



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117999865 A

(43) 申请公布日 2024.05.07

(21) 申请号 202280062562.1

(22) 申请日 2022.09.19

(30) 优先权数据

21197752.5 2021.09.20 EP

21214669.0 2021.12.15 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/075942 2022.09.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/041777 EN 2023.03.23

(71) 申请人 诺瓦尔德股份有限公司

地址 德国德累斯顿

(72) 发明人 弗拉迪米尔·乌瓦罗夫

斯特芬·维尔曼

乌尔里希·赫格曼

皮尔马里亚·平特

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 王潜 郭国清

(51) Int.Cl.

H10K 50/17 (2023.01)

H10K 85/30 (2023.01)

G07F 5/00 (2006.01)

H10K 101/30 (2023.01)

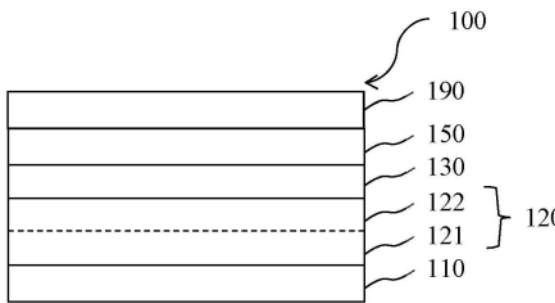
权利要求书12页 说明书63页 附图4页

(54) 发明名称

包含基底、阳极层、阴极层、至少一个第一发光层和含有金属络合物的空穴注入层的有机电子器件以及金属络合物

(57) 摘要

本发明涉及一种有机电子器件以及一种金属络合物,所述有机电子器件包含基底、阳极层、阴极层、至少一个第一发光层和空穴注入层,其中所述空穴注入层包含金属络合物,其中所述金属络合物包含选自Ce(IV)、Hf(IV)或Zr(IV)的金属离子M。



1. 一种有机电子器件,所述有机电子器件包含基底、阳极层、阴极层、至少一个第一发光层和空穴注入层,其中

-所述空穴注入层包含金属络合物,其中

-所述金属络合物包含选自Ce(IV)、Hf(IV)或Zr(IV)的金属离子M;并且

-所述金属络合物包含至少一个阴离子配体L,其中所述阴离子配体包含每个配体L至少14个共价结合原子;

-所述阳极层包含第一阳极子层和第二阳极子层,其中

-所述第一阳极子层包含逸出功在 $\geq 4\text{eV}$ 且 $\leq 6\text{eV}$ 范围内的第一金属,并且

-所述第二阳极子层包含透明导电氧化物;

其中

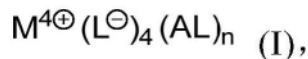
-所述空穴注入层布置在所述第一发光层和所述阳极层之间,

-所述第一阳极子层布置在更靠近所述基底处,并且

-所述第二阳极子层布置在更靠近所述空穴注入层处。

2. 一种有机电子器件,所述有机电子器件包含基底、阳极层、阴极层、至少一个第一发光层和空穴注入层,其中

-所述空穴注入层包含金属络合物,其中所述金属络合物具有式I:



其中

M是选自Ce、Hf或Zr,优选Ce(IV)、Hf(IV)或Zr(IV)的金属离子;

L是包含至少14个共价结合原子的阴离子配体,其中至少两个原子选自碳原子;

AL是与金属M配位的辅助配体;

n是选自0至2的整数;

-所述阳极层包含第一阳极子层和第二阳极子层,其中

-所述第一阳极子层包含逸出功在 $\geq 4\text{eV}$ 且 $\leq 6\text{eV}$ 范围内的第一金属,

-所述第二阳极子层包含透明导电氧化物;

其中

-所述空穴注入层布置在所述第一发光层和所述阳极层之间,

-所述第一阳极子层布置在更靠近所述基底处,并且

-所述第二阳极子层布置在更靠近所述空穴注入层处。

3. 根据权利要求1或2所述的有机电子器件,其中M选自Ce或Hf。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的有机电子器件,其中所述配体L和所述式I的配体L包含:

-至少三个碳原子或者至少四个碳原子,和/或

-至少两个氧原子或一个氧原子和一个氮原子、二至四个氧原子、二至四个氧原子和零至二个氮原子,和/或

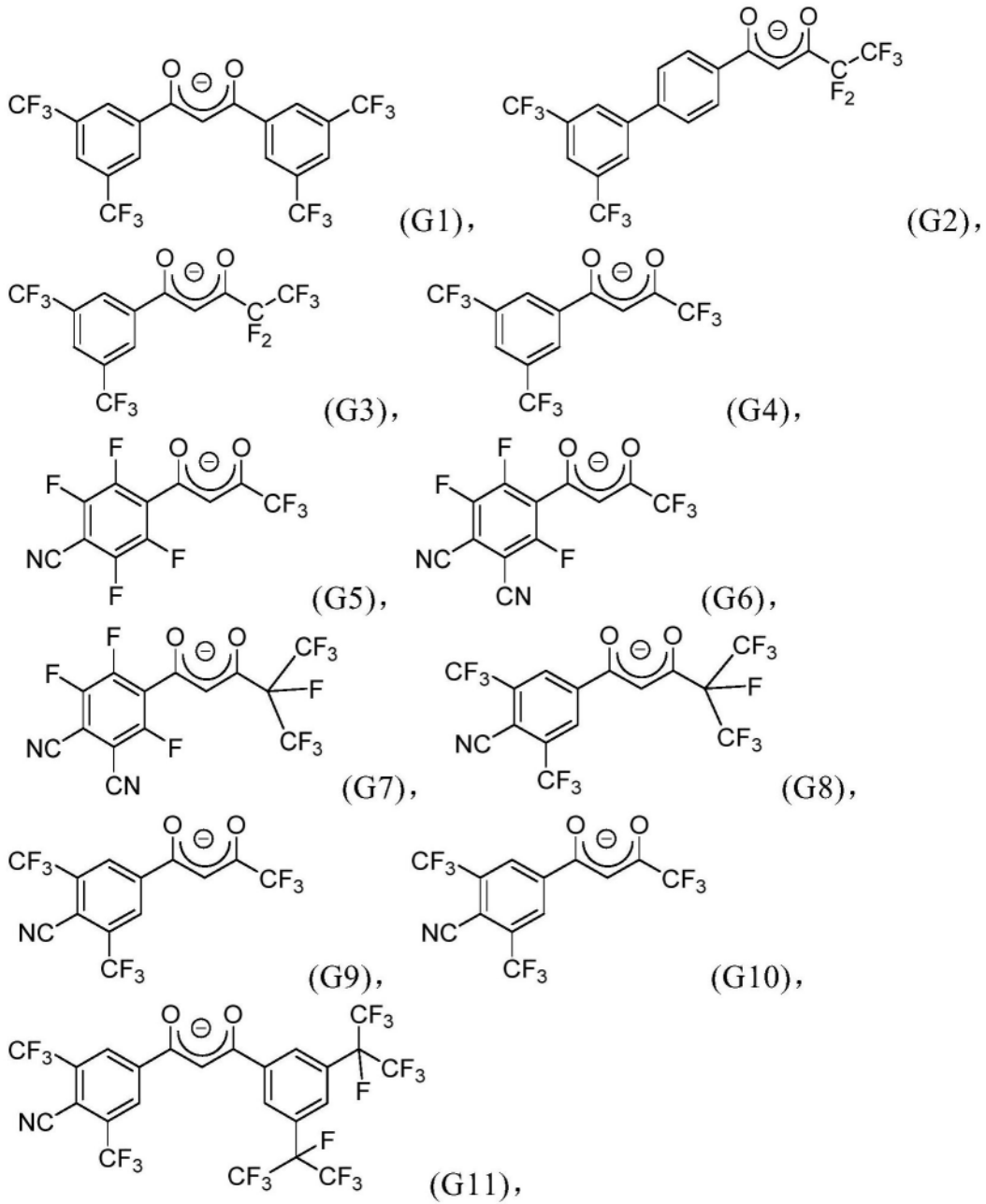
-至少一个或多个选自以下的基团:卤素、F、CN、取代或未取代的 C_1 至 C_6 烷基、取代或未取代的 C_1 至 C_6 烷氧基,或者两个或更多个选自以下的基团:卤素、F、CN、取代或未取代的 C_1 至 C_6 烷基、取代或未取代的 C_1 至 C_6 烷氧基,至少一个或多个选自以下的基团:卤素、F、CN、取代

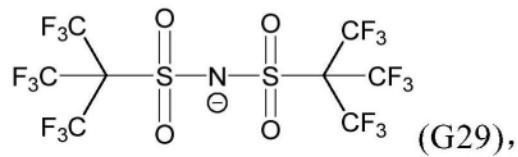
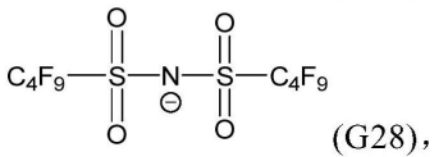
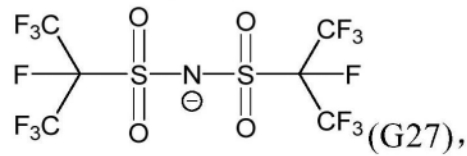
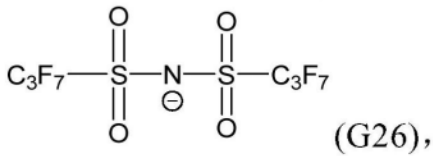
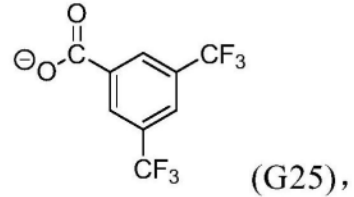
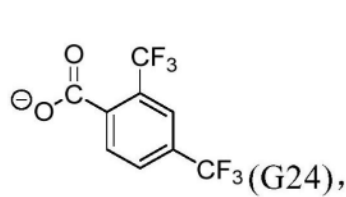
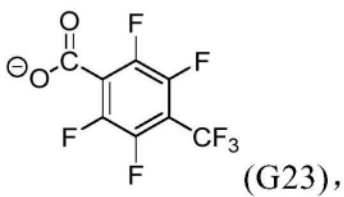
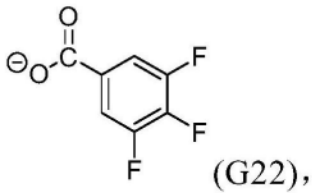
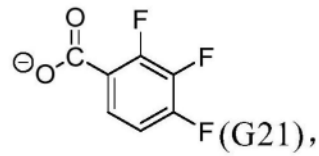
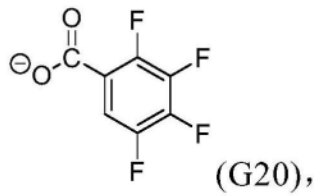
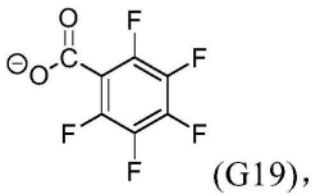
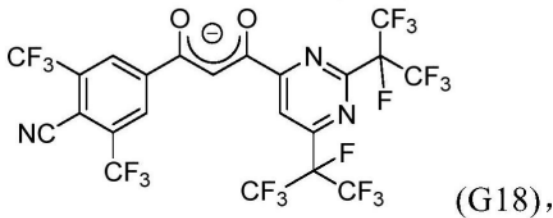
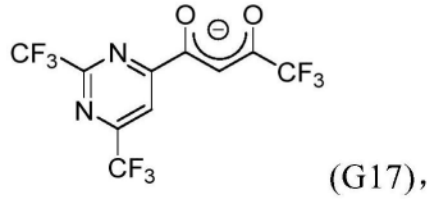
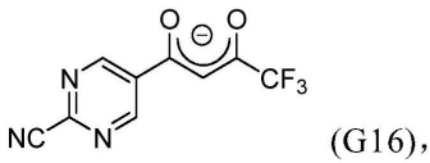
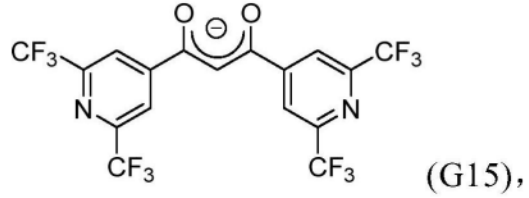
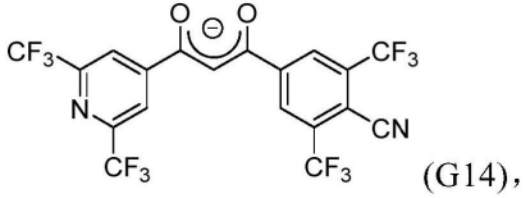
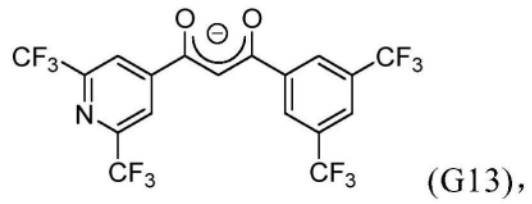
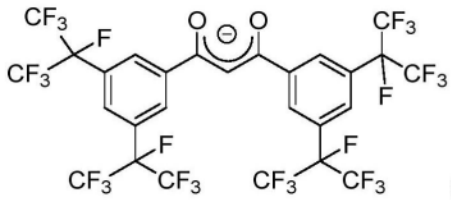
的C₁至C₆烷基、取代的C₁至C₆烷氧基,或者两个或更多个选自以下的基团:卤素、F、CN、全氟化C₁至C₆烷基、全氟化C₁至C₆烷氧基,一个或多个选自以下的基团:取代或未取代的C₁至C₆烷基、取代或未取代的C₆至C₁₂芳基和/或取代或未取代的C₃至C₁₂杂芳基,

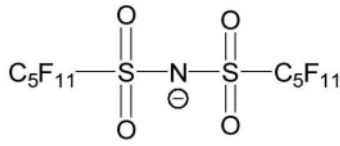
其中的取代基选自:D、C₆芳基、C₃至C₉杂芳基、C₁至C₆烷基、C₁至C₆烷氧基、C₃至C₆支链烷基、C₃至C₆环状烷基、C₃至C₆支链烷氧基、C₃至C₆环状烷氧基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷氧基、部分氘化或全氘化C₁至C₆烷基、部分氘化或全氘化C₁至C₆烷氧基、COR³、COOR³、卤素、F或CN;

其中R³可选自:C₆芳基、C₃至C₉杂芳基、C₁至C₆烷基、C₁至C₆烷氧基、C₃至C₆支链烷基、C₃至C₆环状烷基、C₃至C₆支链烷氧基、C₃至C₆环状烷氧基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷氧基、部分氘化或全氘化C₁至C₆烷基、部分氘化或全氘化C₁至C₆烷氧基。

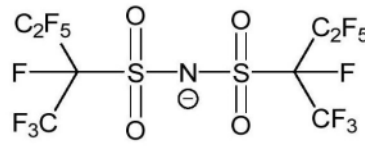
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的有机电子器件,其中所述配体L和所述式I的配体L选自G1至G76:



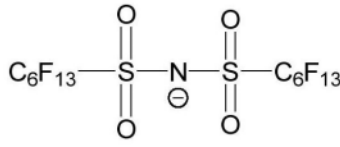




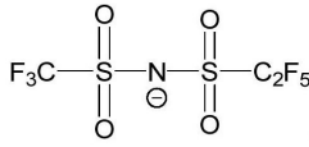
(G30),



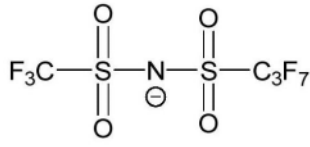
(G31),



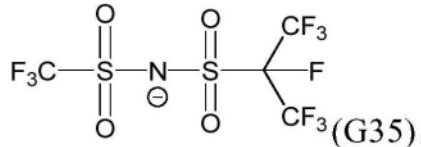
(G32),



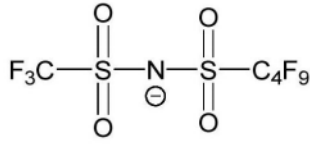
(G33),



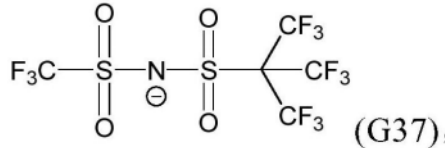
(G34),



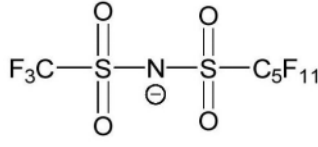
(G35),



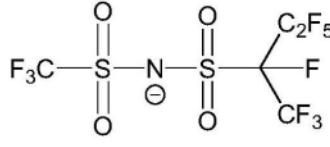
(G36),



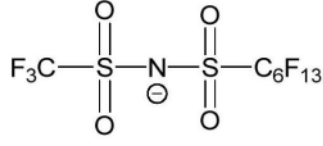
(G37),



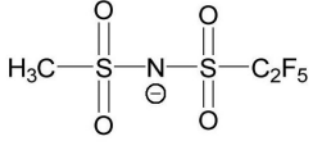
(G38),



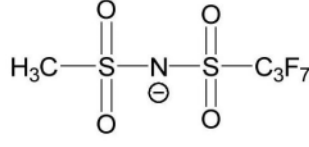
(G39),



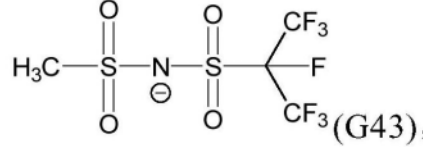
(G40),



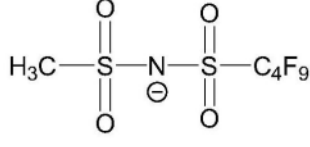
(G41),



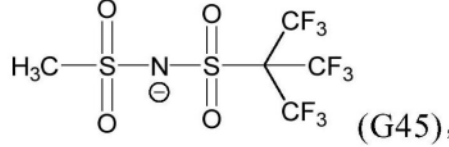
(G42),



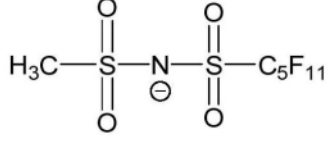
(G43),



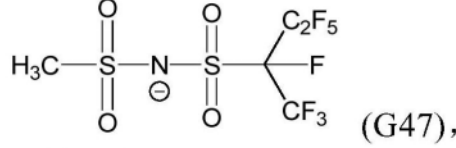
(G44),



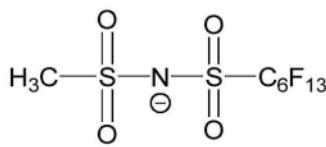
(G45),



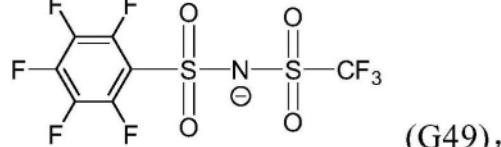
(G46),



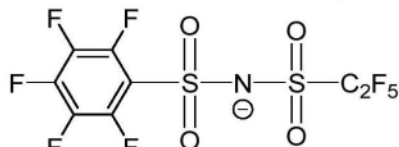
(G47),



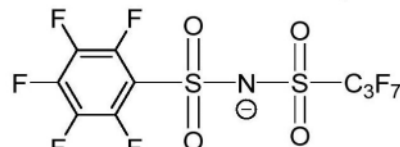
(G48),



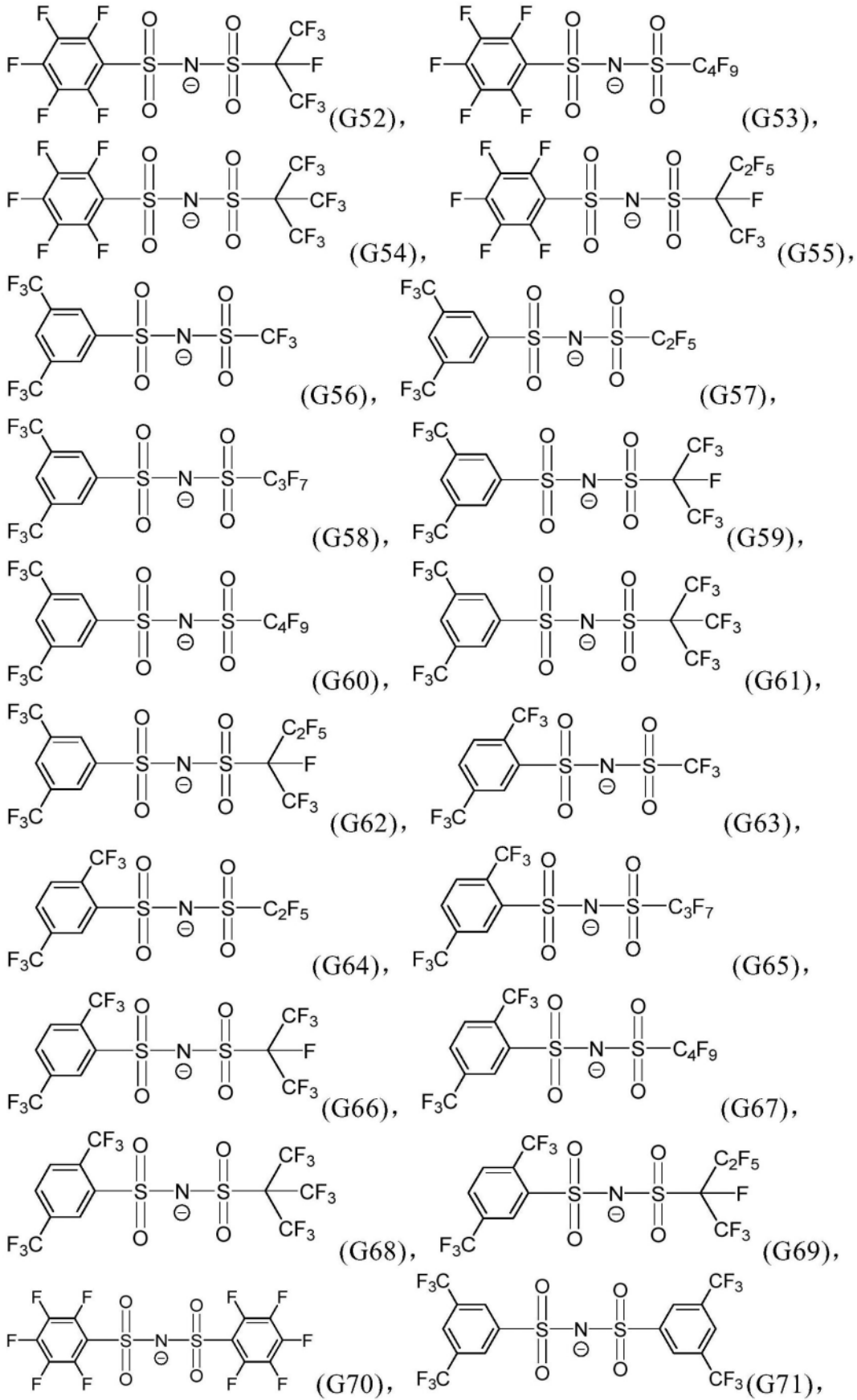
(G49),

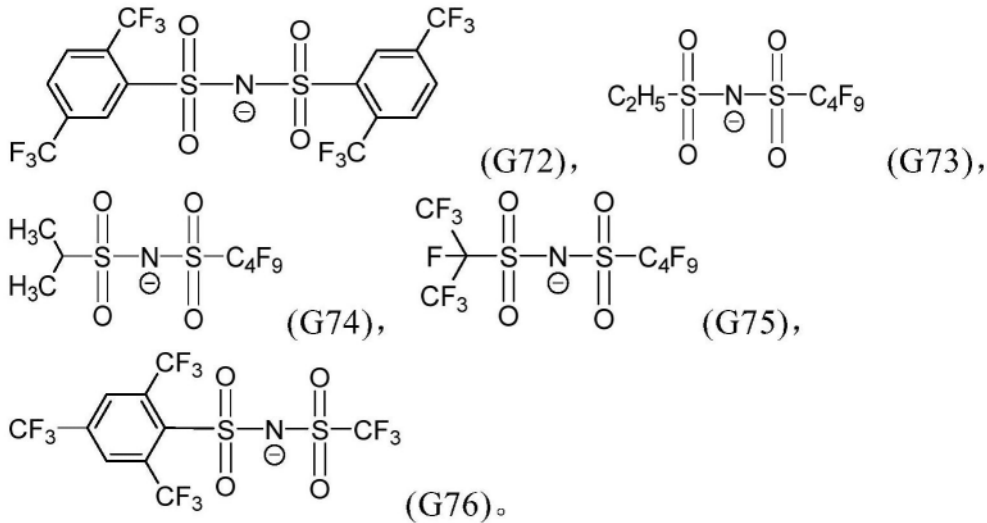


(G50),

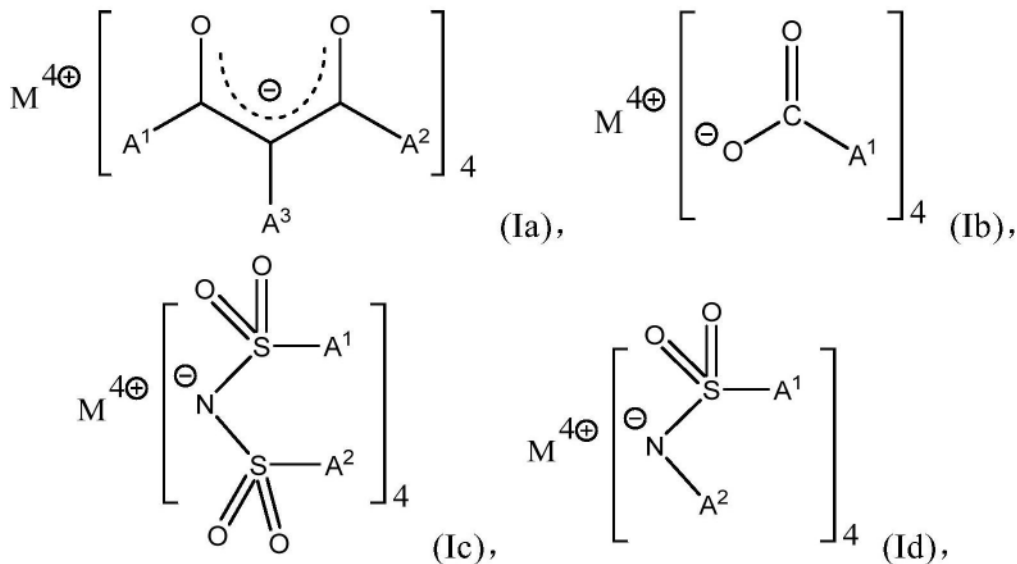


(G51),





6. 根据权利要求1至5中任一项所述的有机电子器件,其中所述空穴注入层的所述金属络合物和所述式I的金属络合物选自下式(Ia)至(Id):



其中

A¹和A²独立地选自取代或未取代的C₁至C₁₂烷基、取代或未取代的C₆至C₁₂芳基、取代或未取代的C₃至C₁₂杂芳基;

A³选自H、D、F、CN、取代或未取代的C₁至C₁₂烷基、取代或未取代的C₆至C₁₂芳基、取代或未取代的C₃至C₁₂杂芳基;

其中

A¹、A²和A³的取代基独立地选自D、C₆芳基、C₃至C₉杂芳基、C₁至C₆烷基、C₁至C₆烷氧基、C₃至C₆支链烷基、C₃至C₆环状烷基、C₃至C₆支链烷氧基、C₃至C₆环状烷氧基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷氧基、部分氘化或全氘化C₁至C₆烷基、部分氘化或全氘化C₁至C₆烷氧基、COR¹、COOR¹、卤素、F或CN,

其中R¹选自:C₆芳基、C₃至C₉杂芳基、C₁至C₆烷基、C₁至C₆烷氧基、C₃至C₆支链烷基、C₃至C₆环状烷基、C₃至C₆支链烷氧基、C₃至C₆环状烷氧基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷氧基、部分氘化或全氘化C₁至C₆烷基、部分氘化或全氘化C₁至C₆烷氧基。

7. 根据权利要求6所述的有机电子器件, 其中

-A¹和A²上的取代基独立地选自: 卤素, 优选F; C₁至C₃全卤化、全氟化烷基或全氟化烷氧基, 优选全氟化C₁至C₃烷基或全氟化C₁至C₃烷氧基; 或者-(O)₁-C_mH_{2m}-C_nHal_o_{n2n+1}, 其中l=0或1, 优选0, m=1或2, 优选1, n=1至3, 优选n=1或2, 并且Hal_o=卤素, 优选F; 和/或

-A¹和A²中的至少一个是取代的烷基, 所述烷基的取代基是氟, 其中数目n_F(氟取代基)和n_H(氢)遵循等式: n_F>n_H+2; 和/或

-A¹和A²中的至少一个选自全氟化C₁至C₆烷基、被F或CF₃取代的苯基; 和/或

-A¹和A²中的至少一个选自全氟化烷基或芳基。

8. 根据权利要求6或7所述的有机电子器件, 其中A¹和A²中的至少一个包含取代基, 其中A¹和A²的取代基中的至少一个独立地选自C₃至C₉杂芳基、C₁至C₆烷氧基、C₃至C₆支链烷氧基、C₃至C₆环状烷氧基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷氧基、部分氟化或全氟化C₁至C₆烷氧基、COR¹、COOR¹、卤素、F或CN; 优选A¹和A²中的至少一个包含至少两个取代基, 其中A¹和A²上的取代基独立地选自C₃至C₉杂芳基、C₁至C₆烷氧基、C₃至C₆支链烷氧基、C₃至C₆环状烷氧基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷氧基、部分氟化或全氟化C₁至C₆烷氧基、COR¹、COOR¹、卤素、F或CN; 更优选A¹和A²包含至少一个独立地选自以下的取代基: 卤素、F、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、OCF₃、OC₂F₅或CN; 此外优选A¹和A²可包含至少两个独立地选自以下的取代基: 卤素、F、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、OCF₃、OC₂F₅或CN;

其中R¹选自: C₆芳基、C₃至C₉杂芳基、C₁至C₆烷基、C₁至C₆烷氧基、C₃至C₆支链烷基、C₃至C₆环状烷基、C₃至C₆支链烷氧基、C₃至C₆环状烷氧基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷氧基、部分氟化或全氟化C₁至C₆烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₆烷氧基。

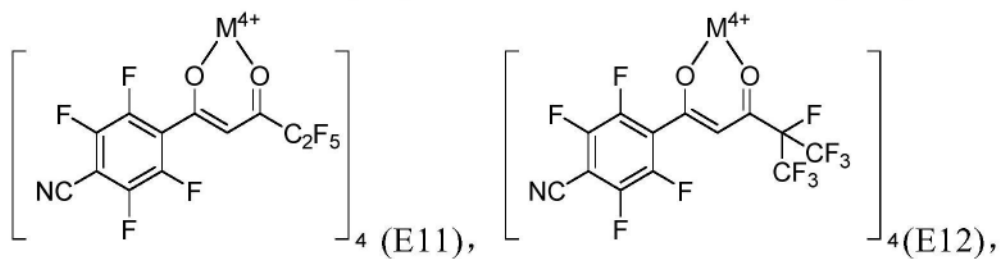
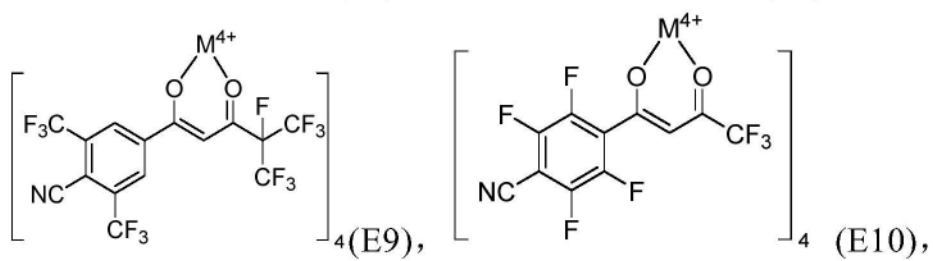
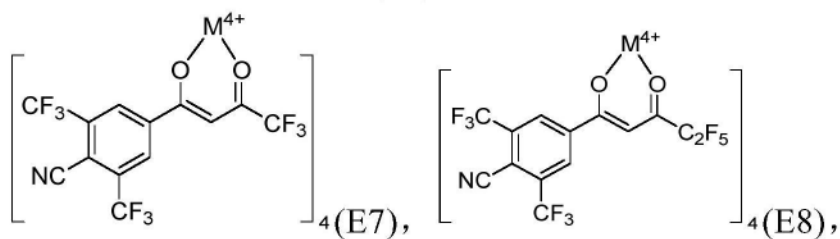
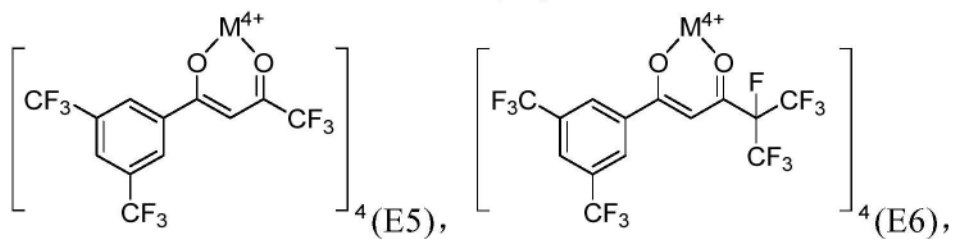
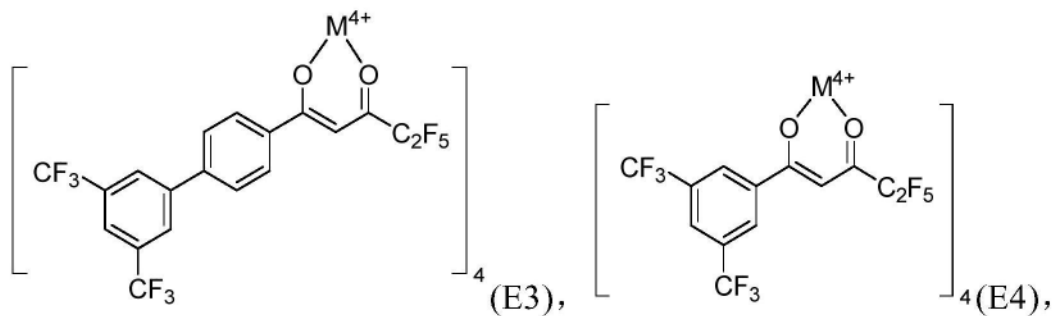
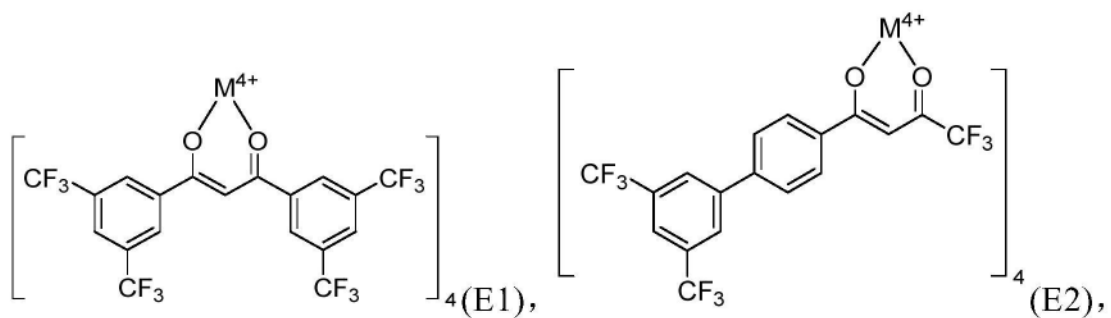
9. 根据权利要求6至8中任一项所述的有机电子器件, 其中A¹和A²总计包含≥3个碳原子且≤25个碳原子。

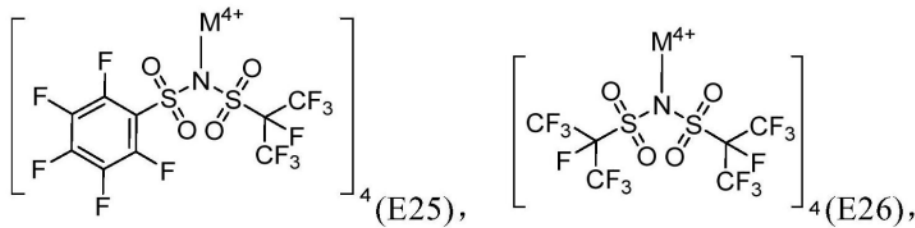
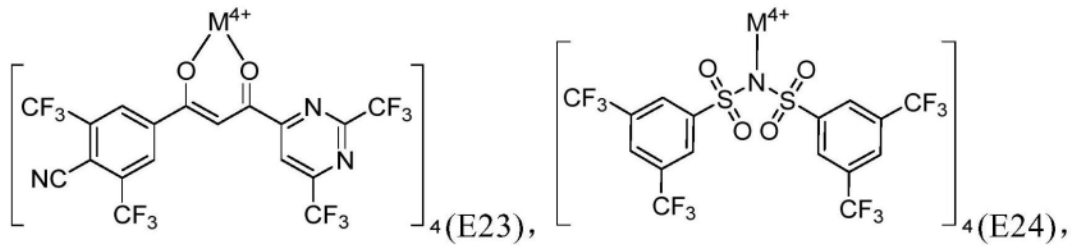
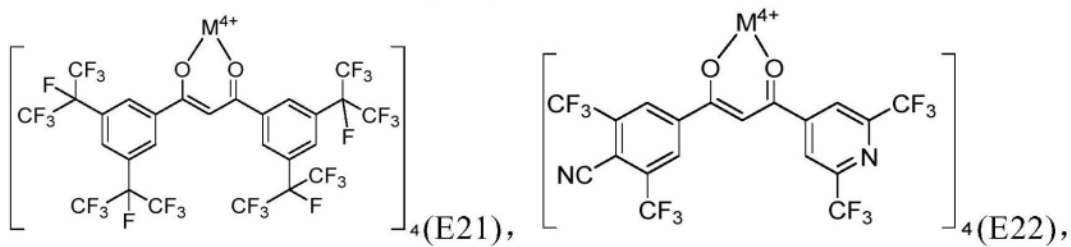
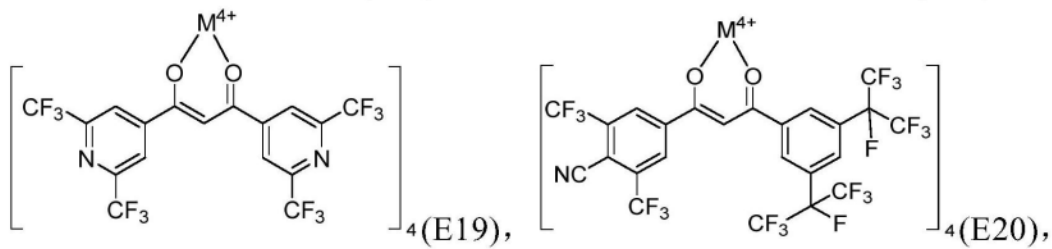
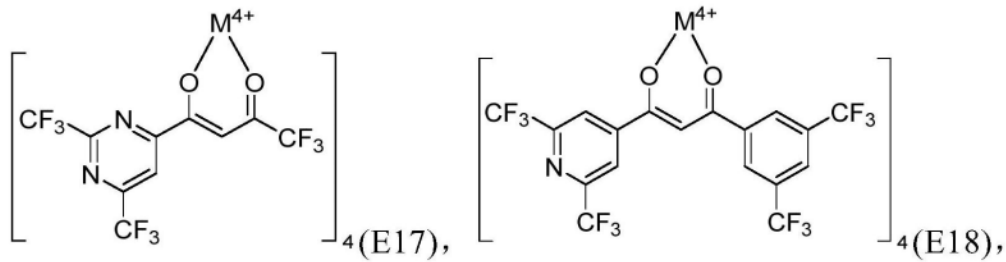
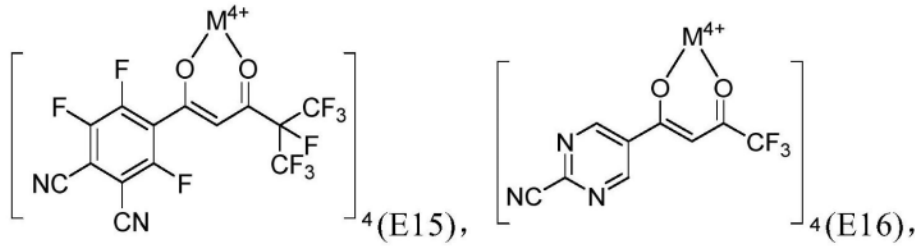
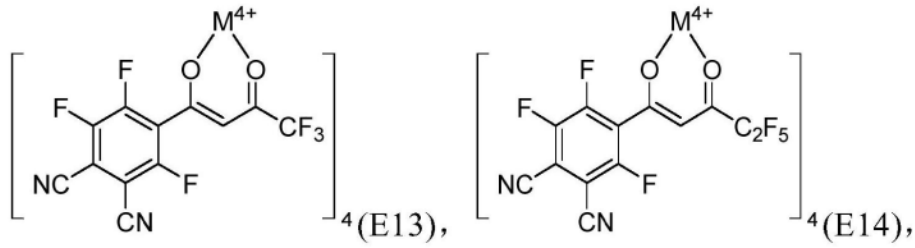
10. 根据权利要求6至9中任一项所述的有机电子器件, 其中A³选自H或D, 优选H。

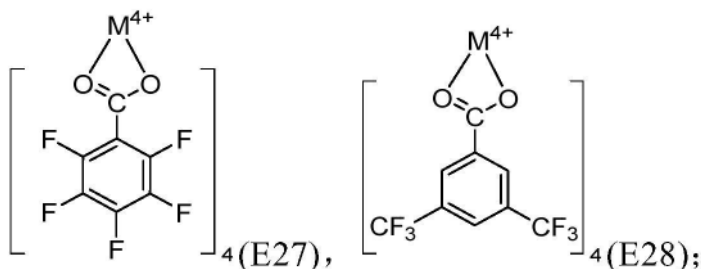
11. 根据权利要求1至10中任一项所述的有机电子器件, 其中所述金属络合物和所述式I的金属络合物不含烷氧基、COR¹和/或COOR¹基团, 其中

R¹选自: C₆芳基、C₃至C₉杂芳基、C₁至C₆烷基、C₁至C₆烷氧基、C₃至C₆支链烷基、C₃至C₆环状烷基、C₃至C₆支链烷氧基、C₃至C₆环状烷氧基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷氧基、部分氟化或全氟化C₁至C₆烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₆烷氧基。

12. 根据权利要求1至11中任一项所述的有机电子器件, 其中所述金属络合物和所述式I的金属络合物选自E1至E28:

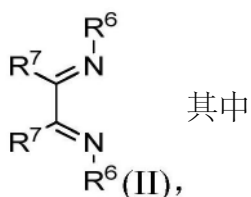






其中M选自Ce(IV)、Zr(IV)或Hf(IV),优选M为Ce(IV)或Hf(IV)。

13. 根据权利要求2至12中任一项所述的有机电子器件,其中AL选自H₂O、C₂至C₄₀单齿或多齿醚和C₂至C₄₀硫醚、C₂至C₄₀胺、C₂至C₄₀膦、C₂至C₂₀烷基脒或C₂至C₄₀芳基脒、或根据式(II)的化合物;



R⁶和R⁷独立地选自C₁至C₂₀烷基、C₁至C₂₀杂烷基、C₆至C₂₀芳基、具有5至20个成环原子的杂芳基、卤化或全卤化C₁至C₂₀烷基、卤化或全卤化C₁至C₂₀杂烷基、卤化或全卤化C₆至C₂₀芳基、具有5至20个成环原子的卤化或全卤化杂芳基,或者至少一个R⁶和R⁷桥接并形成5至20元环,或者两个R⁶和/或两个R⁷桥接并形成5至40元环或者形成包含未取代或被C₁至C₁₂取代的菲咯啉的5至40员环。

14. 根据权利要求2至13中任一项所述的有机电子器件,其中“n”是选自0、1或2的整数,优选2,更优选1,此外优选0。

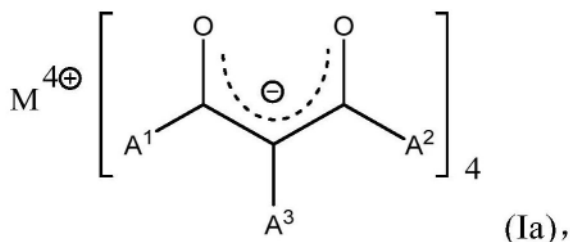
15. 根据权利要求1至14中任一项所述的有机电子器件,其中所述第一阳极子层的第一金属选自Ag、Mg、Al、Cr、Pt、Au、Pd、Ni、Nd、Ir。

16. 根据前述权利要求1至15中任一项所述的有机电子器件,其中所述有机电子器件还包含空穴传输层,其中所述空穴传输层布置在所述空穴注入层和所述至少一个发光层之间。

17. 根据权利要求1至16所述的有机电子器件,其中所述空穴传输层包含基质化合物和/或所述空穴注入层包含基质化合物,其中所述空穴注入层和空穴传输层中的所述基质化合物选择为相同的。

18. 根据前述权利要求1至17中任一项所述的有机电子器件,其中所述有机电子器件是发光器件或显示器件。

19. 一种式(I)的金属络合物,所述金属络合物由式(Ia)表示:



其中

M是选自Ce、Hf或Zr, 优选地选自Ce或Hf的金属离子;

A¹选自取代的C₆至C₁₂芳基、取代或未取代的C₃至C₁₂杂芳基; 并且

A²选自取代的C₃烷基;

其中

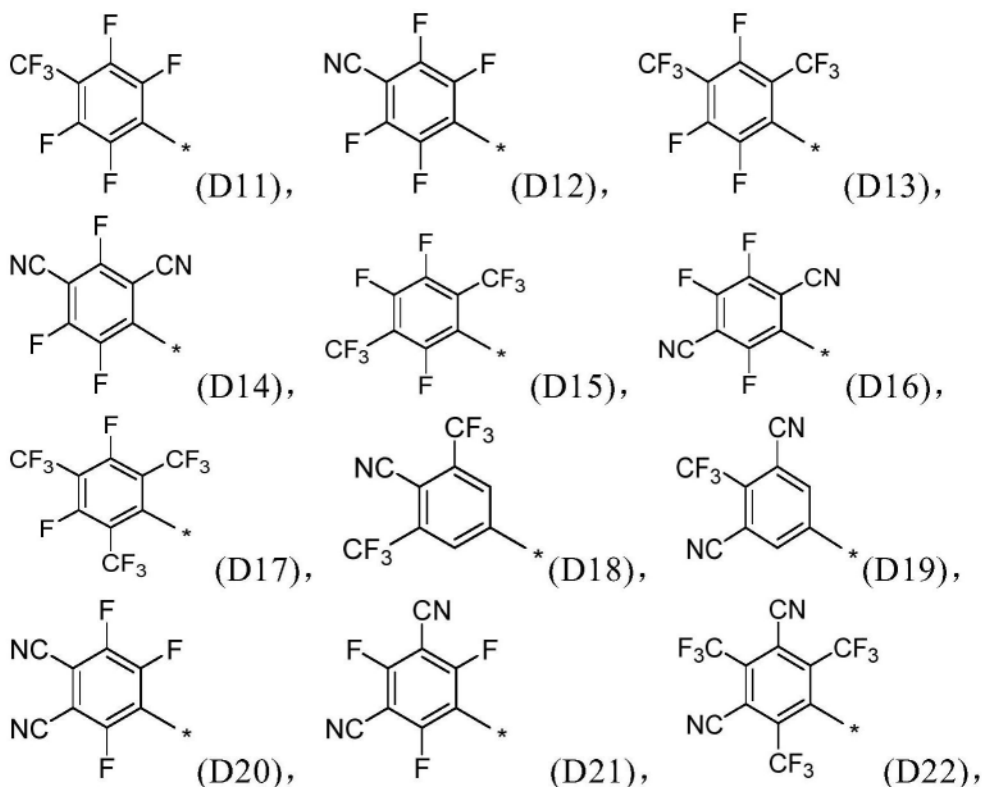
A¹和A²的取代基独立地选自D、C₆芳基、C₃至C₉杂芳基、C₁至C₆烷基、C₃至C₆支链烷基、C₃至C₆环状烷基、C₃至C₆支链烷氧基、C₃至C₆环状烷氧基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷氧基、部分氘化或全氘化C₁至C₆烷基、部分氘化或全氘化C₁至C₆烷氧基、COR¹、COOR¹、卤素、F或CN,

其中R¹选自:C₆芳基、C₃至C₉杂芳基、C₁至C₆烷基、C₁至C₆烷氧基、C₃至C₆支链烷基、C₃至C₆环状烷基、C₃至C₆支链烷氧基、C₃至C₆环状烷氧基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷氧基、部分氘化或全氘化C₁至C₆烷基、部分氘化或全氘化C₁至C₆烷氧基;

A³选自H或D;

或者

A¹选自式D11至D22:



其中“*”表示结合位置; 优选A¹为D12、D18和/或D20; 并且

A²选自取代或未取代的C₁至C₁₂烷基; 其中

A²的取代基独立地选自D、C₃至C₆支链烷基、C₃至C₆环状烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷基、部分氘化或全氘化C₁至C₆烷基、卤素、F或CN;

A³选自H或D。

包含基底、阳极层、阴极层、至少一个第一发光层和含有金属络合物的空穴注入层的有机电子器件以及金属络合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含基底、阳极层、阴极层、至少一个第一发光层和包含金属络合物的空穴注入层的有机电子器件。

背景技术

[0002] 作为自发光器件的有机电子器件,如有机发光二极管OLED,具有宽视角、优异的对对比度、快速响应、高亮度、优异的工作电压特性以及色彩再现。典型的OLED包含依次层叠在基底上的阳极层、空穴注入层HIL、空穴传输层HTL、发光层EML、电子传输层ETL和阴极层。在这方面,HIL、HTL、EML和ETL是由有机化合物形成的薄膜。

[0003] 当向阳极和阴极施加电压时,从阳极注入的空穴经由HIL和HTL移动到EML,从阴极注入的电子经由ETL移动到EML。空穴和电子在EML中重新组合产生激子。当激子从激发态下降到基态时,发出光。应当平衡空穴和电子的注入和流出,使得具有上述结构的OLED具有低工作电压、优异的效率和/或长寿命。

[0004] 有机发光二极管的性能可受空穴注入层的特性影响,在它们之中,尤其可受空穴注入层所含的空穴传输化合物和金属络合物的特性影响。

[0005] WO 2009/050115 A1涉及有机金属潜在催化剂化合物,它们适合在通过路易斯酸型催化剂催化的加成聚合或缩聚反应中作为催化剂,特别是用于使封端或未封端的异氰酸酯或异硫氰酸酯组分与多元醇或聚硫醇交联形成聚氨酯(PU)。

[0006] WO 2021/048044 A1涉及一种包含铈IV络合物的电子元件;一种包含所述铈IV络合物和至少一种电子供体的掺杂半导体基质材料;所述铈IV络合物的用途,尤其是作为有机半导体、作为有机半导体基质材料中的掺杂剂和作为电荷注入层中的电荷注入剂;以及新的铈IV络合物。

[0007] US2011/031876 A1涉及提供一种有机发光二极管(OLED)显示器件。根据该文献的一个实施方式的OLED显示器件可包含基底和放置在所述基底上的多个单位像素。所述单位像素中的每一个都包含发光层,所述发光层各自插入在第一电极与第二电极之间。所述单位像素还包含三个子像素,分别发出红色、绿色和蓝色的光。所述三个子像素中的两个以下各自可包含半透明反射层。

[0008] 空气光电子分光光度计.表面分析仪.型号AC-3",2012年6月11日(2012-06-11),第1-6页,XP055029420,从互联网检索:URL:<http://www.rkiinstruments.com/pdf/AC3.pdf>[于2012-06-11检索]。

[0009] 仍然需要通过提供具有改进性能的空穴注入层来改进有机电子器件的性能,特别是通过改进空穴注入层和有机电子器件的特性来实现改进的工作电压、电压随时间的稳定性和/或寿命。

[0010] 此外,仍然需要提供能够注入相邻层的空穴注入层,所述空穴注入层包含HOMO能级更远离真空能级的化合物。

[0011] 另一个目的是提供一种空穴注入层,所述空穴注入层包含可在适合大量生产的条件下通过真空热蒸发进行沉积的化合物。

[0012] 另一个目的是提供具有改进的热性能,特别是改进的热稳定性和/或标准起始温度的金属络合物。

发明内容

[0013] 本发明的一个方面提供了一种有机电子器件,所述有机电子器件包含基底、阳极层、阴极层、至少一个第一发光层和空穴注入层,其中

[0014] -所述空穴注入层包含金属络合物,其中

[0015] -所述金属络合物包含选自Ce(IV)、Hf(IV)或Zr(IV)的金属离子M;并且

[0016] -所述金属络合物包含至少一个阴离子配体L,其中所述阴离子配体包含至少14个共价结合原子;

[0017] -所述阳极层包含第一阳极子层和第二阳极子层,

[0018] 其中

[0019] -所述第一阳极子层包含逸出功在 ≥ 4 eV且 ≤ 6 eV范围内的第一金属,并且

[0020] -所述第二阳极子层包含透明导电氧化物;

[0021] 其中

[0022] -所述空穴注入层布置在所述第一发光层和所述阳极层之间,

[0023] -所述第一阳极子层布置在更靠近所述基底处,并且

[0024] -所述第二阳极子层布置在更靠近所述空穴注入层处。

[0025] 根据一个实施方式,所述有机电子器件包括包含基底、阳极层、阴极层、至少一个第一发光层和空穴注入层的有机电子器件,其中

[0026] -所述空穴注入层包含金属络合物,其中所述金属络合物具有式I:

[0027] $M^{4\oplus}(L^{\ominus})_4(AL)_n$ (I),

[0028] 其中

[0029] M是选自Ce、Hf或Zr,优选Ce(IV)、Hf(IV)或Zr(IV)的金属离子;

[0030] L是包含至少14个共价结合原子的阴离子配体,其中至少两个原子选自碳原子;

[0031] AL是与所述金属M配位的辅助配体;

[0032] n是选自0至2的整数;

[0033] -所述阳极层包含第一阳极子层和第二阳极子层,其中

[0034] -所述第一阳极子层包含逸出功在 ≥ 4 eV且 ≤ 6 eV范围内的第一金属,

[0035] -所述第二阳极子层包含透明导电氧化物;

[0036] 其中

[0037] -所述空穴注入层布置在所述第一发光层和所述阳极层之间,

[0038] -所述第一阳极子层布置在更靠近所述基底处,并且

[0039] -所述第二阳极子层布置在更靠近所述空穴注入层处。

[0040] 本发明的另一个方面提供了一种有机电子器件,所述有机电子器件包含基底、阳极层、阴极层、至少一个第一发光层和空穴注入层,其中

- [0041] -所述空穴注入层包含金属络合物,其中
- [0042] -所述金属络合物包含选自Ce(IV)、Hf(IV)或Zr(IV)的金属离子M;并且
- [0043] -所述金属络合物包含至少一个阴离子配体L,其中所述阴离子配体包含至少14个共价结合原子;
- [0044] -所述阳极层包含第一阳极子层和第二阳极子层,
- [0045] 其中
- [0046] -所述第一阳极子层包含选自Ag、Mg、Al、Cr、Pt、Au、Pd、Ni、Nd、Ir的第一金属,并且
- [0047] -所述第二阳极子层包含透明导电氧化物;
- [0048] 其中
- [0049] -所述空穴注入层布置在所述第一发光层和所述阳极层之间,
- [0050] -所述第一阳极子层布置在更靠近所述基底处,并且
- [0051] -所述第二阳极子层布置在更靠近所述空穴注入层处。
- [0052] 根据一个实施方式,有机电子装置包括包含基底、阳极层、阴极层、至少一个第一发光层和空穴注入层的有机电子器件,其中
- [0053] -所述空穴注入层包含金属络合物,其中所述金属络合物具有式I:
- [0054]
$$M^{4\oplus}(L^{\ominus})_4(AL)_n \quad (I),$$
- [0055] 其中
- [0056] M是选自Ce、Hf或Zr,优选Ce(IV)、Hf(IV)或Zr(IV)的金属离子;
- [0057] L是包含至少14个共价结合原子的阴离子配体,其中至少两个原子选自碳原子;
- [0058] AL是与所述金属M配位的辅助配体;
- [0059] n是选自0至2的整数;
- [0060] -所述阳极层包含第一阳极子层和第二阳极子层,其中
- [0061] -所述第一阳极子层包含逸出功在 $\geq 4\text{eV}$ 且 $\leq 6\text{eV}$ 范围内的第一金属,
- [0062] -所述第二阳极子层包含透明导电氧化物;
- [0063] 其中
- [0064] -所述空穴注入层布置在所述第一发光层和所述阳极层之间,
- [0065] -所述第一阳极子层布置在更靠近所述基底处,并且
- [0066] -所述第二阳极子层布置在更靠近所述空穴注入层处。
- [0067] 本发明的另一个方面提供了一种有机电子器件,所述有机电子器件包含基底、阳极层、阴极层、至少一个第一发光层和空穴注入层,其中
- [0068] -所述空穴注入层包含金属络合物,其中
- [0069] -所述金属络合物包含选自Ce(IV)、Hf(IV)或Zr(IV)的金属离子M;并且
- [0070] -所述金属络合物包含至少一个阴离子配体L,其中所述阴离子配体包含至少14个共价结合原子;
- [0071] 其中所述金属络合物的LUMO选在 $\leq -5\text{eV}$ 至 $\geq -6\text{eV}$ 的范围内,其中LUMO能级用程序包TURBOMOLE V6.5(TURBOMOLE有限公司,Litzenhardtstrasse 19,76135Karlsruhe,德国)计算,其中优化的LUMO能量由在气相中在B3LYP Def-TZVP D3BJ下的单点计算、由在B3LYP Def-SV(P)D3BJ理论能级下的几何优化得到,其中如果不止一个构象是可行的,则选择总能

量最低的构象；

[0072] -所述阳极层包含第一阳极子层和第二阳极子层，

[0073] 其中

[0074] -所述第一阳极子层包含选自Ag、Mg、Al、Cr、Pt、Au、Pd、Ni、Nd、Ir的第一金属，并且

[0075] -所述第二阳极子层包含透明导电氧化物；

[0076] 其中

[0077] -所述空穴注入层布置在所述第一发光层和所述阳极层之间，

[0078] -所述第一阳极子层布置在更靠近所述基底处，并且

[0079] -所述第二阳极子层布置在更靠近所述空穴注入层处。

[0080] 根据一个实施方式，所述有机电子装置包括包含基底、阳极层、阴极层、至少一个第一发光层和空穴注入层的有机电子器件，其中

[0081] -所述空穴注入层包含金属络合物，其中所述金属络合物具有式I：

[0082]
$$M^{4\oplus}(L^{\ominus})_4(AL)_n \quad (I),$$

[0083] 其中

[0084] M是选自Ce、Hf或Zr，优选Ce(IV)、Hf(IV)或Zr(IV)的金属离子；

[0085] L是包含至少14个共价结合原子的阴离子配体，其中至少两个原子选自碳原子；

[0086] AL是与所述金属M配位的辅助配体；

[0087] n是选自0至2的整数；

[0088] 其中所述金属络合物的LUMO选在 $\leq -5\text{eV}$ 至 $\geq -6\text{eV}$ 的范围内，其中LUMO能级用程序包TURBOMOLE V6.5(TURBOMOLE有限公司，Litzenhardtstrasse 19,76135Karlsruhe,德国)计算，其中优化的LUMO能量由在气相中在B3LYP Def-TZVP D3BJ下的单点计算、由在B3LYP Def-SV(P)D3BJ理论能级下的几何优化得到，其中如果不止一个构象是可行的，则选择总能量最低的构象；

[0089] -所述阳极层包含第一阳极子层和第二阳极子层，其中

[0090] -所述第一阳极子层包含逸出功在 $\geq 4\text{eV}$ 且 $\leq 6\text{eV}$ 范围内的第一金属，

[0091] -所述第二阳极子层包含透明导电氧化物；

[0092] 其中

[0093] -所述空穴注入层布置在所述第一发光层和所述阳极层之间，

[0094] -所述第一阳极子层布置在更靠近所述基底处，并且

[0095] -所述第二阳极子层布置在更靠近所述空穴注入层处。

[0096] 定义

[0097] 应当注意，除非另外指出，否则在整个申请和权利要求书中，任何 A^n 、 Ar^n 、 R^n 、 T^n 等始终是指相同的部分。

[0098] 辅助配体定义为那些在中心元素周围提供适当的空间和电子环境，但在化合物经历的任何转化中都保持无害(innocent)的配体。相比之下，反应性配体是那些经历变化的基团。

[0099] 在本说明书中，当没有另外提供定义时，“取代的”是指被D、 C_6 芳基、 C_3 至 C_9 杂芳基、 C_1 至 C_6 烷基、 C_1 至 C_6 烷氧基、 C_3 至 C_6 支链烷基、 C_3 至 C_6 环状烷基、 C_3 至 C_6 支链烷氧基、 C_3 至 C_6 环状

烷氧基、部分或全氟化C₁至C₁₆烷基、部分或全氟化C₁至C₁₆烷氧基、部分或全氟化C₁至C₆烷基、部分或全氟化C₁至C₆烷氧基、COR³、COOR³、卤素、F或CN至少一次取代。

[0100] 在本说明书中,当没有另外提供定义时,具有至少6个C环原子的取代的芳基基团可被1、2、3、4或5个取代基取代。例如,取代的C₆芳基基团可具有1、2、3、4或5个苯基取代基。

[0101] 然而,在本说明书中,“芳基取代的”是指被一个或多个芳基基团取代,所述一个或多个芳基基团本身可被一个或多个芳基和/或杂芳基基团取代。

[0102] 相应地,在本说明书中,“杂芳基取代的”是指被一个或多个杂芳基基团取代,所述一个或多个杂芳基基团本身可被一个或多个芳基和/或杂芳基基团取代。

[0103] 在本说明书中,当没有另外提供定义时,具有至少2个C环原子的取代的杂芳基基团可被一个或多个取代基取代。例如,取代的C₂杂芳基基团可具有1或2个取代基。

[0104] 在本说明书中,当没有另外提供定义时,“烷基基团”是指饱和脂族烃基基团。烷基基团可以是C₁至C₆烷基基团。更具体地,烷基基团可以是C₁至C₄烷基基团或C₁至C₃烷基基团。例如,C₁至C₄烷基基团在烷基链中包括1至4个碳,并且可选自甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基。

[0105] 烷基基团的具体实例可以是甲基基团、乙基基团、丙基基团、异丙基基团、丁基基团、异丁基基团、仲丁基基团、叔丁基基团、戊基基团、支链戊基基团、己基基团。

[0106] 术语“环烷基”是指通过从包含在相应环烷烃中的环原子中形式上提取出一个氢原子而衍生自环烷烃的饱和烃基基团。环烷基基团的实例可以是环丙基基团、环丁基基团、环戊基基团、环己基基团、甲基环己基基团、金刚烷基基团等。

[0107] 术语“杂”理解为在可由共价结合的碳原子形成的结构中的至少一个碳原子被另一个多价原子代替。优选地,所述杂原子选自B、Si、N、P、O、S;更优选选自N、P、O、S。

[0108] 可以是共价空穴传输化合物的空穴传输化合物的优选实例是基本上由共价结合的C、H、O、N、S组成的有机化合物,此外,所述有机化合物还可任选地包含共价结合的B、P或Si。在一个实施方式中,可以是共价化合物的空穴传输化合物不含金属原子,并且其骨架原子大多可选自C、O、S、N。或者,所述共价化合物不含金属原子,并且其骨架原子大多可选自C和N。

[0109] 在本说明书中,“芳基基团”和“芳族环”是指可通过从相应芳族烃中的芳族环形式上提取出一个氢原子而产生的烃基基团。芳族烃是指含有至少一个芳族环或芳族环系的烃。芳族环或芳族环系是指共价结合的碳原子的平面环或环系,其中所述平面环或环系包含满足Hückel规则的离域电子的共轭体系。芳基基团的实例包括单环基团如苯基或甲苯基,包含由单键连接的多个芳族环的多环基团如联苯,以及包含稠合环的多环基团如萘基或蒽基。

[0110] 类似地,“杂芳基”和“杂芳族”在合适时尤其应理解为通过从包含至少一个杂环芳族环的化合物中的这种环中形式上提取出一个环氢衍生而来的基团。

[0111] 术语“非杂环”应理解为意指不包含杂原子作为环成员中环或环系。

[0112] 术语“杂环”应理解为意指杂环包含至少一个含有一个或多个杂原子的环。包含多于一个环的杂环意指所有环都包含杂原子或者至少一个环包含杂原子并且至少一个环仅包含C原子而不包含杂原子。

[0113] 杂环烷基在合适时尤其应理解为通过从包含至少一个饱和环烷基环的化合物中

的这种环中形式上提取出一个环氢衍生而来的基团。

[0114] 术语“稠合芳基环”或“缩合芳基环”应理解为当两个芳基环共有至少两个共用 sp^2 杂化碳原子时,它们被视为稠合或缩合的。

[0115] 术语“稠合环系”应理解为意指其中两个或更多个环共有至少两个原子的环系。

[0116] 术语“5元环、6元环或7元环”应理解为意指包含5、6或7个原子的环。所述原子可选自C和一个或多个杂原子。

[0117] 在本说明书中,单键是指直接键。

[0118] 在本说明书中,当没有另外提供定义时,“取代的”是指被H、氘、 C_1 至 C_{12} 烷基、未取代的 C_6 至 C_{18} 芳基和未取代的 C_3 至 C_{18} 杂芳基取代的物质。

[0119] 在本说明书中,当取代基未命名时,所述取代基可以是H。

[0120] 在本发明的上下文中,“不同”意指化合物不具有相同的化学结构。

[0121] 术语“不含”、“不含有”、“不包含”不排除在沉积前就可存在于化合物中的杂质。杂质对于本发明所实现的目的没有技术作用。

[0122] 术语“接触式夹入”是指三层布置,其中在中间的层与两个相邻层直接接触。

[0123] 术语“吸光层”和“光吸收层”同义使用。

[0124] 术语“发光层”、“光发射层”和“发射层”同义使用。

[0125] 术语“OLED”、“有机发光二极管”和“有机发光器件”同义使用。

[0126] 术语阳极、阳极层和阳极电极同义使用。

[0127] 术语“至少两个阳极子层”理解为意指两个或更多个阳极子层,例如两个或三个阳极子层。术语阴极、阴极层和阴极电极同义使用。

[0128] 术语“空穴注入层”应理解为意指改善从阳极层到有机电子器件的其它层或从有机电子器件的其它层到阳极的电荷注入的层。

[0129] 术语“空穴传输层”应理解为意指在空穴注入层与布置在空穴注入层和阴极层之间的其它层之间传输空穴的层。

[0130] 工作电压U以伏特为单位测量。

[0131] 在本说明书的上下文中,术语“基本上不发光”或“不发光”意指相对于可见光发光光谱,式(IIIa)或式(IIIb)的基质化合物、金属络合物和/或层如空穴注入层对来自有机电子器件如OLED或显示器件的可见光发光光谱的贡献小于10%,优选小于5%。可见光发光光谱是波长为约 $\geq 380\text{nm}$ 至约 $\leq 780\text{nm}$ 的发光光谱。

[0132] 在本说明书中,空穴特性是指当施加电场时提供电子以形成空穴的能力,并且由于根据最高占据分子轨道(HOMO)能级的导电特性,在阳极中形成的空穴可容易地注入发光层中并在发光层中传输。

[0133] 此外,电子特性是指在施加电场时接受电子的能力,并且由于根据最低未占有分子轨道(LUMO)能级的导电特性,在阴极中形成的电子可容易地注入发光层中并在发光层中传输。

[0134] 术语“LUMO能级”应理解为意指最低未占有分子轨道并且以eV(电子伏特)为单位测定。

[0135] 术语“LUMO能级更远离真空能级”应理解为意指LUMO能级的绝对值高于参考化合物的LUMO能级的绝对值。

[0136] 术语“HOMO能级”应理解为意指最高占据分子轨道并且以eV(电子伏特)为单位测定。

[0137] 术语“HOMO能级更远离真空能级”应理解为意指HOMO能级的绝对值高于参考化合物的HOMO能级的绝对值。例如,术语“比N₂,N₂,N₂’,N₂’,N₇,N₇,N₇’,N₇’-八(4-甲氧基苯基)-9,9’-螺二[芴]-2,2’,7,7’-四胺的HOMO能级更远离真空能级应理解为意指空穴注入层的基质化合物的HOMO能级的绝对值高于N₂,N₂,N₂’,N₂’,N₇,N₇,N₇’,N₇’-八(4-甲氧基苯基)-9,9’-螺二[芴]-2,2’,7,7’-四胺的HOMO能级。

[0138] 术语“绝对值”应理解为意指没有“-”符号的值。根据本发明的一个实施方式,空穴注入层的基质化合物的HOMO能级可通过量子力学方法计算。

[0139] 第一金属的逸出功以eV(电子伏特)为单位测量。逸出功的列表值可见于例如《CRC化学与物理手册》2008版,第12-114页。此外,逸出功的列表值可见于例如https://en.wikipedia.org/wiki/Work_function#cite_note-12。

[0140] 例如,金属Ag、Mg、Al、Cr、Pt、Au、Pd、Ni、Nd和Ir是逸出功在 $\geq 4\text{eV}$ 且 $\leq 6\text{eV}$ 范围内的金属。

[0141] 根据本发明的一个实施方式,第一阳极子层的第一金属的逸出功通过在真空中借助于紫外光电子能谱测量光电效应来测定。

[0142] 有益效果

[0143] 令人惊讶地,发现根据本发明的有机电子器件通过使有机电子器件如有机发光二极管在各个方面,特别是在工作电压、电压随时间稳定性和/或寿命方面,优于本领域已知的有机电子器件而解决了本发明的根本问题。

[0144] 此外,发现本发明的根本问题可通过提供可适合在适合大规模生产的条件下通过真空热蒸发进行沉积的化合物来解决。特别地,本发明的金属络合物和基质化合物的热稳定性和/或标准起始温度可在适合大量生产的范围内。

[0145] 本发明的一个方面提供了一种有机电子器件,所述有机电子器件包含基底、阳极层、阴极层、至少一个第一发光层和空穴注入层,其中

[0146] -所述空穴注入层包含金属络合物,其中

[0147] -所述金属络合物包含选自Ce(IV)或Hf(IV)的金属离子M;并且

[0148] -所述金属络合物包含至少一个阴离子配体L,其中所述阴离子配体包含至少14个共价结合原子;

[0149] -所述阳极层包含第一阳极子层和第二阳极子层,

[0150] 其中

[0151] -所述第一阳极子层包含逸出功在 $\geq 4\text{eV}$ 且 $\leq 6\text{eV}$ 范围内的第一金属,并且

[0152] -所述第二阳极子层包含透明导电氧化物;

[0153] 其中

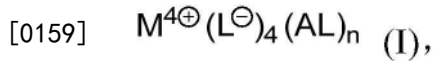
[0154] -所述空穴注入层布置在所述第一发光层和所述阳极层之间,

[0155] -所述第一阳极子层布置在更靠近所述基底处,并且

[0156] -所述第二阳极子层布置在更靠近所述空穴注入层处。

[0157] 根据一个实施方式,有机电子装置包括包含基底、阳极层、阴极层、至少一个第一发光层和空穴注入层的有机电子器件,其中

[0158] -所述空穴注入层包含金属络合物,其中所述金属络合物具有式I:



[0160] 其中

[0161] M是选自Ce(IV)或Hf(IV)的金属离子M;

[0162] L是包含至少14个共价结合原子的阴离子配体,其中至少两个原子选自碳原子;

[0163] AL是与所述金属M配位的辅助配体;

[0164] n是选自0至2的整数;

[0165] -所述阳极层包含第一阳极子层和第二阳极子层,其中

[0166] -所述第一阳极子层包含逸出功在 $\geq 4\text{eV}$ 且 $\leq 6\text{eV}$ 范围内的第一金属,

[0167] -所述第二阳极子层包含透明导电氧化物;

[0168] 其中

[0169] -所述空穴注入层布置在所述第一发光层和所述阳极层之间,

[0170] -所述第一阳极子层布置在更靠近所述基底处,并且

[0171] -所述第二阳极子层布置在更靠近所述空穴注入层处。

[0172] 根据一个实施方式,所述有机电子器件包含基底、阳极层、阴极层、至少一个第一发光层和空穴注入层,其中

[0173] -所述空穴注入层包含金属络合物,其中

[0174] -所述金属络合物包含选自Ce(IV)、Hf(IV)或Zr(IV)的金属离子M;并且

[0175] -所述金属络合物包含至少一个阴离子配体L,其中所述阴离子配体包含至少14个共价结合原子;

[0176] -所述阳极层包含第一阳极子层和第二阳极子层,

[0177] 其中

[0178] -所述第一阳极子层包含逸出功在 $\geq 4\text{eV}$ 且 $\leq 6\text{eV}$ 范围内的第一金属,并且

[0179] -所述第二阳极子层包含透明导电氧化物;

[0180] 其中

[0181] -所述空穴注入层布置在所述第一发光层和所述阳极层之间,

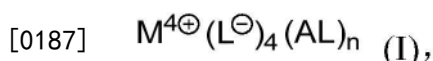
[0182] -所述第一阳极子层布置在更靠近所述基底处,并且

[0183] -所述第二阳极子层布置在更靠近所述空穴注入层处;并且

[0184] 其中所述有机电子器件的阳极层还包含第三阳极子层;其中所述第三阳极子层优选包含透明导电氧化物,其中所述第三阳极子层任选地布置在所述基底和所述第一阳极子层之间。

[0185] 根据一个实施方式,所述有机电子装置包括包含基底、阳极层、阴极层、至少一个第一发光层和空穴注入层的有机电子器件,其中

[0186] -所述空穴注入层包含金属络合物,其中所述金属络合物具有式I:



[0188] 其中

[0189] M是选自Ce、Hf或Zr,优选选自Ce(IV)、Hf(IV)或Zr(IV)的金属离子;

[0190] L是包含至少14个共价结合原子的阴离子配体,其中至少两个原子选自碳原子;

- [0191] AL是与所述金属M配位的辅助配体；
- [0192] n是选自0至2的整数；
- [0193] -所述阳极层包含第一阳极子层和第二阳极子层，其中
- [0194] -所述第一阳极子层包含逸出功在 $\geq 4\text{eV}$ 且 $\leq 6\text{eV}$ 范围内的第一金属，
- [0195] -所述第二阳极子层包含透明导电氧化物(TCO)；
- [0196] 其中
- [0197] -所述空穴注入层布置在所述第一发光层和所述阳极层之间，
- [0198] -所述第一阳极子层布置在更靠近所述基底处，并且
- [0199] -所述第二阳极子层布置在更靠近所述空穴注入层处。
- [0200] 根据一个实施方式，所述有机电子装置包括包含基底、阳极层、阴极层、至少一个第一发光层和空穴注入层的有机电子器件，其中
- [0201] -所述空穴注入层包含金属络合物，其中所述金属络合物具有式I：
- [0202]
$$M^{4\oplus}(L^{\ominus})_4(AL)_n \quad (I),$$
- [0203] 其中
- [0204] M是选自Ce、Hf或Zr的金属离子，
- [0205] L是包含至少14个共价结合原子的阴离子配体，其中至少两个原子选自碳原子，
- [0206] AL是与所述金属M配位的辅助配体；
- [0207] n是选自0至2的整数；
- [0208] -所述阳极层包含第一阳极子层和第二阳极子层，其中
- [0209] -所述第一阳极子层包含逸出功在 $\geq 4\text{eV}$ 且 $\leq 6\text{eV}$ 范围内的第一金属，
- [0210] -所述第二阳极子层包含透明导电氧化物；
- [0211] 其中
- [0212] -所述空穴注入层布置在所述第一发光层和所述阳极层之间，
- [0213] -所述第一阳极子层布置在更靠近所述基底处，并且
- [0214] -所述第二阳极子层布置在更靠近所述空穴注入层处；并且
- [0215] 其中所述有机电子器件的阳极层还包含第三阳极子层；其中所述第三阳极子层优选包含透明导电氧化物，其中所述第三阳极子层任选地布置在所述基底和所述第一阳极子层之间。
- [0216] 根据一个实施方式，“n”是选自0、1或2的整数，优选2，更优选1，此外优选0。
- [0217] 第一阳极子层
- [0218] 根据一个实施方式，所述第一阳极子层的第一金属的逸出功可在 $\geq 4.2\text{eV}$ 且 $\leq 6\text{eV}$ 的范围内。所述第一金属可选自金属或金属合金。
- [0219] 根据一个实施方式，其中所述第一阳极子层的第一金属可选自Ag、Mg、Al、Cr、Pt、Au、Pd、Ni、Nd、Ir，优选Ag、Au或Al，更优选Ag。
- [0220] 所述第一阳极子层的厚度可在5nm至200nm、或者8nm至180nm、或者8nm至150nm、或者100nm至150nm的范围内。
- [0221] 可通过经由真空热蒸发沉积第一金属来形成所述第一阳极子层。
- [0222] 应理解，所述第一阳极层不是所述基底的一部分。

[0223] 第二阳极子层

[0224] 根据一个实施方式,透明导电氧化物可选自氧化铟锡(ITO)或氧化铟锌(IZO),更优选氧化铟锡(ITO),优选ITO或IZO。

[0225] 所述第二阳极子层的厚度可在3nm至200nm、或者3nm至180nm、或者3nm至150nm、或者3nm至20nm的范围内。

[0226] 所述第二阳极子层可通过溅射所述透明导电氧化物来形成。

[0227] 第三阳极子层

[0228] 根据一个实施方式,所述有机电子器件的阳极层可包含至少三个阳极子层:第一阳极子层、第二阳极子层和第三阳极子层。根据一个实施方式,除了第一阳极子层和第二阳极子层以外,所述有机电子器件的阳极层还可包含第三阳极子层,其中所述第三阳极子层包含透明导电氧化物,其中所述第三阳极子层可布置在所述基底和所述第一阳极子层之间。

[0229] 所述第三阳极子层的厚度可在3nm至200nm、或者3nm至180nm、或者3nm至150nm、或者3nm至20nm的范围内。

[0230] 所述第三阳极子层可通过溅射所述透明导电氧化物来形成。

[0231] 应理解,所述第三阳极层不是所述基底的一部分。

[0232] 阳极层

[0233] 根据一个实施方式,所述阳极层可包含含有Ag或Au或者由其组成的第一阳极子层、含有ITO或IZO或者由其组成的第二阳极子层以及含有ITO或IZO或者由其组成的任选的第三阳极子层。优选地,所述第一阳极子层可包含Ag或者由其组成,所述第二阳极子层可包含ITO或者由其组成,所述第三阳极子层可包含ITO或者由其组成。优选地,所述第二阳极子层和第三阳极子层中的所述透明导电氧化物可选择为相同的。

[0234] 根据一个实施方式,所述阳极层可包含含有Ag或Au且厚度为100nm至150nm的第一阳极子层、含有ITO或IZO且厚度为3nm至20nm的第二阳极子层以及含有ITO或IZO且厚度为3nm至20nm的第三阳极子层。

[0235] 式(I)的金属络合物的M

[0236] 金属络合物和根据式(I)的金属络合物不发光。在本说明书的上下文中,术语“基本上不发光”或“不发光”意指相对于可见光发光光谱,根据式(I)的金属络合物对来自有机电子器件如OLED或显示器件的可见光发光光谱的贡献小于10%,优选小于5%。可见光发光光谱是波长为约 $\geq 380\text{nm}$ 至约 $\leq 780\text{nm}$ 的发光光谱。

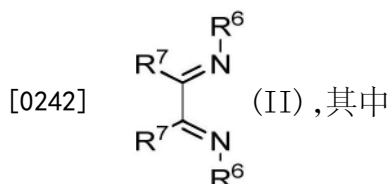
[0237] 根据本发明的一个实施方式,根据式(I)的金属络合物的M的化合价是4。

[0238] 根据一个实施方式,其中所述金属选自Ce或Hf。

[0239] 根据一个实施方式,其中所述式(I)的金属络合物可具有的分子量 $M_w \geq 287\text{g/mol}$ 且 $\leq 2000\text{g/mol}$,优选分子量 $M_w \geq 400\text{g/mol}$ 且 $\leq 1500\text{g/mol}$,更优选分子量 $M_w \geq 580\text{g/mol}$ 且 $\leq 1500\text{g/mol}$,另外优选分子量 $M_w \geq 580\text{g/mol}$ 且 $\leq 1400\text{g/mol}$ 。

[0240] 辅助配体AL

[0241] 根据一个实施方式,其中AL选自 H_2O 、 C_2 至 C_{40} 单齿或多齿醚和 C_2 至 C_{40} 硫醚、 C_2 至 C_{40} 胺、 C_2 至 C_{40} 膦、 C_2 至 C_{20} 烷基脲或 C_2 至 C_{40} 芳基脲,或者根据式(II)的化合物;



[0243] R^6 和 R^7 独立地选自 C_1 至 C_{20} 烷基、 C_1 至 C_{20} 杂烷基、 C_6 至 C_{20} 芳基、具有5至20个成环原子的杂芳基、卤化或全卤化 C_1 至 C_{20} 烷基、卤化或全卤化 C_1 至 C_{20} 杂烷基、卤化或全卤化 C_6 至 C_{20} 芳基、具有5至20个成环原子的卤化或全卤化杂芳基,或者至少一个 R^6 和 R^7 桥接并形成5至20元环,或者两个 R^6 和/或两个 R^7 桥接并形成5至40元环或者形成包含未取代或被 C_1 至 C_{12} 取代的菲咯啉的5至40员环。

[0244] 式(I)的配体L

[0245] 根据一个实施方式,其中式(I)化合物中的配体L包含每个配体L至少14个共价结合原子,并且可选自:

[0246] -至少三个碳原子或者至少四个碳原子,和/或

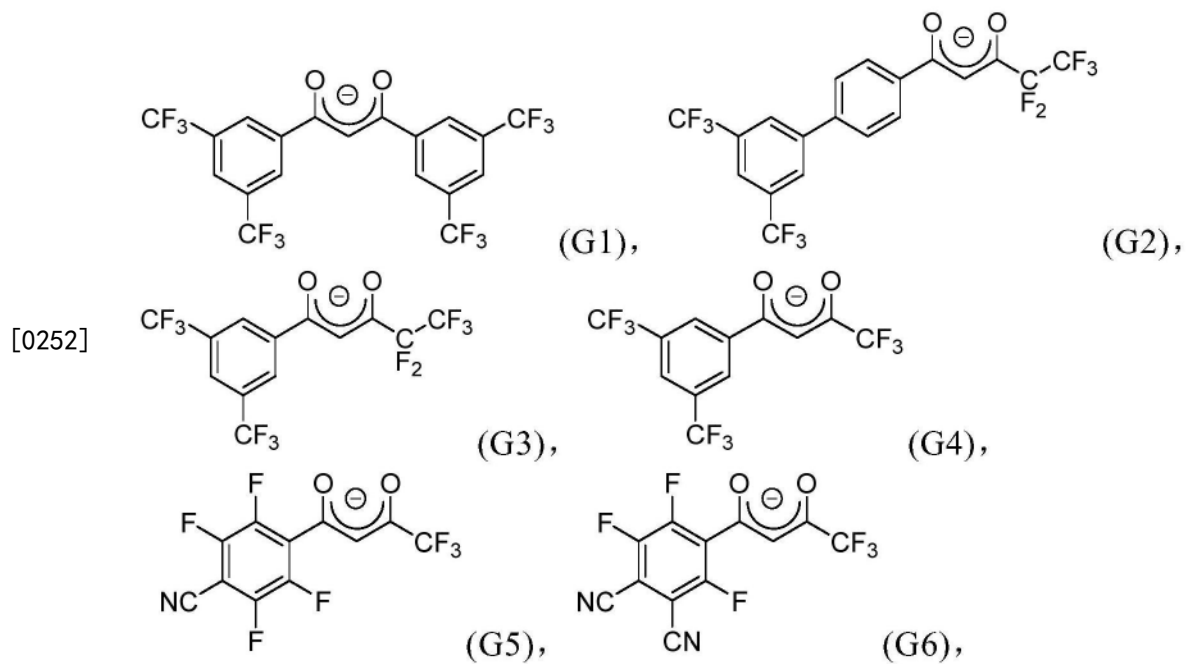
[0247] -至少两个氧原子或一个氧原子和一个氮原子、二至四个氧原子、二至四个氧原子和零至二个氮原子,和/或

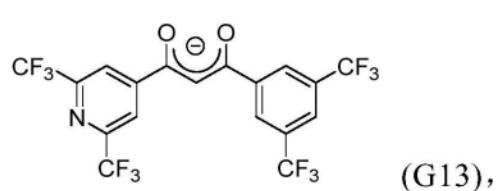
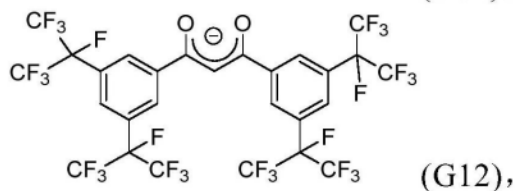
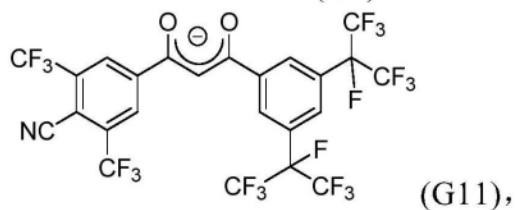
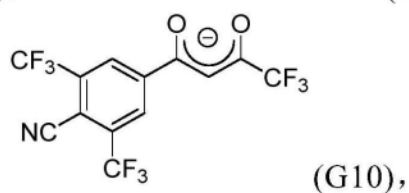
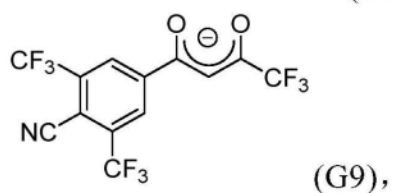
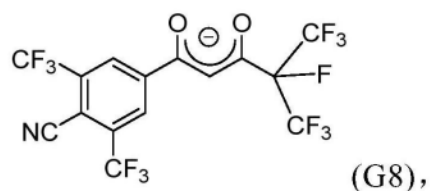
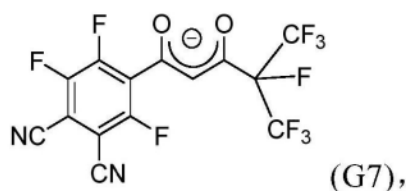
[0248] -至少一个或多个选自以下的基团:卤素、F、CN、取代或未取代的 C_1 至 C_6 烷基、取代或未取代的 C_1 至 C_6 烷氧基,或者两个或更多个选自以下的基团:卤素、F、CN、取代或未取代的 C_1 至 C_6 烷基、取代或未取代的 C_1 至 C_6 烷氧基,至少一个或多个选自以下的基团:卤素、F、CN、取代的 C_1 至 C_6 烷基、取代的 C_1 至 C_6 烷氧基,或者两个或更多个选自以下的基团:卤素、F、CN、全氟化 C_1 至 C_6 烷基、全氟化 C_1 至 C_6 烷氧基,一个或多个选自以下的基团:取代或未取代的 C_1 至 C_6 烷基、取代或未取代的 C_6 至 C_{12} 芳基和/或取代或未取代的 C_3 至 C_{12} 杂芳基,

[0249] 其中的取代基选自:D、 C_6 芳基、 C_3 至 C_9 杂芳基、 C_1 至 C_6 烷基、 C_1 至 C_6 烷氧基、 C_3 至 C_6 支链烷基、 C_3 至 C_6 环状烷基、 C_3 至 C_6 支链烷氧基、 C_3 至 C_6 环状烷氧基、部分氟化或全氟化 C_1 至 C_{16} 烷基、部分氟化或全氟化 C_1 至 C_{16} 烷氧基、部分氟化或全氟化 C_1 至 C_6 烷基、部分氟化或全氟化 C_1 至 C_6 烷氧基、 COR^3 、 $COOR^3$ 、卤素、F或CN;

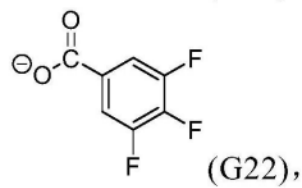
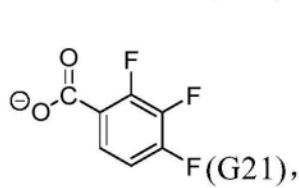
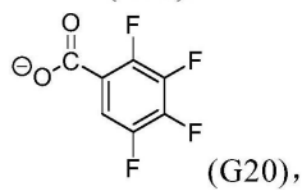
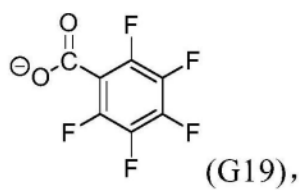
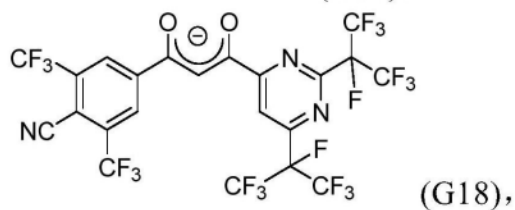
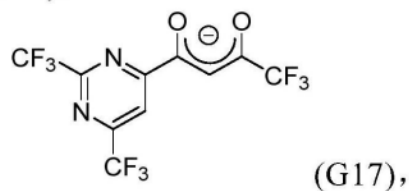
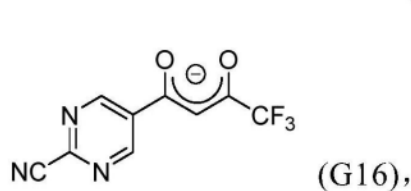
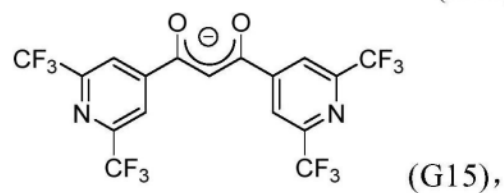
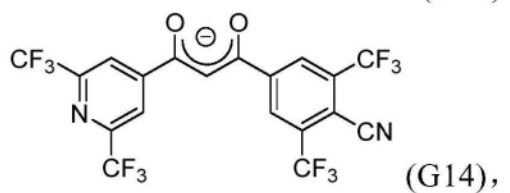
[0250] 其中 R^3 可选自: C_6 芳基、 C_3 至 C_9 杂芳基、 C_1 至 C_6 烷基、 C_1 至 C_6 烷氧基、 C_3 至 C_6 支链烷基、 C_3 至 C_6 环状烷基、 C_3 至 C_6 支链烷氧基、 C_3 至 C_6 环状烷氧基、部分氟化或全氟化 C_1 至 C_{16} 烷基、部分氟化或全氟化 C_1 至 C_{16} 烷氧基、部分氟化或全氟化 C_1 至 C_6 烷基、部分氟化或全氟化 C_1 至 C_6 烷氧基。

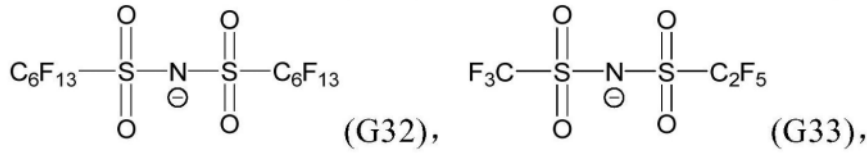
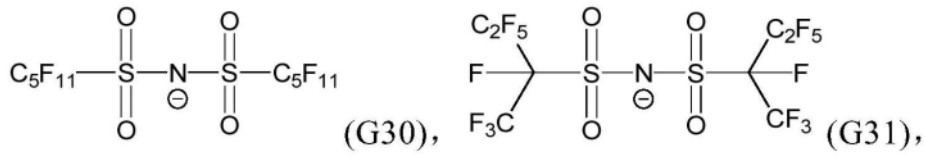
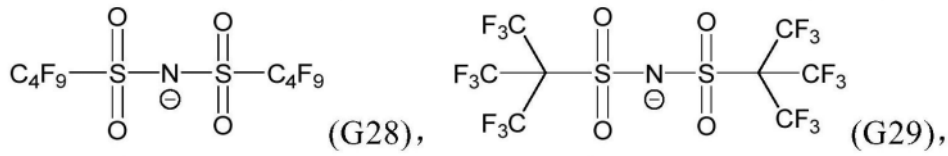
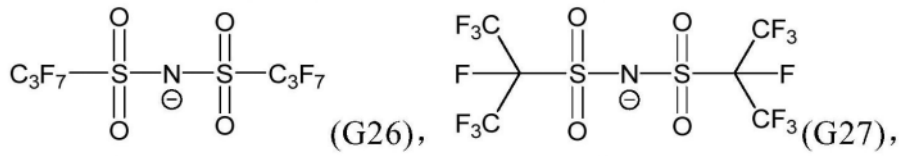
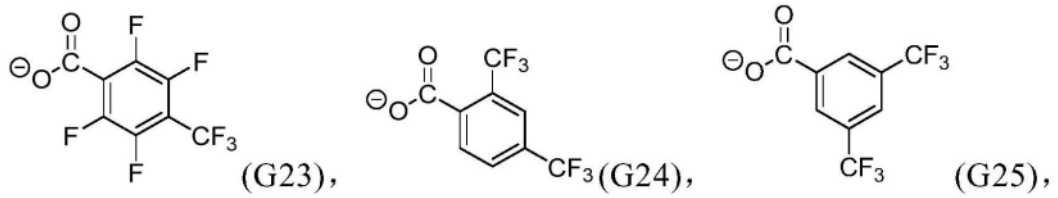
[0251] 根据一个实施方式,其中配体L和式I的配体L可选自G1至G76:



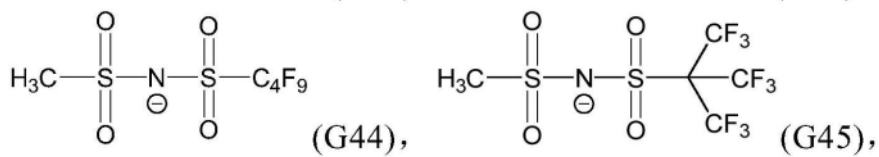
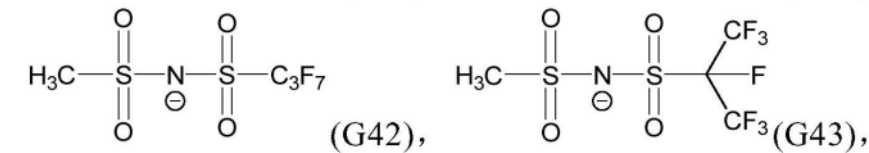
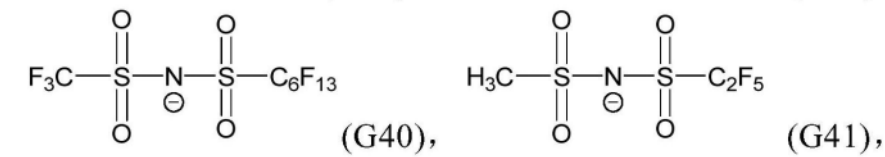
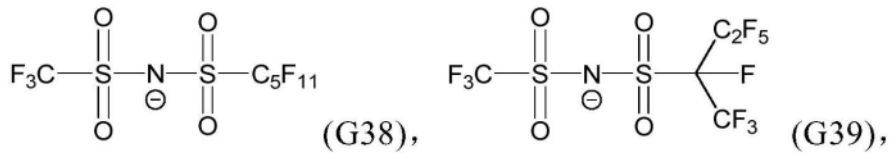
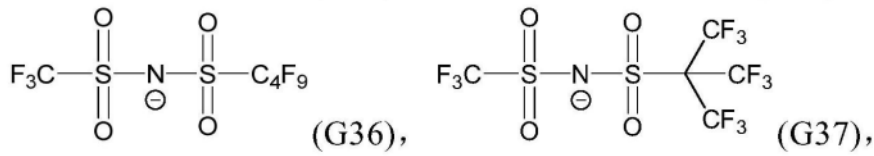
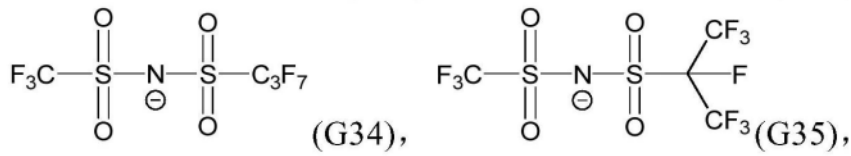


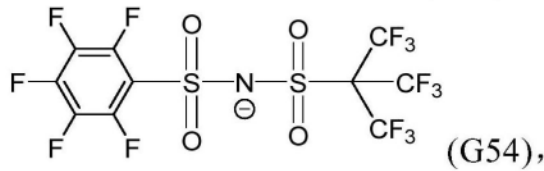
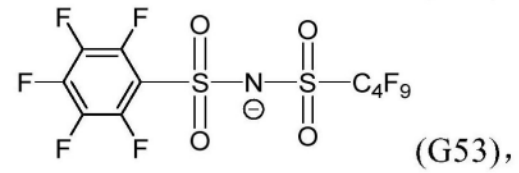
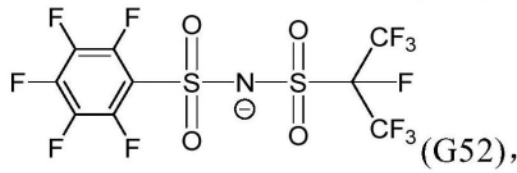
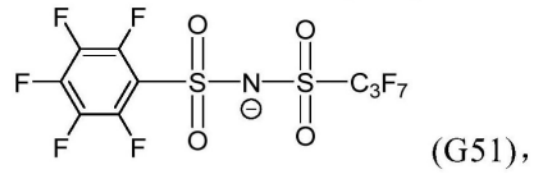
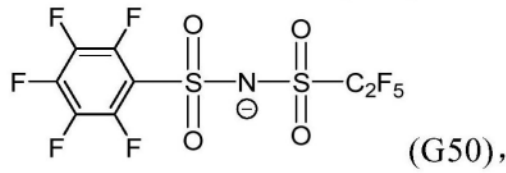
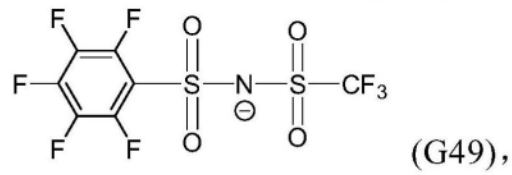
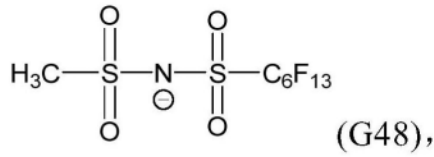
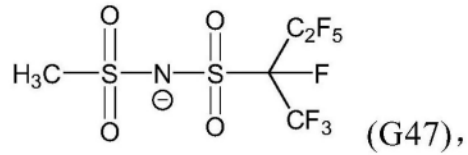
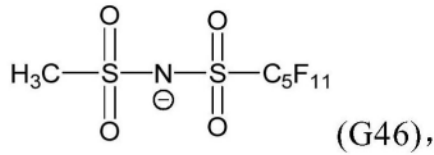
[0253]



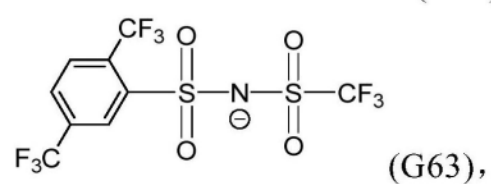
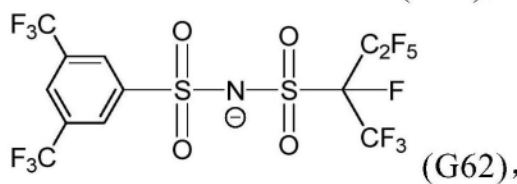
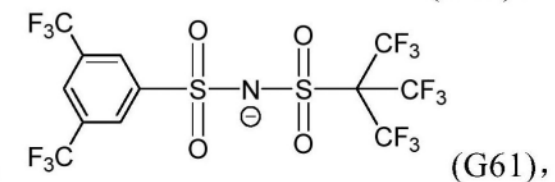
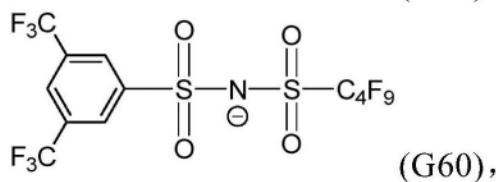
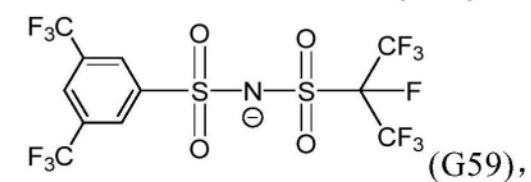
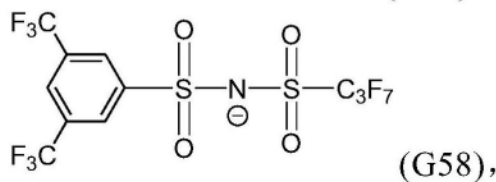
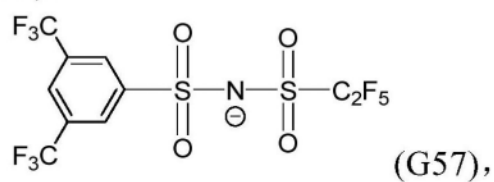
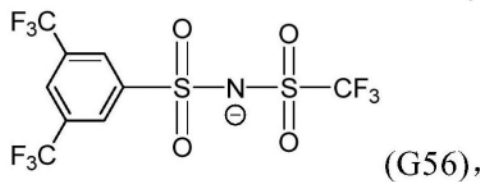
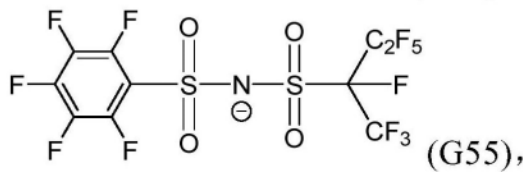


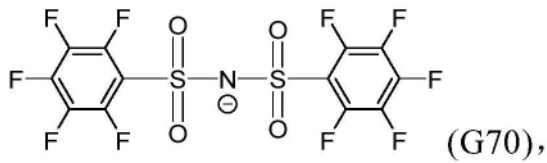
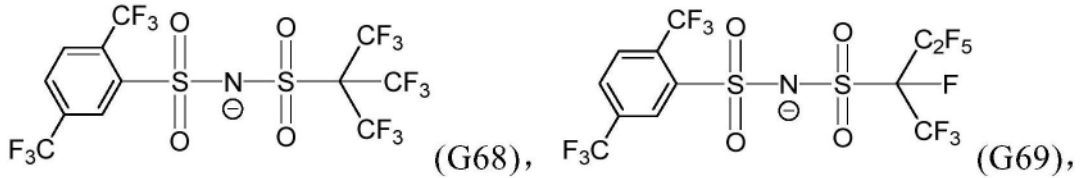
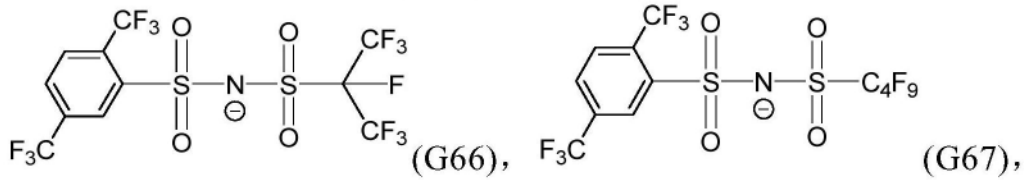
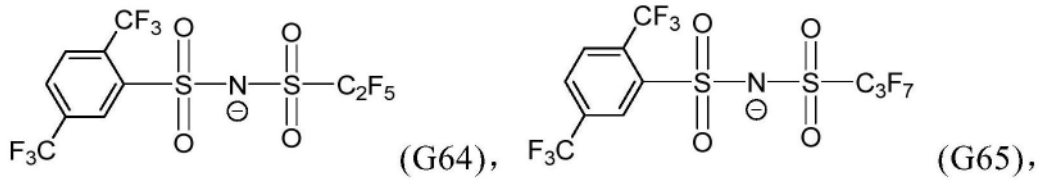
[0254]



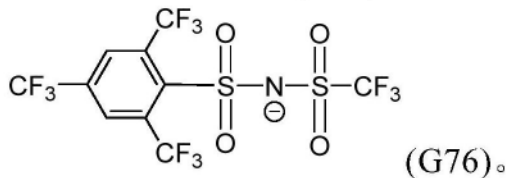
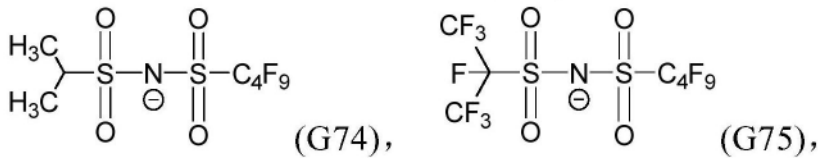
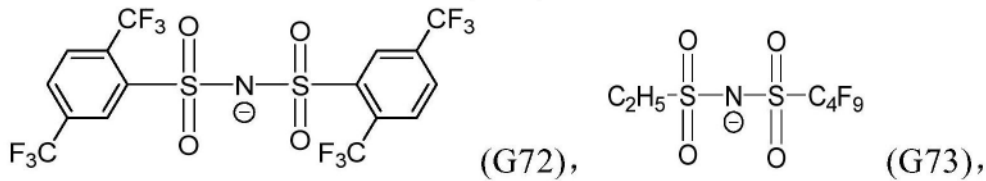
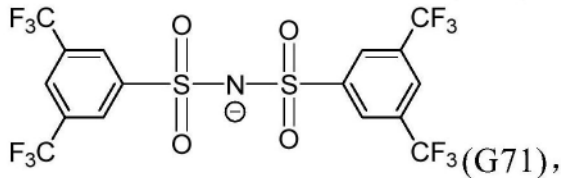


[0255]



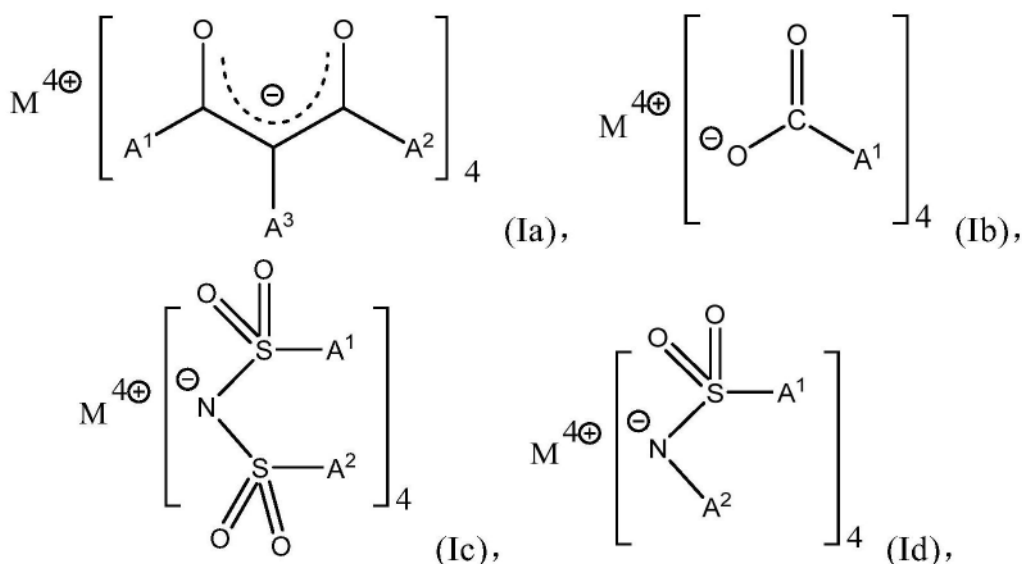


[0256]



[0257] 根据一个实施方式,式(I)的L选自(G1)至(G18),优选选自(G2)至(G10)。

[0258] 根据一个实施方式,其中所述空穴注入层的所述金属络合物和式I的金属络合物选自下式(Ia)至(Id):



[0259]

其中

[0260] A^1 和 A^2 独立地选自取代或未取代的 C_1 至 C_{12} 烷基、取代或未取代的 C_6 至 C_{12} 芳基、取代或未取代的 C_3 至 C_{12} 杂芳基；

[0261] A^3 选自H、D、F、CN、取代或未取代的 C_1 至 C_{12} 烷基、取代或未取代的 C_6 至 C_{12} 芳基、取代或未取代的 C_3 至 C_{12} 杂芳基；

[0262] 其中

[0263] A^1 、 A^2 和 A^3 的取代基独立地选自D、 C_6 芳基、 C_3 至 C_9 杂芳基、 C_1 至 C_6 烷基、 C_1 至 C_6 烷氧基、 C_3 至 C_6 支链烷基、 C_3 至 C_6 环状烷基、 C_3 至 C_6 支链烷氧基、 C_3 至 C_6 环状烷氧基、部分氟化或全氟化 C_1 至 C_{16} 烷基、部分氟化或全氟化 C_1 至 C_{16} 烷氧基、部分氘化或全氘化 C_1 至 C_6 烷基、部分氘化或全氘化 C_1 至 C_6 烷氧基、 COR^1 、 $COOR^1$ 、卤素、F或CN，

[0264] 其中 R^1 选自： C_6 芳基、 C_3 至 C_9 杂芳基、 C_1 至 C_6 烷基、 C_1 至 C_6 烷氧基、 C_3 至 C_6 支链烷基、 C_3 至 C_6 环状烷基、 C_3 至 C_6 支链烷氧基、 C_3 至 C_6 环状烷氧基、部分氟化或全氟化 C_1 至 C_{16} 烷基、部分氟化或全氟化 C_1 至 C_{16} 烷氧基、部分氘化或全氘化 C_1 至 C_6 烷基、部分氘化或全氘化 C_1 至 C_6 烷氧基。

[0265] 根据一个实施方式，其中 A^1 和 A^2 可选择为不同的。

[0266] 式(I)、(Ia)至(Ic)的化合物中的负电荷可在 $N(SO_2)_2$ 基团、 NSO_2 基团或 CO_2 基团或CO基团上，还任选地在 A^1 和 A^2 基团上部分或完全离域。

[0267] 根据一个实施方式，其中

[0268] $-A^1$ 和 A^2 上的取代基独立地选自：卤素，优选F； C_1 至 C_3 全卤化、全氟化烷基或全氟化烷氧基，优选全氟化 C_1 至 C_3 烷基或全氟化 C_1 至 C_3 烷氧基；或者 $-(O)_1-C_mH_{2m}-C_nHal_{n2n+1}$ ，其中 $l=0$ 或 1 ，优选 0 ， $m=1$ 或 2 ，优选 1 ， $n=1$ 至 3 ，优选 $n=1$ 或 2 ，并且Halo=卤素，优选F；和/或

[0269] $-A^1$ 和 A^2 中的至少一个是取代的烷基，所述烷基的取代基是氟，其中数目 n_F （氟取代基）和 n_H （氢）遵循等式： $n_F > n_H + 2$ ；和/或

[0270] $-A^1$ 和 A^2 中的至少一个选自全氟化 C_1 至 C_6 烷基、被F或 CF_3 取代的苯基；和/或

[0271] $-A^1$ 和 A^2 中的至少一个选自全氟化烷基或芳基。

[0272] 根据本发明的一个实施方式， A^1 和 A^2 上的取代基独立地选自：卤素，尤其优选F；全卤化的 C_1 至 C_3 烷基或烷氧基，尤其是全氟化的烷基或烷氧基；或者 $-(O)_1-C_mH_{2m}-C_nHal_{n2n+1}$ ，其

中 $l=0$ 或 1 ,尤其是 0 , $m=1$ 或 2 ,尤其是 1 , $n=1$ 至 3 ,尤其是 $n=1$ 或 2 ,并且 $Ha1=$ 卤素,尤其是F。

[0273] 根据本发明的一个实施方式, A^1 和 A^2 中的至少一个是取代的烷基,所述烷基部分的取代基是氟,其中数目 n_F (氟取代基)和 n_H (氢)遵循等式: $n_F > n_H + 2$ 。

[0274] 根据本发明的一个实施方式, A^1 和 A^2 中的至少一个选自全氟化 C_1 至 C_6 烷基和/或被F或 CF_3 取代的苯基。

[0275] 根据本发明的一个实施方式, A^1 和 A^2 中的至少一个选自全氟化烷基或芳基。

[0276] 根据本发明的一个实施方式, A^1 和 A^2 总计包含 ≥ 3 个碳原子且 ≤ 25 个碳原子,或 ≥ 4 个碳原子且 ≤ 24 个碳原子,或 ≥ 5 个碳原子且 ≤ 18 个碳原子。

[0277] 根据本发明的一个实施方式, A^1 和 A^2 中的至少一个是取代的 C_3 至 C_6 烷基。

[0278] 根据本发明的一个实施方式, A^1 和 A^2 中的至少一个是取代的 C_3 至 C_6 直链或环状烷基。

[0279] 根据本发明的一个实施方式,式(I)化合物不含烷氧基、 COR^1 和/或 $COOR^1$ 基团。

[0280] 根据本发明的一个实施方式, A^2 是芳基或杂芳基,其中所述芳基和/或杂芳基部分的取代基选自氢、卤素、F、CN或三氟甲基。

[0281] 根据本发明的一个实施方式, A^2 是被1至5个F原子取代的苯基或六元杂芳基。

[0282] 根据本发明的一个实施方式, A^1 是取代或未取代的 C_1 至 C_6 烷基或取代的苯基, A^2 是取代 C_3 至 C_6 烷基;或者, A^1 是取代或未取代的 C_1 至 C_4 烷基或取代的苯基, A^2 是取代的 C_3 至 C_4 烷基或取代的苯基。

[0283] 根据一个实施方式,其中所述空穴注入层的金属络合物可选自下式(Ia)至(Id),其中 A^1 和 A^2 中的至少一个可包含取代基,其中 A^1 和 A^2 的取代基中的至少一个可独立地选自 C_3 至 C_9 杂芳基、 C_1 至 C_6 烷氧基、 C_3 至 C_6 支链烷氧基、 C_3 至 C_6 环状烷氧基、部分氟化或全氟化 C_1 至 C_{16} 烷基、部分氟化或全氟化 C_1 至 C_{16} 烷氧基、部分氟化或全氟化 C_1 至 C_6 烷氧基、 COR^1 、 $COOR^1$ 、卤素、F或CN;优选 A^1 和 A^2 中的至少一个可包含至少两个取代基,其中 A^1 和 A^2 上的取代基可独立地选自 C_3 至 C_9 杂芳基、 C_1 至 C_6 烷氧基、 C_3 至 C_6 支链烷氧基、 C_3 至 C_6 环状烷氧基、部分氟化或全氟化 C_1 至 C_{16} 烷基、部分氟化或全氟化 C_1 至 C_{16} 烷氧基、部分氟化或全氟化 C_1 至 C_6 烷氧基、 COR^1 、 $COOR^1$ 、卤素、F或CN;更优选 A^1 和 A^2 包含至少一个独立地选自以下的取代基:卤素、F、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 OCF_3 、 OC_2F_5 或CN;此外优选 A^1 和 A^2 可包含至少两个独立地选自以下的取代基:卤素、F、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 OCF_3 、 OC_2F_5 或CN;

[0284] 其中 R^1 选自: C_6 芳基、 C_3 至 C_9 杂芳基、 C_1 至 C_6 烷基、 C_1 至 C_6 烷氧基、 C_3 至 C_6 支链烷基、 C_3 至 C_6 环状烷基、 C_3 至 C_6 支链烷氧基、 C_3 至 C_6 环状烷氧基、部分氟化或全氟化 C_1 至 C_{16} 烷基、部分氟化或全氟化 C_1 至 C_{16} 烷氧基、部分氟化或全氟化 C_1 至 C_6 烷氧基、部分氟化或全氟化 C_1 至 C_6 烷氧基。

[0285] 根据一个实施方式,其中所述空穴注入层的金属络合物可选自下式(Ia)、(Ib)、(Ic)、(Id),其中M选自Ce(IV)、Zr(IV)或Hf(IV),优选M为Ce(IV)或Hf(IV); A^1 、 A^2 和 A^3 可独立地选自取代或未取代的 C_1 至 C_{12} 烷基、取代或未取代的 C_6 至 C_{12} 芳基、取代或未取代的 C_3 至 C_{12} 杂芳基;其中 A^1 、 A^2 和 A^3 中的至少一个可包含取代基,其中 A^1 、 A^2 和 A^3 的取代基中的至少一个可独立地选自 C_3 至 C_9 杂芳基、 C_1 至 C_6 烷氧基、 C_3 至 C_6 支链烷氧基、 C_3 至 C_6 环状烷氧基、部分氟化或全氟化 C_1 至 C_{16} 烷基、部分氟化或全氟化 C_1 至 C_{16} 烷氧基、部分氟化或全氟化 C_1 至 C_6 烷氧基、

COR¹、COOR¹、卤素、F或CN；优选A¹、A²和A³中的至少一个可包含至少两个取代基，其中A¹、A²和A³上的取代基可独立地选自C₃至C₉杂芳基、C₁至C₆烷基、C₃至C₆支链烷基、C₃至C₆环状烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷氧基、部分氟化或全氟化C₁至C₆烷氧基、COR¹、COOR¹、卤素、F或CN；更优选A¹、A²和A³包含至少一个独立地选自以下的取代基：卤素、F、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、OCF₃、OC₂F₅或CN；此外优选A¹、A²和A³可包含至少两个独立地选自以下的取代基：卤素、F、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、OCF₃、OC₂F₅或CN。

[0286] A¹、A²和A³总计可包含≥3个碳原子且≤25个碳原子。

[0287] 根据一个实施方式，其中A¹和A²总计可包含≥3个碳原子且≤25个碳原子。

[0288] 根据一个实施方式，其中A³选自H或D，优选H。

[0289] 根据一个实施方式，其中所述空穴注入层的金属络合物可选自下式(Ia)至(Id)，其中A³选自H或D，优选H，并且A¹和A²中的至少一个可包含取代基，其中A¹和A²的取代基中的至少一个可独立地选自C₃至C₉杂芳基、C₁至C₆烷基、C₃至C₆支链烷基、C₃至C₆环状烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷氧基、部分氟化或全氟化C₁至C₆烷氧基、COR¹、COOR¹、卤素、F或CN；优选A¹和A²中的至少一个可包含至少两个取代基，其中A¹和A²上的取代基可独立地选自C₃至C₉杂芳基、C₁至C₆烷基、C₃至C₆支链烷基、C₃至C₆环状烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷氧基、部分氟化或全氟化C₁至C₆烷氧基、COR¹、COOR¹、卤素、F或CN；更优选A¹和A²包含至少一个独立地选自以下的取代基：卤素、F、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、OCF₃、OC₂F₅或CN；此外优选A¹和A²可包含至少两个独立地选自以下的取代基：卤素、F、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、OCF₃、OC₂F₅或CN；

[0290] 其中R¹选自：C₆芳基、C₃至C₉杂芳基、C₁至C₆烷基、C₁至C₆烷氧基、C₃至C₆支链烷基、C₃至C₆环状烷基、C₃至C₆支链烷氧基、C₃至C₆环状烷氧基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷氧基、部分氟化或全氟化C₁至C₆烷氧基、COR¹、COOR¹、卤素、F或CN。

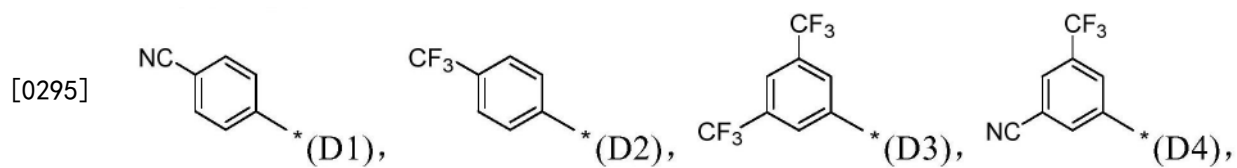
[0291] 根据一个实施方式，其中所述空穴注入层的金属络合物可选自下式(Ia)、(Ib)、(Ic)、(Id)，其中M选自Ce(IV)、Zr(IV)或Hf(IV)，优选M为Ce(IV)或Hf(IV)；A³选自H或D，优选H，并且A¹和A²可独立地选自取代或未取代的C₁至C₁₂烷基、取代或未取代的C₆至C₁₂芳基、取代或未取代的C₃至C₁₂杂芳基；其中A¹和A²中的至少一个可包含取代基，其中A¹和A²的取代基中的至少一个可独立地选自C₃至C₉杂芳基、C₁至C₆烷基、C₃至C₆支链烷基、C₃至C₆环状烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷氧基、部分氟化或全氟化C₁至C₆烷氧基、COR¹、COOR¹、卤素、F或CN；优选A¹和A²中的至少一个可包含至少两个取代基，其中A¹和A²上的取代基可独立地选自C₃至C₉杂芳基、C₁至C₆烷基、C₃至C₆支链烷基、C₃至C₆环状烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷氧基、部分氟化或全氟化C₁至C₆烷氧基、COR¹、COOR¹、卤素、F或CN；更优选A¹和A²包含至少一个独立地选自以下的取代基：卤素、F、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、OCF₃、OC₂F₅或CN；此外优选A¹和A²可包含至少两个独立地选自以下的取代基：卤素、F、CF₃、C₂F₅、C₃F₇、C₄F₉、OCF₃、OC₂F₅或CN。

[0292] 根据一个实施方式，其中所述金属络合物和所述式I的金属络合物不含烷基、COR¹和/或COOR¹基团，其中

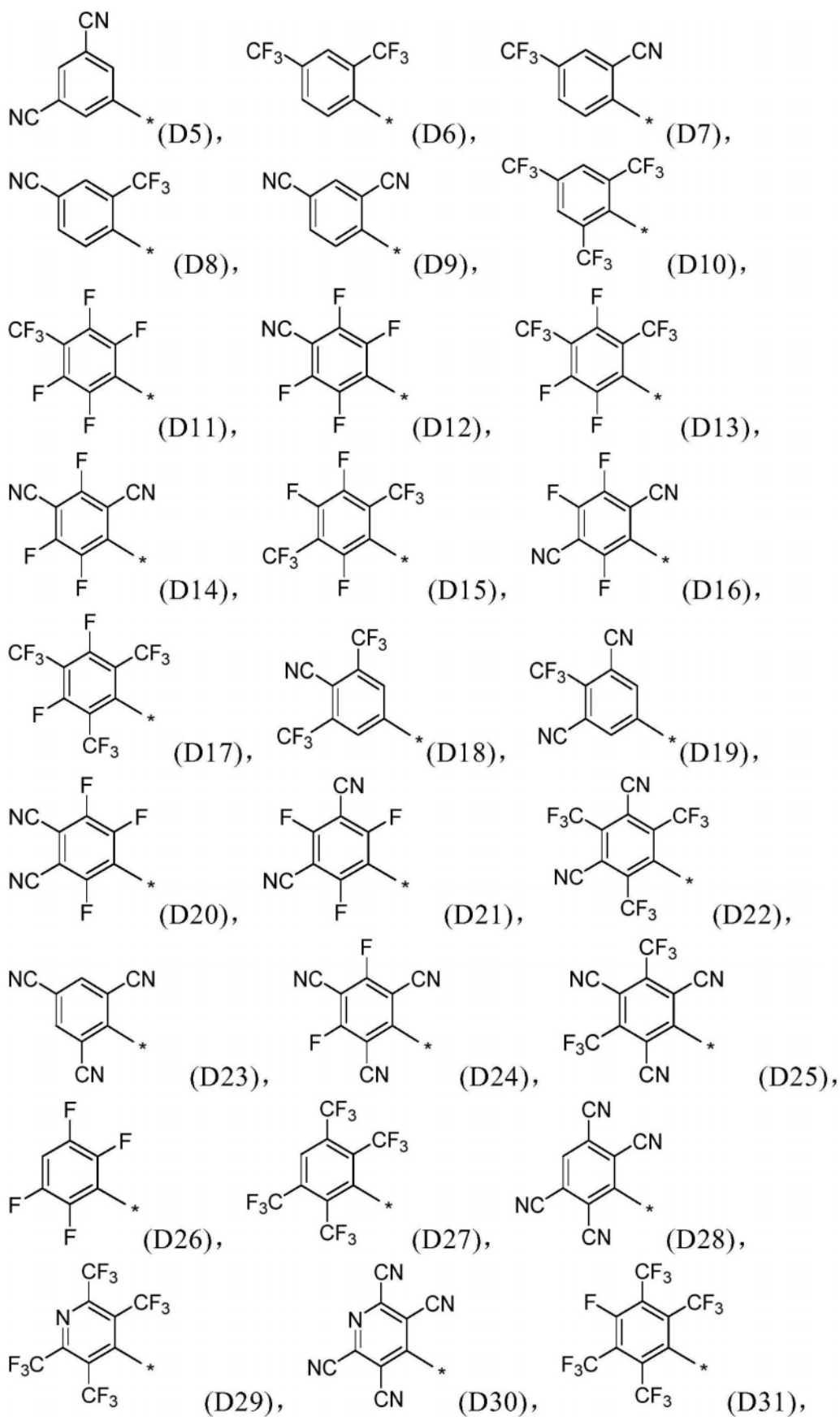
[0293] R¹选自：C₆芳基、C₃至C₉杂芳基、C₁至C₆烷基、C₁至C₆烷氧基、C₃至C₆支链烷基、C₃至C₆环状烷基、C₃至C₆支链烷氧基、C₃至C₆环状烷氧基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷基、部分氟化

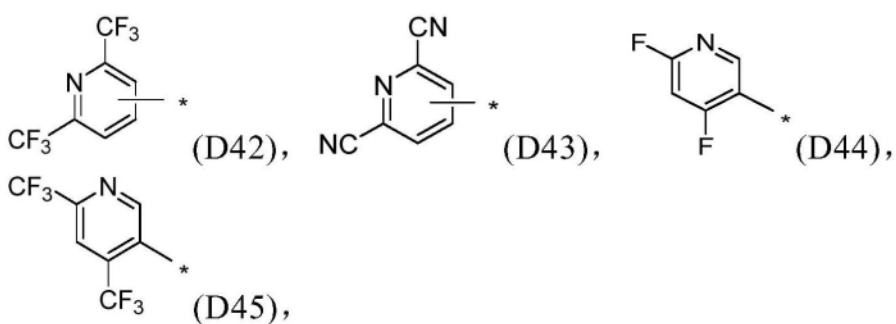
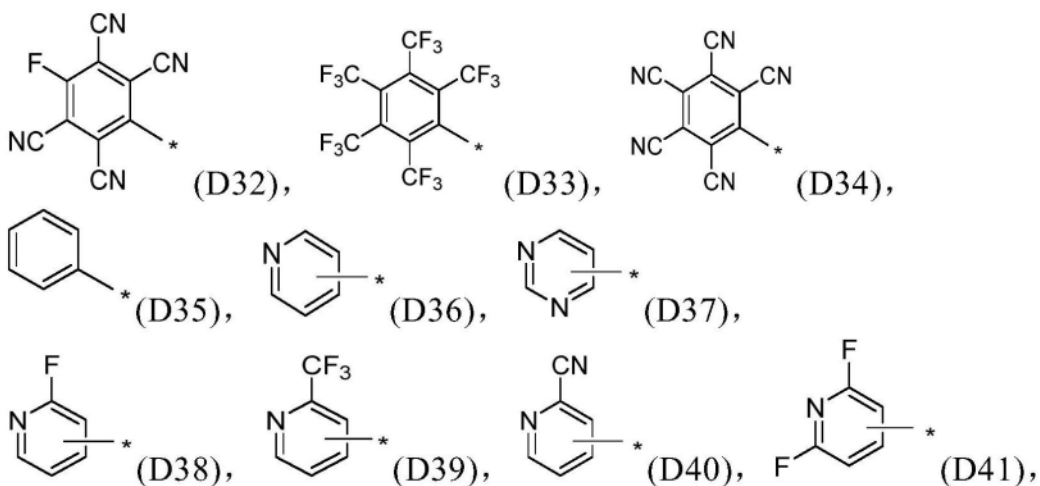
或全氟化C₁至C₁₆烷氧基、部分氟化或全氟化C₁至C₆烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₆烷氧基。

[0294] 根据一个实施方式,其中所述空穴注入层的金属络合物可选自下式(Ia)至(Id),其中A¹、A²和/或A³选自下式D1至D71:

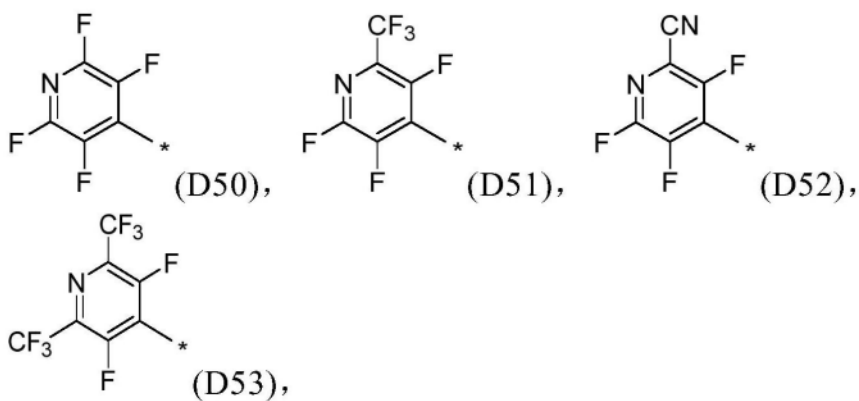
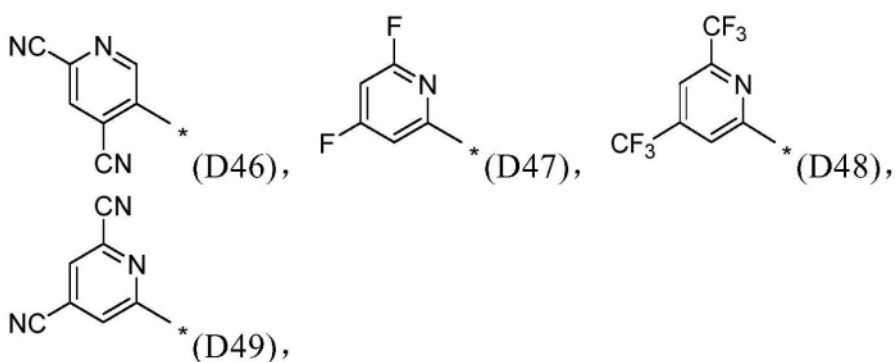


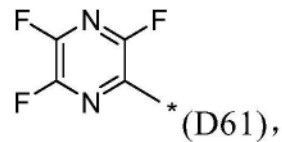
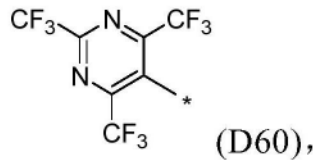
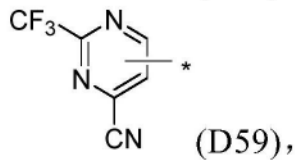
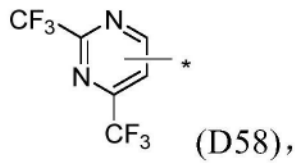
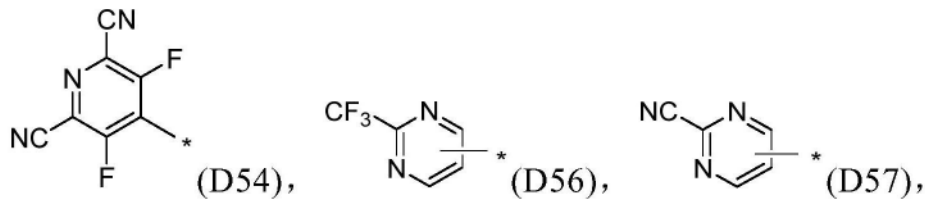
[0296]



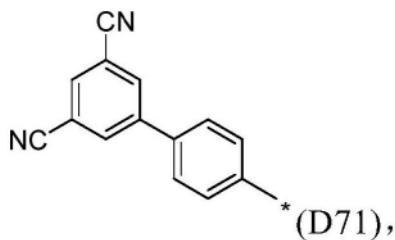
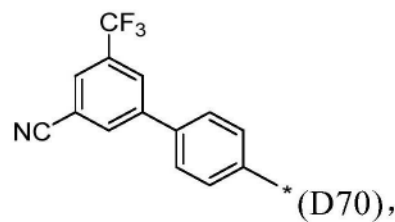
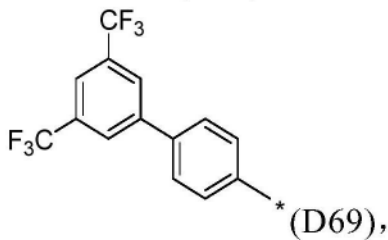
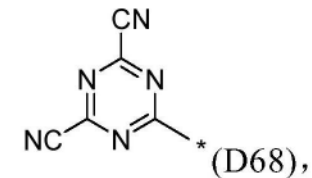
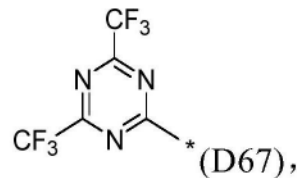
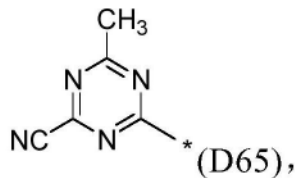
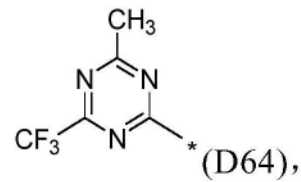
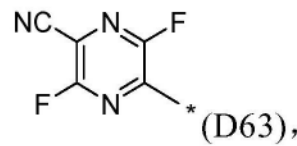
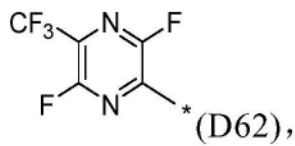


[0297]





[0298]

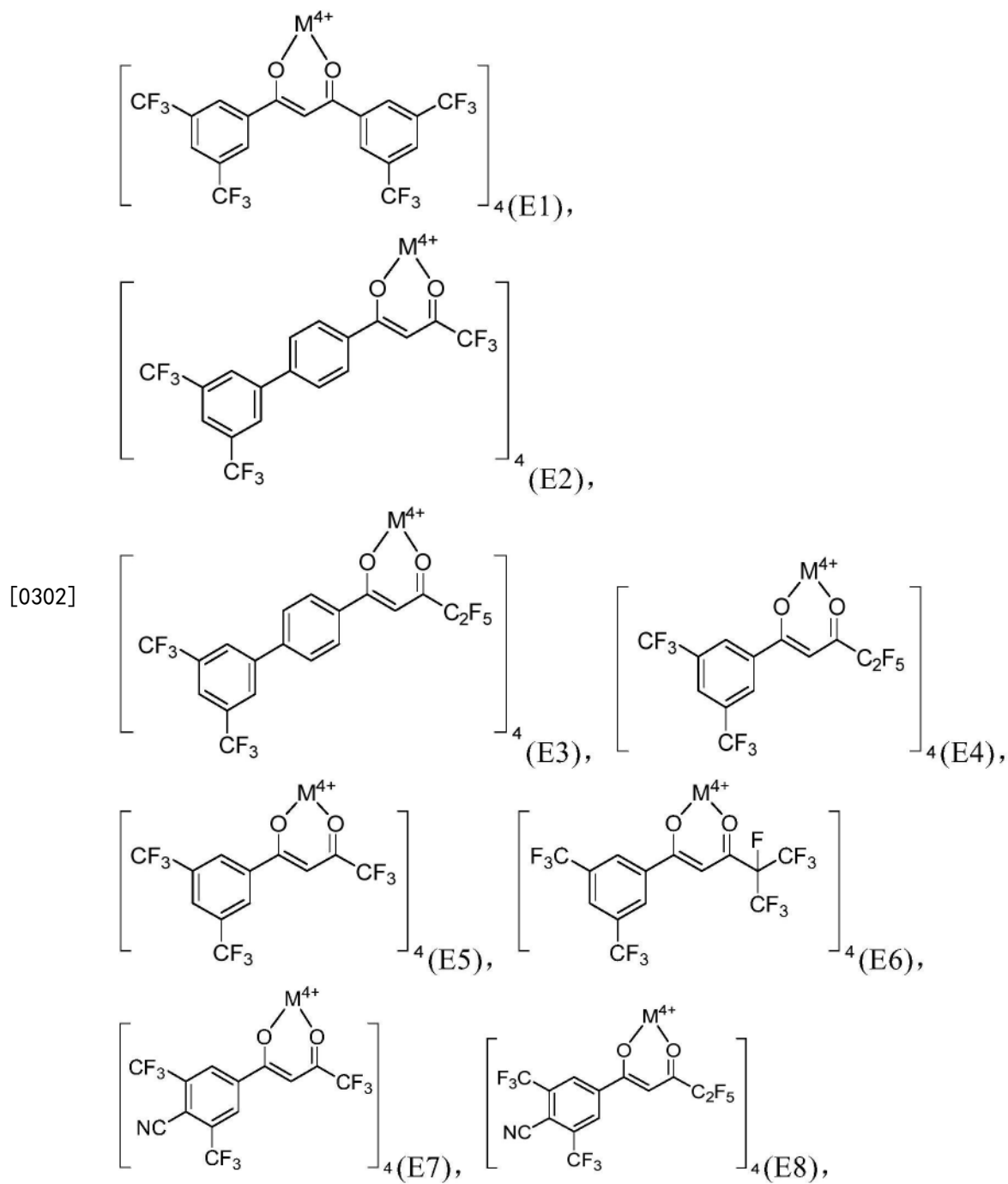


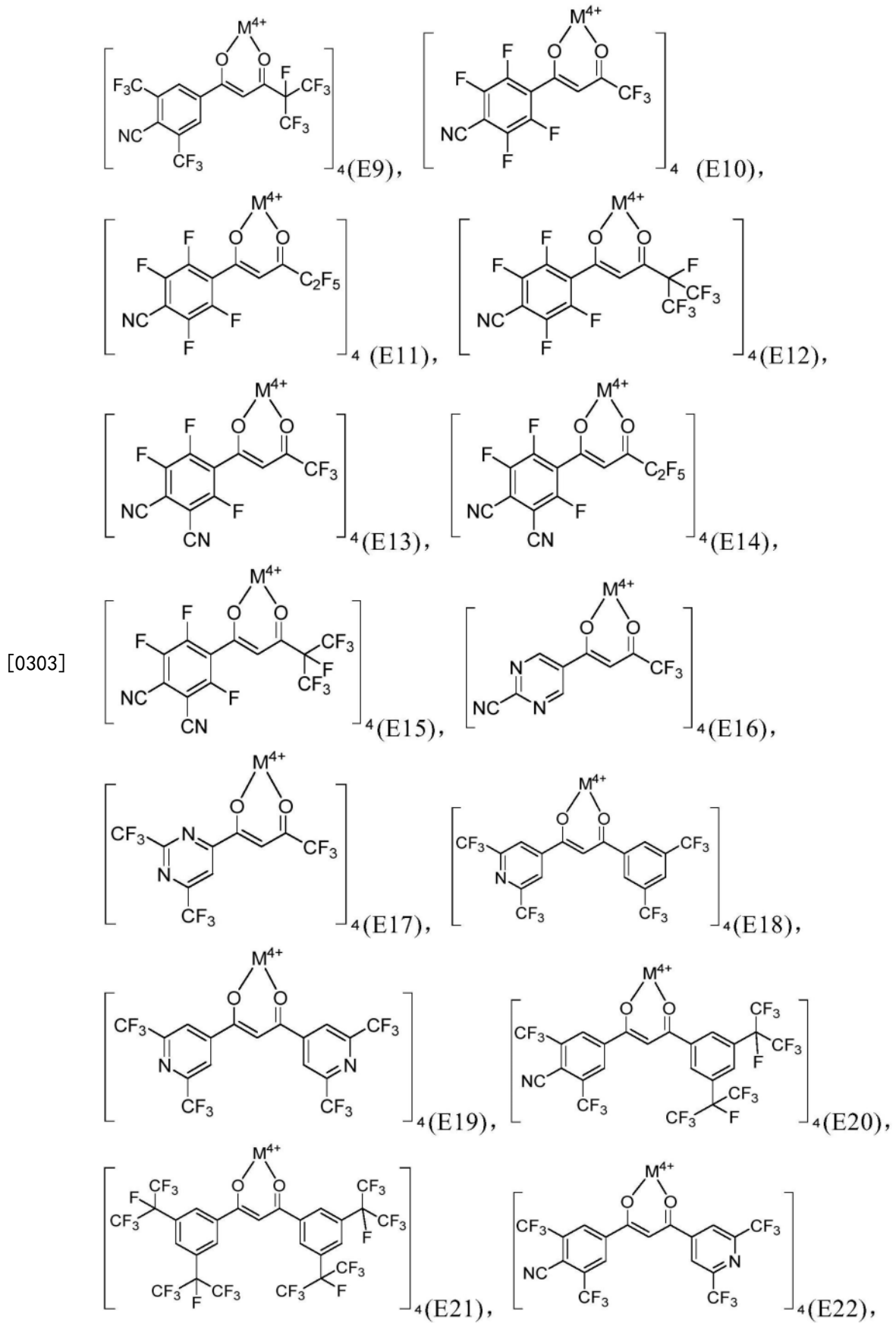
其中“*”表示结合位置。

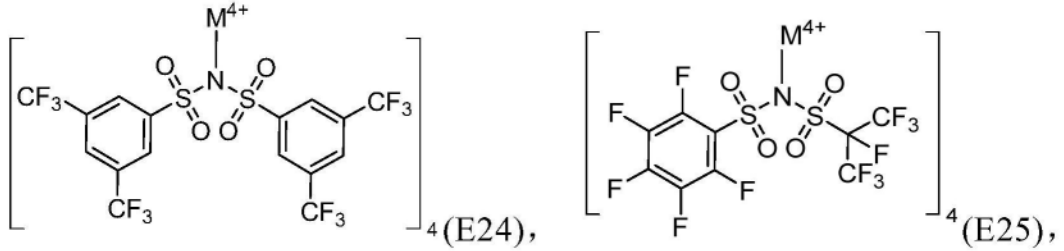
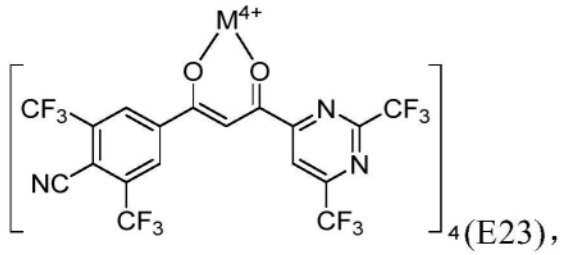
[0299] 根据一个实施方式,其中所述空穴注入层的金属络合物可选自下式(Ia)至(Id),其中一个 A^1 、 A^2 或 A^3 选自上式D1至D34和/或D38至D71;优选D3至D34和/或D39至D71。

[0300] 根据一个实施方式,所述空穴注入层的金属络合物可选自下式(Ia)至(Id),其中 A^1 选自式D1至D34和/或D38至D71, A^2 选自取代或未取代的 C_1 至 C_{12} 烷基,并且 A^3 选自H、D、F、CN、 C_1 至 C_4 烷基、部分氟化或全氟化 C_1 至 C_4 烷基。

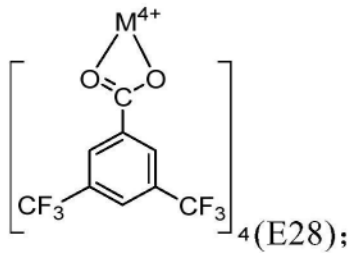
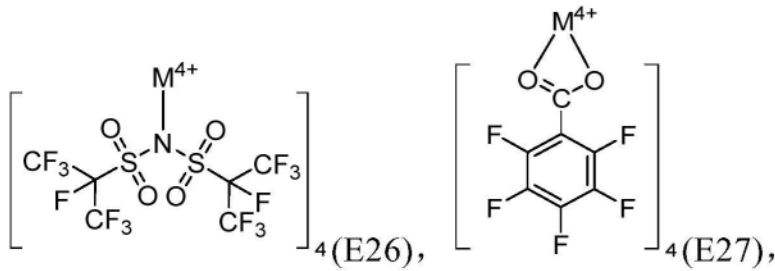
[0301] 根据一个实施方式,其中所述金属络合物和所述式I的金属络合物选自E1至E28:







[0304]

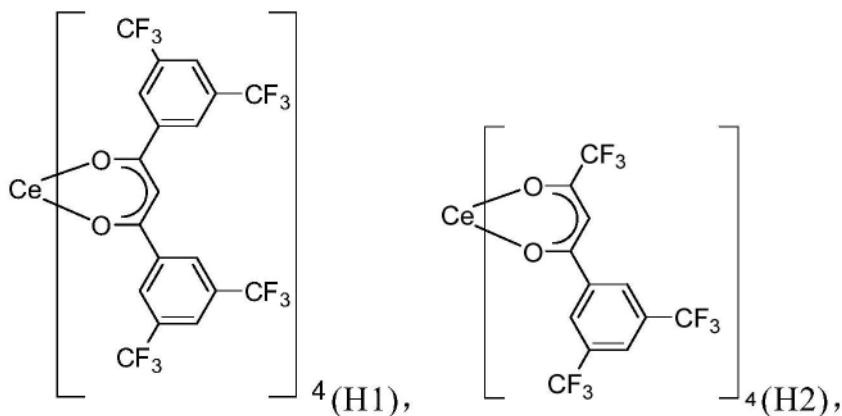


[0305] 其中M选自Ce(IV)、Zr(IV)或Hf(IV),优选M为Ce(IV)或Hf(IV)。

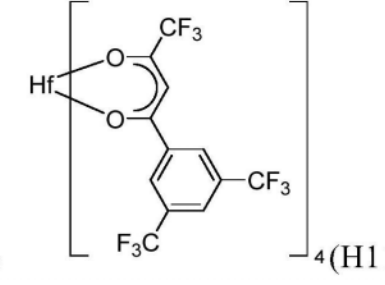
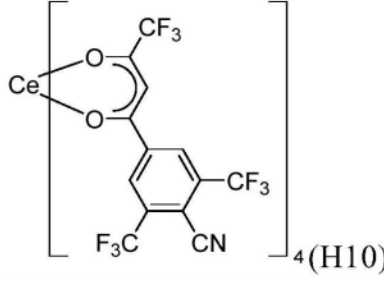
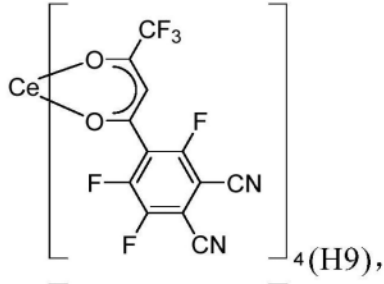
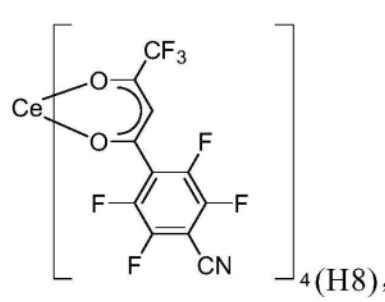
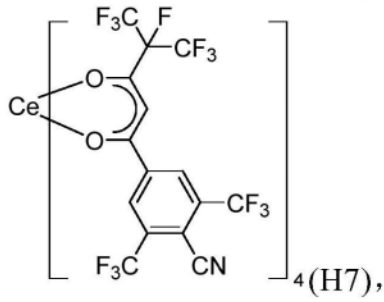
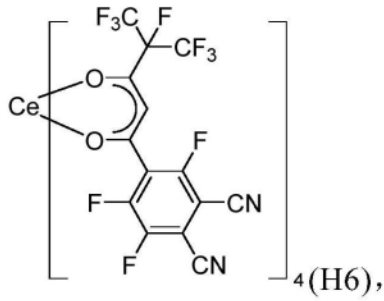
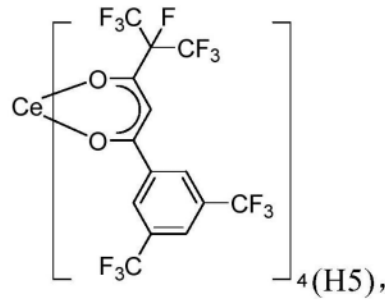
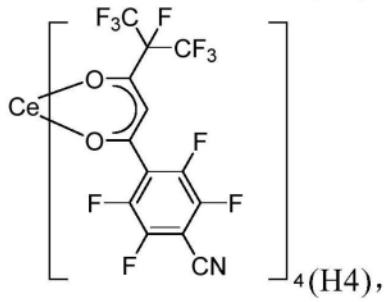
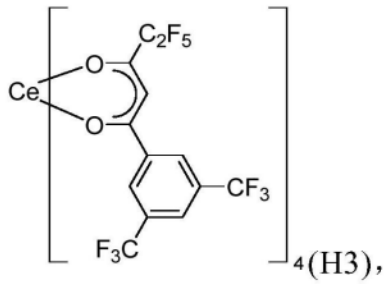
[0306] 优选地,所述金属络合物和所述式I的金属络合物选自E2至E17。

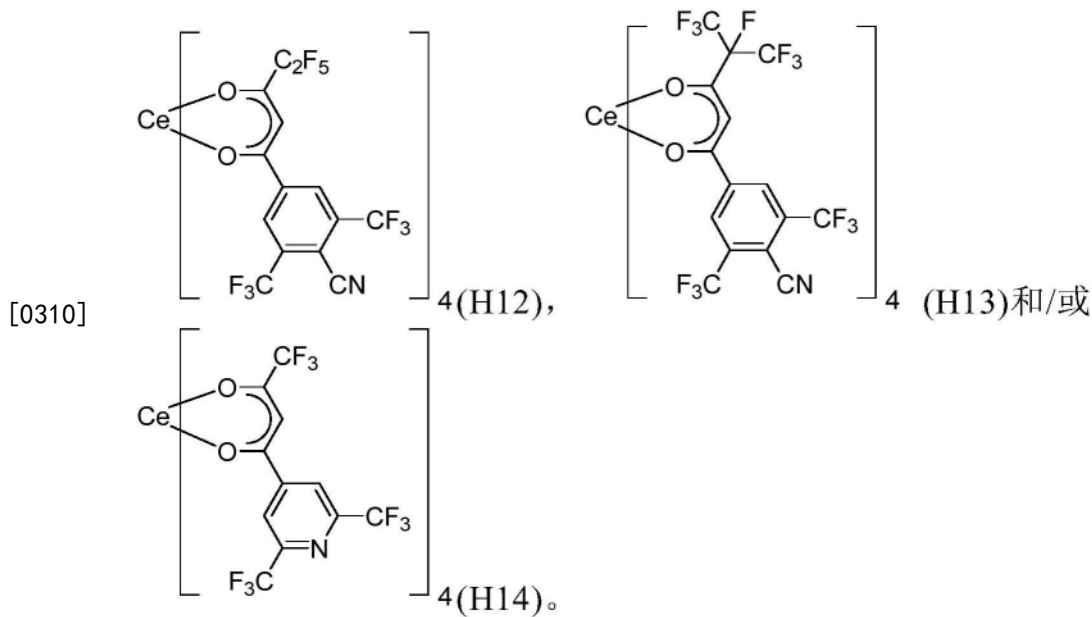
[0307] 根据一个实施方式,所述式I的金属络合物选自式H1至H14:

[0308]



[0309]





[0311] 根据一个实施方式,所述式I的金属络合物选自H1至H3、H11、H12、H13和/或H14。

[0312] 根据一个实施方式,所述式I的金属络合物选自H1至H3、H7、H10、H12、H13和/或H14。

[0313] 空穴注入层的基质化合物

[0314] 根据一个实施方式,所述空穴注入层还可包含基质化合物,优选所述基质化合物是共价基质化合物。

[0315] 根据一个实施方式,所述空穴传输层还可包含基质化合物,优选所述基质化合物是共价基质化合物。

[0316] 根据一个实施方式,所述空穴传输层包含基质化合物并且所述空穴注入层包含基质化合物。

[0317] 根据一个实施方式,所述空穴传输层包含基质化合物并且所述空穴注入层包含基质化合物,其中所述空穴注入层中和空穴传输层中的基质化合物选择为相同的。

[0318] 根据一个实施方式,所述空穴注入层和/或空穴传输层的共价基质化合物可选自至少一种有机化合物。所述共价基质可基本上由共价结合的C、H、O、N、S组成,任选地另外包含共价结合的B、P、As和/或Se。

[0319] 根据所述有机电子器件的一个实施方式,所述空穴注入层和/或空穴传输层还包含基质化合物,其中所述空穴注入层和/或空穴传输层的基质化合物可选自基本上由共价结合的C、H、O、N、S组成的有机化合物,任选地另外包含共价结合的B、P、As和/或Se。

[0320] 包含共价键碳-金属的有机金属化合物、包含有机配体的金属络合物和有机酸的金属盐是可用作所述空穴注入层和/或空穴传输层的共价基质化合物的有机化合物的其它实例。

[0321] 在一个实施方式中,所述共价基质化合物缺少金属原子并且其骨架原子大多可选自C、O、S、N。或者,所述共价基质化合物缺少金属原子,并且其骨架原子大多可选自C和N。

[0322] 根据一个实施方式,所述空穴注入层和/或空穴传输层中的共价基质化合物的分子量 M_w 可 $\geq 400\text{g/mol}$ 且 $\leq 2000\text{g/mol}$,优选分子量 $M_w \geq 450\text{g/mol}$ 且 $\leq 1500\text{g/mol}$,更优选分子量 $M_w \geq 500\text{g/mol}$ 且 $\leq 1000\text{g/mol}$,此外优选分子量 $M_w \geq 550\text{g/mol}$ 且 $\leq 900\text{g/mol}$,还优选分

子量 $M_w \geq 600\text{g/mol}$ 且 $\leq 800\text{g/mol}$ 。

[0323] 在一个实施方式中,当在相同条件下测定时,所述共价基质化合物的HOMO能级可比N2,N2,N2',N2',N7,N7,N7',N7'-八(4-甲氧基苯基)-9,9'-螺二[芴]-2,2',7,7'-四胺(CAS207739-72-8)的HOMO能级更负。

[0324] 在一个实施方式中,当使用TURBOMOLE V6.5 (TURBOMOLE有限公司, Litzenhardtstrasse 19,76135Karlsruhe,德国),通过在气相中应用杂化泛函B3LYP与6-31G*基组计算时,所述共价基质化合物的HOMO能级可比-4.27eV更负,优选比-4.3eV更负,或者比-4.5eV更负,或者比-4.6eV更负,或者比-4.65eV更负。

[0325] 在一个实施方式中,当在相同条件下测定时,所述共价基质化合物的HOMO能级可比N2,N2,N2',N2',N7,N7,N7',N7'-八(4-甲氧基苯基)-9,9'-螺二[芴]-2,2',7,7'-四胺(CAS207739-72-8)的HOMO能级更负并且比N-([1,1'-联苯]-4-基)-N-(2-(9,9-二苯基-9H-芴-4-基)苯基)-9,9-二甲基-9H-芴-2-胺的HOMO能级更正。

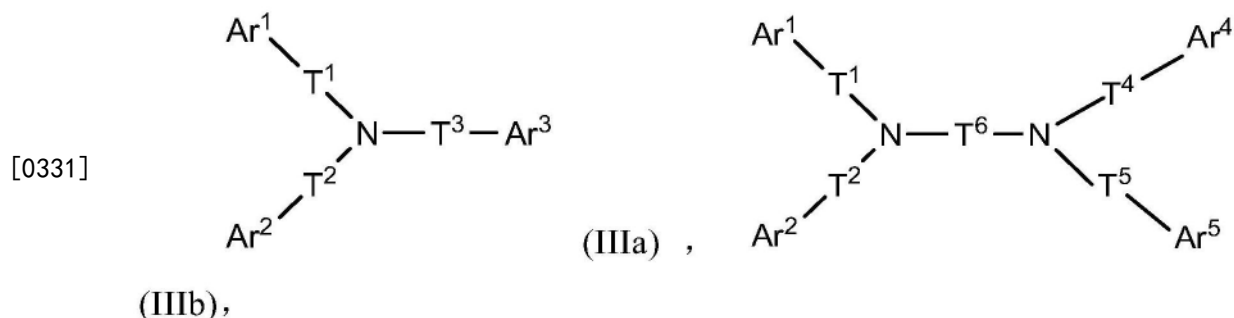
[0326] 在本发明的一个实施方式中,所述共价基质化合物可不含烷氧基基团。

[0327] 优选地,所述共价基质化合物包含至少一个芳基胺部分,或者二芳基胺部分,或者三芳基胺部分。

[0328] 优选地,所述空穴注入层和/或空穴传输层的基质化合物不含金属和/或离子键。

[0329] 式(IIIa)化合物或式(IIIb)化合物

[0330] 根据本发明的另一个方面,所述空穴注入层和/或空穴传输层的至少一种基质化合物,也称为“基本上共价的基质化合物”,可包含至少一种芳基胺化合物、二芳基胺化合物、三芳基胺化合物、式(IIIa)化合物或式(IIIb)化合物:



[0332] 其中:

[0333] T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 和 T^5 独立地选自单键、亚苯基、亚联苯基、亚三联苯基或亚萘基,优选单键或亚苯基;

[0334] T^6 是亚苯基、亚联苯基、亚三联苯基或亚萘基;

[0335] Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 和 Ar^5 独立地选自取代或未取代的 C_6 至 C_{20} 芳基、或者取代或未取代的 C_3 至 C_{20} 亚杂芳基、取代或未取代的亚联苯基、取代或未取代的芴、取代的9-芴、取代的9,9-芴、取代或未取代的萘、取代或未取代的蒽、取代或未取代的菲、取代或未取代的蒾、取代或未取代的花、取代或未取代的联三苯叉、取代或未取代的并四苯、取代或未取代的苯并蒽、取代或未取代的二苯并咪喃、取代或未取代的二苯并噻吩、取代或未取代的咕吨、取代或未取代的咪唑、取代的9-苯基咪唑、取代或未取代的氮杂环庚三烯、取代或未取代的二苯并[b,f]氮杂环庚三烯、取代或未取代的9,9'-螺二[芴]、取代或未取代的螺[芴-9,9'-咕吨],或者包含至少三个取代或未取代的芳族环的取代或未取代的芳族稠合环系,所述取代

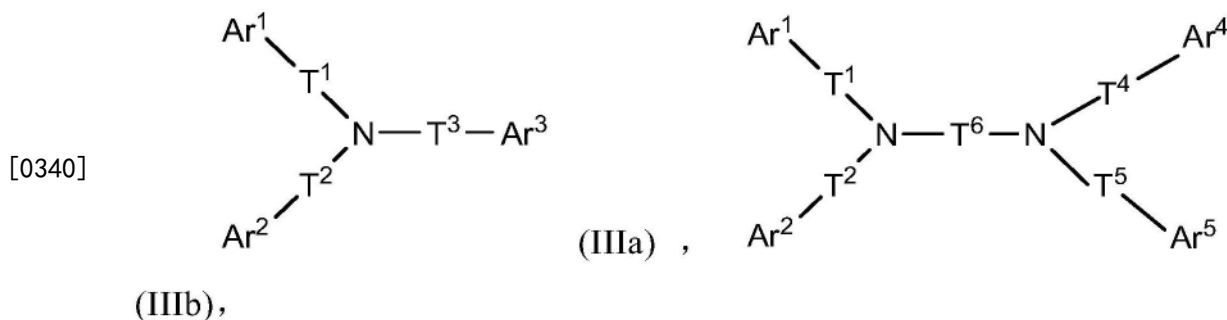
或未取代的芳族环选自：取代或未取代的非杂芳族环、取代或未取代的杂5元环、取代或未取代的6元环和/或取代或未取代的7元环、取代或未取代的茛，或包含2至6个取代或未取代的5至7元环的稠合环系，并且所述环选自 (i) 不饱和5至7元环的杂环、(ii) 5至6元的芳族杂环、(iii) 不饱和5至7元环的非杂环、(iv) 6元环的芳族非杂环；

[0336] 其中

[0337] Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 和 Ar^5 的取代基相同或不同且选自H、D、F、C(-O) R^2 、CN、Si(R^2)₃、P(-O)(R^2)₂、OR²、S(-O) R^2 、S(-O)₂ R^2 、具有1至20个碳原子的取代或未取代的直链烷基、具有1至20个碳原子的取代或未取代的支链烷基、具有3至20个碳原子的取代或未取代的环状烷基、具有2至20个碳原子的取代或未取代的烯基或炔基基团、具有1至20个碳原子的取代或未取代的烷氧基基团、具有6至40个芳族环原子的取代或未取代的芳族环系，以及具有5至40个芳族环原子的取代或未取代的杂芳族环系、未取代的C₆至C₁₈芳基、未取代的C₃至C₁₈杂芳基、包含2至6个未取代的5至7元环的稠合环系，并且所述环选自不饱和5至7元环的杂环、5至6元的芳族杂环、不饱和5至7元环的非杂环和6元环的芳族非杂环，

[0338] 其中 R^2 可选自H、D、具有1至6个碳原子的直链烷基、具有1至6个碳原子的支链烷基、具有3至6个碳原子的环状烷基、具有2至6个碳原子的烯基或炔基基团、C₆至C₁₈芳基或C₃至C₁₈杂芳基。

[0339] 根据所述有机电子器件的一个实施方式，其中所述空穴注入层和/或空穴传输层的所述基质化合物包含式(IIIa)或式(IIIb)化合物：



[0341] 其中

[0342] T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 和 T^5 可独立地选自单键、亚苯基、亚联苯基、亚三联苯基或亚萘基，优选单键或亚苯基；

[0343] T^6 是亚苯基、亚联苯基、亚三联苯基或亚萘基；

[0344] Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 和 Ar^5 可独立地选自取代或未取代的C₆至C₂₀芳基、或者取代或未取代的C₃至C₂₀亚杂芳基、取代或未取代的亚联苯基、取代或未取代的茛、取代的9-茛、取代的9,9-茛、取代或未取代的萘、取代或未取代的蒽、取代或未取代的菲、取代或未取代的蒽、取代或未取代的花、取代或未取代的联三苯叉、取代或未取代的并四苯、取代或未取代的苯并蒽、取代或未取代的二苯并咪唑、取代或未取代的二苯并噻吩、取代或未取代的咕吨、取代或未取代的咪唑、取代的9-苯基咪唑、取代或未取代的氮杂环庚三烯、取代或未取代的二苯并[b,f]氮杂环庚三烯、取代或未取代的9,9'-螺二[茛]、取代或未取代的螺[茛-9,9'-咕吨]，或者包含至少三个取代或未取代的芳族环的取代或未取代的芳族稠合环系，所述取代或未取代的芳族环选自：取代或未取代的非杂芳族环、取代或未取代的杂5元环、取代或未取代的6元环和/或取代或未取代的7元环、取代或未取代的茛，或包含2至6个取代或未取代

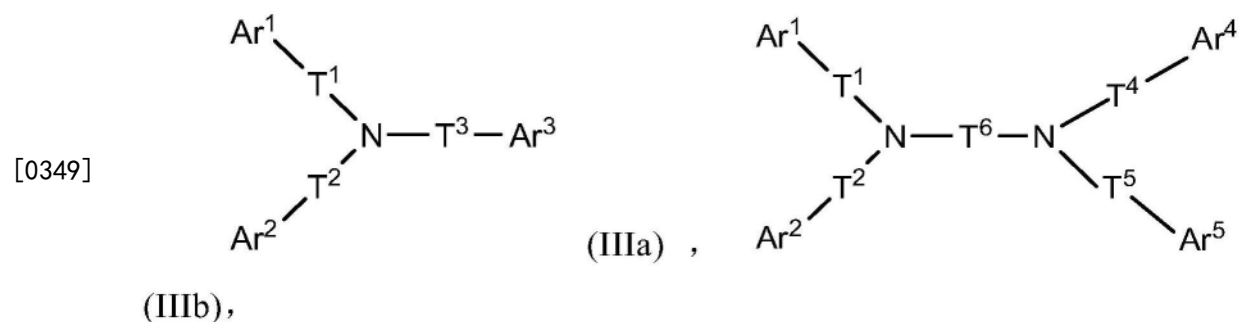
的5至7元环的稠合环系,并且所述环选自(i) 不饱和5至7元环的杂环、(ii) 5至6元的芳族杂环、(iii) 不饱和5至7元环的非杂环、(iv) 6元环的芳族非杂环;

[0345] 其中 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 和 Ar^5 的取代基相同或不同且选自H、具有1至20个碳原子的直链烷基、具有1至20个碳原子的支链烷基、具有3至20个碳原子的环状烷基、具有2至20个碳原子的烯基或炔基基团、具有1至20个碳原子的烷氧基基团、 C_6 至 C_{18} 芳基、 C_3 至 C_{18} 杂芳基、包含2至6个未取代的5至7元环的稠合环系,且所述环选自不饱和5至7元环的杂环、5至6元的芳族杂环、不饱和5至7元环的非杂环和6元环芳族的非杂环。

[0346] 优选地, Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 和 Ar^5 的取代基相同或不同且选自H、具有1至6个碳原子的直链烷基、具有1至6个碳原子的支链烷基、具有3至6个碳原子的环状烷基、具有2至6个碳原子的烯基或炔基基团、具有1至6个碳原子的烷氧基基团、 C_6 至 C_{18} 芳基、 C_3 至 C_{18} 杂芳基、包含2至4个未取代的5至7元环的稠合环系,且所述环选自不饱和5至7元环的杂环、5至6元的芳族杂环、不饱和5至7元环的非杂环和6元环的芳族非杂环;更优选所述取代基相同或不同且选自H、具有1至4个碳原子的直链烷基、具有1至4个碳原子的支链烷基、具有3至4个碳原子的环状烷基和/或苯基。

[0347] 由此,式(IIIa)或(IIIb)化合物的标准起始温度可适合大量生产。

[0348] 根据所述有机电子器件的一个实施方式,其中所述空穴注入层和/或空穴传输层的所述基质化合物包含式(IIIa)或式(IIIb)化合物:



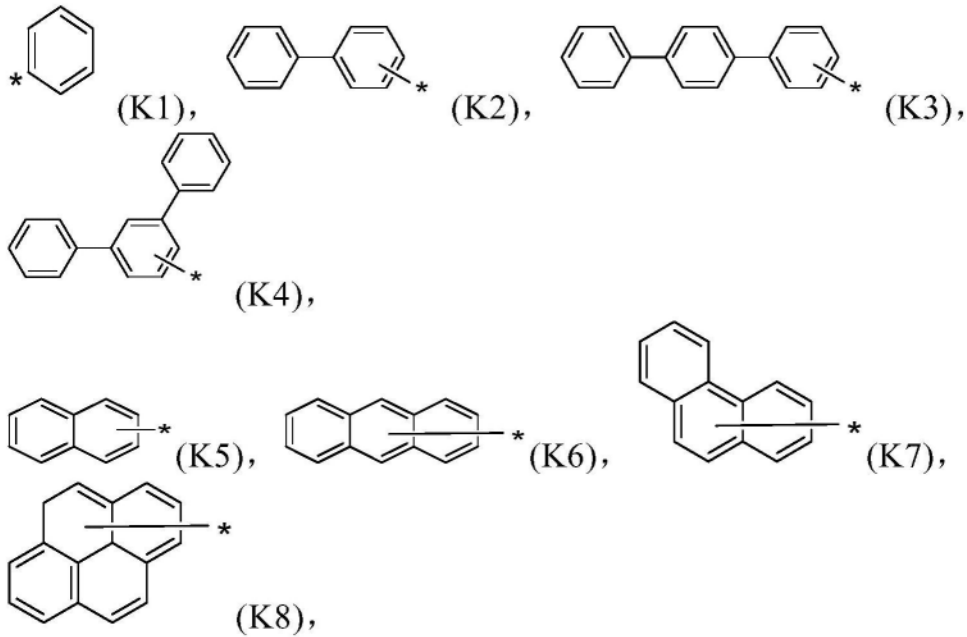
[0350] 其中

[0351] T^1 、 T^2 、 T^3 、 T^4 和 T^5 可独立地选自单键、亚苯基、亚联苯基、亚三联苯基或亚萘基,优选单键或亚苯基;

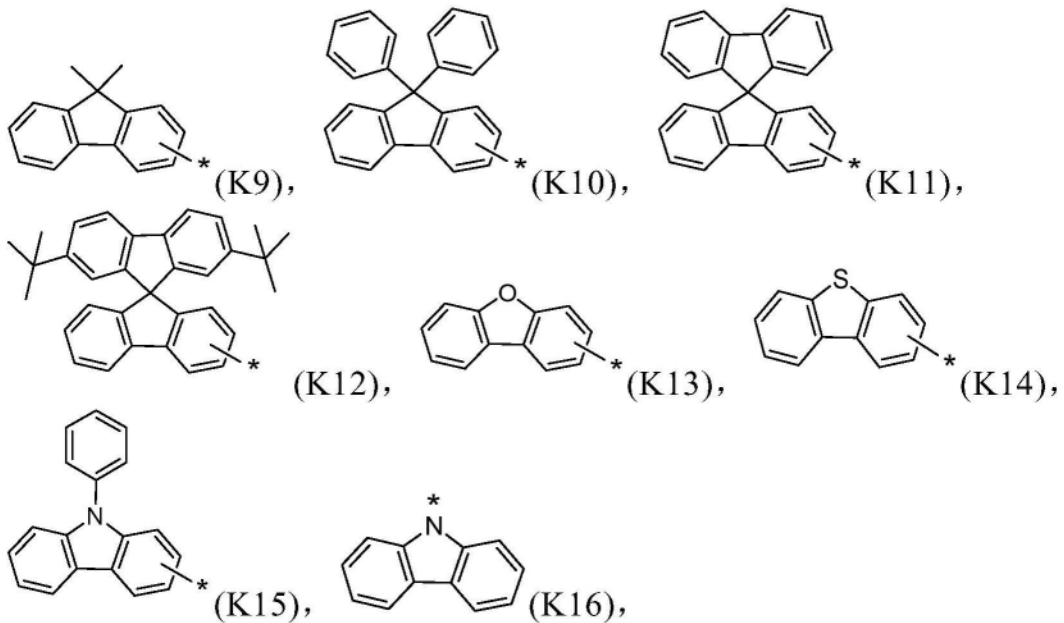
[0352] T^6 是亚苯基、亚联苯基、亚三联苯基或亚萘基;

[0353] Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 和 Ar^5 可独立地选自未取代的 C_6 至 C_{20} 芳基、或者未取代的 C_3 至 C_{20} 亚杂芳基、未取代的亚联苯基、未取代的茱、取代的9-茱、取代的9,9-茱、未取代的萘、未取代的蒽、未取代的菲、未取代的蒽、未取代的联三苯叉、未取代的并四苯、未取代的苯并蒽、未取代的二苯并呋喃、未取代的二苯并噻吩、未取代的咕吨、未取代的咪唑、取代的9-苯基咪唑、未取代的氮杂环庚三烯、未取代的二苯并[b,f]氮杂环庚三烯、未取代的9,9'-螺二[茱]、未取代的螺[茱-9,9'-咕吨],或包含至少三个未取代的芳族环的未取代的芳族稠合环系,所述未取代的芳族环选自未取代的非杂芳族环、未取代的杂5元环、未取代的6元环和/或未取代的7元环、未取代的茱,或包含2至6个未取代的5至7元环的稠合环系,且所述环选自(i) 不饱和5至7元环的杂环、(ii) 5至6元的芳族杂环、(iii) 不饱和5至7元环的非杂环、(iv) 6元环的芳族非杂环。

[0354] 根据所述有机电子器件的一个实施方式,其中所述空穴注入层和/或空穴传输层



[0365]



[0366] 其中星号“*”表示结合位置。

[0367] 根据一个实施方式,其中 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 和 Ar^5 可独立地选自K1至K15;或者选自K1至K10和K13至K15。[0368] 根据一个实施方式,其中 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 和 Ar^5 可独立地选自K1、K2、K5、K7、K9、K10、K13至K16。[0369] 当 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 和 Ar^5 选在这个范围内时,标准起始温度可在特别适合大量生产的范围内。

[0370] “式(IIIa)或式(IIIb)的基质化合物”还可称为“空穴传输化合物”。

[0371] 根据一个实施方式,式(IIIa)或式(IIIb)的基质化合物可包含至少 ≥ 1 个至 ≤ 6 个包含杂芳族环的取代或未取代的芳族稠合环系。[0372] 根据一个实施方式,式(IIIa)或式(IIIb)的基质化合物可包含至少 ≥ 1 个至 ≤ 6 个

包含杂芳族环的取代或未取代的芳族稠合环系和至少 ≥ 1 个至 ≤ 3 个取代或未取代的不饱和和5至7元环的杂环,优选 ≥ 2 个至 ≤ 5 个包含杂芳族环的取代或未取代的芳族稠合环系。

[0373] 根据一个实施方式,式(IIIa)或式(IIIb)的基质化合物可包含至少 ≥ 1 个至 ≤ 6 个包含杂芳族环的取代或未取代的芳族稠合环系和至少 ≥ 1 个至 ≤ 3 个取代或未取代的不饱和和5至7元环的杂环,优选 ≥ 2 个至 ≤ 5 个包含杂芳族环的取代或未取代的芳族稠合环系和至少 ≥ 1 个至 ≤ 3 个取代或未取代的不饱和和5至7元环的杂环,更优选3个或4个包含杂芳族环的取代或未取代的芳族稠合环系和任选的至少 ≥ 1 个至 ≤ 3 个取代或未取代的不饱和和5至7元环的杂环,此外优选其中包含杂芳族环的芳族稠合环系是未取代的和任选的至少 ≥ 1 个至 ≤ 3 个未取代的不饱和和5至7元环的杂环。

[0374] 根据一个实施方式,式(IIIa)或式(IIIb)的基质化合物可包含至少 ≥ 1 个至 ≤ 6 个取代或未取代的芳族稠合环系,优选 ≥ 2 个至 ≤ 5 个取代或未取代的芳族稠合环系,更优选3个或4个取代或未取代的芳族稠合环系。

[0375] 根据一个实施方式,式(IIIa)或式(IIIb)的基质化合物可包含至少 ≥ 1 个至 ≤ 6 个取代或未取代的芳族稠合环系,优选 ≥ 2 个至 ≤ 5 个取代或未取代的芳族稠合环系,更优选3个或4个取代或未取代的芳族稠合环系,所述芳族稠合环系包含取代或未取代的杂芳族环。

[0376] 根据一个实施方式,式(IIIa)或式(IIIb)的基质化合物可包含至少 ≥ 1 个至 ≤ 3 个或2个取代或未取代的不饱和和5至7元环的杂环。

[0377] 根据一个实施方式,式(IIIa)或式(IIIb)的基质化合物可包含至少 ≥ 1 个至 ≤ 3 个或2个取代或未取代的不饱和和7元环的杂环。

[0378] 根据一个实施方式,式(IIIa)或式(IIIb)的基质化合物的取代或未取代的芳族稠合环系可包含至少 ≥ 1 个至 ≤ 3 个或2个取代或未取代的不饱和和5至7元环的杂环。

[0379] 根据一个实施方式,式(IIIa)或式(IIIb)的基质化合物的取代或未取代的芳族稠合环系可包含至少 ≥ 1 个至 ≤ 3 个或2个取代或未取代的不饱和和7元环的杂环。

[0380] 根据一个实施方式,式(IIIa)或式(IIIb)的基质化合物可包含至少 ≥ 1 个至 ≤ 6 个取代或未取代的芳族稠合环系,优选 ≥ 2 个至 ≤ 5 个取代或未取代的芳族稠合环系,更优选3个或4个取代或未取代的芳族稠合环系,其中所述芳族稠合环系包含取代或未取代的不饱和和5至7元环的杂环。

[0381] 根据一个实施方式,式(IIIa)或式(IIIb)的基质化合物可包含至少 ≥ 1 个至 ≤ 6 个取代或未取代的芳族稠合环系,优选 ≥ 2 个至 ≤ 5 个取代或未取代的芳族稠合环系,更优选3个或4个取代或未取代的芳族稠合环系,所述芳族稠合环系包含取代或未取代的杂芳族环,并且其中所述芳族稠合环系包含取代或未取代的不饱和和5至7元环的杂环。

[0382] 根据一个实施方式,式(IIIa)或式(IIIb)的基质化合物可包含至少 ≥ 1 个至 ≤ 6 个取代或未取代的芳族稠合环系,优选 ≥ 2 个至 ≤ 5 个取代或未取代的芳族稠合环系,更优选3个或4个取代或未取代的芳族稠合环系,其中所述芳族稠合环系包含至少 ≥ 1 个至 ≤ 3 个或2个取代或未取代的不饱和和5至7元环的杂环。

[0383] 根据一个实施方式,式(IIIa)或式(IIIb)的基质化合物可包含至少 ≥ 1 个至 ≤ 6 个取代或未取代的芳族稠合环系,优选 ≥ 2 个至 ≤ 5 个取代或未取代的芳族稠合环系,更优选3个或4个取代或未取代的芳族稠合环系,所述芳族稠合环系包含取代或未取代的杂芳族环,并且其中所述芳族稠合环系包含至少 ≥ 1 个至 ≤ 3 个或2个取代或未取代的不饱和和5至7元环

的杂环。

[0384] 根据一个实施方式,式(IIIa)或式(IIIb)的基质化合物可包含:

[0385] -取代或未取代的芳族稠合环系,所述芳族稠合环系具有至少 ≥ 2 个至 ≤ 6 个、优选 ≥ 3 个至 ≤ 5 个或4个稠合芳族环,所述稠合芳族环选自:取代或未取代的非杂芳族环、取代或未取代的杂5元环、取代或未取代的6元环和/或取代或未取代的不饱和5至7元环的杂环;或者

[0386] -未取代的芳族稠合环系,所述芳族稠合环系具有至少 ≥ 2 个至 ≤ 6 个、优选 ≥ 3 个至 ≤ 5 个或4个稠合芳族环,所述稠合芳族环选自:未取代的非杂芳族环、未取代的杂5元环、未取代的6元环和/或未取代的不饱和5至7元环的杂环。

[0387] 这里应注意,措辞“芳族稠合环系”可包括至少一个芳族环和至少一个取代或未取代的不饱和5至7元环。这里应当注意,取代或未取代的不饱和5至7元环可不是芳族环。

[0388] 根据一个实施方式,式(IIIa)或式(IIIb)的基质化合物可包含至少 ≥ 1 个至 ≤ 6 个、优选 ≥ 2 个至 ≤ 5 个或更优选3或4个取代或未取代的芳族稠合环系,所述取代或未取代的芳族稠合环系具有:

[0389] -至少一个不饱和5元环,和/或

[0390] -至少一个不饱和6元环,和/或

[0391] -至少一个不饱和7元环;其中优选至少一个不饱和5元环和/或至少一个不饱和7元环包含至少1个至3个、优选1个杂原子。

[0392] 根据一个实施方式,式(IIIa)或式(IIIb)的基质化合物可包含至少 ≥ 1 个至 ≤ 6 个、优选 ≥ 2 个至 ≤ 5 个或更优选3或4个取代或未取代的芳族稠合环系,所述取代或未取代的芳族稠合环系具有:

[0393] -至少一个芳族5元环,和/或

[0394] -至少一个芳族6元环,和/或

[0395] -至少一个芳族7元环;其中优选至少一个芳族5元环和/或至少一个芳族7元环包含至少1个至3个、优选1个杂原子;

[0396] 其中所述取代或未取代的芳族稠合环系包含至少 ≥ 1 个至 ≤ 3 个或2个取代或未取代的不饱和5至7元环的杂环。

[0397] 根据一个实施方式,式(IIIa)或式(IIIb)的基质化合物可包含:

[0398] -至少 ≥ 6 个至 ≤ 12 个、优选 ≥ 7 个至 ≤ 11 个、更优选 ≥ 8 个至 ≤ 10 个或9个芳族环;和/或

[0399] -至少 ≥ 4 个至 ≤ 11 个、优选 ≥ 5 个至 ≤ 10 个、更优选 ≥ 6 个至 ≤ 9 个或此外优选7个或8个非杂芳族环,优选所述非杂芳族环是芳族 C_6 环;和/或

[0400] -至少 ≥ 1 个至 ≤ 4 个、优选2个或3个芳族5元环,优选杂芳族5元环;和/或

[0401] -至少1个或2个不饱和5至7元环的杂环,优选至少1个或2个不饱和7元环的杂环;

[0402] 至少 ≥ 6 个至 ≤ 12 个、优选 ≥ 7 个至 ≤ 11 个、更优选 ≥ 8 个至 ≤ 10 个或9个芳族环;其中

[0403] 至少 ≥ 4 个至 ≤ 11 个、优选 ≥ 5 个至 ≤ 10 个、更优选 ≥ 6 个至 ≤ 9 个或此外优选7个或8个是非杂芳族环,

[0404] 至少 ≥ 1 个至 ≤ 4 个、优选2个或3个芳族环是杂芳族环,其中非杂芳族环和杂芳族

环的总数总计不超过12个芳族环;和/或

[0405] -至少 ≥ 6 个至 ≤ 12 个、优选 ≥ 7 个至 ≤ 11 个、更优选 ≥ 8 个至 ≤ 10 个或9个芳族环;其中

[0406] 至少 ≥ 4 个至 ≤ 11 个、优选 ≥ 5 个至 ≤ 10 个、更优选 ≥ 6 个至 ≤ 9 个或此外优选7个或8个是非杂芳族环,

[0407] 至少 ≥ 1 个至 ≤ 4 个、优选2个或3个芳族环是杂芳族环,其中非杂芳族环和杂芳族环的总数总计不超过12个芳族环;并且

[0408] 所述空穴传输化合物或所述根据式I的空穴传输化合物包含至少 ≥ 1 个至 ≤ 4 个、优选2个或3个芳族5元环,优选杂芳族5元环,和/或

[0409] 所述空穴传输化合物或所述根据式(I)的空穴传输化合物包含至少1个或2个不饱和和5至7元环的杂环,优选至少1个或2个不饱和7元环的杂环。

[0410] 根据一个实施方式,式(IIIa)或式(IIIb)的基质化合物可包含杂原子,所述杂原子可选自O、S、N、B或P,优选所述杂原子可选自O、S或N。

[0411] 根据一个实施方式,式(IIIa)或式(IIIb)的基质化合物可包含至少 ≥ 1 个至 ≤ 6 个、优选 ≥ 2 个至 ≤ 5 个或更优选3或4个取代或未取代的芳族稠合环系,所述取代或未取代的芳族稠合环系具有:

[0412] -至少一个芳族5元环,和/或

[0413] -至少一个芳族6元环,和/或

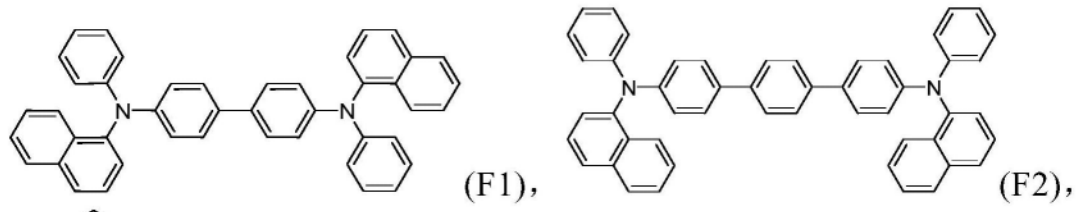
[0414] -至少一个芳族7元环;其中优选至少一个芳族5元环和/或至少一个芳族7元环包含至少1个至3个、优选1个杂原子;

[0415] 其中所述取代或未取代的芳族稠合环系任选地包含至少 ≥ 1 个至 ≤ 3 个或2个取代或未取代的不饱和和5至7元环的杂环;并且其中所述取代或未取代的芳族稠合环系包含杂原子,所述杂原子可选自O、S、N、B、P或Si,优选所述杂原子可选自O、S或N。

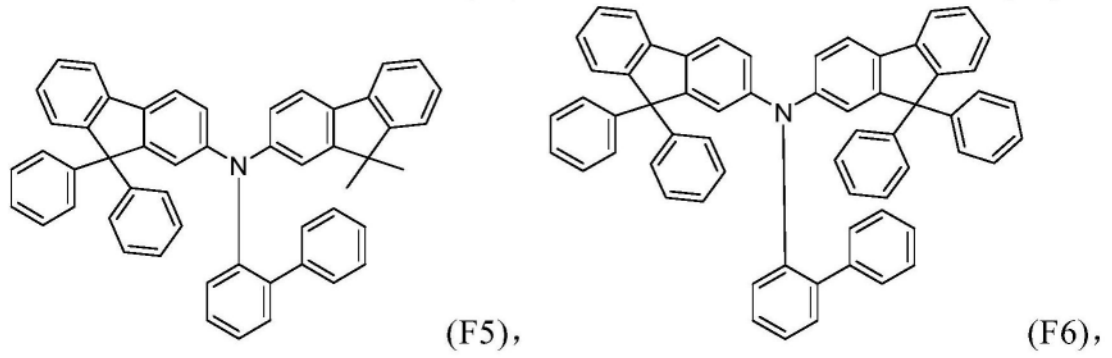
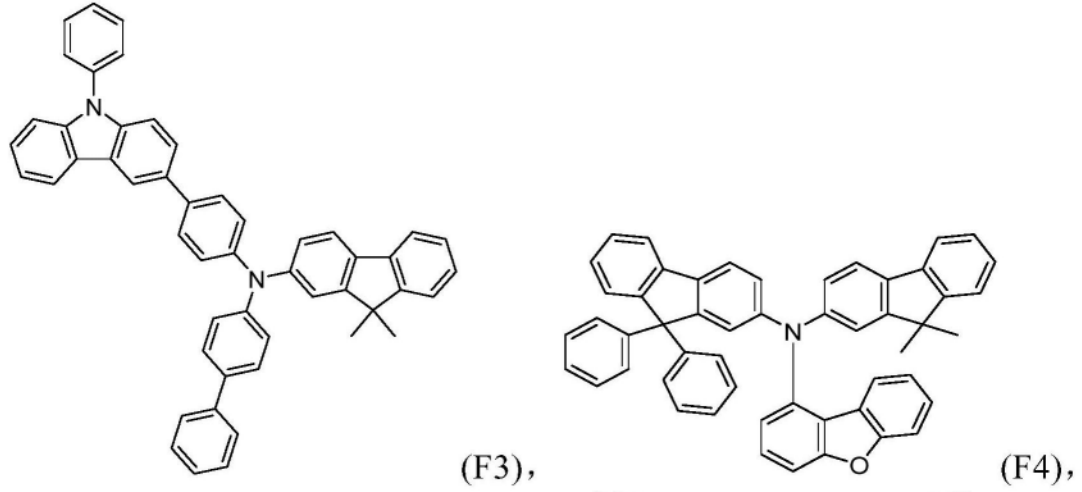
[0416] 根据一个实施方式,式(IIIa)或式(IIIb)的基质化合物可不含不作为芳族环的一部分和/或不饱和7元环的一部分的杂原子,优选所述空穴传输化合物或所述根据式(I)的空穴传输化合物可不含除作为芳族环的一部分或作为不饱和7元环的一部分的N原子以外的N原子。

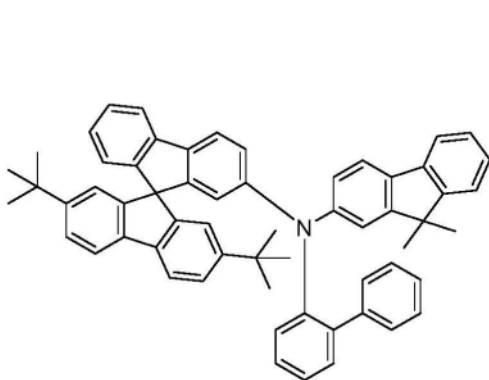
[0417] 根据一个实施方式,所述空穴传输化合物包含至少一个萘基基团、呋唑基团、二苯并呋喃基团、二苯并噻吩基团和/或取代的苄基基团,其中所述取代基独立地选自甲基、苯基或苄基。

[0418] 根据所述电子器件的一个实施方式,其中所述式(IIIa)或式(IIIb)的基质化合物选自F1至F18:

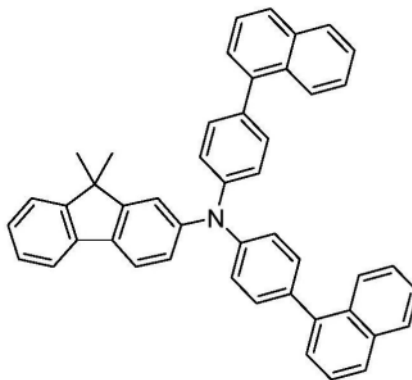


[0419]

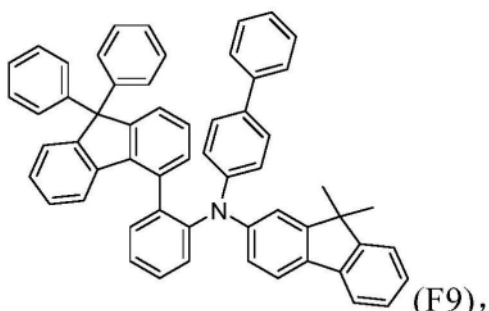




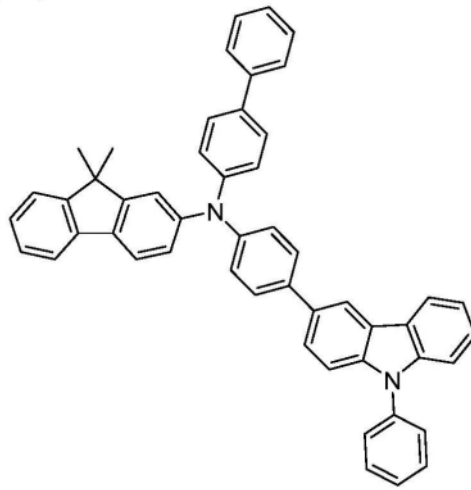
(F7),



(F8),

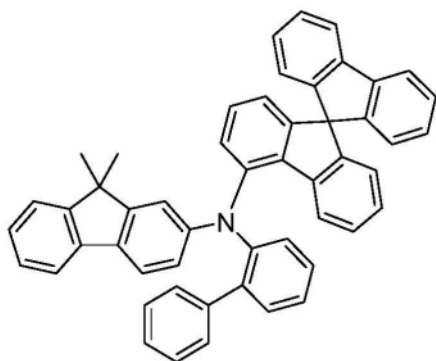


(F9),

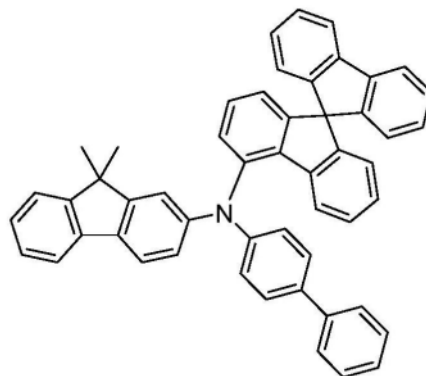


(F10),

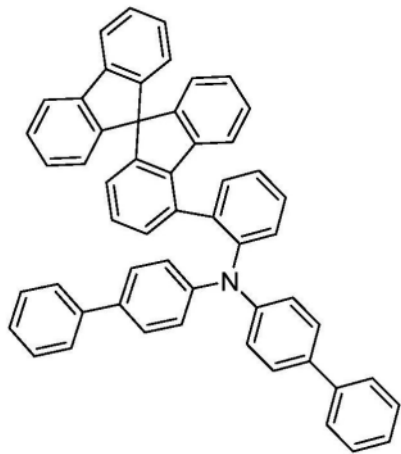
[0420]



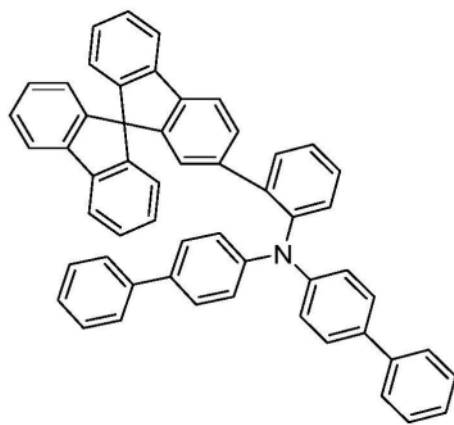
(F11),



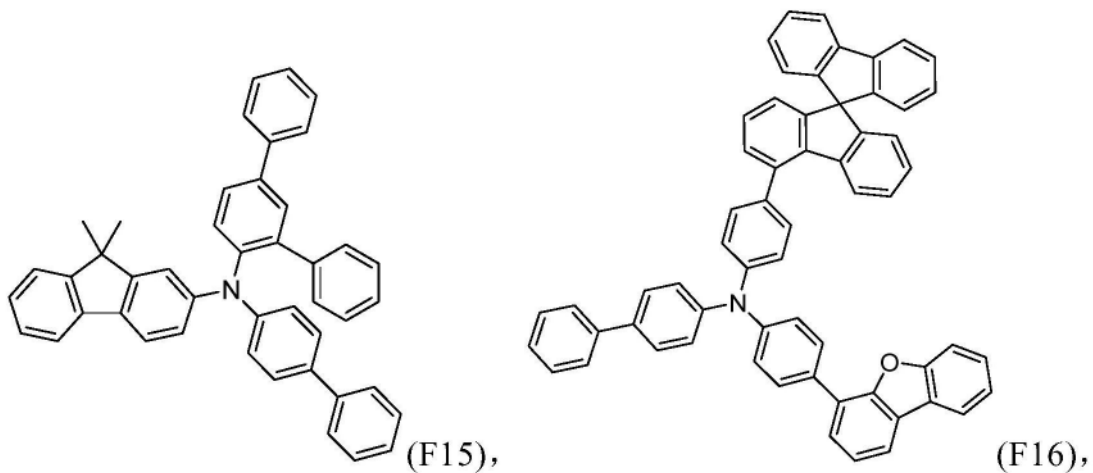
(F12),



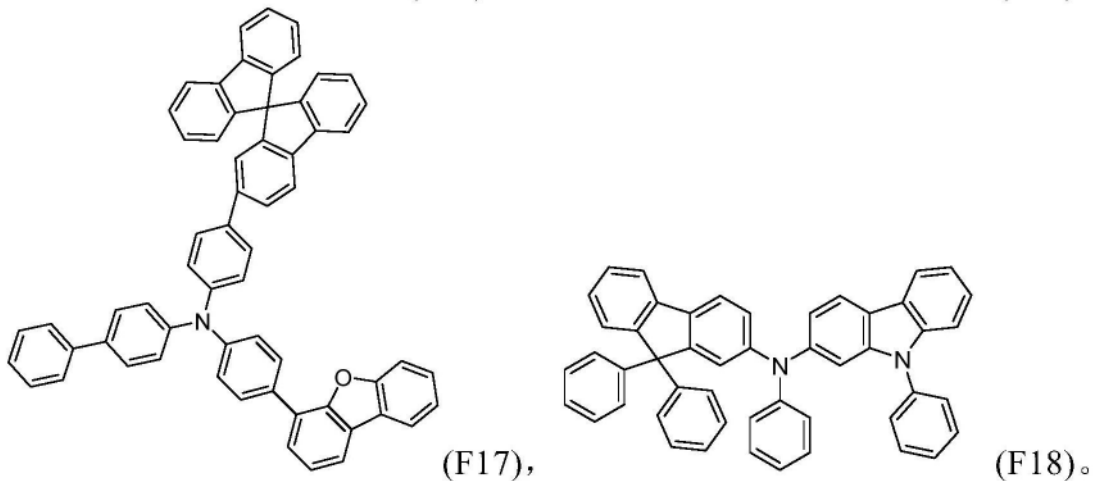
(F13),



(F14),



[0421]



[0422] 所述空穴注入层和/或空穴传输层的基质化合物可不含HTM014、HTM081、HTM163、HTM222、EL-301、HTM226、HTM355、HTM133、HTM334、HTM604和EL-22T。缩写表示制造商的名称,例如默克有限公司(Merck)或机光科技有限公司(Lumtec)。

[0423] 空穴注入层

[0424] 所述空穴注入层(HIL)可通过真空沉积、旋涂、印刷、流延、狭缝式模头涂布、朗缪尔-布洛杰特(LB)沉积等形成在阳极层上。当使用真空沉积形成HIL时,沉积条件可根据用于形成HIL的空穴传输化合物以及HIL的所期望的结构和热性质而变化。然而,一般来说,用于真空沉积的条件可包括100℃至350℃的沉积温度、 10^{-8} 托至 10^{-3} 托的压力(1托等于133.322Pa)以及0.1至10nm/s的沉积速率。

[0425] 当使用旋涂或印刷形成HIL时,涂覆条件可根据用于形成HIL的空穴传输化合物以及HIL的所期望的结构和热性质而变化。例如,涂覆条件可包括约2000rpm至约5000rpm的涂覆速度,以及约80℃至约200℃的热处理温度。进行涂覆之后,热处理除去溶剂。

[0426] 所述HIL可由金属络合物或者式(I)或式(Ia)至(Id)的金属络合物和任选的任何式(IIIa)或(IIIb)化合物形成。

[0427] 所述HIL的厚度可在约1nm至约15nm,例如约2nm至约15nm或者约2nm至约12nm的范围内。

[0428] 当所述HIL的厚度在这个范围内时,所述HIL可具有优异的空穴注入特性,而不会对驱动电压造成实质性损害。

[0429] 根据本发明的一个实施方式,所述空穴注入层可包含:

[0430] -至少约 ≥ 0.5 重量%至约 ≤ 30 重量%、优选约 ≥ 0.5 重量%至约 ≤ 20 重量%、更优选约 ≥ 15 重量%至约 ≤ 1 重量%的式(I)或式(Ia)至(Id)的金属络合物,以及

[0431] -至少约 ≥ 70 重量%至约 ≤ 99.5 重量%,优选约 ≥ 80 重量%至约 ≤ 99.5 重量%,更优选约 ≥ 85 重量%至约 ≤ 99 重量%的基质化合物和/或式(IIIa)或(IIIb)的化合物;优选地,式(I)或式(Ia)至(Id)的金属络合物的重量%低于所述基质化合物或式(IIIa)或(IIIb)的化合物的重量%;其中所述组分的重量%是以所述空穴注入层的总重量计。

[0432] 优选地,所述空穴注入层不含离子液体、金属酞菁、CuPc、HAT-CN、吡嗪并[2,3-f][1,10]菲咯啉-2,3-二甲腈、 F_4 TCNQ、金属氟化物和/或金属氧化物,其中所述金属氧化物中的金属选自Re和/或Mo。从而,可在适合大量生产的条件下沉积所述空穴注入层。

[0433] 根据所述有机电子器件的一个实施方式,其中所述空穴注入层不发光。

[0434] 应理解,所述空穴注入层不是所述阳极层的一部分。

[0435] 其它层

[0436] 根据本发明,除了上面已经提到的层以外,所述有机电子器件还可包含其它层。下面描述了各个层的示例性实施方式:

[0437] 基底

[0438] 所述基底可是常用于制造电子器件如有机发光二极管的任何基底。如果要通过基底发出光,则所述基底应当是透明或半透明材料,例如玻璃基底或透明塑料基底。如果要通过顶面发出光,则所述基底既可以是透明材料又可以是不透明材料,例如玻璃基底、塑料基底、金属基底、硅基底或晶体管背板。优选地,所述基底是硅基底或晶体管背板。

[0439] 空穴传输层

[0440] 根据所述有机电子器件的一个实施方式,其中所述有机电子器件还包含空穴传输层,其中所述空穴传输层布置在所述空穴注入层和所述至少一个发光层之间。

[0441] 所述空穴传输层可包含基质化合物,优选共价基质化合物。根据一个实施方式,所述空穴传输层的共价基质化合物可选自至少一种有机化合物。

[0442] 根据一个实施方式,所述空穴注入层和空穴传输层中的基质化合物选择为相同的。

[0443] 所述共价基质可基本上由共价结合的C、H、O、N、S组成,任选地另外包含共价结合的B、P、As和/或Se。

[0444] 根据所述有机电子器件的一个实施方式,所述空穴传输层包含基质化合物,其中所述空穴传输层的基质化合物可选自基本上由共价结合的C、H、O、N、S组成的有机化合物,任选地另外包含共价结合的B、P、As和/或Se。

[0445] 根据一个实施方式,所述空穴传输层中的共价基质化合物可具有的分子量 $M_w \geq 400$ g/mol且 ≤ 2000 g/mol,优选分子量 $M_w \geq 450$ g/mol且 ≤ 1500 g/mol,更优选分子量 $M_w \geq 500$ g/mol且 ≤ 1000 g/mol,此外优选分子量 $M_w \geq 550$ g/mol且 ≤ 900 g/mol,还优选分子量 $M_w \geq 600$ g/mol且 ≤ 800 g/mol。

[0446] 优选地,所述空穴注入层的基质化合物和所述空穴传输层的基质化合物选择为相同的。

[0447] 根据所述有机电子器件的一个实施方式,其中所述有机电子器件的空穴传输层包含根据式(IIIa)或(IIIb)的基质化合物,优选所述空穴注入层和空穴传输层中的基质化合

物选择为相同的。

[0448] 所述空穴传输层可不含HTM014、HTM081、HTM163、HTM222、EL-301、HTM226、HTM355、HTM133、HTM334、HTM604和EL-22T。缩写表示制造商的名称,例如默克有限公司或机光科技有限公司。

[0449] 所述空穴传输层(HTL)可通过真空沉积、旋涂、狭缝式模头涂布、印刷、流延、朗缪尔-布洛杰特(LB)沉积等形成在HIL上。当通过真空沉积或旋涂形成所述HTL时,用于沉积和涂覆的条件可类似于用于形成HIL的条件。然而,用于真空或溶液沉积的条件可根据用于形成HTL的空穴传输化合物而变化。

[0450] 所述HTL的厚度可在约5nm至约250nm、优选约10nm至约200nm、更优选约20nm至约190nm、更优选约40nm至约180nm、更优选约60nm至约170nm、更优选约80nm至约200nm、更优选约100nm至约180nm、更优选约110nm至约140nm的范围内。

[0451] 当所述HTL的厚度在这个范围内时,HTL可具有优异的空穴传输特性,而不会对驱动电压造成实质性损害。

[0452] 电子阻挡层

[0453] 电子阻挡层(EBL)的功能是防止电子从发光层转移到空穴传输层,从而将电子限制在发光层。由此可改善效率、工作电压和/或寿命。通常,所述电子阻挡层包含三芳基胺化合物。

[0454] 如果所述电子阻挡层具有高三重态能级,则它也可描述为三重态控制层。

[0455] 如果使用绿色或蓝色磷光发光层,则三重态控制层的功能是减少三重态猝灭。由此,可实现磷光发光层的更高发光效率。三重态控制层可选自三重态能级高于相邻发光层中的磷光发光体的三重态能级的三芳基胺化合物。

[0456] 所述电子阻挡层的厚度可选在2nm和20nm之间。

[0457] 发光层(EML)

[0458] 所述至少一个第一发光层(EML),也称为第一发光层,可通过真空沉积、旋涂、狭缝式模头涂布、印刷、流延、LB沉积等形成在HTL或EBL上。当使用真空沉积或旋涂形成EML时,用于沉积和涂覆的条件可类似于用于形成HIL的条件。然而,用于沉积和涂覆的条件可根据用于形成EML的化合物而变化。

[0459] 根据本发明,优选所述有机电子器件包括一个称为“第一发光层”的发光层。然而,所述有机电子器件任选地包含两个发光层,其中第一层被命名为第一发光层,第二层被命名为第二发光层。

[0460] 所述至少一个发光层(也称为第一发光层)可不含所述空穴注入层的基质化合物。

[0461] 所述至少一个发光层可不包含式(IIIa)或(IIIb)化合物。

[0462] 所述至少一个发光层(EML)可由主体和发光体掺杂剂的组合形成。主体的实例为Alq3、4,4'-N,N'-二吡啶-联苯(HTC-10)、聚(n-乙炔基吡啶)(PVK)、9,10-二(萘-2-基)蒽(ADN)、4,4',4''-三(吡啶-9-基)-三苯胺(TCTA)、1,3,5-三(N-苯基苯并咪唑-2-基)苯(TPBI)、3-叔丁基-9,10-二-2-萘基蒽(TBADN)、二苯乙烯基亚芳基(DSA)和双(2-(2-羟基苯基)苯并噻唑)锌(Zn(BTZ)2)。

[0463] 所述发光体掺杂剂可以是磷光或荧光发光体。磷光发光体和经由热激活延迟荧光(TADF)机制发光的发光体因为其效率较高而可为优选的。所述发光体可以是小分子或聚合

物。

[0464] 红色发光体掺杂剂的实例是PtOEP、Ir(piq)₃和Btp2Ir(acac),但不限于此。这些化合物是磷光发光体,然而,还可使用红色荧光发光体掺杂剂。

[0465] 绿色磷光发光体掺杂剂的实例是Ir(ppy)₃(ppy=苯基吡啶)、Ir(ppy)₂(acac)、Ir(mppy)₃。

[0466] 蓝色磷光发光体掺杂剂的实例是F2Irpic、(F2ppy)₂Ir(tmd)和Ir(dfppz)₃以及三芴。蓝色荧光发光体掺杂剂的实例是4,4'-双(4-二苯基氨基苯乙烯基)联苯(DPAVBi)、2,5,8,11-四叔丁基芘(TBPe)。

[0467] 以100重量份主体计,所述发光体掺杂剂的量可在约0.01至约50重量份的范围内。或者,所述至少一个发光层可由发光聚合物组成。所述EML的厚度可以是约10nm至约100nm,例如约20nm至约60nm。当所述EML的厚度在这个范围内时,所述EML可具有优异的发光,而不会对驱动电压造成实质性损害。

[0468] 空穴阻挡层(HBL)

[0469] 空穴阻挡层(HBL)可通过使用真空沉积、旋涂、狭缝式模头涂布、印刷、流延、LB沉积等形成在EML上,以防止空穴扩散到ETL中。当所述EML包含磷光发光体掺杂剂时,所述HBL还可具有三重态激子阻挡功能。

[0470] 所述HBL还可称为辅助ETL或a-ETL。

[0471] 当使用真空沉积或旋涂形成所述HBL时,用于沉积和涂覆的条件可类似于用于形成所述HIL的条件。然而,用于沉积和涂覆的条件可根据用于形成所述HBL的化合物而变化。可使用常用于形成HBL的任何化合物。用于形成所述HBL的化合物的实例包括咪唑二唑衍生物、三唑衍生物、菲咯啉衍生物和三嗪衍生物。

[0472] 所述HBL的厚度可在约5nm至约100nm的范围内,例如约10nm至约30nm的范围内。当所述HBL的厚度在这个范围内时,所述HBL可具有优异的空穴阻挡性能,而不会对驱动电压造成实质性损害。

[0473] 电子传输层(ETL)

[0474] 根据本发明的有机电子器件还可包括电子传输层(ETL)。

[0475] 根据本发明的另一个实施方式,所述电子传输层还可包含吡嗪化合物,优选三嗪化合物。

[0476] 在一个实施方式中,所述电子传输层还可包含选自碱金属有机络合物的掺杂剂,优选LiQ。

[0477] 所述ETL的厚度可在约15nm至约50nm的范围内,例如,在约20nm至约40nm的范围内。当所述ETL的厚度在这个范围内时,所述ETL可具有令人满意的电子注入特性,而不会对驱动电压造成实质性损害。

[0478] 根据本发明的另一个实施方式,所述有机电子器件还可包含空穴阻挡层和电子传输层,其中所述空穴阻挡层和所述电子传输层包含吡嗪化合物。优选地,所述吡嗪化合物是三嗪化合物。

[0479] 电子注入层(EIL)

[0480] 可促进电子从阴极注入的任选EIL可形成在所述ETL上,优选直接形成在所述电子传输层上。用于形成EIL的材料的实例包括本领域已知的8-羟基喹啉锂(LiQ)、LiF、NaCl、

CsF、Li₂O、BaO、Ca、Ba、Yb、Mg。用于形成所述EIL的沉积和涂覆条件类似于用于形成所述HIL的条件,但沉积和涂覆条件可根据用于形成所述EIL的材料而变化。

[0481] 所述EIL的厚度可在约0.1nm至约10nm的范围内,例如,在约0.5nm至约9nm的范围内。当所述EIL的厚度在这个范围内时,所述EIL可具有令人满意的电子注入特性,而不会对驱动电压造成实质性损害。

[0482] 阴极层

[0483] 在所述ETL或任选的EIL上形成阴极层。所述阴极层可由金属、合金、导电化合物或其混合物形成。所述阴极层可具有低逸出功。例如,所述阴极层可由锂(Li)、镁(Mg)、铝(Al)、铝(Al)-锂(Li)、钙(Ca)、钡(Ba)、镱(Yb)、镁(Mg)-铟(In)、镁(Mg)-银(Ag)等形成。或者,所述阴极层可由透明导电氧化物如ITO或IZO形成。

[0484] 所述阴极层的厚度可在约5nm至约1000nm的范围内,例如,在约10nm至约100nm的范围内。当所述阴极层的厚度在约5nm至约50nm的范围内时,所述阴极层即使由金属或金属合金形成也可以是透明或半透明的。

[0485] 应理解,所述阴极层不是电子注入层或电子传输层的一部分。

[0486] 有机电子器件

[0487] 根据所述有机电子器件的一个实施方式,其中所述空穴注入层可包括包含式(I)的金属络合物的第一空穴注入子层和包含基质化合物的第二空穴注入子层,其中所述第一空穴注入子层布置在更靠近所述阳极层处,所述第二空穴注入子层布置在更靠近所述至少一个发光层处;优选地,所述基质化合物由共价基质化合物组成。

[0488] 根据所述有机电子器件的一个实施方式,其中所述空穴注入层可包括包含式(I)的金属络合物的第一空穴注入子层和包含基质化合物的第二空穴注入子层,其中所述第一空穴注入子层布置在更靠近所述包含第一阳极子层和第二阳极子层的阳极层处,所述第二空穴注入子层布置在更靠近所述至少一个发光层处;优选地,所述基质化合物由共价基质化合物组成。

[0489] 根据所述有机电子器件的一个实施方式,其中所述空穴注入层可包括包含式(I)的金属络合物的第一空穴注入子层和包含基质化合物的第二空穴注入子层,所述基质化合物包含至少一种芳基胺化合物、二芳基胺化合物、三芳基胺化合物和/或式(IIIa)或(IIIb)的化合物,其中所述第一空穴注入子层布置在更靠近所述阳极层处,所述第二空穴注入子层布置在更靠近所述至少一个发光层处。

[0490] 根据所述有机电子器件的一个实施方式,其中所述空穴注入层可包括包含式(I)的金属络合物的第一空穴注入子层和包含基质化合物的第二空穴注入子层,所述基质化合物包含至少一种芳基胺化合物、二芳基胺化合物、三芳基胺化合物和/或式(IIIa)或(IIIb)的化合物,其中所述第一空穴注入子层布置在更靠近所述包含第一阳极子层和第二阳极子层的阳极层处,所述第二空穴注入子层布置在更靠近所述至少一个发光层处。

[0491] 根据所述有机电子器件的一个实施方式,所述空穴注入层可包含基本上由式(I)或式(Ia)至(Id)的金属络合物组成的第一空穴注入子层和包含基质化合物的第二空穴注入子层,其中所述第一空穴注入子层布置在更靠近所述包含至少一个第一阳极子层和第二阳极子层的阳极层处,所述第二空穴注入子层布置在更靠近所述至少一个发光层处;优选地,所述基质化合物由共价基质化合物组成。

[0492] 根据所述有机电子器件的一个实施方式,所述空穴注入层可包含基本上由式(I)或式(Ia)至(Id)的金属络合物组成的第一空穴注入子层和包含基质化合物的第二空穴注入子层,所述基质化合物包含至少一种芳基胺化合物、二芳基胺化合物、三芳基胺化合物和/或式(IIIa)或(IIIb)的化合物,其中所述第一空穴注入子层布置在更靠近所述包含至少一个第一阳极子层和第二阳极子层的阳极层处,所述第二空穴注入子层布置在更靠近所述至少一个发光层处。

[0493] 在本说明书的上下文中,术语“基本上由……组成”尤其意指和/或包括浓度 $\geq 90\%$ (体积/体积),更优选 $\geq 95\%$ (体积/体积),最优选 $\geq 99\%$ (体积/体积)。

[0494] 根据所述有机电子器件的一个实施方式,其中所述空穴注入层可布置成与所述包含至少一个第一阳极子层和第二阳极子层的阳极层直接接触。

[0495] 根据本发明的一个实施方式,其中所述有机电子器件可包含空穴注入层,所述空穴注入层包含式(I)或式(Ia)至(Id)的金属络合物以及基质化合物,所述基质化合物包含至少一种芳基胺化合物、二芳基胺化合物、三芳基胺化合物和/或式(IIIa)或(IIIb)的化合物,其中在式(I)或式(Ia)至(Id)中,M选自Ce(IV)、Zr(IV)或Hf(IV),优选M为Ce(IV)或Hf(IV)。

[0496] 根据另一个实施方式,其中所述有机电子器件可是发光器件或显示器件。

[0497] 根据本发明的一个方面,提供了一种有机电子器件,所述有机电子器件包含:基底;在所述基底上形成的包含至少两个或更多个阳极子层的阳极层,所述阳极层至少包含第一阳极子层和第二阳极子层;包含式(I)的金属络合物的空穴注入层、空穴传输层、至少一个第一发光层、电子传输层和阴极层。

[0498] 根据本发明的另一个方面,提供了一种有机电子器件,所述有机电子器件包含:基底;形成在所述基底上的包含至少两个或更多个阳极子层的阳极层,所述阳极层包含第一阳极子层和第二阳极子层;包含第一空穴注入子层和第二空穴注入子层的本发明的空穴注入层、空穴传输层、至少一个第一发光层、任选的空穴阻挡层、电子传输层、任选的电子注入层和阴极层,

[0499] 其中所述第一空穴注入子层布置在与所述阳极层相邻处,所述第二空穴注入子层布置在与所述空穴传输层相邻处,

[0500] 其中所述第一空穴注入子层包含式(I)或式(Ia)至(Id)的金属络合物或由其组成,所述第二子层包含基质化合物或者式(IIIa)或(IIIb)的化合物或由其组成。

[0501] 根据本发明的另一个方面,提供了一种有机电子器件,所述有机电子器件包含:基底;形成在所述基底上的包含至少两个或更多个阳极子层的阳极层,所述阳极层包含第一阳极子层和第二阳极子层;包含基质化合物或者式(IIIa)或(IIIb)的化合物和式(I)或式(Ia)至(Id)的金属络合物的空穴注入层,空穴传输层,电子阻挡层,至少一个第一发光层,空穴阻挡层,电子传输层和阴极层。

[0502] 根据本发明的另一个方面,提供了一种有机电子器件,所述有机电子器件包含:基底;形成在所述基底上的包含至少两个或更多个阳极子层的阳极层,所述阳极层包含第一阳极子层和第二阳极子层;包含第一空穴注入子层和第二空穴注入子层的本发明的空穴注入层,空穴传输层,电子阻挡层,至少一个第一发光层,空穴阻挡层,电子传输层,任选的电子注入层和阴极层,

[0503] 其中所述第一空穴注入子层布置在与所述包含至少一个第一阳极子层和第二阳极子层的阳极层相邻处,所述第二空穴注入子层布置在与所述空穴传输层相邻处,并且

[0504] 其中所述第一空穴注入子层包含式 (I) 或式 (Ia) 至 (Id) 的金属络合物或由其组成,所述第二子层包含基质化合物或者式 (IIIa) 或 (IIIb) 的化合物或由其组成。

[0505] 根据本发明的另一个方面,提供了一种有机电子器件,所述有机电子器件包含:基底;形成在所述基底上的包含至少两个或更多个阳极子层的阳极层,所述阳极层包含第一阳极子层和第二阳极子层;包含基质化合物或者式 (IIIa) 或 (IIIb) 的化合物和式 (I) 或式 (Ia) 至 (Id) 的金属络合物的空穴注入层,空穴传输层,电子阻挡层,至少一个第一发光层,空穴阻挡层,电子传输层,任选的电子注入层和阴极层。

[0506] 根据本发明的另一个方面,提供了一种OLED,所述OLED包含:基底;形成在所述基底上的包含第一阳极子层和第二阳极子层的阳极层;包含第一空穴注入子层和第二空穴注入子层的本发明的空穴注入层,空穴传输层,电子阻挡层,至少一个第一发光层,空穴阻挡层,电子传输层,任选的电子注入层和阴极层,

[0507] 其中所述第一空穴注入子层布置在与所述包含至少一个第一阳极子层和第二阳极子层的阳极层相邻处,所述第二空穴注入子层布置在与所述空穴传输层相邻处,并且

[0508] 其中所述第一空穴注入子层包含式 (I) 或式 (Ia) 至 (Id) 的金属络合物或由其组成,所述第二空穴注入子层包含基质化合物或者式 (IIIa) 或 (IIIb) 化合物或由其组成。

[0509] 根据本发明的各个实施方式,可提供布置在上述层之间、在基底上或在顶部电极上的其它层。

[0510] 例如,根据图5的有机电子器件可通过以下方法形成,其中在基底(110)上,随后依次形成至少包含第一阳极子层(121)和第二阳极子层(122)的阳极层(120)、包含式(IIIa)或(IIIb)的基质化合物和式(I)或式(Ia)至(Id)的金属络合物的空穴注入层(130)、空穴传输层(140)、第一发光层(150)、空穴阻挡层(155)、电子传输层(160)和阴极层(190)。

[0511] 制造方法

[0512] 根据本发明的另一个方面,提供了一种制造有机电子器件的方法,所述方法使用:

[0513] -至少一个沉积源,优选两个沉积源,更优选至少三个沉积源。

[0514] 合适的沉积方法可包括:

[0515] -经由真空热蒸发进行沉积;

[0516] -经由溶液加工进行沉积,优选所述加工可选自旋涂、印刷、流延;和/或

[0517] -狭缝式模头涂布。

[0518] 根据本发明的各种实施方式,提供了一种方法,所述方法使用:

[0519] -第一沉积源来释放根据本发明的基质化合物,

[0520] -第二沉积源来释放式(I)或式(Ia)至(Id)的金属络合物。

[0521] 所述方法包括形成所述空穴注入层的步骤;其中对于有机电子器件:

[0522] -通过从所述第一沉积源释放根据本发明的基质化合物以及从所述第二沉积源释放式(I)或式(Ia)至(Id)的金属络合物来形成所述空穴注入层。

[0523] 根据本发明的各个实施方式,所述方法还可包括按以下顺序在所述空穴注入层上形成选自以下的至少一个层:形成空穴传输层、形成空穴阻挡层、形成第一发光层、形成空穴阻挡层、形成电子传输层和/或形成电子注入层和/或形成阴极层。

- [0524] 根据本发明的各个实施方式,所述方法还可包括形成有机电子器件的步骤,其中
- [0525] -在基底上形成至少包含第一阳极子层和第二阳极子层的阳极层,
- [0526] -在所述至少包含第一阳极子层和第二阳极子层的阳极层上形成空穴注入层,所述空穴注入层包含根据本发明的基质化合物和式(I)或式(Ia)至(Id)的金属络合物,
- [0527] -在所述包含基质化合物和式(I)或式(Ia)至(Id)的金属络合物的空穴注入层上形成空穴传输层,
- [0528] -在所述空穴传输层上形成至少一个第一发光层,
- [0529] -在所述发光层上形成电子传输层,任选地在所述发光层上形成空穴阻挡层和/或电子传输层,
- [0530] -最后形成阴极层,
- [0531] -任选地按顺序在所述空穴传输层和所述发光层之间形成电子阻挡层,
- [0532] -任选地在所述电子传输层和所述阴极层之间形成电子注入层。
- [0533] 根据各个实施方式,所述有机电子器件可具有以下层结构,其中所述层具有以下顺序:

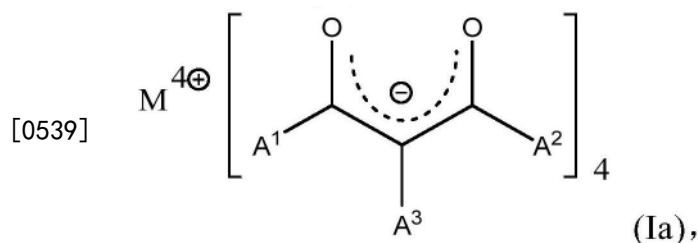
[0534] 至少包含第一阳极子层和第二阳极子层的阳极层、包含根据本发明的基质化合物和式(I)或式(Ia)至(Id)的金属络合物的空穴注入层、空穴传输层、任选的电子阻挡层、至少一个第一发光层、任选的空穴阻挡层、电子传输层、任选的电子注入层和阴极层。

[0535] 根据一个实施方式,本发明的有机电子器件是通过真空沉积所述空穴注入层而形成。

[0536] 根据另一个方面,提供了一种电子装置,所述电子器件包含至少一个根据本申请全文所述的任何实施方式的有机发光器件,优选地,所述电子装置包含本申请全文所述的实施方式之一的有机发光二极管。更优选地,所述有机电子装置是显示装置。

[0537] 金属络合物

[0538] 根据本发明的另一个方面,提供了一种式I的金属络合物,所述金属络合物由式(Ia)表示:



[0540] 其中

[0541] M是选自Ce、Hf或Zr,优选地选自Ce或Hf的金属离子;

[0542] A¹选自取代的C₆至C₁₂芳基、取代或未取代的C₃至C₁₂杂芳基;并且

[0543] A²选自取代的C₃烷基;

[0544] 其中

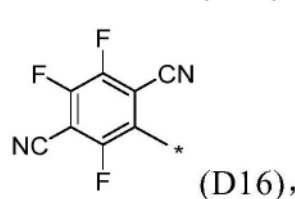
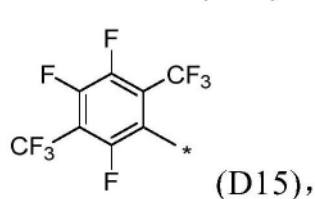
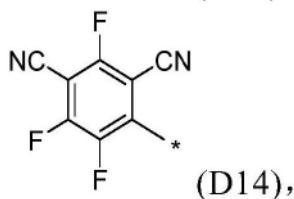
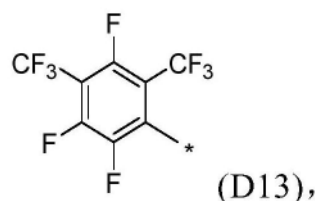
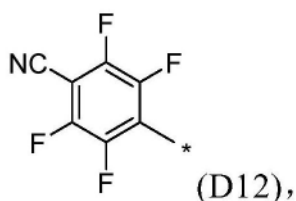
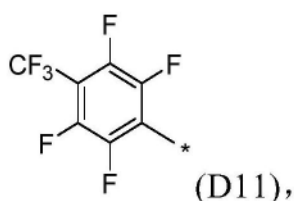
[0545] A¹和A²的取代基独立地选自D、C₆芳基、C₃至C₉杂芳基、C₁至C₆烷基、C₃至C₆支链烷基、C₃至C₆环状烷基、C₃至C₆支链烷氧基、C₃至C₆环状烷氧基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷氧基、部分氟化或全氟化C₁至C₆烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₆烷氧基、COR¹、COOR¹、卤素、F或CN,

[0546] 其中R¹选自:C₆芳基、C₃至C₉杂芳基、C₁至C₆烷基、C₁至C₆烷氧基、C₃至C₆支链烷基、C₃至C₆环状烷基、C₃至C₆支链烷氧基、C₃至C₆环状烷氧基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷氧基、部分氘化或全氘化C₁至C₆烷基、部分氘化或全氘化C₁至C₆烷氧基;

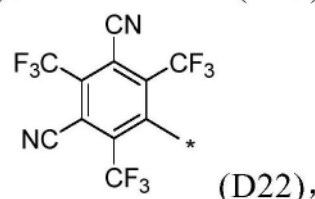
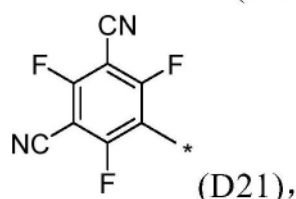
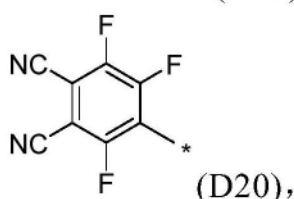
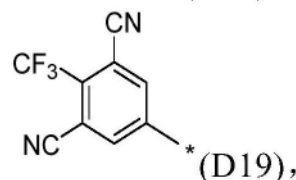
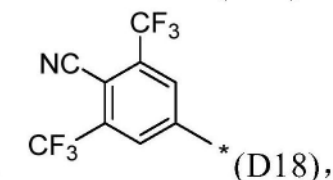
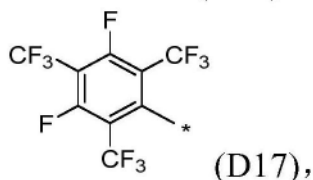
[0547] A³选自H或D;

[0548] 或者

[0549] A¹选自式D11至D22:



[0550]



[0551] 其中“*”表示结合位置;优选A¹为D12、D18和/或D20;并且

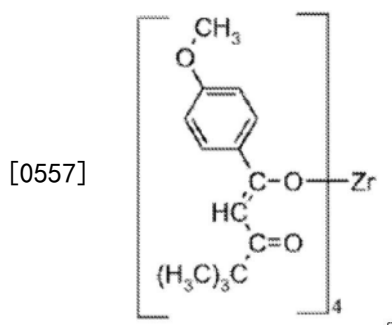
[0552] A²选自取代或未取代的C₁至C₁₂烷基;

[0553] 其中

[0554] A²的取代基独立地选自D、C₃至C₆支链烷基、C₃至C₆环状烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷基、部分氘化或全氘化C₁至C₆烷基、卤素、F或CN;

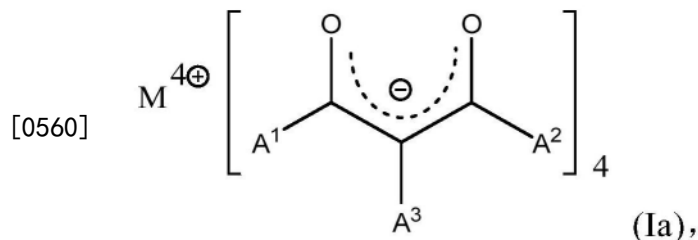
[0555] A³选自H或D。

[0556] 根据一个实施方式,其中对于由式(Ia)表示的根据本发明的式(I)的金属络合物,不包括下式:



[0558] 由此,可在适合大规模生产有机电子器件的范围内得到热稳定性,例如分解温度,和/或标准起始温度。

[0559] 根据另一个实施方式,其中所述金属络合物具有式(Ia):



[0561] 其中

[0562] M是选自Ce、Hf或Zr,优选地选自Ce或Hf的金属离子;

[0563] A¹选自取代的C₆至C₁₂芳基、取代或未取代的C₃至C₁₂杂芳基;

[0564] A²选自取代的C₃烷基;

[0565] A³选自H或D;

[0566] 其中

[0567] A¹和A²的取代基独立地选自D、C₆芳基、C₃至C₉杂芳基、C₁至C₆烷基、C₁至C₆烷氧基、C₃至C₆支链烷基、C₃至C₆环状烷基、C₃至C₆支链烷氧基、C₃至C₆环状烷氧基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷氧基、部分氟化或全氟化C₁至C₆烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₆烷氧基、COR¹、COOR¹、卤素、F或CN,

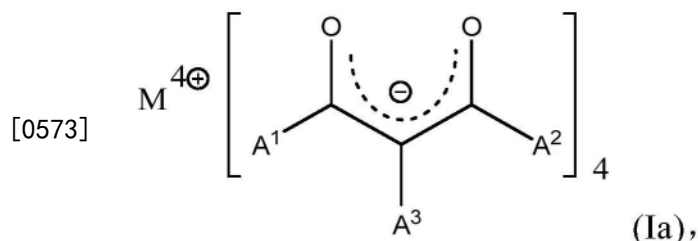
[0568] 其中R¹选自:C₆芳基、C₃至C₉杂芳基、C₁至C₆烷基、C₁至C₆烷氧基、C₃至C₆支链烷基、C₃至C₆环状烷基、C₃至C₆支链烷氧基、C₃至C₆环状烷氧基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷氧基、部分氟化或全氟化C₁至C₆烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₆烷氧基。

[0569] 优选地,A²可选自部分氟化或全氟化异丙基,更优选A²选自全氟化异丙基。

[0570] 根据一个实施方式,A¹选自取代的C₆至C₁₂芳基,其中A¹的至少一个取代基选自部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷基或CN,优选至少两个取代基选自部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷基或CN。

[0571] 根据一个实施方式,A¹选自取代的C₆至C₁₂芳基,其中A¹的至少一个取代基选自CF₃或CN,优选至少两个取代基选自CF₃或CN。

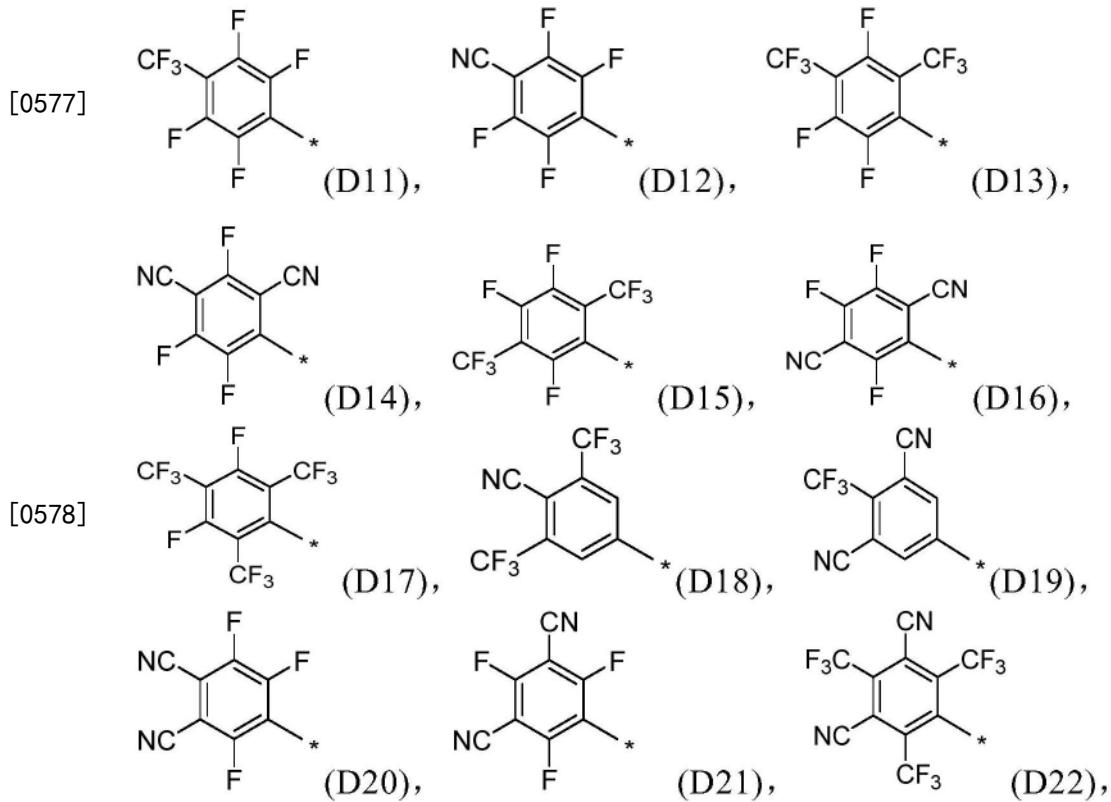
[0572] 根据一个实施方式,A¹选自式D1至D34和/或D38至D71。根据一个实施方式,其中所述金属络合物具有式(Ia):



[0574] 其中

[0575] M是选自Ce、Hf或Zr,优选地选自Ce或Hf的金属离子;

[0576] A¹选自式D11至D22:



[0579] 其中“*”表示结合位置；优选A¹为D12、D18和/或D20；

[0580] A²选自取代或未取代的C₁至C₁₂烷基；

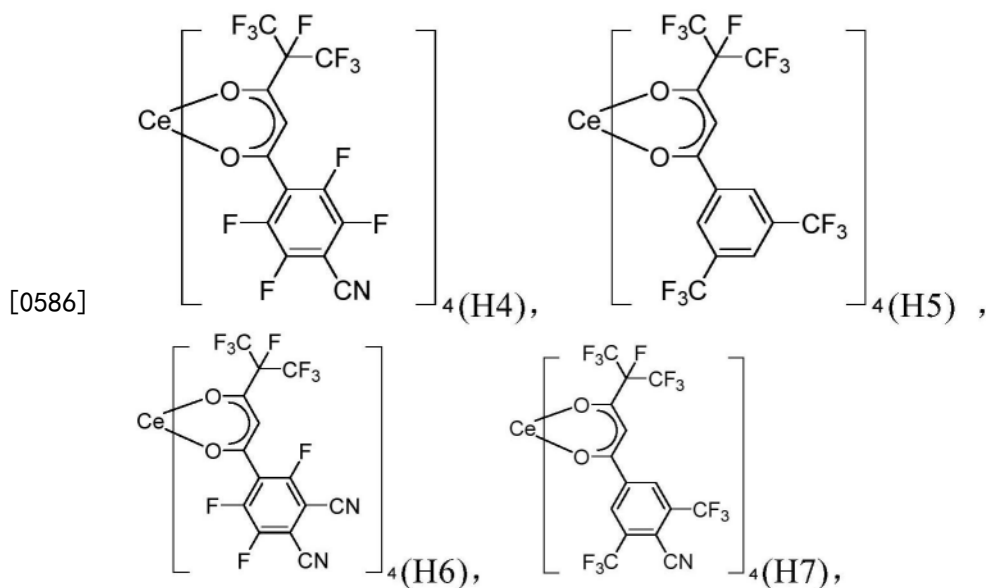
[0581] A³选自H或D；

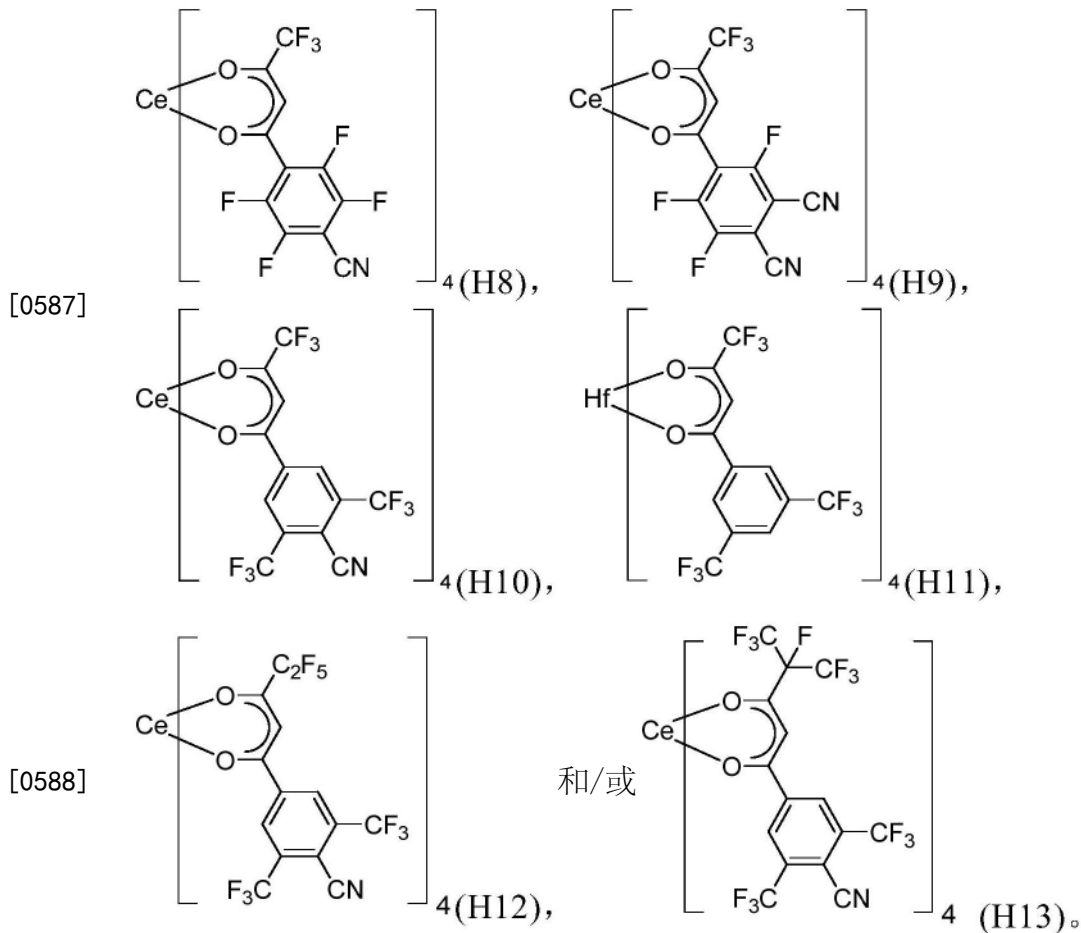
[0582] 其中

[0583] A²的取代基独立地选自D、C₃至C₆支链烷基、C₃至C₆环状烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₁₆烷基、部分氟化或全氟化C₁至C₆烷基、卤素、F或CN。

[0584] 优选地，A²可选自部分氟化或全氟化C₁至C₄烷基。

[0585] 根据一个实施方式，所述式(Ia)的金属络合物选自式H4至H13：





[0589] 下文参考实施例更详细地说明了实施方式。然而，本公开不限于以下实施例。现将详细参考示例性方面。

附图说明

[0590] 所述实施方式中的前述组分以及要求保护的组分和根据本发明使用的组分，在它们的尺寸、形状、材料选择和技术原理方面没有任何特殊例外，因此可不受限制地应用相关领域已知的选择标准。

[0591] 在从属权利要求和以下各个附图的描述中公开了所述目的的其他细节、特性和优点，所述附图以示例性方式示出了根据本发明的优选实施方式。然而，任何实施方式都未必代表全部范围，因此参考权利要求书和本文来解读范围。应理解，以上一般描述和以下详细描述都只是示例性和解释性的，意在进一步解释所要求保护的本发明。

[0592] 图1至图9

[0593] 图1是根据本发明的一个示例性实施方式的有机电子器件的示意性截面图；

[0594] 图2是根据本发明的一个示例性实施方式的有机电子器件的示意性截面图；

[0595] 图3是根据本发明的一个示例性实施方式的有机电子器件的示意性截面图。

[0596] 图4是根据本发明的一个示例性实施方式的有机电子器件的示意性截面图；

[0597] 图5是根据本发明的一个示例性实施方式的有机电子器件的示意性截面图；

[0598] 图6是根据本发明的一个示例性实施方式的有机电子器件的示意性截面图；

[0599] 图7是根据本发明的一个示例性实施方式的有机电子器件的示意性截面图；

[0600] 图8是根据本发明的一个示例性实施方式的有机电子器件的示意性截面图；

[0601] 图9是根据本发明的一个示例性实施方式的有机电子器件的示意性截面图。

[0602] 下文参考实施例更详细地说明图1至图9。然而，本公开不限于下列附图。

[0603] 在本文中，当第一元件被称为形成或设置“在”第二元件“上”或者形成或设置“到”第二元件“上”时，所述第一元件可直接设置在所述第二元件上，或者可在它们之间设置一个或多个其它元件。当第一元件被称为“直接”形成或设置“在”第二元件“上”或者“直接”形成或设置“到”第二元件“上”时，在它们之间没有设置其它元件。

[0604] 图1是根据本发明的一个示例性实施方式的有机电子器件(100)的示意性截面图。所述有机电子器件(100)包括基底(110)、包含第一阳极子层(121)和第二阳极子层(122)的阳极层(120)以及空穴注入层(HIL)(130)。所述HIL(130)设置在所述阳极层(120)上。向所述HIL(130)上设置第一发光层(EML)(150)和阴极层(190)。

[0605] 图2是根据本发明的一个示例性实施方式的有机电子器件(100)的示意性截面图。所述有机电子器件(100)包括基底(110)，包含第一阳极子层(121)、第二阳极子层(122)和第三阳极子层(123)的阳极层(120)，以及空穴注入层(HIL)(130)。所述HIL(130)设置在包含第一阳极子层(121)、第二阳极子层(122)和第三阳极子层(123)的所述阳极层(120)上。向所述HIL(130)上设置第一发光层(EML)(150)和阴极层(190)。

[0606] 图3是根据本发明的一个示例性实施方式的有机电子器件(100)的示意性截面图。所述有机电子器件(100)包括基底(110)、包含第一阳极子层(121)和第二阳极子层(122)的阳极层(120)，以及包含第一空穴注入子层(131)和第二空穴注入子层(132)的空穴注入层(HIL)(130)。包含第一空穴注入子层(131)和第二空穴注入子层(132)的所述HIL(130)设置在所述阳极层(120)上。向所述HIL(130)上设置第一发光层(EML)(150)和阴极层(190)。

[0607] 图4是根据本发明的一个示例性实施方式的有机电子器件(100)的示意性截面图。所述有机电子器件(100)包括基底(110)，包含第一阳极子层(121)、第二阳极子层(122)和第三阳极子层(123)的阳极层(120)，以及包含第一空穴注入子层(131)和第二空穴注入子层(132)的空穴注入层(HIL)(130)。包含第一空穴注入子层(131)和第二空穴注入子层(132)的所述HIL(130)设置在所述阳极层(120)上。向所述HIL(130)上设置第一发光层(EML)(150)和阴极层(190)。

[0608] 图5是根据本发明的一个示例性实施方式的有机电子器件(100)的示意性截面图。所述有机电子器件(100)包括基底(110)、包含第一阳极子层(121)和第二阳极子层(122)的阳极层(120)以及空穴注入层(HIL)(130)。所述HIL(130)设置在所述阳极层(120)上。向所述HIL(130)上，设置空穴传输层(HTL)(140)、第一发光层(EML)(150)、空穴阻挡层(BL)(155)、电子传输层(ETL)(160)和阴极层(190)。

[0609] 图6是根据本发明的一个示例性实施方式的有机电子器件(100)的示意性截面图。所述有机电子器件(100)包括基底(110)，包含第一阳极子层(121)、第二阳极子层(122)和第三阳极子层(123)的阳极层(120)，以及空穴注入层(HIL)(130)。所述HIL(130)设置在所述阳极层(120)上。向所述HIL(130)上，设置空穴传输层(HTL)(140)、第一发光层(EML)(150)、空穴阻挡层(HBL)(155)、电子传输层(ETL)(160)和阴极层(190)。

[0610] 图7是根据本发明的一个示例性实施方式的有机电子器件(100)的示意性截面图。所述有机电子器件(100)包括基底(110)、包含第一阳极子层(121)和第二阳极子层(122)的

阳极层(120)以及空穴注入层(HIL)(130)。所述HIL(130)设置在所述阳极层(120)上。向所述HIL(130)上,设置空穴传输层(HTL)(140)、电子阻挡层(EBL)(145)、第一发光层(EML)(150)、空穴阻挡层(HBL)(155)、电子传输层(ETL)(160)和阴极层(190)。

[0611] 图8是根据本发明的一个示例性实施方式的有机电子器件(100)的示意性截面图。所述有机电子器件(100)包括基底(110)、包含第一阳极子层(121)和第二阳极子层(122)的阳极层(120)以及空穴注入层(HIL)(130)。所述HIL(130)包含第一空穴注入子层(131)和第二空穴注入子层(132),其中所述第一空穴注入子层(131)设置在所述第二阳极子层(122)上,所述第二空穴注入子层(132)设置在所述第一空穴注入子层(131)上。向所述HIL(130)上,设置空穴传输层(HTL)(140)、电子阻挡层(EBL)(145)、第一发光层(EML)(150)、空穴阻挡层(HBL)(155)、电子传输层(ETL)(160)和阴极层(190)。

[0612] 图9是根据本发明的一个示例性实施方式的有机电子器件(100)的示意性截面图。所述有机电子器件(100)包括基底(110),包含第一阳极子层(121)、第二阳极子层(122)和第三阳极子层(123)的阳极层(120),以及空穴注入层(HIL)(130)。所述HIL(130)设置在所述阳极层(120)上。向所述HIL(130)上,设置空穴传输层(HTL)(140)、电子阻挡层(EBL)(145)、第一发光层(EML)(150)、空穴阻挡层(HBL)(155)、电子传输层(ETL)(160)、电子注入层(EIL)(180)和阴极层(190)。

[0613] 尽管图1至图9没有示出,但还可在所述阴极层190上形成覆盖层和/或密封层,以密封所述有机电子器件100。此外,可对其应用各种其它修改。

[0614] 下文参考实施例更详细地说明了实施方式。然而,本公开不限于以下实施例。

具体实施方式

[0615] 此外通过以下实施例说明本发明,所述实施例只是示例性的而非约束性的。

[0616] 可通过本领域已知的方法来制备式(IIIa)和(IIIb)的化合物以及式(I)或式(Ia)至(Id)的金属络合物。

[0617] 分解温度 $T_{\text{分解}}$

[0618] 通过在Mettler Toledo TGA-DSC 1机器中,在氮气下将9至11mg样品装入Mettler Toledo 100 μ L无盖铝锅中来测量分解温度 $T_{\text{分解}}$ 。使用以下加热程序:25 $^{\circ}$ C等温3分钟;以10K/min从25 $^{\circ}$ C升到600 $^{\circ}$ C。

[0619] 基于TGA中的分解起点来确定分解温度。

[0620] 分解温度表示化合物分解的温度。分解温度越高,化合物的热稳定性越高。

[0621] 标准起始温度

[0622] 通过将100mg化合物加载到VTE源中来测定标准起始温度(TRO)。作为VTE源,可使用由Kurt J. Lesker公司(www.lesker.com)或CreaPhys有限公司(<http://www.creaphys.com>)提供的用于有机材料的点源。在小于 10^{-5} 毫巴的压力下以15K/min的恒定速率加热VTE源,并且用热电偶测量VTE源内部的温度。用QCM检测器检测化合物的蒸发,所述检测器检测所述化合物在所述检测器的石英晶体上的沉积。以埃/秒为单位测量在石英晶体上的沉积速率。为了测定标准起始温度,将沉积速率相对于VTE源温度作图。标准起始是所述QCM检测器上出现明显沉积时的温度。为了得到准确的结果,将VTE源加热并冷却三次,并且仅使用第二次和第三次运行的结果来确定标准起始温度。

[0623] 为了实现对有机化合物蒸发速率的良好控制,标准起始温度可在100℃至300℃的范围内。如果标准起始温度低于100℃,则蒸发可能过快并因此难以控制。如果标准起始温度高于300℃,则蒸发速率可能过低,这可能会导致低节拍时间,并且由于长时间暴露于高温导致VTE源中的有机化合物可能发生分解。

[0624] 标准起始温度是化合物挥发性的间接量度。标准起始温度越高,化合物的挥发性越低。

[0625] 基质化合物、式(IIIa)化合物或式(IIIb)化合物的HOMO和LUMO能级

[0626] 用程序包TURBOMOLE V6.5(TURBOMOLE有限公司,Litzenhardtstrasse 19,76135 Karlsruhe,德国)计算基质化合物、式(IIIa)化合物或式(IIIb)化合物的HOMO和LUMO能级。通过在气相中应用杂化泛函B3LYP与6-31G*基组来确定分子结构的优化几何形状以及HOMO和LUMO能级。如果多于一种构象是可行的,则选择具有最低总能量的构象。

[0627] 如果通过这种方法计算,则N2,N2,N2',N2',N7,N7,N7',N7'-八(4-甲氧基苯基)-9,9'-螺二[芴]-2,2',7,7'-四胺的HOMO能级是-4.27eV。

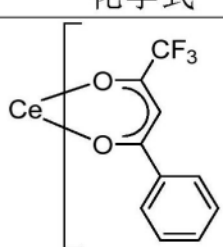
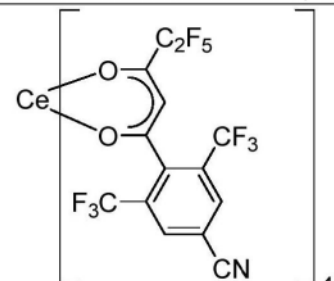
[0628] 所述金属络合物或者式(I)和式(Ia)至(Id)的金属络合物的LUMO能级

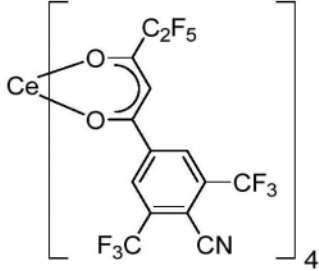
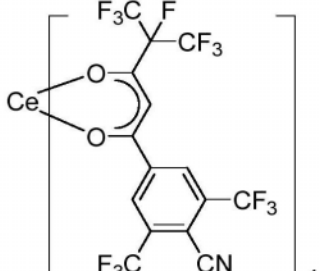
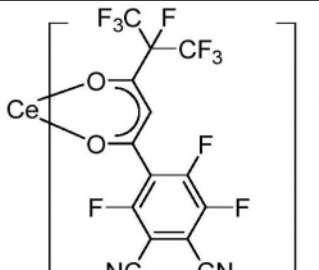
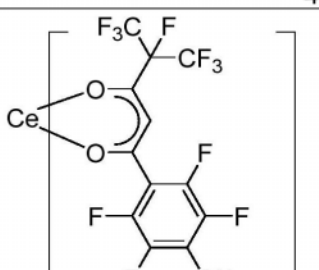
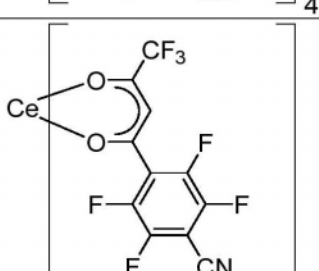
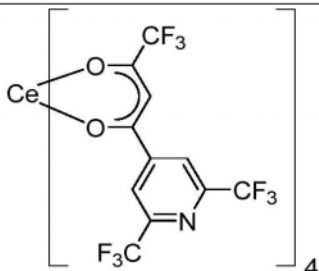
[0629] 用程序包TURBOMOLE V6.5(TURBOMOLE有限公司,Litzenhardtstrasse 19,76135Karlsruhe,德国)计算所述金属络合物或者式(I)和式(Ia)至(Id)的金属络合物的LUMO能级。由在气相中在B3LYP Def-TZVP D3BJ下的单点计算、由在B3LYP Def-SV(P) D3BJ理论能级下的几何优化得到优化的LUMO能量。如果多于一种构象是可行的,则选择具有最低总能量的构象。

[0630] 在表A中示出了通过上述方法计算的由式(Ia)表示的式(I)的金属络合物的LUMO能级。

[0631] 表A:由式(Ia)表示的式(I)的金属络合物

[0632]

名称	化学式	LUMO (eV)
比较化合物 CC-1		-4.04
比较化合物 CC-2		-4.93

名称	化学式	LUMO (eV)
H12		-5.46
H13		-5.47
H6		-5.49
H4		-5.21
H8		-5.19
H14		-5.0

[0633]

[0634] 如表A中可见,由式(Ia)表示的式(I)的金属络合物的LUMO能级具有与比较化合物

CC-1和比较化合物CC-2相比更远离真空能级的LUMO能级。

[0635] 不受理论约束,LUMO能级更远离真空能级使得能够特别有效地注入到包含HOMO能级更远离真空能级的化合物的相邻层中。

[0636] 制造OLED的一般程序

[0637] 对于表3中的实施例1至25,将具有包含第一阳极子层120nmAg、第二阳极子层8nmITO和第三阳极子层10nmITO的阳极层的玻璃基底切成50mm×50mm×0.7mm大小,用水超声波清洗60分钟,然后用异丙醇超声波清洗20分钟。在氮气流中除去液膜,随后进行等离子体处理,以制备所述阳极层。等离子体处理在包含97.6体积%氮气和2.4体积%氧气的气氛中在75W下进行30秒。

[0638] 然后,将所述基质化合物和所述金属络合物真空共沉积在所述阳极层上,以形成厚度为10nm的空穴注入层(HIL)。所述空穴注入层的组成可见于表3。

[0639] 然后,将所述基质化合物真空沉积在所述HIL上,以形成厚度为123nm的HTL。所述HTL中的基质化合物选择为与所述HIL中的基质化合物相同。所述基质化合物可见于表3。

[0640] 然后,在所述HTL上真空沉积N-(4-(二苯并[b,d]呋喃-4-基)苯基)-N-(4-(9-苯基-9H-芴-9-基)苯基)-[1,1'-联苯]-4-胺(CAS 1824678-59-2),以形成厚度为5nm的电子阻挡层(EBL)。

[0641] 然后,在所述EBL上沉积97体积%H09作为EML主体和3体积%BD200(太阳精细化工有限公司(Sun Fine Chemicals),韩国)作为蓝色荧光发光体掺杂剂,以形成厚度为20nm的发蓝光的第一发光层(EML)。

[0642] 然后,在所述发光层EML上通过沉积2-(3'-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-[1,1'-联苯]-3-基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪而形成厚度为5nm的空穴阻挡层。

[0643] 然后,在所述空穴阻挡层上通过沉积50重量%4'-(4-(4-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基)萘-1-基)-[1,1'-联苯]-4-甲腈和50重量%LiQ而形成厚度为31nm的电子传输层。

[0644] 然后在所述电子传输层上在 10^{-7} 毫巴下以0.01至1 Å/s的速率蒸发Ag:Mg(90:10体积%),以形成厚度为13nm的阴极层。

[0645] 然后,在所述阴极层上沉积F3,以形成厚度为75nm的覆盖层。

[0646] 通过用载玻片封装所述器件来保护OLED叠层免受环境条件影响。由此形成一个空腔,所述空腔包括用于进一步保护的吸气材料。

[0647] 比较例1

[0648] 对于表3中的比较例1,将具有90nmITO的 $15\Omega/\text{cm}^2$ 玻璃基底(购自Corning公司)切成50mm×50mm×0.7mm大小,用水超声波清洗60分钟,然后用异丙醇超声波清洗20分钟。在氮气流中除去液膜,随后在氮气气氛中以100W的功率进行等离子体处理75秒以制备阳极层。

[0649] 然后,在所述阳极层上真空共沉积90重量%F3和10重量%MC-1,以形成厚度为10nm的空穴注入层(HIL)。

[0650] 然后,将F3真空沉积在所述HIL上,以形成厚度为123nm的HTL。

[0651] 然后,如上文针对实施例1所述,将EBL、EML、HBL和ETL按此顺序沉积在所述HTL上。

[0652] 然后在所述电子传输层上在 10^{-7} 毫巴下以0.01至1 Å/s的速率蒸发A1,以形成厚

度为100nm的阴极层。

[0653] 通过用载玻片封装所述器件来保护OLED叠层免受环境条件影响。由此形成一个空腔,所述空腔包括用于进一步保护的吸气材料。

[0654] 比较例2

[0655] 对于表3中的比较例2,将玻璃基底切成50mm×50mm×0.7mm大小,用水超声波清洗60分钟,然后用异丙醇超声波清洗20分钟。在氮气流中除去液膜,随后在氮气气氛中以100W的功率进行等离子体处理75秒以制备所述基底。

[0656] 然后,在所述基底上真空沉积100nm Ag以形成阳极层。

[0657] 然后,在所述阳极层上真空共沉积90重量%F3和10重量%MC-1,以形成厚度为10nm的空穴注入层(HIL)。

[0658] 然后,将F3真空沉积在所述HIL上,以形成厚度为123nm的HTL。

[0659] 然后,如上文针对实施例1所述,将EBL、EML、HBL和ETL、阴极层和覆盖层按此顺序沉积在所述HTL上。

[0660] 通过用载玻片封装所述器件来保护OLED叠层免受环境条件影响。由此形成一个空腔,所述空腔包括用于进一步保护的吸气材料。

[0661] 为了评价本发明实施例与现有技术相比的性能,在20℃下测量电流效率。使用Keithley 2635源测量单元,通过提供电压(以V为单位)并测量流过被测器件的电流(以mA为单位)来测定电流-电压特性。施加到所述器件的电压在0V与10V之间的范围内以0.1V的步长变化。同样,通过使用Instrument Systems CAS-140CT阵列光谱仪(通过Deutsche Akkreditierungsstelle (DAkkS)校准)测量每个电压值的发光密度(以cd/m²为单位)来测定发光密度-电压特性和CIE坐标。通过分别内插发光密度-电压和电流-电压特性线来测定10mA/cm²下的cd/A效率。

[0662] 在底部发光器件中,发光主要是朗伯式的,并以外量子效率(EQE)百分比进行定量。光通过阳极层发出。为了测定效率EQE(以%为单位),使用校准的光电二极管在10mA/cm²下测量所述器件的光输出。

[0663] 在顶部发光器件中,发光正向通过阴极层,是非朗伯式的,而且还高度依赖于微腔。因此,效率EQE将高于底部发光器件。为了测定效率EQE(以%为单位),使用校准的光电二极管在10mA/cm²下测量所述器件的光输出。

[0664] 在环境条件(20℃)和30mA/cm²下,使用Keithley 2400源表来测量所述器件的寿命LT,并以小时为单位进行记录。

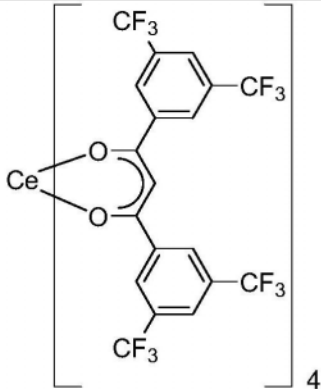
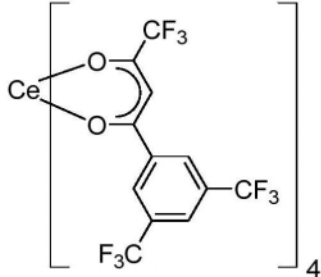
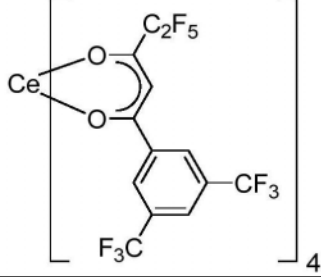
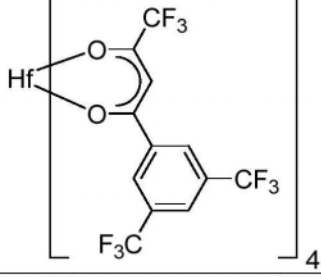
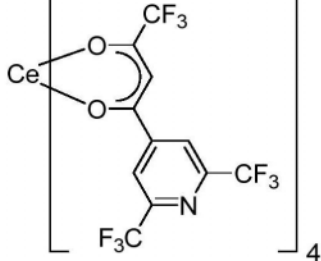
[0665] 使用校准的光电二极管测量所述器件的亮度。寿命LT定义为直至器件的亮度降到其初始值的97%为止的时间。

[0666] 为了测定电压随时间的稳定性U(100h)-(1h),对所述器件施加30mA/cm²的电流密度。在1小时后和100小时后测量工作电压,然后计算1小时至100小时的时间段内的电压稳定性。U(100h)-(1h)的值低表示改善了工作电压随时间的稳定性。

[0667] 本发明的技术效果

[0668] 在表1中示出了式(I)和式(Ia)至(Id)的金属络合物的分解温度T_{分解}和标准起始温度T_{RO}。

[0669] 表1:式(I)和式(Ia)至(Id)的金属络合物

名称	化学式	T _{分解} (°C)	T _{RO} (°C)
MC-1		> 440	270
MC-2		> 270	122
[0670] MC-3		n.d. ¹⁾	120
MC-4		300	113
MC-5		> 290	146

[0671] ¹⁾n.d. = 未测定

[0672] 如表1中可见,式(I)和式(Ia)至(Id)的金属络合物的分解温度和/或标准起始温度适合大量生产有机电子器件。

[0673] 空穴注入层和/或空穴传输层中的基质化合物

[0674] 在表2中示出了式(I)的基质化合物的HOMO能级和标准起始温度T_{RO}。使用

TURBOMOLE V6.5 (TURBOMOLE有限公司, Litztenhardtstrasse 19, 76135 Karlsruhe, 德国), 通过在气相中应用杂化泛函B3LYP与6-31G*基组来计算HOMO能级。

[0675] 表2: 用于空穴注入层的基质化合物

名称	结构	HOMO 能级 (eV)	T _{RO} (°C)
联苯-4-基(9,9-二苯基-9H-芴-2-基)-[4-(9-苯基-9H-吡啶-3-基)苯基]-胺 F3		-4.68	265
N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺 F1		-4.72	272
N4,N4''-二(萘-1-基)-N4,N4''-二苯基-[1,1':4',1''-三联苯基]-4,4''-二胺 F2		-4.81	260

[0676]

名称	结构	HOMO 能级 (eV)	T _{RO} (°C)
N-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-N-(9,9-二苯基-9H-芴-2-基)二苯并[b,d]咪唑-1-胺 F4		-4.82	219
9,9-二甲基-N,N-双(4-(萘-1-基)苯基)-9H-芴-2-胺 F8		-4.84	232
N-([1,1'-联苯]-4-基)-N-(2-(9,9-二苯基-9H-芴-4-基)苯基)-9,9-二甲基-9H-芴-2-胺 F9		-4.84	218
N-(9,9-二苯基-9H-芴-2-基)-N,9-二苯基-9H-咪唑-2-胺 F18		-4.73	216

[0678] 如表2中可见,式(IIIa)或(IIIb)的基质化合物的标准起始温度适合大量生产有机电子器件。

[0679] 在表3中示出了包括包含式(I)或式(Ia)至(Id)的金属络合物的空穴注入层的有机电子器件的数据。

[0680] 在比较例1中,阳极层由ITO组成。如表3中可见,工作电压为5.06V,电压随时间增

加为1.87V,寿命为32小时。

[0681] 在比较例2中,阳极层由Ag组成。如表3中可见,工作电压非常高,>10V。因此,未测定电压随时间的稳定性和寿命。

[0682] 在实施例1中,有机电子器件包含根据本发明的阳极层。如表3中可见,工作电压改进到3.93V,电压随时间的稳定性改进到0.06V,寿命为115小时。

[0683] 在实施例2中,空穴注入层包含与实施例1相同的金属络合物。然而,掺杂浓度已从实施例1中的10体积%降到实施例2中的5体积%。如表3中可见,工作电压为4.01V,电压随时间的稳定性为0.16V,寿命改进到120小时。

[0684] 在实施例3中,空穴注入层包含金属络合物MC-2。如表3中可见,工作电压改进到3.84V,电压随时间的稳定性改进到0.08V,寿命仍然很高,为107小时。

[0685] 在实施例4和5中,空穴注入层包含更高浓度的金属络合物MC-2。如表3中可见,工作电压进一步改进到3.62V,电压随时间的稳定性改进到0.01V,寿命仍然很高,分别为107小时和111小时。

[0686] 在实施例6至11中,空穴注入层包含一定浓度范围的金属络合物MC-1和基质化合物F18。所述基质化合物的HOMO为-4.73eV,见表2。如表3中可见,工作电压、电压随时间的稳定性和寿命相对于比较例1都有改进。

[0687] 在实施例12至19中,空穴注入层包含一定浓度范围的金属络合物MC-2和基质化合物F18。如表3中可见,工作电压、电压随时间的稳定性和寿命相对于比较例1都有改进。

[0688] 在实施例20至22中,空穴注入层包含一定浓度范围的金属络合物MC-1和基质化合物F4。所述基质化合物的HOMO为-4.82eV,见表2。如表3中可见,工作电压、电压随时间的稳定性和寿命相对于比较例1都有改进。

[0689] 在实施例23至25中,空穴注入层包含一定浓度范围的金属络合物MC-2和基质化合物F4。如表3中可见,工作电压、电压随时间的稳定性和寿命相对于比较例1都有改进。

[0690] 总之,已经改进了工作电压、电压随时间的稳定性和/或寿命。

[0691] 较低的工作电压对有机电子器件,特别是移动装置的电池寿命非常重要。

[0692] 改进电压随时间的稳定性和/或寿命对于有机电子器件的长期稳定性非常重要。

[0693]

表 3: 包括包含金属络合物和基质化合物的空穴注入层的有机电子器件

	阳极	金属络合物	金属络合物的浓度	基质化合物	基质化合物的浓度	在 50 mA/cm ² 下的 U [V]	在 30mA/cm ² 下的 U(100 h)-U(1 h) [V]	在 30mA/cm ² 下的 LT97 [h]
比较例 1	ITO	MC-1	10 体积%	F3	90 体积%	5.06	1.87	32
比较例 2	Ag	MC-1	10 体积%	F3	90 体积%	> 10	n.d. ²⁾	n.d.
实施例 1	ITO/Ag/ITO	MC-1	10 体积%	F3	90 体积%	3.93	0.06	115
实施例 2	ITO/Ag/ITO	MC-1	5 体积%	F3	95 体积%	4.01	0.16	120
实施例 3	ITO/Ag/ITO	MC-2	5 体积%	F3	95 体积%	3.84	0.08	107
实施例 4	ITO/Ag/ITO	MC-2	9 体积%	F3	91 体积%	3.62	0.01	107
实施例 5	ITO/Ag/ITO	MC-2	16 体积%	F3	84 体积%	3.62	0.01	111
实施例 6	ITO/Ag/ITO	MC-1	1 体积%	F18	99 体积%	3.82	0.37	60
实施例 7	ITO/Ag/ITO	MC-1	10 体积%	F18	90 体积%	3.78	0.33	70
实施例 8	ITO/Ag/ITO	MC-1	12 体积%	F18	88 体积%	3.75	0.25	80
实施例 9	ITO/Ag/ITO	MC-1	15 体积%	F18	85 体积%	3.75	0.28	82
实施例 10	ITO/Ag/ITO	MC-1	20 体积%	F18	80 体积%	3.73	0.26	78
实施例 11	ITO/Ag/ITO	MC-1	25 体积%	F18	75 体积%	3.71	0.23	82

[0694]

实施例 12	ITO/Ag/ITO	MC-2	1 体积%	F18	99 体积%	3.71	0.07	85
实施例 13	ITO/Ag/ITO	MC-2	2 体积%	F18	98 体积%	3.68	0.05	89
实施例 14	ITO/Ag/ITO	MC-2	3 体积%	F18	97 体积%	3.68	0.05	88
实施例 15	ITO/Ag/ITO	MC-2	5 体积%	F18	95 体积%	3.64	0.03	85
实施例 16	ITO/Ag/ITO	MC-2	8 体积%	F18	92 体积%	3.64	0.02	87
实施例 17	ITO/Ag/ITO	MC-2	11 体积%	F18	89 体积%	3.64	0.02	89
实施例 18	ITO/Ag/ITO	MC-2	15 体积%	F18	85 体积%	3.64	0.02	89
实施例 19	ITO/Ag/ITO	MC-2	20 体积%	F18	80 体积%	3.64	0.03	92
实施例 20	ITO/Ag/ITO	MC-1	15 体积%	F4	85 体积%	3.94	1.34	92
实施例 21	ITO/Ag/ITO	MC-1	20 体积%	F4	80 体积%	3.81	1.23	134
实施例 22	ITO/Ag/ITO	MC-1	25 体积%	F4	75 体积%	3.70	1.18	174
实施例 23	ITO/Ag/ITO	MC-2	2 体积%	F4	98 体积%	3.61	0.04	118
实施例 24	ITO/Ag/ITO	MC-2	4 体积%	F4	96 体积%	3.60	0.02	111
实施例 25	ITO/Ag/ITO	MC-2	6 体积%	F4	94 体积%	3.60	0.02	111

2) n.d. = 未测定

[0695] 上文详述的实施方式中的要素和特征的特定组合仅仅是示例性的；还明确设想了用本文和通过引用并入的专利/申请的其它教导内容互换和取代这些教导内容。如本领域技术人员将会认识到，本领域普通技术人员可在不背离所要求保护的发明的主旨和范围

的情况下想到本文所述内容的变化、修改和其它实施方式。因此,前述描述仅作为示例而非意在限制。在权利要求书中,词语“包含”不排除其它元件或步骤,不定冠词“一个”或“一种”不排除复数。互不相同的从属权利要求中叙述了特定措施这一事实并不表明不能有利地使用这些措施的组合。权利要求及其等效方案限定了本发明的范围。此外,说明书和权利要求书所用的附图标记不限制所要求保护的本发明的范围。

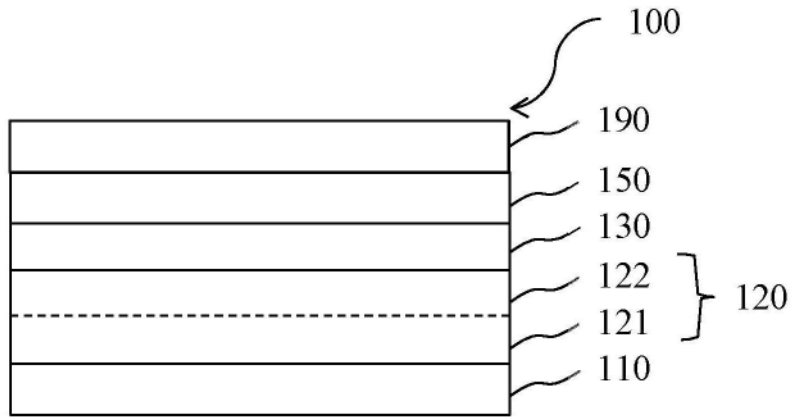


图1

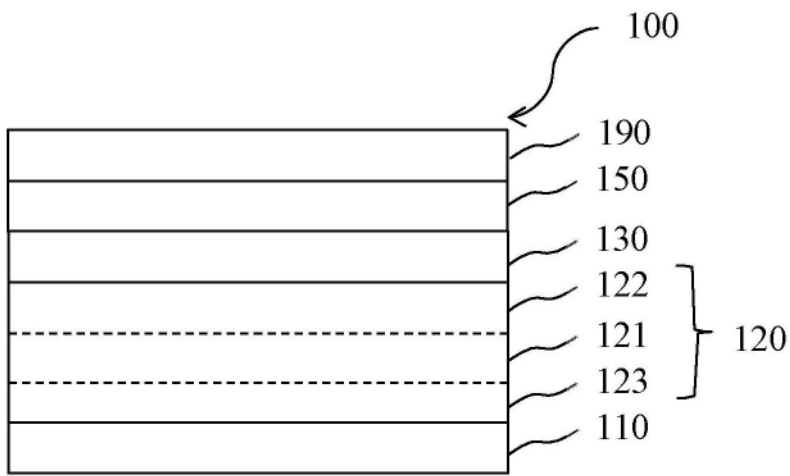


图2

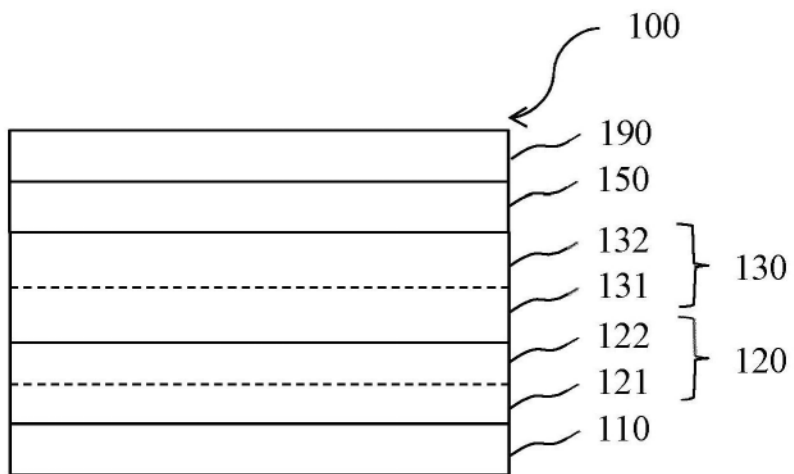


图3

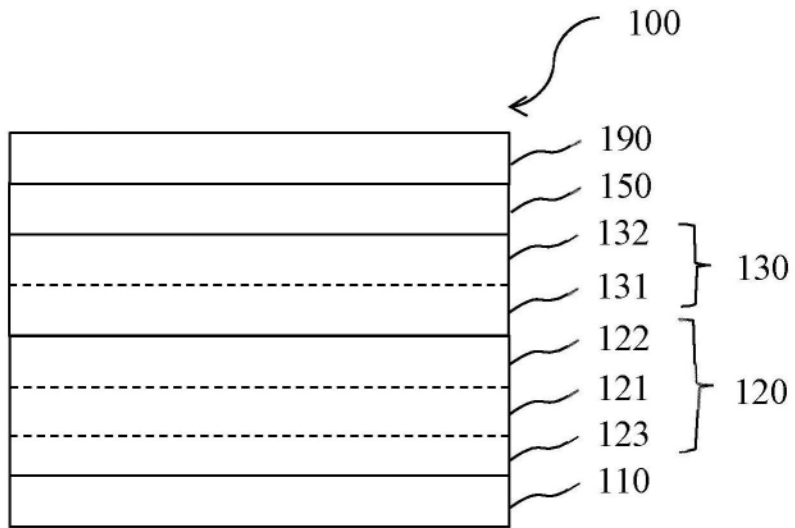


图4

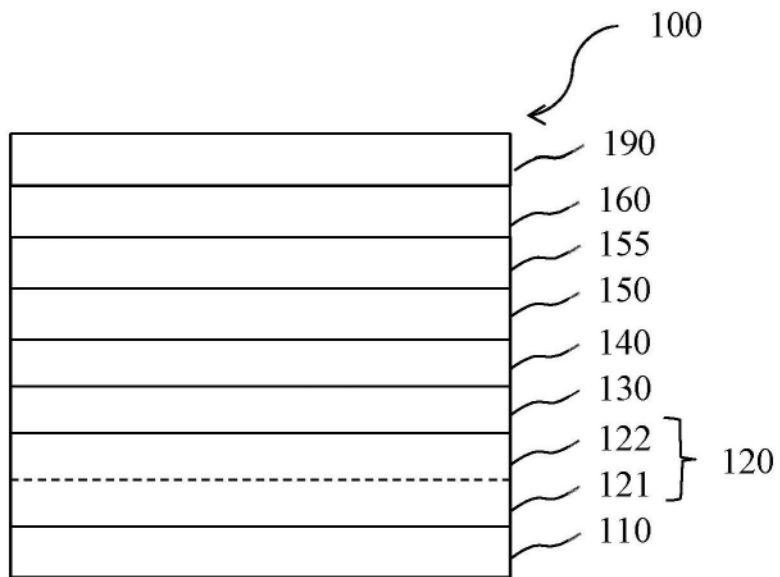


图5

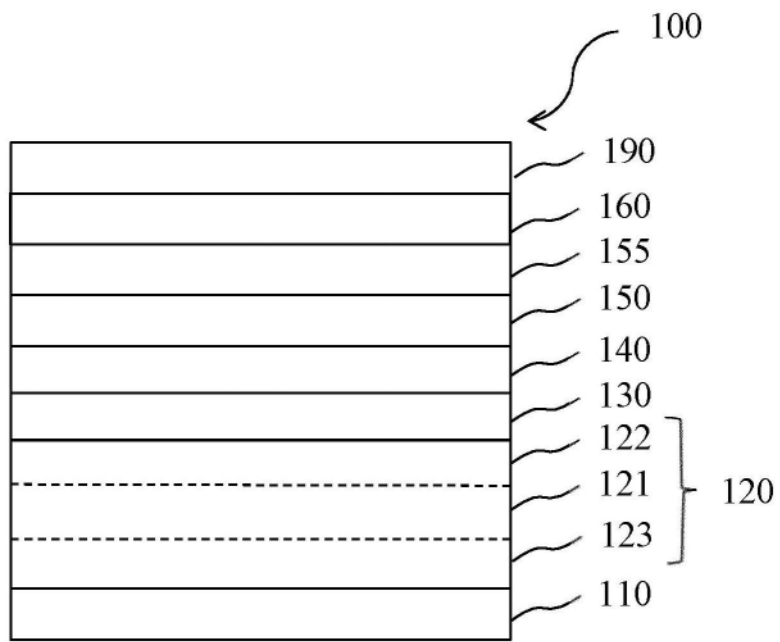


图6

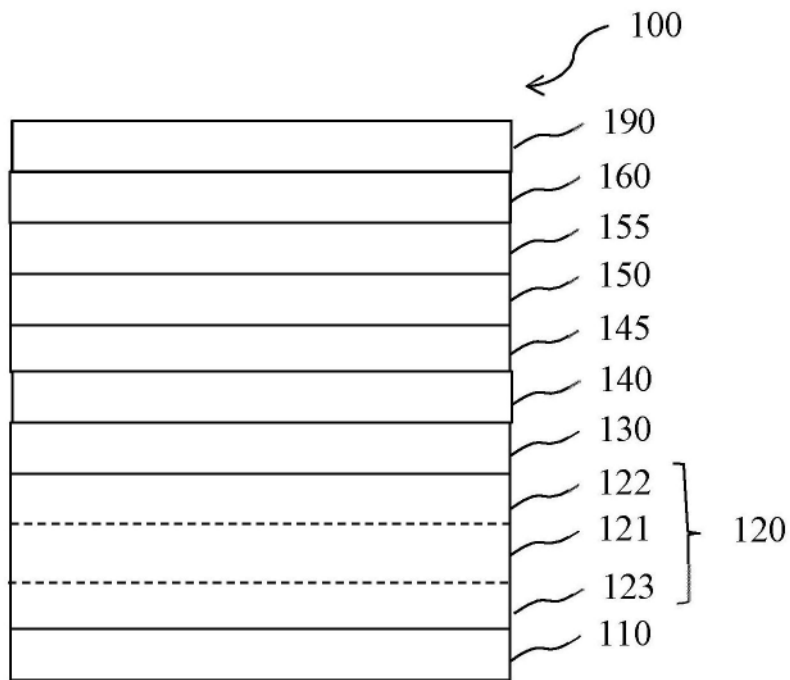


图7

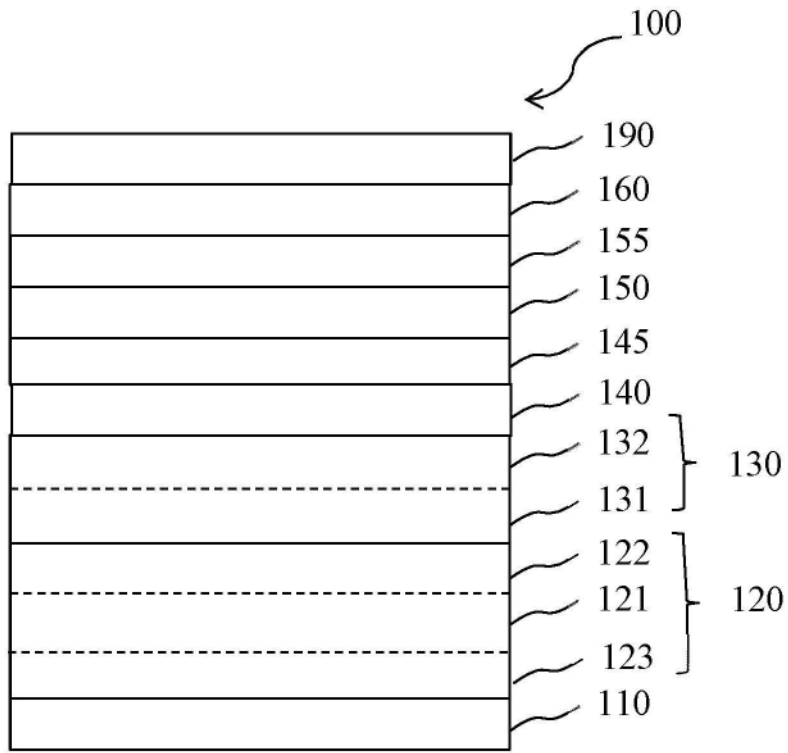


图8

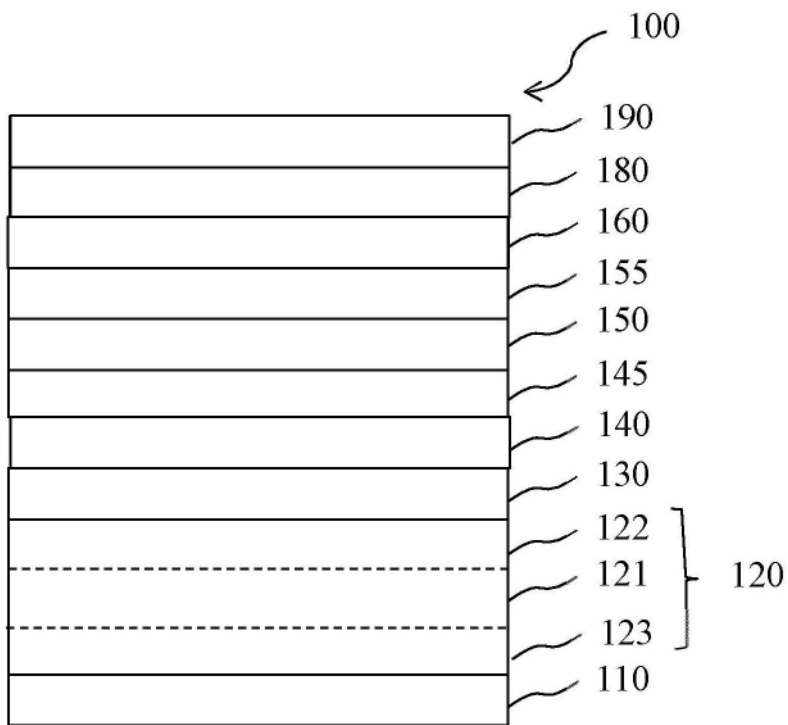


图9