



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105247625 B

(45)授权公告日 2018.03.13

(21)申请号 201480030245.7

(22)申请日 2014.05.09

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105247625 A

(43)申请公布日 2016.01.13

(30)优先权数据

13002741.0 2013.05.27 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.11.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/001256 2014.05.09

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/191076 EN 2014.12.04

(73)专利权人 默克专利股份有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72)发明人 陈立春 F·E·迈耶

A·马兰德拉奇 P·威尔兹首维克

T·巴克隆德

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 邓毅

(51)Int.Cl.

H01B 1/12(2006.01)

(56)对比文件

CN 102015900 A, 2011.04.13,

CN 102395627 A, 2012.03.28,

US 2006225783 A1, 2006.10.12,

审查员 梅俊慧

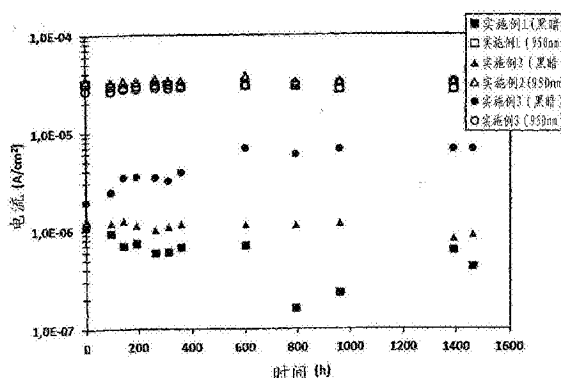
权利要求书3页 说明书16页 附图2页

(54)发明名称

用于有机电子器件的电子注入层的经改良
电子传递组合物

(57)摘要

本发明涉及包含一种或多种包含金属离子的化合物的新颖电子传递组合物,这种电子传递组合物在有机电子器件中,特别是在光电二极管中的用途以及这种有机电子器件,特别是光电二极管。



1. 电子传递组合物, 其包含一种或多种包含金属离子的化合物, 其中该电子传递组合物包含金属羧酸盐, 其中该金属羧酸盐选自由以下组成的组:



其中 $p=1$ 和 $M=\text{Cs}^+$, 或 $p=2$ 和 $M=\text{Ba}^{2+}$, 其中 n 至少为 1,



其中 m 至少为 1 和 $M=\text{Cs}^+$ 或 0.5Ba^{2+} , 其中 n 至少为 1,
和



其中 n 至少为 1 和 R 为经至少一个基团 COOM 取代的苯基或经至少一个基团 COOM 取代的烷基, 其中 $M=\text{Cs}^+$ 或 $M=0.5\text{Ba}^{2+}$, m 为 0 或至少 1 的整数。

2. 根据权利要求 1 的电子传递组合物, 其中该金属离子选自铯离子、钡离子或这些离子的共混物。

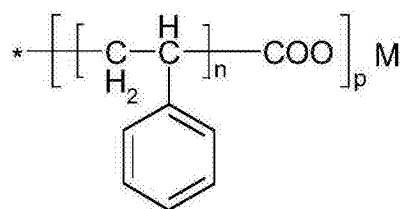
3. 根据权利要求 1 或 2 的电子传递组合物, 其中该电子传递组合物包含一种或多种选自金属氧化物、金属碳酸盐和金属氢氧化物的化合物。

4. 根据权利要求 1 或 2 的电子传递组合物, 其中该电子传递组合物包含一种或多种选自 Cs_2O 、 Cs_2CO_3 、 CsOH 、 BaO 、 BaCO_3 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、羧酸铯和羧酸钡的化合物。

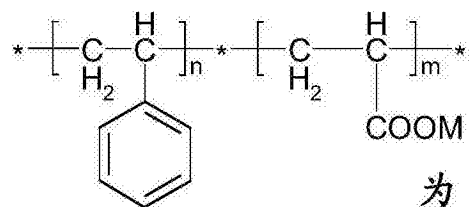
5. 根据权利要求 1 或 2 的电子传递组合物, 其中该电子传递组合物包含一种或多种选自 Cs_2CO_3 、 CsOH 和羧酸铯的化合物。

6. 根据权利要求 1 或 2 的电子传递组合物, 其中该金属羧酸盐为包含至少一个基团 $-\text{COOM}$ 的有机化合物, 其中 $M=\text{Cs}^+$ 或 $M=0.5\text{Ba}^{2+}$ 。

7. 根据权利要求 1 或 2 的电子传递组合物, 其中该金属羧酸盐选自由以下组成的组:



其中 $p=1$ 和 $\text{M}=\text{Cs}$, 和



其中 m 至少为 1 和 $\text{M}=\text{Cs}$, 其中 n 至少为 1。

8. 根据权利要求1或2的电子传递组合物, 其中该电子传递组合物包含 Cs_2CO_3 。
9. 根据权利要求1或2的电子传递组合物, 其进一步包含一种或多种具有半导体、电导、光导或发光性质的化合物或聚合物。
10. 根据权利要求9的电子传递组合物, 其包含一种或多种具有电荷传输性质的化合物或聚合物。
11. 根据权利要求9的电子传递组合物, 其包含一种或多种具有空穴/电子传输性质的化合物或聚合物。
12. 根据权利要求9的电子传递组合物, 其中该聚合物包含一种或多种选自以下非穷尽性组的单体, 该非穷尽性组由烯烃和氟化烯烃、丙烯酸、甲基丙烯酸和它们的衍生物组成。
13. 根据权利要求12的电子传递组合物, 其中该聚合物包含一种或多种选自以下非穷尽性组的单体, 该非穷尽性组由乙烯基类、二烯和它们的衍生物组成。
14. 根据权利要求12的电子传递组合物, 其中该聚合物包含一种或多种选自以下非穷尽性组的单体, 该非穷尽性组由丁二烯、苯乙烯和它们的衍生物组成。
15. 调配物, 其包含权利要求1至14中任一项的电子传递组合物, 和一种或多种溶剂。
16. 权利要求15的调配物, 其中该一种或多种溶剂选自水、醇和它们的共混物。
17. 权利要求1至14中任一项的电子传递组合物在光学、电光学、电子、电致发光或光致发光组件或器件中用作半导体、电导、光导或发光材料的用途。
18. 根据权利要求17的电子传递组合物在光学、电光学、电子、电致发光或光致发光组件或器件中用作电荷传输材料的用途。
19. 包含电子传递层的有机电子组件或器件, 所述电子传递层由权利要求1至14中任一项的电子传递组合物组成。
20. 根据权利要求19的有机电子组件或器件, 其选自由以下组成的组: 有机场效应晶体管 (OFET)、薄膜晶体管 (TFT)、集成电路 (IC)、电容器、射频识别 (RFID) 卷标、有机发光二极管 (OLED)、有机发光晶体管 (OLET)、平板显示器、有机光伏器件 (OPV)、光电二极管、激光二极管、光电导体、电子照相器件、有机存储器件、传感器器件、聚合物发光二极管 (PLED) 中的电荷注入层、电荷传输层或夹层、肖特基二极管、平坦化层、抗静电膜、聚合物电解质膜 (PEM)、导电性基底、导电性图案、电池中的电极材料、配向层、生物芯片、安全器件、和用于探测和鉴别DNA序列的组件或器件。
21. 根据权利要求20的有机电子组件或器件, 其选自由以下组成的组: 逻辑电路、显示器的背光、有机太阳能电池 (O-SC)、有机光电探测器 (OPD)、生物传感器、和安全标记。

22. 根据权利要求20的有机电子组件或器件, 其中该有机电子组件或器件选自光电二极管、有机发光二极管 (OLED)、光电导体和有机光伏器件。

23. 根据权利要求20至22中任一项的有机电子组件或器件, 其中该有机电子组件或器件为光电二极管。

用于有机电子器件的电子注入层的经改良电子传递组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及包含一种或多种包含金属离子的化合物的新颖电子传递组合物,这种电子传递组合物在有机电子器件中,特别是在光电二极管中的用途以及这种有机电子器件,特别是光电二极管。

[0002] 现有技术的背景和描述

[0003] 最近,关于在有机电子(OE)中,诸如在光电二极管、光电导体、有机发光二极管(OLED)和有机光伏(OPV)中的用途,有机化合物已吸引来自学术以及工业研究团体的广泛关注。

[0004] 在这些应用中,有机化合物为中间产品和最终产品以及它们的制造提供了许多优点。仅列举几个优点,有机化合物例如通过使用印刷法为大批量生产提供了减重、灵活性和简易性。

[0005] 此外,引入取代基使有机化合物容易改性,因此允许针对预期应用的要求微调其性质。

[0006] Chen等人,J.Appl.Phys.103,103721(2008)公开了在聚合物光伏器件的阴极接口处作为功能夹层的碳酸铯。

[0007] KR-A-20090013388公开了具有形成于发光层上且由经金属盐掺杂的电子传输材料制成的电子注入层的有机发光器件。

[0008] Xu等人,Materials Science and Engineering C 32(2012) 685-691公开了反相聚合物太阳能电池,其用经碳酸铯改性的氧化锡/锡基底作为电极和经三氧化钼改性的铝作为阳极来制造。

[0009] Wu等人,Appl.Phys.Lett.88,152104(2006)讨论了有机发光器件的并入碳酸铯的阴极结构的电子结构和电子注入机理。

[0010] Huang等人,Adv.Funct.Mater.2007,17,1966-1973公开了由经溶液加工和热沉积的碳酸铯纳米级层形成的低功函数表面。

[0011] Li等人,Appl.Phys.Lett.88,253503(2006)公开了界面缓冲层(氧化钒(V_2O_5)和碳酸铯(Cs_2CO_3))对于聚合物太阳能电池性能的影响。

[0012] US-A-2011/057920公开了有机电致发光显示器件,其中电子注入层可含有至少一种碱金属和碱土金属。

[0013] 然而,在光电二极管中使用对有机化合物提出极高要求,该要求在于在反向偏压下来自电极的注入电流应尽可能小,且在于必须尽可能避免杂质,经常需要在无尘室环境中生产光电二极管。

[0014] 虽然已取得很大进展,但仍存在空间以改良有机化合物在某些应用中的性能以及扩大可获得的用于某些应用的化合物和组合物的库(pool)。本发明的额外优势将自以下描述和实例变得显而易见。

发明内容

[0015] 目前已出人意料地发现本发明所公开的电子传递组合物展示出优异的性能。

[0016] 因此本申请提供了包含一种或多种包含金属离子的化合物的电子传递组合物。

[0017] 本发明进一步涉及包含根据本发明的电子传递组合物和任选的一种或多种溶剂(优选选自有机溶剂)的调配物。

[0018] 本发明还涉及包含电子传递层的有机电子器件,所述电子传递层包含本发明的电子传递组合物。

[0019] 本发明进一步涉及用于制备电子传输层的方法,所述电子传输层包含本发明的电子传递组合物。

[0020] 本发明还涉及根据本发明的电子传递组合物的用途,其用作电荷传输、半导体、电导、光导或发光材料,或用于光学、电光学、电子、电致发光或光致发光器件中,或用于这种器件的组件中或包含这种器件或组件的总成中。

[0021] 本发明进一步涉及光学、电光学、电子、电致发光或光致发光器件,或其组件,或包含这种器件或组件的总成,其包含电子传递组合物或调配物或混合物或共混物,或包含根据本发明的电荷传输、半导体、电导、光导或发光材料。

[0022] 光学、电光学、电子、电致发光和光致发光器件包括但不限于有机场效应晶体管(OFET)、有机薄膜晶体管(OTFT)、有机发光二极管(OLED)、有机发光晶体管(OLET)、有机光伏器件(OPV)、有机光探测器(OPD)、有机太阳能电池、激光二极管、肖特基二极管、光电导体和光电二极管。优选地,本发明器件选自有机发光二极管、有机发光晶体管、有机光伏器件、有机光探测器、光电导体和光电二极管。更优选地,本发明器件选自光电二极管、有机发光二极管、有机光伏器件和光电导体。最优选地,本发明器件为光电二极管。

[0023] 上述器件的组件包括但不限于电荷注入层、电荷传输层、夹层、平坦化层、抗静电膜、聚合物电解质膜(PEM)、导电性基底和导电性图案。

[0024] 包含这种器件或组件的总成包括但不限于集成电路(IC)、射频识别(RFID)卷标或安全标记或含有它们的安全器件、平板显示器或其背光、电子照相器件、电子照相记录器件、有机存储器件、传感器器件、生物传感器和生物芯片、无触摸屏幕或数字x射线板。

[0025] 附图简述

[0026] 图1a展示了实施例1的光电二极管在黑暗中(实线)以及在950nm光照射下(虚线)的IV曲线。

[0027] 图1b展示了实施例2的光电二极管在黑暗中(实线)以及在950nm光照射下(虚线)的IV曲线。

[0028] 图1c展示了实施例3的光电二极管在黑暗中(实线)以及在950nm光照射下(虚线)的IV曲线。

[0029] 图2展示了实施例1、2和3的三个光电二极管在黑暗中(填充标记)以及在950nm光照射下(未填充标记)电流随时间的演变。

具体实施方式

[0030] 定义

[0031] 出于本申请的目的,星号(“*”)表示与相邻单元或基团的键连,且在聚合物的情况下,其可表示与相邻重复单元或与聚合物链的端基的连接。星号可另外用于表示芳族或

杂芳族环与其他芳族或杂芳族环 稠合处的环原子。

[0032] 如本文所使用,术语“聚合物”应理解为意指高相对分子质量的 分子,其结构基本上包含实际上或概念上得自低相对分子质量的分子 的单元的多次重复(Pure Appl.Chem.,1996,68,2291)。术语“低聚 物”应理解为意指中等相对分子质量的分子,其结构基本上包含实际 上或概念上得自较低相对分子质量的分子的少数多个单元(Pure Appl.Chem.,1996,68,2291)。如本文所用,在优选含义中,聚合物应 理解为意指具有>1个 (即至少2个)重复单元,优选 ≥ 5 个重复单元的 化合物,且低聚物应理解为意指具有>1个且 <10个,优选<5个重复单 元的化合物。

[0033] 此外,如本文所用,术语“聚合物”应理解为意指涵盖一种或多 种不同类型的重复单元(分子的最小组成单元)的主链(backbone)(还 称为“主链(main chain)”)且包括通常 已知的术语“低聚物”、“共 聚物”、“均聚物”等。另外,应理解术语聚合物除聚合物本身外包 括来自伴随这种聚合物合成的引发剂、催化剂和其他要素的残余物,其中这种残余物应理 解为未共价并入其中。另外,这种残余物和其他 要素虽然通常在聚合后纯化过程期间移 除,但通常与聚合物混合或共 混,以使得当聚合物在容器之间或溶剂或分散介质之间转移 时它们一 般与聚合物保留在一起。

[0034] 如本文所用,术语“重复单元”、“重复性单元”和“单体单元” 可互换使用且应理解 为意指组成重复单元(CRU),其为最小组成单元,该最小组成单元的重复构成了规则大分 子、规则低聚型分子、规则嵌 段或规则链(Pure Appl.Chem.,1996,68,2291)。如本文中另 外所 用,术语“单元”应理解为意指就其自身而言可为重复单元或可连同 其他单元形成组 成重复单元的结构单元。

[0035] 如本文所用,“端基”应理解为意指封端聚合物主链的基团。表 述“在主链的末端 位置中”应理解为意指在一侧连接至这种端基且在 另一侧连接至另一重复单元的二价单 元或重复单元。这种端基包括封 端基团或反应性基团(其连接至不参与聚合反应的形成聚 合物主链的 单体),例如具有如下文所定义的 R^5 或 R^6 的含义的基团。

[0036] 除非另外说明,否则如本文所用的分子量以数均分子量 M_n 或重均 分子量 M_w 的形式 给出,其通过凝胶渗透色谱法(GPC)针对聚苯乙烯标 准物在诸如四氢呋喃、三氯甲烷(TCM、 氯仿)、氯苯或1,2,4-三氯苯 的洗脱液溶剂中测定。除非另外说明,否则使用1,2,4-三氯苯 作为溶 剂。聚合度(还称为重复单元的总数 n)应理解为意指作为 $n=M_n/M_0$ 给出的数均聚合 度,其中 M_n 为聚合物的数均分子量且 M_0 为单个重复单元的 分子量,参见J.M.G.Cowie, Polymers:Chemistry&Physics of Modern Materials,Blackie,Glasgow,1991。

[0037] 本发明的电子传递组合物包含一种或多种包含金属离子的化合 物。术语“包含金 属离子的化合物”用于表示包含一个或多个金属离 子的化合物。优选金属离子选自铯离 子、钡离子及这些离子的共混物。

[0038] 优选的电子传递组合物包含一种或多种选自金属氧化物、金属碳 酸盐、金属氢氧 化物和金属羧酸盐的包含金属离子的化合物。

[0039] 更优选的电子传递组合物包含一种或多种选自 Cs_2O 、 Cs_2CO_3 、 $CsOH$ 、 $Ba(OH)_2$ 、 BaO 、 $BaCO_3$ 、羧酸铯、羧酸钡、包含Cs或Ba离子的无机盐 或化合物和任意这些的共混物的包含金 属离子的化合物。

[0040] 最优选的电子传递组合物为包含一种或多种选自 Cs_2CO_3 、 $CsOH$ 和 羧酸铯的包含金

属离子的化合物的那些。

[0041] 金属羧酸盐的优选实例为包含至少一个基团-COOM的有机化合物,其中 $M=Cs^+$ 或 $M=0.5Ba^{2+}$ 。金属羧酸盐的甚至更优选的实例为包含至少一个基团-COOM的聚合物,其中 $M=Cs^+$ 或 $M=0.5Ba^{2+}$ 。合适的金属羧酸盐为例如包含至少一个基团-COOM的有机聚合物,其中 $M=Cs^+$ 或 $M=0.5Ba^{2+}$ 。

[0042] 该基团-COOM可为末端或非末端。若基团-COOM为末端,则将该基团视为主要聚合物链上的端基。应注意主要聚合物链还可称为聚合物主链。若该基团-COOM为非末端,则该基团可例如键联至形成主要聚合物链的一部分的原子,或者备选地其可键联至形成侧链的一部分的原子。术语“侧链”用于表示同一聚合物分子的聚合物链,但是比聚合物主链短。

[0043] 合适的聚合物的实例由通式(I)表示

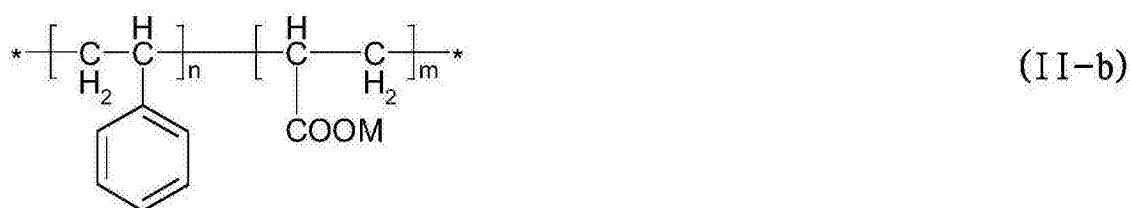
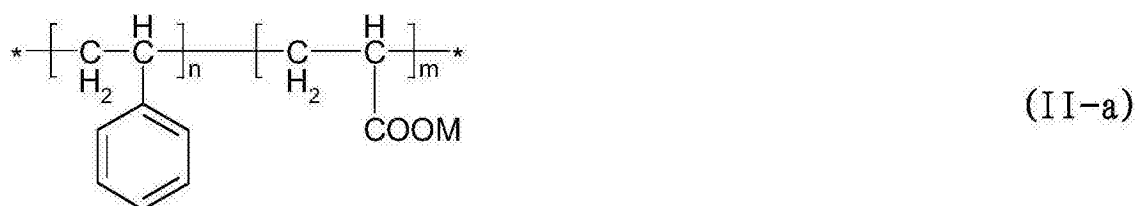
[0044]



[0045] 其中 $p=1$ 和 $M=Cs^+$,或 $p=2$ 和 $M=Ba^{2+}$ 。参数 n 如下文所定义。特别合适的为其中 $p=1$ 和 $M=Cs^+$ 的通式(I)的聚合物。

[0046] 合适的聚合物的其他实例由通式(II-a)或(II-b)表示

[0047]



[0048] 其中 m 至少为1,且 $M=Cs^+$ 或 $M=0.5Ba^{2+}$ 。参数 n 如下文所定义。特别合适的为其中 m 至少为1且 $M=Cs^+$ 的通式(II-a)或(II-b)的共聚物。

[0049] 合适的聚合物的另外实例由通式(III)表示

[0050]

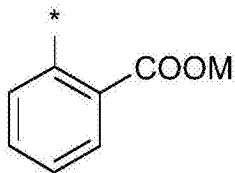


[0051] 其中 n 至少为1且 R 为经至少一个基团COOM取代的苯基或经至少一个基团COOM取代的烷基。

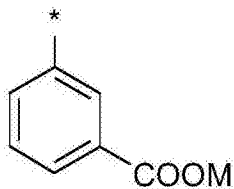
[0052] 在R为苯基的情况下,其可经一个、两个、三个、四个或五个基团COOM取代。参数m如下文所定义。

[0053] 备选地,R还可为可耦合一个或多个五元或六元芳族或非芳族环的苯基。实例为萘和茚。

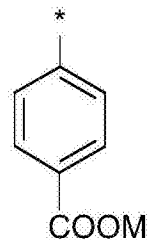
[0054] R可例如选自以下之一:



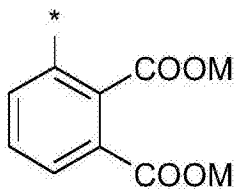
(III-a)



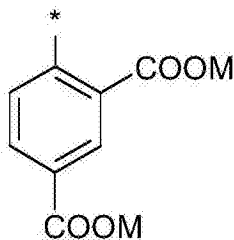
(III-b)



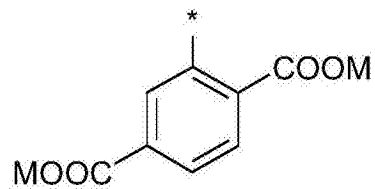
(III-c)



(III-d)

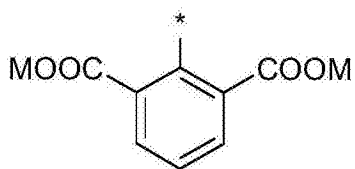


(III-e)

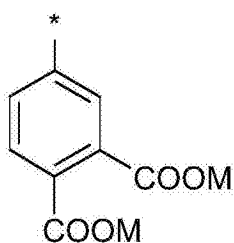


(III-f)

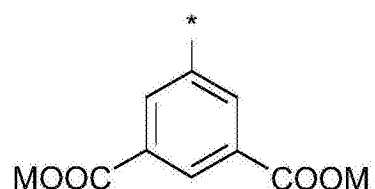
[0055]



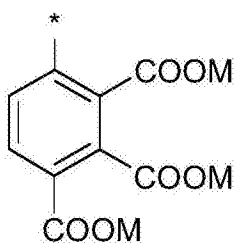
(III-g)



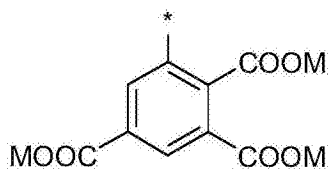
(III-h)



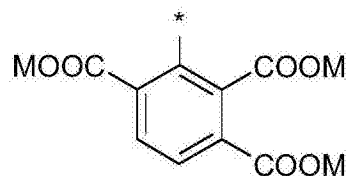
(III-j)



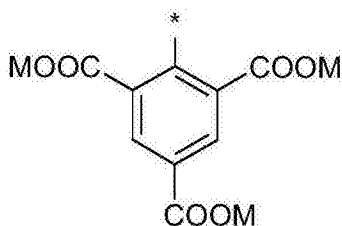
(III-k)



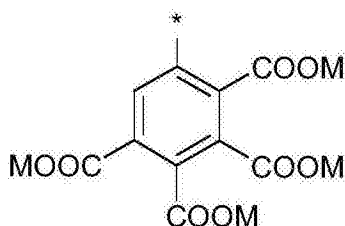
(III-m)



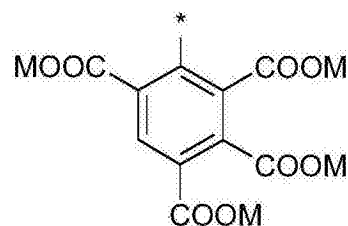
(III-n)



(III-o)

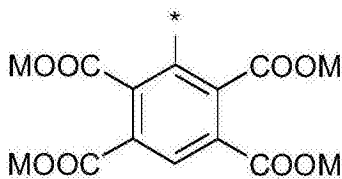


(III-p)

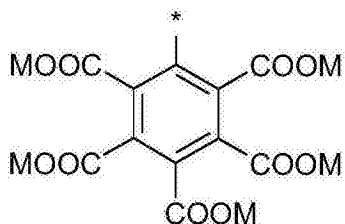


(III-q)

[0056]



(III-r)



(III-s)

[0057] 其中 $M = Cs^+$ 或 $M = 0.5Ba^{2+}$ 。优选的基团R具有至多四个基团COOM。更优选的基团R具有至多三个基团COOM。甚至更优选的基团R具有至多两个基团COOM。最优选的基团具有一个基团COOM。

[0058] 在式(III-a)至(III-r)中,苯基环上的任一个氢原子还可经具有1至10个碳原子的烷基取代。所述烷基可为直链或支链的。具有1至10个碳原子的这种烷基的合适的实例为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基。优选的是至多一个氢原子经这种烷基取代,优选经具有1至5个碳原子的烷基取代。具有1至10个碳原子的这种烷基的合适的实例为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基和戊基。所述烷基之后(in term)可经一个或多个基团COOM取代,其中 $M = Cs^+$ 或 $M = 0.5Ba^{2+}$ 。

[0059] R还可例如为具有1至20个碳原子的直链或支链烷基。它们可经一定数目的基团COOM取代,所述数目最小为一,和最大为所述烷基的碳原子数目。这种烷基的合适的实例为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基或癸基,其中至少一个氢经基团COOM替换。

[0060] 待与包含金属离子的化合物共混的聚合物类型不受特定限制。然而,优选的是待与包含金属离子的化合物共混的聚合物可溶解于与包含金属离子的化合物相同的溶剂或溶剂共混物中。合适的聚合物可例如包括离子传导聚合物。合适的聚合物的实例可包括例如选自以下非穷尽性组的一种或多种单体,该非穷尽性组由烯烃和氟化烯烃、丙烯酸、乙烯基类(vinyl)、二烯(诸如丁二烯)、苯乙烯、甲基丙烯酸和它们的衍生物组成。合适的聚合物的优选实例包括聚丙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯和各自的共聚物。合适的聚合物的更优选实例包括聚(丙烯酸叔丁酯-共聚-丙烯酸乙酯-共聚-甲基丙烯酸)、聚(苯乙烯-共聚-甲基丙烯酸)和聚(4-乙烯基苯酚)。聚(4-乙烯基苯酚)是最优选的。

[0061] 烯烃的实例为乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯和4-甲基-1-戊烯。

[0062] 氟化烯烃的实例为乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯和辛烯，其中至少一个，优选所有氢原子经氟原子替换。

[0063] 二烯的实例为1,3-丁二烯。

[0064] 乙烯基类的实例为 α -乙烯基萘、4-乙烯基甲苯、乙烯基环己烷、肉桂酸乙烯酯、4-乙烯基联苯，

[0065] 式(I)、(II-a)、(II-b)和(III)中n和m的值优选经选择以使得 聚合物或共聚物的重均分子量 M_w 在100g/mol至1,000,000g/mol范围内。关于通式(II)的共聚物中m和n的相对值，它们优选经选择以使 得各自嵌段具有5:95至95:5的重量比。

[0066] 尽管不受特定限制，但本发明电子传递组合物中的金属离子浓度 优选为每克电子传递组合物至少0.01mmol。例如，所述浓度可为每克 电子传递组合物至少0.02mmol或0.03mmol或0.04mmol或0.05mmol 或0.06mmol或0.07mmol或0.08mmol或0.09mmol或0.1mmol或 0.2mmol或0.3mmol或0.4mmol或0.5mmol或0.6mmol或0.7mmol或 0.8mmol或0.9mmol或1.0mmol。尽管不受特定限制，但本发明电子传 递组合物中的金属离子浓度优选为每克电子传递组合物至多1.0mol。例如，所述金属离子浓度可为每克电子传递组合物至多0.5mol或 0.1mol或0.05mol或0.04mol或0.03mol或0.02mol或0.01mol或 0.009mol或0.008mol或0.007mol或0.006mol或0.005mol或 0.004mol或0.003mol或0.002mol。

[0067] 在一种或多种包含金属离子的化合物为聚合物的情况下，电子传 递组合物可包含相对所述电子传递组合物的总重量计至少40重量%， 例如至少50重量%、60重量%、70重量%、80重量%或90重量% 的一种或多种式(I)、(II-a)、(II-b)或(III)的聚合物。备选地，电 子传递组合物可由这种聚合物组成。金属离子浓度可随后经调适以使 其在以上所限定的范围内。

[0068] 在式(I)、(II-a)、(II-b)和(III)中，m和n的值有利地经选择 以使得达到本发明电子传递组合物中聚合物的所需分子量 M_w 以及金属 离子的所需浓度。关于式(I)，n优选为至少1的整数且更优选可例如 在1至10,000的范围内选择。关于式(II-a)和(II-b)，n优选 为0或 至少1的整数且更优选可例如在0至10,000的范围内选择，且m可例 如在1至10,000的范围内选择。关于式(III)，m优选为0或至少1 的整数且更优选可例如在0至10,000的范围内选择，且n优选可例如 在1至10,000的范围内选择。

[0069] 本发明的调配物包含根据本发明的电子传递组合物和任选的一种 或多种溶剂。优选地，本发明的调配物包含所述电子传递组合物和一 种或多种溶剂。优选的溶剂选自水和有机溶剂。优选的有机溶剂的实 例为醇、酮、醚和芳族溶剂。

[0070] 特别合适的醇具有通式 R_1-OH ，其中 R_1 为具有1至20个碳原子的 支链或直链烷基。非常合适的醇的具体实例为甲醇、乙醇、丙醇、异 丙醇和2-乙氧基乙醇。在这些醇中，甲醇和2-乙氧基乙醇为更优选的。甲醇尤其非常合适。

[0071] 特别合适的酮具有通式 $R_1-C(=O)-R_2$ ，其中 R_1 和 R_2 彼此独立地为 具有1至20个碳原子的支链或直链烷基。非常合适的酮的具体实例为 丙酮和乙基甲基酮。

[0072] 特别合适的醚具有通式 R_1-O-R_2 ，其中 R_1 和 R_2 彼此独立地为具有1 至20个碳原子的支链或直链烷基。非常合适的醚的具体实例为二甲醚 和二乙醚。

[0073] 芳族溶剂的特别非常合适的实例为甲苯和二甲苯。在这些芳族溶 剂中，甲苯是优

选的。

[0074] 备选地,还可以使用乙二醇。

[0075] 根据本发明的电子传递组合物和调配物可另外包含例如选自以下的一种或多种其他组分或添加剂:表面活性化合物、润滑剂、润湿剂、分散剂、疏水剂、黏附剂、流动改进剂、消泡剂、除气剂、稀释剂(其可为反应性或非反应性)、助剂、着色剂、染料或颜料、敏化剂、稳定剂、纳米颗粒或抑制剂。

[0076] 在一个优选实施方式中,本发明的电子传递组合物进一步包含粘合剂。粘合剂类型不受特定限制;可使用技术人员已知的任何粘合剂。然而,粘合剂优选以这样的方式选择,以使其可溶于根据本发明的调配物中所包含的溶剂中。所述粘合剂优选选自聚苯乙烯(PS)、聚乙烯醇(PVA)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)及其共混物。

[0077] 本发明的电子传递组合物或调配物可通过包括以下步骤的方法加工成电子传递层:

[0078] (i) 将电子传递组合物或调配物沉积在支撑层上;和

[0079] (ii) 移除一种或多种溶剂以获得电子传递层,例如通过蒸发,优选在至少部分减压下和/或在高温下进行。

[0080] 任选地,以上方法可包括另一步骤(iii)干燥如此获得的电子传递层,优选在至少部分减压和/或高温下进行。所述干燥步骤可例如使用气刀进行。

[0081] 本发明的电子传递组合物和调配物可通过任何合适的方法沉积。器件的液体涂布技术比真空沉积技术更令人期望。溶液沉积法是尤其优选的。本发明的调配物能够使用多种液体涂布技术。优选的沉积技术包括但不限于浸涂、旋涂、喷墨印刷、喷嘴印刷、凸版印刷、丝网印刷、凹版印刷、刮刀涂布、滚筒印刷、反向滚筒印刷、平版胶印印刷、干式平版胶印印刷、柔性版印刷、卷筒纸(web)印刷、喷涂、幕涂、刷涂、狭缝染料涂布或移印。

[0082] 当需要制备高分辨率层和器件时,喷墨印刷是特别优选的。所选的本发明调配物可通过喷墨印刷或微量分配(microdispense)施用于预先制造的器件基底上。优选地,可使用工业压电打印头,诸如但不限于由Aprion、Hitachi-Koki、InkJet Technology、On Target Technology、Picojet、Spectra、Trident、Xaar所供应的那些,来将有机半导体层施用于基底。另外可使用半工业头(诸如由Brother、Epson、Konica、Seiko Instruments、Toshiba、TEC制造的那些)或单一喷嘴微量分配器(诸如由Microdrop和Microfab生产的那些)。

[0083] 待使用的支撑层类型不受特定限制。上面可沉积本发明的电子传递调配物的合适的支撑层的实例为金属氧化物基底和体(bulk)异质结层。

[0084] 本发明的调配物优选由溶液加工。这种加工技术的优选实例为旋涂和印刷技术。在这些加工技术中,印刷技术是优选的。为了通过喷墨印刷或微量分配来施用,化合物或聚合物应首先溶解于合适的溶剂中。溶剂必须满足上述要求且对所选打印头必须不具有任何有害影响。

[0085] 形成电子传递层的方法优选在至少10℃和至多150℃的基底温度下进行。

[0086] 本发明的组合物或调配物在光学、电光学、电子、电致发光或光致发光组件或器件中可用作电子传递材料。优选地,所述器件选自光电二极管、有机发光二极管、有机光伏器件和光电导体。最优选地,所述器件为光电二极管。在这些器件中,本发明的组合物或调

配物通常以薄层或薄膜形式施用。

[0087] 因此,本发明还提供了本发明的组合物或调配物在电子器件中的用途或包含根据本发明的电子传递组合物或调配物的电子器件。

[0088] 本发明另外提供了包含根据本发明的电子传递组合物或调配物的电子器件。尤其优选的器件为OFET、TFT、IC、逻辑电路、电容器、RFID标签、OLED、OLET、OPED、OPV、OPD、太阳能电池、激光二极管、光电导体、光电探测器、电子照相器件、电子照相记录器件、有机存储器件、传感器器件、电荷注入层、肖特基二极管、平坦化层、抗静电膜、导电性基底和导电性图案。更优选地,所述器件选自光电二极管、有机发光二极管、有机光伏和光电导体。最优选地,所述器件为光电二极管。

[0089] 根据本发明的优选器件包含例如以下按自底部至顶部的顺序所列的层:

[0090] (i) 任选的基底;

[0091] (ii) 充当阳极的高功函数电极,优选包含金属氧化物,诸如氧化铟锡(ITO);

[0092] (iii) 包含根据本发明的电子传递组合物的电子传递层;

[0093] (iv) 活性层,例如光敏层,其可为n型和p型有机半导体的共混物或两个不同层,其中之一者包含n型有机半导体,优选由n型有机半导体组成且另一者包含p型有机半导体,优选由p型有机半导体组成,由此形成体异质结(BHJ)层;

[0094] (v) 任选的传导层或空穴传输层,优选包含有机聚合物或聚合物共混物,例如聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)与聚(苯乙烯磺酸盐)的共混物(经常称为“PEDOT:PSS”);和

[0095] (vi) 阴极,优选包含例如银。

[0096] 根据本发明的优选备选器件包含例如以下按自底部至顶部的顺序所列的层:

[0097] (i) 任选的基底;

[0098] (ii) 充当阳极的高功函数电极,优选包含金属氧化物,诸如氧化铟锡(ITO);

[0099] (iii) 任选的传导层或空穴传输层,优选包含有机聚合物或聚合物共混物,例如聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)与聚(苯乙烯磺酸盐)的共混物(经常称为“PEDOT:PSS”);

[0100] (iv) 活性层,例如光敏层,其可为n型和p型有机半导体的共混物或两个不同的层,其中之一者包含n型有机半导体,优选由n型有机半导体组成且另一者包含p型有机半导体,优选由p型有机半导体组成,由此形成体异质结(BHJ)层;

[0101] (v) 包含根据本发明的电子传递组合物的电子传递层;和

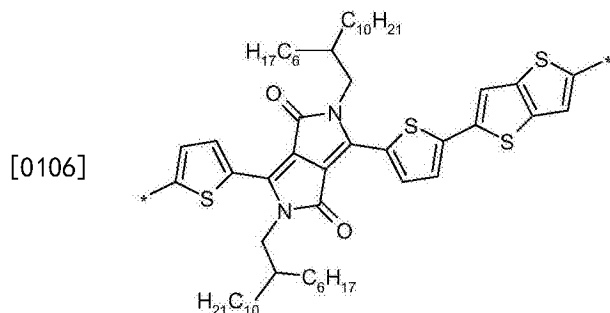
[0102] (vi) 阴极,优选包含例如银。

[0103] 为用于有机光伏或有机光电探测器器件中,使用包含或含有p型(一般但未必为电子供体)半导体和n型(一般但未必为电子受体)半导体,更优选基本上由其组成,非常优选排他性地由其组成的活性层。

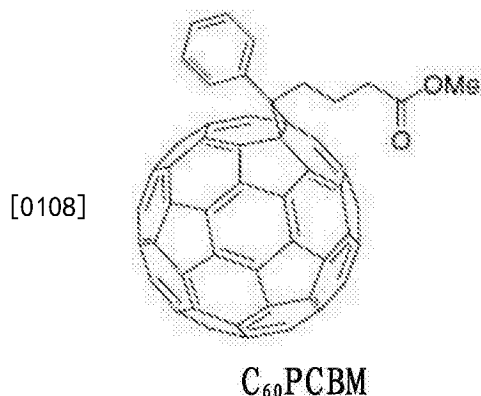
[0104] p型半导体可包含聚合物和/或金属氧化物或优选由其组成。p型半导体聚合物可例如选自以下:聚噻吩、聚苯胺、聚乙烯吡咯、聚亚苯基、聚苯基亚乙烯基、聚硅烷、聚亚噻吩基亚乙烯基、聚异硫茆、聚环戊二噻吩、聚硅环戊二噻吩(polysilacyclopentadithiophene)、聚环戊二噻唑、聚噻唑并噻唑、聚噻唑、聚苯并噻二唑、聚(噻吩氧化物)、聚(环戊二噻吩氧化物)、聚噻二唑并噻啉、聚苯并异噻唑、聚苯并噻唑、聚噻吩并噻吩、聚(噻吩并噻吩氧化物)、聚二噻吩并噻吩、聚(二噻吩并噻吩氧化物)、聚四氢异吡啶及其共聚物。p型半导体可为金属氧化物,其是本征p型半导体。这种本征p型半导体金属氧化物的实例为氧化

铜、锑铜氧化物和锑钛氧化物。备选地，p型半导体可为在用掺杂剂掺杂之后形成p型半导体的金属氧化物。其实例包括p型掺杂的氧化锌或p型掺杂的氧化钛。有用掺杂剂的实例包括氟化物、氯化物、溴化物和碘化物的盐或酸。

[0105] 特别合适的聚合物的实例为PDPPT-TT，其包含以下单体单元



[0107] n型半导体可为无机材料，诸如锌氧化物 (ZnO_x)、锌锡氧化物 (ZTO)、钛氧化物 (TiO_x)、钼氧化物 (MoO_x)、镍氧化物 (NiO_x) 或硒化镉 (CdSe)；或有机材料，诸如石墨烯或富勒烯或经取代的富勒烯，例如茚- C_{60} -富勒烯双加合物(如ICBA)或(6,6)-苯基-丁酸甲酯衍生的桥亚甲基 C_{60} 富勒烯(还称为“PCBM- C_{60} ”或“ C_{60} PCBM”)，其公开在例如G.Yu, J.Gao, J.C.Hummelen, F.Wudl, A.J.Heeger, Science 1995, 第270卷, 第1789页及其之后的内容中，且具有以下所示结构，或与例如 C_{61} 富勒烯基、 C_{70} 富勒烯基或 C_{71} 富勒烯基结构类似的化合物，或有机聚合物(参见例如Coakley, K.M. 和McGehee, M.D. Chem. Mater. 2004, 16, 4533)。



[0109] 优选地，活性层包含n型半导体，诸如富勒烯或经取代的富勒烯，例如PCBM- C_{60} 、PCBM- C_{70} 、PCBM- C_{61} 、PCBM- C_{71} 、双-PCBM- C_{61} 、双-PCBM- C_{71} 、ICMA- C_{60} (1',4'-二氢-萘并[2',3':1,2][5,6]富勒烯- C_{60})、ICBA- C_{60} 、oQDM- C_{60} (1',4'-二氢-萘并[2',3':1,9][5,6]富勒烯- C_{60} -1h)、双 oQDM- C_{60} 、石墨烯或金属氧化物，例如 ZnO_x 、 TiO_x 、 ZTO 、 MoO_x 、 NiO_x 或例如 CdSe 或 CdS 的量子点以形成OPV或OPD器件中的活性层。该器件优选进一步包含在活性层的一侧上的透明或半透明基底上的第一透明或半透明电极，和在活性层的另一侧上的第二金属或半透明电极。

[0110] 另外优选地，OPV或OPD器件在活性层与第一或第二电极之间包含一个或多个充当空穴传输层和/或电子阻挡层的额外缓冲层，其包含材料，诸如金属氧化物(例如 ZTO 、 MoO_x 、 NiO_x)、共轭聚合物电解质(例如PEDOT:PSS)、共轭聚合物(例如聚三芳基胺(PTAA))、有机化合物(例如N,N'-二苯基-N,N'-双(1-萘基)(1,1'-联苯)-4,4'-二胺(NPB)、N,N'-

二苯基-N,N'-(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(TPD)),或备选地充当空穴阻挡层和/或电子传输层,其包含材料,诸如金属氧化物(例如 ZnO_x 、 TiO_x)、盐(例如 LiF 、 NaF 、 CsF)、共轭聚合物电解质(例如聚[3-(6-三甲基铵己基)噻吩]、聚(9,9-双(2-乙基己基)-芴)-嵌段-聚[3-(6-三甲基铵己基)噻吩]或聚[(9,9-双(3'-(N,N-二甲基氨基)丙基)-2,7-芴)-交替-2,7-(9,9-二辛基芴)])或有机化合物(例如三(8-喹啉根合(quinolinolato))-铝(III)(Alq_3)、4,7-二苯基-1,10-菲咯啉)。

[0111] 为了在BHJ OPV或OPD器件中生产薄层,本发明的化合物、聚合物、聚合物共混物或调配物可通过任何合适的方法沉积。器件的液体(溶液)涂布比真空沉积技术更令人期望。溶液沉积法是尤其优选的。本发明的调配物能够使用多种液体涂布技术。优选的沉积技术包括但不限于浸涂、旋涂、喷墨印刷、喷嘴印刷、凸版印刷、丝网印刷、凹版印刷、刮刀涂布、滚筒印刷、反向滚筒印刷、平版胶印印刷、干式平版胶印印刷、柔性版印刷、卷筒纸印刷、喷涂、幕涂、刷涂、狭缝染料涂布或移印。对于OPV器件和模块区域的制造,与可挠性基底相容的印刷法是优选的,例如狭缝染料涂布、喷涂等。

[0112] OPV器件可例如为文献中已知的任何类型(参见例如Waldau等人,Appl.Phys.Lett.,2006,89,233517)。

[0113] 根据本发明的第一优选OPV器件包含以下层(以自底部至顶部的顺序):

[0114] -任选的基底,

[0115] -充当阳极的高功函数电极,其优选包含金属氧化物,例如ITO,

[0116] -任选的导电聚合物层或空穴传输层,其优选包含例如PEDOT:PSS(聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩):聚(苯乙烯-磺酸盐)),或TBD(N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺)或NBD(N,N'-二苯基-N,N'-双(1-萘基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺)的有机聚合物或聚合物共混物,

[0117] -包含p型和n型有机半导体、形成BHJ的层,还称为“活性层”,其可例如作为p型/n型双层或作为不同的p型和n型层,或作为p型和n型半导体的共混物存在,

[0118] -任选的具有电子传输性质的层,例如包含 LiF ,

[0119] -充当阴极的低功函数电极,优选包含金属,例如铝,

[0120] 其中至少一个电极,优选阳极,对可见光透明。

[0121] 根据本发明的第二优选OPV或OPD器件为倒置式OPV器件且包含以下层(以自底部至顶部的顺序):

[0122] -任选的基底,

[0123] -充当阴极的高功函数金属或金属氧化物电极,其包含例如ITO,

[0124] -具有空穴阻挡性质的层,其优选包含金属氧化物,如 TiO_x 或 Zn_x ,

[0125] -位于电极之间的包含p型和n型有机半导体、形成BHJ的活性层,其可例如作为p型/n型双层或作为不同的p型和n型层,或作为p型和n型半导体的共混物存在,

[0126] -任选的导电聚合物层或空穴传输层,其优选包含例如PEDOT:PSS或TBD或NBD的有机聚合物或聚合物共混物,

[0127] -充当阳极的电极,其包含高功函数金属,例如银,

[0128] 其中至少一个电极,优选阴极,对可见光透明。

[0129] 在本发明的OPV或OPD器件中,p型和n型半导体材料优选选自如上文所述的材料,

如聚合物/富勒烯系统。

[0130] 当活性层沉积在基底上时,其形成在纳米级水平下相分离的BHJ。关于纳米级相分离的讨论,参见Dennler等人,Proceedings of the IEEE,2005,93 (8) ,1429或Hoppe等人,Adv.Func.Mater,2004, 14 (10) ,1005。为使共混物形态优化和因此使OPV和OPD器件性能优化,随后可能需要任选的退火步骤。

[0131] 使器件性能优化的另一方法为制备用于OPV (BHJ) 器件的制造的 调配物,其中调配物可包含高沸点添加剂以通过正确方式促进相分离。已使用1,8-辛二硫醇、1,8-二碘辛烷、硝基苯、氯苯和其他添加剂来 获得高效率太阳能电池。实例公开于J.Peet等人Nat.Mater.,2007, 6,497或Fréchet等人.J.Am.Chem.Soc.,2010,132,7595-7597。

[0132] 本发明的化合物、聚合物、调配物和层还适于在OFET中用作半导体通道。因此,本发明还提供了一种OFET,其包含栅电极、绝缘(或 栅极绝缘层)层、源电极、漏电极和连接源电极与漏电极的有机半导体 通道,其中该有机半导体通道包含根据本发明的化合物、聚合物、聚合物共混物、调配物或有机半导体层。OFET的其他特征为本领域技术人员所熟知。

[0133] 对于N型场效晶体管,本发明的电子传递层还可用作表面处理材料以降低源电极/漏电极的功函数。

[0134] 其中OSC材料在栅极介电层与漏电极和源电极之间作为薄膜排列 的OFET通常为已知的,且例如描述于US 5,892,244、US 5,998,804、US 6,723,394中和背景部分中所引用的参考文献中。由于如使用根据 本发明的化合物的溶解性质和由此的大表面加工性的低成本生产的优势,因此这些FET的优选应用为诸如集成电路、TFT显示器和安全应用。

[0135] OFET器件中的栅电极、源电极和漏电极以及绝缘和半导体层可以 任何顺序排列,条件是源电极和漏电极与栅电极通过绝缘层隔开,栅 电极和半导体层均接触绝缘层且源电极和漏电极均接触半导体层。

[0136] 根据本发明的OFET器件优选包含:

[0137] -源电极,

[0138] -漏电极,

[0139] -栅电极,

[0140] -电子传递层,

[0141] -半导体层,

[0142] --一个或多个栅极绝缘体层,和

[0143] -任选的基底。

[0144] OFET器件可为顶栅器件或底栅器件。OFET器件的合适结构和制造 方法为本领域技术人员所知且描述于文献,例如US 2007/0102696 A1 中。

[0145] 栅极绝缘体层优选包含氟聚合物,如例如市售的Cytop[®]809M[®]或 Cytop[®]107M[®] (获自Asahi Glass)。栅极绝缘体层优选例如通过旋涂、刮刀涂布、线锭(wire bar)涂布、喷涂或浸涂或其他已知方法由包含 绝缘体材料和一种或多种具有一个或多个氟原子的溶剂(含氟溶剂), 优选全氟溶剂的调配物沉积。合适的全氟溶剂例如FC75[®] (获自Acros,目录号12380)。其他合适的氟聚合物和含氟溶剂在现有技术 中已知,例如全氟聚合物Teflon[®]AF[®]1600或2400 (获自DuPont) 或Fluoropel[®] (获自Cytonix) 或全氟溶剂FC

43[®] (Acros, 第12377 号)。尤其优选的是如公开于例如US 2007/0102696 A1或US 7,095,044中的具有1.0至5.0,非常优选1.8至4.0的低电容率(或介电常数)的有机介电材料(“低k材料”)。

[0146] 在安全应用中,OFET和具有根据本发明的半导体材料的其他器件(如晶体管或二极管)可用于RFID卷标或安全标记,以对具有价值的文件,如钞票、信用卡或身份证、国家身份文件、执照,或任何具有货币价值的产品,如邮票、票据、股票、支票等进行鉴定和防伪。

[0147] 备选地,根据本发明的材料可用于OLED中,例如作为平板显示器应用中的活性显示器材料,或作为例如液晶显示器的平板显示器的背光。使用多层结构实现普通OLED。发射层一般包夹在一个或多个电子传输层和/或空穴传输层之间。通过施加电压、电子和空穴作为电荷载体移向发射层,在那里它们的再结合导致发射层中所含的发光团单元激发且因此发光。本发明的化合物、材料和膜对应于它们的电学性质可用于一个或多个电荷传输层中。用于OLED中的合适的单体、低聚型和聚合型化合物或材料的选择、表征以及加工一般为本领域技术人员已知,参见例如Müller等人, Synth. Metals, 2000, 111-112, 31-34, Alcalá, J. Appl. Phys., 2000, 88, 7124-7128和其中所引用的文献。

[0148] 本发明另一方面涉及根据本发明的化合物的氧化和还原形式。电子损失或获得导致高度非定域离子形式的形成,其为高导电性的。当暴露于普通掺杂剂时,这可发生。合适掺杂剂和掺杂方法为本领域技术人员已知,例如由EP0528662、US5,198,153或W096/21659可知。

[0149] 掺杂过程通常意味着在氧化还原反应中用氧化或还原剂处理半导体材料以在材料中形成非定域离子中心,并且相应的反离子得自所应用的掺杂剂。合适的掺杂法包括例如在大气压力或在减压下暴露于掺杂蒸气,在含有掺杂剂的溶液中电化学掺杂,使掺杂剂接触半导体材料以便热扩散,和将掺杂剂离子植入半导体材料中。

[0150] 当将电子用作载体时,合适的掺杂剂为例如卤素(例如, I₂、Cl₂、Br₂、ICl、ICl₃、IBr和IF)、路易斯酸(例如PF₅、AsF₅、SbF₅、BF₃、BCl₃、SbCl₅、BBr₃和SO₃)、质子酸、有机酸或氨基酸(例如HF、HCl、HNO₃、H₂SO₄、HClO₄、FSO₃H和ClSO₃H)、过渡金属化合物(例如FeCl₃、FeOCl、Fe(ClO₄)₃、Fe(4-CH₃C₆H₄SO₃)₃、TiCl₄、ZrCl₄、HfCl₄、NbF₅、NbCl₅、TaCl₅、MoF₅、MoCl₅、WF₅、WCl₆、UF₆和LnCl₃(其中Ln为镧系元素)、阴离子(例如Cl⁻、Br⁻、I⁻、I₃⁻、HSO₄⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、ClO₄⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、FeCl₄⁻、Fe(CN)₆³⁻,和各种磺酸的阴离子,诸如芳基-SO₃⁻)。当空穴用作载体时,掺杂剂的实例为阳离子(例如H⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺和Cs⁺)、碱金属(例如Li、Na、K、Rb和Cs)、碱土金属(例如Ca、Sr和Ba)、O₂、XeOF₄、(NO₂⁺)(SbF₆⁻)、(NO₂⁺)(SbCl₆⁻)、(NO₂⁺)(BF₄⁻)、AgClO₄、H₂IrCl₆、La(NO₃)₃·6H₂O、FSO₂OOSO₂F、Eu、乙酰胆碱、R₄N⁺(R为烷基)、R₄P⁺(R为烷基)、R₆As⁺(R为烷基)和R₃S⁺(R为烷基)。

[0151] 导电形式的本发明化合物可在包括但不限于以下的应用中用作有机“金属”: OLED应用中的电荷注入层和ITO平坦化层、平板显示器和触控屏幕的膜、抗静电膜、印刷导电基底、电子应用(诸如印刷电路板和电容器(condenser))中的基底图案或区域(tract)。

[0152] 根据本发明的化合物和调配物还可适用于有机等离子体发射二极管(OPED)中,如例如Koller等人, Nat. Photonics, 2008, 2, 684中所述。

[0153] 根据另一用途,根据本发明的材料可单独与其他材料一起用于LCD或OLED器件

中的配向层中或用作LCD或OLED器件中的配向层,如例如US 2003/0021913中所述。使用根据本发明的电荷传输化合物可增加配向层的电导率。当用于LCD中时,该增加的电导率可降低可切换LCD盒中的有害残余直流影响且抑制图像粘滞或例如在铁电LCD中减少通过铁电LC的自发性极化电荷的切换所产生的残余电荷。当用于包含在配向层上提供的发光材料的OLED器件中时,该增加的电导率可增强发光材料的电致发光。具有介晶或液晶性质的根据本发明的化合物或材料可形成如上文所述的经取向的各向异性膜,其尤其适用作配向层以引发或增强在所述各向异性膜上提供的液晶介质中的配向。根据本发明的材料还可与可光异构化化合物和/或发色团组合用于光配向层中或用作光配向层,如US 2003/0021913 A1中所述。

[0154] 根据另一用途,根据本发明的材料,尤其它的水溶性衍生物(例如具有极性 or 离子性侧基)或离子掺杂形式,可用于用于探测和鉴别DNA序列的化学传感器或材料。例如在L.Chen,D.W.McBranch,H. Wang,R.Helgeson,F.Wudl和D.G.Whitten,Proc.Natl.Acad. Sci.U.S.A.,1999,96,12287;D.Wang,X.Gong,P.S.Heeger, F.Rininsland,G.C.Bazan和A.J.Heeger,Proc.Natl.Acad. Sci.U.S.A.,2002,99,49;N.DiCesare,M.R.Pinot,K.S.Schanze和J.R.Lakowicz,Langmuir,2002,18,7785;D.T. McQuade,A.E.Pullen, T.M.Swager,Chem.Rev.,2000,100,2537 中描述这种用途。

[0155] 除非上下文另外明确表明,否则如本文所用,本文术语的复数形式应视为包括单数形式,且反之亦然。

[0156] 贯穿本说明书的描述和权利要求,措词“包含”和“含有”和该措词的变化形式(例如,“包含(comprising)”和“包含(comprises)”)意指“包括但不限于”且并不意欲(并不)排除其他组分。

[0157] 应了解,可对本发明上述实施方式作出变化,同时仍然落在本发明的范围内。除非另外说明,否则本说明书中所公开的各特征可经用于相同、等效或类似目的的备选特征替换。因此,除非另外说明,否则所公开的各特征仅为通用系列的等效或类似特征的一个实例。

[0158] 本说明书中所公开的全部特征可以任何组合形式组合,但至少一些这种特征和/或步骤相互排斥的组合除外。特别地,本发明的优选特征适用于本发明的所有方面且可以任何组合形式使用。同样,以非必需组合形式描述的特征可分开使用(不以组合形式)。

[0159] 实施例

[0160] 本发明的优点进一步通过以下非限制性实施例说明。

[0161] 用于实施例中的所有材料均购自市售来源。富勒烯(诸如([6,6]-苯基-C₆₁-丁酸甲酯)PCBM)购自Nano-C.PDPPT-TT,聚-4-乙烯基苯酚(PVP)和Cs₂CO₃购自Sigma-Aldrich。PEDOT:PSS作为Clevios P VP A1 4083(大约1.5重量%溶液)购自Heraeus。

[0162] PEDOT:PSS的溶液用去离子水稀释50%且具有1%界面活性剂。PDPPT-TT和PCBM以1比1.5的比率溶解于二氯苯中使得总固体浓度为每毫升30mg固体。10%Cs₂CO₃和10%PVP的溶液分别于甲醇或2-乙氧基乙醇中制备。1%聚(苯乙烯-嵌段-丙烯酸)铯盐和1%羧基封端的聚苯乙烯铯盐的溶液于作为溶剂的甲苯中制备。

[0163] 器件制备和测量

[0164] ITO玻璃基底通过使用以下清洗程序清洗:在Dycon 90溶液中进行30分钟超声波

浴,接着用去离子水洗涤3次和在去离子水中再进行 30分钟超声波浴。随后ITO基底通过光刻法图案化,形成具有50mm²大小的点,接着进行清洗步骤。

[0165] 第一电子传递层 (ETL) 通过旋涂由Cs₂CO₃:PVP (0.5:1重量比) 但进一步在甲醇中稀释20倍以减小厚度的溶液沉积Cs₂CO₃:PVP,接着在热板上在120℃下退火10分钟来产生。该层的厚度小于3nm。第二类型的电子传递层 (ETL) 为通过旋涂法由1%甲苯溶液沉积的聚(苯乙烯-嵌段-丙烯酸) 铯盐。第三电子传递层 (ETL) 通过由在甲苯中的1%溶液沉积羧基封端的聚苯乙烯铯盐来产生。

[0166] 在顶部,PDPPT-TT:PCBM (1:1.5重量比) 的层和PEDOT-PSS的层通过刮刀涂布机 (K101控制涂布机系统) 在70℃温度下按顺序沉积。刮刀与基底之间的距离设定为15-50μm且速度设定为0.2m/min。PEDOT-PSS 和PDPPT-TT:PCBM的膜厚度分别为100nm和200nm。顶部Ag金属电极经由荫罩热沉积;金属点与底部ITO点匹配。顶部Ag电极厚度为50nm。三种类型光电二极管的分层结构列于表1中。

[0167] 表1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3
阴极	Ag	Ag	Ag
导电层	PEDOT-PSS	PEDOT-PSS	PEDOT-PSS
活性层	PDPPT-TT: PCBM	PDPPT-TT: PCBM	PDPPT-TT: PCBM
ETL	Cs ₂ CO ₃ : PVP	羧基封端的聚苯乙烯铯盐	聚(苯乙烯-嵌段-丙烯酸) 铯盐
阳极	ITO	ITO	ITO
基底	玻璃	玻璃	玻璃

[0169] 所有三个器件具有电子传递层 (ETL) 直接连接至ITO的所谓倒置式结构。电流-电压 (IV) 曲线在Keithley4200半导体表征系统上测定。用于光电流测量的光源为具有13mW输出功率的950nm发光二极管。测量装置经配置以使得大于50%的光到达光电二极管表面。

[0170] 实施例1、2和3的三种光电二极管的IV曲线在黑暗条件下展示出良好的性能。正向电流比反向电流大两个或三个数量级以上。在三个所测试的光电二极管中,实施例1展示出最佳性能,因为其正向电流比其他两个光电二极管的正向电流大一个数量级以上,而实施例1至实施例3的反向电流是相当的。

[0171] 在950nm光条件下,所有三个器件具有类似反向电流。实施例1的正向电流与暗电流相同,然而,实施例2和实施例3的正向电流比它们的暗电流大5-6倍。考虑到所有三个器件除了电子传递层 (ETL) 外具有相同功能层,且Cs₂CO₃:PVP的功函数比其他两个低0.1eV,不希望受理论束缚或限制,结果可暗示实施例2和实施例3中的注入电荷受ETL/Ag处的能量势垒 (energy barrier) 限制,且光子引发的载体对正向电流具有显著贡献。

[0172] 稳定性测量

[0173] 器件稳定性在非包封的器件上测试,在测量之间该器件在氮气下储存于手套箱中。为了测量,将该器件从手套箱中转移出且暴露于环境条件持续大约一个小时,这大致为单次测量所需的时间。在完成测量后,将器件再引入手套箱中。图2展示了手套箱中暗电流和光电流对储存时间。电流在-4V下在黑暗中以及在950nm照射 (13mW) 下测量。

[0174] 如图2中所表示,所有三个光电二极管在测量时间段期间展示出 非常良好至优异的长期稳定性。实施例2的暗电流甚至在90小时储存 时间后开始增加,但是目前对此现象的原因尚不清楚。

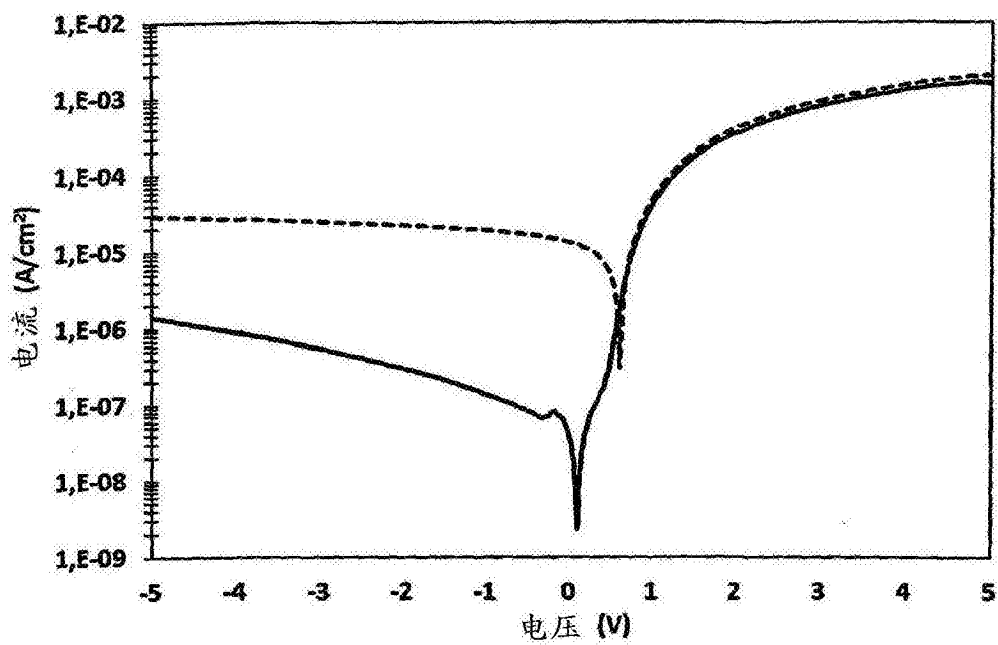


图1a

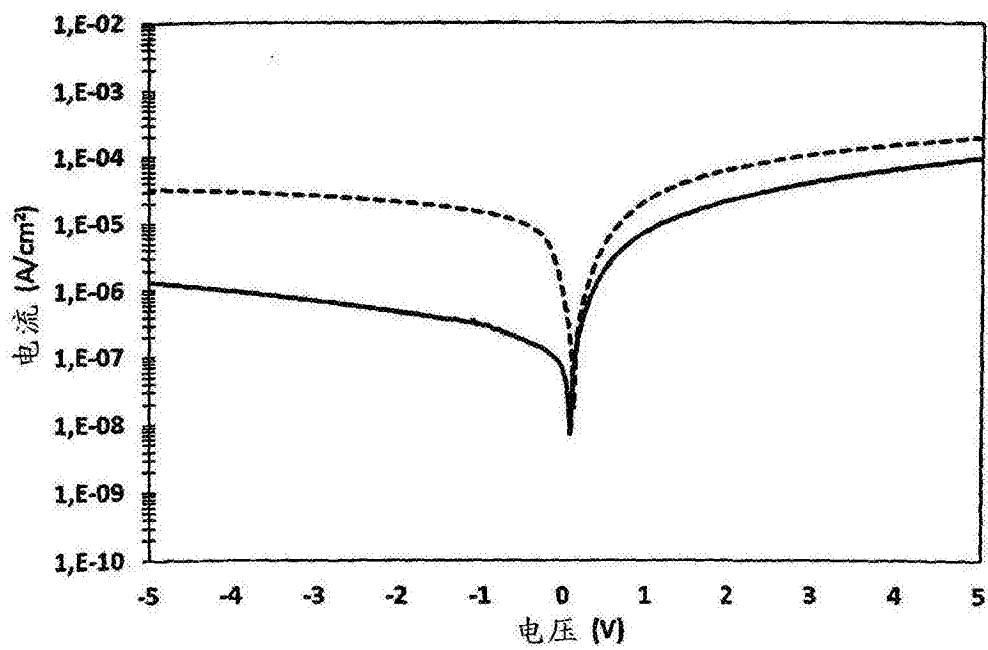


图1b

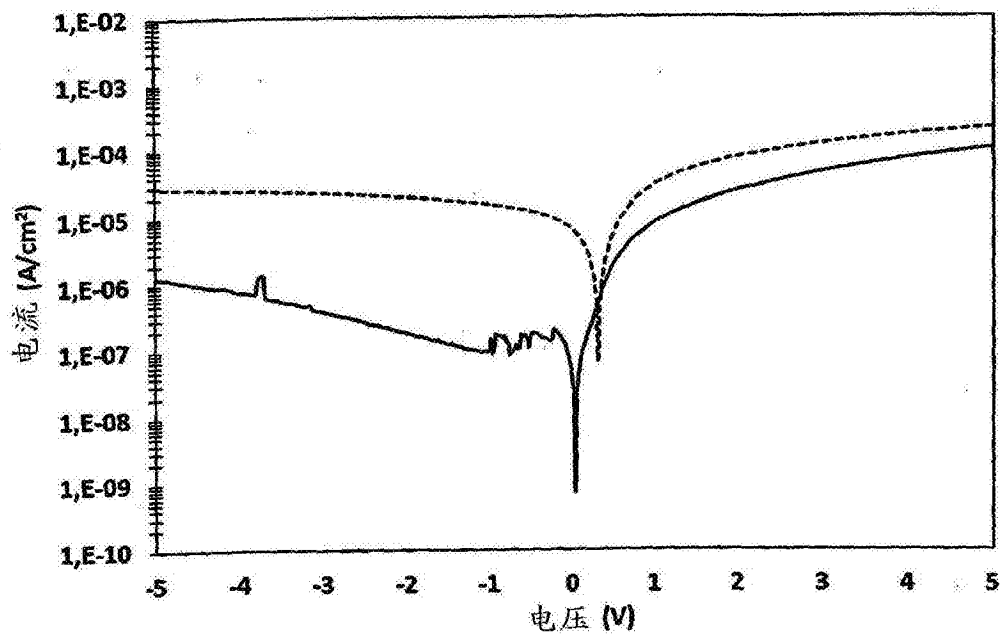


图1c

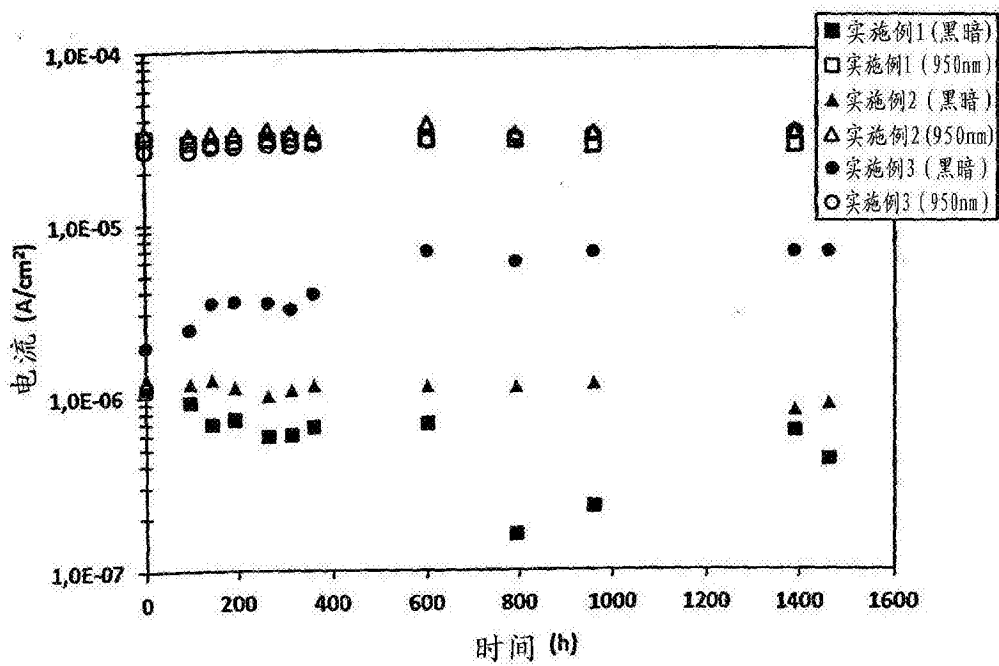


图2