



(21)申請案號：108106637

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 02 月 27 日

(51)Int. Cl.:

C09K11/06 (2006.01)

H01L51/00 (2006.01)

(30)優先權：2018/03/06

歐洲專利局

18160182.4

(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：凌吉 盧分 LINGE, ROUVEN (DE)；梅爾 賽巴斯汀 MEYER, SEBASTIAN

(DE)；羅瑞蓋茲 雷拉依沙貝爾 RODRIGUEZ, LARA-ISABEL (ES)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 144 頁

(54)名稱

用於有機電致發光裝置的材料

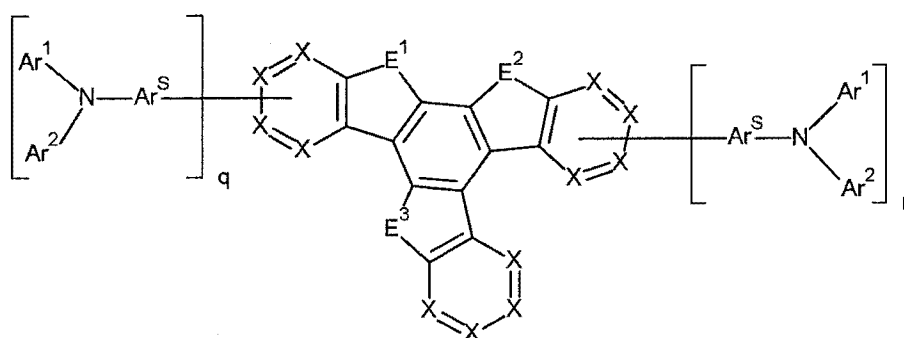
(57)摘要

本發明關於適合用於電子裝置(特別是有機電致發光裝置)的式(1)化合物，及包含此等化合物之電子裝置。

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

特徵化學式：

化學式 1



式 (1)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於有機電致發光裝置的材料

【英文發明名稱】

MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

【技術領域】

【0001】本發明關於一種式(1)化合物、該化合物在電子裝置之用途、及包含式(1)化合物之電子裝置。本發明此外關於一種製備式(1)化合物之方法以及包含一或多種式(1)化合物之調合物。

【先前技術】

【0002】供用於電子裝置的功能性化合物之開發為目前密集研究的主題。特別地，目的為開發可達成改良電子裝置之一或多個相關性質(諸如，例如，裝置的功率效率和壽命以及發光的色坐標)之化合物。

【0003】根據本發明，術語電子裝置尤其意指有機積體電路(OIC)、有機場效電晶體(OFET)、有機薄膜電晶體(OTFT)、有機發光電晶體(OLET)、有機太陽能電池(OSC)、有機光學偵測器、有機感光器(organic 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)以及有機電致發光裝置(OLED)。

【0004】特別感興趣的是提供用於最後提到的所謂 OLED 之電子裝置的化合物。OLED 的一般結構以及功能原理為熟習該項技術之人士已知且已描述於例如 US 4539507 中。

【0005】仍然需要關於 OLED 之性能數據的進一步改良，特別是鑑於廣泛商業用途，例如，在顯示裝置或作為光源的用途。就此而論，特別重要的是 OLED 的壽命、效率和操作電壓以及所達成的色值。特別地，在發藍光的 OLED 情況下，關於裝置的壽命和效率之改良是有可能的。

【0006】達到該等改良之一重要起點為電子裝置中所使用之發光體化合物和主體化合物的選擇。

【0007】現有技術中已知有多種化合物為藍色螢光發光體。從現有技術中已知含有一或多種縮合芳基的芳基胺。含有二苯并呋喃基團的芳基胺（例如在 US 2017/0012214 中）也是先前技術中已知的。

【0008】然而，仍然需要可在 OLED 使用並且展現良好性質數據的其他螢光發光體（特別是藍色螢光發光體），尤其是在發光壽命、發光顏色和效率方面具有良好性質的 OLED。尤其是，需要兼具非常高的效率、非常好的壽命和合適的色坐標的藍色螢光發光體。

【0009】此外，已知的是，OLED 可包含不同的層，其可在真空室中藉由蒸氣沈積施加或藉由從溶液處理。以蒸氣沈積為基礎之方法導致極佳的結果，但是該等方法複

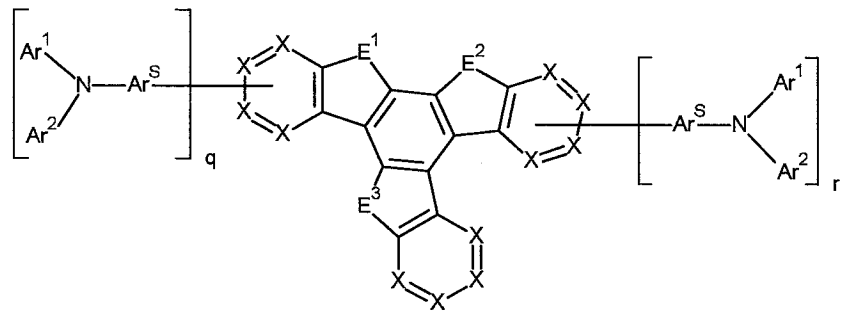
雜且昂貴。因此，需要可從溶液容易且可靠地處理的 OLED 材料。在此情況下，該等材料應該在包含彼等的溶液中具有良好的溶解度。

【發明內容】

【0010】本發明因此係基於提供適合使用於電子裝置（諸如，OLED），更特別地可用作為藍色螢光發光體或基質材料且其適合於真空處理或適合於溶液處理之化合物之技術目的。

【0011】在對使用於電子裝置之新穎化合物的研究中，現已發現如下定義之式(1)化合物非常適合使用於電子裝置。特別地，彼等達成上述技術目的中之一或多者，較佳為全部。

【0012】本發明因此關於式(1)化合物，



式 (1)

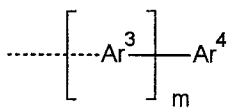
其中下列適用於所使用的符號及標號：

E¹、E²以及E³係相同或不同地選自 -C(R⁰)₂-、-Si(R⁰)₂-、-S-以及-O-；

Ar¹ 在每次出現時相同或不同地表示具有 5 至 60 個芳族環

原子之芳族或雜芳族環系統，其在各情況下可經一或多個基團 R^1 取代；或 Ar^1 表示 ArL ；以及 Ar^1 可任意地經由單鍵或二價基團 E 鍵結至基團 Ar^2 ，其中 E 表示 $N(R^0)$ 、 O 、 S 、 $C(R^0)_2$ 、 $C(R^0)_2-C(R^0)_2$ 、 $Si(R^0)_2$ 或 $B(R^0)$ ；

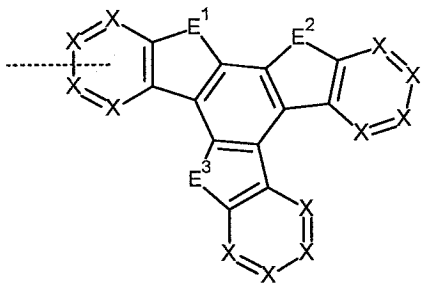
ArL 表示式 (B) 基團，



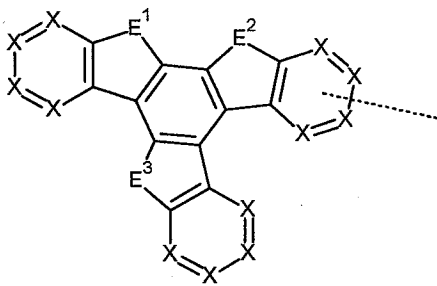
式 (B)

其中該虛線鍵代表此基團至式 (1) 結構之鍵結；其中 Ar^3 、 Ar^4 在每次出現時相同或不同地表示具有 5 至 25 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其在各情況可經一或多個基團 R^1 取代，且其中 m 係 1 至 20 的整數；

Ar^2 在每次出現時相同或不同地表示具有 5 至 60 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其在各情況可經一或多個基團 R^1 取代；或 Ar^2 表示 ArL 或式 (Ar2-1) 或 (Ar2-2) 基團；



式 (Ar2-1)



式 (Ar2-2)

其中該虛線鍵代表至式 (1) 結構的鍵結；

Ar^S 在每次出現時相同或不同地表示單鍵或具有 5 至 30 個

芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其在各情況可經一或多個基團 R^1 取代；

X 表示 CR^2 或 N ；或當 X 鍵結至基團 $-Ar^S-NAr^1Ar^2$ 的 N 或 Ar^S 時， X 表示 C ；

R^0 、 R^1 、 R^2 在每次出現時相同或不同地表示 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CHO 、 CN 、 $N(Ar)_2$ 、 $C(=O)Ar$ 、 $P(=O)(Ar)_2$ 、 $S(=O)Ar$ 、 $S(=O)_2Ar$ 、 NO_2 、 $Si(R)_3$ 、 $B(OR)_2$ 、 OSO_2R 、 ArL 、具有 1 至 40 個 C 原子之直鏈烷基、烷氧基或烷硫基或具有 3 至 40 個 C 原子之支鏈或環狀烷基、烷氧基或烷硫基(彼等各自可經一或多個基團 R 取代，其中在各情況下一或多個非相鄰的 CH_2 基團可經 $RC=CR$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R)_2$ 、 $Ge(R)_2$ 、 $Sn(R)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $P(=O)(R)$ 、 SO 、 SO_2 、 O 、 S 或 $CONR$ 置換且其中一或多個 H 原子可經 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 或 NO_2 置換)、具有 5 至 60 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統(其在各情況下可經一或多個基團 R 取代)、具有 5 至 40 個芳族環原子的芳氧基(其可經一或多個基團 R 取代)；其中兩個基團 R^0 、兩個基團 R^1 及/或兩個基團 R^2 可一起形成環系統，其可經一或多個基團 R 取代；

R 表示在每次出現時相同或不同地表示 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CHO 、 CN 、 $N(Ar)_2$ 、 $C(=O)Ar$ 、 $P(=O)(Ar)_2$ 、 $S(=O)Ar$ 、 $S(=O)_2Ar$ 、 NO_2 、 $Si(R')_3$ 、 $B(OR')_2$ 、 OSO_2R' 、具有 1 至 40 個 C 原子的直鏈烷基、

烷氧基或烷硫基或具有3至40個C原子之支鏈或環狀烷基、烷氧基或烷硫基(其各可經一或多個基團R'取代，其中在各情況一或多個非相鄰的CH₂基團可經R'C=CR'、C≡C、Si(R')₂、Ge(R')₂、Sn(R')₂、C=O、C=S、C=Se、P(=O)(R')、SO、SO₂、O、S或CONR'置換且其中一或多個H原子可經D、F、Cl、Br、I、CN或NO₂置換)、具有5至60個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統(其在各情況下經一或多個基團R'取代)、或具有5至60個芳族環原子之芳氧基(其可經一或多個基團R'取代)，其中兩個基團R可一起形成環系統，其可經一或多個基團R'取代；

Ar 為具有5至24個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其可在各情況下經一或多個基團R'取代；

R' 在每次出現時相同或不同地表示H、D、F、Cl、Br、I、CN、具有1至20個C原子之直鏈烷基、烷氧基或烷硫基或具有3至20個C原子之支鏈或環狀烷基、烷氧基或烷硫基(其中在各情況一或多個非相鄰的CH₂基團可經SO、SO₂、O、S置換且其中一或多個H原子可經D、F、Cl、Br或I置換)、或具有5至24個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統；

q、r 係相同或不同地等於0或1；限制條件為q+r=1或2。

【0013】下列化學基團的定義適用於本申請案之目的：

【0014】就本發明之意義而言相鄰取代基是與彼此直

接連接或鍵結至相同原子上之原子鍵結的取代基。

【0015】芳基就本發明之意義而言含有6至60個芳族環原子，較佳地6至40個芳族環原子，更佳地6至20個芳族環原子；雜芳基就本發明之意義而言含有5至60個芳族環原子，較佳地5至40個芳族環原子，更佳地5至20個芳族環原子，其中至少一者為雜原子。雜原子較佳係選自N、O及S。此表示基本定義。若在本發明之說明中指示其他較佳選擇，例如有關所存在之芳族環原子或雜原子的數目，則這些適用。

【0016】芳基或雜芳基在此意指簡單芳族環(即苯)或簡單雜芳族環(例如吡啶、嘧啶或噻吩)，或縮合(稠合(annellated))芳族或雜芳族多環(例如萘、菲、喹啉或咔唑)。縮合(稠合)芳族或雜芳族多環就本申請案的意義而言是由二或多個簡單芳族或雜芳族環彼此縮合而組成。

【0017】在各情況下可經上述基團取代且可經由任何所要位置連接至芳族或雜芳族環系統之芳基或雜芳基特別意指衍生自下列之基團：苯、萘、蒽、菲、芘、二氫芘、蒽(chrysene)、芘、丙二烯合芘(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、吡啶、異吡啶、吡啶、喹啉、異喹啉、吡啶、啡啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、啡噻嗪、啡噻嗪、吡啶、吡啶、咪啶、苯并咪啶、萘并咪啶(naphthimidazole)、菲并咪啶(phenanthrimidazole)、吡啶并

咪唑(pyridimidazole)、吡嗪并咪唑(pyrazinimidazole)、喹噁啉并咪唑(quinoxalinimidazole)、噁唑、苯并噁唑、萘并噁唑(naphthoxazole)、蔥并噁唑(anthroxazole)、菲并噁唑(phenanthroxazole)、異噁唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、苯并噻唑、噻嗪、苯并噻嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹噁啉、吡嗪、啡嗪、啉啶、氮雜呋唑、苯并呋啉、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、吡啶及苯并噻二唑。

【0018】根據本發明之定義的芳氧基意指經由氧原子鍵結的如上述所定義之芳基。類似定義適用於雜芳氧基。

【0019】芳族環系統就本發明之意義而言在環系統中含有6至60個C原子，較佳地6至40個C原子，更佳地6至20個C原子。雜芳族環系統就本發明之意義而言含有5至60個芳族環原子，較佳地5至40個芳族環原子，更佳地5至20個芳族環原子，其中至少一個為雜原子。雜原子較佳地選自N、O及/或S。芳族或雜芳族環系統就本發明之意義而言意指不一定只含有芳基或雜芳基，而是其中另外多個芳基或雜芳基可以非芳族單元(較佳為少於10%之非H的原子)(諸如，例如 sp^3 -混成之C、Si、N或O原子、 sp^2 -混成之C或N原子或 sp -混成之C原子)連接的系統。因此，例如諸如9,9'-螺聯萸、9,9'-二芳基萸、三芳基胺、二芳基醚、二

苯乙烯、等等的系統亦意欲為就本發明之意義而言的芳族環系統，因其為其中二或多個芳基例如以直鏈或環狀烷基、烯基或炔基或以矽基連接之系統。此外，其中二或多個芳基或雜芳基係經由單鍵彼此連結之系統亦為就本發明之意義而言的芳族或雜芳族環系統，諸如，例如諸如聯苯、聯三苯或二苯基三嗪的系統。

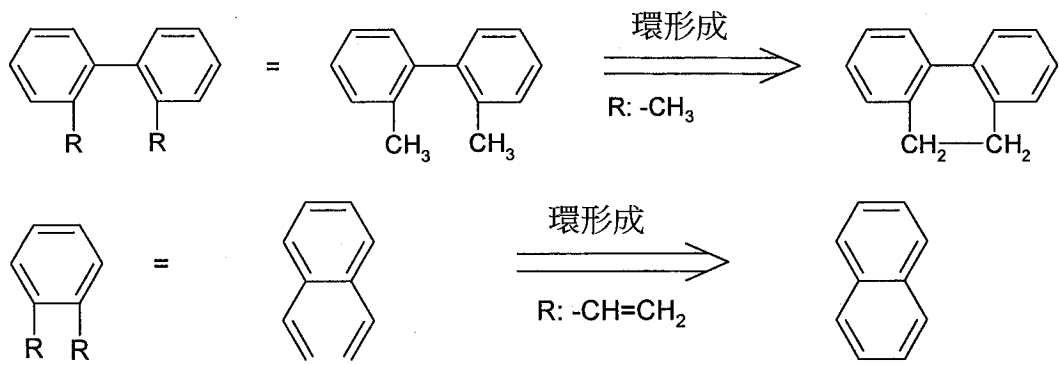
【0020】在各情況下亦可經如上述所定義之基團取代且可經由任何所欲位置連接至芳族或雜芳族基團之具有5-60個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統特別意指衍生自下列之基團：苯、萘、蒽、苯并蒽、菲、苯并菲、芘、蒽(anthracene)、芘、丙二烯合芘(fluoranthene)、稠四苯、稠五苯、苯并芘、聯苯、伸聯苯(biphenylene)、聯三苯(terphenyl)、伸聯三苯(terphenylene)、聯四苯(quaterphenyl)、萘、螺聯萘、二氫菲、二氫芘、四氫芘、順-或反-茛并萘、三茛并苯(truxene)、異三茛并苯(isotruxene)、螺三茛并苯、螺異三茛并苯、呋喃、苯并呋喃、異苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、異苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、異吡啶、咪唑、吡啶并咪唑、茛并咪唑、吡啶、喹啉、異喹啉、吡啶、啡啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、啡噻嗪、啡噁嗪、吡唑、吡啶、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑(naphthimidazole)、菲并咪唑(phenanthrimidazole)、吡啶并咪唑(pyridimidazole)、吡嗪并咪唑(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-噁

唑、1,3-噻唑、苯并噻唑、嗒嗒、苯并嗒嗒、嘧啶、苯并嘧啶、喹噁啉、1,5-二氮雜蒽、2,7-二氮雜芘、2,3-二氮雜芘、1,6-二氮雜芘、1,8-二氮雜芘、4,5-二氮雜芘、4,5,9,10-四氮雜芘、吡嗪、啡嗪、啡噁嗪、啡噻嗪、螢紅環(fluorubin)、啉啶、氮雜呋唑、苯并呋啉、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、喋啶、吲哚和苯并噻二唑、或這些基團的組合。

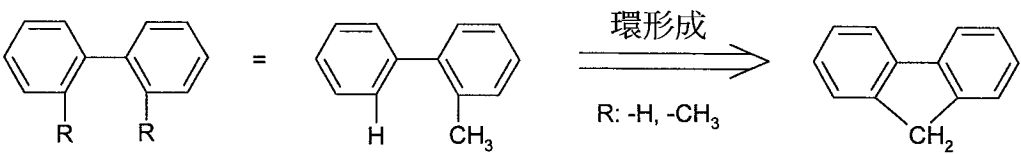
【0021】就本發明的目的而言，具有1至40個C原子之直鏈烷基或具有3至40個C原子之支鏈或環狀烷基或具有2至40個C原子之烯基或炔基(其中，此外，個別H原子或CH₂基團可經在上述該等基團定義下之基團取代)較佳意指基團甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、2-甲基丁基、正戊基、二級戊基、環戊基、新戊基、正己基、環己基、新己基、正庚基、環庚基、正辛基、環辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、環戊烯基、己烯基、環己烯基、庚烯基、環庚烯基、辛烯基、環辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基或辛炔基。具有1至40個C原子之烷氧基或烷硫基較佳意指甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、二級丁氧基、三級丁氧基、正

戊氧基、二級戊氧基、2-甲基丁氧基、正己氧基、環己氧基、正庚氧基、環庚氧基、正辛氧基、環辛氧基、2-乙基己氧基、五氟乙氧基、2,2,2-三氟乙氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、異丙硫基、正丁硫基、異丁硫基、二級丁硫基、三級丁硫基、正戊硫基、二級戊硫基、正己硫基、環己硫基、正庚硫基、環庚硫基、正辛硫基、環辛硫基、2-乙基己硫基、三氟甲硫基、五氟乙硫基、2,2,2-三氟乙硫基、乙烯硫基、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。

【0022】就本申請案之目的而言，二個基團彼此可形成環之規劃特別意指：二個基團彼此以一化學鍵鍵聯。此以下列圖解說明：



【0023】然而，此外，上述規劃也意指：在其中二基團之一者表示氫的情況中，第二基團鍵結於氫原子所鍵結之位置，且形成環。此以下列圖解說明：

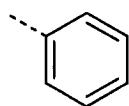


【0024】較佳為基團 Ar^1 在每次出現時相同或不同地表示具有5至30個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其在各情況下可經一或多個基團 R^1 取代、或為基團式(B)的 $\text{ArL}(\text{B})$ 。

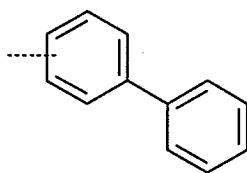
【0025】較佳為基團 Ar^2 在每次出現時相同或不同地表示具有5至30個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其在各情況下可經一或多個基團 R^1 ，或 Ar^2 為基團式(B)的 ArL 或式(Ar2-1)或(Ar2-2)基團。

【0026】當 Ar^1 或 Ar^2 選自芳族或雜芳族環系統時，合適於 Ar^1 及 Ar^2 的芳族或雜芳族環系統為苯、萘、蒽、菲、聯苯、三聯苯、四聯苯、萸、螺二萸、順式或反式茛并萸、三茛并苯(truxene)、螺三茛并苯、苯并呋喃、二苯并呋喃、苯并噻吩、二苯并噻吩、呋唑、吡啶并呋唑、茛并呋唑、吡啶、嘧啶、三嗪、喹啉、吡啶、啡啶、苯并喹啉、苯并噻嗪、苯并噁嗪、苯并嘧啶、喹噁啉、吡嗪、和吩嗪，其中的每一個可以被一或多個基團 R^1 取代，或這些基團的組合。

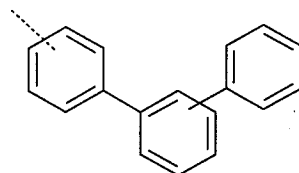
【0027】當 Ar^1 或 Ar^2 選自芳族或雜芳族環系統時，非常合適於 Ar^1 及 Ar^2 的芳族或雜芳族環系統為以下式(A-1)至(A-54)基團，



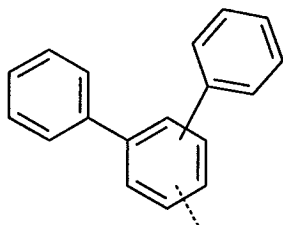
(A-1)



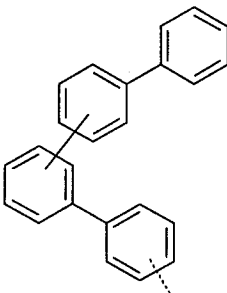
(A-2)



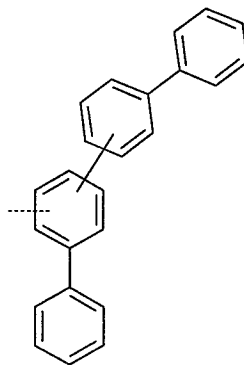
(A-3)



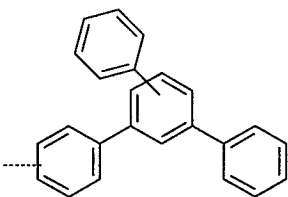
(A-4)



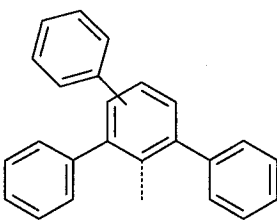
(A-5)



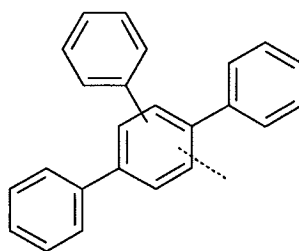
(A-6)



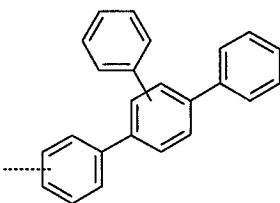
(A-7)



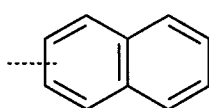
(A-8)



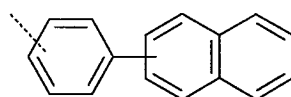
(A-9)



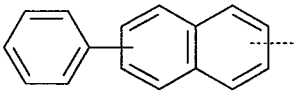
(A-10)



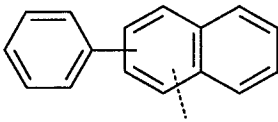
(A-11)



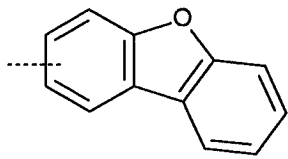
(A-12)



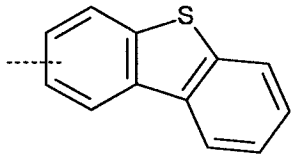
(A-13)



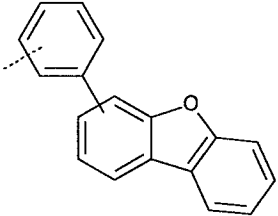
(A-14)



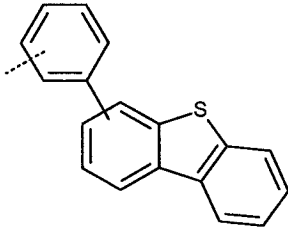
(A-15)



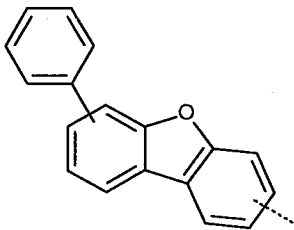
(A-16)



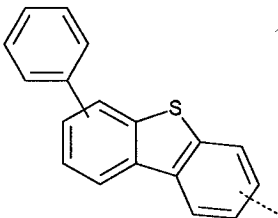
(A-17)



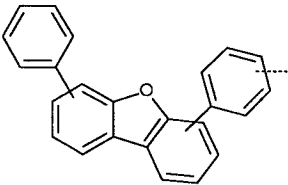
(A-18)



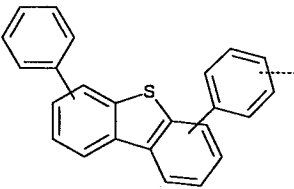
(A-19)



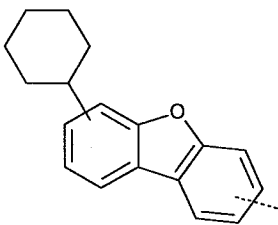
(A-20)



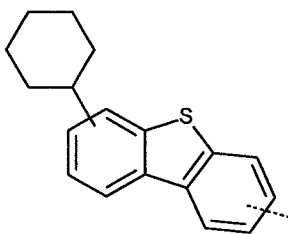
(A-21)



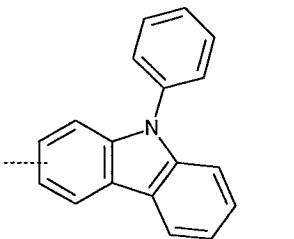
(A-22)



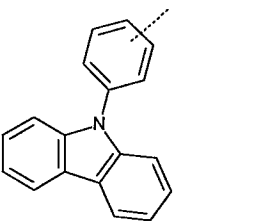
(A-23)



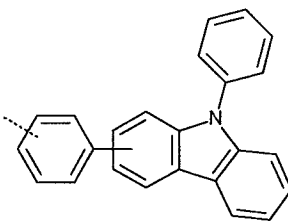
(A-24)



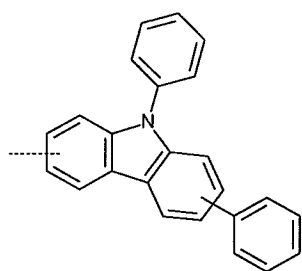
(A-25)



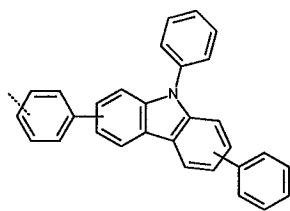
(A-26)



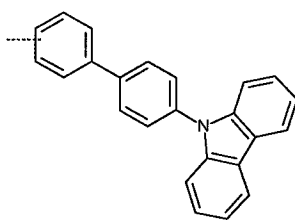
(A-27)



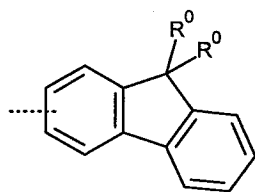
(A-28)



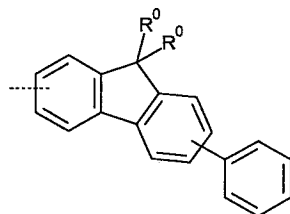
(A-29)



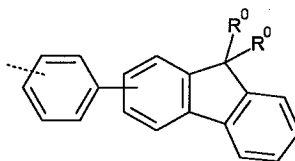
(A-30)



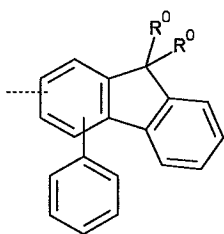
(A-31)



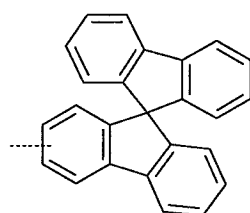
(A-32)



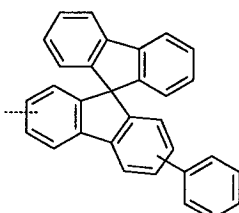
(A-33)



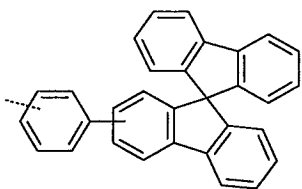
(A-34)



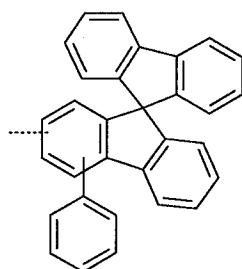
(A-35)



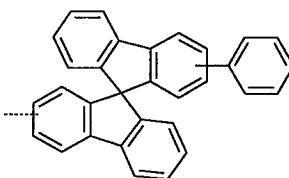
(A-36)



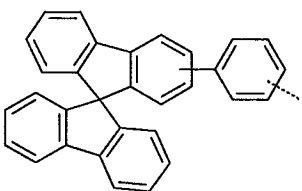
(A-37)



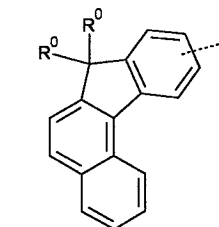
(A-38)



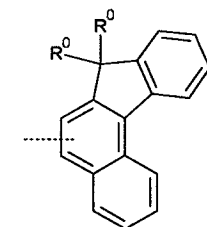
(A-39)



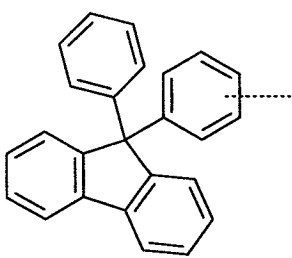
(A-40)



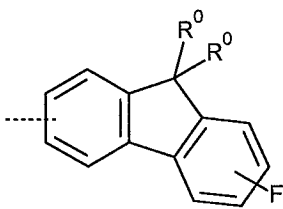
(A-41)



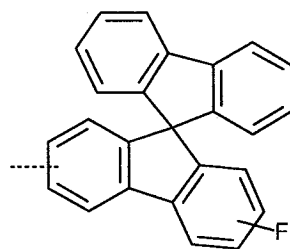
(A-42)



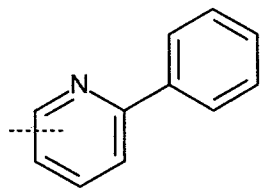
(A-43)



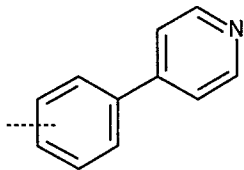
(A-44)



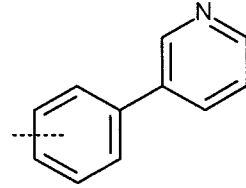
(A-45)



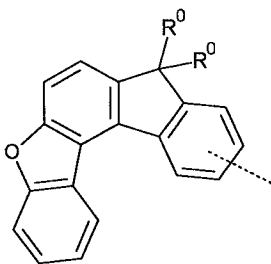
(A-46)



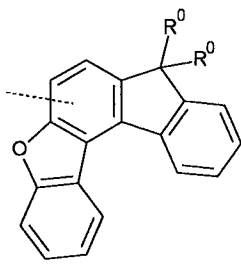
(A-47)



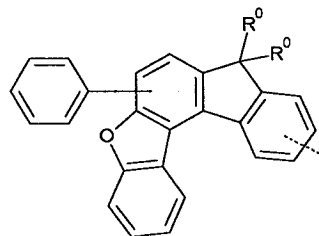
(A-48)



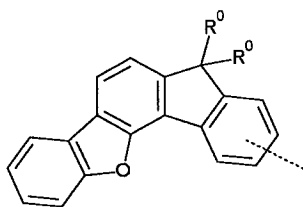
(A-49)



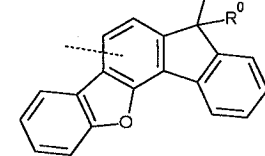
(A-50)



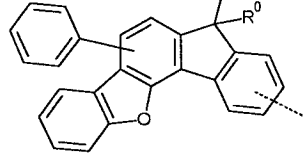
(A-51)



(A-52)



(A-53)



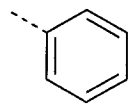
(A-54)

其中在式(A-1)至(A-54)中的虛線鍵表示至基團-NAr¹Ar²之氮原子的鍵結，

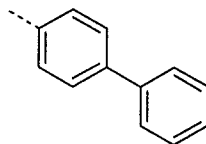
其中式(A-1)至(A-54)基團可在各自自由位置進一步經如上述定義的基團R¹取代，且其中在式(A-31)至(A-34)、(A-41)、(A-42)、(A-44)以及(A-49)至(A-54)中之基團R⁰具有如上述相同的意義。

【0028】當Ar¹或Ar²選自式(A-1)至(A-54)芳族或雜芳

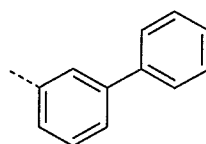
族環系統時，特別合適於 Ar^1 及 Ar^2 的芳族或雜芳族環系統為式 (Ar-1) 至 (Ar-202) 基團，



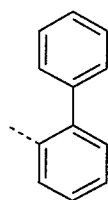
(Ar-1)



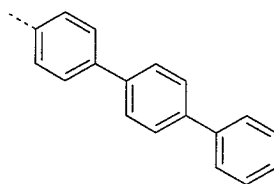
(Ar-2)



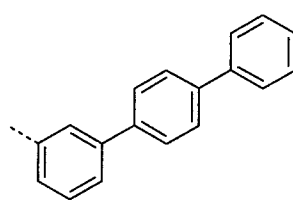
(Ar-3)



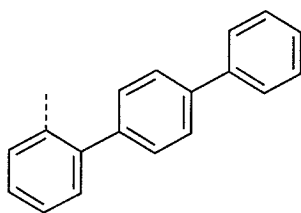
(Ar-4)



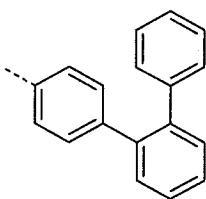
(Ar-5)



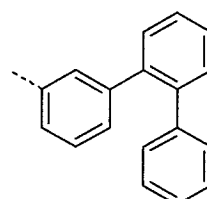
(Ar-6)



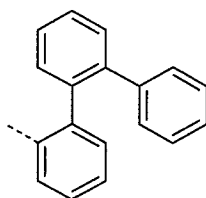
(Ar-7)



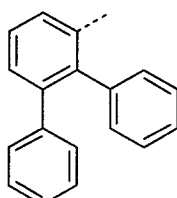
(Ar-8)



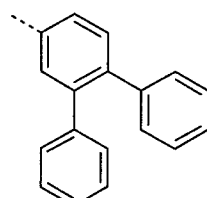
(Ar-9)



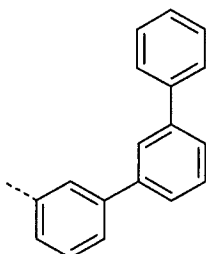
(Ar-10)



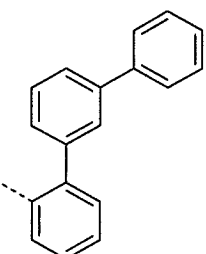
(Ar-11)



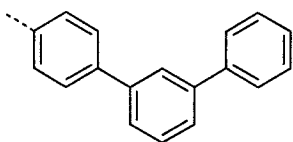
(Ar-12)



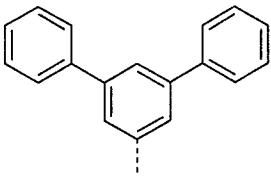
(Ar-13)



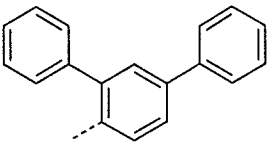
(Ar-14)



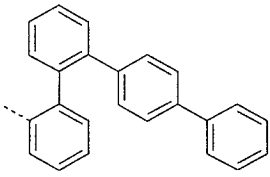
(Ar-15)



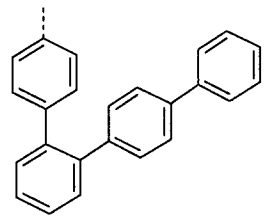
(Ar-16)



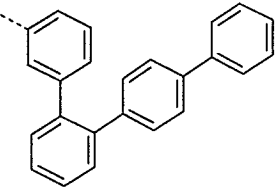
(Ar-17)



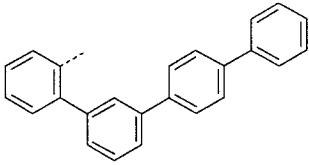
(Ar-18)



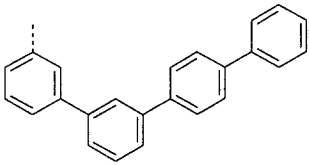
(Ar-19)



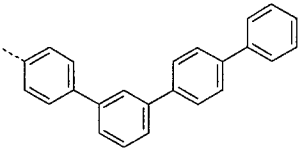
(Ar-20)



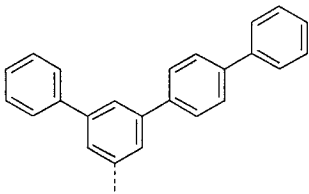
(Ar-21)



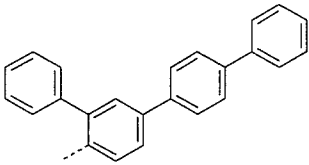
(Ar-22)



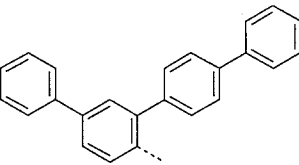
(Ar-23)



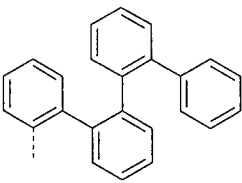
(Ar-24)



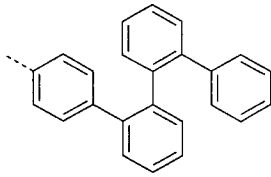
(Ar-25)



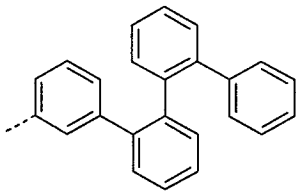
(Ar-26)



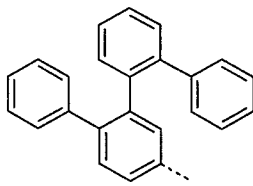
(Ar-27)



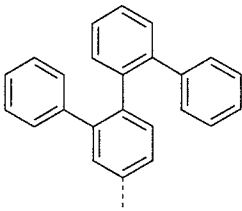
(Ar-28)



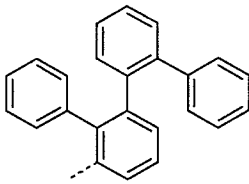
(Ar-29)



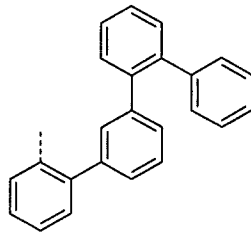
(Ar-30)



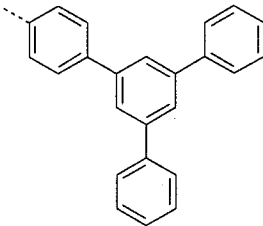
(Ar-31)



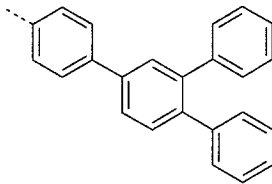
(Ar-32)



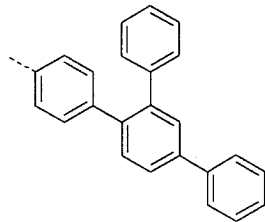
(Ar-33)



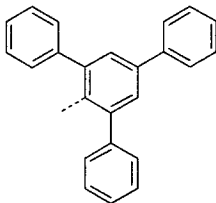
(Ar-34)



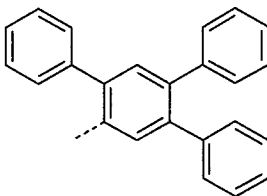
(Ar-35)



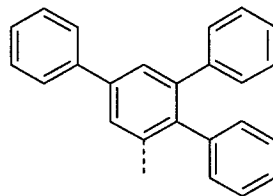
(Ar-36)



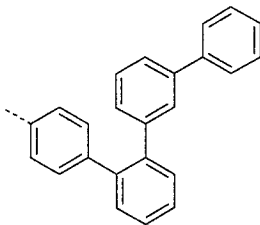
(Ar-37)



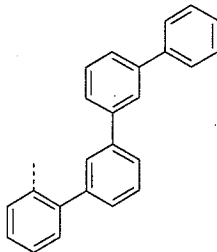
(Ar-38)



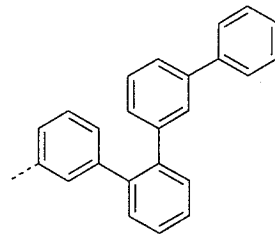
(Ar-39)



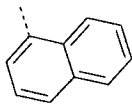
(Ar-40)



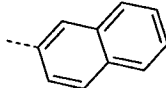
(Ar-41)



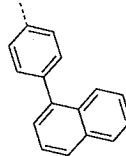
(Ar-42)



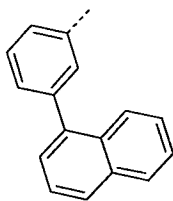
(Ar-43)



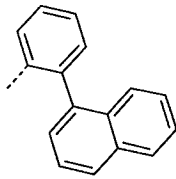
(Ar-44)



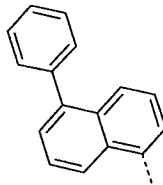
(Ar-45)



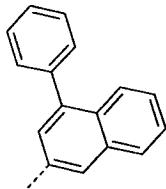
(Ar-46)



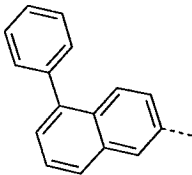
(Ar-47)



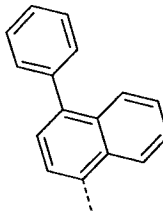
(Ar-48)



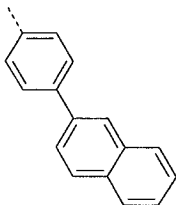
(Ar-49)



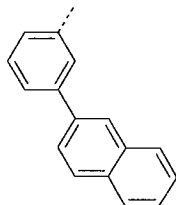
(Ar-50)



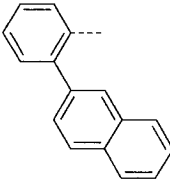
(Ar-51)



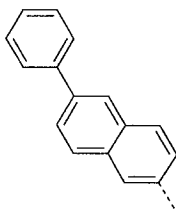
(Ar-52)



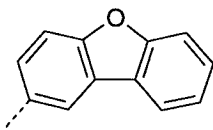
(Ar-53)



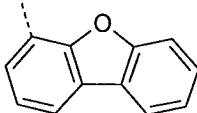
(Ar-54)



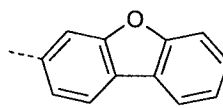
(Ar-55)



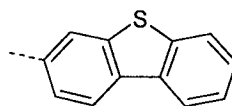
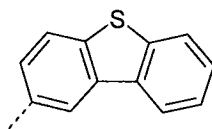
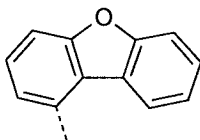
(Ar-56)



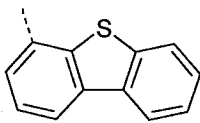
(Ar-57)



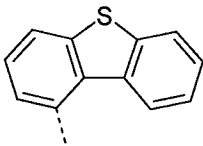
(Ar-58)



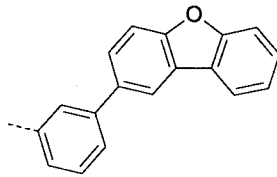
(Ar-59)



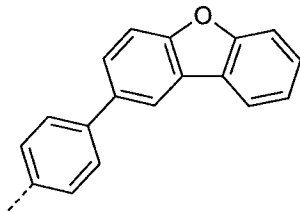
(Ar-60)



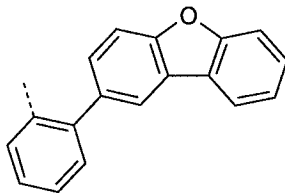
(Ar-61)



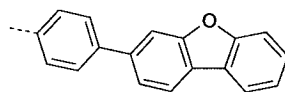
(Ar-62)



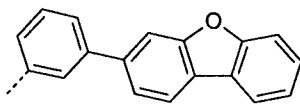
(Ar-63)



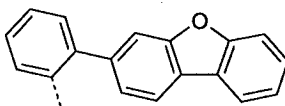
(Ar-64)



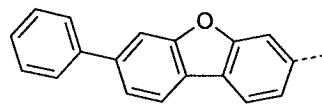
(Ar-65)



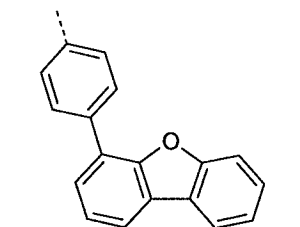
(Ar-66)



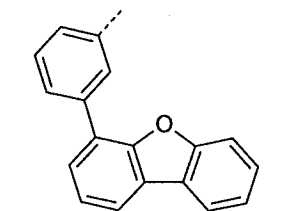
(Ar-67)



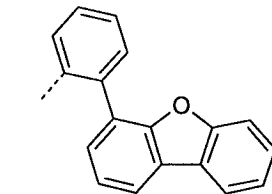
(Ar-68)



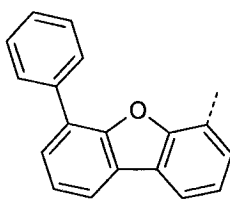
(Ar-69)



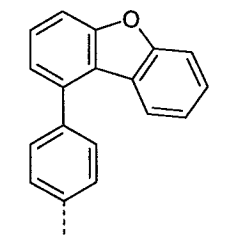
(Ar-70)



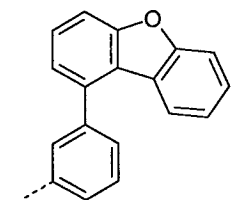
(Ar-71)



(Ar-72)



(Ar-73)



(Ar-74)

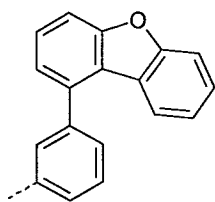


(Ar-75)

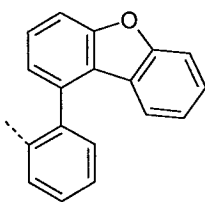


(Ar-76)

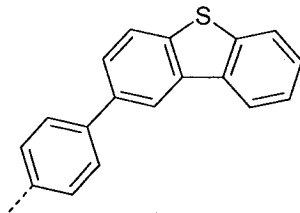




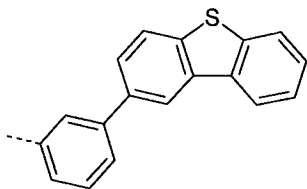
(Ar-77)



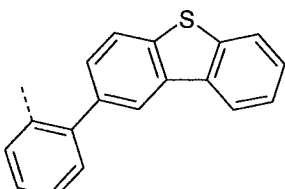
(Ar-78)



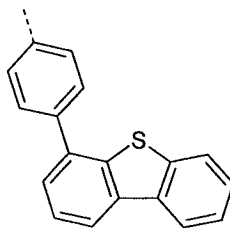
(Ar-79)



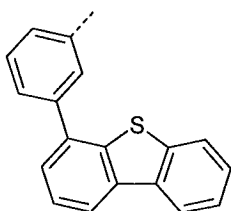
(Ar-80)



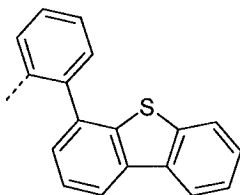
(Ar-81)



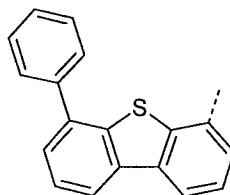
(Ar-82)



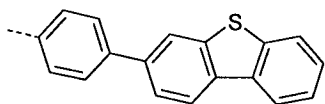
(Ar-83)



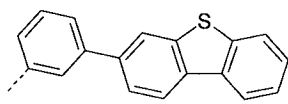
(Ar-84)



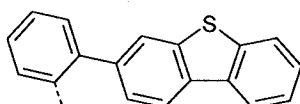
(Ar-85)



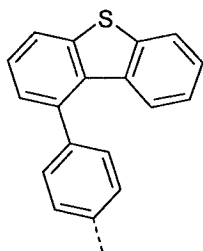
(Ar-86)



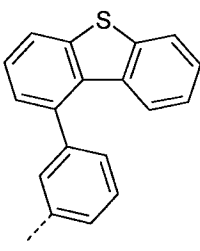
(Ar-87)



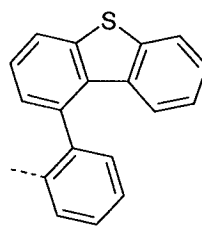
(Ar-88)



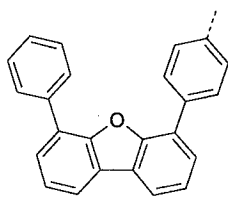
(Ar-89)



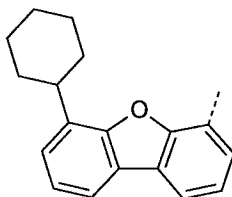
(Ar-90)



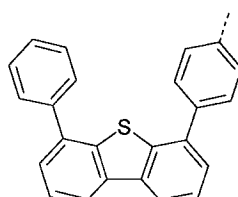
(Ar-91)



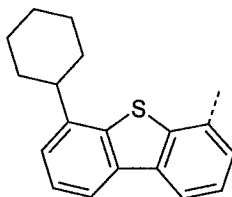
(Ar-92)



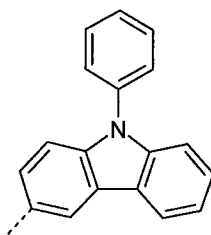
(Ar-93)



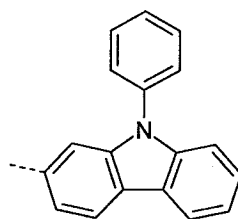
(Ar-94)



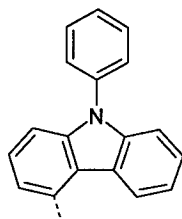
(Ar-95)



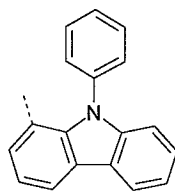
(Ar-96)



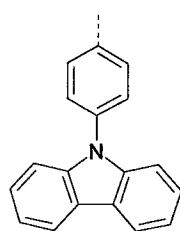
(Ar-97)



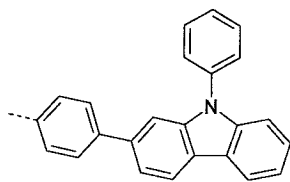
(Ar-98)



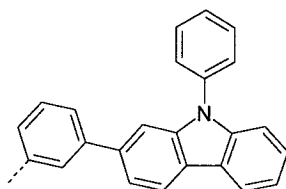
(Ar-99)



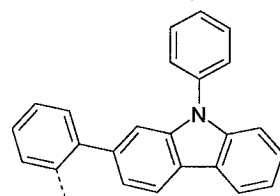
(Ar-100)



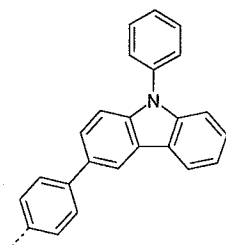
(Ar-101)



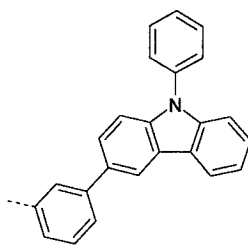
(Ar-102)



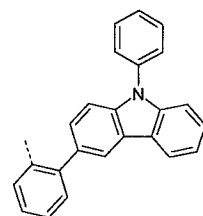
(Ar-103)



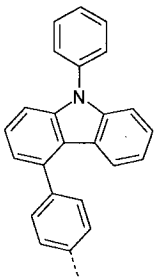
(Ar-104)



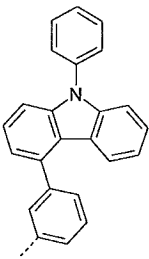
(Ar-105)



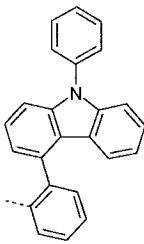
(Ar-106)



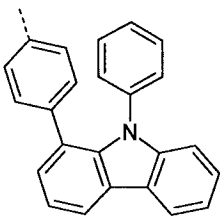
(Ar-107)



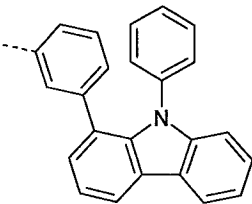
(Ar-108)



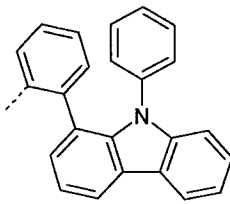
(Ar-109)



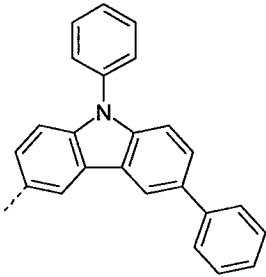
(Ar-110)



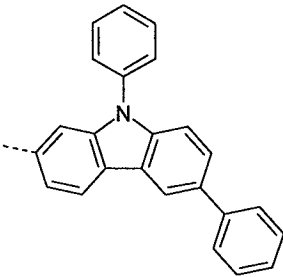
(Ar-111)



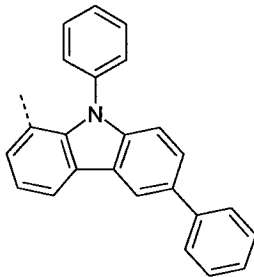
(Ar-112)



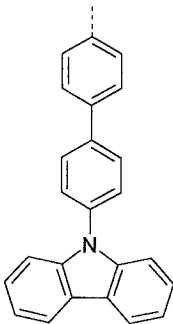
(Ar-113)



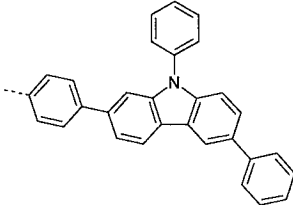
(Ar-114)



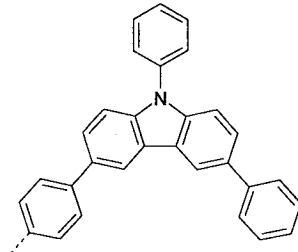
(Ar-115)



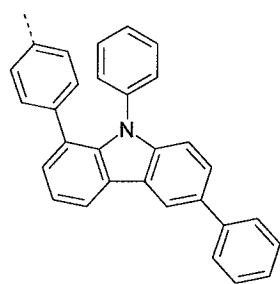
(Ar-116)



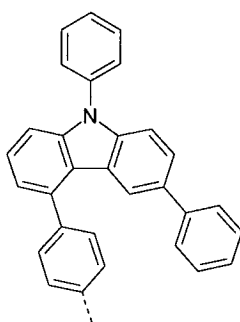
(Ar-117)



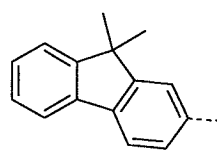
(Ar-118)



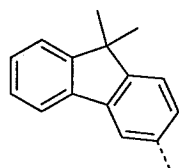
(Ar-119)



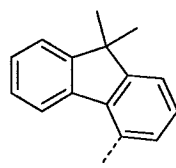
(Ar-120)



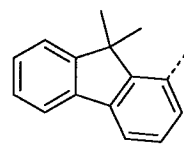
(Ar-121)



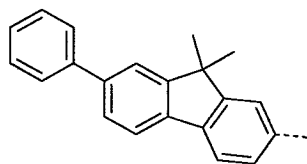
(Ar-122)



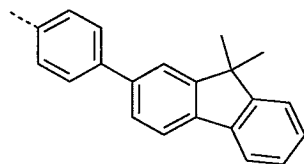
(Ar-123)



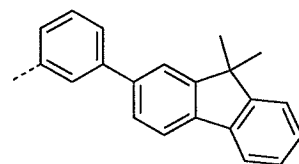
(Ar-124)



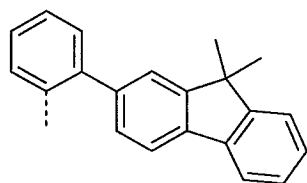
(Ar-125)



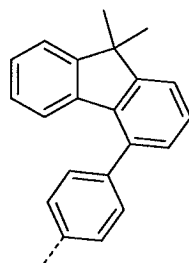
(Ar-126)



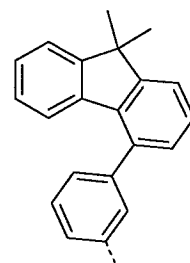
(Ar-127)



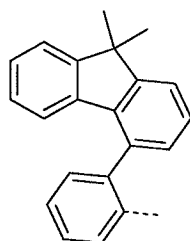
(Ar-128)



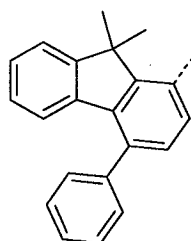
(Ar-129)



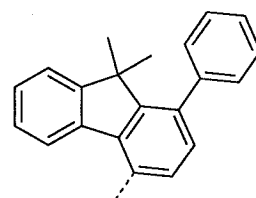
(Ar-130)



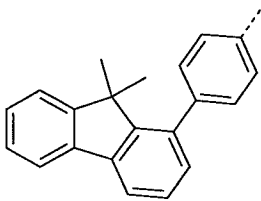
(Ar-131)



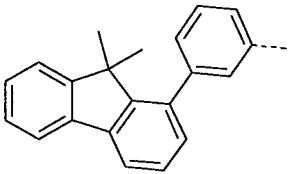
(Ar-132)



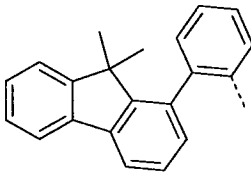
(Ar-133)



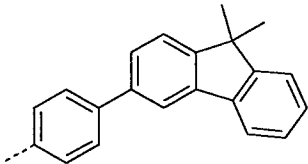
(Ar-134)



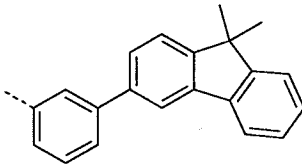
(Ar-135)



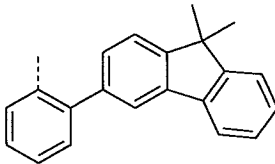
(Ar-136)



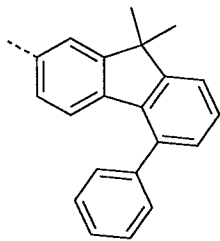
(Ar-137)



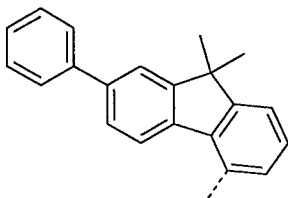
(Ar-138)



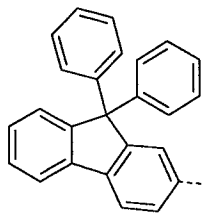
(Ar-139)



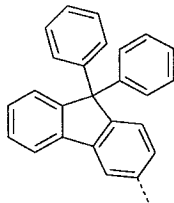
(Ar-140)



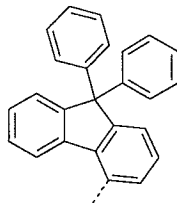
(Ar-141)



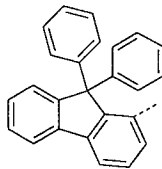
(Ar-142)



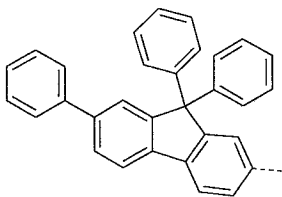
(Ar-143)



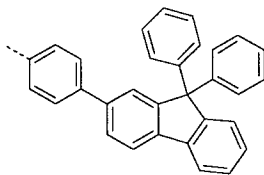
(Ar-144)



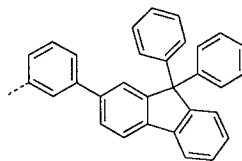
(Ar-145)



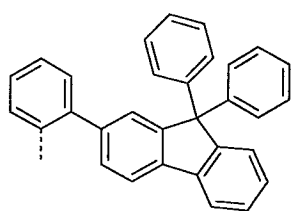
(Ar-146)



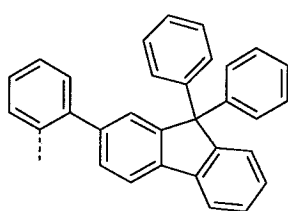
(Ar-147)



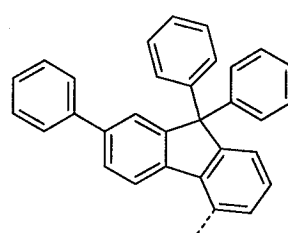
(Ar-148)



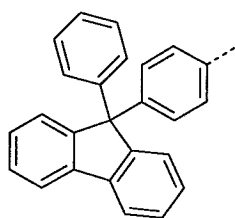
(Ar-149)



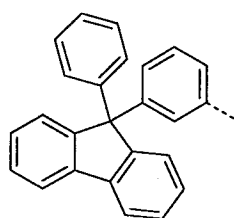
(Ar-150)



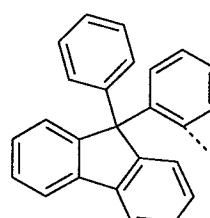
(Ar-151)



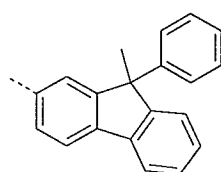
(Ar-152)



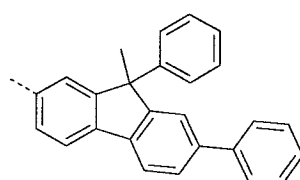
(Ar-153)



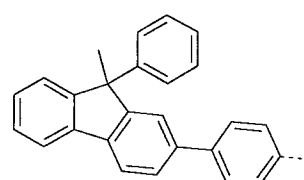
(Ar-154)



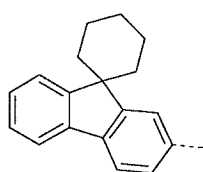
(Ar-155)



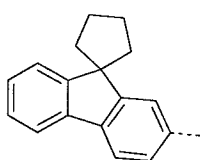
(Ar-156)



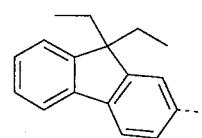
(Ar-157)



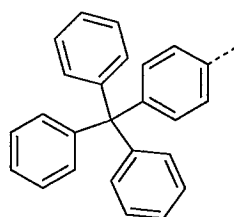
(Ar-158)



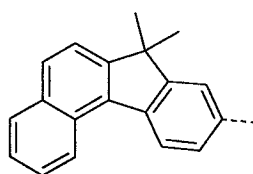
(Ar-159)



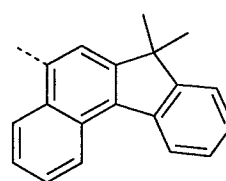
(Ar-160)



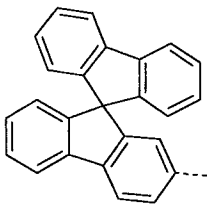
(Ar-161)



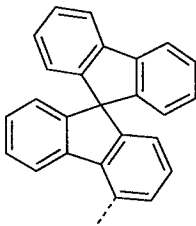
(Ar-162)



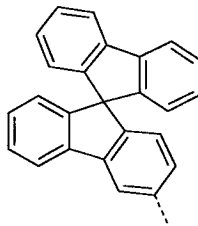
(Ar-163)



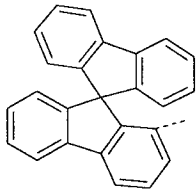
(Ar-164)



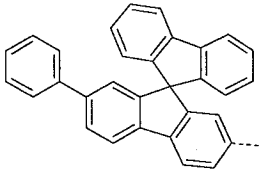
(Ar-165)



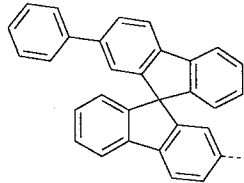
(Ar-166)



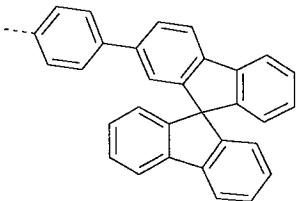
(Ar-167)



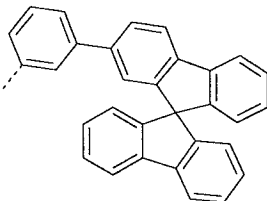
(Ar-168)



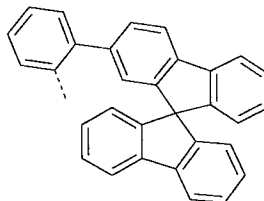
(Ar-169)



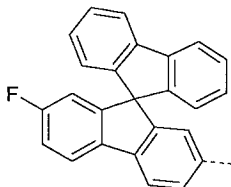
(Ar-170)



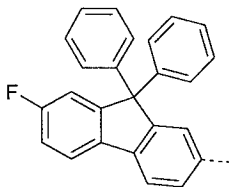
(Ar-171)



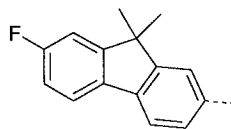
(Ar-172)



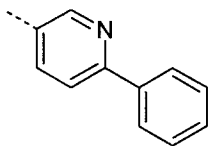
(Ar-173)



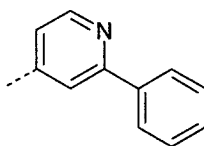
(Ar-174)



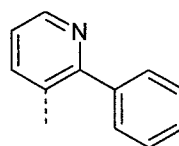
(Ar-175)



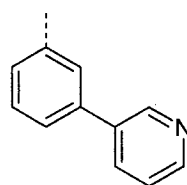
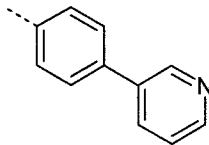
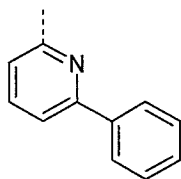
(Ar-176)



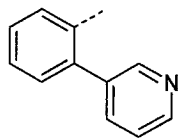
(Ar-177)



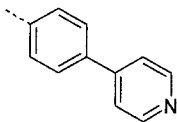
(Ar-178)



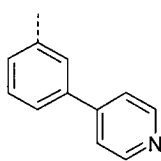
(Ar-179)



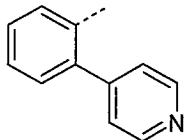
(Ar-180)



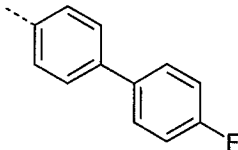
(Ar-181)



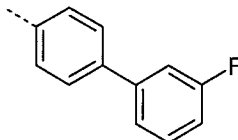
(Ar-182)



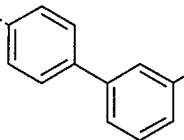
(Ar-183)



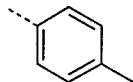
(Ar-184)



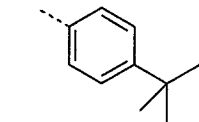
(Ar-185)



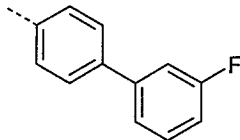
(Ar-186)



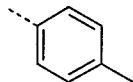
(Ar-187)



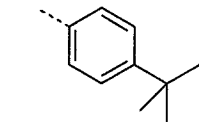
(Ar-188)



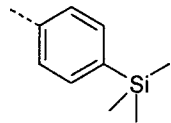
(Ar-189)



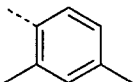
(Ar-190)



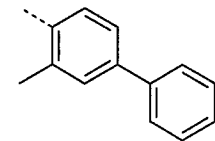
(Ar-191)



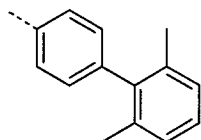
(Ar-192)



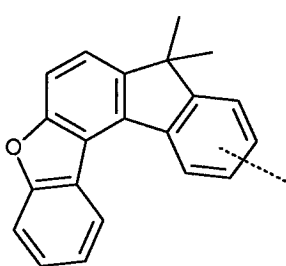
(Ar-193)



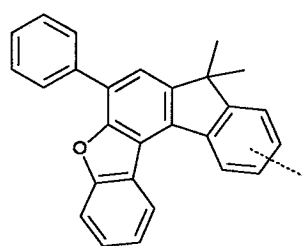
(Ar-194)

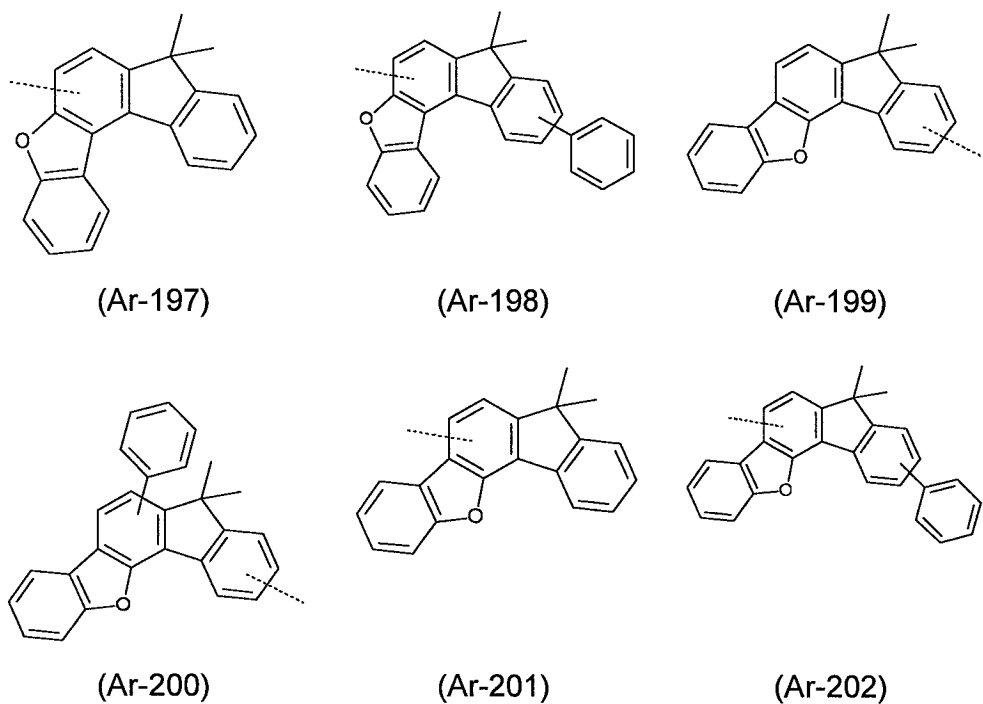


(Ar-195)



(Ar-196)



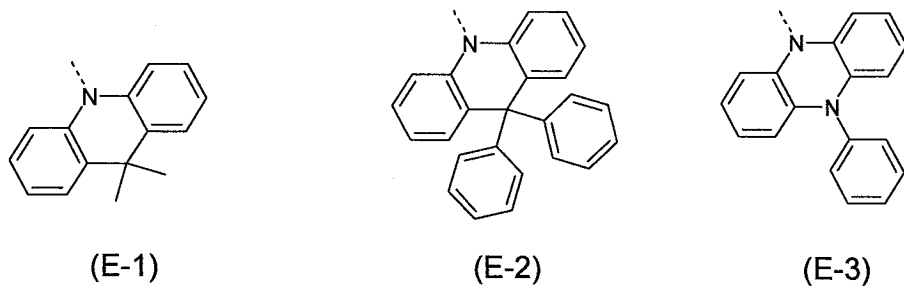


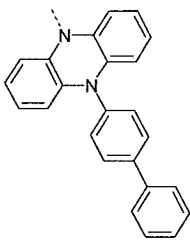
其中式(Ar-1)至(Ar-202)中的虛線鍵表示至基團-NAr¹Ar²之氮原子的鍵結，以及

其中式(Ar-1)至(Ar-202)基團可在各自由位置另外經如上述定義的基團R¹取代。

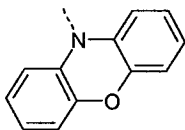
根據本發明之較佳實施利，基團Ar¹係經由單鍵或如上述定義的二價橋E鍵結至Ar²。

【 0029 】 當Ar¹係經由單鍵或二價橋E鍵結至Ar²時，合適的基團-NAr¹Ar²範例為式(E-1)至(E-25)之基團，

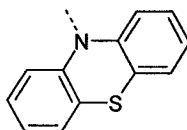




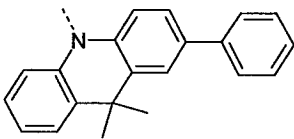
(E-4)



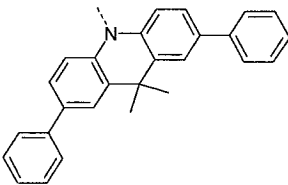
(E-5)



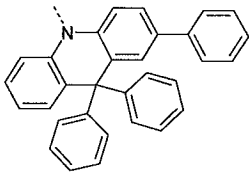
(E-6)



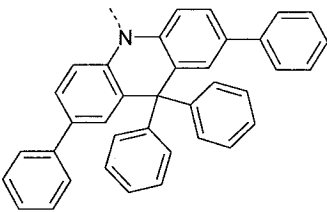
(E-7)



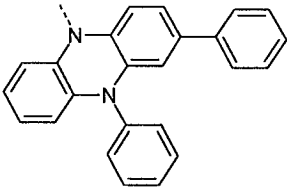
(E-8)



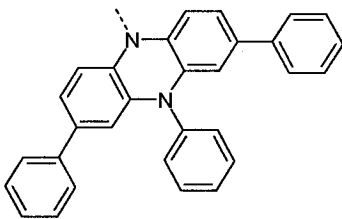
(E-9)



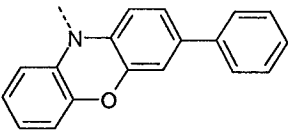
(E-10)



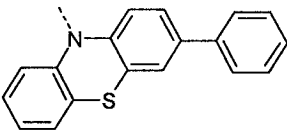
(E-11)



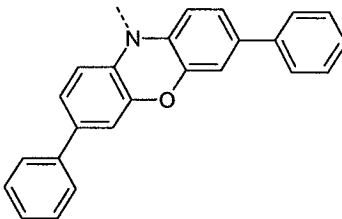
(E-12)



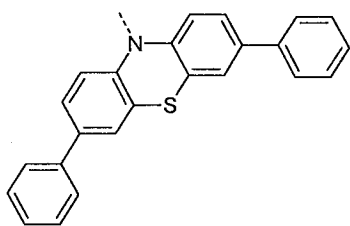
(E-13)



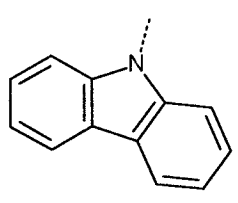
(E-14)



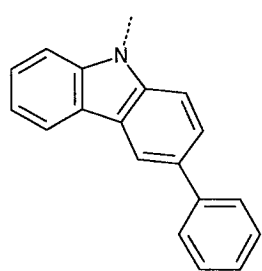
(E-15)



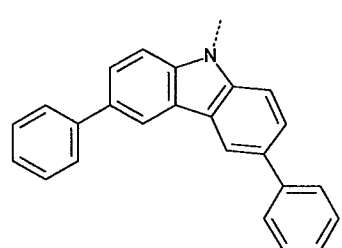
(E-16)



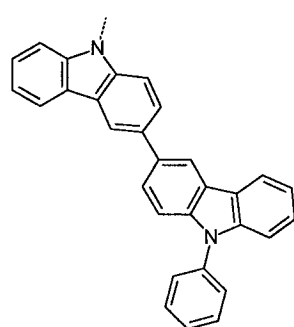
(E-17)



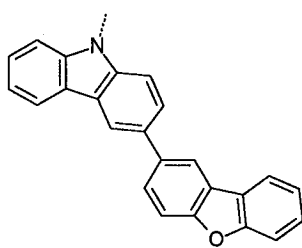
(E-18)



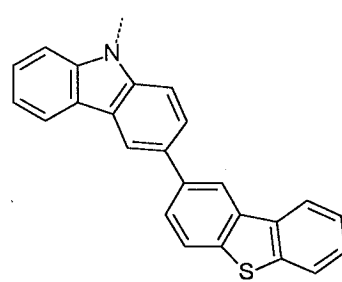
(E-19)



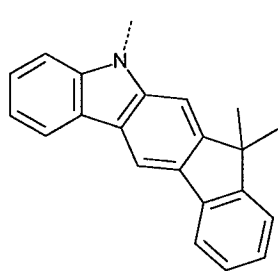
(E-20)



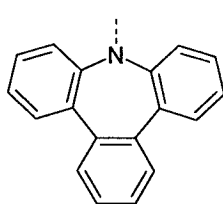
(E-21)



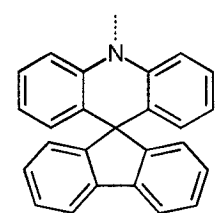
(E-22)



(E-23)



(E-24)



(E-25)

其中虛線鍵表示至式(1)結構之鍵結，且其中基團(E-1)至(E-25)可在各自由位置經如上述定義的基團R¹取代。

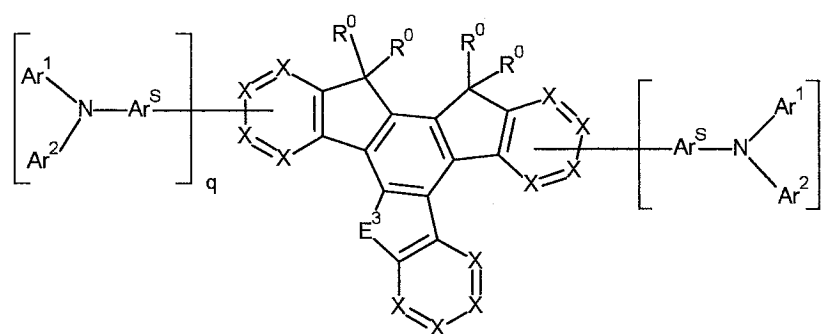
【0030】較佳地，基團Ar^s在每次出現時相同或不同

地選自具有5至18個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其在各情況下亦可經一或多個基團 R^1 取代。更佳地，基團 Ar^S 係選自苯、萘、聯苯、萸、螺聯萸、苯并呋喃、二苯并呋喃、苯并噻吩、二苯并噻吩、呋喃、吡啶、嘧啶或三嗪、其中每一個可經一或更多的基團 R^1 取代。

【0031】根據本發明， X 表示 CR^2 或 N ；或當其鍵結至基團 $-Ar^S-NAr^1Ar^2$ 中的 N 或 Ar^S 時， X 表示 C 。較佳地，在每個包含基團 X 的6-員環中有0、1、2或3個基團 X 表示 N 。極佳地，當 X 鍵結至基團 $-Ar^S-NAr^1Ar^2$ 中的 N 或 Ar^S 時， X 表示 CR^2 或 C 。

【0032】根據較佳實施態樣，標號 q 等於0以及標號 r 等於1。根據其他實施態樣，標號 q 等於1以及標號 r 等於0。根據其他較佳實施態樣，標號 q 等於1以及標號 r 等於1。

【0033】較佳地，式(1)化合物係選自於式(2)化合物，

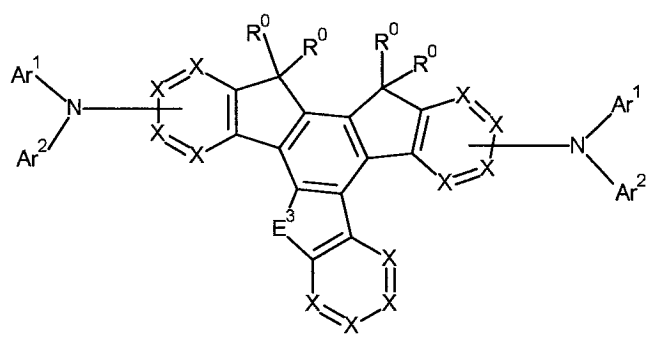


式(2)

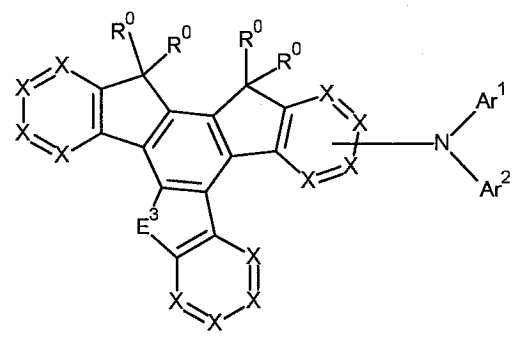
其中符號 E^3 表示 $-O-$ 或 $-S-$ ，較佳地 $-O-$ ，且其中符號及標號 X 、 R^0 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^S 、 q 以及 r 具有如上述相同的意

義。

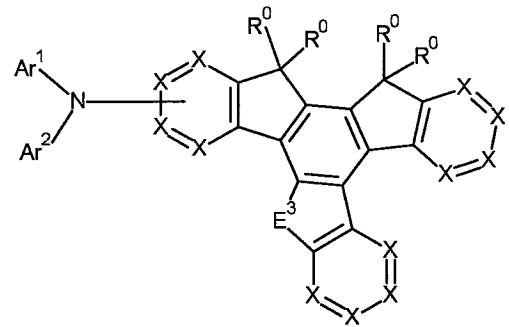
【0034】極佳地，式(1)化合物選自式(2A)至(2C)之一者的化合物，



式 (2A)



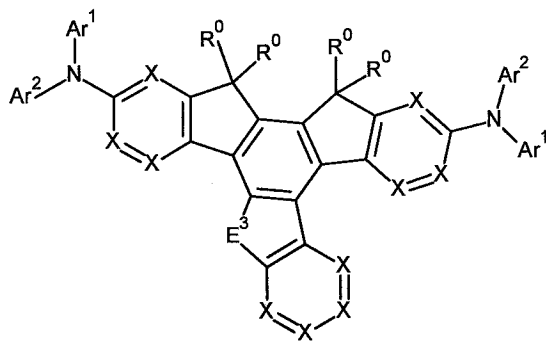
式 (2B)



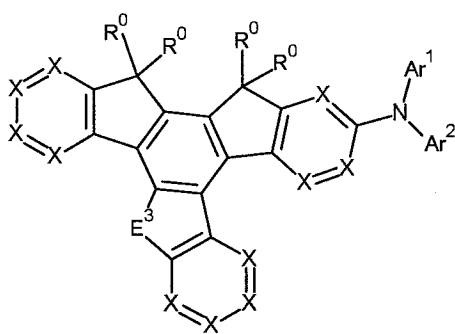
式 (2C)

其中符號 E^3 代表 -O- 或 -S-，較佳地 -O-，及其中符號 X 、 R^0 、 Ar^1 以及 Ar^2 具有如上述相同的意義。

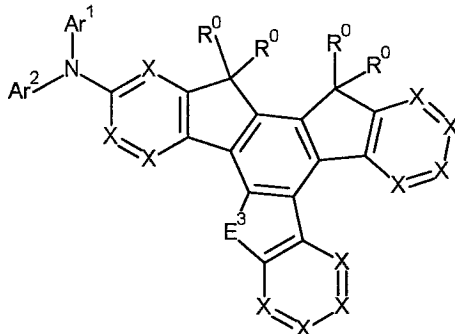
【0035】特佳地，式(1)化合物選自式(2A-1)至(2C-1)之一者，



式 (2A-1)



式 (2B-1)

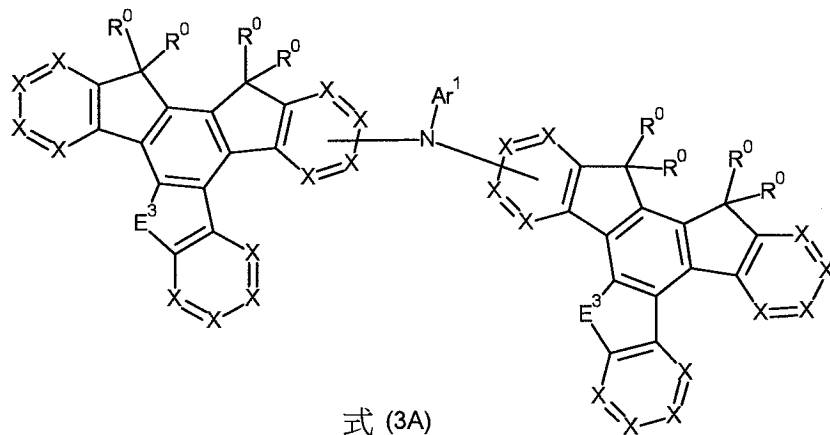


式 (2C-1)

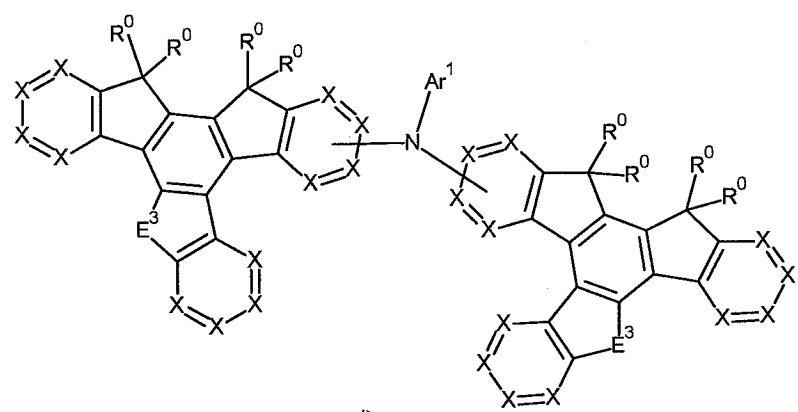
其中符號 E^3 代表 -O- 或 -S-，較佳地 -O-，以及其中符號 X、 R^0 、 Ar^1 以及 Ar^2 具有如上述相同的意義。

【0036】依據較佳實施態樣， $q+r$ 係等於 1，及 Ar^2 係式 (Ar2-1) 或 (Ar2-2) 之基團。

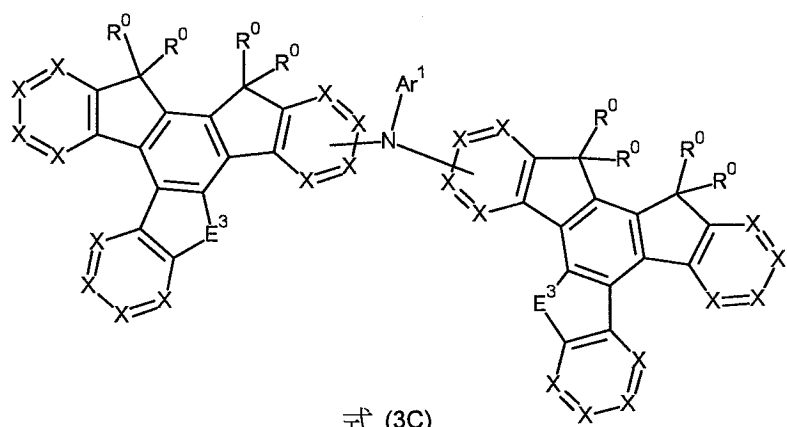
【0037】依據極佳實施態樣，式 (1) 化合物係選自式 (3A) 至 (3C) 之化合物，



式 (3A)



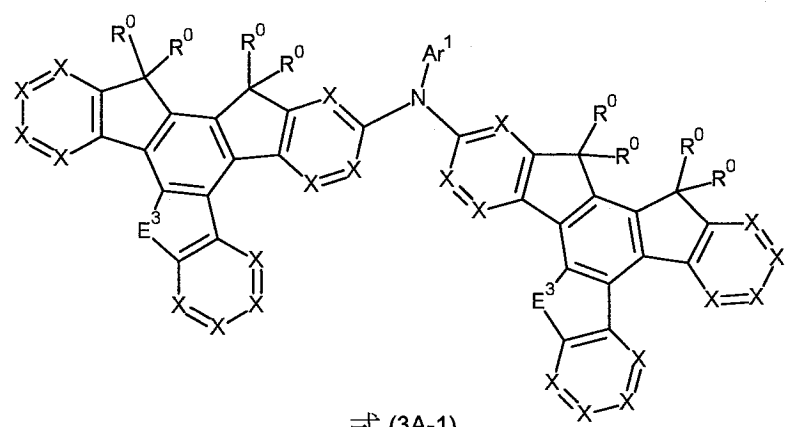
式 (3B)



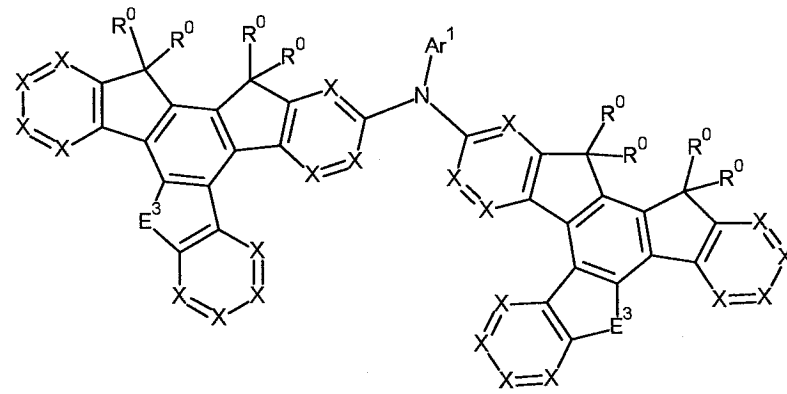
式 (3C)

其中符號 E^3 代表 -O- 或 -S-，較佳為 -O-，
其中 X 為 CR^2 或 N；或當 X 與 N 鍵結時，X 係 C；以及
其中符號 R^0 以及 Ar^1 具有如上述相同的意義。

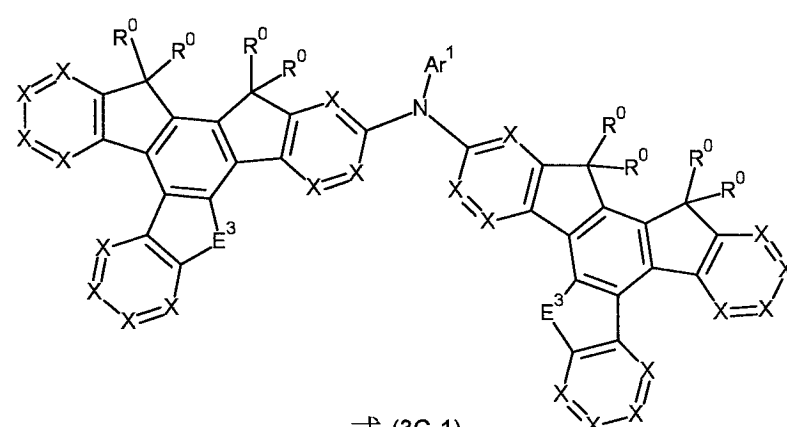
【0038】依據極佳實施態樣，式(1)化合物係選自式
(3A-1)至(3C-1)化合物，



式 (3A-1)



式 (3B-1)



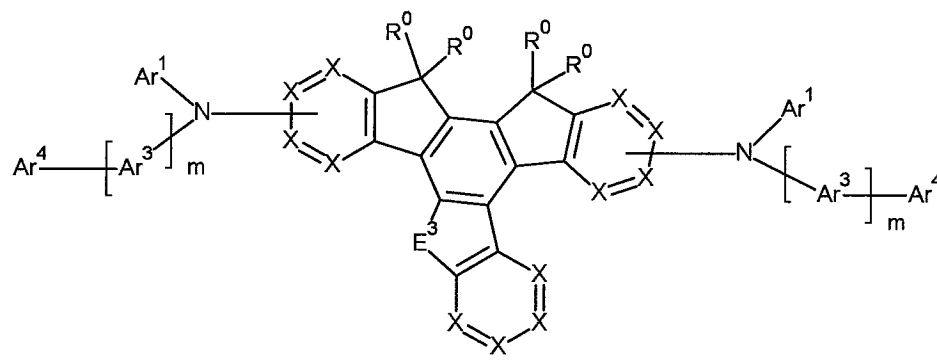
式 (3C-1)

其中符號E³代表-O-或-S-，較佳地-O-，以及其中符號X、R⁰以及Ar¹具有如上述相同的意義。

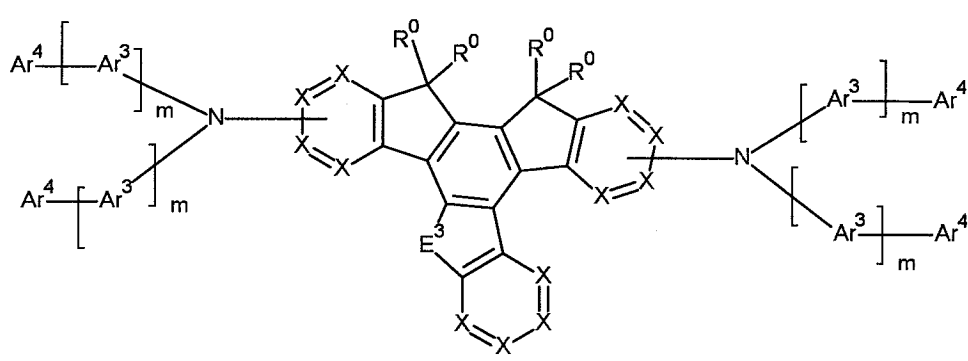
【0039】依據較佳實施態樣，式(1)化合物包含至少一個基團R⁰、R¹、R²、Ar¹或Ar²，其代表如上述定義之式

(B)基團。更佳地，式(1)化合物包含至少一個基團 Ar^1 或 Ar^2 ，其代表如上述定義之式(B)基團。

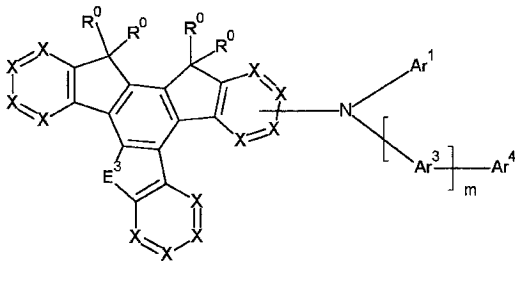
【0040】依據極佳實施態樣，式(1)化合物係選自式(2A-2-1)至(3C-2-1)的化合物，



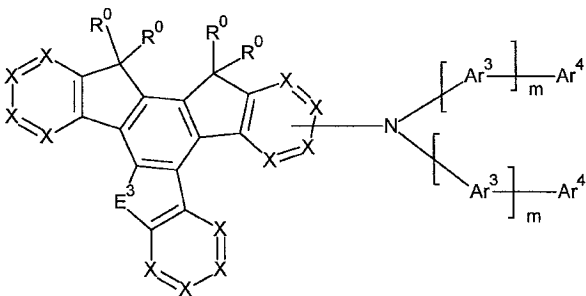
式 (2A-2-1)



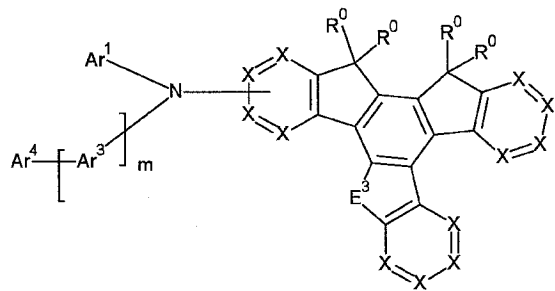
式 (2A-2-2)



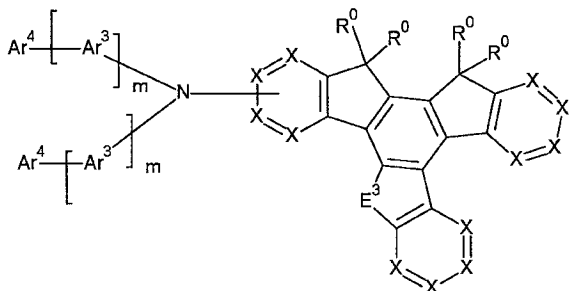
式 (2B-2-1)



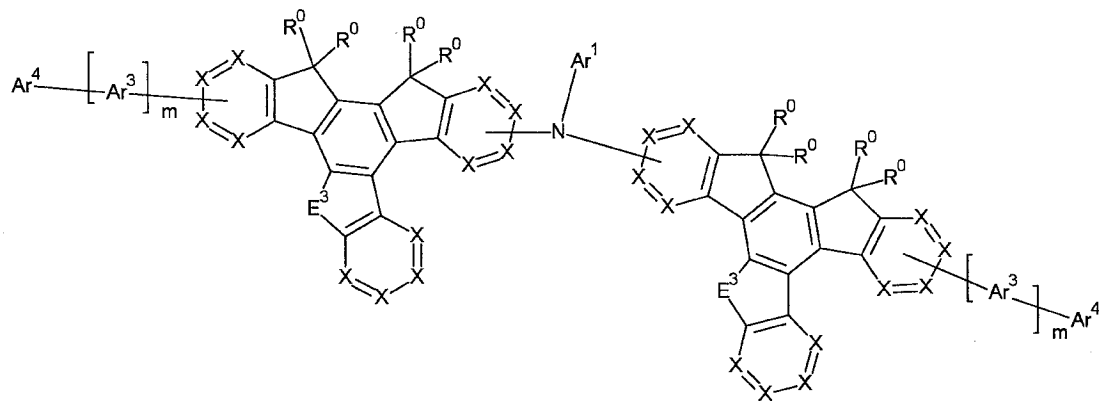
式 (2B-2-2)



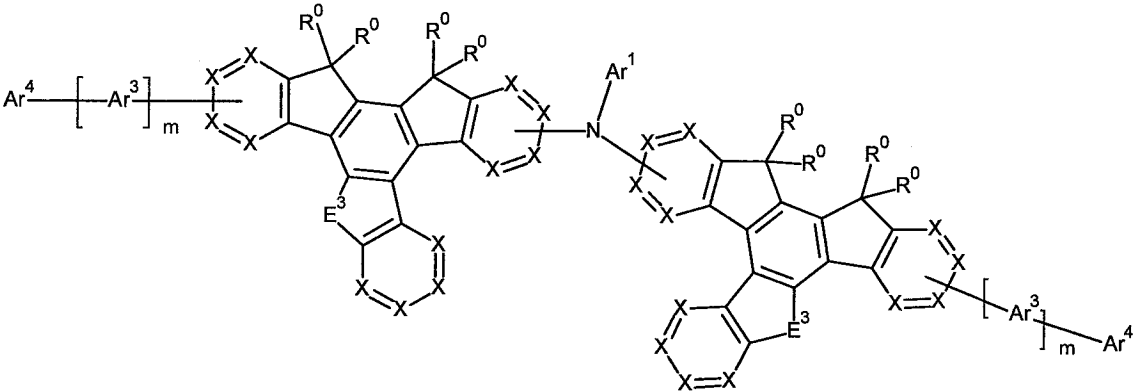
式 (2C-2-1)



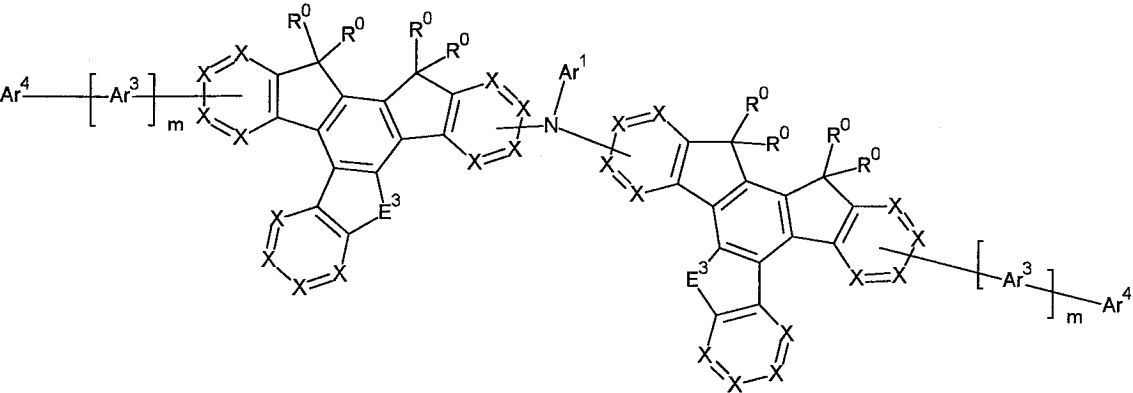
式 (2C-2-2)



式 (3A-2-1)



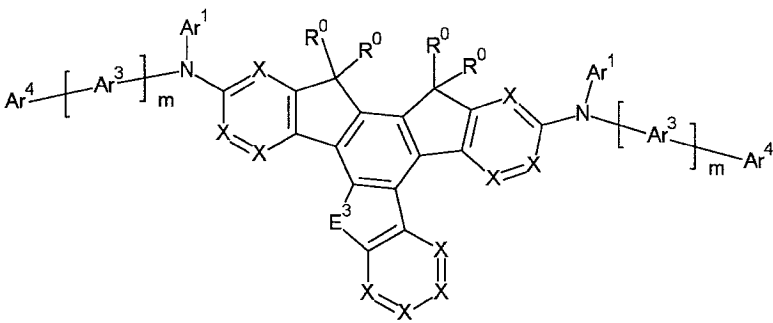
式 (3B-2-1)



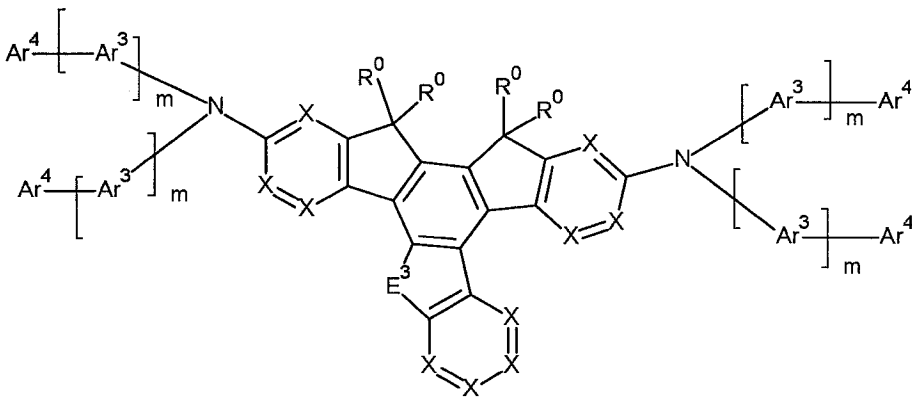
式 (3C-2-1)

其中符號 E³代表 -O-或 -S-，較佳地 -O-；
其中 X為 CR²或 N；或當與 N、Ar³或 Ar⁴鍵結時，X為 C；以及
其中符號 R⁰、Ar¹、Ar³、Ar⁴及標號 m具有如上述相同的意義。

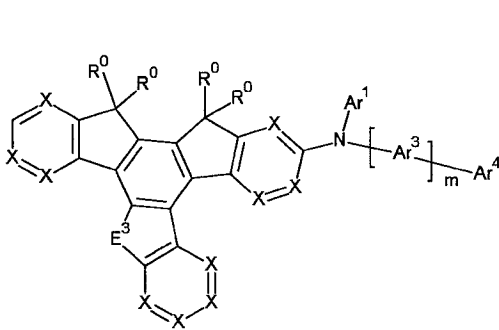
【0041】依據特佳實施態樣，式(1)化合物係選自式(2A-3-1)至(3C-3-1)化合物，



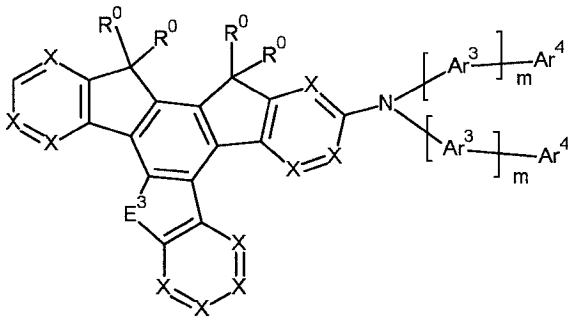
式 (2A-3-1)



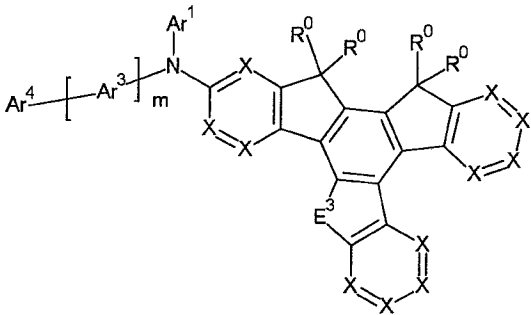
式 (2A-3-2)



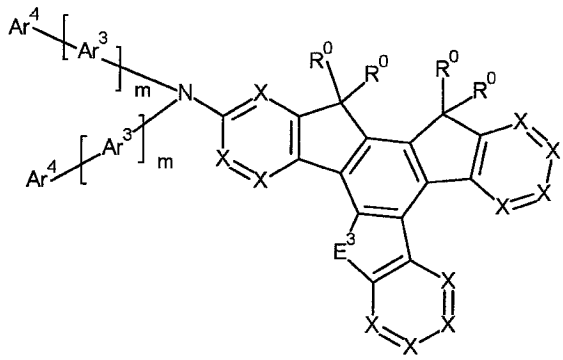
式 (2B-3-1)



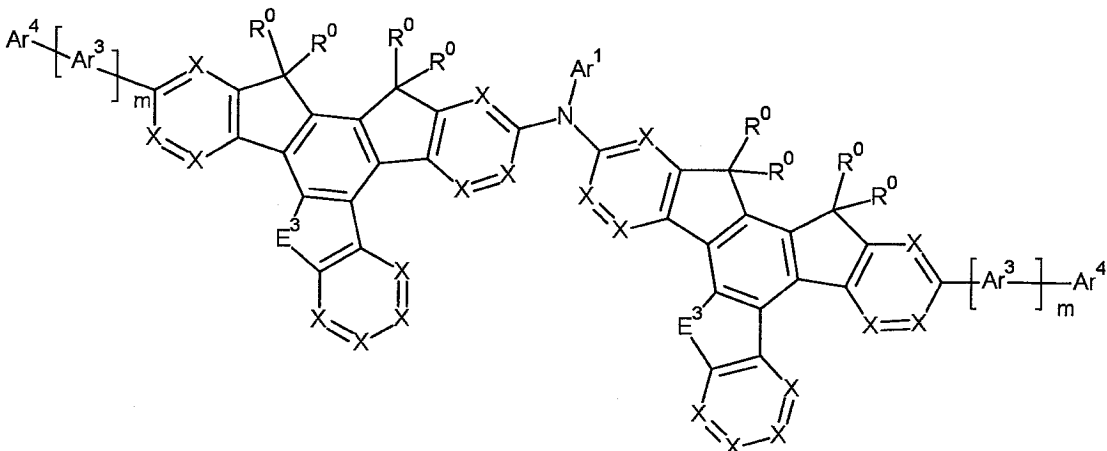
式 (2B-2-2)



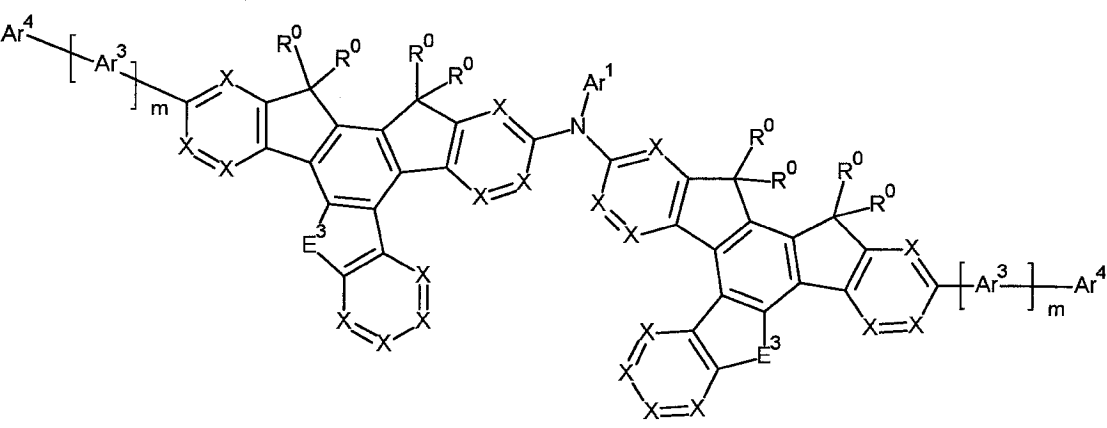
式 (2C-3-1)



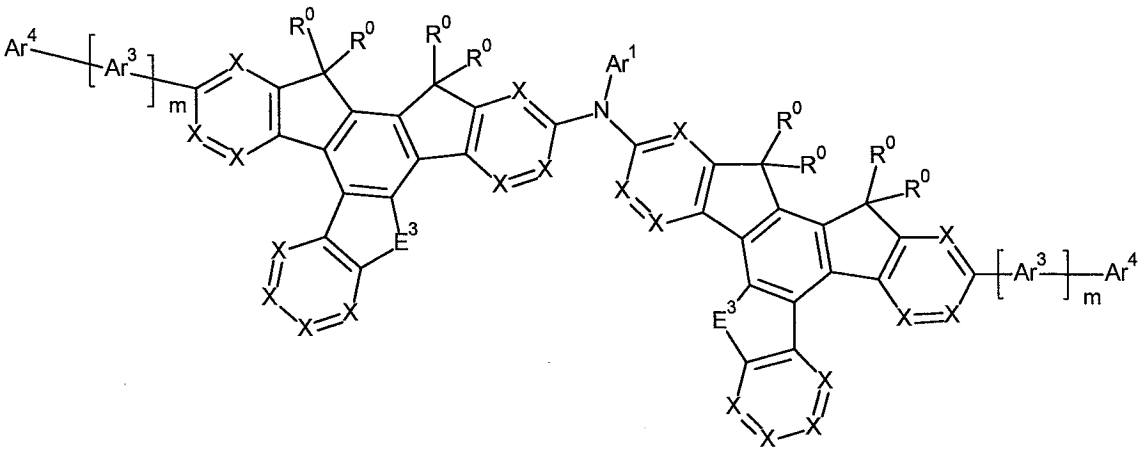
式 (2C-3-2)



式 (3A-3-1)



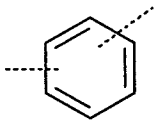
式 (3B-3-1)



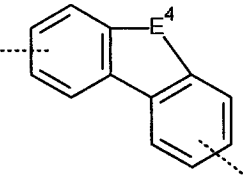
式 (3C-3-1)

其中符號 E³代表 -O-或 -S-，較佳為 -O-；
且其中符號 X、R⁰、Ar¹、Ar³、Ar⁴以及標號 m具有如
上述相同的意義。

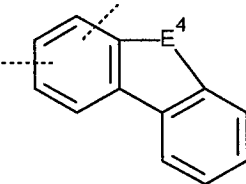
【0042】較佳地，在式(B)中之基團 Ar³係選自式(Ar3-1)至(Ar3-26)基團，



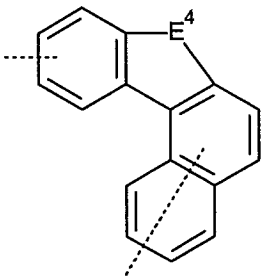
(Ar3-1)



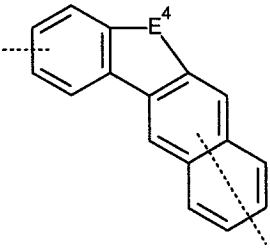
(Ar3-2)



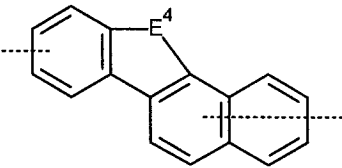
(Ar3-3)



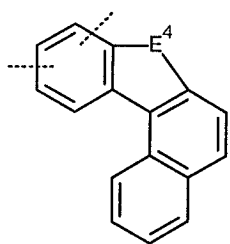
(Ar3-4)



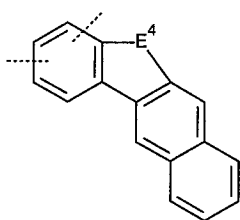
(Ar3-5)



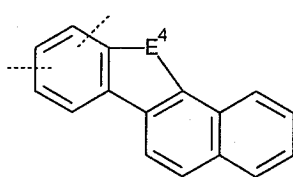
(Ar3-6)



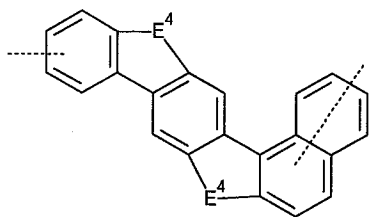
(Ar3-7)



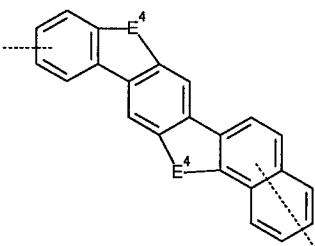
(Ar3-8)



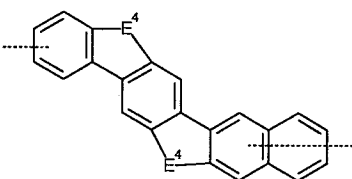
(Ar3-9)



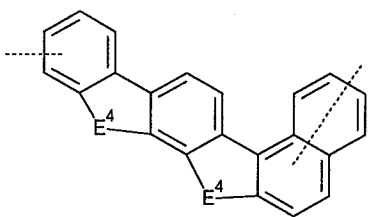
(Ar3-10)



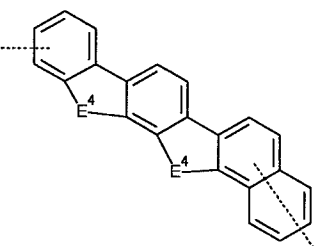
(Ar3-11)



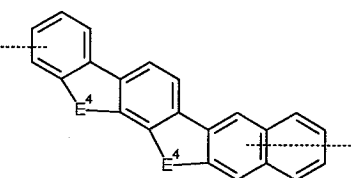
(Ar3-12)



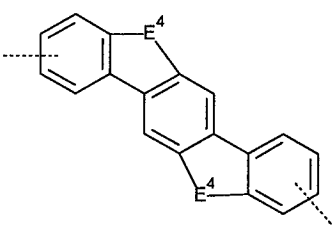
(Ar3-13)



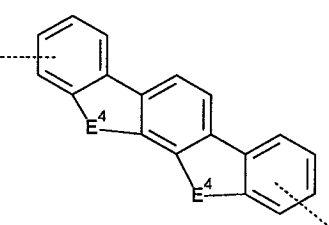
(Ar3-14)



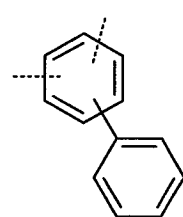
(Ar3-15)



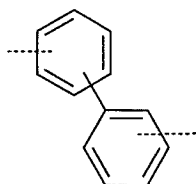
(Ar3-16)



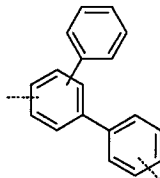
(Ar3-17)



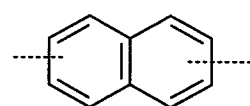
(Ar3-18)



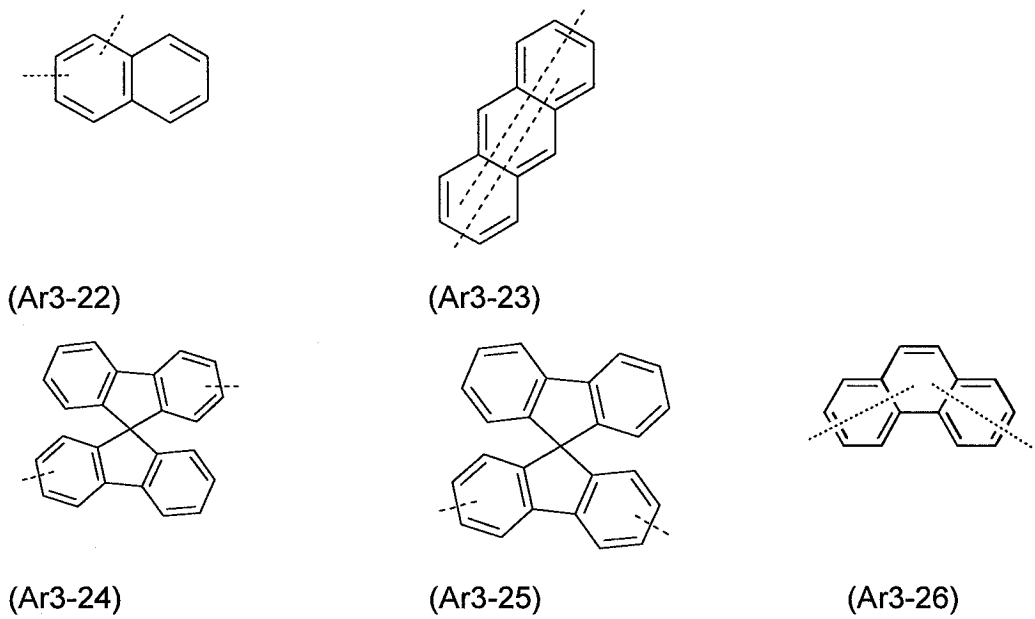
(Ar3-19)



(Ar3-20)

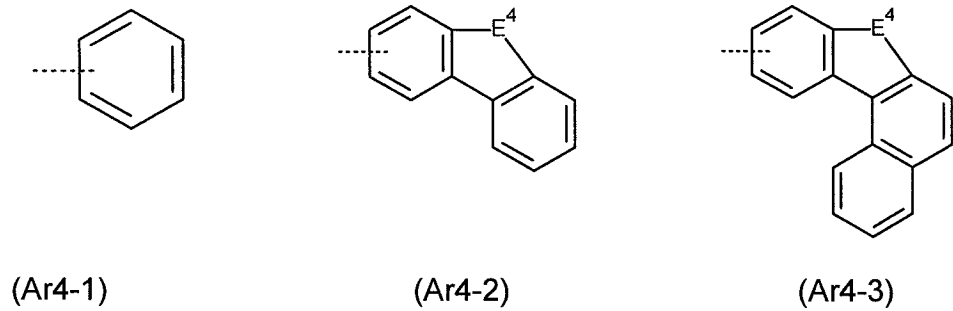


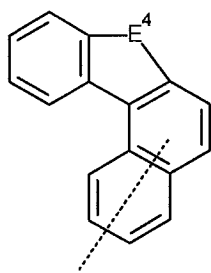
(Ar3-21)



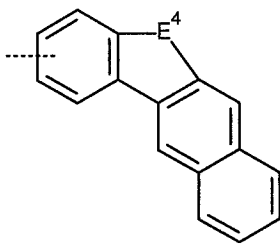
其中該虛線鍵代表至式(1)結構及至基團 Ar^3 或 Ar^4 之鍵結，以及式 (Ar3-1) 至 (Ar3-26) 基團可在各自由位置經基團 R^1 取代，其具有如上述相同的意義，且其中 E^4 係選自 $-\text{B}(\text{R}^0)-$ 、 $-\text{C}(\text{R}^0)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{R}^0)_2-\text{C}(\text{R}^0)_2-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^0)_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{NR}^0)-$ 、 $-\text{C}=(\text{C}(\text{R}^0))_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^0)-$ 、 $-\text{P}(\text{R}^0)-$ 以及 $-\text{P}((=\text{O})\text{R}^0)-$ ，其中取代基 R^0 具有如上述相同之意義。

【0043】較佳地，在式(B)中的基團 Ar^4 在每次出現時相同或不同地選自由式 (Ar4-1) 至 (Ar4-28) 基團所組成的群組之基團，

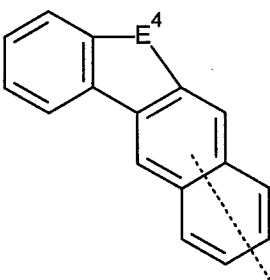




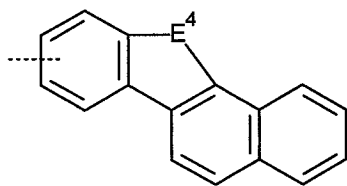
(Ar4-4)



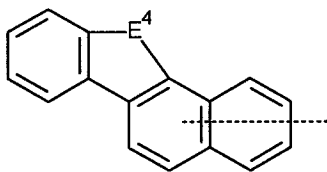
(Ar4-5)



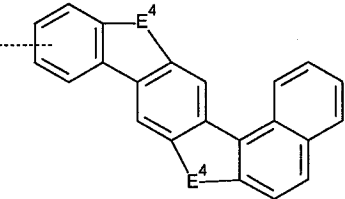
(Ar4-6)



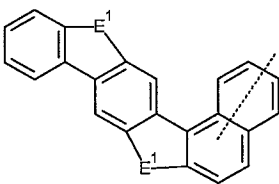
(Ar4-7)



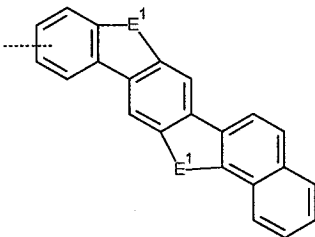
(Ar4-8)



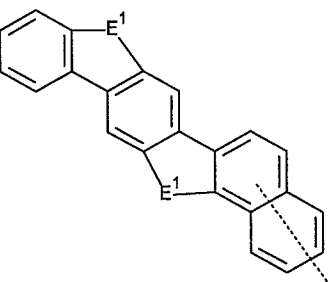
(Ar4-9)



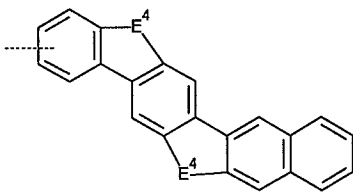
(Ar4-10)



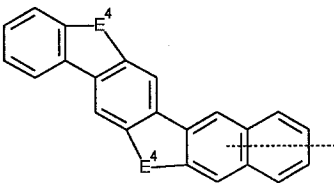
(Ar4-11)



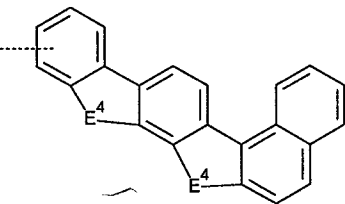
(Ar4-12)



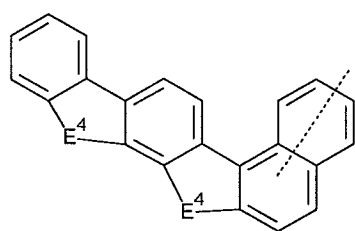
(Ar4-13)



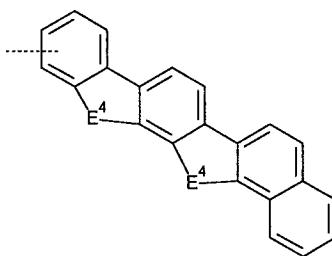
(Ar4-14)



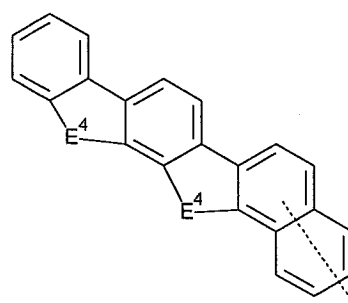
(Ar4-15)



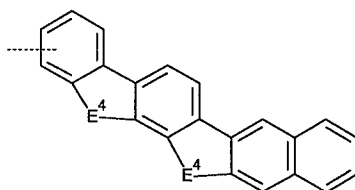
(Ar4-16)



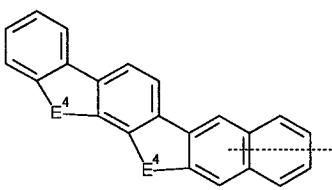
(Ar4-17)



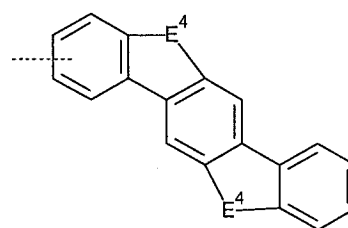
(Ar4-18)



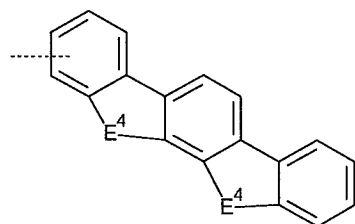
(Ar4-19)



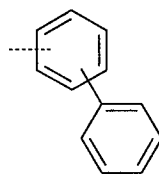
(Ar4-20)



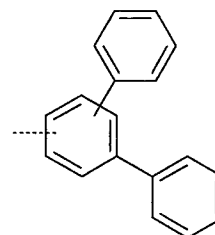
(Ar4-21)



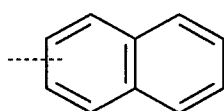
(Ar4-22)



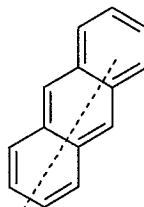
(Ar4-23)



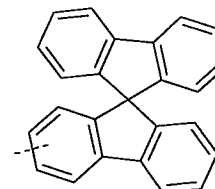
(Ar4-24)



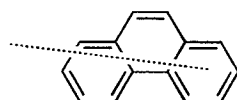
(Ar4-25)



(Ar4-26)



(Ar4-27)

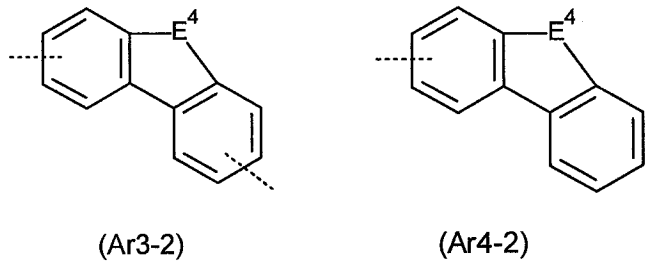


(Ar4-28)

其中虛線鍵表示至 Ar^3 的鍵結，且其中 E^4 具有如上述相同的意義，且式 (Ar4-1) 至 (Ar4-28) 基團可在各自由位置經基團 R^1 取代，其具有如上述相同的意義。

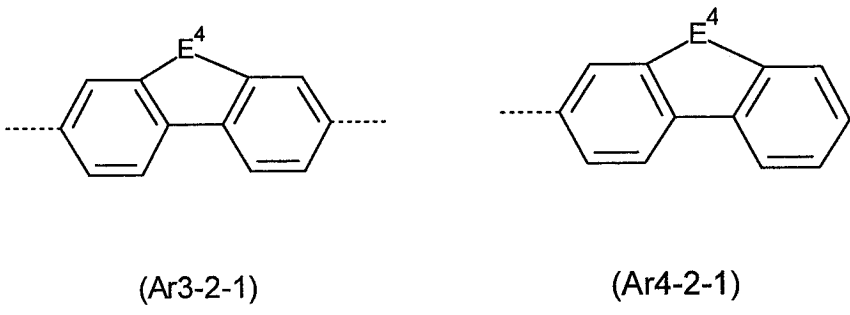
【0044】較佳地，式 (B) 的基團 ArL 包含至少一個基團

Ar³(代表式(Ar3-2)之基團)及/或至少一個基團 Ar⁴(代表式(Ar4-2)之基團)，



其中
在式(Ar3-2)中的虛線鍵表示至式(1)結構及至基團 Ar³或 Ar⁴之鍵結；
在式(Ar4-2)中的虛線鍵表示至基團 Ar³之鍵結；
E⁴具有如上述相同之意義；以及
其中式(Ar3-2)及(Ar4-2)基團可在各自由位置經如上述定義的基團 R¹取代。

【 0045 】 更佳地，式(B)基團 ArL包含至少一個基團 Ar³(代表式(Ar3-2-1)基團)及/或至少一個基團 Ar⁴(代表式(Ar4-2-1)的基團)，

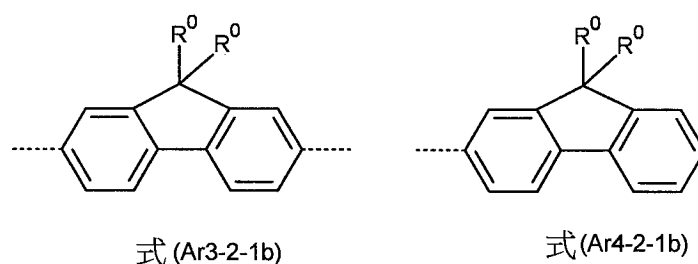


其中
在式(Ar3-2-1)中的虛線鍵表示至式(1)結構及至基團 Ar³或 Ar⁴之鍵結；
在式(Ar4-2-1)中的虛線鍵表示至 Ar³的鍵結；

E^4 具有如上述相同之意義；及

式(Ar3-2-1)及(Ar4-2-1)之基團可在各自由位置經基團 R^1 取代，其具有如上述相同之意義。

【0046】極佳地，式(B)的基團ArL包含至少一個基團 Ar^3 (代表式(Ar3-2-1b)的基團)及/或至少一個基團 Ar^4 (代表式(Ar4-2-1b)基團)，



其中

在式(Ar3-2-1b)中的虛線鍵表示至式(1)結構及至基團 Ar^3 或 Ar^4 之鍵結；

在式(Ar4-2-1b)中的虛線鍵表示至 Ar^3 之鍵結；

R^0 具有如上述相同之意義；及

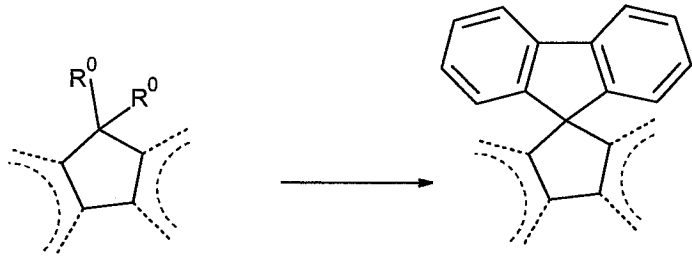
式(Ar3-2-1b)以及(Ar4-2-1b)之基團可在各自由位置經基團 R^1 取代，其具有如上述相同之意義。

【0047】較佳地，基團 R^0 在每次出現時表示H、D、F、CN、ArL、具有1至20個C原子的直鏈烷基或具有3至20個C原子或支鏈或環狀烷基(彼等各自可經一或多個基團R取代，其中在各情況下一或多個非相鄰的 CH_2 基團可經 $RC=CR$ 、 $Si(R)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 SO 、 SO_2 、O或S，且其中一或多個H原子可經D或F置換)、具有5至30個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統(其在各情況下可經一或多個基團R

取代)；其中兩個相鄰基團 R^0 可一起形成環狀系統，其可經一或多個基團 R 取代。

【0048】較佳地，基團 R^0 在每次出現時相同或不同地表示 H 、 D 、 F 、具有 1 至 10 個 C 原子的直鏈烷基或具有 3 至 10 個 C 原子之支鏈或環狀烷基(其各可經一或多個基團 R 取代，其中一或多個 H 原子可經 D 或 F 置換)、具有 5 至 18 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統(其可在各情況下經一或多個基團 R 取代)，其中兩個相鄰基團 R^0 可一起形成脂族或芳族環系統，其可經一或多個基團 R 取代。

【0049】當兩個相鄰基團 R^0 一起形成環系統時，其較佳形成環，因而導致生成如下所示的螺環結構：



其中該虛線表示相鄰芳基或雜芳基，且其中螺環結構中的苯環可以在任何自由位置被一或多個基團 R 取代。

【0050】較佳地， R^1 、 R^2 在每次出現時相同或不同地表示 H 、 D 、 F 、 CN 、 $N(Ar)_2$ 、 $Si(R)_3$ 、 ArL 、具有 1 至 20 個 C 原子的直鏈烷基、烷氧基或烷硫基或具有 3 至 20 個 C 原子之支鏈或環狀烷基、烷氧基或烷硫基(其各可經一或多個基團 R 取代，其中在各情況下一或多個非相鄰 CH_2 基團可被 $RC=CR$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 SO 、 SO_2 、 O 或 S 置換且其中一或多個 H 原子可被 D 或 F 置換)、具有 5 至 30 個芳

族環原子之芳族或雜芳族環系統(其可在各情況下經一或多個基團 R 取代)；其中兩個基團 R^1 及/或兩個基團 R^2 可一起形成環系統，其可被一或多個 R 取代。

【0051】較佳地， R^1 、 R^2 在每次出現時相同或不同地表示 H 、 D 、 F 、 CN 、 ArL 、具有1至10個C原子的直鏈烷基或具有3至10個C原子之支鏈或環狀烷基(其各經一或多個基團 R 取代，其中在各情況下一或多個非相鄰 CH_2 基團可經 $RC=CR$ 、 O 或 S 置換且其中一或多個 H 原子可經 D 或 F 置換)，具有5至25個、較佳為6至18個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統(其可在各情況下經一或多個基團 R 取代)；其中兩個基團 R^1 及/或兩個基團 R^2 可一起形成環系統，其可經一或多個基團 R 取代。極佳地， R^2 代表 H 。

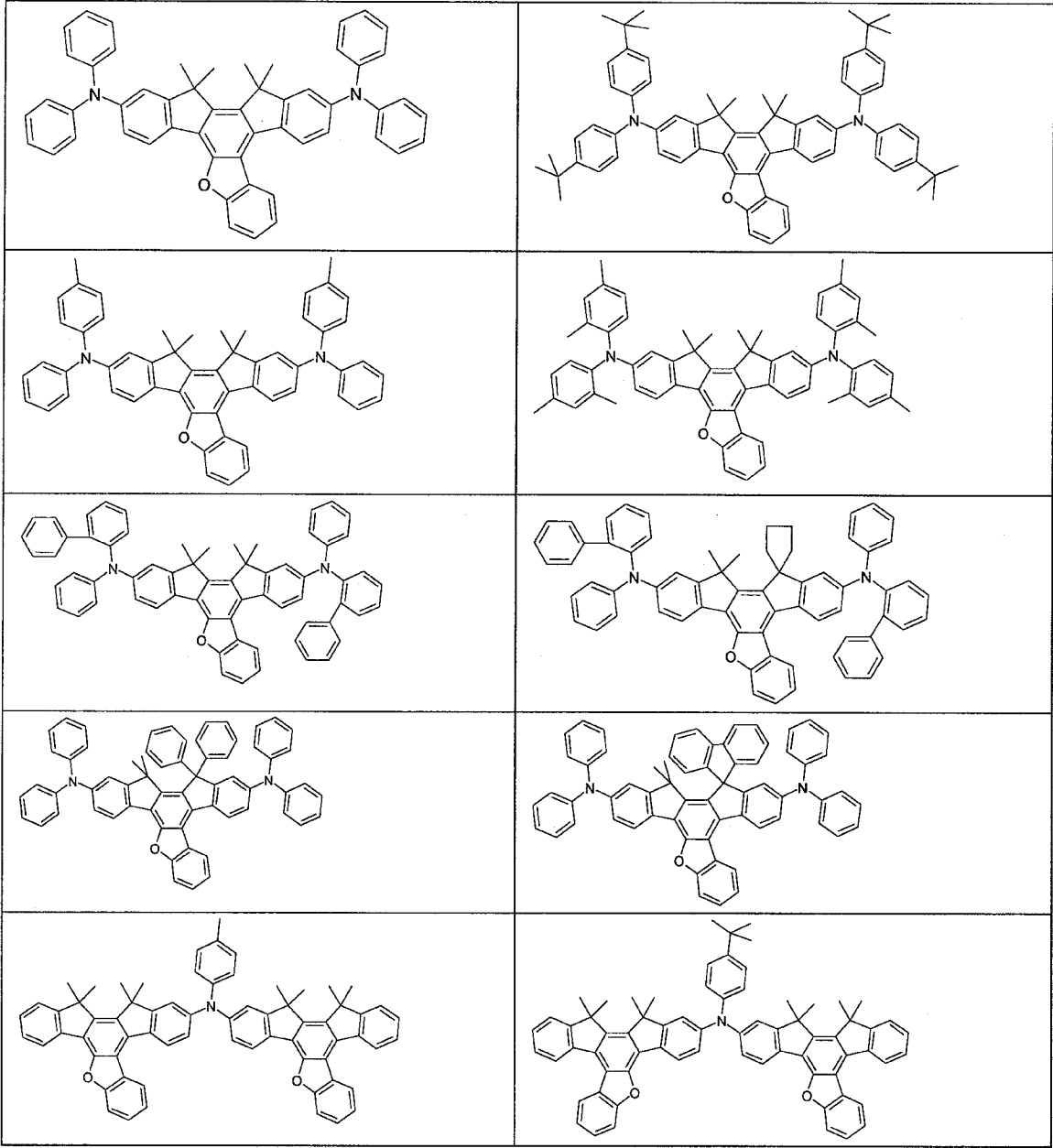
【0052】較佳地， R 在每次出現時相同或不同地表示 H 、 D 、 F 、 CN 、具有1至10個C原子的直鏈烷基或具有3至10個C原子之支鏈或環狀烷基(其各經一或多個基團 R' 取代)、具有5至30個、較佳為6至18個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其可在各情況下經一或多個基團 R' 取代。

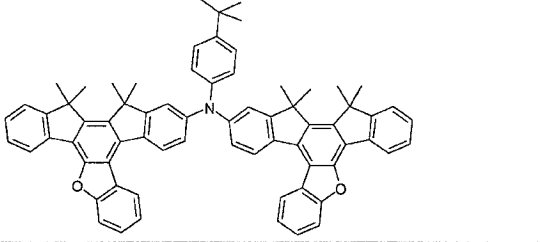
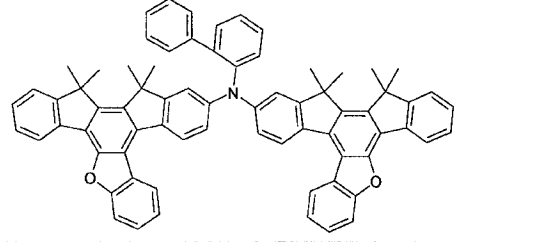
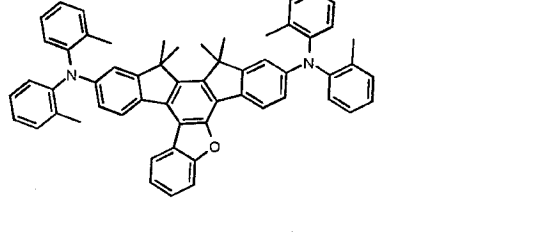
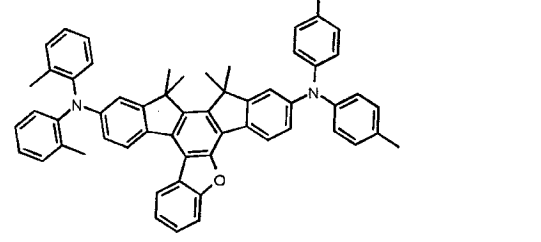
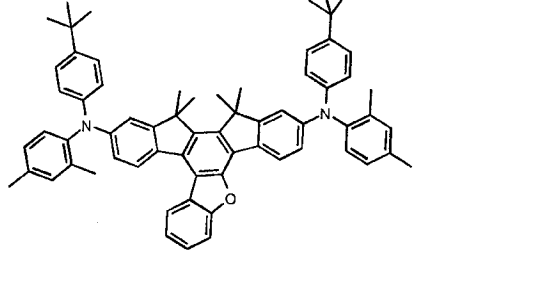
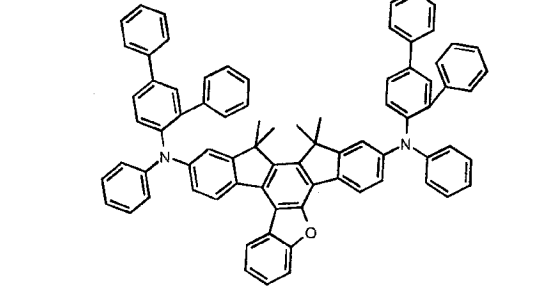
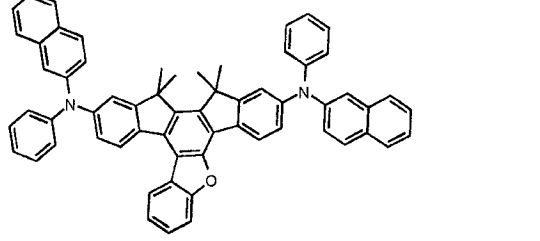
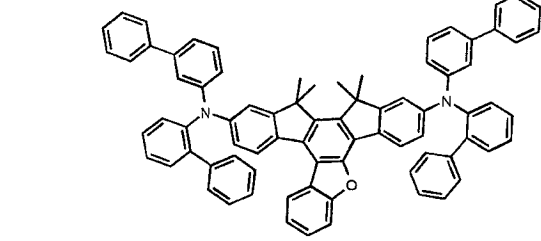
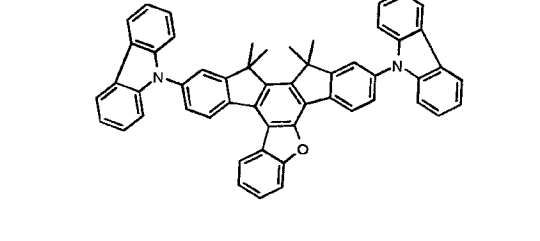
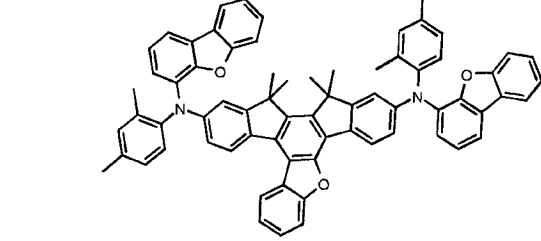
【0053】較佳地，基團 Ar 係具有6至18個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其可在各情況下經一或多個基團 R' 取代。

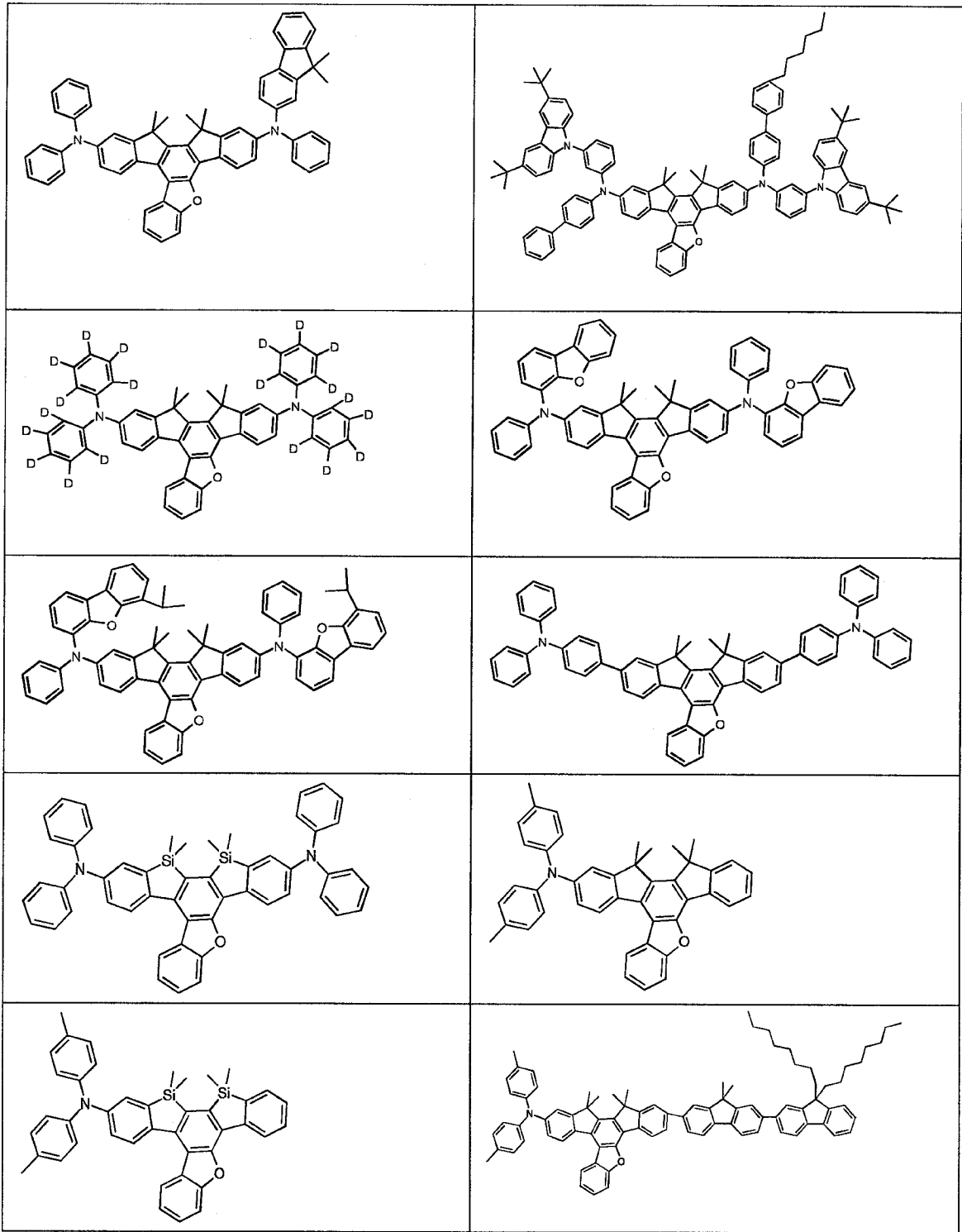
【0054】較佳地， R' 在每次出現時相同或不同地表示 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 、具有1至10個C原子的直鏈烷基、烷氧基或烷硫基或具有3至10個C原子之支鏈或環狀烷基、烷氧基或烷硫基，具有6至18個芳族環原子之芳族或

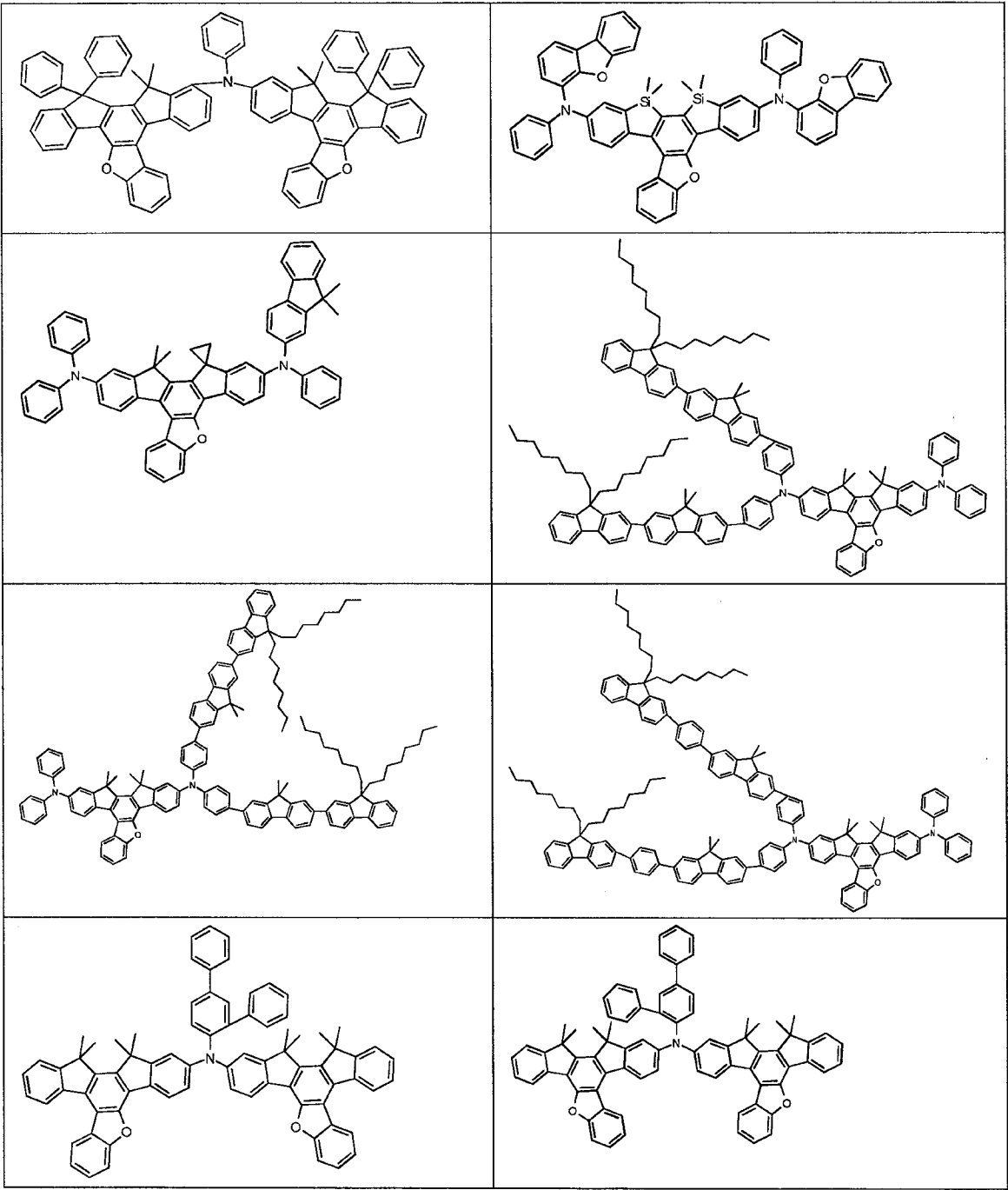
雜芳族環系統。

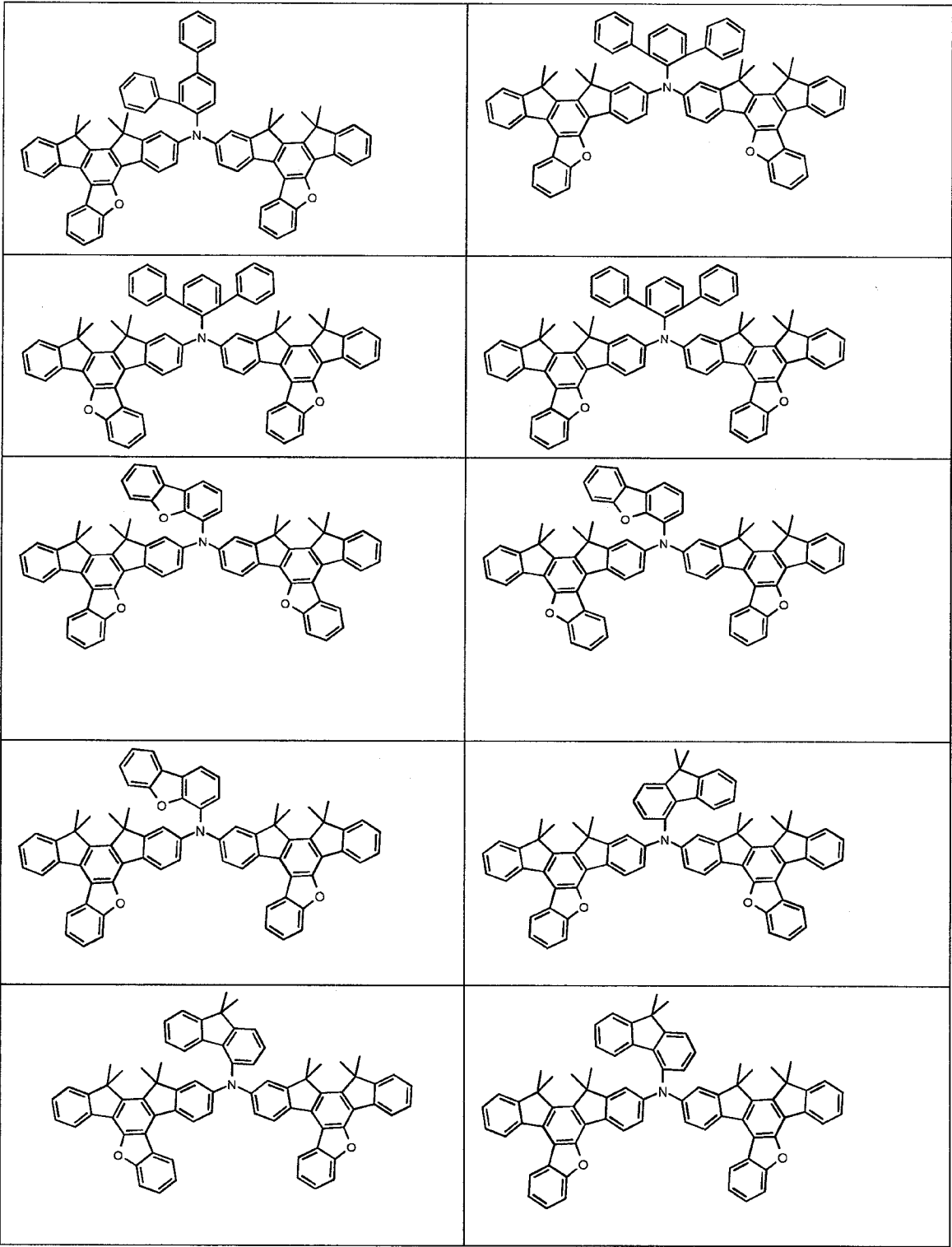
【0055】 以下化合物為式(1)化合物之實例：

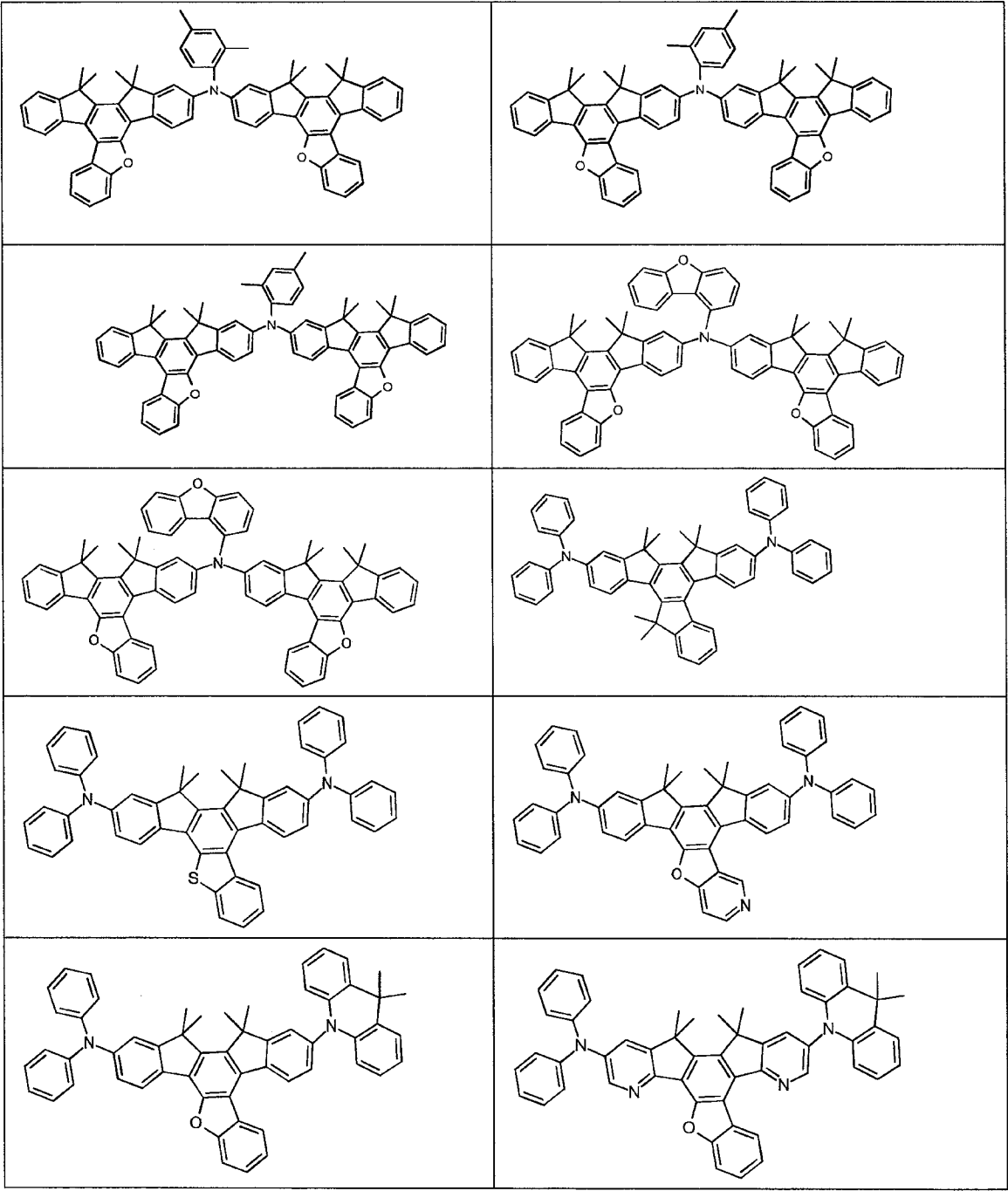


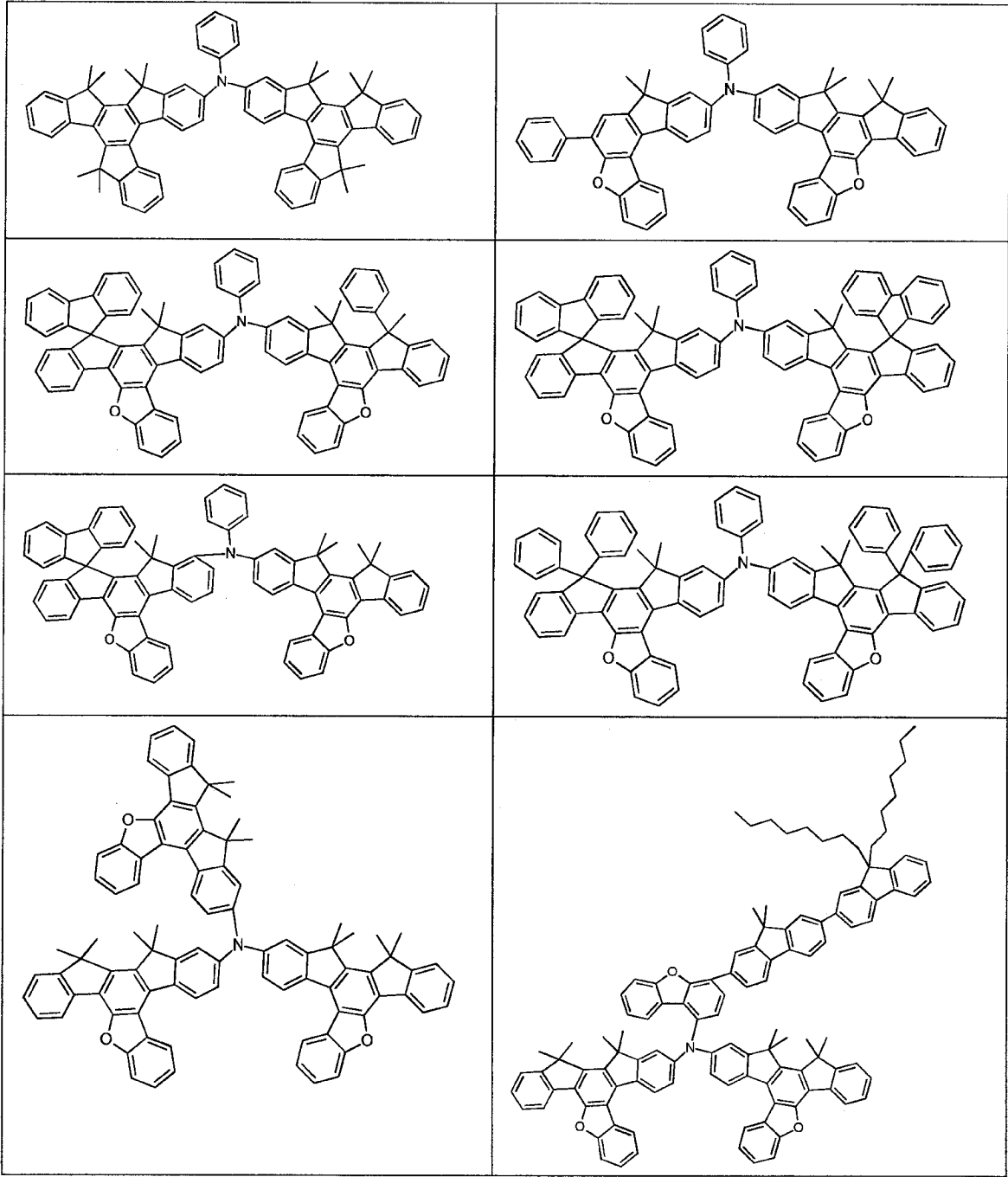
	
	
	
	
	

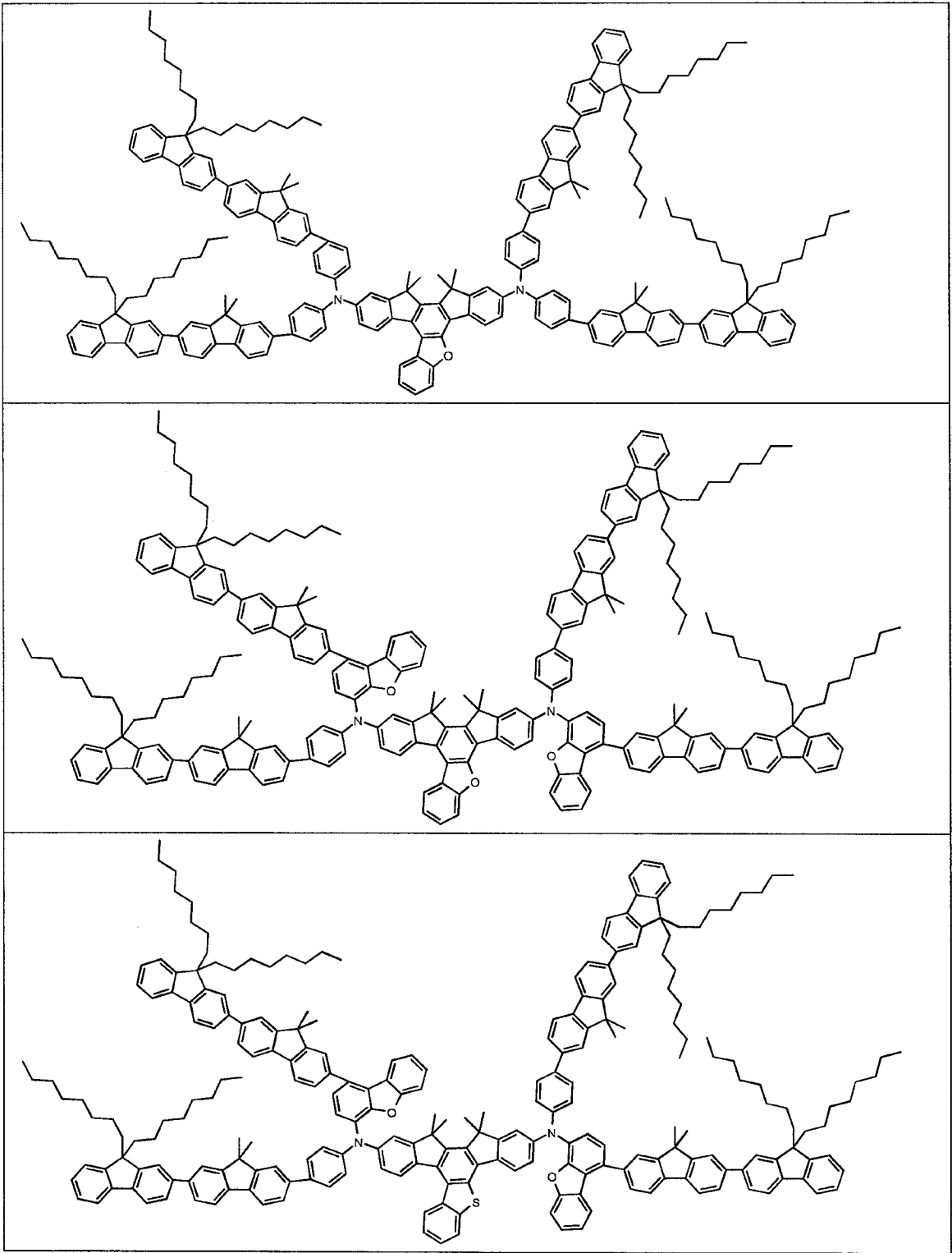


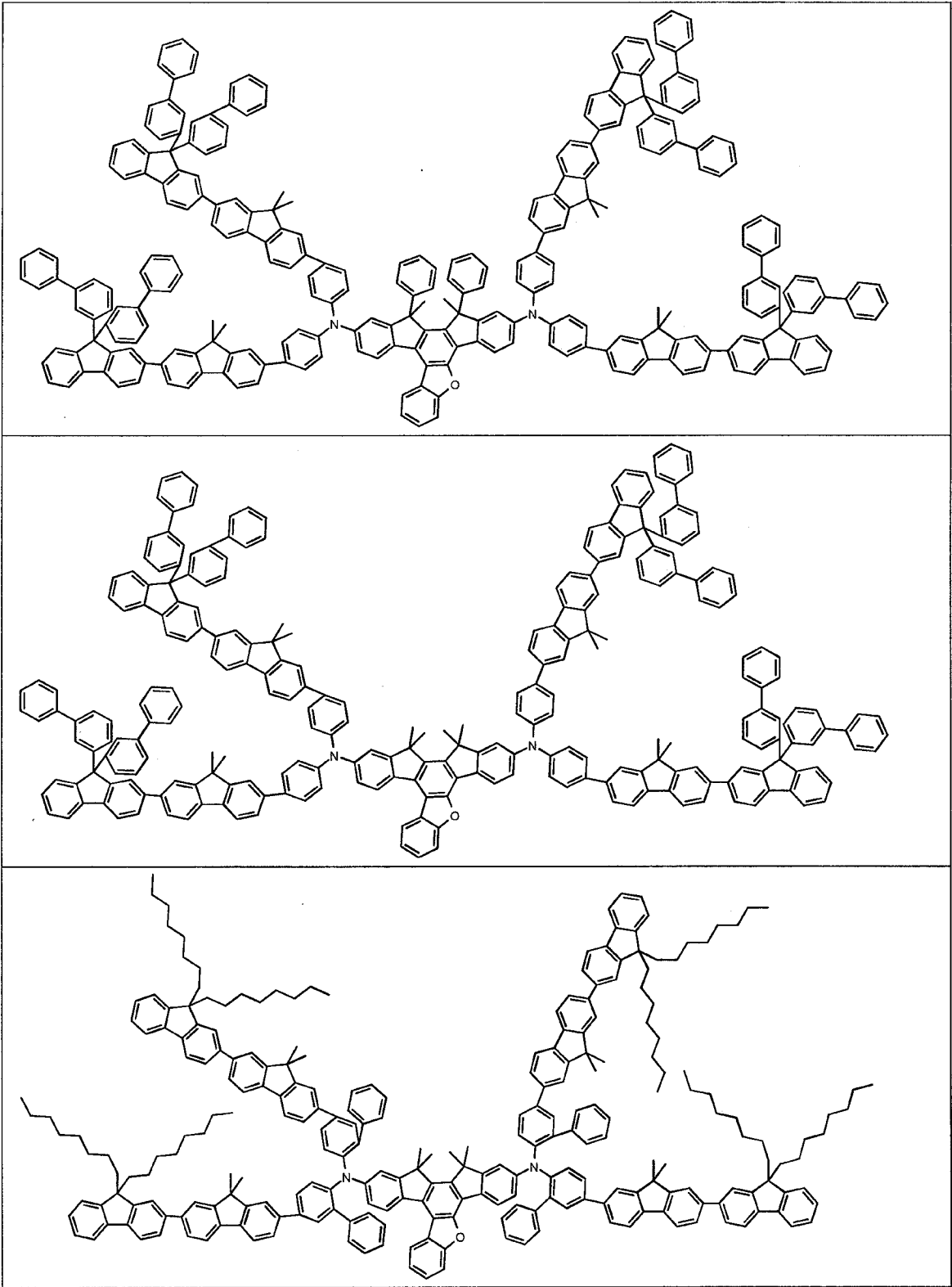


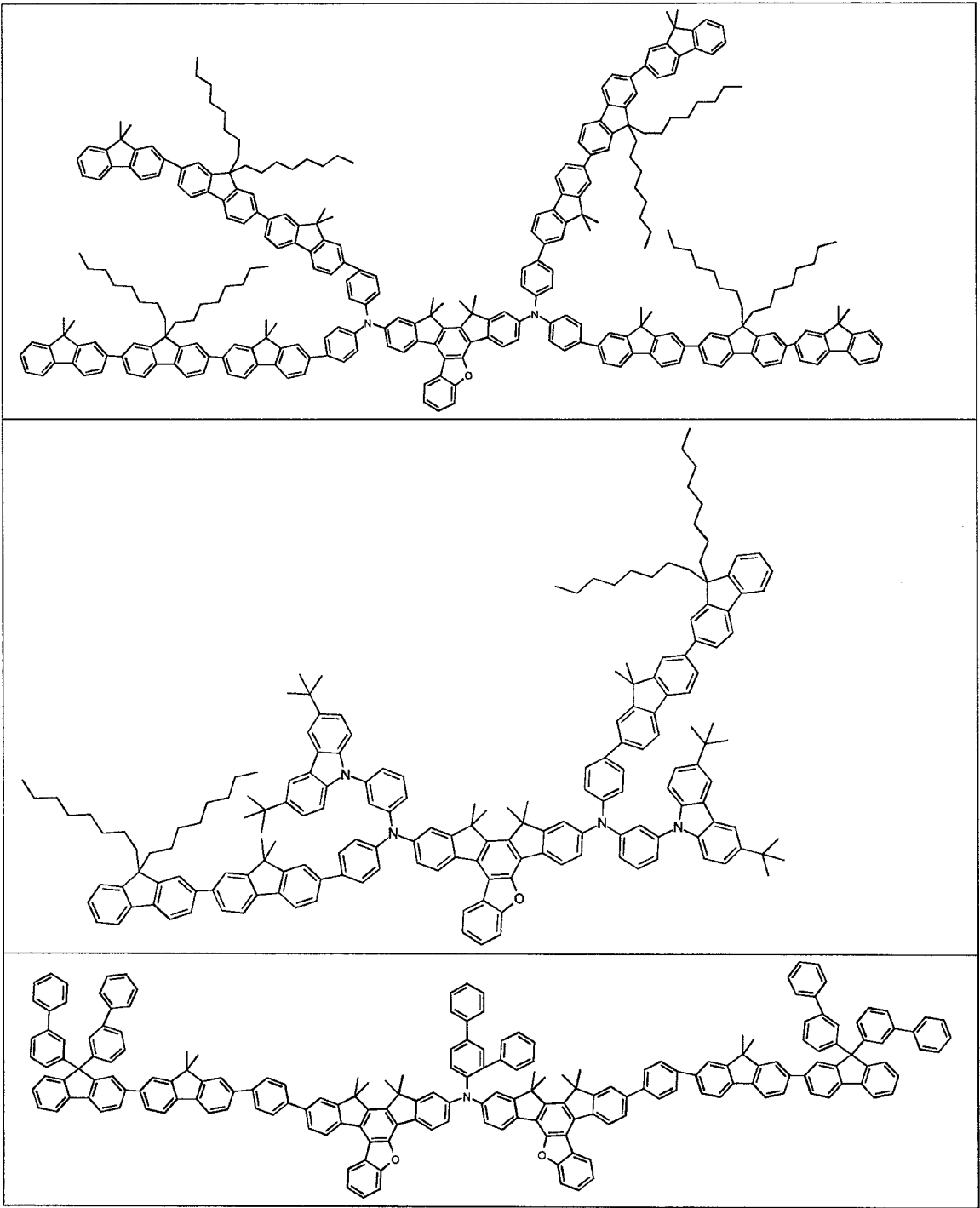


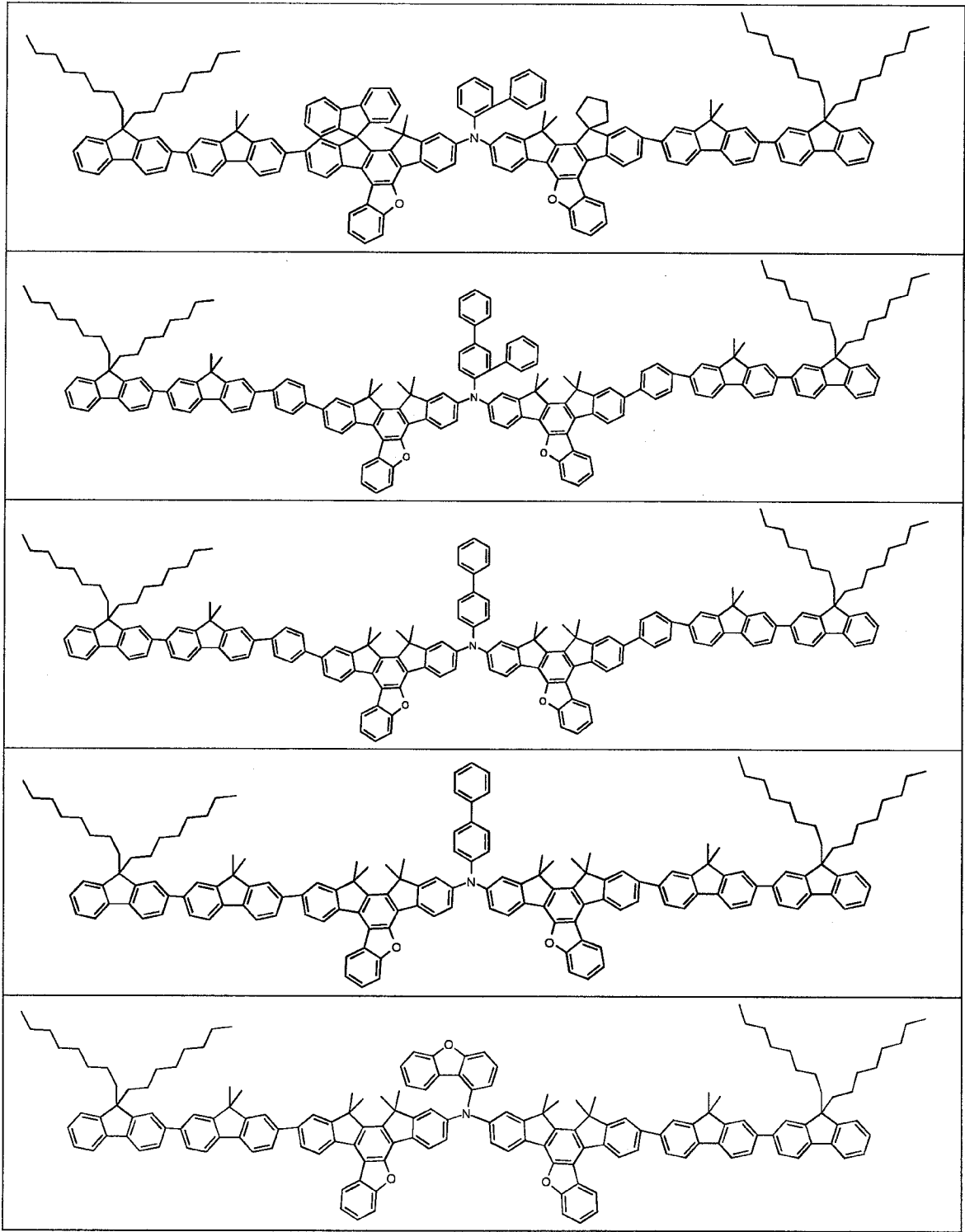


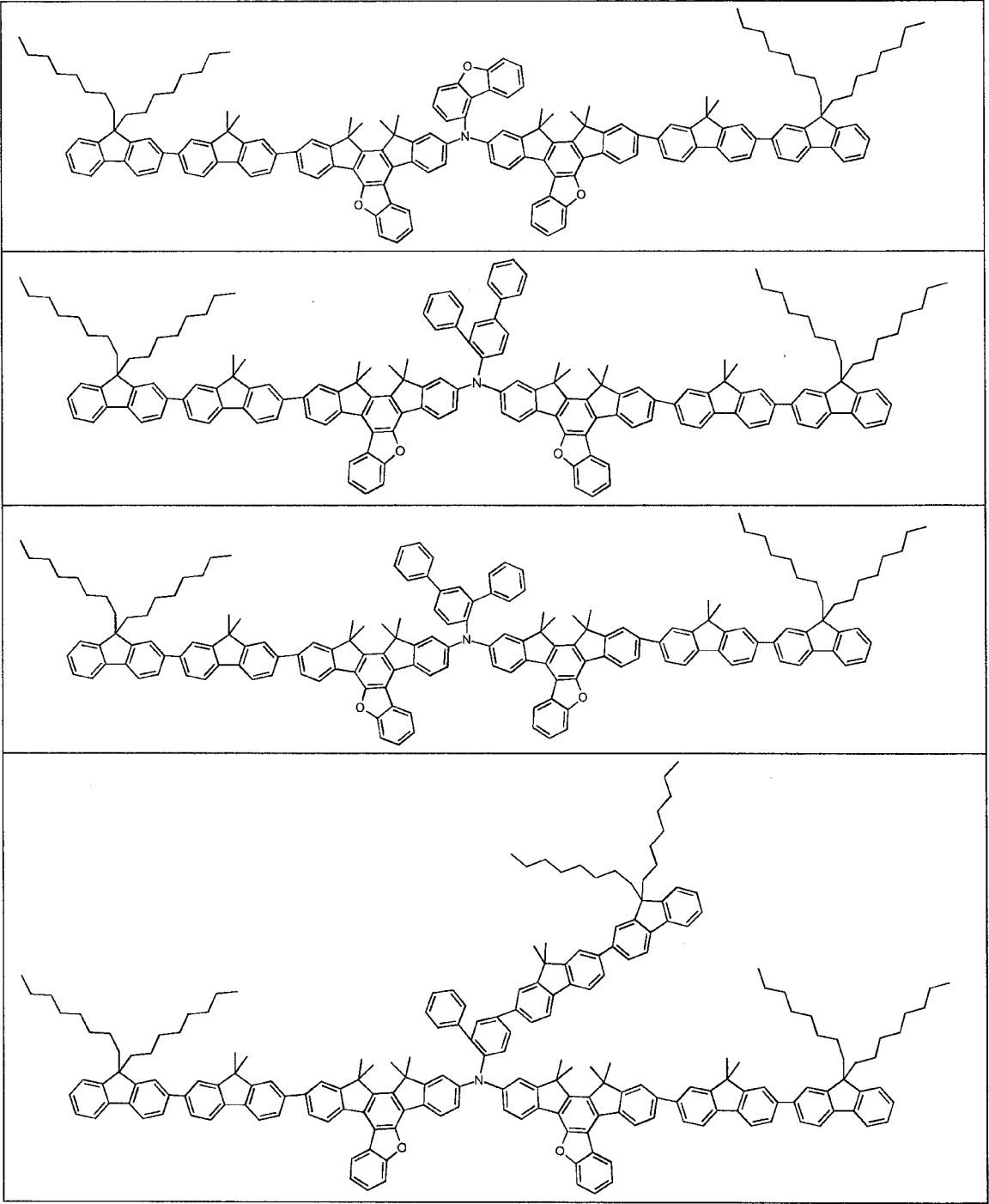


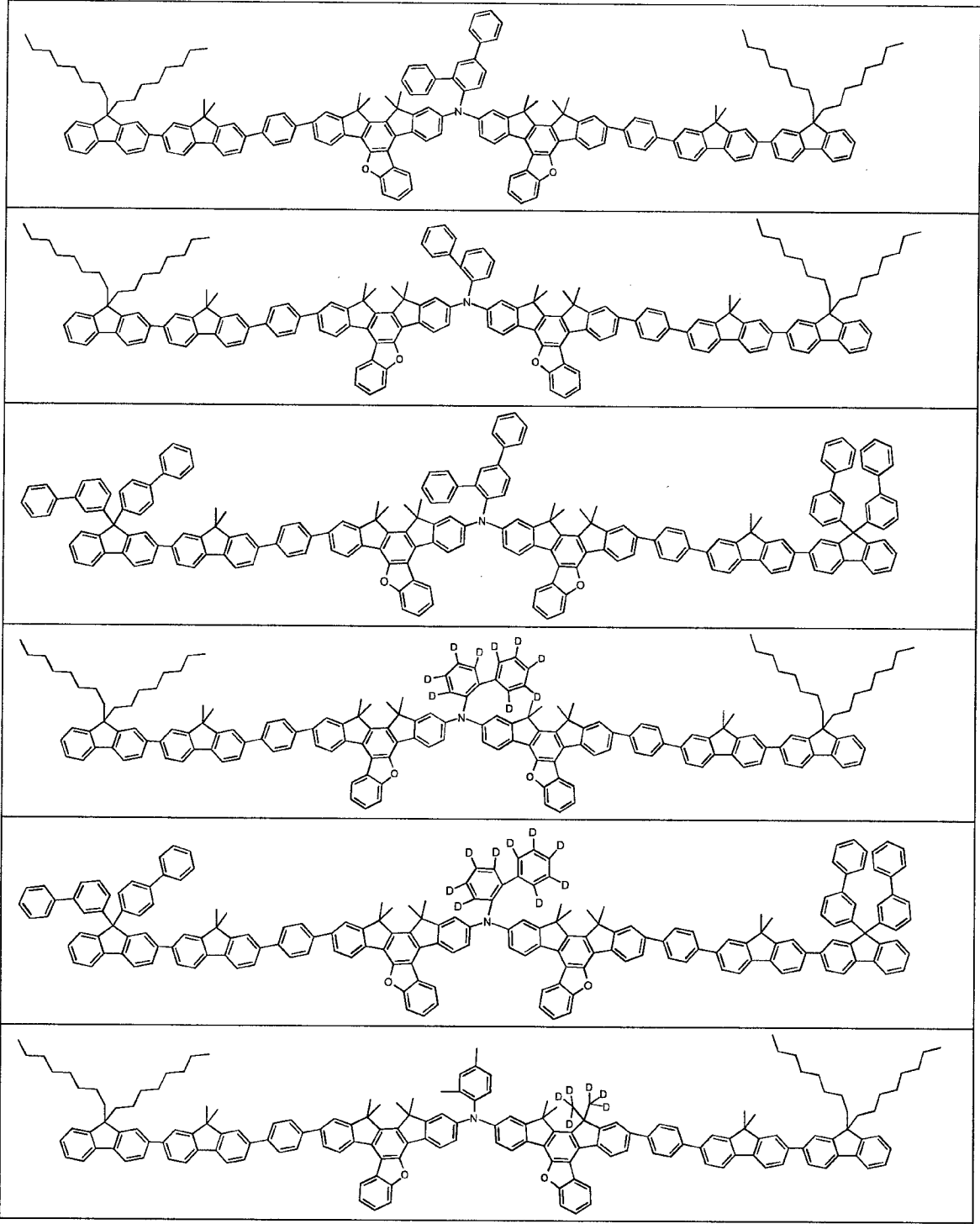


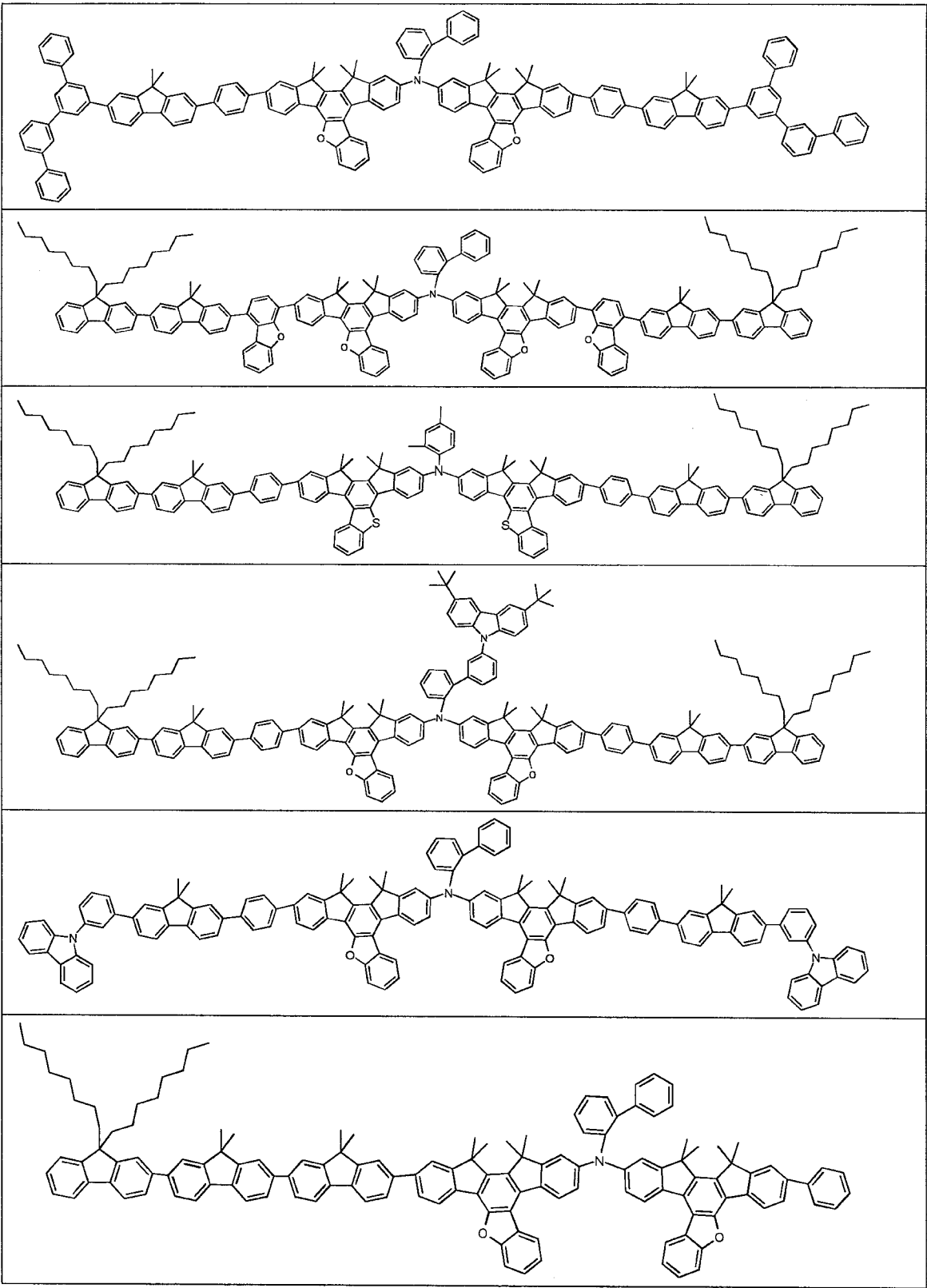


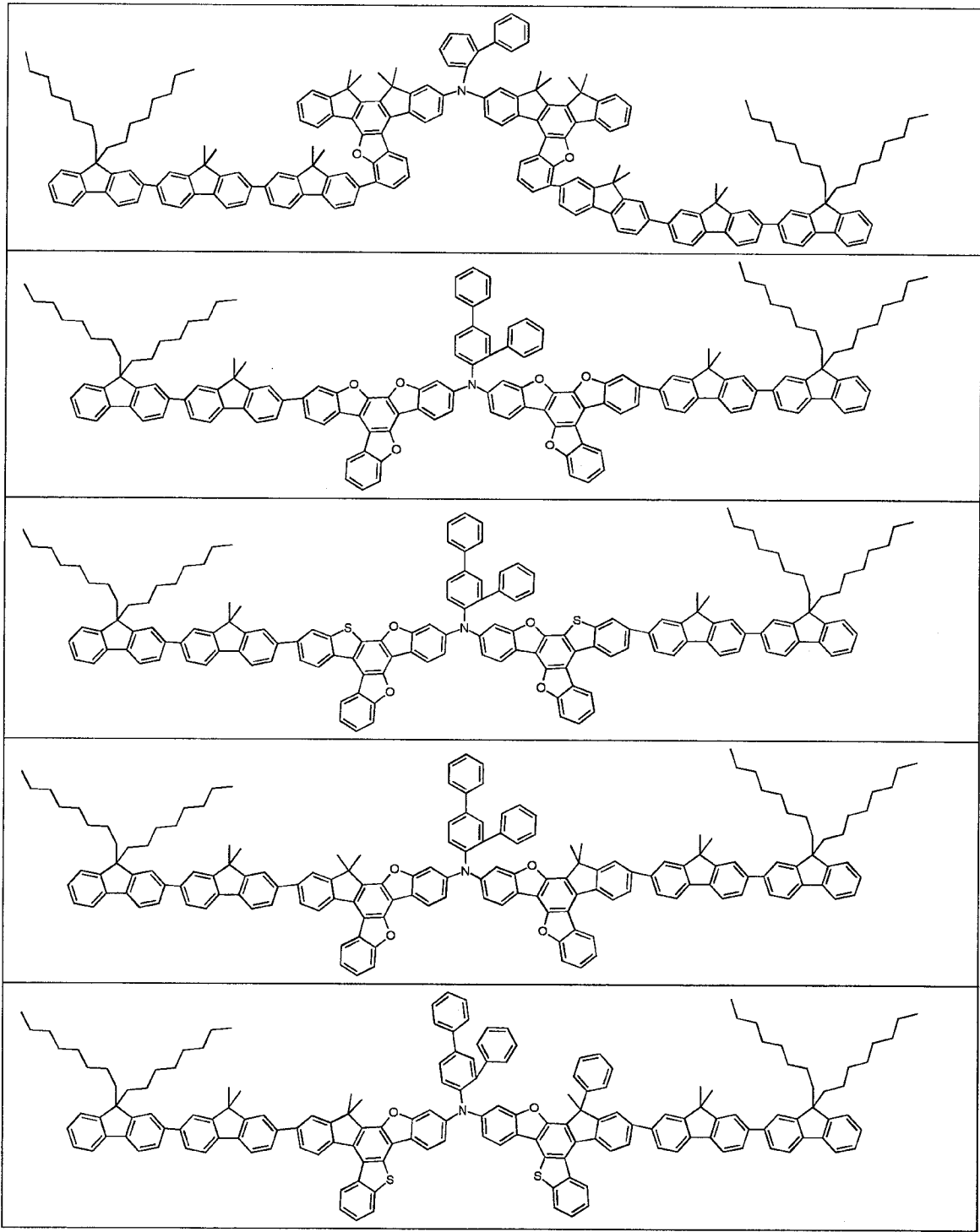


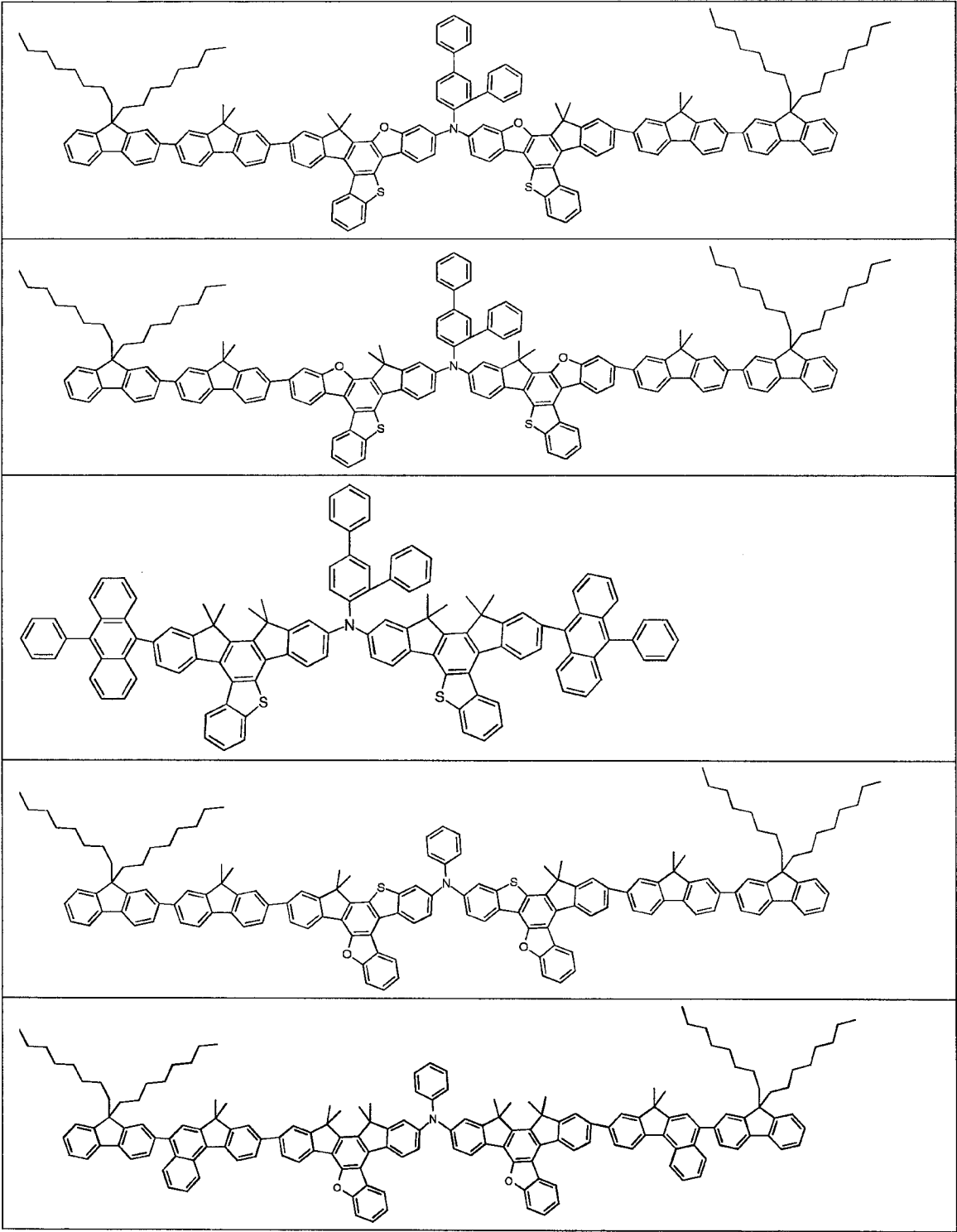


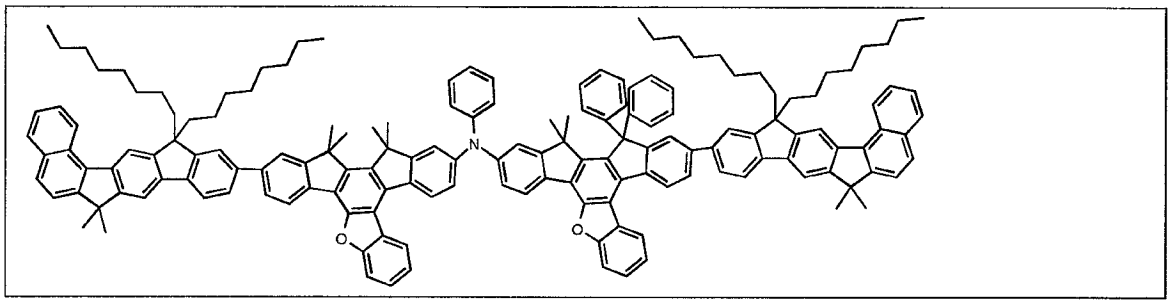






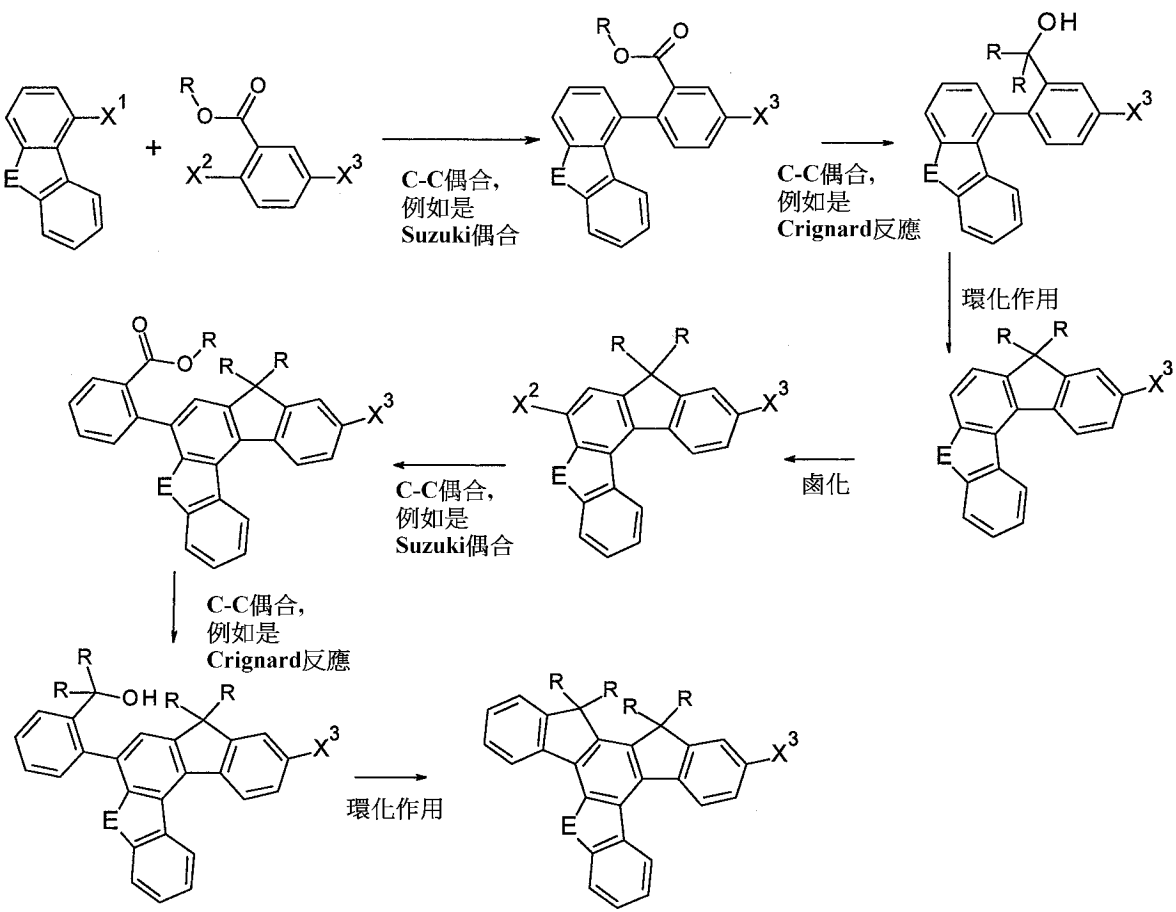


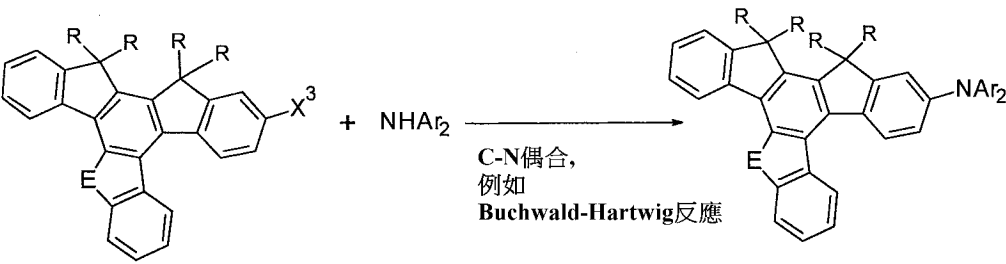




【0056】根據本發明之化合物可藉由熟習該項技術人員已知的合成步驟製備，諸如，例如溴化、Suzuki偶合、Ullmann偶合、Hartwig-Buchwald偶合、等等。適當合成方法的實例以一般術語描述於下述流程圖1至3中。

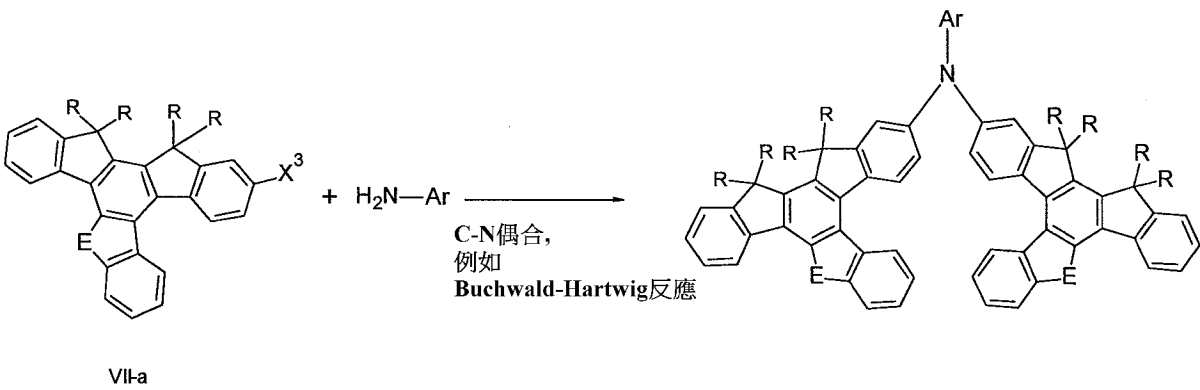
流程圖 1





E為 O或 S或 C(R)₂，其中 R為 取代基
X¹及 X³為 脫離基(如 鹵素或 硼酸衍生物)
Ar為 芳族或 雜芳族環系統(每次出現相同或不同)

流程圖 2



E為 O或 S或 C(R)₂，其中 R為 取代基
X¹及 X³為 脫離基(如 鹵素或 硼酸衍生物)
Ar為 芳族或 雜芳族環系統(每次出現相同或不同)

【0057】 式(1)之化合物可如上述合成，其中首先使用包含反應性脫離基(如鹵素或硼酸)的二苯并呋喃或二苯并噻吩衍生物作為前驅物來合成包含二價橋 -O-或-S-的參茛并苯(truxene)衍生物以及至少一個芳胺經由C-N偶合反應與參茛并苯衍生物鍵結。

【0058】 為了從液相處理根據本發明之化合物(例如藉由旋轉塗布或藉由印刷方法)，需要根據本發明之化合

物的調合物。此等調合物可為例如溶液、分散液或乳液。為此目的，較佳可為使用二或多種溶劑之混合物。適當且較佳的溶劑為(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-吡咯啉酮、3-甲基苯甲醚、4-甲基苯甲醚、3,4-二甲基苯甲醚、3,5-二甲基苯甲醚、苯乙酮、 α -萘品醇、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。

【0059】本發明因此另外關於一種調合物，其包含根據本發明之化合物及至少一種其他化合物。其他化合物可為(例如)溶劑，特別是上述溶劑中之一者或這些溶劑的混合物。然而，其他化合物亦可為同樣地使用於電子裝置之至少一種其他有機或無機化合物，例如(基質材料)，特別是針對螢光摻雜劑的基質材料，及/或其他(發光化合物)。適當的(基質材料)和其他(發光化合物)係指示於下述有關

有機電致發光裝置者。此其他化合物亦可為聚合物型的。

【0060】根據本發明之化合物和混合物係適合用於電子裝置。電子裝置在本文中意指一種包含至少一層包含至少一種有機化合物的裝置。然而，組分在本文中亦可包含無機材料或完全由無機材料構成的層。

【0061】本發明因此另外關於根據本發明之化合物或混合物於電子裝置之用途，特別是於有機電致發光裝置之用途。

【0062】本發明此外又關於一種電子裝置，其包括至少一種上述根據本發明之化合物或混合物。上述關於化合物的較佳陳述也適用於電子裝置。

【0063】電子裝置較佳係選自由下列組成的群組：有機電致發光裝置(OLED、PLED)、有機積體電路(O-IC)、有機場效電晶體(O-FET)、有機薄膜電晶體(O-TFT)、有機發光電晶體(O-LET)、有機太陽能電池(O-SC)、有機染料敏化太陽能電池、有機光學偵測器、有機光感受器、有機場淬滅裝置(O-FQD)、發光電化學電池(LEC)、有機雷射二極體(O-雷射)和“有機電漿子發射裝置”(D. M. Koller et al., Nature Photonics 2008, 1-4)，較佳是有機電致發光裝置(OLED、PLED)，特別是磷光OLED。

【0064】有機電致發光裝置包含陽極、陰極及至少一個發光層。除了此等層以外，有機電致發光裝置亦可包含其它層，例如在各情況下一或多個電洞注入層、電洞傳輸層、電洞阻擋層、電子傳輸層、電子注入層、激子阻擋

層、電子阻擋層、及/或電荷產生層。同樣可能在二個發光層之間引入具有(例如)激子阻擋功能之中間層。然而，應指出的是此等層各者不一定必須存在。有機電致發光裝置在此可包含一個發光層或多個發光層。若存在多個發光層，則此等較佳地具有總計多個在380奈米與750奈米之間的發光最大值，整體導致白色發光，亦即將能夠發螢光或磷光的各種發光化合物使用於發光層中。特佳者為具有三個發光層之系統，其中該三層呈現藍色、綠色及橙色或紅色發光(基本結構參見例如WO 2005/011013)。此等可為螢光或磷光發光層或其中螢光和磷光發光層彼此合併的混合系統。

【0065】根據上示實施態樣的根據本發明之化合物可取決於精確的結構和取代而使用於各種層中。較佳者為包含式(1)或根據較佳實施態樣之化合物的有機電致發光裝置，該化合物作為螢光發光體、顯示TADF(熱活化延遲螢光)的發光體、磷光發光體的基質材料。特佳的是有機電致發光裝置，其包含式(1)或根據較佳實施態樣之化合物，該化合物作為螢光發光體，更特別是發藍光的螢光化合物。

【0066】依據精確的取代，式(1)化合物還可以用於電子傳輸層和/或電子阻擋或激子阻擋層和/或電洞傳輸層中。上述較佳實施態樣也適用於有機電子裝置中材料的使用。

【0067】根據本發明的化合物特別適合用作為藍光發

光體化合物。有關的電子裝置可包含單一發光層，其包含根據本發明之化合物，或者其可包含二或更多個發光層。其他發光層在此可包含一或多種根據本發明之化合物或者其他化合物。

【0068】根據本發明的化合物較佳使用作為發光層中的螢光發光化合物，其較佳與一或多個基質材料組合使用。基質材料在此意指存在於發光層中的材料，較佳地作為主要組分，且其在裝置操作時不發光。

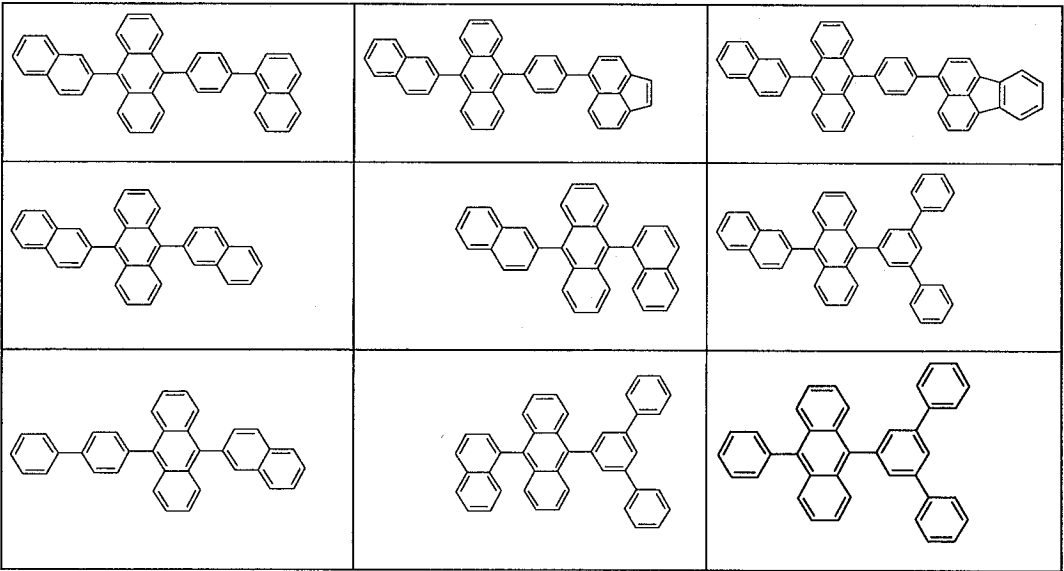
【0069】在發光層的混合物中，發光化合物之比例係介於0.1和50.0%之間，較佳介於0.5和20.0%之間，特佳介於1.0和10.0%之間。對應地，基質材料或多個基質材料之比例係介於50.0和99.9%之間，較佳介於80.0和99.5%之間，特佳介於90.0和99.0%之間。

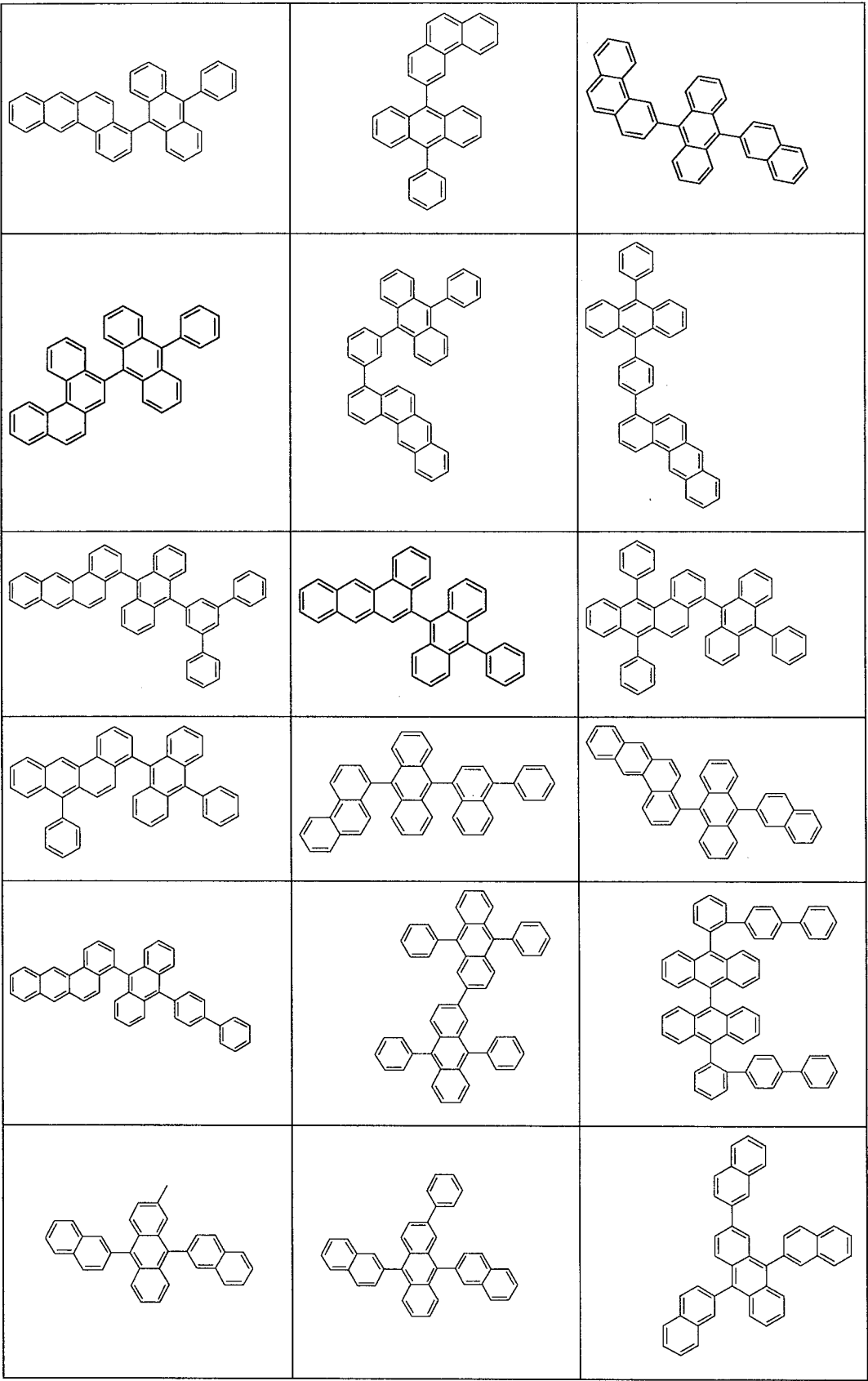
【0070】為本申請案之目的，以%表示的比例的規格，若化合物是從氣相施加的話，係意指體積%，及若化合物是從溶液中施加的話，則意指重量%。

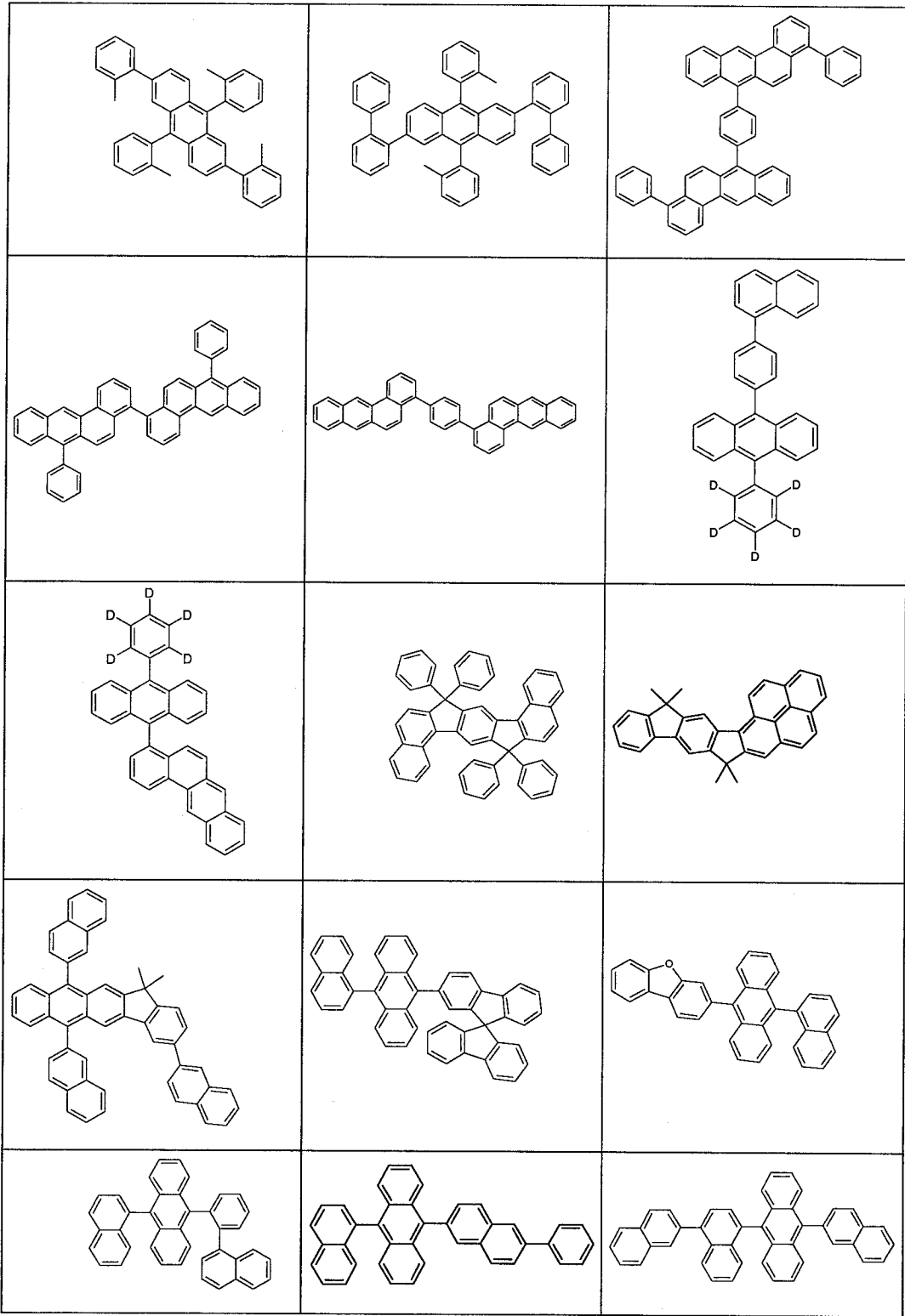
【0071】與螢光發光化合物組合使用之較佳基質材料係選自下列之類別：寡聚伸芳基(oligoarylene)(例如根據EP 676461之2,2',7,7'-四苯基螺聯萘或二萘基蒽)，特別是含有縮合芳族基團之寡聚伸芳基、寡聚伸芳基伸乙烯基(oligoarylenevinylene)(例如根據EP 676461之DPVBi或螺-DPVBi)、多牙(polypodal)金屬錯合物(例如根據WO 2004/081017)、電洞傳導化合物(例如根據WO 2004/058911)、電子傳導化合物，特別是酮、磷氧化物、

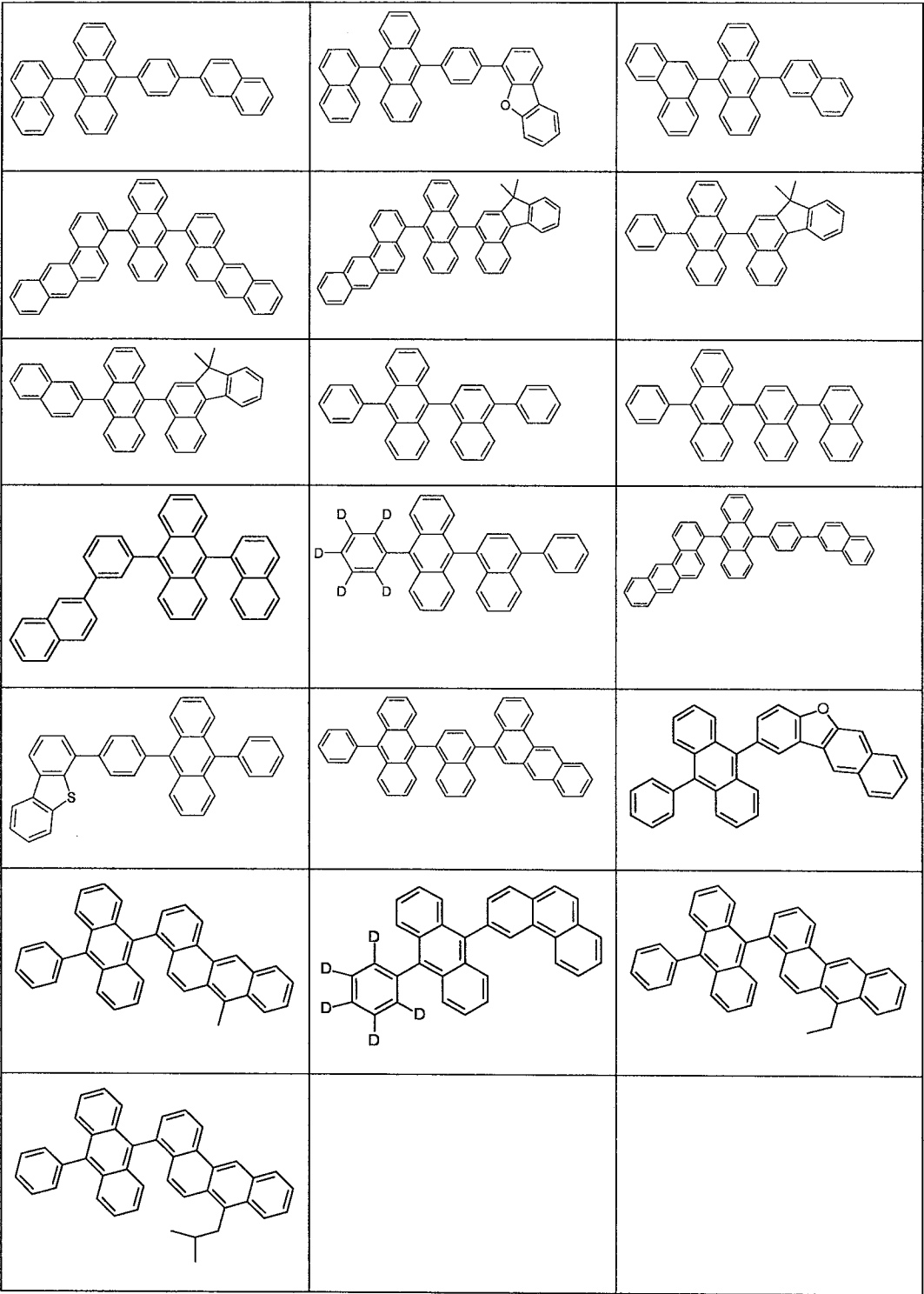
亞砒、等等(例如根據 WO 2005/084081和 WO 2005/084082)、阻轉異構物(例如根據 WO 2006/048268)、硼酸衍生物(例如根據 WO 2006/117052)或苯并蒽(例如根據 WO 2008/145239)。特佳基質材料係選自下列之類別：包含蔡、蒽、苯并蒽及/或芘或這些化合物的阻轉異構物之寡聚伸芳基、寡聚伸芳基伸乙烯基、酮、磷氧化物和亞砒。非常特佳的基質材料係選自下列之類別：包含蒽、苯并蒽、苯并菲及/或芘或這些化合物的阻轉異構物之寡聚伸芳基。寡聚伸芳基就本發明的意義而言意指一種其中至少三個芳基或伸芳基彼此鍵結之化合物。

【 0072 】 與式(1)化合物組合使用於發光層之特佳基質材料係描述於下表中。









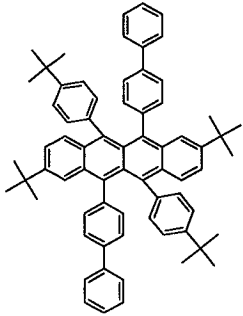
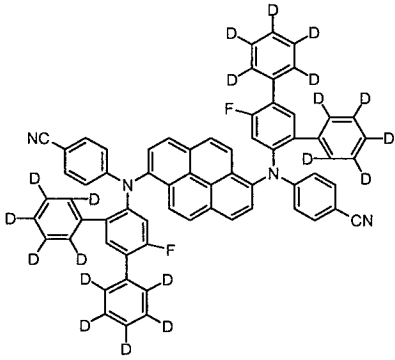
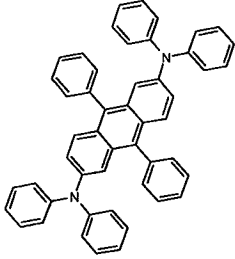
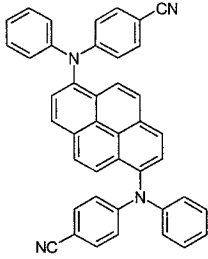
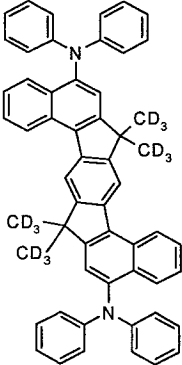
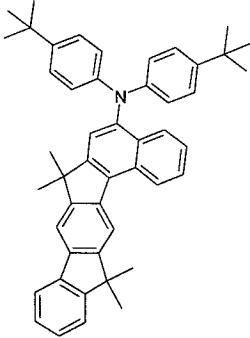
【0073】 如果根據本發明的化合物用作發光層中的螢光發光化合物，則其可以與一或多種其他螢光發光化合物組合使用。

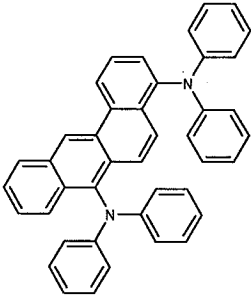
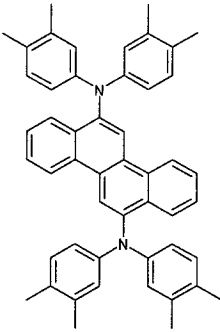
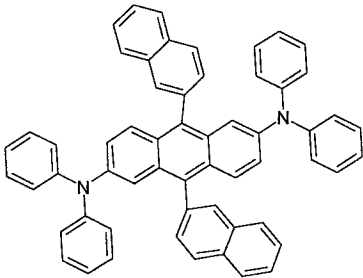
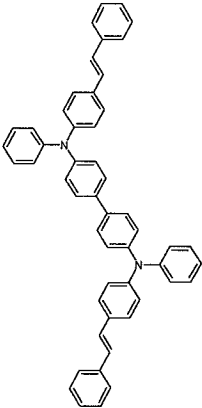
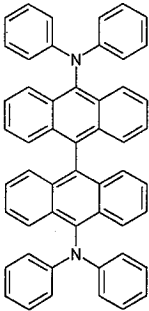
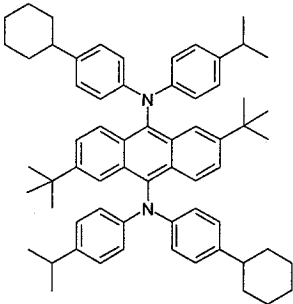
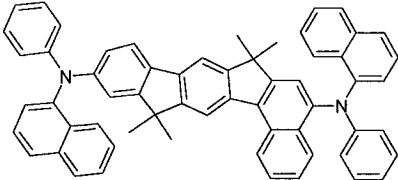
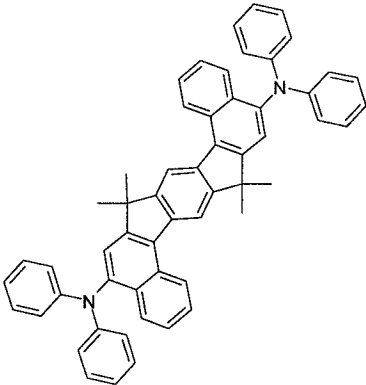
【0074】 較佳的螢光發光體，除依據本發明之外，係

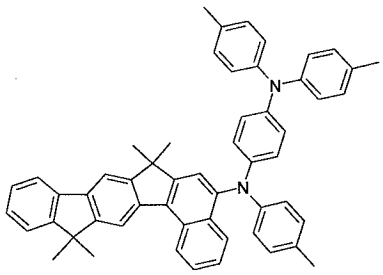
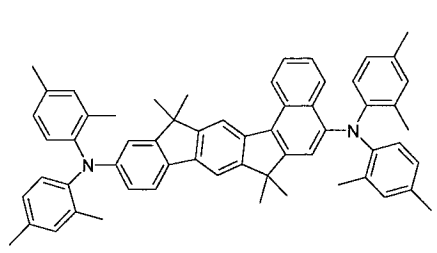
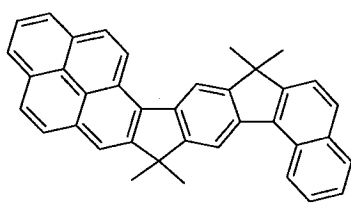
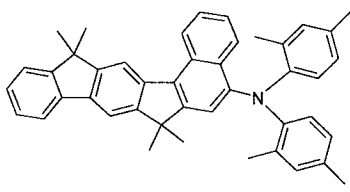
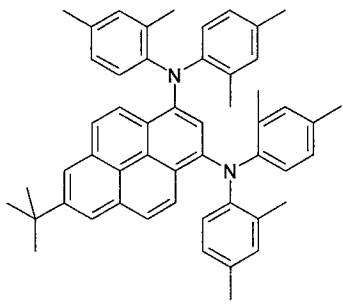
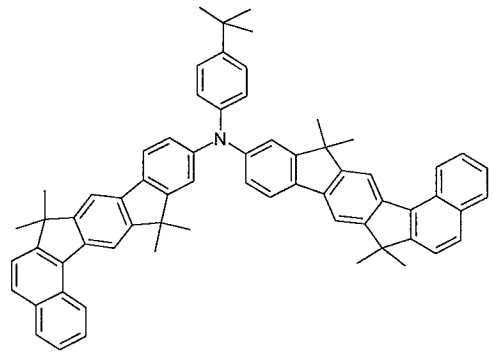
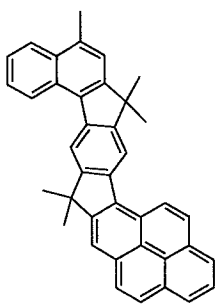
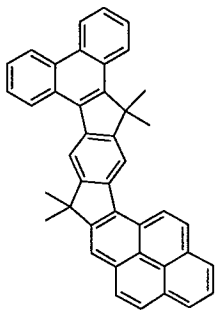
選自芳基胺之類別。芳基胺就本發明的意義而言意指含有三個直接鍵結至氮的經取代或未經取代之芳族或雜芳族環系統的化合物。此等芳族或雜芳族環系統中之至少一者較佳為縮合環系統，特佳具有至少14個芳族環原子。其較佳實例為芳族蔥胺、芳族蔥二胺、芳族芘胺、芳族芘二胺、芳族蒽胺或芳族蒽二胺。芳族蔥胺意指其中一個二芳胺基直接鍵結至蔥基(較佳在9位置)之化合物。芳族蔥二胺意指其中兩個二芳胺基直接鍵結至蔥基(較佳在9,10-位置)之化合物。芳族芘胺、芘二胺、蒽胺及蒽二胺係與其類似地定義，其中二芳胺基較佳地在1-位置或1,6-位置上與芘鍵結。其他較佳發光體為茚并芴胺或茚并芴二胺(例如根據WO 2006/108497或WO 2006/122630)、苯并茚并芴胺或苯并茚并芴二胺(例如根據WO 2008/006449)、及二苯并茚并芴胺或二苯并茚并芴二胺(例如根據WO 2007/140847)、及WO 2010/012328中揭示之含有縮合芳基之茚并芴衍生物。又其他較佳發光體為如WO 2015/158409中揭示之苯并蔥衍生物、如WO 2017/036573中揭示之蔥衍生物、如WO 2016/150544之芴二聚物或如WO 2017/028940和WO 2017/028941中揭示之啡噁嗪衍生物。較佳者同樣為WO 2012/048780及WO 2013/185871中揭示之芘芳基胺。較佳者同樣為WO 2014/037077中揭示之苯并茚并芴胺、WO 2014/106522中揭示之苯并芴胺和WO 2014/111269 或WO 2017/036574中揭示之茚并芴。

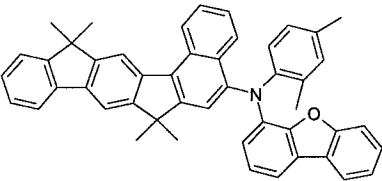
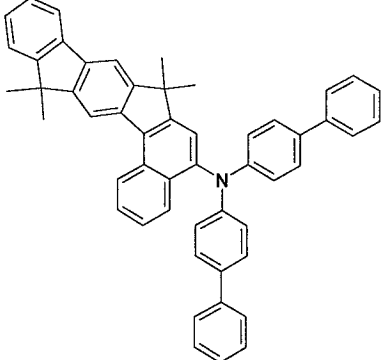
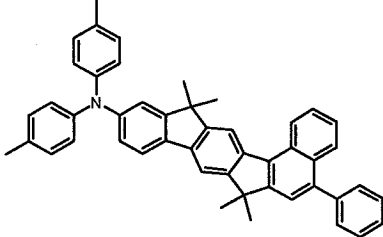
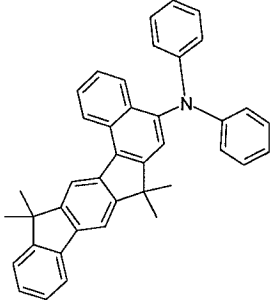
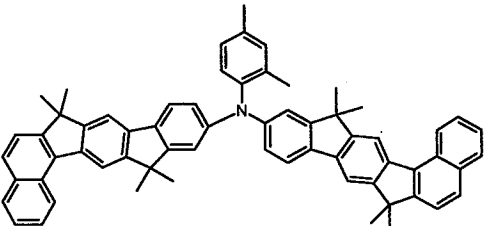
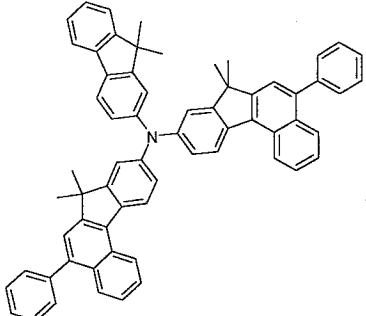
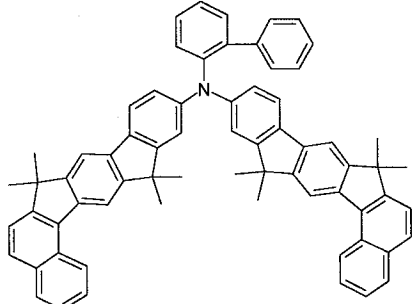
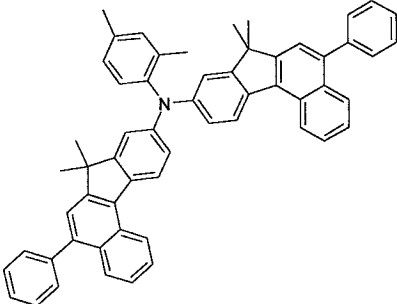
【0075】除了根據本發明之化合物之外，可與本發明

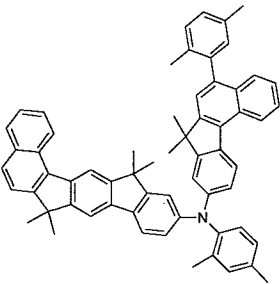
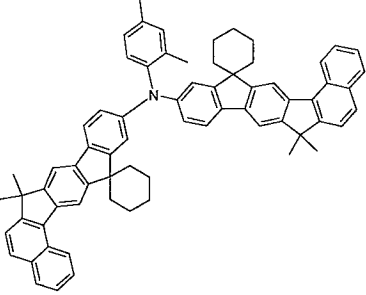
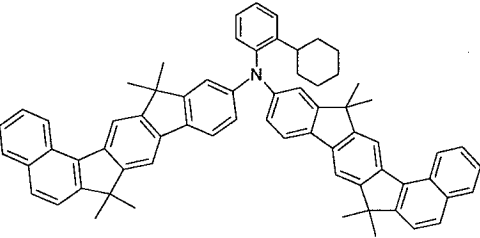
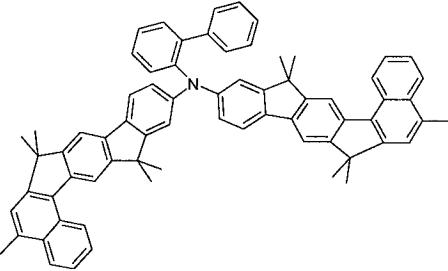
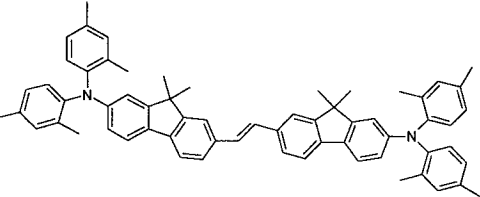
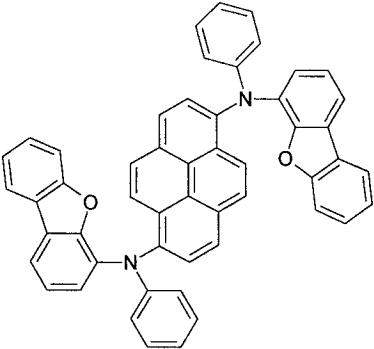
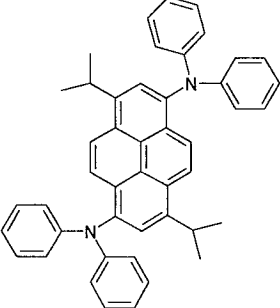
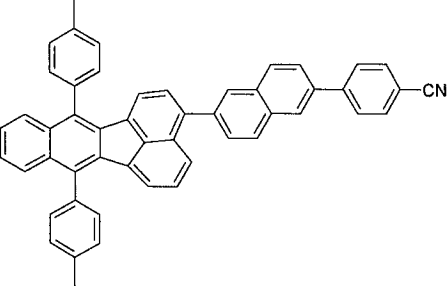
化合物組合使用於發光層或其可使用於相同裝置的另一發光層中之較佳螢光發光化合物的實例係描述於下表中：

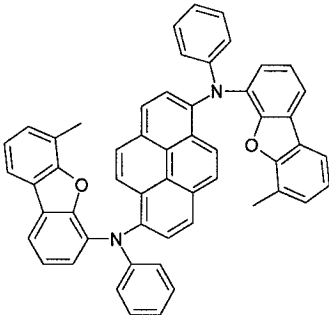
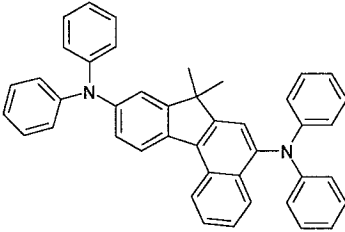
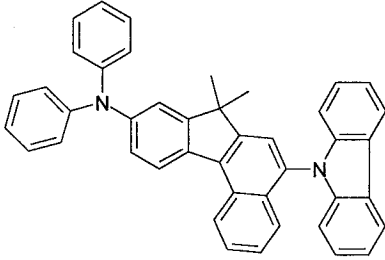
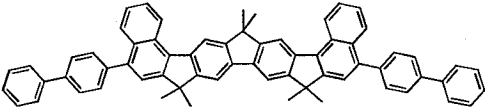
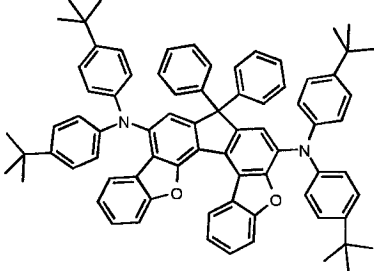
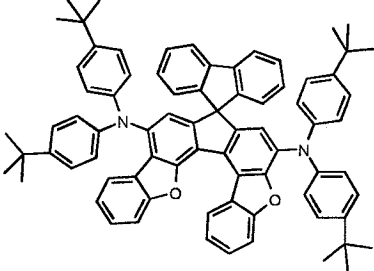
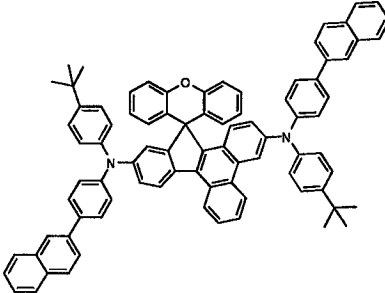
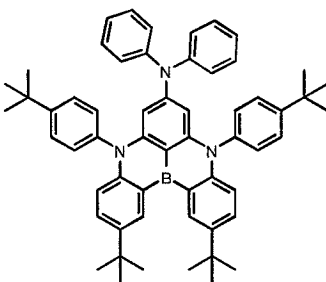
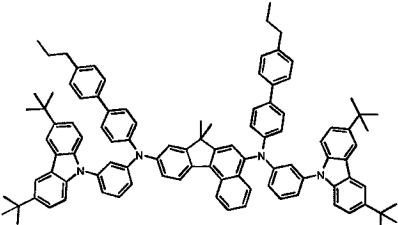
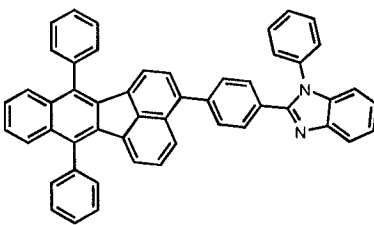
	
	
	

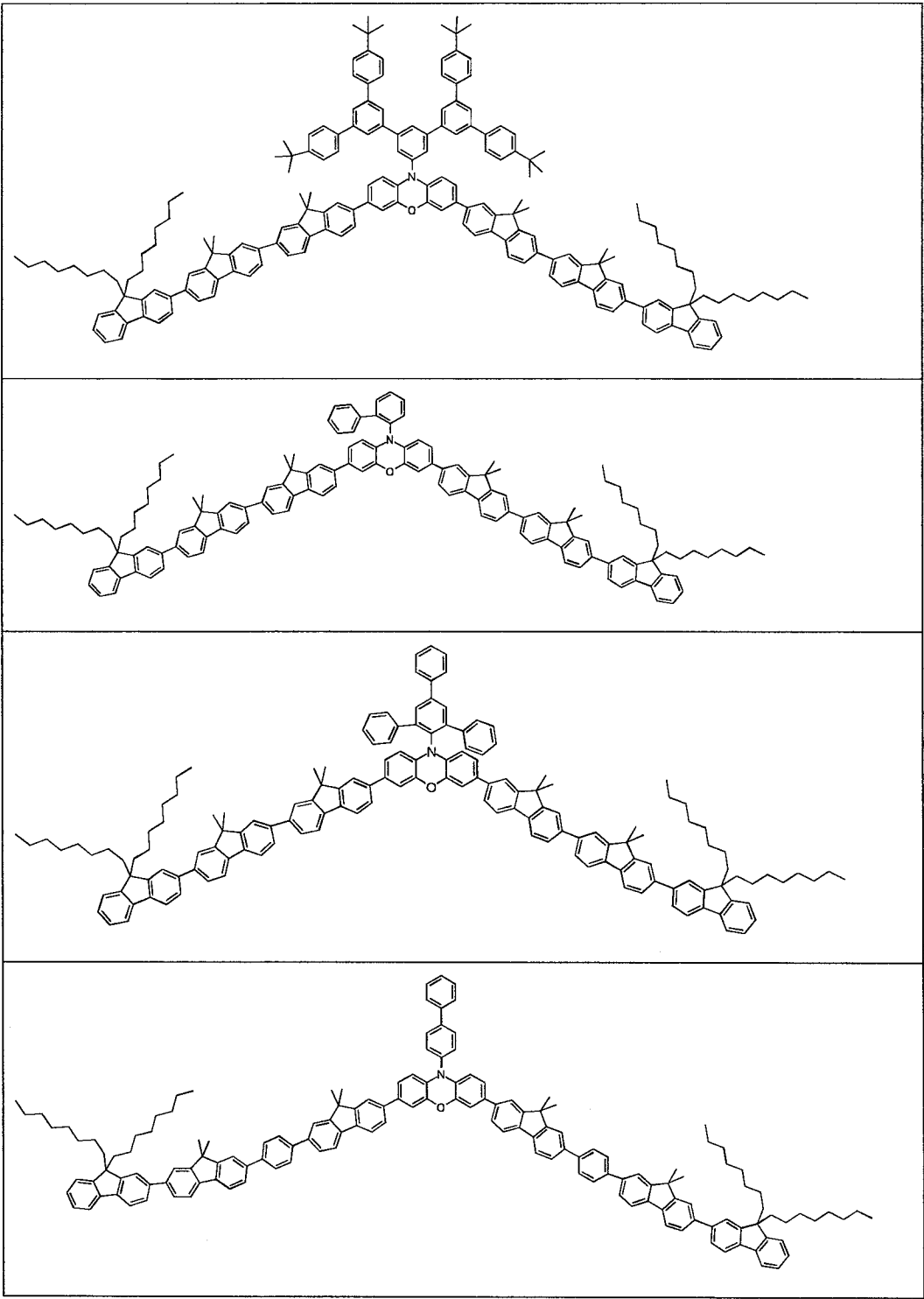
	
	
	
	

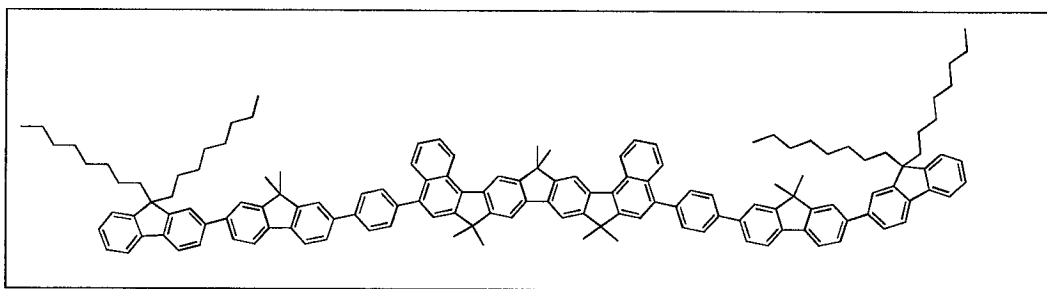
	
	
	
	





【0076】根據本發明之化合物也可用於其他層中，例如作為電洞注入層或電洞傳輸層或電子阻擋層中之電洞傳輸材料或作為發光層中的基質材料，較佳係作為磷光發光體的基質材料。

【0077】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，則該化合物可以純材料(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。根據一較佳實施態樣，包含式(I)化合物之有機層另外包含一或多種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的其他化合物中之一或多者的有機電子受體化合物。

【0078】p-摻雜劑之特佳實施態樣為WO 2011/073149、EP 1968131、EP 2276085、EP 2213662、EP 1722602、EP 2045848、DE 102007031220、US 8044390、US 8057712、WO 2009/003455、WO 2010/094378、WO 2011/120709、US 2010/0096600和WO 2012/095143中所揭示之化合物。

【0079】若式(I)化合物用作為與發光層中磷光發光體組合之基質材料，則該磷光發光體較佳係選自下示磷光發光體之類別和實施態樣。此外，在此情況下一或多種其他

基質材料較佳係存在於發光層中。

【0080】此類型之所謂混合基質系統較佳地包含二或三種不同的基質材料，特佳兩種不同的基質材料。兩種材料中之一者在此較佳為具有電洞傳輸性質之材料且另一個材料較佳為具有電子傳輸性質之材料。式(I)化合物較佳為具有電洞傳輸性質之材料。

【0081】然而，混合基質組分之所要電子傳輸和電洞傳輸性質也可主要或完全地組合於單一混合基質組分，其中另外的混合基質組分滿足其他功能。兩種不同的基質材料在此可以1：50至1：1，較佳地1：20至1：1，特佳地1：10至1：1和非常特佳地1：4至1：1之比率存在。混合基質系統較佳係使用於磷光有機電致發光裝置中。關於混合基質系統之更多細節(尤其是)係包含於申請案 WO 2010/108579中。

【0082】可與根據本發明之化合物組合用作為混合基質系統的基質組分之特別適合的基質材料係選自下示用於磷光發光體之較佳基質材料或用於螢光發光體之較佳基質材料，取決於混合基質系統中使用了何種類型的發光化合物。

【0083】用作為根據本發明之有機電致發光裝置中的對應功能材料之材料的一般較佳類別係如下所示。

【0084】適當磷光發光體特別為在適當激發時發光(較佳在可見光區域內)且另外含有至少一種具有原子序大於20，較佳為大於38且少於84，特佳為大於56且少於80的

原子之化合物。所使用之磷光發光體較佳為含有銅、鋁、鎢、銻、釷、鐵、銻、銻、鈹、鉑、銀、金或銻的化合物，特別是含有銻、鉑或銅的化合物。

【0085】就本發明之目的而言，所有發光的銻、鉑或銅錯合物被視為磷光化合物。

【0086】上述磷光發光體的實例係由申請案 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 揭示。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根據本發明的裝置中。熟習該項技術者也將能夠在無創新步驟下將其他磷光錯合物與根據本發明之化合物組合使用於 OLED 中。用於磷光發光體之較佳基質材料為芳族酮、芳族氧化膦或芳族亞砷或砷(例如，根據 WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627 或 WO 2010/006680)、芳族胺、咔唑衍生物(例如 CBP，N,N-雙咔唑基聯苯)或揭示於 WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527 或 WO 2008/086851 的咔唑衍生物)、吡啶并咔唑衍生物(例如根據 WO 2007/063754 或 WO 2008/056746)、茚并咔唑衍生物(例如 WO 2010/136109、WO 2011/000455 或 WO 2013/041176)、氮雜咔唑衍生物(例如根據 EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160)、雙極基質材料(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)、三嗪衍生物(例如根據WO 2010/015306、WO 2007/063754或WO 2008/056746)、鋅錯合物(例如根據EP 652273或WO 2009/062578)、二氮雜矽雜環戊二烯(diazasilole)和四氮雜矽雜環戊二烯衍生物(例如根據WO 2010/054729)、二氮磷雜環戊二烯(diazaphosphole)衍生物(例如根據WO 2010/054730)、橋聯呖唑衍生物(例如，根據US 2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107、WO 2011/088877或WO 2012/143080)、聯伸三苯衍生物(例如，根據WO 2012/048781)、或是內醯胺(例如，根據WO 2011/116865或WO 2011/137951)。

【0087】除了根據本發明之化合物外，適當電荷傳輸材料，當可用於根據本發明之電子裝置的電洞注入或電洞傳輸層或電子阻擋層或電子傳輸層中，為(例如)在Y. Shirota等人在Chem. Rev. 2007, 107 (4), 953-1010中所揭示之化合物或根據先前技術使用於此等層中之其他材料。

【0088】可使用於電子傳輸層之材料為根據先前技術用作為電子傳輸層中之電子傳輸材料的所有材料。特別適合的是鋁錯合物(例如，Alq₃)、鋯錯合物(例如，Zrq₄)、鋰錯合物(例如，Liq)、苯并咪唑衍生物、三嗪衍生物、嘧啶衍生物、吡啶衍生物、吡嗪衍生物、喹噁啉衍生物、喹啉衍生物、噁二唑衍生物、芳族酮、內醯胺、硼烷、二氮磷雜環戊二烯(diazaphosphole)衍生物及磷氧化物衍生物。此外，適當材料為上述化合物之衍生物，如JP 2000/

053957、WO 2003/060956、WO 2004/028217、WO 2004/080975及WO 2010/072300中所揭示。

【0089】可用於根據本發明之電致發光裝置中的電洞傳輸、電洞注入或電子阻擋層中之較佳電洞傳輸材料為茛苳并萘胺衍生物(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)、含有縮合芳族環之胺衍生物(例如根據US 5,061,569)、WO 95/09147中揭示之胺衍生物、單苯并茛苳并萘胺(例如根據WO 08/006449)、二苯并茛苳并萘胺(例如根據WO 07/140847)、螺聯萘胺(例如根據WO 2012/034627或WO 2013/120577)、萘胺(例如根據尚未公開的申請案EP 12005369.9、EP 12005370.7和EP 12005371.5)、螺二苯并哌喃胺(例如根據WO 2013/083216)及二氫吡啶衍生物(例如根據WO 2012/150001)。根據本發明之化合物亦可用作為電洞傳輸材料。

【0090】有機電致發光裝置之陰極較佳包含具有低功函數之金屬、金屬合金或包含各種金屬之多層結構，該金屬是諸如，例如鹼土金屬、鹼金屬、主族金屬或鑼系元素，例如Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm、等等。亦適合的是包含鹼金屬或鹼土金屬和銀之合金，例如包含鎂和銀之合金。在多層結構之情況中，除該等金屬外，也可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Ag/Ag。較佳亦為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。適合於此目的者為(例如)鹼金屬氟化物或鹼土金屬氟化物，但對應氧化物或碳酸鹽(例如 LiF 、 Li_2O 、 BaF_2 、 MgO 、 NaF 、 CsF 、 Cs_2CO_3 、等等)亦適合。此外，為此目的亦可使用喹啉合鋰(lithium quinolate)(LiQ)。此層之層厚度較佳係介於0.5和5nm之間。

【0091】陽極較佳包含具有高功函數之材料。陽極較佳具有相對於真空為大於4.5eV之功函數。適合此目的者一方面為具有高氧化還原電位之金屬，諸如(例如)Ag、Pt或Au。另一方面，金屬/金屬氧化物電極(例如 Al/Ni/NiO_x 、 Al/PtO_x)亦可為較佳的。就一些應用而言，至少一個電極必須為透明或部分透明，以便促進有機材料之照射(有機太陽能電池)或光之偶合輸出(OLED、O-雷射)。較佳陽極材料在此為導電性混合金屬氧化物。特佳者為氧化銦錫(ITO)或氧化銦鋅(IZO)。此外較佳者為導電性摻雜型有機材料，特別為導電性摻雜型聚合物。

【0092】故因為根據本發明之裝置的壽命在水及/或空氣存在下被縮短，將裝置適當地(視應用而定)結構化，配備接點且最後密封。

【0093】在一較佳實施態樣中，根據本發明之有機電致發光裝置特徵在於利用昇華方法塗布一或多層，其中該等材料係於真空昇華單元中在低於 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，初壓力在此也可能甚至更低，例如低於 10^{-7} 毫巴。

【0094】同樣較佳者為一種有機電致發光裝置，其特徵在於利用OVPD（有機蒸氣相沈積）方法或輔以載體-氣體昇華法塗布一或多層，其中該等材料係在介於 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）。

【0095】此外較佳者為一種有機電致發光裝置，其特徵在於諸如（例如）以旋轉塗布或利用任何所欲印刷方法（諸如，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。為此目的需要可溶性式（1）化合物。高溶解度可透過該等化合物之適當取代而達成。

【0096】亦可能者為混合方法，其中，例如，一或多層係從溶液施加且一或多個其他層係藉由蒸氣沈積施加。因此，例如，可能從溶液施加發光層且可能藉由蒸氣沈積施加電子傳輸層。

【0097】此等方法通常為熟習此項技術者已知且熟習此項技術者可在無創新步驟下將該等方法應用於包含本發明化合物之有機電致發光裝置。

【0098】根據本發明，包含一或多種根據本發明化合物之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。

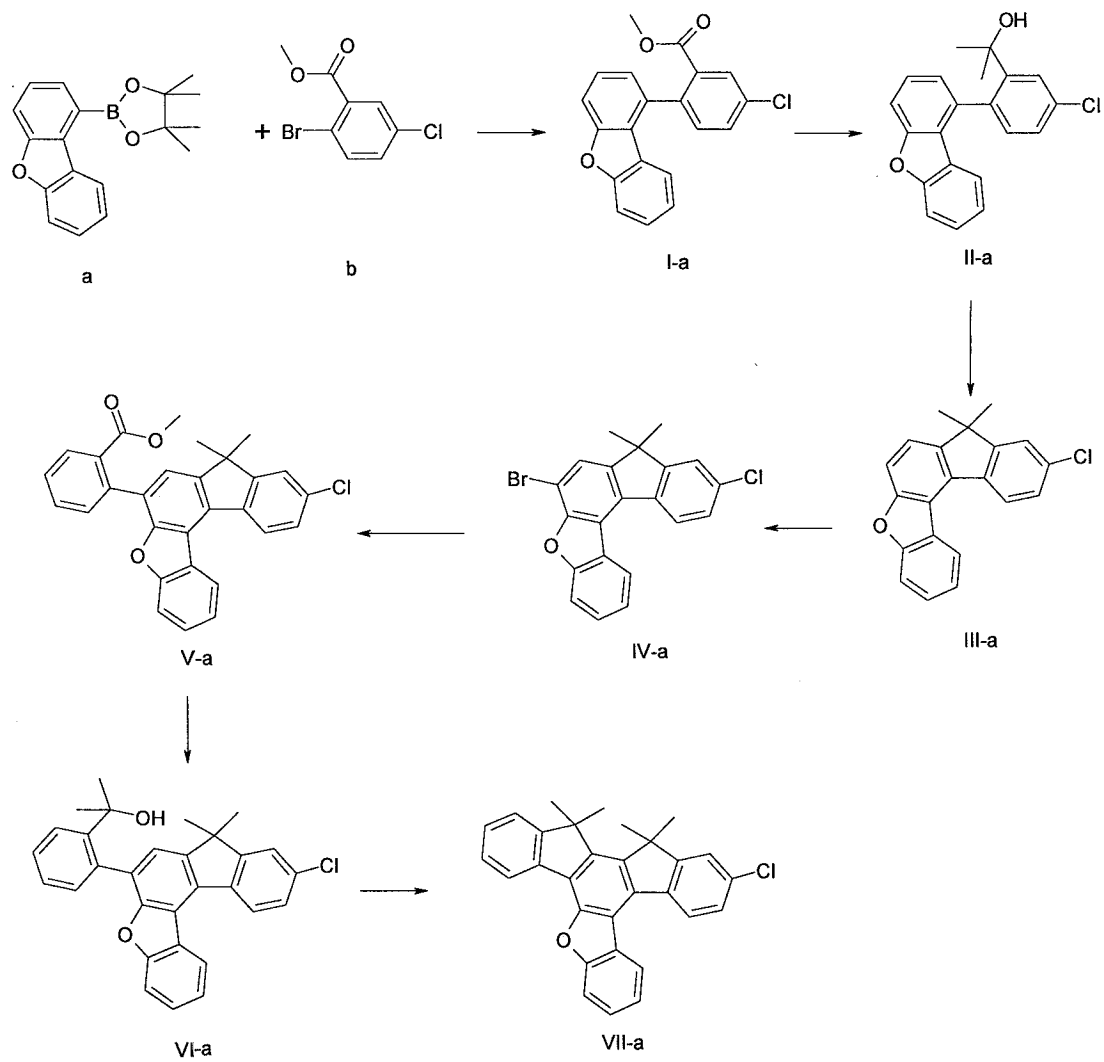
【實施方式】

【0099】現在將藉由下列實施例更詳細地說明本發明，而不希望因此限制本發明。

A) 合成例

【0100】

中間體 VII-a 之合成例流程

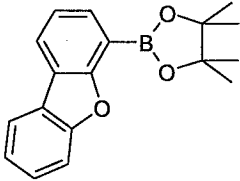
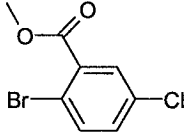
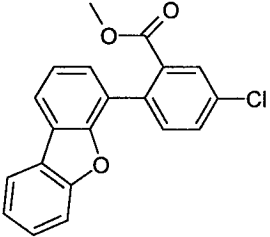
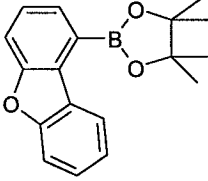
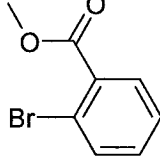
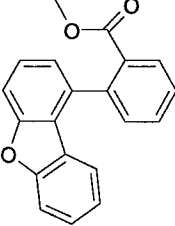


合成中間體 I-a：

【0101】 117.9g(401mmol)起始材料 a、100g(401mmol)

起始材料 b 以及 203.1g(882mmol)磷酸鉀單水合物混合於 1.6L 甲苯/水/二噁烷 (2 : 1 : 1) 中並除氣。將乙酸鉍 (0.9g, 4mmol) 及三 (鄰 甲 苯 基) 磷 (2.44g, 8mmol) 加入至混合物中，並將該混合物在回流下攪拌 16 小時。將該混合物冷卻至室溫後，進行相分離。該水相進一步以乙酸乙酯 (2×300 mL) 萃取。合併之有機相以水洗滌多次，以硫酸鈉乾燥且最後在真空中去除。該粗產物係使用乙酸乙酯作為溶劑經由 SiO₂/Al₂O₃ 塞過濾。在真空中移除溶劑後，以定量產率獲得油。

【 0102 】 下列化合物亦可用類似的方式製備：

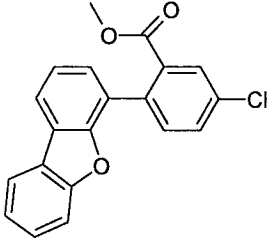
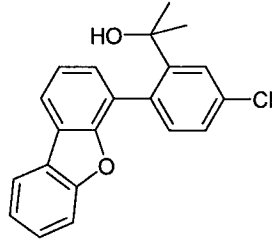
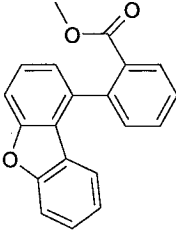
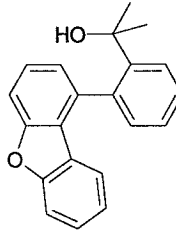
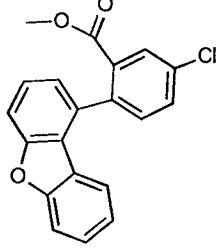
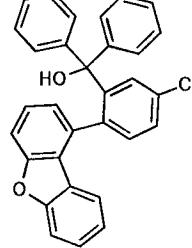
實施例	起始材料	起始材料	中間體 I
I-b			
I-c			

合成中間體 II-a：

【 0103 】 MeMgCl(461Ml、在 3M THF 中，1.38mol) 滴加至預先冷卻的化合物 I-a(135g, 0.4mol) 及 CeCl₃(199g, 0.8mol) 之 THF 懸浮液 (0℃，1.5L)。反應完成之後，加入飽和水溶液 NH₄Cl 以淬滅過量的 MeMgCl，並以乙酸乙酯萃取有機相三次。合併有機相並依序以水及食鹽水清洗。真空

去除揮發物以產生所需的產物 129g(96%)。

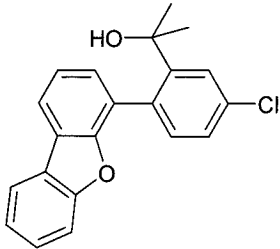
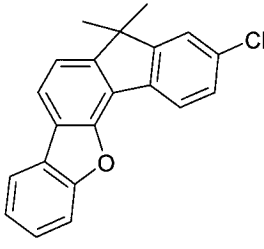
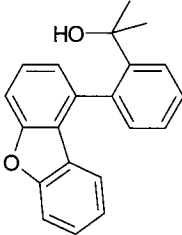
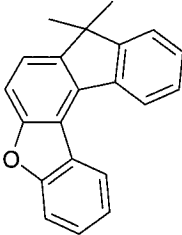
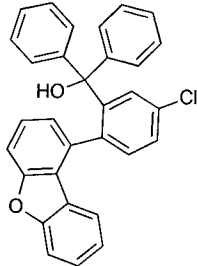
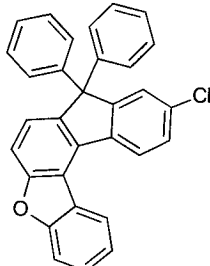
【0104】 下列化合物亦可用類似的方式製備：

實施例	中間體 I	中間體 II
II-b		
II-c		
II-d *使用苯基 氯化鎂(100- 59-4)，而非 MeMgCl		

合成中間體 III-a：

【0105】 對在甲苯(1L)中化合物 II-a(129g, 383mmol)之溶液加入 50g Amberlyst-15。該混合物在回流下攪拌至隔夜。將該混合物冷卻至室溫且將 Amberlyst-15過濾掉。在真空中將該溶劑移除且該粗產物經由管柱層析法(SiO₂，庚烷)純化。產率：106.2g(87%)。

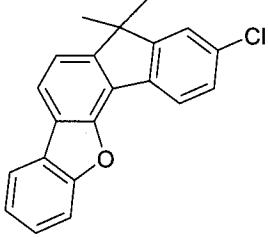
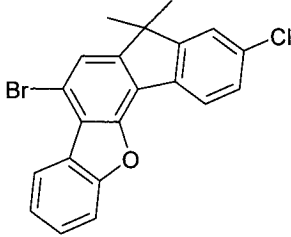
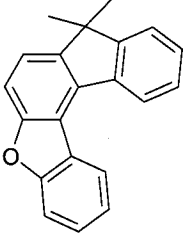
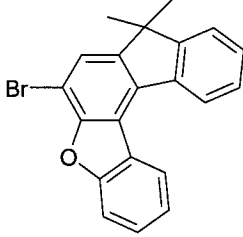
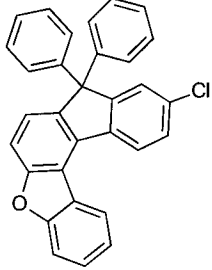
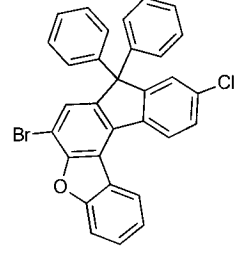
【0106】 下列化合物亦可用類似的方式製備：

實施例	中間體II	中間體III
III-b		
III-c		
III-d		

合成中間體 IV-a：

【 0107 】 對在 CH_2Cl_2 (1.2L) 中的化合物 III-a (100g, 314mmol) 之溶液加入 N-溴琥珀醯亞胺 (55.83g, 314mmol) 及 HBr (32% 溶液在乙酸中，0.5mL)。反應在 30℃ 加熱 4 天。反應完成後，加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (300mL，飽和水溶液) 且該混合物劇烈攪拌 30 分鐘。將相分離且有機相以水洗滌。將溶劑在真空中移除且該粗產物以乙醇劇烈地攪拌以產生白色固體。產率：119.8g (96%)。

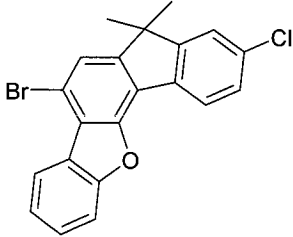
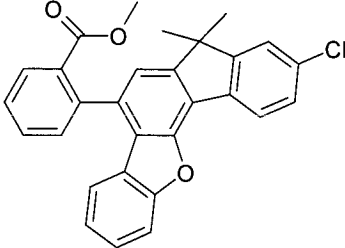
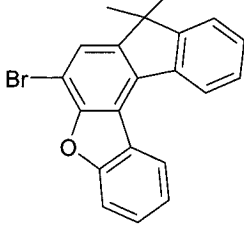
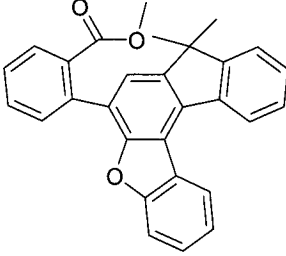
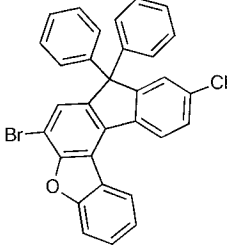
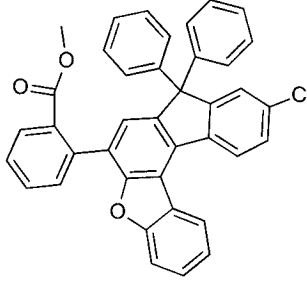
【 0108 】 下列化合物亦可用類似的方式製備：

實施例	中間體 III	中間體 IV
IV-b		
IV-c		
IV-d		

合成中間體 V-a：

【 0109 】 27.5g(69.1mmol)IV-a 、 13.1g(72.6mmol)(2-甲氧基羰基苯基)硼酸及 35.0g(152.1mmol)磷酸鉀單水合物在 300mL 甲苯中混合並脫氣。對該混合物加入二環己基膦基 -2',4',6'-三異丙基 -1,1'-聯苯基)[2-(2'-胺基 -1,1'-聯苯基)]鈹(II)甲磺酸鹽(1.18g, 2.07mmol)，並將該混合物回流下攪拌 3h。冷卻之後將混合物冷卻至室溫，加入 300mL 水並將相分離。有機相以水洗滌多次且在真空下將溶劑移除。之後，該粗產物係經由管柱層析法(SiO₂，甲苯)純化。產率：28.2g(90%)。

【 0110 】 下列化合物亦可用類似的方式製備：

實施例	中間體 IV	中間體 V
V-b		
V-c		
V-d		

合成中間體 VI-a：

【0111】 中間體 VI-a可以如中間體 II-a之類似方式從在 350mL THF 中的 V-a(28.0g, 61.8mmol)、MeMgCl(71mL，在 3M THF 中，213mmol)以及 CeCl₃(30,5g, 124mmol)起始而製備。產率：25.5g(91%)。

【0112】 下列化合物亦可用類似的方式製備：

實施例	中間體 V	中間體 VI
VI-b		
VI-c		
VI-d* *使用 苯基氯化鎂 (100-59-4) , 而非 MeMgCl		
VI-e		
VI-f* *使用 苯基氯化鎂 (100-59-4), 而非 MeMgCl		

合成中間體 VII-a：

【 0113 】 中間體 VII-a可以與中間體 III-a類似的方式製備，從在300mL甲苯中之25g VI-a(55mmol)以及12g Amberlyst-

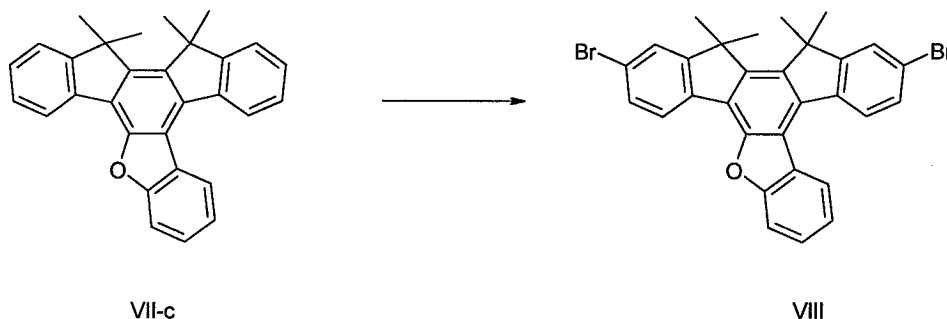
15開始。產率：20.4g(85%)。

【0114】下列化合物亦可用類似的方式製備：

實施例	中間體 VI	中間體 VII
VII-b		
VII-c		
VII-d		
VII-e		
VII-f		

【 0115】

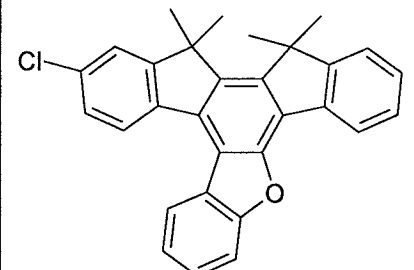
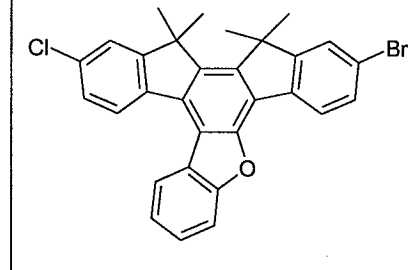
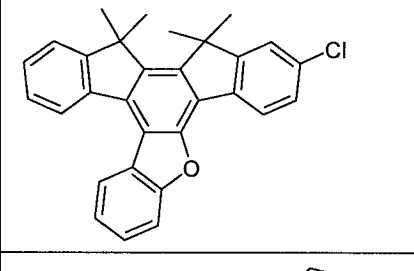
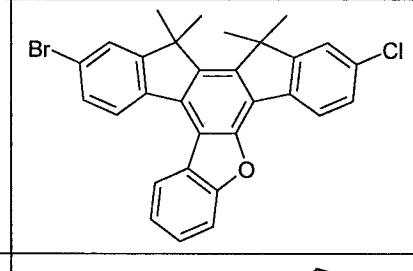
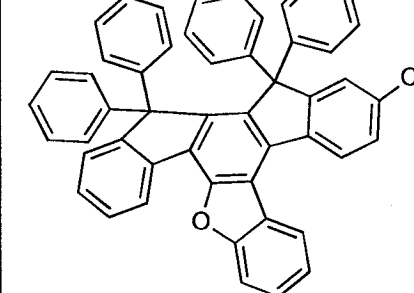
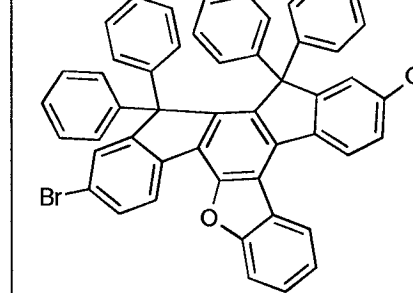
中間體 VIII 之合成例流程



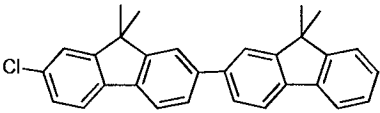
合成中間體 VIII：

【 0116】 中間體 VIII 可以與中間體 IV-a 類似的方式製備，從在 300mL CH_2Cl_2 中之 15g (37.5mmol) VII-c 以及 13.3g (75mmol) N-溴琥珀醯亞胺起始。產率：15.3g (73%)。

【 0117】 以類似的方式，經由使用化學計算量的 N-溴琥珀醯亞胺，可以合成下列化合物。

實施例	中間體 VII	中間體 VIII
VIII-a		
VIII-b		
VIII-c		

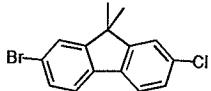
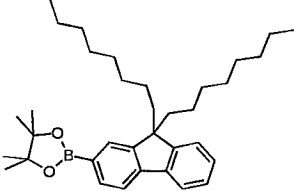
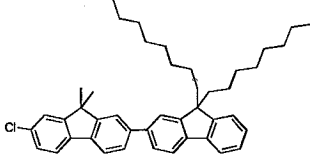
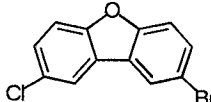
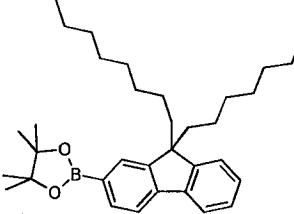
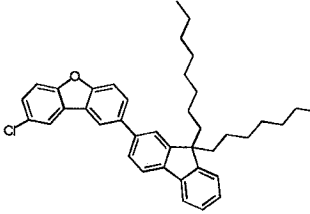
化合物 E-Int1.1 的合成



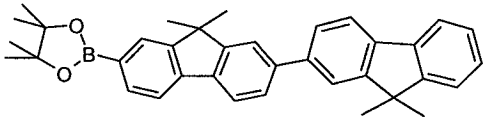
【 0118 】 將 30g(97.5mmol)2- 溴 -7- 氯 -9,9- 二 甲 基 -9H- 芴 (參見 JP 2003277305 A)、25.5g(107.3mmol)(9,9-二甲基芴-2-基)硼酸、0.9g(4mmol)乙酸鈣(II)和3.6g(11.7mmol)三(鄰甲苯基)膦溶於1升甲苯、二噁烷、水之混合液(1：1：1)中，並在回流下攪拌過夜。冷卻至室溫後，加入200mL 甲苯，分離有機相，用水(2×200mL)洗滌，將合併的有機相減壓濃縮。經由從甲苯/庚烷中再結晶而純化殘餘物。

產率：39.1g(93mmol；96%)

【0119】下列化合物可用類似的方式合成：

化合物	起始 材料 A	起始 材料 B	產物
E-Int1.2	 參閱 JP 2003277305 A		
E-Int1.3	 參閱 KR 2015136028 A		

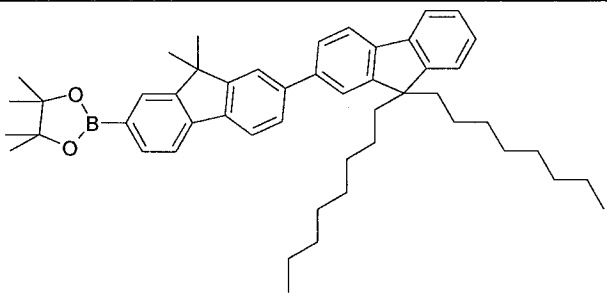
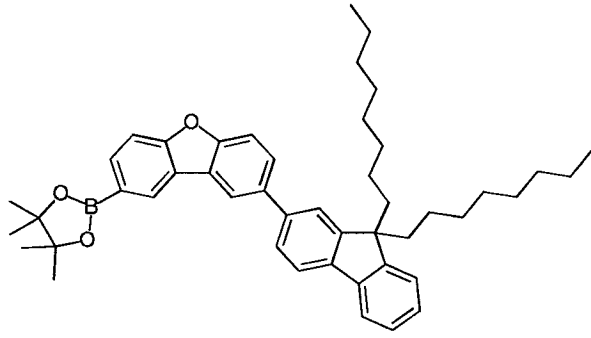
EG1的合成



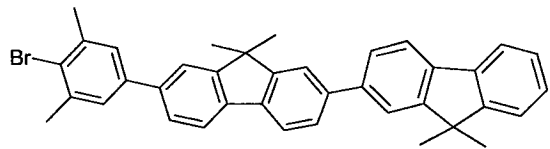
【0120】將 40g(95mmol)**E-Int1.1**、38.6g(152mmol)雙(頻哪醇合)-二硼、4.2g(5.7mmol)反式-二氯(三環己基膦)鈰(II)和 28g(285mmol)乙酸鉀溶解在 400mL 二噁烷中並在回流下攪拌 16 小時。將反應混合物冷卻至室溫，加入 400mL 甲苯。分離有機相，用水(2×200mL)洗滌並經由矽藻土(Celite)過濾。將溶液在減壓下濃縮至乾。經由從甲苯/庚烷中再結晶而純化殘餘物。

產率：36g(70mmol；74%)

【0121】下列化合物可用類似的方式合成：

化合物	起始材料	產物
EG2	E-Int1.2	
EG3	E-Int1.3	

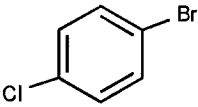
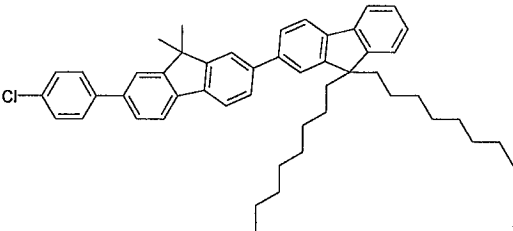
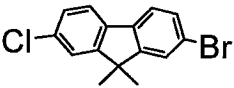
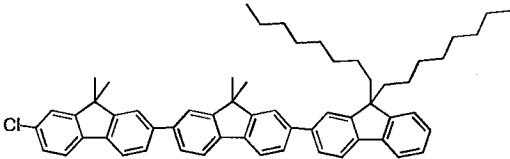
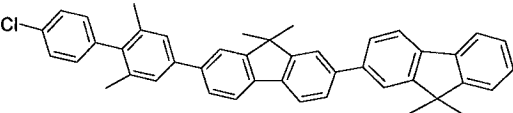
E-Int2.1的 合成



【 0122 】 將 5.5g(17.8mmol)2-溴 -5-碘 -1,3-二 甲 基 苯 、 6.5g(12.7mmol)**EG1**、 366mg(0.3mmol)四 (三 苯 基 膦)鈰 (0) 和 2.7g(13mmol)碳 酸 鈉 溶 於 200mL甲 苯 、 乙 醇 和 水 (2： 1： 1)中 並 在 90℃ 下 攪 拌 16小 時 。 冷 卻 至 室 溫 後 ， 加 入 100ml 甲 苯 ， 分 離 有 機 相 並 用 水 (2×50mL)洗 滌 。 將 有 機 相 在 減 壓 下 濃 縮 至 乾 燥 。 經 由 從 甲 苯 /庚 烷 中 再 結 晶 而 純 化 殘 餘 物 。

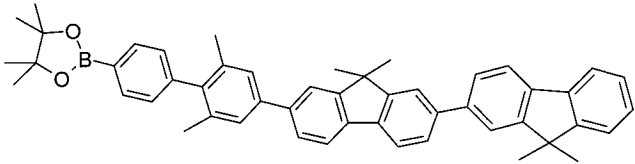
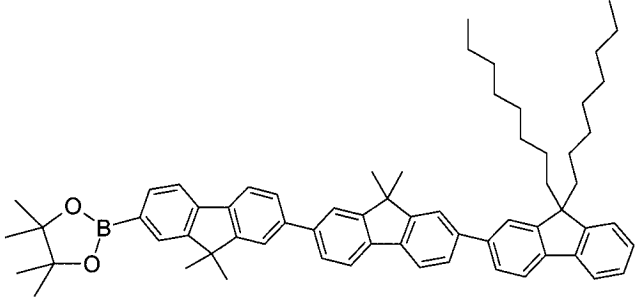
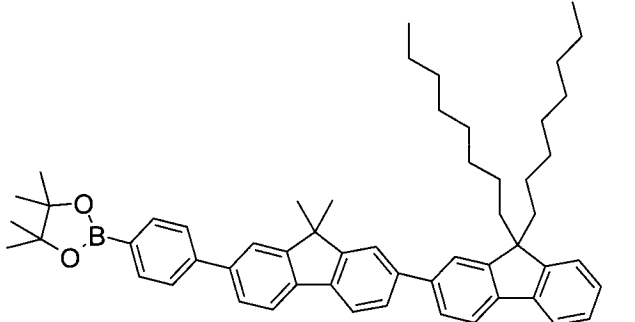
產 率 ： 6.2g(11 mmol； 86 %)

【 0123 】 下 列 化 合 物 可 用 類 似 的 方 式 合 成 ：

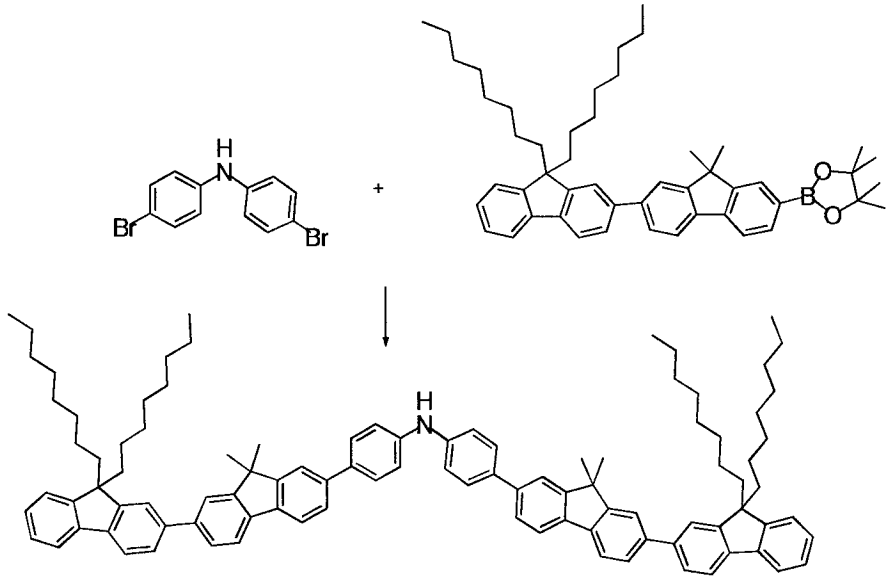
化合物	硼酸酯	起始材料 B	產物
E-Int2.2	EG2	 CAS 106-39-8	
E-Int2.3	EG2	 參閱 JP 2003277305 A	
E-Int2.4	CAS 1679-18-1	E-Int2.1	

EG4至EG6的合成：

【 0124 】 化 合 物 EG3 至 EG5 可 用 類 似 EG1 的 方 式 合 成：

化合物	起始材料	產物
EG4	E-Int2.4	
EG5	E-Int2.3	
EG6	E-Int2.2	

胺 (EA.1) 的合成：

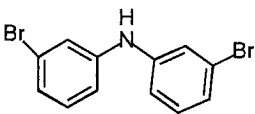
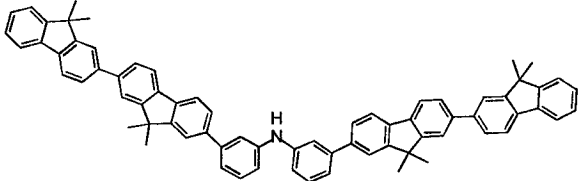
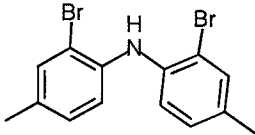
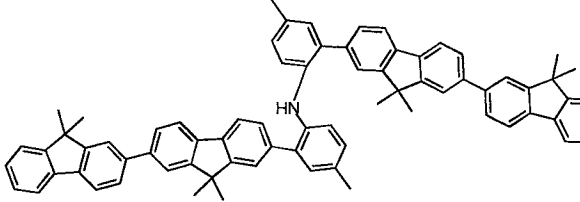
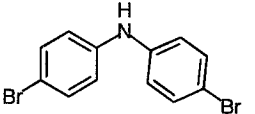
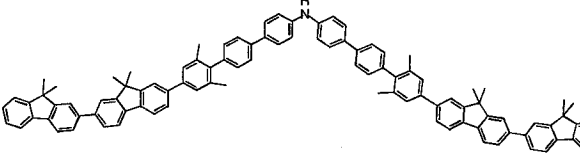
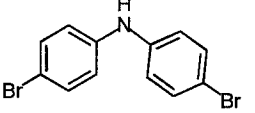
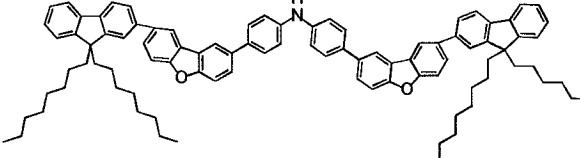
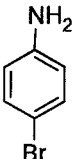
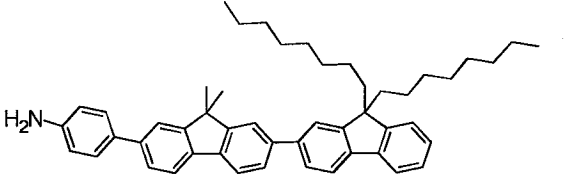


【 0125 】 12.2g(37.3mmol) 雙 -(4- 溴 - 苯 基)- 胺 、

55.5g(78.4mmol)**EG2**、37.8g(164.2mmol)磷酸鉀單水合物和1.2g(1.5mmol)XPhos Pd Gen 3(CAS 1445085-55-1)加入至600mL THF/水(2:1)中並在65℃下攪拌。16小時後，將混合液冷卻至室溫，用甲苯和水稀釋。收集有機相，水相進一步用甲苯萃取。將合併的有機物用鹽水洗滌、收集，用Na₂SO₄乾燥、過濾並濃縮。將所得殘餘物沉積在1L EtOH中並劇烈攪拌直至形成自由流動的沉澱物。過濾收集的沉澱物並用EtOH洗滌。將該材料置於DCM中並通過SiO₂過濾。將濾液濃縮至乾燥。

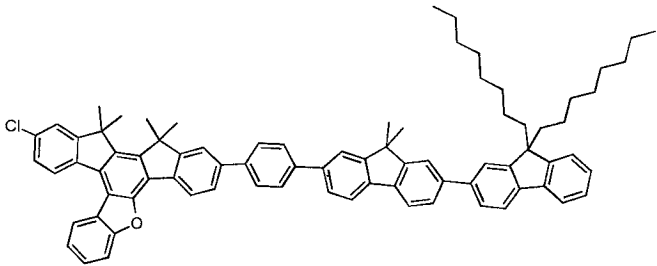
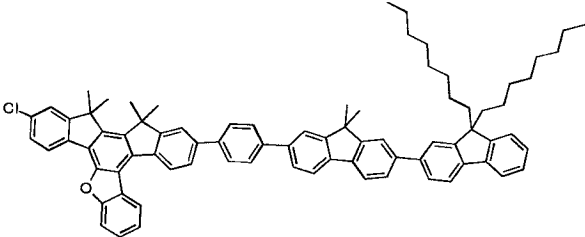
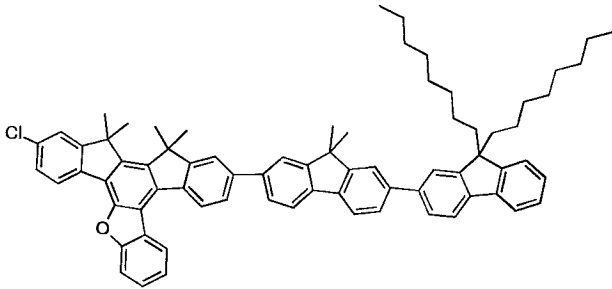
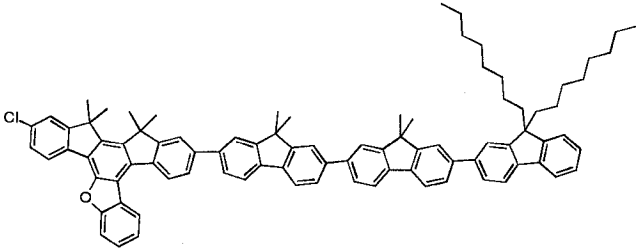
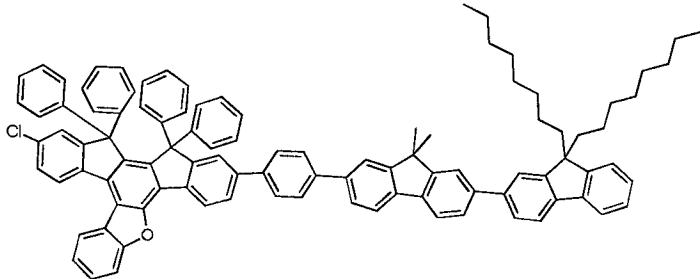
產率：44.7g(33.6mmol；90%)

【0126】以下化合物EA.2至EA.6可用類似的方式合成：

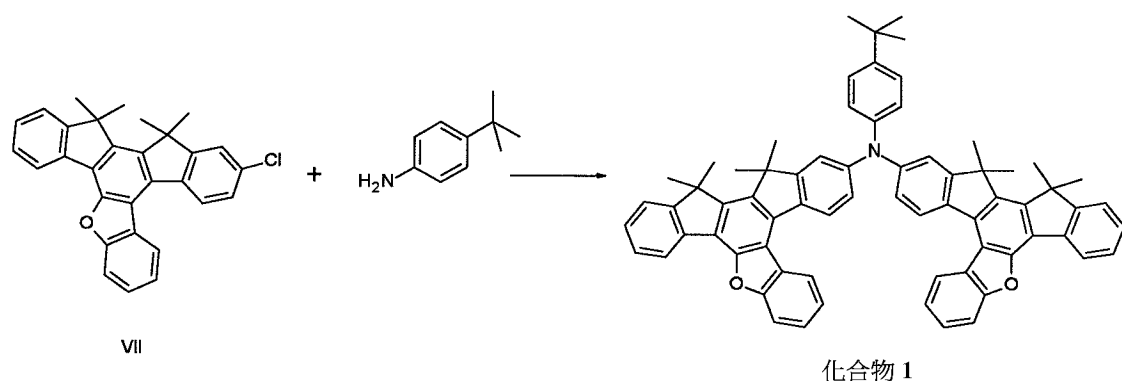
化合物	SM1	SM2	產物
EA.2	EG1	 CAS 1383254-17-8	
EA.3	EG1	 CAS 27996-13-0	
EA.4	EG4	 CAS 16929-17-4	
EA.5	EG3	 CAS 16929-17-4	
EA.6	EG2	 CAS 106-40-1	

E-VIII的合成

【 0127 】 以類似EA.1的方式，經由使用化學計算量的硼酸酯，可合成化合物E-VIII-a至E-VIII-d。

化合物	SM	硼酸酯	產物
E-VIII-a	VIII-a	EG6	
E-VIII-b	VIII-b	EG6	
E-VIII-c	VIII-b	EG2	
E-VIII-d	VIII-b	EG5	
E-VIII-e	VIII-c	EG6	

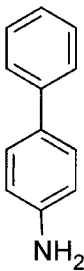
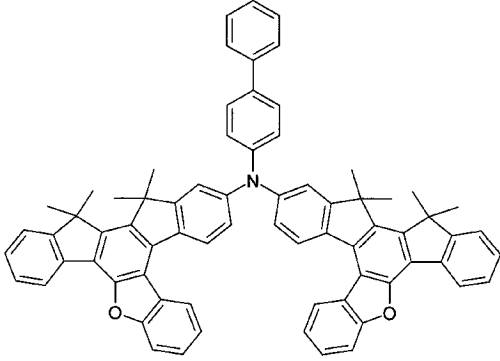
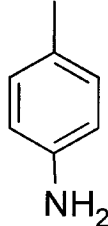
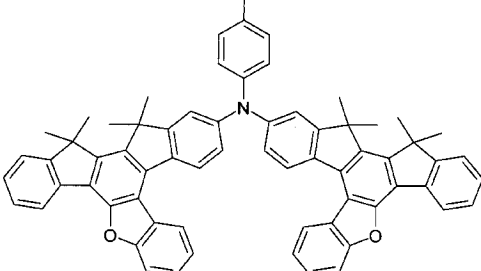
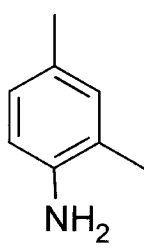
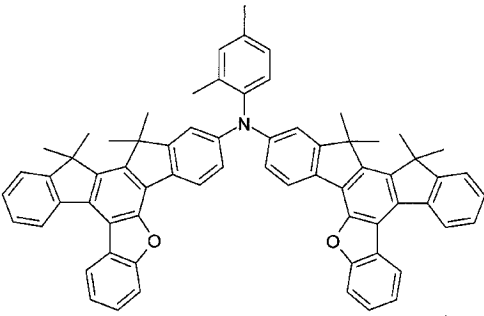
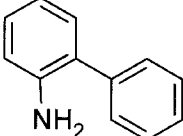
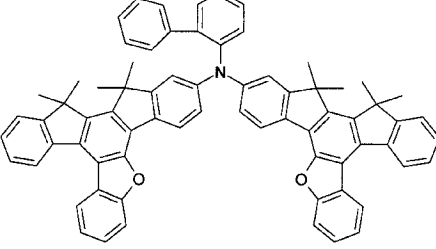
化合物 1 之合成例流程

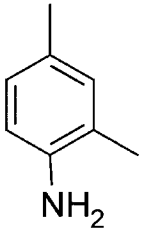
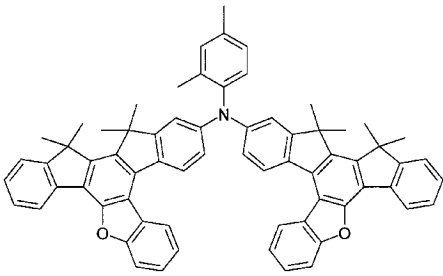
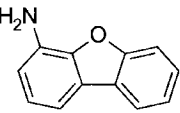
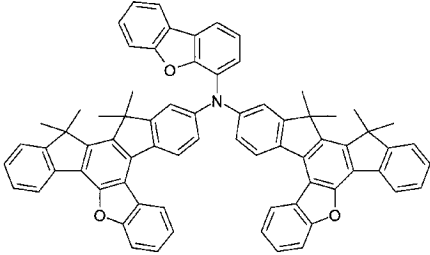
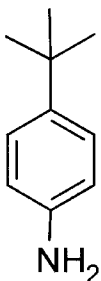
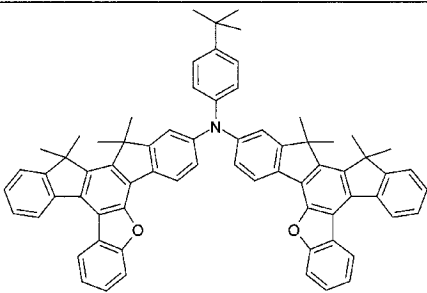
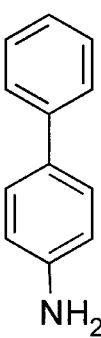
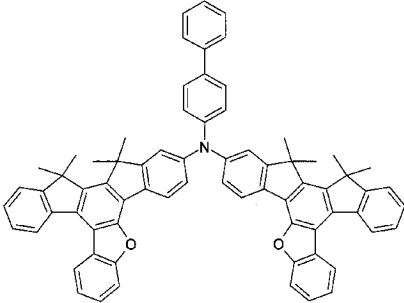
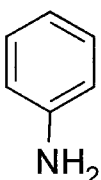
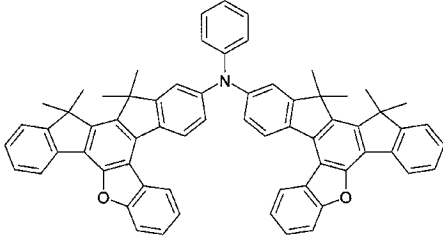


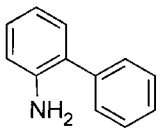
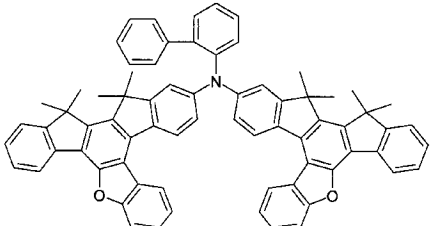
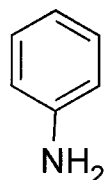
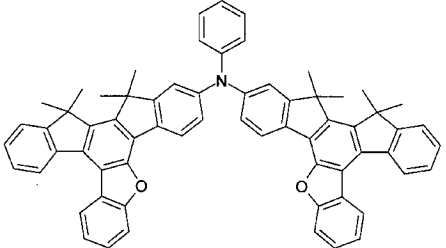
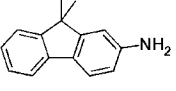
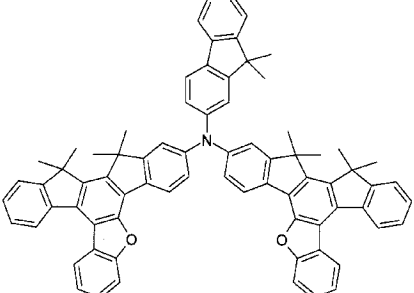
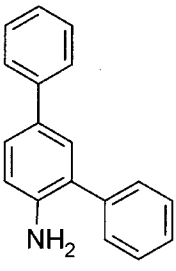
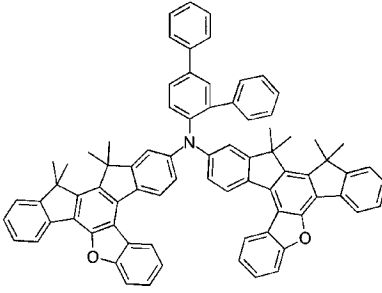
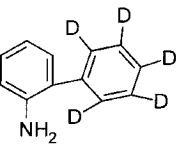
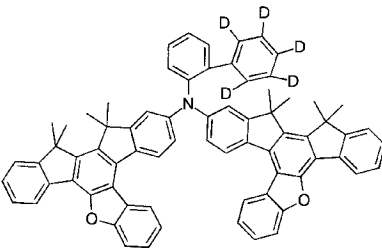
化合物 1 的合成

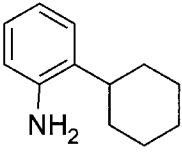
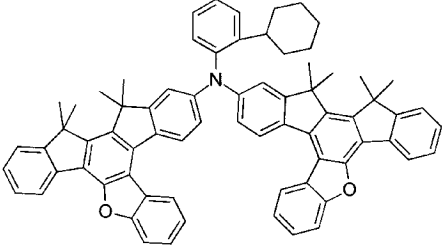
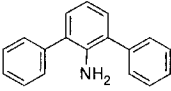
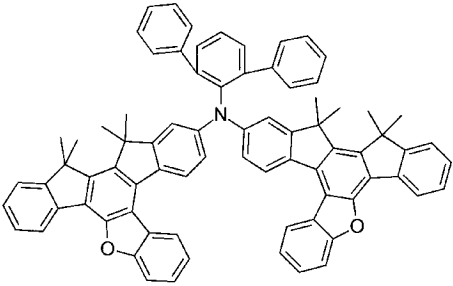
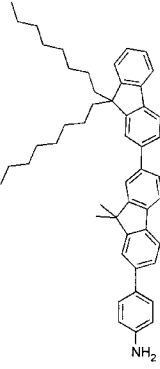
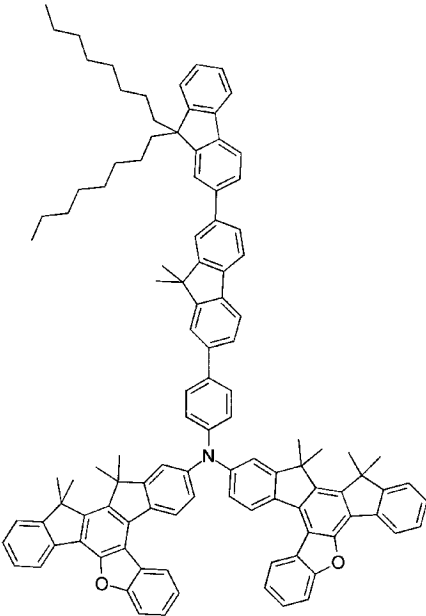
【0128】 2.8g(18.6mmol)4-三級丁基苯胺、16.1g(37.2mmol)VII以及10.7g(111.4mmol)三級丁醇鈉在400mL甲苯中混合並脫氣。然後，加入0.46g(1.15mmol)S-Phos以及0.13g(0.57mmol)乙酸鈹，將混合物在回流下攪拌16小時。在室溫下冷卻混合物後，加入200mL水並分離相。使用甲苯作為溶劑，將粗產物經由氧化鋁塞過濾。重複從甲苯/庚烷中再結晶幾次進一步純化產物。產量：11.2g(64%)。

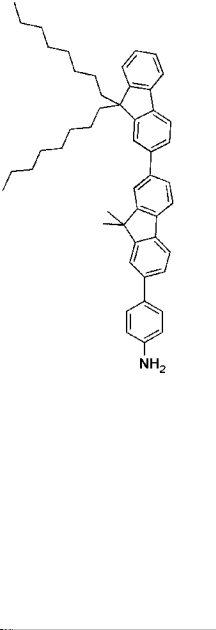
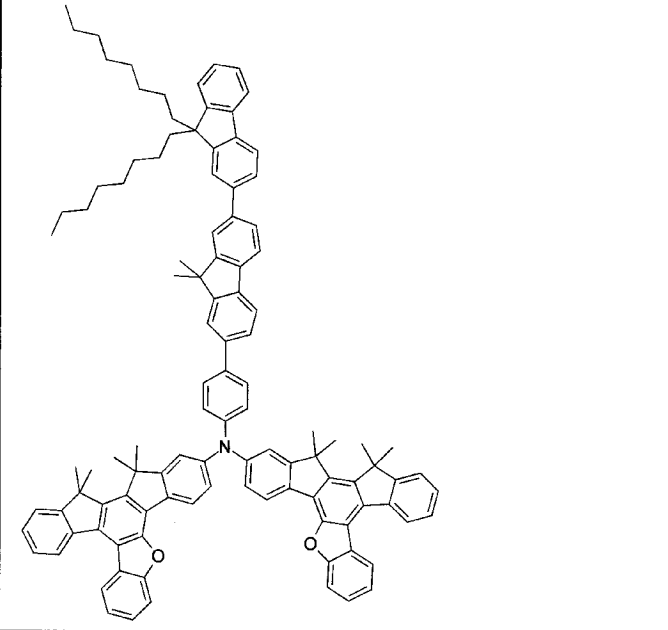
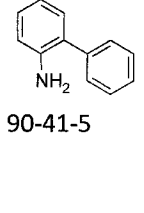
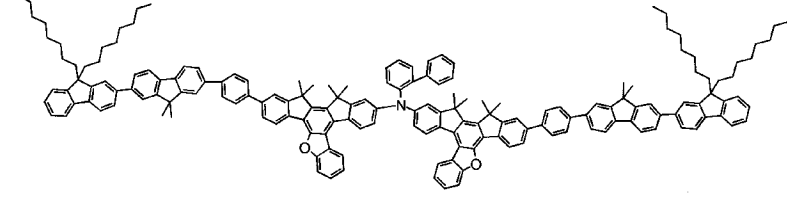
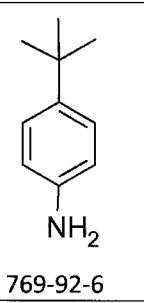
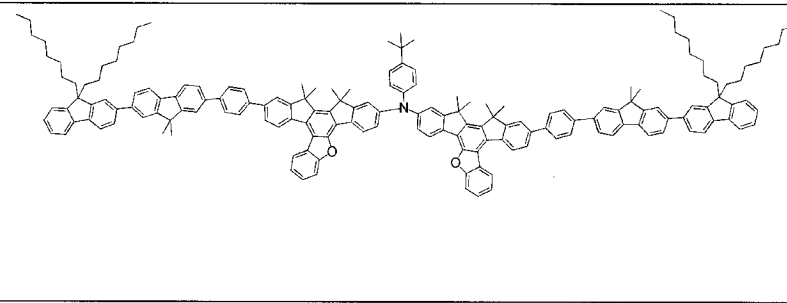
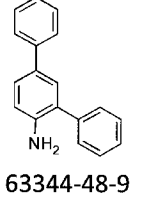
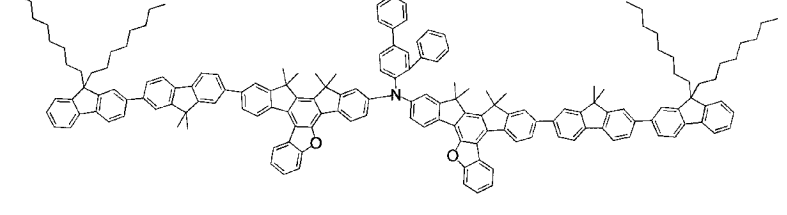
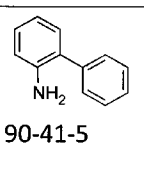
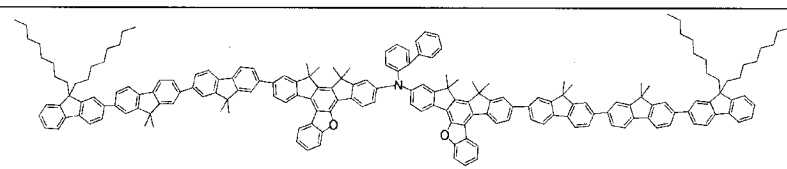
【0129】 在類似的方法中，製備下列化合物：

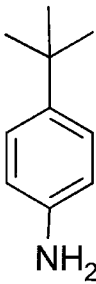
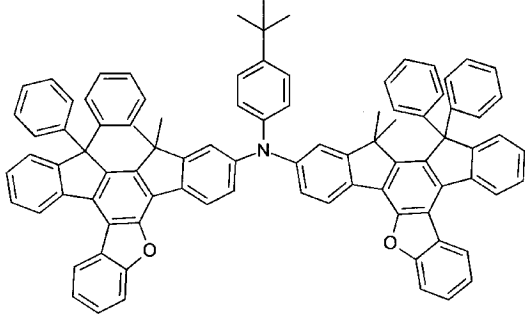
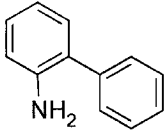
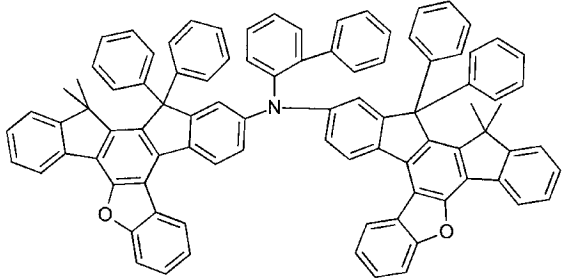
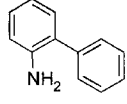
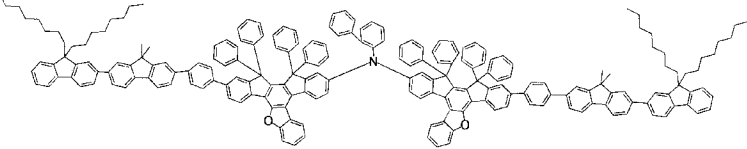
化合物	起始材料	胺	產物
1.2	VII	 92-67-1	
1.3	VII	 106-49-0	
1.4	VII-b	 95-68-1	
1.5	VII-b	 90-41-5	

1.6	VII	 95-68-1	
1.7	VII	 50548-43-1	
1.8	VII-b	 769-92-6	
1.9	VII-b	 92-67-1	
1.10	VII	 62-53-3	

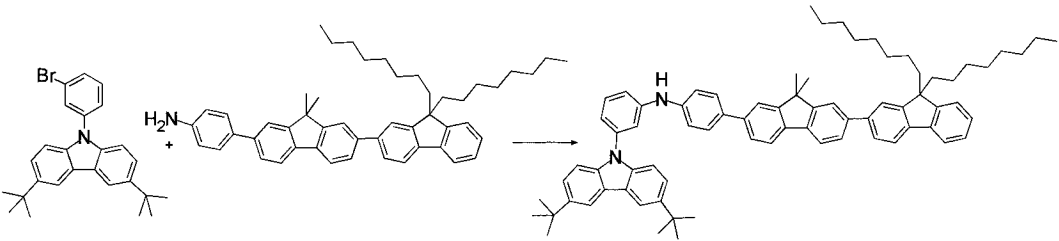
1.11	VII	 90-41-5	
1.12	VII-b	 62-53-3	
1.13	VII-b	 108714-73-4	
1.14	VII	 63344-48-9	
1.15	VII	 64420-99-1	

1.16	VII	 4806-81-9	
1.17	VII	 87666-57-7	
1.18	VII		

1.19	VII-b		
1.20	E-VIII-a	 90-41-5	
1.21	E-VIII-b	 769-92-6	
1.22	E-VIII-c	 63344-48-9	
1.23	E-VIII-d	 90-41-5	

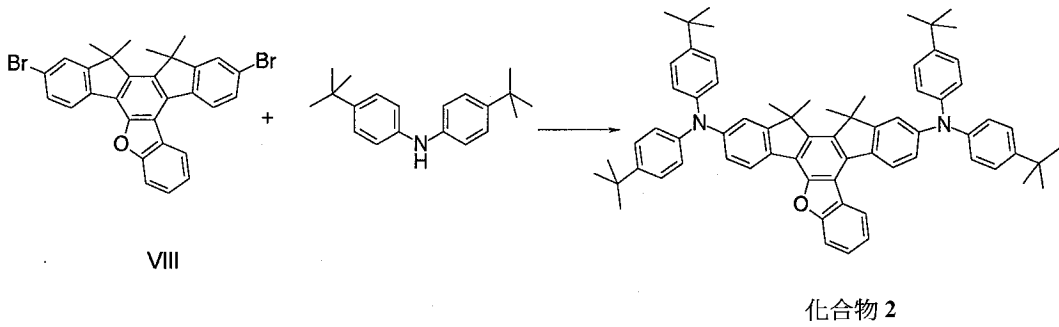
1.24	VII-d	 769-92-6	
1.25	VII-e	 90-41-5	
1.26	E-VIII-e	 90-41-5	

化合物 EA.7 的合成



【 0130 】 化合物 EA.7 可以與化合物 1 類似的方式進行合成，使用 1 當量的 EA.6 以及 1 當量的 CAS1134188-18-3。

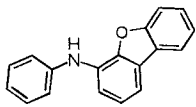
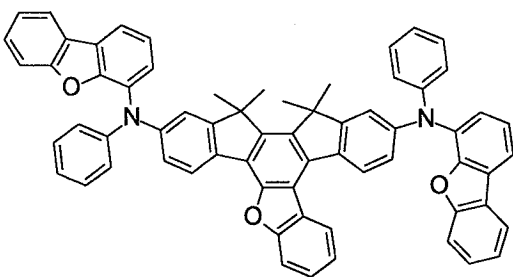
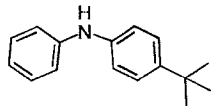
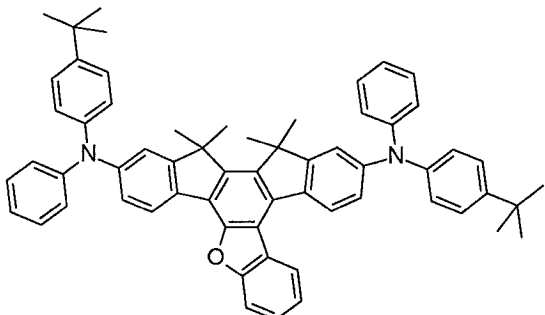
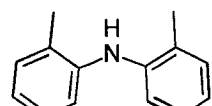
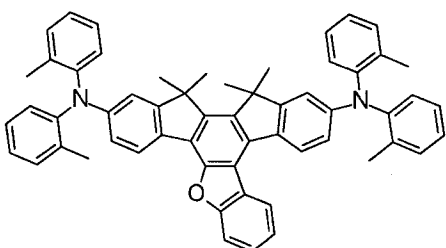
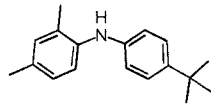
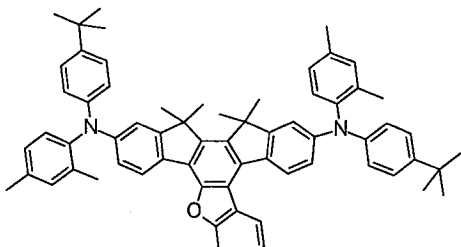
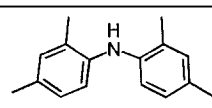
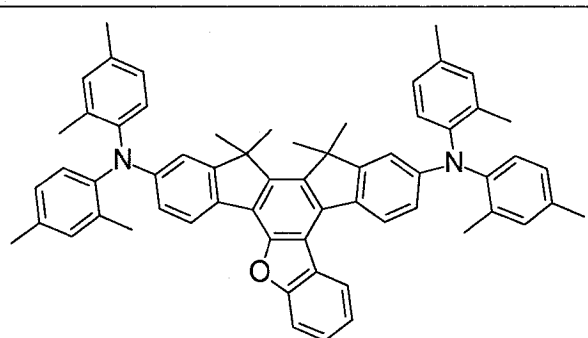
化合物 2 的合成

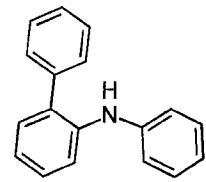
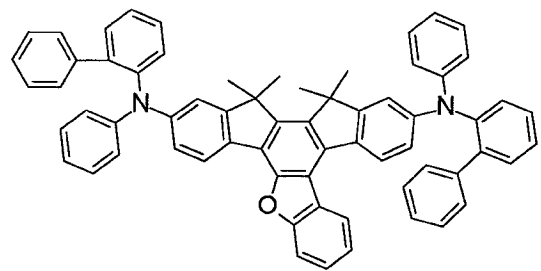
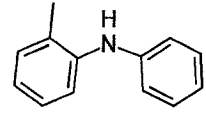
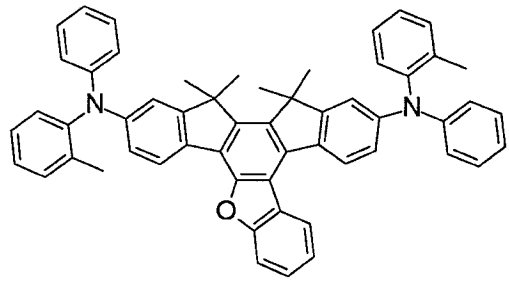
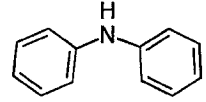
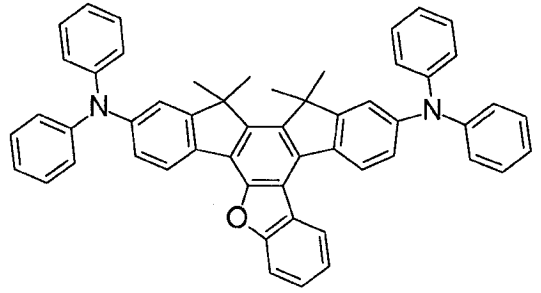
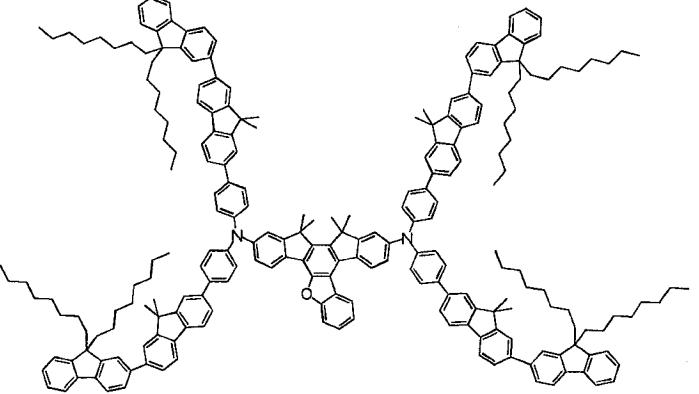


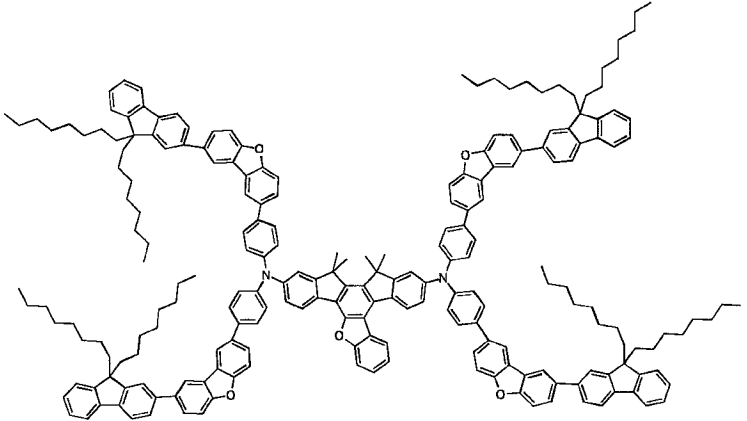
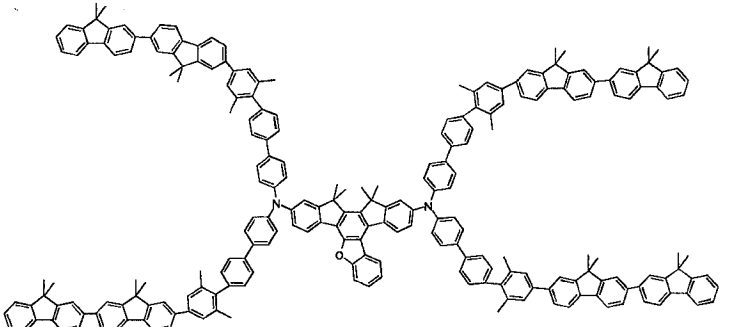
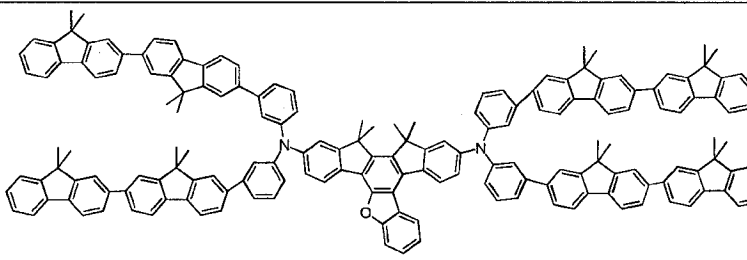
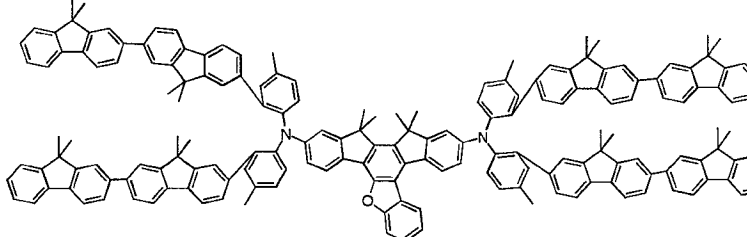
化合物2的合成：

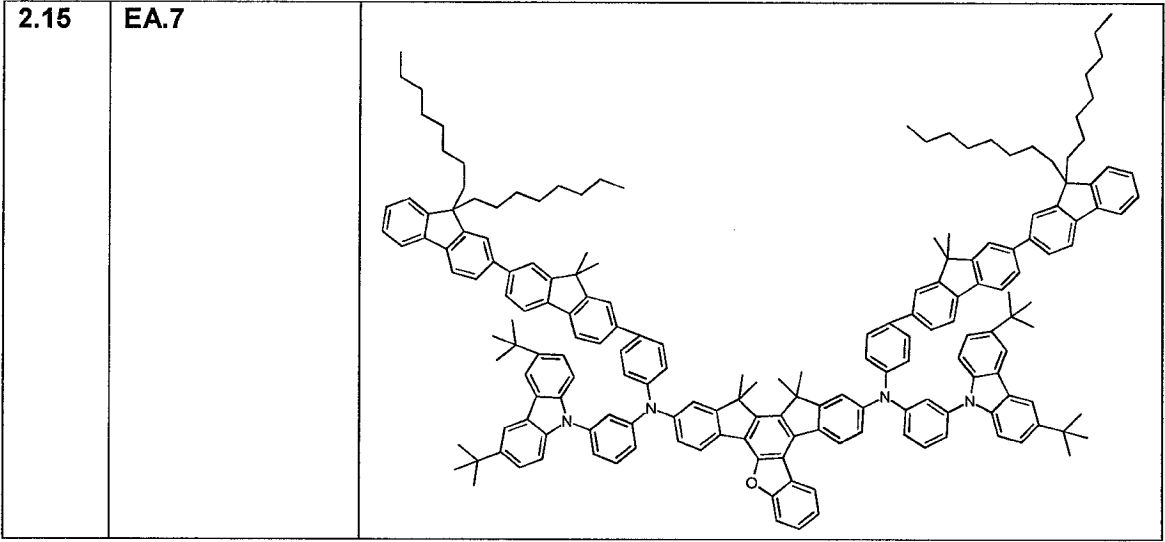
【0131】將16.9g(60.2mmol)雙(4-三級丁基苯基)胺、16.0g(28.6mmol)VIII以及16.5g(172mmol)三級丁醇鈉在500mL甲苯中混合並脫氣。然後，加入0.71g(1.72mmol)S-Phos和0.19g(0.86mmol)乙酸鈮，將混合物在回流下攪拌16小時。在室溫下冷卻混合物後，加入300mL水並分離相。使用甲苯作為溶劑，將粗產物經由氧化鋁塞過濾。經由甲苯再結晶幾次進一步純化產物。產量：21.2g(79%)。

【0132】以類似的方式，製備以下化合物：

化合物	胺	產物
2.2	 743453-07-8	
2.3	 4496-49-5	
2.4	 617-00-5	
2.5	 1422721-52-5	
2.6	 19616-28-5	

2.7	 35887-50-4	
2.8	 1205-39-6	
2.9	 122-39-4	
2.10	EA.1	

2.11	EA.5	
2.12	EA.4	
2.13	EA.2	
2.14	EA.3	



B) OLED的製造

由熱氣相沉積製造 OLED裝置

【0133】依據 WO04/05891 且以適合的膜厚度及層順序進行 OLED裝置的製造。以下範例 E1 至 E4(參閱表 2)顯示各種 LED裝置的數據。

實施例 E1-E4 的基板預處理：

【0134】具有結構化的 ITO(50nm，氧化銦錫)的玻璃板塗覆有 20nm PEDOT：PSS(聚(3,4-乙炔二氧噻吩)聚(苯乙烯-磺酸鹽，來自 Heraeus Precious Metals GmbH 德國 CLEVIOS™ P VP AI 4083，以水為基礎之溶液懸塗)以及形成供在其上製造 OLED裝置的基板。

【0135】OLED裝置原則上具有以下結構：

- 基板，
- ITO (50nm)，
- 緩衝液(20nm)，

- 電洞注入層(HTL1 95%, HIL 5%) (20nm) ,
- 電洞傳輸層(HTL2)(20nm) ,
- 發光層 (EML)(20nm) ,
- 電子傳輸層 (ETL 50%, EIL 50%)(30nm) ,
- 電子注入層 (EIL)(3nm) ,
- 陰極。

【0136】陰極係由具有厚度為100nm的鋁層形成。使用於OLED製造的材料陳列於表1。

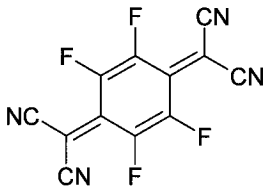
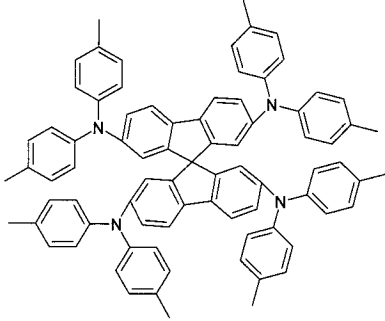
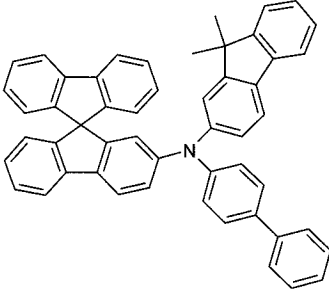
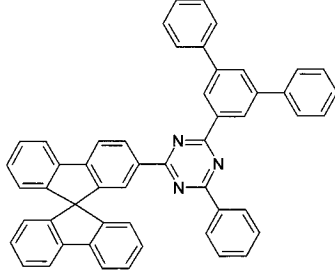
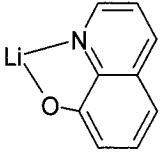
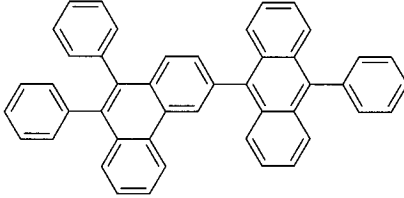
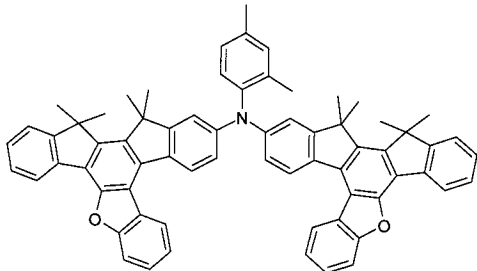
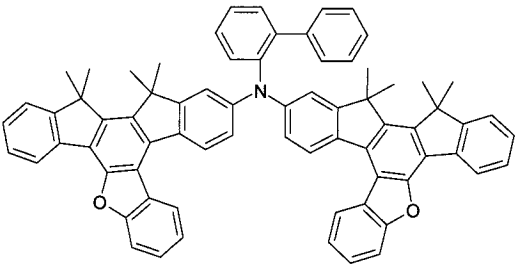
【0137】所有材料經由熱氣相沉積在真空室中施加。該發光層多由至少一種基質材料(主體材料=H)及發光摻雜劑(發光體=D)組成，該發光摻雜劑經由共蒸發以一定體積比例與一或多種基質材料混合。例如H1：D1(95%：5%)的表現在此處表示材料H1以95%的體積比例存在於層中，而D1以5%的比例存在於層中。類似地，電子傳輸層亦可包含兩個或多個材料的混合物。

【0138】OLED裝置經由標準方法示性。為此目的，電致發光光譜以及外部量子效率(EQE，在1000cd/m²下測量，以%計)係以假設Lambertian發光特性從電流/電壓/發光密度特徵線(IUL特徵線)計算。電致發光(EL)光譜係在1000cd/m²之發光密度下記錄，且由EL光譜計算CIE1931x和y色坐標。各種OLED的裝置數據是總結在表2中。

【0139】在以下部分中，更詳細地描述幾個實施例以顯示本發明的OLED裝置的優點。

本發明化合物在螢光 OLED 中作為發光材料的用途

【0140】當共混到螢光藍色基質中以形成螢光藍色 OLED 裝置的發光層時，本發明化合物特別適合作為發光體(摻雜劑)。代表性示例是 D1、D2、D3 以及 D4(裝置數據參見表 2)。

表 1: 用於熱蒸發的OLED的材料的化學結構	
	
HIL	HTL1
	
HTL2	ETL
	
EIL	H1
	
D1	D2

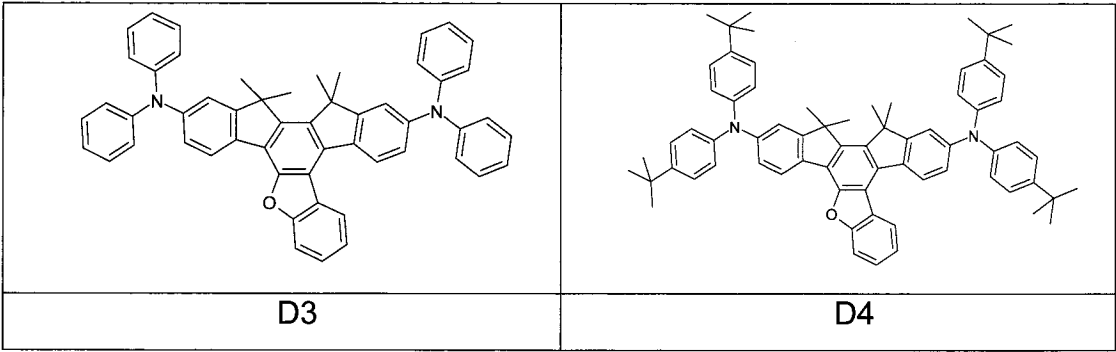


表2:熱蒸發的 OLED 的裝置數據					
實施例	主體	摻雜劑	<i>EQE</i> @ 1000 cd/m ²	<i>CIE</i>	
	95 %	5 %	%	x	y
E1	H1	D1	6.1	0.14	0.14
E2	H1	D2	6.0	0.14	0.14
E3	H1	D3	6.4	0.14	0.10
E4	H1	D4	6.6	0.14	0.15

【0141】 表2顯示依據本發明材料D1、D2、D3及D4的用途，當作為螢光藍色發光體時會導致優異的裝置數據。

溶液處理的 OLED裝置之製備

【0142】 在文獻中已經多次描述基於溶液 OLED的製造，例如 WO2004/037887及 WO2010/097155。該過程適合下列描述的情況(層-厚度變化，材料)。

- 【0143】 本發明材料組合是用於以下層的順序：
- 基板，
 - ITO(50nm)，
 - 緩衝液(20nm)，
 - 電洞傳輸層(20nm)，

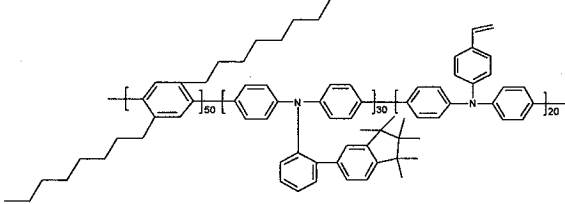
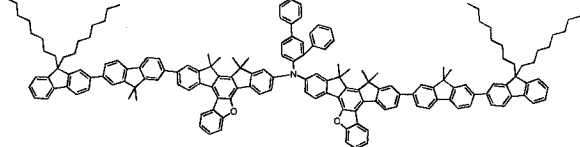
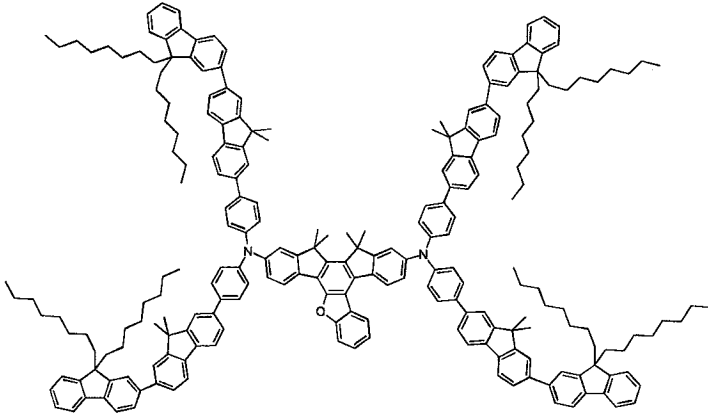
- 發光層(EML)(50nm)，
- 電子傳輸層(ETL)(20nm)，
- 電子注入層(EIL)(3nm)，
- 陰極(Al)(100nm)。

【0144】將塗有厚度為50nm的結構化ITO(氧化銦錫)的玻璃板作為基板。其塗有緩衝液(PEDOT)Clevios P VP AI 4083 (Heraeus Clevios GmbH, Lever-kusen)。緩衝液的旋塗是在空氣中以水進行。隨後經由在180℃下加熱10分鐘使該層乾燥。將電洞傳輸層和發光層施加至此等經塗布之玻璃基板。

【0145】電洞傳輸層為表3中所示結構的聚合物HTL，其係根據CAS374934-77-7、WO2013156130以及WO2010/097155合成。將聚合物溶解在甲苯中，若在此欲利用旋轉塗布達到用於裝置之典型的20nm之層厚度，則使得溶液通常具有約5g/l的固體含量。藉由旋轉塗布在惰性氣體氛圍(在本例中為氬氣)中施加該等層，並藉由在220℃下加熱30分鐘乾燥。

【0146】發光層由基質材料(主體材料)H1和發光摻雜劑(發光體)D2組成。兩材料以92重量%H1和8重量%D2的比例存在於發光層中。將用於發光層的混合物溶於甲苯中。若在此欲利用旋轉塗布達到用於裝置之典型的40nm的層厚度，則該等溶液的固體含量為14mg/ml。藉由旋轉塗布在惰性氣體氛圍中施加該等層並在170℃下加熱10分鐘乾燥。除表1所示的材料，其他使用的材料如表3所示。

表3: 用於溶液處理OLED之其他材料的結構式


HTL

D5

D6

【0147】用於電子傳輸層和電子注入層的材料同樣通過熱氣相沉積在真空室中施加並且在表1中示出。電子傳輸層由材料ETL組成，電子注入層由EIL組成。經由鋁層的熱蒸發形成厚度為100nm的陰極。OLED的表徵方式與熱蒸發OLED所述的方式非常相似。此外，測量壽命LT80@40mA/cm²，其中LT80@40mA/cm²定義在40mA/cm²的驅動電流密度下達成的初始亮度下降初始值的20%之時間。在以下部分中，更詳細地描述幾個實施例以顯示本發明的OLED的優點。

本發明化合物在螢光OLED中作為發光材料的用途

【0148】當摻入螢光藍色基質中以形成螢光藍OLED裝置的發光層時，本發明化合物特別適合作為發光體(摻雜劑)。代表性示例是D2、D4、D5和D6(裝置數據參見表4)。

【0149】表4總結各種OLED的性質。實施例E5至E8顯示含有本發明的材料的OLED的性質。

表 4:溶液處理的OLED的裝置數據						
實施例	主體	摻雜劑	<i>EQE</i> @ <i>1000 cd/m²</i>	<i>LT80</i> @ <i>40mA/cm²</i>	<i>CIE</i>	
	92 %	8 %	%	<i>hrs</i>	x	y
E5	H1	D2	3.9	74	0.14	0.16
E6	H1	D4	3.8	59	0.14	0.18
E7	H1	D5	4.8	85	0.14	0.17
E8	H1	D6	5.2	68	0.13	0.19

【0150】表4顯示，當用作螢光藍色發光體時，使用根據本發明的材料D2、D4、D5及D6產生優異的裝置數據。與二胺類相比，單胺類發光體在40mA/cm²的恆定電流密度下的壽命LT80更好。



201938761

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於有機電致發光裝置的材料

【英文發明名稱】

MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

【中文】

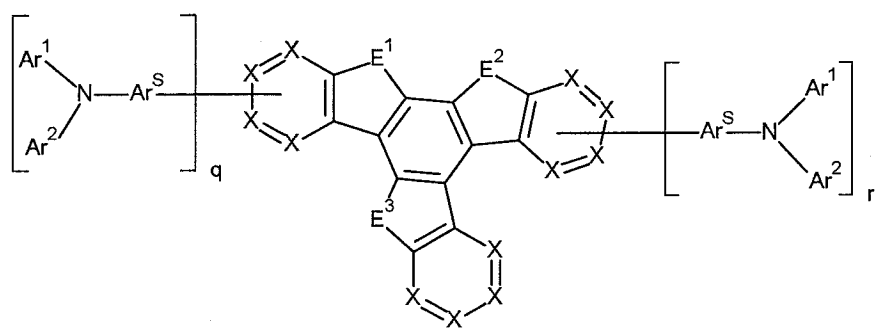
本發明關於適合用於電子裝置(特別是有機電致發光裝置)的式(1)化合物，及包含此等化合物之電子裝置。

【英文】

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

【指定代表圖】 無
【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 化學式 1

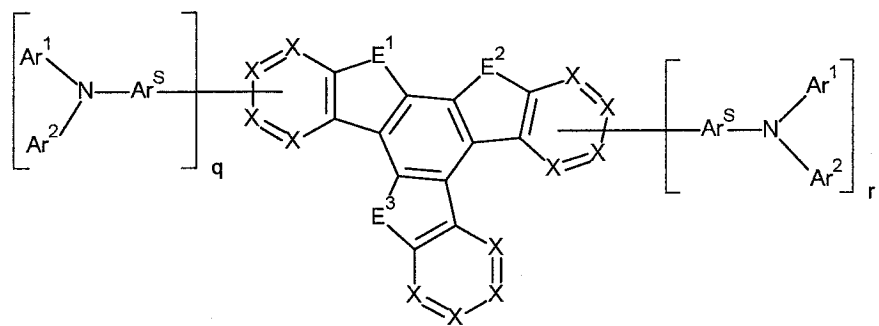


式 (1)

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種式(1)化合物，



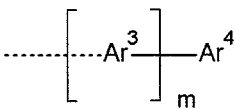
式(1)

其中下列適用於所使用的符號及標號：

E¹、E²以及E³係相同或不同地選自 -C(R⁰)₂-、-Si(R⁰)₂-、-S-以及 -O-；

Ar¹ 在每次出現時相同或不同地表示具有5至60個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其在各情況下可經一或多個基團R¹取代；或Ar¹表示ArL；其中Ar¹可任意地經由單鍵或二價基團E鍵結至Ar²，其中E表示N(R⁰)、O、S、C(R⁰)₂、C(R⁰)₂-C(R⁰)₂、Si(R⁰)₂或B(R⁰)；

ArL表示式(B)基團，

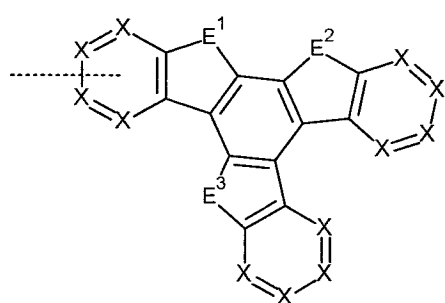


式(B)

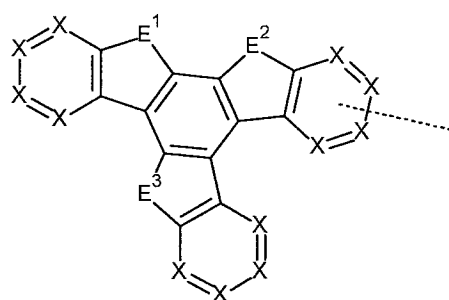
其中該虛線鍵代表此基團至式(1)結構的鍵；其中Ar³、Ar⁴在每次出現時相同或不同地表示具有5至25個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其在各情況可

經一或多個基團 R^1 取代，且其中 m 係 1 至 20 的整數；

Ar^2 在每次出現時相同或不同地表示具有 5 至 60 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其在各情況可經一個或多個基團 R^1 取代；或 Ar^2 表示 ArL 或式 (Ar2-1) 或 (Ar2-2) 基團；



式 (Ar2-1)



式 (Ar2-2)

其中該虛線鍵代表鍵結至式 (1) 結構的鍵結；

Ar^S 在每次出現時相同或不同地表示單鍵或具有 5 至 30 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其在各情況可經一或多個基團 R^1 取代；

X 表示 CR^2 或 N ；或當 X 鍵結至基團 $-Ar^S-NAr^1Ar^2$ 時， X 表示 C ；

R^0 、 R^1 、 R^2 表示在每次出現時相同或不同地表示 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CHO 、 CN 、 $N(Ar)_2$ 、 $C(=O)Ar$ 、 $P(=O)(Ar)_2$ 、 $S(=O)Ar$ 、 $S(=O)_2Ar$ 、 NO_2 、 $Si(R)_3$ 、 $B(OR)_2$ 、 OSO_2R 、 ArL 、具有 1 至 40 個 C 原子之直鏈烷基、烷氧基或烷硫基或具有 3 至 40 個 C 原子之支鏈或環狀烷基、烷氧基或烷硫基(彼等各自可經一或多個基團 R 取代，其中在各情況下一或多個非相鄰的 CH_2 基團可經 $RC=CR$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R)_2$ 、 $Ge(R)_2$ 、 $Sn(R)_2$ 、

$C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $P(=O)(R)$ 、 SO 、 SO_2 、 O 、 S 或 $CONR$ 置換且其中一或多個 H 原子可經 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 或 NO_2 置換)、具有5至60個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統(其在各情況下可經一或多個基團 R 取代)、具有5至40個芳族環原子的芳氧基(其可經一或多個基團 R 取代);其中兩個基團 R^0 、兩個基團 R^1 及/或兩個基團 R^2 可一起形成環系統,其可經一或多個基團 R 取代;

R 表示在每次出現時相同或不同地表示 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CHO 、 CN 、 $N(Ar)_2$ 、 $C(=O)Ar$ 、 $P(=O)(Ar)_2$ 、 $S(=O)Ar$ 、 $S(=O)_2Ar$ 、 NO_2 、 $Si(R')_3$ 、 $B(OR')_2$ 、 OSO_2R' 、具有1至40個 C 原子的直鏈烷基、烷氧基或烷硫基或具有3至40個 C 原子之支鏈或環狀烷基、烷氧基或烷硫基(其各可經一或多個基團 R' 取代,其中在各情況一或多個非相鄰的 CH_2 基團可經 $R'C=CR'$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R')_2$ 、 $Ge(R')_2$ 、 $Sn(R')_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $P(=O)(R')$ 、 SO 、 SO_2 、 O 、 S 或 $CONR'$ 置換且其中一或多個 H 原子可經 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 或 NO_2 置換)、具有5至60個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統(其在各情況下可經一或多個基團 R' 取代)、或具有5至60個芳族環原子之芳氧基(其可經一或多個基團 R' 取代),其中兩個基團 R 可一起形成環系統,其可經一或多個基團 R' 取代;

Ar 為具有5至24個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統,

其在各情況下亦可經一或多個基團 R' 取代；

R' 在每次出現時相同或不同地表示 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 、具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈烷基、烷氧基或烷硫基或具有 3 至 20 個 C 原子之支鏈或環狀烷基、烷氧基或烷硫基(其中在各情況一或多個非相鄰的 CH_2 基團可經 SO 、 SO_2 、 O 、 S 置換且其中一或多個 H 原子可經 D 、 F 、 Cl 、 Br 或 I 置換)、或具有 5 至 24 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統；

q 、 r 係相同或不同地等於 0 或 1；限制條件為 $q+r=1$ 或 2。

【第 2 項】

根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中該基團 Ar^1 在每次出現時相同或不同地表示具有 5 至 30 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其在各情況下可經一或多個基團 R^1 取代、或為式 (B) 的基團 ArL ，以及 Ar^2 在每次出現時相同或不同地表示具有 5 至 30 個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統，其在各情況下可經一或多個基團 R^1 、或為式 (B) 的 ArL 或式 (Ar2-1) 或 (Ar2-2) 基團。

【第 3 項】

根據申請專利範圍第 1 項或第 2 項之化合物，其中當 Ar^1 或 Ar^2 表示芳族或雜芳族環系統時，其選自由以下所組成之群組：苯、萘、蒽、菲、聯苯、三聯苯、四聯苯、萸、螺二萸、順式或反式茛并萸、三茛并苯(truxene)、螺三茛并苯、苯并呋喃、二苯并呋喃、苯并噻吩、二苯并噻吩、呋喃、吡啶并呋喃、茛并呋喃、吡啶、嘧啶、三嗪、

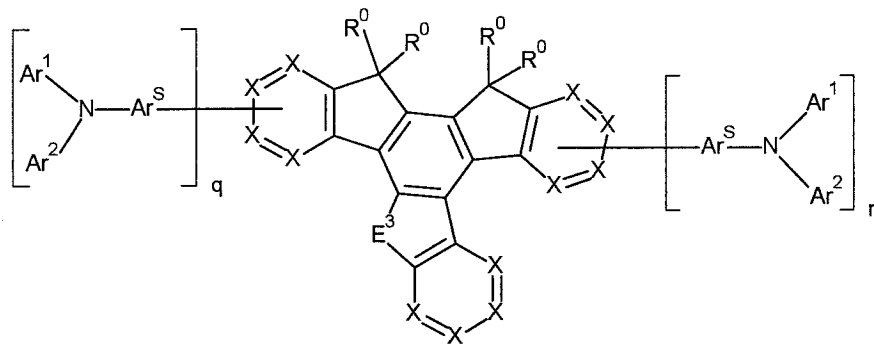
喹啉、吡啶、啡啶、苯并喹啉、苯并噻嗪、苯并噁嗪、苯并嘧啶、喹噁啉、吡嗪、和吩嗪，其中的每一個可以被一或多個基團 R^1 取代，或這些基團的組合。

【第4項】

根據申請專利範圍第1項之化合物，其中 q 等於0及 r 等於1，或 q 等於1及 r 等於0，或 q 等於1及 r 等於1。

【第5項】

根據申請專利範圍第1項之化合物，其中該化合物係選自式(2)之化合物，

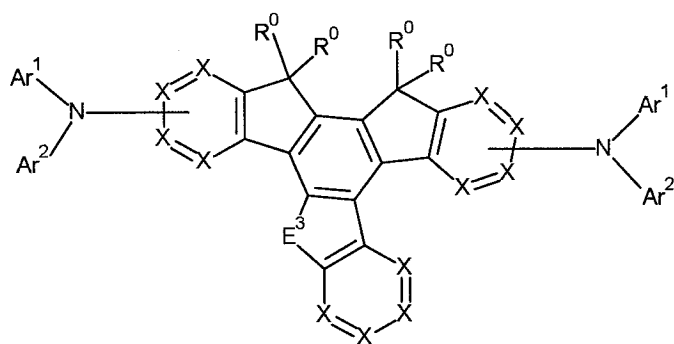


式(2)

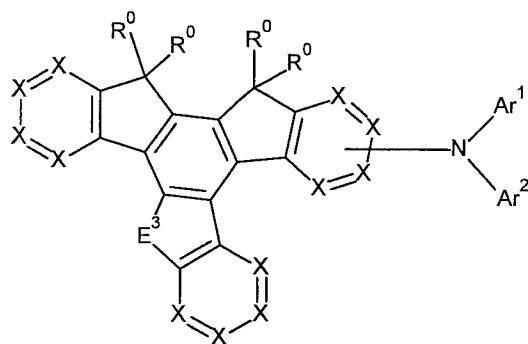
其中符號 E^3 表示 -O- 或 -S-，且其中符號及標號 X 、 R^0 、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^S 、 q 以及 r 具有與申請專利範圍第1項相同的意義。

【第6項】

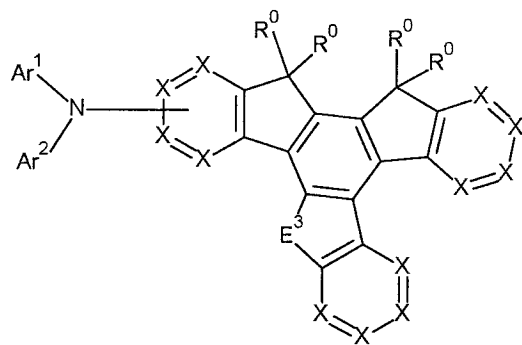
根據申請專利範圍第1項之化合物，其中該化合物係選自式(2A)至(2C)之一者的化合物，



式 (2A)



式 (2B)



式 (2C)

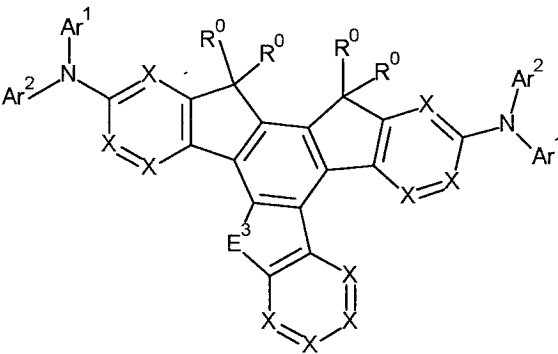
其中符號 E^3 代表 $-O-$ 或 $-S-$ ，

其中 X 表示 CR^2 或 N ；或當 X 與基團 NAr^1Ar^2 中的 N 原子鍵結時， X 係 C ；以及

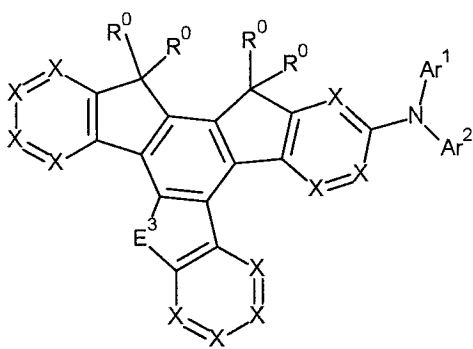
其中符號 R^0 、 Ar^1 以及 Ar^2 具有與申請專利範圍第 1 項相同的意義。

【第 7 項】

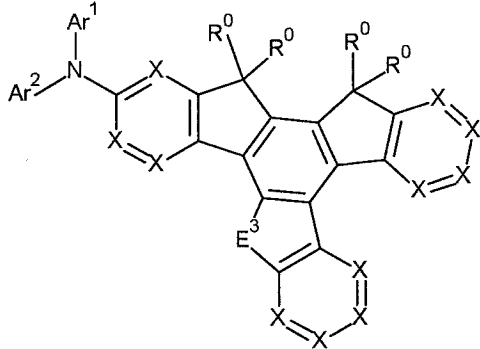
根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中該化合物選自式 (2A-1) 至 (2C-1) 之一者的化合物，



式 (2A-1)



式 (2B-1)



式 (2C-1)

其中符號 E^3 代表 -O- 或 -S-，

其中 X 表示 CR^2 或 N；以及

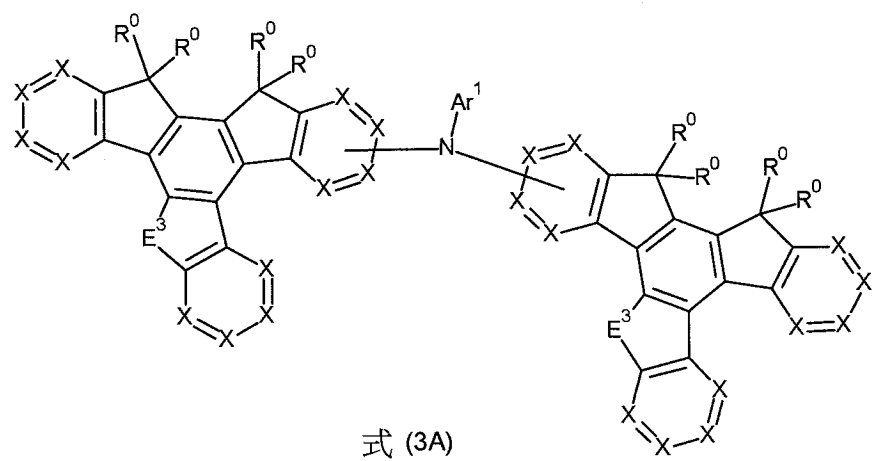
其中符號 R^0 、 Ar^1 以及 Ar^2 具有與申請專利範圍第 1 項相同的意義。

【第 8 項】

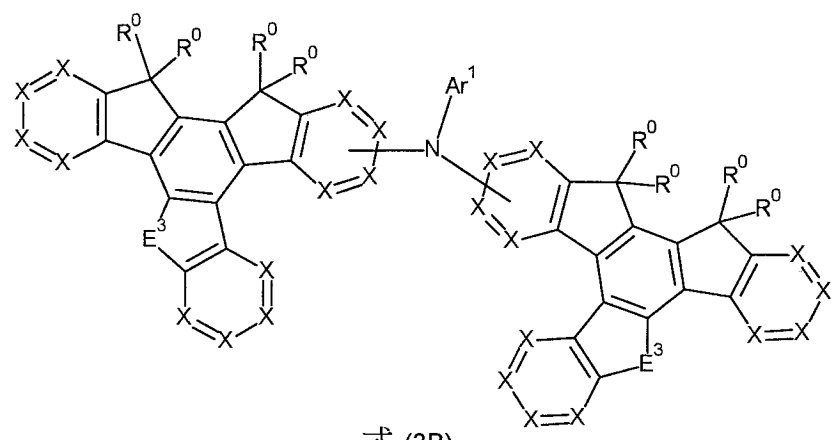
根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 $q+r$ 等於 1，且 Ar^2 係式 (Ar2-1) 或 (Ar2-2) 之基團。

【第 9 項】

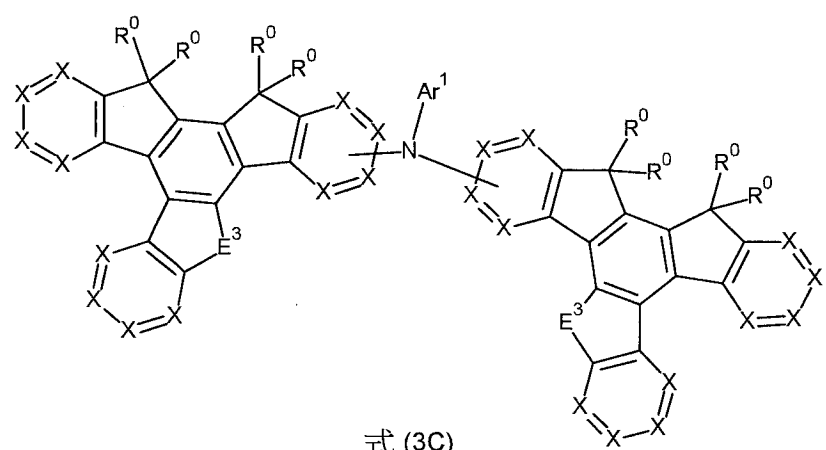
如申請專利範圍第 1 或 8 項之化合物，其中該化合物係選自式 (3A) 至 (3C) 之化合物，



式 (3A)



式 (3B)



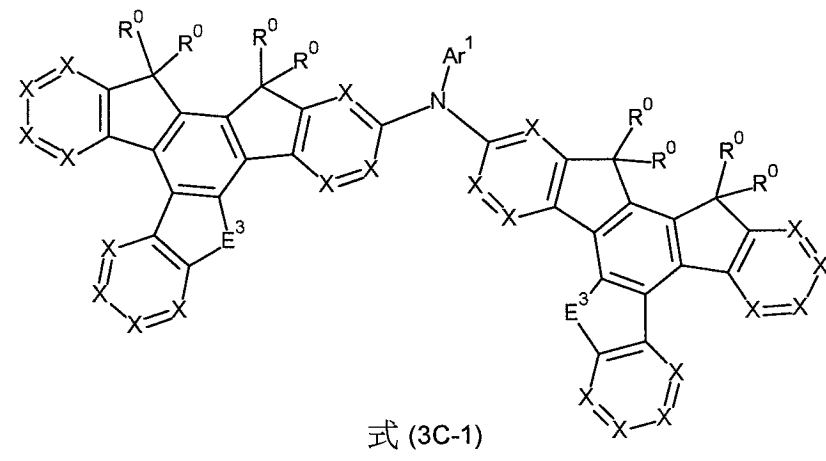
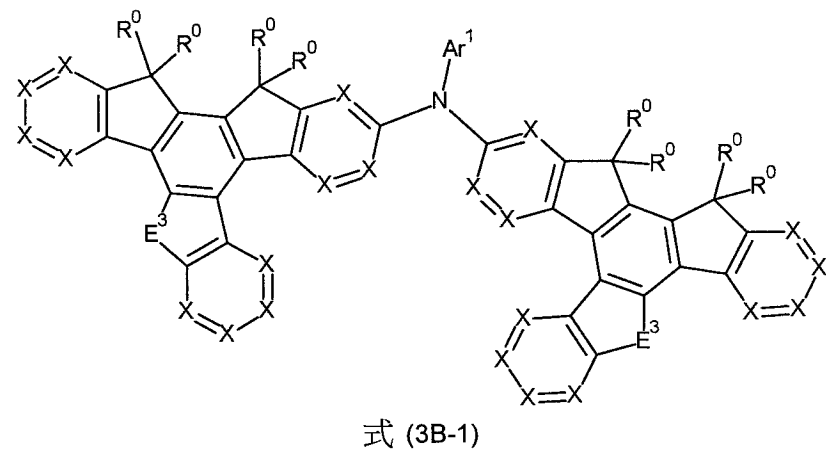
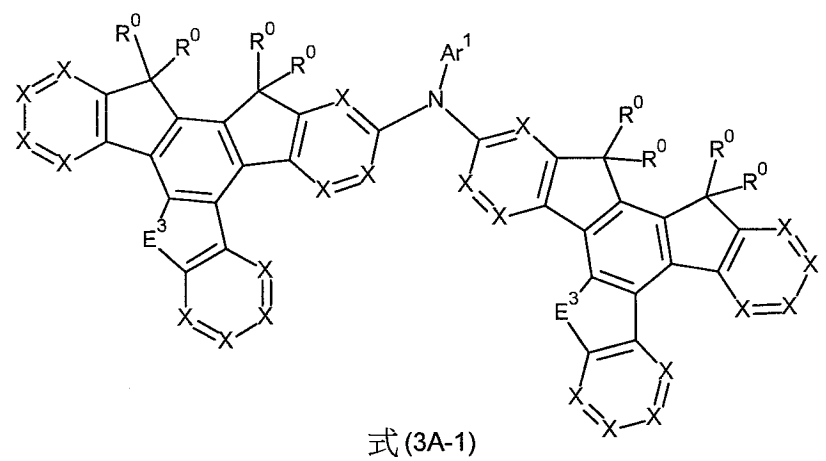
式 (3C)

其中符號 E³代表 -O- 或 -S- ，
其中 X表示 CR²或 N；或當 X鍵結至式 (3A)至 (3C)中所
示的氮原子時，X表示 C；以及
其中符號 R⁰以及 Ar¹具有與申請專利範圍第 1項相同的

意義。

【第10項】

根據申請專利範圍第9項之化合物，其中該化合物選自式(3A-1)至(3C-1)之一者的化合物，



其中符號 E³代表 -O-或 -S-，

其中 X 表示 CR^2 或 N；以及

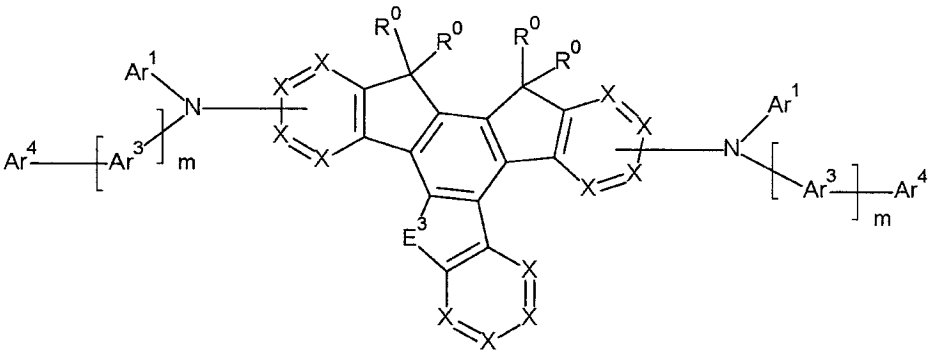
其中符號 R^0 以及 Ar^1 具有與申請專利範圍第 1 項相同的意義。

【第 11 項】

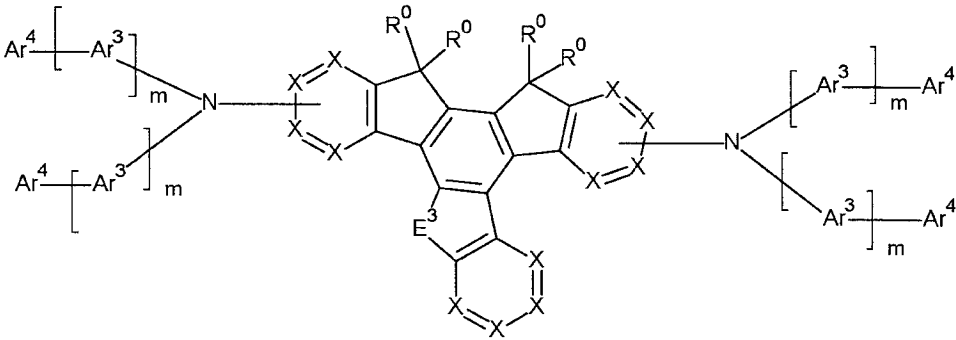
根據申請專利範圍第 10 項之化合物，其中該化合物包含至少一個基團 R^0 、 R^1 、 R^2 、 Ar^1 或 Ar^2 ，其表示如申請專利範圍第 1 項中所定義之式 (B) 基團。

【第 12 項】

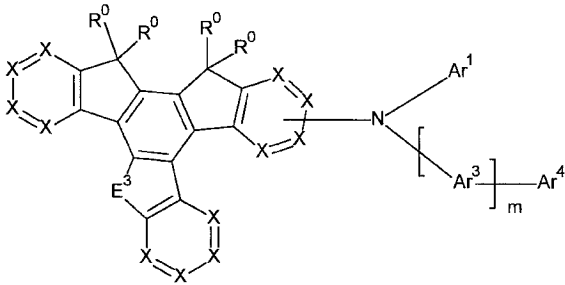
根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中該化合物選自式 (2A-2-1) 至 (3C-2-1) 化合物，



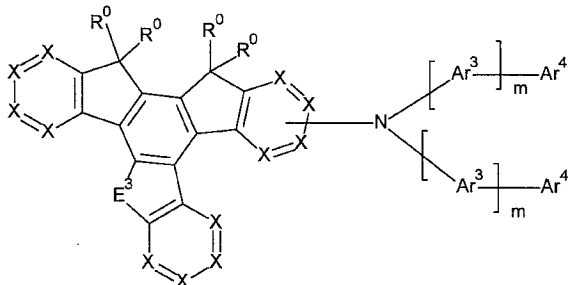
式 (2A-2-1)



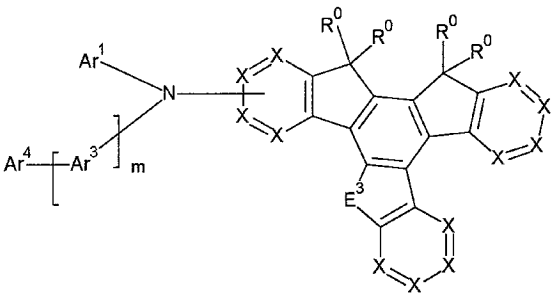
式 (2A-2-2)



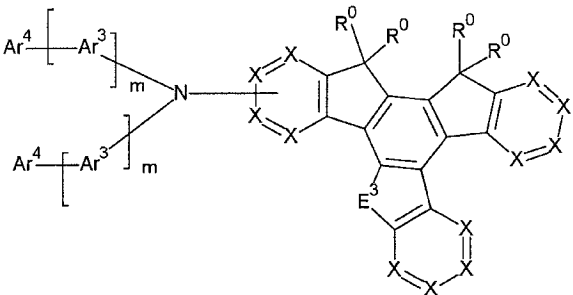
式 (2B-2-1)



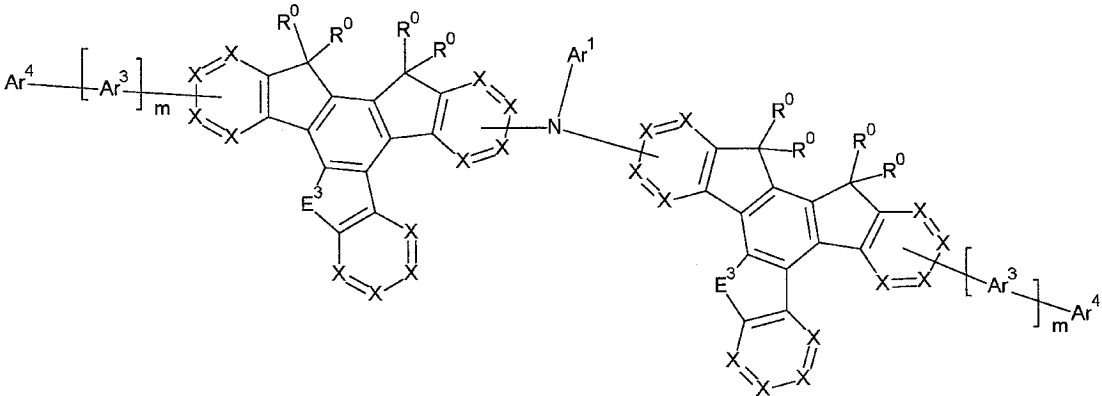
式 (2B-2-2)



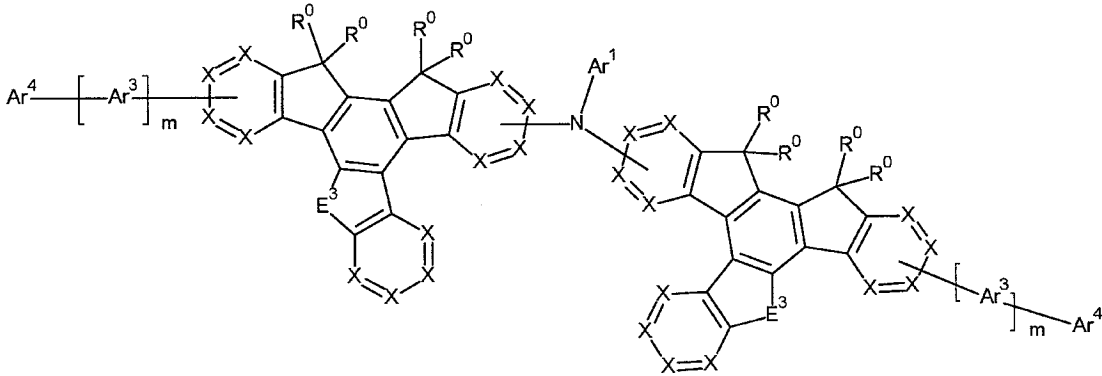
式 (2C-2-1)



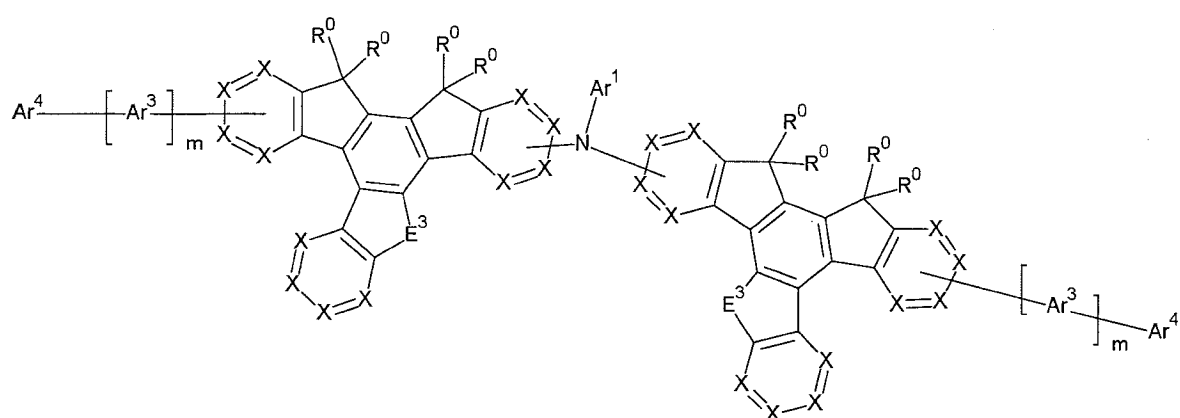
式 (2C-2-2)



式 (3A-2-1)



式 (3B-2-1)



式 (3C-2-1)

其中符號 E^3 代表 -O- 或 -S-，

其中 X 為 CR^2 或 N；或當 X 鍵結至 Ar^3 或 Ar^4 或鍵結至 Ar^1 的氮原子時，X 為 C；以及

其中符號 R^0 、 Ar^1 、 Ar^3 、 Ar^4 及標號 m 具有與申請專利範圍第 1 項相同的意義。

【第 13 項】

一種調合物，其包含至少一種根據申請專利範圍第 1 至 12 項中一或多項之化合物及至少一種溶劑。

【第 14 項】

一種電子裝置，其包含至少一種根據申請專利範圍第 1 至 12 項中一或多項之化合物，該裝置選自由下列所組成之群組：有機電致發光裝置、有機積體電路、有機場效電晶體、有機薄膜電晶體、有機發光電晶體、有機太陽能電池、染料敏化之有機太陽能電池、有機光學偵測器、有機感光器、有機場淬滅裝置、發光電化學電池、有機雷射二極體及有機電漿子發射裝置。

【第 15 項】

根據申請專利範圍第14項之電子裝置，其為有機電致發光裝置，其中根據申請專利範圍第1至12項中一或多項之化合物係用作為發光層中的螢光發光化合物。