



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101728485 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 06

(21) 申请号 200910207275. 1

(22) 申请日 2009. 10. 23

(30) 优先权数据

08018557. 2 2008. 10. 23 EP

(73) 专利权人 诺瓦莱德公开股份有限公司

地址 德国德雷斯頓

(72) 发明人 奥拉夫·蔡卡 斯特芬·维尔曼

克里斯汀·巴赫曼 萨沙·多罗克

安斯加尔·维尔纳

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郭国清 樊卫民

(51) Int. Cl.

H01L 51/00 (2006. 01)

C07C 255/35 (2006. 01)

C07C 255/51 (2006. 01)

C07D 213/61 (2006. 01)

审查员 王丹

权利要求书 2 页 说明书 10 页

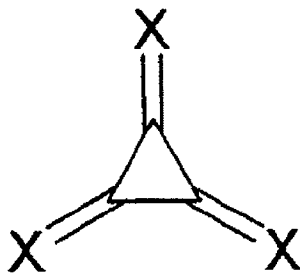
(54) 发明名称

轴烯化合物以及它们的用途

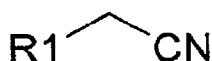
(57) 摘要

本发明涉及轴烯化合物, 并涉及它们作为用于掺杂有机半导体基质材料的掺杂剂、作为阻断剂材料、作为电荷注入层、作为电极材料以及有机半导体的用途, 以及使用它们的电子组件和有机半导体材料。

1. 一种有机内消旋化合物作为用于掺杂有机半导体基质材料的有机掺杂剂、作为阻断剂层、作为电荷注入层或者作为有机半导体自身的用途,其特征在于该内消旋化合物是具有以下化学式的轴烯化合物:



其中每个 X 是



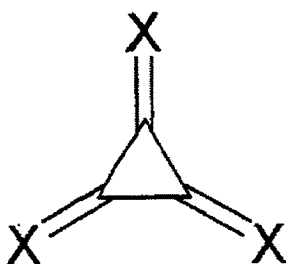
其中每个 R1 独立地选自芳基和杂芳基,芳基和杂芳基至少部分地用电子受体基团取代。

2. 根据权利要求 1 的用途,其特征在于所述芳基和杂芳基完全用电子受体基团取代。

3. 根据权利要求 1 的用途,其特征在于该电子受体基团选自氰基、氟、三氟甲基、氯和溴。

4. 根据权利要求 1 或 3 的用途,其特征在于 R1 选自全氟吡啶-4-基,四氟-4-(三氟甲基)苯基,4-氰基全氟苯基,二氯-3,5-二氟-4-(三氟甲基)苯基和全氟苯基。

5. 具有以下化学式的轴烯化合物



其中每个 X 是



其中每个 R1 独立地选自芳基和杂芳基,芳基和杂芳基至少部分地用电子受体基团取代。

6. 根据权利要求 5 的轴烯化合物,其特征在于所述芳基和杂芳基完全用电子受体基团取代。

7. 根据权利要求 5 的轴烯化合物,其选自 (2E,2' E,2'' E)-2,2',2''-(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(全氟苯基)-乙腈), (2E,2' E,2'' E)-2,2',2''-(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(全氟吡啶-4-基)-乙腈), (2E,2' E,2'' E)-2,2',2''-(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(4-氰基全氟苯基)-乙腈), (2E,2' E,2'' E)-2,2',2''-(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(2,3,5,6-四氟-4-(三氟甲基)苯基)-乙腈),以及 (2E,2' E,2'' E)-2,2',2''-(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(2,6-二氯-3,5-二氟-4-(三氟甲基)苯基)-乙腈)。

8. 根据权利要求 5 的轴烯化合物或它们的自由基阴离子盐、二阴离子盐或它们具有供体的电荷转移络合物作为有机导体、铁磁体或者电或光致变色材料的用途。

9. 含有至少一种有机基质化合物和一种掺杂剂的有机半导体材料,其特征在于该掺杂剂是一种以上根据权利要求 5 所述的轴烯化合物。

10. 根据权利要求 9 的有机半导体材料,其特征在于该基质化合物选自酞菁铜络合物 (CuPc), 4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基-氨基)三苯胺(m-MTDATA), 4,4',4''-三(N-(2-萘基)-N-苯基-氨基)三苯胺(2-TNATA), MeO-TPD(N,N,N',N'-四(4-甲氧基-苯基)联苯胺), (2,2',7,7'-四-(N,N-二苯胺)-9,9'-螺二芴(螺-TTB), N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二(苯基)-联苯胺, N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二(苯基)-9,9'-螺-二芴, 9,9'-二[4-(N,N-二-联苯-4-基-氨基)苯基]-9H-芴, N,N'-二(菲-9-基)-N,N'-二(苯基)-联苯胺, 2,2'-二[N,N-二(联苯-4-基)氨基]9,9'-螺-二芴, 1,3,5-三{4-[二(9,9'-二甲基-芴-2-基)氨基]苯基}苯, 以及三(三联苯-4-基)胺。

11. 根据权利要求 9 或 10 的有机半导体材料,其特征在于掺杂剂与基质分子的摩尔掺杂比例和/或掺杂剂与聚合物基质分子的单体单元的掺杂比例在 1:1~1:100,000 之间。

12. 一种具有电子功能活性区域的电子组件,其特征在于使用至少一种根据权利要求 5 所述的轴烯化合物生产该电子功能活性区域。

13. 根据权利要求 12 的电子组件,其特征在于该电子功能活性区域包含有机半导体基质材料,该有机半导体基质材料用至少一种掺杂剂进行掺杂以改变该半导体基质材料的电子性质,其中至少一种根据权利要求 5 的轴烯化合物是所述的掺杂剂。

14. 根据权利要求 12 或 13 的电子组件,其形式为光伏电池,有机二极管或有机场效应晶体管。

15. 根据权利要求 12 或 13 的电子组件,其形式为有机发光二极管。

轴烯化合物以及它们的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及轴烯 (radialene) 化合物以及涉及它们的如下用途: 作为为改变半导体基质材料的电性能而掺杂有机半导体的有机掺杂剂, 作为阻断剂材料和电荷注入层以及作为电极材料。本发明还涉及有机半导体材料, 并涉及其中使用轴烯化合物的电子组件。

背景技术

[0002] 在本申请中, 所有环原子是 sp^2 杂化并且至可能的范围携带环外的 C-C 双键的脂环被指定为轴烯, 同样参见 H. Hopf 和 G. Maas, *Angew. Chem.* (1992), 8, 955。轴烯的结构基于氧碳 (oxocarbon) 和假氧碳 (pseudooxocarbon) 化合物。氧碳和假氧碳化合物以非苯型芳烃而著称, 例如参见 G. Seitz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980), 804-807 页。第一种氧碳化合物克酮酸钾由 L. Gmelin 在 1825 年从碳酸钾和煤制得。其中至少一个氧原子被别的杂原子替代的那些化合物被称为假氧碳, 如本领域普通技术人员所容易理解的那样。

[0003] 若干年前已经知道有机半导体能够通过掺杂很大地影响它们的导电性。这些有机半导体基质材料能够由具有良好电子供体性质的化合物或者由具有良好电子受体性质的化合物合成。强的电子受体诸如四氰基醌二甲烷 (TCNQ) 或 2,3,5,6- 四氟代 - 四氰基 -1,4- 苯醌二甲烷 (F4TCNQ) 已知用于掺杂电子供体材料 (HT), M. Pfeiffer, A. Beyer, T. Fritz, K. Leo, *Appl. Phys. Lett.*, 73 (22), 3202-3204 (1998) 和 J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, *Appl. Phys. Lett.*, 73 (6), 729-731 (1998)。受体分子通过在类电子供体基体材料 (空穴传输材料) 中的电子传递步骤产生所谓的空穴, 该基体材料的传导性取决于空穴的数量和移动性或多或少显著地改变。例如, N, N' - 全芳香化联苯胺, 诸如 TPD 或 N, N', N'' - 全芳香化星形化合物, 诸如物质 TDATA, 或者然而还有某些金属酞菁, 诸如特别是酞菁锌 ZnPc, 被称为具有空穴传输特性的基体材料。

[0004] 然而, 因为大规模生产工厂或者工业规模的制造工艺不能总是足够精确, 这导致对于获得所要求产品的质量或者不希望得到的产品偏差的步骤中高的控制和调节费用, 所以之前描述的化合物对在掺杂半导体有机层或者具有这种掺杂层的相应电子组件的生产中的技术使用是不利的。而且, 因为所说的在掺杂剂处理中的生产困难能够导致电子组件中不希望的不规则或者电子组件中不希望的老化效应, 所以对于诸如发光二极管 (OLEDs)、场效应晶体管 (FET) 或者太阳能电池自身的电子组件, 以前已知的有机受体在使用时存在缺点。然而, 同时应该认为待用掺杂剂具有非常高的电子亲合力 (还原电位) 及其他适合应用情况的性质, 例如在特定条件下掺杂剂还共同决定有机半导体层的传导性或者其他电特性。基质材料 HOMO (最高占有分子轨道) 和掺杂剂 LUMO (最低空分子轨道) 的能量位置对于掺杂效应是决定性的。

发明内容

[0005] 本发明的任务是克服现有技术的缺点, 特别是制造可被用于特别是作为对有机半导体掺杂的掺杂剂的, 可利用的新有机内消旋化合物, 而且其生产过程中能够更容易地

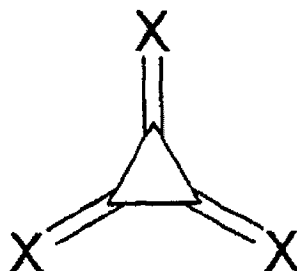
处理,并且产生有机半导体材料能够可再生地制造的电子组件。尤其是,具有深 HOMO 的空穴传输材料应该能被新有机内消旋化合物掺杂。

[0006] 该任务通过本申请的独立权利要求而解决。优选的实施方式公开在从属权利要求中。

[0007] 具体地,本申请涉及如下方面:

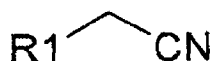
[0008] 1. 一种有机内消旋化合物作为用于掺杂有机半导体基质材料的有机掺杂剂、作为阻断剂层、作为电荷注入层或者作为有机半导体自身的用途,其特征在于该内消旋化合物是具有以下化学式的轴烯化合物:

[0009]



[0010] 其中每个 X 是

[0011]



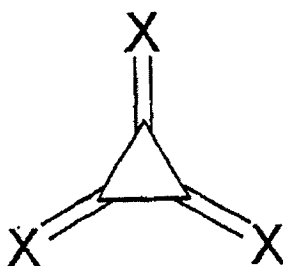
[0012] 其中每个 R1 独立地选自芳基和杂芳基,芳基和杂芳基至少部分地,优选完全用电子受体基团取代。

[0013] 2. 根据上述第 1 方面的用途,其特征在于所述电子受体基团选自氰基、氟、三氟甲基、氯和溴。

[0014] 3. 根据上述第 1 方面或第 2 方面的用途,其特征在于 R1 选自全氟吡啶 -4- 基,四氟 -4-(三氟甲基)苯基,4-氰基全氟苯基,二氯 -3,5-二氟 -4-(三氟甲基)苯基和全氟苯基。

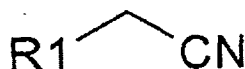
[0015] 4. 具有以下化学式的轴烯化合物:

[0016]



[0017] 其中每个 X 是

[0018]



[0019] 其中每个 R1 独立地选自芳基和杂芳基,芳基和杂芳基至少部分地,优选完全用电子受体基团取代。

[0020] 5. 根据上述第 4 方面的轴烯化合物,其选自:

[0021] (2E,2' E,2'' E)-2,2',2''-(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(全氟苯基)-乙腈),

[0022] (2E,2' E,2'' E)-2,2',2''-(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(全氟吡啶-4-基)-乙腈),

[0023] (2E,2' E,2'' E)-2,2',2''-(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(4-氰基全氟苯基)-乙腈),

[0024] (2E,2' E,2'' E)-2,2',2''-(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(2,3,5,6-四氟-4-(三氟甲基)苯基)-乙腈),以及

[0025] (2E,2' E,2'' E)-2,2',2''-(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(2,6-二氯-3,5-二氟-4-(三氟甲基)苯基)-乙腈)。

[0026] 6. 根据上述第4方面的轴烯化合物或它们的自由基阴离子盐、二阴离子盐或它们具有供体的电荷转移络合物作为有机导体、铁磁体或者电或光致变色材料的用途。

[0027] 7. 含有至少一种有机基质化合物和一种掺杂剂的有机半导体材料,其特征在于所述掺杂剂是一种以上根据权利要求4所述的轴烯化合物。

[0028] 8. 根据上述第7方面的有机半导体材料,其特征在于所述基质化合物选自:

[0029] 酞菁铜络合物(CuPc),

[0030] 4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基-氨基)三苯胺(m-MTDATA),

[0031] 4,4',4''-三(N-(2-萘基)-N-苯基-氨基)三苯胺(2-TNATA),

[0032] MeO-TPD(N,N,N',N'-四(4-甲氧基-苯基)联苯胺),

[0033] (2,2',7,7'-四-(N,N-二苯基氨基)-9,9'-螺二芴(螺-TTB),

[0034] N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二(苯基)-联苯胺,

[0035] N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二(苯基)-9,9-螺-二芴,

[0036] 9,9-二[4-(N,N-二-联苯-4-基-氨基)苯基]-9H-芴,

[0037] N,N'-二(菲-9-基)-N,N'-二(苯基)-联苯胺,

[0038] 2,2'-二[N,N-二(联苯-4-基)氨基]9,9-螺-二芴,

[0039] 1,3,5-三{4-[二(9,9-二甲基-芴-2-基)氨基]苯基}苯,以及

[0040] 三(三联苯-4-基)胺。

[0041] 9. 根据上述第7方面或第8方面的有机半导体材料,其特征在于掺杂剂与基质分子的摩尔掺杂比例和/或掺杂剂与聚合物基质分子的单体单元的掺杂比例在1:1~1:100,000之间。

[0042] 10. 一种具有电子功能活性区域的电子组件,其特征在于使用至少一种以上根据上述第4方面所述的轴烯化合物生产该电子功能活性区域。

[0043] 11. 根据上述第10方面的电子组件,其特征在于所述电子功能活性区域包含有机半导体基质材料,该有机半导体基质材料用至少一种掺杂剂进行掺杂以改变该半导体基质材料的电子性质,其中至少一种或多种根据上述第4方面的轴烯化合物是所述的掺杂剂。

[0044] 12. 根据上述第10方面或第11方面的电子组件,其形式为有机发光二极管,光伏电池,有机二极管或有机场效应晶体管,优选为有机太阳能电池。

[0045] 在根据本发明的化合物中,LUMO的位置如此低使得更多技术上有趣的空穴传输材料现在首次可以被有效地掺杂。由于LUMO非常低的位置以及相关的化合物高的还原潜在

性,甚至太阳能电池的性能效率也能显著改善。在其他方面不变的条件下,与常规掺杂剂相比,使用基本上较低数量的待用掺杂材料就能够获得某些规模的掺杂效应(例如某一传导性的掺杂层)。另外,由于它们的高极性,这些化合物在有机层中扩散性是非常稳定的。通过制造可利用的轴烯作为掺杂剂,使得可能在低的扩散系数下在特别的组件中,掺杂剂有利的电子亲合性有可能给予有机半导体基质充分的电传导性,这确保了组件结构能及时稳定。而且,通过掺杂剂能够改进接触面的载流子注入掺杂层。而且,由于使用根据本发明的化合物,掺杂的有机半导体材料以及得到的电子组件能够具有改善的长期稳定性。这涉及例如超时传导性的减少或损失。而且这涉及被掺杂层的稳定性,该被掺杂层布置在接近电光组件的非掺杂层,使得电光组件的电光性质(诸如光发射量子产率或者太阳能电池的效能等结果)具有增加的长期稳定性。

[0046] 已经发现如权利要求所公开的[3]-轴烯化合物[3]-轴烯化合物对实现本发明特别有用。这些化合物能够掺杂所有通用的 OLED 空穴传输材料。尤其是,能够掺杂具有深 HOMO 的空穴传输材料。

[0047] 如权利要求所公开的[3]-轴烯化合物是强的电子受体并且容易形成自由基离子盐(其中[3]-轴烯化合物能够携带例如一个、两个或更多负电荷)或者具有电子供体化合物的电荷转移络合物。这些自由基离子盐或者电荷转移络合物具有各种不同有用的应用,能够用于电荷注入层、电荷迁移层、有机导体、铁磁体或者电致变色或光致变色体。

[0048] 通过进行掺杂实验,人们发现被用于以下实施例的化合物给出良好的掺杂性质。尤其重要的是,注意到由给出具有在 0V vs. Fc/Fc⁺ 到 0.4V vs. Fc/Fc⁺ 范围内还原电位的强接受化合物的那些化合物所限定的取代形式。Fc/Fc⁺ 照常表示二茂铁/二茂铁离子氧化还原电对。还原电位被认为能够测量分子的 LUMO。良好的取代形式包括完全被受体单位(诸如氰基、氟、氯、溴等等)取代的六元(杂)环,在环丙烷化合物中作为功能单元。六元(杂)环例如可以是全氟代吡啶-4-基,四氟代-4-(三氟甲基)苯基,4-氰基全氟苯基,二氯代-3,5-二氟代-4-(三氟甲基)苯基,以及全氟苯基。

[0049] 对于 p 掺杂的 OLED 或者有机太阳能电池,通常空穴注入材料诸如酞菁铜络合物(CuPc),4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基-氨基)三苯胺(m-MTDATA),4,4',4''-三(N-(2-萘基)-N-苯基-氨基)三苯胺(2-TNATA)或者 MeO-TPD(N,N,N',N'-四(4-甲氧基-苯基)联苯胺),或者螺-TTB(2,2',7,7'-四-(N,N-二苯胺)-9,9'-螺二芴,也称作螺-TTP)被受体材料掺杂。然后层次序例如:阳极/p-掺杂 HIL/EBL/EML/ETL/LiF/阴极。这里,HIL 表示空穴注入层,EBL 表示电子阻断层,EML 表示(光)发射层,ETL 表示电子传输层,LiF 表示氟化锂层。这种 HIL 材料具有典型的相对低的在 0V 到 0.1V vs. Fc/Fc⁺ 范围内的氧化电位。氧化电位可以被认为是分子 HOMO 的量度。然而,为了获得良好的掺杂结果,还需要通常用作 HTL 或者 EBL 材料的主体材料。它们常常具有较高的在 0.2 到 0.4V vs. Fc/Fc⁺ 范围内的氧化电位。值得注意的是所选择的掺杂剂在 HIL 类型主体和 HTL 类型主体中提供同样高的传导性。HTL 类型材料例如:N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二(苯基)-联苯胺,N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二(苯基)-9,9-螺-二芴,9,9-二[4-(N,N-二-联苯-4-基-氨基)苯基]-9H-芴,N,N'-二(菲-9-基)-N,N'-二(苯基)-联苯胺,2,2'-二[N,N-二(联苯-4-基)氨基]9,9-螺-二芴,1,3,5-三{4-[二(9,9-二甲基-芴-2-基)氨基]苯基}苯,三(三联苯-4-基)胺。

[0050] 例如在 OLEDs 的生产中,具有根据本发明所使用化合物的基材上的沉积速率能够如通常所使用的那样测定,例如使用石英厚度监视器。特别地,为了调整掺杂比例,基质材料和掺杂剂沉积速率的比例能够通过使用两个单独的石英厚度监视器独立测量它们来测量。

[0051] 应该理解根据本发明所使用的化合物优选它们或多或少蒸发或者实际上不分解。然而,必要时,甚至能够使用有目的的前体作为释放根据本发明使用的化合物的掺杂来源,例如,比如挥发性的或非挥发性的无机或有机酸的酸加合盐,或者它们的电荷转移络合物,其酸和/或电子供体优选是非挥发性的或仅仅轻微挥发性的或者该电荷转移络合物本身用作掺杂剂。

[0052] 优选以这样的方式选择掺杂剂,使得它在其他方面相同的情况下,诸如特别是在给定的基质材料(例如酞菁锌或者在下面提到的其他基质材料)的掺杂浓度(摩尔比、掺杂试剂:基质、层厚度、电流强度)下,产生正好与 F4TCNQ 一样高或优选比 F4TCNQ 高的导电率,例如导电率(s/cm)大于/等于作为掺杂剂的 F4TCNQ 的 1.1 倍、1.2 倍或大于/等于作为掺杂剂的 F4TCNQ 的 1.5 倍或两倍。

[0053] 根据本发明使用的掺杂剂优选以这样的方式选择,使得在 100℃至室温(20℃)的温度变化后,用它掺杂的半导体有机材料在 100℃下仍然具有导电率(s/cm)值的 $\geq 20\%$,优选 $\geq 30\%$,尤其优选 $\geq 50\%$ 或 60% 。

具体实施方式

[0054] 氧碳,假氧碳和轴烯结构的制备

[0055] 第一个氧碳化合物,克酮酸钾,在 1825 年由 L. Gmelin 从碳酸钾和煤制得。氧碳和它们的酯和卤化物优选与富电子化合物诸如脂肪族和芳香族胺、芳香族和杂芳族化合物反应, A. H. Schmidt, Synthesis(1980)961。在路易斯酸或 CH 酸性化合物的存在下通过强碱从四氯代环丙烯和酚得到的反应产物尤其适合于根据本发明的应用,比如芳基乙腈, 1,3-二酮, 环戊二烯, 丙二腈, 受体取代的二芳基甲烷, 贫电子的二杂芳基甲烷。在进行氧化后获得 [3]-轴烯, R. West 等人, J. Org. Chem. (1975)402295 ;T. Kazuka T. Shinji, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1994)519 ;T. Fukunaga 等人 JACS(1976)98610。

[0056] 基质材料

[0057] 本发明记载了用于有机半导体材料诸如空穴传输材料 HT,即通常用于 OLEDs 或有机太阳能电池的适当掺杂剂。半导体材料优选是本质上空穴传导的。随后给出能够和本发明的轴烯类掺杂剂一起应用的材料的示例性描述。

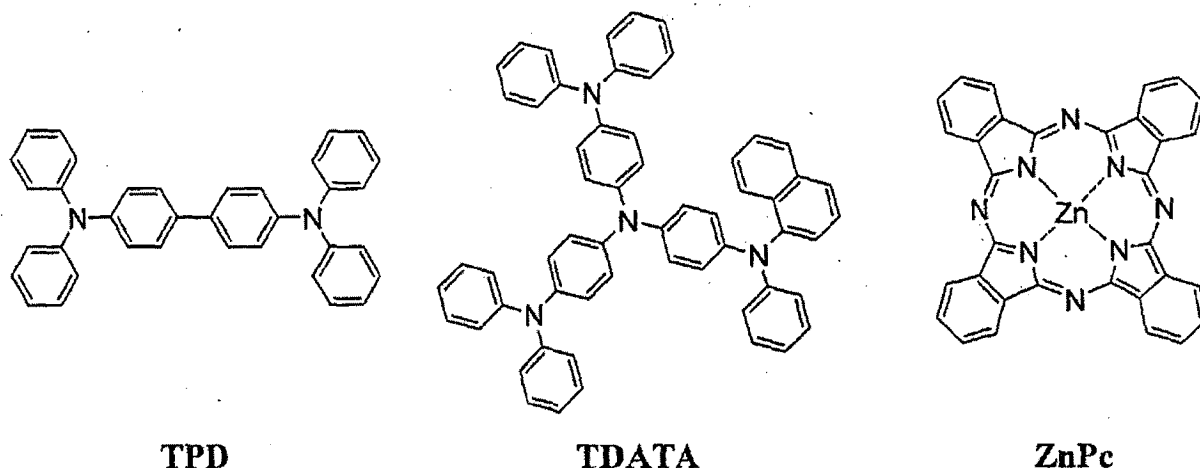
[0058] 基质材料能够部分地(> 10 或 > 25 重量%)或基本上(> 50 重量%或 > 75 重量%)或完全由下列物质组成:酞菁金属络合物,紫菜碱络合物,尤其是紫菜碱金属络合物,寡聚噻吩、寡聚苯基、寡聚亚苯基亚乙烯基或寡聚茈化合物,其中寡聚物优选包含 2-500 以上,优选 2-100 或 2-50 或 2-10 以上的单体单元。寡聚物还可以包含 > 4 、 > 6 或 > 10 个或更多单体单元,还特别用于以上提到的范围,这样例如 4 或 6-10 个单体单元,6 或 10-100 个单体单元,或 10-500 个单体单元。还可以使用聚合物基质材料。单体和寡聚物可以被取代或不被取代,并且甚至可以存在所提及寡聚物的封端或混合聚合产物,以及具有三芳基胺单元的化合物或螺二茈化合物。所提及的基质材料还可以彼此组合的方式存在,也任选

与别的基质材料组合。基质材料可以具有供电子取代基,诸如具有降低的电离能或降低基质材料电离能的烷基或烷氧基。

[0059] 用作基质材料的酞菁金属络合物或紫菜碱络合物可以具有主族金属原子或副族金属原子。金属原子 Me 可以是 4、5 或 6 重配位的,例如以氧 ($\text{Me} = \text{O}$)、二氧 ($\text{O} = \text{Me} = \text{O}$) 亚胺、二亚胺、羟、二羟、氨或二氨络合物的形式,不限于此。酞菁络合物或紫菜碱络合物各自可以被部分氢化,然而优选内消旋环系不被干扰。酞菁可以含有例如镁、锌、铁、镍、钴、铜或氧钒基 ($=\text{VO}$) 作为中心原子。在紫菜碱络合物情况下,可以存在同样的或别的金属原子或氧杂原子。

[0060] 特别地,这些可掺杂的空穴传输材料 HT 可以是芳化的联苯胺,例如 N, N' - 全芳化联苯胺或别的二胺诸如 TPD 类型的二胺(其中一个、几个或所有芳基可以具有芳香杂原子),适当芳化的星形化合物诸如 N, N', N'' - 全芳化星形化合物诸如化合物 TDATA(其中一个、几个或所有芳基可以具有芳香杂原子)。所述芳基可以包含苯基、萘基、吡啶、喹啉、异喹啉、哒嗪、嘧啶、吡嗪、吡唑、咪唑、噁唑、呋喃、吡咯、吡啶等等,尤其用于每种上述的化合物。特定化合物的苯基可以部分或完全地被噻吩基团替代。

[0061]



[0062] 应当理解能够使用具有半导体性质的甚至其他适当的有机基质材料,特别是空穴传导材料。

[0063] 掺杂

[0064] 掺杂可以特别是以这样的方式进行:基质分子与掺杂剂的摩尔比,或者在寡聚基质材料情况下基质单体数与掺杂剂的摩尔比为1:100000,优选1:10000,尤其优选1:5至1:1000,例如1:10至1:100,例如大约1:50至1:100或1:25至1:50。

[0065] 掺杂剂的蒸发

[0066] 用根据本发明所用掺杂剂掺杂特定基质材料（这里优选表示空穴传导基质材料HT）可以通过下列步骤的一个或组合进行：

[0067] a) 在真空中混合蒸发 HT 源和一种掺杂剂

[0068] b) 顺序沉积 HT 和掺杂剂并随后通过热处理内向扩散掺杂剂

[0069] c) 通过掺杂剂的溶液掺杂 HT 层, 随后通过热处理蒸发该溶剂

[0070] d) 通过将掺杂剂层施用于 HT 层表面的一侧或两侧, 表面掺杂 HT 层

[0071] e) 制造主体和掺杂剂的溶液并自溶液形成膜, 例如通过涂覆、流延或印刷技术或

者其它本领域普通技术人员已知的膜制造技术。

[0072] 可以以这样的方式进行掺杂,使得在加热和 / 或辐照下,掺杂剂从那些释放掺杂剂的前体化合物中蒸发。辐照可以通过电磁辐射,尤其是可见光、紫外光或红外光进行,例如通过激光或通过其它辐射类型。为了便于通过转化为激发态分解络合物而蒸发化合物,蒸发所必需的加热可以基本上通过辐照便利地产生,并且还可以以有意的的方式辐射入待蒸发的化合物或前体或化合物络合物诸如电荷转移络合物的某些能带中。应当理解在下面描述的蒸发条件涉及那些不用辐照而且均匀的蒸发条件将用于比较的目的。

[0073] 例如,能够使用以下作为前体化合物:

[0074] a) 具有高蒸发温度的掺杂剂与惰性、非挥发性物质(例如聚合物、分子筛、氧化铝、硅胶以及寡聚物或别的有机或无机物质)的混合物或化学计量或混合的结晶化合物,其中掺杂剂主要通过范德华力和 / 或氢桥键结合至这种物质。

[0075] b) 掺杂剂与一种或多或少电子供体类型的非挥发性化合物 V 的混合物或化学计量或混合的结晶化合物,其中或多或少完全的电荷转移发生在具有高蒸发温度的掺杂剂与在电荷转移络合物中作为具有或多或少富电子的多芳香或杂芳香化合物或别的有机或无机物质的化合物 V 之间。

[0076] c) 掺杂剂与那些与掺杂剂一起蒸发并且具有同待掺杂物质 HT 相同或较高电离能物质的混合物或化学计量或混合的结晶化合物,使得该物质在有机基质材料中不形成对于空穴的陷阱。根据本发明,在这里该物质还可以和基质材料一致,例如是金属酞菁或联苯胺衍生物。其它适当的挥发性共物质(诸如对苯二酚,1,4- 苯二胺或 1- 氨基 -4- 羟基苯)或其他化合物形成酞氢酞或其它电荷转移络合物。

[0077] 电子组件

[0078] 能够这样生产含有它们的多个电子组件或设备:使用根据本发明的有机化合物用于生产可以特别是以层或输电线路径的形式布置的被掺杂有机半导体材料。特别地,根据本发明的掺杂剂可用于生产有机发光二极管(OLED),有机太阳能电池,有机二极管,尤其是具有高整流比诸如 10^3 - 10^7 ,优选 10^4 - 10^7 或 10^5 - 10^7 的那些,或者有机场效应晶体管。能够通过根据本发明的掺杂剂改善掺杂层的导电率和 / 或改善接触面的载流子注入掺杂层。特别是在 OLEDs 或者太阳能电池的情况下,该组件能够具有 pin 结构(装置具有一个以上 p- 掺杂空穴传输层和 / 或一个以上 n 掺杂电子传输层)或者反转结构(顶部电极和空穴传输层位于光发射或光捕获层的同侧,而基材在另一侧),但不限于此。例如通过在电极和电荷传输层之间形成含有根据本发明的有机化合物或由根据本发明的有机化合物组成的层,能够制造注入层。然而,根据本发明的掺杂剂的使用不限于以上提及的有利的示例性实施方式。

[0079] 示例性实施方式

[0080] 本发明将用几个示例性实施方式详细说明。

[0081] 根据本发明的化合物现在将以下面的方式使用,作为对于对它们的部分的不同空穴导体的掺杂剂,用于构造某些微电子或光电子组件,比如 OLED。掺杂剂能够通过热蒸发在高真空(大约 2×10^{-4} Pa) 中与基质的空穴传输材料共蒸发。对于基质材料的典型沉积速率是 0.2nm/s(密度大约 1.5g/cm³)。对于掺杂剂的蒸发速率可以根据期望的掺杂比例在 0.001 与 0.5nm/s(假定密度相同)之间变化。

[0082] 实施例

[0083] 在下面的实施例中,在 1 毫米长和大约 0.5 毫米宽的被掺杂 HT 材料电流路径上在 1V 进行电流测定,在这些条件下 ZnPc 实际上没有传导电流。

[0084] 实施例的合成:

[0085] 1. 2- 氰基 -2- 芳基醋酸乙酯 a), b), c), d) 和 e)

[0086] 一般程序:

[0087] 将在 50ml 二甲基甲酰胺中的 207mmol 氰基乙酸酯快速添加至在 370ml 二甲基甲酰胺中的 207mmol 每种起始材料 A、B、C、D 或 E 和 250mmol 碳酸钾的溶液中。在室温下搅拌混合物 48 小时。然后将反应悬浮体与 1L 冰水一起注入 3L 烧杯中。在搅拌时用 100ml 浓乙酸酸化溶液。以这样的顺序 (250mL, 150mL, 100ml, 100mL) 用氯仿萃取水溶液四次。在用硫酸镁干燥混合的有机层后,在真空中移除溶剂。剩下的油状物用于下一步而无需进一步纯化。

[0088] a) 2- 氰基 -2-(全氟苯基) 醋酸乙酯:

[0089] 六氟代苯 (A) 用作起始材料。根据上面描述的步骤获得 51.9g 酯。

[0090] b) 2- 氰基 -2-(全氟吡啶 -4- 基) 醋酸乙酯:

[0091] 五氟代吡啶 (B) 用作起始材料。根据上面描述的步骤获得 47.7g 酯。

[0092] c) 2- 氰基 -2-(4- 氰基全氟苯基) 醋酸乙酯:

[0093] 五氟代苯腈 (C) 用作起始材料。根据上面描述的步骤获得 54.3g 酯。

[0094] d) 2- 氰基 -2-(4- 三氟甲基全氟苯基) 醋酸乙酯:

[0095] 八氟代甲苯 (D) 用作起始材料。根据上面描述的步骤获得 66.8g 酯。

[0096] e) 2- 氰基 -2-(4- 三氟甲基 -2,6- 二氯 -3,5- 二氟苯基) 醋酸乙酯:

[0097] 4- 三氟甲基 -2,6- 二氯 -1,3,5- 三氟苯 (E) 用作起始材料。根据上面描述的步骤获得 64.8g 酯。

[0098] 2. 芳基乙腈 f), g), h), i) 和 k):

[0099] 一般程序:

[0100] 在 250mL 的圆底烧瓶中,将以上合成的全部数量的 2- 氰基 -2- 芳基醋酸乙酯 a)、b)、c)、d) 或 e) 与 4.15ml 硫酸 (浓) 一起溶于 84ml 乙酸 (50%) 中。将混合物加热回流 16 小时。冷却至室温后,将混合物与 120mL 冰水注入 500mL 烧杯中,并在 30 分钟内搅拌。用 100ml 氯仿萃取,分离有机层和水层。混合的有机层用 100ml 水和用 100ml 饱和碳酸氢钠溶液洗涤。在用硫酸镁干燥有机层后,在真空中移除溶剂至给出褐色油状物。在真空中蒸馏给出无色缓慢固化的液体。

[0101] f) 五氟苯基乙腈:

[0102] 2- 氰基 -2-(全氟苯基) 醋酸乙酯 (a) 用作起始材料。根据上面描述的步骤获得 36.4g (176mmol ; 基于起始材料 A 的 85%) 的芳基乙腈。

[0103] g) 4-(氰甲基)-2,3,5,6- 四氟吡啶:

[0104] 2- 氰基 -2-(全氟吡啶 -4- 基) 醋酸乙酯 (b) 用作起始材料。根据上面描述的步骤获得 33.1g (174mmol ; 基于起始材料 B 的 84%) 的芳基乙腈。

[0105] h) 4-(氰甲基)-2,3,5,6- 四氟苯腈:

[0106] 2- 氰基 -2-(4- 氰基全氟苯基) 醋酸乙酯 (c) 用作起始材料。根据上面描述的步骤获得 39.0g (182mmol ; 基于起始材料 C 的 88%) 的芳基乙腈。

[0107] i) 2-(2,3,5,6-四氟-4-(三氟甲基)苯基)乙腈:

[0108] 2-氰基-2-(4-三氟甲基全氟苯基)醋酸乙酯(d)用作起始材料。根据上面描述的步骤获得 48.8g(190mmol;基于起始材料D的92%)的芳基乙腈。

[0109] k) (4-三氟甲基-2,6-二氯-3,5-二氟苯基)乙腈:

[0110] 2-氰基-2-(4-三氟甲基-2,6-二氯-3,5-二氟苯基)醋酸乙酯(e)用作起始材料。根据上面描述的步骤获得 53.4g(184mmol;基于起始材料E的89%)的芳基乙腈。

[0111] 3. [3]-轴烯 l), m), n), o) 和 p)

[0112] 一般程序:

[0113] 将氢化锂(98%)悬浮在600mL的1,2-二甲氧基乙烷中并冷却至0℃。将152mmol的芳基乙腈 f)、g)、h)、i) 或 k) 溶于60mL的1,2-二甲氧基乙烷中并在10至15分钟内添加。移除冰浴并加热45分钟使反应进行。在室温下搅拌15分钟后,将混合物再次冷却至0℃。将7.12g(40.0mmol)的全氯代环丙-1-烯滴加至40mL的1,2-二甲氧基乙烷中。溶液的颜色变成深红色。继续搅拌深色溶液44小时同时加热至室温。然后将反应悬浮体与1.2L冰水一起注入2L烧杯中。用浓盐酸将搅拌中的溶液酸化至pH=1(240mL HCl),并用乙酸乙酯(3×500mL)萃取。按以下顺序用盐水、水和碳酸氢盐溶液洗涤混合的有机层,然后再次用水洗涤。用硫酸镁干燥混合的有机层,并在真空中小心地移除溶剂至产生深色材料,其直接用于下一次转化而无需进一步纯化。

[0114] 将深色的材料溶于1400mL的乙酸(100%)中,并用大约十分钟之前制备的360mL氢溴酸(48%)与120mL硝酸(65%)的混合物处理。将得到的混合物搅拌1.5小时。过滤混合物,用水洗涤得到的橙色沉淀,并且在真空中干燥至给出粗材料。通过梯度升华纯化粗材料。

[0115] l) (2E,2' E,2'' E)-2,2',2''-(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(全氟苯基)-乙腈)

[0116] 五氟苯基乙腈(f)用作起始材料。根据上面描述的步骤在梯度升华后获得9.37g(14.4mmol;基于四氯代环丙烯的36%)的[3]轴烯。

[0117] 熔点 211℃

[0118] m) (2E,2' E,2'' E)-2,2',2''-(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(全氟吡啶-4-基)-乙腈)

[0119] 4-(氰甲基)-2,3,5,6-四氟吡啶(g)用作起始材料。根据上面描述的步骤在梯度升华后获得8.40g(14.0mmol;基于四氯代环丙烯的35%)的[3]轴烯。

[0120] 熔点 140℃

[0121] n) (2E,2' E,2'' E)-2,2',2''-(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(4-氰基全氟苯基)-乙腈)

[0122] 4-(氰甲基)-2,3,5,6-四氟苯腈(h)用作起始材料。根据上面描述的步骤在梯度升华后获得10.2g(15.2mmol;基于四氯代环丙烯的38%)的[3]轴烯。

[0123] 熔点 316℃

[0124] o) (2E,2' E,2'' E)-2,2',2''-(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(2,3,5,6-四氟-4-(三氟甲基)苯基)-乙腈)

[0125] 2-(2,3,5,6-四氟-4-(三氟甲基)苯基)乙腈(i)用作起始材料。根据上面描述

的步骤在梯度升华后获得 12.8g(16.0mmol ;基于四氯代环丙烯的 40%) 的 [3] 轴烯。

[0126] 熔点 197°C

[0127] p) (2E,2' E,2'' E)-2,2',2'' -(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(2,6-二氯-3,5-二氟-4-(三氟甲基)苯基)-乙腈)

[0128] (4-三氟甲基-2,6-二氯-3,5-二氟苯基)乙腈(k) 用作起始材料。根据上面描述的步骤在梯度升华后获得 7.92g(8.80mmol ;基于四氯代环丙烯的 22%) 的 [3] 轴烯。

[0129] 熔点 220°C

[0130] 掺杂实施例:

[0131] 实施例 1:

[0132] 在高真空中,在玻璃基材上通过混合热蒸发制造螺-TTB 作为主体材料和 (2E,2' E,2'' E)-2,2',2'' -(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(全氟苯基)-乙腈)(l) 作为掺杂材料的混合层。掺杂浓度是 5mol%,膜厚度是 50nm。玻璃基材具有距离为 1mm 的两个 ITO 条纹作为用于膜的电极。从膜的电流-电压特性和样品的几何尺寸,确定出混合层的导电率为 $1.7 \times 10^{-6} \text{S/cm}$ 。

[0133] 实施例 2:

[0134] 如实施例 1 制造另一个膜。使用 (2E,2' E,2'' E)-2,2',2'' -(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(全氟吡啶-4-基)-乙腈)(m) 作为掺杂剂。该膜的导电率为 $4.3 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 。

[0135] 实施例 3:

[0136] 如实施例 1 制造另一个膜。使用 (2E,2' E,2'' E)-2,2',2'' -(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(全氟吡啶-4-基)-乙腈)(m) 作为掺杂剂。使用 N,N' -双(萘-1-基)-N,N' -双(苯基)-联苯胺作为主体材料。该膜的导电率为 $1.3 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 。

[0137] 实施例 4:

[0138] 如实施例 3 制造另一个膜。使用 (2E,2' E,2'' E)-2,2',2'' -(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(4-氰基全氟苯基)-乙腈)(n) 作为掺杂剂。掺杂浓度为 10mol%。该膜的导电率为 $6.8 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 。

[0139] 实施例 5:

[0140] 如实施例 3 制造另一个膜。使用 (2E,2' E,2'' E)-2,2',2'' -(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(2,3,5,6-四氟-4-(三氟甲基)苯基)-乙腈)(o) 作为掺杂剂。掺杂浓度为 10mol%。该膜的导电率为 $4 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 。

[0141] 实施例 8:

[0142] 如实施例 3 制造另一个膜。使用 (2E,2' E,2'' E)-2,2',2'' -(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(2,6-二氯-3,5-二氟-4-(三氟甲基)苯基)-乙腈)(p) 作为掺杂剂。掺杂浓度为 10mol%。该膜的导电率为 $1.3 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 。

[0143] 实施例 9:

[0144] 如实施例 8 制造另一个膜。使用 9,9-双[4-(N,N-双-联苯-4-基-氨基)苯基]-9H-芴作为主体。该膜的导电率为 $1.2 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 。

[0145] 为了在它的各种实施方式中实现本发明的目的,上述说明书和权利要求书中公开的本发明的特点可以是独立的以及以任意组合方式的。