



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本 (11) 證書號數：TW I838352 B

(45)公告日：中華民國 113(2024)年 04 月 11 日

(21)申請案號：107141461

(22)申請日：中華民國 107(2018)年 11 月 21 日

(51)Int. Cl. : C07C211/61 (2006.01)

C07D307/91 (2006.01)

C07C211/54 (2006.01)

H05B33/14 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

H10K50/11 (2023.01)

H10K85/60 (2023.01)

(30) 優先權：2017/11/24 歐洲專利局 17203571.9

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

(72)發明人：柯尼恩 尼爾斯 KOENEN, NILS (DE)；凌吉 廉分 LINGE, ROUVEN (DE)；梅爾 賽巴斯汀 MEYER, SEBASTIAN (DE)；海爾 荷葛 HEIL, HOLGER (DE)

(74)代理人：林志剛

### (56) 參考文獻：

CN 1571763A

EP 3211681A1

JTP 2005-232097A

JTP 2014-177441A

US 2014/0209872A

審查人冒：侯鈺玲

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 146 頁

(54)名稱

## 用於有機電致發光裝置的材料

### (57)摘要

本發明關於式(1)化合物，其適合用在電子裝置中，特別是有機電致發光裝置中，以及關於包含這些化合物之電子裝置。

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.



I838352

## 【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】

本發明關於式(1)化合物，其適合用在電子裝置中，特別是有機電致發光裝置中，以及關於包含這些化合物之電子裝置。

## 【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.

I838352

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

# 【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】**本發明關於式(1)化合物，關於該化合物於電子裝置中的用途，以及關於包含式(1)化合物之電子裝置。本發明另外關於用於製備式(1)化合物之方法以及關於包含一或多種式(1)化合物的調配物。

## 【先前技術】

**【0002】**用於電子裝置的功能性化合物的開發目前是深入研究的主題。特別地，目的是開發化合物，利用該化合物可以達成在一個或多個相關點上電子裝置之改善的性質，諸如例如，裝置的功率效率和壽命以及發射光的色坐標。

**【0003】**根據本發明，術語電子裝置尤其是指有機積體電路(OIC)、有機場效應電晶體(OFET)、有機薄膜電晶體(OTFT)、有機發光電晶體(OLET)、有機太陽能電池(OSC)、有機光學偵測器、有機光感受器、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-雷射)和有機電致發光裝置(OLED)。

【0004】特別感興趣的是提供用於最後提到的稱為OLED的電子裝置的化合物。OLED的一般結構和功能原理是技術領域中具有通常知識者已知的，並且描述於例如US 4539507中。

【0005】關於OLED的性能數據，仍然需要進一步改善，特別是考慮到廣泛的商業用途，例如在顯示裝置中或作為光源。在這方面特別重要的是OLED的壽命、效率和操作電壓以及所達成的顏色值。特別地，在發藍光(藍色發光)的OLED的情況下，在裝置的壽命和效率方面有改善的潛力。

【0006】達成該改善的重要起點是對電子裝置中使用之發光體化合物和主體化合物之選擇。

【0007】先前技術中已知的藍色螢光發光體為大量的化合物。先前，例如根據US 20160218294 A1，JP 2014177441，US 20110215715，WO2011071507和US 20140117322，已知含有一個或多個縮合芳基(像是茋、蒽或蒄)的芳基胺。

## 【發明內容】

【0008】然而，仍然需要另外之螢光發光體，尤其是藍色螢光發光體，其可以用於OLED中並且導致在壽命、顏色發射和效率方面具有良好性質的OLED。

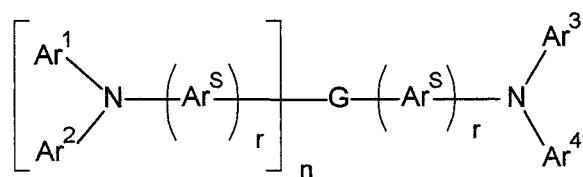
【0009】此外，已知OLED可以包括不同的層，該等

層可以藉由在真空室中的氣相沉積或藉由從溶液加工來施加。基於氣相沉積的方法導致良好的結果，但是此等方法複雜且昂貴。因此，需要可以從溶液中容易且可靠地加工的OLED材料。在這種情況下，材料應該在包含它們的溶液中具有良好的溶解性性質。另外，從溶液加工的OLED材料應該能夠在沉積的膜中定向自身以改善OLED的整體效率。術語取向(orientation)在此意指躍遷偶極(transition dipole)的水平取向或化合物的水平分子取向，如Zhao等人在Horizontal molecular orientation in solution-processed organic light-emitting diodes, Appl. Phys. Lett. 106063301, 2015中所述。

**【0010】**因此，本發明是基於下列技術目標：提供化合物，其適用於電子裝置，諸如OLED中，更特別地，作為藍色螢光發光體或基質材料，以及，其適用於真空加工或溶液加工，更特別是用於溶液加工。

**【0011】**在研究用於電子裝置中的新穎化合物時，現已發現，如下定義的式(1)化合物非常適用於電子裝置中。特別地，它們達成上述技術目標中的一個或多個，較佳達成上述技術目標中的全部。

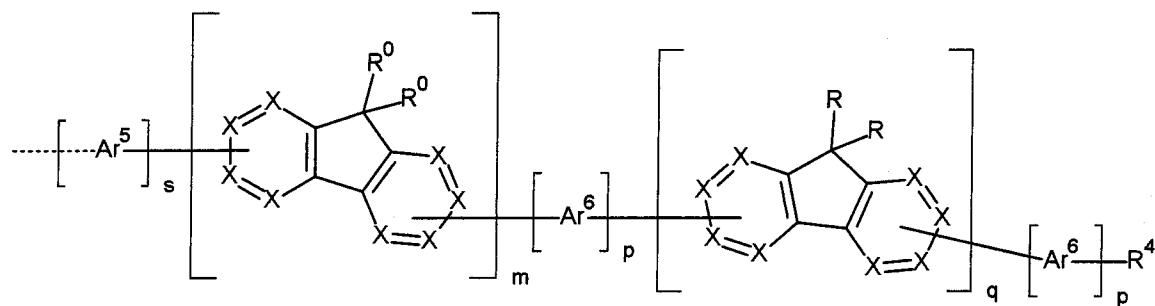
**【0012】**本發明因此關於式(1)化合物，



式 (1)

其中以下適用於所使用的符號及指數：

$\text{Ar}^4$  表示式 (Ar4-1) 基，



式 (Ar4-1)

其中式 (Ar4-1) 中的虛線鍵表示與式 (1) 結構的鍵結；

$\text{G}$  是具有 10 至 50 個芳族環原子的稠合芳基，其在各情況下可經一個或多個基團  $\text{R}^2$  取代；

$\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$  及  $\text{Ar}^3$  每次出現時相同地或不同地表示  $\text{Ar}^4$  或表示具有 5 至 60 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其在各情況下可經一個或多個基團  $\text{R}^3$  取代；

$\text{Ar}^{\text{s}}$  每次出現時相同地或不同地為具有 5 至 40 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其在各情況下也可經一個或多個基團  $\text{R}^3$  取代；

$\text{Ar}^5$ 、 $\text{Ar}^6$  每次出現時相同地或不同地表示具有 5 至 18 個芳族環原子的芳基或雜芳基，其在各情況下可經一個或多個基團  $\text{R}^4$  取代；

X 表示 CR<sup>1</sup>或 N；或當與 Ar<sup>5</sup>、Ar<sup>6</sup>、R<sup>4</sup>或與相鄰的茀衍生物單元鍵結時 X 表示 C；

R、R<sup>0</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>每次出現時相同地或不同地表示 H；D；F；Cl；Br；I；CHO；CN；N(Ar<sup>7</sup>)<sub>2</sub>；C(=O)Ar<sup>7</sup>；P(=O)(Ar<sup>7</sup>)<sub>2</sub>；S(=O)Ar<sup>7</sup>；S(=O)<sub>2</sub>Ar<sup>7</sup>；NO<sub>2</sub>；Si(R<sup>5</sup>)<sub>3</sub>；B(OR<sup>5</sup>)<sub>2</sub>；OSO<sub>2</sub>R<sup>5</sup>；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 原子之分支或環狀烷基、烷氧基或烷硫基，其之各者可經一個或多個基團 R<sup>5</sup>取代，其中在各情況下一或多個非相鄰 CH<sub>2</sub> 基可經 R<sup>5</sup>C=CR<sup>5</sup>、C≡C、Si(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>、Ge(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>、Sn(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>、C=O、C=S、C=Se、P(=O)(R<sup>5</sup>)、SO、SO<sub>2</sub>、O、S 或 CONR<sup>5</sup>置換且其中一或多 H 原子可經 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO<sub>2</sub>置換；具有 5 至 60 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其在各情況下可經一個或多個基團 R<sup>5</sup>取代；或具有 5 至 40 個芳族環原子的芳氧基，其可經一個或多個基團 R<sup>5</sup>取代，其中兩個相鄰取代基 R、兩個相鄰取代基 R<sup>0</sup>、兩個相鄰取代基 R<sup>1</sup>、兩個相鄰取代基 R<sup>2</sup>、兩個相鄰取代基 R<sup>3</sup> 及 / 或兩個相鄰取代基 R<sup>4</sup> 可形成單環或多環之脂族環系統或芳族環系統，其可經一個或多個基團 R<sup>5</sup>取代；

R<sup>5</sup> 每次出現時相同地或不同地表示 H；D；F；Cl；Br；I；CHO；CN；N(Ar<sup>7</sup>)<sub>2</sub>；C(=O)Ar<sup>7</sup>；P(=O)(Ar<sup>7</sup>)<sub>2</sub>；S(=O)Ar<sup>7</sup>；S(=O)<sub>2</sub>Ar<sup>7</sup>；NO<sub>2</sub>；Si(R<sup>6</sup>)<sub>3</sub>；B(OR<sup>6</sup>)<sub>2</sub>；OSO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>；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 原子之分支或環狀烷基、烷氧

基或烷硫基，其之各者可經一個或多個基團R<sup>6</sup>取代，其中在各情況下一或多個非相鄰CH<sub>2</sub>基可經R<sup>6</sup>C=CR<sup>6</sup>、C≡C、Si(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>、Ge(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>、Sn(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>、C=O、C=S、C=Se、P(=O)(R<sup>6</sup>)、SO、SO<sub>2</sub>、O、S或CONR<sup>6</sup>置換且其中一或多H原子可經D、F、Cl、Br、I、CN或NO<sub>2</sub>置換；具有5至60個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其在各情況下可經一個或多個基團R<sup>6</sup>取代；或具有5至60個芳族環原子的芳氧基，其可經一個或多個基團R<sup>6</sup>取代；其中兩個相鄰取代基R<sup>5</sup>可形成單環或多環之脂族環系統或芳族環系統，其可經一個或多個基團R<sup>6</sup>取代；

Ar<sup>7</sup> 為具有5至24個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其在各情況下也可經一個或多個基團R<sup>6</sup>取代；

R<sup>6</sup> 每次出現時相同地或不同地表示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原子之分支或環狀烷基、烷氧基或烷硫基，其中在各情況下一或多個非相鄰CH<sub>2</sub>基可經SO、SO<sub>2</sub>、O、S置換且其中一或多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；

n 等於0或1；

r 等於0、1或2；

m、q 相同地或不同地為選自1至10之整數；

p、s 每次出現時相同地或不同地為選自0至10之整數；

限制條件為，若基 G 是 茴 基，則式(1)化合物帶有至少一個基 R、R<sup>0</sup>、R<sup>2</sup>或 R<sup>3</sup>，其表示具有3至40個C原子之直鏈烷基或具有3至40個C原子之分支或環狀烷基，其之各者可經一個或多個基團 R<sup>6</sup>取代。

**【0013】**在本發明意義上的相鄰取代基是與下述者鍵結的取代基：彼此直接連接的原子或鍵結到同一原子上的原子。

**【0014】**Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>及 Ar<sup>3</sup>每次出現時相同地或不同地表示 Ar<sup>4</sup>或表示具有5至60個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統的這個事實意謂著 Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>及 Ar<sup>3</sup>獨立地相應於式(Ar4-1)基或具有5至60個芳族環原子的另一芳族或雜芳族環系統。

**【0015】**再者，化學基團的以下定義適用於本申請案的目的：

**【0016】**在本發明意義上的芳基含有6至60個芳族環原子，較佳6至40個芳族環原子，更佳6至20個芳族環原子；本發明意義上的雜芳基含有5至60個芳族環原子，較佳5至40個芳族環原子，更佳5至20個芳族環原子，其中至少一個是雜原子。雜原子較佳選自N、O及S。這代表基本定義。如果在本發明的描述中指出了其它偏好，例如關於芳族環原子的數目或出現的雜原子，則採用這些偏好。

**【0017】**在此，芳基或雜芳基是指簡單的芳族環(亦即，苯)、或是簡單的雜芳族環(例如，吡啶、嘧啶或噻吩)、或是縮合(稠合)芳族或雜芳族多環(例如，萘、菲、

喹啉或咔唑)。在本發明意義上的縮合(稠合)芳族或雜芳族多環係由二或多個彼此縮合的簡單芳族或雜芳族環所組成。

**【0018】**在各情況下可經上述基團取代且可經由任何所欲之位置連接至芳族或雜芳族環系統的芳基或雜芳基是指，尤其是指衍生自下列的基團：苯、萘、蒽、菲、芘、二氫芘、蒄(chrysene)、苊、丙二烯合茀(fluoranthene)、苯並蒽、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、吲哚、異吲哚、咔唑、吡啶、喹啉、異喹啉、吖啶、啡啶、苯並-5,6-喹啉、苯並-6,7-喹啉、苯並-7,8-喹啉、啡噻嗪、啡噁嗪、吡唑、吲唑、咪唑、苯並咪唑、萘並咪唑、菲並咪唑、吡啶並咪唑、吡噁並咪唑、喹噁啉並咪唑、噁唑、苯並噁唑、萘並噁唑、蒽並噁唑、菲並噁唑、異噁唑、1,2-噁唑、1,3-噁唑、苯並噁唑、嗒噁、苯並嗒噁、嘧啶、苯並嘧啶、喹噁啉、吡噁、啡噁、柰啶、氮雜咔唑、苯並咔啉、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-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三噁、1,2,4-三噁、1,2,3-三噁、四唑、1,2,4,5-四噁、1,2,3,4-四噁、1,2,3,5-四噁、嘌呤、喋啶、吲咗及苯並噻二唑。

**【0019】**根據本發明定義的芳氧基是指如上定義的芳基，其係經由氧原子鍵結。類似的定義適用於雜芳氧基。

**【0020】**在本發明意義上的芳族環系統係在環系統中含有6至60個C原子，較佳6至40個C原子，更佳6至20個C原子。在本發明意義上的雜芳族環系統係在環系統中含有5至60個芳族環原子，較佳5至40個芳族環原子，更佳5至20個芳族環原子，其中至少一個是雜原子。雜原子較佳係選自N、O及/或S。本發明意義上的芳族或雜芳族環系統是意圖指系統，其不是必須僅含有芳基或雜芳基，而是此外，其中複數個芳基或雜芳基可藉由非芳族單元(較佳地少於除氫以外之原子的10%)，諸如例如sp<sup>3</sup>-混成(sp<sup>3</sup>-hybridised)C、Si、N或O原子；sp<sup>2</sup>-混成C或N原子或sp-混成C原子連接。因此，例如諸如9,9'-螺二苳、9,9'-二芳基苳、三芳基胺、二芳基醚、二苯乙烯、等之系統也意圖被視為在本發明意義上的芳族環系統，乃因其身為其中兩個或更多個芳基係藉由例如直鏈或環狀烷基、烯基或炔基、或藉由矽基所連接之系統。再者，其中兩個或是更多個芳基或雜芳基經由單鍵彼此連接之系統也被視為在本發明意義上的芳族或雜芳族環系統，諸如例如，諸如聯苯、聯三苯或二苯基三噠之系統。

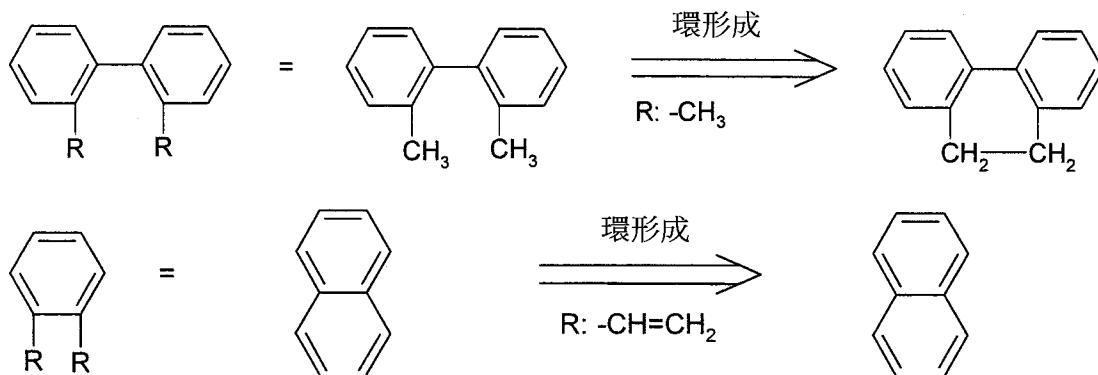
**【0021】**具有5-60個芳族環原子之芳族或雜芳族環系統(其在各情況下也可經如上定義之基團取代且其可經由任何所欲位置連接到芳族或雜芳族基)是指，特別是指衍生自下列之基：苯、萘、蒽、苯並蒽、菲、苯並菲、芘、薁、茚、丙二烯合苳、萘並萘、稠五苯、苯並芘、聯苯、聯伸二苯、聯三苯、聯伸三苯、聯四苯、苳、螺二苳

(spirobifluorene)、二氫菲、二氫茚、四氫茚、順式-或反式-茚並茀、參茚並苯(truxene)、異參茚並苯(isotruxene)、螺參茚並苯(spirotruxene)、螺異參茚並苯(spiroisotruxene)、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、吲哚、異吲哚、咔唑、吲哚並咔唑、茚並咔唑、吡啶、喹啉、異喹啉、吖啶、啡啶、苯並-5,6-喹啉、苯並-6,7-喹啉、苯並-7,8-喹啉、啡噻嗪、啡噁嗪、吡唑、吲唑、咪唑、苯並咪唑、萘並咪唑、菲並咪唑、吡啶並咪唑、吡噁並咪唑、喹噁啉並咪唑、噁唑、苯並噁唑、萘並噁唑、蒽並噁唑、菲並噁唑、異噁唑、1,2-噁唑、1,3-噁唑、苯並噁唑、嗒噁、苯並嗒噁、嘧啶、苯並嘧啶、喹噁啉、1,5-二氮雜蒽、2,7-二氮雜茚、2,3-二氮雜茚、1,6-二氮雜茚、1,8-二氮雜茚、4,5-二氮雜茚、4,5,9,10-四氮雜茚、吡噁、啡噁、啡噁噁、啡噁噁噁、蟹紅素(fluorubin)、噃啶、氮雜咔唑、苯並咔啉、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、1,3,5-三噁、1,2,4-三噁、1,2,3-三噁、四唑、1,2,4,5-四噁、1,2,3,4-四噁、1,2,3,5-四噁、嘌呤、喋啶、吲哚及苯並噁二唑、或這些基的組合。

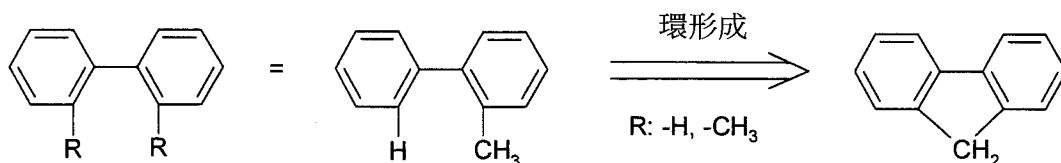
**【0022】**出於本發明的目的，具有1至40個C原子之直鏈烷基或具有3至40個C原子之分支或環狀烷基或具有2至40個C原子之烯基或炔基(此外，在基團之定義下，其中個

別 H 原子或  $\text{CH}_2$  基可經上述基取代)，較佳用來意指下列基團：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、2-甲基丁基、正戊基、第二戊基、環戊基、新戊基、正己基、環己基、新己基、正庚基、環庚基、正辛基、環辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、環戊烯基、己烯基、環己烯基、庚烯基、環庚烯基、辛烯基、環辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基或辛炔基。具有 1 至 40 個 C 原子之烷氧基或烷硫基較佳用來意指甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基、第二戊氧基、2-甲基丁氧基、正己氧基、環己氧基、正庚氧基、環庚氧基、正辛氧基、環辛氧基、2-乙基己氧基、五氟乙氧基、2,2,2-三氟乙氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、異丙硫基、正丁硫基、異丁硫基、第二丁硫基、第三丁硫基、正戊硫基、第二戊硫基、正己硫基、環己硫基、正庚硫基、環庚硫基、正辛硫基、環辛硫基、2-乙基己硫基、三氟甲硫基、五氟乙硫基、2,2,2-三氟乙硫基、乙烯硫基、丙烯硫基、丁烯硫基、戊烯硫基、環戊烯硫基、己烯硫基、環己烯硫基、庚烯硫基、環庚烯硫基、辛烯硫基、環辛烯硫基、乙炔硫基、丙炔硫基、丁炔硫基、戊炔硫基、己炔硫基、庚炔硫基或辛炔硫基。

【0023】出於本申請案的目的，兩個或更多個基團可彼此形成環的簡述係意圖用來意指，尤其是，兩個基團係藉由化學鍵彼此連接。此係藉由下列方案例示說明：



【0024】再者，然而，上述簡述也意圖用來意指，在兩個基團之一者表示氫之情況下，則第二個基團鍵結在該氫原子所鍵結之位置，而形成環。此係藉由下列方案例示說明：

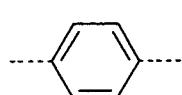
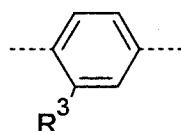
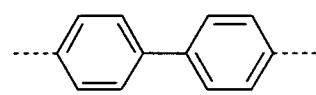
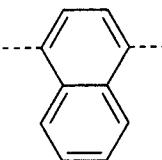
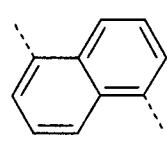
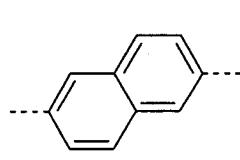
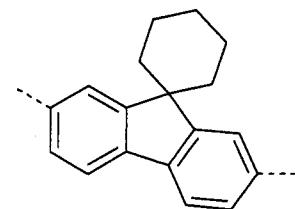
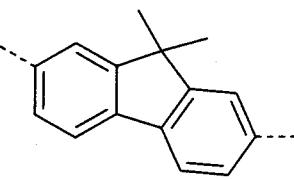
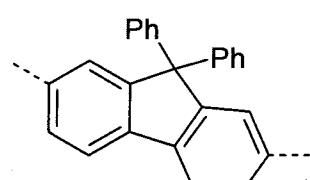
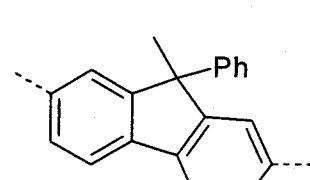


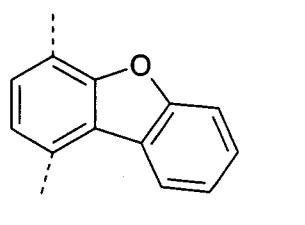
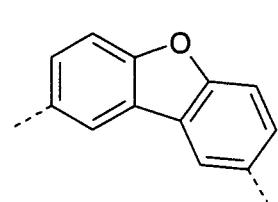
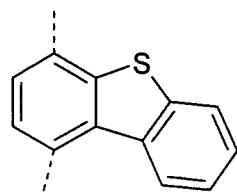
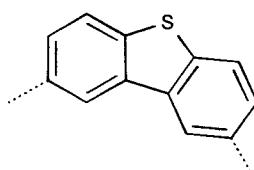
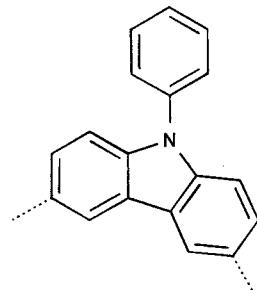
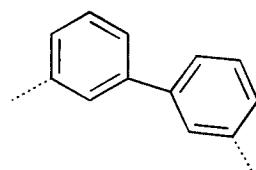
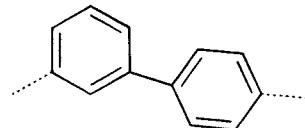
【0025】根據較佳實施方案，指數s是選自1到10的整數。更佳地，指數s是選自1到5的整數。特佳地，指數s是選自1、2及3的整數。非常特別佳地，指數s等於1。

【0026】基Ar<sup>s</sup>較佳地每次出現時相同地或不同地選自具有6至18個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其在各情況下也可經一個或多個基團R<sup>3</sup>取代。更佳地，基Ar<sup>s</sup>每次出現時相同地或不同地選自苯、聯苯、萘、茀、二苯並呋喃、二苯並噻吩或咔唑，其之各者可經一個或多個基

團  $R^3$  取代。特佳地，基  $Ar^S$  每次出現時相同地或不同地選自苯或聯苯，其之各者可經一個或多個基團  $R^3$  取代。

【0027】特別適合之基  $Ar^S$  的實例為下面式 ( $Ar^S-1$ ) 至 ( $Ar^S-17$ ) 的基：

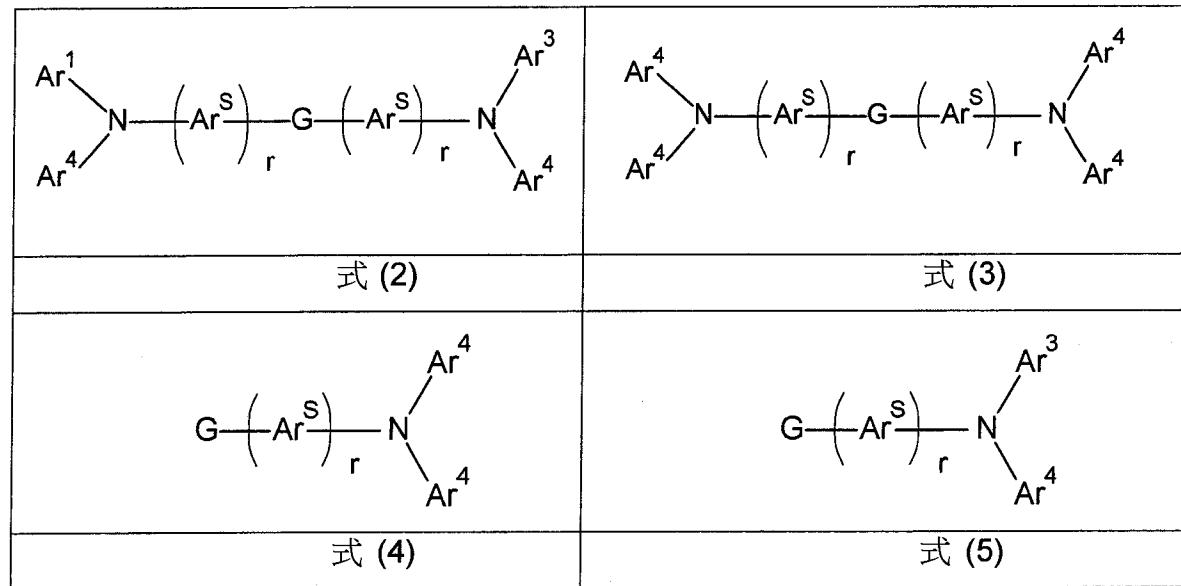
 $Ar^S-1$  $Ar^S-2$  $Ar^S-3$  $Ar^S-4$  $Ar^S-5$  $Ar^S-6$  $Ar^S-7$  $Ar^S-8$  $Ar^S-9$  $Ar^S-10$

Ar<sup>S</sup>-11Ar<sup>S</sup>-12Ar<sup>S</sup>-13Ar<sup>S</sup>-14Ar<sup>S</sup>-15Ar<sup>S</sup>-16Ar<sup>S</sup>-17

其中虛線鍵表示與基G及與相鄰二芳基胺基-NAr<sup>1</sup>Ar<sup>2</sup>或-NAr<sup>3</sup>Ar<sup>4</sup>的鍵，並且其中基(Ar<sup>S</sup>-1)至(Ar<sup>S</sup>-17)可以在各有空位置經基團R<sup>3</sup>取代。

**【0028】**根據本發明，指數r等於0、1或2。當r等於0時，則不存在相應基Ar<sup>S</sup>，並且與Ar<sup>S</sup>相鄰的基彼此直接鍵結。根據較佳實施方案，指數r是0。根據另一較佳實施方案，指數r是1。

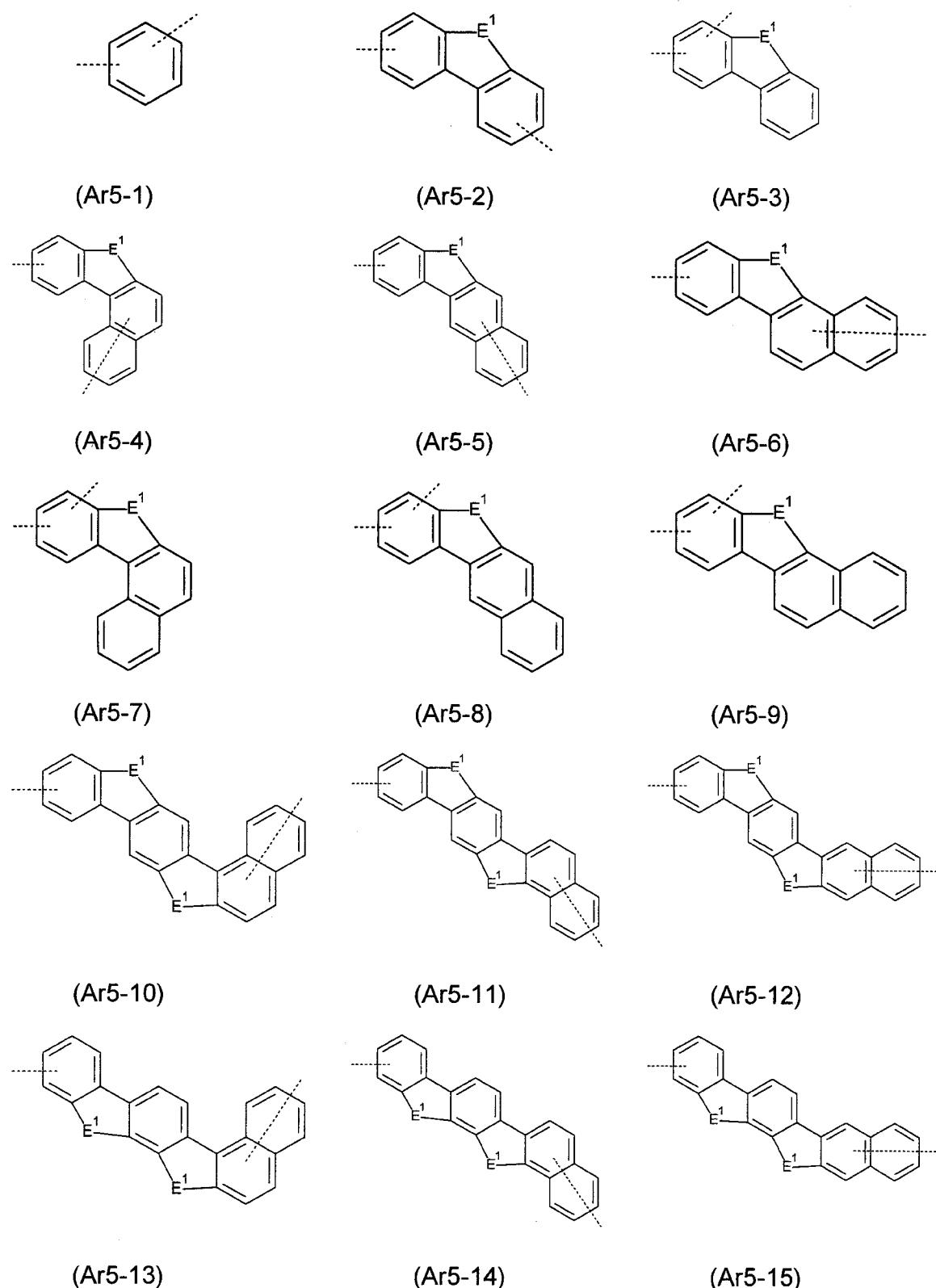
**【0029】**根據較佳實施方案，式(1)化合物選自式(2)至(5)化合物，較佳選自式(2)、(3)及(4)化合物，

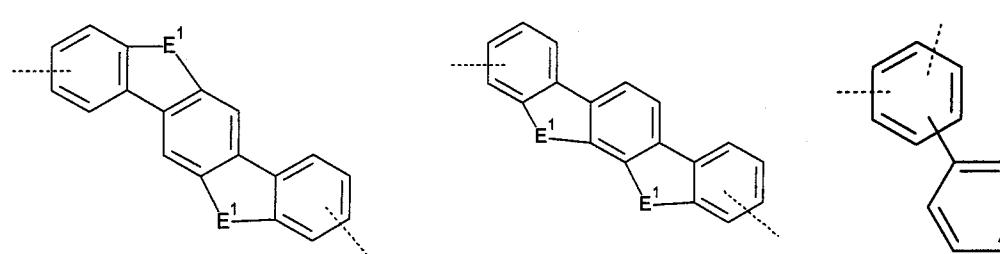


其中符號及指數具有與上述相同的含義。

**【0030】**較佳地，基  $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$  及  $\text{Ar}^3$  每次出現時相同地或不同地表示  $\text{Ar}^4$ 、或表示具有 5 至 40 個，較佳 5 至 30 個，更佳 5 至 18 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其在各情況下可經一個或多個基團  $\text{R}^3$  取代。更佳地，基  $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$  及  $\text{Ar}^3$  每次出現時相同地或不同地表示  $\text{Ar}^4$ 、或表示苯、聯苯、茀、聯三苯、聯四苯、二苯並噻吩、二苯並呋喃或咔唑，其在各情況下可經一個或多個基團  $\text{R}^3$  取代。

**【0031】**根據較佳實施方案，基  $\text{Ar}^5$  及  $\text{Ar}^6$  相同地或不同地選自由式 (Ar5-1) 至 (Ar5-26) 基所組成群組，

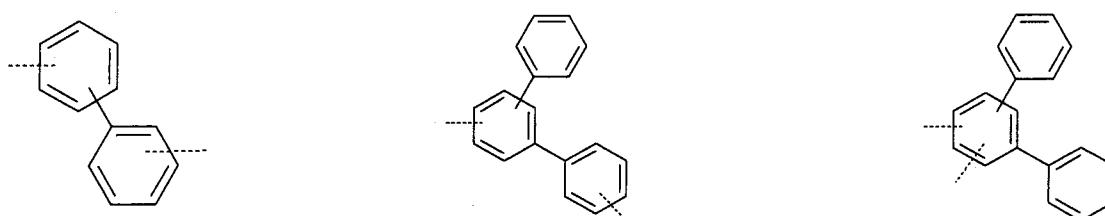




(Ar5-16)

(Ar5-17)

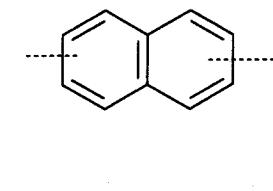
(Ar5-18)



(Ar5-19)

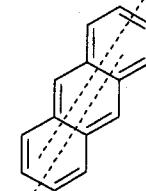
(Ar5-20)

(Ar5-21)

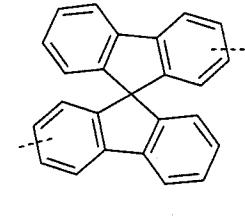


(Ar5-22)

(Ar5-23)



(Ar5-24)



(Ar5-25)

(Ar5-26)

其中

虛線鍵表示與式(1)中相鄰基的鍵結；

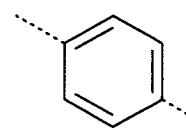
式(Ar5-1)至(Ar5-26)基可在各有空位置上經基R⁴取代，基R⁴具有與上述相同的含義；及

E¹選自-B(R⁰⁻)、-C(R⁰)₂⁻、-C(R⁰)₂-C(R⁰)₂⁻、-Si(R⁰)₂⁻、-C(=O)-、-C(=NR⁰)-、-C=(C(R⁰))₂⁻、-O-、-S-、-S(=O)-

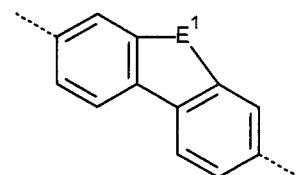
、 $\text{-SO}_2^-$ 、 $\text{-N}(\text{R}^0)\text{-}$ 、 $\text{-P}(\text{R}^0)$ 及 $\text{-P}((=\text{O})\text{R}^0)\text{-}$ ，其中取代基 $\text{R}^0$ 具有與上述相同的含義。

【0032】在式(Ar5-1)至(Ar5-26)基中，式(Ar5-1)、(Ar5-2)、(Ar5-3)、(Ar5-18)、(Ar5-19)、(Ar5-20)、(Ar5-21)、(Ar5-22)及(Ar5-23)基是較佳的。

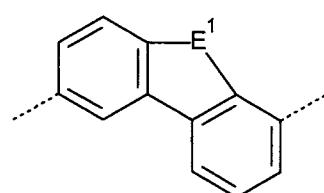
【0033】根據非常佳實施方案，基 $\text{Ar}^5$ 及 $\text{Ar}^6$ 相同地或不同地選自式(Ar5-27)至(Ar5-35)基，



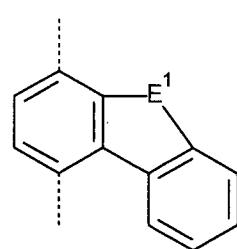
(Ar5-27)



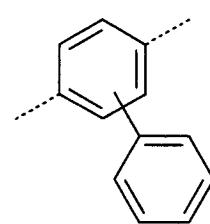
(Ar5-28)



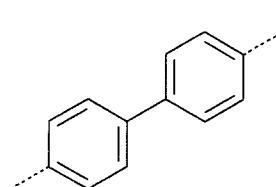
(Ar5-29)



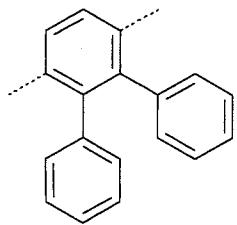
(Ar5-30)



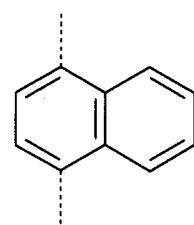
(Ar5-31)



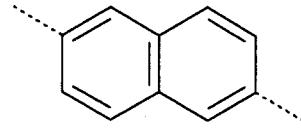
(Ar5-32)



(Ar5-33)



(Ar5-34)



(Ar5-35)

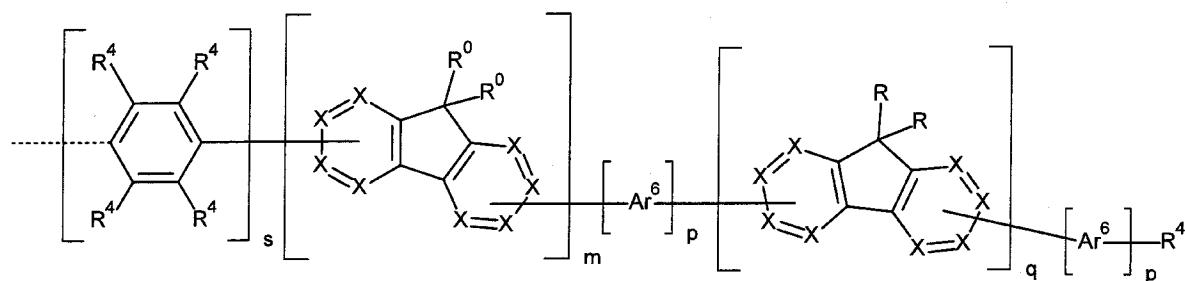
其中

虛線鍵表示與式(1)中所繪相鄰基的鍵結；

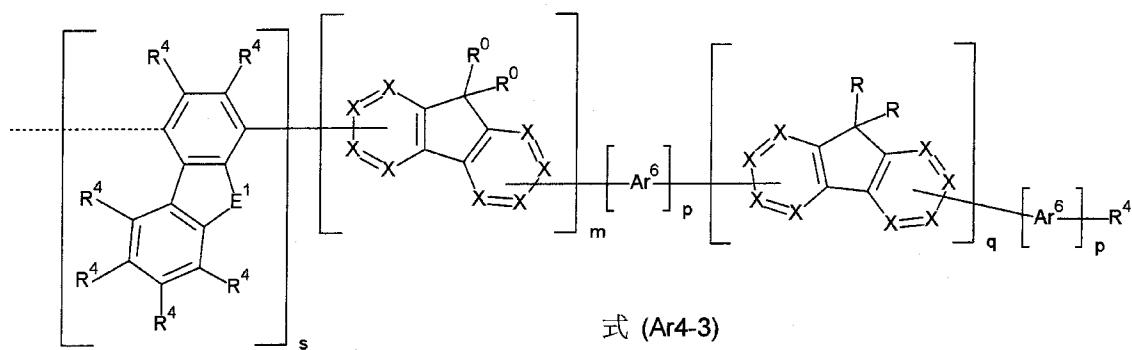
式(Ar5-27)至(Ar5-35)基可在各有空位置上經基 $\text{R}^4$ 取代，基 $\text{R}^4$ 具有與上述相同的含義；及式(Ar5-28)至(Ar5-

30)中的取代基E<sup>1</sup>具有與上述相同的含義。

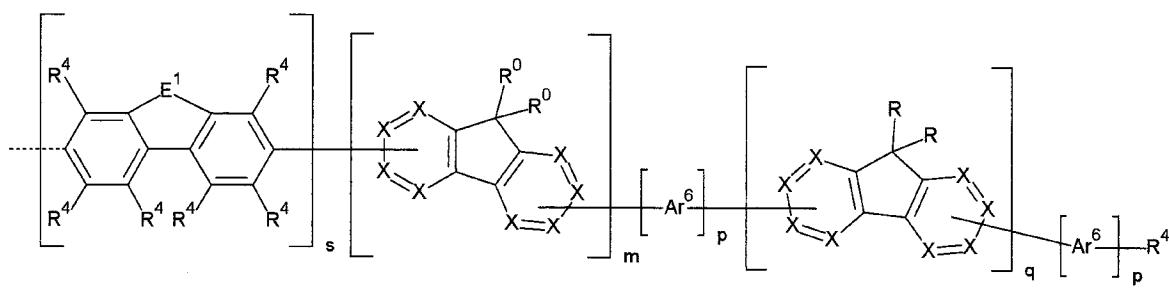
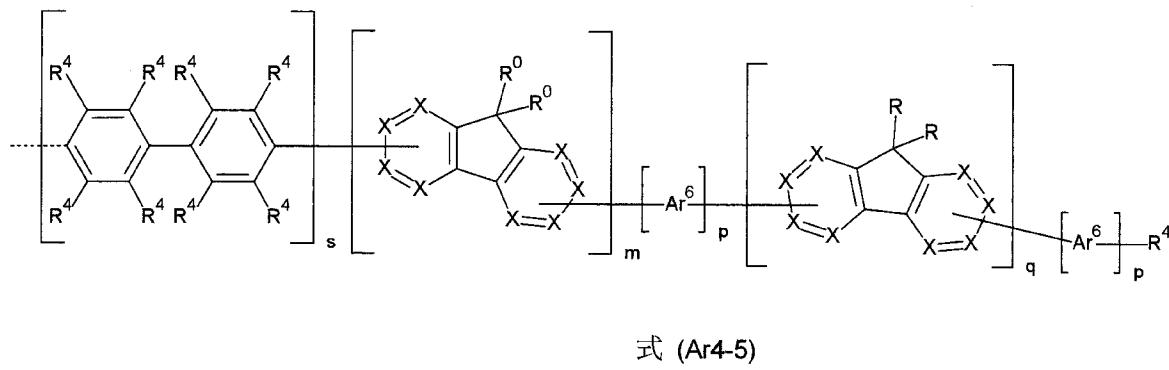
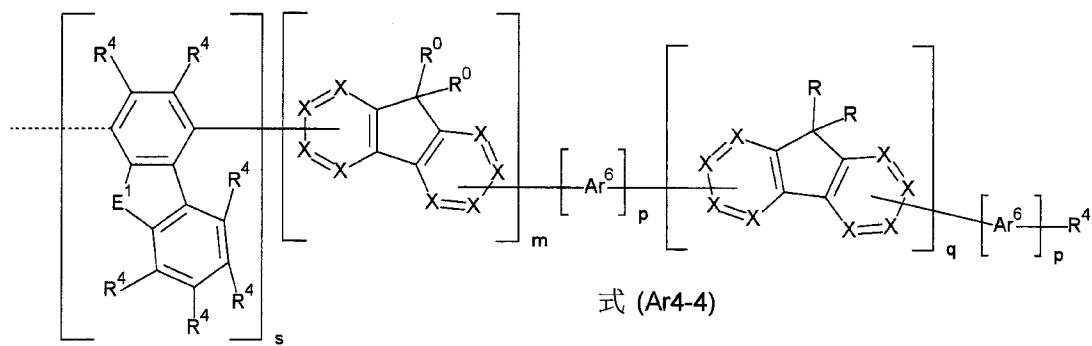
【0034】根據較佳實施方案，基Ar<sup>4</sup>選自式(Ar4-2)至(Ar4-6)基，



式 (Ar4-2)

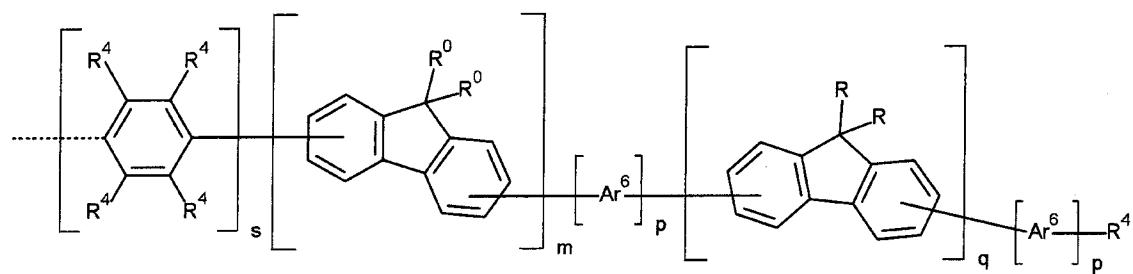


式 (Ar4-3)

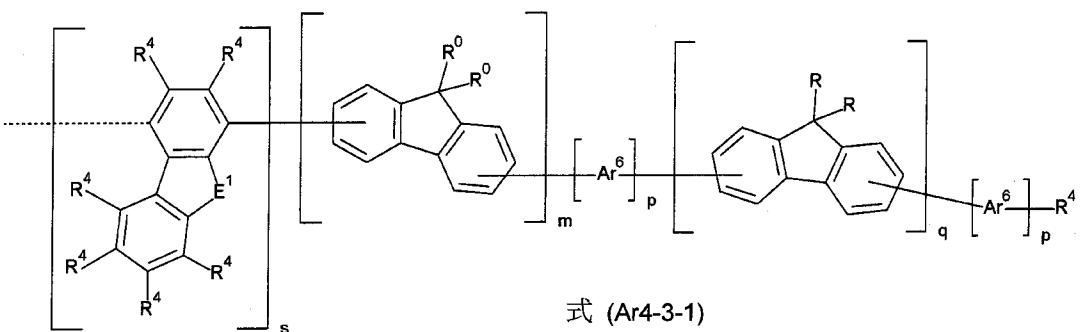


其中虛線鍵表示與式(1)結構的鍵結，以及其中符號及指數  $X$ 、 $E^1$ 、 $R$ 、 $R^0$ 、 $R^4$ 、 $Ar^6$ 、 $m$ 、 $p$ 、 $q$  及  $s$  具有與上述相同的含義。

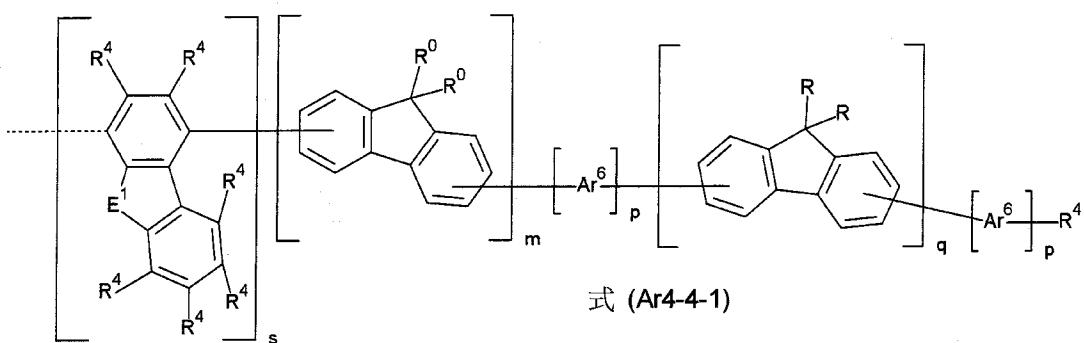
**【0035】**根據非常佳實施方案，基  $Ar^4$  選自式 (Ar4-2-1)至(Ar4-6-1)基，



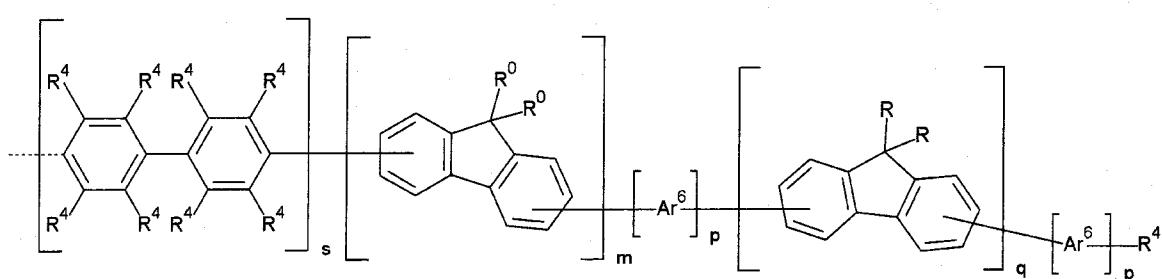
式 (Ar4-2-1)



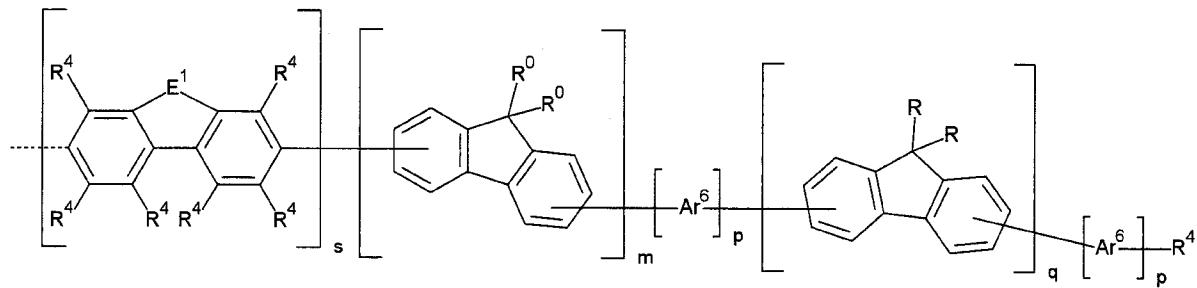
式 (Ar4-3-1)



式 (Ar4-4-1)



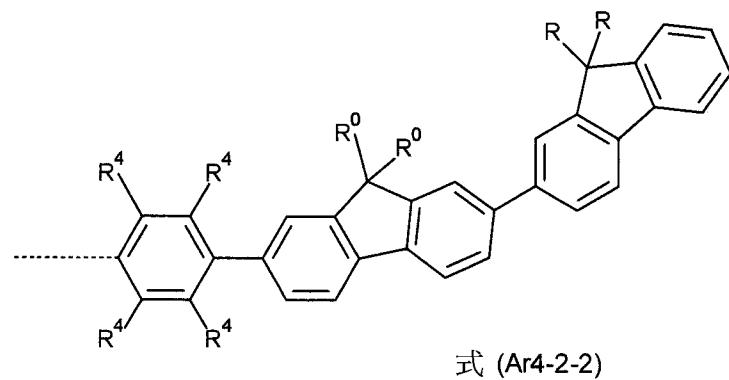
式 (Ar4-5-1)



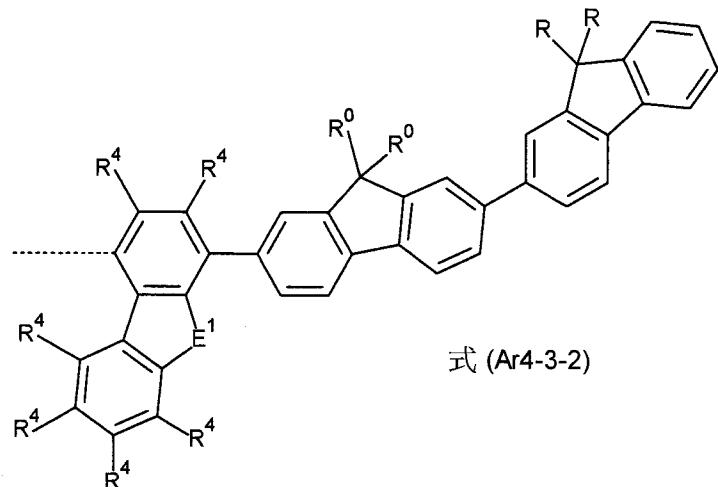
式 (Ar4-6-1)

其中虛線鍵表示與式(1)結構的鍵結，以及其中符號及指數具有與上述相同的含義。

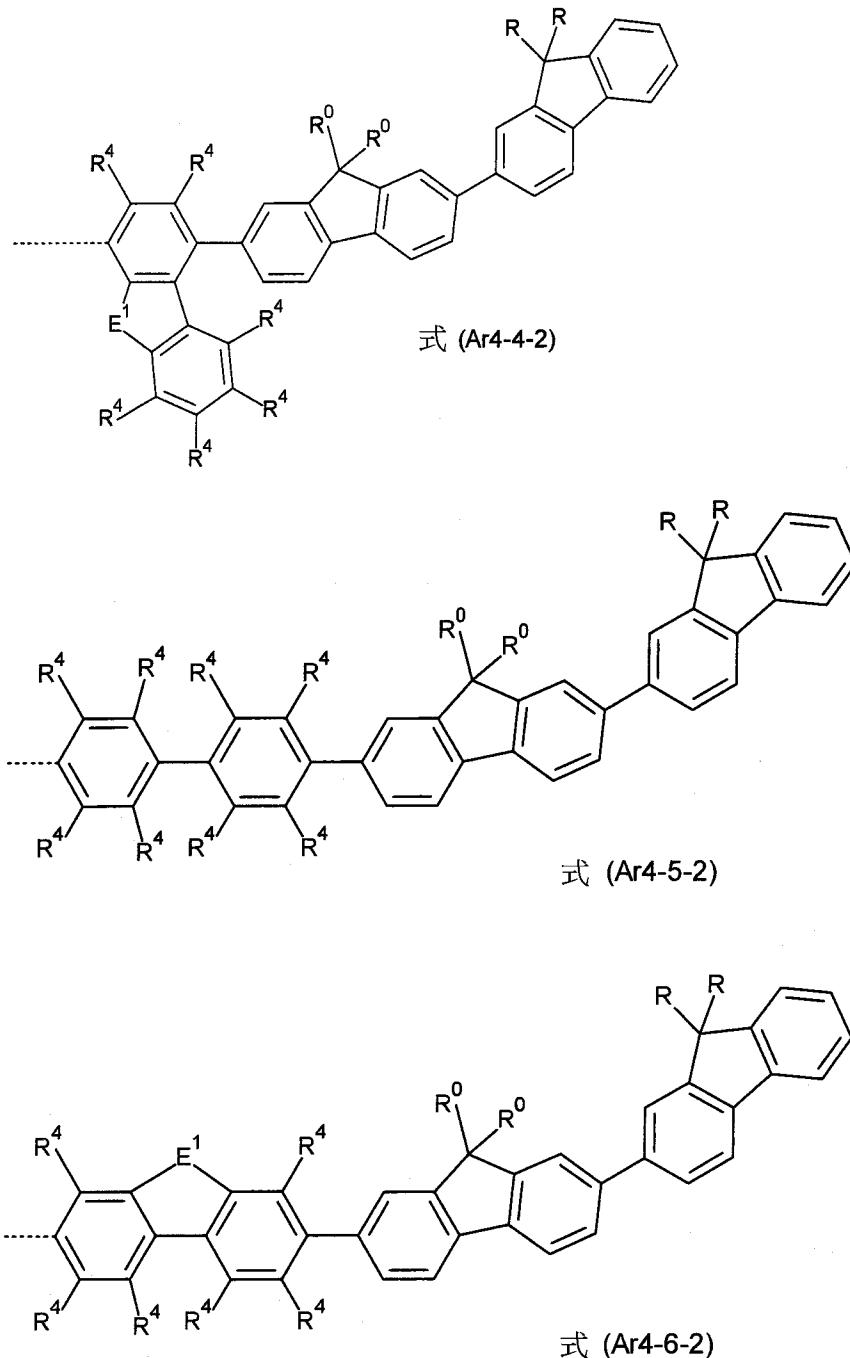
**【0036】**根據特佳實施方案，基  $\text{Ar}^4$  選自式 (Ar4-2-1) 至 (Ar4-6-1) 基，



式 (Ar4-2-2)



式 (Ar4-3-2)



其中虛線鍵表示與式(1)結構的鍵結，以及其中符號及指數具有與上述相同的含義。

**【0037】**根據較佳實施方案，在式(Ar4-1)、(Ar4-2)至(Ar4-6)、(Ar4-2-1)至(Ar4-2-6)及(Ar4-2-2)至(Ar4-2-6)中，至少兩個相鄰基R<sup>0</sup>及/或兩個相鄰基R表示具有3至40

個 C 原子之直鏈烷基或具有 3 至 40 個 C 原子之分支或環狀烷基，其之各者可經一個或多個基團 R<sup>6</sup>取代。更佳地，在式 (Ar4-1)、(Ar4-2) 至 (Ar4-6)、(Ar4-2-1) 至 (Ar4-2-6) 及 (Ar4-2-2) 至 (Ar4-2-6) 中，至少兩個相鄰基 R<sup>0</sup> 及 / 或兩個相鄰基 R 表示具有 3 至 20 個 C 原子之直鏈烷基或具有 3 至 20 個 C 原子之分支或環狀烷基，其之各者可經一個或多個基團 R<sup>6</sup>取代。特佳地，在式 (Ar4-1)、(Ar4-2) 至 (Ar4-6)、(Ar4-2-1) 至 (Ar4-2-6) 及 (Ar4-2-2) 至 (Ar4-2-6) 中，至少兩個相鄰基 R<sup>0</sup> 及 / 或兩個相鄰基 R 表示具有 3 至 10 個，較佳 6 至 10 個 C 原子之直鏈烷基或具有 3 至 10 個，較佳 6 至 10 個 C 原子之分支或環狀烷基，其之各者可經一個或多個基團 R<sup>6</sup>取代。

**【0038】**根據較佳實施方案，指數 m 及 q 每次出現時相同地或不同地等於 1、2 或 3。

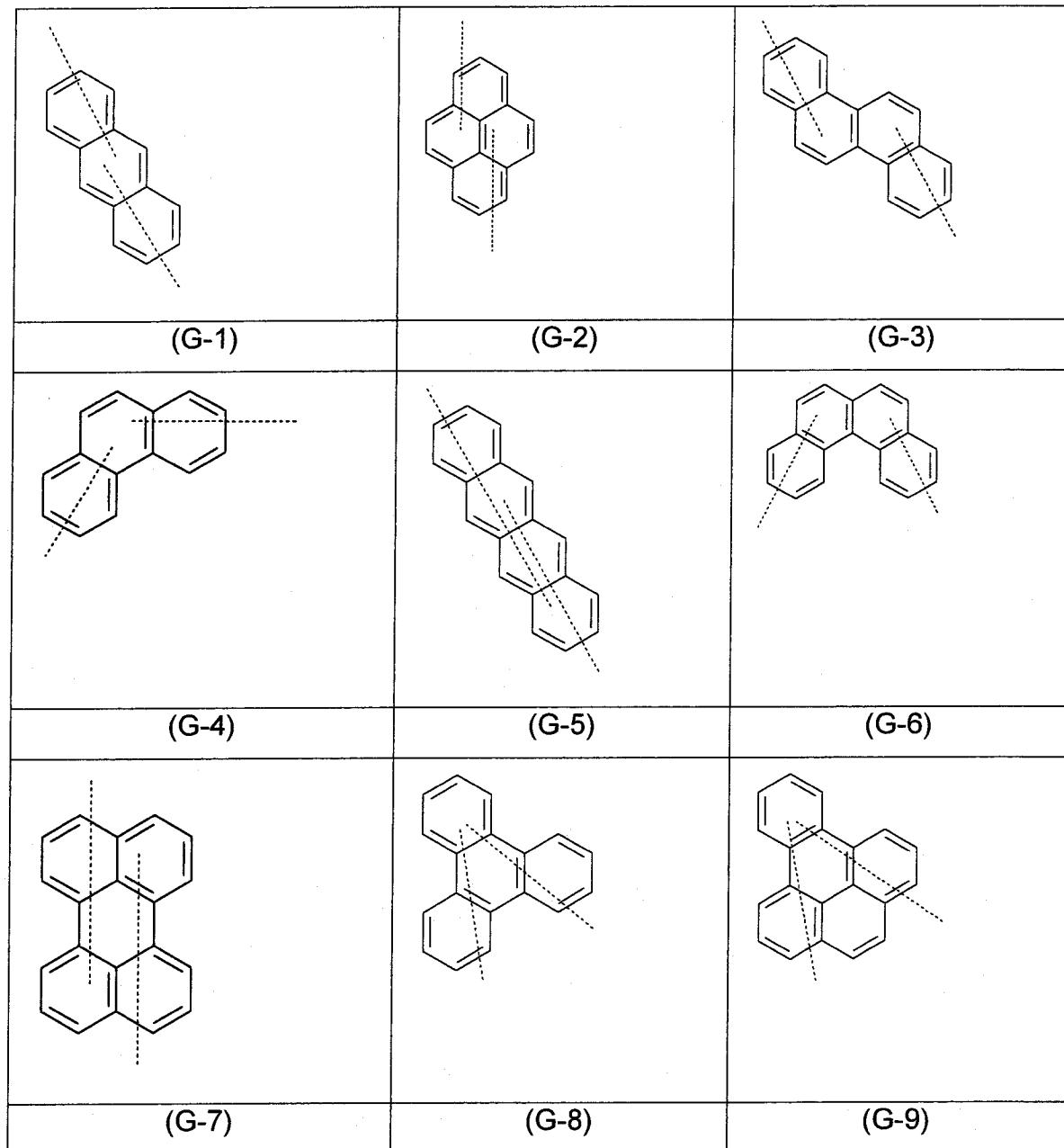
**【0039】**根據較佳實施方案，Ar<sup>6</sup>每次出現時相同地或不同地表示具有 6 至 14 個芳族環原子的芳基，其在各情況下可經一個或多個基團 R<sup>4</sup>取代。更佳地，Ar<sup>6</sup>每次出現時相同地或不同地表示苯、萘、聯苯或茀基，其在各情況下可經一個或多個基團 R<sup>4</sup>取代。

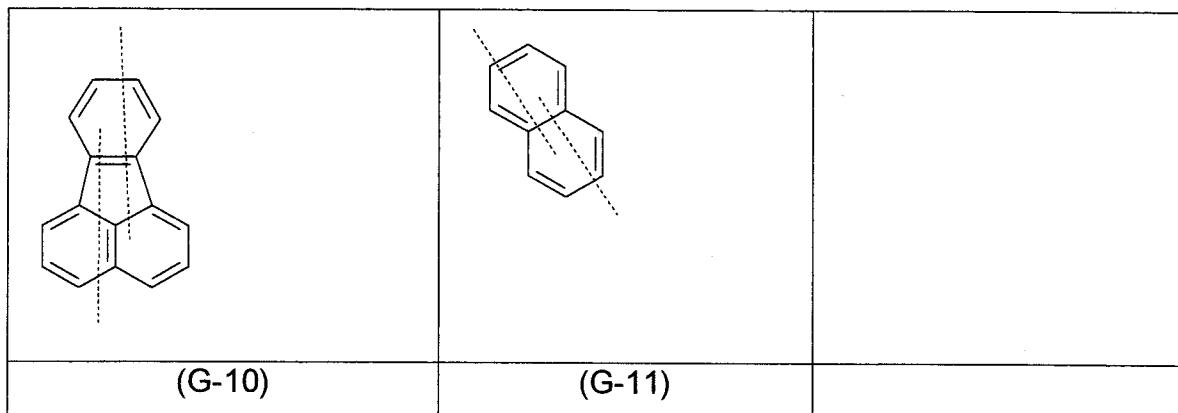
**【0040】**根據較佳實施方案，指數 p 每次出現時相同地或不同地等於 0 或 1。更佳地，指數 p 等於 0。在此情況下，則不存在相應 Ar<sup>6</sup>，並且與 Ar<sup>6</sup> 相鄰的基彼此直接鍵結。

**【0041】**根據較佳實施方案，基 G 選自由萘、蒽、菲、稠四苯、萘、苯並菲、芘、芘、聯伸三苯、苯並芘、

丙二烯合茀所組成群組，其之各者可在各有空位置經一個或多個基團 R<sup>2</sup>取代。更佳地，基 G 選自茈、萘及蒽。

【0042】根據較佳實施方案，指數 n 等於 1 且基 G 選自由式 (G-1) 至 (G-11) 基所組成群組，

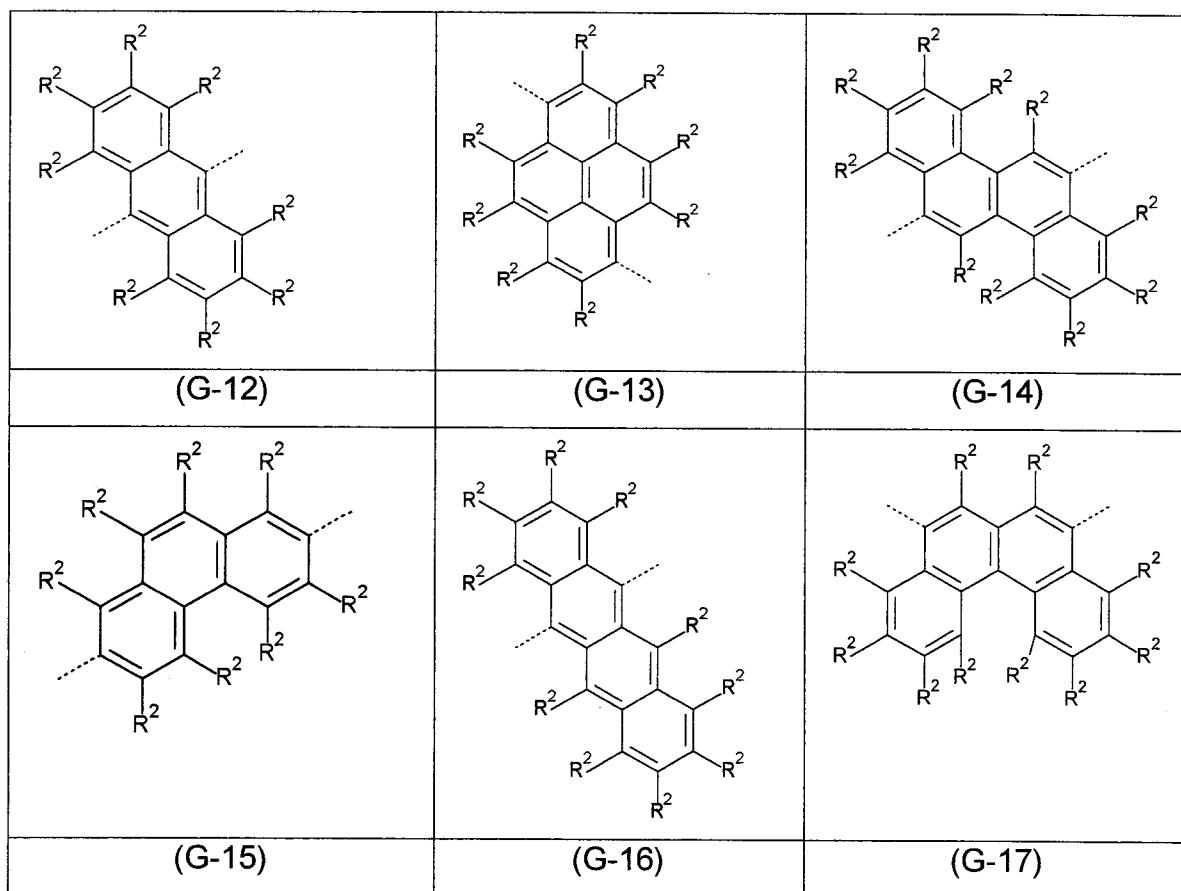


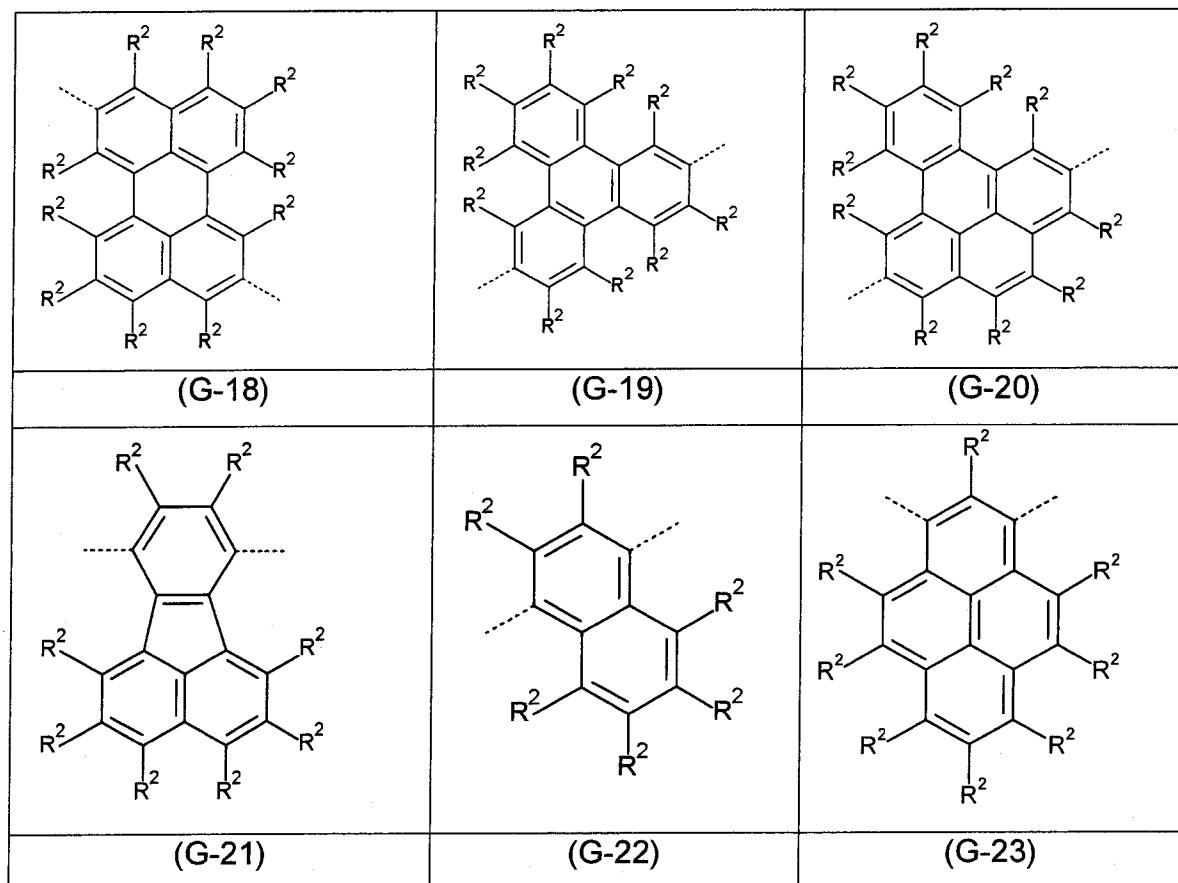


其中

虛線鍵表示與式(1)中相鄰基的鍵結；以及式(G-1)至(G-11)基可在各有空位置上經基R<sup>2</sup>取代，基R<sup>2</sup>具有與上述相同的含義。

【0043】更佳地，基G選自式(G-12)至(G-23)基，

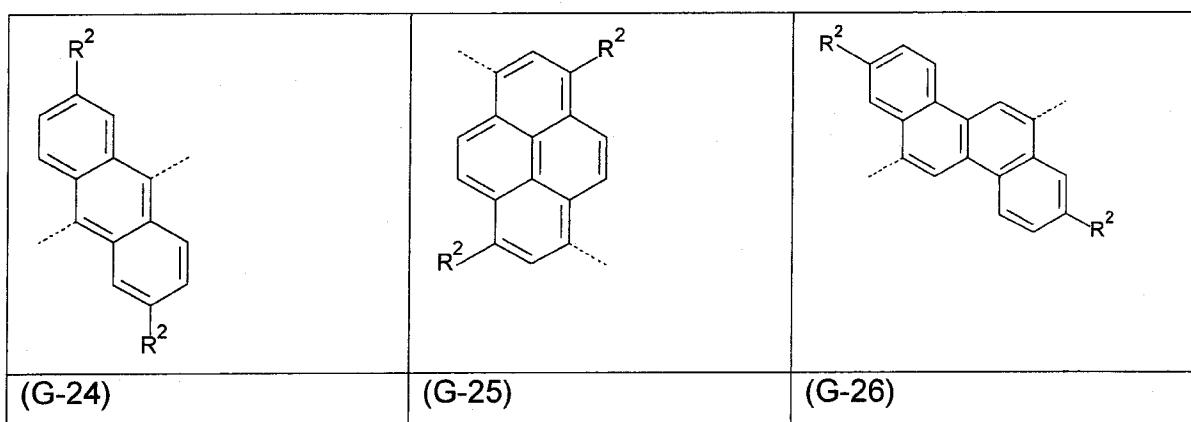


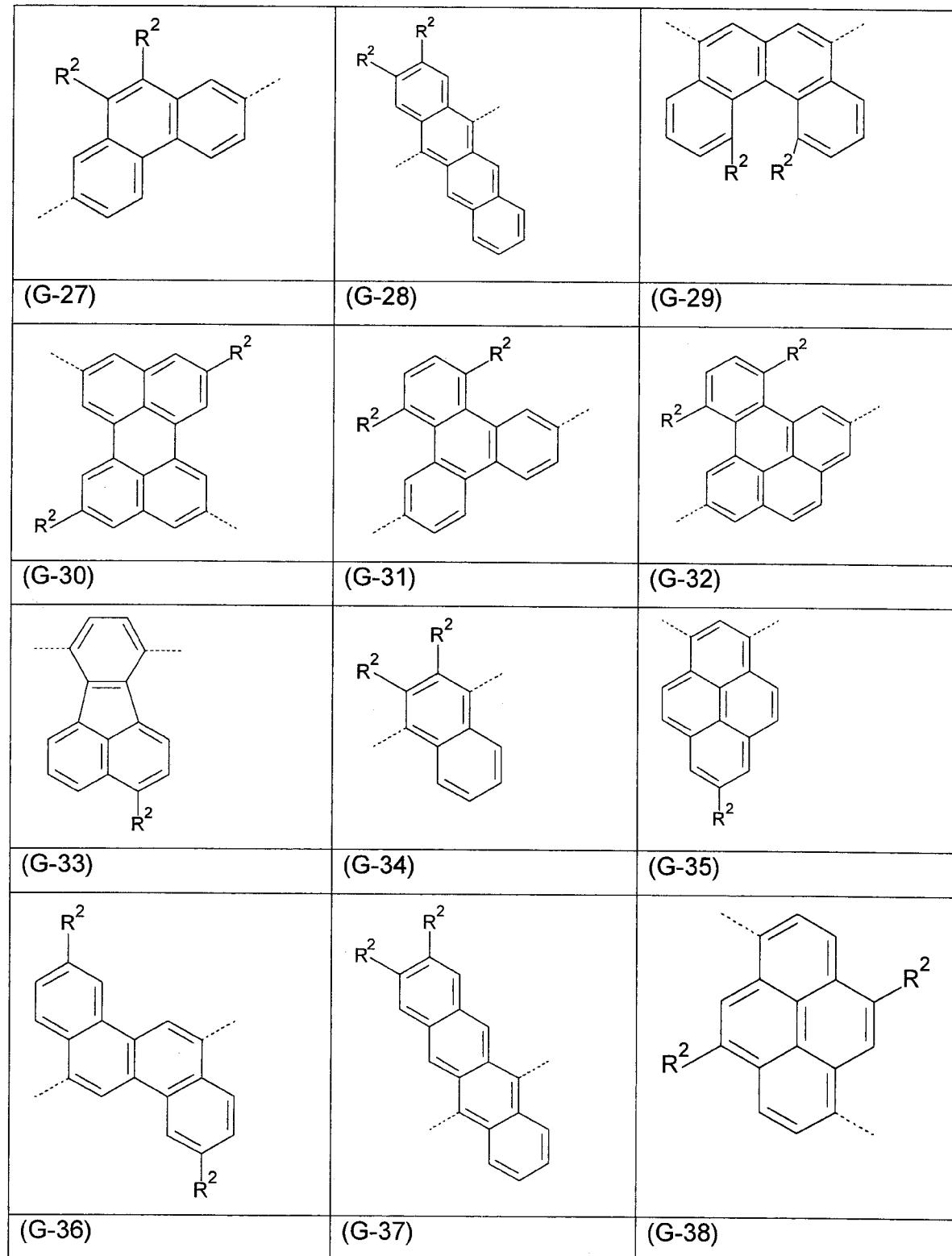


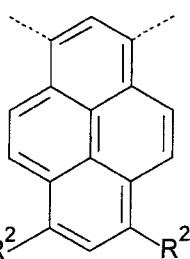
其中虛線鍵表示與式(1)中所繪相鄰基的鍵結；

以及其中  $R^2$  具有與上述相同的含義。

【0044】如前述請求項中一或更多項之化合物，其中基 G 選自式(G-24)至(G-39)基，





 (G-39)		
---	--	--

其中虛線鍵表示與式(1)中所繪相鄰基的鍵結；

以及其中R<sup>2</sup>具有與上述相同的含義。

【0045】根據較佳實施方案，基R<sup>2</sup>每次出現時相同地或不同地表示H；D；F；具有1至10個C原子之直鏈烷基或具有3至10個C原子之分支或環狀烷基，其之各者可經一個或多個基團R<sup>5</sup>取代；具有5至30個芳族環原子的芳族環系統，其在各情況下可經一個或多個基團R<sup>5</sup>取代，其中兩個相鄰取代基R<sup>2</sup>可形成單環或多環之脂族環系統或芳族環系統，其可經一個或多個基團R<sup>5</sup>取代，其中R<sup>5</sup>具有與上述相同的含義。

【0046】根據較佳實施方案，基R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>及R<sup>4</sup>每次出現時相同地或不同地表示H；D；F；CN；N(Ar<sup>7</sup>)<sub>2</sub>；具有1至20個C原子(較佳1至10個C原子)之直鏈烷基或烷氧基或具有3至20個C原子(較佳3至10個C原子)之分支或環狀烷基或烷氧基，其之各者可經一個或多個基團R<sup>5</sup>取代，其中在各情況下一或多個非相鄰CH<sub>2</sub>基可經R<sup>5</sup>C=CR<sup>5</sup>、C=O、C=S、SO、SO<sub>2</sub>、O或S置換且其中一或多H原子可經D或F置換；具有5至40個(較佳5至30個，更佳5至18個)芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其在各情況下可經一個或多個基團

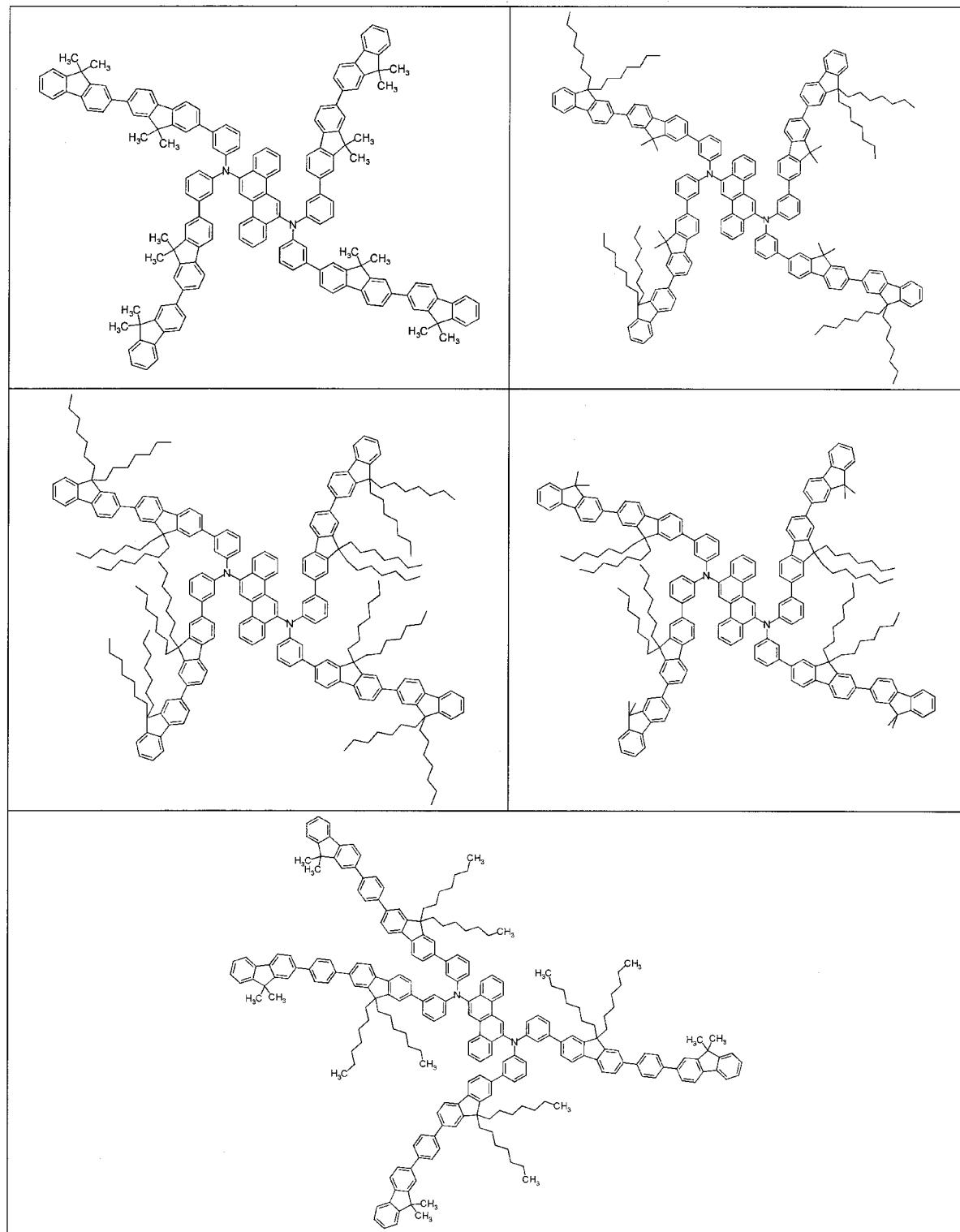
$R^5$ 取代，其中兩個相鄰取代基 $R^1$ 、兩個相鄰取代基 $R^3$ 及/或兩個相鄰取代基 $R^4$ 可形成單環或多環之脂族環系統或芳族環系統，其可經一個或多個基團 $R^5$ 取代。

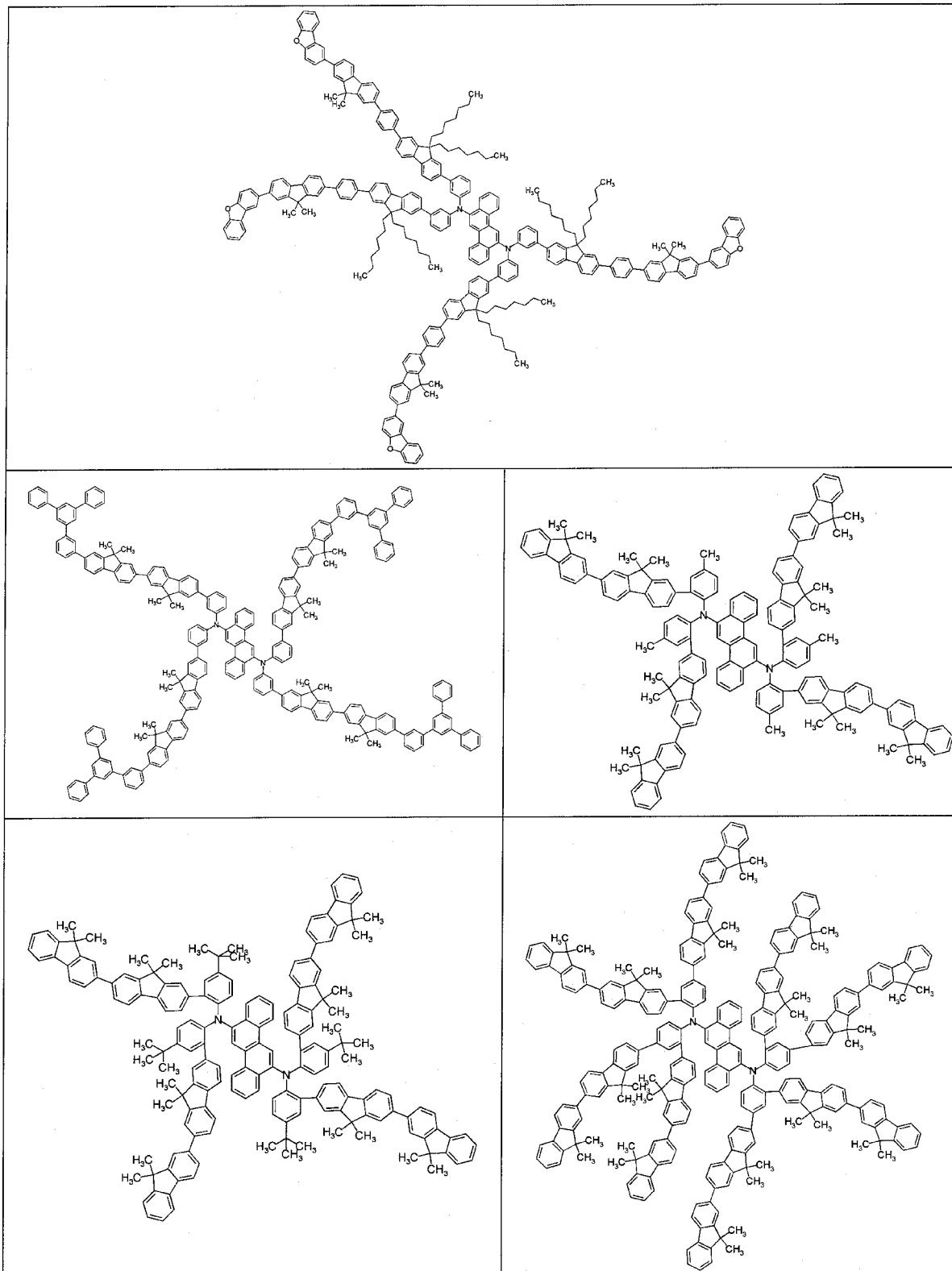
【0047】根據較佳實施方案，基 $R^5$ 每次出現時相同地或不同地表示H；D；F；CN； $N(Ar^7)_2$ ；具有1至20個C原子(較佳1至10個C原子)之直鏈烷基或烷氧基或具有3至20個C原子(較佳3至10個C原子)之分支或環狀烷基或烷氧基，其之各者可經一個或多個基團 $R^6$ 取代，其中在各情況下一或多個非相鄰 $CH_2$ 基可經 $R^6C=CR^6$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $SO$ 、 $SO_2$ 、O或S置換且其中一或多H原子可經D或F置換；具有5至40個(較佳5至30個，更佳5至18個)芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其在各情況下可經一個或多個基團 $R^6$ 取代，其中兩個相鄰取代基 $R^5$ 可形成單環或多環之脂族環系統或芳族環系統，其可經一個或多個基團 $R^6$ 取代。

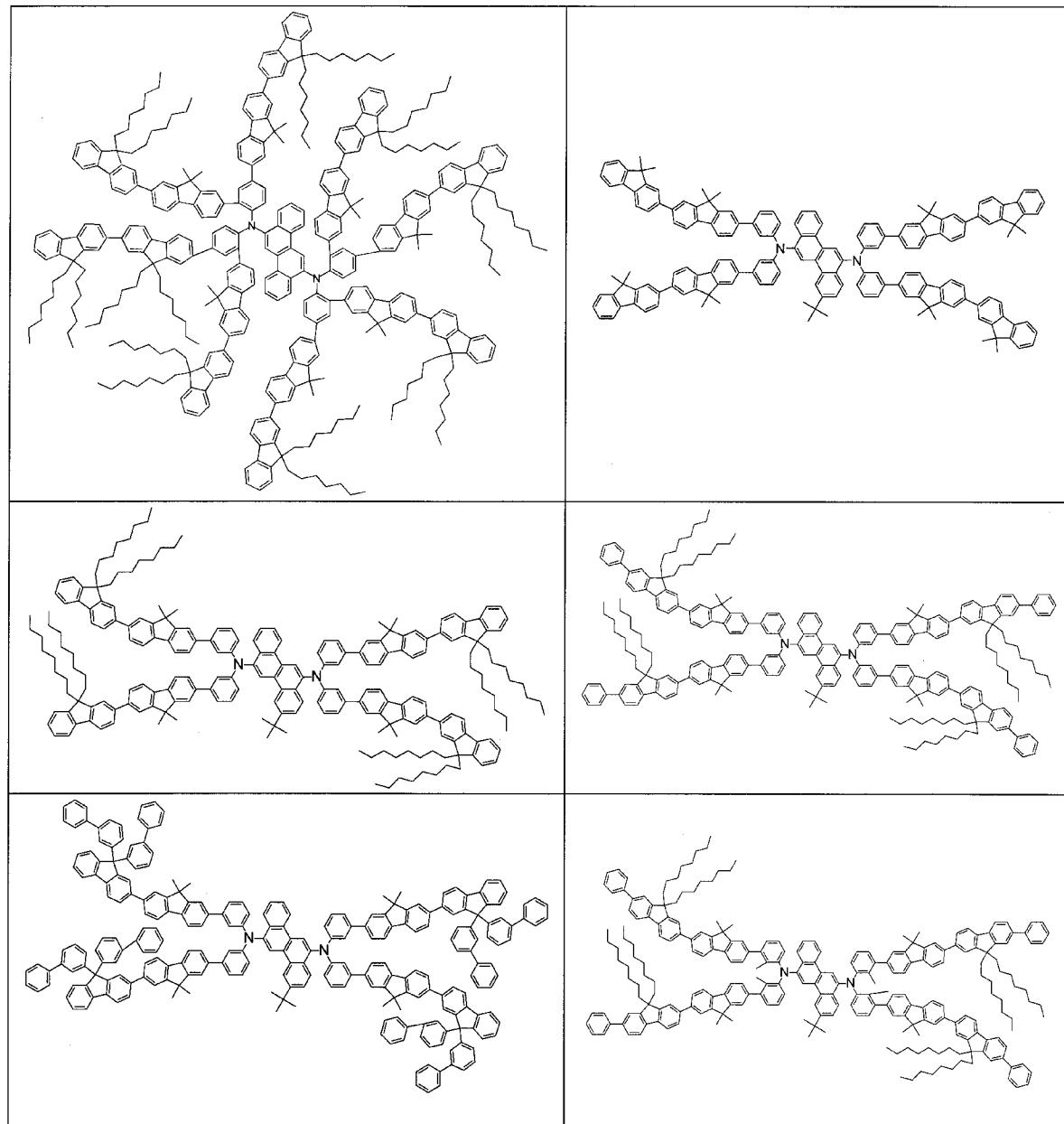
【0048】根據較佳實施方案， $Ar^7$ 為具有5至18個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其也在各情況下可經一個或多個基團 $R^6$ 取代。

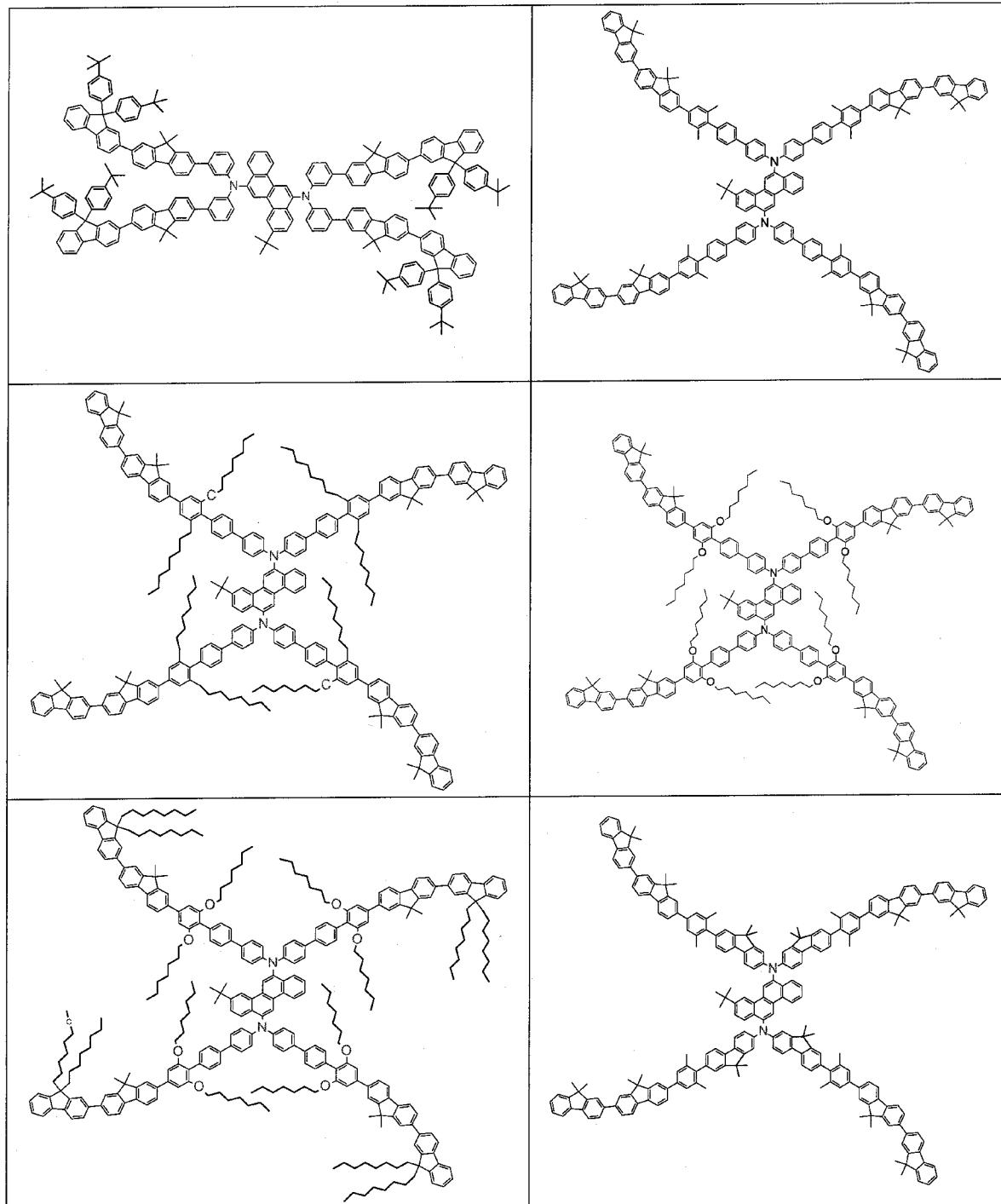
根據較佳實施方案，基 $R^6$ 每次出現時相同地或不同地表示H；D；F；Cl；Br；I；CN；具有1至10個C原子之直鏈烷基或具有3至10個C原子之分支或環狀烷基；或具有5至24個C原子的芳族或雜芳族環系統。

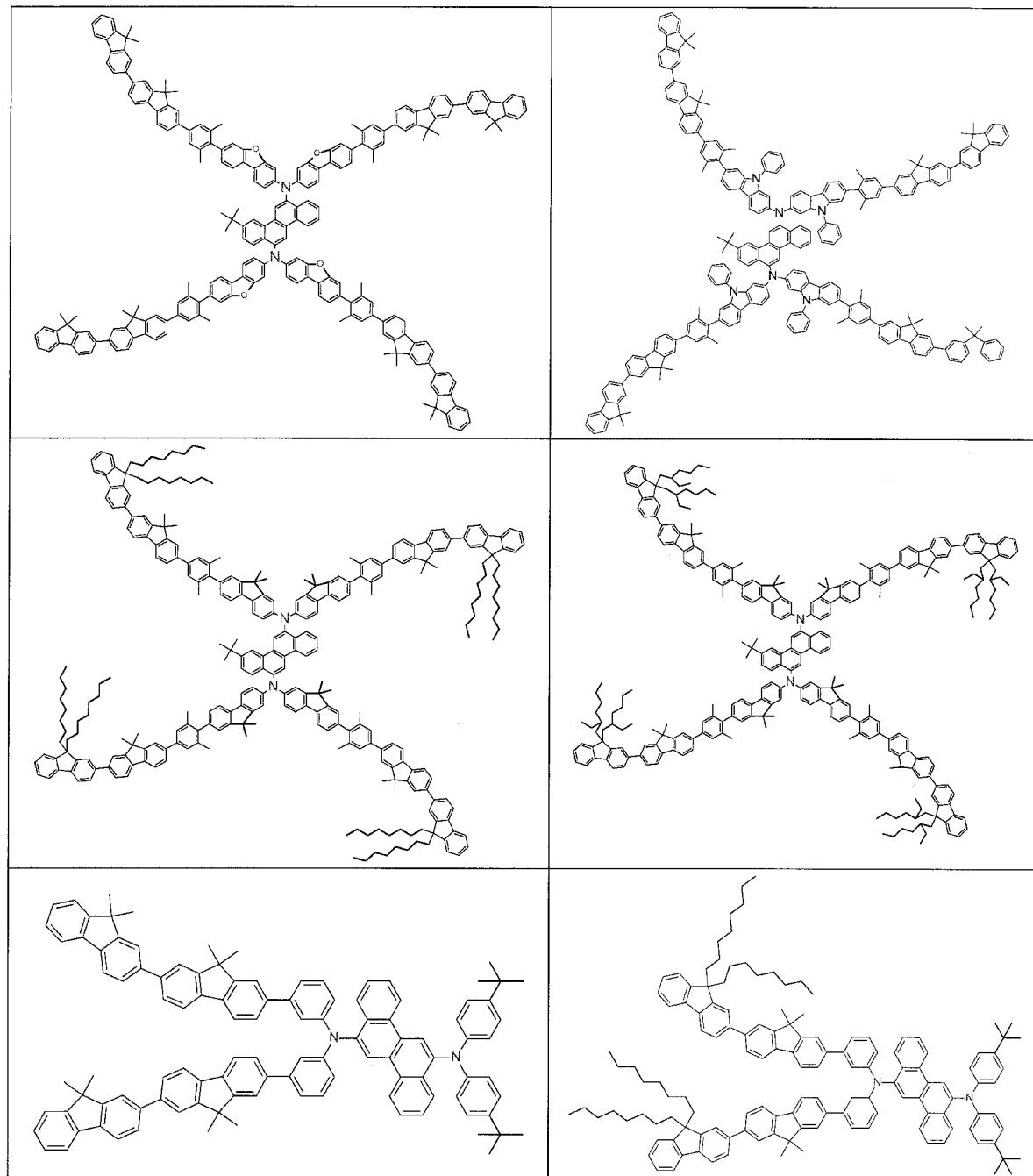
【0049】下列化合物為式(1)化合物的實例：

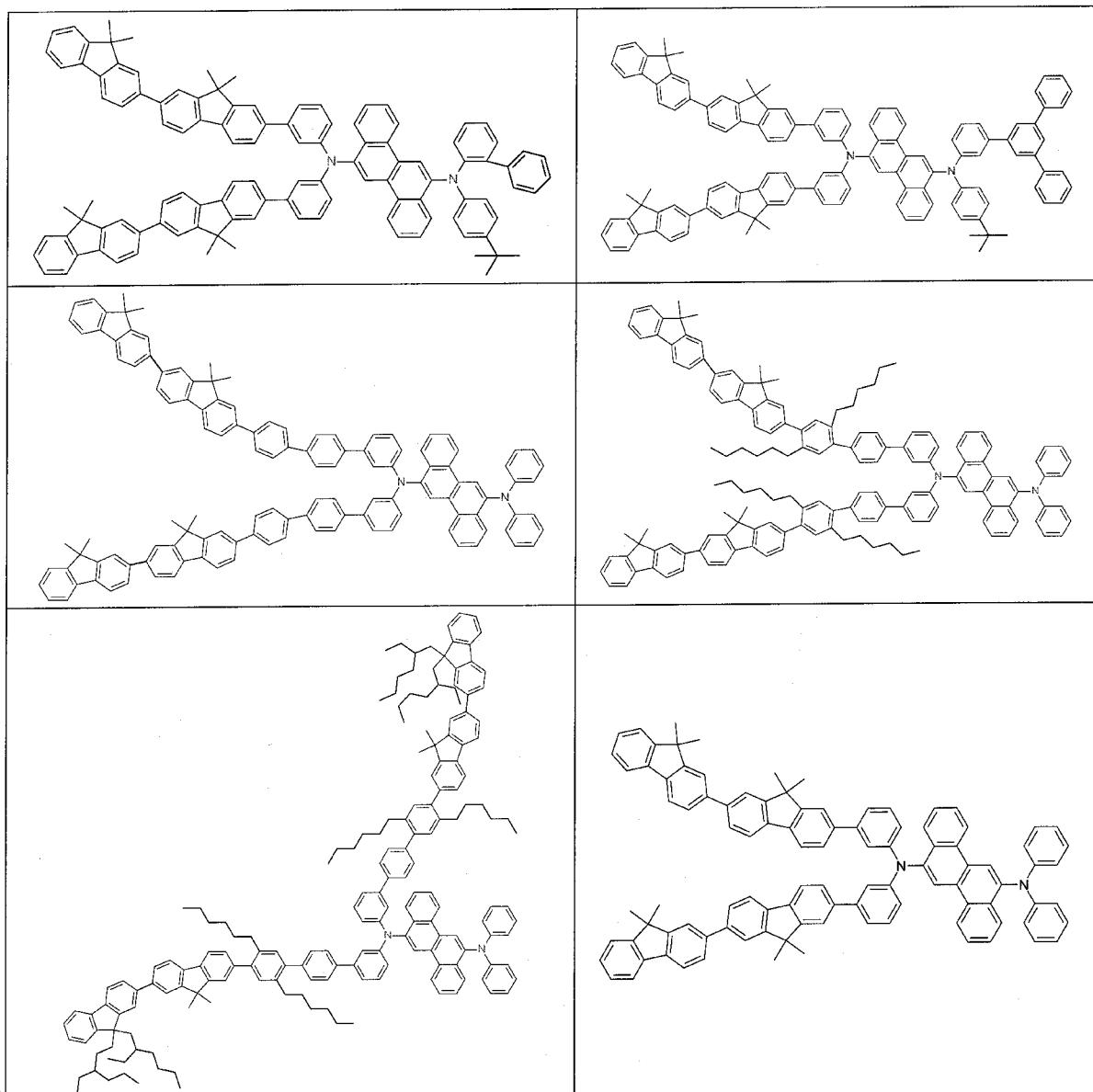


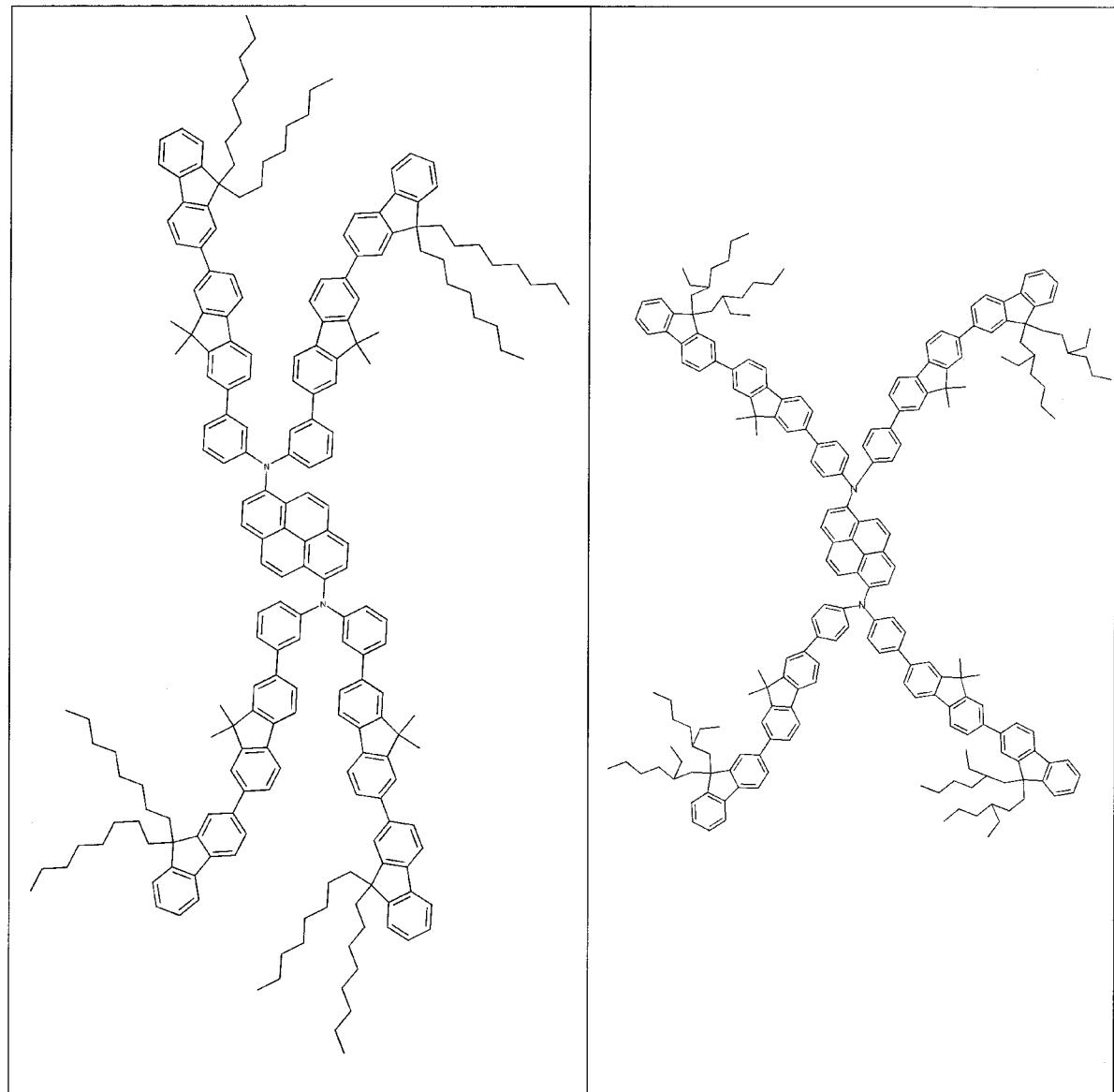


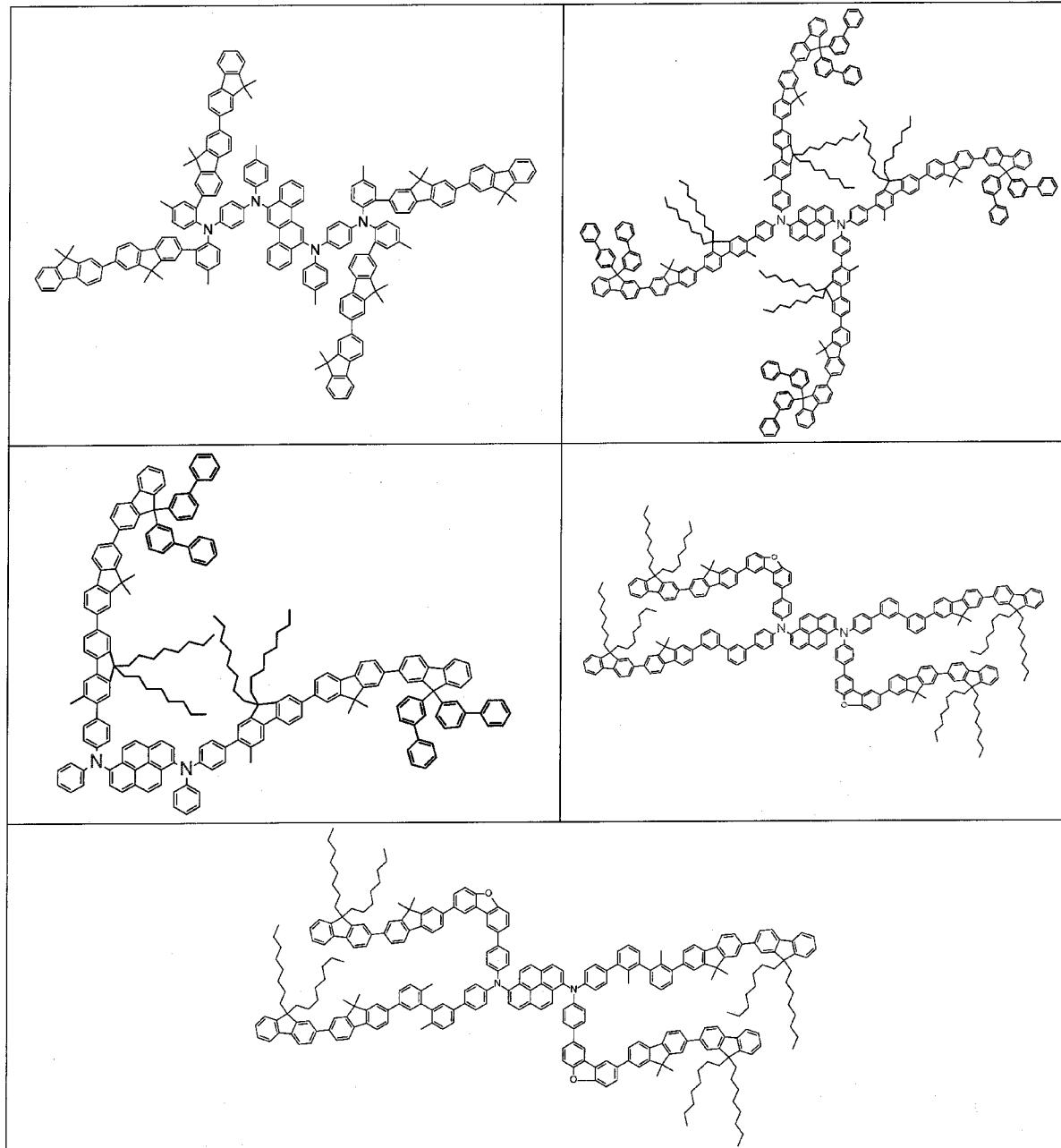


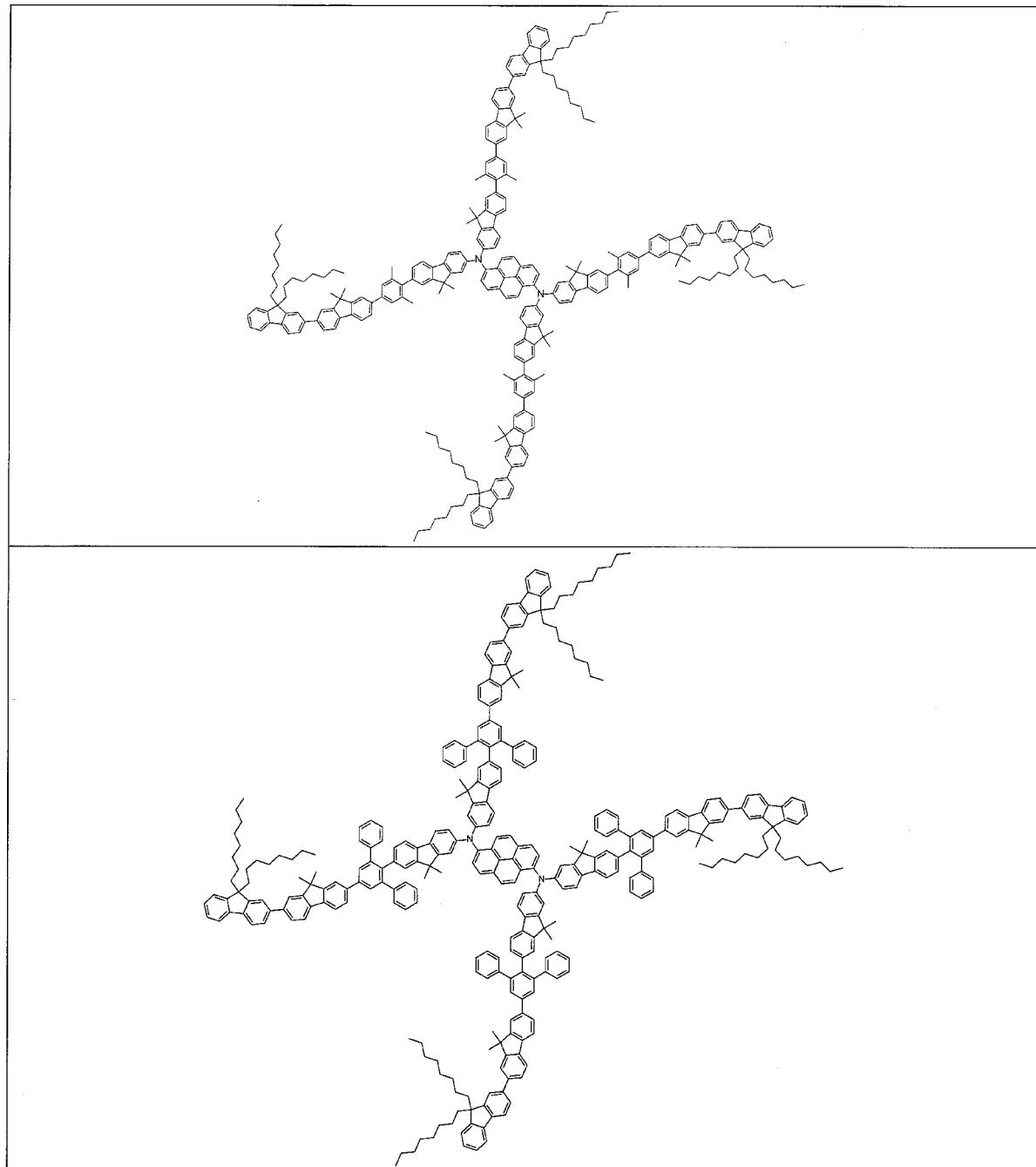


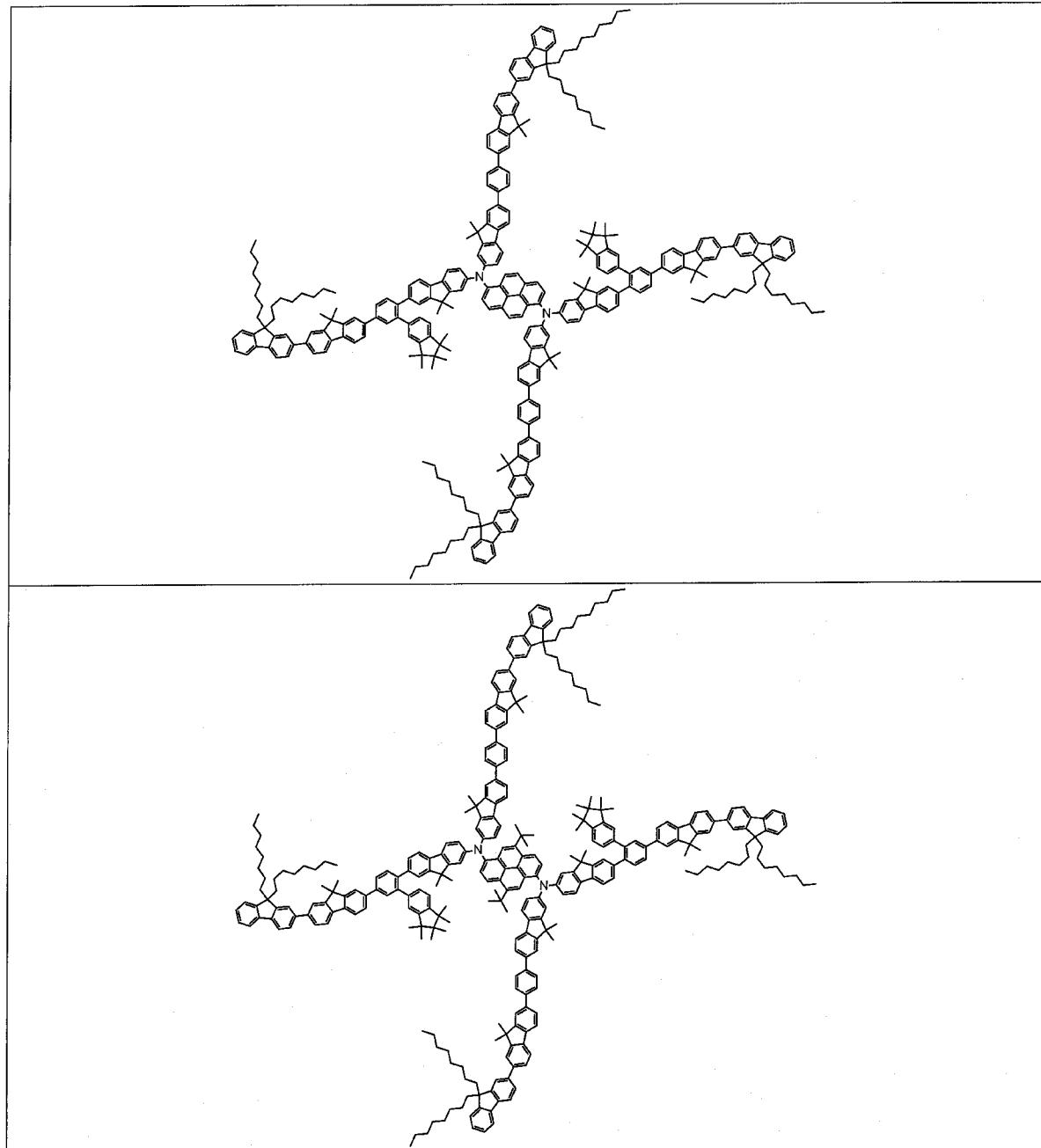


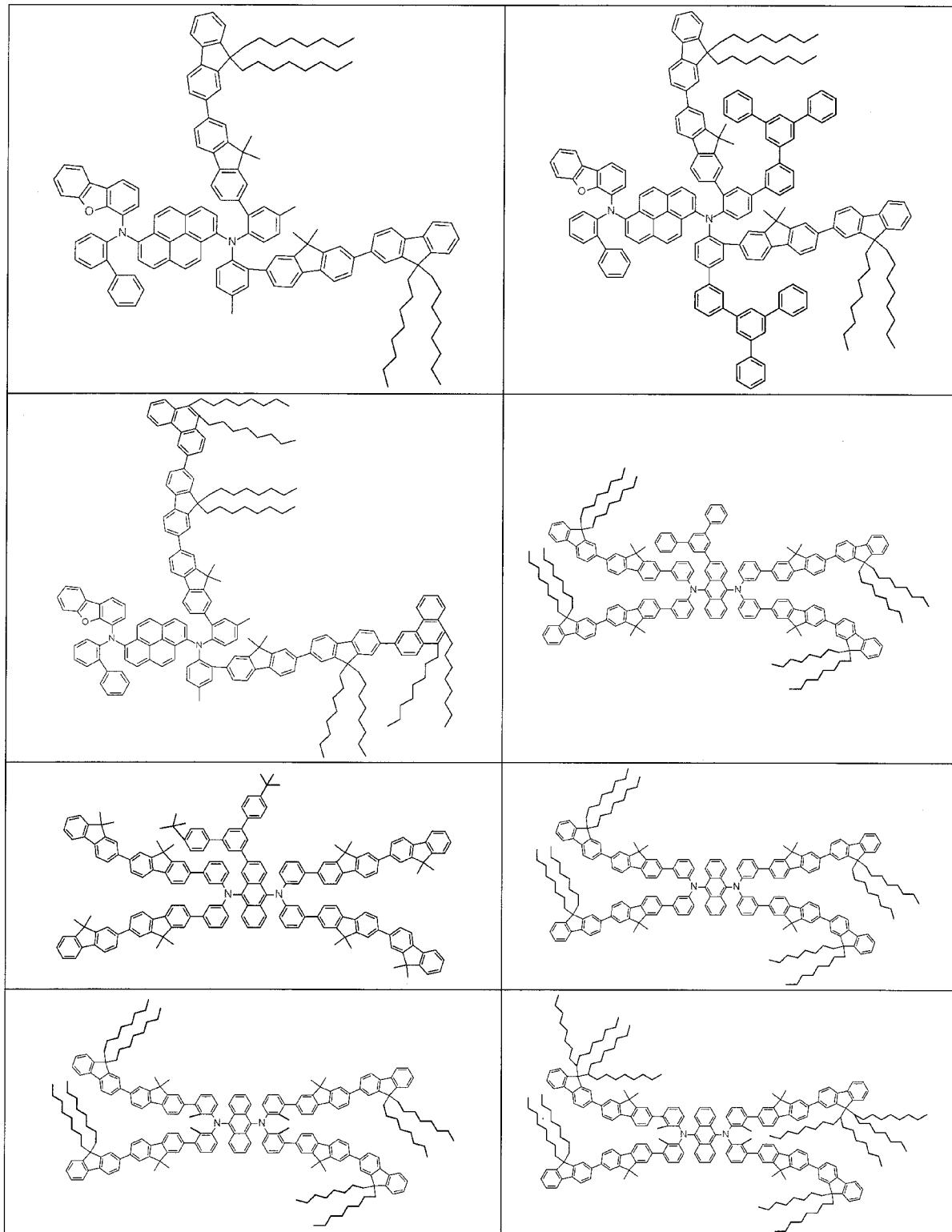


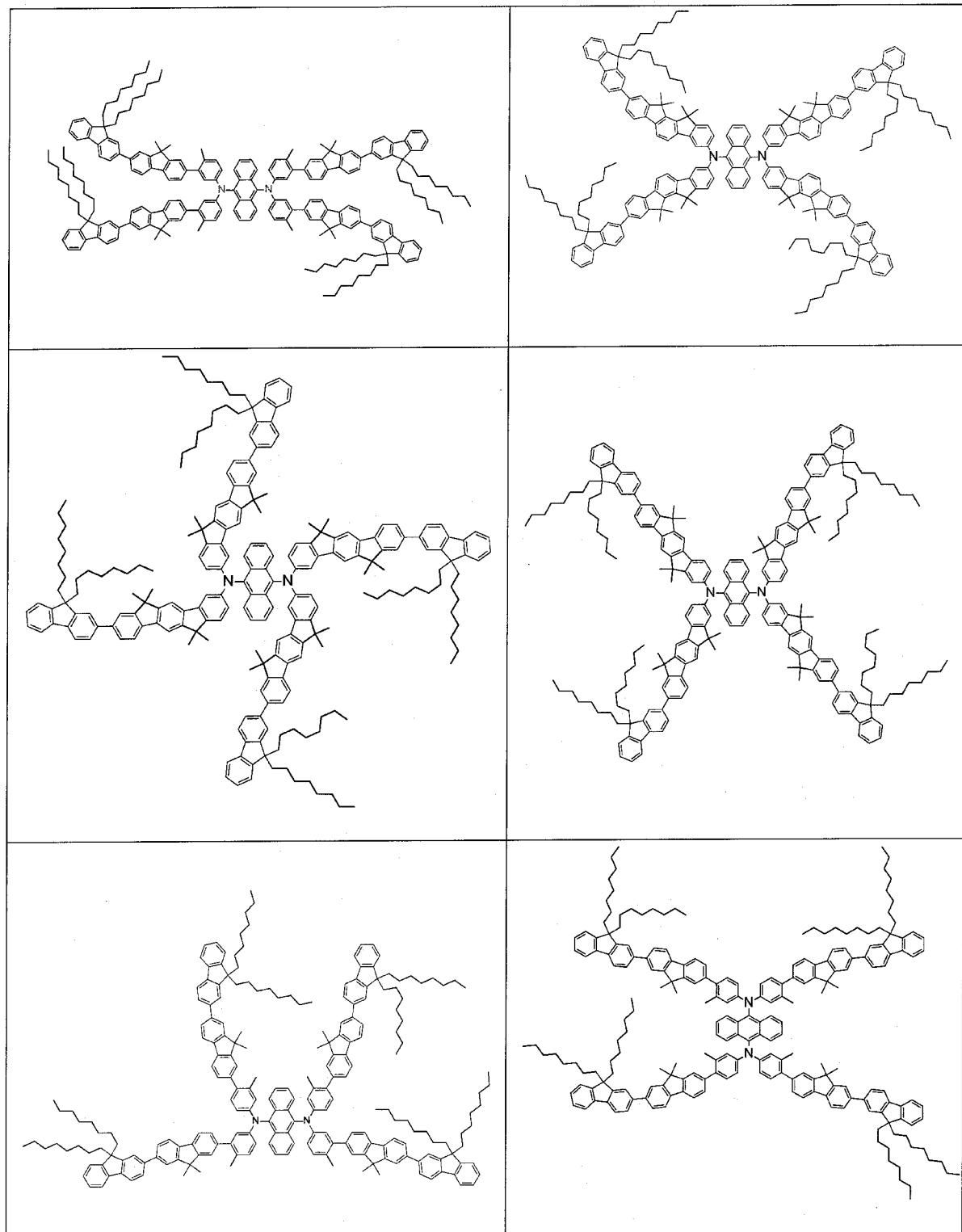


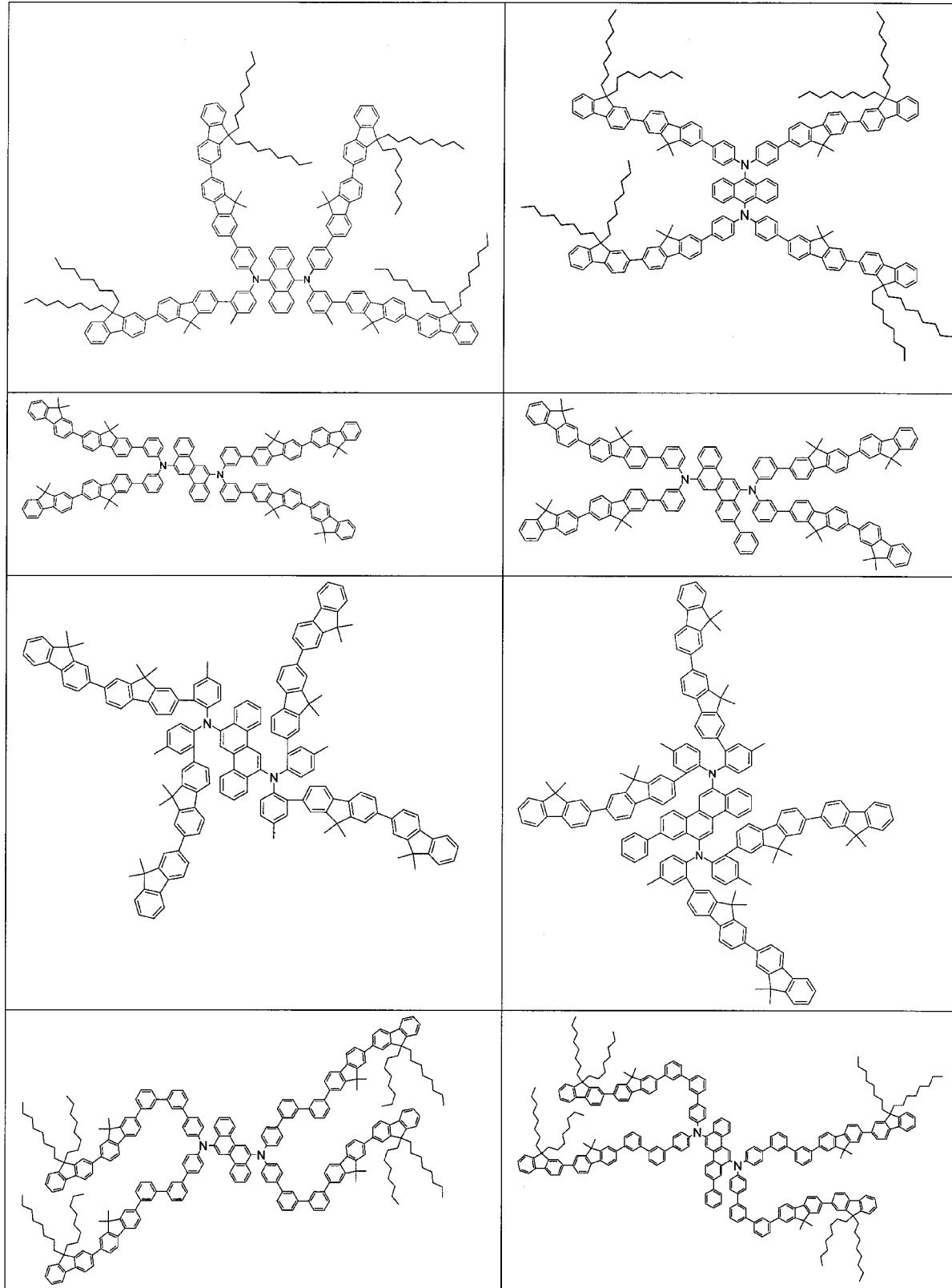


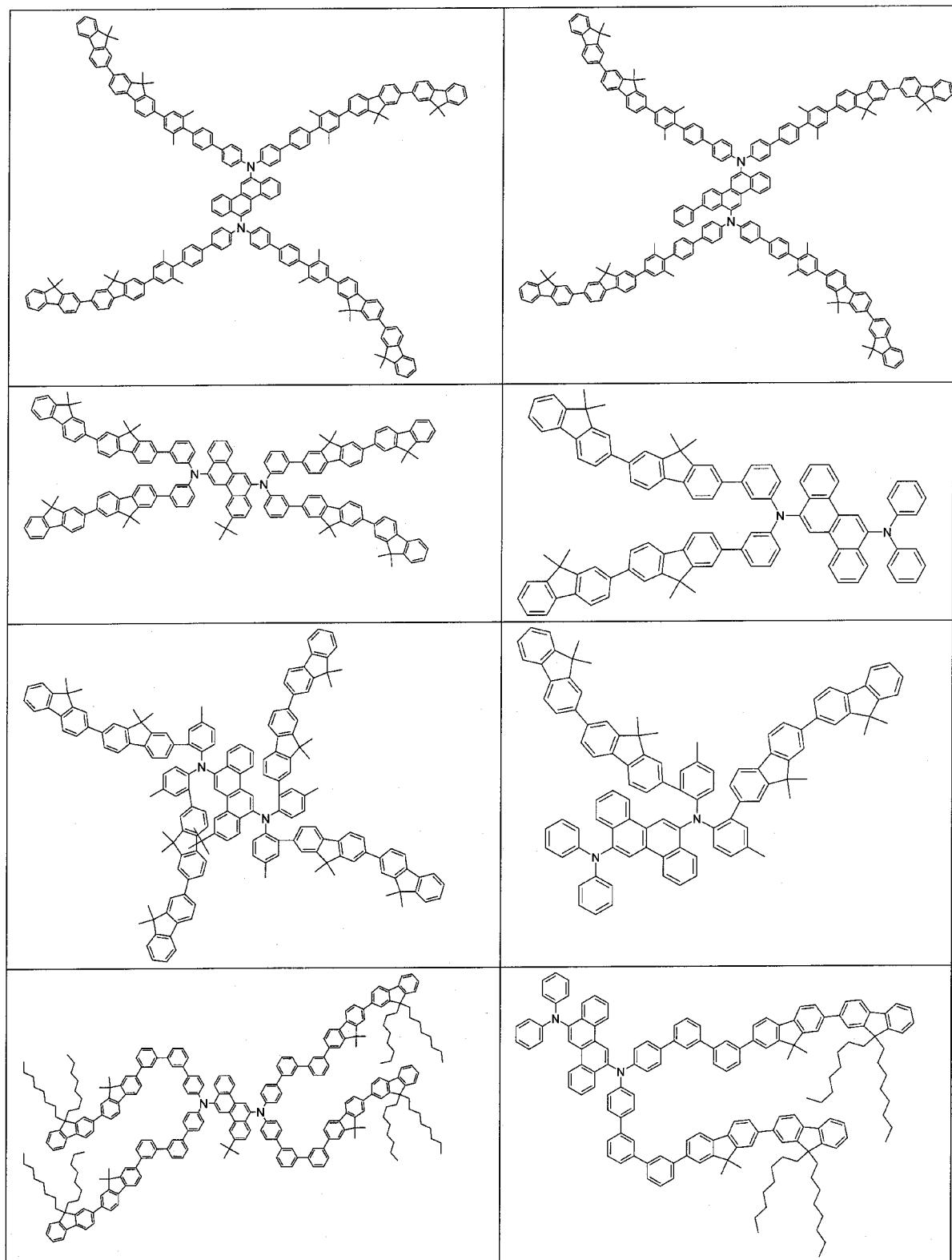


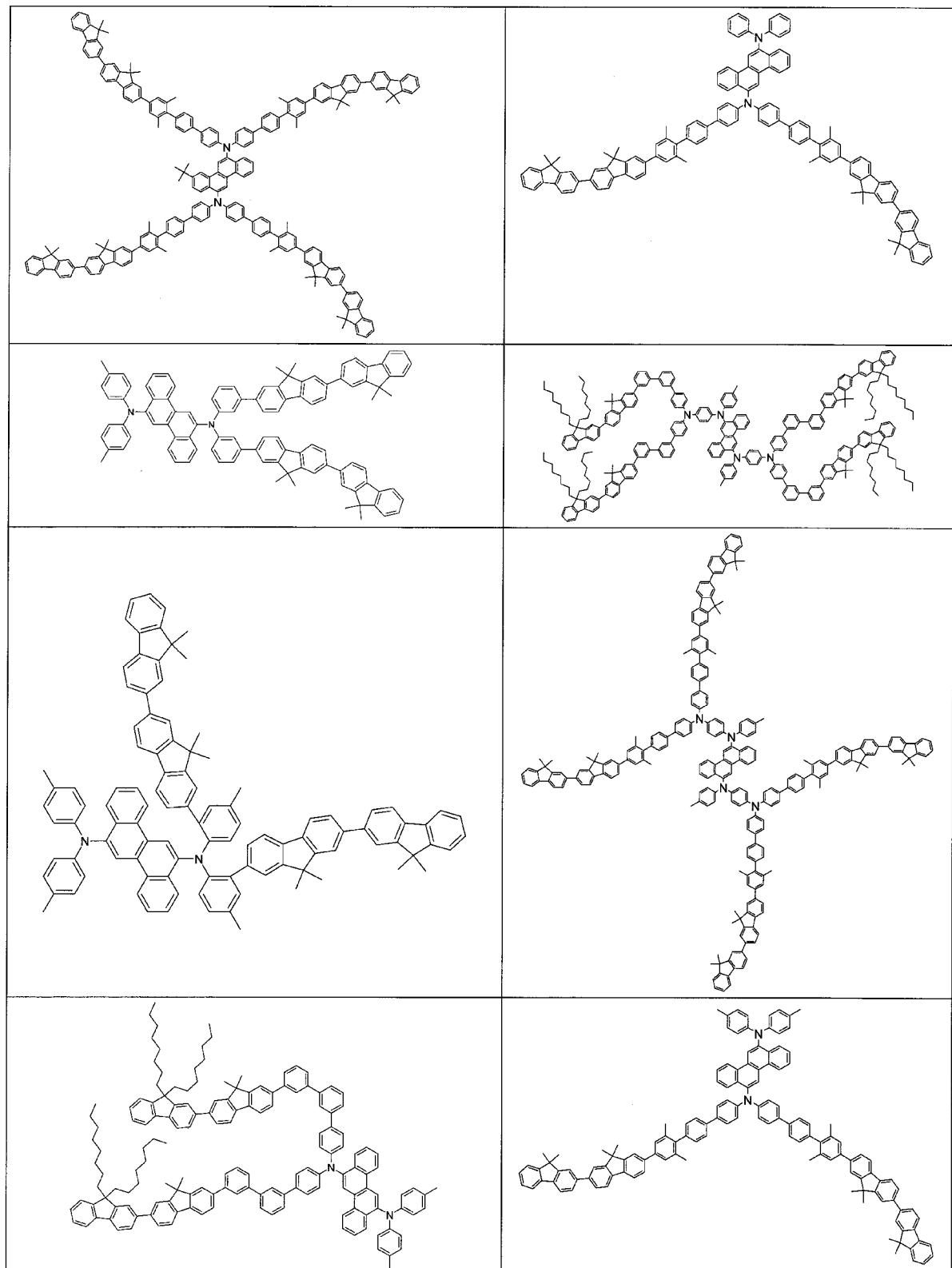


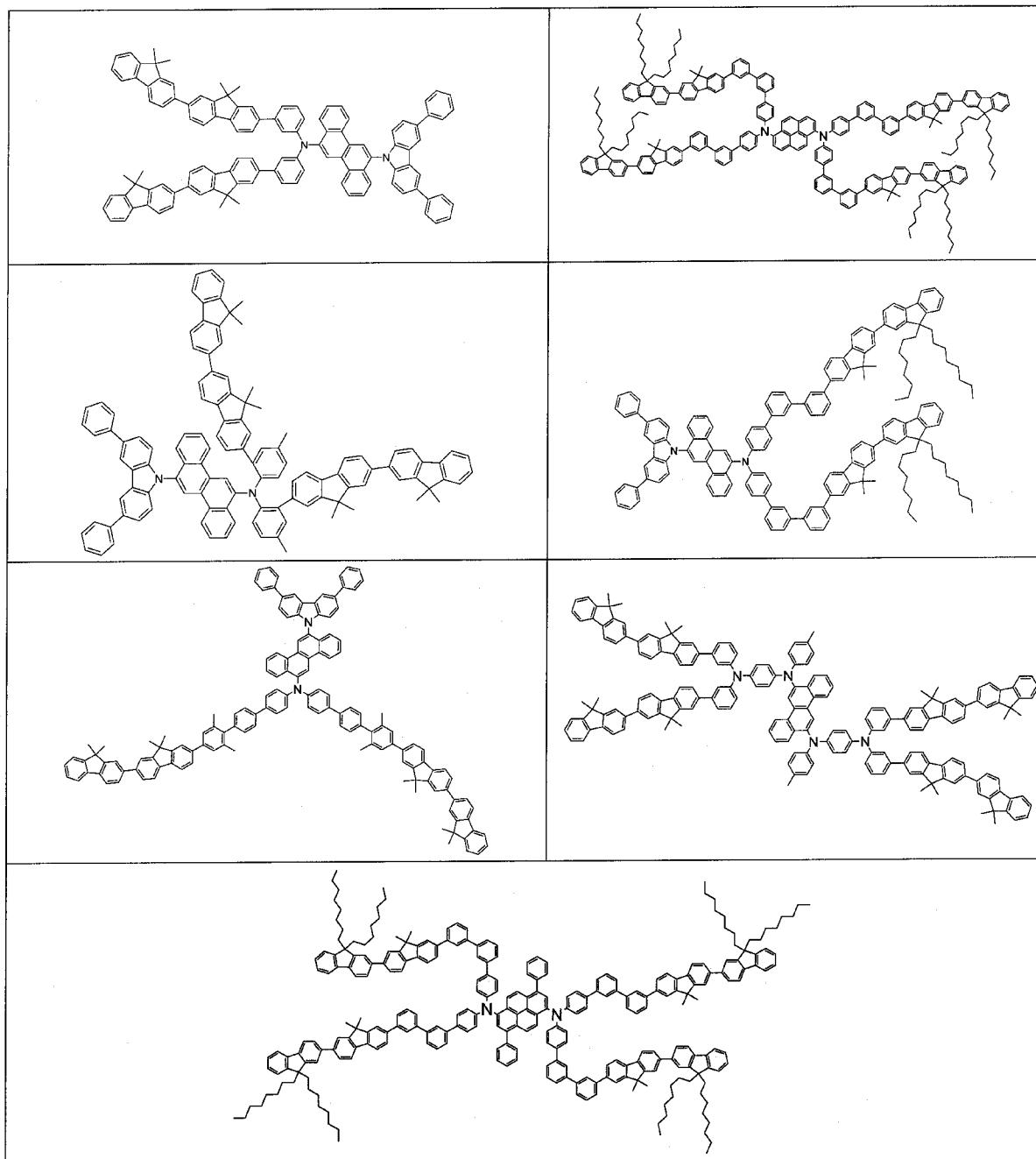


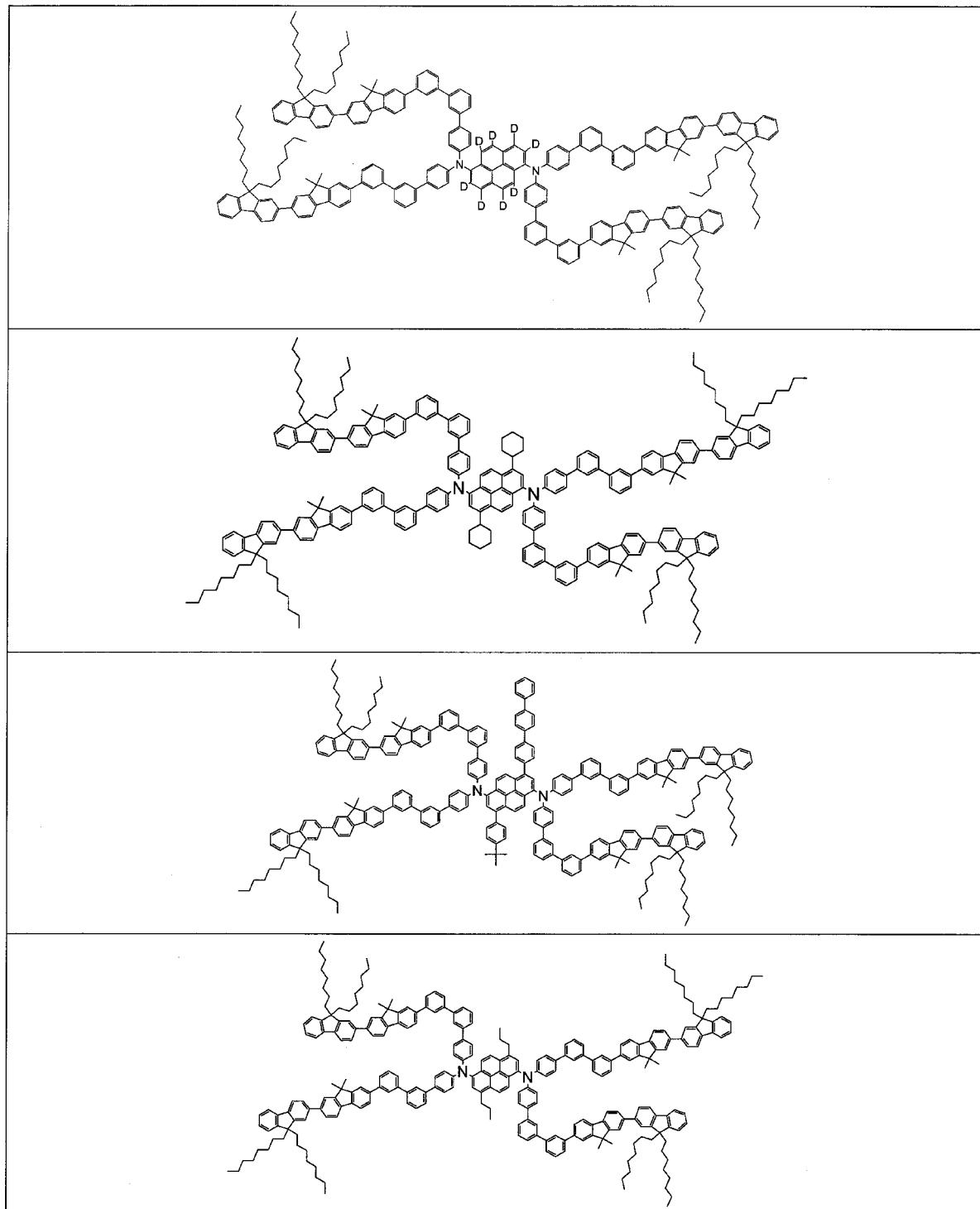


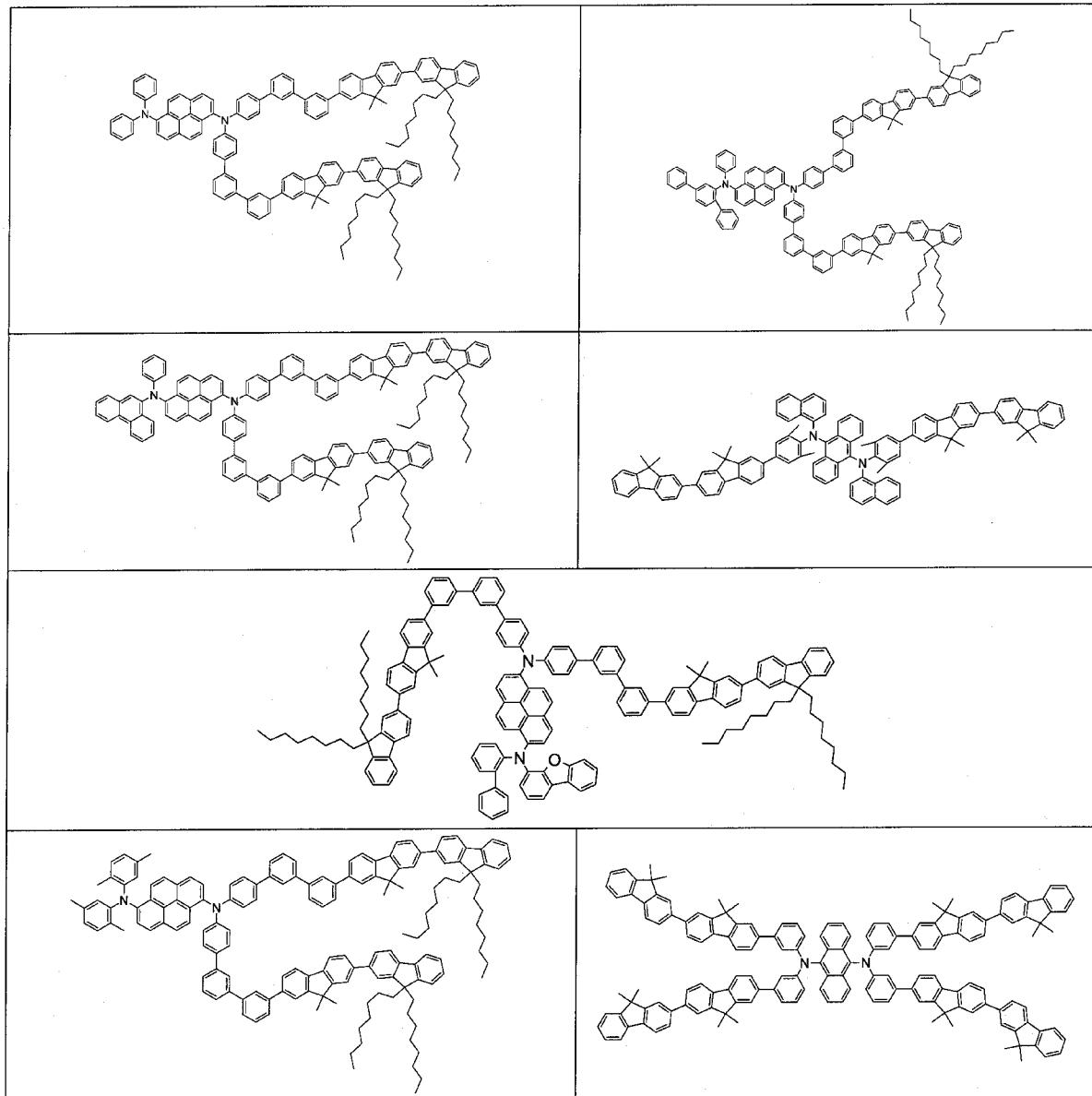


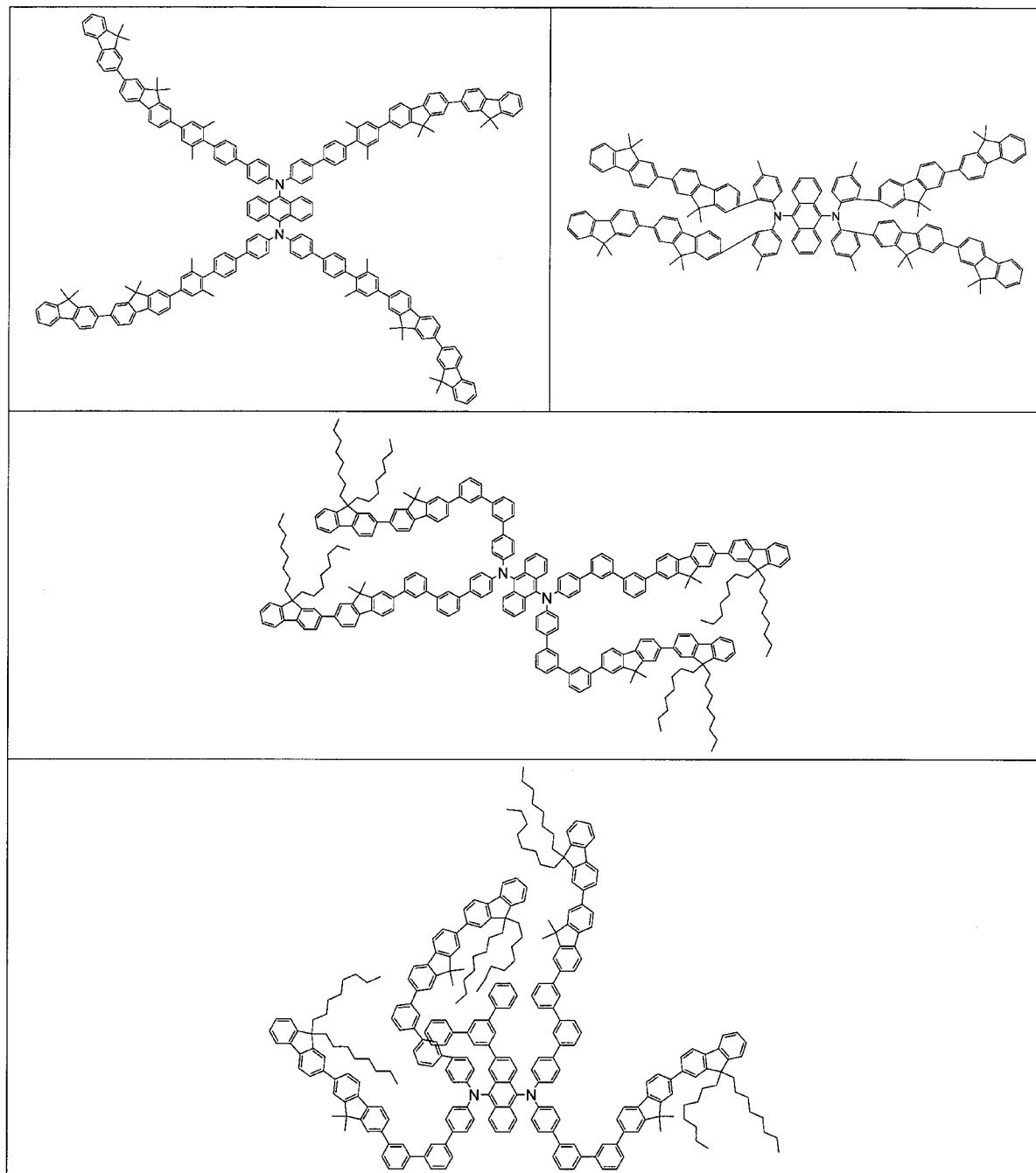


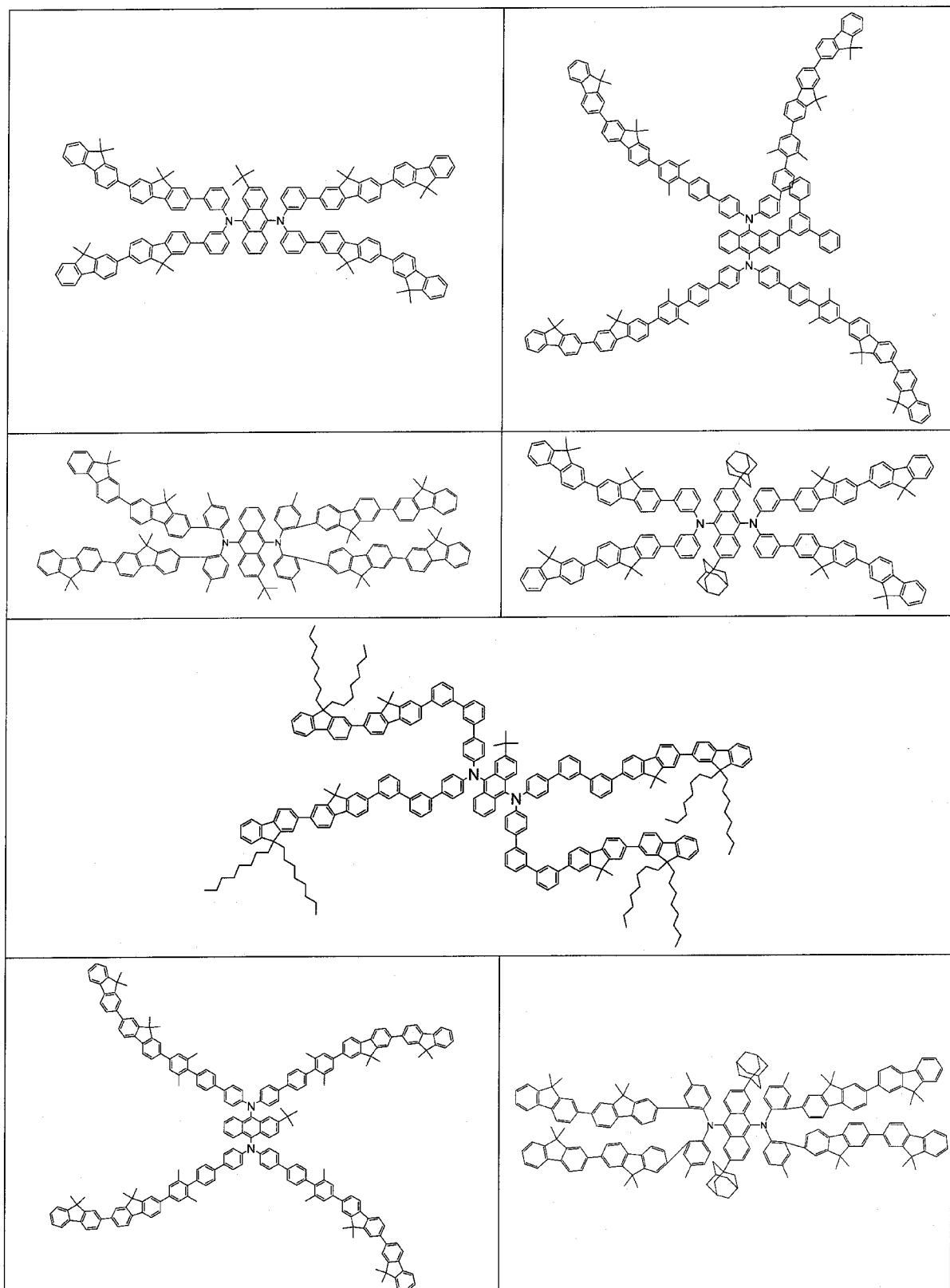


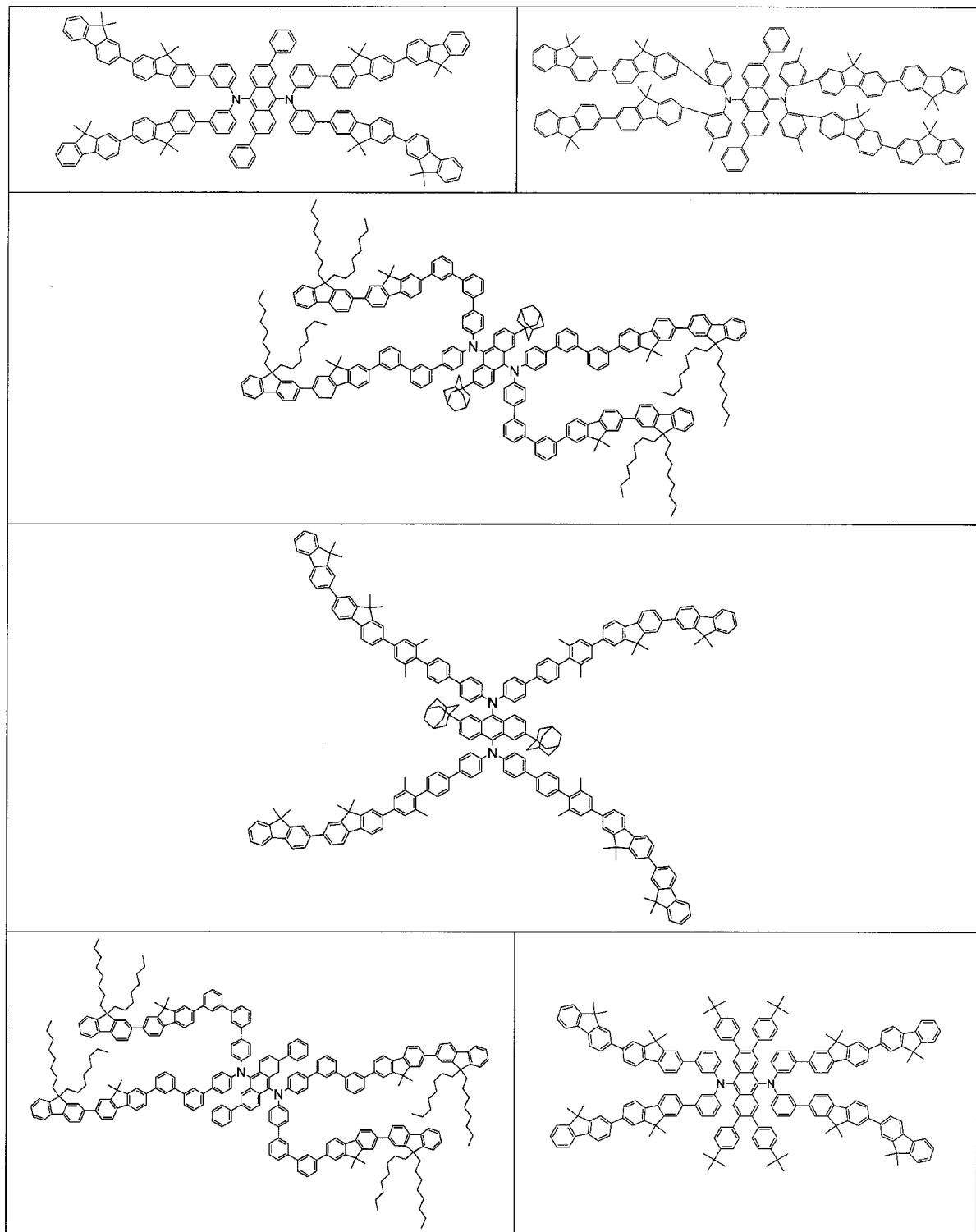


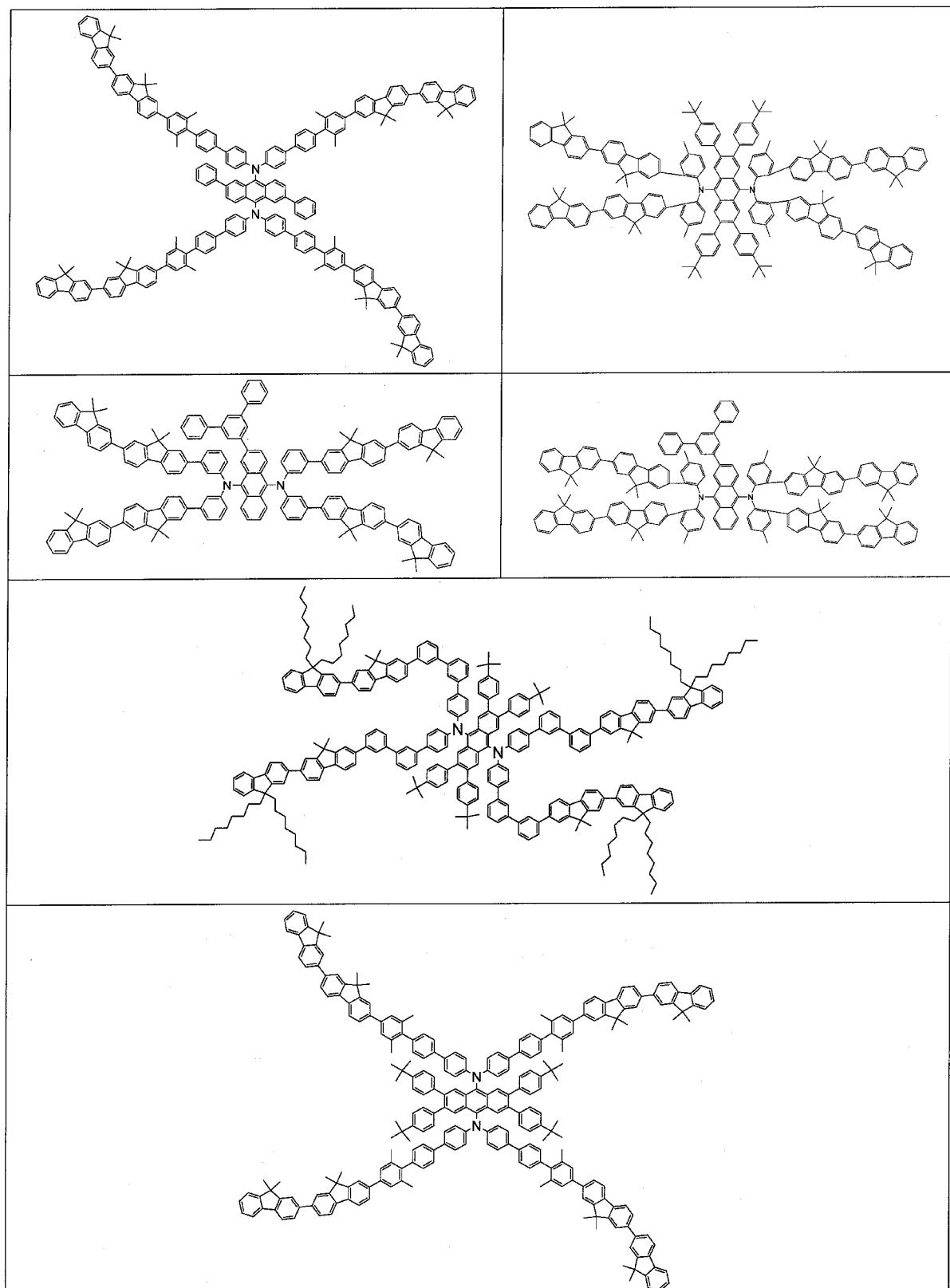


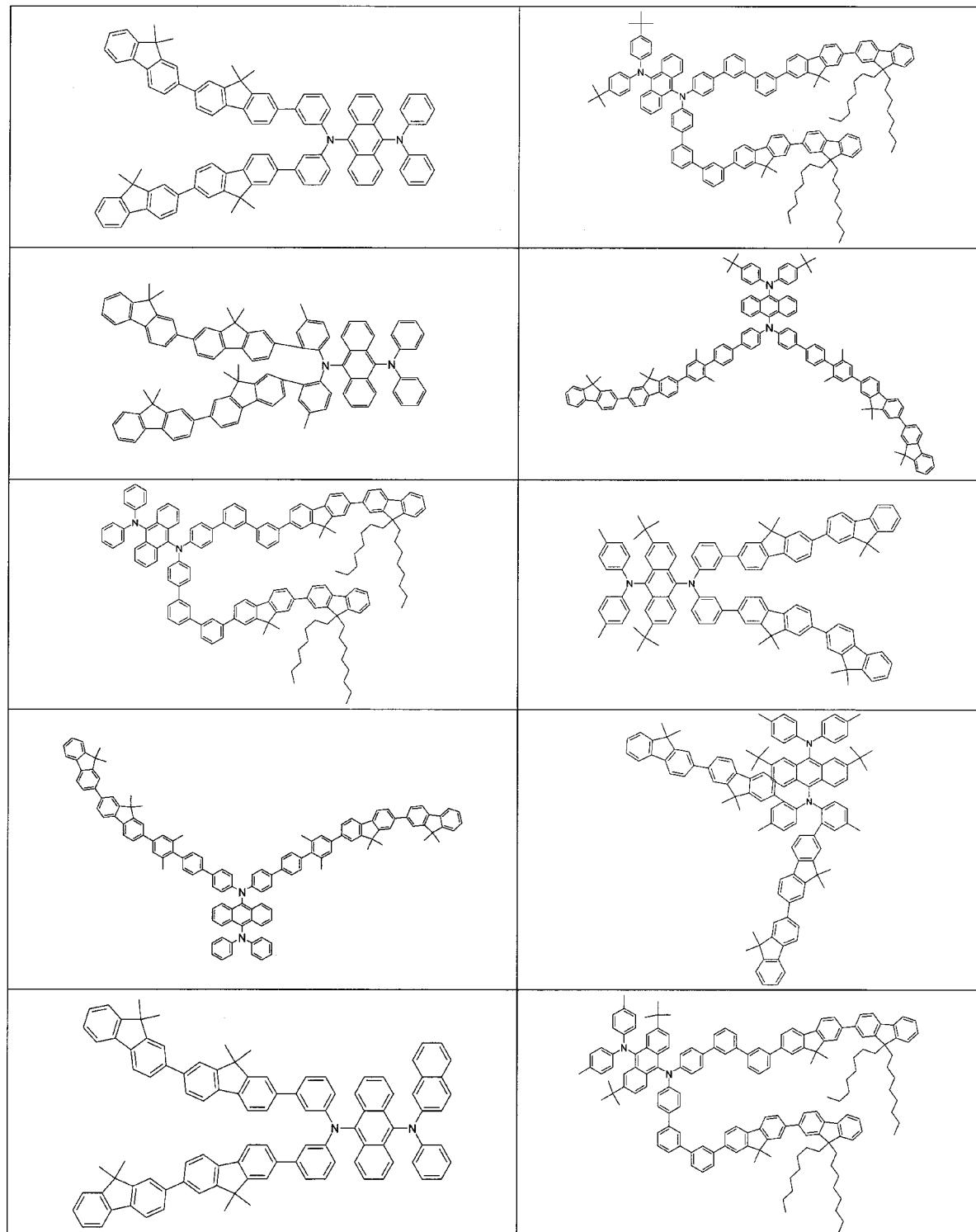


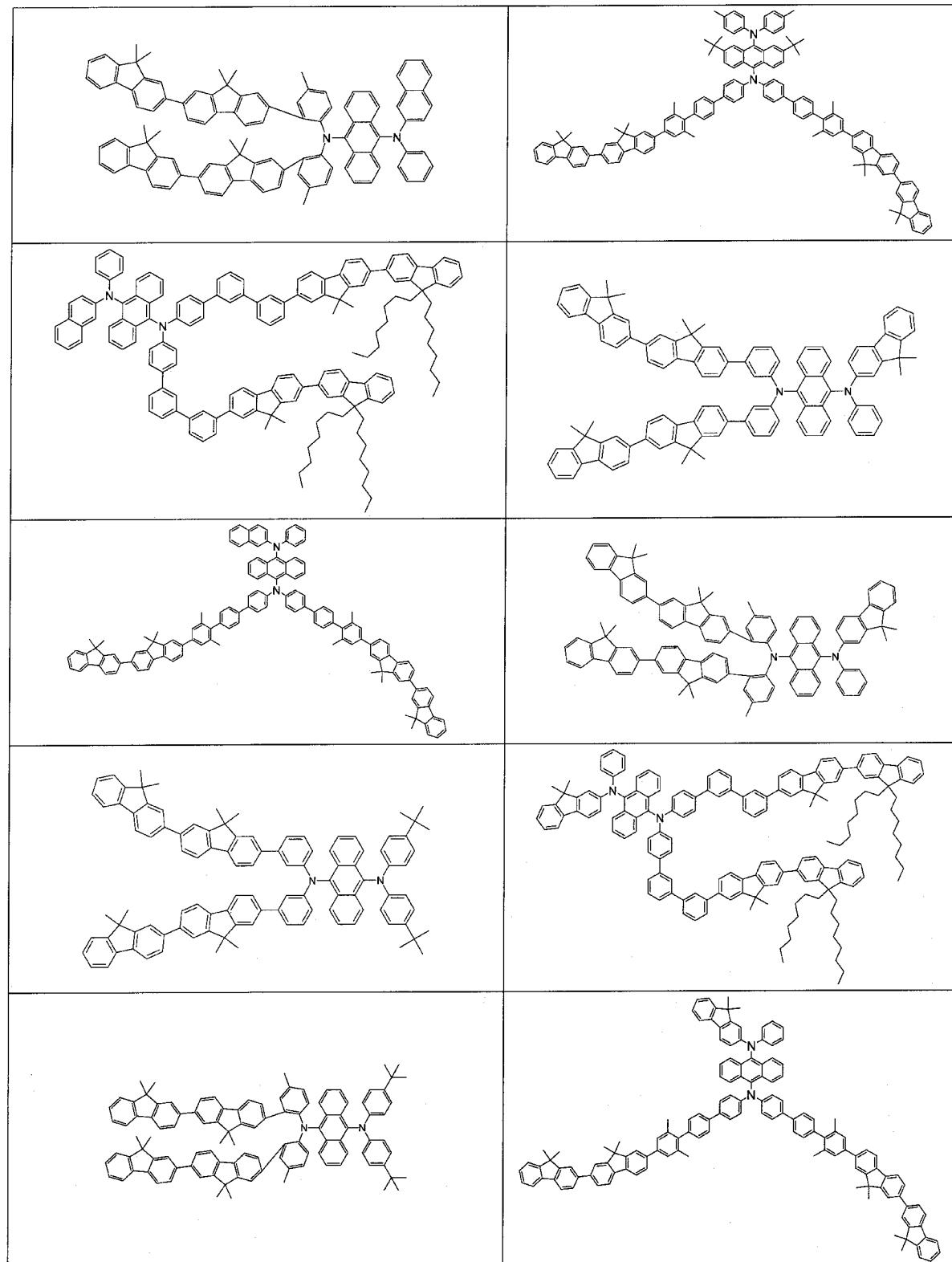


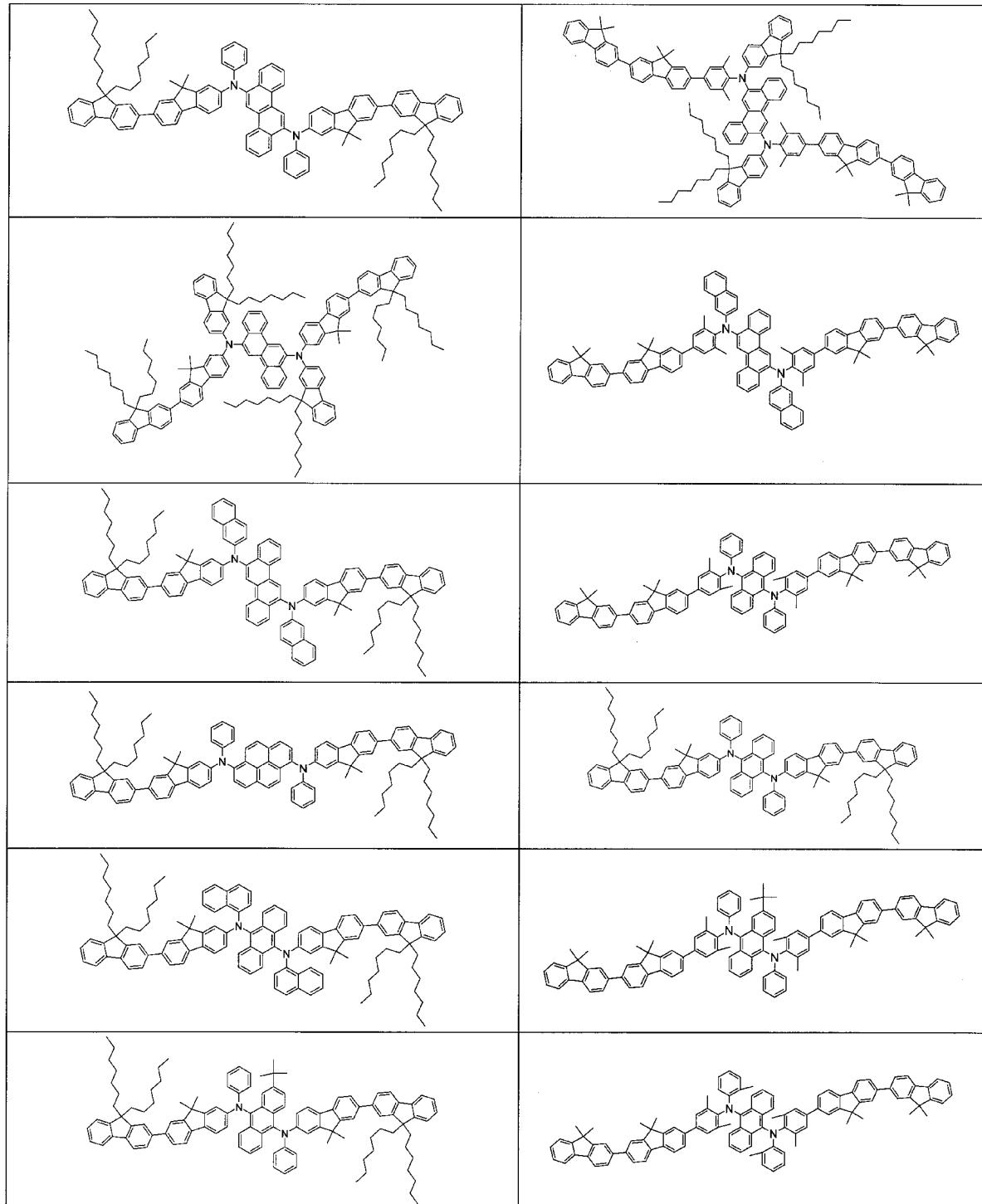


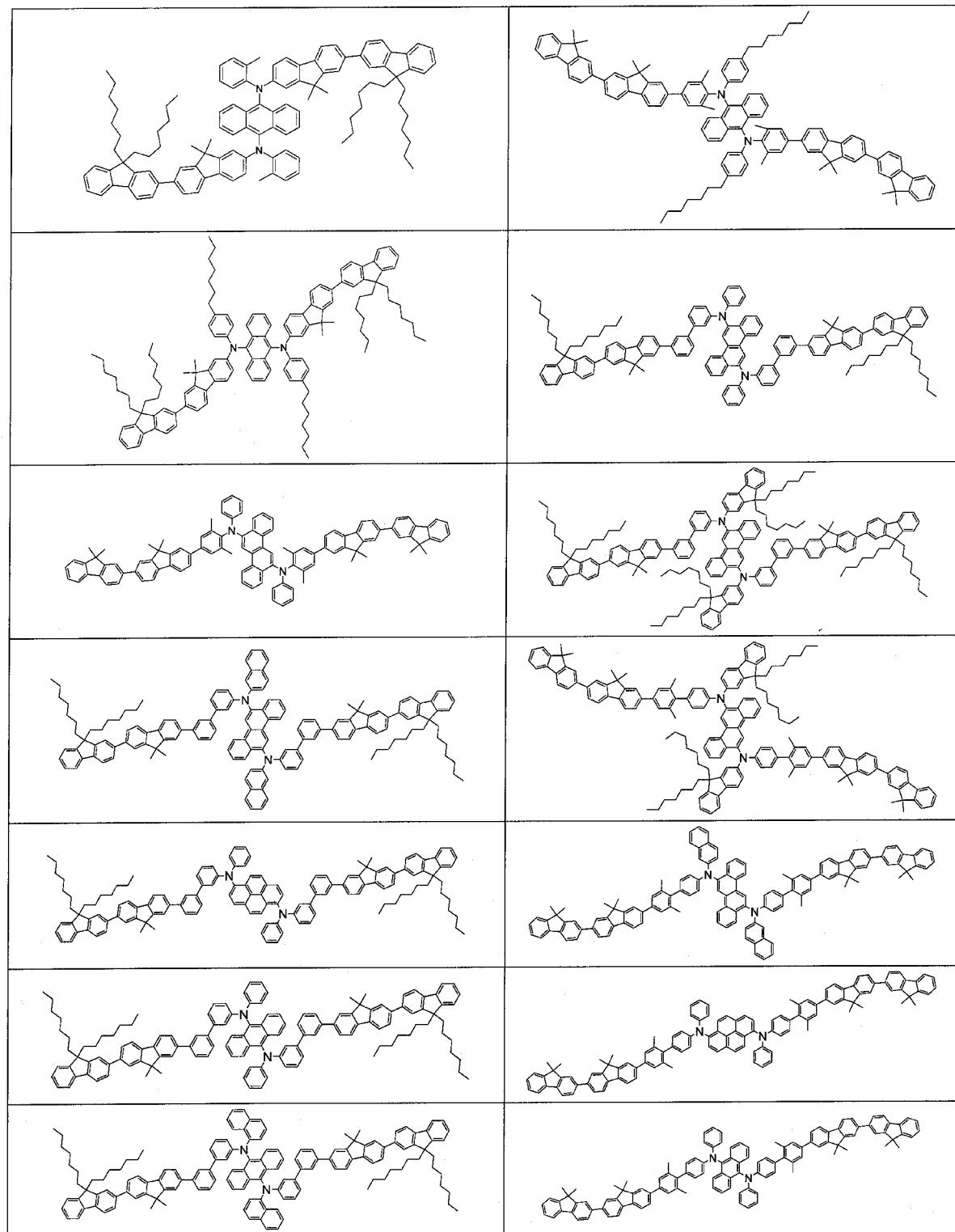


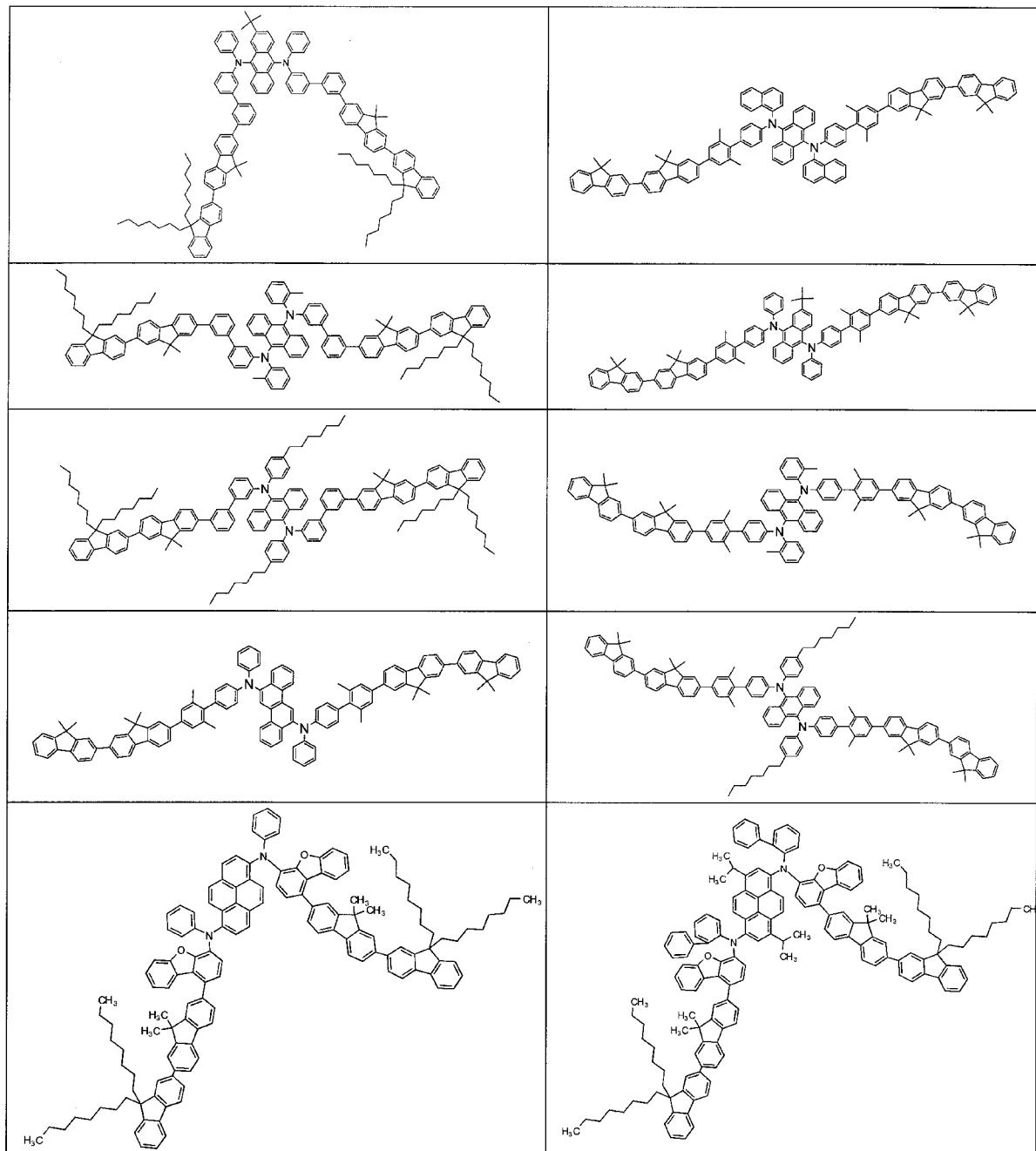


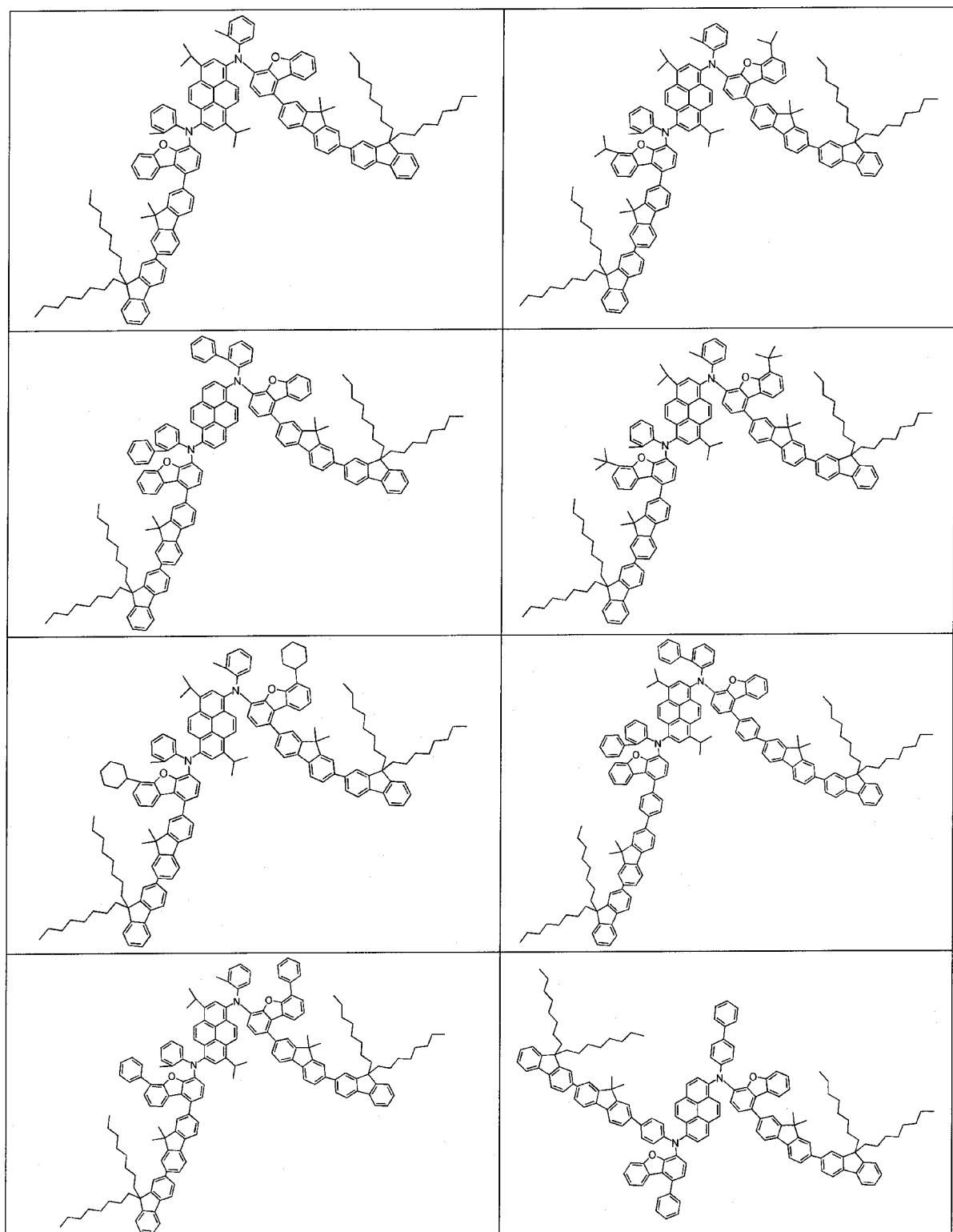


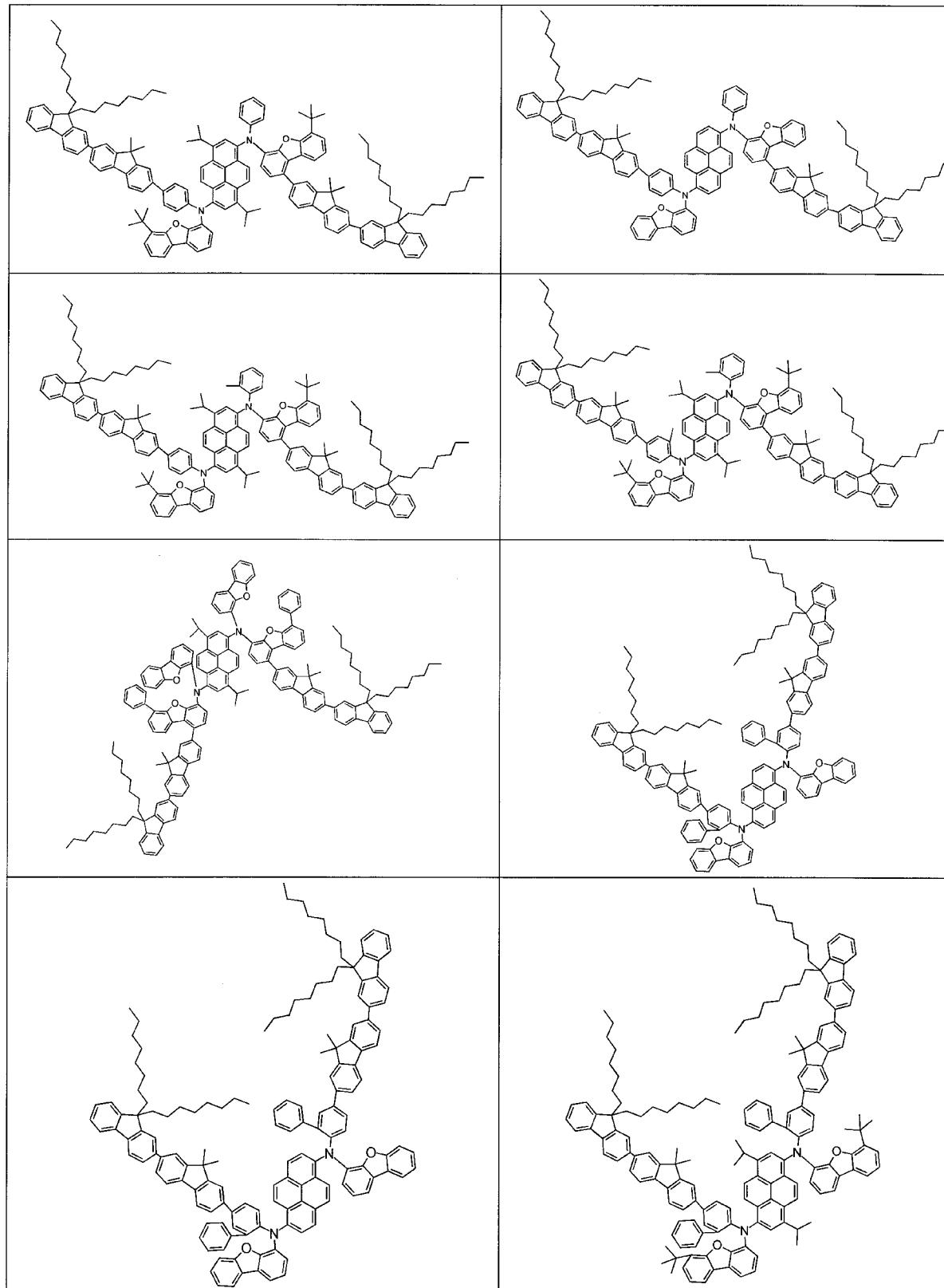






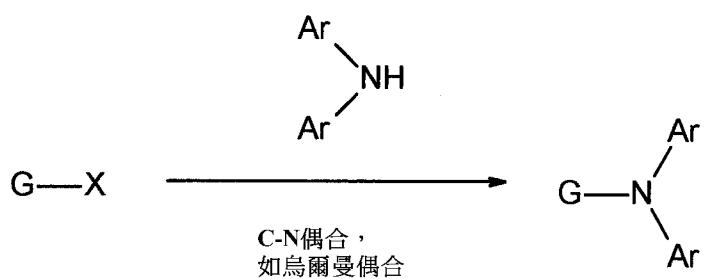




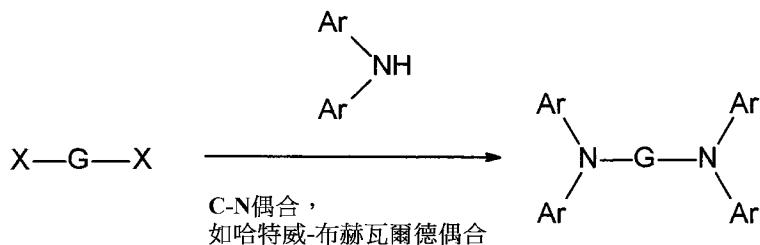


【0050】根據本發明的化合物可藉由技術領域中具有通常知識者已知的合成步驟製備，例如溴化、鈴木偶合(Suzuki coupling)、烏爾曼偶合(Ullmann coupling)、哈特威-布赫瓦爾德偶合(Hartwig-Buchwald coupling)等。合適合成方法的實例在下面的方案1和2中以一般性術語描述。

### 方案1



### 方案2



其中，在方案1及2中，基G相應於如上定義的基G，基Ar是如上定義的基Ar<sup>4</sup>或另一芳族或雜芳族基，且基X是鹵素原子(如Br、Cl、I)或另一離去基。

### 【0051】式(1)化合物可如上所述合成：

包含至少一個如上定義的基Ar<sup>4</sup>的至少一種二芳基胺基係經由C-N偶合而與如上定義之縮合的芳基G(其經至少一鹵素或另一離去基取代)鍵結，例如經由哈特威-布赫瓦

爾德偶合。

**【0052】**本發明因此關於用於合成根據本發明化合物的方法，其中包含至少一個如上定義的基 $\text{Ar}^4$ 的至少一種二芳基胺基係經由C-N偶合而與如上定義之縮合的芳基G(其經至少一鹵素或另一離去基取代)鍵結。

**【0053】**為了從液相加工根據本發明的化合物，例如藉由旋塗或印刷方法，需要根據本發明的化合物的調配物。這些調配物可以是例如溶液、分散體或乳液。為此目的，較佳使用兩種或更多種溶劑的混合物。合適並較佳的溶劑是，例如，甲苯、苯甲醚、鄰二甲苯、間二甲苯、對二甲苯、苯甲酸甲酯、均三甲苯、四氫化萘、藜蘆醇、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((-)-fenchone)、1,2,3,5-四甲基苯、1,2,4,5-四甲基苯、1-甲基萘、2-甲基苯並噻唑、2-苯氧基乙醇、2吡咯烷酮、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、 $\alpha$ -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、十氫化萘、十二烷基苯、苯甲酸乙酯、茚滿、苯甲酸甲酯、NMP、對異丙基甲苯(p-cymene)、苯乙醚、1,4-二異丙基苯、二苄基醚、二伸乙二醇丁基甲基醚、三伸乙二醇丁基甲基醚、二伸乙二醇二丁基醚、三伸乙二醇二甲基醚、二伸乙二醇單丁基醚、三伸丙二醇二甲基醚、四伸乙二醇二甲基醚、2-異丙基萘、戊基苯、己基苯、庚基苯、辛基苯、1,1-雙(3,4-二甲基苯基)乙烷或這些溶劑的

混合物。

**【0054】**本發明因此另外關於調配物，其包含根據本發明的化合物及至少一種另外之化合物。另外之化合物可以是，例如，溶劑，特別是上述溶劑之一者或這些溶劑的混合物。然而，另外之化合物也可以是至少一種另外之有機或無機化合物，其同樣用於電子裝置中，例如發光化合物，特別是磷光摻雜劑，及/或另外之基質材料。適合的發光化合物及另外之基質材料係在下面結合有機電致發光裝置指出。另外之化合物也可以是聚合型(polymeric)。

**【0055】**根據本發明的化合物及混合物係適用於電子裝置中。此處電子裝置指的是包括至少一個包含至少一種有機化合物的層的裝置。然而，此處組分也可包含無機材料或也可完全由無機材料建構的層。

**【0056】**本發明因此還關於根據本發明的化合物或混合物在電子裝置中的用途，特別是在有機電致發光裝置中的用途。

**【0057】**本發明再次另外關於電子裝置，其包含至少一種上述根據本發明的化合物或混合物。上面所稱對化合物的偏好也適用於電子裝置。

**【0058】**電子裝置較佳地選自由下列所組成群組者：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

光接受器、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)及「有機等離子體發射裝置」(D. M. Koller *et al.*, *Nature Photonics* **2008**, 1-4)，較佳有機電致發光裝置(OLED, PLED)，特別是磷光OLED。

**【0059】**有機電致發光裝置包括陰極、陽極和至少一個發光層。除了這些層之外，它還可以包括另外之層，例如在各情況下一個或多個電洞注入層、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。同樣可以在兩個發光層之間引入具有例如激子阻擋功能的中間層。然而，應該指出的是，這些層中的各層不一定必須存在。此處有機電致發光裝置可以包括一個發光層或複數個發光層。若存在複數個發光層，則這些發光層總共較佳具有380nm與750nm之間的複數個發光最大值，而總體上產生白色發光，即能夠螢光發光或磷光發光的各種發光化合物是用於發光層。特別偏好的是具有三個發光層的系統，其中這三層顯示藍色、綠色及橙色或紅色發光(至於基本結構，參見例如WO 2005/011013)。這些可以是螢光或光致發光層或雜合系統，其中螢光和磷光發射層彼此組合。

**【0060】**依據上指實施方案之根據本發明的化合物係可於各種層中使用，這是取決於精確結構和取代。偏好的是有機電致發光裝置，其包含式(1)化合物；或根據較佳實施方案作為螢光發光體、顯示TADF(熱活化延遲螢光)

的發光體、用於螢光發光體的基質材料。特別偏好的是有機電致發光裝置，其包括式(1)化合物或根據較佳實施方案作為螢光發光體、更特別是發藍光的螢光化合物。

**【0061】**式(1)化合物也可以用於電子傳輸層中及/或電子阻擋層或激子阻擋層中及/或電洞傳輸層中，這取決於精確的取代。上指較佳實施方案也適用於該材料在有機電子裝置中的用途。

**【0062】**根據本發明的化合物特別適合用作發藍光的發光體化合物。所涉及的電子裝置可包括單個發光層，其包含根據本發明的化合物，或者其可包含兩個或更多個發光層。此處另外之發光層可以包含一種或多種本發明化合物或者其他化合物。

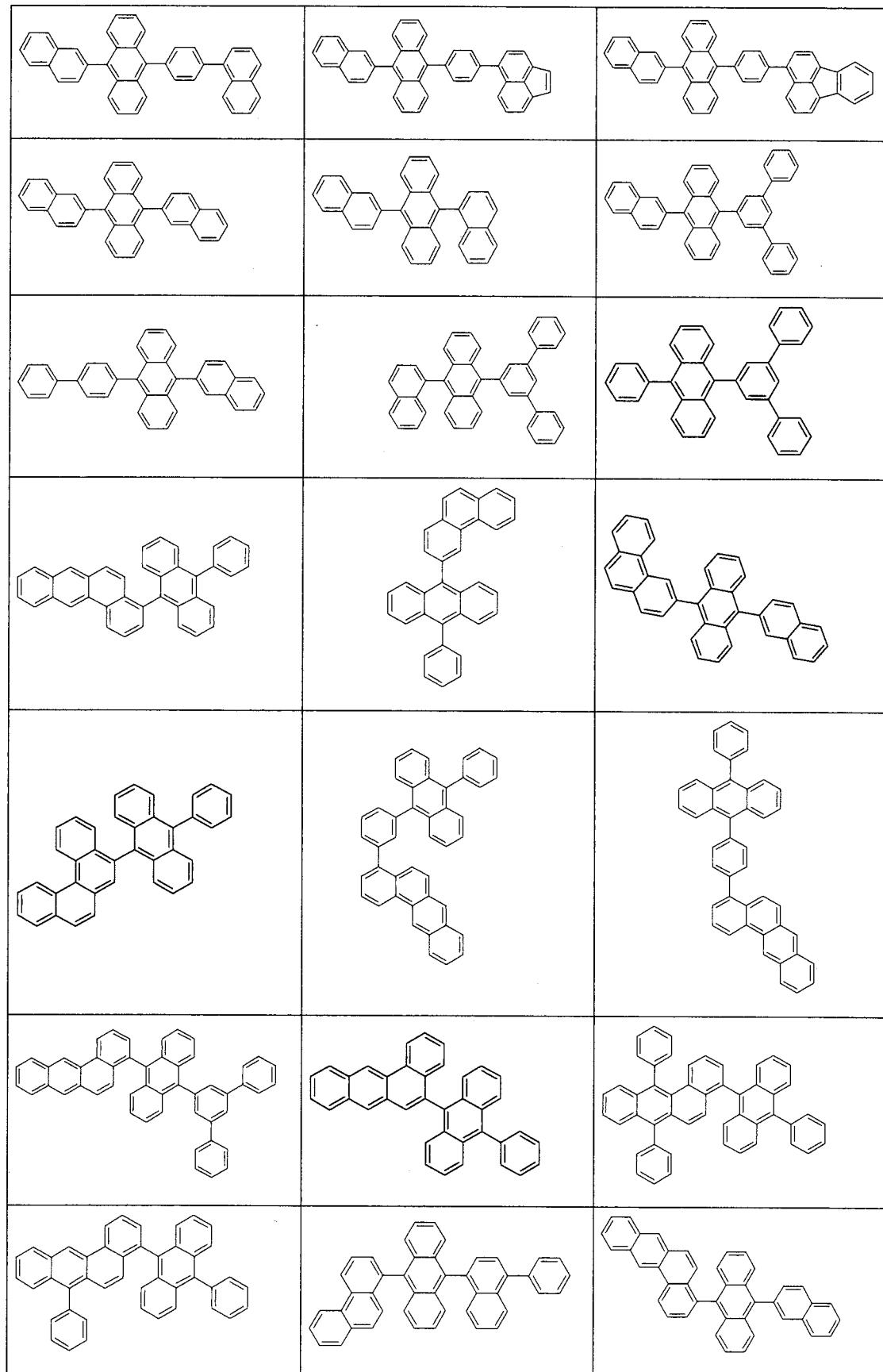
**【0063】**若根據本發明的化合物用作發光層中的螢光發光化合物，則其較佳與一種或多種基質材料組合使用。此處基質材料是指存在於發光層中，較佳作為主要組分，並且在裝置操作時不發光的材料。

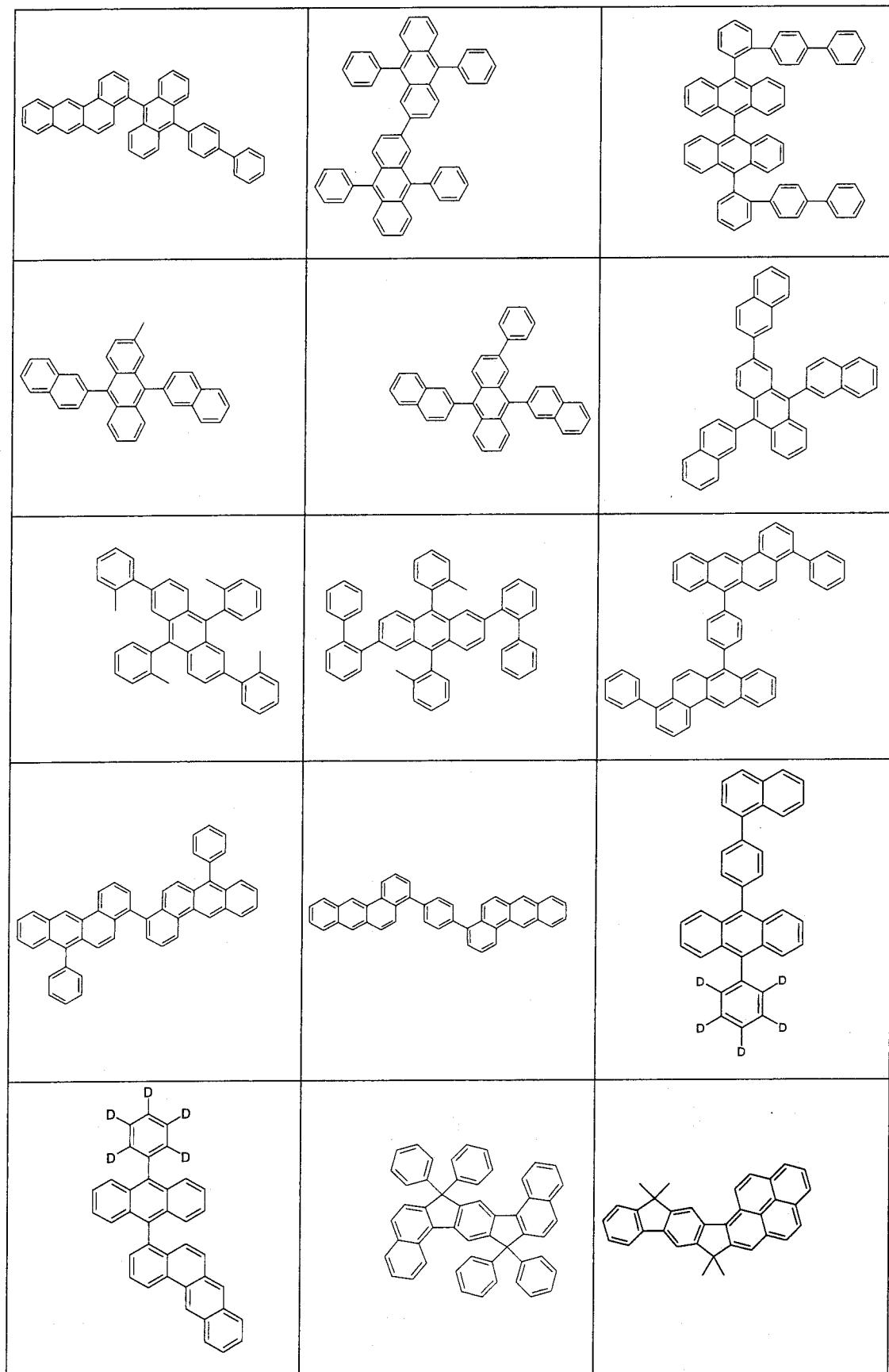
**【0064】**發光化合物在發光層混合物中的比例為0.1與50.0%之間，較佳0.5與20.0%之間，特佳1.0與10.0%之間。相應地，一或多種基質材料的比例為50.0與99.9%之間，較佳80.0與99.5%之間，特佳90.0與99.0%之間。

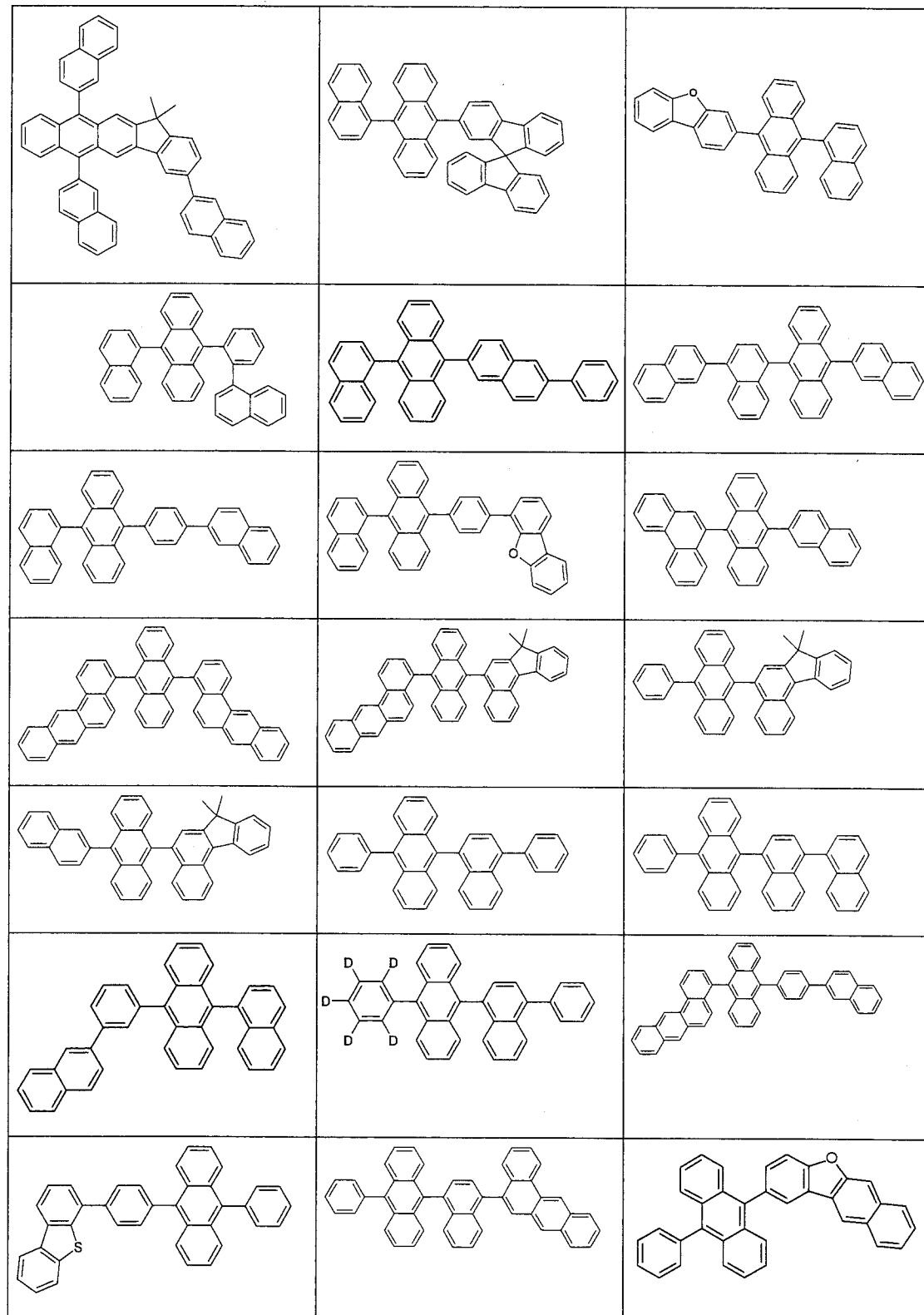
**【0065】**出於本申請案的目的，若化合物是從氣相中施加的話，則以%表示的比例的規格是指體積%，而若化合物是從溶液中施加的話，則以%表示的比例的規格是指重量%。

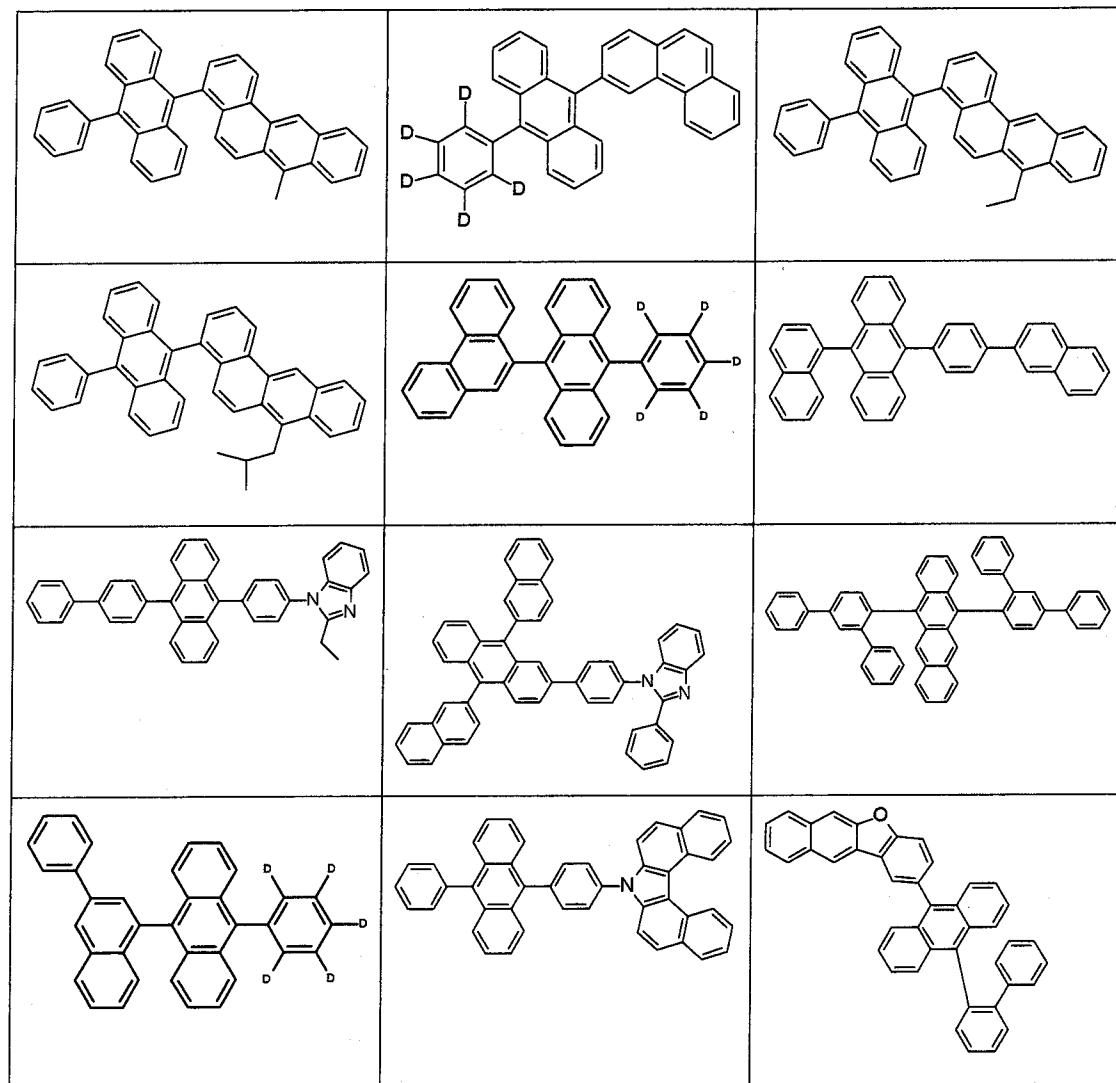
【0066】與螢光發光化合物組合使用的較佳基質材料係選自寡聚伸芳基(oligoarylene)(例如，根據EP 676461的2,2‘,7,7‘-四苯基螺二茀或二萘基蒽)，特別是含有縮合之芳族基的寡聚伸芳基；寡聚伸芳基伸乙烯基(oligoarylene-vinylene)(例如根據EP 676461的DPVBi或螺-DPVBi)；多牙金屬錯合物(polypodal metal complex)(例如根據WO 2004/081017)；電洞傳導化合物(例如，根據WO 2004/058911)；電子傳導化合物，特別是酮，氧化膦，亞碸等(例如根據WO 2005/084081及WO 2005/084082)；阻轉異構體(例如根據WO 2006/048268)；硼酸衍生物(例如根據WO 2006/117052)或苯並蒽(例如根據WO 2008/145239)的類別。特佳的基質材料係選自寡聚伸芳基，包括萘、蒽、苯並蒽及/或芘或這些化合物的阻轉異構體；寡聚伸芳基伸乙烯基；酮，氧化膦和亞碸的類別。非常特別佳的基質材料係選自寡聚伸芳基，包括蒽、苯並蒽、苯並菲及/或芘或這些化合物的阻轉異構體的類別。本發明意義上的寡聚伸芳基是指其中至少三個芳基或伸芳基彼此鍵結的化合物。

【0067】在下表中繪製了與式(1)化合物組合使用於發光層中的特佳基質材料。







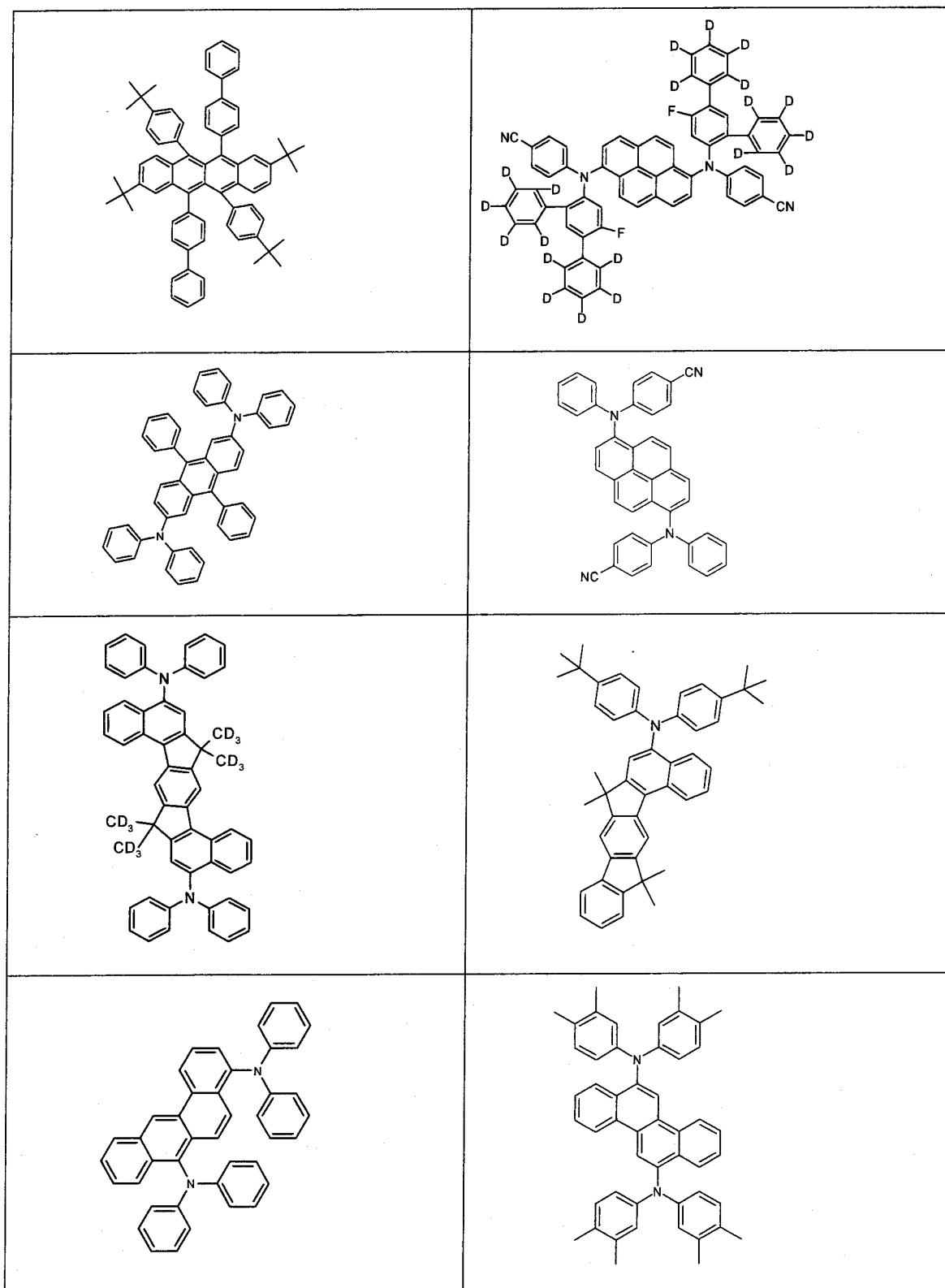


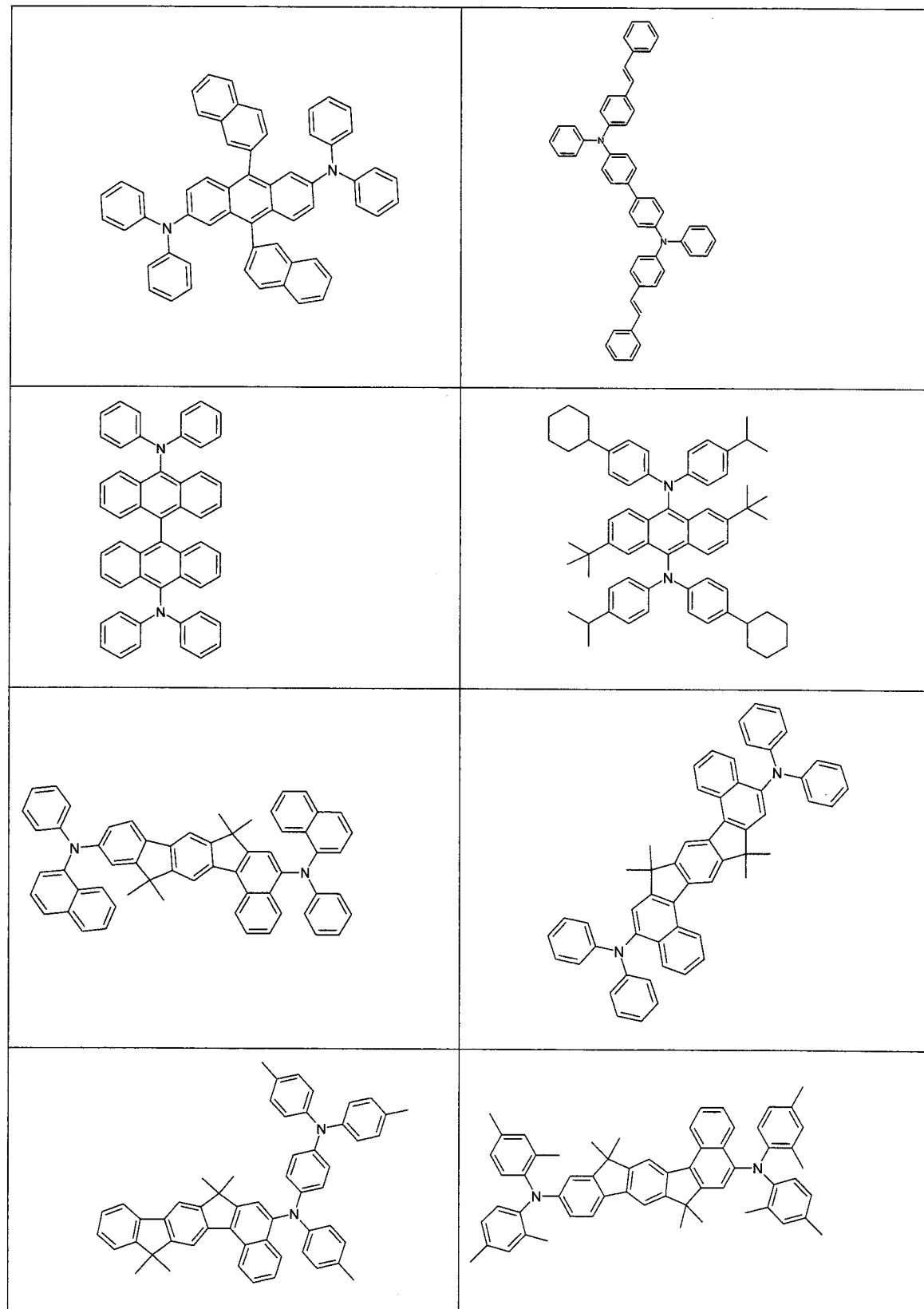
【0068】若根據本發明的化合物用作發光層中的螢光發光化合物，則它可以與一種或多種其他螢光發光化合物組合使用。

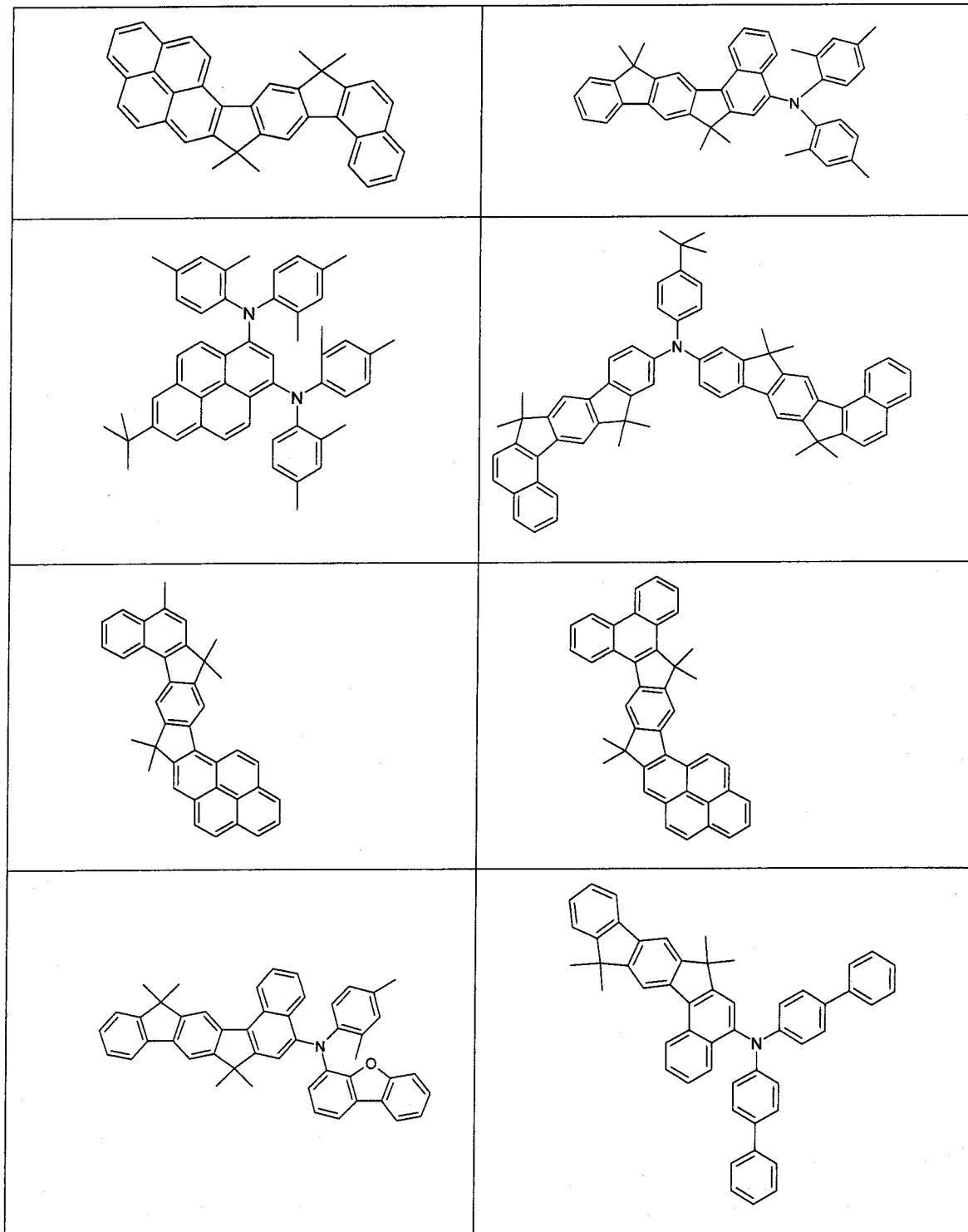
【0069】除了根據本發明的化合物之外，較佳的螢光發光體選自芳基胺的類別。本發明意義上的芳基胺是指含有三個直接與氮鍵結的經取代或未經取代之芳族或雜芳族環系統的化合物。這些芳族或雜芳族環系統中的至少一者較佳為縮合環系統，特佳具有至少14個芳族環原子。其之較佳實例是芳族蒽胺、芳族蒽二胺、芳族茈胺、芳族茈二

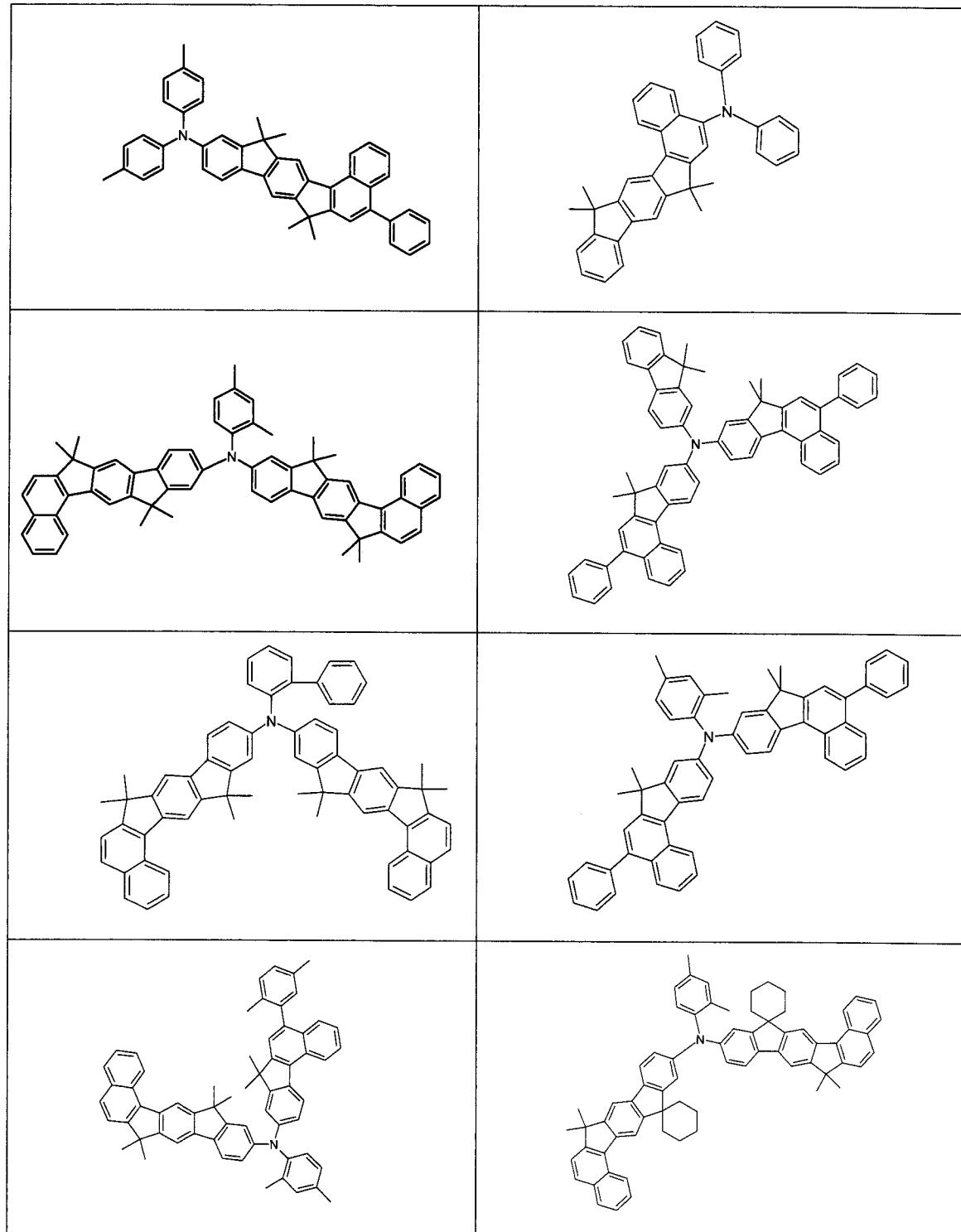
胺、芳族巰胺或芳族巰二胺。芳族蔥胺是指其中一個二芳基胺基直接與蔥基鍵結的化合物，較佳在9-位。芳族蔥二胺是指其中兩個二芳基胺基直接與蔥基鍵結的化合物，較佳在9,10-位。類似地定義芳族茈胺、茈二胺、巰胺及巰二胺，其中二芳基胺基較佳在1位或1,6位與茈鍵結。另外較佳的發光體是茚並苶胺或茚並苶二胺，例如根據WO 2006/108497或WO 2006/122630；苯並茚並苶胺或苯並茚並苶二胺，例如根據WO 2008/006449；及二苯並茚並苶胺或二苯並茚並苶二胺，例如，根據WO 2007/140847；及含有縮合之芳基的茚並苶衍生物，其揭示在WO2010/012328中。更進一步較佳的發光體是WO 2015/158409中揭示的苯並蔥衍生物，如WO 2017/036573中揭示的蔥衍生物，如在WO 2016/150544中的苶聚體或WO 2017/028940和WO 2017/028941中揭示的啡噁嗪衍生物。同樣偏好的是WO2012/048780和WO2013/185871中揭示的茈芳基胺。同樣偏好的是WO 2014/037077中揭示的苯並茚並苶胺，WO 2014/106522中揭示的苯並苶胺和WO 2014/111269或WO 2017/036574中揭示的茚並苶。

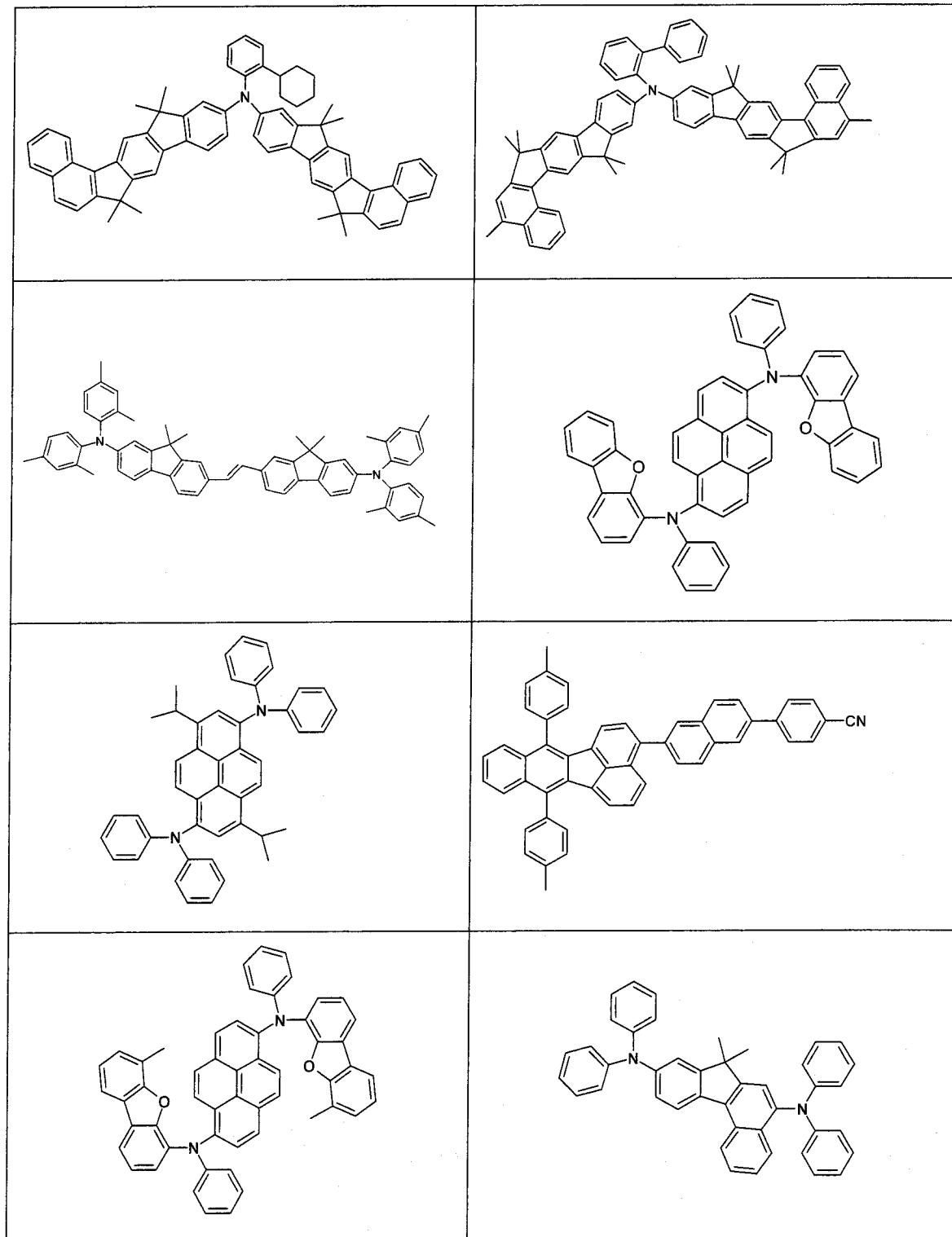
**【0070】**除了根據本發明的化合物之外，較佳的螢光發光化合物(其可以與本發明化合物組合使用在發光層中或者其可以用於相同裝置的另一發光層中)的實例，如下表所繪：

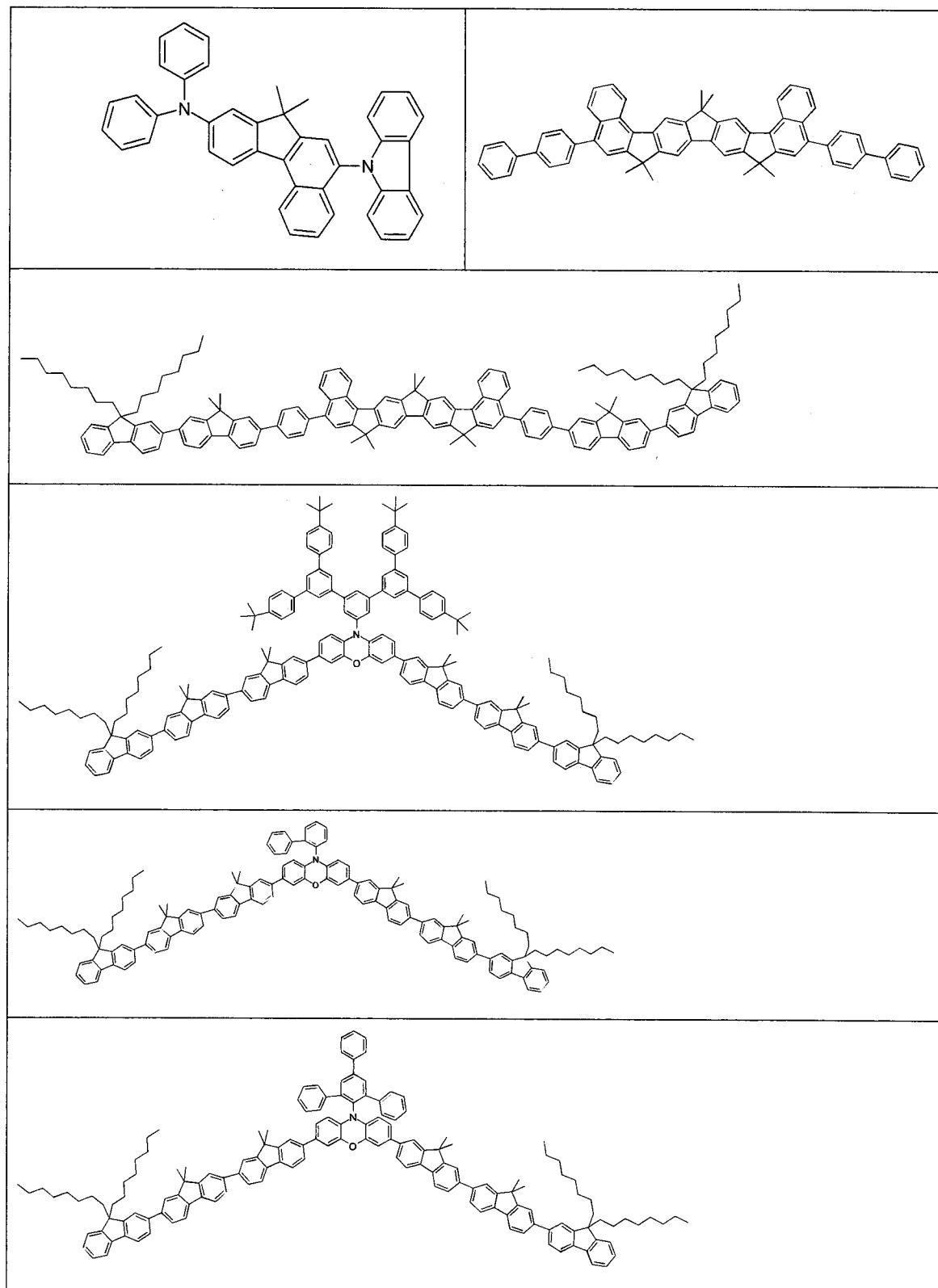


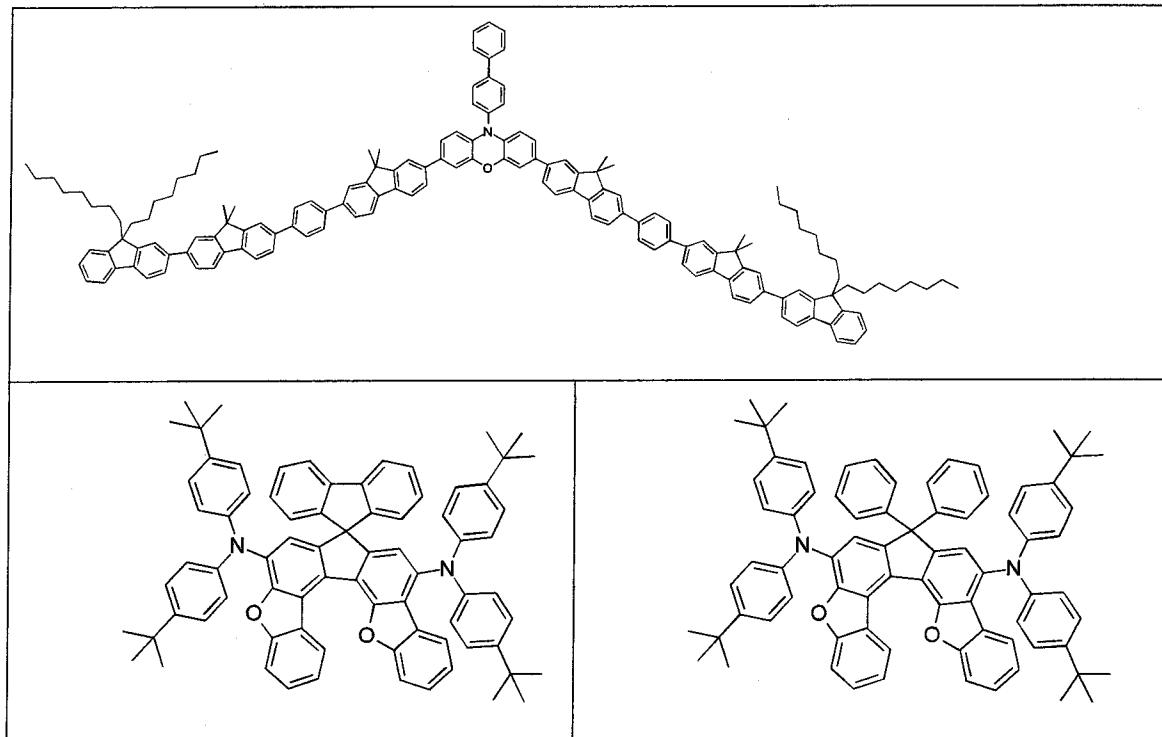












**【0071】**根據本發明的化合物也可以用於其他層，例如作為電洞注入或電洞傳輸層或電子阻擋層中的電洞傳輸材料或作為發射層中的基質材料，較佳作為用於磷光發光體的基質材料。

**【0072】**若將式(I)的化合物用作電洞傳輸層、電洞注入層或電子阻擋層中的電洞傳輸材料，則該化合物可採純材料，即比例為100%使用在電洞傳輸層中，或該化合物可以與一種或多種另外的化合物組合使用。根據較佳實施方案，包含式(I)化合物的有機層然後額外包含一種或多種p-摻雜劑。根據本發明使用的p-摻雜劑較佳是有機電子受體(organic electron-acceptor)化合物，其能夠氧化混合物的一種或多種其他化合物。

**【0073】**p-摻雜劑的特佳實施方案為於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及WO 2012/095143中揭示之化合物。

**【0074】**若式(I)化合物於發光層中用作基質材料而與磷光發光體組合，則磷光發光體較佳選自下面所示的磷光發光體的類別和實施方案。再者，在這種情況下，一種或多種另外之基質材料較佳存在於發光層中。

**【0075】**所謂的這種混合基質系統較佳包含兩種或三種不同的基質材料，特佳兩種不同的基質材料。此處較佳兩種材料中的一種是具有電洞傳輸性質的材料，而另一種材料是具有電子傳輸性質的材料。式(I)化合物較佳是具有電洞傳輸性質的材料。

**【0076】**然而，混合基質組分的所欲電子傳輸及電洞傳輸性質也可以主要或完全組合在單個混合基質組分中，其中一或多種另外之混合基質組分滿足其它功能。此處兩種不同的基質材料可以1:50至1:1的比例存在，較佳1:20至1:1，特佳1:10至1:1，非常特別佳1:4至1:1。混合基質系統較佳用於磷光有機電致發光裝置中。關於混合基質系統的另外細節尤其包含在申請案WO 2010/108579中。

**【0077】**可以用作混合基質系統的基質組分而與根據本發明化合物組合之特別合適的基質材料選自下面所示的磷光發光體的較佳基質材料或用於螢光發光體的較佳基質材料，這取決於在混合基質系統中使用了哪種發光體化合

物。

【0078】通常較佳的用作根據本發明的機電致發光裝置中的相應功能材料的材料類別係如下所示。

【0079】合適的磷光發光體為，特別是在合適的激發下發光，較佳在可見光區域發光的化合物，此外還含有至少一個具有原子序數大於20，較佳大於38且小於84，特佳大於56且小於80的原子。所用的磷光發光體較佳為含有銅、鋁、鎢、鍊、釤、鐵、銻、銻、鈀、鉑、銀、金或鎔的化合物，特別是含有銻、鉑或銅的化合物。。

【0080】出於本發明的目的，所有發光的銻、鉑或銅錯合物都被認為是磷光化合物。

【0081】上述磷光發光體的實例由申請案WO 2000/70655、WO 2001/41512、WO 2002/02714、WO 2002/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 2005/033244、WO 2005/019373及US 2005/0258742揭示。通常，根據先前技術用於磷光OLED的所有磷光錯合物和技術領域中具有通常知識者在有機電致發光裝置領域中已知的所有磷光錯合物都適用於根據本發明的裝置。在不需創造性下，技術領域中具有通常知識者也將能夠於OLED中使用另外之磷光錯合物組合上根據本發明的化合物。

用於磷光發光體的較佳基質材料是芳族酮；芳族氧化隸或芳族亞隸或隸，例如根據WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627或WO 2010/006680；三芳基胺；咔唑衍生物，例如，CBP(N,N-雙咔唑基聯苯)或在

WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527或WO 2008/086851中揭示的咔唑衍生物；吲哚並咔唑衍生物，例如根據WO 2007/063754或WO 2008/056746；茚並咔唑衍生物，例如根據WO2010/136109、WO2011/000455或WO2013/041176；氮雜咔唑衍生物，例如根據EP1617710、EP1617711、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；氮雜硼雜唑(azaborole)或硼酸酯，例如根據WO 2006/117052；三嗪衍生物，例如根據WO2010/015306、WO2007/063754或WO2008/056746；鋅錯合物，例如根據EP 652273或WO 2009/062578；二氮雜矽雜唑或四氮雜矽雜唑衍生物，例如根據WO2010/054729；二氮雜磷雜唑(diazaphosphole)衍生物，例如根據WO2010/054730；橋聯咔唑衍生物，例如，根據US2009/0136779、WO2010/050778、WO2011/042107、WO2011/088877或WO2012/143080；聯伸三苯衍生物，例如根據WO2012/048781；或內醯胺，例如根據WO2011/116865或WO2011/137951。

**【0082】**除了根據本發明的化合物之外，合適的電荷傳輸材料，如可用於根據本發明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者為，例如，Y. Shirota et al., Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010中揭示的化合物，或根據先前技術在這些層中使用的其他材料。

**【0083】**可用於電子傳輸層的材料是如根據先前技術

用作電子傳輸層中的電子傳輸材料的所有材料。特別適合的是鋁錯合物，例如  $\text{Alq}_3$ ；鎵錯合物，例如  $\text{Zrq}_4$ ；鋰錯合物，例如  $\text{Liq}$ ；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；二氮雜磷雜唑(diazaphosphole)衍生物和氧化膦衍生物。再者，合適的材料是上述化合物的衍生物，如 JP 2000/053957、WO 2003/060956、WO 2004/028217、WO 2004/080975 及 WO 2010/072300 中所揭示的。

**【0084】** 可用於根據本發明的電致發光裝置中的電洞傳輸、電洞注入或電子阻擋層的較佳電洞傳輸材料是茚並茀胺衍生物(例如，根據 WO 06/122630 或 WO 06/100896)、EP 1661888 中揭示的胺衍生物、六氮雜聯伸三苯衍生物(例如根據 WO 01/049806)、含有縮合之芳族環的胺衍生物(例如、根據 US 5,061,569)、WO 95/09147 中揭示的胺衍生物、單苯並茚並茀胺(例如根據 WO 08/006449)、二苯並茚並茀胺(例如根據 WO 07/140847)、螺二茀胺(例如根據 WO2012/034627 或 WO2013/120577)、氟胺(例如根據尚未公開的申請案 EP12005369.9、EP12005370.7 和 EP12005371.5)、螺二苯並吡喃胺(例如根據 WO2013/083216) 和二氫吖啶衍生物(例如根據 WO2012/150001)。根據本發明的化合物也可用作電洞傳輸材料。

**【0085】** 有機電致發光裝置的陰極較佳包含具有低功

函數之金屬、金屬合金或包含各式金屬(諸如例如鹼土金屬、鹼金屬、主族金屬或鑭系元素，例如 Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm等)之多層結構。亦合適者為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。在多層結構之情況下，除了所述金屬也可使用具有相對高功函數之另外的金屬，諸如例如 Ag或Al，在該情況下，通常使用諸如例如 Ca/Ag、Mg/Ag或Ag/Ag之金屬組合。也可能較佳的是將具有高介電常數之材料的薄中間層引入到金屬陰極與有機半導體之間。適於此目的者為，例如鹼金屬氟化物或鹼土金屬氟化物，但也可以是相應氧化物或碳酸鹽(例如 LiF、Li<sub>2</sub>O、BaF<sub>2</sub>、MgO、NaF、CsF、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等)。再者，喹啉鋰(lithium quinolate，LiQ)可用於此目的。該層的層厚度較佳為0.5至5 nm。

**【0086】**陽極較佳包含具有高功函數之材料。陽極較佳係具有相對於真空大於4.5 eV之功函數。適用於該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<sub>x</sub>、Al/PtO<sub>x</sub>)亦可能較佳。就一些應用而言，電極中至少一者必須透明或部份透明以促進有機材料之照射(有機太陽能電池)或光的耦合輸出(OLED、O-雷射)。此處較佳之陽極材料為傳導性混合金屬氧化物。特別偏好的是係銦錫氧化物(ITO)或銦鋅氧化物(IZO)。另外偏好的是為傳導性經摻雜有機材料，特別是傳導性經摻雜聚合物。

**【0087】**裝置被適當地(視應用而定)結構化，配備有

接點且最後予以密封(由於根據本發明裝置之使用壽命在水及/或空氣存在下會大幅縮短)。

**【0088】**於較佳實施方案中，根據本發明之有機電致發光裝置的特徵在於一或多個層係藉由昇華程序之手段塗覆，其中材料係藉由於真空昇華單元中於小於 $10^{-5}$ 毫巴(mbar)，較佳小於 $10^{-6}$ 毫巴起始壓力下氣相沉積施加。然而，此處起始壓力也可能甚至更低，例如小於 $10^{-7}$ 毫巴。

**【0089】**同樣偏好的是有機電致發光裝置，其特徵在於一或多個層係藉由OVPD(有機氣相沉積)程序之手段或借助載氣昇華來塗覆，其中材料在介於 $10^{-5}$ 毫巴與1巴的壓力下施加。此程序的一個特殊情況是OVJP(有機氣相噴射印刷)程序，其中材料直接透過噴嘴施加並因此結構化(例如M. S. Arnold *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 053301)。

**【0090】**同樣偏好的是有機電致發光裝置，其特徵在於一或多個層係諸如例如藉由旋塗、或藉由任何所欲印刷程序，諸如例如絲網印刷、柔版印刷、噴嘴印刷或膠版印刷，但特佳是LITI(光誘導熱成像，熱轉移印刷)或噴墨印刷之手段而從溶液生產。為此目的，可溶性式(I)化合物是必需的。高溶解度可通過化合物的合適取代達成。

**【0091】**混合程序也是可能的，其中，例如，從溶液施加一個或多個層以及藉由氣相沉積施加一個或多個另外的層。因此，可以，例如，從溶液施加發光層並藉由氣相沉積施加電子傳輸層。

這些程序通常是技術領域中具有通常知識者已知的，

並且可以在沒有創造性下由他施加於包含根據本發明化合物的有機電致發光裝置。

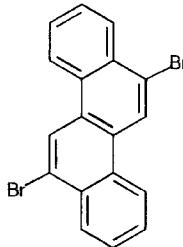
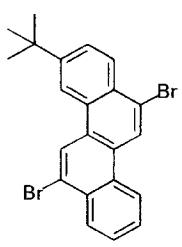
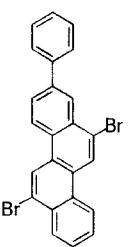
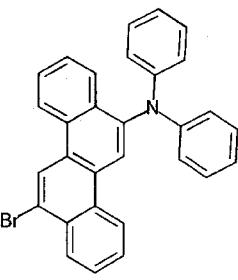
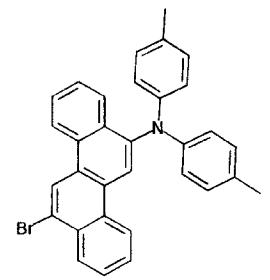
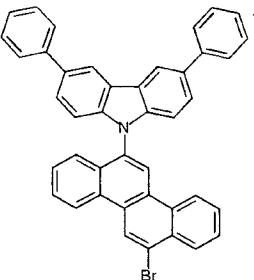
**【0092】**根據本發明，包含一或多種根據本發明化合物之電子裝置可使用於顯示器中，作為照明應用中的光源以及作為醫療及/或化妝品應用(例如光療法)中的光源。

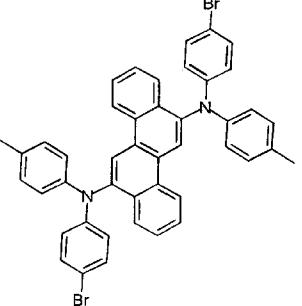
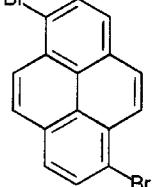
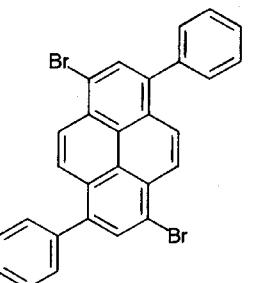
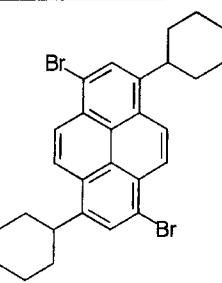
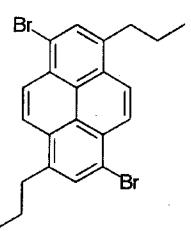
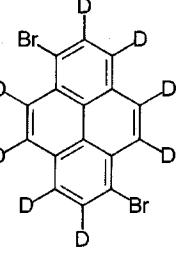
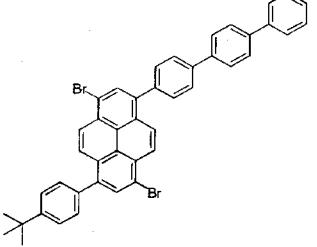
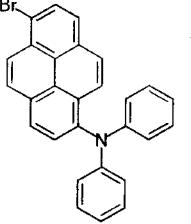
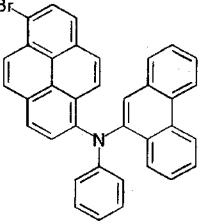
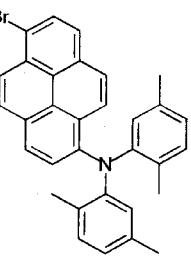
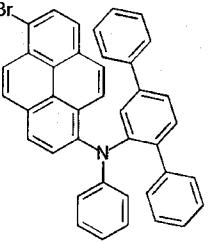
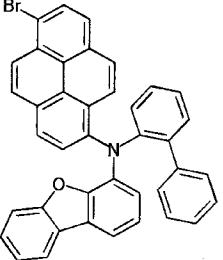
**【0093】**將藉由下列實施例更詳細地解釋本發明，但不限於此。

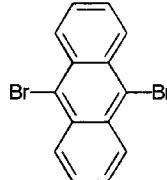
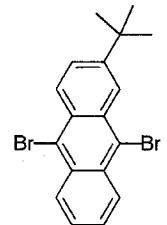
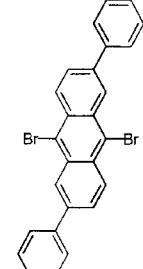
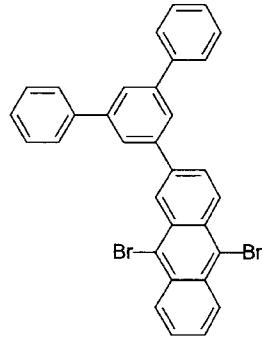
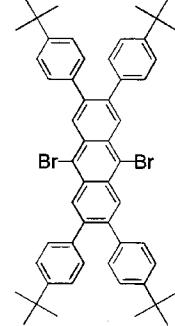
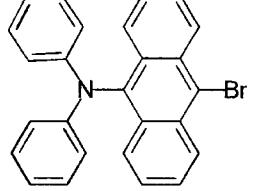
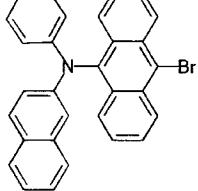
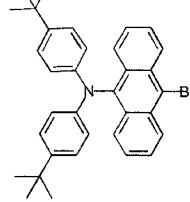
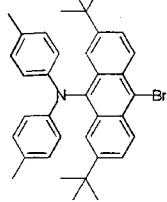
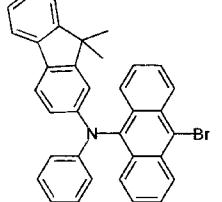
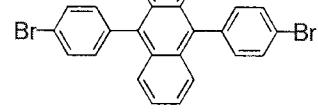
### 【實施方式】

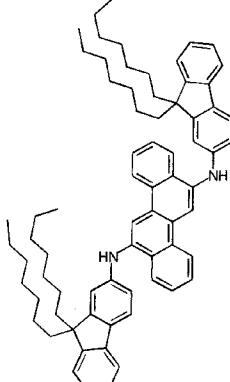
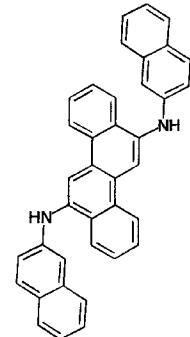
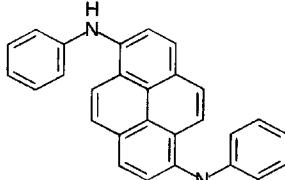
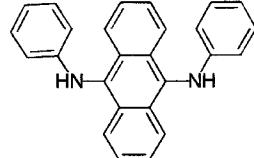
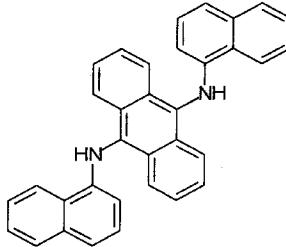
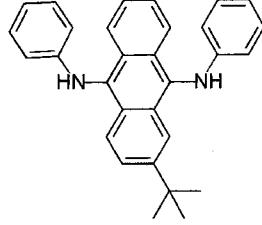
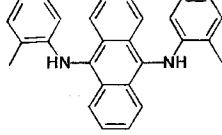
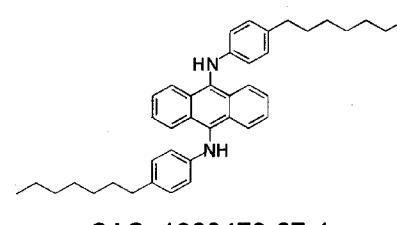
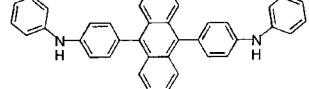
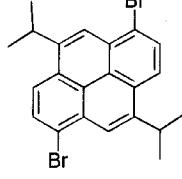
#### A)合成例

以下構建塊可用於合成根據本發明的化合物：

 CAS: 131222-99-6 BB-500	 CAS: 1068155-41-8 BB-501	 CAS: 1629974-19-1 BB-502
 CAS: 1233876-78-2 BB-503	 CAS: 1172224-47-3 BB-504	 CAS: 1384281-80-4 BB-505

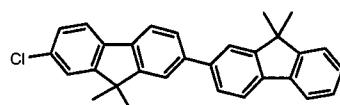
 <p>CAS: 1158443-84-5 BB-506</p>	 <p>CAS: 27973-29-1 BB-507</p>	 <p>CAS: 764657-28-5 BB-508</p>
 <p>CAS: 869340-03-4 BB-509</p>	 <p>CAS: 1345858-53-8 BB-510</p>	 <p>CAS: 1280709-96-7 BB-511</p>
 <p>CAS: 1643792-25-9 BB-512</p>	 <p>CAS: 131017-94-5 BB-513</p>	 <p>CAS: 1992769-51-3 BB-514</p>
 <p>CAS: 1293910-99-2 BB-515</p>	 <p>CAS: 1831542-18-7 BB-516</p>	 <p>CAS: 1835734-73-0 BB-517</p>

 <p>CAS: 523-27-3 BB-518</p>	 <p>CAS: 114583-08-3 BB-519</p>	 <p>CAS: 1226809-13-7 BB-520</p>
 <p>CAS: 1187544-92-8 BB-521</p>	 <p>CAS: 109389-97-3<sup>A</sup> BB-522</p>	 <p>CAS: 1202963-84-5 BB-523</p>
 <p>CAS: 368868-94-4 BB-524</p>	 <p>CAS: 2055505-44-5 BB-525</p>	 <p>CAS: 1159853-22-1 BB-526</p>
 <p>CAS: 1428307-80-5 BB-527</p>	 <p>CAS: 2055505-46-7 BB-528</p>	 <p>CAS: 24672-72-8 BB-538</p>

 <p>CAS: 1068481-03-7 BB-529</p>	 <p>CAS: 1068481-22-0 BB-530</p>	 <p>CAS: 1068481-16-2 BB-531</p>
 <p>CAS: 1647008-45-4 BB-532</p>	 <p>CAS: 2233-88-7 BB-533</p>	 <p>CAS: 874521-19-4 BB-534</p>
 <p>CAS: 357173-02-5 BB-535</p>	 <p>CAS: 720669-49-8 BB-536</p>	 <p>CAS: 1068479-07-1 BB-537</p>
 <p>CAS: 933803-39-5 BB-539</p>	 <p>CAS: 1884475-17-5 BB-540</p>	

## 【0094】

化合物 BB-001 之合成



將 30 g (97.5 mmol) 的 2-溴-7-氯-9,9-二甲基-9H-茀 (參見 JP 2003277305 A)、25.5 g (107.3 mmol) 的 (9,9-二甲基茀-2-基) 硼酸、90 g (390 mmol) 磷酸鉀單水合物、0.9 g (4 mmol) 乙酸鈀 (II) 及 3.6 g (11.7 mmol) 的 三(鄰甲苯基)-膦 溶於 1 公升 (1) 的 甲苯、二噁烷、水 (1:1:1) 中並在回流下攪拌過夜。冷卻至室溫後，添加 200 mL 甲苯，且分離出有機相並用水 (2x200 ml) 清洗。合併的有機相在減壓下濃縮。藉由從甲苯/庚烷中再結晶來純化殘質。

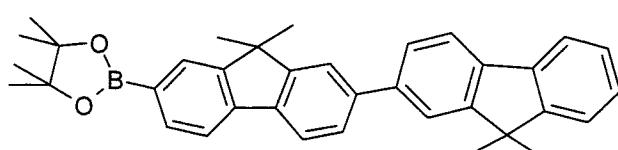
產量：39.1 g (93 mmol；96%)

可以類似的方式合成以下化合物：

化合物	硼酸鹽	化合物結構
BB-002		

## 【0095】

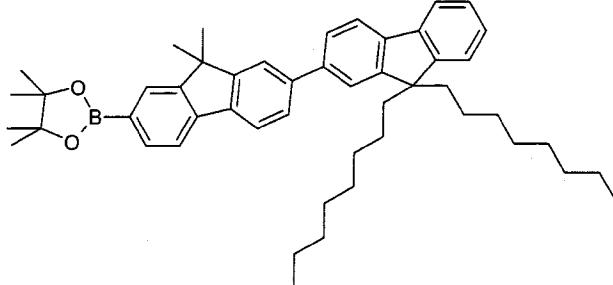
化合物 BB-003



將 40 g (95 mmol)的 BB-001、38.6 g (152 mmol)雙(頻那醇合)二硼(bis(pinacolato)-diboron)、4.2 g (5.7 mmol)反式-二氯(三環己基膦)鈀(II)及 28 g (285 mmol)乙酸鉀溶於 400 ml 二噁烷中並在回流下攪拌 16 h。允許反應混合物冷卻至室溫，並添加 400 ml 甲苯。分離出有機相、用水 (2x200 ml) 清洗並通過矽藻土(Celite)過濾。溶液在減壓下濃縮至乾。藉由從甲苯/庚烷中再結晶純化殘質。

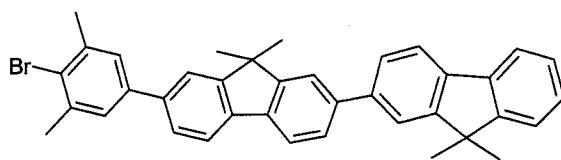
產量：36 g (70 mmol；74 %)

可以類似的方式合成以下化合物：

化合物	起始材料	化合物結構
BB-004	BB-002	

### 【0096】

#### 化合物 BB-005

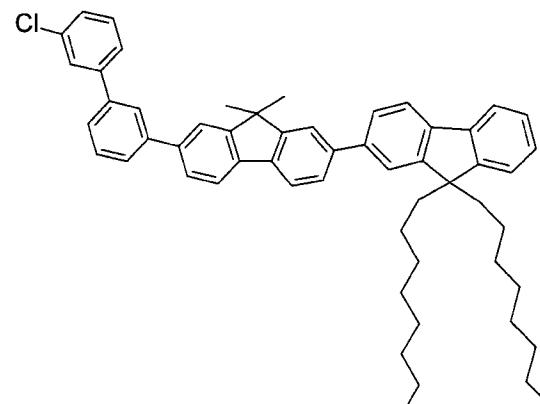
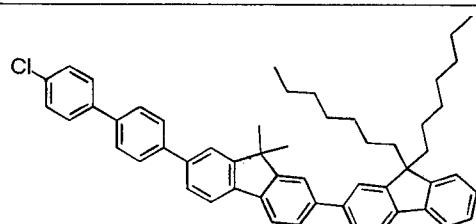
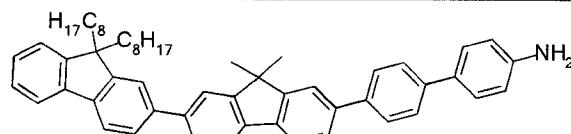


將 5.5 g (17.8 mmol)的 2-溴-5-碘-1,3-二甲基苯、6.5 g (12.7 mmol)的 BB-003、366 mg (0.3 mmol)四(三苯基膦)-鈀(0)及 2.7 g (13 mmol)碳酸鈉溶於 200 ml 的甲苯、乙醇及水 (2:1:1) 中並在 90 °C 攪拌 16 小時。冷卻至室溫後，添加 100

m1甲苯，且分離出有機相並用水(2x50 ml)清洗。有機相在減壓下濃縮至乾。藉由從甲苯/庚烷中再結晶來純化殘質。

產量：6.2 g (11 mmol；86 %)

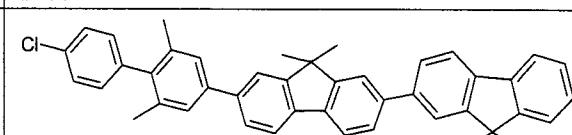
可以類似的方式合成以下化合物：

化合物	料物(Aeduct A)	料物 B	產物
BB-006	BB-002	CAS 844856-42-4	
BB-015	BB-004	CAS 23055-77-8	
BB-016	BB-002	CAS 106-40-1	

## 【0097】

化合物 BB-007：

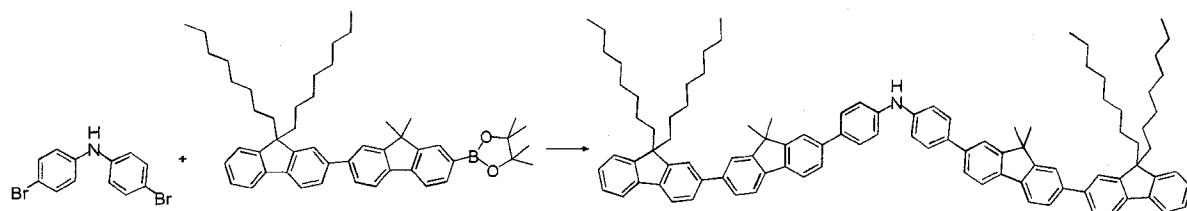
可以類似於 BB-005的方式合成以下化合物：

化合物	料物 A	料物 B	產物
BB-007	CAS 1679-18-1	BB-004	

## 【0098】

化合物 BB-008 至 BB-009：

可以類似於 BB-003 的方式合成化合物 BB-008 至 BB-009：

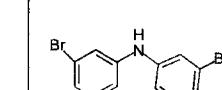
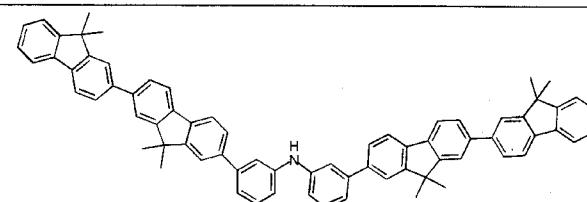
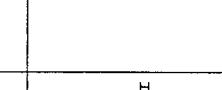
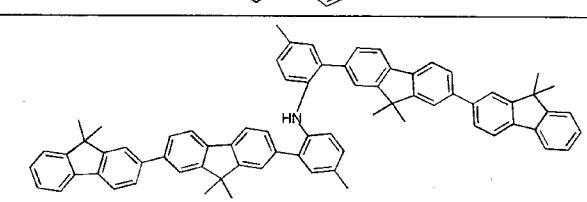
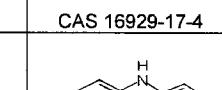
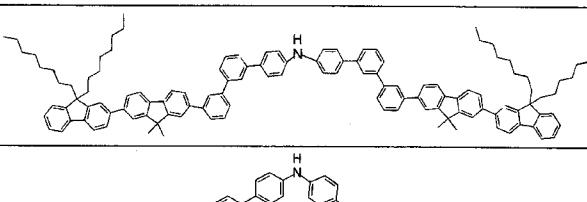
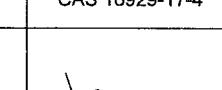
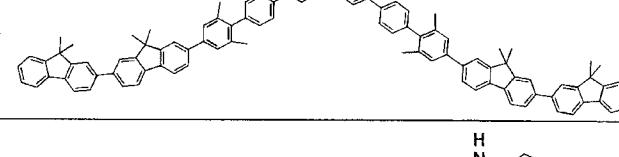
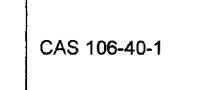
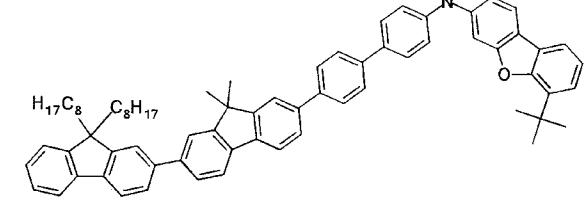
化合物	反應物	化合物結構
BB-008	BB-006	

將 12.2 g (37.3 mmol) 雙-(4-溴-苯基)-胺、55.5 g (78.4 mmol) 的 BB-004、37.8 g (164.2 mmol) 磷酸鉀單水合物、及 1.2 g (1.5 mmol) XPhos Pd Gen 3 (CAS 1445085-55-1) 加入至 600 mL THF/水 (2:1) 中並在 65°C 攪拌。在 16 h 後，將混合物冷卻至室溫，以甲苯及 H<sub>2</sub>O 稀釋。收集有機相，水相另

外以甲苯萃取。合併的有機相以食鹽水清洗、收集、用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>乾燥、過濾並濃縮。將所得殘質沉積於 1L EtOH 中並劇烈攪拌直到形成自由流動的沉澱物。藉由過濾收集沉澱物，用 EtOH 清洗。將材料吸收在 DCM 中並過濾通過 SiO<sub>2</sub>。將濾液濃縮至乾。

產量：44.7 g (33.6 mmol; 90%)

可以類似的方式合成以下化合物 BB-011 至 BB-012：

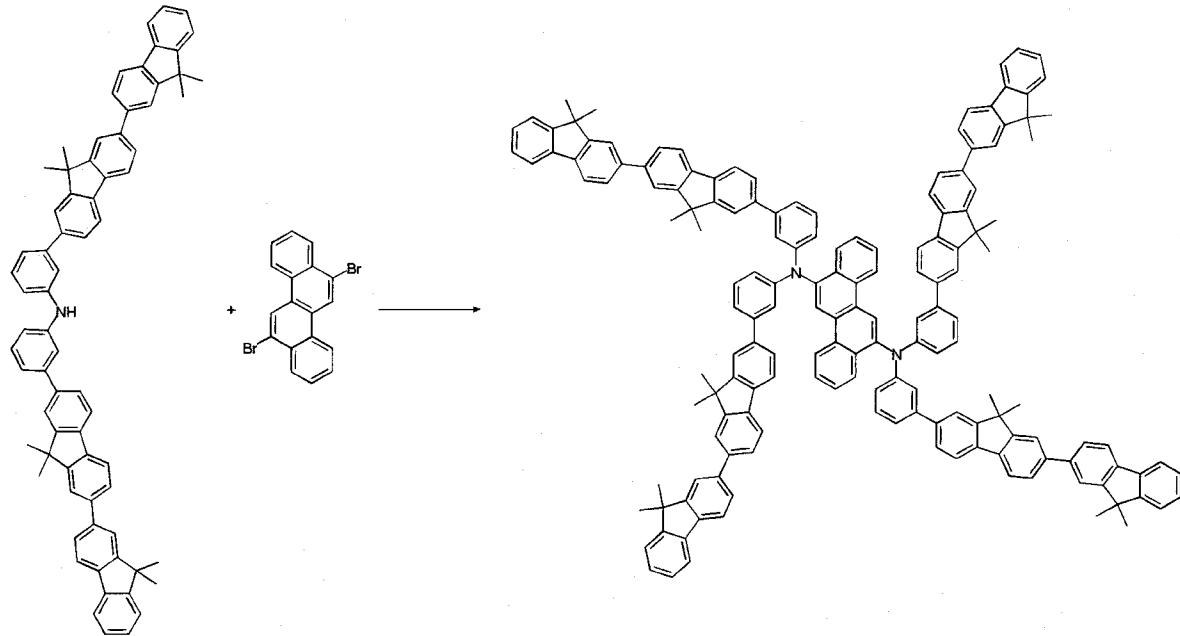
	料物 1	料物 2	化合物結構
BB-011	BB-003	 CAS 1383254-17-8	
BB-012	BB-003	 CAS 27996-13-0	
BB-013	BB-008	 CAS 16929-17-4	
BB-014	BB-009	 CAS 16929-17-4	
BB-017	BB-016	 CAS 106-40-1	

BB-018	BB-004	<p>CAS 1863111-68-5</p>	
--------	--------	-------------------------	--

根據本發明之化合物的合成：

【0100】

P-001的樣品合成

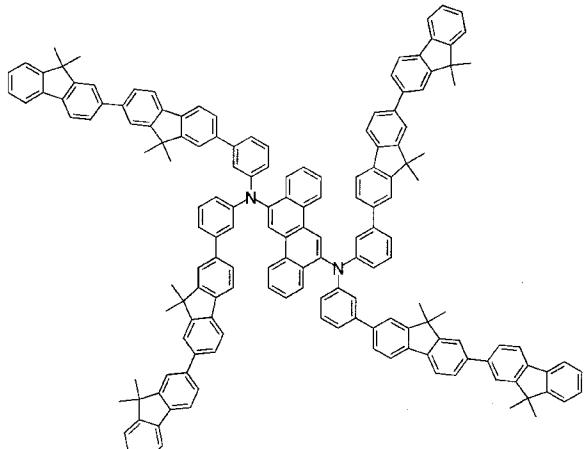
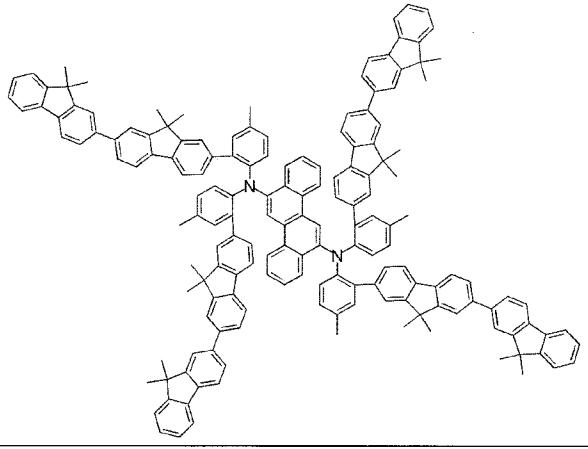


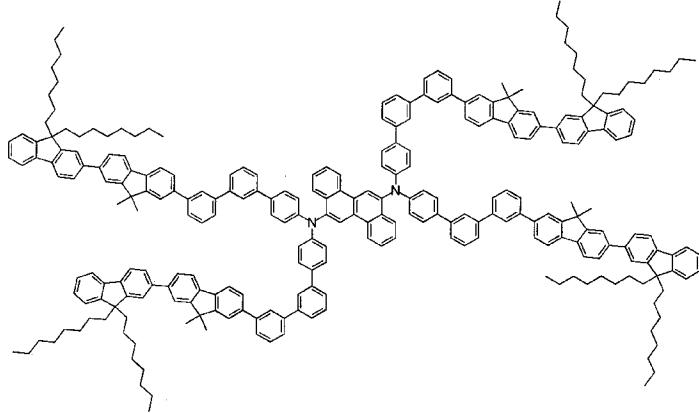
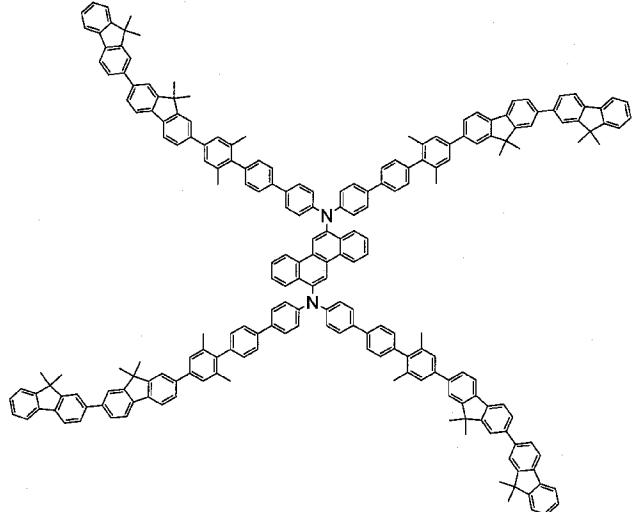
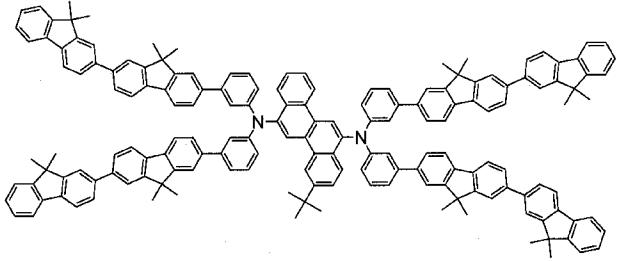
將 25.5 g (27.2 mmol) 的 BB-010、5.0 g (12.95 mmol) 的 BB-500、1.3 ml (1.3 mmol) 參 - 第三丁基膦 (1M, 甲苯中)、3.72 g (22.3 mmol) 第三丁醇納及 250.5 mg (1.11 mmol) 二乙酸鈀 (II) 添加到 750 ml 甲苯中並於 100°C攪拌。在 16 h 後，允許反應混合物冷卻至室溫，以甲苯及 H<sub>2</sub>O 稀釋。收集有機相，水相另外以甲苯萃取。合併的有機相以食鹽水清洗、收集、用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 乾燥、過濾並濃縮。將所得殘質溶

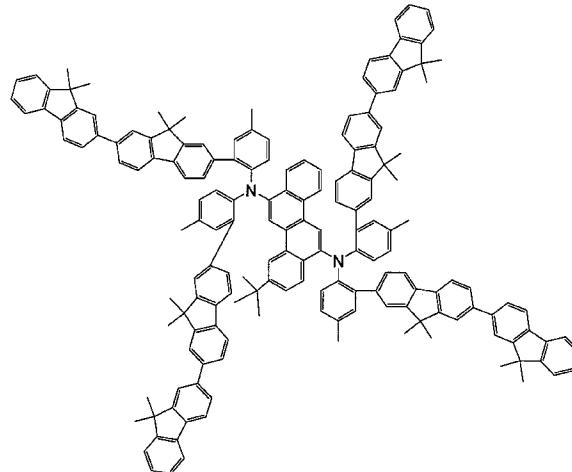
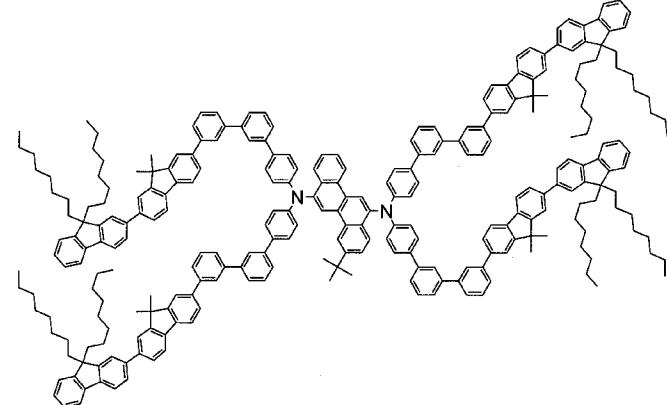
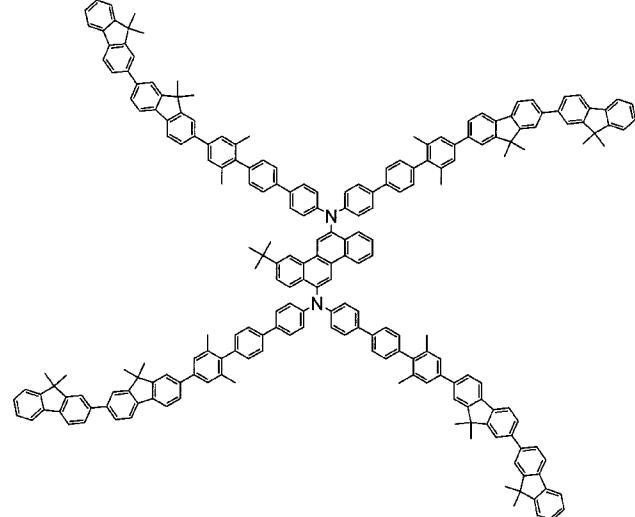
解於甲苯中及過濾通過矽石並濃縮。沉澱物另外藉由從甲苯/庚烷中再結晶並回火( $250^{\circ}\text{C}$ ， $<10^{-4}$  mbar)純化。

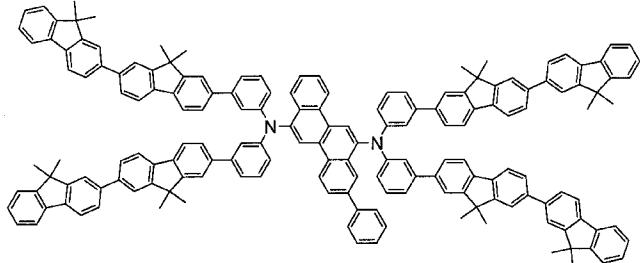
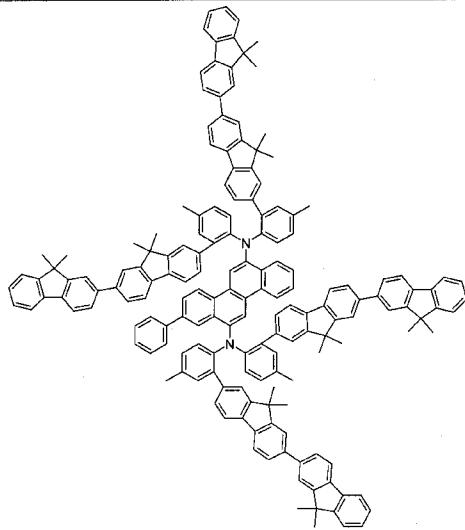
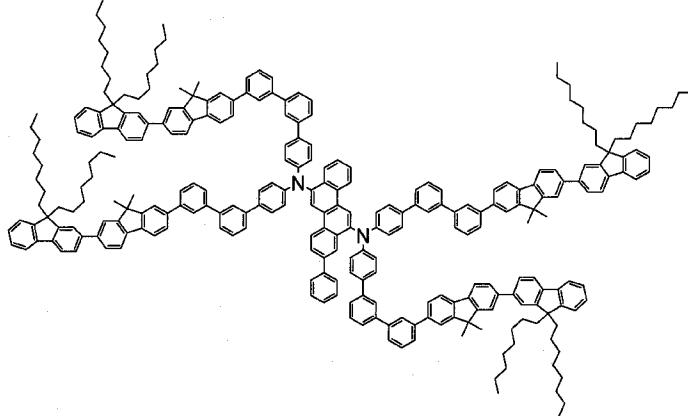
產量：10.1g (4.79mmol；37 %)

可以類似的方式合成以下化合物：

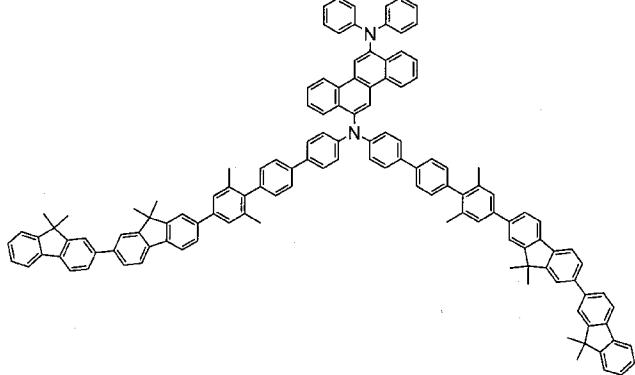
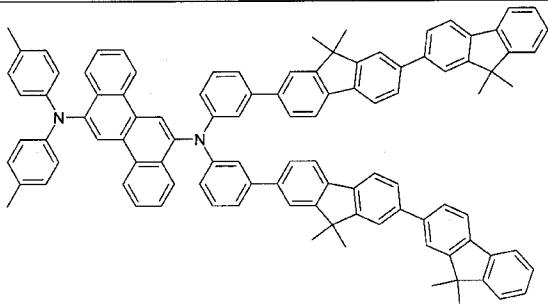
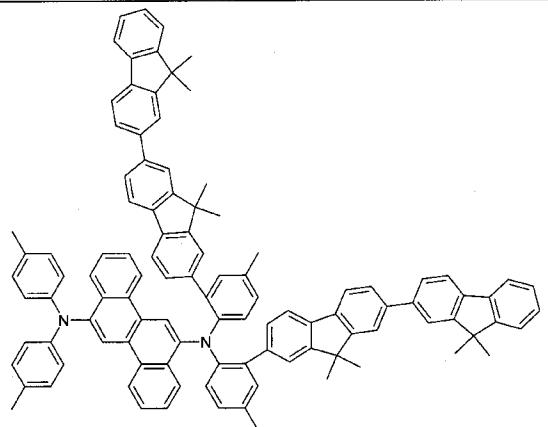
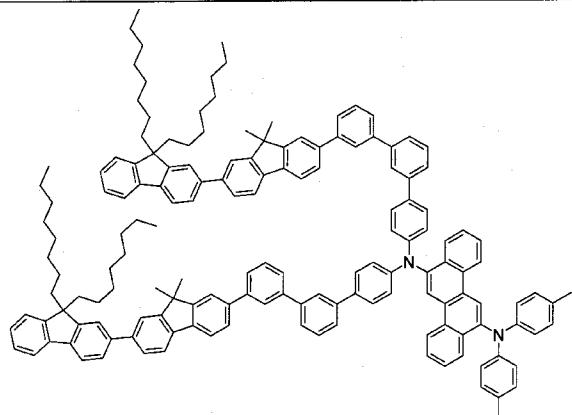
料物 A	料物 B	化合物結構	化合物
BB-500	BB-011		P-001
BB-500	BB-012		P-002

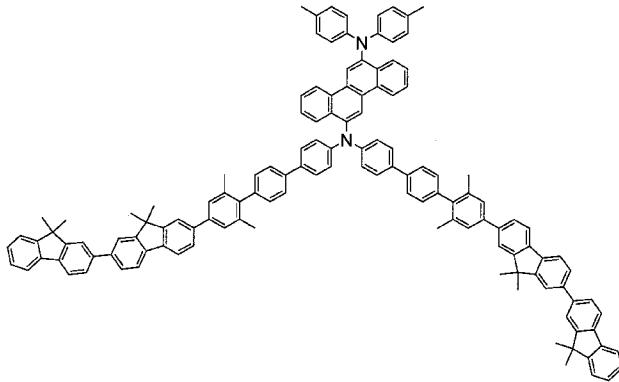
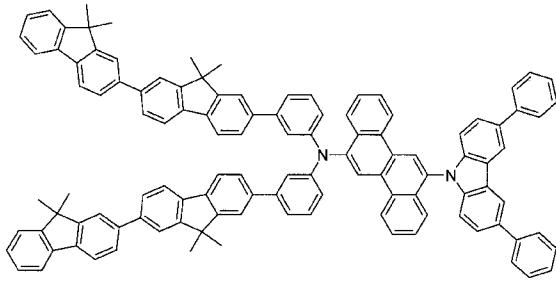
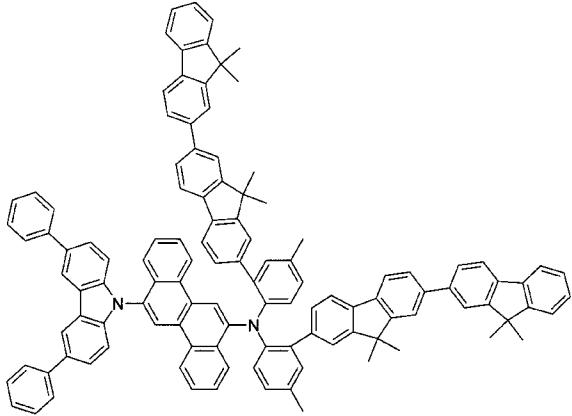
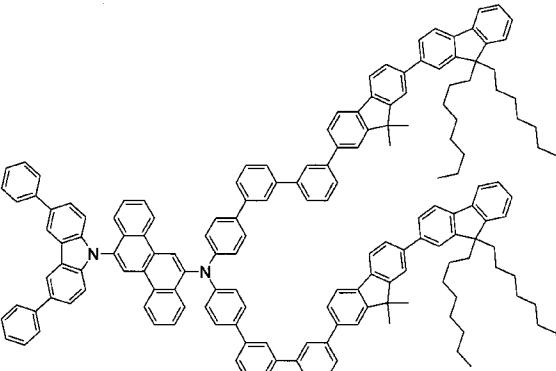
BB-500	BB-013		P-003
BB-500	BB-014		P-004
BB-501	BB-011		P-005

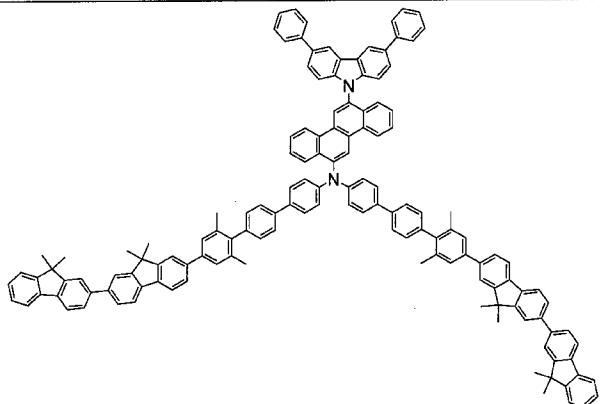
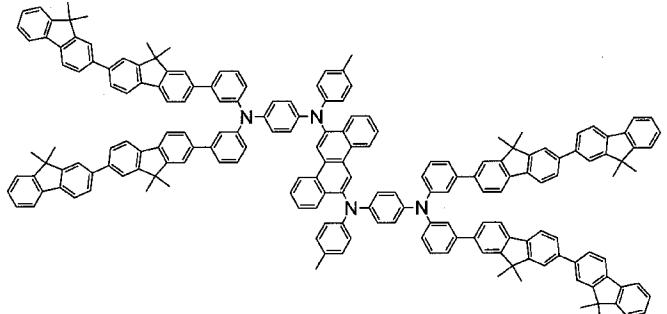
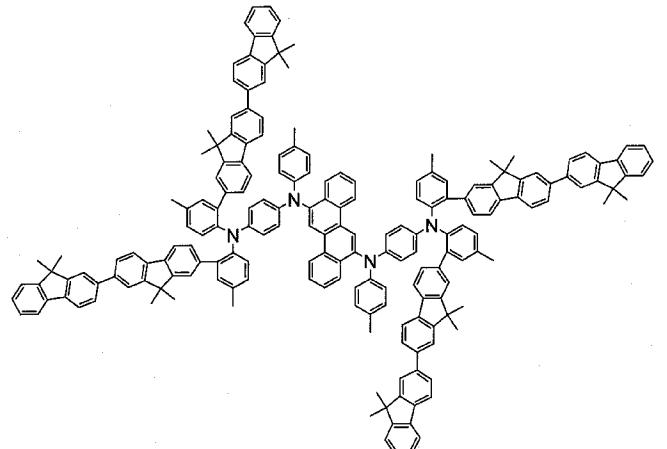
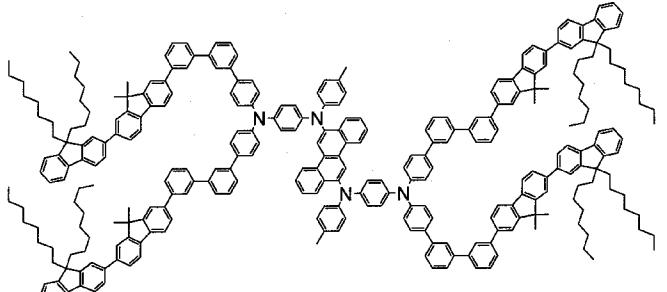
BB-501	BB-012		P-006
BB-501	BB-013		P-007
BB-501	BB-014		P-008

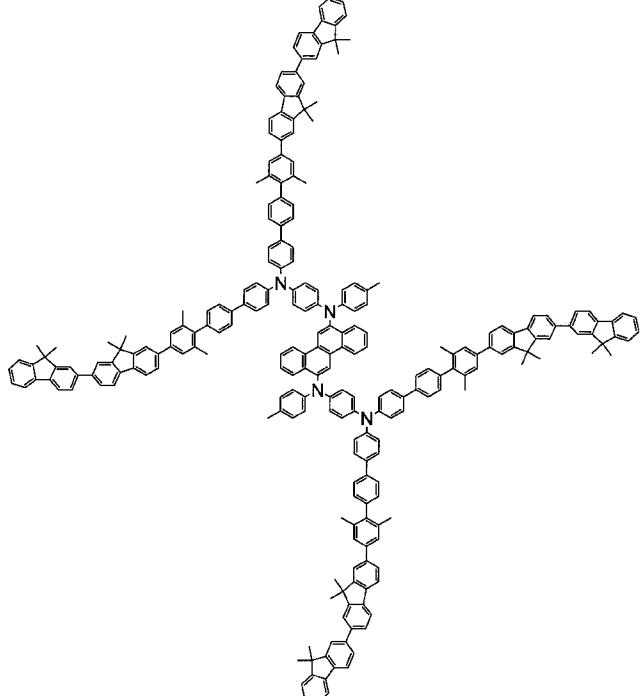
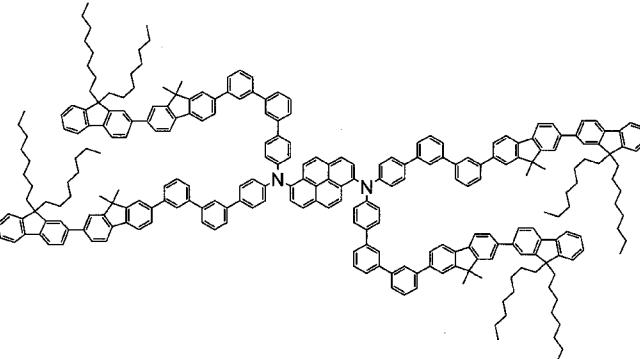
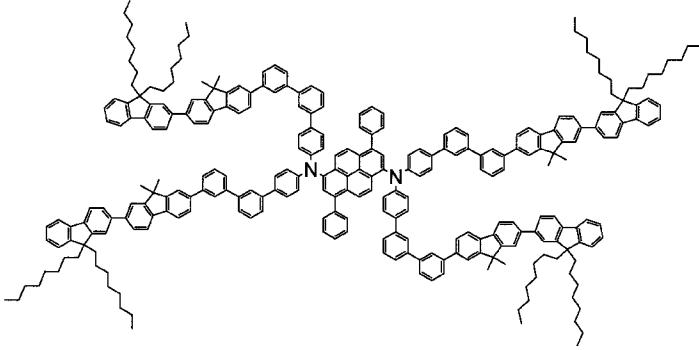
BB-502	BB-011		P-009
BB-502	BB-012		P-010
BB-502	BB-013		P-011

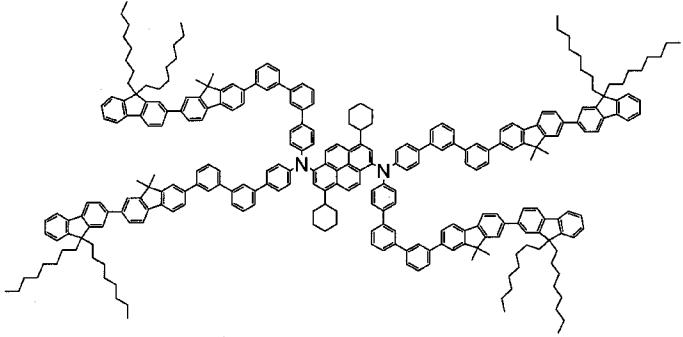
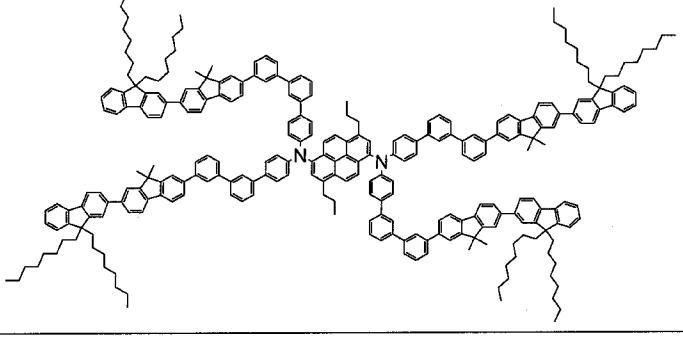
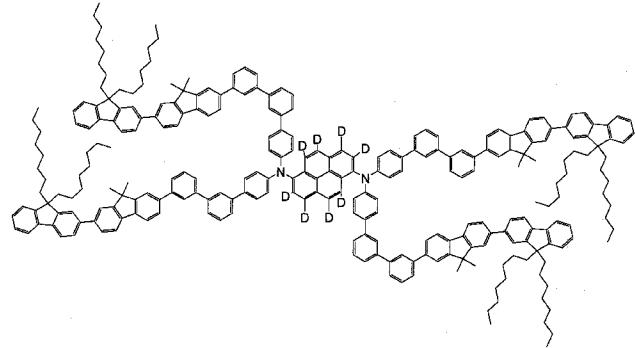
BB-502	BB-014		P-012
BB-503	BB-011		P-013
BB-503	BB-012		P-014
BB-503	BB-013		P-015

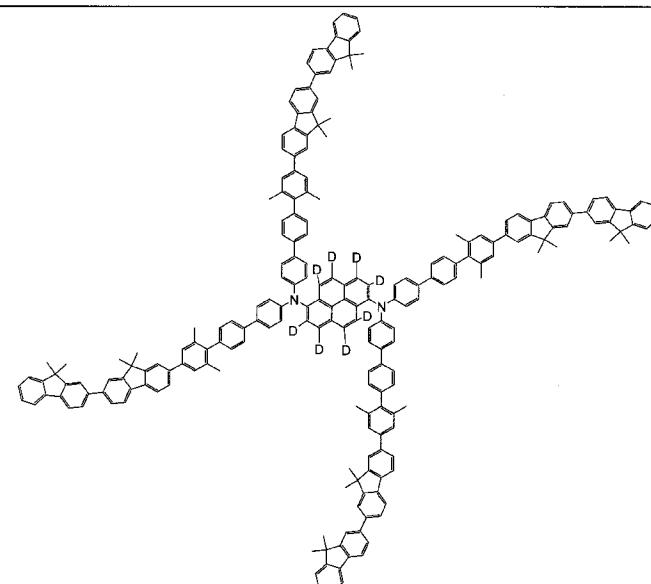
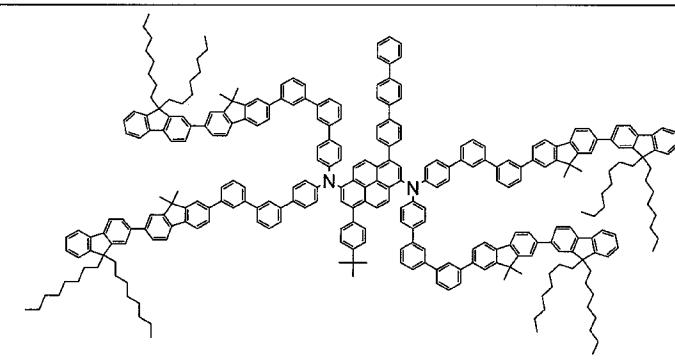
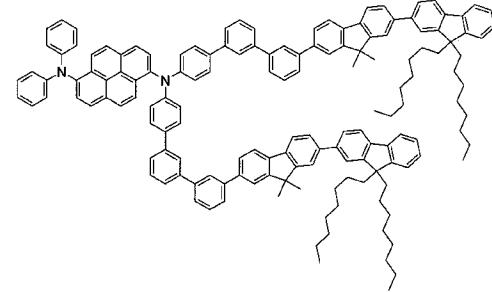
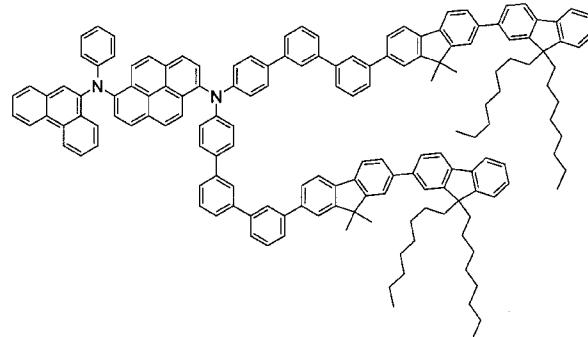
BB-503	BB-014		P-016
BB-504	BB-011		P-017
BB-504	BB-012		P-018
BB-504	BB-013		P-019

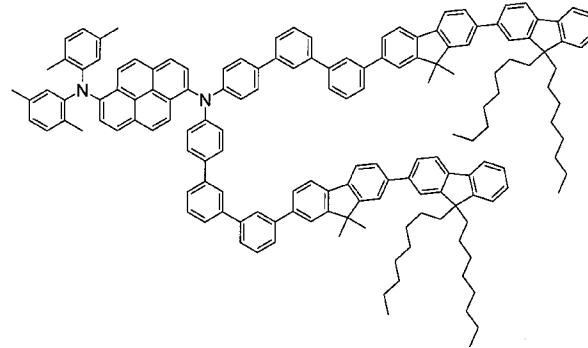
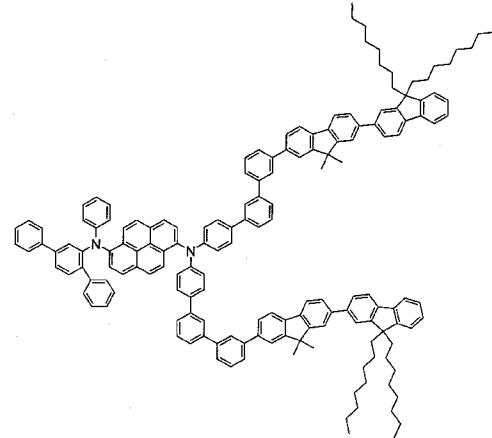
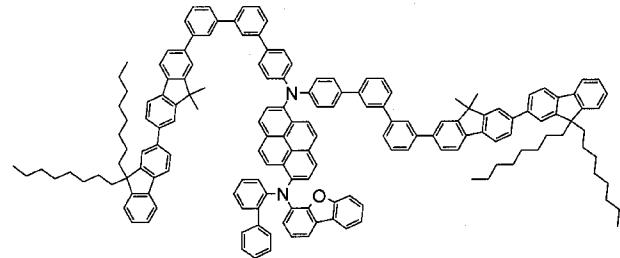
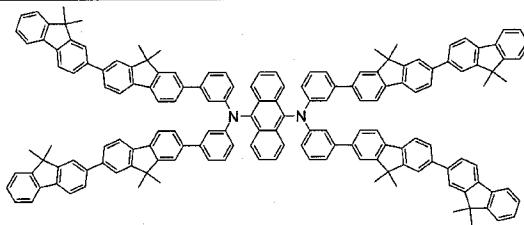
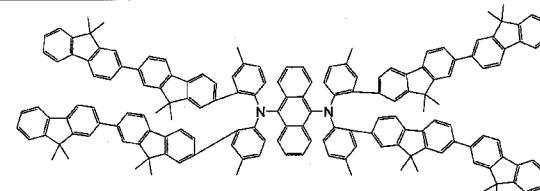
BB-504	BB-014		P-020
BB-505	BB-011		P-021
BB-505	BB-012		P-022
BB-505	BB-013		P-023

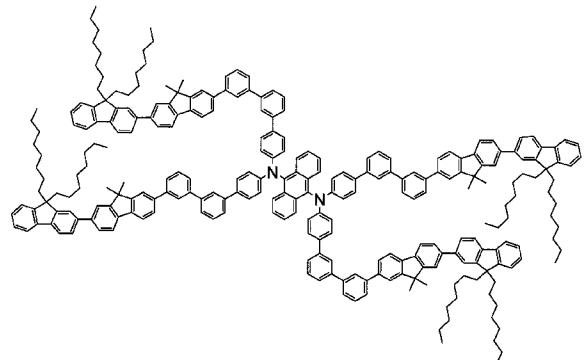
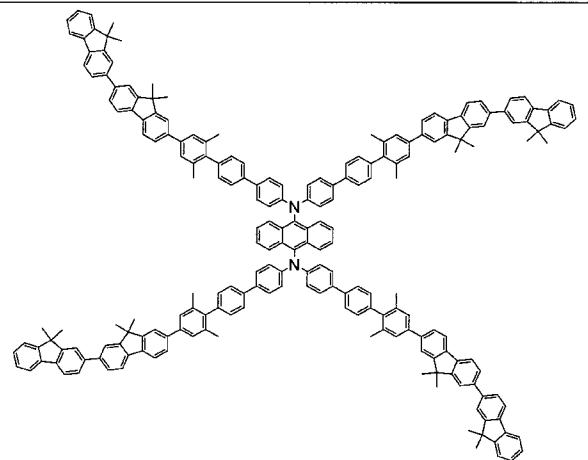
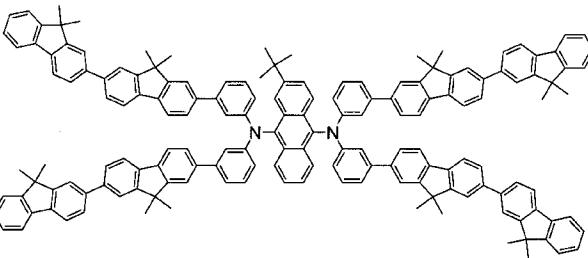
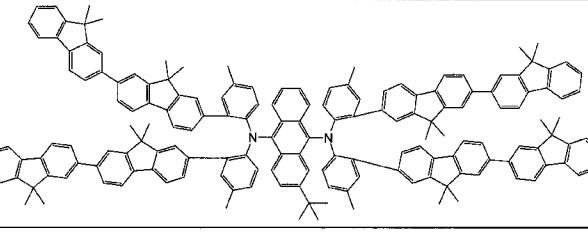
BB-505	BB-014		P-024
BB-506	BB-011		P-025
BB-506	BB-012		P-026
BB-506	BB-013		P-027

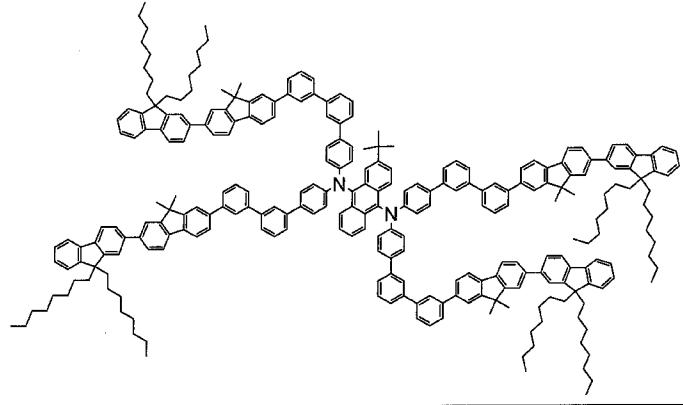
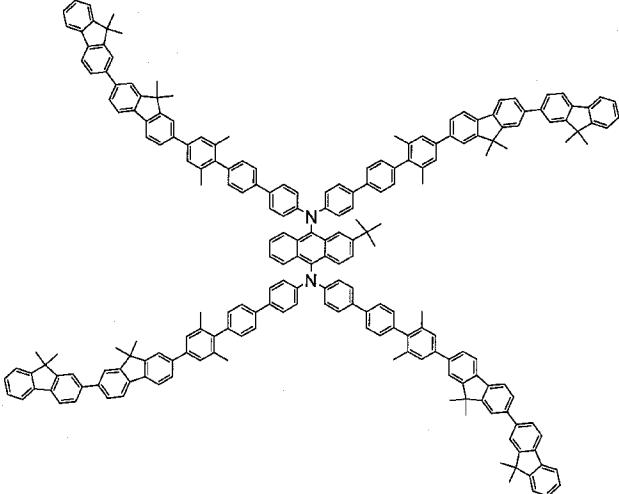
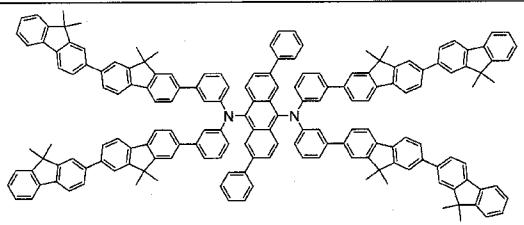
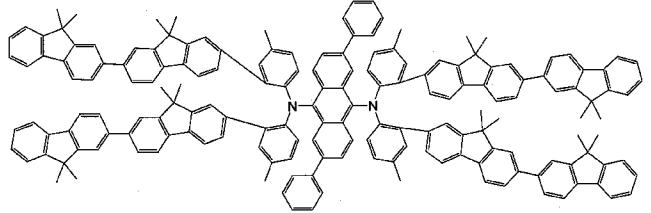
BB-506	BB-014		P-028
BB-507	BB-013		P-031
BB-508	BB-013		P-035

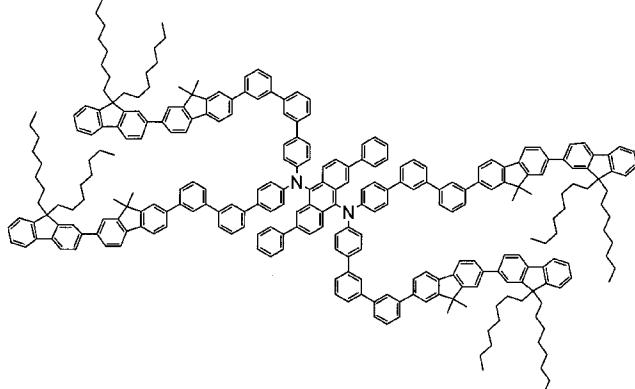
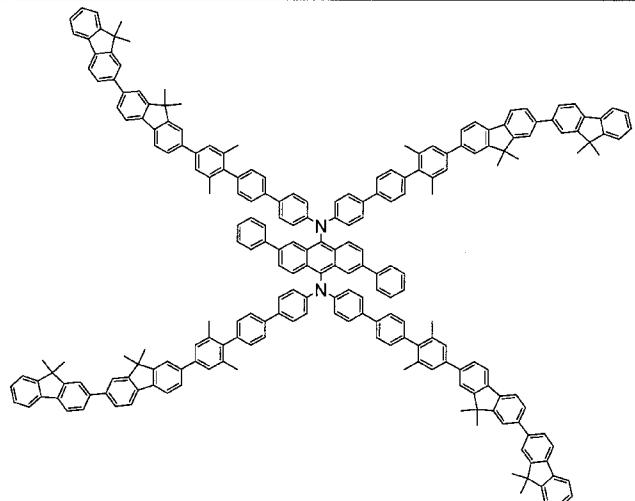
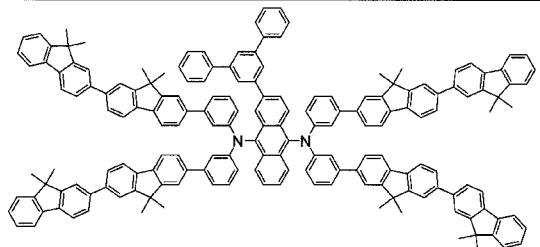
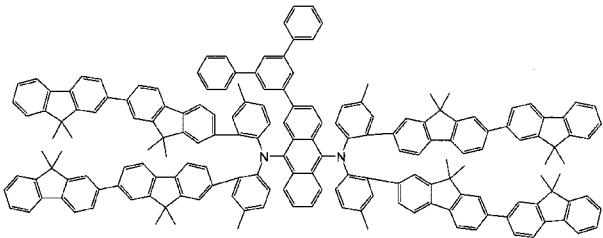
BB-509	BB-013		P-039
BB-510	BB-013		P-043
BB-511	BB-013		P-047

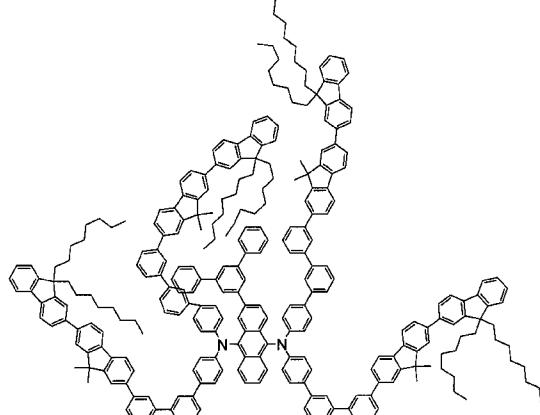
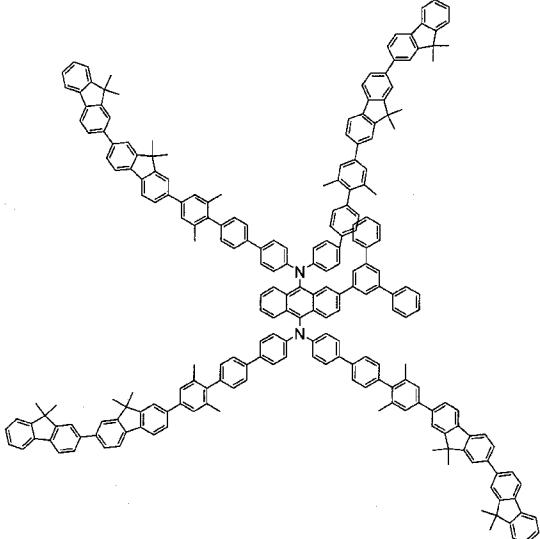
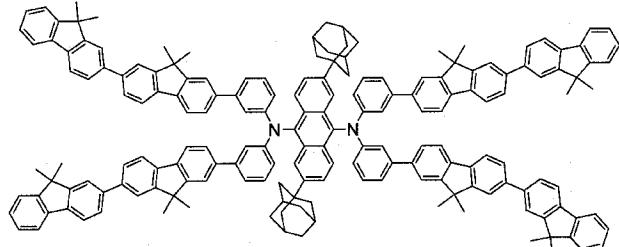
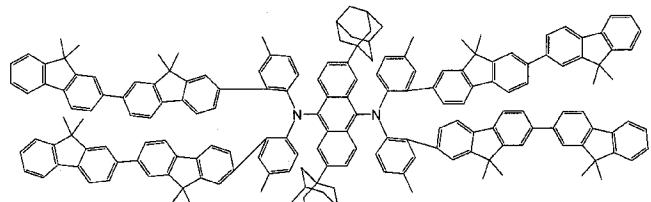
BB-511	BB-014		P-048
BB-512	BB-013		P-051
BB-513	BB-013		P-055
BB-514	BB-013		P-059

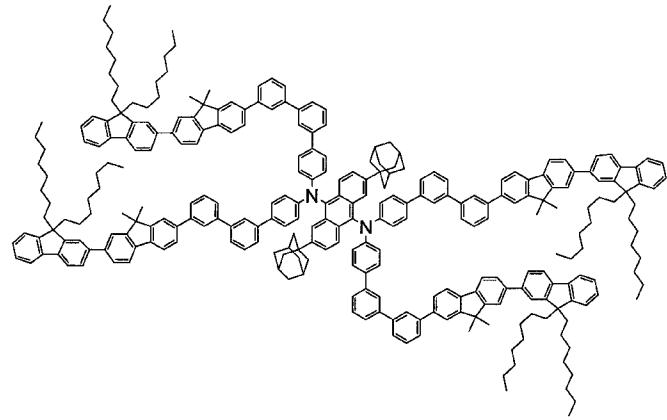
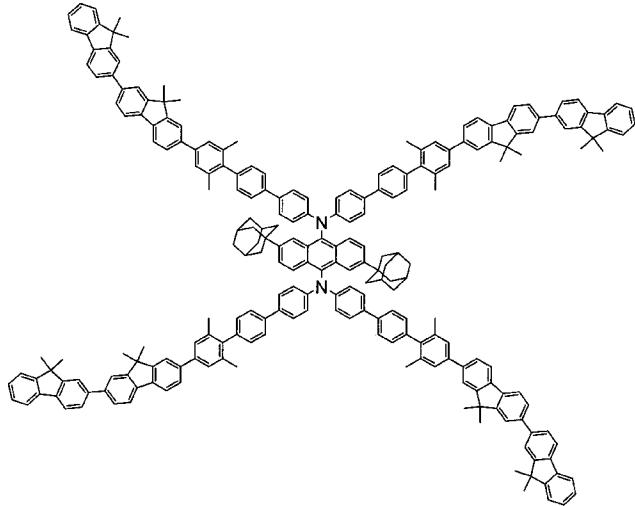
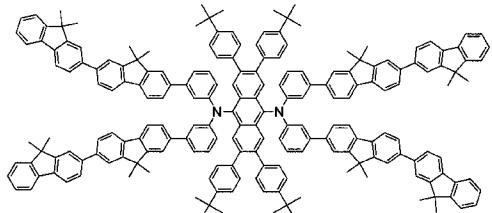
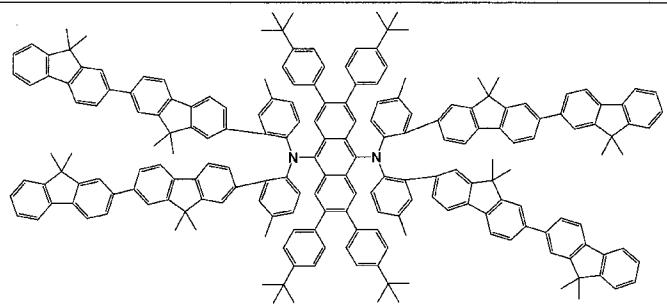
BB-515	BB-013		P-063
BB-516	BB-013		P-067
BB-517	BB-013		P-071
BB-518	BB-011		P-073
BB-518	BB-012		P-074

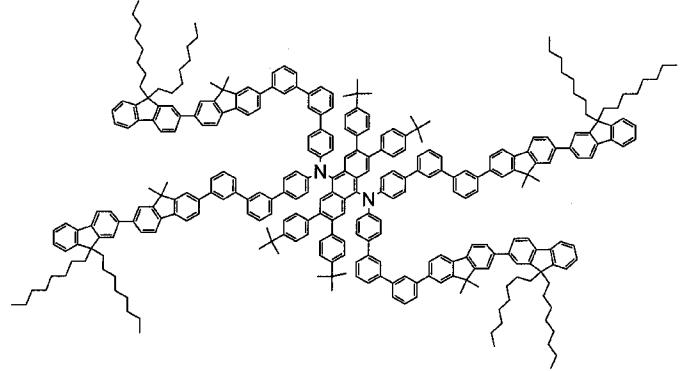
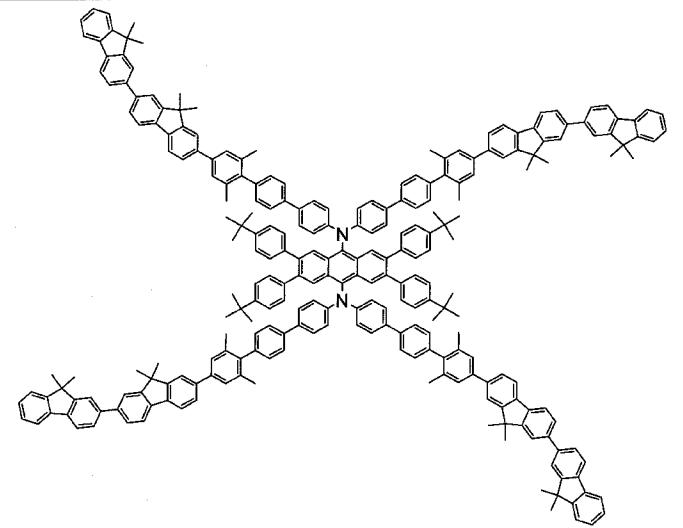
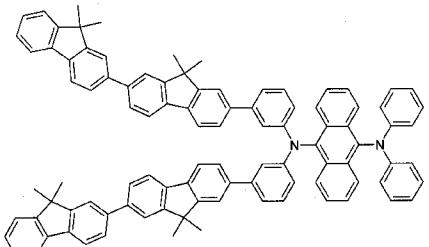
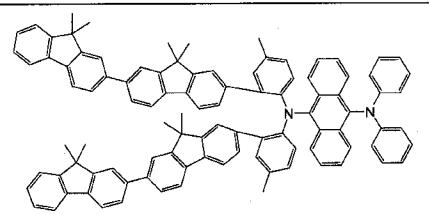
BB-518	BB-013		P-075
BB-518	BB-014		P-076
BB-519	BB-011		P-077
BB-519	BB-012		P-078

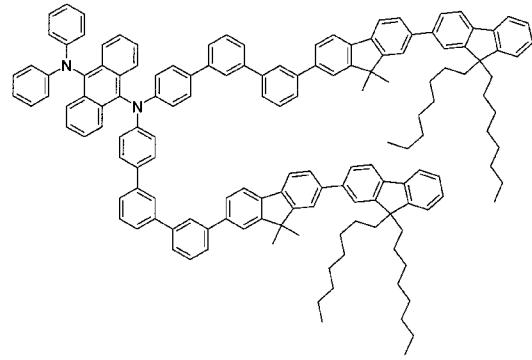
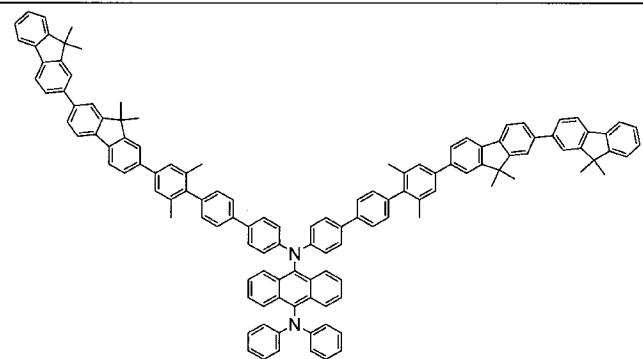
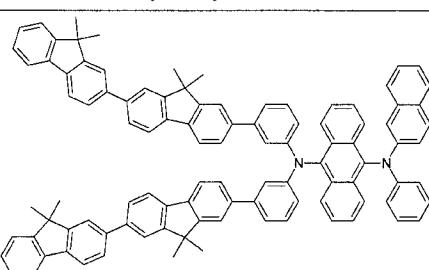
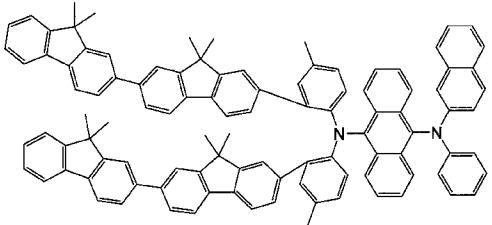
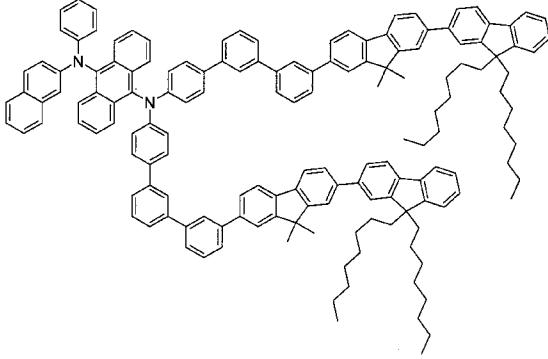
BB-519	BB-013		P-079
BB-519	BB-014		P-080
BB-520	BB-011		P-081
BB-520	BB-012		P-082

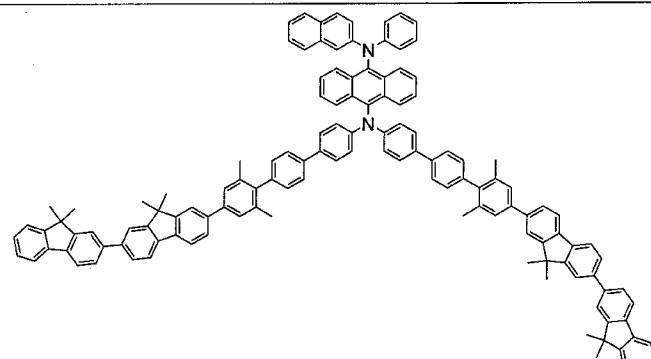
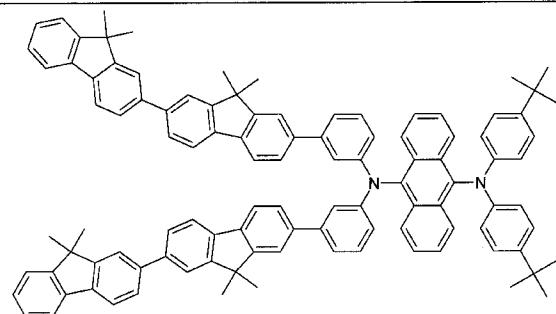
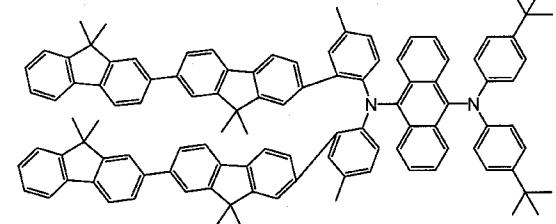
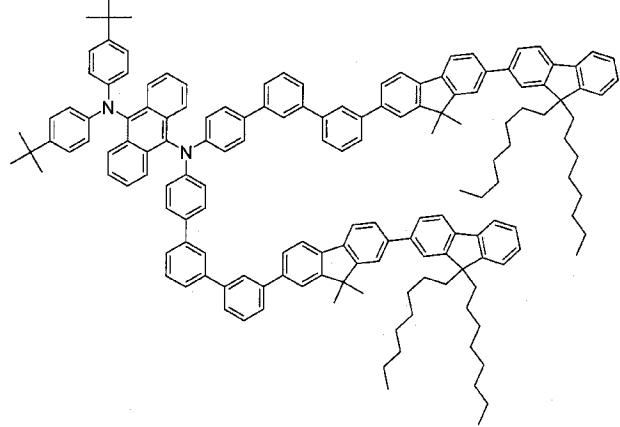
BB-520	BB-013		P-083
BB-520	BB-014		P-084
BB-521	BB-011		P-085
BB-521	BB-012		P-086

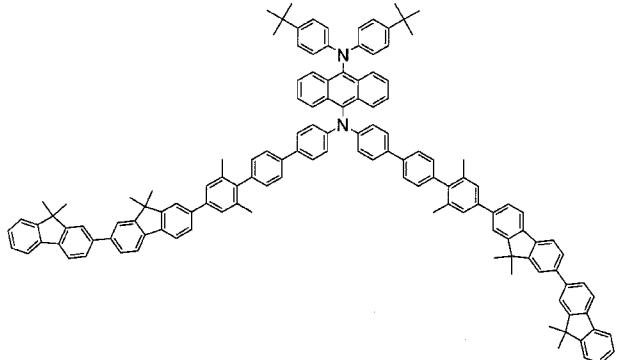
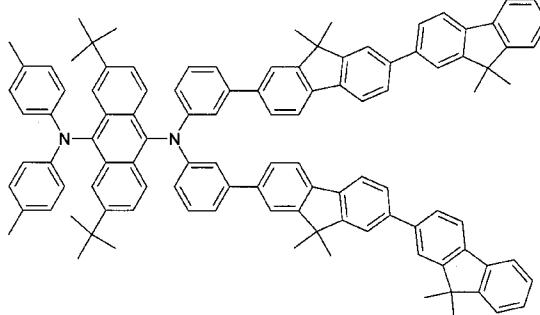
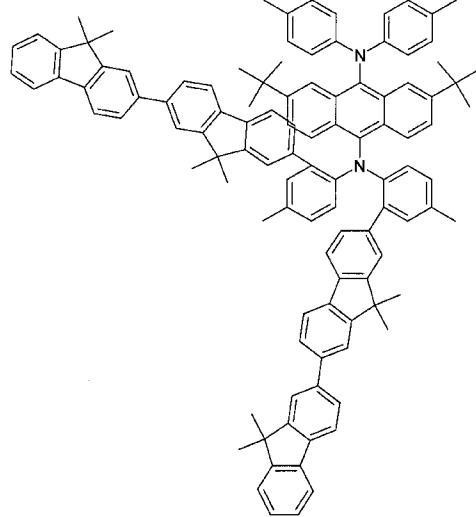
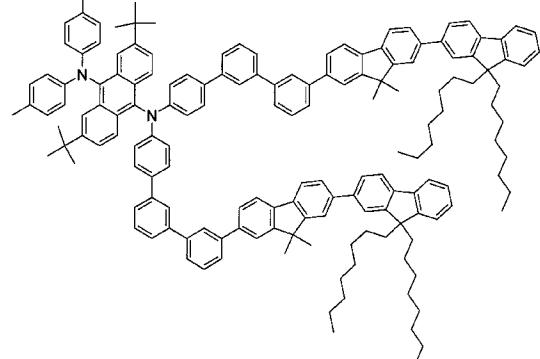
BB-521	BB-013		P-087
BB-521	BB-014		P-088
BB-522	BB-011		P-089
BB-522	BB-012		P-090

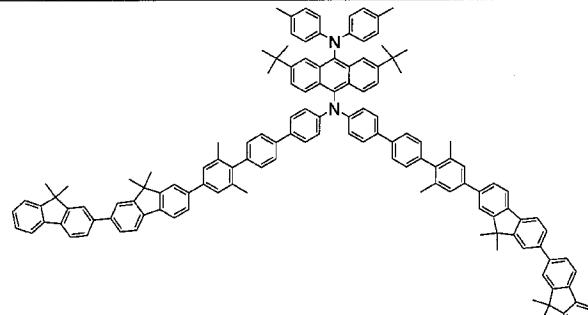
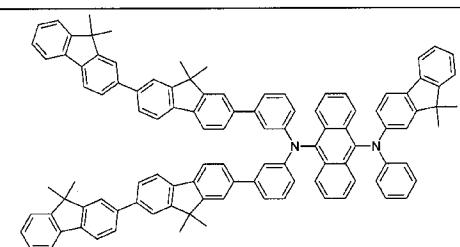
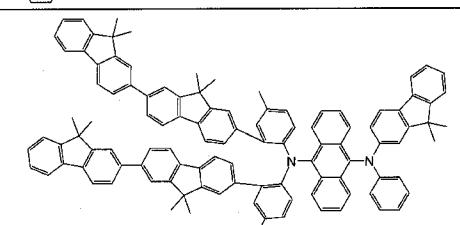
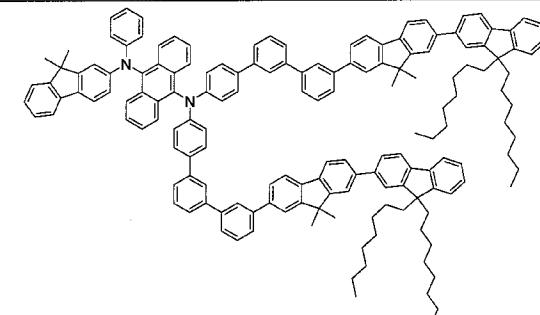
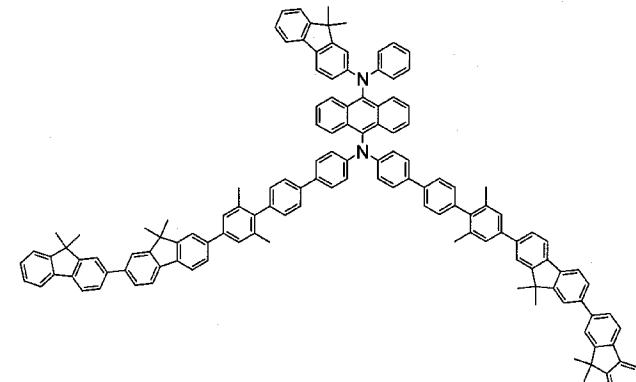
BB-522	BB-013		P-091
BB-522	BB-014		P-092
BB-523	BB-011		P-093
BB-523	BB-012		P-094

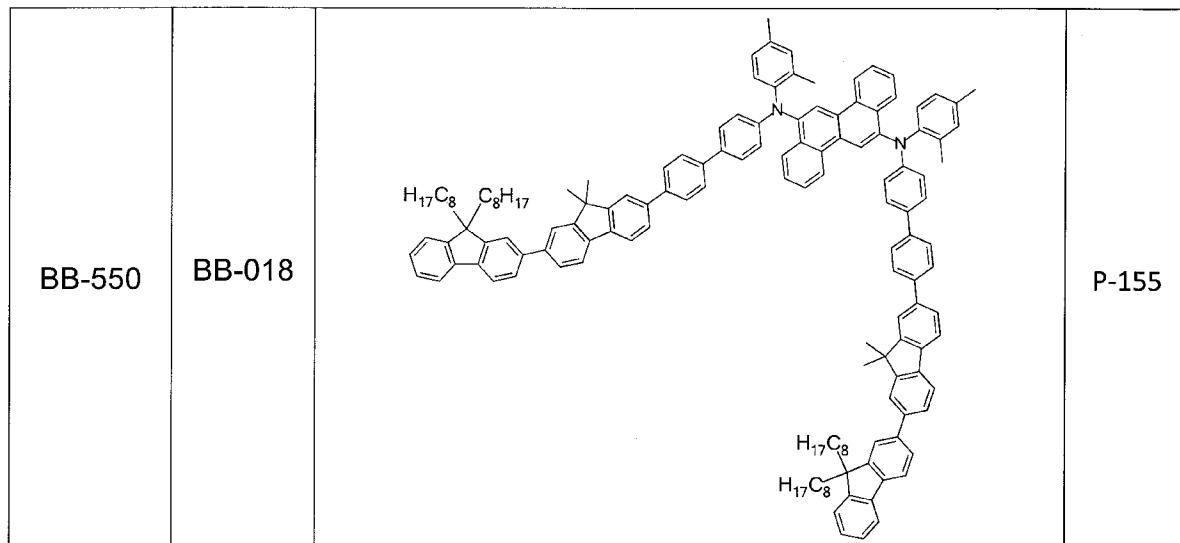
BB-523	BB-013		P-095
BB-523	BB-014		P-096
BB-524	BB-011		P-097
BB-524	BB-012		P-098

BB-524	BB-013		P-099
BB-524	BB-014		P-100
BB-525	BB-011		P-101
BB-525	BB-012		P-102
BB-525	BB-013		P-103

BB-525	BB-014		P-104
BB-526	BB-011		P-105
BB-526	BB-012		P-106
BB-526	BB-013		P-107

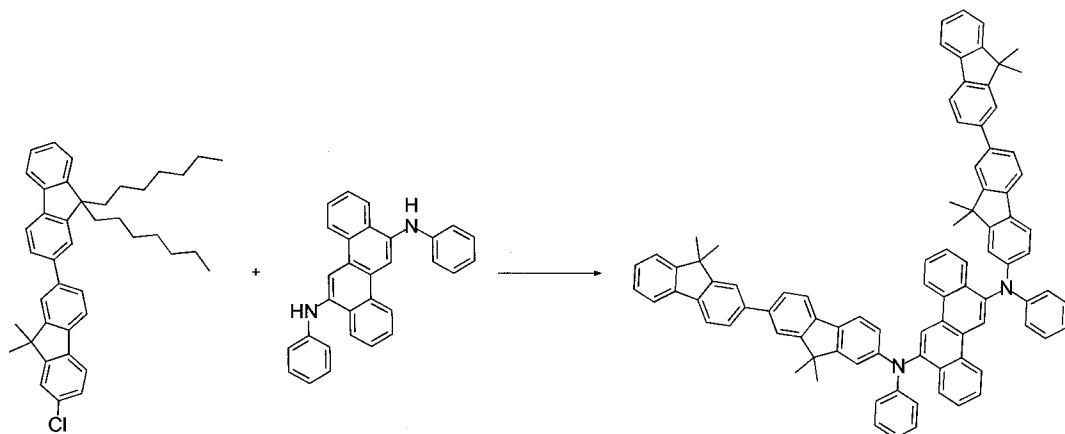
BB-526	BB-014		P-108
BB-527	BB-011		P-109
BB-527	BB-012		P-110
BB-527	BB-013		P-111

BB-527	BB-014		P-112
BB-528	BB-011		P-113
BB-528	BB-012		P-114
BB-528	BB-013		P-115
BB-528	BB-014		P-116



## 【0101】

P-117之合成

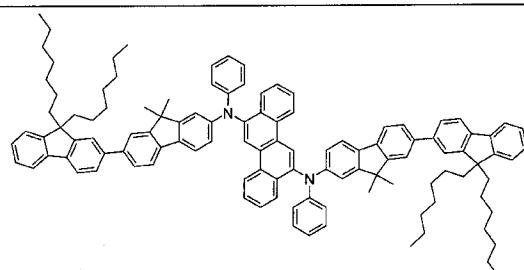
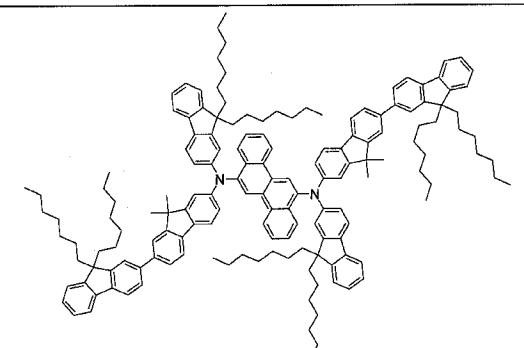
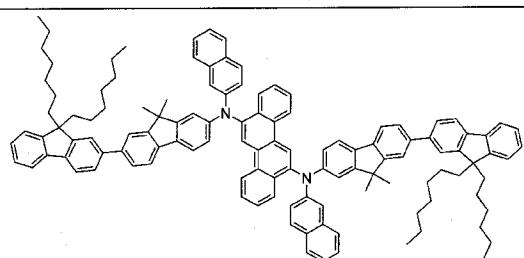
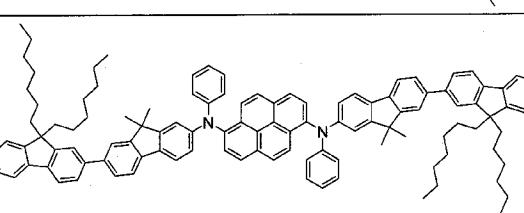


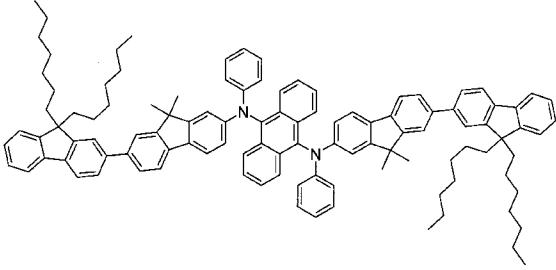
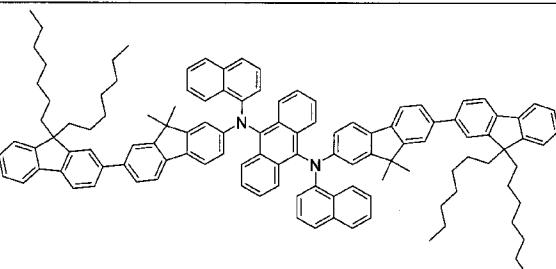
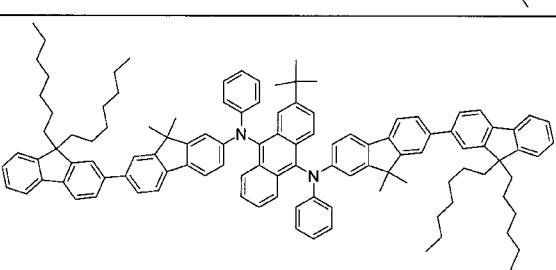
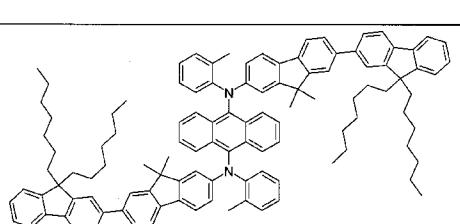
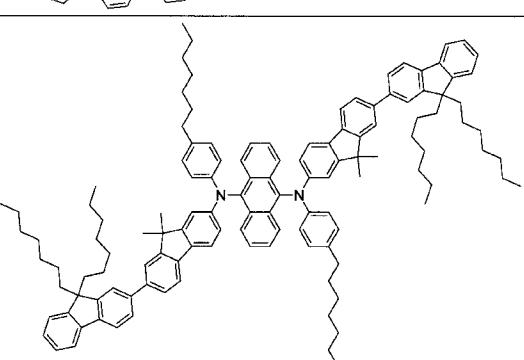
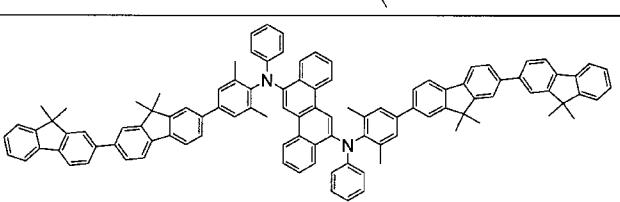
將 5.0 g (12.2 mmol) 的 BB-529、15.8 g (26.8 mmol) 的 BB-002、1.35 ml (1.35 mmol) 參 - 第三丁基膦 (1M，甲苯中)、7.73g (80.4mmol) 第三丁醇納及 150.5mg (0.67mmol) 二乙酸鉀 (II) 添加到 450 ml 甲苯中並於 100°C 攪拌。在 16 h 後，允許反應混合物冷卻至室溫，以甲苯及 H<sub>2</sub>O 稀釋。收集有機相，水相另外以甲苯萃取。合併的有機相以食鹽水清洗、收集、用 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 乾燥、過濾並濃縮。將所得殘質溶解於甲苯中及過濾通過矽石並濃縮。沉澱物另外藉由從

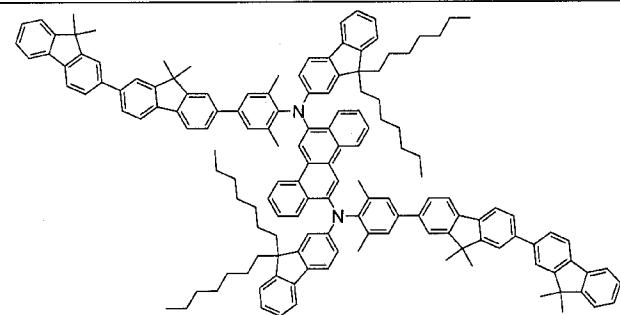
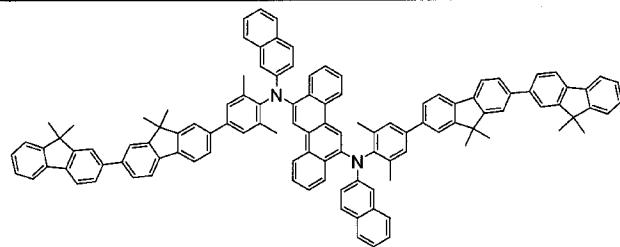
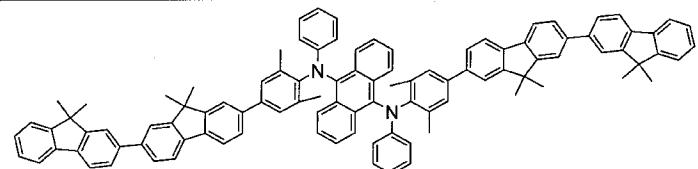
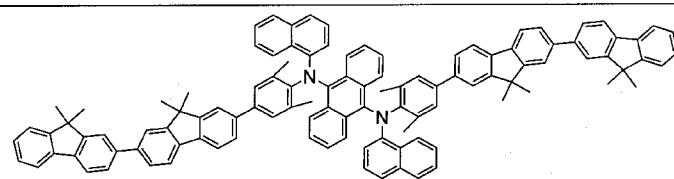
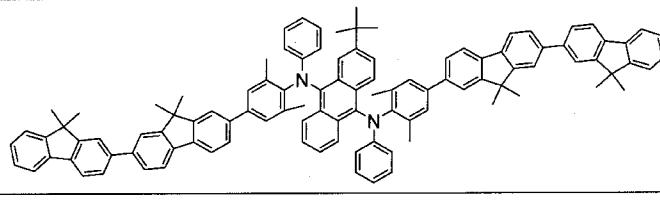
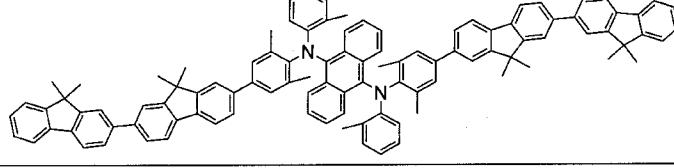
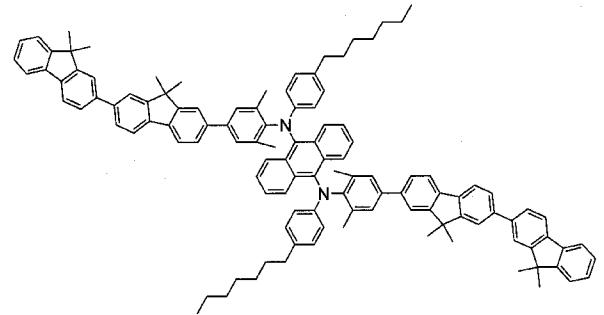
甲苯/庚烷中再結晶並回火(250°C, <10<sup>-4</sup> mbar)純化。

產量：4.2g (3.5mmol; 29%)

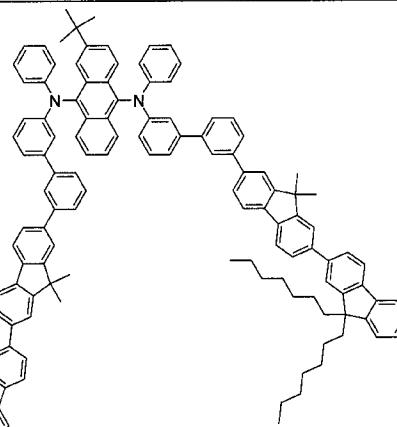
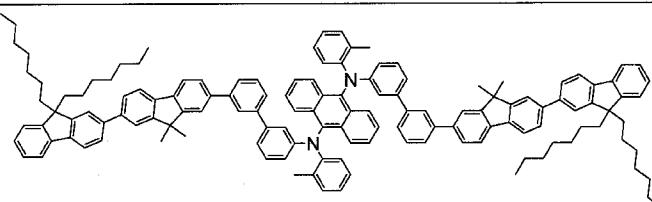
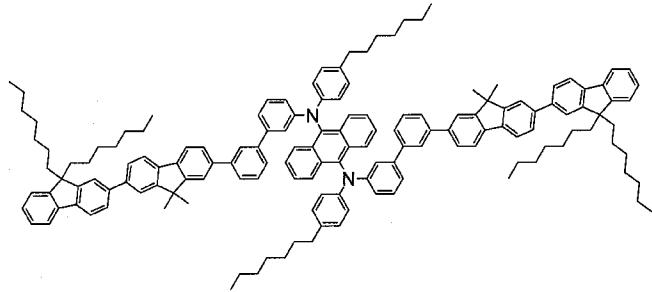
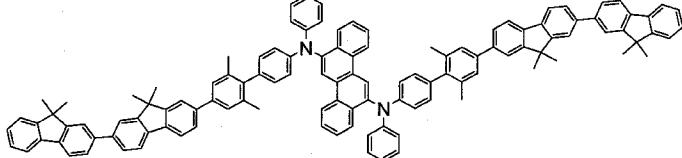
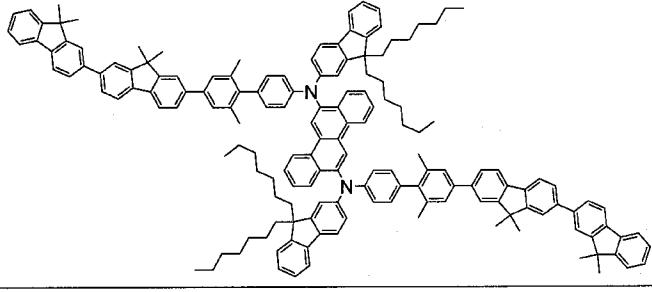
可以類似的方式合成以下化合物：

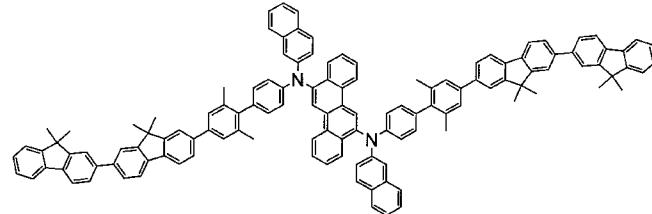
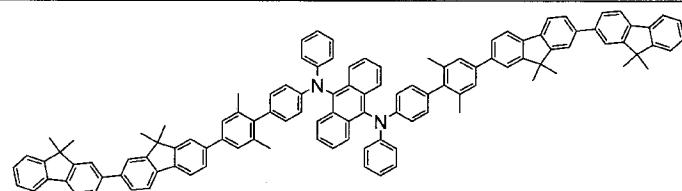
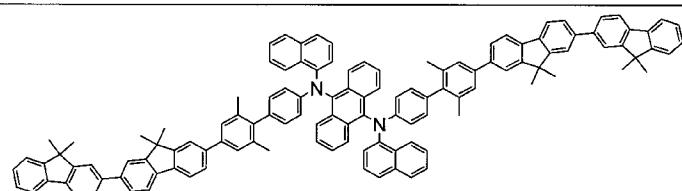
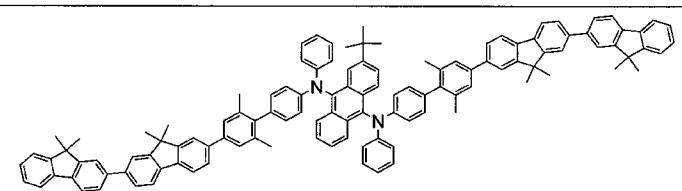
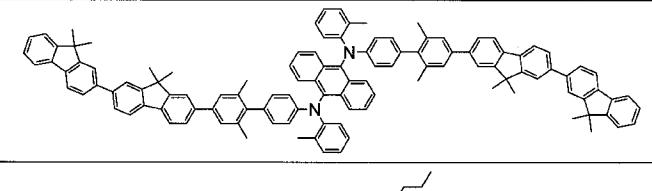
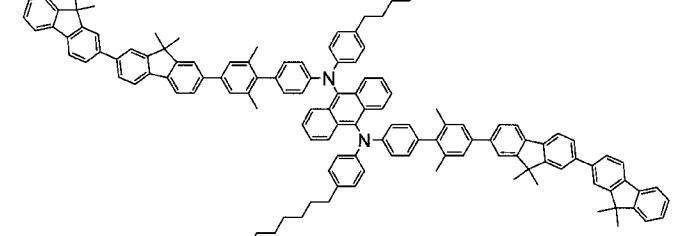
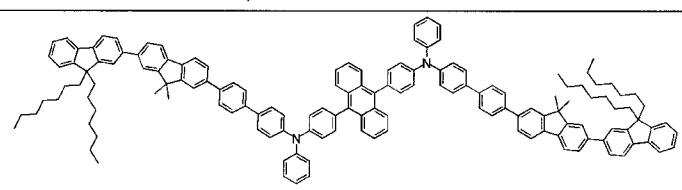
料物 A	料物 B	化合物結構	化合物
BB-529	BB-002		P-117
BB-530	BB-002		P-118
BB-531	BB-002		P-119
BB-532	BB-002		P-120

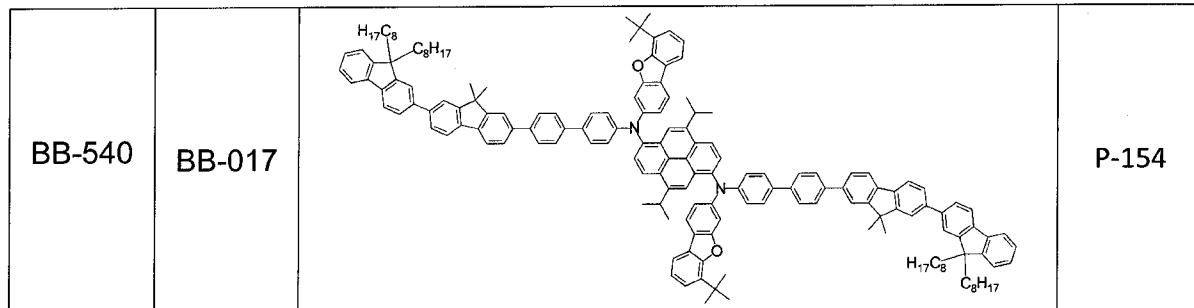
BB-533	BB-002		P-121
BB-534	BB-002		P-122
BB-535	BB-002		P-123
BB-536	BB-002		P-124
BB-537	BB-002		P-125
BB-529	BB-005		P-126

BB-530	BB-005		P-127
BB-531	BB-005		P-128
BB-533	BB-005		P-130
BB-534	BB-005		P-131
BB-535	BB-005		P-132
BB-536	BB-005		P-133
BB-537	BB-005		P-134

BB-529	BB-006		P-135
BB-530	BB-006		P-136
BB-531	BB-006		P-137
BB-532	BB-006		P-138
BB-533	BB-006		P-139
BB-534	BB-006		P-140

BB-535	BB-006		P-141
BB-536	BB-006		P-142
BB-537	BB-006		P-143
BB-529	BB-007		P-144
BB-530	BB-007		P-145

BB-531	BB-007		P-146
BB-533	BB-007		P-148
BB-534	BB-007		P-149
BB-535	BB-007		P-150
BB-536	BB-007		P-151
BB-537	BB-007		P-152
BB-539	BB-015		P-153



## 【0102】

**B) OLED的製造**

基於溶液的OLED的生產已經在文獻中多次描述，例如在WO 2004/037887和WO 2010/097155中。已使該程序適合於下面描述的情況(層厚度變化、材料)。

## 【0103】本發明的材料組合係以下列的層順序使用：

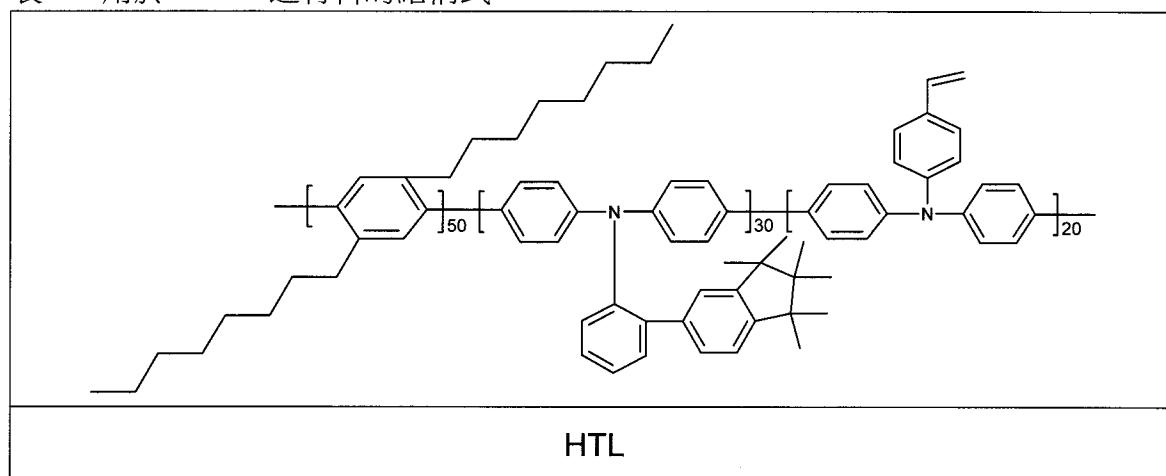
- 基板，
- ITO (50 nm)，
- 緩衝劑(20 nm)，
- 電洞傳輸層(20 nm)，
- 發光層(EML)(40 nm)，
- 電子傳輸層(ETL)(20 nm)，
- 電子注入層(EIL)(3 nm)，
- 陰極(AI)(100 nm)。

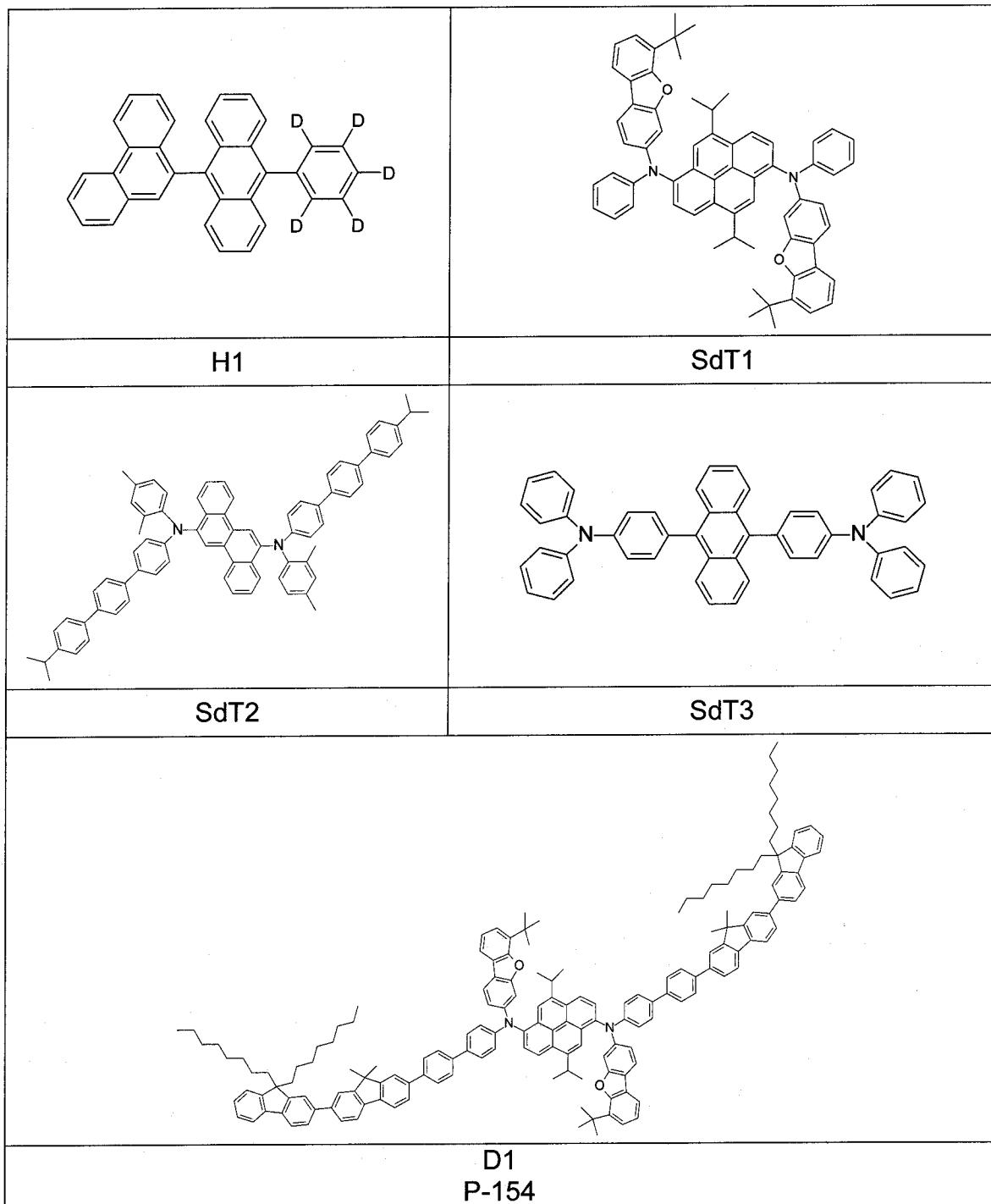
【0104】塗有厚度為50 nm的結構化ITO(銦錫氧化物)的玻璃板用作基板。這些係塗有緩衝劑(PEDOT) Clevios P VP AI 4083 (Heraeus Clevios GmbH, Leverkusen)。在空氣中從水進行緩衝劑的旋塗。隨後藉由在180°C下加熱10分鐘來乾燥該層。將電洞傳輸層和發光層施加到以這種方式塗覆的玻璃板上。

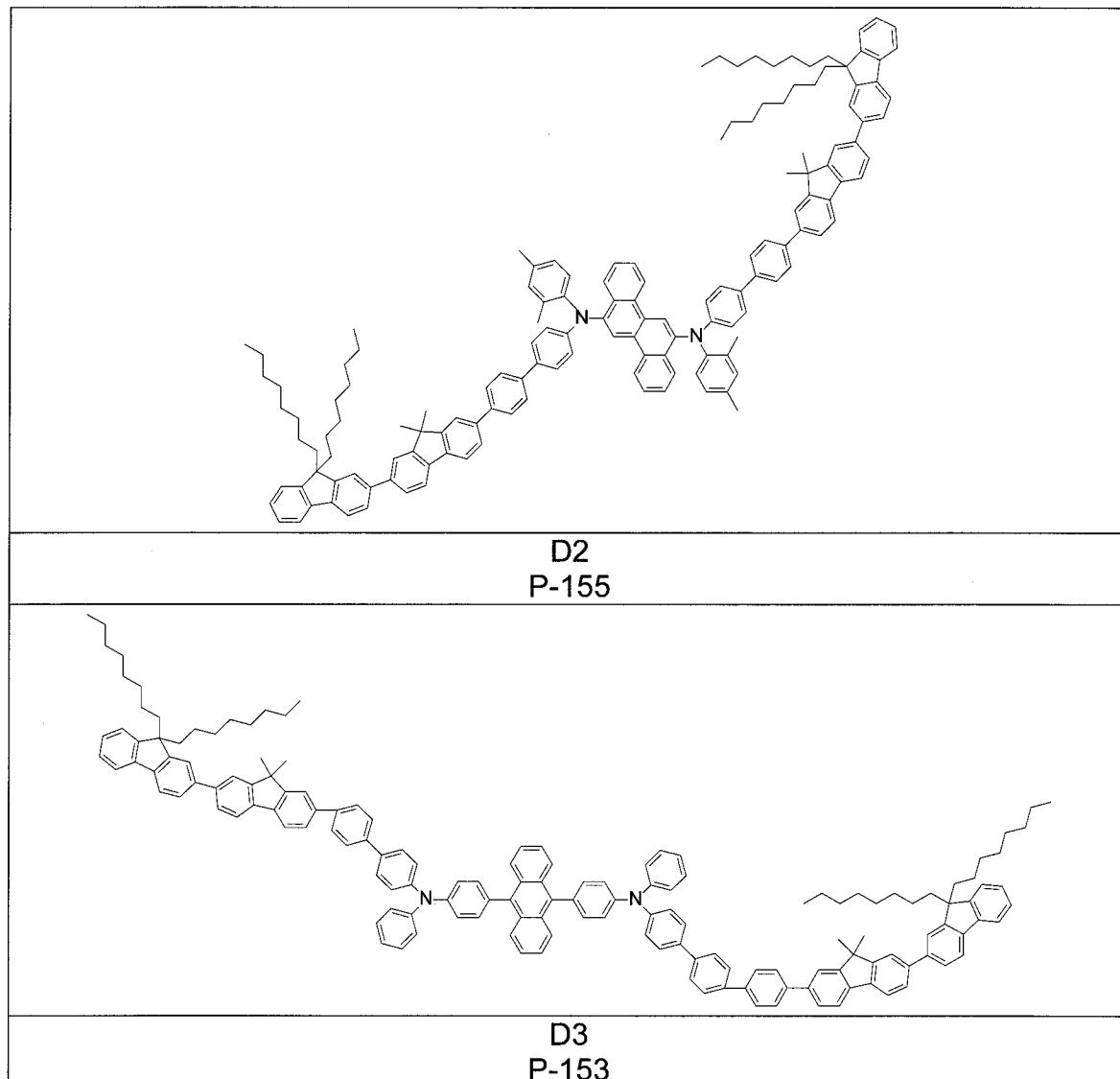
**【0105】**電洞傳輸層是表1中所示結構的聚合物，其基於根據CAS 374934-77-7的單體、WO2013156130和WO2010/097155合成。將聚合物溶解在甲苯中，以致若如此處待藉由旋塗手段達成20 nm的層厚度(此對於裝置而言為典型)，則溶液通常具有約5 g/l的固體含量。在惰性氣體氣氛(在本情況中為氬氣)中藉由旋塗施加這些層，並藉由在220°C下加熱30分鐘而乾燥。

**【0106】**發光層由基質材料(主體材料)H1和發光摻雜劑(發光體)D1構成。兩種材料在發光層中的存在比例為97重量%的H1和3重量%的D1。將用於發射層的混合物溶解在甲苯中。若如此處待藉由旋塗手段達成40 nm的層厚度(此對於裝置而言為典型)，則此等溶液的固體含量為約14 mg/ml。在惰性氣體氣氛中藉由旋塗施加這些層，並藉由在120°C下加熱10分鐘而乾燥。在本情況中使用的材料示於表1中。

表1：用於OLED之材料的結構式

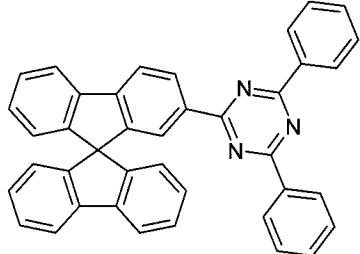
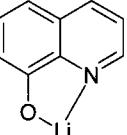






【0107】用於電子傳輸層和電子注入層的材料同樣藉由熱氣相沉積在真空室中施加，並示於表2中。電子傳輸層由材料ETM所組成，電子注入層由LiQ所組成。藉由鋁層的熱蒸發形成厚度為100 nm的陰極。

表 2：所用 ETL 及 EIL 材料

	
<b>ETM</b>	<b>LiQ</b>

【0108】以標準方法表徵 OLED。為此目的，記錄電致發光光譜，電流效率(以 cd/A 測量)及外部量子效率(EQE，以百分比測量)作為發光密度(luminous density)的函數，假設朗伯發射特性是根據電流/電壓/發光密度特性線(IUL特性線)計算得出的。記錄 1000 cd/m<sup>2</sup>發光密度時的電致發光光譜，並由此數據計算 CIE 1931 x 和 y 色坐標。術語 EQE1000 表示在 1000 cd/m<sup>2</sup>的操作發光密度下的外部量子效率。

【0109】各種 OLED 的性質總結在表 3 中。實施例 V01、V02 及 V03 是現有技術狀態的比較例，而 E1、E2 及 E3 顯示含有本發明材料之 OLED 的性質。

表 3：溶液加工之 OLED 的裝置數據

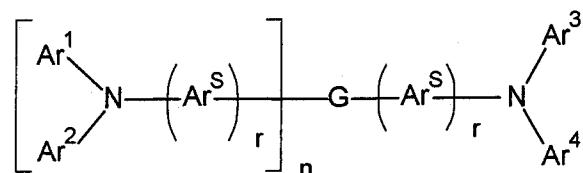
實施例	EML 主體	EML 摻雜劑	EQE1000 [%]	CIE x/y
V01	H1	SdT1	3.8	0.14 / 0.10
V02	H1	SdT2	3.7	0.14 / 0.14
V03	H1	SdT3	3.0	0.17 / 0.15
E01	H1	D1	4.7	0.15 / 0.11
E02	H1	D2	4.7	0.14 / 0.15
E03	H1	D3	4.4	0.17 / 0.15

【0110】表 3 顯示，當用作螢光藍色發光體時，使用根據本發明的材料 (D1、D2 及 D3) 產生較之先前技術 (SdT、SdT2 及 SdT3) 有改善，特別是在效率方面。

## 【發明申請專利範圍】

### 【第 1 項】

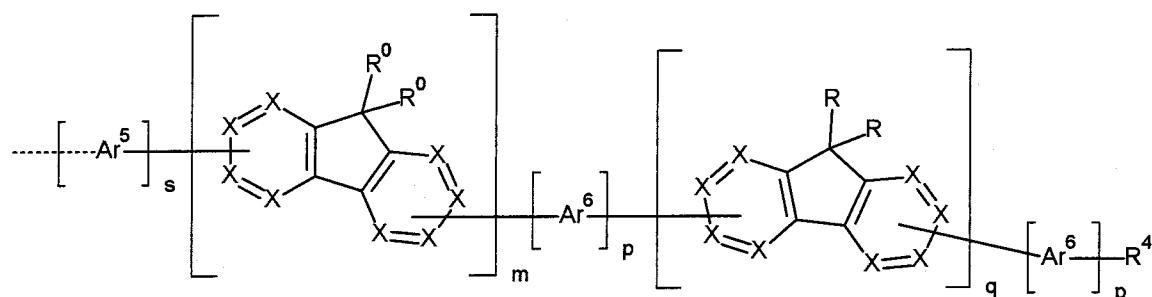
一種式(1)化合物，



式 (1)

其中以下適用於所使用的符號及指數：

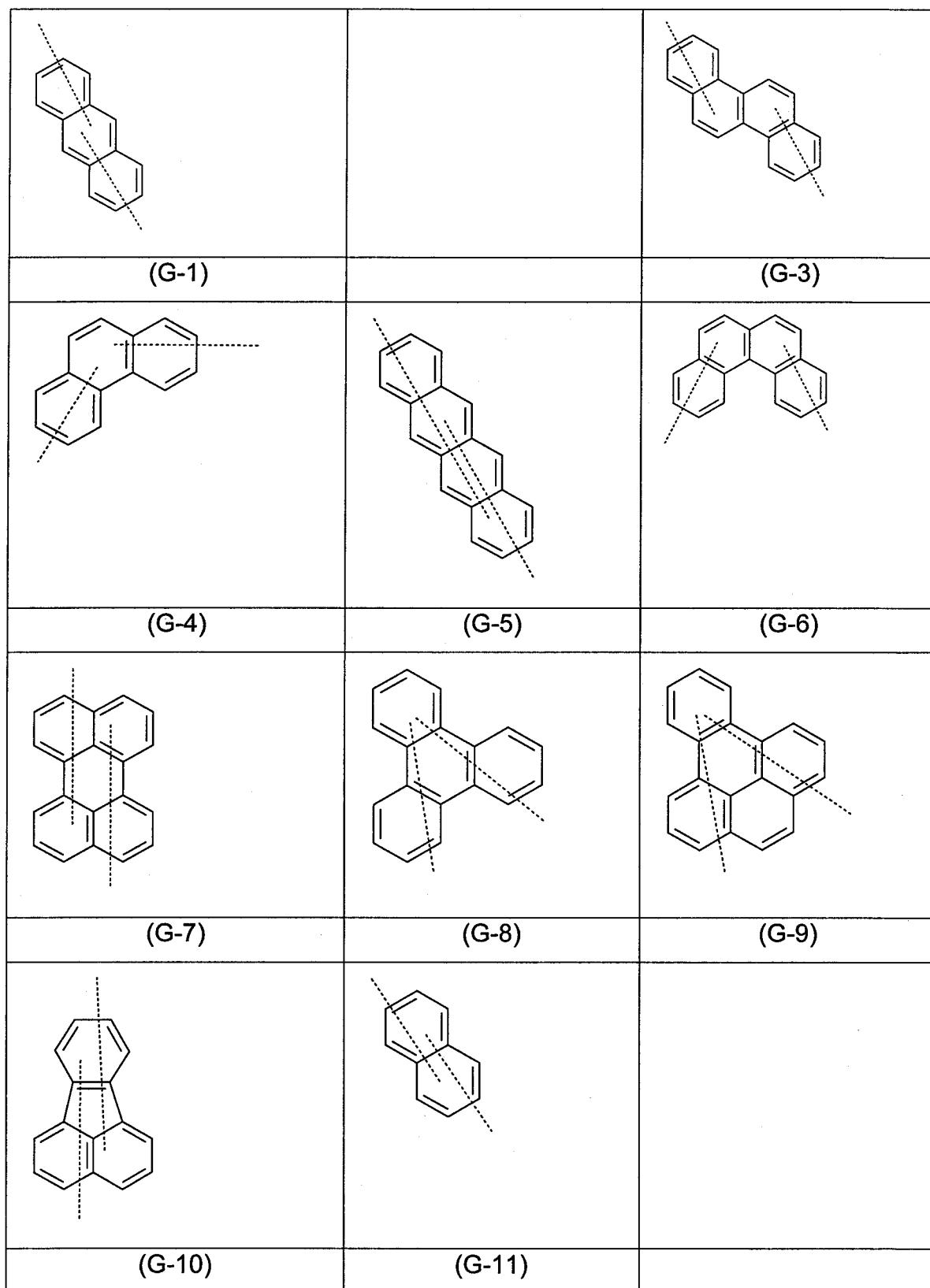
$\text{Ar}^4$  表示式(Ar4-1)基，



式 (Ar4-1)

其中式(Ar4-1)中的虛線鍵表示與式(1)結構的鍵結；

$\text{G}$  是選自由式(G-1)和(G-3)至(G-11)基所組成群組，



其中

虛線鍵表示與式(1)中所繪相鄰基的鍵結；以及

式 (G-1) 和 (G-3) 至 (G-11) 基可在各有空位置上經基  $R^2$  取代；

$Ar^1$ 、 $Ar^2$  及  $Ar^3$  每次出現時相同地或不同地表示  $Ar^4$  或表示具有 5 至 60 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其在各情況下可經一個或多個基團  $R^3$  取代；

$Ar^S$  每次出現時相同地或不同地為具有 5 至 40 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其在各情況下可經一個或多個基團  $R^3$  取代；

$Ar^5$ 、 $Ar^6$  每次出現時相同地或不同地表示具有 5 至 18 個芳族環原子的芳基或雜芳基，其在各情況下可經一個或多個基團  $R^4$  取代；

X 表示  $CR^1$  或 N；或當與  $Ar^5$ 、 $Ar^6$ 、 $R^4$  或與相鄰的茀衍生物單元鍵結時 X 表示 C；

$R$ 、 $R^0$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  每次出現時相同地或不同地表示 H；D；F；Cl；Br；I；CHO；CN； $N(Ar^7)_2$ ； $C(=O)Ar^7$ ； $P(=O)(Ar^7)_2$ ； $S(=O)Ar^7$ ； $S(=O)_2Ar^7$ ； $NO_2$ ； $Si(R^5)_3$ ； $B(OR^5)_2$ ； $OSO_2R^5$ ；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 原子之分支或環狀烷基、烷氧基或烷硫基，其之各者可經一個或多個基團  $R^5$  取代，其中在各情況下一或多個非相鄰  $CH_2$  基可經  $R^5C=CR^5$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^5)_2$ 、 $Ge(R^5)_2$ 、 $Sn(R^5)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $P(=O)(R^5)$ 、 $SO$ 、 $SO_2$ 、 $O$ 、 $S$  或  $CONR^5$  置換且其中一或多 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

在各情況下可經一個或多個基團 R<sup>5</sup>取代，或具有 5 至 40 個芳族環原子的芳氧基，其可經一個或多個基團 R<sup>5</sup>取代，其中兩個相鄰取代基 R、兩個相鄰取代基 R<sup>0</sup>、兩個相鄰取代基 R<sup>1</sup>、兩個相鄰取代基 R<sup>3</sup> 及 / 或兩個相鄰取代基 R<sup>4</sup> 可形成單環或多環之脂族環系統或芳族環系統，其可經一個或多個基團 R<sup>5</sup>取代；

R<sup>5</sup> 每次出現時相同地或不同地表示 H；D；F；Cl；Br；I；CHO；CN；N(Ar<sup>7</sup>)<sub>2</sub>；C(=O)Ar<sup>7</sup>；P(=O)(Ar<sup>7</sup>)<sub>2</sub>；S(=O)Ar<sup>7</sup>；S(=O)<sub>2</sub>Ar<sup>7</sup>；NO<sub>2</sub>；Si(R<sup>6</sup>)<sub>3</sub>；B(OR<sup>6</sup>)<sub>2</sub>；OSO<sub>2</sub>R<sup>6</sup>；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 原子之分支或環狀烷基、烷氧基或烷硫基，其之各者可經一個或多個基團 R<sup>6</sup>取代，其中在各情況下一或多個非相鄰 CH<sub>2</sub> 基可經 R<sup>6</sup>C=CR<sup>6</sup>、C≡C、Si(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>、Ge(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>、Sn(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>、C=O、C=S、C=Se、P(=O)(R<sup>6</sup>)、SO、SO<sub>2</sub>、O、S 或 CONR<sup>6</sup>置換且其中一或多 H 原子可經 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO<sub>2</sub>置換；具有 5 至 60 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其在各情況下可經一個或多個基團 R<sup>6</sup>取代；或具有 5 至 60 個芳族環原子的芳氧基，其可經一個或多個基團 R<sup>6</sup>取代，其中兩個相鄰取代基 R<sup>5</sup> 可形成單環或多環之脂族環系統或芳族環系統，其可經一個或多個基團 R<sup>6</sup>取代；

Ar<sup>7</sup> 為具有 5 至 24 個芳族環原子的芳族或雜芳族環系統，其也在各情況下可經一個或多個基團 R<sup>6</sup>取代；

R<sup>6</sup> 每次出現時相同地或不同地表示 H；D；F；

$\text{Cl}$ ； $\text{Br}$ ； $\text{I}$ ； $\text{CN}$ ；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 原子之分支或環狀烷基、烷氧基或烷硫基，其中在各情況下一或多個非相鄰  $\text{CH}_2$  基可經  $\text{SO}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{S}$  置換且其中一或多 H 原子可經  $\text{D}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$  或  $\text{I}$  置換；或具有 5 至 24 個 C 原子的芳族或雜芳族環系統；

$n$  等於 1；

$r$  等於 0、1 或 2；

$m$ 、 $q$  為 1；

$p$ 、 $s$  每次出現時相同地或不同地為選自 0 至 10 之整數；

其中該等芳族環原子係各自選自 C、N、O 及 S，

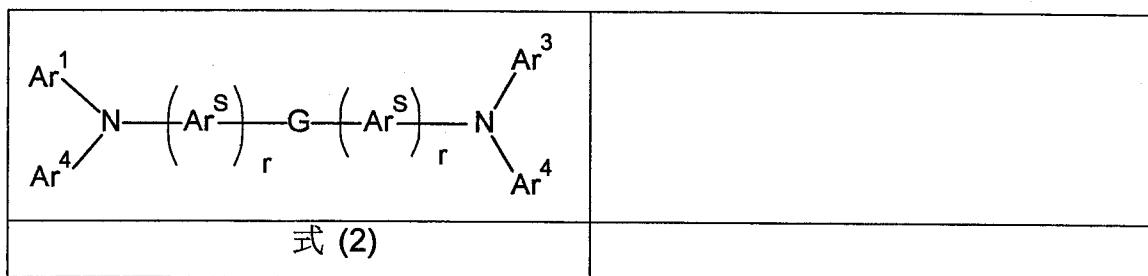
限制條件為，若基 G 是羥基，則式(1)化合物帶有至少一個基 R、 $\text{R}^0$ 、 $\text{R}^2$  或  $\text{R}^3$ ，其表示具有 3 至 40 個 C 原子之直鏈烷基或具有 3 至 40 個 C 原子之分支或環狀烷基，其之各者可經一個或多個基團  $\text{R}^6$  取代。

### 【第 2 項】

如請求項 1 之化合物，其中 s 是選自 1 到 10 的整數。

### 【第 3 項】

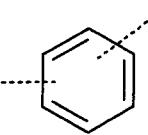
如請求項 1 或 2 之化合物，其係式(2)化合物，



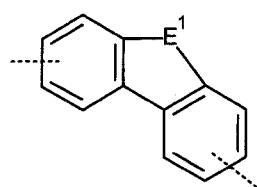
其中符號及指數具有與請求項 1 中相同的含義。

#### 【第 4 項】

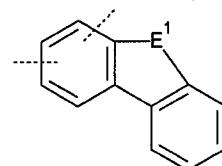
如請求項 1 或 2 之化合物，其中 Ar<sup>5</sup> 及 Ar<sup>6</sup> 相同地或不同地選自由式 (Ar5-1) 至 (Ar5-26) 基所組成群組，



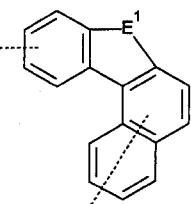
(Ar5-1)



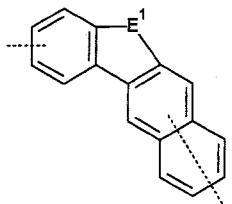
(Ar5-2)



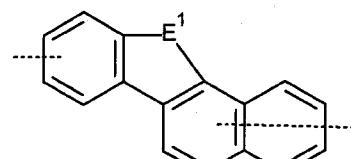
(Ar5-3)



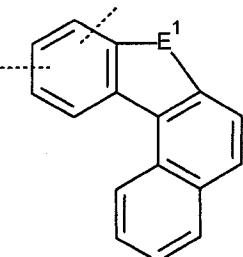
(Ar5-4)



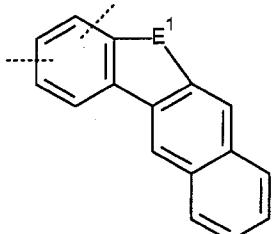
(Ar5-5)



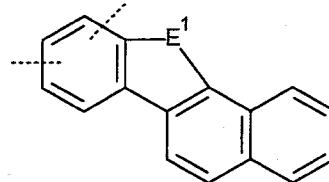
(Ar5-6)



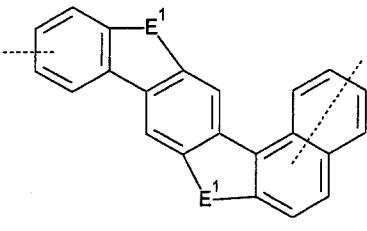
(Ar5-7)



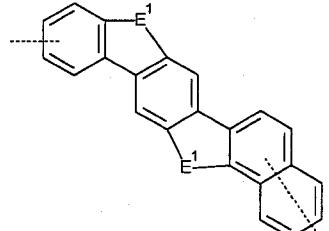
(Ar5-8)



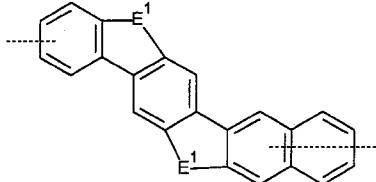
(Ar5-9)



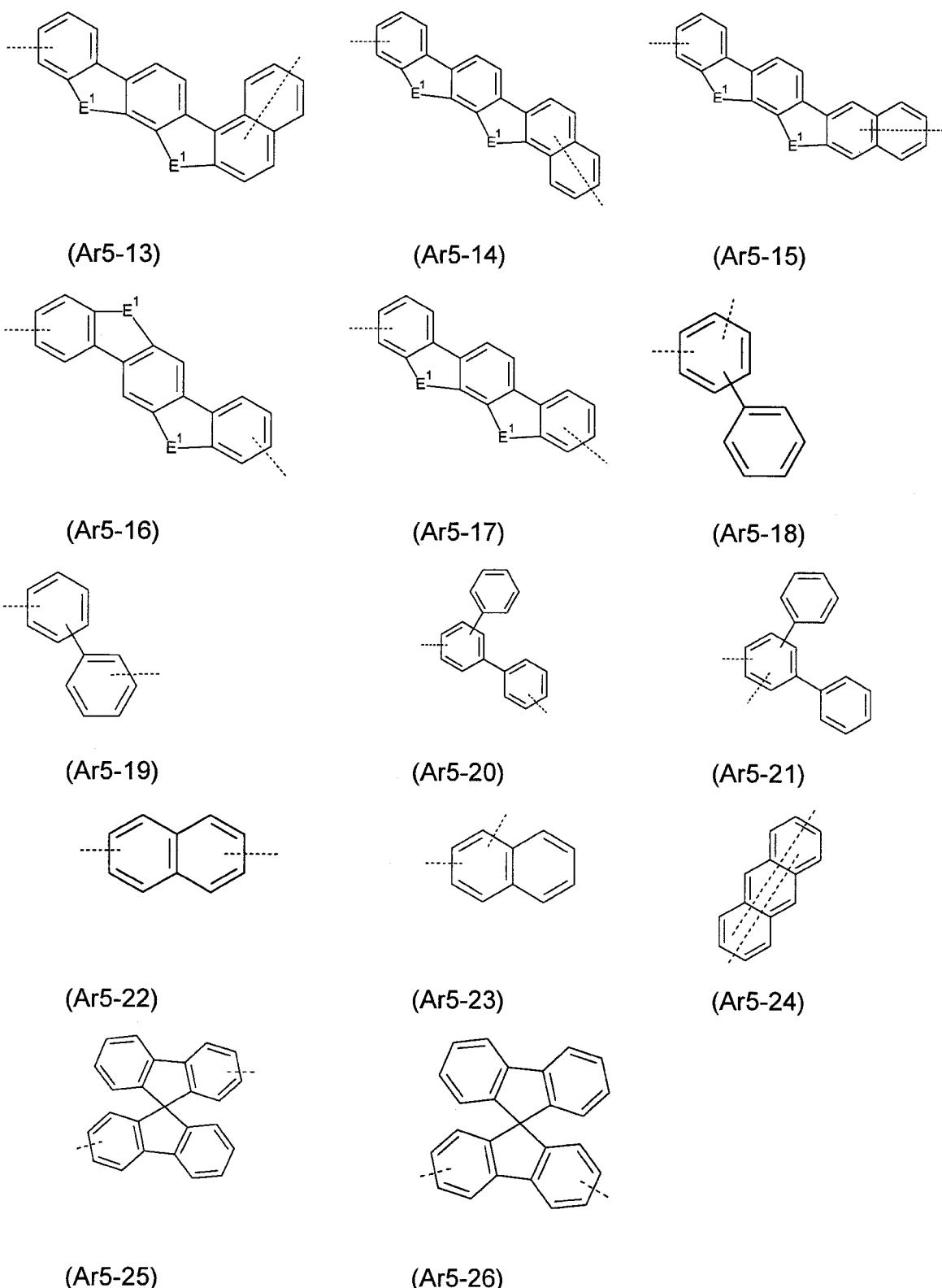
(Ar5-10)



(Ar5-11)



(Ar5-12)



其 中

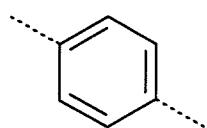
虛線鍵表示與式(1)中所繪相鄰基的鍵結；

式 (Ar5-1) 至 (Ar5-26) 基可在各有空位置上經基 R<sup>4</sup>取代，基 R<sup>4</sup>具有與請求項 1 中相同的含義；及

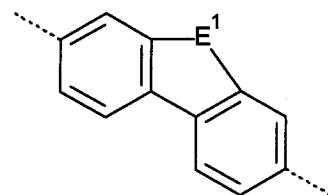
E<sup>1</sup> 選自 -B(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub>-、-C(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub>-、-C(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub>-C(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub>-、-Si(R<sup>0</sup>)<sub>2</sub>-、-C(=O)-、-C(=NR<sup>0</sup>)-、-C=(C(R<sup>0</sup>))<sub>2</sub>-、-O-、-S-、-S(=O)-、-SO<sub>2</sub>-、-N(R<sup>0</sup>)-、-P(R<sup>0</sup>)-及-P((=O)R<sup>0</sup>)-，其中取代基 R<sup>0</sup>具有與請求項 1 中相同的含義。

### 【第 5 項】

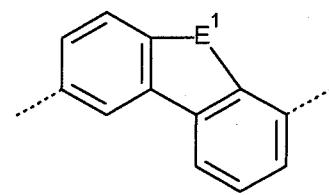
如請求項 1 或 2 之化合物，其中 Ar<sup>5</sup> 及 Ar<sup>6</sup> 相同地或不同地選自由式 (Ar5-27) 至 (Ar5-35) 基所組成群組，



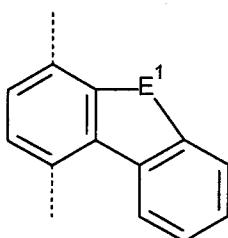
(Ar5-27)



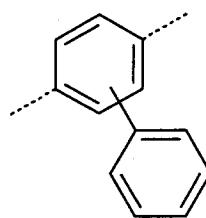
(Ar5-28)



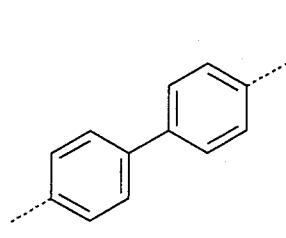
(Ar5-29)



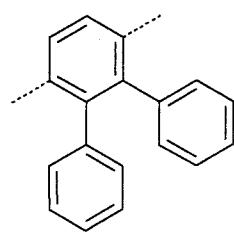
(Ar5-30)



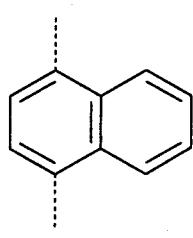
(Ar5-31)



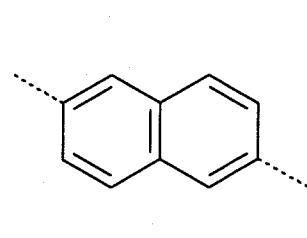
(Ar5-32)



(Ar5-33)



(Ar5-34)



(Ar5-35)

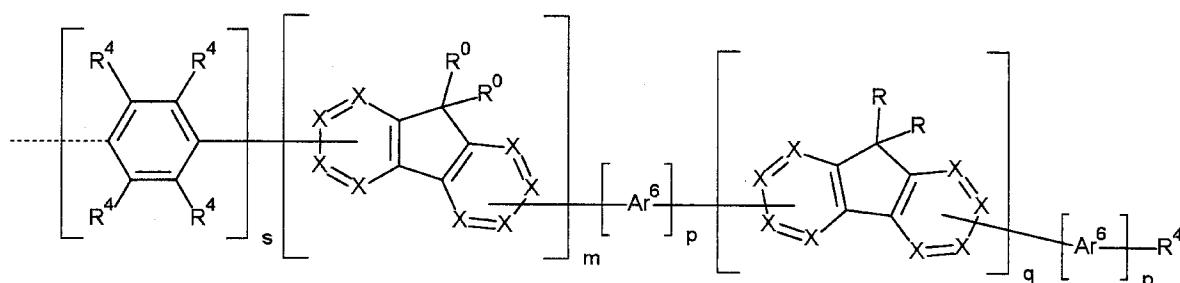
其中

虛線鍵表示與式(1)中所繪相鄰基的鍵結；

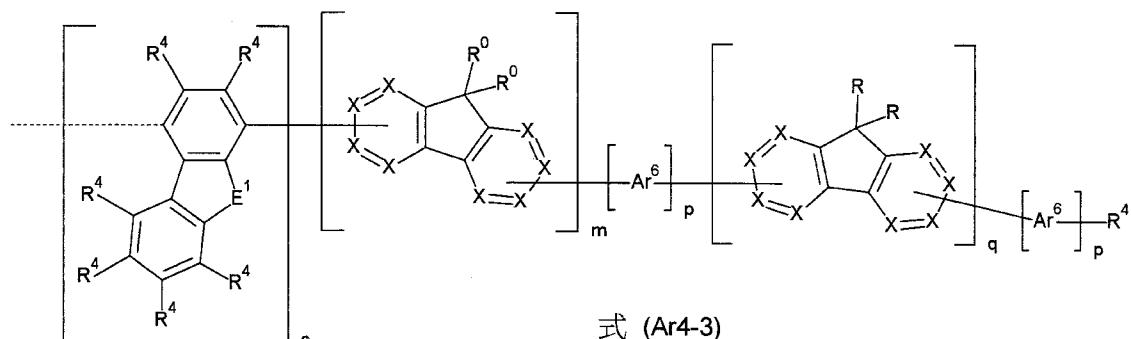
式(Ar5-27)至(Ar5-35)基可在各有空位置上經基R<sup>4</sup>取代，基R<sup>4</sup>具有與請求項1中相同的含義；及式(Ar5-28)至(Ar5-30)中的取代基E<sup>1</sup>具有與請求項4中相同的含義。

### 【第6項】

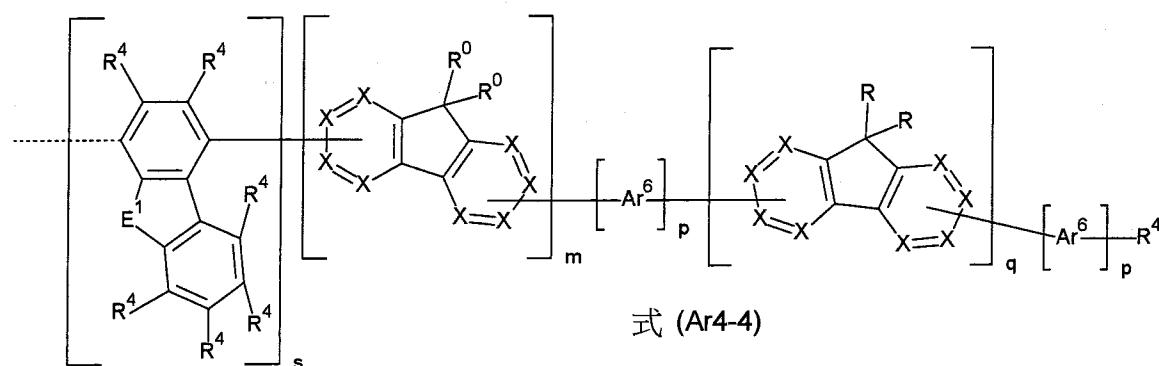
如請求項1或2之化合物，其中基Ar<sup>4</sup>選自由式(Ar4-2)至(Ar4-6)基所組成群組，



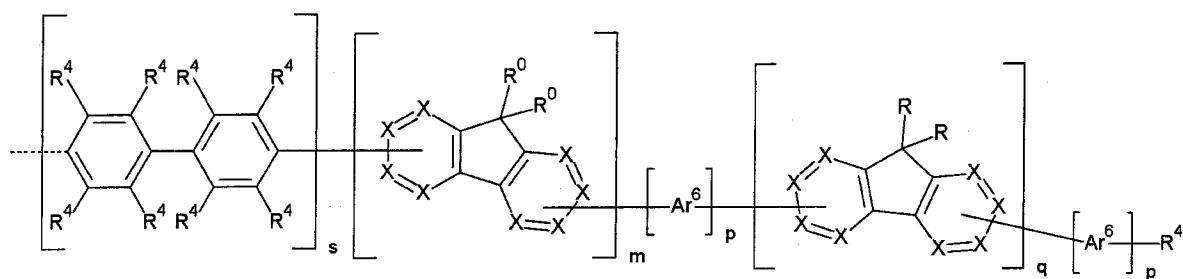
式 (Ar4-2)



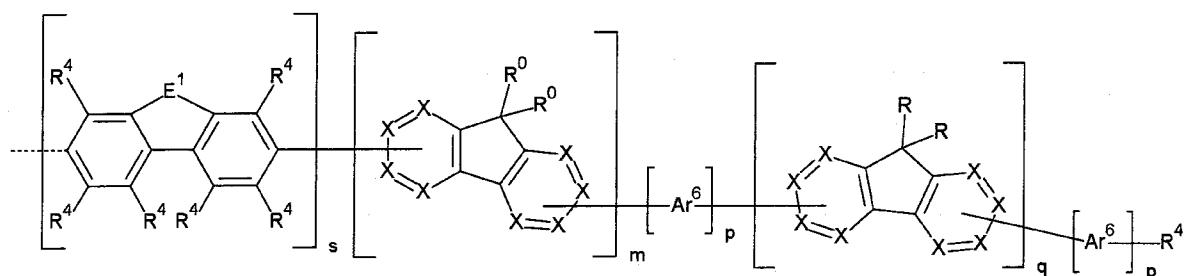
式 (Ar4-3)



式 (Ar4-4)



式 (Ar4-5)



式 (Ar4-6)

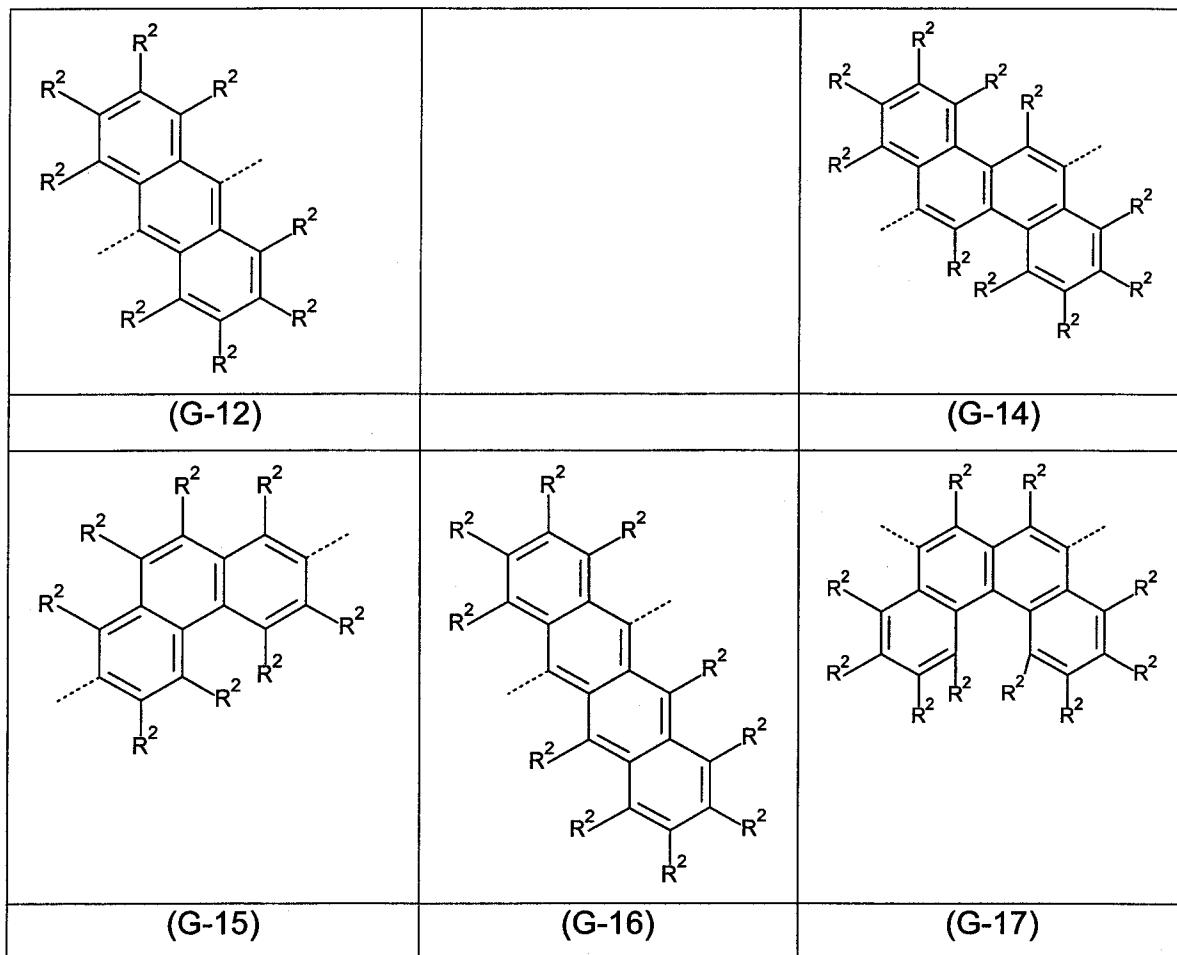
其中虛線鍵表示與式(1)結構的鍵結，以及其中符號及指數X、R、R<sup>0</sup>、R<sup>4</sup>、Ar<sup>6</sup>、m、p、q及s具有與請求項1中相同的含義，且符號E<sup>1</sup>具有與請求項4中相同的含義。

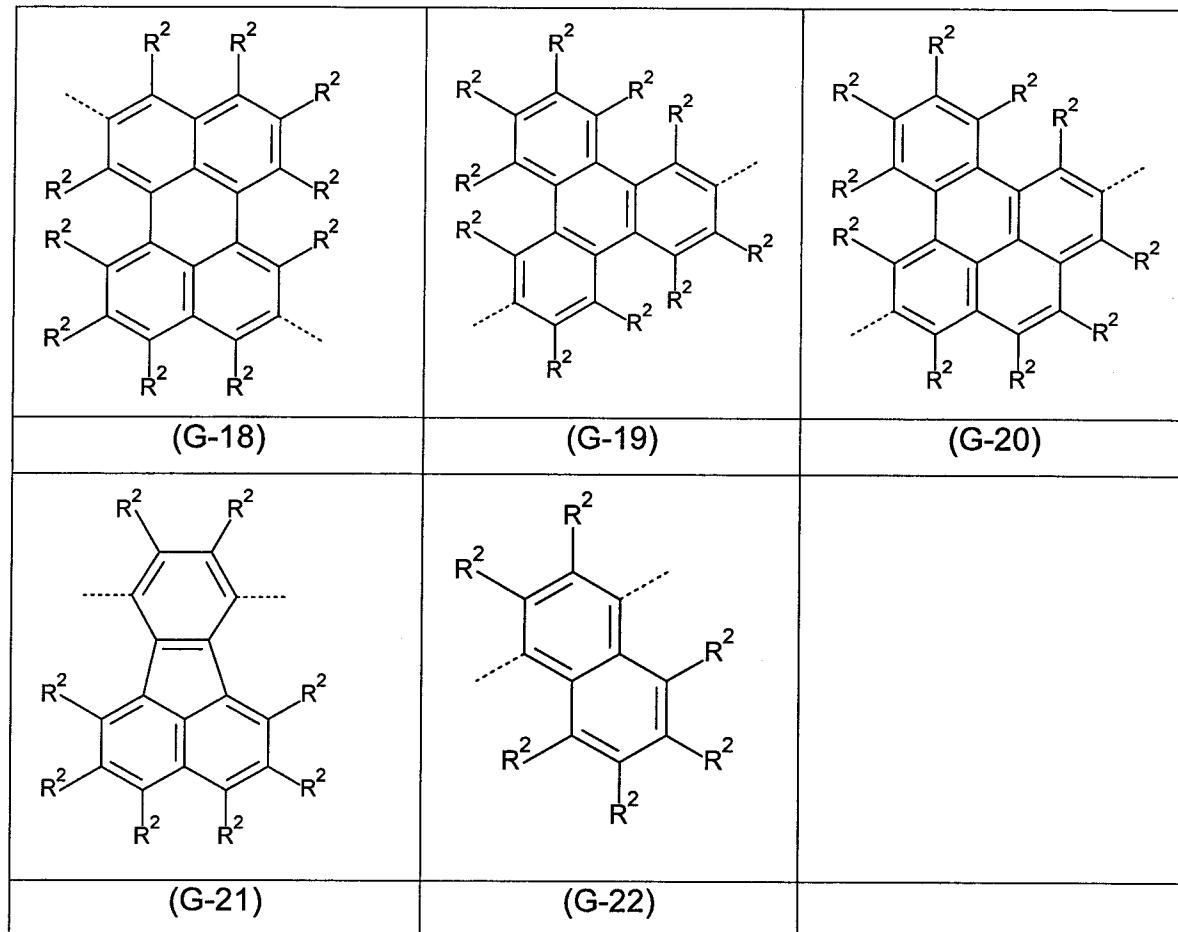
### 【第7項】

如請求項1或2之化合物，其中m及q每次出現時相同地或不同地等於1、2或3。

### 【第8項】

如請求項1之化合物，其中基G選自式(G-12)和(G-14)至(G-22)基，

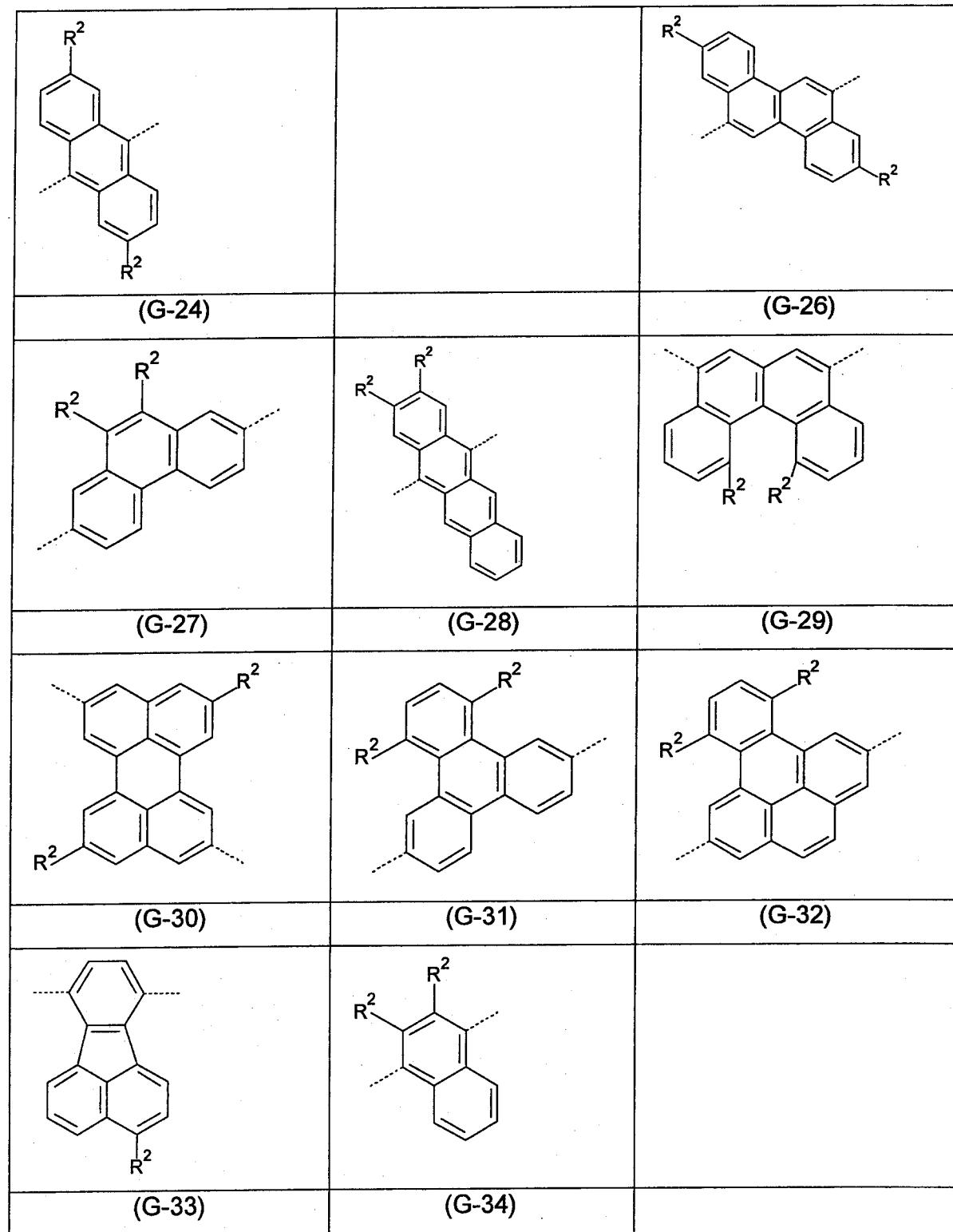


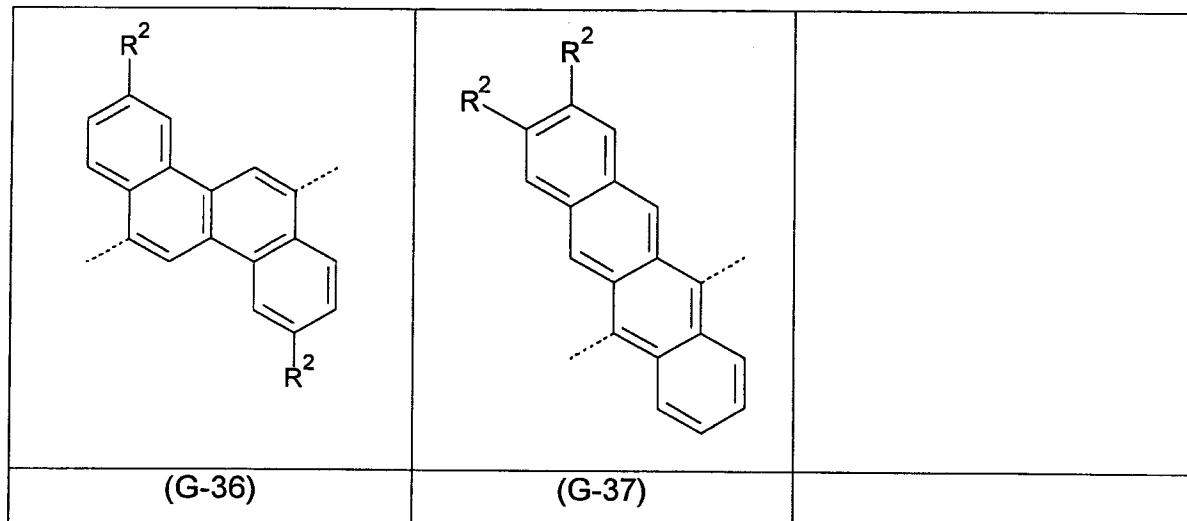


其中虛線鍵表示與式(1)中所繪相鄰基的鍵結以及其中  $R^2$  具有與請求項 1 中相同的含義。

### 【第 9 項】

如請求項 1 或 8 之化合物，其中基 G 選自式(G-24)、(G-26)至(G-34)、(G-36)以及(G-37)基，





其中虛線鍵表示與式(1)中所繪相鄰基的鍵結以及其中  $R^2$  具有與請求項 1 中相同的含義。

#### 【第 10 項】

如請求項 1 或 2 之化合物，其中  $R^2$  每次出現時相同地或不同地表示 H；D；F；具有 1 至 10 個 C 原子之直鏈烷基或具有 3 至 10 個 C 原子之分支或環狀烷基，其之各者可經一個或多個基團  $R^5$  取代；具有 5 至 30 個芳族環原子的芳族環系統，其在各情況下可經一個或多個基團  $R^5$  取代，其中兩個相鄰取代基  $R^2$  可形成單環或多環之脂族環系統或芳族環系統，其可經一個或多個基團  $R^5$  取代，其中  $R^5$  具有與請求項 1 中相同的含義。

#### 【第 11 項】

如請求項 1 或 2 之化合物，其中基  $Ar^S$  選自苯、聯苯、萘、苶、二苯並呋喃、二苯並噻吩或呋唑，其之各者可經一個或多個基團  $R^3$  取代。

#### 【第 12 項】

一種調配物，其包含至少一種如請求項 1 至 11 中任一

項之化合物以及至少一種溶劑。

**【第 13 項】**

一種包含至少一種如請求項 1 至 11 中任一項之化合物的電子裝置，其係選自由有機電致發光裝置、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、有機光學偵測器、有機光接受器、有機場淬滅裝置、發光電化學電池、有機雷射二極體及有機等離子體發射裝置所組成群組。

**【第 14 項】**

如請求項 13 之電子裝置，其為有機電致發光裝置，其中如請求項 1 至 11 中任一項之化合物係用作為螢光發光體或作為用於螢光發光體的基質材料。