



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202311239 A

(43) 公開日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 16 日

(21) 申請案號：111122184 (22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 06 月 15 日

(51) Int. Cl. : C07D213/71 (2006.01) C07D401/12 (2006.01)  
 C07D417/12 (2006.01) H01L51/00 (2006.01)  
 H01L51/50 (2006.01) H01L27/32 (2006.01)

(30) 優先權：2021/06/18 歐洲專利局 21180311.9

(71) 申請人：德商諾瓦發光二極體有限公司 (德國) NOVALED GMBH (DE)  
 德國

(72) 發明人：烏瓦羅夫 弗拉基米爾 UVAROV, VLADIMIR (RU)；黑格曼 烏里希  
 HEGGEMANN, ULRICH (DE)；威爾曼 斯特芬 WILLMANN, STEFFEN (DE)

(74) 代理人：蔡清福；蔡馭理

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：4 共 79 頁

## (54) 名稱

包含式 (1) 化合物有機電子元件、包含該有機電子元件之顯示裝置以及用於有機電子元件之式

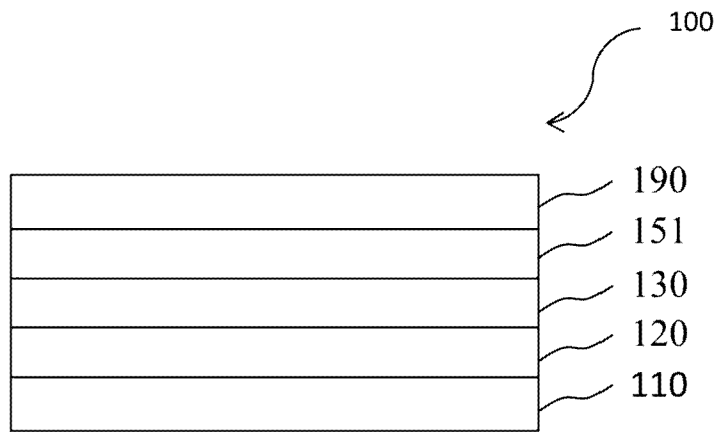
(1) 化合物

## (57) 摘要

本發明涉及一種有機電子裝置，包括陽極、陰極、至少一光活化層以及至少一半導體層，其中該至少一半導體層被設置於陽極以及該至少一光活化層之間，而且其中該至少一半導體層包括共價基質化合物或實質共價基質化合物，其中共價基質化合物或實質共價基質化合物經計算的最高佔據分子軌域 (HOMO) 能階在  $< -4.5 \text{ eV}$  及  $> 6.5 \text{ eV}$  的範圍內。

The present invention is directed to an organic electronic device comprising an anode, a cathode, at least one photoactive layer and at least one semiconductor layer, wherein the at least one semiconductor layer is arranged between the anode and the at least one photoactive layer, and wherein the at least one semiconductor layer comprises a covalent matrix compound or substantially covalent matrix compound, wherein the calculated HOMO of the covalent matrix compound or substantially covalent matrix compound is in the range of  $< -4.5 \text{ eV}$  and  $> 6.5 \text{ eV}$ .

指定代表圖：



符號簡單說明：

100:有機電子裝置

110:基板

120:陽極層

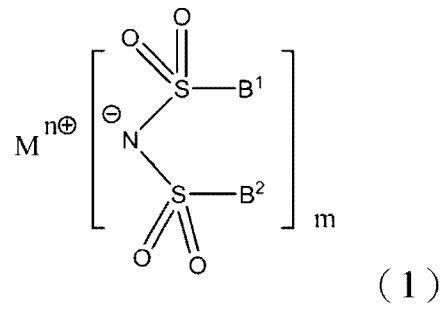
130:半導體層

151:光活化層

190:陰極層

圖 1

特徵化學式：



## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 包含式 (1) 化合物有機電子元件、包含該有機電子元件之顯示裝置以及用於有機電子元件之式 (1) 化合物

【英文發明名稱】 Organic Electronic Device Comprising A Compound Of Formula (1), Display Device Comprising The Organic Electronic Device As Well As Compounds Of Formula (1) For Use In Organic Electronic Devices

### 【中文】

本發明涉及一種有機電子裝置，包括陽極、陰極、至少一光活化層以及至少一半導體層，其中該至少一半導體層被設置於陽極以及該至少一光活化層之間，而且其中該至少一半導體層包括共價基質化合物或實質共價基質化合物，其中共價基質化合物或實質共價基質化合物經計算的最高佔據分子軌域(HOMO)能階在  $< -4.5 \text{ eV}$  及  $> 6.5 \text{ eV}$  的範圍內。

### 【英文】

The present invention is directed to an organic electronic device comprising an anode, a cathode, at least one photoactive layer and at least one semiconductor layer, wherein the at least one semiconductor layer is arranged between the anode and the at least one photoactive layer, and wherein the at least one semiconductor layer comprises a covalent matrix compound or substantially covalent matrix compound, wherein the calculated HOMO of the covalent matrix compound or substantially covalent matrix compound is in the range of  $< -4.5 \text{ eV}$  and  $> 6.5 \text{ eV}$ .

【指定代表圖】 圖1

## 【代表圖之符號簡單說明】

100：有機電子裝置

110：基板

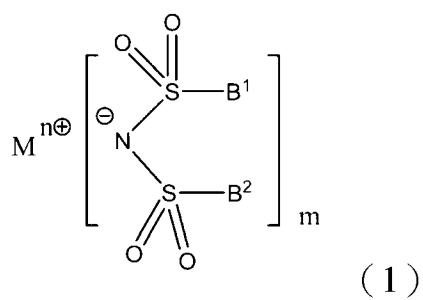
120：陽極層

130：半導體層

151：光活化層

190：陰極層

## 【特徵化學式】



## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 包含式 (1) 化合物有機電子元件、包含該有機電子元件之顯示裝置以及用於有機電子元件之式 (1) 化合物

【英文發明名稱】 Organic Electronic Device Comprising A Compound Of Formula (1), Display Device Comprising The Organic Electronic Device As Well As Compounds Of Formula (1) For Use In Organic Electronic Devices

### 【技術領域】

【0001】 本發明與一種包括式(1)化合物的有機電子裝置以及一種包括有機電子裝置的顯示裝置有關。本發明更與可以使用於有機電子裝置的新穎式(1)化合物有關。

### 【先前技術】

【0002】 為自發光裝置的有機電子裝置(例如,有機發光二極體(OLED))具有廣視角、優異對比度、快速反應、高亮度、優異操作電壓特性、以及色彩再現性。典型的 OLED 包括依序地堆疊於基板上的陽極、電洞傳輸層 (HTL)、發射層 (EML)、電子傳輸層 (ETL)、以及陰極。在此方面, HTL、EML 以及 ETL 是由有機化合物形成的薄膜。

【0003】 當電壓施加於陽極與陰極時,從陽極注入的電洞經由 HTL 移動至 EML, 而且從陰極注入的電子經由 ETL 移動至 EML。電洞與電子在 EML 中復合,以產生激子。當激子從激發態降至基態時,光線射出。電洞與電子的注入與流動應該維持平衡,使得具有上述結構的 OLED 擁有優異效率及/或長使用期限。

【0004】有機發光二極體的性能可能受到半導體層的特性的影響，而且其中，可能受到也包括在半導體層中的金屬錯合物的特性的影響。

【0005】仍然需要藉由提供具有改良性能的電洞注入層來改良有機電子裝置的性能，特別是透過改良電洞注入層以及有機電子裝置的特性來達成改良的操作電壓。

【0006】此外，仍然需要提供能夠注入相鄰層的電洞注入層，電洞注入層包括具有遠離真空能階的最高佔據分子軌域（Highest Occupied Molecular Orbital，HOMO）能階的化合物。

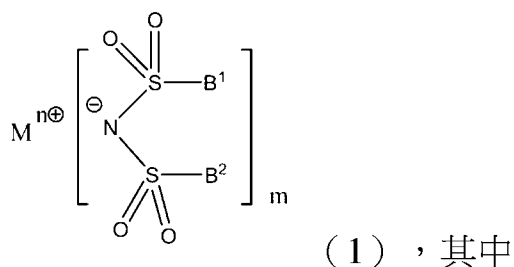
【0007】進一步的目的在於提供電洞注入層，其包括可以在適合大量生產的條件下透過真空熱蒸鍍而沉積的化合物。

【0008】此外，需要提供具有改良的熱性質的化合物。

### 【發明內容】

【0009】本發明的態樣提供一種有機電子裝置，包括陽極、陰極、至少一光活化層以及至少一半導體層，其中該至少一半導體層被設置於陽極以及該至少一光活化層之間；而且其中該至少一半導體層包括：

-式（1）化合物：



M是金屬離子；

n是M的價數；

m是n；

B<sup>1</sup>是選自取代的或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>20</sub>雜芳基；

B<sup>2</sup>是選自C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>烷基、取代的或未取代的C<sub>6</sub>至C<sub>19</sub>芳基、取代的或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>20</sub>雜芳基、取代的或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>20</sub>雜環；

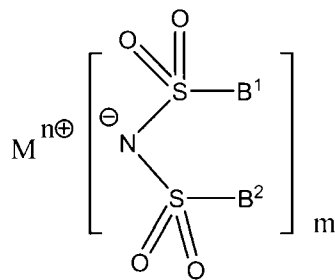
其中

B<sup>1</sup>以及B<sup>2</sup>上的取代基獨立地選自D、鹵素、Cl、F、CN、部分或全氟化C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>烷基、部分或全氟化C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>烷氧基；以及

-共價基質化合物或實質共價基質化合物，其中共價基質化合物或實質共價基質化合物經計算的HOMO能階在< -4.5 eV及> 6.5 eV的範圍內。

【0010】 根據一具體實施例，有機電子裝置包括陽極、陰極、至少一光活化層以及至少一半導體層，其中該至少一半導體層被設置於陽極以及該至少一光活化層之間；而且其中該至少一半導體層包括：

-式(1)化合物：



(1)，其中

M是金屬離子；

n是M的價數；

m是n；

B<sup>1</sup>是選自取代的或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>20</sub>雜芳基；

B<sup>2</sup>是選自C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>烷基、取代的或未取代的C<sub>6</sub>至C<sub>19</sub>芳基、取代的或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>20</sub>雜芳基、取代的或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>20</sub>雜環；

其中

B<sup>1</sup>以及B<sup>2</sup>上的取代基獨立地選自D、鹵素、Cl、F、CN、部分或全氟化C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>烷基、部分或全氟化C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>烷氧基；以及  
-共價基質化合物或實質共價基質化合物，其中共價基質化合物或實質共價基質化合物經計算的HOMO能階在< -4.5 eV及> 6.5 eV的範圍內，其中HOMO是以套裝程式TURBOMOLE V6.5 (TURBOMOLE GmbH, Litzenhardtstrasse 19, 76135 Karlsruhe, 德國) 藉由在氣相中應用混合函數B3LYP以及6-31G\*基組計算的。

【0011】 根據一具體實施例，至少一半導體層可以是電洞注入層，而且較佳地，可以是電洞注入層的至少一半導體層是非發射性的。

【0012】 式(1)化合物中的負電荷可以在N(SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>基團上部分或完全非定域(delocalized)，而且可選地也可以在B<sup>1</sup>及/或B<sup>2</sup>基團上部分或完全非定域。

【0013】 應當注意，除非另有說明，否則在整個申請案及請求項中，任何B<sup>n</sup>、R<sup>n</sup>等總是指相同的部分。

【0014】 在本說明書中，當未另行提供定義時，「取代的」是指用氬(也稱為D)、鹵素、Cl、F、CN、部分或全氟化C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>烷基、部分或全氟化C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>烷氧基取代的取代基。

【0015】 然而，在本說明書中，「芳基取代的」是指具有一或多個芳基基團的取代，其本身可以由一或多個芳基及/或雜芳基基團取代。

【0016】 此外，術語「取代的或未取代的芳基」或「取代的或未取代的C<sub>6</sub>至C<sub>19</sub>芳基」包括「稠合芳基環」或「縮合芳基環」的芳基化合物。

【0017】 對應地，在本說明書中，「雜芳基取代的」是指具有一或多個雜芳基基團的取代，其本身可以被一或多個芳基及/或雜芳基基團取代。

【0018】此外，術語「取代的或未取代的雜芳基」或「取代的或未取代的 C<sub>2</sub> 至 C<sub>20</sub> 雜芳基」包括「稠合雜芳基環」或「縮合芳基環」或「包括至少一個非雜芳基環的稠合雜芳基環」或「包括至少一個非雜芳基環的縮合芳基環」的雜芳基化合物。

【0019】術語「稠合芳基環」或「縮合芳基環」被理解為當兩個芳基環共用至少兩個共同的 sp<sup>2</sup>-混成碳原子時被認為是稠合或縮合的。

【0020】對應地，在本說明書中，「雜芳基取代的」是指具有一或多個雜芳基基團的取代，其本身可以被一或多個芳基及/或雜芳基基團取代。

【0021】在本說明書中，當沒有另外提供定義時，「烷基基團」是指飽和脂肪族烴基基團。烷基基團可以是 C<sub>1</sub> 至 C<sub>12</sub> 烷基基團或 C<sub>1</sub> 至 C<sub>8</sub> 烷基基團。詳而言之，烷基基團可以是 C<sub>1</sub> 至 C<sub>10</sub> 烷基基團或 C<sub>1</sub> 至 C<sub>6</sub> 烷基基團。例如，C<sub>1</sub> 至 C<sub>4</sub> 烷基基團在烷基鏈中包括 1 至 4 個碳，並且可以選自甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、二級丁基、以及三級丁基。

【0022】烷基基團的具體示例可以是甲基基團、乙基基團、丙基基團、異丙基基團、丁基基團、異丁基基團、三級丁基基團、戊基基團、以及己基基團。

【0023】術語「環烷基」是指藉由從包含在對應的環烷烴中的環原子中形式上抽出一個氫原子而衍生自環烷烴的飽和烴基基團。環烷基基團的示例可以是環丙基基團、環丁基基團、環戊基基團、環己基基團、甲基環己基基團、金剛烷基基團及其類似者。

【0024】術語「雜」被理解為在可以由共價結合的碳原子形成的結構中的至少一個碳原子被另一個多價原子取代。較佳地，雜原子是選自 B、Si、N、P、O、S；更佳地，選自 N、P、O、S，以及最佳地，是 N。

【0025】術語「稠合環系統」被理解為是指其中二或多個環共用至少兩個原子的環系統。

【0026】術語「5、6、或7元環」被理解為是指包含5、6、或7個原子的環。原子可以選自C以及一或多個雜原子。

【0027】在本說明書中，單鍵是指直接鍵。

【0028】在本發明的上下文中，「不同」是指化合物不具有相同的化學結構。

【0029】術語「不含」、「不包含」、「不包括」並不排除沉積前可能存在於化合物中的雜質。雜質對本發明所達成的目的沒有技術上的影響。

【0030】術語「接觸」或「接觸中」是指至少兩層的配置，其中第一層與相鄰的第二層直接接觸。

【0031】術語「光活化層」可以包括「吸光層」，而且「光吸收層」被同義地使用。

【0032】術語「光活化層」可以包括例如「發光層」、「光發射層」和「發射層」的層。

【0033】術語「OLED」、「有機發光二極體」和「有機發光裝置」被同義地使用。

【0034】術語陽極和陽極電極被同義地使用。術語「至少兩個陽極子層」被理解為是指兩個或多個陽極子層，例如，兩個或三個陽極子層。

【0035】術語陰極及陰極電極被同義地使用。

【0036】術語「電洞傳輸層」被理解為是指在電洞注入層與設置於電洞注入層和陰極層之間的其他層之間傳輸電洞的層。

【0037】 操作電壓  $U$  是以伏特為單位而測量。

【0038】 在本說明書的上下文中，術語「本質上非發射性的」或「非發射性的」是指式 (1) 化合物、共價基質化合物、實質共價基質化合物、式 (2) 或式 (3) 的基質化合物、金屬錯合物及/或例如電洞注入層的層，對於來自例如 OLED 或顯示裝置的有機電子裝置的可見發射光譜的貢獻，相對於可見發射光譜小於 10%，較佳地小於 5%。可見發射光譜是波長約 $\geq 380\text{nm}$  至約 $\leq 780\text{nm}$  的發射光譜。

【0039】 在本說明書中，電洞特性是指當施加電場時施予電子以形成電洞的能力，並且由於根據最高佔據分子軌域 (HOMO) 能階的導電特性，在陽極中形成的電洞可輕易地注入發射層並且在發射層中傳輸。

【0040】 此外，電子特性是指當施加電場時接受電子的能力，並且由於根據最低未佔據分子軌域 (LUMO) 能階的導電特性，在陰極中形成的電子可輕易地注入發射層並且在發射層中傳輸。

【0041】 術語「HOMO 能階」被理解為是指最高佔據分子軌域，並且以 eV (電子伏特) 為單位被測定。

【0042】 術語「遠離真空能階的 HOMO 能階」被理解為是指 HOMO 能階的絕對值高於參考化合物的 HOMO 能階的絕對值。例如，術語「比 N<sub>2</sub>,N<sub>2</sub>,N<sub>2</sub>',N<sub>2</sub>',N<sub>7</sub>,N<sub>7</sub>,N<sub>7</sub>',N<sub>7</sub>'-八(4-甲氧苯基)-9,9'-螺二[芴]-2,2',7,7'-四胺的 HOMO 能階更遠離真空能階」被理解為是指電洞注入層的共價基質化合物或實質共價基質化合物的 HOMO 能階的絕對值高於 N<sub>2</sub>,N<sub>2</sub>,N<sub>2</sub>',N<sub>2</sub>',N<sub>7</sub>,N<sub>7</sub>,N<sub>7</sub>',N<sub>7</sub>'-八(4-甲氧苯基)-9,9'-螺二[芴]-2,2',7,7'-四胺的 HOMO 能階。

【0043】術語「絕對值」被理解為是指沒有「-」符號的值。根據本發明的一具體實施例，可以由量子力學方法計算電洞注入層的共價基質化合物或實質共價基質化合物(較佳地，基質化合物)的 HOMO 能階。

【0044】第一金屬的功函數以 eV (電子伏特) 為單位而測量。例如，可以在 2008 年版《CRC 化學與物理手冊》第 12-114 頁中找到功函數的列表值。此外，功函數的列表值可以在例如 [https://en.wikipedia.org/wiki/Work\\_function#cite\\_note-12](https://en.wikipedia.org/wiki/Work_function#cite_note-12) 中找到。

#### 有利效果

【0045】令人驚訝地發現，根據本發明的有機電子裝置藉由實施例如有機發光二極體的有機電子裝置，在各種方面優於本領域中已知的有機電子裝置，特別是關於操作電壓、效率、使用期限及/或電壓隨時間的穩定性，解決了本發明的問題。

【0046】另外，發現本發明的問題可以藉由提供適合於在適合大量生產的條件下從溶液及/或真空熱蒸鍍中沉積的化合物來解決。

#### B<sup>1</sup> 以及 B<sup>2</sup> 上的取代基

【0047】根據本發明的一具體實施例，B<sup>1</sup> 以及 B<sup>2</sup> 上的取代基獨立地選自包括以下者的群組：鹵素(其中鹵素較佳地是選自 F)、全鹵化 C<sub>1</sub> 至 C<sub>3</sub> (其中，全鹵化 C<sub>1</sub> 至 C<sub>3</sub> 較佳地是全氟化)、部分或全氟化 C<sub>1</sub> 至 C<sub>6</sub> 烷氧基、或-(O)<sub>l</sub>-C<sub>q</sub>H<sub>2q</sub>-C<sub>p</sub>Hal<sub>p2p+1</sub>，其中 l=0 或 1，較佳地為 0，q=1 或 2，較佳地為 1，以及 p=1 至 3，較佳地為 1 或 2，以及 Hal=鹵素，較佳地為 F。

【0048】 根據本發明的一具體實施例， $B^1$  以及  $B^2$  中的至少一者被  $C_1$  至  $C_8$  烷基或  $C_1$  至  $C_8$  烷氧基所取代，而且  $C_1$  至  $C_8$  烷基或  $C_1$  至  $C_8$  烷氧基部份 (moiety) 的取代基是氟，編號為  $n_F$  (氟取代基) 以及  $n_H$  (氫)，滿足方程式： $n_F > n_H + 2$ 。

【0049】 根據本發明的一具體實施例， $B^1$  以及  $B^2$  中的至少一者被全氟化  $C_1$  至  $C_8$  烷基或全氟化  $C_1$  至  $C_8$  烷氧基所取代。

【0050】 根據本發明的一具體實施例， $B^1$  以及  $B^2$  中的至少一者被部分或全氟化  $C_3$  至  $C_6$  烷基所取代。

【0051】 根據一具體實施例， $B^1$  是取代的或未取代的雜芳基 6 元環，其具有至少 3 個 N 原子、至少 2 個 N 原子或至少 1 個 N 原子，而且其餘的原子是 C。根據一具體實施例， $B^1$  是取代的或未取代的雜芳基 6 元環，其具有至少 2 個 N 原子，而且其餘的原子是 C。根據一具體實施例， $B^1$  是取代的或未取代的雜芳基 6 元環，其具有至少 1 個 N 原子，而且其餘的原子是 C。

【0052】 根據一具體實施例， $B^1$  是單取代的雜芳基 6 元環，其具有至少 3 個 N 原子，而且其餘的原子是 C，其中取代基是  $CF_3$  或 CN。根據一具體實施例， $B^1$  是單取代的雜芳基 6 元環，其具有至少 2 個 N 原子，而且其餘的原子是 C，其中取代基是  $CF_3$  或 CN。根據一具體實施例， $B^1$  是單取代的雜芳基 6 元環，其具有至少 1 個 N 原子，而且其餘的原子是 C，其中取代基是  $CF_3$  或 CN。

【0053】 根據一具體實施例， $B^1$  是雙取代的雜芳基 6 元環，其具有至少 3 個 N 原子，而且其餘的原子是 C，其中取代基是  $CF_3$  或 CN。根據一具體實施例， $B^1$  是雙取代的雜芳基 6 元環，其具有至少 2 個 N 原子，而且其餘的原子是 C，其中取代基是  $CF_3$  或 CN。根據一具體實施例， $B^1$  是雙取代的雜芳基 6 元環，其具有至少 1 個 N 原子，而且其餘的原子是 C，其中取代基是  $CF_3$  或 CN。

【0054】較佳地， $B^1$ 是取代的或未取代的雜芳基 6 元環，其具有 1 個 N 原子，其餘的原子是被一或兩個選自  $CF_3$  或  $CN$  的取代基所取代的 C。

【0055】根據一具體實施例， $B^1$ 是選自包括取代的或未取代的吡啶基、或取代的或未取代的 3-吡啶基的群組。

【0056】根據一具體實施例， $B^2$ 是取代的  $C_6$  芳基、具有一個 N 原子的取代的雜芳基 6 元環、或具有一或兩個選自 N 或 S 的雜原子（較佳地為 N）的取代的雜芳基 5 元環，而且其餘的原子是 C，其中取代基是  $CF_3$  或  $CN$ 。

【0057】根據一具體實施例， $B^2$ 是選自全氟化  $C_1$  至  $C_6$  烷基、 $CF_3$ 、 $C_2F_5$ 、 $C_3F_7$  或  $C_4F_9$  的群組。

【0058】根據一具體實施例， $B^2$ 是選自四氟化或五氟化  $C_6$  芳基或全取代的  $C_6$  芳基，其中四個取代基是 F，而且一個取代基是選自  $CF_3$ 、 $C_2F_5$ 、 $C_3F_7$  或  $C_4F_9$ ，較佳地為  $CF_3$ 。

【0059】根據一具體實施例， $B^2$ 是選自全取代的  $C_6$  芳基，其中四個取代基是 F，而且一個取代基是  $CN$ 。

【0060】根據一具體實施例， $B^2$ 是選自具有兩個雜原子 N 或 N 及 S 的單取代的雜芳基 5 元環，其中取代基是  $CN$  或  $CF_3$ ，較佳地為  $CF_3$ 。

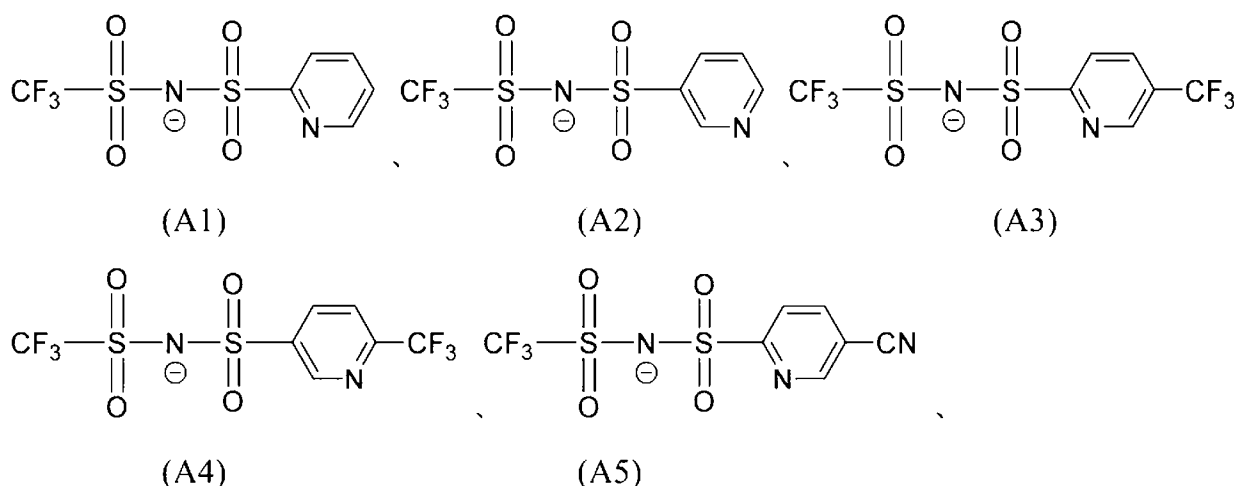
【0061】根據一具體實施例， $B^2$ 是選自具有兩個雜原子 N 或 N 及 S 的雙取代的雜芳基 5 元環，其中取代基是  $CN$  或  $CF_3$ ，較佳地為  $CF_3$ 。

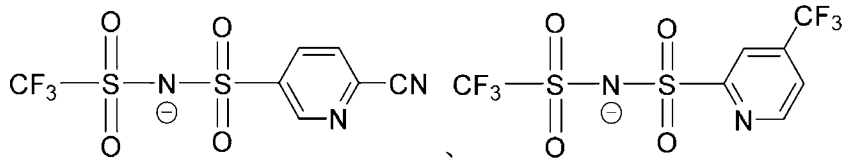
【0062】較佳地， $B^1$ 是取代的或未取代的雜芳基 6 元環，其具有一個 N 原子，其餘的原子是被一或兩個選自 F、 $CF_3$  或  $CN$ （較佳地為  $CF_3$  或  $CN$ ）的取代基所取代的 C；而且  $B^2$ 是取代的  $C_6$  芳基、具有一或兩個選自 N 或 S（較佳地為 N）的雜原子而且其餘原子為 C 的取代的雜芳基 5 或 6 元環，其中取代基為 F、

CF<sub>3</sub>或CN，較佳地為CF<sub>3</sub>或CN，此外B<sup>2</sup>是全氟化C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>烷基、CF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>或C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>，或者B<sup>2</sup>是選自四氟化或五氟化C<sub>6</sub>芳基或全取代的C<sub>6</sub>芳基，其中4個取代基是F而且一個取代基是選自CF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>或C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>，較佳地為CF<sub>3</sub>。

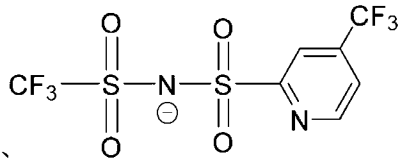
【0063】根據本發明的一具體實施例，B<sup>2</sup>是苯基或六元雜芳基，其被1至5個F原子取代。

【0064】根據一具體實施例，式(1)化合物的陰離子是選自陰離子(A1)至(A71)：

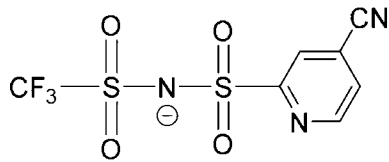




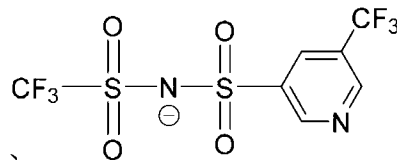
(A6)



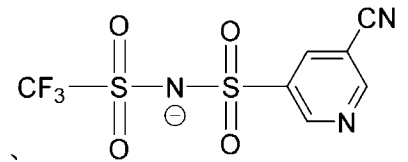
(A7)



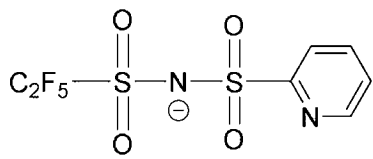
(A8)



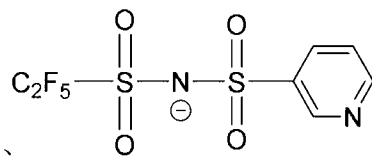
(A9)



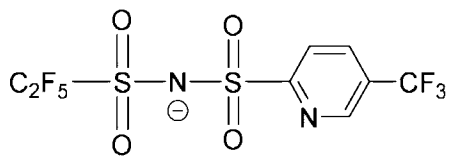
(A10)



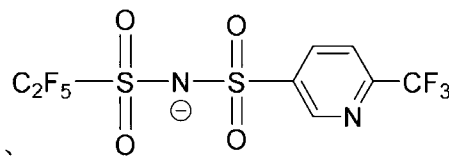
(A11)



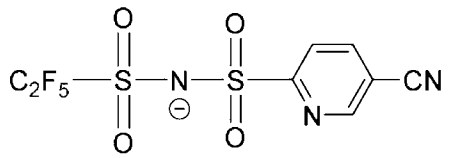
(A12)



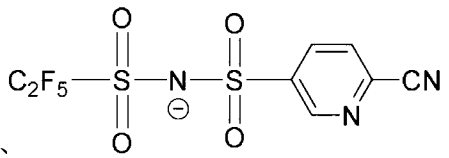
(A13)



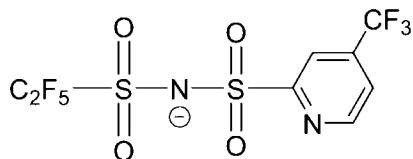
(A14)



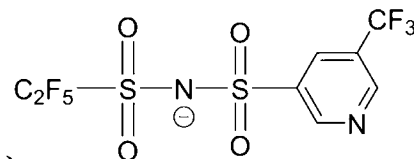
(A15)



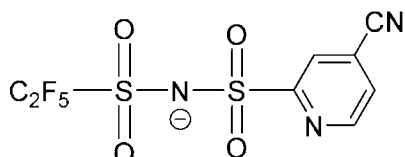
(A16)



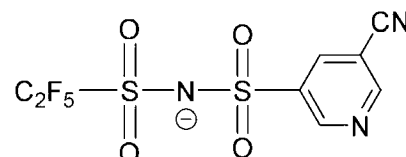
(A17)



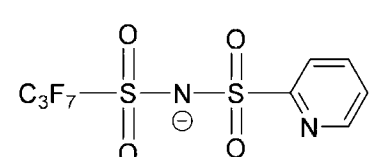
(A18)



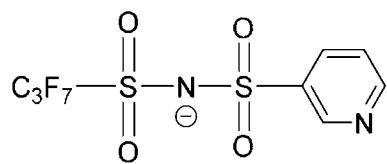
(A19)



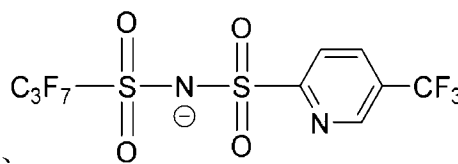
(A20)



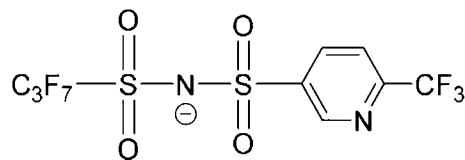
(A21)



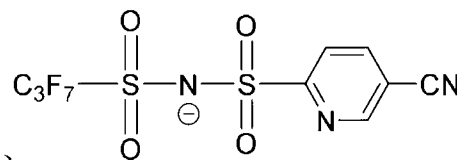
(A22)



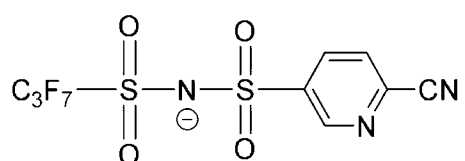
(A23)



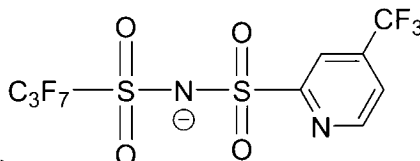
(A24)



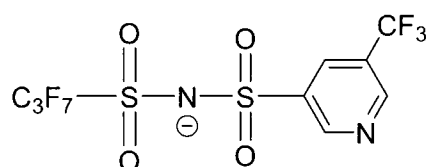
(A25)



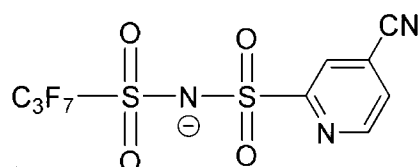
(A26)



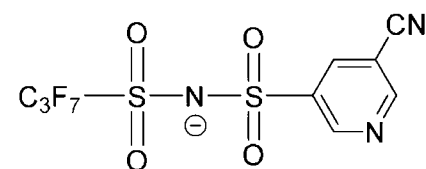
(A27)



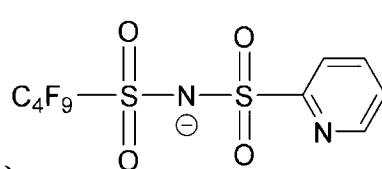
(A28)



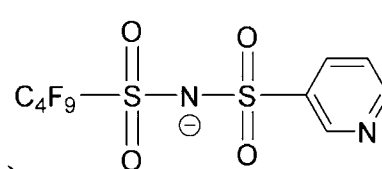
(A29)



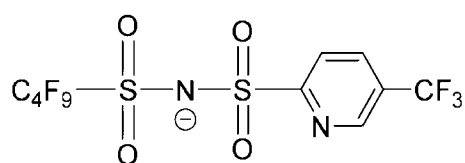
(A30)



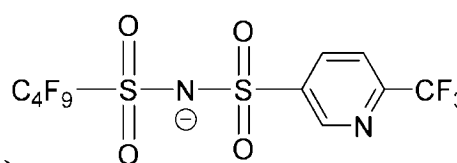
(A31)



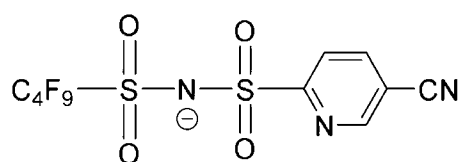
(A32)



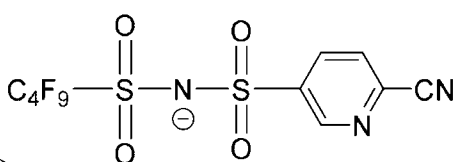
(A33)



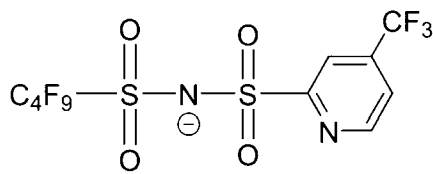
(A34)



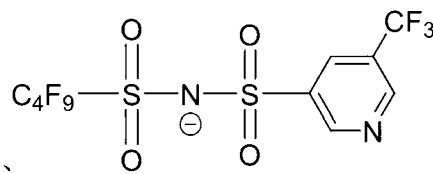
(A35)



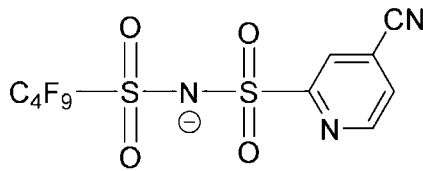
(A36)



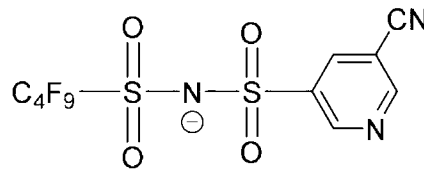
(A37)



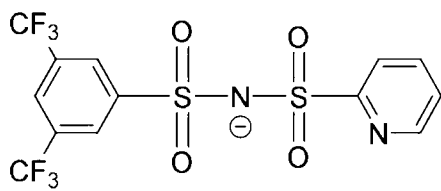
(A38)



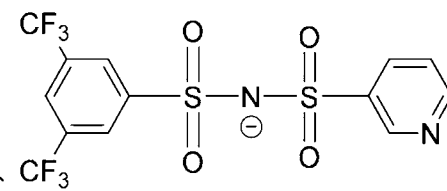
(A39)



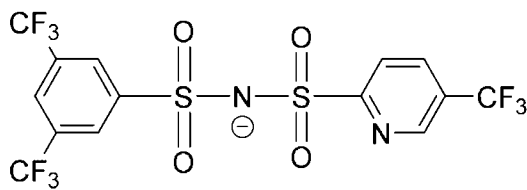
(A40)



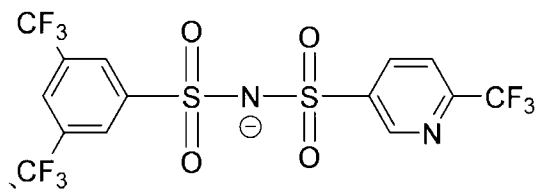
(A41)



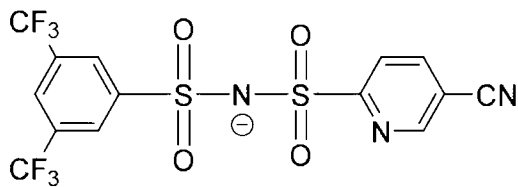
(A42)



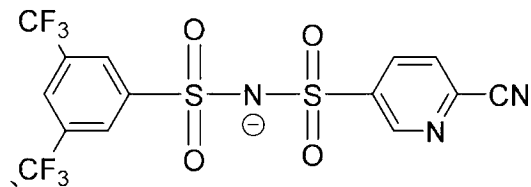
(A43)



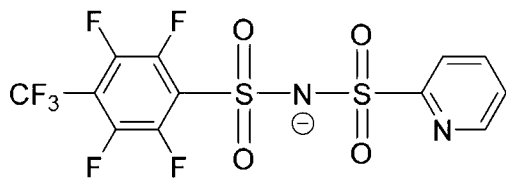
(A44)



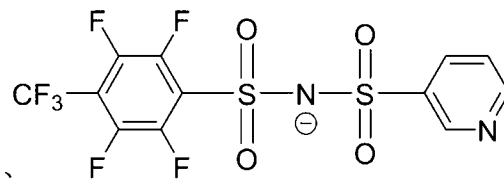
(A45)



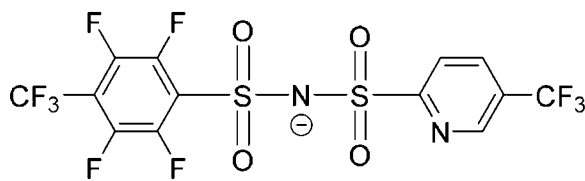
(A46)



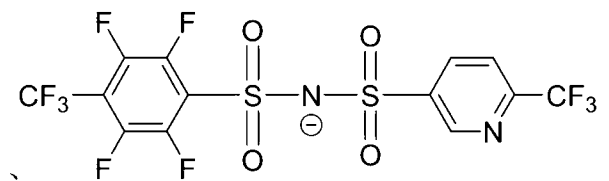
(A47)



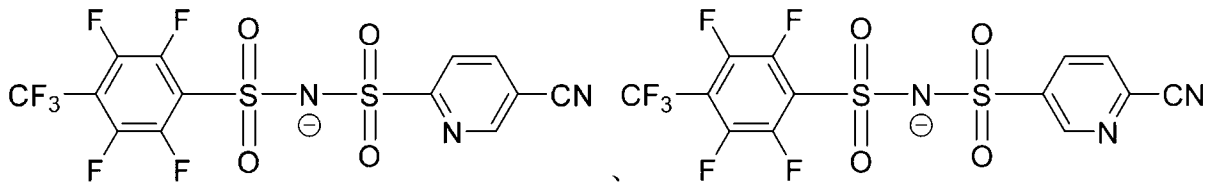
(A48)



(A49)

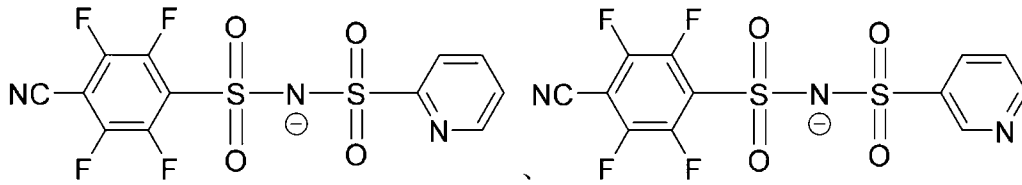


(A50)



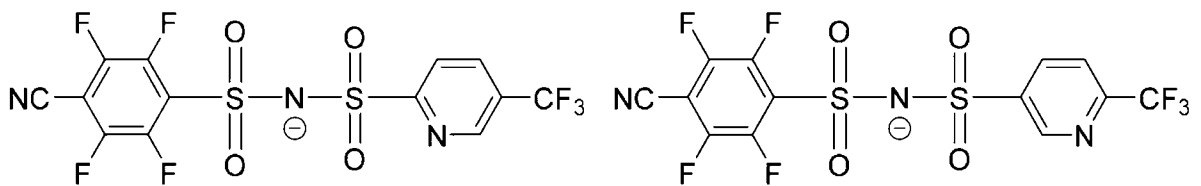
(A51)

(A52)



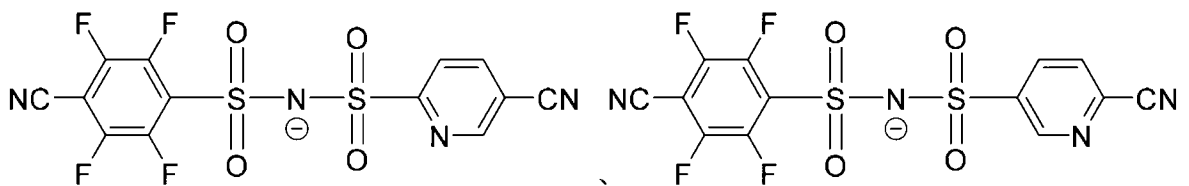
(A53)

(A54)



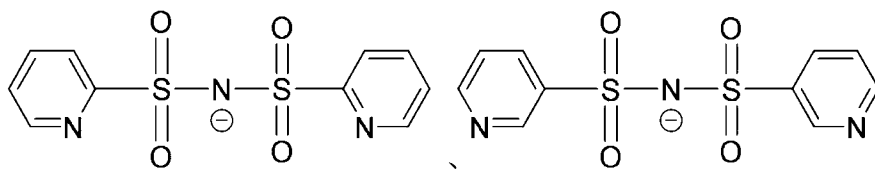
(A55)

(A56)



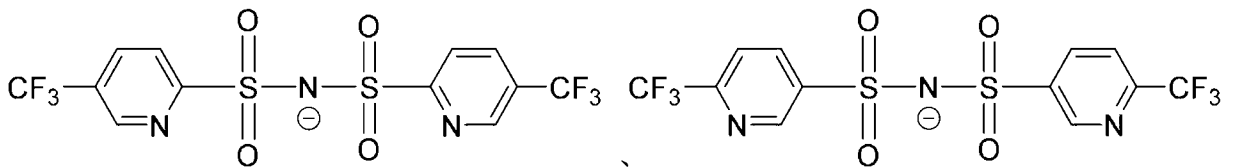
(A57)

(A58)



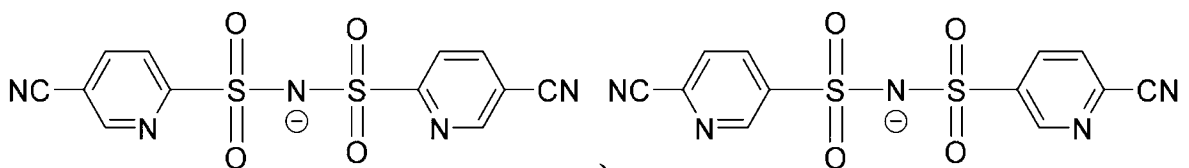
(A59)

(A60)



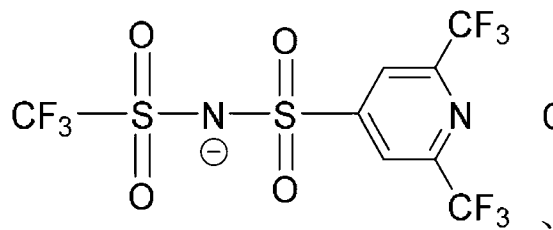
(A61)

(A62)

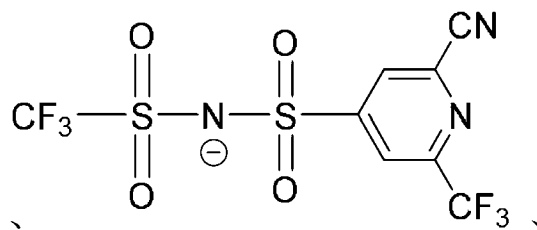


(A63)

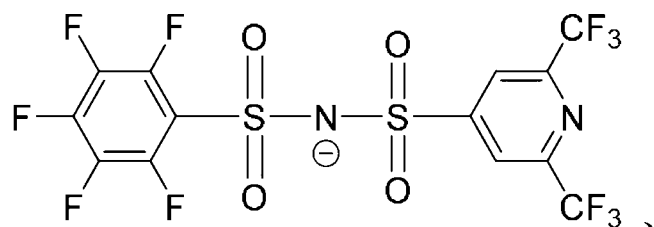
(A64)



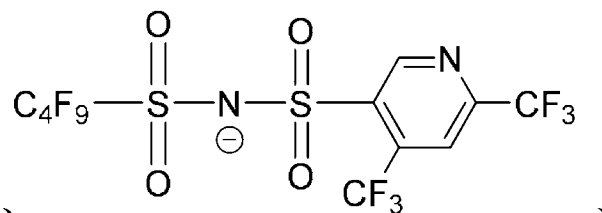
(A65)



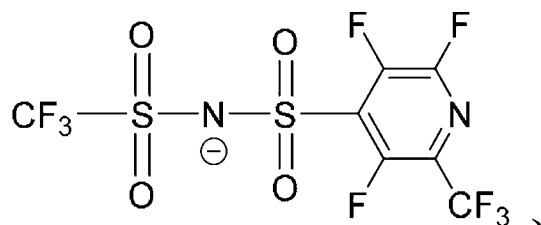
(A66)



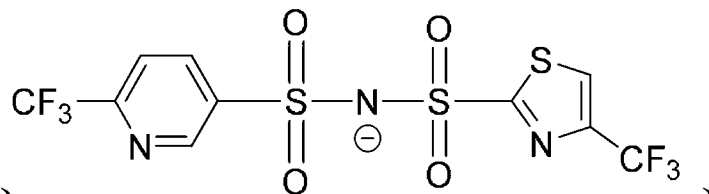
(A67)



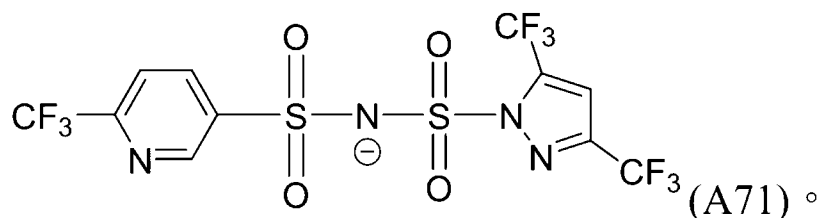
(A68)



(A69)



(A70)



(A71)。

式(1)的金屬錯合物的M

【0065】根據式(1)的金屬錯合物是非發射性的。在本說明書的上下文中，術語「本質上非發射性」或「非發射性」是指根據式(1)的金屬錯合物對於來自有機電子裝置(例如，OLED或顯示裝置)的可見光發射光譜的貢獻相對於可見光發射光譜小於10%，較佳地小於5%。可見光發射光譜是波長約 $\geq 380\text{nm}$ 至約 $\leq 780\text{nm}$ 的發射光譜。

【0066】 根據本發明的一具體實施例，根據式(1)的金屬錯合物的M的價數n是1、2、3或4，較佳地1、2或3，更佳地1或2。

【0067】 根據本發明的一具體實施例，M具有 $\geq 22$ 道爾頓(Da)的原子量，可替代地 $\geq 24$ Da。

【0068】 根據本發明的一具體實施例，M是選自金屬離子，其中對應的金屬具有小於2.4的根據艾倫(Allen)的電負性值，較佳地小於2，更佳地小於1.9。因此，可以在有機電子裝置中達到特別好的性能。

【0069】 術語「根據艾倫的電負性」特別是指艾倫於1989年發表於《美國化學學會期刊》111卷25期第9003–9014頁的「電負性是基態自由原子中價殼電子的平均單電子能量」。(Allen, Leland C.(1989). “Electronegativity is the average one-electron energy of the valence-shell electrons in ground-state free atoms”. Journal of the American Chemical Society. 111(25): 9003–9014.)

【0070】 根據本發明的一具體實施例，M的價數n為1或2。

【0071】 根據本發明的一具體實施例，M是選自金屬離子，其中對應的金屬具有小於2.4的根據艾倫的電負性值，較佳地小於2，更佳地小於1.9，而且M的價數n為1或2。

【0072】 根據本發明的一具體實施例，M是選自鹼金屬、鹼土金屬、稀土金屬或過渡金屬，可替代地，M是選自鹼金屬、鹼土金屬、第4週期或第5週期過渡金屬。

【0073】 根據本發明的一具體實施例，M是選自金屬離子，其中對應的金屬具有小於2.4的根據艾倫的電負性值，較佳地小於2，更佳地小於1.9，M是

選自鹼金屬、鹼土金屬、稀土金屬、或第 4 週期或第 5 週期過渡金屬，而且 M 具有 $\geq 22$  道爾頓 (Da) 的原子量，可替代地 $\geq 24$ Da。

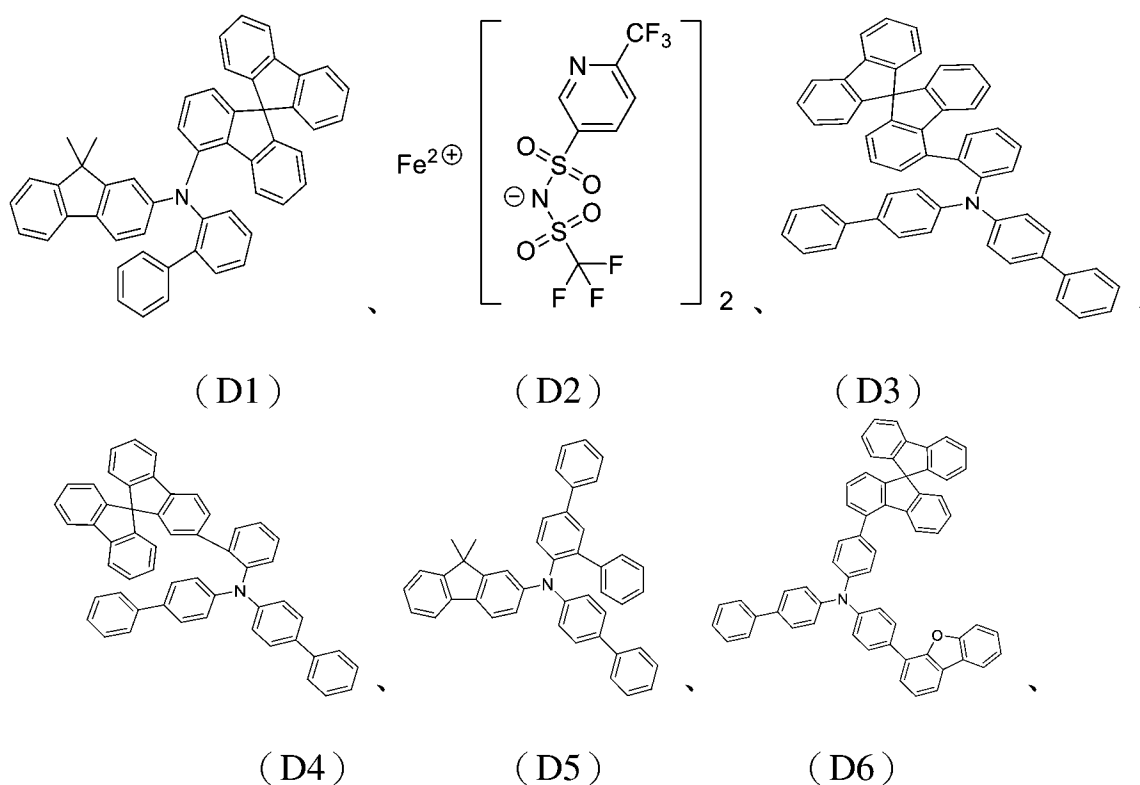
【0074】 根據本發明的一具體實施例，M 是選自鹼土金屬、過渡金屬或稀土金屬，較佳地為銅 (II)、銀 (I)、鋅 (II)、鐵 (II)、鐵 (III)、鎂 (II)，以及更佳地為銅 (II)、銀 (I)、鋅 (II) 或鐵 (II)。

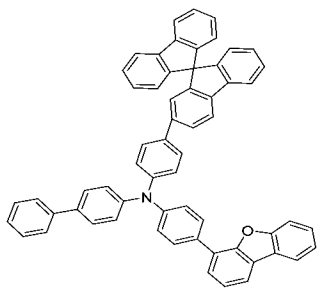
【0075】 根據本發明的一具體實施例，M 是選自鋰、鈉、鉀、銫、鎂、錳、銅、鋅、銀及鉬；較佳地，M 是選自鈉、鉀、銫、鎂、錳、銅、鋅及銀；更佳地 M 是選自鈉、鉀、鎂、錳、銅、鋅及銀，其中如果 M 是銅，n 為 2。

【0076】 根據本發明的一具體實施例，M 不是銀。

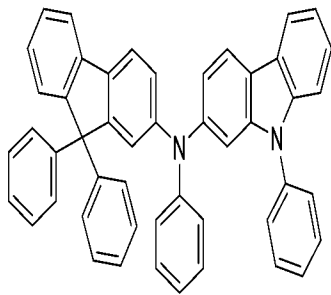
【0077】 根據本發明的一具體實施例，M 不是銅。

【0078】 根據本發明的一具體實施例，式 (1) 化合物是選自化合物 D1 至 D8：





(D7)



(D8)。

【0079】 根據本發明的一具體實施例，包括式(1)化合物的至少一半導體層是有機半導體層，而且，較佳地至少一半導體層是非發射性的。

【0080】 在本說明書的上下文中，術語「本質上非發射性」或「非發射性」是指化合物或層對於來自裝置的可見光發射光譜的貢獻相對於可見光發射光譜小於 10%，較佳地小於 5%。可見光發射光譜是波長約 $\geq 380\text{nm}$  至約 $\leq 780\text{nm}$  的發射光譜。

【0081】 根據本發明的一具體實施例，至少一半導體層被設置及/或提供為與陽極相鄰。

【0082】 根據本發明的一具體實施例，至少一半導體層與陽極直接接觸。

【0083】 根據本發明的一具體實施例，其中本發明的至少一半導體層為電洞注入層。

【0084】 根據本發明的一具體實施例，其中半導體層的至少一者是電洞注入層，其由至少一式(1)化合物組成或包括至少一式(1)化合物。

【0085】 如果本發明的至少一半導體層是電洞注入層及/或被設置及/或提供為與陽極相鄰，則特別較佳地該層本質上由式(1)化合物組成。

【0086】 在本說明書的上下文中，術語「本質上由...組成」特別是指及/或包括 $\geq 90\%$  (vol/vol)、更佳地 $\geq 95\%$  (vol/vol)、最佳地 $\geq 99\%$  (vol/vol) 的濃度。

【0087】 根據另一態樣，至少一半導體層可以具有至少約 $\geq 0.5$  nm 至約 $\leq 10$  nm 的厚度，較佳地約 $\geq 2$  nm 至約 $\leq 8$  nm，且較佳地約 $\geq 3$  nm 至約 $\leq 5$  nm。

【0088】 根據本發明的一具體實施例，本發明的至少一半導體層更包括共價基質化合物或實質共價基質化合物。較佳地，更包括共價基質化合物或實質共價基質化合物的至少一半導體層被設置及/或提供為與陽極相鄰。

【0089】 共價基質化合物的較佳示例是有機化合物，主要由共價結合的 C、H、O、N、S 組成，其可任選地包括也是共價結合的 B、P、As、Se。包括共價鍵碳金屬的有機金屬化合物、包括有機配位基及有機酸金屬鹽的金屬錯合物是有機化合物的進一步示例，其可用來作為有機共價基質化合物或實質共價基質化合物。

【0090】 在一具體實施例中，共價基質化合物或實質共價基質化合物缺乏金屬原子，而且其骨架原子大部分是選自 C、O、S、N。可替代地，共價基質化合物或實質共價基質化合物缺乏金屬原子，而且其骨架原子大部分是選自 C 以及 N。

【0091】 在一具體實施例中，當在相同條件下測定時，共價基質化合物或實質共價基質化合物的 HOMO 能階可能比 N<sub>2</sub>,N<sub>2</sub>,N<sub>2</sub>',N<sub>2</sub>',N<sub>7</sub>,N<sub>7</sub>,N<sub>7</sub>',N<sub>7</sub>'-八(4-甲氧苯基)-9,9'-螺二[芴]-2,2',7,7'-四胺 (CAS 207739-72-8) 的 HOMO 能階更負。

【0092】 根據本發明的另一態樣，半導體層更包括共價基質化合物或實質共價基質化合物，當在二氯甲烷中以 Fc/Fc<sup>+</sup> 做為參考電位藉由循環伏安法測量

時，其具有比- 0.2 V 更正且比 1.22V 更負的氧化電位，較佳地比 - 0.18 V 更正且比 1.12 V 更負。在這些條件下，螺-MeO-TAD (CAS 207739-72-8) 的氧化電位為-0.07 V。

**【0093】** 在一具體實施例中，當在相同條件下測定時，共價基質化合物或實質共價基質化合物的 HOMO 能階可能比 N<sub>2</sub>,N<sub>2</sub>,N<sub>2</sub>',N<sub>2</sub>',N<sub>7</sub>,N<sub>7</sub>,N<sub>7</sub>',N<sub>7</sub>'-八(4-甲氧苯基)-9,9'-螺二[蒽]-2,2',7,7'-四胺 (CAS 207739-72-8) 的 HOMO 能階更負，而且比 N<sub>4</sub>,N<sub>4</sub>''-二(萘-1-基)-N<sub>4</sub>,N<sub>4</sub>''-聯苯-[1,1':4',1'':4'',1'''-四聯苯]-4,4'''-二胺的 HOMO 能階更正。

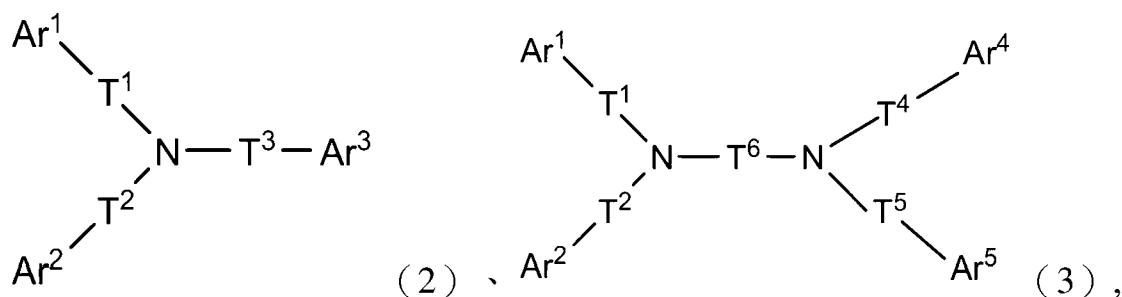
**【0094】** 在本發明的一具體實施例中，共價基質化合物或實質共價基質化合物可以不含烷氧基、COR<sup>1</sup> 及/或 COOR<sup>1</sup> 基團，而且其中 COR<sup>1</sup> 及/或 COOR<sup>1</sup> 上的 R<sup>1</sup> 是選自芳基、雜芳基、烷基、烷氧基、分支烷基、環烷基、分支烷氧基、環烷氧基、部分或全氟化烷基、部分或全氟化烷氧基、部分或全氘化烷基、部分或全氘化烷氧基。

**【0095】** 在一具體實施例中，共價基質化合物或實質共價基質化合物經計算的 HOMO 能階可能在 < -4.6 eV 及 > -6 eV 的範圍內選擇，可替代地在 < -4.65 eV 及 > -5 eV 的範圍內，可替代地在 < -4.67 eV 及 > -5 eV 的範圍內，可替代地在 < -4.67 eV 及 > -4.85 eV 的範圍內。

**【0096】** 根據一具體實施例，至少一半導體層更包括共價基質化合物或實質共價基質化合物，較佳地共價基質化合物或實質共價基質化合物是選自至少一芳胺化合物、二芳胺化合物、或三芳胺化合物。

**【0097】** 較佳地，共價基質化合物或實質共價基質化合物包括至少一芳胺化合物，可替代地二芳胺化合物，可替代地三芳胺化合物。

【0098】 根據有機電子裝置的一具體實施例，其中較佳地電洞注入層的共價基質化合物或實質共價基質化合物可包括式(2)或式(3)化合物：



其中

T<sup>1</sup>、T<sup>2</sup>、T<sup>3</sup>、T<sup>4</sup>以及T<sup>5</sup>可獨立地選自單鍵、伸苯基、亞聯苯基、聯三伸苯基或伸萘亞甲基，較佳地為單鍵或伸苯基；

T<sup>6</sup>是伸苯基、亞聯苯基、聯三伸苯基或伸萘亞甲基；

Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup>以及Ar<sup>5</sup>可獨立地選自取代的或未取代的C<sub>6</sub>至C<sub>20</sub>芳基、或取代的或未取代的C<sub>3</sub>至C<sub>20</sub>伸雜芳基、取代的或未取代的亞聯苯基、取代的或未取代的萸、取代的9-萸、取代的9,9-萸、取代的或未取代的萘、取代的或未取代的蔥、取代的或未取代的菲、取代的或未取代的芘、取代的或未取代的芘、取代的或未取代的聯伸三苯、取代的或未取代的稠四苯、取代的或未取代的苯并蔥、取代的或未取代的二苯并呋喃、取代的或未取代的二苯并噻吩、取代的或未取代的二苯并吡喃、取代的或未取代的呋啶、取代的9-苯基呋啶、取代的或未取代的吡啶、取代的或未取代的二苯并[b,f]吡啶、取代的或未取代的9,9'-螺二[萸]、取代的或未取代的螺[萸-9,9'-二苯并吡喃]、或取代的或未取代的芳族稠合環系統（包括至少三個取代的或未取代的芳族環，選

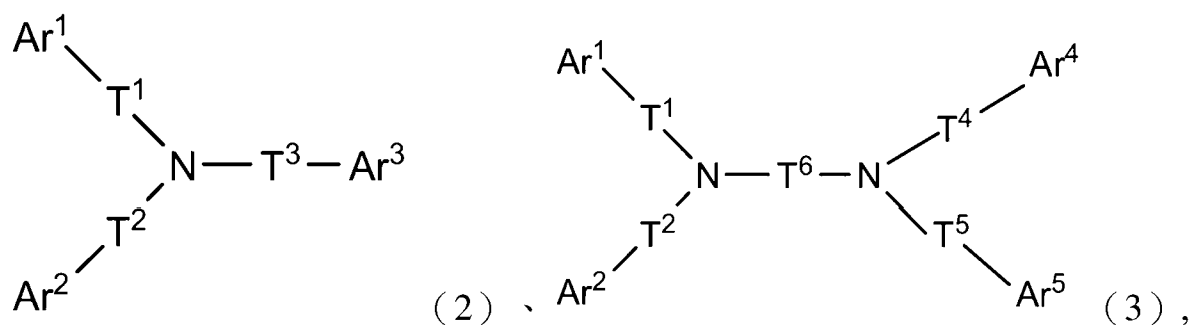
自包括以下者的群組：取代的或未取代的非雜5元環、取代的或未取代的雜5元環、取代的或未取代的6元環及/或取代的或未取代的7元環、取代的或未取代的萸)、或稠合環系統(包括2至6個取代的或未取代的5至7元環，而且這些環選自包括以下者的群組：(1) 雜環的不飽和5至7元環，(2) 5至6元的芳族雜環，(3) 非雜環的不飽和5至7元環，(4) 芳族非雜環的6元環；

其中  $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 、 $Ar^4$  以及  $Ar^5$  的取代基是相同或不同地選自包括以下者的群組：H、具有 1 至 20 個碳原子的直鏈烷基、具有 1 至 20 個碳原子的分支烷基、具有 3 至 20 個碳原子的環烷基、具有 2 至 20 個碳原子的烯基或炔基基團、具有 1 至 20 個碳原子的烷氧基基團、 $C_6$  至  $C_{18}$  芳基、 $C_3$  至  $C_{18}$  雜芳基、包括 2 至 6 個未取代的 5 至 7 元環的稠合環系統，而且這些環選自包括以下者的群組：雜環的不飽和 5 至 7 元環、5 至 6 元的芳族雜環、非雜環的不飽和 5 至 7 元環、以及芳族非雜環的 6 元環。

**【0099】** 較佳地， $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 、 $Ar^4$  以及  $Ar^5$  的取代基是相同或不同地選自包括以下者的群組：H、具有 1 至 6 個碳原子的直鏈烷基、具有 1 至 6 個碳原子的分支烷基、具有 3 至 6 個碳原子的環烷基、具有 2 至 6 個碳原子的烯基或炔基基團、具有 1 至 6 個碳原子的烷氧基基團、 $C_6$  至  $C_{18}$  芳基、 $C_3$  至  $C_{18}$  雜芳基、包括 2 至 4 個未取代的 5 至 7 元環的稠合環系統，而且這些環選自包括以下者的群組：雜環的不飽和 5 至 7 元環、5 至 6 元的芳族雜環、非雜環的不飽和 5 至 7 元環、以及芳族非雜環的 6 元環；更佳地，取代基是相同或不同地選自包括以下

者的群組：H、具有 1 至 4 個碳原子的直鏈烷基、具有 1 至 4 個碳原子的分支烷基、具有 3 至 4 個碳原子的環烷基及/或苯基。因此，式 (2) 或 (3) 化合物可以具有適合大量生產的速率起始溫度。

【0100】 根據有機電子裝置的一具體實施例，其中共價基質化合物或實質共價基質化合物，較佳地電洞注入層的基質化合物，包括式 (2) 或式 (3) 化合物：



其中

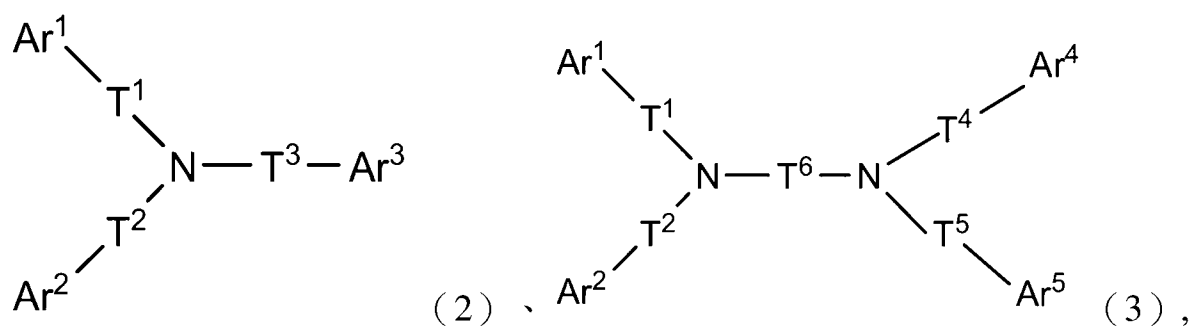
T<sup>1</sup>、T<sup>2</sup>、T<sup>3</sup>、T<sup>4</sup>以及T<sup>5</sup> 可獨立地選自單鍵、伸苯基、亞聯苯基、聯三伸苯基或伸萘亞甲基，較佳地為單鍵或伸苯基；

T<sup>6</sup> 是伸苯基、亞聯苯基、聯三伸苯基或伸萘亞甲基；

Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>、Ar<sup>4</sup>以及 Ar<sup>5</sup> 可獨立地選自未取代的 C<sub>6</sub>至 C<sub>20</sub>芳基、或未取代的 C<sub>3</sub>至 C<sub>20</sub>伸雜芳基、未取代的亞聯苯基、未取代的萘、取代的 9-萘、取代的 9,9-萘、未取代的蒽、未取代的蒽、未取代的菲、未取代的芘、未取代的芘、未取代的聯伸三苯、未取代的稠四苯、未取代的苯并蔥、未取代的二苯并呋喃、未取代的二苯并噻吩、未取代的二苯并吡喃、未取代的喹啉、取代的 9-苯基喹啉、未取代的吡啶、未取代的二苯并[b,f]吡啶、未取

代的 9,9'-螺二[萸]、未取代的螺[萸-9,9'-二苯并吡喃]、或未取代的芳族稠合環系統（包括至少三個未取代的芳族環，至少三個未取代的芳族環選自包括以下者的群組：未取代的非雜 5 元環、未取代的雜 5 元環、未取代的 6 元環及/或未取代的 7 元環、未取代的萸）、或稠合環系統（包括 2 至 6 個未取代的 5 至 7 元環，而且這些環選自包括以下者的群組：（1）雜環的不飽和 5 至 7 元環，（2）5 至 6 元的芳族雜環，（3）非雜環的不飽和 5 至 7 元環，（4）芳族非雜環的 6 元環。

【0101】根據有機電子裝置的一具體實施例，其中共價基質化合物或實質共價基質化合物，較佳地電洞注入層的共價基質化合物或實質共價基質化合物，包括式（2）或式（3）的化合物：



其中

T<sup>1</sup>、T<sup>2</sup>、T<sup>3</sup>、T<sup>4</sup>以及T<sup>5</sup>可獨立地選自單鍵、伸苯基、亞聯苯基、聯三伸苯基或伸萘亞甲基，較佳地為單鍵或伸苯基；

T<sup>6</sup>是伸苯基、亞聯苯基、聯三伸苯基或伸萘亞甲基；

$Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 、 $Ar^4$  以及  $Ar^5$  可獨立地選自未取代的  $C_6$  至  $C_{20}$  芳基、或未取代的  $C_3$  至  $C_{20}$  伸雜芳基、未取代的亞聯苯基、未取代的萸、取代的 9-萸、取代的 9,9-萸、未取代的蔡、未取代的蔥、未取代的菲、未取代的茈、未取代的茈、未取代的聯伸三苯、未取代的稠四苯、未取代的苯并蔥、未取代的二苯并呋喃、未取代的二苯并噻吩、未取代的二苯并吡喃、未取代的吡啶、取代的 9-苯基吡啶、未取代的吡啶、未取代的二苯并[b,f]吡啶、未取代的 9,9'-螺二[萸]、未取代的螺[萸-9,9'-二苯并吡喃]。

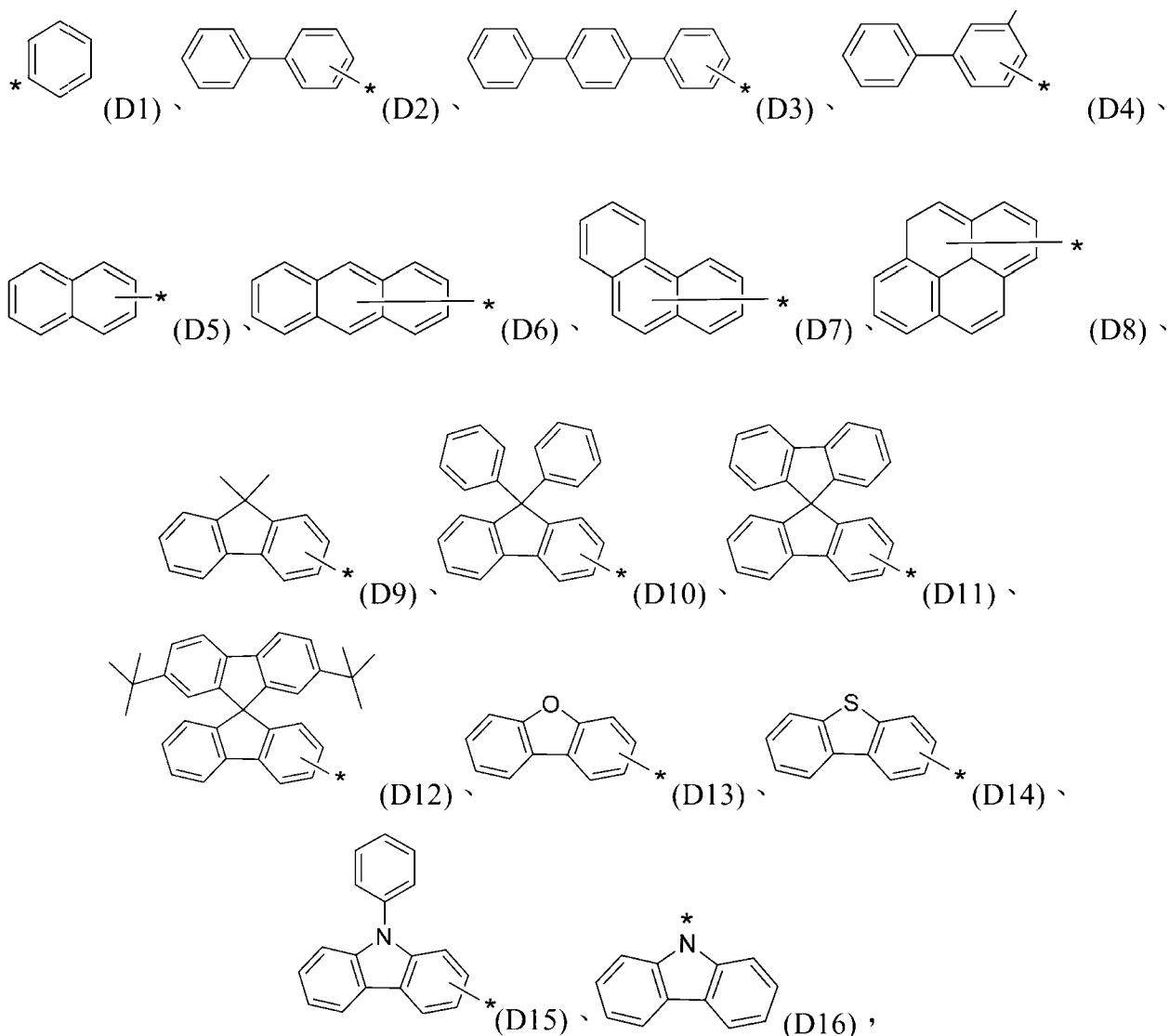
**【0102】** 因此，式 (2) 或 (3) 化合物可以具有適合大量生產的速率起始溫度。

**【0103】** 根據一具體實施例，其中  $T^1$ 、 $T^2$ 、 $T^3$ 、 $T^4$  以及  $T^5$  可獨立地選自單鍵、伸苯基、亞聯苯基或聯三伸苯基。根據一具體實施例，其中  $T^1$ 、 $T^2$ 、 $T^3$ 、 $T^4$  以及  $T^5$  可獨立地選自伸苯基、亞聯苯基或聯三伸苯基，而且  $T^1$ 、 $T^2$ 、 $T^3$ 、 $T^4$  以及  $T^5$  之一者是單鍵。根據一具體實施例，其中  $T^1$ 、 $T^2$ 、 $T^3$ 、 $T^4$  以及  $T^5$  可獨立地選自伸苯基或亞聯苯基，而且  $T^1$ 、 $T^2$ 、 $T^3$ 、 $T^4$  以及  $T^5$  之一者是單鍵。根據一具體實施例，其中  $T^1$ 、 $T^2$ 、 $T^3$ 、 $T^4$  以及  $T^5$  可獨立地選自伸苯基或亞聯苯基，而且  $T^1$ 、 $T^2$ 、 $T^3$ 、 $T^4$  以及  $T^5$  之兩者是單鍵。

**【0104】** 根據一具體實施例，其中  $T^1$ 、 $T^2$  以及  $T^3$  可獨立地選自伸苯基，而且  $T^1$ 、 $T^2$  以及  $T^3$  之一者是單鍵。根據一具體實施例，其中  $T^1$ 、 $T^2$  以及  $T^3$  可獨立地選自伸苯基，而且  $T^1$ 、 $T^2$  以及  $T^3$  之兩者是單鍵。

【0105】 根據一具體實施例，其中  $T^6$  可以是伸苯基、亞聯苯基、聯三伸苯基。根據一具體實施例，其中  $T^6$  可以是伸苯基。根據一具體實施例，其中  $T^6$  可以是亞聯苯基。根據一具體實施例，其中  $T^6$  可以是聯三伸苯基。

【0106】 根據一具體實施例，其中  $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 、 $Ar^4$  以及  $Ar^5$  可獨立地選自 D1 至 D16：



其中星號「\*」表示結合位置。

【0107】 根據一具體實施例，其中  $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 、 $Ar^4$  以及  $Ar^5$  可獨立地選自 D1 至 D15；可替代地，選自 D1 至 D10 以及 D13 至 D15。

【0108】 根據一具體實施例，其中  $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 、 $Ar^4$  以及  $Ar^5$  可獨立地選自由 D1、D2、D5、D7、D9、D10、D13 至 D16 所組成的群組。

【0109】 當  $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 、 $Ar^4$  以及  $Ar^5$  是選擇在此範圍時，速率起始溫度可以在特別適合大量生產的範圍內。

【0110】 「式(2)或式(3)基質化合物」也可以稱為「電洞傳輸化合物」。

【0111】 根據一具體實施例，式(2)或式(3)基質化合物可包括至少  $\geq 1$  至  $\leq 6$  個包括雜芳族環的取代的或未取代的芳族稠合環系統。

【0112】 根據一具體實施例，式(2)或式(3)基質化合物可包括至少  $\geq 1$  至  $\leq 6$  個包括雜芳族環的取代的或未取代的芳族稠合環系統，以及至少  $\geq 1$  至  $\leq 3$  個雜環的取代的或未取代的不飽和 5 至 7 元環，較佳地  $\geq 2$  至  $\leq 5$  個包括雜芳族環的取代的或未取代的芳族稠合環系統。

【0113】 根據一具體實施例，式(2)或式(3)基質化合物可包括至少  $\geq 1$  至  $\leq 6$  個包括雜芳族環的取代的或未取代的芳族稠合環系統，以及至少  $\geq 1$  至  $\leq 3$  個雜環的取代的或未取代的不飽和 5 至 7 元環，較佳地  $\geq 2$  至  $\leq 5$  個包括雜芳族環的取代的或未取代的芳族稠合環系統，以及至少  $\geq 1$  至  $\leq 3$  個雜環的取代的或未取代的不飽和 5 至 7 元環，更佳地 3 或 4 個包括雜芳族環的取代的或未取代的芳族稠合環系統，以及可選的至少  $\geq 1$  至  $\leq 3$  個雜環的取代的或未取代的不飽和 5 至 7 元環，而且額外較佳地，其中包括雜芳族環的芳族稠合環系統是未取代的且可選的至少  $\geq 1$  至  $\leq 3$  個雜環的未取代的不飽和 5 至 7 元環。

【0114】 根據一具體實施例，式(2)或式(3)基質化合物可包括至少  $\geq 1$  至  $\leq 6$  個取代的或未取代的芳族稠合環系統，較佳地  $\geq 2$  至  $\leq 5$  個取代的或未取代的芳族稠合環系統，以及更佳地 3 或 4 個取代的或未取代的芳族稠合環系統。

【0115】 根據一具體實施例，式 (2) 或式 (3) 基質化合物可包括至少  $\geq 1$  至  $\leq 6$  個取代的或未取代的芳族稠合環系統，較佳地  $\geq 2$  至  $\leq 5$  個取代的或未取代的芳族稠合環系統，以及更佳地 3 或 4 個取代的或未取代的芳族稠合環系統，其包括取代的或未取代的雜芳族環。

【0116】 根據一具體實施例，式 (2) 或式 (3) 基質化合物可包括至少  $\geq 1$  至  $\leq 3$  或 2 個雜環的取代的或未取代的不飽和 5 至 7 元環。

【0117】 根據一具體實施例，式 (2) 或式 (3) 基質化合物可包括至少  $\geq 1$  至  $\leq 3$  或 2 個雜環的取代的或未取代的不飽和 7 元環。

【0118】 根據一具體實施例，式 (2) 或式 (3) 的共價基質化合物或實質共價基質化合物的取代的或未取代的芳族稠合環系統可包括至少  $\geq 1$  至  $\leq 3$  或 2 個雜環的取代的或未取代的不飽和 5 至 7 元環。

【0119】 根據一具體實施例，式 (2) 或式 (3) 的共價基質化合物或實質共價基質化合物的取代的或未取代的芳族稠合環系統可包括至少  $\geq 1$  至  $\leq 3$  或 2 個雜環的取代的或未取代的不飽和 7 元環。

【0120】 根據一具體實施例，式 (2) 或式 (3) 基質化合物可包括至少  $\geq 1$  至  $\leq 6$  個取代的或未取代的芳族稠合環系統，較佳地  $\geq 2$  至  $\leq 5$  個取代的或未取代的芳族稠合環系統，而且更佳地 3 或 4 個取代的或未取代的芳族稠合環系統，而且其中芳族稠合環系統包括雜環的取代的或未取代的不飽和 5 至 7 元環。

【0121】 根據一具體實施例，式 (2) 或式 (3) 基質化合物可包括至少  $\geq 1$  至  $\leq 6$  個取代的或未取代的芳族稠合環系統，較佳地  $\geq 2$  至  $\leq 5$  個取代的或未取代的芳族稠合環系統，而且更佳地 3 或 4 個取代的或未取代的芳族稠合環系統，其

包括取代的或未取代的雜芳族環，而且其中芳族稠合環系統包括雜環的取代的或未取代的不飽和 5 至 7 元環。

**【0122】** 根據一具體實施例，式 (2) 或式 (3) 基質化合物可包括至少  $\geq 1$  至  $\leq 6$  個取代的或未取代的芳族稠合環系統，較佳地  $\geq 2$  至  $\leq 5$  個取代的或未取代的芳族稠合環系統，而且更佳地 3 或 4 個取代的或未取代的芳族稠合環系統，而且其中芳族稠合環系統包括至少  $\geq 1$  至  $\leq 3$  或 2 個雜環的取代的或未取代的不飽和 5 至 7 元環。

**【0123】** 根據一具體實施例，式 (2) 或式 (3) 基質化合物可包括至少  $\geq 1$  至  $\leq 6$  個取代的或未取代的芳族稠合環系統，較佳地  $\geq 2$  至  $\leq 5$  個取代的或未取代的芳族稠合環系統，而且更佳地 3 或 4 個取代的或未取代的芳族稠合環系統，其包括取代的或未取代的雜芳族環，而且其中芳族稠合環系統包括至少  $\geq 1$  至  $\leq 3$  或 2 個雜環的取代的或未取代的不飽和 5 至 7 元環。

**【0124】** 根據一具體實施例，式 (2) 或式 (3) 基質化合物可包括：

-取代的或未取代的芳族稠合環系統，具有至少  $\geq 2$  至  $\leq 6$  個、較佳地  $\geq 3$  至  $\leq 5$  個、或 4 個稠合芳族環，其選自包括以下者的群組：取代的或未取代的非雜芳族環、取代的或未取代的雜 5 元環、取代的或未取代的 6 元環及/或雜環的取代的或未取代的不飽和 5 至 7 元環；或

-未取代的芳族稠合環系統，具有至少  $\geq 2$  至  $\leq 6$  個、較佳地  $\geq 3$  至  $\leq 5$  個、或 4 個稠合芳族環，其選自包括以下者的群組：未取代的非雜芳族環、未取代的雜 5 元環、未取代的 6 元環及/或雜環的未取代的不飽和 5 至 7 元環。

**【0125】** 在此應注意，措辭「芳族稠合環系統」可包括至少一芳族環以及至少一取代的或未取代的不飽和 5 至 7 元環。在此應注意，取代的或未取代的不飽和 5 至 7 元環可以不是芳族環。

**【0126】** 根據一具體實施例，式 (2) 或式 (3) 基質化合物可包括至少  $\geq 1$  至  $\leq 6$  個、較佳地  $\geq 2$  至  $\leq 5$  個、或更佳地 3 或 4 個取代的或未取代的芳族稠合環系統，其具有：

-至少一不飽和5元環，及/或

-至少一不飽和6元環，及/或

-至少一不飽和7元環；其中，較佳地至少一不飽和5及/或至少一不飽和7元環包括至少1至3個，較佳地1個雜原子。

**【0127】** 根據一具體實施例，式 (2) 或式 (3) 基質化合物可包括至少  $\geq 1$  至  $\leq 6$  個、較佳地  $\geq 2$  至  $\leq 5$  個、或更佳地 3 或 4 個取代的或未取代的芳族稠合環系統，其具有：

-至少一芳族5元環，及/或

-至少一芳族6元環，及/或

-至少一芳族7元環；其中較佳地至少一芳族5及/或至少一芳族7元環包括至少1至3個，較佳地1個雜原子；

其中，取代的或未取代的芳族稠合環系統包括至少  $\geq 1$  至  $\leq 3$  或2個雜環的取代的或未取代的不飽和5至7元環。

**【0128】** 根據一具體實施例，式 (2) 或式 (3) 基質化合物可包括：

-至少  $\geq 6$  至  $\leq 12$  個、較佳地  $\geq 7$  至  $\leq 11$  個、更佳地  $\geq 8$  至  $\leq 10$  個或9個芳族環；及/或

-至少  $\geq 4$  至  $\leq 11$  個、較佳地  $\geq 5$  至  $\leq 10$  個、更佳地  $\geq 6$  至  $\leq 9$  個或再更佳地 7 或 8 個非雜芳族環，較佳地非雜芳族環是芳族  $C_6$  環；及/或

-至少  $\geq 1$  至  $\leq 4$  個、較佳地 2 或 3 個芳族 5 元環，較佳地雜芳族 5 元環；及/或

-至少 1 或 2 個雜環的不飽和 5 至 7 元環，較佳地至少 1 或 2 個雜環的不飽和 7 元環；

-至少  $\geq 6$  至  $\leq 12$  個、較佳地  $\geq 7$  至  $\leq 11$  個、更佳地  $\geq 8$  至  $\leq 10$  個或 9 個芳族環，其中由此

至少  $\geq 4$  至  $\leq 11$  個、較佳地  $\geq 5$  至  $\leq 10$  個、更佳地  $\geq 6$  至  $\leq 9$  個或再更佳地 7 或 8 個是非雜芳族環，而且

至少  $\geq 1$  至  $\leq 4$  個、較佳地 2 或 3 個芳族環是雜芳族環，其中非雜芳族環以及雜芳族環的總數不超過 12 個芳族環；及/或

-至少  $\geq 6$  至  $\leq 12$  個、較佳地  $\geq 7$  至  $\leq 11$  個、更佳地  $\geq 8$  至  $\leq 10$  個或 9 個芳族環，其中由此

至少  $\geq 4$  至  $\leq 11$  個、較佳地  $\geq 5$  至  $\leq 10$  個、更佳地  $\geq 6$  至  $\leq 9$  個或再更佳地 7 或 8 個是非雜芳族環，以及

至少  $\geq 1$  至  $\leq 4$  個、較佳地 2 或 3 個芳族環是雜芳族環，其中非雜芳族環以及雜芳族環的總數不超過 12 個芳族環；以及

電洞傳輸化合物或根據式 I 的電洞傳輸化合物包括至少  $\geq 1$  至  $\leq 4$  個、較佳地 2 或 3 個芳族 5 元環，較佳地雜芳族 5 元環，及/或

電洞傳輸化合物或根據式 (1) 的電洞傳輸化合物包括至少 1 或 2 個雜環的不飽和 5 至 7 元環，較佳地至少 1 或 2 個雜環的不飽和 7 元環。

**【0129】** 根據一具體實施例，式 (2) 或式 (3) 基質化合物可包括雜原子，其可選自包括 O、S、N、B 或 P 的群組，較佳地雜原子可選自包括 O、S 或 N 的群組。

【0130】 根據一具體實施例，式（2）或式（3）基質化合物至少可包括至少  $\geq 1$  至  $\leq 6$  個、較佳地  $\geq 2$  至  $\leq 5$  個、或更佳地 3 或 4 個取代的或未取代的芳族稠合環系統，其具有：

-至少一芳族5元環，及/或

-至少一芳族6元環，及/或

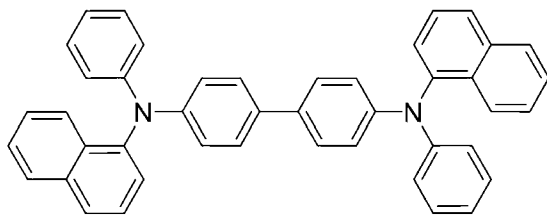
-至少一芳族7元環；其中較佳地至少一芳族5及/或至少一芳族7元環，包括至少1至3個，較佳地1個雜原子；

其中，取代的或未取代的芳族稠合環系統可選地包括至少  $\geq 1$  至  $\leq 3$  或 2 個雜環的取代的或未取代的不飽和 5 至 7 元環；而且其中取代的或未取代的芳族稠合環系統包括雜原子，其可選自包括 O、S、N、B、P 或 Si 的群組，較佳地雜原子可選自包括 O、S 或 N 的群組。

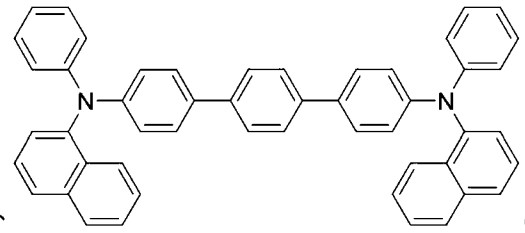
【0131】 根據一具體實施例，式（2）或式（3）基質化合物可以不含不是芳族環的部分及/或不飽和 7 元環的部分的雜原子，較佳地電洞傳輸化合物或根據式（1）的電洞傳輸化合物可以不含 N 原子，除非是芳族環的部分或不飽和 7 元環的部分的 N 原子。

【0132】 根據一具體實施例，電洞傳輸化合物包括至少一萘基基團、呋唑基團、二苯并呋喃基團、二苯并噻吩基團及/或取代的萘基基團，其中取代基是獨立地選自甲基、苯基或萘基。

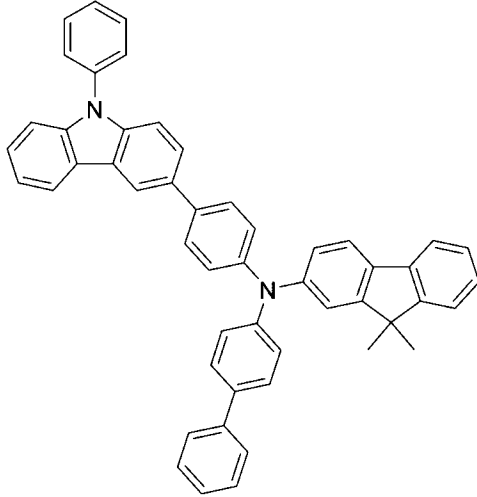
【0133】 根據電子裝置的一個具體實施例，其中式（2）或式（3）的共價基質化合物或實質共價基質化合物是選自 F1 至 F18：



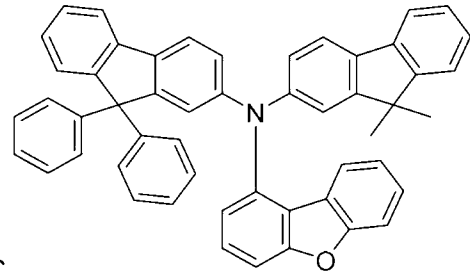
(F1)、



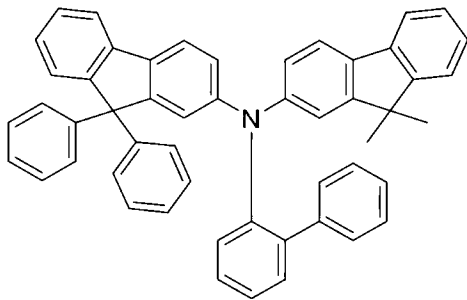
(F2)、



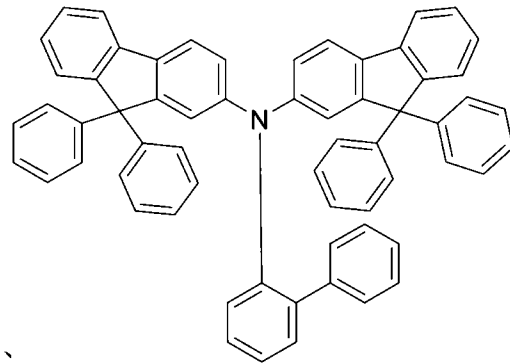
(F3)、



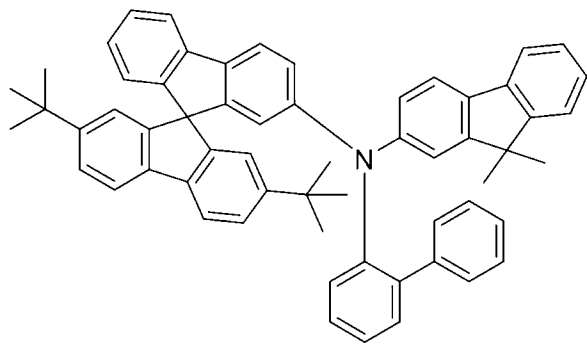
(F4)、



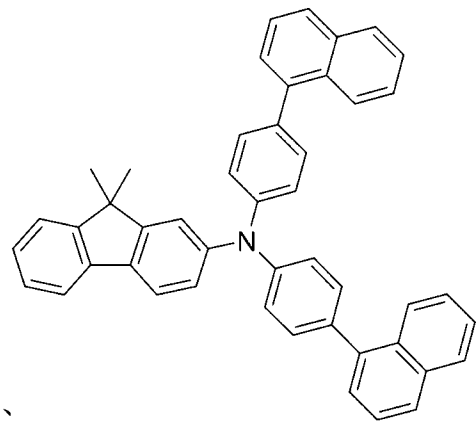
(F5)、



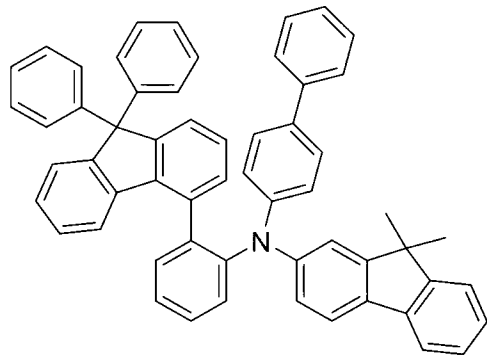
(F6)、



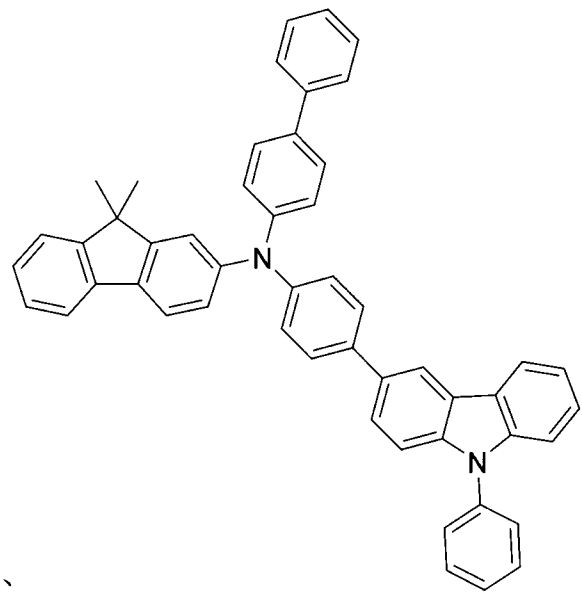
(F7)、



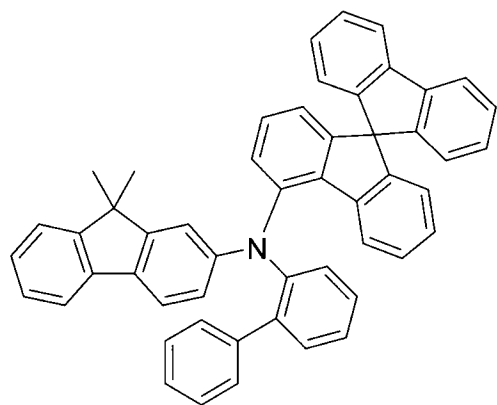
(F8)、



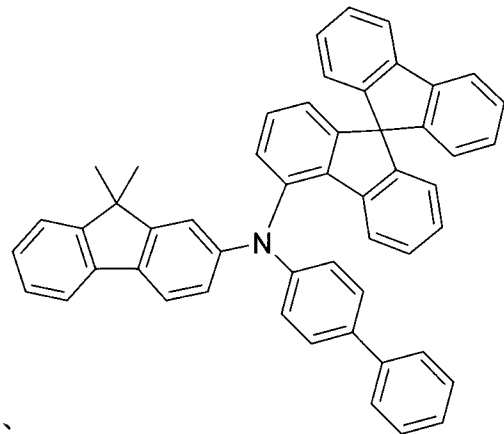
(F9)、



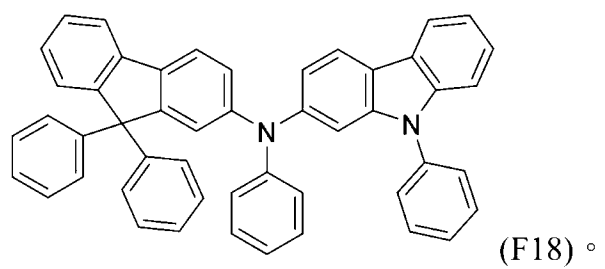
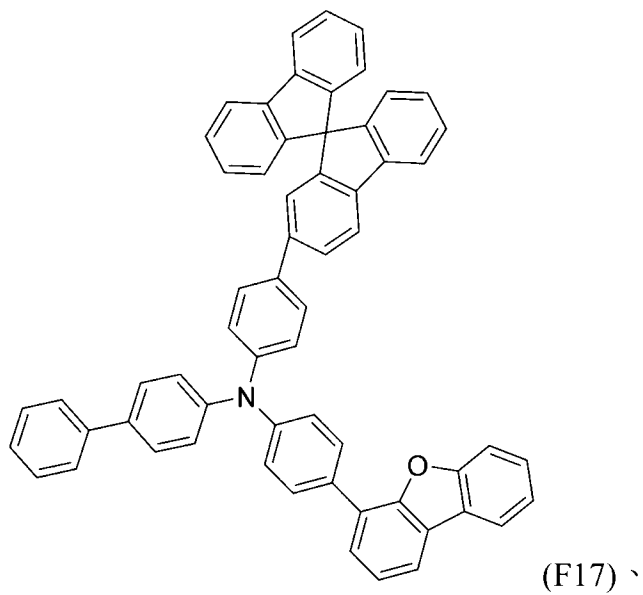
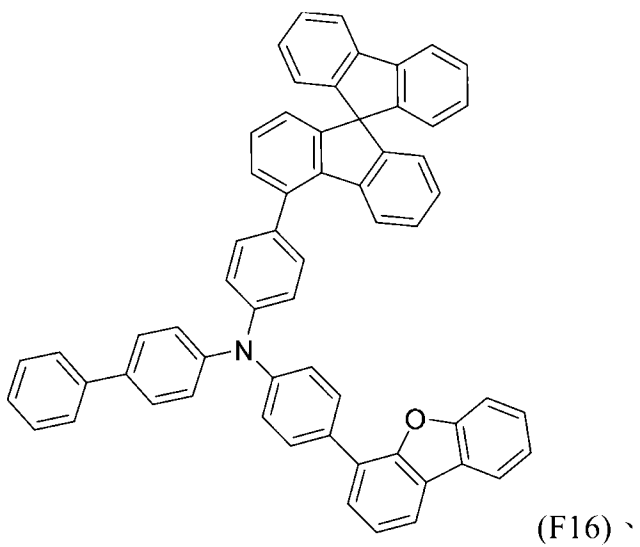
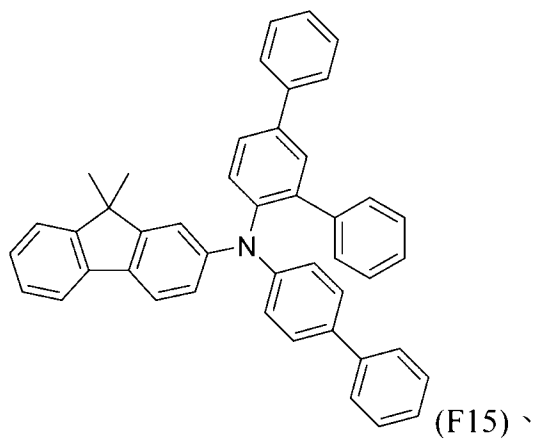
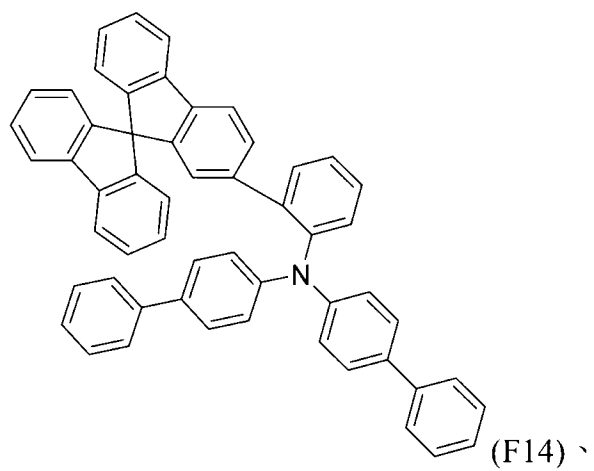
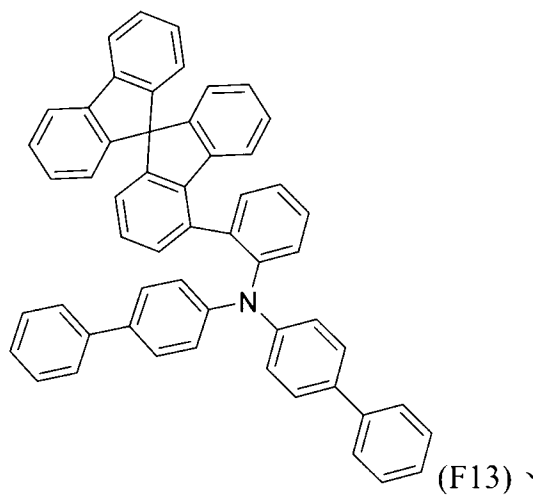
(F10)、



(F11)、



(F12)、



【0134】 電洞注入層的基質化合物可以不含 HTM014、HTM081、HTM163、HTM222、EL-301、HTM226、HTM355、HTM133、HTM334、HTM604 以及 EL-22T。縮寫表示製造商的名稱，例如 Merck 或 Lumtec。

【0135】 根據另一態樣，至少一半導體層更包括共價基質化合物或實質共價基質化合物，並且可包括：

-至少約  $\geq 0.1$  wt.-% 至約  $\leq 50$  wt.-%，較佳地約  $\geq 1$  wt.-% 至約  $\leq 25$  wt.-%，以及更佳地約  $\geq 2$  wt.-% 至約  $\leq 15$  wt.-% 的式 (1) 化合物，以及

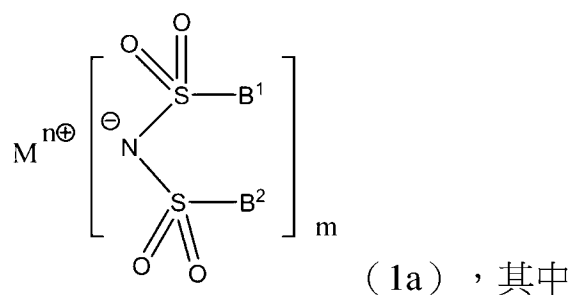
-至少約  $\geq 50$  wt.-% 至約  $\leq 99$  wt.-%，較佳地約  $\geq 75$  wt.-% 至約  $\leq 99$  wt.-%，以及更佳地約  $\geq 85$  wt.-% 至約  $\leq 98$  wt.-% 的式 (2)、(2a) 或 (2b) 化合物；較佳地，式 (2)、(2a) 或 (2b) 化合物的 wt.-% 高於式 (1) 化合物的 wt.-%；其中組成的重量百分比是基於半導體層的總重量。

【0136】 根據本發明的一具體實施例，至少一半導體層可更包括共價基質化合物或實質共價基質化合物，而且可包括  $\geq 1$  且  $\leq 30$  mol.-% 的式 (1) 化合物，以及  $\leq 99$  且  $\geq 70$  mol.-% 的共價基質化合物或實質共價基質化合物；可替代地， $\geq 1$  且  $\leq 10$  mol.-% 的式 (1) 化合物以及  $\leq 99$  且  $\geq 90$  mol.-% 的共價基質化合物或實質共價基質化合物。

【0137】 根據本發明的一具體實施例，有機電子裝置是電致發光裝置，較佳地為有機發光二極體。

【0138】 本發明更涉及包括根據本發明的有機電子裝置的顯示裝置。

【0139】 本發明更涉及式 (1a) 的化合物，



M 是金屬離子；

n 是M的價數；

m 是n；

B<sup>1</sup> 是選自取代的或未取代的吡啶基；

B<sup>2</sup> 是選自 C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub> 烷基、取代的或未取代的 C<sub>6</sub>至C<sub>19</sub> 芳基、取代的或未取代的 C<sub>2</sub>至C<sub>20</sub> 雜芳基、取代的或未取代的 C<sub>2</sub>至C<sub>20</sub> 雜環；

其中，B<sup>1</sup>以及B<sup>2</sup>上的取代基是獨立地選自 D、鹵素、Cl、F、CN、部分或全氟化 C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub> 烷基、部分或全氟化 C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub> 烷氧基；

其中，M是選自鹼土金屬、過渡金屬或稀土金屬，較佳地為銅(II)、銀(I)、鋅(II)、鐵(II)、鐵(III)、鎂(II)，以及更佳地為銅(II)、銀(I)、鋅(II)或鐵(II)。

**【0140】** 根據一具體實施例，B<sup>2</sup>是取代的 C<sub>6</sub> 芳基、具有一個 N 原子的取代的雜芳基 6 元環、或具有一或兩個選自 N 或 S (較佳地為 N) 的雜原子而且其餘原子為 C 的取代的雜芳基 5 元環，其中取代基為 CF<sub>3</sub> 或 CN。

**【0141】** 根據一具體實施例，B<sup>2</sup>是選自以下者的群組：全氟化 C<sub>1</sub>至 C<sub>6</sub> 烷基、CF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、或 C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>。

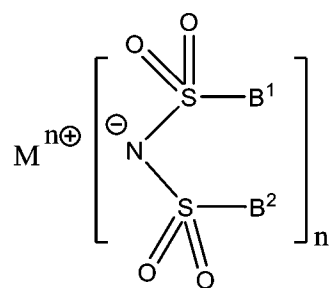
**【0142】** 根據一具體實施例，B<sup>2</sup> 是選自四氟化或五氟化 C<sub>6</sub> 芳基或全取代的 C<sub>6</sub> 芳基，其中四個取代基是 F，而且一個取代基選自 CF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> 或 C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>，較佳地為 CF<sub>3</sub>。

【0143】 根據一具體實施例， $B^2$ 是選自全取代的  $C_6$ 芳基，其中四個取代基是 F，而且一個取代基是 CN。

【0144】 根據一具體實施例， $B^2$ 是選自具有兩個雜原子 N 或 N 及 S 的單取代的雜芳基 5 元環，其中取代基是 CN 或  $CF_3$ ，較佳地為  $CF_3$ 。

【0145】 根據一具體實施例， $B^2$ 是選自具有兩個雜原子 N 或 N 及 S 的雙取代的雜芳基 5 元環，其中取代基是 CN 或  $CF_3$ ，較佳地為  $CF_3$ 。

【0146】 本發明更涉及式 (1b) 化合物



(1b)

其中

M 是金屬離子，

n 是M的價數，

$B^1$  是選自取代的或未取代的3吡啶基；

$B^2$  是選自取代的或未取代的  $C_1$ 至  $C_8$ 烷基、取代的或未取代的  $C_6$ 至  $C_{19}$ 芳基、取代的或未取代的  $C_2$ 至  $C_{20}$ 雜芳基；

其中  $B^1$ 以及  $B^2$ 上的取代基是獨立地選自D、鹵素、Cl、F、CN、部分或全氟化  $C_1$ 至  $C_8$ 烷基、部分或全氟化  $C_1$ 至  $C_8$ 烷氧基；

n 是從1到4的整數。

【0147】 根據本發明的一具體實施例，M 是選自鹼金屬、鹼土金屬、過渡金屬或稀土金屬，較佳地為鋰 (I)、銅 (II)、銀 (I)、鋅 (II)、Fe (II)、鐵 (III)、鎂 (II)，以及更佳地為銅 (II)、銀 (I)、鋅 (II) 或鐵 (II)。

【0148】 根據本發明的一具體實施例，M 是選自過渡金屬，而且 n 為 1 或 2。

【0149】 根據一具體實施例，B<sup>2</sup> 是取代的 C<sub>6</sub> 芳基、具有一個 N 原子的取代的雜芳基 6 元環、或具有一或兩個選自 N 或 S (較佳地為 N) 的雜原子而且其餘原子為 C 的取代的雜芳基 5 元環，其中取代基為 CF<sub>3</sub> 或 CN。

【0150】 根據一具體實施例，B<sup>2</sup> 是選自以下者的群組：全氟化 C<sub>1</sub> 至 C<sub>6</sub> 烷基、CF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、或 C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>。

【0151】 根據一具體實施例，B<sup>2</sup> 是選自四氟化或五氟化 C<sub>6</sub> 芳基或全取代的 C<sub>6</sub> 芳基，其中四個取代基是 F，而且一個取代基選自 CF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> 或 C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>，較佳地為 CF<sub>3</sub>。

【0152】 根據一具體實施例，B<sup>2</sup> 是選自全取代的 C<sub>6</sub> 芳基，其中四個取代基是 F，而且一個取代基是 CN。

【0153】 根據一具體實施例，B<sup>2</sup> 是選自具有兩個雜原子 N 或 N 及 S 的單取代的雜芳基 5 元環，其中取代基是 CN 或 CF<sub>3</sub>，較佳地為 CF<sub>3</sub>。

【0154】 根據一具體實施例，B<sup>2</sup> 是選自具有兩個雜原子 N 或 N 及 S 的雙取代的雜芳基 5 元環，其中取代基是 CN 或 CF<sub>3</sub>，較佳地為 CF<sub>3</sub>。

【0155】 式 (1) 化合物中的負電荷可以在 N(SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 基團上部分或完全離域 (delocalized)，而且可選地也可以在 B<sup>1</sup> 及/或 B<sup>2</sup> 基團上離域。

【0156】如以上所述的有機電子裝置的上下文中的式(1)的任何說明經比照適用。

#### 更多的層

【0157】根據本發明，除了以上已經提到的層之外，有機電子裝置可包括更多的層。各個層的示例性具體實施例描述如下：

#### 基板

【0158】基板可以是任何常用於製造電子裝置（例如有機發光二極體）的基板。如果光要透過基板發射，基板應為透明或半透明材料，例如玻璃基板或透明塑膠基板。如果光要透過上表面發射，基板可以是透明材料也可以是非透明材料，例如玻璃基板、塑膠基板、金屬基板、矽基板或顯示器的背板。

#### 陽極電極

【0159】陽極電極，也稱為陽極層，可以由沉積或濺鍍用於形成陽極電極的材料來形成。用於形成陽極電極的材料可為高功函數材料，以便於電洞注入。陽極材料也可以選自低功函數材料（即鋁）。陽極電極可以是透明或反射電極。透明導電氧化物，例如氧化銦錫（ITO）、氧化銦鋅（IZO）、二氧化錫（SnO<sub>2</sub>）、氧化鋁鋅（AlZO）、以及氧化鋅（ZnO），可用於形成陽極電極。陽極電極也可以使用金屬形成，通常是銀（Ag）、金（Au）、或金屬合金。

#### 電洞注入層

【0160】電洞注入層（HIL）可藉由真空沉積、旋轉塗佈、印刷、鑄造、狹縫模具塗佈、朗繆爾-布洛傑特（Langmuir-Blodgett, LB）沉積或類似者形成在陽極電極上。當使用真空沉積形成 HIL 時，沉積條件可根據用於形成 HIL 的化合物以及 HIL 的所期望的結構與熱特性而變化。然而，一般而言，真空沉積的

條件可包括 100°C 至 500°C 的沉積溫度、 $10^{-8}$  至  $10^{-3}$  Torr (1 Torr 等於 133.322 Pa) 的壓力、以及 0.1 至 10 奈米/秒的沉積速率。

【0161】當使用旋轉塗佈或印刷形成 HIL 時，塗佈條件可根據用於形成 HIL 的化合物以及 HIL 的所期望的結構與熱特性而變化。例如，塗佈條件可包括約 2000 rpm 至約 5000 rpm 的塗佈速度、以及約 80°C 至約 200°C 的熱處理溫度。在進行塗佈之後以熱處理除去溶劑。

【0162】HIL 可以由通常用於形成 HIL 的任何化合物形成。可用於形成 HIL 的化合物的示例包括酞菁化合物，例如酞菁銅 (CuPc)、4,4',4''-三(3-甲基苯基氨基)三苯胺 (m-MTDATA)、TDATA、2T-NATA、聚苯胺/十二烷基苯磺酸 (Pani/DBSA)、聚(3,4-乙炔二氧噻吩)/聚(4-苯乙炔磺酸鹽)(PEDOT/PSS)、聚苯胺/樟腦磺酸 (Pani/CSA)、以及聚苯胺/聚(4-苯乙炔磺酸鹽)(PANI/PSS)。

【0163】HIL 的厚度可以在約 1 nm 至約 100 nm 的範圍內，例如，約 1 nm 至約 25 nm。當 HIL 的厚度在此範圍內時，HIL 可具有優異的電洞注入特性，而沒有驅動電壓的實質損失。

### 電洞傳輸層

【0164】電洞傳輸層 (HTL) 可藉由真空沉積、旋轉塗佈、狹縫模具塗佈、印刷、鑄造、朗繆爾-布洛傑特 (Langmuir-Blodgett, LB) 沉積或類似者形成在 HIL 上。當 HTL 藉由真空沉積或旋轉塗佈形成時，沉積及塗佈條件可能與形成 HIL 的條件相似。然而，根據用於形成 HTL 的化合物，真空或溶液沉積的條件可能會改變。

【0165】在本發明的一具體實施例中，有機電子裝置更包括電洞傳輸層，其中電洞傳輸層被設置於半導體層與至少一光活化層之間。

【0166】 在一具體實施例中，電洞傳輸層包括共價基質化合物或實質共價基質化合物。

【0167】 在本發明的一具體實施例中，至少一半導體層以及電洞傳輸層包括共價基質化合物或實質共價基質化合物，其中共價基質化合物或實質共價基質化合物是選擇成兩層相同的。

【0168】 在一具體實施例中，電洞傳輸層包括式 (2) 或 (3) 化合物。

【0169】 在本發明的一具體實施例中，至少一半導體層以及電洞傳輸層包括式 (2)、(2a) 或 (2b) 化合物。

【0170】 在本發明的一具體實施例中，至少一半導體層包括式 (1) 化合物以及式 (2)、(2a) 或 (2b) 化合物，而且電洞傳輸層包括式 (2)、(2a) 或 (2b) 化合物，其中式 (2)、(2a) 或 (2b) 化合物是選擇成相同的。

【0171】 HTL 的厚度可以在約 5 nm 至約 250 nm 的範圍內，較佳地約 10 nm 至約 200 nm 的範圍內，更佳地約 20 nm 至約 190 nm 的範圍內，更佳地約 40 nm 至約 180 nm 的範圍內，更佳地約 60 nm 至約 170 nm 的範圍內，更佳地約 80 nm 至約 160 nm 的範圍內，更佳地約 100 nm 至約 160 nm 的範圍內，更佳地約 120 nm 至約 140 nm 的範圍內。

【0172】 當 HTL 的厚度在此範圍內時，HTL 可具有優異的電洞傳輸特性，而沒有驅動電壓的實質損失。

### 電子阻擋層

【0173】 電子阻擋層 (EBL) 的功用是避免電子從發射層被轉移到電洞傳輸層，從而將電子侷限於發射層。因此，效率、操作電壓及/或使用壽命可獲得改善。通常，電子阻擋層包括三芳胺化合物。三芳胺化合物可具有比電洞傳輸層

的 LUMO 能階更接近真空能階的 LUMO 能階。相較於電洞傳輸層的 HOMO 能階，電子阻擋層可具有更遠離真空能階的 HOMO 能階。電子阻擋層的厚度可以在 2 與 20 nm 之間選擇。

【0174】 如果電子阻擋層具有高的三重態能階，其也可被稱為三重態控制層。

【0175】 如果使用磷光綠色或藍色的發射層，三重態控制層的功用是減少三重態的淬滅。因此，能夠達到來自磷光發射層更高的發光效率。三重態控制層是選自具有三重態能階高於相鄰發射層中磷光發射體的三重態能階的三芳胺化合物。適用於三重態控制層的化合物，特別是三芳胺化合物，描述於 EP 2 722 908 A1 中。

#### 光活化層 (PAL)

【0176】 光活化層將電流轉換為光子或將光子轉換為電流。

【0177】 PAL 可藉由真空沉積、旋轉塗佈、狹縫模具塗佈、印刷、鑄造、LB 沉積或類似者形成在 HTL 上。當 PAL 使用真空沉積或旋轉塗佈形成時，沉積及塗佈條件可能與形成 HIL 的條件相似。然而，根據用於形成 PAL 的化合物，沉積及塗佈的條件可能會改變。

【0178】 前提可以是，光活化層不包括式 (1) 化合物。

【0179】 光活化層可以是發光層或光吸收層。

#### 發射層 (EML)

【0180】 EML 可藉由真空沉積、旋轉塗佈、狹縫模具塗佈、印刷、鑄造、LB 沉積或類似者形成在 HTL 上。當 EML 使用真空沉積或旋轉塗佈形成時，沉

積及塗佈條件可能與形成 HIL 的條件相似。然而，根據用於形成 EML 的化合物，沉積及塗佈的條件可能會改變。

【0181】 前提可以是，發射層不包括式 (1) 化合物。

【0182】 發射層 (EML) 可由主體 (host) 及發射體摻雜劑的結合而形成。主體的示例為 Alq3、4,4'-N,N'-二咔唑-聯苯 (CBP)、聚(n-乙基基咔唑) (PVK)、9,10-二(萘-2-基)蒽 (ADN)、4,4',4''-三(咔唑-9-基)-三苯胺 (TCTA)、1,3,5-三(N-苯基苯并咪唑-2-基)苯 (TPBI)、3-三級丁基-9,10-二-2-萘基蒽 (TBADN)、二苯乙烯伸芳基 (DSA) 及雙(2-(2-羥基苯基)苯并噻唑)鋅 (Zn (BTZ) 2)。

【0183】 發射體摻雜劑可以是磷光或螢光發射體。磷光發射體與經由熱活化延遲螢光 (TADF) 機制發光的發射體可為較佳的，因為其較高的效率。發射體可以是小分子或聚合物。

【0184】 紅色發射體摻雜劑的示例為 PtOEP、Ir(piq)3 及 Btp2Ir(acac)，但不限於此。這些化合物是磷光發射體；然而，螢光紅色發射體摻雜劑亦可被使用。

【0185】 磷光綠色發射體摻雜劑的示例是 Ir(ppy)3 (ppy= 苯吡啶)、Ir(ppy)2(acac)、Ir(mpyp)3。

【0186】 磷光藍色發射體摻雜劑的示例是 F2Irpic、(F2ppy)2Ir(tmd)、Ir(dfppz)3 及三萘。4,4'-雙(4-二苯基胺基苯乙烯基)聯苯 (DPAVBi)、2,5,8,11-四-三級丁基芘 (TBPe) 是螢光藍色發射體摻雜劑的示例。

【0187】 基於 100 重量份的主體，發射體摻雜劑的量可在約 0.01 至約 50 重量份的範圍內。可替代地，發射層可由發光聚合物組成。EML 可具有約 10 nm 至約 100 nm 的厚度，例如約 20 nm 至約 60 nm 的厚度。當 EML 的厚度在此範圍內時，EML 可具有優異的光發射性，而沒有驅動電壓的實質損失。

### 電洞阻擋層 (HBL)

【0188】電洞阻擋層 (HBL) 可藉由使用真空沉積、旋轉塗佈、狹縫模具塗佈、印刷、鑄造、LB 沉積或類似者形成於 EML 上，以避免電洞擴散至 ETL 中。當 EML 包括磷光摻雜劑時，HBL 亦可具有三重態激子阻擋功能。

【0189】HBL 也可以稱為輔助 ETL 或 a-ETL。

【0190】當 HBL 使用真空沉積或旋轉塗佈形成時，沉積及塗佈的條件可與形成 HIL 的條件相似。然而，根據用於形成 HBL 的化合物，沉積及塗佈的條件可能會改變。可以使用通常用於形成 HBL 的任何化合物。用於形成 HBL 的化合物的示例包括：喹二唑衍生物、三唑衍生物、啡啉衍生物及三嗪衍生物。

【0191】HBL 可具有約 5 nm 至約 100 nm 的厚度，例如約 10 nm 至約 30 nm 的厚度。當 HBL 的厚度在此範圍內時，HBL 可具有優異的電洞阻擋特性，而沒有驅動電壓的實質損失。

### 電子傳輸層 (ETL)

【0192】根據本發明的有機電子裝置可進一步包括電子傳輸層 (ETL)。

【0193】根據本發明的另一具體實施例，電子傳輸層可進一步包括吡嗪化合物，較佳地包括三嗪化合物。

【0194】在一具體實施例中，電子傳輸層可進一步包括選自鹼性有機錯合物（較佳地為 LiQ）的摻雜劑。

【0195】ETL 的厚度可以在約 15 nm 至約 50 nm 的範圍內，例如，約 20 nm 至約 40 nm 的範圍內。當 EIL 的厚度在此範圍內時，ETL 可具有令人滿意的電子注入特性，而沒有驅動電壓的實質損失。

【0196】 根據本發明的另一具體實施例，有機電子裝置可進一步包括電洞阻擋層及電子傳輸層，其中電洞阻擋層及電子傳輸層包括吡嗪化合物。較佳地，吡嗪化合物是三嗪化合物。

#### 電子注入層 (EIL)

【0197】 可促進電子從陰極注入的可選的 EIL 可形成於 ETL 上，較佳地直接形成於電子傳輸層上。用於形成 EIL 的材料之示例包括本領域所知悉的 8-羥基喹啉鎂 (LiQ)、LiF、NaCl、CsF、Li<sub>2</sub>O、BaO、Ca、Ba、Yb、Mg。用於形成 EIL 的沉積及塗佈條件與用於形成 HIL 的條件相似，儘管根據用於形成 EIL 的材料，沉積及塗佈條件可能會改變。

【0198】 EIL 的厚度可以在約 0.1 nm 至約 10nm 的範圍內，例如，約 0.5nm 至約 9 nm 的範圍內。當 EIL 的厚度在此範圍內時，EIL 可具有令人滿意的電子注入特性，而沒有驅動電壓的實質損失。

#### 陰極電極

【0199】 陰極電極，也稱為陰極層，形成在 ETL 或可選的 EIL 上。陰極電極可以由金屬、合金、導電化合物或其混合物形成。陰極電極可具有低功函數。例如，陰極電極可由鋰 (Li)、鎂 (Mg)、鋁 (Al)、鋁 (Al)-鋰 (Li)、鈣 (Ca)、鋇 (Ba)、鐿 (Yb)、鎂 (Mg)-銦 (In)、鎂 (Mg)-銀 (Ag) 或類似者形成。可替代地，陰極電極可由例如 ITO 或 IZO 的透明導電氧化物形成。

【0200】 陰極電極的厚度可以在約 5 nm 至約 1000 nm 的範圍內，例如，在約 10 nm 至約 100 nm 的範圍內。當陰極電極的厚度在約 5 nm 至約 50 nm 的範圍內時，陰極電極可以是透明或半透明的，即使是由金屬或金屬合金所形成。

【0201】 應理解，陰極電極不是電子注入層或電子傳輸層的一部分。

*有機發光二極體 (OLED)*

【0202】 根據本發明的有機電子裝置可以是有機發光裝置。

【0203】 根據本發明的一態樣，提供了一種有機發光二極體 (OLED)，包括：基板；形成於基板上的陽極電極；包括式 (1) 化合物的半導體層；電洞傳輸層；發射層；電子傳輸層；以及陰極電極。

【0204】 根據本發明的另一態樣，提供了一種 OLED，包括：基板；形成於基板上的陽極電極；包括式 (1) 化合物的半導體層；電洞傳輸層；電子阻擋層；發射層；電洞阻擋層；電子傳輸層；以及陰極電極。

【0205】 根據本發明的另一態樣，提供了一種 OLED，包括：基板；形成於基板上的陽極電極；包括式 (1) 化合物的半導體層；電洞傳輸層；電子阻擋層；發射層；電洞阻擋層；電子傳輸層；電子注入層；以及陰極電極。

【0206】 根據本發明的各種具體實施例，可提供設置於上述的層之間、基板上或頂部電極上的 OLED 層。

【0207】 根據一態樣，OLED 可包括與陽極電極相鄰設置的基板的層結構，陽極電極與第一電洞注入層相鄰設置，第一電洞注入層與第一電洞傳輸層相鄰設置，第一電洞傳輸層與第一電子阻擋層相鄰設置，第一電子阻擋層與第一發射層相鄰設置，第一發射層與第一電子傳輸層相鄰設置，第一電子傳輸層與 n 型電荷產生層相鄰設置，n 型電荷產生層與電洞產生層相鄰設置，電洞產生層與第二電洞傳輸層相鄰設置，第二電洞傳輸層與第二電子阻擋層相鄰設置，第二電子阻擋層與第二發射層相鄰設置，於第二發射層與陰極電極之間設置可選的電子傳輸層及/或可選的注入層。

【0208】根據本發明的半導體層可以是第一電洞注入層以及 p 型電荷產生層。

【0209】例如，根據圖 2 的 OLED 可以由一種程序形成，其中在基板(110)上，陽極(120)、電洞注入層(130)、電洞傳輸層(140)、電子阻擋層(145)、發射層(150)、電洞阻擋層(155)、電子傳輸層(160)、電子注入層(180)以及陰極電極(190)隨後依此順序形成。

### 有機電子裝置

【0210】根據本發明的有機電子裝置可以是發光裝置或光伏電池，而且較佳地為發光裝置。

【0211】根據本發明的另一態樣，提供了一種製造有機電子裝置的方法，該方法使用：

-至少一沉積源，較佳地二沉積源且更佳地至少三沉積源。

【0212】適合的沉積方法包括：

- 經由真空熱蒸鍍的沉積；
- 經由溶液處理的沉積，較佳地處理選自旋轉塗佈、印刷、鑄造；及/或
- 狹縫模具塗佈。

【0213】根據本發明的各種具體實施例，提供一種方法，使用：

- 第一沉積源，以釋放根據本發明的式(1)化合物，以及
- 第二沉積源，以釋放共價基質化合物或實質共價基質化合物；

該方法包括形成半導體層的步驟；其中對於有機發光二極體(OLED)：

-藉由從第一沉積源釋放根據本發明的式(1)化合物以及從第二沉積源釋放共價基質化合物或實質共價基質化合物來形成半導體層。

【0214】根據本發明的各種具體實施例，該方法可進一步包括：在陽極電極上形成選自由形成電洞傳輸層或形成電洞阻擋層組成的群組的至少一層，以及在陽極電極與第一電子傳輸層之間的發射層。

【0215】根據本發明的各種具體實施例，該方法可進一步包括形成有機發光二極體（OLED）的步驟，其中

- 於基板上形成陽極電極，
- 於陽極電極上形成包括式（1）化合物的半導體層，
- 於包括式（1）化合物的半導體層上形成電洞傳輸層，
- 於電洞傳輸層上形成發射層，
- 於發射層上形成電子傳輸層，可選地於發射層上形成電洞阻擋層，
- 以及最後，形成陰極電極，
- 於第一陽極電極與發射層之間依此順序形成可選的電洞阻擋層，
- 於電子傳輸層與陰極電極之間形成可選的電子注入層。

【0216】根據各種具體實施例，OLED 可具有以下層結構，其中該等層具有以下順序：

陽極、包括根據本發明的式（1）化合物的半導體層、第一電洞傳輸層、第二電洞傳輸層、發射層、可選的電洞阻擋層、電子傳輸層、可選的電子注入層、以及陰極。

【0217】根據本發明的另一態樣，提供一種電子裝置，包括根據本申請案通篇描述的任何具體實施例的至少一有機發光裝置，較佳地，電子裝置包括本申請案通篇描述的具體實施例中的一者中的有機發光二極體。更佳地，電子裝置是顯示裝置。

【0218】 在下文中，將參考示例對於具體實施例進行更詳細的說明。然而，本揭露內容不限於以下示例。現在將詳細參考示例性態樣。

### 【圖式簡單說明】

#### 【0219】

前述組件、以及在所述具體實施例中請求保護的組件與根據本發明所使用的組件，在其尺寸、形狀、材料選擇以及技術概念方面沒有任何特殊例外，因此可以不受限制地應用相關領域中已知的選擇準則。

本發明目的的額外細節、特徵及優點揭露於附屬項及對應圖式的以下描述中，這些圖式以示例性方式顯示了根據本發明較佳的較佳實施例。然而，任何具體實施例不一定代表本發明的全部範圍，因此參考請求項和本文以闡釋本發明的範圍。應該理解，前面的一般描述與以下的詳細描述僅為示例性和解釋性的，並且旨在對所請求保護的本發明提供進一步解釋。

#### 圖1至圖4

圖1是根據本發明示例性具體實施例的有機電子裝置的示意截面圖；

圖2是根據本發明示例性具體實施例的有機發光二極體（OLED）的示意截面圖；

圖3是根據本發明示例性具體實施例的有機發光二極體（OLED）的示意截面圖；

圖4是根據本發明示例性具體實施例的有機發光二極體（OLED）的示意截面圖。

在下文中，將參照示例更詳細地說明圖 1 至圖 4。然而，本揭露內容不限於以下圖式。

在此，當第一元件被稱為形成或設置在第二元件「上」或「之上」時，第一元件可直接設置於第二元件上，或者一或更多其他元件可設置在其間。當第一元件被稱為「直接地」形成或設置在第二元件「上」或「之上」時，沒有其他元件設置在其間。

圖 1 是根據本發明示例性具體實施例的有機電子裝置 100 的示意截面圖。有機電子裝置 101 包括基板 (110)、陽極層 (120)、根據本發明的半導體層 (130)、光活化層 (PAL) (151) 以及陰極層 (190)。

圖 2 是根據本發明示例性具體實施例的有機發光二極體 (OLED) 100 的示意截面圖。OLED 100 包括基板 (110)、陽極層 (120)、根據本發明的半導體層 (130)、發射層 (EML) (150) 以及陰極層 (190)。

圖 3 是根據本發明示例性具體實施例的有機發光二極體 (OLED) 100 的示意截面圖。OLED 100 包括基板 (110)、陽極層 (120)、根據本發明的半導體層 (130)、電洞傳輸層 (HTL) (140)、發射層 (EML) (150)、電子傳輸層 (ETL) (160) 以及陰極層 (190)。

圖 4 是根據本發明示例性具體實施例的有機發光二極體 (OLED) 100 的示意截面圖。OLED 100 包括基板 (110)、陽極層 (120)、根據本發明的半導體層 (130)、電洞傳輸層 (HTL) (140)、電子阻擋層 (EBL) (145)、發射層 (EML) (150)、電洞阻擋層 (HBL) (155)、電子傳輸層 (ETL) (160)、可選的電子注入層 (EIL) (180)、以及陰極層 (190)。

在上面的說明中，本發明的有機電子裝置 100 的製造方法例如從其上形成陽極層 (120) 的基板 (110) 開始，在陽極層 (120) 上，包括式 (1) 化合物的半導體層 (130)、光活化層 (151) 以及陰極電極 (190) 確實依此順序或完全相反的順序形成。

在上面的說明中，製造本發明的 OLED 100 的方法從其上形成陽極層 (120) 的基板 (110) 開始，在陽極層 (120) 上，包括式 (1) 化合物的半導體層 (130)、可選的電洞傳輸層 (140)、可選的電子阻擋層 (145)、發射層 (150)、可選的電洞阻擋層 (155)、可選的電子傳輸層 (160)、可選的電子注入層 (180)、以及陰極電極 190 確實依此順序或完全相反的順序形成。

本發明的半導體層 (130) 可以是電洞注入層。

雖然未示於圖 1 至圖 4 中，覆蓋層及/或密封層可進一步形成於陰極電極 190 上，以密封 OLED 100。此外，可以對其施以各種其他修改。

在下文中，將參考示例而對具體實施例進行更詳細的說明。然而，本揭露內容不限於以下示例。

### 【實施方式】

**【0220】** 本發明藉由以下示例進一步說明，這些示例僅是說明性的並且不具有約束力。

**【0221】** 化合物可以如文獻中描述的方式製備，或者替代的化合物可以按照文獻中描述的類似化合物的方式來製備。

式 (1)、(1a) 或 (1b) 化合物，其中 M 是銀 (I) 或鋰 (I)：

以下顯示幾種本發明化合物的製備，使用以下通用方法 A：

【0222】藉由文獻中已知的方法合成磺醯胺配位基。

【0223】將磺醯胺配位基溶解於 MeOH (約 5ml/g) 中並加入 0.55 當量的  $M_2CO_3$ 。在室溫下將反應混合物攪拌過夜。濾出過量的碳酸銀，並用少量甲醇洗滌。合併液相，並且在減壓下除去溶劑。將剩餘的固體在高真空中乾燥。藉由再結晶及/或沉澱將原材料純化。

式 (1)、(1a) 或 (1b) 化合物，其中 M 是銅 (II) 或鋅 (II)：

以下顯示幾種本發明化合物的製備，使用以下通用方法 B：

【0224】藉由文獻中已知的方法合成磺醯胺配位基。

【0225】將磺醯胺配位基溶解於水 (約 10ml/g) 中並加入 0.5 當量的 Cu (OAc)<sub>2</sub>。將混合物攪拌直到獲得澄清溶液。在減壓下去除溶劑。藉由重複添加甲苯並且在減壓下去除溶劑，去除殘留的醋酸。藉由再結晶及/或沉澱將原材料純化。

式 (1)、(1a) 或 (1b) 化合物，其中 M 是鐵 (II)：

以下顯示幾種本發明化合物的製備，使用以下通用方法 C：

【0226】藉由文獻中已知的方法合成磺醯胺配位基。

【0227】將磺醯胺配位基溶解於水 (約 10ml/g) 中並加入 0.5 當量的鐵粉末。將混合物攪拌直到獲得溶液。在減壓下去除溶劑。藉由重複添加甲苯並且在減壓下去除溶劑，去除殘留的醋酸。藉由再結晶及/或沉澱將原材料純化。

## HOMO 以及 LUMO

【0228】使用套裝程式 TURBOMOLE V6.5 (TURBOMOLE GmbH, Litzenhardtstrasse 19, 76135 Karlsruhe, 德國) 計算基質化合物的 HOMO 及 LUMO 能階。藉由在氣相中應用混合函數 B3LYP 以及 6-31G\* 基組，來決定分子結構

的最佳化的幾何形狀和能階。如果可見到多於一個構形，則選擇具有最低總能量的構形。在金屬錯合物的情況下，針對具有與氮原子結合的質子而達到飽和的電中性配位基，計算配位基的 LUMO 能量。

### 速率起始溫度

**【0229】** 速率起始溫度 ( $T_{RO}$ ) 是藉由將 100 mg 的化合物裝入 VTE 源中來決定。作為 VTE 源，可使用如 Kurt J. Lesker Company ([www.lesker.com](http://www.lesker.com)) 或 CreaPhys GmbH (<http://www.creaphys.com>) 所供應的有機材料的點源。在低於  $10^{-5}$  mbar 的壓力下，以 15 K/min 的固定速率來加熱 VTE 源，並且以熱偶測量源內的溫度。化合物的蒸鍍是以 QCM 偵測器偵測，其偵測在偵測器的石英晶體上的化合物沉積。石英晶體上的沉積速率是以埃 (Ångstrom) /秒為單位而測量的。為決定速率起始溫度，繪出對比 VTE 源溫度的沉積速率。速率起始是在 QCM 偵測器上出現明顯沉積的溫度。為了有準確結果，將 VTE 源加熱並冷卻三次，且只有來自第二回及第三回的結果被使用來決定速率起始溫度。

**【0230】** 為了達到對於有機化合物的蒸鍍速率的良好控制，速率起始溫度可在 200 至 255°C 的範圍中。如果速率起始溫度低於 200°C，則蒸鍍可能會太快速，因而難以控制。如果速率起始溫度超過 255°C，則蒸鍍速率可能會太低，其可導致低節拍時間 (tact time)，且由於延長曝露於高溫中，可能會發生 VTE 源中的有機化合物的分解。

**【0231】** 速率起始溫度是化合物揮發性的間接測量。速率起始溫度越高，化合物的揮發性越低。

### 製備油墨製劑的一般方法

【0232】 為了製備油墨製劑，在惰性氣體環境下，將化合物稱重到小瓶中。然後，添加溶劑。將混合物在 60°C 攪拌 10 分鐘。冷卻至室溫後，將等分的苯甲腈溶液加入苯甲醚溶液中，得到苯甲醚與苯甲腈溶液之比為 5:1 的溶液。所得的溶液在室溫下再次攪拌至少 10 分鐘。所得的油墨製劑具有 3wt.-% 的固含量。

#### 比較例 1 的油墨製劑

【0233】 比較示例 1 的油墨製劑具有以下組成：在苯甲醚：苯甲腈為 5:1 的溶液中，LiTFSI 對於 F3 的濃度為 0.86 wt.-%。

【0234】 為了製備油墨，以如上所述方式，製備在 8ml 的苯甲腈中含 13 mg 的 LiTFSI 之溶液，並且製備在 4.2ml 的苯甲醚中含 153 mg 的 F3 之溶液。將 0.8 ml 的苯甲腈溶液加到苯甲醚溶液中，並以如上所述方式攪拌。

#### 示例 1 的油墨製劑

【0235】 示例 1 的油墨製劑具有以下組成：在苯甲醚：苯甲腈為 5:1 的溶液中，MC-5 對於 F3 的濃度為 0.88 wt.-%。

【0236】 為了製備油墨，以如上所述方式，製備在 8 ml 的苯甲腈中含 14 mg 的 MC-5 之溶液，並且製備在 4.2ml 的苯甲醚中含 153 mg 的 F3 之溶液。將 0.8 ml 的苯甲腈溶液加到苯甲醚溶液中，並以如上所述方式攪拌。

#### 示例 2 的油墨製劑

【0237】 示例 2 的油墨製劑具有以下組成：在苯甲醚：苯甲腈為 5:1 的溶液中，MC-1 對於 F3 的濃度為 2.29 wt.-%。

【0238】 為了製備油墨，以如上所述方式，製備在 2.4 ml 的苯甲腈中含 11 mg 的 MC-1 之溶液，並且製備在 4.2 ml 的苯甲醚中含 151 mg 的 F3 之溶液。將 0.8 ml 的苯甲腈溶液加到苯甲醚溶液中，並以如上所述方式攪拌。

## 示例 3 的油墨製劑

【0239】 示例 3 的油墨製劑具有以下組成：在苯甲醚：苯甲腈為 5:1 的溶液中，MC-2 對於 F3 的濃度為 2.26 wt.-%。

【0240】 為了製備油墨，以如上所述方式，製備在 2.4ml 的苯甲腈中含 11 mg 的 MC-2 之溶液，並且製備在 4.2 ml 的苯甲醚中含 151mg 的 F3 之溶液。將 0.8 ml 的苯甲腈溶液加到苯甲醚溶液中，並以如上所述方式攪拌。

## 用於 OLED 製造的一般程序

【0241】 對於 OLED，參閱表 3 中的示例 1 至 3、以及比較示例 1，將尺寸為 150 mm x 150 mm x 0.7 mm 之具有 90 nm ITO 的  $15\Omega/\text{cm}^2$  玻璃基板（可從 Corning Co. 獲得）使用異丙醇以超音波清洗 5 分鐘，然後使用純水以超音波清洗 5 分鐘，並且於高溫中乾燥，接著在 98-99% 氮氣以及 2-1% 氧氣的環境中以 7.5 mTorr 的壓力在 100 瓦進行電漿處理 35 至 40 秒，以製備陽極層。

【0242】 為了在陽極層上形成具有 45 nm 之厚度的電洞注入層，將基板以 ITO 面朝上的方式放置在旋轉塗佈機上，並且以真空固定。以具有濾紙（PTFE -  $0.45\mu\text{m}$ ）的注射器在基板上施加 5 ml 油墨製劑。旋轉塗佈參數為 850 rpm（以 3 秒從零加速到最大速度）持續 30 秒。將所得薄膜在熱板上以  $60^\circ\text{C}$  乾燥 1 分鐘。下一步是清潔主動區域周圍的基板（以確保蒸鍍後的良好封裝製程）。在熱板上以  $100^\circ\text{C}$  進行額外烘烤（bake-out）10 分鐘。在比較示例 1 中，使用 LiTFSI（CAS 90076-65-6）取代式（1）化合物。電洞注入層的組成可見於表 3 中。

【0243】 然後，將基板轉移到真空腔。

【0244】 然後，將聯苯-4-基(9,9-二苯基-9H-芴-2-基)-[4-(9-苯基-9H-吡啶-3-基)苯基]-胺真空沉積在 HIL 上，以形成具有 89 nm 之厚度的第一 HTL。

【0245】 然後，N,N-二([1,1'-聯苯]-4-基)-3'-(9H-吡啶-9-基)-[1,1'-聯苯]-4-胺 (CAS 1464822-27-2) 真空沉積於 HTL 上，以形成具有 5 nm 之厚度的電子阻擋層 (EBL)。

【0246】 然後，將作為 EML 主體的 97 vol.-% 的 H09 (Sun Fine Chemicals, 韓國) 以及作為螢光藍色摻雜劑的 3 vol.-% BD200 (Sun Fine Chemicals, 韓國) 沉積於 EBL 上，以形成具有 20 nm 厚度的第一發藍光的發射層 (EML)。

【0247】 然後，藉由沉積 2-(3'-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-[1,1'-聯苯]-3-基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪於發射層上，以形成具有 5 nm 厚度的電洞阻擋層。

【0248】 然後，藉由沉積 50:50 vol.-% 比例的 4'-(4-(4-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基)萘-1-基)-[1,1'-聯苯]-4-甲腈以及 LiQ，以於電洞阻擋層上形成具有 31 nm 厚度的電子傳輸層。

【0249】 然後，藉由沉積鏡 (Yb) 於電子傳輸層上，以形成具有 2 nm 厚度的電子注入層。

【0250】 然後，在  $10^{-7}$  mbar 下以 0.01 至 1 Å/s 的速率蒸鍍鋁，以於電子注入層上形成具有 100 nm 厚度的陰極層。

【0251】 藉由用載玻片封裝裝置，OLED 堆疊受到保護以免於環境條件的影響。因此，形成包括用於進一步保護的集氣劑材料的空腔。

【0252】 為評估本發明示例相較於先前技術的性能，在 20 °C 測量電流效率。使用 Keithley 2635 電源測量單元 (Keithley 2635 source measure unit)，藉由以 V 為單位供應電壓並以 mA 為單位測量流經受測裝置的電流，測定電流-電壓特性。施加至裝置的電壓在 0 V 與 10 V 之間的範圍中以 0.1 V 的步階變化。同樣，針對每一電壓值，使用 Instrument Systems CAS-140CT 陣列式光譜儀 (藉由

Deutsche Akkreditierungs-stelle (DAkkS) 校正) 以  $\text{cd/m}^2$  為單位測量亮度來測定亮度-電壓特性及 CIE 坐標。

【0253】 為了決定以 % 為單位的 EQE，使用經校正的光電二極體在  $15 \text{ mA/cm}^2$  下測量裝置的光輸出。

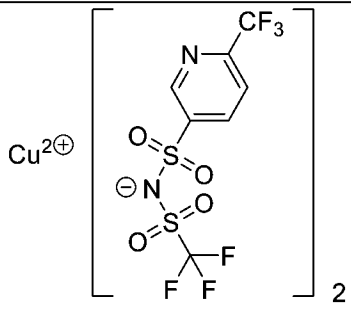
【0254】 在環境條件 ( $20^\circ\text{C}$ ) 及  $30 \text{ mA/cm}^2$  下，使用 Keithley 2400 電源電表 (Keithley 2400 sourcemeter) 測量裝置的使用期限 LT，並以小時為單位進行記錄。裝置的亮度是使用經校正的光電二極體來測量。使用期限 LT 被定義為裝置的亮度降低至其初始值的 97% 前的時間。

【0255】 為了決定電壓隨時間的穩定性  $U(50\text{h}-1\text{h})$ ，向裝置施加  $30 \text{ mA/cm}^2$  的電流密度。在 1 小時後以及 50 小時後測量操作電壓  $U$ ，接著計算 1 小時至 50 小時期間的電壓穩定性。

本發明的技術效果

【0256】 表1中顯示式 (1) 化合物的物理性質。

表1：式 (1) 化合物

名稱	化學式	電中性配位基 L-H 的 LUMO 能階 (eV)
比較化合物 1	LiTFSI	-1.1
MC-1	$\text{Cu}^{2\oplus}$ 	-2.0

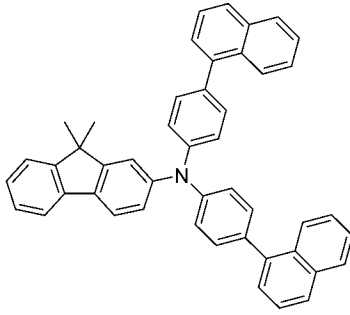
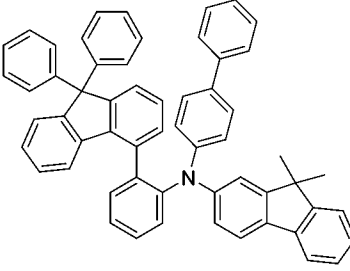
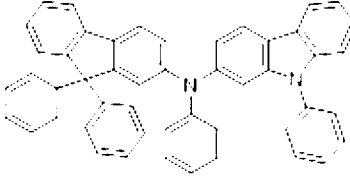
名稱	化學式	電中性配位基 L-H 的 LUMO 能階 (eV)
MC-2	$\text{Fe}^{2\oplus} \left[ \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\   \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \\   \\ \text{S}=\text{O} \\   \\ \text{N}^- \\   \\ \text{S}=\text{O} \\   \\ \text{C}(\text{F})_2 \end{array} \right]_2$	-2.5
MC-3	$\text{Fe}^{2\oplus} \left[ \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\   \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \\   \\ \text{S}=\text{O} \\   \\ \text{N}^- \\   \\ \text{S}=\text{O} \\   \\ \text{C}_4\text{F}_9 \end{array} \right]_2$	-2.5
MC-4	$\text{Zn}^{2\oplus} \left[ \begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \\   \\ \text{S}=\text{O} \\   \\ \text{N}^- \\   \\ \text{S}=\text{O} \\   \\ \text{C}(\text{F})_2 \end{array} \right]_2$	-2.0
MC-5	$\text{Li}^\oplus \left[ \begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \\   \\ \text{S}=\text{O} \\   \\ \text{N}^- \\   \\ \text{S}=\text{O} \\   \\ \text{C}(\text{F})_2 \end{array} \right]$	-2.0
MC-6	$\text{Zn}^{2\oplus} \left[ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \\   \\ \text{S}=\text{O} \\   \\ \text{N}^- \\   \\ \text{S}=\text{O} \\   \\ \text{C}(\text{F})_2 \end{array} \right]_2$	-2
MC-7	$\text{Li}^\oplus \left[ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \\   \\ \text{S}=\text{O} \\   \\ \text{N}^- \\   \\ \text{S}=\text{O} \\   \\ \text{C}(\text{F})_2 \end{array} \right]$	-2

【0257】 從表 1 中可以看出，式 (1) 化合物相較於比較示例 1 具有更遠離真空能階的 LUMO。不受理論束縛，選擇在  $\leq 2$  至  $\geq 3$  eV 範圍內的配位基 LUMO 能階可能有利於有機電子裝置的性能，特別是包括式 (1) 化合物以及共價基質化合物或實質共價基質化合物的有機半導體層的性能。

【0258】 表2中顯示了式 (2) 或 (3) 的基質化合物經計算的HOMO能階。HOMO能階是如上所述的方式計算的。

表2：式 (2) 或 (3) 的基質化合物

名稱	結構	HOMO 能階 (eV)
聯苯-4-基(9,9-二苯基-9H-芴-2-基)-[4-(9-苯基-9H-吡啶-3-基)苯基]-胺 F3		-4.69
N,N'-雙(萘-1-基)-N,N'-雙(苯基)-聯苯胺 F1		-4.72
N4,N4''-二(萘-1-基)-N4,N4''-聯苯-[1,1':4',1''-三聯苯]-4,4''-二胺 (CAS 139255-16-6) F2		-4.81
N-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-N-(9,9-聯苯-9H-芴-2-基)二苯并[b,d]呋喃-1-胺 F4		-4.82

名稱	結構	HOMO 能階 (eV)
9,9-二甲基-N,N-二(4-(萘-1-基)苯基)-9H-芴-2-胺 F8		-4.84
N-([1,1'-聯苯]-4-基)-N-(2-(9,9-聯苯-9H-芴-4-基)苯基)-9,9-二甲基-9H-芴-2-胺 F9		-4.84
N-(9,9-聯苯-9H-芴-2-基)-N,9-聯苯-9H-吡啶-2-胺 F18		-4.73

【0259】 從表 2 中可以看出，式 (2) 或 (3) 基質化合物具有適合大量生產有機電子裝置的 HOMO 能階。

【0260】 在表 3 中顯示根據本發明和比較示例 1 的有機電子裝置的性能數據。

【0261】 在比較示例 1 中，有機半導體層包括 LiFTSI 以及實質共價基質化合物 F2。LiFTSI 不含取代的或未取代的 C2 至 C20 雜芳基。操作電壓為 4.35 V，外部量子效率 EQE 為 10.4%，使用期限為 15 小時，而且隨時間的操作電壓上升為 13.5 V。

【0262】在示例 1 中，有機半導體層包括式 (1) 化合物 MC-5。MC-5 與 LiTFSI 不同之處在於 B<sup>1</sup> 是 3-吡啶基。相較於比較示例 1，操作電壓改善至 4.01V，EQE 提高至 11.6%，使用期限延長至 18 小時，而且電壓穩定性改善至 2.4V。

【0263】在示例 2 中，有機半導體層包括式 (1) 化合物 MC-1。MC-1 與 MC-5 不同之處在於金屬陽離子以及基團 B<sup>1</sup>。相較於示例 1，使用期限延長至 24 小時，而且電壓穩定性改善至 1.6 V。

【0264】在示例 3 中，有機半導體層包括式 (1) 化合物 MC-2。MC-2 與 MC-1 不同之處在於金屬陽離子。相較於示例 2，操作電壓更進一步改善至 4.00 V，使用期限實質延長至 79 小時，而且電壓穩定性實質改善至 0.2 V。

【0265】低操作電壓可能有利於低功耗以及延長電池壽命，特別是在行動裝置中。

【0266】長的使用期限以及改善的電壓隨時間的穩定性可能有利於裝置的長期穩定性。

【0267】總之，已經獲得操作電壓、使用期限及/或電壓隨時間的穩定性的實質改善。

表3：包括電洞注入層有機電子裝置以及比較示例1的性能，其中電洞注入層包括包括式 (1) 化合物以及式 (2) 或 (3) 化合物

式 (1) 化合物	式 (1) 化合物的濃度 (mol.-%)	式 (2) 或 (3) 化合物	式 (2) 或 (3) 化合物的濃度 (mol.-%)	15 mA/cm <sup>2</sup> 時的操作電壓 U (V)	15 mA/cm <sup>2</sup> 時的 EQE (%)	30 mA/cm <sup>2</sup> 時的 LT (h)	30 mA/cm <sup>2</sup> 時的 U (50h-1h) (V)
-----------	-----------------------	-----------------	-----------------------------	------------------------------------	----------------------------------	---------------------------------	---

				%)				
比較 示例 1	LiTFSI	2	F3	98	4.35	10.4	15	13.5
示例 1	MC-5	2	F3	98	4.01	11.6	18	2.4
示例 2	MC-1	2	F3	98	4.14	9.5	24	1.6
示例 3	MC-2	2	F3	98	4.00	9.7	79	0.2

**【0268】** 以上詳細的具體實施例中的元件以及特徵的特定組合僅是示例性的；這些教示與本文中的其他教示和藉由引用併入的專利/申請案的交換和替代也被明確考慮。如本領域具通常知識者將體認到的，本領域具通常知識者可以想到本文所述內容的變化、修改和其他實施方式，而不背離所請求保護的本發明的精神和範圍。因此，前述描述僅作為示例，並不旨在作為限制。在請求項中，「包括」一詞不排除其他元件或步驟，而且不定冠詞「一(a)」或「一(an)」並不排除複數。在相互不同的附屬請求項中列舉了某些措施這一事實並不表明這些措施的組合不能有利地使用。本發明的範圍由以下請求項及其等同物界定。此外，詳細說明和請求項中使用的參考符號不限制所請求保護的本發明的範圍。

### **【符號說明】**

### **【0269】**

100：有機電子裝置

110：基板

120：陽極層

130：半導體層

140：電洞傳輸層

145：電子阻擋層

150：發射層

151：光活化層

155：電洞阻擋層

160：電子傳輸層

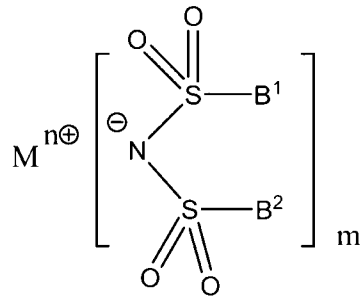
180：電子注入層

190：陰極層

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種有機電子裝置，包括一陽極、一陰極、至少一光活化層以及至少一半導體層，其中該至少一半導體層被設置於該陽極以及該至少一光活化層之間；而且其中該至少一半導體層包括：

一式(1)化合物：



(1)，其中

M 是一金屬離子；

n 是M的價數；

m 是n；

B<sup>1</sup> 是選自取代的或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>20</sub>雜芳基；

B<sup>2</sup> 選自C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>烷基、取代的或未取代的C<sub>6</sub>至C<sub>19</sub>芳基、取代的或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>20</sub>雜芳基、取代的或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>20</sub>雜環；

其中

B<sup>1</sup>以及B<sup>2</sup>上的取代基獨立地選自D、鹵素、Cl、F、CN、部分或全氟化C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>烷基、部分或全氟化C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>烷氧基；以及

一共價基質化合物或實質共價基質化合物，其中該共價基質化合物或實質共價基質化合物經計算的最高佔據分子軌域（HOMO）能階在< -4.5 eV及> 6.5 eV的範圍內。

【請求項2】 如請求項1所述的有機電子裝置，其中 B<sup>1</sup> 以及 B<sup>2</sup> 上的該等取代基獨立地選自包括以下者的群組：鹵素、F、全鹵化 C<sub>1</sub> 至 C<sub>3</sub>、全氟化 C<sub>1</sub> 至 C<sub>3</sub>、

部分或全氟化  $C_1$  至  $C_6$  烷氧基、或  $-(O)_l-C_qH_{2q}-C_pHal_{p2p+1}$ ，其中  $l = 0$  或  $1$ 、 $q = 1$  或  $2$ 、 $p = 1$  至  $3$ 、以及  $Hal =$  鹵素或  $F$ 。

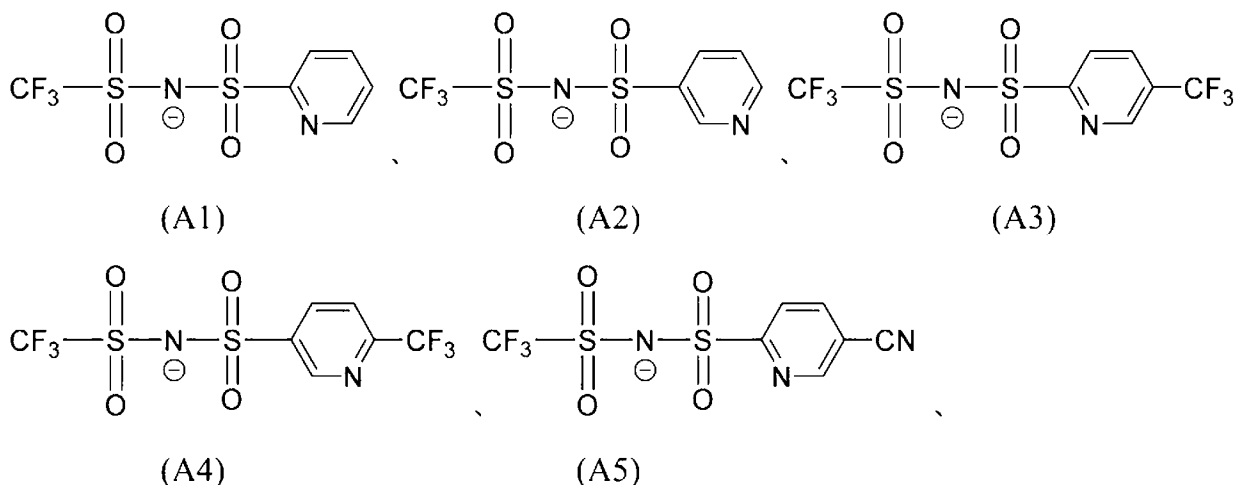
【請求項3】如請求項 1 所述的有機電子裝置，其中  $B^1$  選自包括以下者的群組：取代的或未取代的吡啶基、或取代的或未取代的 3-吡啶基。

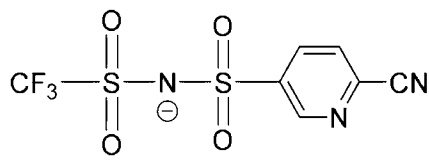
【請求項4】如請求項 1 所述的有機電子裝置，其中  $M$  選自金屬離子，其中對應的金屬根據艾倫(Allen)量表具有小於 2.4 的電負度值。

【請求項5】如請求項 1 所述的有機電子裝置，其中  $M$  選自鹼土金屬、過渡金屬、或稀土金屬、銅 (II)、銀 (I)、鋅 (II)、鐵 (II)、鐵 (III)、鎂 (II)。

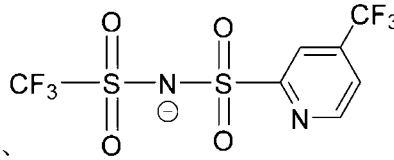
【請求項6】如請求項 1 所述的有機電子裝置，其中  $M$  具有  $\geq 22$  Da 的原子量。

【請求項7】如請求項 1 所述的有機電子裝置，其中該式 (1) 化合物的陰離子選自 (A1) 至 (A71)：

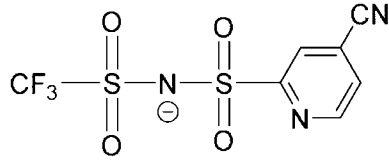




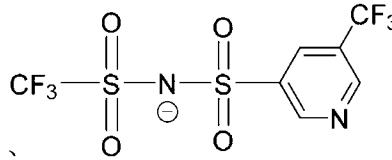
(A6)



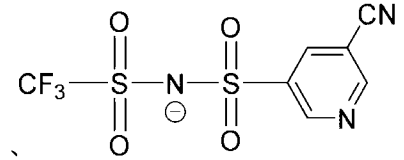
(A7)



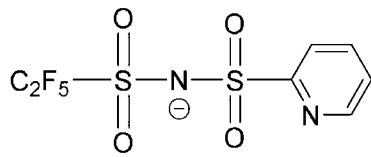
(A8)



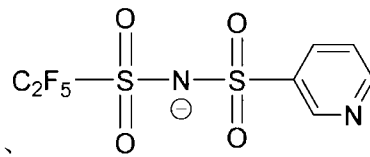
(A9)



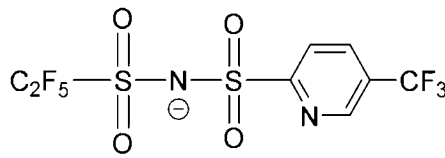
(A10)



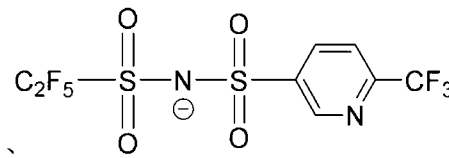
(A11)



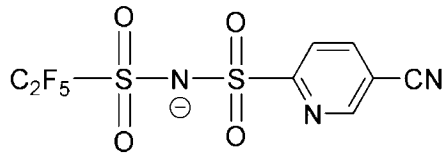
(A12)



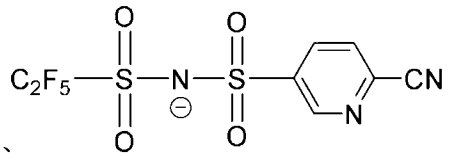
(A13)



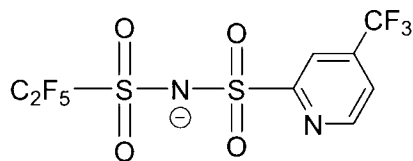
(A14)



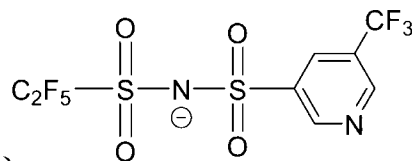
(A15)



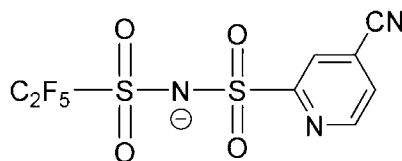
(A16)



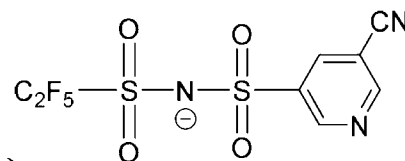
(A17)



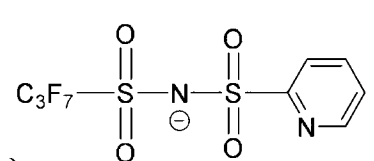
(A18)



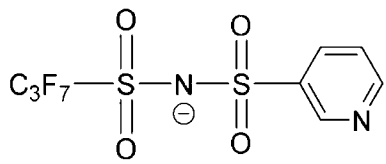
(A19)



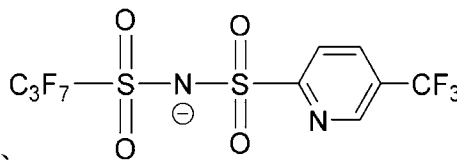
(A20)



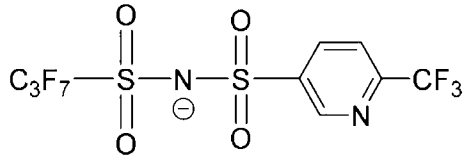
(A21)



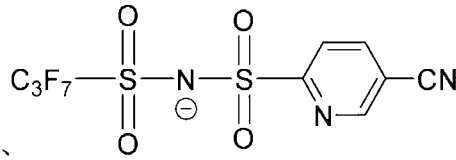
(A22)



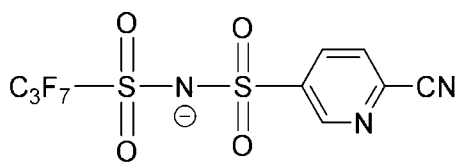
(A23)



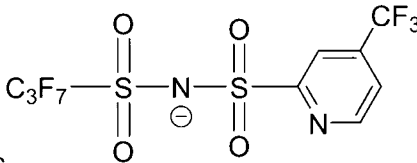
(A24)



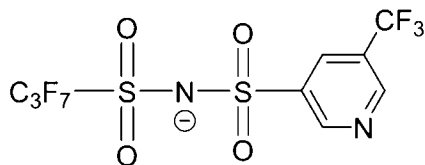
(A25)



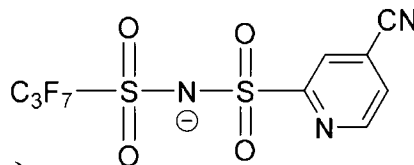
(A26)



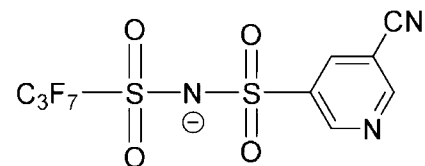
(A27)



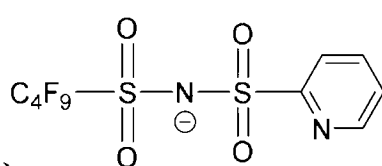
(A28)



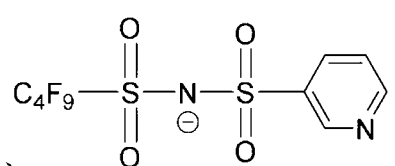
(A29)



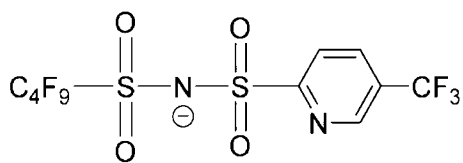
(A30)



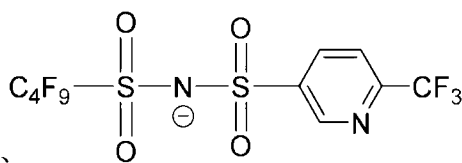
(A31)



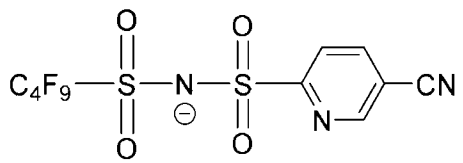
(A32)



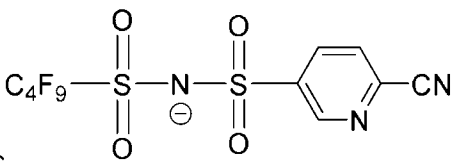
(A33)



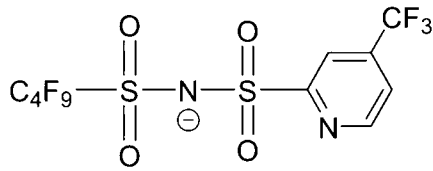
(A34)



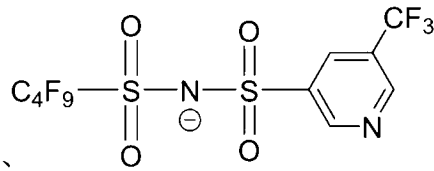
(A35)



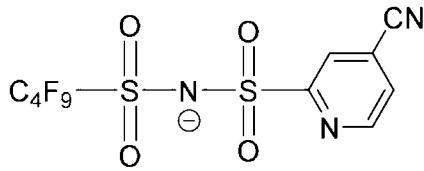
(A36)



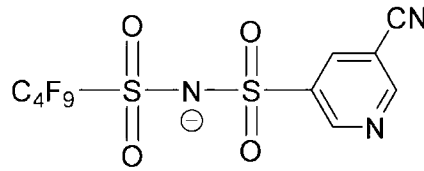
(A37)



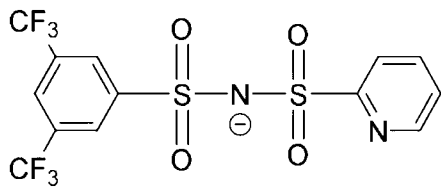
(A38)



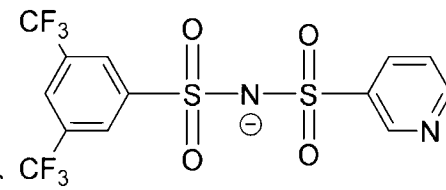
(A39)



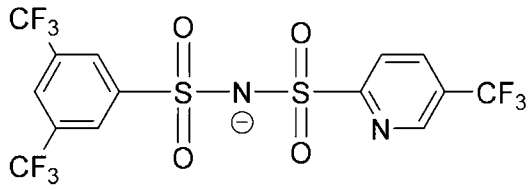
(A40)



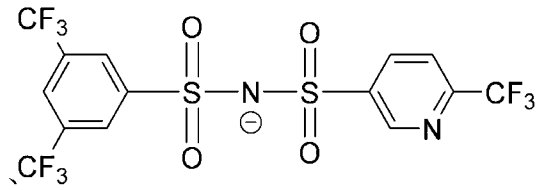
(A41)



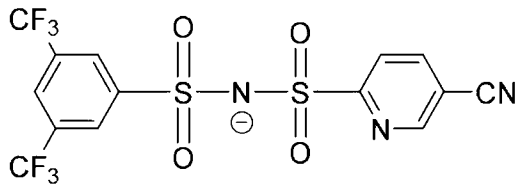
(A42)



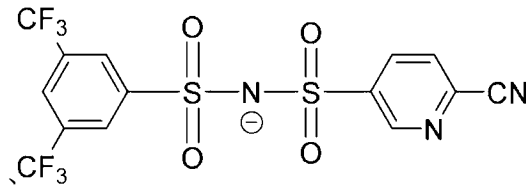
(A43)



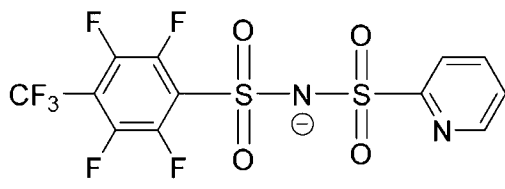
(A44)



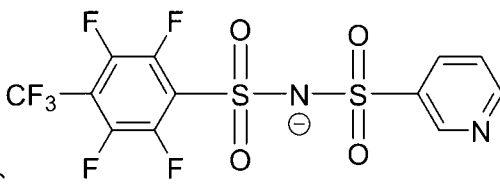
(A45)



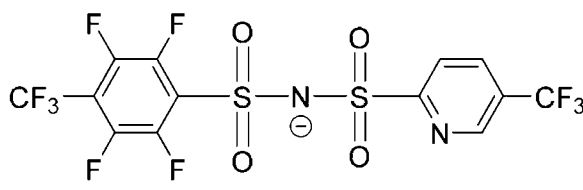
(A46)



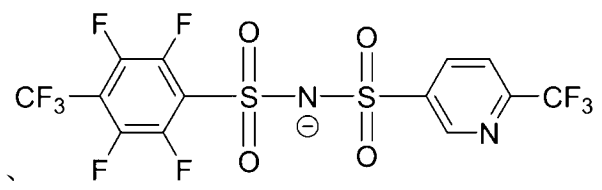
(A47)



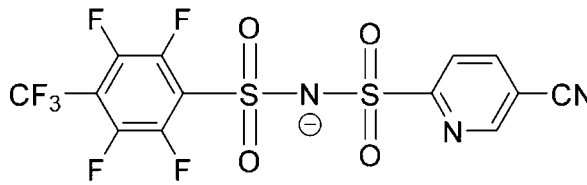
(A48)



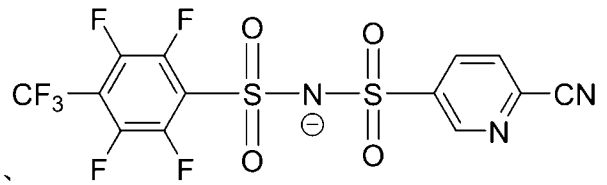
(A49)



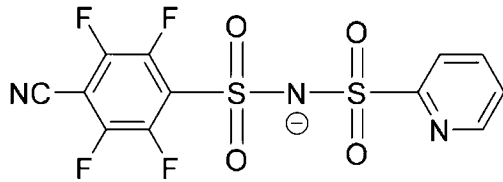
(A50)



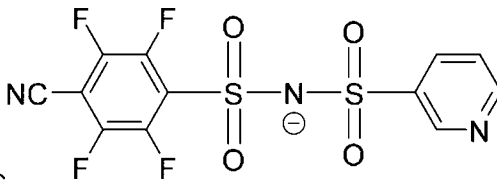
(A51)



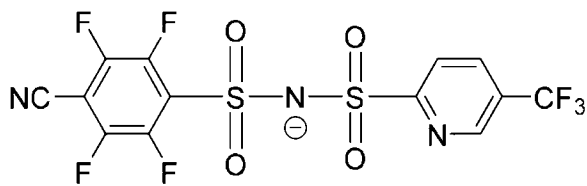
(A52)



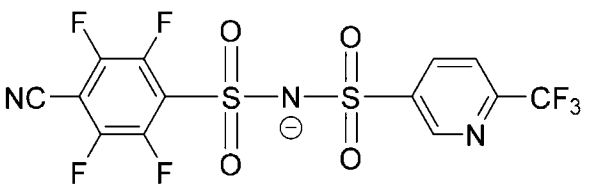
(A53)



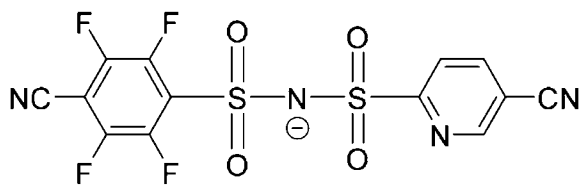
(A54)



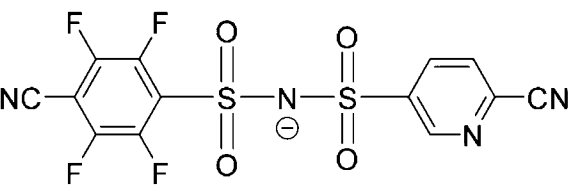
(A55)



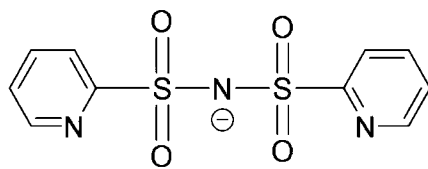
(A56)



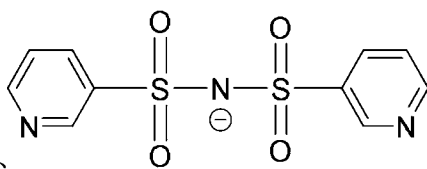
(A57)



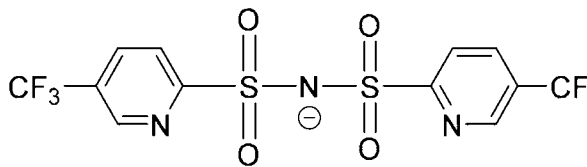
(A58)



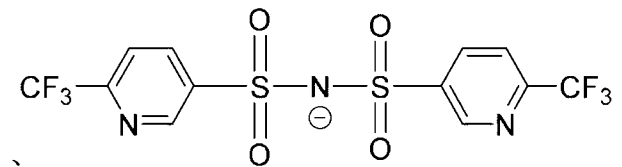
(A59)



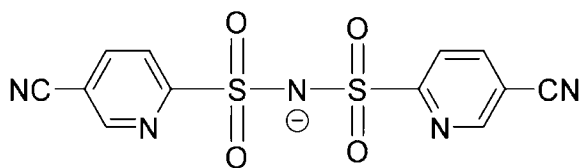
(A60)



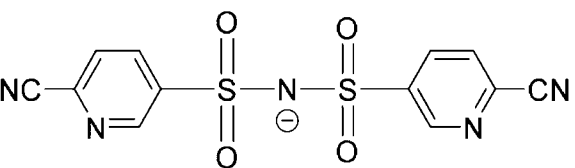
(A61)



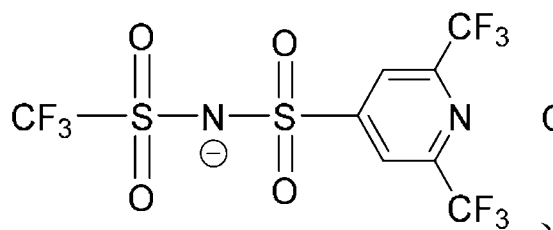
(A62)



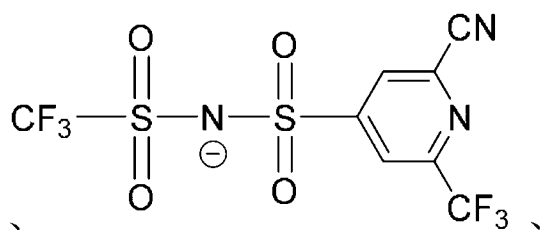
(A63)



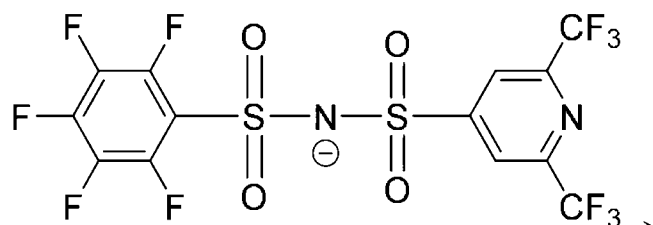
(A64)



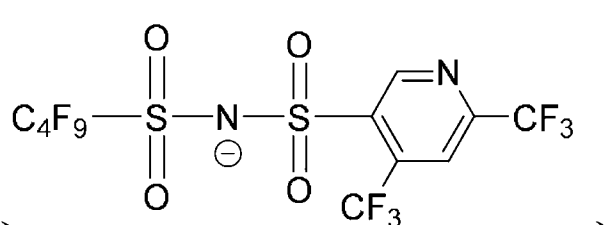
(A65)



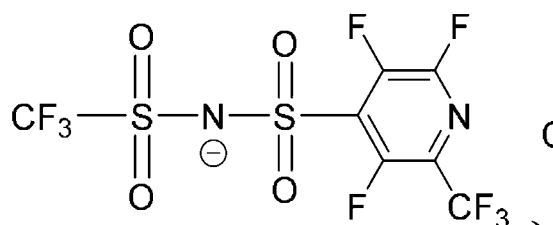
(A66)



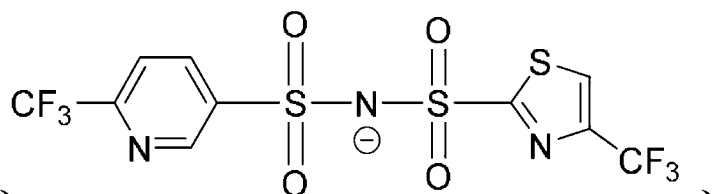
(A67)



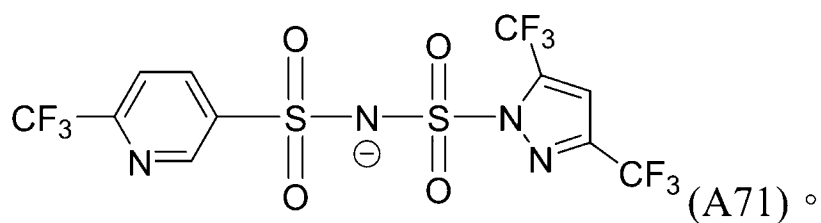
(A68)



(A69)



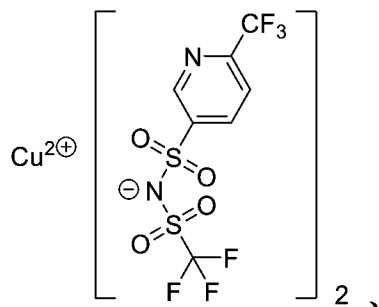
(A70)



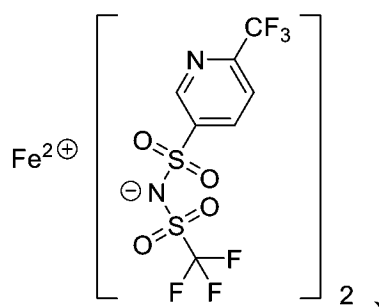
(A71)。

【請求項8】如請求項1所述的有機電子裝置，其中該式(1)化合物選自

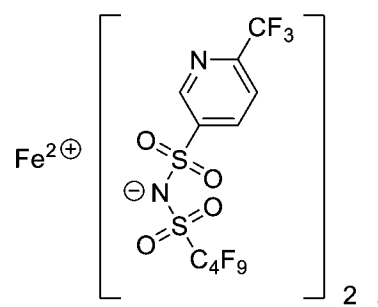
D1至D8的群組：



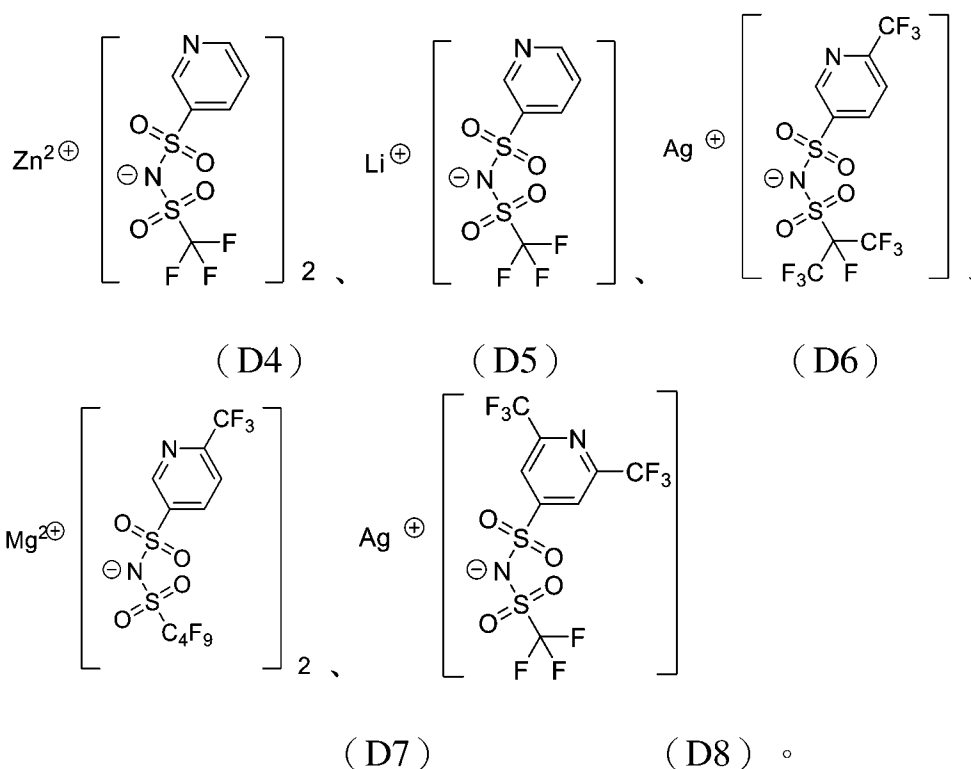
(D1)



(D2)



(D3)



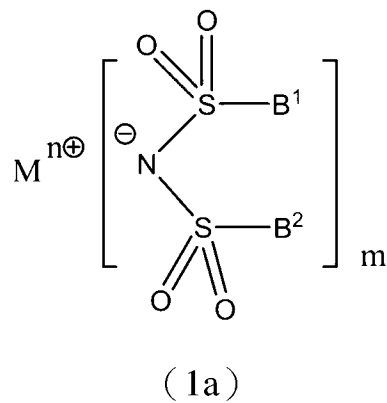
【請求項9】 如請求項 1 所述的有機電子裝置，其中該至少一半導體層是一有機半導體層、一電洞注入層、或至少一非發射的半導體層。

【請求項10】 如請求項 1 所述的有機電子裝置，其中該至少一半導體層更包括一共價基質化合物或一實質共價基質化合物，選自至少一芳胺化合物、一二芳胺化合物或一三芳胺化合物的一共價基質化合物、或選自至少一芳胺化合物，一二芳胺化合物或一三芳胺化合物的一實質共價基質化合物。

【請求項11】 如請求項 1 所述的有機電子裝置，其中該有機電子裝置是一電致發光裝置或一有機發光二極體。

【請求項12】 一種顯示裝置，包括如請求項 1 至請求項 11 中任一項所述的有機電子裝置。

【請求項13】 一種式 (1) 化合物，包括式 (1a) 或 (1b)：



其中

M 是一金屬離子；

n 是M的價數；

m 是n；

B<sup>1</sup> 選自取代的或未取代的吡啶基；

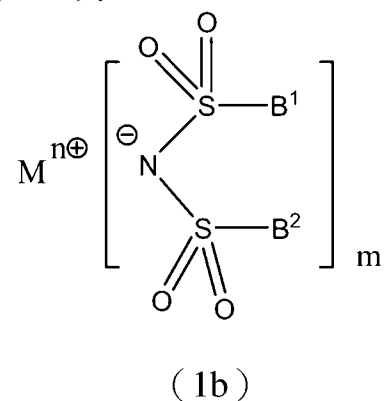
B<sup>2</sup> 選自C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>烷基、取代的或未取代的C<sub>6</sub>至C<sub>19</sub>芳基、取代的或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>20</sub>雜芳基、取代的或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>20</sub>雜環；

其中

B<sup>1</sup>以及B<sup>2</sup>上的取代基獨立地選自D、鹵素、Cl、F、CN、部分或全氟化C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>烷基，部分或全氟化C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>烷氧基；

其中

M 選自鹼土金屬、過渡金屬、或稀土金屬、銅(II)、銀(I)、鋅(II)、鐵(II)、鐵(III)、鎂(II)；或



其中

M 是一金屬離子；

n 是M的價數；

m 是 n；

B<sup>1</sup> 選自取代的或未取代的3-吡啶基；

B<sup>2</sup> 選自取代的或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>烷基，取代的或未取代的C<sub>6</sub>至C<sub>19</sub>芳基，取代的或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>20</sub>雜芳基；

其中B<sup>1</sup>以及B<sup>2</sup>上的取代基獨立地選自D、鹵素、Cl、F、CN、部分或全氟化C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>烷基，部分或全氟化C<sub>1</sub>至C<sub>8</sub>烷氧基；

n 是從1至4的整數。

(發明圖式)



圖1

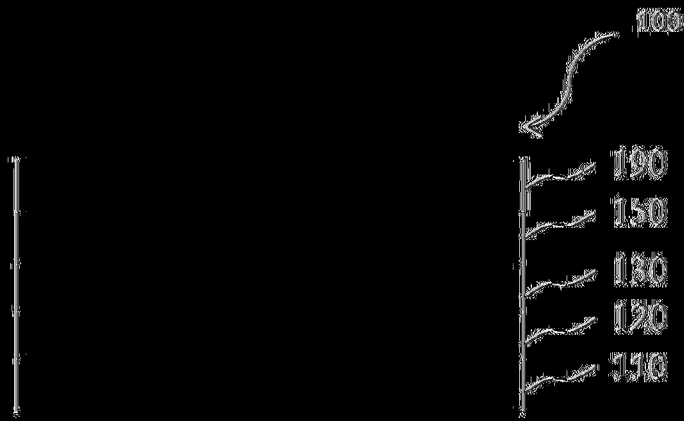


圖2

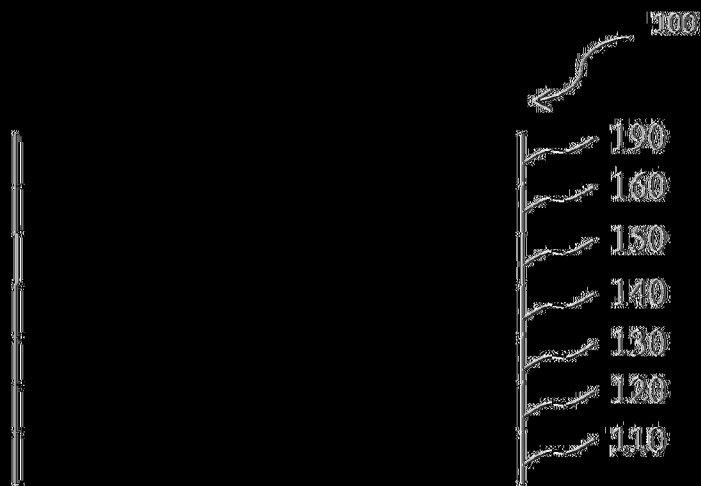


圖13

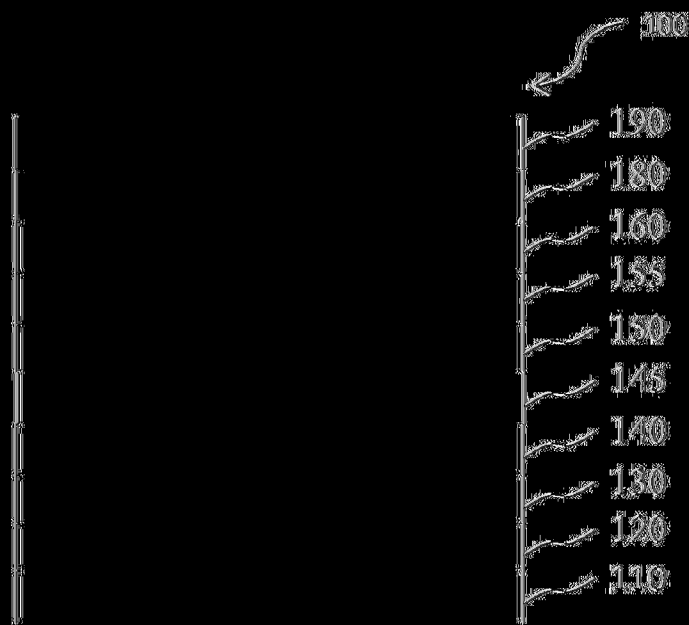


圖14