



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I696601 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：104134552

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 21 日

(51)Int. Cl.：

*C07C211/54 (2006.01)**C07C211/60 (2006.01)**C07C211/61 (2006.01)**C07D209/86 (2006.01)**C07D307/91 (2006.01)**C07F9/94 (2006.01)**H01B1/12 (2006.01)**H01L51/56 (2006.01)**H01L51/50 (2006.01)**H01L51/00 (2006.01)*

(30)優先權：2014/10/24

歐洲專利局

14003629.4

2015/08/07

歐洲專利局

15180258.4

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

德國

(72)發明人：佛格 法蘭克 VOGES, FRANK (DE)；史戴伯 法蘭克 STIEBER, FRANK (DE)；

史托希爾 菲利普 STOESSEL, PHILIPP (DE)；穆吉卡佛南 泰瑞莎 MUJICA-

FERNAUD, TERESA (ES)；普夫路姆 克里斯多夫 PFLUMM, CHRISTOF (DE)；

凱瑟 喬琴 KAISER, JOACHIM (DE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

WO 2013/182389A2

審查人員：洪鈴雅

申請專利範圍項數：22 項 圖式數：0 共 86 頁

(54)名稱

電子裝置用材料

(57)摘要

本申請案關於一種包含特定式的單芳基胺和特定式的 p-摻雜劑之材料。本申請案另外關於該材料用於電子裝置的有機層中之用途，該裝置較佳為有機電致發光裝置(OLED)。

The present application relates to a material comprising a monoarylamine of a defined 式 and a p-dopant of a defined 式.. The present application further relates to the use of said material in an organic layer of an electronic device, the device preferably being an organic electroluminescent device (OLED).

I696601

發明摘要

※申請案號：104134552

※申請日：104 年 10 月 21 日

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

電子裝置用材料

Materials for electronic devices

【中文】

本申請案關於一種包含特定式的單芳基胺和特定式的 p-摻雜劑之材料。本申請案另外關於該材料用於電子裝置的有機層中之用途，該裝置較佳為有機電致發光裝置 (OLED)。

【英文】

The present application relates to a material comprising a monoarylamine of a defined 式 and a p-dopant of a defined 式. The present application further relates to the use of said material in an organic layer of an electronic device, the device preferably being an organic electroluminescent device (OLED).

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

電子裝置用材料

Materials for electronic devices

【技術領域】

本申請案關於一種包含特定式的單芳基胺和特定式的金屬錯合物之材料。本申請案另外關於該材料用於電子裝置的有機層中之用途，該裝置較佳為有機電致發光裝置(OLED)。

術語"包含"在本申請案的情況下係理解為意指可存在另外的組分或步驟。不定冠詞"一"不排除複數。

電子裝置在本申請案的情況下應理解為意指所謂的有機電子裝置，其含有作為功能材料之有機半導體材料。

【先前技術】

其中使用有機化合物作為功能材料的 OLED 之結構描述於例如 US 4539507、US 5151629、EP 0676461 和 WO 98/27136 中。一般而言，術語 OLED 被理解為意指具有一個或多個包含有機化合物之層且在施加電壓時發光的電子裝置。

電子裝置之性能數據受到具有電洞傳輸功能之層(電洞傳輸層)(例如電洞注入層、電洞傳輸層及電子阻擋層)很

5

大程度的影響。

先前技術揭示使用單芳基胺作為電洞傳輸層之材料。該等單芳基胺係描述於例如 JP 1995/053955、WO 2006/123667、JP 2010/222268、WO 2012/034627、WO 2013/120577、WO 2014/015938 和 WO 2014/015935 中。

此外，先前技術揭示 p-摻雜劑與電洞傳輸材料組合使用於 OLED 之電洞傳輸層。p-摻雜劑在此係理解為意指當其作為次要組分加至主要組分時，顯著增加其對電洞的導電性之化合物。

先前技術中已知的 p-摻雜劑為有機電子受體化合物，例如 7,7,8,8-四氰基-2,3,5,6-四氟醌二甲烷(F4TCNQ)。先前技術進一步揭示過渡金屬陽離子和主族金屬陽離子之金屬錯合物作為 p-摻雜劑，例如於 WO 2011/33023 和 WO 2013/182389 中。

先前技術中已知的電洞傳輸材料和先前技術中已知的 p-摻雜劑導致種類繁多的可能組合的。這些之中，只有少數揭示在先前技術中。在此可以舉例的方式提及主族金屬錯合物作為 p-摻雜劑與四胺(例如 2,2',7,7'-四(N,N-二-對甲苯基)胺基-9,9-螺聯萘)於 OLED 之電洞傳輸層中之組合。此係揭示於 WO 2013/182389 中。來自先前技術之另一實例為 F4TCNQ 與單芳基胺類(例如參-對-聯苯基胺)於 OLED 之電洞傳輸層中之組合。此係揭示於 WO 2013/135352 中。

然而，電洞傳輸層中包含此等材料之 OLED 需要關於

壽命和效率的改良。

p-摻雜劑另外需要能夠有效地摻雜具有低 (low-lying)HOMO 之電洞傳輸材料，尤其是彼等具有範圍在 -5.2 至 -5.7 eV 內之 HOMO 者，以使可能獲得同時具有適當導電率和低 HOMO 能階的摻雜劑-電洞傳輸材料組合。在此適當且較佳之電導率係在 10^{-4} S/m 至 10^{-3} S/m 之範圍。非常希望使用具有低 (low-lying)HOMO 之電洞傳輸材料，因為此免除在電洞傳輸層和發光層之間插入具有低 HOMO 的其他層之必要性。此允許 OLED 較簡單的結構且因此允許更有效的製造方法。若其他層插入電洞傳輸層和發光層之間，由於電洞傳輸層之 HOMO 不高於電洞傳輸層和發光層之間的層之 HOMO，而在具有低 HOMO 之電洞傳輸層的所要情況下可能避免電洞阻擋及因此避免電洞傳輸層和發光層之間的電壓降。例如經由在電洞傳輸層和在電洞傳輸層和發光層之間的其他層中使用相同的材料，此為可能的。

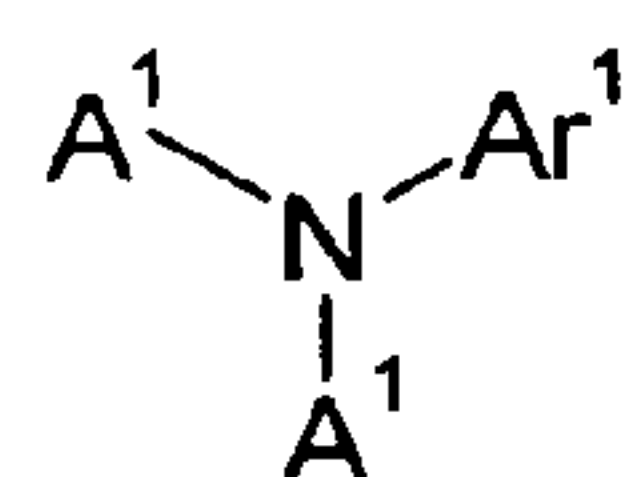
另外需要在可見光區 (VIS 區) 僅具有低吸收的電洞傳輸材料-摻雜劑組合。先前技術中已知的 p 摻雜劑 (例如 NDP-2 或氧化鋁摻雜劑) 組合標準電洞傳輸材料具有 VIS 區的吸收。因為 VIS 區的吸收影響 OLED 的發光特性和惡化其效率，所以非常需要 VIS 區的低吸收帶。

【發明內容】

在使用於電洞傳輸層中的 p-摻雜劑和電洞傳輸材料之 5

可能組合的研究中，現已出乎意料地發現：相較於先前技術，包含特定式(A)之單芳基胺和銻錯合物之材料產生關於壽命和效率之極佳值。此外，本發明的材料當使用於 OLED 時具有比根據先前技術之材料低的漏電流。不受此理論之束縛，此可由 OLED 的摻雜層之較低橫向電導率引起。隨著顯示器中的像素變得越來越小，漏電流是很大的問題，因為它們會導致像素之間的串擾。因此希望避免該漏電流。本發明材料的又另一個特徵為沒有在 VIS 區的吸收帶。又一特徵為使用本發明的材料，由於單芳基胺的低 HOMO 位置，可製造在包含本發明材料之電洞傳輸層和發光層之間不需要具有任何其他層且因此可以更有效的方式製造之 OLED。

本申請案因此提供一種材料，其包含化合物 P 及化合物 A，其中該化合物 P 為銻的錯合物，該化合物 A 具有式 (A)



式(A)

其中所出現的變數為：

A^1 在各情況下為相同或不同且為 H、具有 1 至 20 個碳原子並可經一或多個 R^1 基團取代之烷基、或 Ar^1 ；

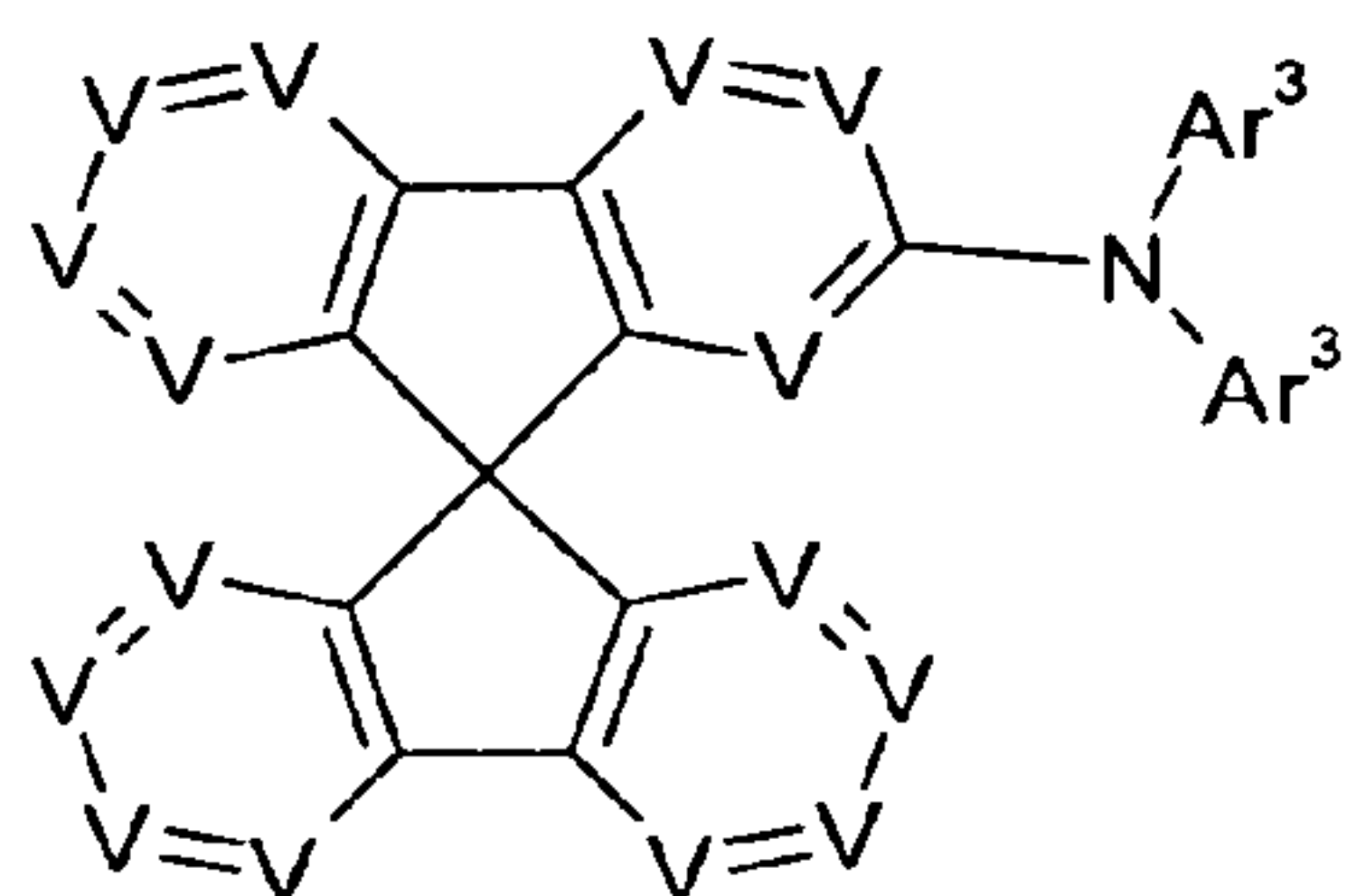
Ar^1 在各情況下為相同或不同且為具有 6 至 60 個芳族環原子並可經一或多個 R^1 基團取代之芳族環系統、或具有 5 至 60 個芳族環原子並可經一或多個 R^1 基團取

代之雜芳族環系統； Ar^1 及/或 A^1 基團在此可經由 R^1 基團彼此鍵結；

R^1 在各情況下為相同或不同且選自 H、D、F、 $\text{C}(=\text{O})\text{R}^2$ 、CN、 $\text{Si}(\text{R}^2)_3$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)_2$ 、 OR^2 、 $\text{S}(=\text{O})\text{R}^2$ 、 $\text{S}(=\text{O})_2\text{R}^2$ 、具有 1 至 20 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基、具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基、具有 2 至 20 個碳原子之烯基或炔基、具有 6 至 40 個芳族環原子之芳族環系統、及具有 5 至 40 個芳族環原子之雜芳族環系統；其中二或多個 R^1 基團可彼此連接且可形成環；其中所述之烷基、烷氧基、烯基和炔基及所述之芳族環系統和雜芳族環系統可各自經一或多個 R^2 基團取代；及其中所述之烷基、烷氧基、烯基和炔基中一或多個 CH_2 基團可經 $-\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^2$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^2-$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、SO 或 SO_2 置換；

R^2 在各情況下為相同或不同且選自 H、D、F、CN、具有 1 至 20 個碳原子之烷基、具有 6 至 40 個芳族環原子之芳族環系統和具有 5 至 40 個芳族環原子之雜芳族環系統；其中二或多個 R^2 基團可彼此連接且可形成環；及其中所述之烷基、芳族環系統及雜芳族環系統可經 F 或 CN 取代；

其中式(A)的範圍排除下式(B)之化合物



式 (B),

其中出現的新變數為：

V 為 CR¹；

Ar³ 在各情況下為相同或不同且為具有 6 至 30 個芳族環原子且可經一或多個 R¹ 基團取代之芳族環系統、或具有 5 至 30 個芳族環原子且可經一或多個 R¹ 基團取代之雜芳族環系統；Ar¹ 基團在此可經由 R¹ 基團彼此鍵結。

芳族環系統在本發明的情況下在環系統中含有 6 至 60 個碳原子。其不包含任何雜原子作為芳族環原子。芳族環系統在本發明的情況下因此不含任何雜芳基。芳族環系統在本發明的情況下應理解為意指不一定只含有芳基，而是其中另外多個芳基可以單鍵或以非芳族單元(例如一或多個隨意經取代之 C、Si、N、O 或 S 原子)鍵結的系統。在此情況下，非芳族單元較佳包含少於 10% 非 H 之原子，以系統中非 H 之原子的總數為基準計。例如，系統諸如 9,9'-螺聯萸、9,9'-二芳基萸、三芳基胺、二芳基醚和二苯乙烯在本發明的情況下也被認為是芳族環系統，且同樣地其中二或多個芳基例如以直鏈或環狀烷基、烯基或炔基或以矽基連接之系統。此外，其中二或多個芳基係經由單鍵彼此連接之系統在本發明的情況下也被認為是芳族環

系統，例如系統諸如聯苯基和聯三苯基。

雜芳族環系統在本發明的情況下含有 5 至 60 個芳族環原子，其中至少一者為雜原子。雜芳族環系統之雜原子較佳地選自 N、O 及/或 S。雜芳族環系統對應於上述芳族環系統的定義，但是具有至少一個雜原子作為芳族環原子之一者。以此方式，其不同於就本申請案之定義而言之芳族環系統(根據此定義，其不含雜原子作為芳族環原子)。

芳基在本發明的情況下含有 6 至 40 個芳族環原子，其中沒有任何一個是雜原子。芳基在本發明的情況下係理解為意指簡單芳族環，即苯，或稠合芳族多環，例如萘、菲或蒽。稠合芳族多環在本申請案的情況下由二或多個彼此稠合之簡單芳族環組成。環之間的稠合在此意指該等環彼此共用至少一邊。

雜芳基在本發明的情況下含有 5 至 40 個芳族環原子，其中至少一者為雜原子。雜芳基之雜原子較佳地選自 N、O 及 S。雜芳基在本發明的情況下係理解為意指簡單雜芳族環，例如吡啶、嘧啶或噻吩、或稠合雜芳族多環，例如喹啉或吡嗪。稠合雜芳族多環在本申請案的情況下由二或多個彼此稠合之簡單雜芳族環組成。環之間的稠合係理解為意指該等環彼此共用至少一邊。

具有 6 至 40 個芳族環原子之芳族環系統或具有 5 至 40 個芳族環原子之雜芳族環系統尤其係理解為意指衍生自上述在芳基和雜芳基項中之基團，且衍生自聯苯、聯三苯、聯四苯、萸、螺聯萸、二氫菲、二氫萘、四氫萘、茛

5

并蒾、三聚茛(truxene)、異三聚茛(isotruxene)、螺三聚茛、螺異三聚茛、茛并呋唑之基團，或衍生自此等基團之組合。

各自可經上述基團取代且可經由任何所要位置連接至芳族或雜芳族系統之芳基或雜芳基係特別理解為意指衍生自下列之基團：苯、萘、蒽、菲、芘、二氫芘、蒽(chrysene)、芘、聯伸三苯、丙烯合蒾(fluoranthene)、苯并蒽、苯并菲、稠四苯、稠五苯、苯并芘、呋喃、苯并呋喃、異苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、異苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、異吡啶、呋唑、吡啶、喹啉、異喹啉、吡啶、啡啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、啡噻吡、啡噻吡、吡唑、吡唑、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑(naphthimidazole)、菲并咪唑(phenanthrimidazole)、吡啶并咪唑(pyridimidazole)、吡嗪并咪唑(pyrazinimidazole)、喹噻啉并咪唑(quinoxalinimidazole)、噻唑、苯并噻唑、萘并噻唑(naphthoxazole)、蒽并噻唑(anthroxazole)、菲并噻唑(phenanthroxazole)、異噻唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、苯并噻唑、噻吡、苯并噻吡、噻啶、苯并噻啶、喹噻啉、吡嗪、啡吡、噻啶、氮雜呋唑、苯并呋啉、啡啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三吡、1,2,4-三吡、1,2,3-三吡、四唑、1,2,4,5-四吡、1,2,3,4-四吡、

1,2,3,5-四吡、嘌呤、蝶啶、吡啶及苯并噻二唑。

在本發明的情況下，具有 1 至 20 個碳原子之直鏈烷基和具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基或具有 2 至 20 個碳原子之烯基或炔基，其中個別氫原子或 CH_2 基團也可經在上述該等基團定義中之基團置換，較佳係理解為意指甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、2-甲基丁基、正戊基、第二戊基、環戊基、新戊基、正己基、環己基、新己基、正庚基、環庚基、正辛基、環辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、環戊烯基、己烯基、環己烯基、庚烯基、環庚烯基、辛烯基、環辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基或辛炔基。

具有 1 至 20 個碳原子之烷氧基或烷硫基(thioalkyl)，其中個別氫原子或 CH_2 基團也可經在上述該等基團定義中之基團置換，較佳係理解為意指甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、正戊氧基、第二戊氧基、2-甲基丁氧基、正己氧基、環己氧基、正庚氧基、環庚氧基、正辛氧基、環辛氧基、2-乙基己氧基、五氟乙氧基、2,2,2-三氟乙氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、異丙硫基、正丁硫基、異丁硫基、第二丁硫基、第三丁硫基、正戊硫基、第二戊硫基、正己硫基、環己硫基、正庚硫基、環庚硫基、正辛硫基、環辛硫基、2-乙基己硫基、三氟甲硫基、

S

五氟乙硫基、2,2,2-三氟乙硫基、乙烯硫基、丙烯硫基、丁烯硫基、戊烯硫基、環戊烯硫基、己烯硫基、環己烯硫基、庚烯硫基、環庚烯硫基、辛烯硫基、環辛烯硫基、乙炔硫基、丙炔硫基、丁炔硫基、戊炔硫基、己炔硫基、庚炔硫基或辛炔硫基。

二或多個基團彼此可形成環之用詞在本申請案的情況下應理解為特別意指：二個基團彼此以一化學鍵連接。然而，此外，上述用詞也應理解為意指：若二個基團中之一表示氫，則第二基團係鍵結於氫原子所鍵結之位置，而形成一環。

化合物 A 較佳為單芳基胺。單芳基胺在此係理解為意指具有單一芳胺基且不超過一之化合物。較佳地，化合物為單三芳胺基化合物，意指其具有單一三芳胺基。術語"三芳胺基"較佳也理解為意指含有鍵結至胺基氮之雜芳基的化合物。進一步較佳地，化合物 A 具有單一胺基。應指出的是，根據本申請案之定義，唑基團不計為芳胺基或胺基。

根據本發明之另一較佳實施態樣，化合物 A 不含具有超過 10 個芳族環原子之稠合芳基也不含具有超過 14 個芳族環原子之稠合雜芳基。

較佳地， A^1 在各情況下為相同或不同且為具有 1 至 20 個碳原子並可經一或多個 R^1 基團取代之烷基，或 Ar^1 。較佳地，化合物 A 中之至少一個 A^1 基團為 Ar^1 ；更佳地，化合物 A 中之二個 A^1 基團為 Ar^1 。

Ar^1 在各情況下較佳為相同或不同且為具有 6 至 40 個芳族環原子並可經一或多個 R^1 基團取代之芳族環系統、或具有 5 至 40 個芳族環原子並可經一或多個 R^1 基團取代之雜芳族環系統。

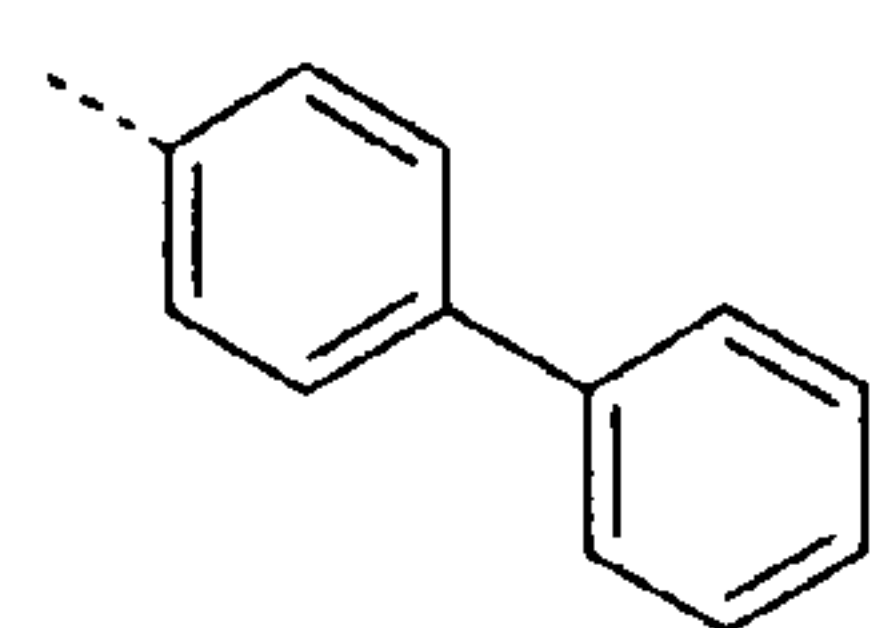
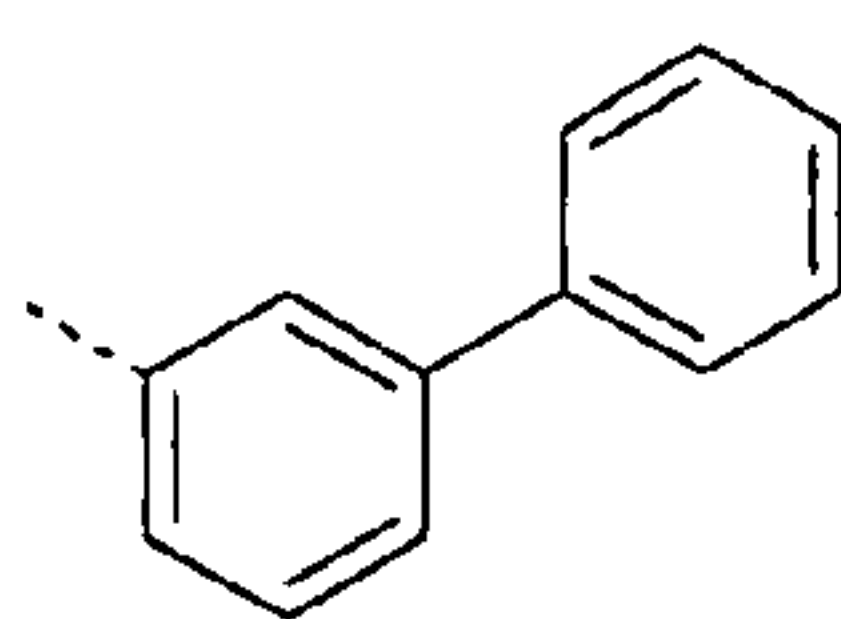
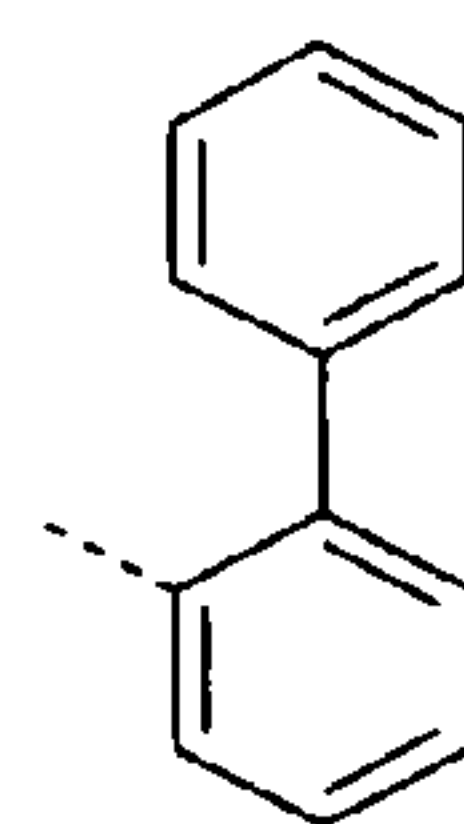
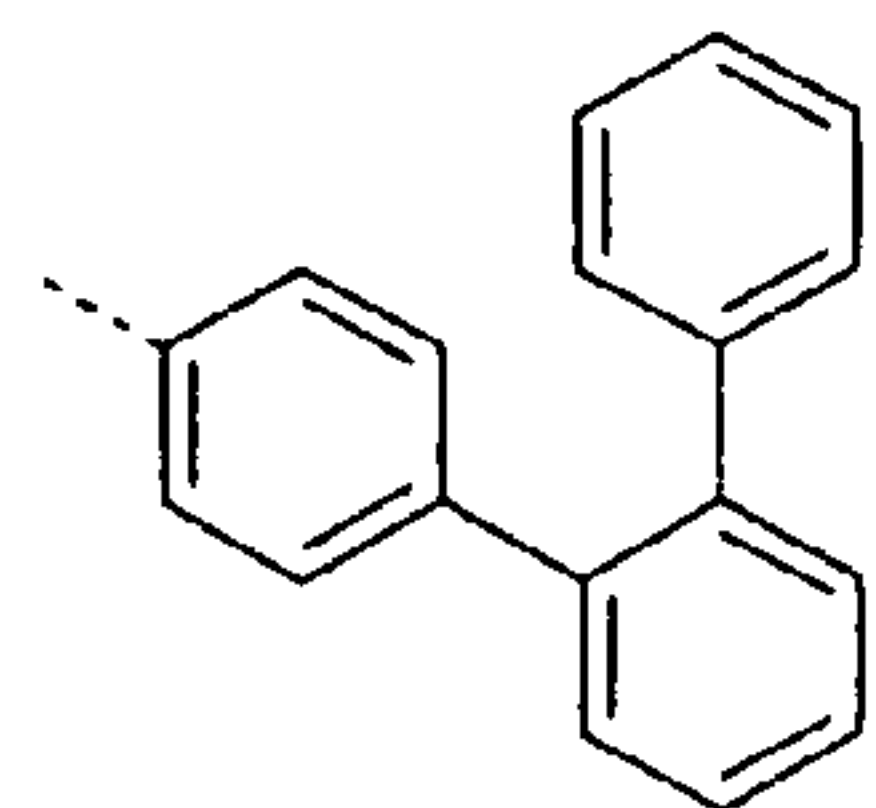
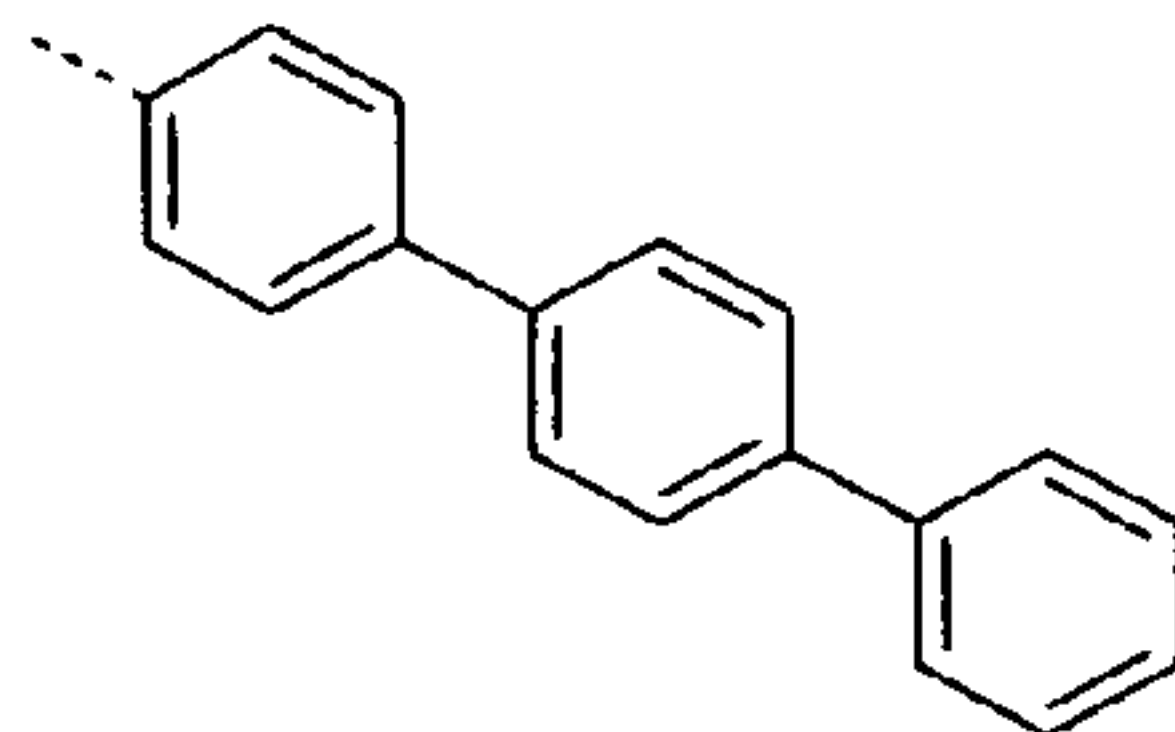
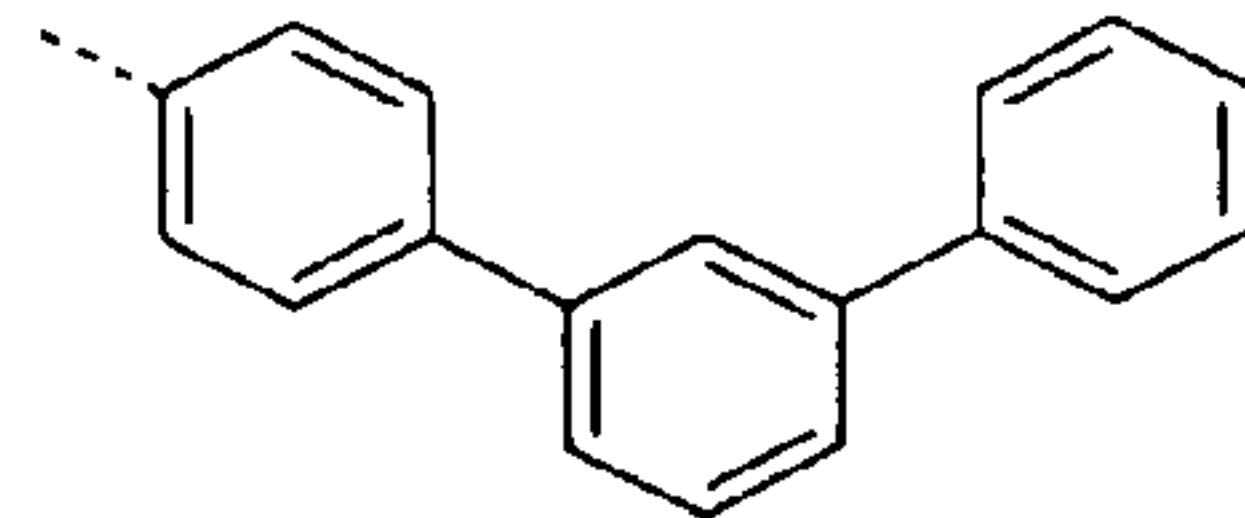
較佳地，式(A)化合物中之至少一個 Ar^1 基團為隨意地經一或多個 R^1 基團取代之基團且選自苯基、聯苯基、聯三苯基、聯四苯基、萘基、菲基、丙烯合萘、萘基、茛并萘基、螺聯萘基、呋喃基、苯并呋喃基、異苯并呋喃基、二苯并呋喃基、噻吩基、苯并噻吩基、異苯并噻吩基、二苯并噻吩基、吡啶基、異吡啶基、呋喃基、吡啶并呋喃基、茛并呋喃基、吡啶、喹啉基、異喹啉基、吡啶基(acridyl)、啡啶基(phenanthridyl)、苯并咪唑基、嘧啶基、吡嗪基和三吡嗪基；此等之中特佳者為苯基、聯苯基、聯三苯基、聯四苯基、萘基、菲基、丙烯合萘、萘基、茛并萘基、螺聯萘基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、呋喃基、吡啶基(acridyl)和啡啶基(phenanthridyl)。

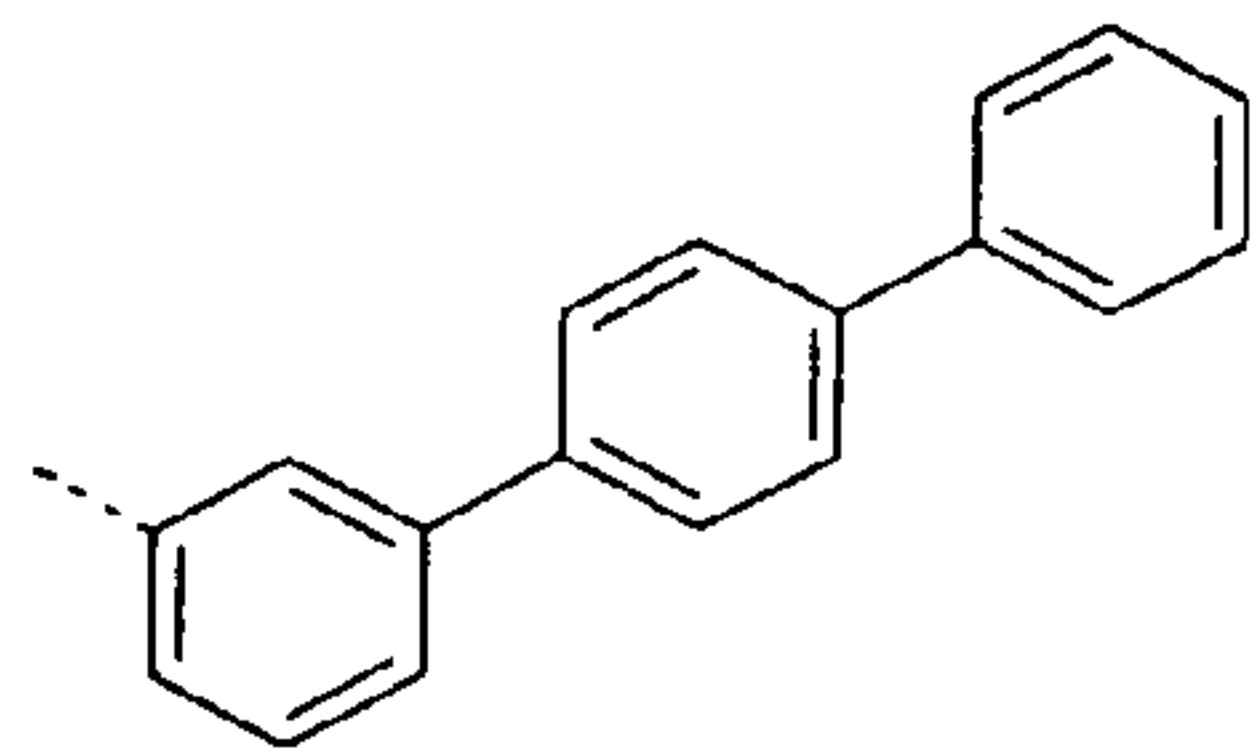
R^1 在各情況下較佳為相同或不同且選自 H、D、F、CN、 $\text{Si}(\text{R}^2)_3$ 、具有 1 至 10 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基、具有 3 至 10 個碳原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基、具有 6 至 40 個芳族環原子之芳族環系統和具有 5 至 40 個芳族環原子之雜芳族環系統；其中所述的烷基和烷氧基、所述的芳族環系統及所述的雜芳族環系統可各自經一或多個 R^2 基團取代；及其中所述的烷基或烷氧基中之一或多個 CH_2 基團可經 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2-$ 、 $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、

5

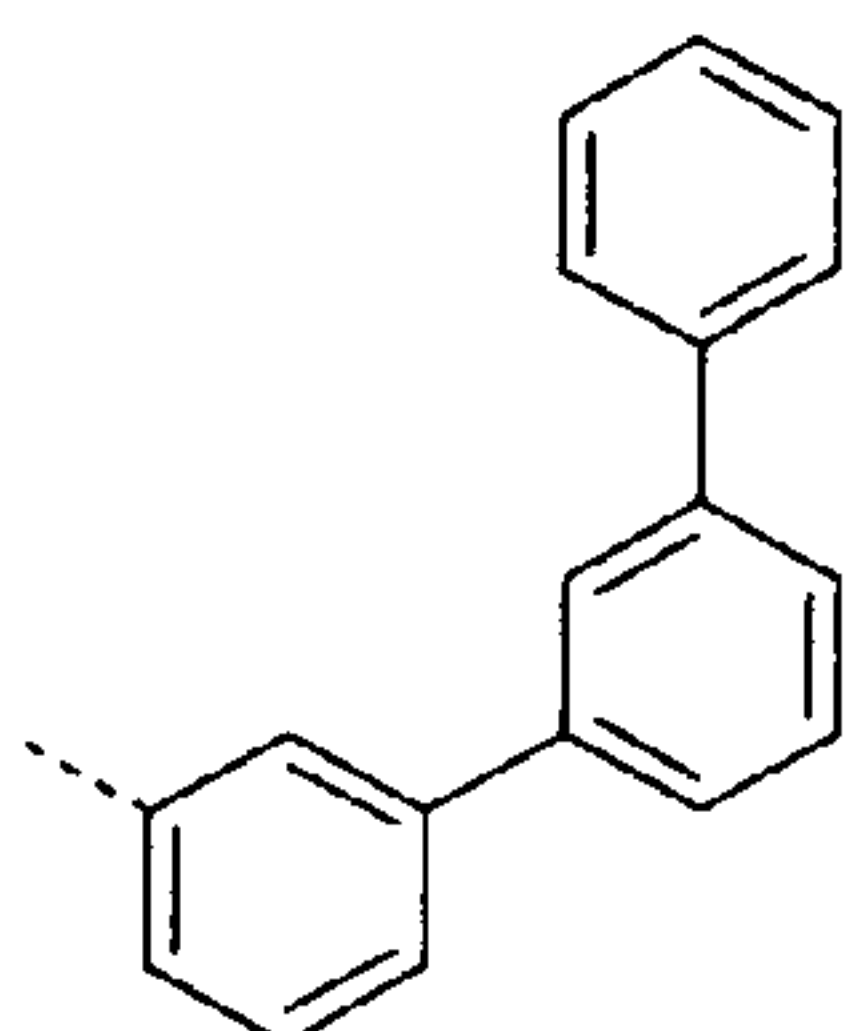
$C=NR^2$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)O-$ 或 $-C(=O)NR^2-$ 置換。

較佳地，至少一個 Ar^1 基團，更佳為所有 Ar^1 基團，在式(A)化合物中在各情況下為相同或不同且係選自下列基團，彼等各自在所顯示之任何未經取代的位置可經一或多個 R^1 基團取代：

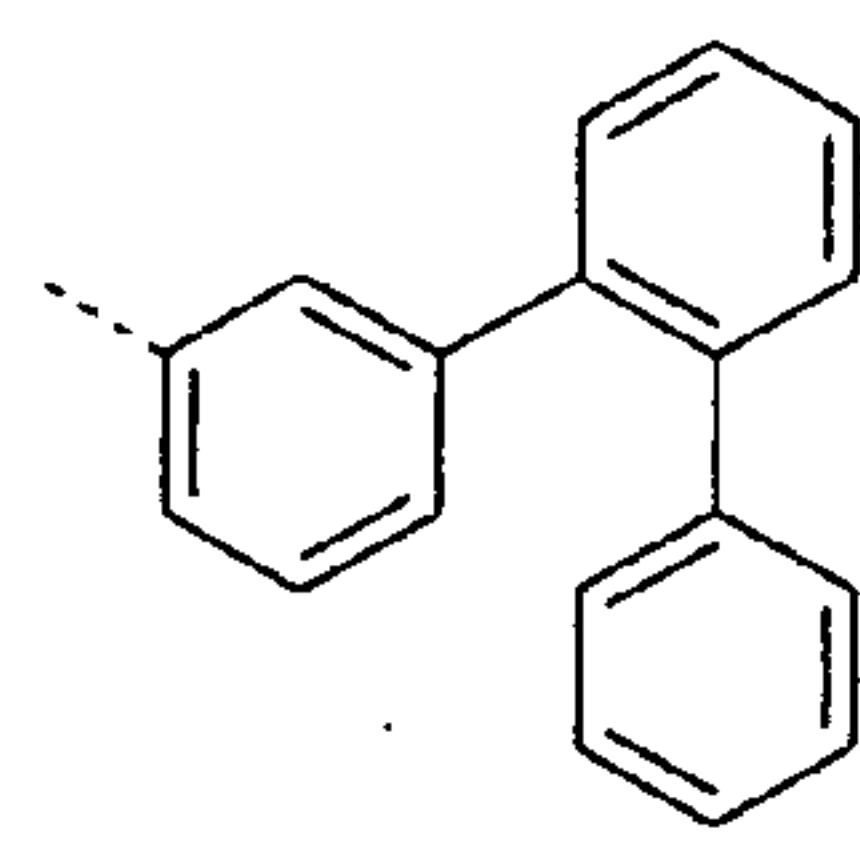
(Ar¹-1)(Ar¹-2)(Ar¹-3)(Ar¹-4)(Ar¹-5)(Ar¹-6)



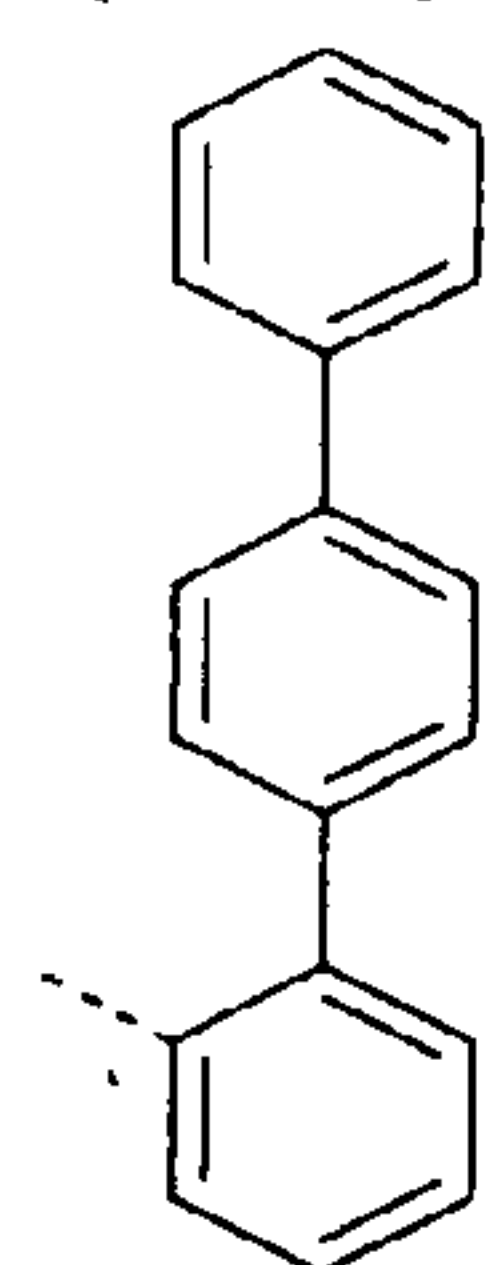
(Ar¹-7)



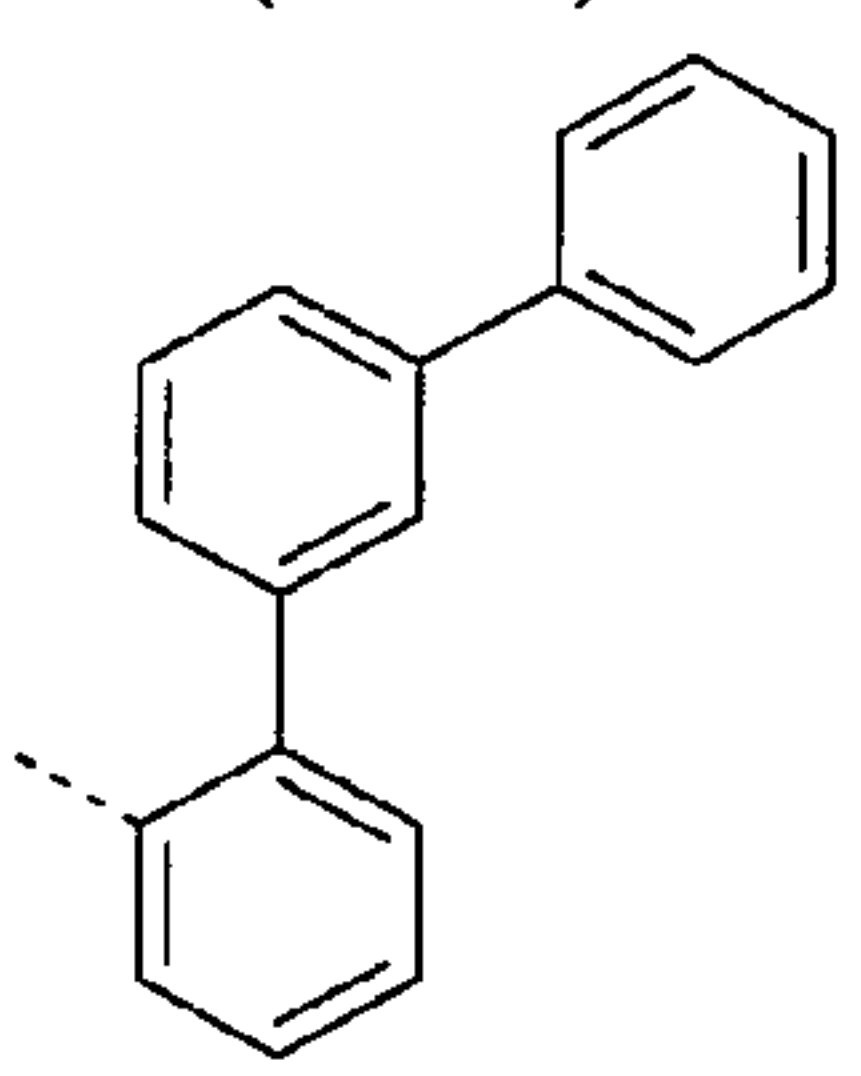
(Ar¹-8)



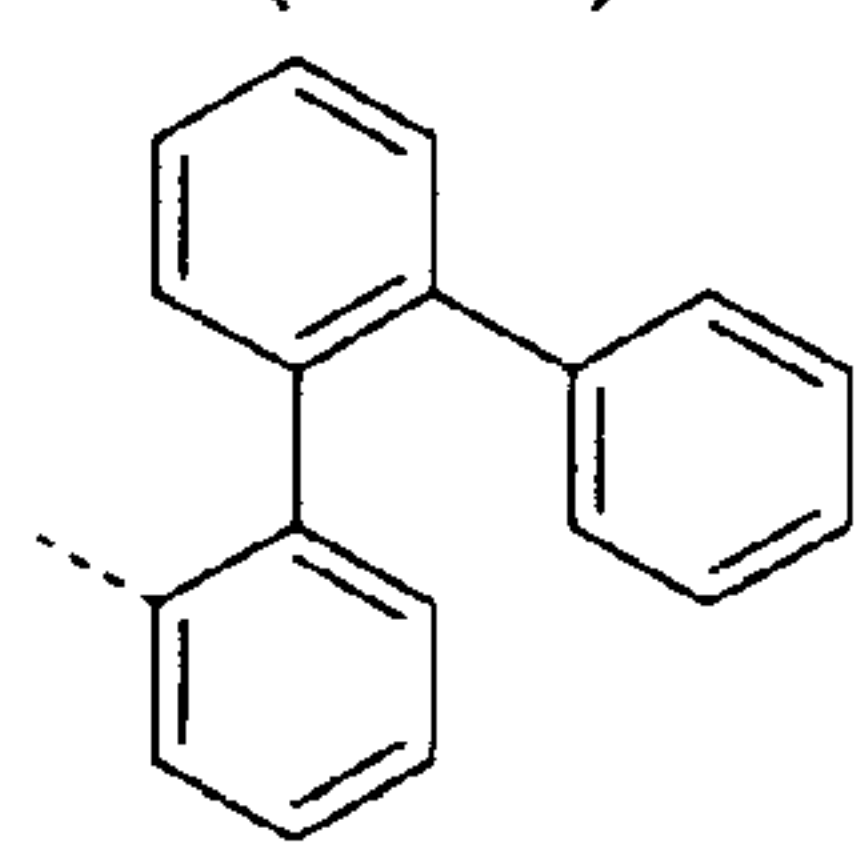
(Ar¹-9)



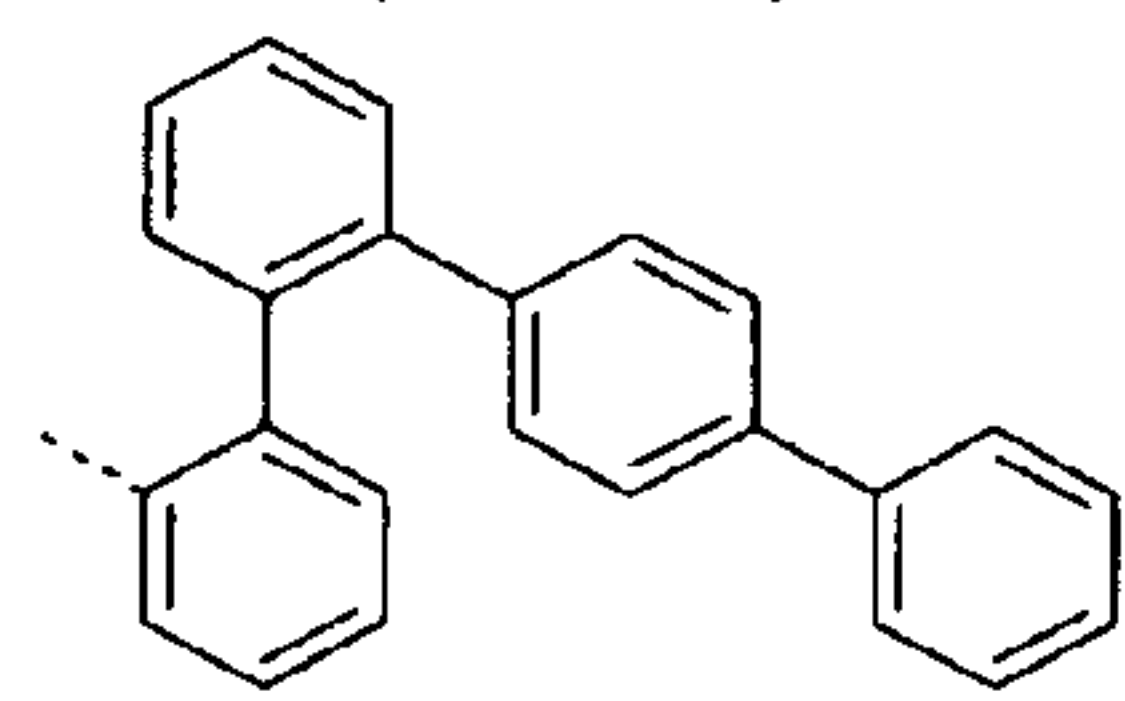
(Ar¹-10)



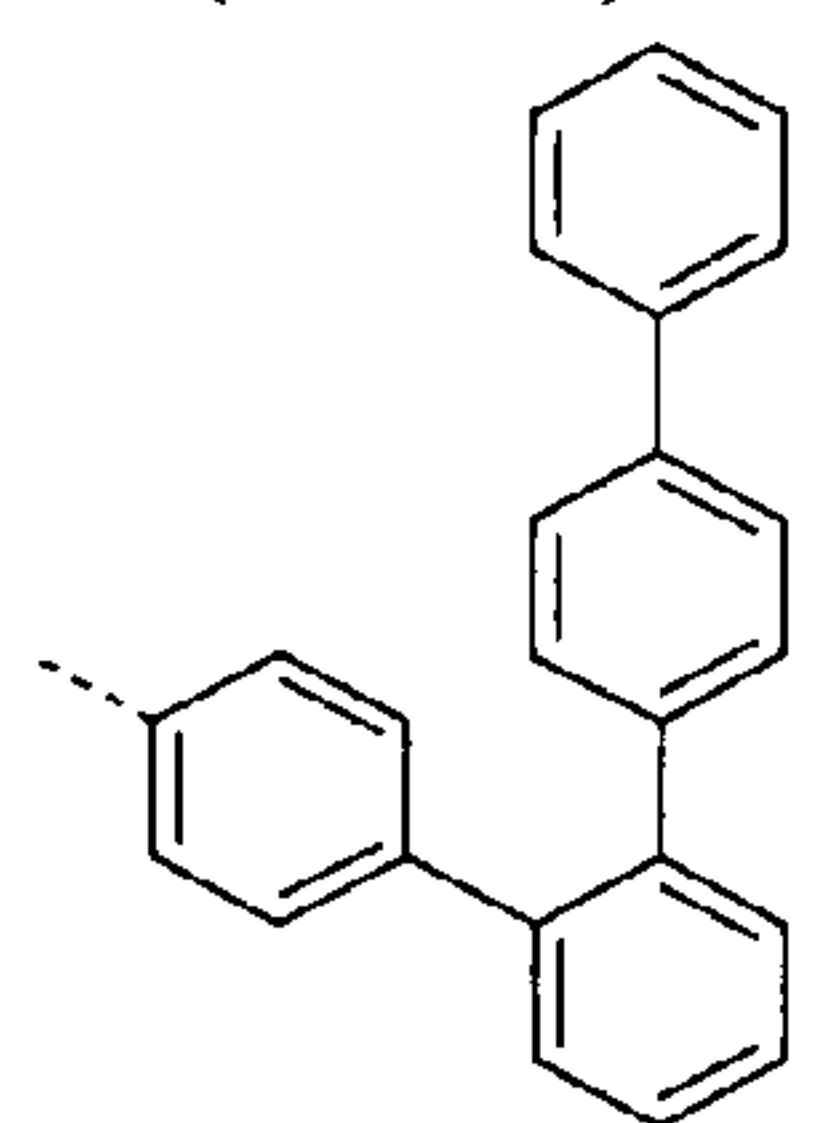
(Ar¹-11)



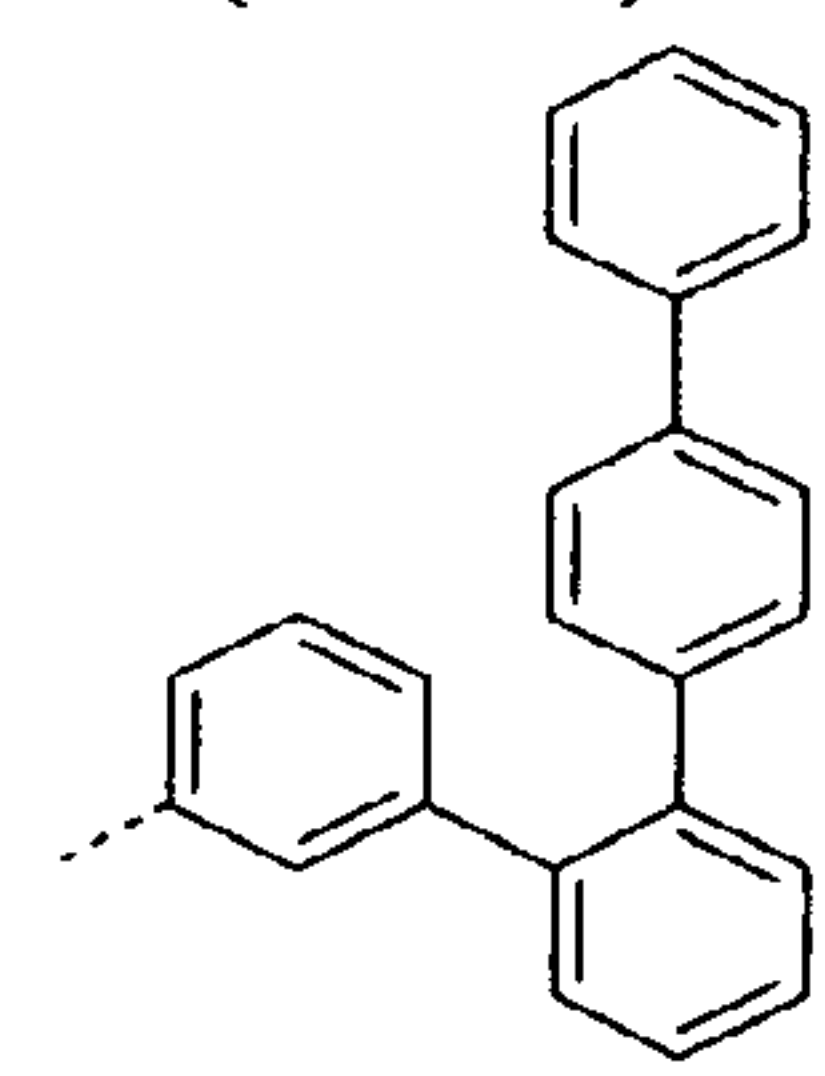
(Ar¹-12)



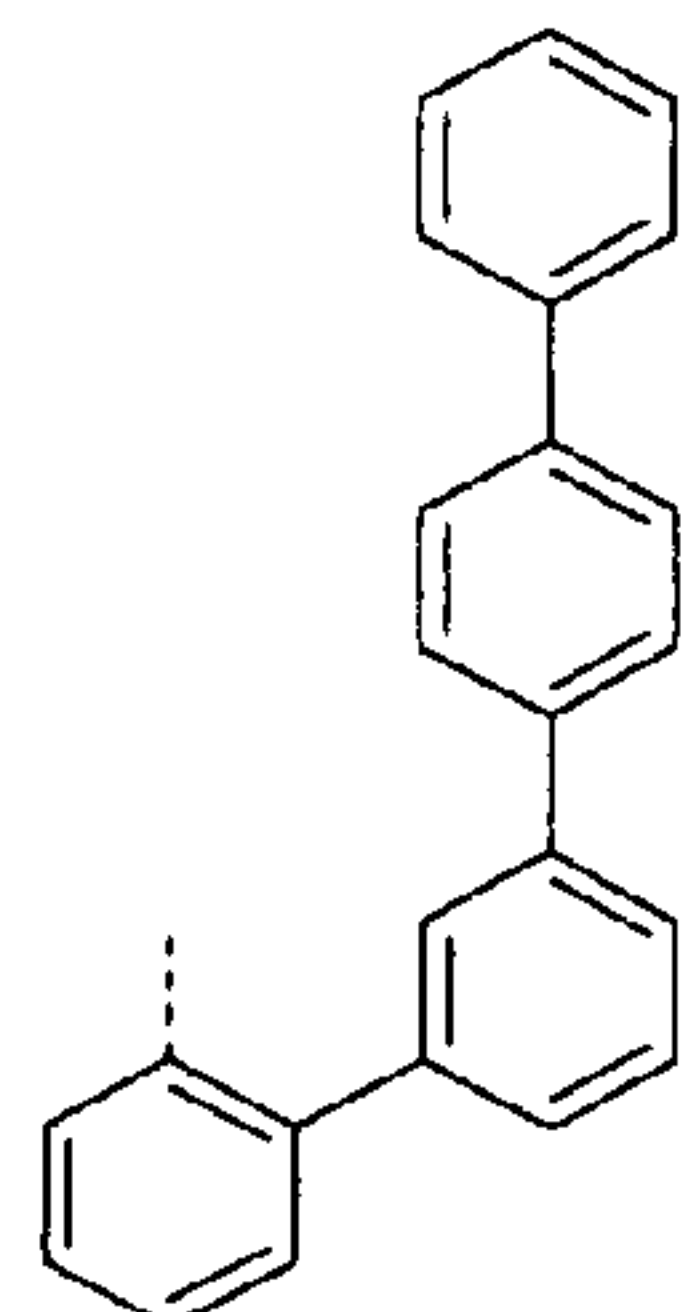
(Ar¹-13)



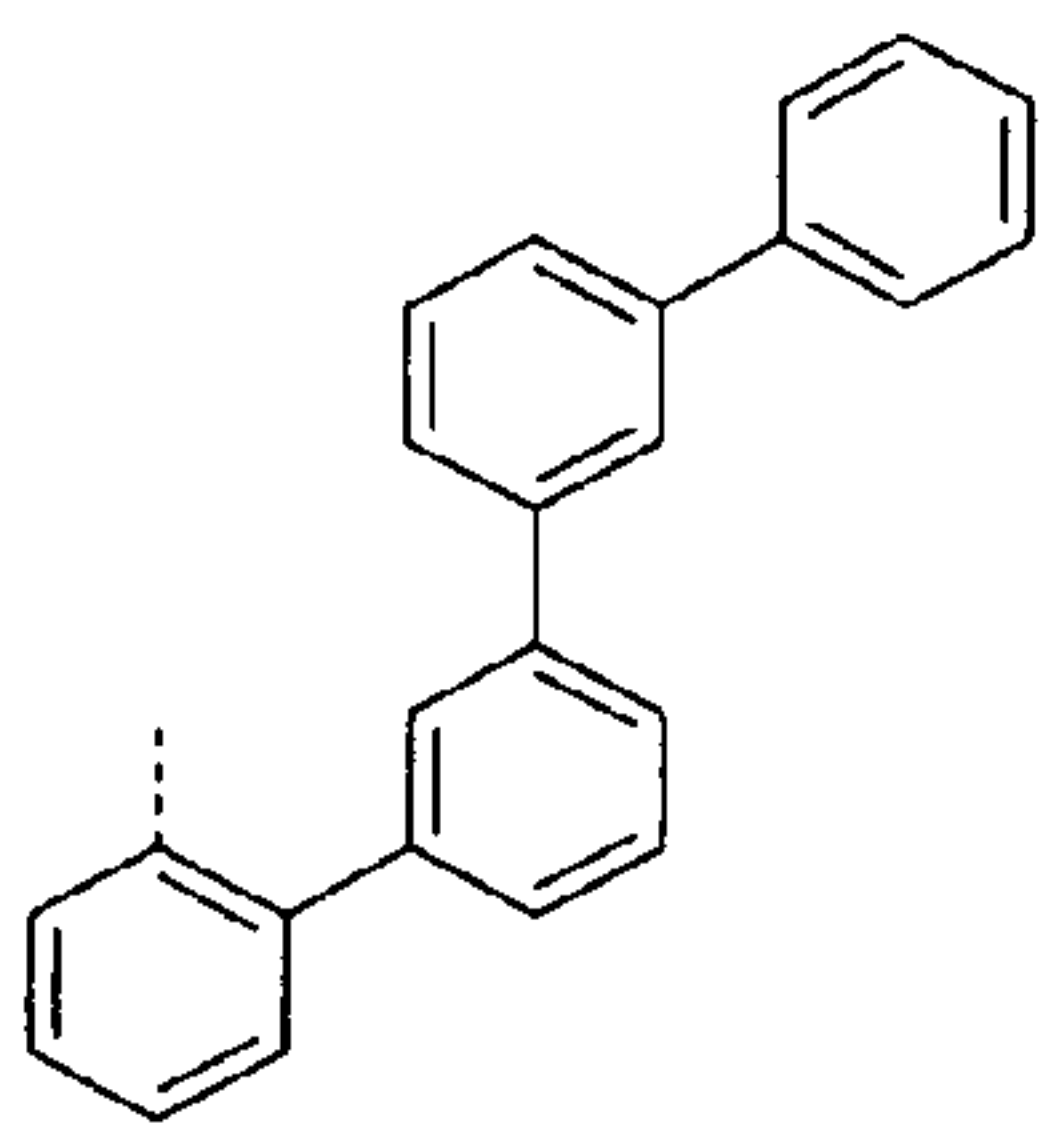
(Ar¹-14)



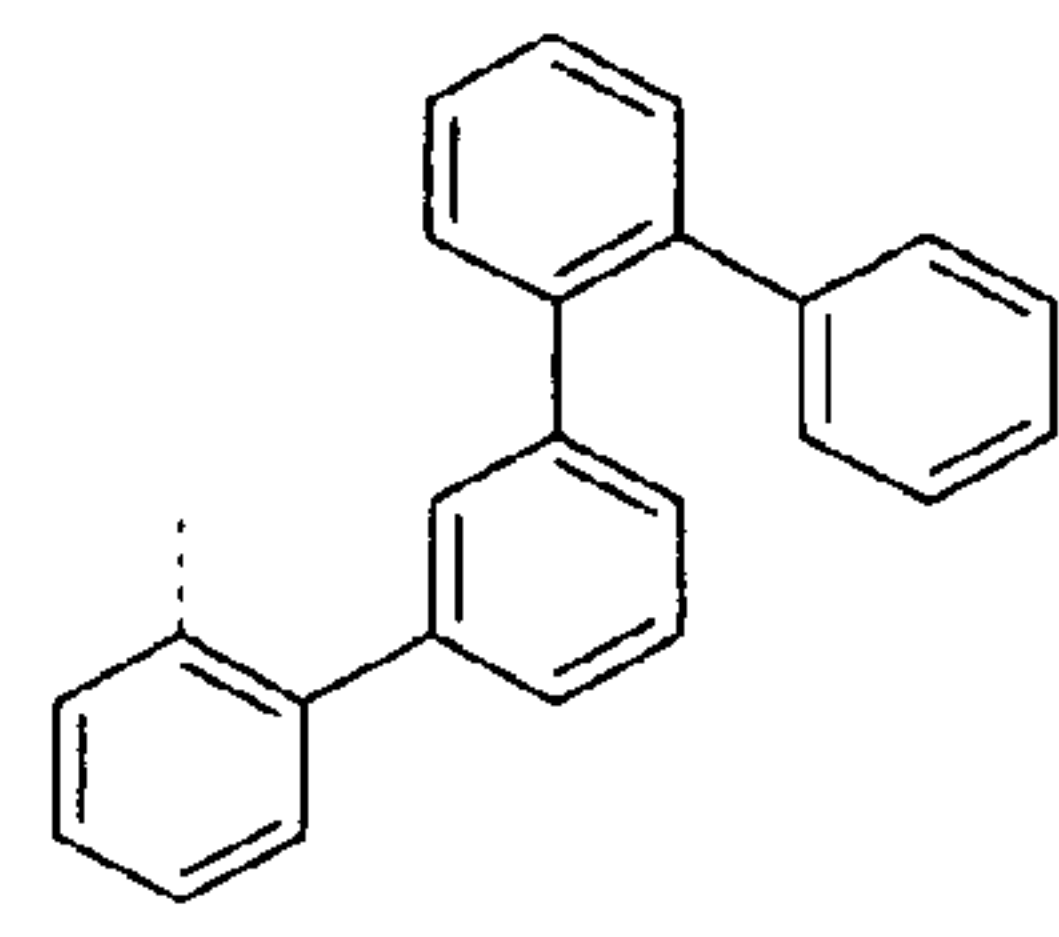
(Ar¹-15)



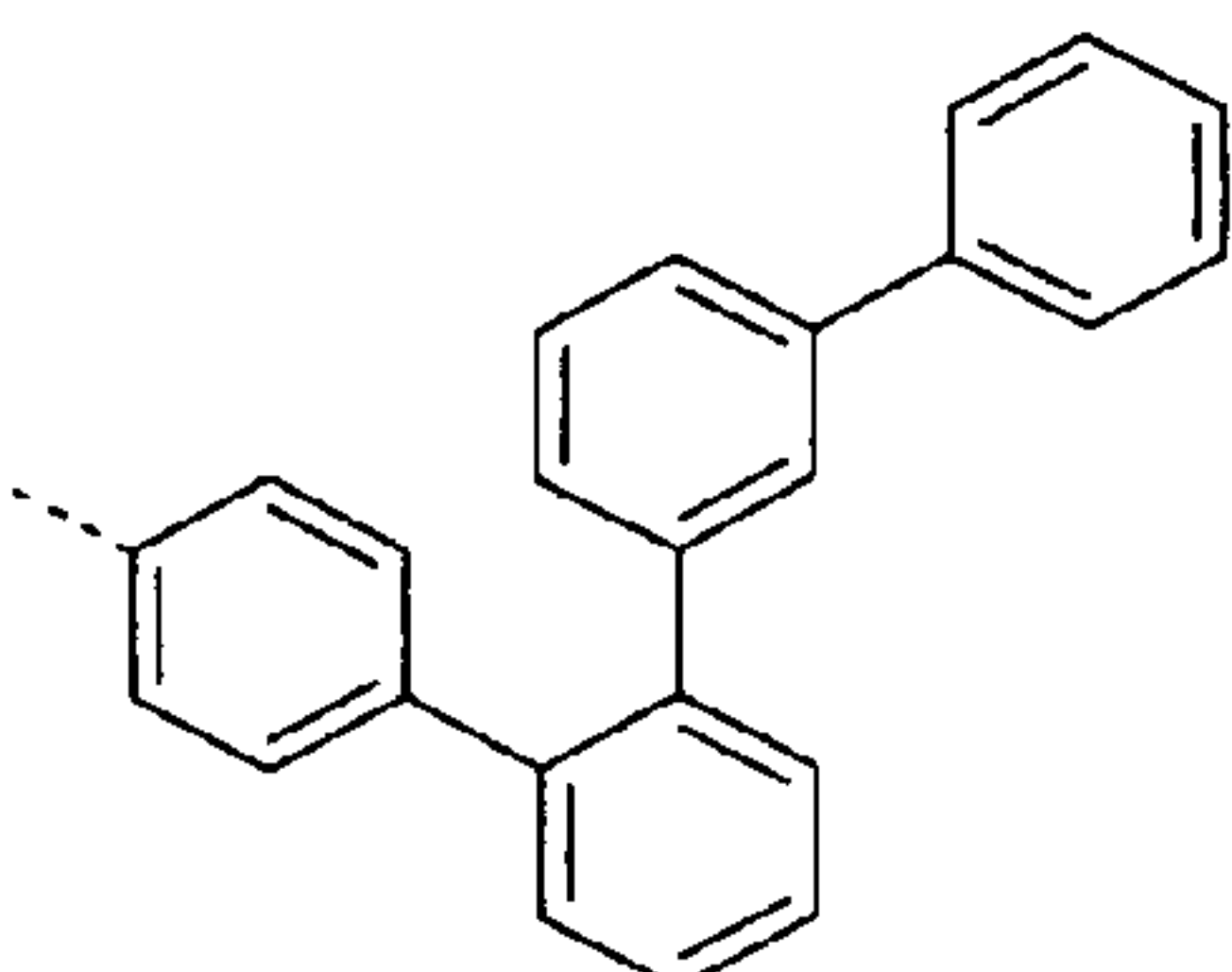
(Ar¹-16)



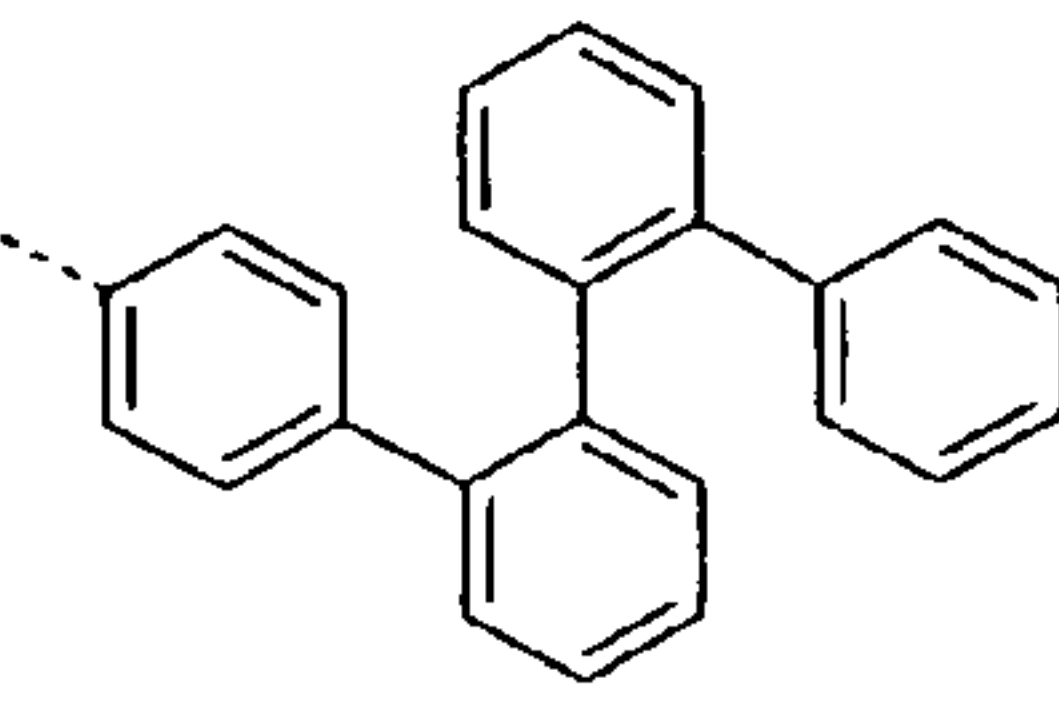
(Ar¹-17)



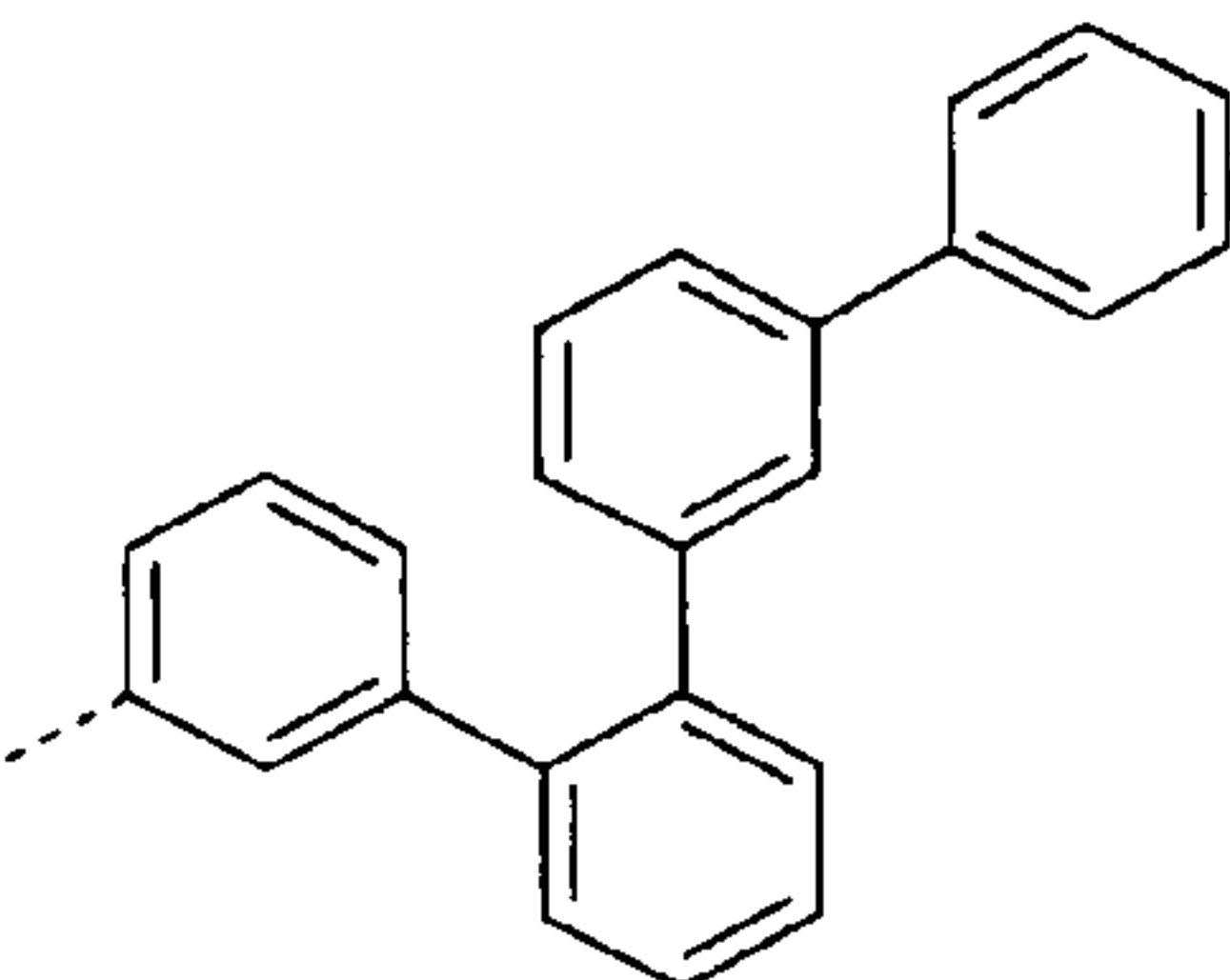
(Ar¹-18)



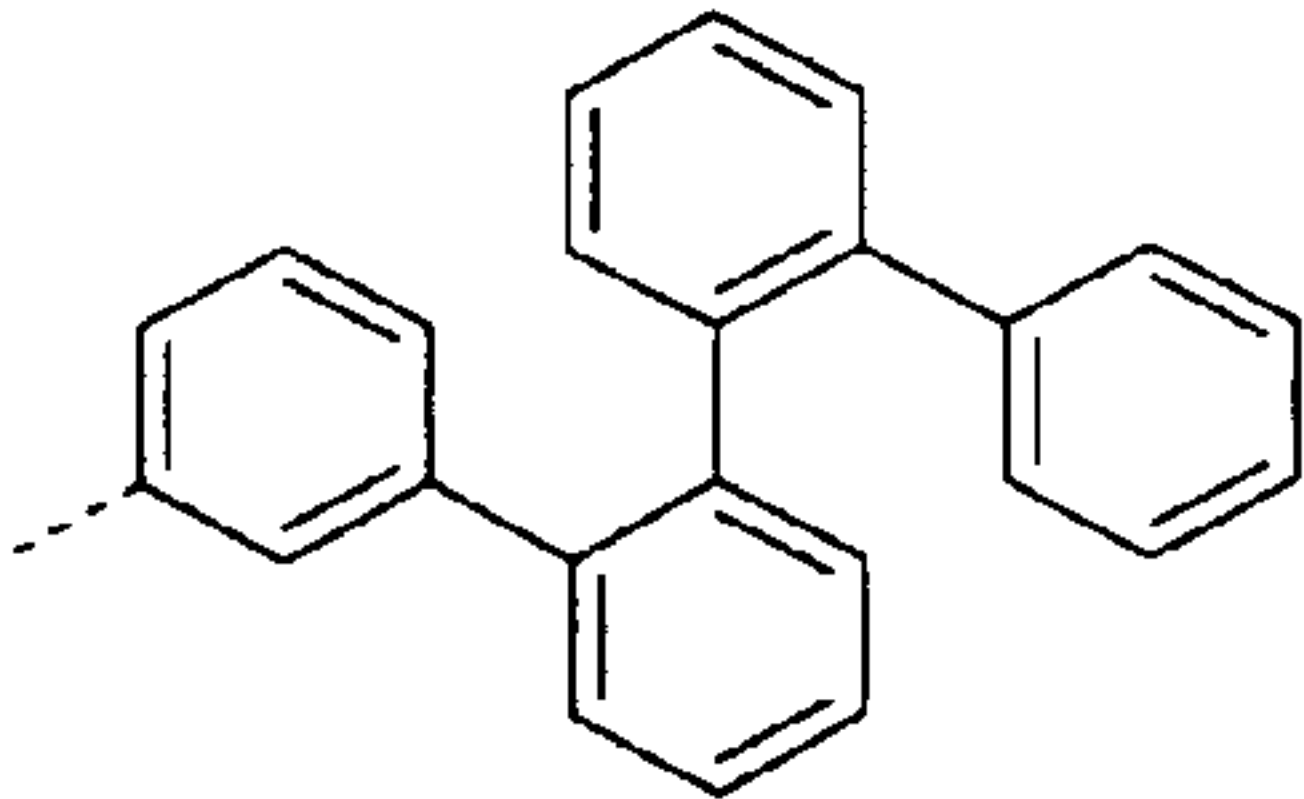
(Ar¹-19)



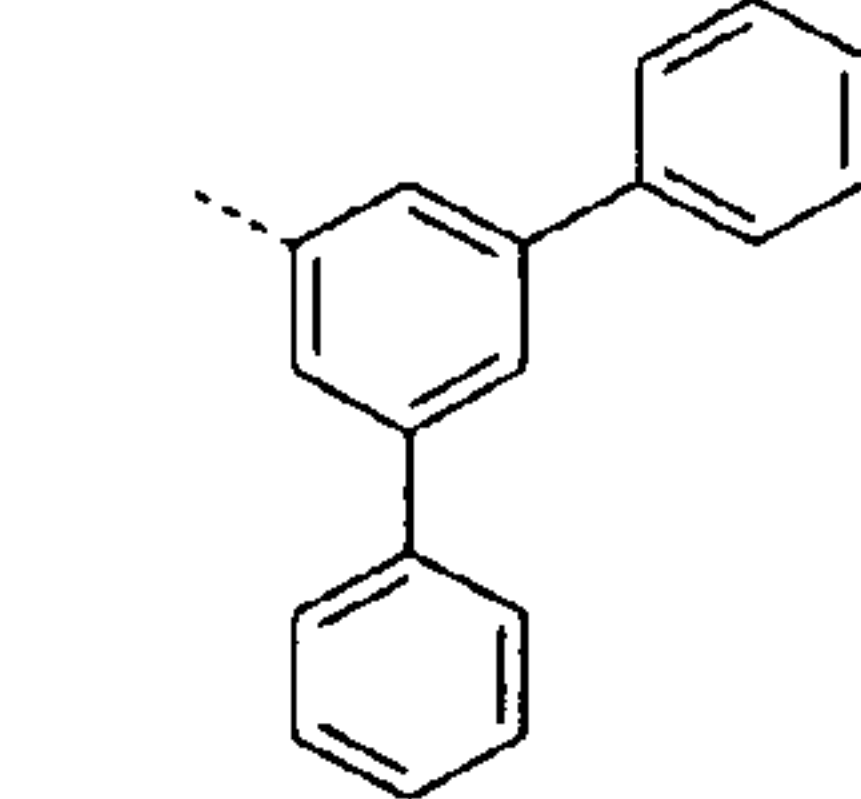
(Ar¹-20)



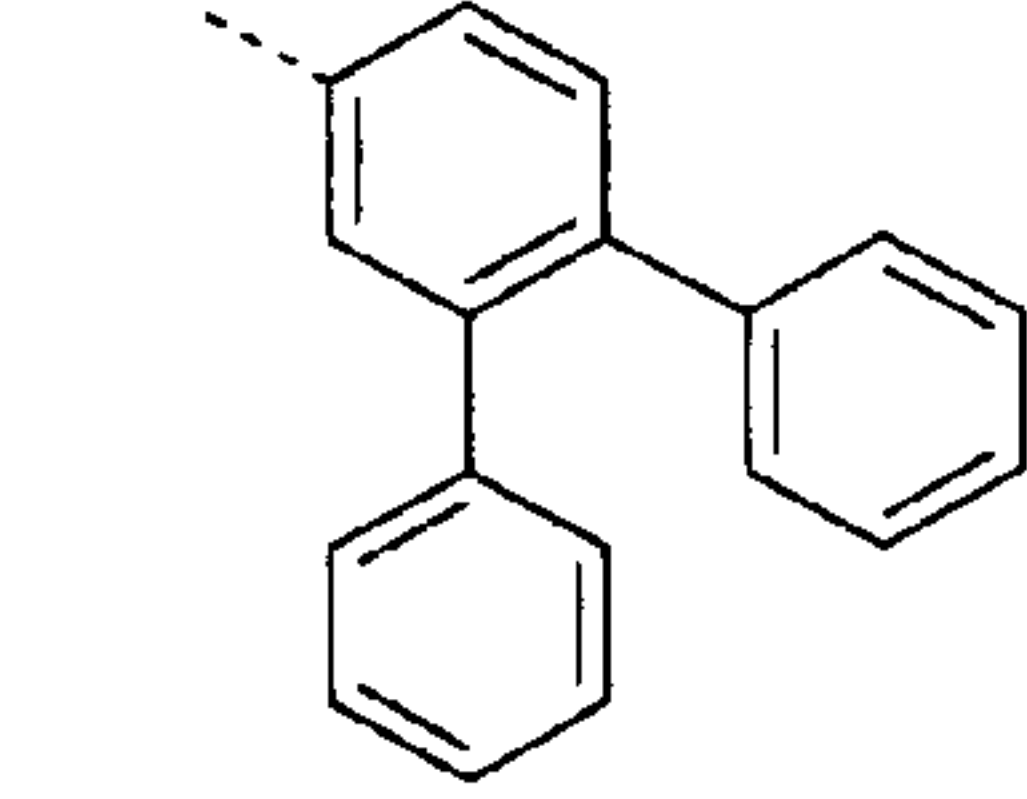
(Ar¹-21)



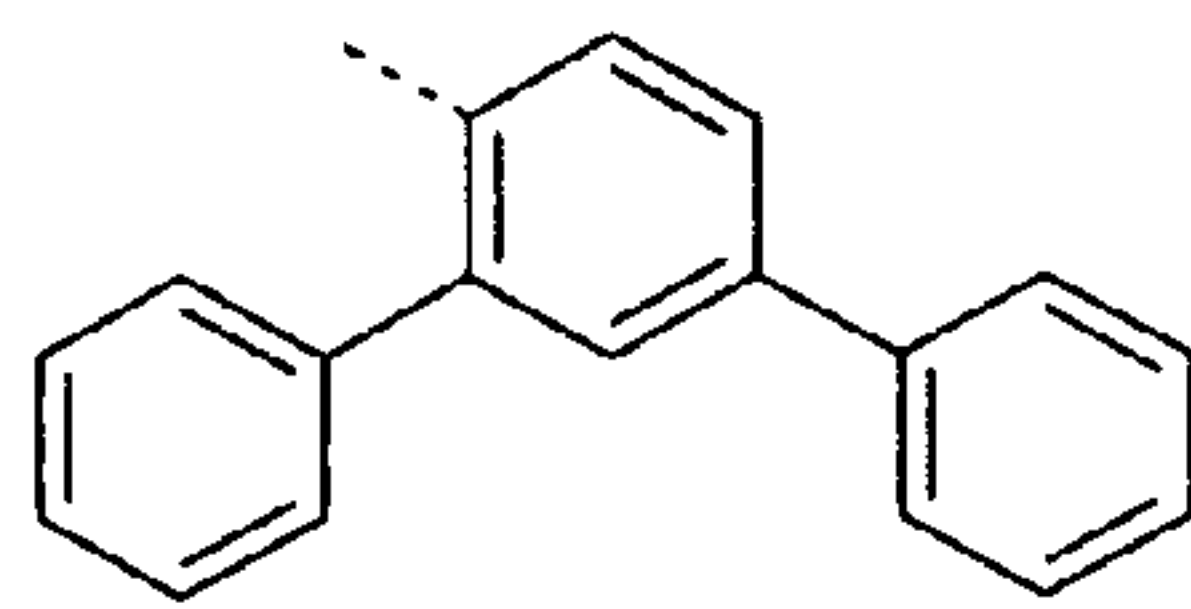
(Ar¹-22)



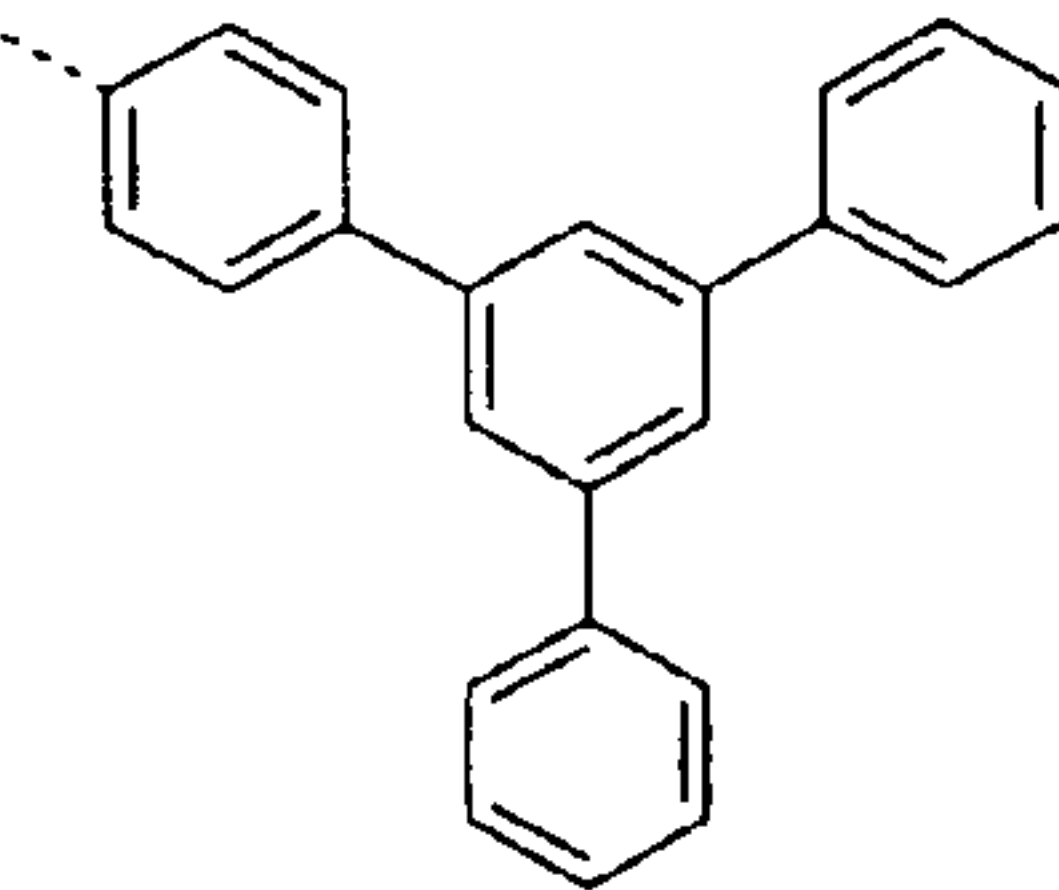
(Ar¹-23)



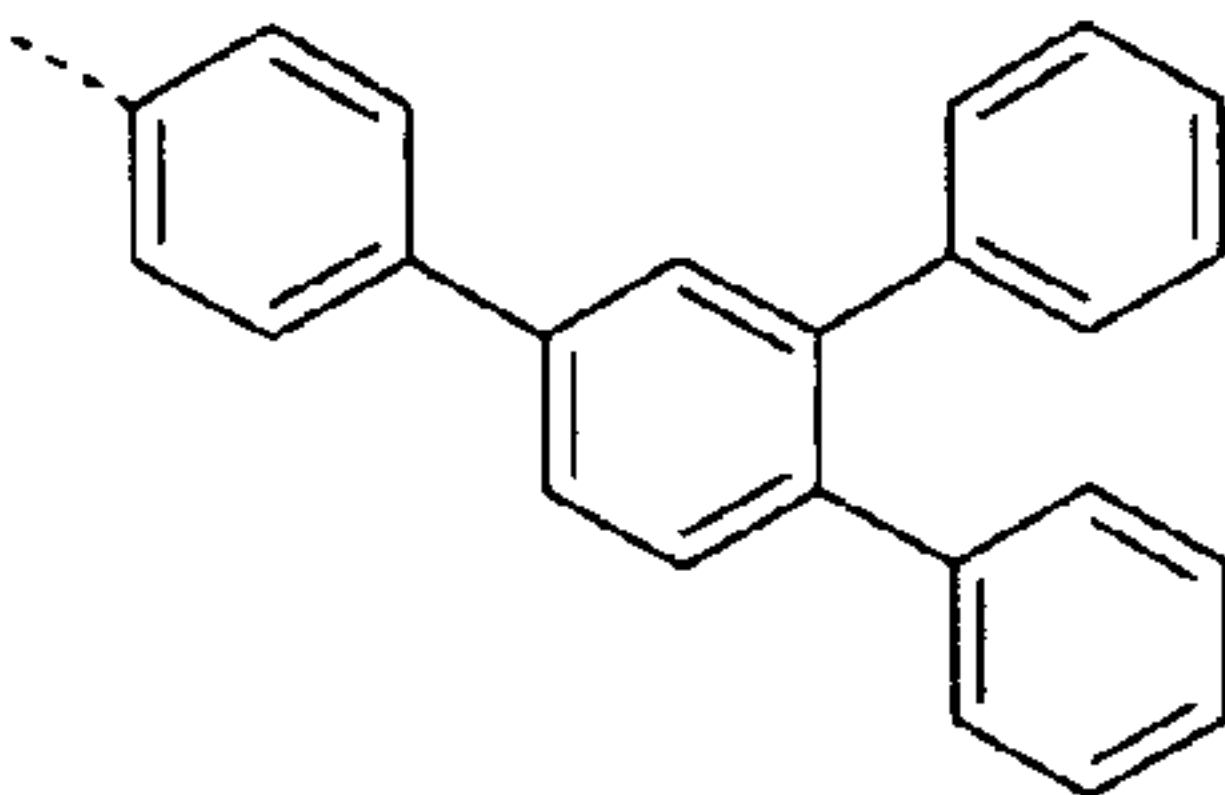
(Ar¹-24)



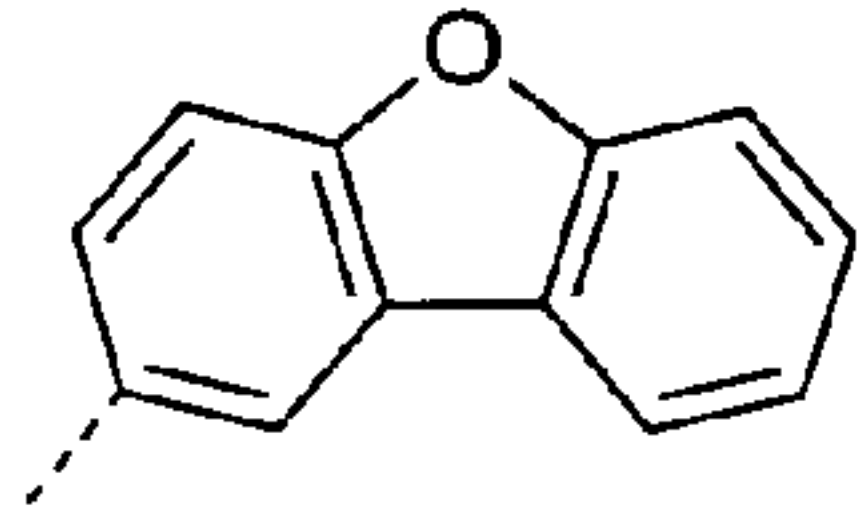
(Ar¹-25)



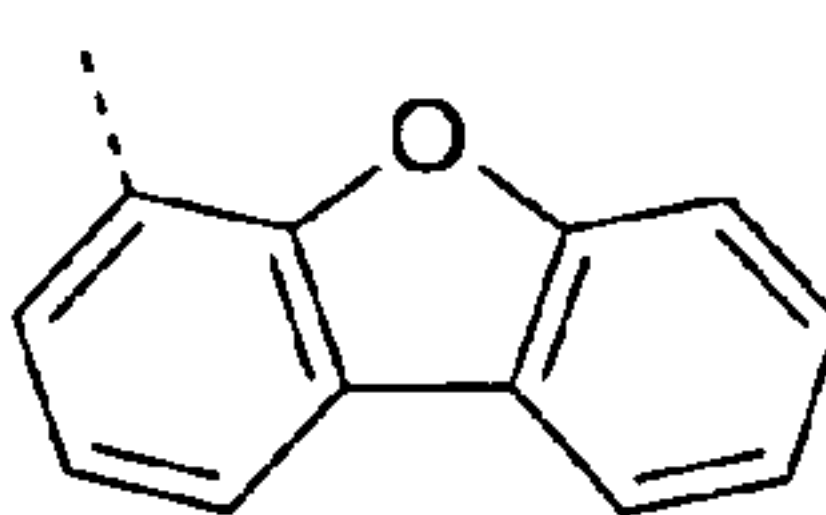
(Ar¹-26)



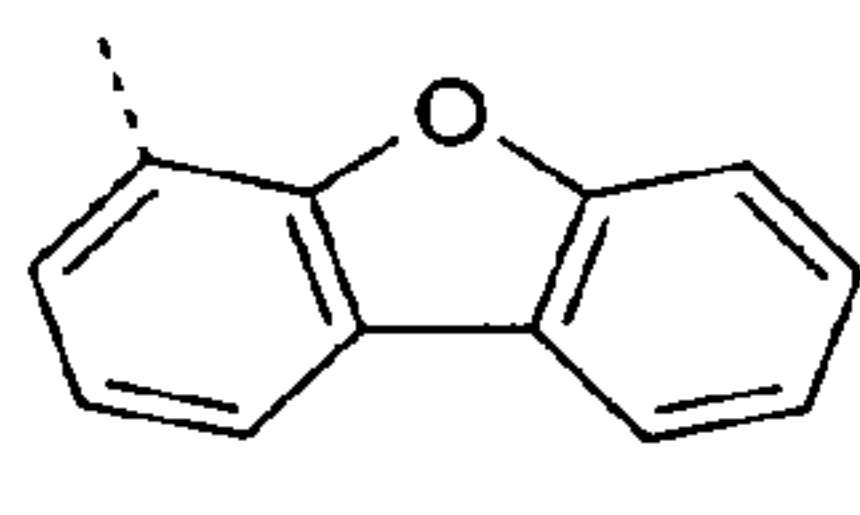
(Ar¹-27)



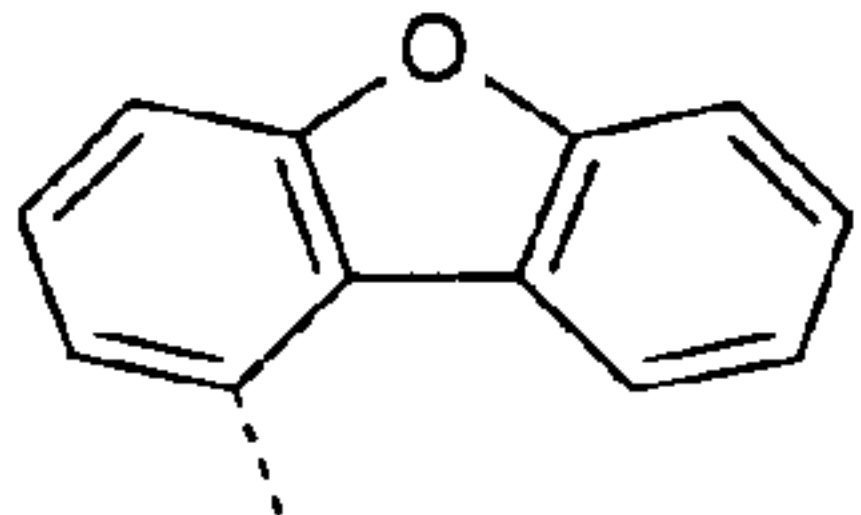
(Ar¹-28)



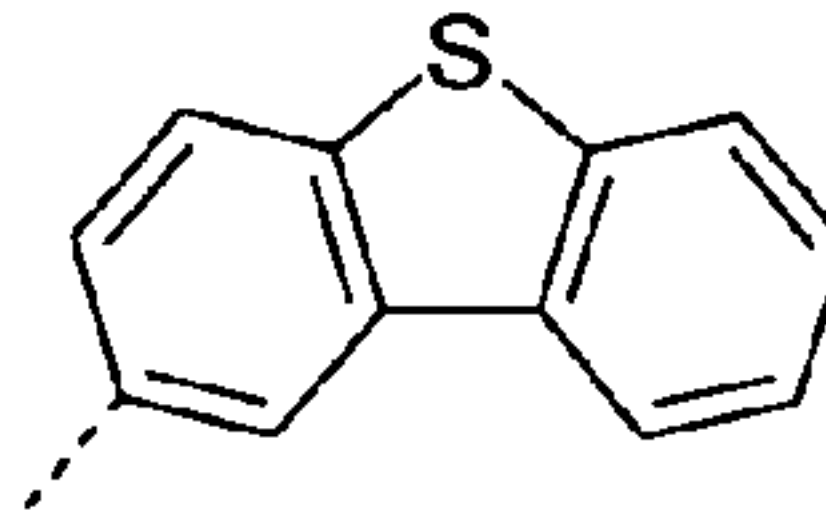
(Ar¹-29)



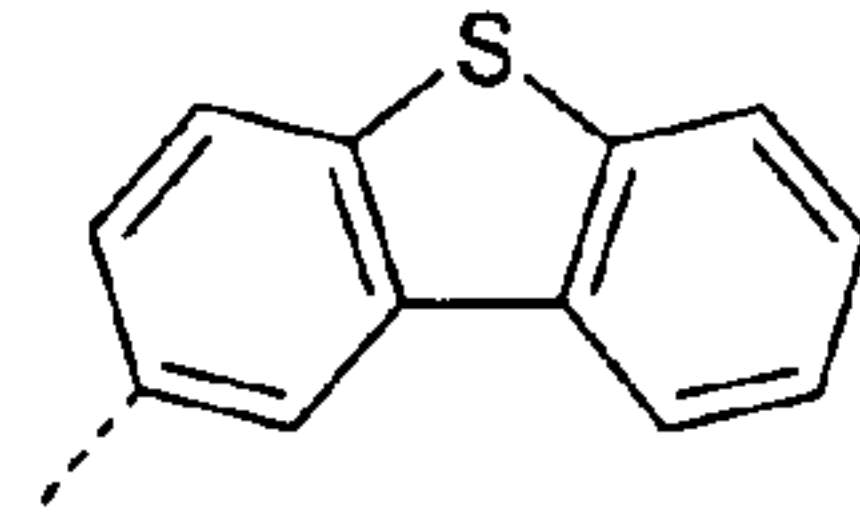
(Ar¹-30)



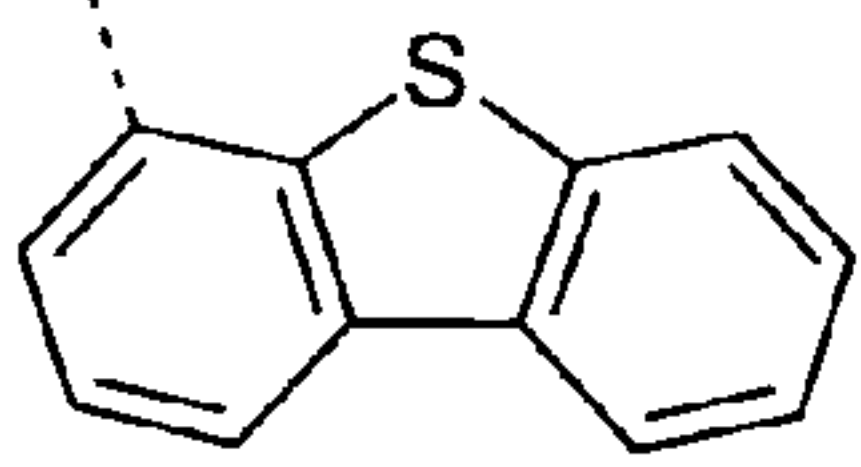
(Ar¹-31)



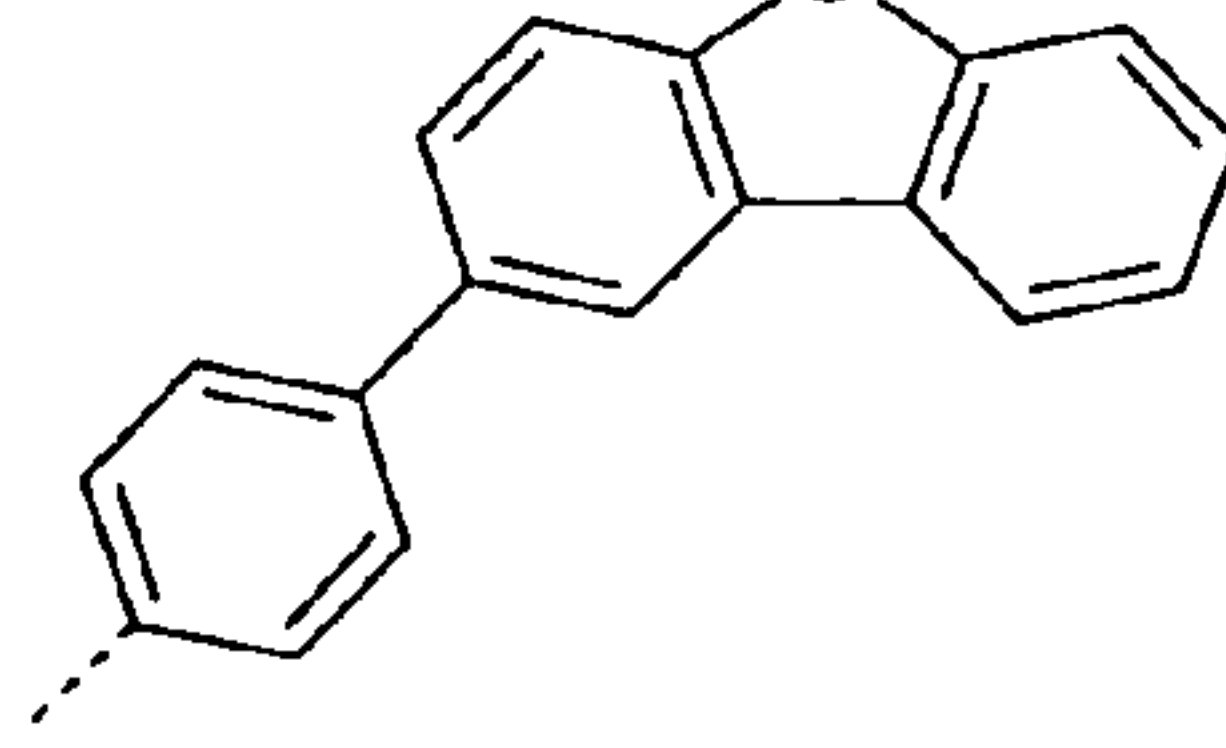
(Ar¹-32)



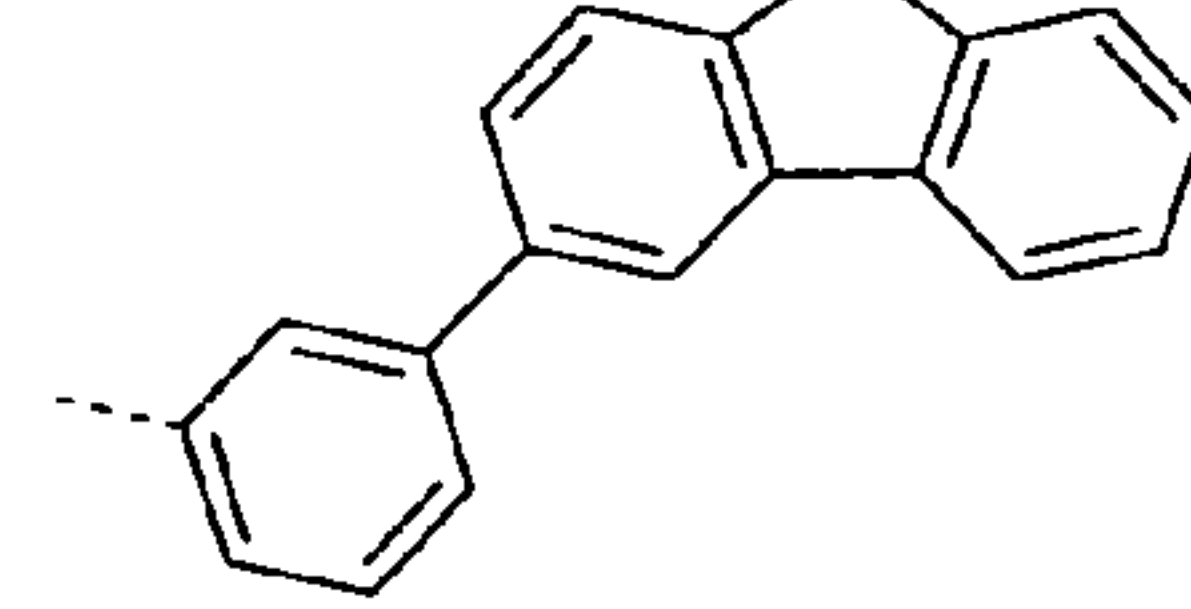
(Ar¹-33)



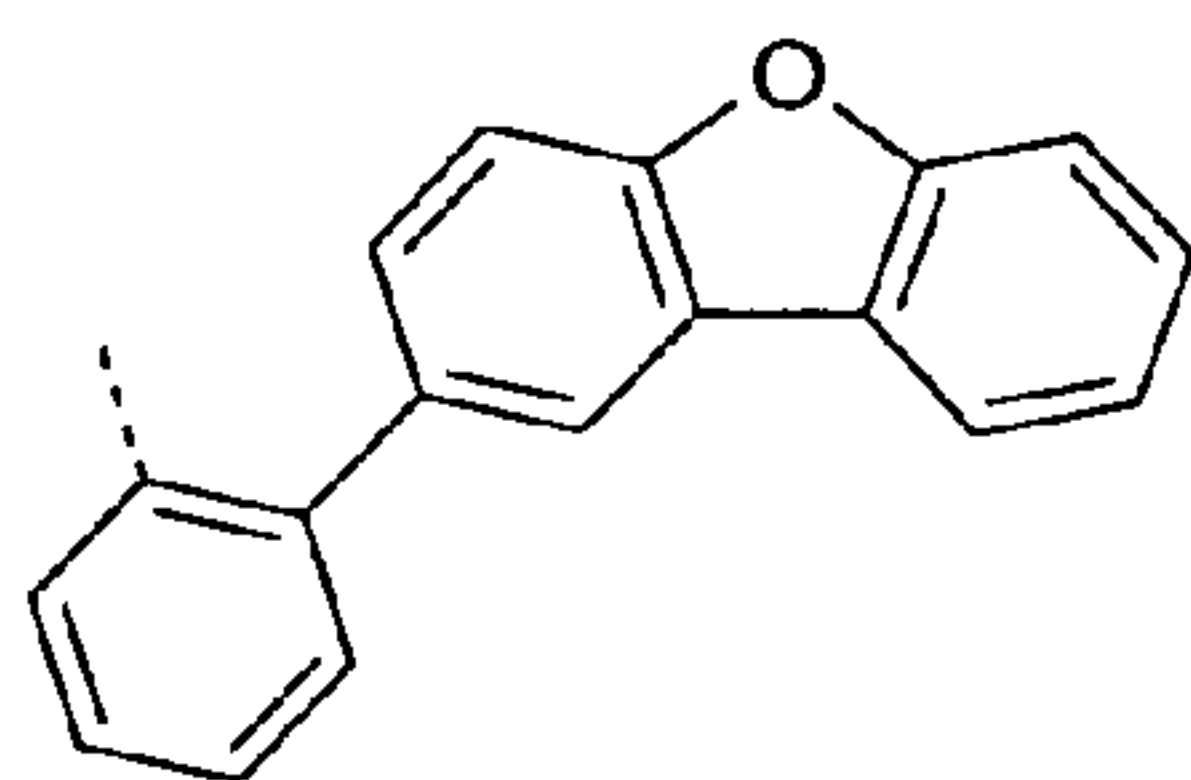
(Ar¹-34)



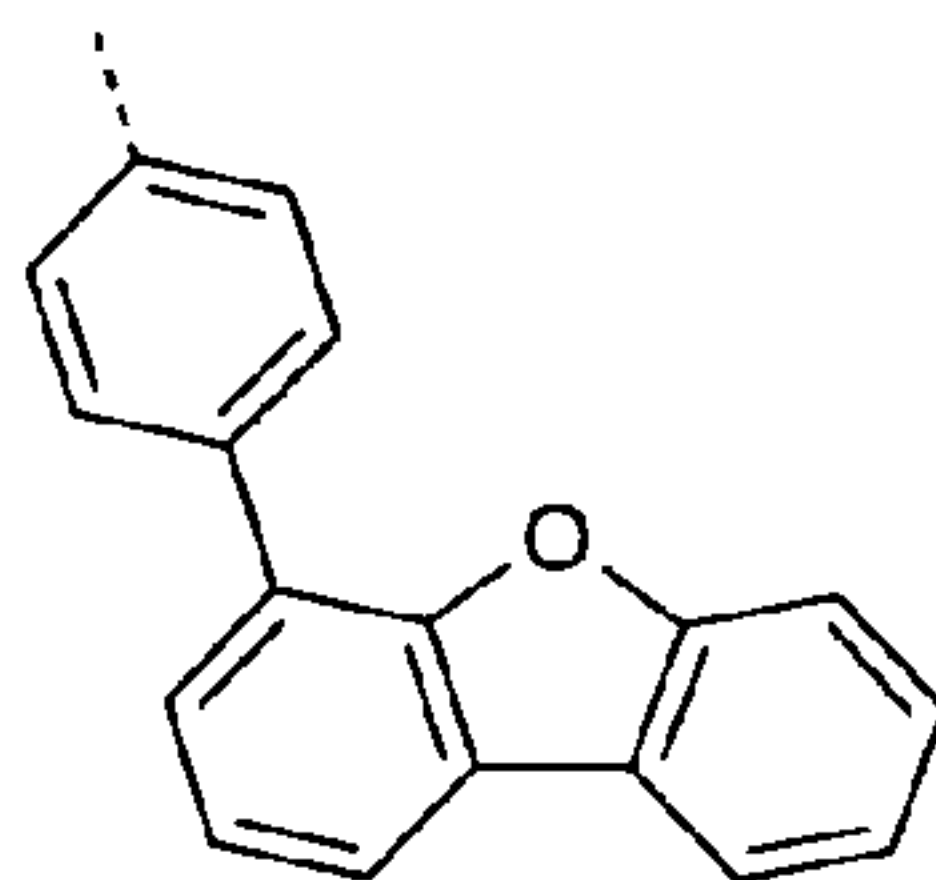
(Ar¹-35)



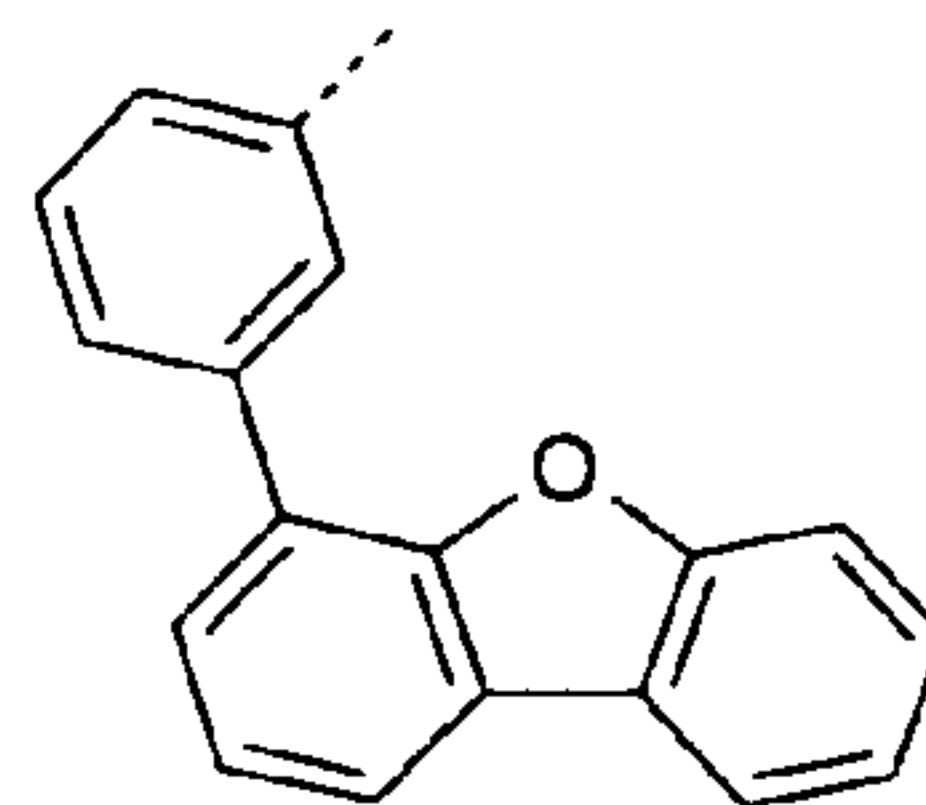
(Ar¹-36)



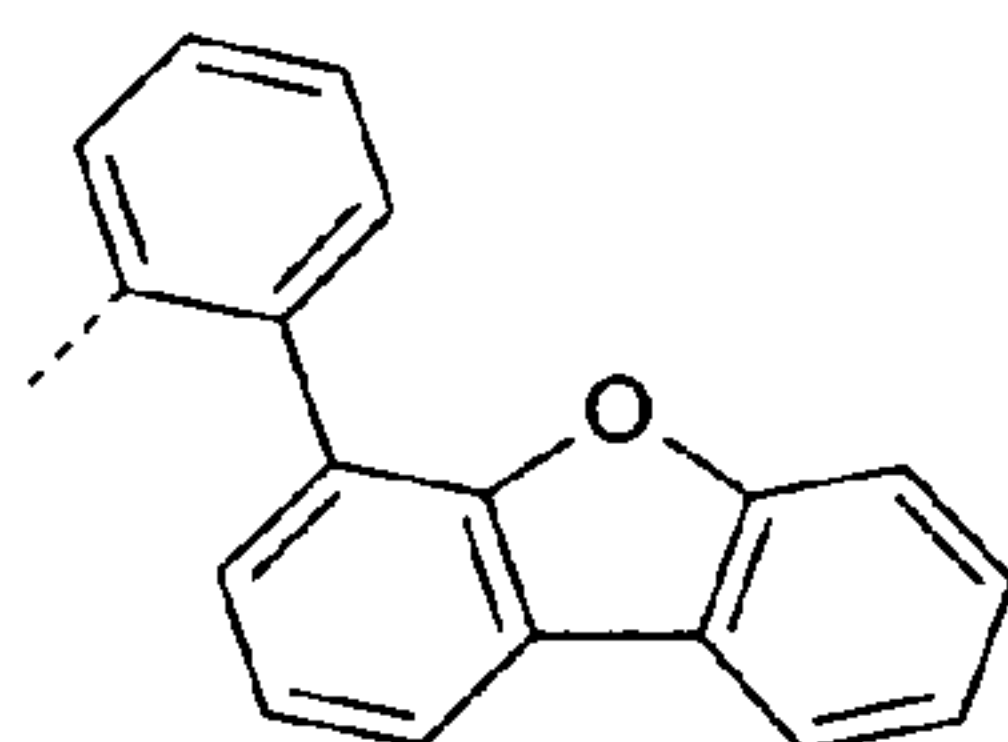
(Ar¹-37)



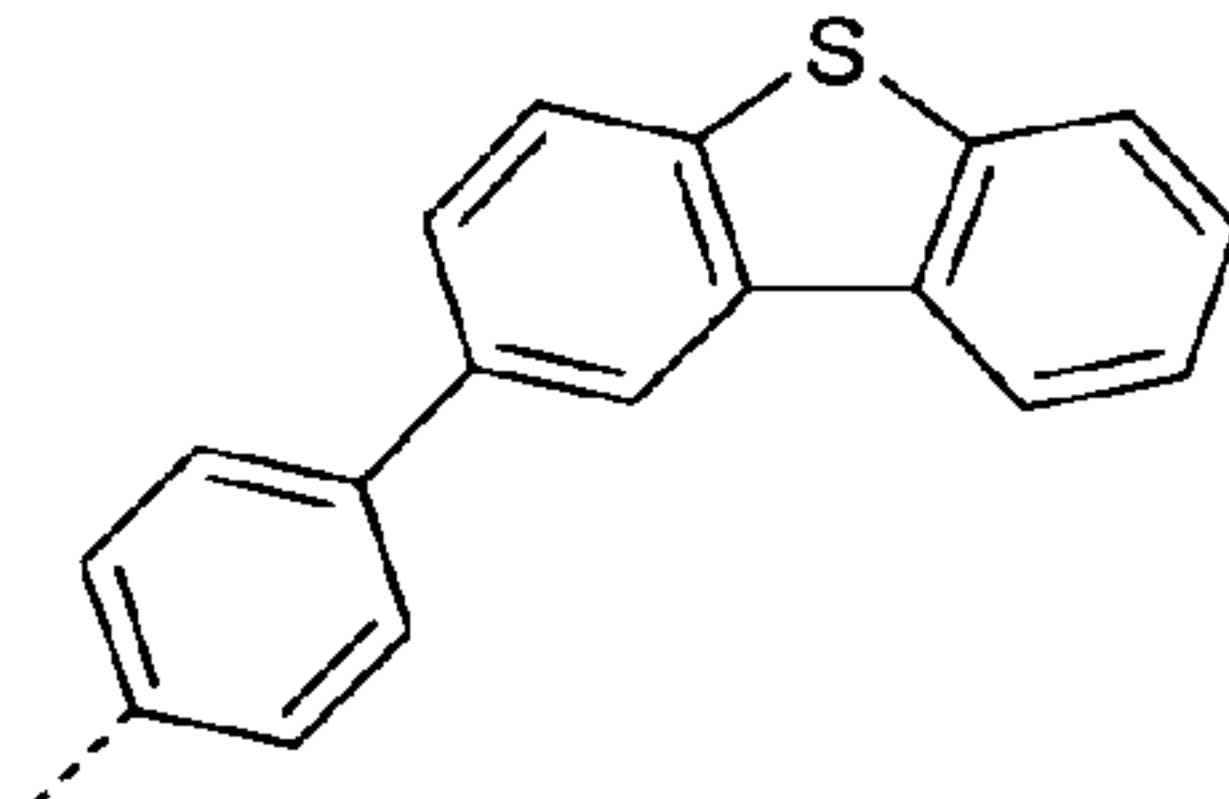
(Ar¹-38)



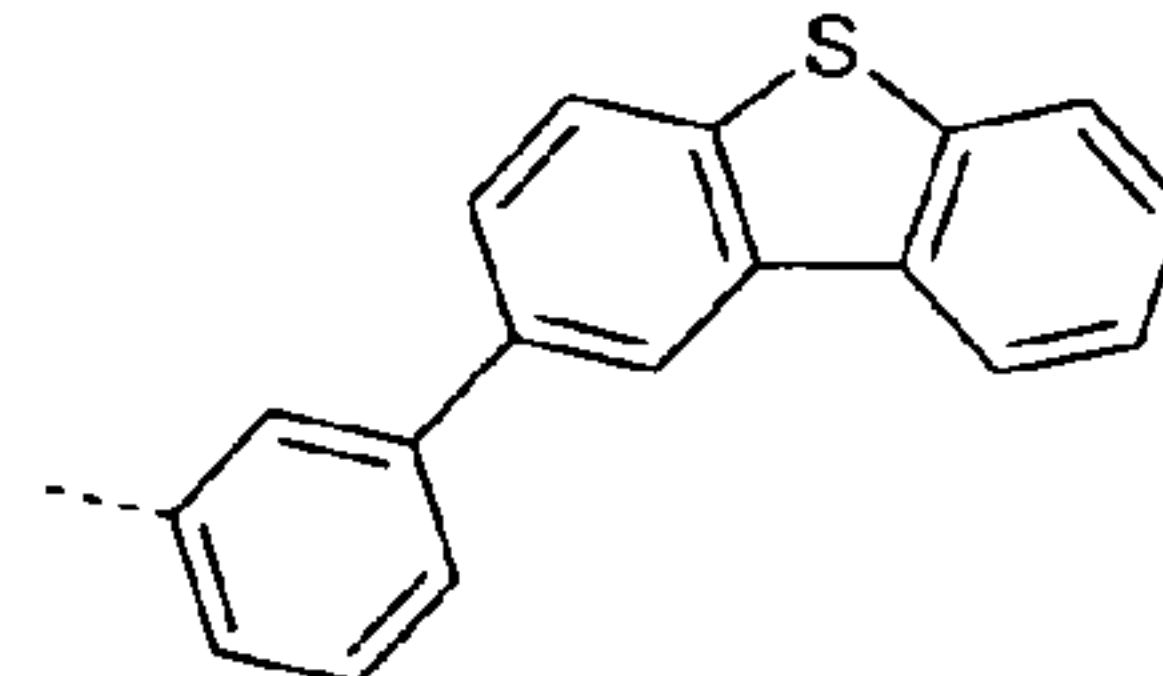
(Ar¹-39)



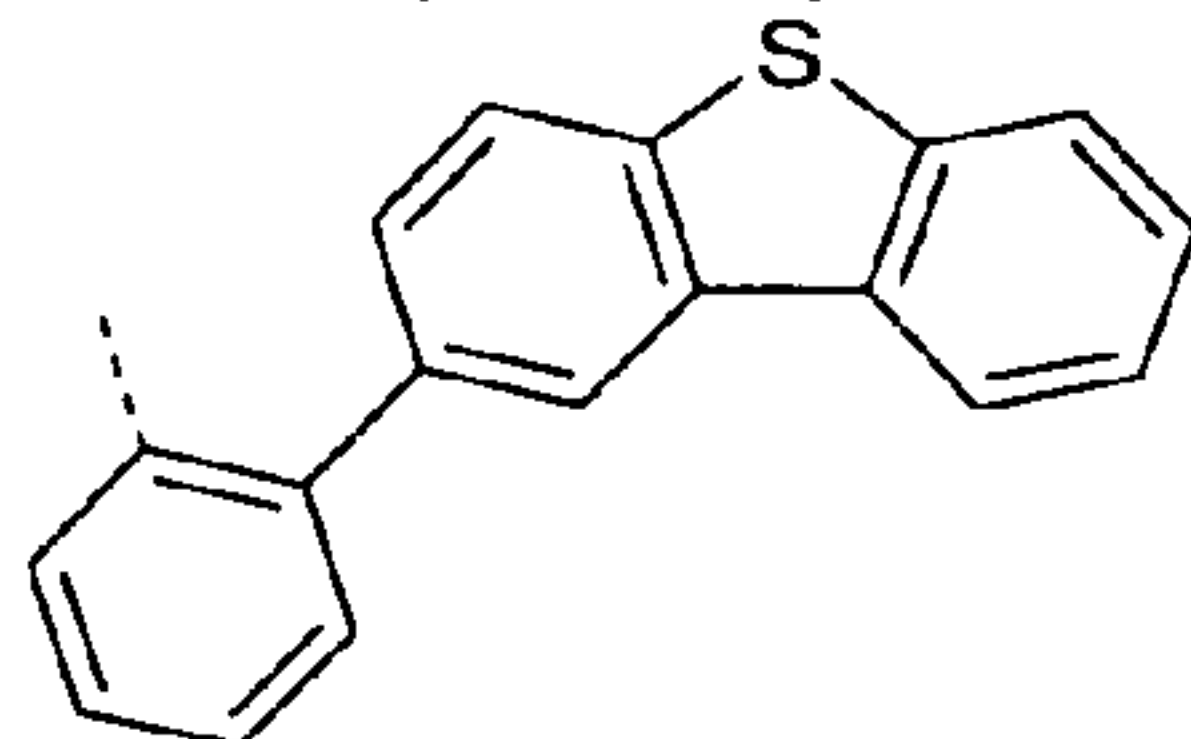
(Ar¹-40)



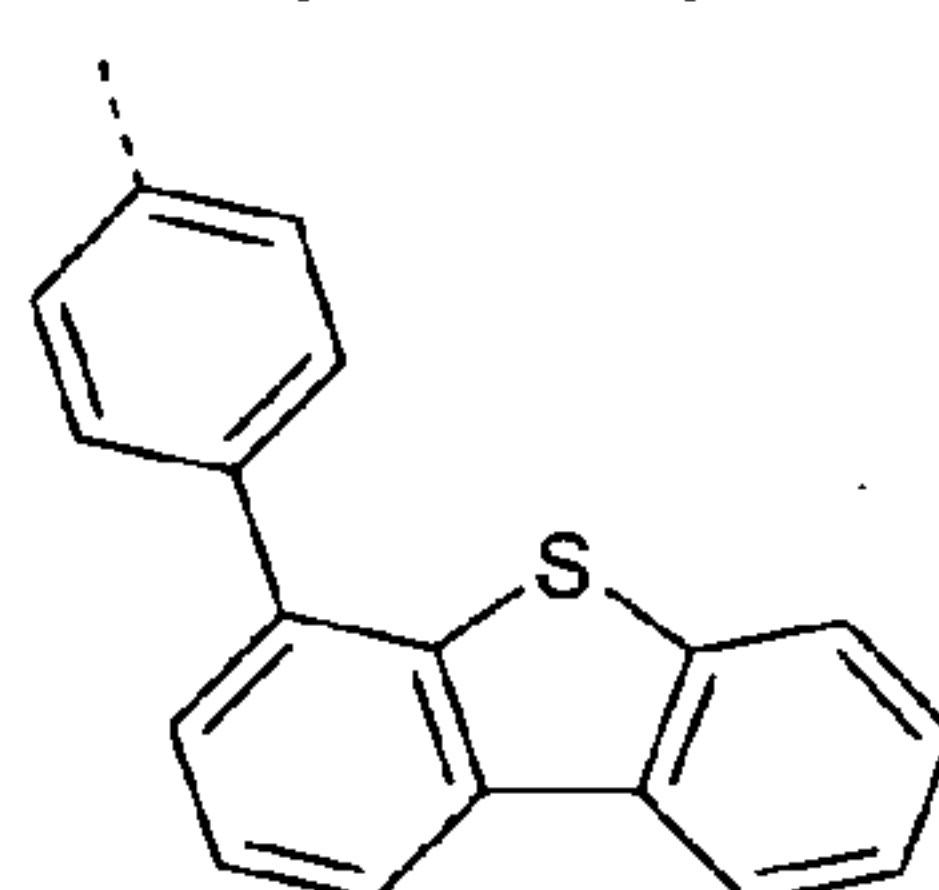
(Ar¹-41)



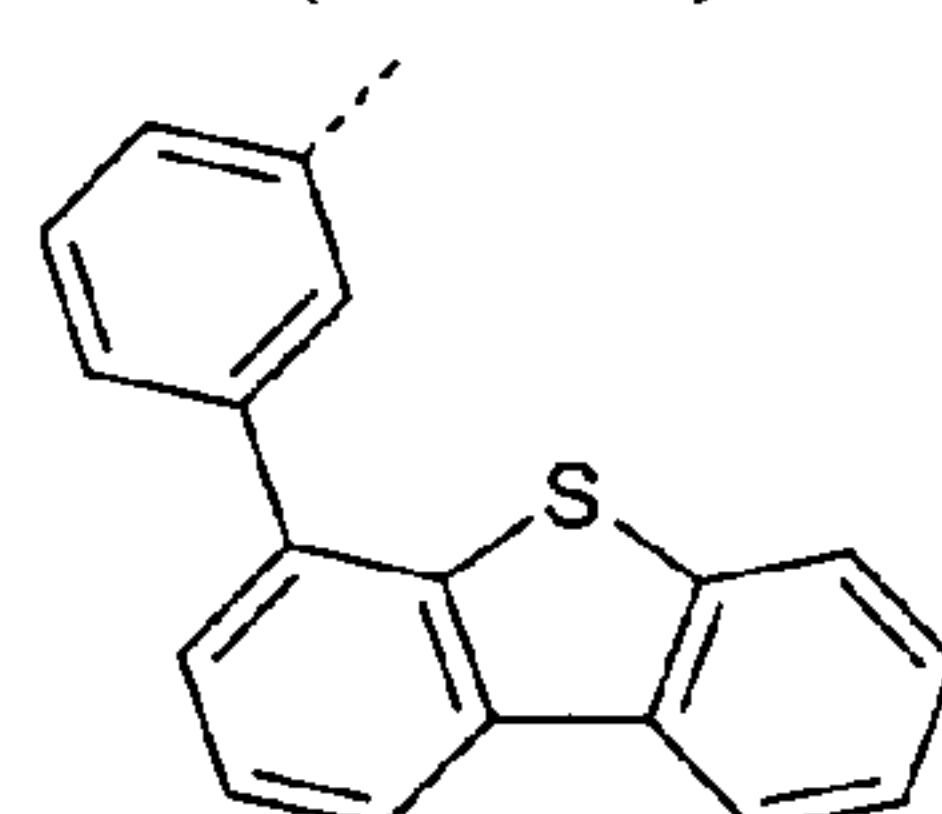
(Ar¹-42)



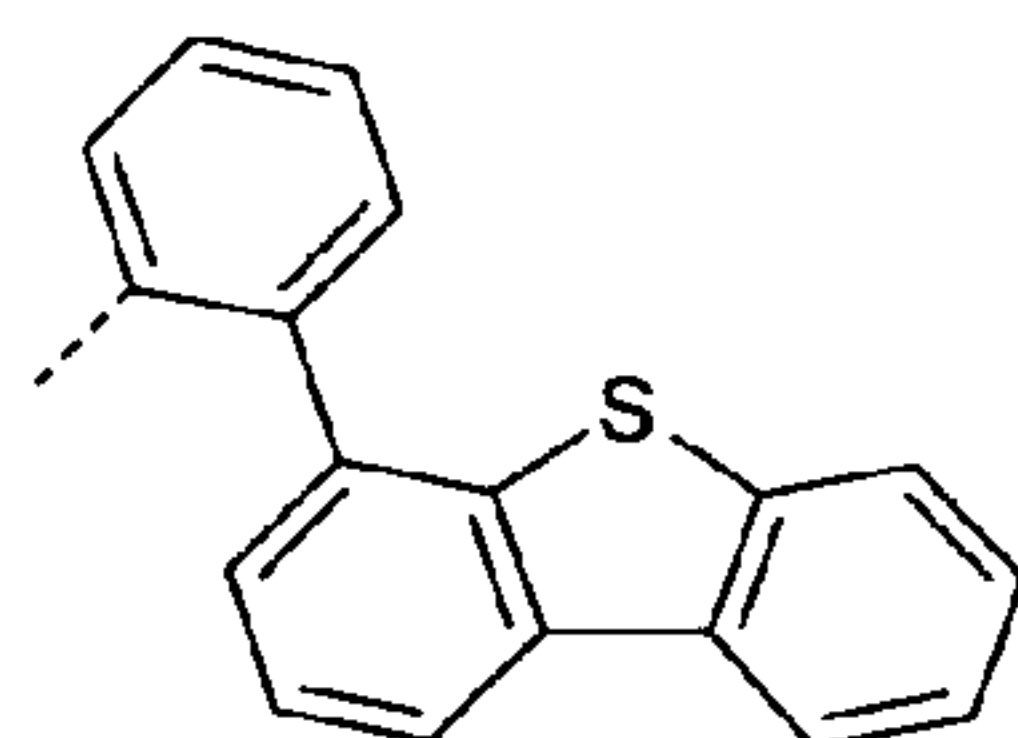
(Ar¹-43)



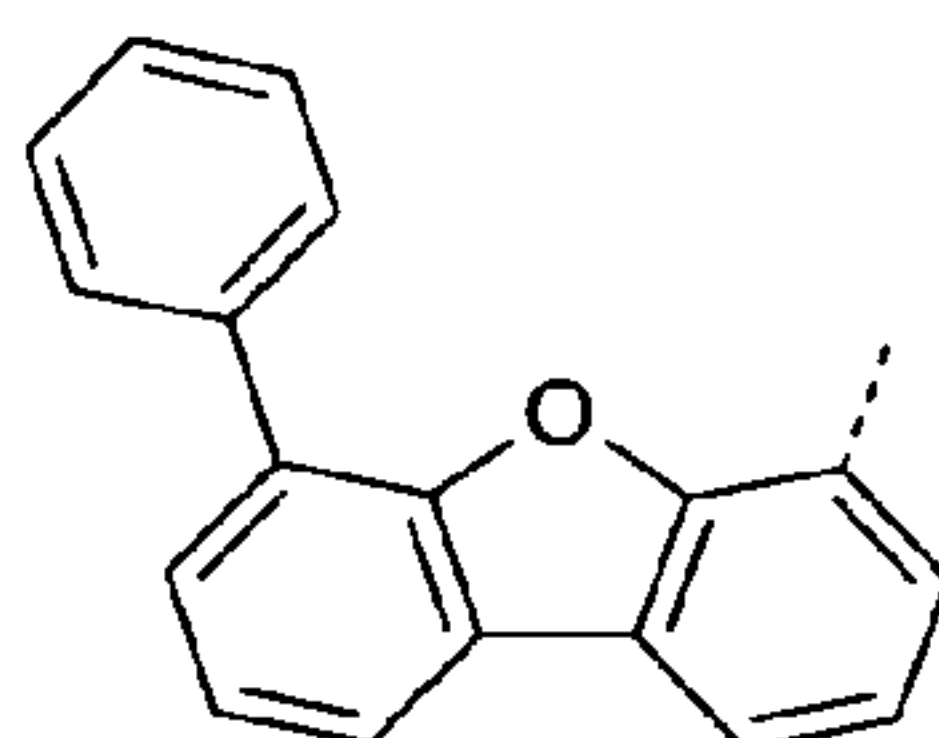
(Ar¹-44)



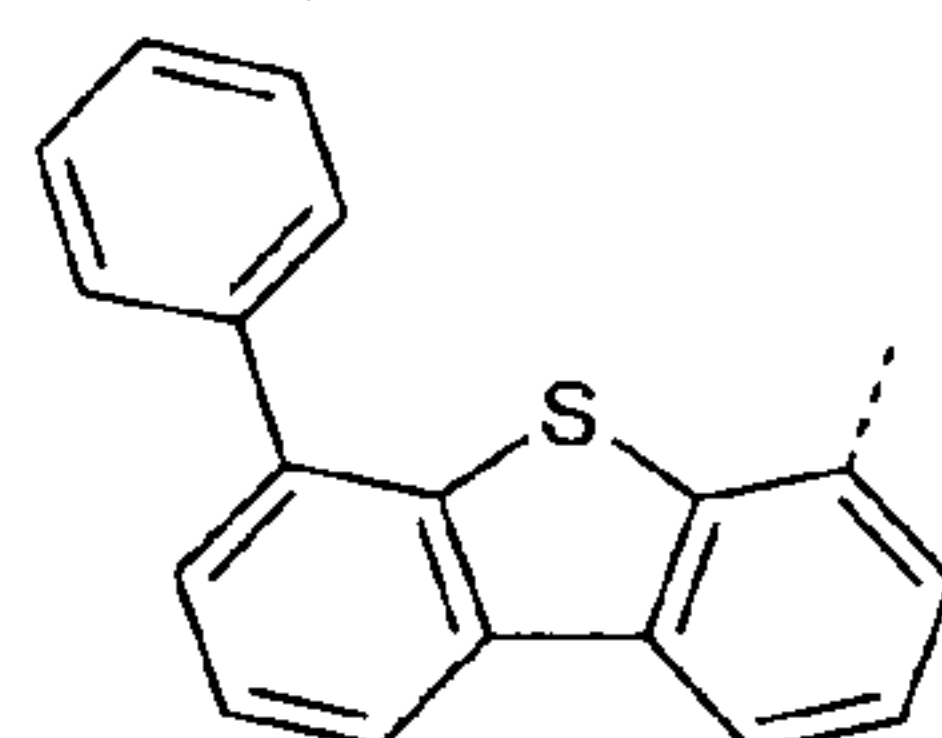
(Ar¹-45)



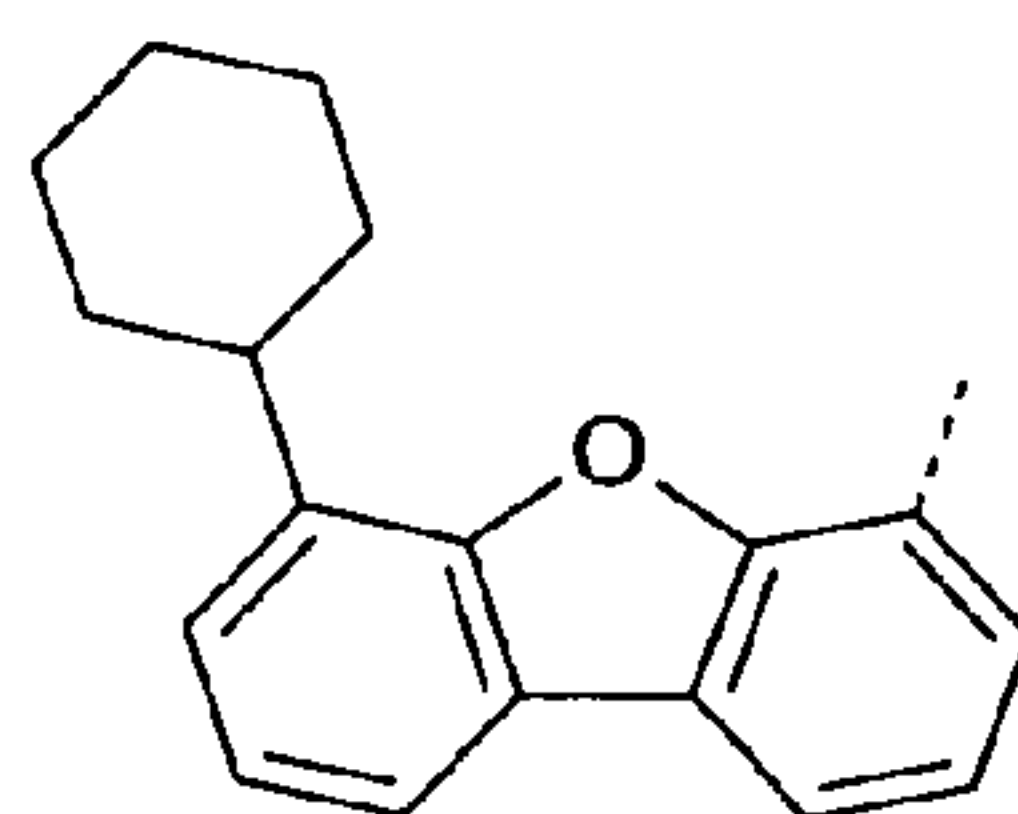
(Ar¹-46)



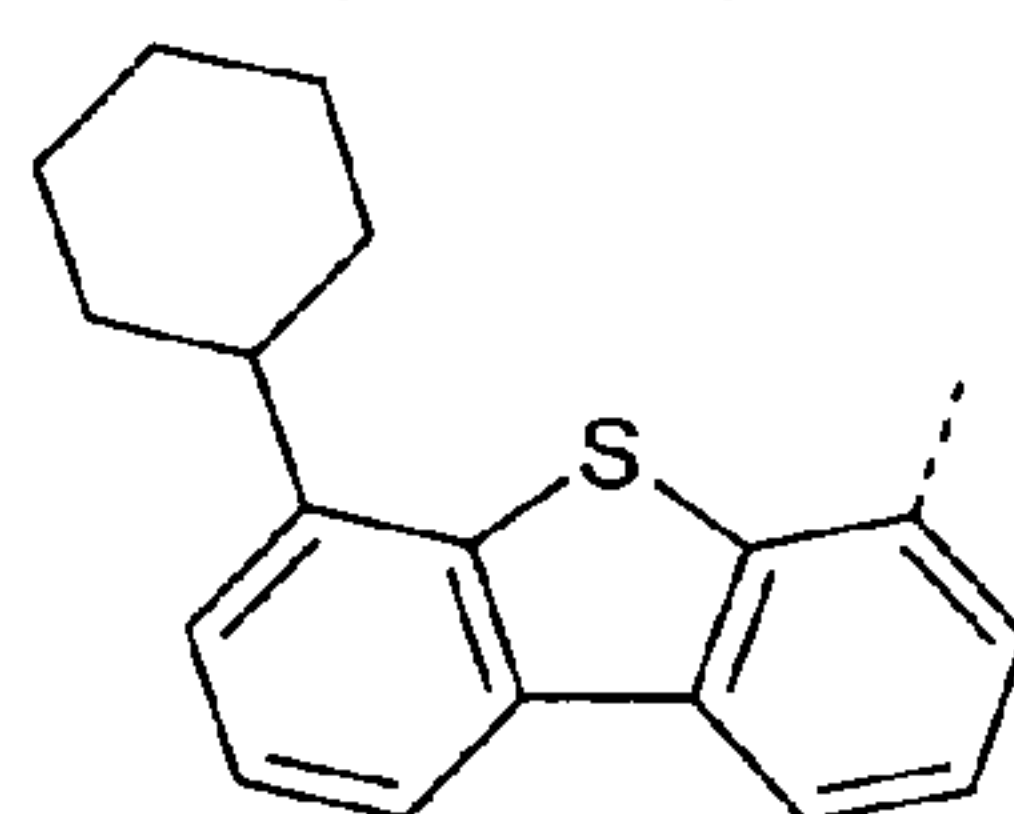
(Ar¹-47)



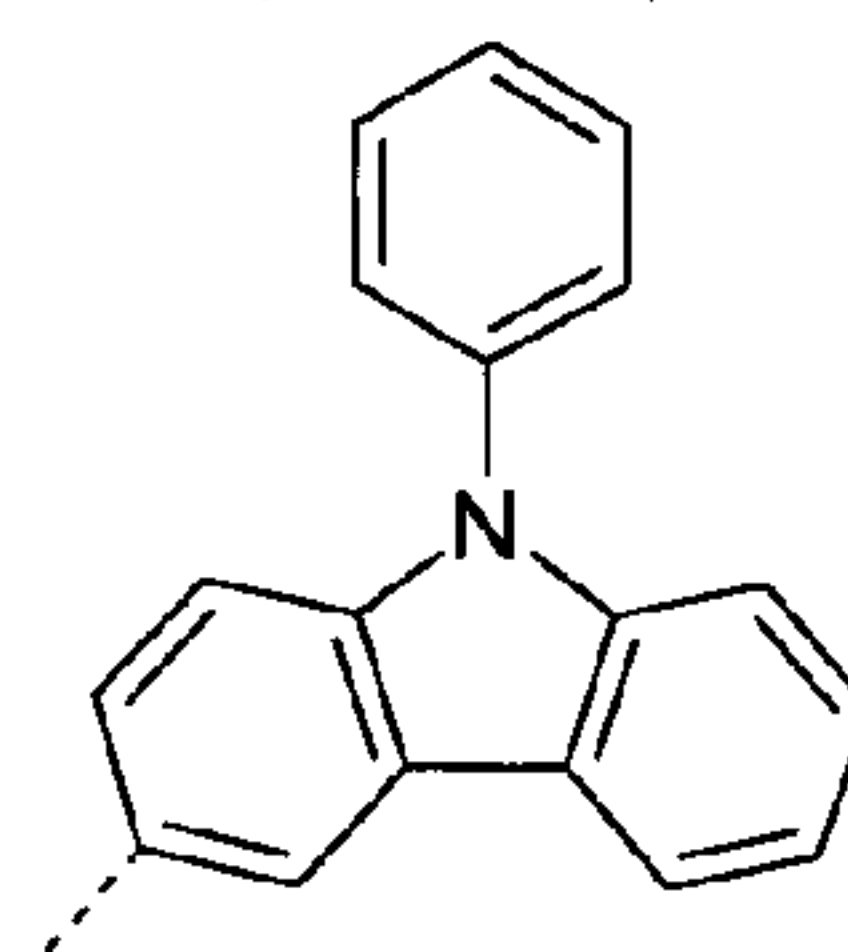
(Ar¹-48)



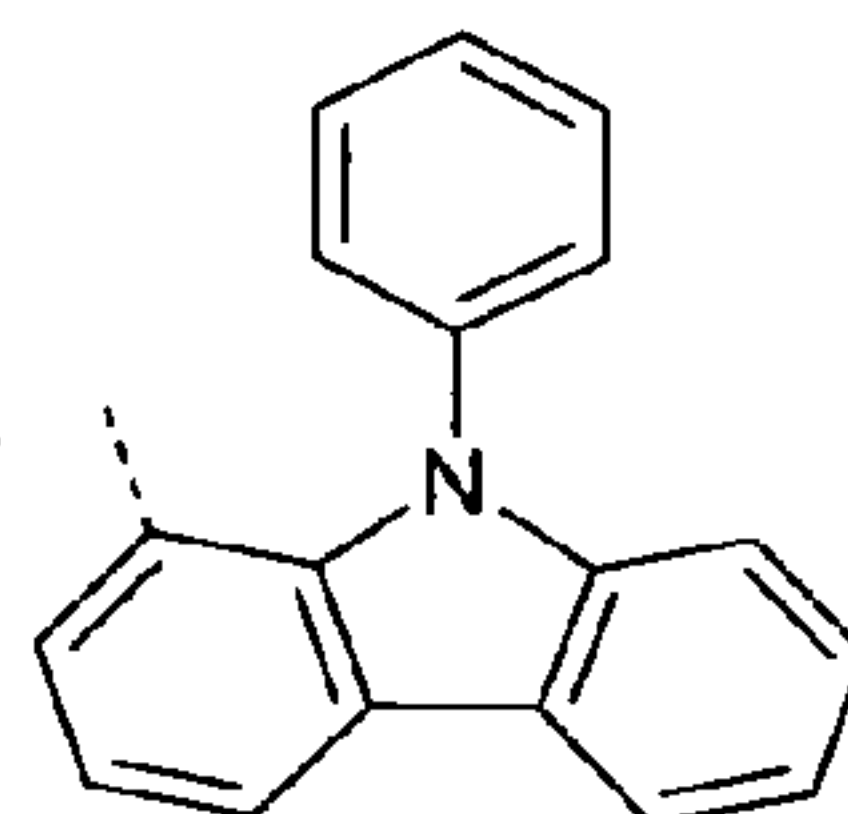
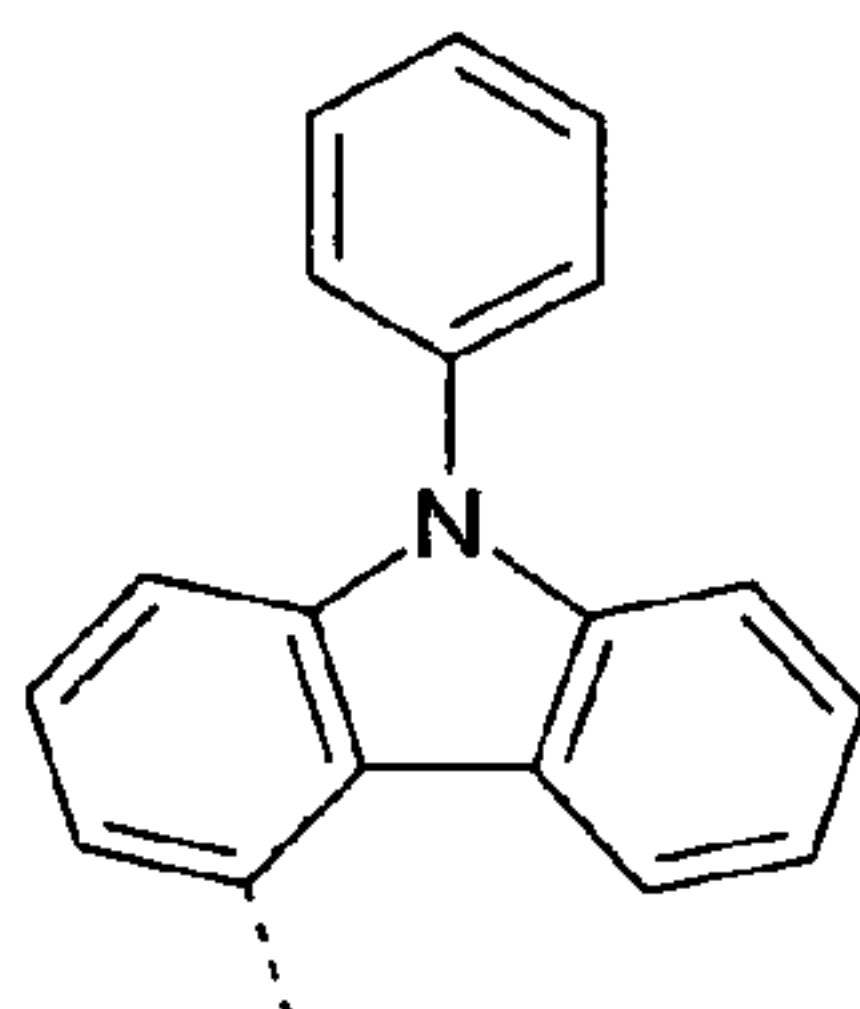
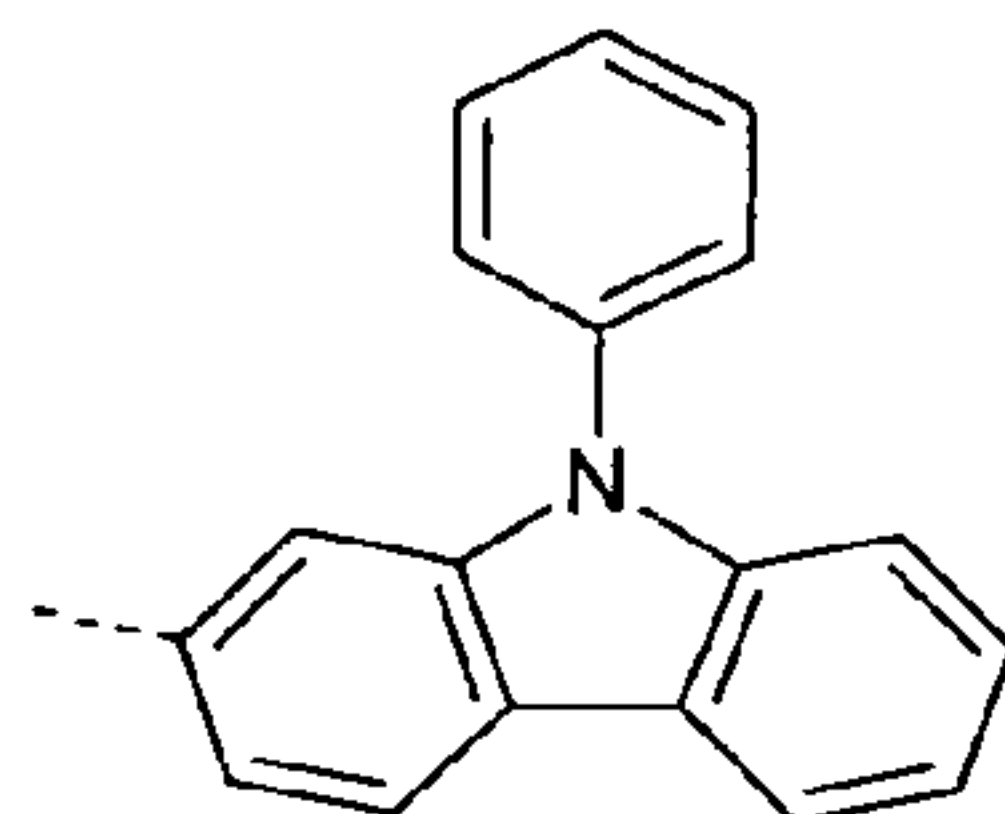
(Ar¹-49)



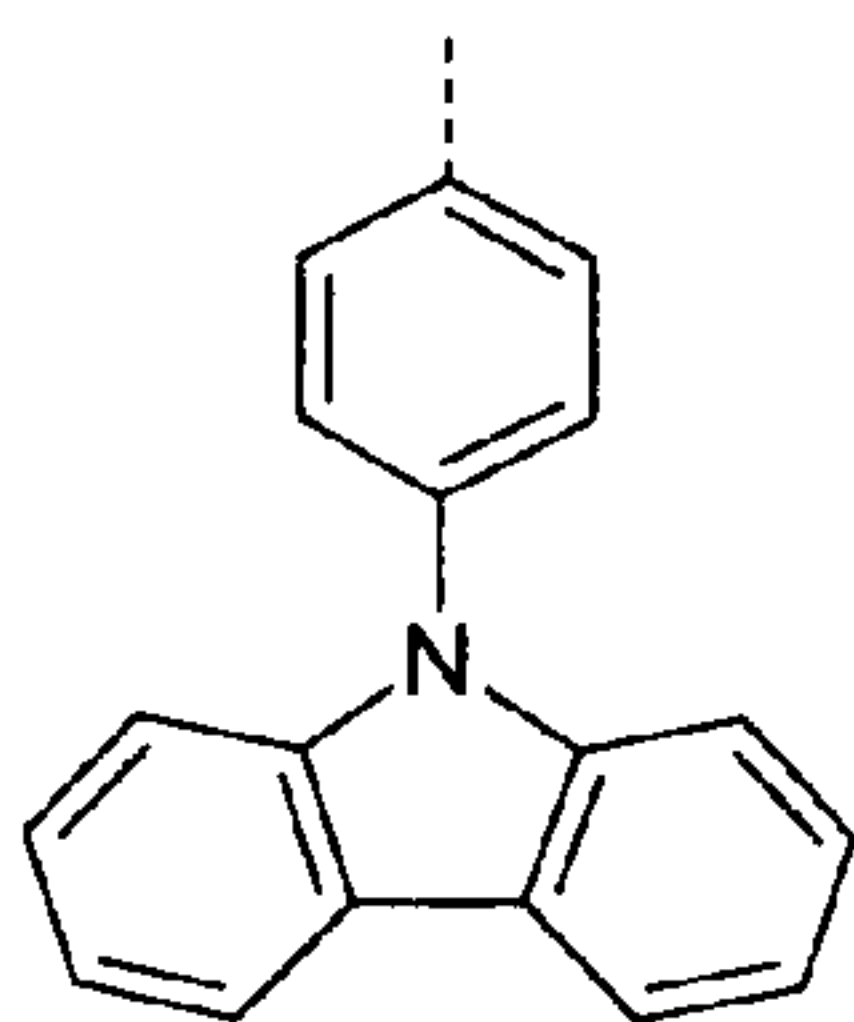
(Ar¹-50)



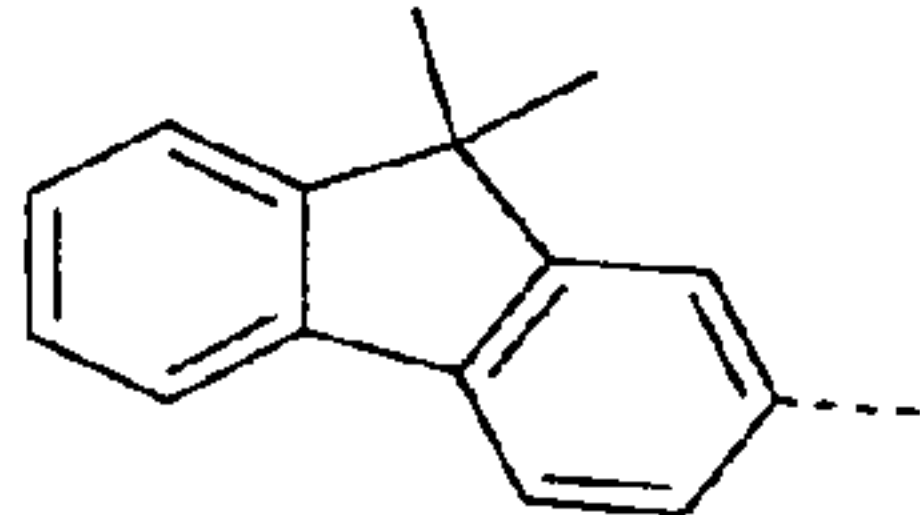
(Ar¹-51)



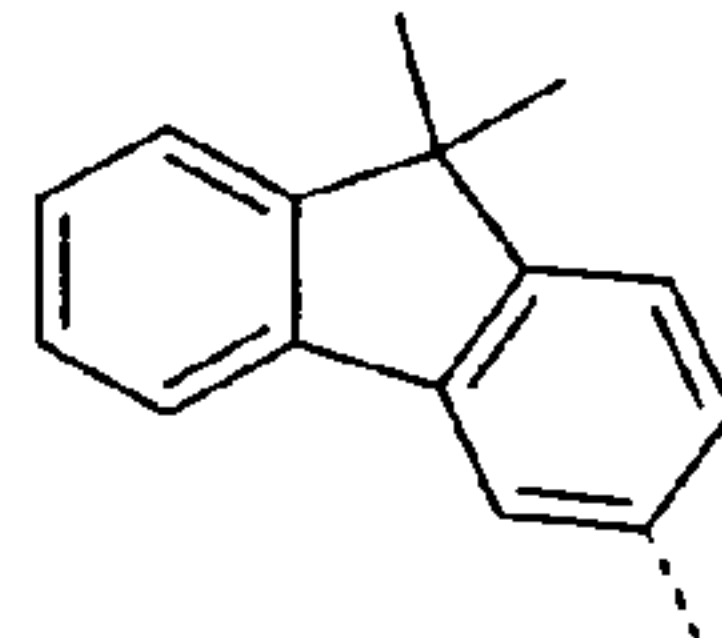
(Ar¹-52)



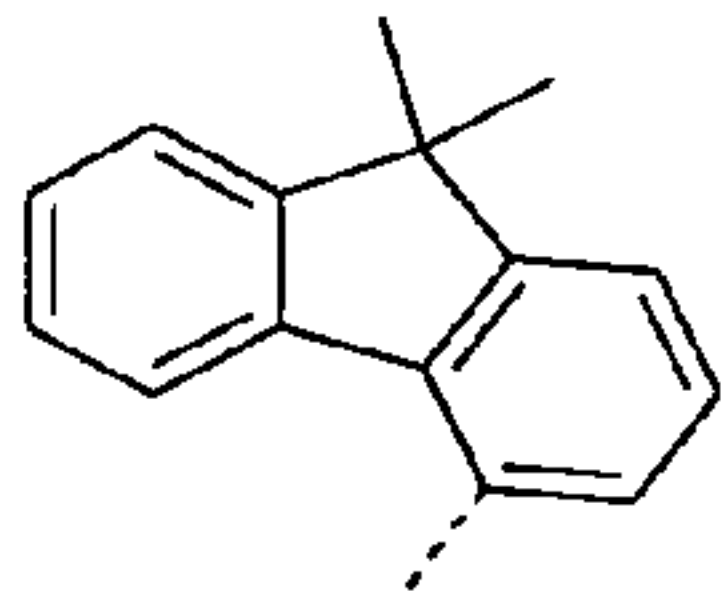
(Ar¹-53)



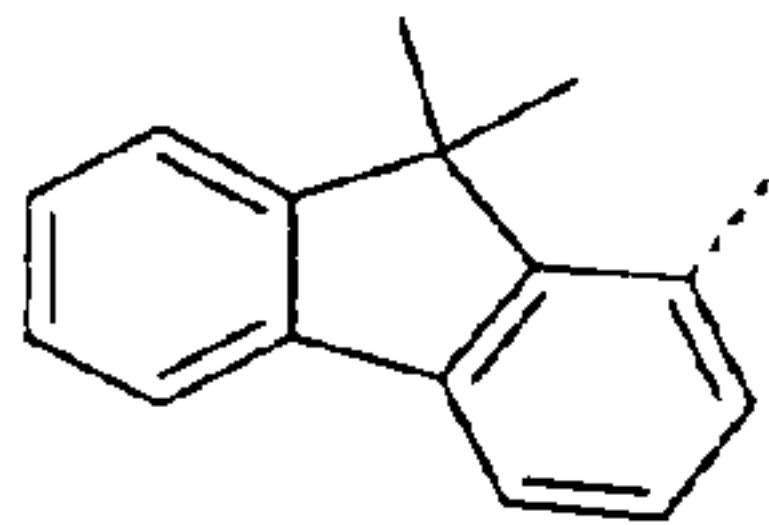
(Ar¹-54)



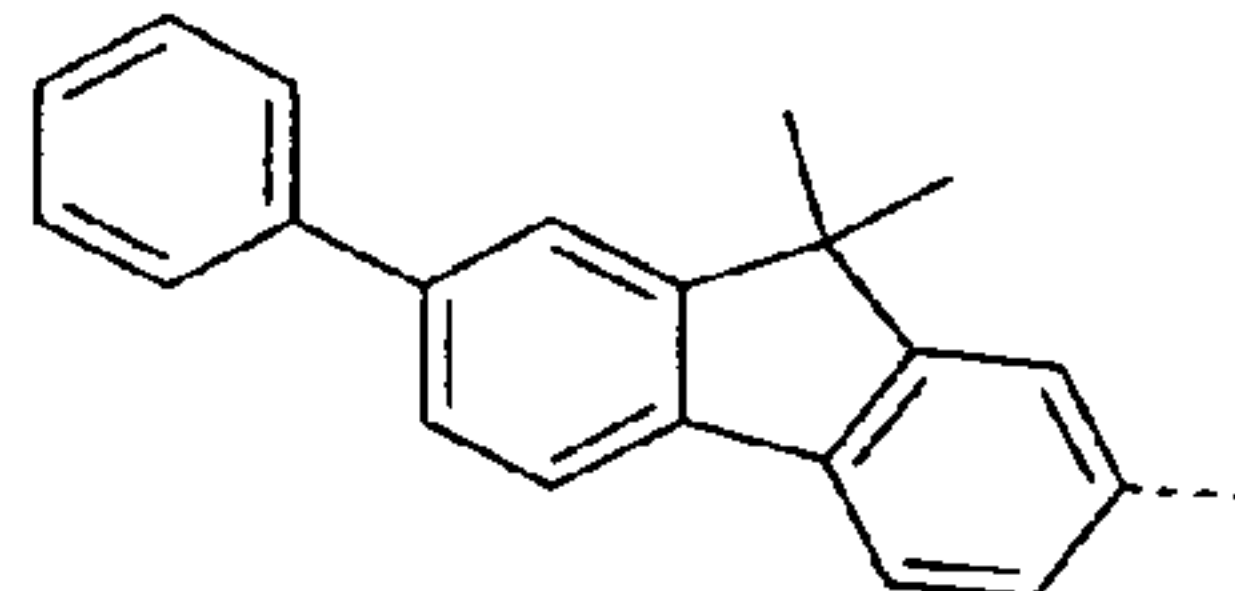
(Ar¹-55)



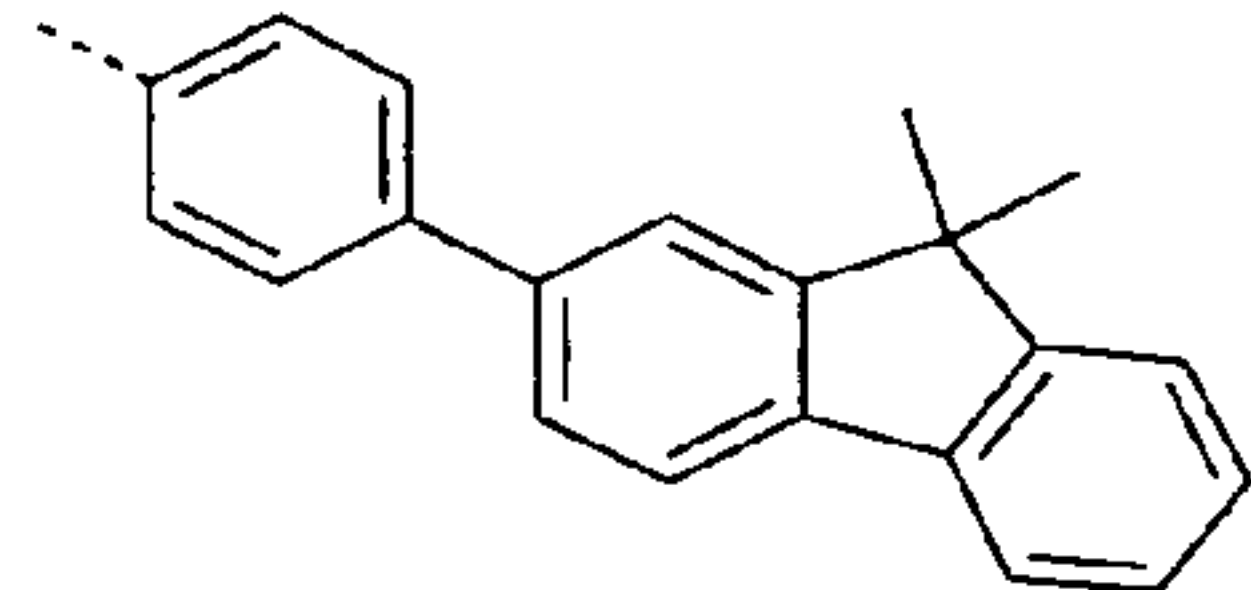
(Ar¹-56)



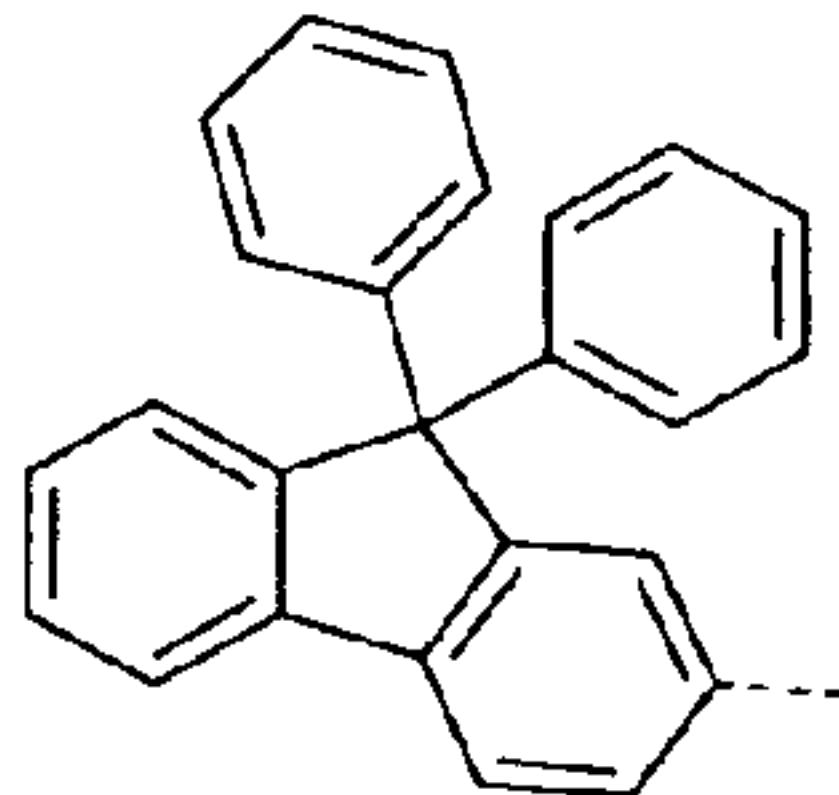
(Ar¹-57)



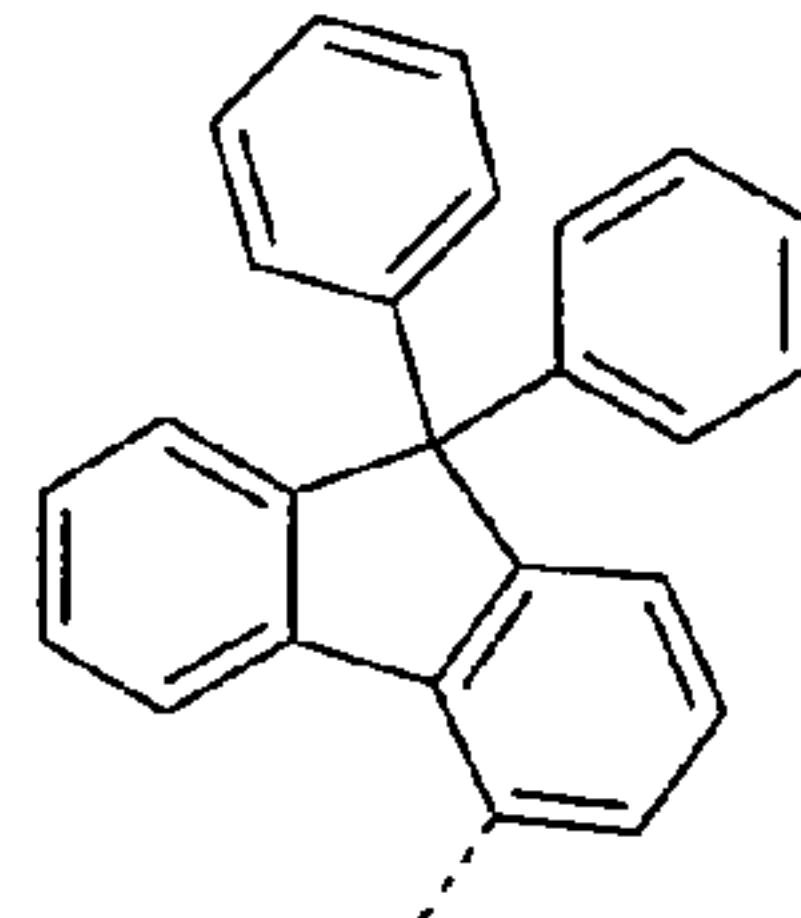
(Ar¹-58)



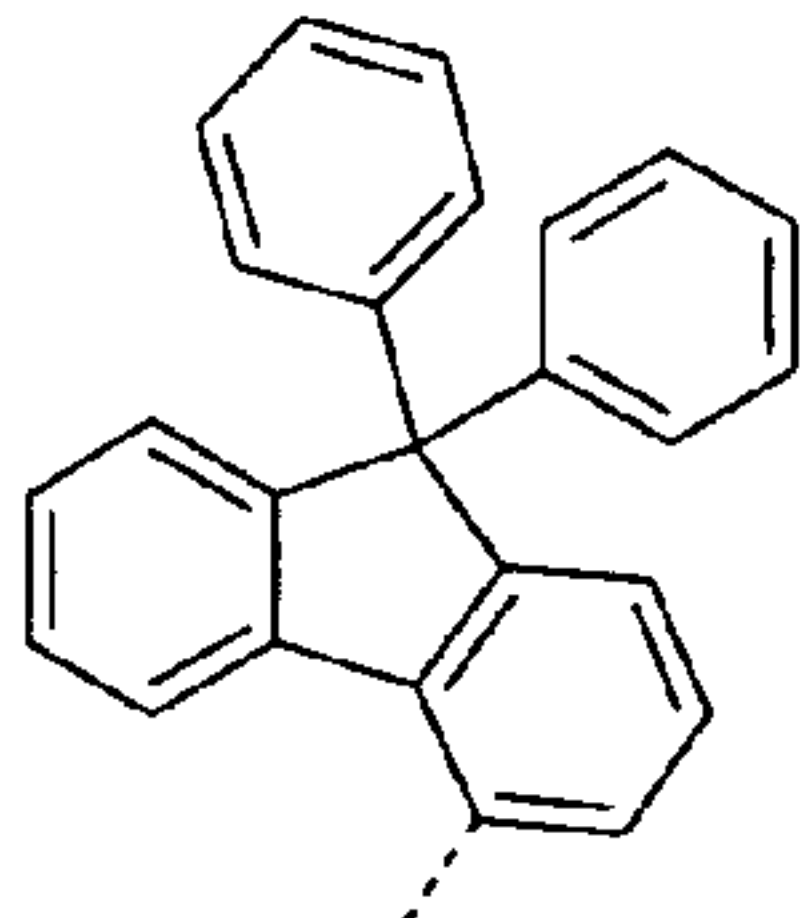
(Ar¹-59)



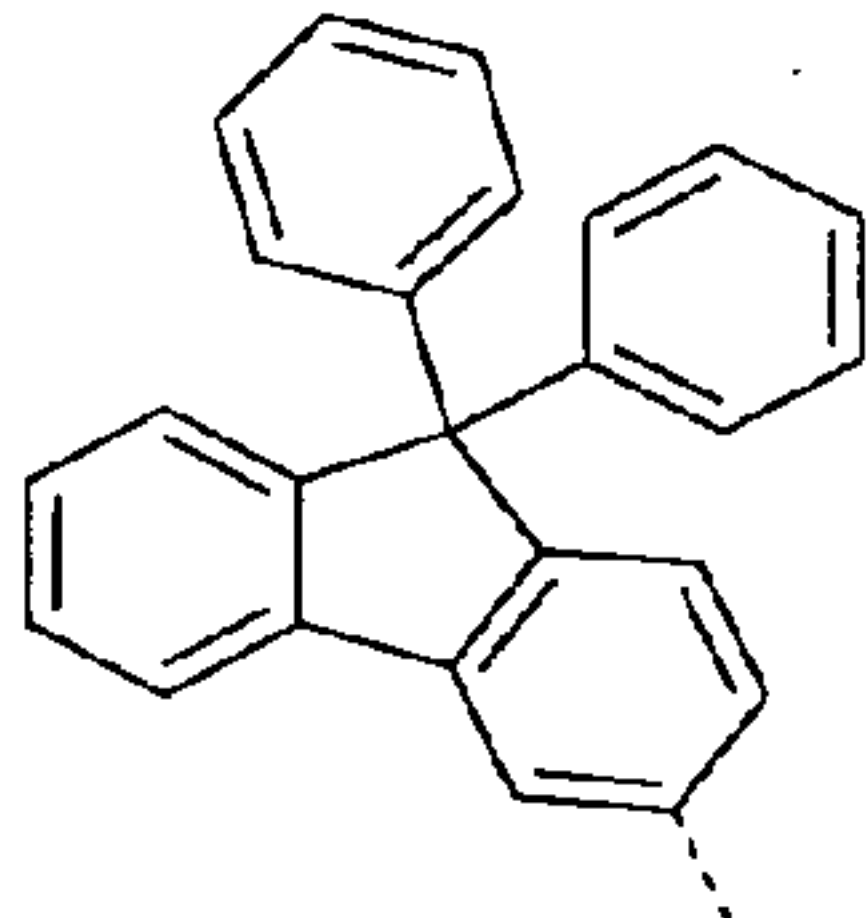
(Ar¹-60)



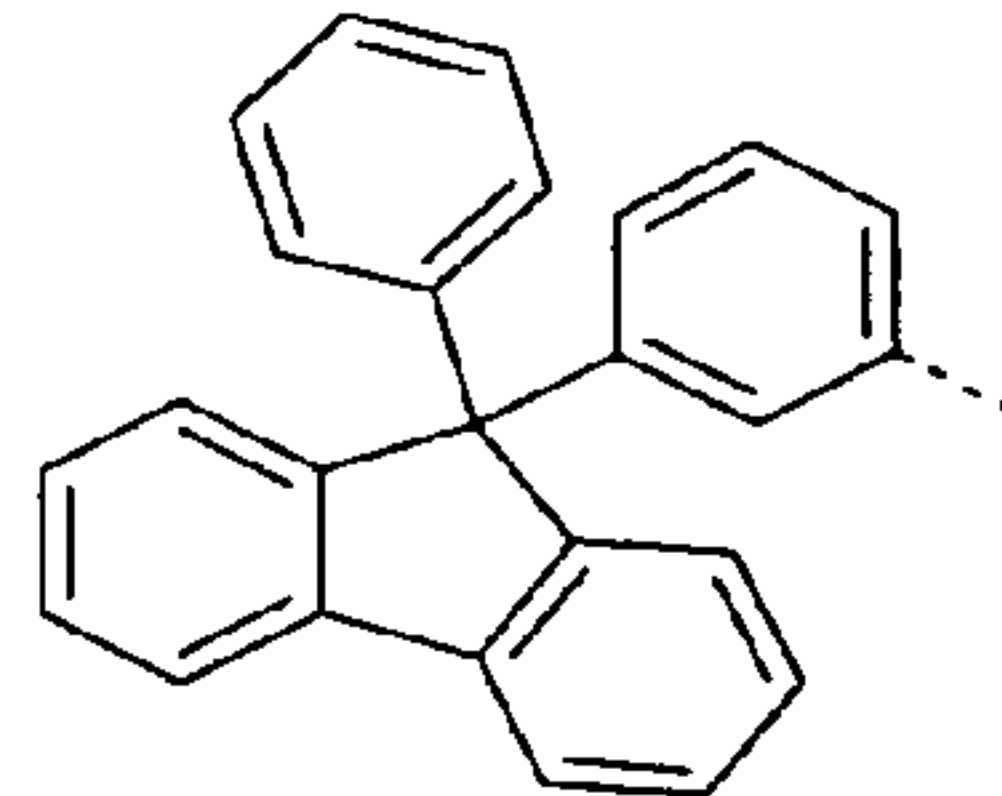
(Ar¹-61)



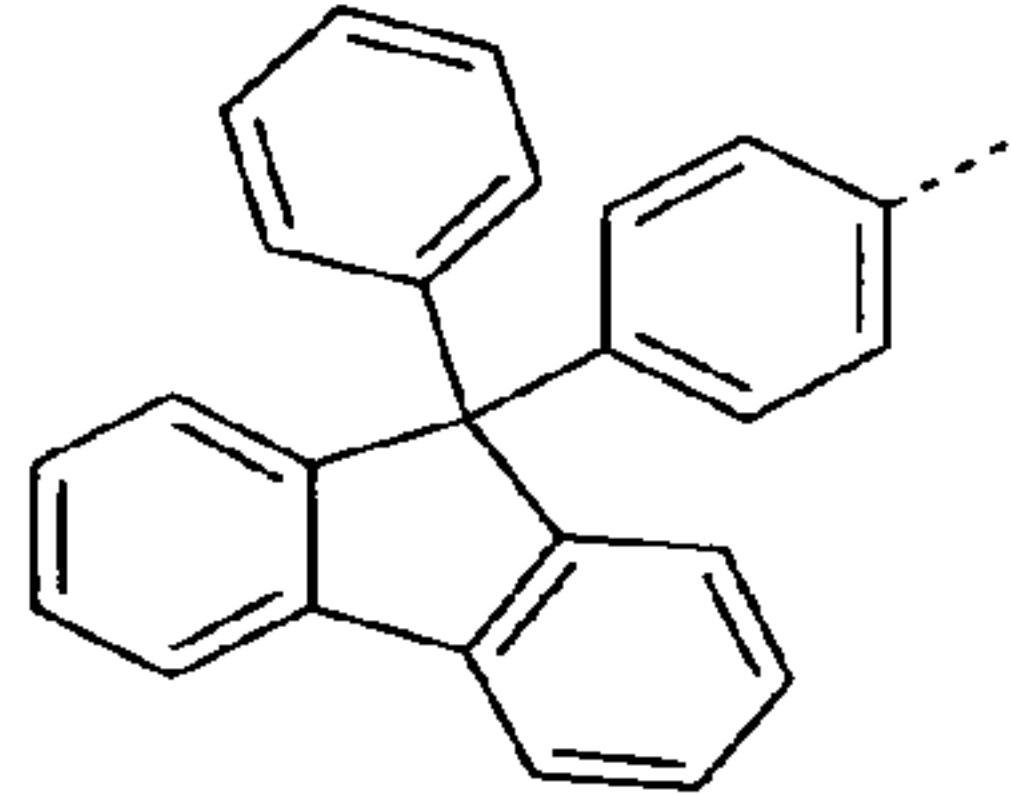
(Ar¹-62)



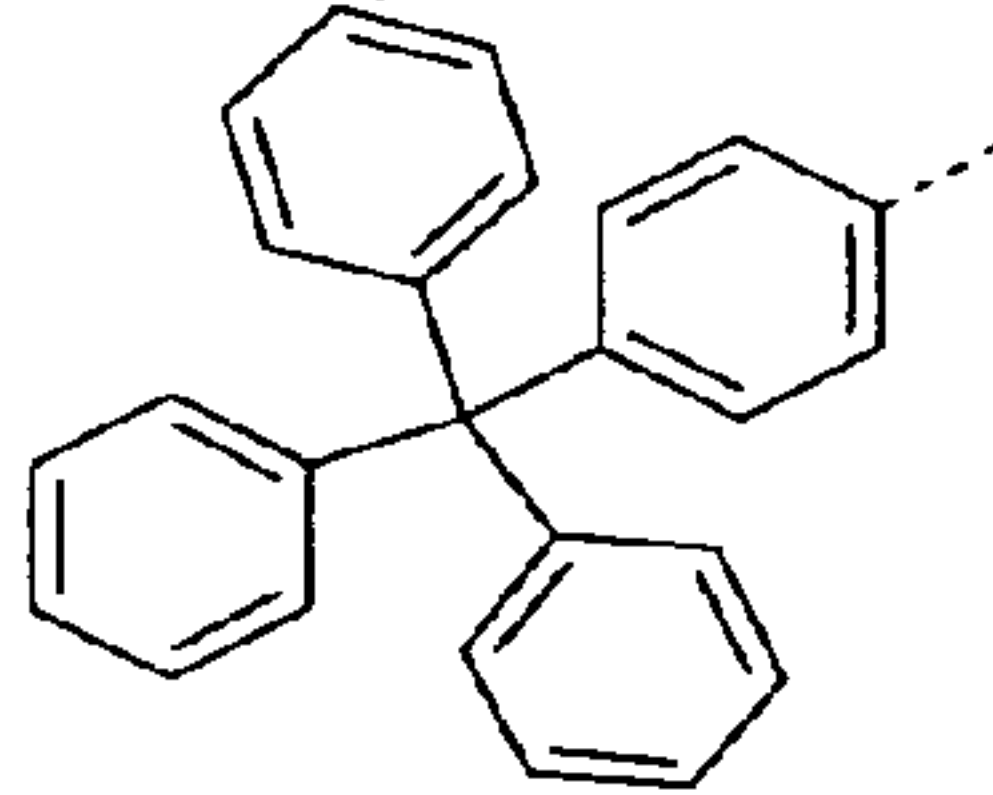
(Ar¹-63)



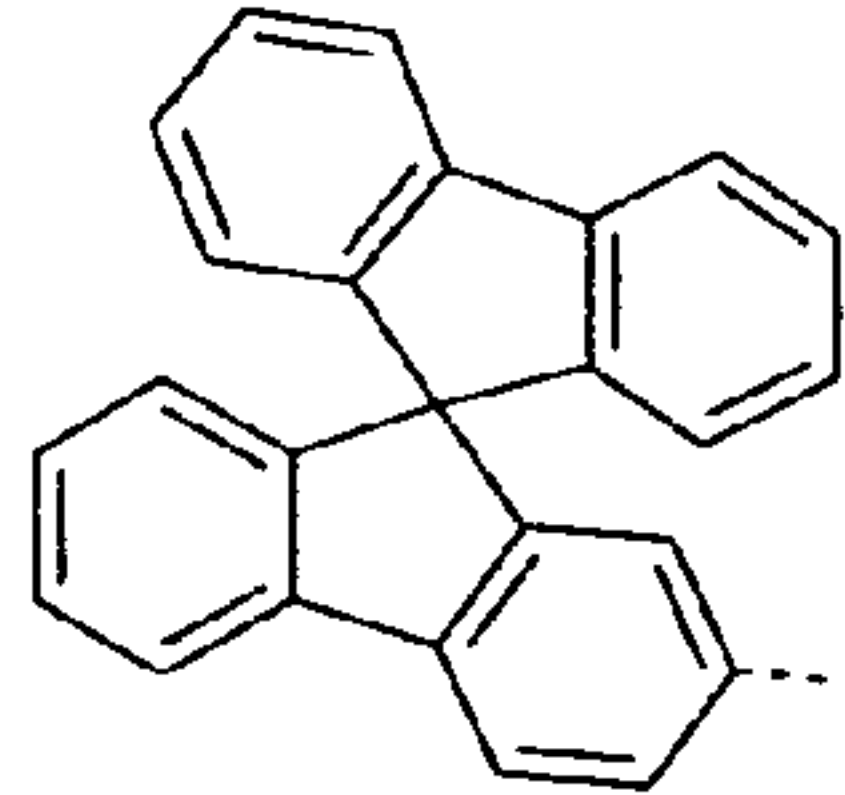
(Ar¹-64)



(Ar¹-65)



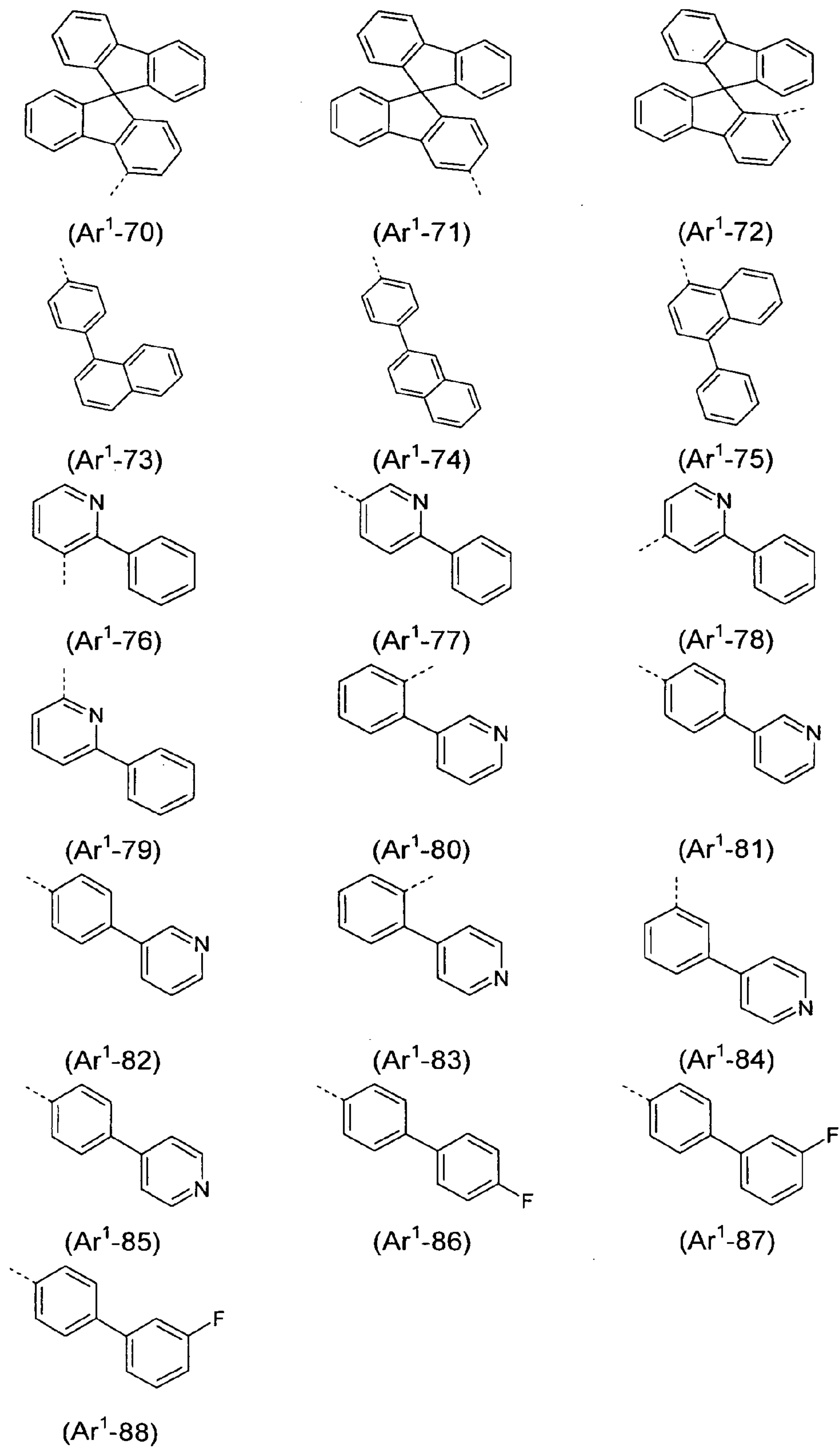
(Ar¹-66)



(Ar¹-67)

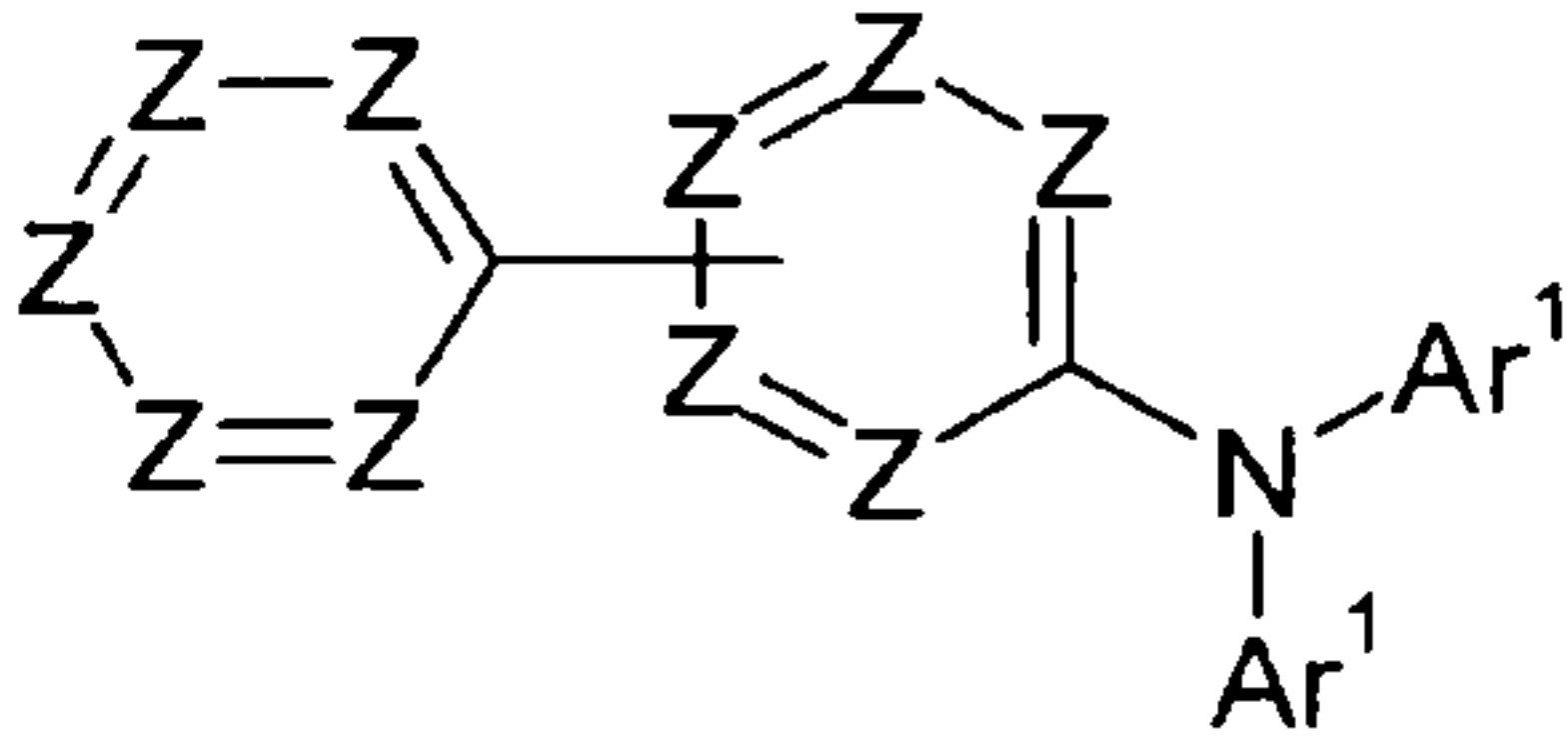
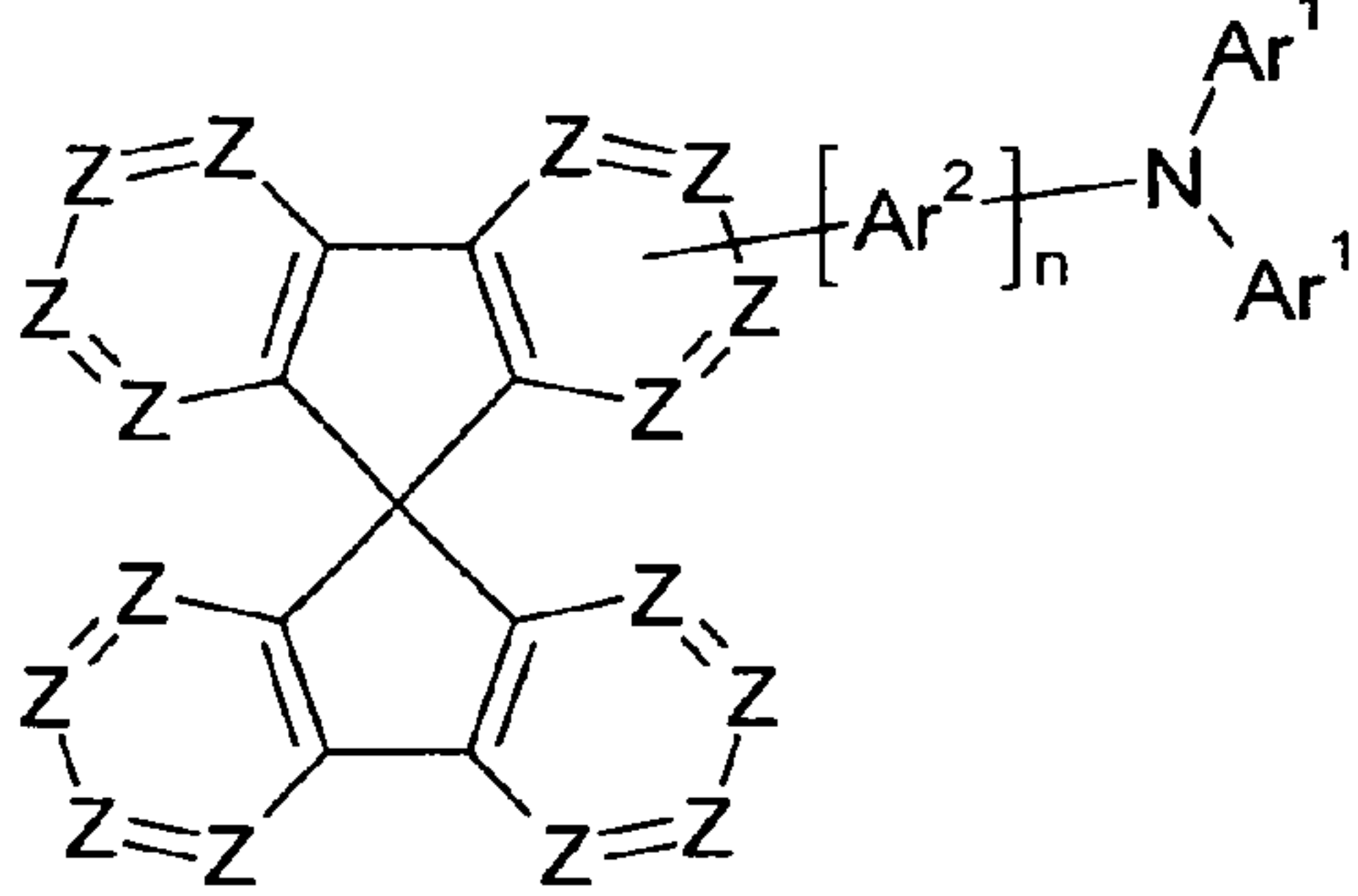
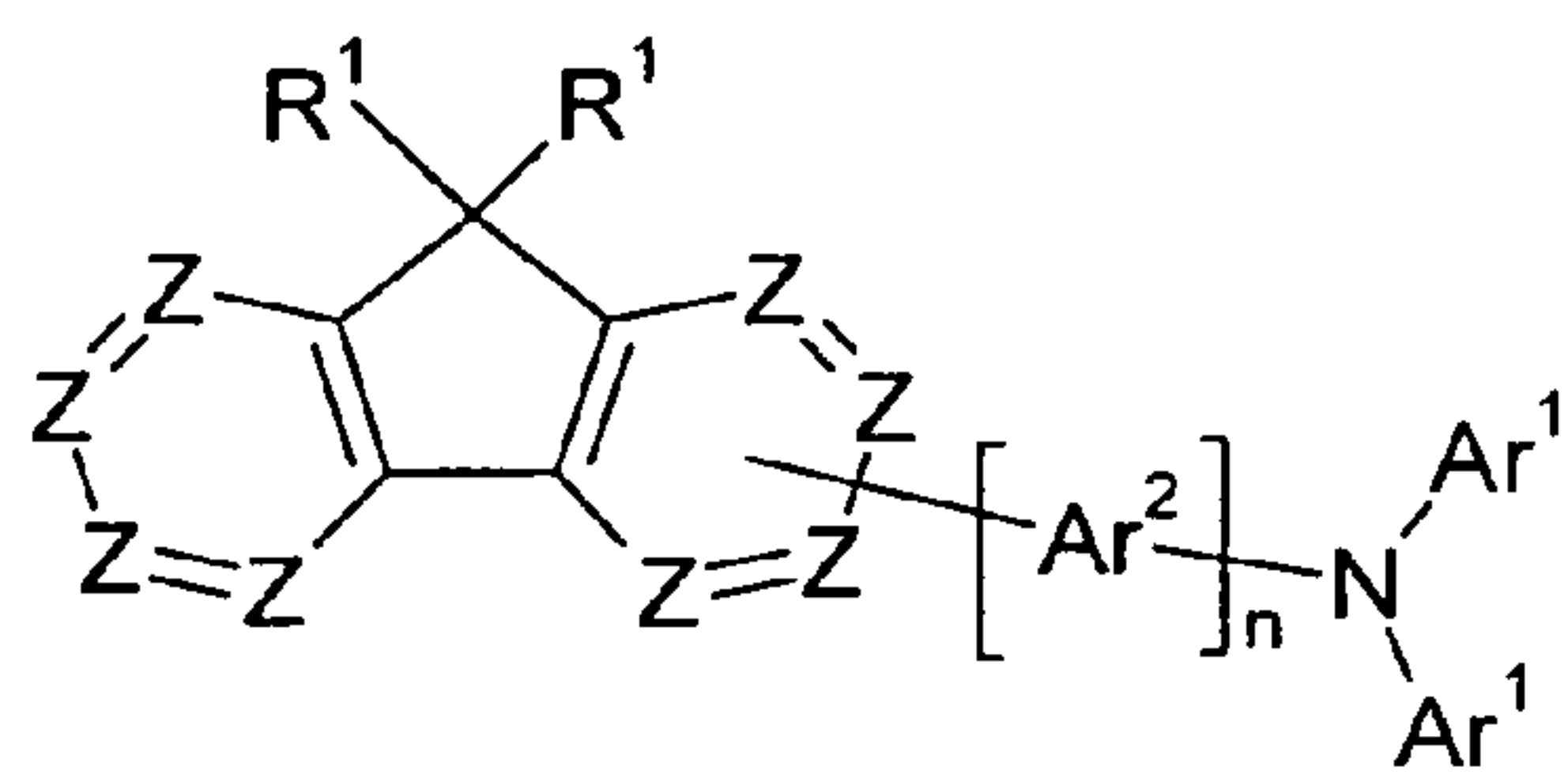
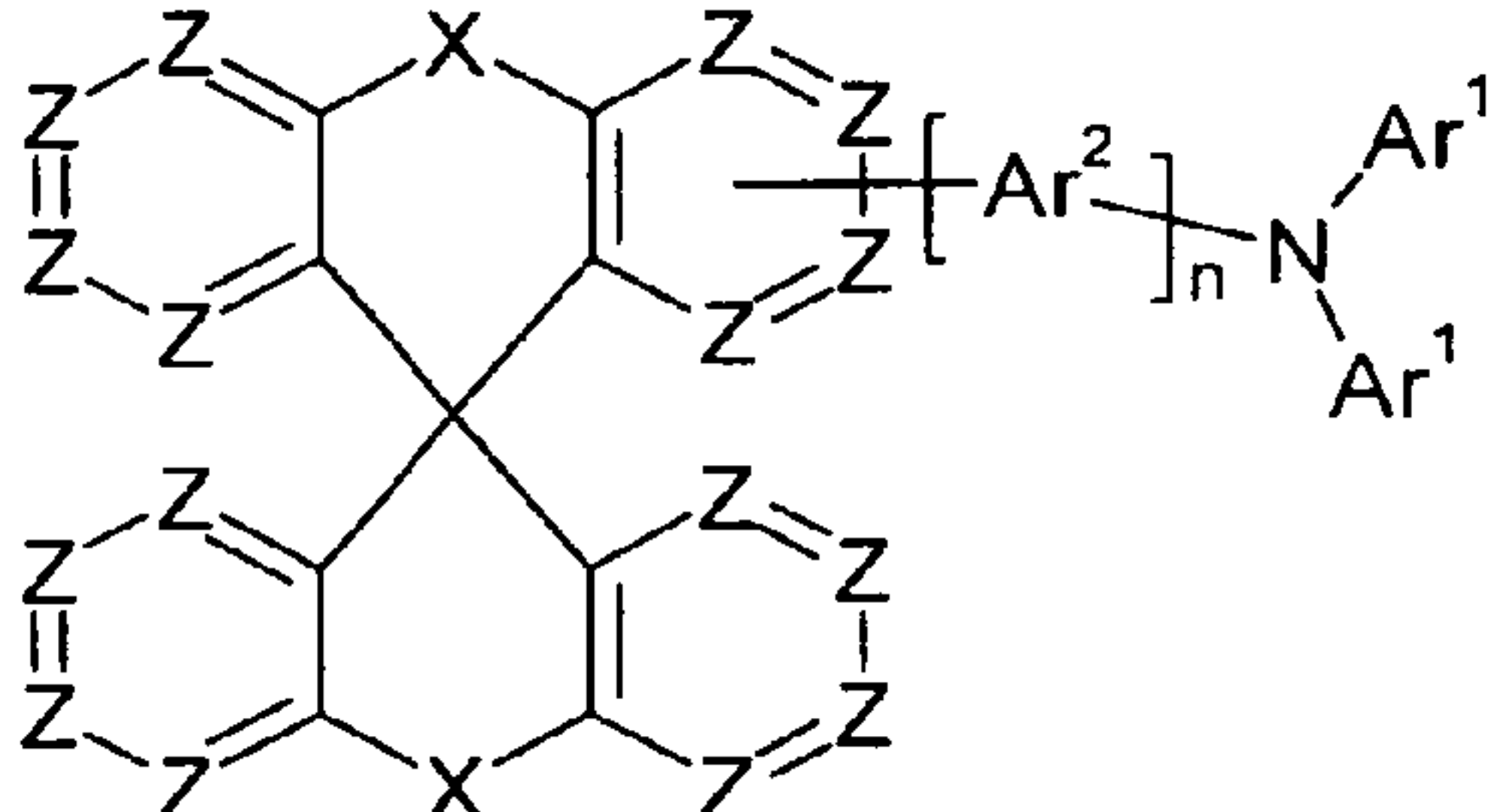
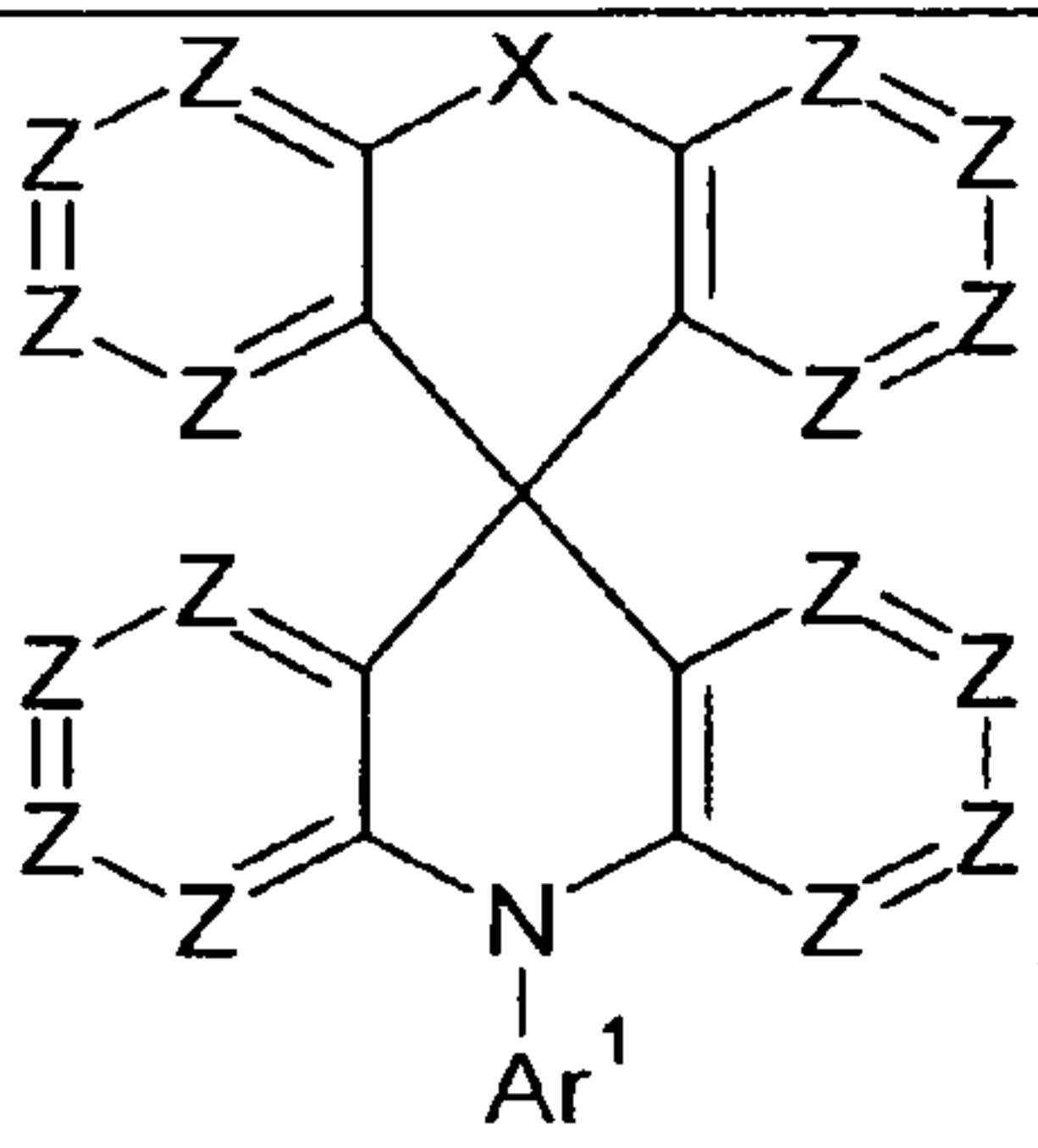
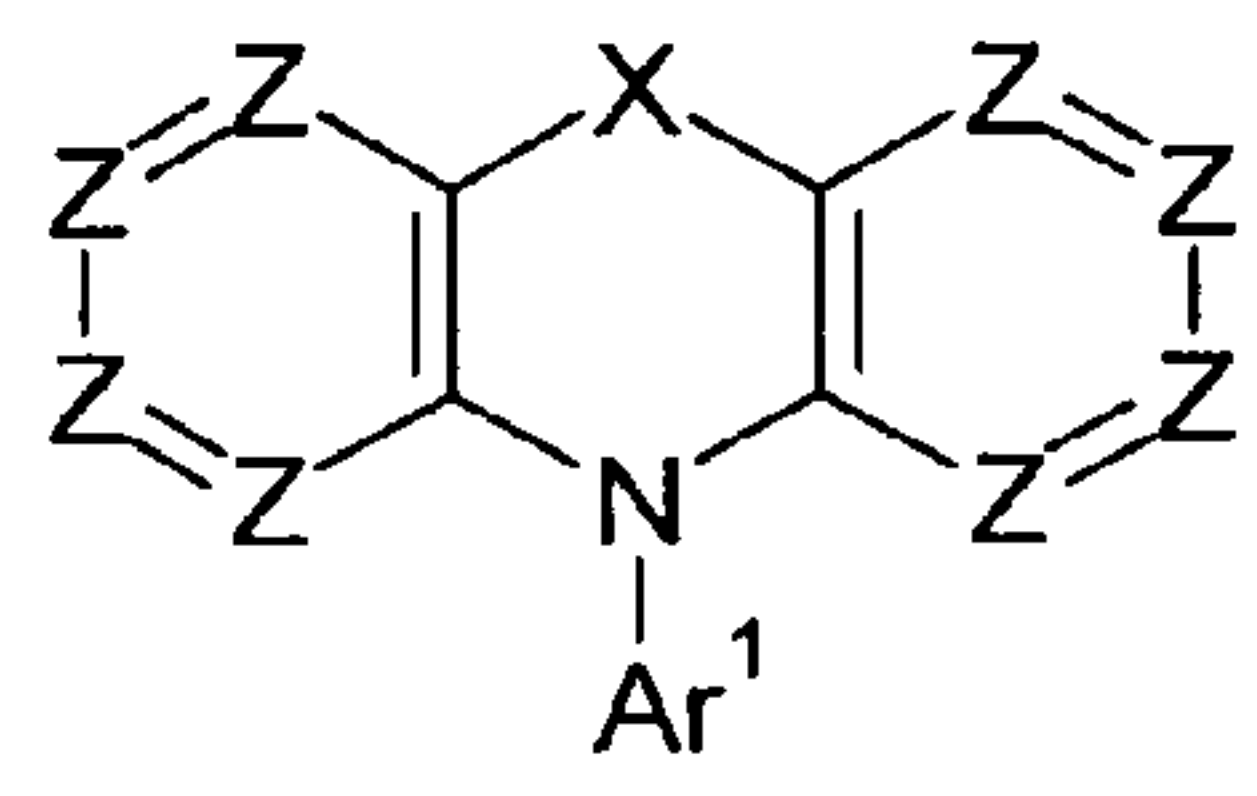
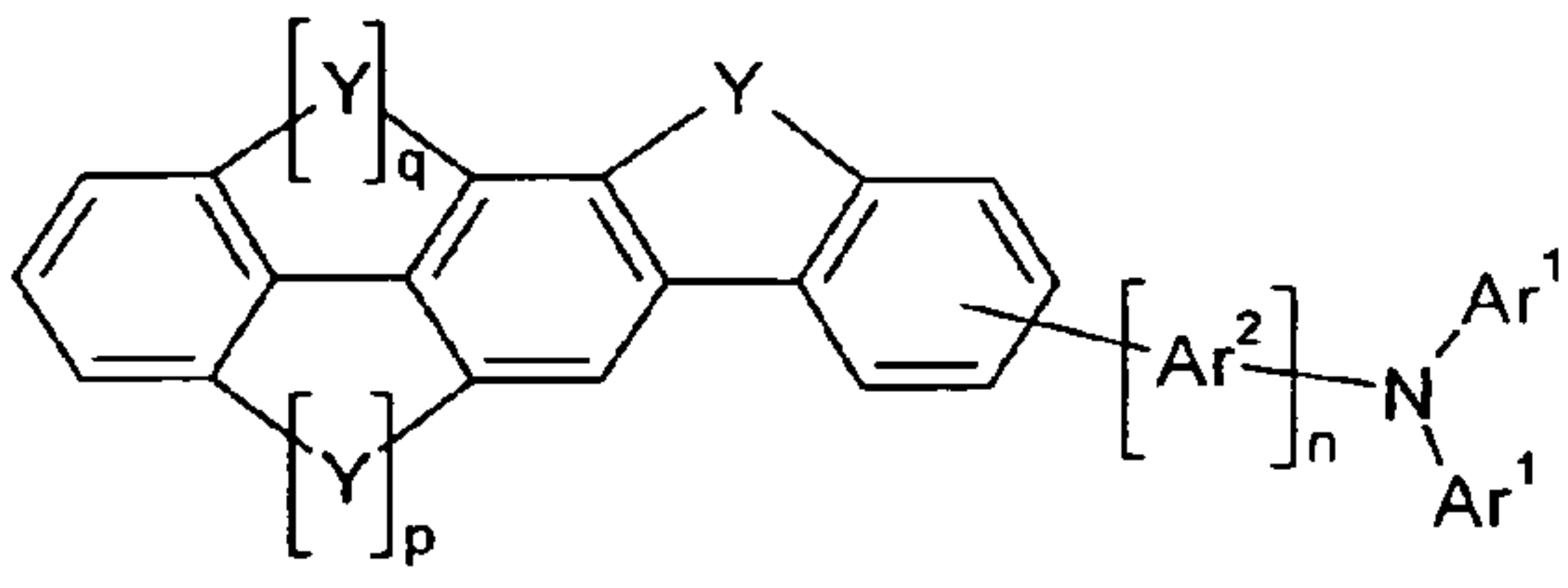
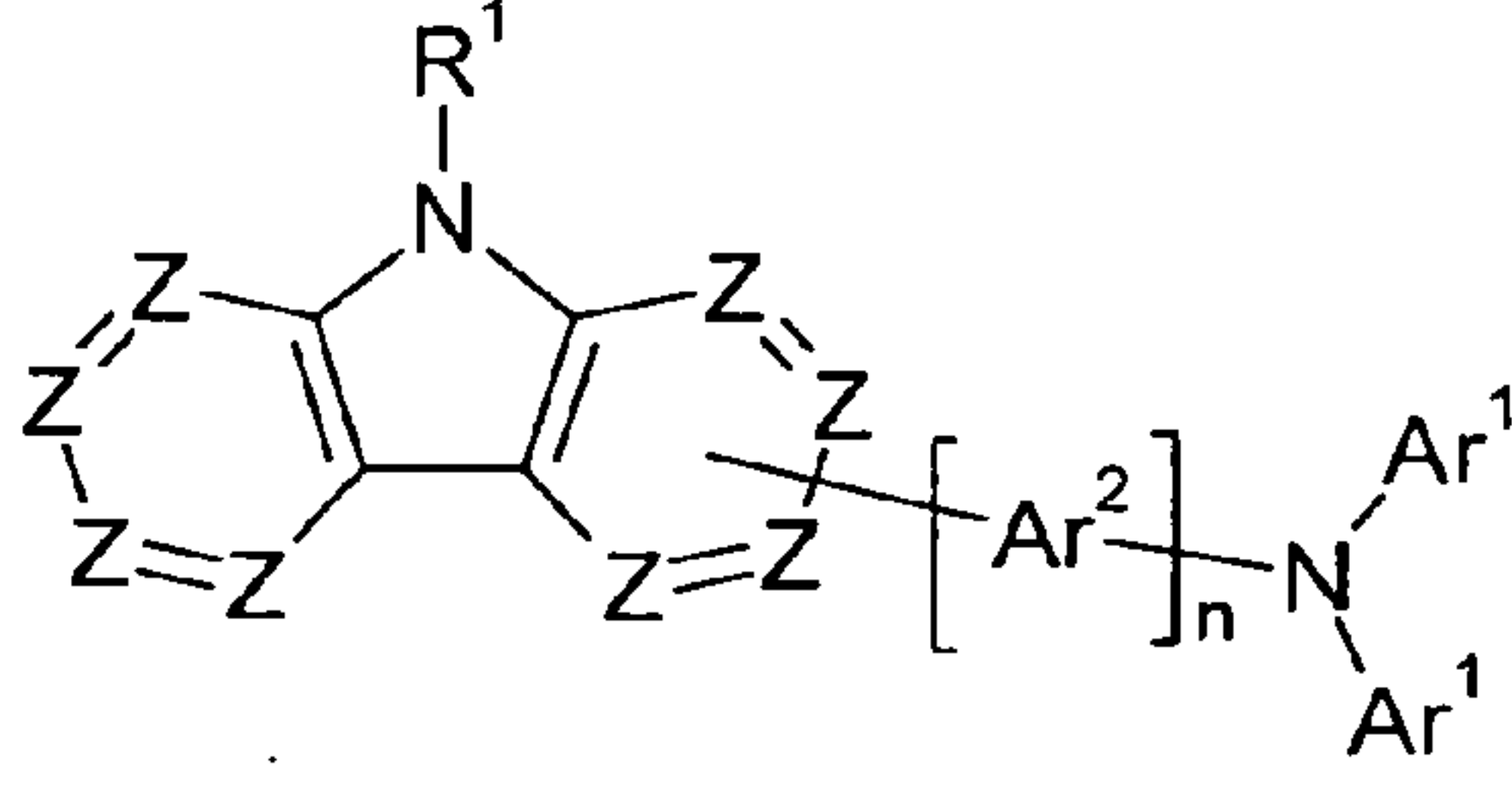
(Ar¹-68)

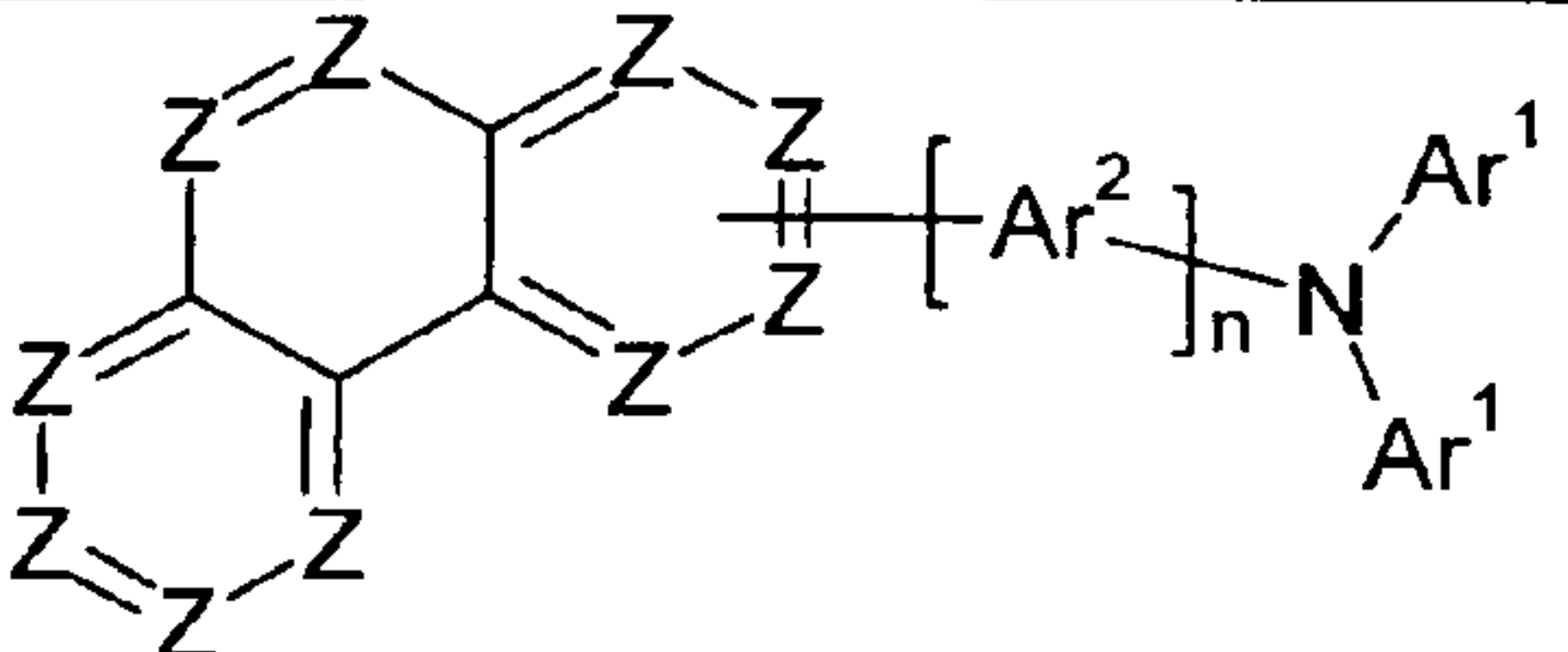
(Ar¹-69)



較佳地，化合物 A 對應於下式之一者，但不包括如上

述所定義之式(B)化合物：

	
式 (A-I)	式 (A-II)
	
式 (A-III)	式 (A-IV)
	
式 (A-V)	式 (A-VI)
	

式 (A-VII)	式 (A-VIII)
	
式 (A-IX)	

其中一或多個 R^1 基團可鍵結至所顯示之任何未經取代的位置，及所出現的變數如下：

- Z 在各情況下為相同或不同且為 CR^1 或 N；
- X 在各情況下為相同或不同且為單鍵、O、S、 $C(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 PR^1 、 $C(R^1)_2-C(R^1)_2$ 、或 $CR^1=CR^1$ ；
- Y 在各情況下為相同或不同且為 O、S、 $C(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 PR^1 、 NR^1 、 $C(R^1)_2-C(R^1)_2$ 、或 $CR^1=CR^1$ ；
- Ar^1 係如上述所定義；
- Ar^2 為具有 6 至 20 個芳族環原子且可經一或多個 R^1 基團取代之芳族環系統、或具有 5 至 20 個芳族環原子且可經一或多個 R^1 基團取代之雜芳族環系統；
- n、p、q 為相同或不同且各自為 0 或 1。

較佳的是：一個環中不超過三個 Z 基團為 N。較佳不超過 2 個相鄰的 Z 基團為 N。更較佳地，Z 為 CR^1 。

較佳的是：X 在各情況下為相同或不同且為單鍵、O、S 或 $(CR^1)_2$ 。

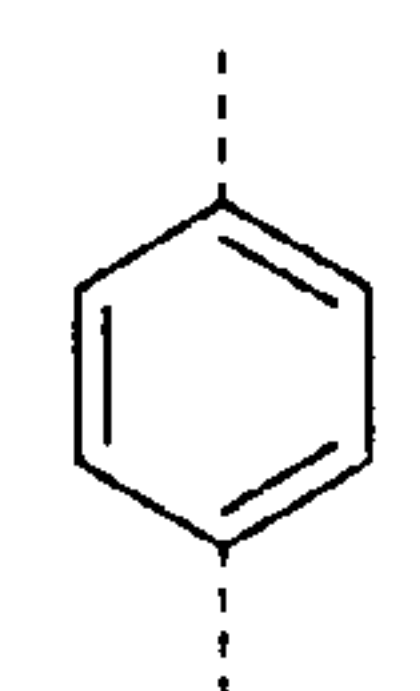
較佳地，標號 p 和 q 之至少一者為 1。較佳地，標號 p 和 q 的總和為 1。

較佳地， Ar^1 在上述式中為選自上述 Ar^1 之較佳實施

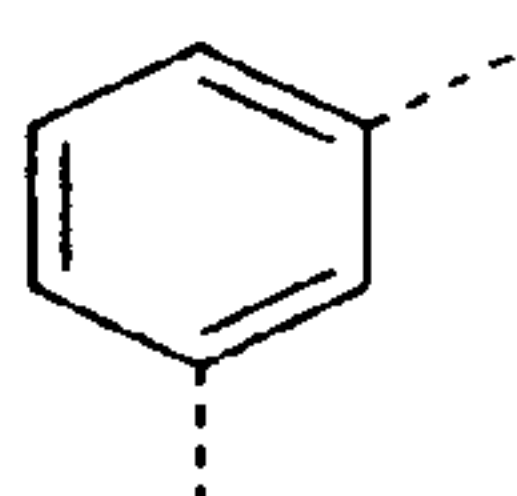
態樣的 (A-I) 至 (A-IX)。

較佳地， Ar^2 包含至少一個下列選自之基團：苯、萘、菲、丙烯合萸、聯苯、聯三苯、聯四苯、萸、茛并萸、螺聯萸、呋喃、苯并呋喃、異苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、異苯并噻吩、二苯并噻吩、吡啶、喹啉、異喹啉、吡啶并喹啉、茛并吡啶、吡啶、喹啉、異喹啉、吡啶并喹啉、茛并吡啶、吡啶、喹啉、異喹啉、吡啶并喹啉、茛并吡啶，其中所述基團可經一或多個 R^1 基團取代。較佳地， Ar^2 完全由上述基團之一者或多個上述基團的組合組成。

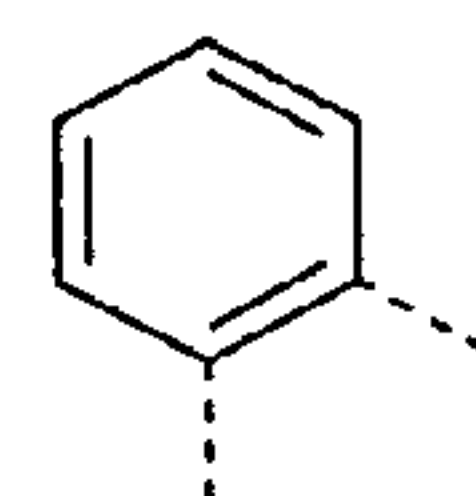
較佳地， Ar^2 在各情況下為相同或不同且選自下列基團，彼等各自可在所顯示之任何未經取代的位置經一或多個 R^1 基團取代：



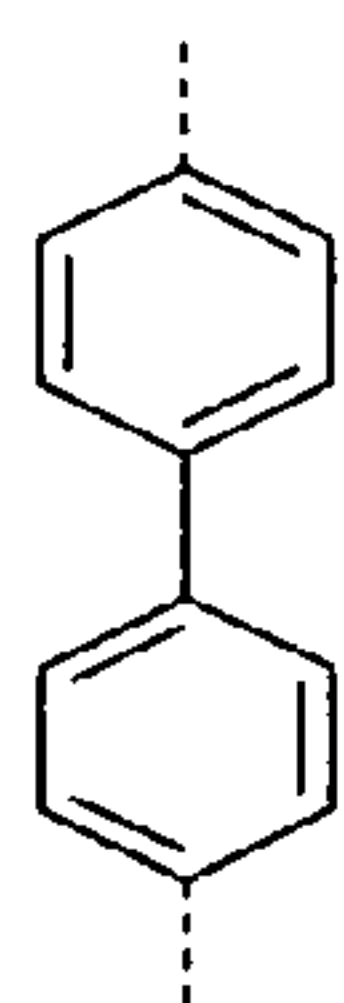
(Ar^2 -1)



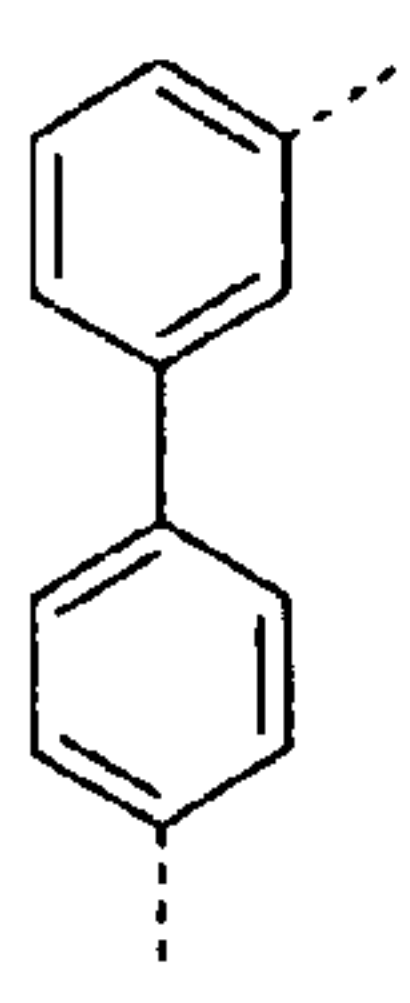
(Ar^2 -2)



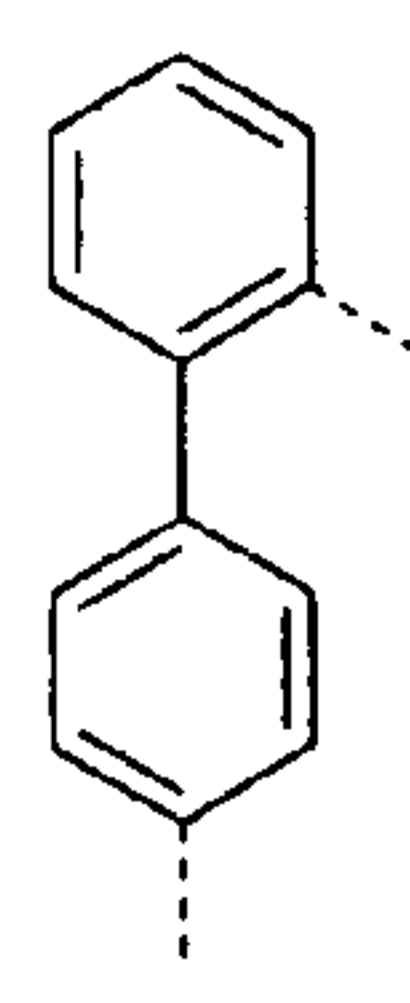
(Ar^2 -3)



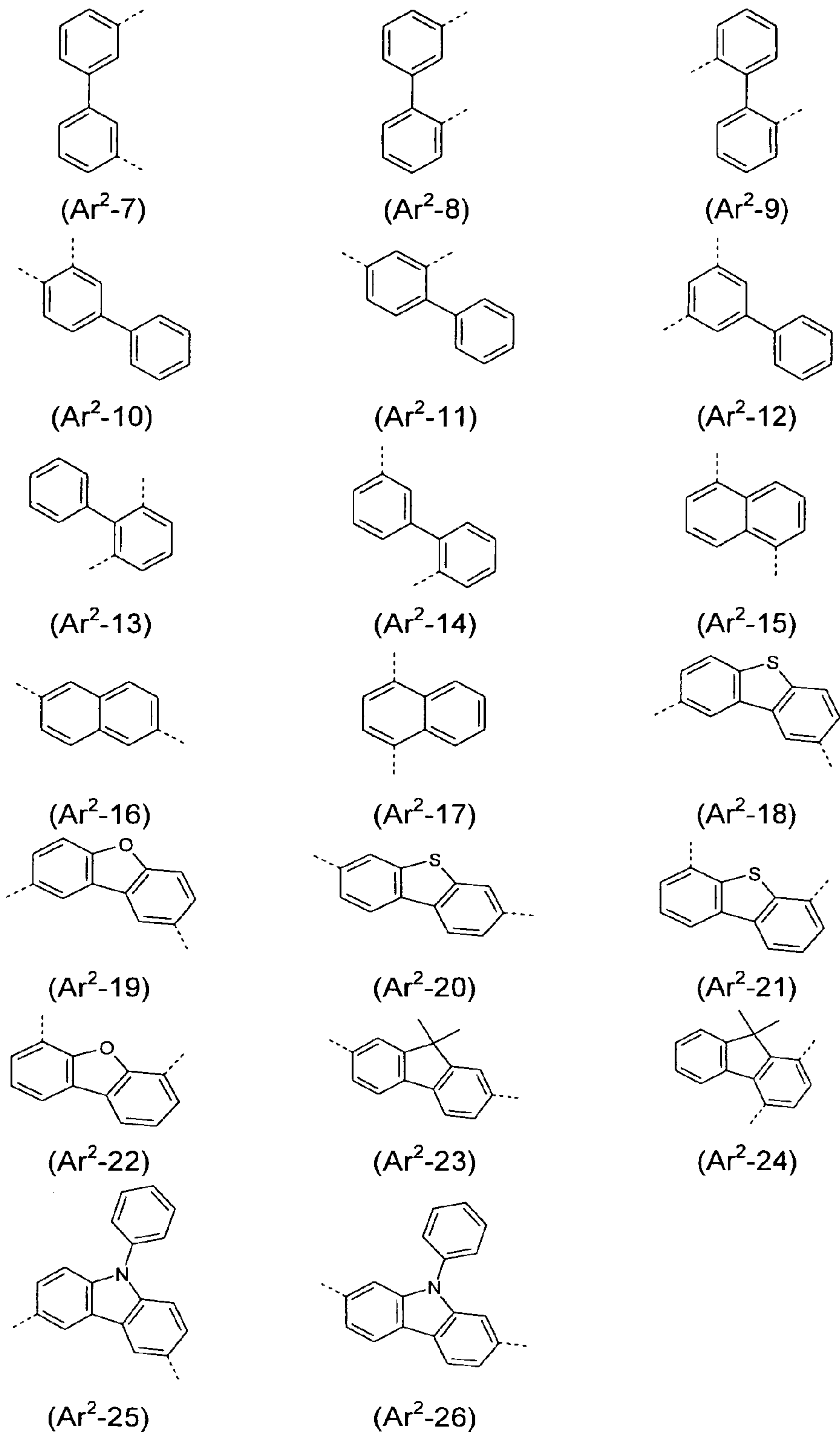
(Ar^2 -4)



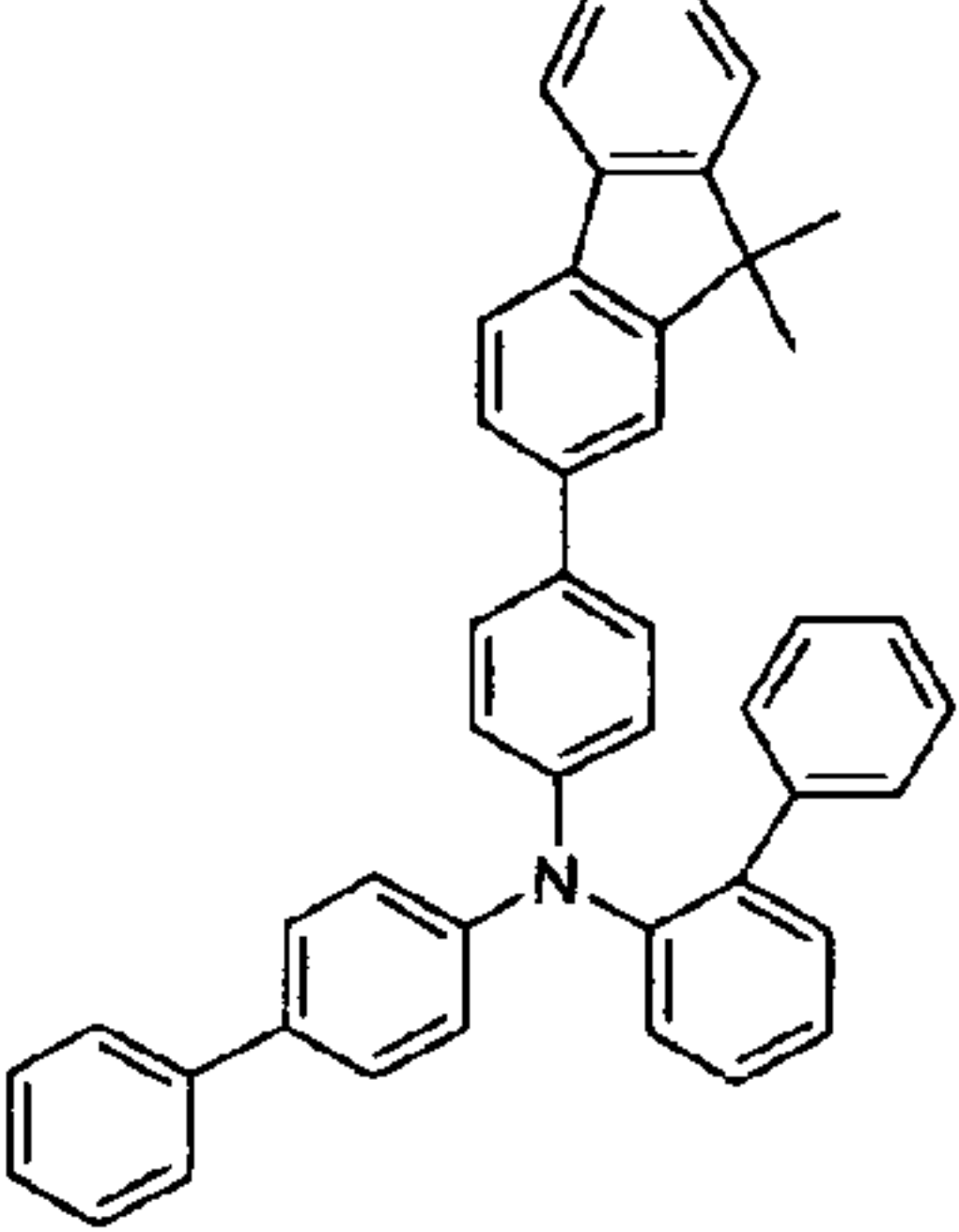
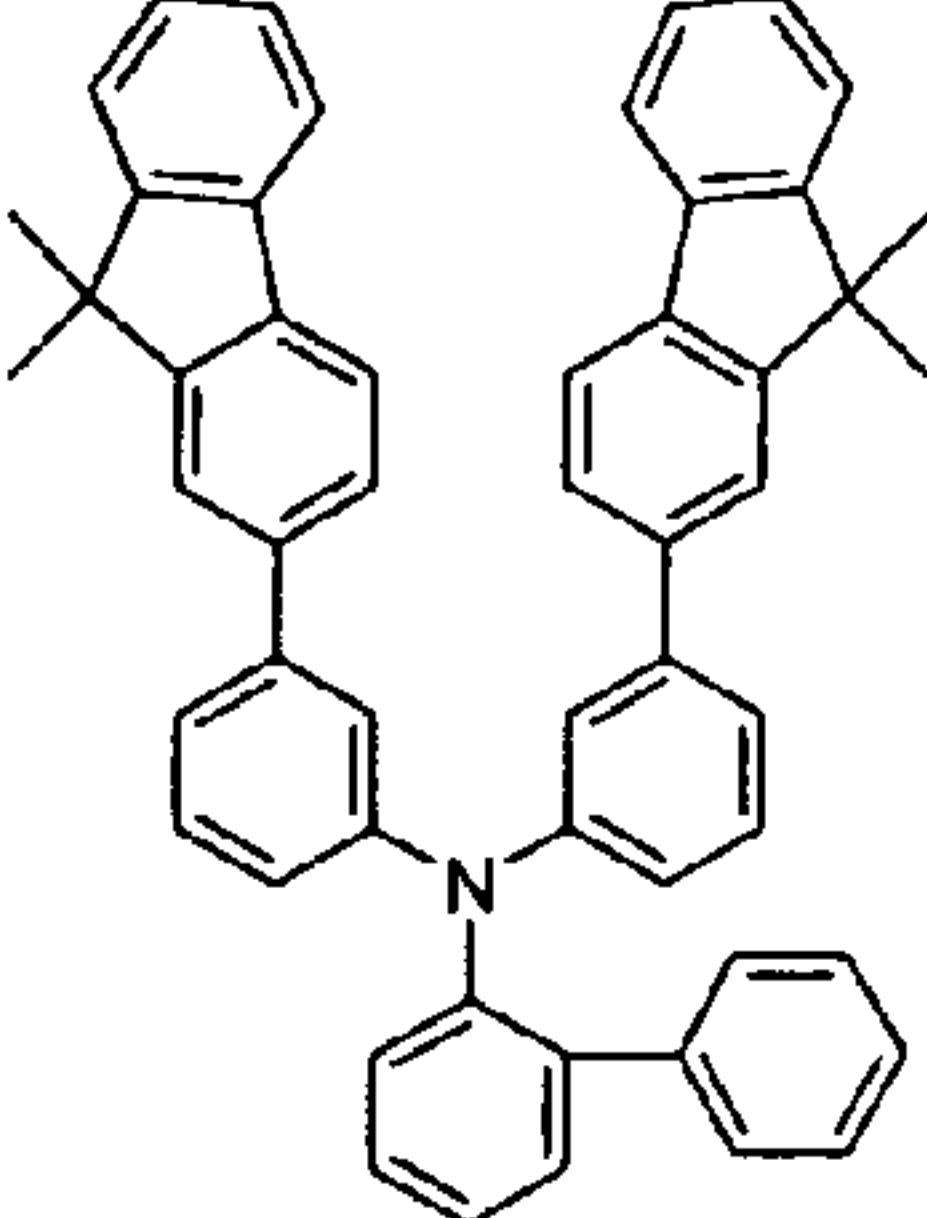
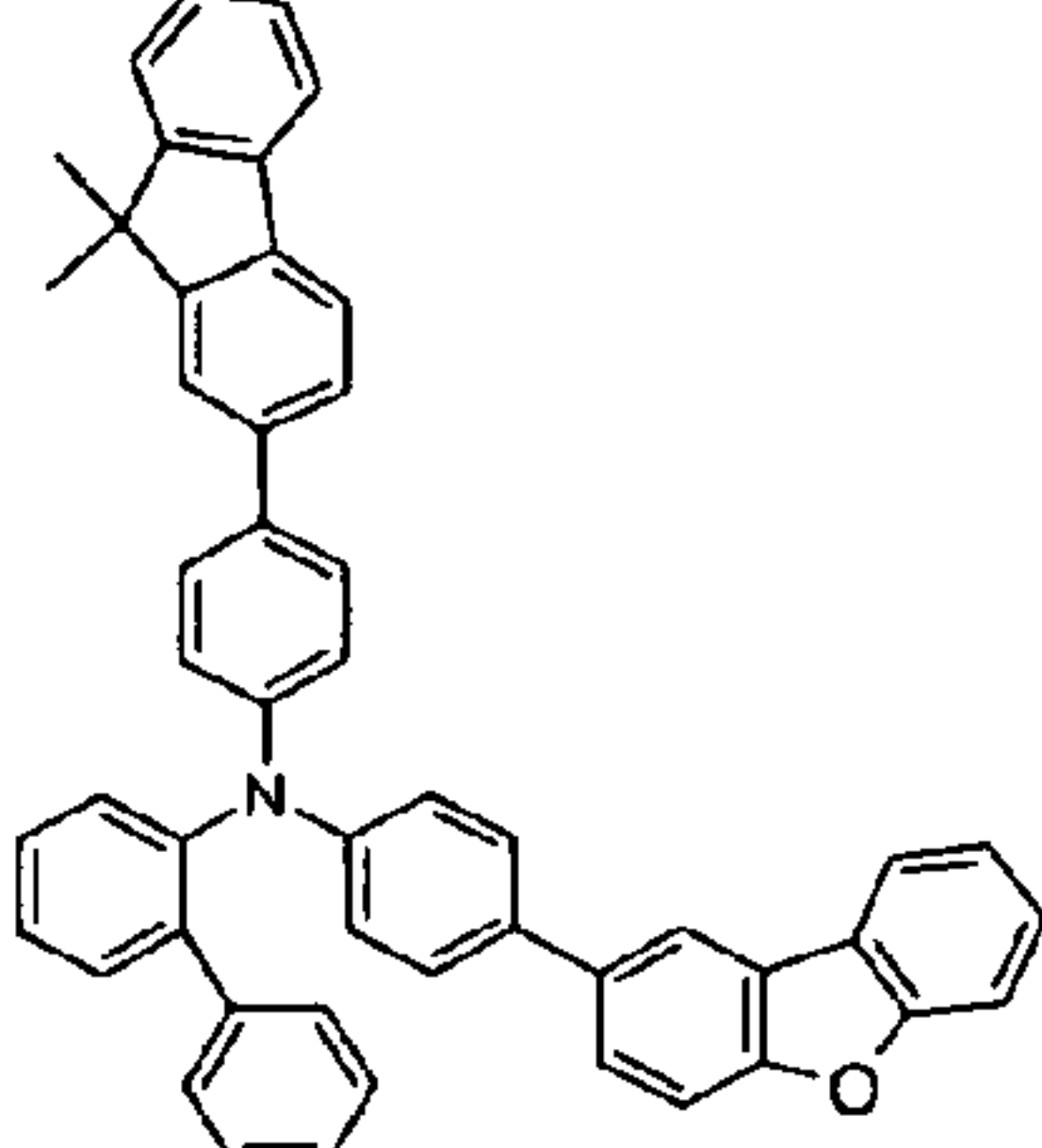
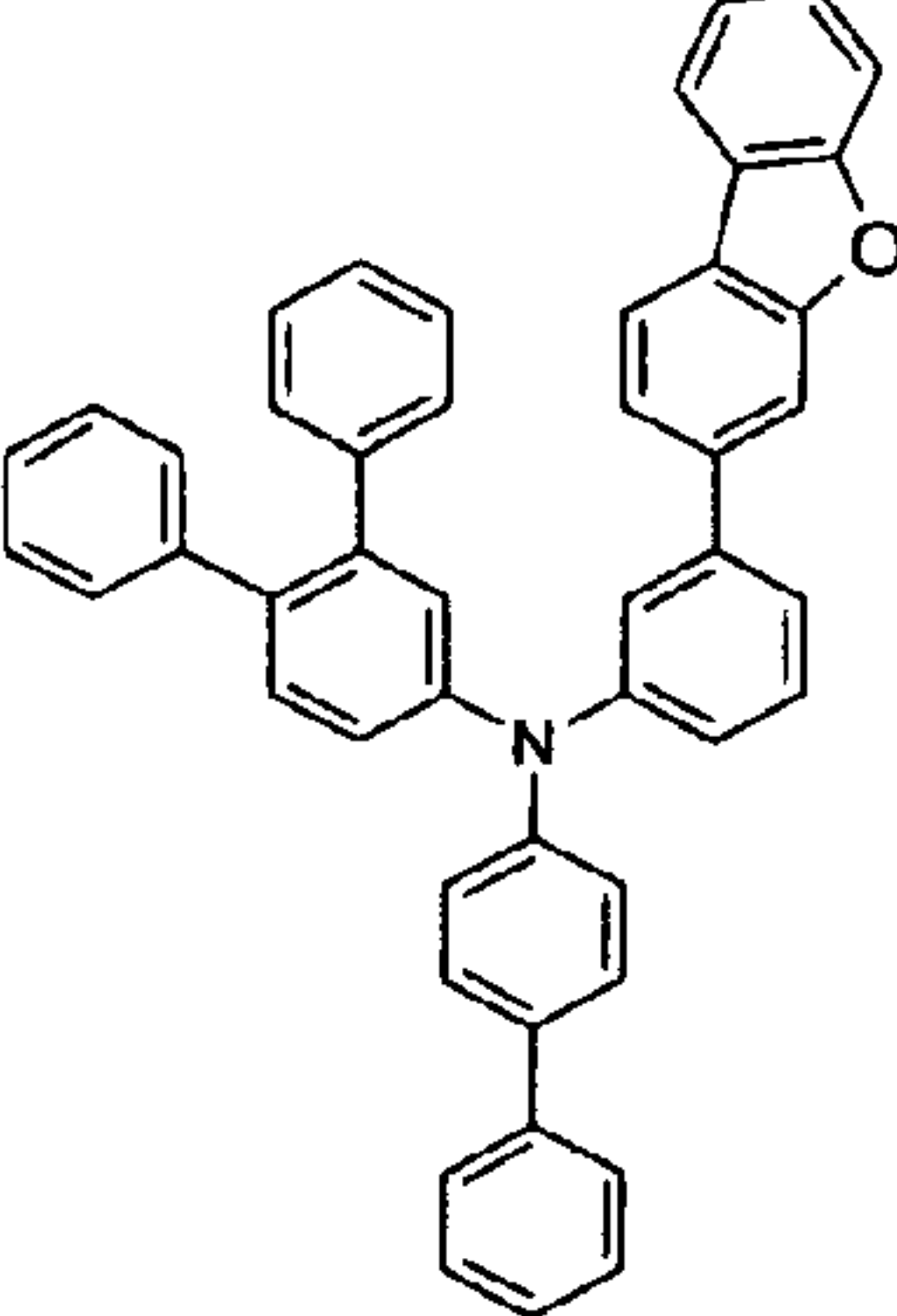
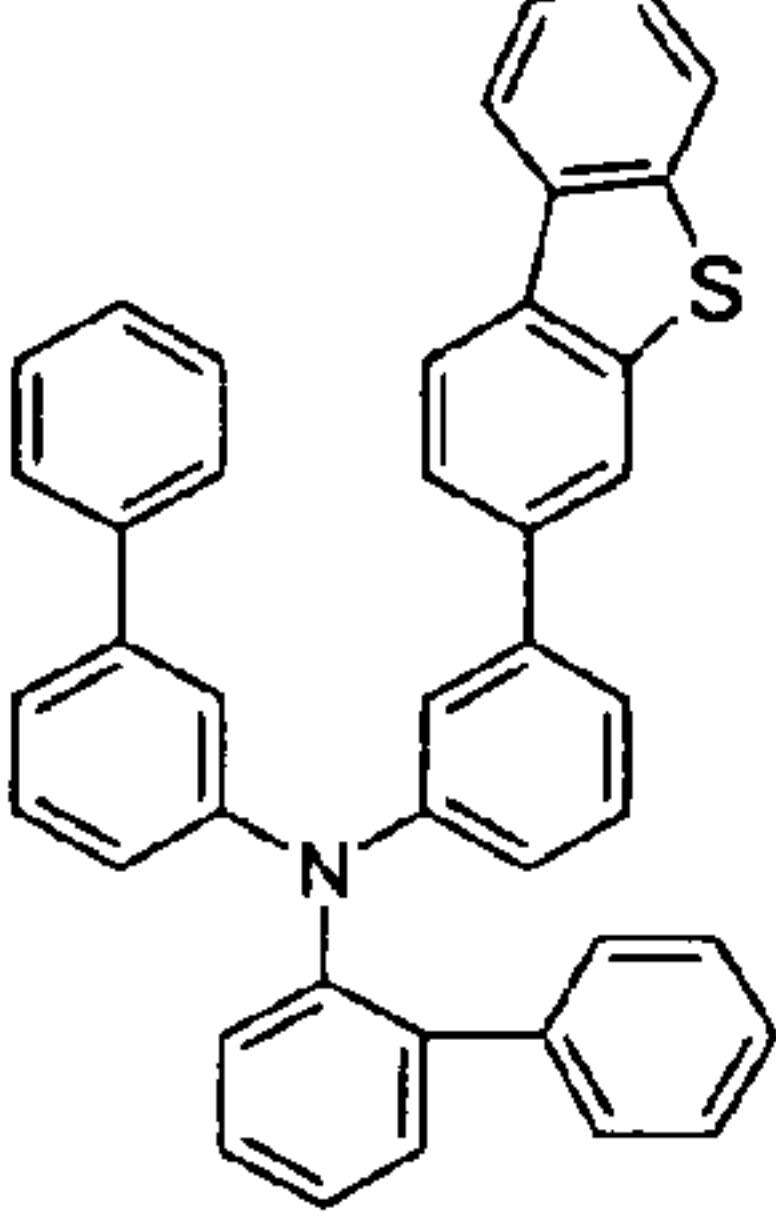
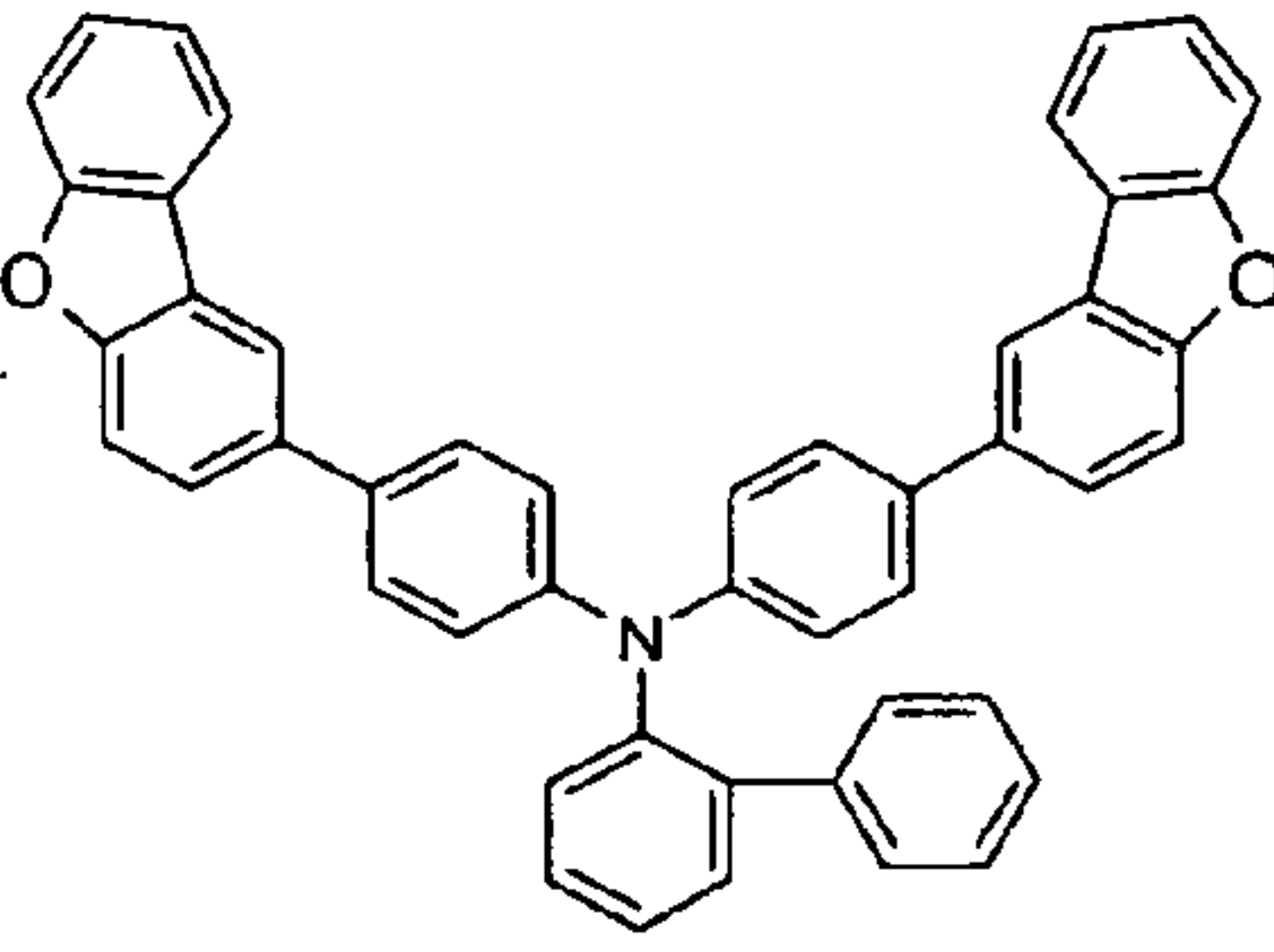
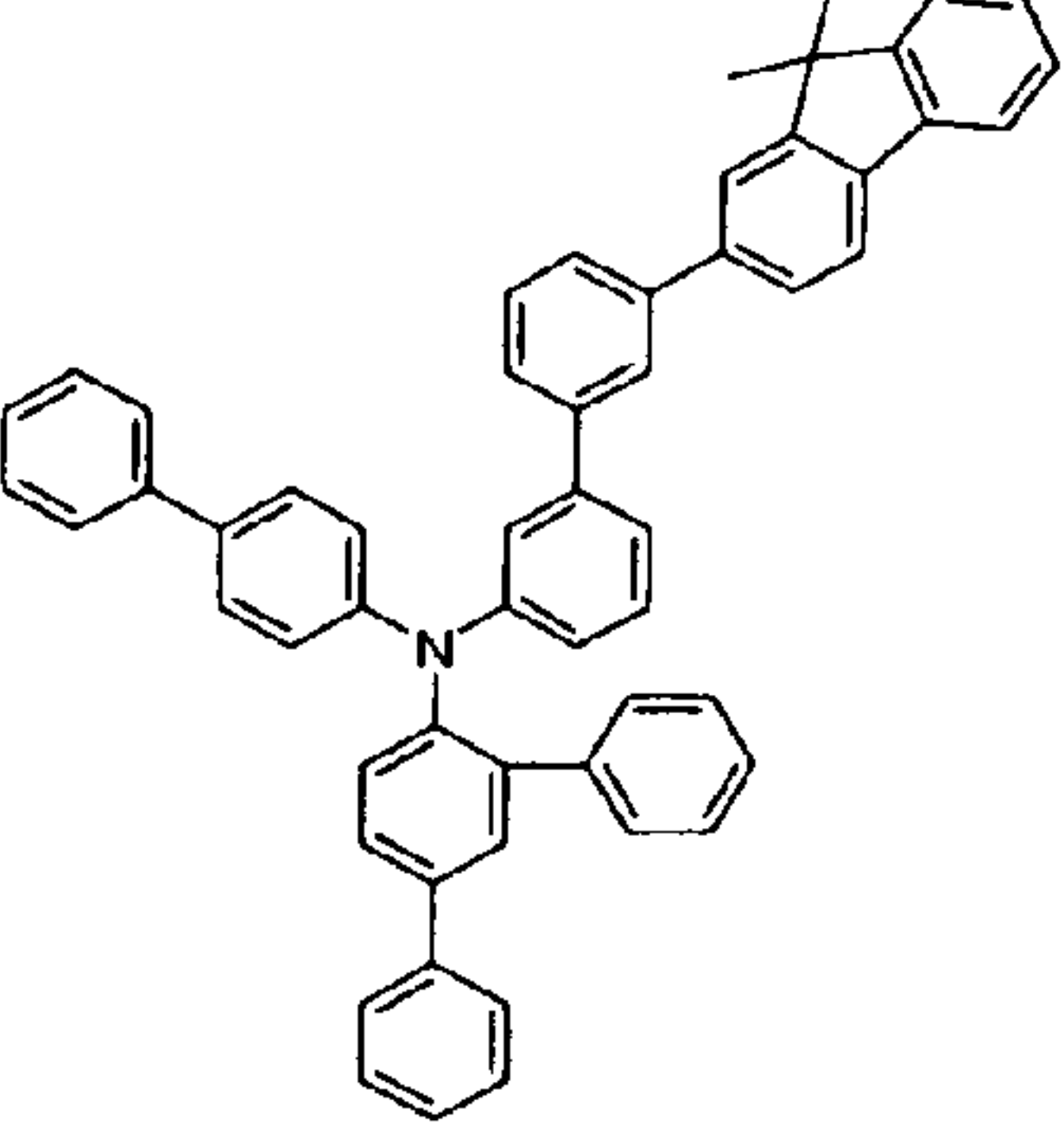
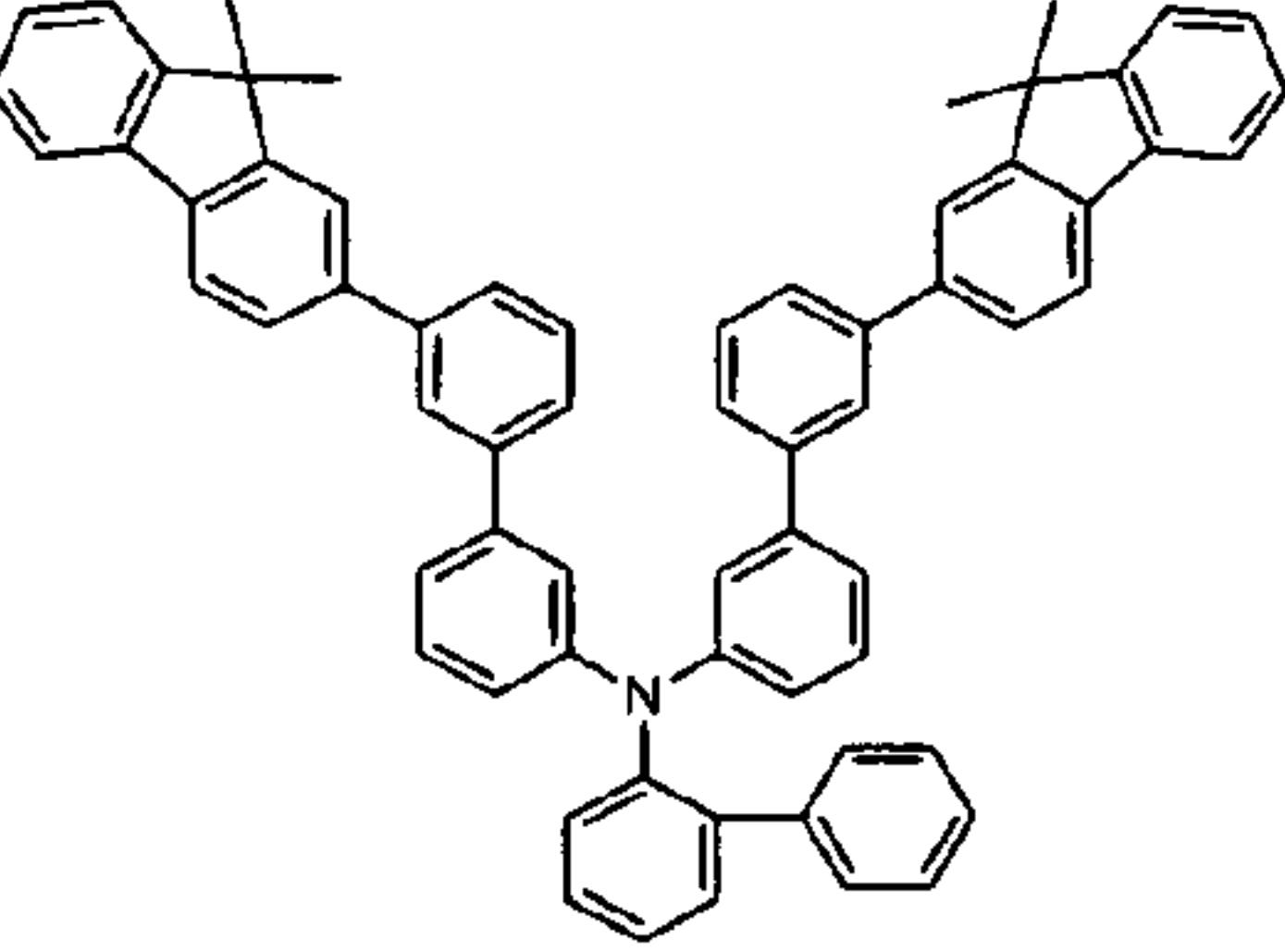
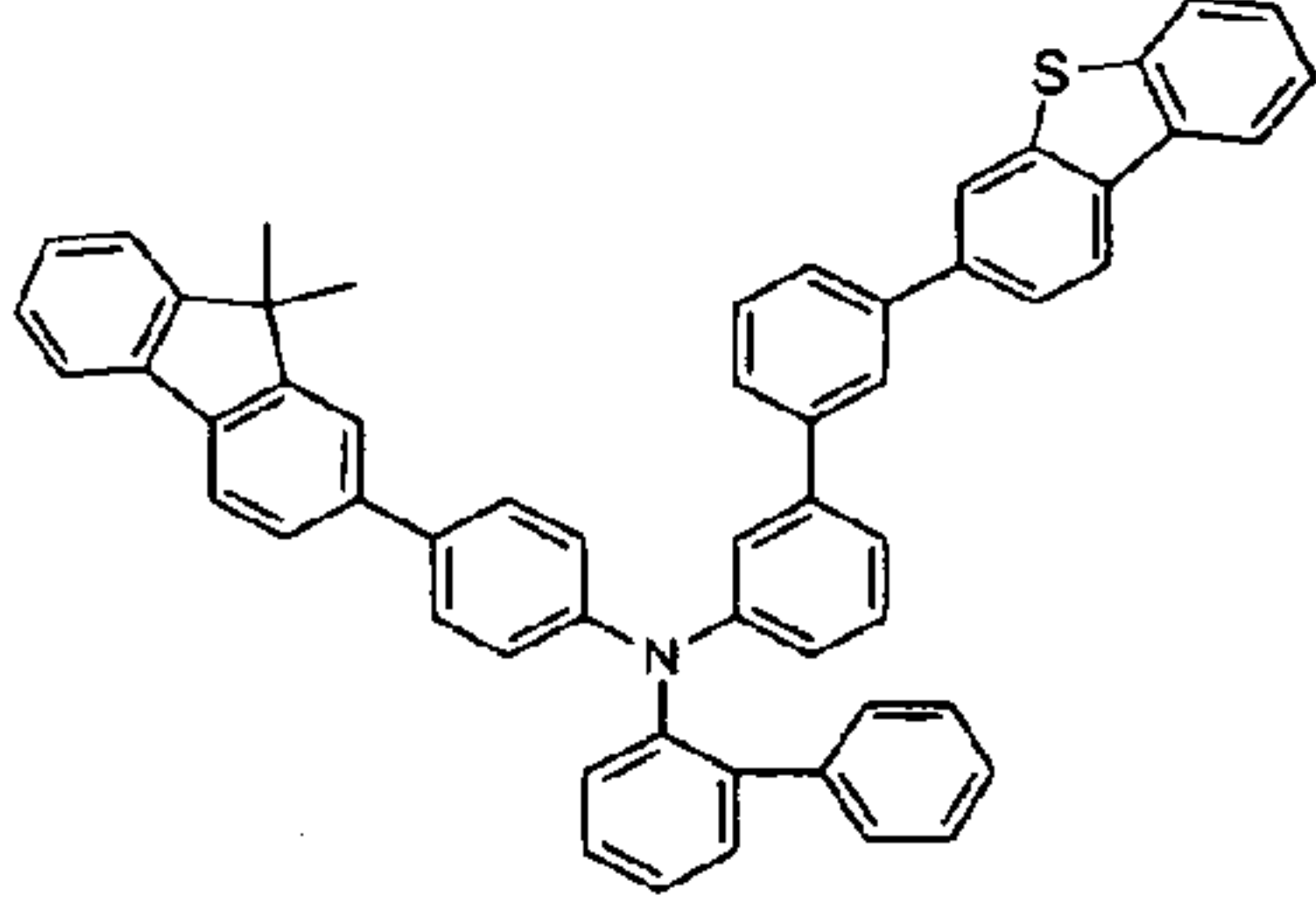
(Ar^2 -5)

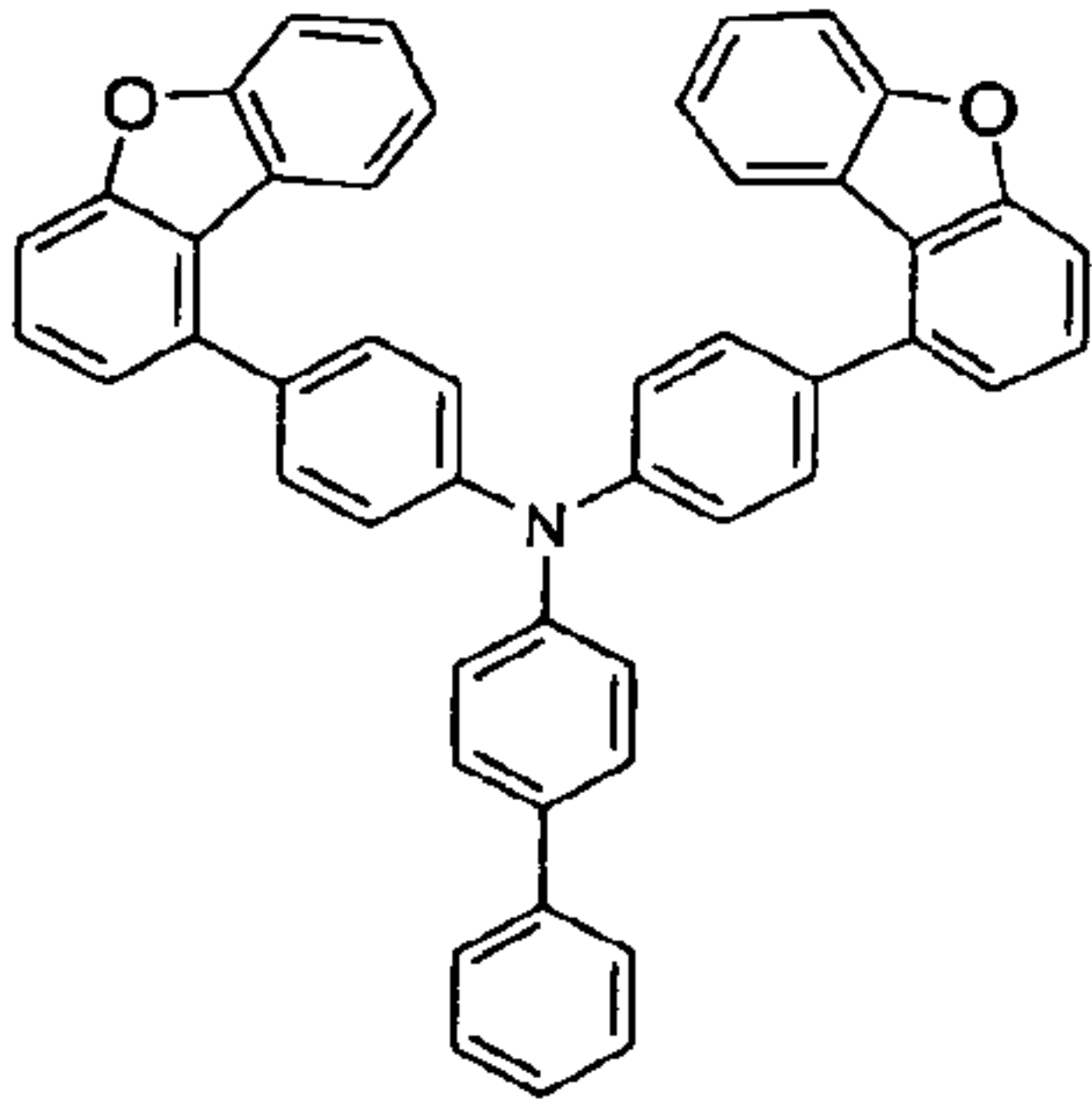
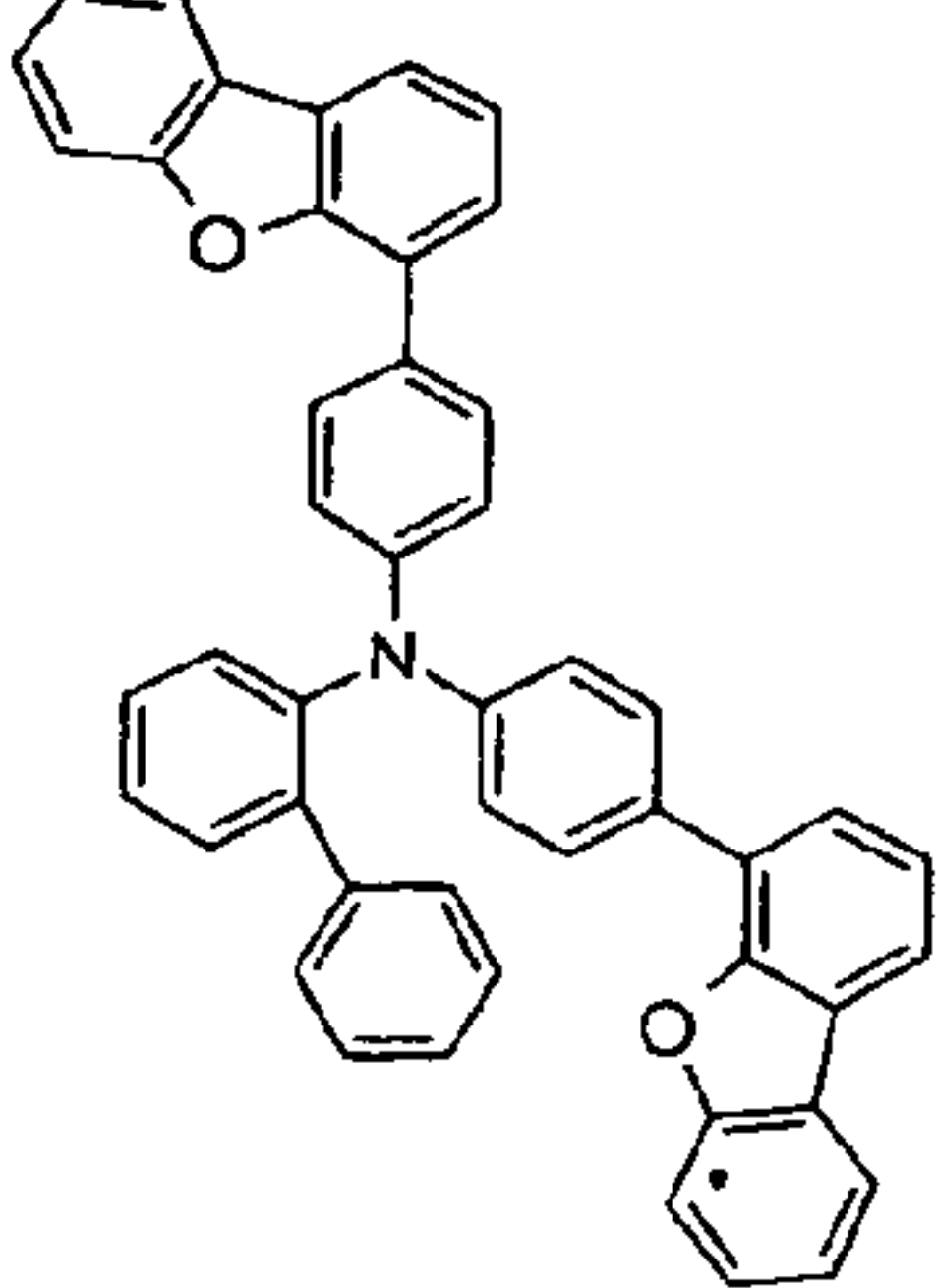
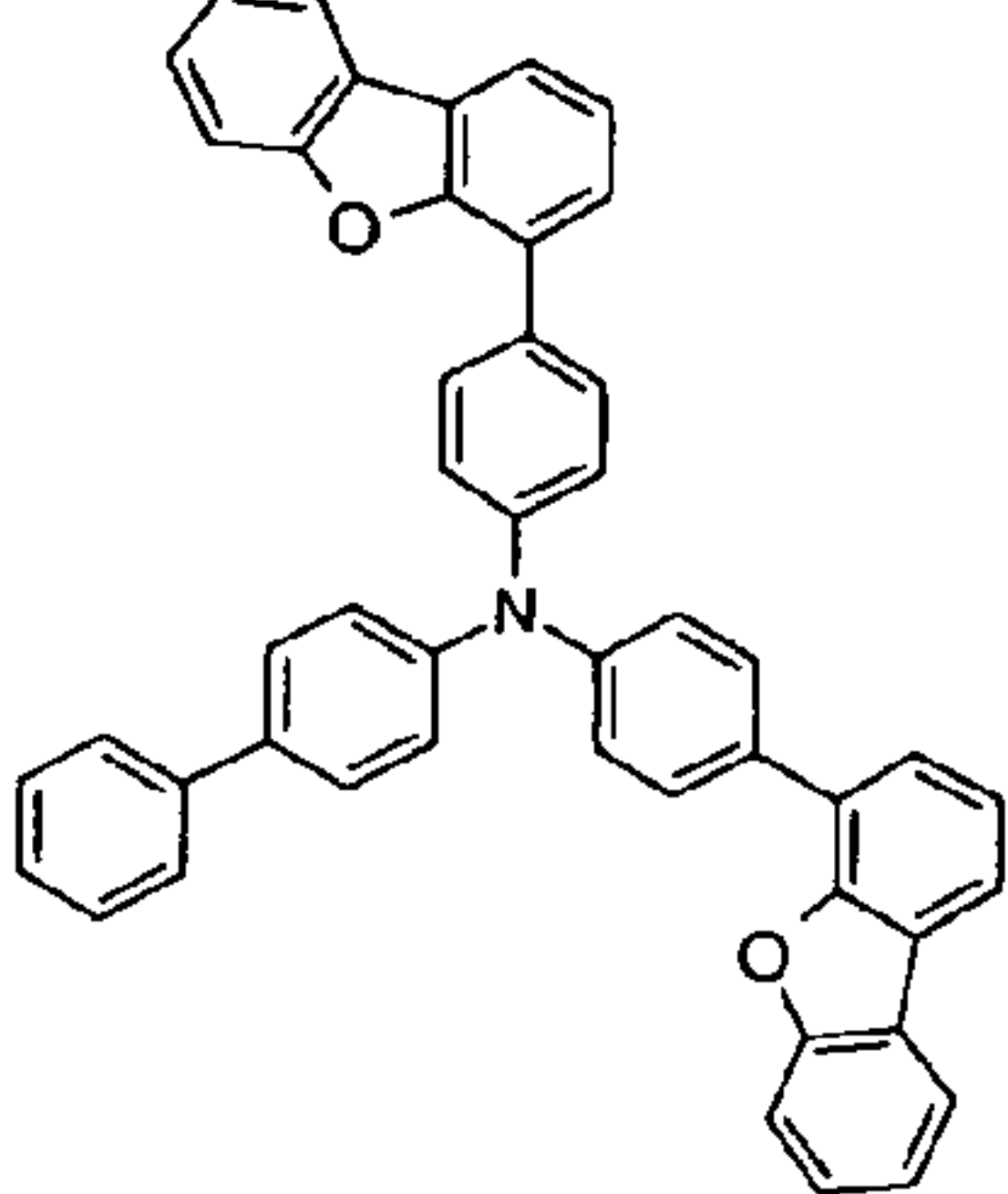
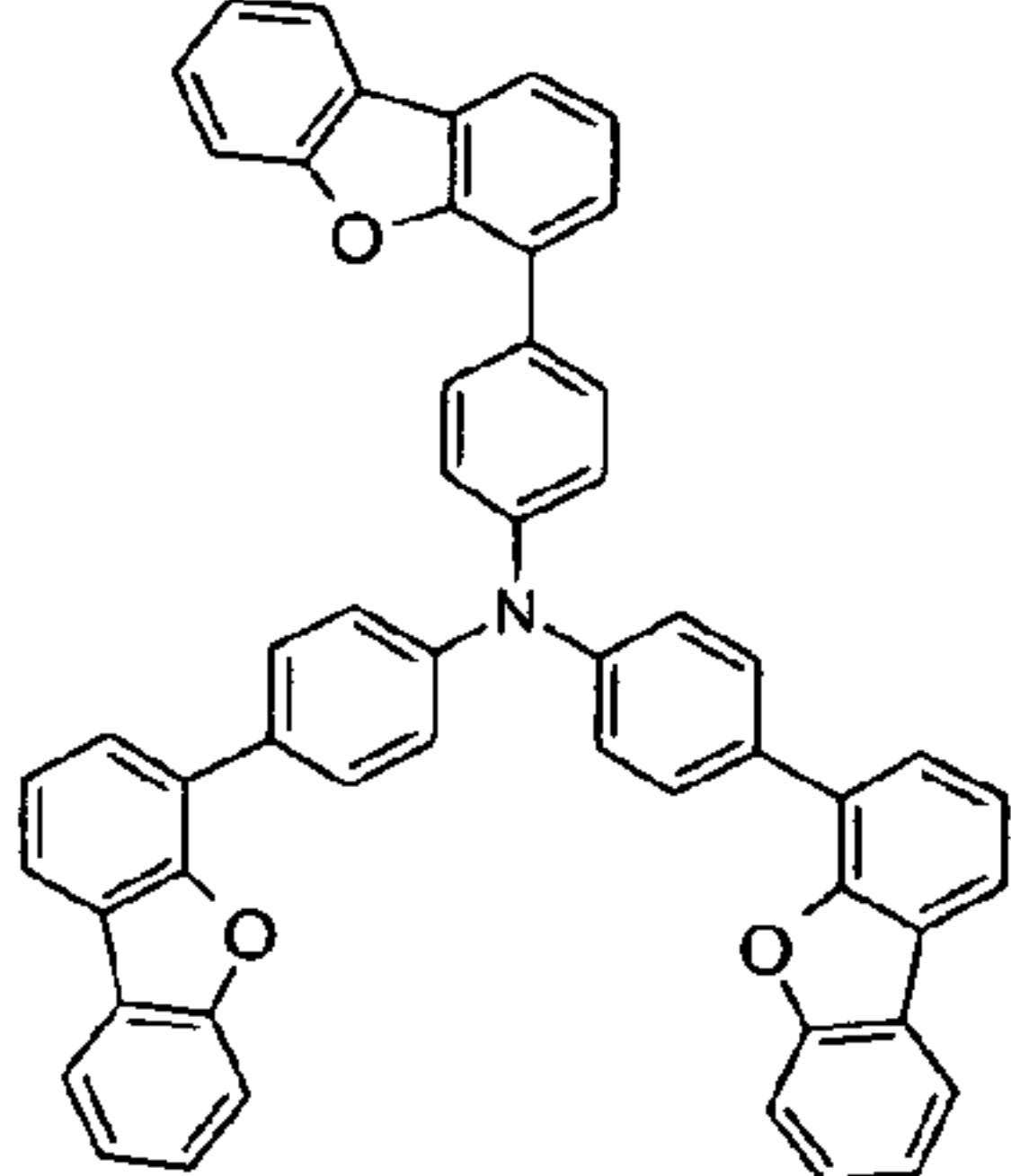
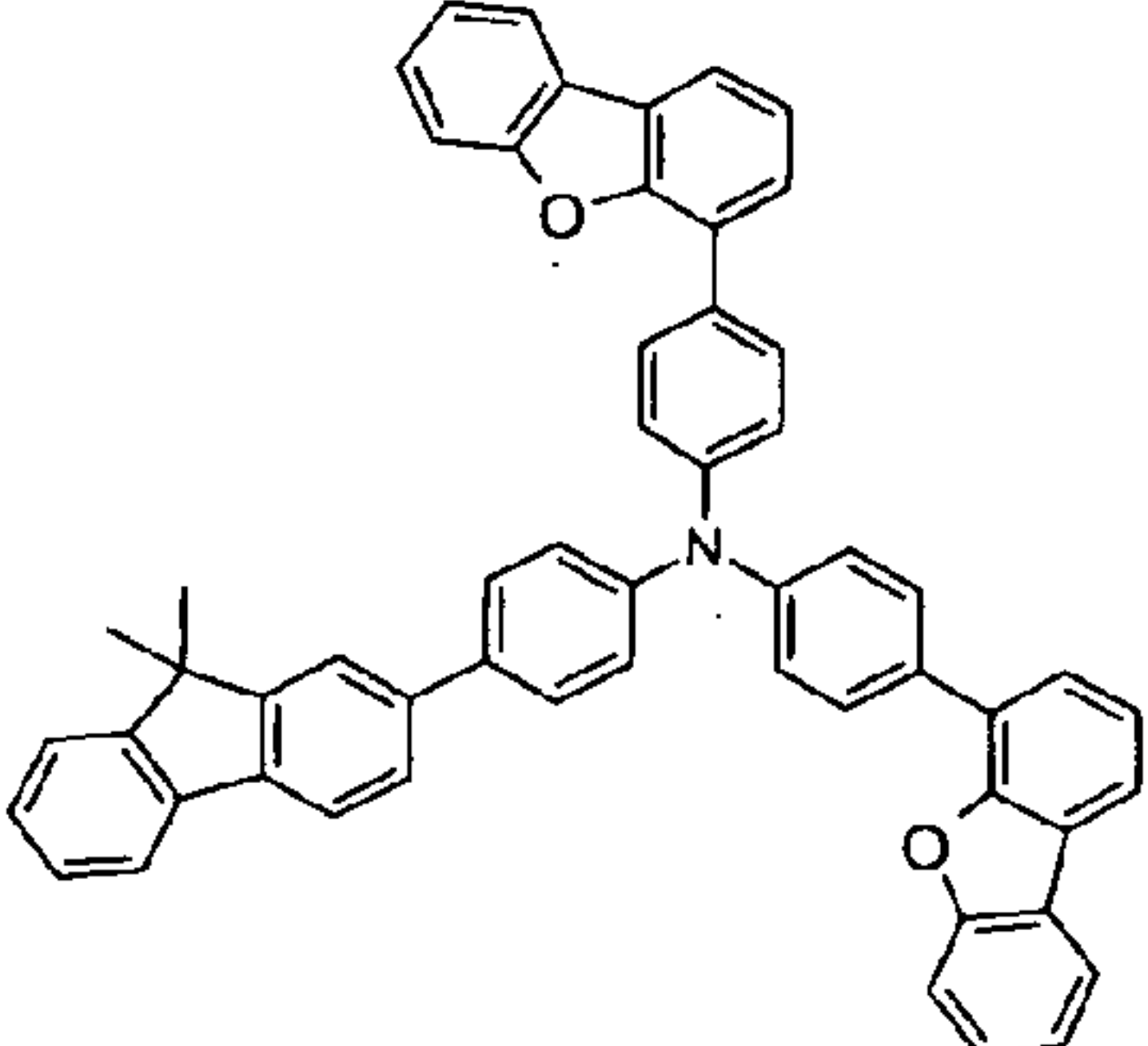
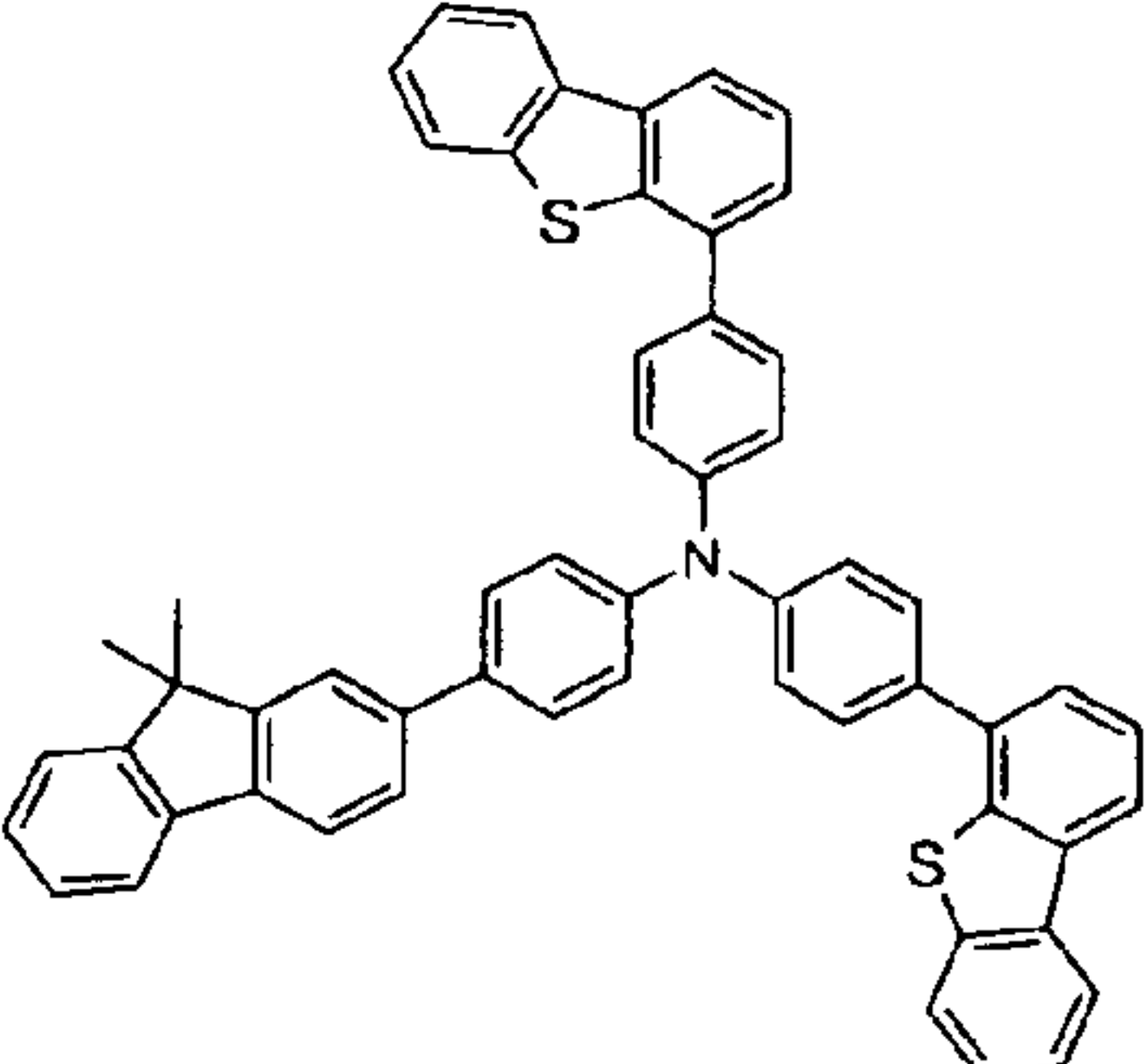
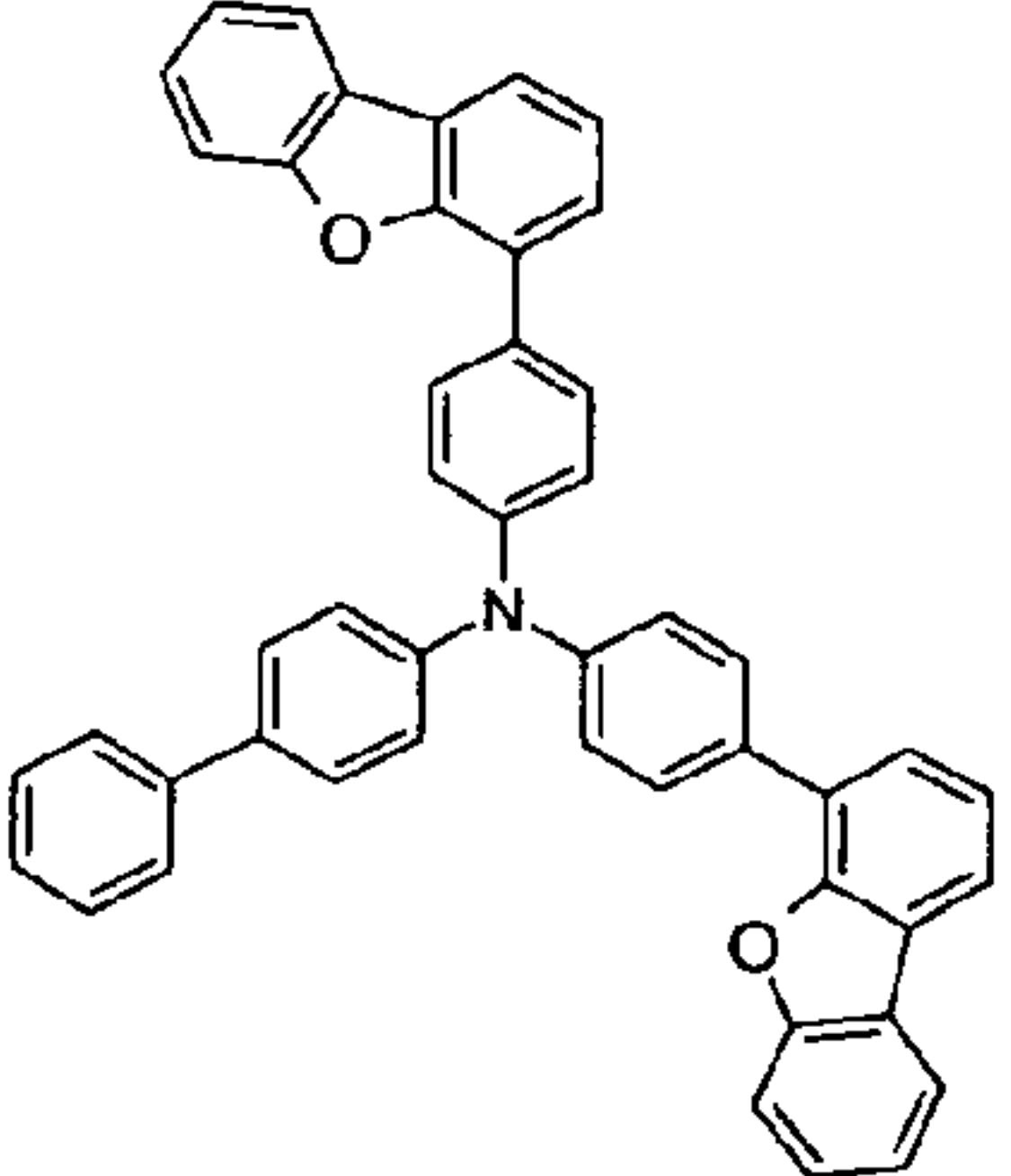
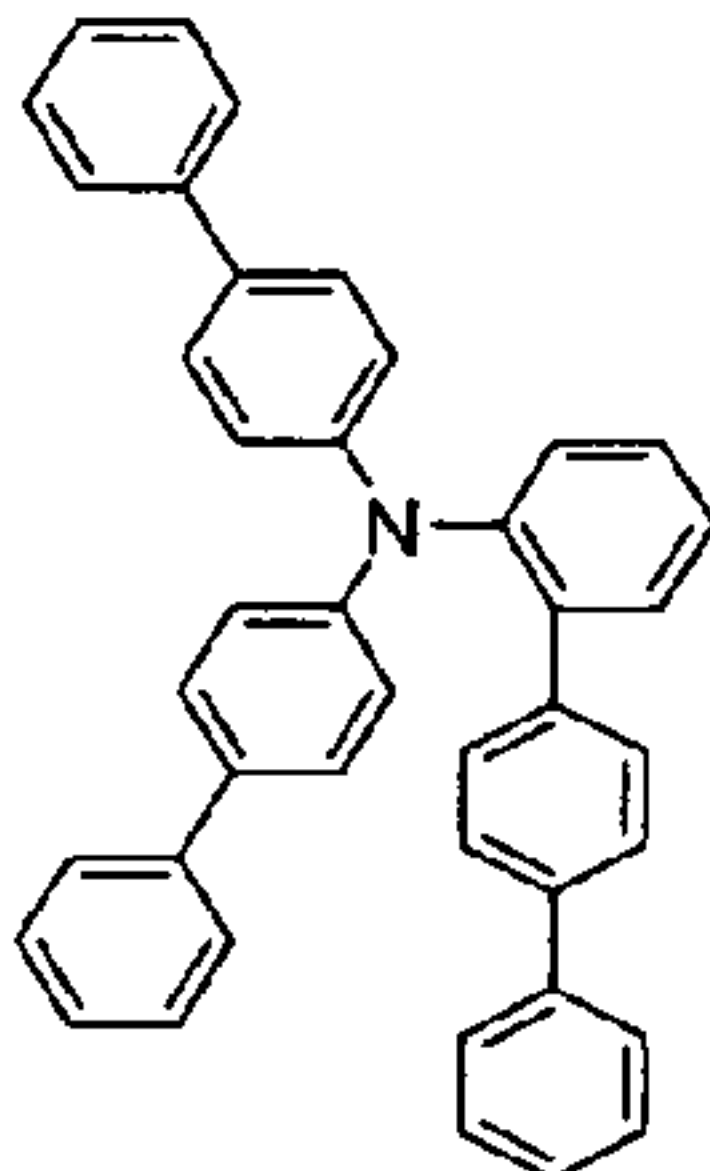
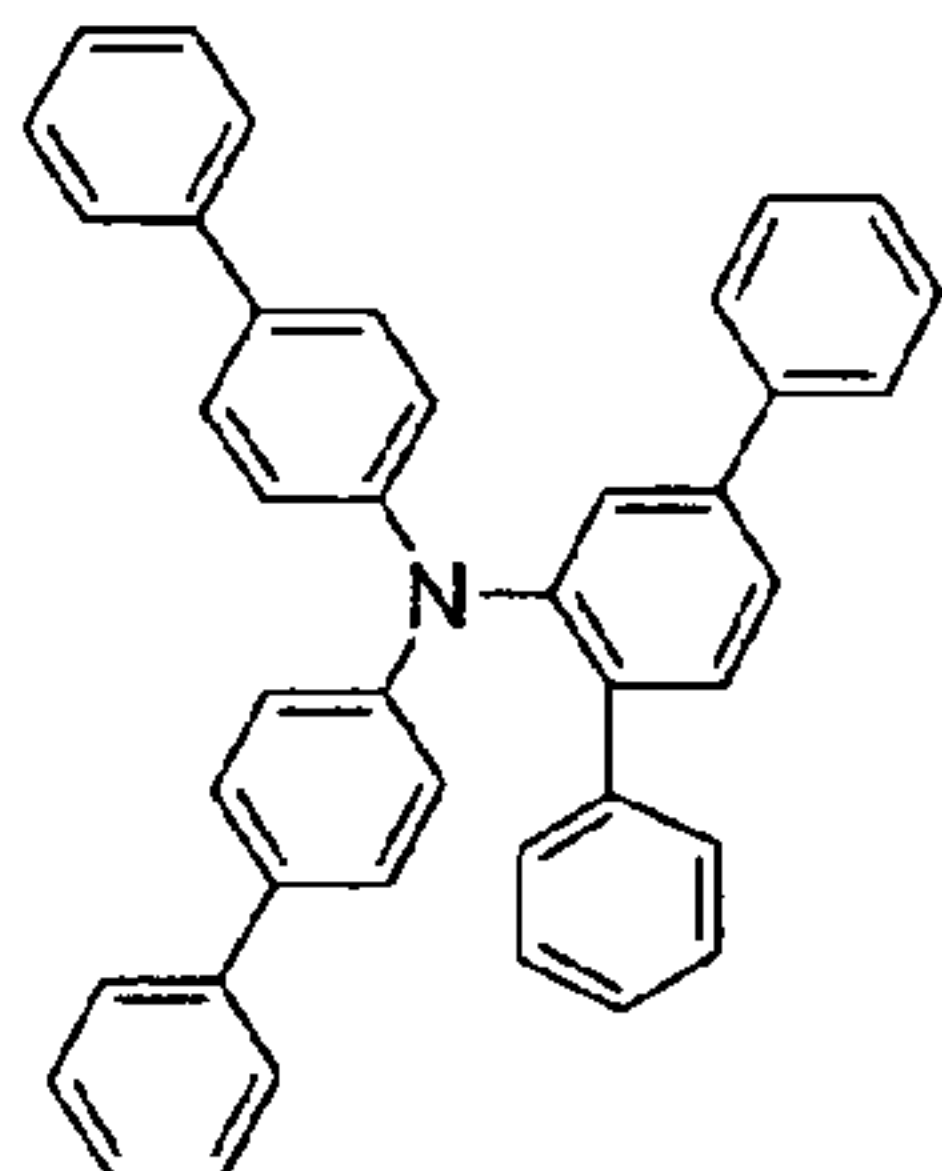
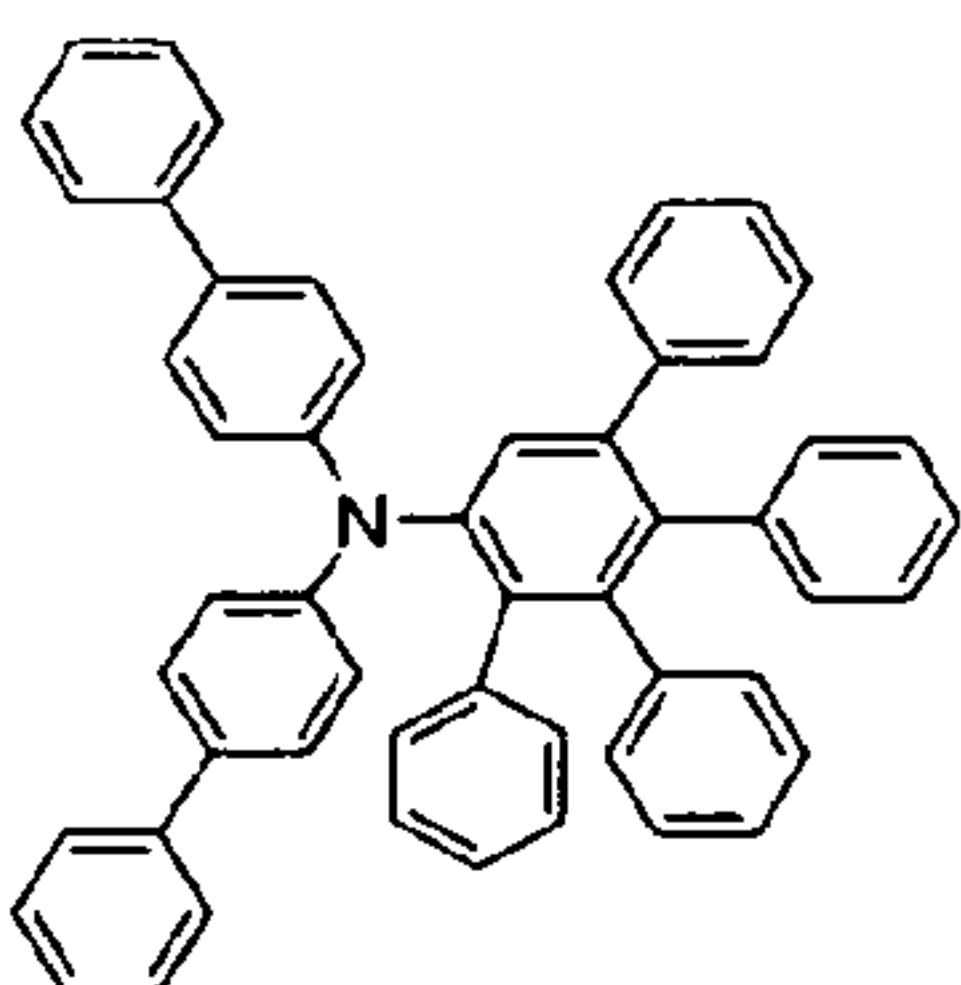
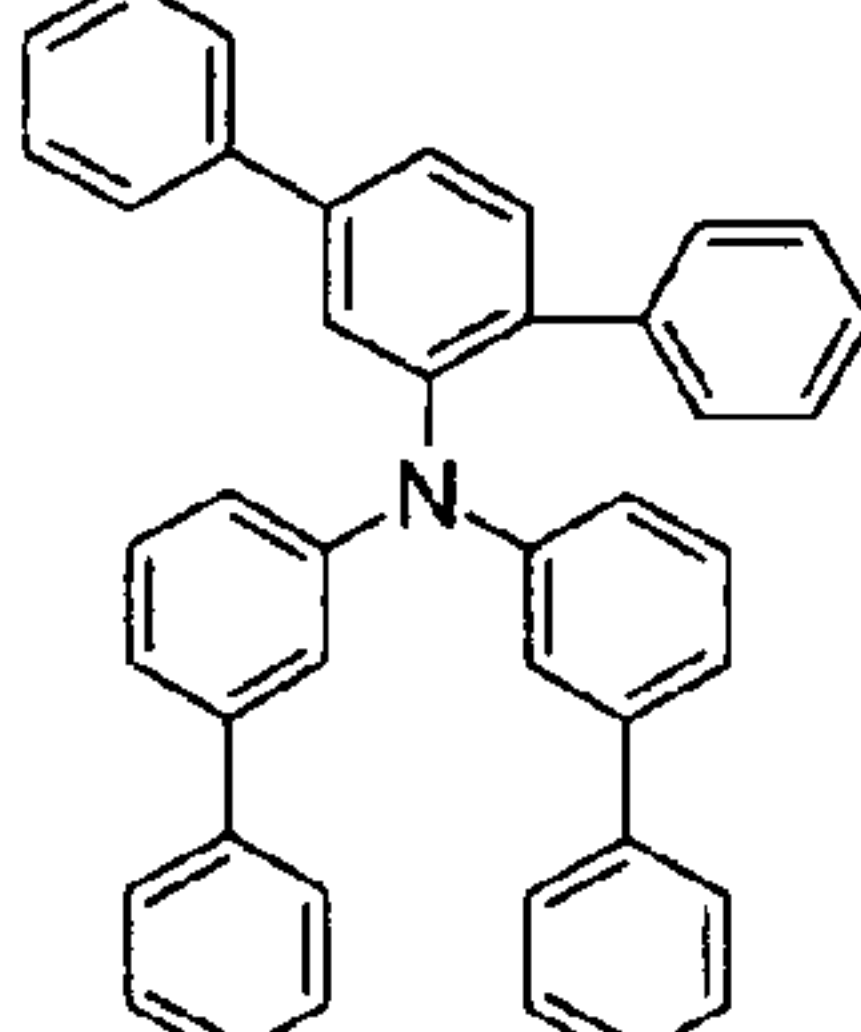
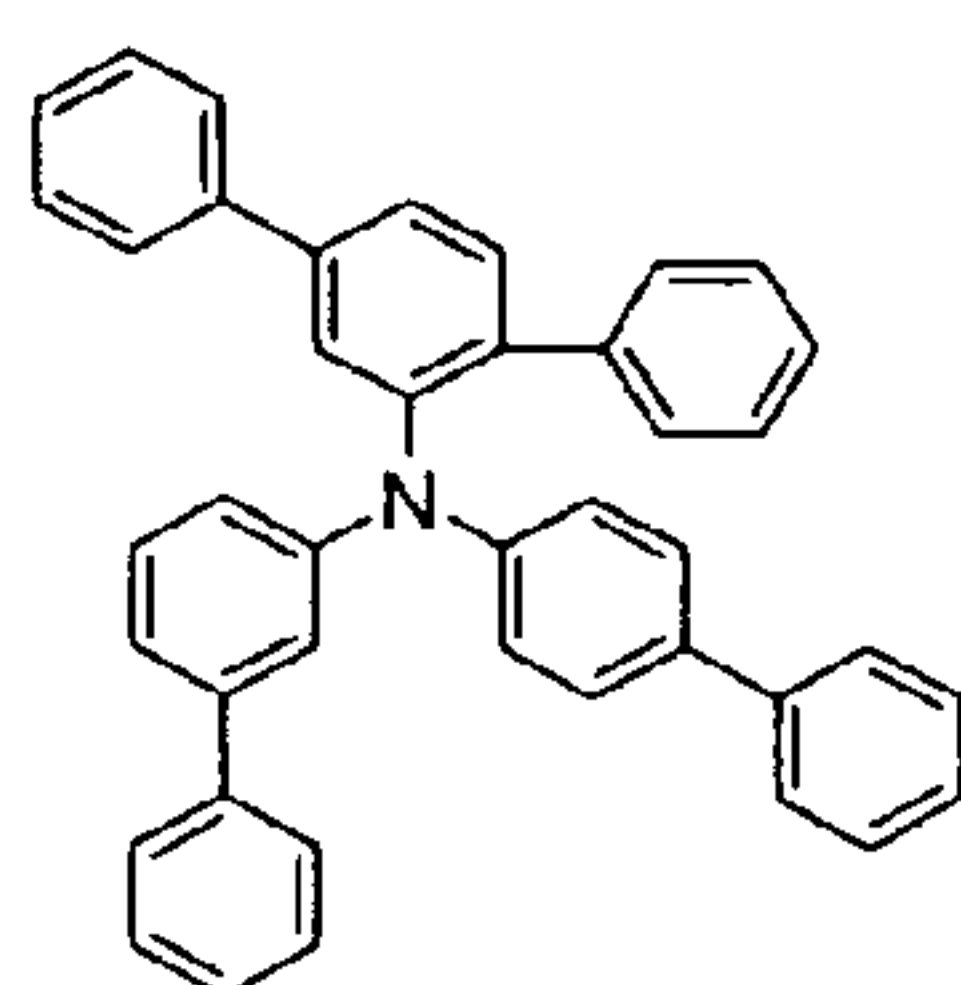


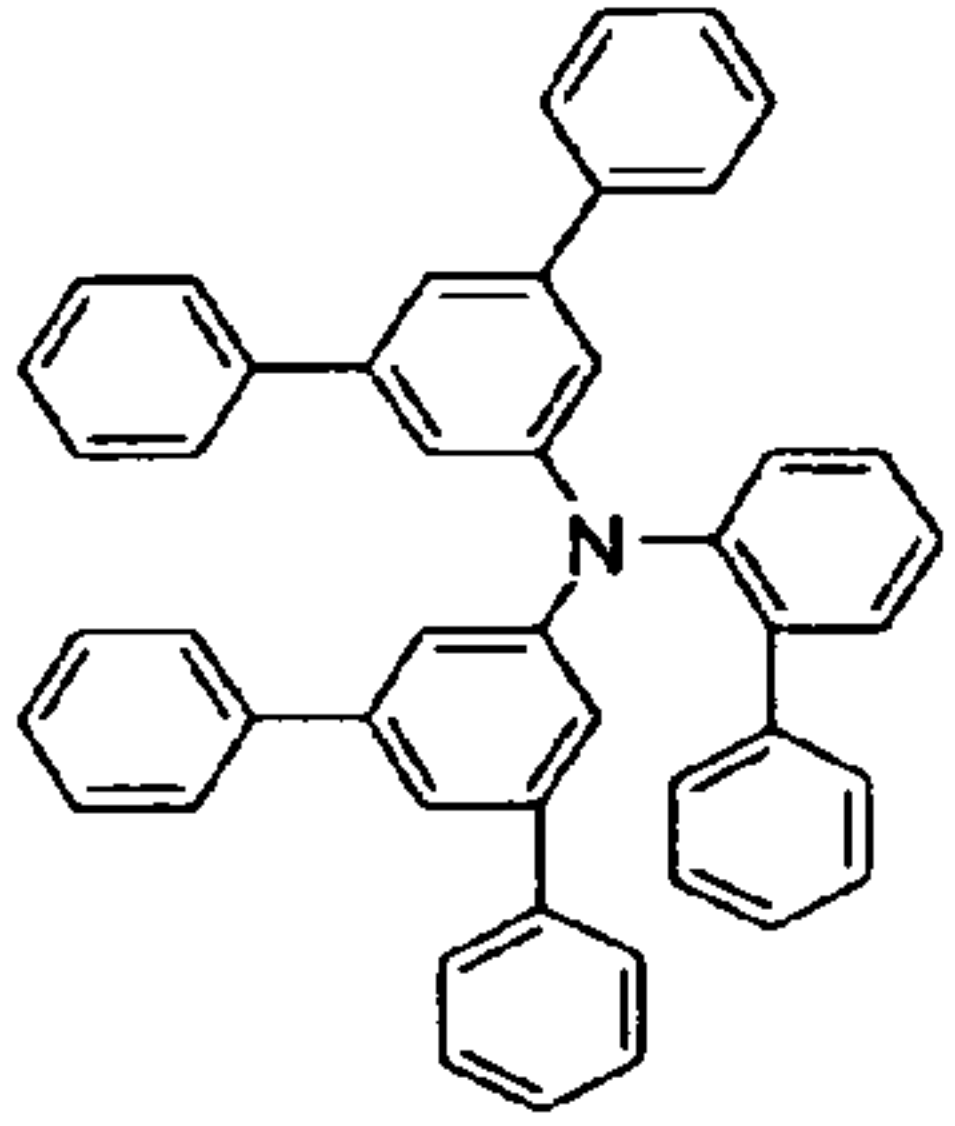
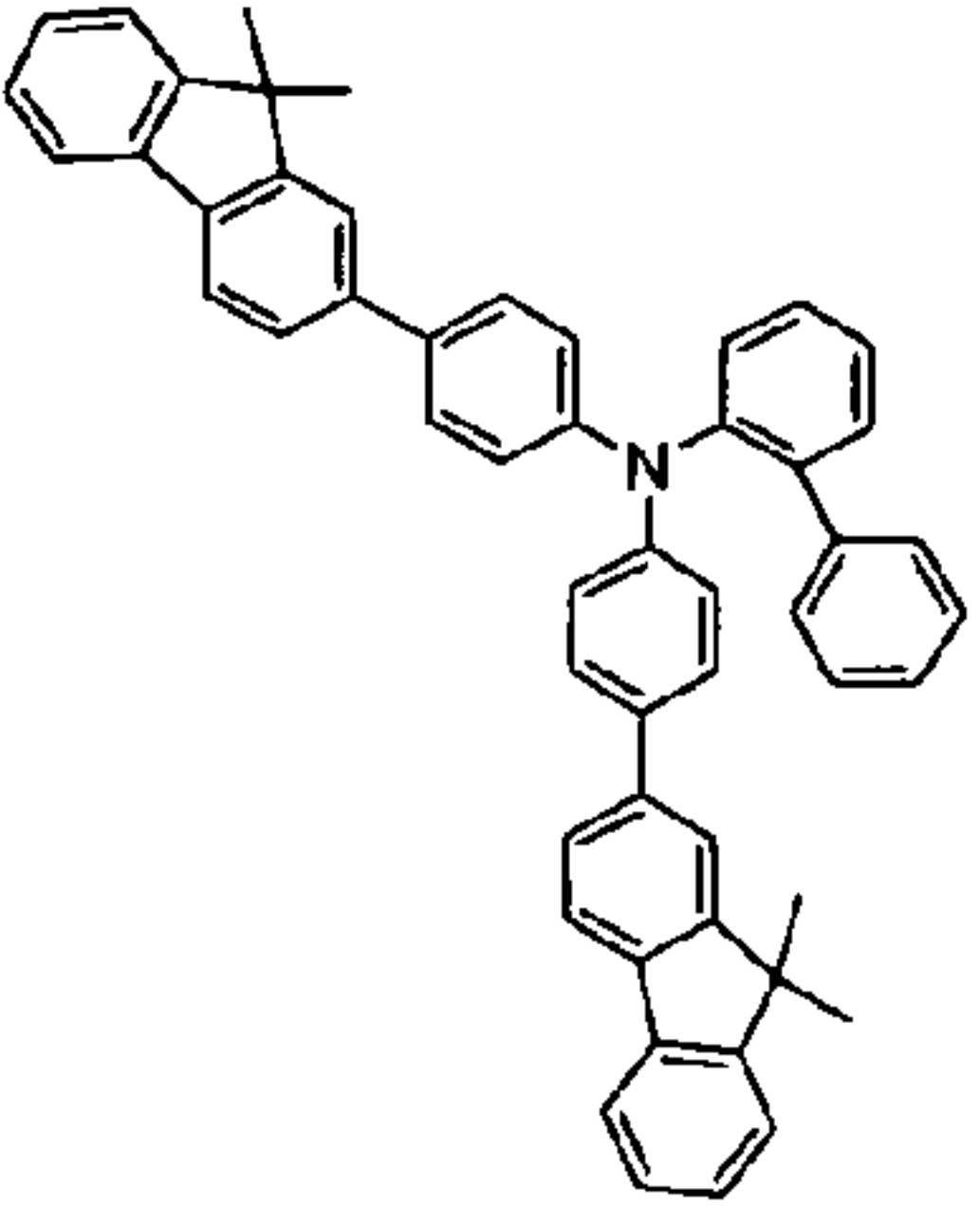
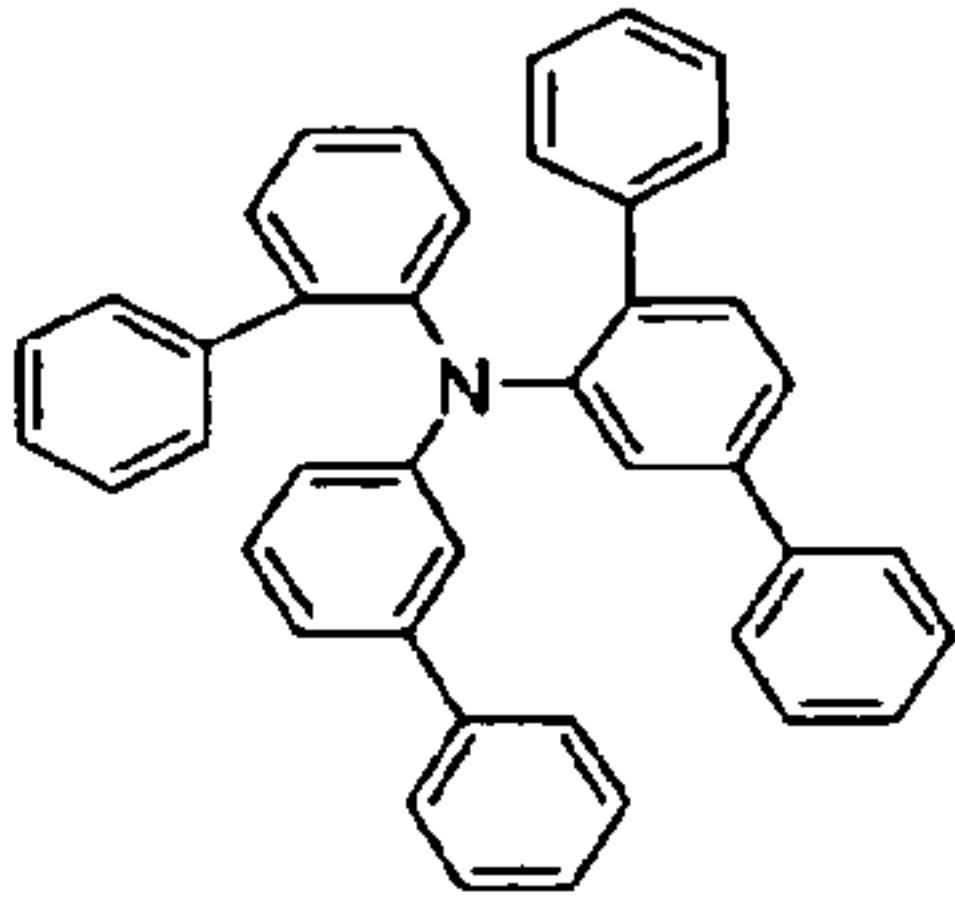
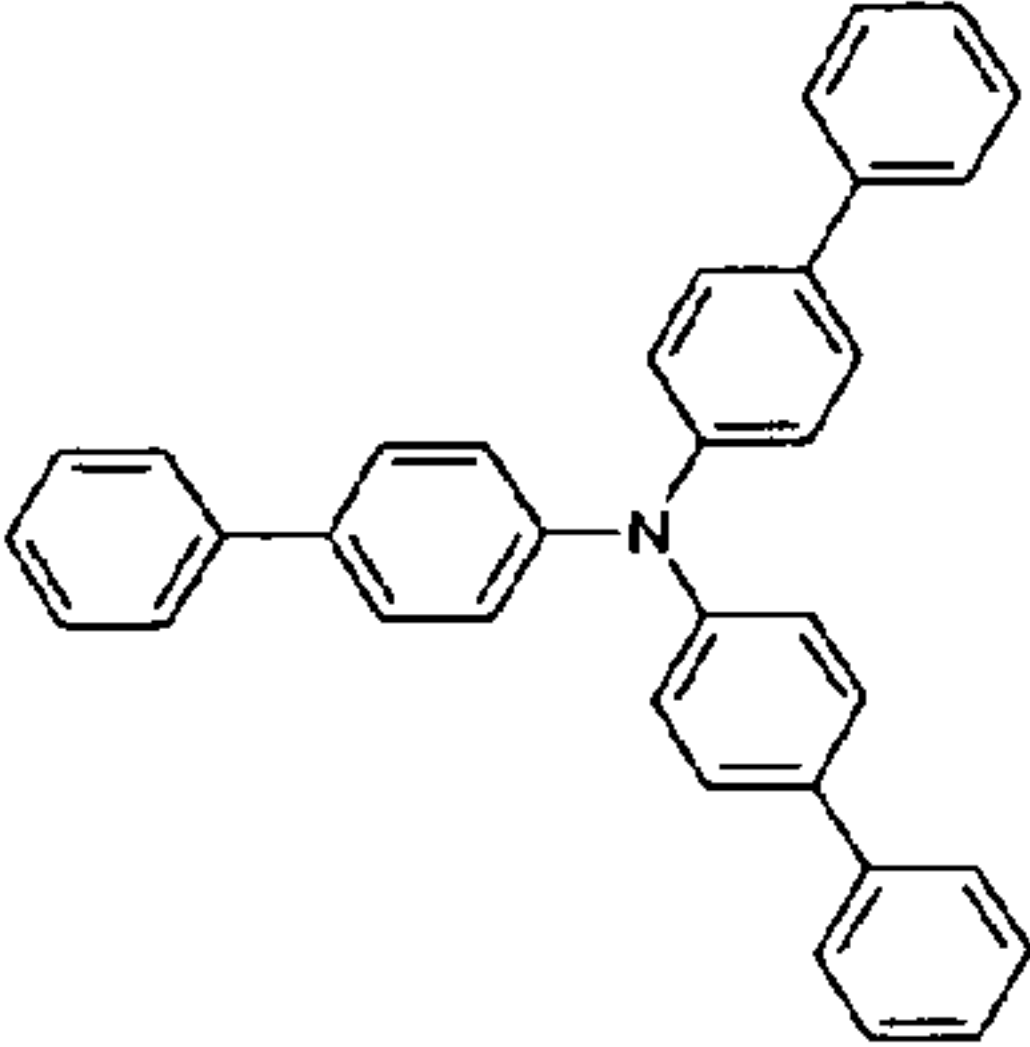
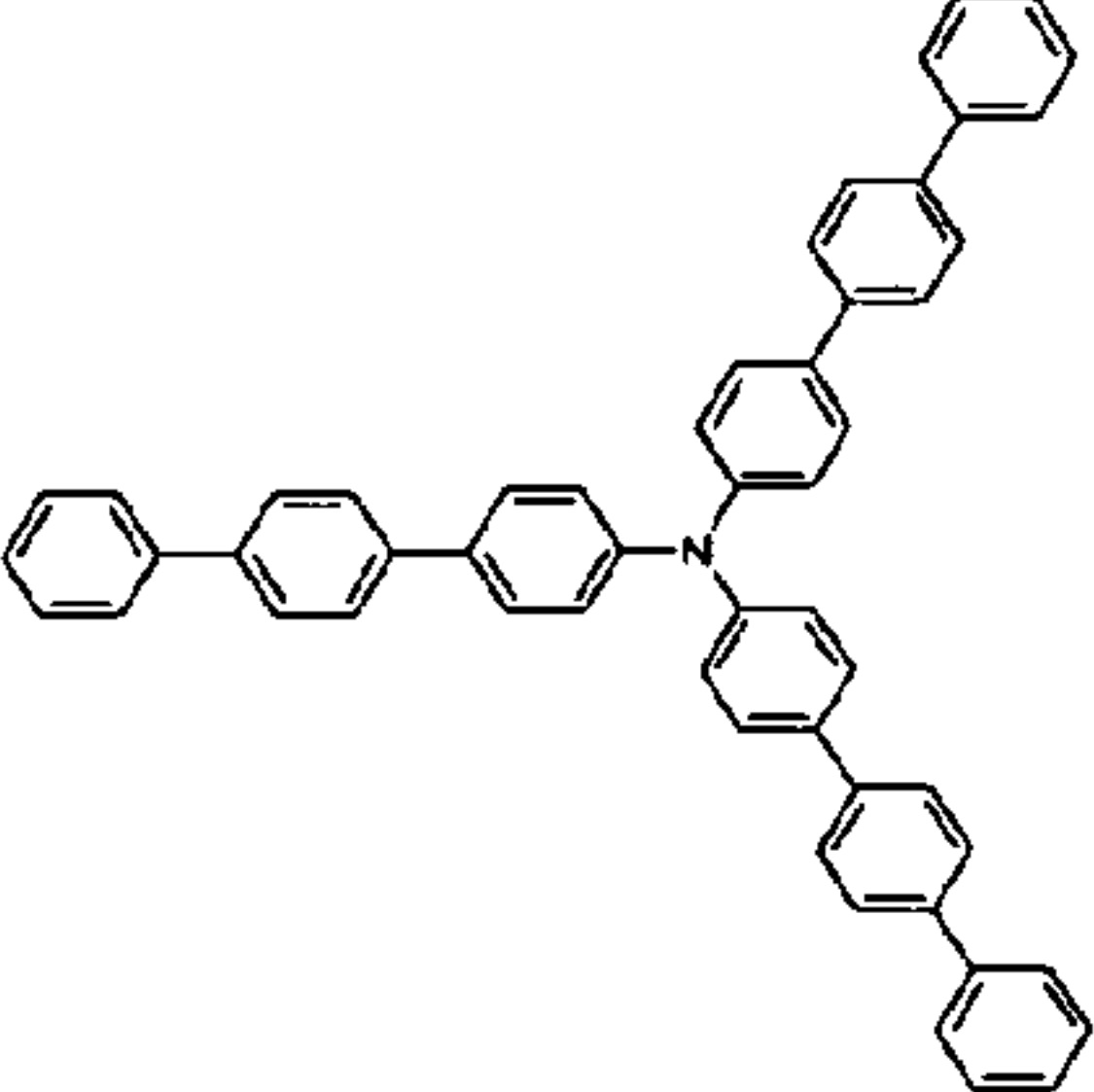
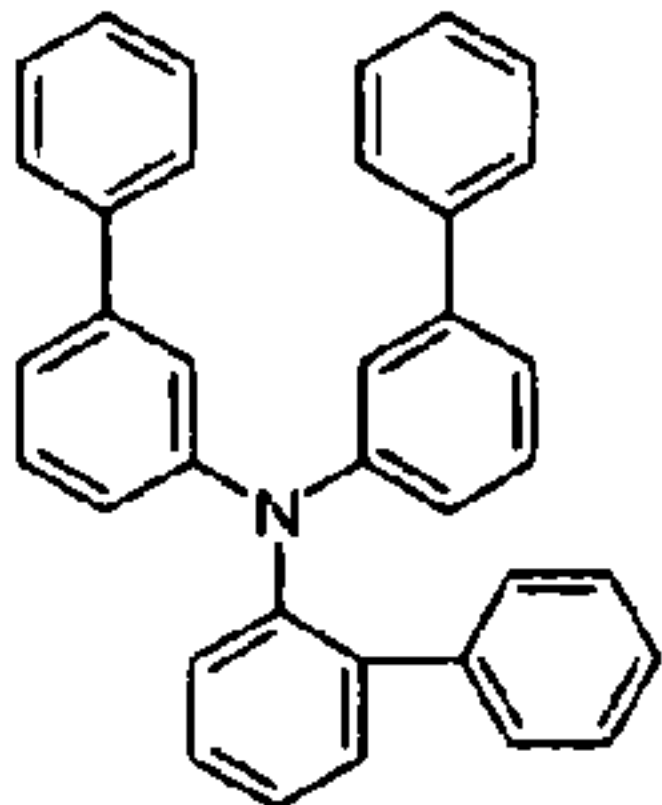
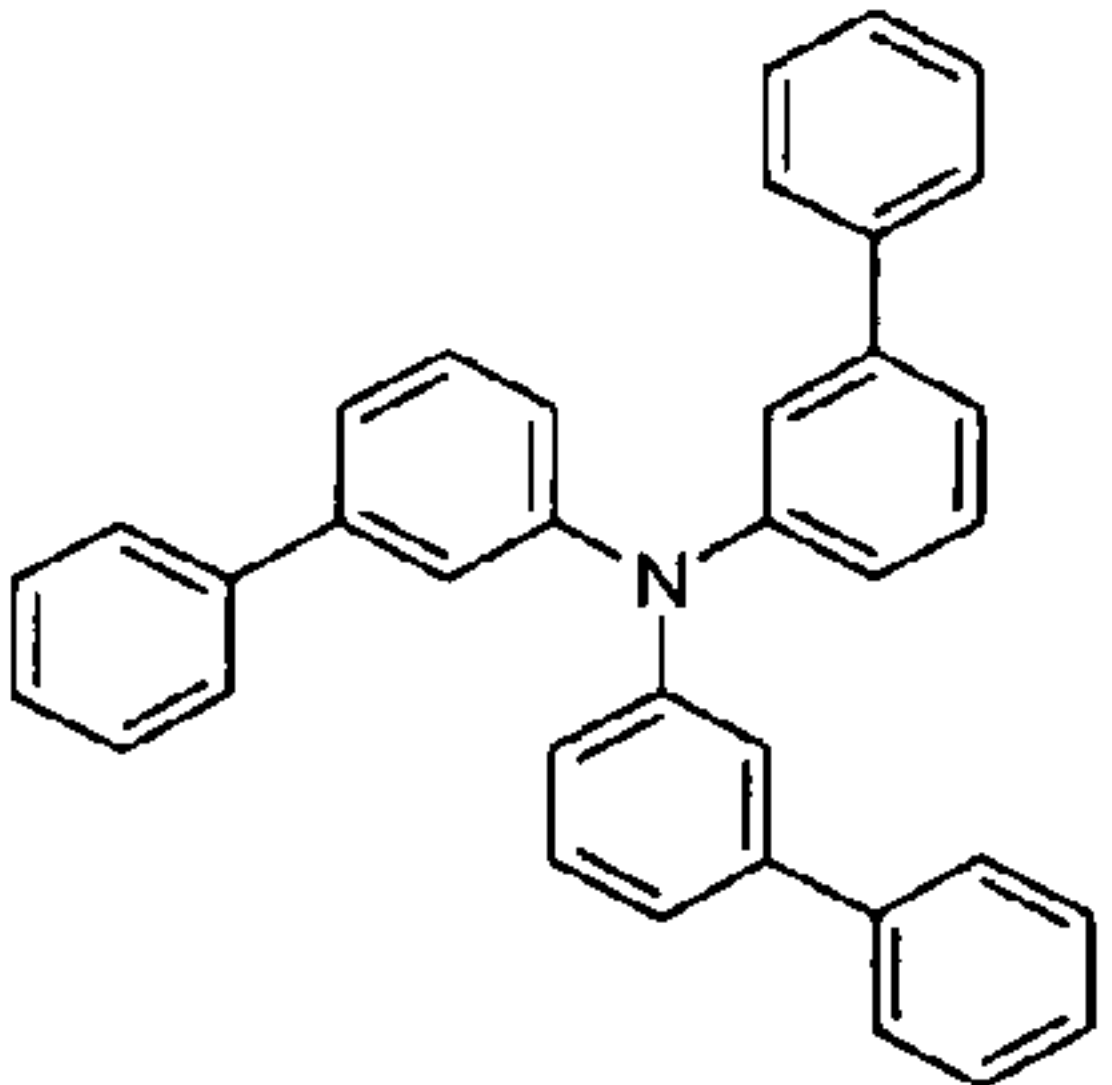
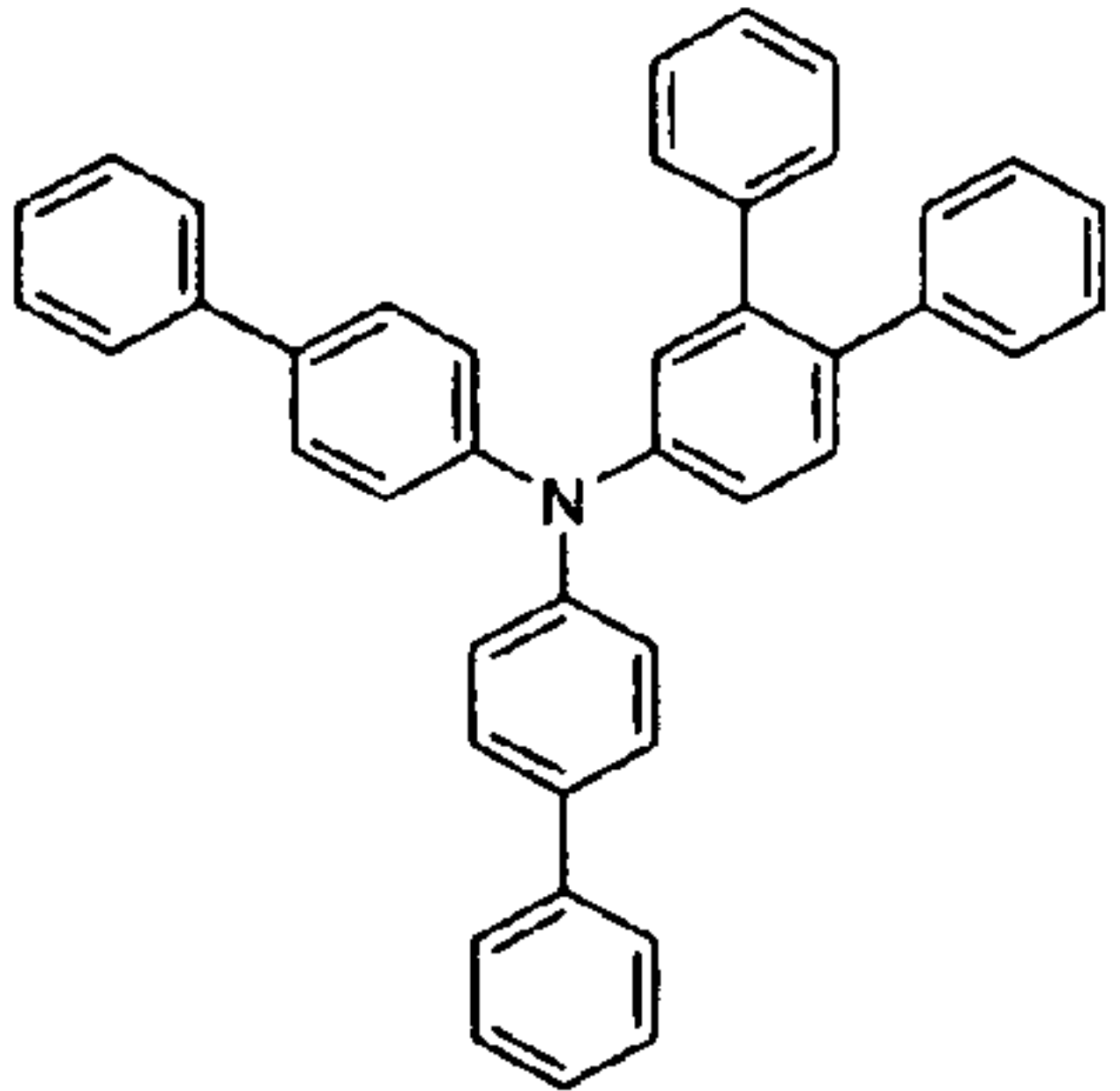
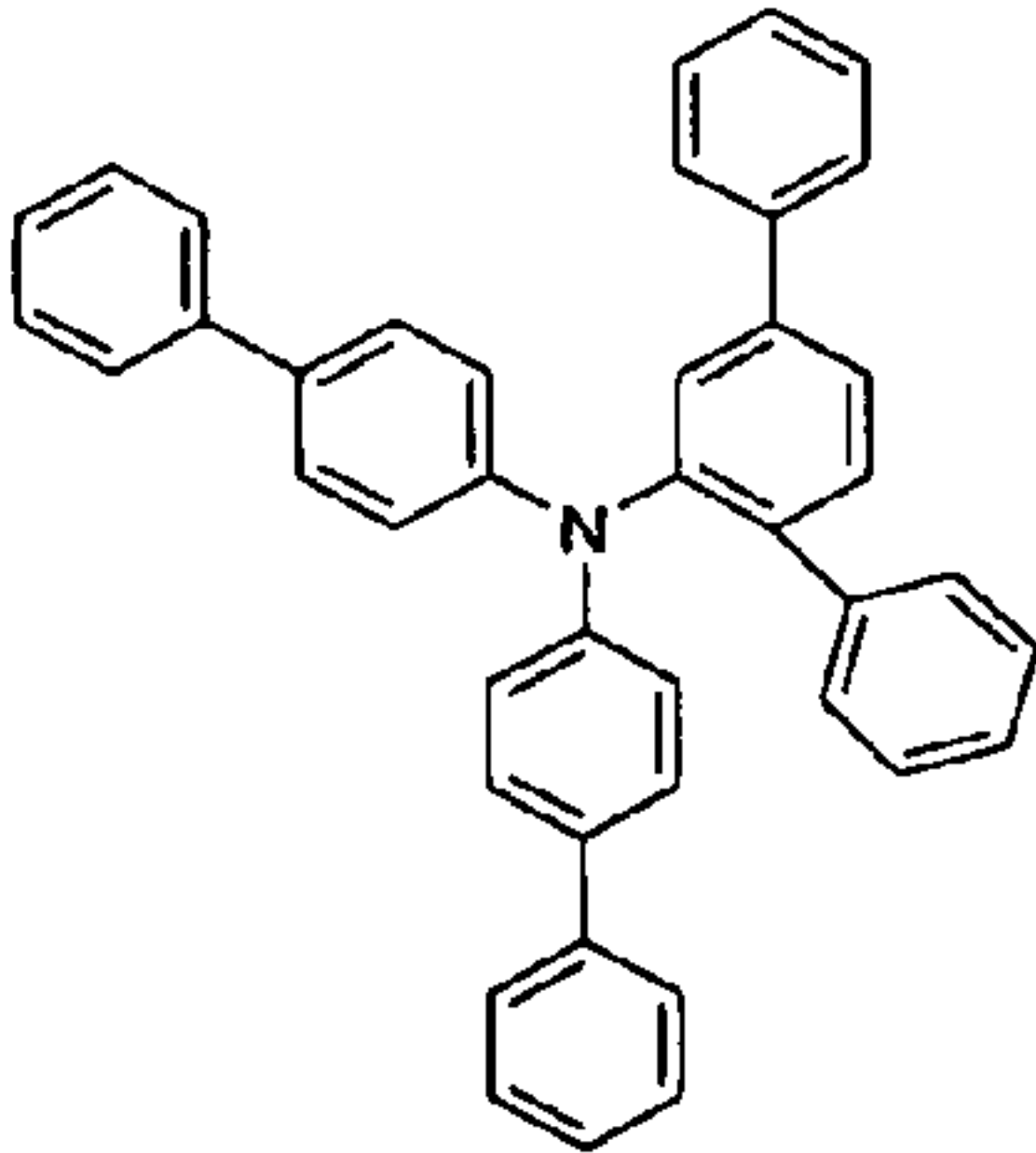
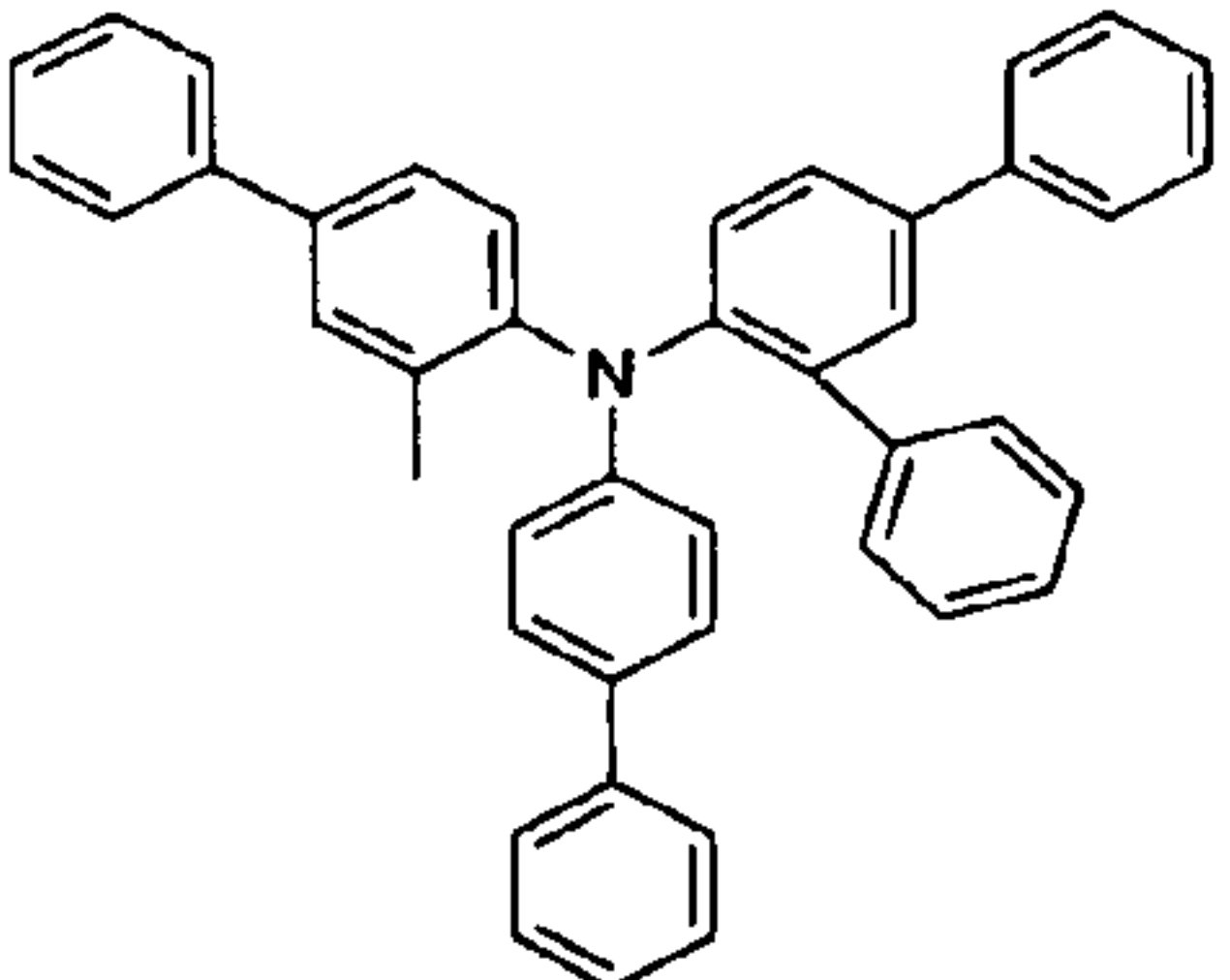
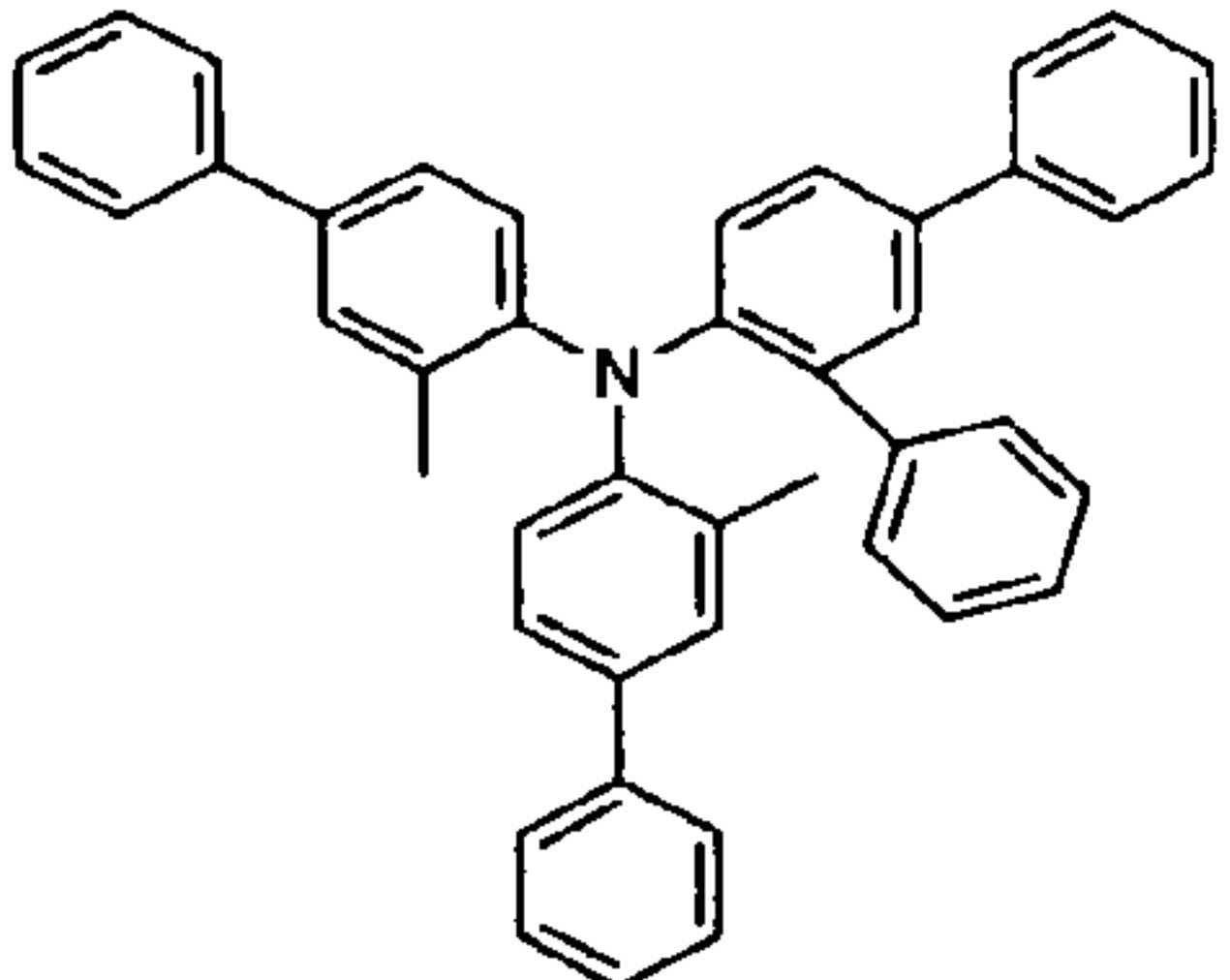
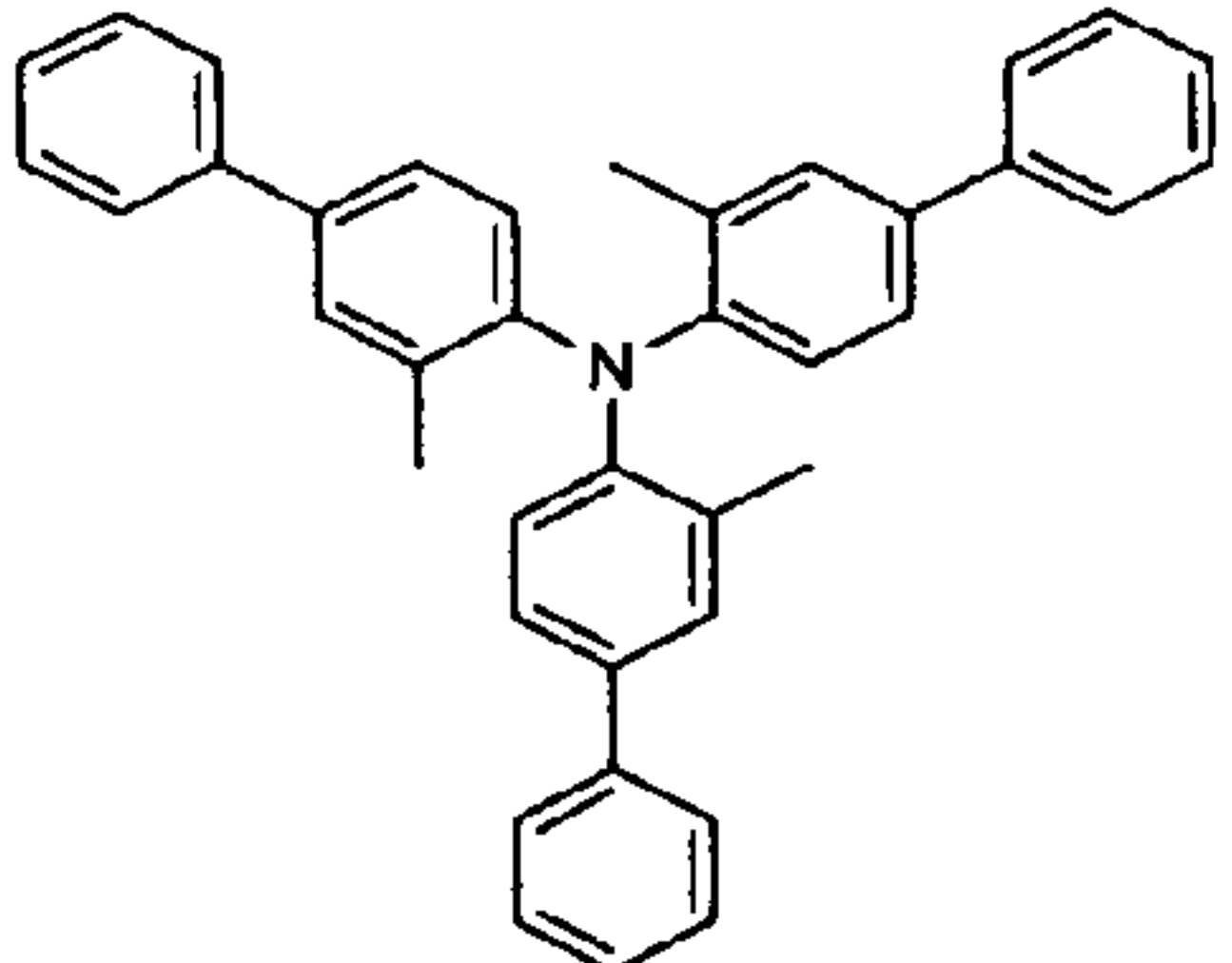
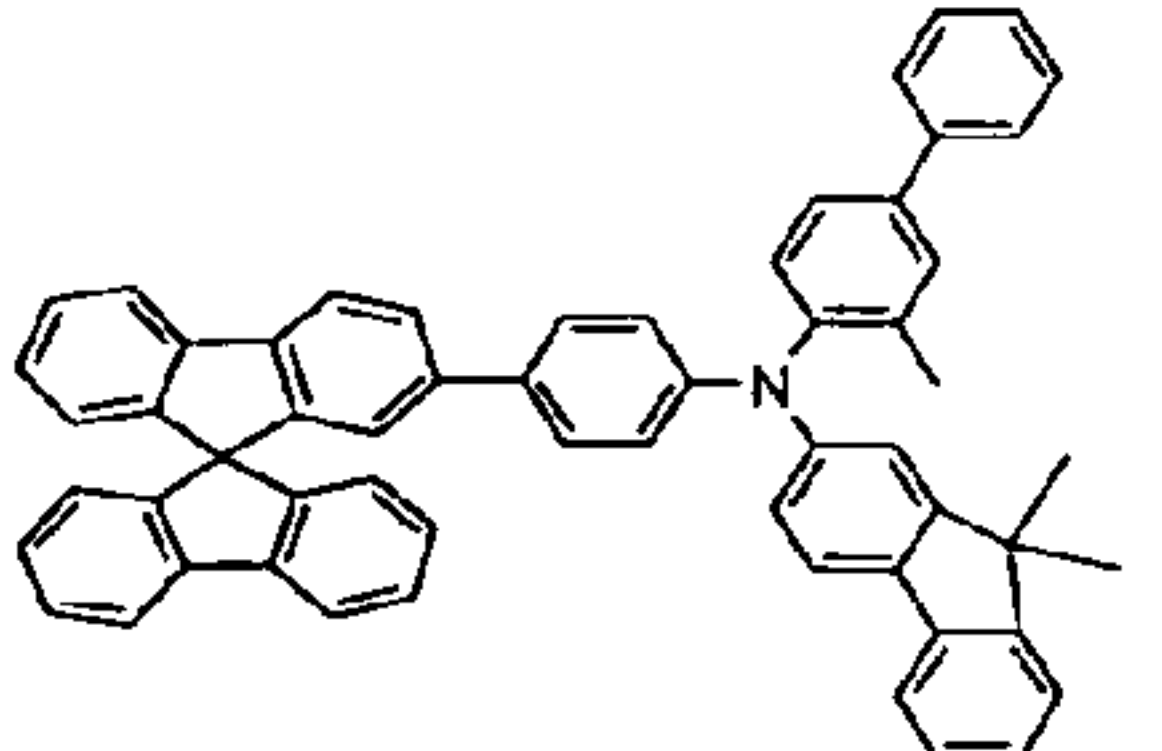
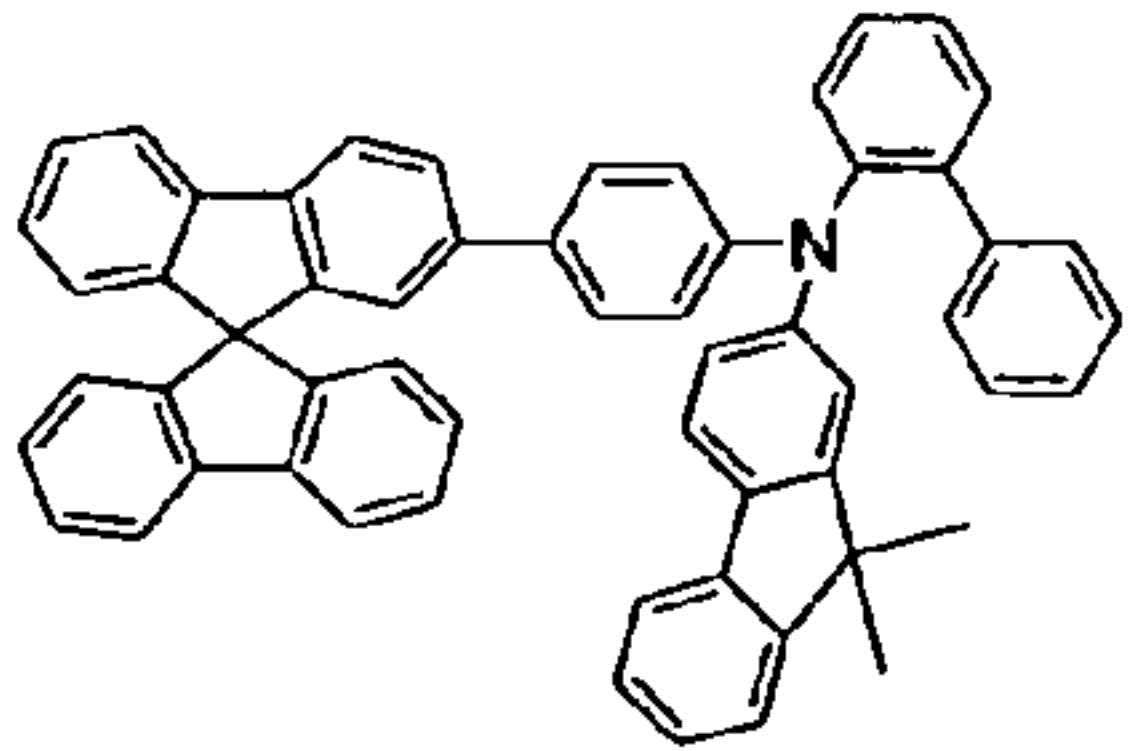
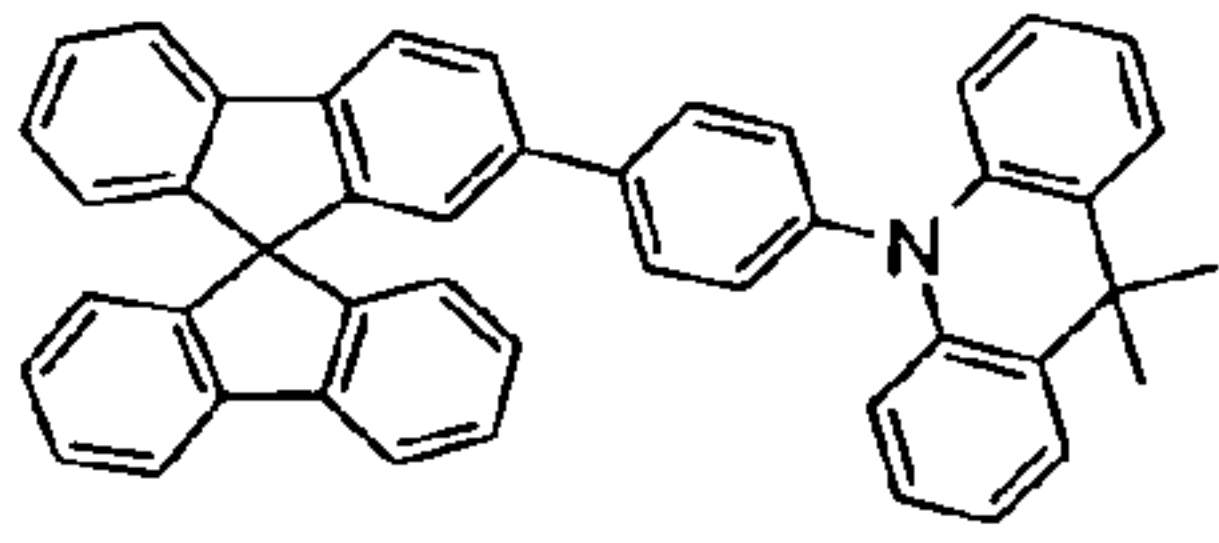
(Ar^2 -6)

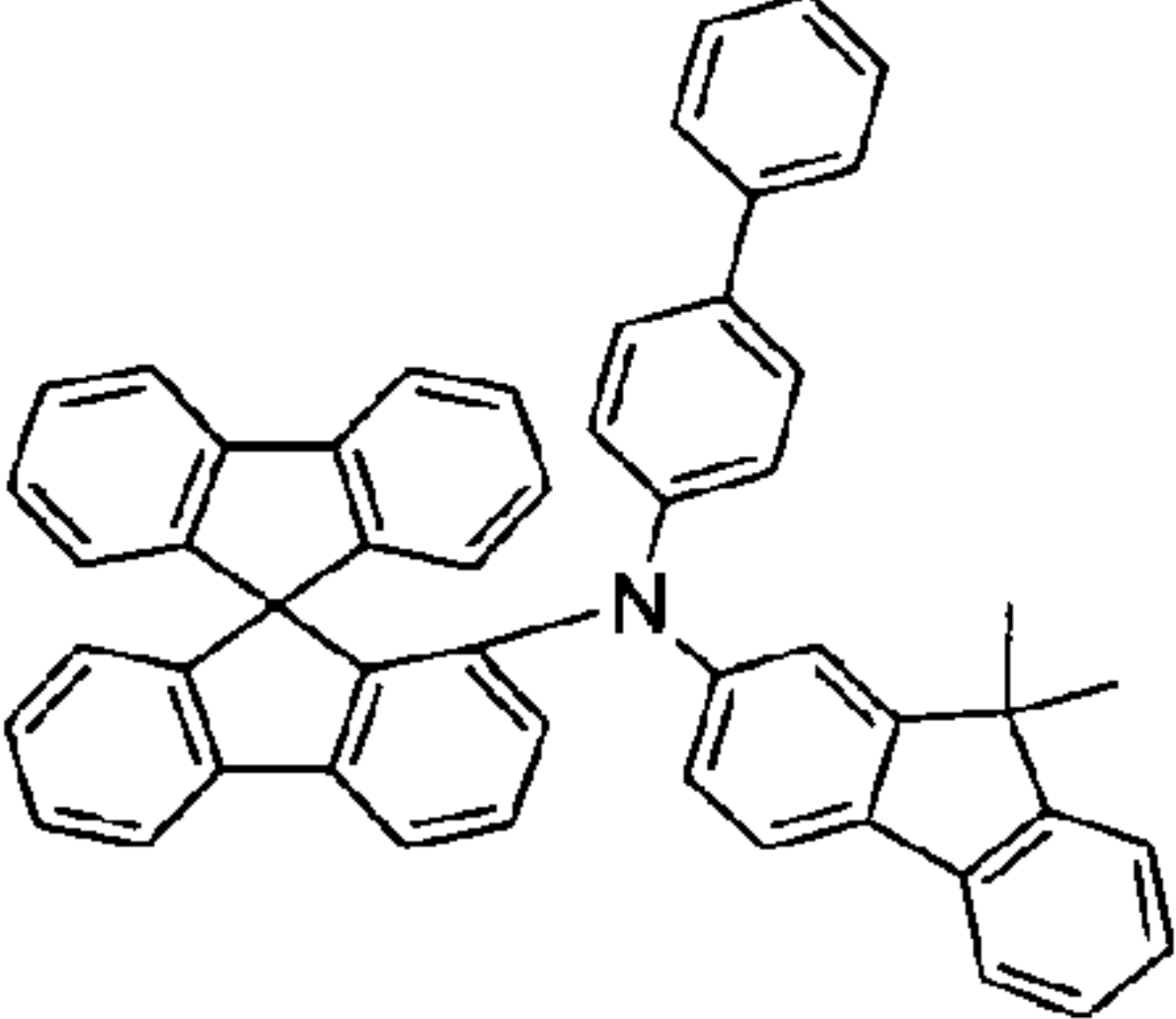
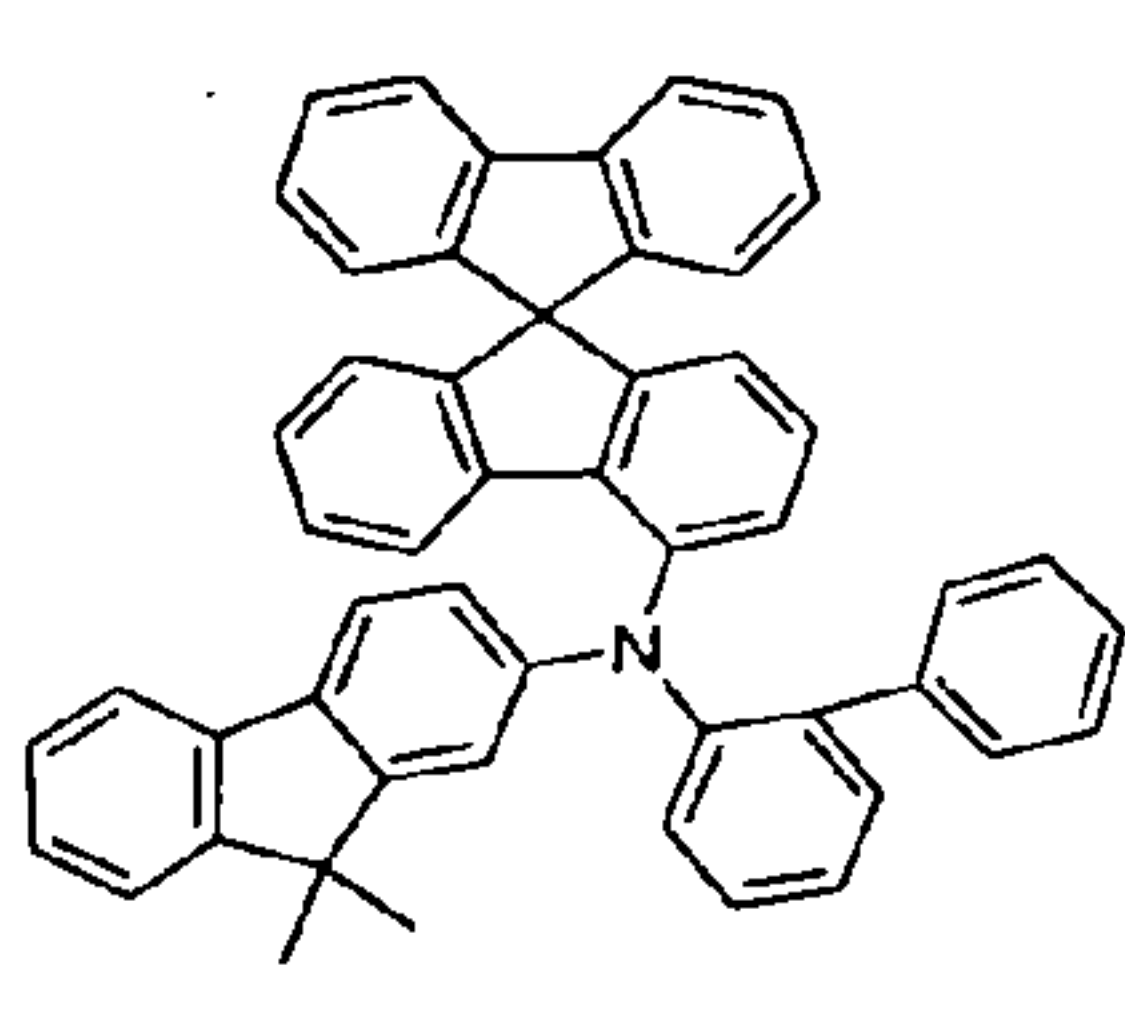
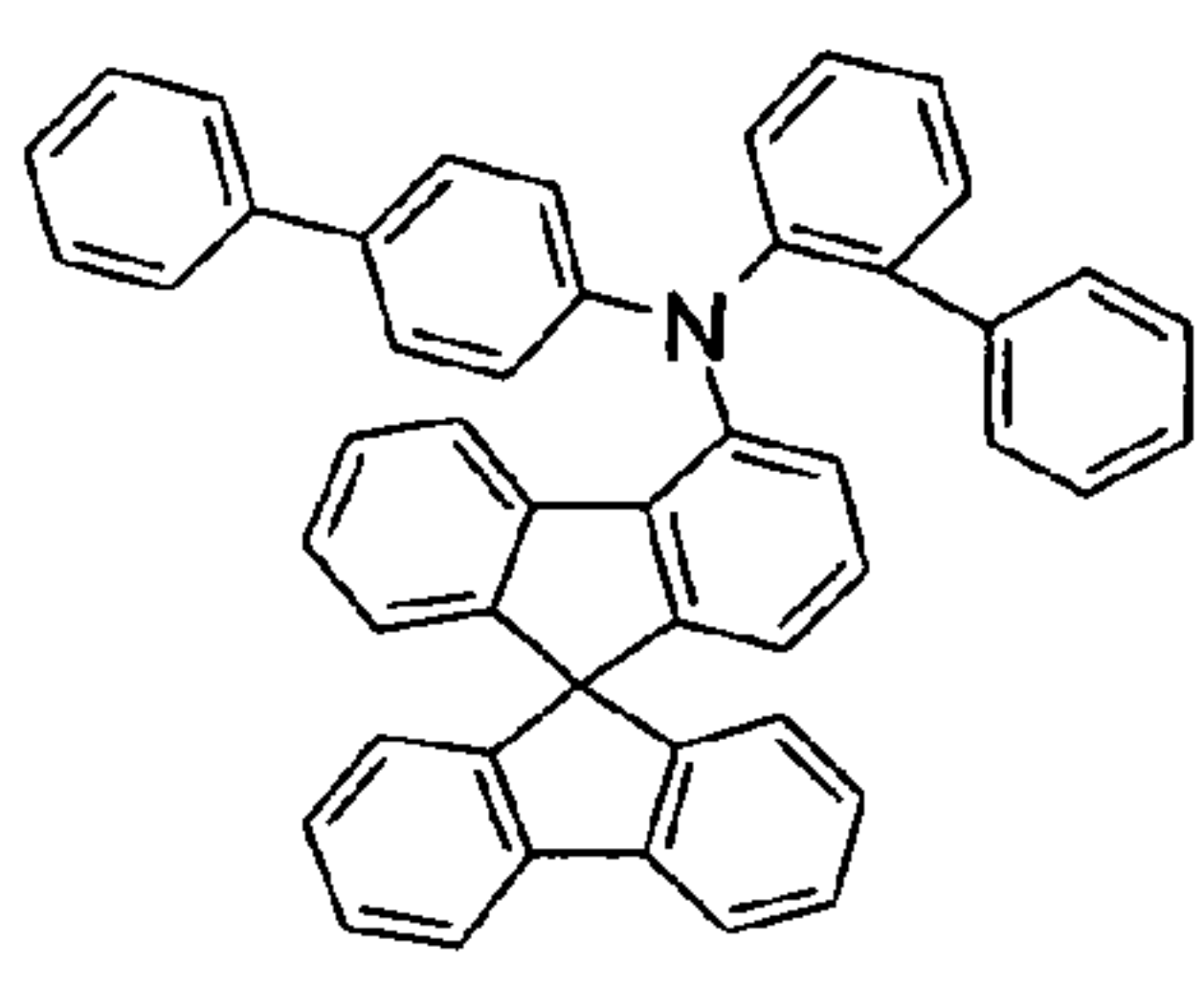
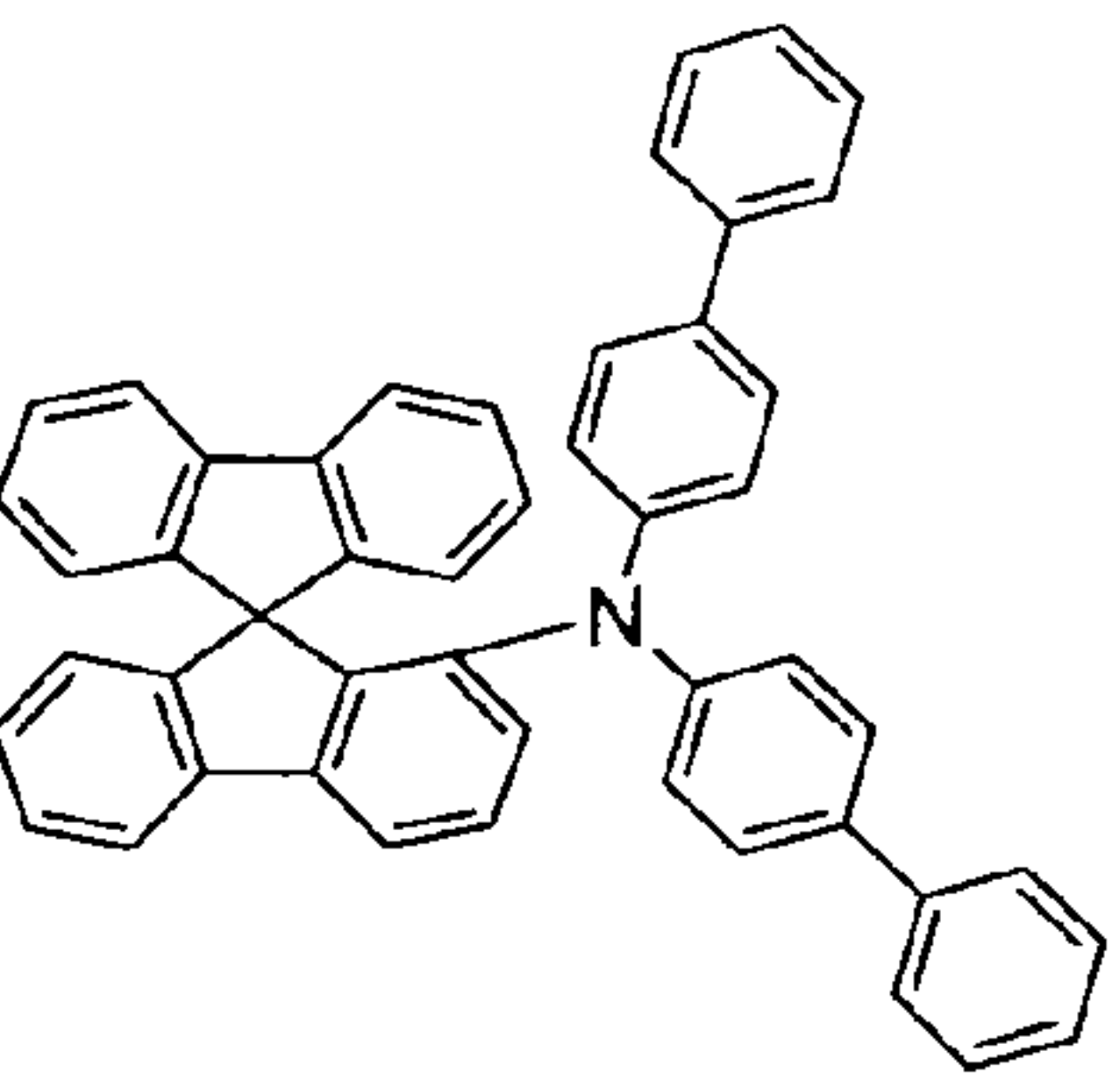
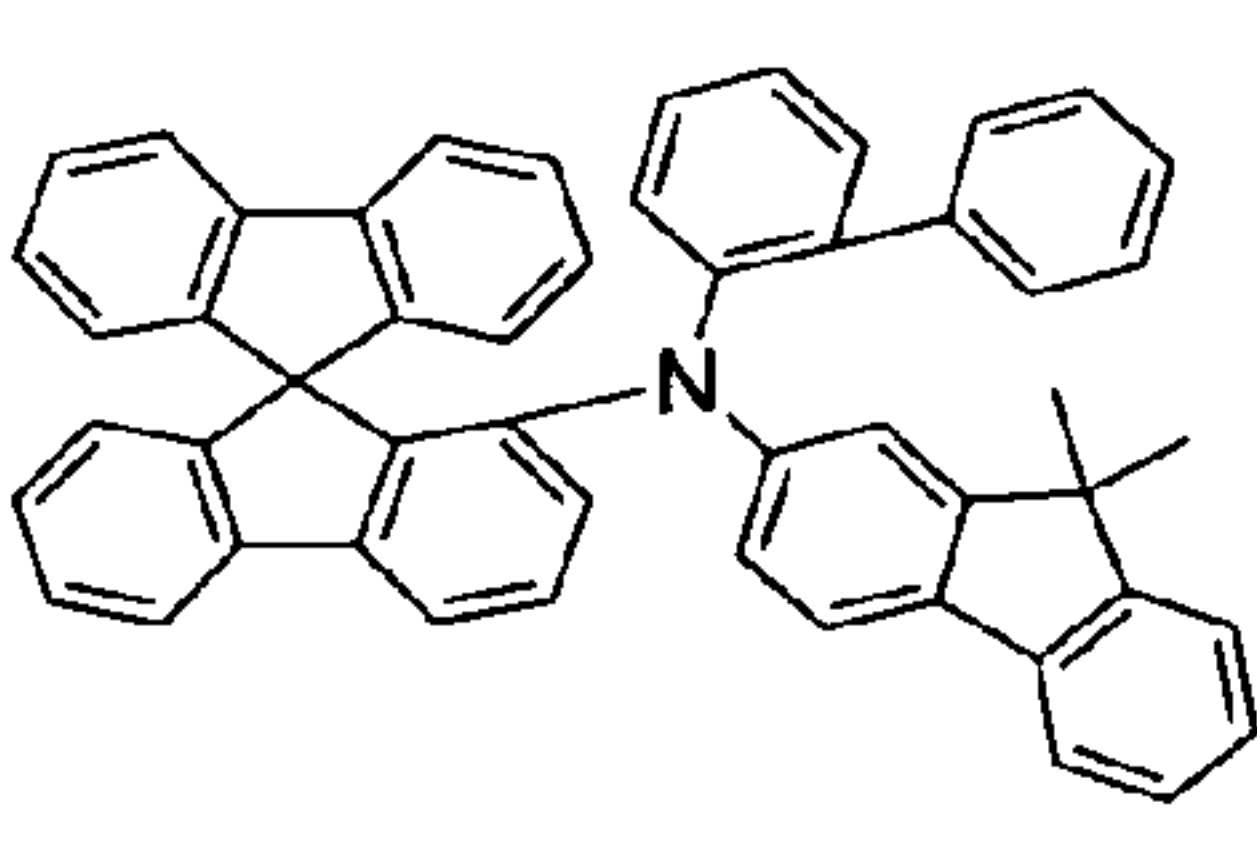
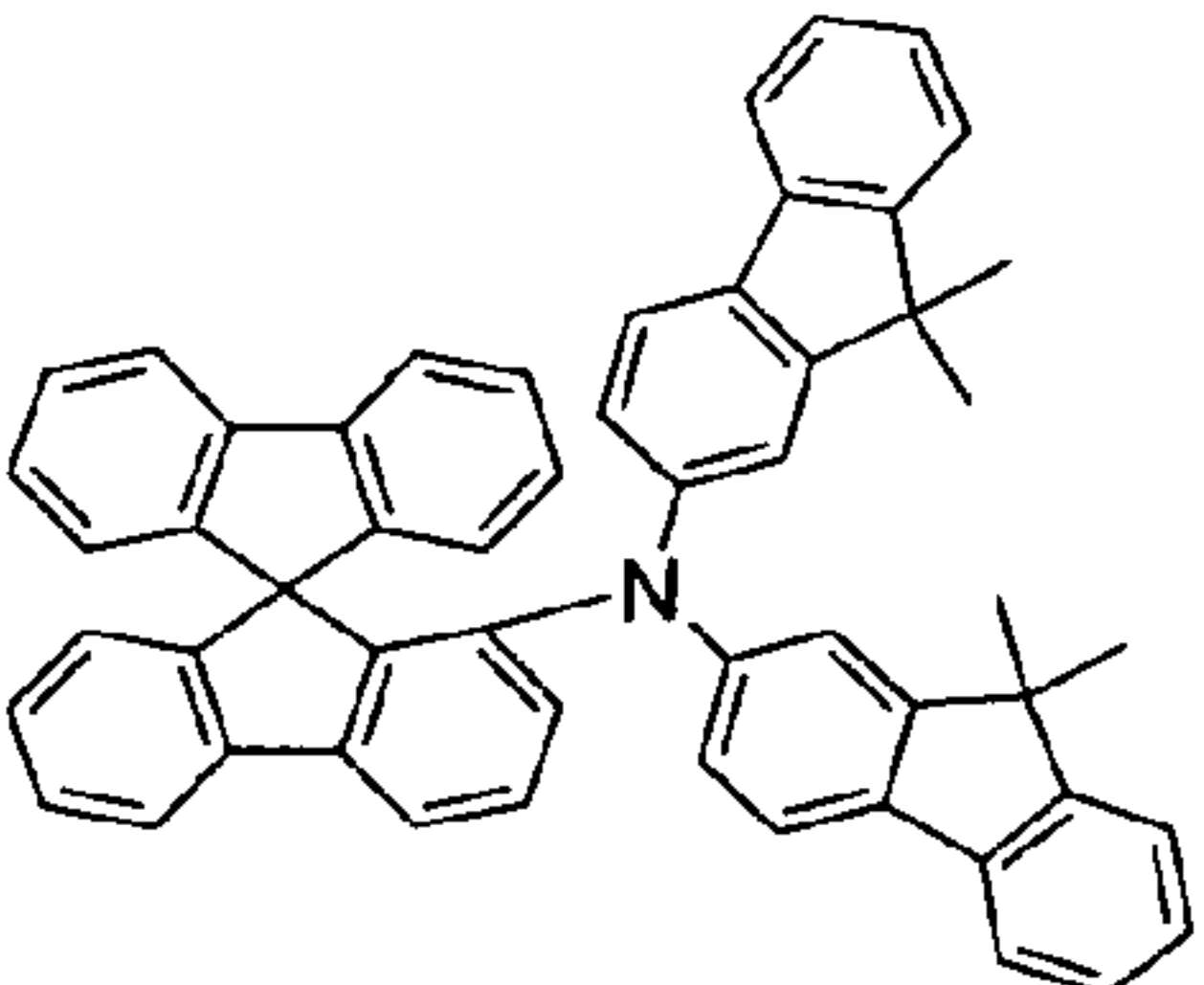
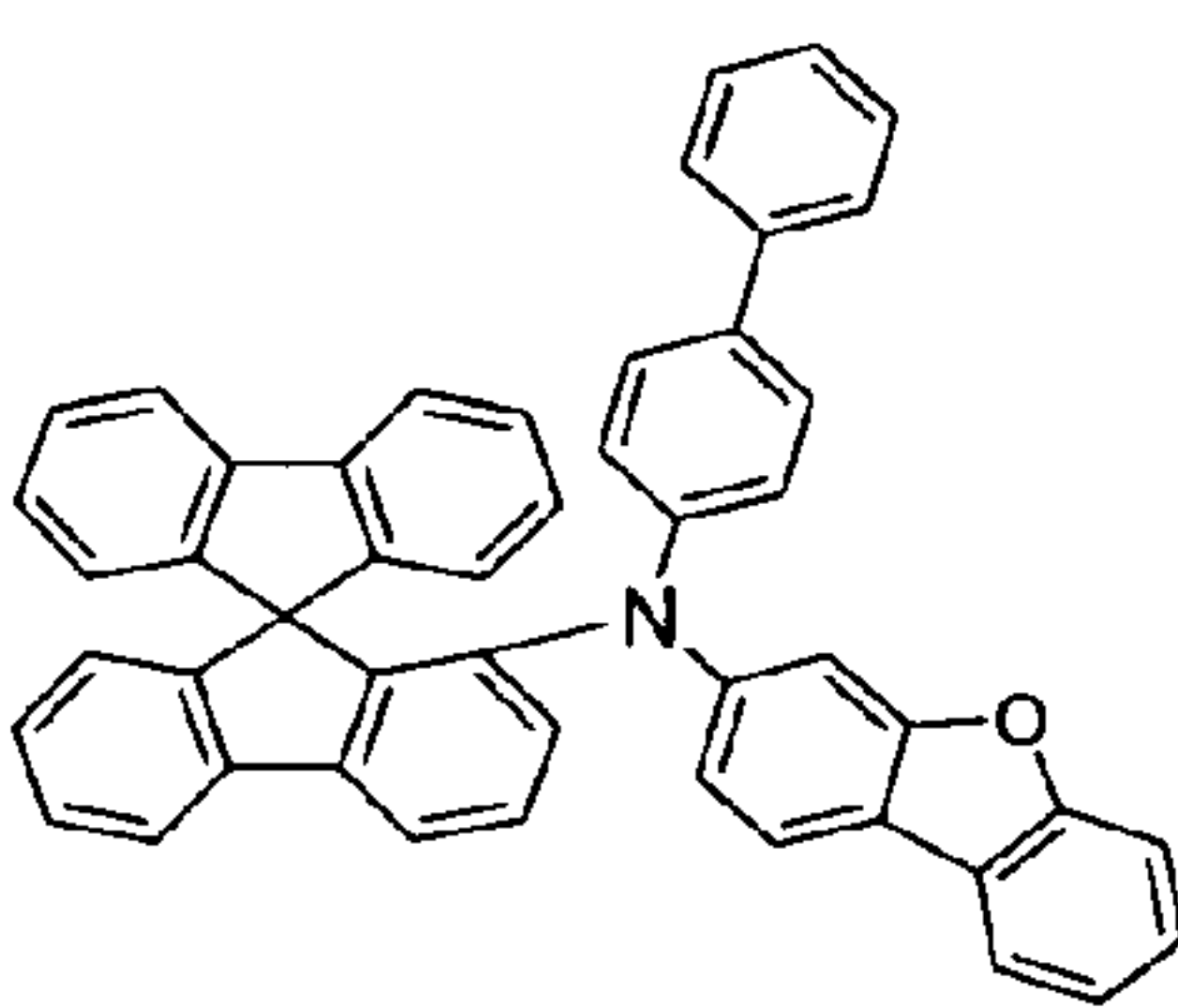
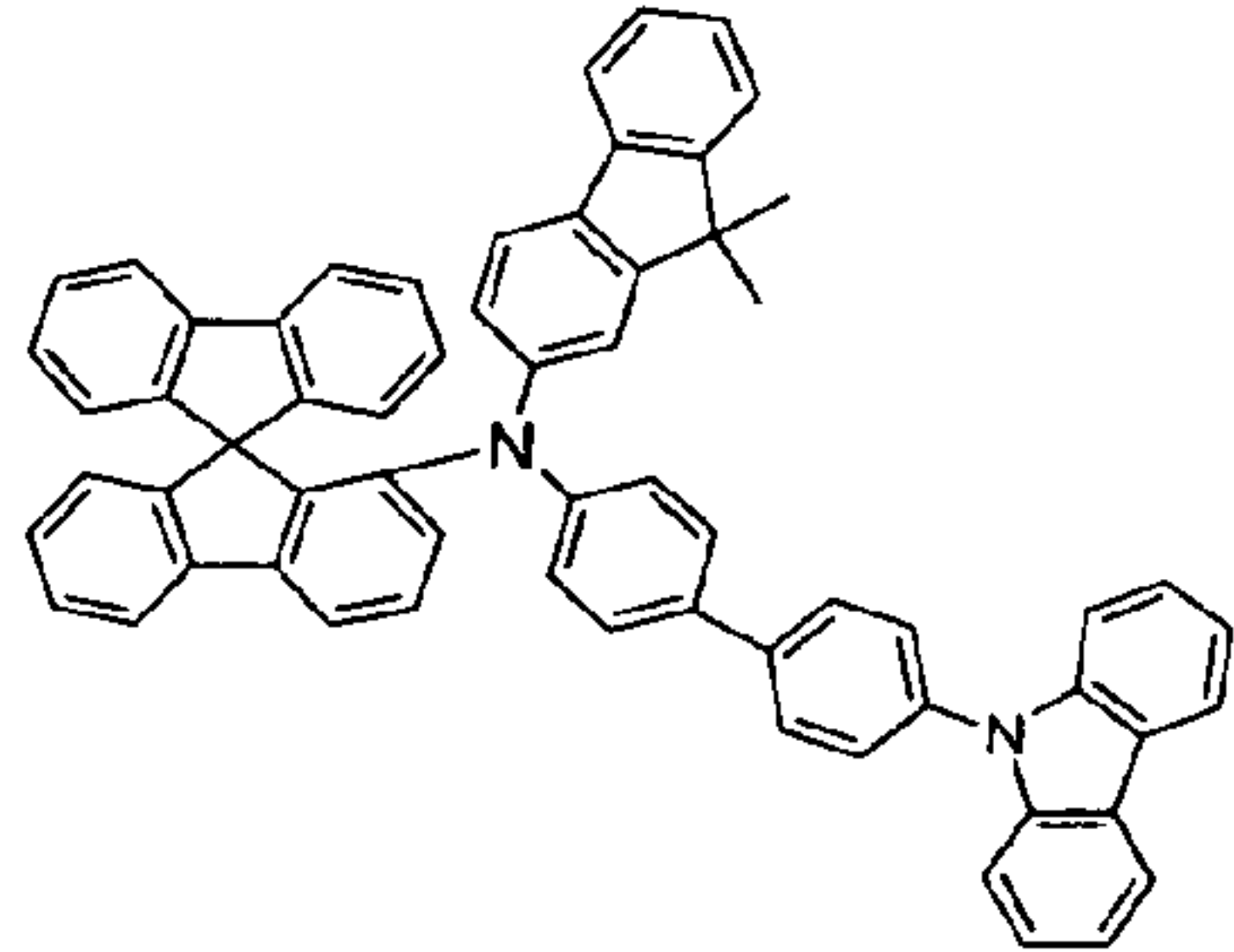
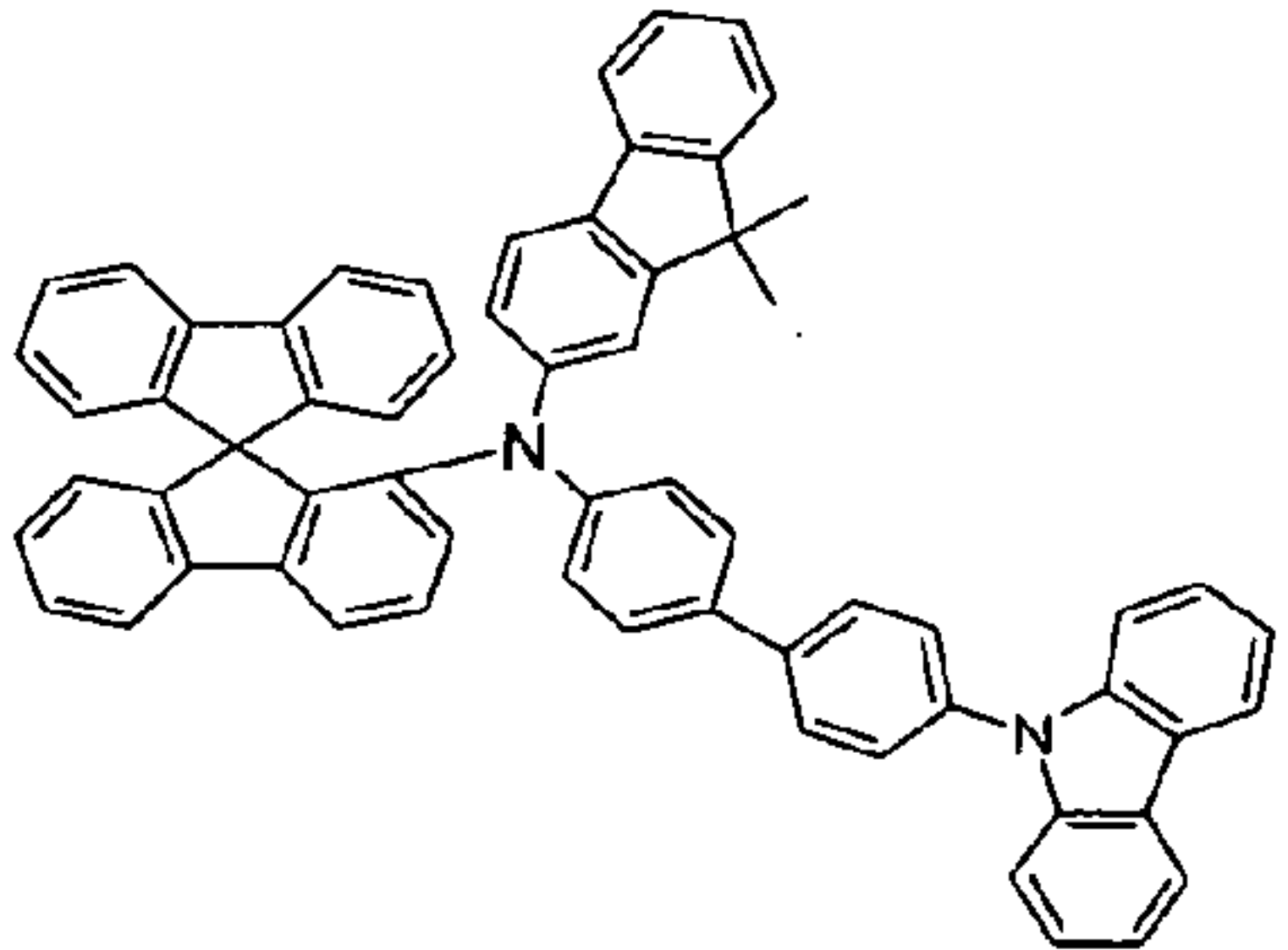
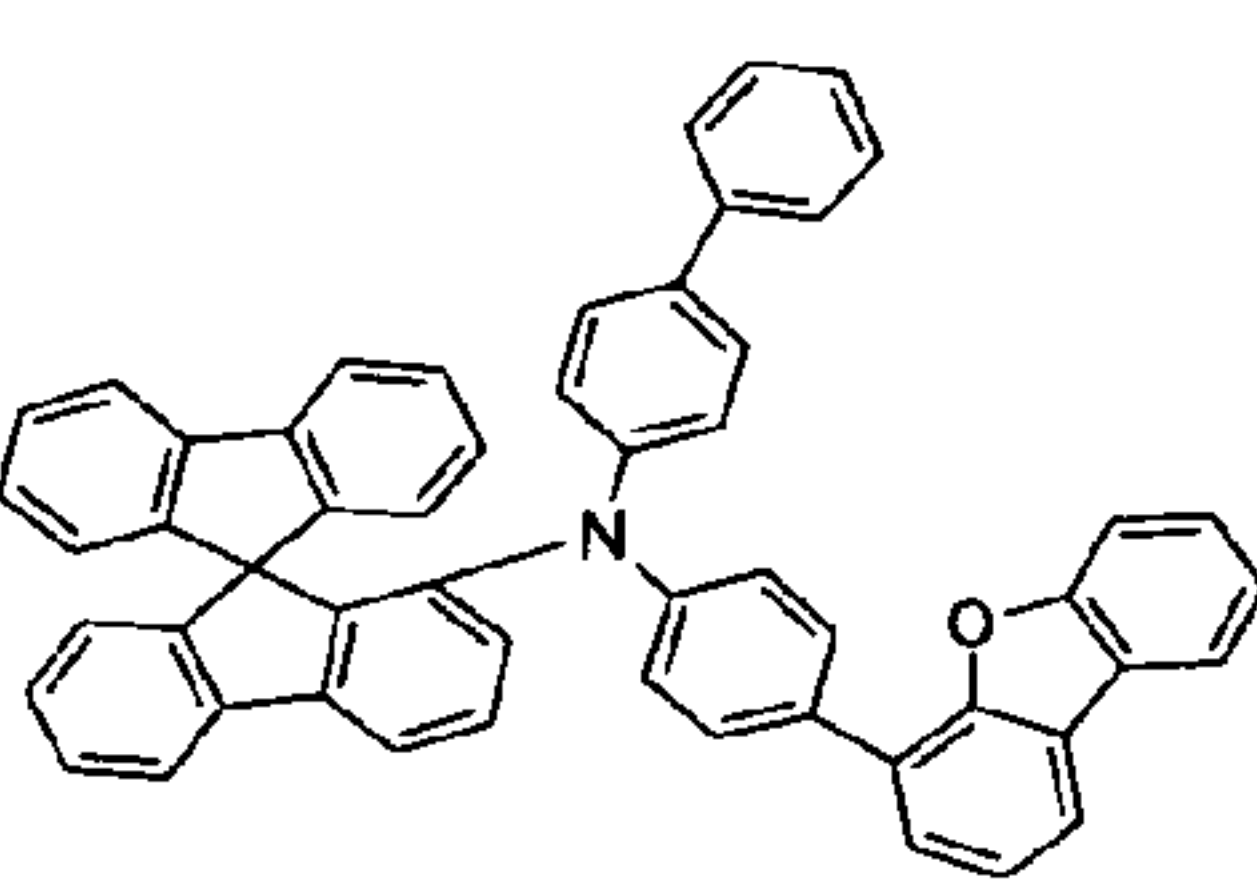
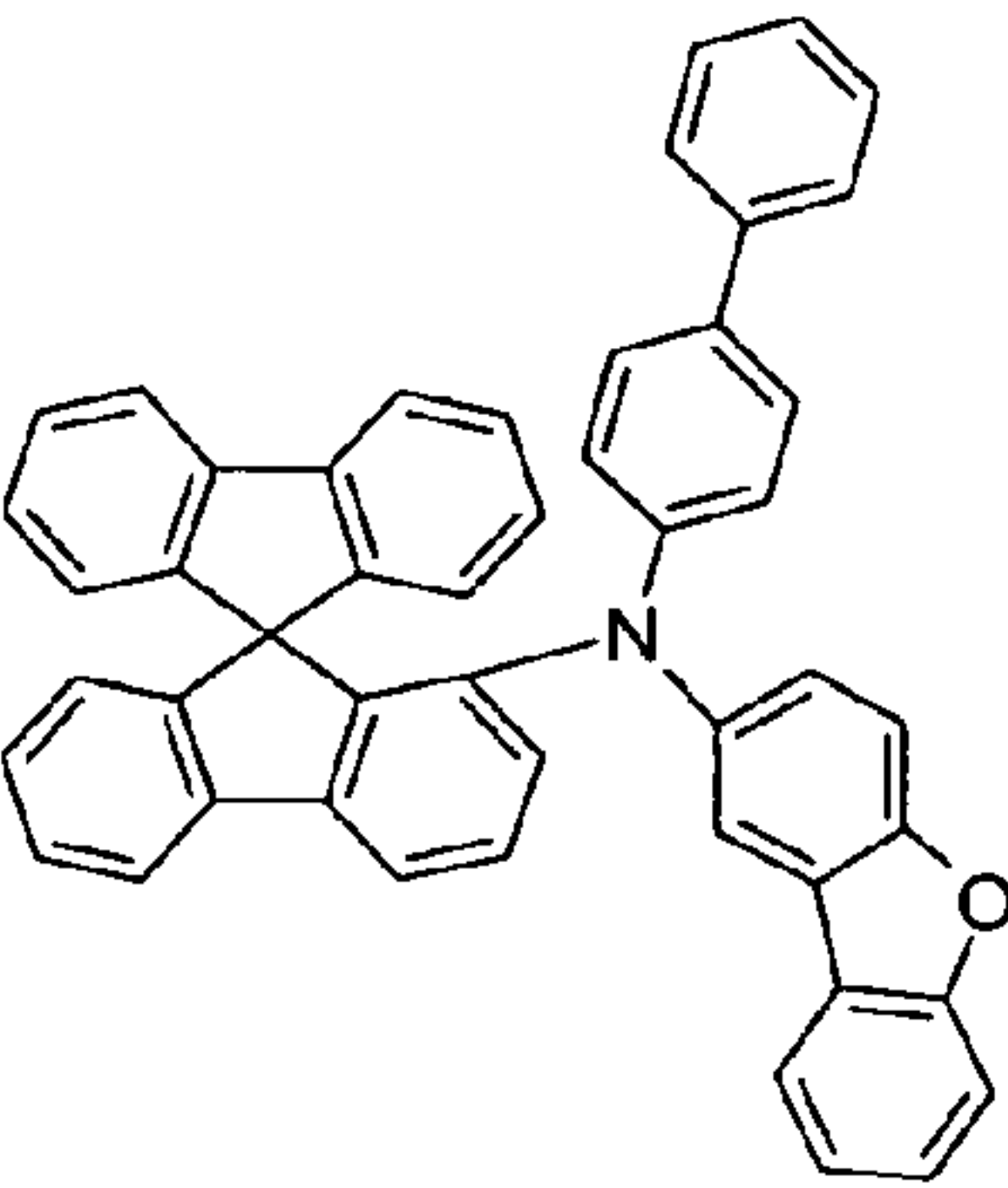
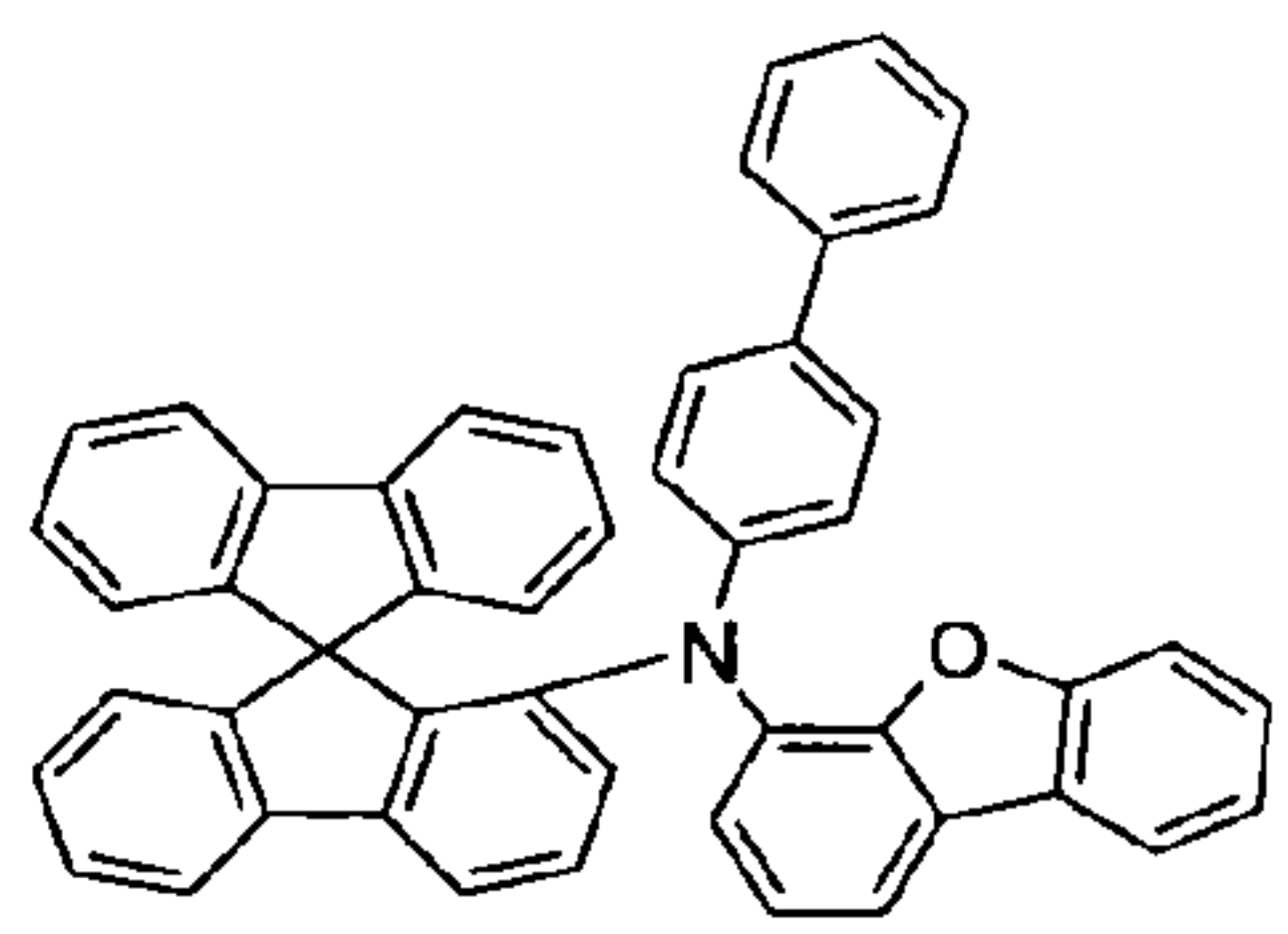


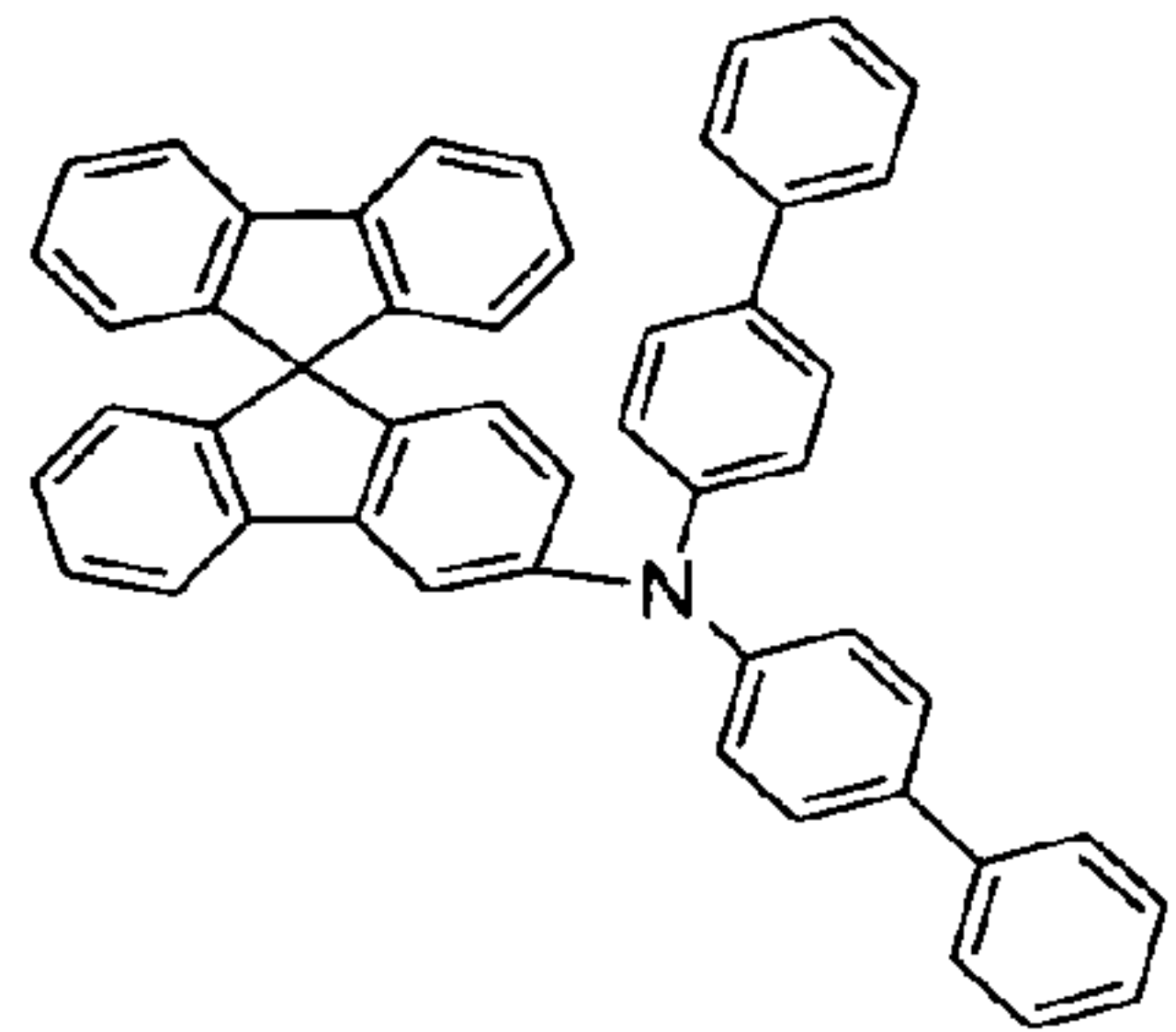
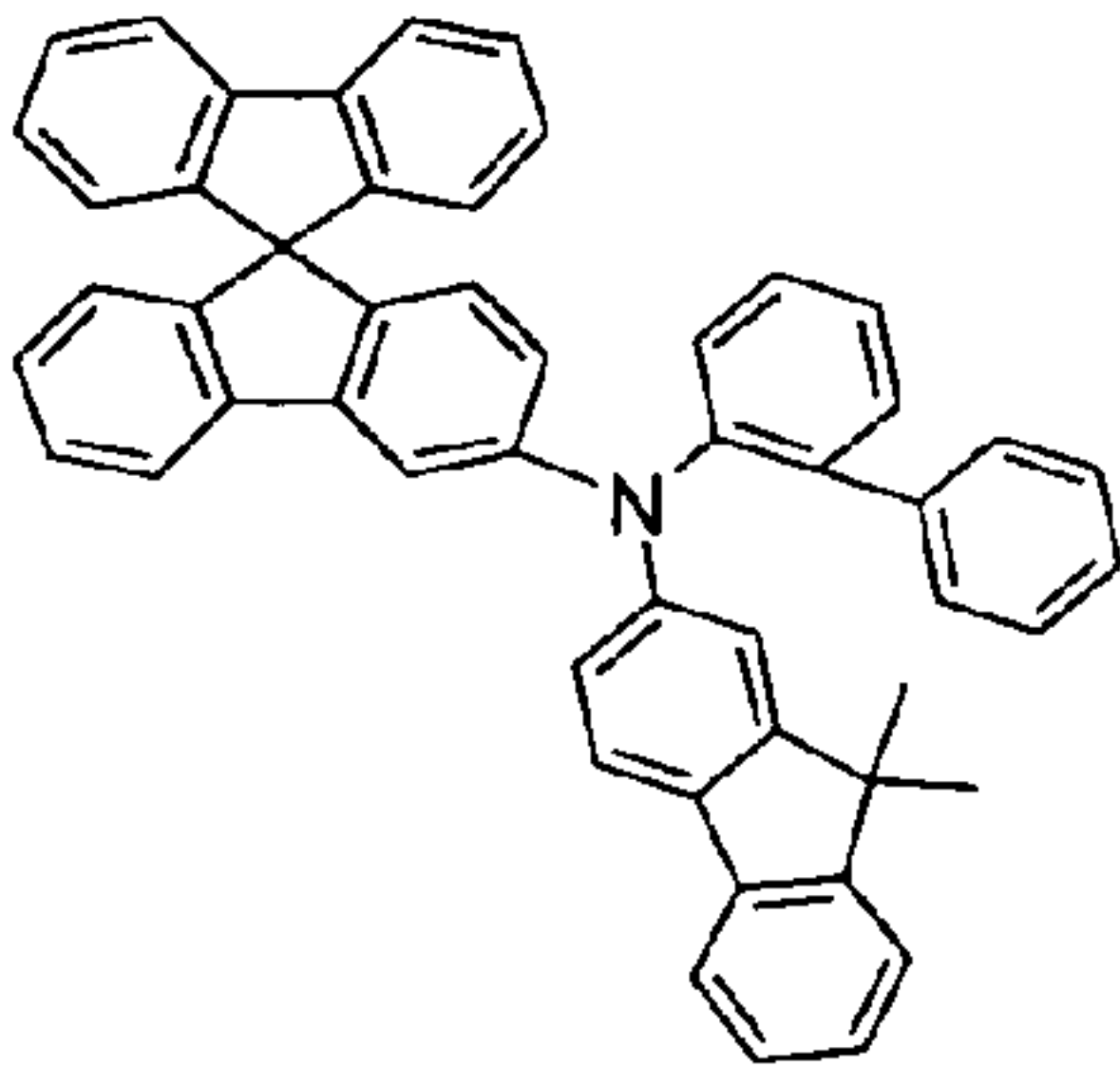
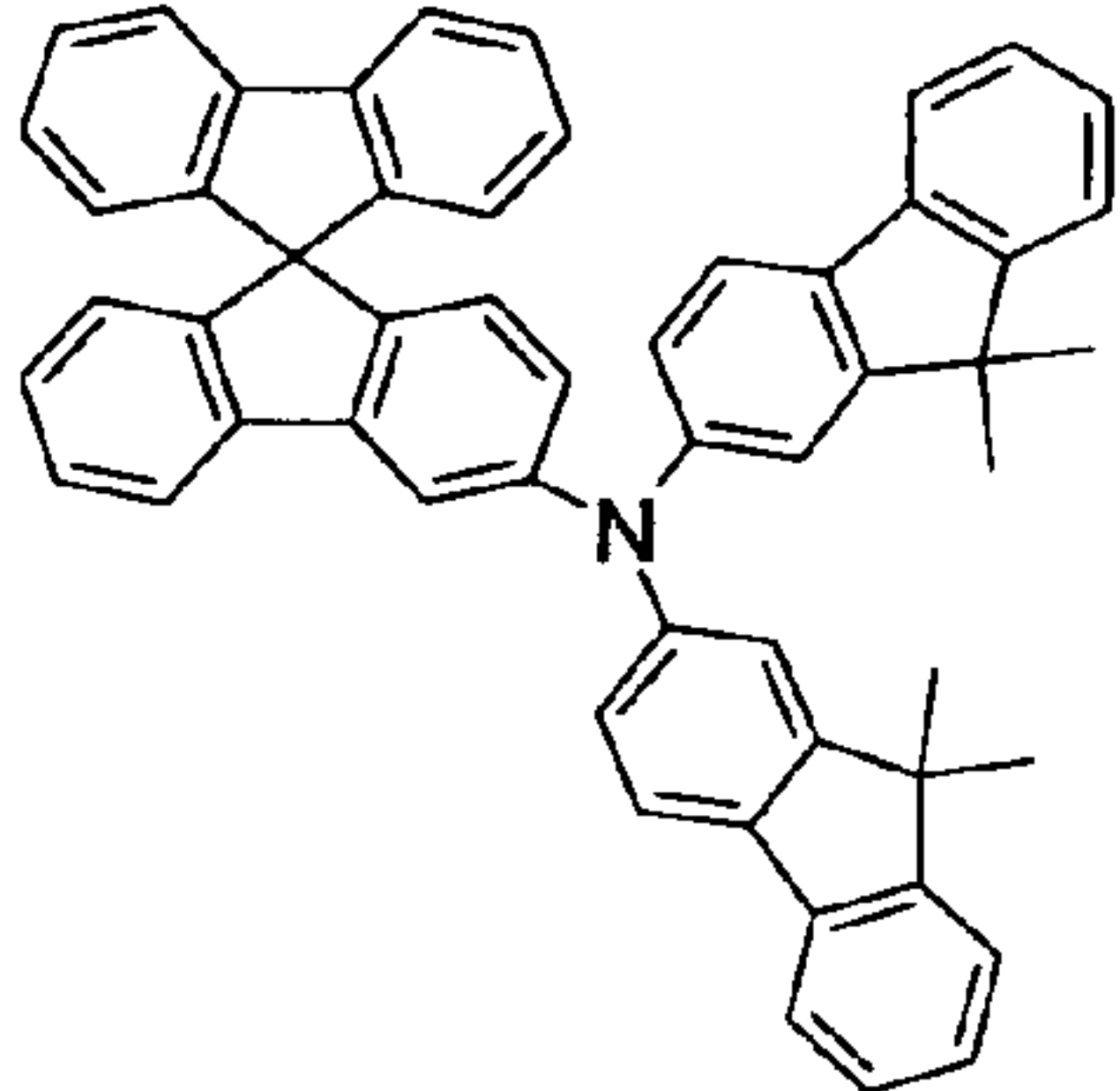
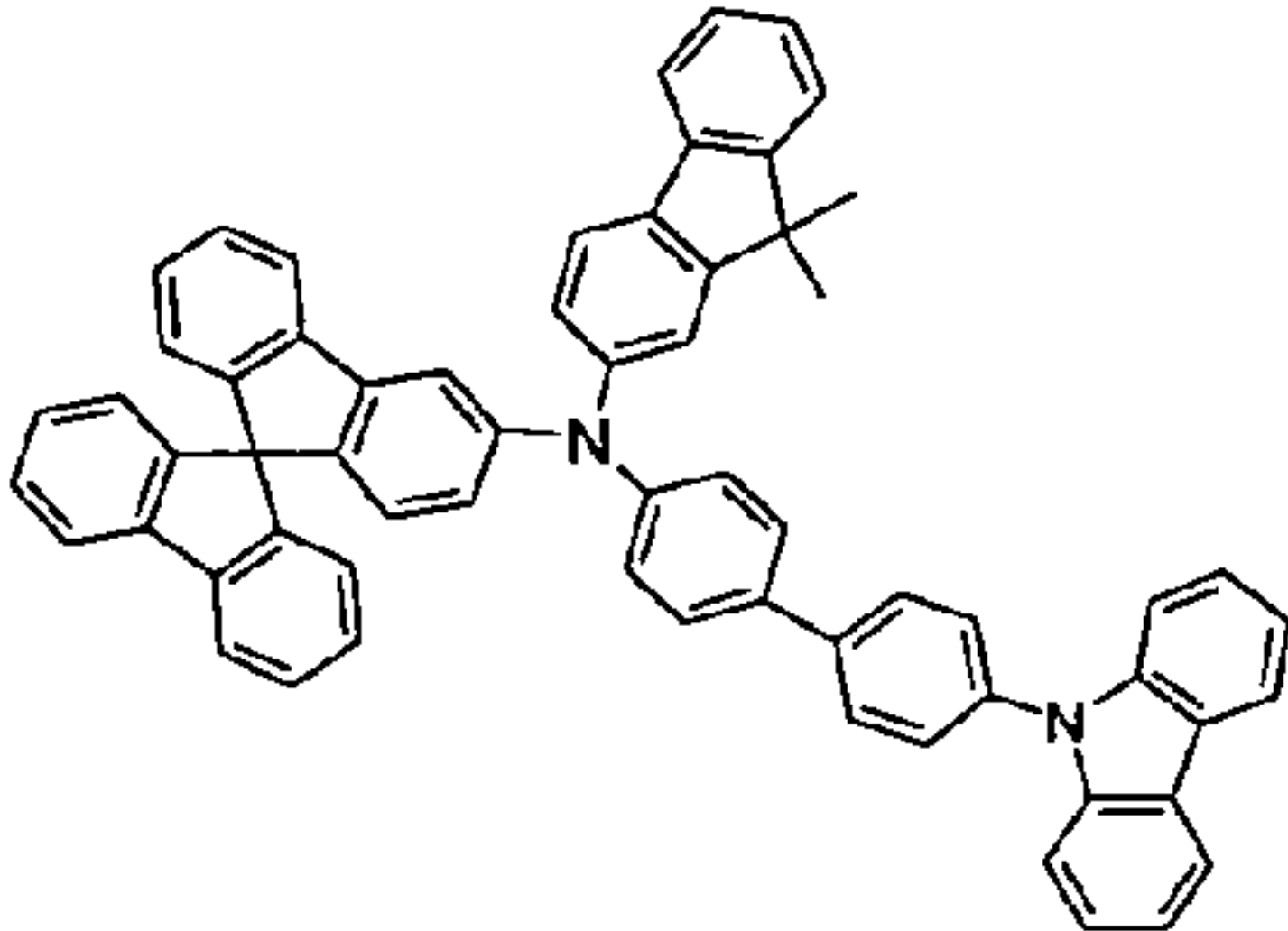
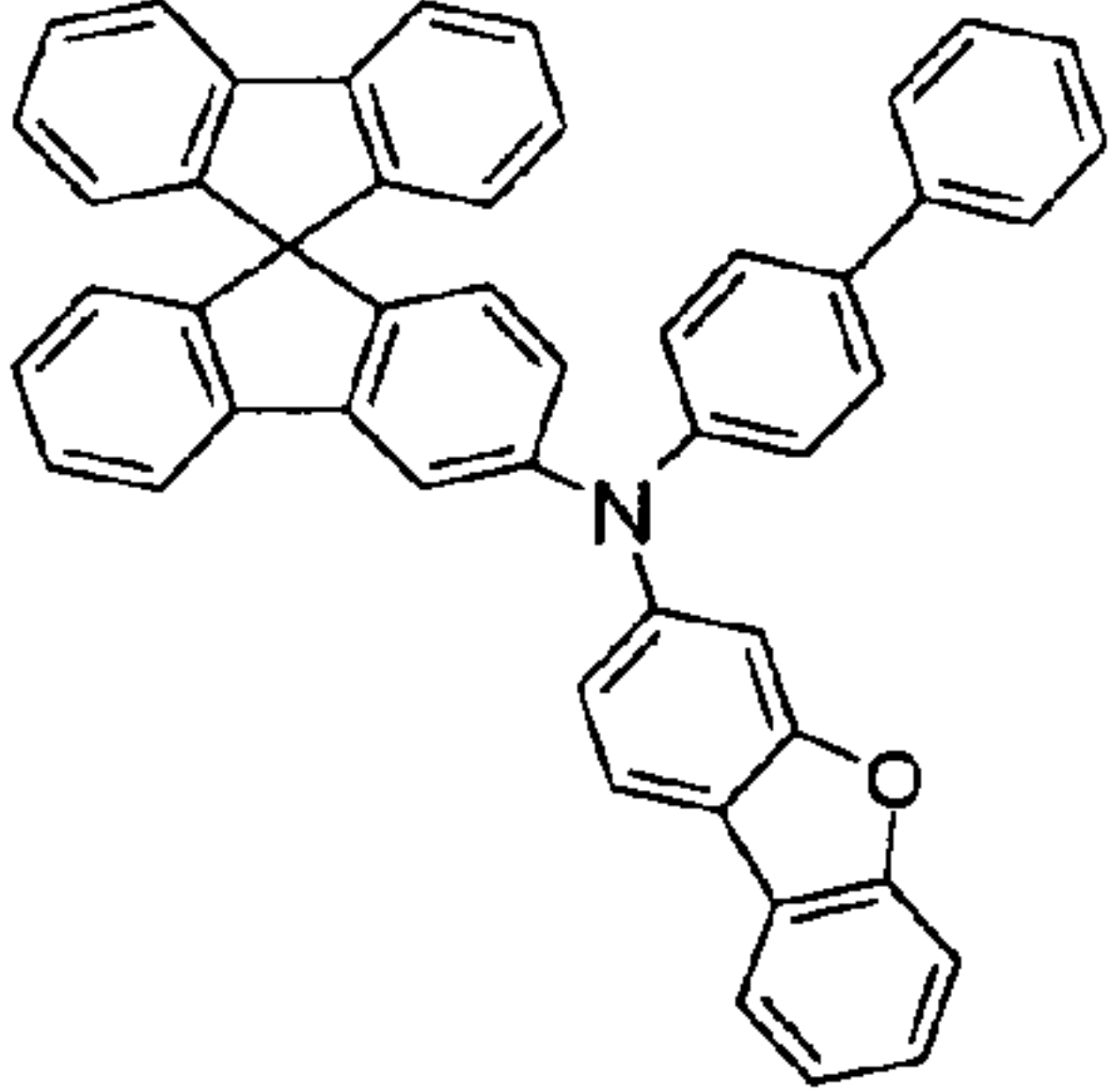
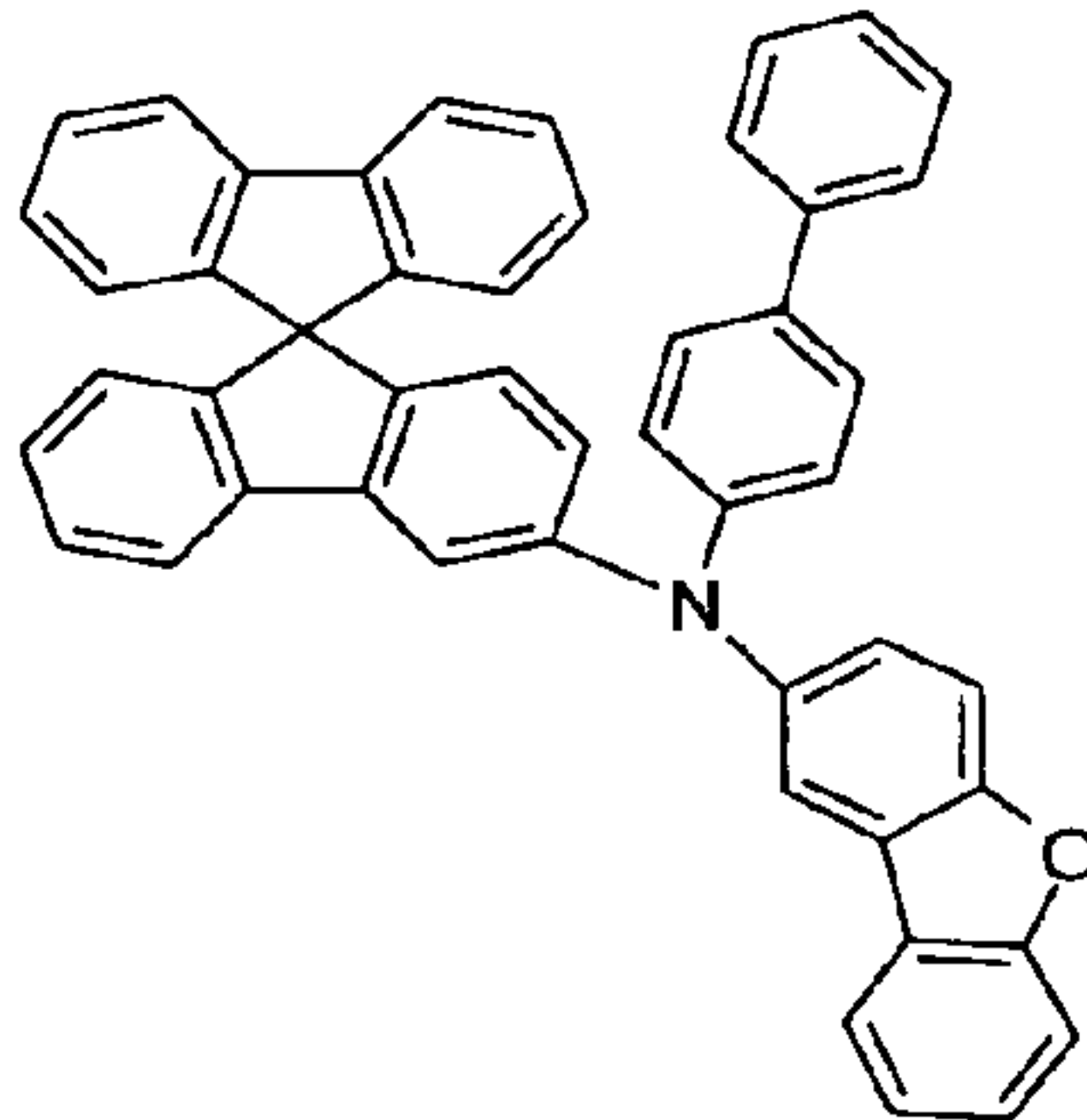
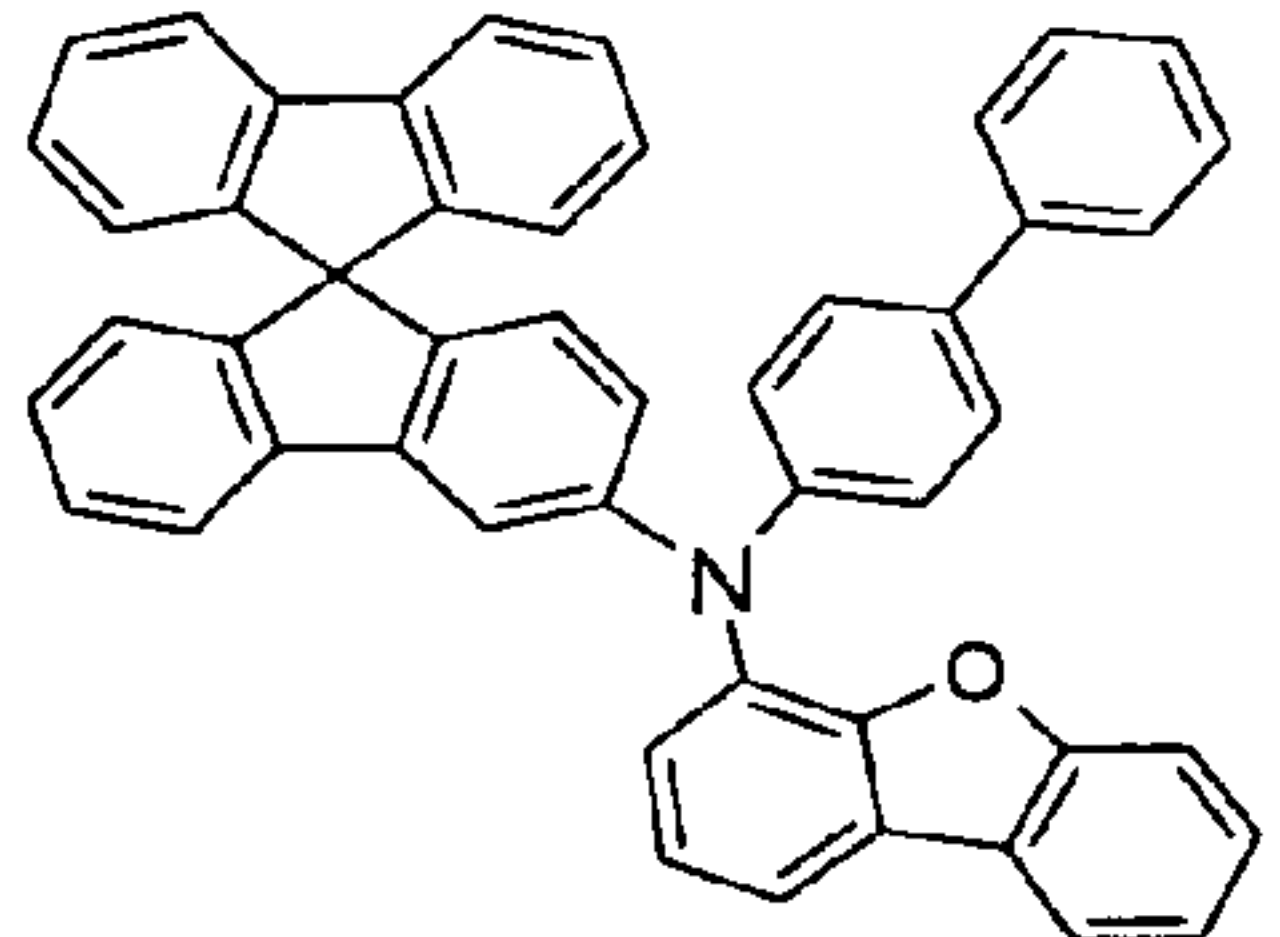
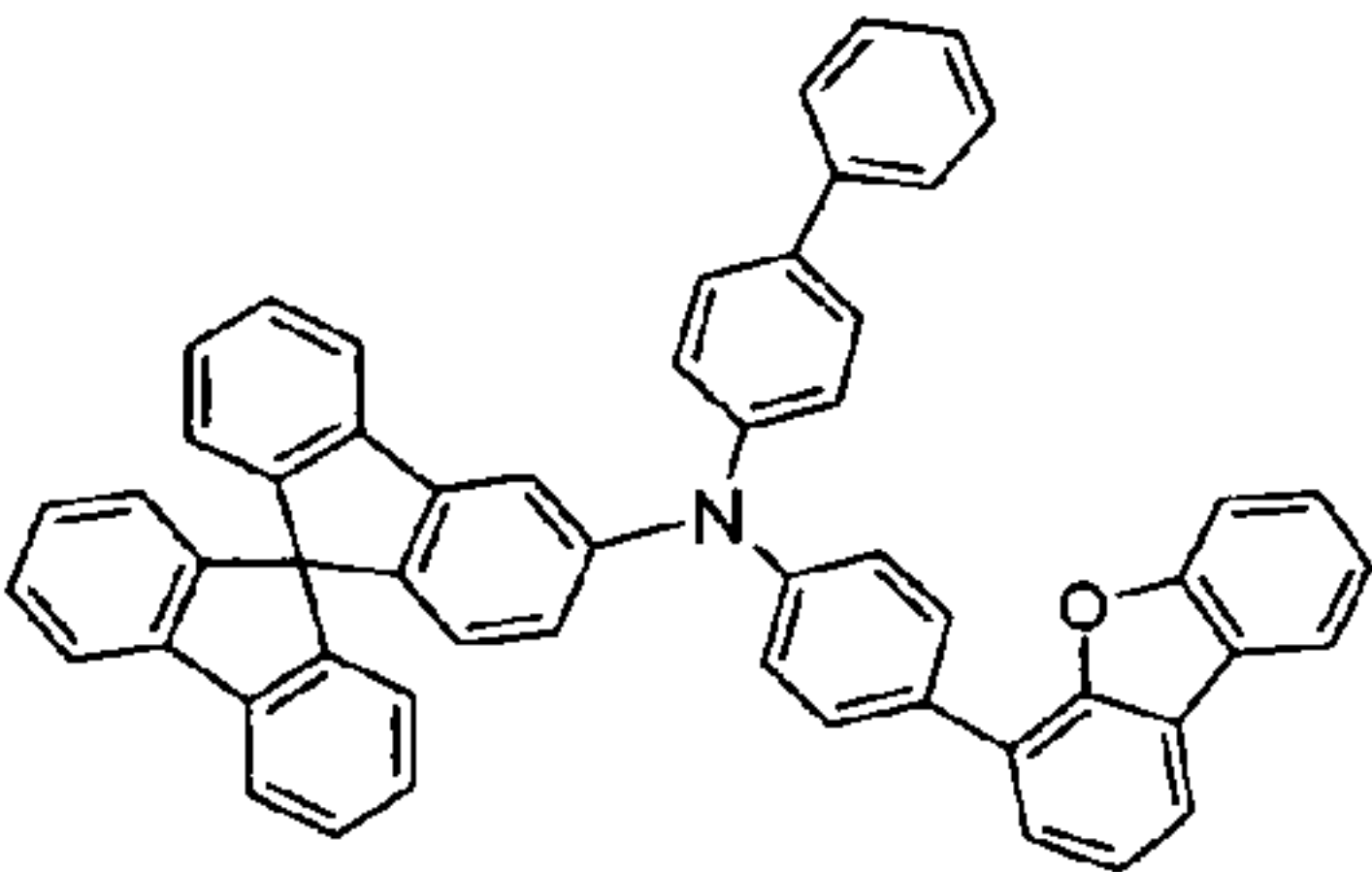
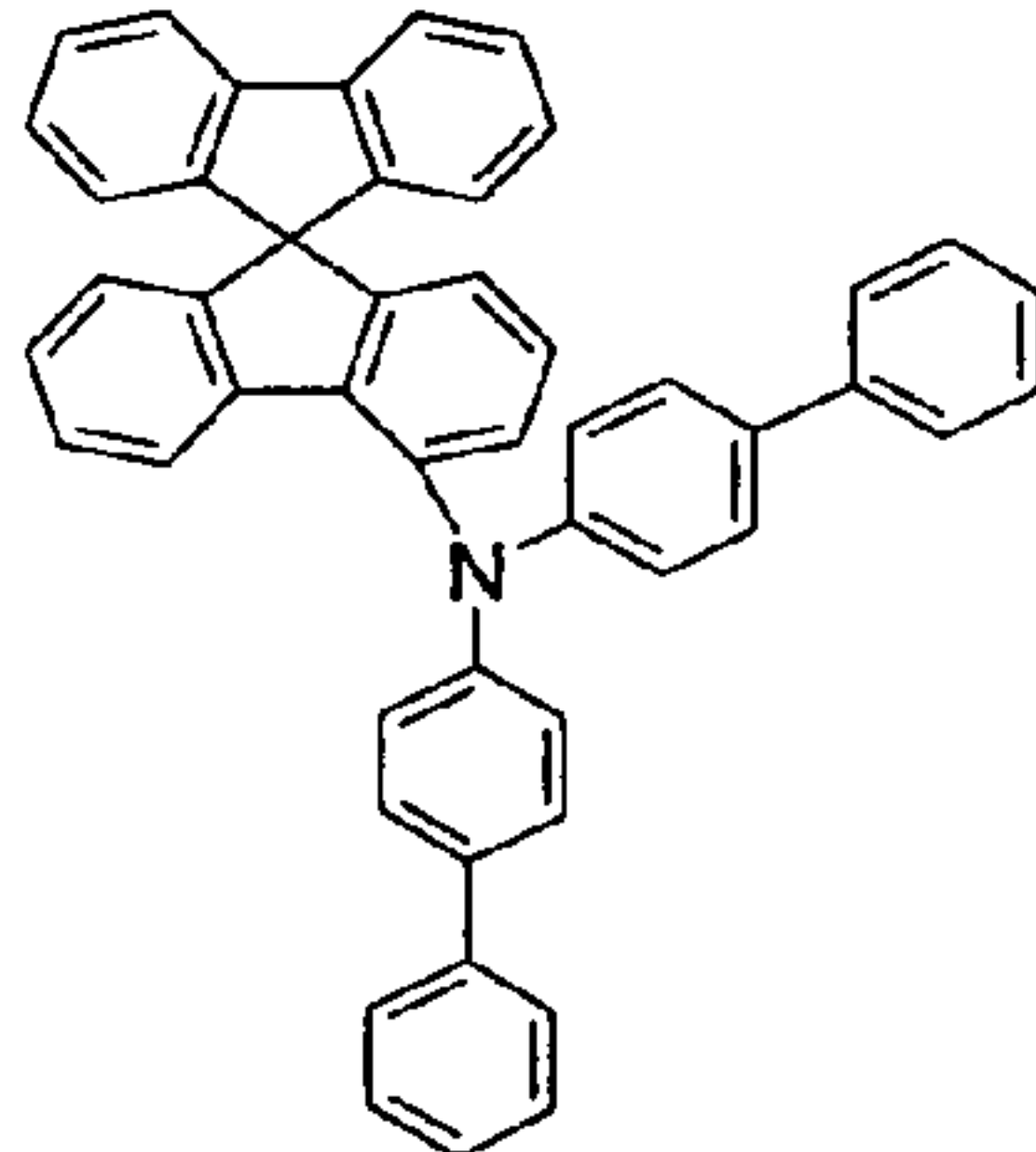
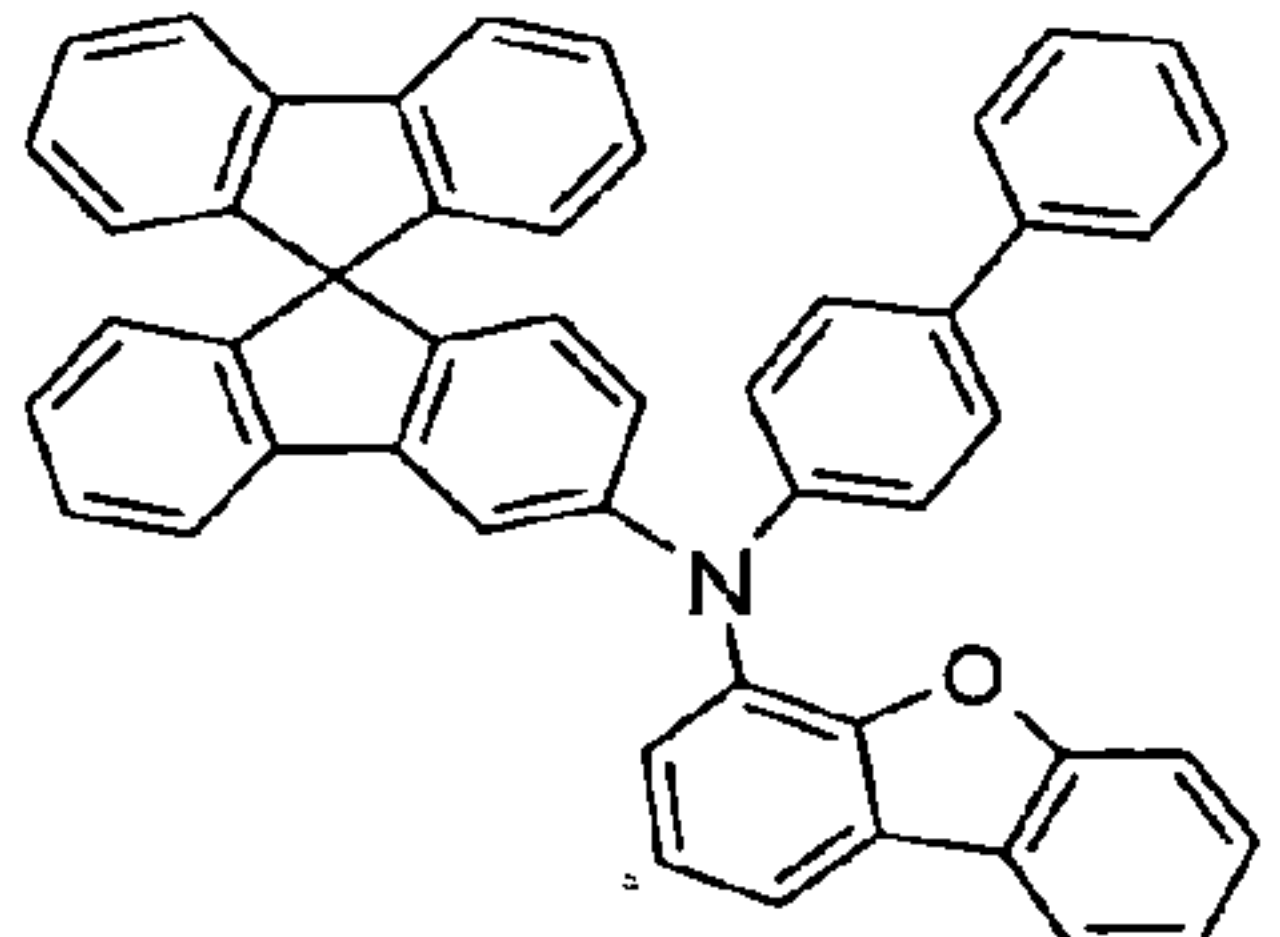
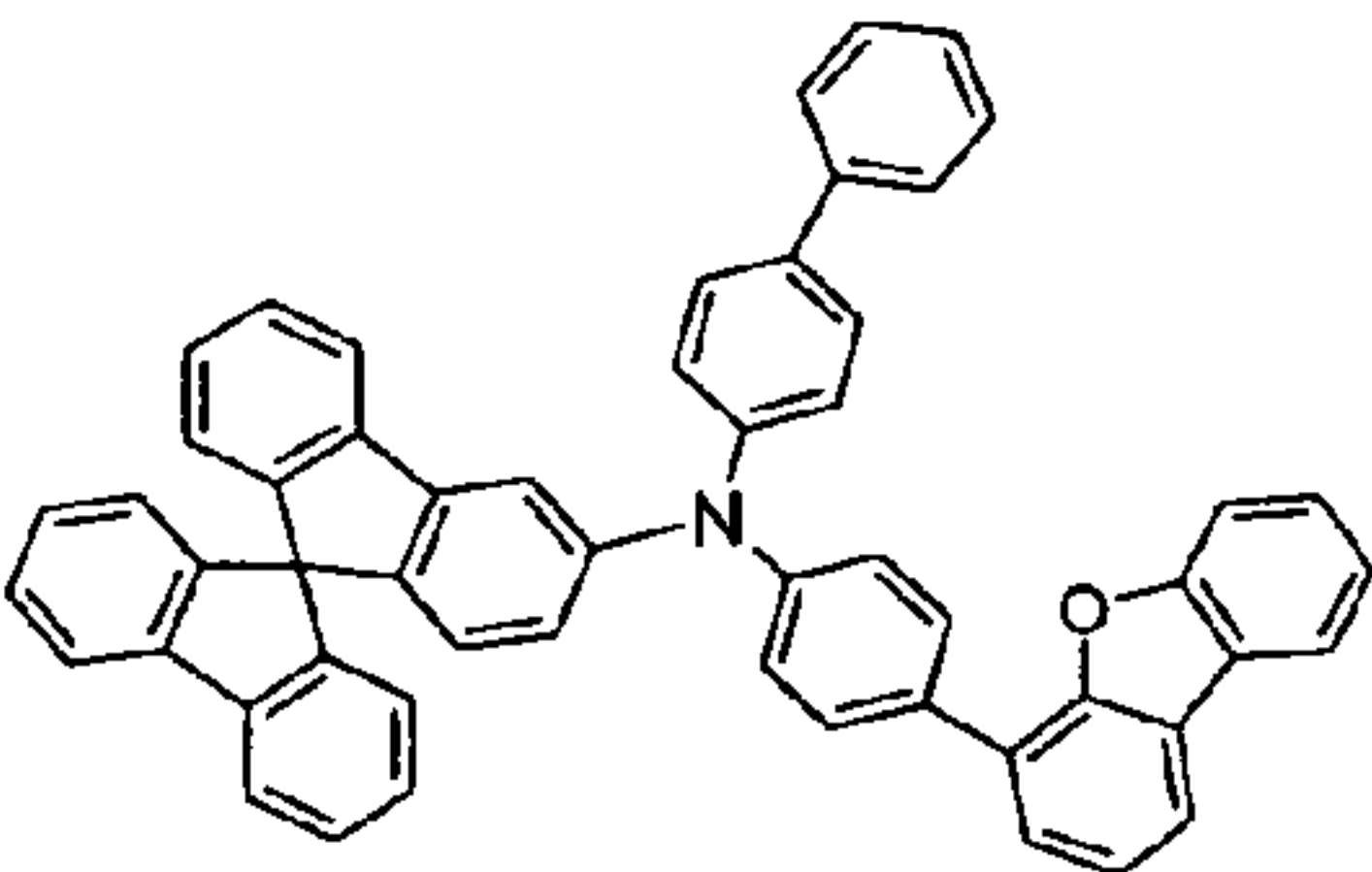
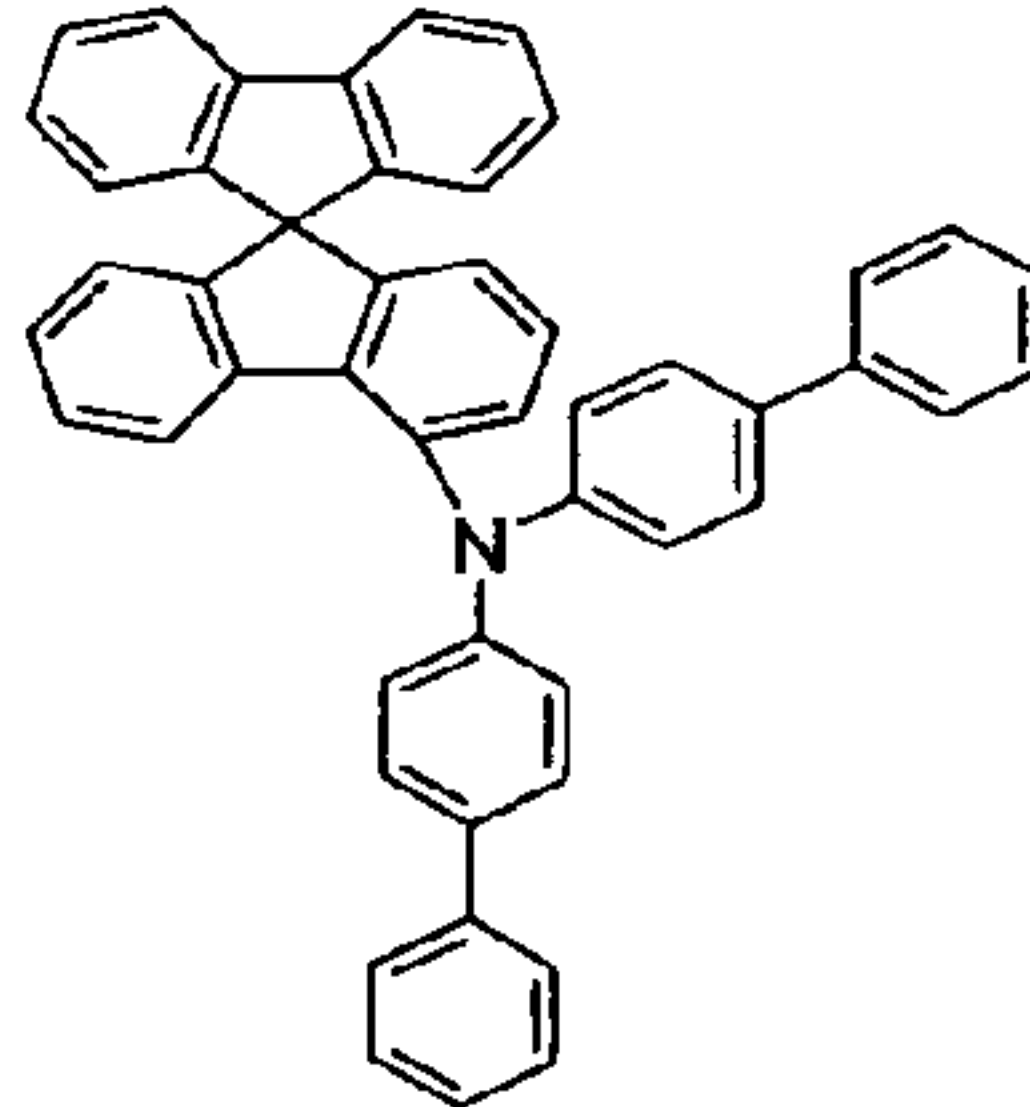
式(A)化合物之較佳實施態樣為下列化合物：

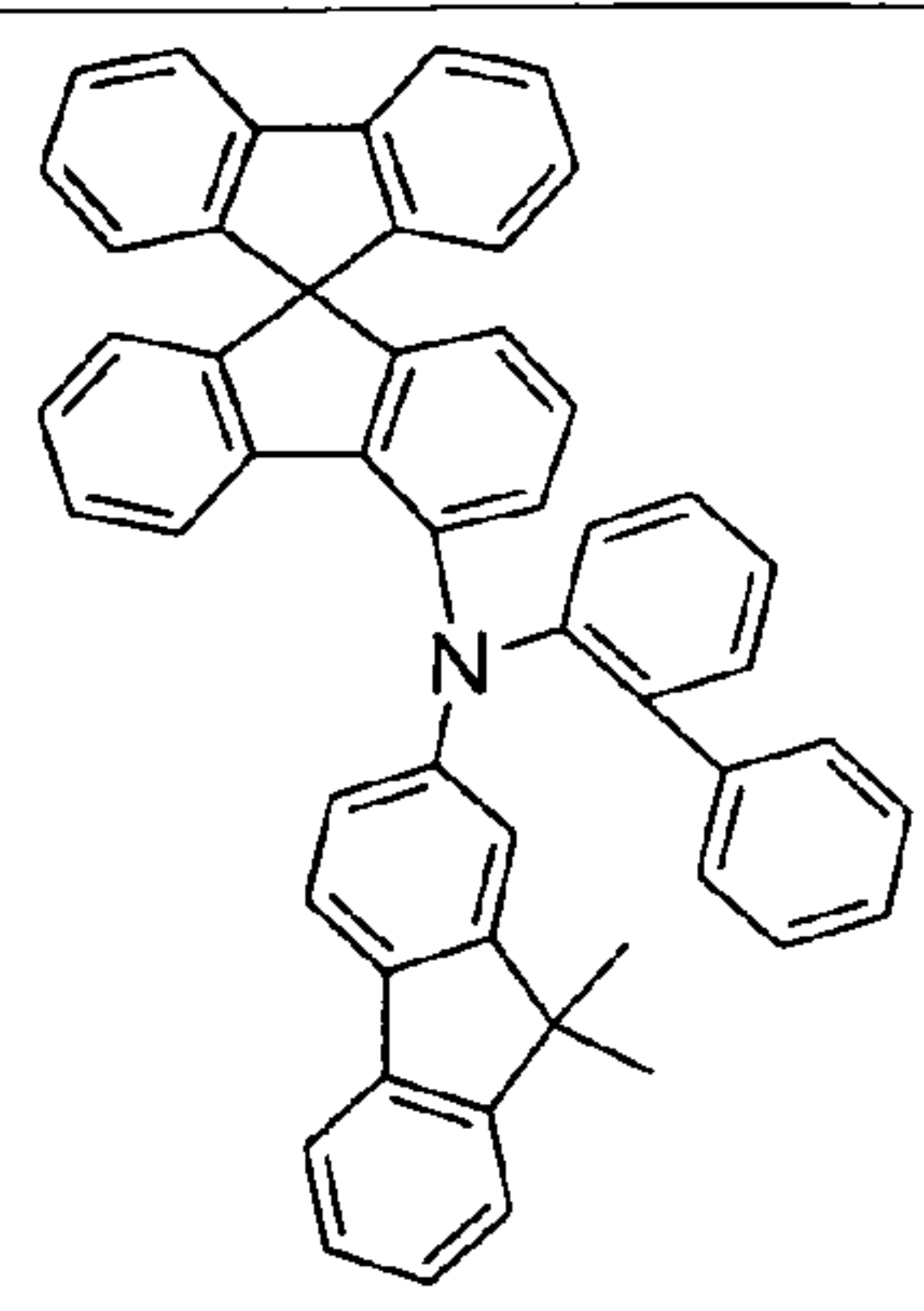
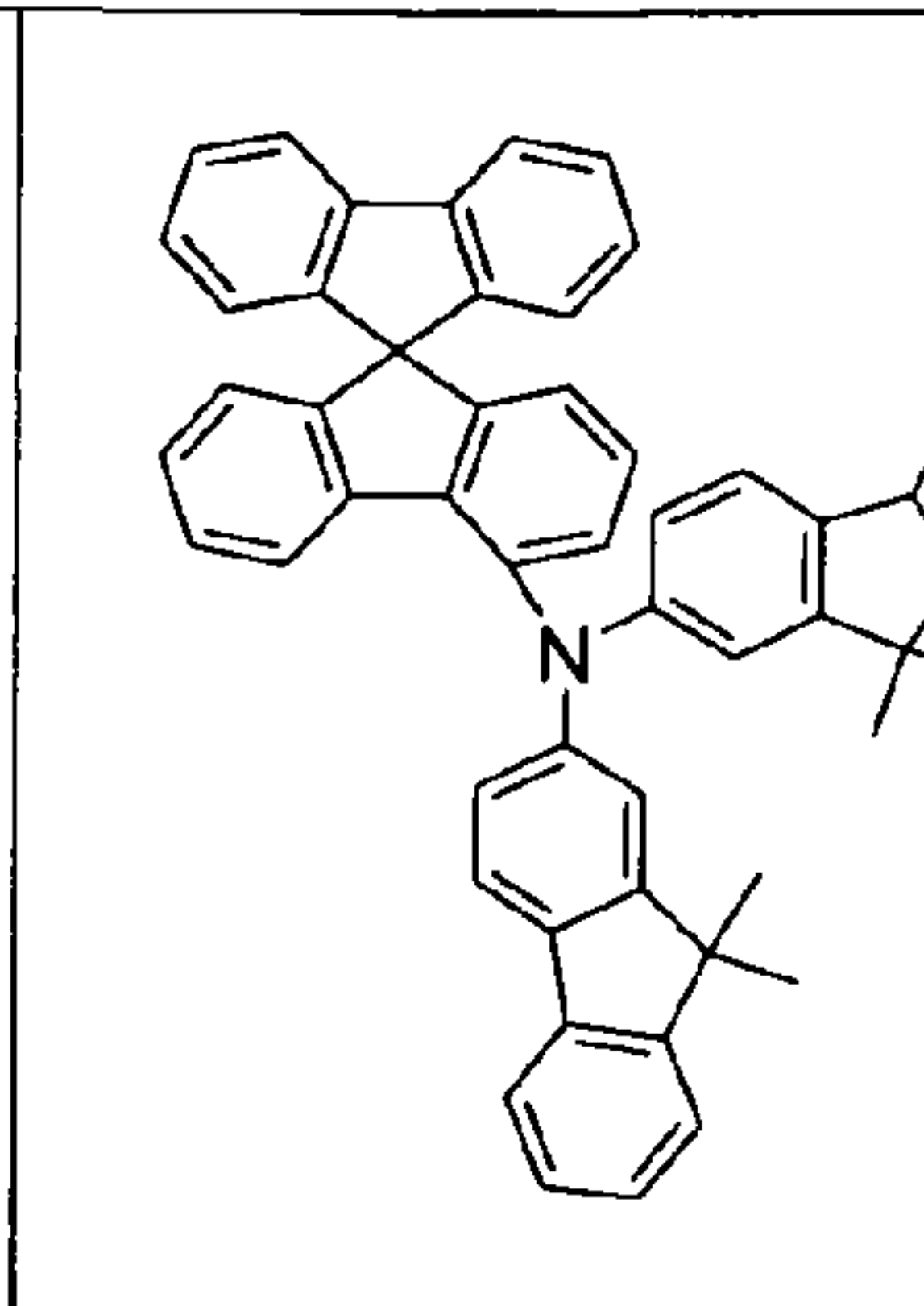
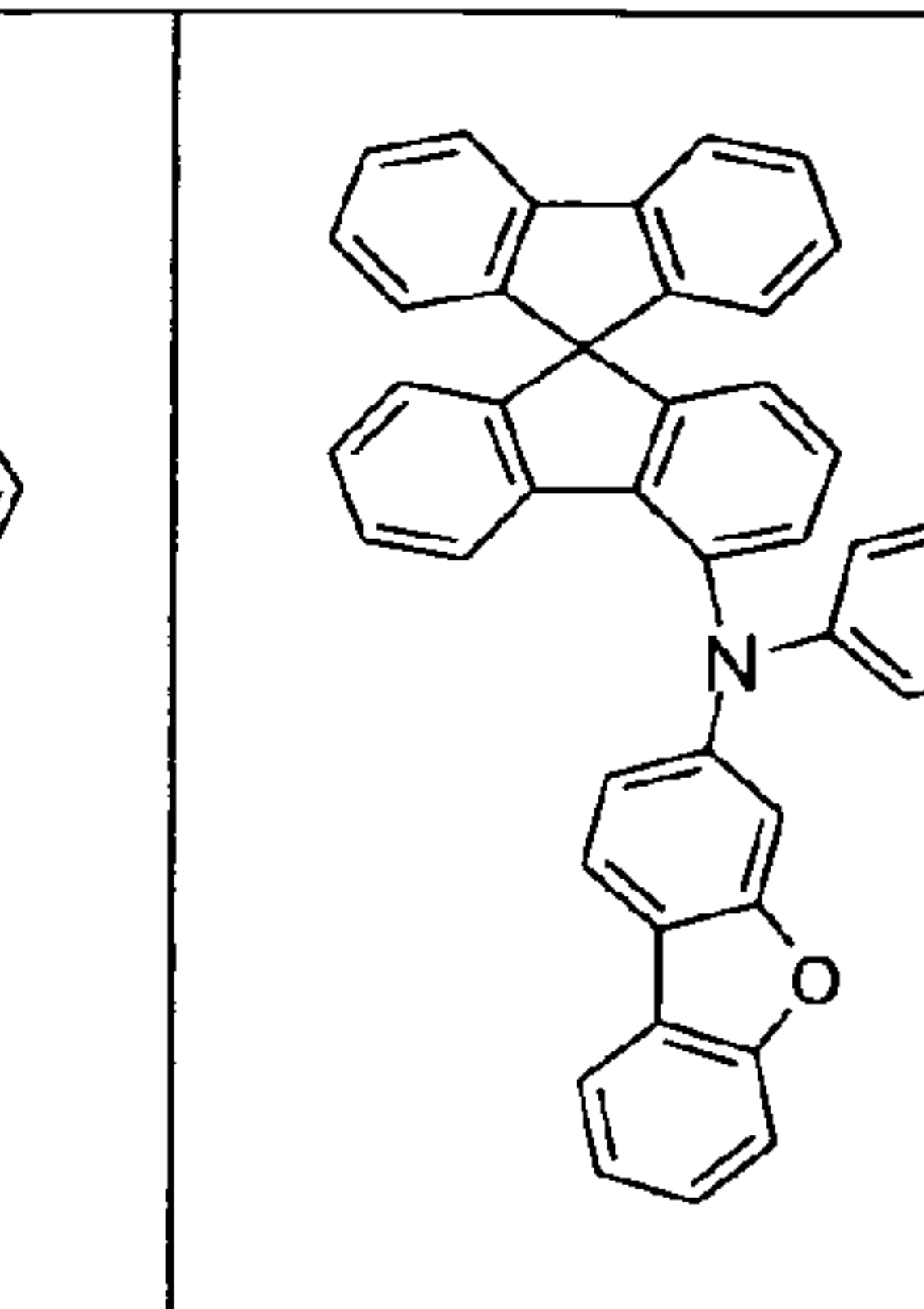
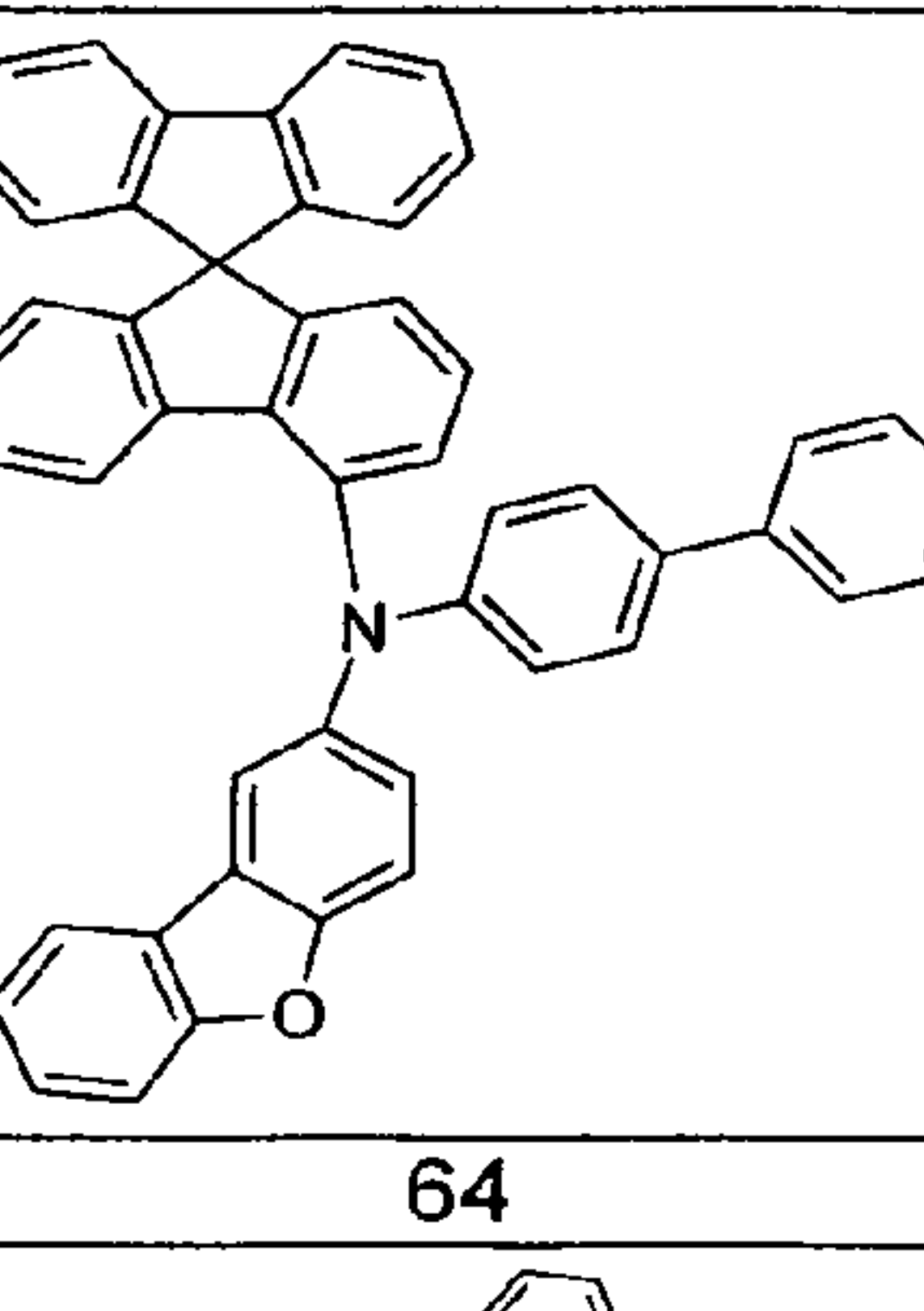
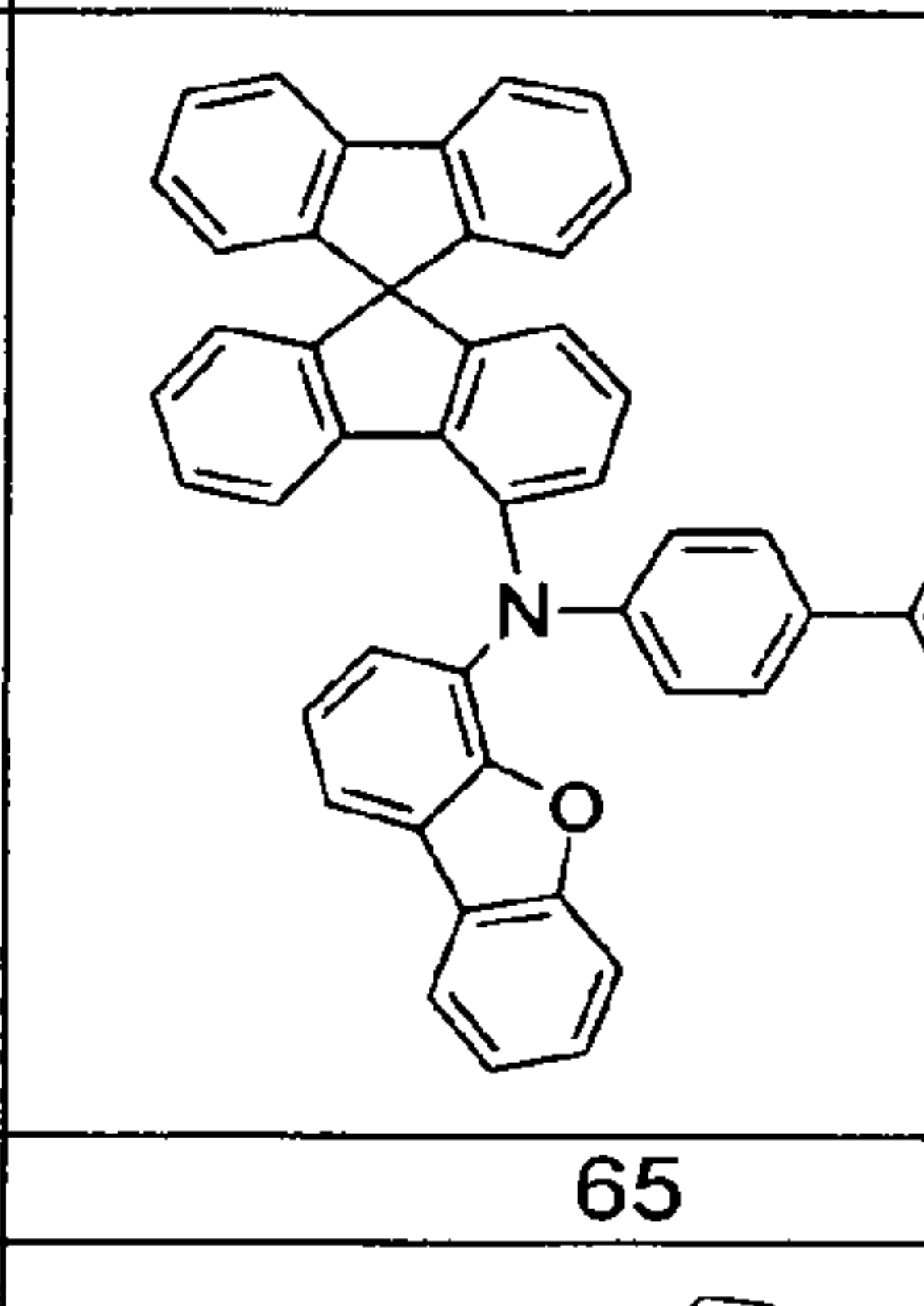
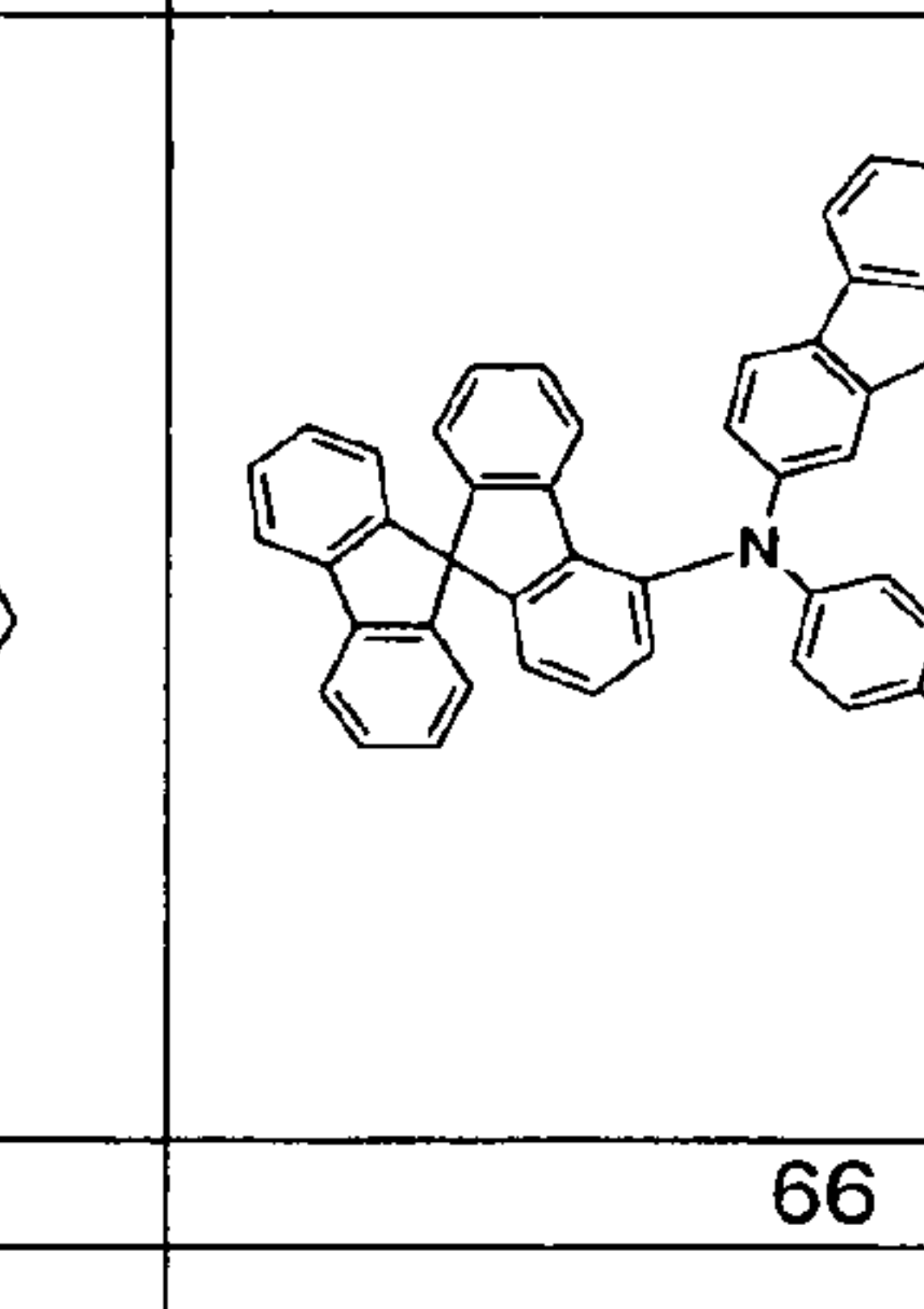
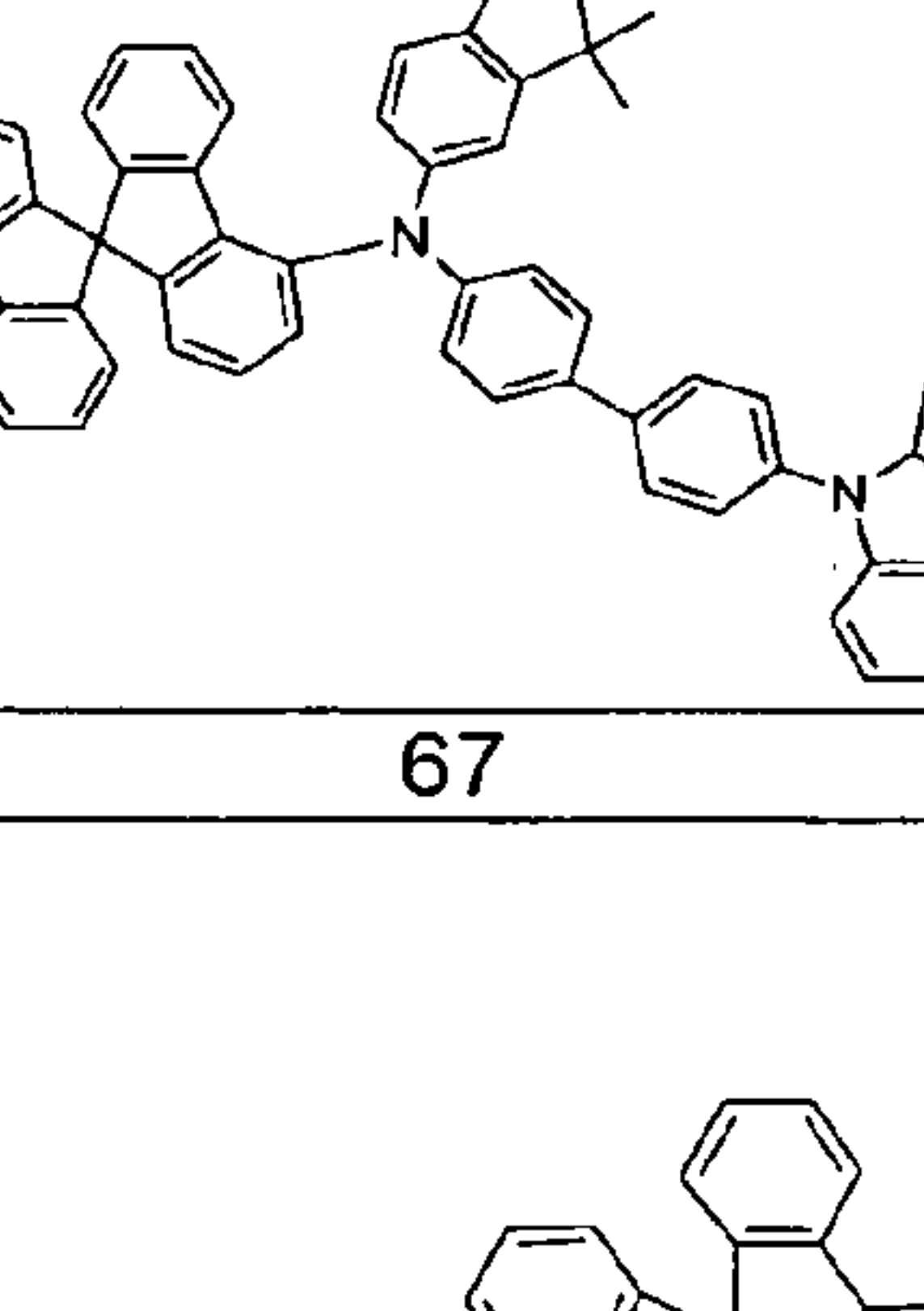
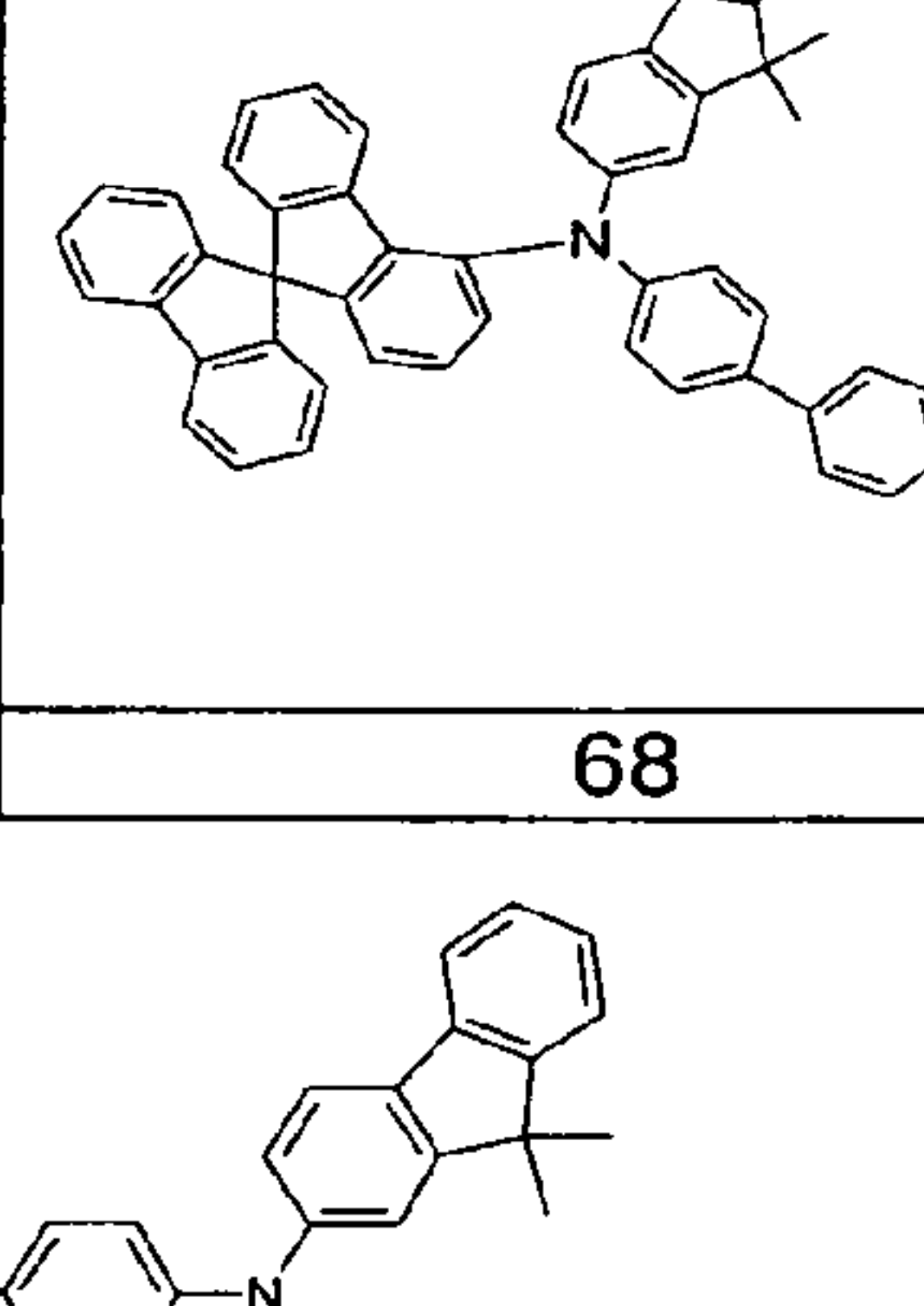
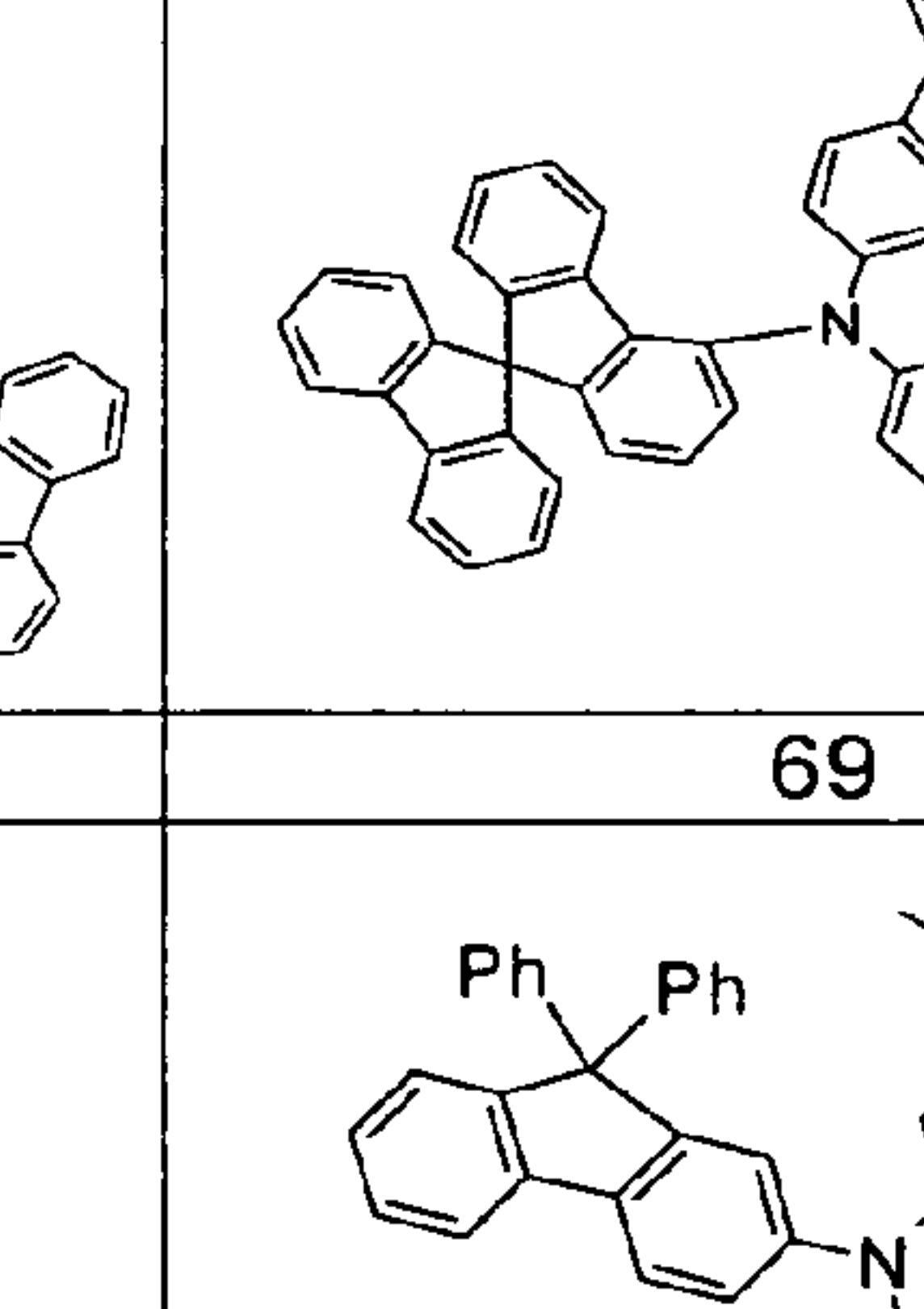
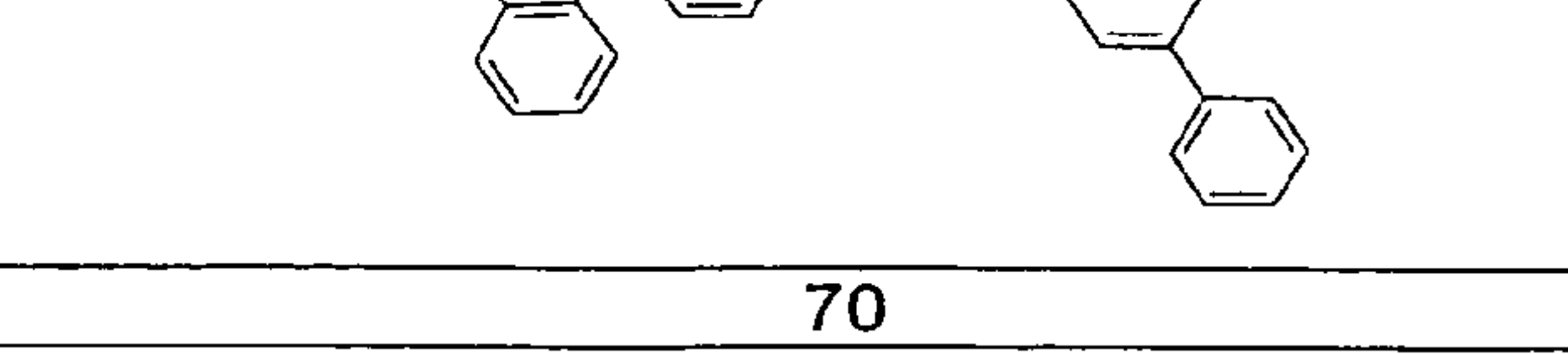
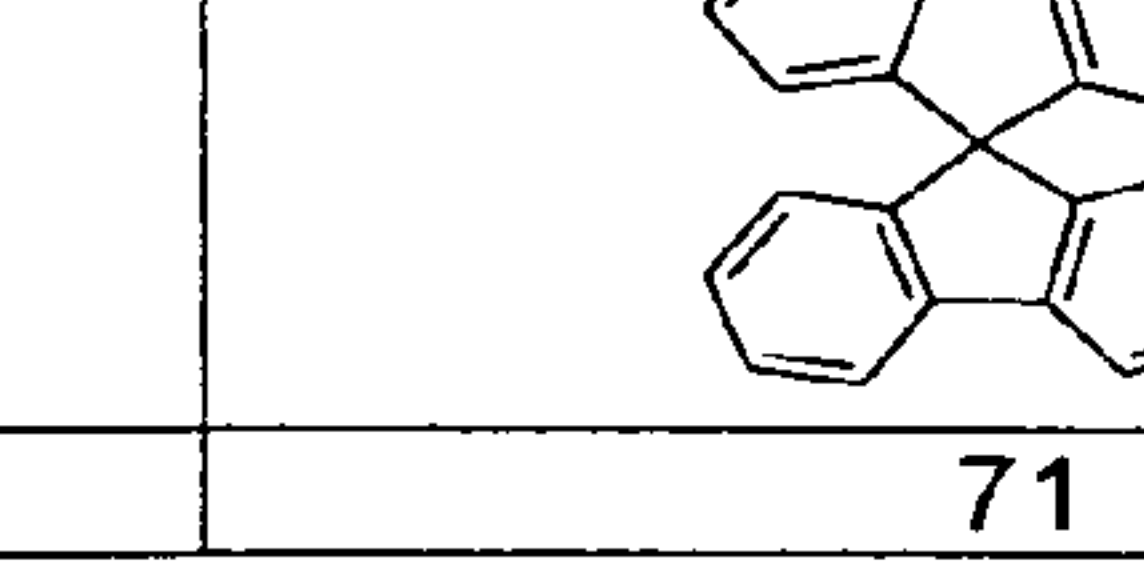
		
1	2	3
		
4	5	6
		
7	8	9

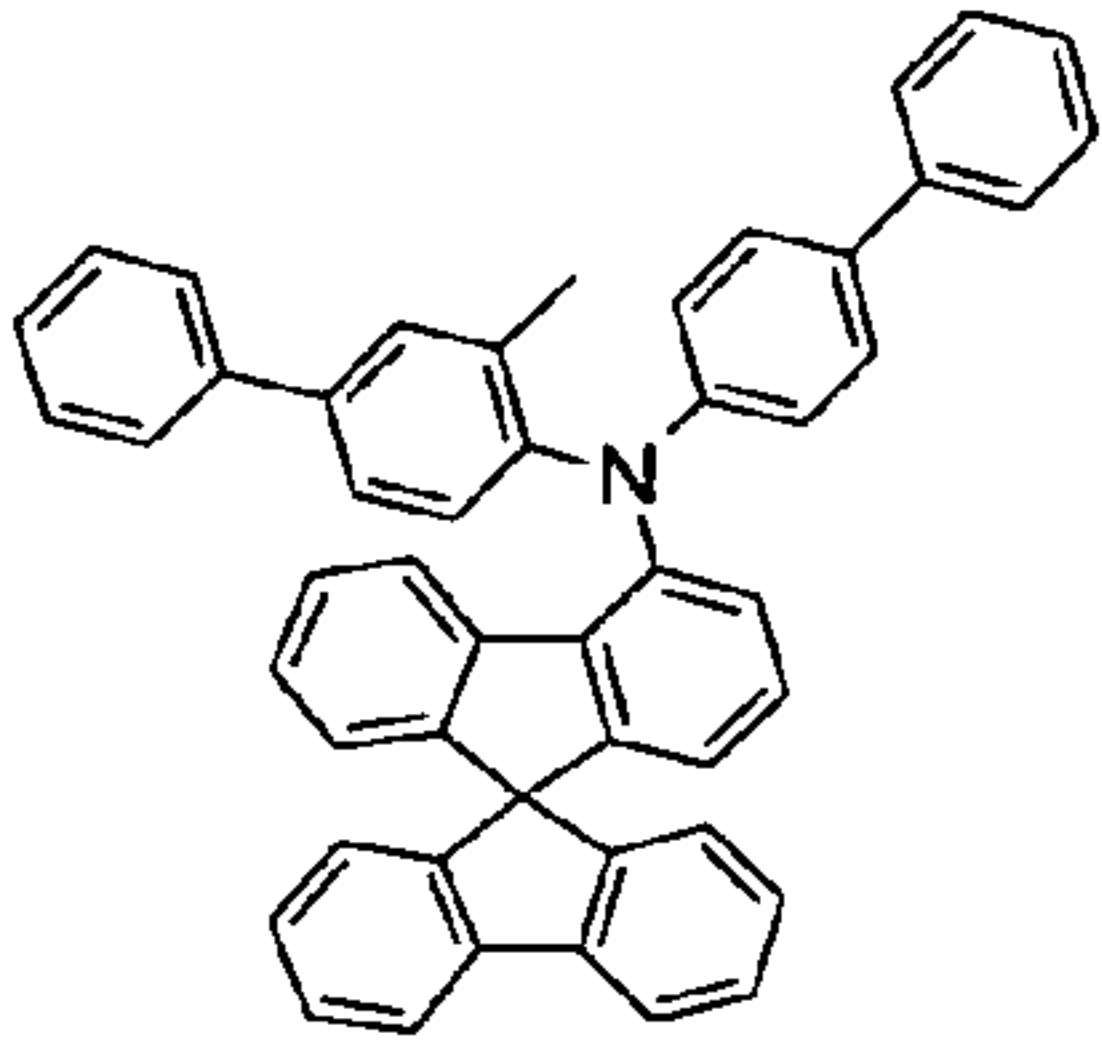
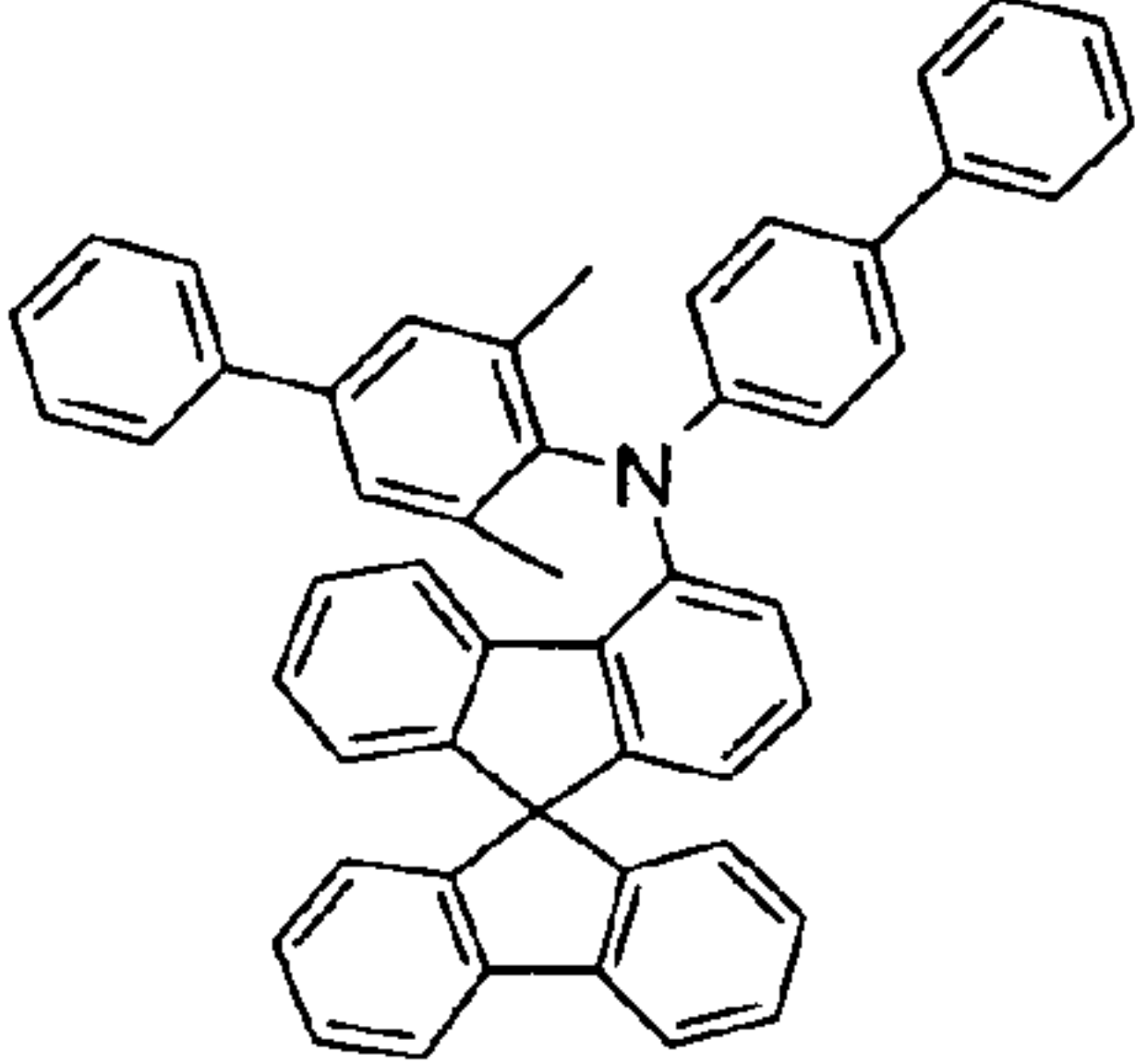
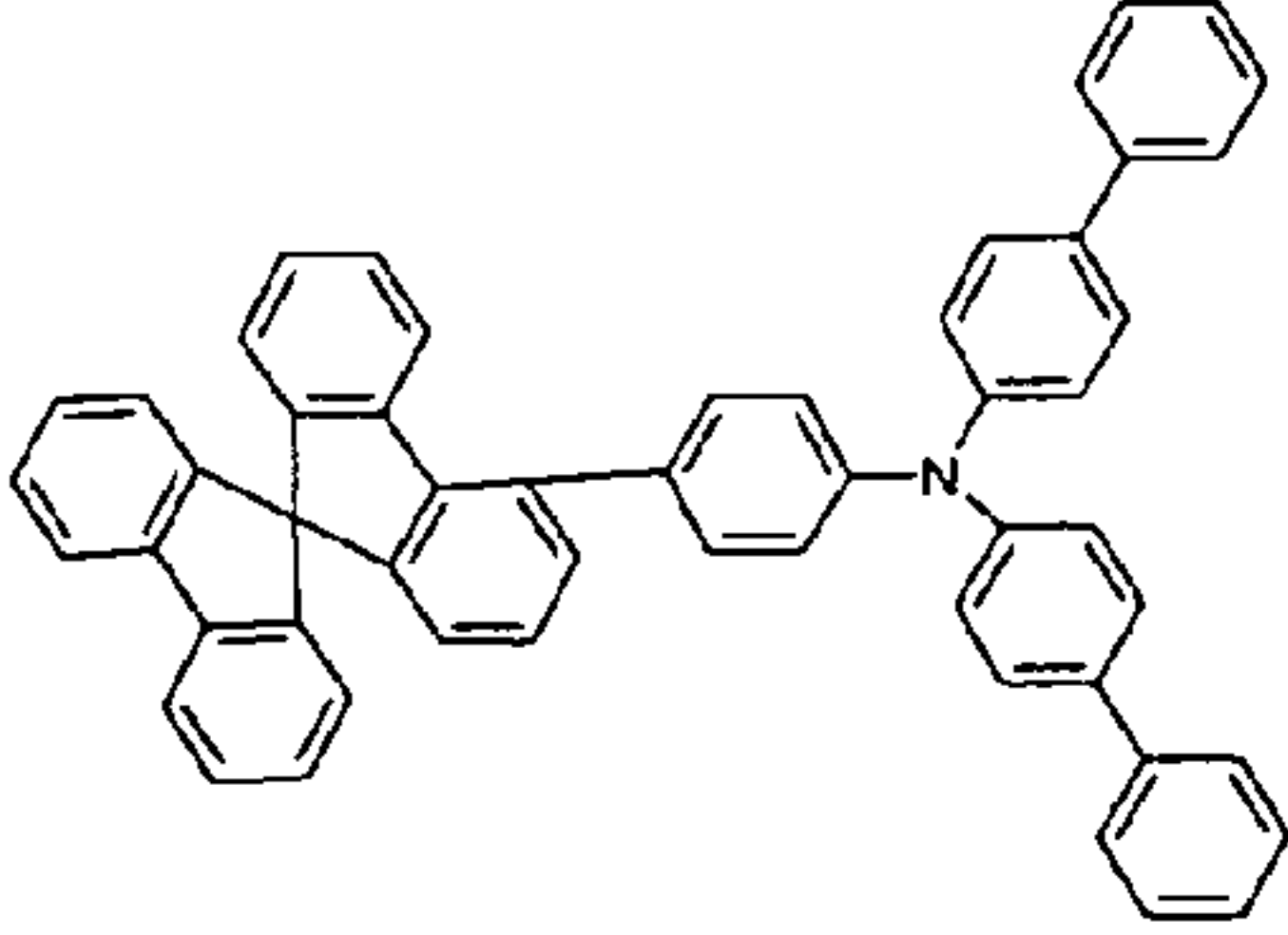
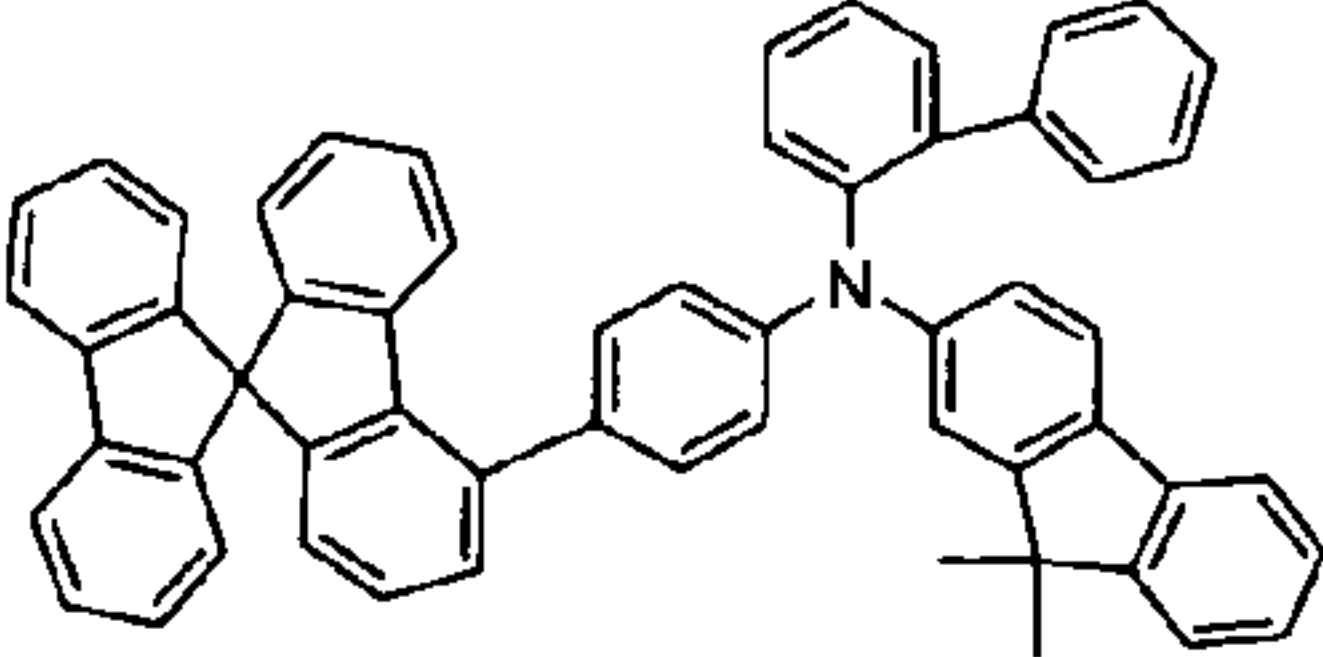
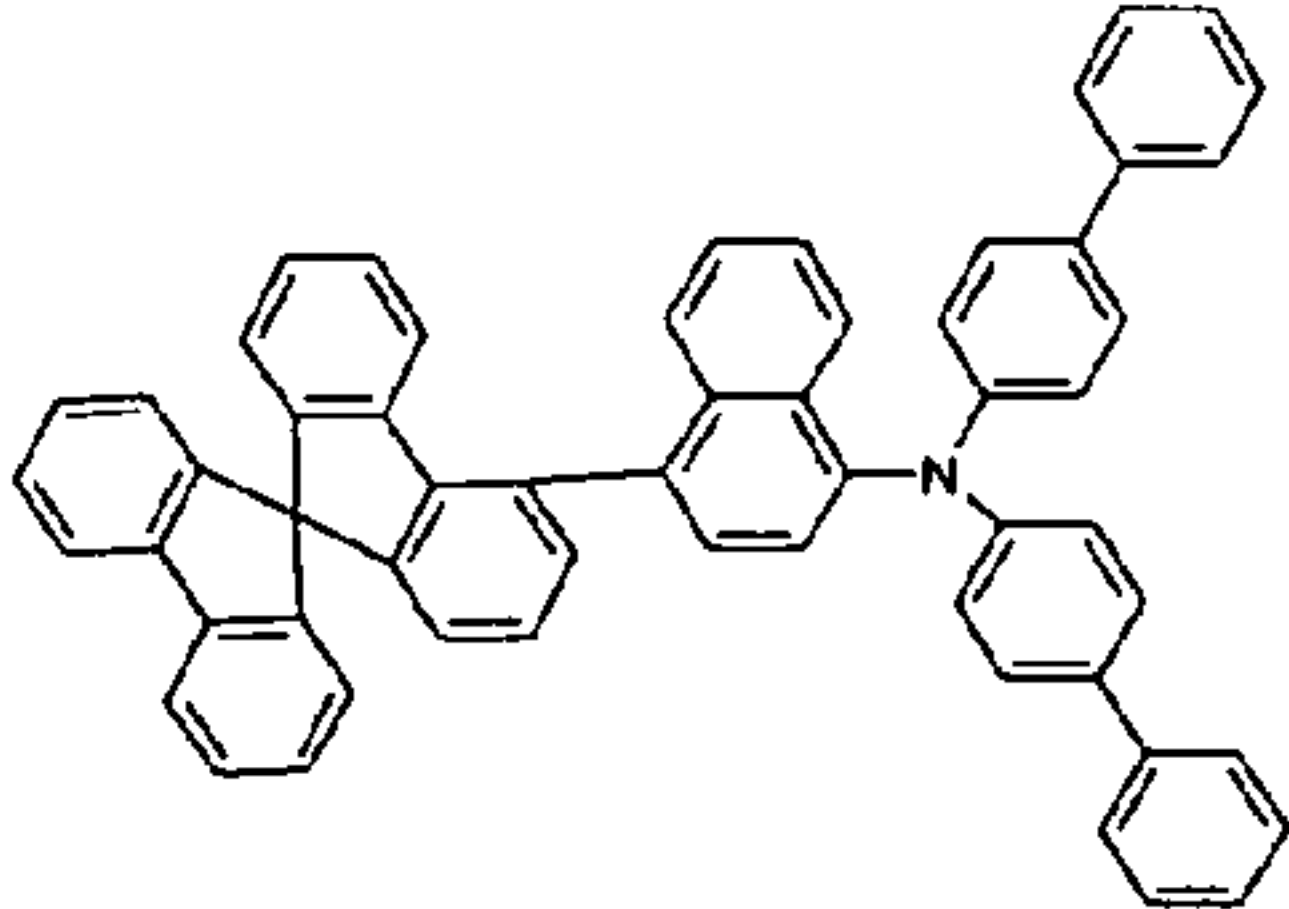
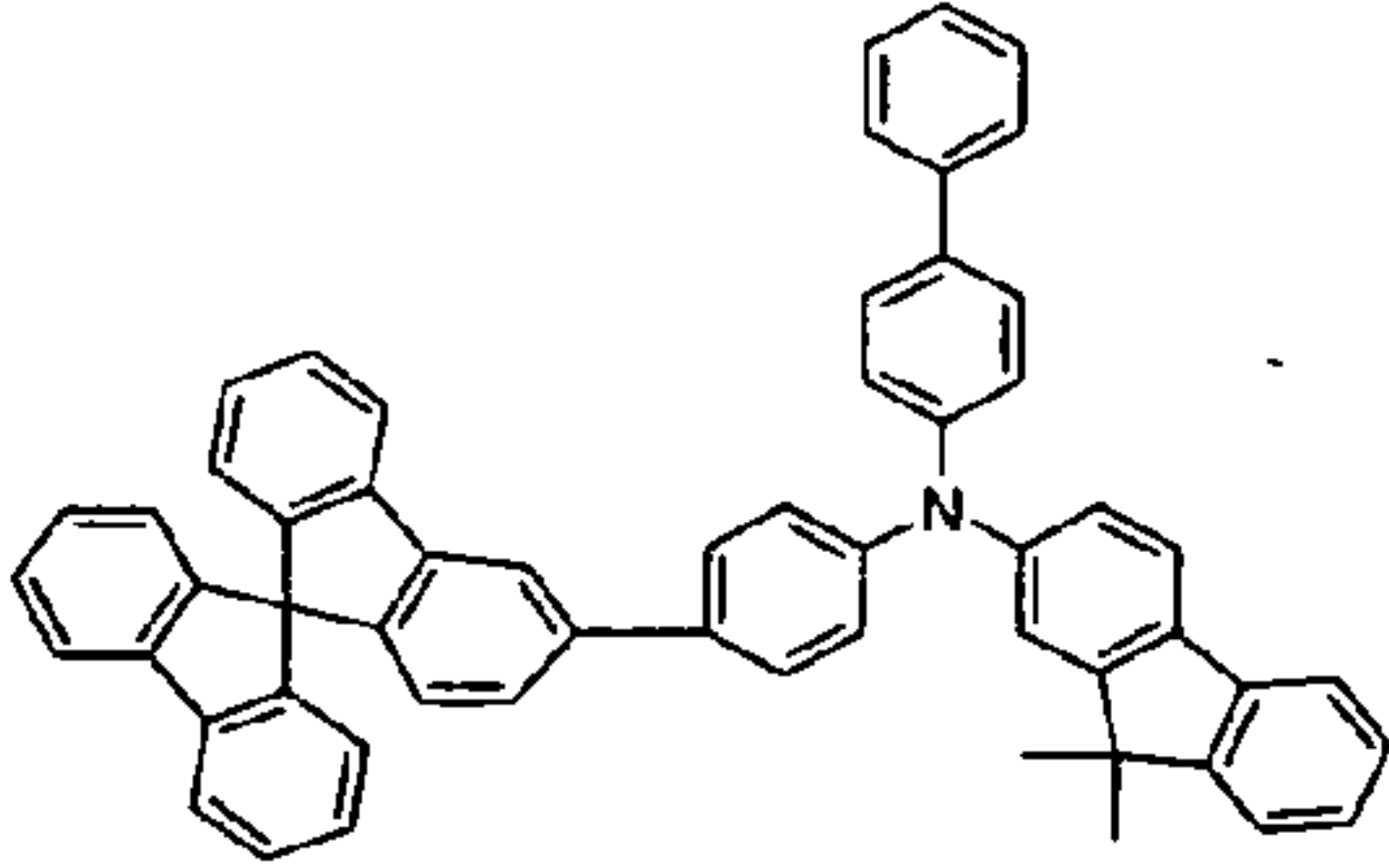
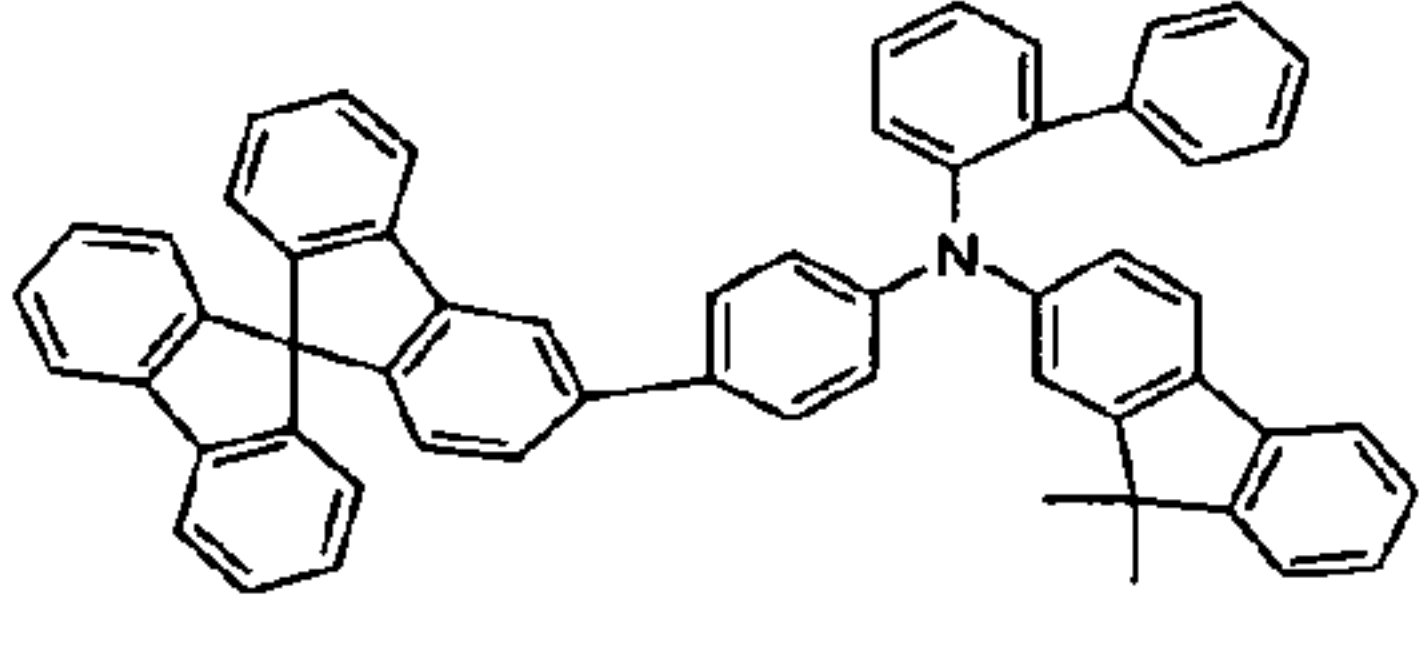
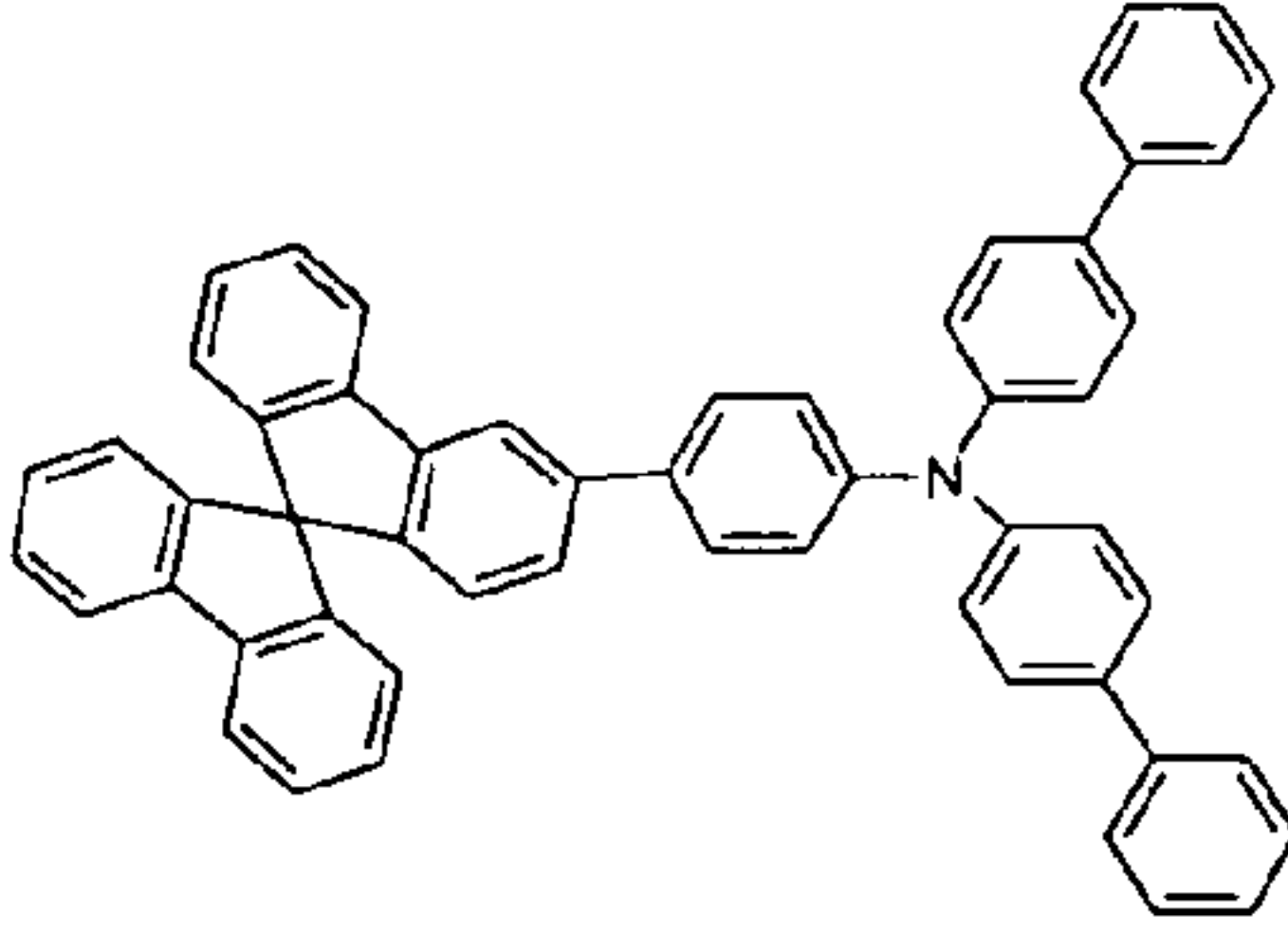
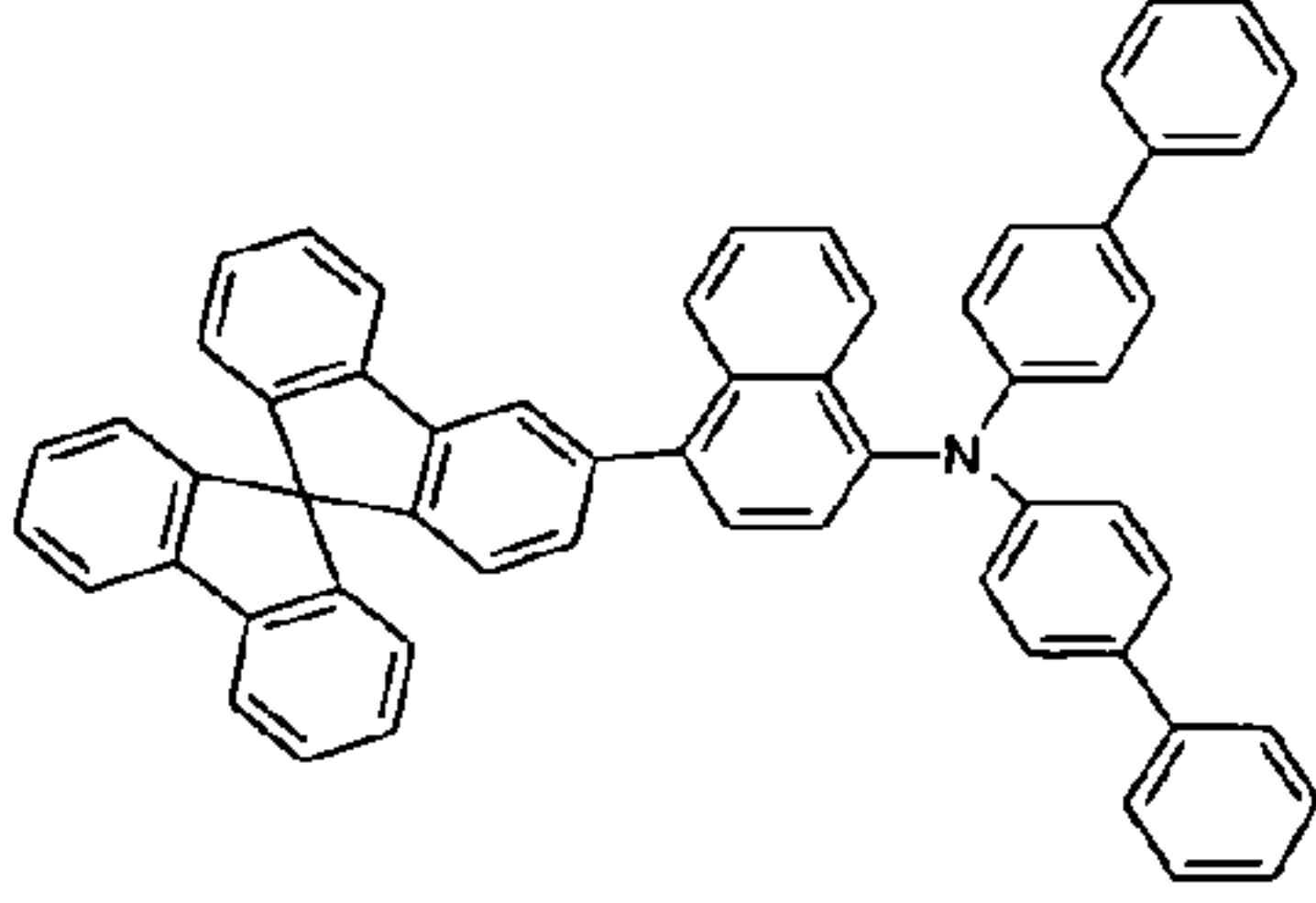
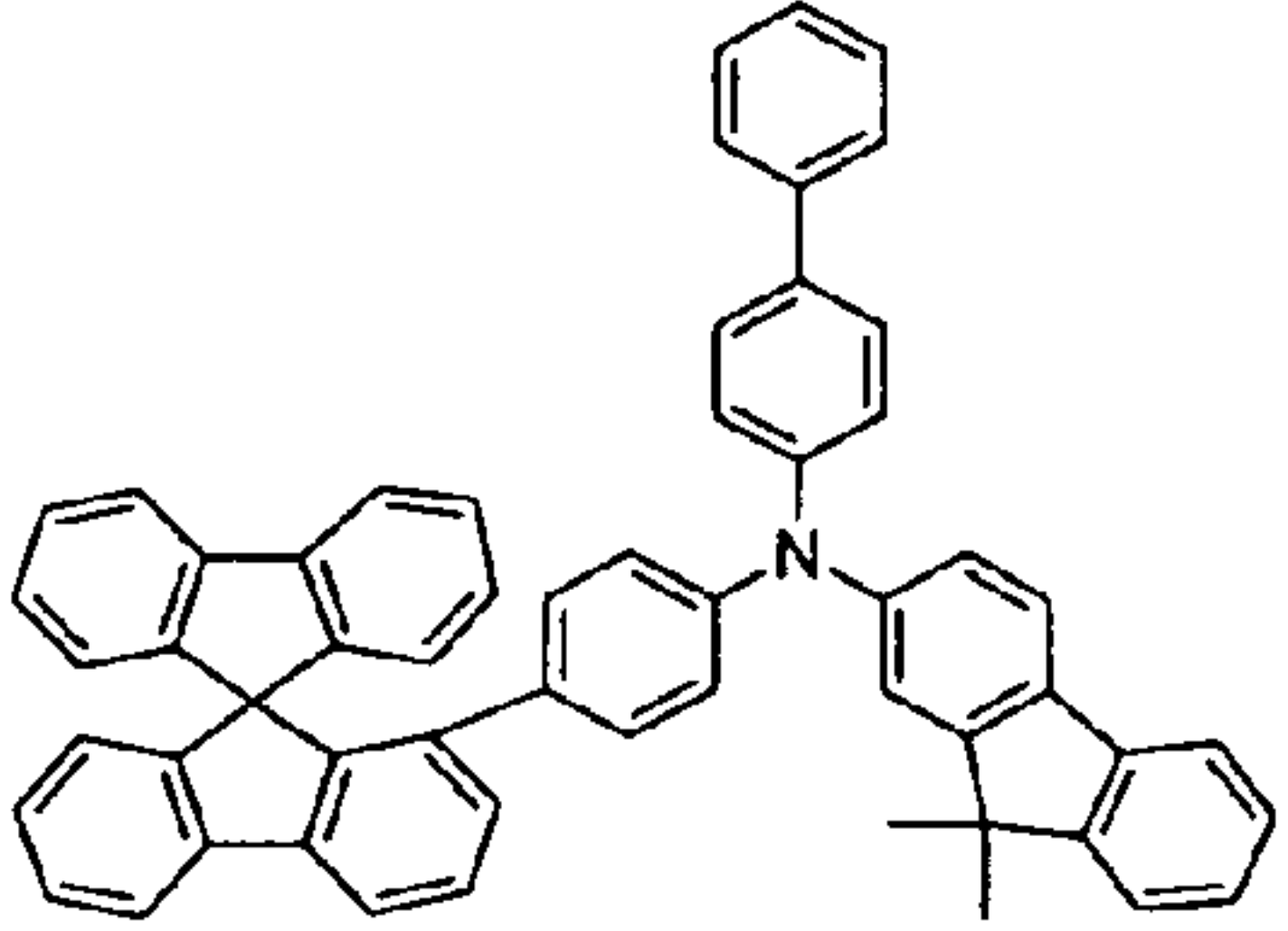
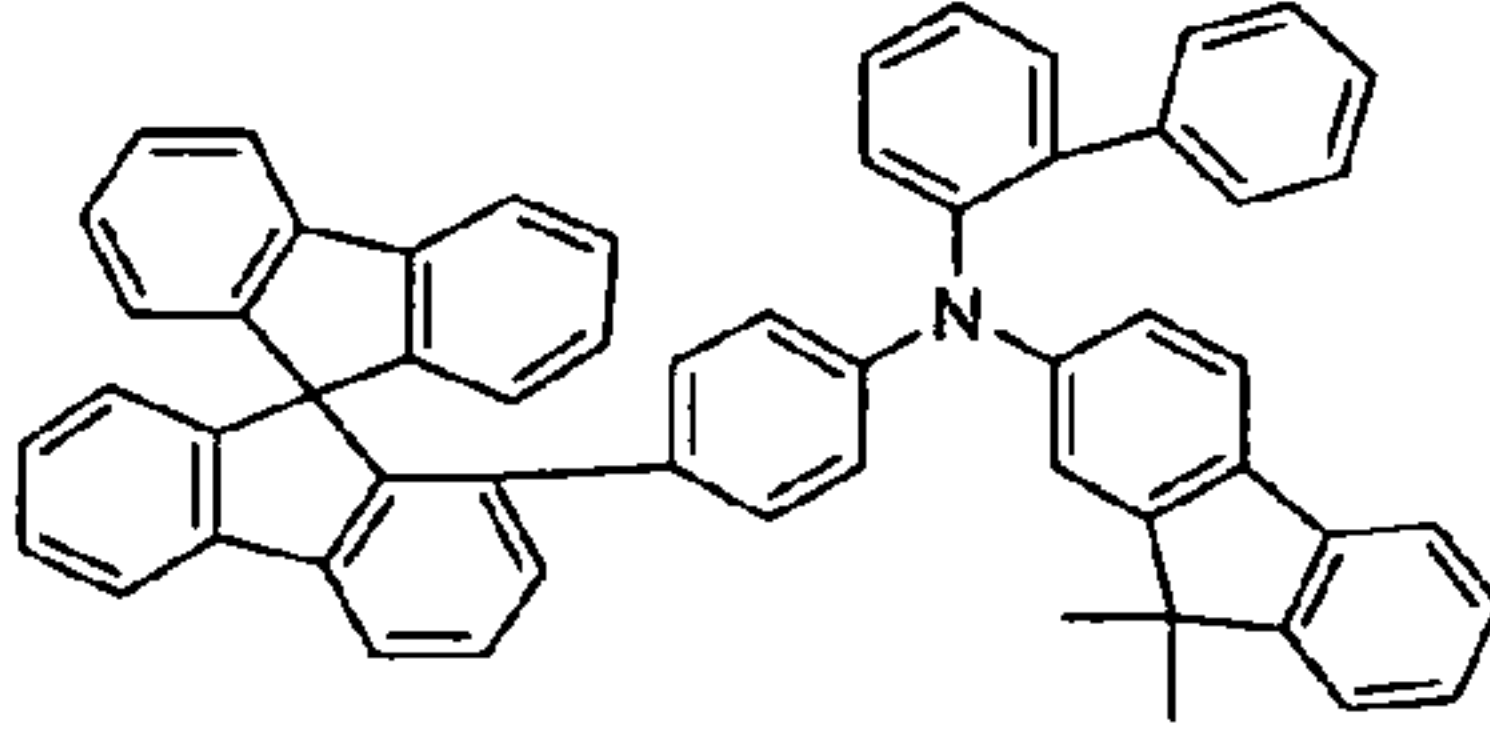
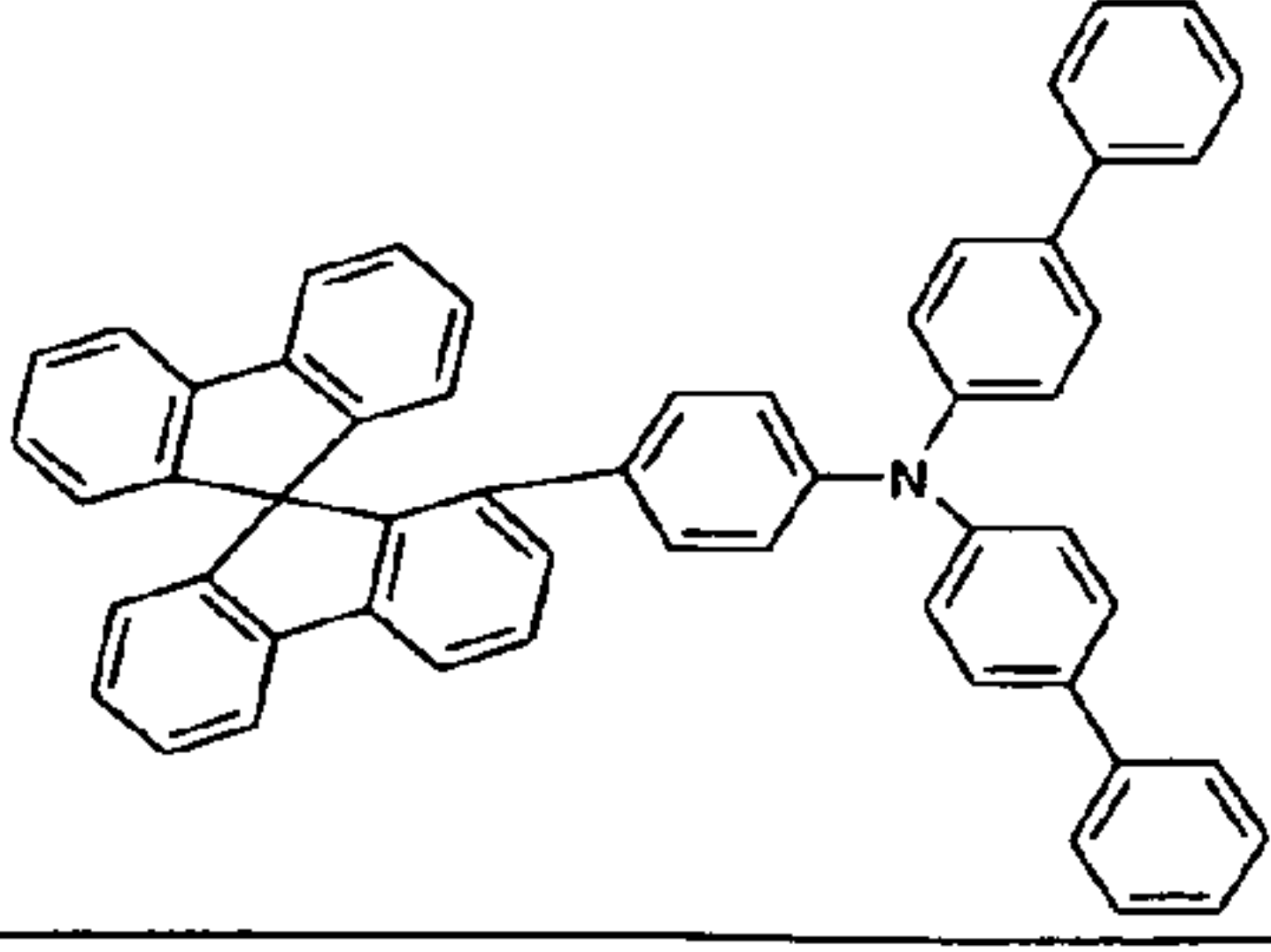
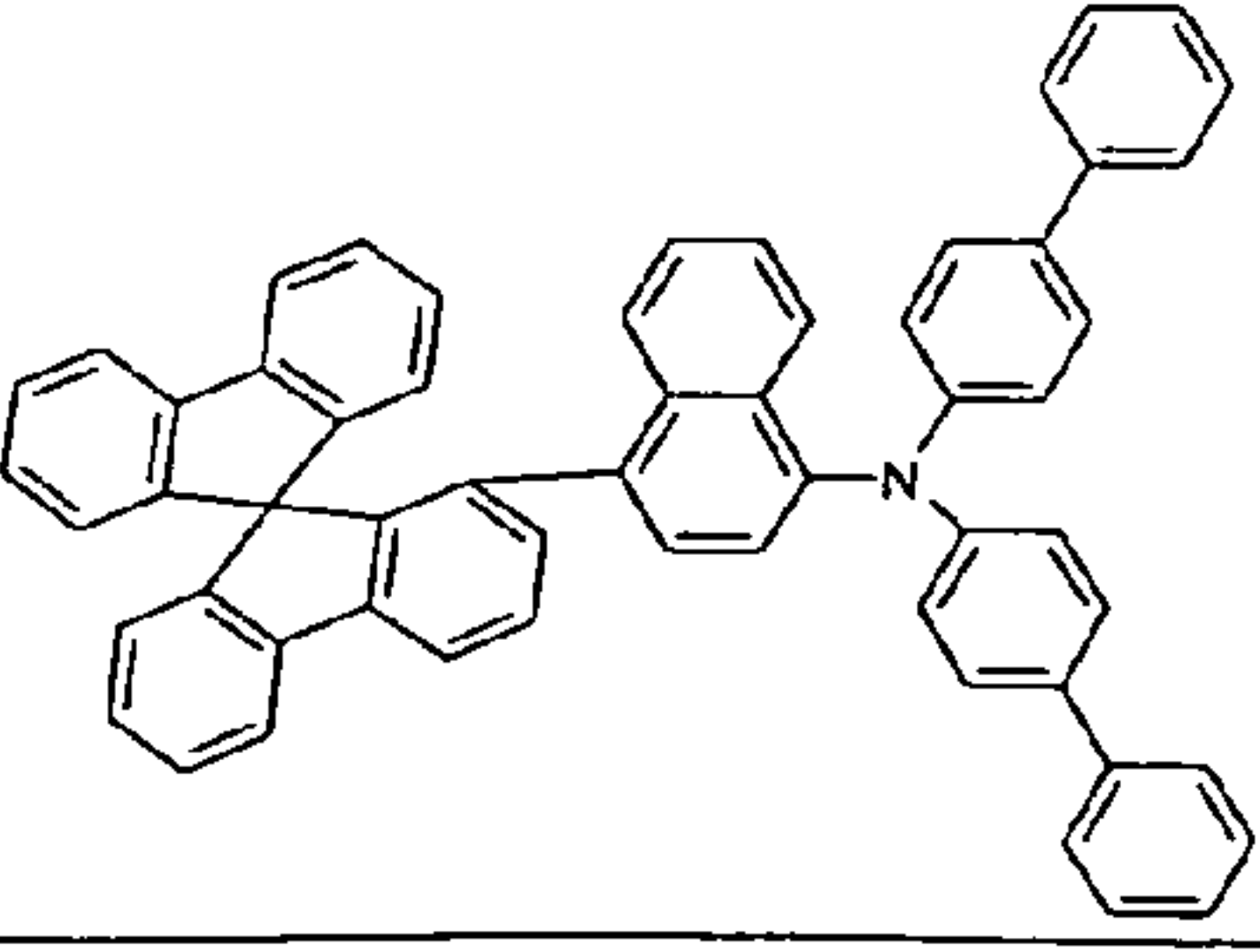
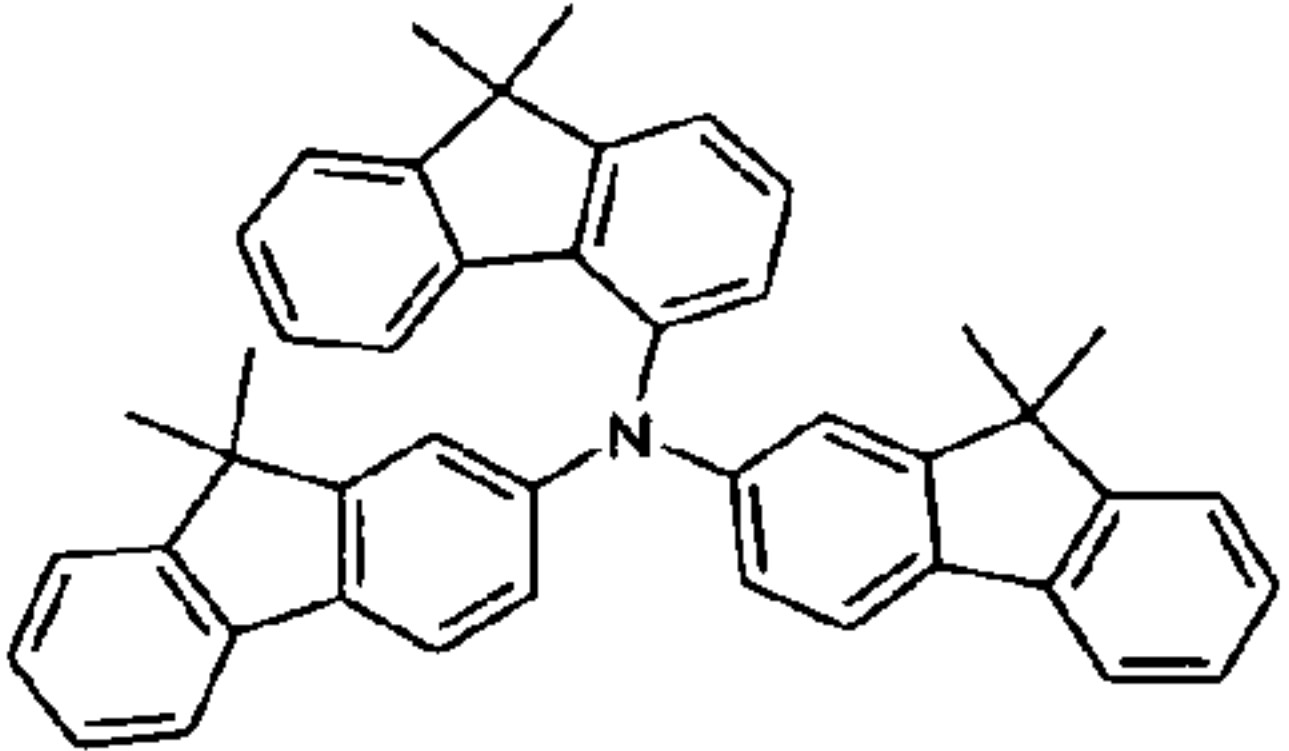
		
10	11	12
		
13	14	15
		
16	17	18
		
19	20	21

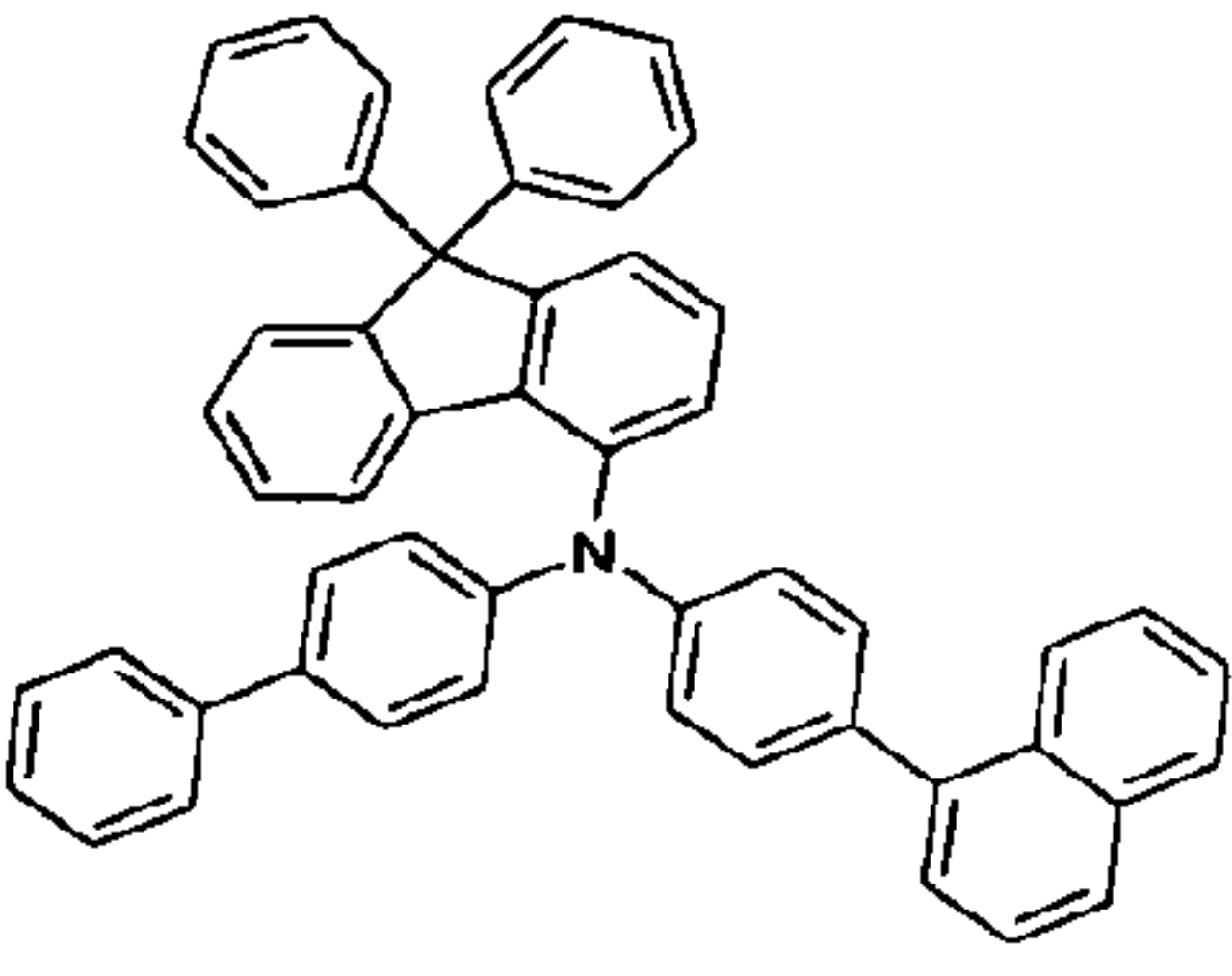
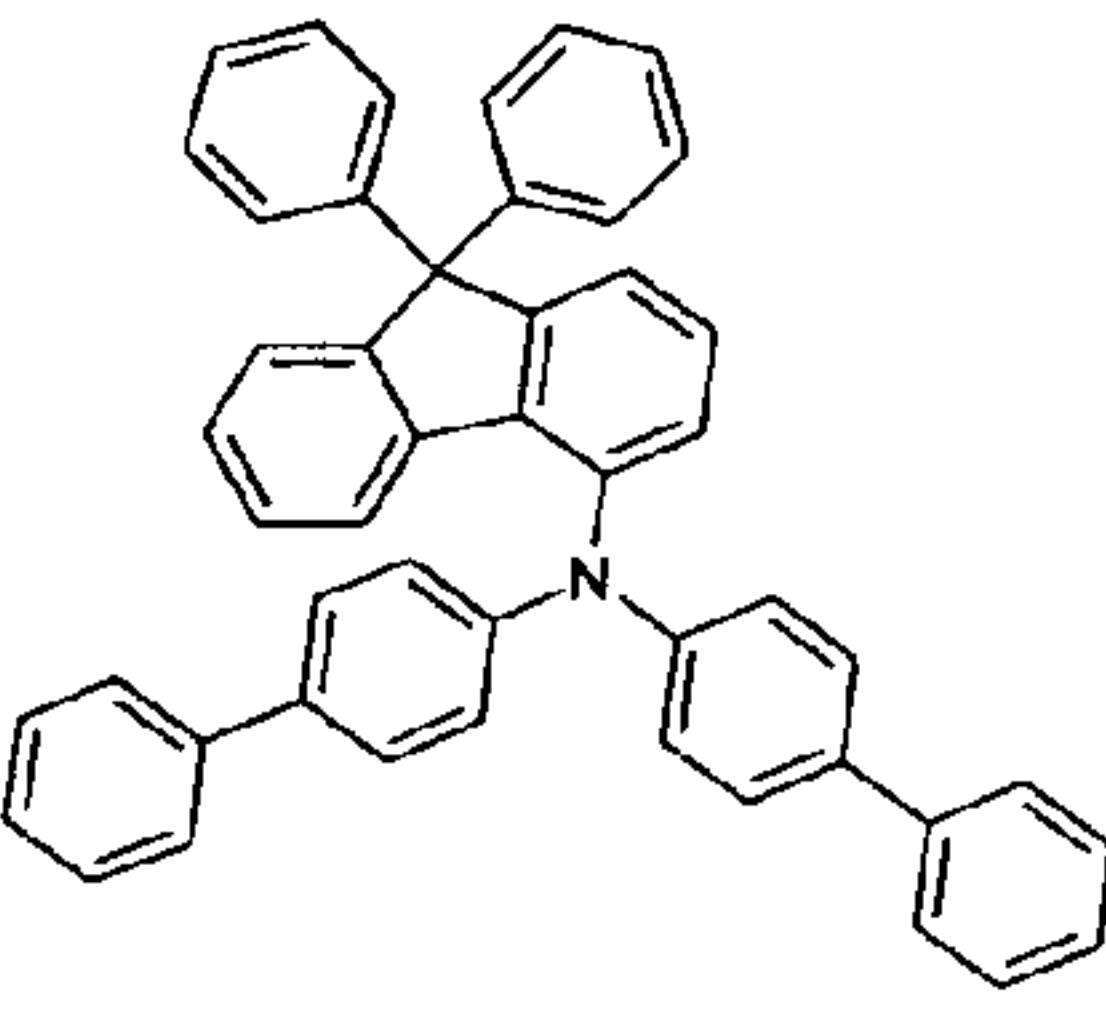
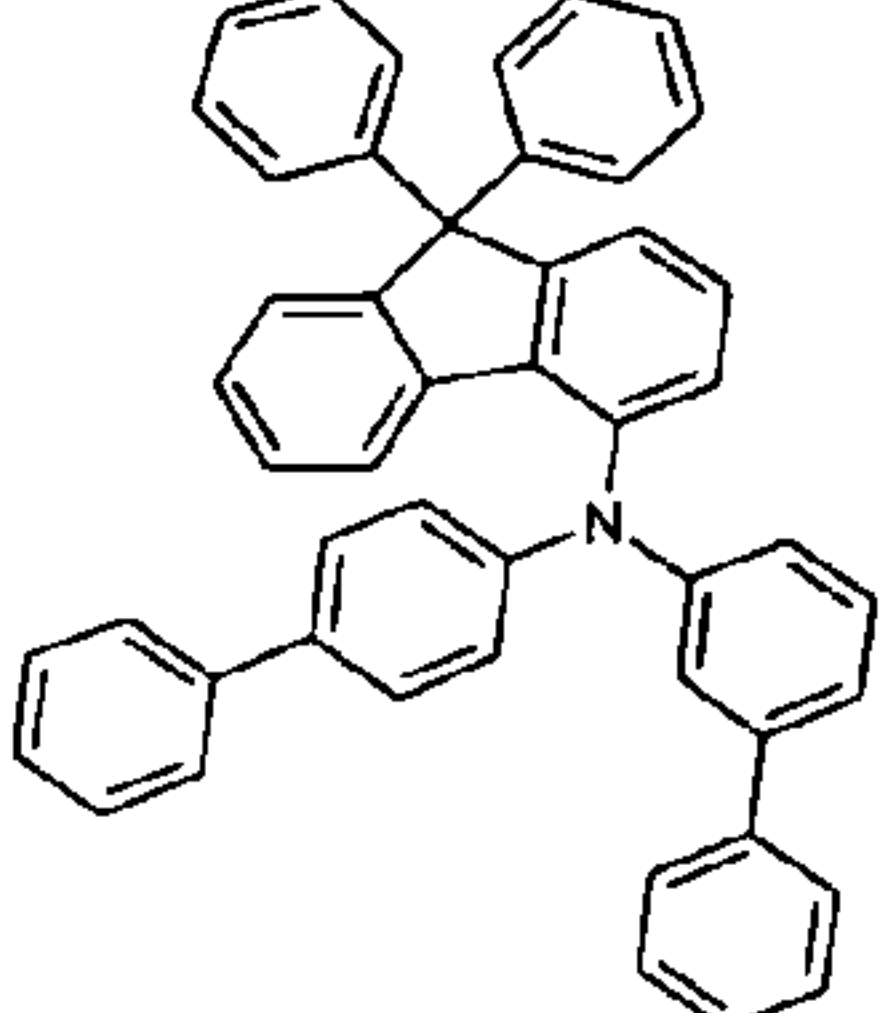
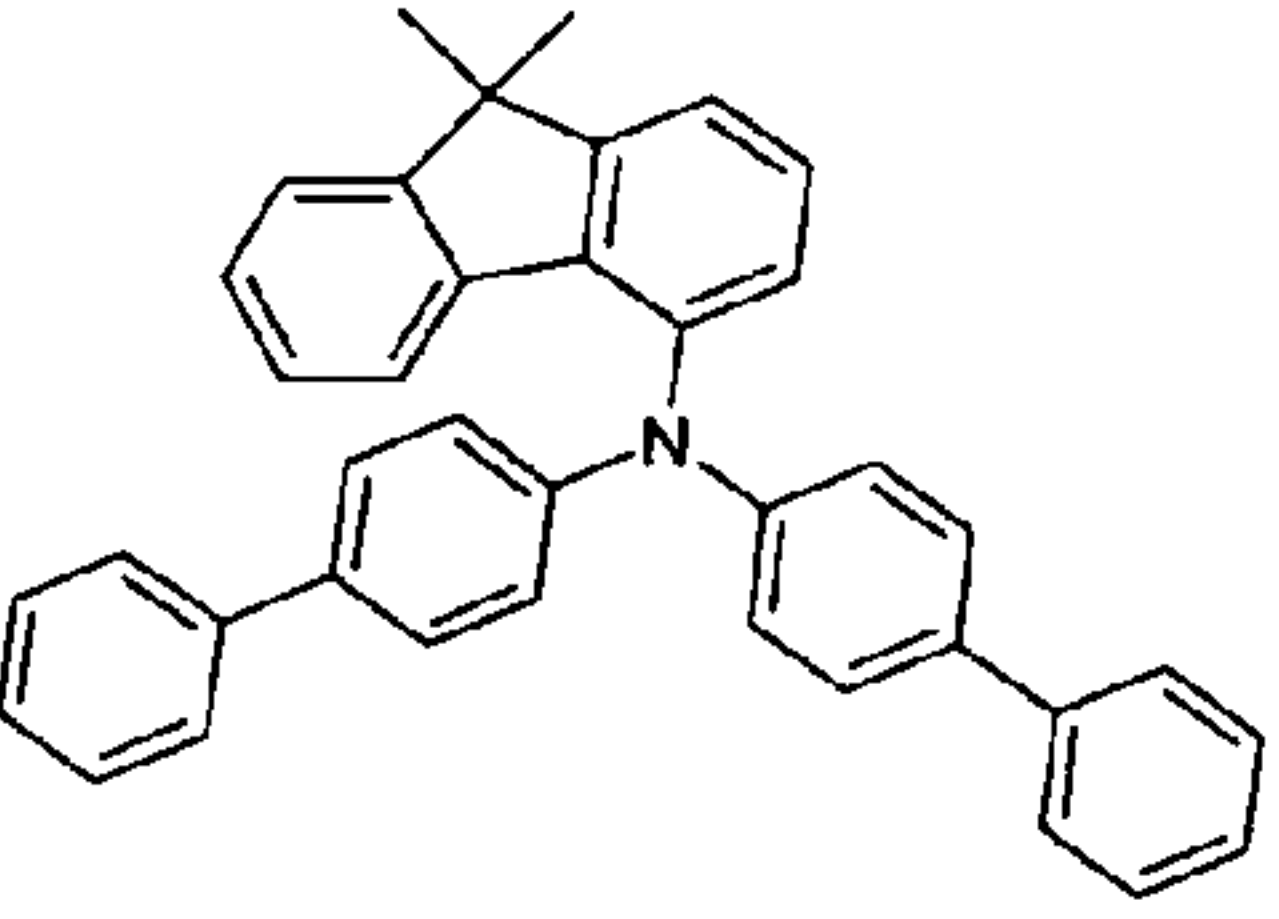
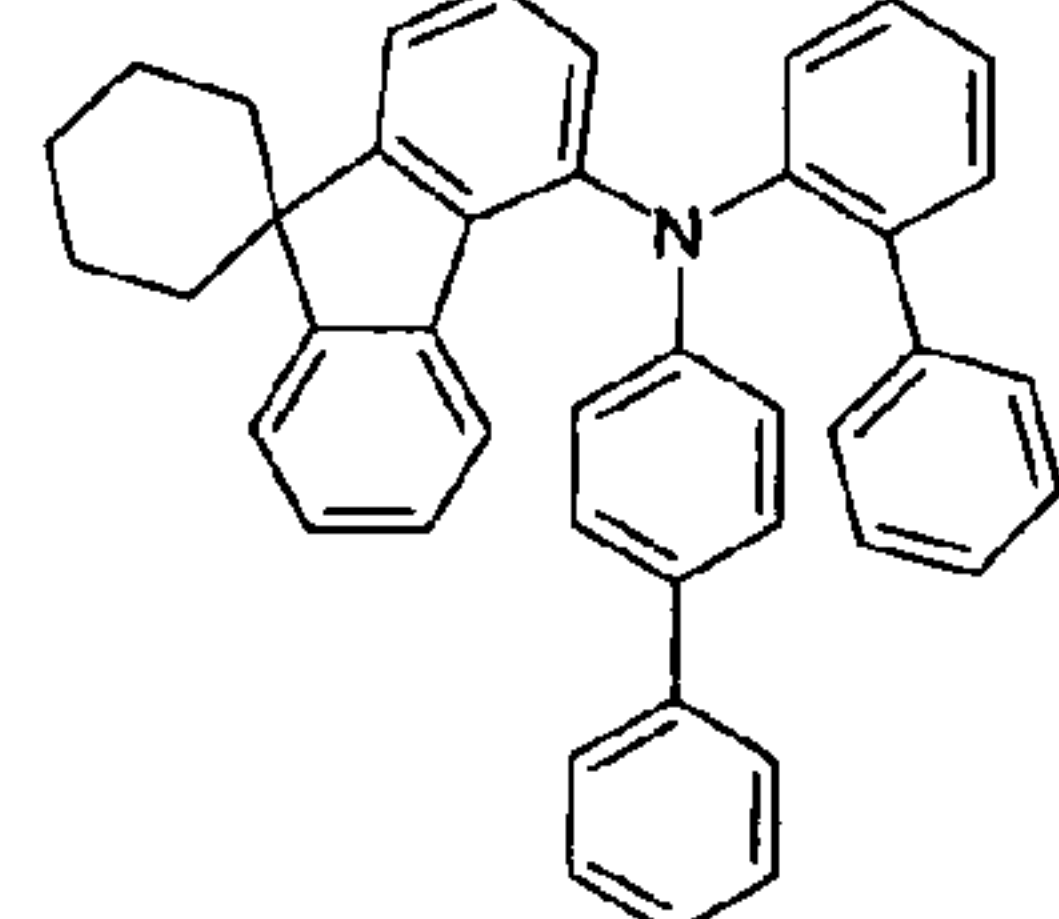
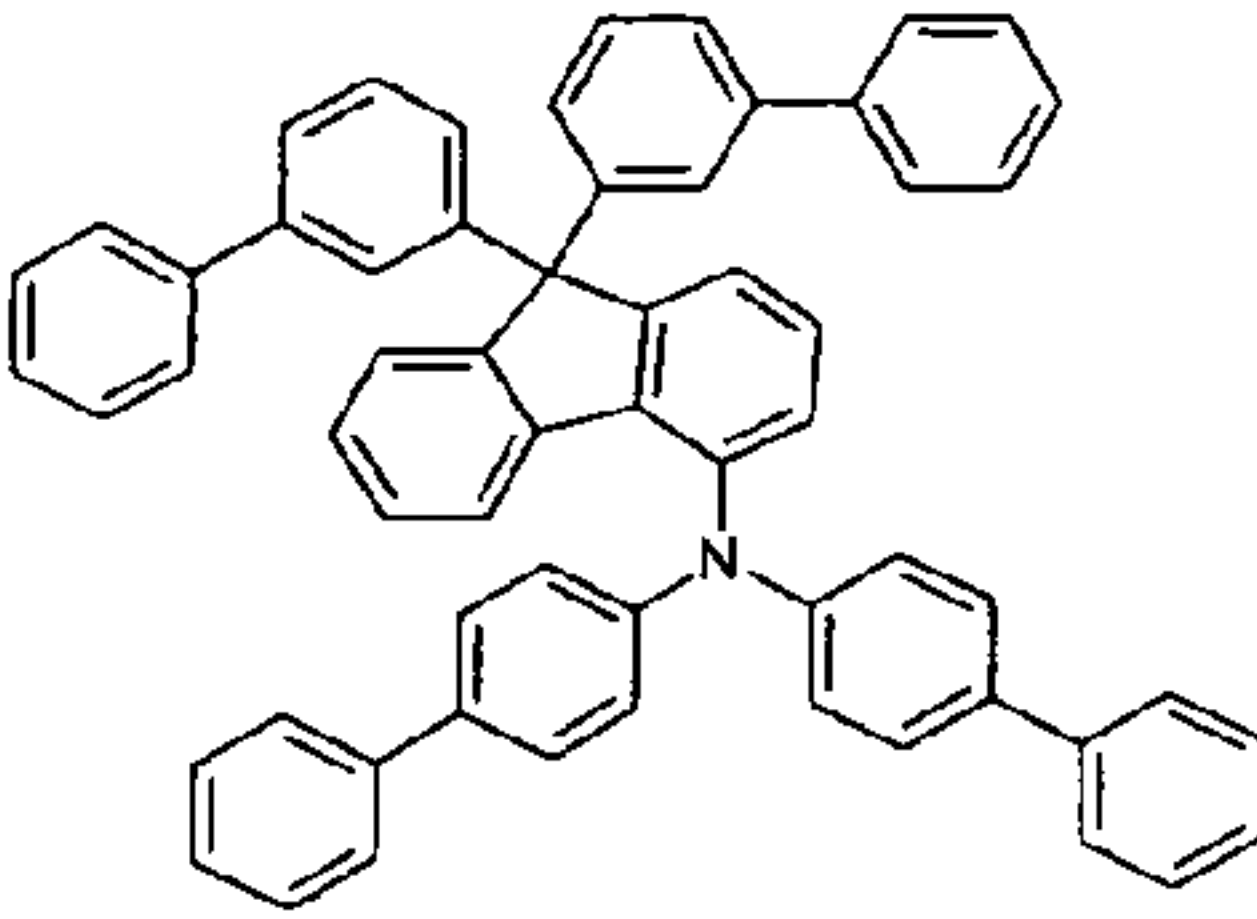
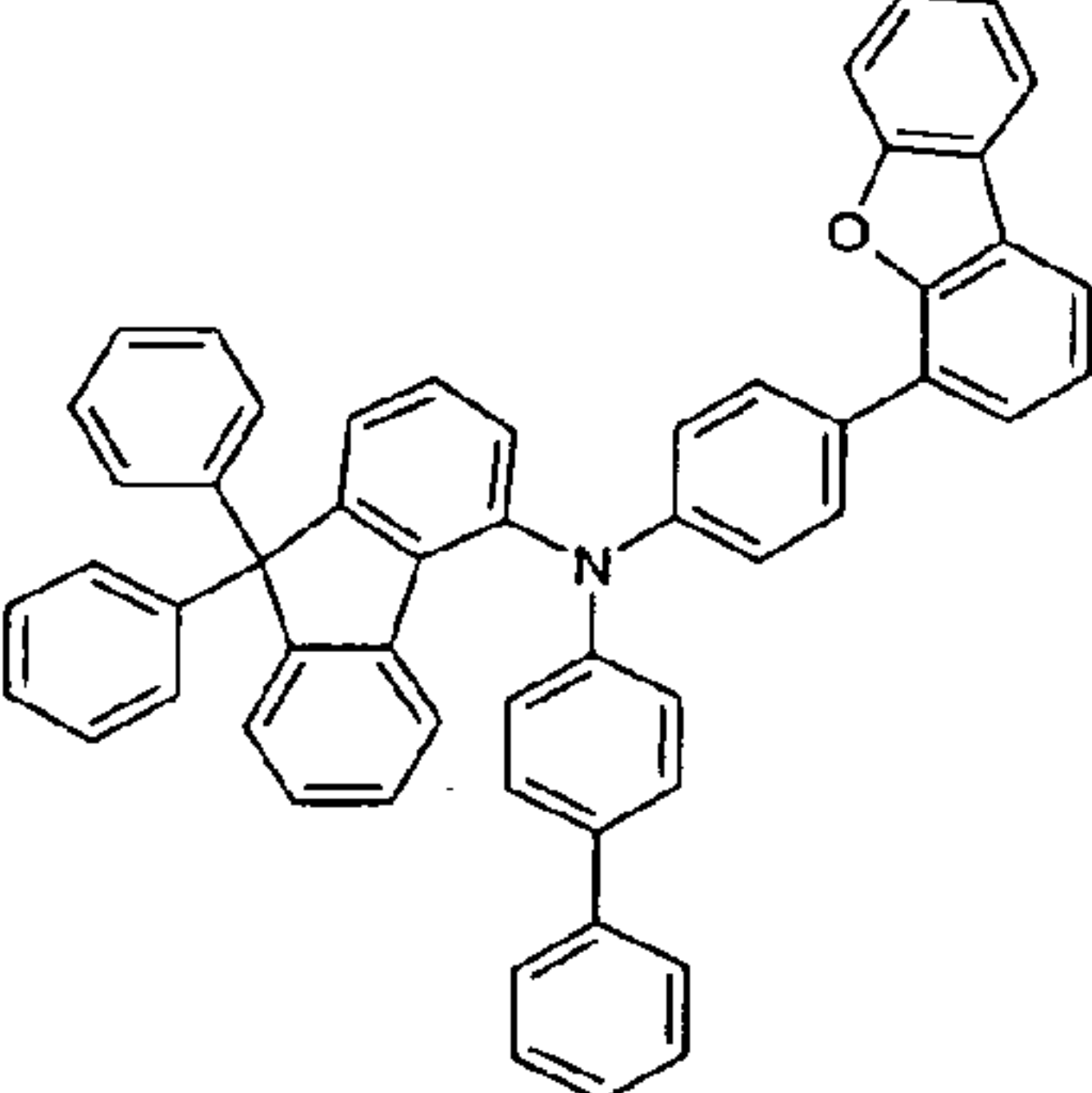
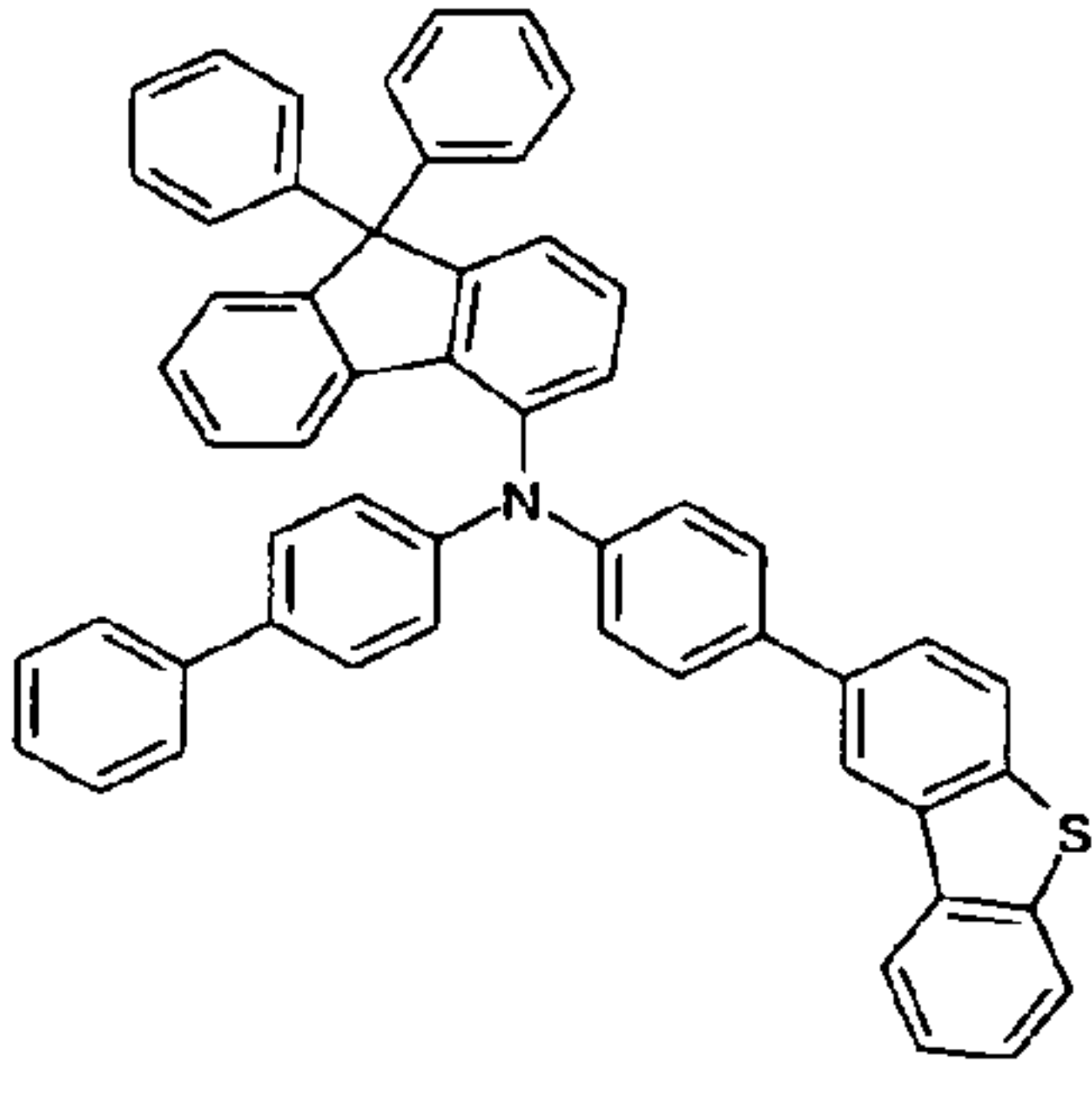
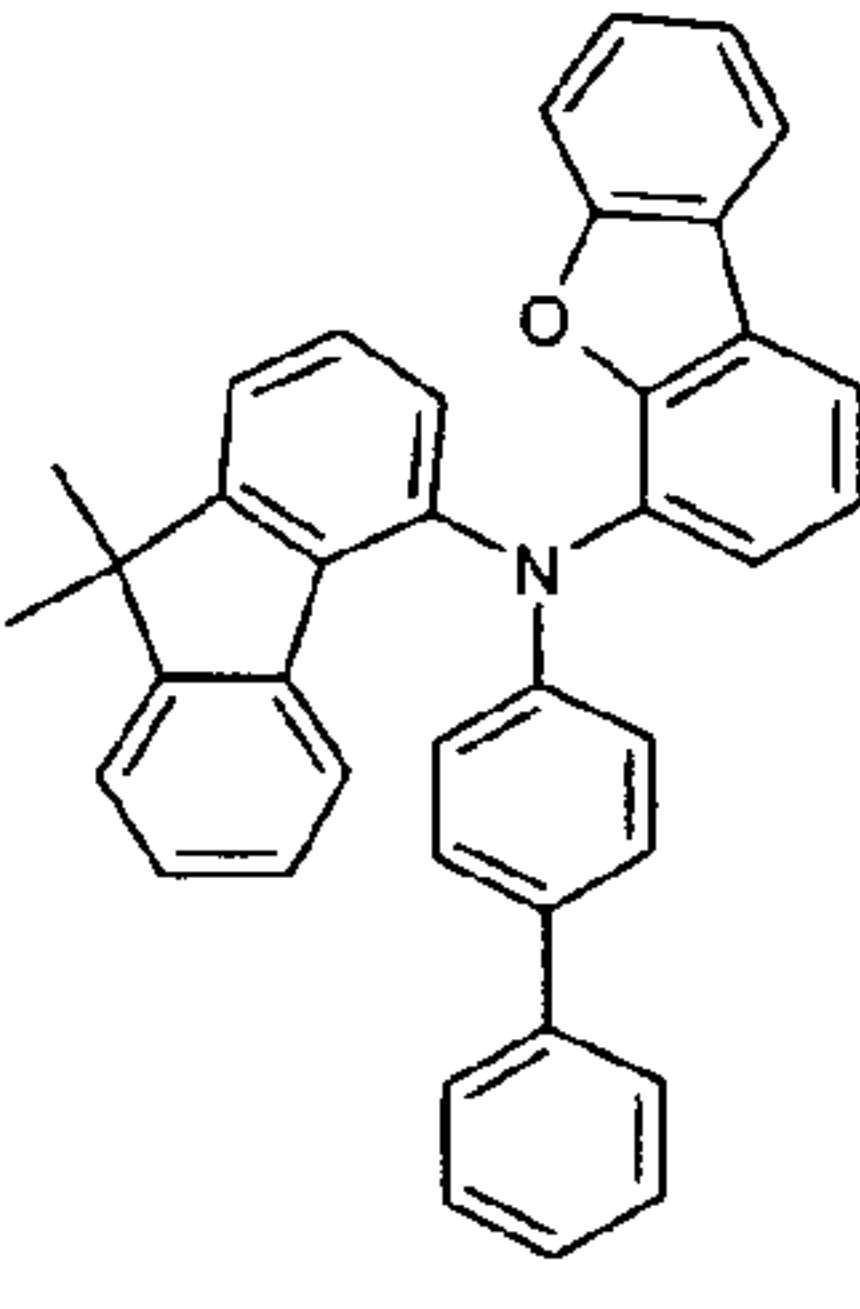
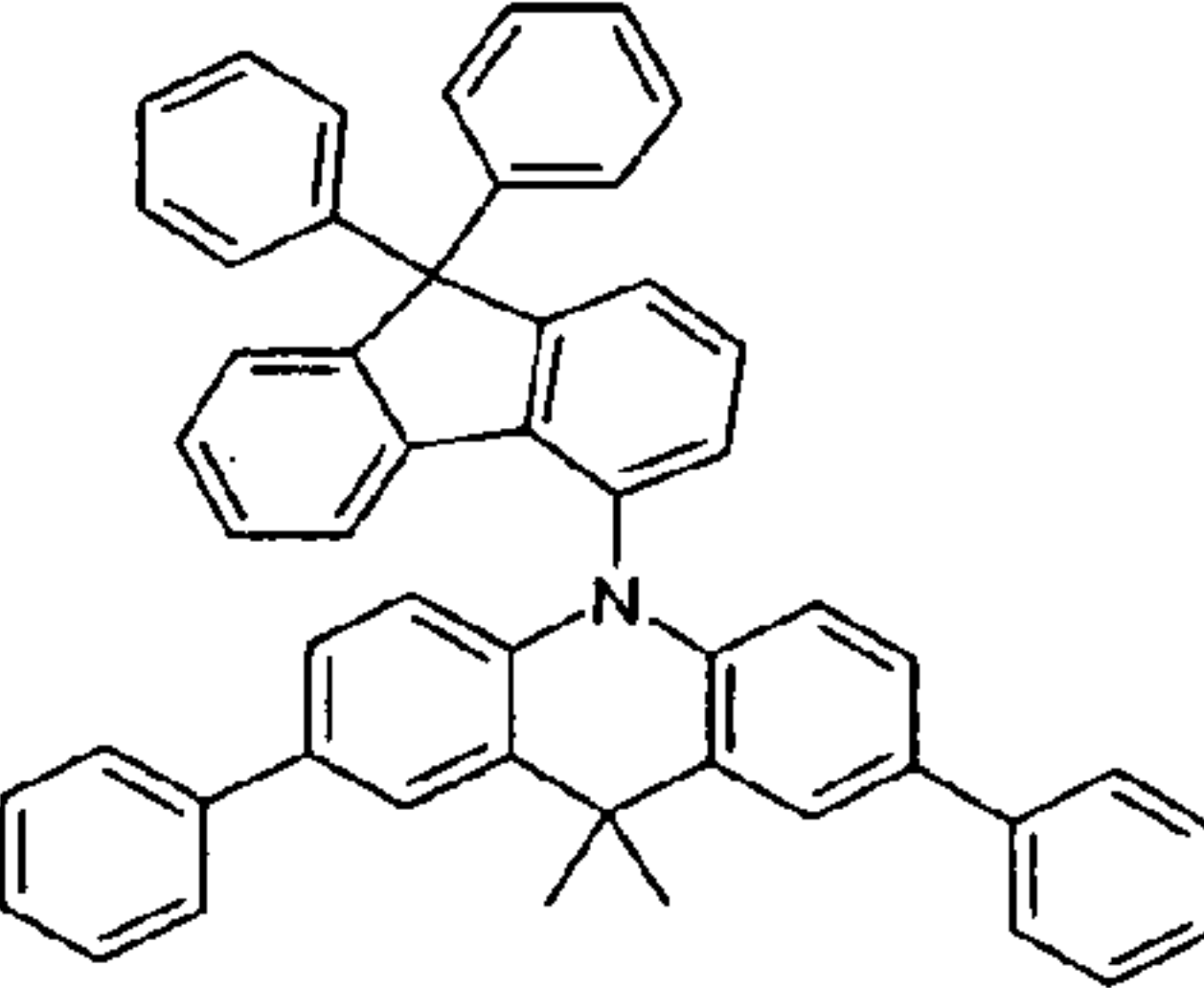
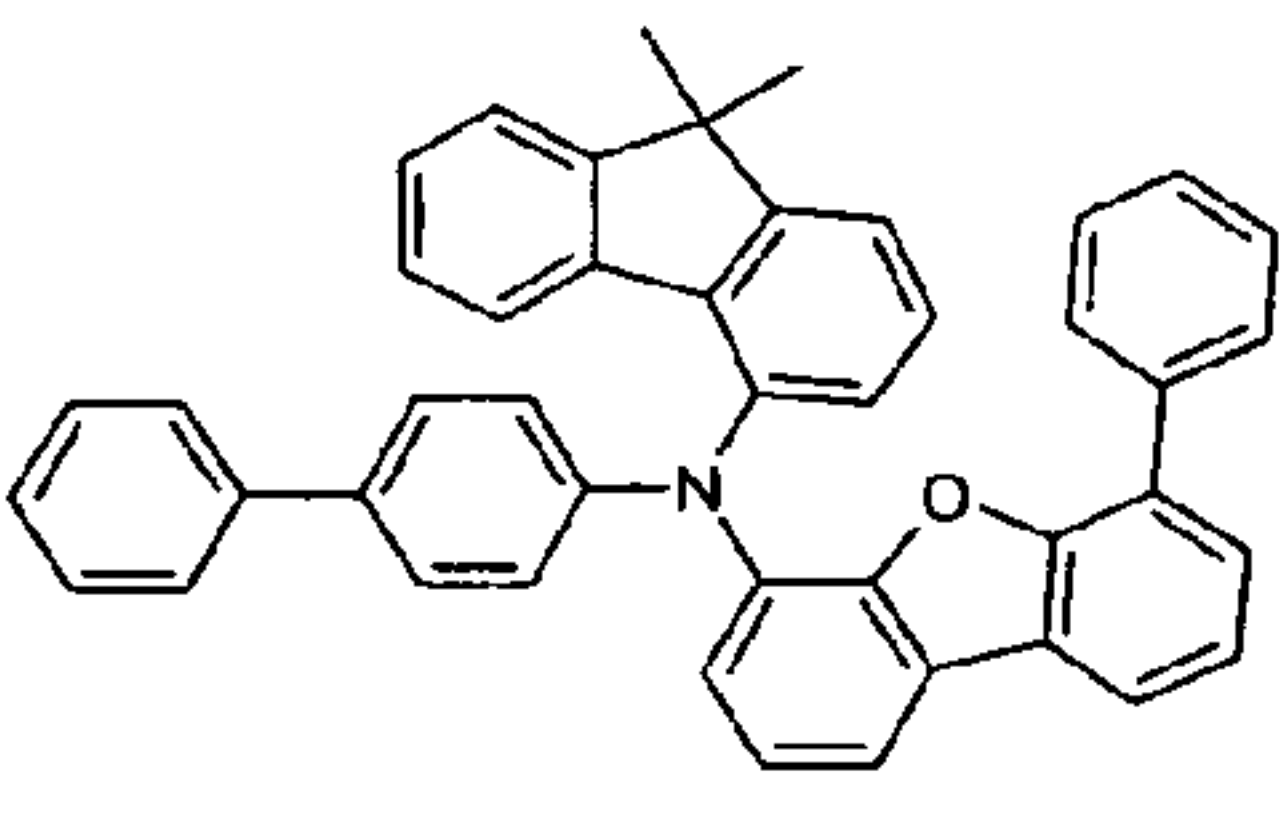
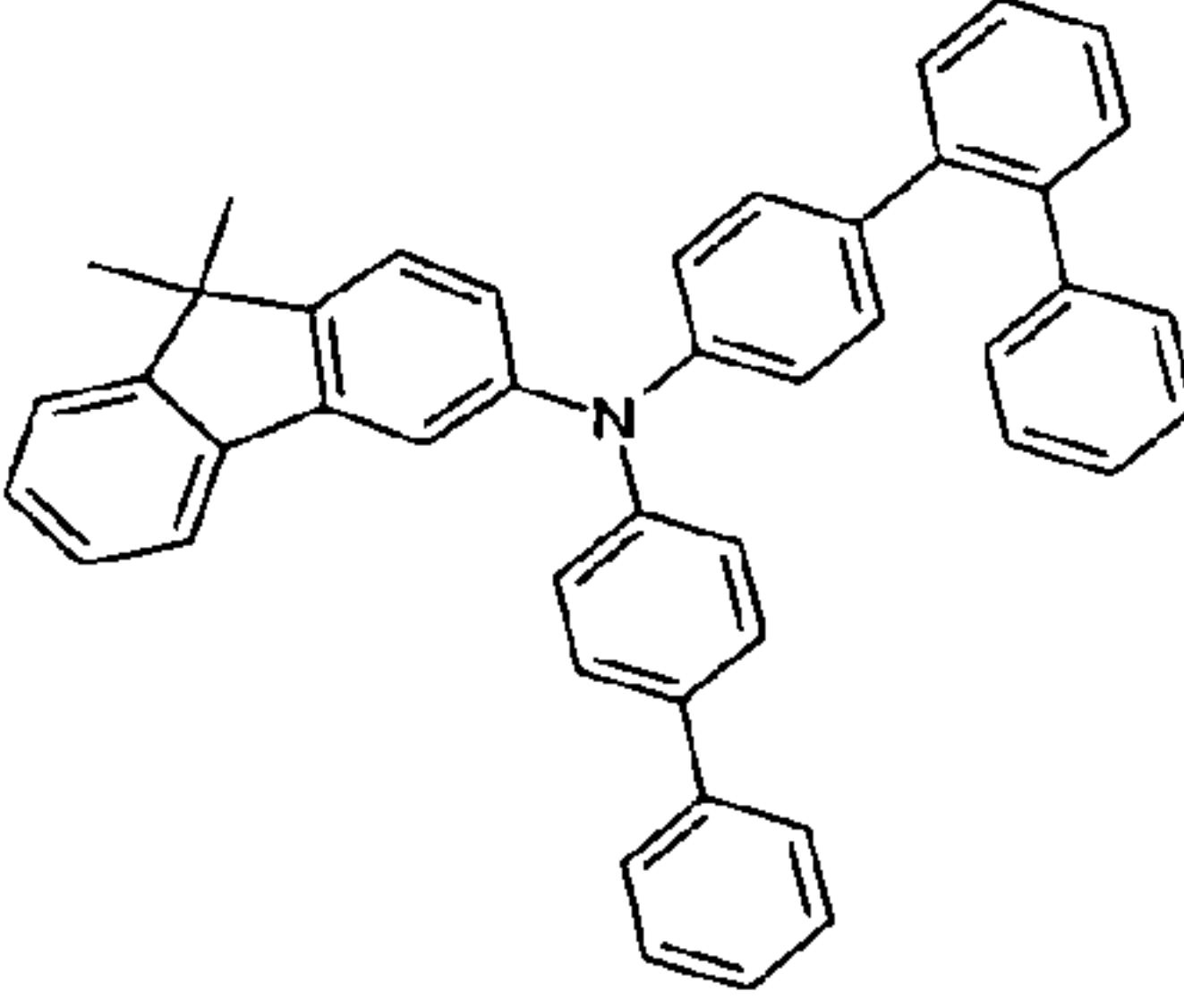
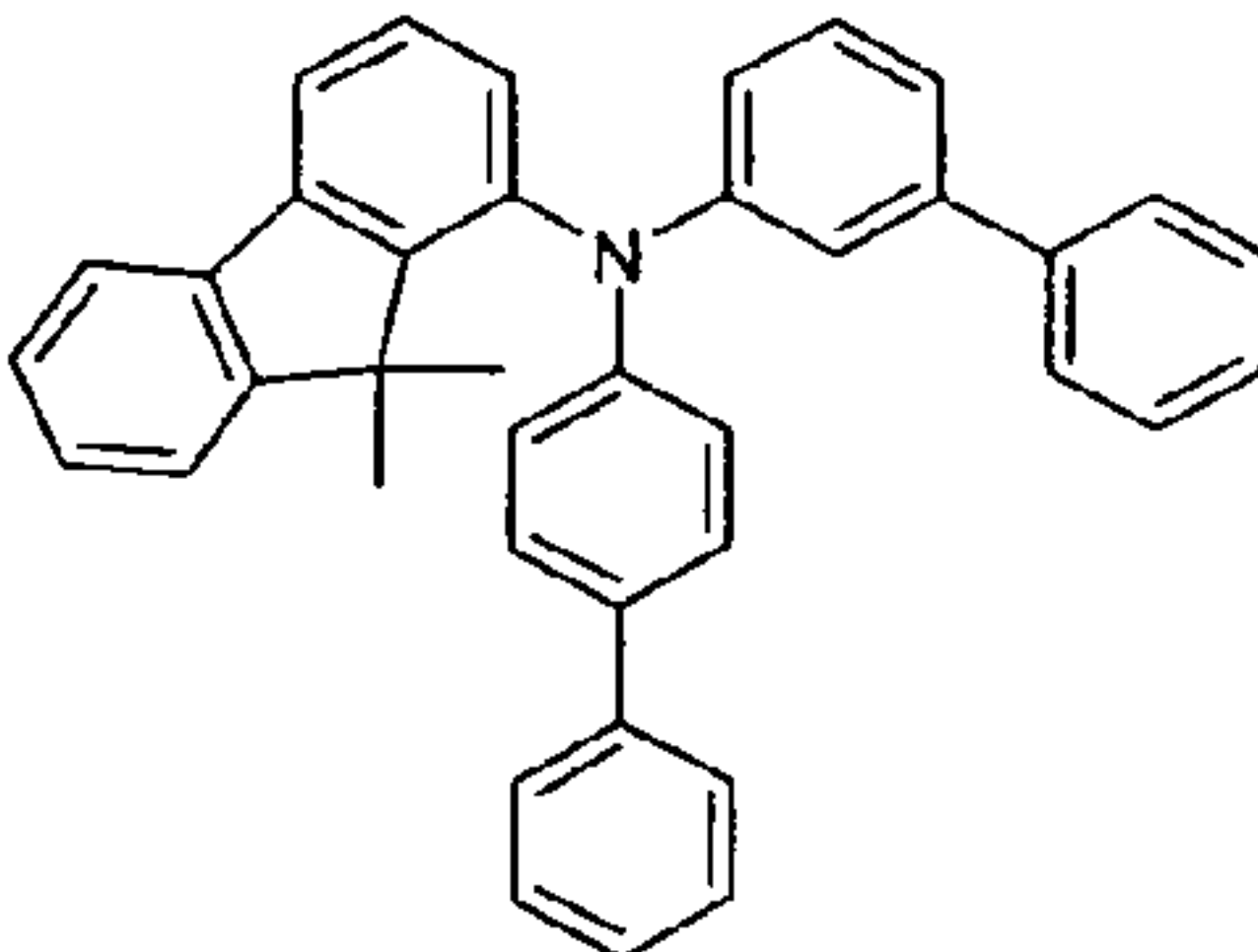
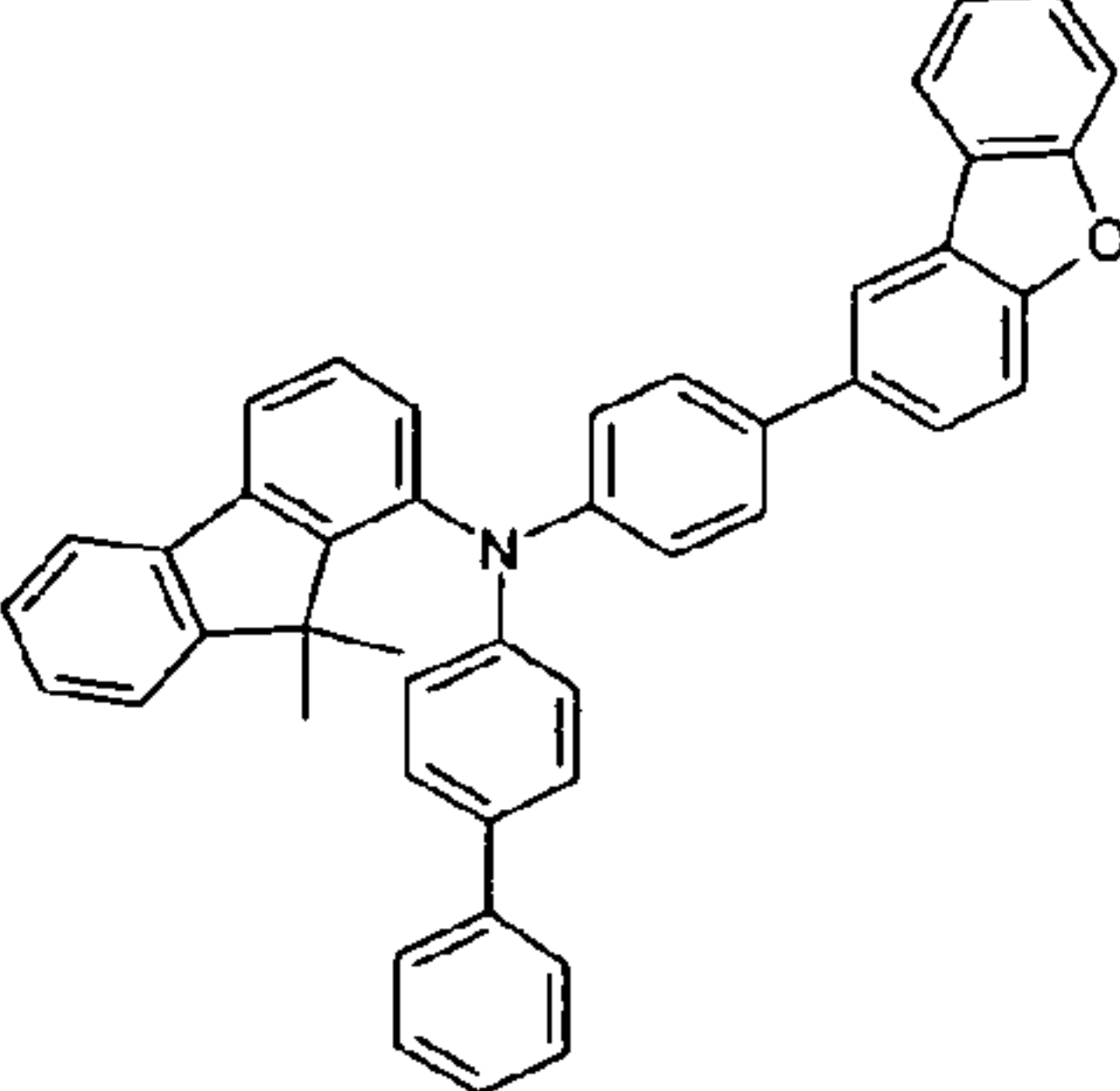
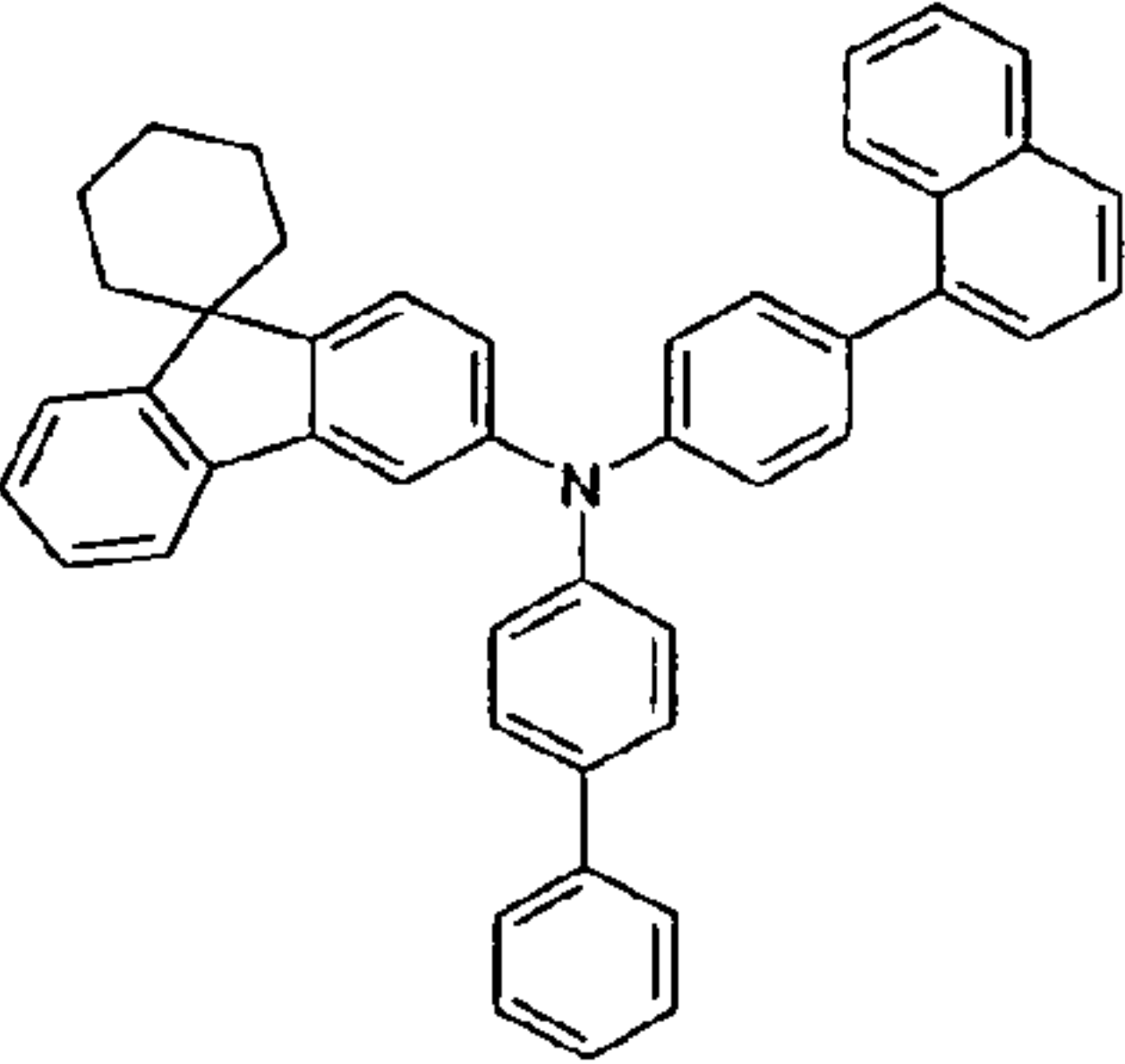
		
22	23	24
		
25	26	27
		
28	29	30
		
31	32	33
		
34	35	36

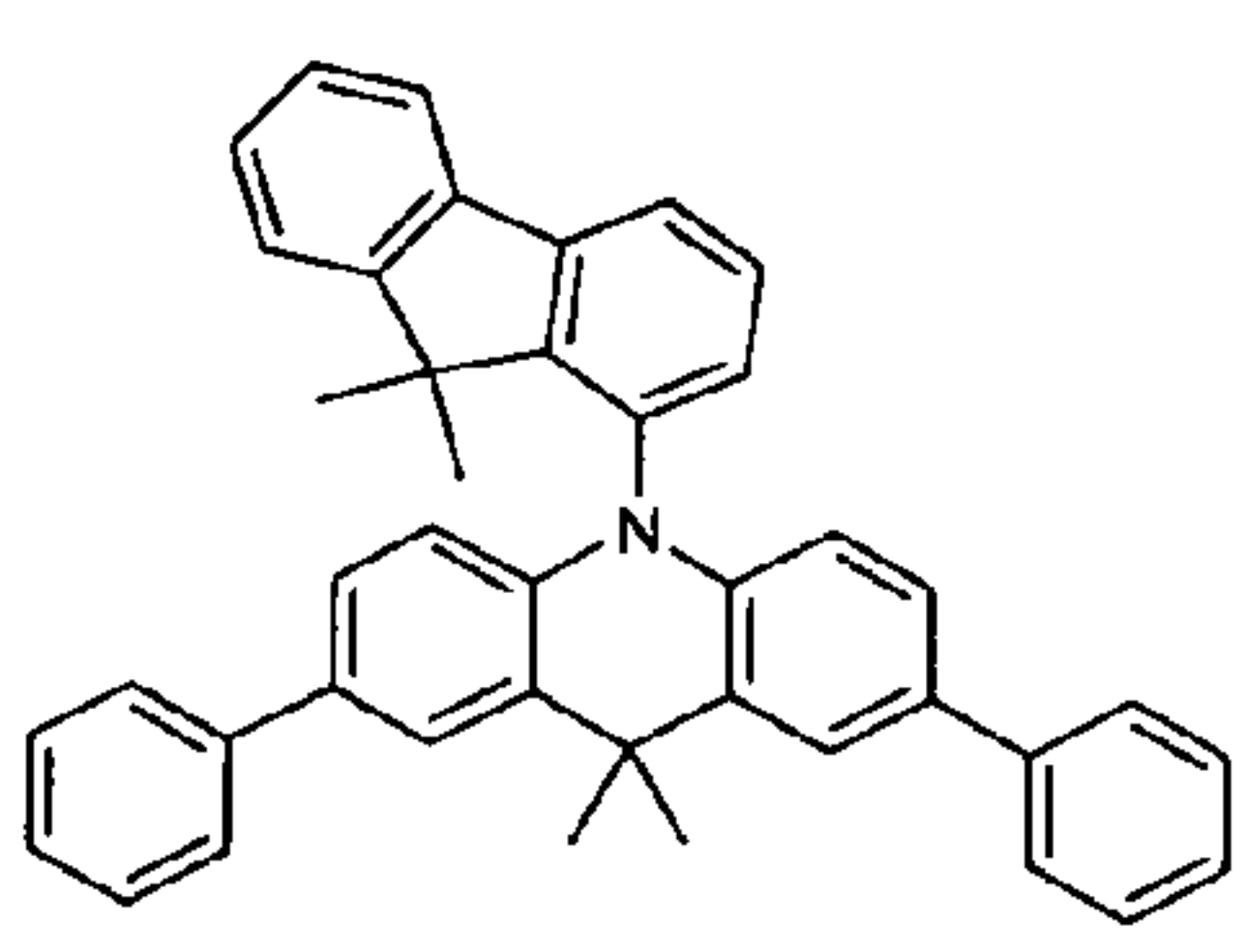
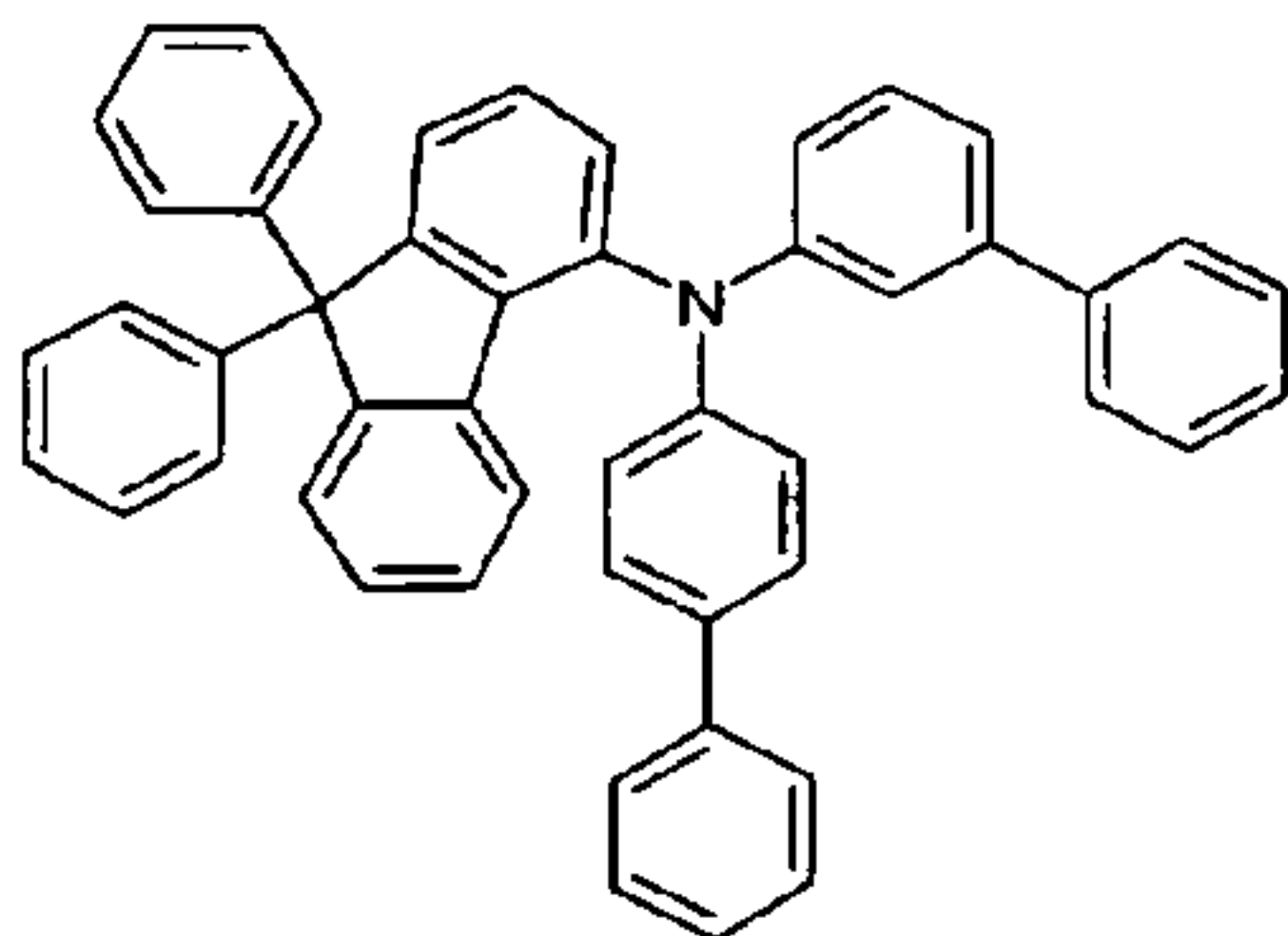
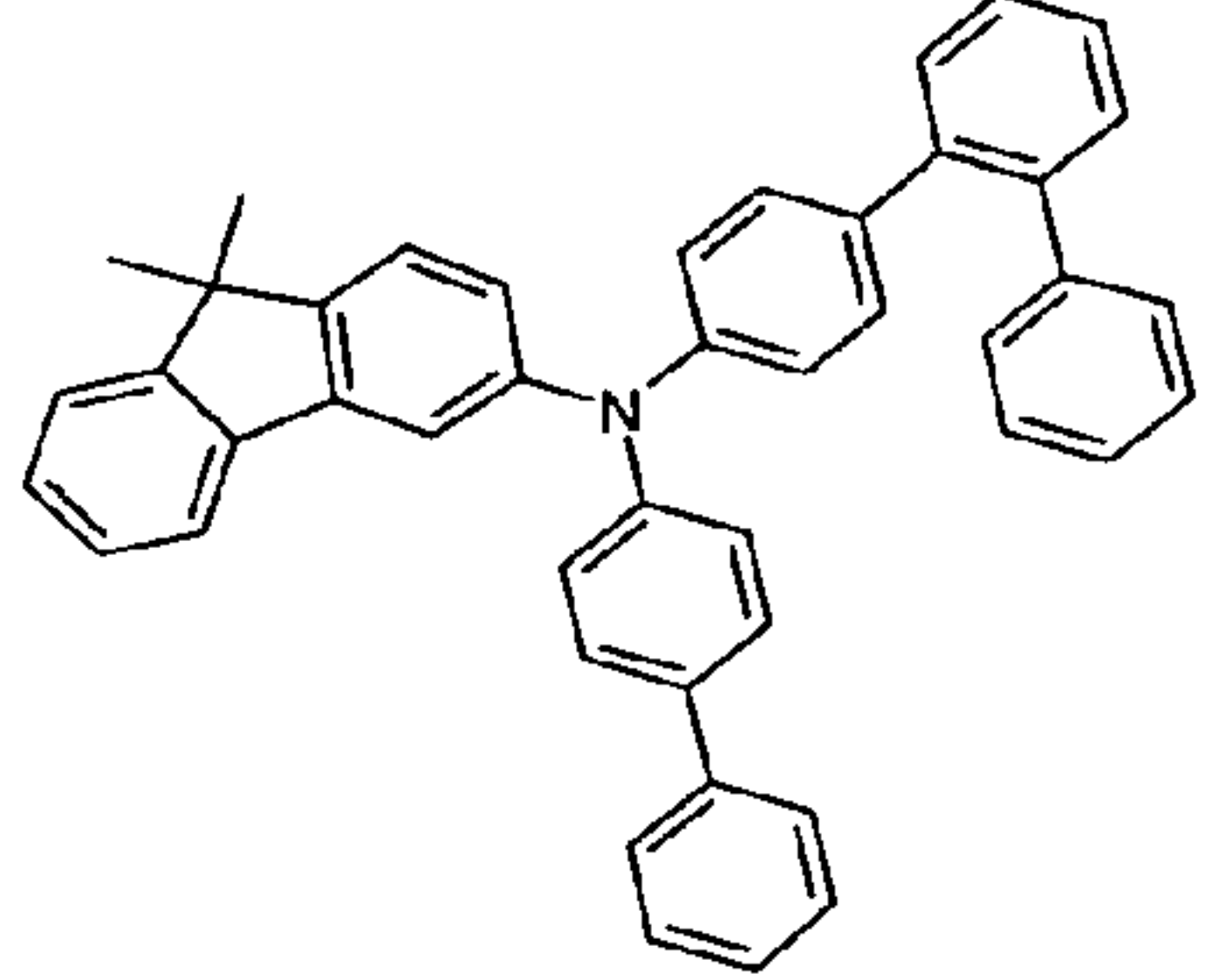
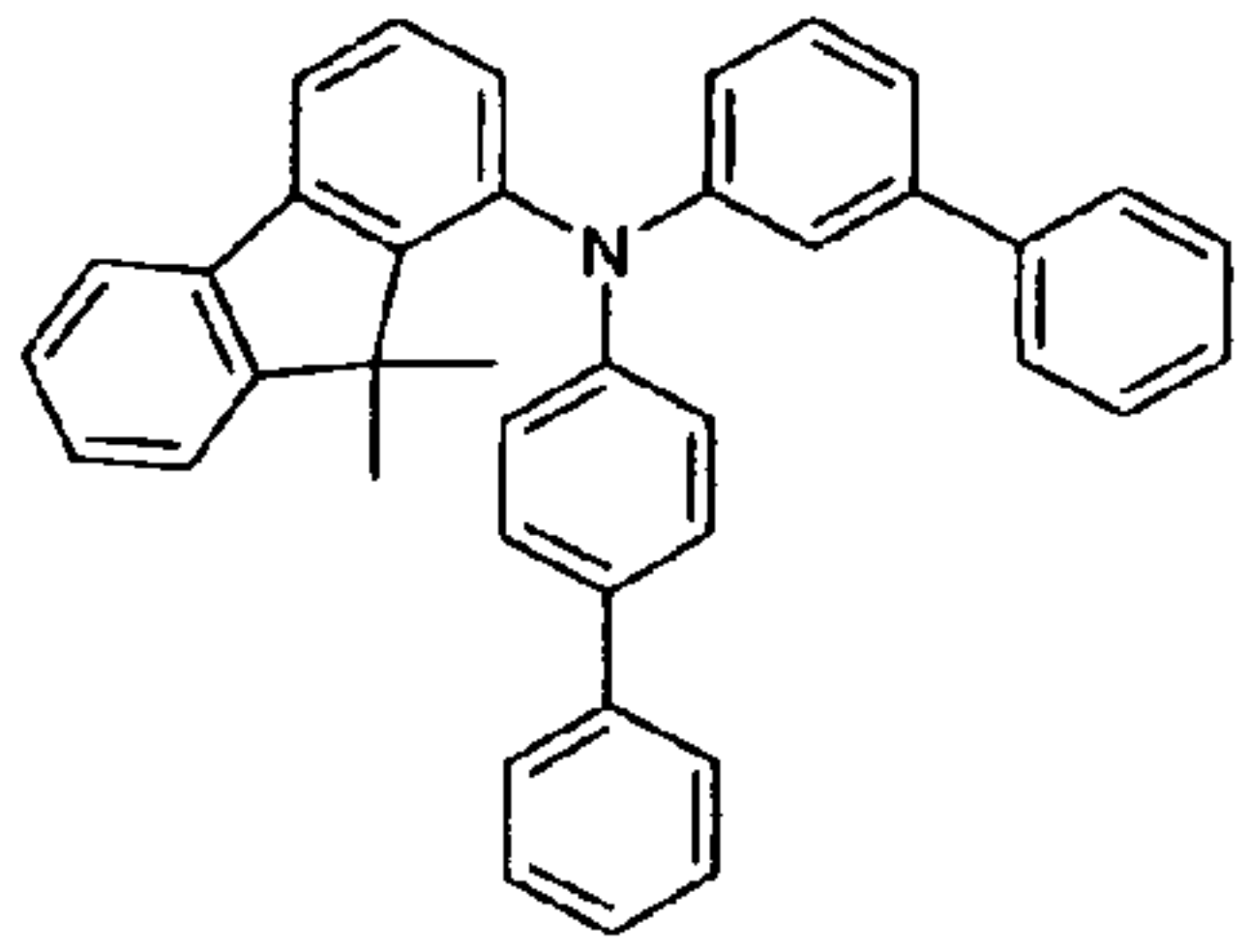
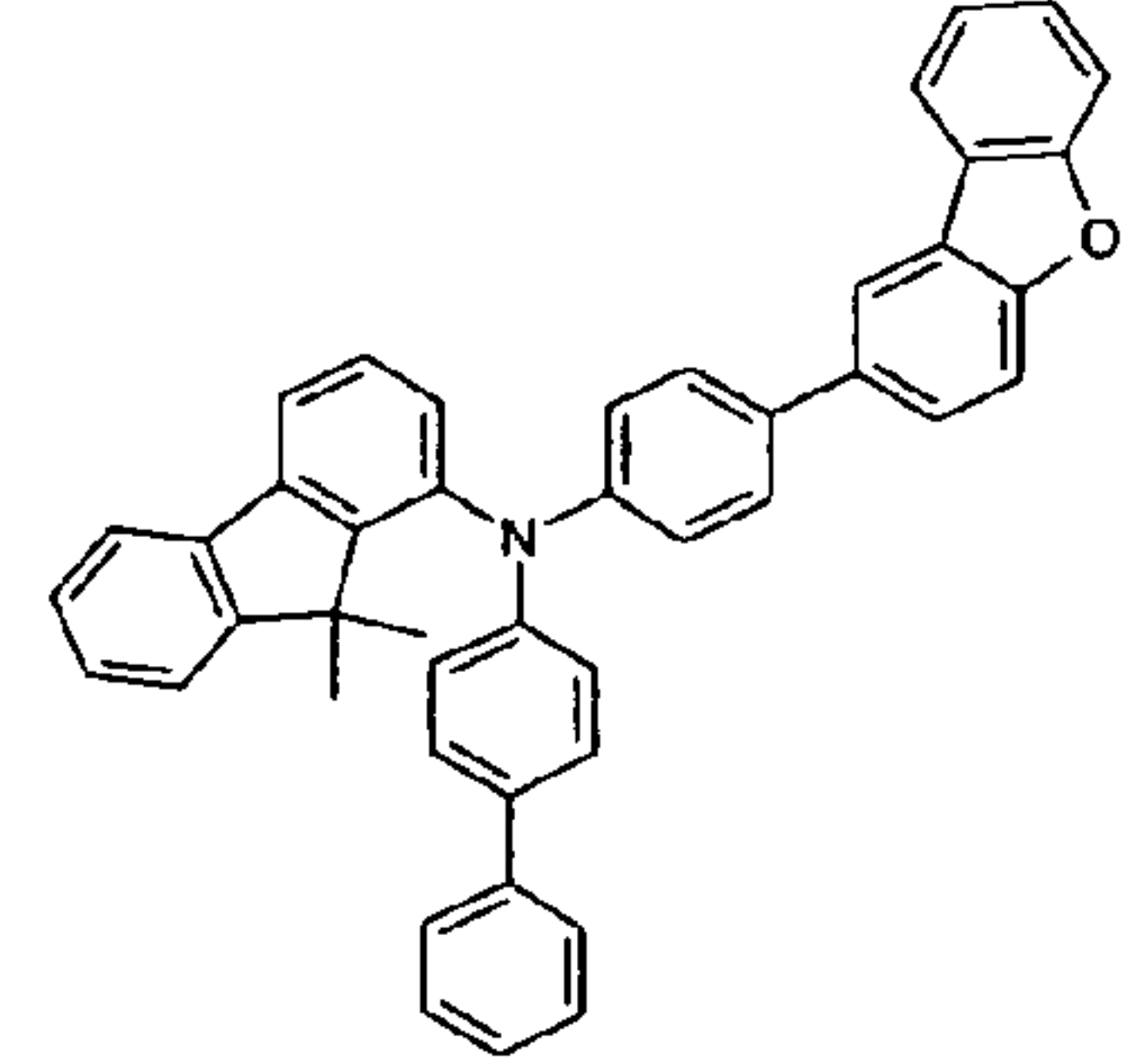
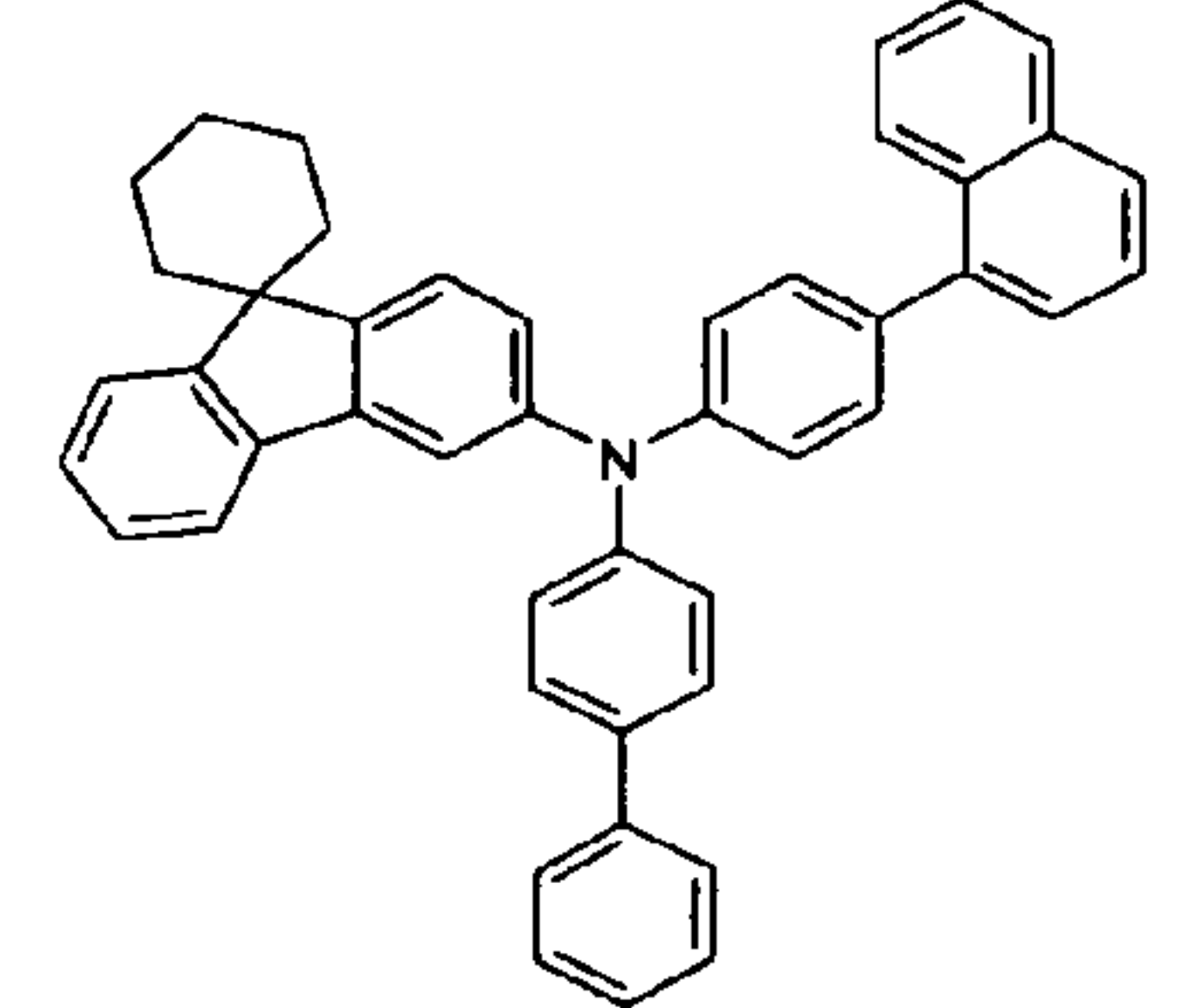
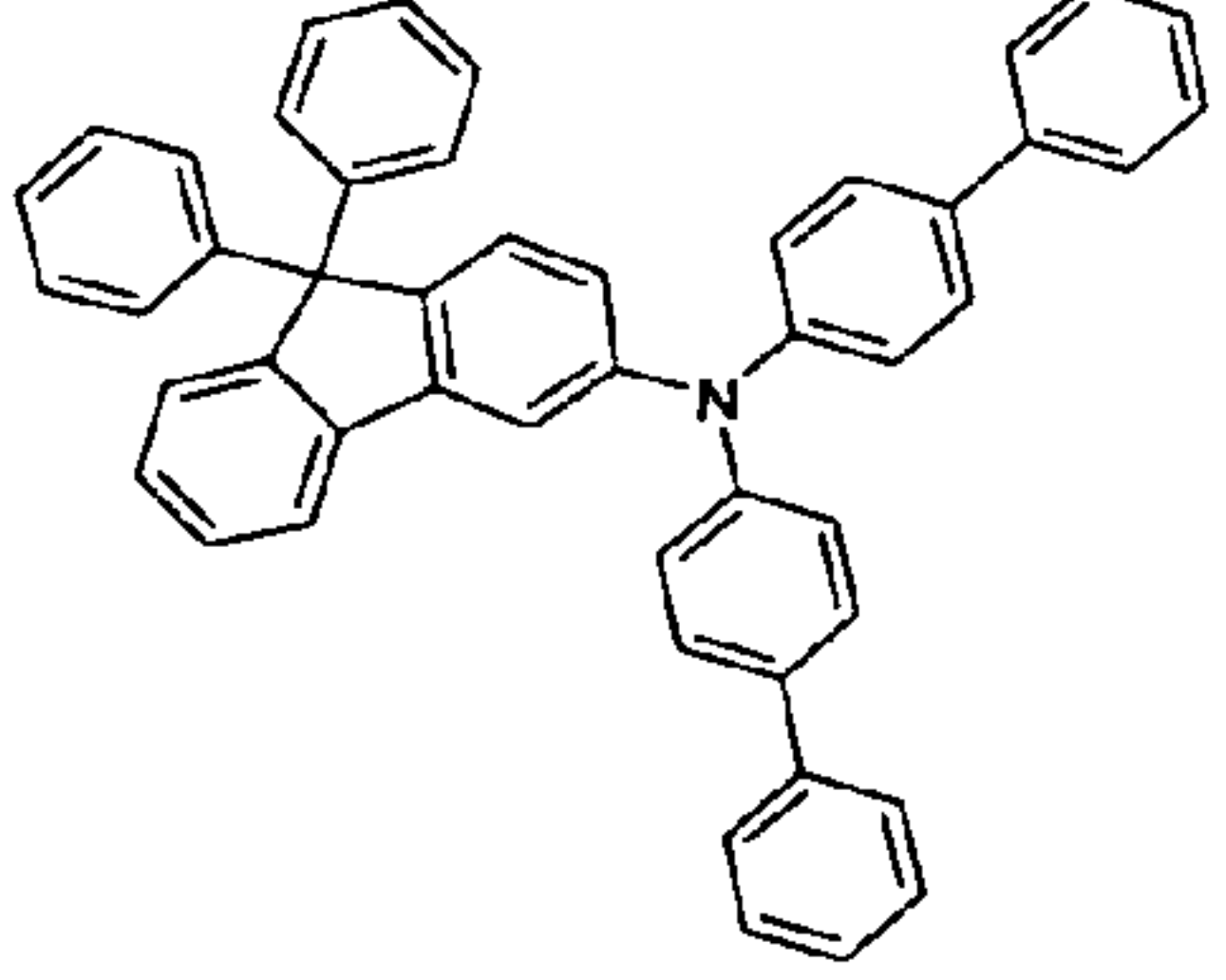
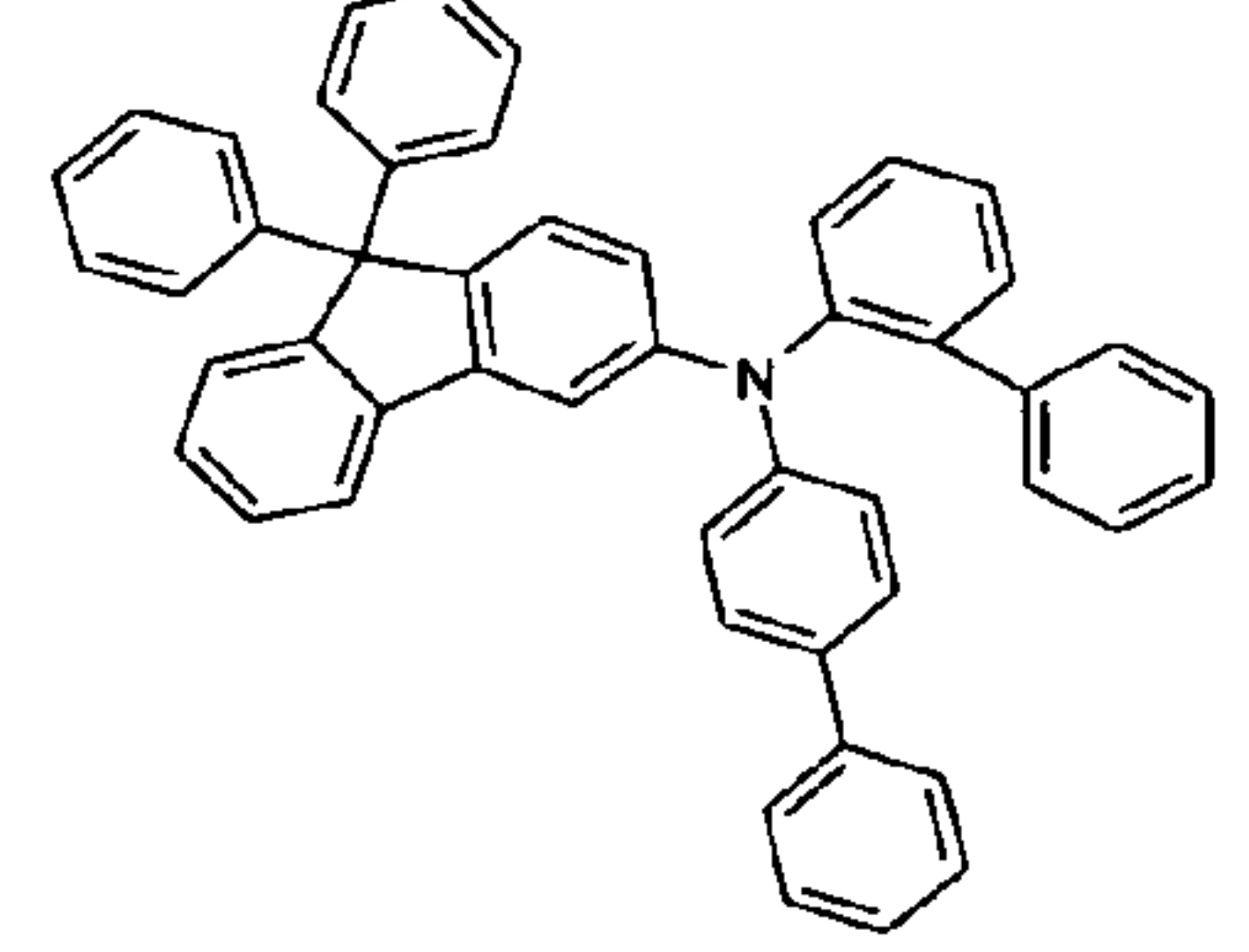
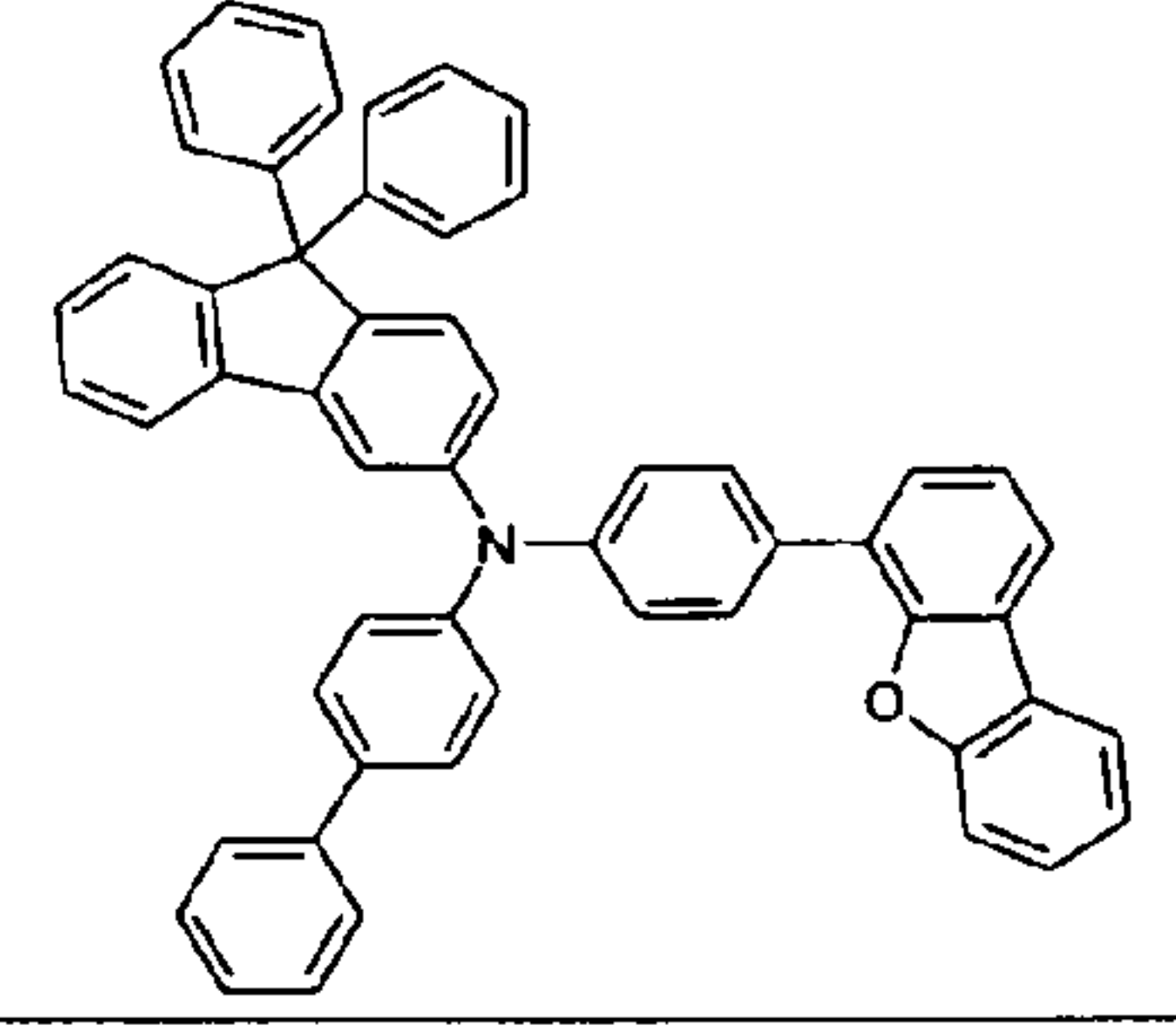
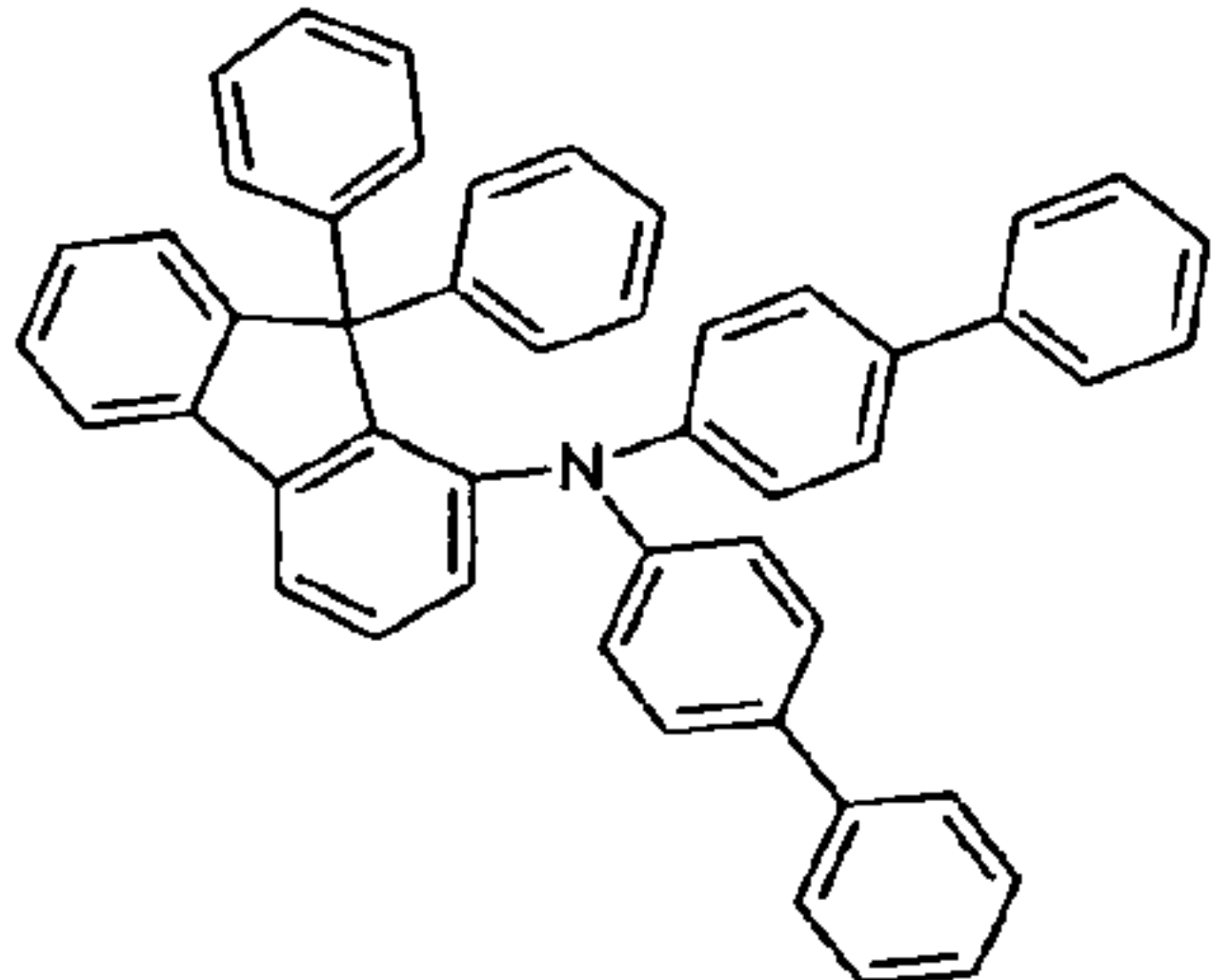
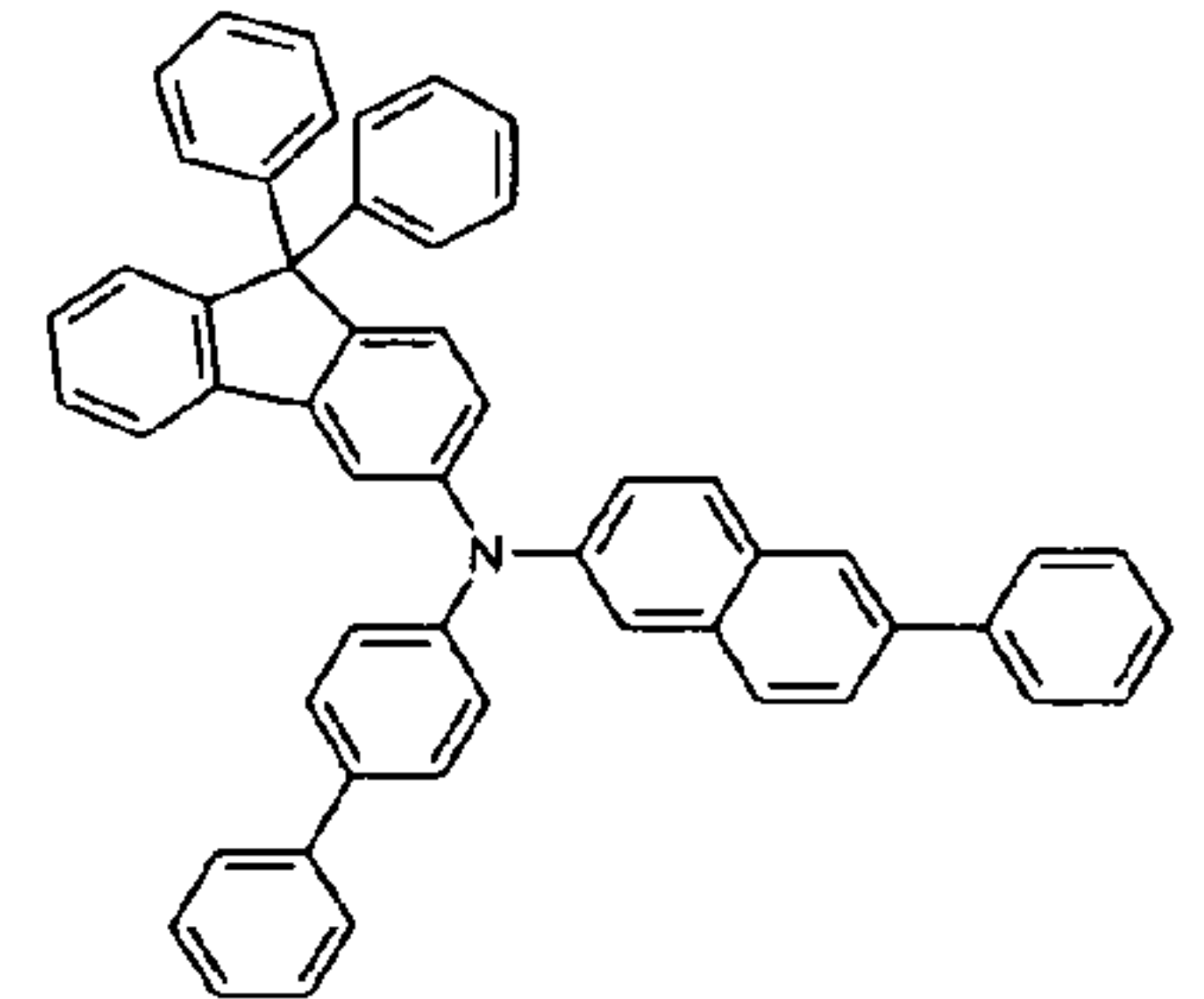
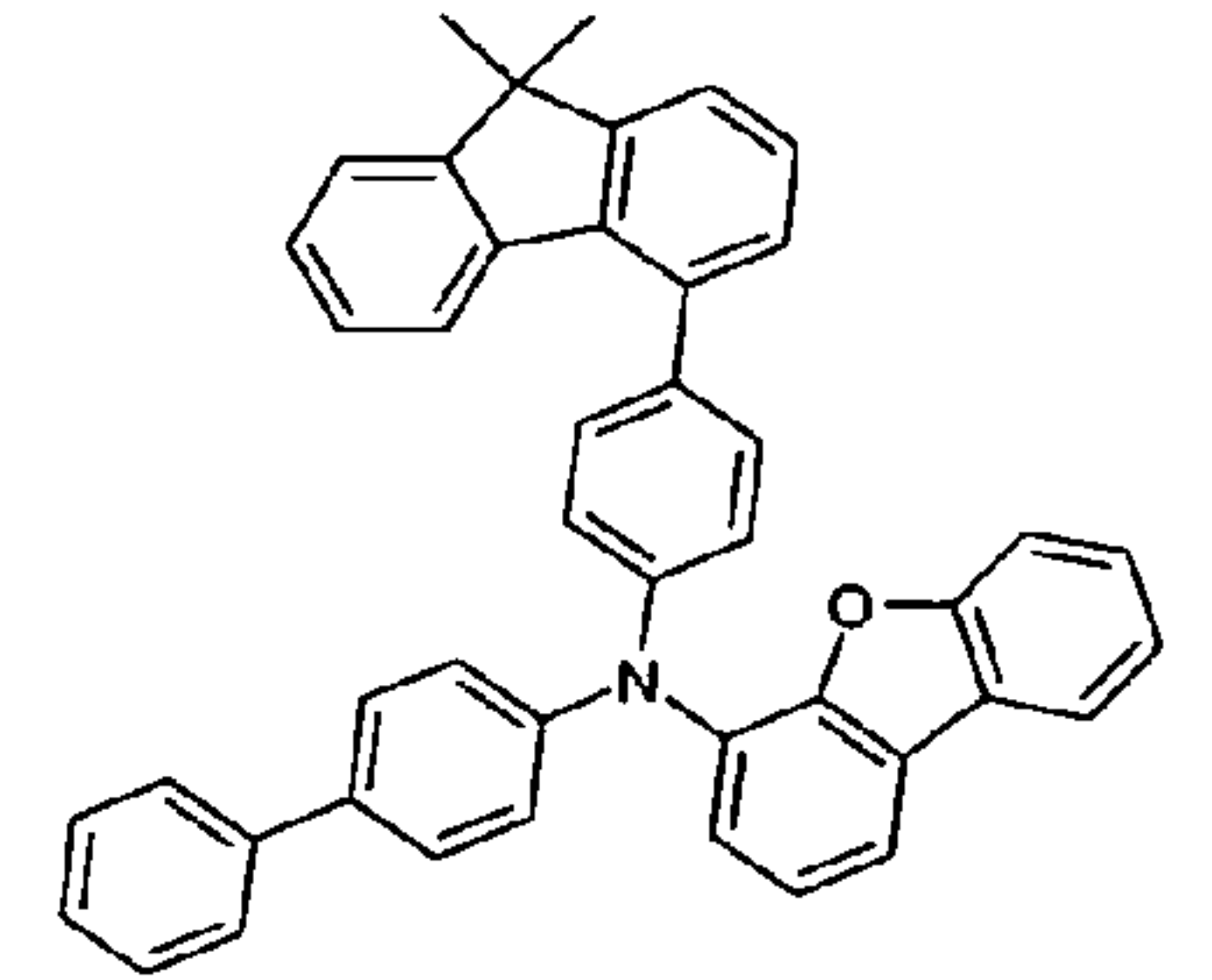
		
37	38	39
		
40	41	42
		
43	44	45
		
46	47	48

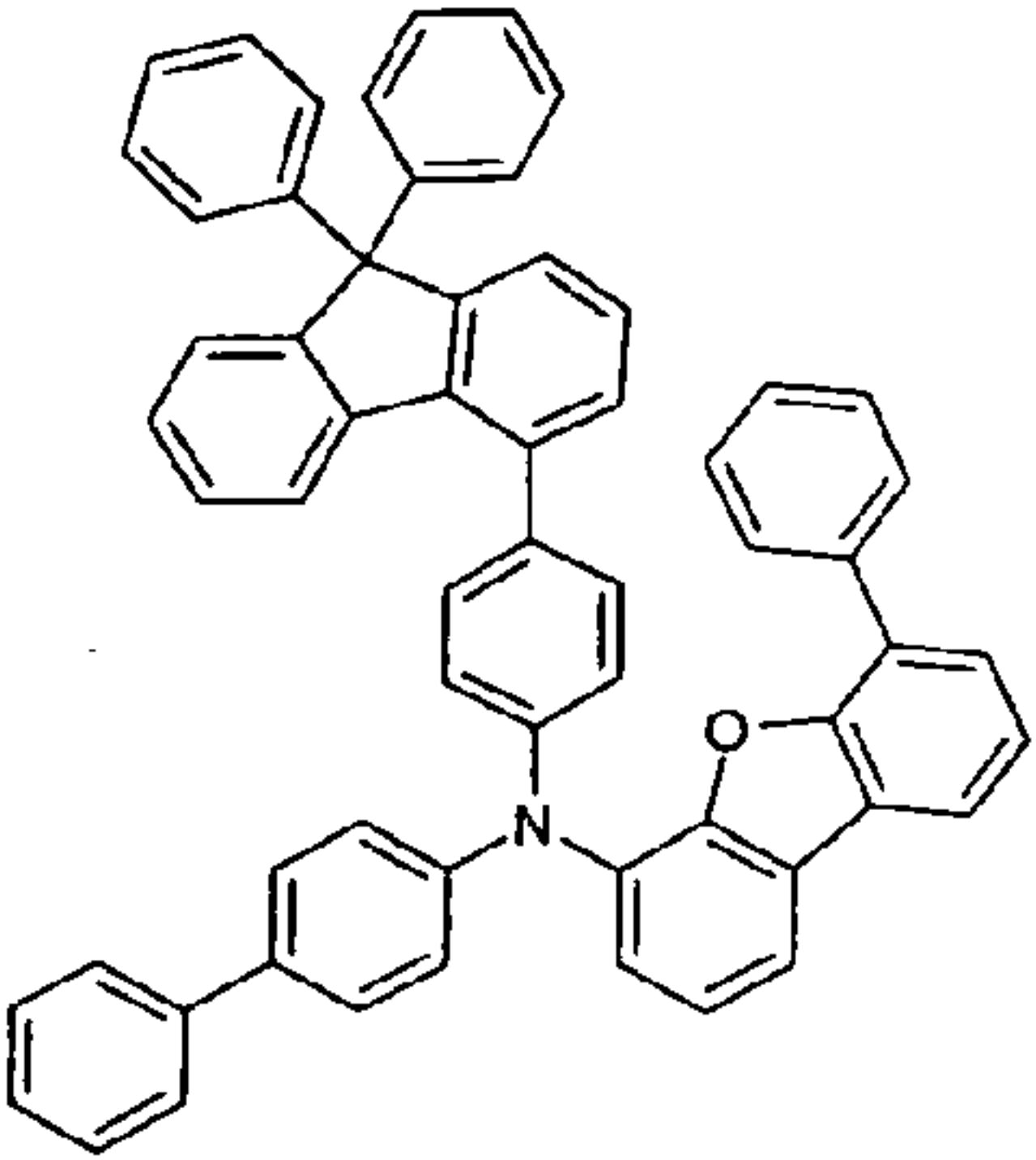
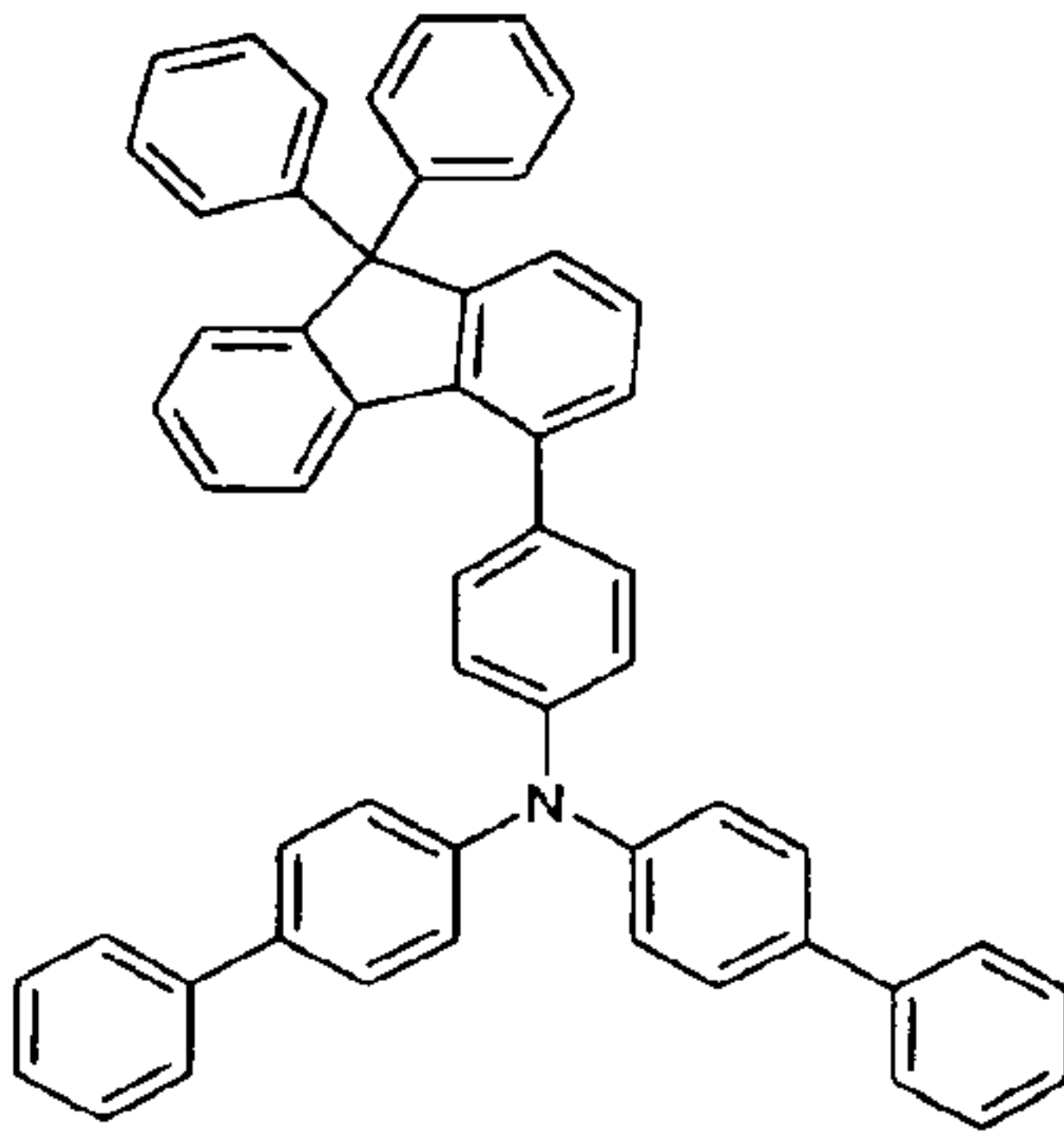
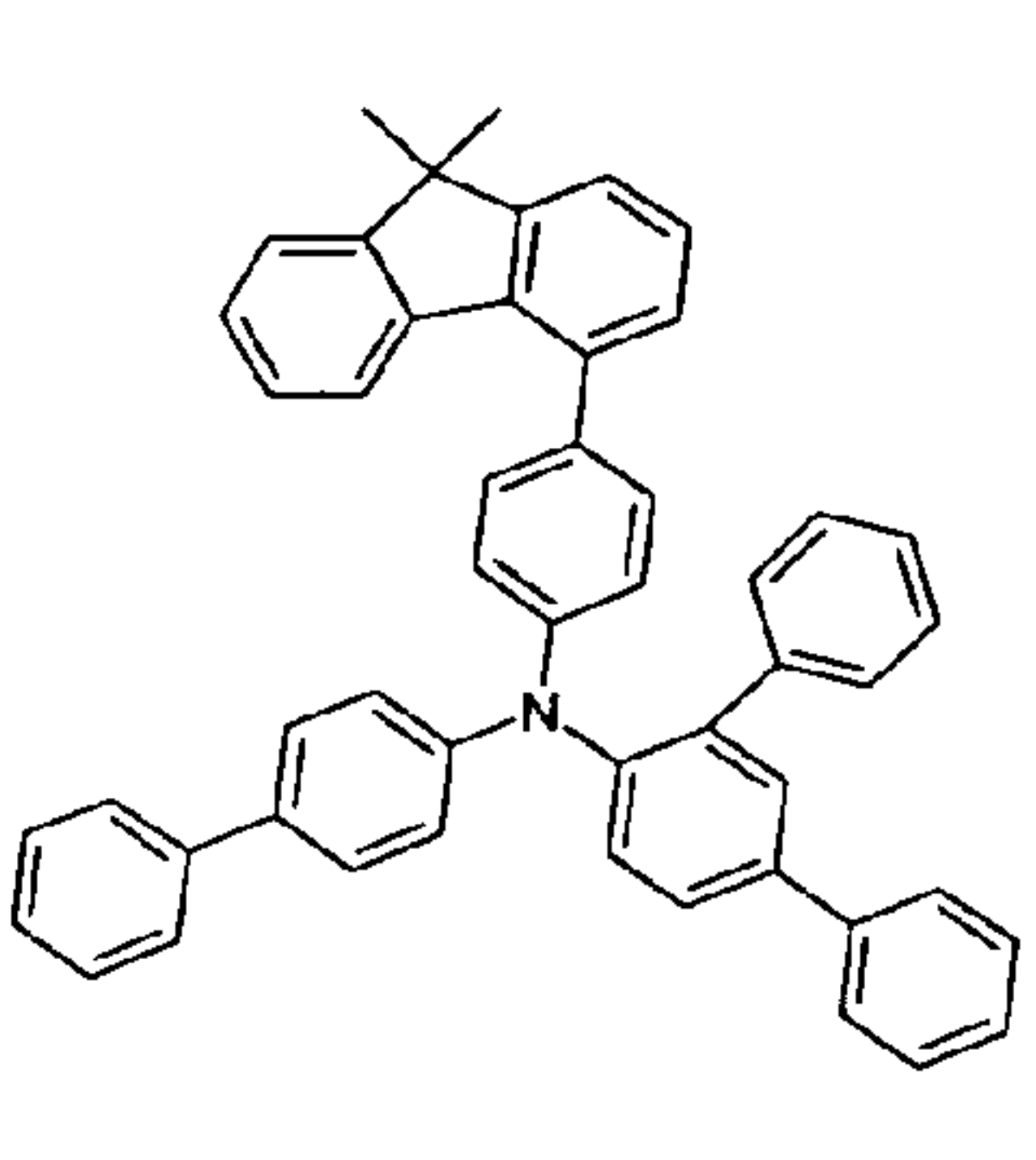
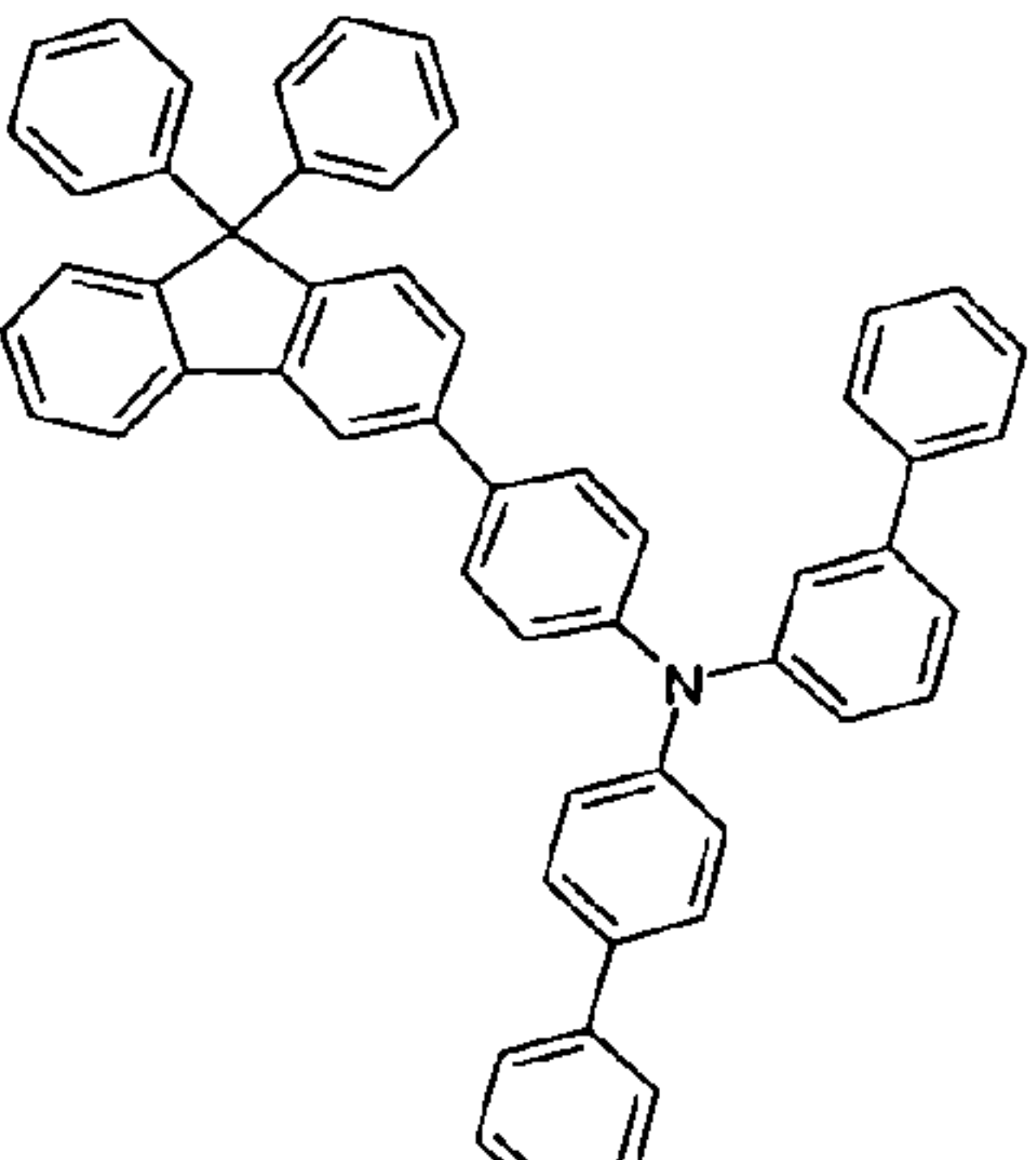
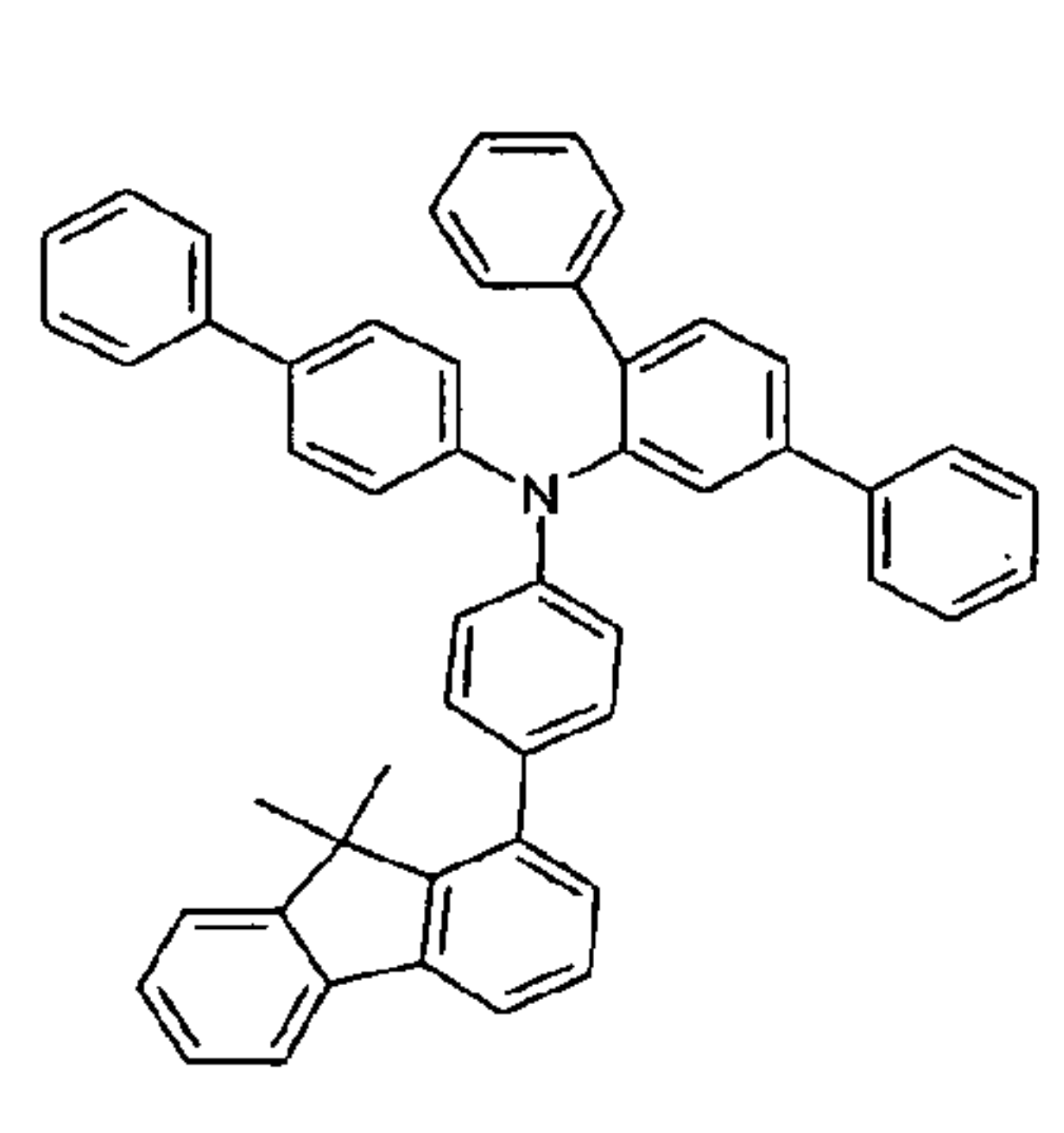
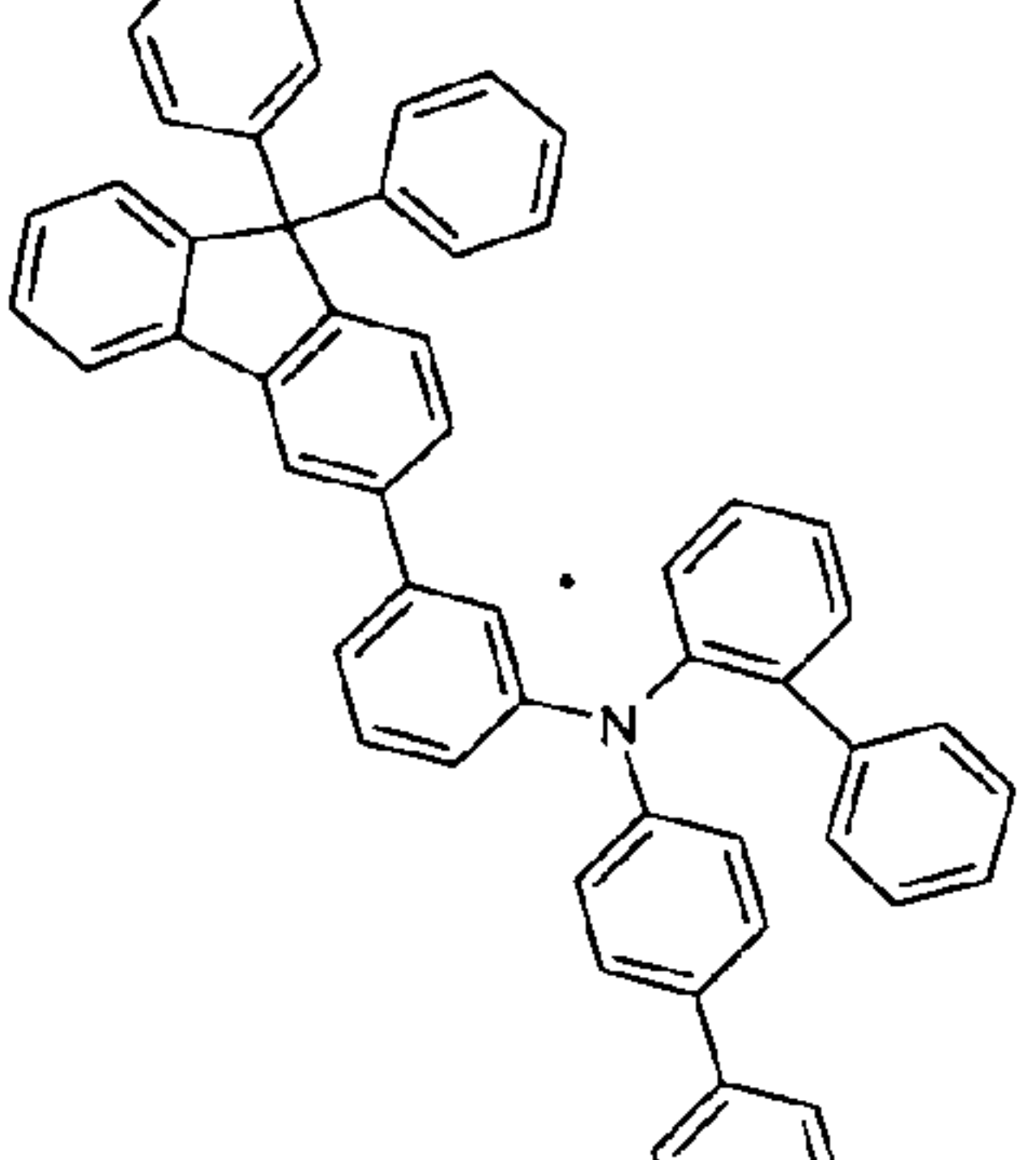
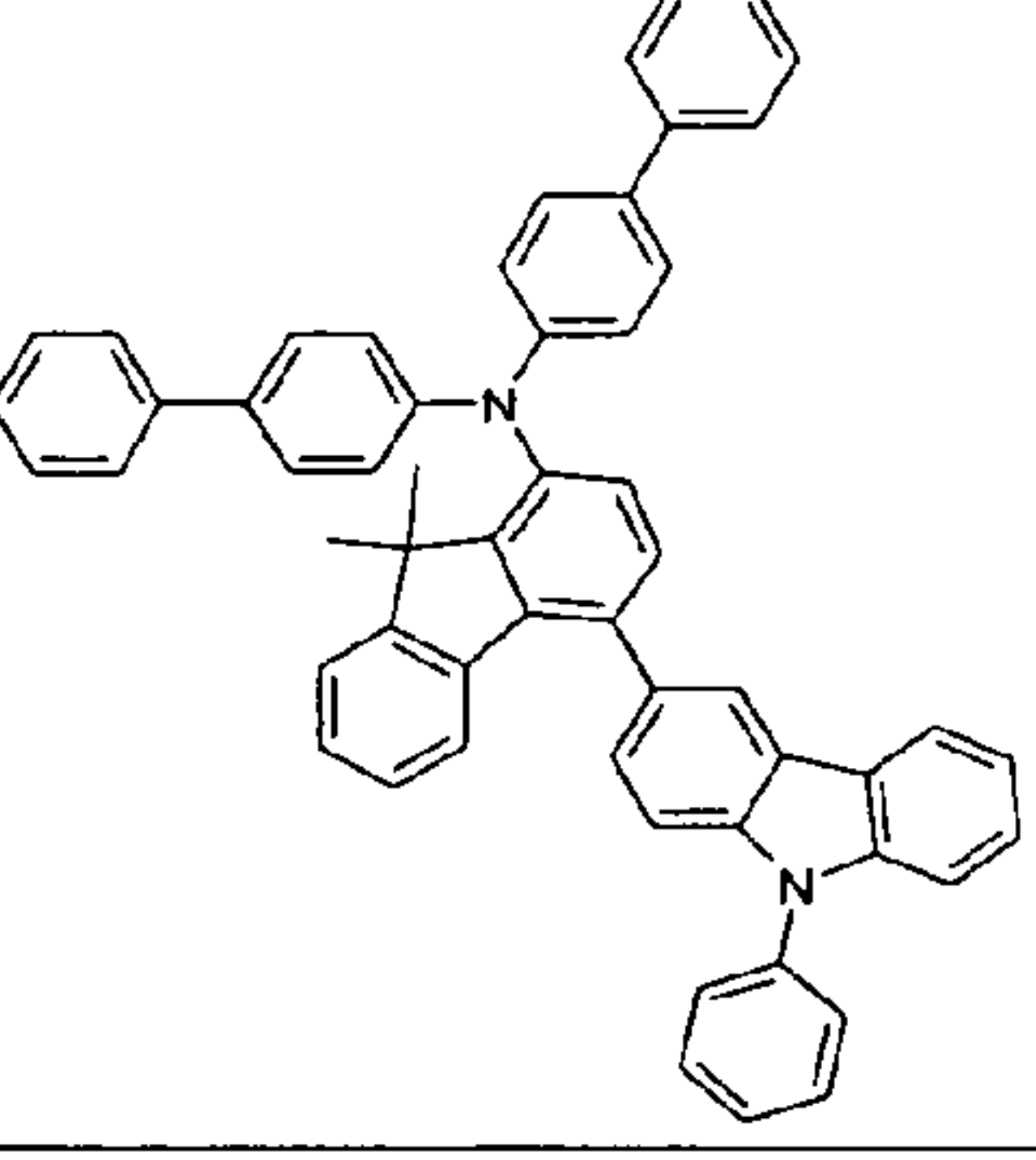
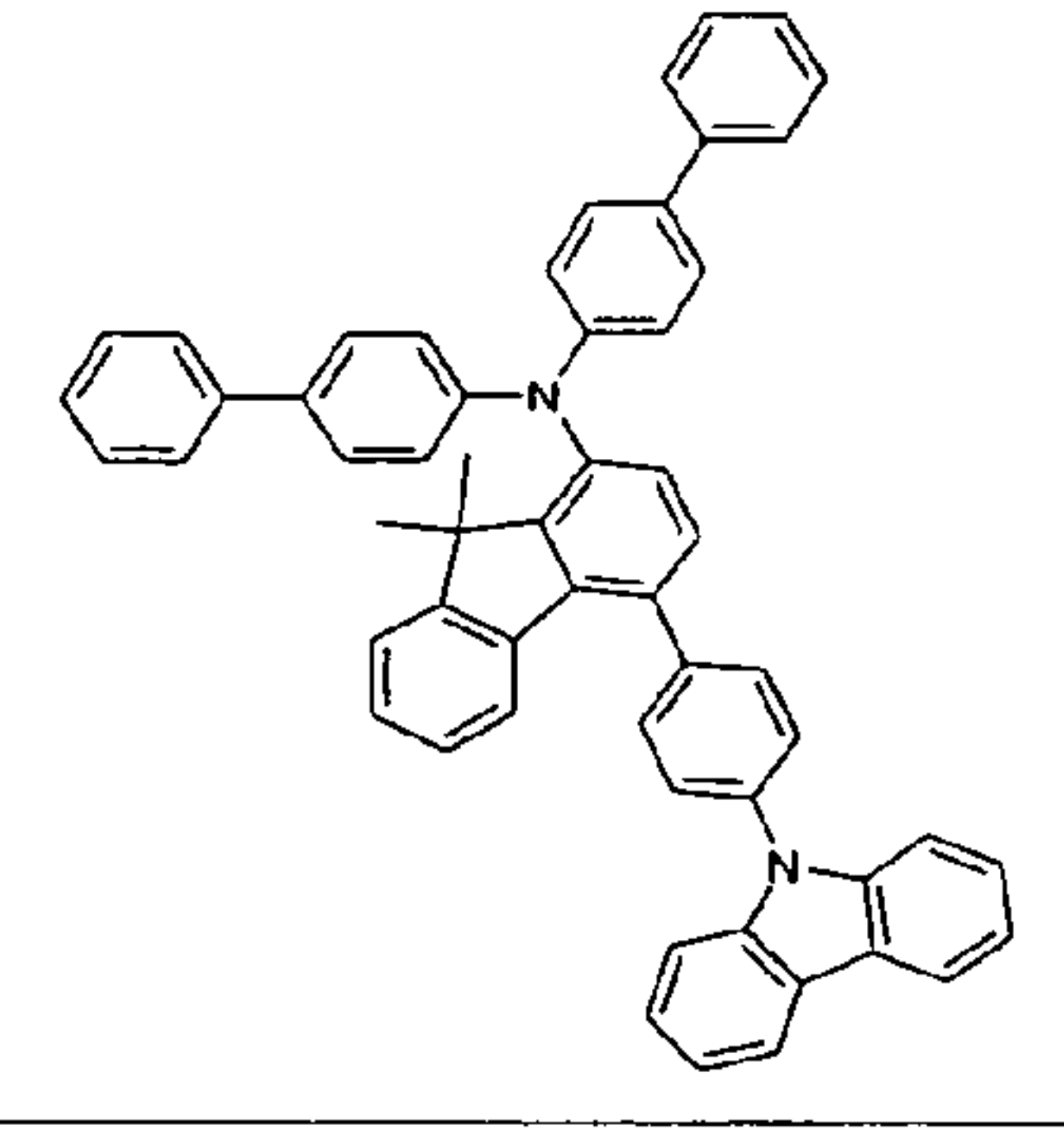
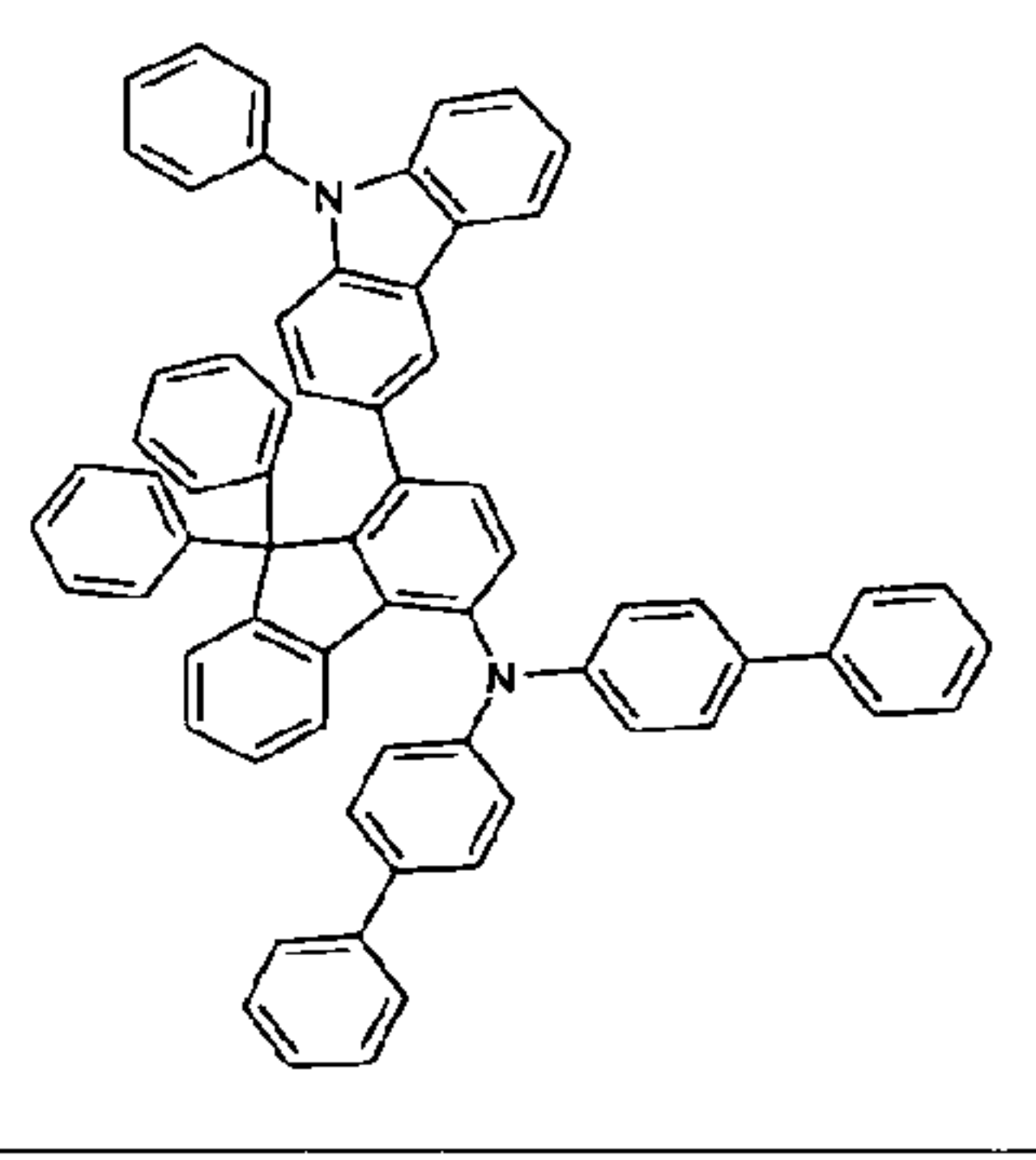
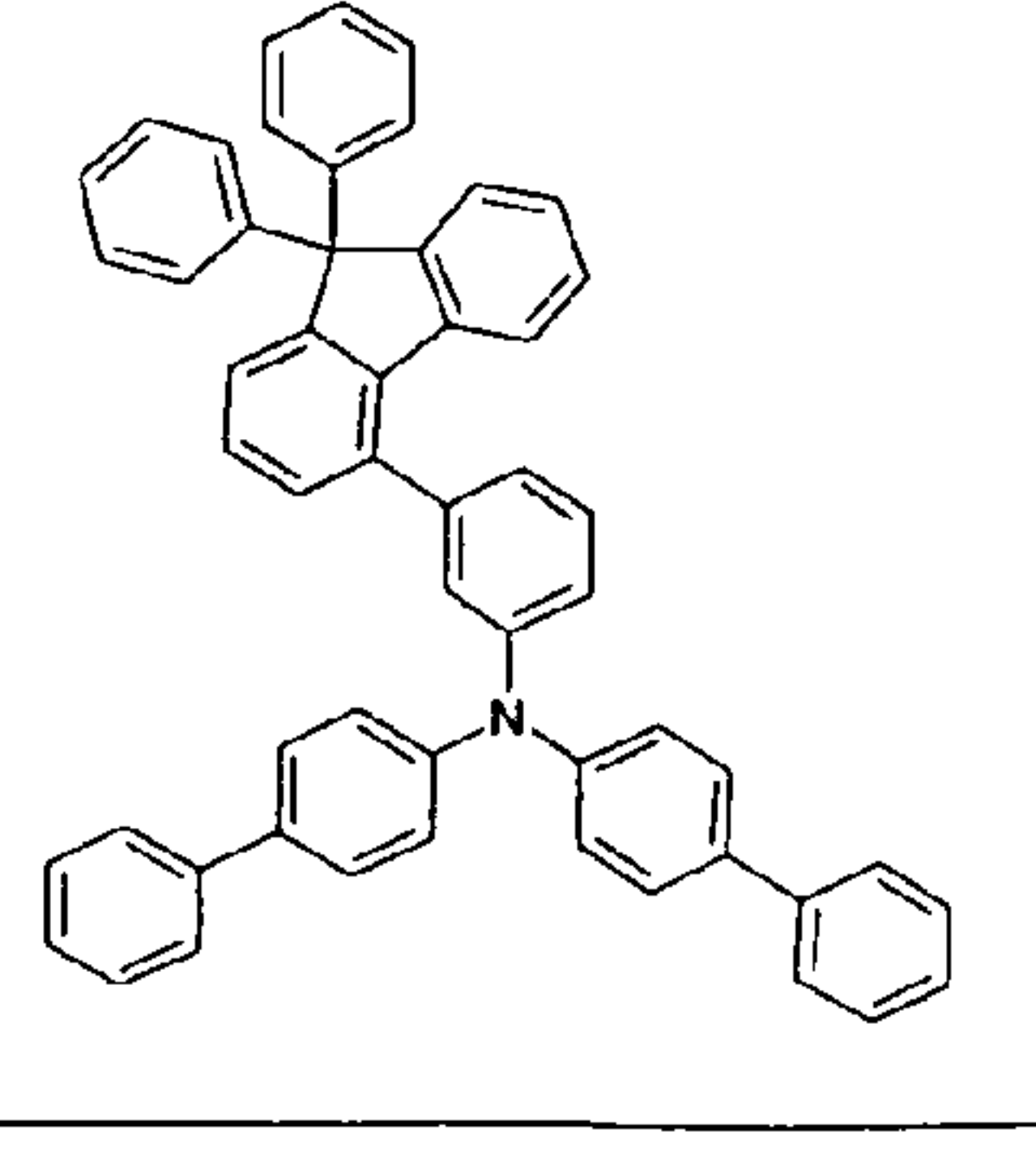
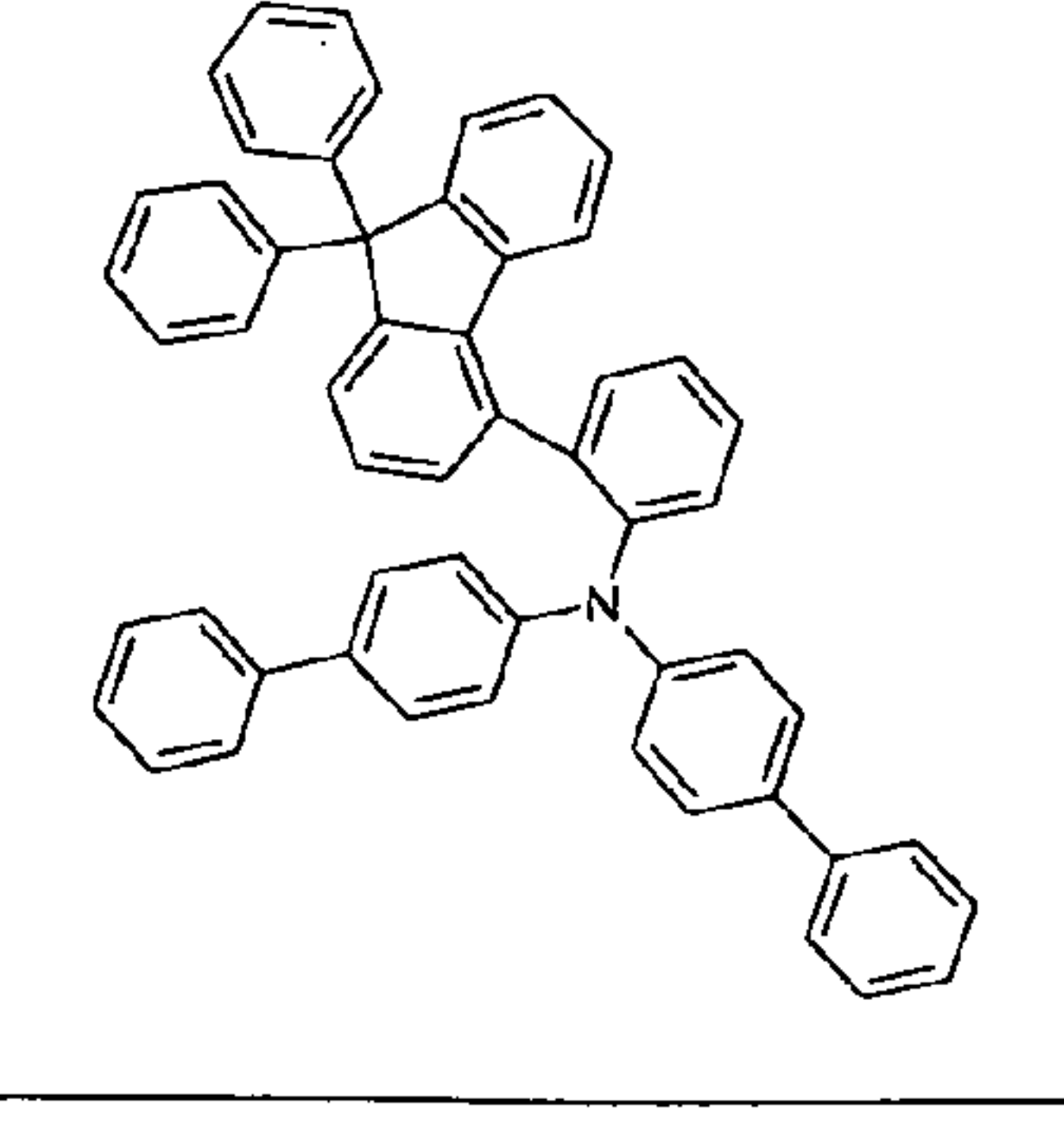
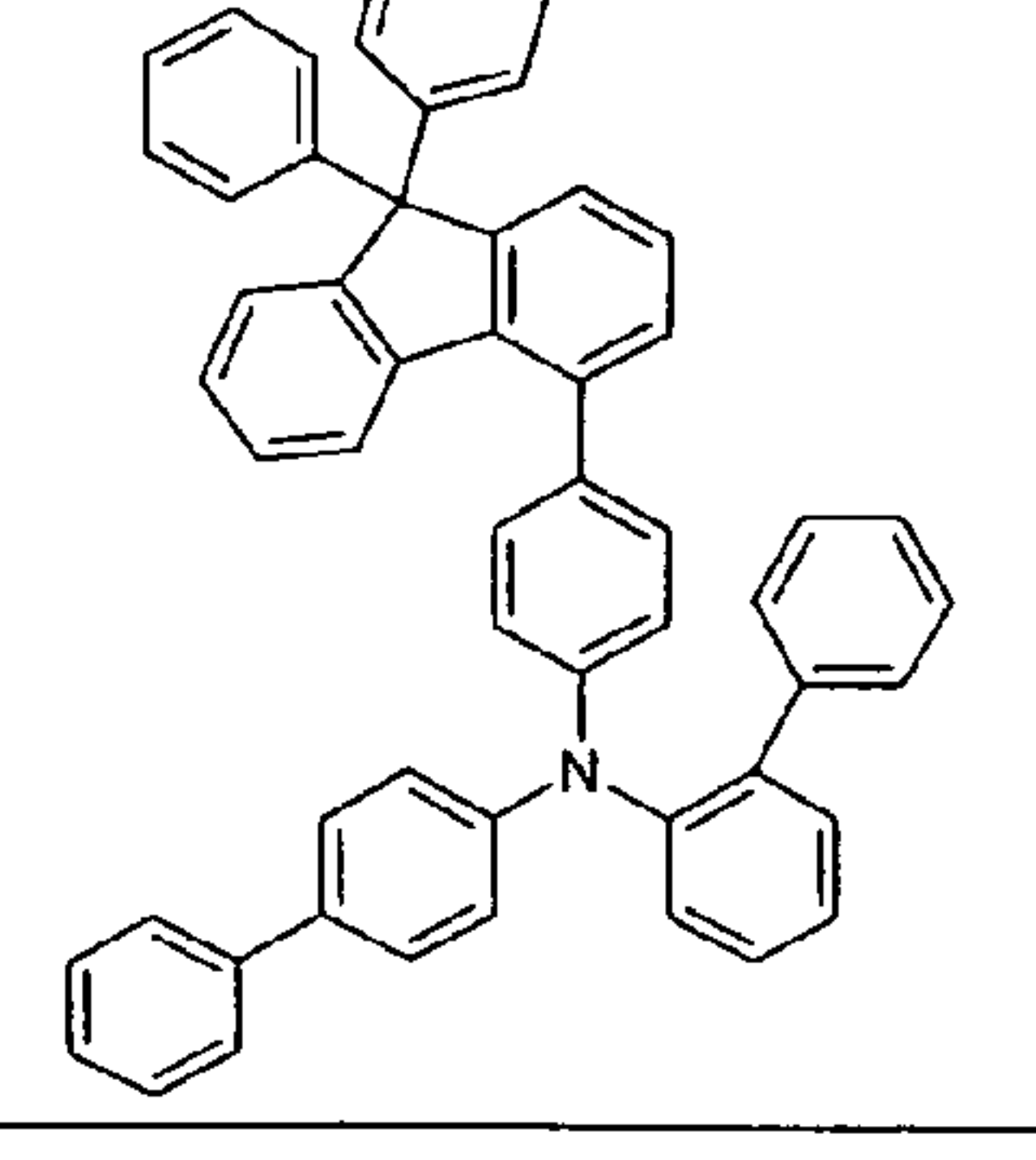
		
49	50	51
		
52	53	54
		
55	56	57
		
58	59	60

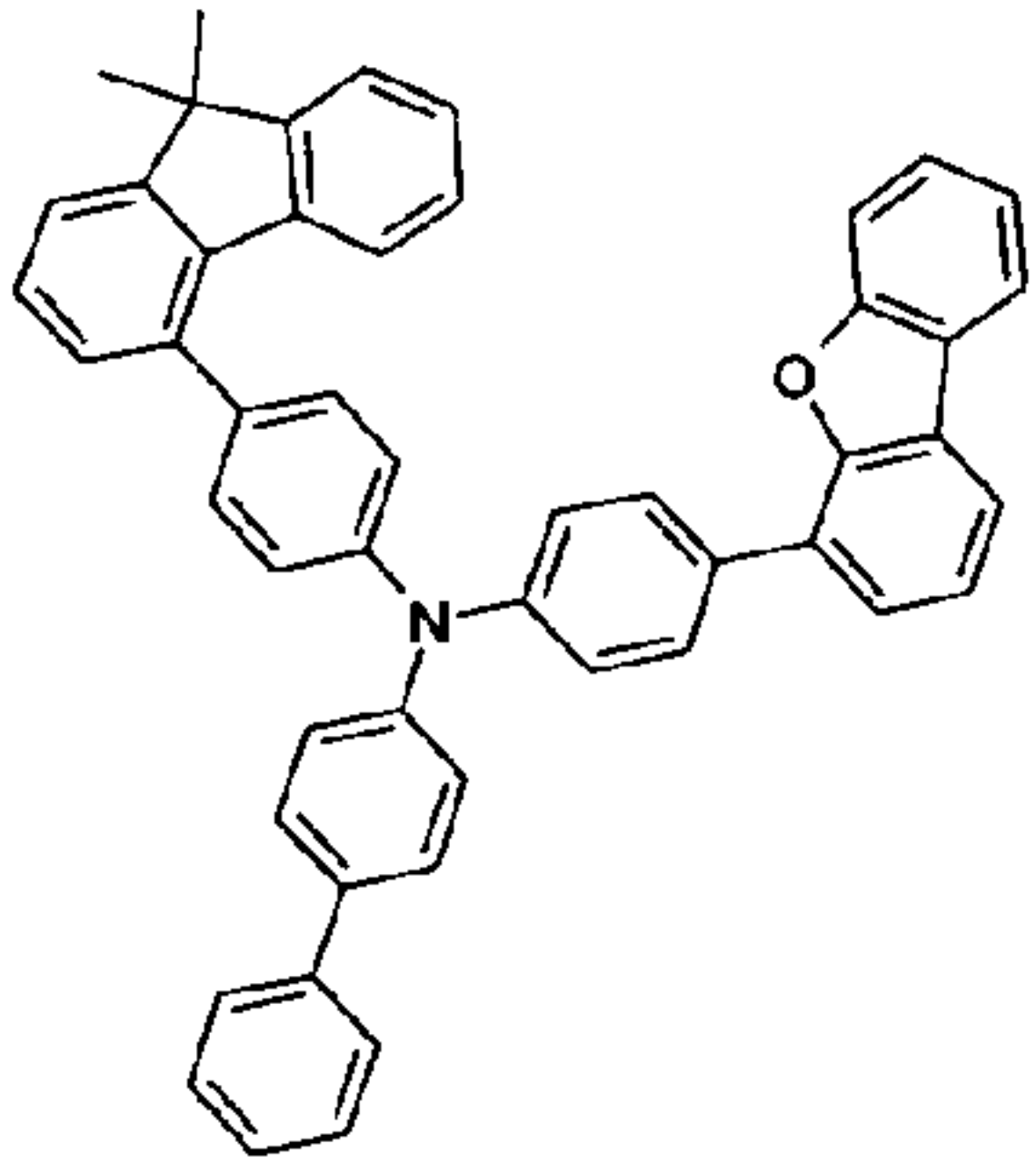
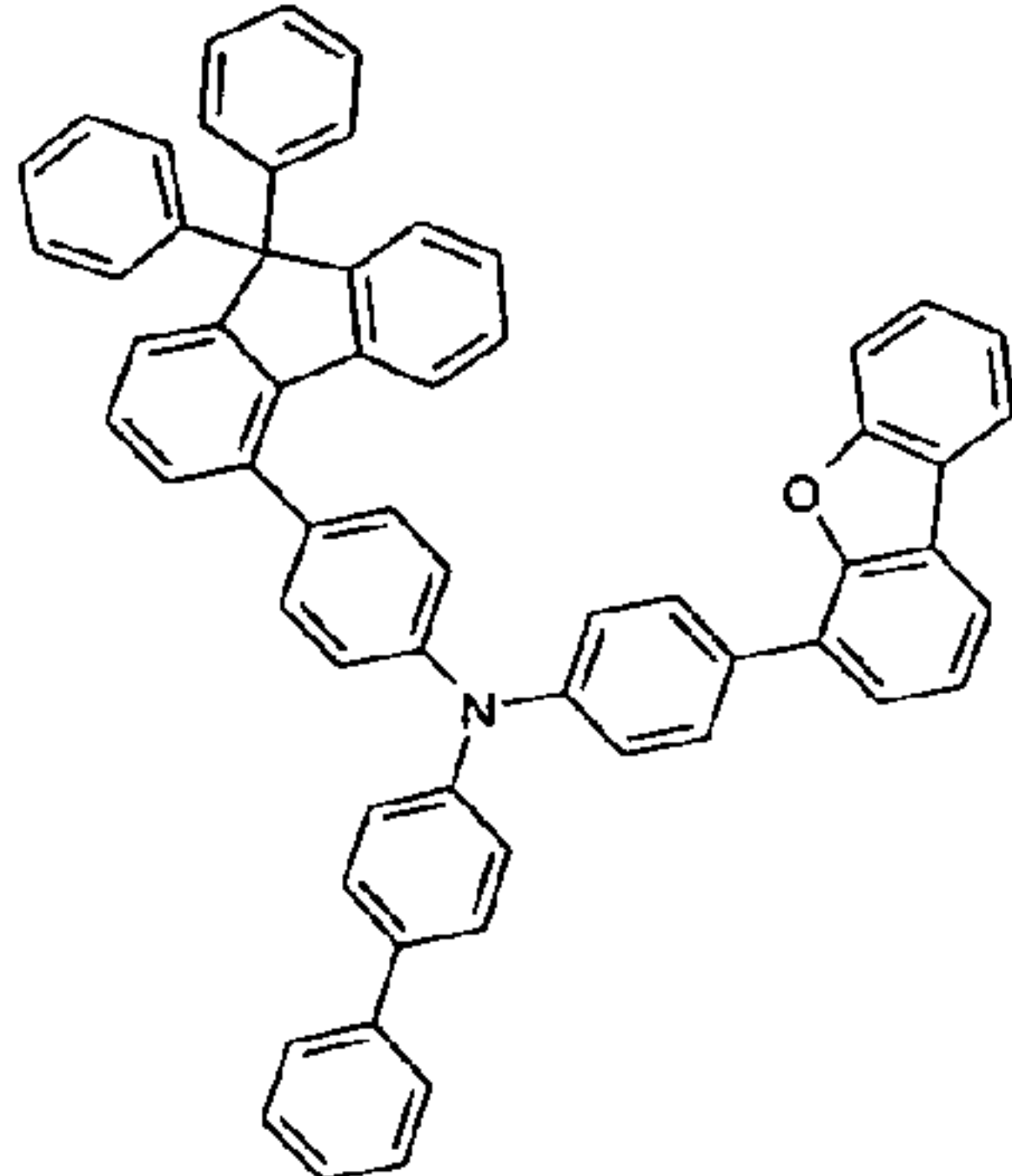
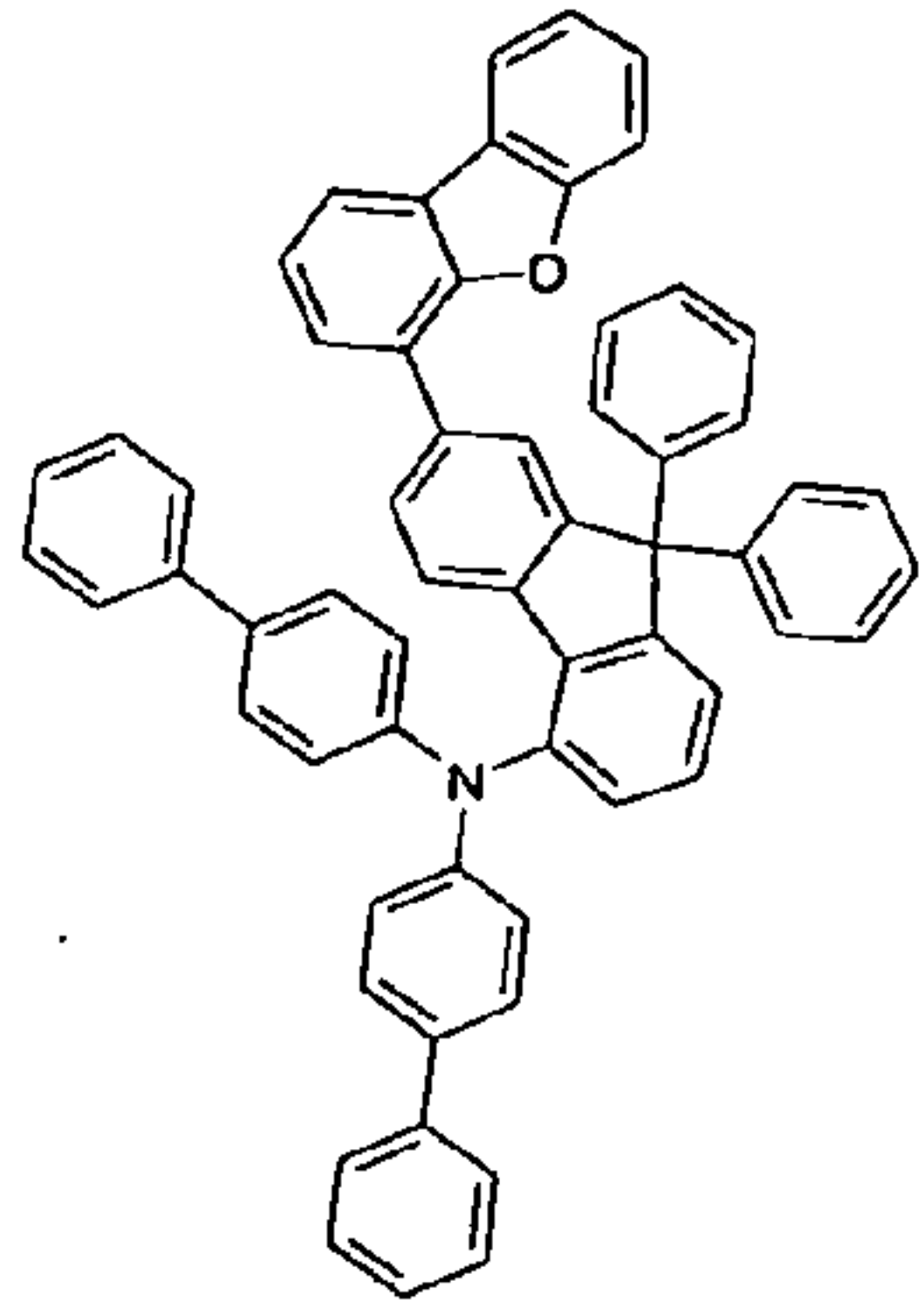
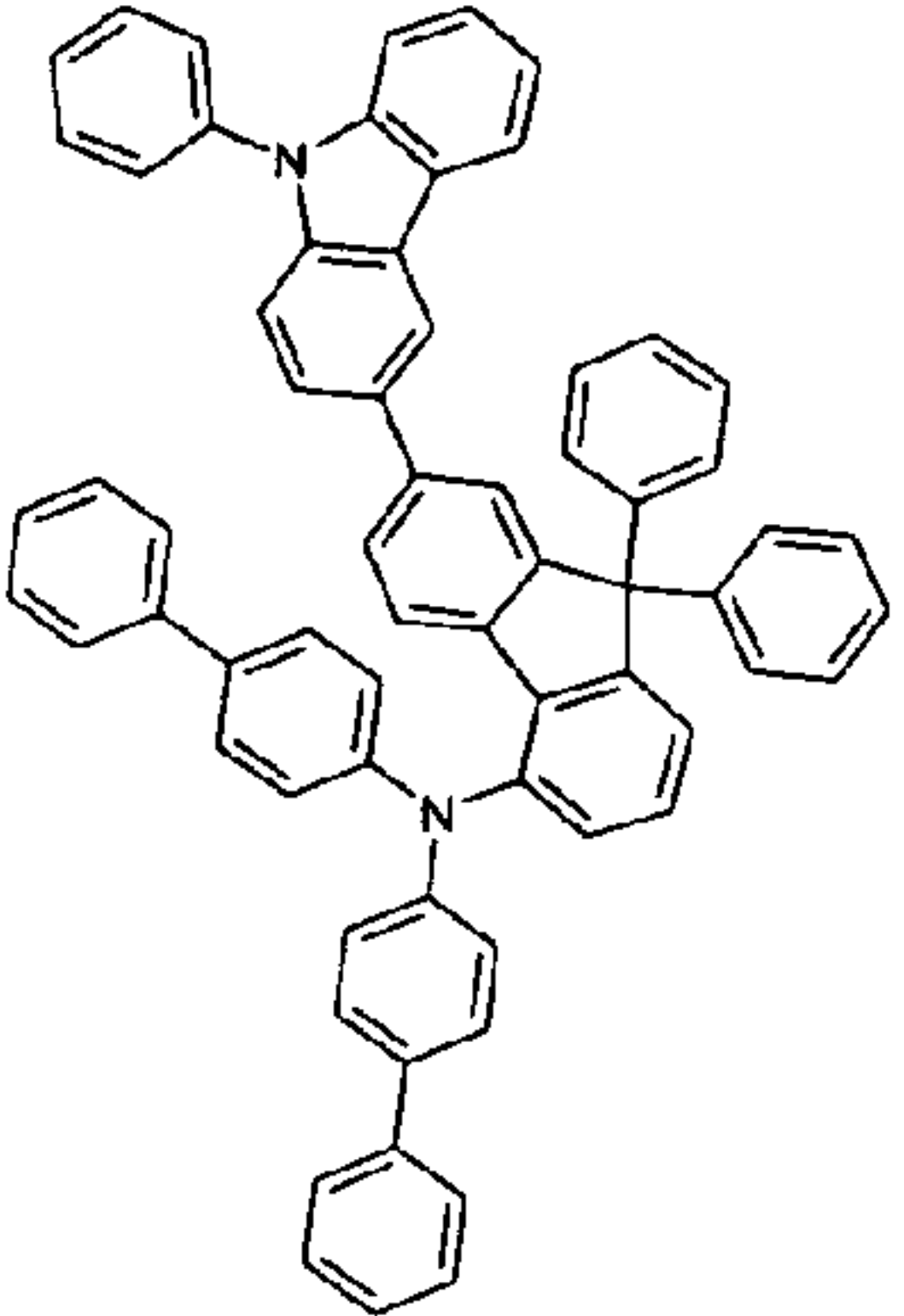
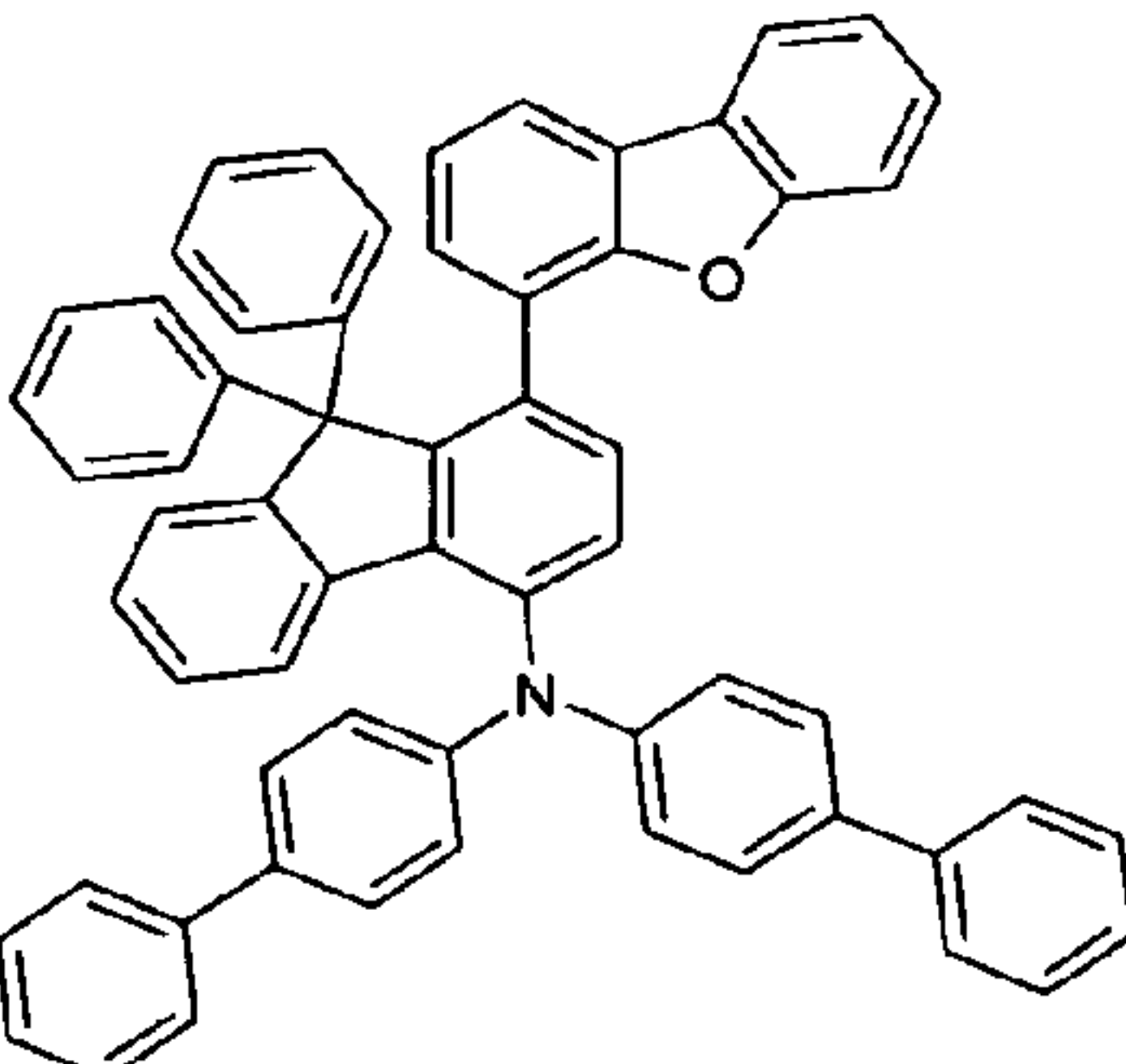
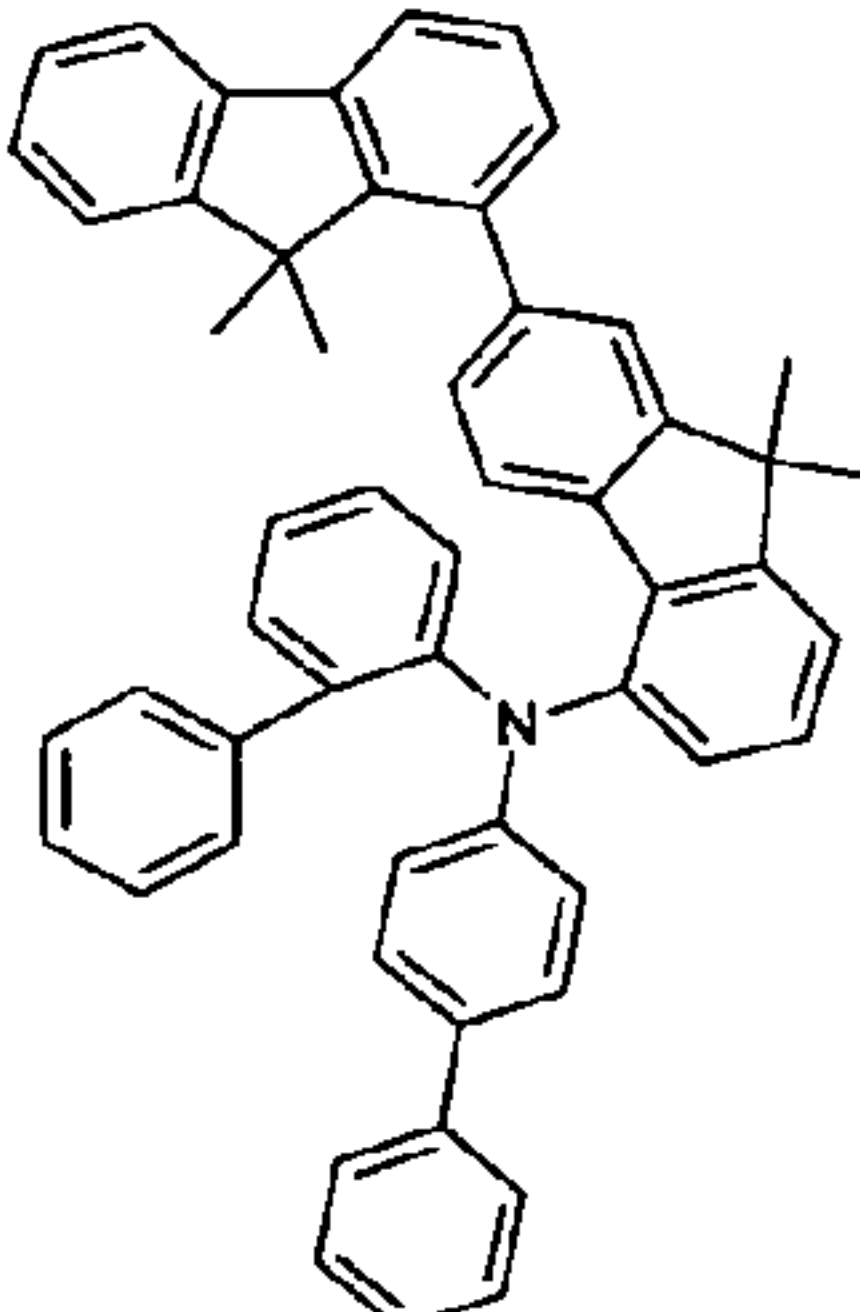
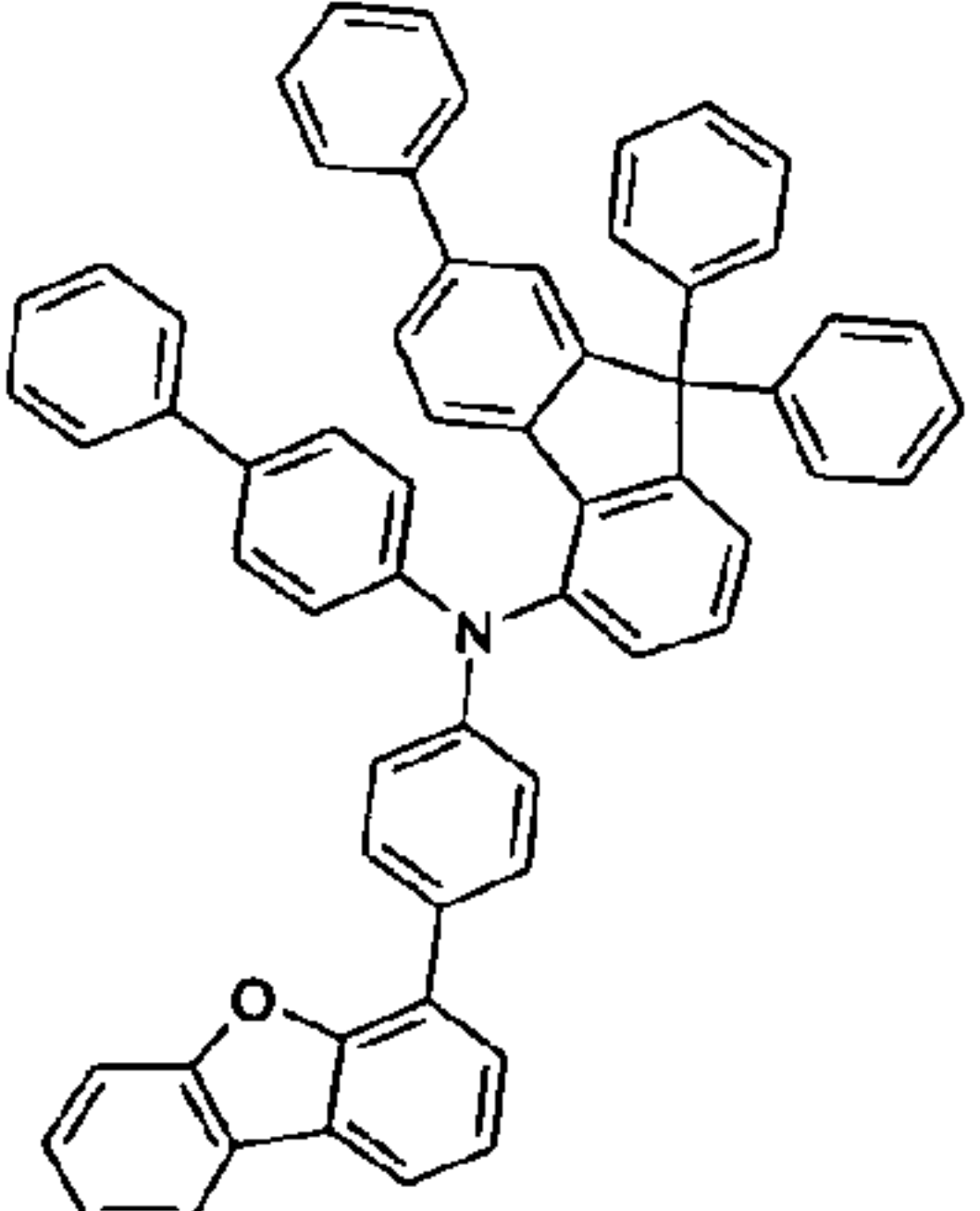
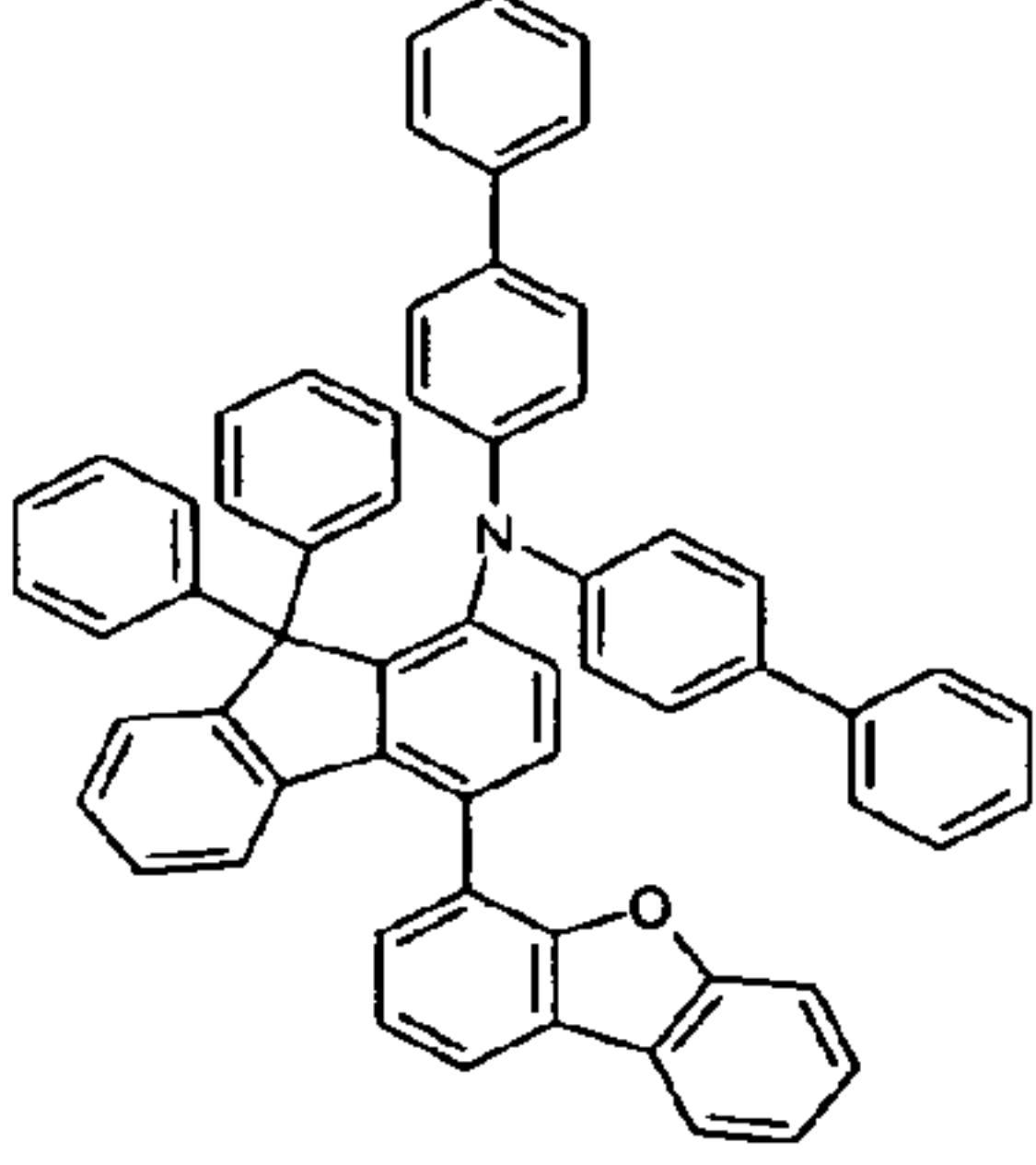
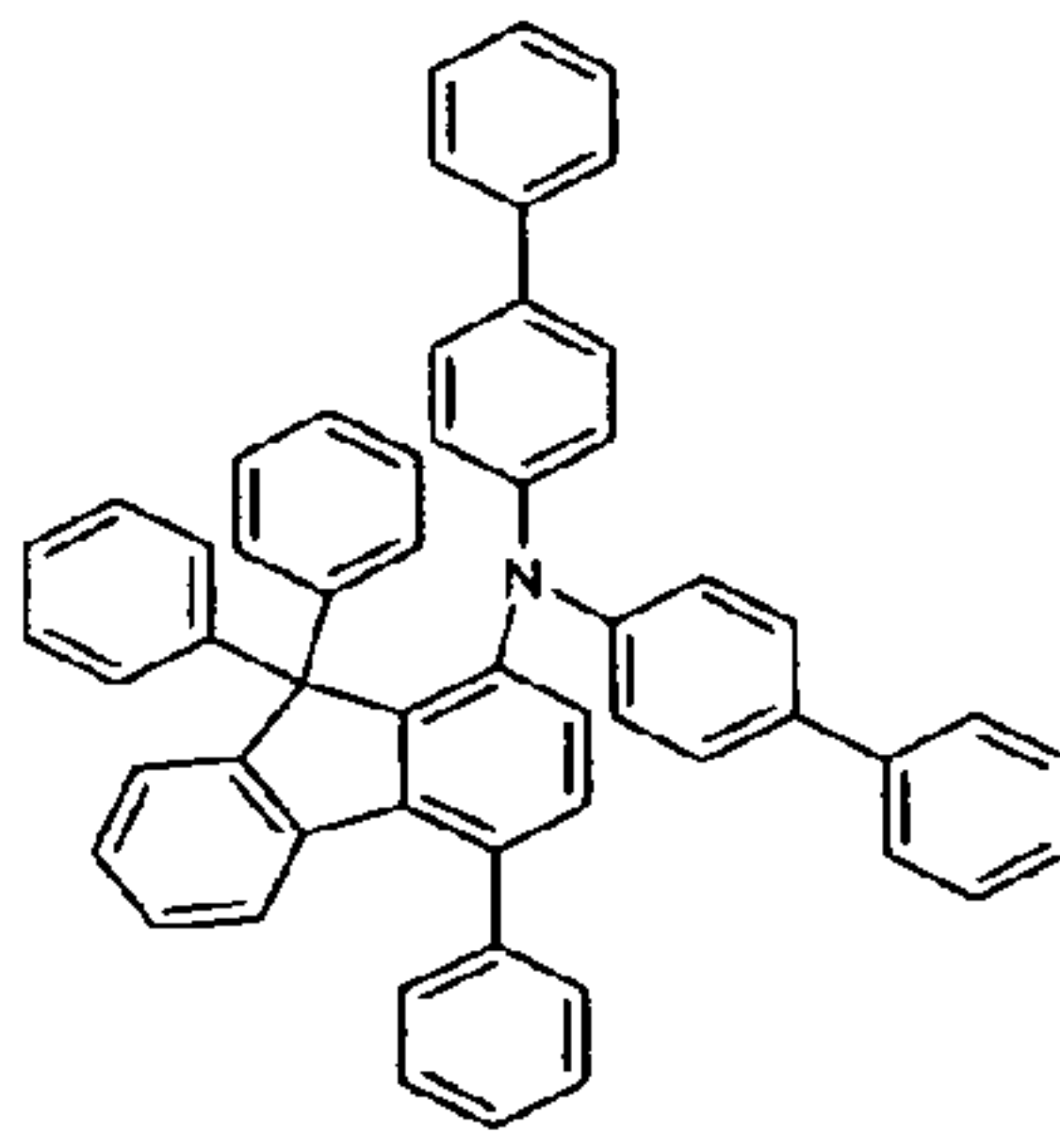
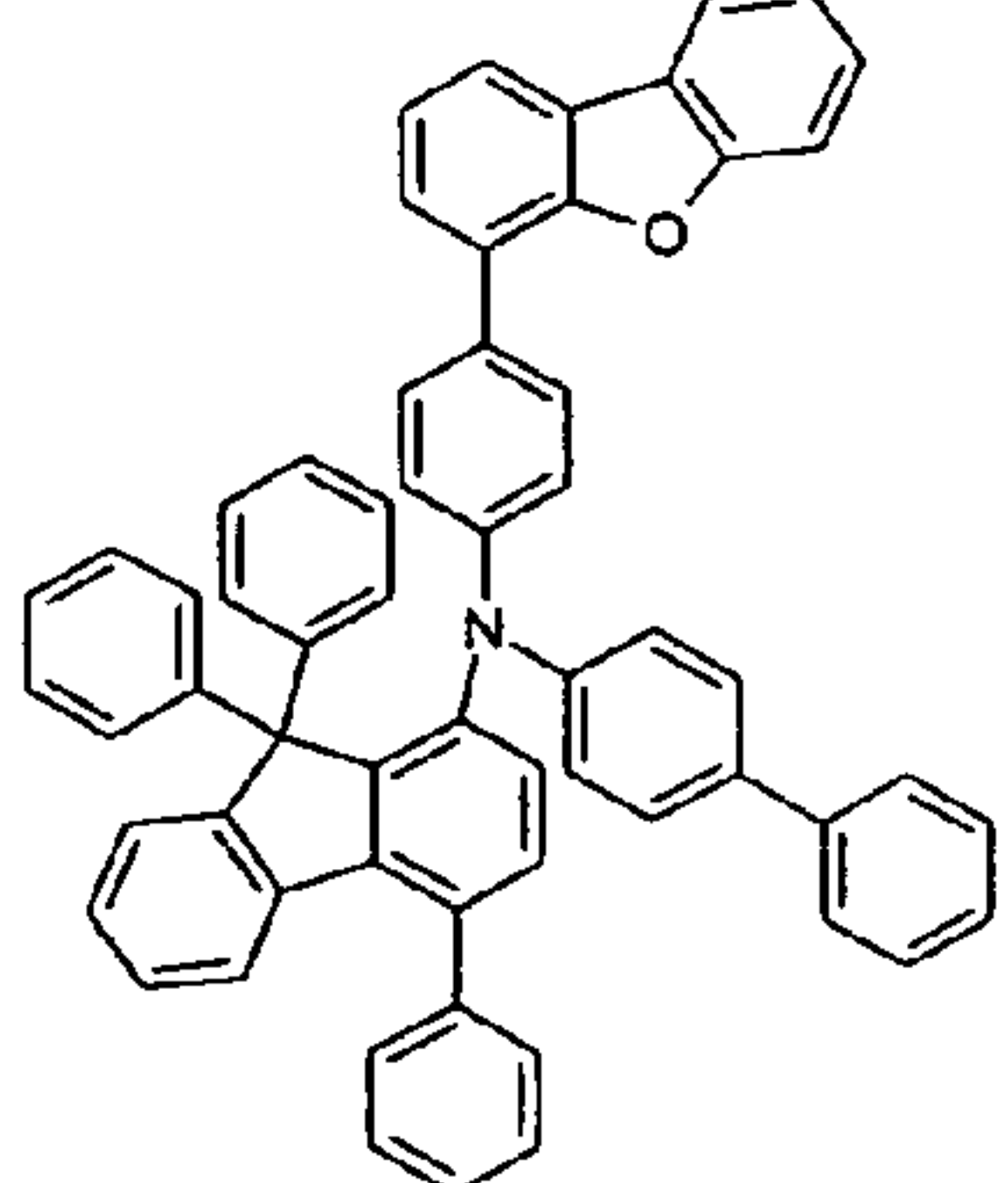
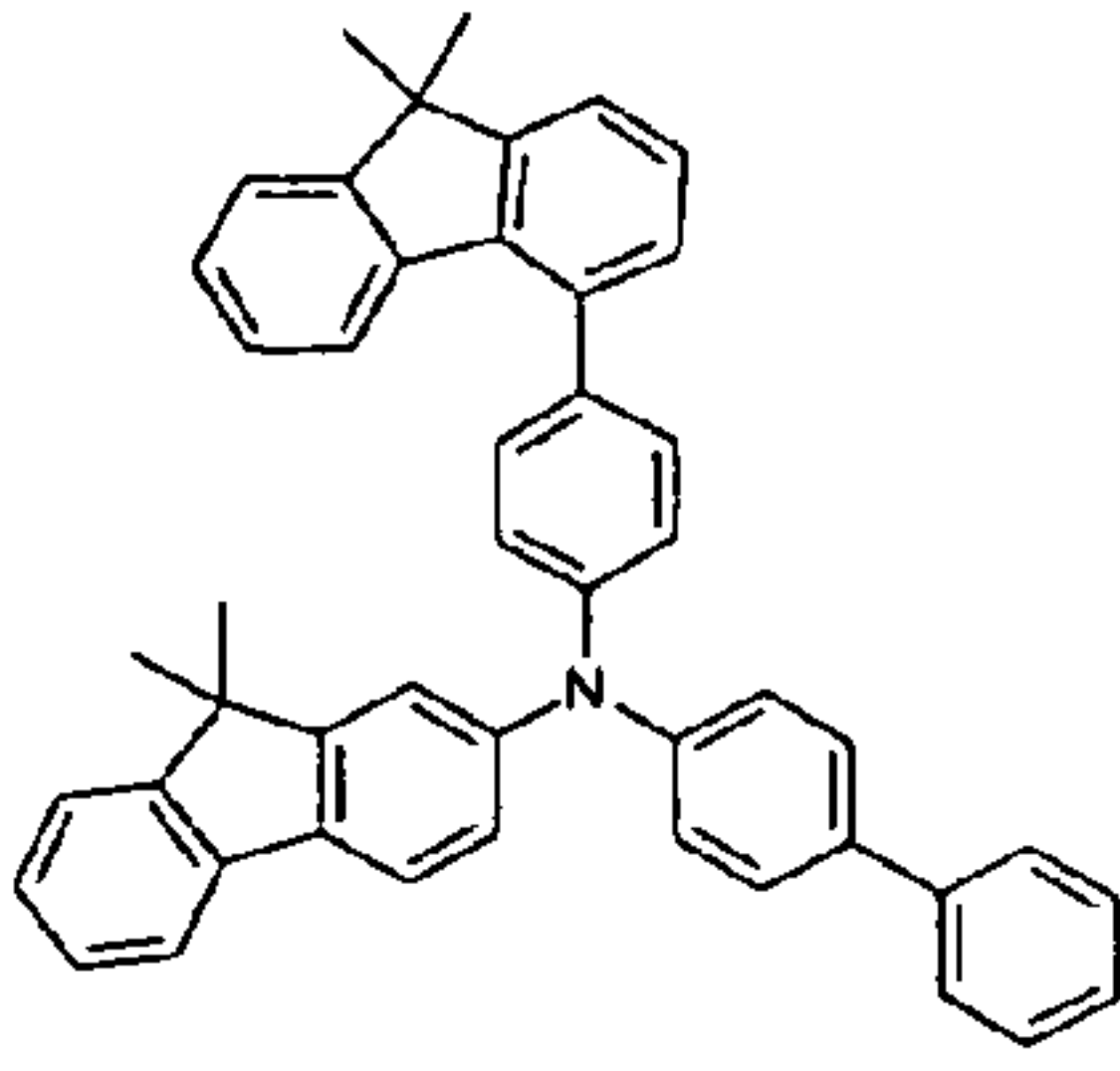
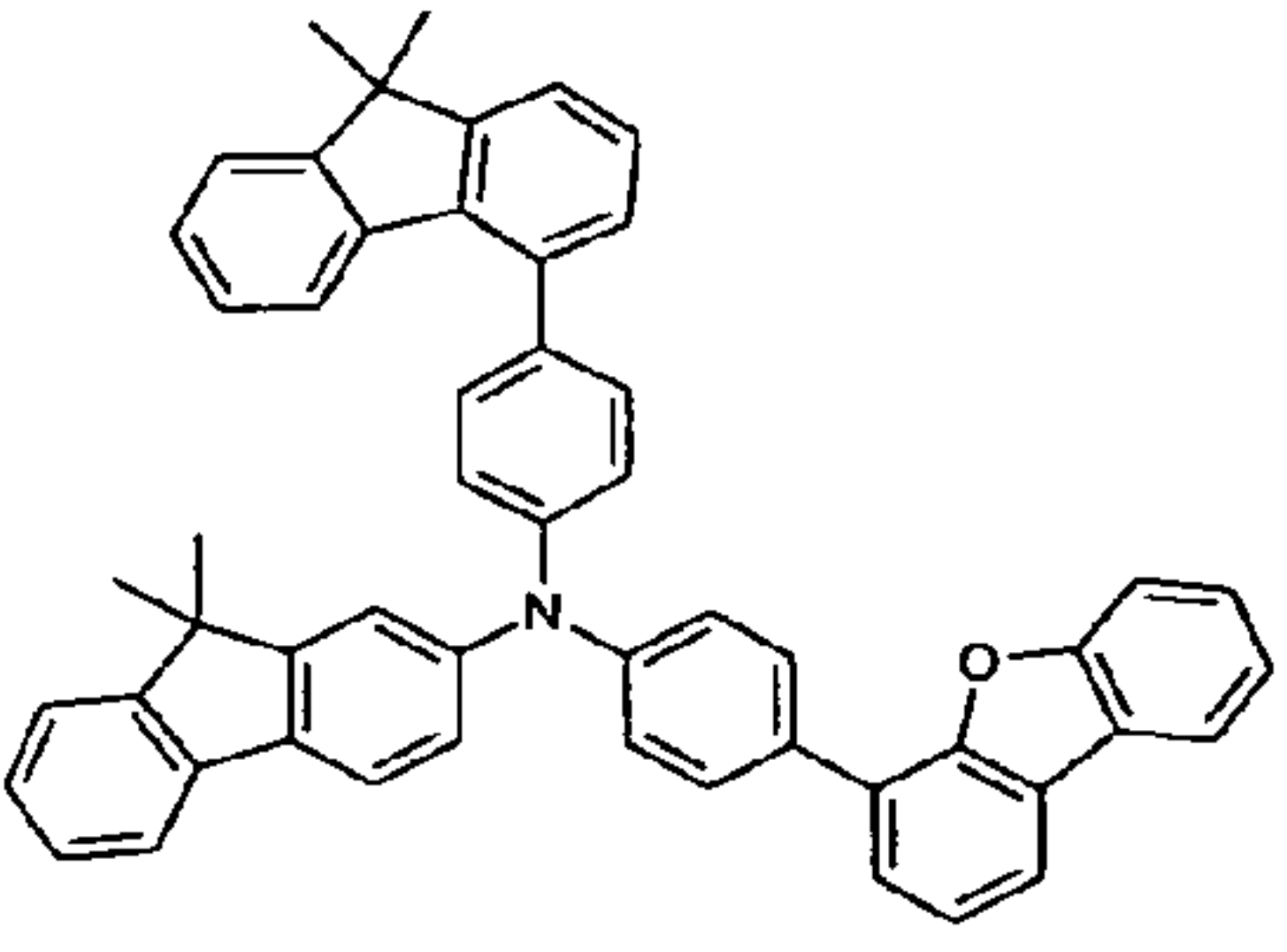
		
61	62	63
		
64	65	66
		
67	68	69
		
70		71

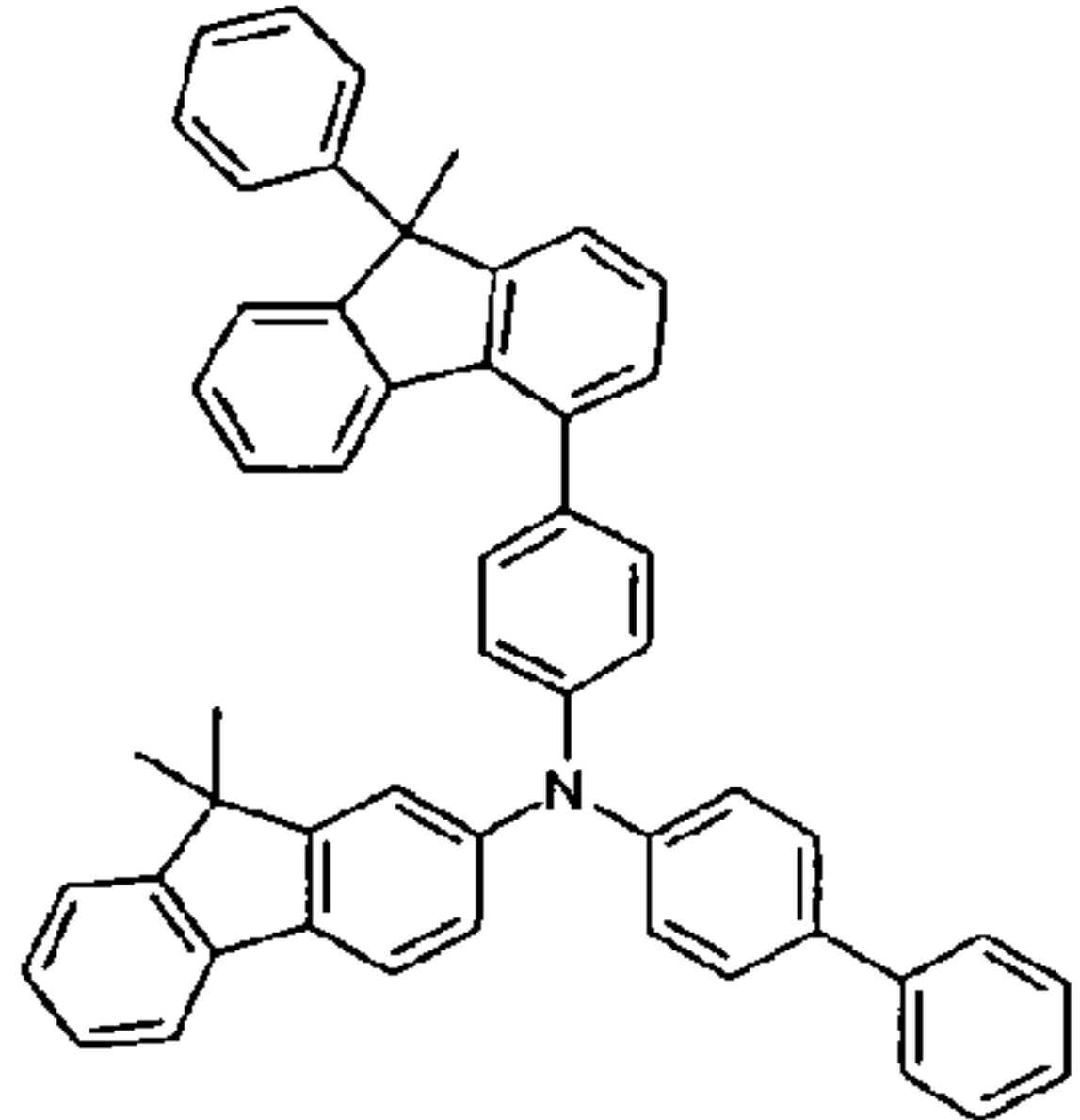
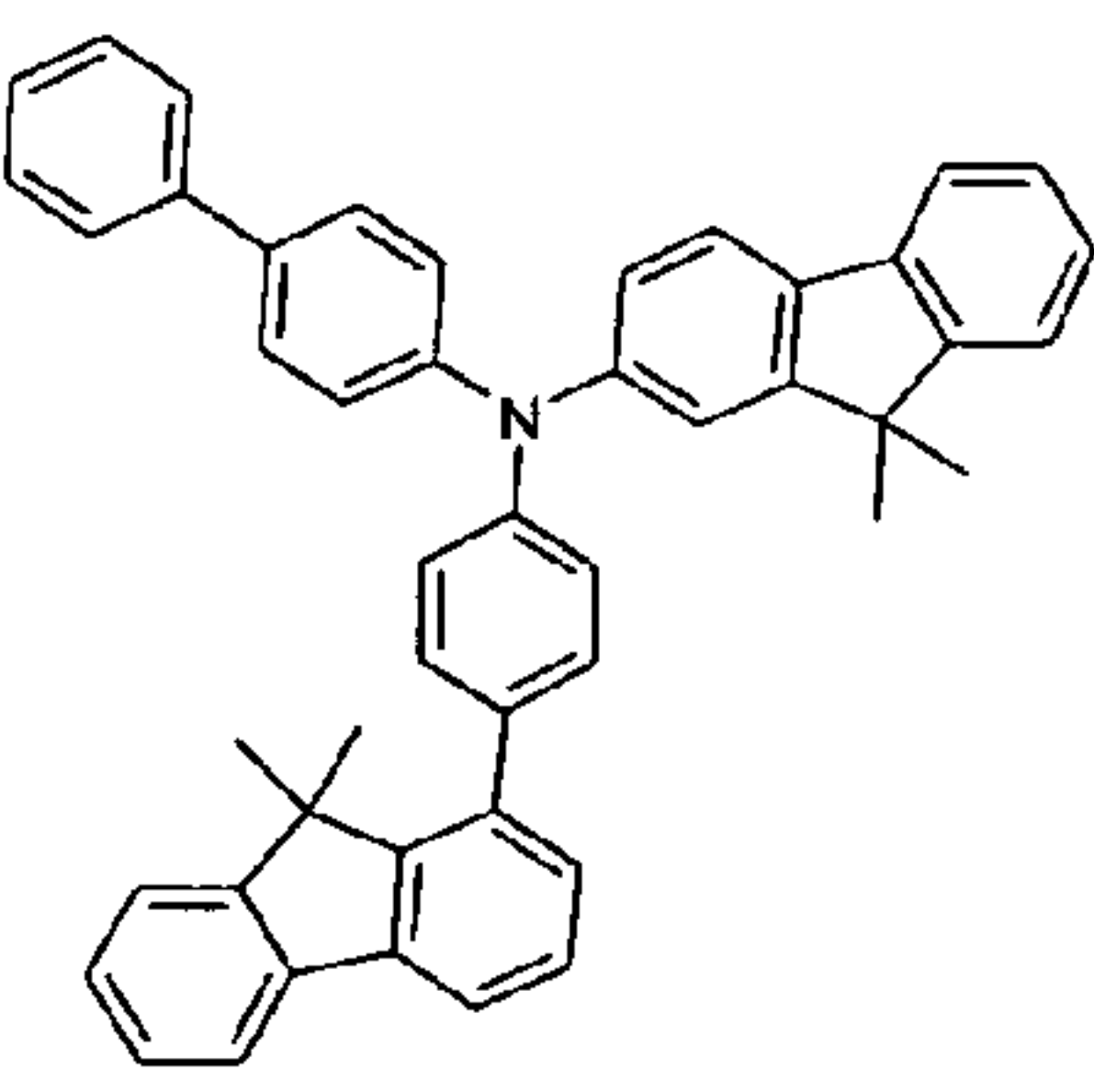
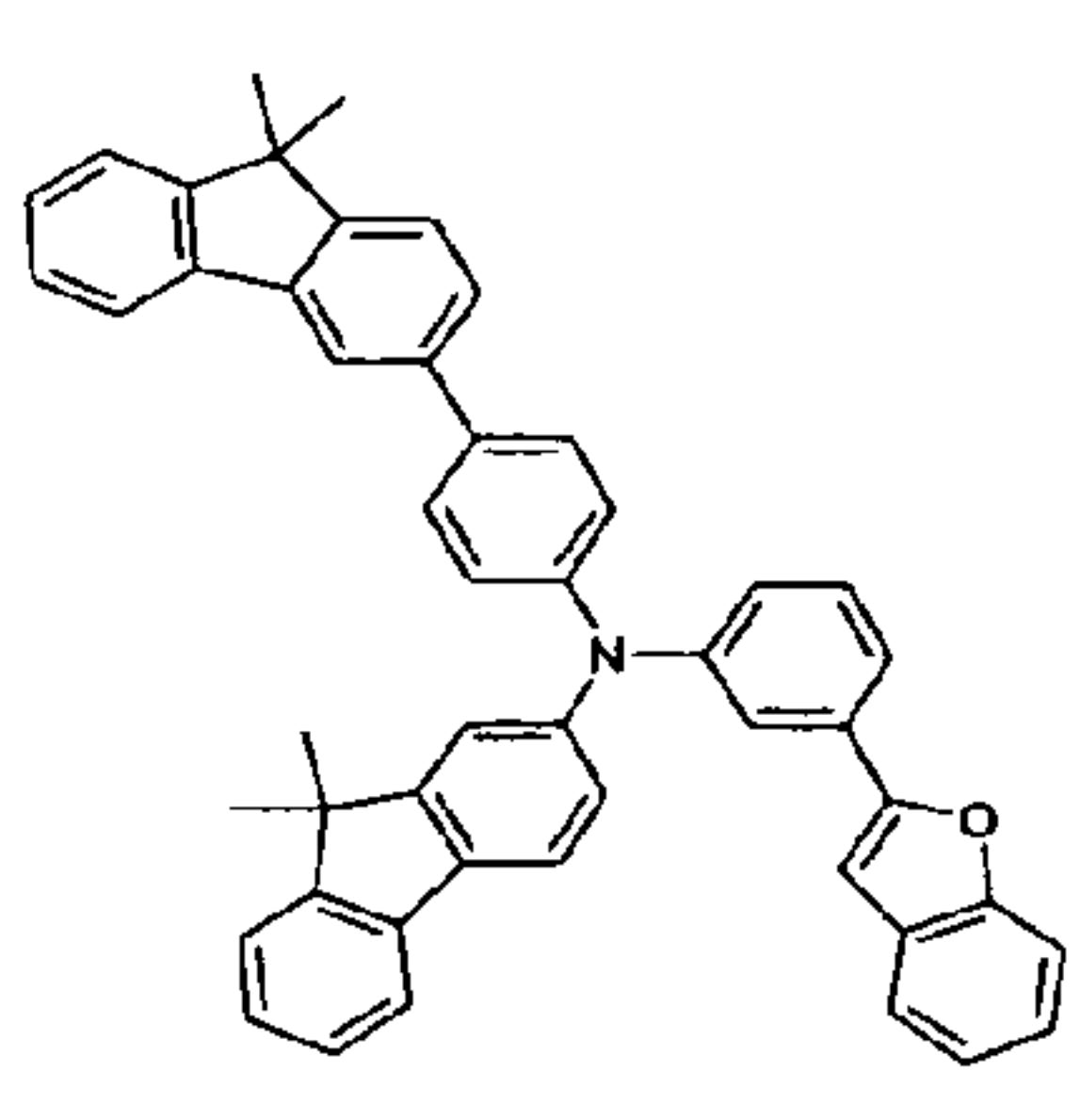
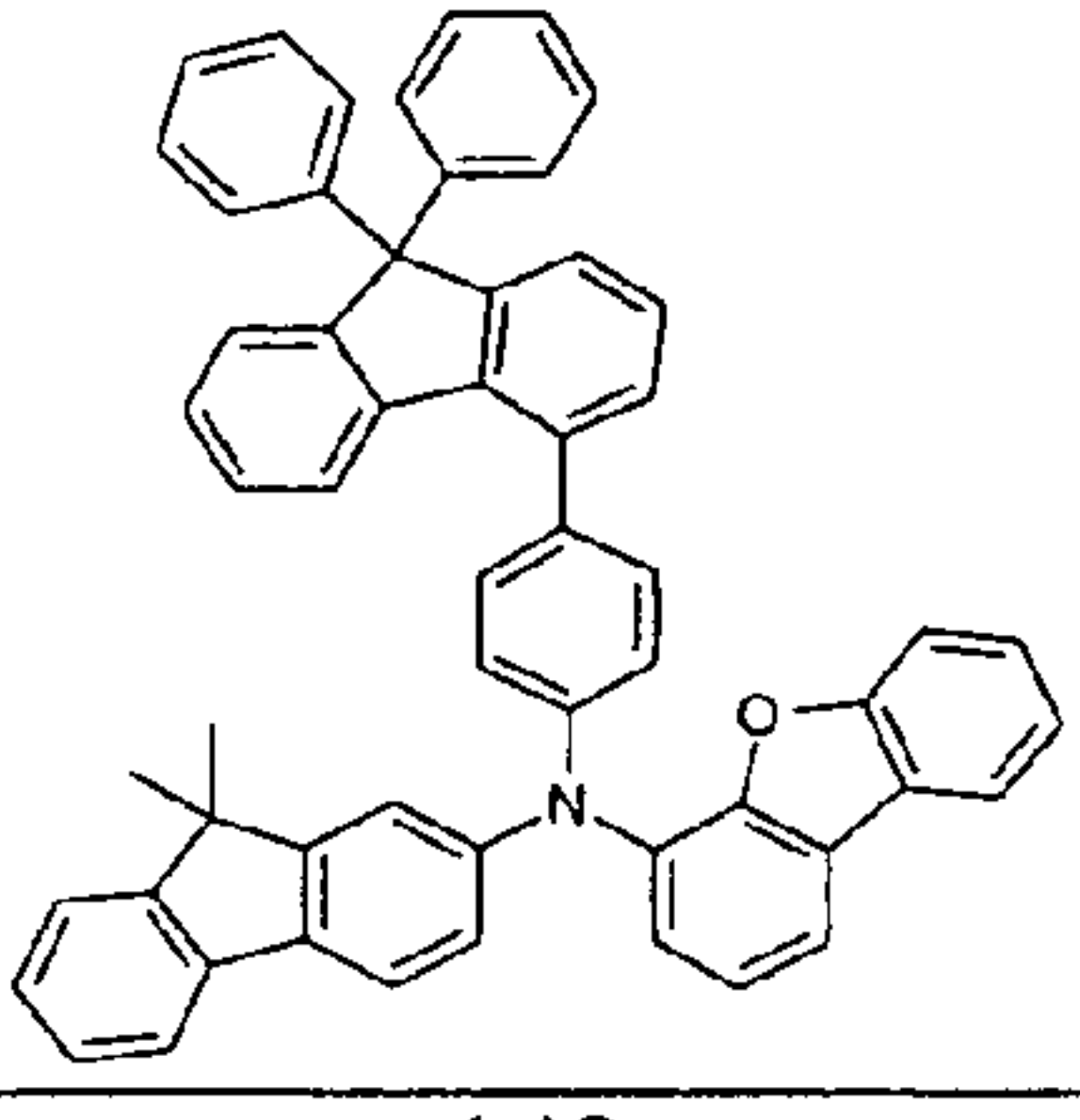
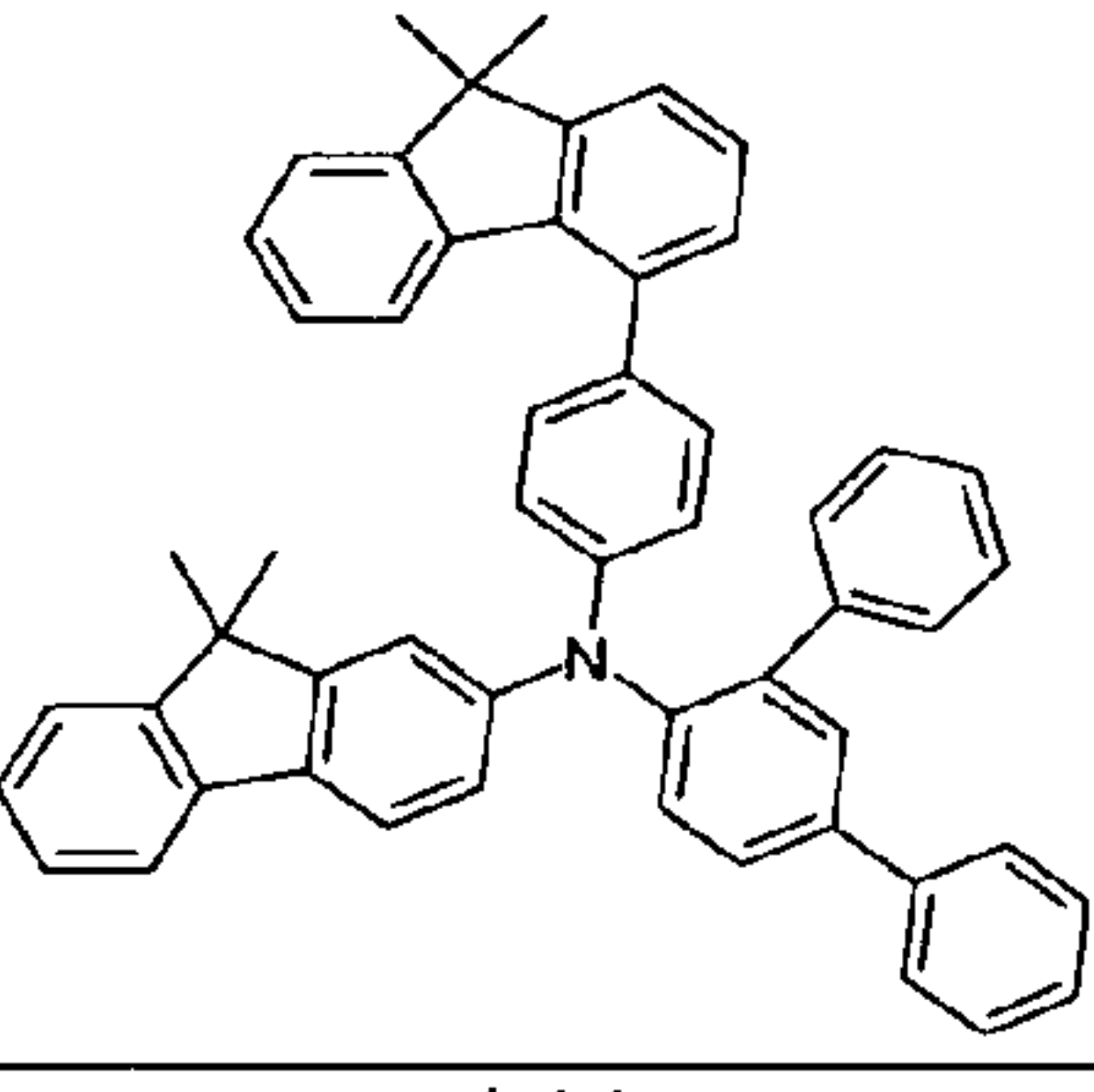
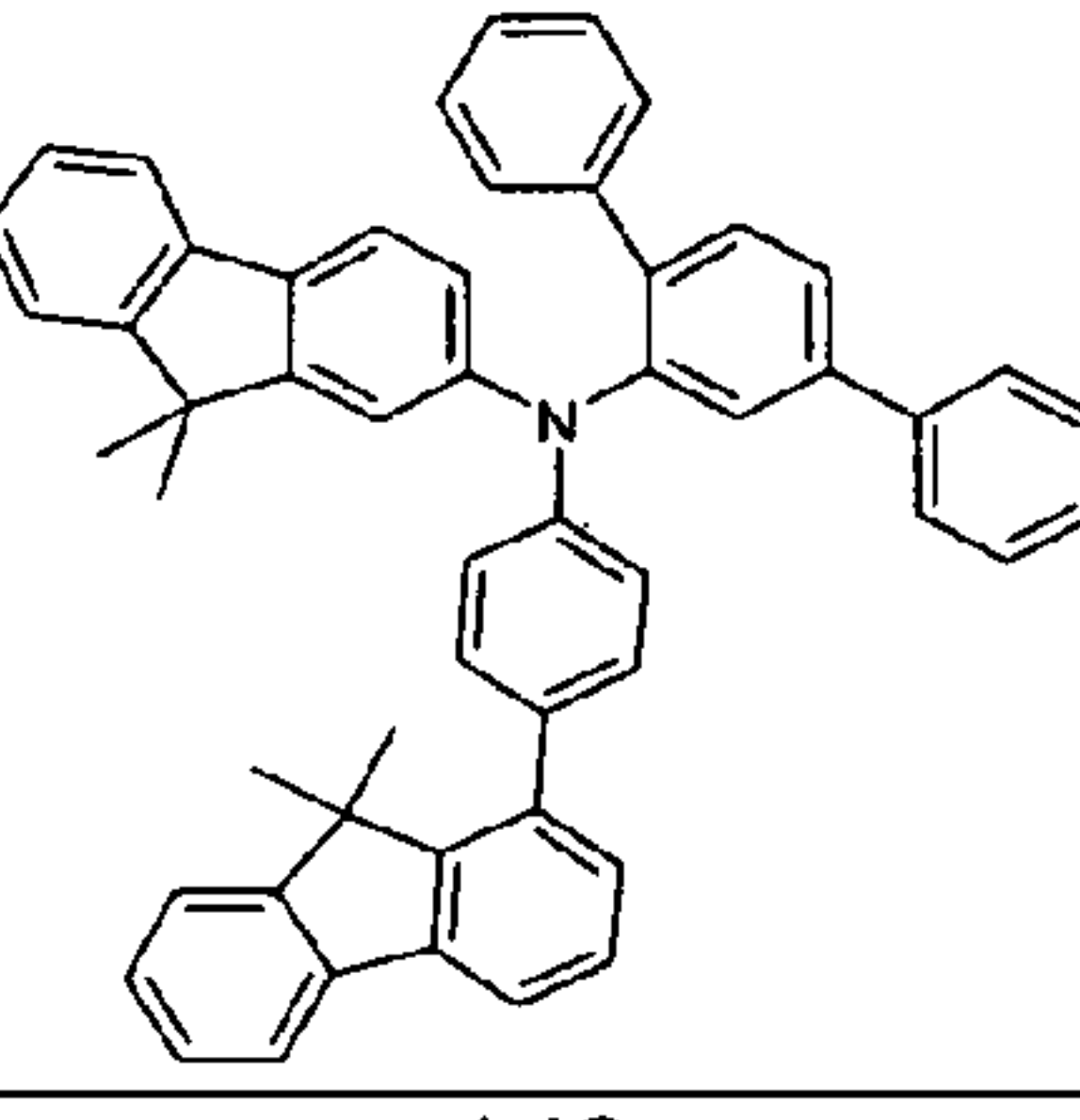
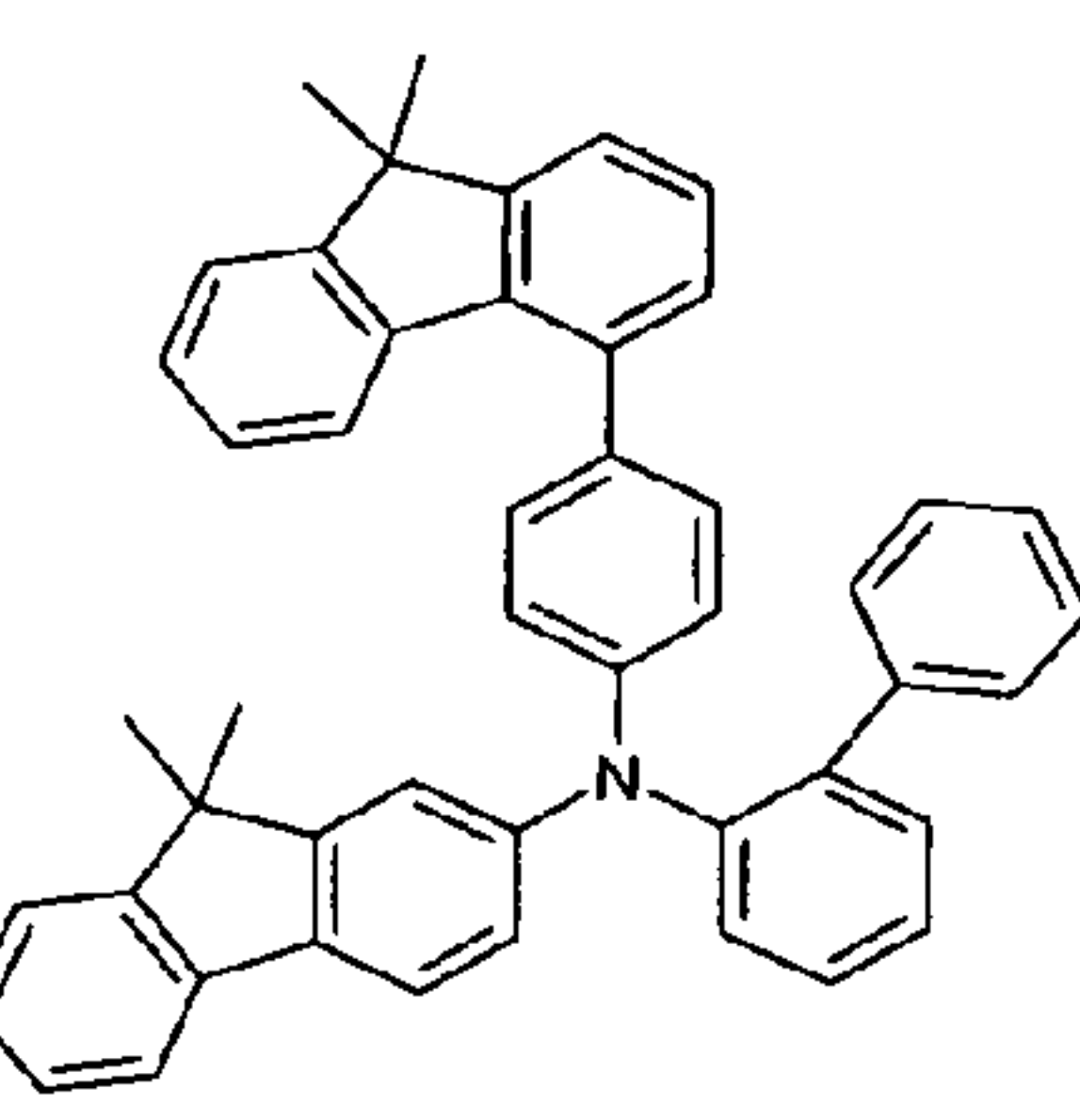
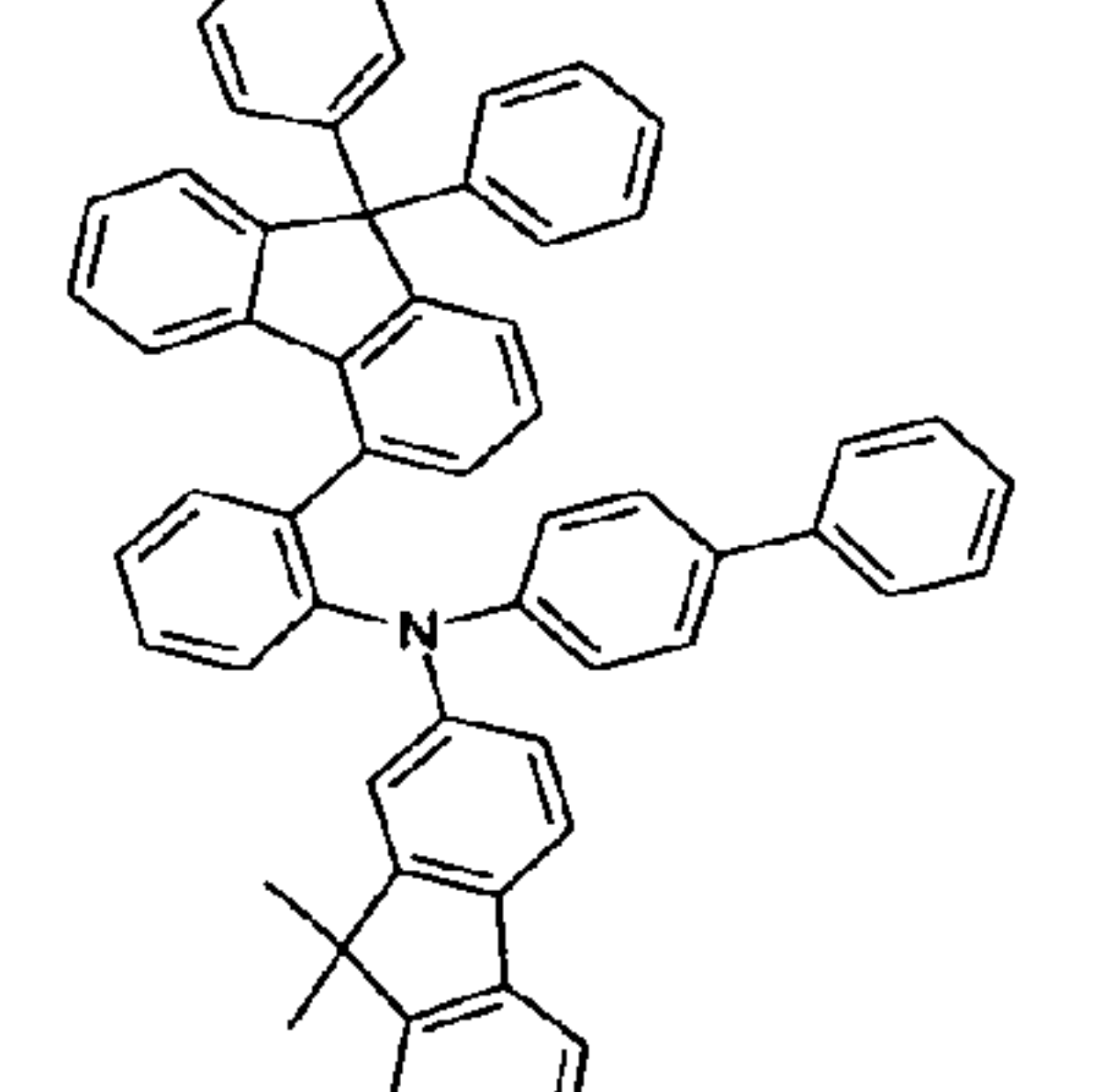
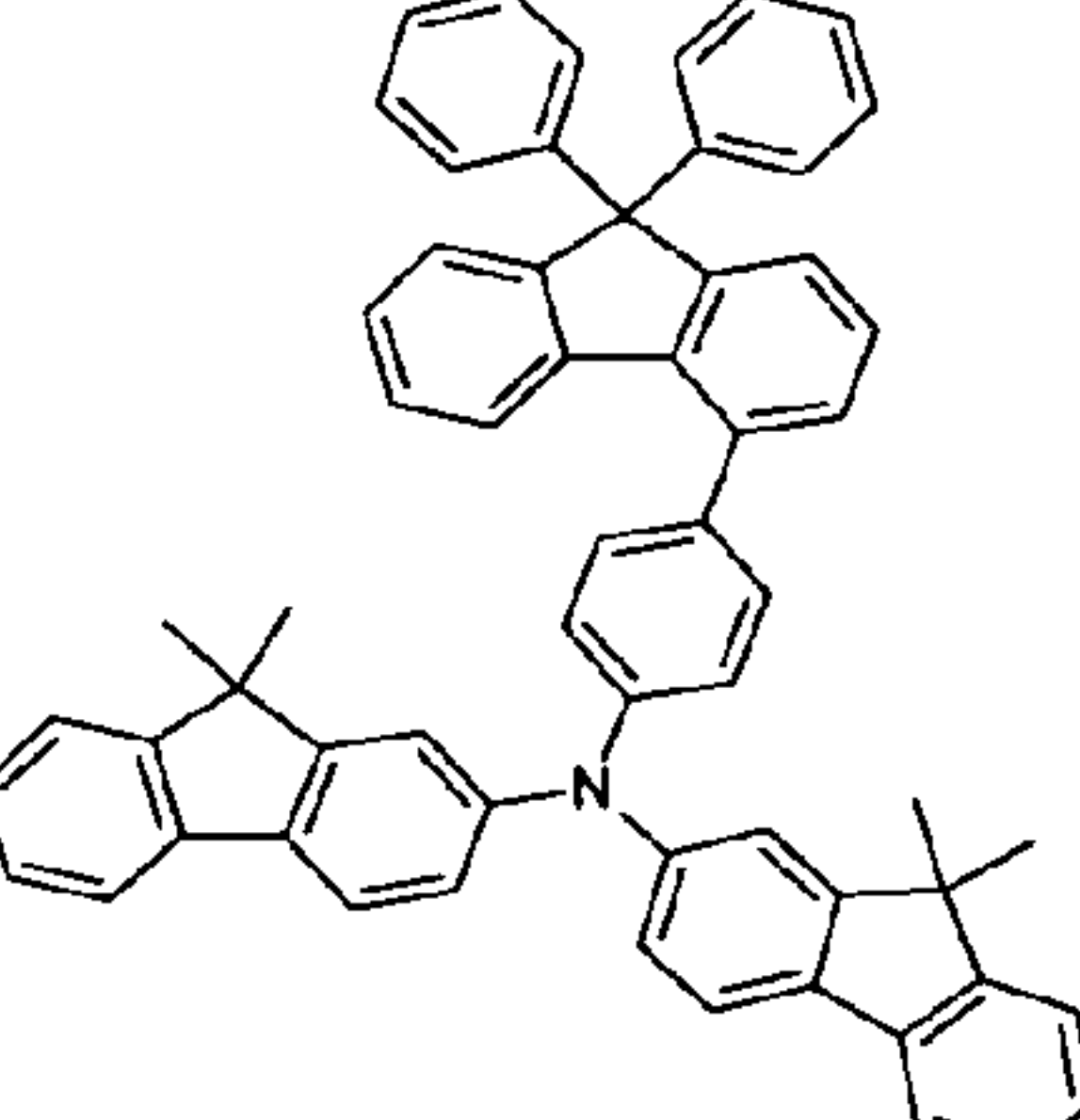
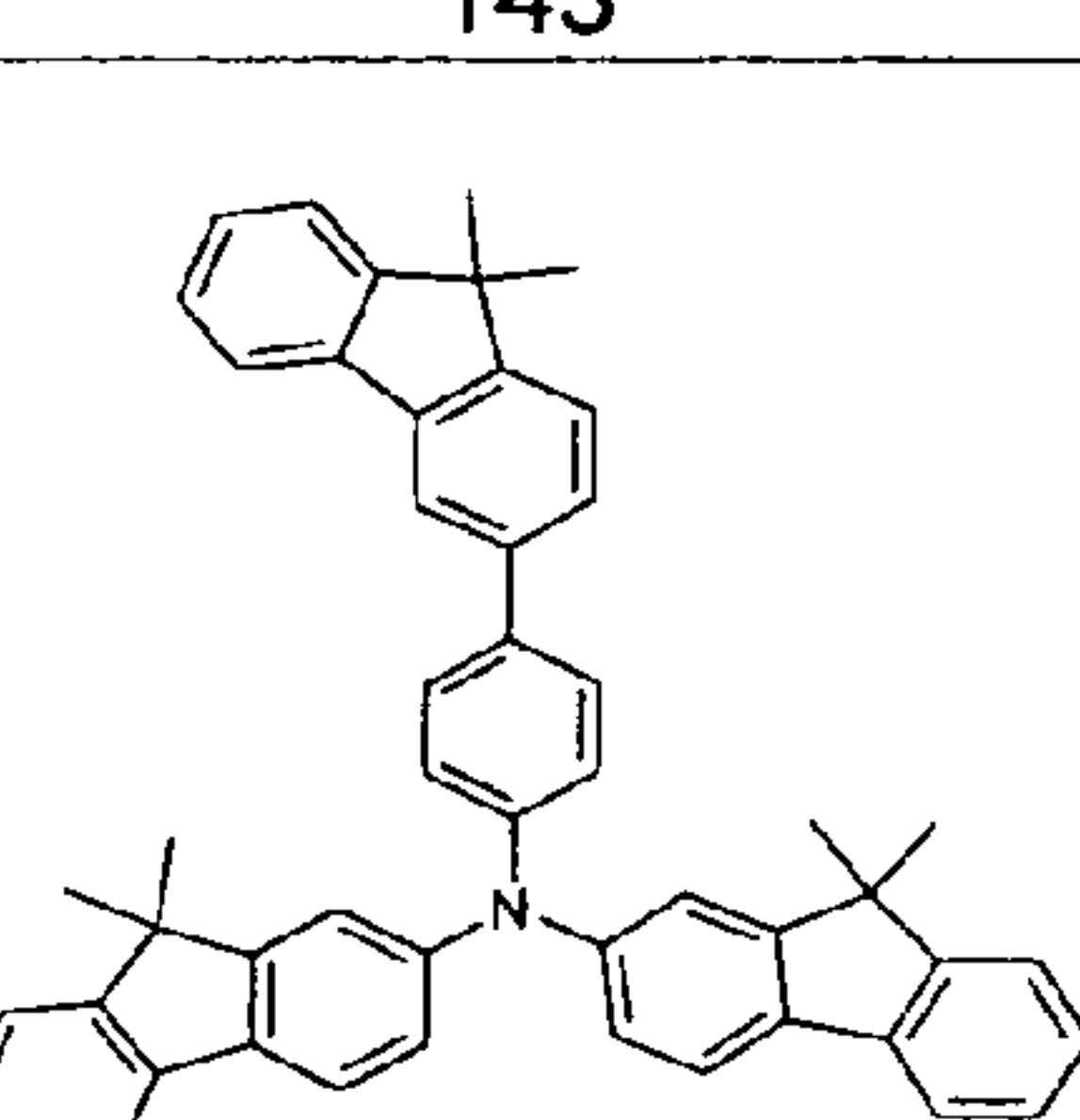
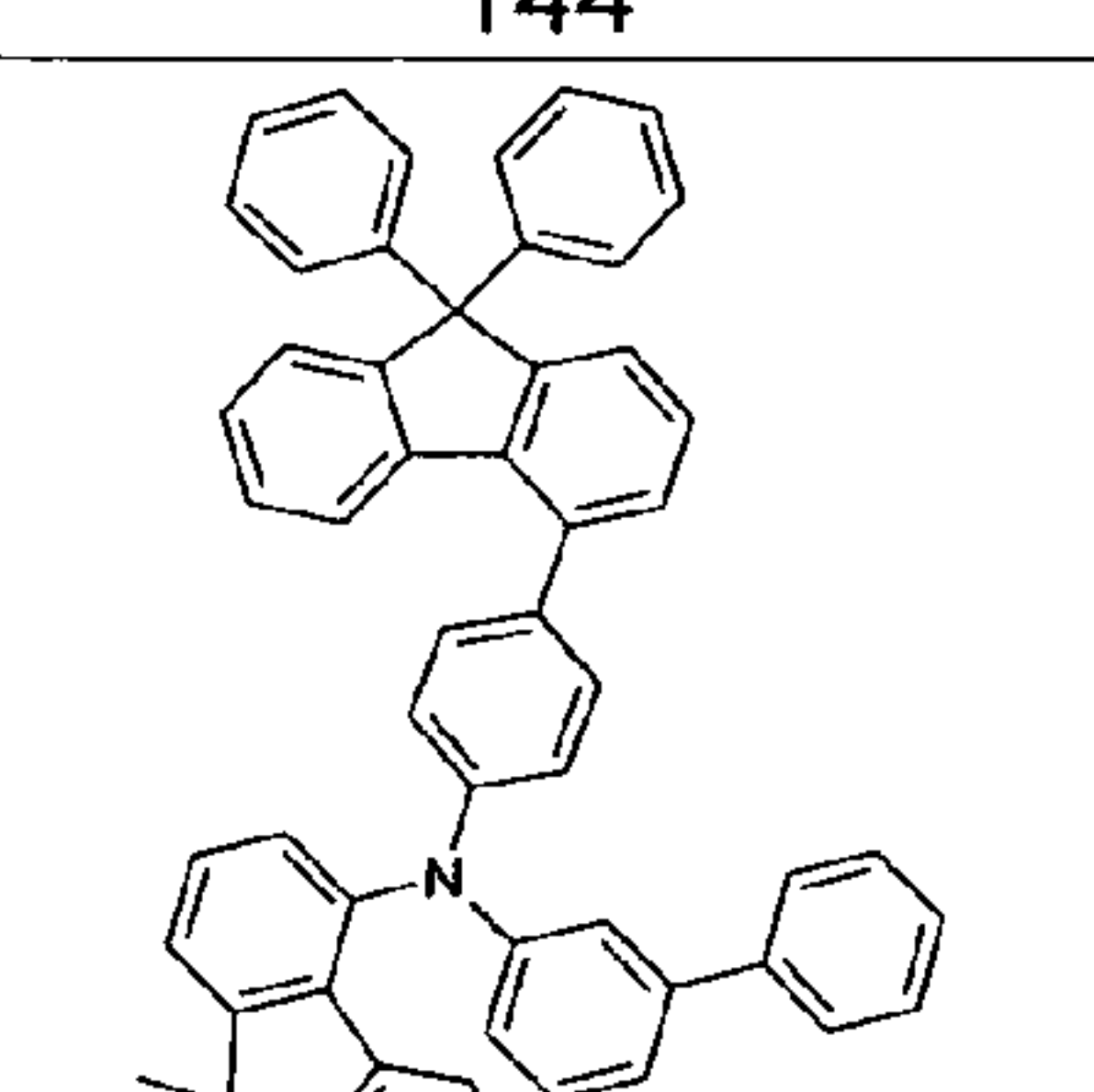
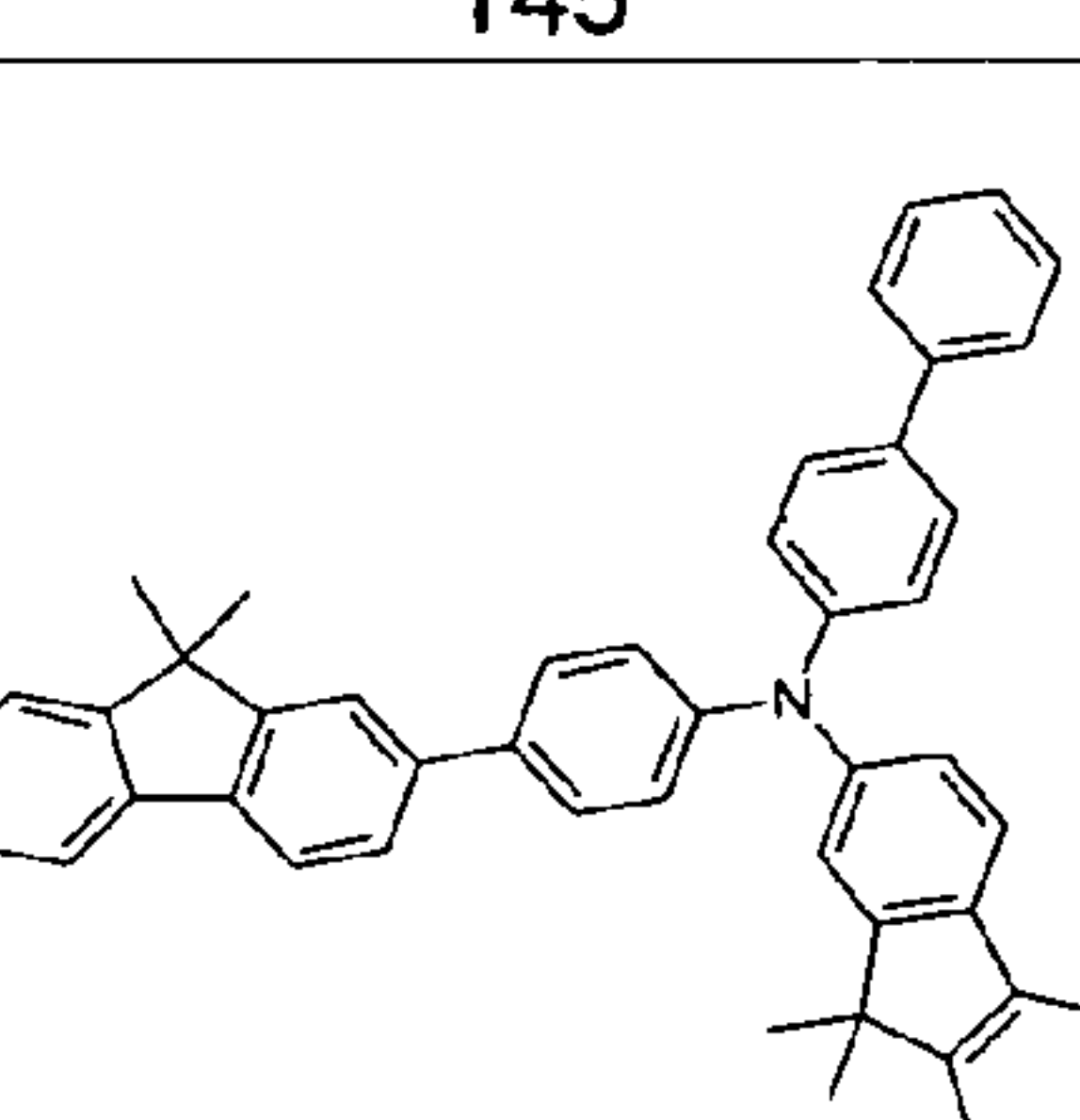
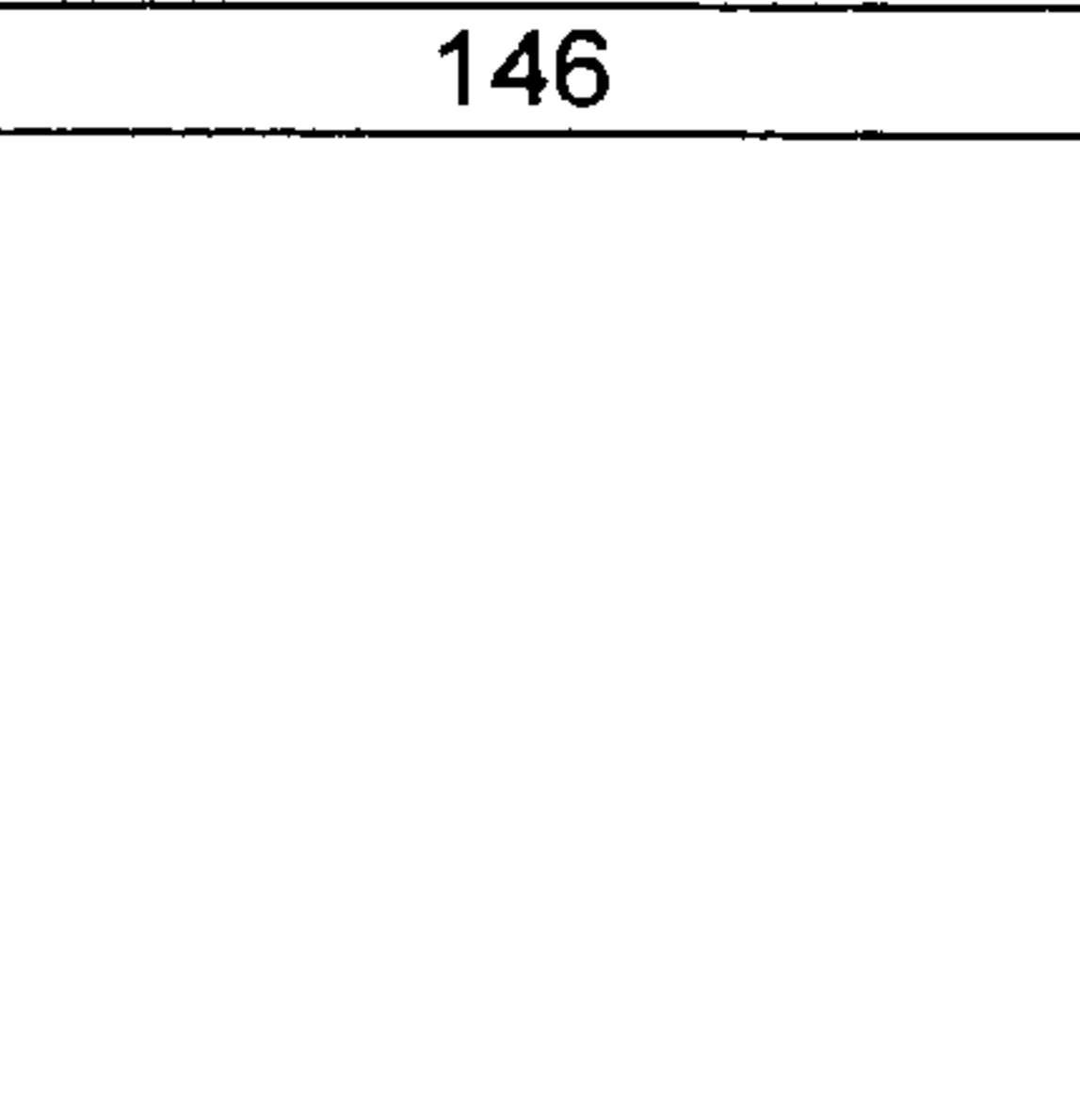
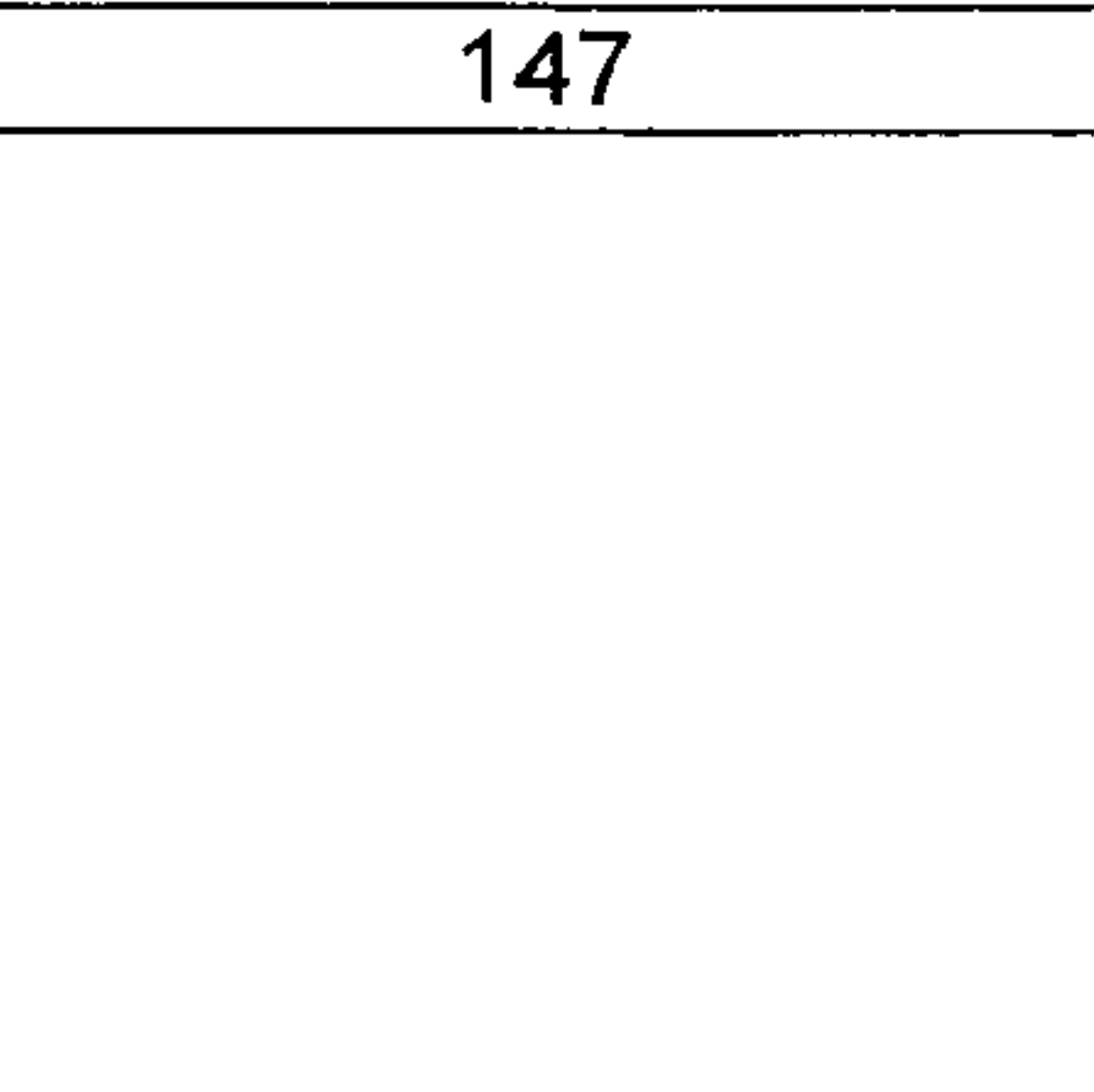
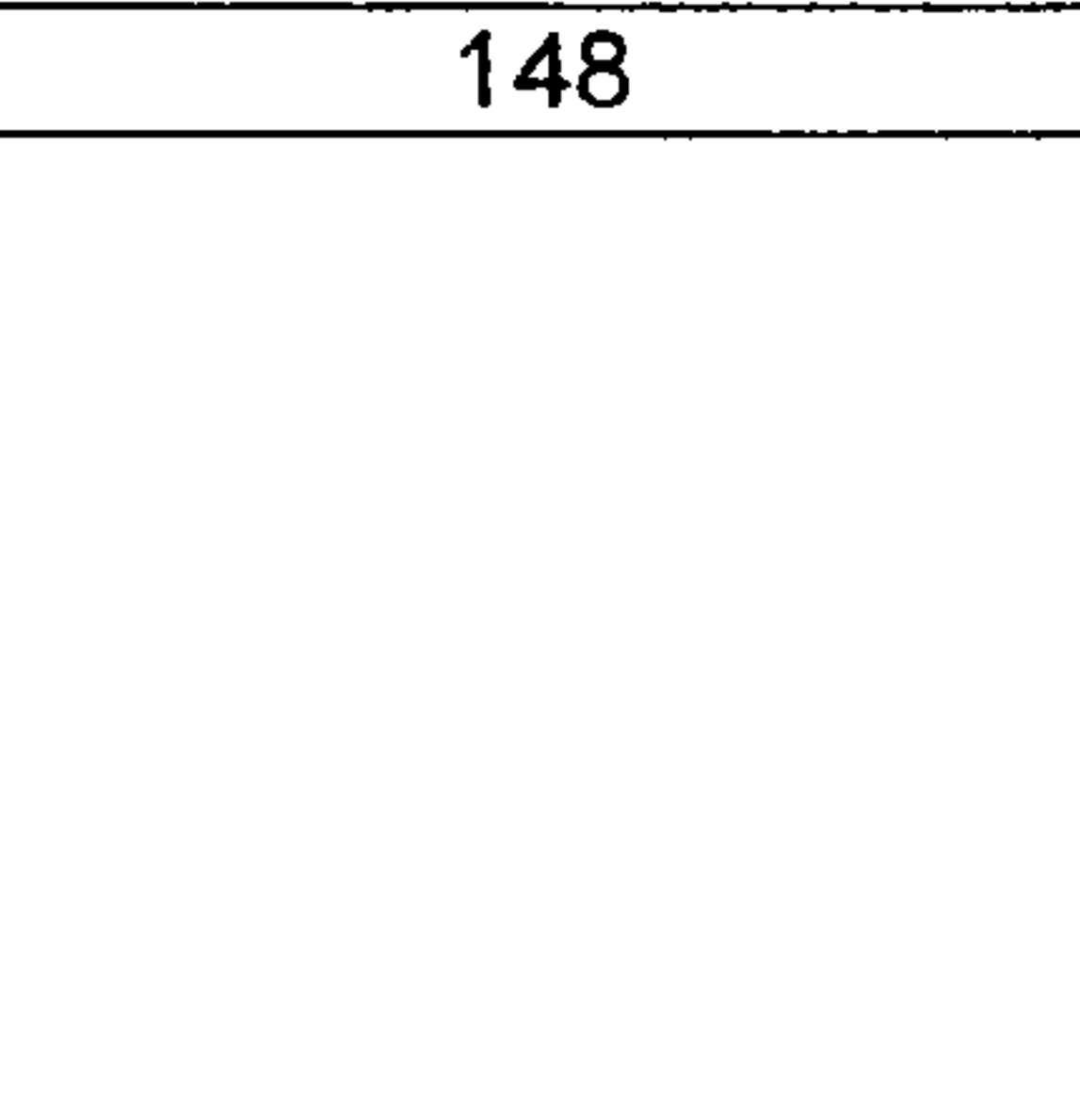
		
72	73	
		
74	75	76
		
77	78	79
		
80	81	82
		
83	84	85

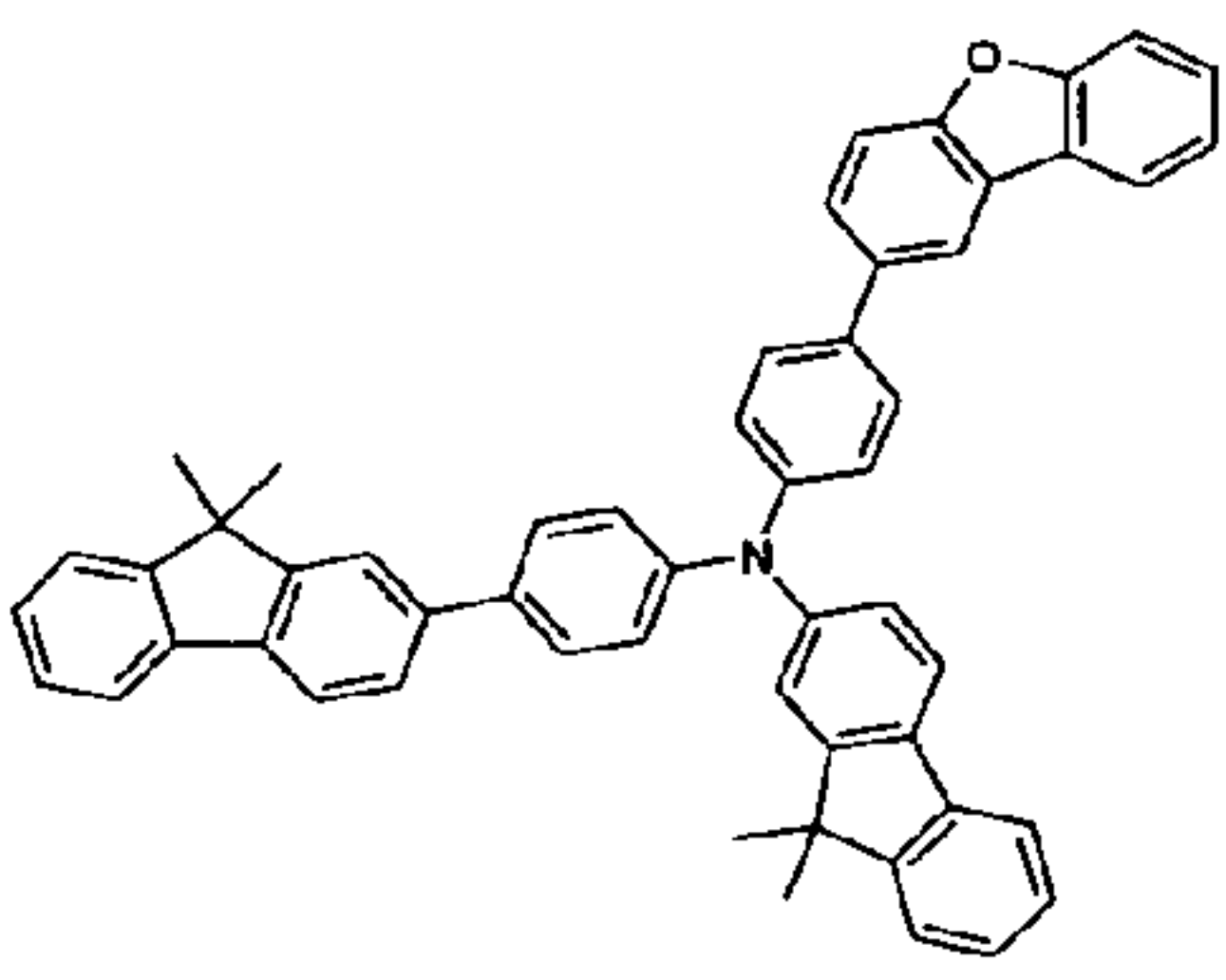
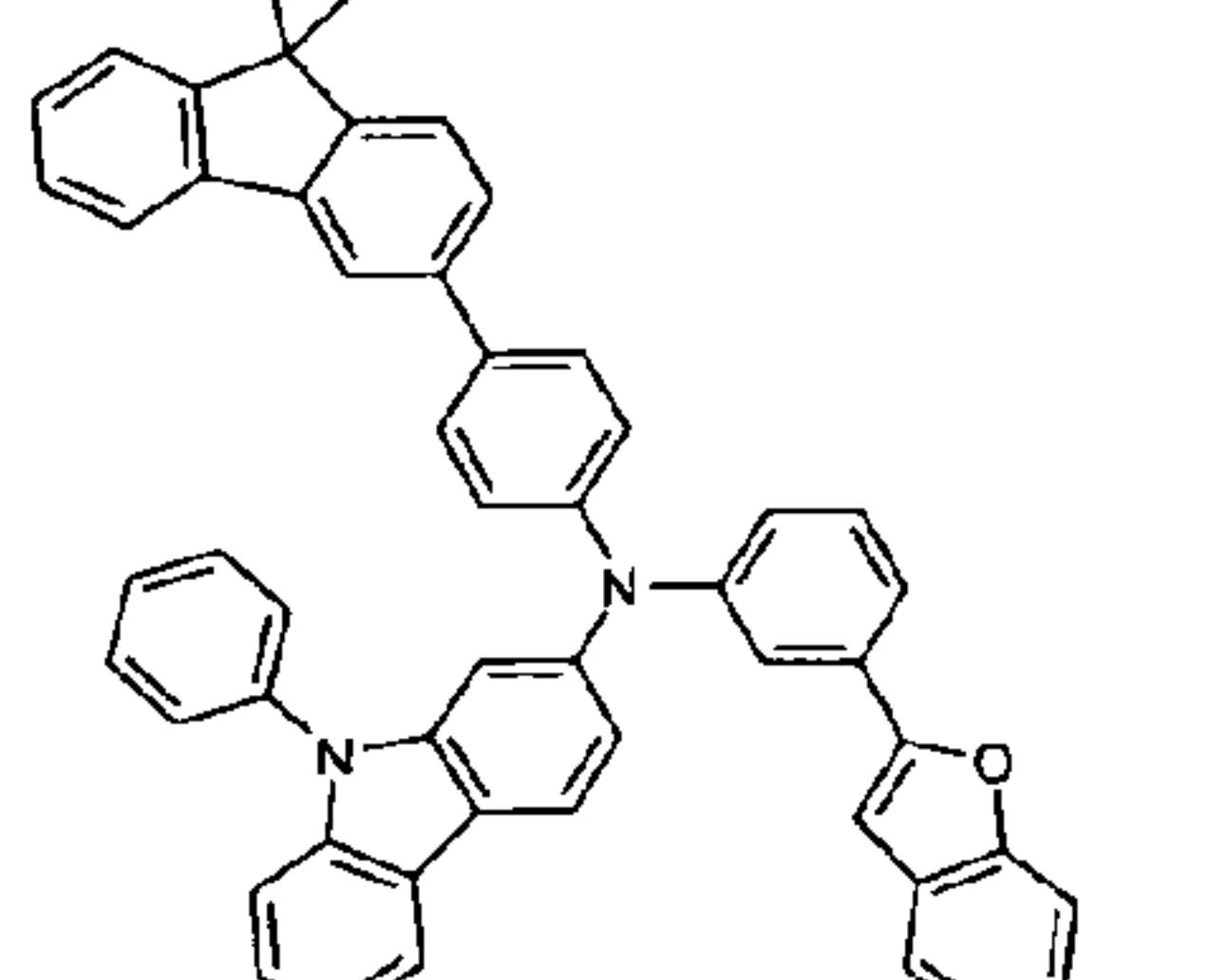
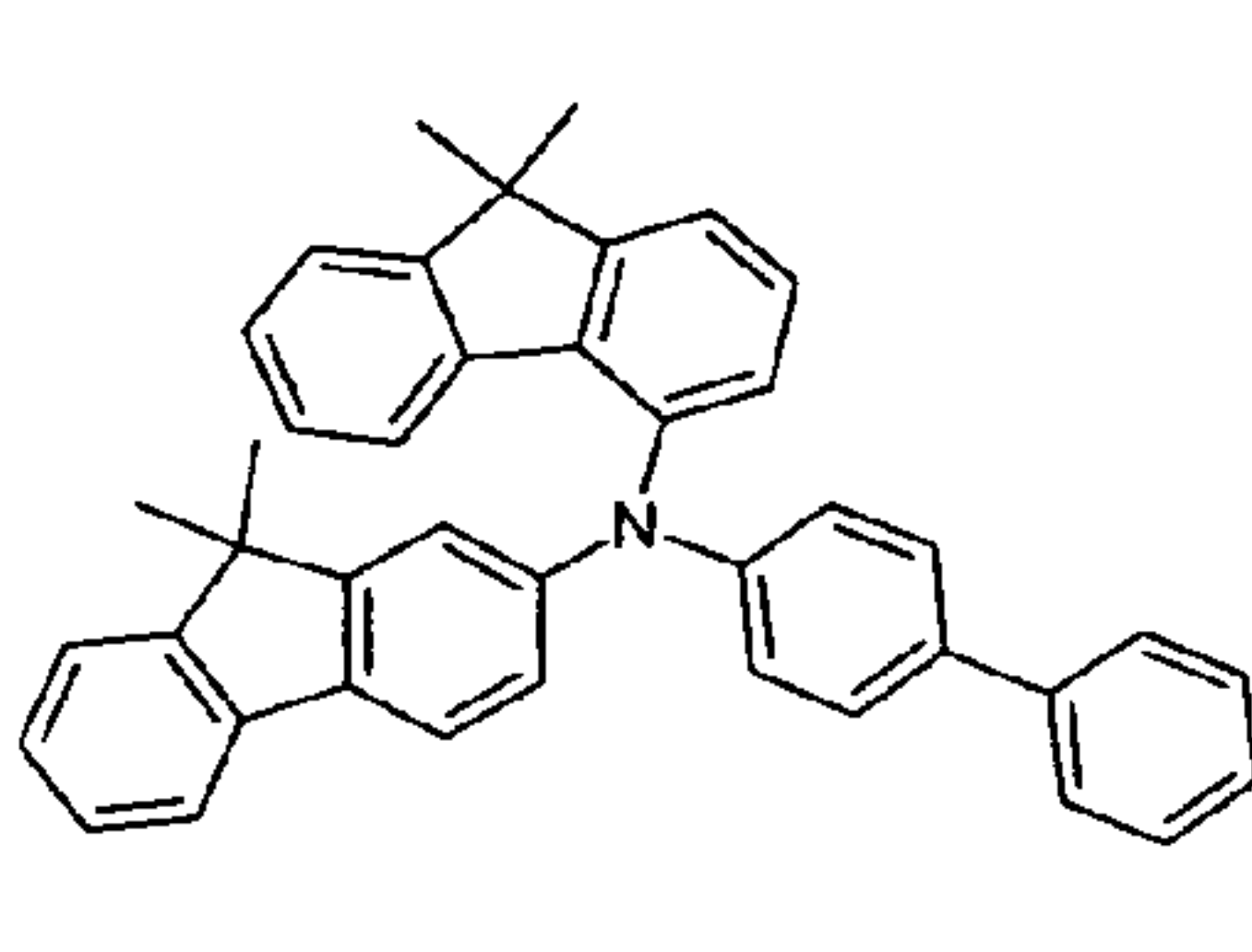
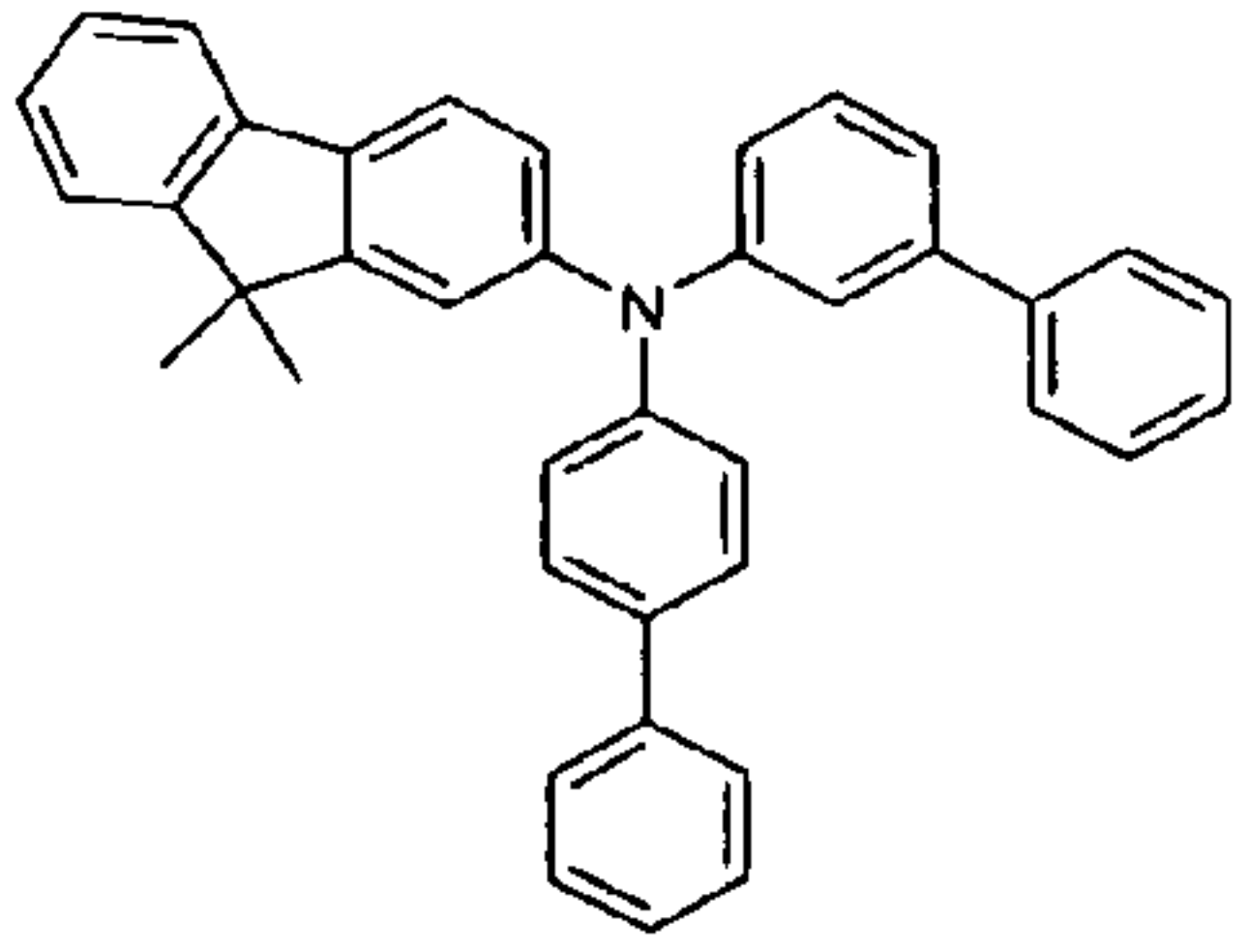
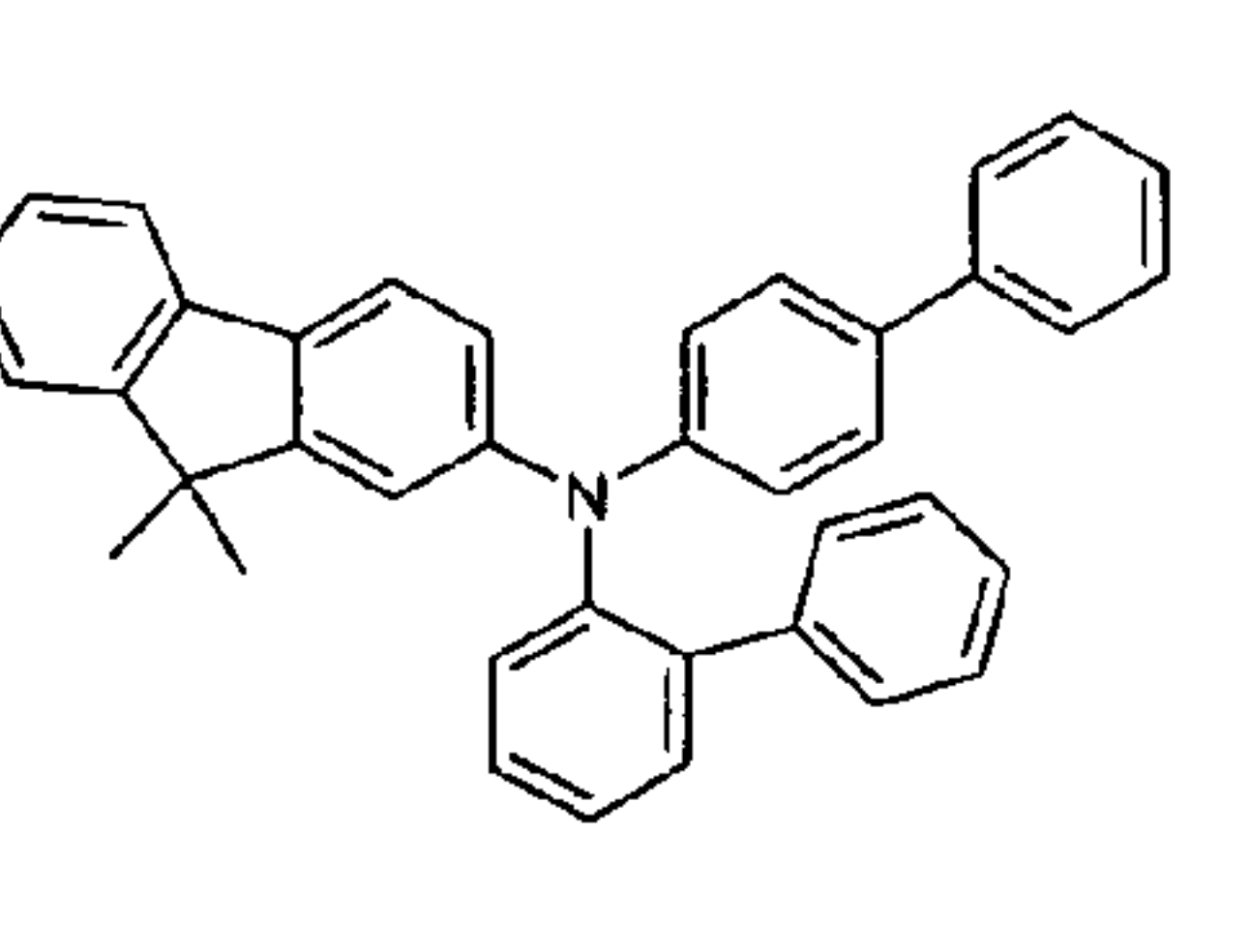
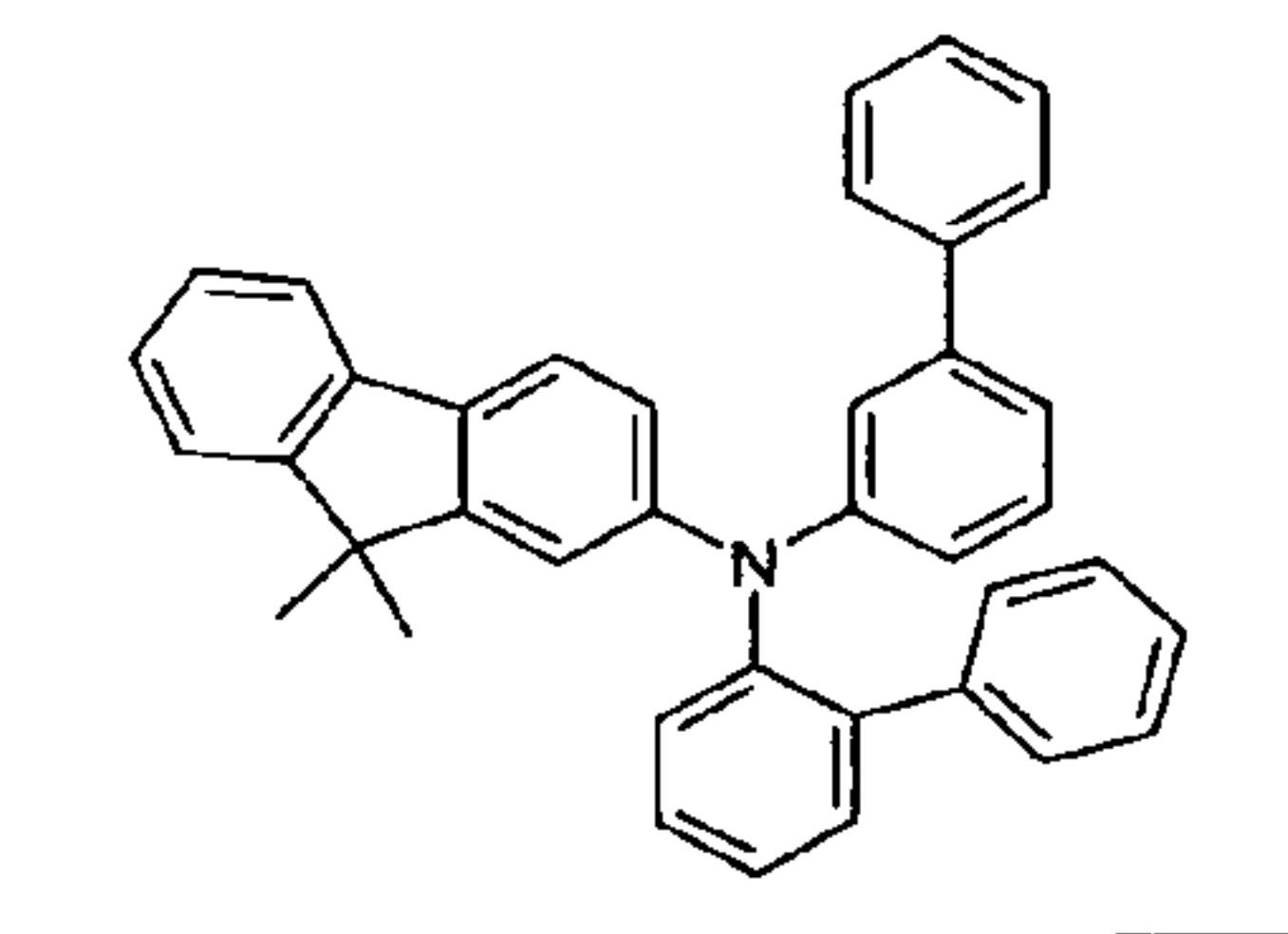
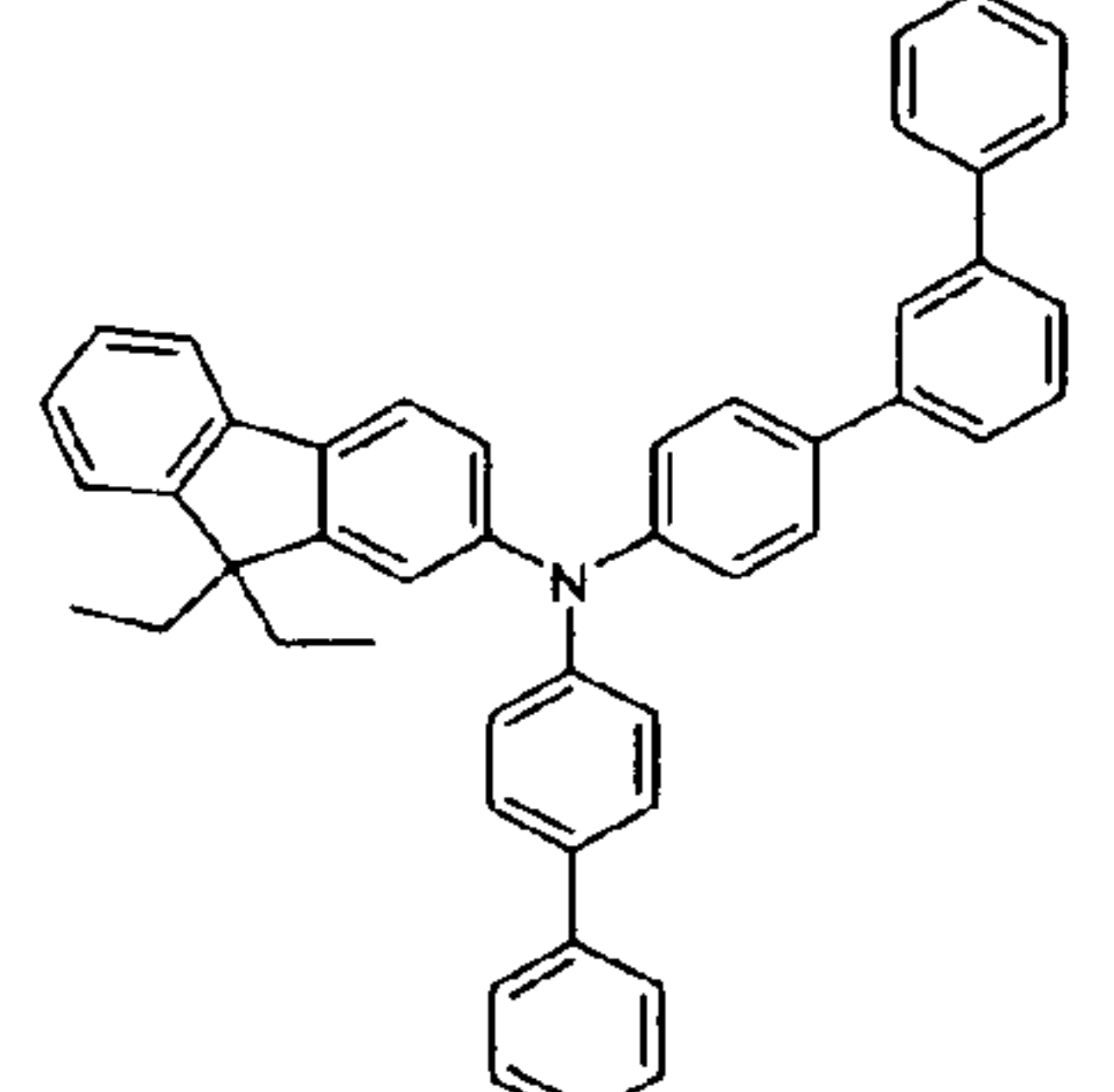
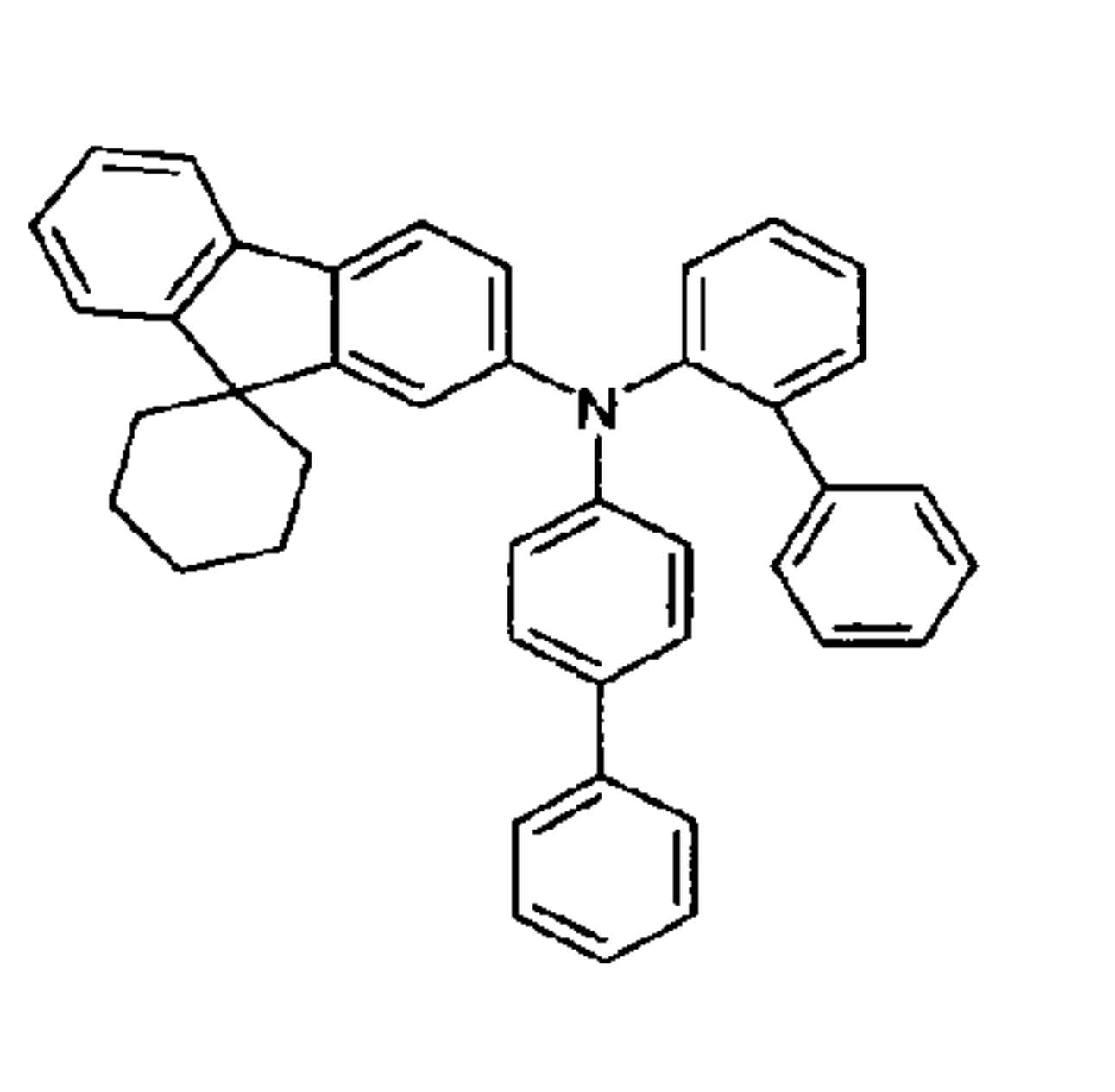
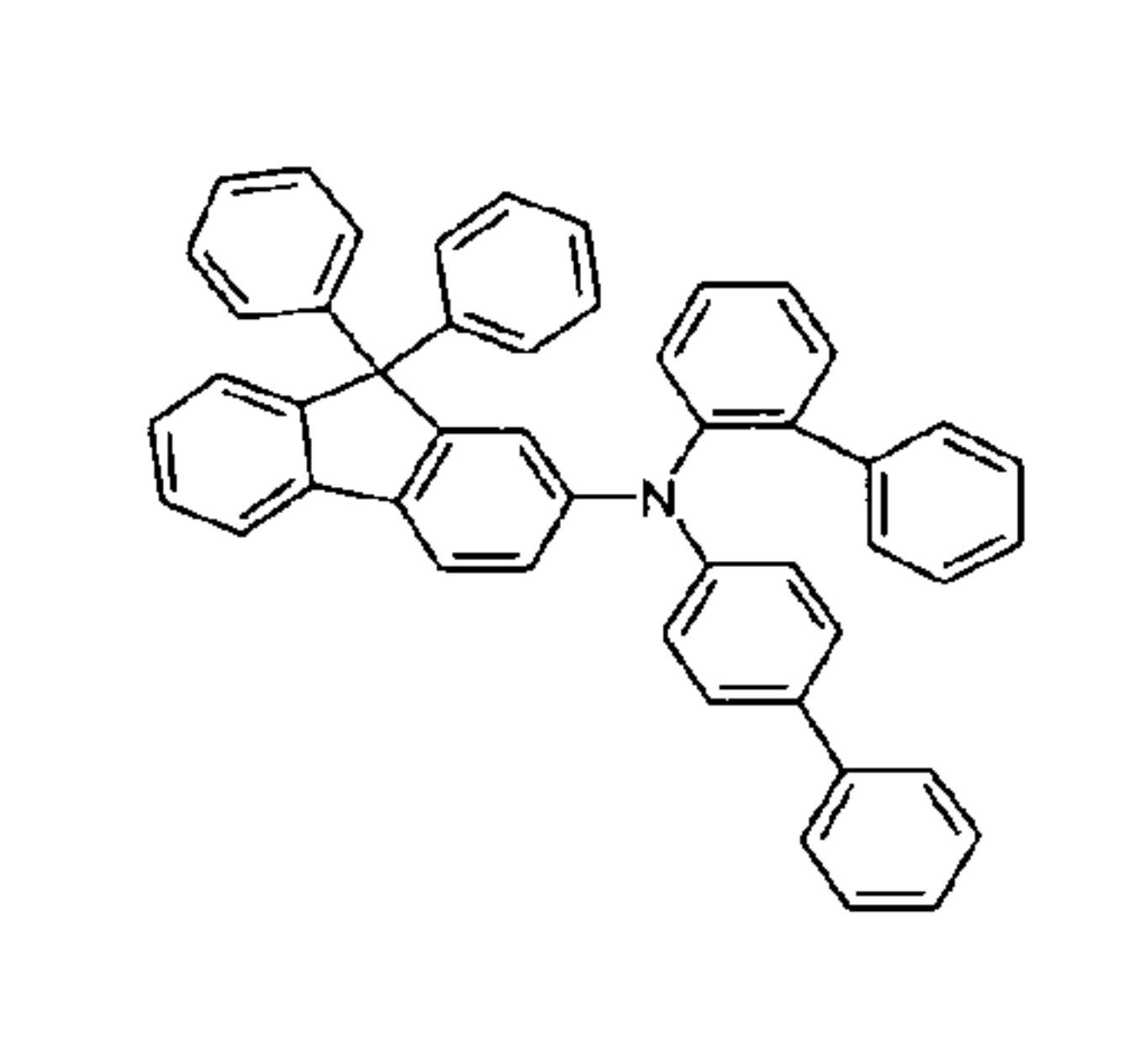
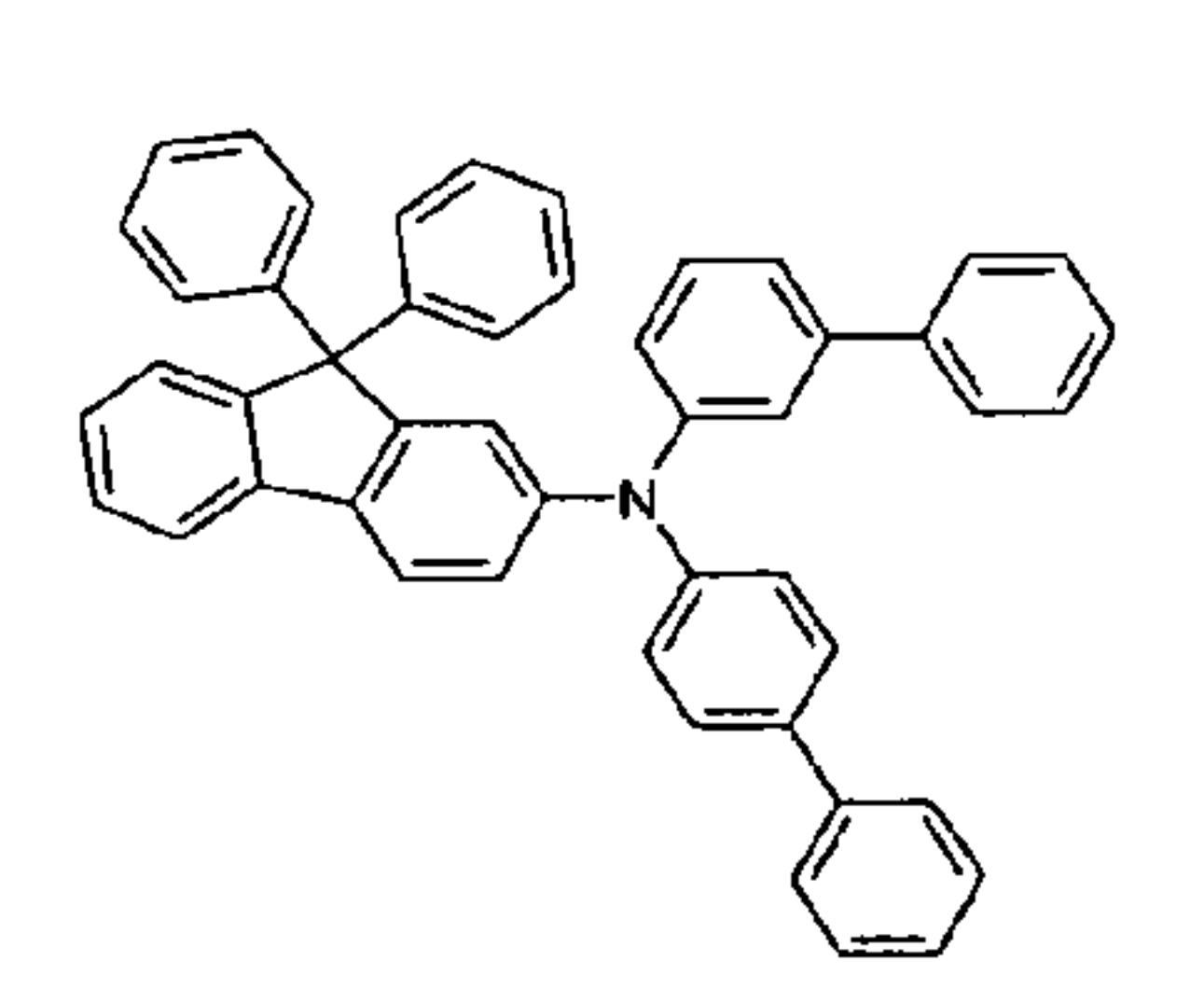
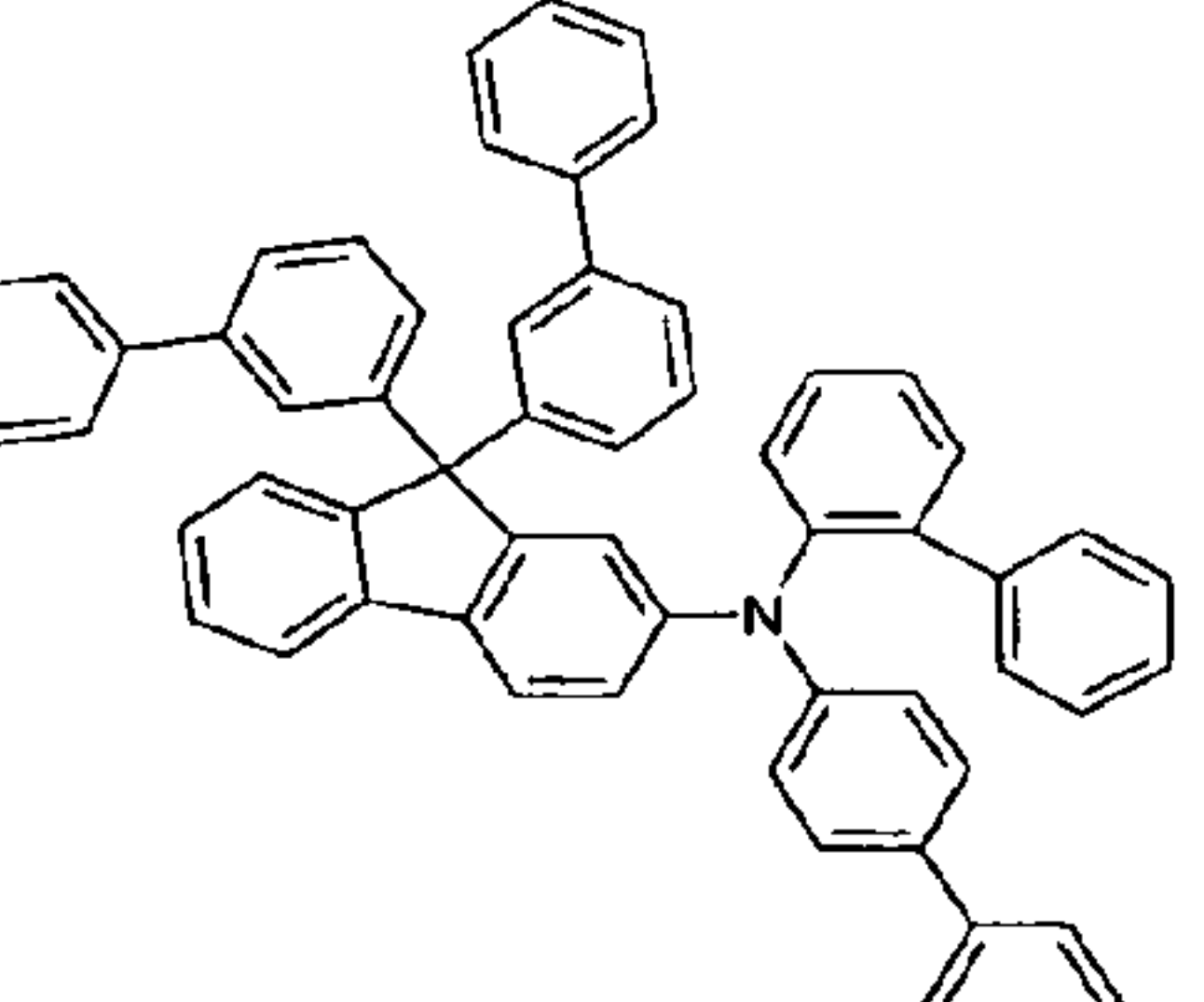
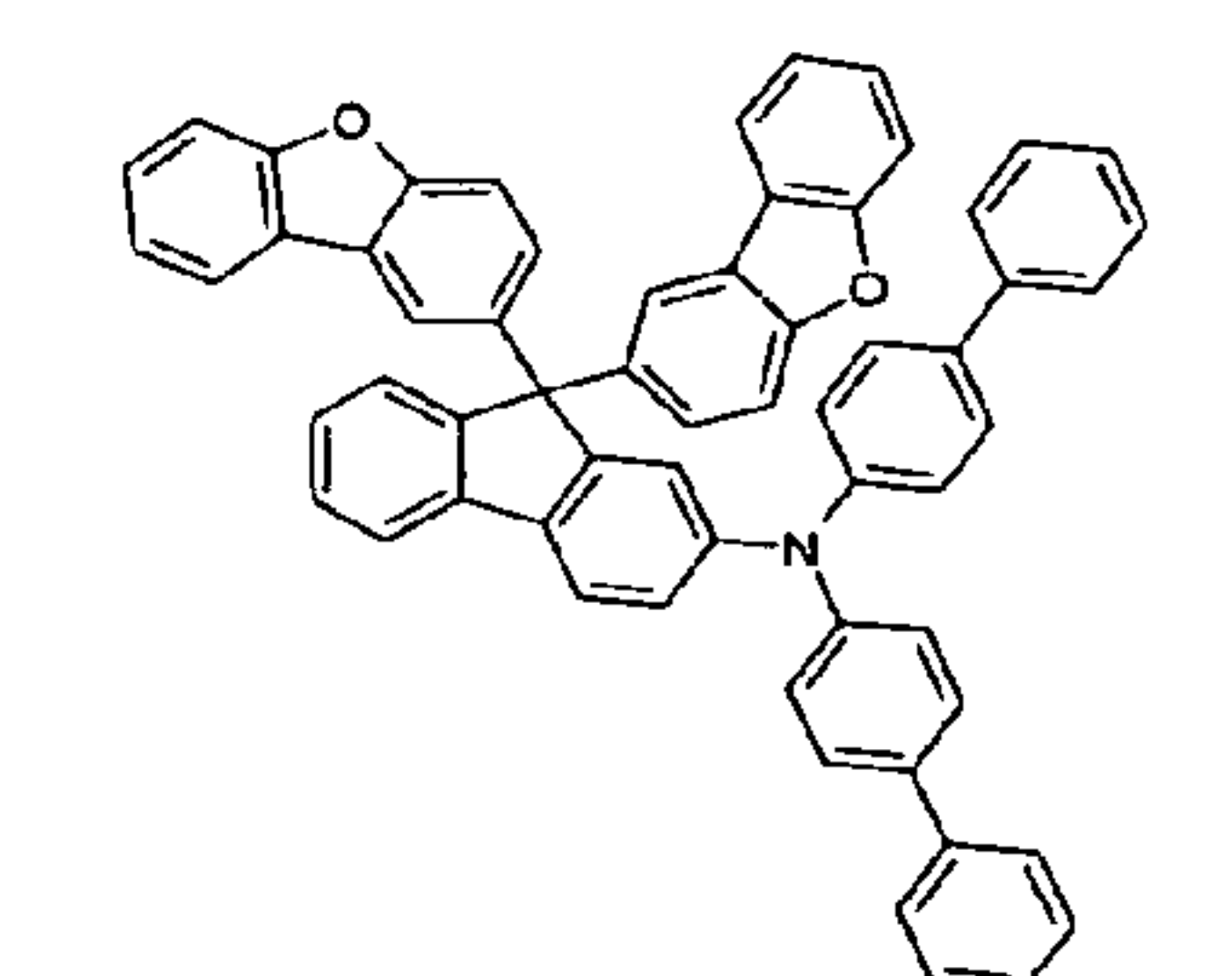
		
86	87	88
		
89	90	91
		
92	93	94
		
95	96	97
		

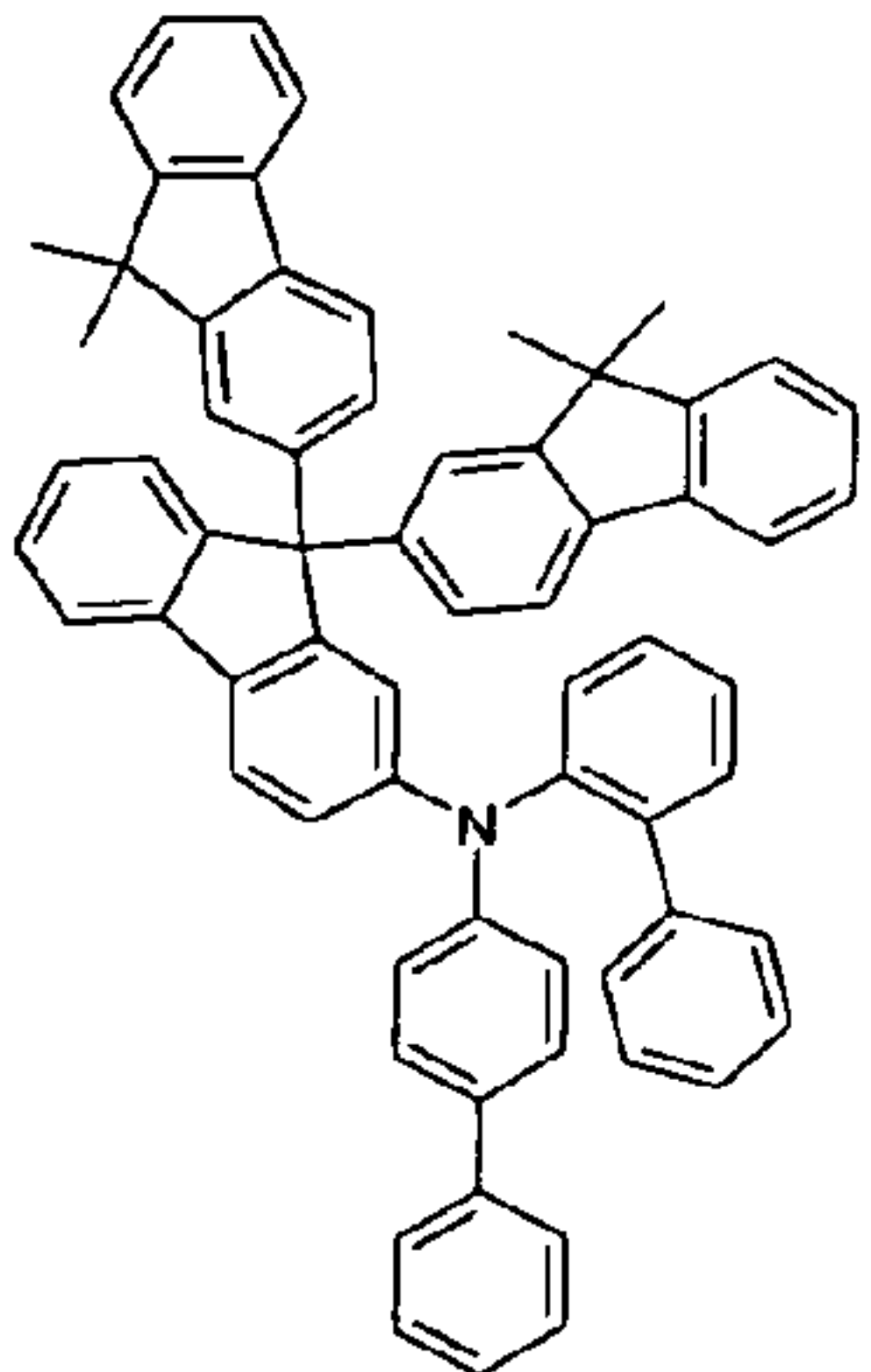
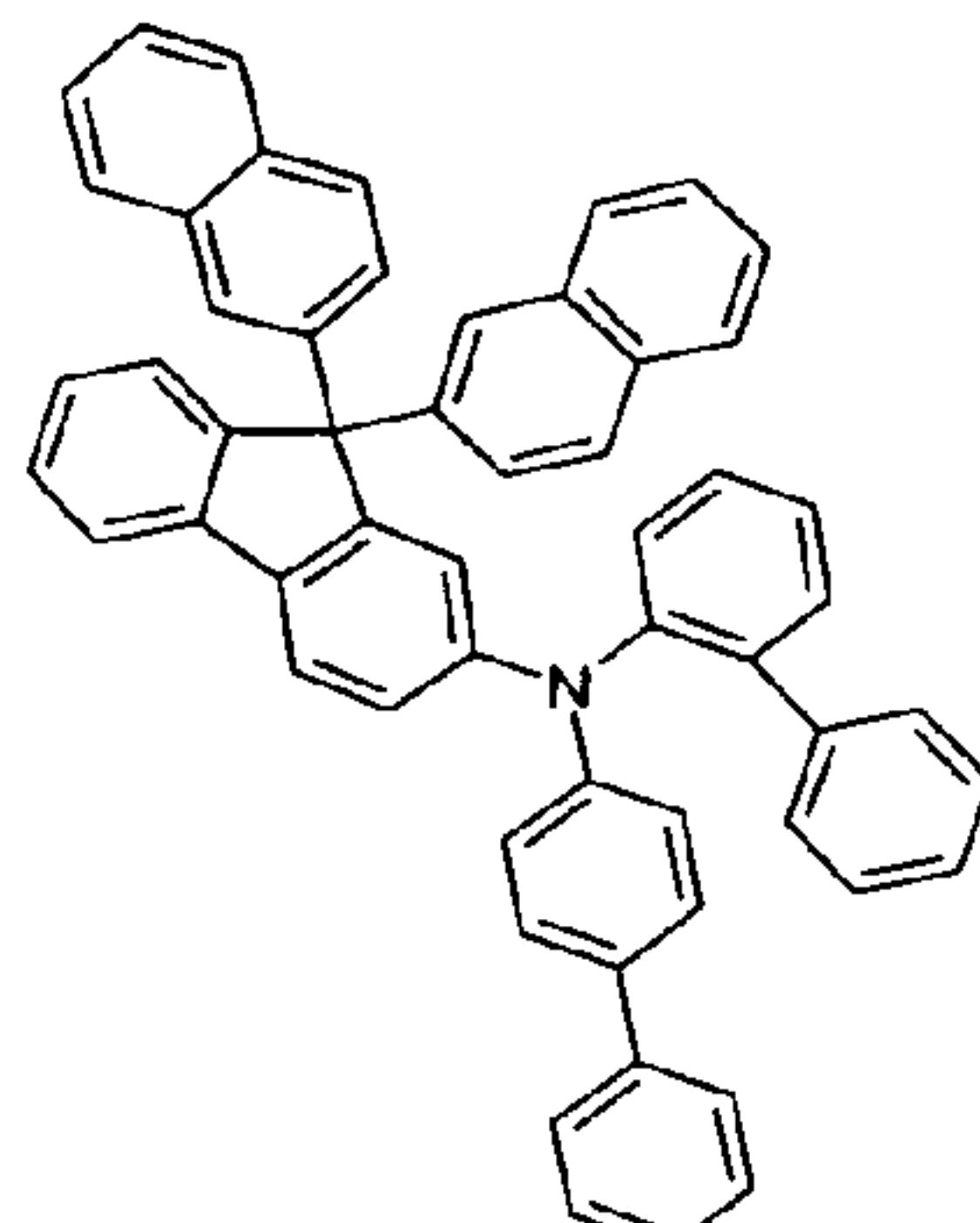
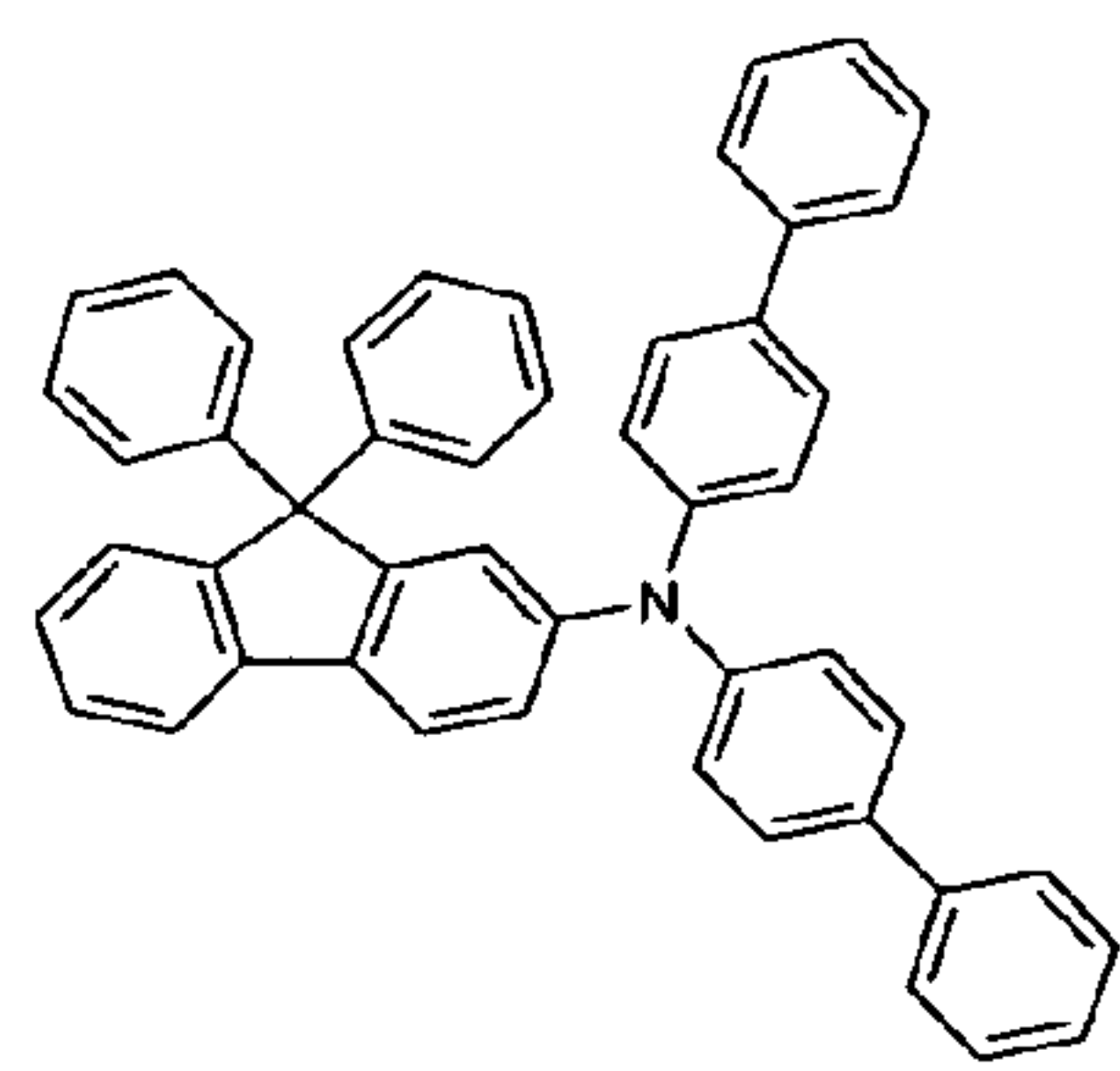
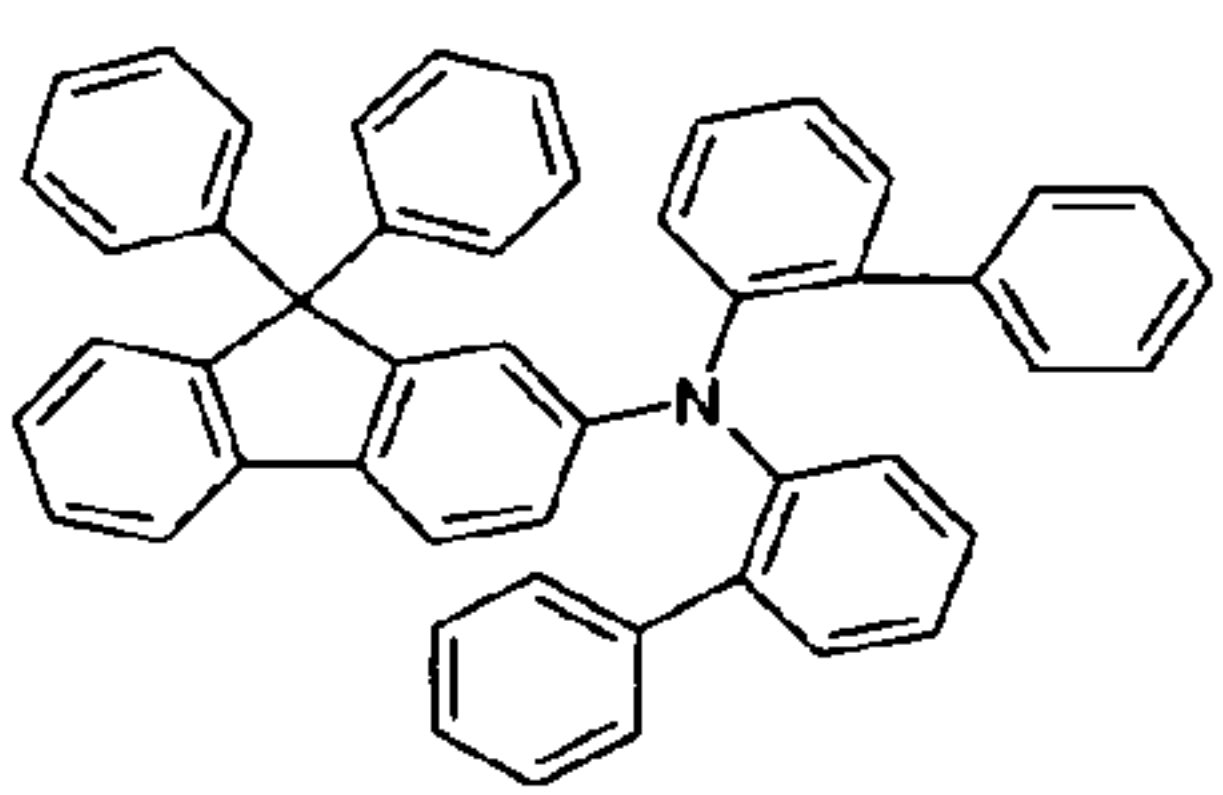
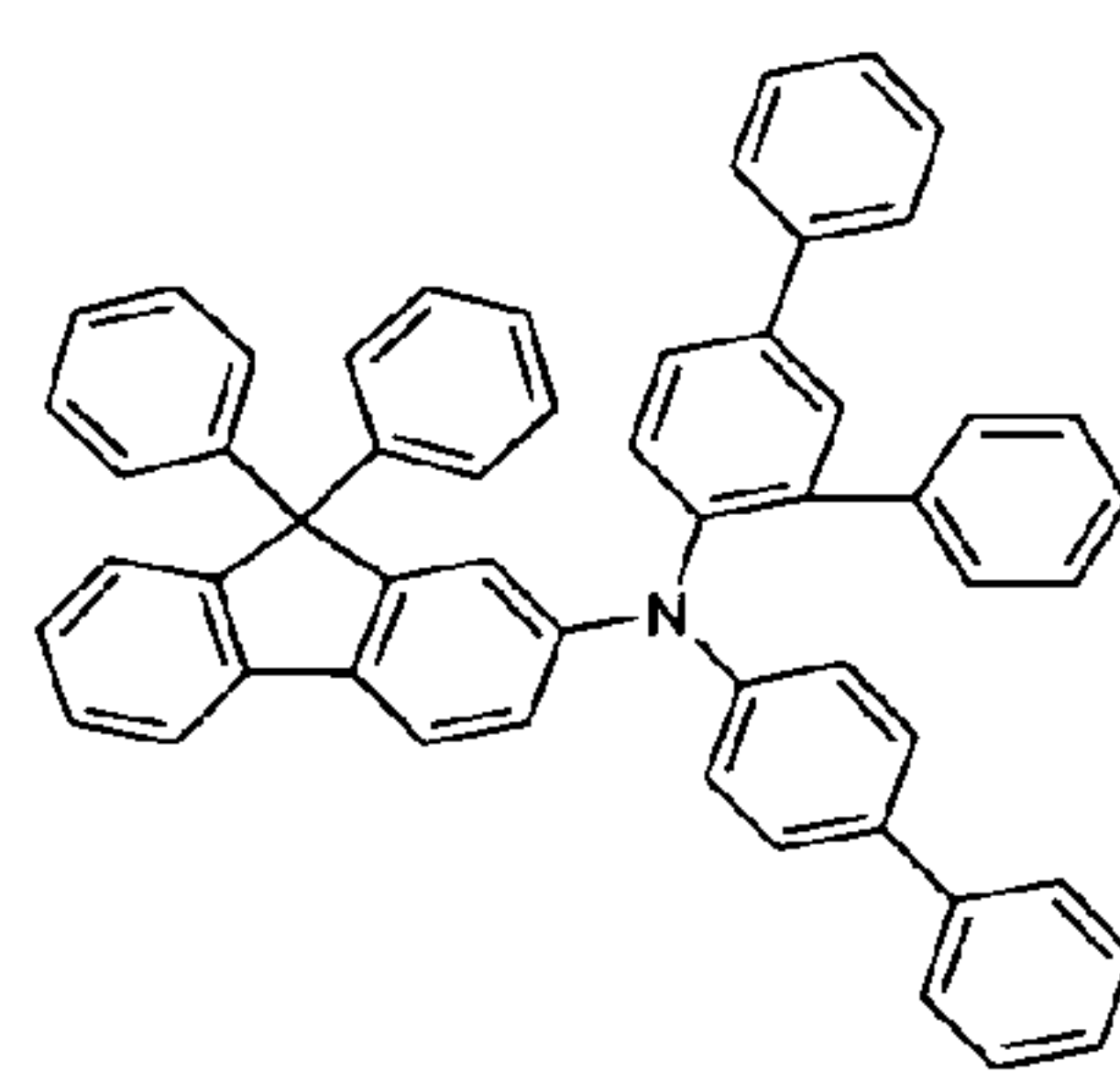
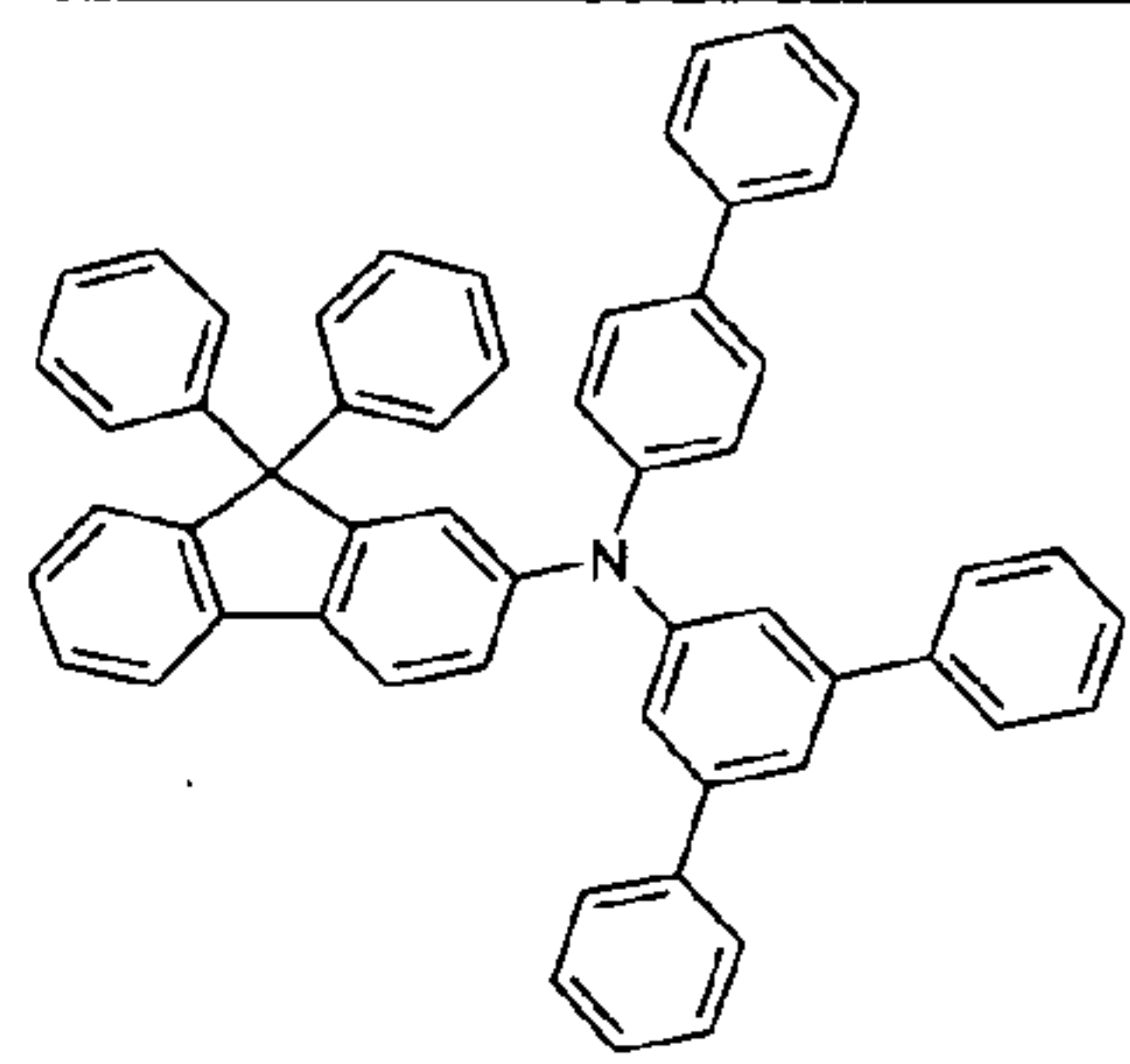
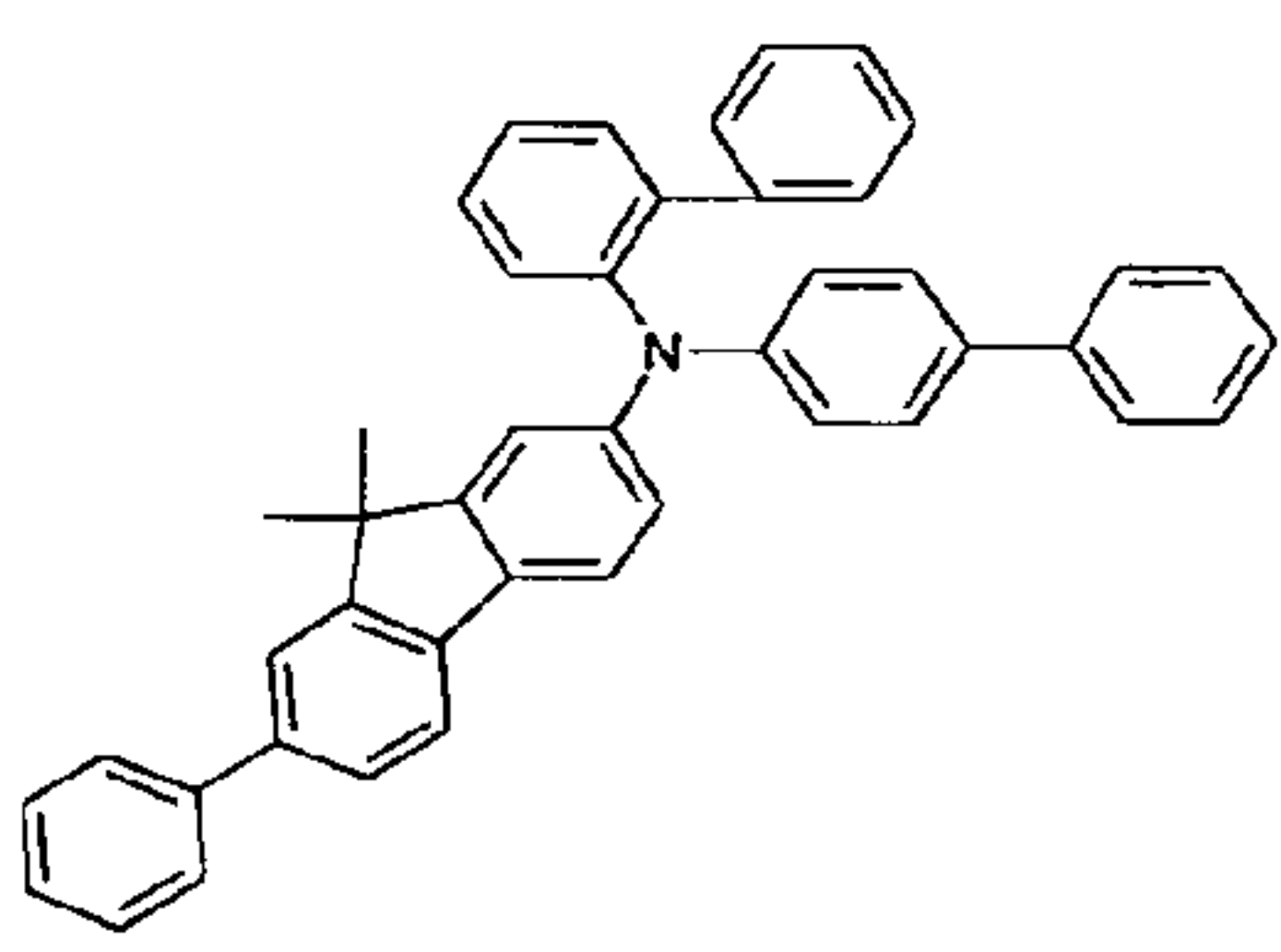
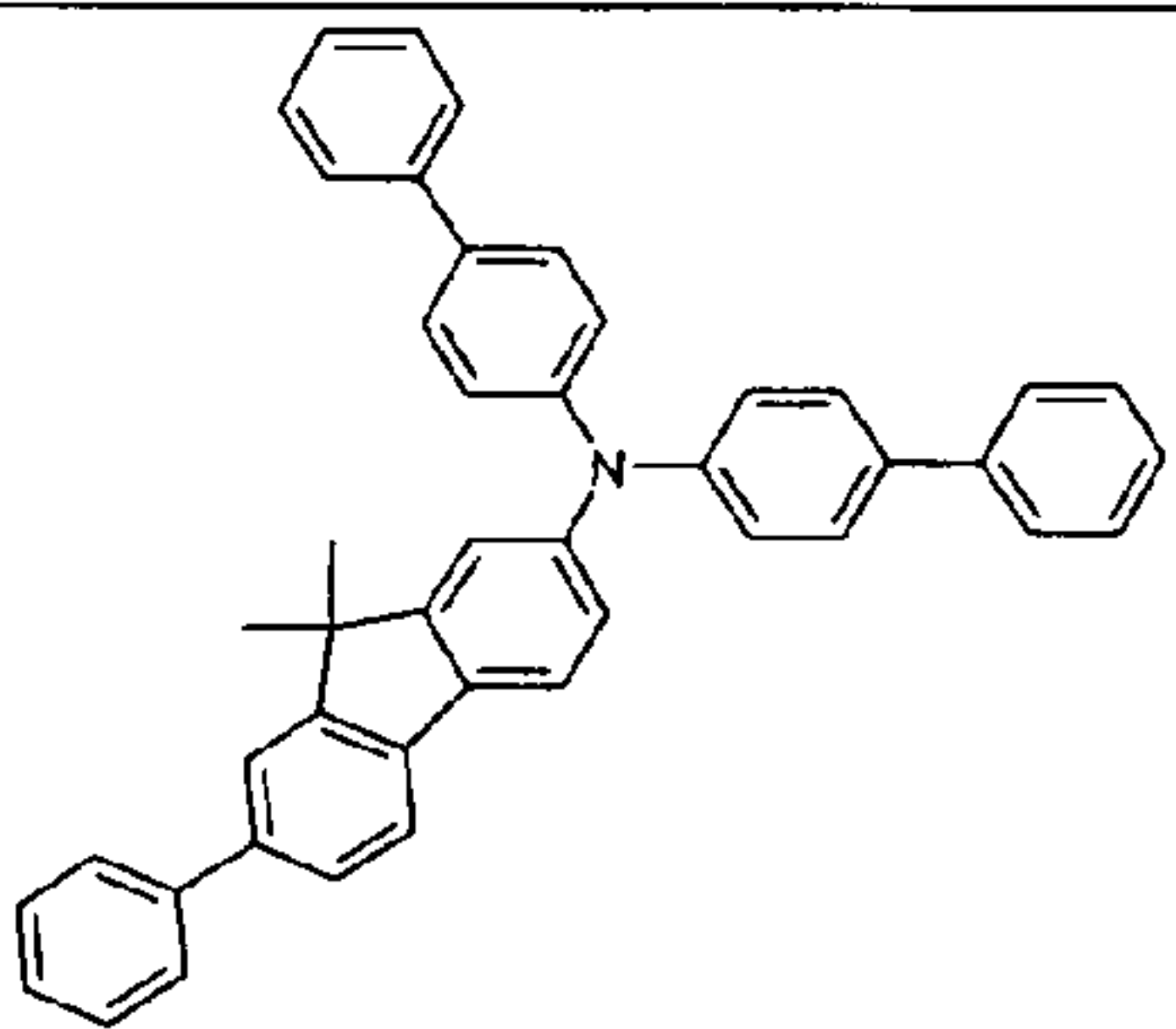
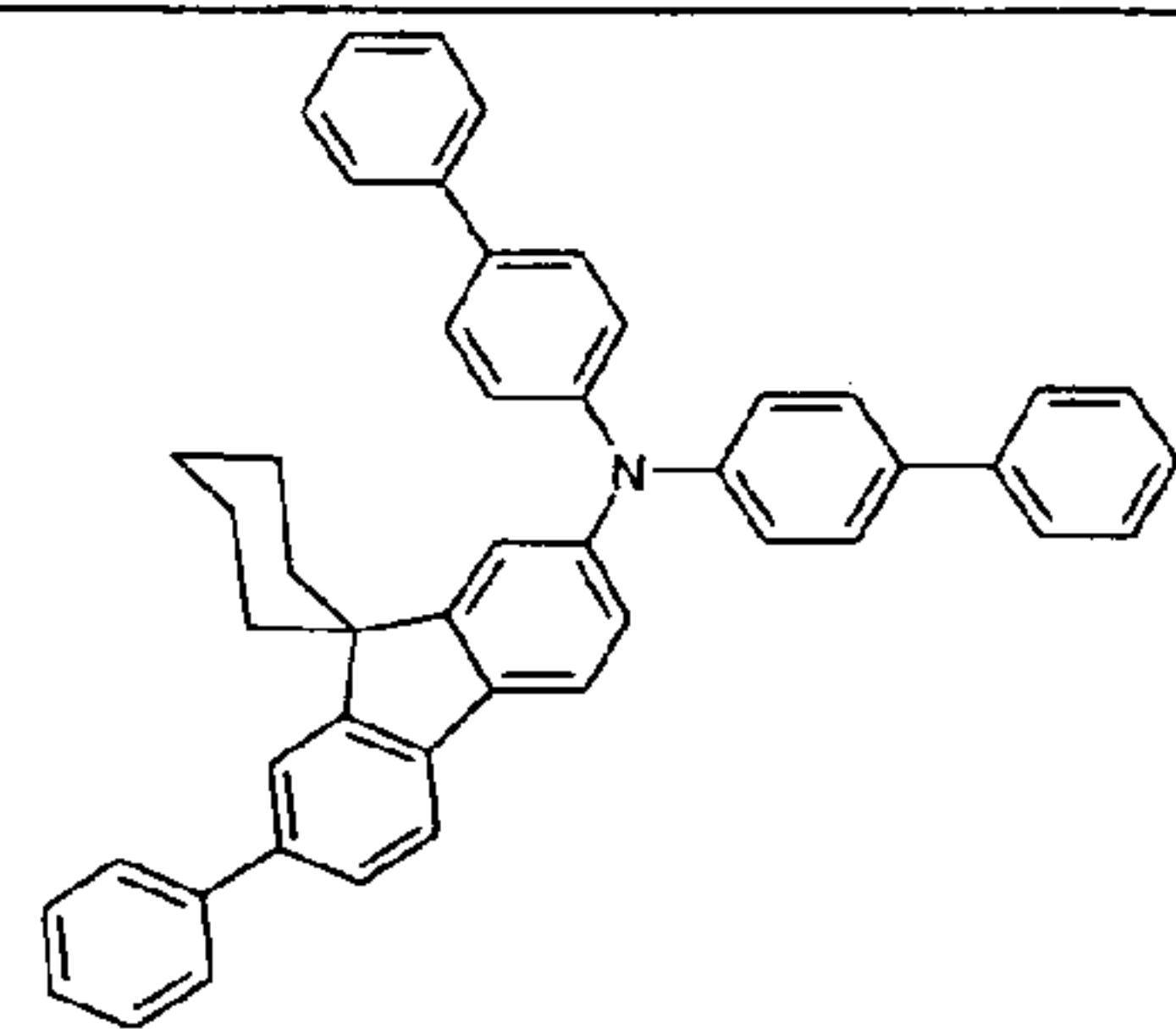
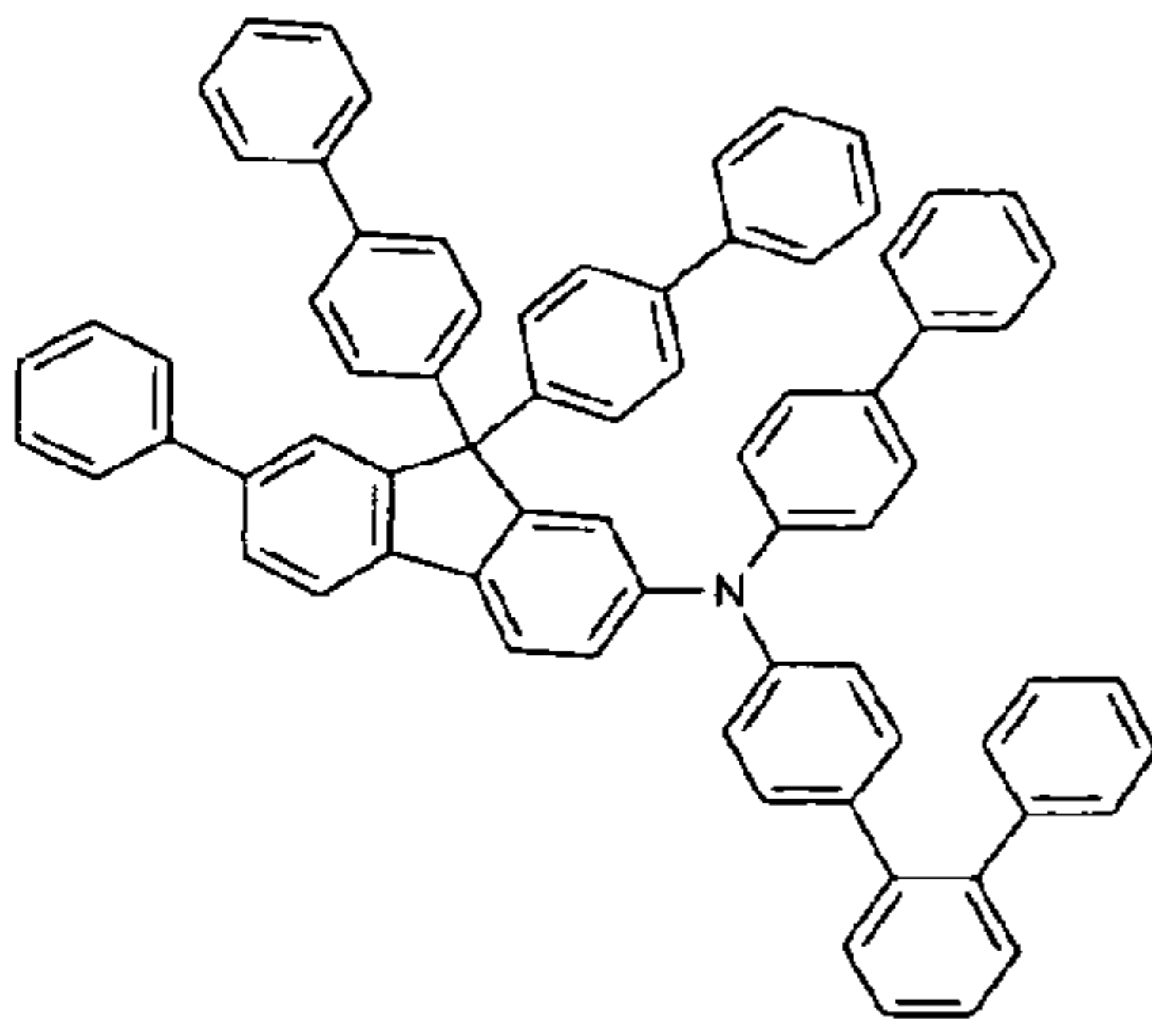
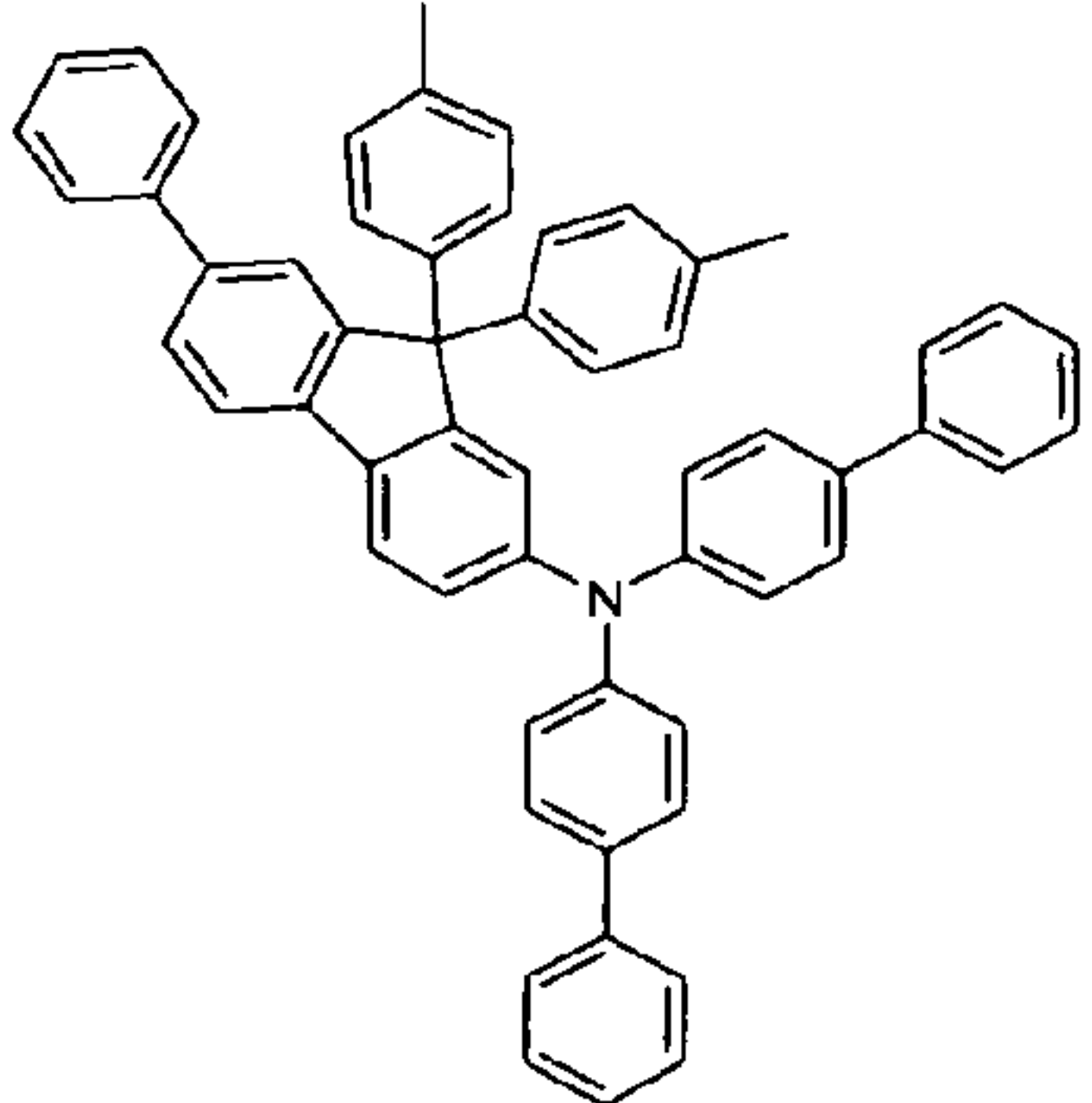
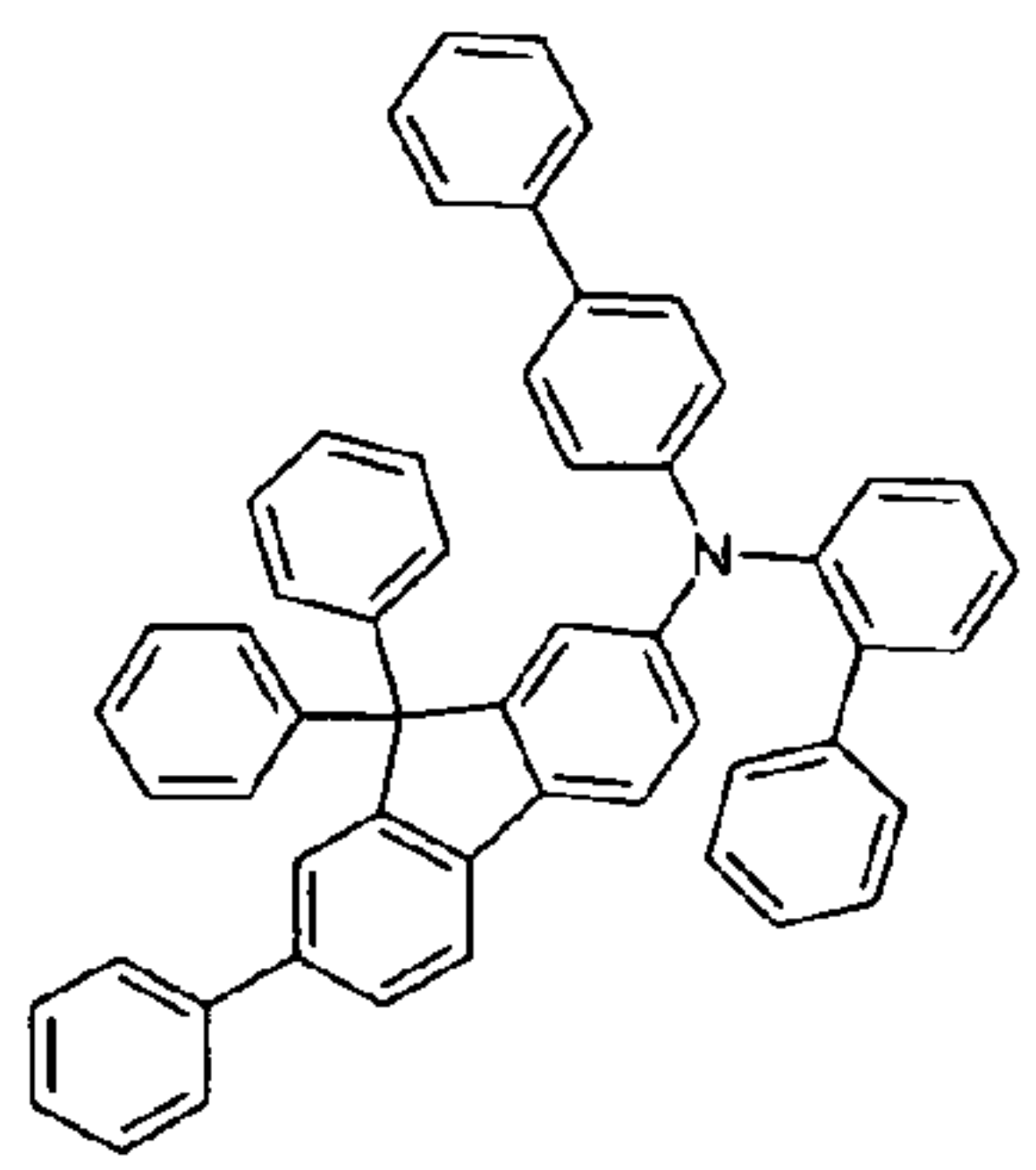
98	99	100
		
101	102	103
		
104	105	106
		
107	108	109
		
110	111	112

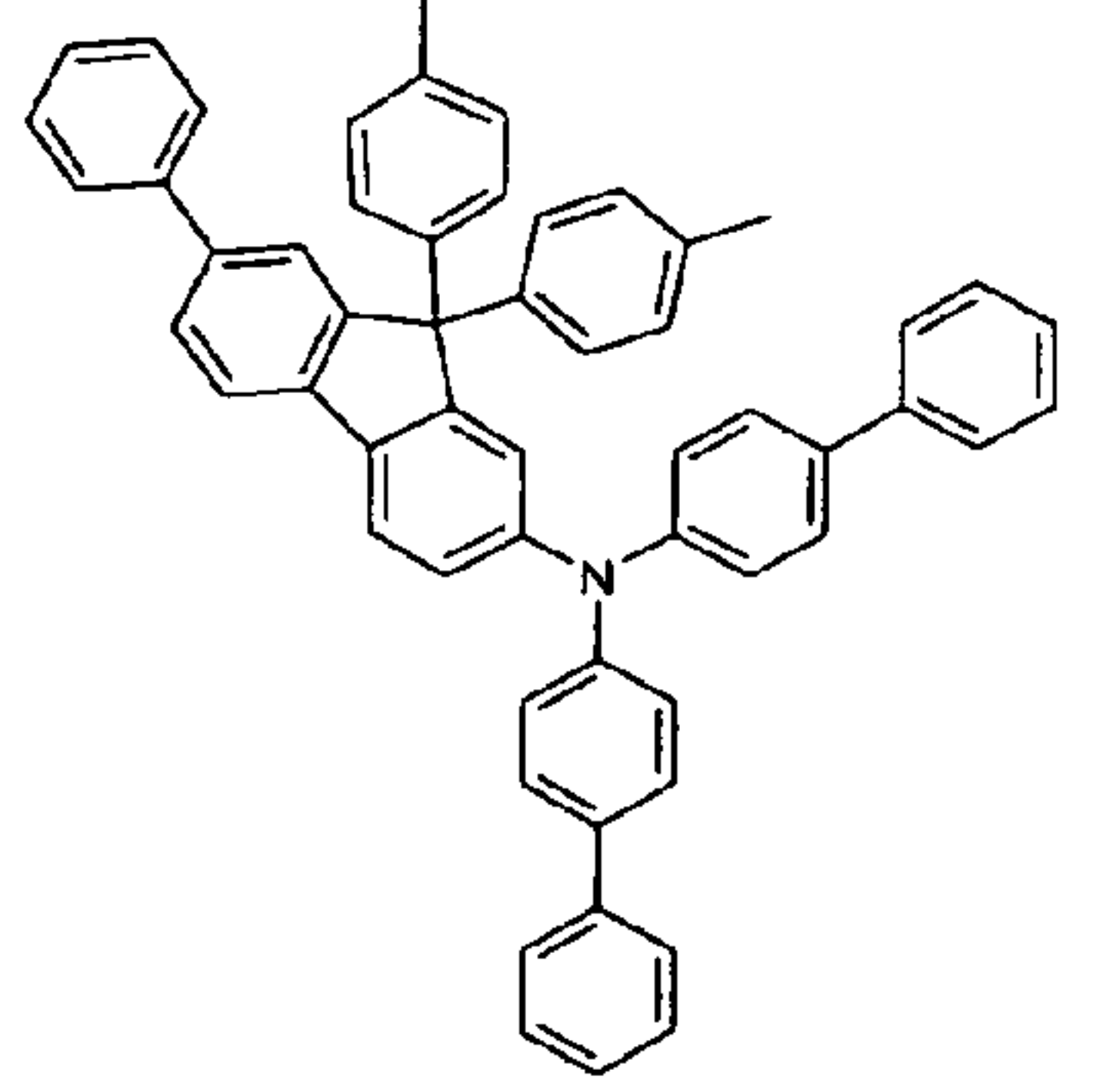
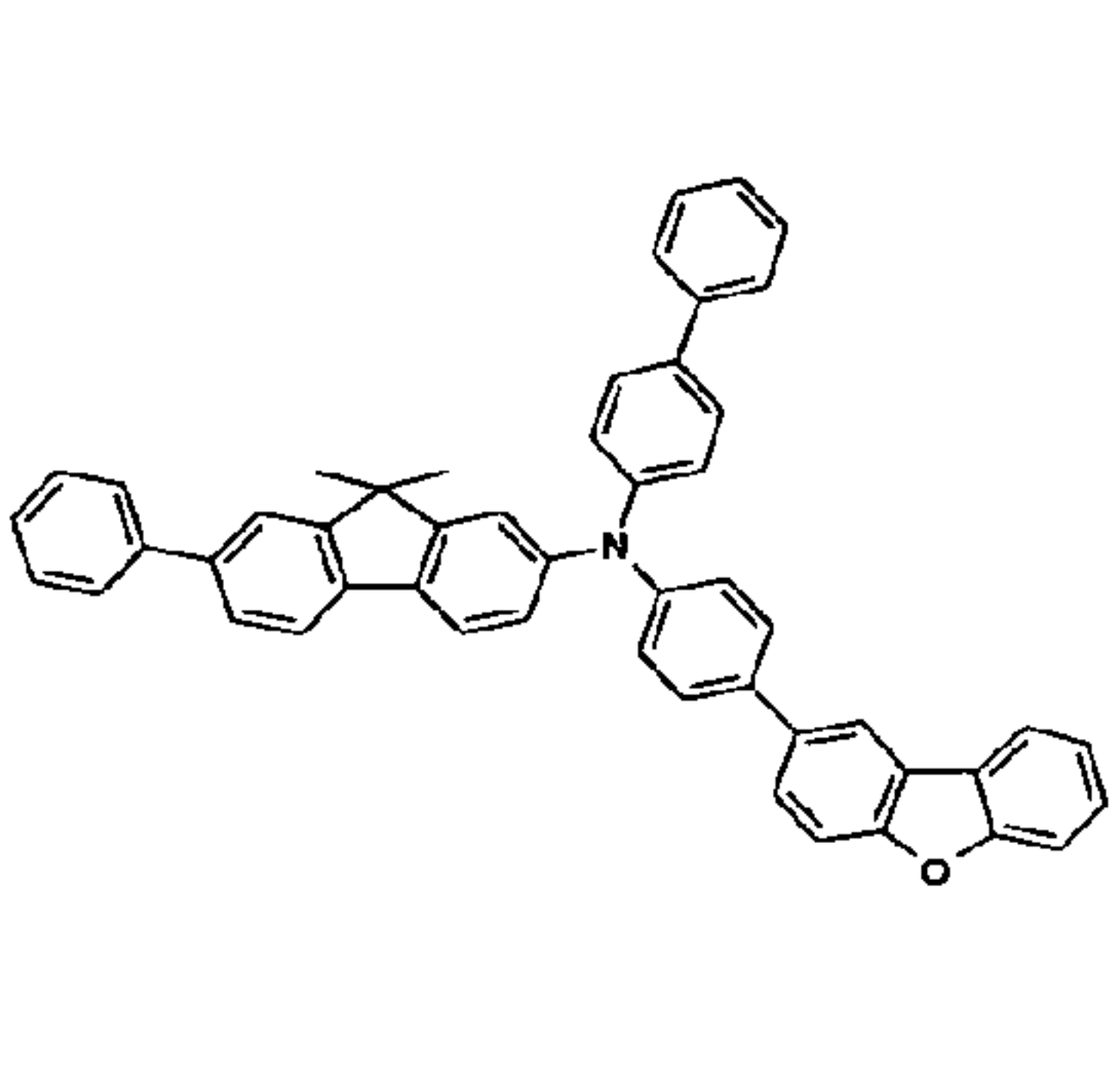
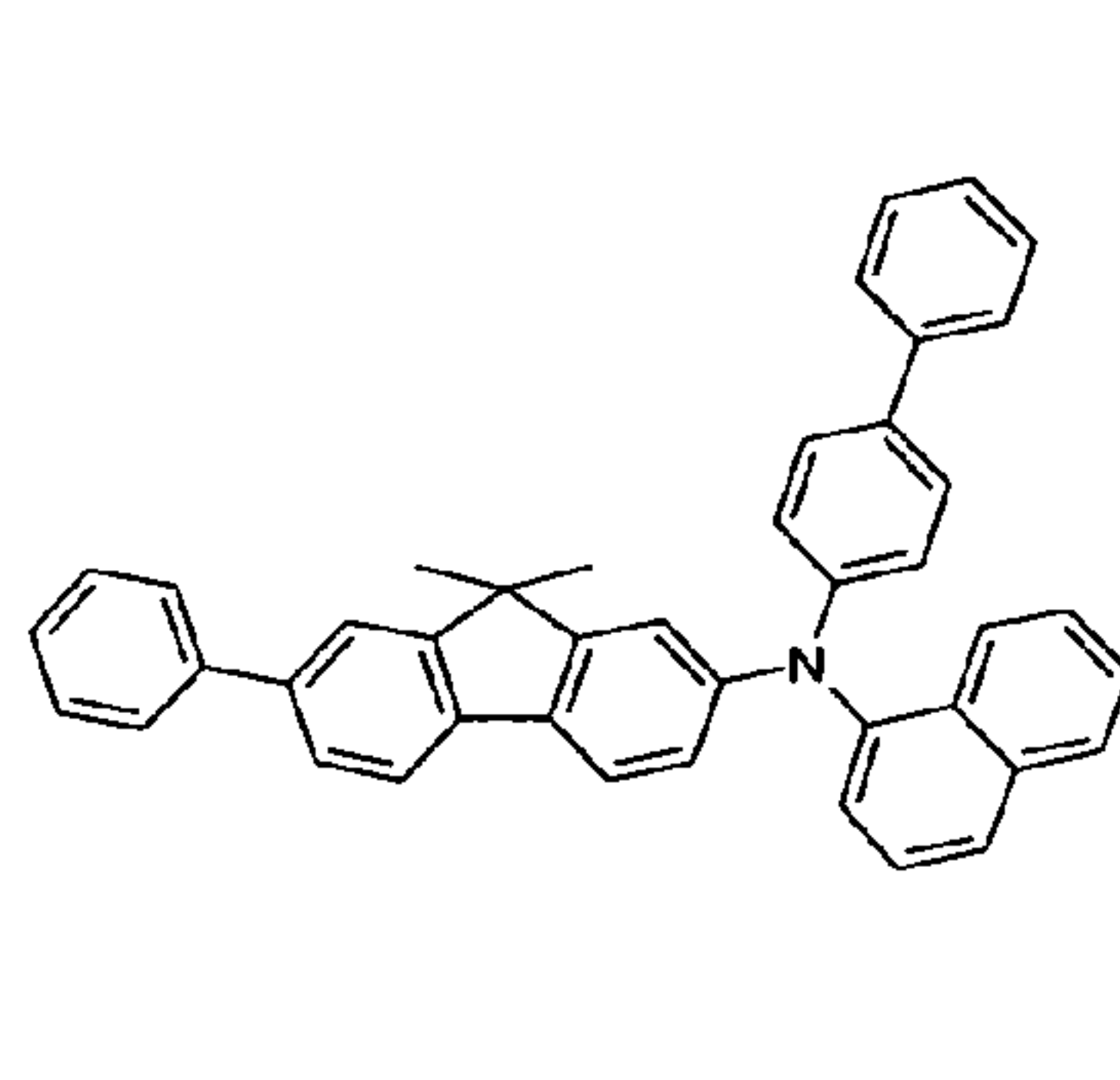
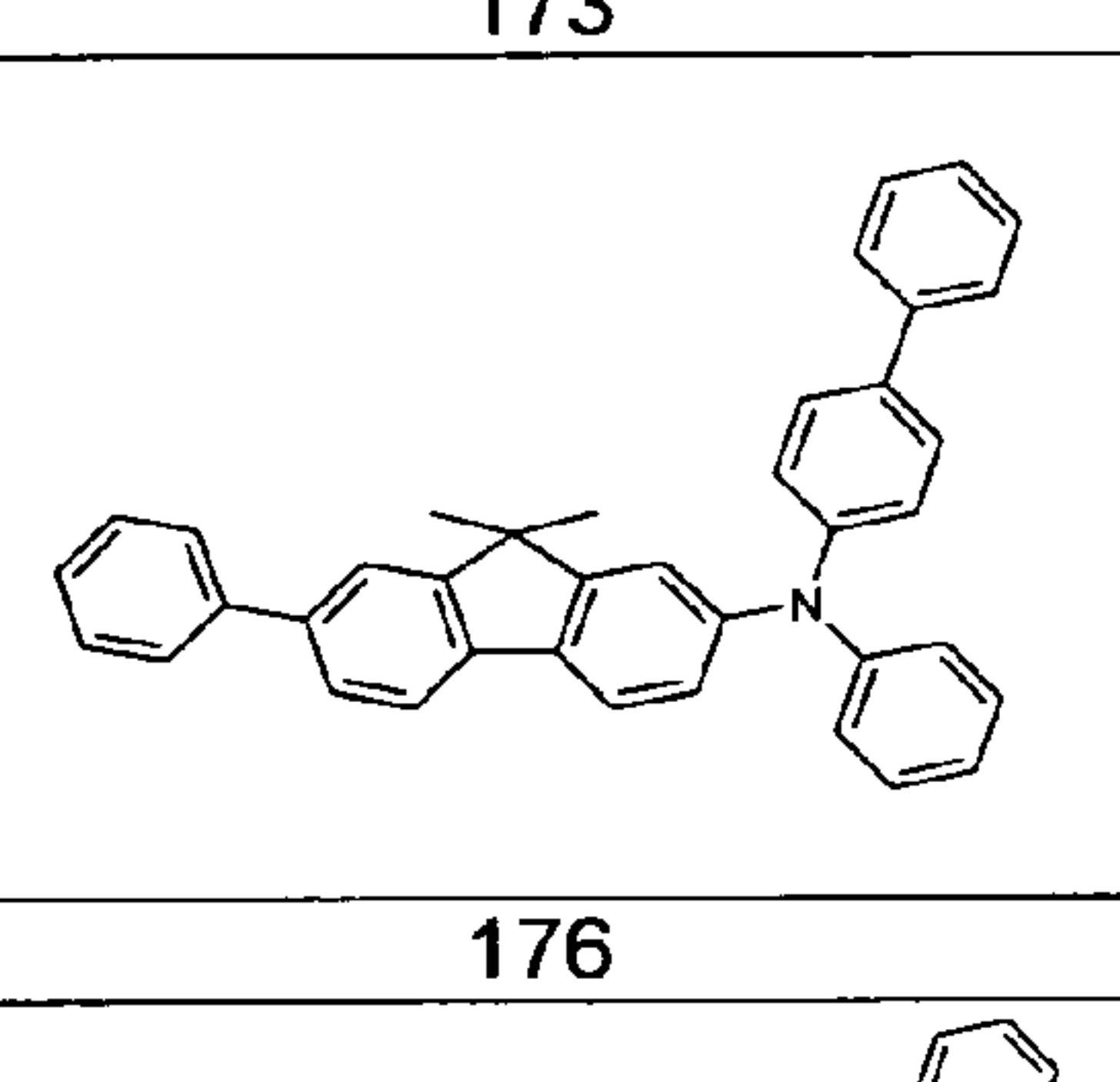
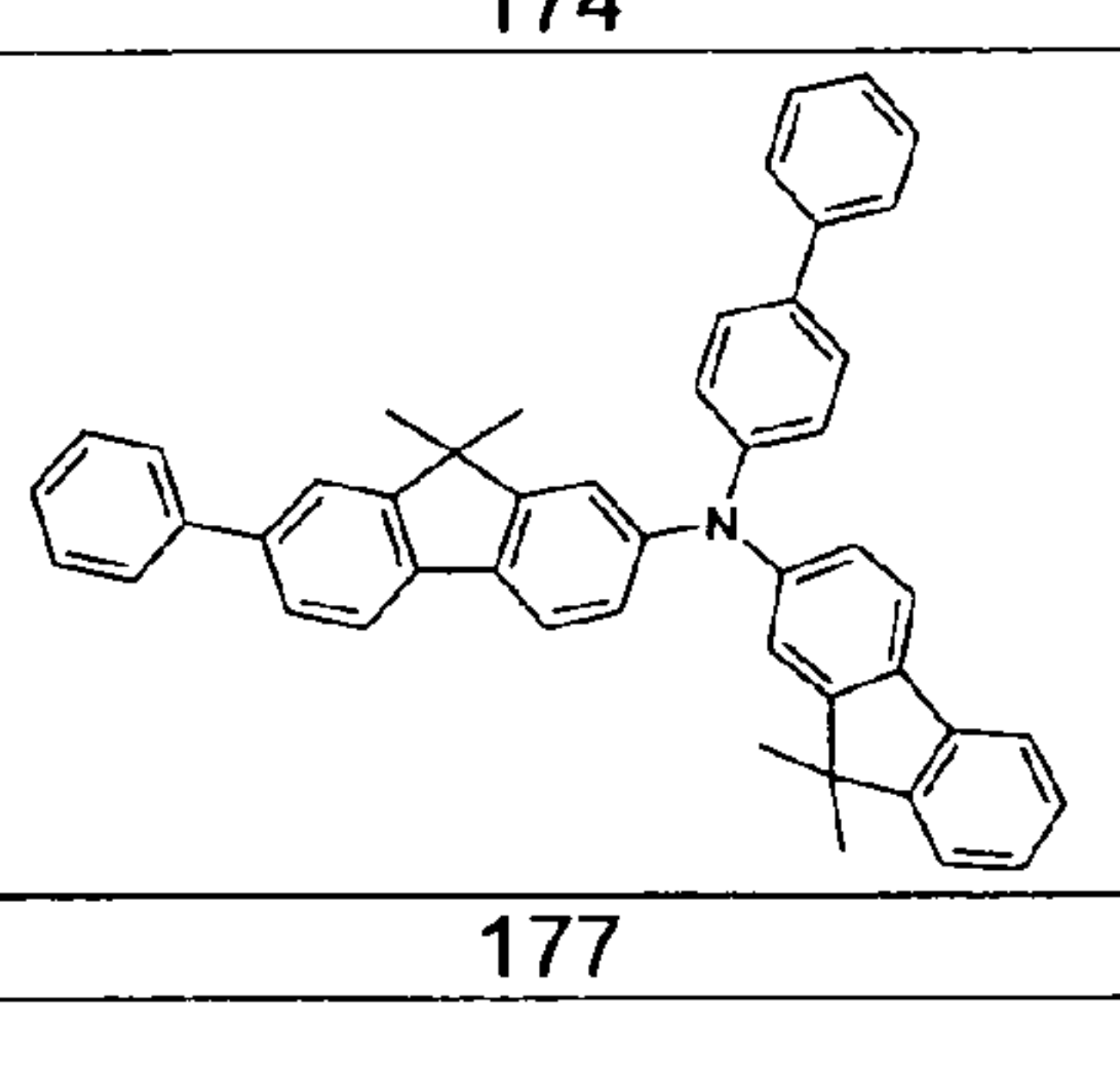
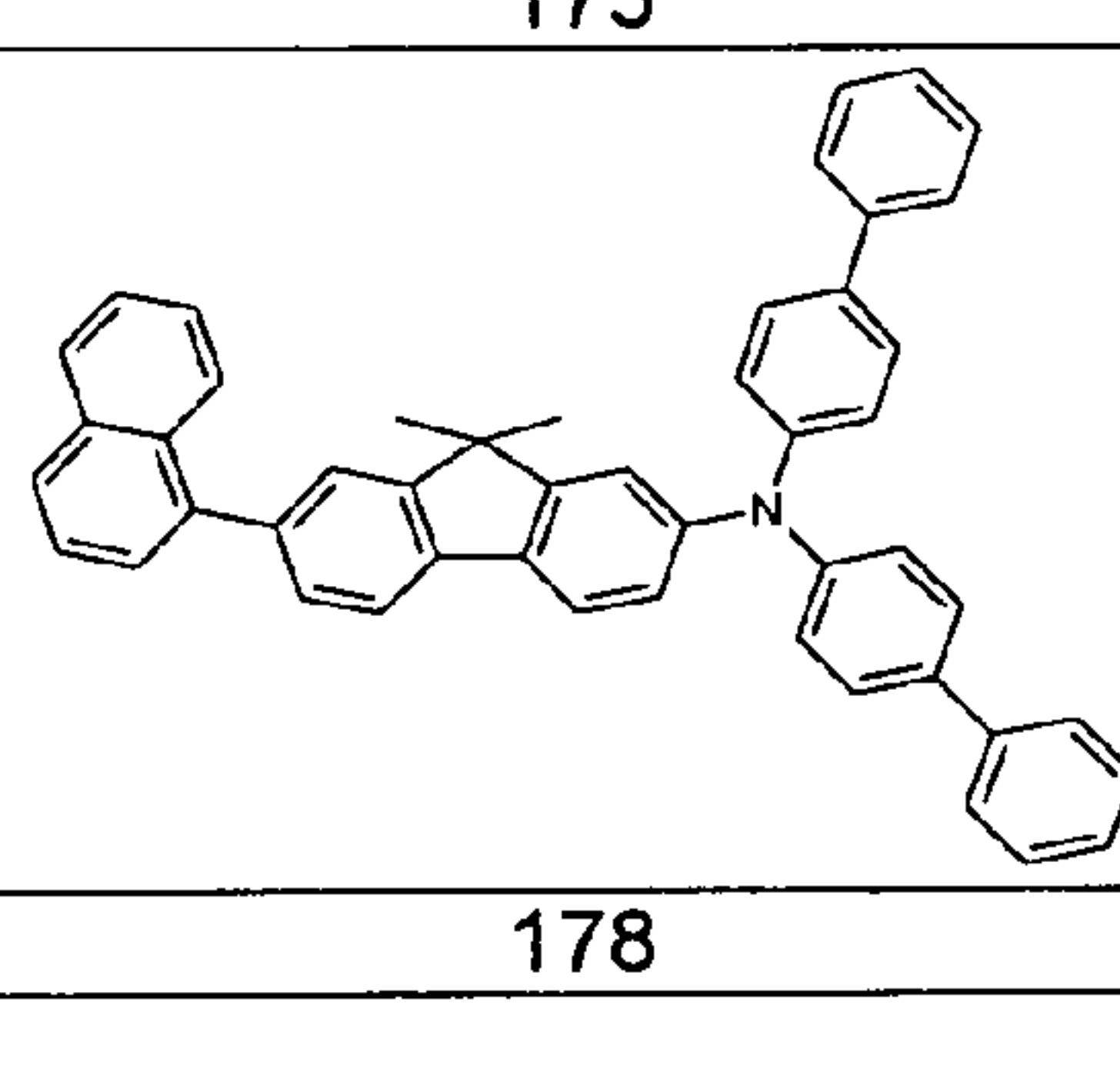
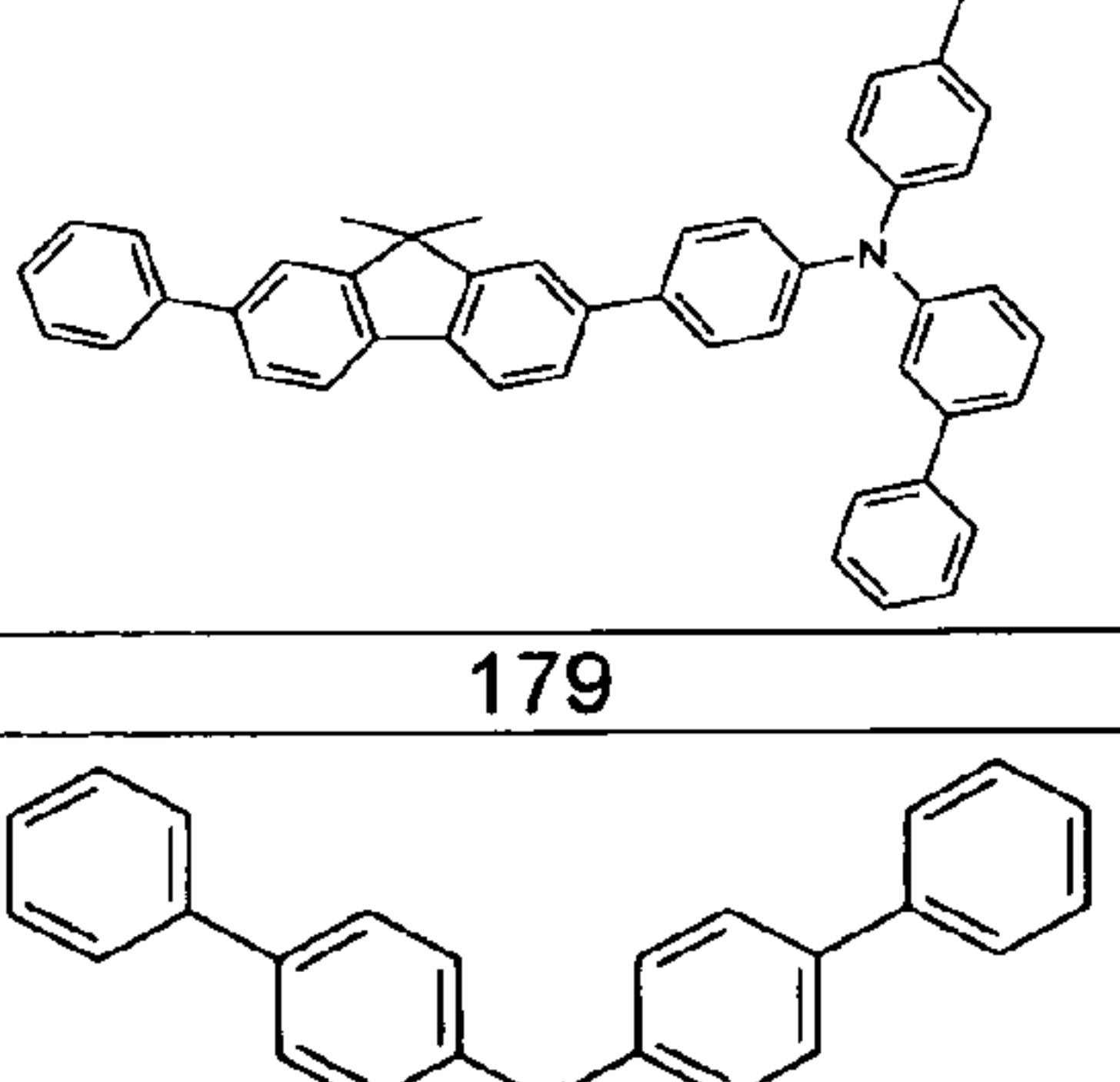
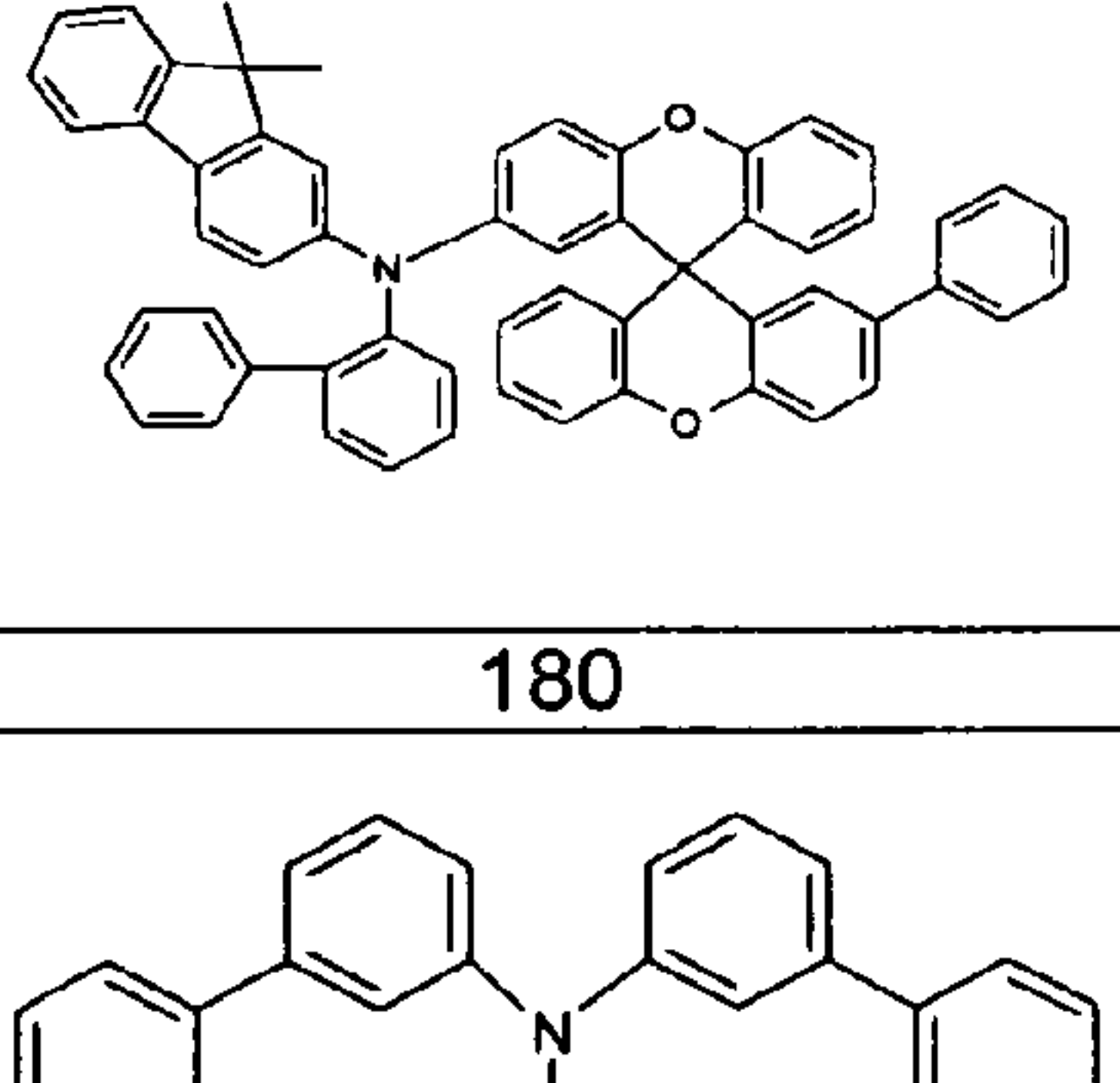
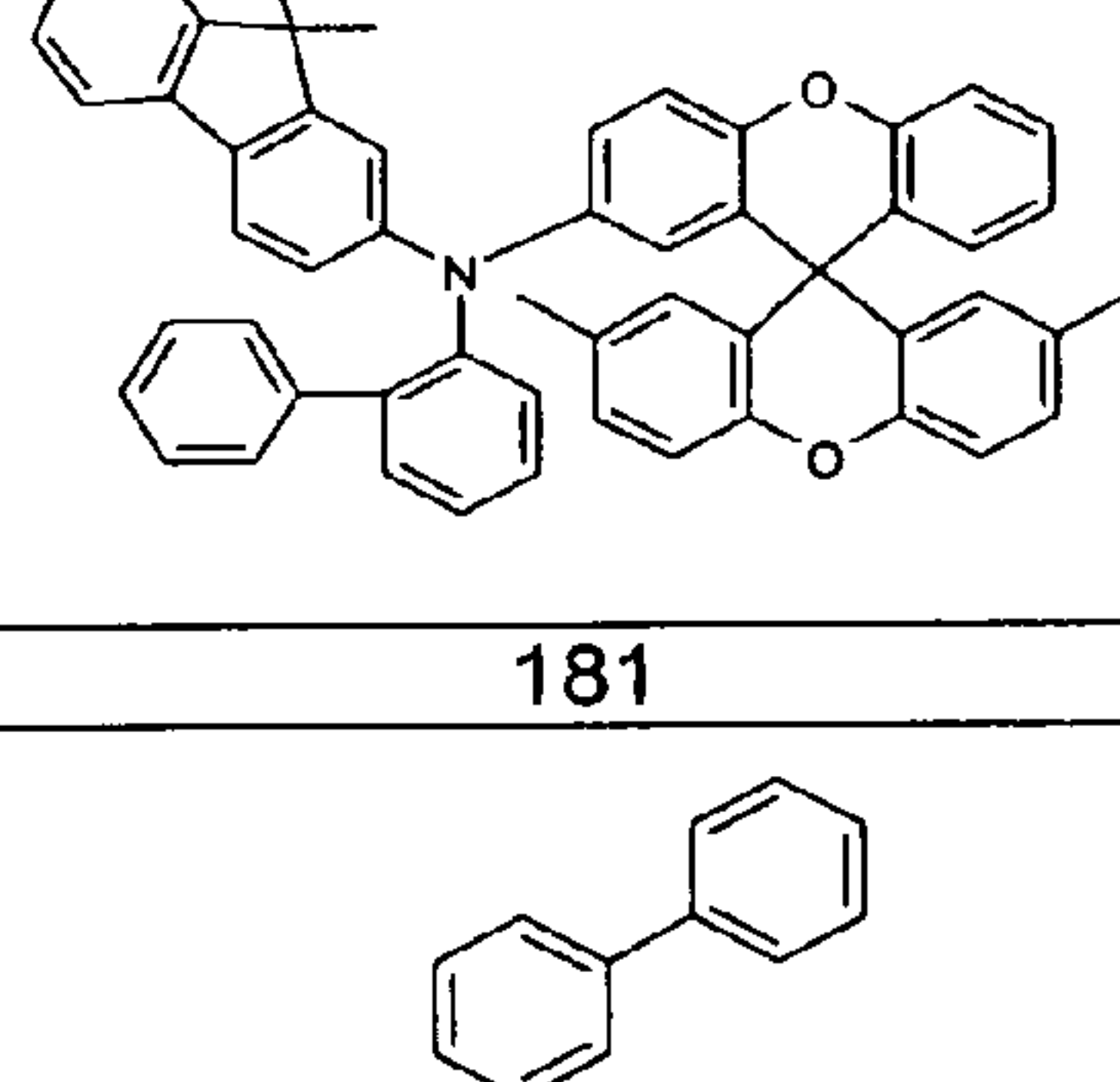
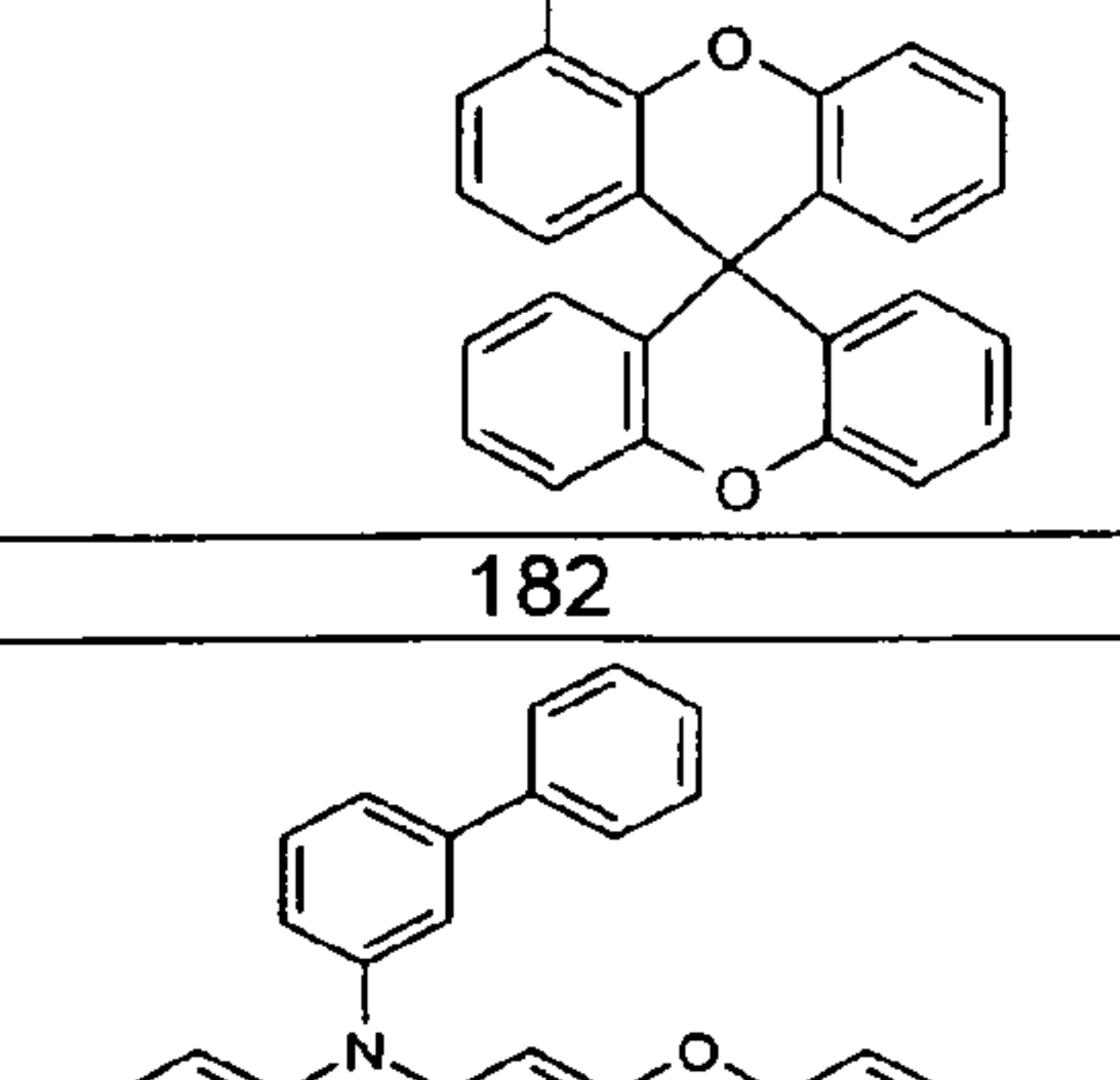
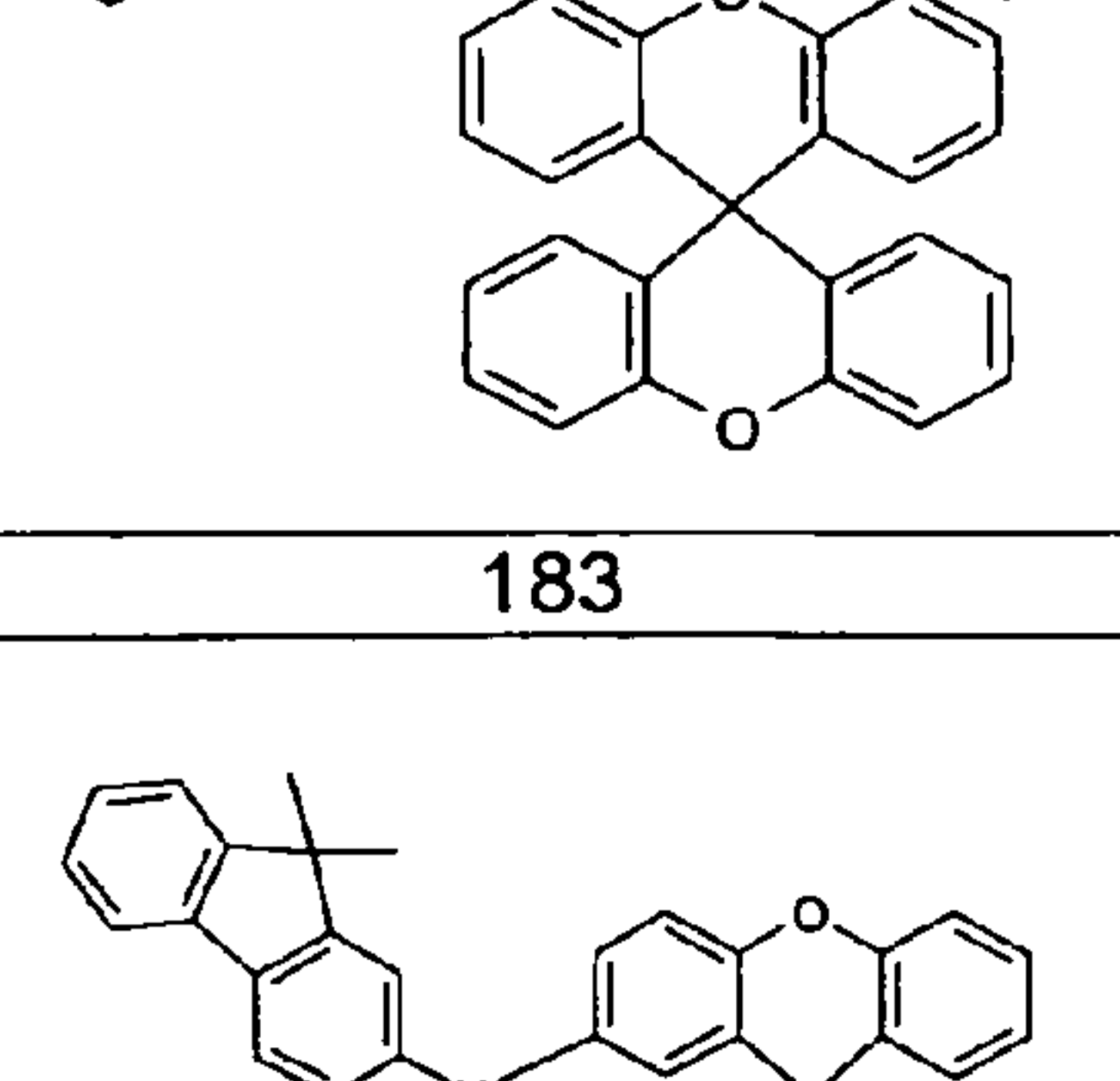
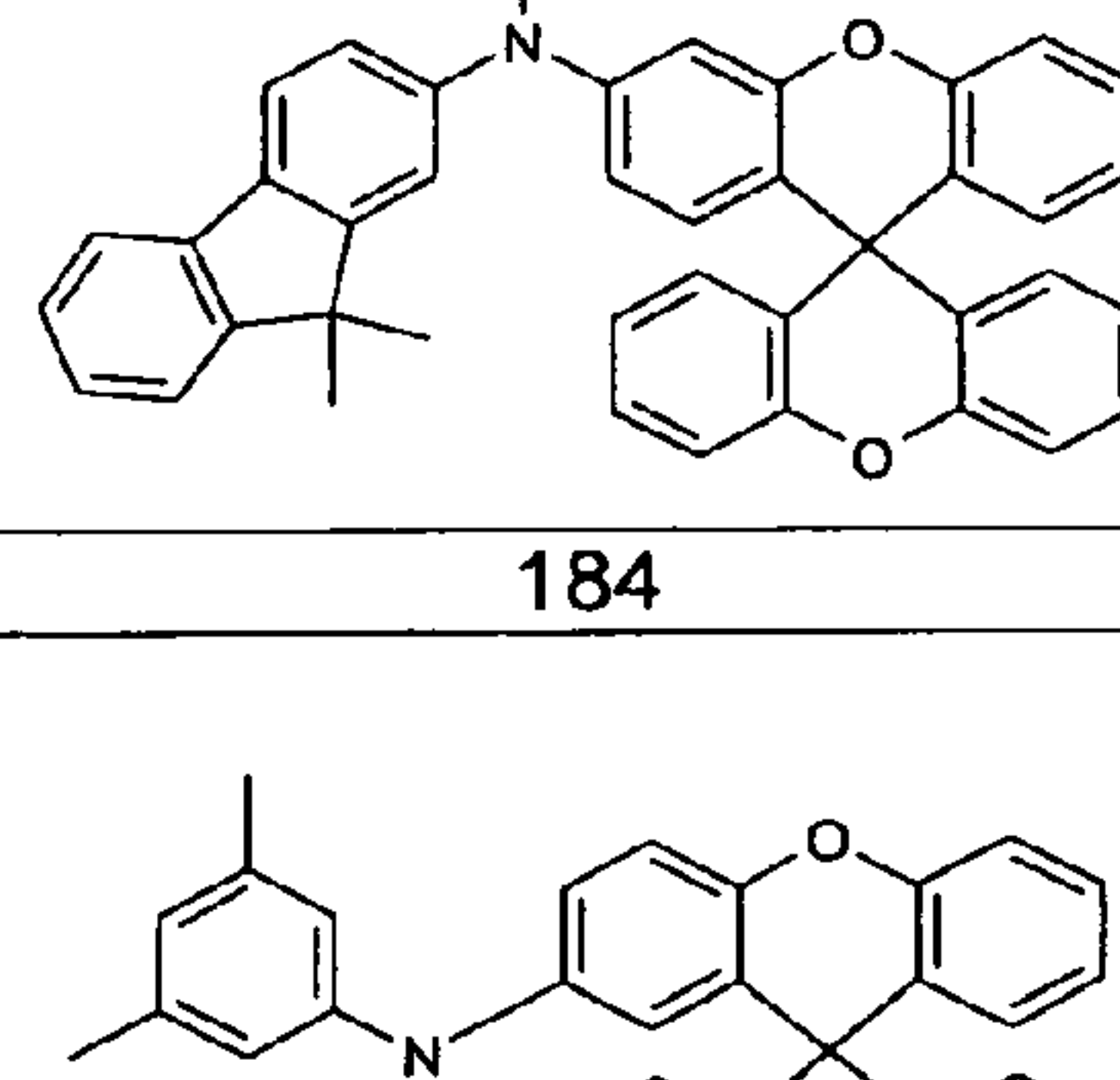
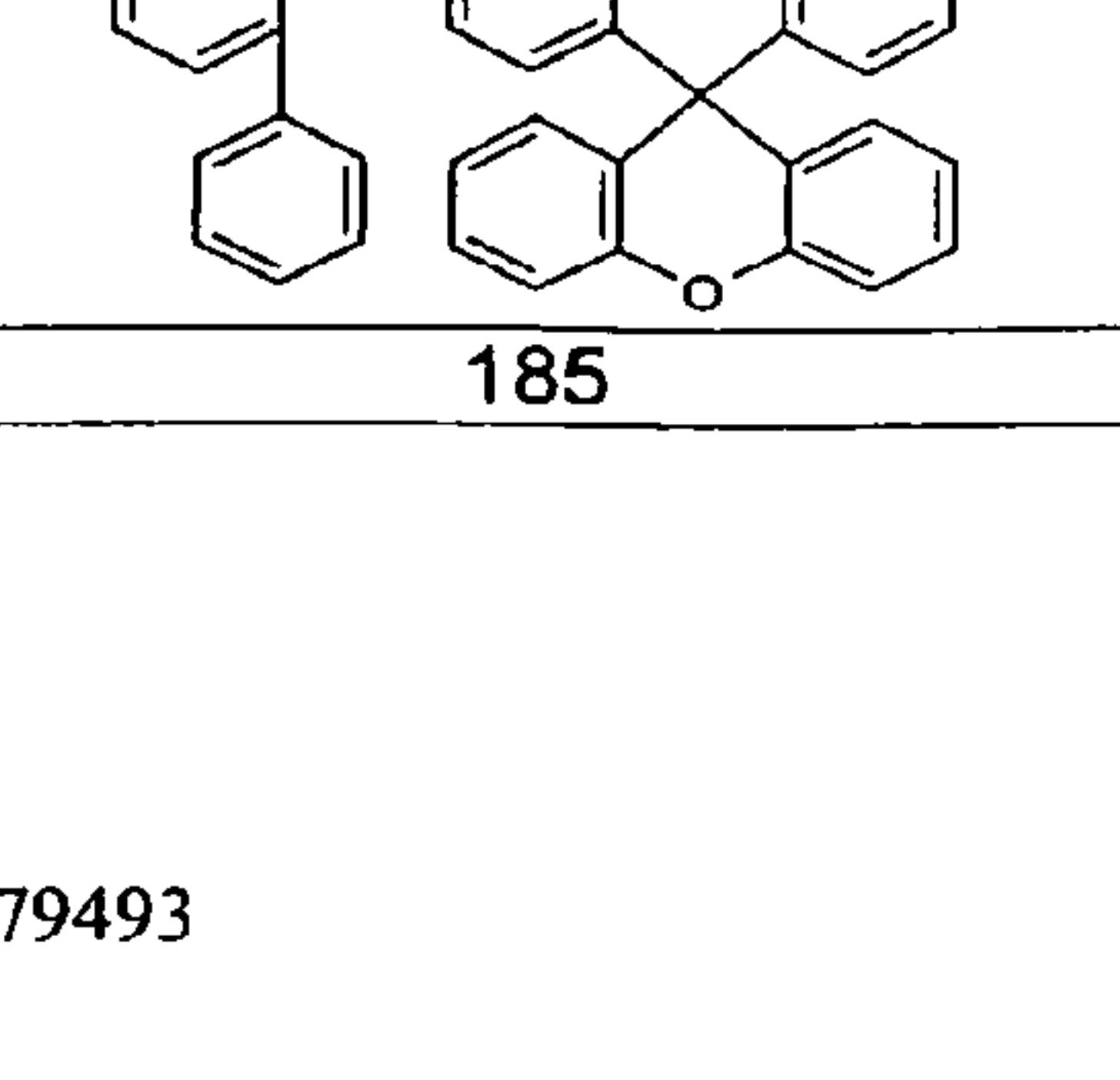
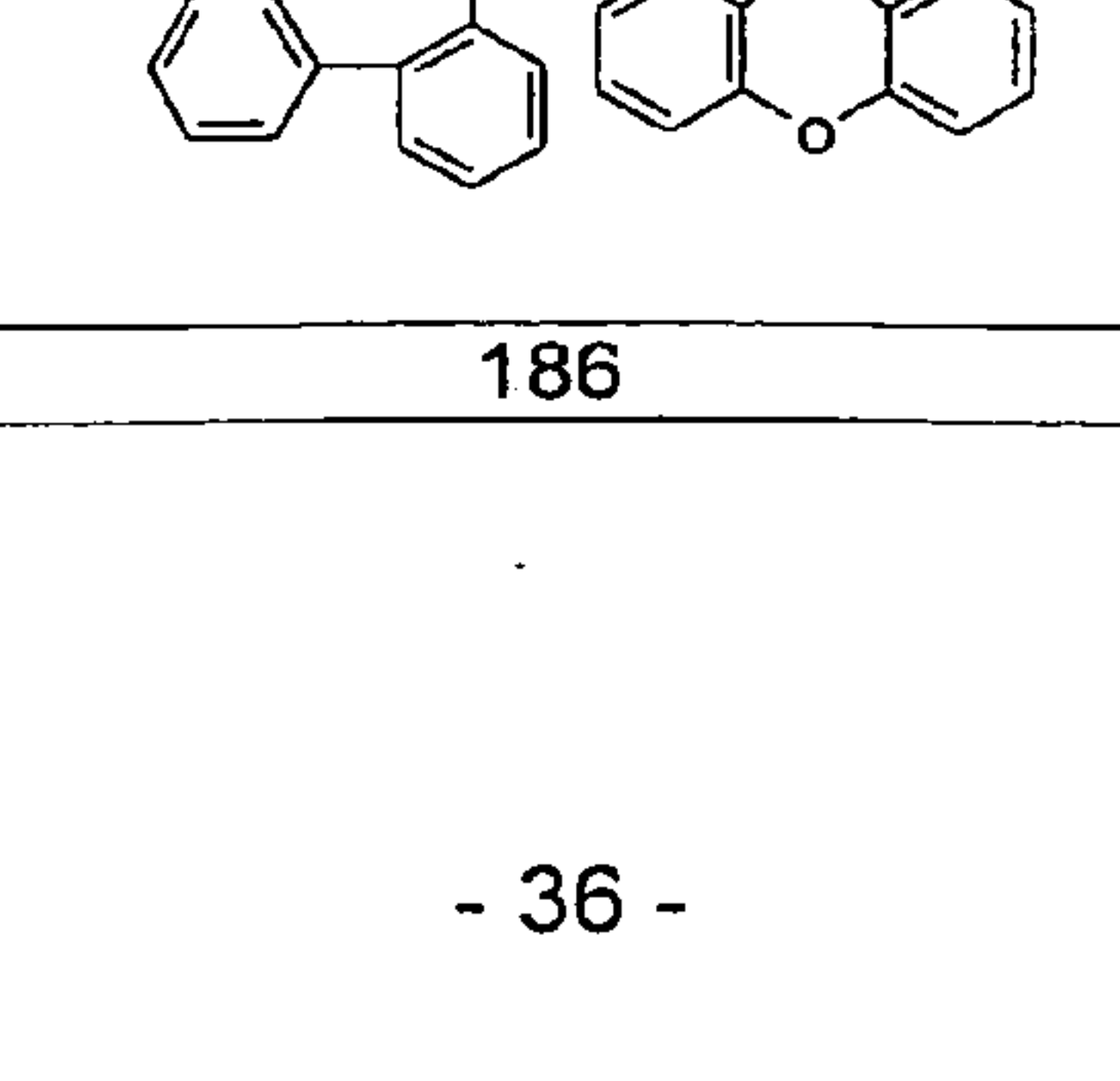
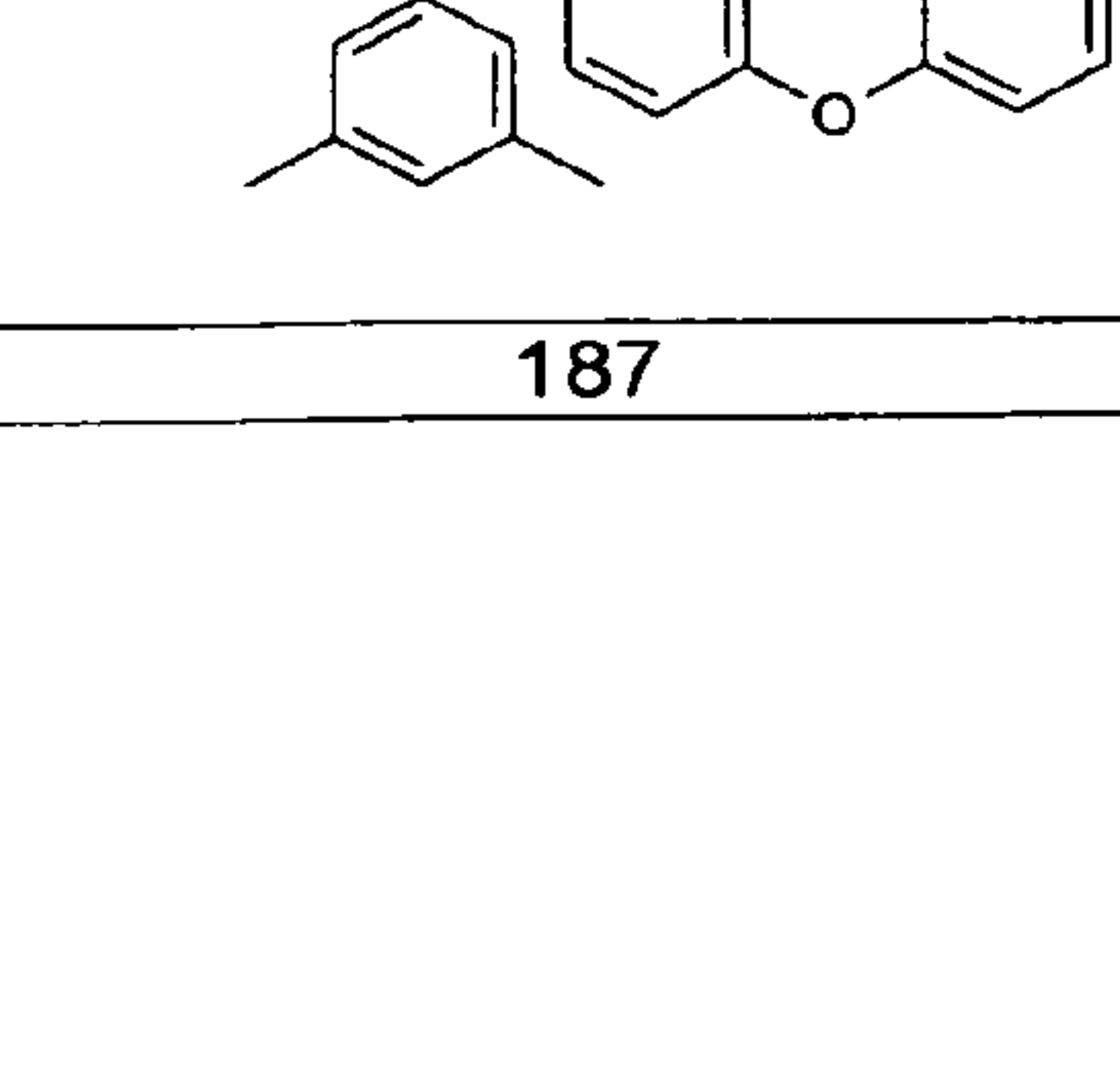
		
113	114	115
		
116	117	118
		
119	120	121
		

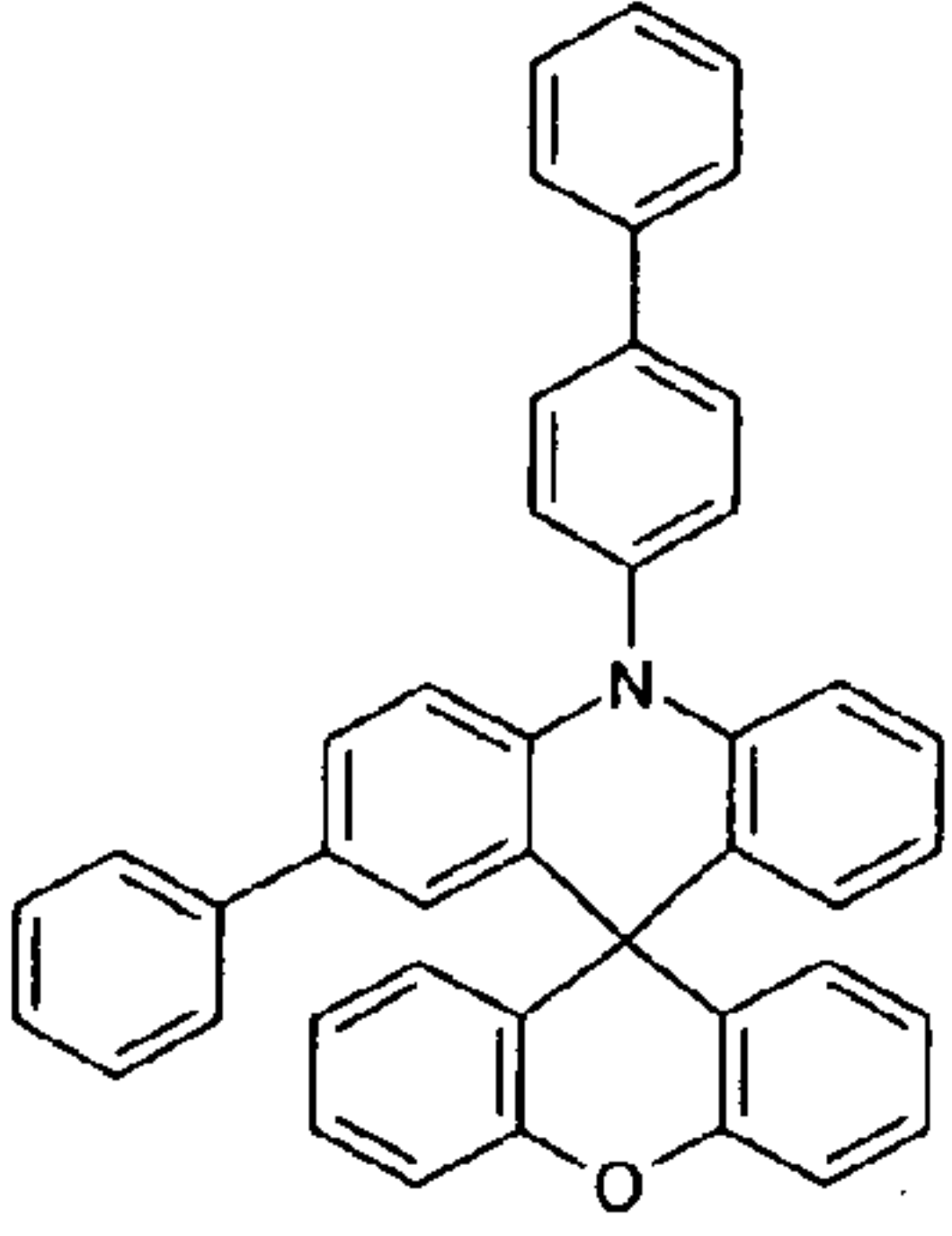
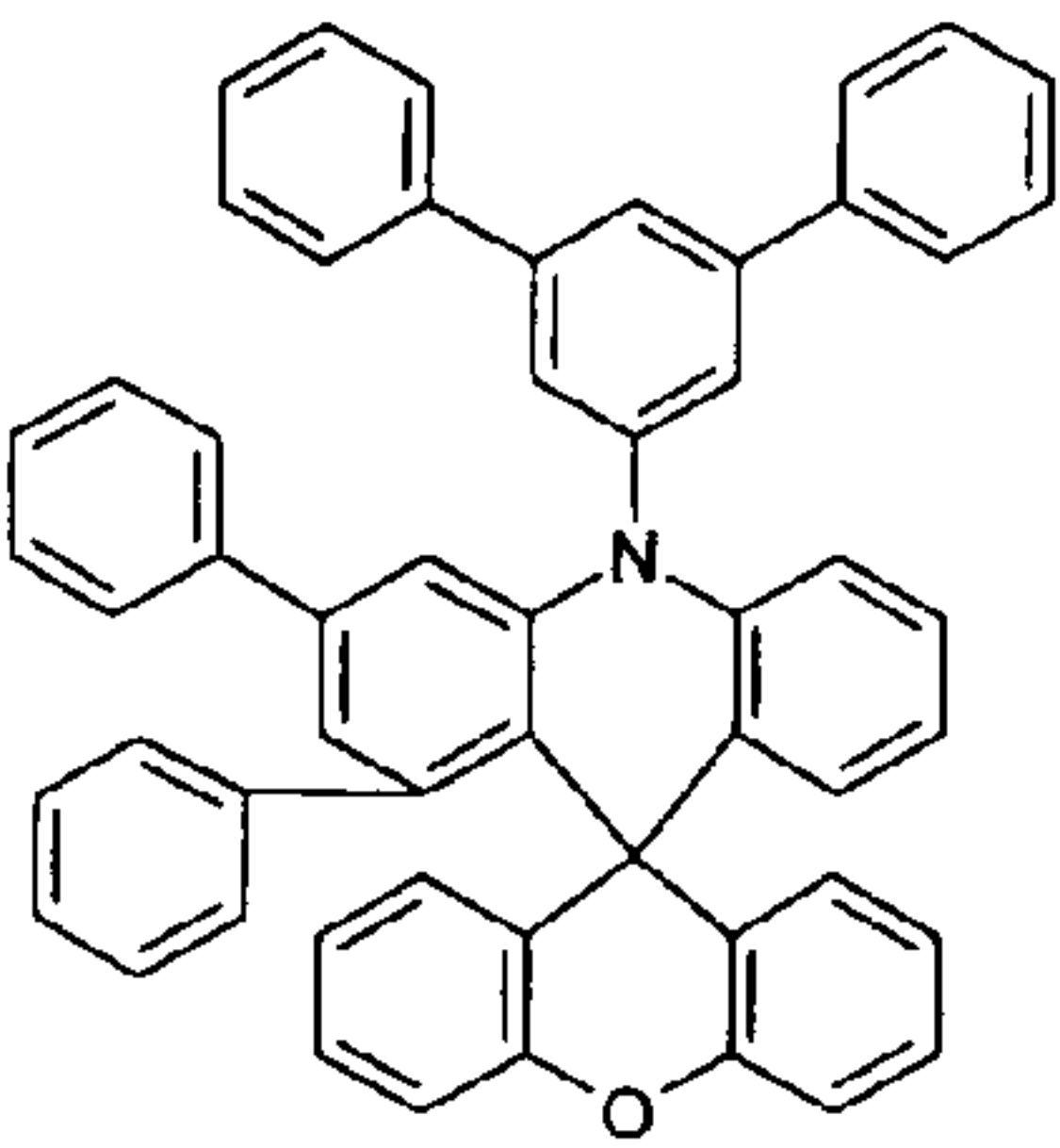
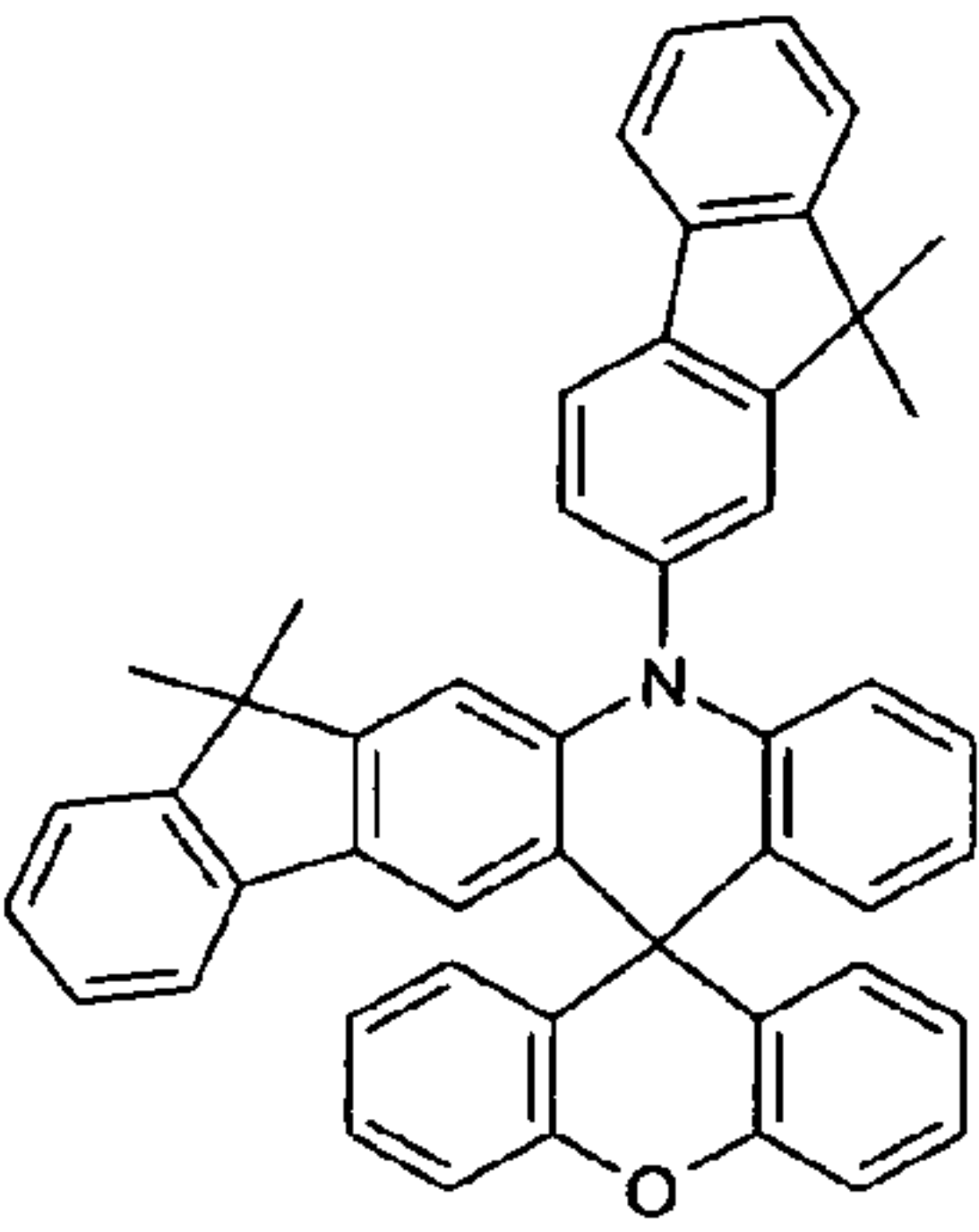
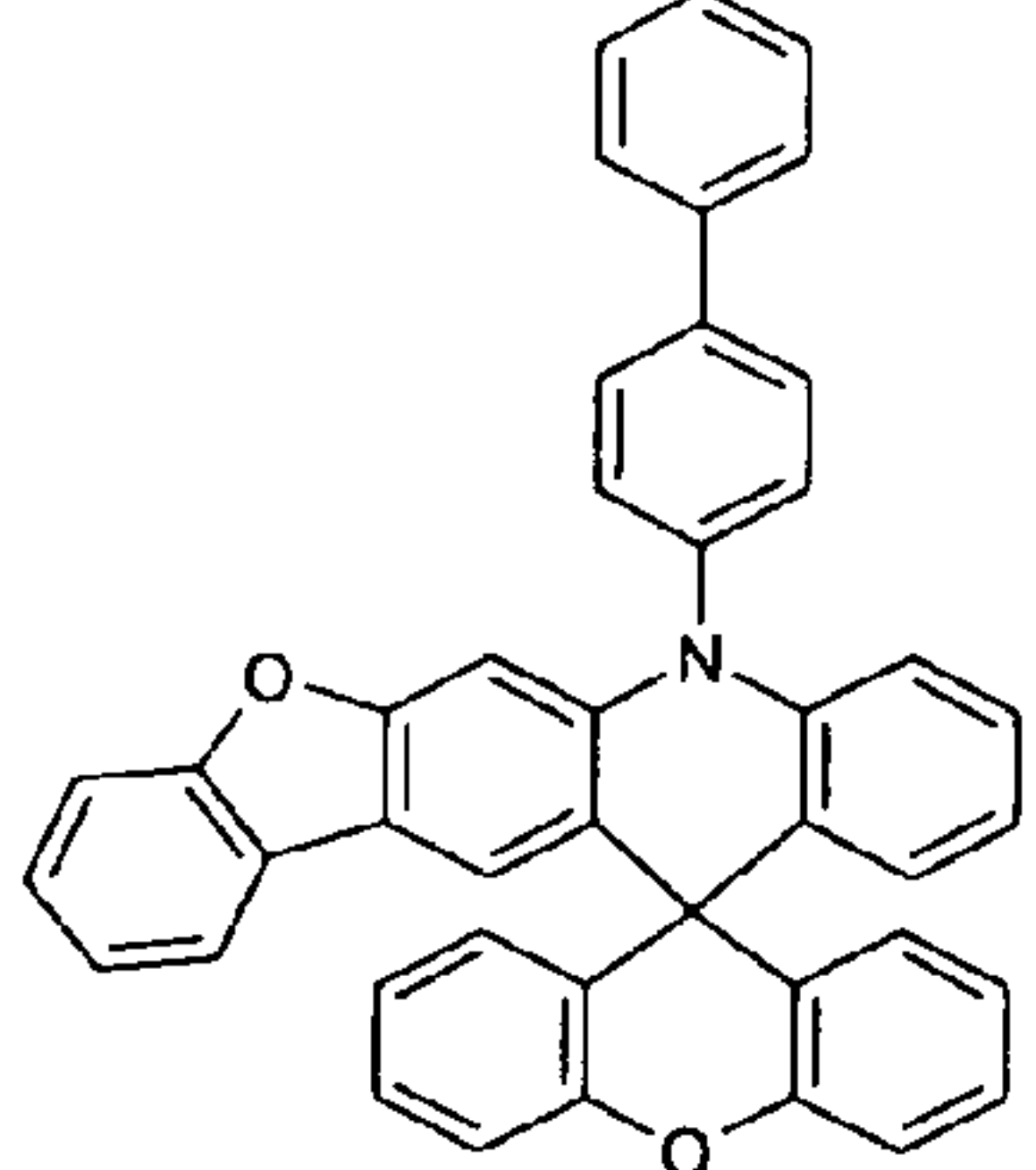
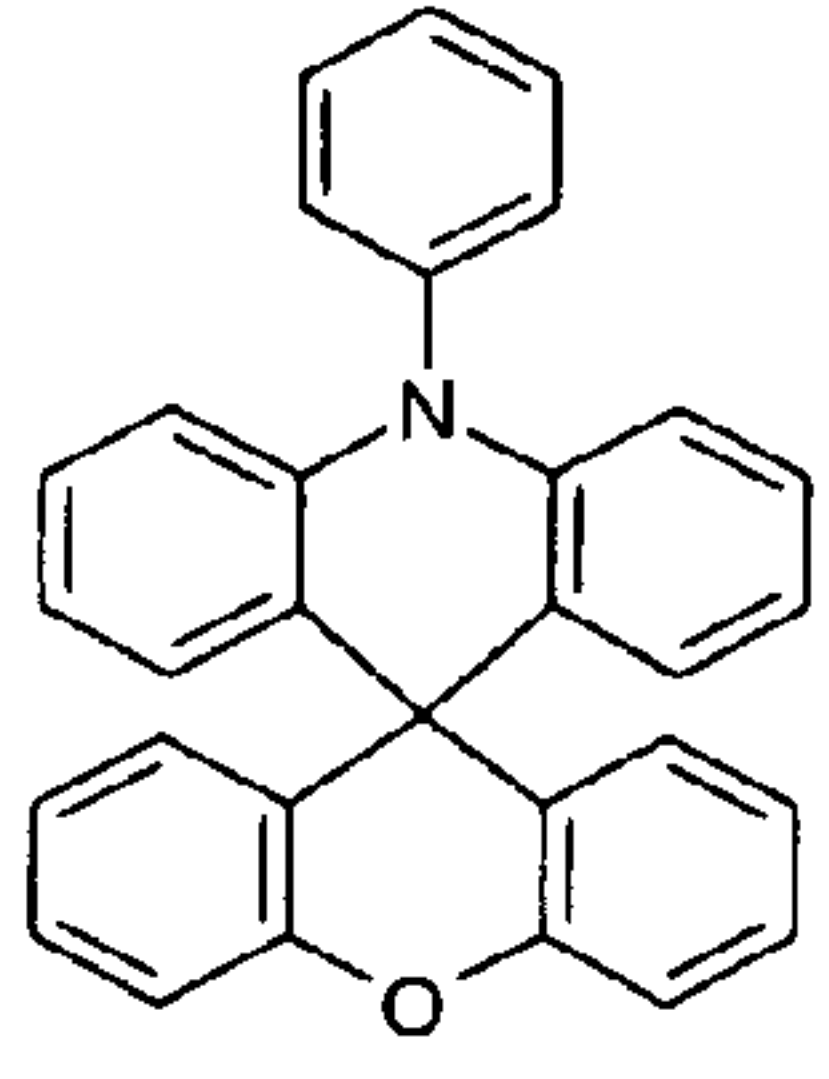
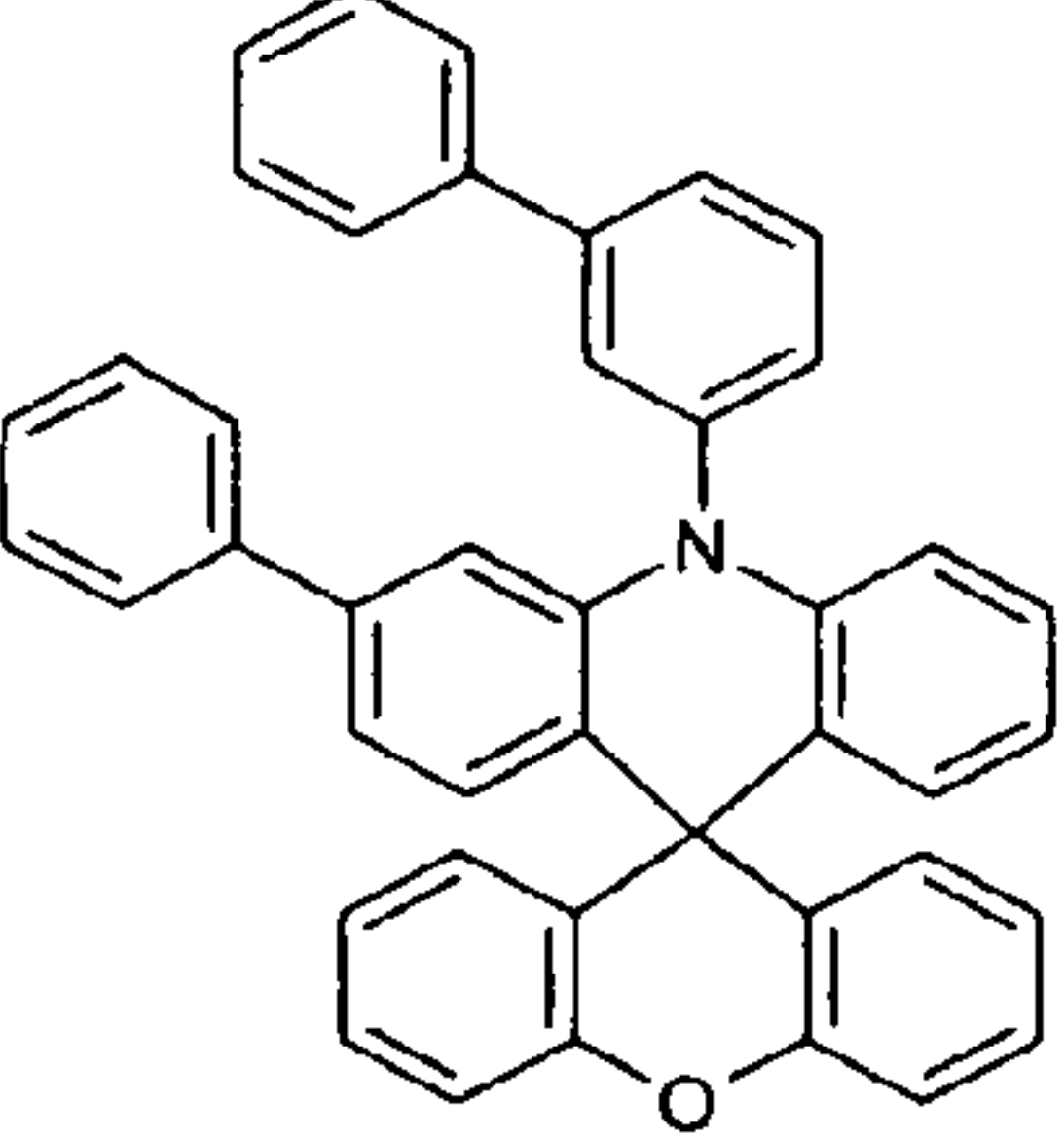
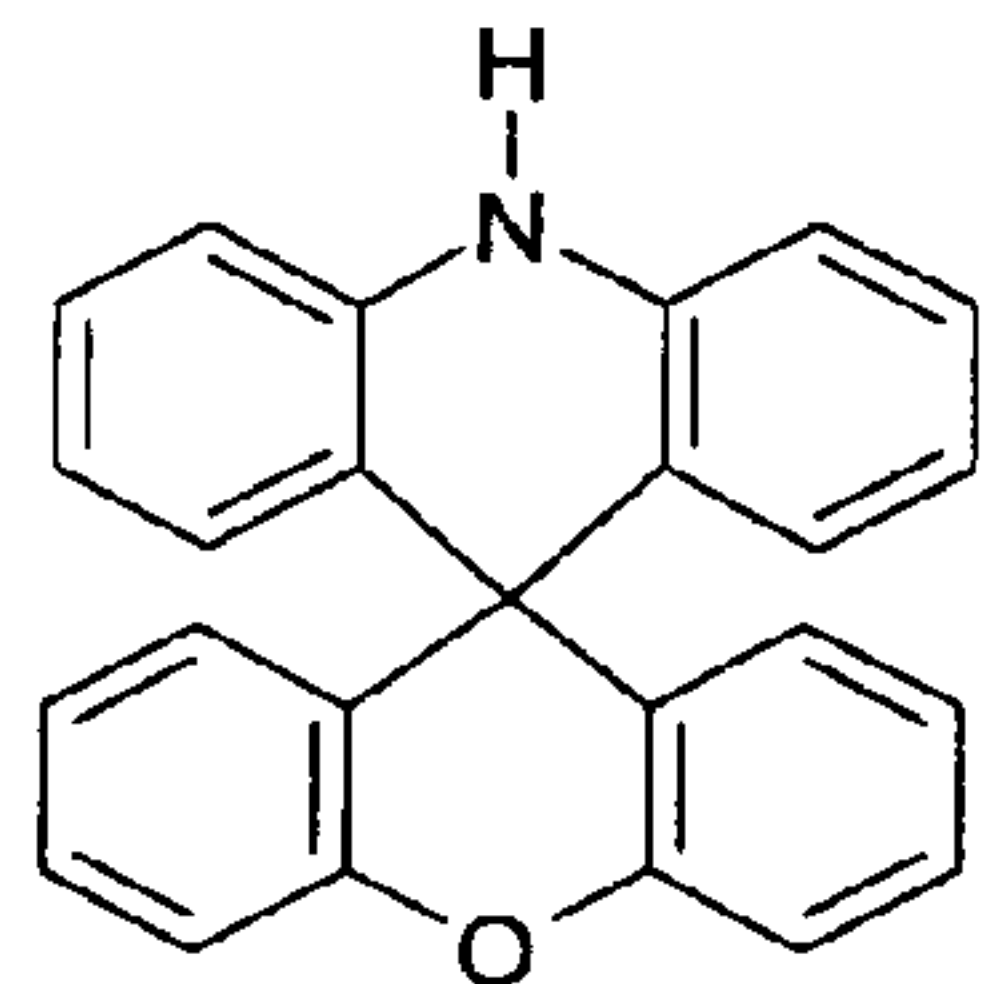
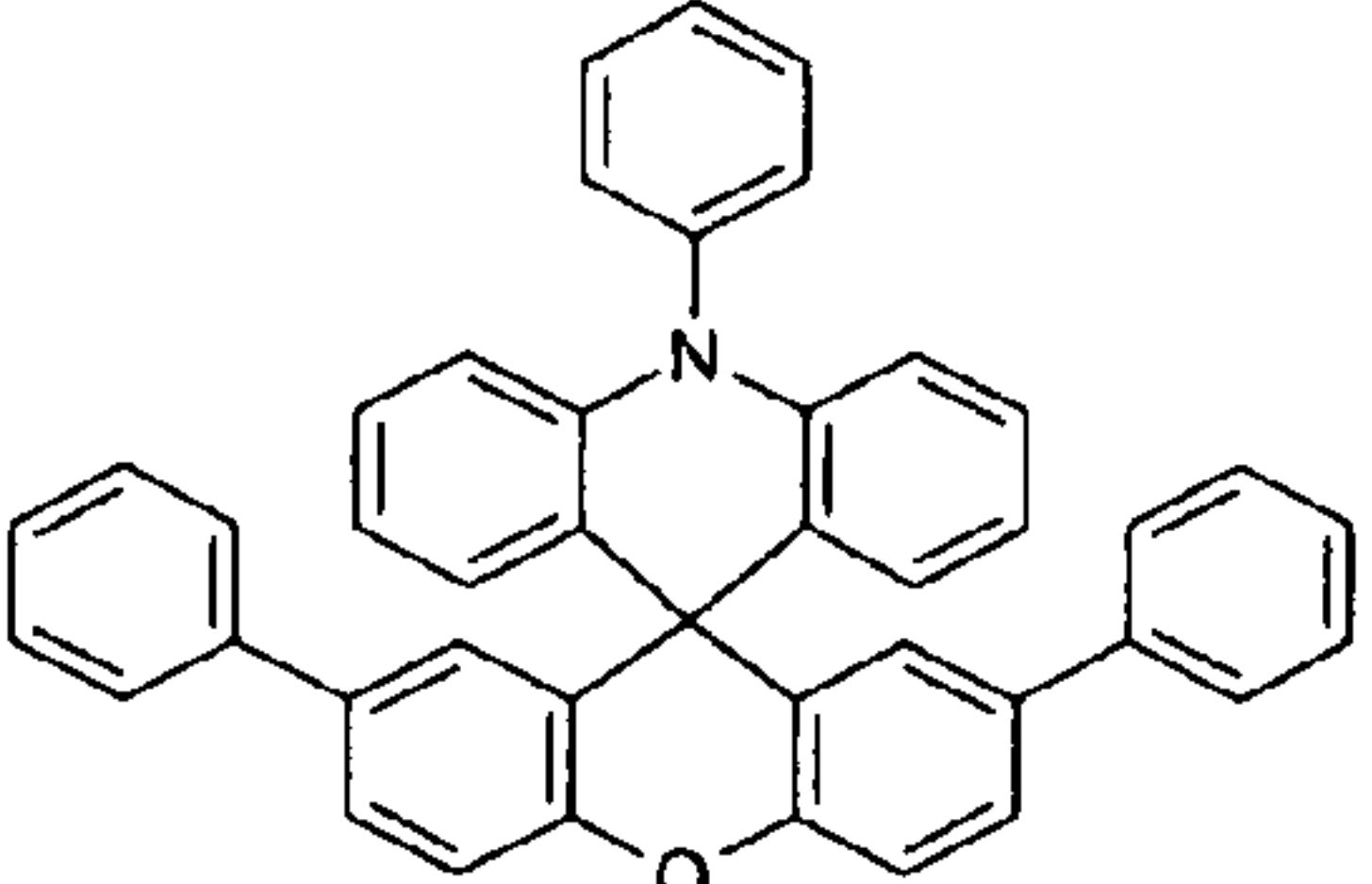
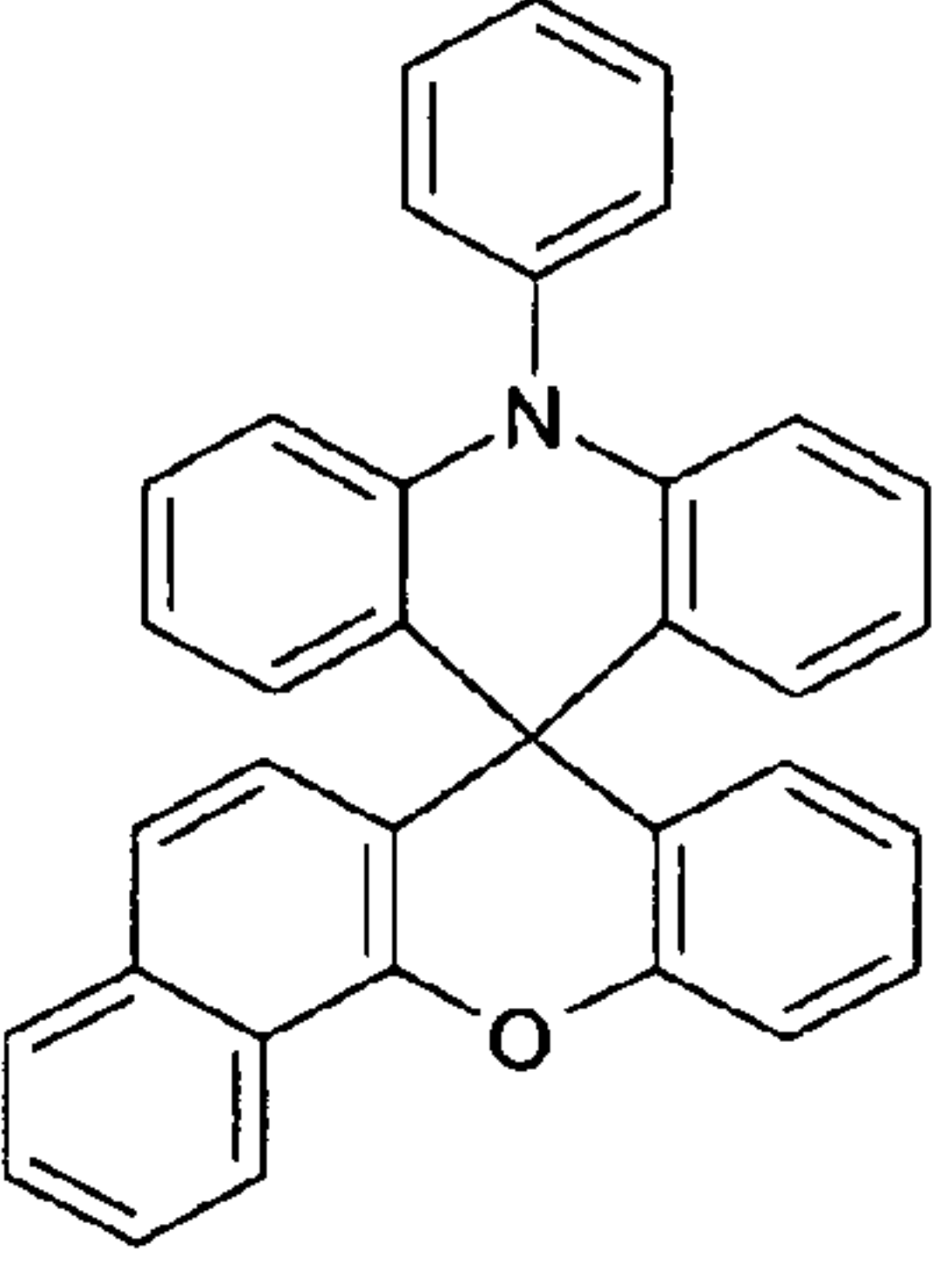
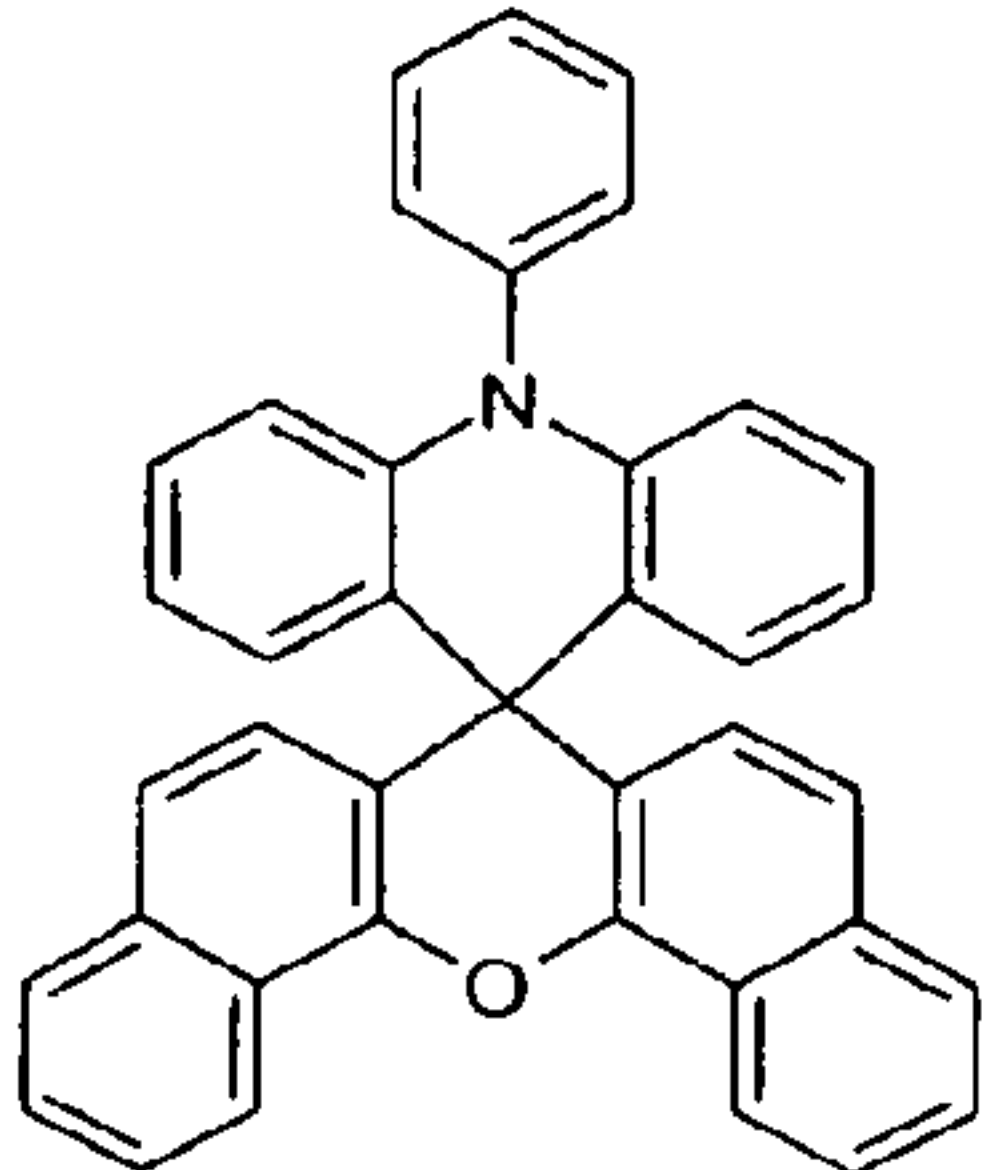
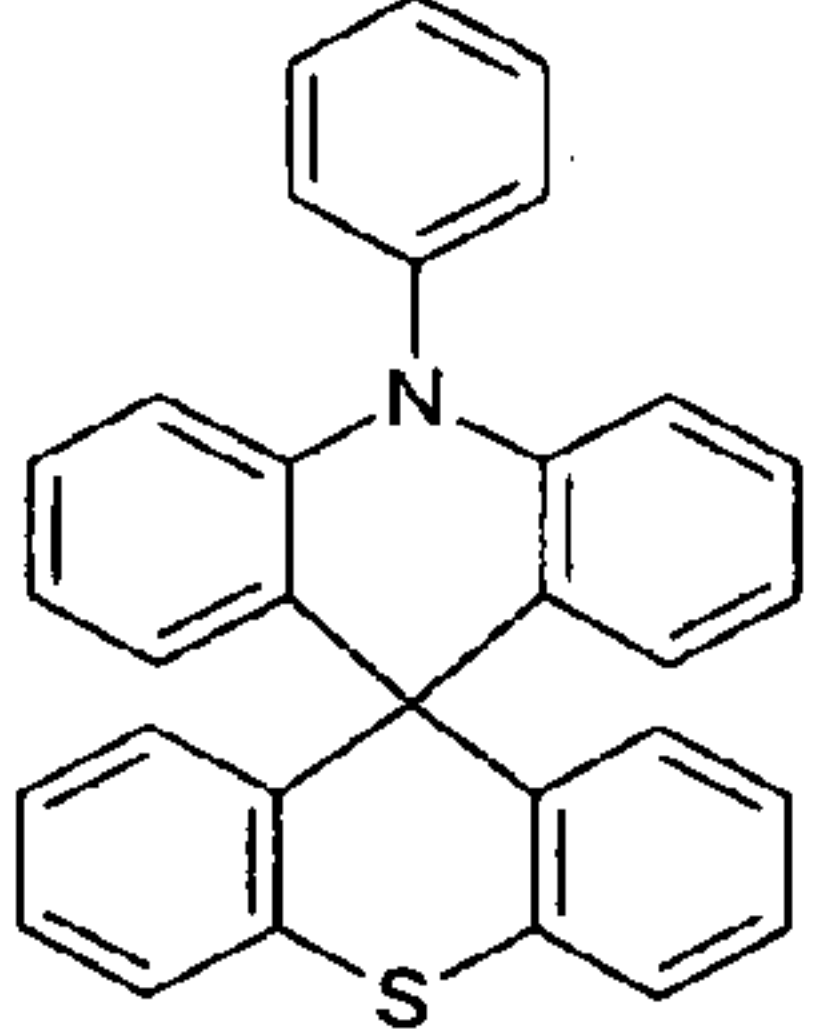
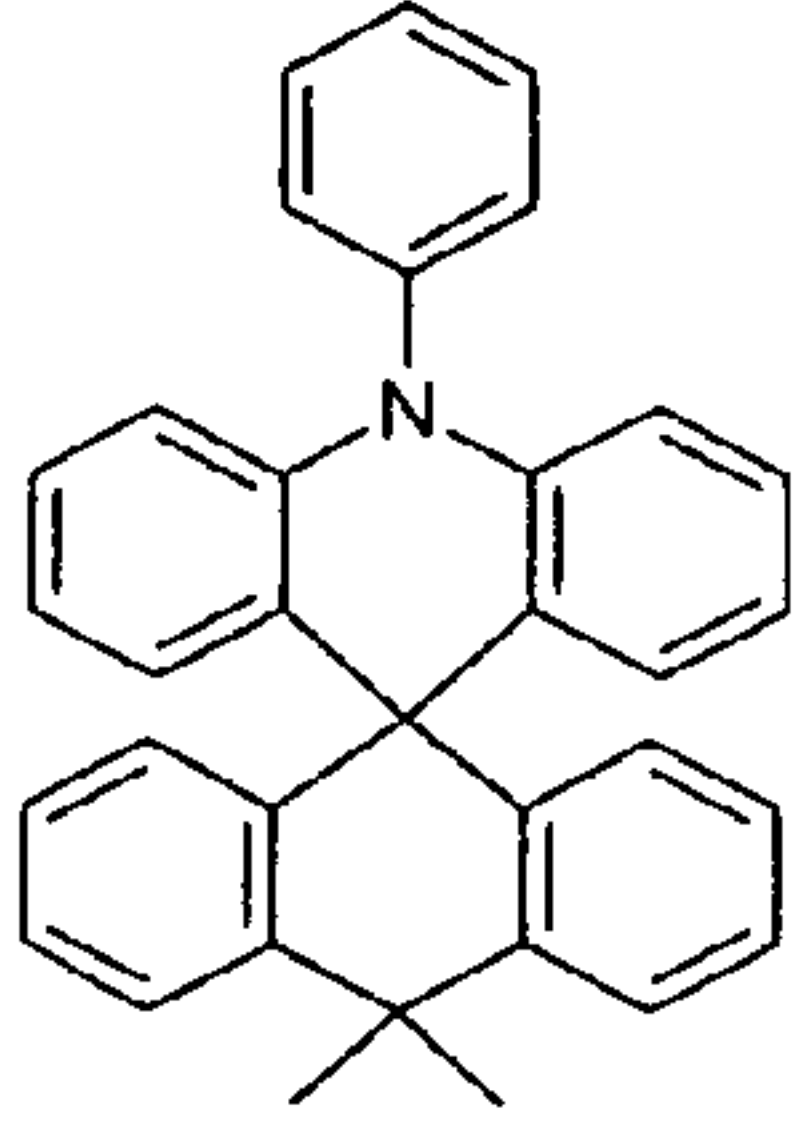
122 	123 	124 
125 	126 	127 
128 	129 	130 
131 	132 	133 

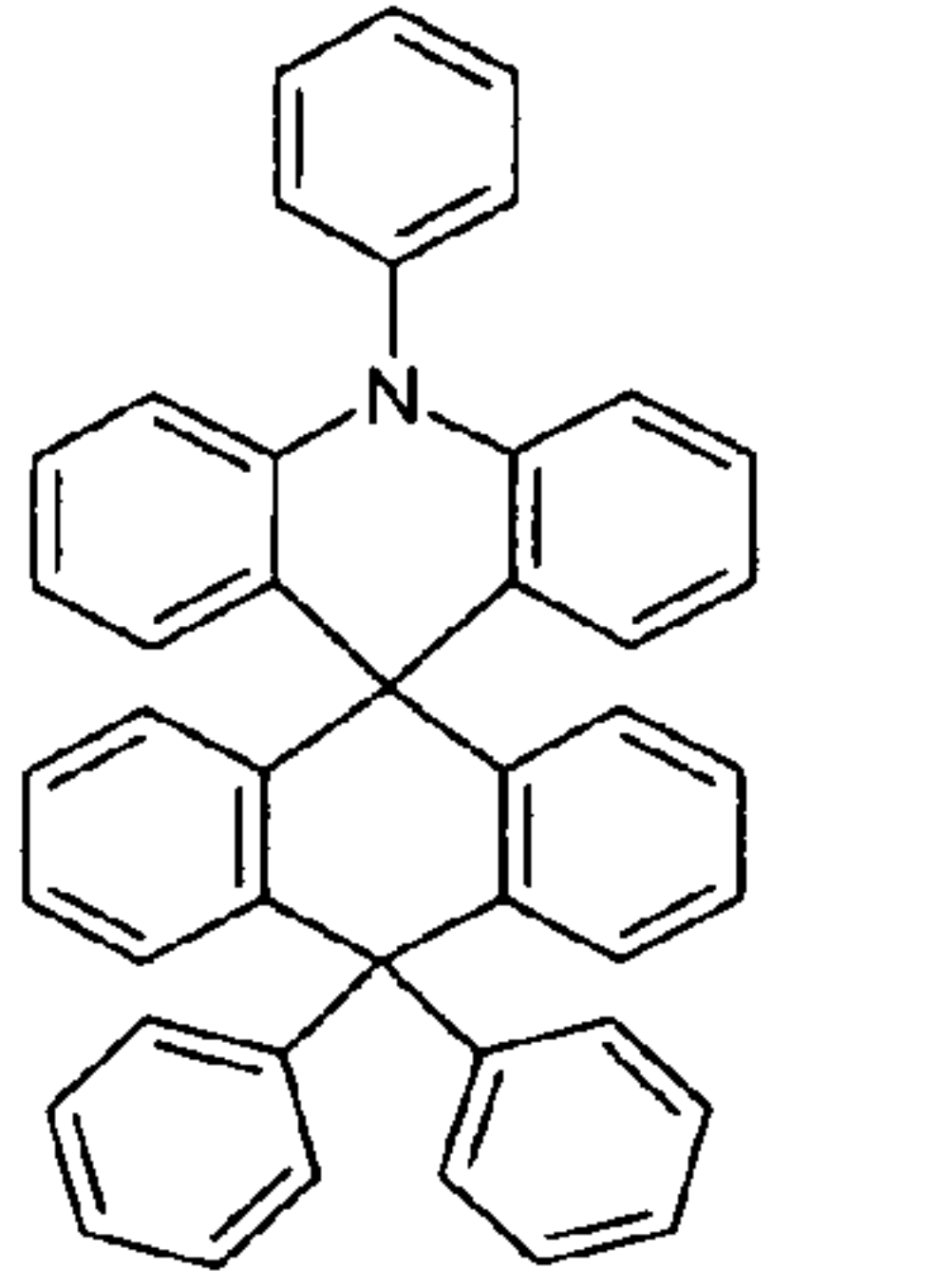
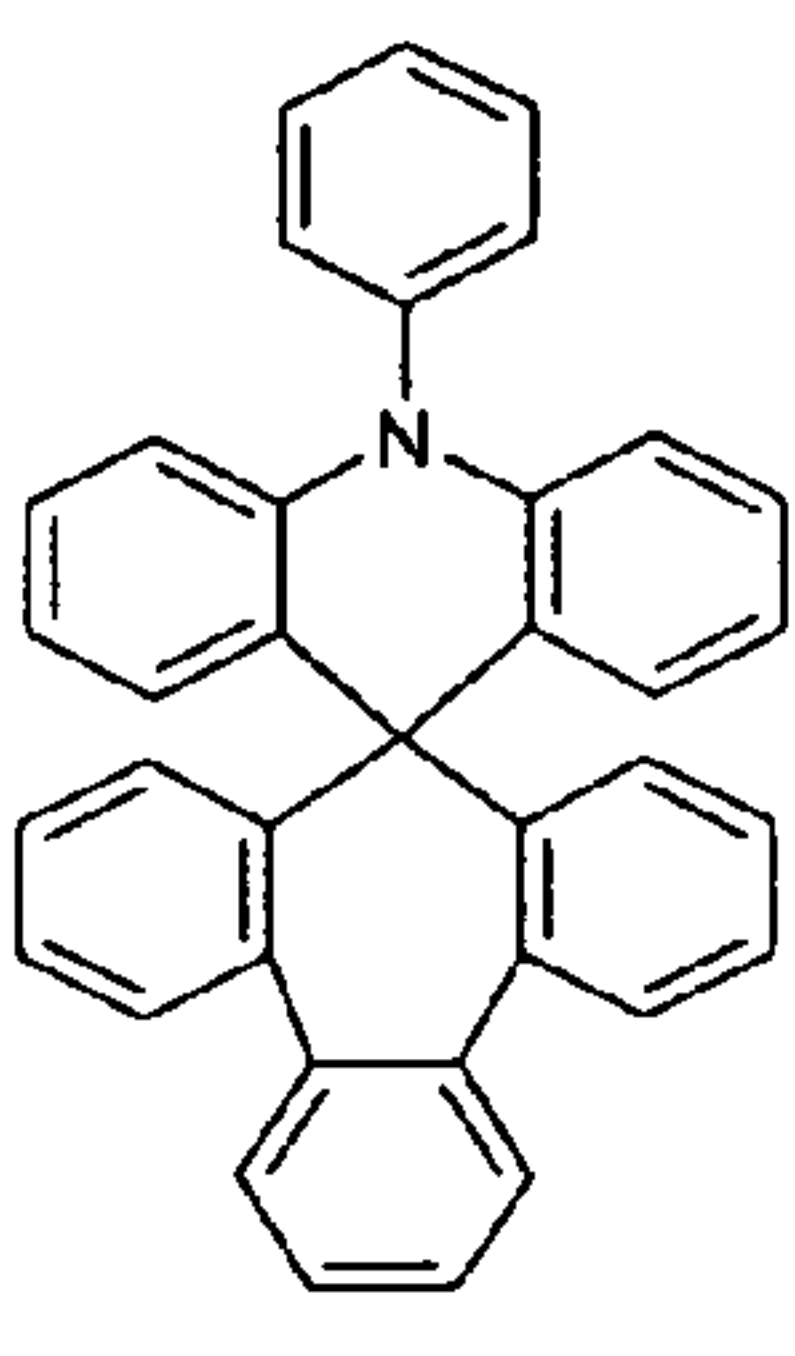
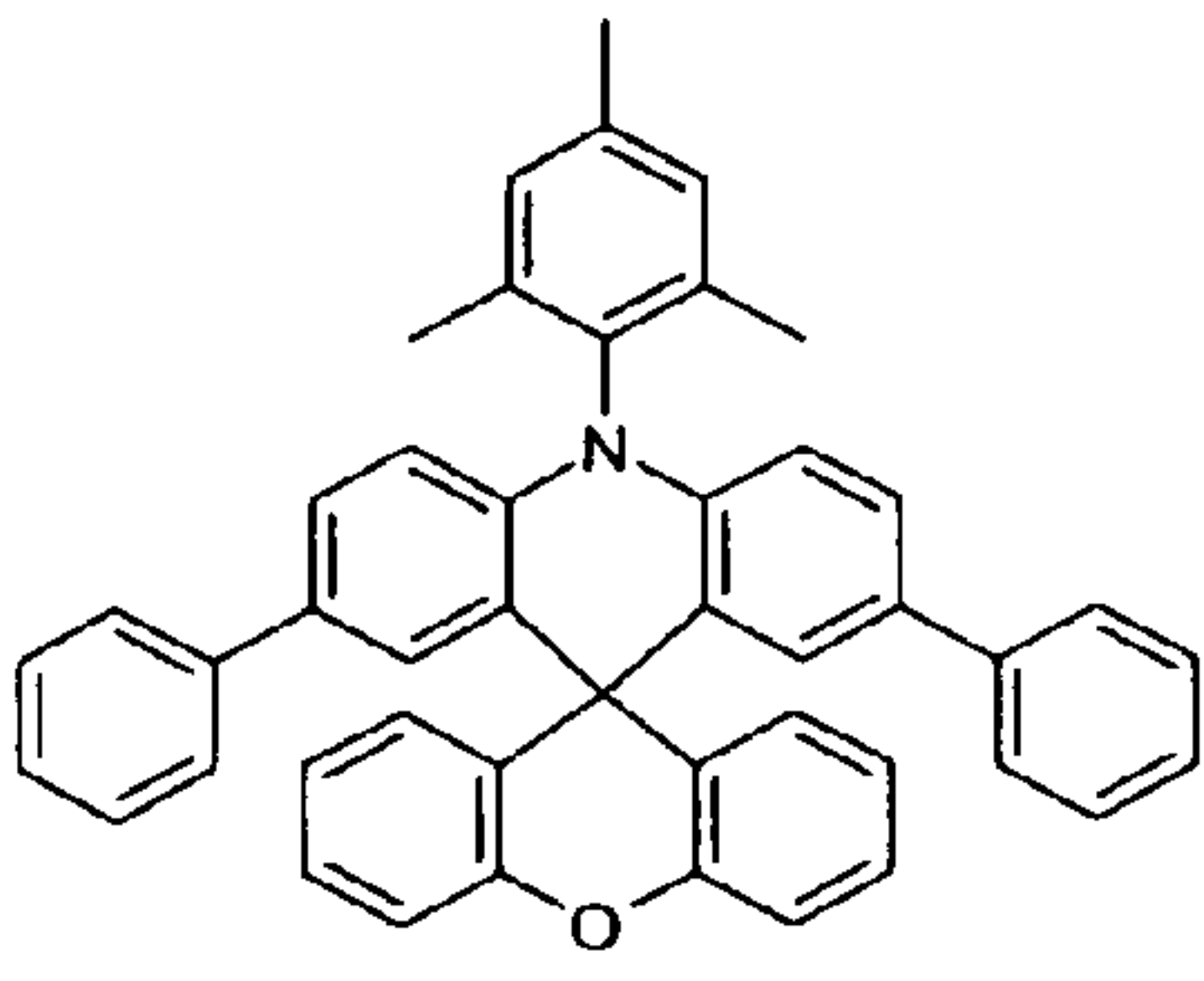
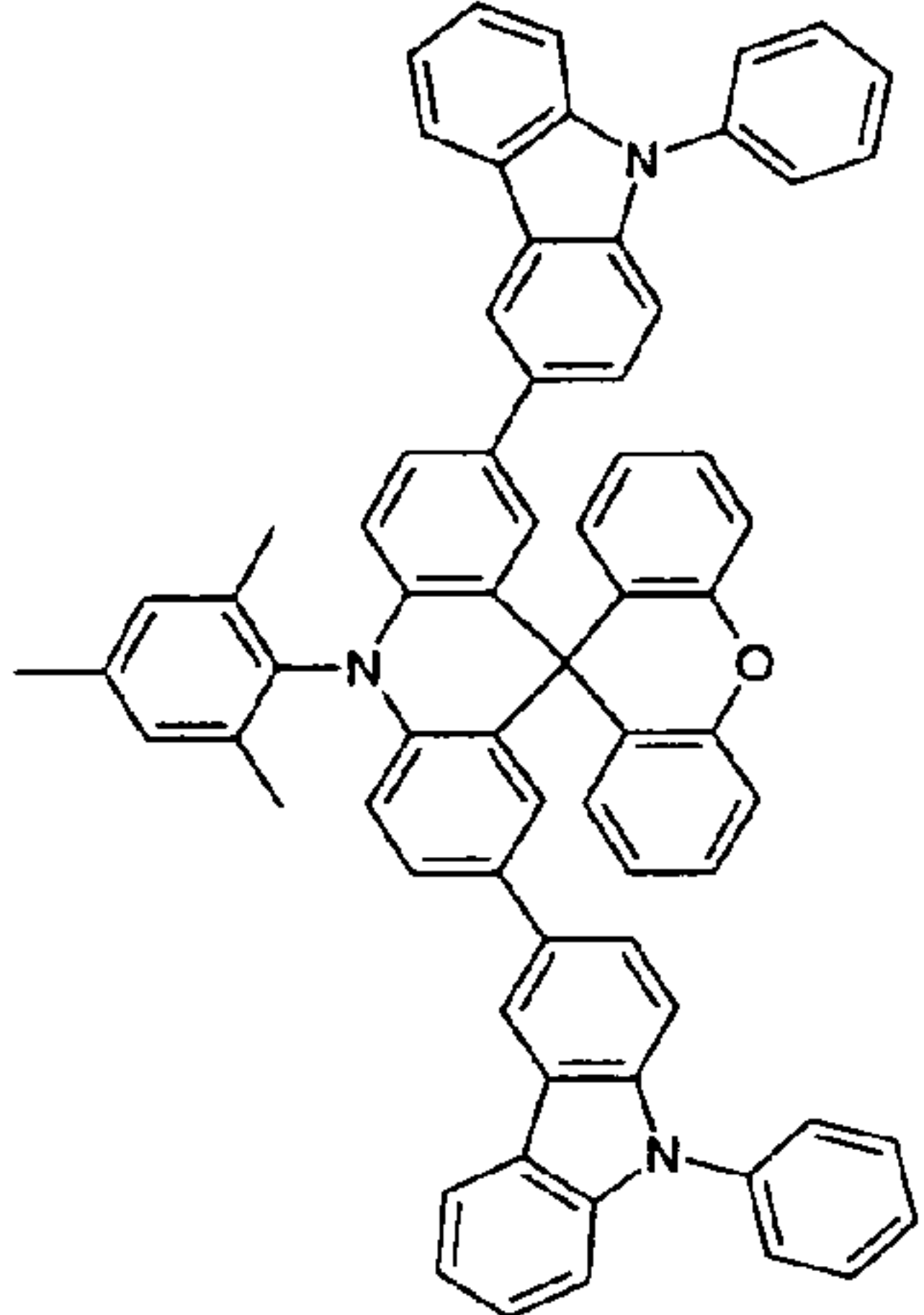
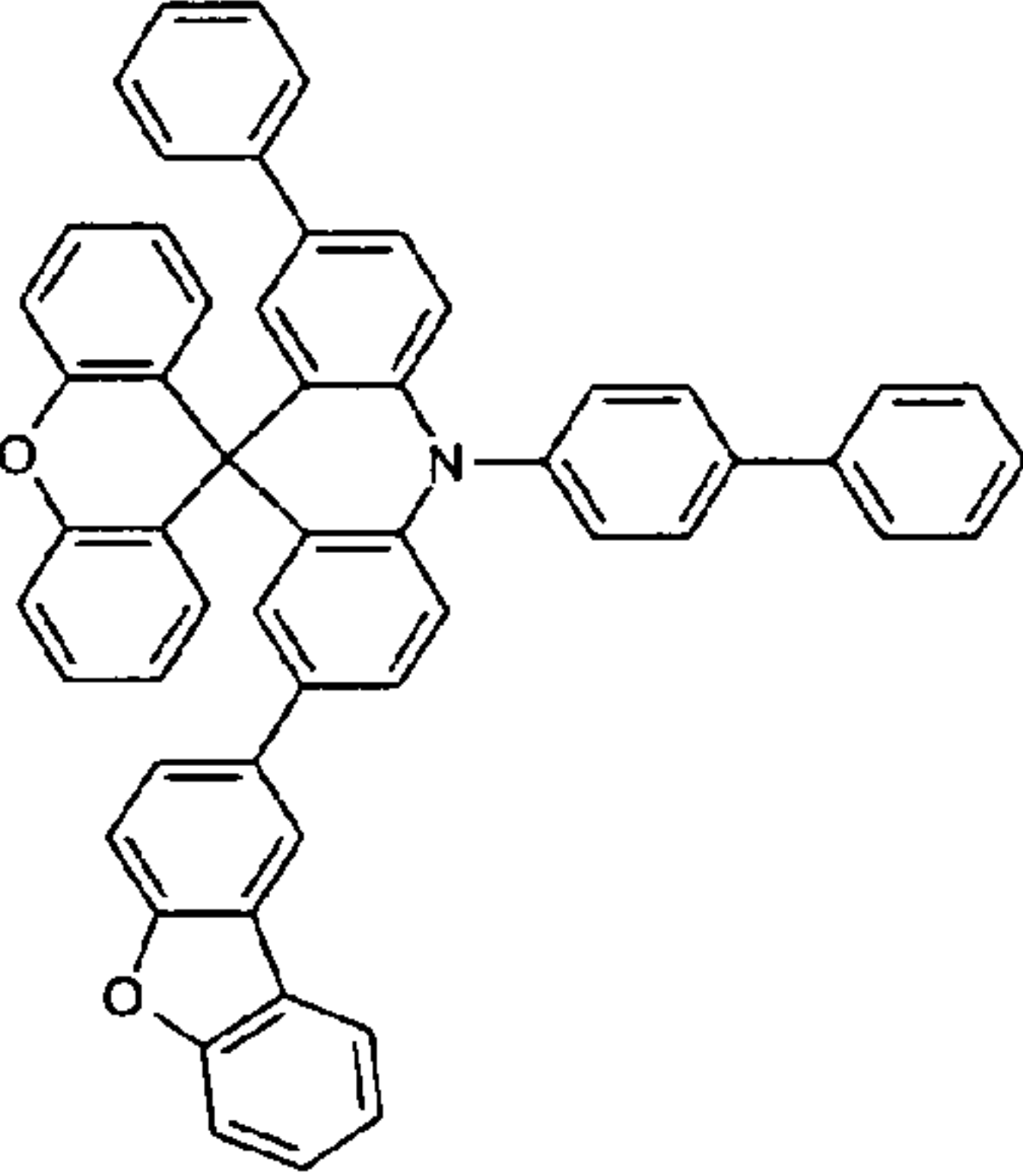
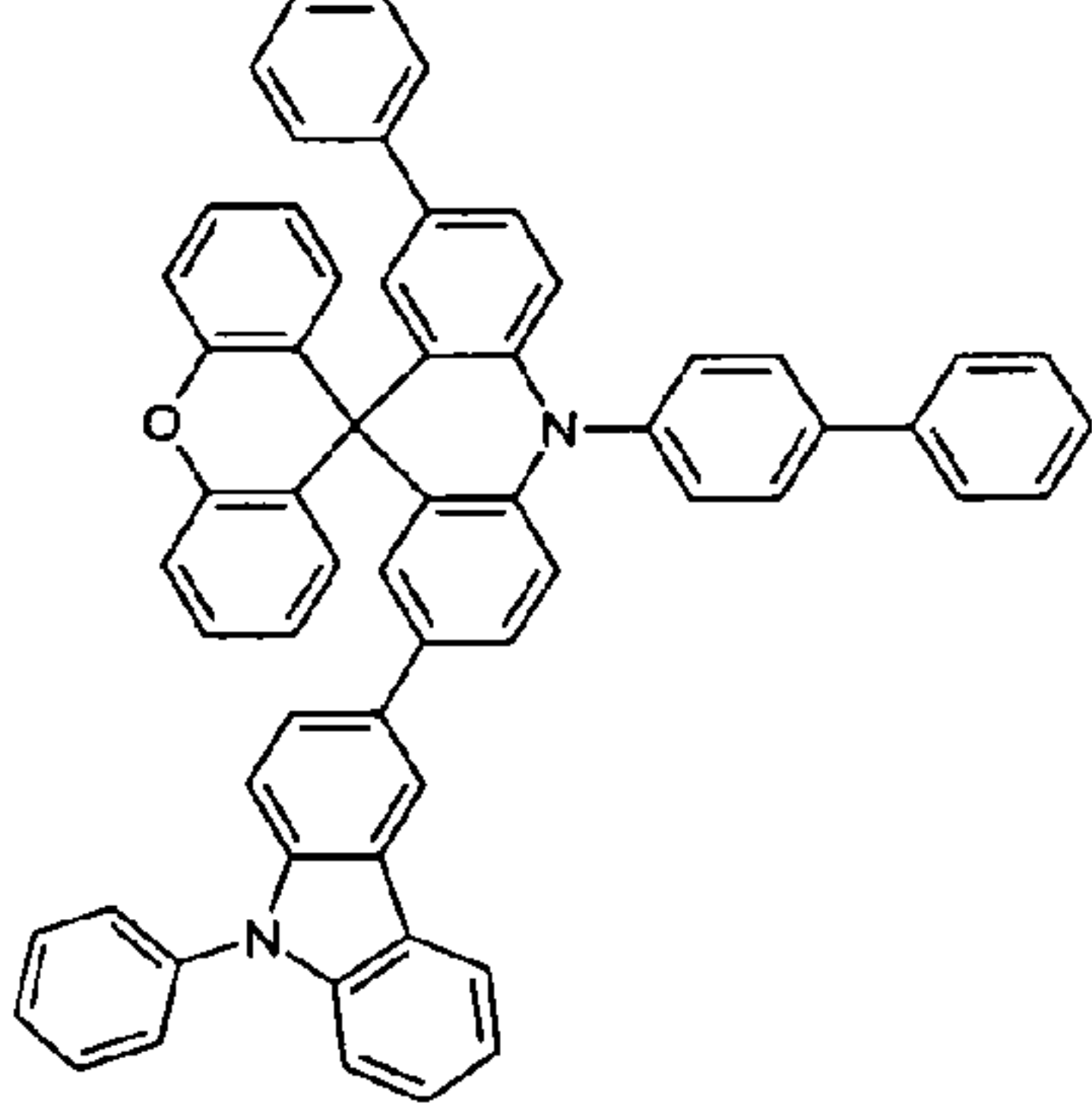
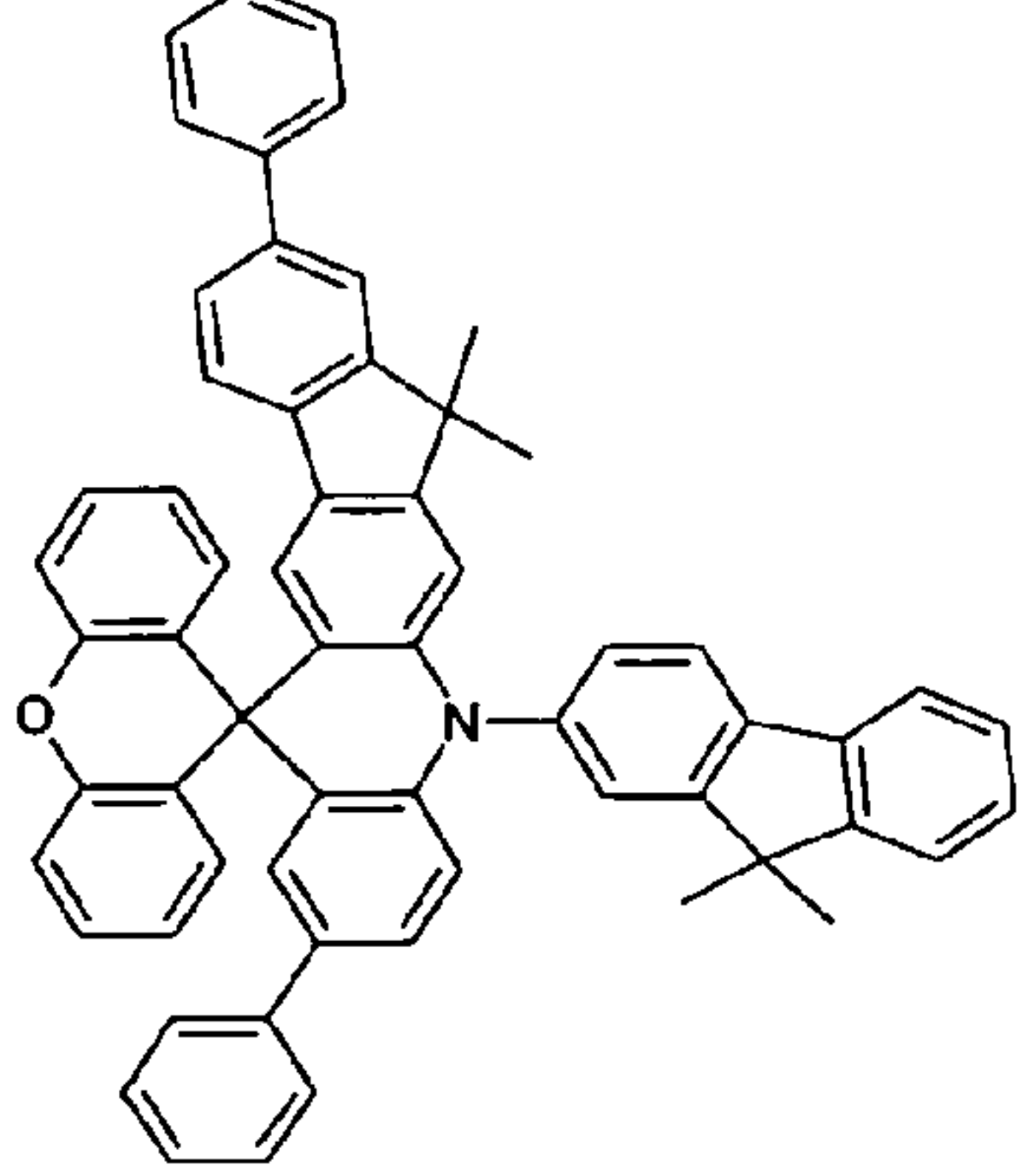
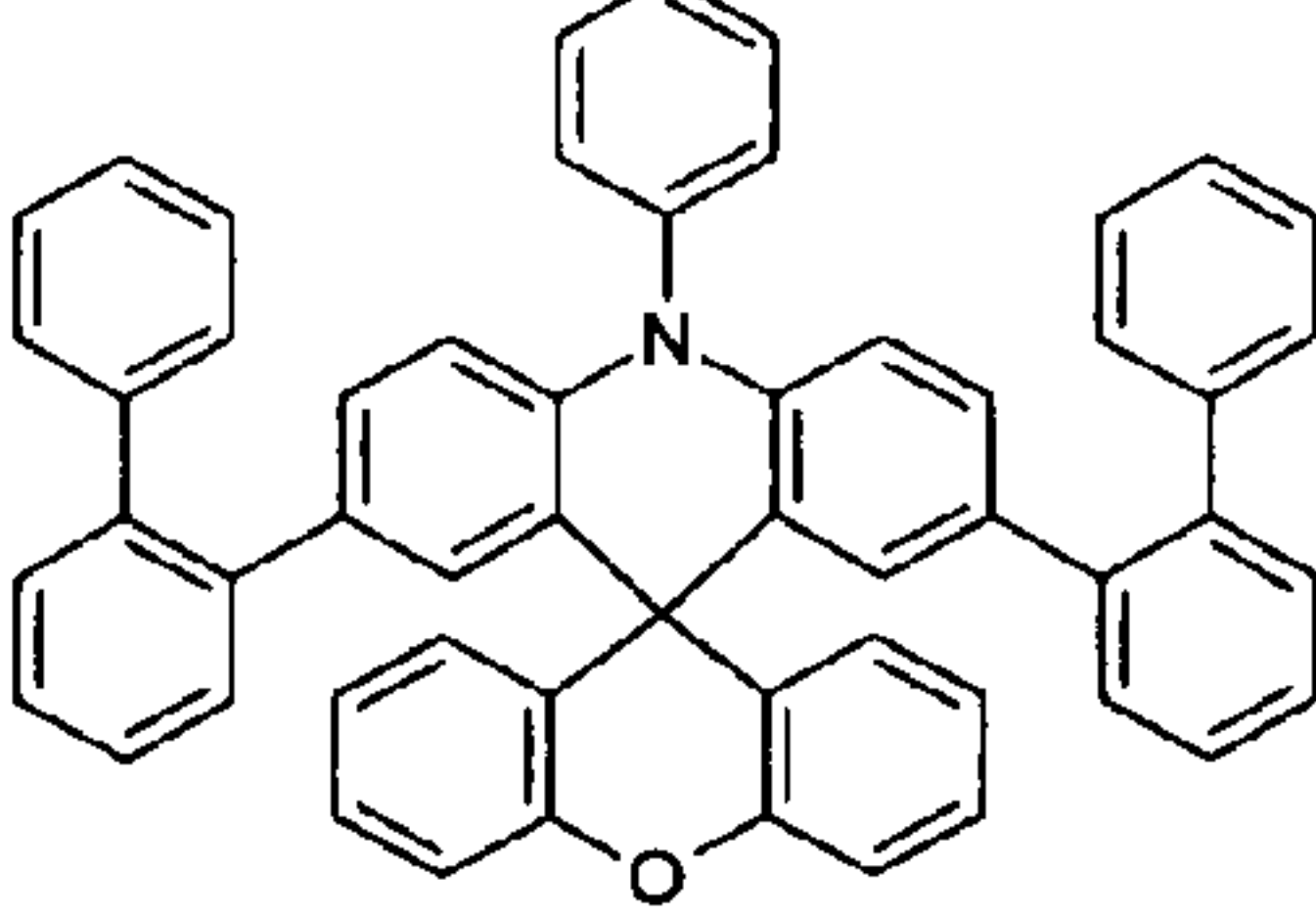
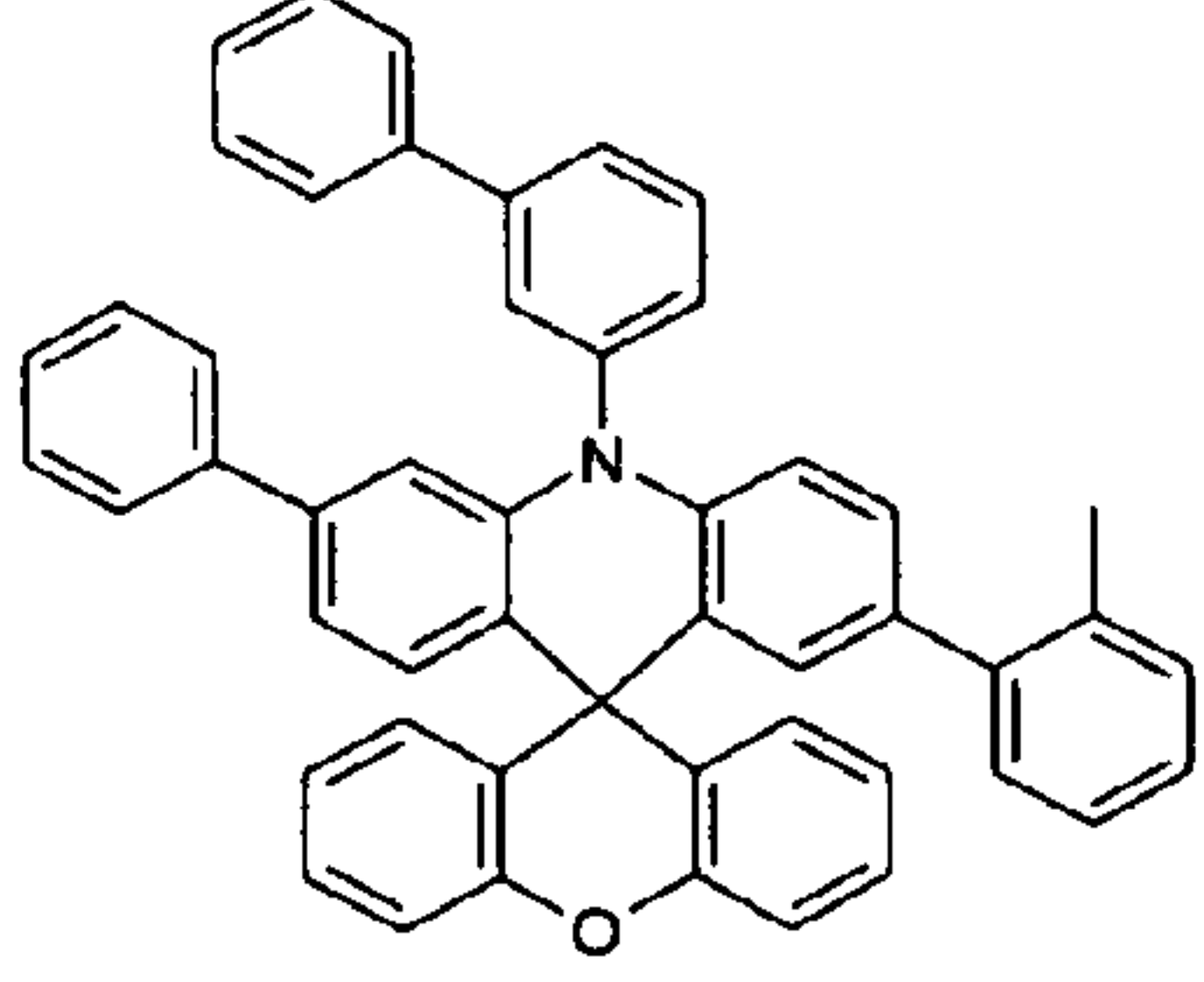
134 	135 	136 
137 	138 	139 
140 	141 	142 
143 	144 	145 
146 	147 	148 

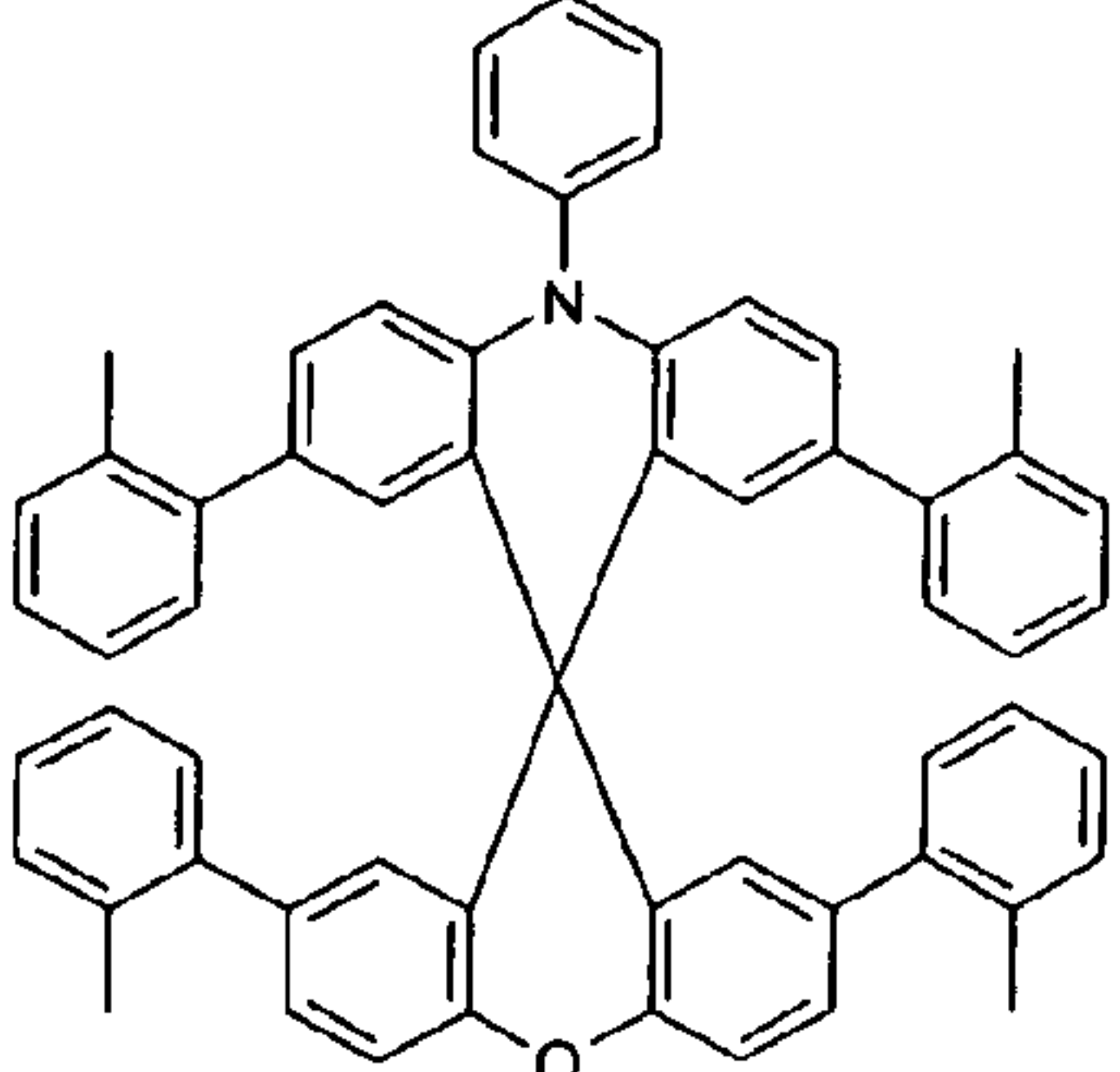
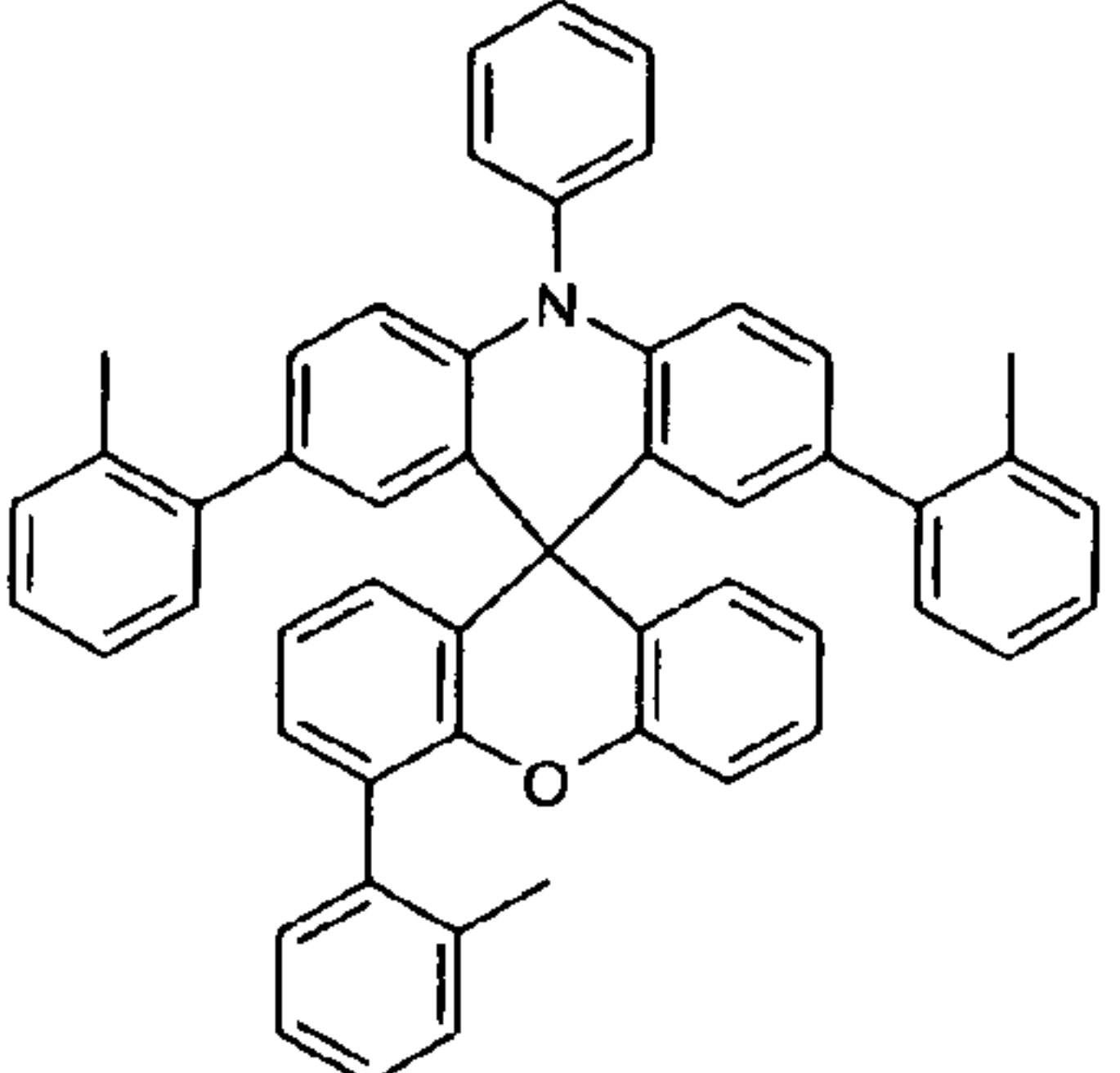
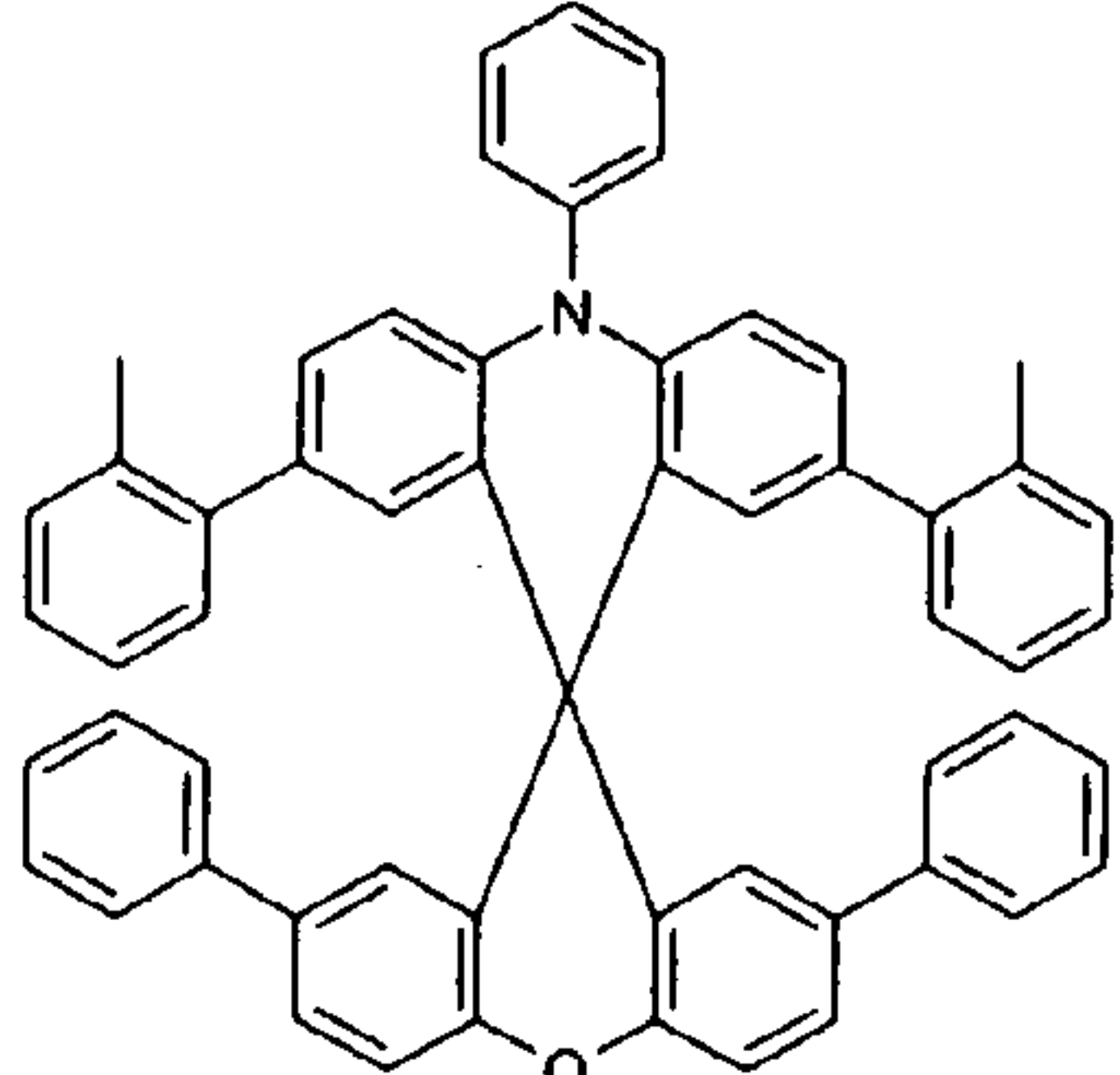
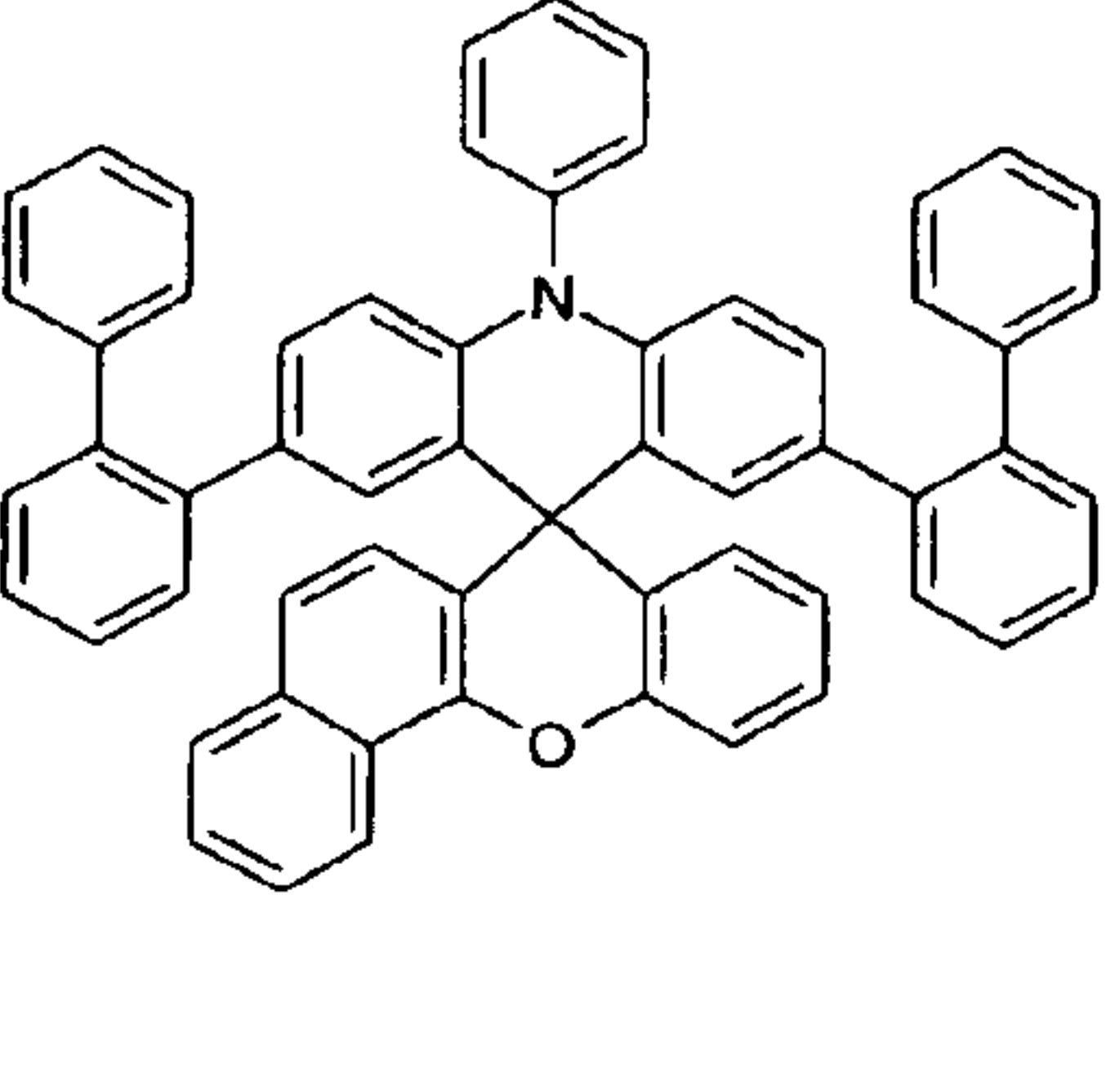
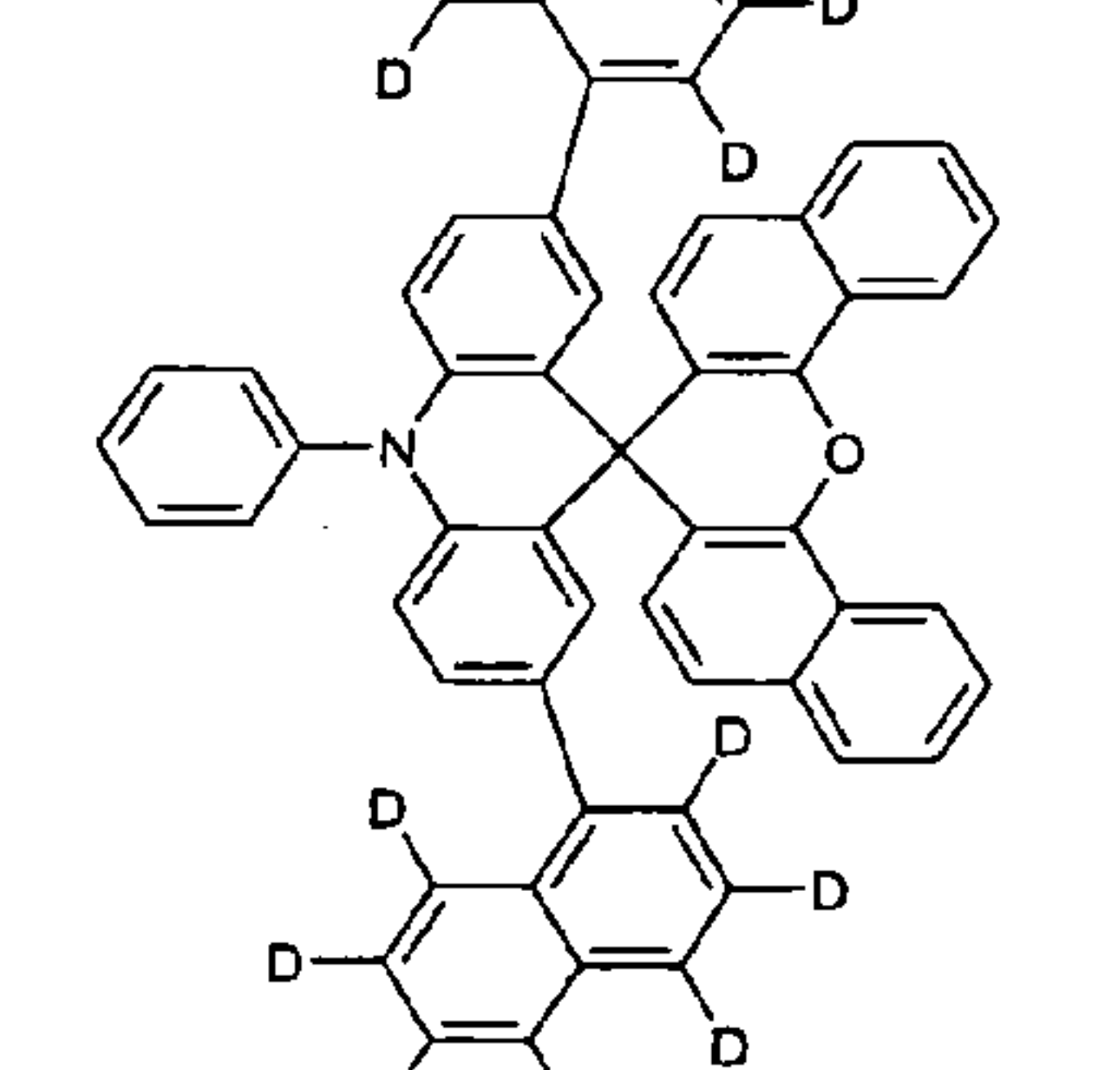
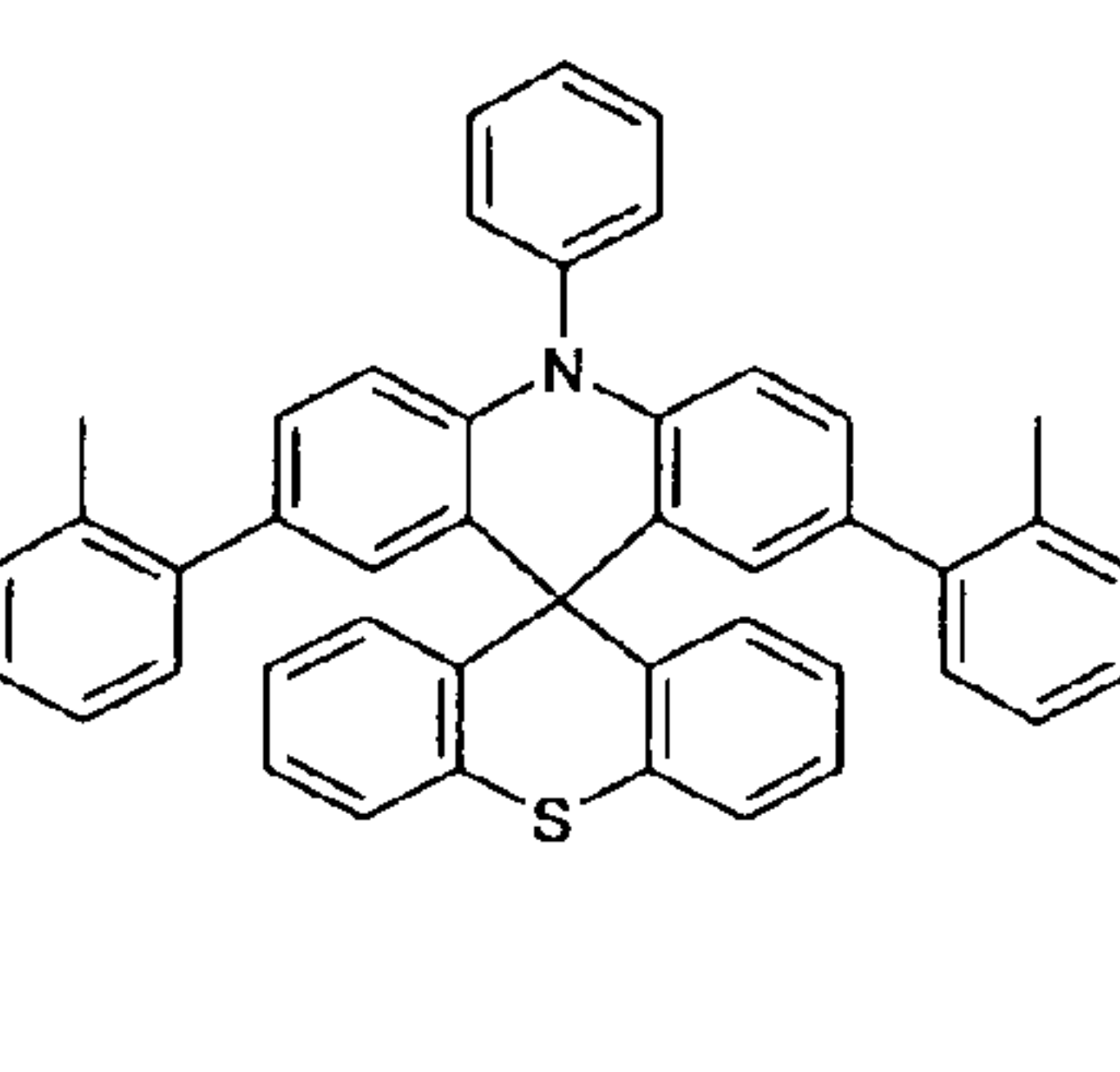
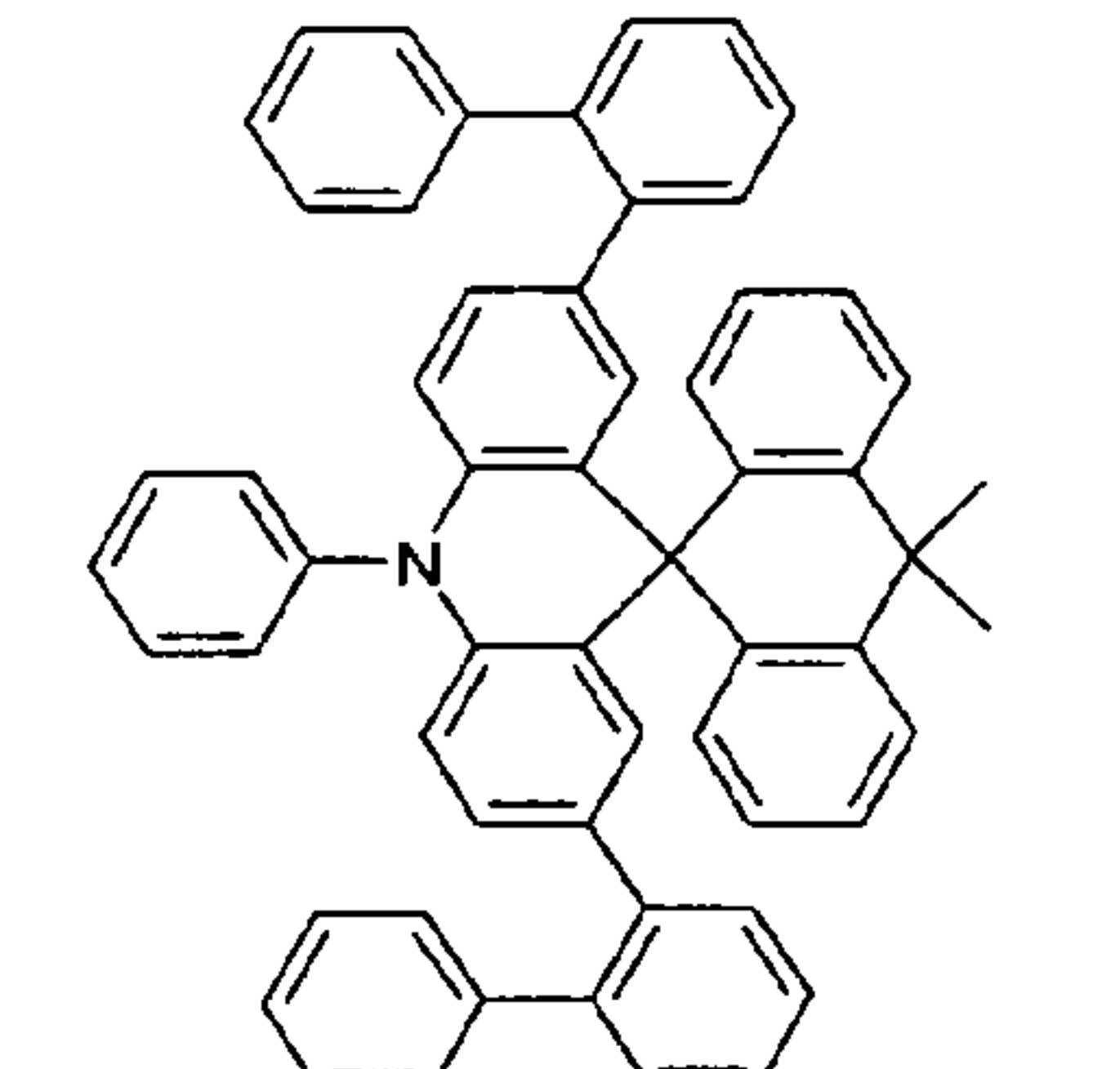
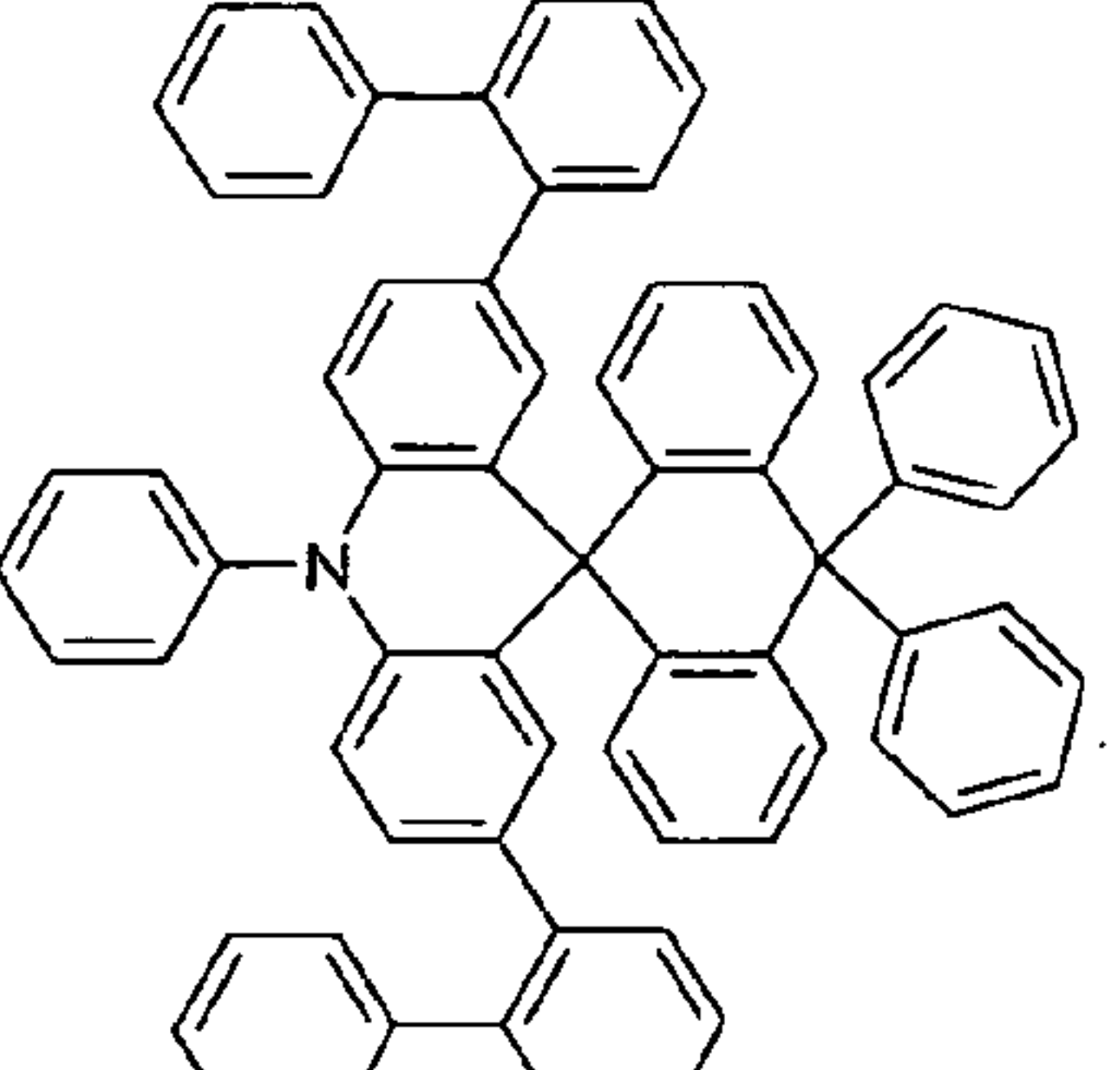
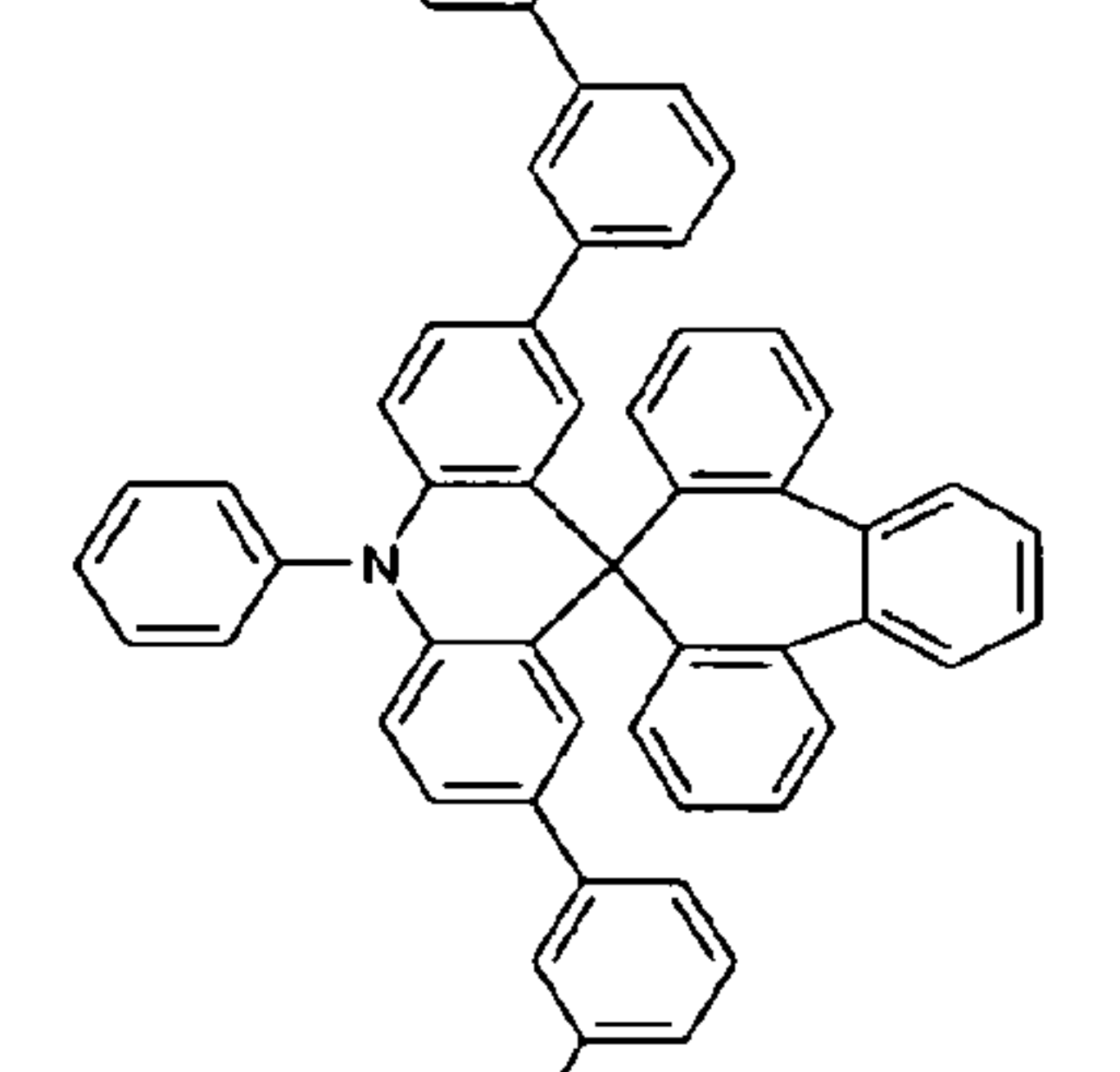
		
149	150	151
		
152	153	154
		
155	156	157
		
158	159	160

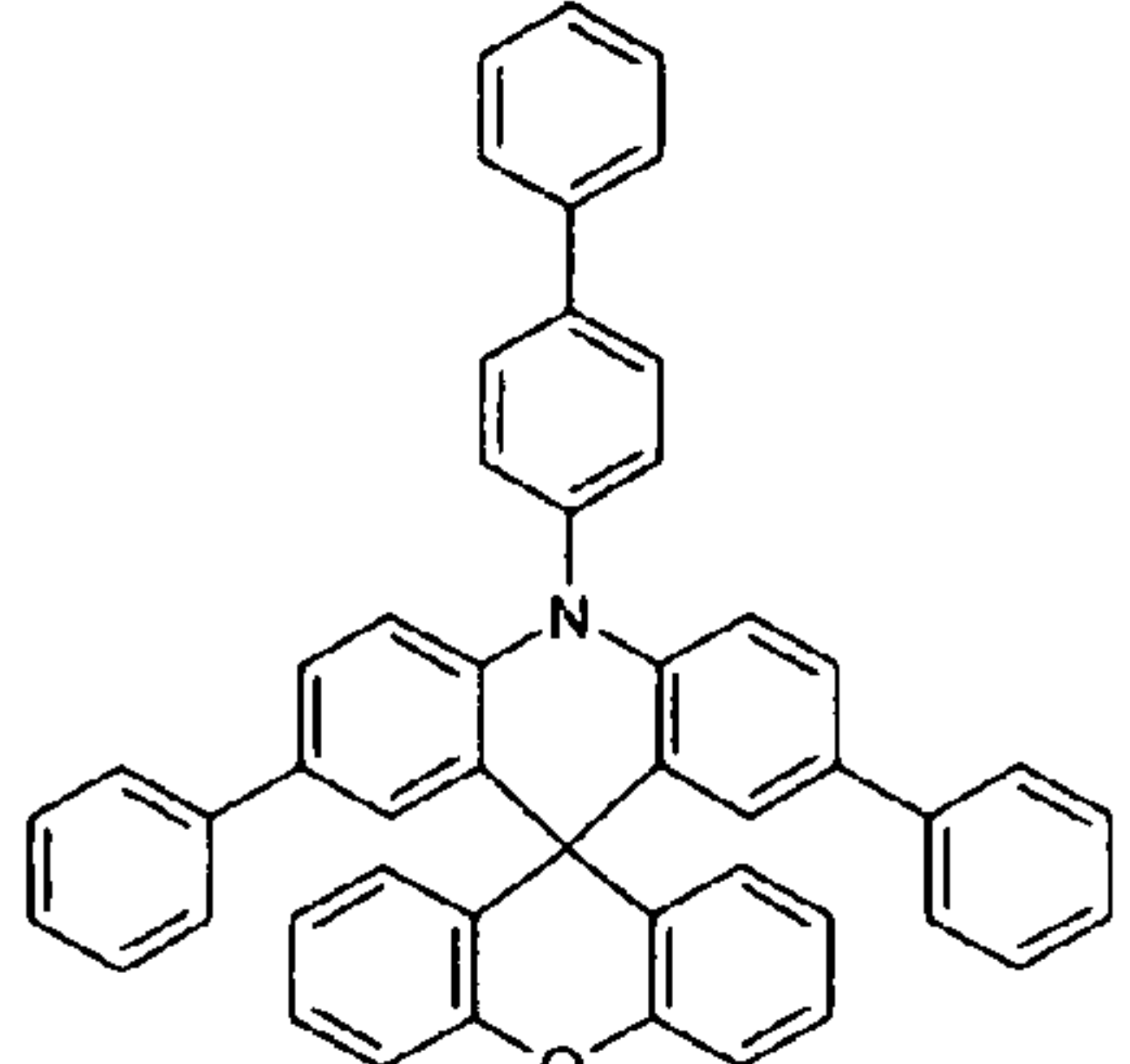
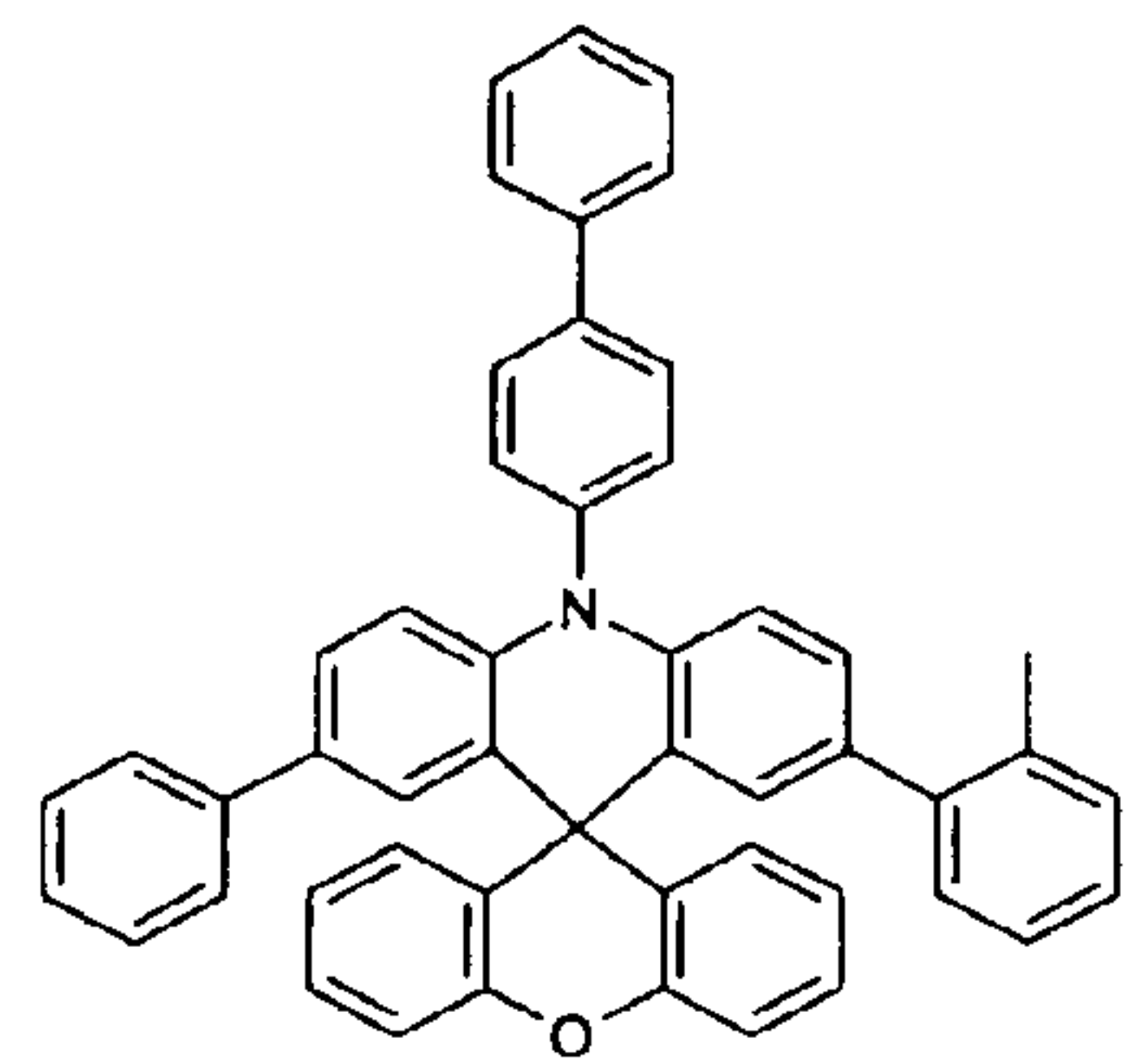
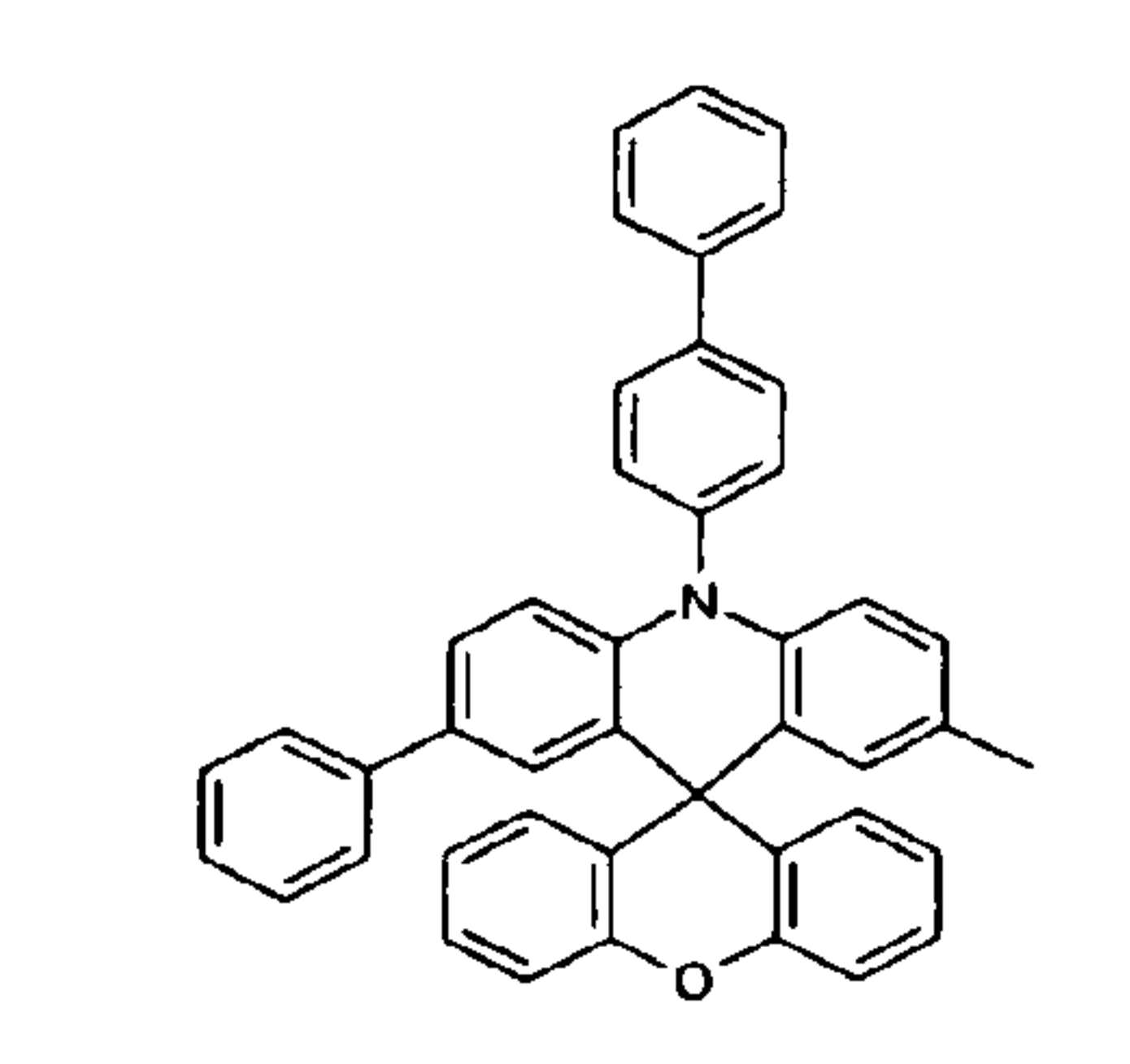
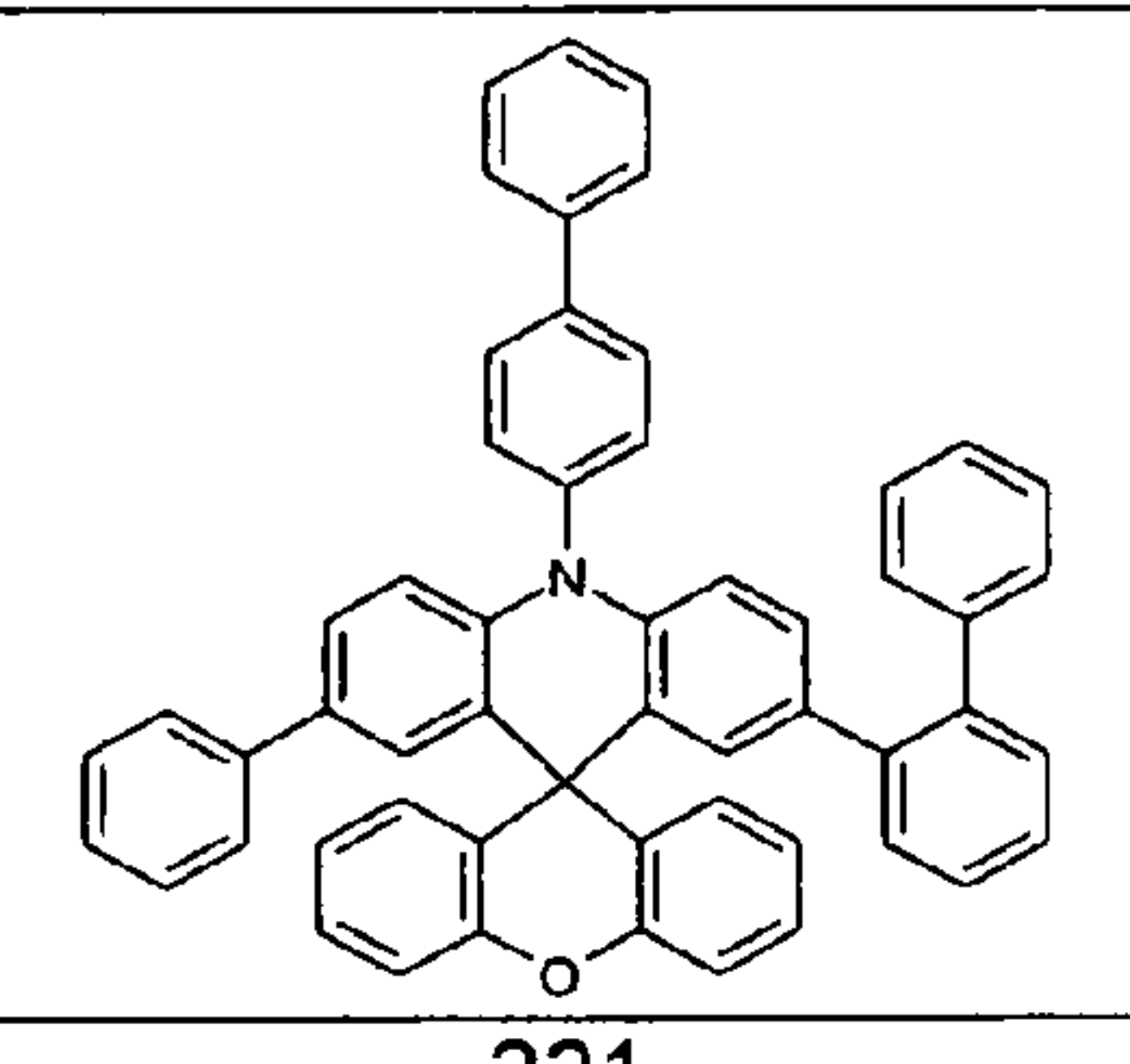
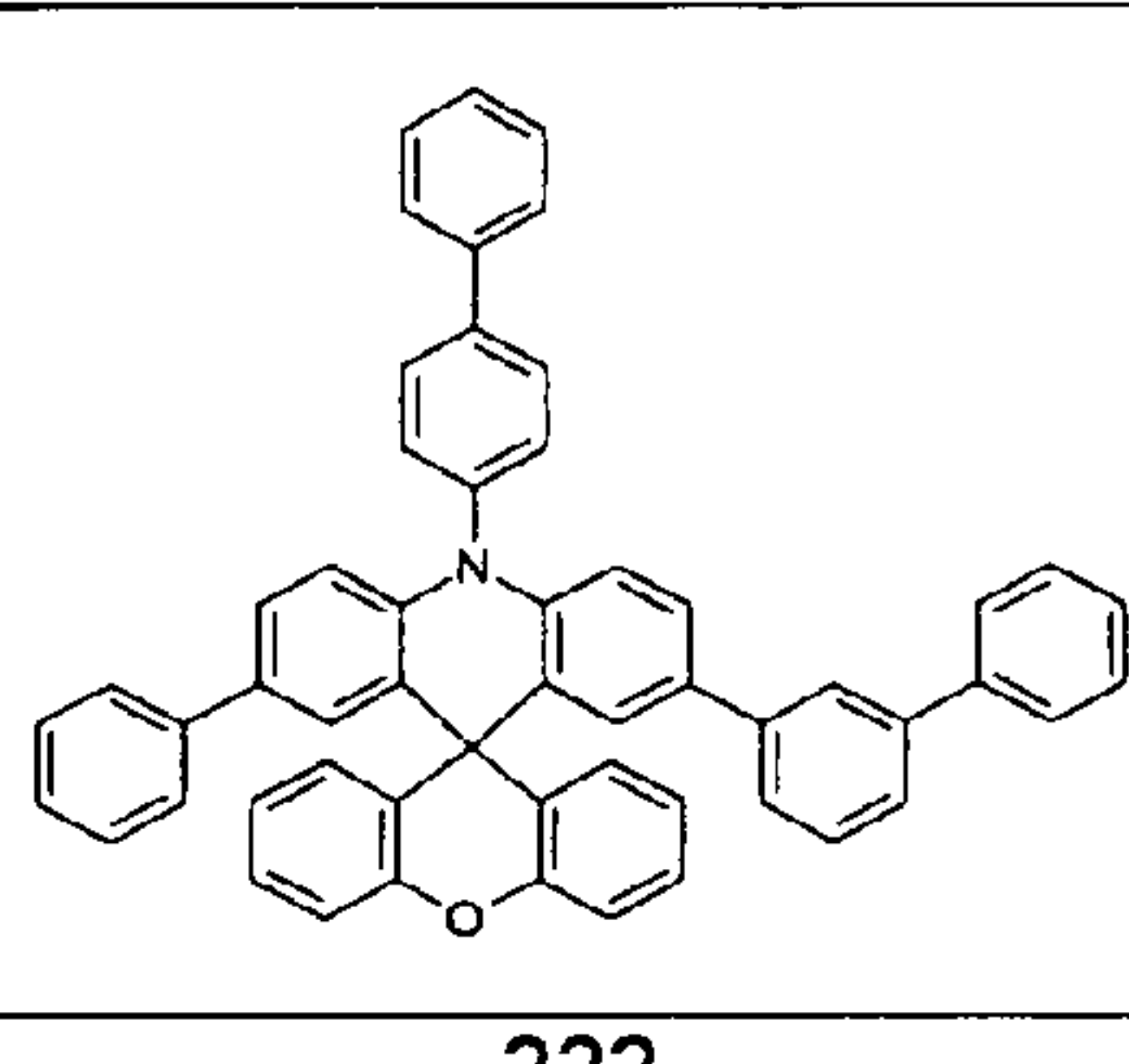
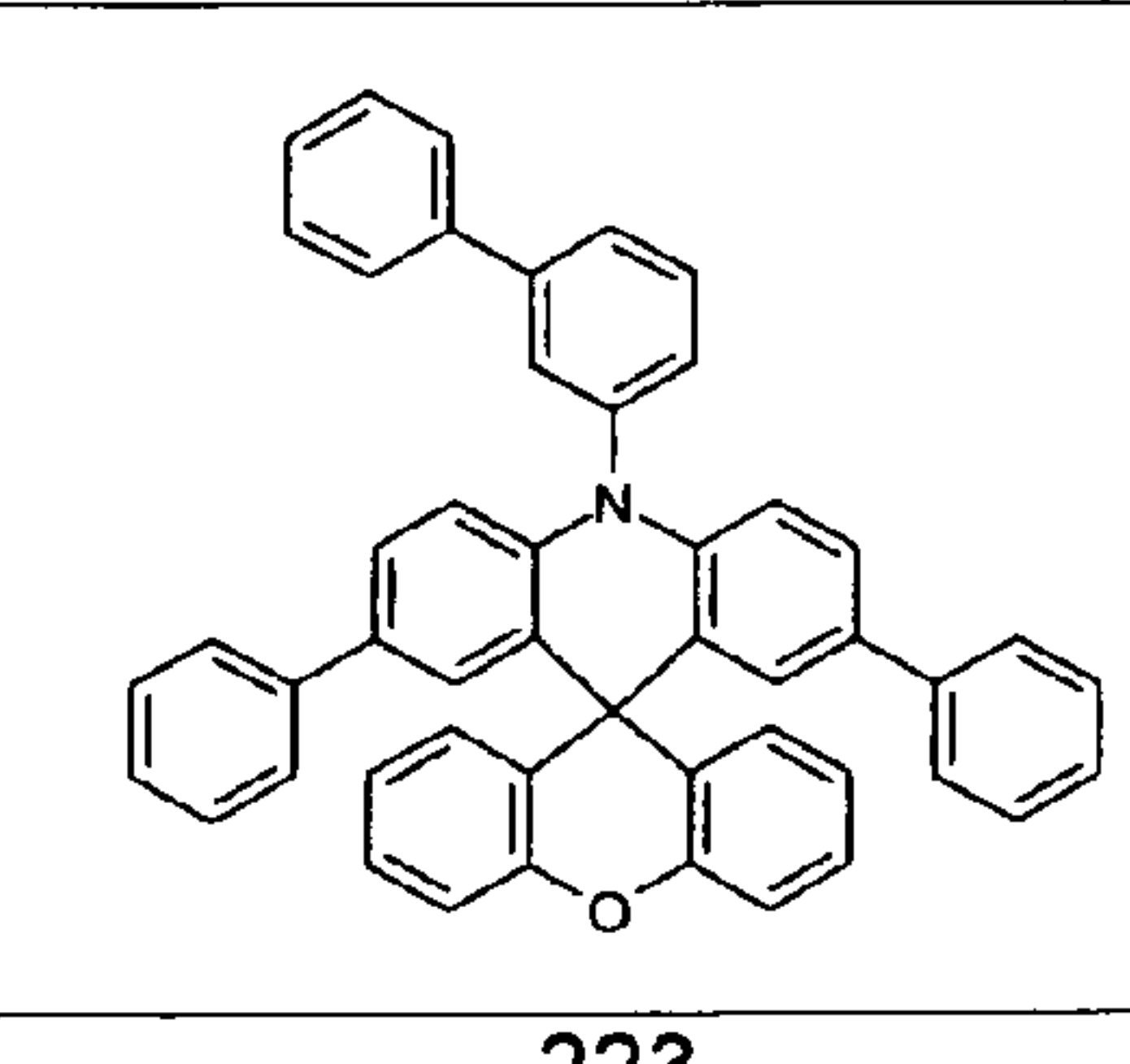
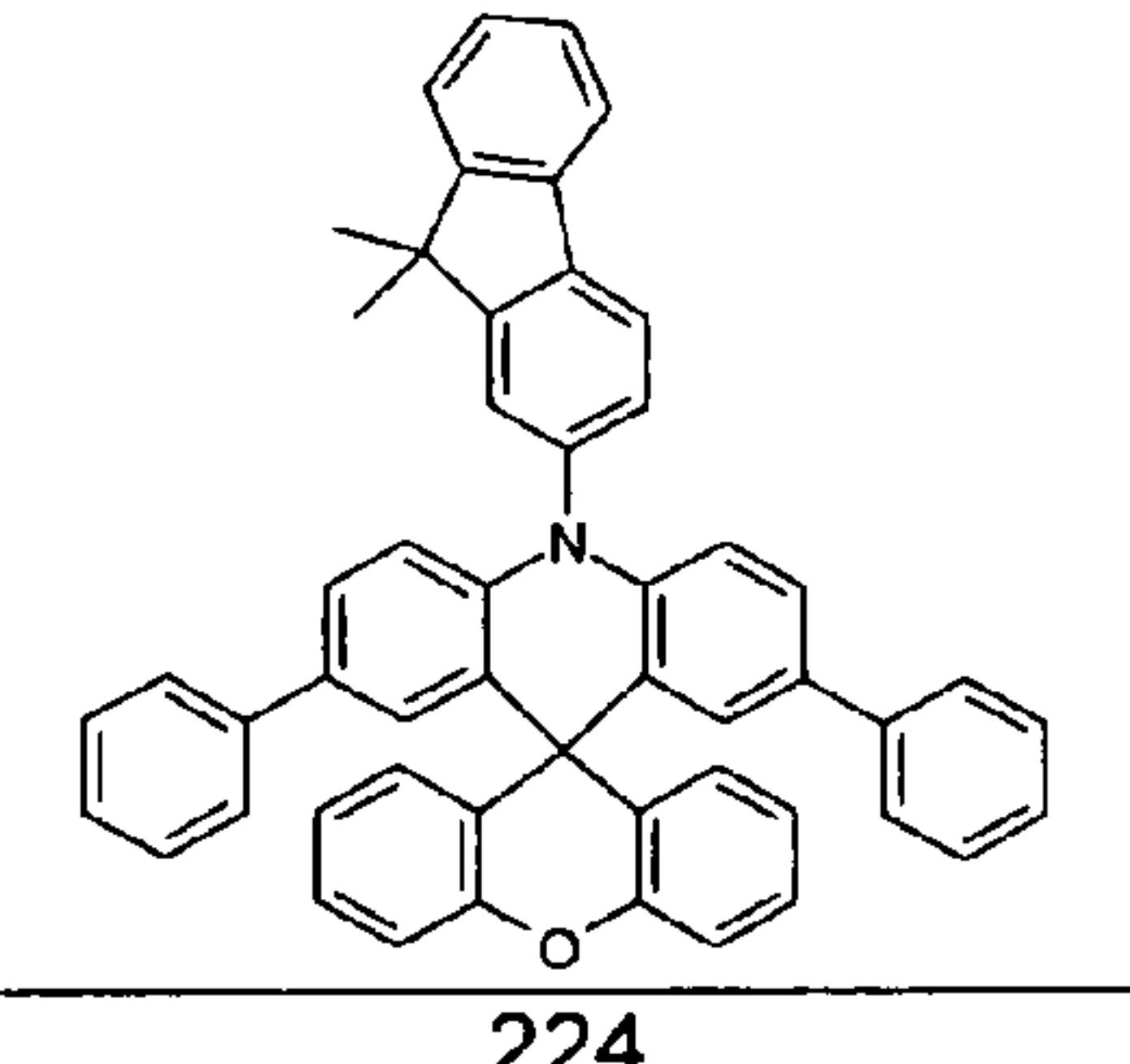
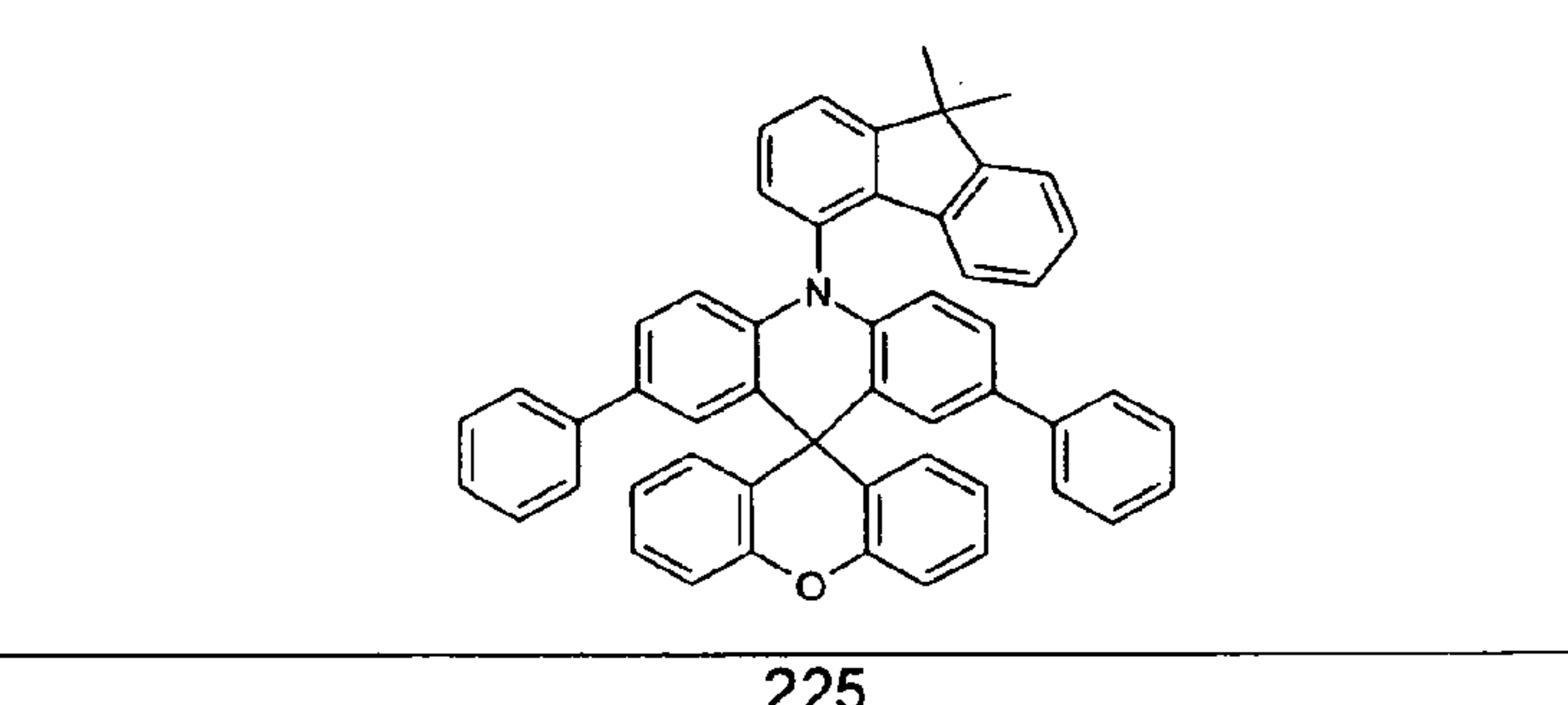
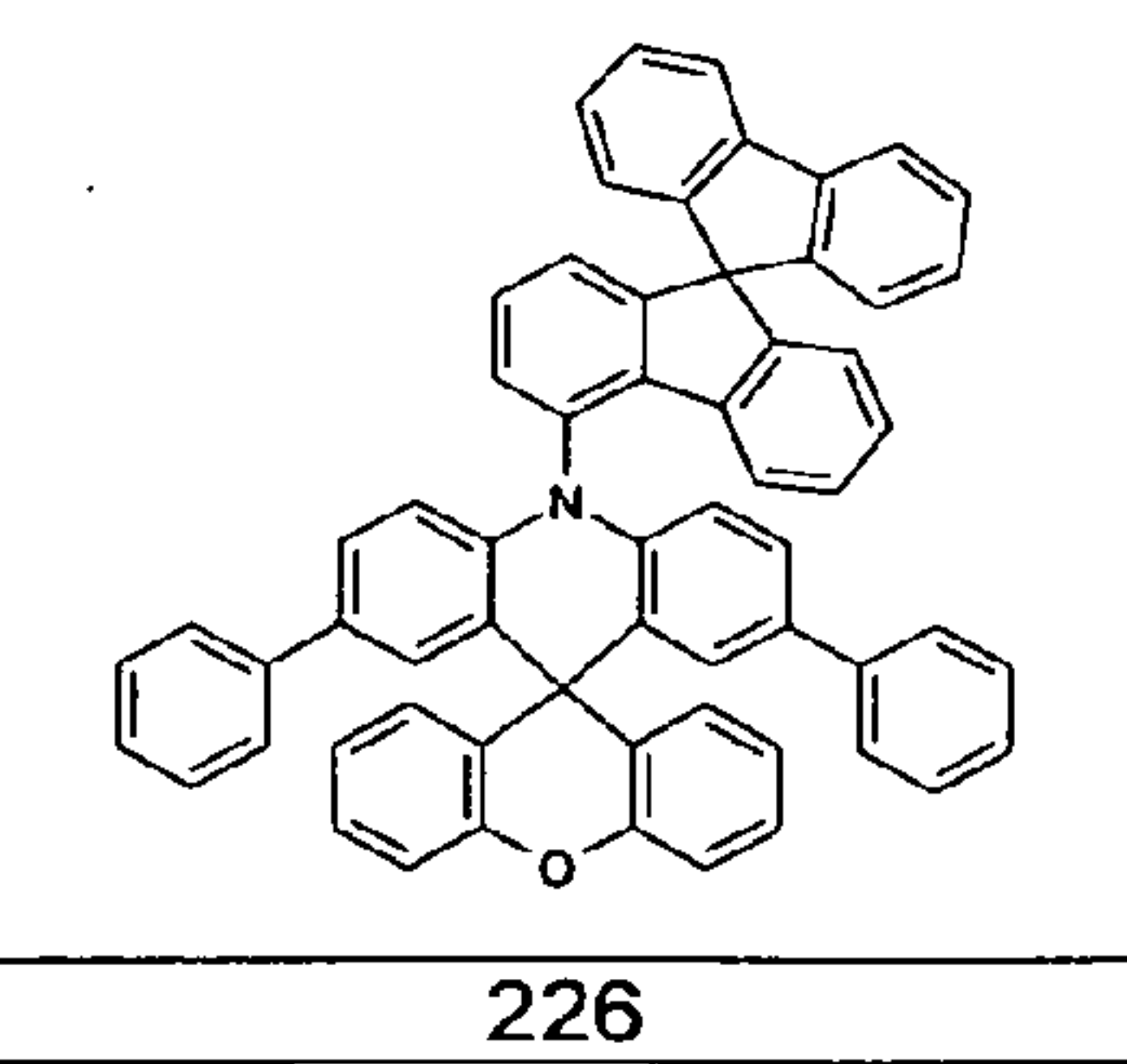
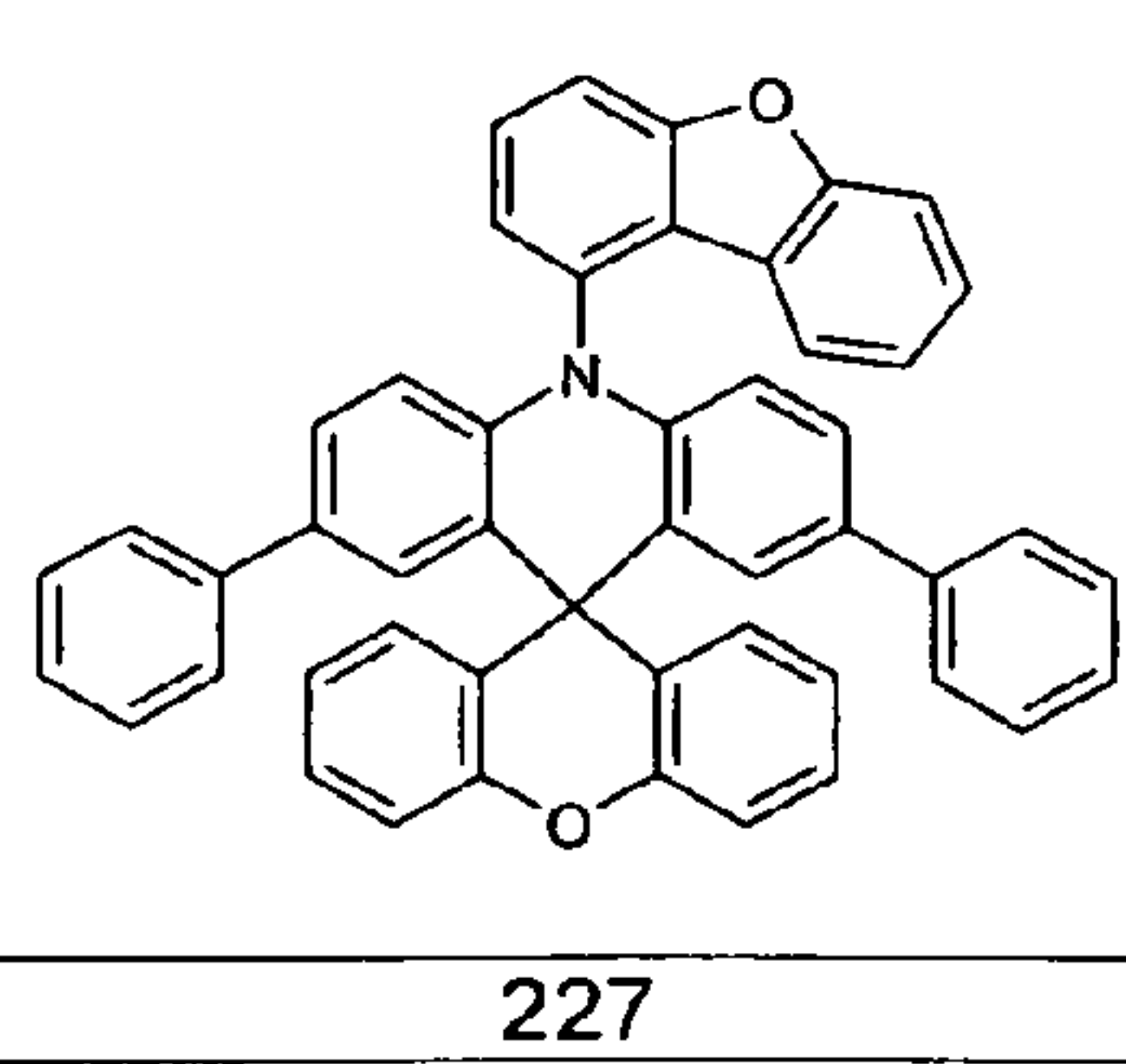
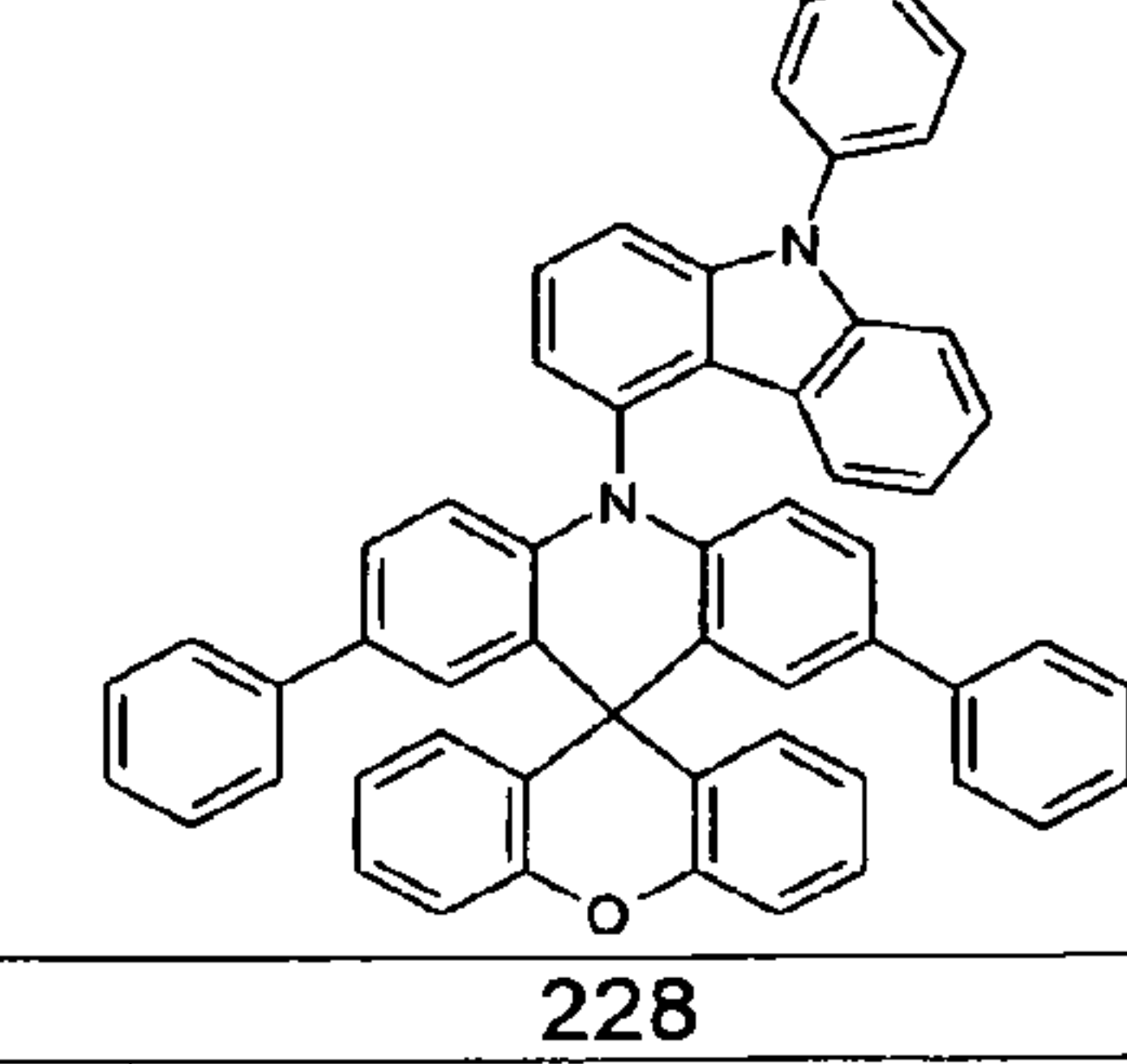
		
161	162	163
		
164	165	166
		
167	168	169
		
170	171	172

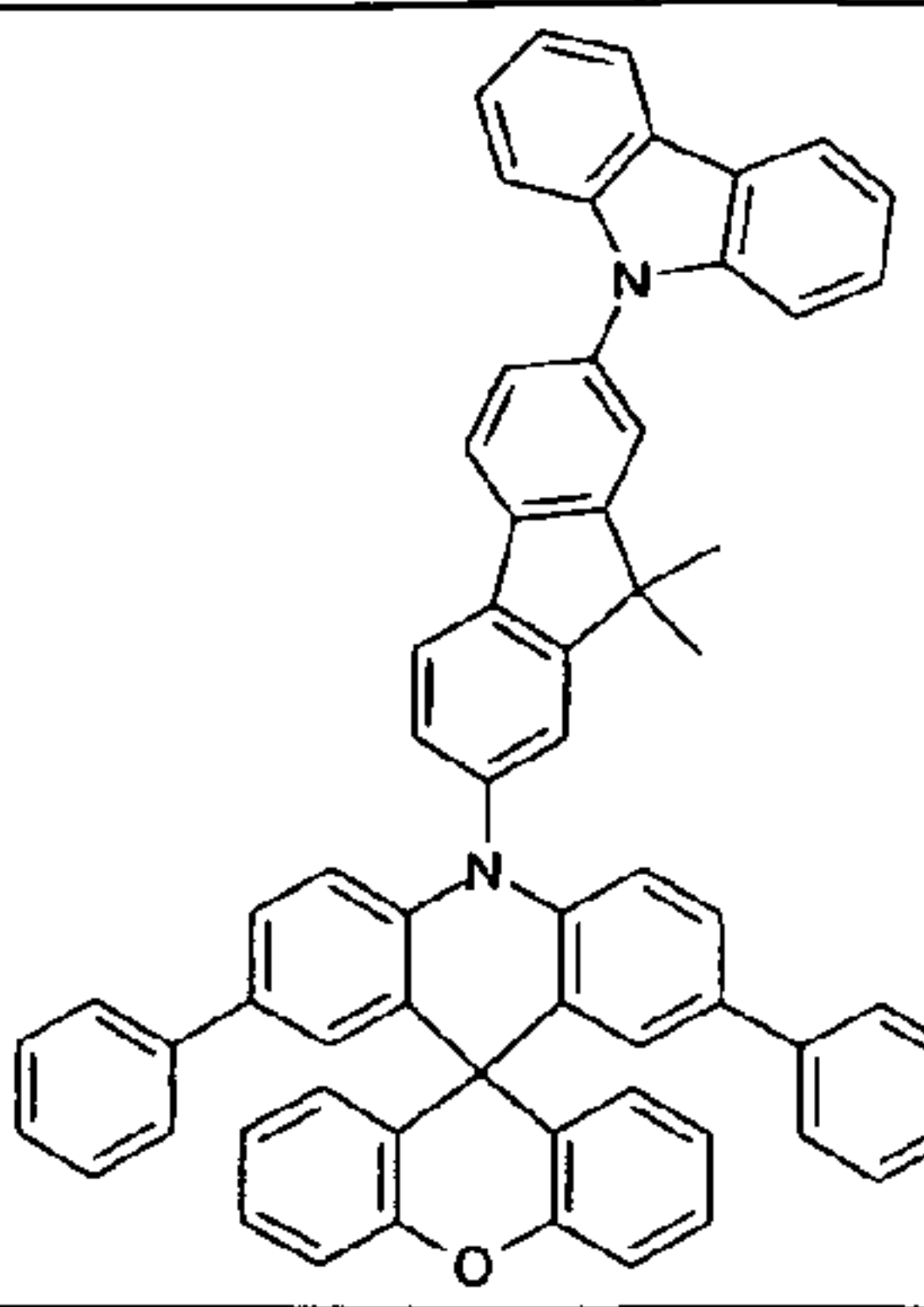
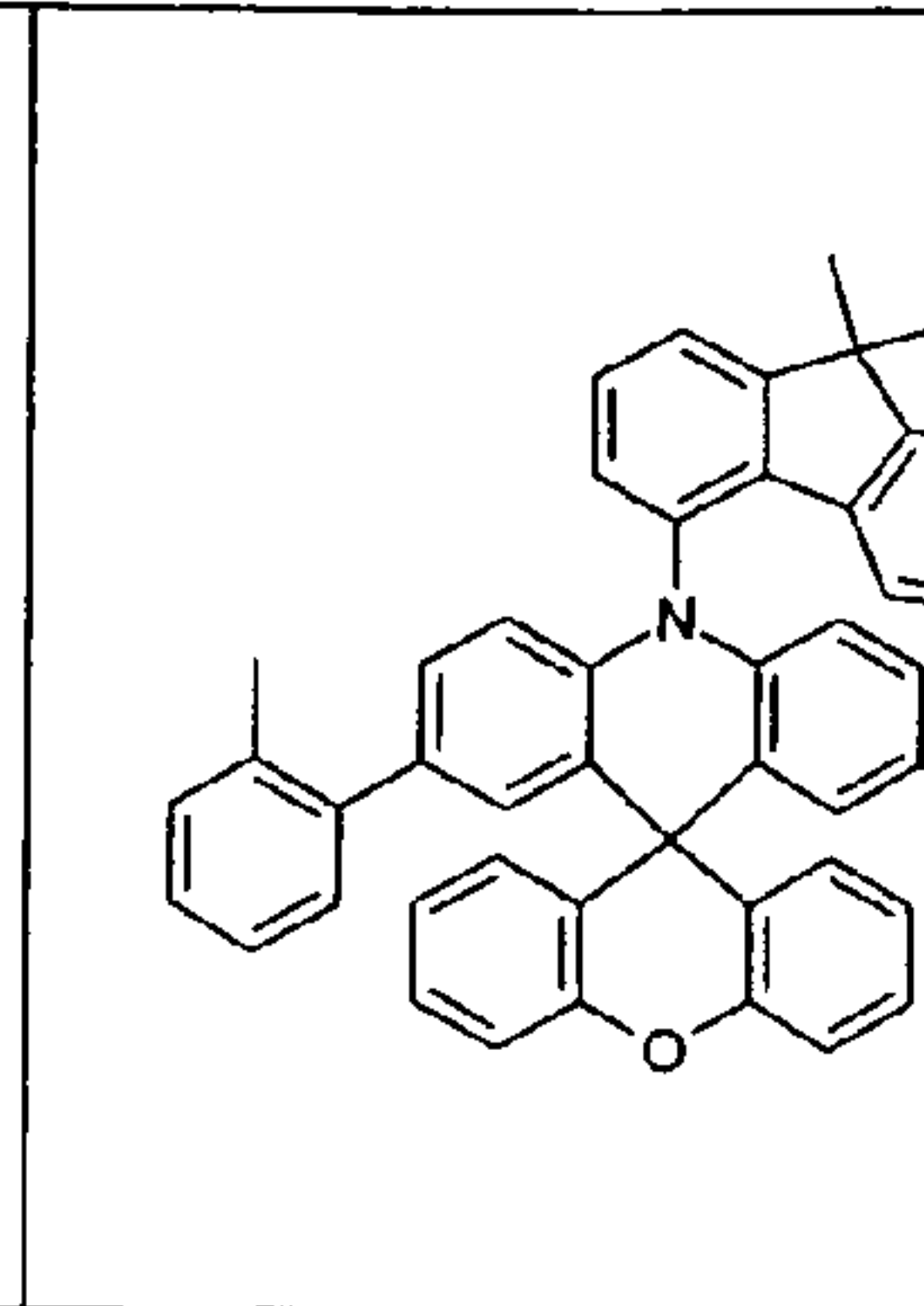
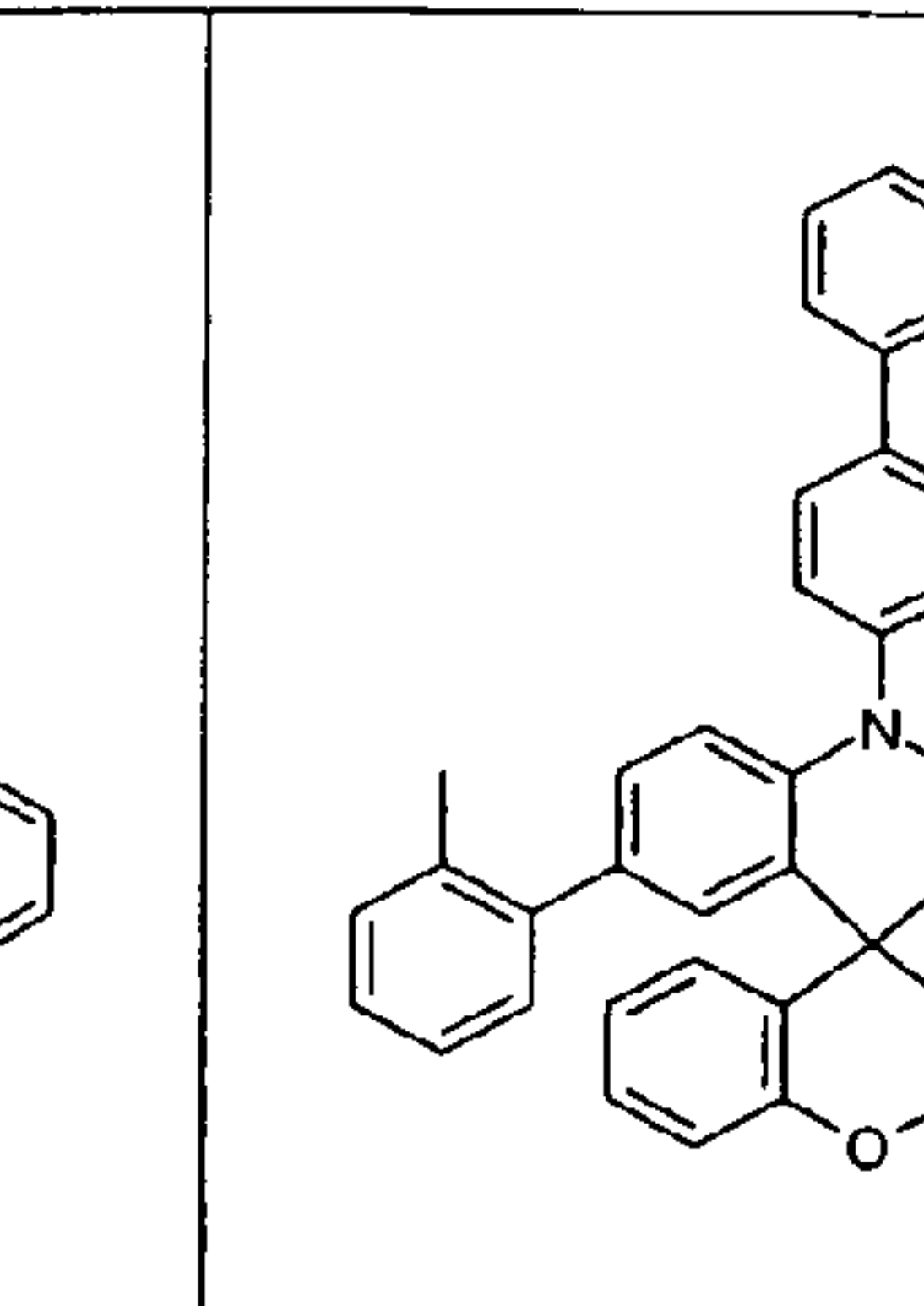
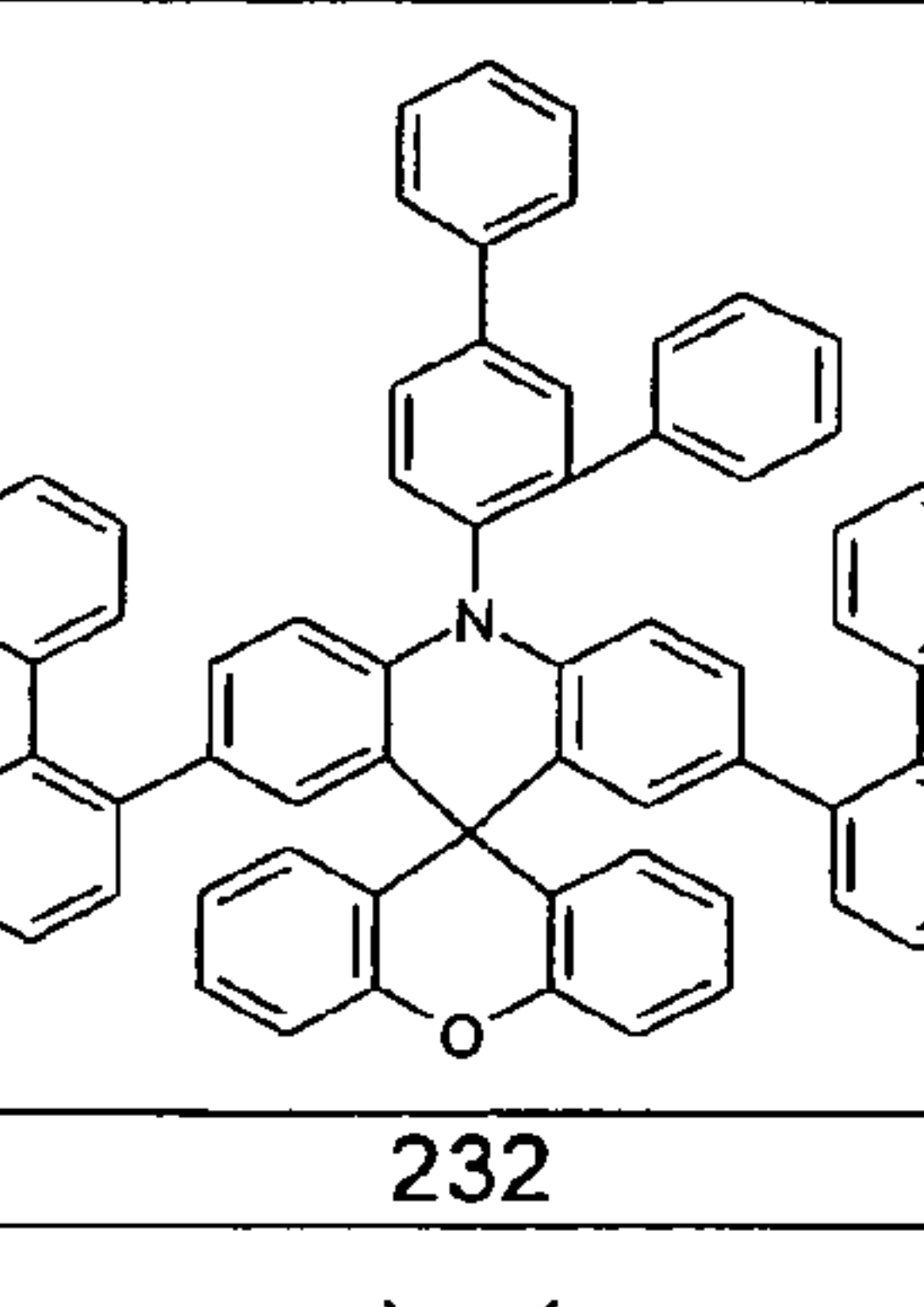
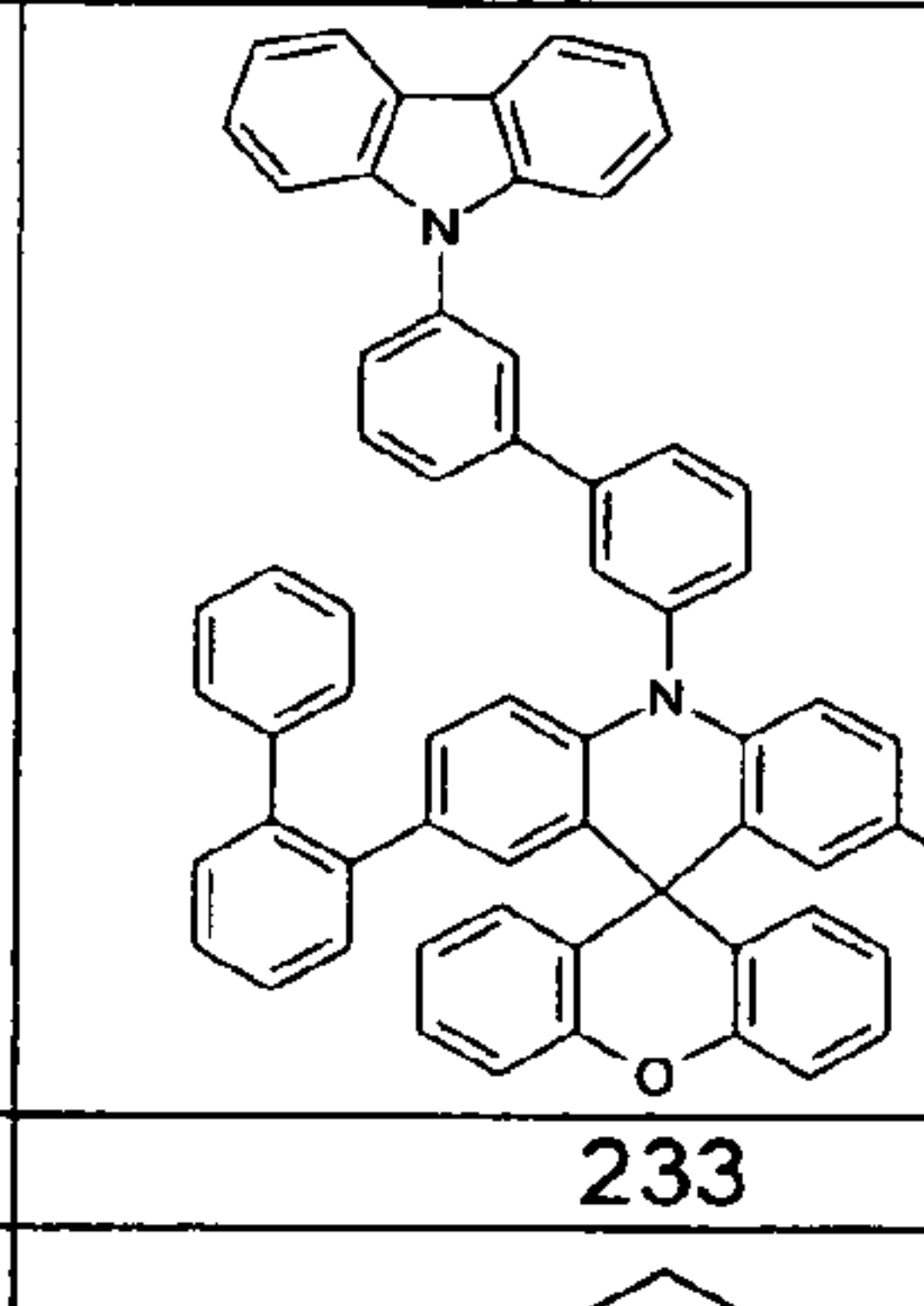
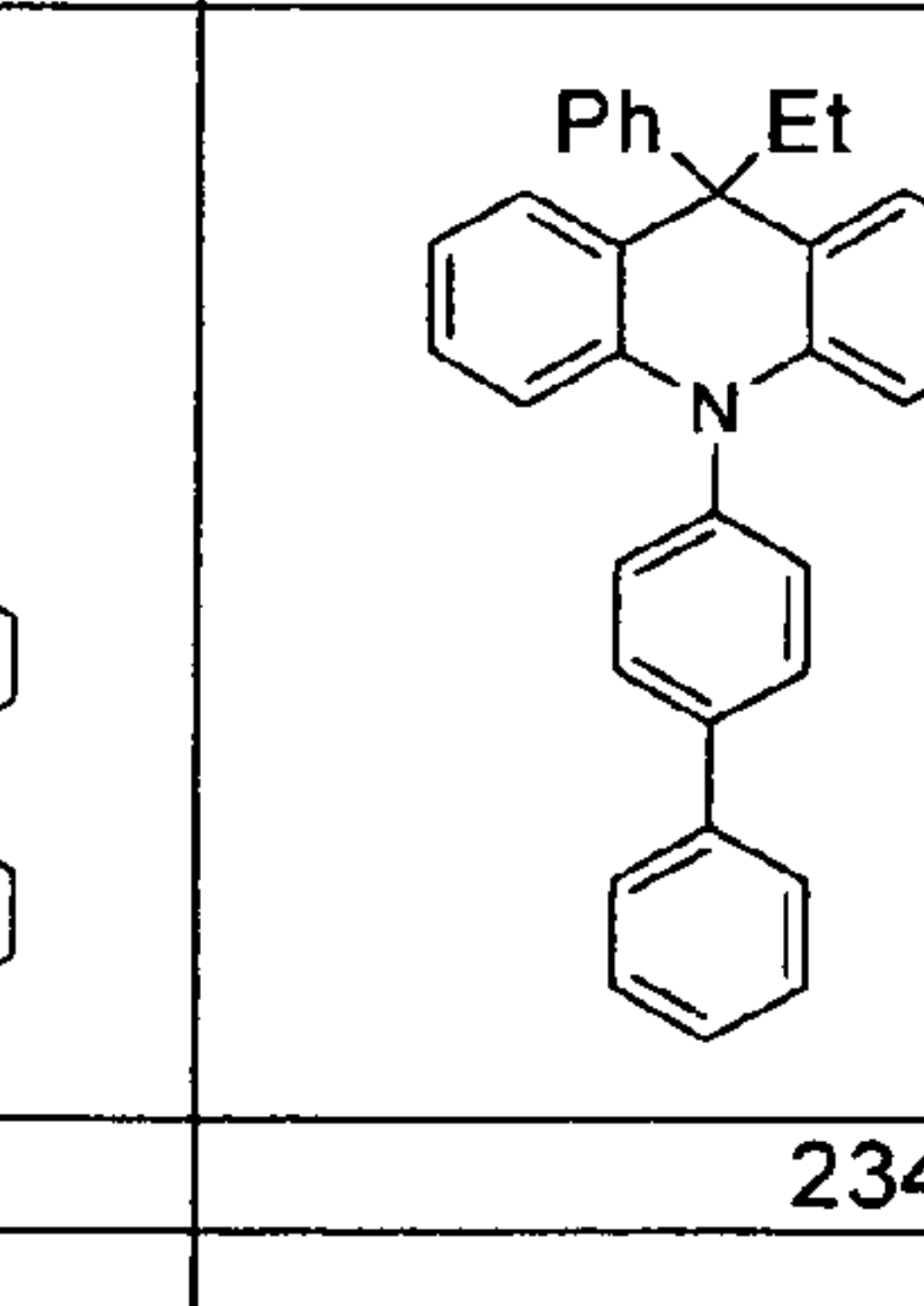
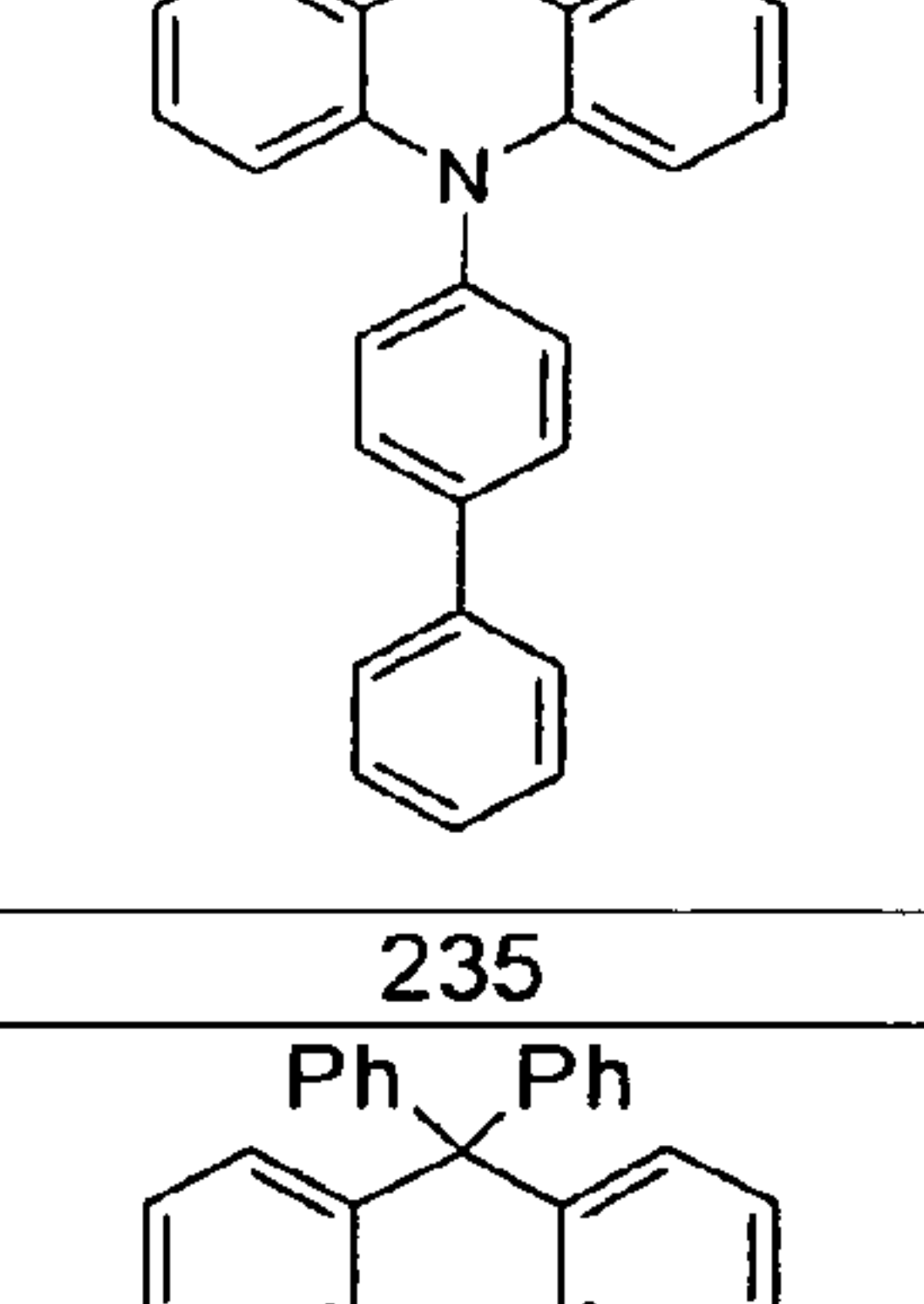
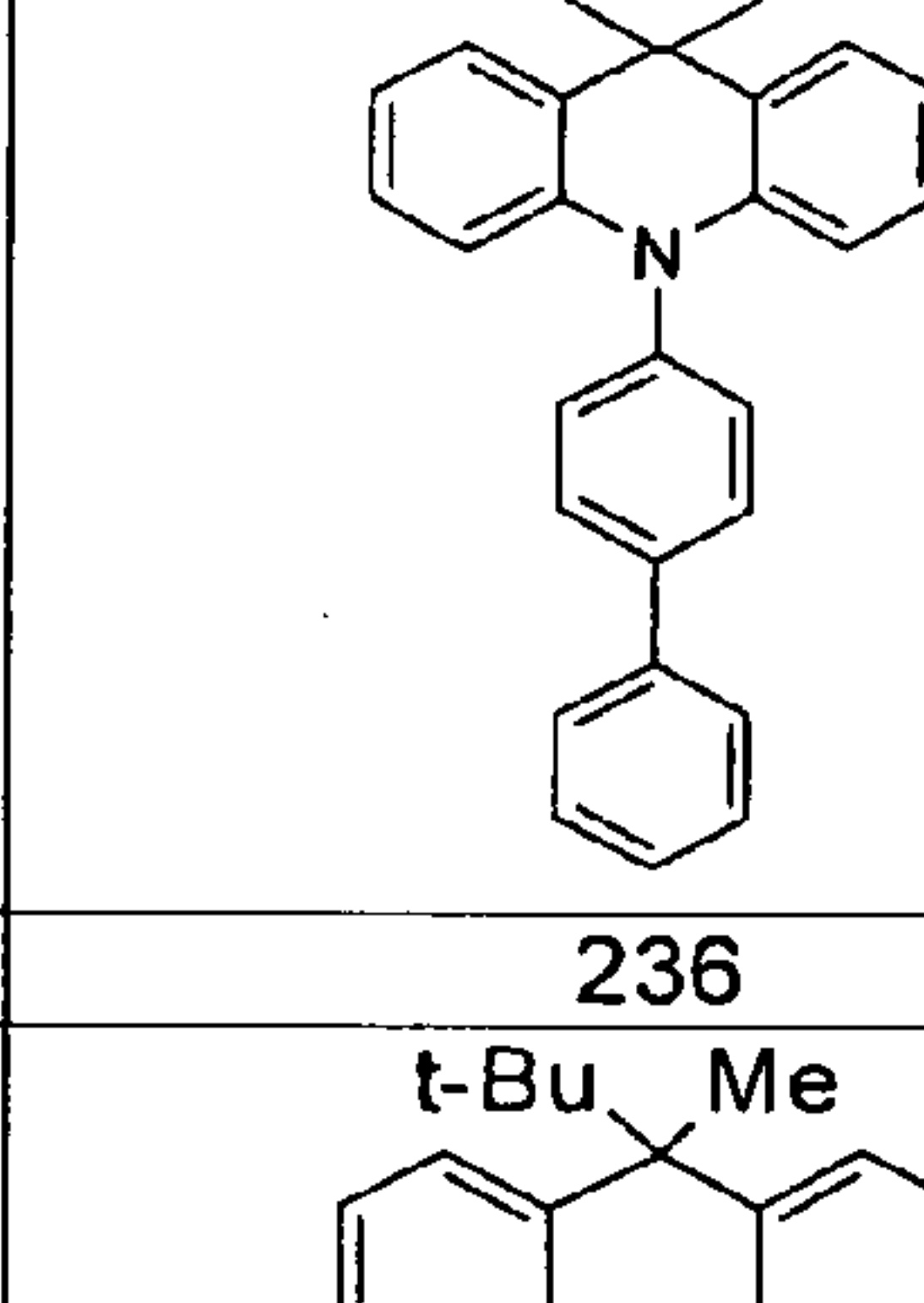
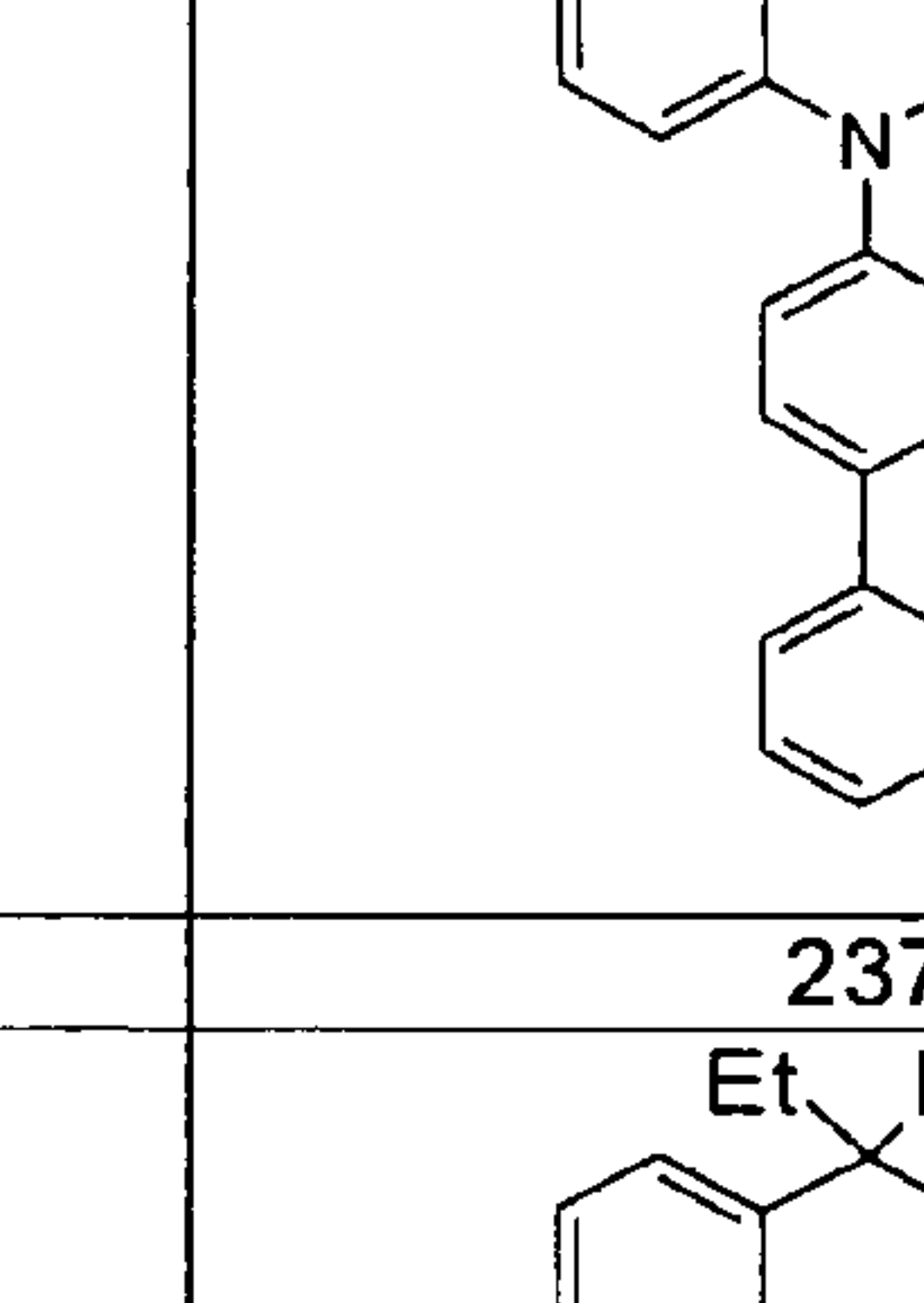
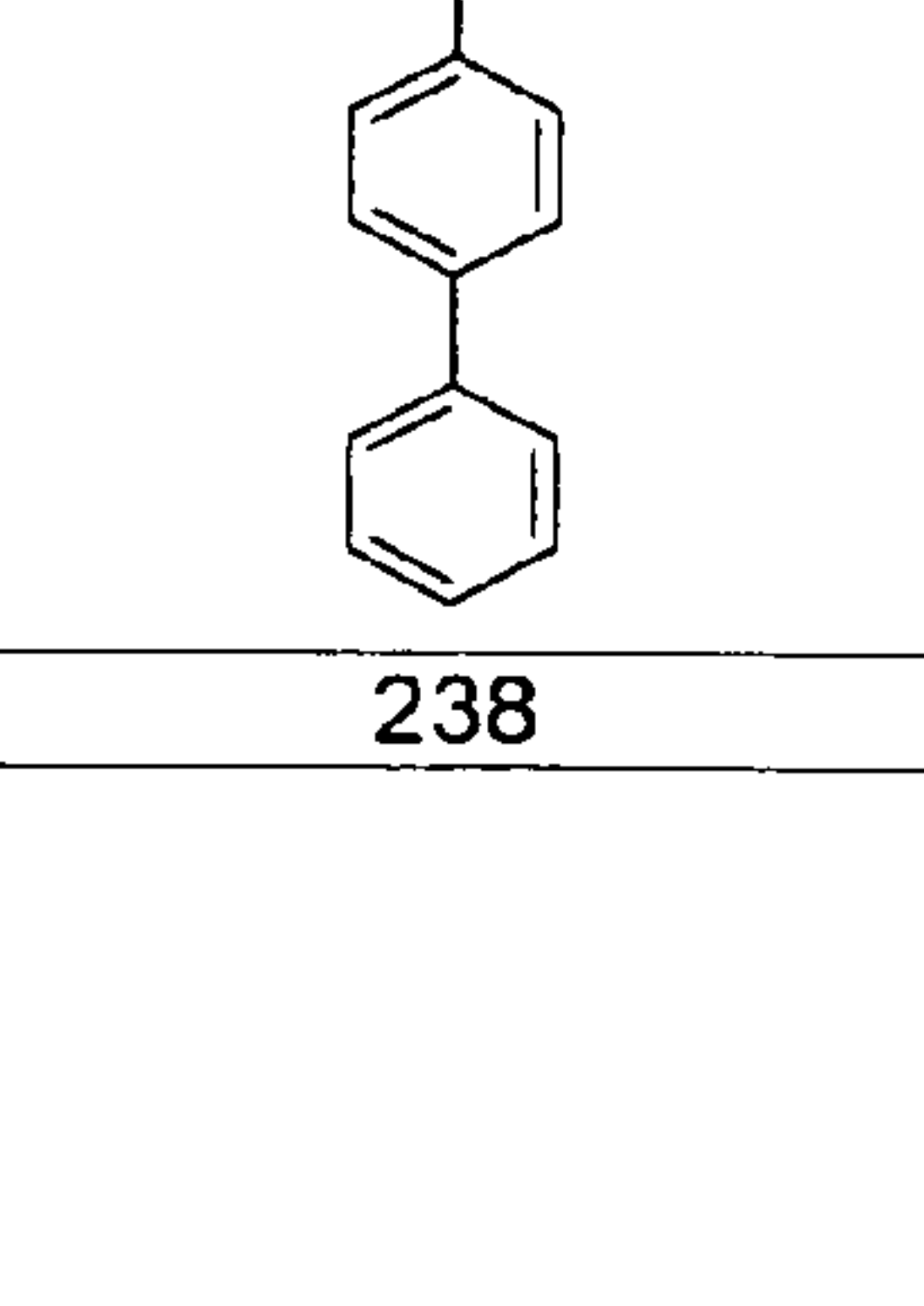
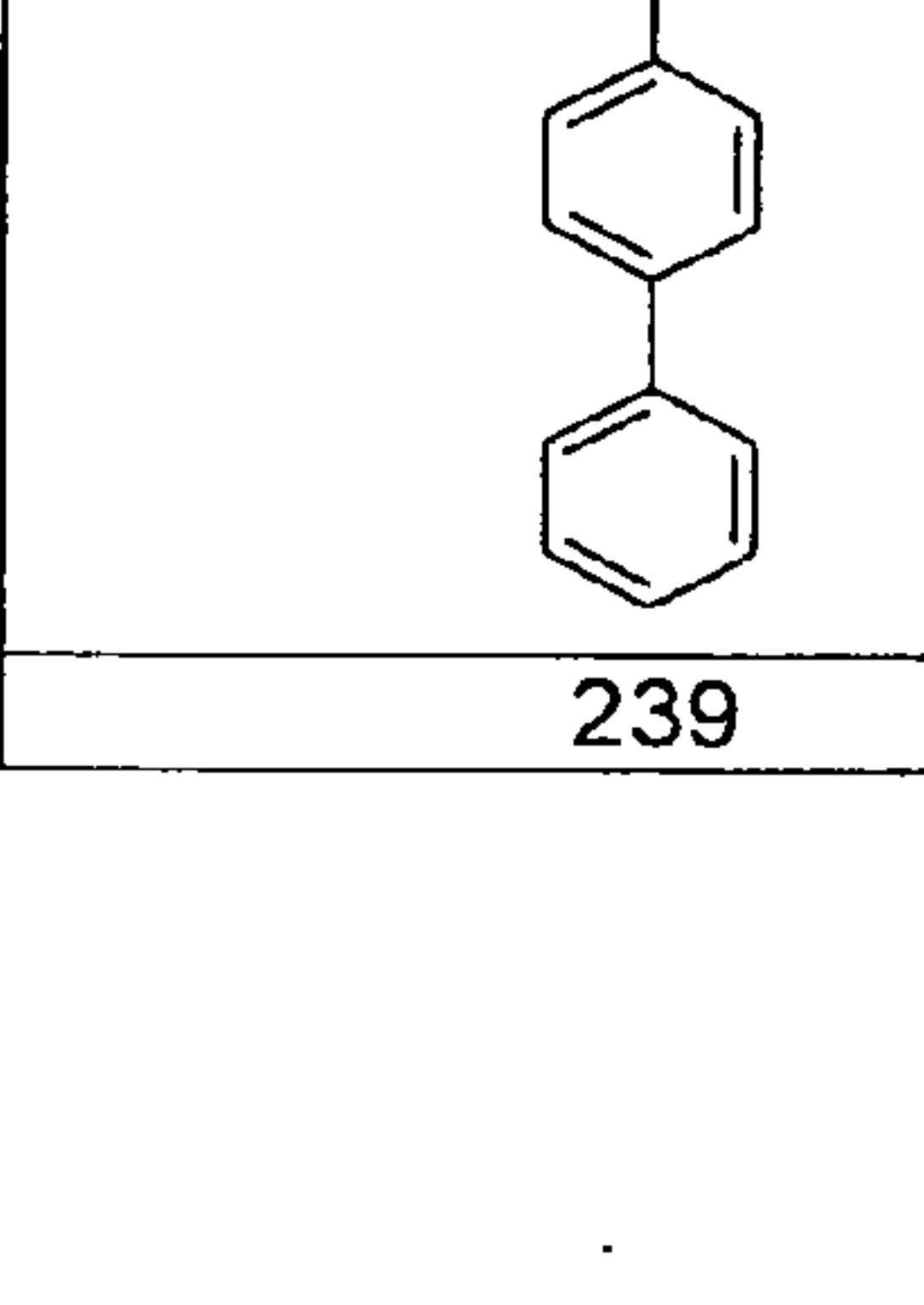
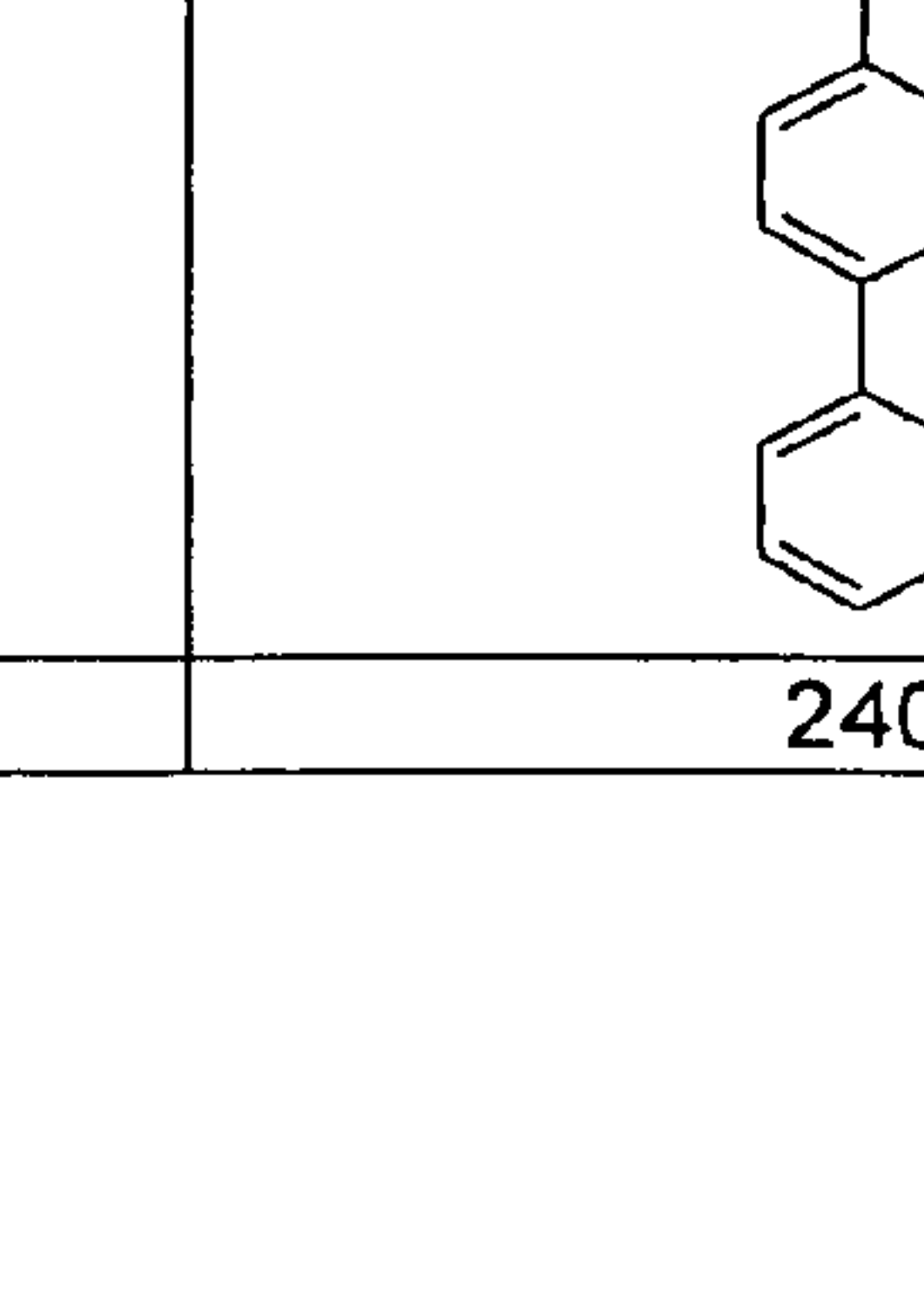
		
173	174	175
		
176	177	178
		
179	180	181
		
182	183	184
		
185	186	187

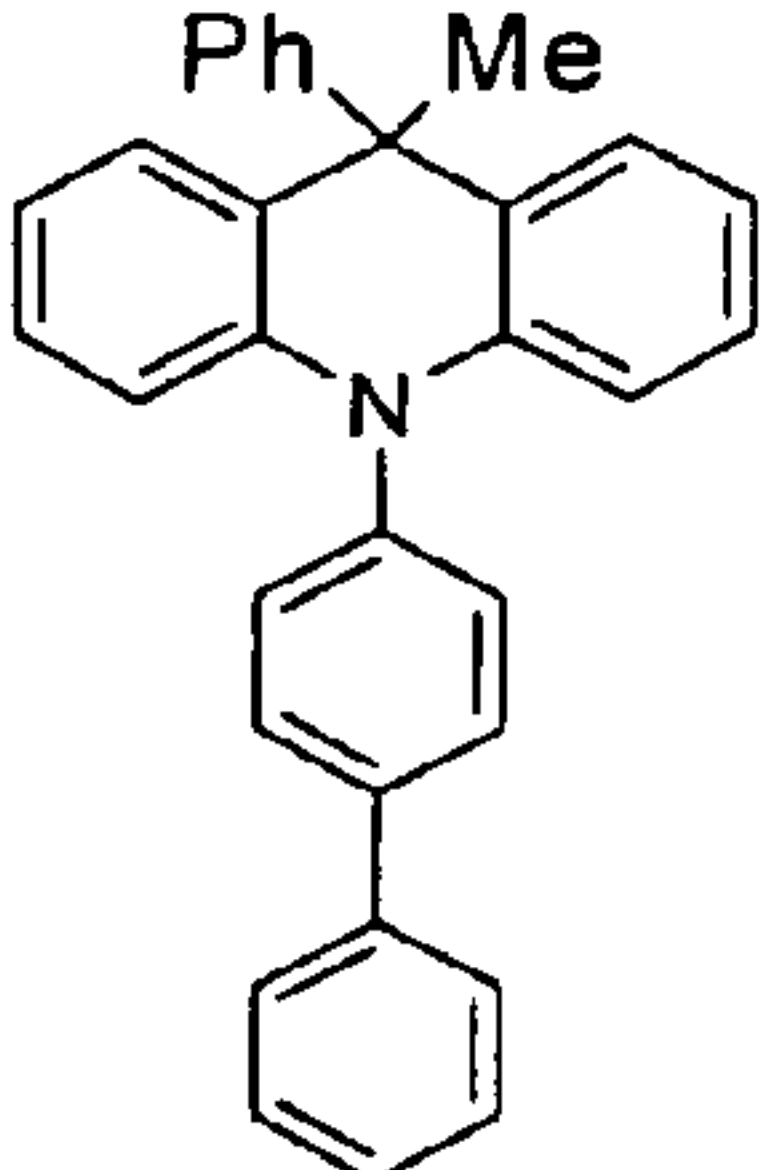
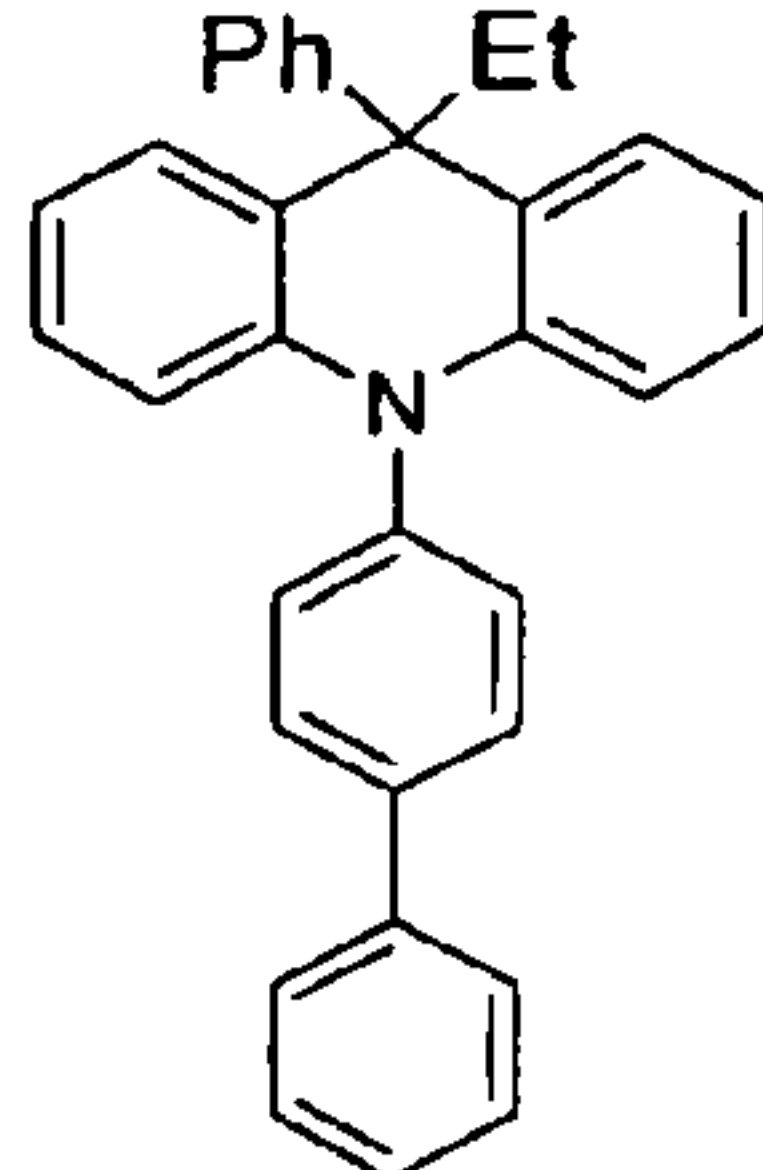
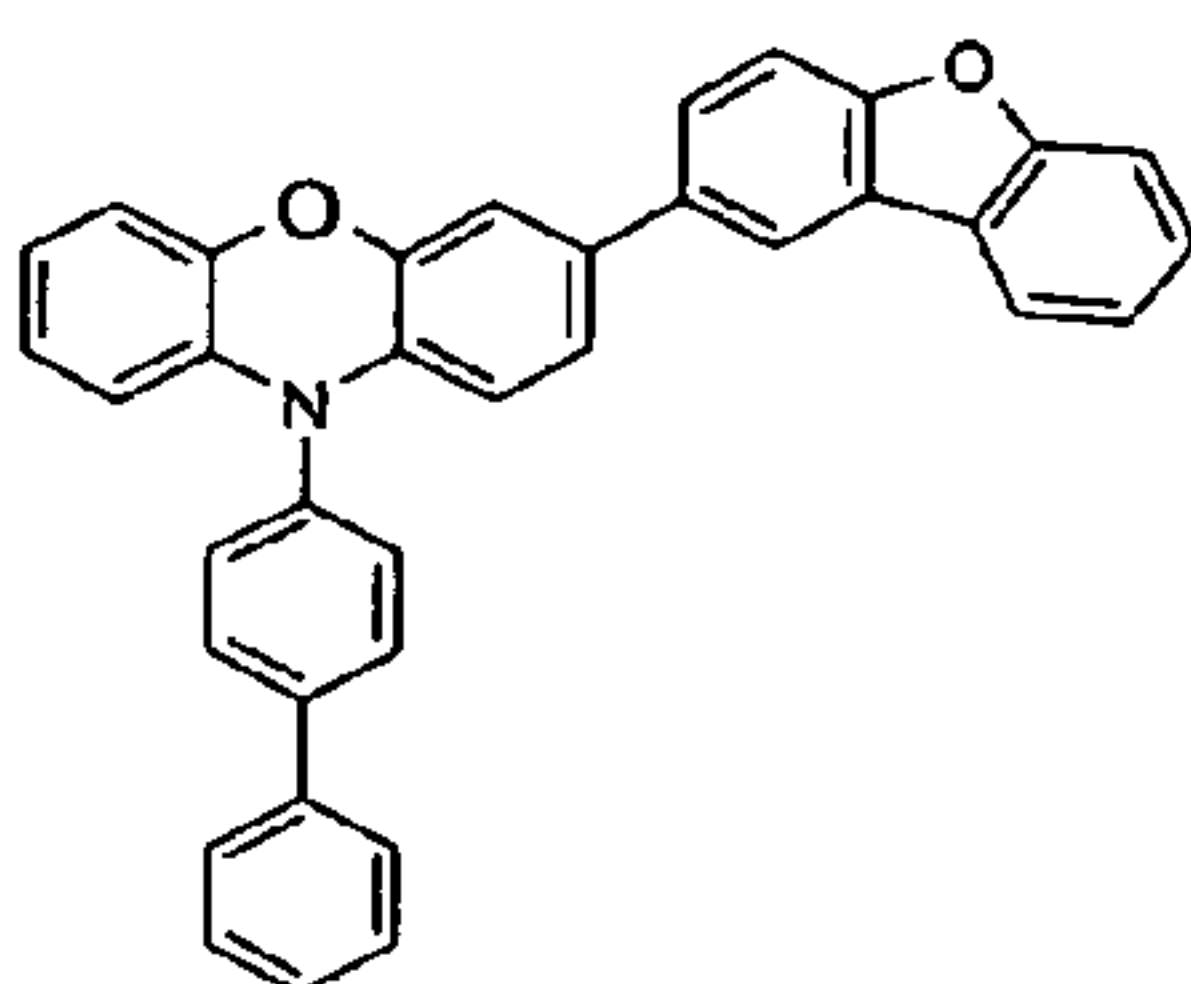
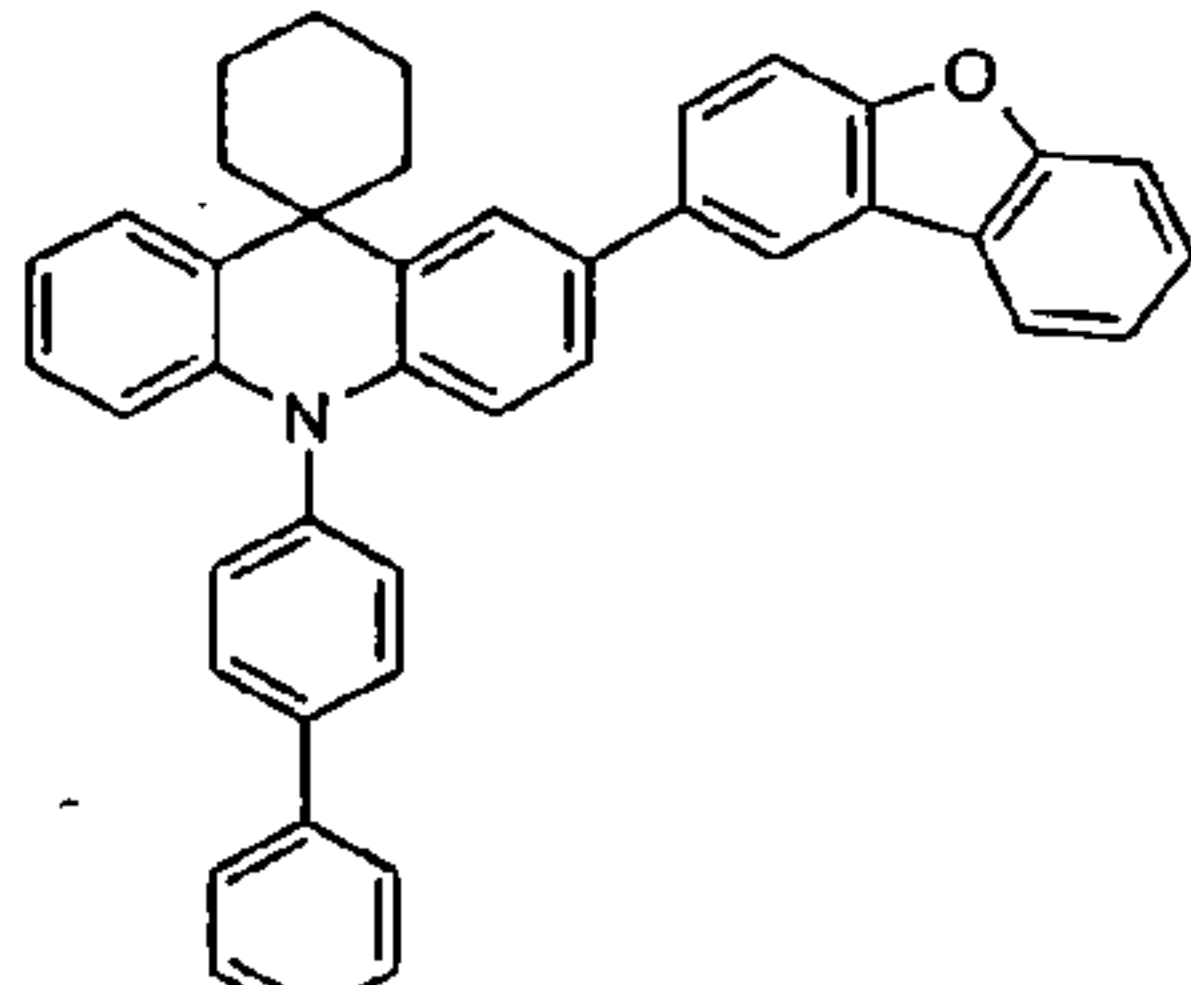
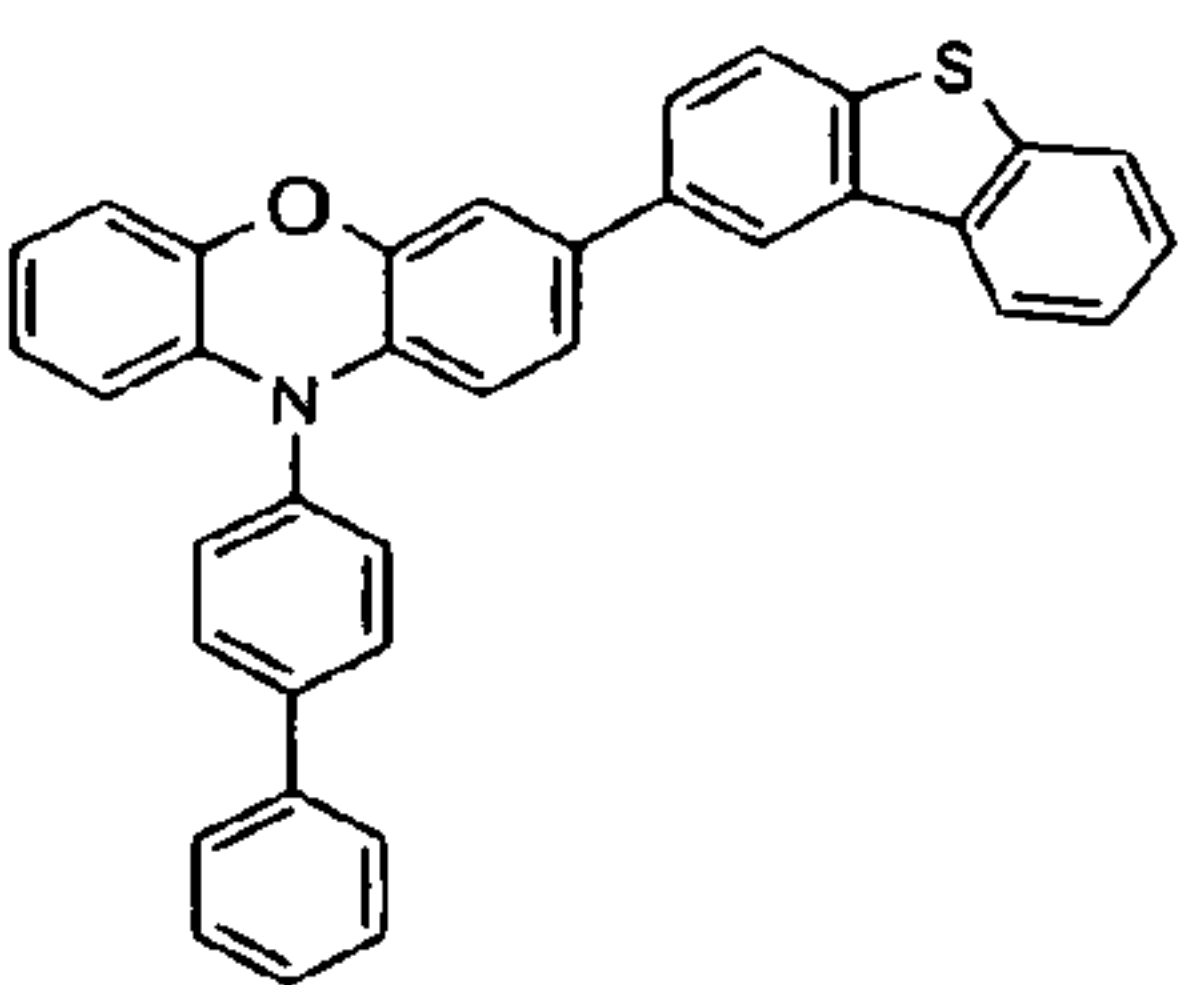
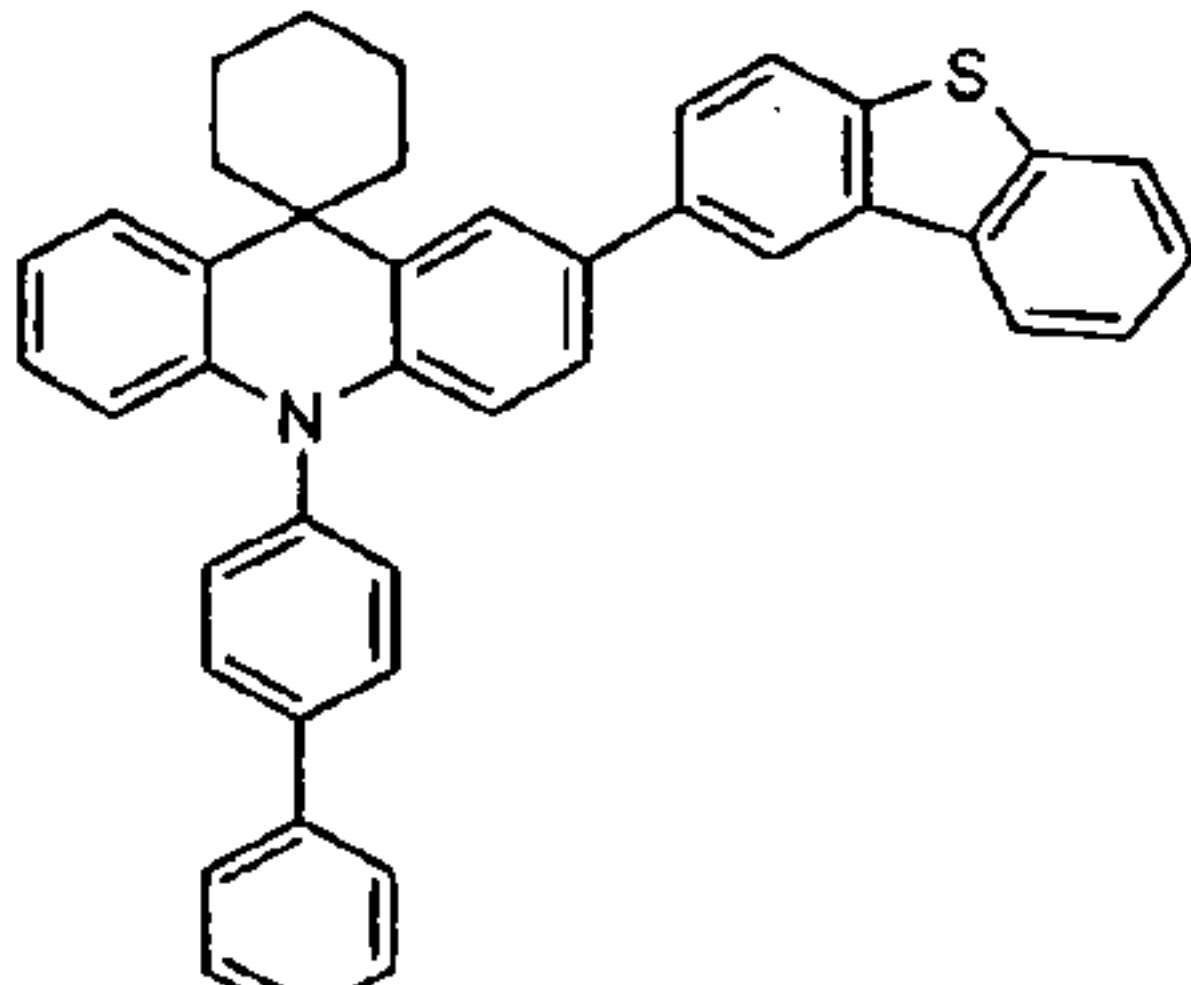
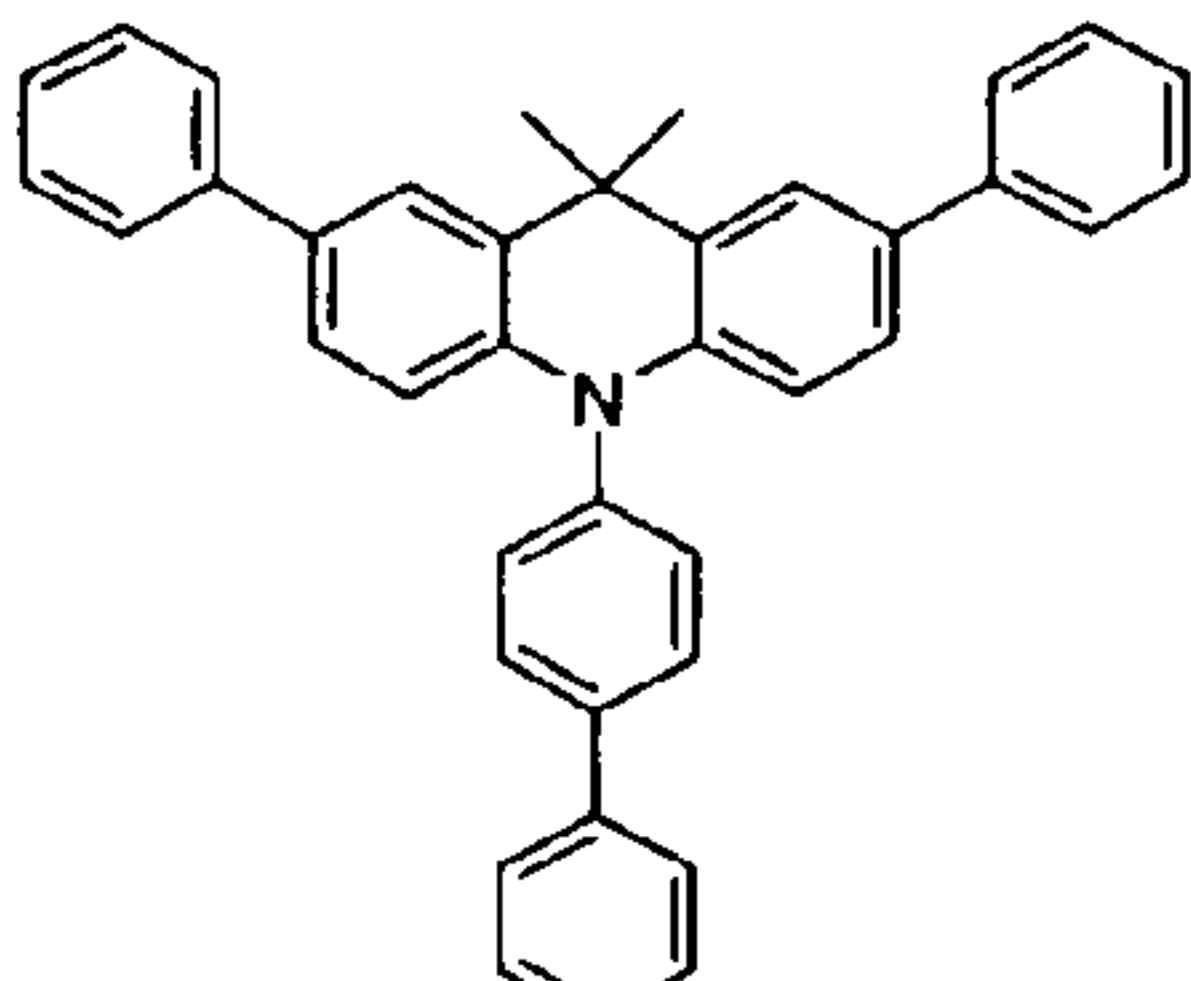
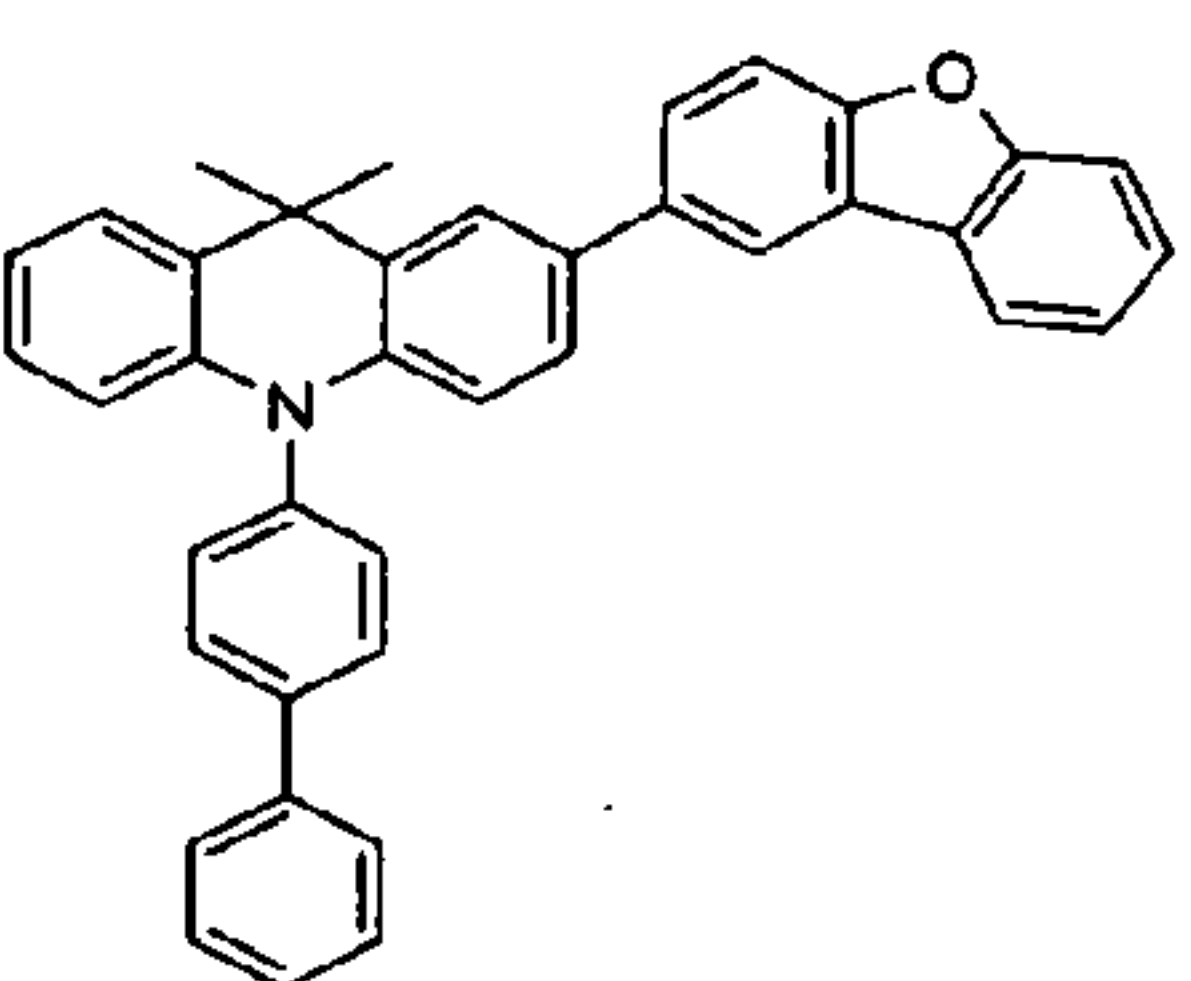
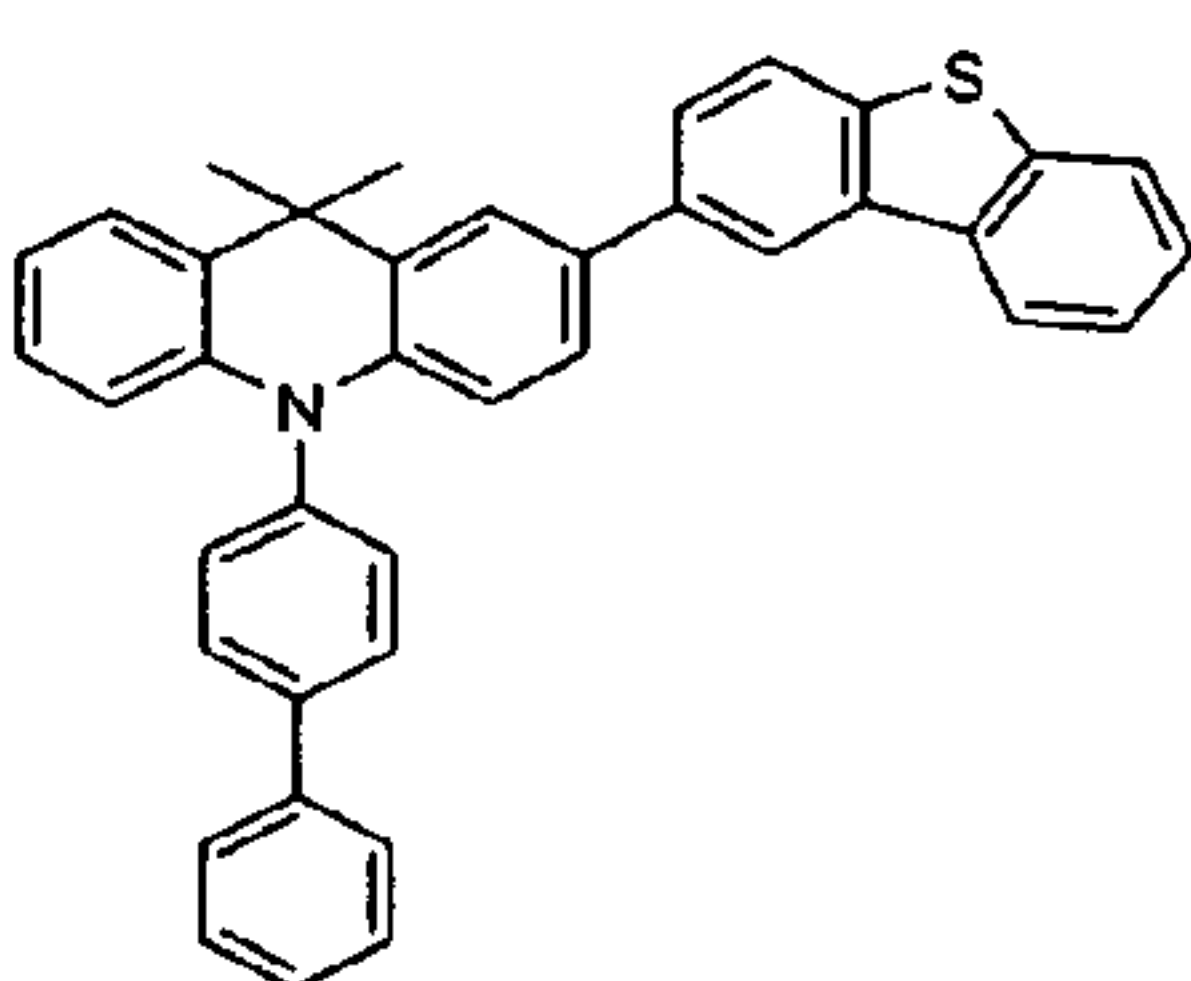
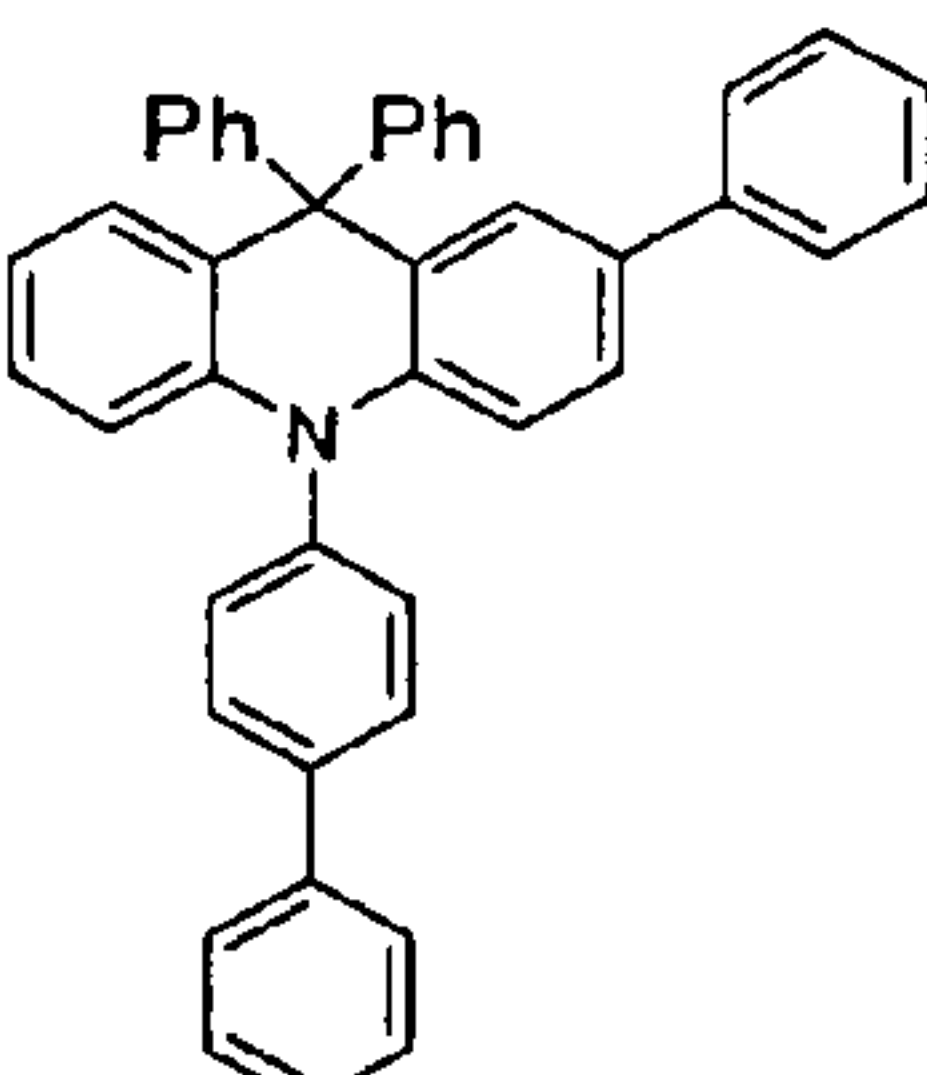
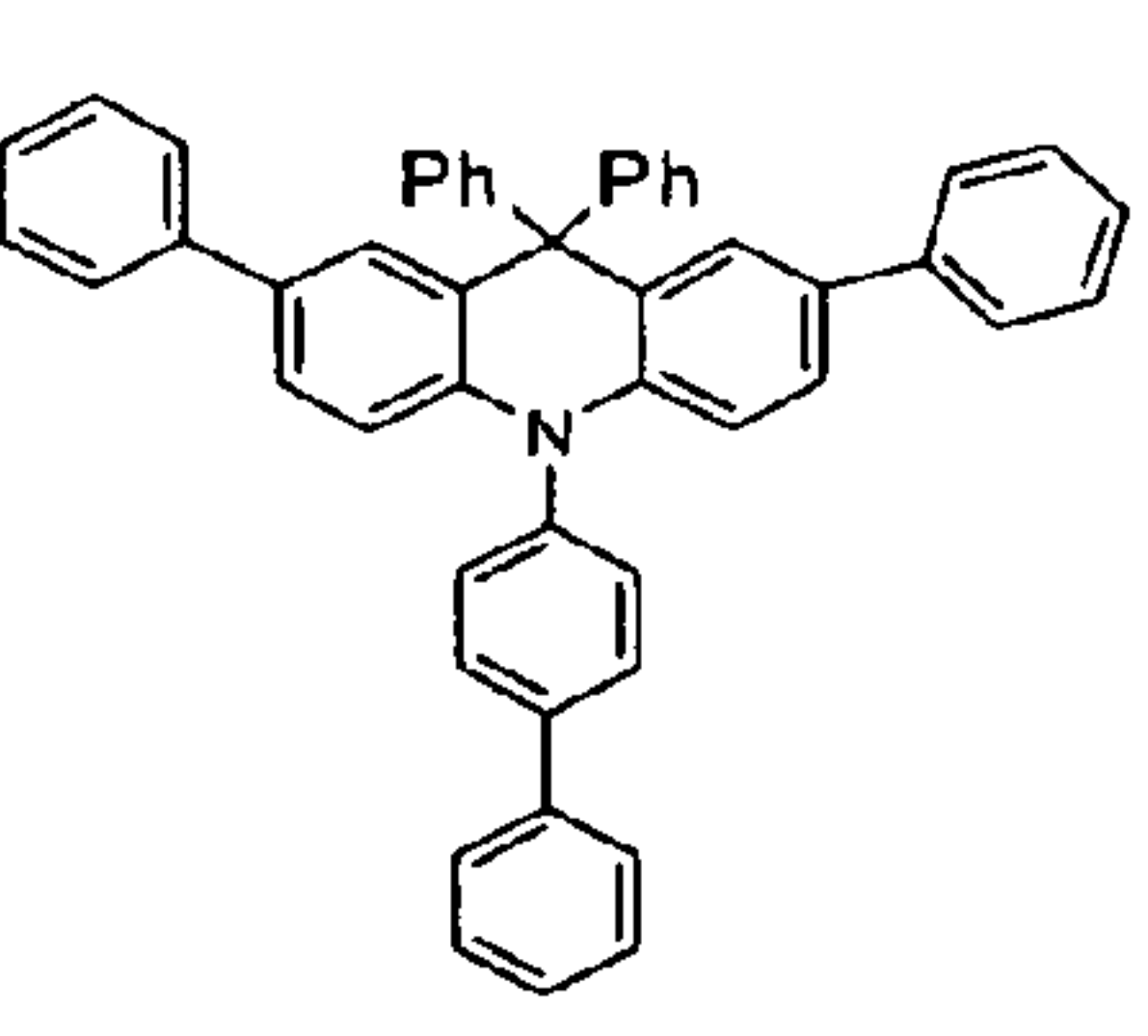
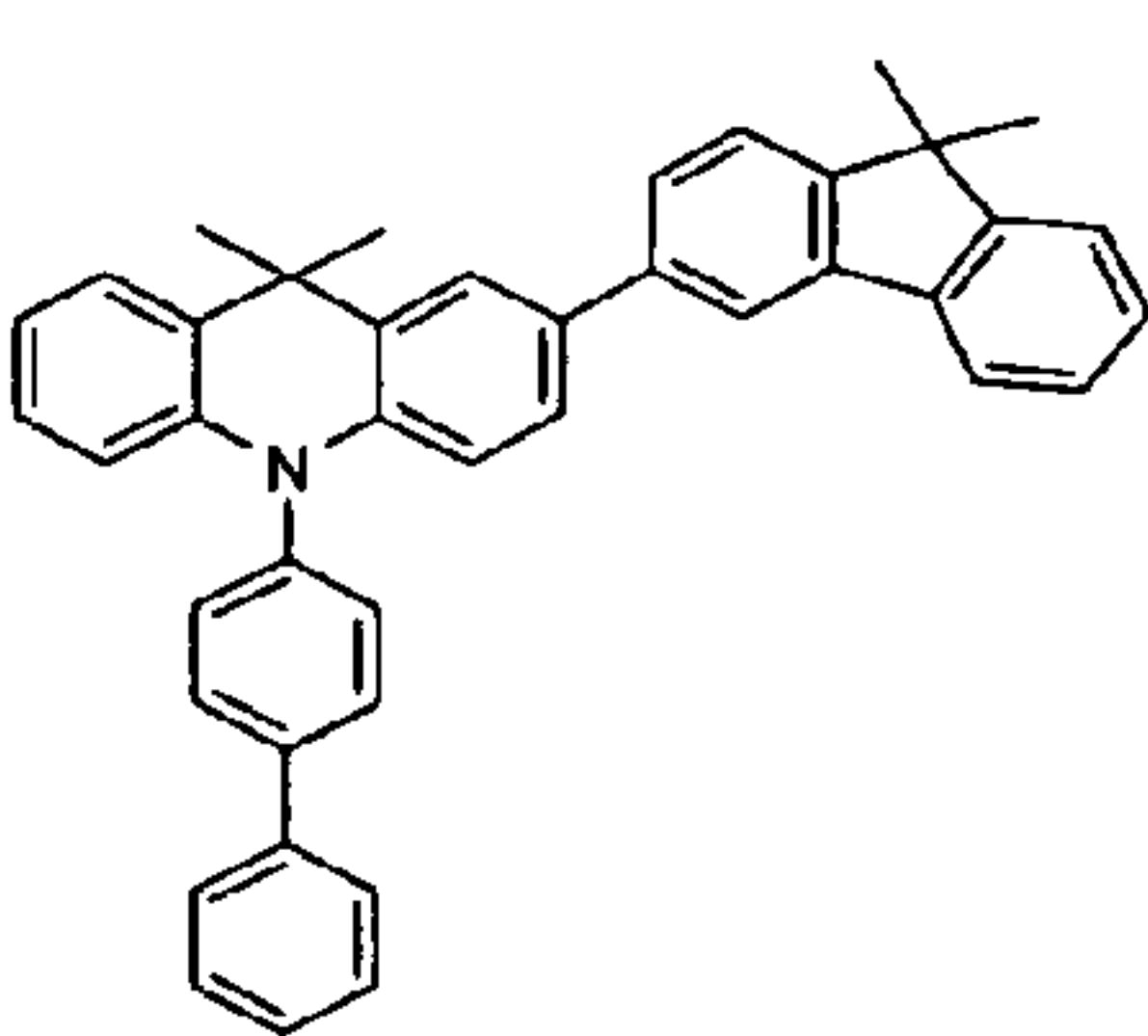
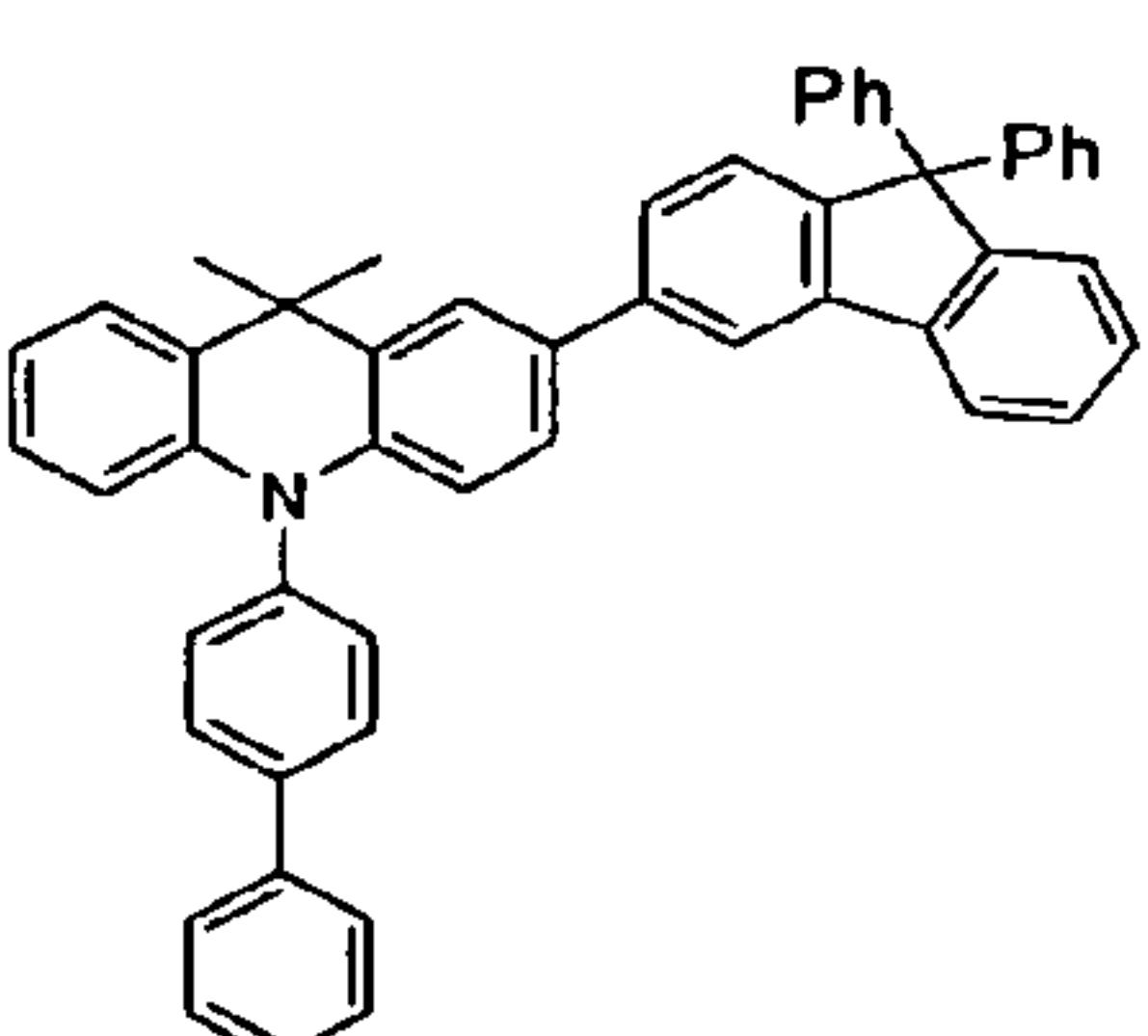
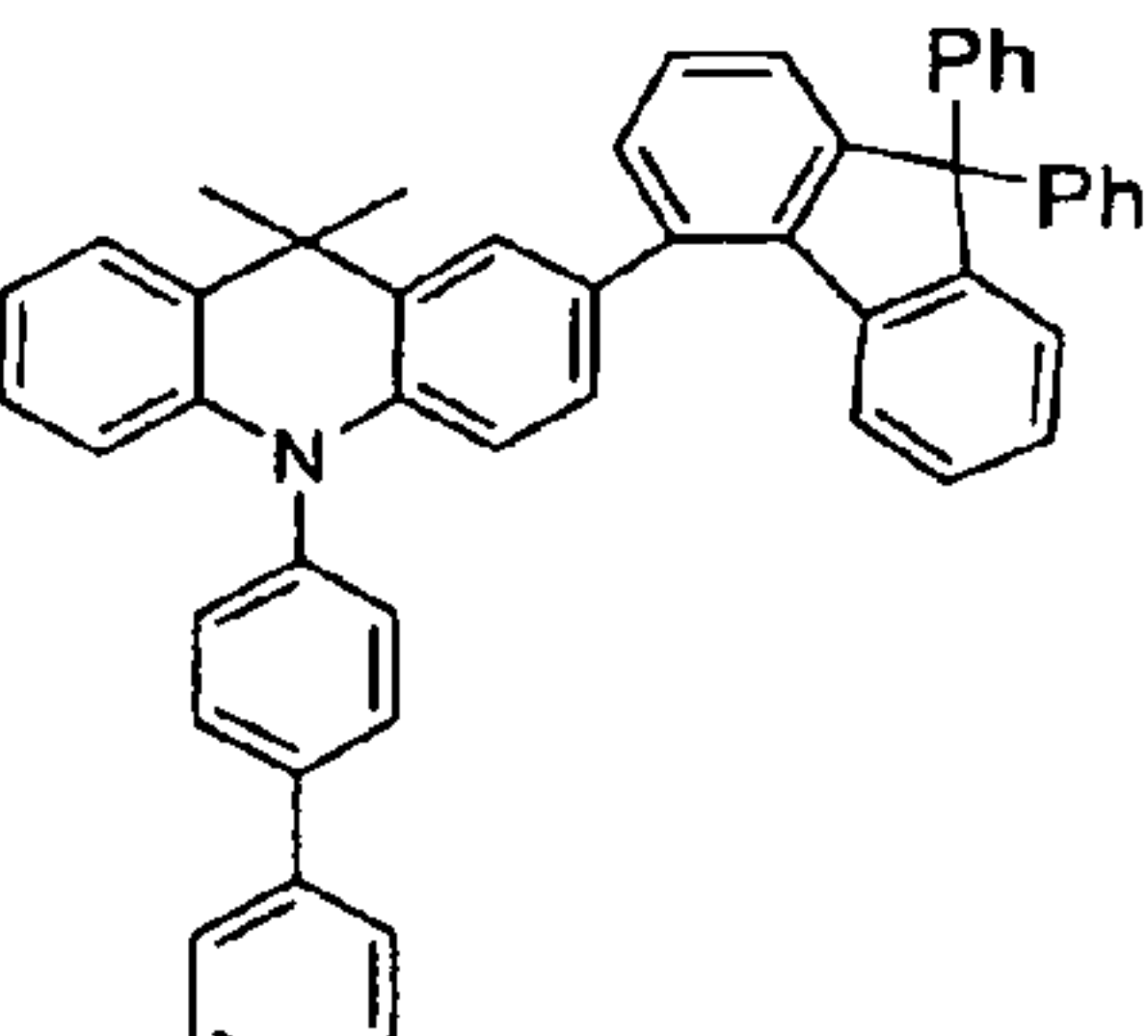
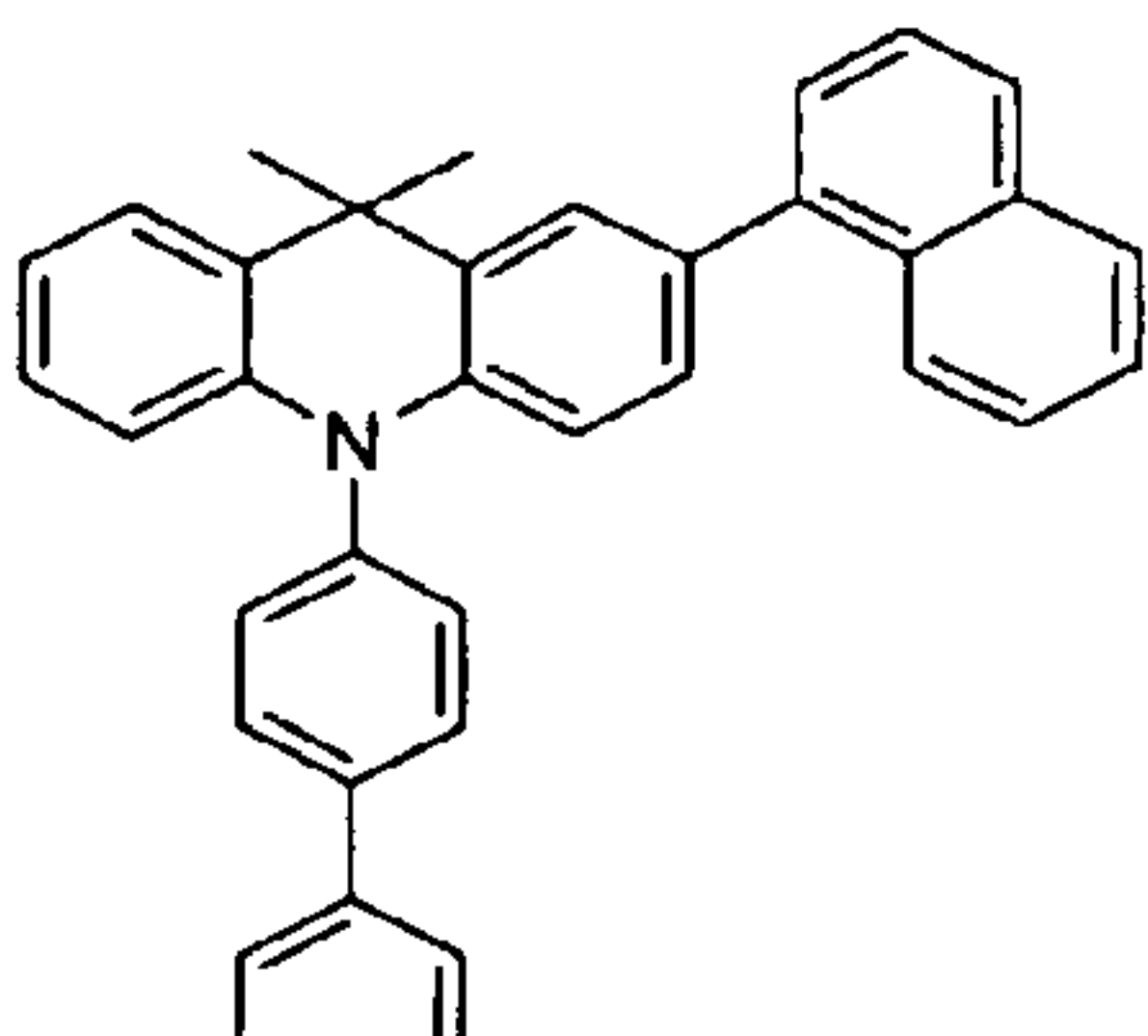
		
188	189	190
		
191	192	193
		
194	195	196
		
197	198	199

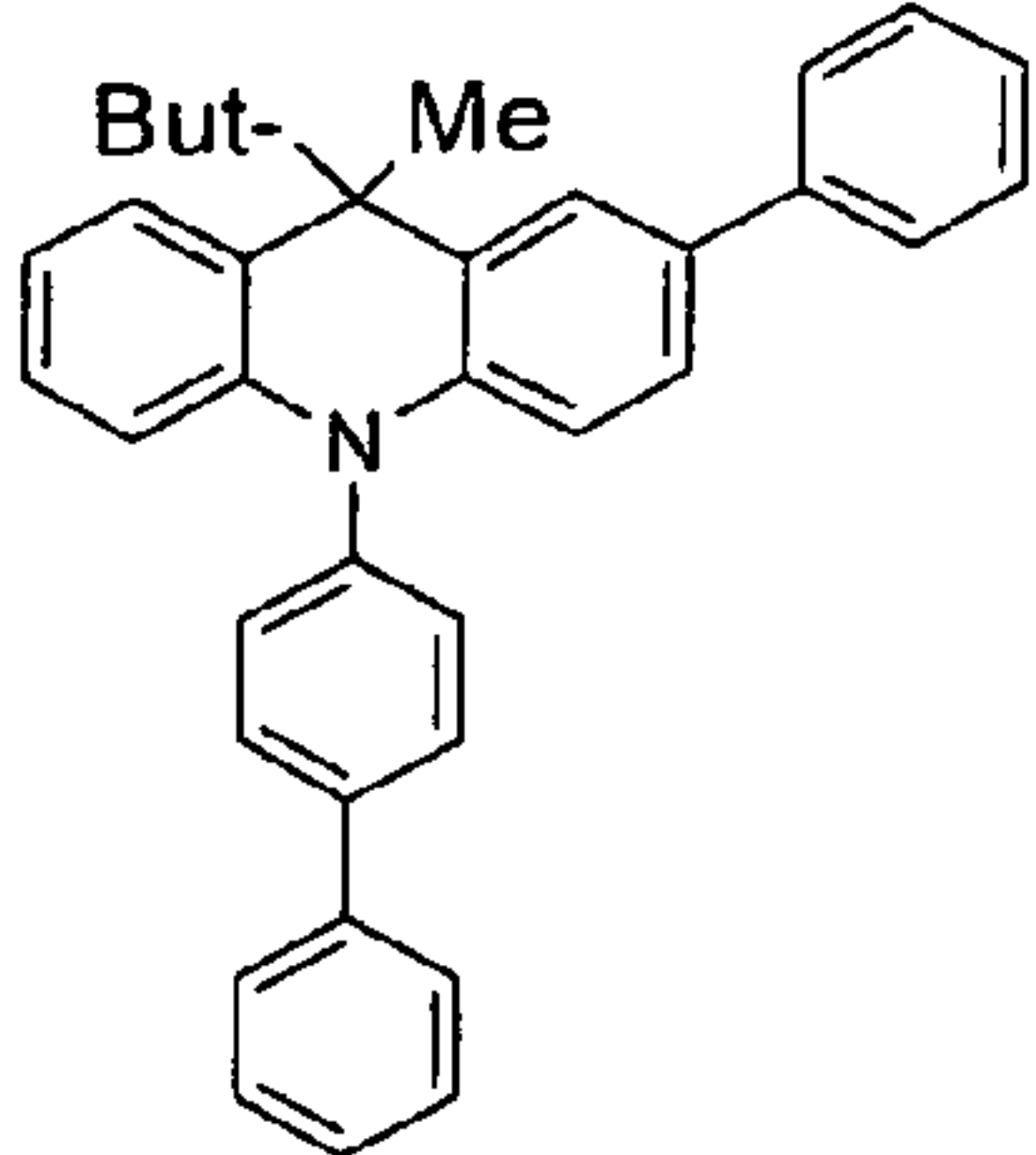
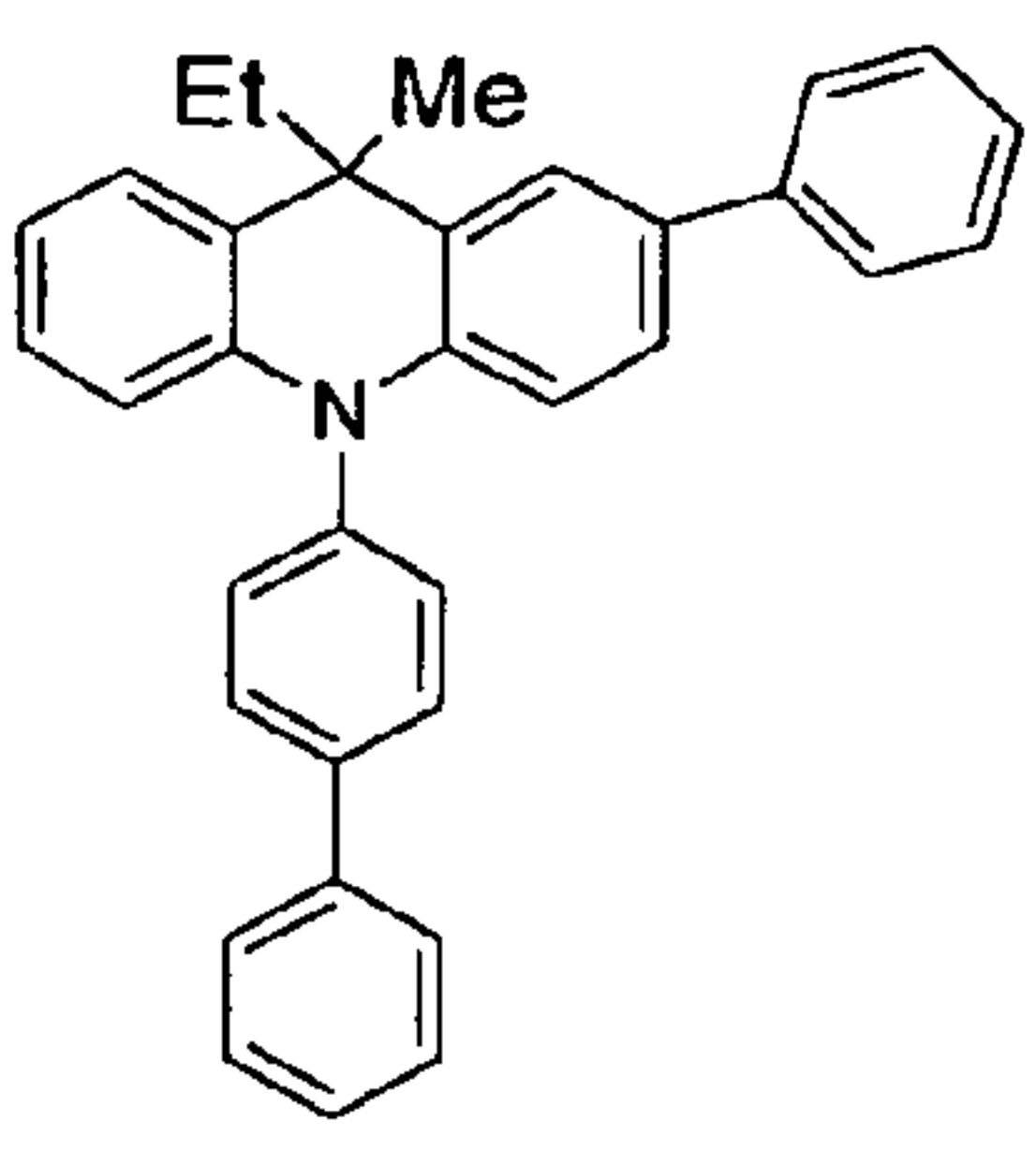
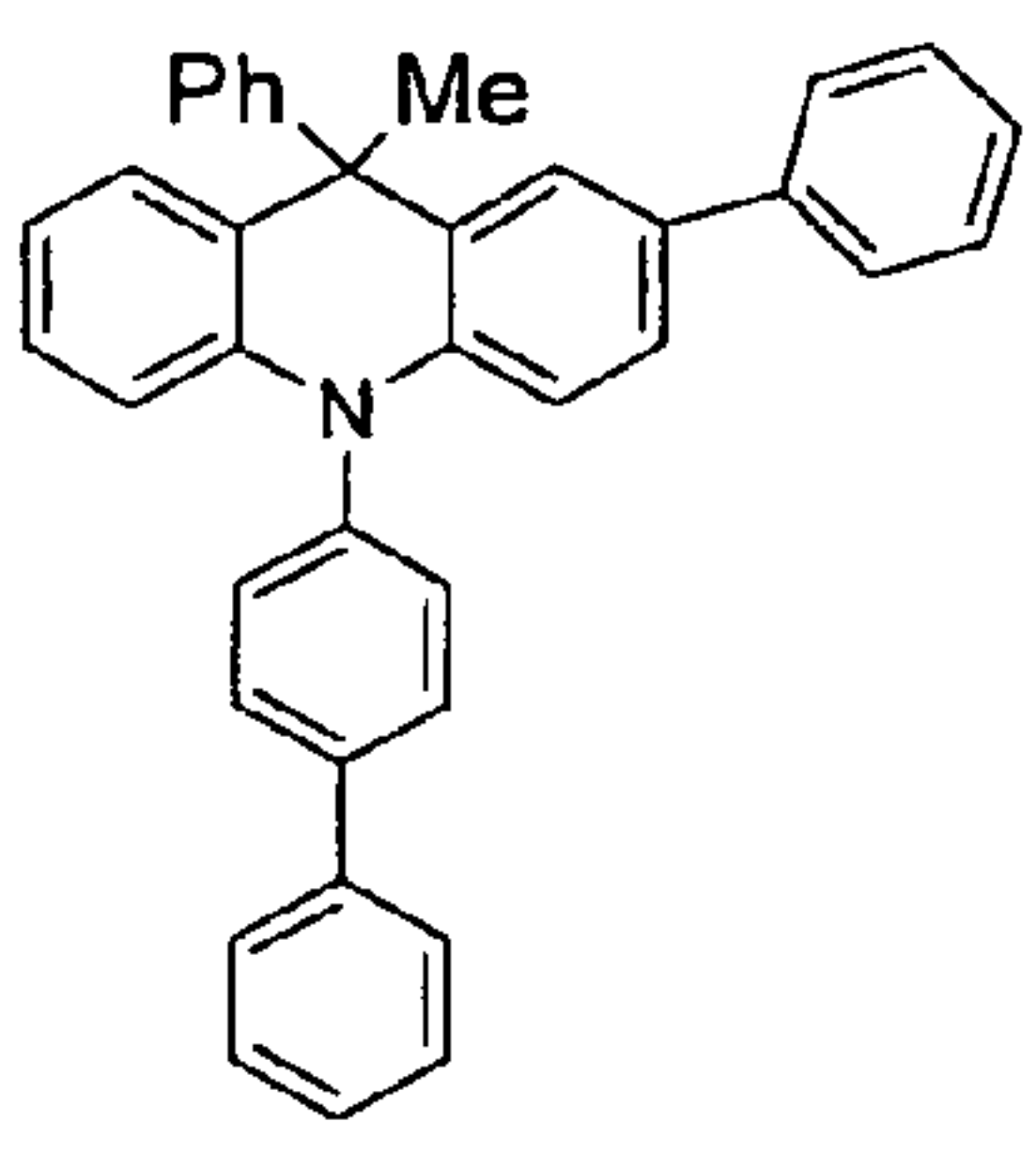
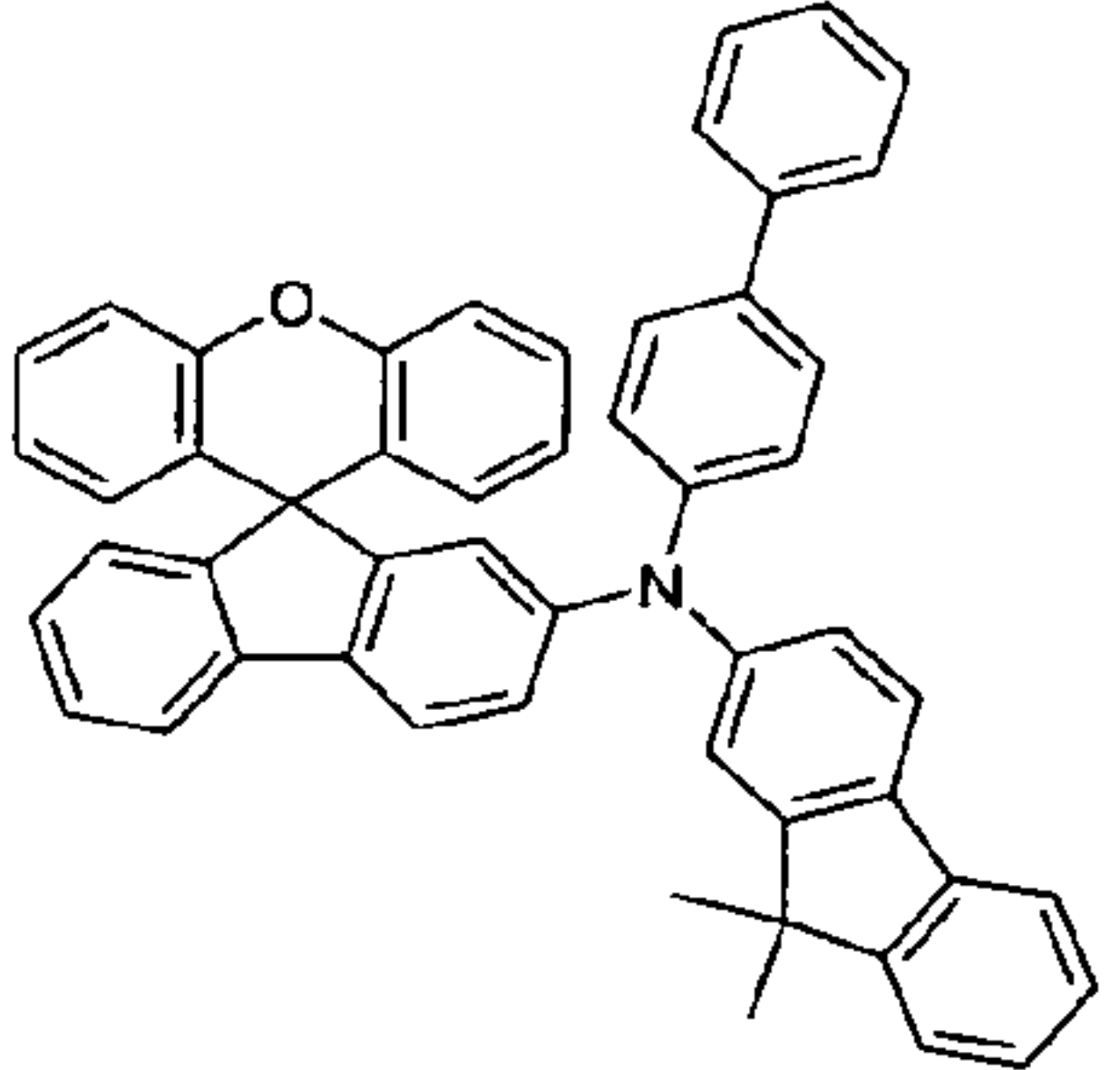
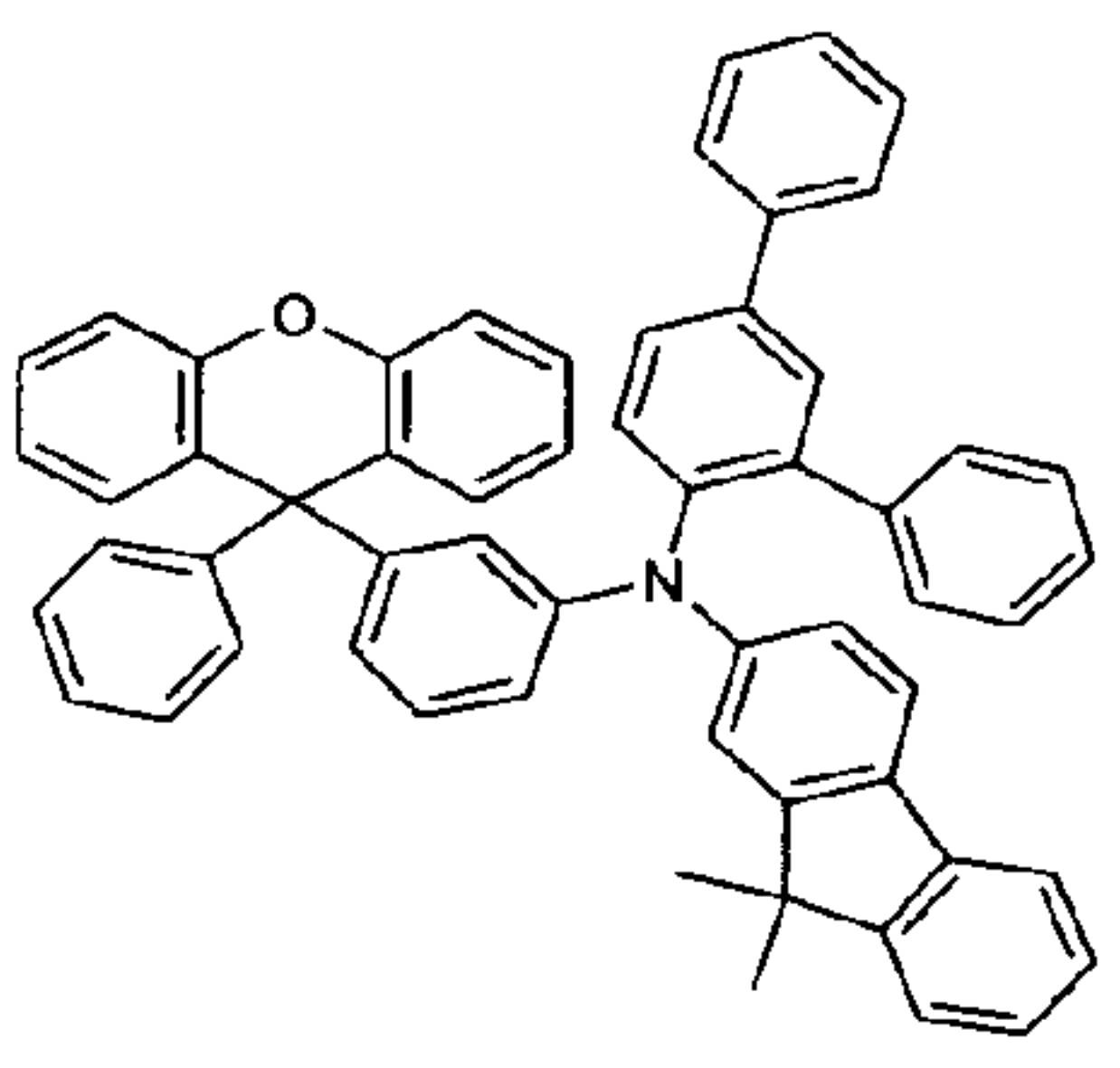
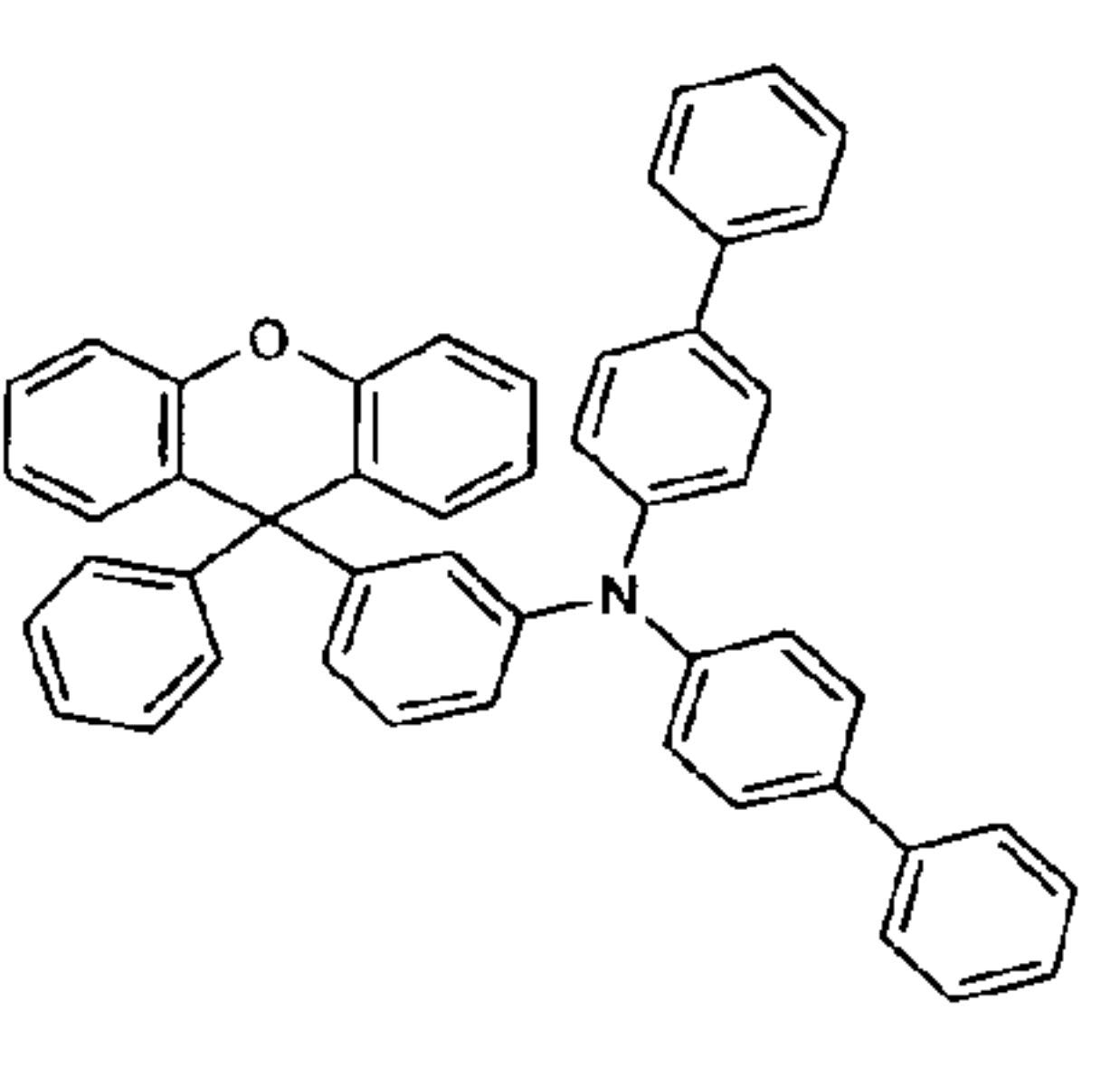
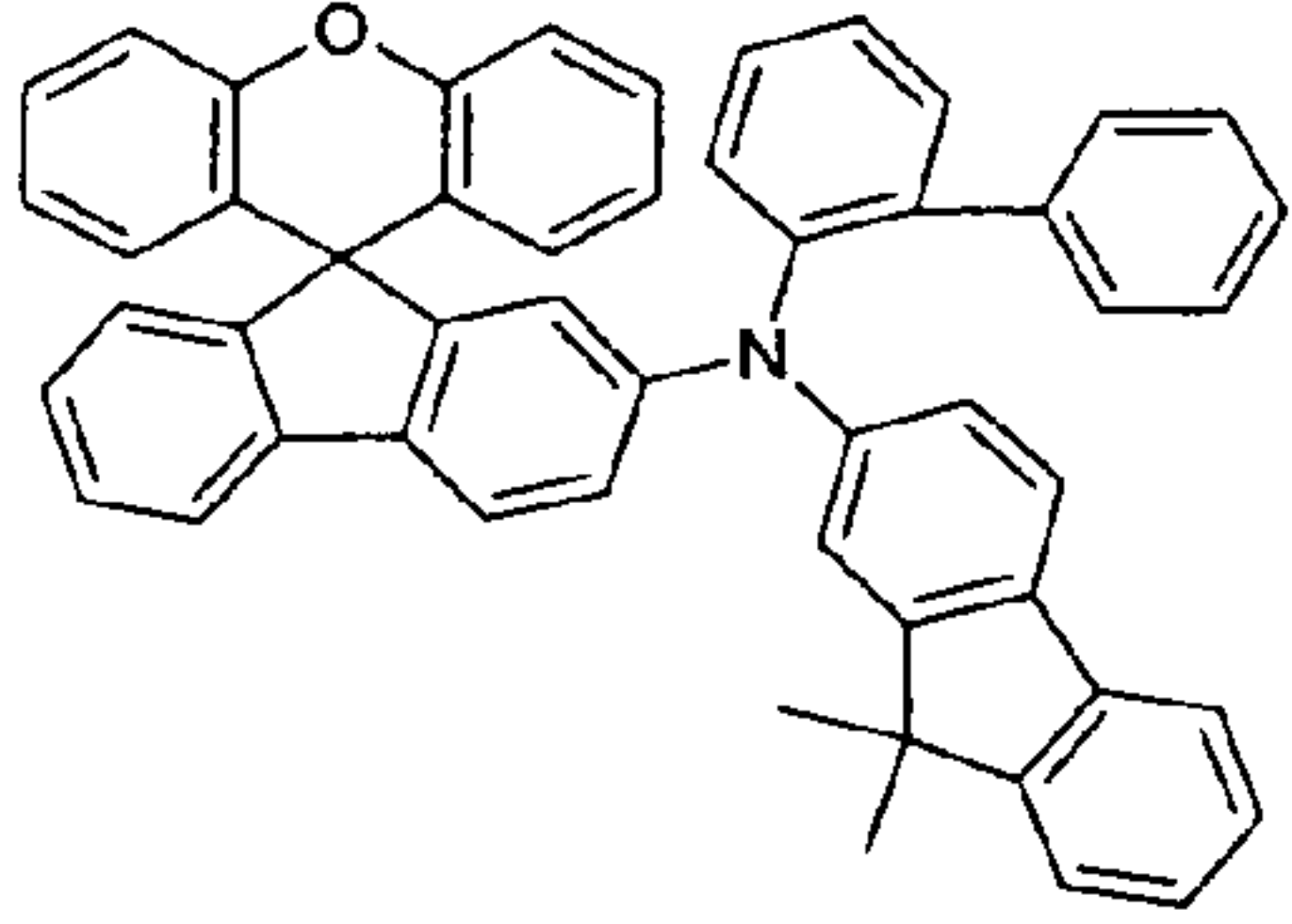
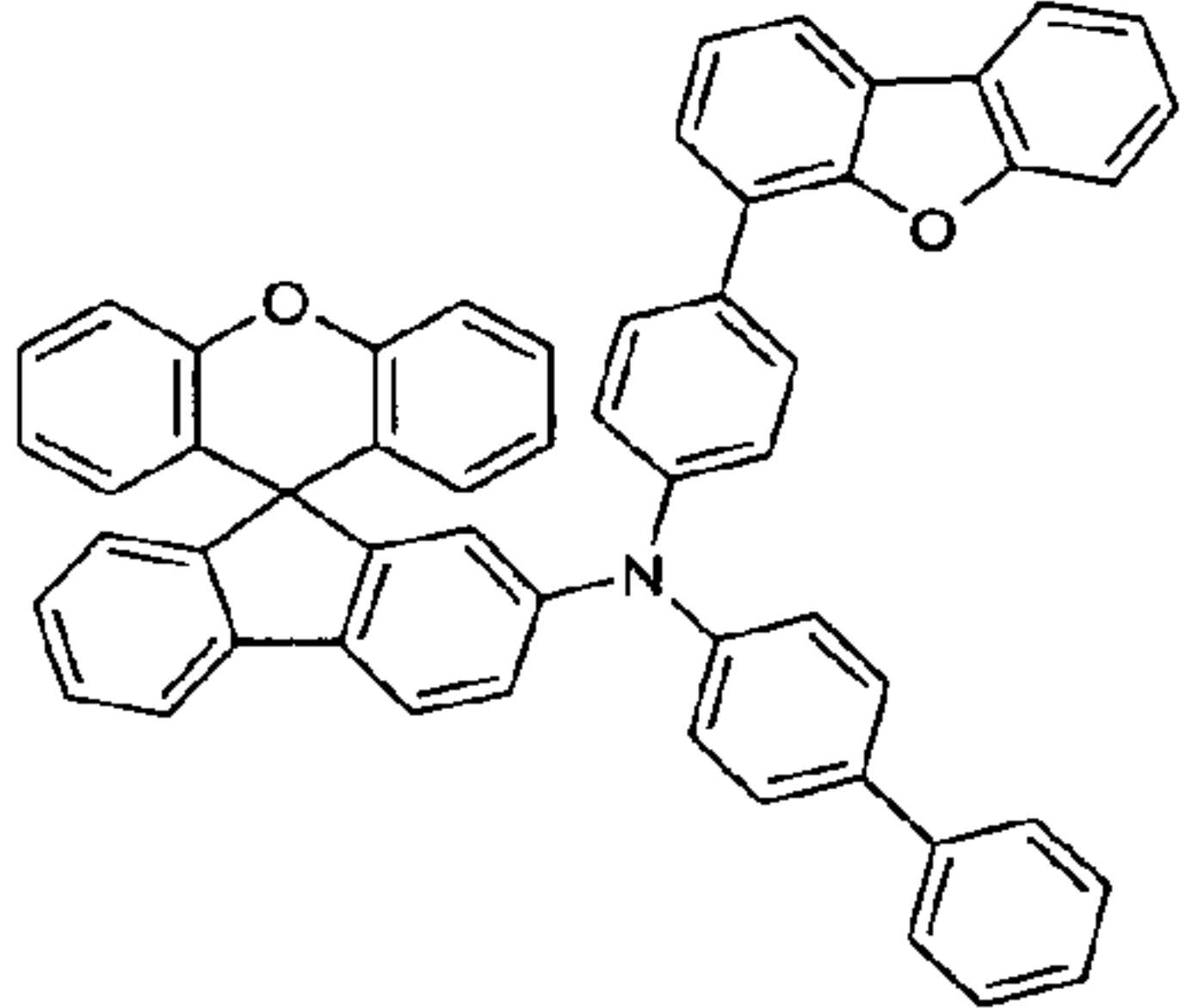
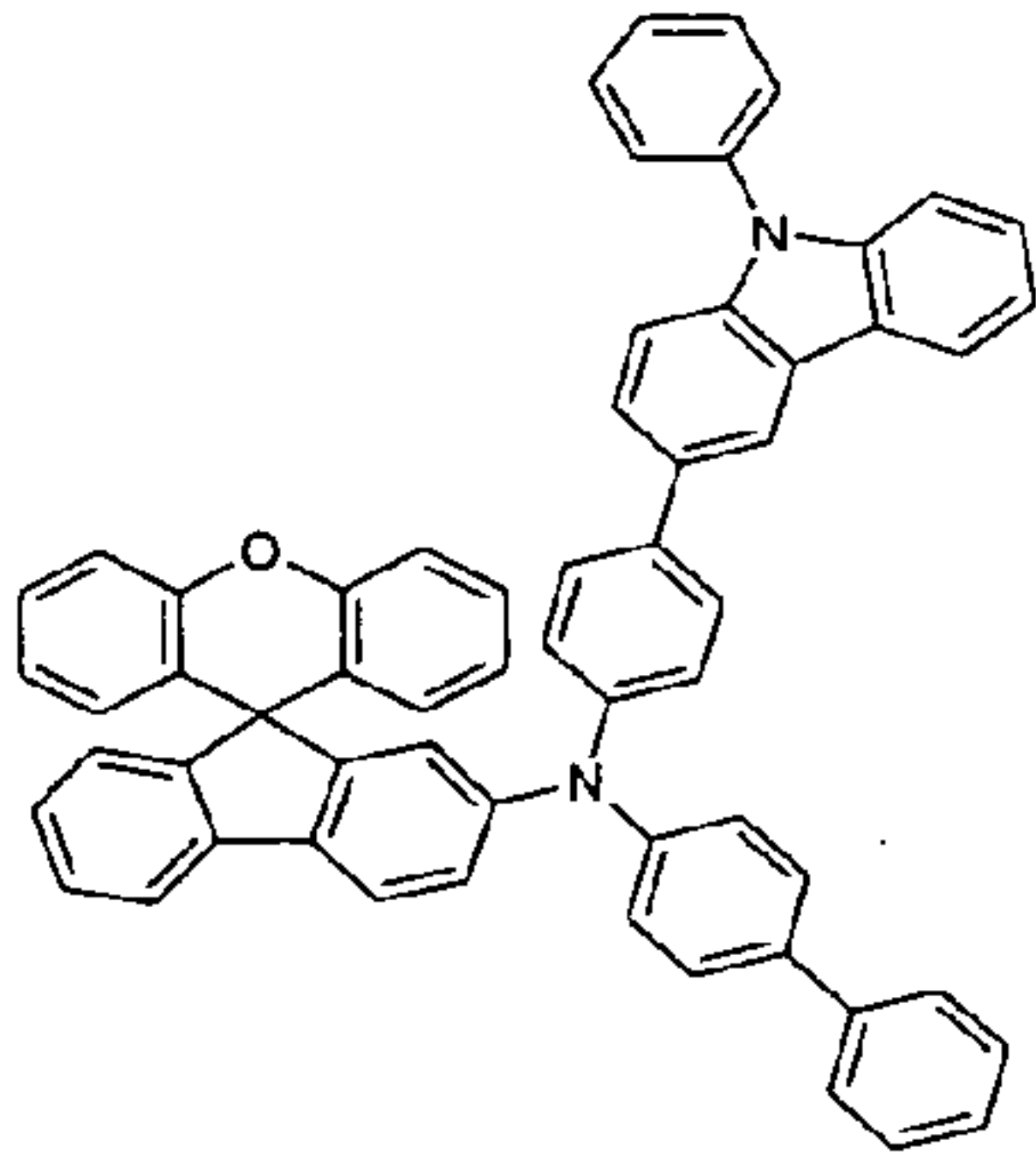
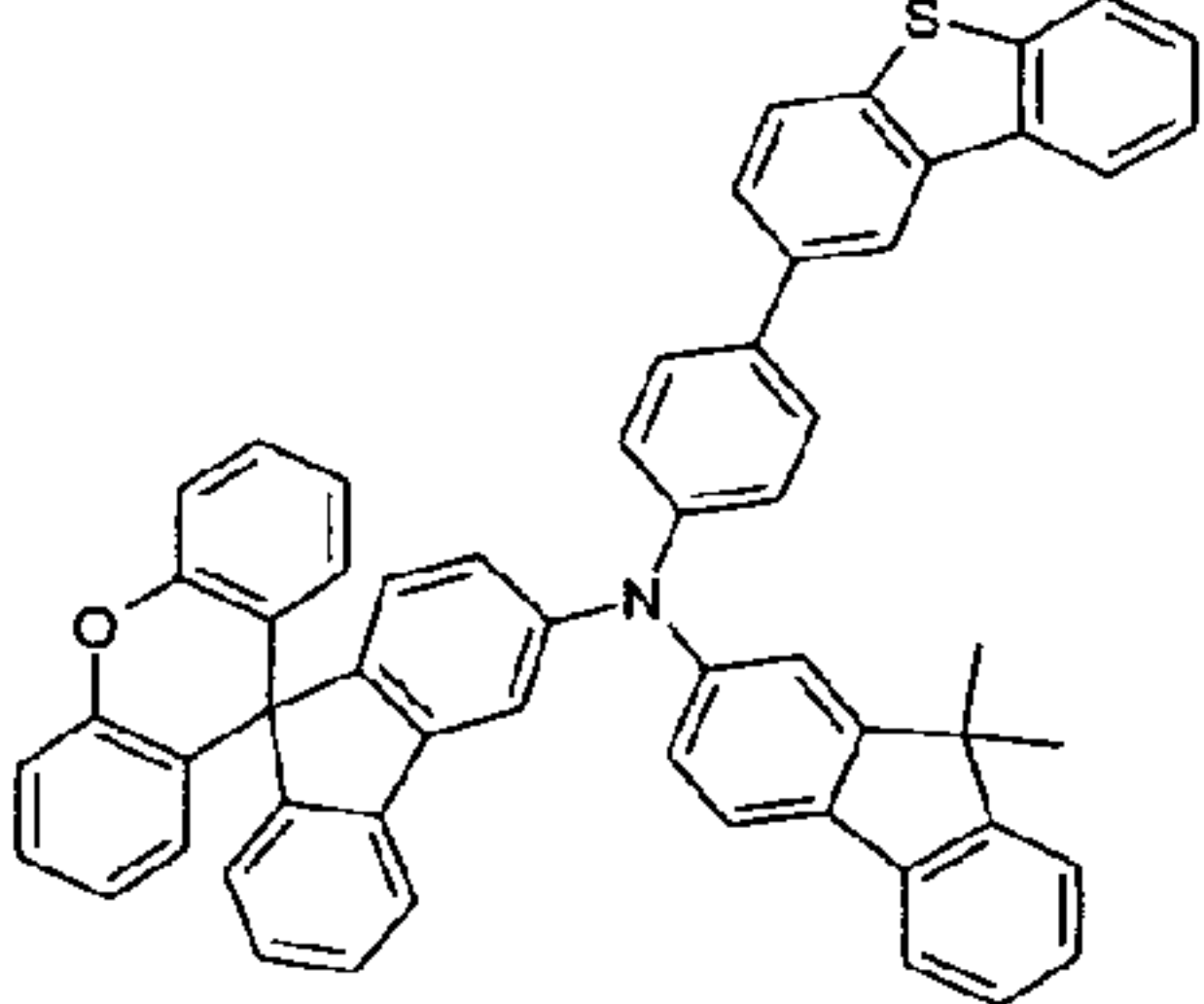
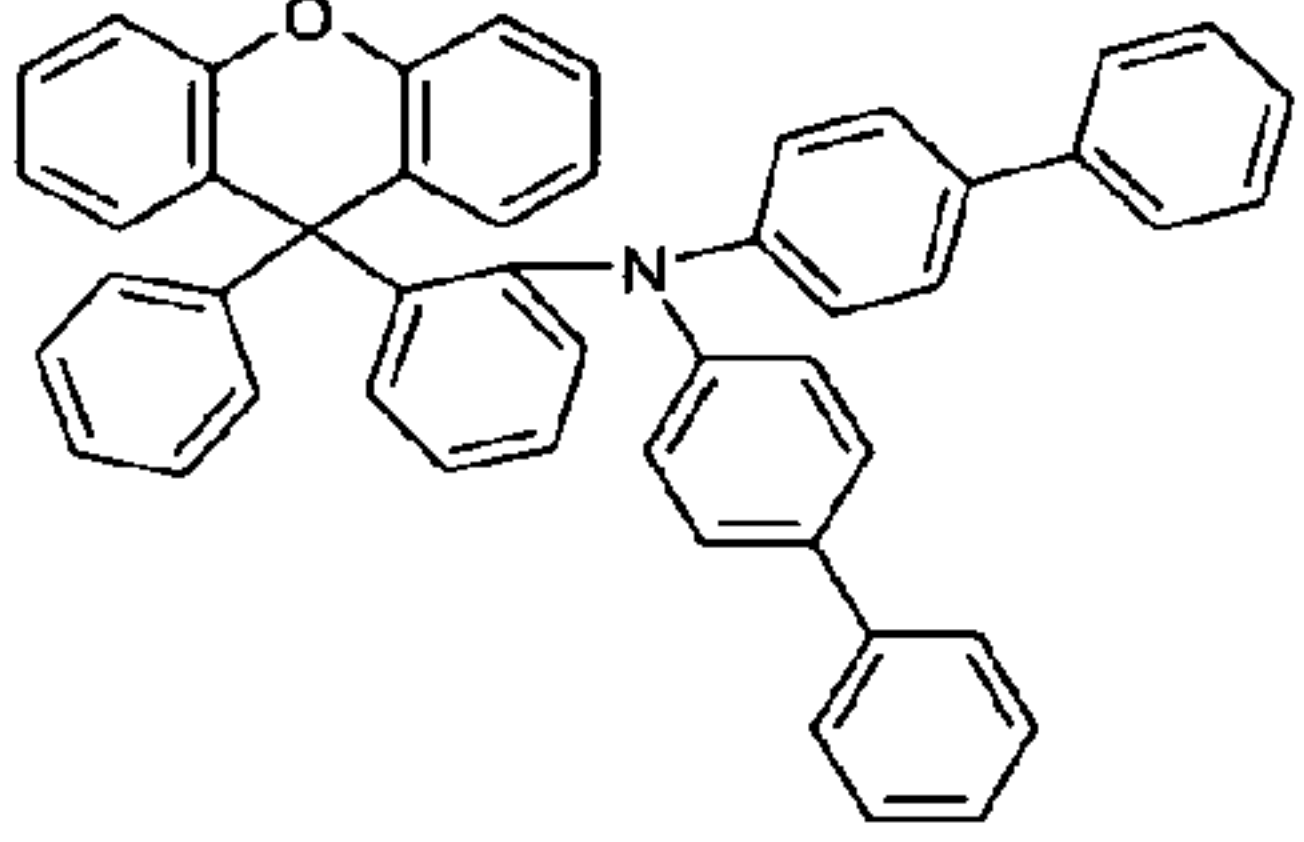
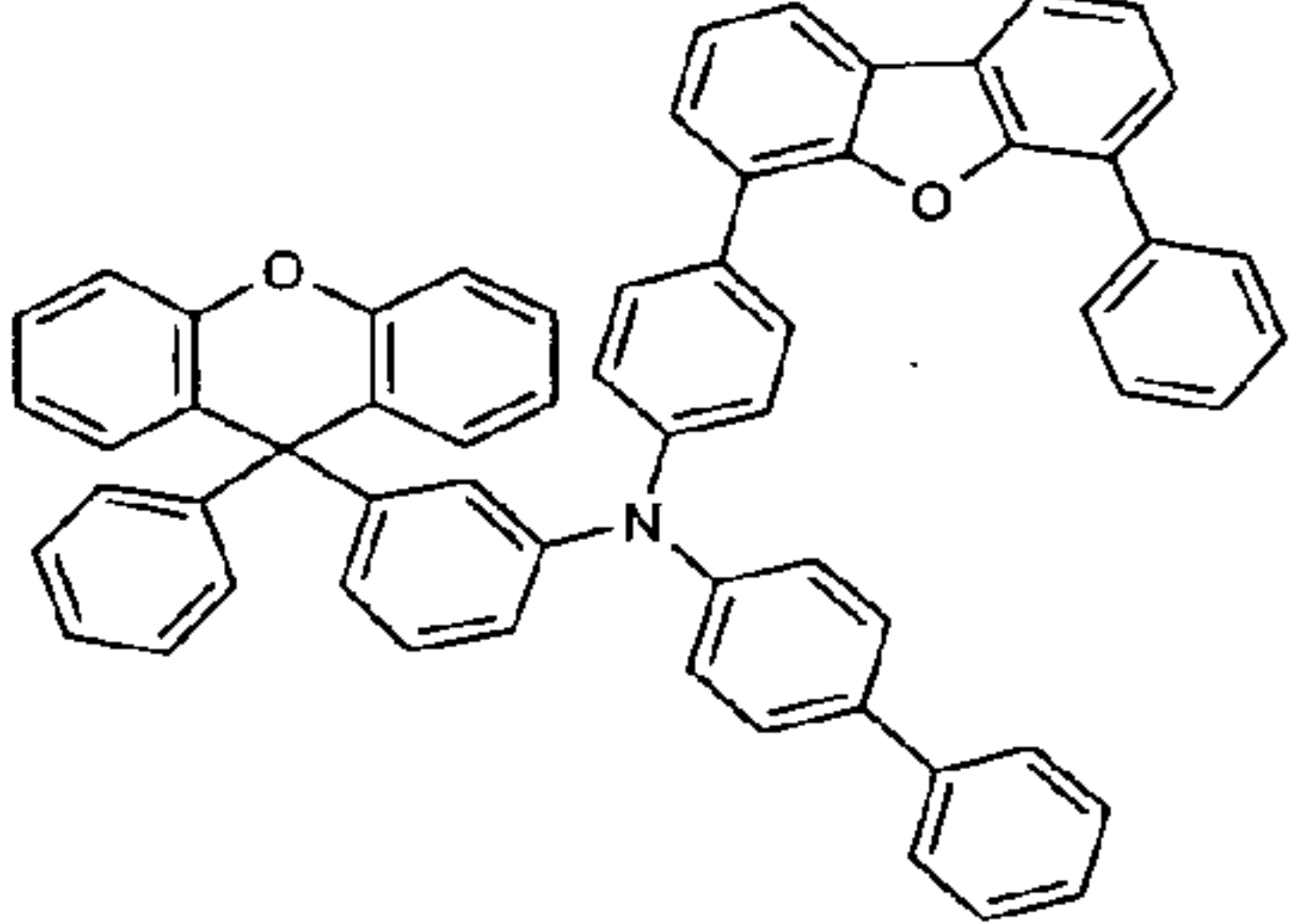
		
200	201	202
		
203	204	205
		
206	207	208

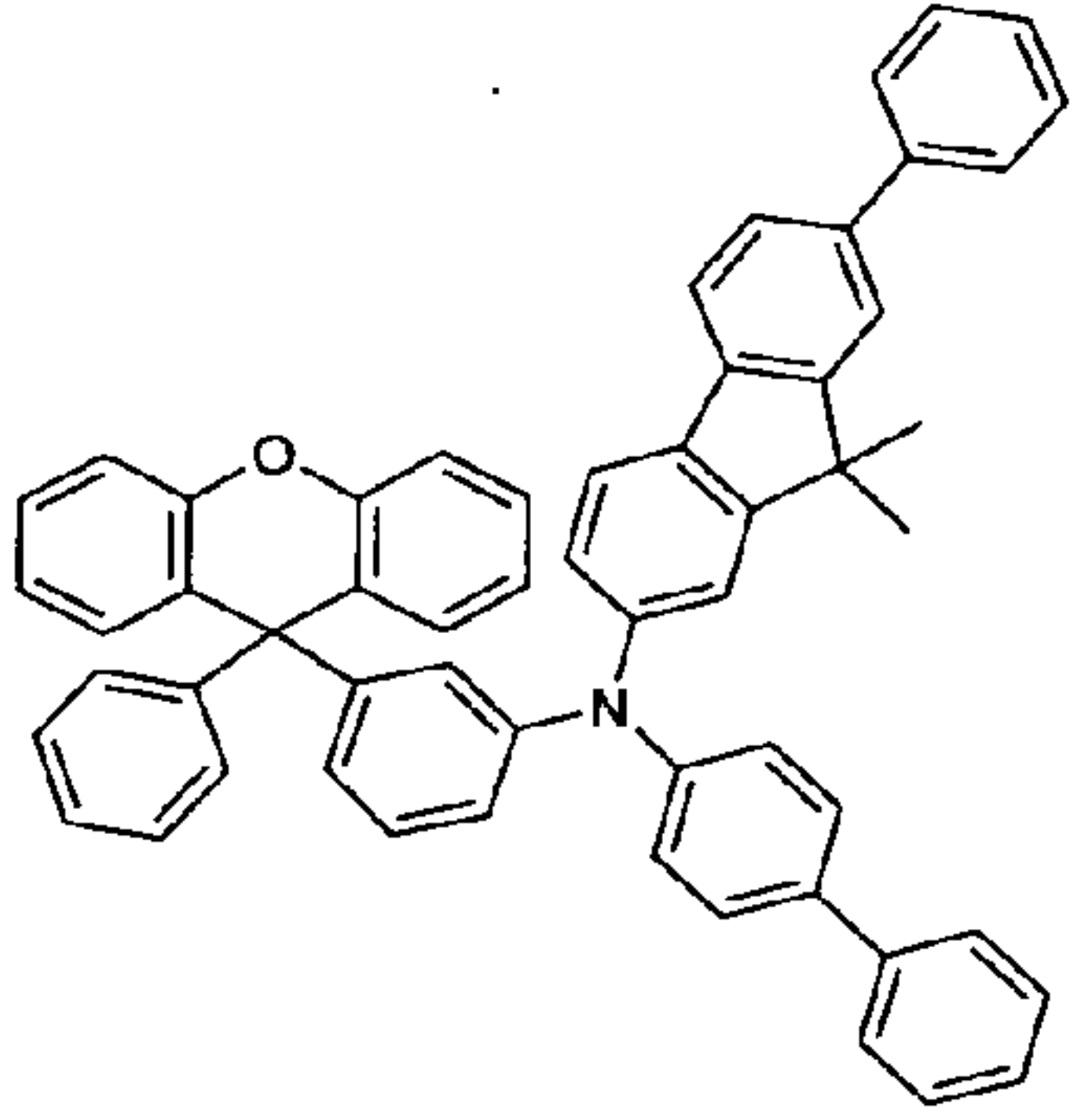
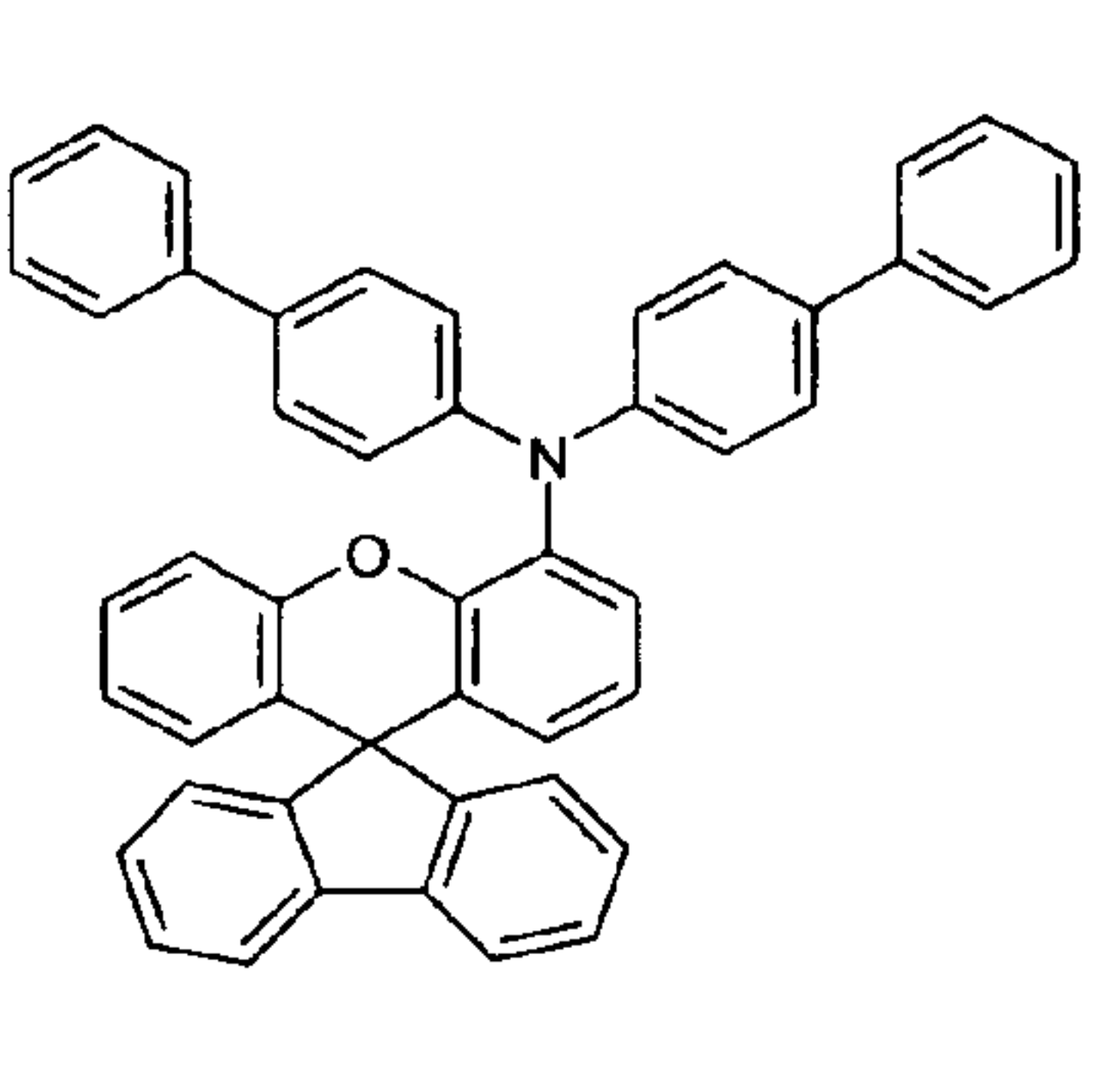
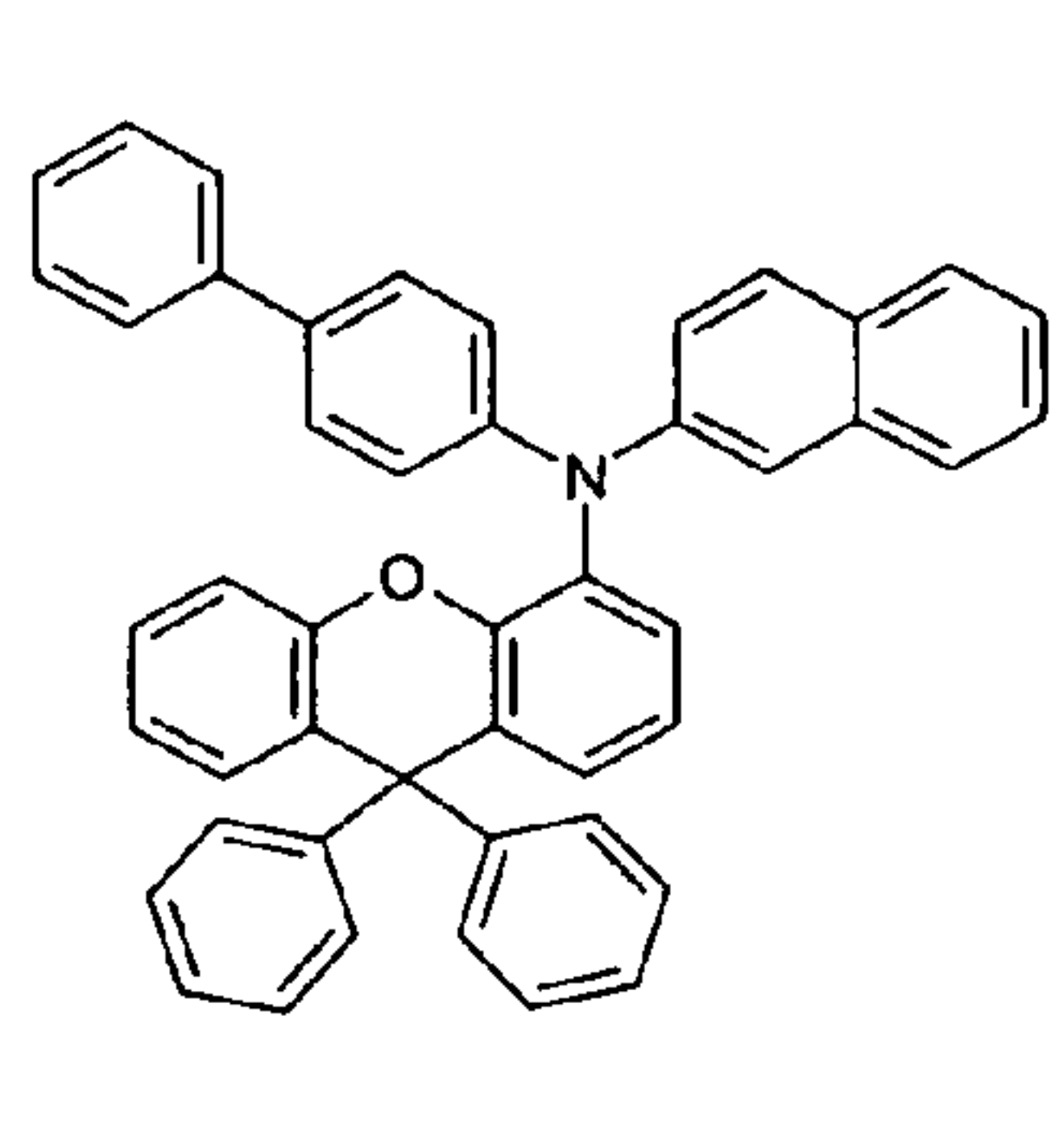
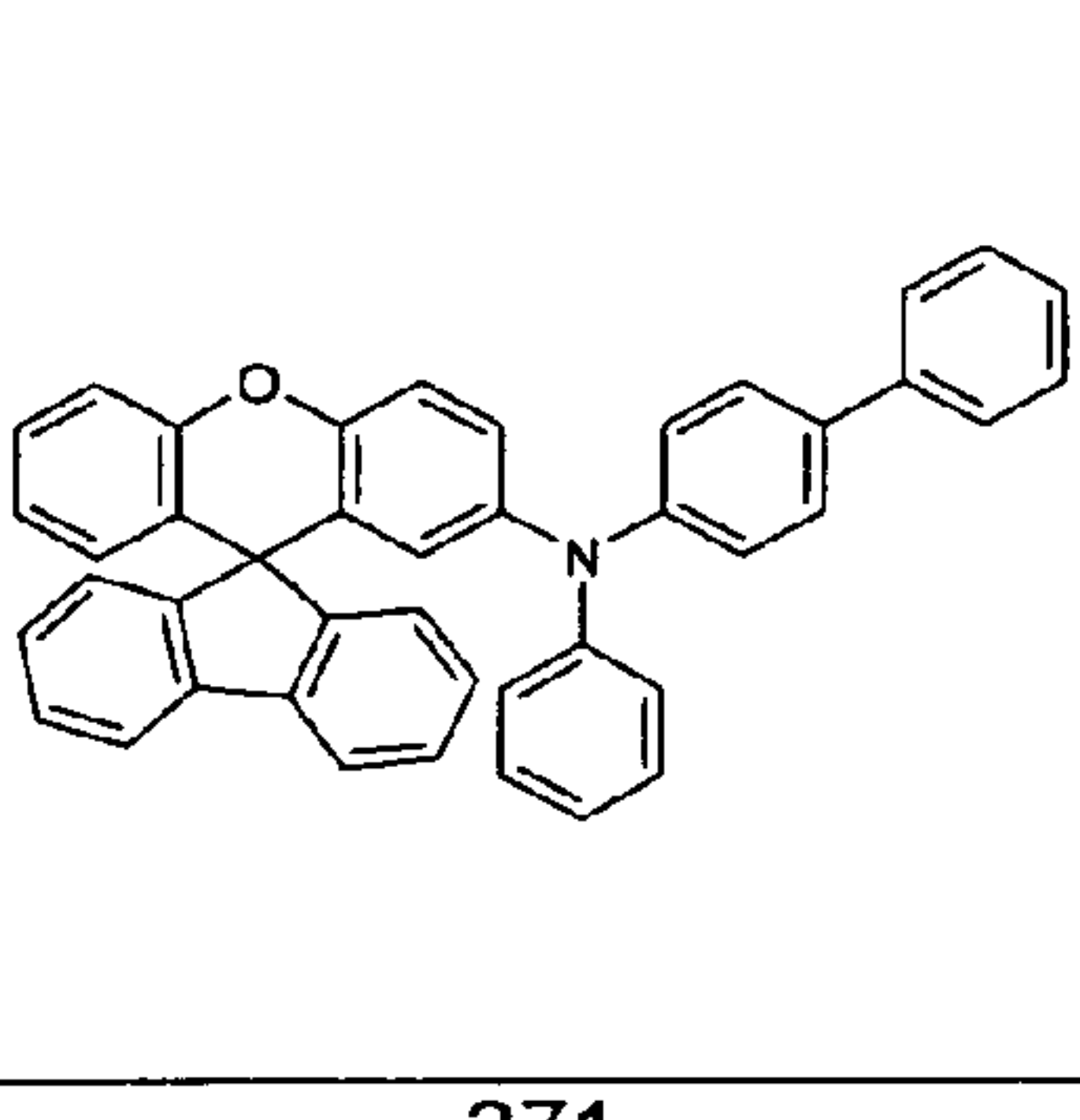
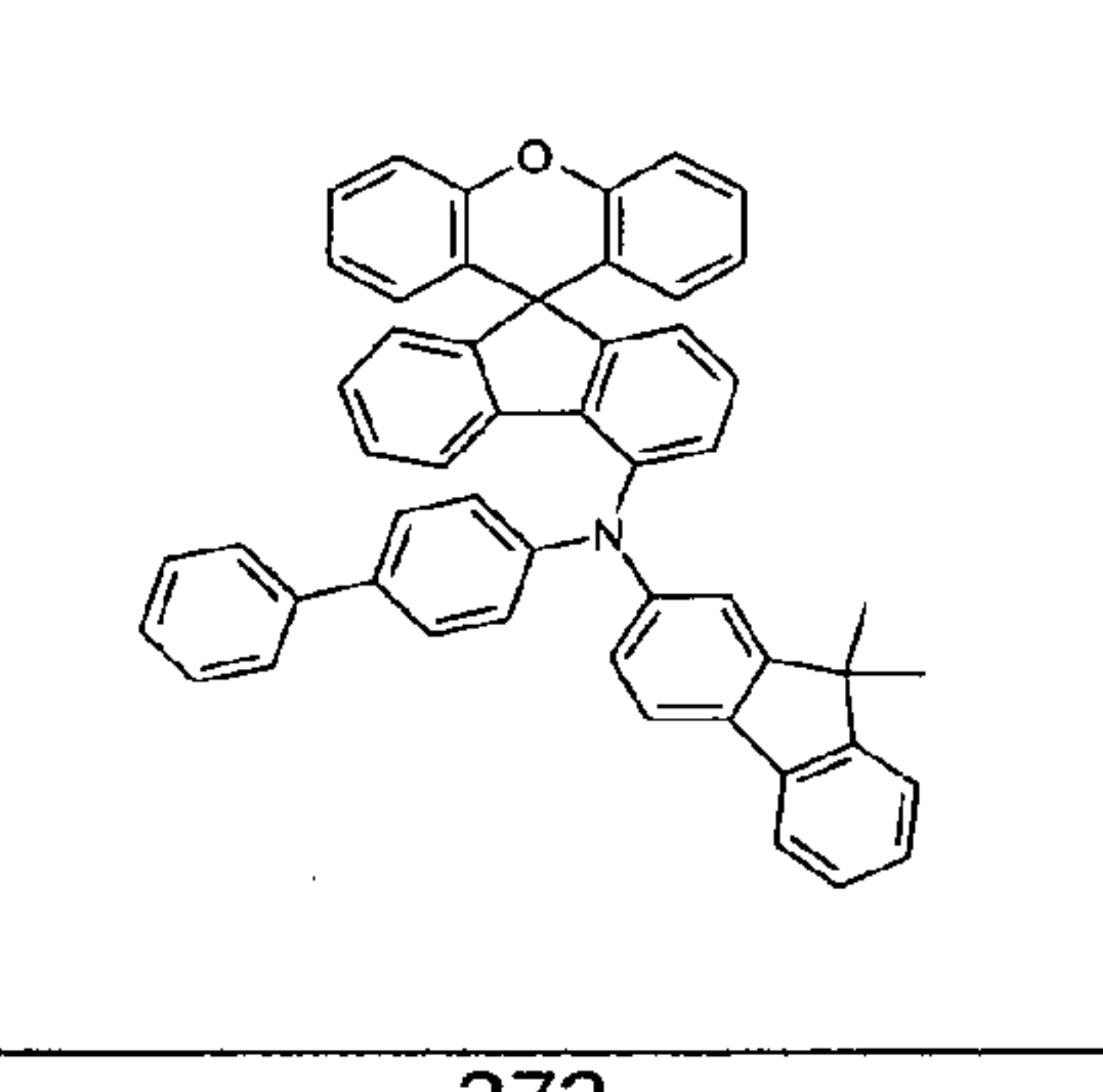
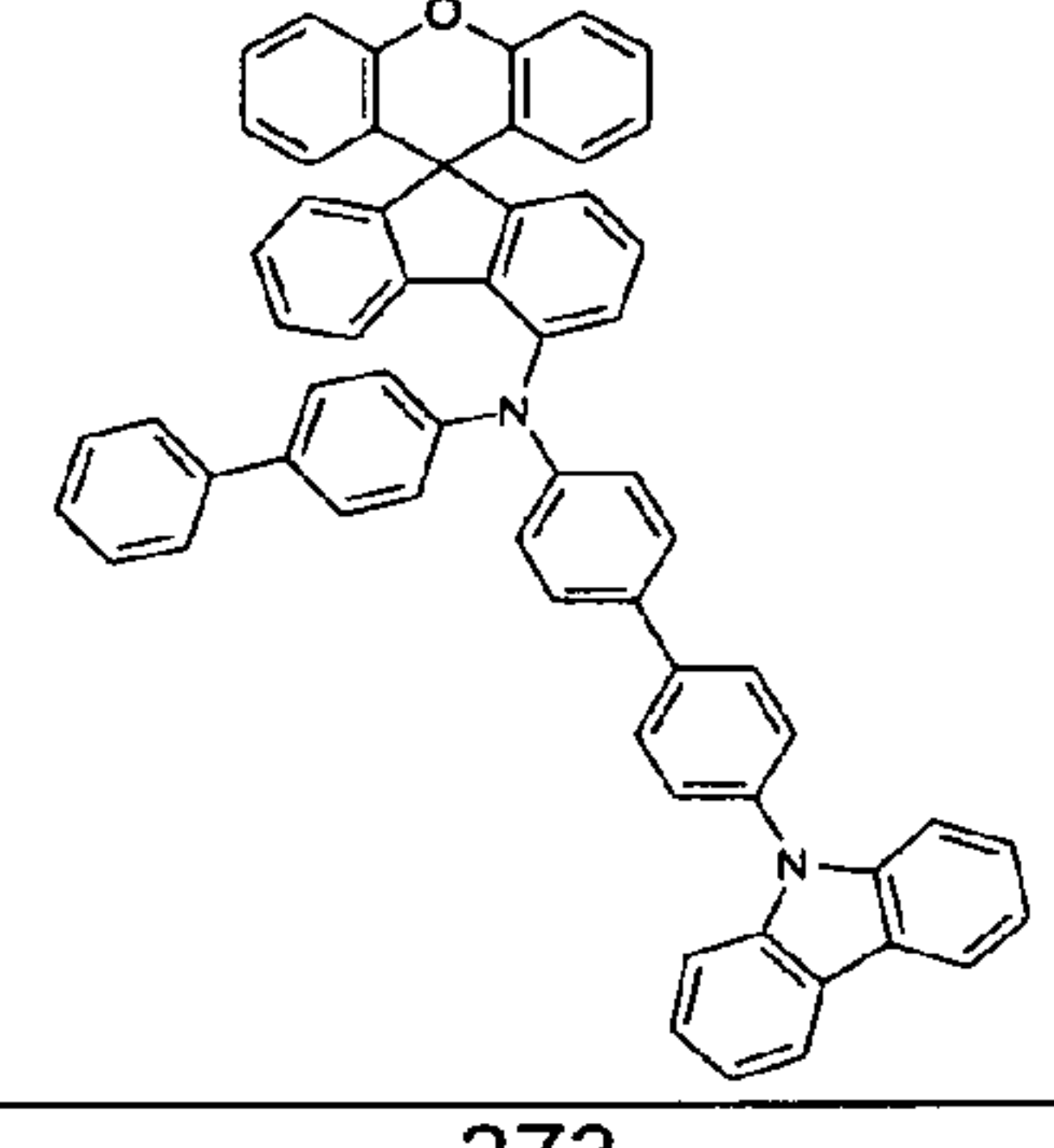
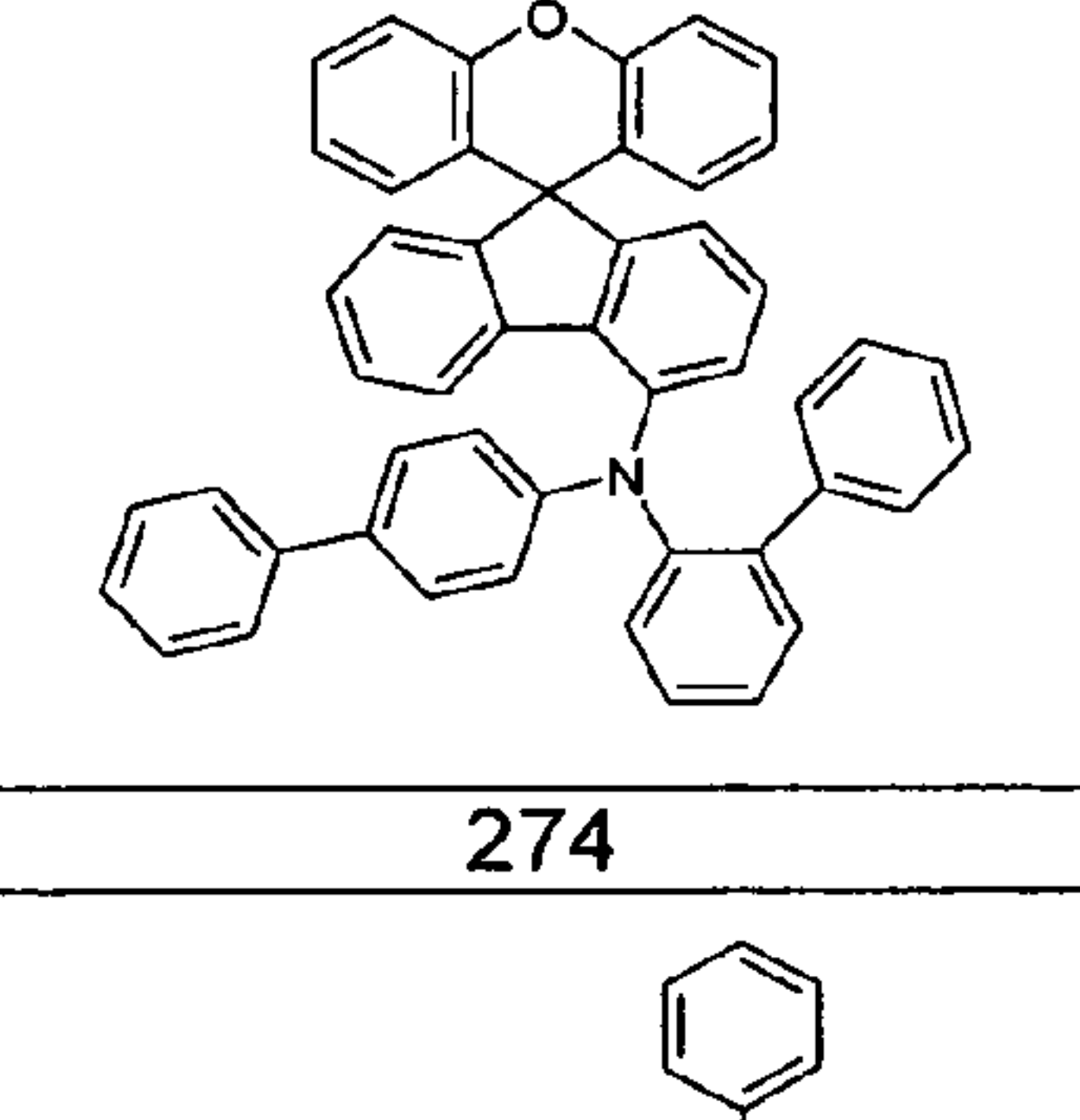
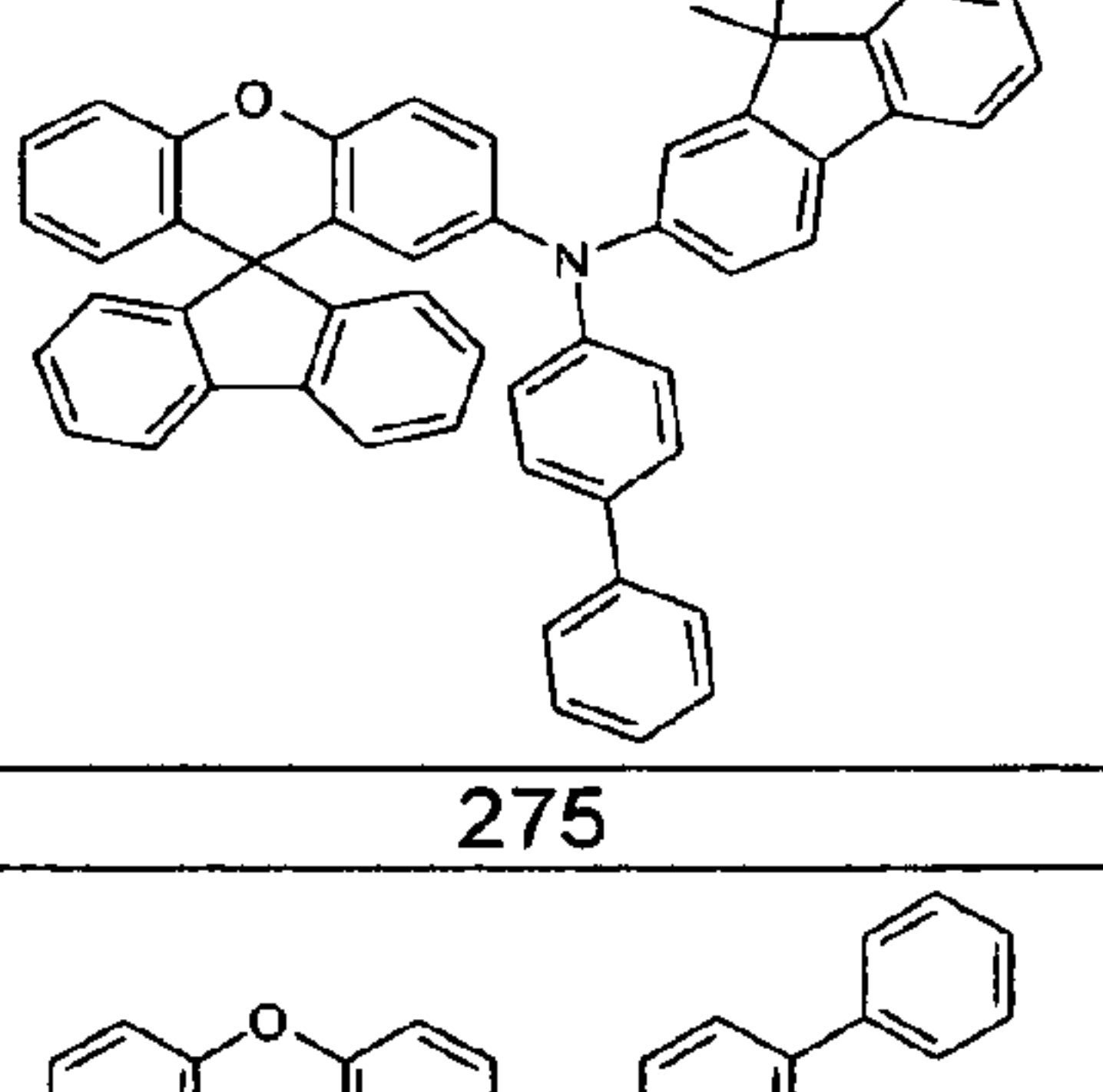
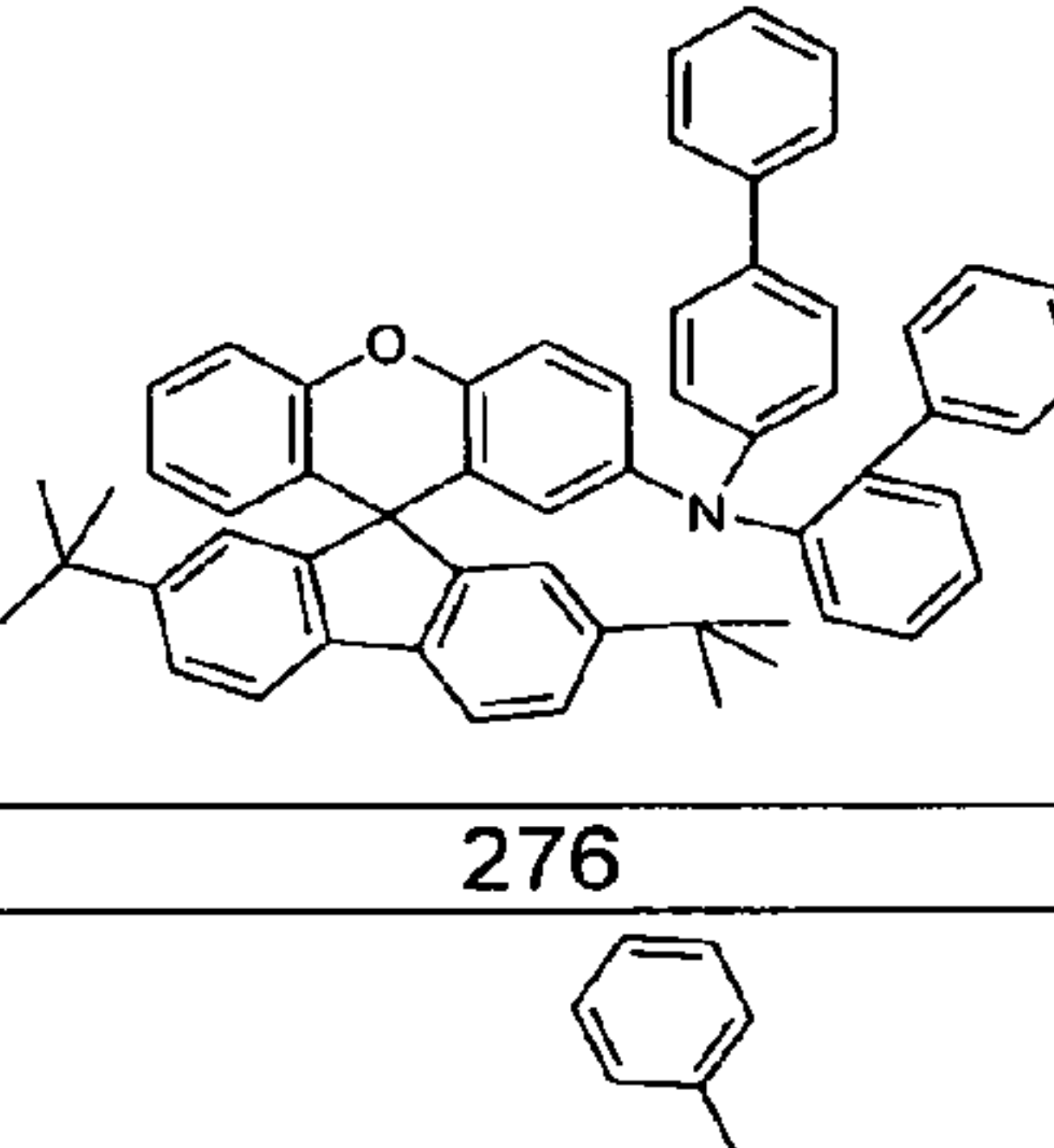
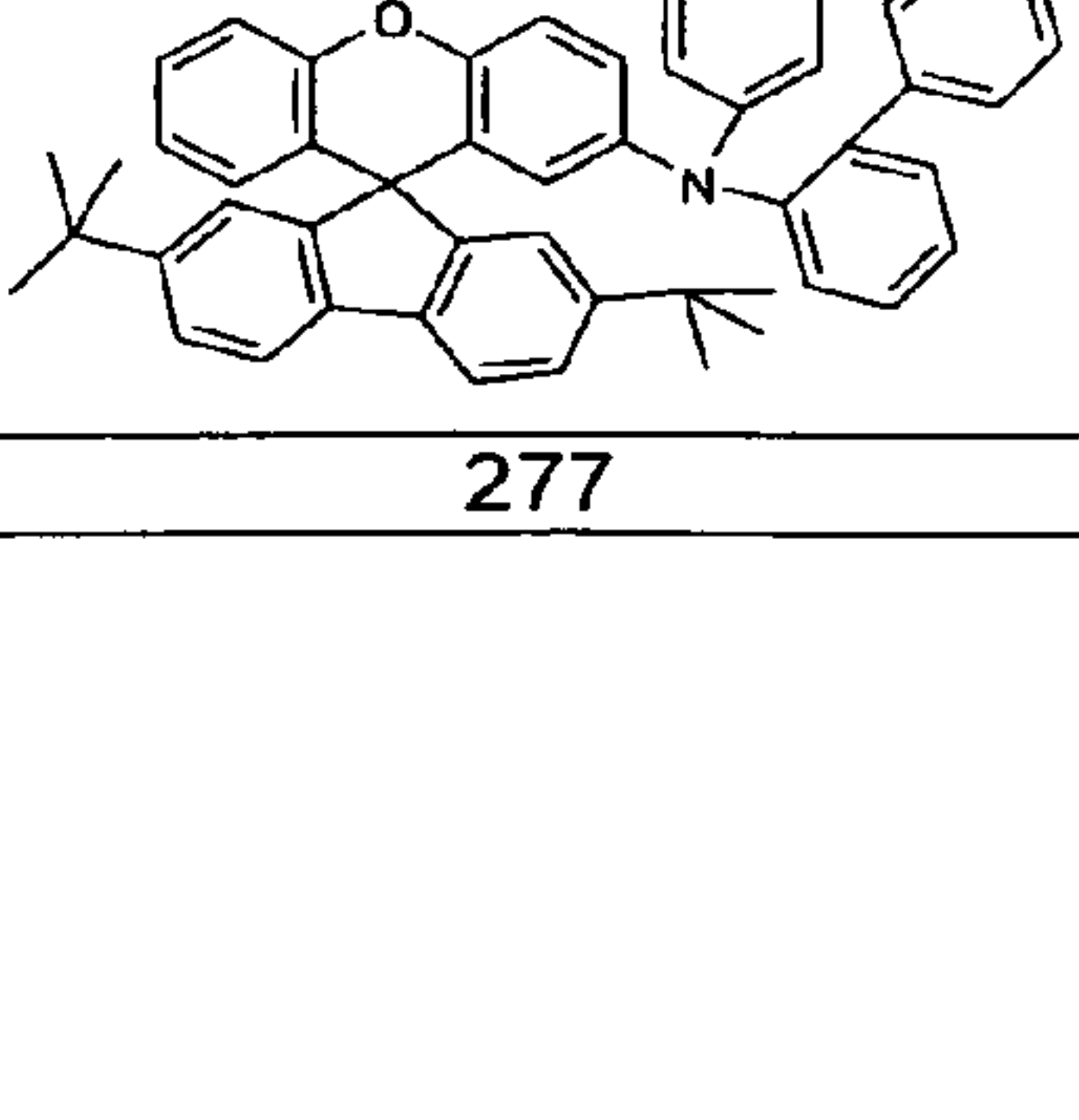
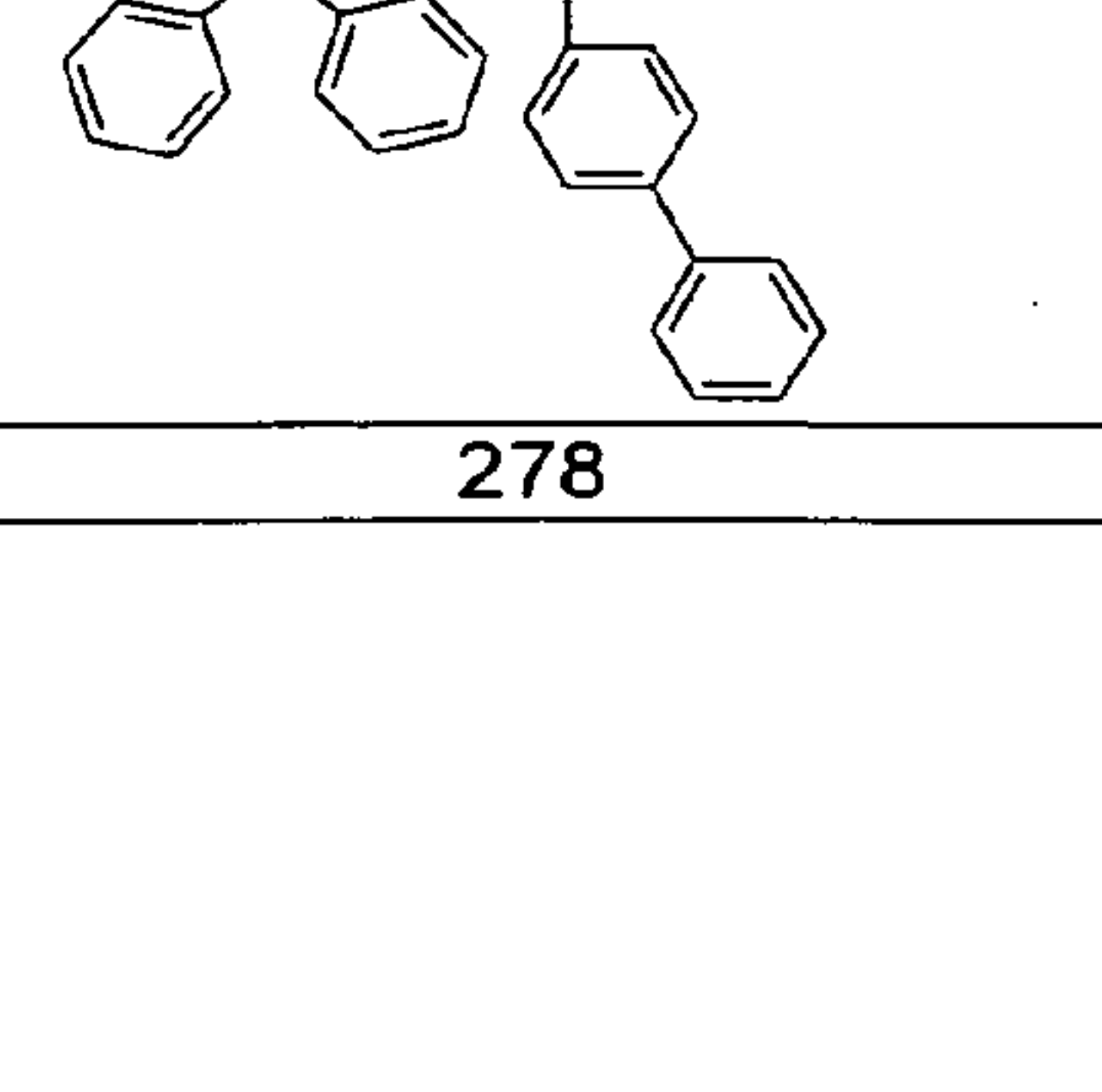
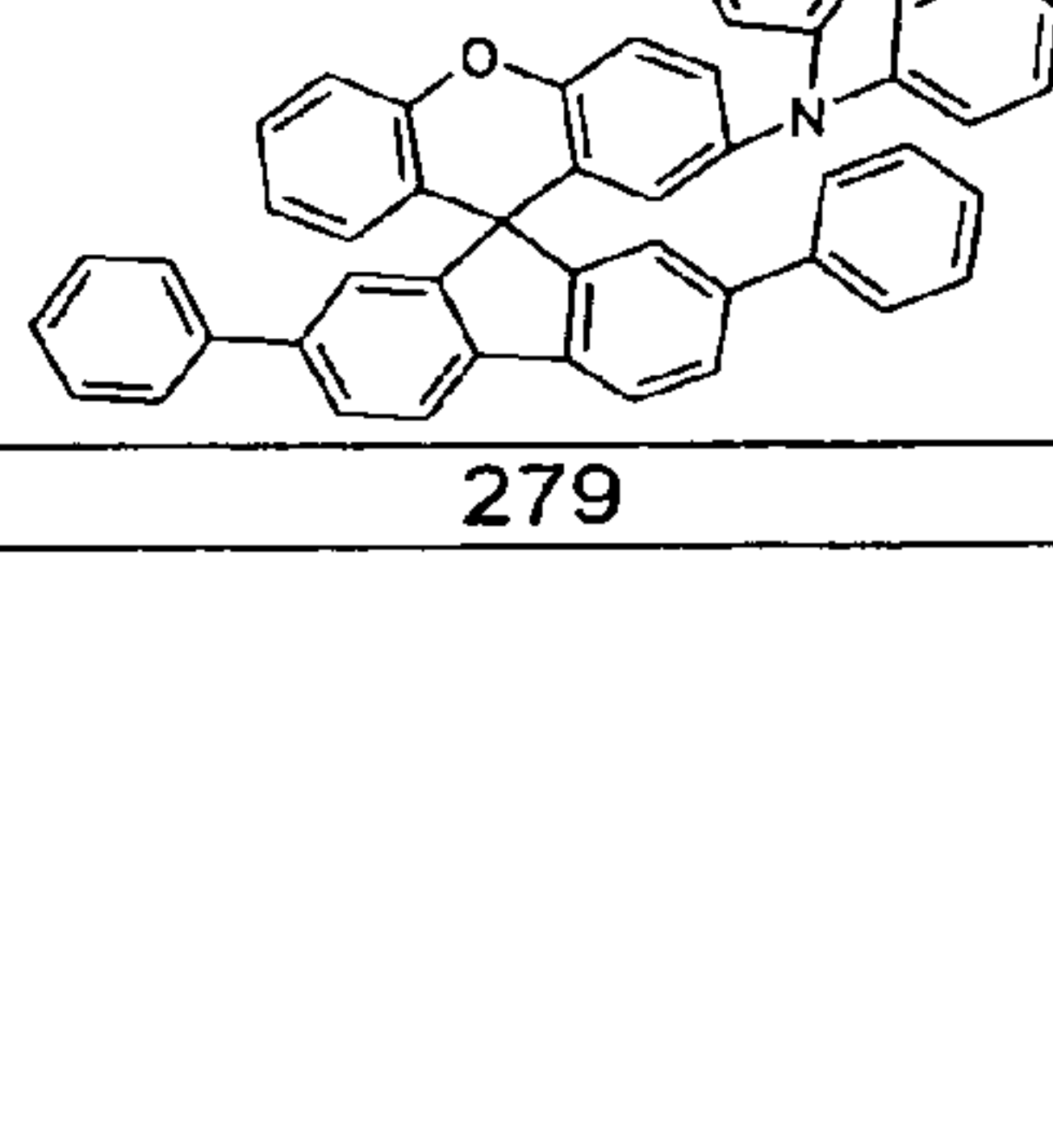
		
209	210	211
		
212	213	214
		
215	216	217

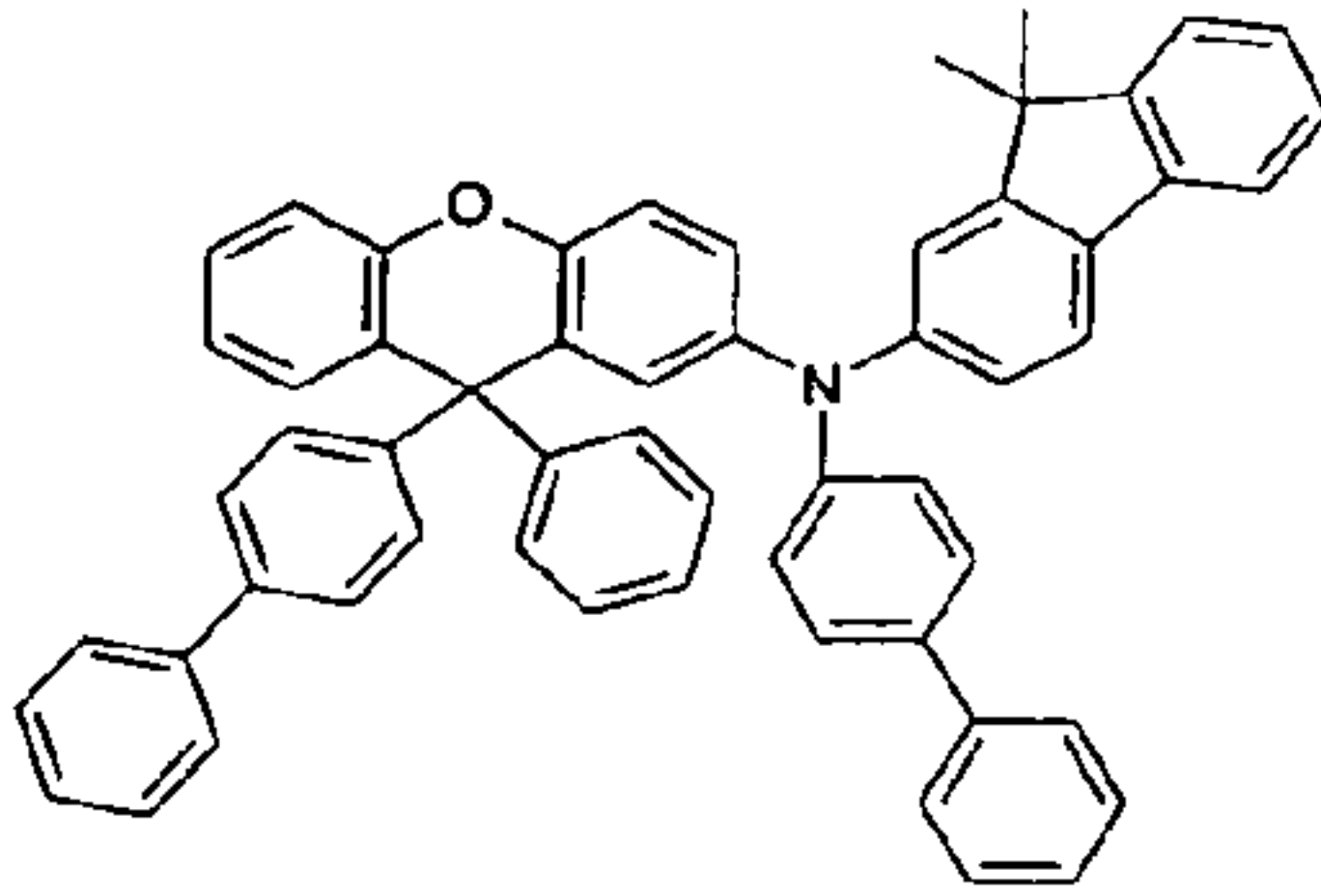
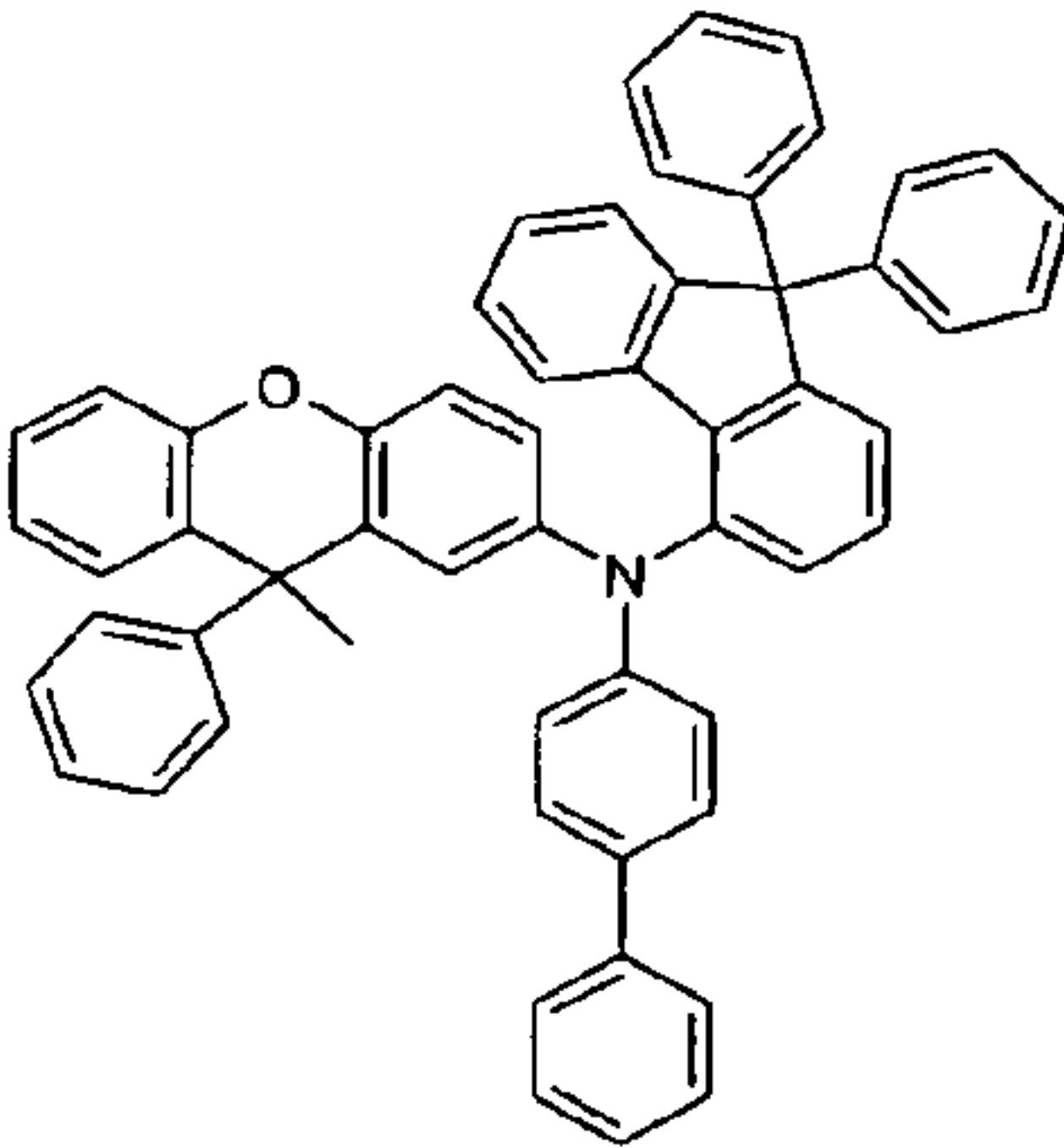
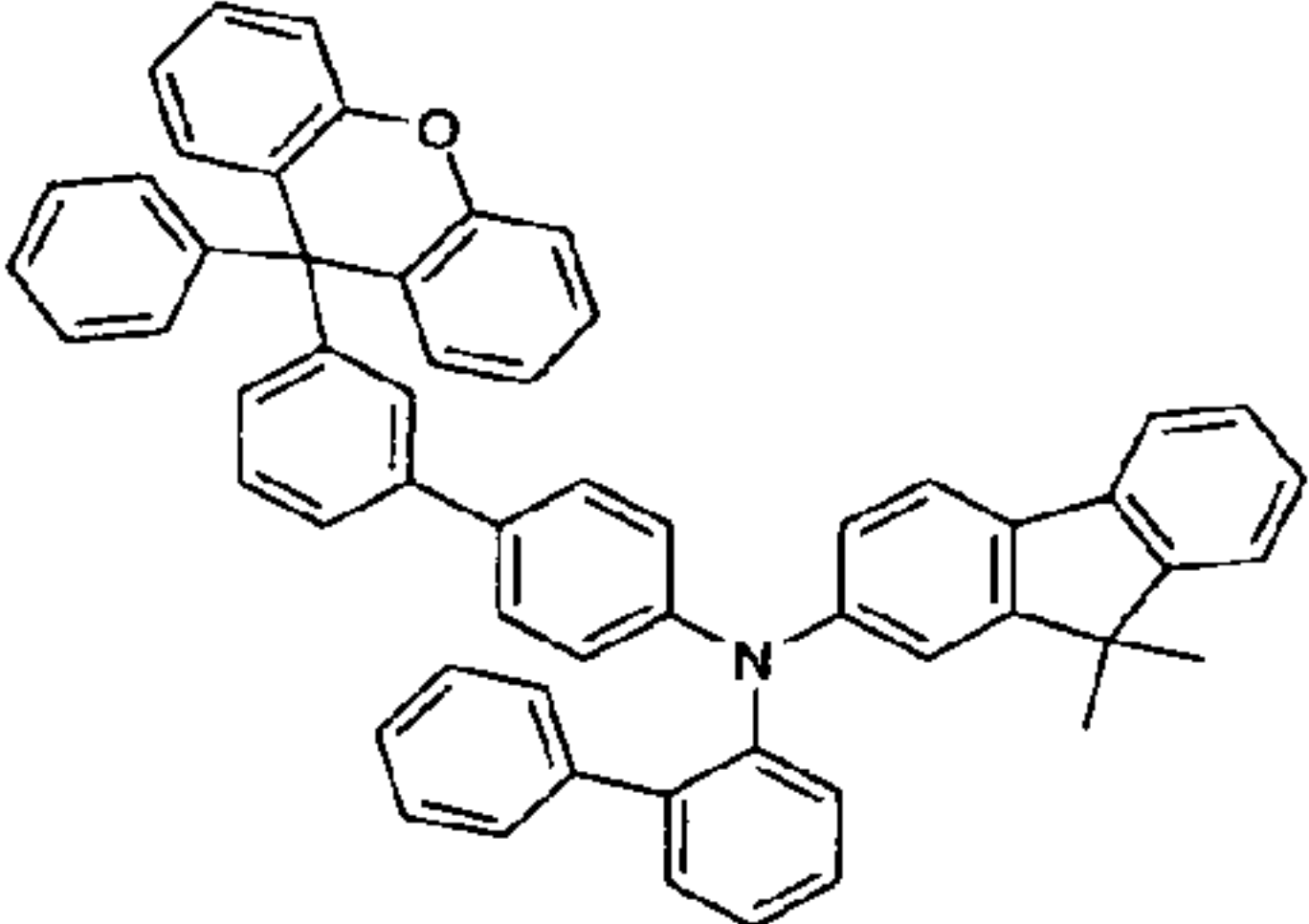
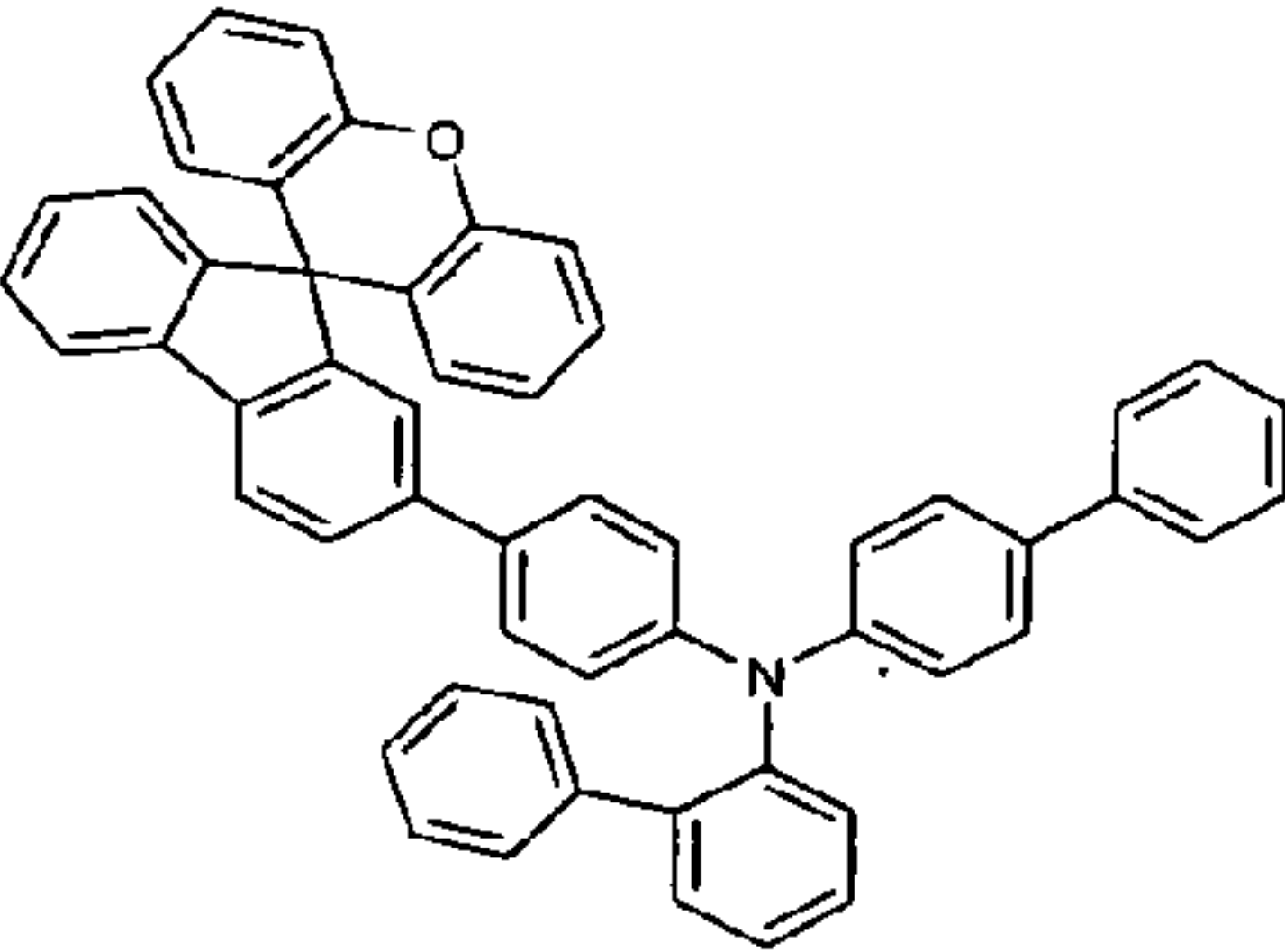
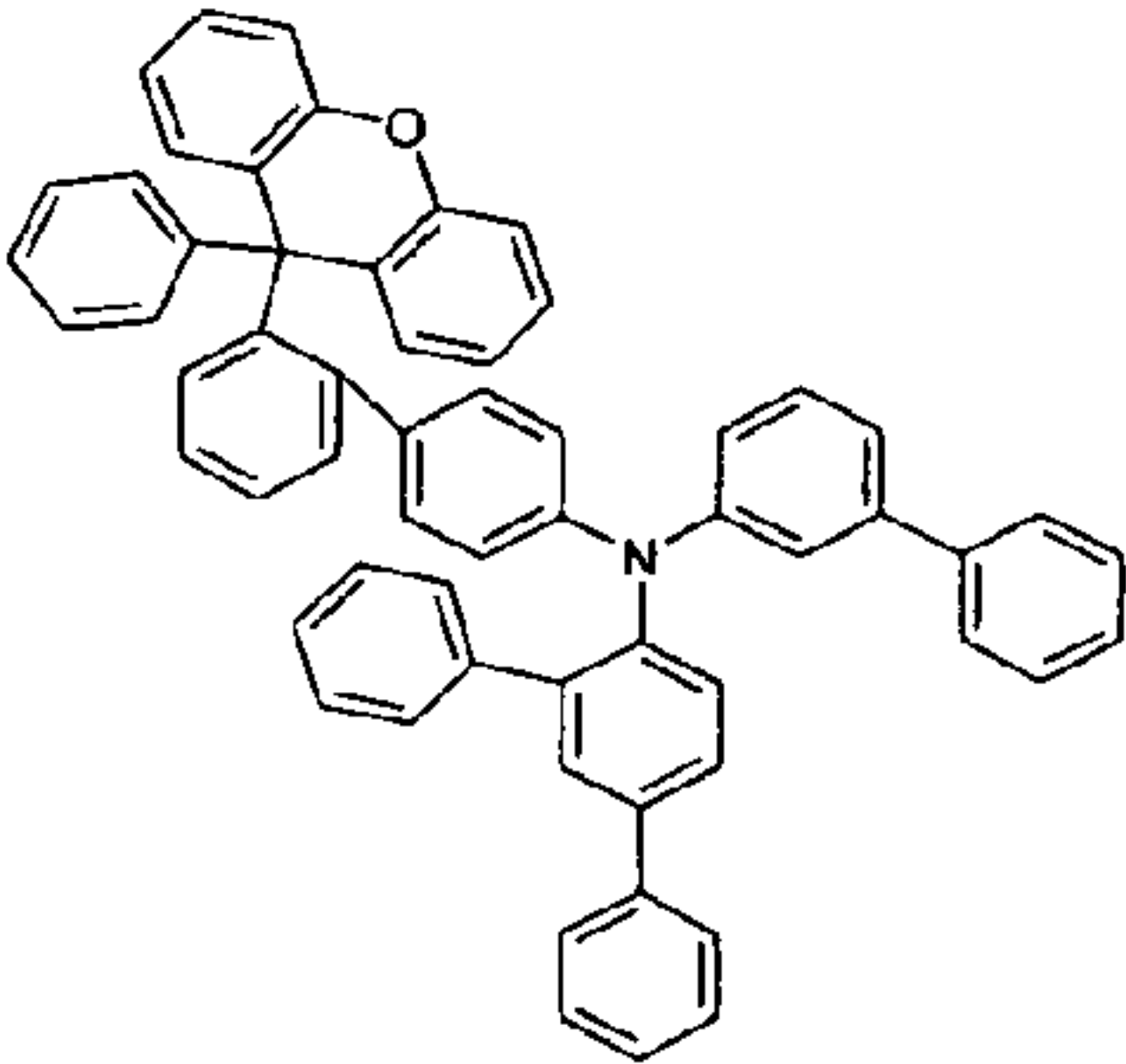
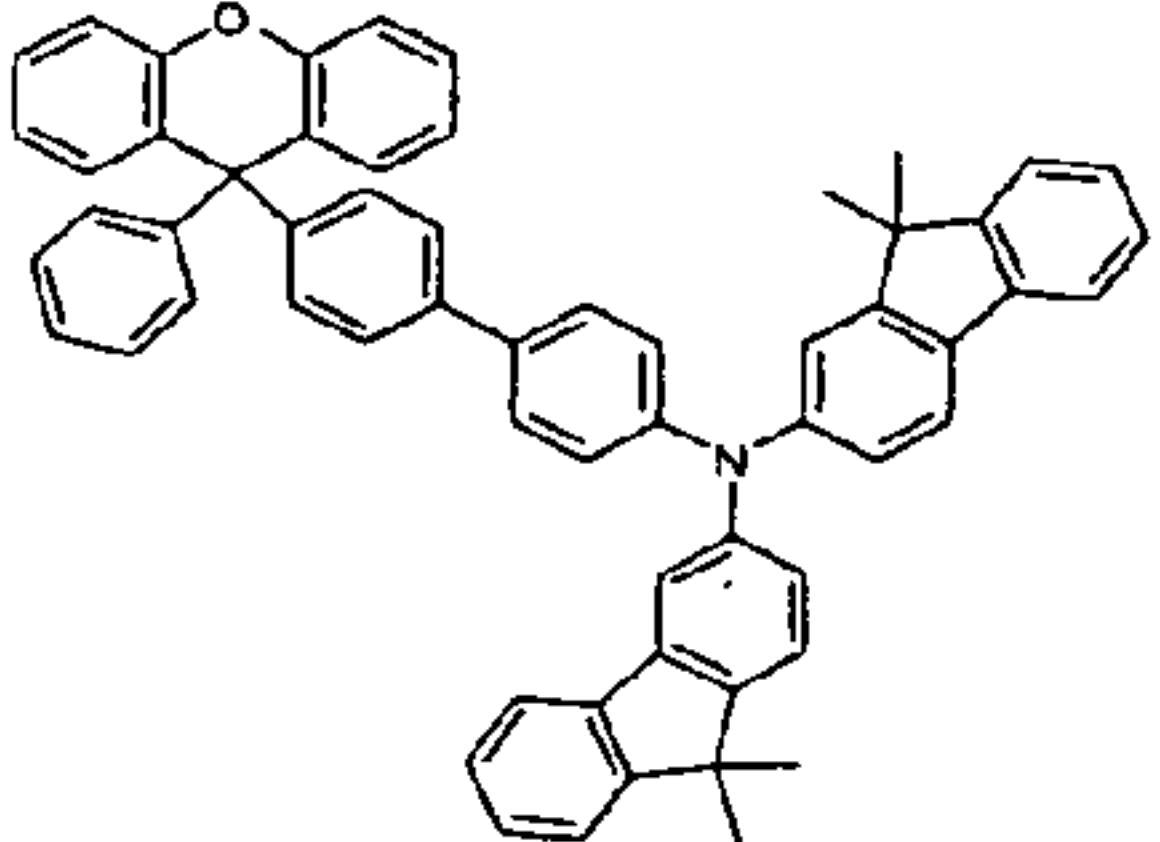
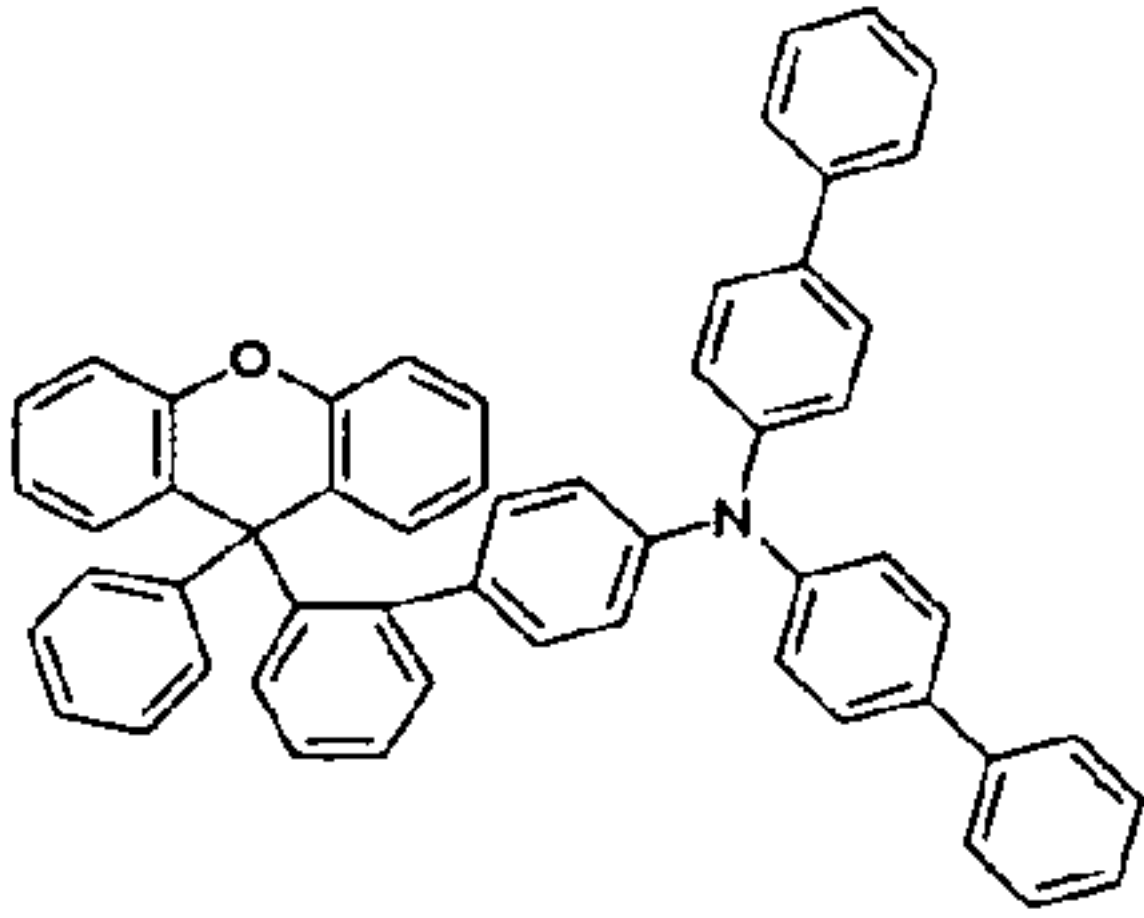
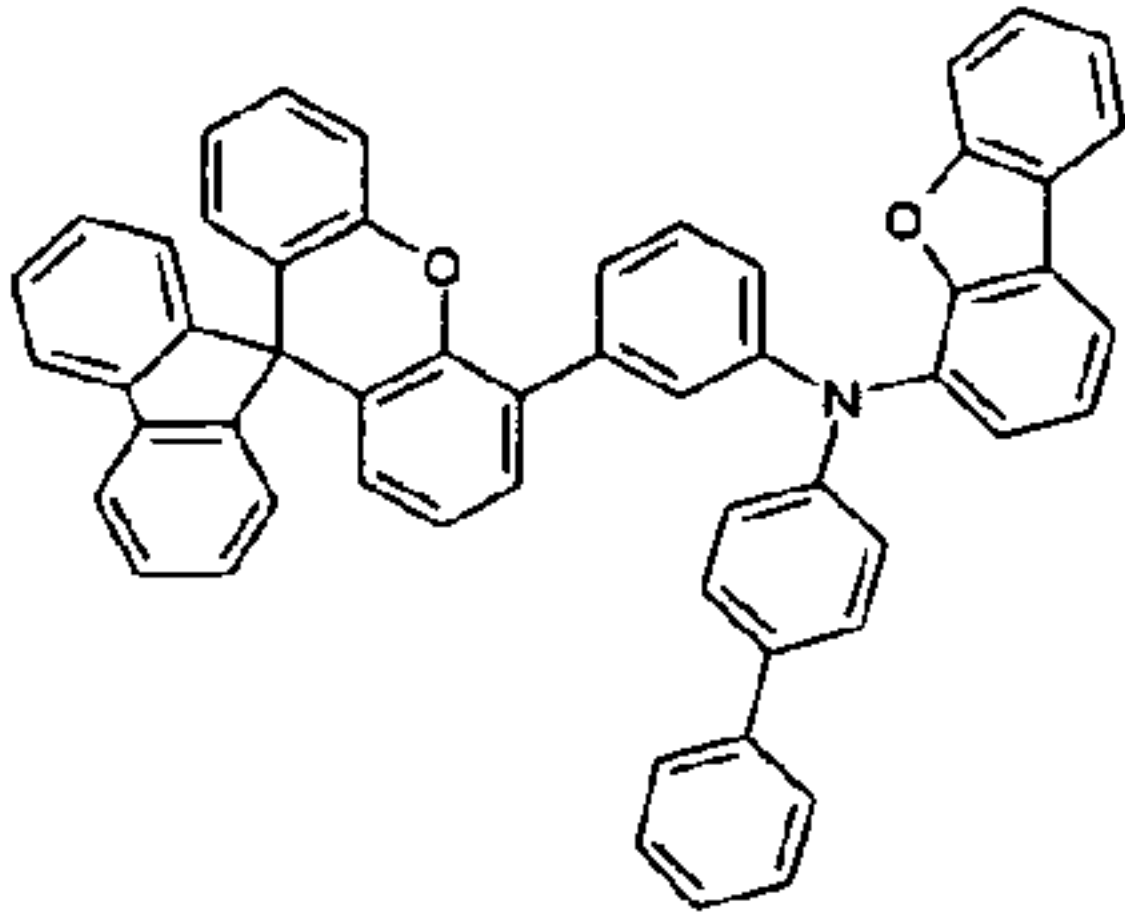
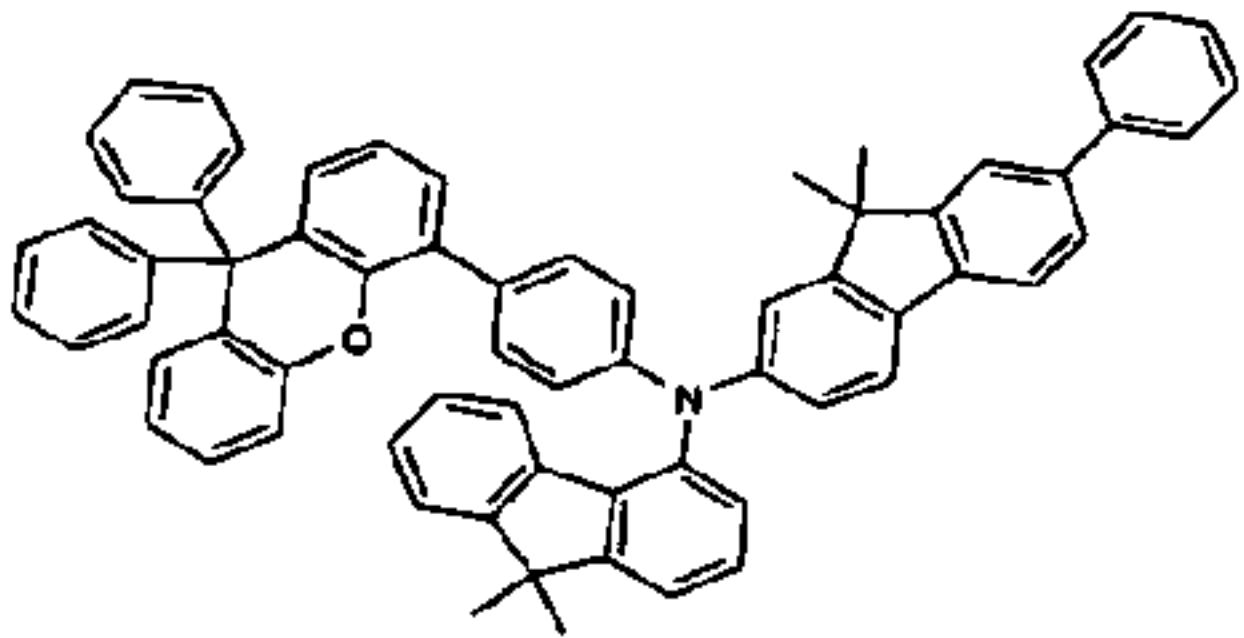
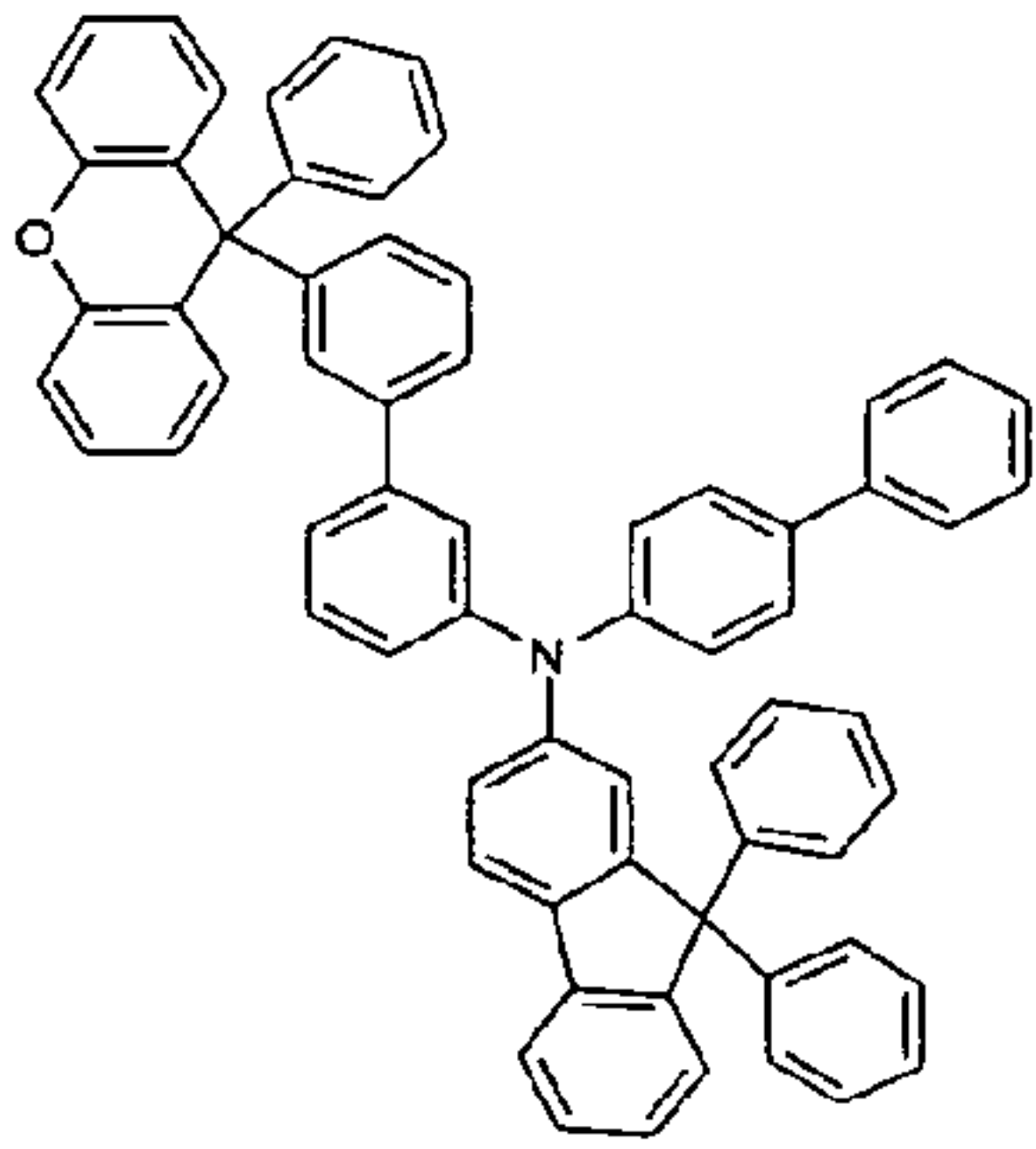
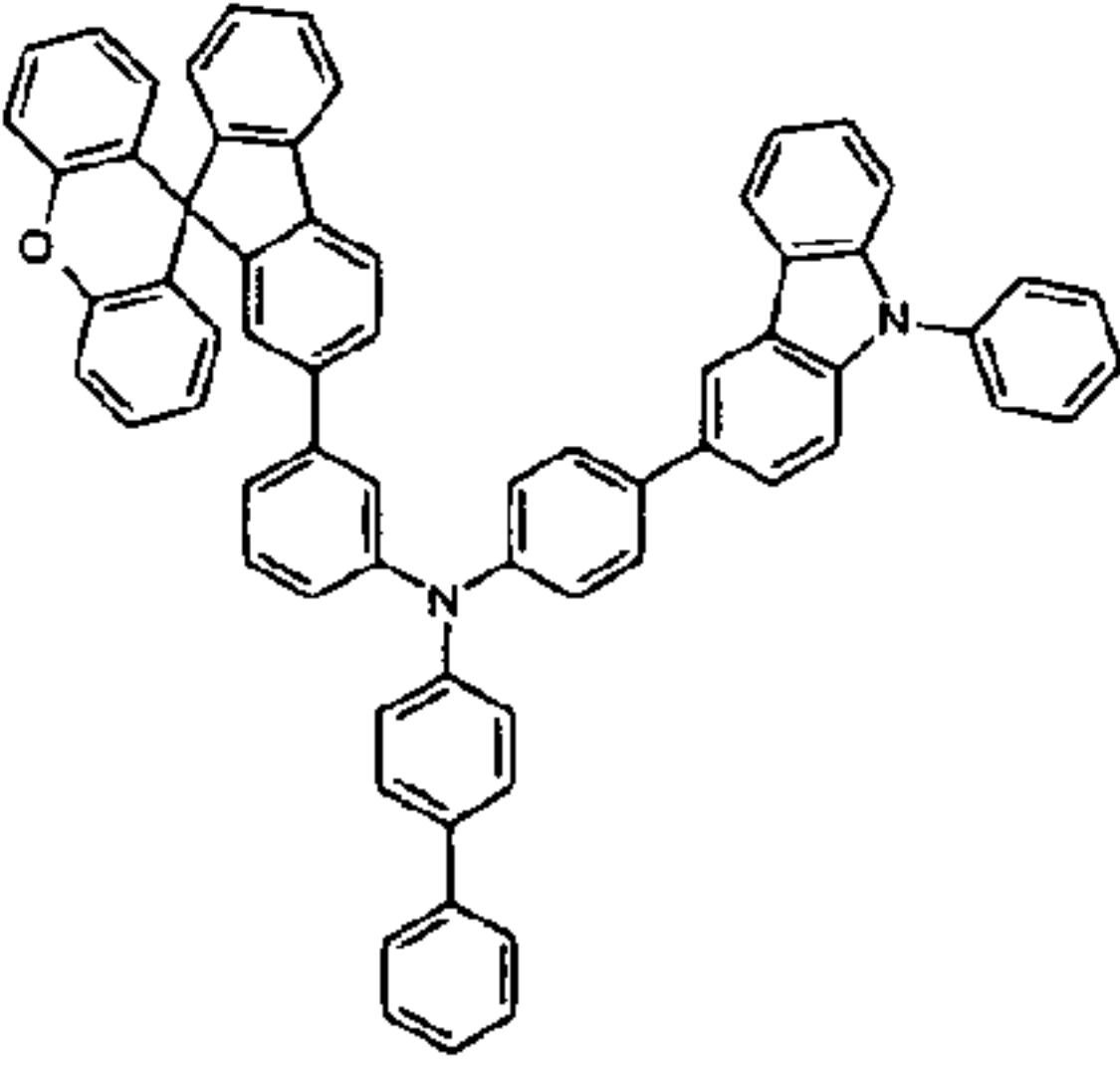
		
218	219	220
		
221	222	223
		
224	225	
		
226	227	228

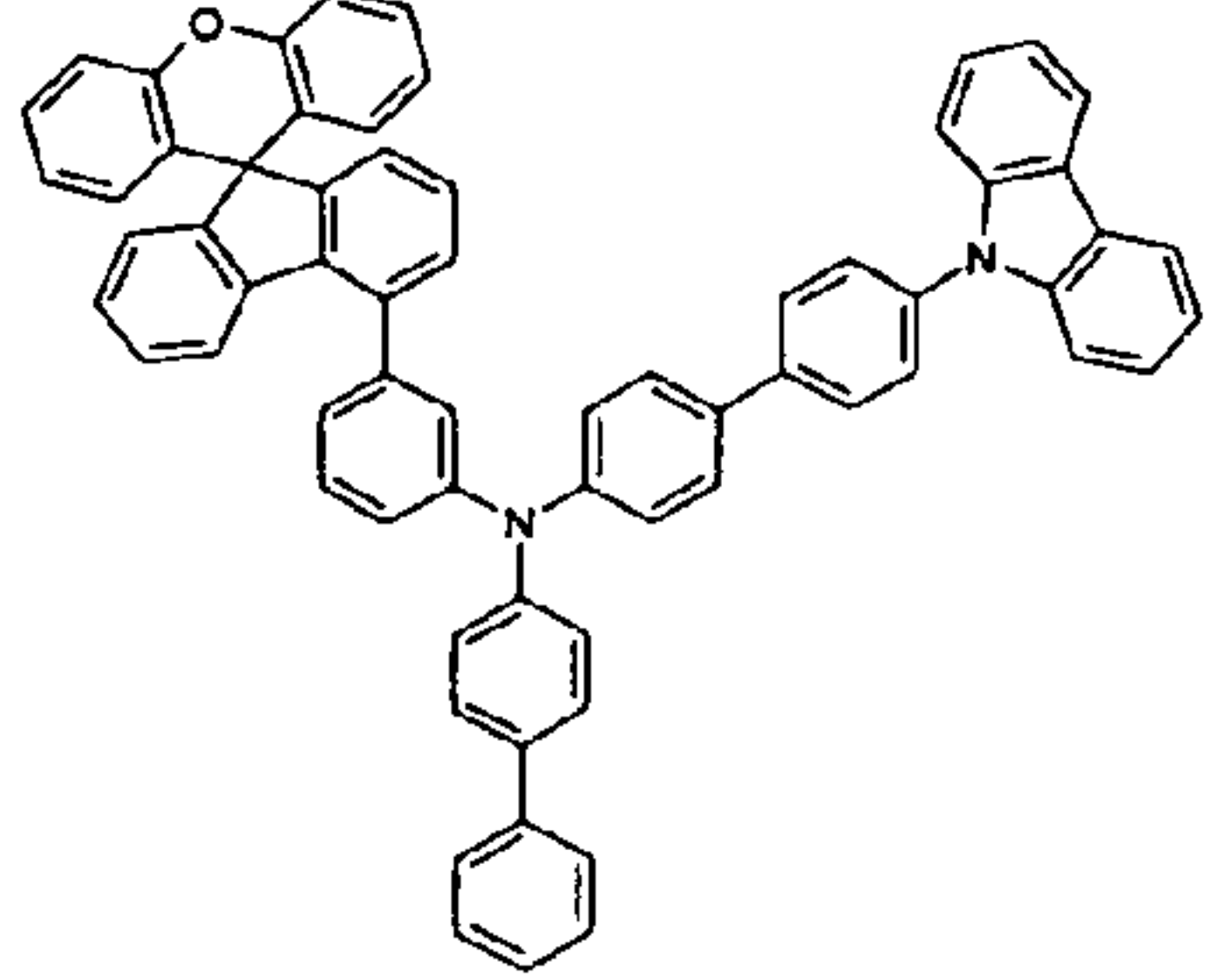
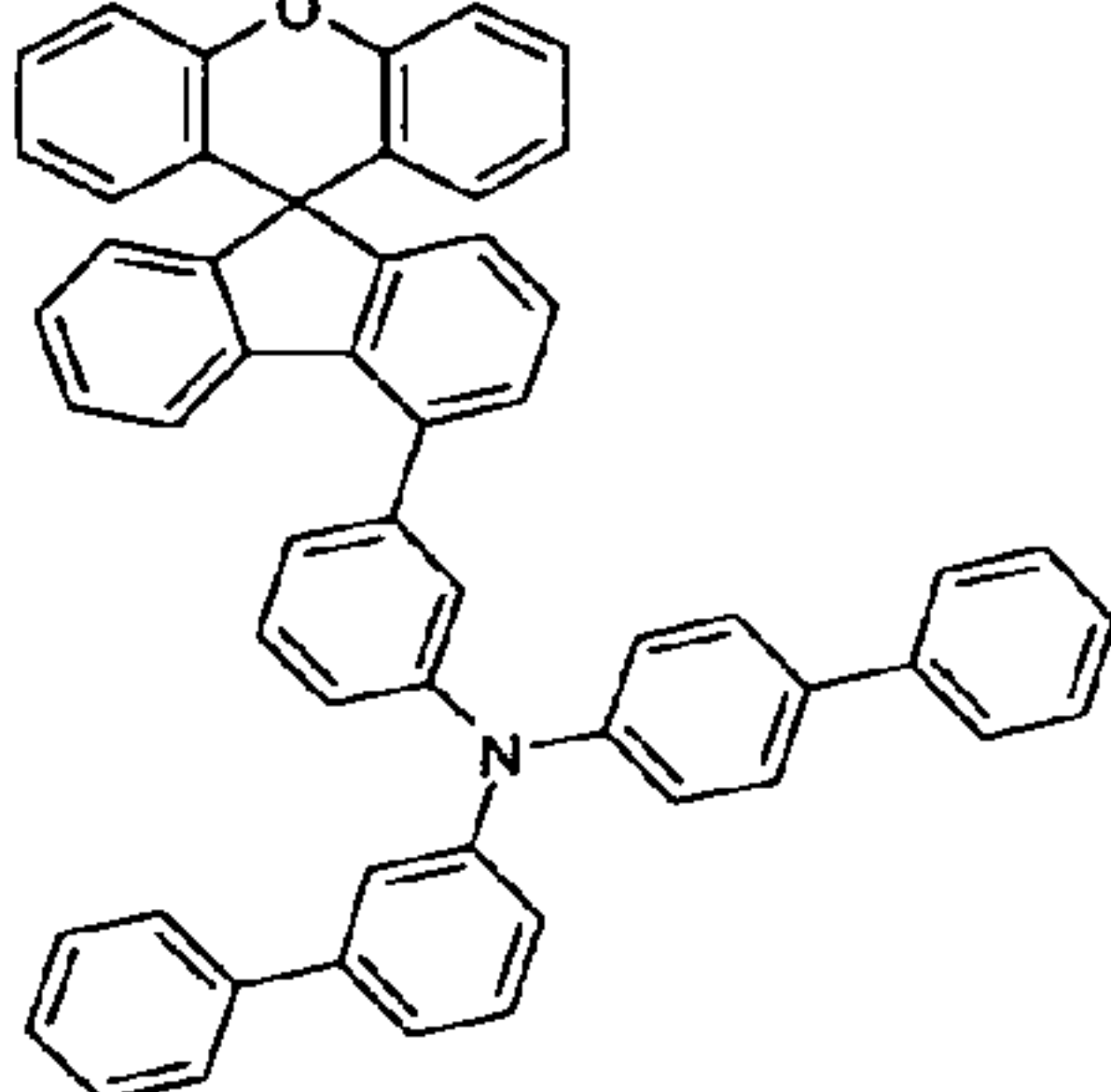
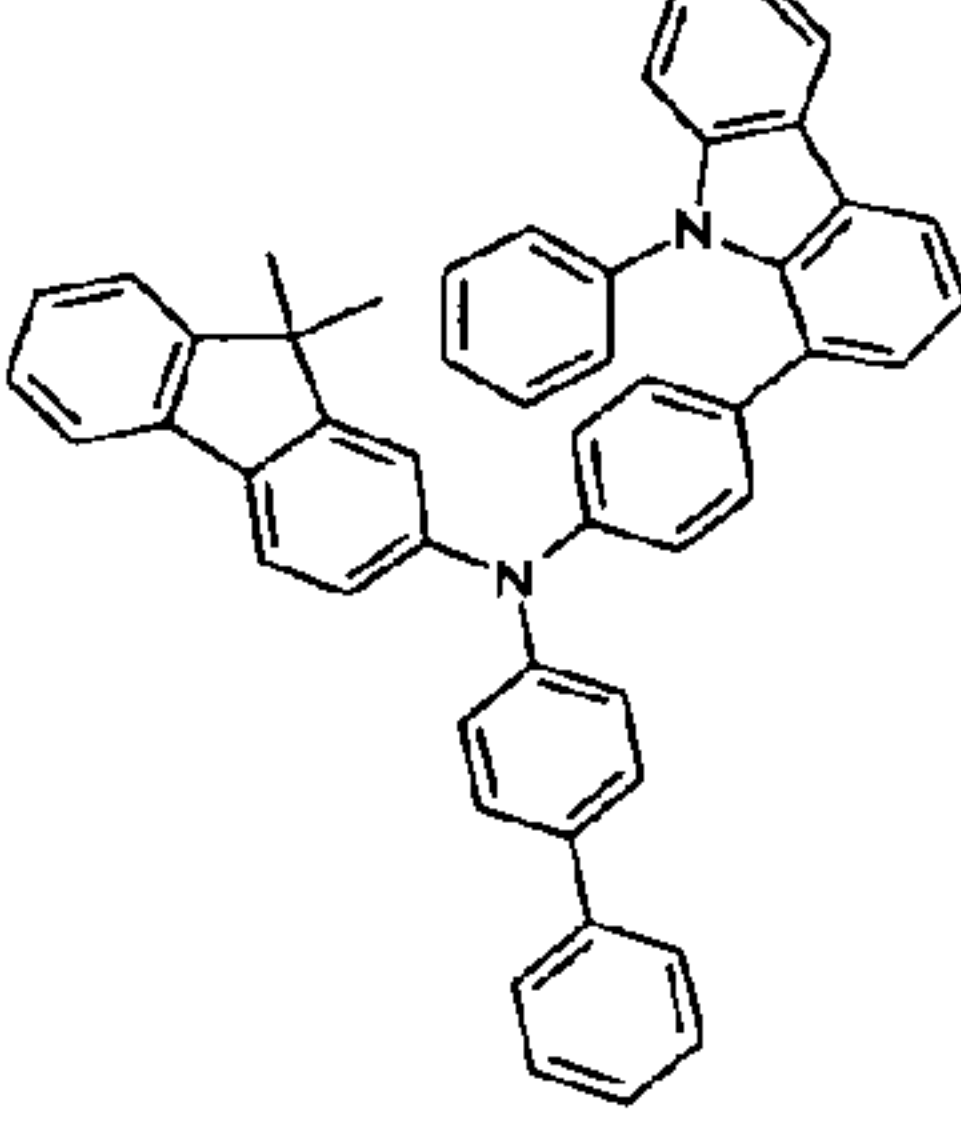
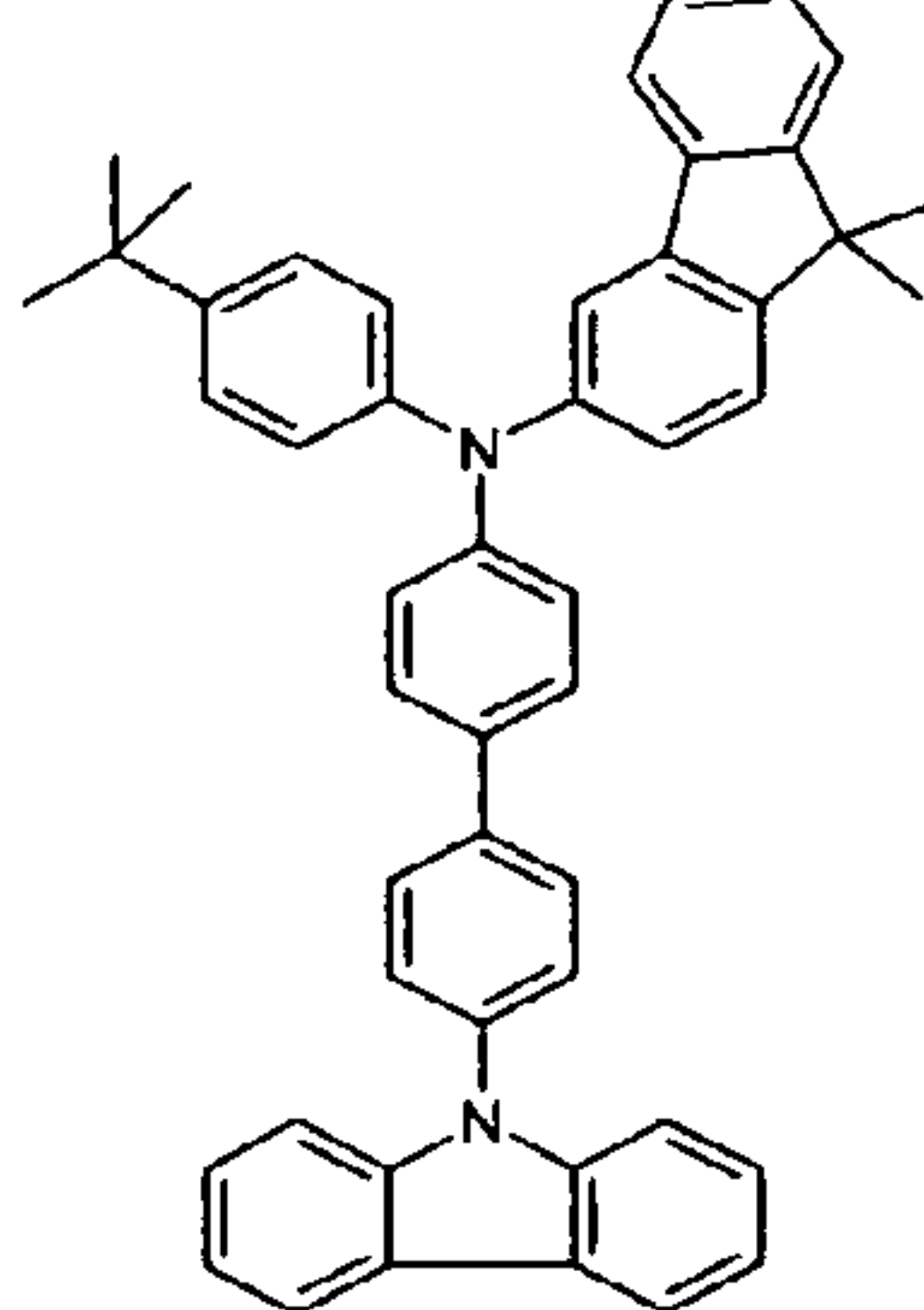
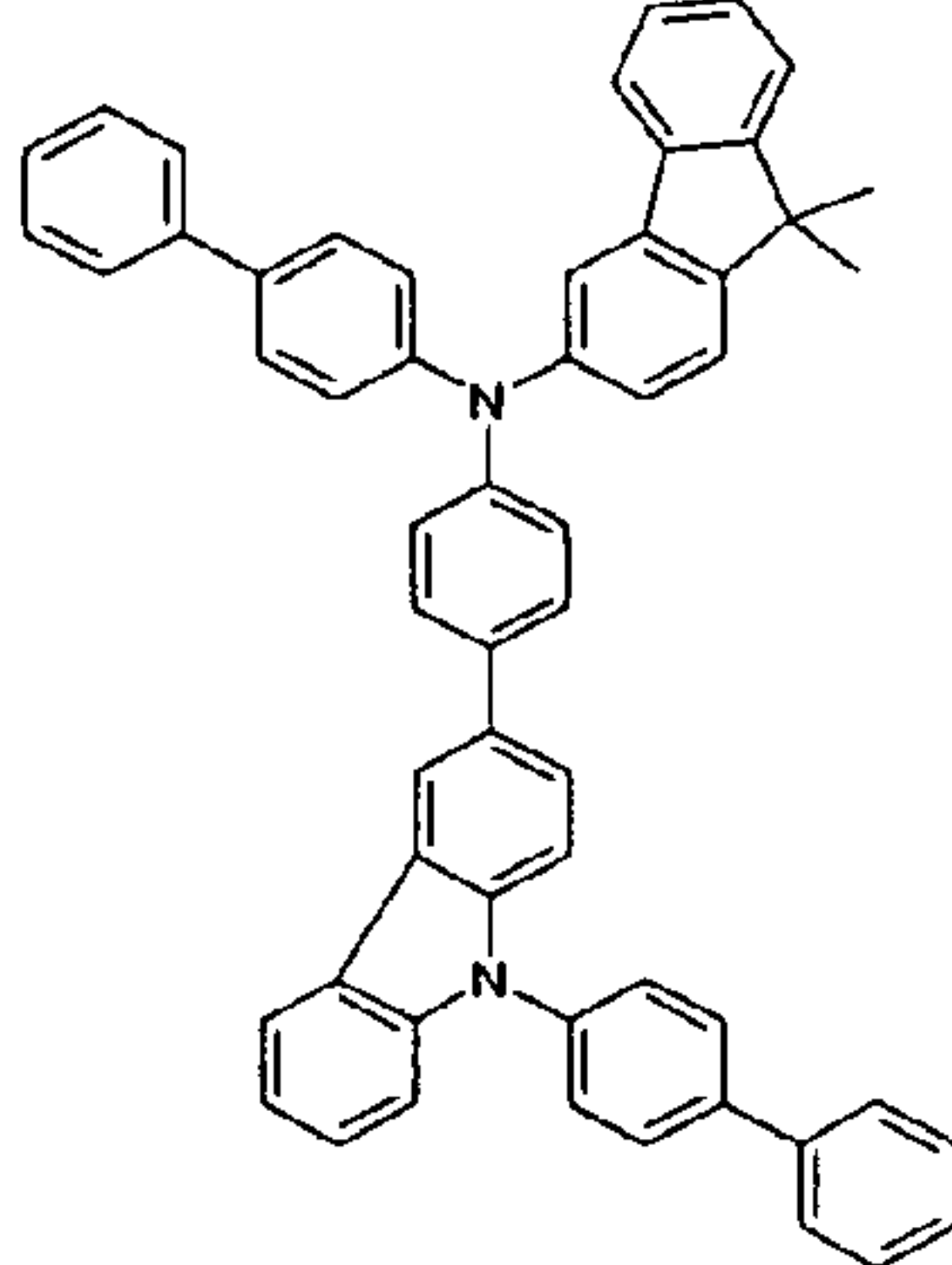
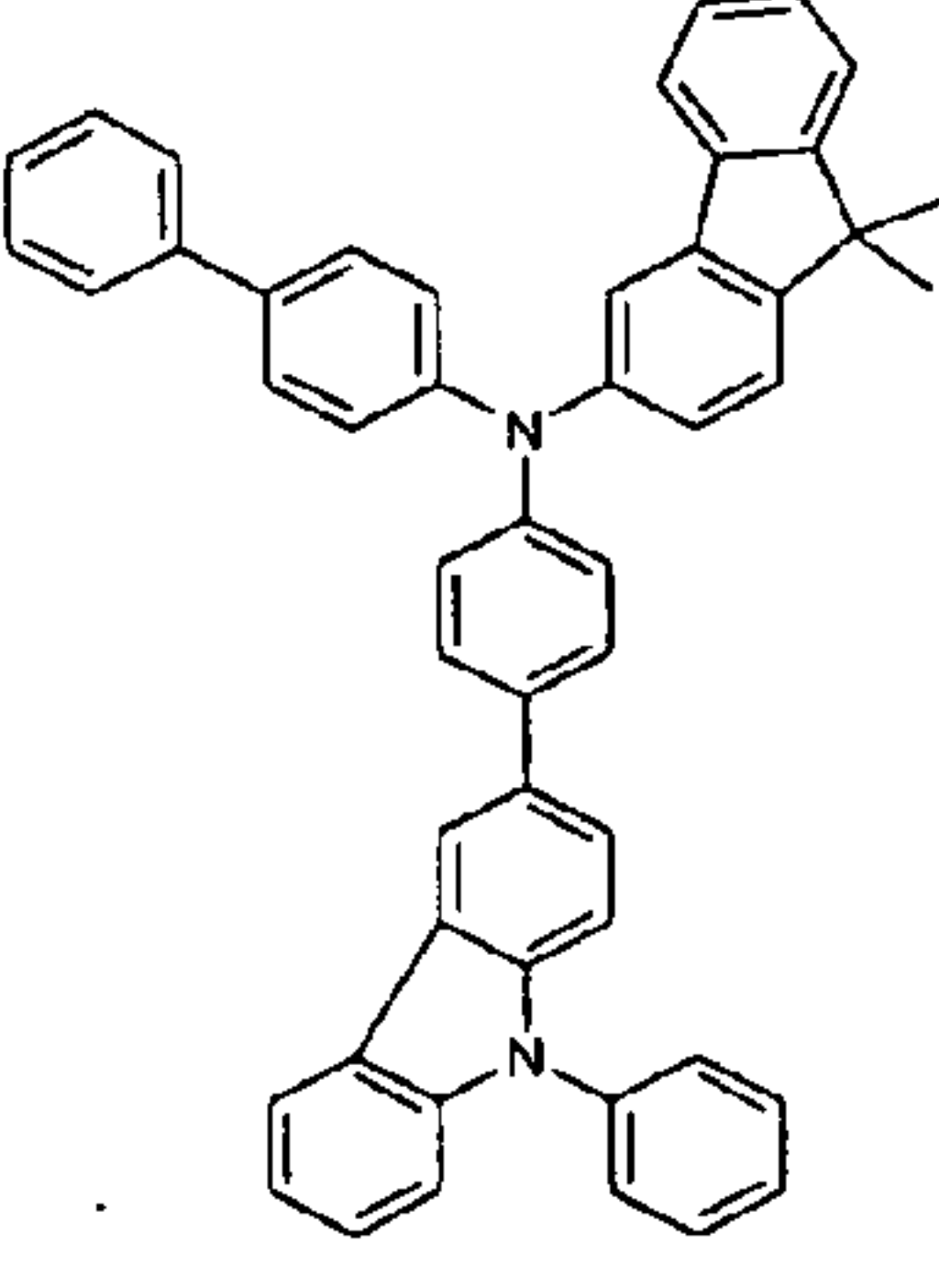
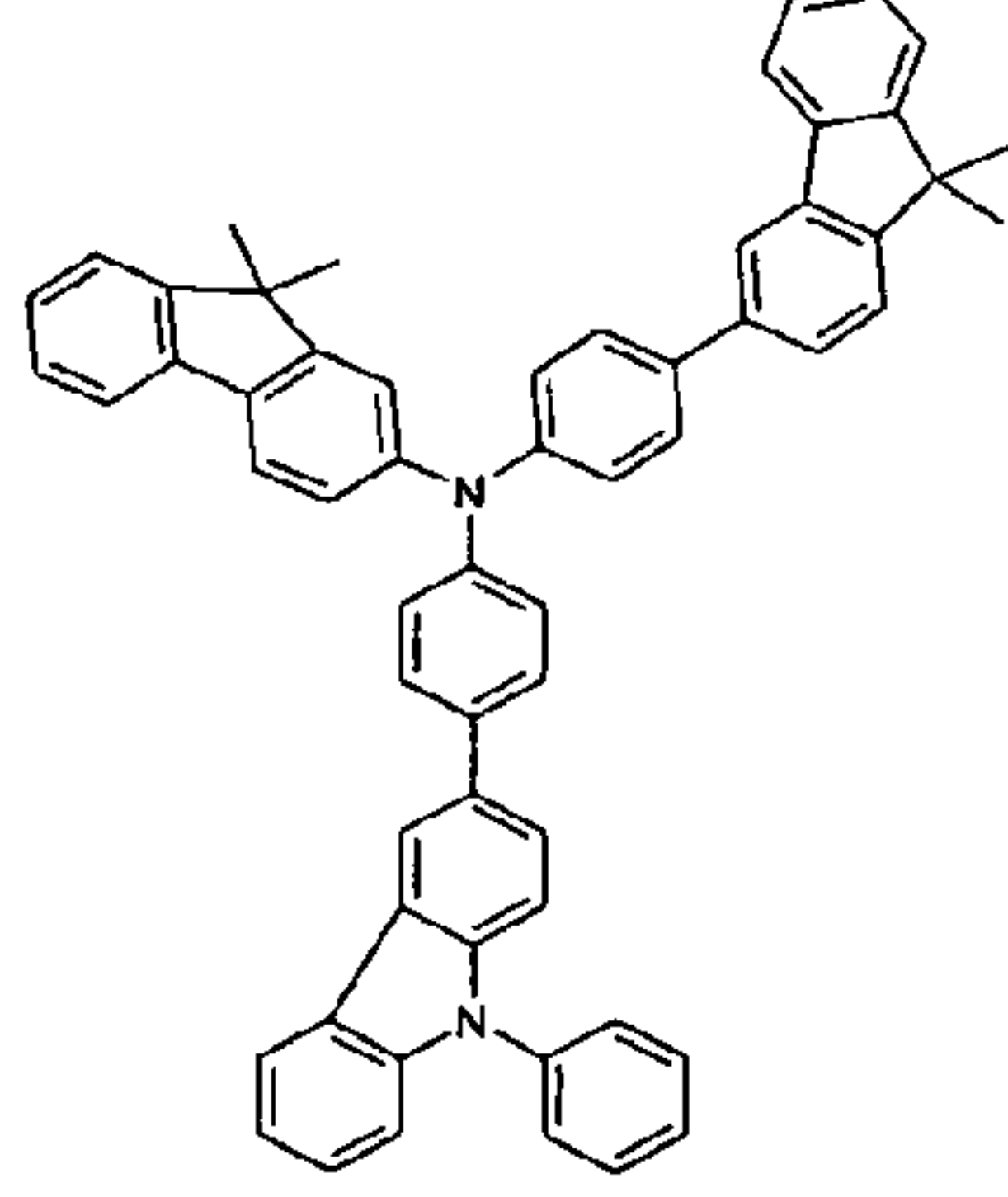
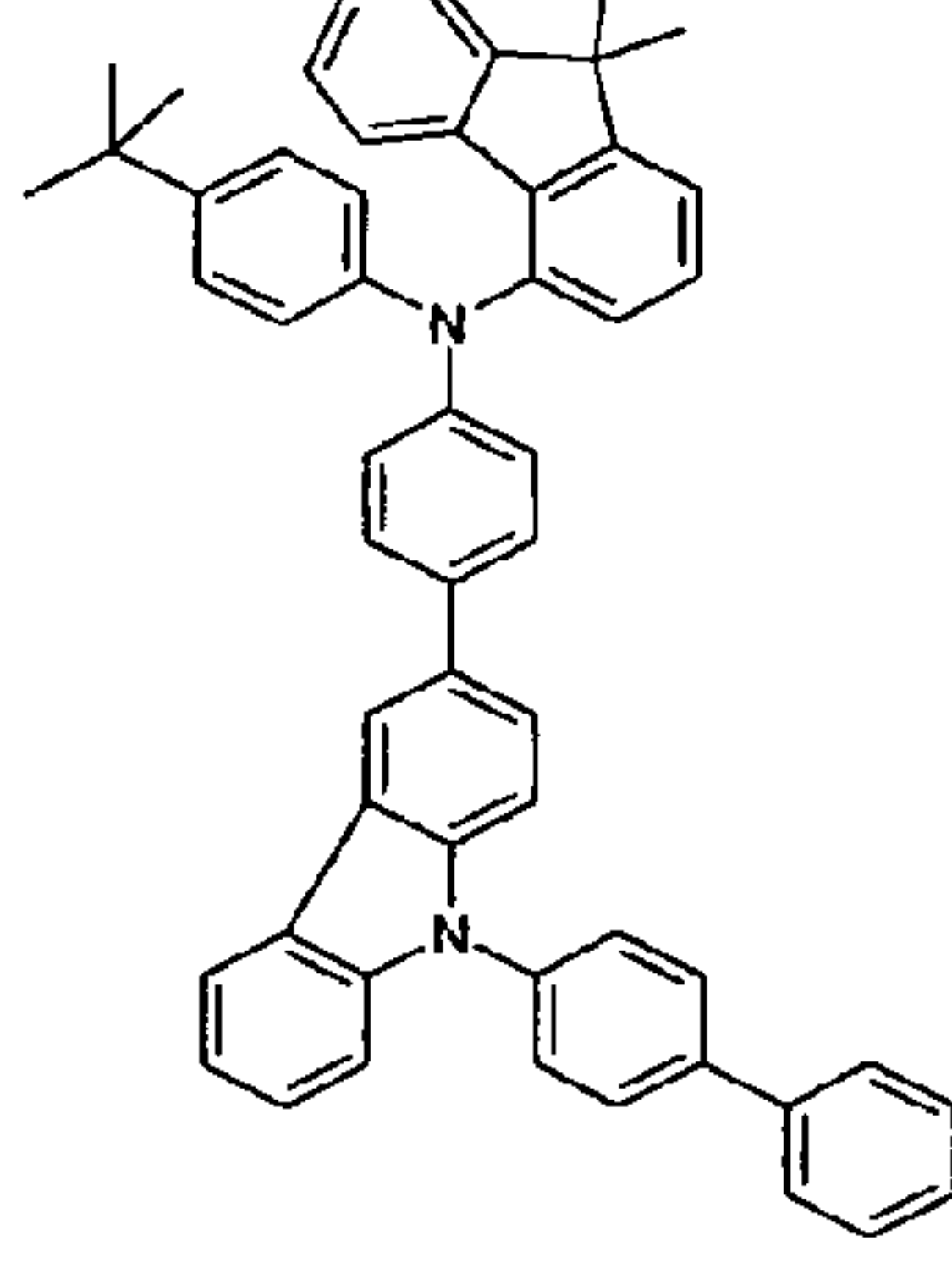
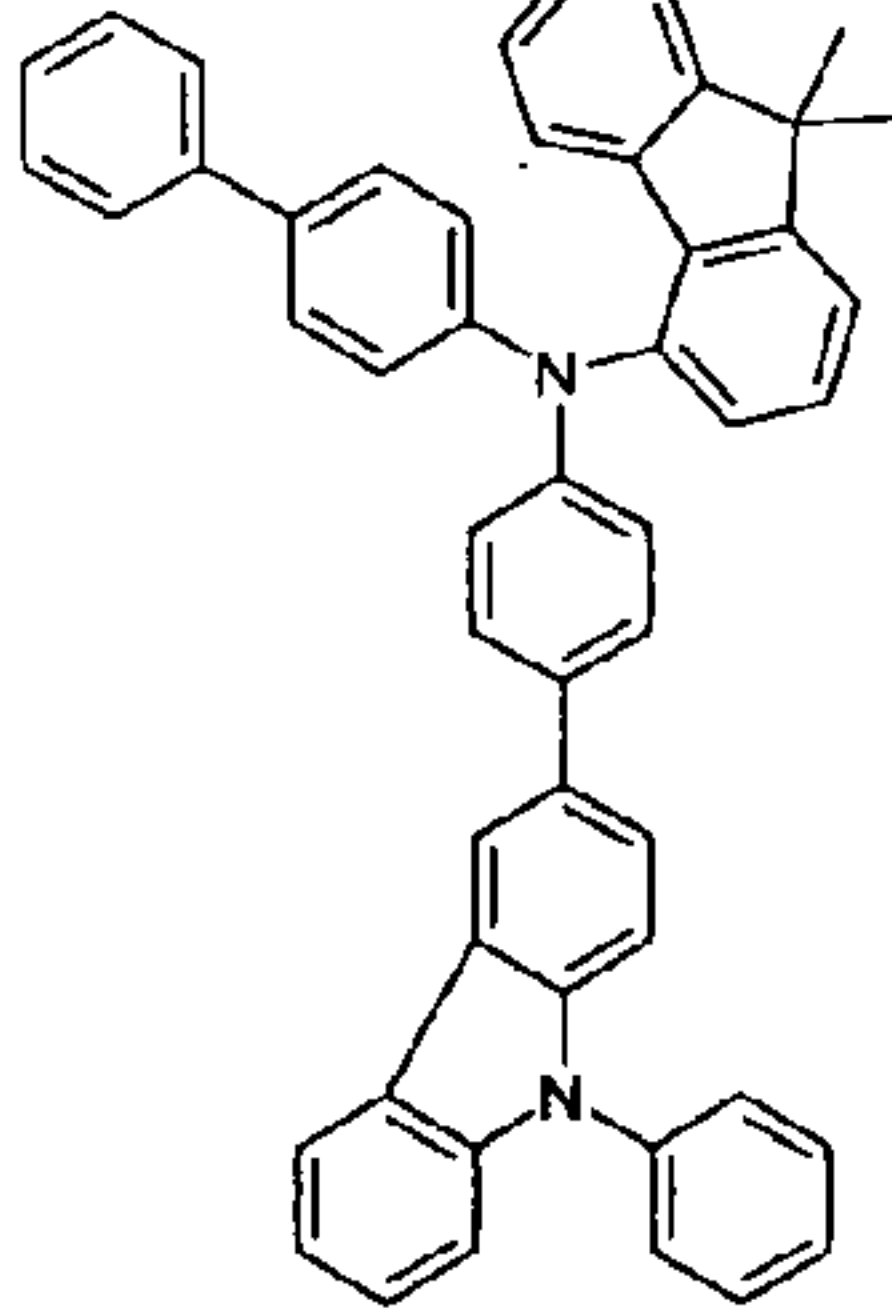
		
229	230	231
		
232	233	234
		
235	236	237
		
238	239	240

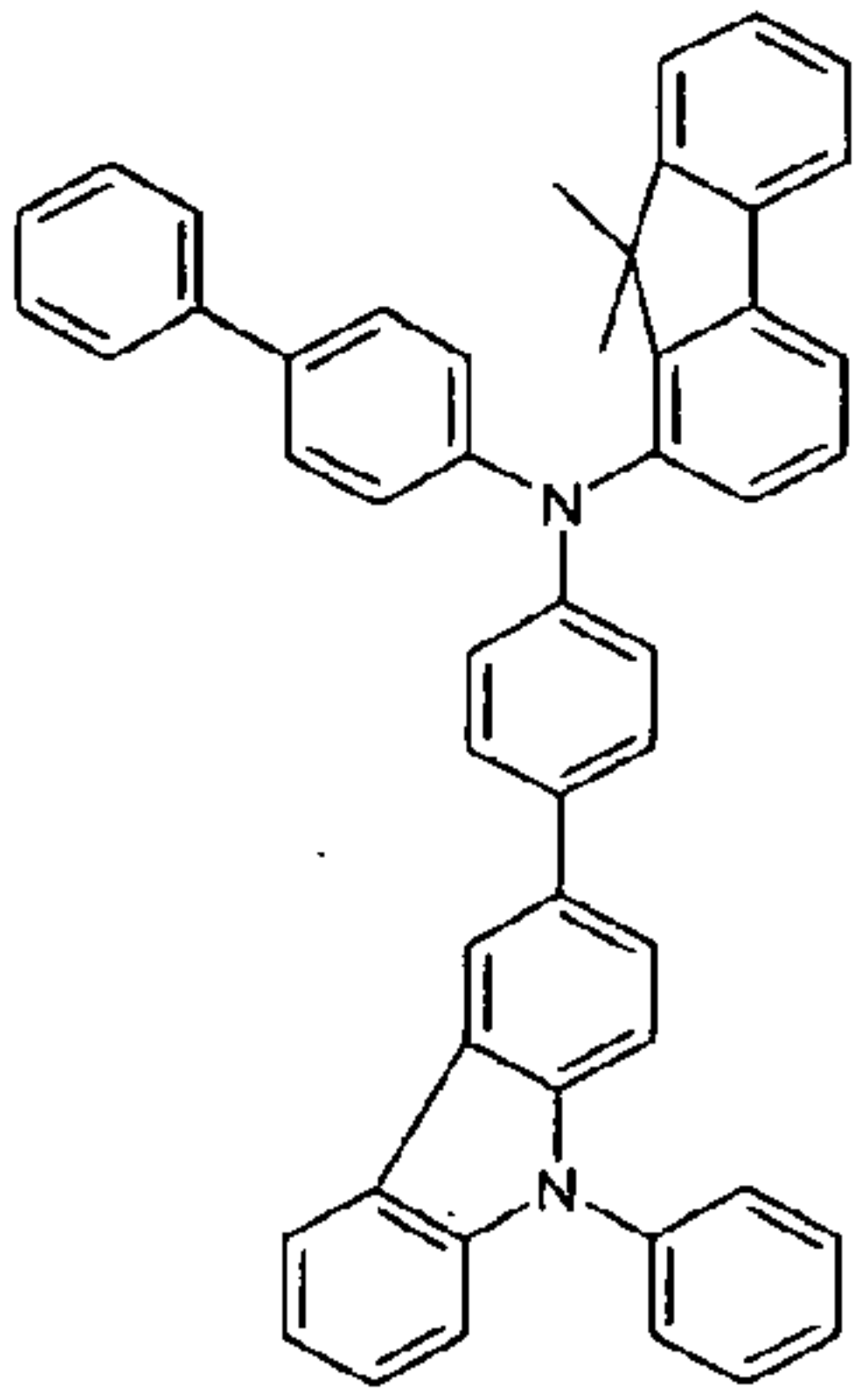
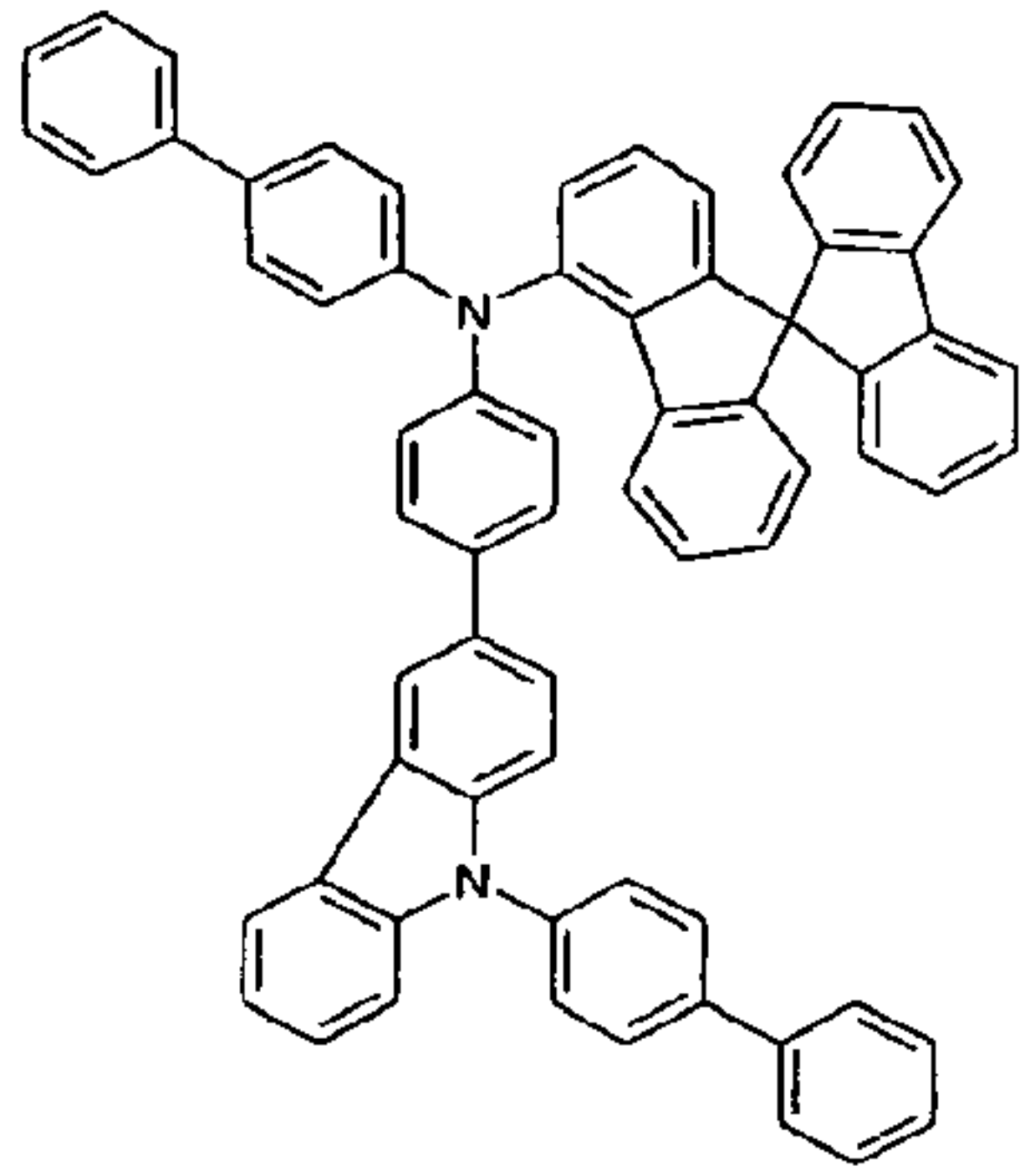
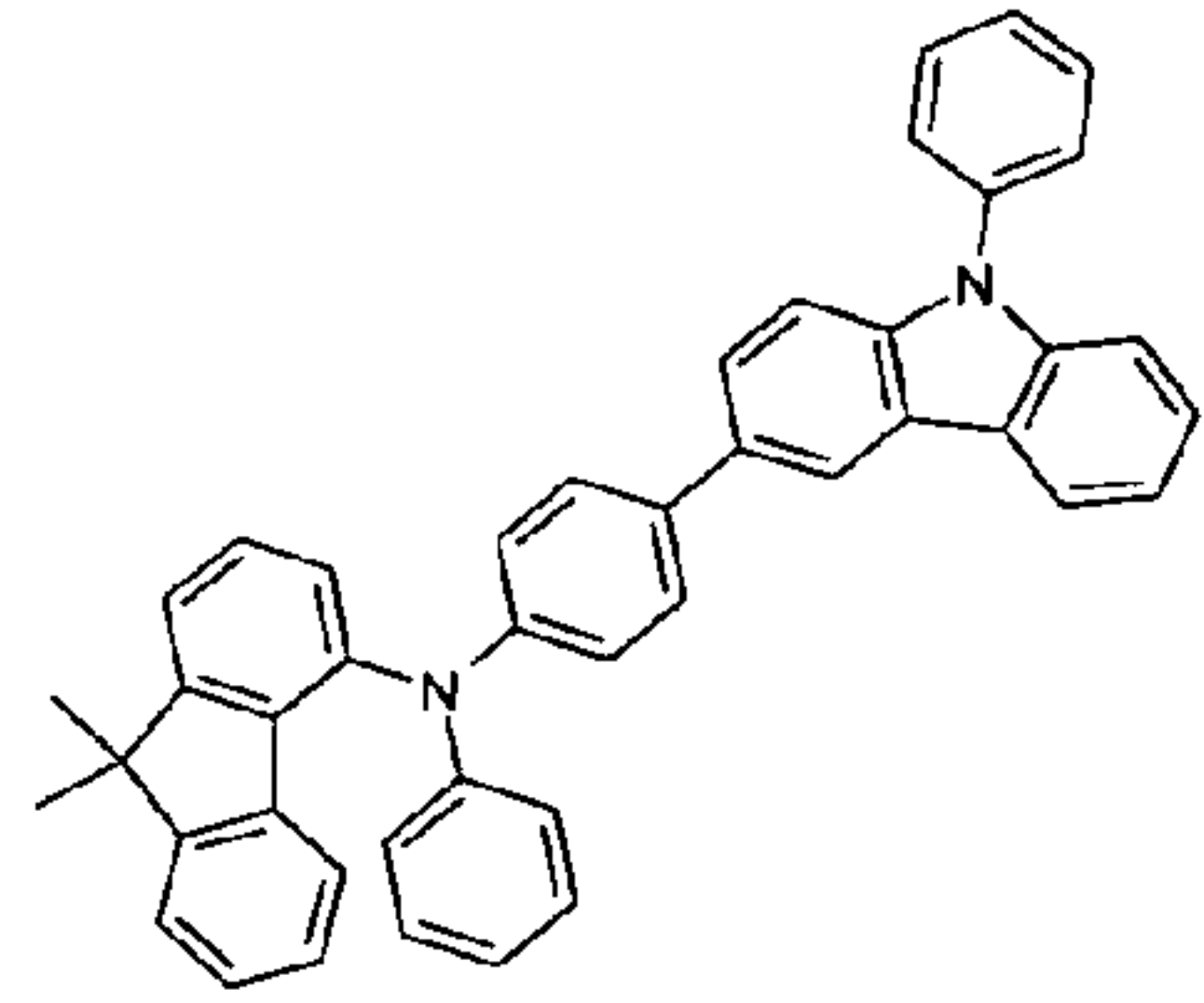
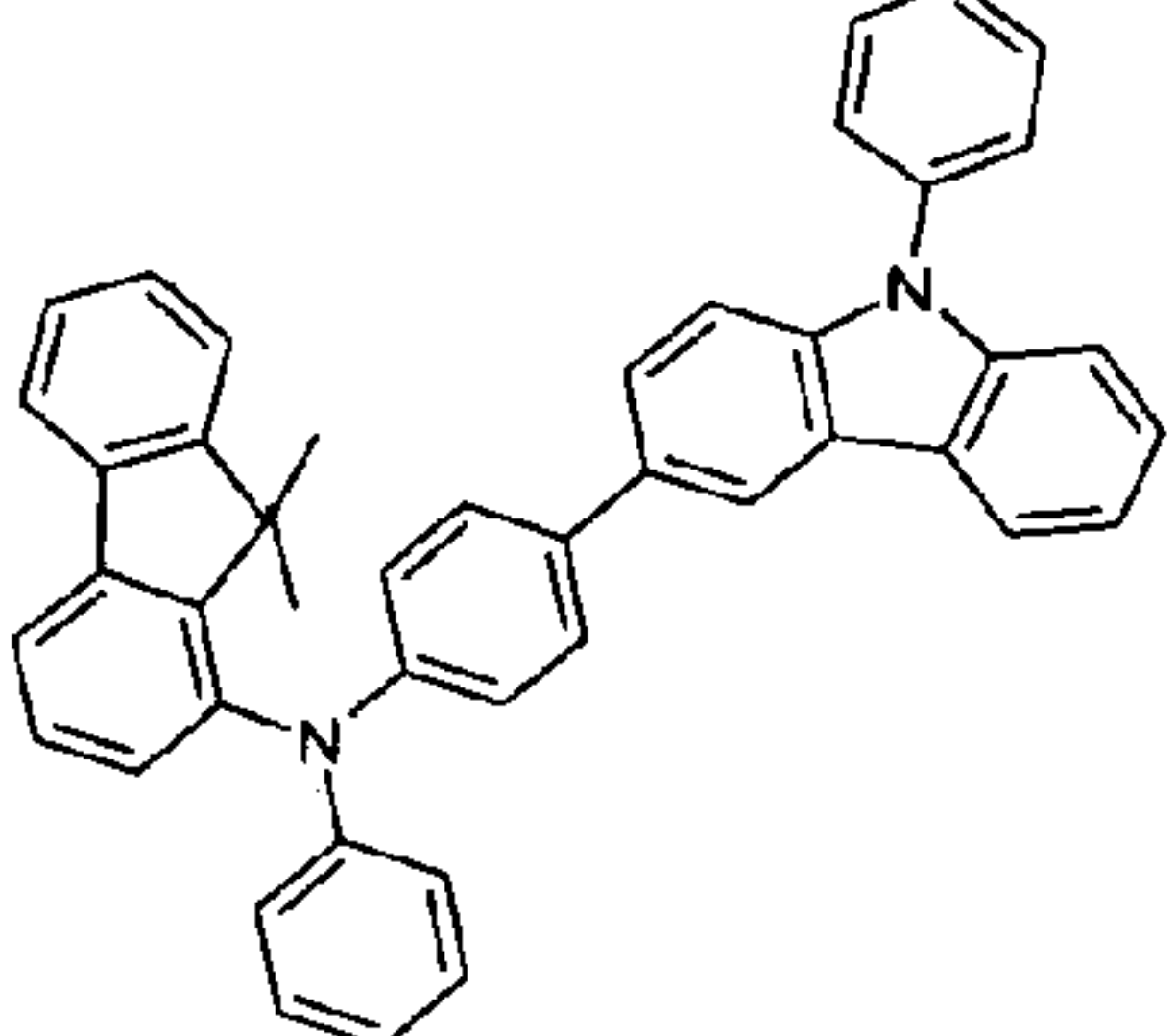
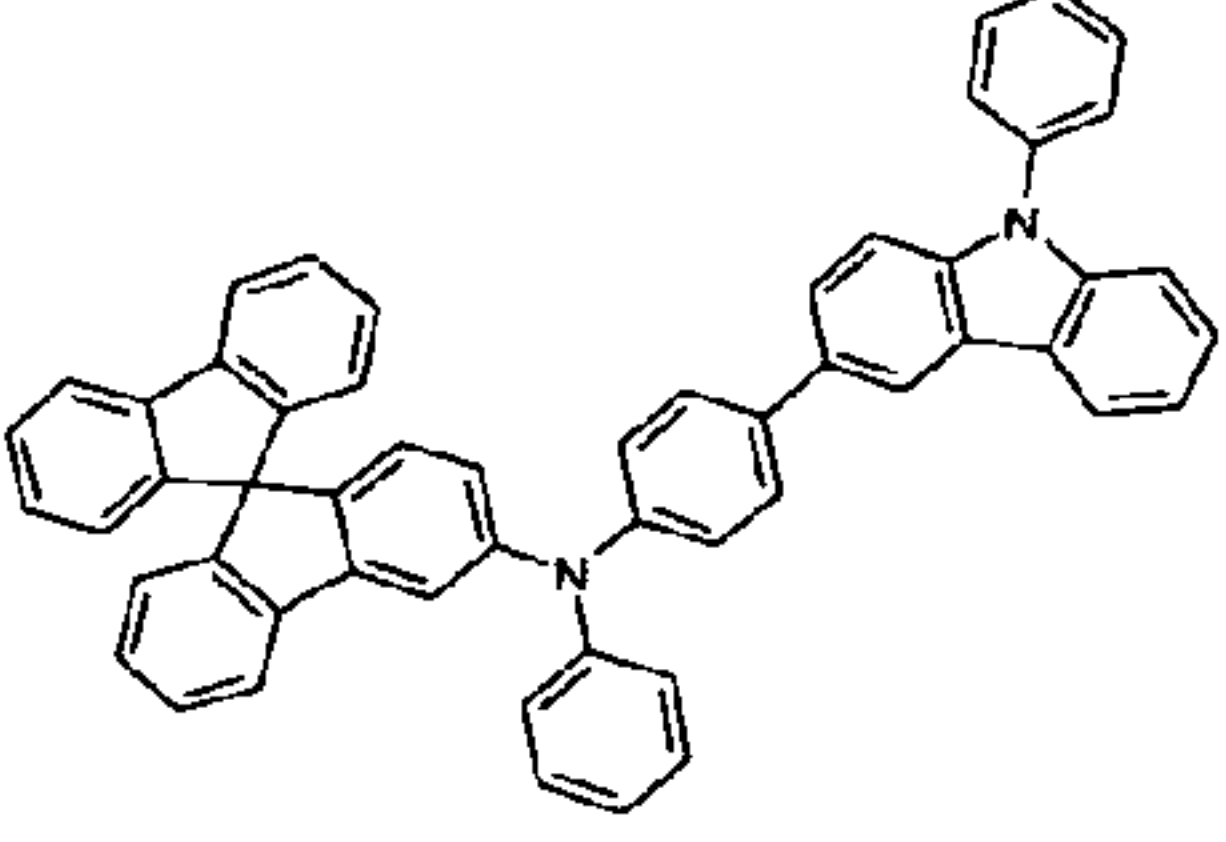
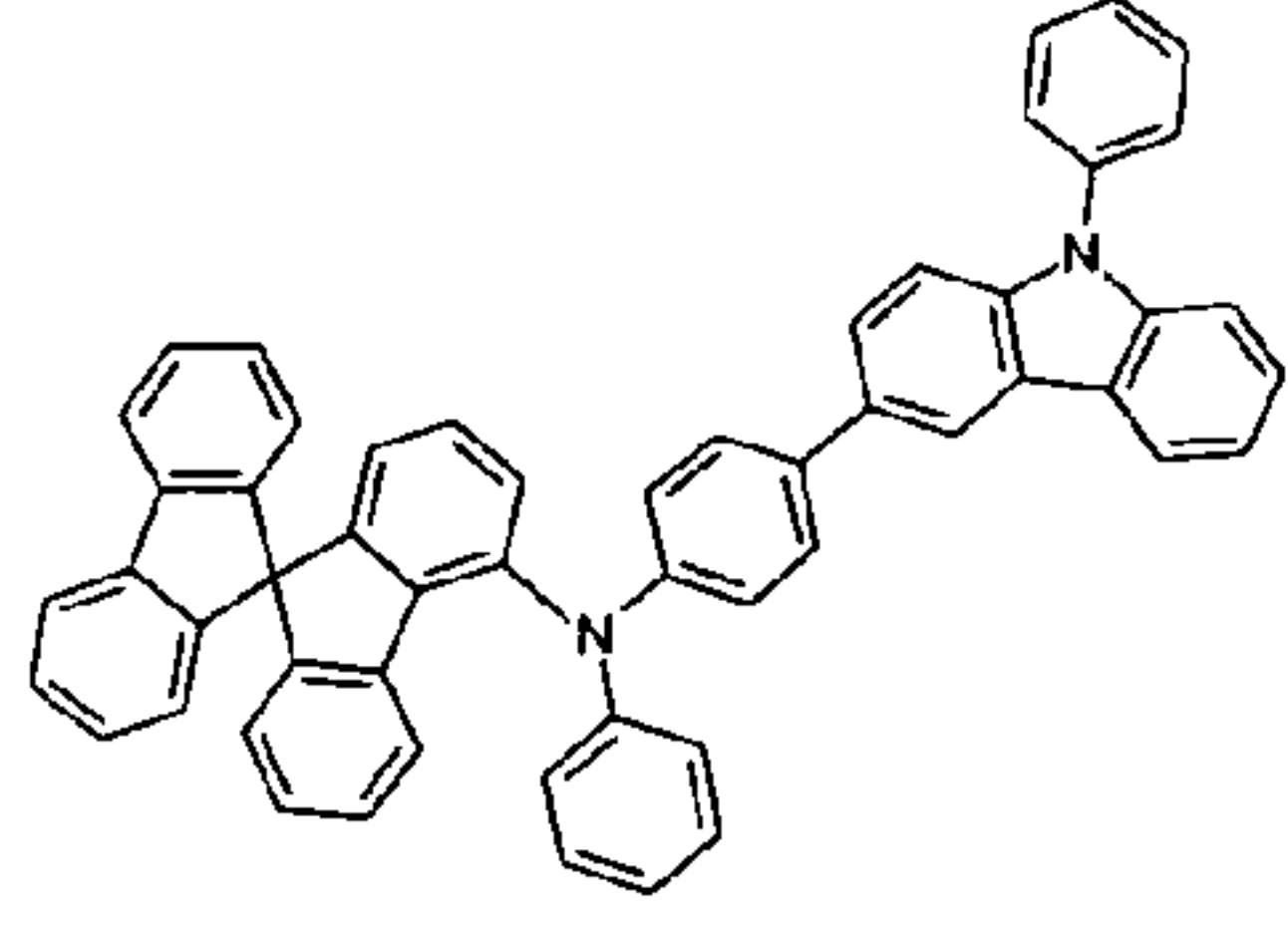
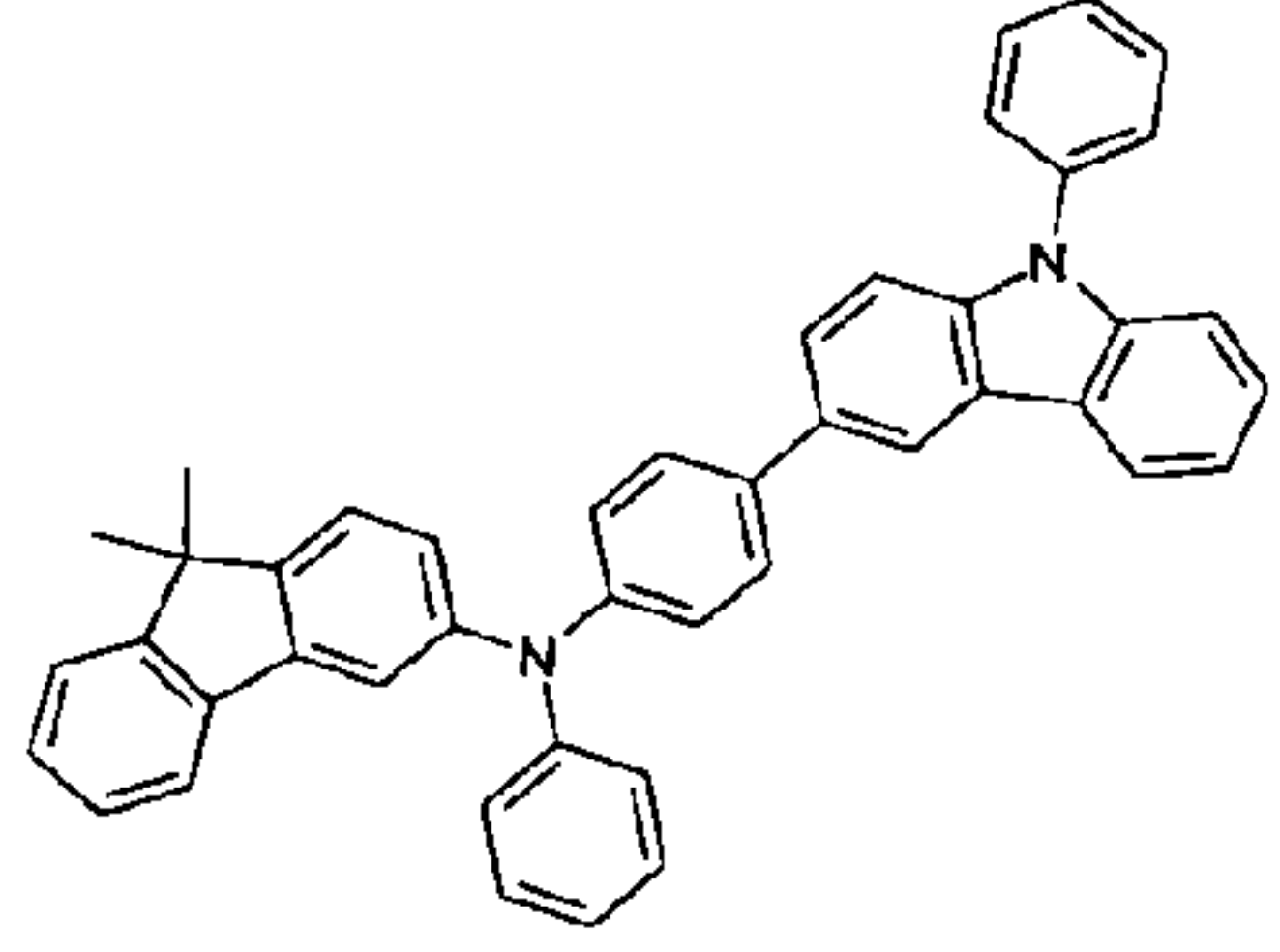
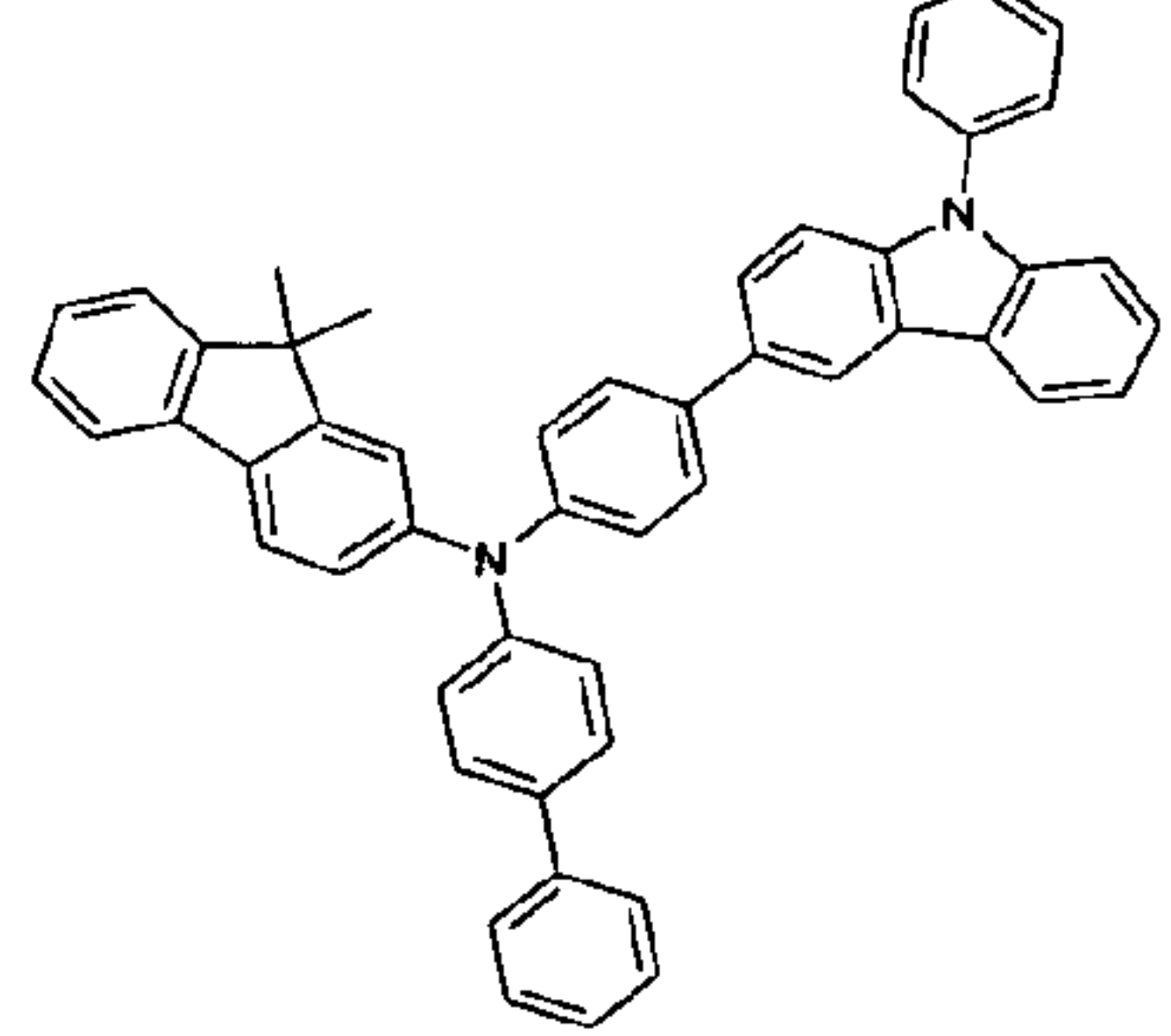
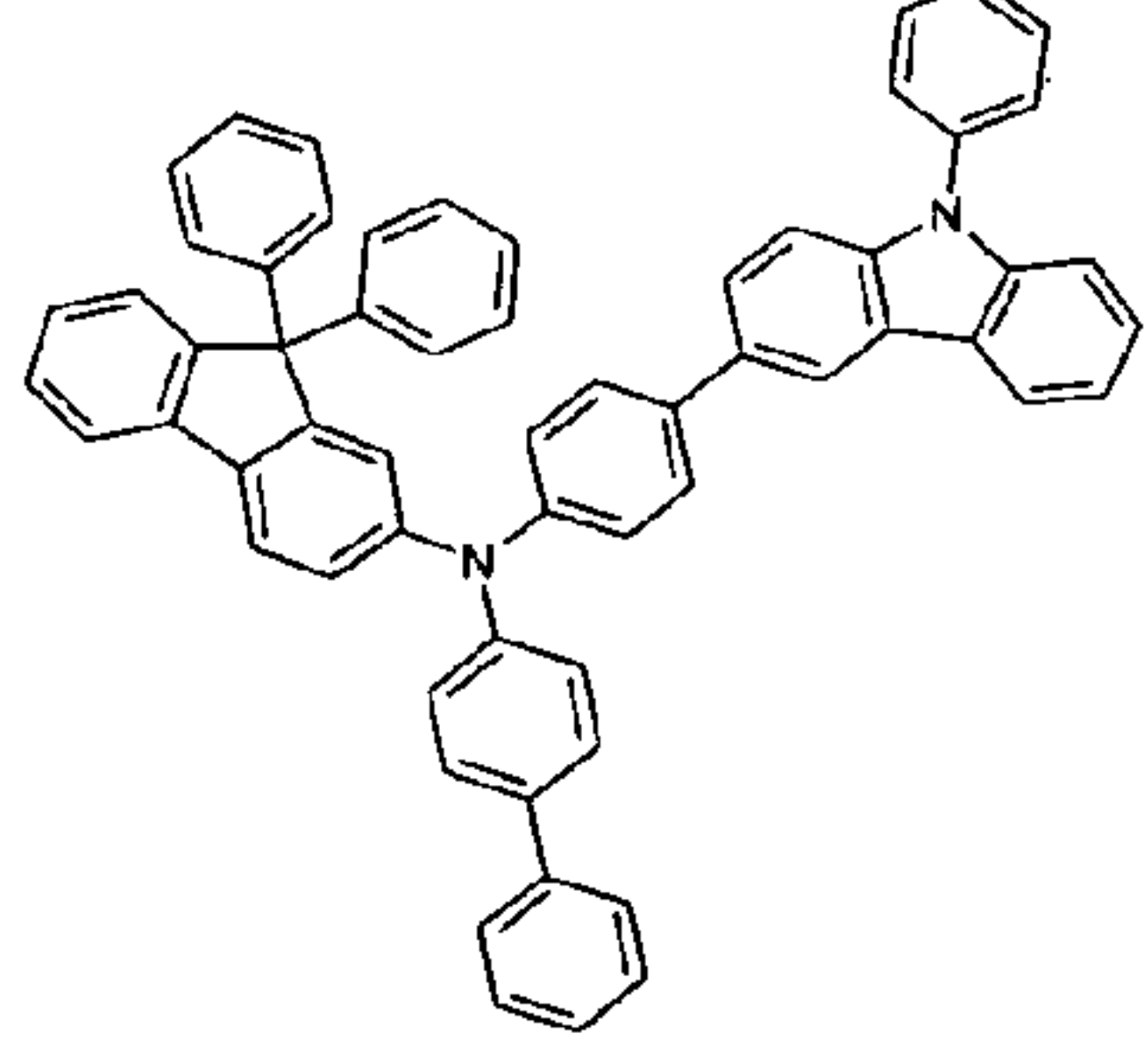
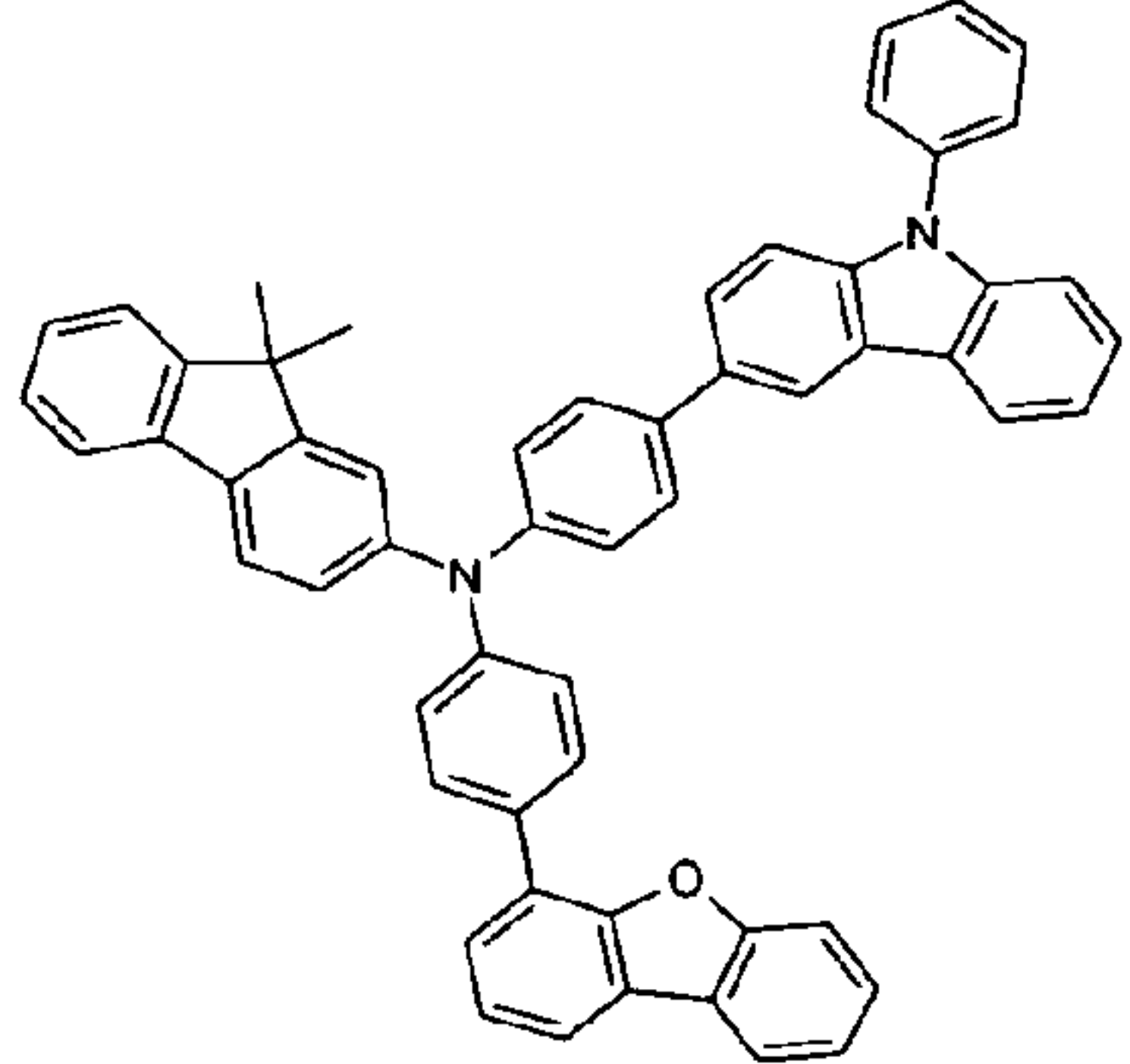
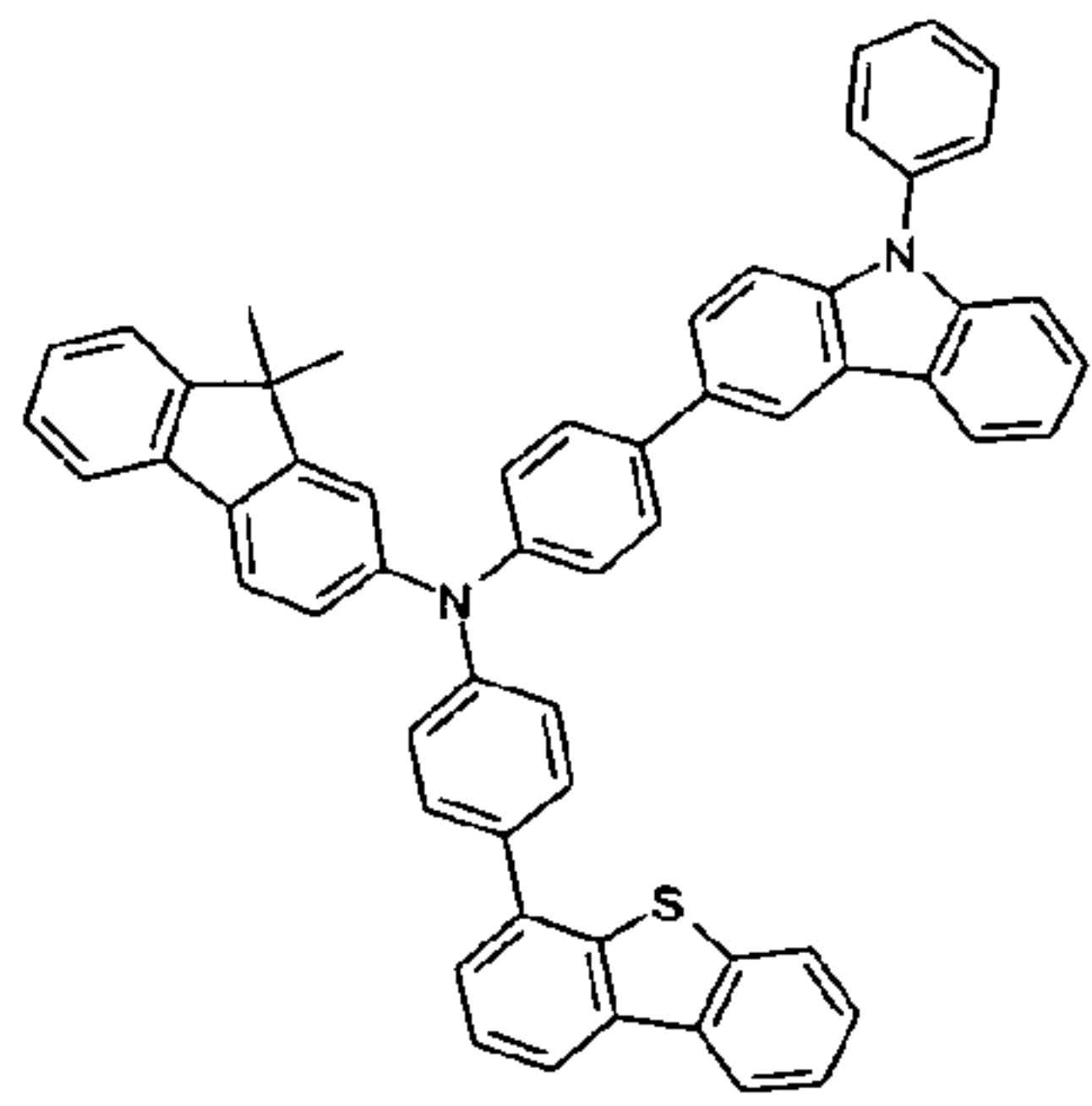
 241	 242	 243
 244	 245	 246
 247	 248	 249
 250	 251	 252
 253	 254	 255

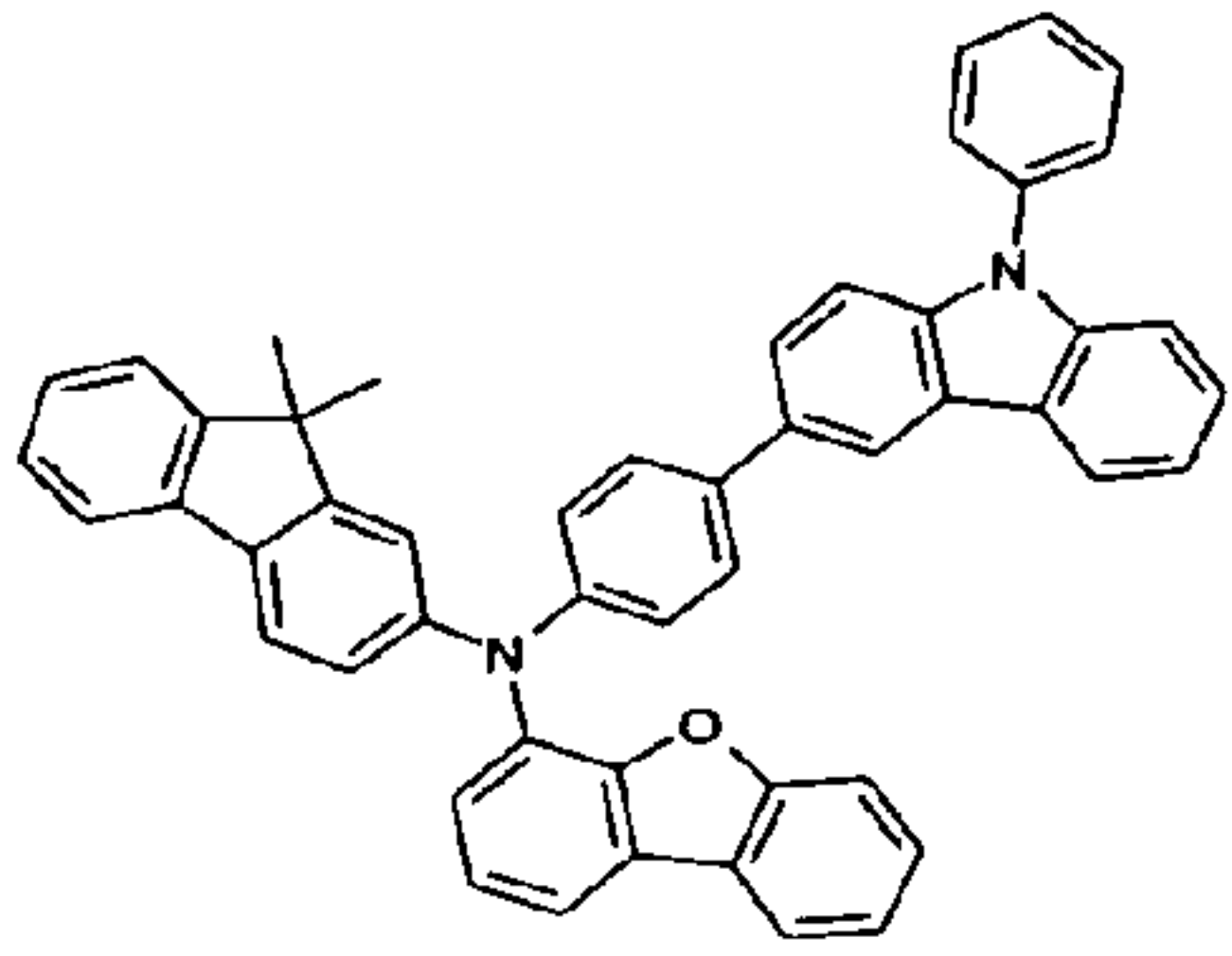
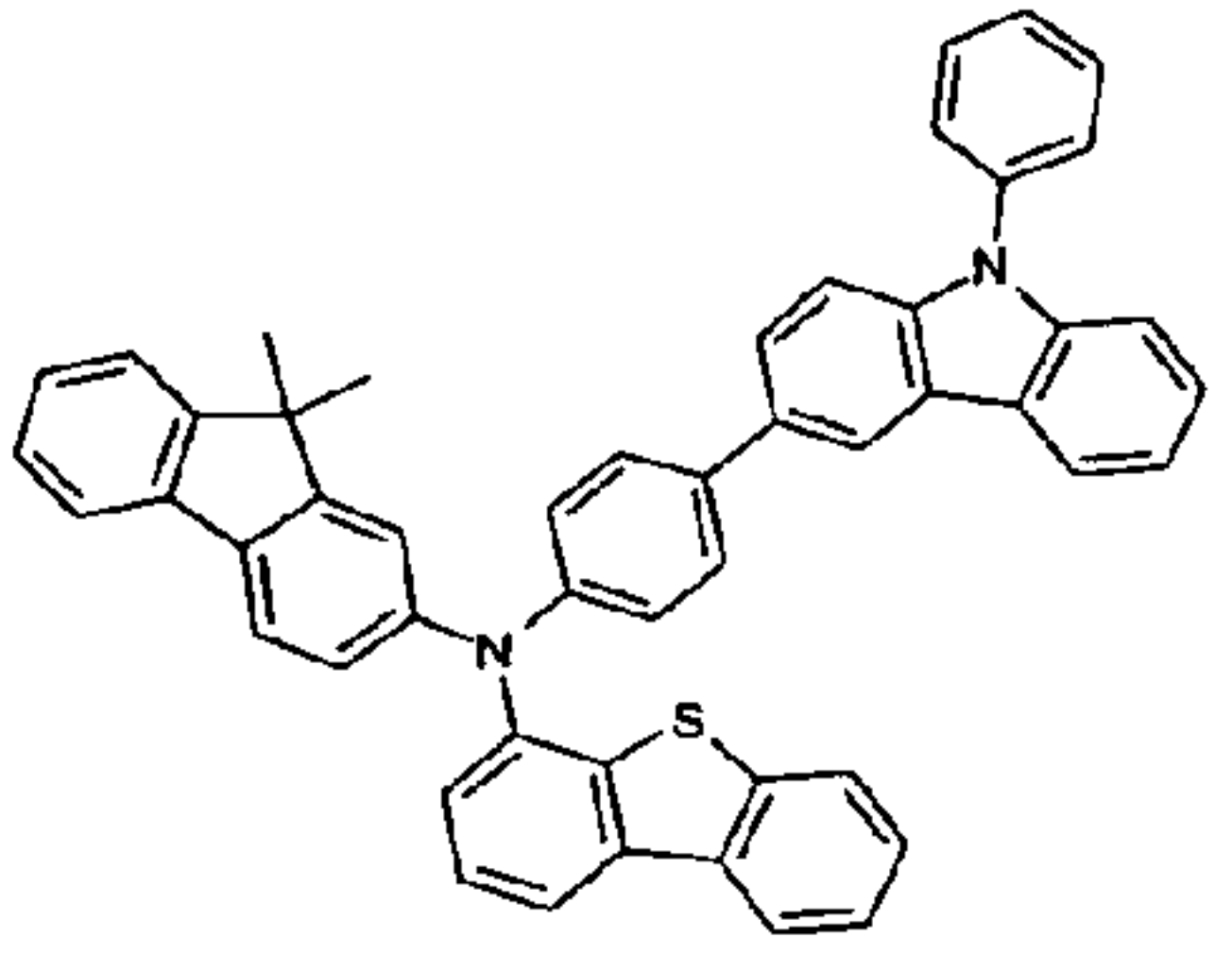
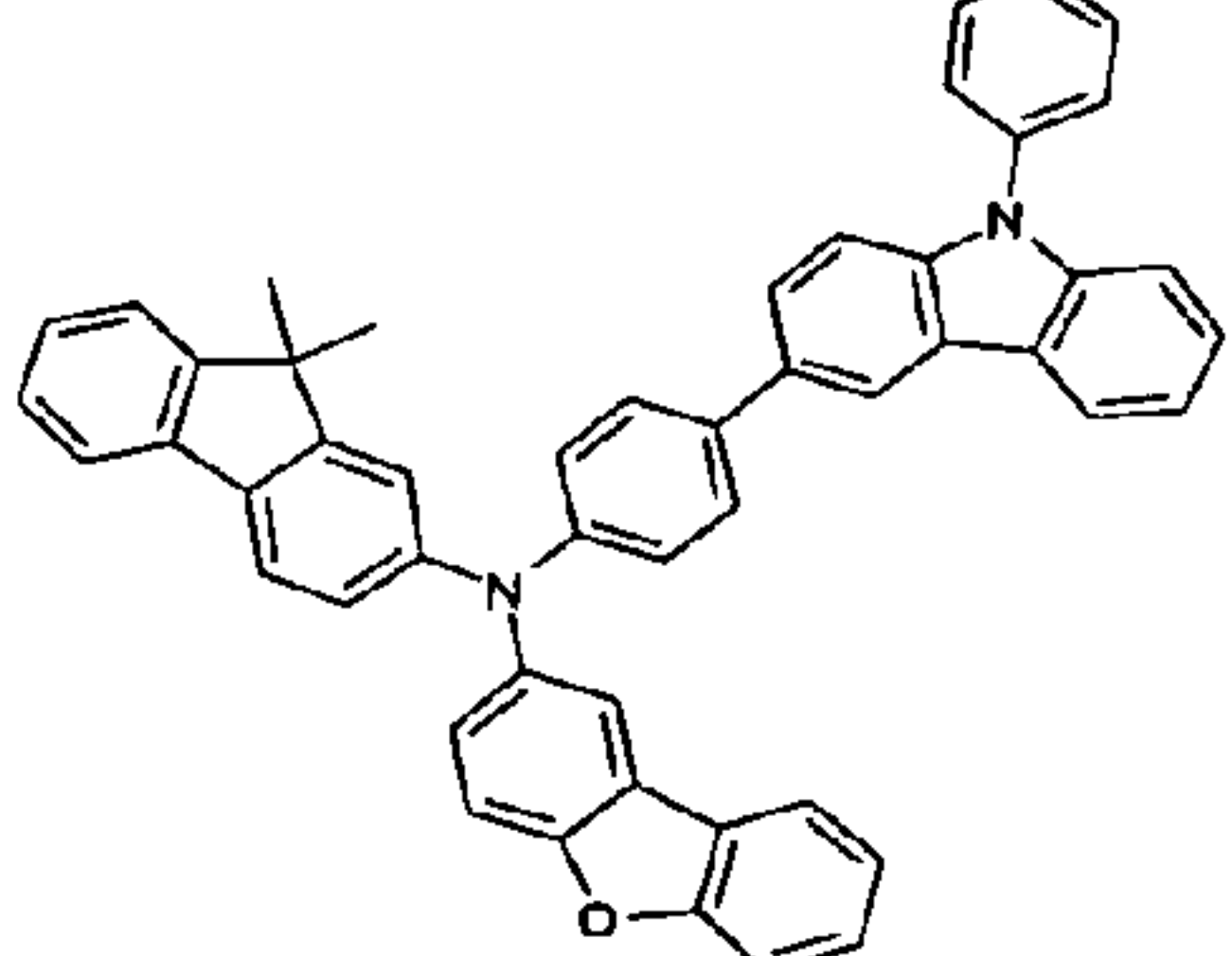
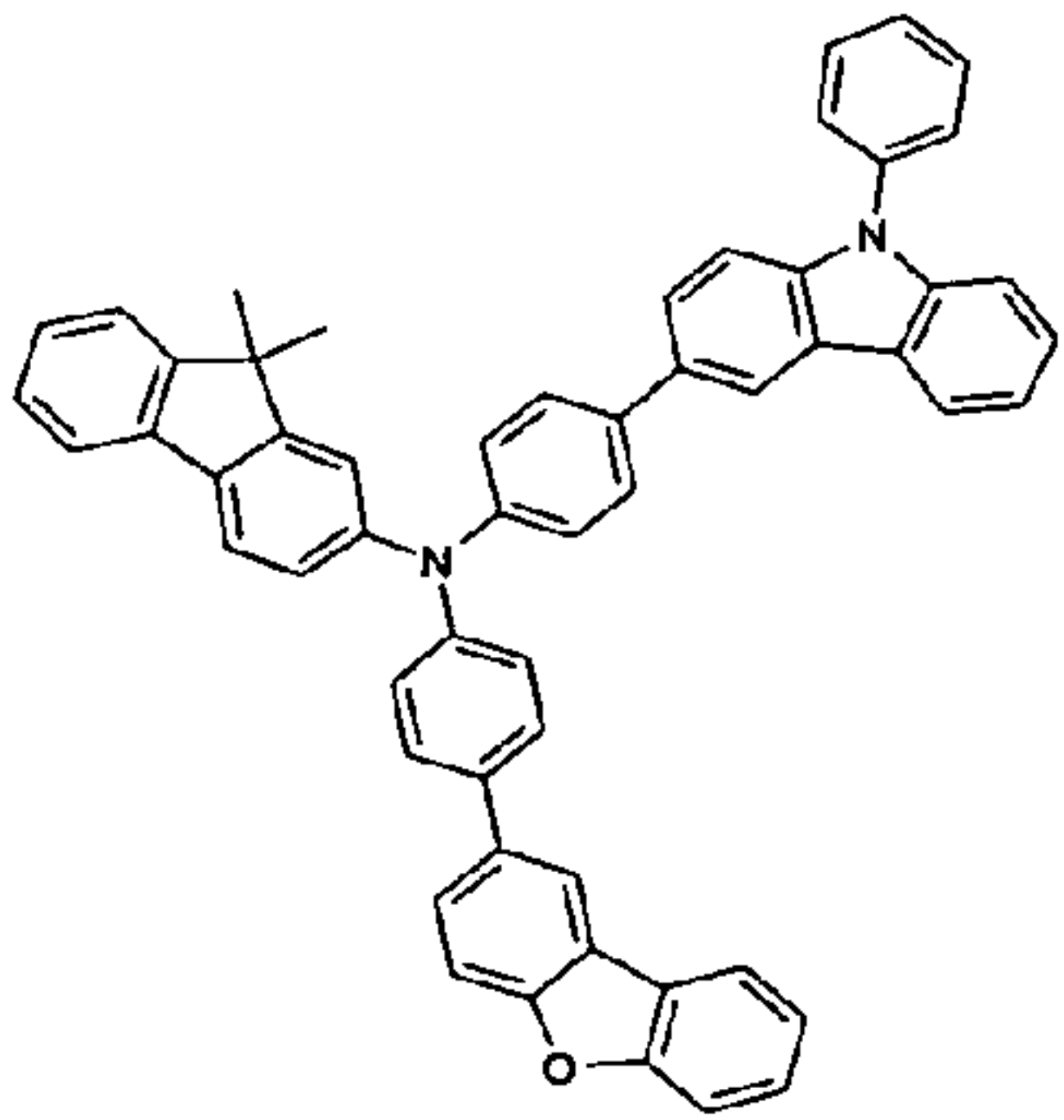
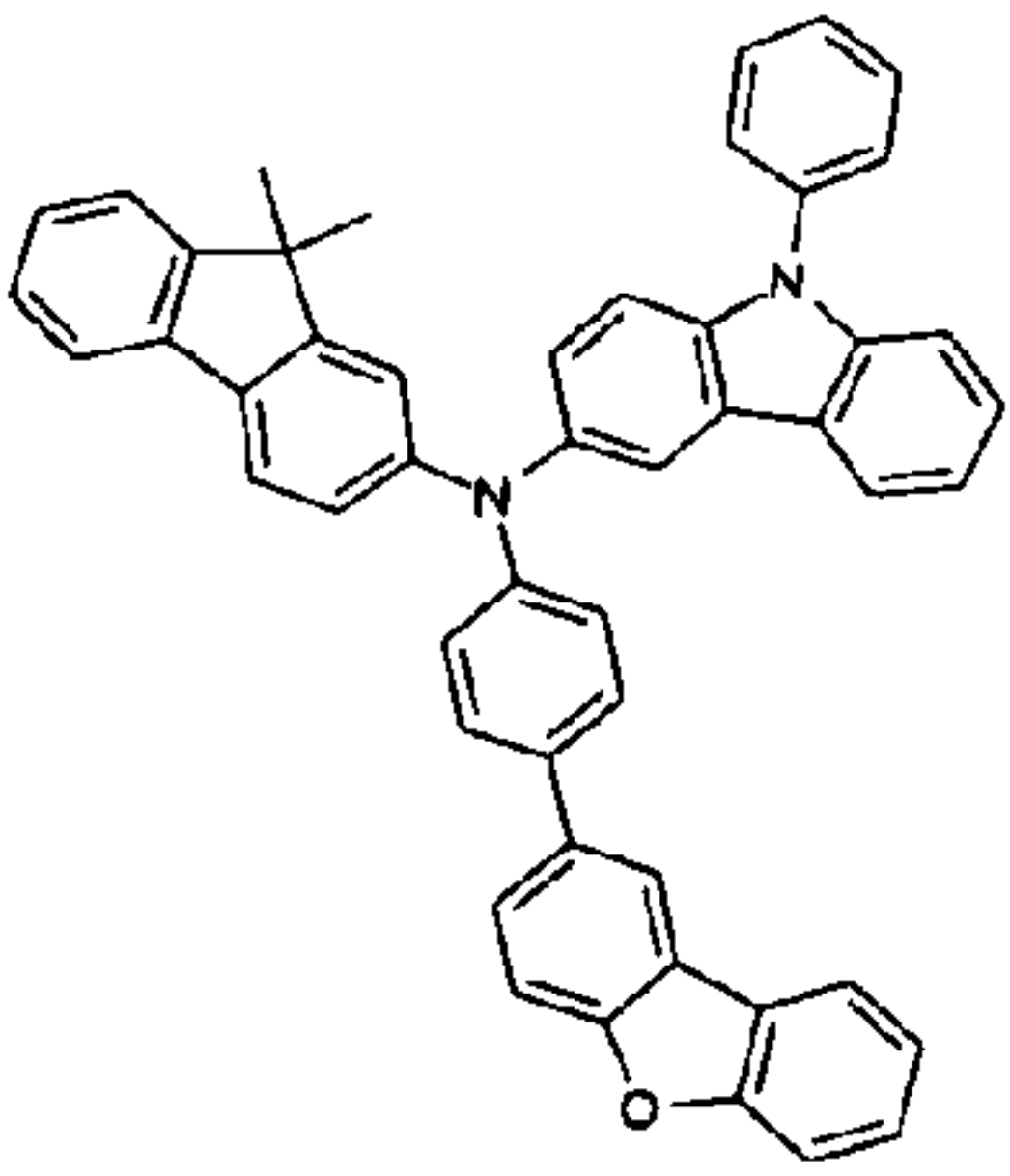
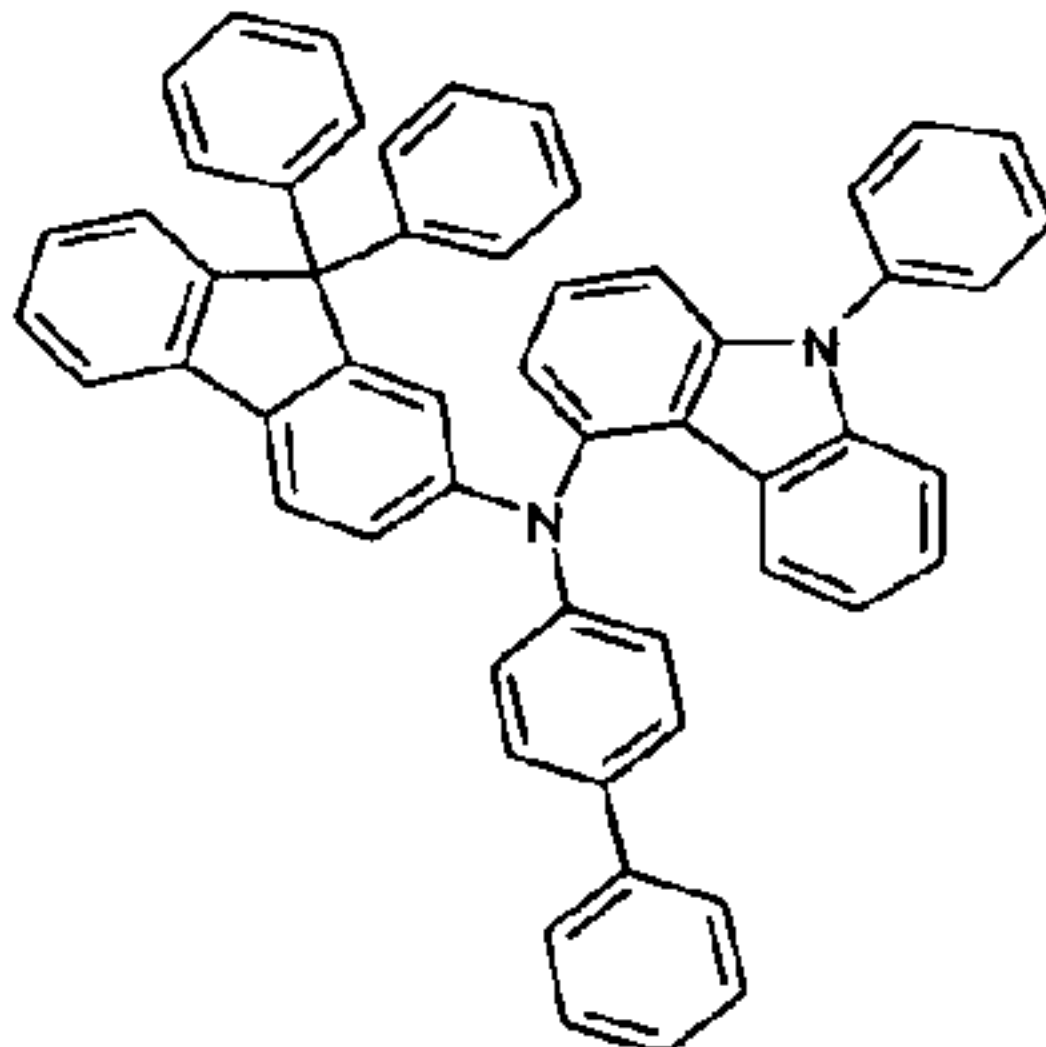
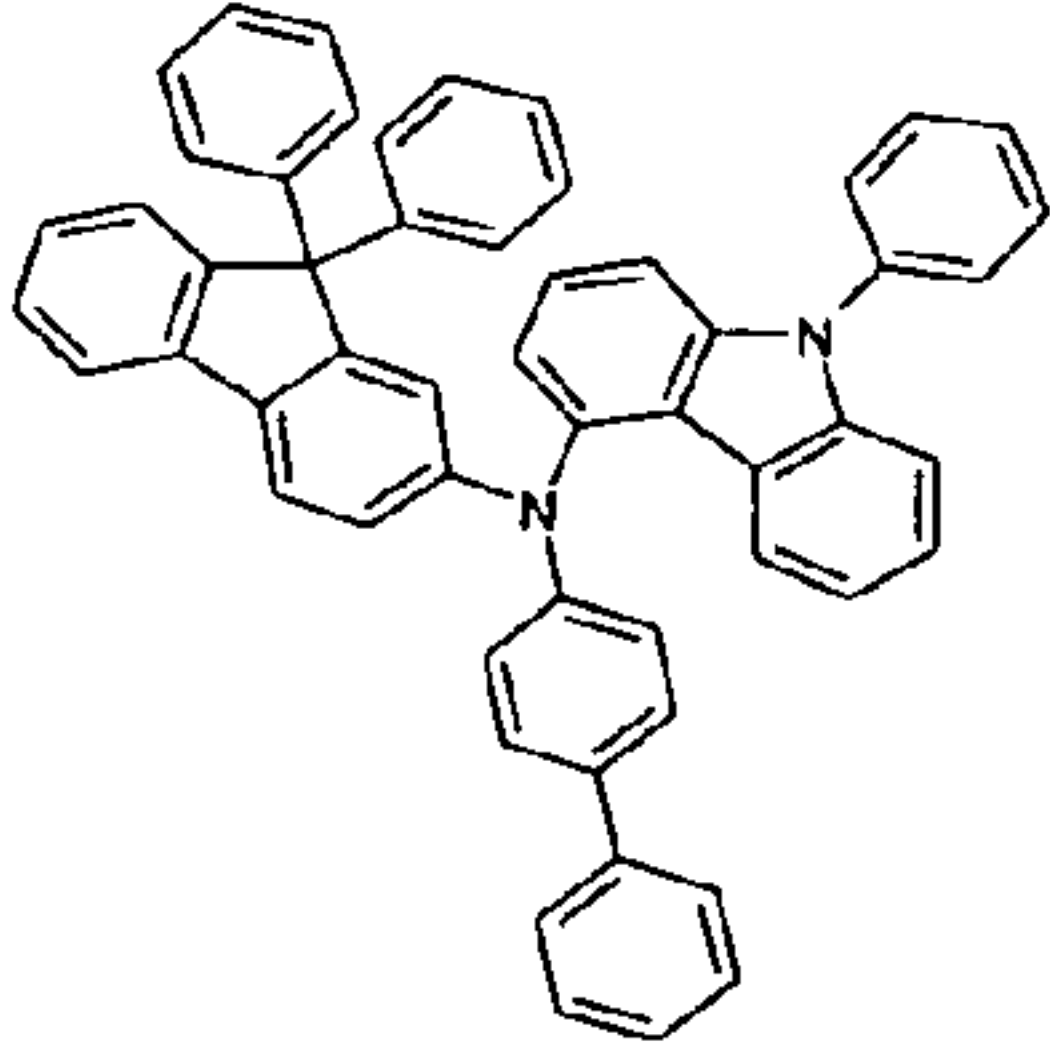
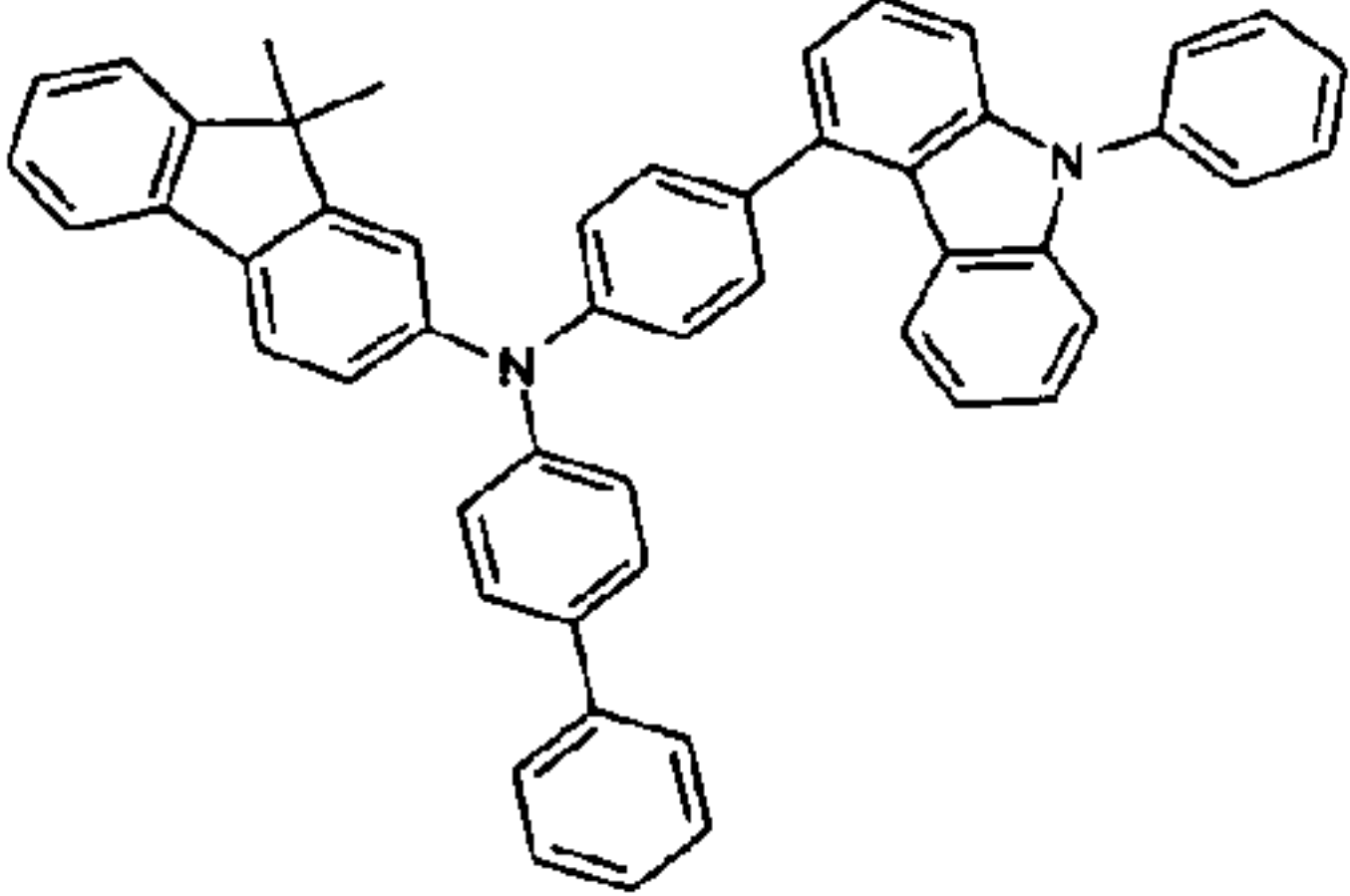
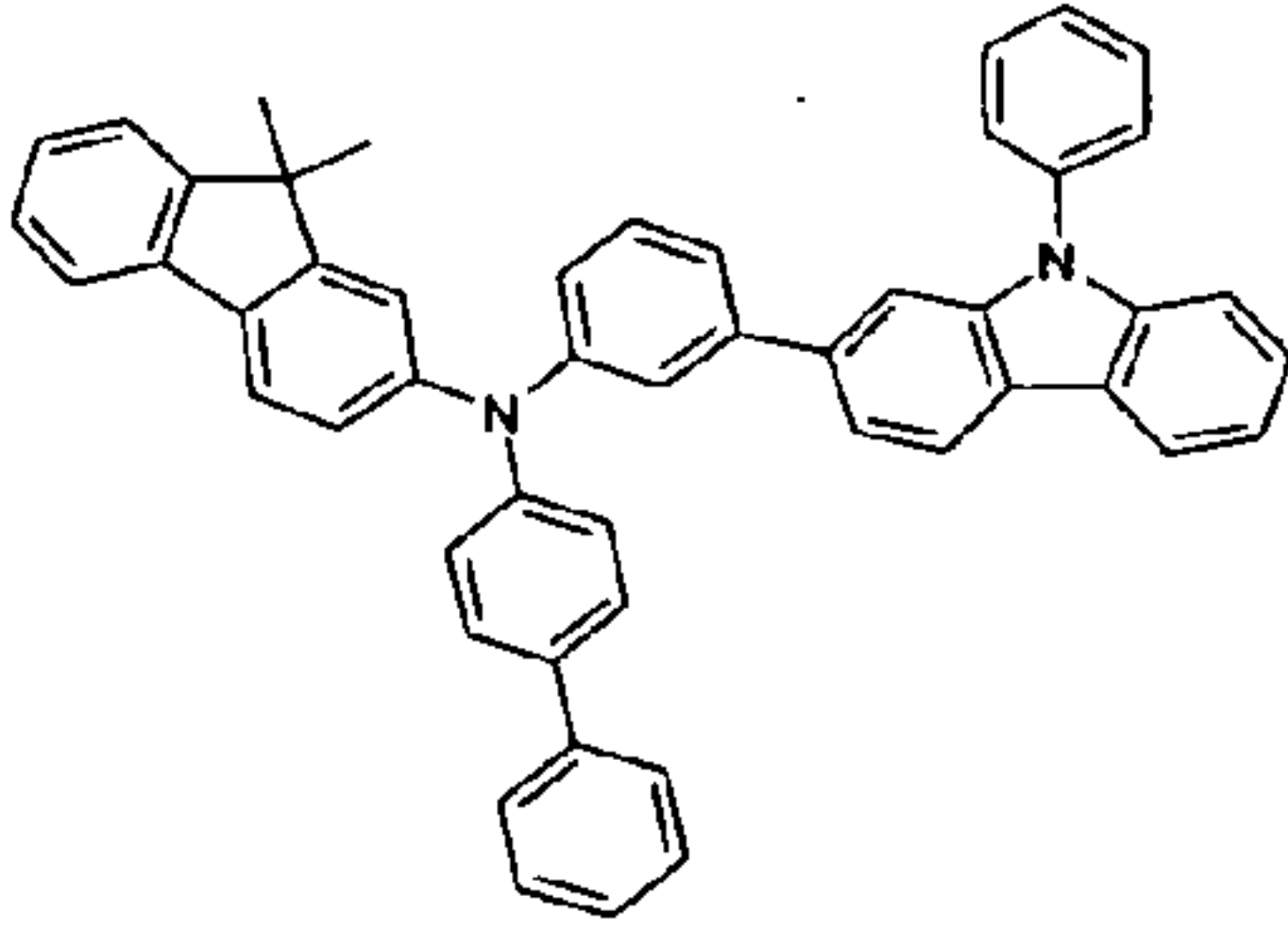
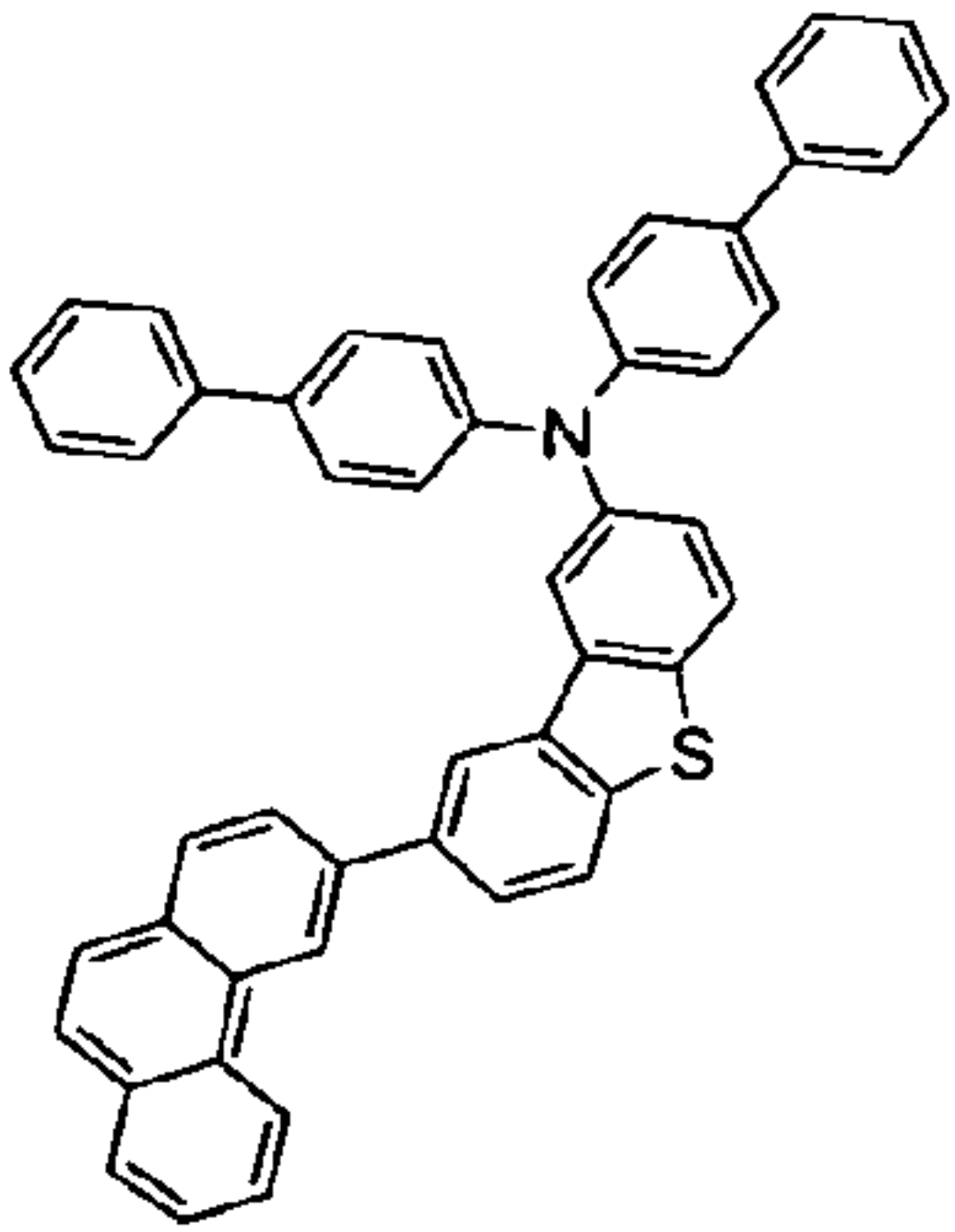
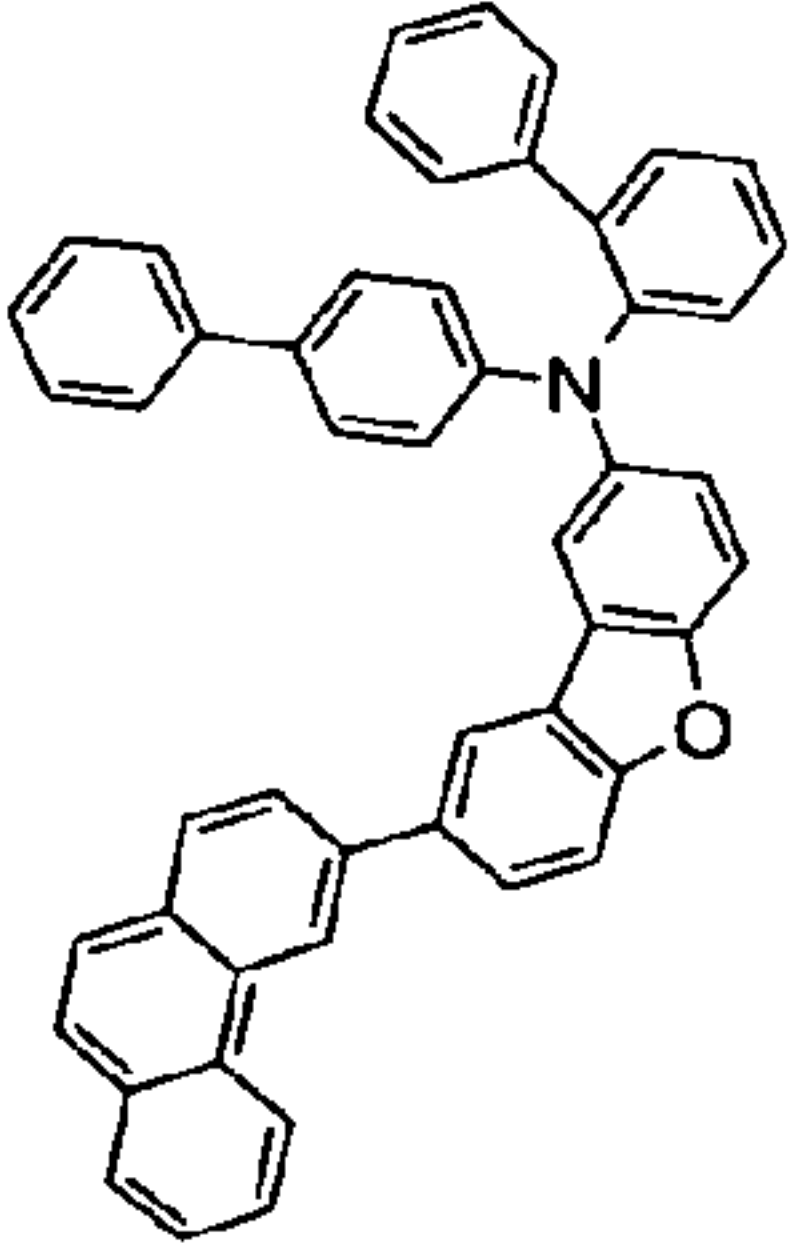
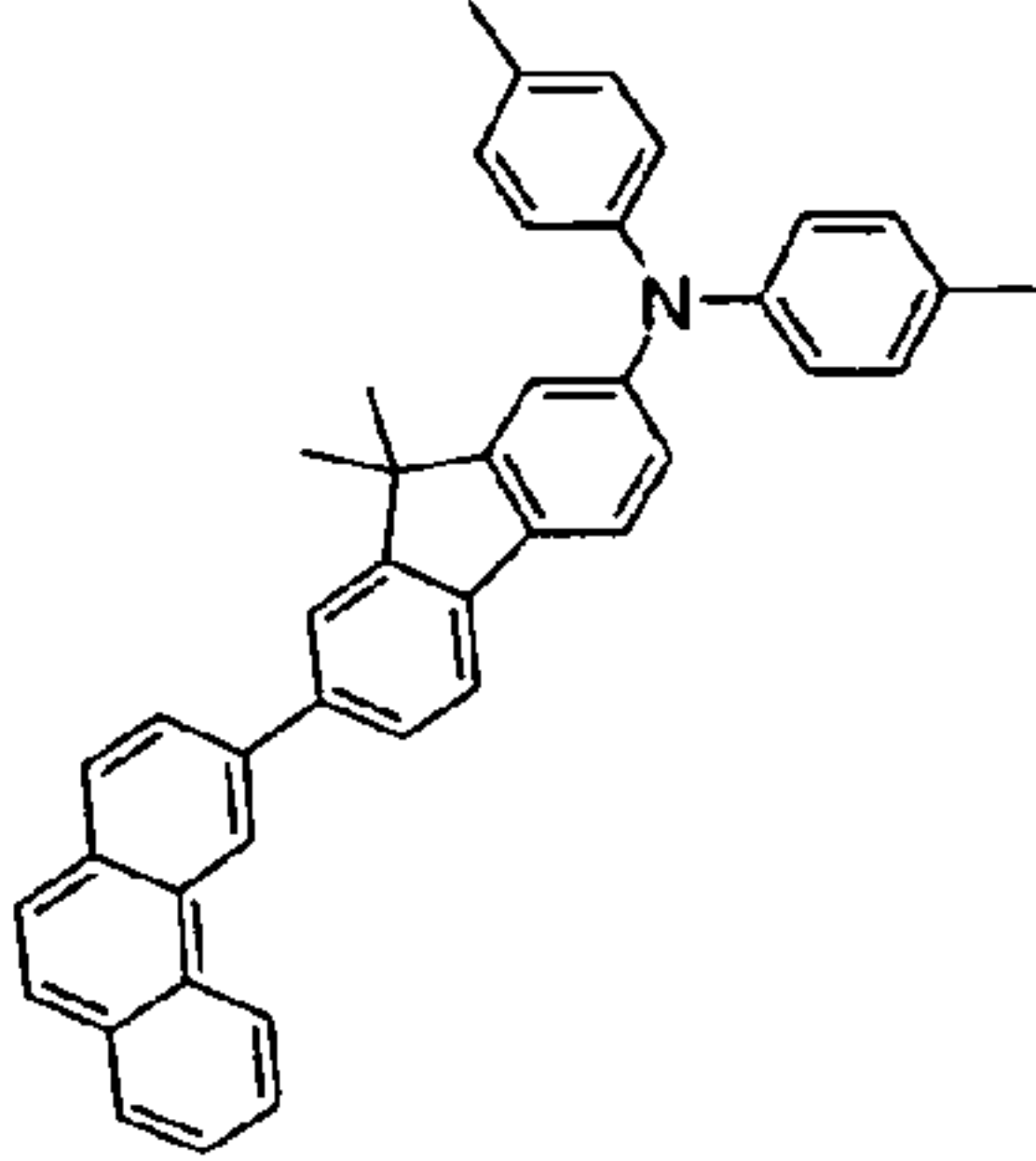
		
256	257	258
		
259	260	261
		
262	263	264
		
265	266	267

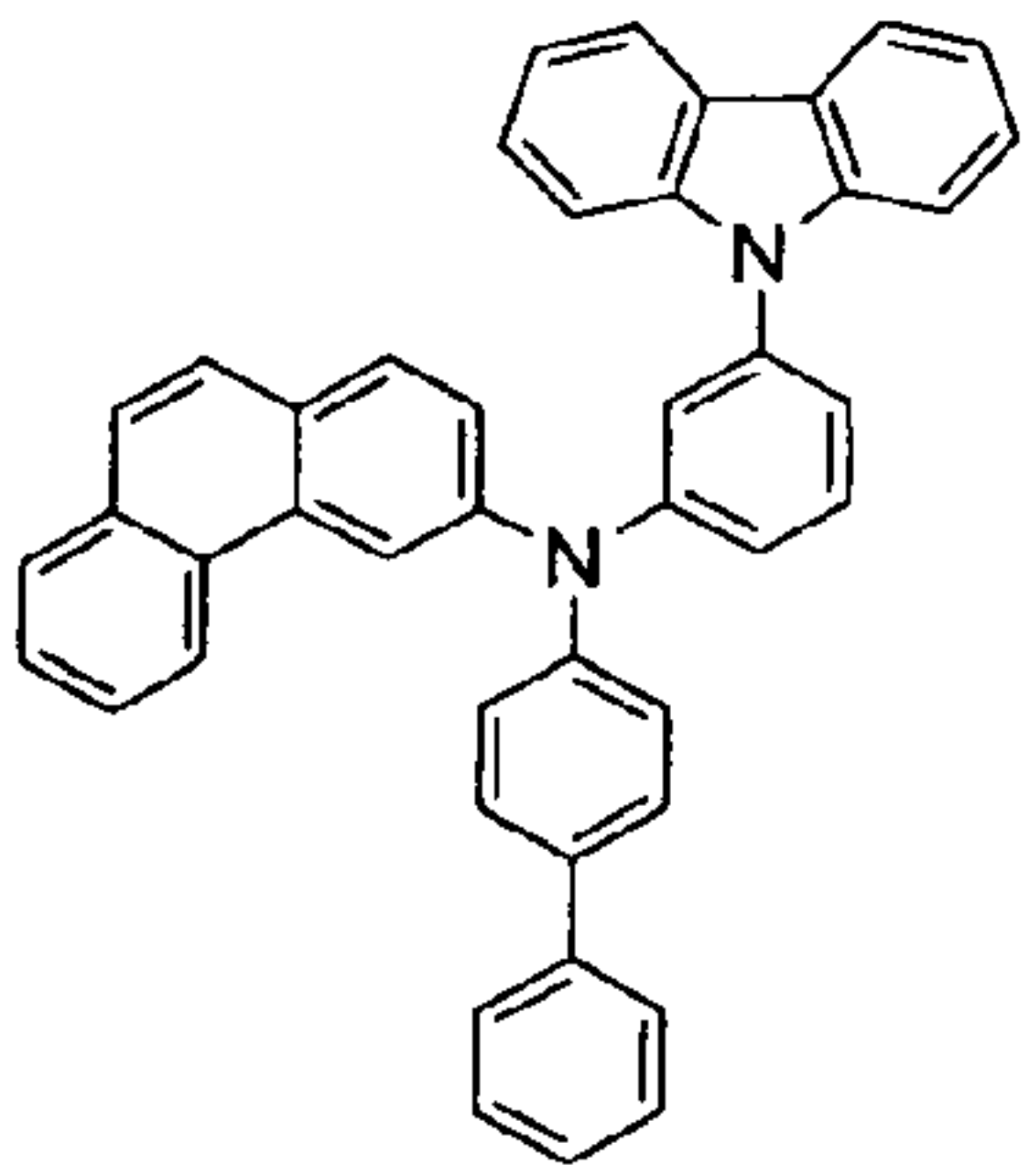
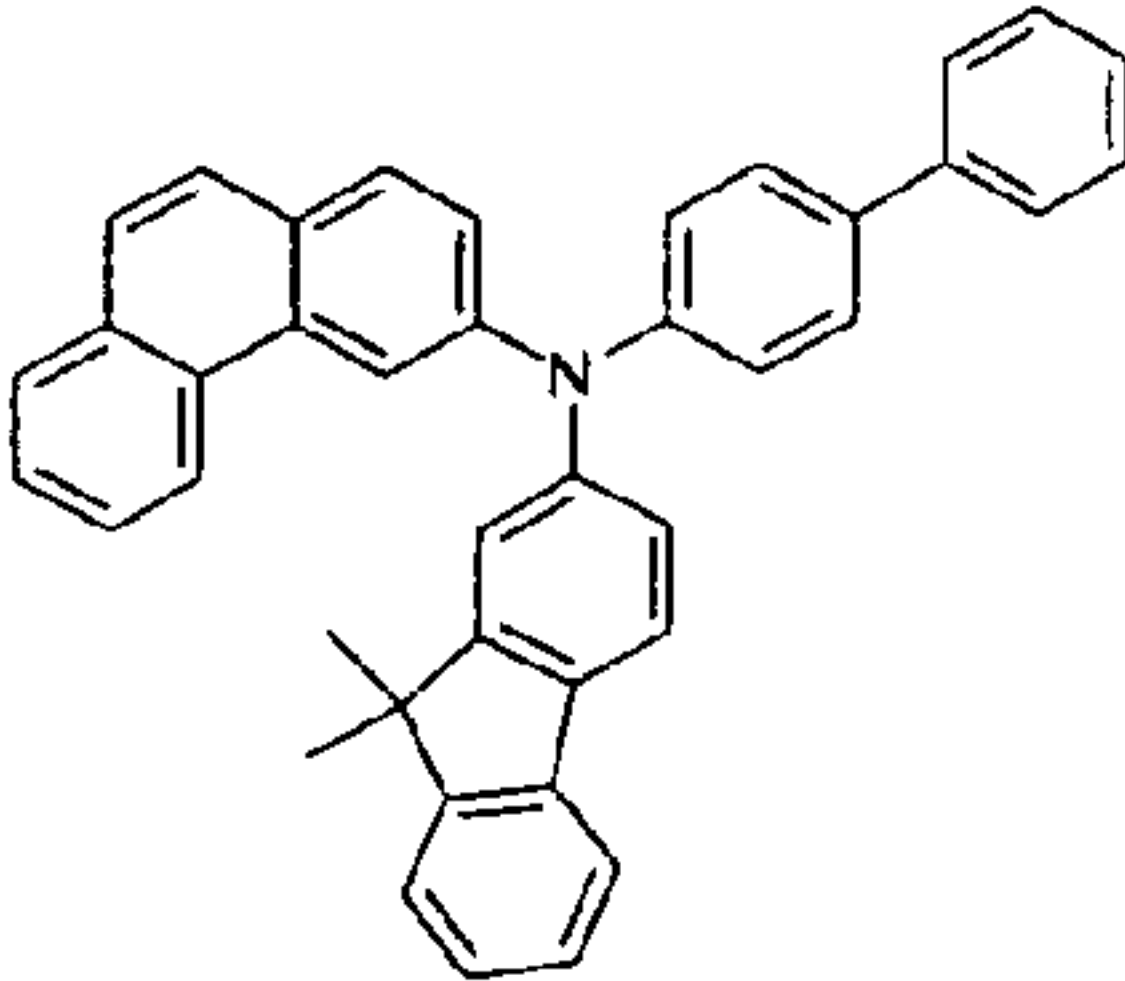
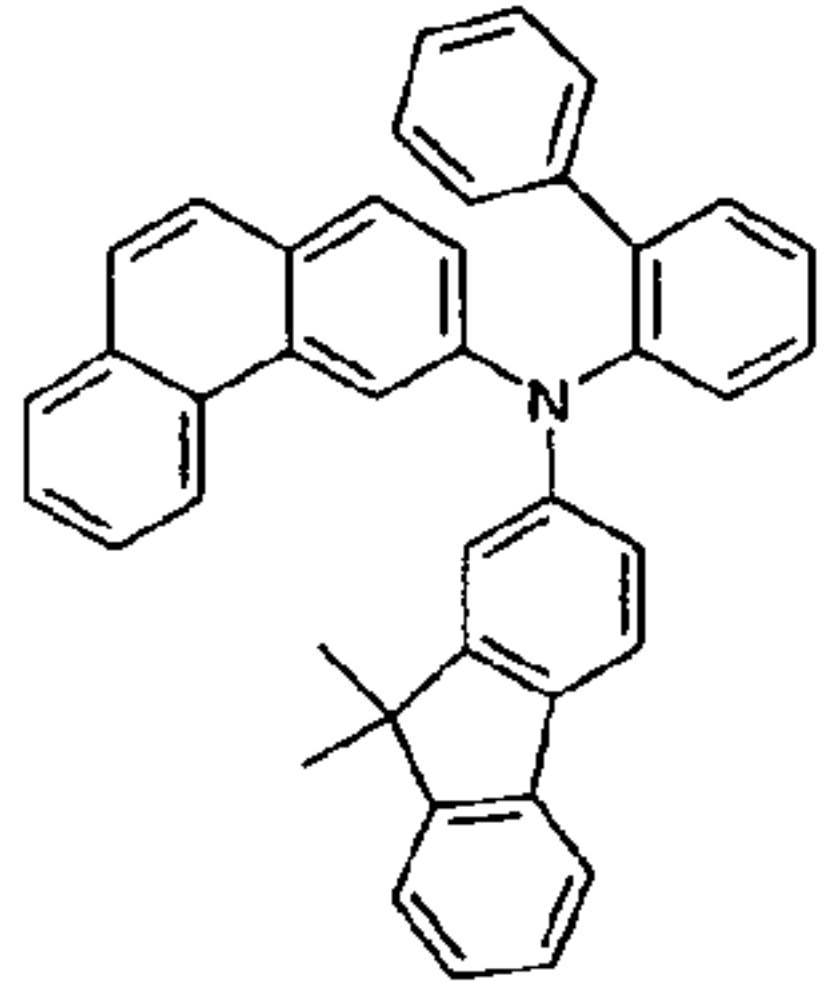
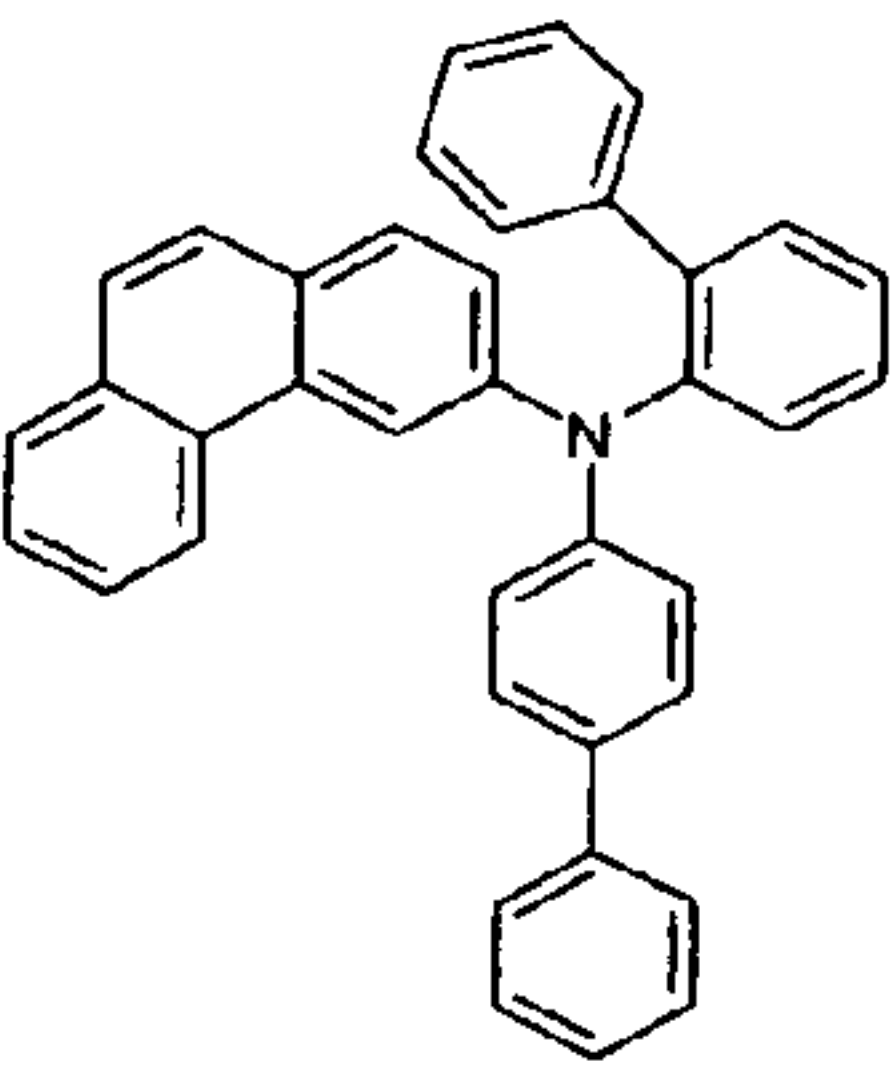
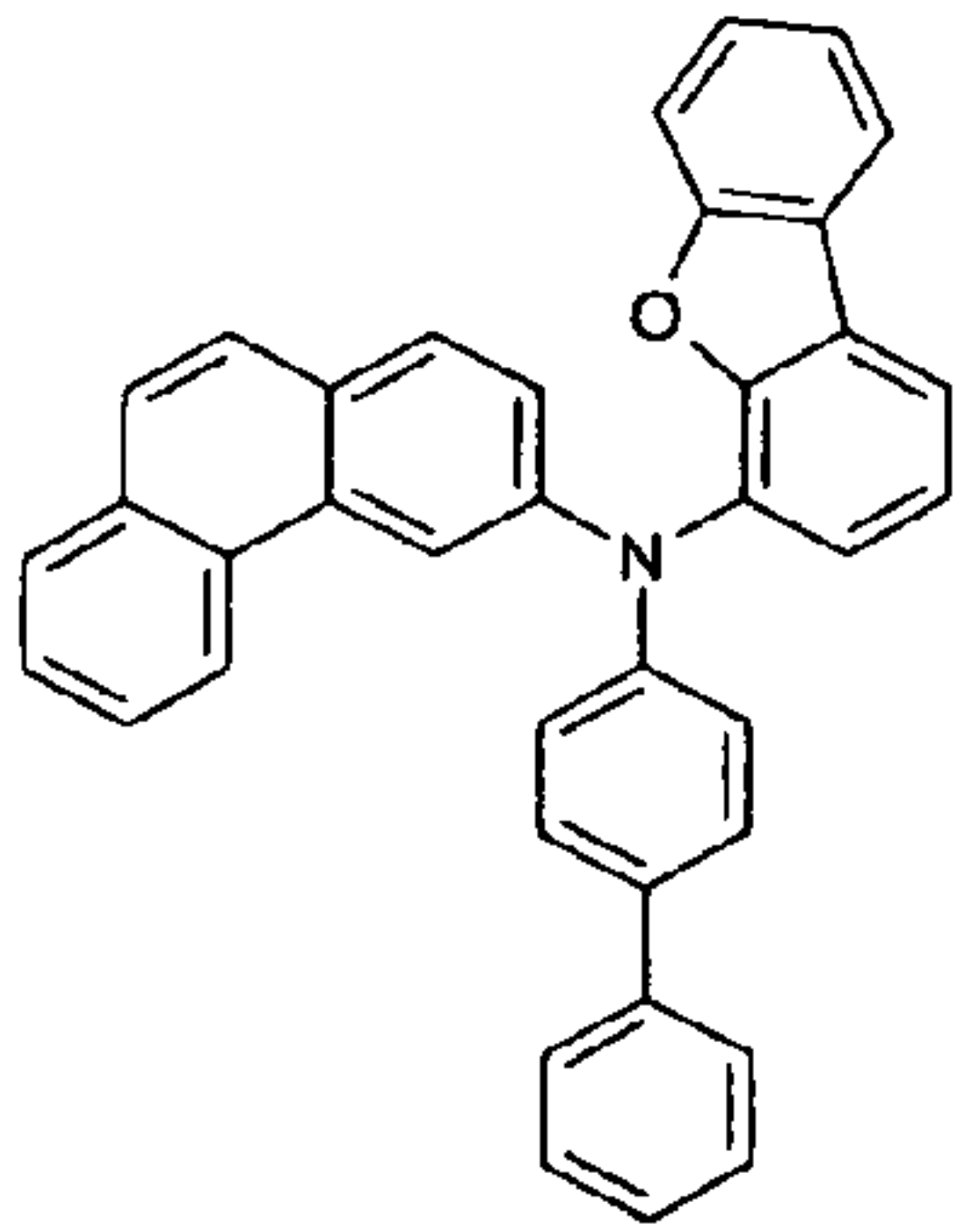
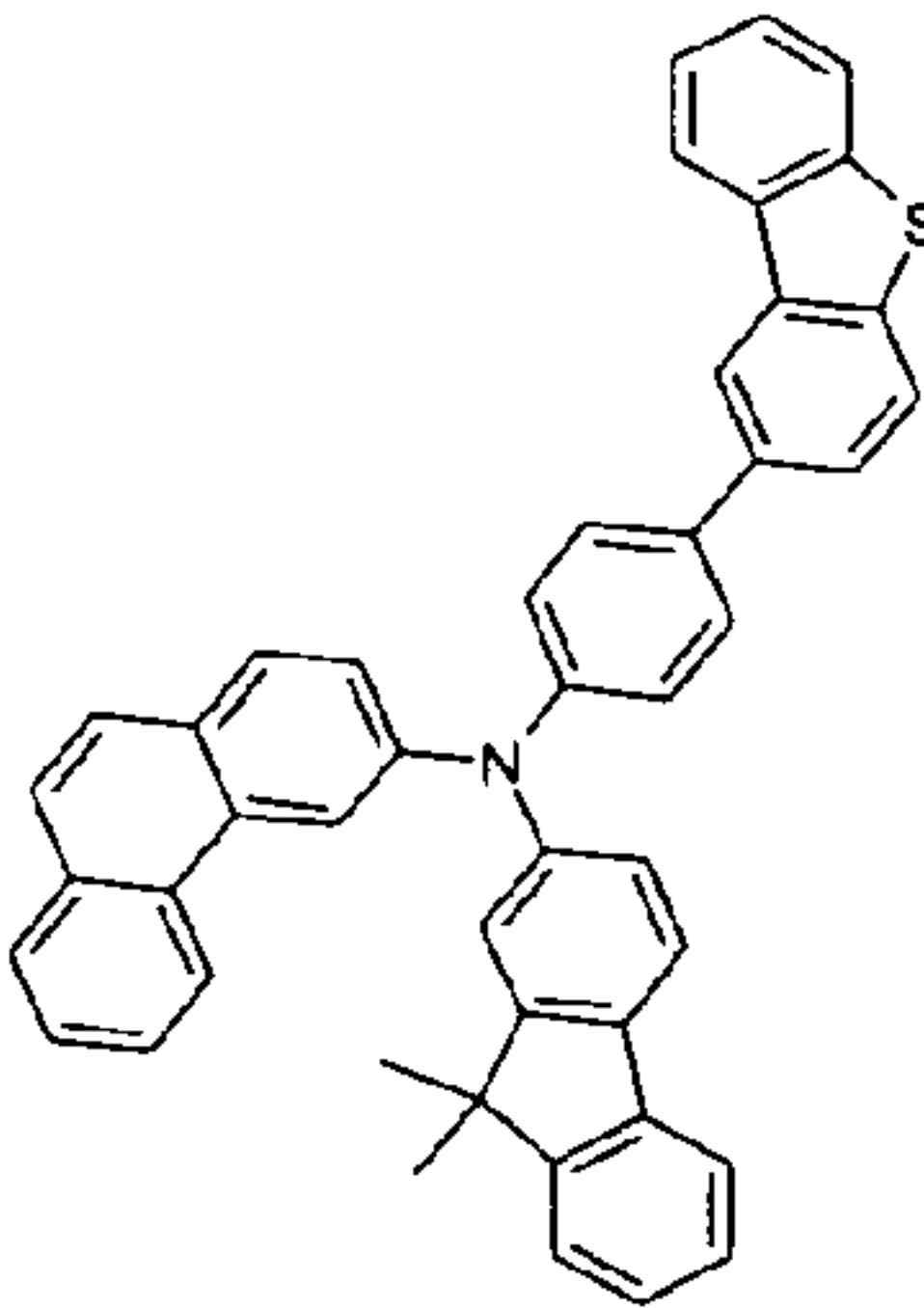
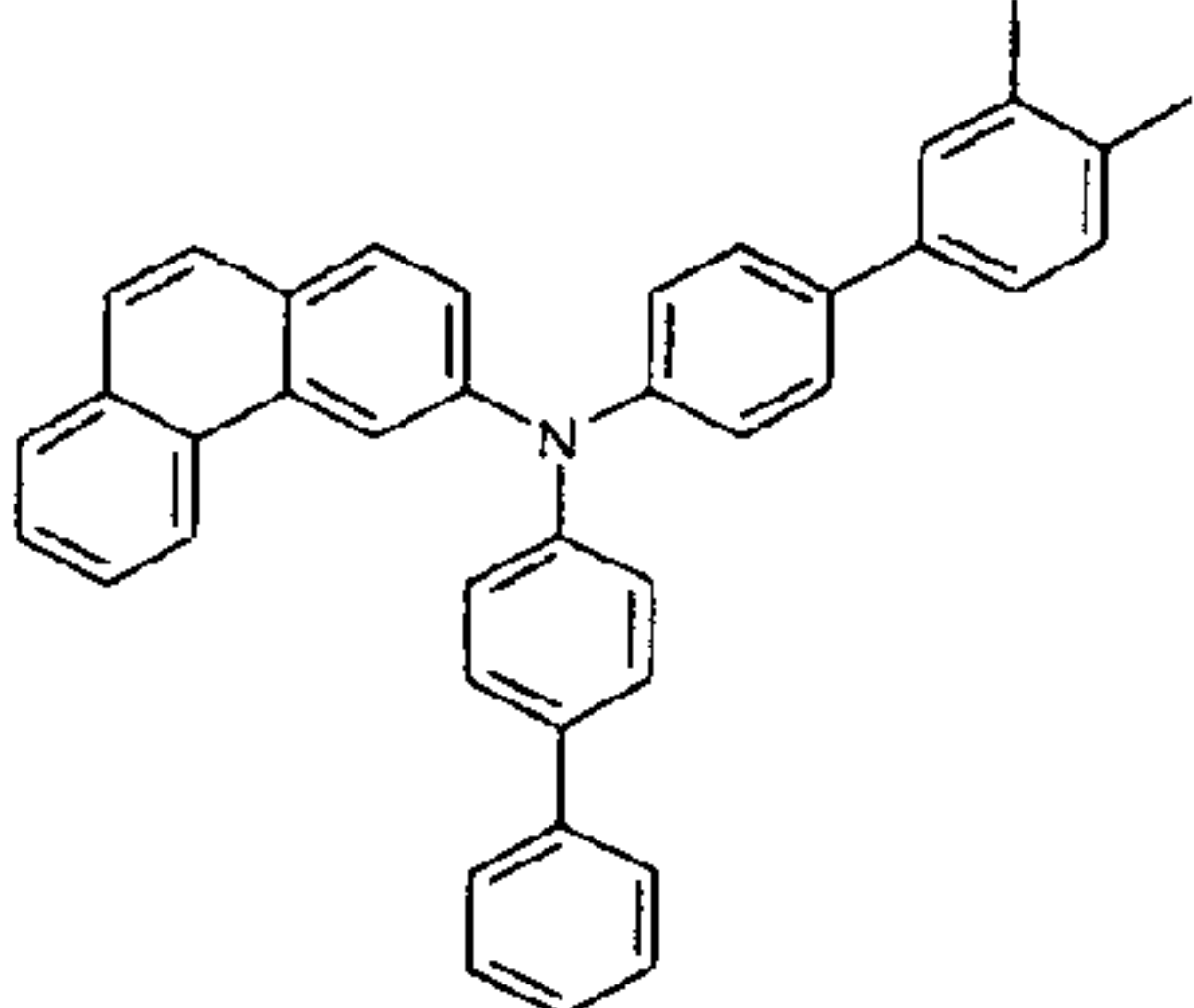
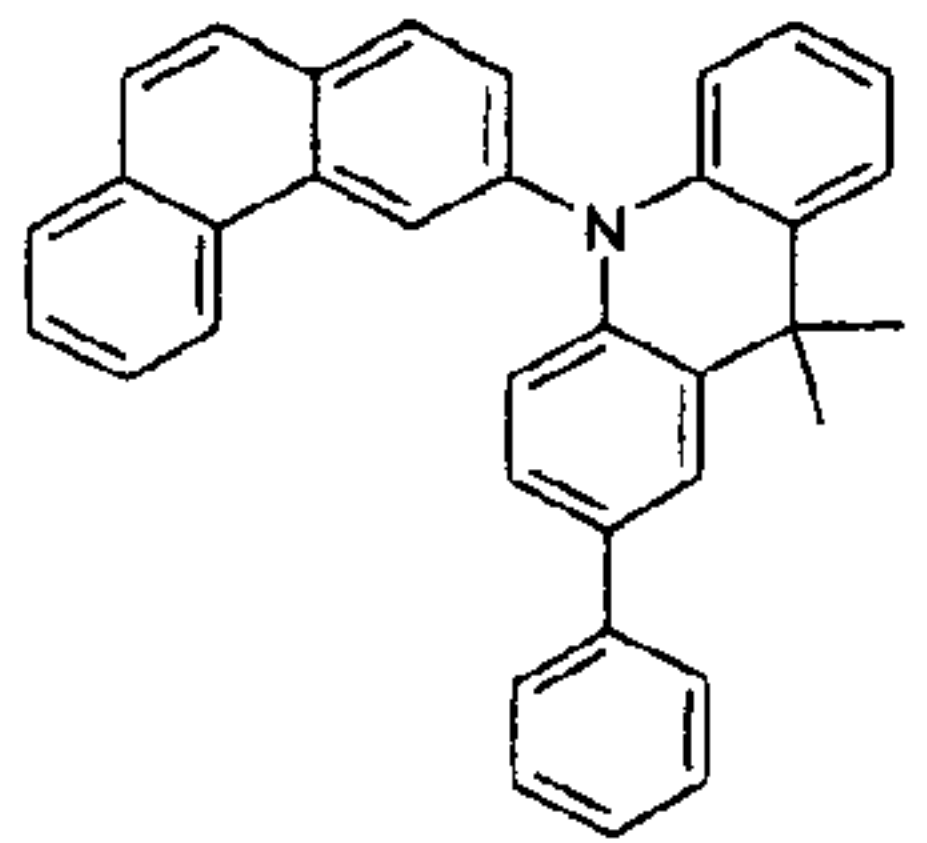
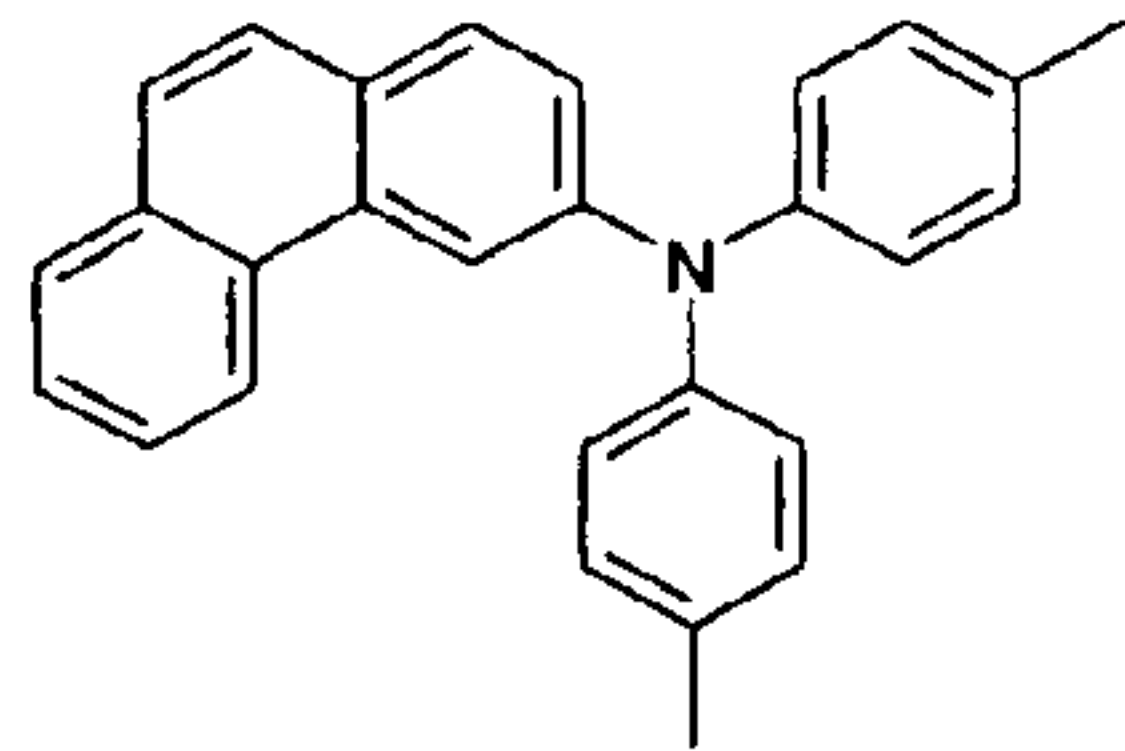
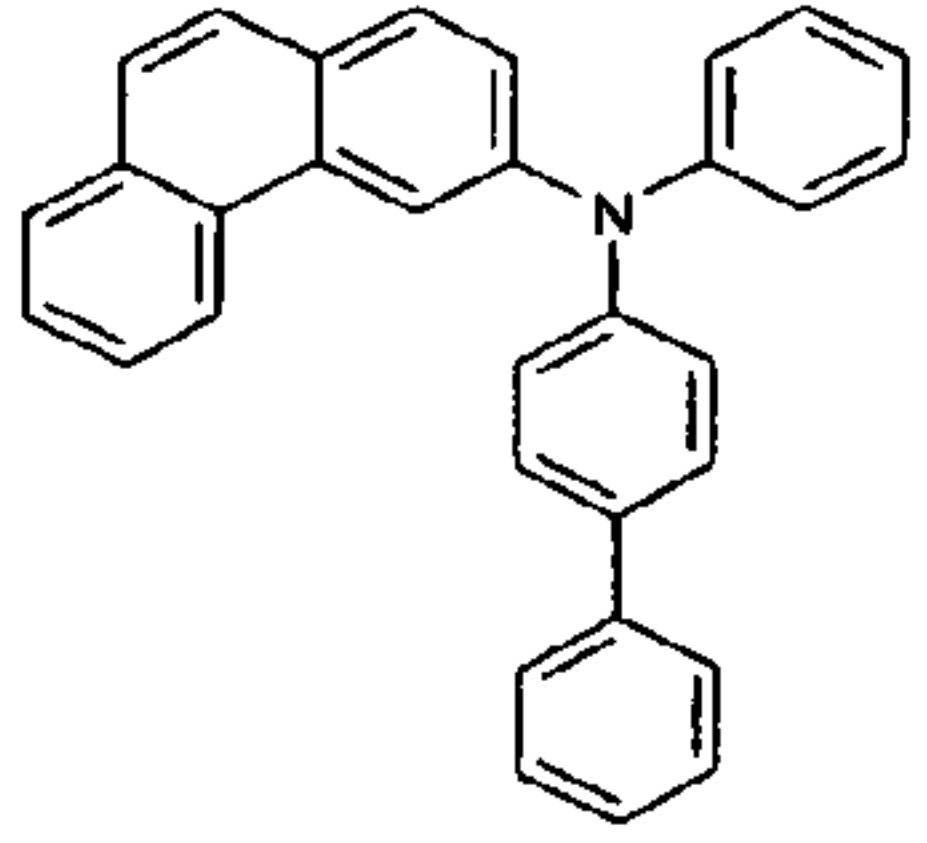
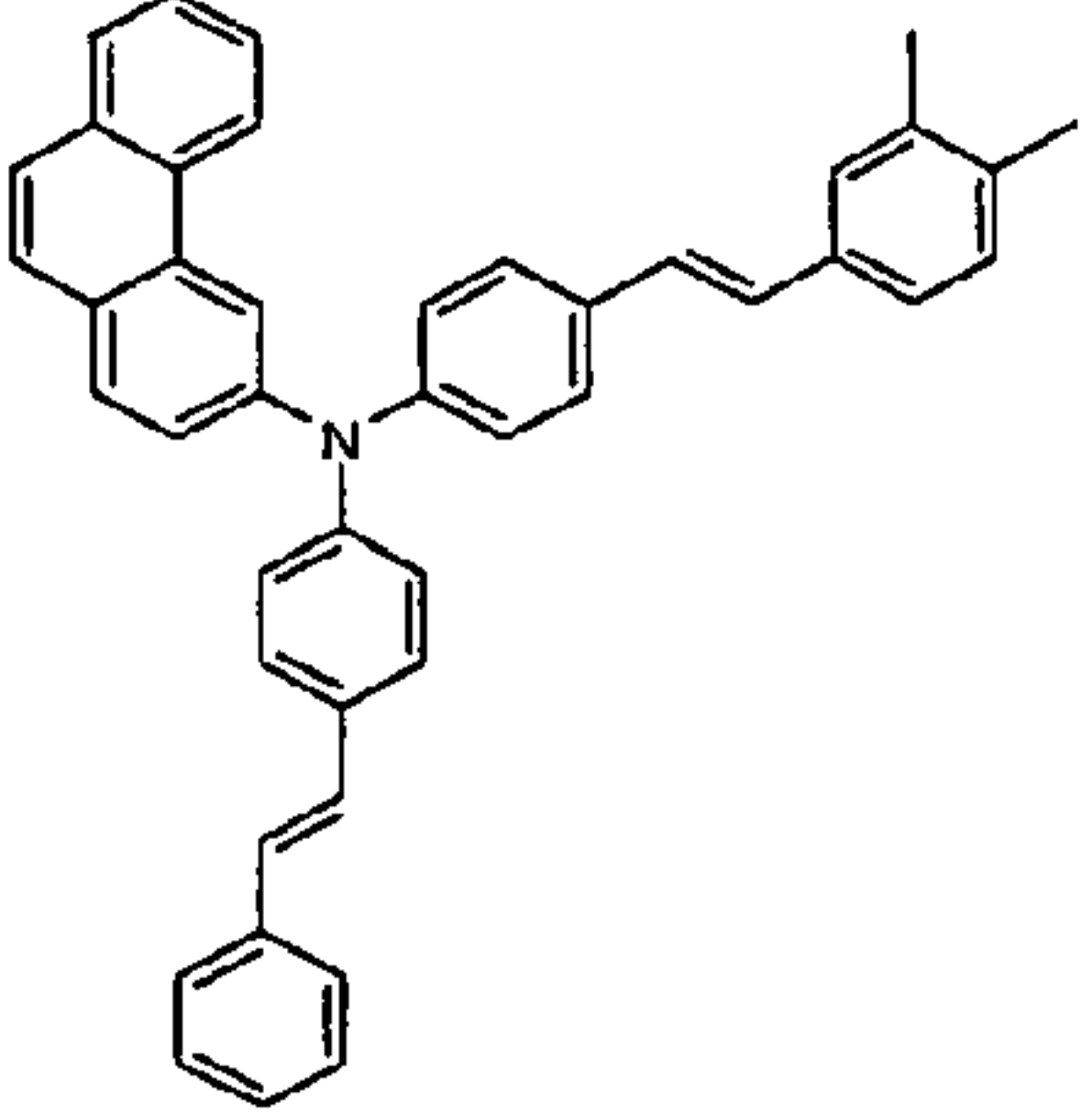
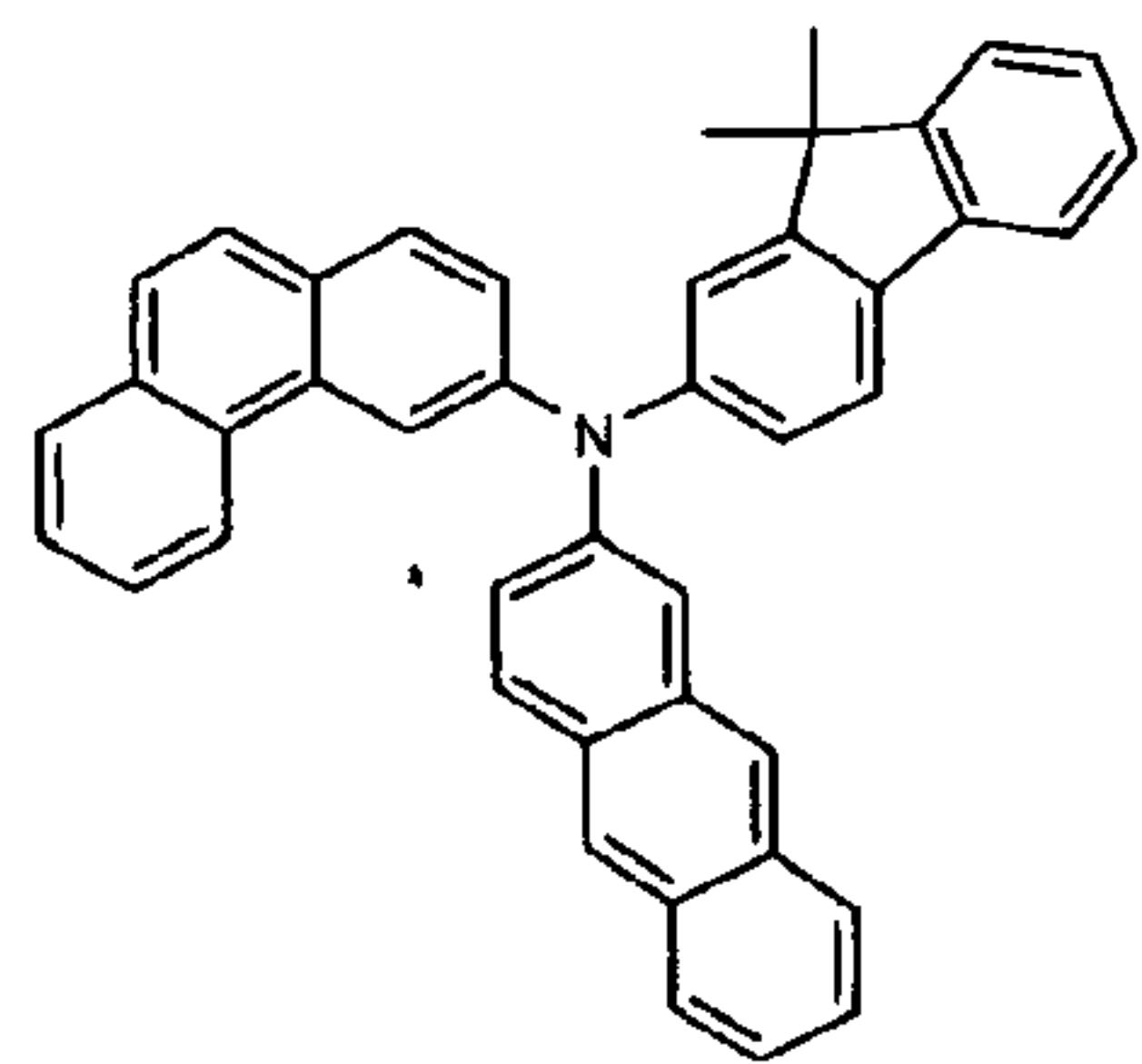
		
268	269	270
		
271	272	273
		
274	275	276
		
277	278	279

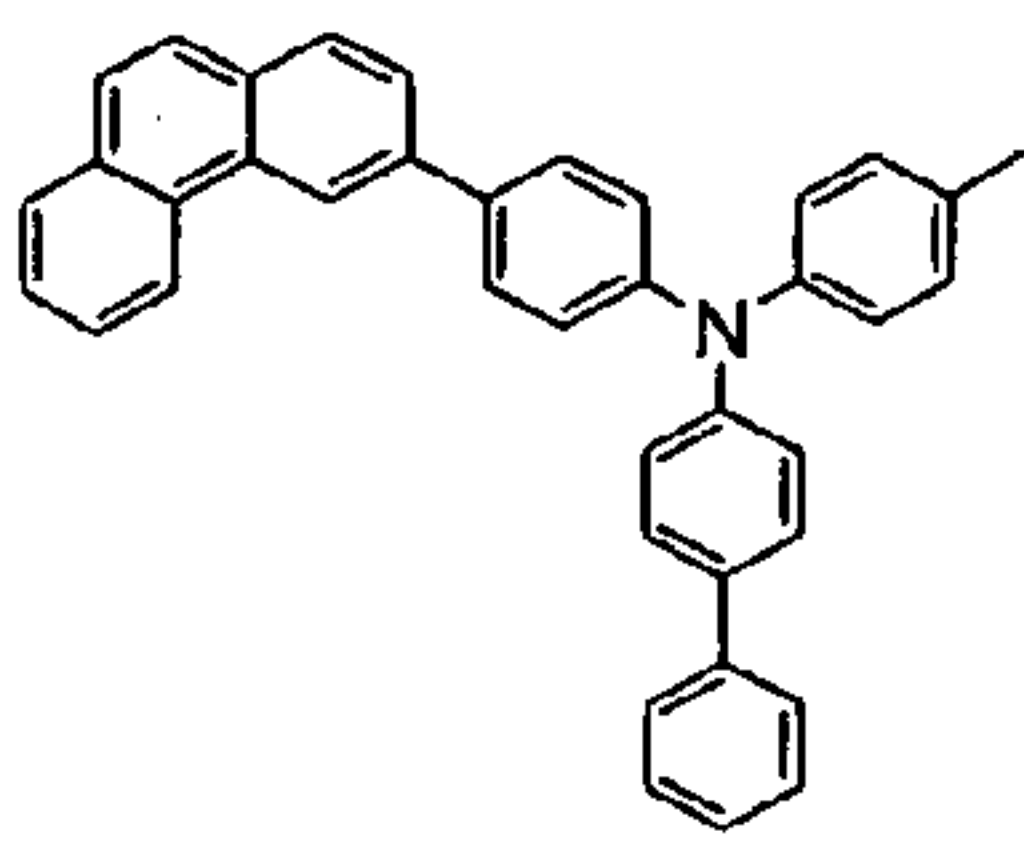
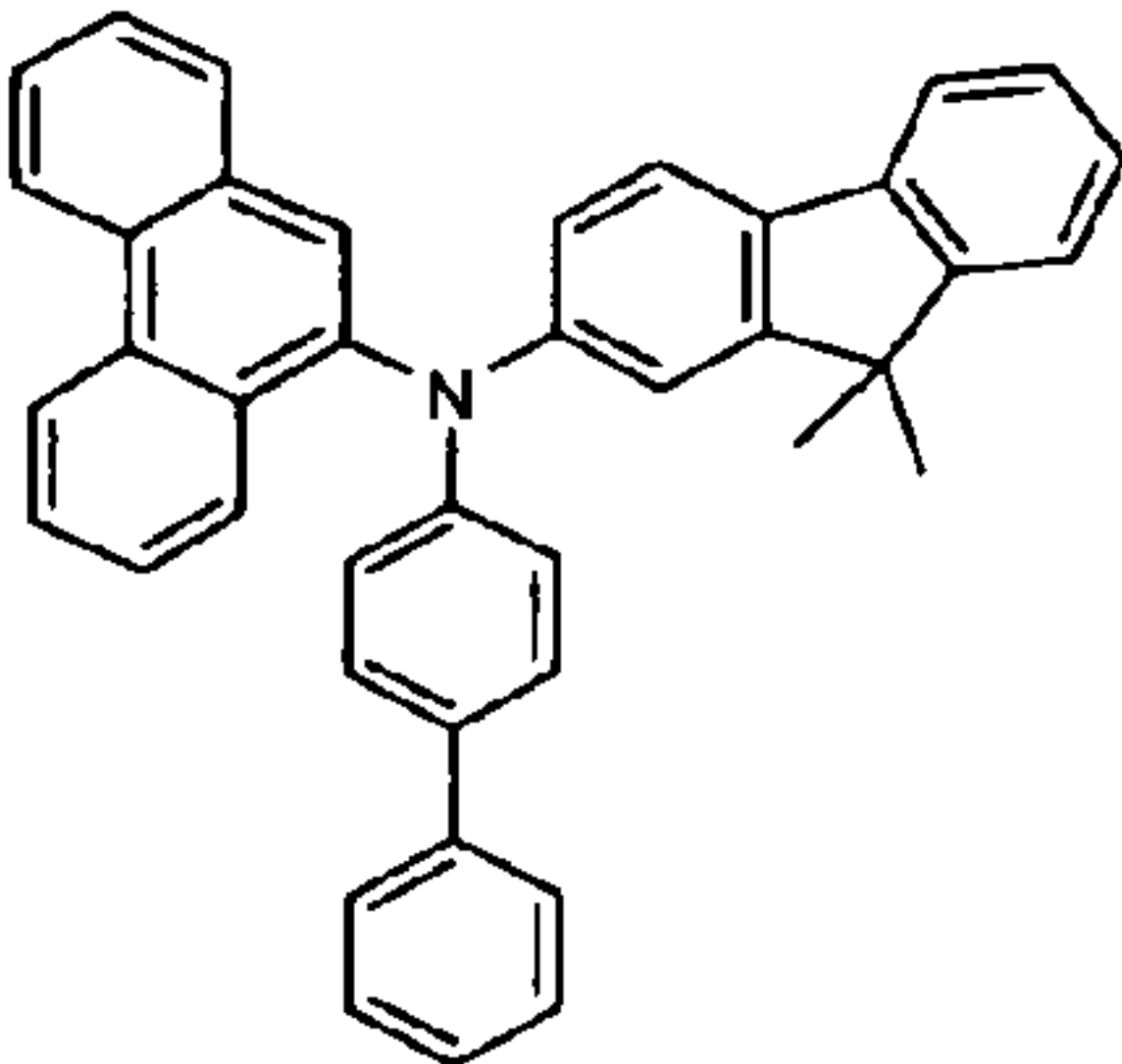
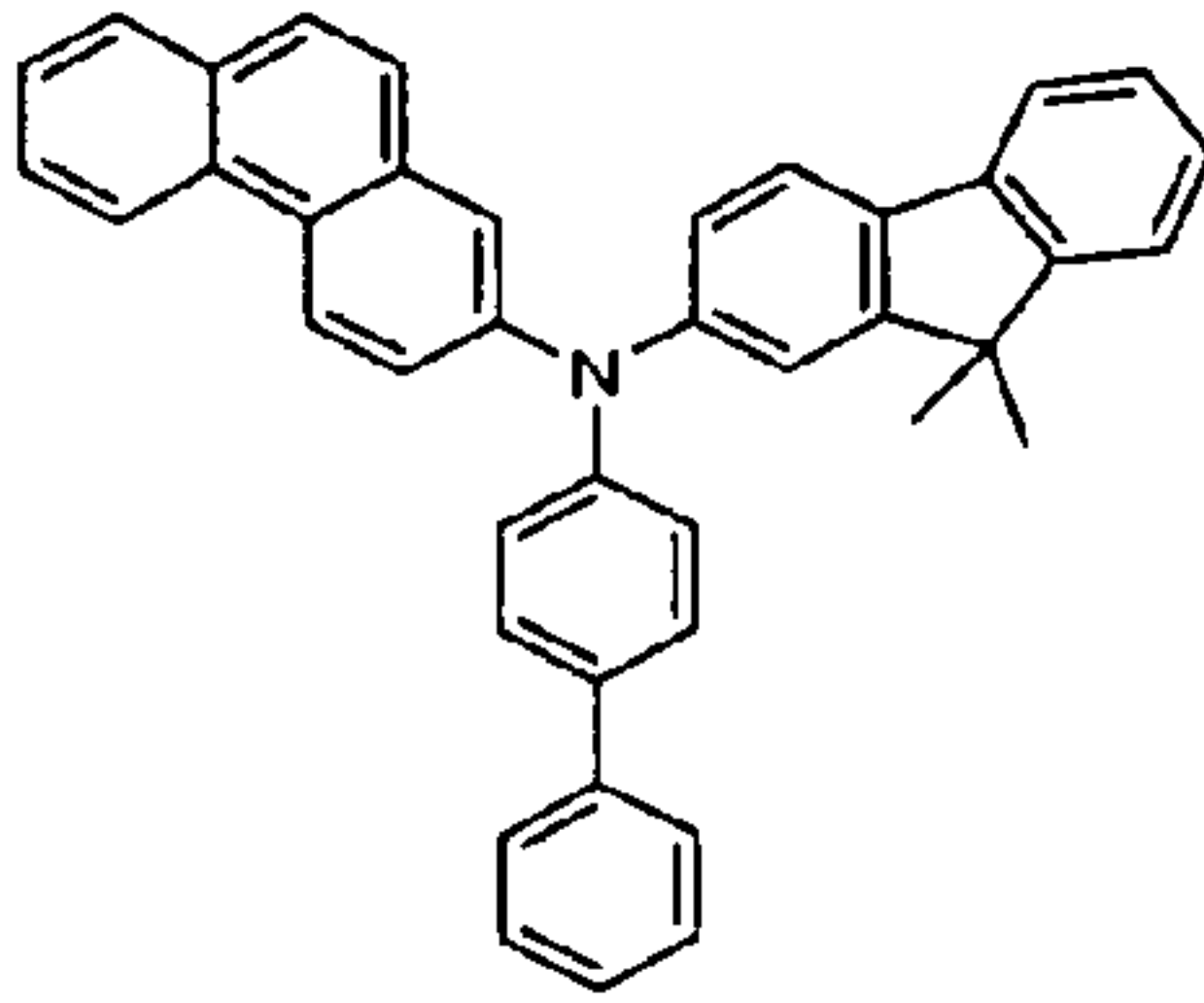
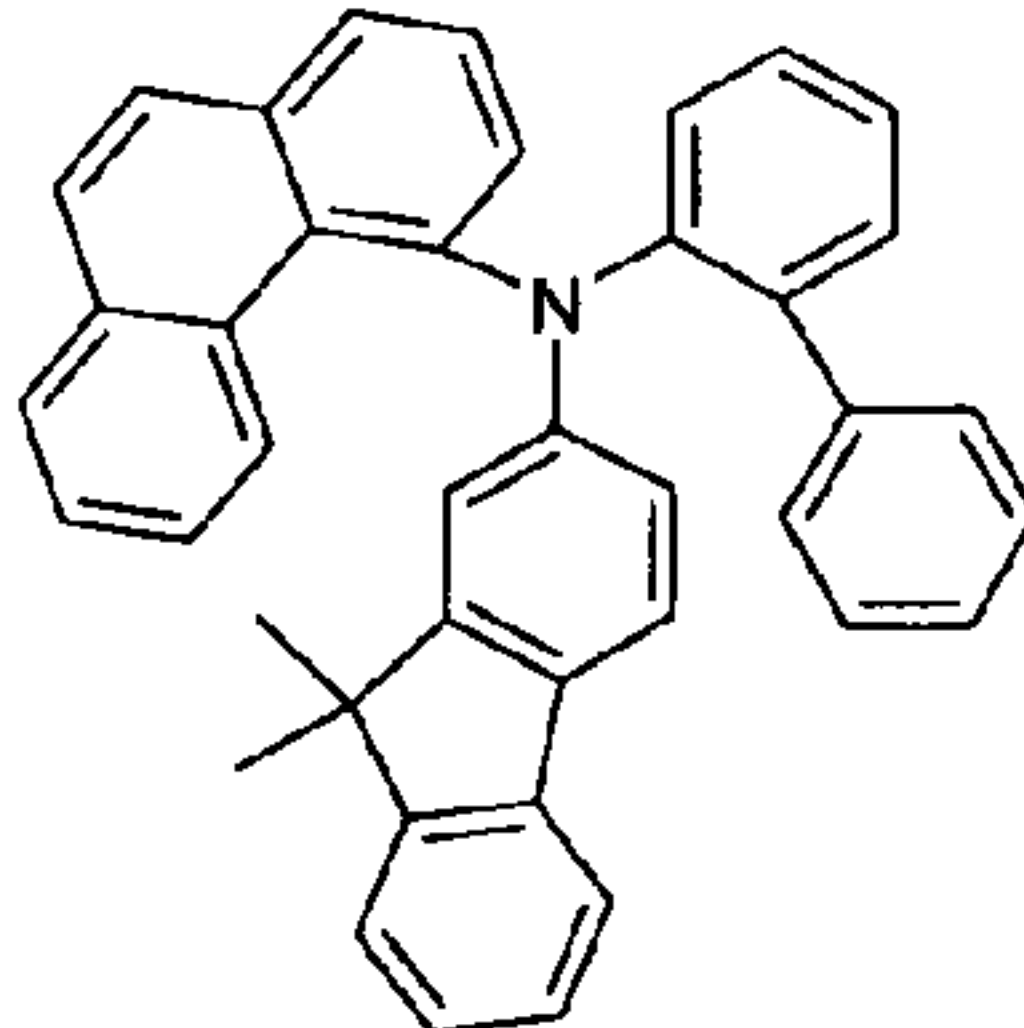
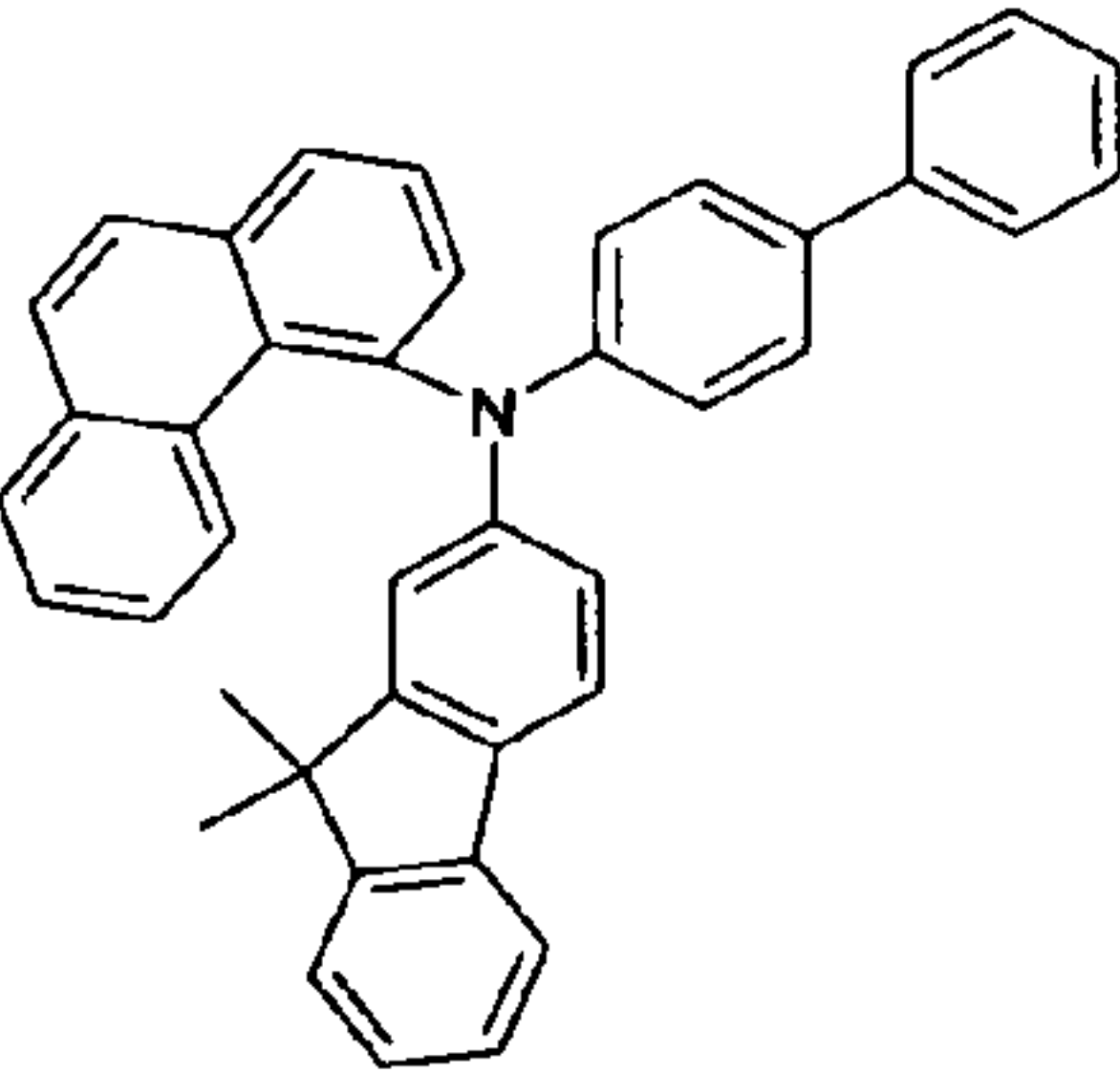
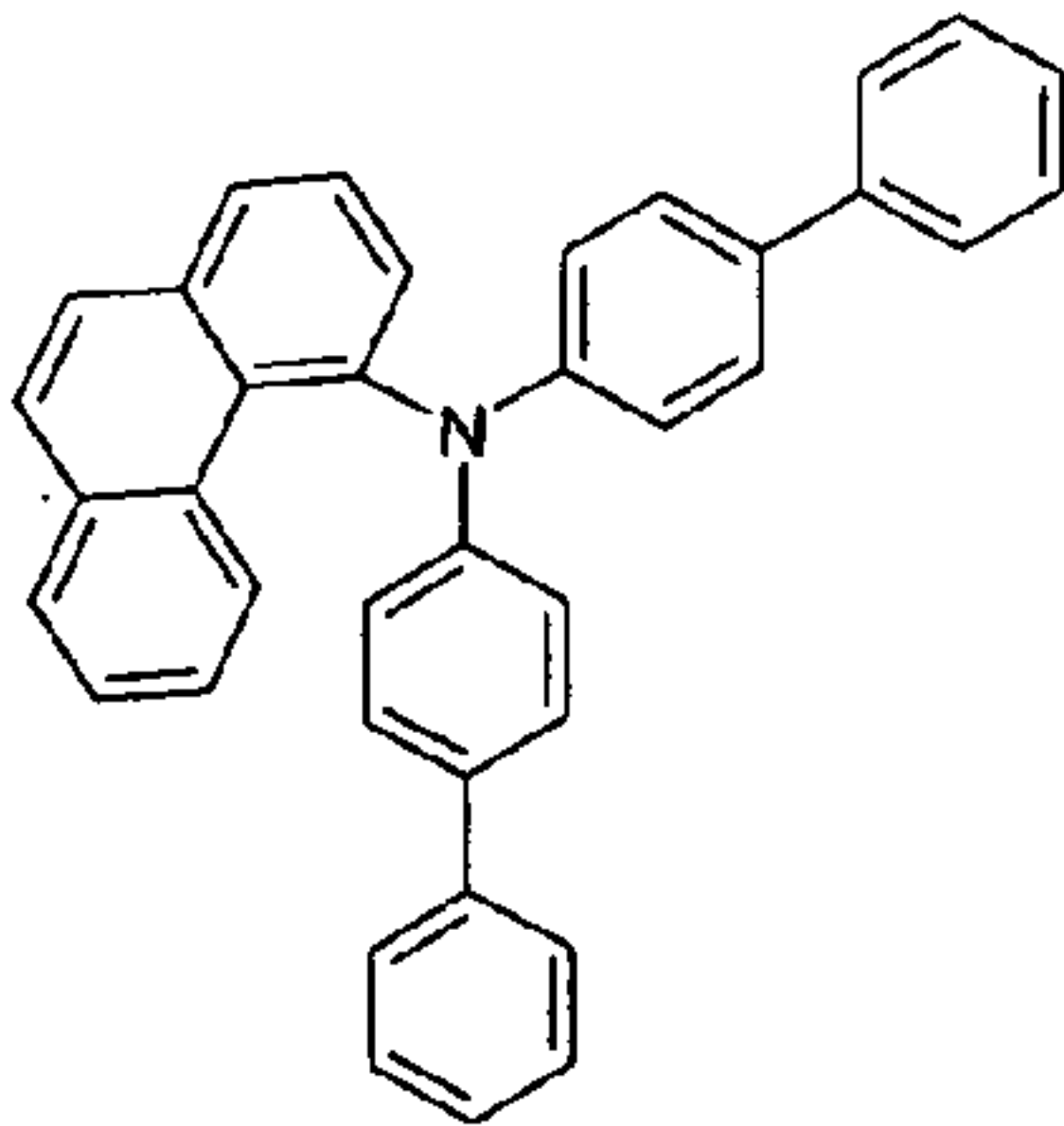
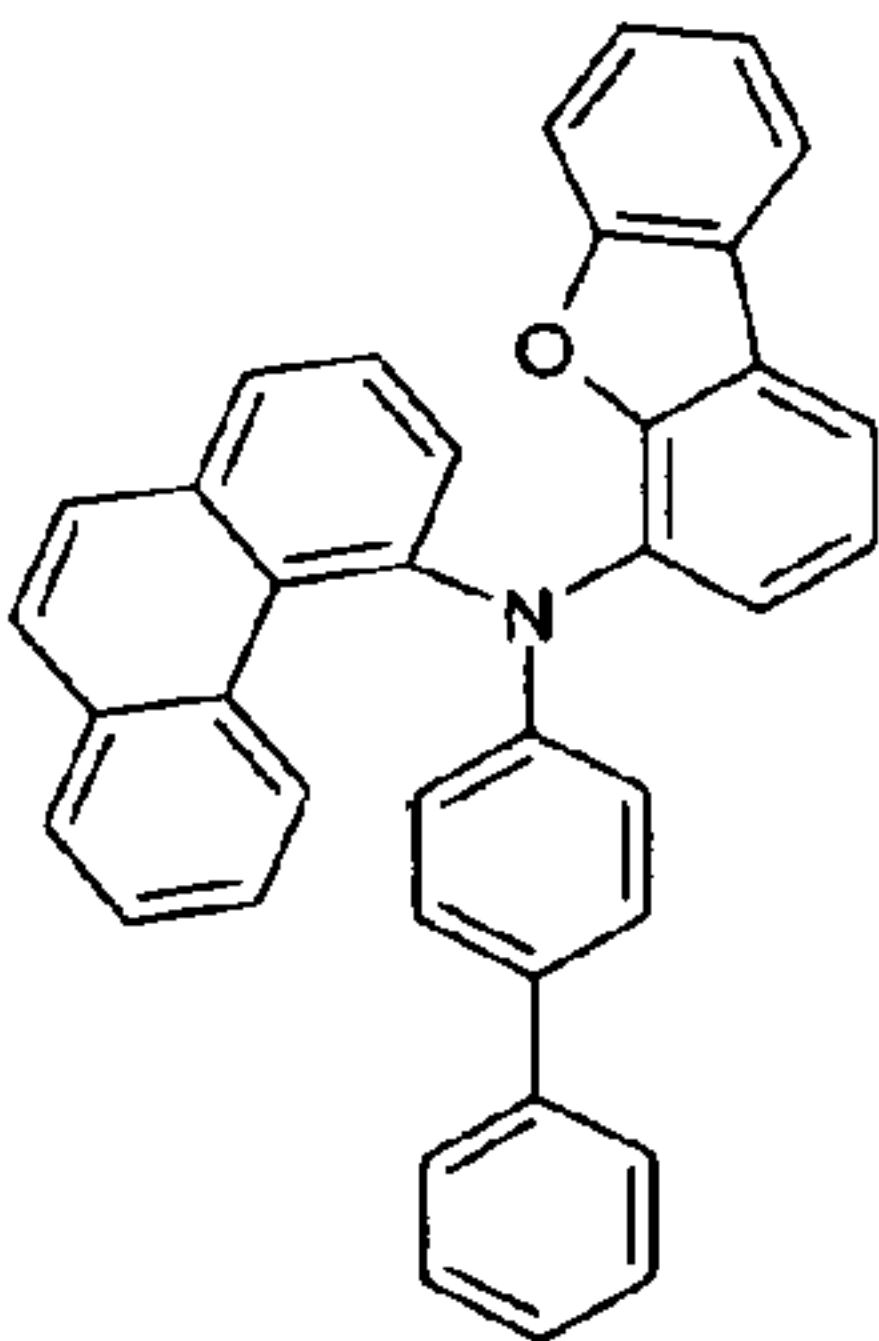
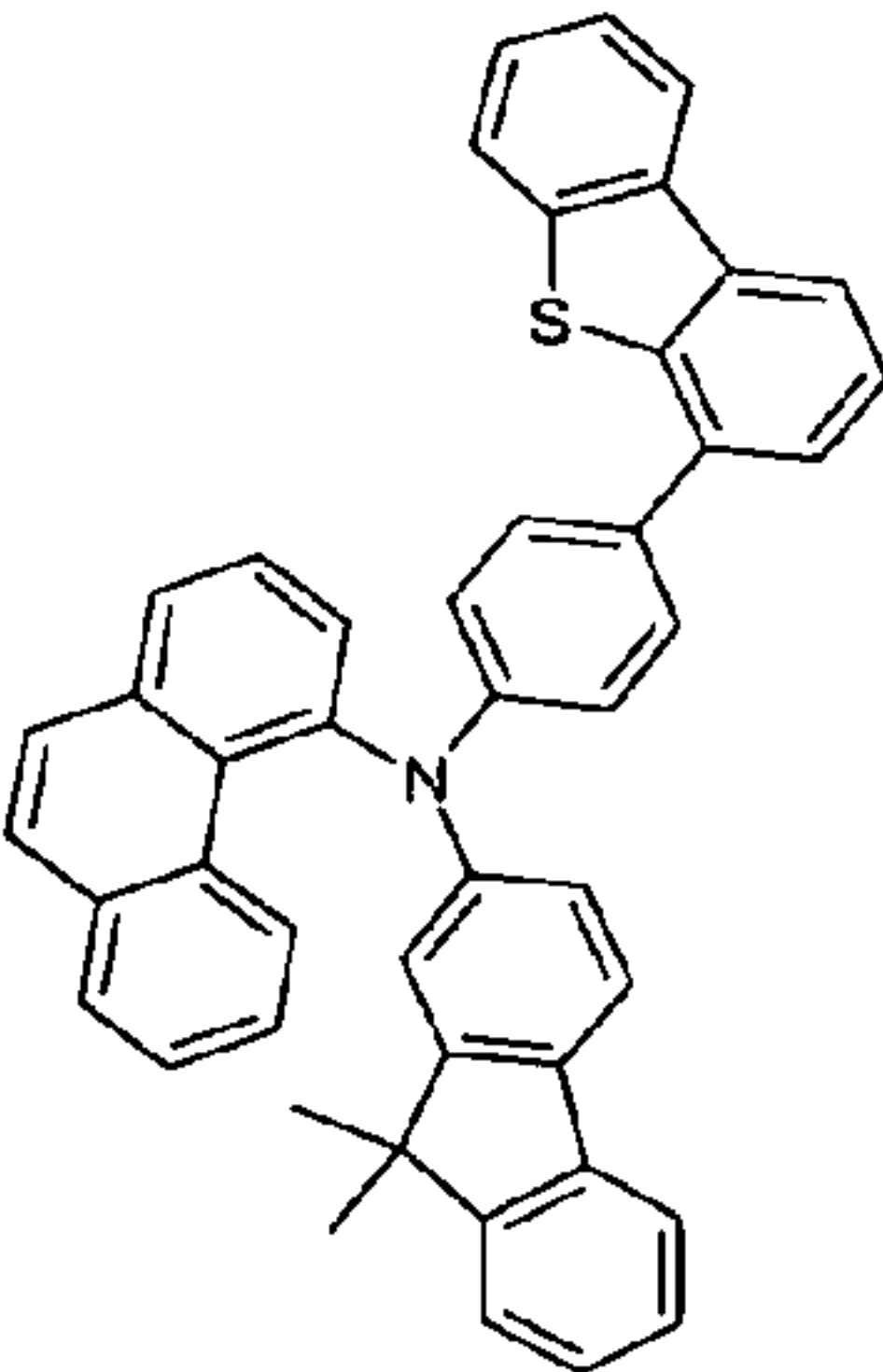
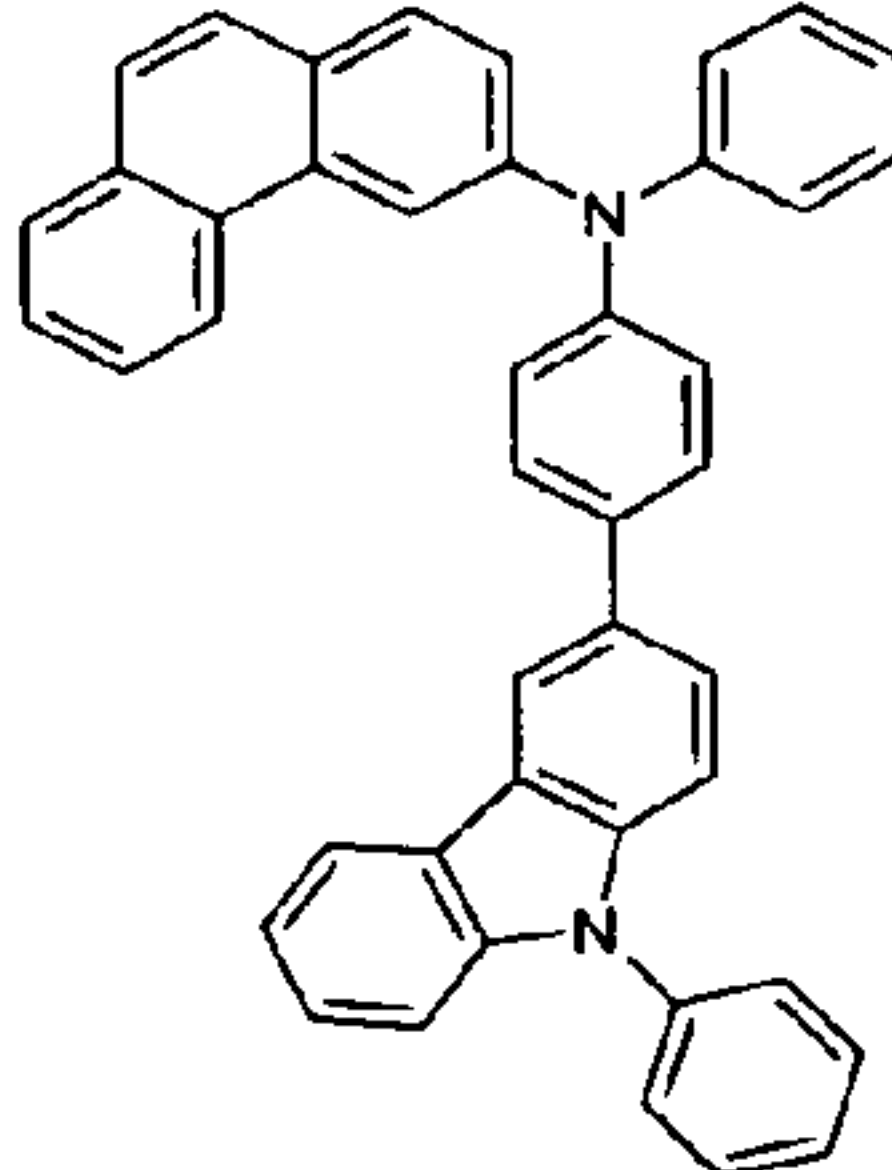
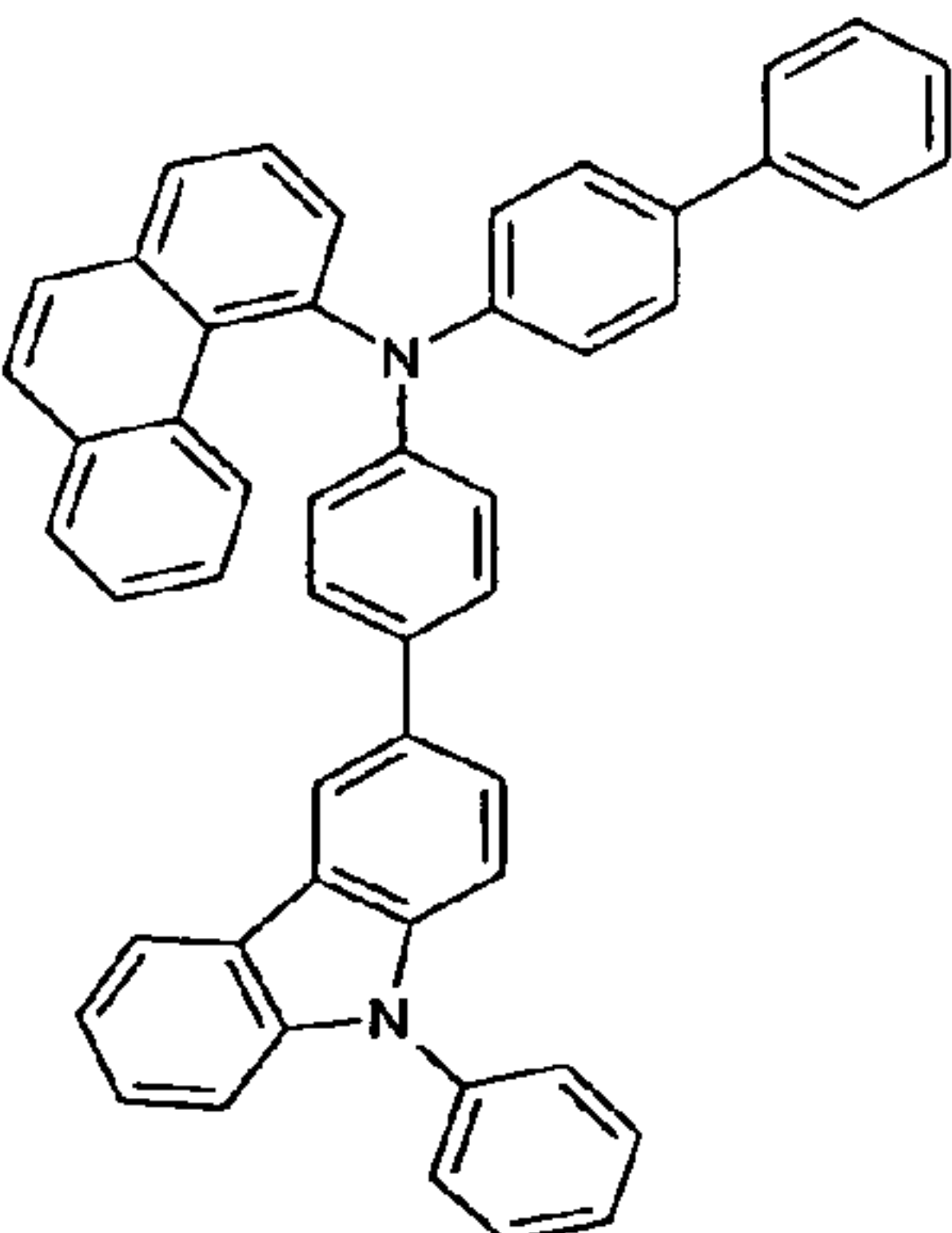
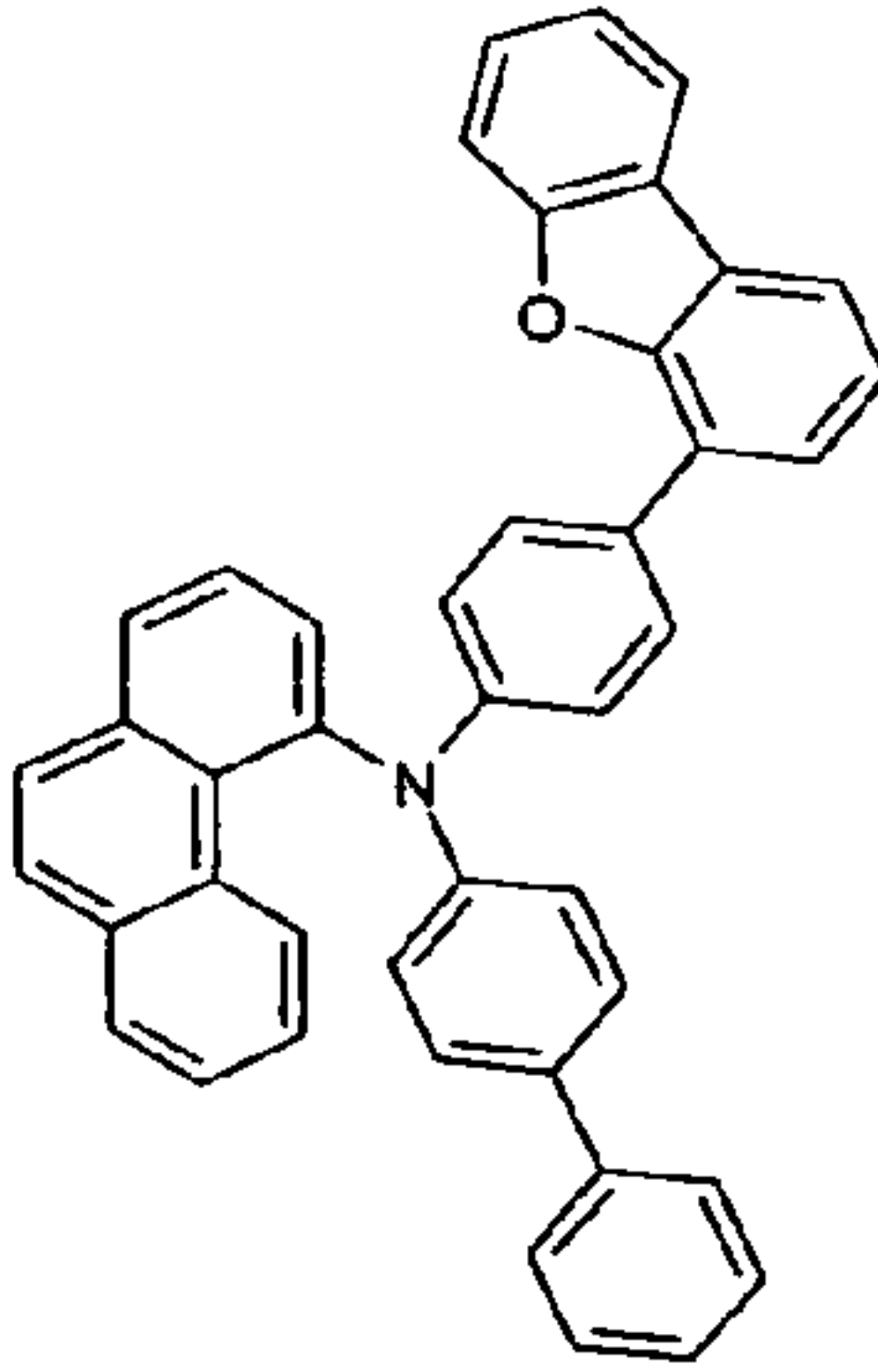
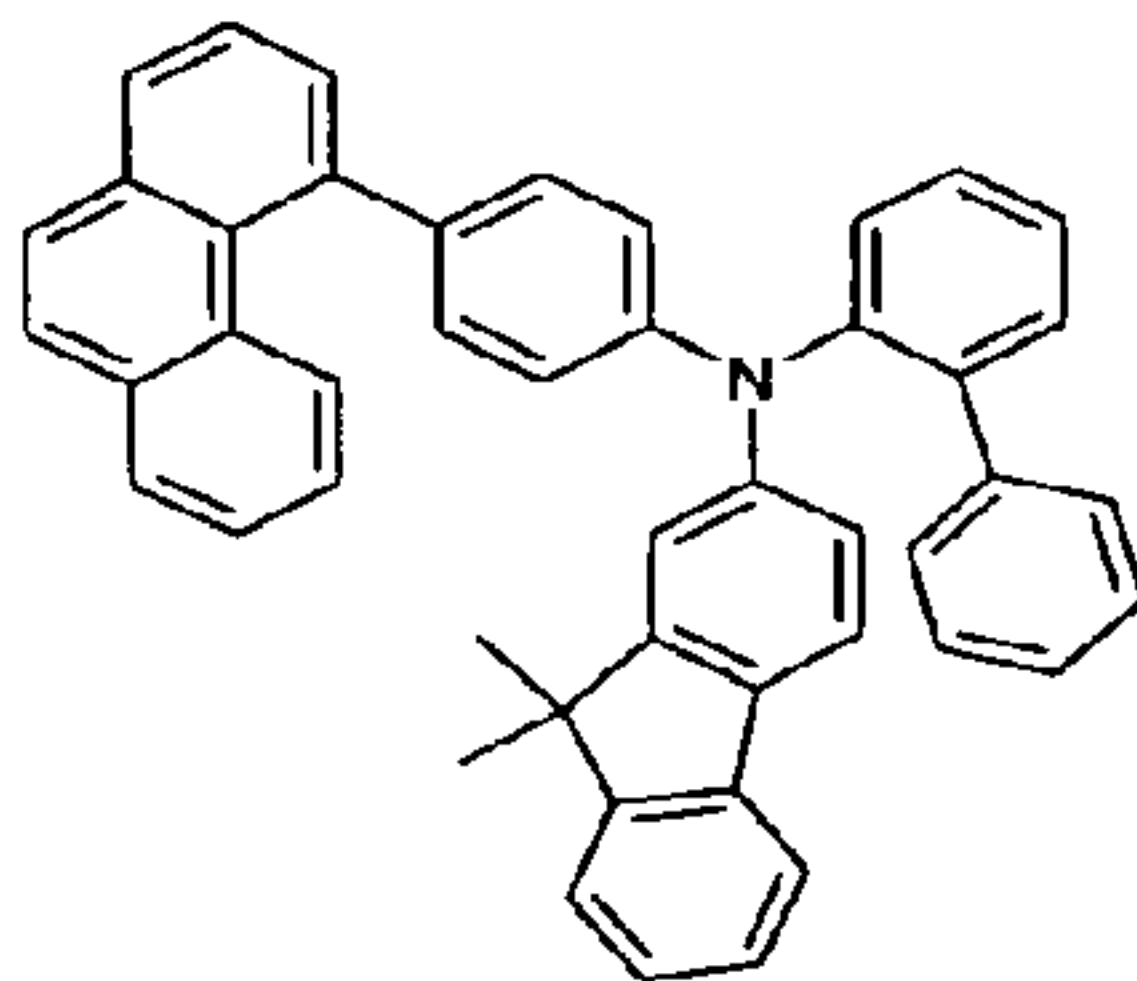
		
280	281	
		
282	283	284
		
285	286	287
		
288	289	290

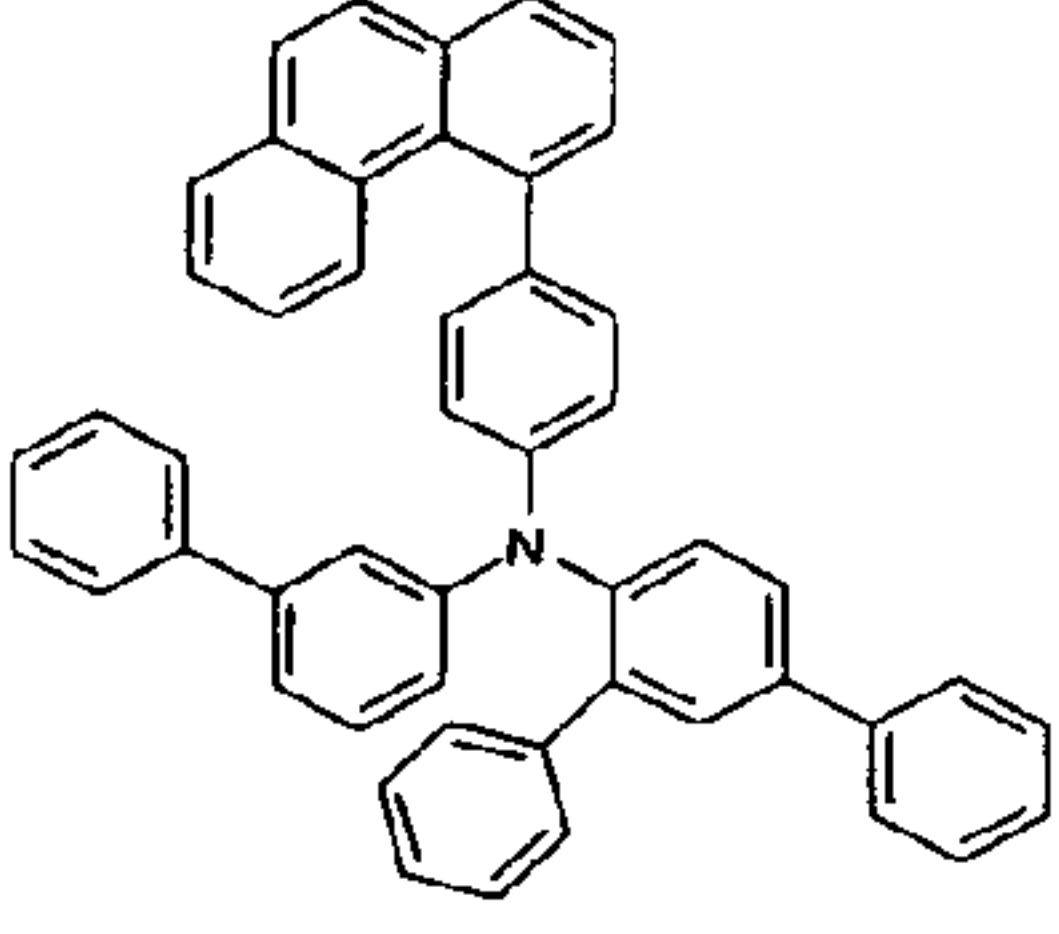
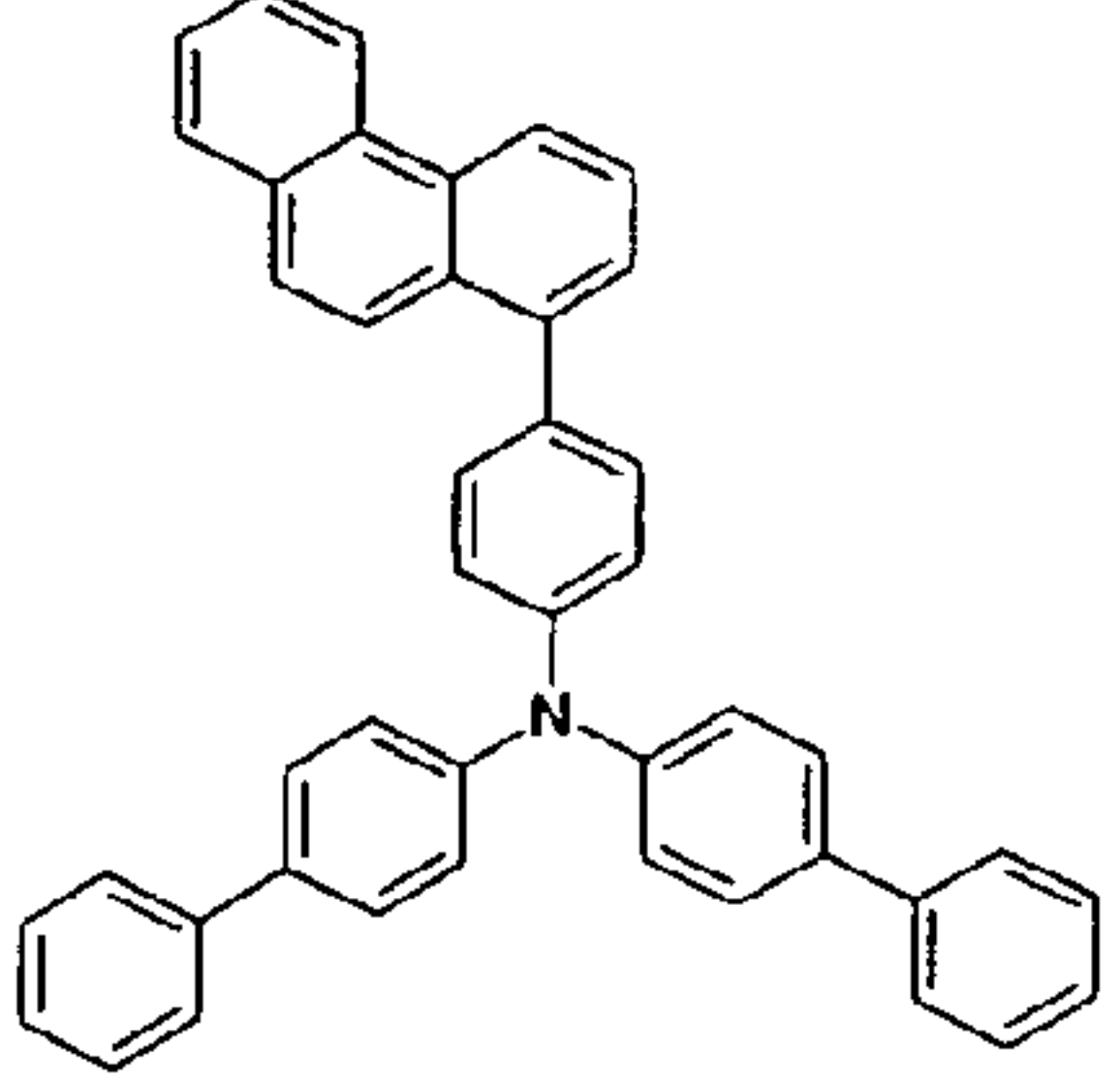
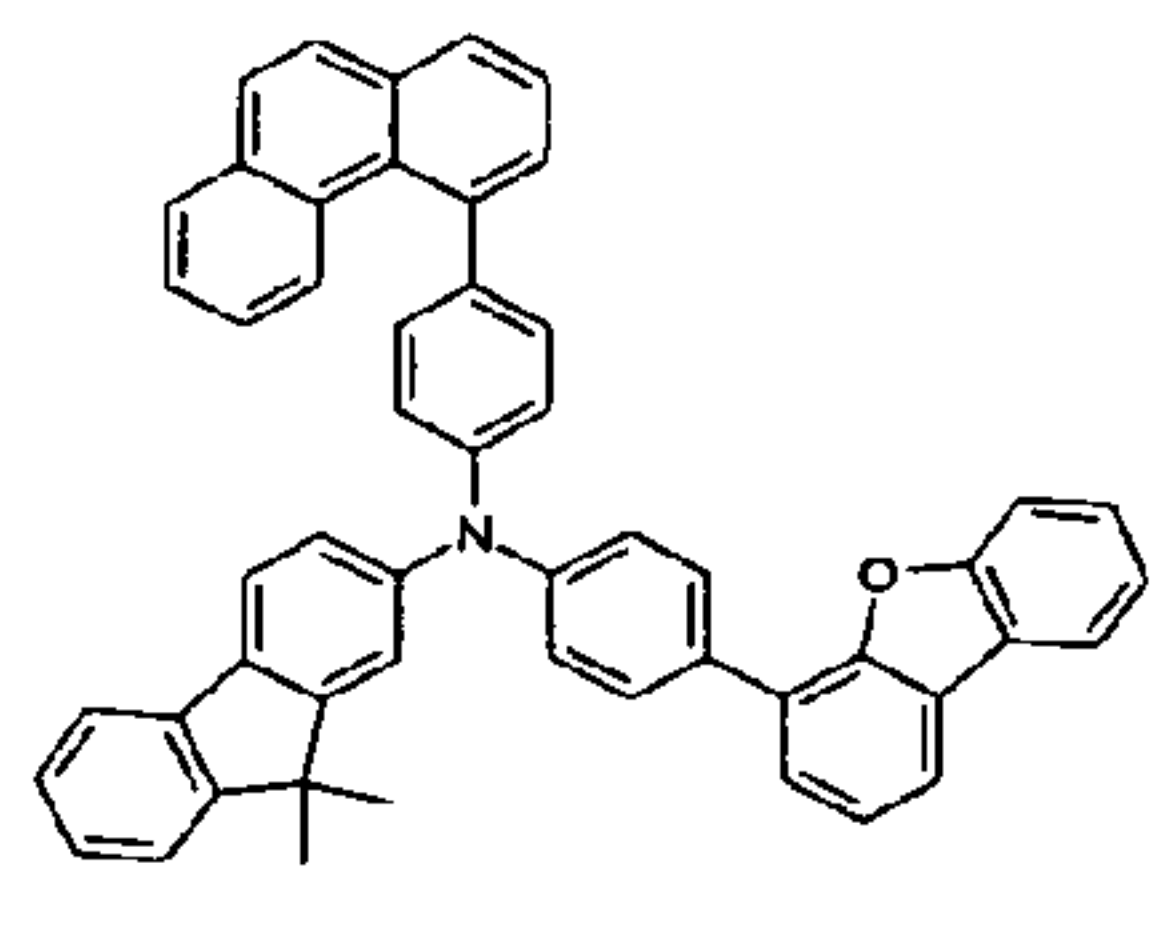
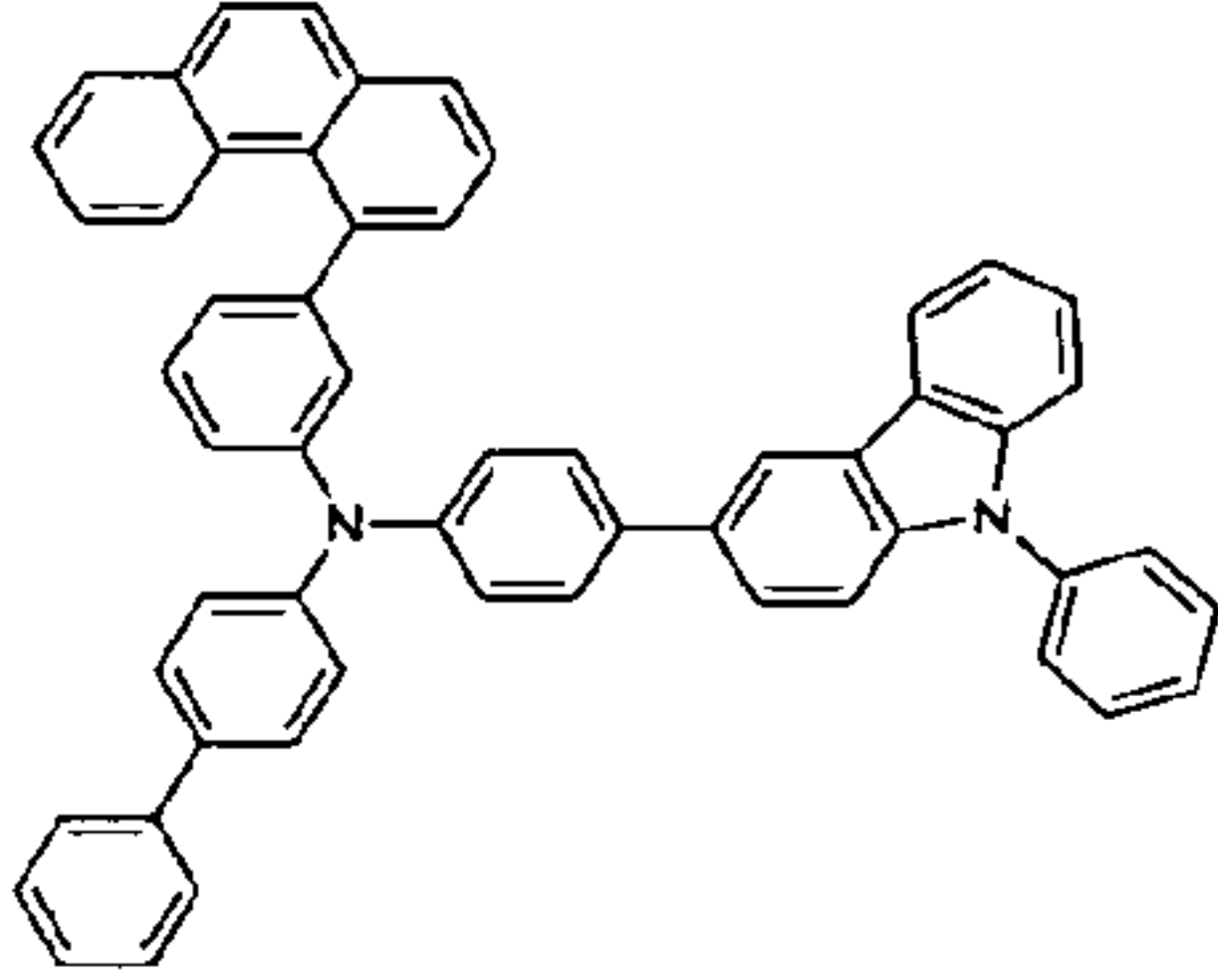
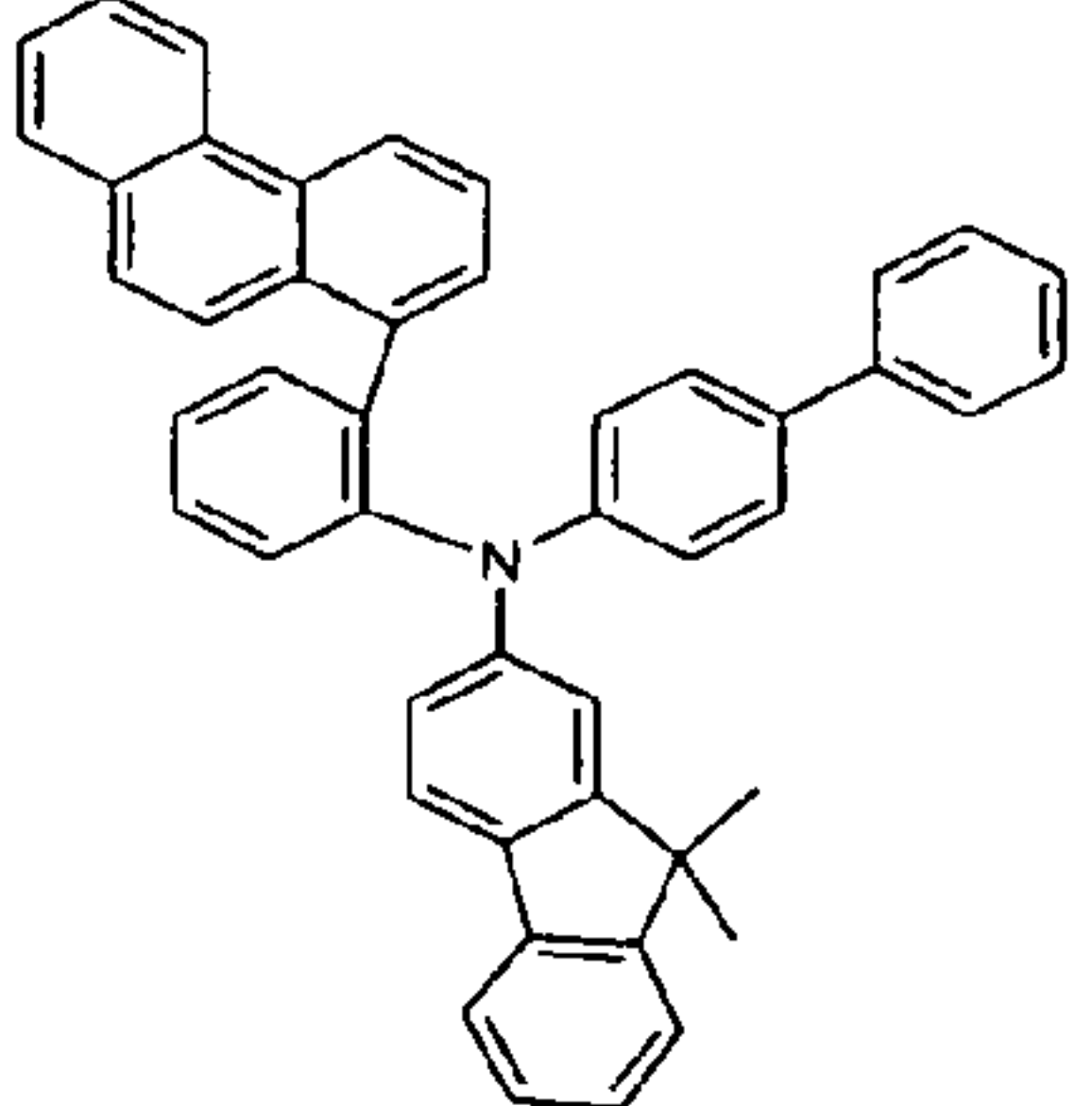
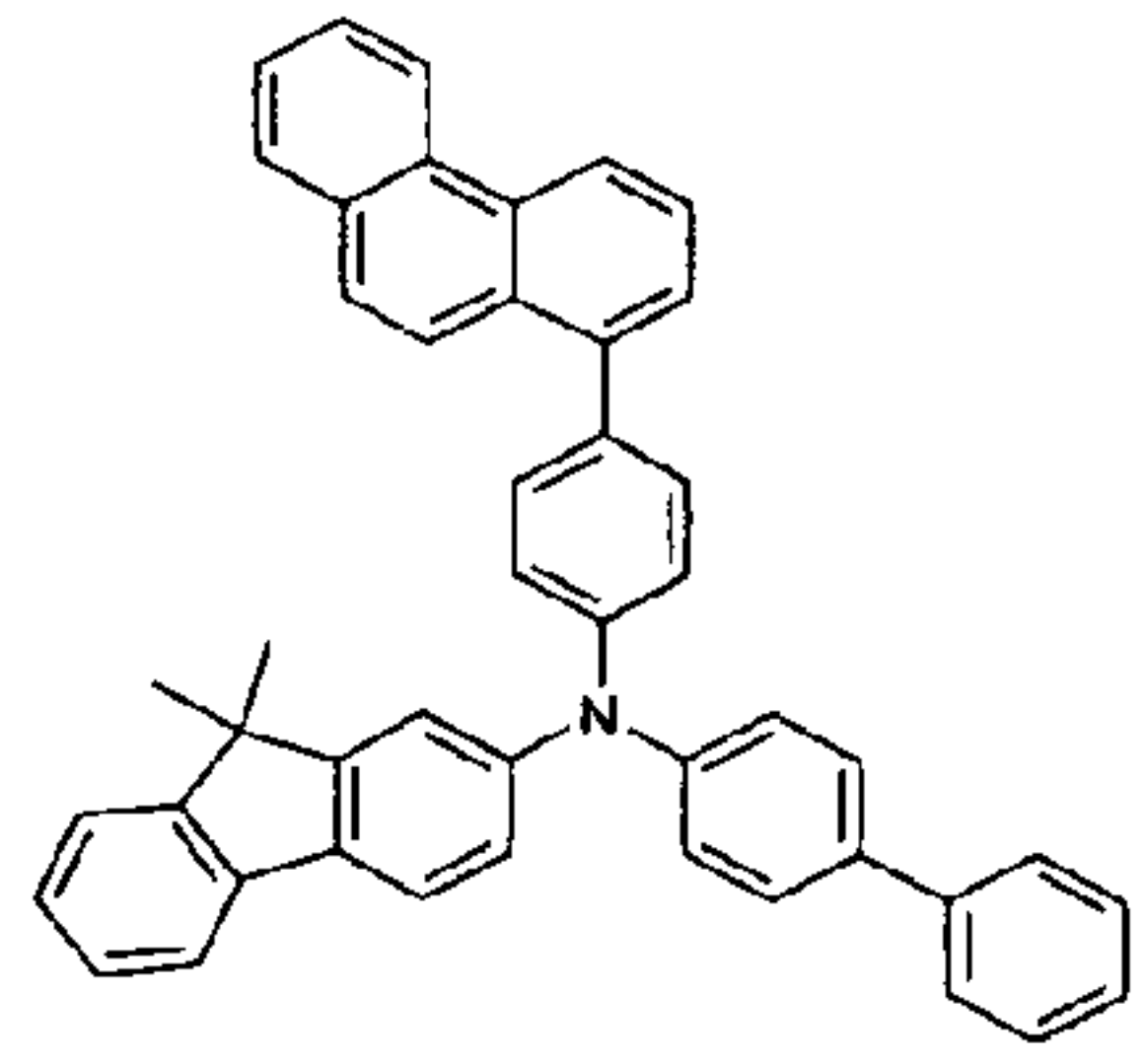
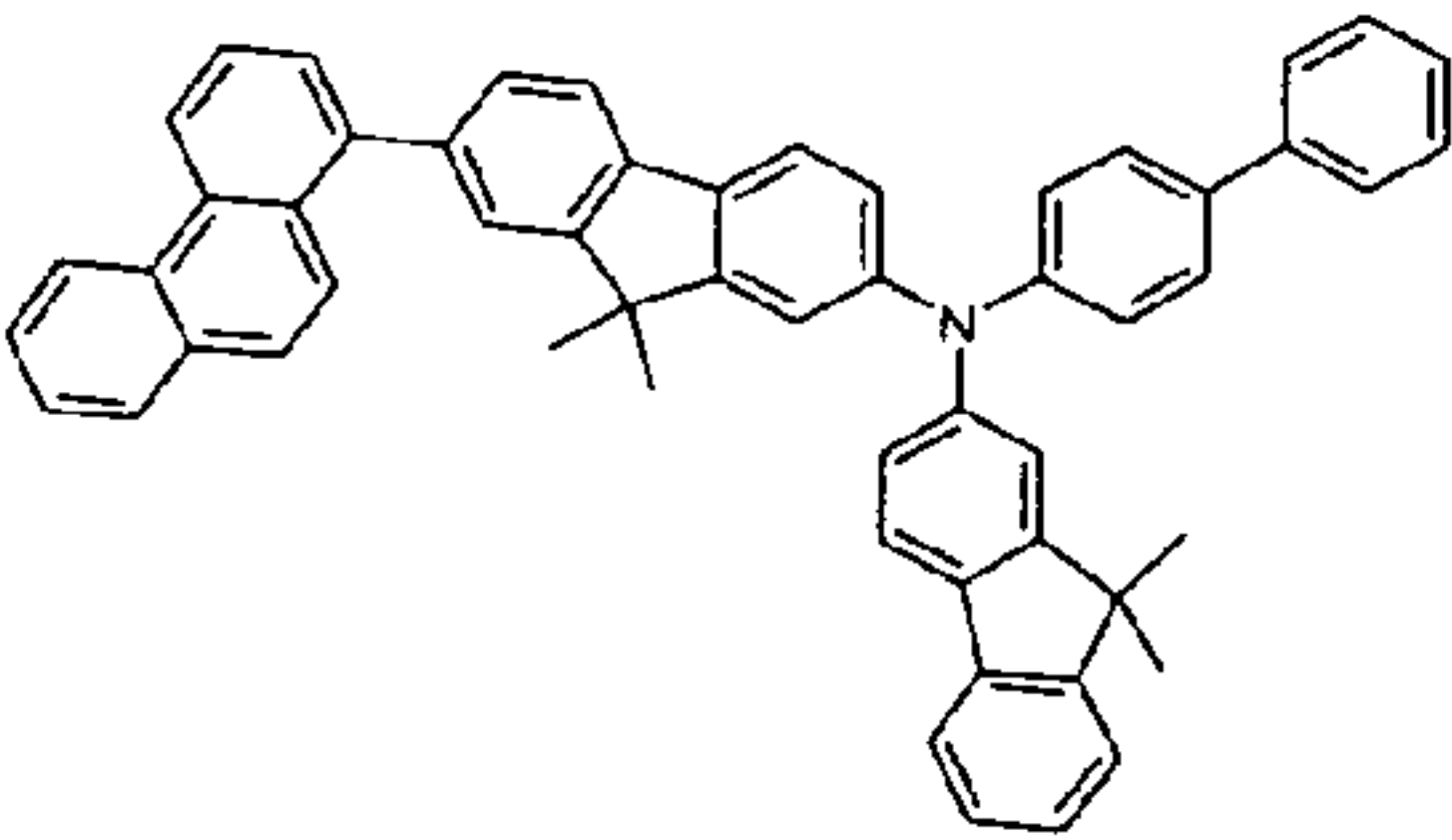
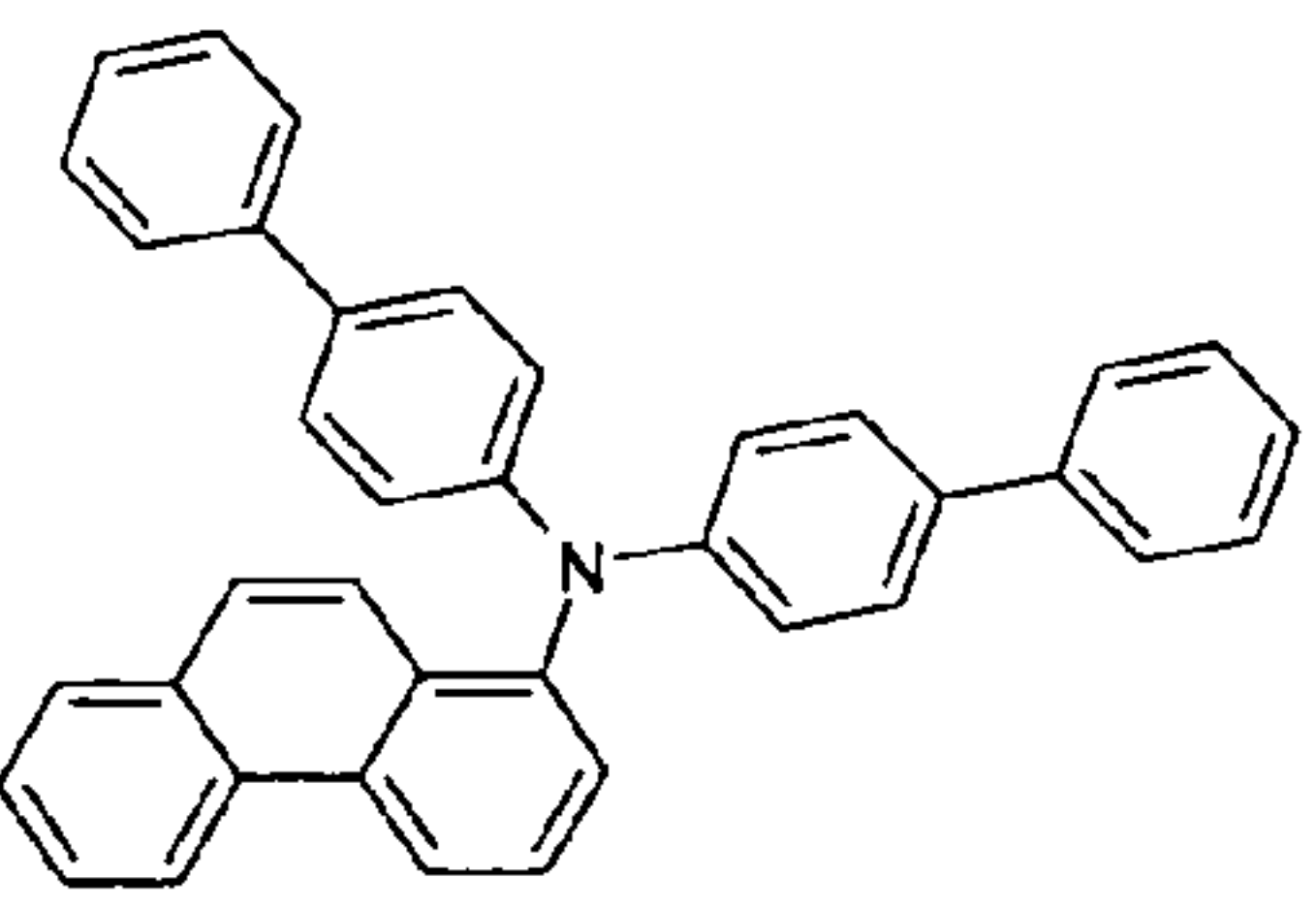
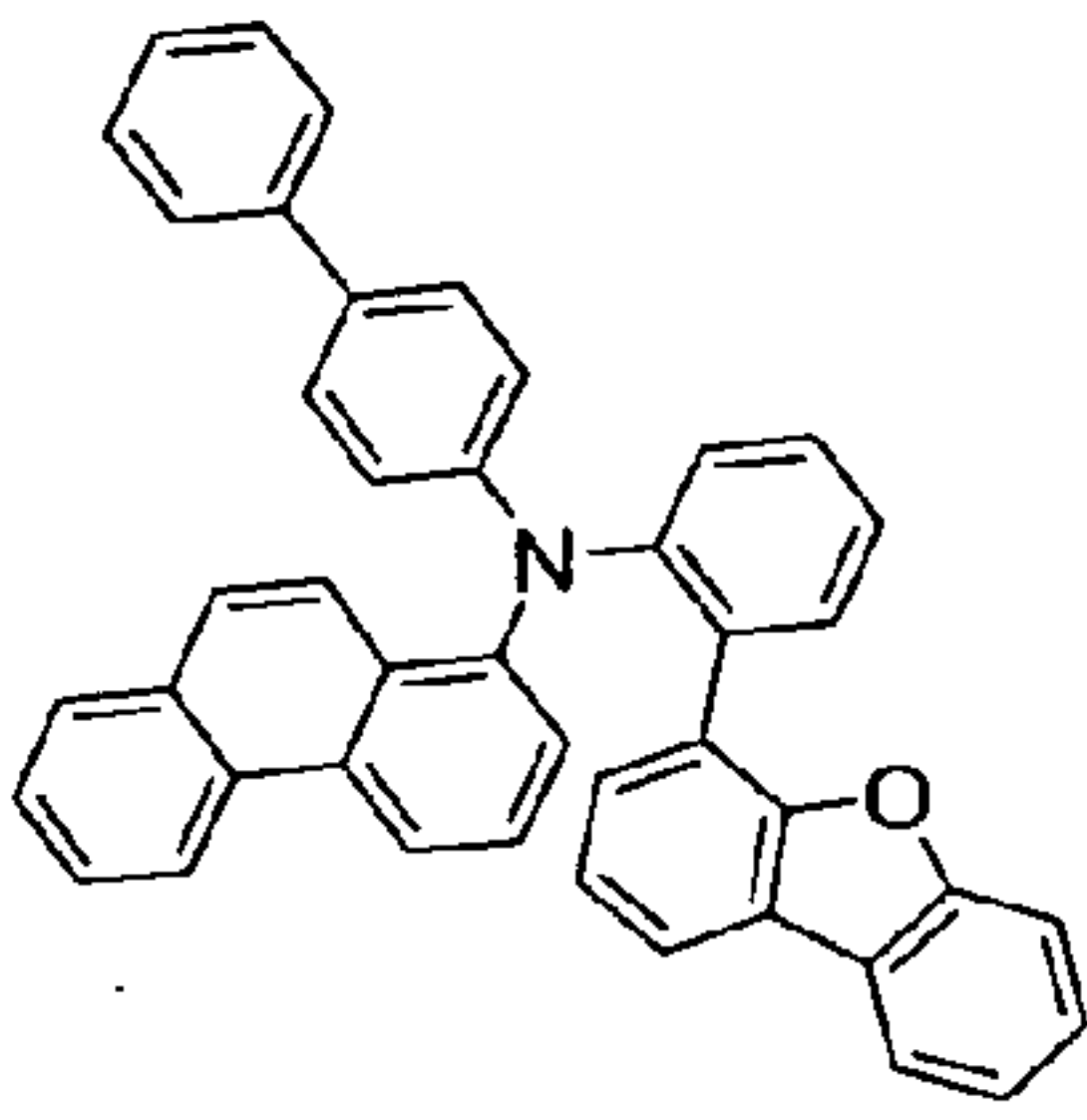
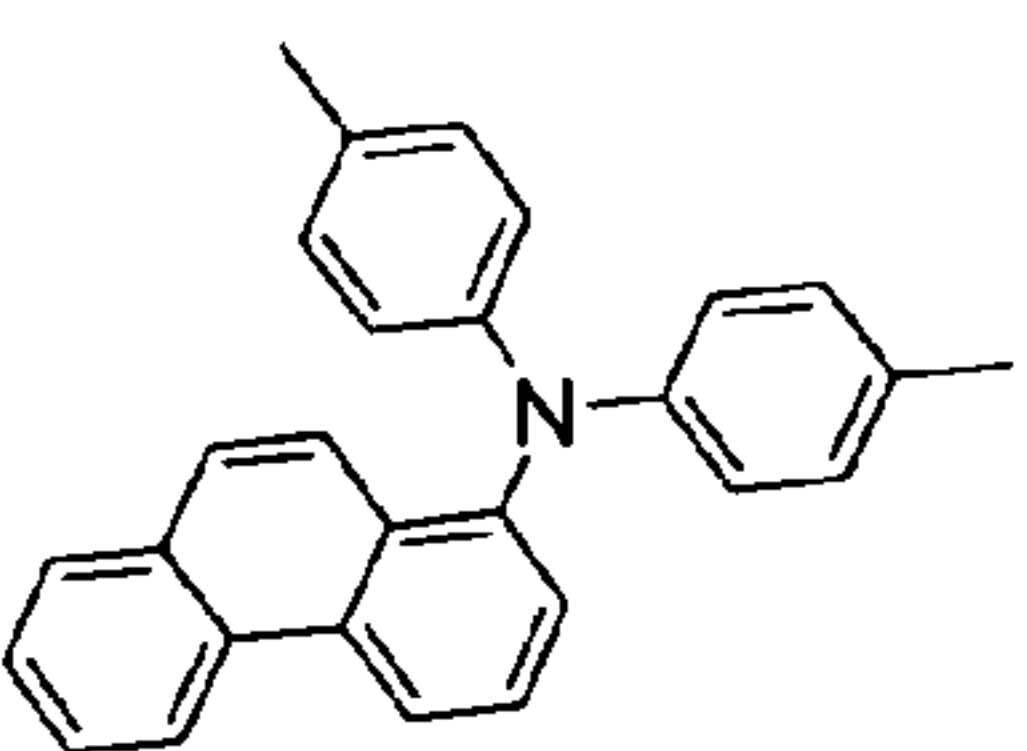
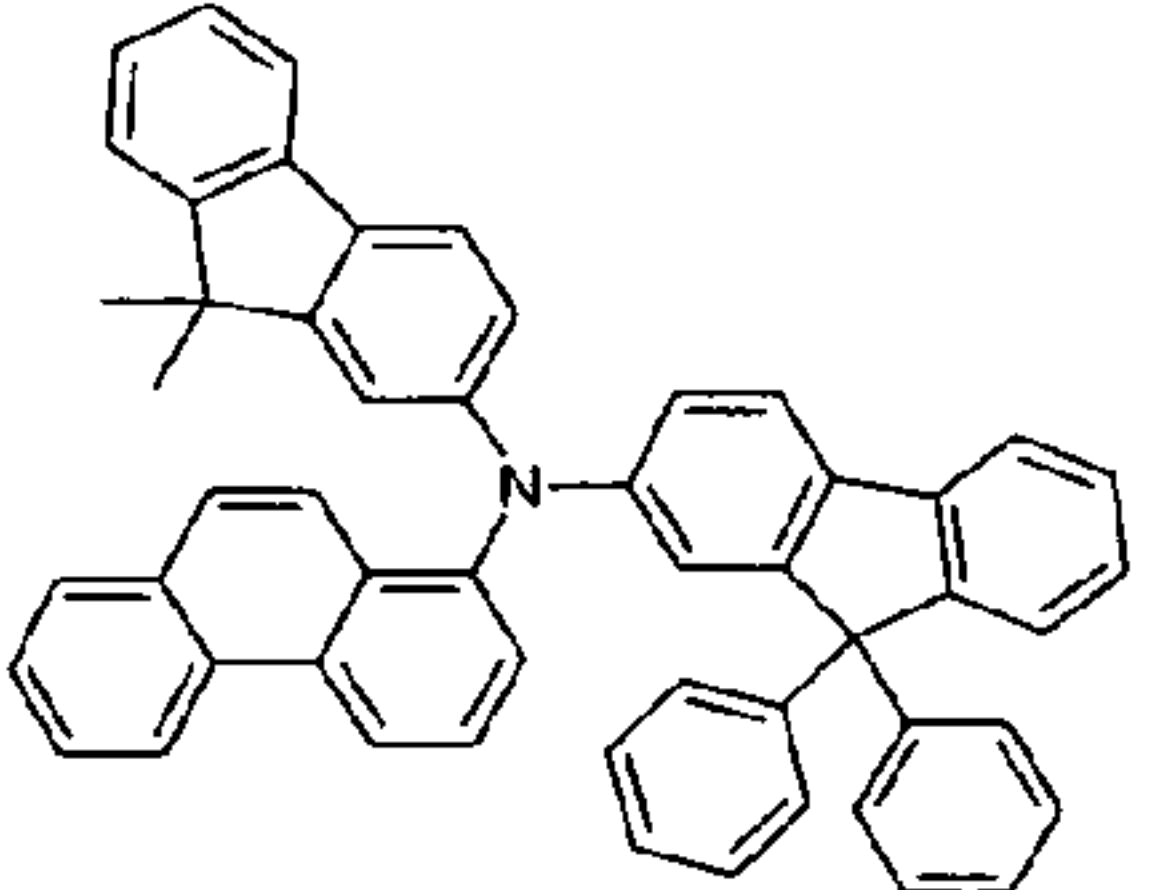
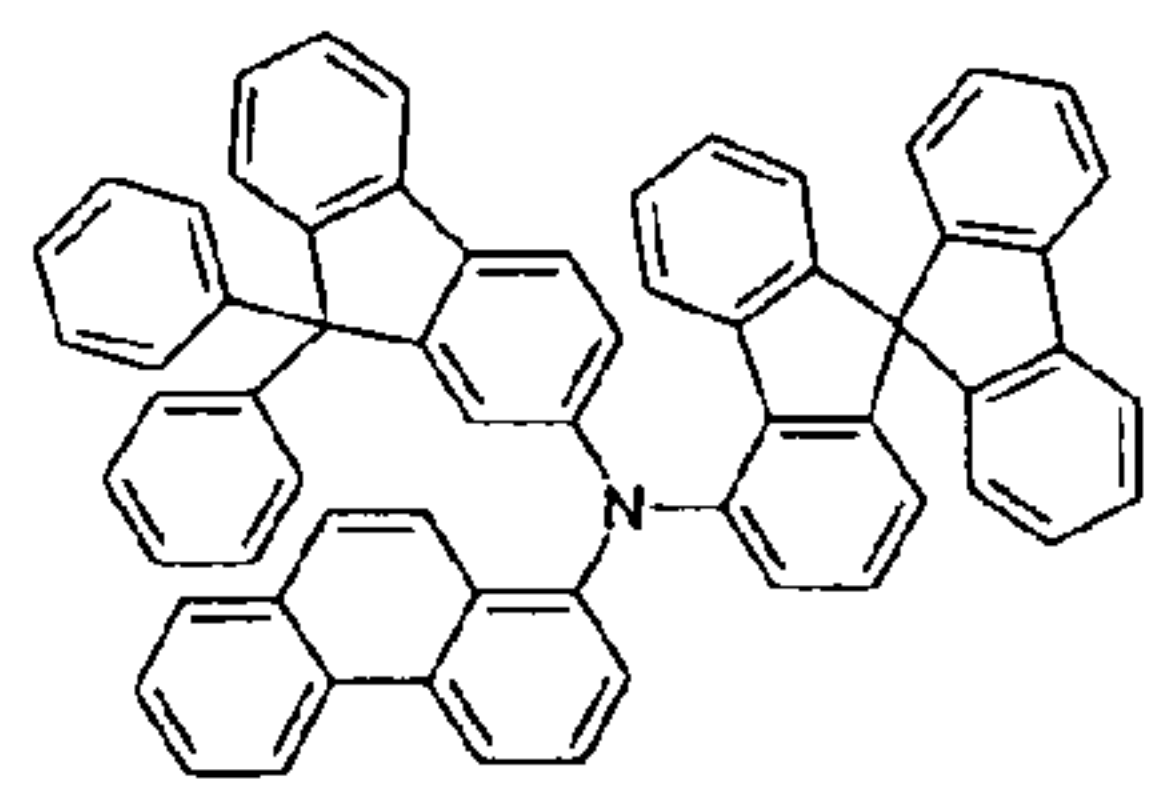
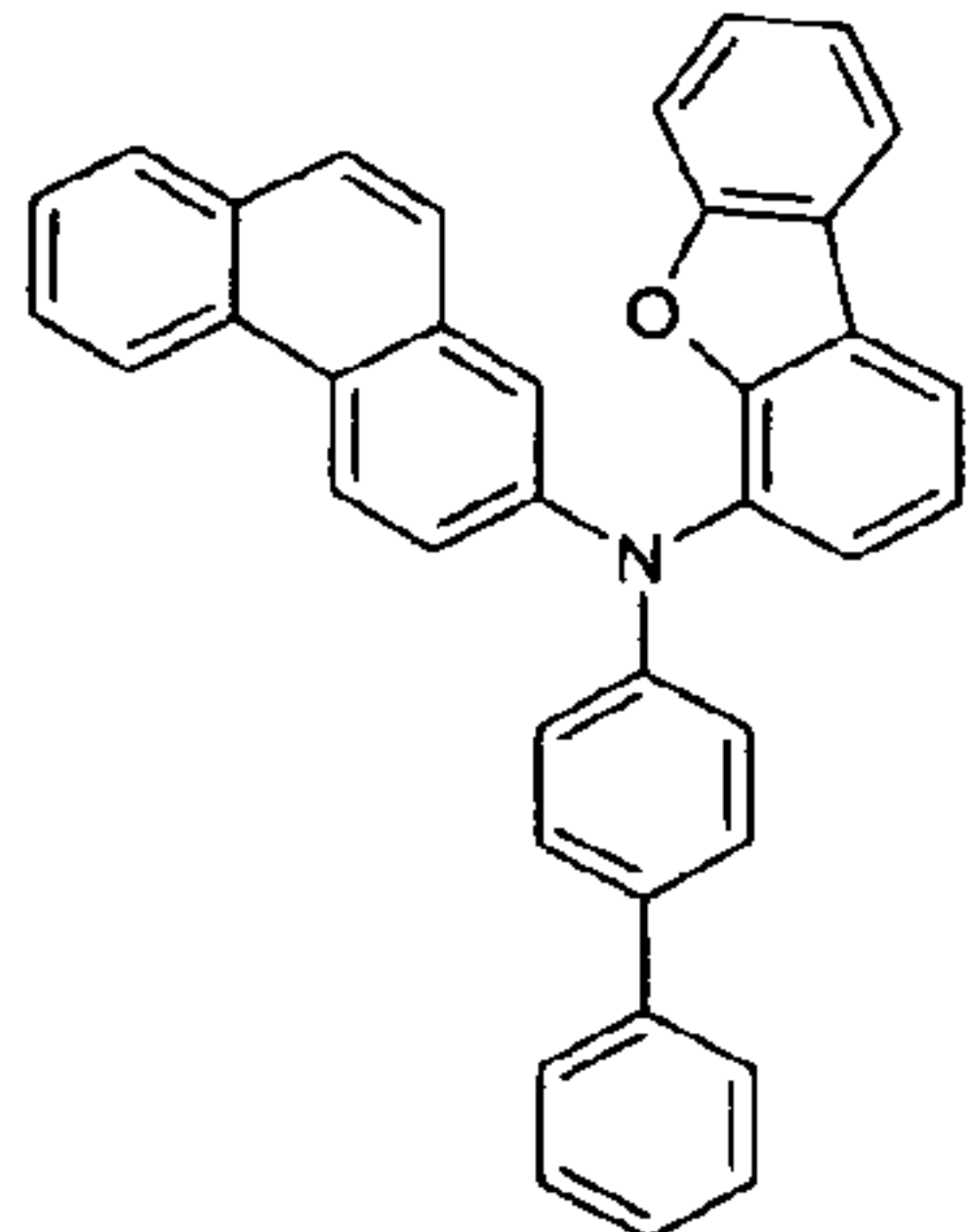
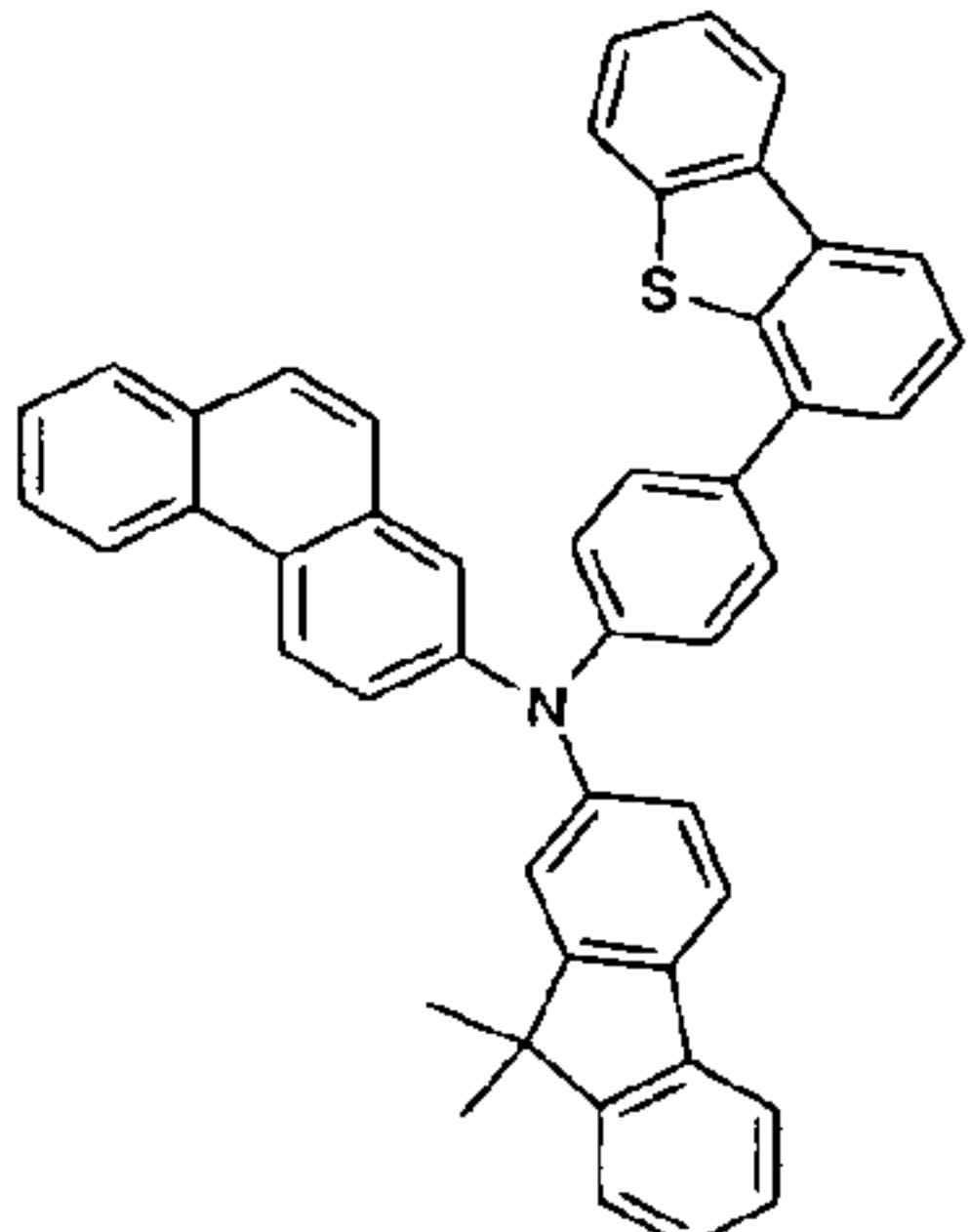
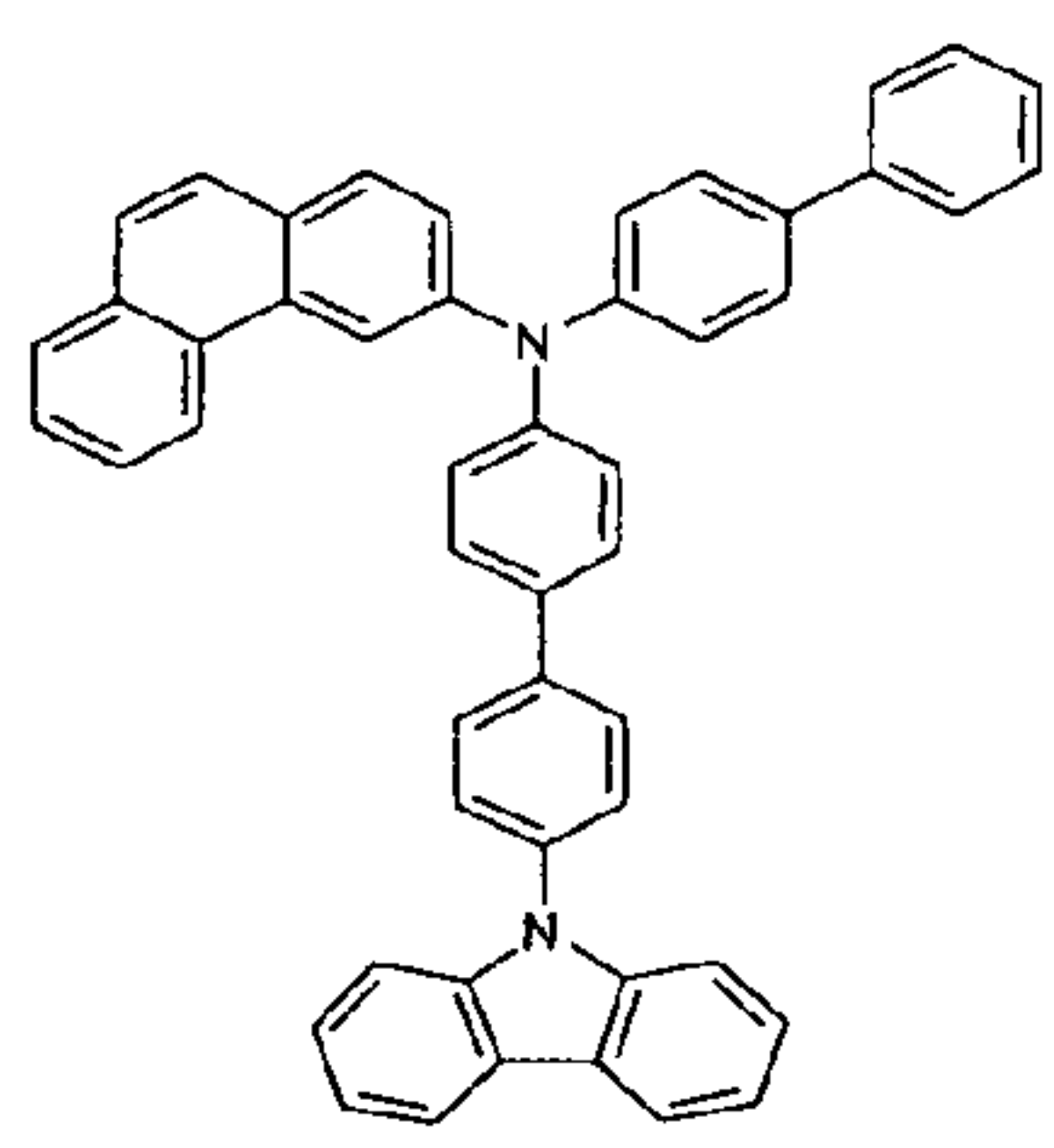
		
291	292	293
		
294	295	296
		
297	298	299

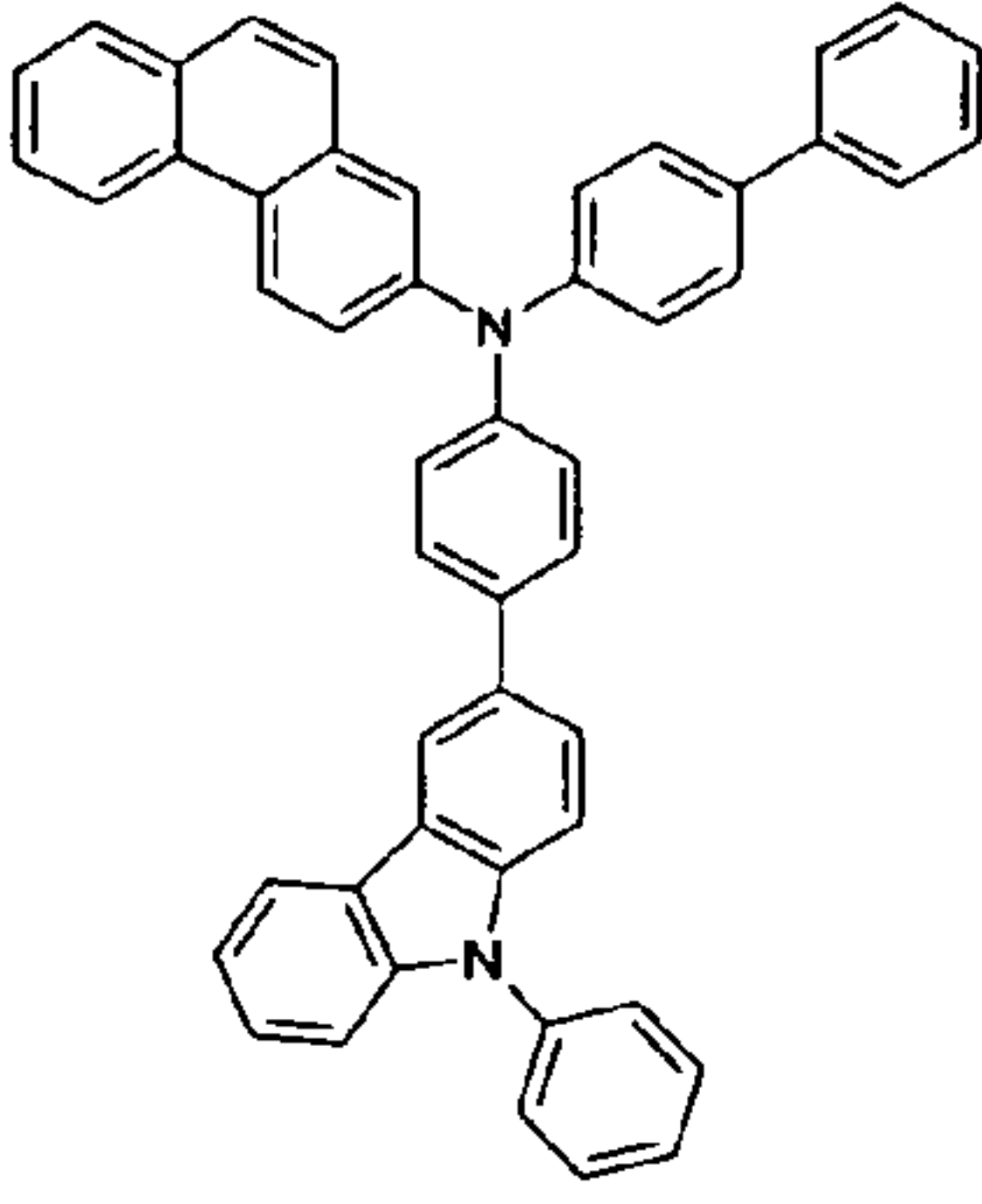
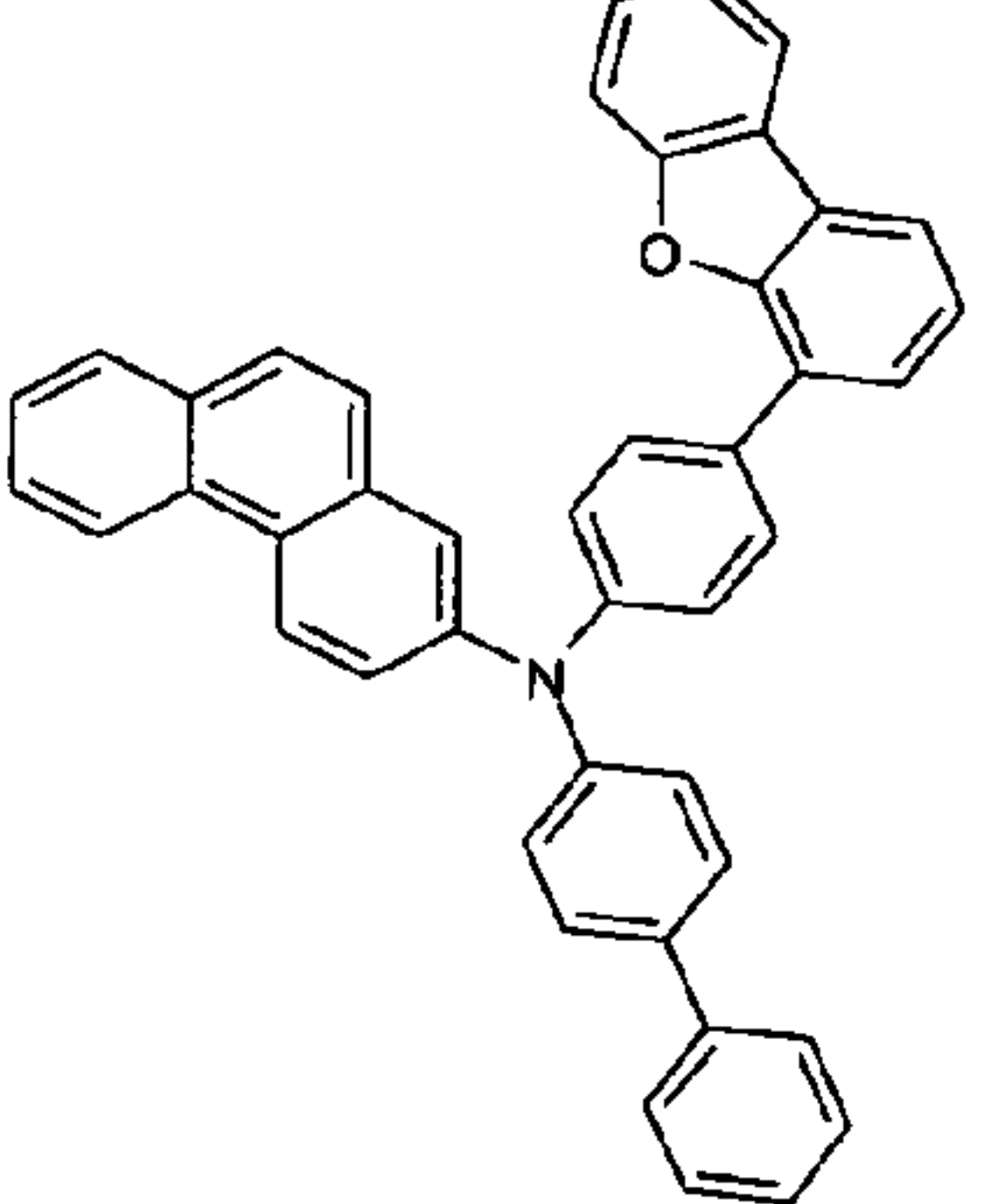
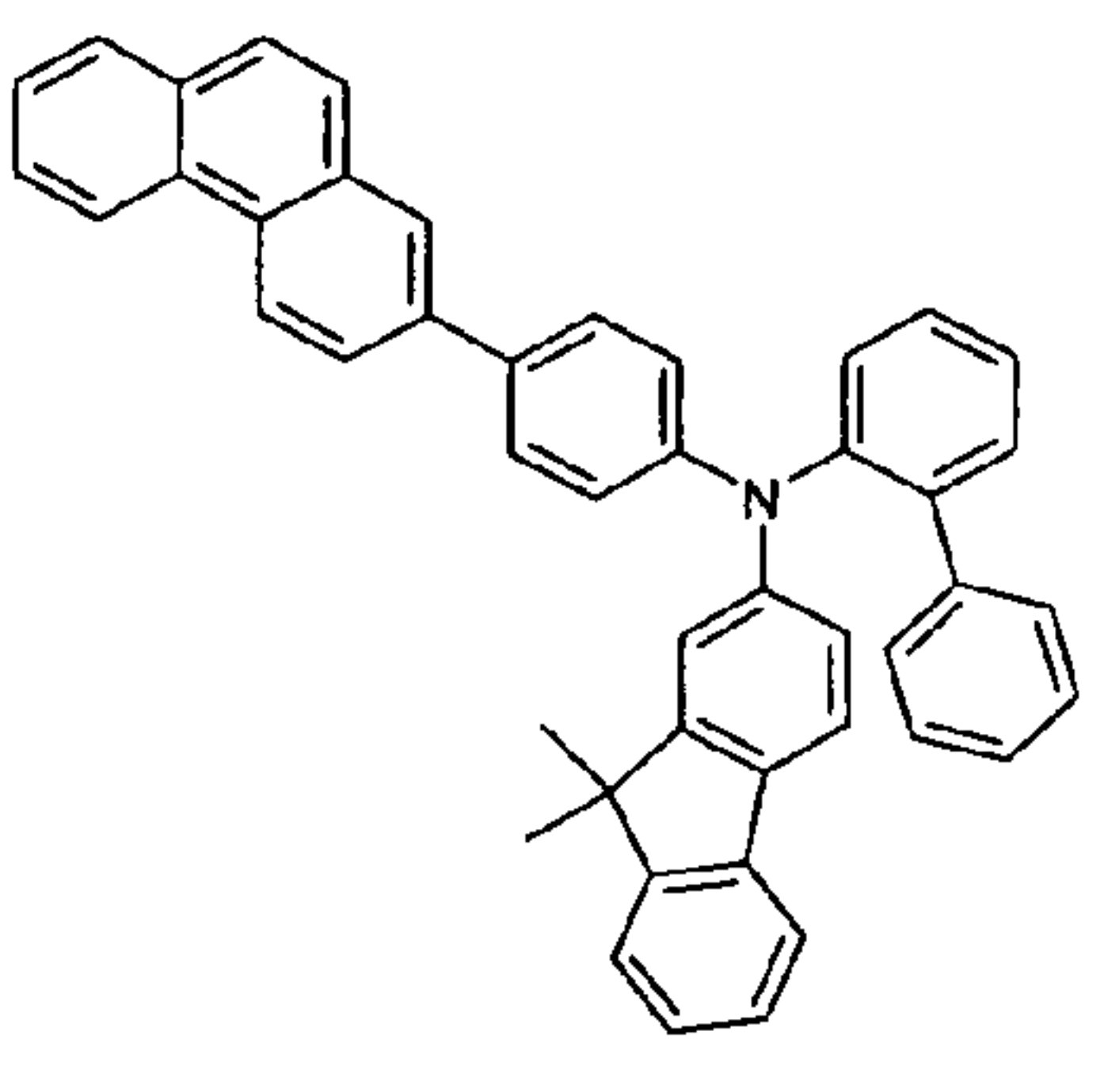
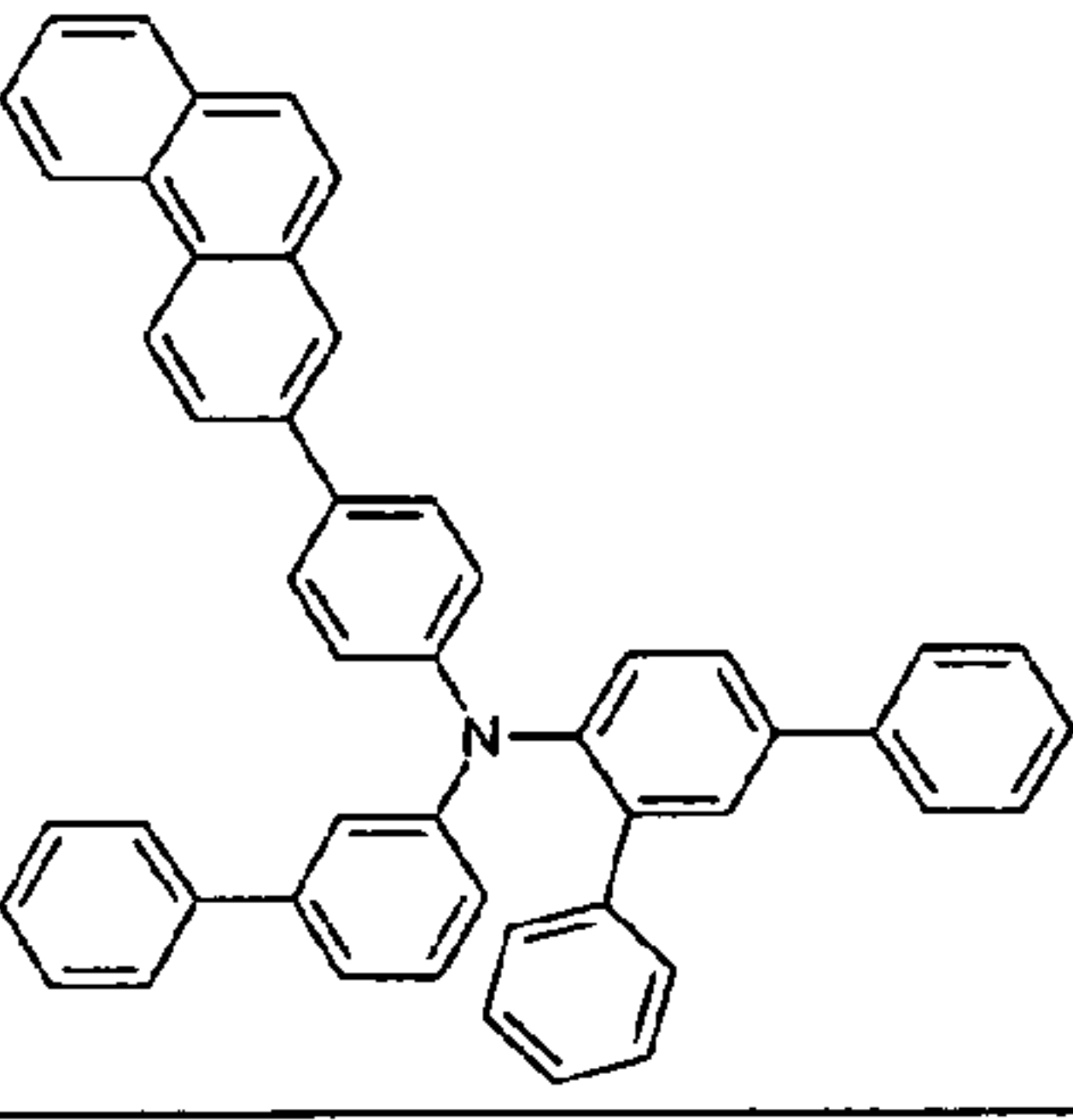
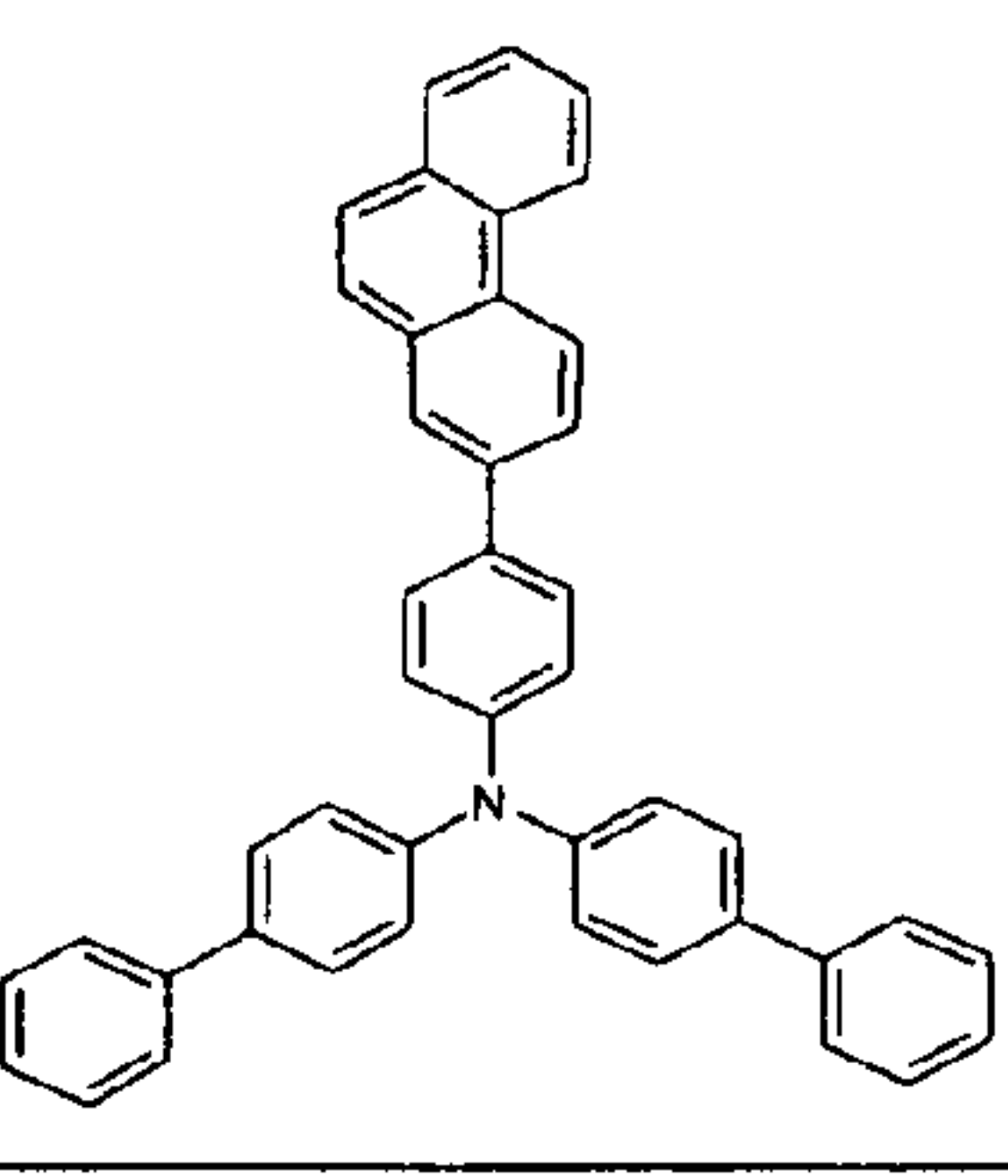
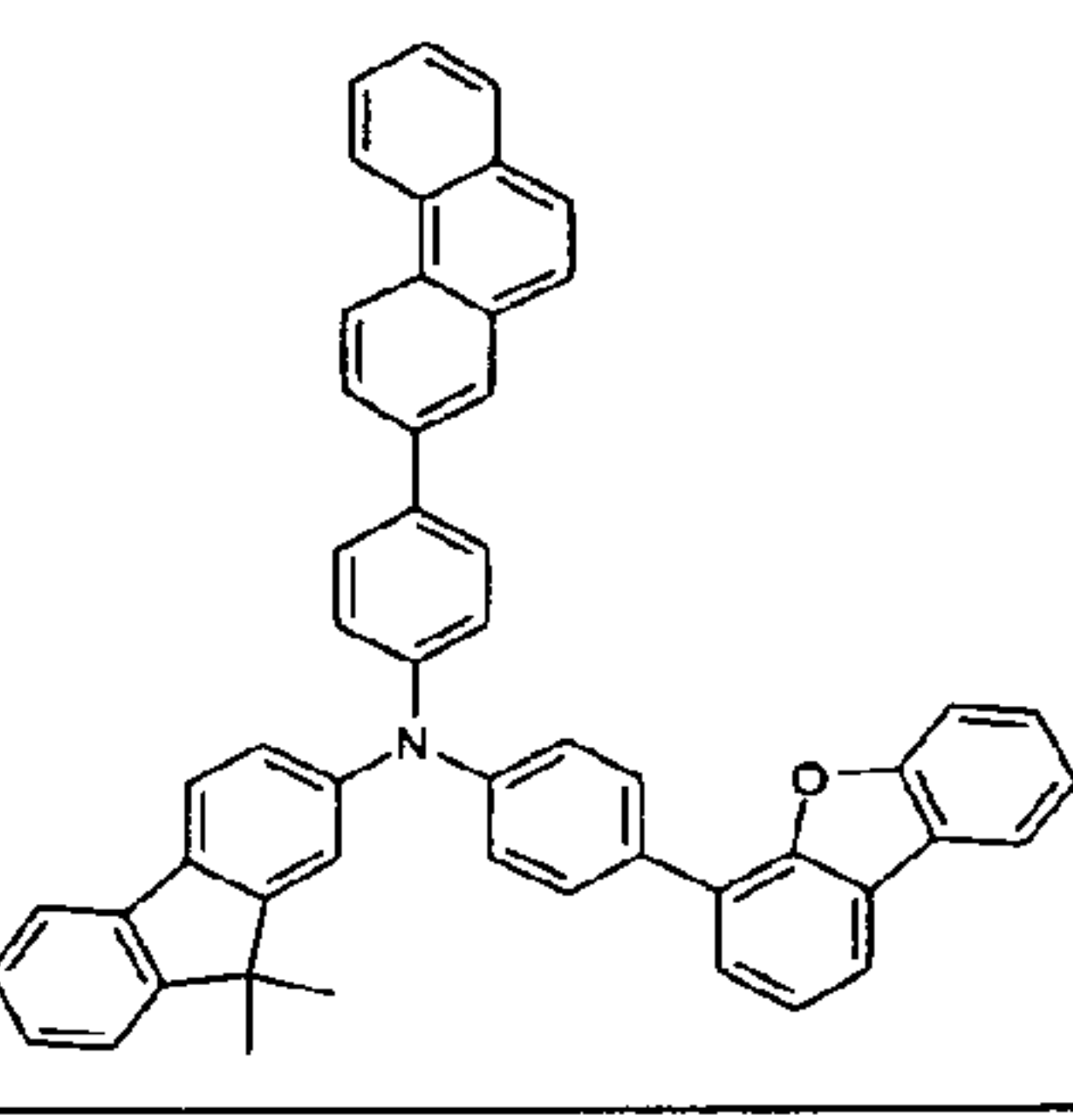
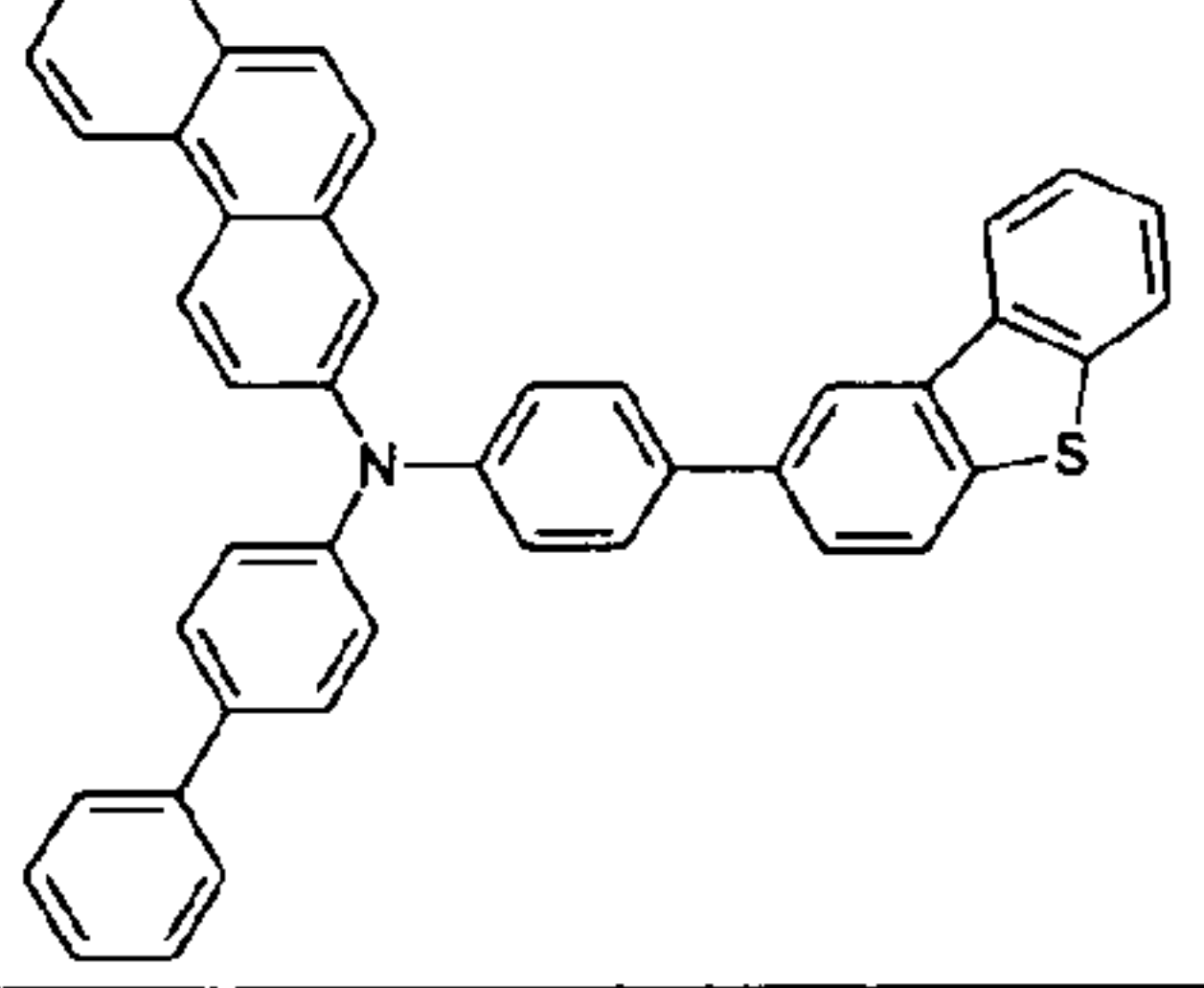
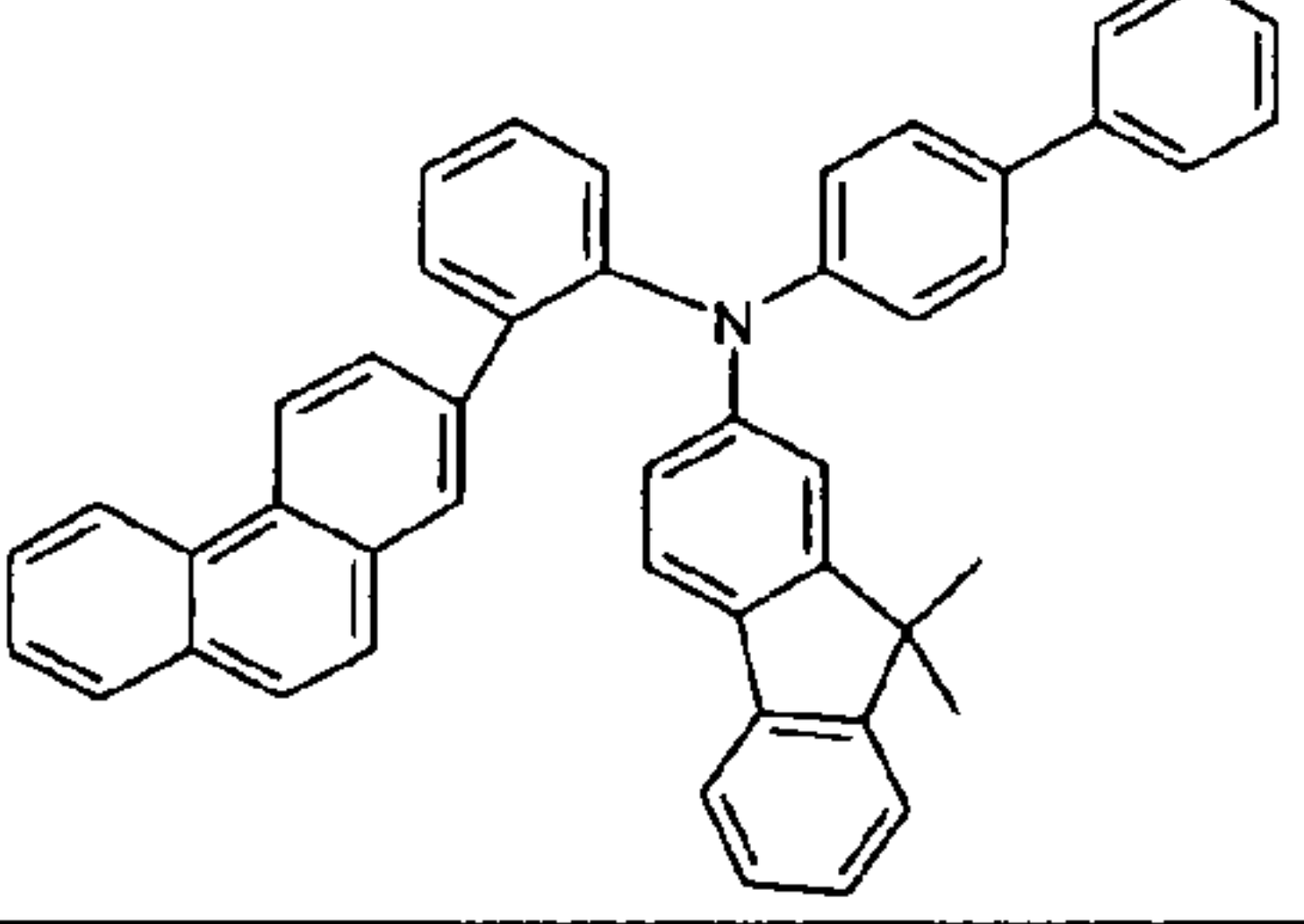
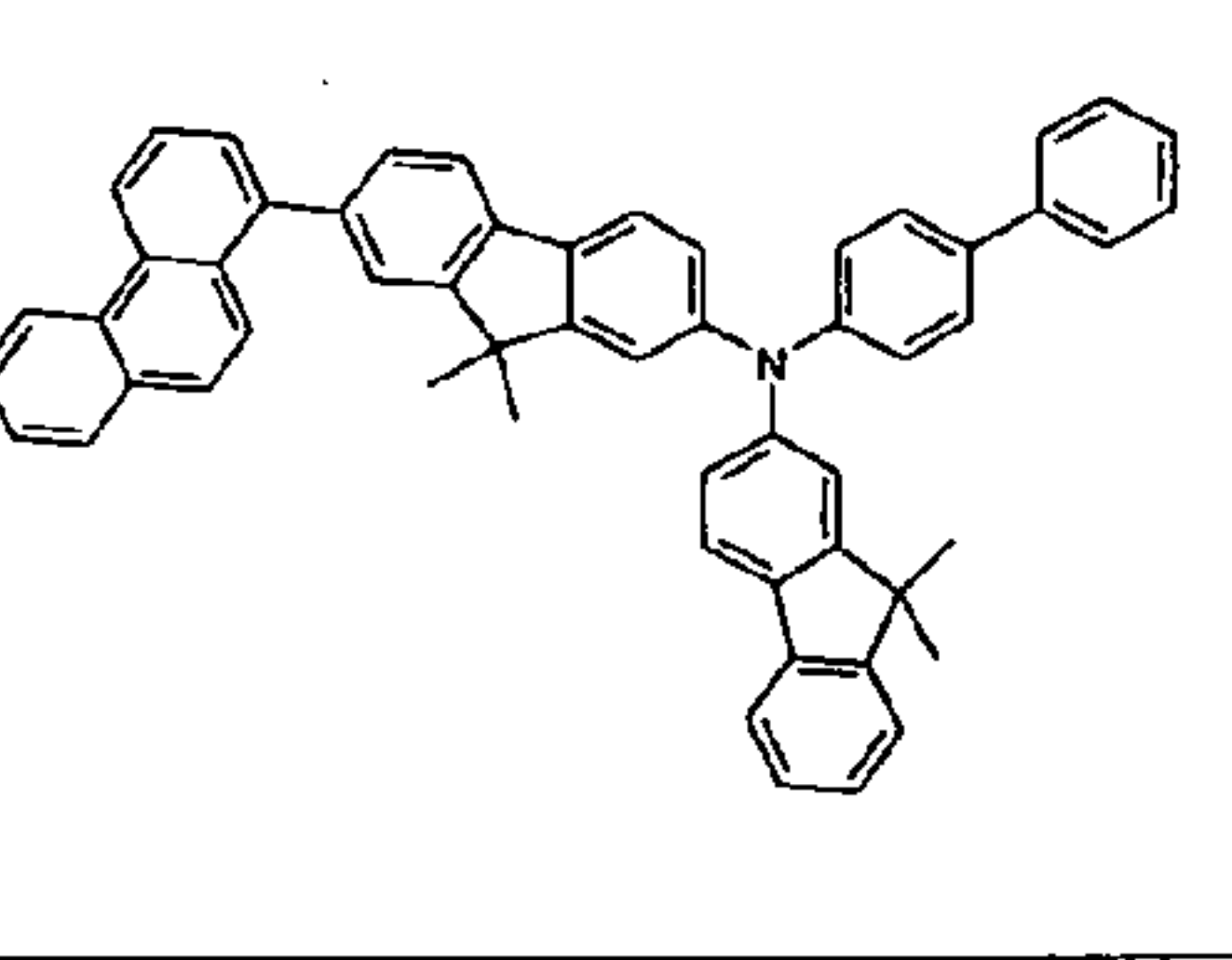
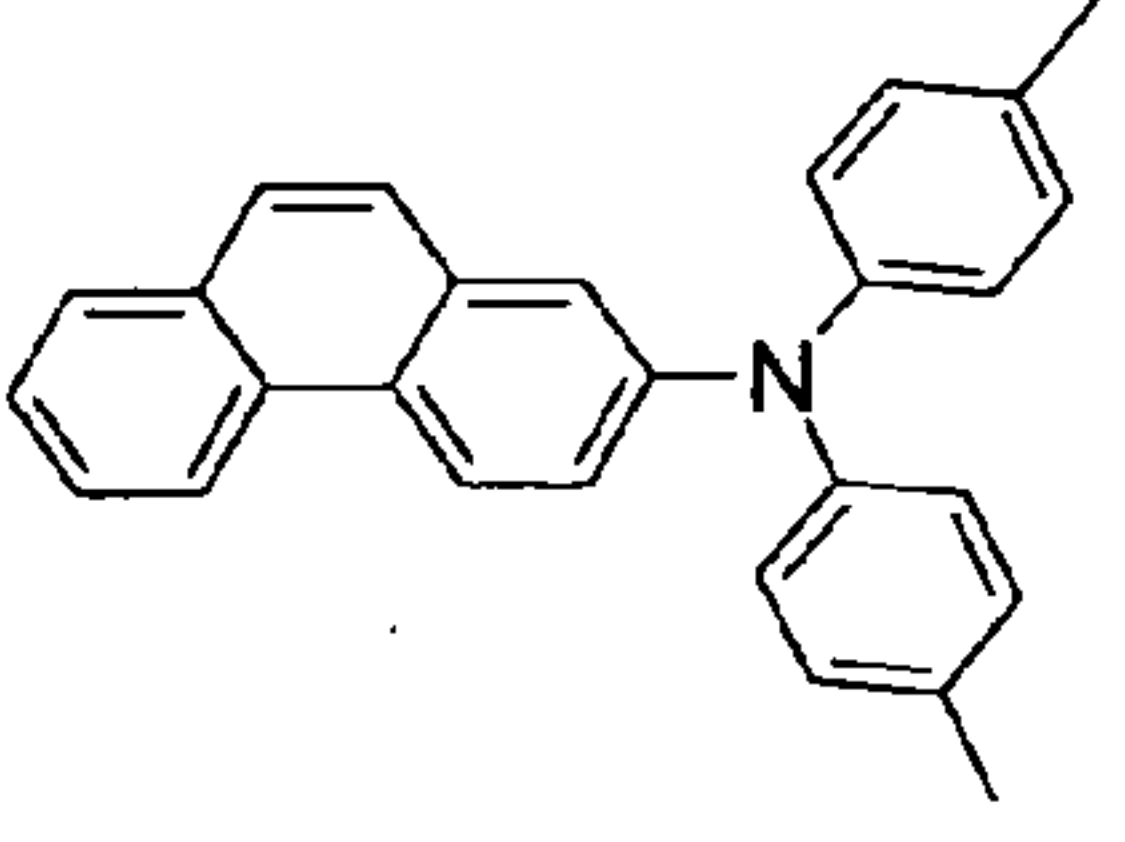
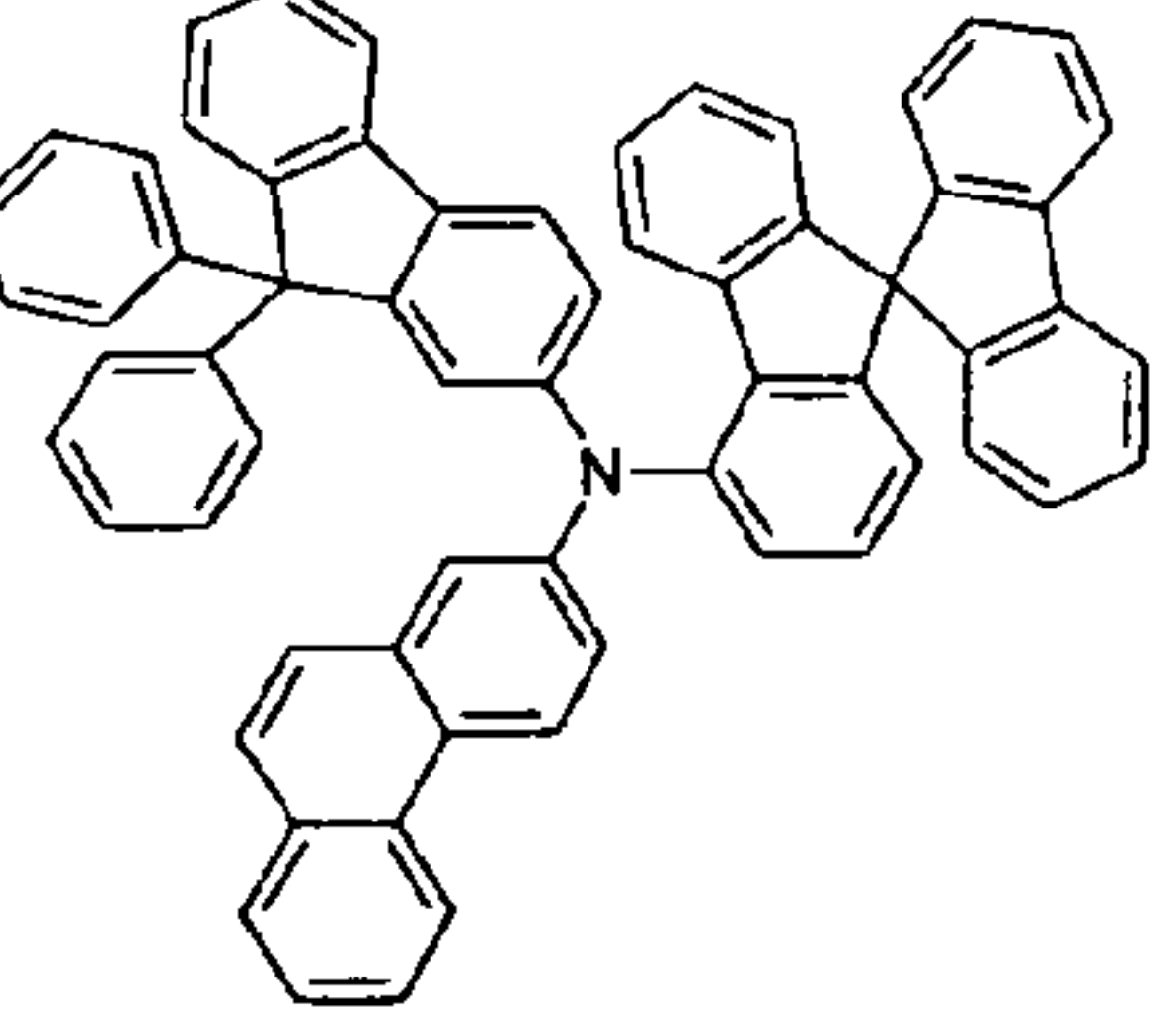
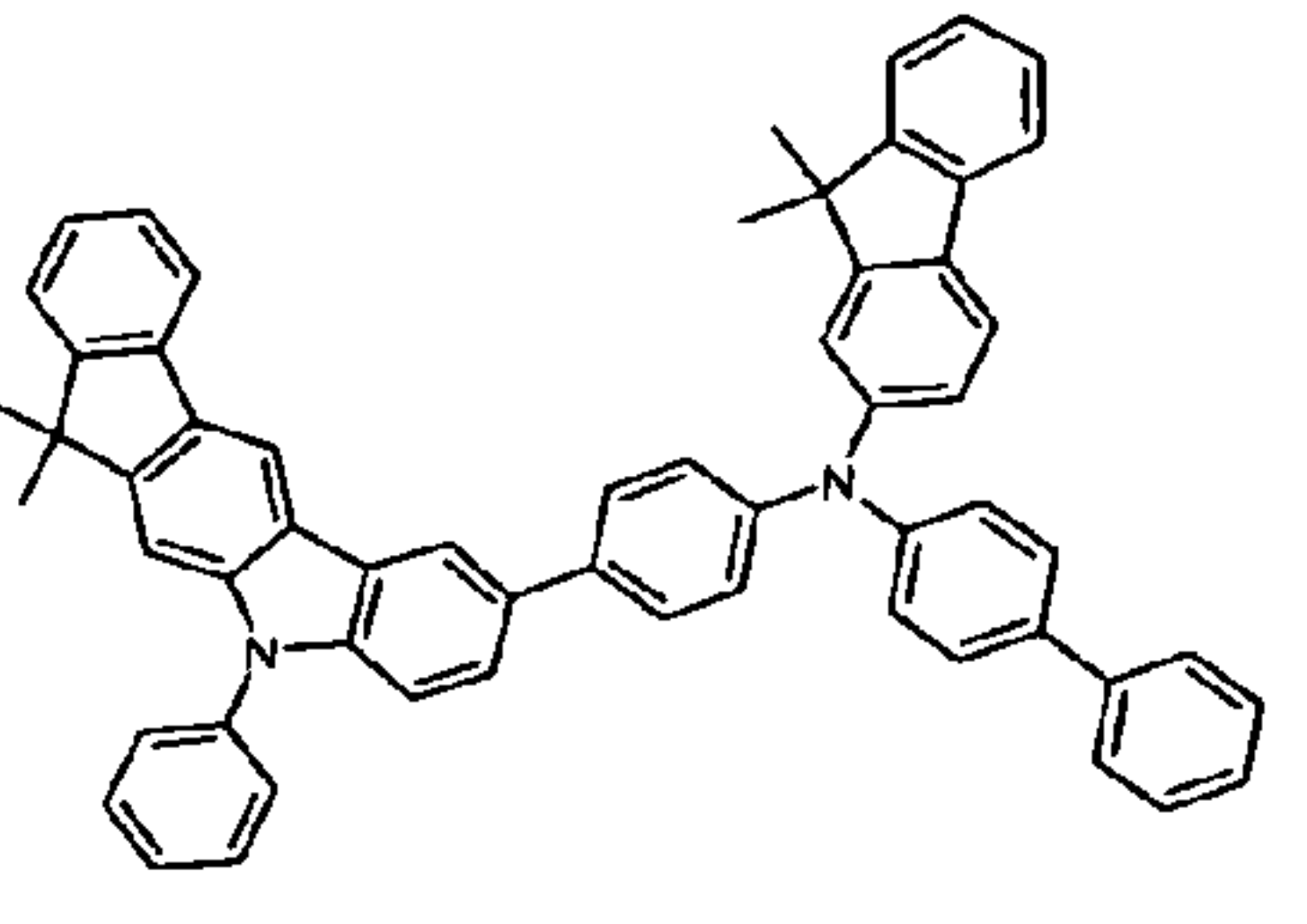
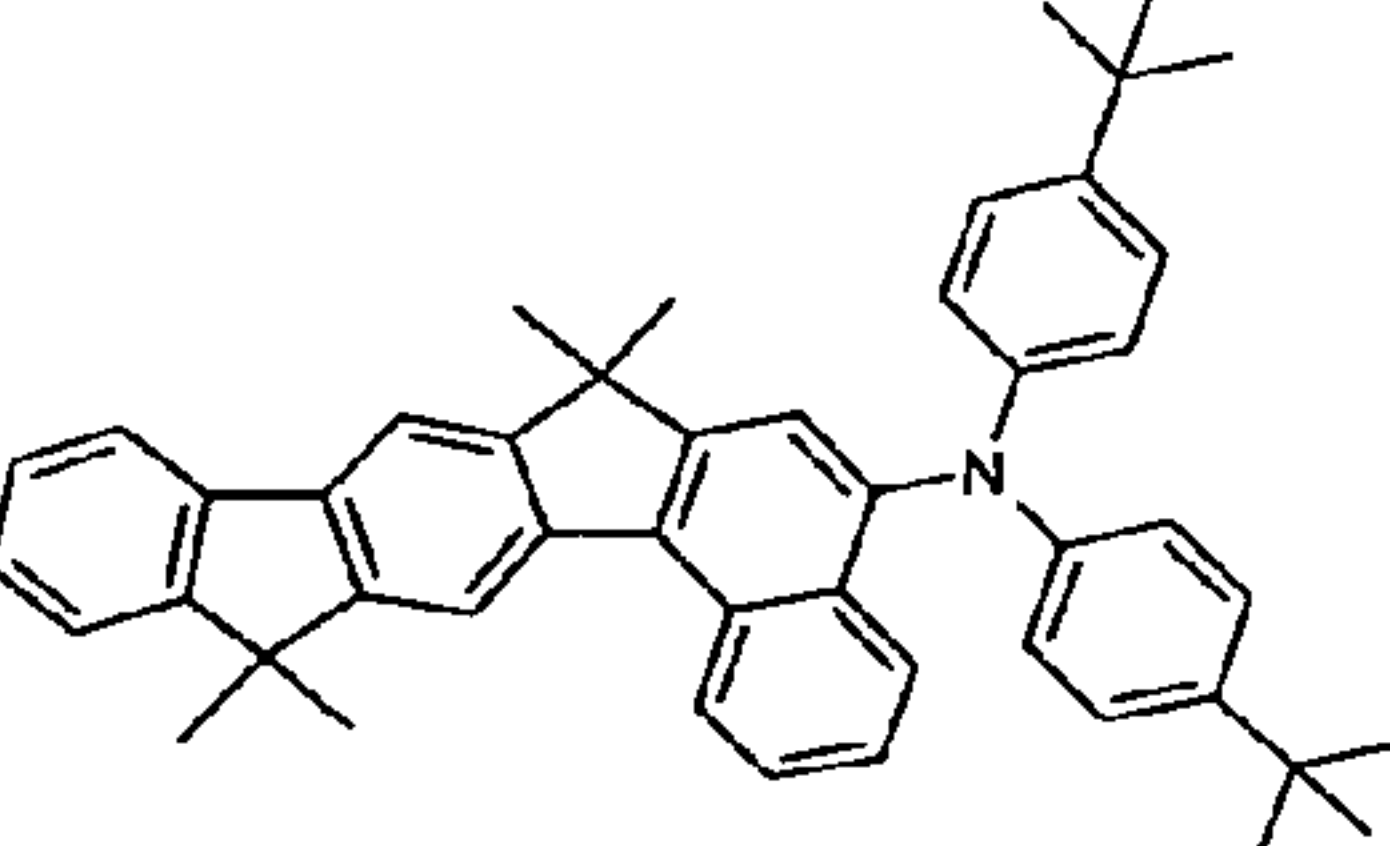
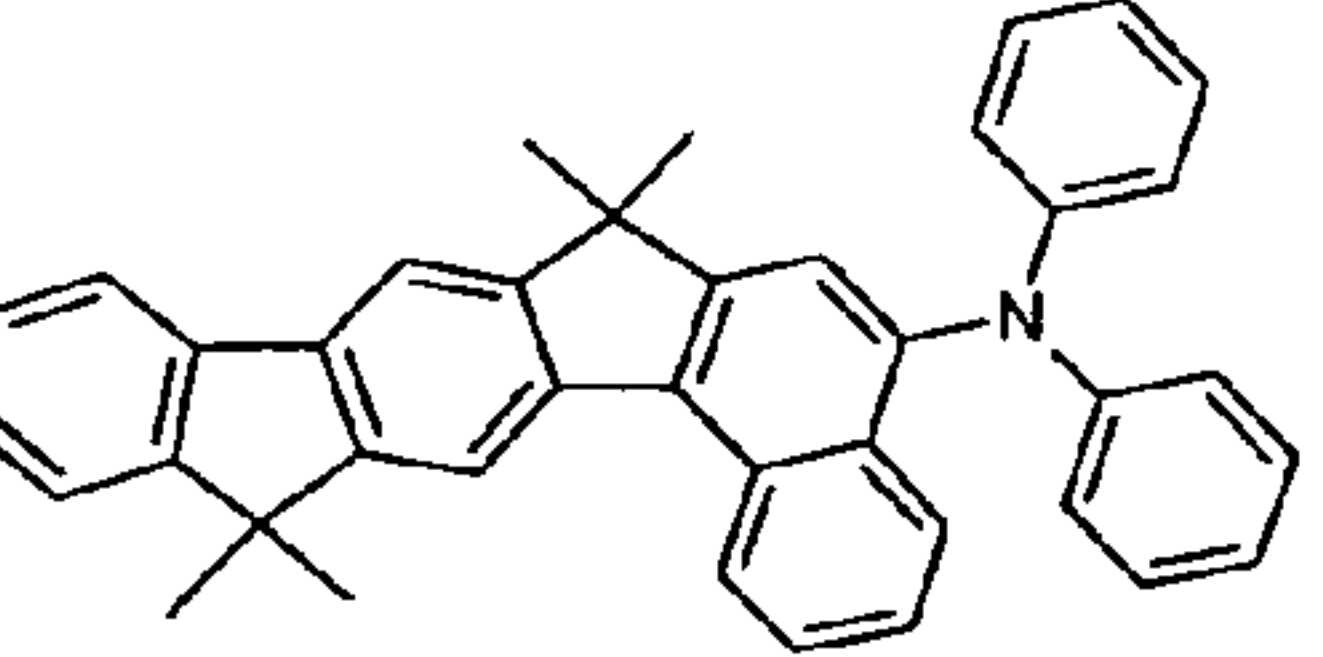
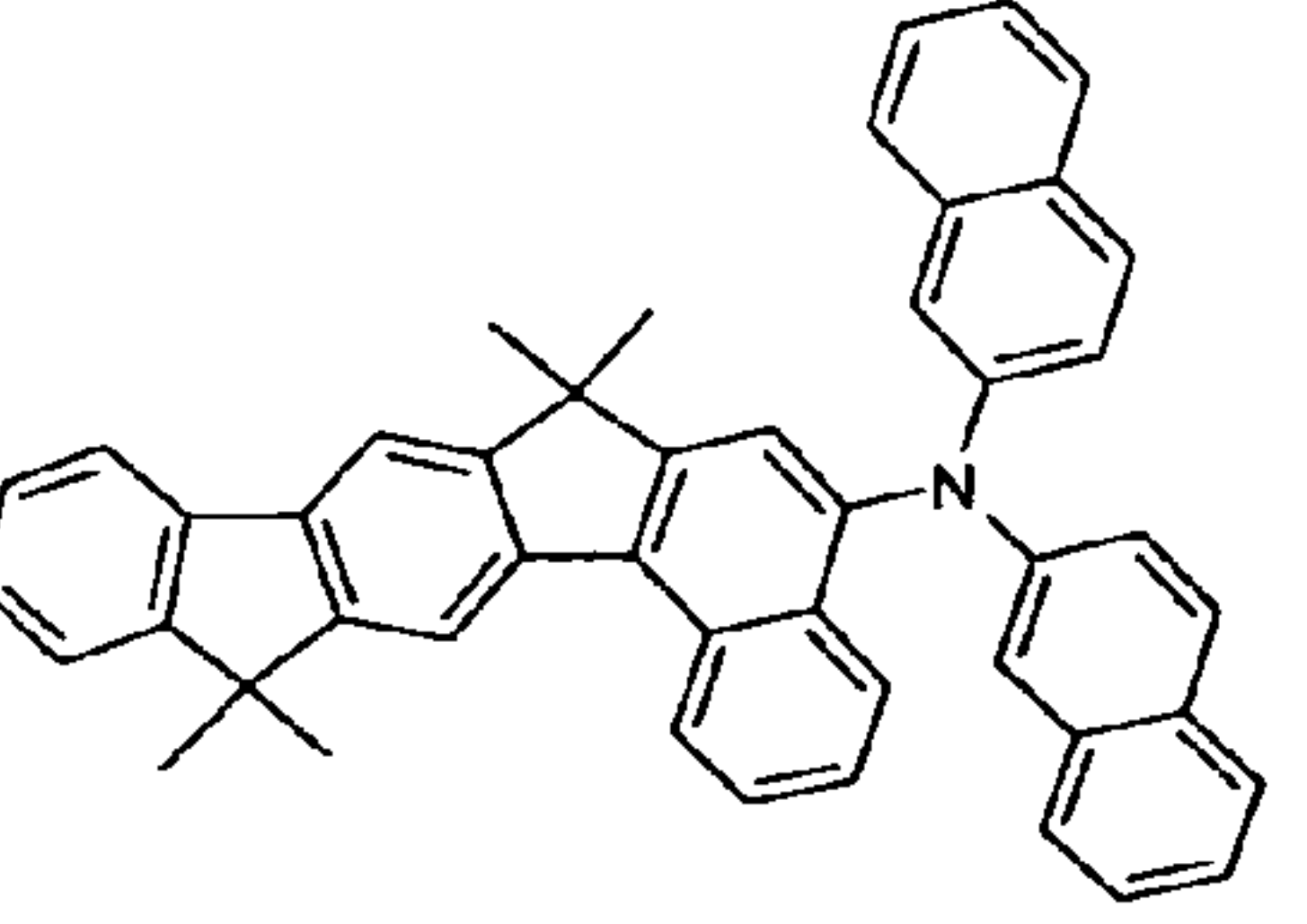
		
300	301	302
		
303	304	305
		
306	307	308
		
309		310

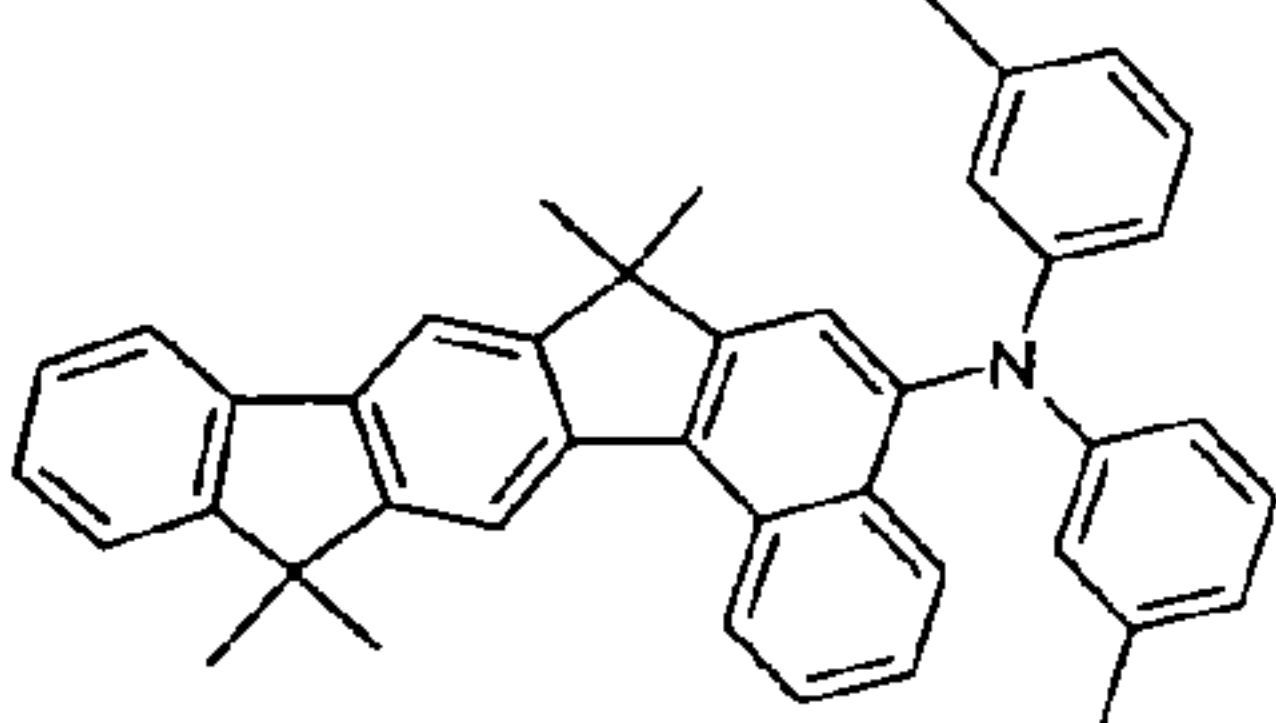
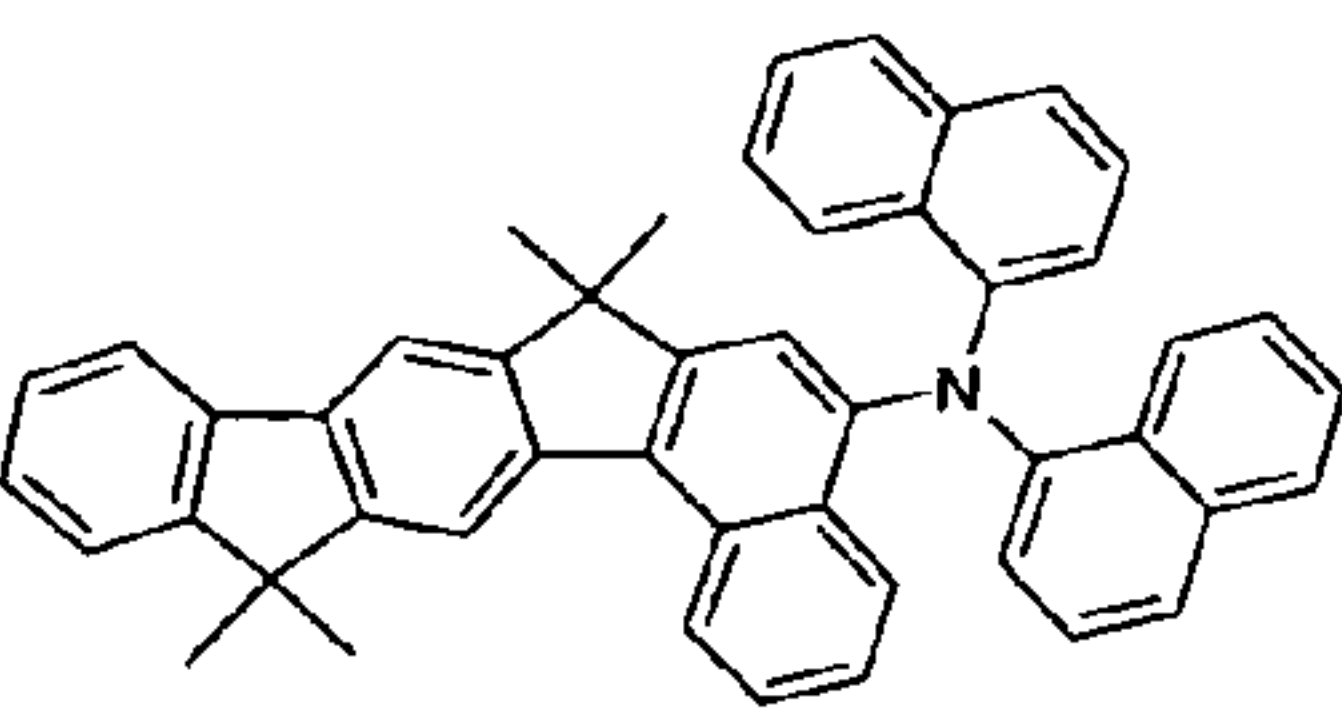
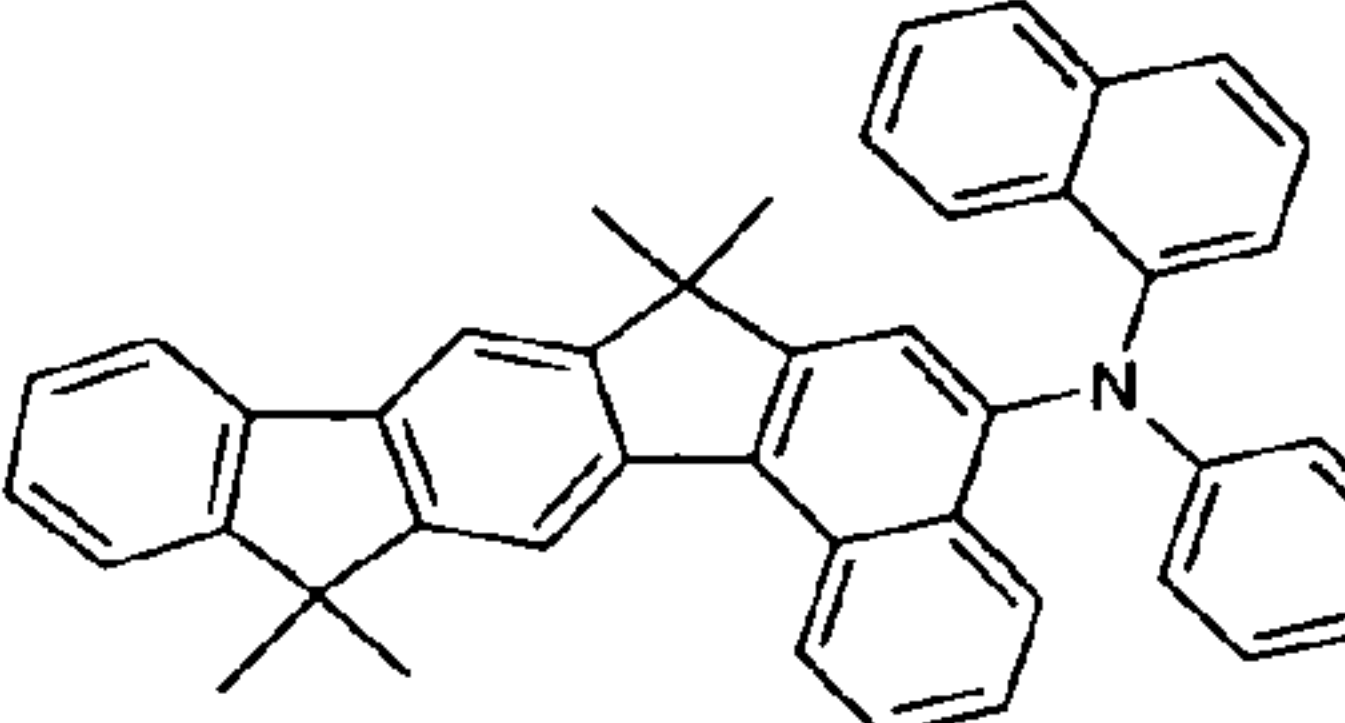
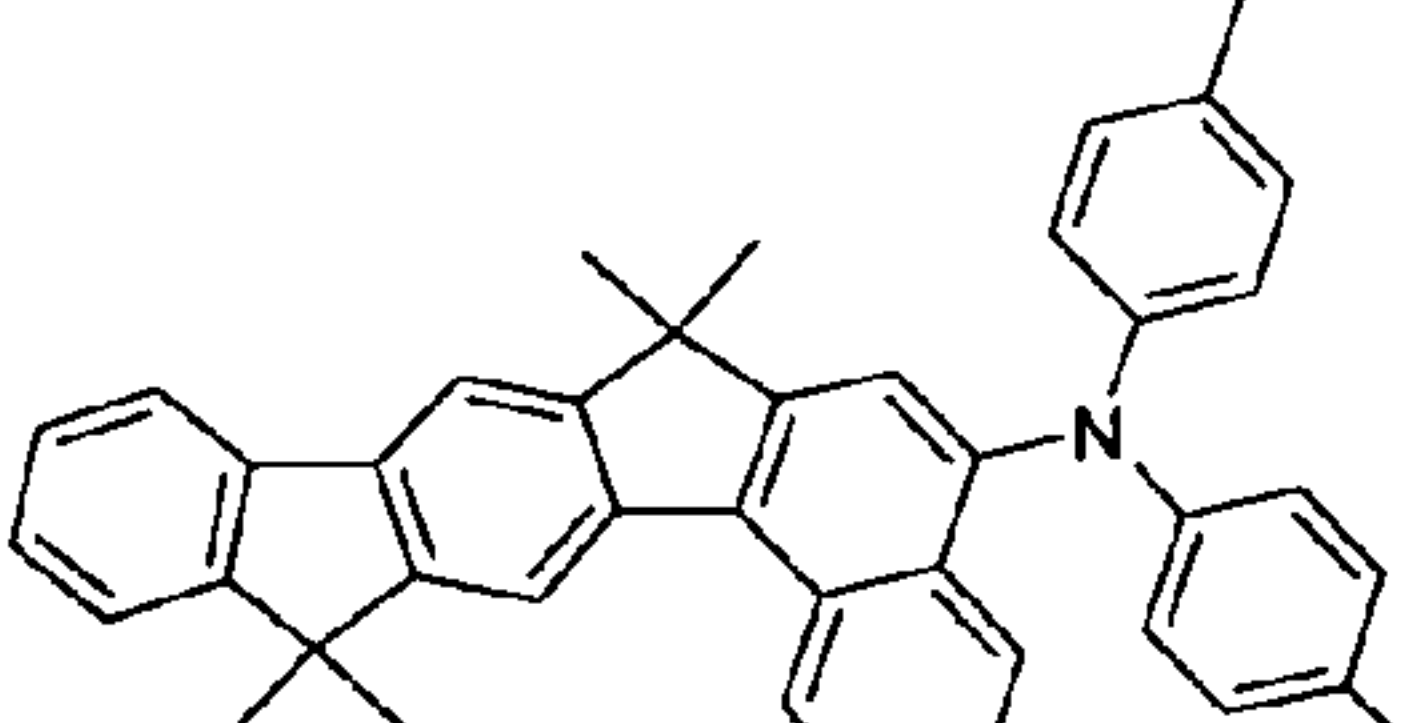
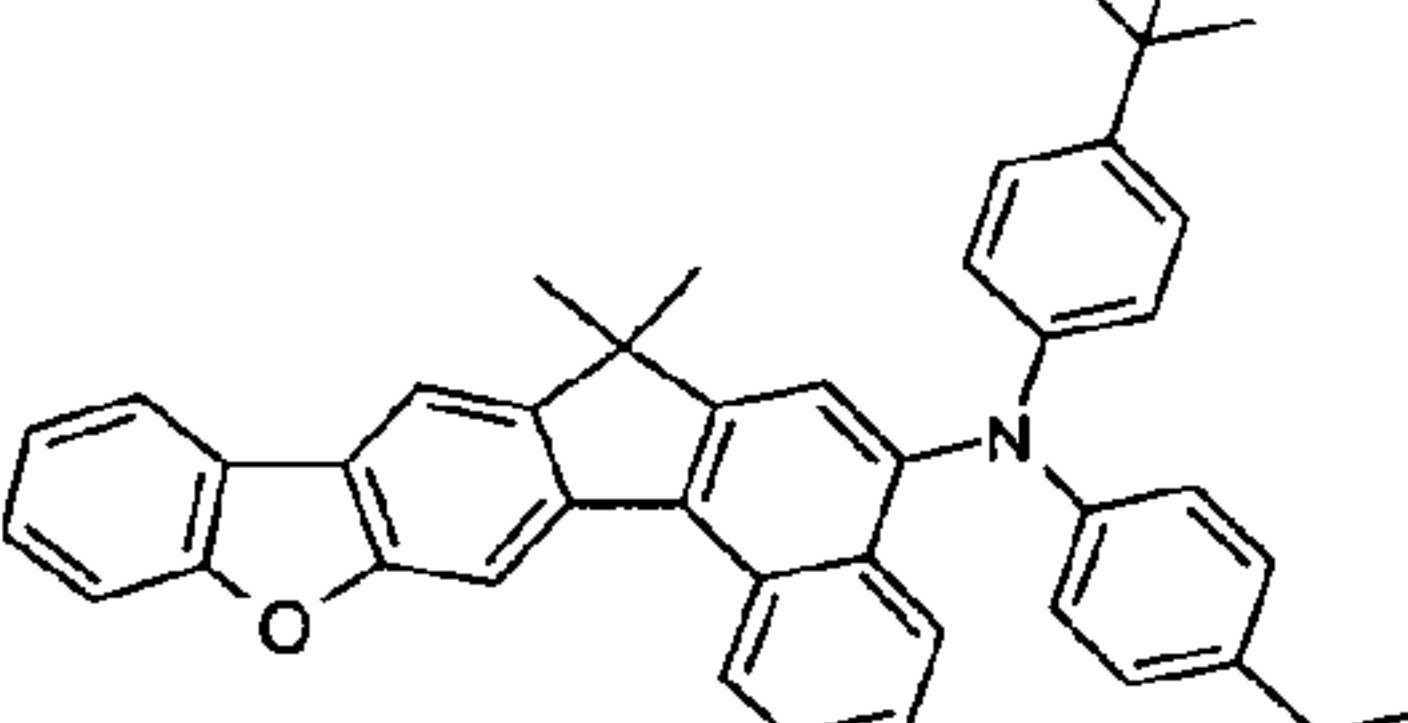
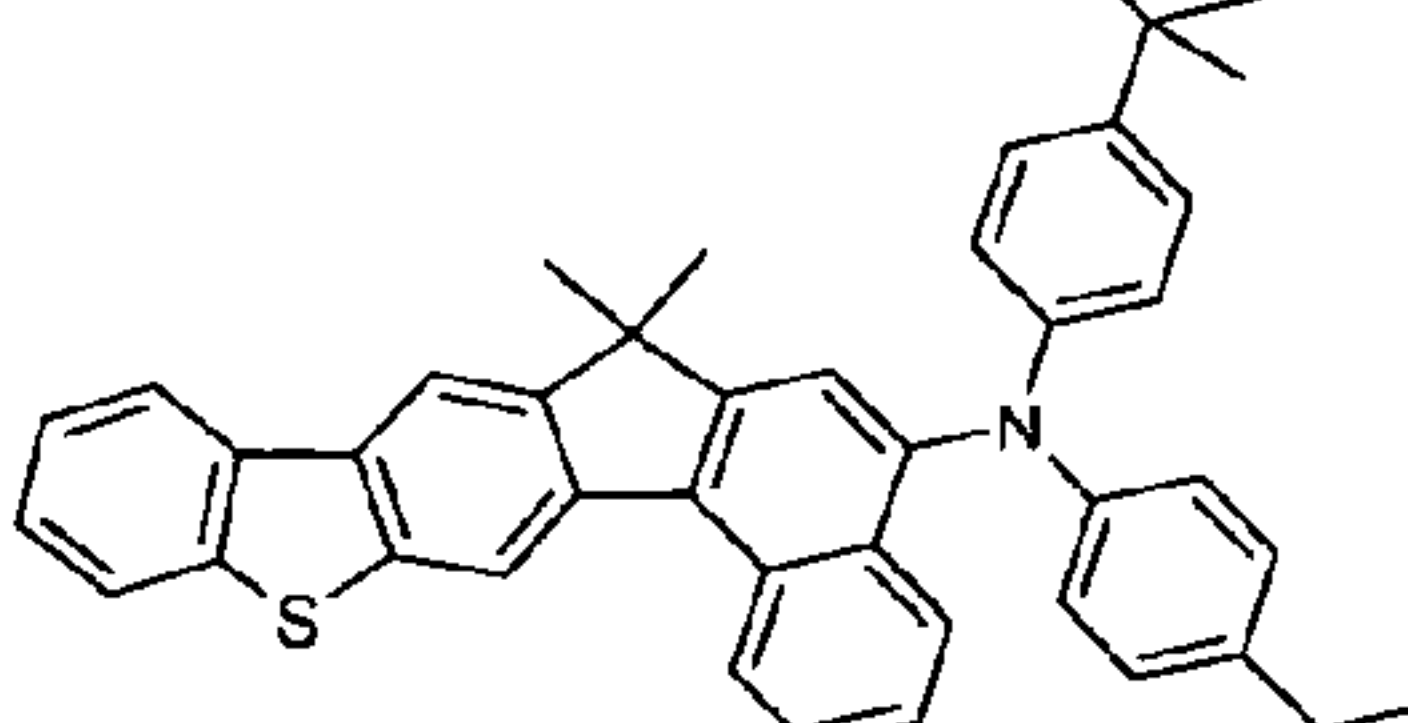
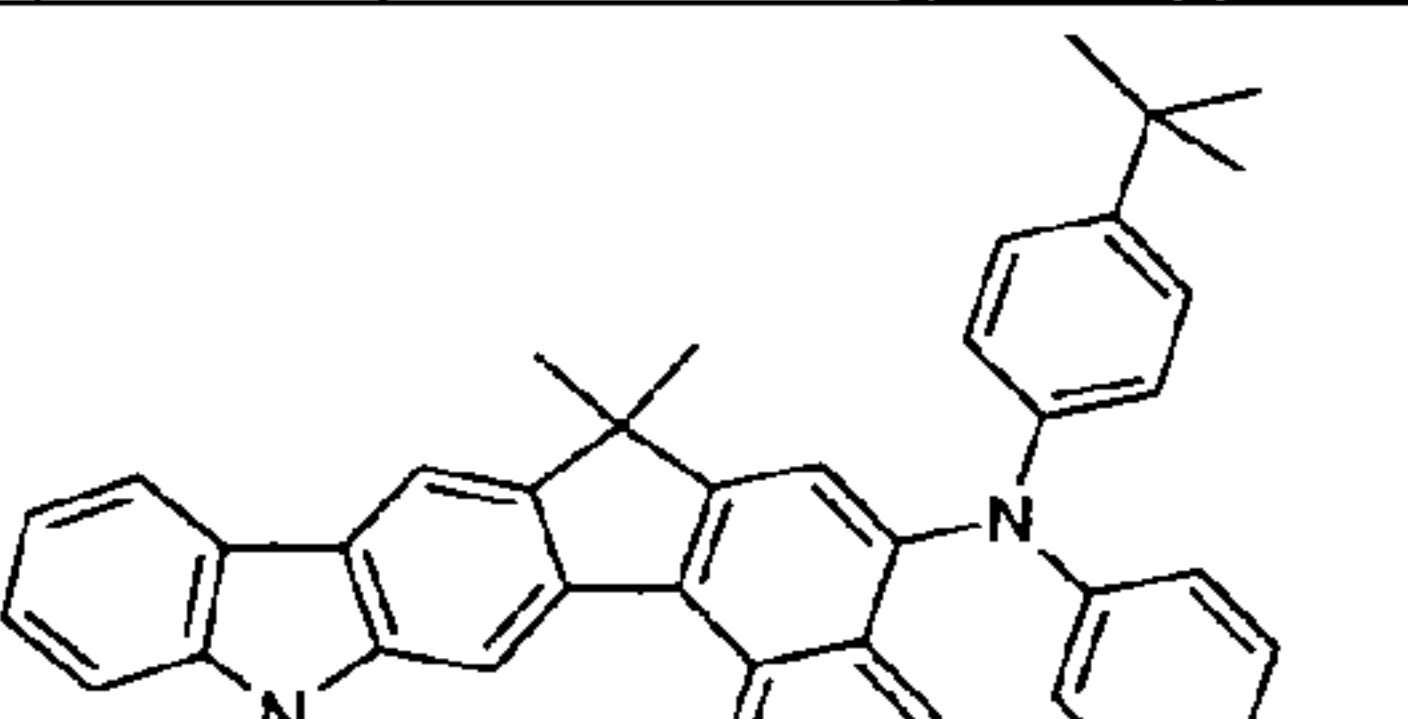
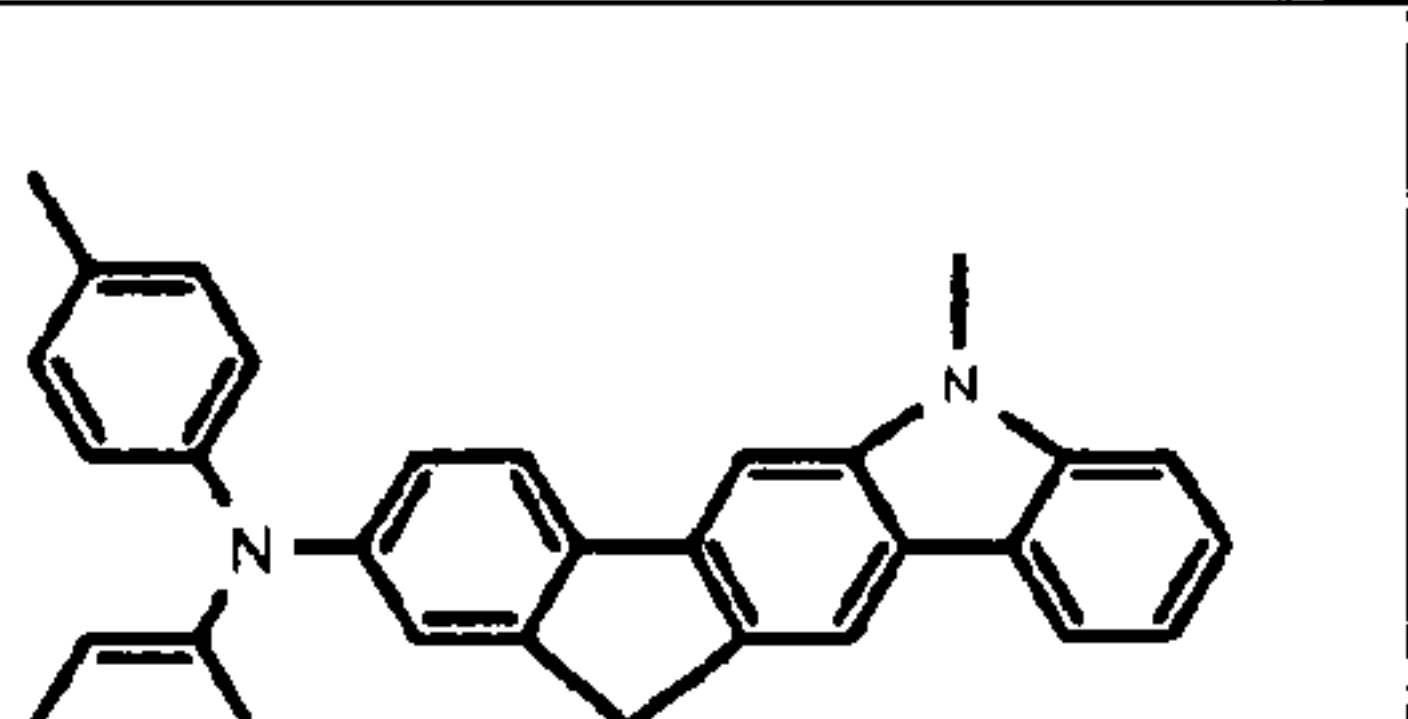
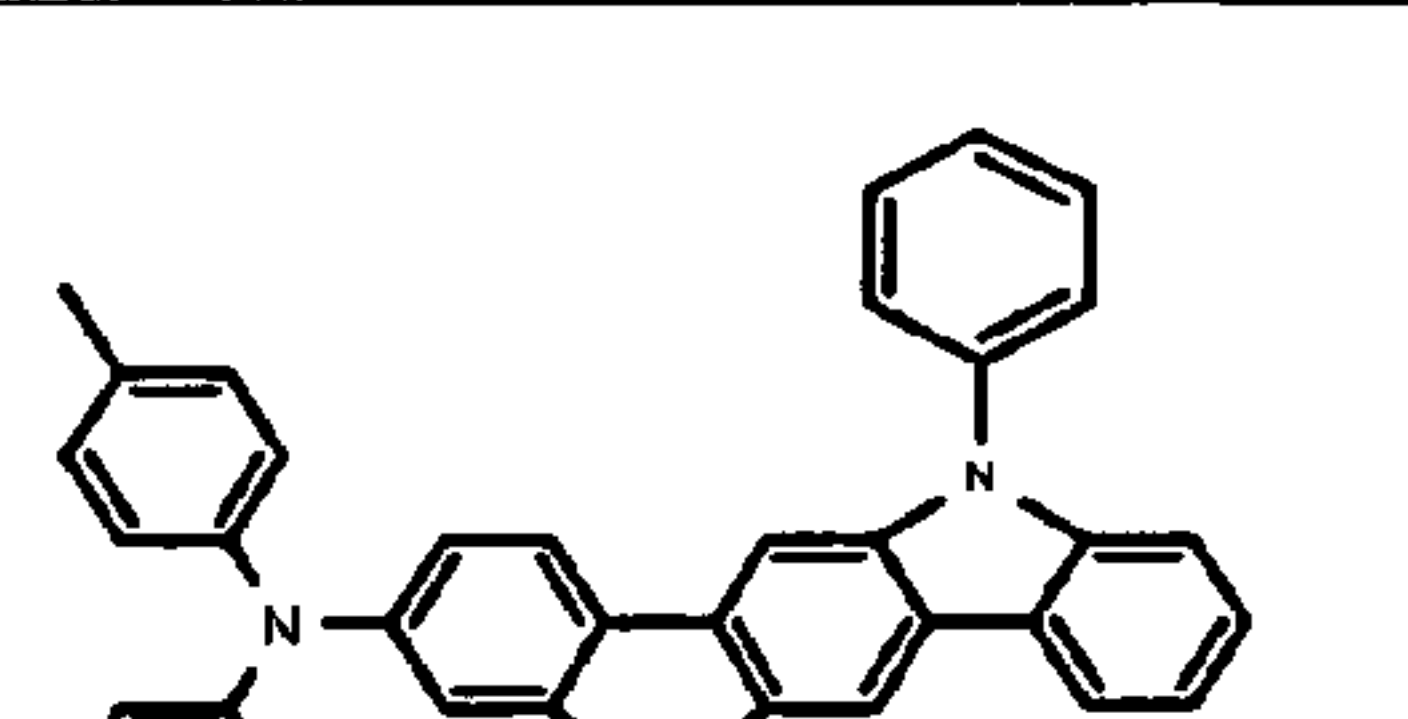
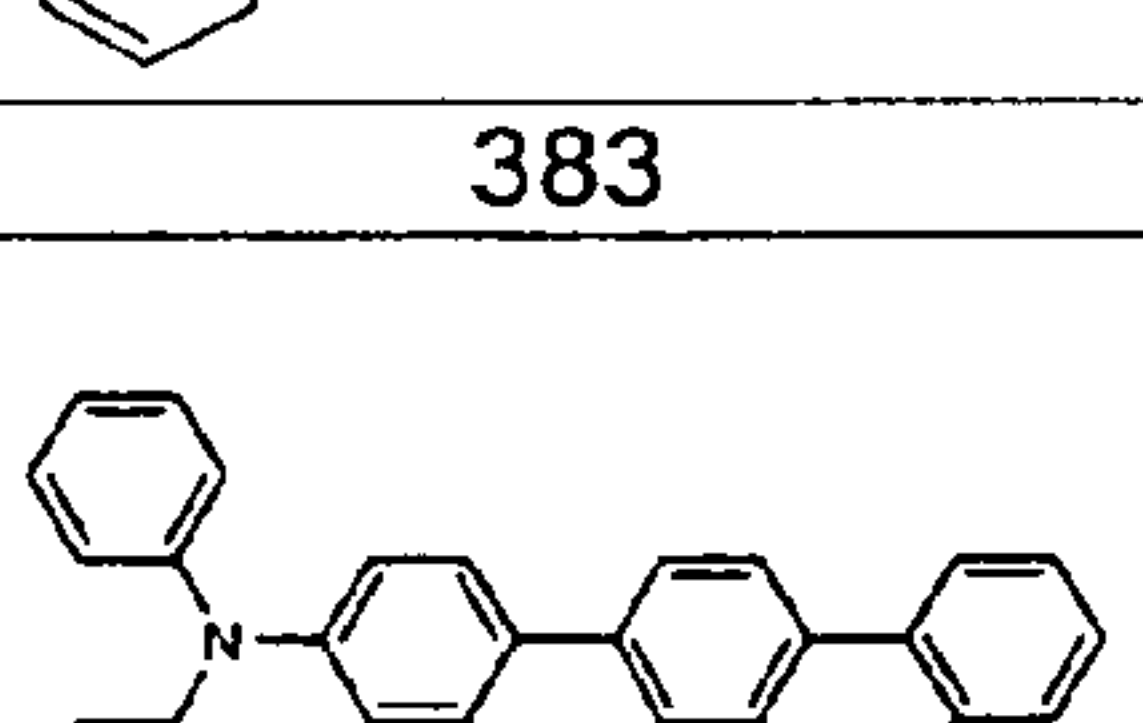
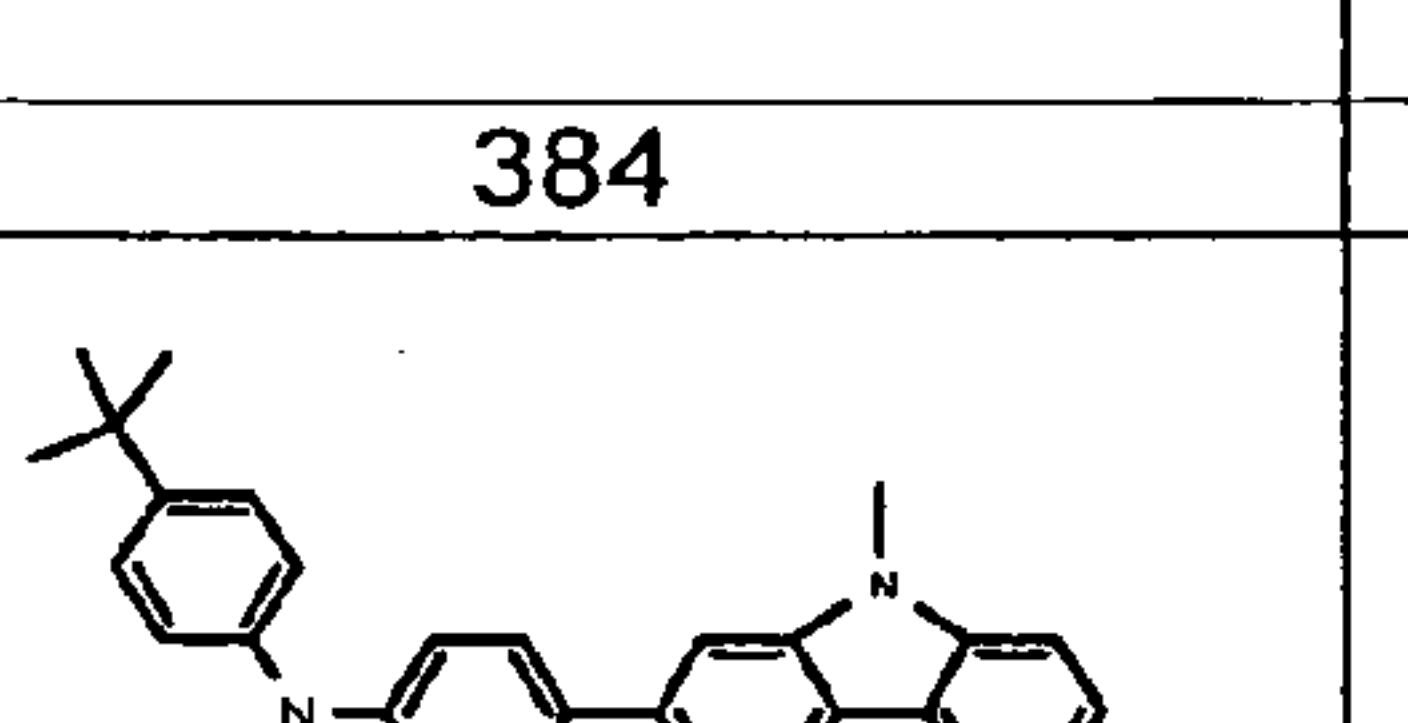
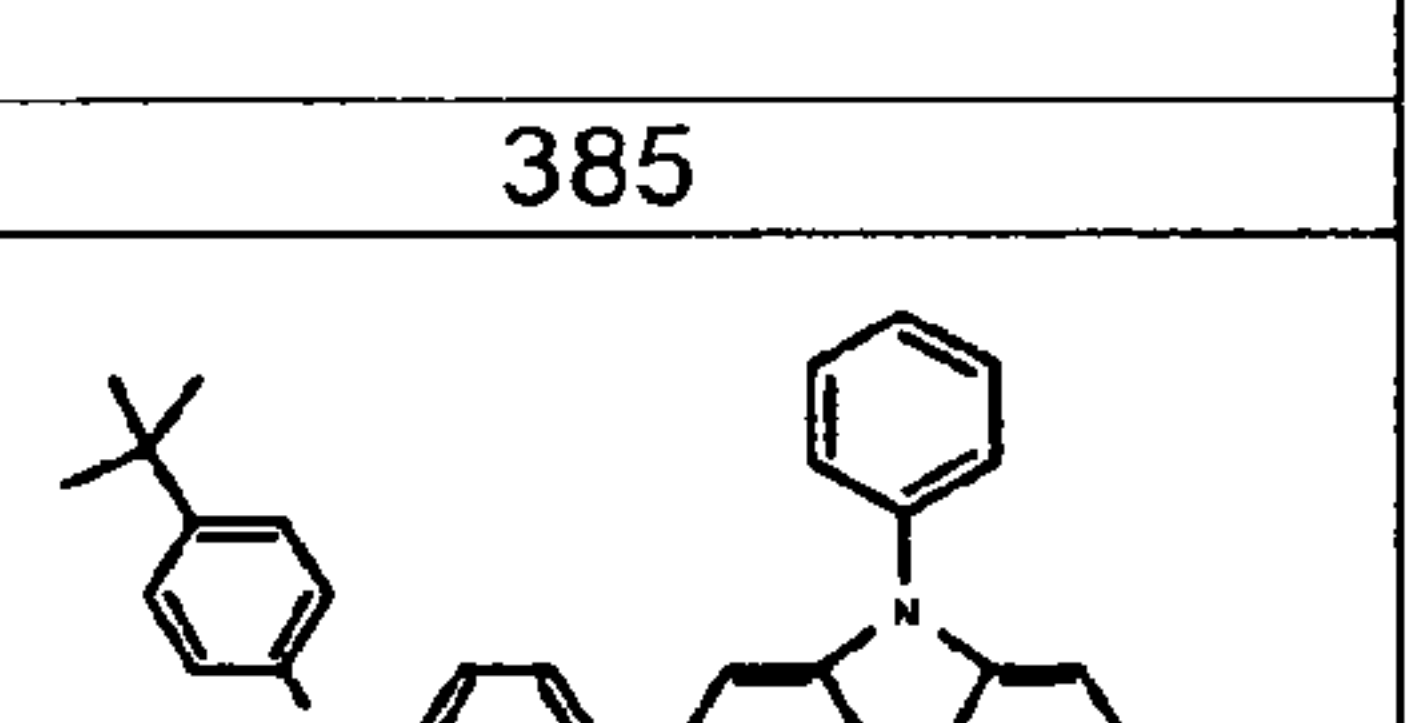
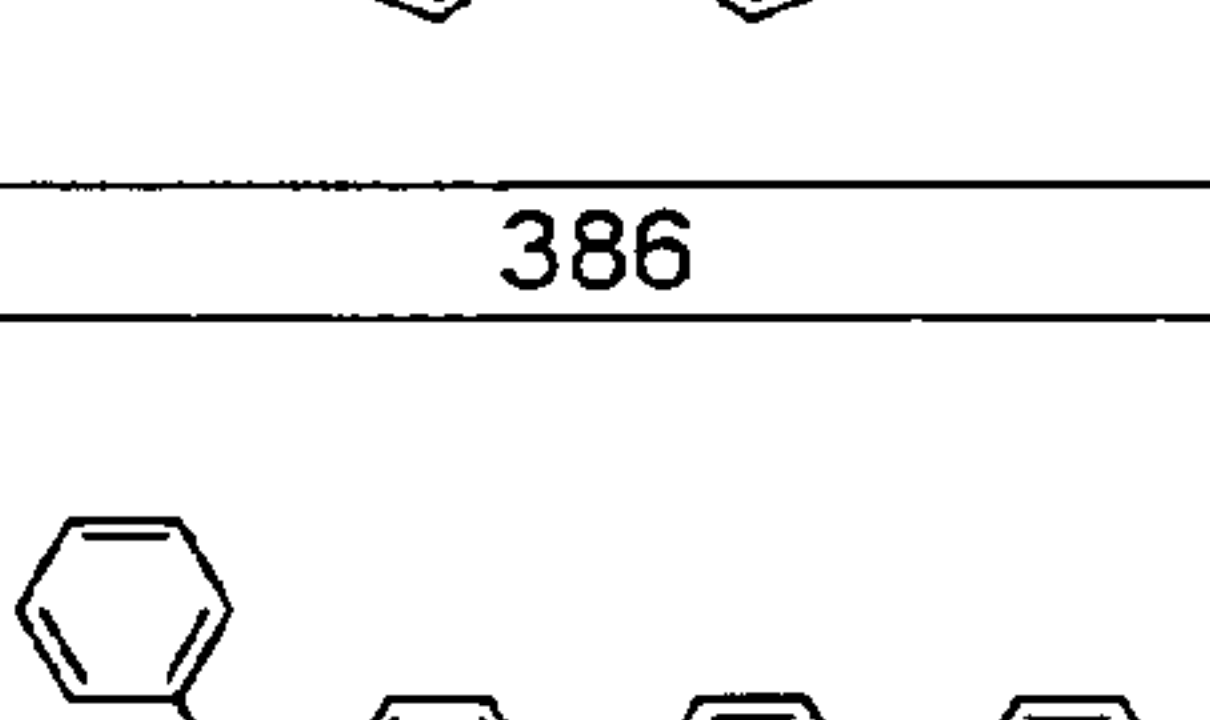
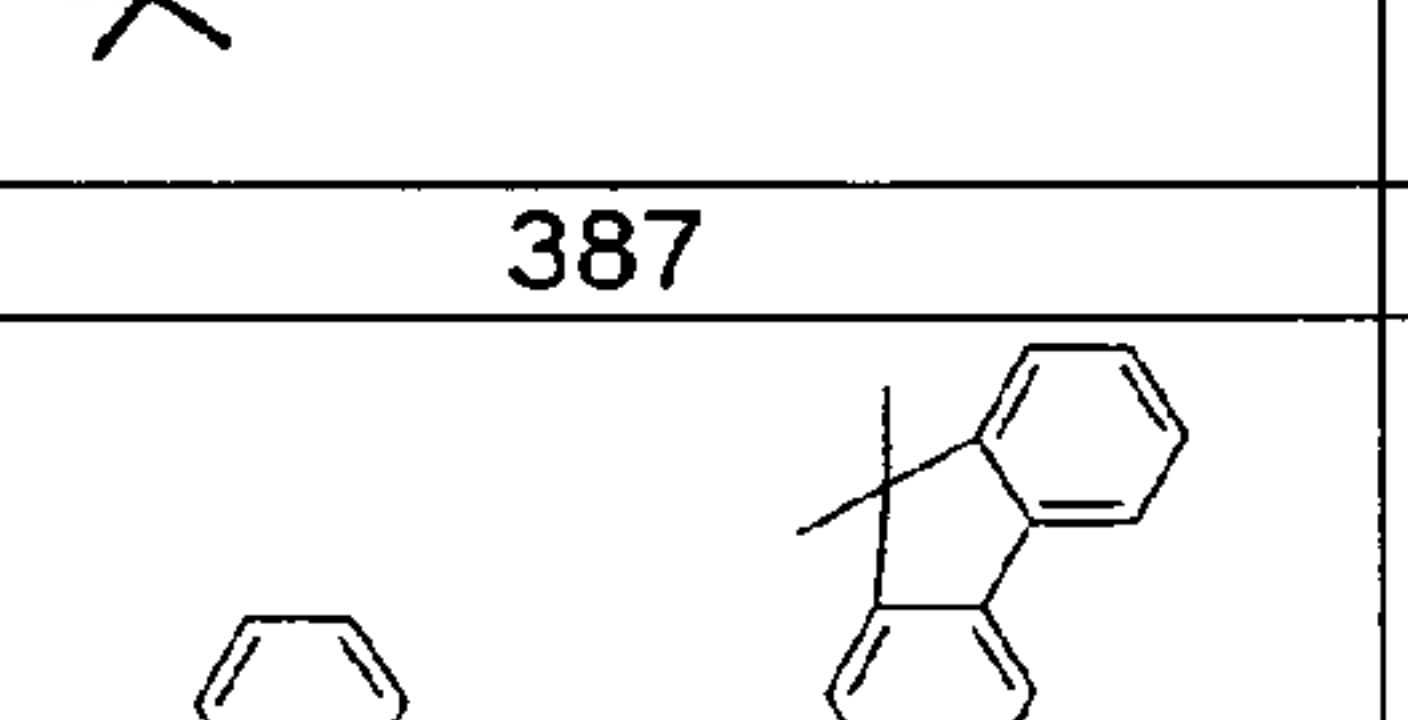
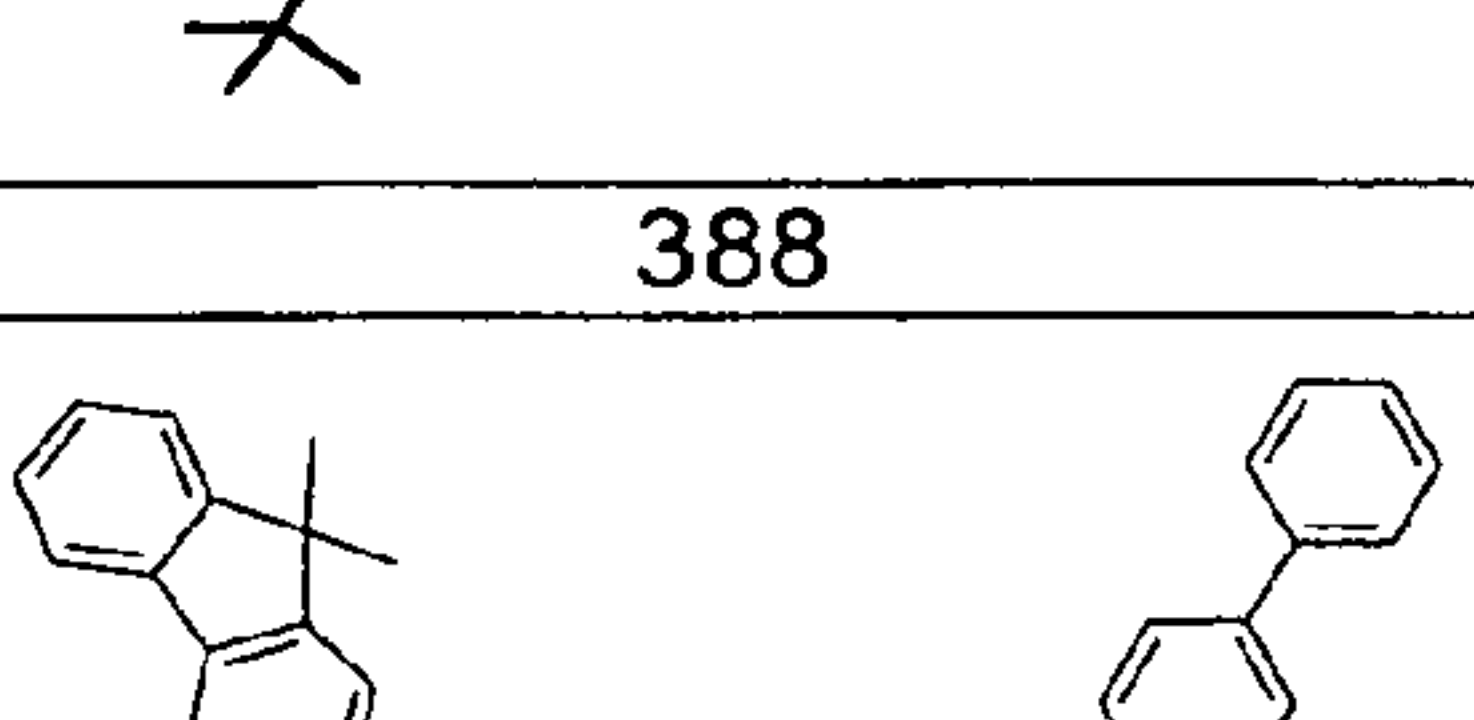
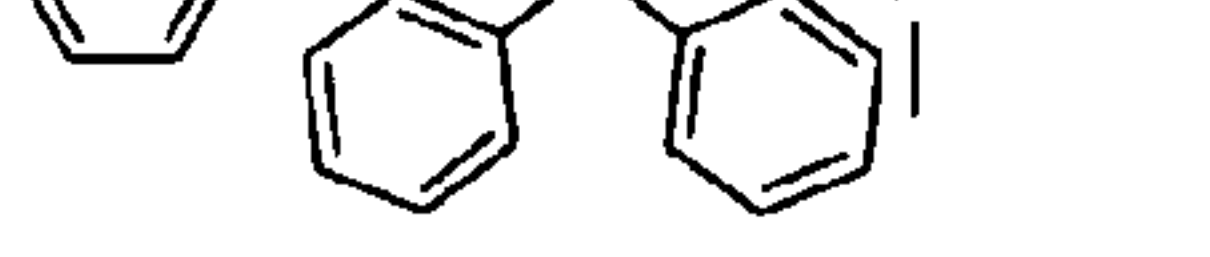
		
311	312	313
		
314	315	316
		
317	318	319
		
320	321	322

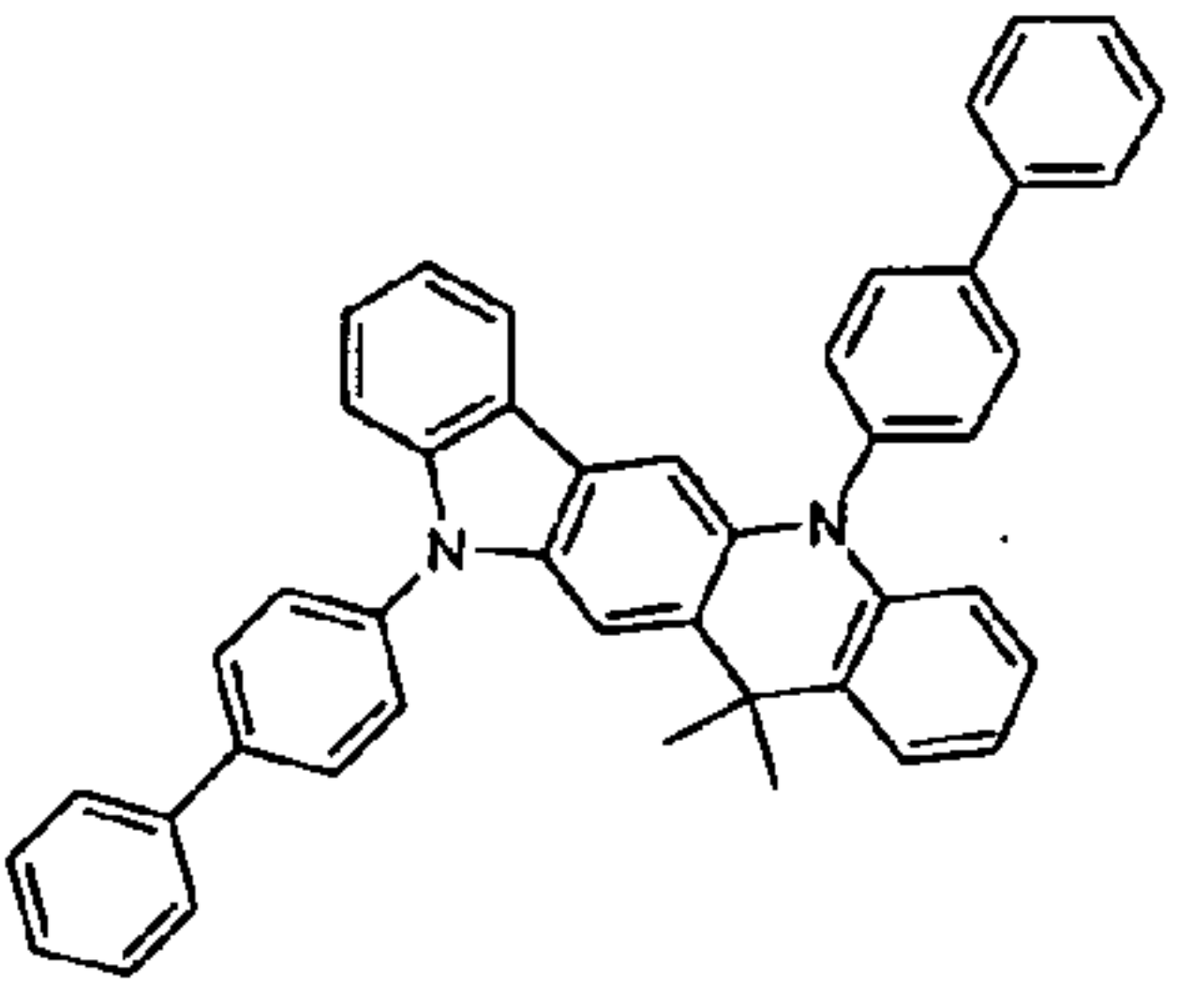
		
323	324	325
		
326	327	328
		
329	330	331
		
332	333	334

		
335	336	337
		
338	339	340
		
341	342	343
		
344	345	346

		
347	348	349
		
350	351	352
		
353	354	355
		
356	357	358
		
359	360	361

		
362	363	364
		
365	366	367
		
368	369	370
		
371	372	373
		

374	375	376
		
377	378	379
		
380	381	382
		
383	384	385
		
386	387	388
		
389	390	391
		

		
392		

化合物 A 之各種實施態樣的製備方法為先前技術中已知的。其他文獻之中，熟習該項技術者可參考文獻 WO 2006/122630、WO 2006/100896、EP 1661888、WO 2012/034627、WO 2013/120577、WO 2014/015937、WO 2014/015938、WO 2014/015935、WO 2013/083216 和 WO 2012/150001 的揭示內容。

化合物 P 為就上述定義的意義而言之 p-摻雜劑。不受限於此理論，假定化合物 P 為路易斯酸，其當與化合物 A 混合存在時，與化合物 A 形成錯合物。該化合物 A 在此充當路易斯鹼。不受限於此理論，該錯合物係藉化合物 A 中之自由電子對與化合物 P 之銻金屬原子相互作用而形成。

化合物 P 可為銻的單核錯合物、銻的雙核錯合物或銻的多核錯合物。若化合物 P 以氣相存在，則其可能為銻的單核錯合物及若化合物 P 於固相，則為其銻的多核錯合物。此意指該化合物 P 可根據物質的狀態聚合或解聚合。

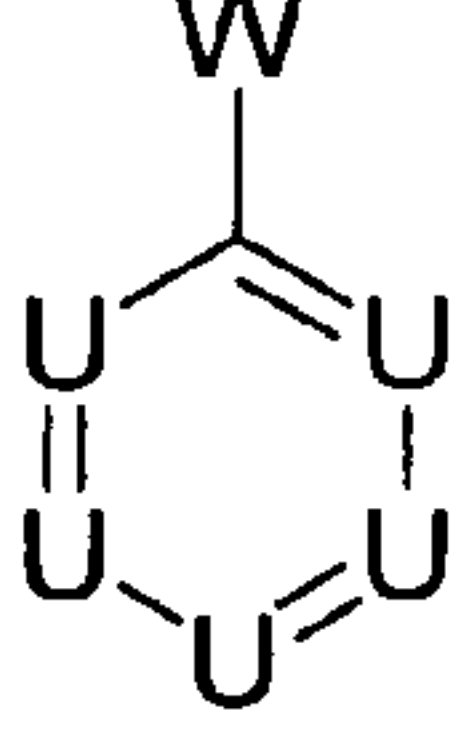
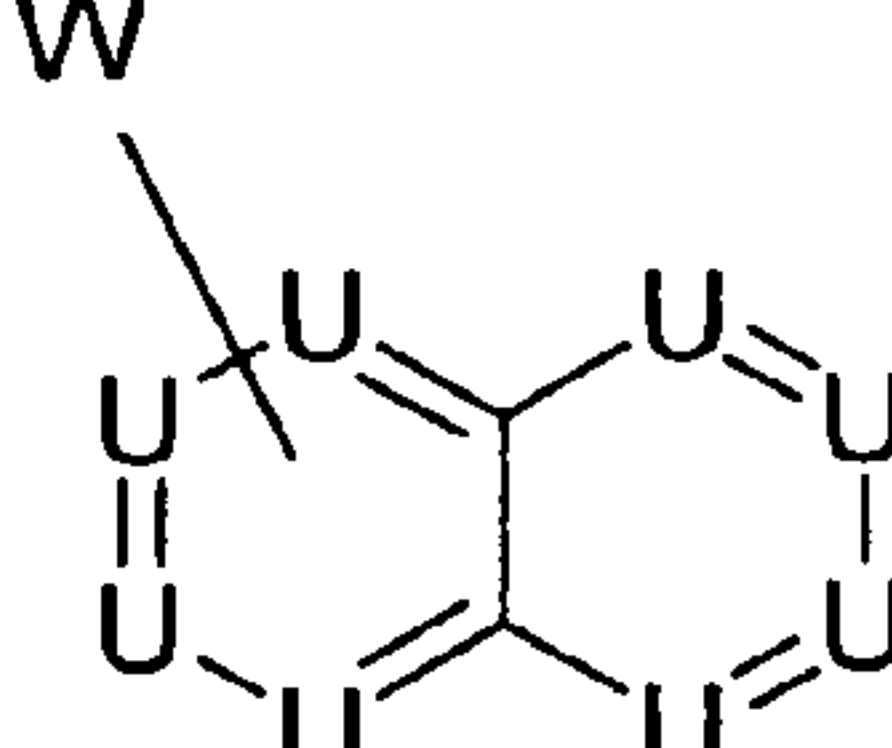
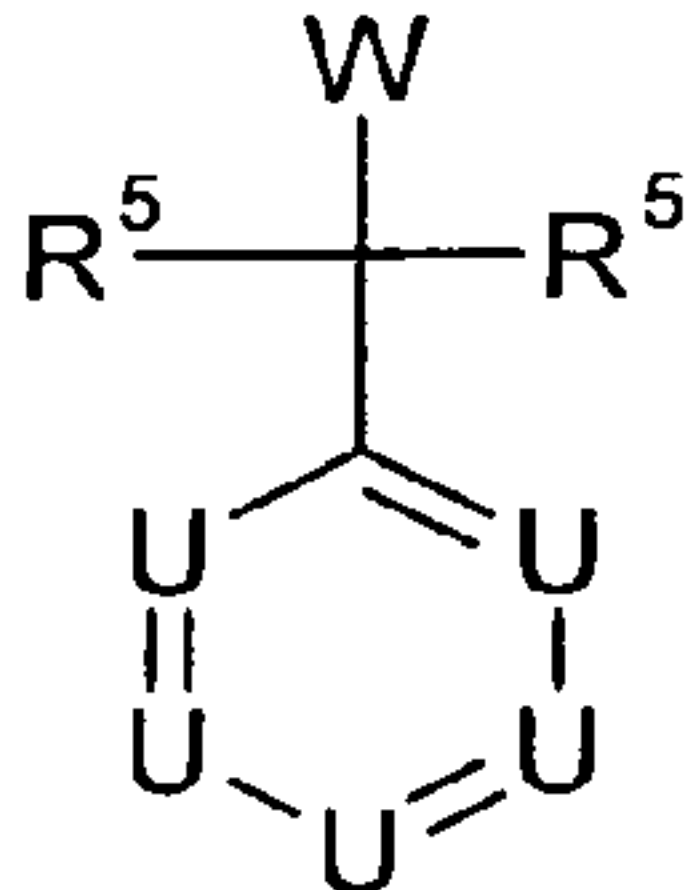
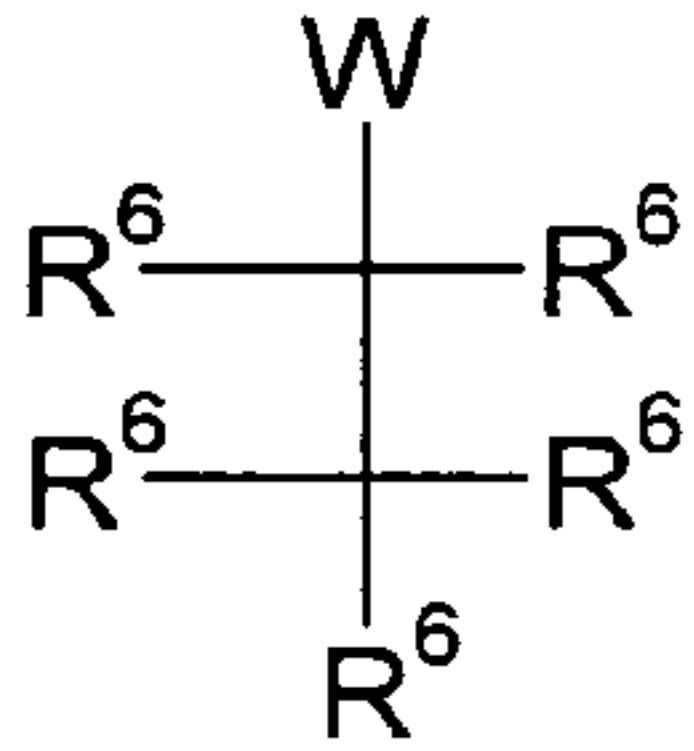
銻的錯合物較佳為於(II)、(III)或(V)氧化態之銻的錯合物。其更佳為於(III)氧化態之銻的錯合物。

較佳的是，銻的錯合物具有至少一個配位基 L，其為

有機化合物。該配位基 L 較佳係選自單牙、雙牙和三牙配位基，更佳係選自單牙配位基。更佳的是，該配位基 L 為帶負電荷，較佳為帶三、二或單負電荷，更佳為帶單負電荷。

與鈹原子鍵結的配位基 L 的基團較佳為選自羧酸基、硫代羧酸基(特別是硫酸(thiolic acid)基、硫磺酸(thionic acid)基和二硫酸(dithiolic acid)基)、羧醯胺基和羧醯亞胺基，更佳為選自羧酸基。

較佳的是，配位基 L 對應於下式(L-I)、(L-II)、(L-III)和(L-IV)中之一者

	
式 (L-I)	式 (L-II)
	
式 (L-III)	式 (L-IV)

其中：

W 係選自羧酸基；硫代羧酸基(特別是硫酸(thiolic acid)基、硫磺酸(thionic acid)基和二硫酸(dithiolic acid)基)；羧醯胺基和羧醯亞胺基，更佳為選自羧酸基；

U 在各情況下為相同或不同且若沒有 W 基團與其鍵結，則選自 N 和 CR³，及當 W 基團與其鍵結時，U 為 C；及

5

R^3 在各情況下為相同或不同且選自 H、D、F、Cl、Br、I、CN、 NO_2 、 CF_3 、具有 1 至 20 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基、具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基、具有 2 至 20 個碳原子之烯基或炔基、具有 6 至 40 個芳族環原子之芳族環系統、和具有 5 至 40 個芳族環原子之雜芳族環系統；其中所述的烷基、烷氧基、烯基和炔基和所述之芳族環系統和雜芳族環系統可各自經一或多個 R^4 基團取代；及其中所述的烷基、烷氧基、烯基和炔基中之一或多個 CH_2 基團可經 $-\text{R}^4\text{C}=\text{CR}^4-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $\text{Si}(\text{R}^4)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^4$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^4-$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^4)$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、SO 或 SO_2 置換；及

R^4 在各情況下為相同或不同且選自 H、D、F、Cl、CN、 NO_2 、具有 1 至 20 個碳原子之烷基、具有 6 至 40 個芳族環原子之芳族環系統和具有 5 至 40 個芳族環原子之雜芳族環系統；其中二或多個 R^4 基團可彼此連接且可形成環；及其中所述的烷基、芳族環系統和雜芳族環系統可經 F、Cl、CN 和 NO_2 取代；及

R^5 在各情況下為相同或不同且選自 H、D、F、 $\text{C}(=\text{O})\text{R}^4$ 、CN、 $\text{Si}(\text{R}^4)_3$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^4)_2$ 、 OR^4 、 $\text{S}(=\text{O})\text{R}^4$ 、 $\text{S}(=\text{O})_2\text{R}^4$ 、具有 1 至 20 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基、具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基、具有 2 至 20 個碳原子之烯基或炔基、具有 6 至 40 個芳族環原子之芳族環系統、和具有 5 至 40 個芳族環原子之雜芳族環系統；其中二或多個 R^1 基團可彼此連接且可形成環；其中所述的烷

基、烷氧基、烯基和炔基和所述之芳族環系統和雜芳族環系統可各自經一或多個 R^4 基團取代；及其中所述的烷基、烷氧基、烯基和炔基中之一或多個 CH_2 基團可經 $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^4$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^4-$ 、 $P(=O)(R^4)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO 或 SO_2 置換；及 R^6 在各情況下為相同或不同且選自 H 、 D 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 、 NO_2 、 CF_3 、具有 1 至 20 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基、具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基、具有 2 至 20 個碳原子之烯基或炔基、具有 6 至 40 個芳族環原子之芳族環系統、和具有 5 至 40 個芳族環原子之雜芳族環系統；其中所述的烷基、烷氧基、烯基和炔基和所述之芳族環系統和雜芳族環系統可各自經一或多個 R^4 基團取代；及其中所述的烷基、烷氧基、烯基和炔基中之一或多個 CH_2 基團可經 $-R^4C=CR^4-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^4)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^4$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^4-$ 、 $P(=O)(R^4)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO 或 SO_2 置換。

較佳地，各個式 (L-I) 至 (L-III) 中，存在至少一個 R^3 基團，其係選自 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 、 NO_2 和具有 1 至 20 個碳原子及至少一個選自 F 、 Cl 、 CN 和 NO_2 的取代基之烷基。所述基團之中，特佳者為 F 、 Cl 、 CN 和 CF_3 。更佳地，存在此種類之一、二或三個 R^3 基團，最佳為三個。

較佳地，在式 (L-IV) 中，存在至少一個 R^6 基團，其係選自 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 、 NO_2 和具有 1 至 20 個碳原子及至少一個選自 F 、 Cl 、 CN 和 NO_2 的取代基之烷基。所述

S

基團之中，特佳者為 F、Cl、CN 和 CF_3 。更佳地，存在此種類之一、二或三個 R^6 基團，最佳為三個。

較佳的配位基 L 係選自氟化苯甲酸衍生物、氟化或非氟化苯乙酸衍生物和氟化或非氟化乙酸衍生物。

較佳氟化苯甲酸衍生物的實例為：2-(三氟甲基)苯甲酸；3,5-二氟苯甲酸；3-羥-2,4,6-三碘苯甲酸；3-氟-4-甲基苯甲酸；3-(三氟甲氧基)苯甲酸；4-(三氟甲氧基)苯甲酸；4-氯-2,5-二氟苯甲酸；2-氯-4,5-二氟苯甲酸；2,4,5-三氟苯甲酸；2-氟苯甲酸；4-氟苯甲酸；2,3,4-三氟苯甲酸；2,3,5-三氟苯甲酸；2,3-二氟苯甲酸；2,4-雙(三氟甲基)苯甲酸；2,4-二氟苯甲酸；2,5-二氟苯甲酸；2,6-雙(三氟甲基)苯甲酸；2,6-二氟苯甲酸；2-氯-6-氟苯甲酸；2-氟-4-(三氟甲基)苯甲酸；2-氟-5-(三氟甲基)苯甲酸；2-氟-6-(三氟甲基)苯甲酸；3,4,5-三氟苯甲酸；3,4-二氟苯甲酸；3,5-雙(三氟甲基)苯甲酸；3-(三氟甲基)苯甲酸；3-氯-4-氟苯甲酸；3-氟-5-(三氟甲基)苯甲酸；3-氟苯甲酸；4-氟-2-(三氟甲基)苯甲酸；4-氟-3-(三氟甲基)苯甲酸；5-氟-2-甲基苯甲酸；2-(三氟甲氧基)苯甲酸；2,3,5-三氯苯甲酸；4-(三氟甲基)苯甲酸；五氟苯甲酸；及 2,3,4,5-四氟苯甲酸。

氟化或非氟化苯乙酸衍生物的實例為：2-氟苯乙酸；3-氟苯乙酸；4-氟-苯乙酸；2,3-二氟苯乙酸；2,4-二氟-苯乙酸；2,6-二氟苯乙酸；3,4-二氟-苯乙酸；3,5-二氟苯乙酸；五氟-苯乙酸；2-氯-6-氟苯乙酸；2-氯-3,6-二氟苯乙

酸；3-氯-2,6-二氟-苯乙酸；3-氯-4-氟苯乙酸；5-氯-2-氟苯乙酸；2,3,4-三氟苯乙酸；2,3,5-三氟苯乙酸；2,3,6-三氟苯乙酸；2,4,5-三氟苯乙酸；2,4,6-三氟苯乙酸；3,4,5-三氟-苯乙酸；3-氯-2-氟苯乙酸；6-氟-苯乙酸；4-氯-2-氟苯乙酸；2-氯-4-氟苯乙酸。

氟化或非氟化乙酸衍生物的實例為：二氟乙酸；三氟乙酸；氯二氟乙酸；(3-氯苯基)二氟乙酸；(3,5-二氟苯基)二氟乙酸；(4-丁基苯基)二氟乙酸；(4-第三-丁基苯基)二氟乙酸；(3,4-二甲基苯基)二氟乙酸；(3-氯-4-氟苯基)-二氟乙酸；(4-氯苯基)-二氟乙酸；2-聯苯基-3',5'-二氟乙酸；3-聯苯基-3',5'-二氟乙酸；4-聯苯基-3',5'-二氟乙酸；2-聯苯基-3',4'-二氟乙酸；3-聯苯基-3',4'-二氟乙酸；4-聯苯基-3',4'-二氟乙酸及 2,2-二氟丙酸和其高級同系物。

在上述列表中以去質子化形式提及之化合物也可以根據本發明之質子化形式存在。彼等較佳為在去質子化形式。在上述列表中以質子化形式提及之化合物也可以去質子化的形式存在，其根據本發明為較佳。

本發明之材料可含有其他化合物。其較佳含有基本上只有一種化合物 A 和只有一種化合物 P。如果存在其他化合物，它們較佳為根據式(A)之化合物。在本發明之一可能實施態樣中，精確地有二種不同的化合物 A 和精確地有一種化合物 P 存在於本發明材料中。

化合物 P 較佳以摻雜劑存在於本發明之材料中。較佳的是本發明之材料含有濃度為 0.1%至 20%，更佳為 0.5%

至 12%，甚至更佳為 1%至 8%且最佳為 2%至 6%之化合物 P。

百分比在本申請案的情況下規定為在氣相沈積的情況下意指體積%及在從該液相施加的情況下意指重量%。

本發明之材料較佳為呈薄層的形式，更佳為電子裝置的功能層。本發明因此亦提供一種包含本發明材料之層，較佳為半導體層。

包含本發明材料之層較佳具有 1 至 500 nm，更佳為 5 至 300 nm 及最佳為 8 至 250 nm 之厚度。較佳的是用作電子裝置(較佳 OLED)中之電洞傳輸層，如進一步詳細佈局如下。

本發明之材料可以層的形式從氣相施加，例如利用 OVPD(有機蒸氣相沈積)法或輔以載體-氣體昇華法。在此情況下，該等材料係在介於 10^{-5} 毫巴與 1 巴之間的壓力下施加。此方法的一特殊例子為 OVJP(有機蒸氣噴墨印刷)方法，其中該等材料係經由噴嘴直接施加且因此結構化(例如，M. S. Arnold 等人，Appl. Phys. Lett. 2008，92，053301)。或者，該材料亦可例如以旋轉塗佈或以任何印刷方法(例如，網版印刷、快乾印刷、噴嘴印刷或平版印刷)，較佳為 LITI(光誘導熱成像、熱轉移印刷)或噴墨印刷而從液相製造。

為了從液相處理本發明之材料(例如藉由上述方法)，需要調合物。此等調合物可為例如溶液、分散液或乳液。為此目的，較佳可使用二或多種溶劑之混合物。適當且較

佳的溶劑為(例如)甲苯、苯甲醚、鄰-、間-或對-二甲苯、苯甲酸甲酯、對稱三甲苯、四氫萘、藜蘆醚、THF、甲基-THF、THP、氯苯、二噁烷、苯氧基甲苯(特別是 3-苯氧基甲苯)、(-)-葑酮、1,2,3,5-四甲基苯、1,2,4,5-四甲基苯、1-甲基萘、2-甲基苯并噻唑、2-苯氧基乙醇、2-吡咯啉酮、3-甲基苯甲醚、4-甲基苯甲醚、3,4-二甲基苯甲醚、3,5-二甲基苯甲醚、苯乙酮、 α -萜品醇、苯并噻唑、苯甲酸丁酯、異丙苯、環己醇、環己酮、環己基苯、十氫萘、十二烷基苯、苯甲酸乙酯、茚烷、苯甲酸甲酯、NMP、對-異丙基甲苯、苯基乙基醚、1,4-二異丙基苯、二苯甲基醚、二乙二醇丁基甲基醚、三乙二醇丁基甲基醚、二乙二醇二丁基醚、三乙二醇二甲基醚、二乙二醇單丁基醚、三丙二醇二甲基醚、四乙二醇二甲基醚、2-異丙基萘、戊基苯、己基苯、庚基苯、辛基苯、1,1-雙(3,4-二甲基苯基)乙烷或此等溶劑之混合物。

本發明因此另外提供一種調合物，特別是一種溶液、分散液或乳液，其包含本發明之材料及至少一種溶劑，較佳為有機溶劑。其中可製備該類之調合物(特別是該類之溶液)的方式為熟習此項技術者已知且描述於(例如)WO 2002/072714、WO 2003/019694 及其中所引用之文獻中。

在氣相沈積之情兄下，將化合物 P 和化合物 A 二者共蒸發，較佳為從不同氣相沈積源及沈積成層。在從液相施加之情況下，將化合物 P 和化合物 A 溶解在溶劑中並接著利用上述印刷技術施加。藉由蒸發溶劑最後獲得包含

本發明材料之層。

本申請案因此亦提供一種用於製造包含本發明材料之層的方法，其特徵在於化合物 A 和化合物 P 從該氣相一起施加，或其特徵在從液相施加包含本發明材料之調合物。

本發明之材料適合用於電子裝置，較佳係選自由下列所組成之群組：有機積體電路(OIC)、有機場效應電晶體(OFET)、有機薄膜電晶體(OTFT)、有機發光電晶體(OLET)、有機太陽能電池(OSC)、有機光學偵測器、有機感光器(photoreceptor)、有機場淬熄裝置(OFQD)、有機發光電化學電池(OLEC)、有機雷射二極體(O-雷射)且更佳為有機電致發光裝置(OLED)。

此材料可以不同功能使用。較佳者為材料於電洞傳輸層，例如電洞注入層、電洞傳輸層、激子阻擋層或電子阻擋層之用途。上述材料的用途同樣形成本發明標的一部分。

根據本申請案之電洞傳輸層為介於陽極和發光層之間的具有電洞傳輸功能之層。

電洞注入層和電子阻擋層在本申請案的情況下係理解為電洞傳輸層之特定實施態樣。在陽極和發光層之間的多個電洞傳輸層之情況下，電洞注入層為直接與陽極相鄰或僅以陽極的單一塗層分離之電洞傳輸層。在陽極和發光層之間的多個電洞傳輸層之情況下，電子阻擋層為直接與陽極側上的發光層相鄰之電洞傳輸層。

本發明另外提供一種包含本發明材料之電子裝置，較佳於層的形式。此電子裝置較佳係選自上述裝置。更佳地，電子裝置為包含陽極、陰極和至少一種發光層之 OLED，其特徵在於至少一層(較佳為電洞傳輸層)包含本發明之材料。

除了陰極、陽極和發光層之外，OLED 較佳包含又一功能層。此等在各種情況下係選自例如一或多種電洞注入層、電洞傳輸層、電洞阻擋層、電子傳輸層、電子注入層、電子阻擋層、激子阻擋層、中間層、電荷產生層 (IDMC 2003, Taiwan ; Session 21 OLED (5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer)及/或有機或無機 p/n 接面。

包含本發明材料之 OLED 的層之順序較佳如下：

- 陽極
- 電洞注入層
- 電洞傳輸層
- 隨意其他電洞傳輸層
- 隨意地電子阻擋層
- 發光層
- 隨意地電洞阻擋層
- 電子傳輸層
- 電子注入層
- 陰極。

然而，上述層不必全部都存在，且可另外存在其他層。

本發明之 OLED 可包含幾個發光層。更佳地，此等發光層在此情況下整體具有數個在 380 nm 與 750 nm 之間的發光最大值，致使整體結果為白色發光；換句話說，可發螢光或磷光且發藍色、黃色、綠色、橙色或紅色光的各種發光化合物被使用於發光層中。尤佳者為三層系統，即，具有三個發光層之系統，其中該三層顯示藍色、綠色及橘色或紅色發光(基本結構參見例如 WO 2005/011013)。

較佳地，OLED 包含配置在陽極和發光層之間的電洞傳輸層中之本發明材料，且在包含本發明材料之層和發光層之間存在有一或多個其他層。較佳地，此等其他層為電洞傳輸層，更佳為電子阻擋層。所提到的其他層可為 p-摻雜或非 p-摻雜。

在本發明之一較佳實施態樣中，電洞傳輸層(HTL)和介於電洞傳輸層與發光層之間的層(EBL)之 HOMO 能階符合下述條件：

$$\text{HOMO(HTL)} \leq \text{HOMO(EBL)}。$$

以此方式，可能避免電洞阻擋及因此避免介於電洞傳輸層和發光層之間的電壓降。例如，經由在電洞傳輸層和介於電洞傳輸層和發光層之間的其他層中使用相同的材料可能是有利的。

然而，本發明之材料配置在直接與發光層相鄰之電洞傳輸層也為較佳的。

配置在包含本發明材料之層和發光層之間的電洞傳輸

層較佳包含一或多種相同或不同的式(A)化合物，較佳為不同的式(A)化合物。

本發明之 OLED 可具有多個電洞傳輸層。較佳有一個、二個、三個、四個或五個電洞傳輸層，更佳為二個、三個、或四個電洞傳輸層，其中至少一者包含本發明之材料。

進一步較佳的是 OLED 在直接與陽極相鄰之層中包含本發明之材料。

更佳地，本發明之 OLED 包含下列層結構之一者：

- a) 陽極 -- 包含本發明材料之層 -- 電子阻擋層 -- 發光層；
- b) 陽極 -- 包含本發明材料之層 -- 電洞傳輸層 -- 電子阻擋層 -- 發光層；
- c) 陽極 -- 第一包含本發明材料之層 -- 電洞傳輸層 -- 第二包含本發明材料之層 -- 電子阻擋層 -- 發光層。

彼等較佳與陰極側上之發光層相鄰的層對應於在這些位置之上述較佳層，即一或多個電洞阻擋層、電子傳輸層和電子注入層。

在結構 a) 中，包含本發明材料之層和電子阻擋層二者可能包含相同的式(A)化合物。在結構 c) 中，包含本發明材料之層和電洞傳輸層二者可包含相同的式(A)化合物及/或第二包含本發明材料之層和電子阻擋層二者可包含相同的式(A)化合物。

另外較佳的是：本發明之 OLED 中的電子阻擋層，或 5

直接與陽極側上的發光層相鄰之層，包含式(A)化合物，尤其是其為單芳基胺的式(A)化合物。

當本發明之材料使用於包含一或多種磷光發光化合物的 OLED 時為較佳的。術語"磷光發光化合物"通常包括其中發光係經由自旋禁止躍遷 (spin-forbidden transition) 進行 (例如從激發三重態或具有較高自旋量子數之狀態 (例如五重態)) 躍遷之化合物。

適當磷光發光化合物 (= 三重態發光體) 尤其為在適當激發時發光 (較佳在可見光區域內) 且亦含有至少一種具有原子序大於 20，較佳為大於 38 且少於 84，特佳為大於 56 且少於 80 的原子之化合物。較佳磷光發光化合物為含有銅、鋁、鎢、銻、釷、鐵、銻、鉍、鈮、鉑、銀、金或鎘的化合物，尤其是含有鉍、鉑或銅的化合物。在本發明的情況下，所有發光鉍、鉑或銅錯合物被認為是磷光發光化合物。

上述磷光發光化合物的實例可發現於申請案 WO 00/70655、WO 01/41512、WO 02/02714、WO 02/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 05/033244、WO 05/019373 及 US 2005/0258742 中。通常，根據先前技術用於磷光 OLED 且為熟習有機電致發光裝置領域之技術者已知的所有磷光錯合物皆適合。熟習該項技術者也可能在沒有進行創新技術下將其他磷光錯合物與本發明之材料組合使用於 OLED 中。

在一替代實施態樣中，較佳的是材料係使用於其發光

層中包含螢光發光化合物之 OLED。較佳地，發光層在此情況下包含芳胺基化合物作為螢光發光化合物，更佳為與主體材料組合。主體材料在此情況下較佳為選自包含一或多個蔥基團之化合物。

電子裝置中之不同功能材料的較佳實施態樣係在下文中列出。

較佳磷光發光化合物為上述化合物。

較佳螢光發光化合物係選自芳基胺之類別。芳基胺或芳族胺在本發明的情況下係理解為意指含有三個經取代或未經取代之芳族或雜芳族環系統直接鍵結於氮之化合物。較佳地，此等芳族或雜芳族環系統中之至少一者為稠合環系統，更佳地具有至少 14 個芳族環原子。此等之較佳實例為芳族蔥胺、芳族蔥二胺、芳族芘胺、芳族芘二胺、芳族茚胺或芳族茚二胺。芳族蔥胺係理解為意指其中一個二芳胺基與蔥基直接鍵結之化合物，較佳地在 9-位置上。芳族蔥二胺係理解為意指其中二個二芳胺基與蔥基直接鍵結之化合物，較佳地在 9,10-位置上。芳族芘胺、芘二胺、茚胺及茚二胺係與其類似地定義，其中二芳胺基較佳地在 1-位置或 1,6-位置上與芘鍵結。另外的較佳發光化合物為蒽并芘胺或 - 二胺（例如根據 WO 2006/108497 或 WO 2006/122630）、苯并蒽并芘胺或 - 二胺（例如根據 WO 2008/006449）、和二苯并蒽并芘胺或 - 二胺（例如根據 WO 2007/140847）、和 WO 2010/012328 中所揭示的具有稠合芳基之蒽并芘衍生物。同樣較佳的是 WO 2012/048780

S

和 WO 2013/185871 中所揭示之芘芳基胺。同樣較佳的是 WO 2014/037077 中所揭示之苯并茛并萸胺、WO 2014/106522 中所揭示之苯并萸胺及 WO 2014/111269 中所揭示之延伸苯并茛并萸。

較佳用於螢光發光化合物之可用基質材料包括各種物質類別的材料。較佳基質材料係選自以下種類：寡聚伸芳基(oligoarylene)(例如根據 EP 676461 之 2,2',7,7'-肆苯基螺聯萸或二萘基蒽)，尤其是含有稠合芳族基團之寡聚伸芳基、寡聚伸芳基伸乙烯基(oligoarylenevinylene)(例如根據 EP 676461 之 DPVBi 或螺-DPVBi)、多牙(polypodal)金屬錯合物(例如根據 WO 2004/081017)、電洞傳導化合物(例如根據 WO 2004/058911)、電子傳導化合物，尤其是酮、氧化膦、亞碲、等等(例如根據 WO 2005/084081 和 WO 2005/084082)、阻轉異構物(例如根據 WO 2006/048268)、硼酸衍生物(例如根據 WO 2006/117052)或苯并蒽(例如根據 WO 2008/145239)。特佳基質材料係選自下列種類：包含萘、蒽、苯并蒽及/或芘之寡聚伸芳基或這些化合物的阻轉異構物、寡聚伸芳基伸乙烯基、酮、氧化膦和亞碲。非常特佳的基質材料係選自下列種類：包含蒽、苯并蒽、苯并菲及/或芘之寡聚伸芳基或這些化合物的阻轉異構物。寡聚伸芳基在本發明的情況下應理解為意指一種其中至少三個芳基或伸芳基彼此鍵結之化合物。此外較佳者為 WO 2006/097208、WO 2006/131192、WO 2007/065550、WO 2007/110129、WO 2007/065678、WO

2008/145239、WO 2009/100925、WO 2011/054442 和 EP 1553154 中所揭示之蔥衍生物和 EP 1749809、EP 1905754 及 US 2012/0187826 中所揭示之茈化合物。

用於發磷光化合物之較佳基質材料為芳族酮、芳族氧化膦或芳族亞砷或砷(例如，根據 WO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627 或 WO 2010/006680)、三芳基胺、咪唑衍生物(例如，CBP(N,N-雙咪唑基聯苯)或 WO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527 或 WO 2008/086851 中所揭示之咪唑衍生物)、吡啶并咪唑衍生物(例如根據 WO 2007/063754 或 WO 2008/056746)、茚并咪唑衍生物(例如，根據 WO 2010/136109、WO 2011/000455 或 WO 2013/041176)、氮雜咪唑衍生物(例如，根據 EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160)、雙極性基質材料(例如根據 WO 2007/137725)、矽烷(例如根據 WO 2005/111172)、氮硼雜環戊烯(azaborole)或硼酸酯(例如根據 WO 2006/117052)、三吡啶衍生物(例如根據 WO 2010/015306、WO 2007/063754 或 WO 2008/056746)、鋅錯合物(例如根據 EP 652273 或 WO 2009/062578)、二氮雜矽雜環戊二烯(diazasilole)和四氮雜矽雜環戊二烯衍生物(例如根據 WO 2010/054729)、二氮雜磷雜環戊二烯(diazaphosphole)衍生物(例如根據 WO 2010/054730)、橋聯咪唑衍生物(例如根據 US 2009/0136779、WO 2010/050778、WO 2011/042107、WO 2011/088877 或 WO 2012/143080)、聯

伸三苯衍生物(例如，根據 WO 2012/048781)、或內醯胺(例如，根據 WO 2011/116865 或 WO 2011/137951)。

適當電荷傳輸材料，如可使用於本發明之電子裝置的電洞注入或電洞傳輸層或電子阻擋層或於電子傳輸層中，以及式(A)化合物，為(例如)在 Y. Shirota 等人之 Chem. Rev. 2007, 107(4), 953-1010 中所揭示之化合物或根據先前技術使用於該等層中之其他材料。

可用於本發明之電致發光裝置中之電洞傳輸、電洞注入或電子阻擋層中，以及式(A)化合物之較佳材料的實例為茚并萘胺衍生物(例如根據 WO 06/122630 或 WO 06/100896)、EP 1661888 中所揭示之胺衍生物、六氮雜聯伸三苯衍生物(例如根據 WO 01/049806)、含有稠合芳族環系統之胺衍生物(例如根據 US 5,061,569)、WO 95/09147 中所揭示之胺衍生物、單苯并茚并萘胺(例如根據 WO 08/006449)、二苯并茚并萘胺(例如根據 WO 07/140847)、螺聯萘胺(例如根據 WO 2012/034627 或 WO 2013/120577)、萘胺(例如根據 WO 2014/015937、WO 2014/015938 和 WO 2014/015935)、螺二苯并哌喃胺(例如根據 WO 2013/083216)及二氫吡啶衍生物(例如根據 WO 2012/150001)。

用於電子傳輸層之材料可為如根據先前技術用作電子傳輸層中之電子傳輸材料的任何材料。尤其適合者為鋁錯合物(例如 Alq₃)、鋯錯合物(例如 Zrq₄)、鋰錯合物(例如 Liq)、苯并咪唑衍生物、三吡啶衍生物、嘧啶衍生物、吡啶

衍生物、吡啶衍生物、喹啉衍生物、喹啉衍生物、嘔二唑衍生物、芳族酮、內醯胺、硼烷、二氮磷雜環戊二烯(diazaphosphole)衍生物及氧化磷衍生物。其他適當材料為如 JP2000/053957、WO2003/060956、WO2004/028217、WO2004/080975 和 WO2010/072300 中所揭示的上述化合物之衍生物。

電子裝置之較佳陰極為具有低功函數之金屬、金屬合金或由各種金屬(諸如，例如鹼土金屬、鹼金屬、主族金屬或鑼系元素(例如 Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm、等等))組成的多層結構。另外適合的是由鹼金屬或鹼土金屬和銀組成的合金，例如由鎂和銀組成的合金。在多層結構之情況中，除該等金屬外，也可能使用具有較高功函數之其他金屬，例如 Ag 或 Al，例如，在該情況中通常使用金屬之組合諸如 Ca/Ag、Mg/Ag 或 Ba/Ag。較佳亦可於金屬陰極與有機半導體之間引入具有高介電常數之材料的薄中間層。可用於此目的之材料的實例為鹼金屬氟化物或鹼土金屬氟化物，但對應氧化物或碳酸鹽(例如 LiF、Li₂O、BaF₂、MgO、NaF、CsF、Cs₂CO₃、等等)亦可用。喹啉酸鋰(LiQ)亦可能使用於此目的。此層之厚度較佳係介於 0.5 和 5 nm 之間。

較佳陽極為具有高功函數之材料。較佳地，陽極具有相對於真空大於 4.5eV 之功函數。首先，具有高氧化還原電位之金屬適合此目的，例如 Ag、Pt 或 Au。另一方面，金屬/金屬氧化物電極(例如 Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x)亦可為

較佳的。就一些應用而言，電極中之至少一者必須為透明或部分透明，以便允許有機材料的照射(有機太陽能電池)或光之發射(OLED、O-雷射)。較佳陽極材料在此為導電性混合金屬氧化物。特佳者為氧化銦錫(ITO)或氧化銦鋅(IZO)。此外較佳者為導電性摻雜有機材料，特別是導電性摻雜聚合物。此外，陽極也可由二或多層(例如 ITO 的內層和金屬氧化物(較佳為氧化鎢、氧化鉬或氧化釩)的外層)所組成。

將裝置適當地(根據應用)結構化、連接接點且最後密封，以便排除受水和空氣之破壞性影響。

在一較佳實施態樣中，該電子裝置特徵在於藉由昇華方法塗佈一或多層。在此情況下，該等材料係於真空昇華系統中在低於 10^{-5} 毫巴，較佳低於 10^{-6} 毫巴之初壓力下藉由氣相沈積施加。然而，在此情況下，初壓力也可能甚至更低，例如低於 10^{-7} 毫巴。進一步描述用於從氣相施加層之較佳方法，且一般適用於本發明之 OLED 中的層之製造。

在一替代實施態樣中，電子裝置特徵在於從溶液施加一或多層。進一步描述用於從溶液施加層之較佳方法，且一般適用於本發明之 OLED 中的層之製造。

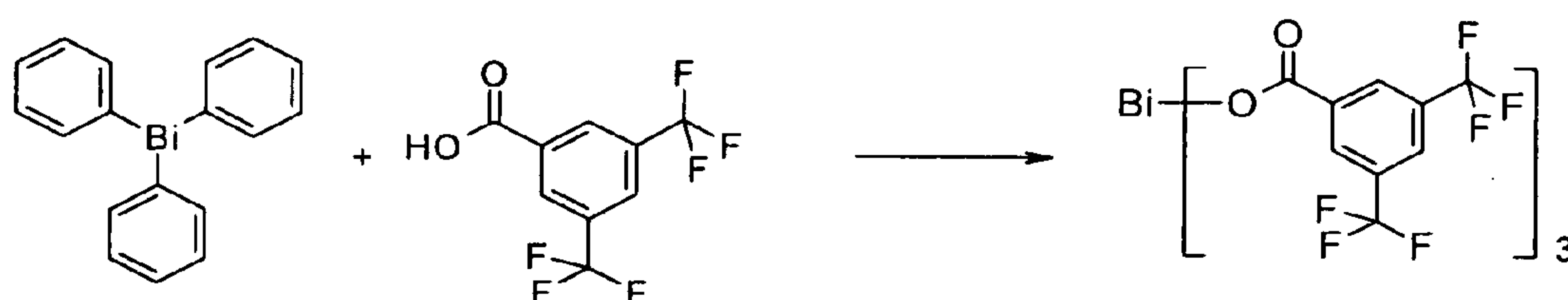
此外較佳的是本發明之電子裝置係藉由從溶液施加一或多層和藉由昇華方法施加一或多個層。

本發明之 OLED 可用於顯示器中、作為照明應用中之光源及作為醫學及/或美容應用(例如光療法)中之光源。

【實施方式】

操作例：

A) 3,5-雙(三氟甲基)苯甲酸雙[[3,5-雙(三氟甲基)苯甲酰基]氧基]鉍烷基(bismuthanyl)酯的合成



將 50 g (113.56 mmol)的三苯基鉍烷(bismuthane)(CAS 號：603-33-8)和 89.40 g 的 3,5-雙(三氟甲基)苯甲酸 (340.36 mmol)最初裝入在氫氣下惰性化的燒瓶及添加 1 l 的乾燥甲苯。將混合物逐漸加熱至 80℃，然後在此溫度下再攪拌 12 小時。隨後將該混合物冷卻至室溫，並通過保護氣體的玻璃料過濾，用甲苯洗滌三次，在真空泵中乾燥，然後在高真空下昇華。

B) 裝置例

在下列實施例 I1 至 I8 和 C1 至 C2 中，提呈各種 OLED 之數據。實施例 C1 至 C2 為根據先前技術之比較例；實施例 I1 至 I8 顯示本發明之 OLED 的數據。

藉由根據 WO 2004/058911 的一般方法製造本發明之 OLED 和根據先前技術之 OLED，該方法適用於此處所述之狀況(層厚變化、材料)。以 50 nm 厚度的結構化 ITO(氧化銦錫)塗佈之玻璃板為用於 OLED 之基板。將該等基板進行濕式清洗(清洗機，清潔劑：Merck Extran)，隨後在 5

250°C 下烘烤 15min，並在塗覆之前以氧電漿處理。

將各種層施加於經預處理的基板上：第一電洞傳輸層 (HTL1)/第二電洞傳輸層 (HTL2)/發光層 (EML)/電子傳輸層 (ETL)/電子注入層 (EIL)及最後 100 nm-鋁陰極。OLED 之精確結構可發現於表 1 中。用於製造 OLED 之材料係顯示於表 2 中。

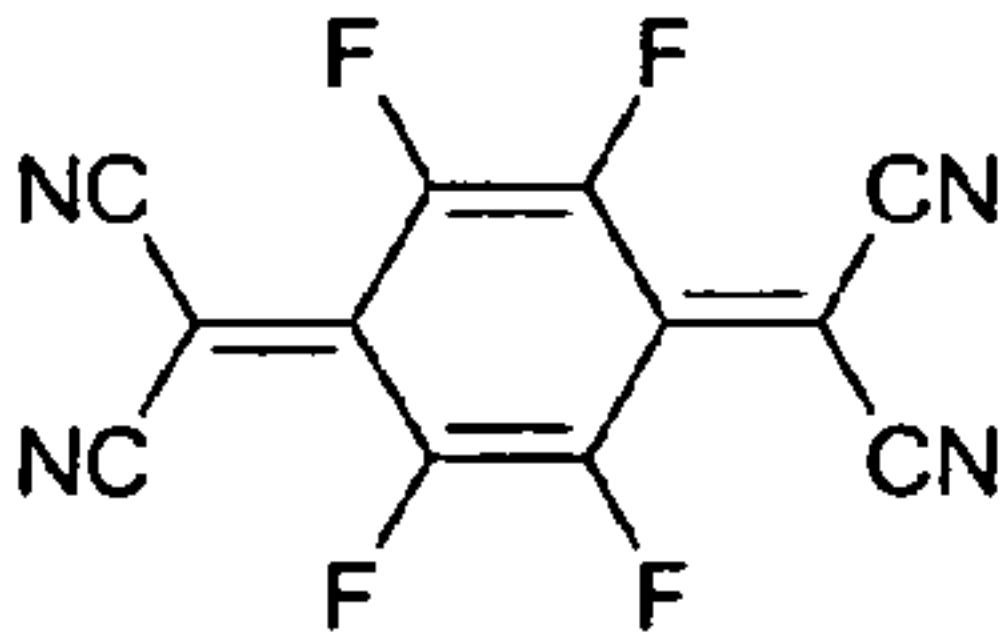
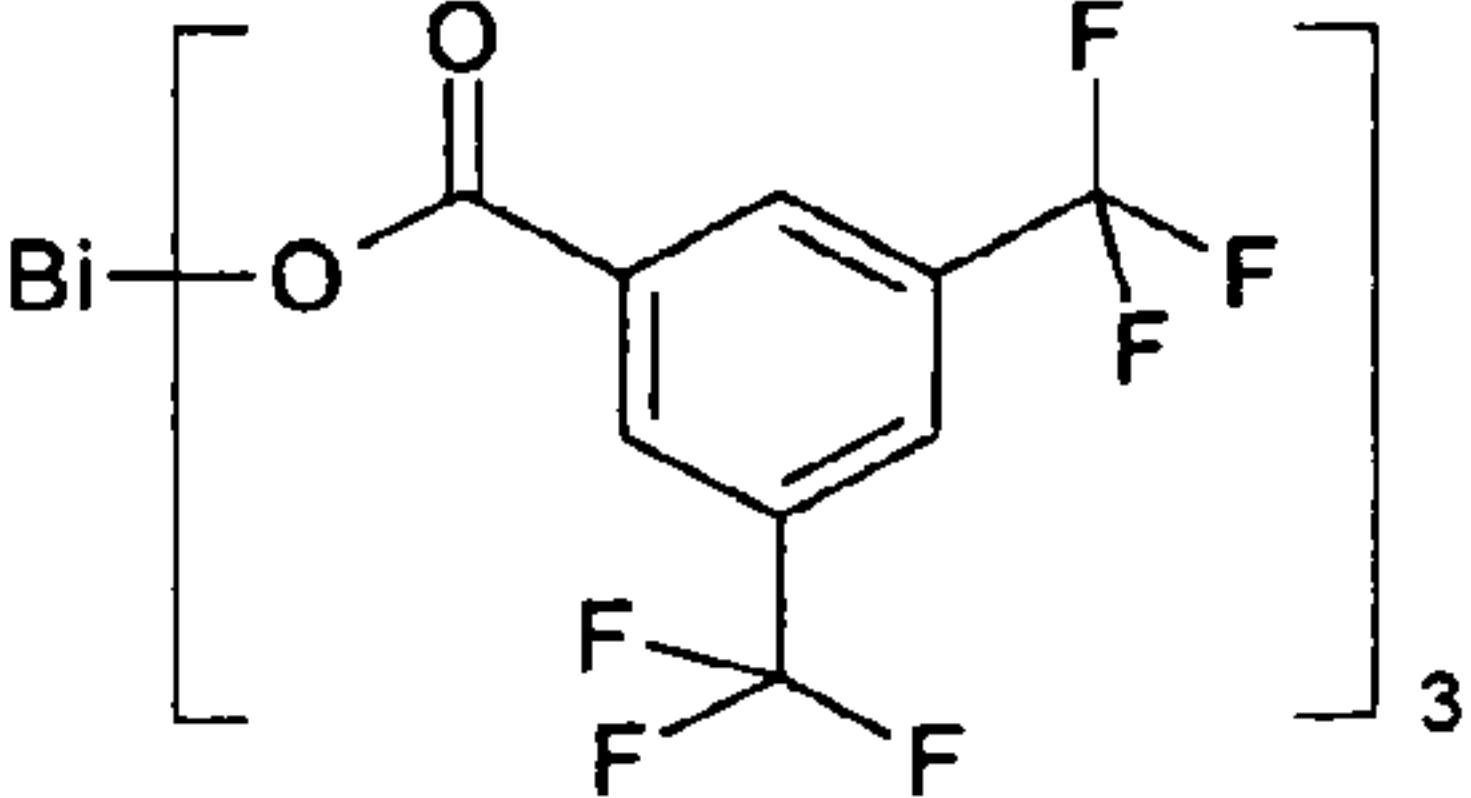
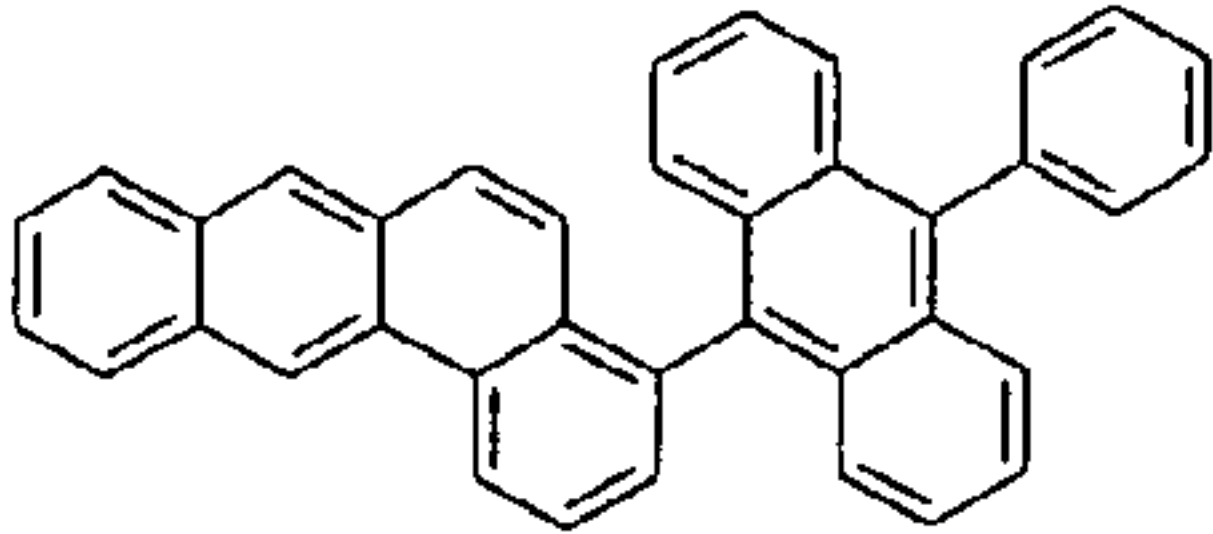
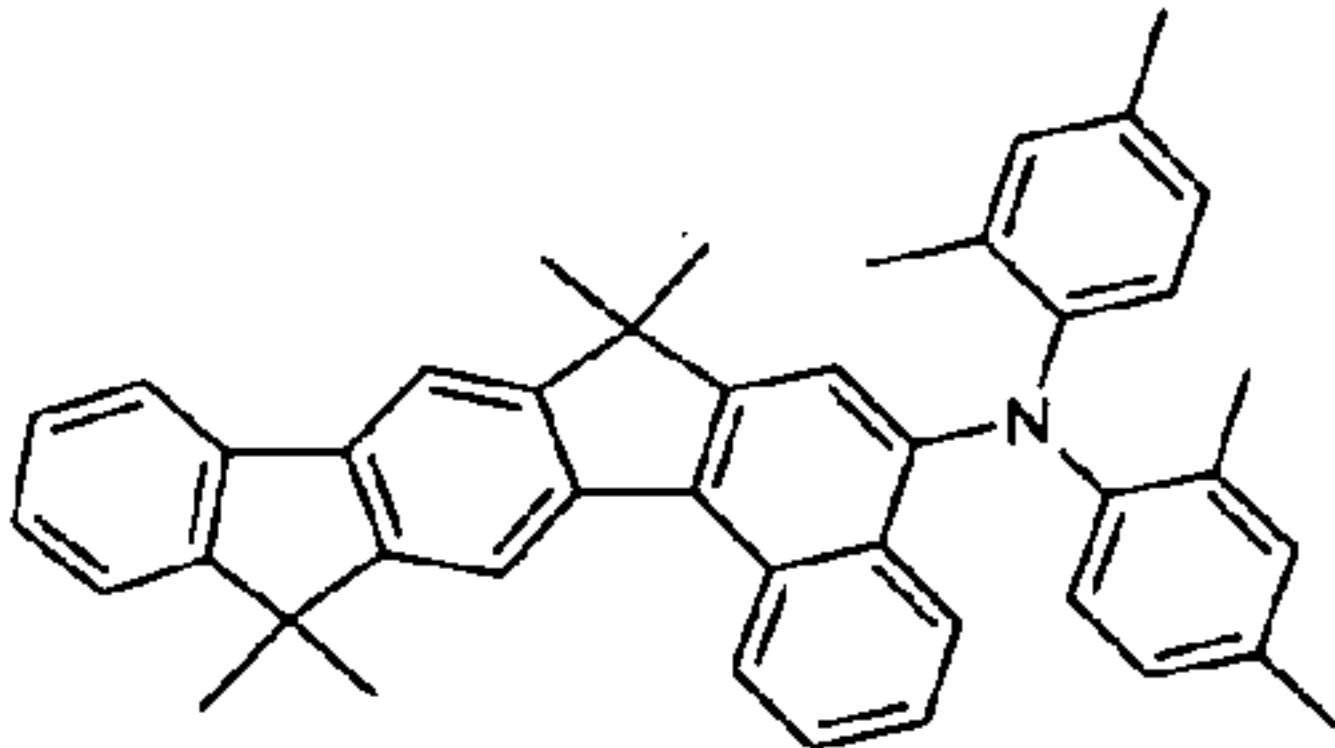
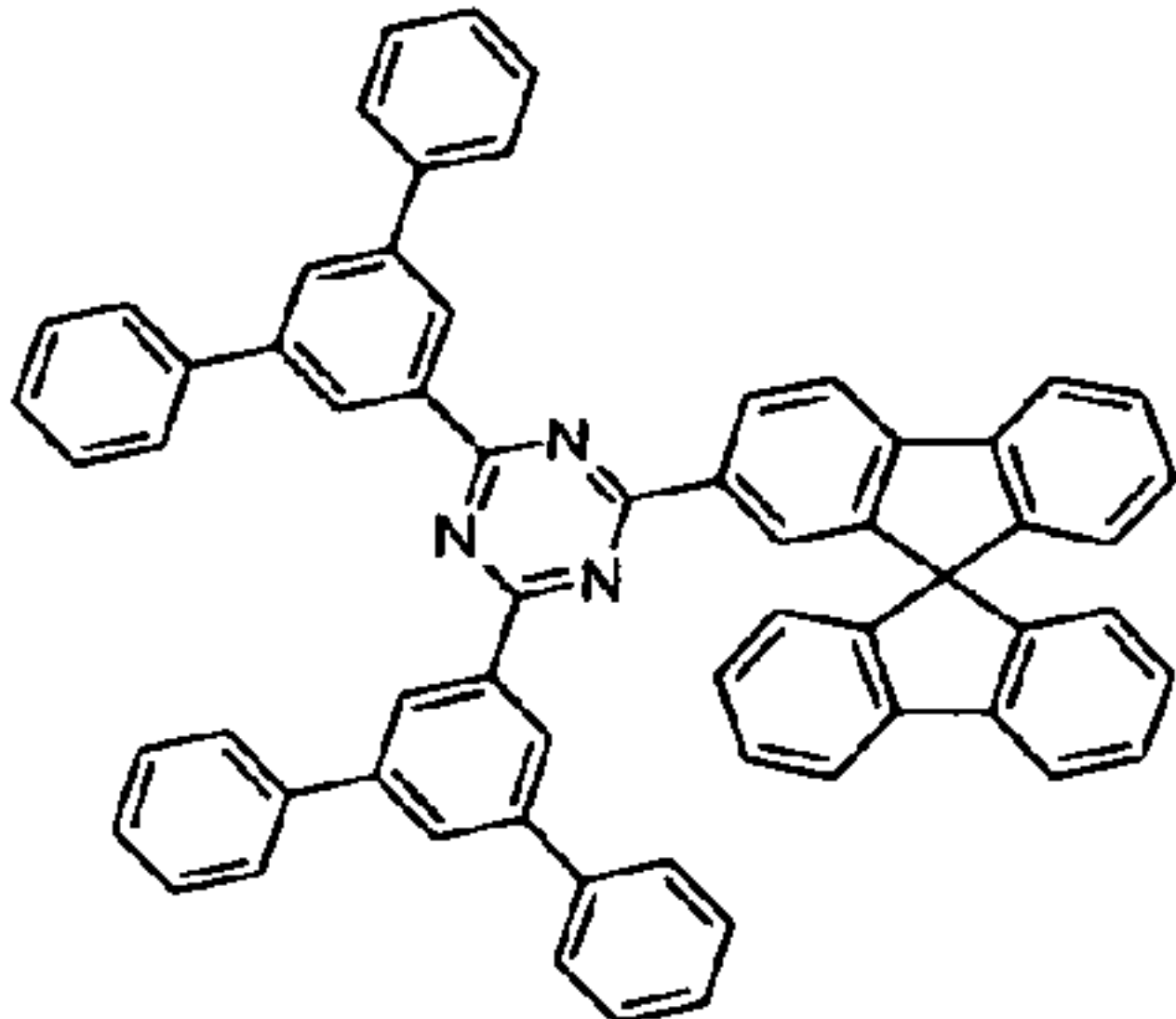
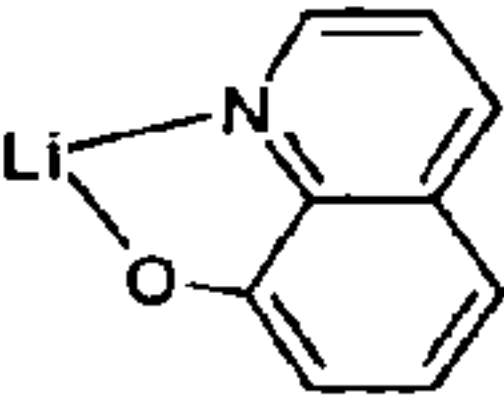
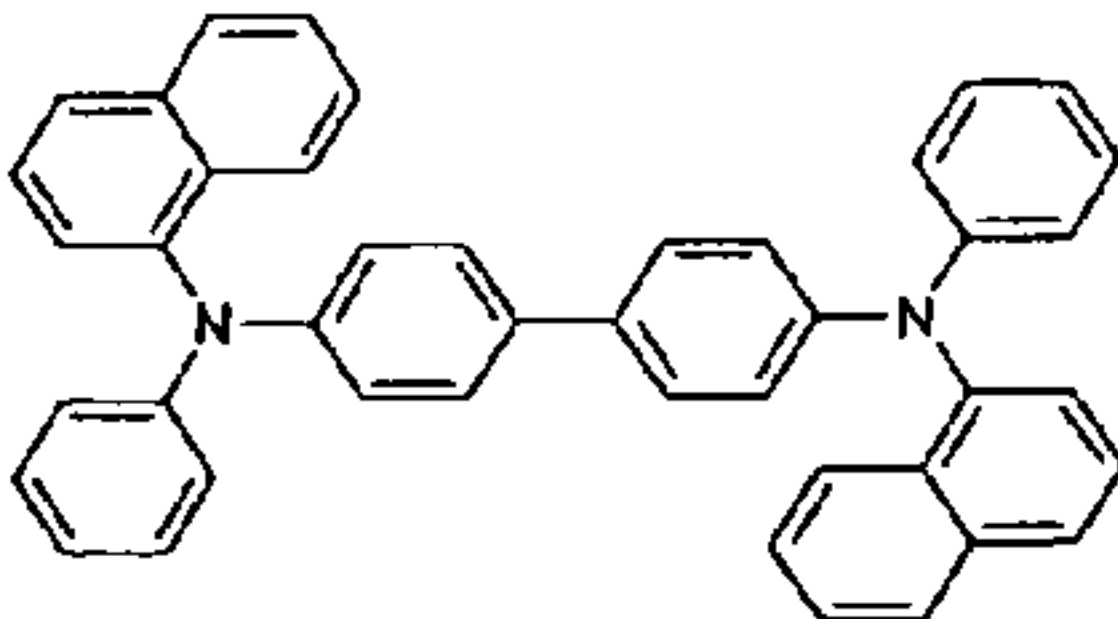
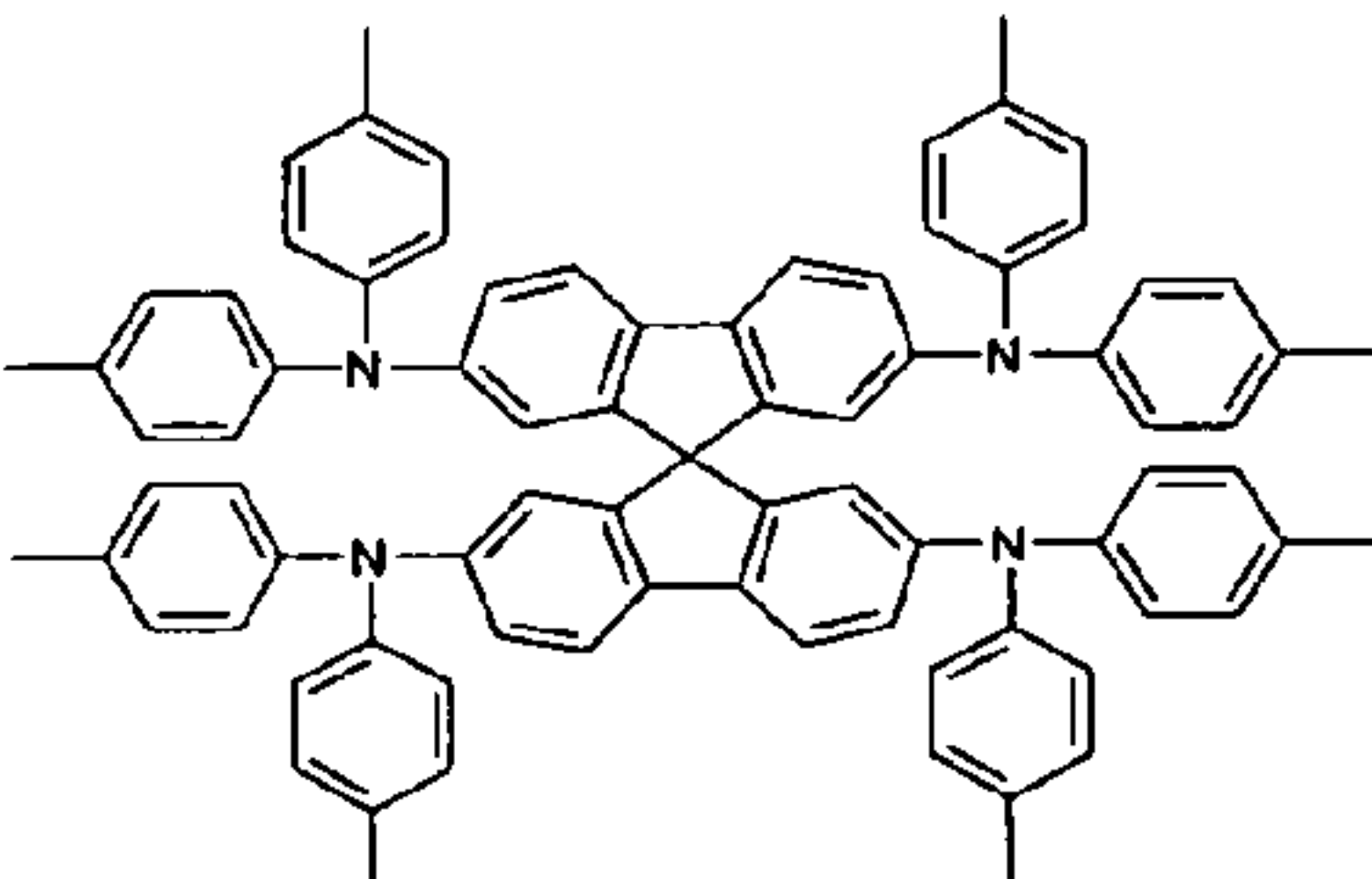
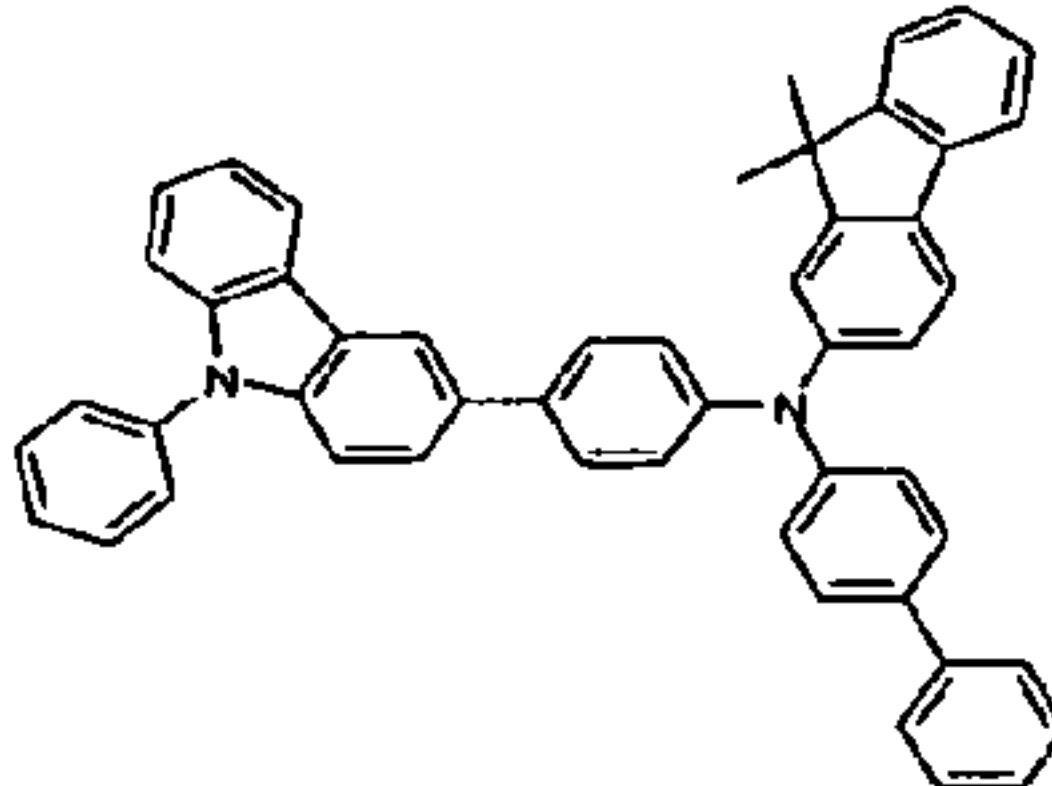
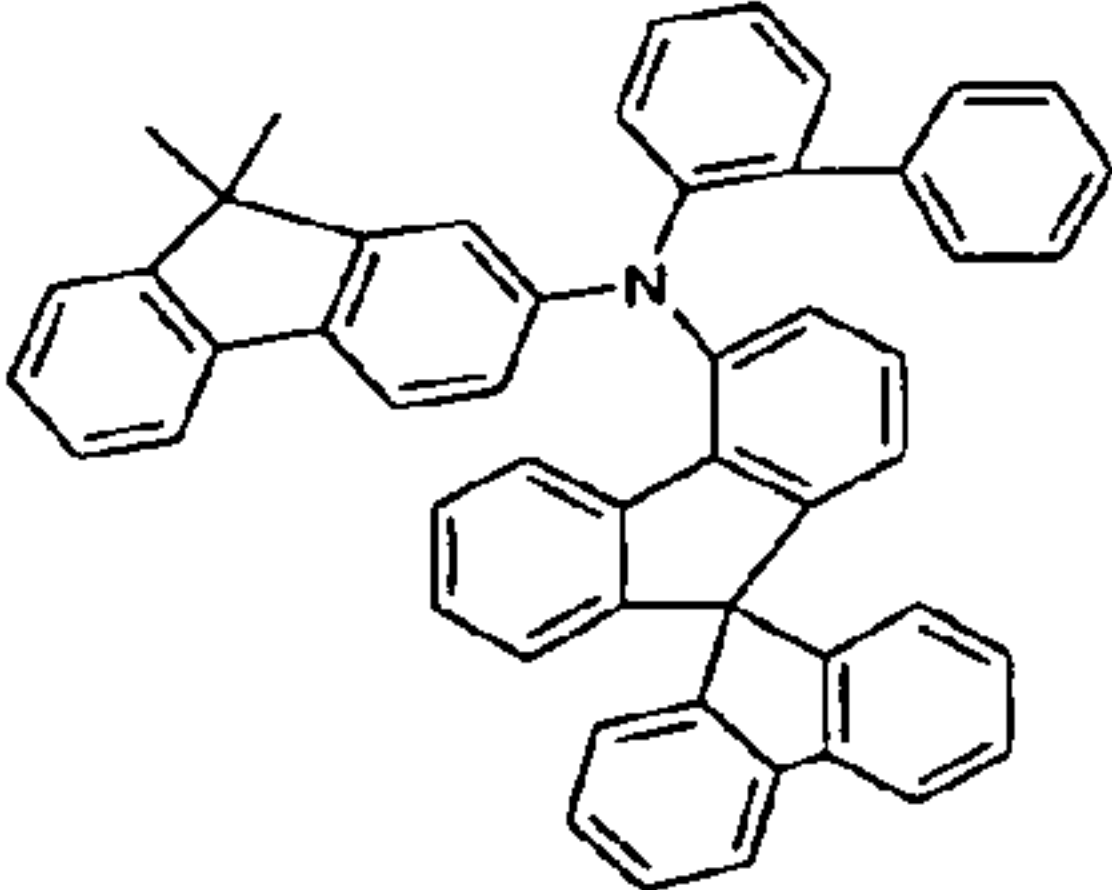
所有材料在真空室內藉由熱氣相沈積施加。在此情況下，發光層總是由至少一種基質材料和發光化合物組成，該發光化合物藉由共蒸發以特定體積比例加至基質材料。以 M1：D1(95%：5%)之形式給予之詳細資料在此意指材料 M1 係以 95%之體積比例存在於層中和 D1 係以 5%之體積比例存在於層中。類似地，電子傳輸層亦可由二種材料之混合物組成。

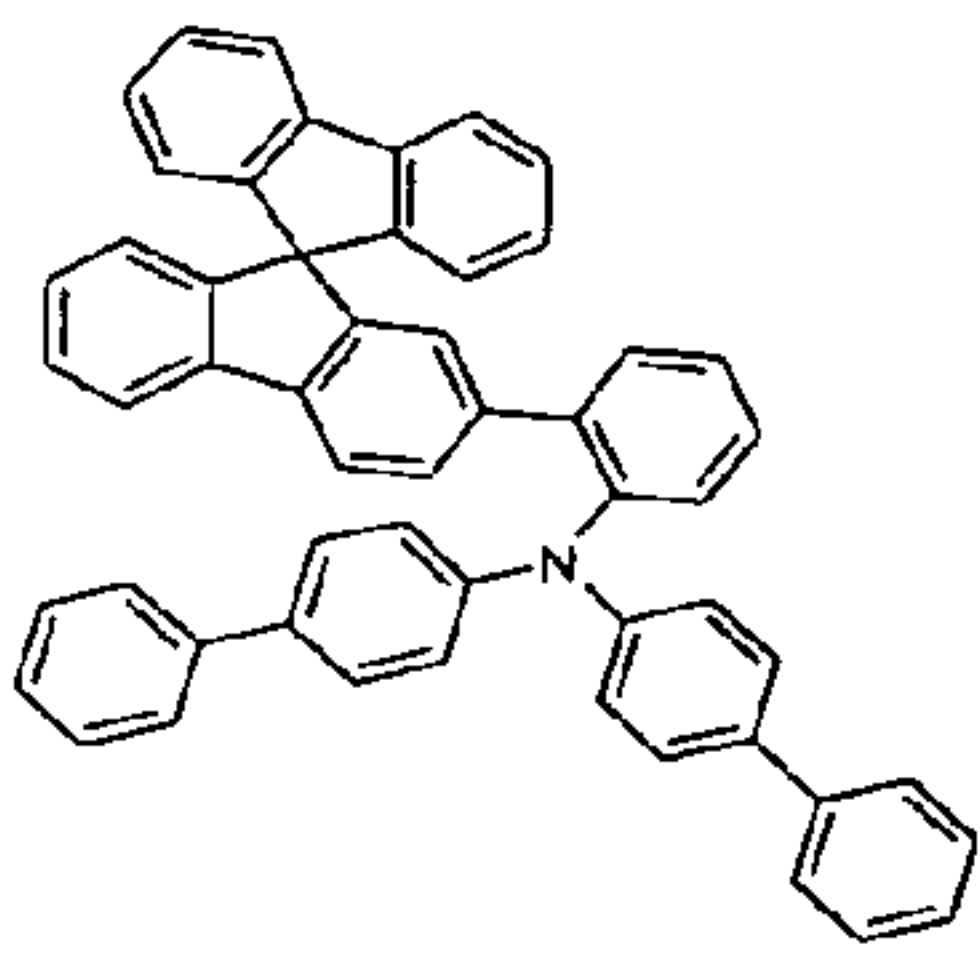
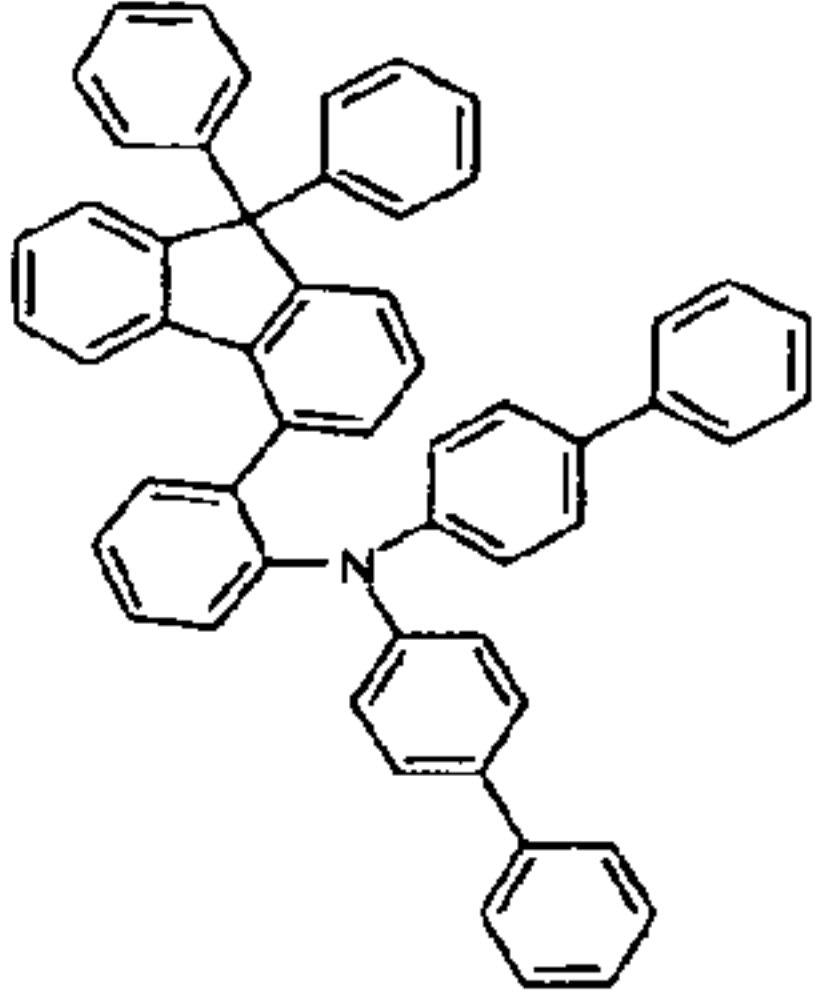
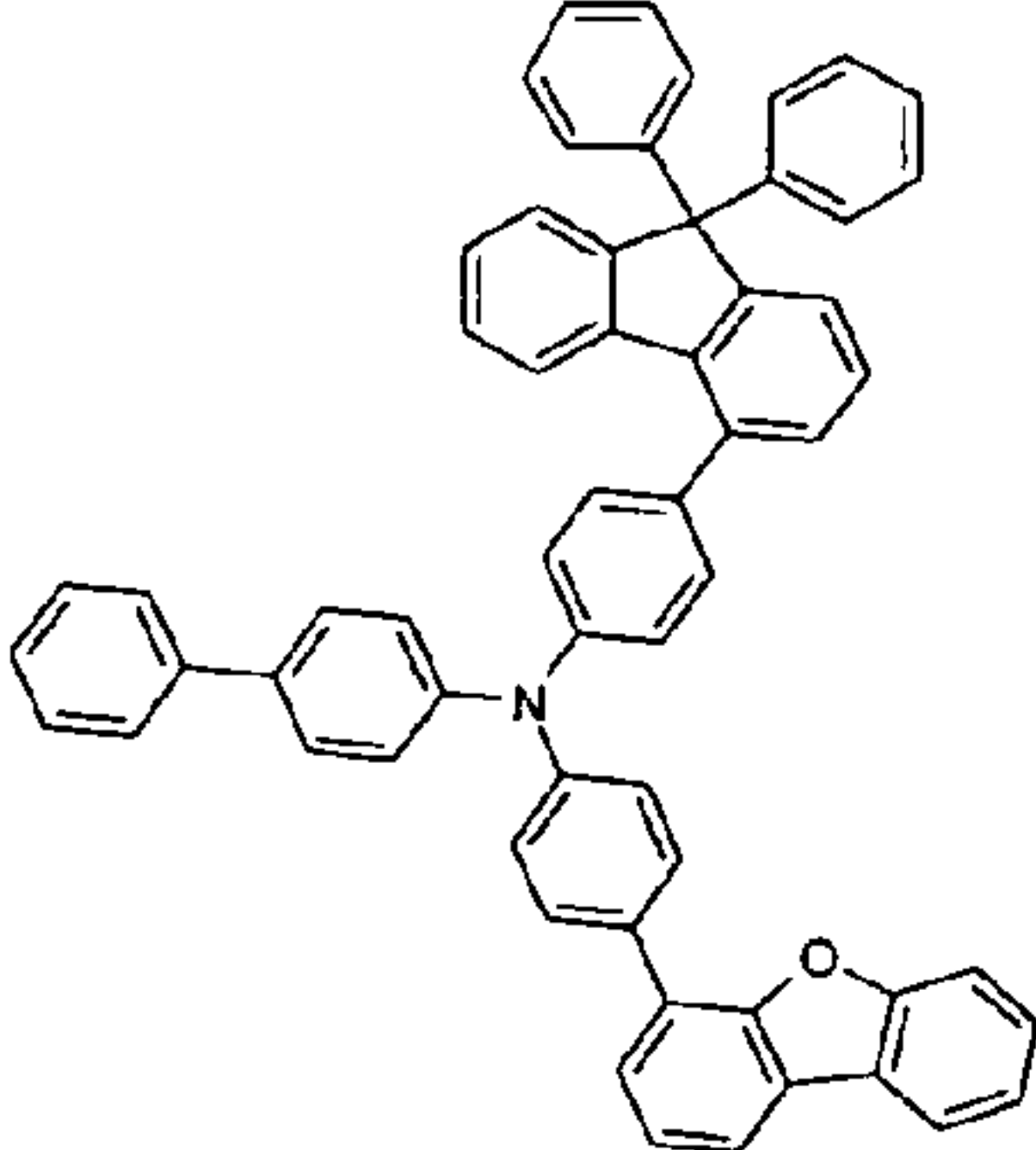
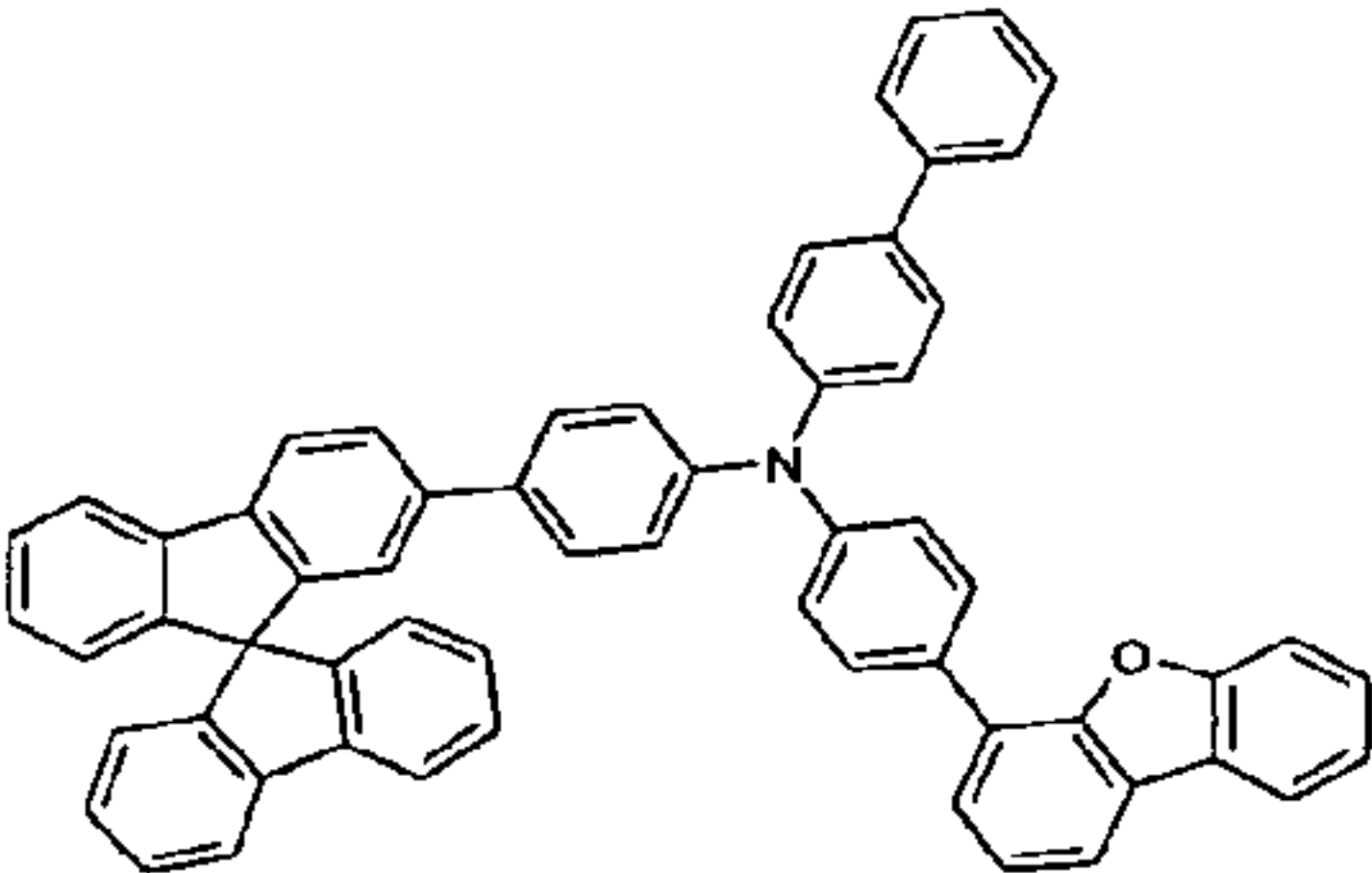
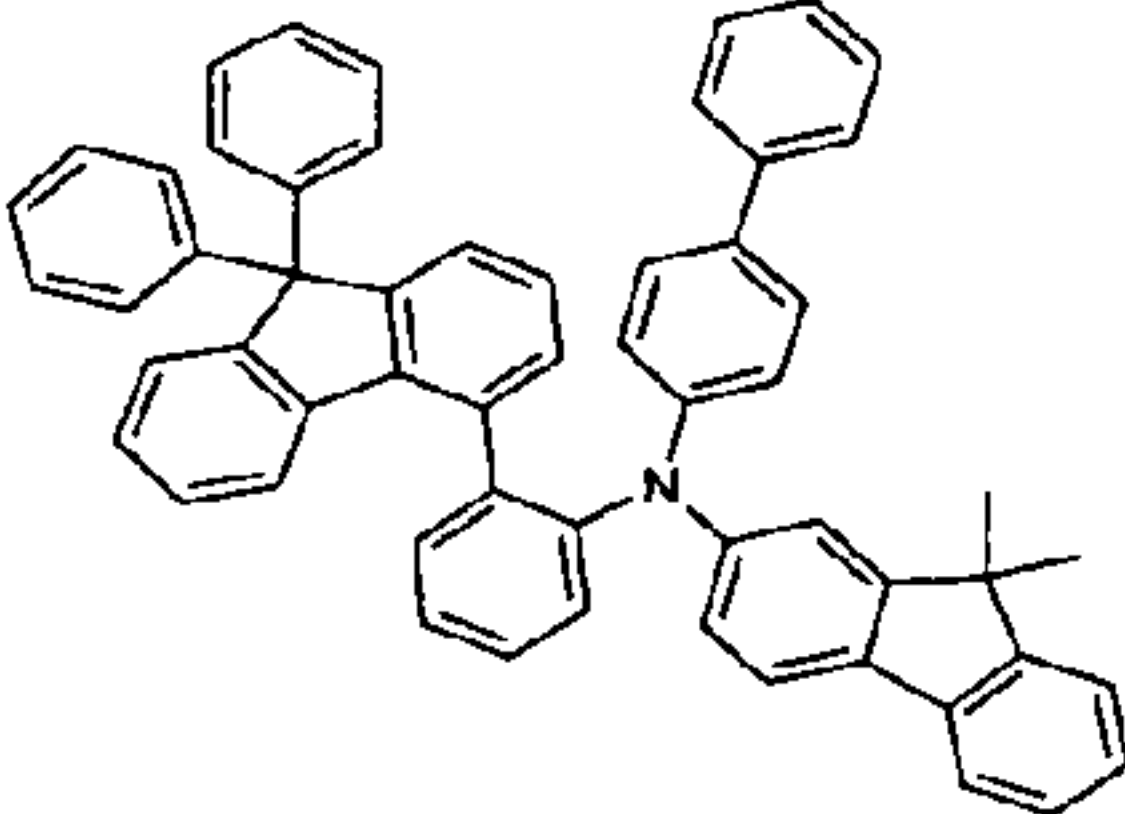
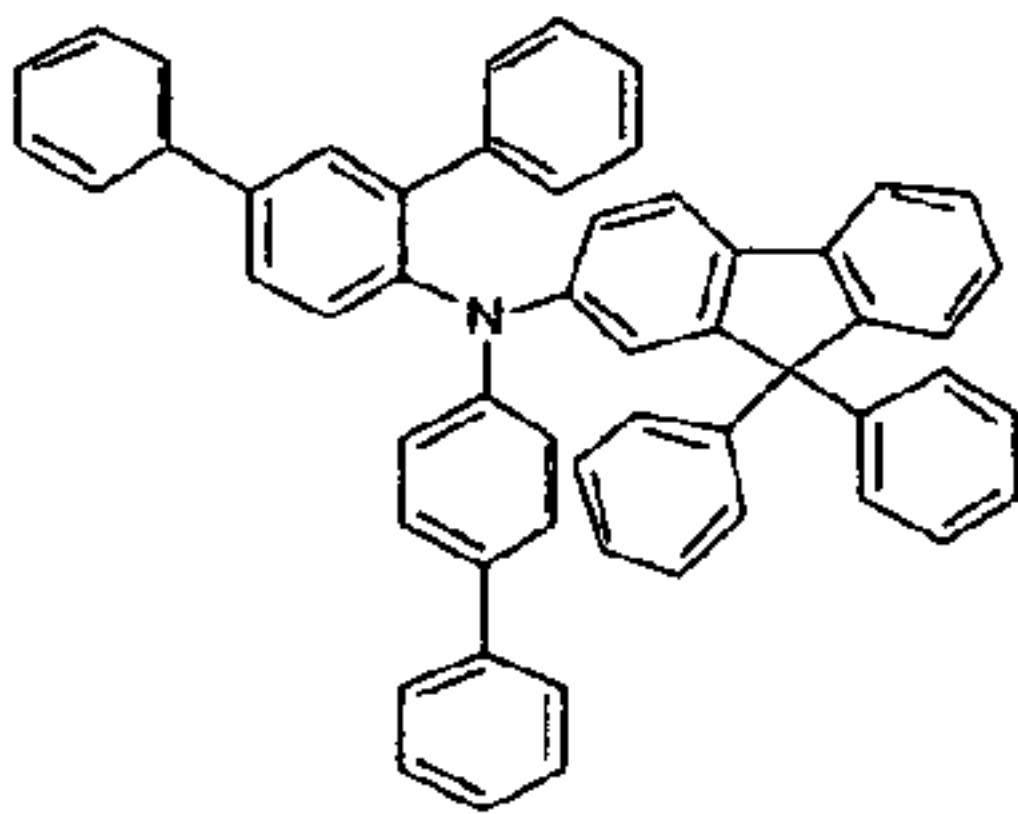
OLED 係以標準方式示性。為此目的，測定電致發光光譜及假設 Lambert 發光特性，從電流-電壓-發光密度特徵 (IUL 特徵)計算以發光密度為函數之外部量子效率 (EQE，以百分比測量)、及壽命。電致發光光譜係在 1000 cd/m^2 之發光密度下測定，且由此計算 CIE 1931 x 與 y 色座標。壽命 LT80 定義為在以恒定電流密度操作過程，其發光密度從初始發光密度下降至起始值之 80%後的時間。

表1：OLED的結構

實施 例	HTL1 厚度	HTL2 厚度	EML 厚度	ETL 厚度	EIL 厚度
V1	NPB:BiC (95%:5%) 20nm	NPB 180nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
V2	DA1:BiC (95%:5%) 20nm	DA1 180nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
E1	MA2:BiC (95%:5%) 20nm	MA2 180nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
E2	MA4:BiC (95%:5%) 20nm	MA4 180nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
E3	MA5:BiC (95%:5%) 20nm	MA5 180nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
E4	MA6:BiC (95%:5%) 20nm	MA6 180nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
E5	MA7:BiC (95%:5%) 20nm	MA7 180nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
E6	MA8:BiC (95%:5%) 20nm	MA8 180nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
E7	MA9:BiC (95%:5%) 20nm	MA9 180nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm
E8	DA2:BiC (95%:5%) 20nm	DA2 180nm	M1:D1 (95%:5%) 20nm	ST1:LiQ (50%:50%) 30nm	LiQ 1nm

表2：用於OLED之材料的結構式

	
F4TCNQ	BiC
	
M1	D1
	
ST1	LiQ
	
NPB	DA1
	
DA2	MA2

	
MA4	MA5
	
MA6	MA7
	
MA8	MA9

實施例係詳細地闡述於下，以說明本發明之 OLED 的優點。

比較本發明樣品 I1 至 I8 與比較樣品 C1 和 C2。前者與 C1 和 C2 之不同在於彼等含有單芳基胺作為 HTL 之材料，且沒有二胺或四胺。在所有的情況下，p-摻雜劑 BiC 係使用於二個存在之電洞傳輸層的第一個。所有本發明樣品 I1 至 I8 具有比比較樣品 C1 和 C2 更好的壽命和效率(表 3)，且電壓具有類似的值。

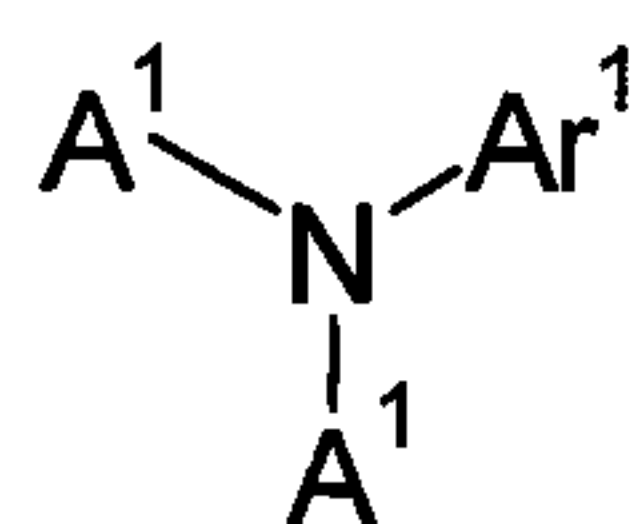
表3：OLED之結果

實施例	U @ 10 mA/cm ²	EQE @ 10 mA/cm ²	LT80 @ 60 mA/cm ²
C1	4.3	5.7	195
C2	3.8	4.1	50
I1	4.2	8.3	310
I2	4.0	7.1	375
I3	4.2	7.9	365
I4	4.6	7.7	270
I5	4.2	7.0	250
I6	4.3	8.4	270
I7	3.9	7.3	330
I8	4.2	7.8	210

所示實施例說明銻錯合物與式(A)單芳基胺之發明組合作為 OLED 中的電洞傳輸材料之優點。該等實施例不應以限制性的方式予以解釋。本發明組合的優點係擴展至申請專利範圍中所定義之材料組合的整個範圍。

申請專利範圍

1. 一種材料，其包含化合物 P 及化合物 A，其中該化合物 P 為鉍的錯合物，該化合物 A 具有式(A)



式(A)

其中所出現的變數為：

A^1 在各情況下為相同或不同且為 H、具有 1 至 20 個碳原子並可經一或多個 R^1 基團取代之烷基、或 Ar^1 ；

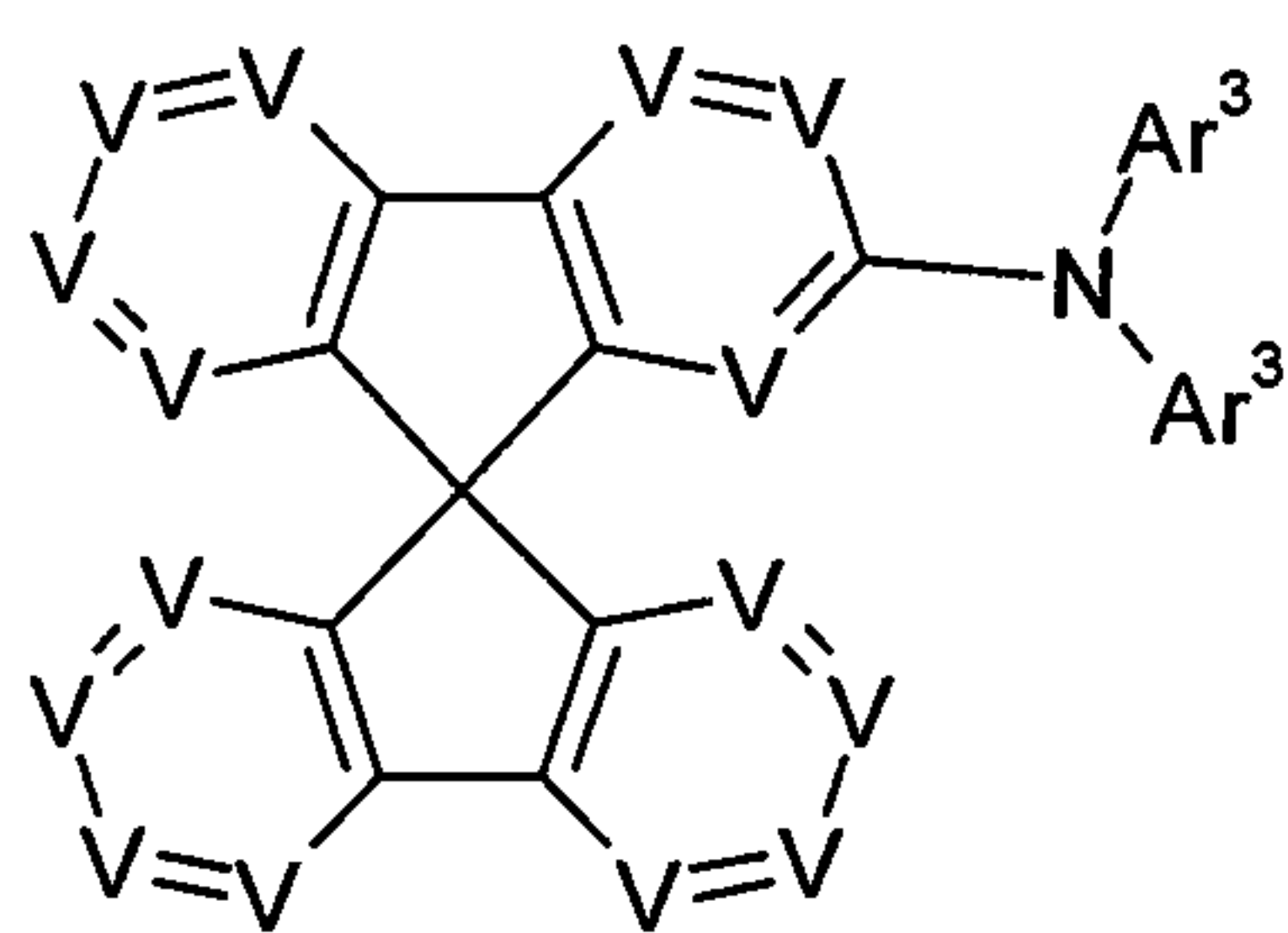
Ar^1 在各情況下為相同或不同且為具有 6 至 60 個芳族環原子並可經一或多個 R^1 基團取代之芳族環系統、或具有 5 至 60 個芳族環原子並可經一或多個 R^1 基團取代之雜芳族環系統； Ar^1 及/或 A^1 基團在此可經由 R^1 基團彼此鍵結；

R^1 在各情況下為相同或不同且選自 H、D、F、 $C(=O)R^2$ 、CN、 $Si(R^2)_3$ 、 $P(=O)(R^2)_2$ 、 OR^2 、 $S(=O)R^2$ 、 $S(=O)_2R^2$ 、具有 1 至 20 個碳原子之直鏈烷基或烷氧基、具有 3 至 20 個碳原子之支鏈或環狀烷基或烷氧基、具有 2 至 20 個碳原子之烯基或炔基、具有 6 至 40 個芳族環原子之芳族環系統、及具有 5 至 40 個芳族環原子之雜芳族環系統；其中二或多個 R^1 基團可彼此連接且可形成環；其中所述之烷基、烷氧基、烯基和炔基及所述之芳族環系統和雜芳族環系統可各自經一或多個 R^2 基團取代；及其中所述之烷基、

烷氧基、烯基和炔基中一或多個 CH_2 基團可經 $-\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^2$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^2-$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 SO 或 SO_2 置換；

R^2 在各情況下為相同或不同且選自 H 、 D 、 F 、 CN 、具有 1 至 20 個碳原子之烷基、具有 6 至 40 個芳族環原子之芳族環系統和具有 5 至 40 個芳族環原子之雜芳族環系統；其中二或多個 R^2 基團可彼此連接且可形成環；及其中所述之烷基、芳族環系統及雜芳族環系統可經 F 或 CN 取代；

其中式 (A) 的範圍排除下式 (B) 之化合物



式 (B),

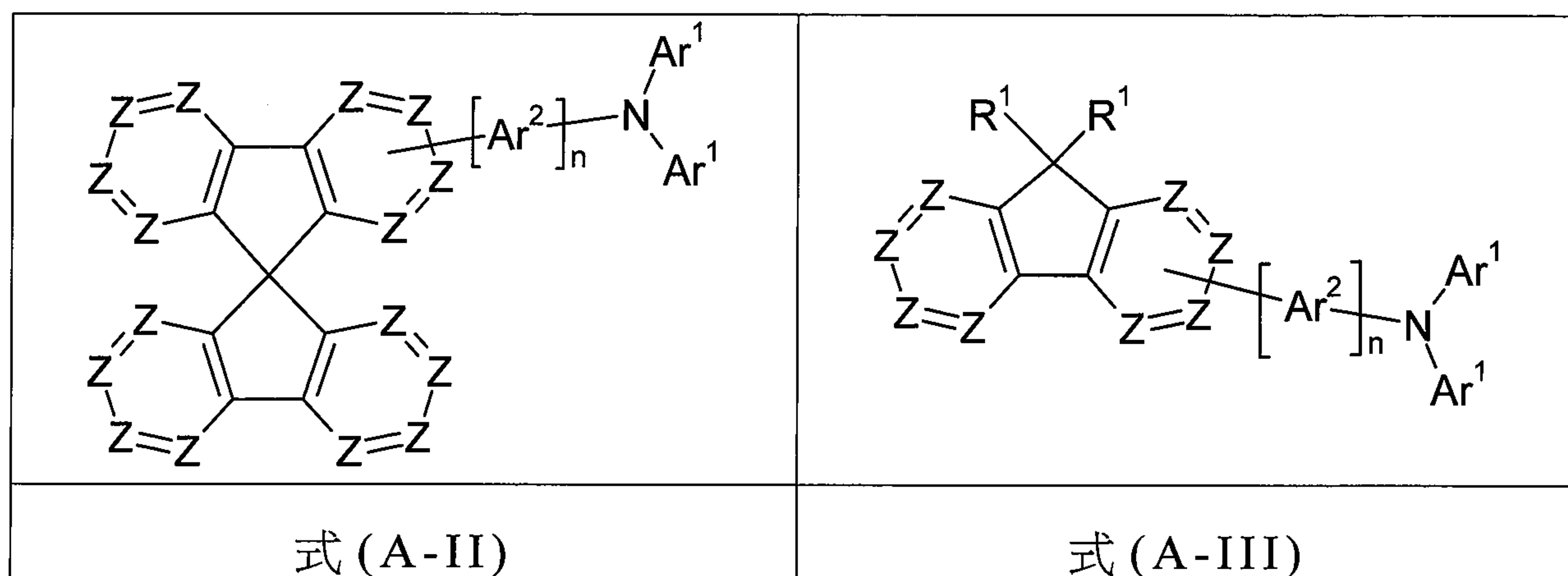
其中出現的新變數為：

V 為 CR^1 ；

Ar^3 在各情況下為相同或不同且為具有 6 至 30 個芳族環原子且可經一或多個 R^1 基團取代之芳族環系統、或具有 5 至 30 個芳族環原子且可經一或多個 R^1 基團取代之雜芳族環系統； Ar^1 基團在此可經由 R^1 基團彼此鍵結，

其中該化合物 A 具有單個胺基。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之材料，其中該化合物 A 對應於式 (A-II) 及式 (A-III) 中之一者：



其中一或多個 R^1 基團可鍵結至所顯示之任何未經取代的位置，及所出現的變數如下：

Z 在各情況下為相同或不同且為 CR^1 或 N ；

Ar^1 係如申請專利範圍第 1 項中所定義；

Ar^2 為具有 6 至 20 個芳族環原子且可經一或多個 R^1 基團取代之芳族環系統、或具有 5 至 20 個芳族環原子且可經一或多個 R^1 基團取代之雜芳族環系統；

n 為 0 或 1。

3. 根據申請專利範圍第 1 項之材料，其中該化合物 A 不含具有超過 10 個芳族環原子之稠合芳基也不含具有超過 14 個芳族環原子之稠合雜芳基。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之材料，其中化合物 A 中之二個 A^1 基團均為 Ar^1 。

5. 根據申請專利範圍第 1 項之材料，其中在化合物 A 中，該 Ar^1 基團在各情況下為相同或不同且為具有 6 至 40 個芳族環原子並可經一或多個 R^1 基團取代之芳族環系統、或具有 5 至 40 個環原子並可經一或多個 R^1 基團取代之雜芳族環系統。

6. 根據申請專利範圍第 1 項之材料，其中在化合物

A 中，該 Ar^1 基團為隨意地經一或多個 R^1 基團取代之基團且選自苯基、聯苯基、聯三苯基、聯四苯基、萘基、菲基、丙烯合萘基、萘基、茚并萘基、螺聯萘基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、咔唑基、吡啶基(acridyl)和啡啶基(phenanthridyl)。

7. 根據申請專利範圍第 1 項之材料，其中該化合物 P 為(III)氧化態之鉍的錯合物。

8. 根據申請專利範圍第 1 項之材料，其中該化合物 P 為具有至少一個配位基 L 之鉍錯合物，該配位基 L 為有機化合物。

9. 根據申請專利範圍第 8 項之材料，其中該配位基 L 係帶單負電荷。

10. 根據申請專利範圍第 8 或 9 項之材料，其中該配位基 L 中與鉍原子鍵結的基團係選自羧酸基、硫代羧酸基、羧醯胺基和羧醯亞胺基。

11. 根據申請專利範圍第 8 項之材料，其中該配位基 L 係選自氟化苯甲酸衍生物、氟化或非氟化苯乙酸衍生物和氟化或非氟化乙酸衍生物。

12. 根據申請專利範圍第 2 項之材料，其中該化合物 P 為具有至少一個配位基 L 之鉍錯合物，其中該配位基 L 係選自氟化苯甲酸衍生物、氟化或非氟化苯乙酸衍生物和氟化或非氟化乙酸衍生物。

13. 根據申請專利範圍第 1 項之材料，其中該化合物 P 係以 0.1%至 20%之濃度存在於該材料中作為摻雜劑。

14. 一種層，其包含根據申請專利範圍第 1 至 13 項中一或多項之材料。

15. 一種調合物，其包含根據申請專利範圍第 1 至 13 項中一或多項之材料和至少一種溶劑。

16. 一種製造根據申請專利範圍第 14 項之層的方法，其特徵在於將化合物 A 和化合物 P 一起從氣相施加，或其特徵在於將包含本發明材料之調合物從液相施加。

17. 一種根據申請專利範圍第 1 至 13 項中一或多項之材料用於電子裝置的用途，其中該電子裝置係選自有機電致發光裝置、有機積體電路、有機場效電晶體、有機薄膜電晶體、有機發光電晶體、有機太陽能電池、有機光學檢測器、有機光接收器、有機場淬滅裝置、有機發光電化學電池和有機雷射二極體。

18. 一種電子裝置，其係選自有機電致發光裝置、有機積體電路、有機場效電晶體、有機薄膜電晶體、有機發光電晶體、有機太陽能電池、有機光學檢測器、有機光接收器、有機場淬滅裝置、有機發光電化學電池和有機雷射二極體，其包含根據申請專利範圍第 1 至 13 項中一或多項之材料。

19. 根據申請專利範圍第 18 項之有機電致發光裝置，其於配置在陽極和發光層之間的電洞傳輸層中包括該材料，且在包含該材料之層與發光層之間存在有一或多個其他層。

20. 根據申請專利範圍第 19 項之有機電致發光裝置，其中電洞傳輸層(HTL)和在電洞傳輸層與發光層之間的一層(EBL)之 HOMO 能階符合下述條件：

$$\text{HOMO(HTL)} \leq \text{HOMO(EBL)}。$$

21. 根據申請專利範圍第 19 項之有機電致發光裝置，其中該配置在包含該材料之層與發光層之間的一或多個其他層包含一或多種相同或不同的式(A)化合物。

22. 根據申請專利範圍第 18 至 21 項中任一項之有機電致發光裝置，其在直接與陽極相鄰之層中包含該材料。