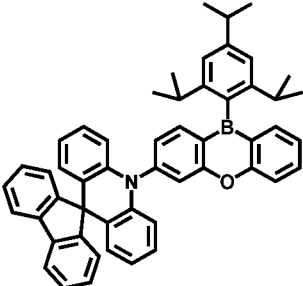
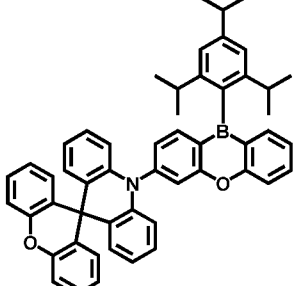
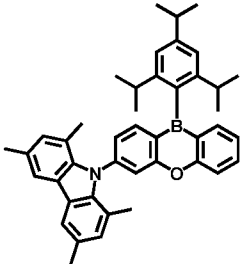
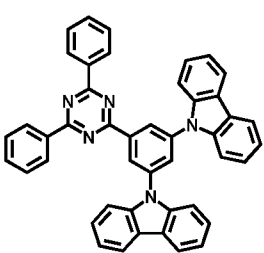
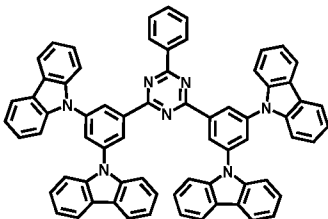
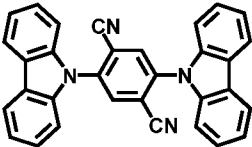
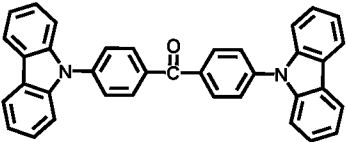
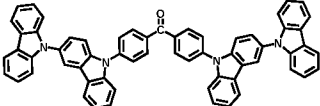
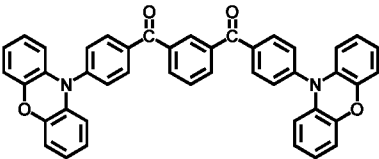
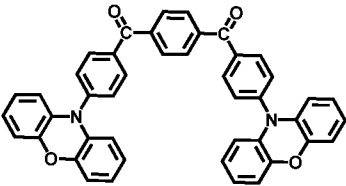
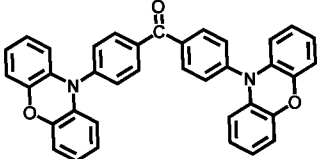
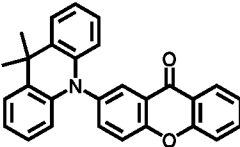
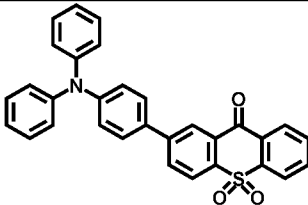
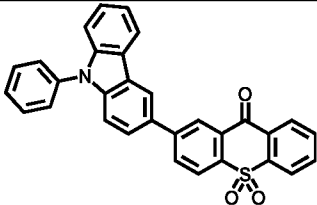
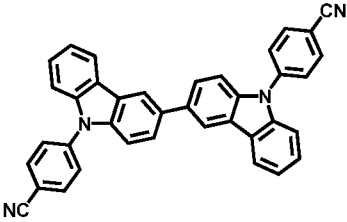
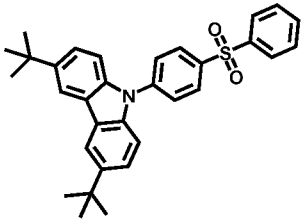
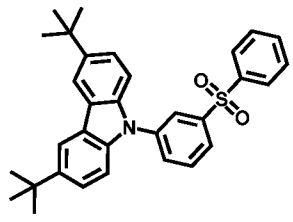
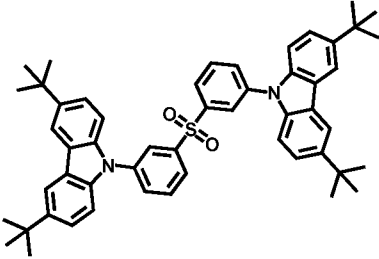
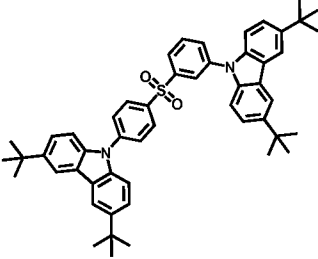
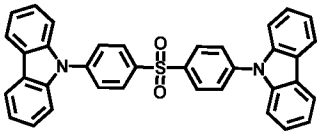
TW201309696(A)，TW201309778(A)，TW201343874(A)，TW201350558(A)，US20120217869(A1)，WO2013133359(A1)，WO2013154064(A1)，Adachi, et.al. Adv. Mater., 21, 2009, 4802, Adachi, et.al. Appl. Phys. Lett., 98, 2011, 083302, Adachi, et.al. Appl. Phys. Lett., 101, 2012, 093306, Adachi, et.al. Chem. Commun., 48, 2012, 11392, Adachi, et.al. Nature Photonics, 6, 2012, 253, Adachi, et.al. Nature, 492, 2012, 234, Adachi, et.al. J. Am. Chem. Soc., 134, 2012, 14706, Adachi, et.al. Angew. Chem. Int. Ed, 51, 2012, 11311, Adachi, et.al. Chem. Commun., 48, 2012, 9580, Adachi, et.al. Chem. Commun., 48, 2013, 10385, Adachi, et.al. Adv. Mater., 25, 2013, 3319, Adachi, et.al. Adv. Mater., 25, 2013, 3707, Adachi, et.al. Chem. Mater., 25, 2013, 3038, Adachi, et.al. Chem. Mater., 25, 2013, 3766, Adachi, et.al. J. Mater. Chem. C., 1, 2013, 4599, Adachi, et.al. J. Phys. Chem. A., 117, 2013, 5607，特此将上述列出的专利或文章文件中的全部内容并入本文作为参考。

在下面的表中列出一些合适的 TADF 发光材料的例子。







上述有机混合物在油墨中的应用。

上述有机混合物在有机电子器件中的应用。从而使得该有机电子器件的发光效率和寿命都更高。

一实施例的有机混合物包括至少一种有机功能材料以及上述聚合物。关于该有机功能材料的性能和选择等如上一实施例所述，在此不再赘述。

一实施例的油墨，包括有机溶剂和上述含硼有机化合物。油墨即为组合物。从而该组合物用于印刷工艺时，油墨的粘度，表面张力是重要的参数。合适的油墨的表面张力参数适合于特定的基板和特定的印刷方法。

在一实施例中油墨在工作温度或在 25°C 下的表面张力约在 19 dyne/cm 到 50 dyne/cm 范围内；更好是在 22 dyne/cm 到 35 dyne/cm 范围内；最好是在 25 dyne/cm 到 33 dyne/cm 范围内。

在一实施例中，油墨在工作温度或 25°C 下的粘度约在 1 cps 到 100 cps 范围内；较好是在 1 cps 到 50 cps 范围内；更好是在 1.5 cps 到 20 cps 范围内；最好是在 4.0 cps 到 20 cps 范围内。从而使得该组合物更便于喷墨印刷。

粘度可以通过不同的方法调节，如通过合适的溶剂选取和油墨中功能材料的浓度。包含有金属有机配合物或高聚物的油墨可方便人们将印刷油墨按照所用的印刷方法在适当的范围调节。一般地，组合物中包含的有机功能材料的重量比为 0.3%~30wt%，较好的为 0.5%~20wt%，更好的为 0.5%~15wt%，更更好的为 0.5%~10wt%，最好的为 1%~5wt%。

在一实施例中，有机溶剂包括第一溶剂，该第一溶剂选自基于芳族和/或杂芳族的溶剂。进一步地，该第一溶剂可以为脂肪族链/环取代的芳族溶剂、或芳族酮溶剂，或芳族醚溶剂。

第一溶剂的例子有，但不限于：基于芳族或杂芳族的溶剂：对二异丙基苯、戊苯、四氢萘、环己基苯、氯萘、1,4-二甲基萘、3-异丙基联苯、对甲基异丙苯、二戊苯、三戊苯、戊基甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、邻二乙苯、间二乙苯、对二乙苯、1,2,3,4-四甲苯、1,2,3,5-四甲苯、1,2,4,5-四甲苯、丁苯、十二烷基苯、二己基苯、二丁基苯、对二异丙基苯、1-甲氧基萘、环己基苯、二甲基萘、3-异丙基联苯、对甲基异丙苯、1-甲基萘、1,2,4-三氯苯、1,3-二丙氧基苯、4,4-二氟二苯甲烷、1,2-二甲氧基-4-(1-丙烯基)苯、二苯甲烷、2-苯基吡啶、3-苯基吡啶、N-甲基二苯胺、4-异丙基联苯、 α, α -二氯二苯甲烷、4-(3-苯基丙基)吡啶、苯甲酸苄酯、1,1-双(3,4-二甲基苯基)乙烷、2-异丙基萘、二苄醚等；基于酮的溶剂：1-四氢萘酮，2-四氢萘酮，2-(苯基环氧)四氢萘酮，6-(甲氧基)四氢萘酮，苯乙酮、苯丙酮、二苯甲酮、及它们的衍生物，如 4-甲基苯乙酮、3-甲基苯乙酮、2-甲基苯乙酮、4-甲基苯丙酮、3-甲基苯丙酮、2-甲基苯丙酮，异佛尔酮、2,6,8-三甲基-4-壬酮、葑酮、2-壬酮、3-壬酮、5-壬酮、2-癸酮、2,5-己二酮、佛尔酮、二正戊基酮；芳族醚溶剂：3-苯氧基甲苯、丁氧基苯、苄基丁基苯、对茴香醛二甲基乙缩醛、四氢-2-苯氧基-2H-吡喃、1,2-二甲氧基-4-(1-丙烯基)苯、1,4-苯并二噁烷、1,3-二丙基苯、2,5-二甲氧基甲苯、4-乙基苯乙醚、1,2,4-三甲氧基苯、4-(1-丙烯基)-1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、缩水甘油基苯基醚、二苄基醚、4-叔丁基茴香醚、反式-对丙烯基茴香醚、1,2-二甲氧基苯、1-甲氧基萘、二苯醚、2-苯氧基甲醚、2-苯氧基四氢呋喃、乙基-2-萘基醚、戊基-2-萘基醚、二辛醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇丁基甲醚、二乙二醇二丁醚、三乙二醇二甲醚、三乙二醇乙基甲醚、三乙二醇丁基甲醚、三丙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚；酯溶剂：辛酸烷酯、癸二酸烷酯、硬脂酸烷酯、苯甲酸烷酯、苯乙酸烷酯、肉桂酸烷酯、草酸烷酯、马来酸烷酯、烷内酯、油酸烷酯等。

进一步地，该第一溶剂还可以选自脂肪族酮，例如，2-壬酮、3-壬酮、5-壬酮、2-癸酮、2,5-己二酮、2,6,8-三甲基-4-壬酮、佛尔酮、二正戊基酮等；或脂肪族醚，例如，戊醚、己醚、二辛醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇丁基甲醚、二乙二醇二丁醚、

三乙二醇二甲醚、三乙二醇乙基甲醚、三乙二醇丁基甲醚、三丙二醇二甲醚以及四乙二醇二甲醚中的一种或多种。

在一实施例中，该有机溶剂还包括第二溶剂，该第二溶剂选自甲醇、乙醇、2-甲氧基乙醇、二氯甲烷、三氯甲烷、氯苯、邻二氯苯、四氢呋喃、苯甲醚、吗啉、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、1,4 二氧杂环己烷、丙酮、甲基乙基酮、1,2 二氯乙烷、3-苯氧基甲苯、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、醋酸乙酯、醋酸丁酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、四氢萘、萘烷以及茚中的一种或多种。

在一实施例中，该油墨可以是溶液或悬浮液。这根据含硼有机化合物和有机溶剂之间的相容性来确定。

在一实施例中，该组合物中含硼有机化合物的重量百分比为 0.01 至 20wt%，较好的是 0.1 至 15wt%，更好的是 0.2 至 10wt%，最好的是 0.25 至 5wt% 的有机化合物。

一实施例中，上述组合物在制备有机电子器件中的应用。尤其地，其作为涂料或印刷油墨在制备有机电子器件时的用途，特别优选的是通过打印或涂布的制备方法。

其中，适合的打印或涂布技术包括(但不限于)喷墨打印，喷印(Nozzle Printing)，活版印刷，丝网印刷，浸涂，旋转涂布，刮刀涂布，辊筒印花，扭转辊印刷，平版印刷，柔版印刷，轮转印刷，喷涂，刷涂或移印或狭缝型挤压式涂布等。优选的是凹版印刷，喷印及喷墨印刷。该组合物还可以包括组份例，盖组份例选自表面活性化合物、润滑剂、润湿剂、分散剂、疏水剂以及粘接剂中的一种或多种，从而可以用于调节粘度，成膜性能，提高附着性等。有关打印技术，及其对有关溶液的相关要求，如溶剂及浓度，粘度等，的详细信息请参见 Helmut Kipphan 主编的《印刷媒体手册：技术和生产方法》(Handbook of Print Media: Technologies and Production Methods), ISBN 3-540-67326-1。

一实施例中，上述含硼有机化合物在有机电子器件中的应用。该有机电子器件可选自有机发光二极管(Organic Light-Emitting Diode, OLED)、有机光伏电池(Organic Photovoltage, OPV)、有机发光电池(OLEEC)、有机场效应管(organic field effect transistor, OFET)、有机发光场效应管、有机激光器、有机自旋电子器件、有机传感器或有机等离激元发射二极管(Organic Plasmon Emitting Diode)。在一实施例中，该有机电子器件为电致发光器件，如 OLED、OLEEC 及有机发光场效应管。进一步地，该有机混合物用于用于 OLED 器件的发光层。

另一实施例的油墨包括有机溶剂和上述聚合物。该聚合物如上述所述，在此不再赘述。

上述油墨可以在制备有机电子器件中应用。

一实施例的有机电子器件包括上述含硼有机化合物。从而该有机电子器件具有较高的寿命和较高的发光效率。

在其中一个实施例中，有机电子器件包括阳极、阴极以及位于阳极和阴极之间的功能层；功能层包括上述含硼有机化合物。有机电子器件可选于，但不限于，有机发光二极管(OLED)，有机光伏电池(OPV)，有机发光电池(OLEEC)，有机场效应管(OFET)，有机发光场效应管，有机激光器，有机自旋电子器件，有机传感器及有机等离激元发射二极管(Organic Plasmon Emitting Diode)等，特别优选的是有机电致发光器件，如 OLED，OLEEC，有机发光场效应管。

在其中一个实施例中，电致发光器件的发光层包含一种上述含硼有机化合物，或包含一种上述含硼有机化合物和一种磷光发光体，或包含一种上述含硼有机化合物和一种主体材料，或包含一种上述含硼有机化合物、一种磷光发光体以及一种主体材料。

在其中一个实施例中，电致发光器件，尤其是 OLED，包括依次层叠的基片、阳极、发光层以及阴极。发光层包括上述含硼有机化合物。

基片可以是不透明或透明的。透明的基板可以用来制造一个透明的发光元器件，请参见 Bulovic 等 Nature 1996, 380, p29, 和 Gu 等, Appl. Phys. Lett. 1996, 68, p2606。基片可

以是刚性的或弹性的。基片也可以是塑料, 金属, 半导体晶片或玻璃。优选地, 基片具有平滑的表面。无表面缺陷的基板是特别理想的选择。在一实施例, 基片是柔性的, 可选于聚合物薄膜或塑料, 其玻璃化温度 T_g 为 150°C 以上, 较好是超过 200°C , 更好是超过 250°C , 最好是超过 300°C 。柔性基板可以为聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)或聚乙二醇(2,6-萘)(PEN)。

阳极可包括导电金属或金属氧化物、或导电聚合物。阳极可以容易地注入空穴到空穴注入层(HIL)或空穴传输层(HTL)或发光层中。在一个的实施例中, 阳极的功函数和发光层中的发光体或作为 HIL 或 HTL 或电子阻挡层(EBL)的 p 型半导体材料的 HOMO 能级或价带能级的差的绝对值小于 0.5 eV , 较好是小于 0.3 eV , 最好是小于 0.2 eV 。阳极材料的例子包括但不限于: Al、Cu、Au、Ag、Mg、Fe、Co、Ni、Mn、Pd、Pt、ITO 以及铝掺杂氧化锌(AZO)等。阳极材料也可以其他材料。阳极材料可以使用任何合适的技术沉积, 如一合适的物理气相沉积法, 包括射频磁控溅射, 真空热蒸发, 电子束(e-beam)等。在其他实施例中, 阳极是图案结构化的。图案化的 ITO 导电基板可在市场上买到, 并且可以用来制备根据本实施例的有机电子器件。

阴极可包括导电金属或金属氧化物。阴极可以容易地注入电子到 EIL 或 ETL 或直接到发光层中。在一实施例中, 阴极的功函数和发光层中发光体或作为电子注入层(EIL)或电子传输层(ETL)或空穴阻挡层(HBL)的 n 型半导体材料的 LUMO 能级或导带能级的差的绝对值小于 0.5 eV , 较好是小于 0.3 eV , 最好是小于 0.2 eV 。所有可用作 OLED 的阴极的材料都可能作为本实施例的有机电子器件的阴极材料。阴极材料的例子包括但不限于: Al、Au、Ag、Ca、Ba、Mg、LiF/Al、MgAg 合金、 BaF_2/Al 、Cu、Fe、Co、Ni、Mn、Pd、Pt、ITO 等。阴极材料可以使用任何合适的技术沉积, 如一合适的物理气相沉积法, 包括射频磁控溅射, 真空热蒸发以及电子束(e-beam)等。

当电致发光器件为 OLED 时, OLED 还可以包含其他功能层, 如空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、电子阻挡层(EBL)、电子注入层(EIL)、电子传输层(ETL)或空穴阻挡层(HBL)。适合用于这些功能层中的材料在上面及在 WO2010135519A1、US20090134784A1 和 WO2011110277A1 中有详细的描述, 特此将此三篇专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

在其中一个实施例中, 该电致发光器件中的电子传输层(ETL)或空穴阻挡层(HBL)包含上述含硼有机化合物, 并且通过溶液加工的方法制备而成。

在一实施例中, 该有机电致发光器件发光器件的发光波长在 300 到 1000nm 之间, 较好的是在 350 到 900nm 之间, 更好的是在 400 到 800nm 之间。

在一实施例中, 上述有机电子器件在电子设备中的应用。电子设备选自显示设备、照明设备、光源或传感器。其中, 有机电子器件可以为有机电致发光器件。

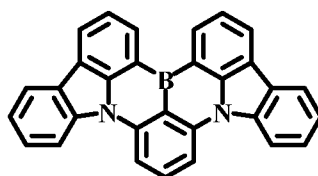
一实施例的电子器件, 包括上述有机电子器件, 其具有更高的寿命和发光效率。

另一实施例的有机电子器件包括上述聚合物, 其具有较高的使用寿命和稳定性、以及发光效率。有机电子器件如上一实施例所述, 在此不再赘述。

上述有机电子器件在电子设备中的应用。电子设备选自显示设备、照明设备、光源或传感器。其中, 有机电子器件可以为有机电致发光器件。

另一实施例的电子器件, 包括上述有机电子器件, 其具有更高的寿命和发光效率。

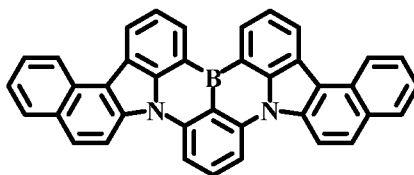
实施例 1



(1)

250ml 的三口烧瓶中加入 4.86 g, 10 mmol 9,9'-(2-溴-1,3-苯基)二(9H-咔唑)以及 100ml 干燥甲苯, 在 N_2 气氛中, 冷却至 -30 摄氏度, 逐滴加入 (6.0 ml, 1.7M, 10.2 mmol) n-BuLi 正己烷溶液。升高温度至 60 摄氏度反应 2 小时, 减压蒸除其中的正己烷溶剂。将反应液再次冷却至 -30 摄氏度, 加入 10.5 mol 三溴化硼溶液, 升至室温下搅拌 0.5 小时, 然后将反应液冷却至 0 摄氏度, 加入 21 mmol N,N-二异丙基乙基胺, 待滴加完毕, 升温至室温搅拌, 再继续升温至 120 摄氏度搅拌 3 小时, 将反应液冷却至室温。加入碳酸钠水溶液与乙酸乙酯淬灭反应。水相用乙酸乙酯萃取并合并有机相, 旋蒸掉其中的溶剂, 得到粗品, 用快速硅胶柱纯化得到纯品。用甲苯与乙酸乙酯重结晶, 得产品白色固体粉末。MS(ASAP) = 416.1。

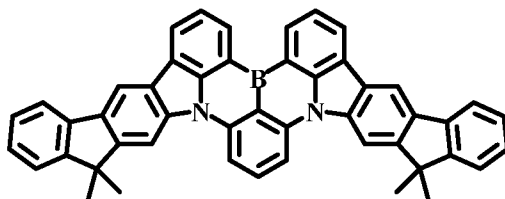
实施例 2



(2)

在本实施例中, 最终产物(2)与实施例 1 中的产物(1)的合成步骤类似, 所不同的是中间体由 9,9'-(2-溴-1,3-苯基)二(9H-咔唑)更换成 7,7'-(2-溴-1,3-苯基)二(7H-苯并[c]咔唑), 反应过程所用到的反应温度以及反应时间相同。MS(ASAP) = 516.5。

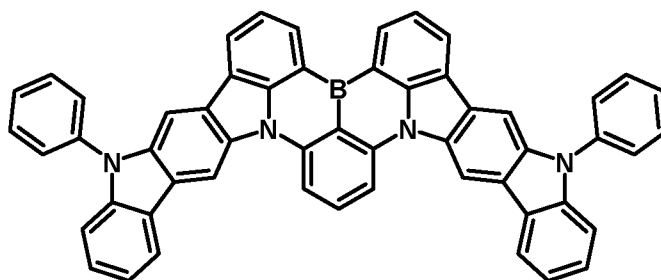
实施例 3



(3)

在本实施例中, 最终产物(3)与实施例 1 中的产物(1)的合成步骤类似, 所不同的是中间体由 9,9'-(2-溴-1,3-苯基)二(9H-咔唑)更换成 5,5'-(2-溴-1,3-苯基)二(7,7-二甲基-5,7-二氢茚[2,1-b]咔唑), 反应过程所用到的反应温度以及反应时间相同。MS(ASAP) = 648.4。

实施例 4

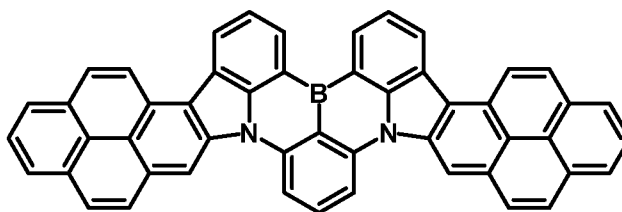


(4)

在本实施例中, 最终产物(4)与实施例 1 中的产物(1)的合成步骤类似, 所不同的是中间体由 9,9'-(2-溴-1,3-苯基)二(9H-咔唑)更换成 11,11'-(2-溴-1,3-苯基)二(5-苯基-5,11-二氢吲哚

[3,2-b]咔唑), 反应过程所用到的反应温度以及反应时间相同。MS(ASAP) = 746.6。

实施例 5



(5)

在本实施例中, 最终产物(5)与实施例 1 中的产物(1)的合成步骤类似, 所不同的是中间体由 9,9'-(2-溴-1,3-苯基)二(9H-咔唑)更换成 7,7'-(2-溴-1,3-苯基)二(7H-萤葱并[1,9-bc]咔唑), 反应过程所用到的反应温度以及反应时间相同。MS(ASAP) = 664.4。

有机化合物材料的能级可通过量子计算得到, 比如利用 TD-DFT (含时密度泛函理论) 通过 Gaussian09W(Gaussian Inc.), 具体的模拟方法可参见 WO2011141110。首先用半经验方法 “Ground State/Semi-empirical/Default Spin/AM1” (Charge 0/Spin Singlet) 来优化分子几何结构, 然后有机分子的能量结构由 TD-DFT (含时密度泛函理论) 方法算得 “TD-SCF/DFT/Default Spin/B3PW91” 与基组 “6-31G (d)” (Charge 0/Spin Singlet)。HOMO 和 LUMO 能级按照下面的校准公式计算, S_1 , T_1 和谐振因子 $f(S_1)$ 直接使用。

$$\text{HOMO(eV)} = ((\text{HOMO(G)} \times 27.212) - 0.9899) / 1.1206$$

$$\text{LUMO(eV)} = ((\text{LUMO(G)} \times 27.212) - 2.0041) / 1.385$$

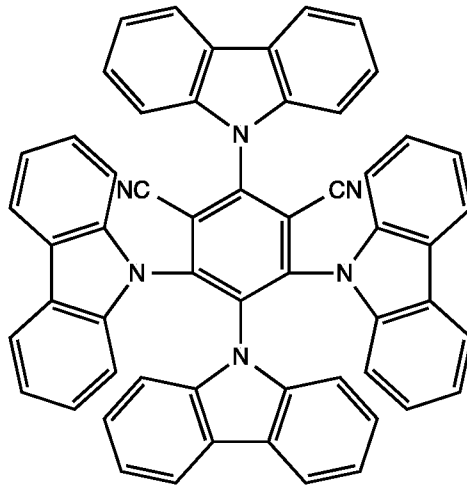
其中 HOMO(G) 和 LUMO(G) 是 Gaussian 09W 的直接计算结果, 单位为 Hartree。结果如表一所示。

表一

材料	HOMO [eV]	LUMO [eV]	$f(S_1)$	T_1 [eV]	S_1 [eV]	Δ_{ST}
(1)	-5.67	-2.85	0.3457	2.51	2.58	0.07
(2)	-5.69	-2.96	0.4036	2.23	2.33	0.10
(3)	-5.55	-2.85	0.5076	2.41	2.50	0.09
(4)	-5.34	-2.78	0.1986	2.36	2.40	0.04
(5)	-5.59	-3.01	0.7225	1.92	2.00	0.08

其中, 谐振因子 $f(S_1)$ 均处于 0.1986 到 0.7225 之间, 可很好地提高材料的荧光量子发光效率, 比起一般的 D-A 体系结构的 TADF 材料大很多。而且 $\Delta E(S_1-T_1)$ 的值不大于 0.10 eV, 满足小于 0.30 eV 的延迟荧光发光条件。

与上述延荧光发光材料进行比较的是 D-A 体系结构的延迟荧光发光材料以 Ref 1 标记:



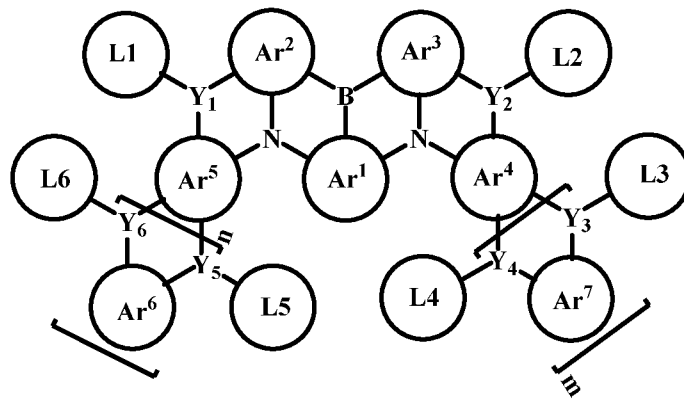
Ref 1

OLED 器件的制备:

- 5 具有 ITO/NPD(35nm)/5%(1) ~ (5): DPEPO (15 nm)/TPBi(65nm)/LiF (1nm)/Al (150nm)/
阴极的 OLED 器件的制备步骤如下:
 - a、导电玻璃基片的清洗:首次使用时,可用多种溶剂进行清洗,例如氯仿、酮、异丙醇进行清洗,然后进行紫外臭氧等离子处理;
 - b、HTL(35nm), EML(15nm), ETL(65nm): 在高真空(1×10^{-6} 毫巴, mbar)中热蒸镀而
 - 10 成;
 - c、阴极: LiF/Al(1nm/150nm) 在高真空 (1×10^{-6} 毫巴) 中热蒸镀而成;
 - d、封装: 器件在氮气手套箱中用紫外线硬化树脂封装。
- 15 各 OLED 器件的电流电压(J-V)特性通过表征设备来表征,同时记录重要的参数如效率,寿命及外部量子效率。经检测, OLED1(对应实施例(1))的发光效率和寿命都是 OLED Ref1(对应原材料(Ref1))的 2 倍以上, OLED3(对应实施例(3))的发光效率是 OLED Ref1 的 3 倍,而寿命是 4 倍以上,特别是 OLED3 的最大外部量子效率达到 10%以上。OLED5(对应实施例(5))为红光,其余的均为绿光发光器件。可见,采用本发明的有机混合物制备的 OLED 器件,其发光效率和寿命均得到大大提高,且外部量子效率也得到明显提高。

权利要求书

1、一种含硼有机化合物，其特征在于，所述含硼有机化合物的结构如通式(1)所示：



(1)

其中，

Ar¹~Ar⁷ 相同或不同，Ar¹~Ar⁷ 独立地选自具有 2-20 个碳原子的芳香族、杂芳香族或者非芳香族环系；Ar¹~Ar⁷ 的环上具有基团 R¹，所述基团 R¹ 在每次出现时相同或不同；

L¹~L⁶ 相同或不同，L¹~L⁶ 独立地选自氢键、含 1-15 个碳原子的直链烷烃、含 1-15 个碳原子的支链烷烃、含 1-15 个碳原子的环烷烃、具有 2-20 个碳原子的芳香族、具有 2-20 个碳原子的杂芳香族或具有 2-20 个碳原子的非芳香族环系；且当 Y₁~Y₆ 中有一个或多个是单键或二桥基时，与其对应的 L 为氢键；

Y₁~Y₆ 相同或不同，Y₁~Y₆ 独立地选自单键、二桥或三桥联基，Y₁~Y₆ 独立地与其相邻的三个基团以单键或者双键相连；

R¹ 选自 -H、-F、-Cl、Br、I、-D、-CN、-NO₂、-CF₃、B(OR²)₂、Si(R²)₃、直链烷烃、烷烃醚、含 1~10 个碳原子烷烃硫醚、支链烷烃、环烷烃或含有 3~10 个碳原子的烷烃醚基团；

R² 选自 H、D、具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基、具有 1 至 20 个 C 原子的烷氧基、具有 1 至 20 个 C 原子的硫代烷氧基基团、具有 3 至 20 个 C 原子的支链、具有 3 至 20 个 C 原子的环状的烷基、具有 3 至 20 个 C 原子的烷氧基、具有 3 至 20 个 C 原子的硫代烷氧基基团、具有 3 至 20 个 C 原子的甲硅烷基基团、具有 1 至 20 个 C 原子的取代的酮基基团、具有 2 至 20 个 C 原子的烷氧基羰基基团、具有 7 至 20 个 C 原子的芳氧基羰基基团、氰基基团、氨基甲酰基基团、卤甲酰基基团、甲酰基基团、异氰基基团、异氰酸酯基团、硫氰酸酯基团或、异硫氰酸酯基团、羟基基团、硝基基团、CF₃ 基团、Cl、B、F、可交联的基团或者具有 5 至 40 个环原子的取代或未取代的芳族或杂芳族环系、具有 5 至 40 个环原子的芳氧基或杂芳氧基基团中一种或多种；其中，至少一个 R² 与所述基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环，或者多个 R² 相互之间形成单环或多环的脂族或芳族环；

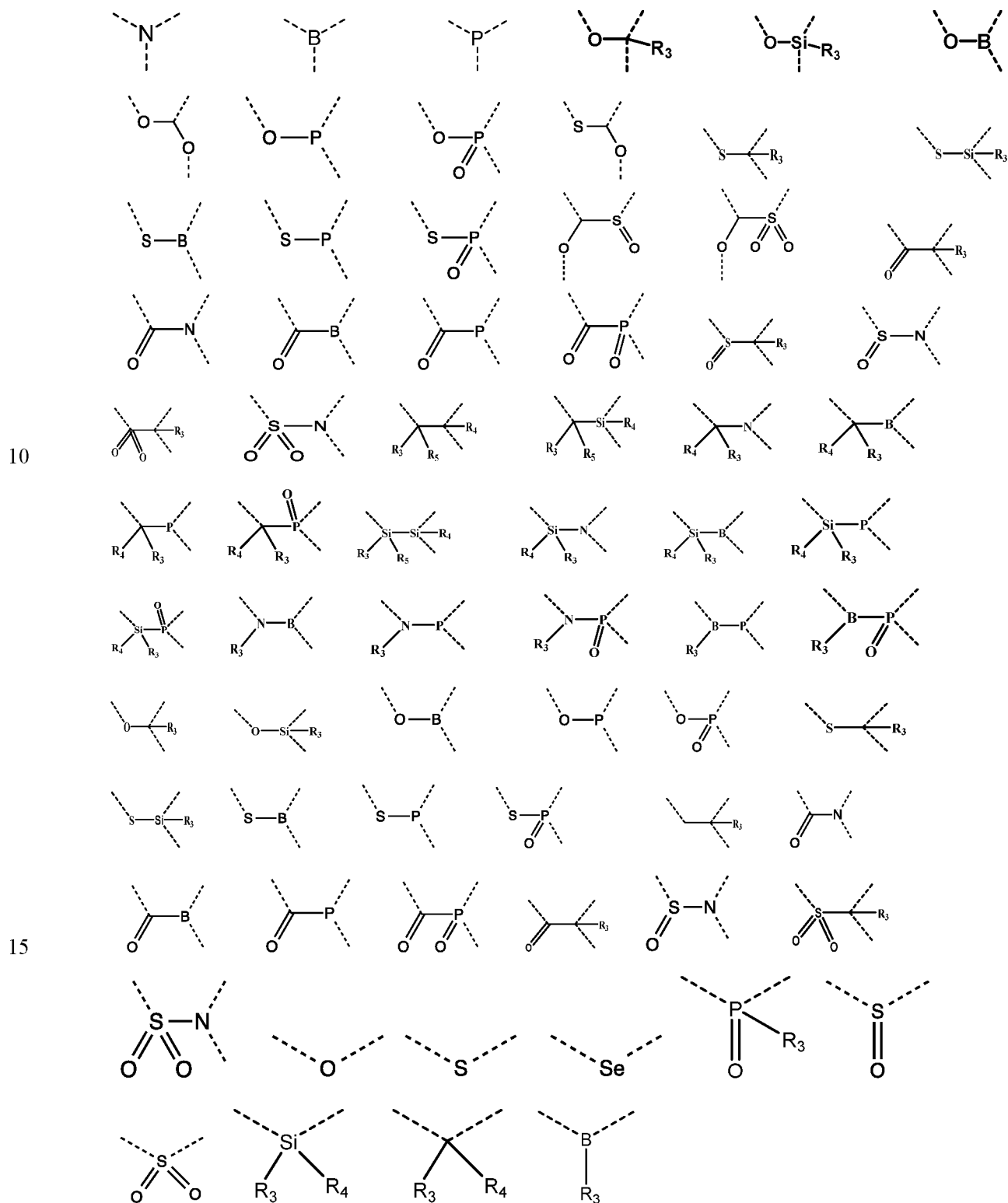
n 为 0、1 或 2；m 为 0、1 或 2。

2、根据权利要求 1 所述的含硼有机化合物，其特征在于，所述 Ar¹~Ar⁷ 独立地选自具有 2-20 个碳原子数的芳香族环或杂芳香族环。

3、根据权利要求 1 所述的含硼有机化合物，其特征在于，所述 L¹~L⁶ 相同或不同，

所述 L1~L6 独立地选自含 1-15 个碳原子的直链烷烃、含 1-15 个碳原子的支链烷烃、含 1-15 个碳原子的环烷烃、具有 2-20 个碳原子的芳香族、具有 2-20 个碳原子的杂芳香族或者具有 2-20 个碳原子的非芳香族环系。

4、根据权利要求 1-3 中任一项所述的含硼有机化合物，其特征在于，所述 Y₁~Y₆ 独立地选自单键或如下任一二桥或三桥基：



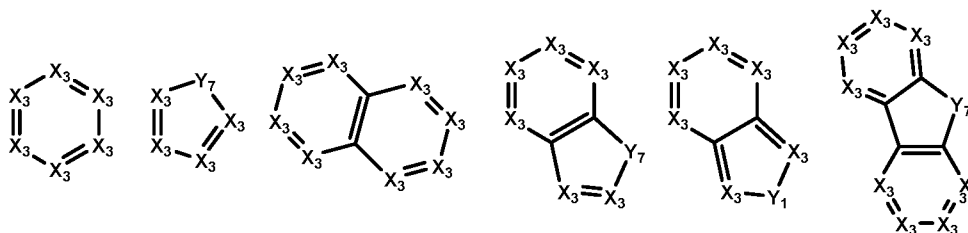
其中，

R₃、R₄ 和 R₅ 独立地选自 -H、-F、-Cl、Br、I、-D、-CN、-NO₂、-CF₃、B(OR₂)₂、

Si(R²)₃、直链烷烃、烷烃醚、含 1~10 个碳原子烷烃硫醚、支链烷烃、环烷烃或含有 3~10 个碳原子的烷烃醚基团；

虚线键表示任一所述二桥或三桥基与其相邻的结构单元键合的键。

5 根据权利要求 1 所述的含硼有机化合物，其特征在于，所述 Ar¹-A⁷ 独立地选自如下任一基团；



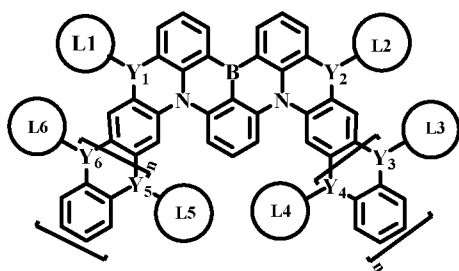
10 其中，X₃ 选自 CR⁶ 或 N；

Y₇ 选自 CR⁷R⁸、SiR⁹R¹⁰、NR¹¹、C(=O)、S 或 O；

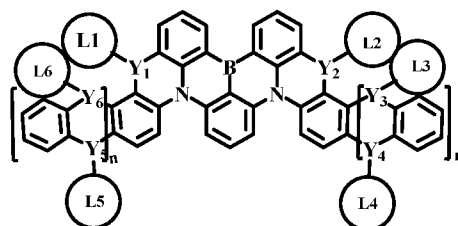
其中，R⁶，R⁷，R⁸，R⁹，R¹⁰，R¹¹ 独立地选自 H、D、具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基、具有 1 至 20 个 C 原子的烷氧基、具有 1 至 20 个 C 原子的硫代烷氧基基团、具有 3 至 20 个 C 原子的支链、具有 3 至 20 个 C 原子的环状的烷基、具有 3 至 20 个 C 原子的烷氧基、具有 3 至 20 个 C 原子的硫代烷氧基基团、具有 3 至 20 个 C 原子的甲硅烷基基团、具有 1 至 20 个 C 原子的取代的酮基基团、具有 2 至 20 个 C 原子的烷氧基羰基基团、具有 7 至 20 个 C 原子的芳氧基羰基基团、氰基基团、氨基甲酰基基团、卤甲酰基基团、甲酰基基团、异氰基基团、异氰酸酯基团、硫氰酸酯基团或、异硫氰酸酯基团、羟基基团、硝基基团、CF₃ 基团、Cl、B、F、可交联的基团或者具有 5 至 40 个环原子的取代或未取代的芳族或杂芳族环系、具有 5 至 40 个环原子的芳氧基或杂芳氧基基团中一种或多种；其中，R⁶，R⁷，R⁸，R⁹，R¹⁰，R¹¹ 中至少一个与所述结构基团键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环，或者 R⁶，R⁷，R⁸，R⁹，R¹⁰，R¹¹ 中至少两个相互键合形成单环或多环的脂族或芳族环。

6、根据权利要求 5 所述的含硼有机化合物，其特征在于，所述 Ar¹-A⁷ 独立地选自苯基。

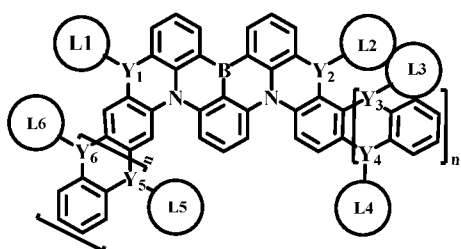
7、根据权利要求 6 所述的含硼有机化合物，其特征在于，所述含硼有机物选自如下通式(2)-(7)所示的结构的一种：



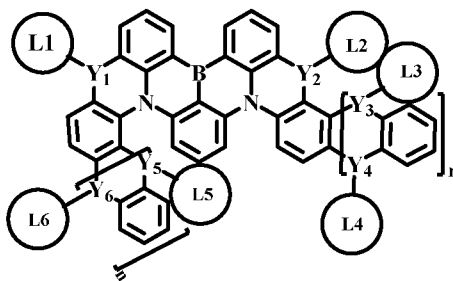
(2)



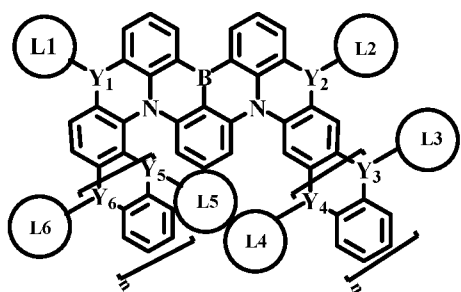
(3)



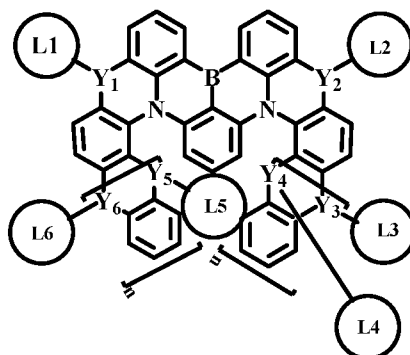
(4)



(5)



(6)

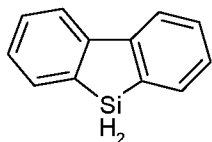


(7)

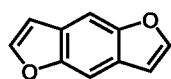
5 8、根据权利要求1所述的含硼有机化合物，其特征在于，至少一个L包括供电子基和/或至少一个L包括吸电子基；其中，L为L1、L2、L3、L4、L5或L6。

9、根据权利要求8所述的含硼有机化合物，其特征在于，所述供电子基选自如下任一基团：

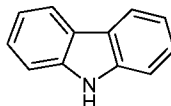
10



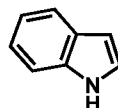
(D1)



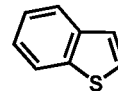
(D2)



(D3)

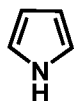


(D4)

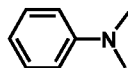


(D5)

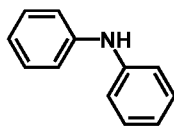
15



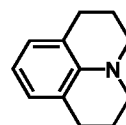
(D6)



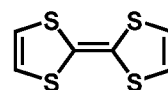
(D7)



(D8)



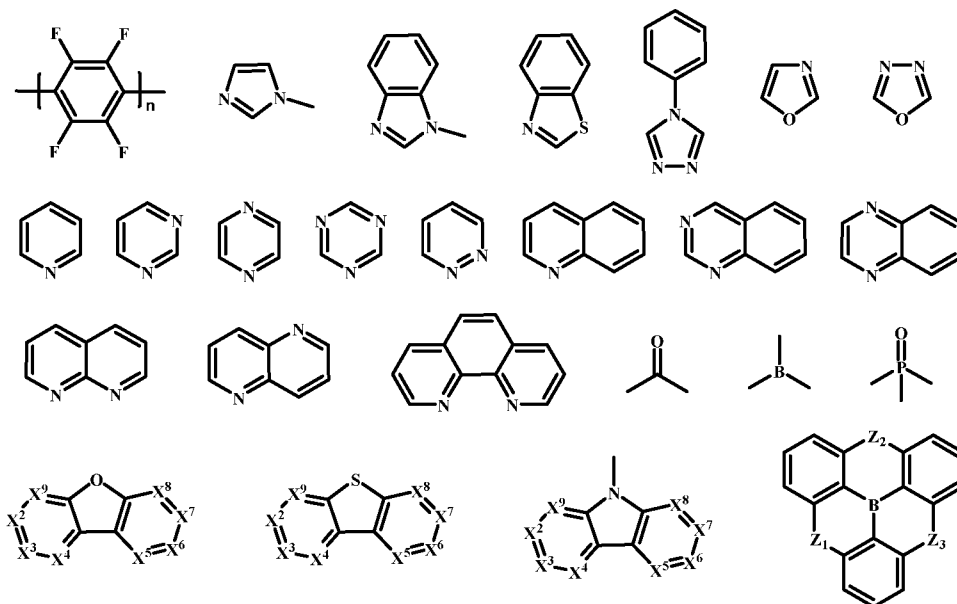
(D9)



(D10)。

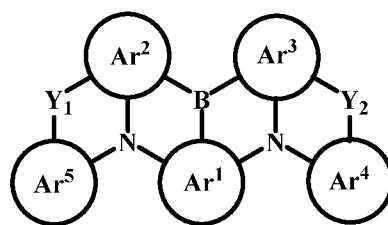
20

10、根据权利要求8所述的含硼有机化合物，其特征在于，所述吸电子基选自F、氰基或如下任一基团：



5 11、根据权利要求1所述的含硼有机化合物，其特征在于，所述含硼化合物的环上的
氮中至少有一个被氟代。

13、根据权利要求 12 所述的含硼有机化合物，其特征在于，所述含硼有机化合物的结构如通式 (8) 所示：



(8)

15、一种聚合物，其特征在于，所述聚合物中至少一个重复单元包括如权利要求 1-13 中任一项所述的含硼有机化合物。

17、一种用于有机电子器件的油墨，其特征在于，所述油墨包括有机溶剂以及如权利要求 1-13 中任一项所述的含硼有机化合物或者如权利要求 15 所述的聚合物或者如权利要求 16 所述的有机混合物。

19、根据权利要求 18 所述的有机电子器件，其特征在于，所述有机电子器件选自电致发光器件；所述电致发光器件包括依次层叠的基片、阳极、发光层以及阴极；所述发光

层包括所述含硼有机化合物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/112724

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K 11/06 (2006.01) i; C07F 5/02 (2006.01) i; H01L 51/50 (2006.01) i; H01L 51/54 (2006.01) i; H01L 51/00 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K; C07F; H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT; EPODOC; WPI; CNKI; STN: 多环芳基, 硼, 氮, 有机发光, polycyclic, aromatic, boron, nitrogen, OLED, display, structure
search in STN.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 105431439 A (KWANSEI GAKUIN EDUCATIONAL FOUND et al.) 23 March 2016 (23.03.2016), claims 1, 3, and 9-17, and description, paragraphs [0191] and [0193]	1-19
X	WO 2016152544 A1 (KWANSEI GAKUIN EDUCATIONAL FOUND et al.) 29 September 2016 (29.09.2016), claims 1, 3, and 6, and description, paragraphs [0056] and [0057]	1-19
A	Tai, T. B. et al. Theoretical Design of π -Conjugated Heteropolycyclic Compounds Containing a Tricoordinated Boron Center. The Journal of Physical Chemistry C. 03 July 2013 (03.07.2013), vol. 117, pages 14999-15008	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 06 February 2018	Date of mailing of the international search report 06 March 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer CUI, Yongtao Telephone No. (86-10) 53962315

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/112724

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105431439 A	23 March 2016	EP 3109253 A4	16 August 2017
		JP 5935199 B2	15 June 2016
		KR 20170122296 A	03 November 2017
		WO 2015102118 A1	09 July 2015
		CN 106905367 A	30 June 2017
		KR 20160119683 A	14 October 2016
		JP WO2015102118 A1	23 March 2017
		KR 20170121345 A	01 November 2017
		TW 201538513 A	16 October 2015
		KR 20160134881 A	23 November 2016
		EP 3109253 A1	28 December 2016
WO 2016152544 A1	29 September 2016	KR 20170130434 A	28 November 2017
		TW 201703305 A	16 January 2017

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/112724

A. 主题的分类

C09K 11/06(2006.01)i; C07F 5/02(2006.01)i; H01L 51/50(2006.01)i; H01L 51/54(2006.01)i; H01L 51/00(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C09K; C07F; H01L

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT;EPDOC;WPI;CNKI;STN: 多环芳基, 硼, 氮, 有机发光, polycyclic, aromatic, boron, nitrogen, OLED, display, structure search in STN.

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 105431439 A (学校法人关西学院等) 2016年 3月 23日 (2016 - 03 - 23) 权利要求1, 3, 9-17, 以及说明书第191, 193段	1-19
X	WO 2016152544 A1 (KWANSEI GAKUIN EDUCATIONAL FOUND等) 2016年 9月 29日 (2016 - 09 - 29) 权利要求1, 3, 6, 以及说明书56-57段	1-19
A	Tai, T. B. et al. "Theoretical Design of π -Conjugated Heteropolycyclic Compounds Containing a Tricoordinated Boron Center" The Journal of Physical Chemistry C, 第117卷, 2013年 7月 3日 (2013 - 07 - 03), 第14999-15008页	1-19

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 2月 6日

国际检索报告邮寄日期

2018年 3月 6日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

受权官员

崔永涛

传真号 (86-10)62019451

电话号码 (86-10)53962315

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/112724

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	105431439	A	2016年 3月 23日	EP	3109253	A4	2017年 8月 16日
				JP	5935199	B2	2016年 6月 15日
				KR	20170122296	A	2017年 11月 3日
				WO	2015102118	A1	2015年 7月 9日
				CN	106905367	A	2017年 6月 30日
				KR	20160119683	A	2016年 10月 14日
				JP	WO2015102118	A1	2017年 3月 23日
				KR	20170121345	A	2017年 11月 1日
				TW	201538513	A	2015年 10月 16日
				KR	20160134881	A	2016年 11月 23日
				EP	3109253	A1	2016年 12月 28日
WO	2016152544	A1	2016年 9月 29日	KR	20170130434	A	2017年 11月 28日
				TW	201703305	A	2017年 1月 16日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)