

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：097115617

H01L 51/00, (2006.01)

※ 申請日期：97 年 4 月 28 日

※IPC 分類：G06F 9/385, (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

氧碳-、擬氧碳-、軸烯化合物及其用法/Oxocarbon-, Pseudooxocarbon-
and Radialene Compounds and Their Use

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

諾瓦發光二極體股份公司/NOVALED AG

代表人：(中文/英文)

揚·布洛赫維茨-尼莫特/Jan BLOCHWITZ-NIMOTH

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國德累斯頓 01307 塔茨貝爾格 49 號/Tatzberg 49, 01307 Dresden,
Germany

國 籍：(中文/英文) 德國/DE

三、發明人：(共 4 人)

1. 姓 名：(中文/英文) 霍斯特·哈特曼/Horst HARTMANN

國 籍：(中文/英文) 德國/DE

2. 姓 名：(中文/英文) 奧拉夫·蔡卡/Olaf ZEIKA

國 籍：(中文/英文) 德國/DE

3. 姓 名：(中文/英文) 安德里亞·路克斯/Andrea LUX

國 籍：(中文/英文) 德國/DE

4. 姓 名：(中文/英文) 史蒂芬·威爾曼/Steffen WILLMANN

國 籍：(中文/英文) 德國/DE

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐洲 EU；2007/04/30；07 008 747.3

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

本發明係關於氧碳-、擬氧碳-、軸烯化合物及其做為摻雜有機半導體基質材料的有機摻雜劑以改變其電性質、做為阻擋層材料及電荷注入層及做為電極材料之用法，本發明亦相關於一種有機半導體材料及相關於一種電子組件，其中使用氧碳-、擬氧碳-及軸烯化合物。

在本申請案中所有環原子為 sp^2 -脂環基化及某程度地可能攜帶外環 C-C 雙鍵的脂環基係指定為軸烯，亦參考 H. Hopf 及 G. Maas, *Angew. Chem.* (1992), 8, 955。氧碳-及擬氧碳化合物係已知為非苯型芳香族化合物，參考，例如，G. Seitz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980)，804-807 頁。第一個氧碳化合物，克酮酸鉀，係由 L. Gmelin 於 1825 自鉀及炭製造，這些化合物，其中至少一個氧原子由另一個雜原子取代，係指定為擬氧碳化合物，如為該技藝專家所熟知。

多年來已知有機半導體關於其電傳導性可由摻雜大大地影響之，此種有機半導體基質材料可由具有良好電子給予體性質的化合物或是由具有良好電子接受體性質的化合物所製造，已知強的電子接受體例如四氰基醌二甲烷 (TCNQ) 或 2,3,5,6-四氟-四氰基-1,4-苯醌二甲烷 (F4TCNQ) 可用於摻雜電子給予體材料 (HT)，M. Pfeiffer、A. Beyer、T. Fritz、K. Leo，*應用物理信件*，73 (22)，3202-3204 (1998)，及 J. Blochwitz、M. Pfeiffer、T. Fritz、K. Leo，*應用物理信件*，73 (6)，729-731 (1998)，它們藉由電子轉移方法在似電子給予體基質材料 (電洞傳送材料) 產生一般稱的電洞，此電

洞的數目及移動率或多或少顯著影響基質材料的電導性，例如，N,N'-全芳基化聯苯胺 **TPD** 或 N,N',N''-全芳基化星狀化合物例如物質 **TDATA**，或是，然而，某些金屬酞菁化合物，例如特別是酞菁鋅 **ZnPc** 亦已知為具有電洞傳送性質的基質材料。

然而，先前所提及化合物在經摻雜半導體有機層或是具有此種經摻雜層的相對應電子組件之製造的技術使用之缺點因為在大型製造工廠的製造方法或是技術規模的製造方法無法總是足夠精確的，此造成在方法內的高控制-及調節花費以達到所欲產品品質或是不欲的產品裕度，而且，在先前已知有機給予體相關於電子組件例如發光二極體 (OLEDs)、場效電晶體 (FET) 或太陽電池本身的使用存在一些缺點因為在處理摻雜劑時所指出製造困難會造成電子組件的不欲不規則性或是造成電子組件的不欲老化作用，然而，同時應考慮所要使用的摻雜劑具有適合於該應用情況的極高電子親和力(還原電位)及其他性質，因為例如，摻雜劑亦共同決定在所提供條件下的有機半導體層的電導率及其他電性質。基質材料的 HOMO 及摻雜劑的 LUMO 之能量位置對摻雜效果為決定性的。

本發明具克服該技藝缺點的工作，特別是使一種新的有機內消旋化合物為可提供的，它們可特別用做摻雜有機半導體的摻雜劑，而且其可在製造方法容易地處理及其產生一種電子組件，其有機半導體材料可再製地製造。

此工作係藉由本申請案的獨立項申請專利範圍所解

決，較佳具體實施例係得自子申請專利範圍。

在根據本發明的化合物中 LUMO 的位置為如此低的使得進一步技術上感興趣電洞傳送材料可第一次有效地被摻雜，因為 LUMO 的該極低位置及因為該化合物的相關高還原電位甚至太陽電池的性能效率可顯著改善。此外，這些化合物因為其高極性故在有機層為非常擴散穩定的，製造方法可被較佳地控制及於是以較少花費及在相同條件下可以更可再製方式由較高蒸發溫度及較低揮發性進行，然而，藉由使得氧碳、擬氧碳及軸烯化合物提供做為摻雜劑，這些化合物使得於在低擴散係數的特別組件中已給予摻雜劑的有利電子親和性情況下有機半導體基質的足夠電傳導為可能，其確保組件結構在時間上為均一的。而且，接點進入經摻雜層的電荷載體注入可由摻雜劑改善。而且，經摻雜有機半導體材料及所得電子組件可因為根據本發明使用的化合物而具有改善的長時間穩定性，此對例如隨時間的摻雜濃度之降低有關係，此進一步對相鄰於電子組件的未經摻雜層排列的經摻雜層之穩定性有關使得光電組件具有增加的光電性質長時間穩定性例如於已知長度的光產額，太陽電池的效率或類似結果。

具根據本發明使用的化合物的基板之蒸發速率可使用例如石英厚度監測器決定，如習慣用於，例如 OLEDs 的製造。特別是，基質材料及摻雜劑的蒸發速率之比值可由使用兩個個別石英厚度監測器個別測量它們而量度之以調整摻雜比。

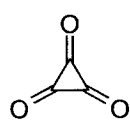
要了解根據本發明所使用的化合物較佳為使得它們或多或少蒸發或是實際上未分解，然而，若必要，甚至可使用有目的的前軀體做為摻雜源，其會釋出根據本發明所使用的化合物，這些前軀體可為例如，揮發性或非揮發性無機或有機酸的酸添加鹽類，或是它們的電荷傳送複合物，此酸及/或電子給予體較佳為不揮發或是僅些微揮發或是使用該電荷傳送複合物本身做為摻雜劑。

摻雜劑係以一種方式較佳地選擇使得其在已知相同條件下，例如，特別是，在已知基質材料(例如酞菁鋅或是下文進一步所引用的另一種基質材料)摻雜濃度(莫耳比、摻雜劑:基質、層厚度、電流強度)產生與 F4TCNQ 一樣高的導電度或是較佳為較 F4TCNQ 為高，例如，導電率(姆歐/公分)大於/等於 1.1 倍、1.2 倍或大於/等於 1.5 倍或兩倍的 F4TCNQ 做為摻雜劑的導電率。

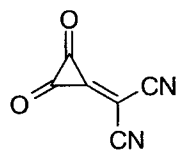
根據本發明所使用摻雜劑係以一種方式較佳地選擇使得在溫度自 100°C 改變至 RT (20°C)之後以此種摻雜劑摻雜的半導有機材料仍具有 $\geq 20\%$ ，較佳為 $\geq 30\%$ ，特佳為 $\geq 50\%$ 或 60%的於 100°C 的導電率(姆歐/公分)值。

數種較佳氧碳-、擬氧碳-及軸烯化合物會示於下文，其可有利地用於本發明目的。

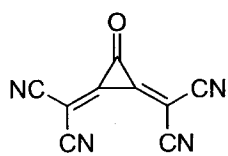
[3] 軸烯衍生物



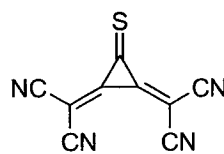
1



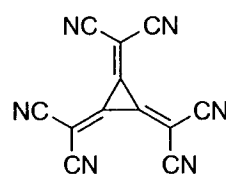
2



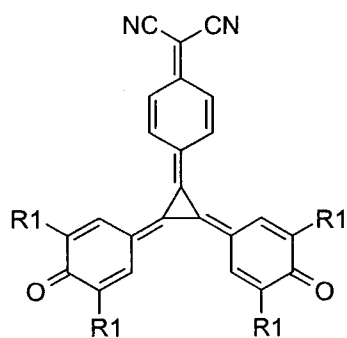
3



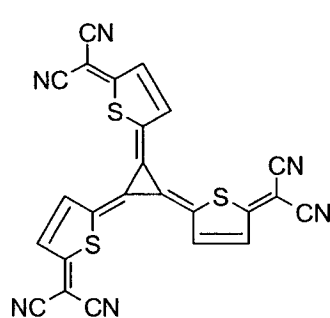
4



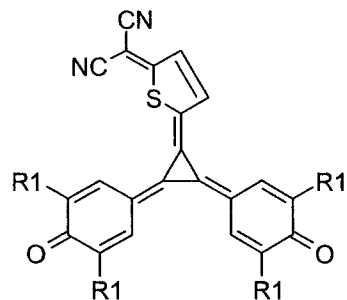
5



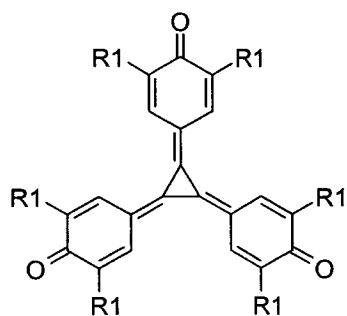
5



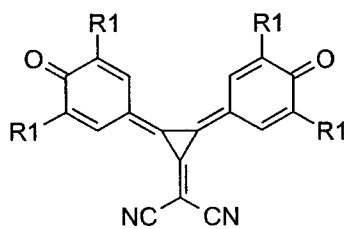
6



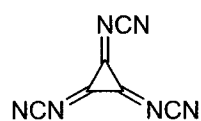
7



8

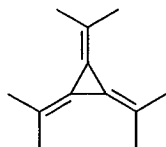


9

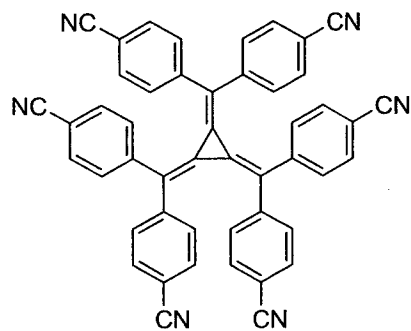


10

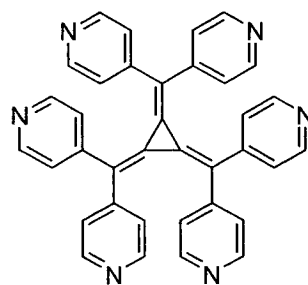
R1 = 甲基、異丙基、第三-丁基



11

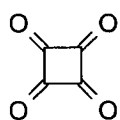


12

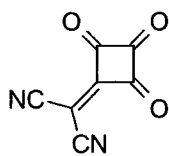


13

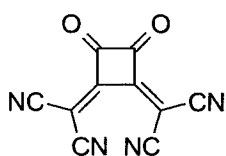
[4] 軸烯衍生物



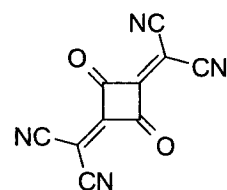
20



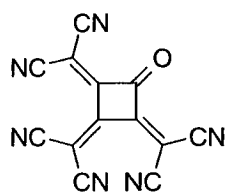
21



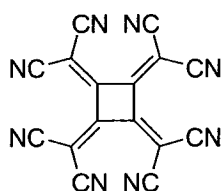
22



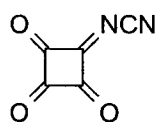
23



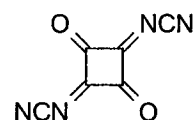
24



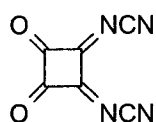
25



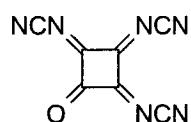
26



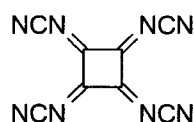
27



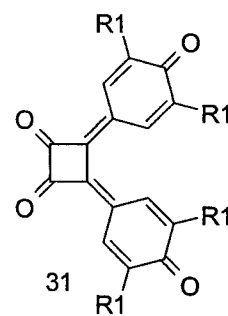
28



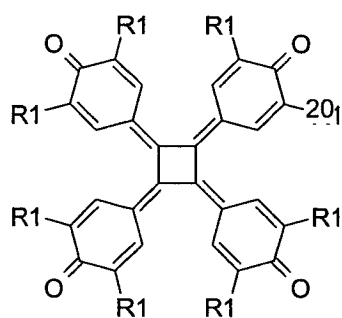
29



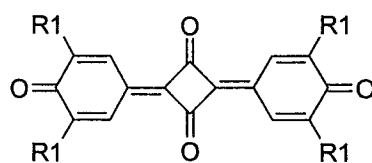
30



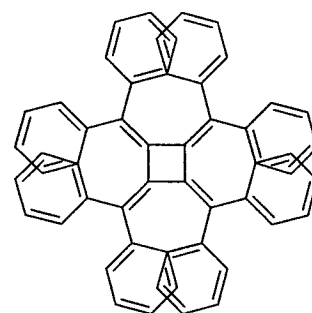
31



32

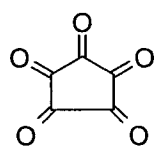


33

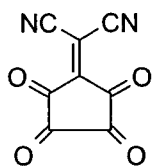


34

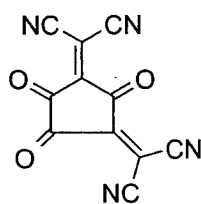
[5] 軸烯衍生物



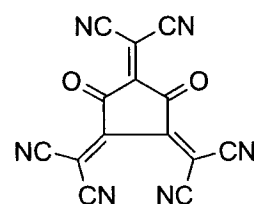
40



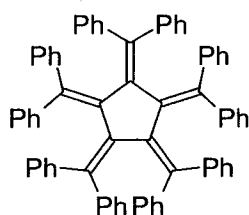
41



42

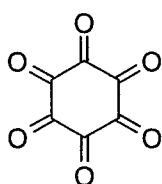


43

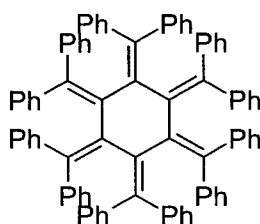


44

氧碳-、擬氧碳-及[6] 軸烯結構的進一步衍生物



50



51

氧碳-、擬氧碳-及軸烯結構的製備

第一個氧碳化合物，克酮酸鉀，係由 L. Gmelin 於 1825 自鉀及炭製造，氧碳化合物及它們的酯類與鹵化物類較佳為與富含電子化合物例如脂族及芳香族胺、芳香族及雜環芳香族化合物反應，A.H. Schmidt, 合成(1980) 961，在路易士酸或 CH-酸性化合物存在下藉由強鹼例如芳基乙腈、1,3-二酮、環戊二烯、丙二腈、接受體-取代二芳基甲烷、缺電子二雜環芳基甲烷由四氯環丙烯及酚得到的反應產物特別適合用於根據本發明應用。[3]軸烯係在氧化反應發生後得

到，R.West 等，有機化學期刊 (1975) 40 2295；T.Kazuka、T.Shinji 化學協會期刊(1994) 519；T.Fukunaga 等，JACS (1976) 98 610。

二氯方酸及酚，其接著氧化為 4[軸烯]亦進一步為非常適合的，R.West, S.K.Koster，有機化學期刊(1975) 40 2300；CH-酸性丙二酸二腈的親核性陰離子亦可較佳為在將醇分離為二負方酸化合物下而以酯取代，T.Fukanaga 美國化學協會期刊(1976) 98 610；W.Ziegenbein, H.-E.Sprenger Angew. 化學(1967) 79 581；G.Seitz 等 Chem. Ber. (1987) 120 1691。這些經 CN-取代的化合物的氧化反應在過去僅電化學地成功，T.A.Blinka, R.West, Tetrahedron Lett. (1983) 24 1567。[4]軸烯亦可由二醌乙烯的熱二聚過程製備，R.West, S.K.Koster, JOC (1975) 40 2300。

以丙二腈取代的第一種克酮酸衍生物能夠由 Fatiadi，有機化學期刊(1980) 45 1338，美國化學協會期刊(1978) 100 2586 產生，這些化合物的氧化反應亦由他 A.J.Fatiadi，L.M.Doane 電化學地檢查，J.Electroanal.Chem. (1982) 135 193-209。

然而，甚至[6]軸烯為已知，H.Hopf, A.K.Wick Helv. Chim. Acta (1961)46 380-6。

少數之後的代表性化合物已及/或用於電子照相做為於電視螢幕的電激發光材料，做為染料，做為光導電體，做為有機氧化劑，美國專利第 4003943 (1977)號，日本專利 07-168377，日本專利 2004010703 A (2004)，美國專利第

4133821 (1979)號。

新環狀氧碳-及擬氧碳衍生物的製備

實例

a) 1,3-雙(二氰基亞甲基)茛滿-2-烯亞基-雙(4-氧代-[3,5-二-第三丁基]-2,5-環己二烯亞基)-環丙烷

將 4.75 公克雙(4-氧代-[3,5-二-第三丁基]-2,5-環己二烯亞基)-環丙烷、3.5 公克 1,3-雙(二氰基亞甲基)-茛滿及 60 毫克 β -丙氨酸溶解於 12 毫升醋酸酐及於攪拌下回流加熱，將混合物與 60 毫升甲苯配料，使之冷卻及藉由吸引移出紅-褐色結晶固體，接著將混合物以苯/甲苯洗及再結晶。

產率：4.6 公克

將 2.5 公克的該紅-褐色結晶在氫氣下溶解於 100 毫升氯仿及使用 4.7 公克紅色亞鐵氰化鉀及 8.8 公克 KOH 於 150 毫升水中的溶液混合，在 1 小時密集攪拌之後，有機相係使用 Na_2SO_4 乾燥及蒸發至低堆塊及將產品再結晶。

產率：2.3 公克黑-綠色結晶於分解下 $\text{fp.} > 250^\circ\text{C}$

b) (2E, 2'E, 2''E)-2,2',2''-(環丙烷-1,2,3-三烯亞基)叁(2-五氟苯乙腈)

將 4 公克(20 毫莫耳)五氟苯乙腈於 10 毫升乙二醇二甲醚的溶液逐滴加至 1.6 公克 NaH 於 40 毫升乙二醇二甲醚及使用冰水冷卻，接著逐滴加入 0.9 公克四氯環丙烯於 10 毫升乙二醇二甲醚的溶液。在於室溫攪拌 24 小時之後將深色混合物倒至冰水及使用 CHCl_3 萃取，提出物為黑色固體。

將 4 公克粗中間產物溶解於 50 毫升 CHCl_3 ，及將 50 毫升水(包含 2 公克 K_2CO_3)加至此溶液，於攪拌下將 0.5 毫升溴加至此深綠色 2-相混合物，之後，分離兩相，及有機相在於 Na_2SO_4 乾燥後使用旋轉蒸發器蒸發，剩餘有機固體使用合適溶劑再結晶。產率：約 70%。

FP: 182°C 。

c) (2E, 2'E, 2''E)-2,2',2''-(環丙烷-1,2,3-三烯亞基)叁(2-[2',3',5',6'-四氟吡啶-4'-基]乙腈)。

將 4.75 公克 2,3,5,6-四氟吡啶乙腈於 10 毫升乙二醇二甲醚的溶液逐滴加至 0.4 公克 LiH 於 60 毫升乙二醇二甲醚。之後將 1.1 公克四氯環丙烯逐滴加至該溶液及攪拌過夜。將混合物倒至冰水及使用 EtOAc 萃取，在乾燥提出物及蒸發之後留下 4.6 公克固體。

將 2.25 公克固體溶解於 50 毫升 AcOH，及加入 5 毫升 HNO_3 (65%)，將水加至該橙-褐色溶液，及分離所得沉澱物，以水洗及乾燥。產率：1 公克。Fp: 170°C 。

d) (2E, 2'E, 2''E)-2,2',2''-(環丙烷-1,2,3-三烯亞基)叁(2-(2,6-二氯-3,5-二氟-4-(三氟甲基)苯基)乙腈)。

將 0.29 公克 LiH 懸浮於 68 毫升乙二醇二甲醚，及冷卻，及於氬氣環境下緩慢加入 5 公克 2,6-二氯-3,5-二氟-4-(三氟甲基)苯基)乙腈)於 6 毫升乙二醇二甲醚，將混合物加熱至室溫，及將 0.8 公克四氯環丙烯逐滴加入，及將混合物攪拌過夜。將溶液倒至冰水，分離所得沉澱物及乾燥之。產率：4.75 公克。

將 3.5 公克產物溶解於冰醋酸，及在冷卻下逐滴加入 7 毫升 HNO_3 ，接著加入水，及分離所得沉澱物。使用合適溶劑再結晶產物。產率：72%。Fp.: 185°C 。

e) (2E, 2'E, 2''E)-2,2', 2''-(環丙烷-1,2,3-三烯亞基)叁(2-(2,3,5,6-四氟-4-氟基-苄乙腈)(2-2,3,5,6-四氟-4-三氟甲基-苄乙腈))。

內鹽：2,3-雙(氟基(4-氟基-2,3,5,6-四氟苯基)甲基)-1-三乙胺)環丙-2-烯-1-叉。

將 5.34 公克四氟環丙烯及 13.8 公克 2,3,5,6-四氟-4-氟基苄甲腈於 300 毫升 CH_2Cl_2 冷卻，及加入 17.1 公克三乙胺，攪拌所得產物及將之加熱至室溫。接著加入水，及移出所得黃色固體，清洗及於空氣乾燥。產率：93%。

將 1.15 公克 2,3,5,6-四氟-4-(三氟甲基)-苄甲腈於 15 毫升 THF 逐滴加至 0.46 公克 LDA 於 55 毫升 THF，冷卻溶液，及逐滴加入 2 公克內鹽於 DMPU 的懸浮液。將溶液倒至冰水，移出沉澱物及以水洗及接著於真空中乾燥。產率：100%。

將 2.7 公克的要氧化物質溶解於 70 毫升 AcOH ，及將 5.5 毫升 HNO_3 (65%)逐滴加入，接著使用水沉澱要氧化物質。在分離後，以水洗及於真空中乾燥，產物以產率 90% 得到。Fp: $> 250^\circ\text{C}$ 。

f) (2E, 2'E, 2''E, 2'''E)-2,2',2'',2'''-(環丙烷-1,2,3,4-四烯亞基)四個(2-2',3',5',6'-四氟-4'-氟苯基) 乙腈。

將 1.2 公克 1,2-雙-甲苯磺醯-3,4-雙-二甲胺-quadrat 與

2.14 公克 2,3,5,6-四氟-4-氰基-苄甲腈於 20 毫升吡啶加熱 16 小時並攪拌。濃縮溶液及倒入冰水。之後使用 EtOAc 萃取，濃縮該經乾燥萃取物產生可使用合適溶劑再結晶的產物。
Fp.: > 250°C。

基質材料

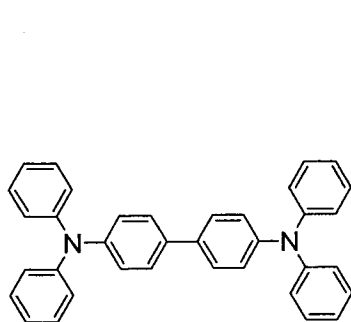
本發明敘述一種合適摻雜劑以用於有機半導體材料例如習慣用於 OLEDs 或有機太陽電池的電洞傳送材料 HT，該半導體材料較佳為本質電洞傳導的。下列可應用於根據本發明的氧碳-及擬氧碳形式的摻雜劑。

該基質材料係部份(> 10 或 > 25 重量%)或實質上(> 50 重量 %或 > 75 重量%)或是完全由金屬酞菁複合物、卟啉複合物、特別是金屬卟啉複合物、寡聚賽吩-、寡聚苯基-、寡聚苯基撐乙烯-或是齊聚芴化合物所組成，其中寡聚物較佳為包含 2-500 或更多，較佳為 2-100 或 2-50 或 2-10 或更多基體，寡聚物亦可包含 > 4、> 6 或 > 10 或更多基體，特別是亦對上文所指示範圍，於是，例如，4 或 6-10 基體，6 或 10-100 基體或 10-500 基體。單體及寡聚物可為經取代的或未經取代的及甚至所引用寡聚物的嵌段-或混合聚合物可存在及具有三芳香基胺單元的化合物或是旋環-雙芴化合物存在。所引用基質材料亦可與彼此以組合存在，選擇性地亦與其他基質材料以組合存在。該基質材料可具有電子提供取代基例如烷基-或烷氧基，其具有降低的游離能或是降低該基質材料的游離能。

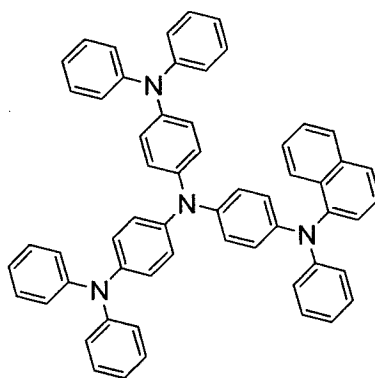
用做基質材料的該金屬酞菁複合物或是卟啉複合物可

具有主族金屬原子或是子族金屬原子，金屬原子 Me 可為 4-、5-或 6-配位的，例如以氧代- ($\text{Me}=\text{O}$)、二氧代- ($\text{O}=\text{Me}=\text{O}$) 亞胺-、二亞胺-、羥基-、二羥基-、胺基-或二胺基複合物的形式，且不限於這些。酞菁複合物或是卟啉複合物可每一個為部分氫化的，然而，內消旋環系統較佳為未受干擾。酞菁可包含，例如，鎂、鋅、鐵、鎳、鈷、鎂、銅或釩($=\text{VO}$) 做為中心原子。於卟啉複合物的情況相同或其他金屬原子或氧金屬原子可存在。

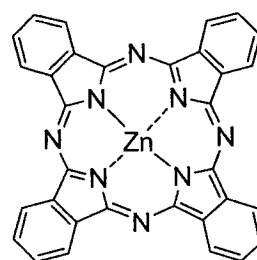
特別是，此種可摻雜電洞傳送材料 HT 可為芳基化聯苯胺，例如，N,N'-全芳基化聯苯胺或是其他二元胺例如形式 TPD (其中一個、多個或是所有芳基可具有芳香族雜原子)，合適芳基化星狀化合物例如 N,N',N''-全芳基化星狀化合物例如化合物 TDATA (其中一個、多個或是所有芳基可具有芳香族雜原子)。芳基可包含苯基、萘基、吡啶、喹啉、異喹啉、噻吩、噻唑、吡嗪、吡啶、咪唑、噁唑、呋喃、吡咯、吡啶或類似物，特別是上文所引用化合物的每一個。特定化合物的苯基可由賽吩基部份或完全取代。



TPD



TDATA



ZnPc

所使用材料較佳為完全由金屬酞菁複合物、樸啉複合物、具有三芳香基胺的化合物或旋環雙芴化合物所組成。

要了解甚至其他合適有機基質材料，特別是可使用具有半傳導性質的電洞傳導材料。

摻雜

摻雜可特別是以一種方式發生使得基質分子與摻雜劑的莫耳比值，或是在寡聚基質材料的情況基質單體數目與摻雜劑的比值為 1:100000，較佳為 1:10000，特佳為 1:5 至 1:1000，例如 1:10 至 1:100，例如 1:50 至 1:100 或是 1:25 至 1:50。

摻雜劑的蒸發

使用根據本發明所使用的摻雜劑進行特定基質材料(此處較佳地顯示為電洞傳導材料 HT)的摻雜可由下列方法的其中一個或是其組合產生：

a)使用一種 HT 來源及一種摻雜劑來源於真空下混合蒸發。

b) HT 及摻雜劑的循序沉積及後續藉由熱處理的摻雜劑向內擴散。

c)藉由摻雜劑溶液摻雜 HT 層及後續藉由熱處理的溶劑蒸發。

d) 藉由摻雜劑層施用於表面進行 HT 層的表面摻雜。

摻雜可以以一種方式進行使得摻雜劑自在加熱及/或照射下會釋出摻雜劑的前驅體化合物蒸發，照射可由電磁輻

射，特別是可見光、UV 光或 IR 光，例如藉由雷射光或是亦可藉由其他輻射形式，進行。蒸發所需熱量可基本上可由照射提供及亦可以一種有目的的方式照射進入要蒸發的化合物或前軀體或化合物複合物例如電荷傳送複合物的某個帶以藉由轉化為激發態離解複合物而促進化合物的蒸發。要了解在下文所敘述的蒸發條件係關於沒有照射的蒸發條件及均勻蒸發條件係用於比較目的。

例如，下列可用做前軀體化合物：

a) 摻雜劑及惰性、非揮發性物質的混合物或化學計量或混合結晶型化合物，例如聚合物、分子篩、氧化鋁、矽膠、及寡聚物或是具有高蒸發溫度的另一種有機或無機物質，其中摻雜劑係主要由凡德瓦爾力及/或鍵結至該物質的氫橋所鍵結。

b) 摻雜劑及一種或多或少電子供體形式的非揮發性化合物 V 的混合物或化學計量或混合結晶型化合物，其中一種或多或少完全電荷轉移發生於該摻雜劑及該化合物 V 之間如同在電荷轉移複合物與或多或少富含電子聚芳香族或是雜環芳香族或是具有高蒸發溫度的另一種有機或無機物質。

c) 摻雜劑及與該摻雜劑一起蒸發及具有與要摻雜物質 HT 相同或更高游離能的物質的混合物或化學計量或混合結晶型化合物，使得該物質不會形成電洞的陷阱於該有機基質材料。根據本發明該物質亦可與此處的基質材料相同，例如為金屬酞菁化合物或是聯苯胺。進一步合適揮發

性共物質例如對苯二酚、1,4-對苯二胺或是 1-胺基-4-羥基苯或是其他化合物形式醌氫醌或是其他電荷轉移複合物。

電子組件

包含這些化合物的複數個電子組件或設備可使用根據本發明的有機化合物製造以產生可特別是以層或電力線路徑的形式排列的經摻雜有機半導體材料。特別是，可使用根據本發明該摻雜劑係用以製造有機、發光二極體(OLED)、有機太陽電池、有機二極體，特別是那些具有高整流比例如 10^3 - 10^7 ，較佳為 10^4 - 10^7 或 10^5 - 10^7 或有機場效電晶體。該經摻雜層的傳導率及/或接點進入該經摻雜層的電荷載體注入之改善可使用根據本發明該摻雜劑改善。特別是在 OLEDs 的情況組件可具有 pin 結構或是反結構且不限於此。然而，根據本發明該摻雜劑的用途不限於上文所引用的有利具體實施例。

示例具體實施例

本發明將以一些示例具體實施例詳細敘述。

要根據本發明使用的化合物，特別是，得自先前所敘述氧碳-及擬氧碳-化合物物質類的先前所指出示例化合物現在以下列方式用做不同電洞導體的摻雜劑，此部分係用於建構某些微電子或光電組件，例如，OLED。摻雜劑可在高溫下於高真空(約 2×10^{-4} 巴斯卡)與基質的電洞傳送材料同時蒸發，基質材料的典型基材蒸發速率為 0.2 奈米/秒(密度約 1.5 公克/公分³)，在相同假設密度根據所欲摻雜比值摻雜劑的蒸發速率可在 0.001 及 0.5 奈米/秒之間變化。

在下列實例電流測量係在 1 伏特於經摻雜 HT 材料 1 毫米長及約 0.5 毫米寬的電流路徑執行，在這些條件下 ZnPc 實際上沒有傳導任何電流。

實例：

實例 1

使用二氰基亞甲基雙(4-氧代-[3,5-二-第三丁基]-2,5-環己二烯亞基)環丙烷摻雜 ZnPc

導電率： $1,5 \times 10^{-5}$ 姆歐/公分

實例 2

使用二氰基亞甲基雙(4-氧代-[3,5-二-第三丁基]-2,5-環己二烯亞基)環丙烷摻雜旋環-TTP

導電率： $3,6 \times 10^{-7}$ 姆歐/公分

實例 3

使用 1,3-雙(二氰基亞甲基)茚滿-2-亞甲基-雙(4-氧代-[3,5-二-第三丁基]-2,5-環己二烯亞基)環丙烷摻雜 ZnPc。導電率： $5,8 \times 10^{-6}$ 姆歐/公分

實例 4

使用 1,3-雙(二氰基亞甲基)茚滿-2-亞甲基-雙(4-氧代-[3,5-二-第三丁基]-2,5-環己二烯亞基)環丙烷摻雜旋環-TTP。導電率： 5×10^{-7} 姆歐/公分

實例 5

使用(2E,2'E, 2''E)-2,2',2''-(環丙烷-1,2,3-三亞甲基)參(2-五氟苯基乙腈) 10%摻雜 N^4 , $N^{4'}$ -(二苯基-4,4'-二基)雙(N^4 , $N^{4'}$, $N^{4''}$ -三苯基聯苯-4,4'-二元胺)。導電率： 3.21×10^{-6}

姆歐/公分

實例 6

使用(2E,2'E, 2''E)-2,2',2''-(環丙烷-1,2,3-三亞甲基)參(2-五氟苯基乙腈) 10%摻雜旋環-TTP。導電率： 1.89×10^{-6} 姆歐/公分。

實例 7

使用(2E,2'E, 2''E)-2,2',2''-(環丙烷-1,2,3-三亞甲基)參(2-五氟苯基乙腈) 10%摻雜 4,4'-雙(10,11-二氫-5H-二苯駢[b,f] 吡庚因-5-基)聯苯。導電率： 1.55×10^{-7} 姆歐/公分。

實例 8

使用(2E,2'E, 2''E)-2,2',2''-(環丙烷-1,2,3-三亞甲基)參(2-[2',3', 5',6'-四氟吡啶-4'-基]乙腈) 5%摻雜旋環-TTP。導電率： 4.35×10^{-5} 姆歐/公分。

實例 9

使用(2E,2'E, 2''E)-2,2',2''-(環丙烷-1,2,3-三亞甲基)參(2-[2',3', 5',6'-四氟吡啶-4'-基]乙腈) 5%摻雜 a-NPD。導電率： 1.28×10^{-5} 姆歐/公分。

實例 10

使用(N,N',N'',N'''-環丁烷-1,2,3,4-四亞甲基)四苯胺 5%摻雜 ZnPc。導電率： 1.3×10^{-6} 姆歐/公分。

實例 11

使用(2E, 2'E,2''E,2'''E)-2,2',2'',2'''-(環丁烷-1,2,3,4-四亞甲基)N,N',N'',N'''-環丁烷-1,2,3,4-四亞甲基)四個(2-全氟苯基) 乙腈) 5%摻雜旋環-TTP。導電率： 3.3×10^{-5} 姆歐/公

分。

在先前敘述及在申請專利範圍所揭示的本發明特徵可本質上個別地及以任何組合以在各種具體實施例實現本發明。

五、中文發明摘要：

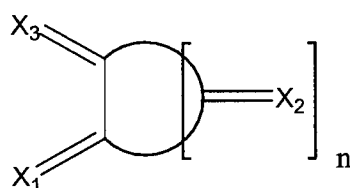
本發明係關於氧碳-、擬氧碳-及軸烯化合物及其做為用於摻雜有機半導體基質材料的摻雜劑、做為阻擋層材料、做為電荷注入層、做為電極材料及有機半導體、及電子元件之用途及使用這些的有機半導體材料。

六、英文發明摘要：

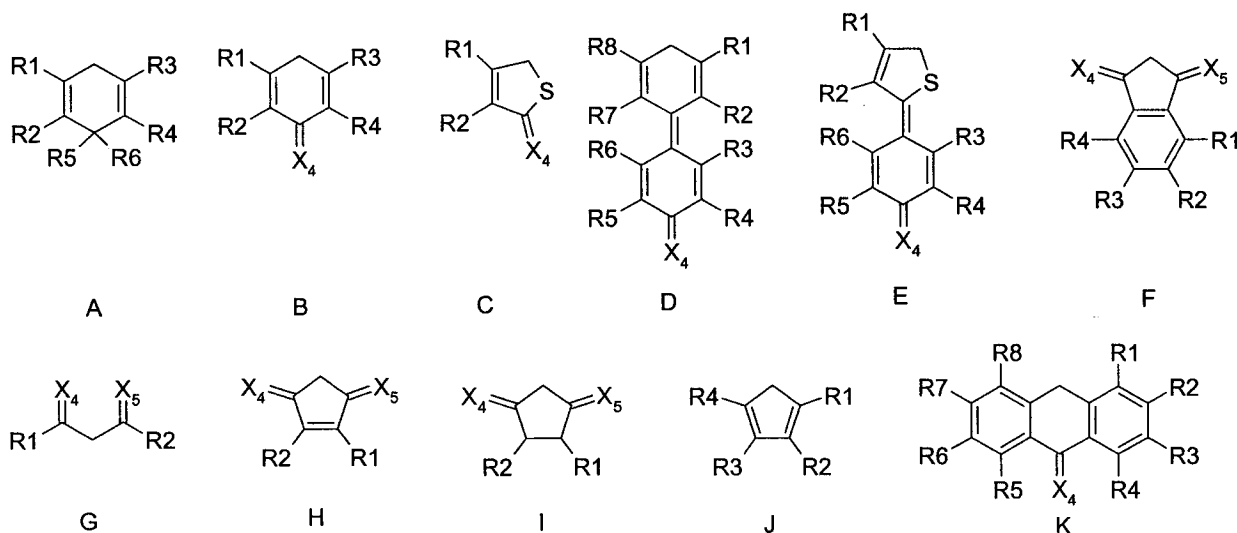
The present invention relates to oxocarbon-, pseudooxocarbon- and radialene compounds as well as to their use as doping agent for doping an organic semiconductive matrix material, as blocker material, as charge injection layer, as electrode material as well as organic semiconductor, as well as electronic components and organic semiconductive materials using them.

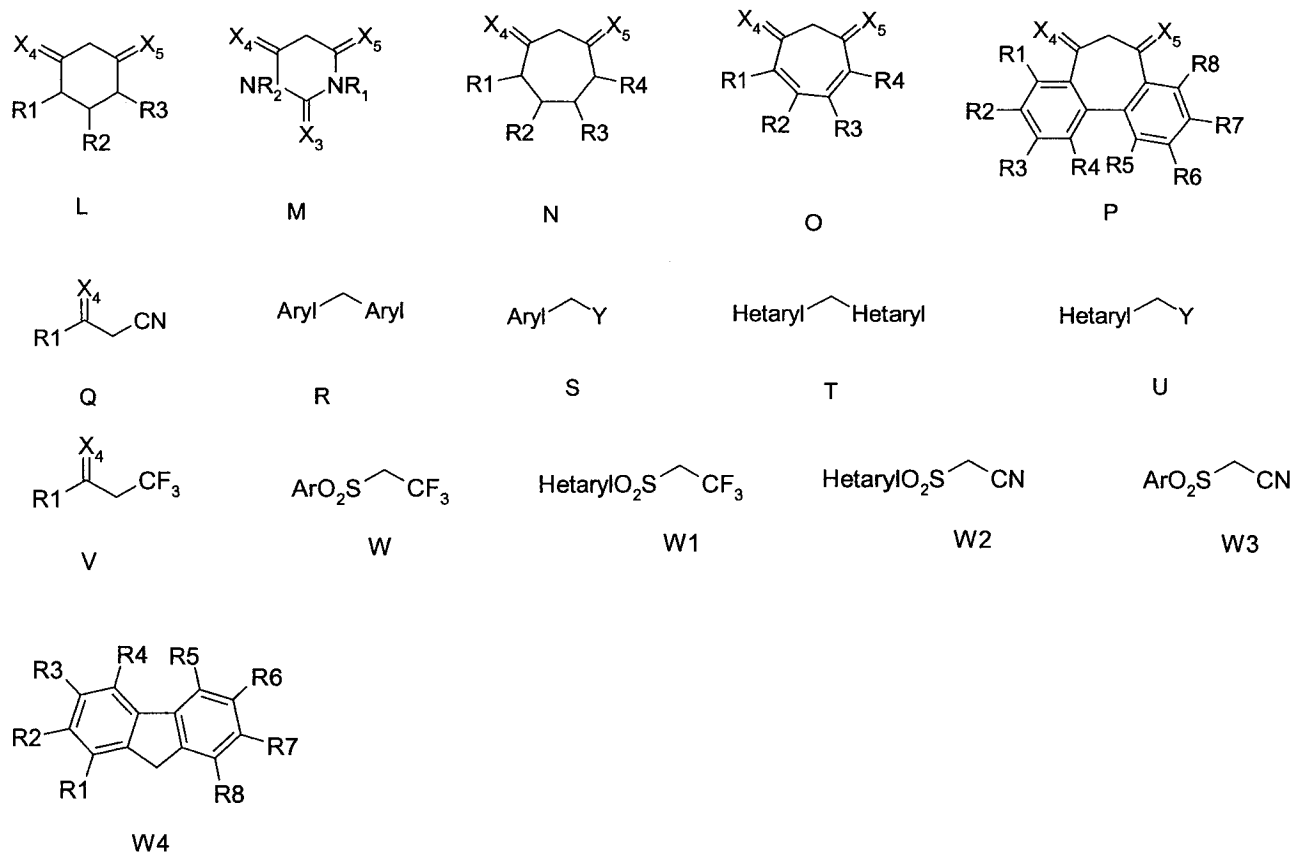
十、申請專利範圍：

1. 一種有機內消旋化合物做為有機摻雜劑以摻雜有機半導體基質材料、做為阻擋層、做為電荷注入層或做為有機半導體本身之用途，其特徵在於該內消旋化合物係為一具有下列分子式的氧碳-、擬氧碳-及軸烯化合物：



其中 $n = 1-4$ ； X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 及 X_5 的每一個係獨立地由 $C(CN)_2$ 、 $(CF_3)C(CN)$ 、 $(NO_2)C(CN)$ 、 $C(\text{鹵素})_2$ 、 $C(CF_3)_2$ 、 NCN 、 O 、 S 、 NR_1 所組成族群選出，



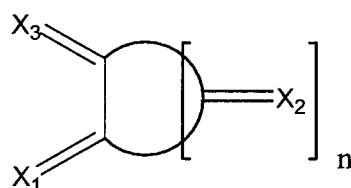


其中 Y = CN、NO₂、COR₁ 或是係為全鹵化烷基；芳基或是 Ar 係為經取代或未經取代芳香族烴或聯芳基，選擇性地多環的；雜芳基係為經取代或未經取代芳香族雜環化合物或是聯雜芳基，較佳為缺電子的，選擇性地多核的或是部份或完全氫化或氟化；及 R₁-R₈ 係獨立地選自氫、鹵素、CN、NO₂、COR₁、烷基、烷氧基、芳基及雜芳基。

2. 如申請專利範圍第 1 項的用途，其特徵在於 Y 係為全氟烷基，例如 CF₃。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的用途，其特徵在於芳基係部份或完全氫化或氟化。
4. 如先前申請專利範圍中任一項的用途，其特徵在於雜芳

基係由吡啶基、嘧啶基、三氮雜苯及噁二唑選出。

5. 如先前申請專利範圍中任一項的用途，其特徵在於 R_1-R_8 係獨立地由全氫化及/或部分氫化的烷基，特別是全氟化的烷基選出。
6. 一種具有下列分子式的氧碳-、擬氧碳-或軸烯化合物



其中 $n = 1-4$ ；

其中對 $n = 1$ ： X_1-X_5 的每一個係獨立地選自 $C(CN)_2$ 、 $(CF_3)C(CN)$ 、 $C(CF_3)_2$ 、O 及來自申請專利範圍第 1 項的結構 A-W₄；Y 係選自 CN、COR₁、全鹵化烷基，特別是全氟化烷基；芳基或 Ar 係選自經取代或未經取代的芳香族烴，亦可選自多環的，及聯芳基，部份或完全氫化或氟化的；雜芳基及二雜芳基係選自經取代或未經取代芳香族雜環化合物，較佳為缺電子化合物，亦可選自多核的，及亦可選自部份或完全氫化或氟化的雜芳香族化合物； R_1-R_8 係獨立地選自氫、鹵素、CN、NO₂、COR₁、全鹵化及/或部分鹵化烷基、經取代及/或未經取代芳基及雜芳基；

對 $n = 2$ ： X_1-X_5 的每一個係獨立地選自 $C(CN)_2$ 、 $(CF_3)C(CN)$ 、 $(NO_2)C(CN)$ 、 $C(CF_3)_2$ 、NCN、O、S、NR₁ 及來自申請專利範圍第 1 項的結構 A-W₄；其中 Y

係選自除了 CF_3 以外的 CN 、 NO_2 、 COR_1 、全鹵化烷基，特別是全氟化烷基；芳基或 Ar 係選自經取代或未經取代芳香族烴，亦可選自多環的，及聯芳基，部份或完全氫化或氟化的；雜芳基選自經取代或未經取代芳香族雜環化合物，特別是缺電子化合物，亦可選自多核的，及亦可選自部份或完全氫化或氟化的； $\text{R}_1\text{-R}_8$ 係獨立地選自氫、鹵素、 CN 、 NO_2 、 COR_1 、烷基、烷氧基、較佳為全鹵化及/或部分鹵化的烷基、特別是全氟化的烷基、經取代及/或未經取代的芳基及雜芳基；

對 $n = 3$ ： $\text{X}_1\text{-X}_5$ 的每一個係獨立地選自 $\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $(\text{CF}_3)\text{C}(\text{CN})$ 、 $(\text{NO}_2)\text{C}(\text{CN})$ 、 $\text{C}(\text{鹵素})_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 NCN 、 O 、 S 、 NR_1 及如申請專利範圍第 1 項的結構 A-W_3 ；其中 Y 係選自 CN 、 COR_1 、全鹵化烷基，特別是全氟化烷基；芳基或 Ar 係選自經取代或未經取代芳香族烴，亦可選自多環的，及聯苯基，亦可選自部份或完全氫化或氟化的；雜芳基係選自經取代或未經取代的芳香族雜環化合物，特別是缺電子化合物，亦可選自多核的，亦可選自部份或完全氫化或氟化的； $\text{R}_1\text{-R}_8$ 的每一個係獨立地選自氫、鹵素、 CN 、 NO_2 、 COR_1 、烷基、烷氧基、較佳為全鹵化及/或部分鹵化烷基、特別是全氟化烷基、經取代及未經取代的芳基及雜芳基；

對 $n = 4$ ： $\text{X}_1\text{-X}_5$ 的每一個係獨立地選自 $\text{C}(\text{CN})_2$ 、 $(\text{CF}_3)\text{C}(\text{CN})$ 、 $(\text{NO}_2)\text{C}(\text{CN})$ 、 $\text{C}(\text{鹵素})_2$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 NCN 、 O 、 S 、 NR_1 及如申請專利範圍第 1 項的結構 A-W_3 ；其

中 Y 係選自 CN、COR₁、全鹵化烷基，特別是全氟化烷基；芳基或 Ar 係選自經取代或未經取代的芳香族烴，亦可選自多環的，亦可選自部份或完全氫化或氟化的；雜芳基係選自經取代或未經取代的芳香族雜環化合物，特別是缺電子化合物，亦可選自多核的，亦可選自部份或完全氫化或氟化的；R₁-R₈ 係獨立地選自氫、鹵素、CN、NO₂、COR₁、烷基、烷氧基、較佳為全鹵化及/或部分鹵化烷基、特別是全氟化烷基、經取代及未經取代的芳基及雜芳基，且下列化合物係除外：

- a) $n = 1$; X_1 、 X_2 、 $X_3 = B$ 且 $X_4 = O$; R_1 及 $R_3 = H$ 及 $R_2 = R_4 = CH_3$ 或 C_2H_5 或 $CH(CH_3)_2$ 或 $C(CH_3)_3$;
- b) $n = 1$; X_1 、 $X_2 = B$ 且 $X_4 = O$; $X_3 = C(CN)_2$ 或 $X_3 = O$; R_1 及 $R_3 = H$ 且 $R_2 = R_4 = CH_3$ 或 C_2H_5 或 $CH(CH_3)_2$ 或 $C(CH_3)_3$;
- c) $n = 1$; $X_1 = X_2 = C(CN)_2$ 、 $C(CN)(COOR)$ 、 $C(COOR)_2$ 、 $C(COR)_2$ 、 $C(CN)(COR)$ 、 $C(COR)(COOR)$ 且 $R = C_1-C_6$ -烷基 ; $X_3 = C(CN)_2$ 、 $(C_6H_5)C(CN)$ 、 $(C_6H_5)C(COR)$ 、 $(C_6H_5SO_2)C(CN)$ 且 $R = C_1-C_6$ -烷基 ;
- d) $n = 1$; $X_1 = X_2 = K$ 且 $X_4 = O$; $R_{1-8} = \text{氫}$; $X_3 = O$ 、 $C(CN)_2$ 、具有 $X_4 = O$ 及 $R_{1-8} = \text{氫}$ 的子結構 K ;
- e) $n = 1$; $X_1 = X_2 = E$ 及 $X_4 = O$ 及 $R_{1-3,6} = H$ 及 $R_{4,5} = C(CH_3)_3$; $X_3 = E$ 且 $X_4 = O$ 及 $R_{1-3,6} = H$ 及 $R_{4,5} = C(CH_3)_3$;
- f) $n = 1$; $X_1 = X_2 = X_3 = NCN$;

- g) $n = 1$; $X_1 = X_2 = X_3$ = 具有 $X_4 = C(CN)_2$ 的子結構 C ;
 - h) $n = 1$; $X_1 = X_2 = X_3$ = 子結構 R 或 T ;
 - i) $n = 2$; $X_1 = X_2 = X_3$ = R 或 T ;
 - j) $n = 2$; $X_1 = X_3 = O$ 或 S ; $X_2 = C(CN)_2$ 或是具有 Ar = 苯基、烷基苯基、烷氧基苯基的子結構 R 或是具有 R1-8 = H 的子結構 W₄ 或是具有 $X_4 = O$ 及 R1-4 = H、烷基的子結構 B ;
 - k) $n = 2$; $X_1 = X_2 = X_3$ = 子結構 S , Ar = 苯基 , Y = CF₃ ;
 - l) $n = 2$; $X_1, X_2, X_3 = B$ 且 $X_4 = O$; R₁ 及 R₃ = H 及 R₂ = R₄ = CH₃ 或 C₂H₅ 或 CH(CH₃)₂ 或 C(CH₃)₃ ;
 - m) $n = 3$; $X_1 = X_2 = X_3 = O$ 或 C(CN)₂ ;
 - n) $n = 3$; $X_1 = X_2 = X_3$ = 子結構 R 或 T ;
 - o) $n = 4$; $X_1 = X_2 = X_3$ = 子結構 R 或 T 。
7. 如申請專利範圍第 6 項的氧碳-、擬氧碳-及軸烯化合物，其特徵在於雜芳基係選自吡啶基、嘧啶基、三氮雜苯及噁二唑。
 8. 一種如申請專利範圍第 6 或 7 項的氧碳-、擬氧碳-及軸烯化合物或是其自由基陰離子鹽類、二陰離子鹽類或是具有給予者的電荷轉移複合物做為有機鐵磁體之用途。
 9. 一種如申請專利範圍第 6 或 7 項的氧碳-、擬氧碳-及軸烯化合物或是其自由基陰離子鹽類、二陰離子鹽類或是具有給予者的電荷轉移複合物做為有機導體之用途。

10. 一種包含至少一種有機基質化合物及一摻雜劑的有機半導體材料，其特徵在於該摻雜劑係為如申請專利範圍第 1 至 5 項任中一項的一或更多氧碳-、擬氧碳-及軸烯化合物。
11. 如申請專利範圍第 10 項的有機半導體材料，其特徵在於該摻雜劑與基質分子的莫耳摻雜比及/或是該摻雜劑與一聚合基質分子的單體單元的摻雜比係介於 1:1 與 1:100,000 之間。
12. 一種具有電功能活性區域的電子組件，其特徵在於該電功能活性區域係使用至少一或更多如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項的氧碳-、擬氧碳-或軸烯化合物來製造。
13. 如申請專利範圍第 11 項的電子組件，其特徵在於該電功能活性區域係包含以至少一摻雜劑摻雜的一有機半導體材料以使用至少一種或更多如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項的該氧碳-、擬氧碳-或軸烯化合物改變該半導體基質材料的電性質。
14. 如申請專利範圍第 11 或 12 項的電子組件，其為一有機發光二極體、一光電池、一有機太陽電池、一有機二極體或一有機場效電晶體的形式。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

