



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201920598 A

(43) 公開日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 01 日

(21) 申請案號：107121051

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 06 月 20 日

(51) Int. Cl.:

C09K11/06 (2006.01)

H01L51/00 (2006.01)

(30) 優先權：2017/06/23

歐洲專利局

17177694.1

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

德國

(72) 發明人：史坦杰 艾歐娜 STENGEL, ILONA (DE)；賓庫羅 凱西 VINOKUROV, KATHY

EKATERINA (IL)；佛格 法蘭克 VOGES, FRANK (DE)；路德曼 歐雷莉

LUDEMANN, AURELIE (FR)

(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 79 頁

(54) 名稱

用於有機電激發光裝置之材料

MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

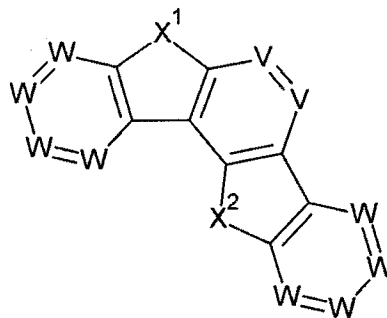
(57) 摘要

本發明關於式(1)化合物，其適用於電子裝置，特別適用於有機電激發光裝置，且關於包含該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：

式(1)



式(1)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於有機電激發光裝置之材料

【英文發明名稱】

MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

【技術領域】

本發明關於式(1)化合物、該化合物於電子裝置之用途及包含式(1)化合物之電子裝置。此外，本發明關於製備式(1)化合物之方法及包含一或多種式(1)化合物之調配物。

【先前技術】

用於電子裝置之功能性化合物的發展為目前廣泛研究的主題。目標特別為發展可用於改進電子裝置在一或多個相關特點方面的特性之化合物，諸如裝置的功率效率及壽命，以及發射光的色座標。

依照本發明，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)、有機光學檢測器、有機感光器、有機場淬滅裝置(OFQD)、有機發光電化學電池(OLEC)、有機雷射二極體(O-laser)及有機電激發光裝置(OLED)。

特別關注的是提供用於最後提及之稱為 OLED 的電子裝置之化合物。OLED 的通用結構及功能原理為熟習此項技術領域者已知且說明於例如 US 4539507 中。

已知具有傳輸電洞功能之層(傳輸電洞之層(hole-transporting layer))，例如電洞注入層、電洞傳輸層及電子阻擋層對電子裝置之性能數據具有大的影響。

事實上，OLED 的效率及壽命尤其係藉由裝置中的電子及電洞之電荷-載體平衡來測定。此平衡係通過裝置中的電荷-載體分布及相關的電場分布而建立。

有效的電洞注入為製造 OLED 的主要挑戰。常使用的透明陽極材料銦錫氧化物之功函數的絕對值通常低於常見的電洞傳輸材料之最高佔據分子軌道(HOMO)能量的絕對值。

因此，電洞注入電洞傳輸層出現阻擋，其導致 OLED 之操作電壓增加。此問題通常係藉由以 p-摻雜劑摻雜電洞傳輸層(例如像在 WO 2014/056565 中)或藉由在陽極與電洞傳輸層之間施加電洞注入層(例如像在 WO 2001/49806 中)來解決。

在電洞傳輸層中的電荷載體之良好的移動性及良好的電洞注入特性對良好的性能數據特別關鍵。此外，具有關鍵重要性的是各種傳輸電洞之層的材料之 HOMO 的差別不會過大。

先前技術揭示與電洞傳輸材料組合之 p-摻雜劑(電子受體化合物)在 OLED 的傳輸電洞之層(電洞注入層、電洞

傳輸層及電子阻擋層)中的用途。應瞭解 p-摻雜劑在此意指當作為少量組分添加至主要組分時顯著地增加其導電性之化合物。

電子受體化合物亦可用於作為傳輸電洞之層中(例如電洞注入層中)的主要組分，以便獲得具有特別良好的電洞注入特性之層。

p-摻雜劑及以更通用方式的有機電子受體化合物係自先前技術已知，例如 7,7,8,8-四氰基-2,3,5,6-四氟醌二甲烷(F4TCNQ)。先前技術進一步揭示作為電子受體化合物的過渡金屬陽離子及主族金屬陽離子之金屬錯合物(例如在 WO 2011/33023 中)及茛並萘二酮衍生物(例如在 EP 2045848 中)。

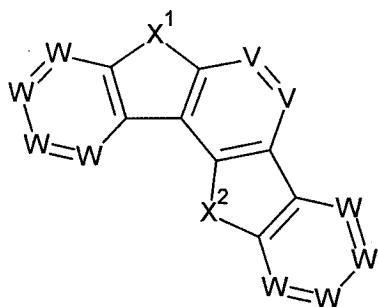
然而，對可用於作為 OLED 中的電子受體材料之替代材料仍有需求。而且，關於此類型的化合物之進一步的改進仍令人期待，以改進與壽命及效率有關的 OLED 性能及/或改進該等化合物的處置。對由於適當的電子特性而有效作為電子受體材料之材料有要求，例如藉由具有高的電子親和性。同時該等材料亦應展現適當的物理化學特性，例如在溶解度及穩定性方面，以便在製造 OLED 期間最優化地合成、純化及加工。此外，用於作為 OLED 中的電子受體材料(例如作為電洞注入層中的 p-摻雜劑或主要組分)之材料應儘可能少吸收在可見光區域(VIS 區域)內的光。在 VIS 區域內沒有顯著的吸收帶存在是非常令人期待的，因為在 VIS 區域內的吸收影響 OLED 的發射特徵及其效率。

本發明因此建基於提供電子受體材料的技術目的，該材料係作為用於電子裝置之選自電洞注入層、電洞傳輸層及電子阻擋層的傳輸電洞之層中的p-摻雜劑或主要組分。

對用於電子裝置之新穎化合物的研究中，現已意外地發現如下文所定義之式(1)化合物特別適用於電子裝置，且同時該等化合物具有良好的溶解度，其有助於彼等純化及彼等處置，且該等化合物在可見光區域(VIS區域)內展現較低的吸收。特別地，該等化合物能夠有效地降低其中使用彼等之OLED的操作電壓且該等化合物在用於經蒸發加工之OLED的蒸發方法期間顯示良好的可加工性。

【發明內容】

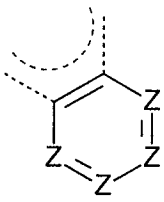
本發明因此關於式(1)化合物



式 (1)

其中下列者適用於所使用的符號及標記：

V 在各別出現時相同地或不同地為CR¹或N；或兩個相鄰的基團V代表式(Z-1)之基團，



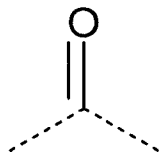
式 (Z-1)

其中在式 (Z-1) 中虛線鍵表示至式 (1) 結構之鍵結；且

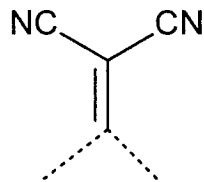
Z 在各別出現時相同地或不同地為 CR^2 或 N；

W 為 CR^2 或 N；或兩個相鄰的基團 W 代表式 (Z-1) 之基團；

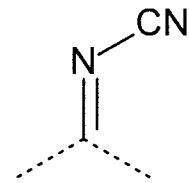
X^1 、 X^2 在各別出現時相同地或不同地選自式 (X-1) 至 (X-9) 之基團，其先決條件為 X^1 和 X^2 在式 (1) 化合物中不同時為式 (X-1) 之基團；



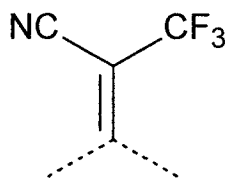
(X-1)



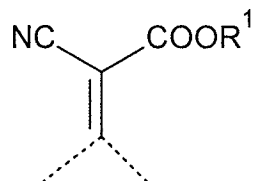
(X-2)



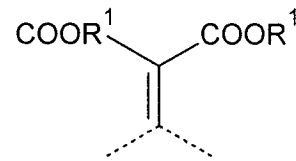
(X-3)



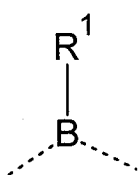
(X-4)



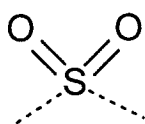
(X-5)



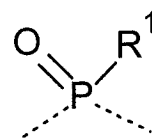
(X-6)



(X-7)



(X-8)



(X-9)

其中在式(X-1)至(X-9)中虛線鍵表示至包含X¹或X²之5員環的鍵；

R¹、R² 在各別出現時相同地或不同地代表H、D、F、Cl、Br、I、CHO、CN、N(R³)₂、N(Ar)₂、C(=O)Ar、P(=O)(Ar)₂、S(=O)Ar、S(=O)₂Ar、NO₂、Si(R³)₃、B(OR³)₂、OSO₂R³、具有1至40個C原子的直鏈烷基、烷氧基或硫烷基或具有3至40個C原子的支鏈或環狀烷基、烷氧基或硫烷基，該等基團各者可經一或多個基團R³取代，其中各別一或多個不相鄰的CH₂基團可經R³C=CR³、C≡C、Si(R³)₂、Ge(R³)₂、Sn(R³)₂、C=O、C=S、C=Se、P(=O)(R³)、SO、SO₂、O、S或CONR³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個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其各別可經一或多個基團R³取代、或具有5至60個芳族環原子的芳氧基，其可經一或多個基團R³取代，其中兩個相鄰的取代基R¹及/或兩個相鄰的取代基R²可形成單或多環之脂族環系統或芳族環系統，其可經一或多個基團R³取代；

R³ 在各別出現時相同地或不同地代表H、D、F、Cl、Br、I、CHO、CN、N(Ar)₂、C(=O)Ar、P(=O)(Ar)₂、

$S(=O)Ar$ 、 $S(=O)_2Ar$ 、 NO_2 、 $Si(R^4)_3$ 、 $B(OR^4)_2$ 、 OSO_2R^4 、具有 1 至 40 個 C 原子的直鏈烷基、烷氧基或硫烷基或具有 3 至 40 個 C 原子的支鏈或環狀烷基、烷氧基或硫烷基，該等基團各者可經一或多個基團 R^4 取代，其中各別一或多個不相鄰的 CH_2 基團可經 $R^4C=CR^4$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $Ge(R^4)_2$ 、 $Sn(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $P(=O)(R^4)$ 、 SO 、 SO_2 、 O 、 S 或 $CONR^4$ 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 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其各別可經一或多個基團 R^4 取代、或具有 5 至 60 個芳族環原子的芳氧基，其可經一或多個基團 R^4 取代，其中兩個相鄰的取代基 R^3 可形成單或多環之脂族環系統或芳族環系統，其可經一或多個基團 R^4 取代；

R^4 在各別出現時相同地或不同地代表 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 、具有 1 至 20 個 C 原子的直鏈烷基、烷氧基或硫烷基或具有 3 至 20 個 C 原子的支鏈或環狀烷基、烷氧基或硫烷基，其中各別一或多個不相鄰的 CH_2 基團可經 SO 、 SO_2 、 O 或 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 C 原子的芳族或雜芳族環系統；

Ar 在各別出現時相同地或不同地為具有 5 至 60 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其各別亦可經一或多個基團 R^4 取代。

此外，下列的化學基團定義適用於本發明申請案之目的：

在本發明之意義上的芳基含有6至60個芳族環原子，較佳為6至40個芳族環原子，更佳為6至20個芳族環原子；在本發明之意義上的雜芳基含有5至60個芳族環原子，較佳為5至40個芳族環原子，更佳為5至20個芳族環原子，其中至少一個原子為雜原子。雜原子較佳地選自N、O和S。這代表基本定義。若在本發明之說明中指出其他的優先選擇，例如關於芳族環原子或雜原子存在的數目，則以該等適用。

芳基或雜芳基在此意指單純的芳族環(即苯)或單純的雜芳族環(例如吡啶、嘧啶或噻吩)或縮合(condensed)(稠合(annellated))芳族或雜芳族多環(例如萘、菲、喹啉或卟啉)。在本發明申請案之意義上的縮合(稠合)芳族或雜芳族多環係由二或更多個彼此縮合之單純的芳族或雜芳族環所組成。

可各別經上述基團取代且可經由任何所欲位置連結至芳族或雜芳族環系統之芳基或雜芳基特別意指自下列者所衍生之基團：苯、萘、蔥、菲、芘、二氫芘、蒽(chrysene)、芘、螢蔥、苯並蔥、苯並菲、稠四苯、稠五苯、苯並芘、呋喃、苯並呋喃、異苯並呋喃、二苯並呋喃、噻吩、苯並噻吩、異苯並噻吩、二苯並噻吩、吡咯、吡啶、異吡啶、卟啉、異卟啉、吡啶、吡啶、苯並-5,6-喹啉、苯並-6,7-喹啉、苯並-7,8-喹啉、啡噻啉、啡噻啉、吡啶、吡啶、咪啶、苯並咪啶、萘並咪啶、啡並咪啶、吡啶並咪啶、吡啶並咪啶、喹啉並咪啶、噻

唑、苯並噁唑、萘並噁唑、蔥並噁唑、啡並噁唑、異噁唑、1,2-噁唑、1,3-噁唑、苯並噁唑、嗒吡、苯並嗒吡、嘍啶、苯並嘍啶、喹噁啉、吡吡、啡吡、萘啶、氮雜吡唑、苯並吡啉、啡啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯並三唑、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-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,3,5-三吡、1,2,4-三吡、1,2,3-三吡、四唑、1,2,4,5-四吡、1,2,3,4-四吡、1,2,3,5-四吡、嘍啶、喹啶、吡啶和苯並噁二唑。

依照本發明之定義的芳氧基(“-OAr”)意指經由氧原子鍵結至結構的如上文定義之芳基。

類似的定義適用於雜芳氧基。

在本發明之意義上的芳族環系統含有6至60個C原子於環系統中，較佳為6至40個C原子，更佳為6至20個C原子。在本發明之意義上的雜芳族環系統含有5至60個芳族環原子，較佳為5至40個芳族環原子，更佳為5至20個芳族環原子，其中至少一個原子為雜原子。雜原子較佳地選自N、O及/或S。在本發明之意義上的芳族或雜芳族環系統意欲指不必然僅含有芳基或雜芳基，但反而其中另外複數個芳基或雜芳基可以非芳族單元(較佳為少於10%的非H之原子)(諸如 sp^3 混雜之C、Si、N或O原子、 sp^2 混雜之C或N原子或 sp 混雜之C原子)連接之系統。因此，例如諸如9,9'-螺雙芴、9,9'-二芳基芴、三芳基胺、二芳基醚和芘等之系統亦意欲為本發明之意義上的芳族環系統，且同樣為其中

二或更多個芳基經例如直鏈或環狀烷基、烯基或炔基，或經矽基連接之系統。此外，其中二或更多個芳基或雜芳基係經由單鍵彼此連結之系統亦意指為本發明之意義上的芳族或雜芳族環系統，諸如聯苯、聯三苯或二苯基三吡啶之系統。

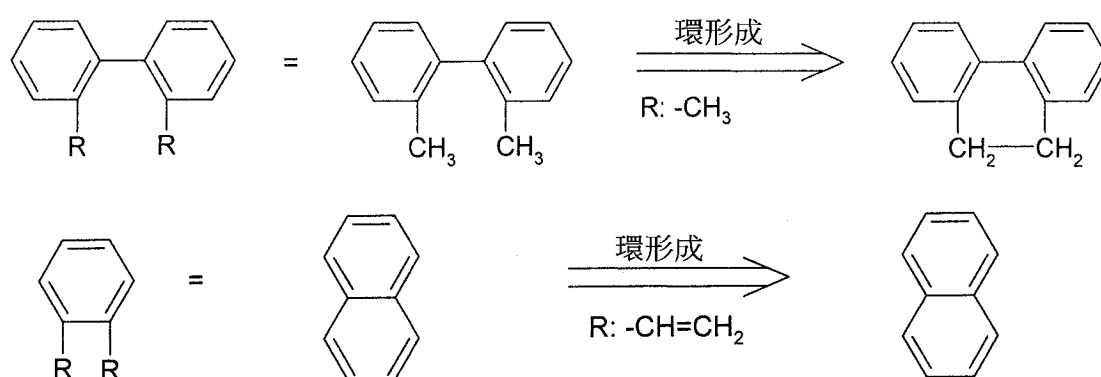
亦可各別經如上文定義之基團取代且可經由任何所欲位置與芳族或雜芳族基團連結之具有5至60個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統特別意指自下列者所衍生之基團：苯、萘、蒽、苯並蒽、菲、苯並菲、芘、蒾、芘、螢蒽、稠四苯、稠五苯、苯並芘、聯苯、伸聯苯、聯三苯、伸聯三苯、聯四苯、萸、螺雙萸、二氫菲、二氫芘、四氫芘、順式-或反式-茛並萸、參茛並苯、異參茛並苯、螺參茛並苯、螺異參茛並苯、呋喃、苯並呋喃、異苯並呋喃、二苯並呋喃、噻吩、苯並噻吩、異苯並噻吩、二苯並噻吩、吡咯、吡啶、異吡啶、吡嗪、吡啶並吡嗪、茛並吡嗪、吡啶、喹啉、異喹啉、吡啶、啡啶、苯並-5,6-喹啉、苯並-6,7-喹啉、苯並-7,8-喹啉、啡噻吡、啡噻吡、吡啶、吡嗪、咪唑、苯並咪唑、萘並咪唑、啡並咪唑、吡啶並咪唑、吡啶並咪唑、喹噁啉並咪唑、噁唑、苯並噁唑、萘並噁唑、蒽並噁唑、啡並噁唑、異噁唑、1,2-噁唑、1,3-噁唑、苯並噁唑、嗒吡、苯並嗒吡、嘧啶、苯並嘧啶、喹噁啉、1,5-二氫雜蒽、2,7-二氫雜芘、2,3-二氫雜芘、1,6-二氫雜芘、1,8-二氫雜芘、4,5-二氫雜芘、4,5,9,10-四氫雜芘、吡啶、啡吡、啡噁吡、啡噻吡、螢紅素、萘啶、氫雜

咪唑、苯並咪唑、吡啶、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯並三唑、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、1,3,5-三吡啶、1,2,4-三吡啶、1,2,3-三吡啶、四唑、1,2,4,5-四吡啶、1,2,3,4-四吡啶、1,2,3,5-四吡啶、嘌呤、嘧啶、吡嗪和苯並噻二唑或該等基團之組合。

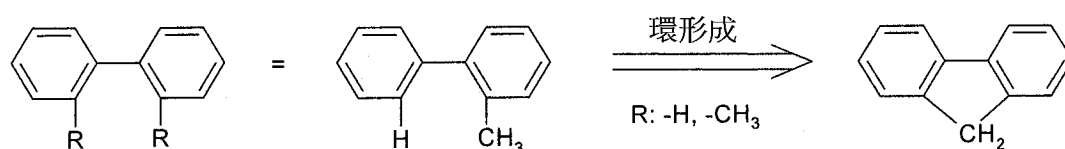
出於本發明之目的，其中另外個別的H原子或CH₂基團可經上述以基團定義之基團取代之具有1至40個C原子的直鏈烷基或具有3至40個C原子的支鏈或環狀烷基或具有2至40個C原子的烯基或炔基較佳地意指甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、2-甲基丁基、正戊基、二級戊基、環戊基、新戊基、正己基、環己基、新己基、正庚基、環庚基、正辛基、環辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、環戊烯基、己烯基、環己烯基、庚烯基、環庚烯基、辛烯基、環辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基或辛炔基。具有1至40個C原子的烷氧基或硫烷基較佳地意指甲氧基、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。

出於本發明申請案之目的，二或更多個基團可彼此形成環的調配物尤其意欲指兩個基團係以化學鍵彼此連結。這以下列的流程例證：



此外，不過在其中兩個基團中一者代表氫的例子中，上述調配物亦意欲指第二基團係在與氫原子鍵結之位置上鍵結以形成環。這以下列的流程例證：



此外，出於本發明申請案之目的，電洞傳輸材料可為電洞傳輸材料(HTM)及/或電洞注入材料(HIM)。電洞注入

材料簡化或促進電洞(即正電荷)自陽極轉移至有機層。電洞傳輸材料能夠傳輸通常自陽極或相鄰的層(例如電洞注入層)注入之電洞(即正電荷)。

該等材料時常經由下文更詳細說明之前沿軌域的特性說明。材料之分子軌域(特別亦為最高佔據分子軌道(HOMO)及最低未佔據分子軌道(LUMO))、彼等能階及最低三重態 T_1 或最低激發單態 S_1 之能量係經由量子化學計算 (quantum-chemical calculation) 來測定。為了計算沒有金屬之有機物質，首先使用 “基態/半經驗/預設自旋/AM1/電荷0/自旋單態 (Ground State/Semi-empirical/Default Spin/AM1/Charge 0/Spin Singlet)” 方法進行幾何體最優化 (geometry optimisation)。接著基於最優化幾何體進行能量計算。在此使用 “TD-SCF/DFT/預設自旋/B3PW91” 方法與 “6-31G(d)” 基組 (base set)(電荷0，自旋單態)。關於含金屬之化合物，幾何體係經由 “基態/哈崔-佛克 (Hartree-Fock)/預設自旋/LanL2MB/電荷0/自旋單態” 方法最優化。能量計算係類似上述用於有機物質之方法進行，差別在於 “LanL2DZ” 基組係用於金屬原子，而 “6-31G(d)” 基組係用於配位基。能量計算給出以哈崔單位計之 HOMO 能階 HEh 或 LUMO 能階 LEh。參考循環伏安法 (cyclic voltammetry) 量度校準之 HOMO 和 LUMO 能階 (以電子伏特計) 係由以下方式測定：

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

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

出於本申請案之目的，該等值分別被認為是材料之 HOMO 和 LUMO 能階。

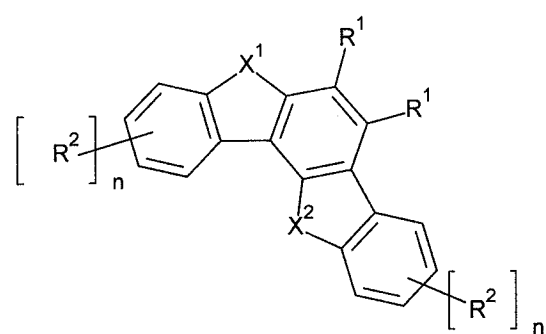
最低三重態 T_1 經定義為具有起因於所述之量子化學計算的最低能量之三重態能量。

最低激發單態 S_1 經定義為具有起因於所述之量子化學計算的最低能量之激發單態能量。

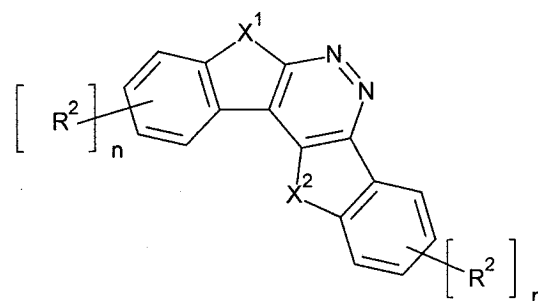
本文所述之方法無關於所使用之套裝軟體且總是給出相同的結果。出於此目的而常使用之程式的實例為 "Gaussian09W" (Gaussian Inc.) 及 Q-Chem 4.1 (Q-Chem, Inc.)。

電洞注入材料通常具有在陽極能階範圍內或高於陽極能階之 HOMO 能階，亦即通常為至少 -5.3 eV。電洞傳輸材料通常具有較佳為至少 -5.4 eV 之高的 HOMO 能階。亦有可能取決於電子裝置之結構而使用電洞傳輸材料作為電洞注入材料。

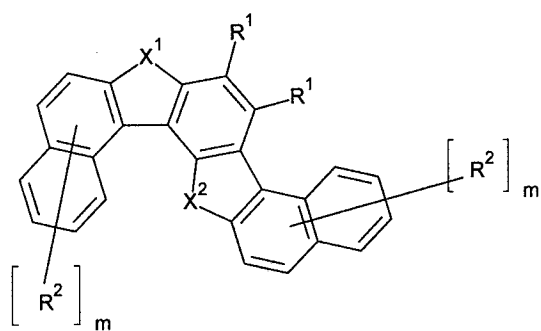
依照較佳的實施態樣，式 (1) 化合物係選自下列式 (2) 至 (9) 之化合物，



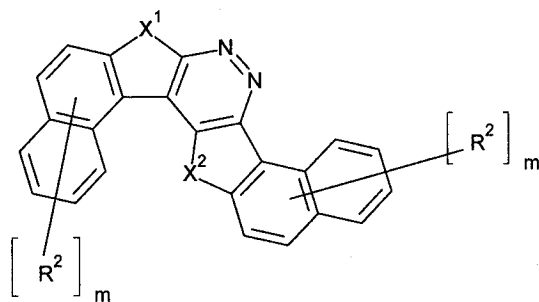
式 (2)



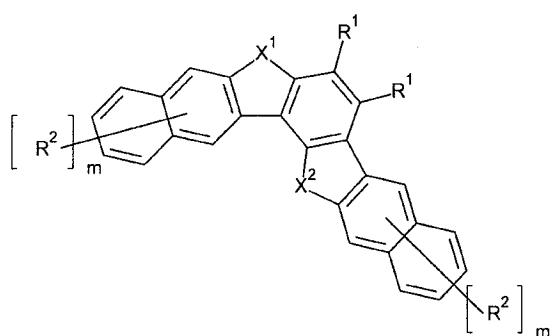
式 (3)



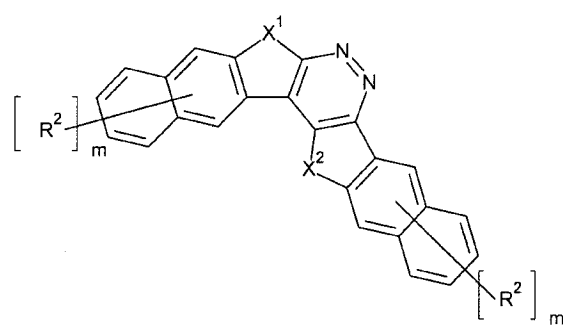
式 (4)



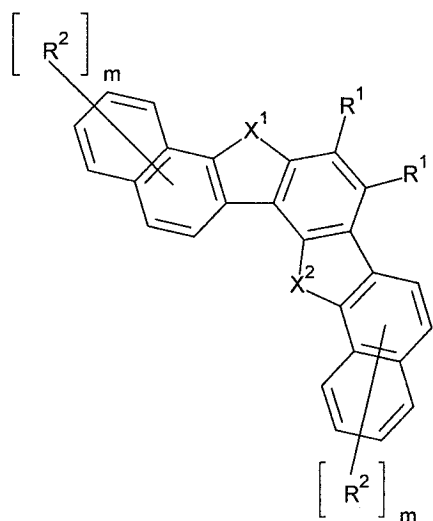
式 (5)



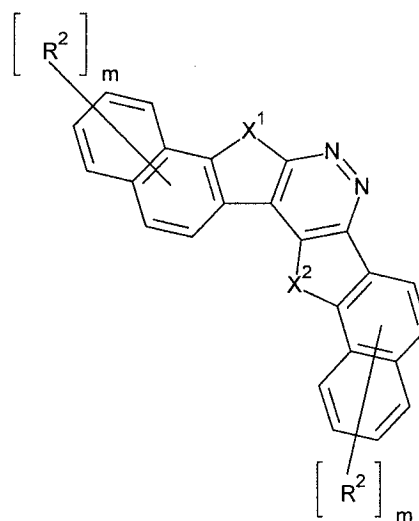
式 (6)



式 (7)



式 (8)



式 (9)

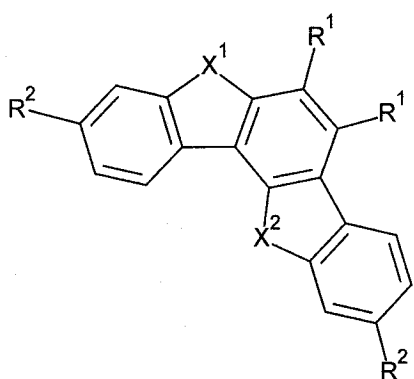
其中符號 X^1 、 X^2 、 R^1 和 R^2 具有與如上述相同的意義，
且其中

標記 n 為 0 至 4 之整數；且

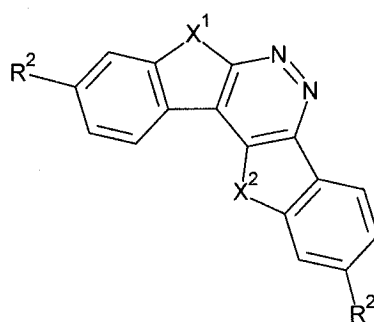
標記 m 為 0 至 6 之整數。

較佳地，在式 (2) 和 (3) 中的 n 等於 1，且在式 (4) 至 (9) 中的 m 等於 1 或 2。

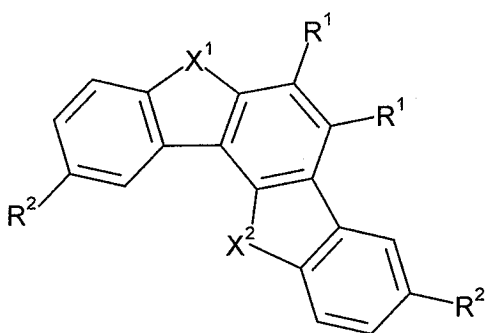
依照非常佳的實施態樣，式 (1) 化合物係選自下列式 (10) 至 (19) 之化合物，



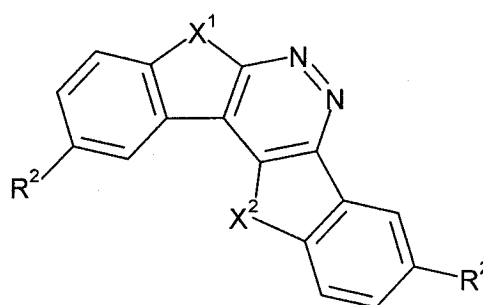
式 (10)



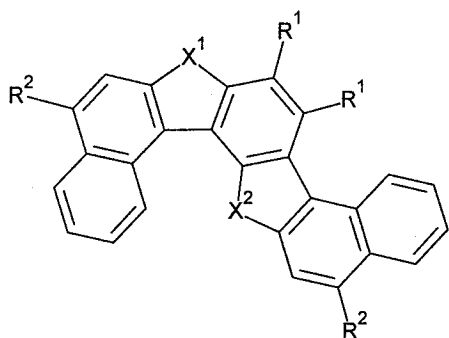
式 (11)



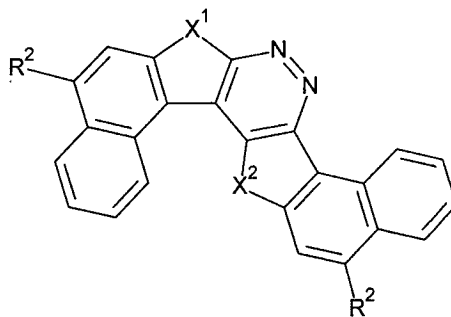
式 (12)



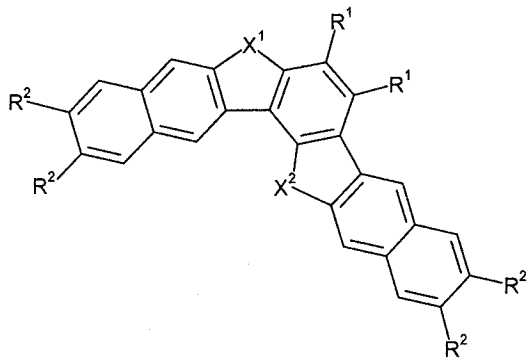
式 (13)



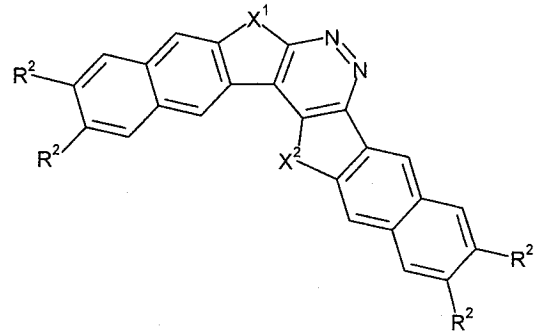
式 (14)



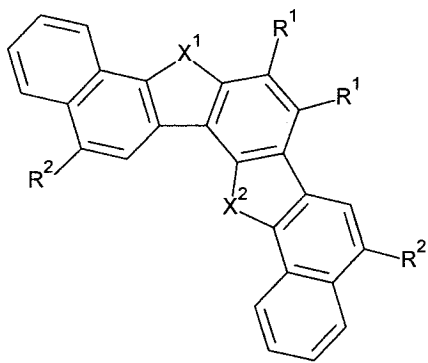
式 (15)



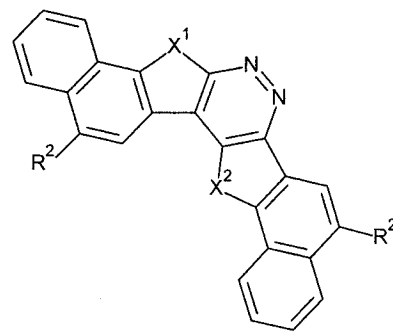
式 (16)



式 (17)



式 (18)



式 (19)

其中符號 X^1 、 X^2 、 R^1 和 R^2 具有與如上述相同的意義。

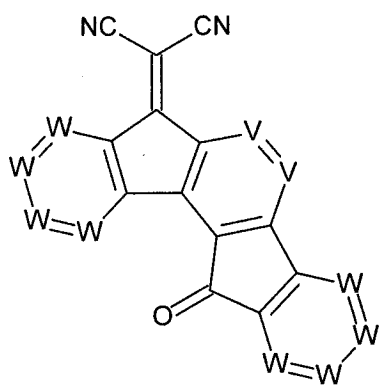
依照較佳的實施態樣， X^1 對應式 (X-2) 至 (X-9) 之基團中一者，較佳為式 (X-2) 至 (X-6) 之基團中一者，非常佳為式 (X-2) 至 (X-3) 之基團中一者，且 X^2 相當於如上文定義之式 (X-1) 之基團。

非常佳地， X^1 對應 (X-2) 及 X^2 對應 (X-1)。

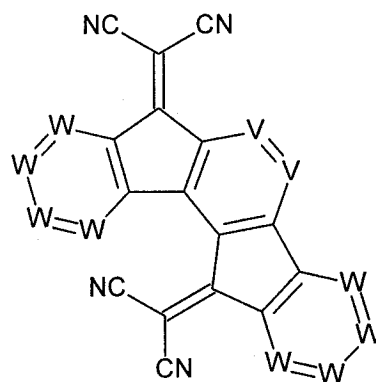
依照另一較佳的實施態樣， X^1 和 X^2 在各別出現時相同地或不同地選自式 (X-2) 至 (X-9) 之基團，較佳為 (X-2) 至 (X-6) 之基團，非常佳為 (X-2) 至 (X-3) 之基團。特別佳地， X^1 和 X^2 二者對應式 (X-2) 之基團。

依照非常佳的實施態樣，式 (1) 化合物係選自式 (1A) 或

(1B)之化合物：

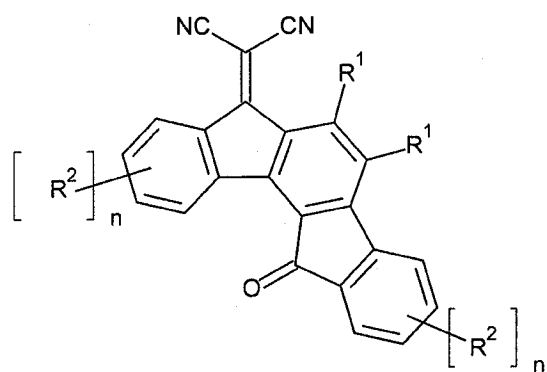


式 (1A)

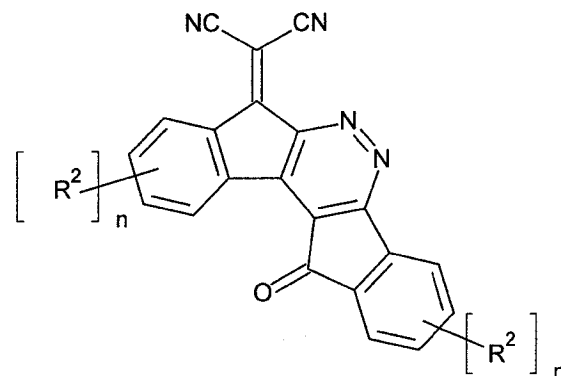


式 (1B)

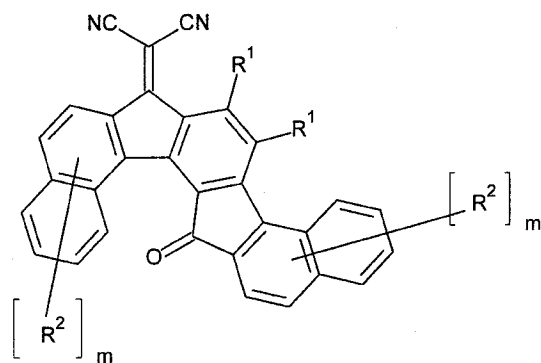
依照較佳的實施態樣，式(1A)和(1B)之化合物係選自下列的式(2A)至(9B)之化合物，



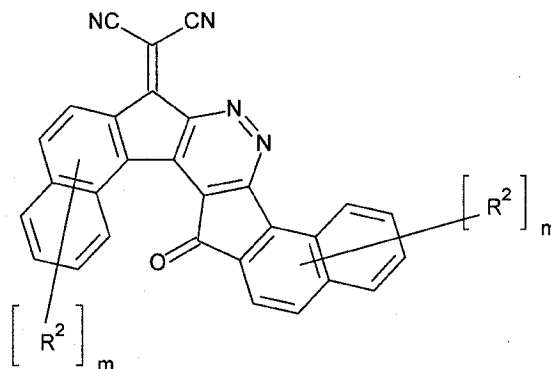
式 (2A)



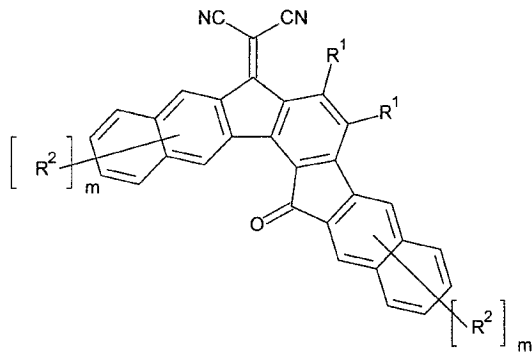
式 (3A)



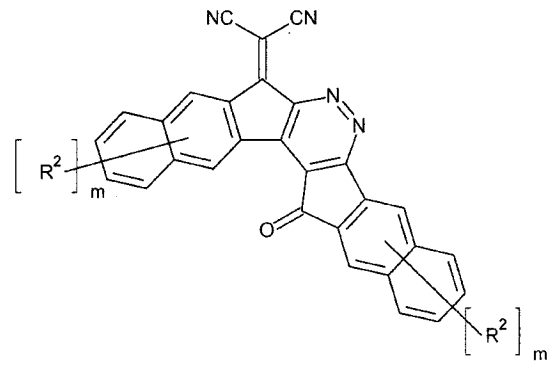
式 (4A)



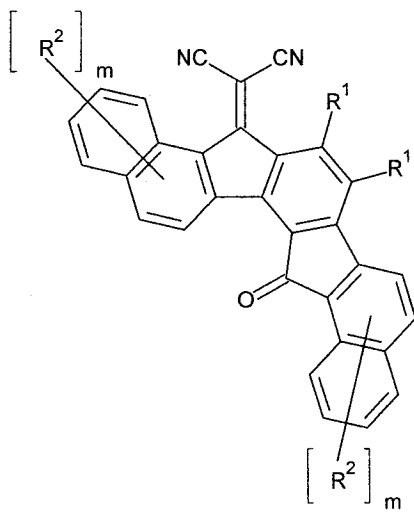
式 (5A)



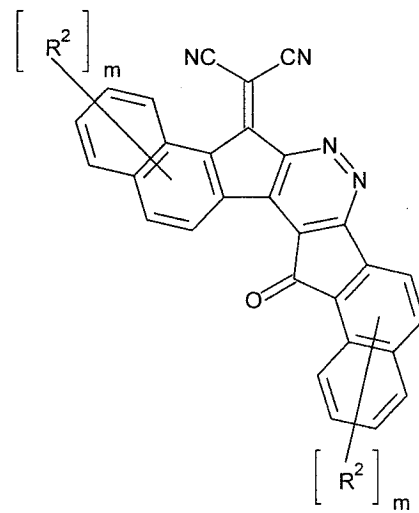
式 (6A)



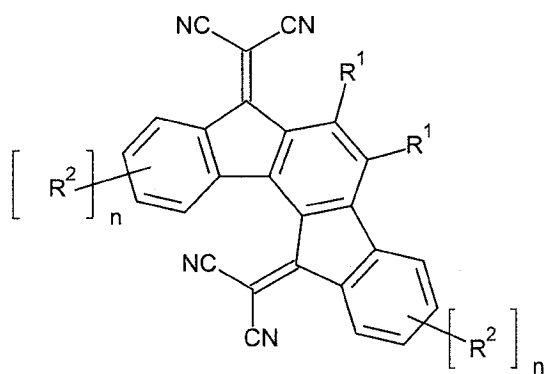
式 (7A)



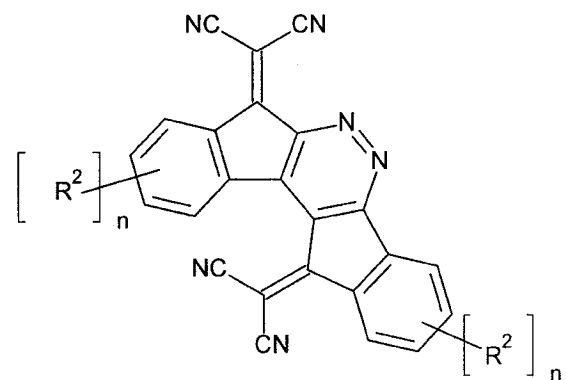
式 (8A)



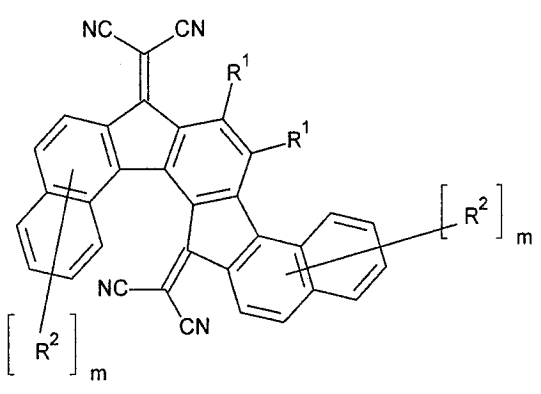
式 (9A)



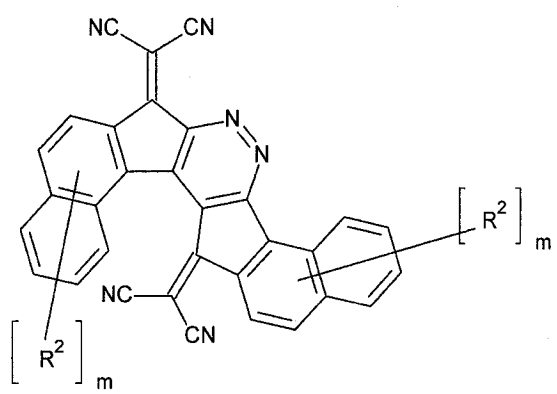
式 (2B)



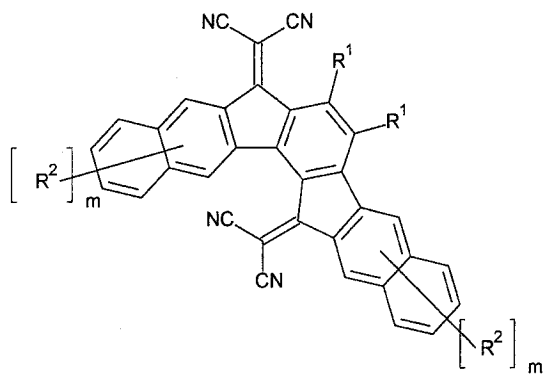
式 (3B)



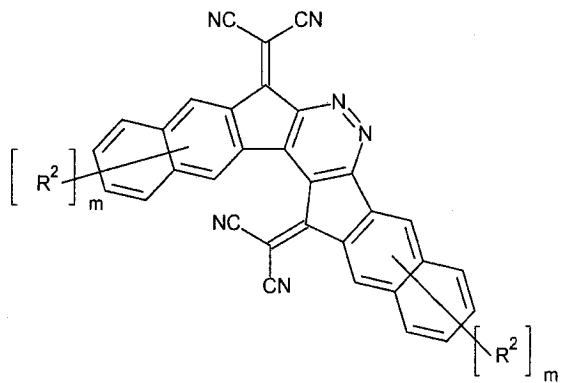
式 (4B)



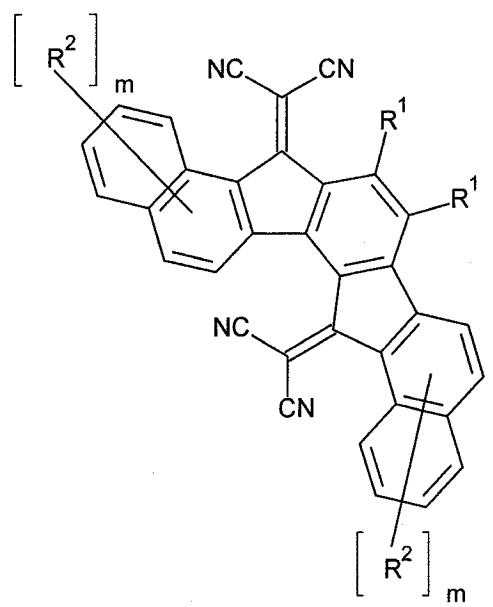
式 (5B)



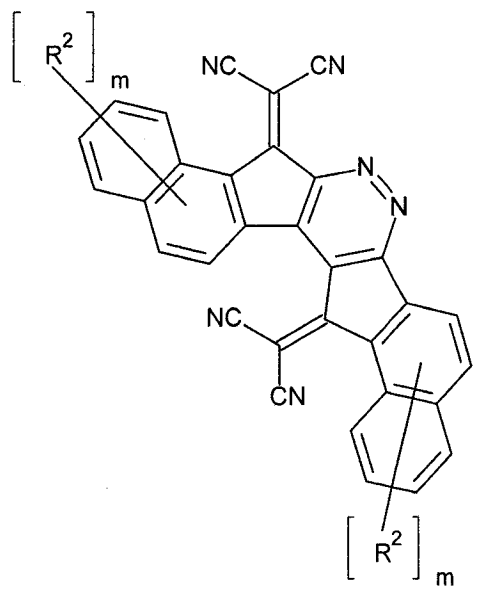
式 (6B)



式 (7B)



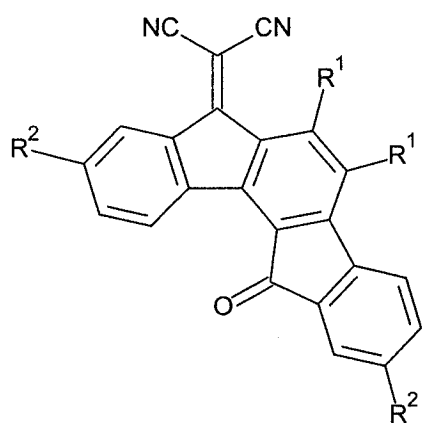
式 (8B)



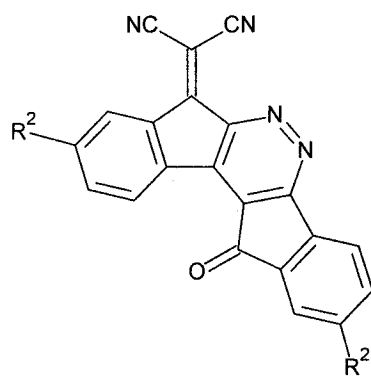
式 (9B)

其中符號 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 及標記 n 和 m 具有與如上述相同的意義。

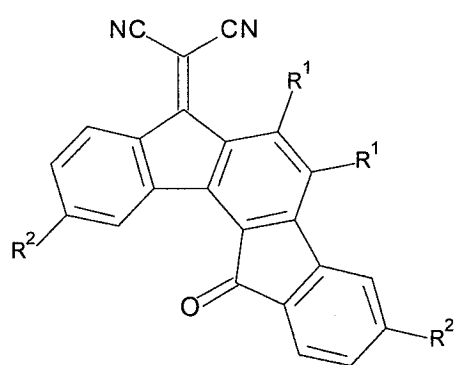
依照非常佳的實施態樣，式(10)至(19)之化合物係選自下列的式(10A)至(19B)之化合物，



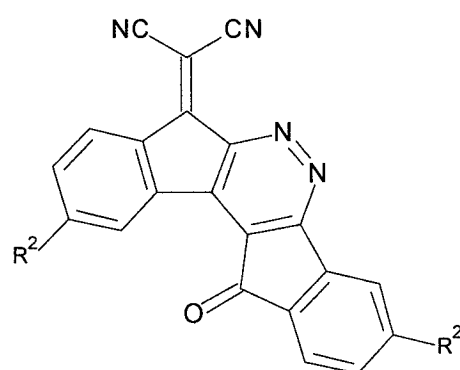
式 (10A)



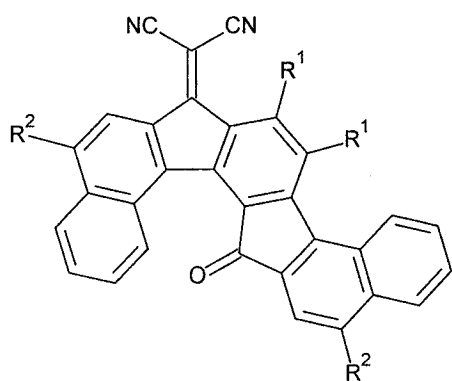
式 (11A)



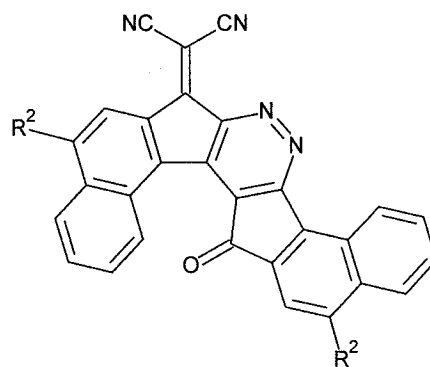
式 (12A)



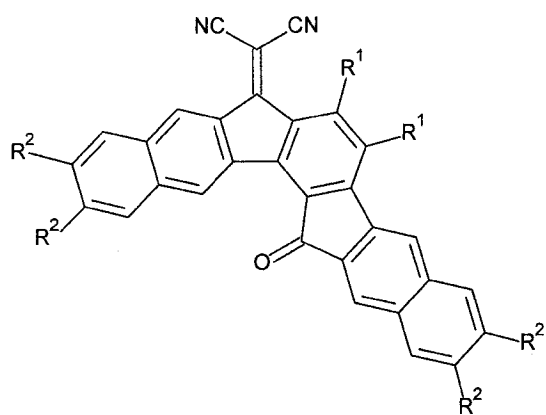
式 (13A)



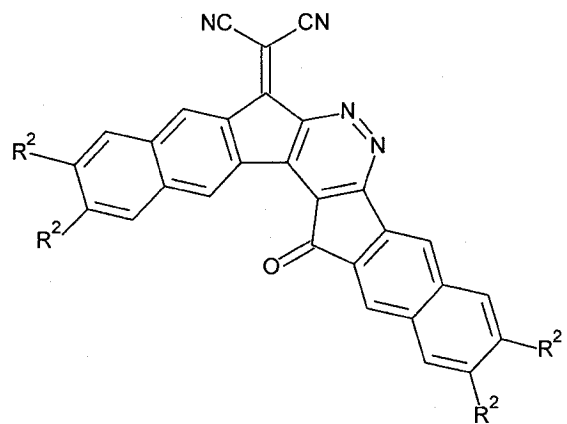
式 (14A)



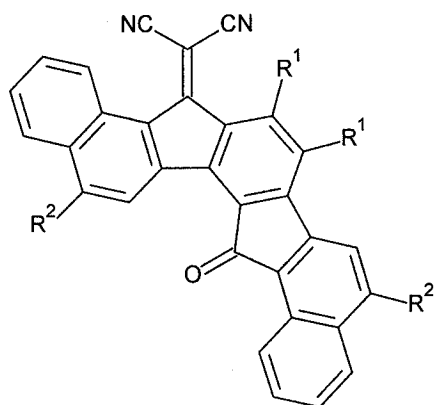
式 (15A)



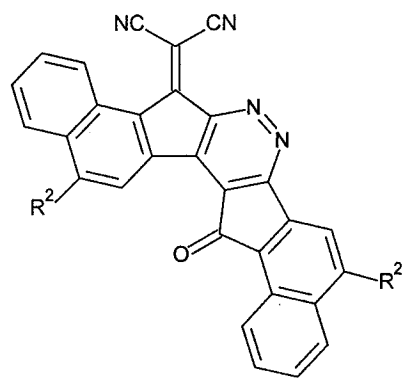
式 (16A)



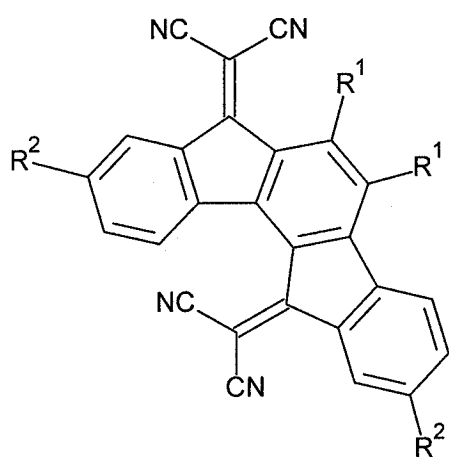
式 (17A)



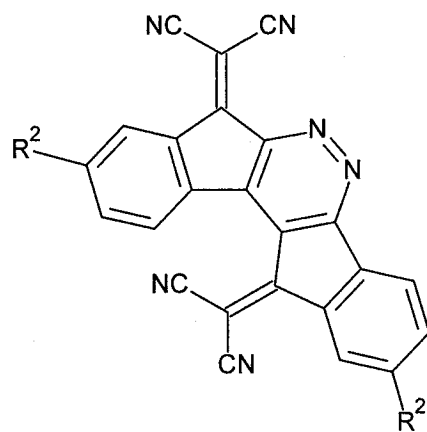
式 (18A)



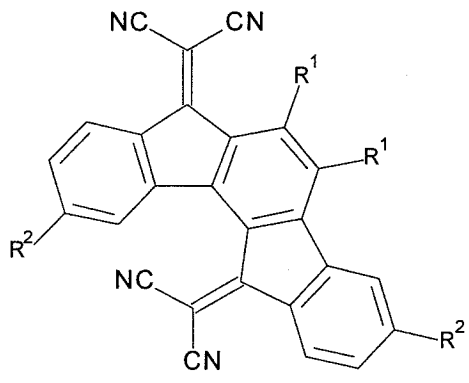
式 (19A)



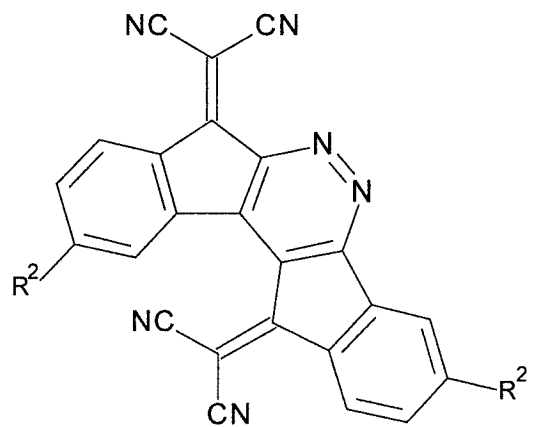
式 (10B)



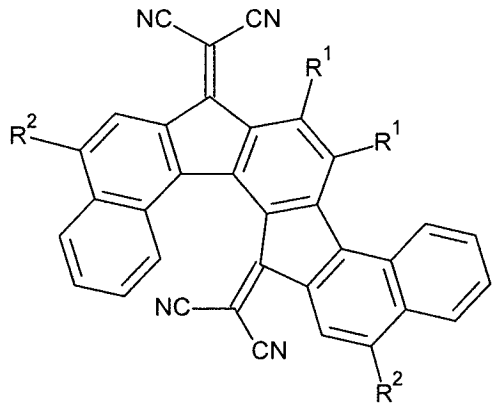
式 (11B)



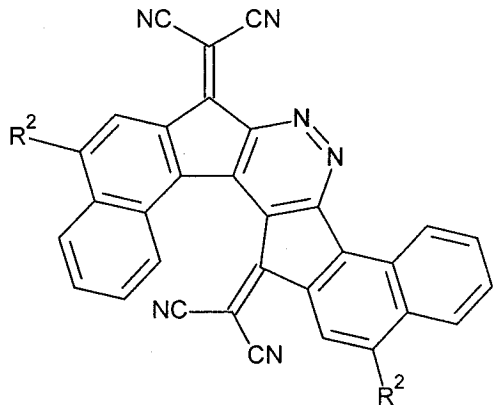
式 (12B)



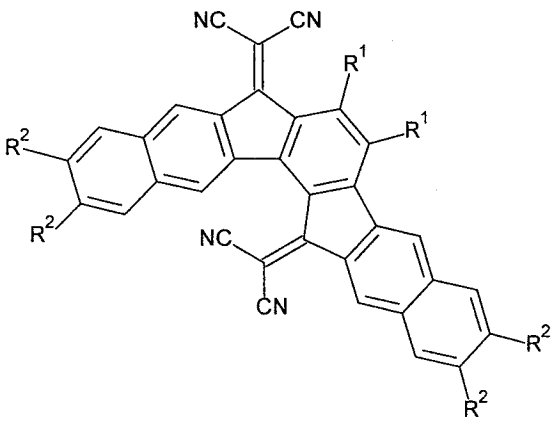
式 (13B)



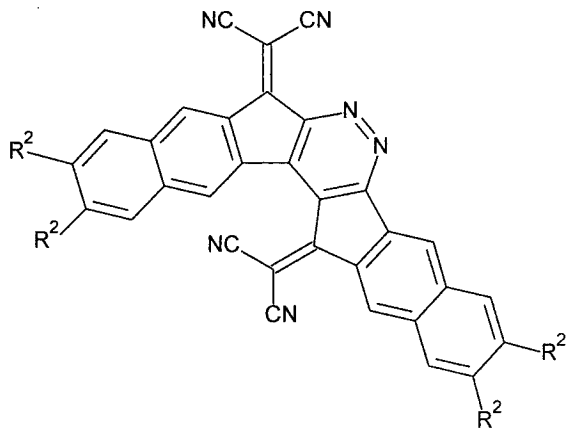
式 (14B)



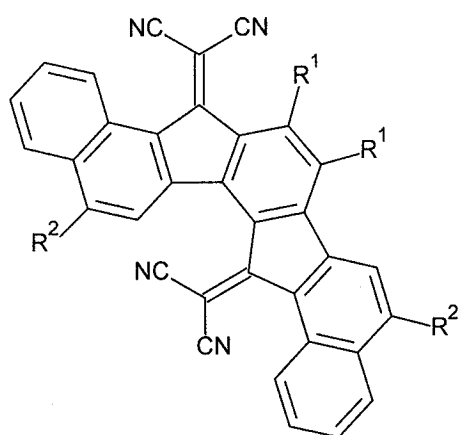
式 (15B)



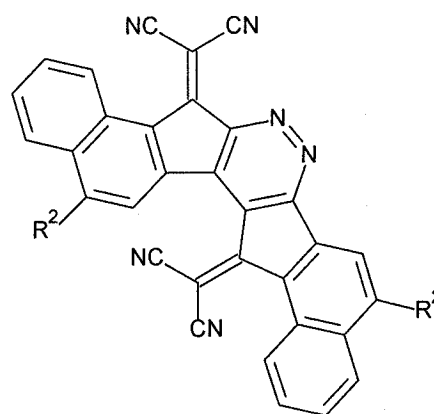
式 (16B)



式 (17B)



式 (18B)



式 (19B)

其中符號 R^1 和 R^2 具有與如上述相同的意義。

依照較佳的實施態樣，式(1)、(1A)和(1B)之化合物包含至少一個基團 R^2 ，其在各別出現時相同地或不同地選自由下列所組成之群組： F 、 CN 、具有1至20個C原子的直鏈烷基、烷氧基或硫烷基或具有3至20個C原子的支鏈或環狀烷基、烷氧基或硫烷基，該等基團各者可經一或多個基團 R^3 取代，其中各別一或多個不相鄰的 CH_2 基團可經 $R^3C=CR^3$ 、 $C\equiv C$ 、 $C=O$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、 SO 、 SO_2 、 O 、 S 或 $CONR^3$ 置換，且其中一或多個H原子可經D或F置換、具有5至30個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其各別可經一或多個基團 R^3 取代、或具有5至30個芳族環原子的芳氧基，其可經一或多個基團 R^3 取代。

依照較佳的實施態樣，在式(2)和(3)、(2A)和(3A)及(3A)和(3B)中的 n 在各別出現時等於1，而在式(4)至(9)、(4A)至(9A)及(4B)至(9B)中的 m 在各別出現時等於1或2，且 R^2 在各別出現時相同地或不同地選自由下列所組成之群

組：F、CN、具有1至20個C原子的直鏈烷基、烷氧基或硫烷基或具有3至20個C原子的支鏈或環狀烷基、烷氧基或硫烷基，該等基團各者可經一或多個基團 R^3 取代，其中各別一或多個不相鄰的 CH_2 基團可經 $R^3C=CR^3$ 、 $C\equiv C$ 、 $C=O$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、 SO 、 SO_2 、 O 、 S 或 $CONR^3$ 置換，且其中一或多個H原子可經D或F置換、具有5至30個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其各別可經一或多個基團 R^3 取代、或具有5至30個芳族環原子的芳氧基，其可經一或多個基團 R^3 取代。

依照較佳的實施態樣，在式(10)至(19)及(10A)至(19B)中， R^2 在各別出現時相同地或不同地(較佳為相同地)選自由下列所組成之群組：F、CN、具有1至20個C原子的直鏈烷基、烷氧基或硫烷基或具有3至20個C原子的支鏈或環狀烷基、烷氧基或硫烷基，該等基團各者可經一或多個基團 R^3 取代，其中各別一或多個不相鄰的 CH_2 基團可經 $R^3C=CR^3$ 、 $C\equiv C$ 、 $C=O$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、 SO 、 SO_2 、 O 、 S 或 $CONR^3$ 置換，且其中一或多個H原子可經D或F置換、具有5至30個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其各別可經一或多個基團 R^3 取代、或具有5至30個芳族環原子的芳氧基，其可經一或多個基團 R^3 取代。

較佳的是 R^1 在各別出現時相同地或不同地代表H、D、F、CN，具有1至20個，較佳為1至10個C原子的直鏈烷基、烷氧基或硫烷基或具有3至20個，較佳為3至10個C原子的支鏈或環狀烷基、烷氧基或硫烷基，該等基團各者可

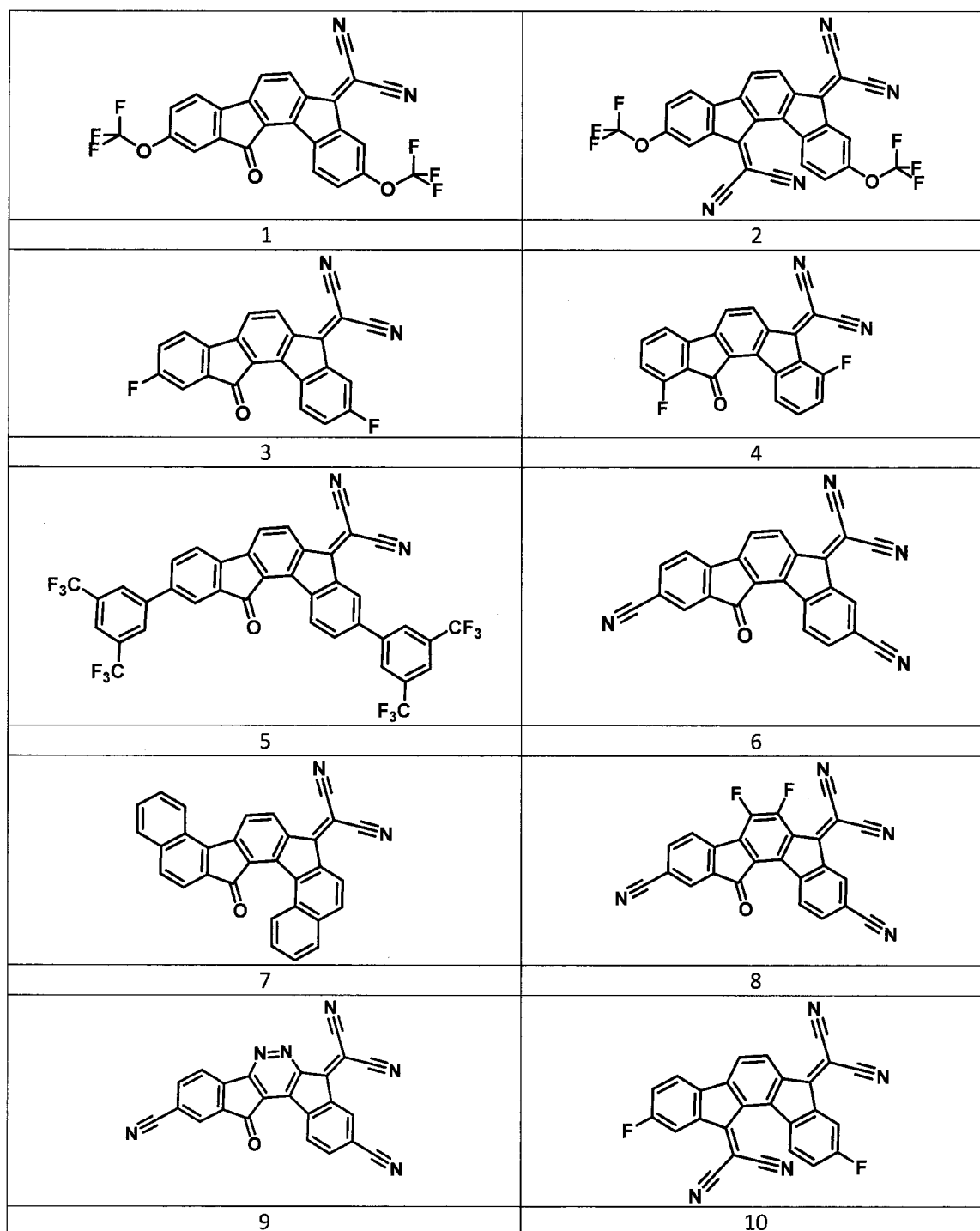
經一或多個基團 R^3 取代，其中各別一或多個不相鄰的 CH_2 基團可經 $R^3C=CR^3$ 、 $C\equiv C$ 、 $C=O$ 、 SO 、 SO_2 、 O 或 S 置換，且其中一或多個 H 原子可經 D 或 F 置換，具有 5 至 40 個，較佳為 5 至 30 個，非常佳為 6 至 18 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其各別可經一或多個基團 R^3 取代，或具有 5 至 40 個，較佳為 5 至 30 個，非常佳為 6 至 18 個芳族環原子的芳氧基，其可經一或多個基團 R^3 取代，其中兩個相鄰的取代基 R^1 可形成單或多環之脂族環系統或芳族環系統，其可經一或多個基團 R^3 取代。

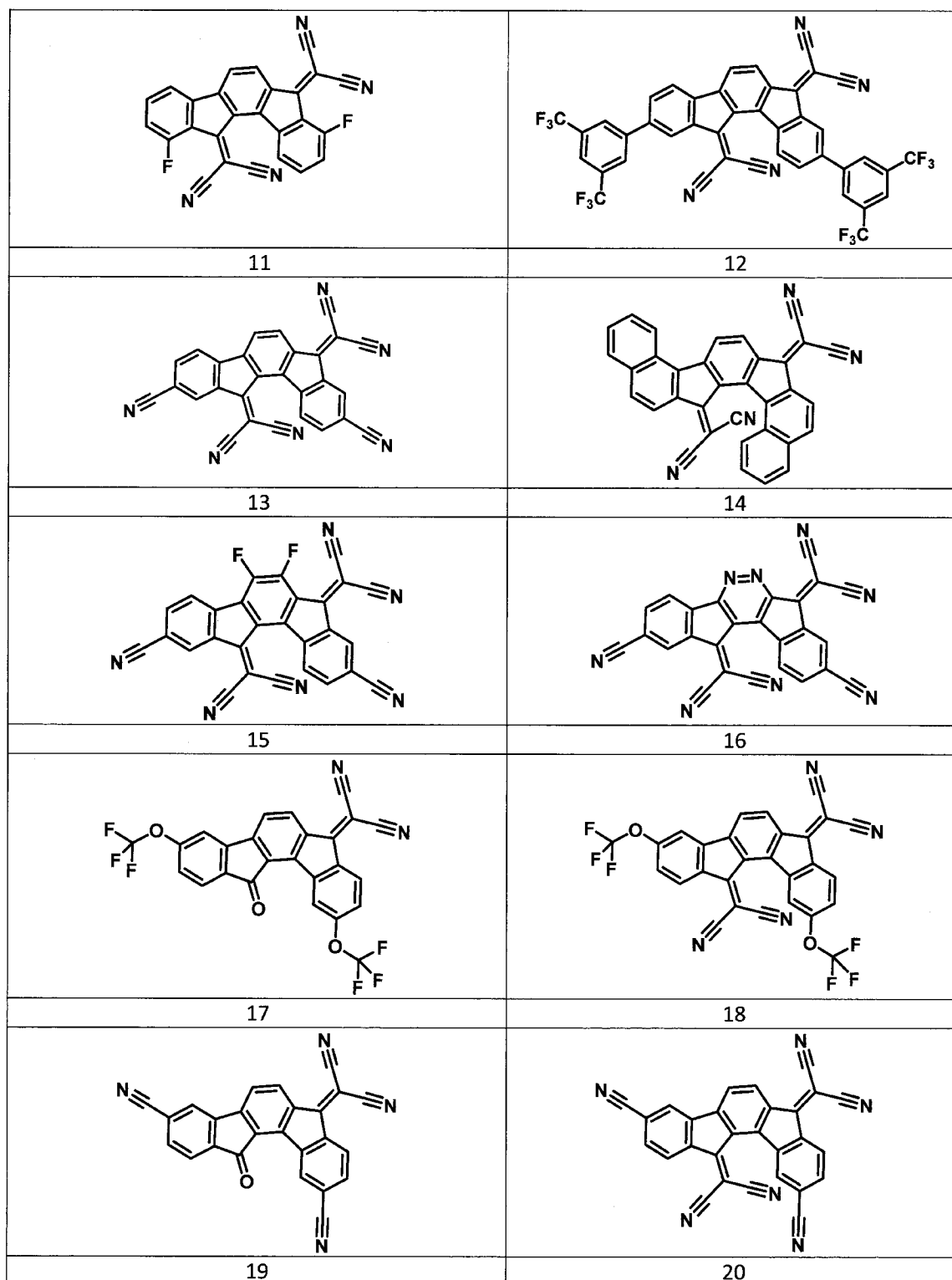
較佳的是 R^3 在各別出現時相同地或不同地代表 H 、 D 、 F 、 CN ，具有 1 至 20 個，較佳為 1 至 10 個 C 原子的直鏈烷基、烷氧基或硫烷基或具有 3 至 20 個，較佳為 3 至 10 個 C 原子的支鏈或環狀烷基、烷氧基或硫烷基，該等基團各者可經一或多個基團 R^4 取代，其中各別一或多個不相鄰的 CH_2 基團可經 $R^3C=CR^3$ 、 $C\equiv C$ 、 $C=O$ 、 SO 、 SO_2 、 O 或 S 置換，且其中一或多個 H 原子可經 D 或 F 置換，具有 5 至 40 個，較佳為 5 至 30 個，非常佳為 6 至 18 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其各別可經一或多個基團 R^4 取代，或具有 5 至 40 個，較佳為 5 至 30 個，非常佳為 6 至 18 個芳族環原子的芳氧基，其可經一或多個基團 R^4 取代。

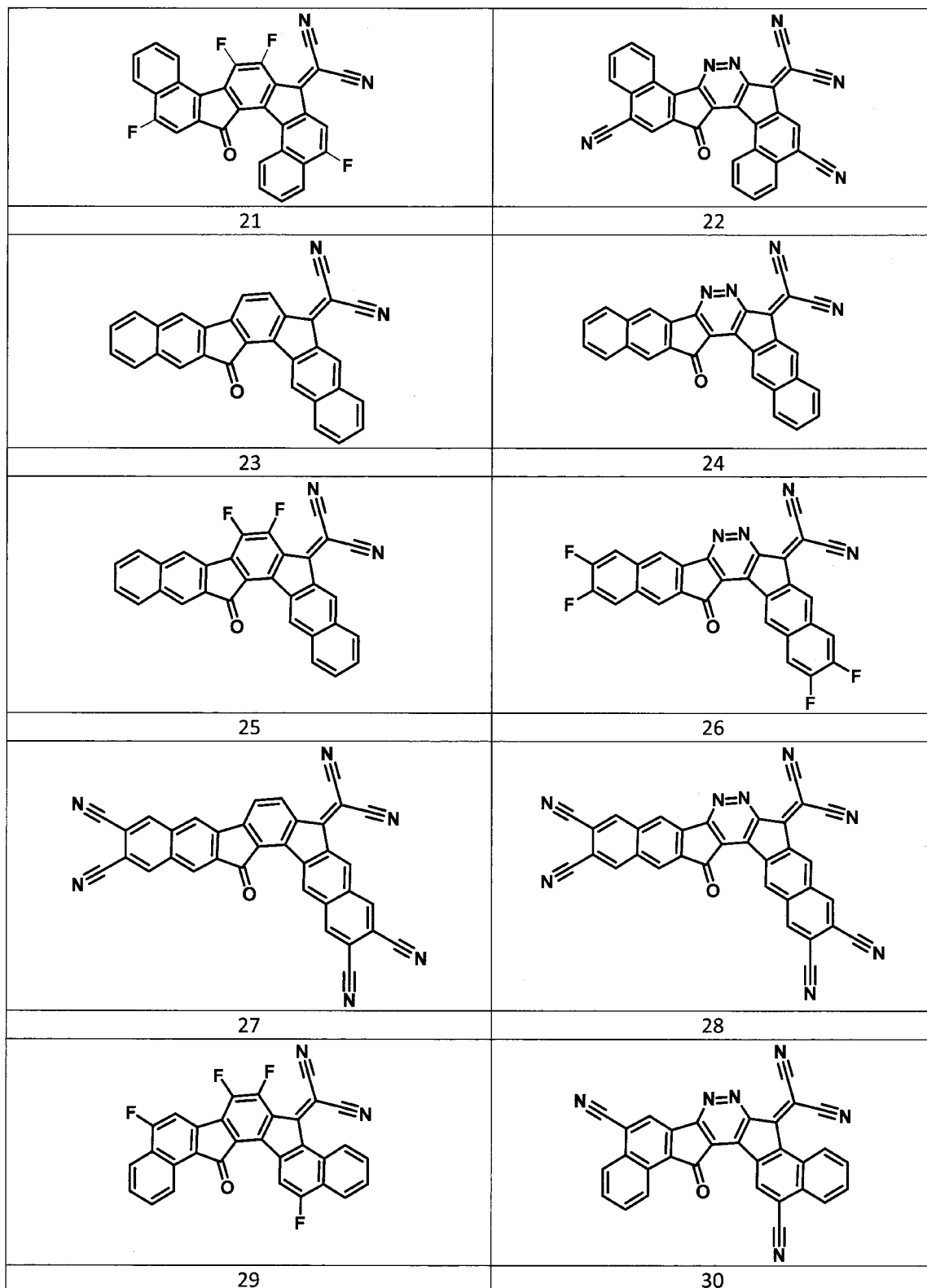
較佳的是 R^4 在各別出現時相同地或不同地代表 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN ，具有 1 至 20 個，較佳為 1 至 10 個 C 原子的直鏈烷基、烷氧基或硫烷基或具有 3 至 20 個，較佳為 3 至 10 個 C 原子的支鏈或環狀烷基、烷氧基或硫烷基，或

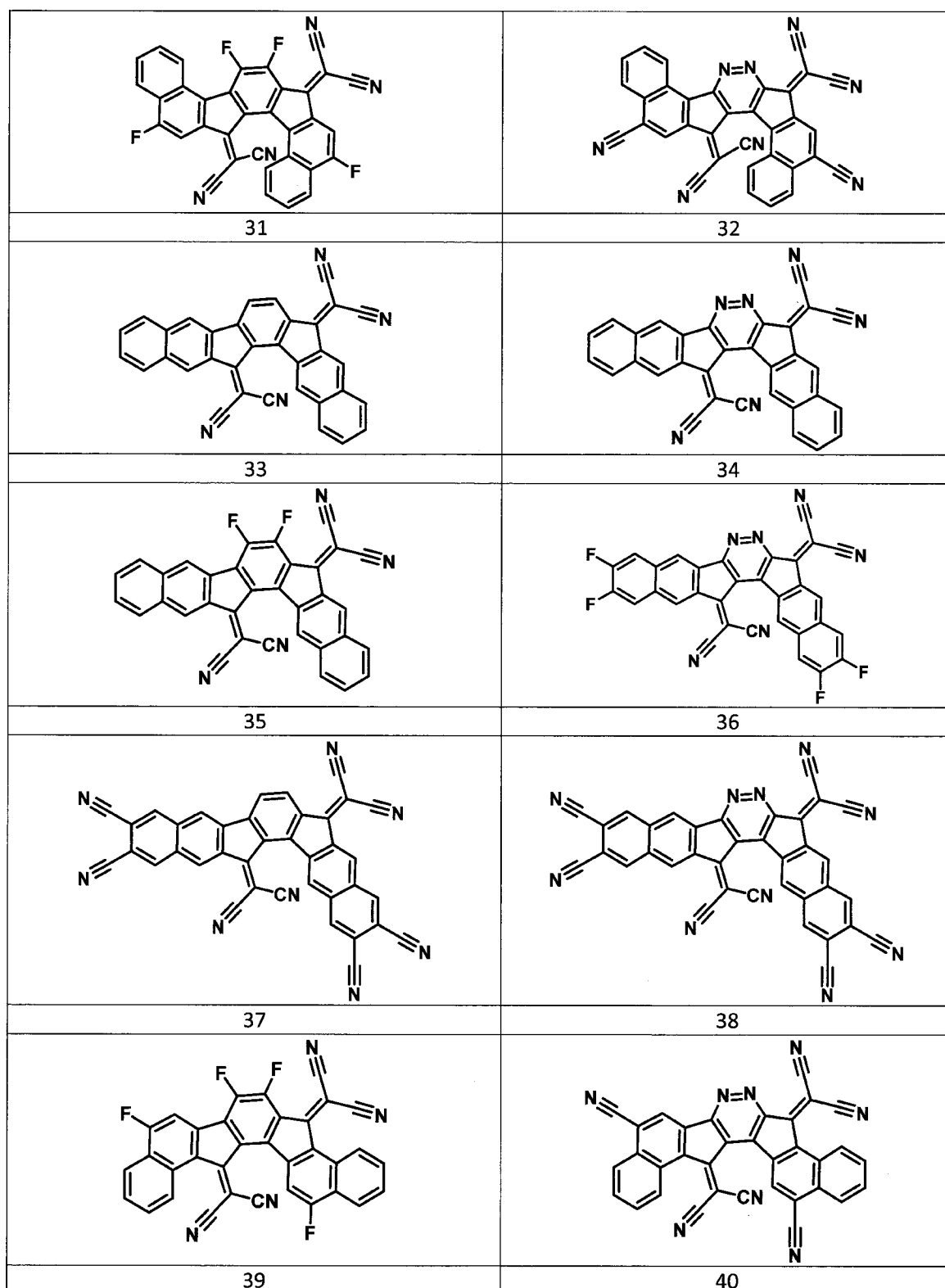
具有5至18個，較佳為6至12個C原子的芳族或雜芳族環系統。

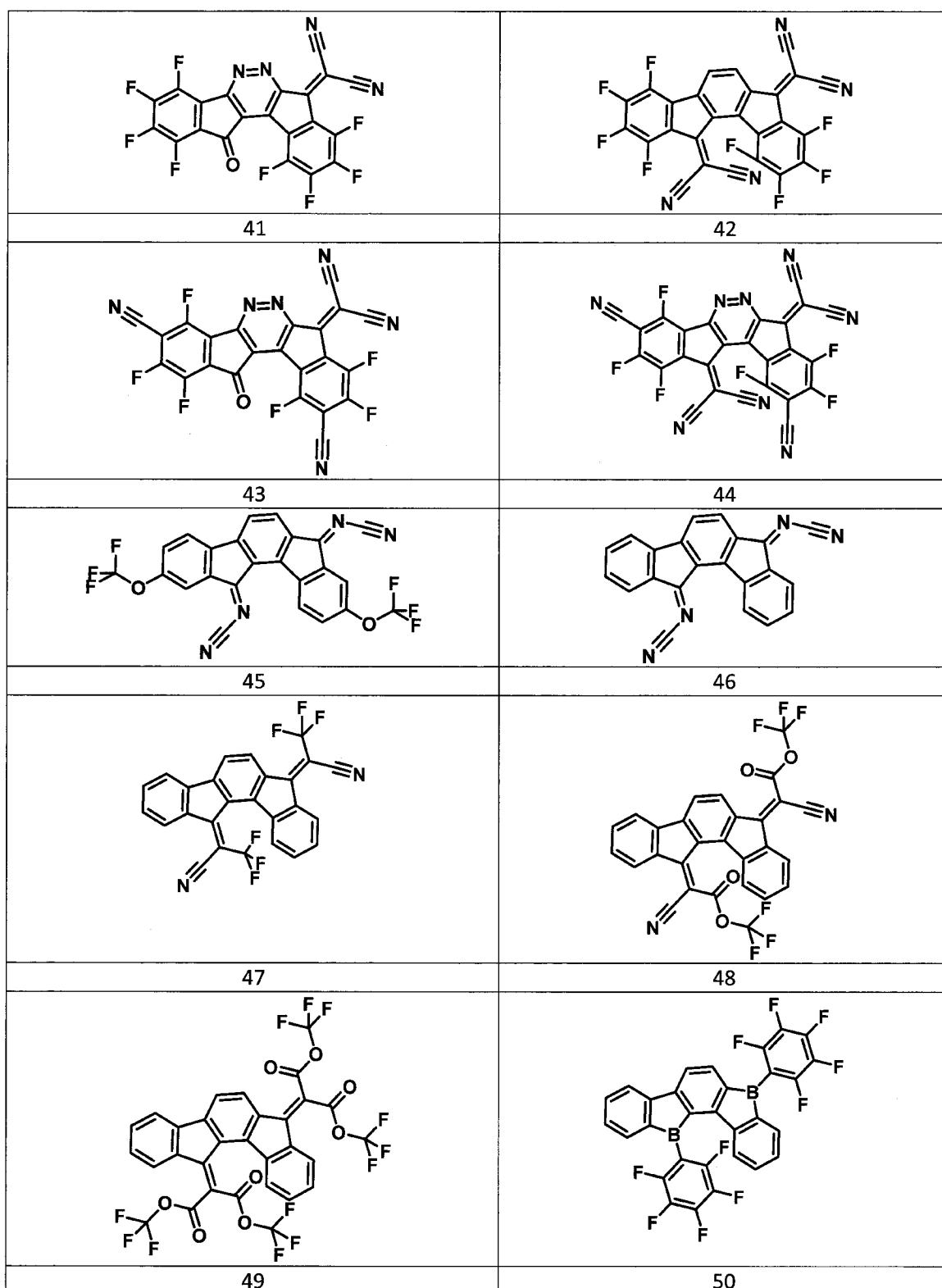
下列的化合物為式(1)化合物的實例：

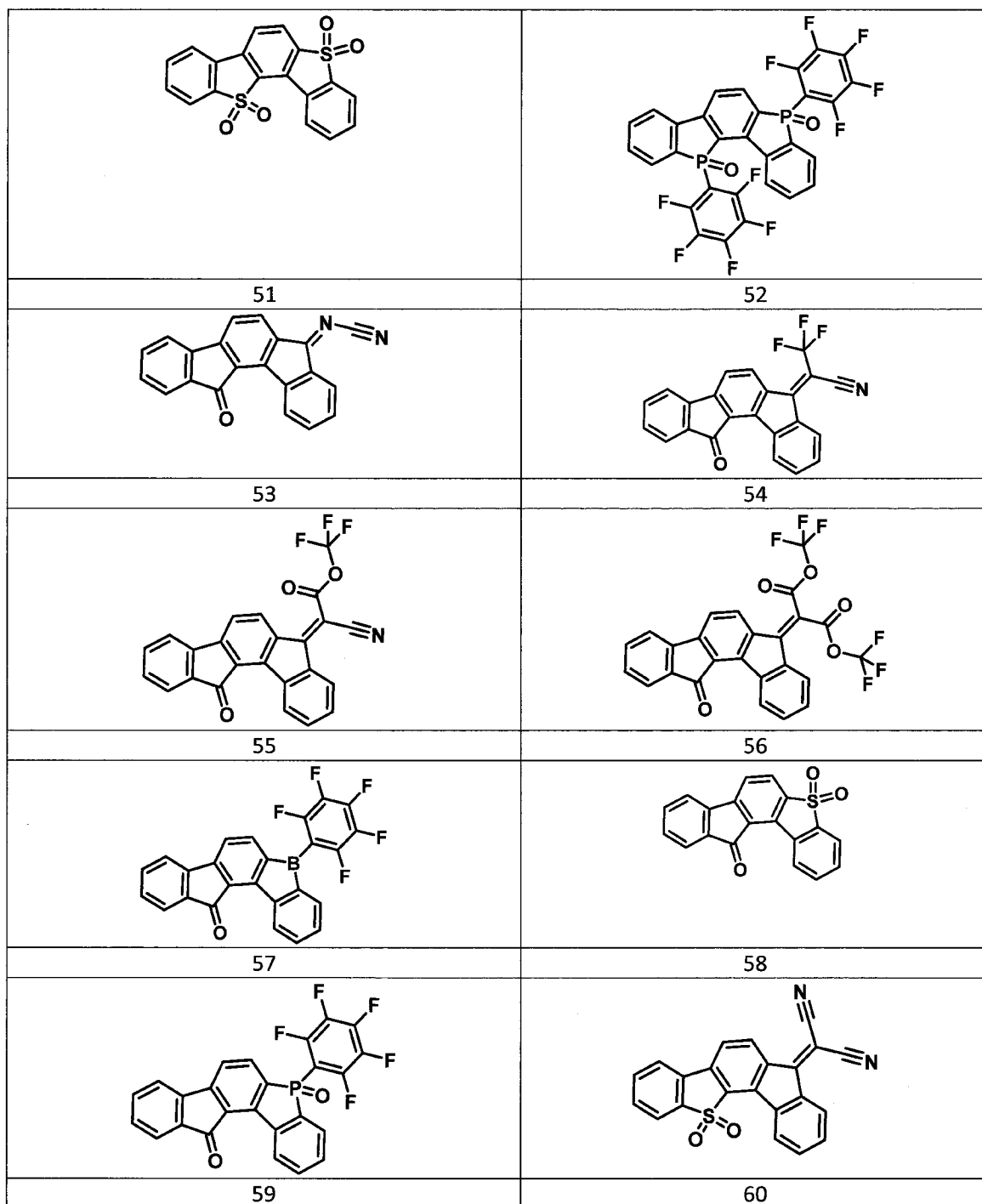


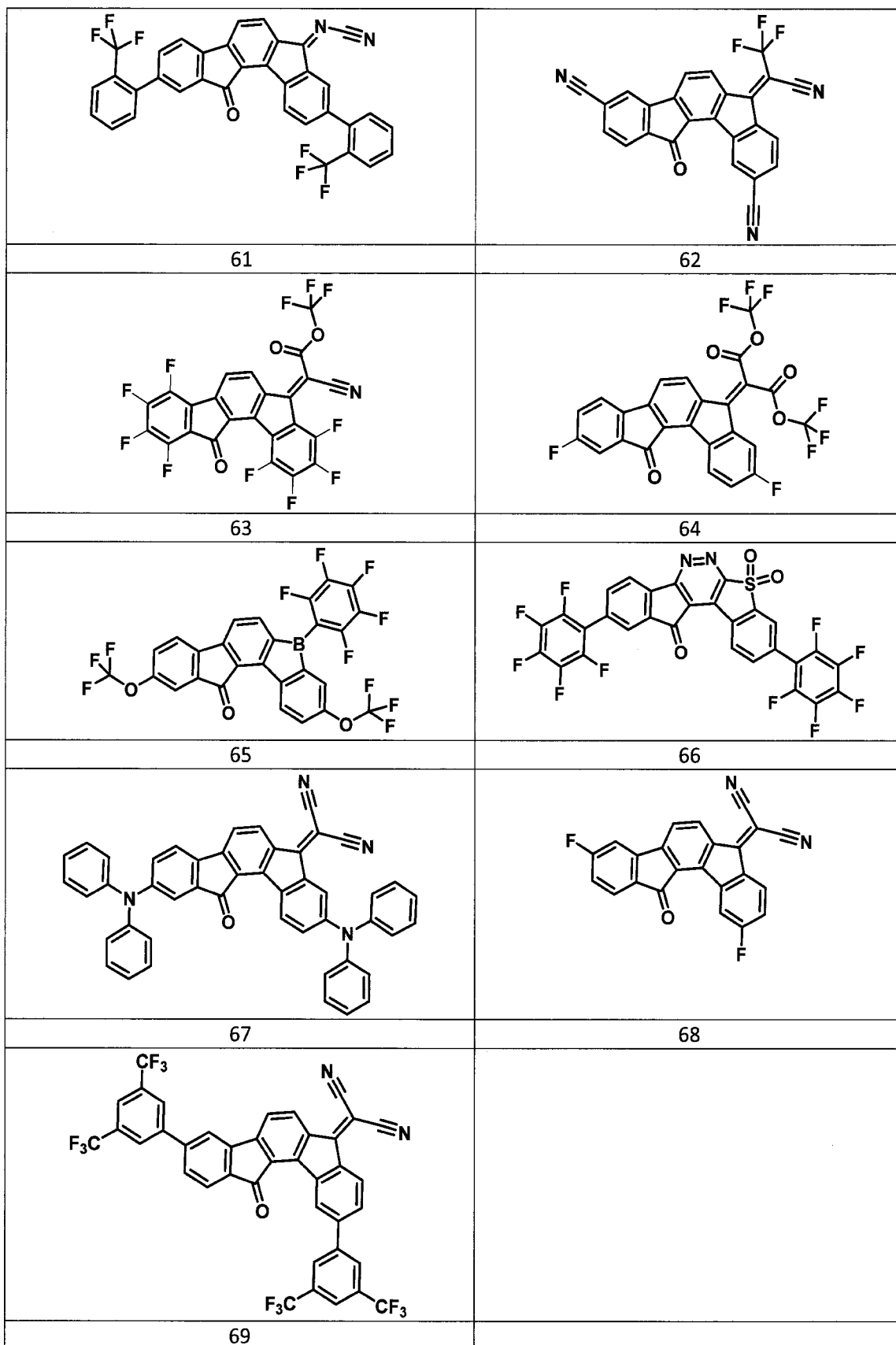








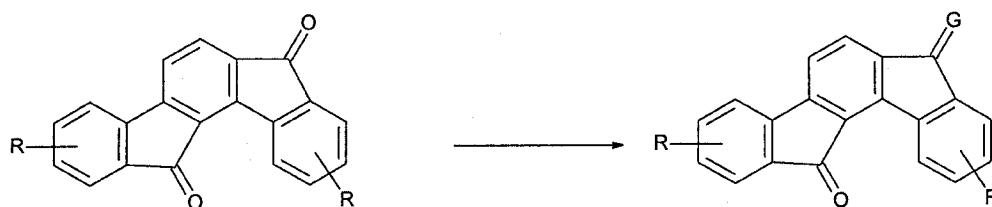
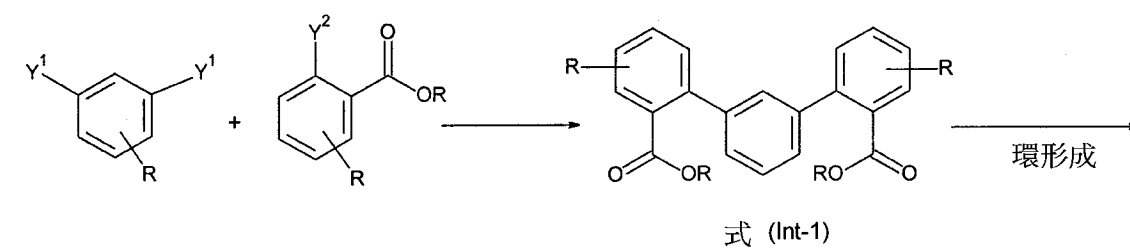




式(1)化合物可以有機化學已知的方法或反應步驟製備。

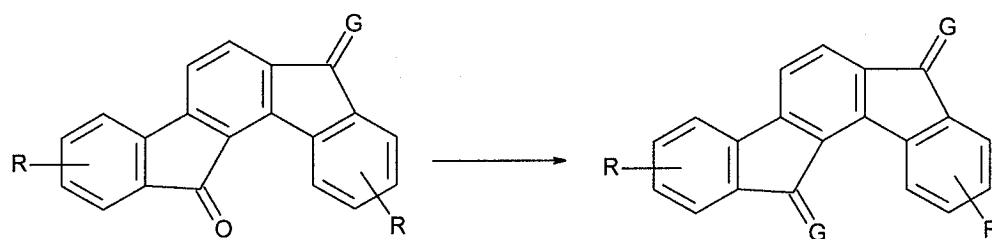
用於製備式(1)化合物之較佳方法係以流程1至流程3顯示於下：

流程 1



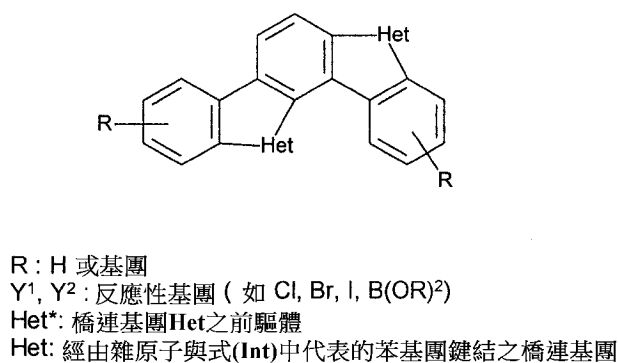
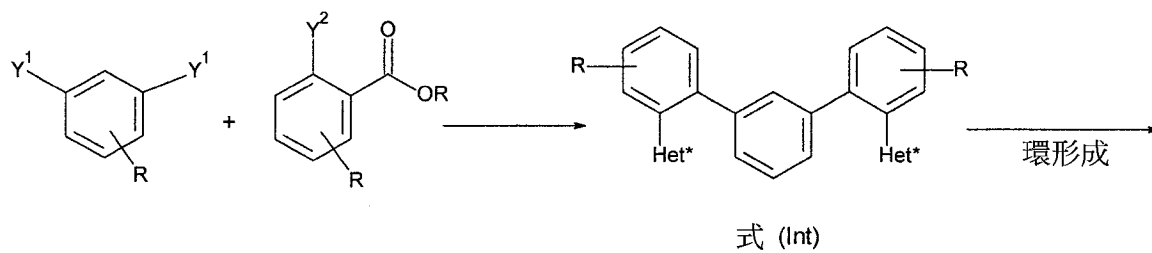
R: H 或基團
Y¹, Y²: 反應性基團 (如 Cl, Br, I, B(OR)₂)
G: 代替O之基團 (如 C(CN)₂)

流程 2



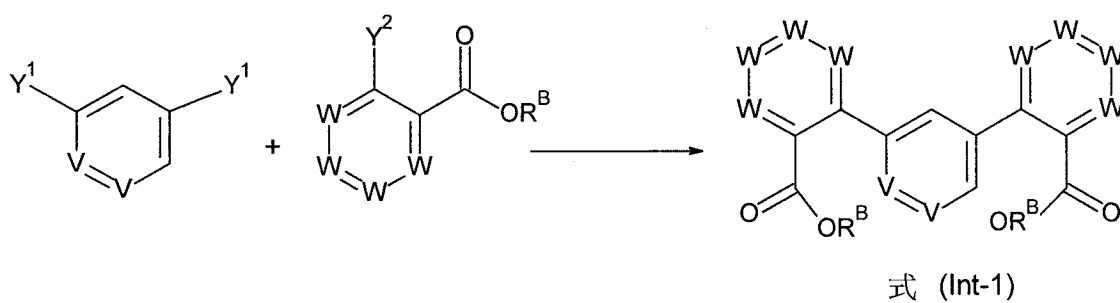
R: H 或基團
G: 代替O之基團 (如 C(CN)₂)

流程 3

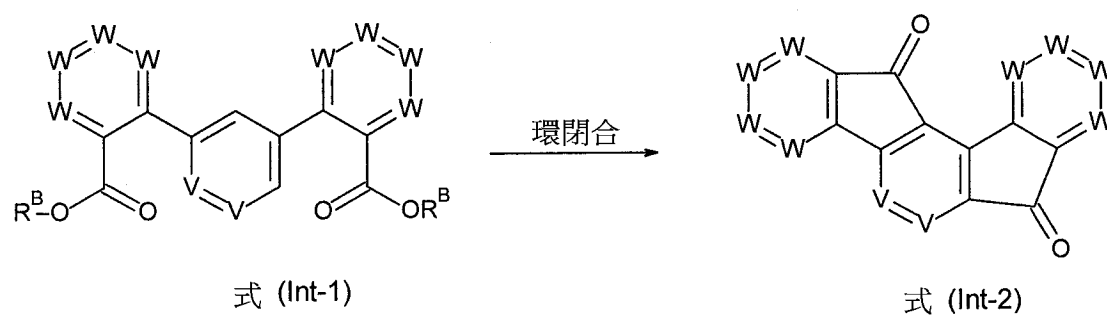


較佳地，用於製備根據本發明之化合物的方法包含下列步驟：

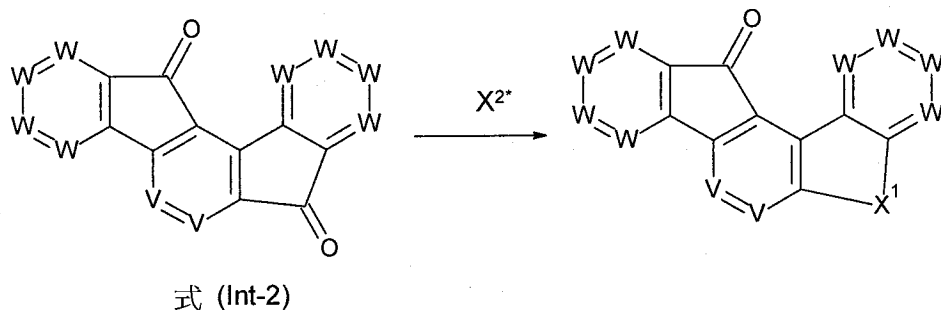
a) 根據下列的反應流程合成式(Int-1)之二羧酸聯三苯酯衍生物：



b) 根據下列的流程合成式(Int-2)之第二酮衍生物：



c) 令式(Int-2)化合物與式(X-2)至(X-6)中一者的基團之前驅體 X^{1*} 反應；



其中

Y^1 和 Y^2 為選自Br、Cl、I、 $B(OR^B)_2$ 之反應性基團；

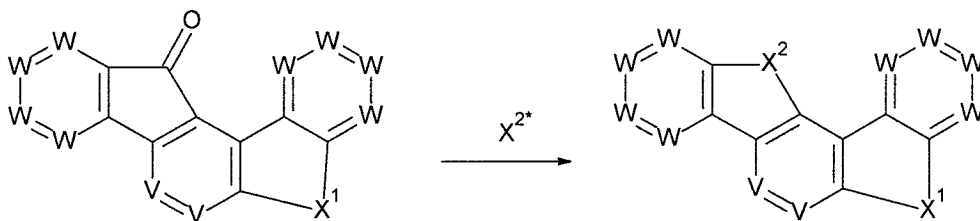
R^B 為H或具有1至10個C原子的直鏈烷基，其中兩個取代基 R^B 可形成單環狀脂族環系統，其可經具有1至3個C原子的烷基取代；

X^1 係選自式(X-2)至(X-6)中一者的基團；且

V和W具有與如上述相同的意義。

上述步驟c)可隨意地以如下的步驟d)接續：

d) 令步驟c)所得的化合物與式(X-2)至(X-6)中一者的基團之前驅體 X^{2*} 反應；



其中

V和W具有與如上述相同的意義；且

X^1 和 X^2 相同地或不同地選自式(X-2)至(X-6)之基團。

有關上文示意圖所指示之方法的細節可自操作實施例獲得。

熟習此項技術領域者能夠偏離上文示意圖所指示之方法或修飾該等方法以獲得式(1)化合物，若這為必要的。這係在熟習此項技術領域者尋常的能力範圍內進行。

根據本發明之上述化合物，特別為經反應性脫離基(諸如溴、碘、氯、硼酸或硼酸酯)取代之化合物可用於作為製備對應的寡聚物、樹枝狀聚合物或聚合物之單體。適合的反應性脫離基為例如溴、碘、氯、硼酸、硼酸酯、胺、分別含有末端C-C雙鍵或參鍵之烯基或炔基、環氧乙烷、氧呔、進行環加成(例如1,3-雙極性環加成)之基團(諸如二烯或疊氮化物)、羧酸衍生物、醇和矽烷。

此外，本發明因此關於包含一或多種式(1)化合物之寡聚物、聚合物或樹枝狀聚合物，其中至聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物之鏈可位於式(1)中經R、R¹或R²取代的任何所欲位置。化合物係取決於式(1)化合物之連結而為寡聚物或聚合物之側鏈的一部分或主鏈的一部分。

在本發明之意義上的寡聚物意指自至少三個單體單元所建構之化合物。在本發明之意義上的聚合物意指自至少十個單體單元所建構之化合物。根據本發明之聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物可共軛、部分共軛或未共軛。根據本發明之寡聚物或聚合物可為直鏈、支鏈或樹枝狀。在以直鏈方式連結之結構中，式(1)之單元可彼此直接連結，或經由二價基團(例如經由經取代或未經取代之伸烷基)、經

由雜原子或經由二價芳族或雜芳族基團彼此連結。在支鏈及樹枝狀結構中，三或更多個式(1)之單元可例如經由三價或多價基團(例如經由三價或多價芳族或雜芳族基團)連結以給出支鏈或樹枝狀寡聚物或聚合物。

與上述式(1)化合物相同的優先選擇適用於寡聚物、樹枝狀聚合物及聚合物中的式(1)之重複單元。

令用於製備寡聚物或聚合物的根據本發明之單體為均聚合或與其他的單體共聚合。適合且較佳的共單體係選自萸(例如依照 EP 842208 或 WO 00/22026)、螺雙萸(例如依照 EP 707020、EP 894107 或 WO 06/061181)、對伸苯基(例如依照 WO 1992/18552)、吡啶(例如依照 WO 04/070772 或 WO 2004/113468)、噻吩(例如依照 EP 1028136)、二氫萸(例如依照 WO 2005/014689 或 WO 2007/006383)、順式-和反式-茛並萸(例如依照 WO 2004/041901 或 WO 2004/113412)、酮(例如依照 WO 2005/040302)、萸(例如依照 WO 2005/104264 或 WO 2007/017066)或另外複數個該等單元。聚合物、寡聚物及樹枝狀聚合物通常亦含有其他單元，例如發射(螢光或磷光)單元，諸如乙烯基三芳基胺(例如依照 WO 2007/068325)或磷光金屬錯合物(例如依照 WO 2006/003000)，及/或電荷傳輸單元，特別為那些基於三芳基胺之單元。

根據本發明之聚合物、寡聚物及樹枝狀聚合物具有利的特性，特別為長壽命、高效率及良好的色座標。

根據本發明之聚合物及寡聚物通常係藉由一或多種類型的單體之聚合反應而製備，其中至少一種單體導致聚合

物中的式(1)之重複單元。適合的聚合反應為熟習此項技術領域者已知且說明於文獻中。導致C-C或C-N鍵聯之特別適合且較佳的聚合反應為下列者：

(A) 鈴木(SUZUKI)聚合反應；

(B) 山本(YAMAMOTO)聚合反應；

(C) 施提勒(STILLE)聚合反應；及

(D) 哈特維希-布赫瓦爾德(HARTWIG-BUCHWALD)聚合反應。

其中可以該等方法進行聚合反應的方式及其中接著可自反應介質分離且純化聚合物的方式為熟習此項技術領域者已知且詳細說明於文獻中，例如在WO 2003/048225、WO 2004/037887和WO 2004/037887中。

根據本發明之化合物的調配物為自液相加工根據本發明之化合物(例如藉由旋轉塗佈法或藉由印刷法)所必要的。該等調配物可為例如溶液、分散液或乳液。出於此目的，可能較佳的是使用二或更多種溶劑之混合物。適合且較佳的溶劑為例如甲苯、苯甲醚、鄰-、間-或對-二甲苯、苯甲酸甲酯、均三甲苯、四氫萘、藜蘆醚、THF、甲基-THF、THP、氯苯、二噁烷、苯氧基甲苯(特別為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-甲基苯並噻唑、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 -萜品醇、苯並噻唑、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、茛烷、苯甲酸甲酯、NMP、對-異丙基甲苯、苯乙醚(phenetole)、1,4-二異丙基苯、二苯甲醚、二乙二醇丁基甲醚、三乙二醇丁基甲醚、二乙二醇二丁醚、三乙二醇二甲醚、二乙二醇單丁醚、三丙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、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)乙烷或該等溶劑之混合物。

此外，本發明因此關於包含至少一種式(1)化合物或含有至少一種式(1)之單元的至少一種聚合物、寡聚物或樹枝狀聚合物及至少一種溶劑(較佳為有機溶劑)之調配物，特別為溶液、分散液或乳液。可製備此類型之溶液的方式為熟習此項技術領域者已知且說明於例如 WO 2002/072714、WO 2003/019694及其中所引用之文獻中。

式(1)化合物適用於電子裝置，特別用於有機電激發光裝置(OLED)。化合物係取決於取代而用於各種的功能及層中。

式(1)化合物可用於有機電激發光裝置的任何功能中，例如用於作為傳輸電洞材料、用於作為基質材料、用於作為發射材料或用於作為傳輸電子材料。

此外，本發明因此關於式(1)化合物於電子裝置之用途。電子裝置在此較佳地選自由下列所組成之群組：有機積體電路(OIC)、有機場效電晶體(OFET)、有機薄膜電晶體(OTFT)、有機發光電晶體(OLET)、有機太陽能電池(OSC)、有機光學檢測器、有機感光器、有機場淬滅裝置

(OFQD)、有機發光電化學電池(OLEC)、有機雷射二極體(O-laser)及特別佳為有機電激發光裝置(OLED)。

此外，本發明關於包含至少一種式(1)化合物之電子裝置。電子裝置較佳地選自上文指出之裝置。特別優先選擇為包含陽極、陰極及至少一個發射層之有機電激發光裝置，其特徵在於至少一個有機層包含至少一種式(1)化合物。

除了陰極、陽極及發射層以外，有機電激發光裝置亦可包含其他的層。該等層於各例子中係選自例如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、電子阻擋層、激子阻擋層、中間層、電荷產生層(IDMC 2003, Taiwan; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer)及/或有機或無機p/n界面。

有機電激發光裝置的層順序較佳地如下：陽極-電洞注入層-電洞傳輸層-發射層-電子傳輸層-電子注入層-陰極。所有的該等層未必皆存在且可另外有其他的層存在，例如與陽極側上的發射層相鄰的電子阻擋層或與陰極側上的發射層相鄰的電洞阻擋層。

根據本發明申請案之電洞傳輸層為具有傳輸電洞功能之層，其係存在於陽極與發射層之間。其特別為傳輸電洞之層，其不為電洞注入層或電子阻擋層。在本發明申請案之意義上的電洞注入層及電子阻擋層應理解為傳輸電洞之

層的特定實施態樣。在複數個傳輸電洞之層介於陽極與發射層之間的例子中，電洞注入層為傳輸電洞之層，其與陽極相鄰或僅通過單一塗層與陽極分開。在許多傳輸電洞之層介於陽極與發射層之間的例子中，電子阻擋層為傳輸電洞之層，其與陽極側上的發射層相鄰。

根據本發明之有機電激發光裝置可包含複數個發射層。在此例子中，該等發射層特別佳地整體具有複數個介於380奈米與750奈米之間的最大發射值，整體生成白色發光；亦即令能夠發螢光或發磷光及發藍色、綠色、黃色、橘色或紅色光的各種發射化合物用於發射層中。特別優先選擇為三層系統，亦即具有三個發射層之系統，其中該等層中至少一者較佳地包含至少一種式(1)化合物及其中三個層展現發藍色、綠色、黃色、橘色或紅色光(基本構造參見例如WO 2005/011013)。應注意發射寬波長範圍之個別使用以產生白色光之發射體化合物亦可能適合於代替發射有色光的複數種發射體化合物。另一選擇及/或另外，根據本發明之化合物亦可存在於此類型的有機電激發光裝置之電洞傳輸層中或另一層中。各種發射層彼此可直接相鄰或該等層可以非發射層彼此分開。根據本發明較佳的實施態樣，發白色光之OLED亦稱為串聯式OLED，亦即二或更多個完整的OLED層順序存在於OLED中，其中OLED層順序各別包含電洞傳輸層、發射層及電子傳輸層且分別以電荷產生層彼此分開。

依照較佳的實施態樣，式(1)化合物係用於作為傳輸

電洞之層(例如電洞注入層、電洞傳輸層或電子阻擋層)中與一或多種電洞傳輸材料組合之p-摻雜劑。可用於電洞傳輸層、電洞注入層或電子阻擋層中與式(1)化合物組合之適合的電洞傳輸材料為茛並萸胺衍生物(例如依照WO 06/122630或WO 06/100896)、在EP 1661888中所揭示之胺衍生物、六氮雜聯伸三苯衍生物(例如依照WO 01/049806)、含有縮合芳族環之胺衍生物(例如依照US 5,061,569)、在WO 95/09147中所揭示之胺衍生物、單苯並茛並萸胺(例如依照WO 08/006449)、二苯並茛並萸胺(例如依照WO 07/140847)、螺雙萸胺(例如依照WO 2012/034627或WO 2013/120577)、萸胺(例如依照EP 2875092、EP 2875699和EP 2875004)、螺二苯並吡喃胺(例如依照WO 2013/083216)及二氫吡啶衍生物(例如依照WO 2012/150001)。

當式(1)化合物被用於作為傳輸電洞之層中的p-摻雜劑時，式(1)化合物在傳輸電洞之層的混合物中之比例係介於0.1與50.0%之間，較佳為介於0.5與20.0%之間，特別佳為介於1.0與10.0%之間。對應地，電洞傳輸材料或電洞傳輸材料類之比例係介於50.0與99.9%之間，較佳為介於80.0與99.5%之間，特別佳為介於90.0與99.0%之間。

出於本發明申請案之目的，若化合物係自氣相施加，則以%計之比例規格係採取體積%，而化合物係自溶液施加，則以%計之比例規格係採取重量%。

p-摻雜劑較佳地實質上均勻地分布於p-摻雜層中。這可藉由例如共同蒸發p-摻雜劑及電洞傳輸材料基質而達

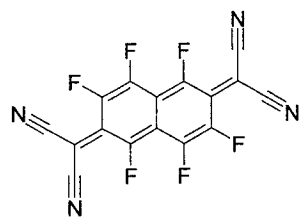
成。

用於作為層中的 p-摻雜劑之式(1)化合物可與其他的 p-摻雜劑組合使用。

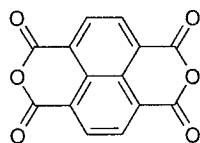
除了式(1)化合物以外，p-摻雜劑之特別佳的實施態樣為 WO 2011/073149、EP 1968131、EP 2276085、EP 2213662、EP 1722602、EP 2045848、DE 102007031220、US 8044390、US 8057712、WO 2009/003455、WO 2010/094378、WO 2011/120709、US 2010/0096600、WO 2012/095143 和 DE 102012209523 中所揭示之化合物。

除了式(1)化合物以外，特別佳的 p-摻雜劑為醌二甲烷化合物、氮雜茛並萘二酮、氮雜萘(azaphenylene)、氮雜聯伸三苯、I₂、金屬鹵化物(較佳為過渡金屬鹵化物)、金屬氧化物(較佳為含有至少一種過渡金屬或第3主族之金屬的金屬氧化物)和過渡金屬錯合物(較佳為 Cu、Co、Ni、Pd 和 Pt 與含有至少一個氧原子作為鍵結位置的配位基之錯合物)。亦優先選擇為過渡金屬氧化物作為摻雜劑，較佳為銻、鉬和鎢之氧化物，特別佳為 Re₂O₇、MoO₃、WO₃ 和 ReO₃。

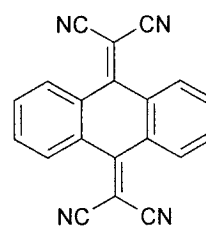
除了式(1)化合物以外，適合的 p-摻雜劑的實例為化合物(D-1)至(D-13)：



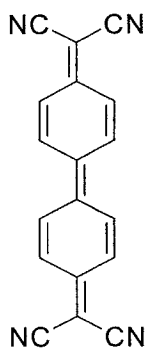
(D-1)



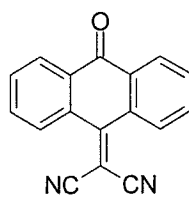
(D-2)



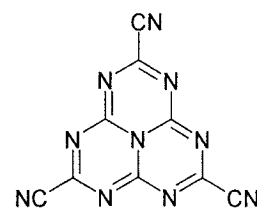
(D-3)



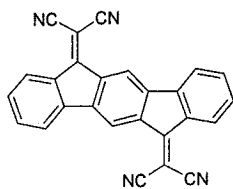
(D-4)



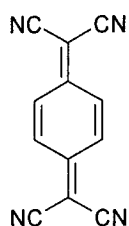
(D-5)



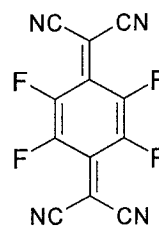
(D-6)



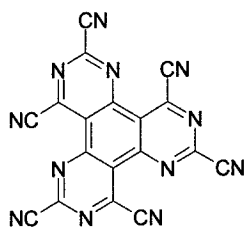
(D-7)



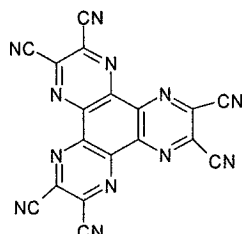
(D-8)



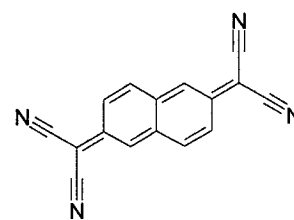
(D-9)



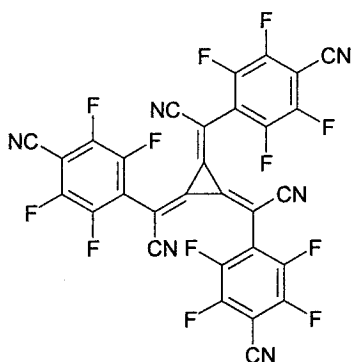
(D-10)



(D-11)



(D-12)



(D-13)

依照另一較佳的實施態樣，式(1)化合物可作為純材料(即呈100%之比例)或可與一或多種其他的化合物組合用於作為主要化合物，例如在電洞傳輸層、電洞注入層或電子阻擋層中。當與一或多種其他的化合物組合使用時，則式(1)化合物之比例較佳地介於50.0與99.9%之間，較佳為介於80.0與99.5%之間，特別佳為介於90.0與99.0%之間。

當式(1)化合物被用於作為電洞注入層中的主要化合物時(呈50至100%，較佳為80至100%，非常佳為90至100%，特別佳為99至100%之比例)，則電洞注入層具有0.5至50奈米，較佳為1至20奈米，非常佳為1至10奈米，且特別佳為1至5奈米之厚度。

此外，較佳的是具有複數個介於陽極與發射層之間的傳輸電洞之層的電子裝置。此例子可能出現所有的該等層包含式(1)化合物或僅其個別的層包含式(1)化合物。

用於作為根據本發明之有機電激發光裝置中對應的功能材料之材料的一般較佳類別於下文指出。

適合的磷光發射化合物特別為在適合的激發時發射光

(較佳地在可見光區域內)且另外含有至少一個具有原子序大於20，較佳為大於38及小於84，特別佳為大於56及小於80的原子之化合物。所使用的磷光發射化合物較佳為含有銅、鋁、鎢、銻、鈮、鐵、銻、銻、鈹、鉑、銀、金或銻之化合物，特別為含有銻、鉑或銅之化合物。

所有發光的銻、鉑或銅錯合物被認為是本發明之意義中的磷光化合物。

上文所述之磷光發射體的實例係揭露於下列申請案中：WO 00/70655、WO 2001/41512、WO 2002/02714、WO 2002/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 05/033244、WO 05/019373、US 2005/0258742、WO 2009/146770、WO 2010/015307、WO 2010/031485、WO 2010/054731、WO 2010/054728、WO 2010/086089、WO 2010/099852、WO 2010/102709、WO 2011/032626、WO 2011/066898、WO 2011/157339、WO 2012/007086、WO 2014/008982、WO 2014/023377、WO 2014/094962、WO 2014/094961、WO 2014/094960或WO 2016/124304。通常如依照先前技術用於磷光OLED及如熟習有機電激發光裝置之技術領域者已知的所有磷光錯合物皆適合，且熟習此項技術領域者能夠不以創新的步驟而使用其他的磷光錯合物。

除了根據本發明之化合物以外，較佳的螢光發射體係選自芳基胺類別。在本發明之意義上的芳基胺意指含有三個與氮直接鍵結的經取代或未經取代之芳族或雜芳族環系

統之化合物。該等芳族或雜芳族環系統中至少一者較佳為縮合環系統，特別佳地具有至少14個芳族環原子。其較佳的實例為芳族蔥胺、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基胺基係與蔥基團直接鍵結(較佳地在9位置上)之化合物。芳族蔥二胺意指其中兩個二芳基胺基係與蔥基團直接鍵結(較佳地在9、10位置上)之化合物。芳族芘胺、芳族芘二胺、芳族蒽胺及芳族蒽二胺係與其類似方式定義，其中二芳基胺基較佳地在1位置上或1、6位置上與芘鍵結。

更佳的發射體為例如依照 WO 2006/108497 或 WO 2006/122630 之蒽並芘胺或蒽並芘二胺、例如依照 WO 2008/006449 之苯並蒽並芘胺或苯並蒽並芘二胺、及例如依照 WO 2007/140847 之二苯並蒽並芘胺或二苯並蒽並芘二胺、及在 WO 2010/012328 中所揭示之含有縮合芳基之蒽並芘衍生物。同樣地，優先選擇為 WO 2012/048780 和 WO 2013/185871 中所揭示之芘芳基胺。同樣地，優先選擇為 WO 2014/037077 中所揭示之苯並蒽並芘胺、在 WO 2014/106522 中所揭示之苯並芘胺、在 WO 2014/111269 和 WO 2017/036574 中所揭示之苯並蒽並芘、在 WO 2017/028940 和 WO 2017/028941 中所揭示之啡噁吡及在 WO 2016/150544 中所揭示之芘衍生物。

與螢光發射化合物組合使用之較佳的基質材料係選自下列類別：寡聚伸芳基 (oligoarylene)(例如依照 EP 676461 之 2,2',7,7'-四苯基螺雙芘或二萘基蔥)(特別為含

有縮合芳族基團之寡聚伸芳基)，寡聚伸芳基伸乙烯基(oligoarylenevinylene)(例如依照EP 676461之DPVBi或螺-DPVBi)、多足金屬錯合物(例如依照WO 2004/081017)、電洞傳導化合物(例如依照WO 2004/058911)、電子傳導化合物，特別為酮、氧化磷、亞碲等(例如依照WO 2005/084081和WO 2005/084082)、阻轉異構物(例如依照WO 2006/048268)、硼酸衍生物(例如依照WO 2006/117052)或苯並蔥(例如依照WO 2008/145239)。特別佳的基質材料係選自下列類別：包含蔡、蔥、苯並蔥及/或芘之寡聚伸芳基或該等化合物之阻轉異構物、寡聚伸芳基伸乙烯基、酮、氧化磷和亞碲。非常特別佳的基質材料係選自下列類別：包含蔥、苯並蔥、苯並菲及/或芘之寡聚伸芳基或該等化合物之阻轉異構物。在本發明之意義上的寡聚伸芳基意欲指其中至少三個芳基或伸芳基彼此鍵結之化合物。同樣地，優先選擇為在WO 2006/097208、WO 2006/131192、WO 2007/065550、WO 2007/110129、WO 2007/065678、WO 2008/145239、WO 2009/100925、WO 2011/054442和EP 1553154中所揭示之蔥衍生物、在EP 1749809、EP 1905754和US 2012/0187826中所揭示之芘化合物、在WO 2015/158409中所揭示之苯並蔥基蔥(benzanthracenylantracene)衍生物、在WO 2017/025165中所揭示之茛並苯並呔喃及在WO 2017/036573中所揭示之菲基蔥(phenanthrylantracene)。

與磷光發射化合物組合使用之較佳的基質材料為

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)、三芳基胺、咪唑衍生物(例如 CBP (N,N-雙咪唑基聯苯)或在 WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527或 WO 2008/086851中所揭示之咪唑衍生物)、吡啶並咪唑衍生物(例如根據 WO 2007/063754或 WO 2008/056746)、茚並咪唑衍生物(例如根據 WO 2010/136109、WO 2011/000455或 WO 2013/041176)、氮雜咪唑衍生物(例如根據 EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160)、雙極性基質材料(例如根據 WO 2007/137725)、矽烷(例如根據 WO 2005/111172)、氮硼呢(azaborole)或硼酸酯(例如根據 WO 2006/117052)、三吡啶衍生物(例如根據 WO 2010/015306、WO 2007/063754或 WO 2008/056746)、鋅錯合物(例如根據 EP 652273或 WO 2009/062578)、二氮矽呢(diazasilole)衍生物或四氮矽呢(tetraazasilole)衍生物(例如根據 WO 2010/054729)、二氮磷呢(diazaphosphole)衍生物(例如根據 WO 2010/054730)、橋連咪唑衍生物(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)或內醯胺(例如根據 WO 2011/116865或 WO 2011/137951)。

可用於根據本發明之有機電激發光裝置的電洞注入層或電洞傳輸層或電子阻擋層中或電子傳輸層中之適合的電荷傳輸材料為例如在 Y. Shirota 等人之 Chem. Rev. 2007,

107(4), 953-1010中所揭示之化合物或依照先前技術於該等層中所使用的其他材料。

可用於根據本發明之電激發光裝置的電洞傳輸層、電洞注入層或電子阻擋層中之較佳的電洞傳輸材料的實例為茛並萸胺衍生物(例如依照 WO 06/122630 或 WO 06/100896)、在 EP 1661888 中所揭示之胺衍生物、六氮雜聯伸三苯衍生物(例如依照 WO 01/049806)、含有縮合芳族環之胺衍生物(例如依照 US 5,061,569)、在 WO 95/09147 中所揭示之胺衍生物、單苯並茛並萸胺(例如依照 WO 08/006449)、二苯並茛並萸胺(例如依照 WO 07/140847)、螺雙萸胺(例如依照 WO 2012/034627 或 WO 2013/120577)、萸胺(例如依照 WO 2014/015937、WO 2014/015938、WO 2014/015935 和 WO 2015/082056)、螺二苯並吡喃胺(例如依照 WO 2013/083216)、二氫吡啶衍生物(例如依照 WO 2012/150001)、螺二苯並吡喃和螺二苯並噻吩(例如根據 WO 2015/022051 及 WO 2016/102048 和 WO 2016/131521)、菲二芳基胺(例如根據 WO 2015/131976)、螺三苯並托酚酮(tropolone)(例如根據 WO 2016/087017)、具有間-苯基二胺基團之螺雙萸(例如根據 WO 2016/078738)、螺雙吡啶(例如根據 WO 2015/158411)、二苯並嘧喃(xanthene)二芳基胺(例如根據 WO 2014/072017)及具有二芳基胺基之9,10-二氫蔥螺化合物(根據 WO 2015/086108)。

關於電子傳輸層，根據先前技術已知或用於作為電子傳輸材料之材料可全部地用於電子傳輸層中。特別適合作

為電子傳輸材料之材料為下列化合物：鋁錯合物(例如 Alq_3)、鋯錯合物(例如 Zr_4)、鋰錯合物(例如 Liq)、苯並咪唑衍生物、三吡啶衍生物、嘧啶衍生物、吡啶衍生物、吡嗪衍生物、喹啉衍生物、喹啉衍生物、噁二唑衍生物、芳族酮、內醯胺、硼烷、二氮磷呢衍生物和氧化膦衍生物。其他適合的材料為上述化合物之衍生物，如在 JP 2000/053957、WO 2003/060956、WO 2004/028217、WO 2004/080975和WO 2010/072300中所揭示。

有機電激發光裝置之陰極較佳地包含具有低功函數之金屬、金屬合金或包含各種金屬(諸如鹼土金屬、鹼金屬、主族金屬或鑰系元素(例如 Ca 、 Ba 、 Mg 、 Al 、 In 、 Mg 、 Yb 、 Sm 等)之多層結構。亦適合的是包含鹼金屬或鹼土金屬與銀之合金，例如包含鎂與銀之合金。在多層結構的例子中，除了該金屬以外，亦可使用具有相對高功函數之其他的金屬，例如 Ag 或 Al ，在此例子中，通常使用金屬的組合，諸如 Ca/Ag 、 Mg/Ag 或 Ag/Ag 。亦可能較佳的是在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。適合於此目的之材料為例如鹼金屬氟化物或鹼土金屬氟化物，但亦為對應之氧化物或碳酸鹽(例如 LiF 、 Li_2O 、 BaF_2 、 MgO 、 NaF 、 CsF 、 Cs_2CO_3 等)。此外，可出於此目的而使用喹啉酸鋰(Liq)。此層的層厚度較佳為介於0.5與5奈米之間。

陽極較佳地包含具有高功函數之材料。陽極較佳地具有相對於真空而大於4.5 eV之功函數。一方面，適合於此

目的之材料為具有高氧化還原電位之金屬，諸如 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)亦可能較佳。電極中至少一者對一些應用而言必須為透明或部分透明，以助於有機材料之照射(有機太陽能電池)或光之耦合輸出(OLED、O-laser)。較佳的陽極材料在此為導電性混合型金屬氧化物。特別優先選擇為銦錫氧化物(ITO)或銦鋅氧化物(IZO)。此外，優先選擇為導電性摻雜型有機材料，特別為導電性摻雜型聚合物。

裝置經適當地結構化(取決於應用)、具備有接點及最後密封，因為根據本發明之裝置的壽命在水及/或空氣的存在下縮短。

在較佳的實施態樣中，根據本發明之有機電激發光裝置的特徵在於在於一或多層係藉助於昇華法塗佈，其中材料係在真空昇華單元中以低於 10⁻⁵ 毫巴，較佳為低於 10⁻⁶ 毫巴之初始壓力下經蒸氣沉積法而施加。然而，在此亦有可能以甚至更低的初始壓力，例如低於 10⁻⁷ 毫巴。

同樣地，優先選擇為以下列為特徵之有機電激發光裝置：一或多層係藉助於 OVPD (有機蒸氣相沉積)方法或輔以載體氣體昇華法塗佈，其中材料係在介於 10⁻⁵ 毫巴與 1 巴之間的壓力下施加。此方法的特殊例子為 OVJP (有機蒸氣噴射印刷)方法，其中材料係經由噴嘴直接施加及因此結構化(例如 M. S. Arnold 等人之 Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301)。

此外，優先選擇為以下列為特徵之有機電激發光裝

置：一或多層係自溶液製造，諸如以旋轉塗佈或藉助於任何所欲印刷方法，諸如網版印刷、快乾印刷、噴嘴印刷或平版印刷，但是特別佳為LITI（光誘致熱成像、熱轉移印刷）或噴墨印刷。可溶性式(1)化合物為此目的所必要的。高溶解度可通過適合的化合物取代而達成。

此外，較佳的是自溶液施加一或多層及藉由昇華法施加一或多層以製造根據本發明之有機電激發光裝置。

依照本發明，包含一或多種根據本發明之化合物的電子裝置可用於顯示器中、用於作為照明應用中的光源及用於作為醫藥及/或美容應用(例如光療法)中的光源。

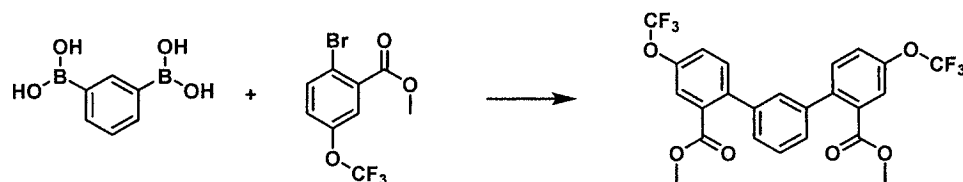
【實施方式】

操作實施例

A) 合成實施例

實施例1：(E1) 2-(12-側氧基-2,9-雙(三氟甲氧基)茚並[1,2-a]亞第-7-基)丙二腈

a) 4,4''-雙(三氟甲氧基)-[1,1':3',1''-聯三苯基]-2,2''-二羧酸二甲酯



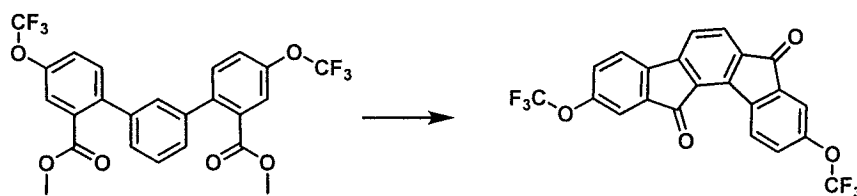
令 2-溴-5-(三氟甲氧基)苯甲酸甲酯(63.5克，212.4毫莫耳)、1,3-伸苯基二硼酸(16.0克，96.5毫莫耳)及 K_3PO_4 (88.9克，386.1毫莫耳)在氬氣下溶解在甲苯(700毫升)/乙

醇(420毫升)/水(280毫升)中。令溶液脫氣且添加 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5.57克, 4.83毫莫耳)。令混合物加熱至 60°C 隔夜。在冷卻至室溫之後, 令溶液倒入劇烈攪拌的水(300毫升)中。令層分開且令水層以甲苯(2×100 毫升)及二氯甲烷(100毫升)萃取。令合併的有機層以食鹽水(150毫升)清洗且經 MgSO_4 乾燥。在真空中蒸發溶劑。令粗製產物經由使用乙酸乙酯/庚烷(1:4)作為溶析劑之二氧化矽管柱層析術純化。獲得成為黃色膠的產物(51.3克, 量化, 具有一些雜質)。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta=3.69$ (s, 6H, COOCH_3), 7.21-7.22 (m, 1H, H-2'), 7.30 (dd, 2H, $^3J=7.3$ Hz, $^4J=1.7$ Hz, H-5,5''), 7.37-7.40 (m, 2H, H-4',6'), 7.41-7.45 (m, 3H, H-6,6'', H-5), 7.71 (d, 2H, $^4J=1.6$ Hz, H-3,3'') ppm

GC-MS (EI, 70 eV)=514 (60%), 451 (100%), 423 (25%), 326 (20%)

b) 2,9-雙(三氟甲氧基)茚並[1,2-a]萘-7,12-二酮



令 4,4''-雙(三氟甲氧基)-[1,1':3',1''-聯三苯基]-2,2''-二羧酸二甲酯(51.3克, 99.8毫莫耳)溶解在濃縮 H_2SO_4 (400毫升)中。令混合物在室溫下攪拌1小時, 接著加熱至 50°C 隔

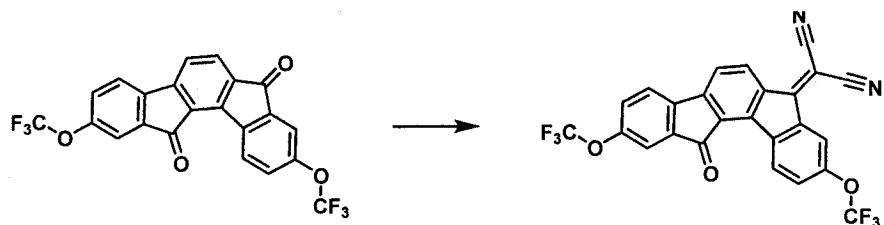
夜。令溫度增加至 70°C，直到 TLC 顯示起始材料完全消耗為止。在冷卻至室溫之後，令反應混合物倒入冰水中。形成大量的黃色沉澱物。令固體濾出且以水、乙醇和庚烷清洗。令粗製材料在真空中於 60°C 下經隔夜乾燥。令其在二氧化矽上使用 DCM 及 DCM+10% 甲醇作為溶析劑濾出。粗製產物 (39.55 克，87.8 毫莫耳，88%) 以未進一步純化而用於下一反應中。

TLC : Rf(產物)=0.55 (二氧化矽，3 : 1 之 DCM/庚烷)

¹H NMR (CDCl₃，500 MHz) : δ=7.44 (dd, 1H, ³J=8.2 Hz, ⁴J=1.5 Hz, H-3), 7.48 (dd, 1H, ³J=8.2 Hz, ⁴J=1.5 Hz, H-10), 7.54 (d, 1H, ³J=7.3 Hz, H-5), 7.59-7.60 (m, 1H, H-1), 7.63-7.64 (m, 1H, H-8), 7.69 (d, 1H, ³J=8.2 Hz, H-4), 7.88 (d, 1H, ³J=7.4 Hz, H-6), 8.95 (d, 1H, ³J=8.2 Hz, H-11) ppm

GC-MS (EI, 70 eV)=450 (100%), 325 (40%), 200 (15%)

c) 2-(12-側氧基-2,9-雙(三氟甲氧基)茛並[1,2-a]亞萘-7-基)丙二腈(E1)



令 2,9-雙(三氟甲氧基)茛並[1,2-a]萘-7,12-二酮(39.55 克，87.8 毫莫耳)之粗製產物在氫氣下溶解在吡啶(1500 毫升)中。添加丙二腈(34.8 克，527 毫莫耳)且令反應混合物

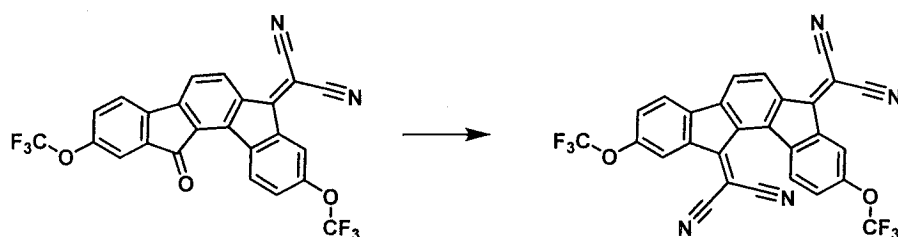
加熱至 65°C 隔夜。在冷卻至室溫之後，令反應混合物以二氯甲烷及 1 M HCl 稀釋。令層分開且令水層以二氯甲烷萃取。令合併的有機層經 MgSO₄ 乾燥且在真空中移除溶劑。獲得成為紅色固體的粗製產物 (63.3 克)。令材料經由使用庚烷及二氯甲烷 (1:2) 作為溶析劑之二氧化矽管柱層析術進一步純化。令分離之產物流份自庚烷/二氯甲烷再結晶。獲得成為橘色毛茸狀固體的 E1 (6.3 克，12.6 毫莫耳，14%)。令材料昇華以進一步純化。

TLC : Rf(E1)=0.46 (二氧化矽，1:2 之乙酸乙酯/庚烷)

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ=7.46 (dd, 1H, ³J=8.1 Hz, ⁴J=1.5 Hz, H-3), 7.51 (dd, 1H, ³J=8.5 Hz, ⁴J=1.1 Hz, H-10), 7.55 (d, 1H, ³J=8.1 Hz, H-5), 7.62 (s, 1H, H-1), 7.71 (d, 1H, ³J=8.5 Hz, H-4), 8.35 (s, 1H, H-8), 8.66 (d, 1H, ³J=8.0 Hz, H-6), 9.18 (d, 1H, ³J=8.4 Hz, H-11) ppm

MS (ESI⁺): m/z=499 (M+H⁺)

實施例 2 : (E2) 2-(12-側氧基-2,9-雙(三氟甲氧基)茚並[1,2-a]亞第-7-基)丙二腈



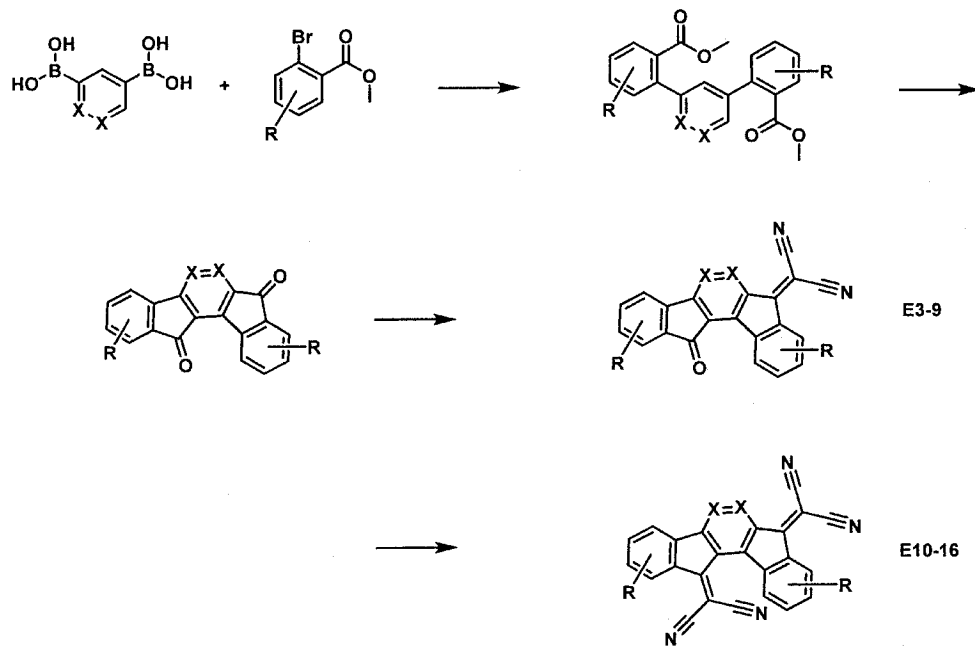
令 E1 (50 毫克，0.10 毫莫耳) 及 丙二腈 (0.13 克，2.01 毫莫耳) 溶解在吡啶 (4 毫升) 中。令反應混合物加熱至 100°C 經

24小時。在冷卻至室溫之後，添加水性HCl (1 M)。令紅色沉澱物濾出且以水、少量DCM和庚烷清洗。獲得成為紅色粉末的E2。

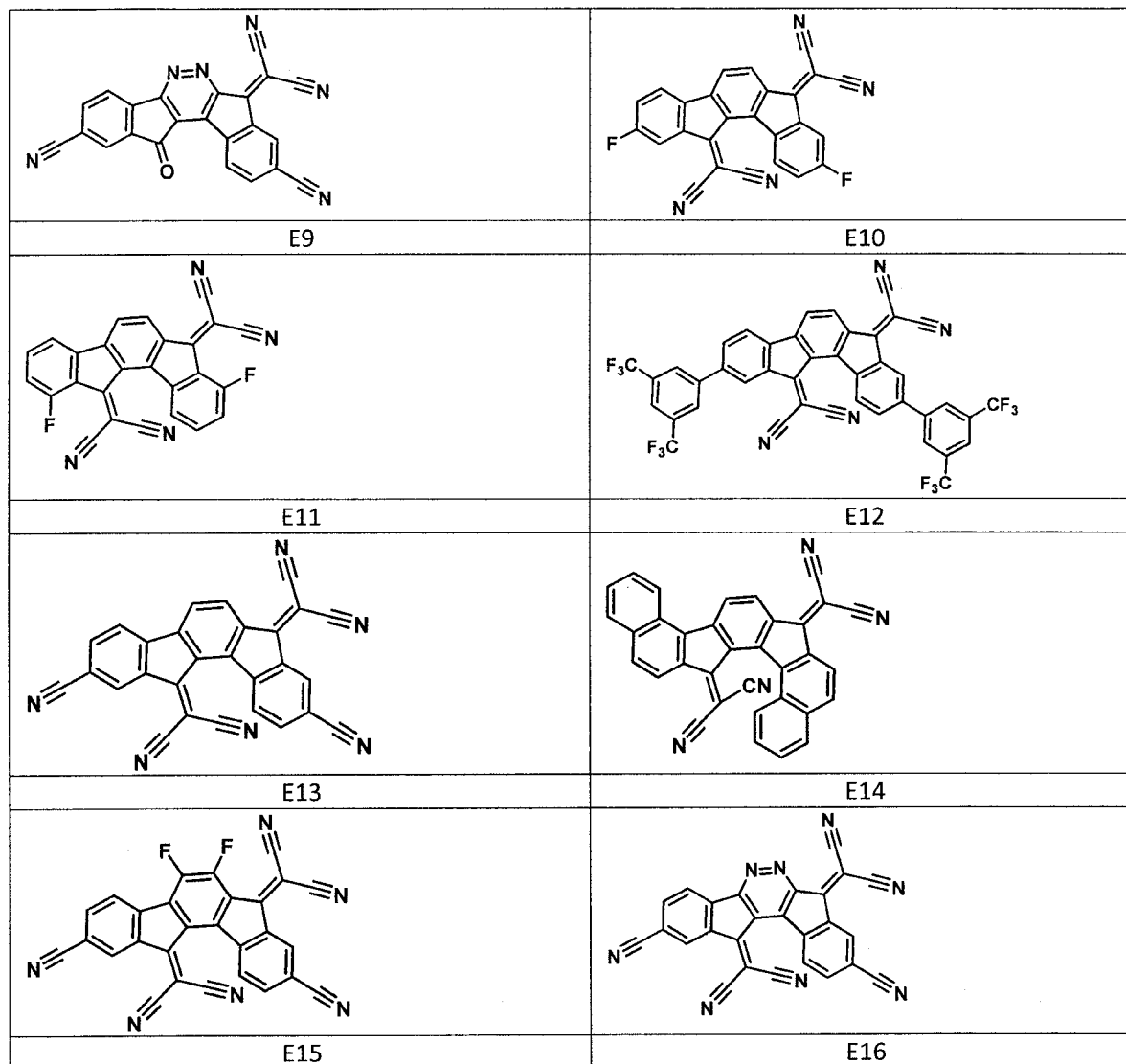
TLC : Rf(E2)=0.05(二氧化矽，1：2之乙酸乙酯/庚烷)

MS (EI+) : m/z=546 (M⁺)

實施例3至16 (E3至E16)：下列的化合物可藉由使用與E1 (E3至E9)及E2 (E10至E16)所述之相同的合成程序而以類似的方式獲得：



<p>E3</p>	<p>E4</p>
<p>E5</p>	<p>E6</p>
<p>E7</p>	<p>E8</p>



B) 裝置實施例

各種裝置的數據呈示於下列實施例中(參見表1至2)。所使用的基板為以結構化ITO(銻錫氧化物)塗佈之具有50奈米厚度的玻璃板。

令新整理基板轉移至蒸發工具中。令基板在此以氧電漿預調理130秒及隨後以氬電漿處理150秒(氧_氬)或僅以氧電漿預調理130秒(氧)。

隨後以物理蒸氣沉積法沉積數個有機層。

層厚度係以參考實驗測定，其中沉積約100奈米有機

材料之層厚度。厚度係在蒸發期間以基於石英晶體微量天平(例如Inficon)的薄膜厚度監測器測量。有機層係藉由在頂部上蒸發鋁薄膜而受到保護。接著有機層的真实厚度係以表面輪廓儀(例如K-LA-Tencor P7)測量。薄膜監測器的工具因子(tooling factor)係以表面輪廓儀與薄膜監測器之膜厚度相同的方式調整。

裝置基本上具有下列的層結構：基板/電洞注入層(HIL)/電洞傳輸層(HTL)及最後的陰極。陰極係由100奈米厚度的鋁層形成。裝置的精確結構顯示於表1中。用於製造裝置所需之材料顯示於表5中。

所有的材料係在真空室中以熱蒸氣沉積法施加。以諸如HTM1：HIM1(5%)之表式在此意指材料HTM1係以95%之體積比例存在於層中及HIM1係以5%之體積比例存在於層中。同樣地，其他的層亦可由二或更多種材料之混合物所組成。

OLED係以標準的方法特徵化。出於此目的而測定電激發光光譜及以發光密度為函數之外部量子效率(EQE，以百分比測量)，該測定係自假設朗伯(Lambert)發射特徵的電流/電壓/發光密度特徵線(IUL特徵線)計算。表式EQE @ 10毫安培/平方公分代表在10毫安培/平方公分之操作電流密度下的外部電子效率。LT90 @ 60毫安培/平方公分為直到OLED不使用任何加速因子而自其初始亮度(即5000 cd/平方公尺)下降至初始密度的90% (即4500 cd/平方公尺)為止的壽命。含有本發明及比較用材料之各種OLED的數

據總結於表2和4中。

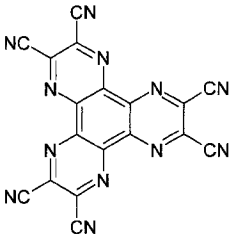
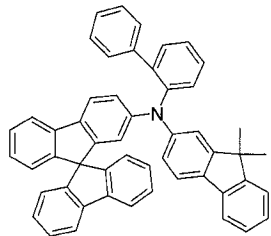
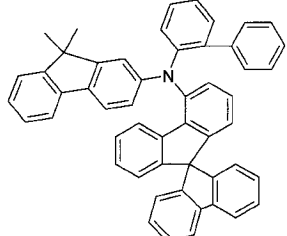
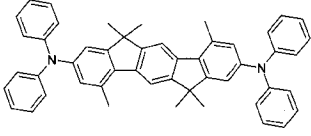
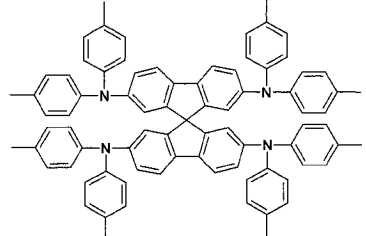
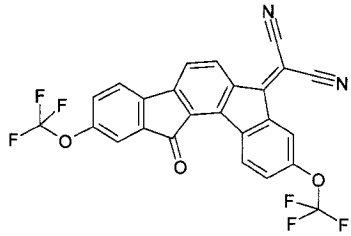
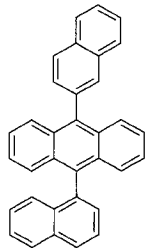
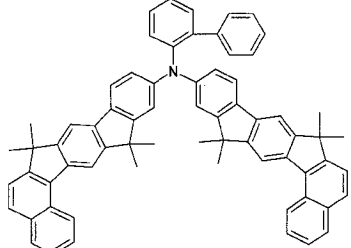
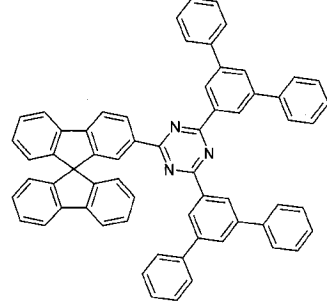
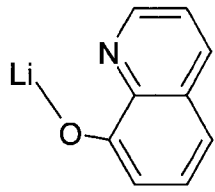
實施例	電漿	<i>HIL</i>	<i>HTL</i>	陰極
		厚度/奈米	厚度/奈米	厚度/奈米
V1	氧_氫	HATCN 5 奈米	HTM1 100 奈米	Al 100 奈米
V2	氧	-	HTM1 100 奈米	Al 100 奈米
V3	氧	-	HTM2 100 奈米	Al 100 奈米
V4	氧	-	HTM3 100 奈米	Al 100 奈米
V5	氧	-	HTM4 100 奈米	Al 100 奈米
E1	氧_氫	HIM1 5 奈米	HTM1 100 奈米	Al 100 奈米
E2	氧_氫	HIM1 2 奈米	HTM1 100 奈米	Al 100 奈米
E3	氧_氫	HIM1 2 奈米	HTM2 100 奈米	Al 100 奈米
E4	氧_氫	HIM1 2 奈米	HTM3 100 奈米	Al 100 奈米
E5	氧_氫	HIM1 3 奈米	HTM3 100 奈米	Al 100 奈米
E6	氧_氫	HIM1 4 奈米	HTM3 100 奈米	Al 100 奈米
E7	氧_氫	HIM1 5 奈米	HTM3 100 奈米	Al 100 奈米
E8	氧_氫	HIM1 2 奈米	HTM4 100 奈米	Al 100 奈米
E9	氧_氫	HIM1 3 奈米	HTM4 100 奈米	Al 100 奈米
E10	氧_氫	HIM1 4 奈米	HTM4 100 奈米	Al 100 奈米
E11	氧_氫	HIM1 5 奈米	HTM4 100 奈米	Al 100 奈米
E12	氧	HIM1 2 奈米	HTM1 100 奈米	Al 100 奈米
E13	氧	HIM1 3 奈米	HTM1 100 奈米	Al 100 奈米
E14	氧	HIM1 4 奈米	HTM1 100 奈米	Al 100 奈米
E15	氧	HIM1 5 奈米	HTM1 100 奈米	Al 100 奈米
E16	氧	HIM1 2 奈米	HTM2 100 奈米	Al 100 奈米
E17	氧	HIM1 3 奈米	HTM2 100 奈米	Al 100 奈米

E18	氧	HIM1 4 奈米	HTM2 100 奈米	Al 100 奈米
E19	氧	HIM1 5 奈米	HTM2 100 奈米	Al 100 奈米
E20	氧	HIM1 2 奈米	HTM3 100 奈米	Al 100 奈米
E21	氧	HIM1 3 奈米	HTM3 100 奈米	Al 100 奈米
E22	氧	HIM1 4 奈米	HTM3 100 奈米	Al 100 奈米
E23	氧	HIM1 5 奈米	HTM3 100 奈米	Al 100 奈米
E24	氧	HIM1 2 奈米	HTM4 100 奈米	Al 100 奈米
E25	氧	HIM1 3 奈米	HTM4 100 奈米	Al 100 奈米
E26	氧	HIM1 4 奈米	HTM4 100 奈米	Al 100 奈米
E27	氧	HIM1 5 奈米	HTM4 100 奈米	Al 100 奈米

實施例	U	U
	@ 10毫安培/平方公分	@ 100毫安培/平方公分
	[V]	[V]
V1	1.5	2.3
V2	8.1	11.1
V3	10.8	14.5
V4	7.1	9.5
V5	5.8	8.2
E1	1.8	5.4
E2	1.8	3.4
E3	2.9	6.1
E4	1.4	2.3
E5	1.4	2.3
E6	1.4	2.4
E7	1.4	3.0
E8	1.4	2.5
E9	1.4	2.5
E10	1.4	2.4
E11	1.6	3.6
E12	1.5	2.3
E13	1.5	2.1
E14	1.5	2.1
E15	1.5	2.2
E16	1.7	2.5
E17	1.7	2.7
E18	1.7	2.5
E19	1.7	2.7
E20	1.4	2.3
E21	1.4	2.3
E22	1.4	2.2
E23	1.4	2.3
E24	1.4	2.8
E25	1.3	2.2
E26	1.3	2.2
E27	1.4	2.5

實施例	<i>HIL</i>	<i>HTL</i>	<i>EBL</i>	<i>EML</i>	<i>ETM</i>	陰極
	厚度/奈米	厚度/奈米	厚度/奈米	厚度/奈米	厚度/奈米	厚度/奈米
E28	HIM1 3 nm	HTM3 175 nm	HTM1 10 nm	SMB;SEB(3%) 20 nm	ETM;LiQ(50%) 30	Al 100 nm

實施例	U @ 10毫安培/平方公分	EQE @ 10毫安培/平方公分	LT90 @ 60毫安培/平方公分
	[V]	[%]	h
E28	4.0	6.0	140

表 5 - 所使用之材料的結構		
		
HATCN	HTM1	HTM2
		
HTM3	HTM4	HIM1
		
SMB	SEB	ETM
		
LiQ		

實施實施例

製造具有表 1 中所示之結構的裝置。表 2 顯示所述之實施例的性能數據。裝置為僅具有電洞之裝置，其中 HATCN

及 HIM1 被用於作為電洞注入層 (HIL)。可顯示出以薄的 HIM1 層，以及與更深的 HOMO 能階 HTM (諸如 HTM2) 之組合可獲得非常低的電壓。

此外，可顯示出 HIM1 亦在藍色光裝置中給出非常低的電壓、良好的效率及良好的壽命 (E28)。



201920598

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於有機電激發光裝置之材料

【英文發明名稱】

MATERIALS FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES

【中文】

本發明關於式(1)化合物，其適用於電子裝置，特別適用於有機電激發光裝置，且關於包含該等化合物之電子裝置。

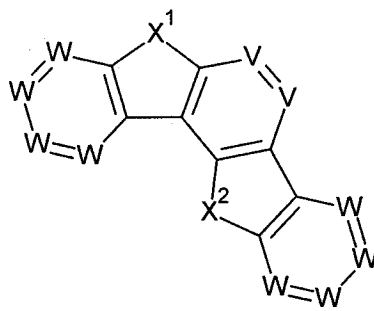
【英文】

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】式(1)

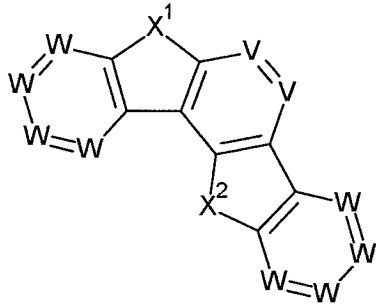


式 (1)

【發明申請專利範圍】

【第1項】

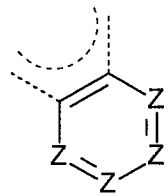
一種式(1)化合物，



式(1)

其中下列者應用於所使用的符號及標記：

V 在各別出現時相同地或不同地為 CR^1 或 N；或兩個相鄰的基團 V 代表式(Z-1)之基團，



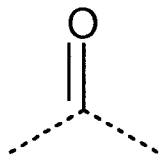
式(Z-1)

其中在式(Z-1)中虛線鍵表示至式(1)結構之鍵結；且

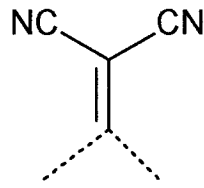
Z 在各別出現時相同地或不同地為 CR^2 或 N；

W 為 CR^2 或 N；或兩個相鄰的基團 W 代表如上式(Z-1)之基團；

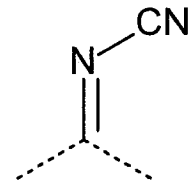
X^1 、 X^2 在各別出現時相同地或不同地選自式(X-1)至(X-9)之基團，其先決條件為 X^1 和 X^2 在式(1)化合物中不同時為式(X-1)之基團；



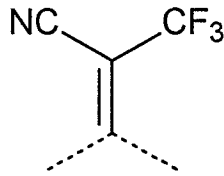
(X-1)



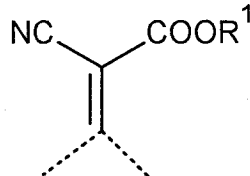
(X-2)



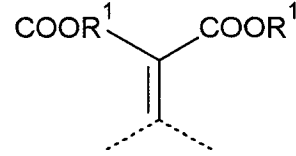
(X-3)



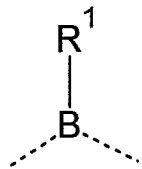
(X-4)



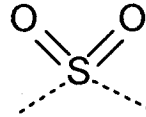
(X-5)



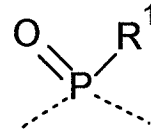
(X-6)



(X-7)



(X-8)



(X-9)

其中在式(X-1)至(X-9)中虛線鍵表示至包含X¹或X²之5員環的鍵；

R¹、R² 在各別出現時相同地或不同地代表H、D、F、Cl、Br、I、CHO、CN、N(R³)₂、N(Ar)₂、C(=O)Ar、P(=O)(Ar)₂、S(=O)Ar、S(=O)₂Ar、NO₂、Si(R³)₃、B(OR³)₂、OSO₂R³、具有1至40個C原子的直鏈烷基、烷氧基或硫烷基或具有3至40個C原子的支鏈或環狀烷基、烷氧基或硫烷基，該等基團各者可經一或多個基團R³取代，其中各別一或多個不相鄰的CH₂基團可經R³C=CR³、C≡C、Si(R³)₂、Ge(R³)₂、Sn(R³)₂、C=O、C=S、C=Se、P(=O)(R³)、SO、SO₂、O、S或CONR³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個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其各別可經一或多個基團R³取代、或具有5至60個芳族環原子的芳氧基，其可經一或多個基團R³取代，其中兩個相鄰的取代基R¹及/或兩個相鄰的取代基R²可形成單或多環之脂族環系統或芳族環系統，其可經一或多個基團R³取代；

R³ 在各別出現時相同地或不同地代表H、D、F、Cl、Br、I、CHO、CN、N(Ar)₂、C(=O)Ar、P(=O)(Ar)₂、S(=O)Ar、S(=O)₂Ar、NO₂、Si(R⁴)₃、B(OR⁴)₂、OSO₂R⁴、具有1至40個C原子的直鏈烷基、烷氧基或硫烷基或具有3至40個C原子的支鏈或環狀烷基、烷氧基或硫烷基，該等基團各者可經一或多個基團R⁴取代，其中各別一或多個不相鄰的CH₂基團可經R⁴C=CR⁴、C≡C、Si(R⁴)₂、Ge(R⁴)₂、Sn(R⁴)₂、C=O、C=S、C=Se、P(=O)(R⁴)、SO、SO₂、O、S或CONR⁴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個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其各別可經一或多個基團R⁴取代、或具有5至60個芳族環原子的芳氧基，其可經一或多個基團R⁴取代，其中兩個相鄰的取代基R³可形成單或多環之脂族環系統或芳族環系統，其可經一或多個基團R⁴取代；

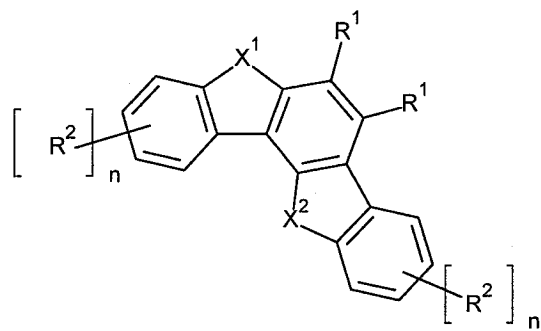
R⁴ 在各別出現時相同地或不同地代表H、D、F、Cl、Br、I、CN、具有1至20個C原子的直鏈烷基、烷氧基或硫烷基或具有3至20個C原子的支鏈或環狀烷基、烷氧基或硫烷基，其中各別一或多個不相鄰的CH₂基團可經SO、

SO₂、O或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C原子的芳族或雜芳族環系統；

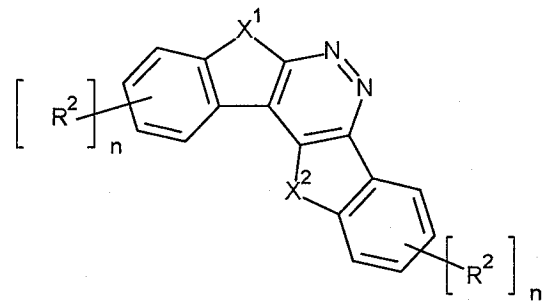
Ar 在各別出現時相同地或不同地為具有5至60個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其各別亦可經一或多個基團R⁴取代。

【第2項】

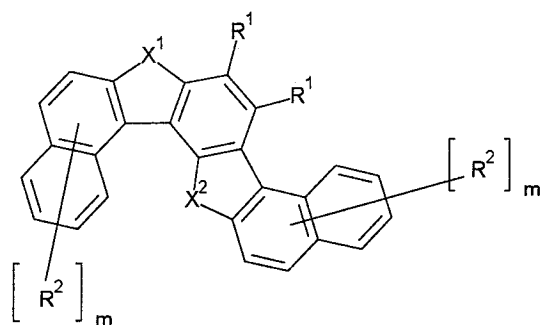
根據申請專利範圍第1項之化合物，其中該化合物係選自下列式(2)至(9)之化合物，



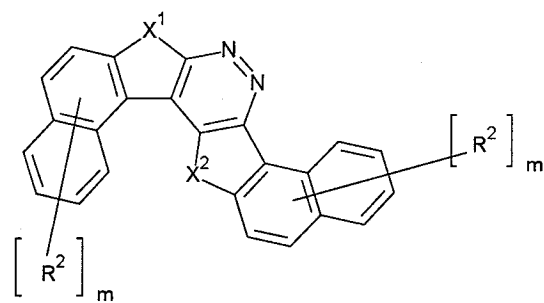
式 (2)



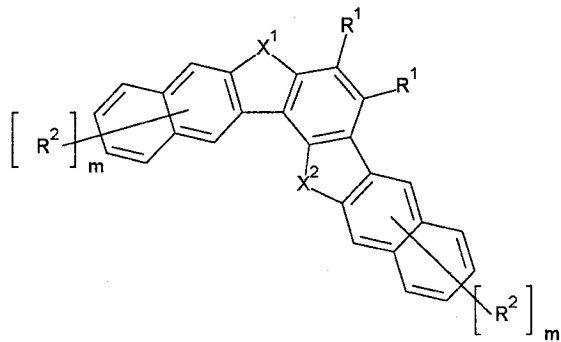
式 (3)



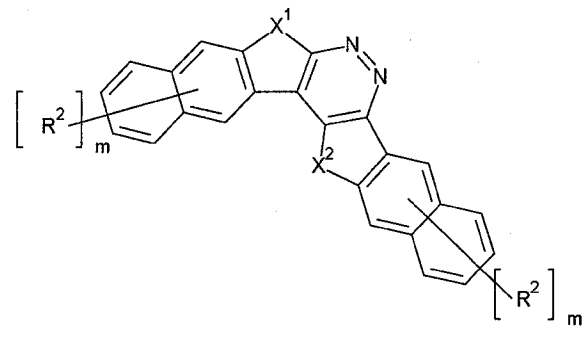
式 (4)



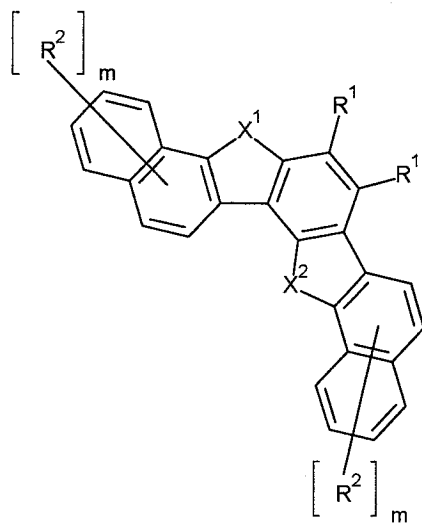
式 (5)



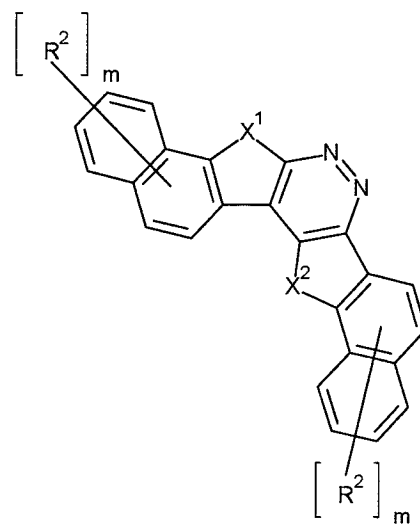
式 (6)



式 (7)



式 (8)



式 (9)

其中符號 X^1 、 X^2 、 R^1 和 R^2 具有與如申請專利範圍第 1 項中相同的意義，且其中

標記 n 為 0 至 4 之整數；且

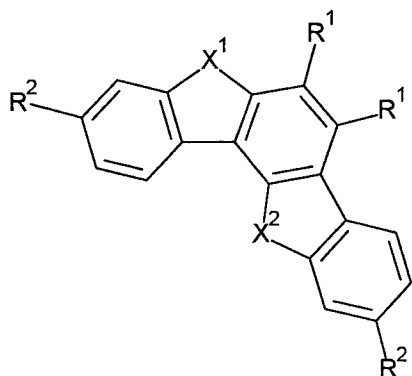
標記 m 為 0 至 6 之整數。

【第 3 項】

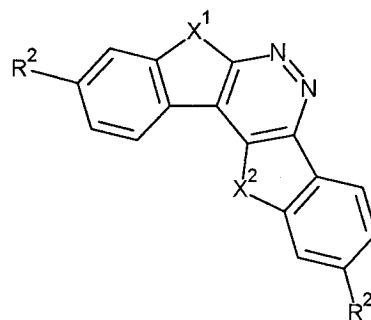
根據申請專利範圍第 2 項之化合物，其中式 (2) 和 (3) 中 n 在各別出現時等於 1，且在式 (4) 至 (9) 中 m 在各別出現時等於 1 或 2。

【第4項】

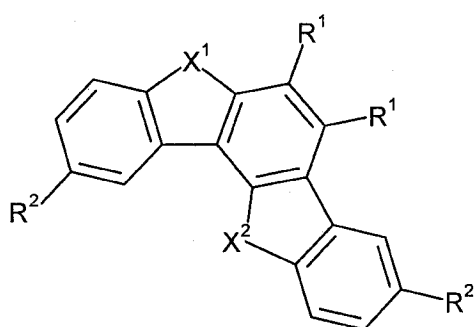
根據申請專利範圍第1至3項中任一項之化合物，其中該化合物係選自式(10)至(19)之化合物，



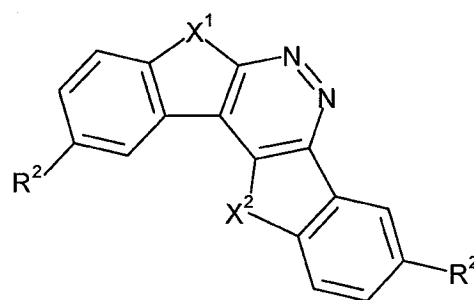
式 (10)



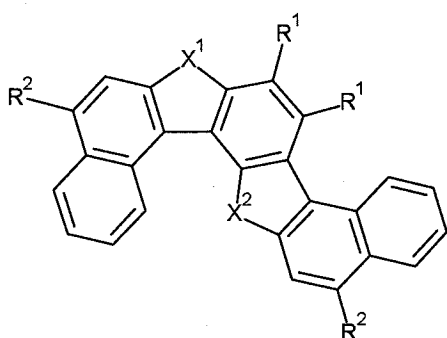
式 (11)



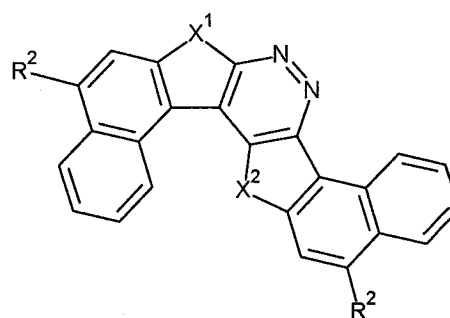
式 (12)



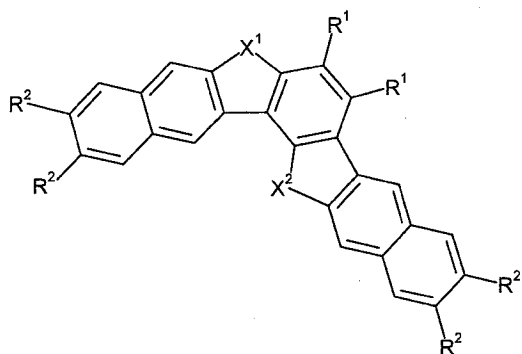
式 (13)



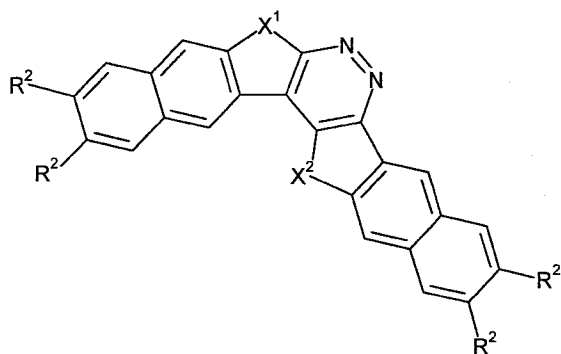
式 (14)



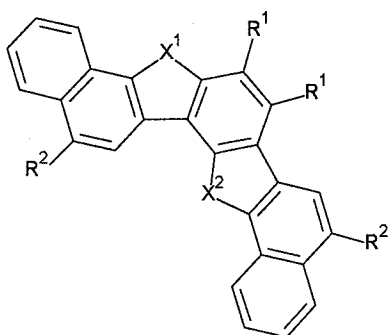
式 (15)



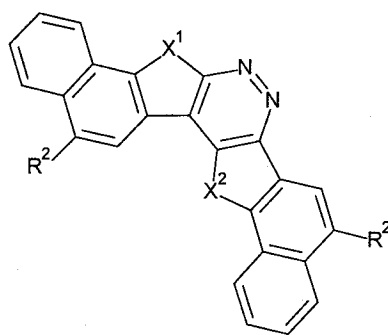
式 (16)



式 (17)



式 (18)



式 (19)

其中符號 X^1 、 X^2 、 R^1 和 R^2 具有與如申請專利範圍第 1 項中相同的意義。

【第 5 項】

根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之化合物，其中 X^2 對應式 (X-1) 之基團且 X^1 對應式 (X-2) 至 (X-9) 之基團中一者，該等基團係如申請專利範圍第 1 項所定義者。

【第 6 項】

根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之化合物，其中 X^1 和 X^2 在各別出現時相同地或不同地選自式 (X-2) 至 (X-9) 之基團，該等基團係如申請專利範圍第 1 項所定義者。

【第 7 項】

根據申請專利範圍第1至3項中任一項之化合物，其中該化合物包含至少一個基團 R^2 ，該基團 R^2 在各別出現時相同地或不同地選自由下列所組成之群組：F、CN、具有1至20個C原子的直鏈烷基、烷氧基或硫烷基或具有3至20個C原子的支鏈或環狀烷基、烷氧基或硫烷基，該等基團各者可經一或多個基團 R^3 取代，其中各別一或多個不相鄰的 CH_2 基團可經 $R^3C=CR^3$ 、 $C\equiv C$ 、 $C=O$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、 SO 、 SO_2 、 O 、 S 或 $CONR^3$ 置換，且其中一或多個H原子可經D或F置換、具有5至30個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其各別可經一或多個基團 R^3 取代、或具有5至30個芳族環原子的芳氧基，其可經一或多個基團 R^3 取代。

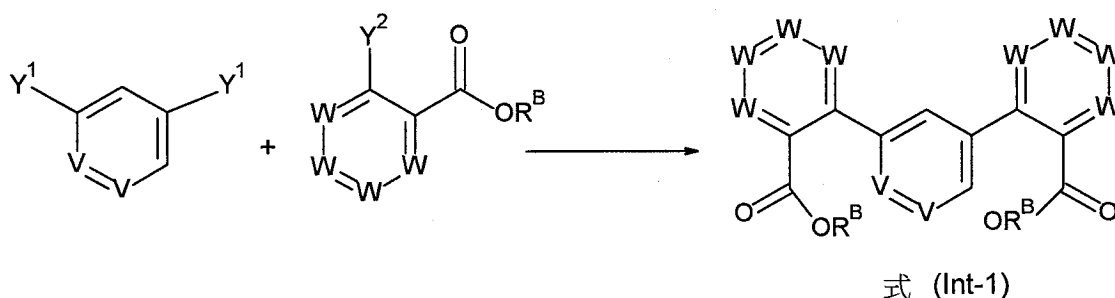
【第8項】

一種調配物，其包含至少一種根據申請專利範圍第1至7項中任一項之化合物及至少一種溶劑。

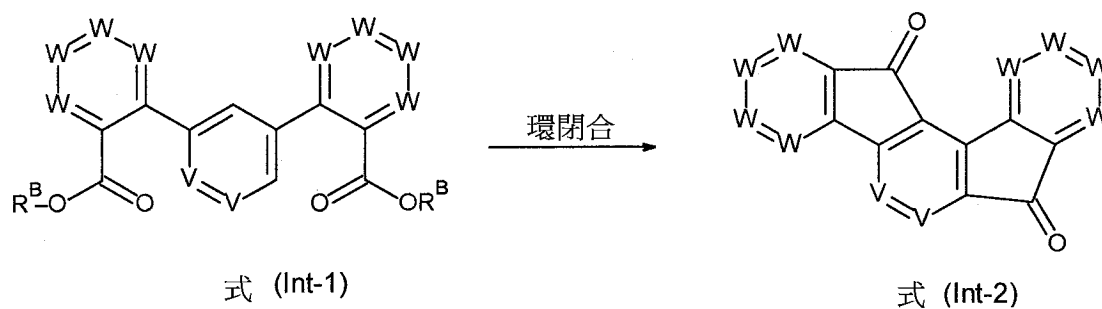
【第9項】

一種製備根據申請專利範圍第1至7項中任一項之化合物之方法，其包含下列步驟：

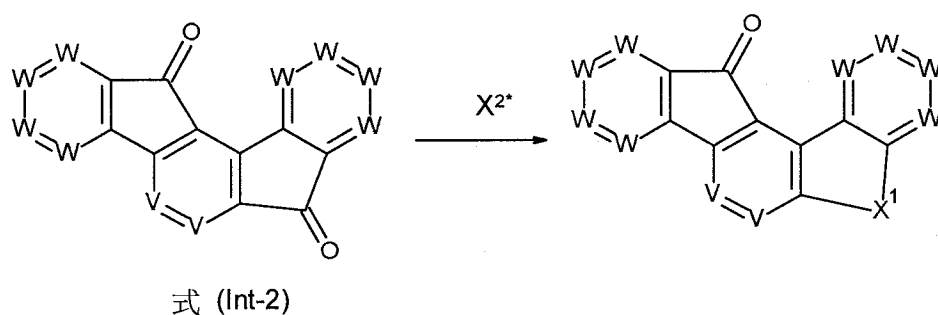
a) 根據下列反應流程合成式(Int-1)之二羧酸聯三苯酯(聯三苯基 二羧酸酯)衍生物：



b) 根據下列流程合成式(Int-2)之第二酮衍生物：



c) 令該式 (Int-2) 化合物與該式 (X-2) 至 (X-6) 中一者的基團之前驅體 X^{1*} 反應：



其中

Y^1 和 Y^2 為選自 Br、Cl、I、 $B(OR^B)_2$ 之反應性基團；

R^B 為 H 或具有 1 至 10 個 C 原子的直鏈烷基，其中兩個取代基 R^B 可形成單環脂族環系統，其可經具有 1 至 3 個 C 原子的烷基取代；

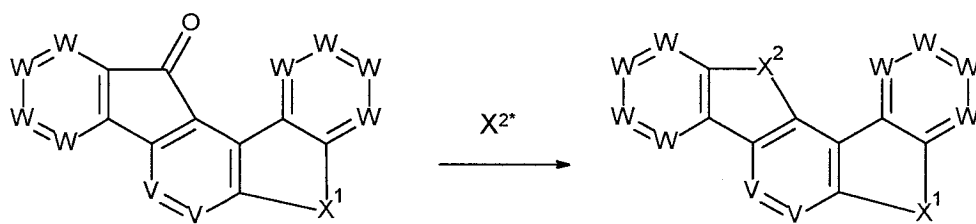
X^1 為選自式 (X-2) 至 (X-6) 中一者的基團；且

V 和 W 具有與如申請專利範圍第 1 項中相同的意義。

【第 10 項】

根據申請專利範圍第 9 項之方法，其中在該步驟 c) 之後為下列步驟 d)：

d) 令步驟 c) 所得的該化合物與式 (X-2) 至 (X-6) 中一者的基團之前驅體 X^{2*} 反應：



其中

V和W具有與如上述相同的意義；且

X^1 和 X^2 相同地或不同地選自式(X-2)至(X-6)之基團。

【第11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7項中任一項之化合物，該裝置係選自由下列所組成之群組：有機電激發光裝置、有機積體電路、有機場效電晶體、有機薄膜電晶體、有機發光電晶體、有機太陽能電池、染料敏化有機太陽能電池、有機光學檢測器、有機感光器、有機場淬滅裝置、有機發光電化學電池、有機雷射二極體和有機電漿子發光裝置。

【第12項】

根據申請專利範圍第11項之電子裝置，其為有機電激發光裝置，其中至少一種根據申請專利範圍第1至7項中任一項之化合物係作為純材料(即呈100%之比例)或與一或多種其他的化合物組合以作為電洞注入層的電子受體材料，其中若該化合物係經氣相施加，則至少一種根據申請專利範圍第1至7項中任一項之化合物的比例係介於50.0至99.9體積%之間，且若該化合物係自溶液施加，則該比例係介於50.0與99.9重量%之間。

【第13項】

根據申請專利範圍第12項之電子裝置，其中該電子裝置另包含至少一種電洞傳輸層及至少一種發射層，其中該電洞傳輸層係配置在該電洞注入層與該發射層之間。

【第14項】

根據申請專利範圍第12或13項之電子裝置，其中包含至少一種根據申請專利範圍第1至7項中任一項之化合物的該至少一種電洞注入層具有0.5奈米至50奈米之厚度層。

【第15項】

根據申請專利範圍第11項之電子裝置，其為有機電激發光裝置，其中至少一種根據申請專利範圍第1至7項中任一項之化合物係用於作為選自電洞注入層、電洞傳輸層及電子阻擋層的傳輸電洞之層的p-摻雜劑。