



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102317406 A

(43) 申请公布日 2012. 01. 11

(21) 申请号 200980156831. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 12. 14

*G09K 11/06* (2006. 01)

*H01L 51/00* (2006. 01)

(30) 优先权数据

102008061843. 8 2008. 12. 15 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 08. 15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/DE2009/001744 2009. 12. 14

(87) PCT申请的公布数据

W02010/075836 DE 2010. 07. 08

(71) 申请人 诺瓦莱德公开股份有限公司

地址 德国德雷斯顿

(72) 发明人 奥拉夫·蔡卡 霍斯特·哈特曼

乌尔里希·黑格曼 萨沙·多罗克

杨·布洛赫维茨-尼莫特

安斯加尔·维尔纳

米夏埃尔·霍夫曼 卡斯滕·罗特

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 车文 樊卫民

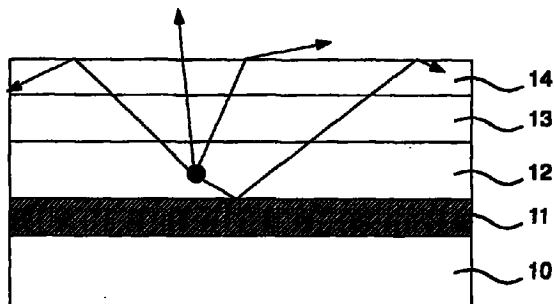
权利要求书 4 页 说明书 19 页 附图 3 页

(54) 发明名称

杂环化合物及其在电子和光电子结构元件中的应用

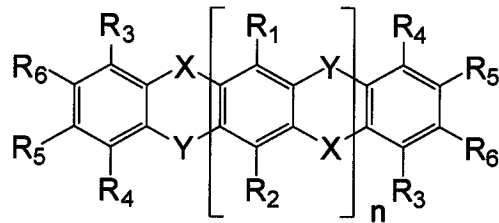
(57) 摘要

本发明涉及杂环化合物在电子结构元件、光电子结构元件、或电致发光结构元件中作为电荷传输材料、阻挡体材料或光散射材料的应用。

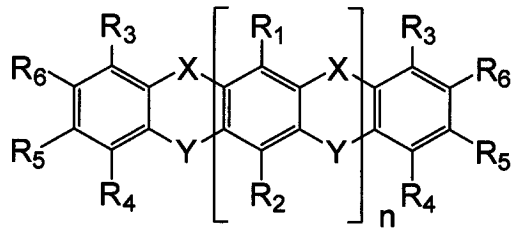


1. 杂环化合物作为电荷传输材料、光散射材料和 / 或阻挡体材料在电子结构元件、光电子结构元件、或电致发光结构元件中的应用, 其中, 所述杂环化合物具有下面的式 A-E :

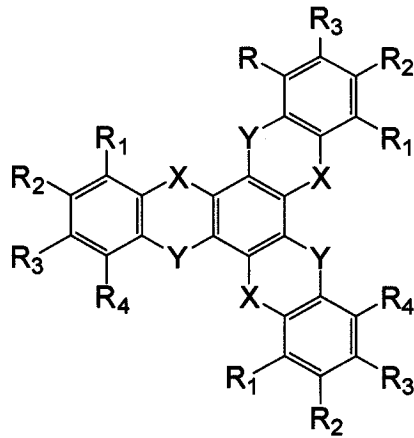
式A



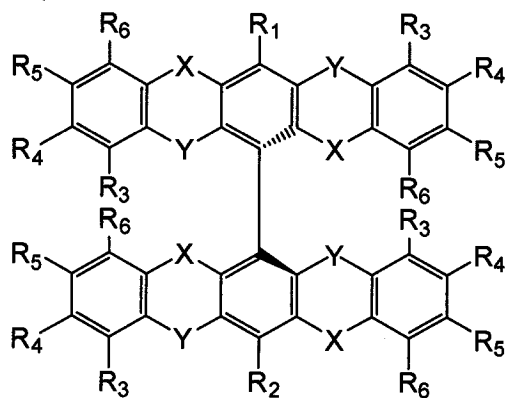
式B



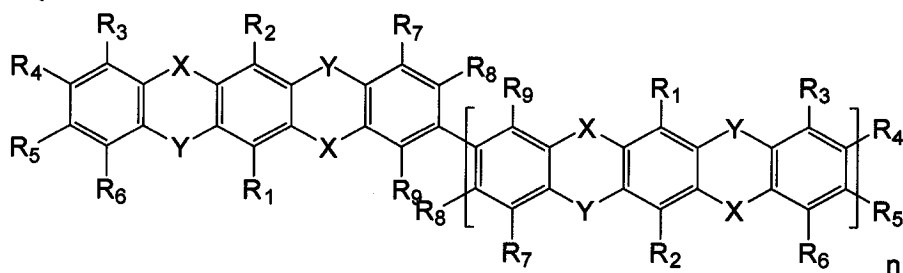
式C



式D



式E



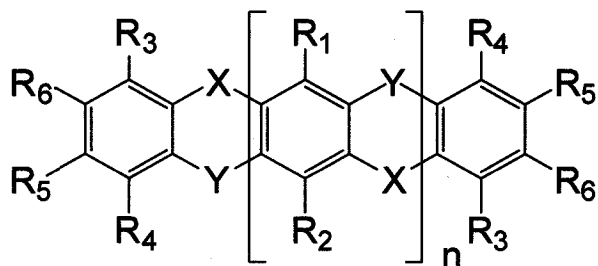
其中：

X 和 Y 彼此不同,但此外独立地选自 :氧、硫、硒和碲 ;n 为 1、2、3、4、5 或 6 ;并且 R<sub>1-9</sub> 独立地选自 :氢、烷基、芳基、杂芳基、稠合的碳环和稠合的杂环、OR'、SR' 和 NR'<sub>2</sub>,其中, R' 独立地选自烷基、芳基、杂芳基、稠合的碳环和稠合的杂环。

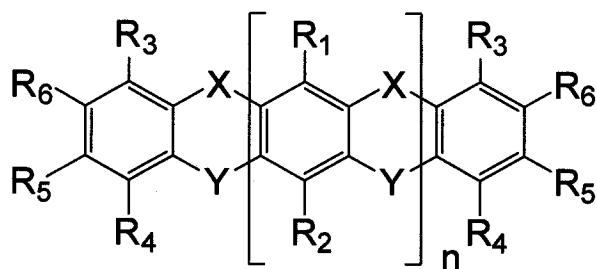
2. 按照权利要求 1 所述的应用,作为经掺杂的或未经掺杂的空穴导体、未经掺杂的激子阻挡体、或未经掺杂的电子阻挡体。

3. 依据式 A-E 的杂环化合物：

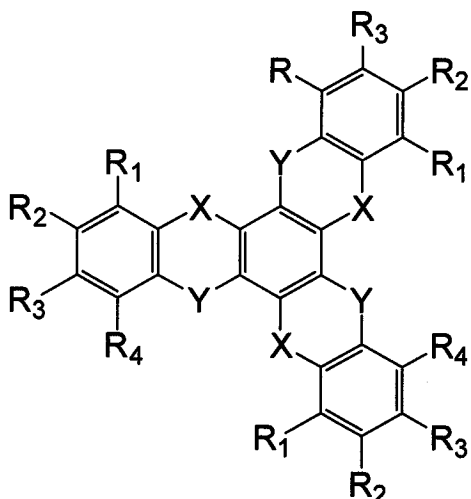
式A



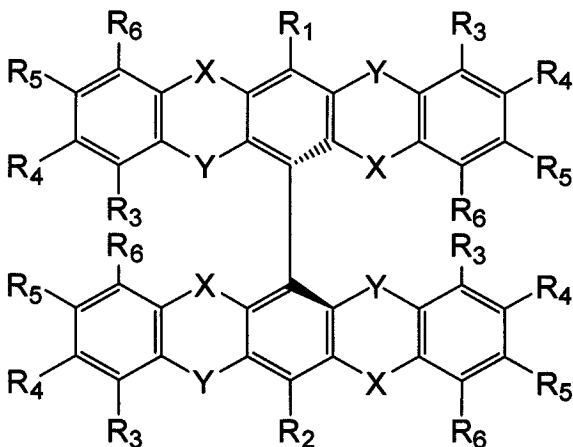
式B



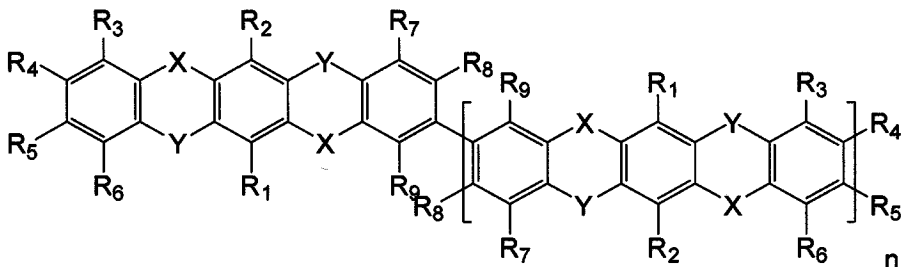
式C



式D



式E



其中, X 和 Y 彼此不同,但此外独立地选自氧、硫、硒和碲;n 为 1、2、3、4、5 或 6;在式 A 中, R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub> 独立地选自:烷基、芳基、杂芳基、稠合的碳环和稠合的杂环、OR', 其中, R' 独立地选自芳基、杂芳基、稠合的碳环和稠合的杂环、和 NR<sub>2</sub>'' 以及 SR'', 其中, R'' 独立地选自烷基、芳基、杂芳基、稠合的碳环和稠合的杂环;其中,对于式 B, R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub> 独立地选自:烷基、芳基、杂

芳基、稠合的碳环和稠合的杂环、OR'、SR' 和 NR<sub>2</sub>'，其中，R' 独立地选自烷基、芳基、杂芳基、稠合的碳环和稠合的杂环；其中，对于式 C-E，R<sub>1-9</sub> 独立地选自：氢、烷基、芳基、杂芳基、稠合的碳环和稠合的杂环、OR'、SR' 和 NR<sub>2</sub>'，其中，R' 独立地选自烷基、芳基、杂芳基、稠合的碳环和稠合的杂环。

4. 按照权利要求 3 所述的杂环化合物，其特征在于，n = 1。

5. 按照权利要求 3 或 4 所述的杂环化合物，其特征在于，X 和 Y 选自氧和硫。

6. 按照前述权利要求 3 至 5 之一所述的杂环化合物，其特征在于，所述杂环化合物选自：5,12-二氧杂-7,14-二硫杂-并五苯、N,N,N',N'-四苯基-5,12-二氧杂-7,14-二硫杂-并五苯-6,13-二胺、3,10-二甲氧基-5,12-二氧杂-7,14-二硫杂并五苯、5,9,16-三氧杂-7,14,18-三硫杂并七苯、6,6'-双(5,12-二氧杂-7,14-二硫杂-并五苯)和 5,11,17-三氧杂-6,12,18-三硫杂-三萜。

7. 有机半导体材料，包括：电荷传输层、光散射层和 / 或阻挡体层，所述电荷传输层、光散射层和 / 或阻挡体层优选被以至少一种掺杂物加以掺杂，其中，所述电荷传输层、光散射层和 / 或阻挡体层包括按照权利要求 3 至 6 之一所述的杂环化合物。

8. 电子结构元件、光电子结构元件或电致发光结构元件，所述电子结构元件、光电子结构元件或电致发光结构元件具有在电子功能方面有效的区域，其特征在于，所述在电子方面有效的区域包括至少一种依照权利要求 3 至 6 的杂环化合物。

9. 按照权利要求 8 所述的结构元件，其特征在于，所述杂环化合物在有机光散射层中以结晶形式存在，优选地选择依照式 A 或式 B 的化合物，其中，R<sub>1-6</sub> = H，或选择由其异构体组成的混合物。

10. 按照权利要求 9 所述的结构元件，其特征在于，所述光散射有机层以不含聚合物的形式形成。

11. 按照权利要求 9 或 10 所述的结构元件，其特征在于，所述光散射有机层具有如下的光学折射率，所述光学折射率大于或等于发光有机层的光学折射率。

12. 按照权利要求 9 至 11 之一所述的结构元件，其特征在于，所述光散射有机层具有处在大约 1.5 至大约 2.2 范围内的、优选处在 1.4 至 1.8 范围内的光学折射率。

13. 按照权利要求 9 至 12 之一所述的结构元件，其特征在于，在所述光散射有机层中的微晶体平均是 > 500nm 的。

14. 按照权利要求 9 至 13 之一所述的电子结构元件、光电子结构元件或电致发光结构元件，所述电子结构元件、光电子结构元件或电致发光结构元件呈有机发光二极管、场效应晶体管、光电检测器或有机太阳能电池的形式。

## 杂环化合物及其在电子和光电子结构元件中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及杂环化合物和所述杂环化合物在电子结构元件、光电子结构元件和电致发光结构元件（例如有机发光二极管（OLEDs）、场效应晶体管、光电检测器和有机太阳能电池（OPV））中作为电荷传送材料、光散射材料和 / 或阻挡体材料、优选作为空穴导体或电子阻挡体的应用。

### 背景技术

[0002] 在有机发光二极管（OLEDs）中，当通过施加电压而形成合适的载流子时，材料的特性被充分用于发光，该载流子在其重组时形成受激状态，该受激状态在发光时重新转变到基态。因为 OLEDs 基于其非常紧凑的构造方式和较低的电流消耗而适合用于制造平面显示器和移动应用（例如手机、笔记本电脑、PDAs 等）的显示器，所以 OLEDs 可以作为替代阴极射线管和液晶显示器的令人感兴趣的另选方案。

[0003] 对于改善有机发光二极管的效率，该有机发光二极管经常除了原有的光发射层之外还具有电荷传输层，该电荷传输层负责将负的载流子和正的载流子传输到发射层中。这些电荷传输层按照所传输的载流子的类型而分为空穴导体和电子导体。

[0004] 有机发光二极管（OLEDs）一般由不同的有机材料层组成，其中，至少一个层（发射层）包含电致发光物质，该电致发光物质通过施加电压而可以被使得发光（Tang, US 4, 769, 292）。例如在 US 7, 074, 500 中介绍了高效率 OLEDs。

[0005] 有机太阳能电池由现有技术例如 US 2009217980 和 US 2009235971 所公知。有机太阳能电池包括在基板上的层堆叠部，其中，该层堆叠部具有至少一个位于两电极（阳极与阴极）之间的有机光吸收层。在此，至少一个电极在太阳能电池应该发挥功能的波长范围内是透明的；典型地，在吸收层的处在可见的并且为近红外线的区域内强吸收带中是透明的。

[0006] 太阳能电池的吸收层可以由供体-受体-异质结形成。该异质结可以是平面的结，其中，供体和受体在相邻接的层中（可选地带有中间层）形成。异质结也可以形成体-异质结，其中，供体和受体被混在同一层中。

[0007] 太阳能电池也可以堆叠，其中，至少两个吸收层在电学上借助 pn- 结（也称作重组单元或连接单元）联结。例如由 US 2009045728 和 EP 2045843 公知这样的 pn- 结。

[0008] 太阳能电池优选地也具有有机的空穴半导体层和电子半导体层，这些层基本是透明的。这些层用于光学的优化，但无助于吸收。另外，优选所有这些传输层都经掺杂过。

[0009] 例如由 Walzer et al., Chem. Rev. 2007, 107, 1233-1271 页公知了经掺杂的 OLEDs 和经掺杂的太阳能电池以及叠层太阳能电池。

[0010] 视作有机结构元件的结构元件的是包含至少一个有机半导体层的结构元件。这些有机半导体层首要地包含有机分子—所谓的“小分子”或者还有有机聚合物，其中，有机分子和有机聚合物作为单独层或作为与其它有机材料（例如在 US2005 0110009 中描述的）或无机材料的混合物而具有类半导体或类金属的特性。

[0011] 很大份额为无机半导体元件或层的并且同时包括一个或多个有机半导体层或有机半导体材料的半导体结构元件是所谓的无机-有机混合结构元件。这些混合结构元件在本发明的范围内也被认为是有机结构元件。

[0012] 结构元件—例如有机发光二极管特别是对于照明和显示器领域的应用在用于产生白光的实施方案中具有高电位。近年来在该领域中,在所获得的效率方面还有在构件的寿命方面都实现了明显的改进。稳定的白色 OLEDs 的功率效率现今位于 10 到 50 流明/瓦 (lm/W) 的范围内,并且实现了多于 10000 小时的寿命。但是因为目前用于产生白光(例如日光灯管)的高效率技术的市场主流为最大至 100lm/W,所以对于在通常照明应用领域中的设想得宽泛的商业化方案而言,还有必要特别是在功率效率方面加以改进。

[0013] 典型的有机发光二极管具有如下缺点,即,只有大约 25% 的所产生的光从结构元件中发出。大约 50% 的光作为内部模式留在两个电极之间的有机层系统中。其余 20% 通过全反射在基板中损失掉。原因在于, OLED 内部的光在折射率为 1.6 到 1.8 的光学介质中形成。如果该光这时照射到较低折射率的光学介质上—例如 OLED-堆叠内部的其它层、其上形成 OLED 的基板、或电极之一上,则只要入射角超出一定数值,就会出现全反射。

[0014] 对于在照明技术中白色 OLEDs 的应用,即必需的是,应用合适的输出方法,该输出方法此外可以价格便宜地整合到制造过程中。现今以如下所述为出发点,即,用于照明应用的 OLED 的  $1\text{cm}^2$  的面积仅须几分钱的话,从而这种 OLED 的应用在经济上就有意义。这也意味着,只有特别价格便宜的方法对于光输出的提高方案而言才是可以考虑的。基于所谓的小分子的 OLEDs 现今借助真空中的热蒸镀来进行加工。OLEDs 典型地由 2 至 20 个全部经单独热蒸镀上的层组成。如果这时利用仅另一个热蒸镀层就可以成功实现明显改善输出,则输出方法的花费方面的条件就在任何情况下都能被满足。

[0015] 此外,对于 OLEDs 作为照明元件的应用,构件需要大面积地实施。如果 OLED 例如在  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  亮度的情况下运行, OLED 的面积就需要处在数平方米的范围内,以照亮例如一间办公室。

[0016] 普遍的现有技术

[0017] 相应于现有技术地,作为空穴导电材料或电子阻挡体材料迄今为止使用的是联苯胺衍生物,如 :N, N' - 二苯基 -N, N' - 双 (3- 甲基苯基) -1, 1' - 联苯 -4, 4' - 二胺 (TPD)、4, 4' - 二 - (N- 咔唑) - 联苯 (CBP) 和 N, N' - 二 - ( $\alpha$  - 萘) -N, N' - 二苯基 -1, 1' - 联苯 -4, 4' - 二胺 ( $\alpha$  - NPD), 但它们缺少温度稳定性, 温度稳定性基本依赖于该化合物的玻璃化转变温度 (TPD :  $T_g = 65^\circ\text{C}$ ) 。

[0018] 较低的温度稳定性会导致层系统的损毁或不同层的不同分子的混合,从而在热负荷下的时间里,电子结构元件或光电子结构元件丧失其效率。

[0019] 具有多环芳香结构的材料(例如蒽、五苯、四苯、酞菁以及例如富勒烯 C60) 的材料由于对有机材料的高载流子活动性而被用于结构元件。在这里,可以提到的是例如薄层-场效应晶体管 (OTFT) 。

[0020] 通过常规的方法,例如真空蒸镀,可以制作这样的具有多层有机和/或高分子材料的结构元件。层的相对高的结晶度也部分地有助于高的载流子活动性。但是,这些分子的层具有层发生结晶的缺点,这种结晶由此可能使结构元件不稳定。较大的分子(例如六噻吩)当在此不发生较大程度分解的话,就不会成功地被蒸镀。

[0021] 富勒烯—这里主要是 C60 具有很大的 n- 载流子活动性, 并且同样被用作 OTFTs 中的有源半导体层。但是, C60 很容易被例如氧气所污染, 并且结构元件必须用较高的花费来封装。

[0022] 除了以上所述的有机材料几乎没有在室温或较高温度下具有如下的载流子活动性的有机材料, 所述载流子活动性要足够大, 以便由所述有机材料以常见的制备方法来制备例如高效率的 OTFTs。另外的用于有效地制备 OTFTs 的方法更加昂贵, 并且此外需要改进—例如改变表面的介电性、改变材料的介电性、载流子注入层)。

[0023] 所希望的是很高的载流子活动性, 以便使得 OLEDs 或 OPVs 中由空间电荷效应造成的损失最小化, 并且同样地, 以便提高数字电路或模拟电路以及振荡电路 (振荡器) 的最大可用频率。原则上, 所想要的是表现出伴随有稳定的掺杂物的高电导率的新材料。

[0024] 使有机结构元件中由于空间电荷效应造成的功率损失最小化的方法是应用经掺杂的层。通过所述掺杂, 提高了层的电导率并且由此规避了载流子活动性小的问题。

[0025] 公知的是, 有机半导体通过掺杂而在其电子特性方面—特别是电导率方面的改变是公知的, 这一点如同在无机半导体 (硅 - 半导体) 的情况下那样。在此情况下, 通过在基质材料中产生载流子来实现对最初相当低的电导率的提高, 以及视所应用的掺杂物的类型而定, 来实现半导体在费米能级的改变。在此情况下, 掺杂导致电荷传输层的电导率的提高, 由此减少了欧姆损耗并且实现了载流子在触点与有机层之间改进的过渡。掺杂的特征在于从掺杂物到处于附近的基质分子的电子传递 (n- 掺杂, 提高电子导通能力), 或者从基质分子到处于附近的掺杂物的电子的传递 (p- 掺杂, 提高空穴导通能力)。电荷传递可以不完全地或完全地进行, 并且例如能够通过振荡带的介入 (Interpretation) 而由傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) - 测量加以确定。

[0026] 薄层样品的电导率可以利用所谓的两点方法进行测量。在此, 将由导电材料 (例如金或铟 - 锡 - 氧化物) 制成的触点施加到基板上。随后, 有待试验的薄层被大面积地施加到基板上, 从而触点被由薄层覆盖。在将电压加到触点上后, 测量流动的电流。由触点的几何形状和样品的层厚度, 通过这样确定的电阻而获得薄层层材料的电导率。

[0027] 在具有经掺杂的层的结构元件的运行温度下, 经掺杂的层的电导率应该超过未经掺杂的层的电导率。对此, 经掺杂的层的电导率在室温下应该是很高的, 特别是大于  $1 \cdot 10^{-8}$  西门子 / 厘米 (S/cm), 但是优选是处在  $10^{-6}$ S/cm 与  $10^{-5}$ S/cm 之间的区域。未经掺杂的层具有小于  $1 \cdot 10^{-8}$ S/cm, 最多小于  $1 \cdot 10^{-10}$ S/cm 的电导率。

[0028] 温度稳定性可以利用同样的方法以及利用同样的设计来确定, 方式为: 分步地加热所述 (未经掺杂的或经掺杂的) 层, 并且在静置时间后, 测量电导率。所述层可以经受的、不丧失想要的半导体特性的最大温度即为稍前于电导率发生破坏的温度。例如在具有两个彼此并排而置的电极的基板上的经掺杂的层, 如同上面所描述地, 以每步  $1^{\circ}\text{C}$  被加热, 其中, 每步之后等待 10 秒钟。然后测量电导率。电导率随温度发生变化, 并且自一确定的温度起突然发生破坏。因此, 温度稳定性是对如下温度的表达, 即, 直到该温度, 电导率尚未突然发生破坏。

[0029] 在使用该方法时要注意的, 基质材料要具有足够的高纯度。这样的纯度可以利用常规的方法—优选利用梯度升华来进行。

[0030] 不同的参与材料的特性可以通过最低未占分子轨道 (lowest unoccupied

molecular orbital, 缩写:LUMO;同义词:电子亲和力)的能量层和最高未占分子轨道(highest occupied molecular orbital,缩写:HOMO;同义词:电离电位)的能量层得以表述。

[0031] 用于确定电离电位(IP)的方法是紫外线-光电子谱图(UPS)。电离电位一般对于固体是确定的,但同样可能的是,对气相中的电离电位加以测量。两个量值变量由于固体效应有所区别,例如在光电离过程中产生的空穴的极化能量(N. Sato et al., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 77, 1621 (1981))。极化能量的典型数值是大约1eV,但是其可能出现较大的偏差。

[0032] 在此,电离电位基于光电发射图谱在光电子高能范围内的始端,也就是说,键合最弱的光电子的能量。

[0033] 与之相关的方法,即逆光电子谱图(IPES)可以用于确定电子亲和力(EA)。但是,该方法使用的不是很广泛。可另选的是,固体能级可以在溶液中通过对氧化电位( $E_{ox}$ )或还原电位( $E_{red}$ )的电化学测量来确定。合适的方法称为循环伏安法(CV)。用于由电化学氧化电位推导固体电离电位的经验性方法在如下文献加以介绍(例如:B. W. Andrade et al., Org. Electron. 6, 11 (2005); J. Amer. Chem. Soc. 127, (2005), 7227)。

[0034] 用于将还原电位换算为电子亲和力来说,尚未公知经验性公式。这一点的难点在于确定电子亲和力。因此,经常应用如下简单的规则: $IP = 4.8eV + e \cdot E_{ox}$ (二茂铁/二茂铁盐对)和/或 $E_A = 4.8eV + e \cdot E_{red}$ (二茂铁/二茂铁盐对)(参见:B. W. Andrade, Org. Electron. 6, 11 (2005)和其中的参考文献25-28)。对于如下情况下,即,使用其它参考电极或氧化还原对用以对照出电化学电位的情况下,用于换算的方法是公知的(参见:A. J. Bard, L. R. Faulkner, , Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", Wiley, 2. Ausgabe 2000)。用于影响溶剂的信息可以在如下文献中找到:N. G. Connelly et al., Chem. Rev. 96, 877 (1996)。

[0035] 通常地,尽管不是真正准确,术语“HOMOs的能量” $E(HOMO)$ 或“LUMOs的能量” $E(LUMO)$ 同义于术语—电离能量或电子亲和力(库普曼斯定理)。在此,要注意的是,电离电位和电子亲和力这样给出,较高的值意味着所释放或添加的电子的较强的键合。该分子轨道能量标准(HOMO, LUMO)与电离能量及电子亲和力是相反的。因此粗略近似适用的是: $IP = -E(HOMO)$ 和 $EA = -E(LUMO)$ 。

[0036] 由WO 2007/118799A公知的是,作为有机半导体的酞型杂并苯材料。JP 2002 124384 A2描述了12-Diazapentathane及其衍生物。由US 2003 099865A公知Diazapentathane。

[0037] US 6, 242, 115B1涉及如下的有机发光二极管,其中,使用不对称的、包含叔胺官能的电荷传输材料。该叔胺官能由联苯-核芯和两个附加的苯基基团构建,这两个苯基基团互相不连接,但是也可以直接或通过饱和的或不饱和的桥互相联结。作为这样的联结,提出的是用饱和或不饱和的C2-桥,但该C2-桥不能带有附加的取代基。

[0038] 在现有技术中,迄今为止在电子结构元件、光电子结构元件和电致发光结构元件中使用的空穴导电的或电子阻挡的化合物的缺乏的温度稳定性、载流子活动性和空气稳定性表现出技术缺陷,该缺陷限制了这些结构元件的应用。

## 发明内容

[0039] 因此,本发明的任务在于,克服现有技术的缺点并且提供使得电子结构元件、光电子结构元件和电致发光结构元件得到改进的材料,特别是提供了空穴导电化合物、光散射化合物和 / 或电子阻挡化合物。同时这些化合物应该实现结构元件较高的效率。

[0040] 本发明的另一任务在于,提供如下材料,所述材料表现出处在 0 至 1.2V 之间的氧化电位(二茂铁 / 二茂铁盐对);优选处在 0.2 至 1.2V 之间(二茂铁 / 二茂铁盐对);进一步优选处在 0.4 至 1V 之间(二茂铁 / 二茂铁盐对)。对于氧化电位的电位特定的范围在 0.5V 至 0.8V 之间(二茂铁 / 二茂铁盐对)。该范围优选用以保证与结构元件的其他层的积极匹配,和用以将空穴传输进出其它活性的有机传输层、OLEDs 的发射体层和有机太阳能电池中的吸收层。

[0041] 该任务由依据权利要求 1 的杂环化合物的应用得以解决,该杂环化合物依据独立权利要求作为有机半导体材料、电子结构元件、光电子结构元件和电致发光结构元件。由附属权利要求获得优选的实施方式。

[0042] 特别优选的是,依据本发明的杂环化合物作为电荷传输材料,特别的作为空穴传输层,并且附加地或同时地作为(光)散射层应用于有机发光二极管或太阳能电池。

[0043] 未依据本发明的是有机发光结构元件,特别是有机发光二极管,其具有在基板上的堆叠层的系统,其中,堆叠层系统具有:光学上透明的基电极;覆盖电极;具有至少一个在基电极和覆盖电极之间并且由此形成电接触的有机光发射层的层系统;以及光散射有机层,该光散射有机层形成于基板与基电极之间,并且与基板形成碰触式接触,并且由自结晶的有机材料构成。

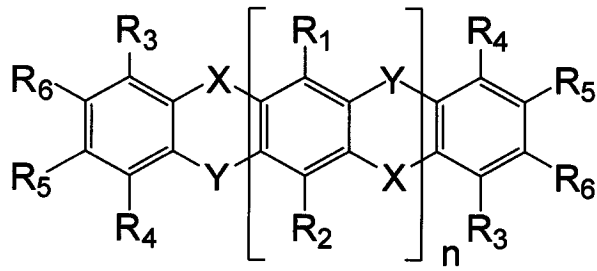
[0044] 在本发明的范围内,术语“掺杂物”被理解为电学掺杂物,所述电学掺杂物也作为氧化还原-掺杂物公知,并且具有在本发明加以介绍的特性。

[0045] 依据本发明的杂环化合物在电子结构元件、光电子结构元件和电致发光结构元件中可以成功地用作电荷传输材料、光散射材料和 / 或阻挡体材料。所述杂环化合物表现出极高的载流子活动性和对于空气良好的稳定性。此外,要强调的是,化合物可以被非常成本低廉地制备。必要的合成很少包括多于三步的合成转换,一般甚至更少。反应的产出量良好或者说非常好。原材料一般可以使用便宜的、市面上可获得的化学品。

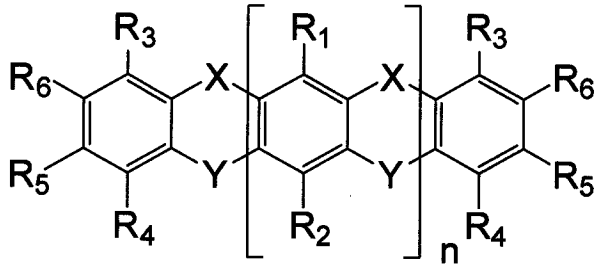
[0046] 所述杂环化合物是具有下列式 A-E 的化合物:

[0047]

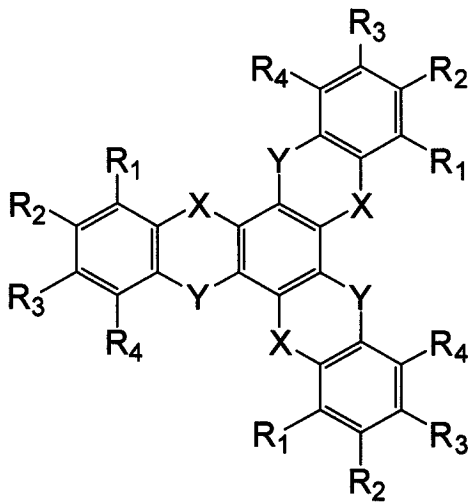
式A



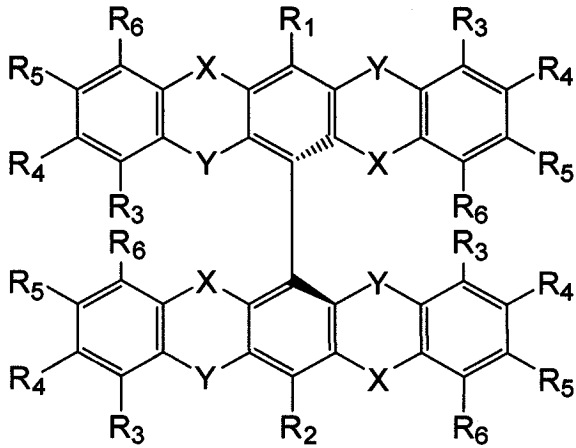
式B



式C

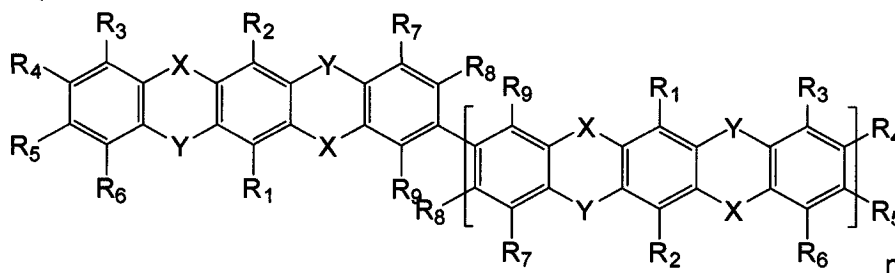


式D



[0048]

式E



[0049] 其中, X 和 Y 彼此不同,但此外独立地选自氧、硫、硒和碲; n 为 1、2、3、4、5 或 6;在式 A 中,  $R_1$ - $R_6$  独立地选自:烷基、芳基、杂芳基、稠合的碳环和稠合的杂环、OR', 其中, R' 独立地选自芳基、杂芳基、稠合的碳环和稠合的杂环、和  $NR_2''$  以及  $SR''$ , 其中, R'' 独立地选自烷基、芳基、杂芳基、稠合的碳环和稠合的杂环;其中,对于式 B,  $R_1$ - $R_6$  独立地选自:烷基、芳基、杂芳基、稠合的碳环和稠合的杂环、OR'、SR' 和  $NR_2'$ , 其中, R' 独立地选自烷基、芳基、杂芳基、稠合的碳环和稠合的杂环;其中,对于式 C-E,  $R_{1-9}$  独立地选自:氢、烷基、芳基、杂芳基、稠合的碳环和稠合的杂环、OR'、SR' 和  $NR_2'$ , 其中, R' 独立地选自烷基、芳基、杂芳基、稠合的碳环和稠合的杂环。

[0050] 只要使用的话,术语“烷基”优选地意指具有最多 10 个碳原子的烷基基团,这些碳原子可以分出支链地或者线性地布置。

[0051] 烷基基团例如包括:甲基、乙基、丙基、异丙基、仲丁基和异戊基。

[0052] 只要使用的话,术语“芳基”优选意指具有 6 到 20 个碳原子的芳基基团,特别优选的是苯基、萘基、联苯基或蒽基。烷基基团也可以例如以一个、两个或三个取代基来取代。取代基可以优选地选自:卤素、硝基、三卤代甲基、氰基、 $C_{1-4}$ -烷基、 $C_{1-4}$ -烷氧基、 $C_{1-4}$ -烷硫基、苯基、苄基、苯氧基或苯硫基。

[0053] 只要使用的话,术语“杂芳基”优选意指如下的碳环芳香环系统,其优选具有 5 至 8 个原子的环大小,该环系统可以具有一个或多个、优选 2 至 4 个杂原子,杂原子例如选自:O、N、S 或 Se。杂芳基基团例如为:吡啶基、呋喃基、咪唑基、苯并咪唑基、噻吩基、噻吩基、喹啉基、吲哚基或噻唑基。杂芳基基团可以在必要时被取代。

[0054] 稠合的(芳香)碳环例如是苯基或萘基。

[0055] 稠合的(芳香的)杂环例如是吡啶基、呋喃基、咪唑基、苯并咪唑基、噻吩基、噻吩基、喹啉基、吲哚基或噻唑基。

[0056] 已加以介绍的化合物及其衍生物优选作为空穴传输材料(HTM)和/或散射层用在电子的结构元件中。电子结构元件可以是有机太阳能电池、有机发光二极管、有机薄层晶体管、二极管、光电二极管或其它的结构元件。这些结构元件也可以是无源的构件,例如导电路径、电流保险件、天线和电阻。不言而喻的是,HTM 在其它半导体层中的应用是可行的,并且不限于这里介绍过的结构元件。

[0057] 特别优选的是,依据本发明的杂环化合物应用在太阳能电池中的至少一个空穴传输层中,其中,至少一个依据本发明的空穴传输层相比于透明电极更靠近反射电极。

[0058] 经掺杂的 HTM-层可以用在很多不同的结构元件中,其中,选择材料的灵活性很大,只要达到所希望的电导率就行。对于特定的层,但通常不仅在未经掺杂的层中,还要求特定的能量水平,诸如在固有的光活性层中注入-指令-提取载流子的情况下。在光电子

结构元件中仅用于载流子传输的层基本不必吸收光。

[0059] 已介绍的化合物及其衍生物可以单独地用作材料层,或用作与其它给层添加功能特性的材料的混合物,例如是与其它 HTM 的混合物。

[0060] 新材料优选被以 p- 掺杂物掺杂。由 US 10/792133、US 61/107,826 以及由 US 11/047972 中公知优选的 p- 掺杂物。所述掺杂物可以是无机或是有机的。掺杂物也可以由前体物形成。掺杂物优选是有机受体,这是因为该掺杂物于是具有更容易的可加工性和更高的稳定性,特别是对于扩散具有较高的热稳定性。掺杂物优选具有分子量在 100 与 2000g/mol 之间,进一步优选在 200 与 1000g/mol 之间,更优选在 300g/mol 与 1000g/mol 之间。分子的掺杂浓度在 1 : 1000 (受体分子 : 基质分子) 与 1 : 2 之间,优选在 1 : 100 与 1 : 5 之间,更优选在 1 : 100 和 1 : 10 之间。在个别情况下,可以考虑如下掺杂比例,其中,掺杂分子以高于 1 : 2 的浓度被应用,例如当需要特别高的电导率的情况。特别高的电导率在制备有机电极时使用,这些例如在 PCT/EP07/00208 中进行了描述。

[0061] 依据本发明的材料及其衍生物优选在 OLEDs 中,在空穴传输层 (HTL) 中用作经掺杂的层。同样设置为,未经掺杂的层可以用作中间层。依据本发明的材料,特别是二氧杂 - 二硫杂 - 并五苯衍生物优选地作为电子阻挡体或激子阻挡体或同时作为激子 - 和电子阻挡体使用。

[0062] 依据本发明的材料,特别是二氧杂 - 二硫杂 - 并五苯衍生物优选在太阳能电池中用在经掺杂的空穴传输层中。有机太阳能电池也可以具有作为电子阻挡体、空穴阻挡体、或激子阻挡体的未经掺杂的层。有机太阳能电池的构造由专业人士公开,参见 EP 1861886 和 EP1859494。

[0063] 如果适当的话,依据本发明的材料也可以用作 pn- 结的组成部分。特别是能依照如下类型的层顺序实现 : ... / 光发射层 / ... / n- 掺杂的 ETL / p- 掺杂的层 (包含依据本发明的材料) / ... / 阴极 (用于 OLED) 和 / 或 ... / 吸收层 / ... / n- 掺杂的 ETL / p- 掺杂的层 (包含依据本发明的材料) / ... / 阳极 (用于 OPV)。在必要时,可以在 n- 掺杂的 ETL 与 p- 掺杂的层之间设置有包含依据本发明的材料的至少一个中间层。

[0064] 特别优选的是,杂环化合物以结晶的形式存在于有机光散射层中,优选选取 : 式 A 或 B 的化合物,其中,  $R_{1-6} = H$ , 或者是由其异构体组成的混合物。

[0065] 按照式 D 和 E 的化合物具有很低的结晶度。由此,这些材料特别适合用于制备稳定的结构元件。

[0066] 按照式 A、B 和 C 的化合物—主要是按照式 A 和 B 的化合物具有较高的结晶度。可以预期的是,具有这些化合物的结构元件不太稳定性。令人惊讶地表现出的是,依据本发明的层已形成结晶层,而不需要进行附加地处理 (例如温度处理)。由此,这些结晶层是稳定的。

[0067] 所述材料由于高载流子活动性而优选在有机薄层晶体管中也用作活性层。该活性层也可以包含经掺杂的区域,例如注入层,但是基本上是未经掺杂的。有机薄层晶体管及其制备对于专业人士而言是公知的,参见例如 US2006202196。

[0068] 此外优选的是,依据本发明的材料及其衍生物在可见波长区域内具有很低的吸收,这一般是由大的 HOMO-LUMO 间隙 (能带间隙) 引起的。至少 1eV 的能带间隙是合适的,优选 1.5eV 的能带间隙,进一步优选 2eV 的能带间隙。经掺杂的或未经掺杂的透明半导体

层在光电子结构元件中应用在非光学活性层中,这是因为吸收在这些层中降低了所述层的效率。经掺杂的或未经掺杂的透明半导体层还被用在完全或基本上透明的结构元件中,以便制备所谓的透明电子器件。透明 OLEDs 例如在 US20060033115 和 US20060284170 中有所介绍。

[0069] 依据本发明,在特别优选的实施方式中提供:电子结构元件、光电子结构元件或电致发光的底发射式结构元件。该结构元件具有构造于基板上的层系统,该层系统包括:布置于基板上的基电极和覆盖电极,穿过该基电极进行光发射;以及至少一个布置于基电极与覆盖电极之间的有机光发射层。利用这样的结构元件的依据本发明的构造,获得改进的光输出,其中,该结构元件可以便宜地生产,并且适应于批量生产流程。在结构元件的优选的依据本发明的构造中,更靠近基板布置的电极被称为基电极。

[0070] 特别优选的是,光散射有机层由唯一的材料以唯一的分子结构来构造。

[0071] 另外优选的是,堆叠层的系统中的所有有机层都是借助热蒸镀方法在真空中通过蒸镀有机材料来形成。合适的方法例如 VTE- 方法(真空热蒸发)或溅射(Sputtern)。

[0072] 另外优选的是,光散射有机层的材料由自结晶的有机材料形成。在此优选的是,光散射有机层包括如下的有机材料,所述有机材料在低于大约 60°C 的范围内具有结晶温度。有机材料按照该方式可以在蒸镀到基板上时,无需另外的退火步骤就自行结晶,这是因为在常规的 VTE- 设备中基板温度一般处在 20 与 60°C 之间。

[0073] 在另一优选实施方式中,光散射有机层包括如下的有机材料,所述有机材料在低于大约 200°C 的范围内具有结晶温度。该有机材料按照所述方式利用退火步骤发生结晶。

[0074] 此外优选的是,光散射有机层包括如下的材料,所述材料在至少大约 85°C 时具有玻璃化转变温度。85°C 的下限由如下所述得出,即,制成的结构元件仅应当在最高至大约 60°C 至 85°C 时具有温度稳定性。

[0075] 光散射有机层优选地具有在 10nm 与 100  $\mu$ m 之间的厚度。在 100nm 与 100  $\mu$ m 之间的层厚度是特别优选的。在个别情况下,也以小于 100nm 的较小的层厚度来制备起散射作用的结构元件结构。在这种情况下,光散射有机层的表面粗糙度将表面粗糙度压印到后面跟随的层上。光散射有机层具有由两种带有不同的折射率或者带有不同的介电常数的材料形成的界面,光在折射率梯度上发生散射。这样的界面可以例如通过有机层和(后面跟随的)金属层来形成。合适的金属特别的是铝、银、镁、钡、钙和钼。在此,令人惊讶的是,仅例如 10 至 50nm 的非常小的标称层厚度就能够引起显著的表面粗糙度。这一点归因于特定的生长特性,特别是材料形成晶体结构的倾向。特别有利的是,覆盖电极形成发白的外观。显然,各个波长的光被从电极中良好地散射出来。基电极可以是 TCO(透明导电氧化物),优选可以借助溅射方法施加的 ITO(铟-锡-氧化物)。覆盖电极可以优选是光反射电极,例如金属电极。在一实施方式中,基板是玻璃。在另一实施方式中,基板具有处在大约 1.4 至 1.8 的范围内光学折射率。

[0076] 经常来讲,适当的是,在构造光散射有机层之前,构造在基电极上构造一个或多个层。按照这种方式,有效地阻止在基电极与覆盖电极之间构成短路。基电极上的一个或多个层优选具有 < 5nmRMS 的很小的表面粗糙度和/或优选地由无定形材料形成。特别适当的是,在结构元件的功能层的背向基电极的侧上构成光散射有机层。该功能层例如是光吸收层或光发射层。

[0077] 通过应用光散射有机层,不仅改进了光输出,而且还改进了光射出的角度依赖性。对此,必须知道的是,白光光谱包括多个光色的份额,而典型地至少有蓝光、绿光和红光。因为不同波长的发射特性有所区别,在不同的视角下看到不同的颜色。这一点通过有机层的散射特性而被大大削弱。

[0078] 在这里,要考虑的是,微晶体的其上发生散射的晶粒界面应足够大。

[0079] 因此,光散射有机层的微晶体应该平均优选大于 500nm。

[0080] 对于专业人士而言,公知的是标准 -OLED 的典型结构,该典型结构可以如下所见:

[0081] 1. 载体、基板,例如玻璃;

[0082] 2. 电极,空穴注入式 (Anode = 阳极),优选为透明的,例如铟-锡-氧化物 (ITO);

[0083] 3. 空穴注入层,比如 CuPc(铜-酞菁),或星放射型衍生物 (Starburst-Derivate);

[0084] 4. 空穴传输层,例如 TPD(三苯基二胺及衍生物);

[0085] 5. 空穴侧的阻挡层,用于防止激子从发光层中扩散出来,并且防止载流子从发光层中泄漏,例如为  $\alpha$ -NPB(双-萘基-苯基氨基-联苯);

[0086] 6. 光发射层或由多个有助于光发射的层组成的系统,例如具有发射体混入物 (Emitterbeimischung)(例如:发磷光的三重发射体:铱-三-苯基吡啶 Ir(ppy)<sub>3</sub>) 的 CBP(咔唑-衍生物);或 Alq<sub>3</sub>(三-喹啉-铝)与发射体分子(例如:发荧光的单发射体香豆素)相混合;

[0087] 7. 电子侧的阻挡层,用以防止激子从发光层中扩散,并且防止载流子从发光层中泄漏,例如 BCP(浴铜灵);

[0088] 8. 电子传输层,例如:Alq<sub>3</sub>(三-喹啉-铝);

[0089] 9. 电子注入层,例如:无机的氟化锂 (LiF);

[0090] 10. 电极,大多是具有低逸出功的金属,电子注入式 (Kathode = 负极),例如:铝。

[0091] 当然,层是可以被舍弃的,或者一个层(或一种材料)能够承担多个特性,例如层 3 和 4、4 和 5、3-5 整合在一起,或者层 7 和 8、8 和 9、和 7-9 整合在一起。其他可行性方案是将物质从层 9 混入到层 8 中。

[0092] 反射电极和有机层一般来说通过热真空蒸镀而沉积在基板上。电极也可以被加以溅射。此外,有机层也可以由溶剂制备,例如通过旋涂和喷墨印刷来制备。

[0093] 该构造介绍了 OLED 的非反转式(阳极在基板上)的、在基板侧发光的(底发光)构造。存在不同的方案,用以表述从基板发光的 OLEDs(参见参考文献 DE102 15 201.1)。所有方案普遍为,基板侧的电极(在非反转的情况下为阳极)是起反射作用的,并且覆盖电极实施为(半)透明的。这一点一般与功率参数方面的损失相联系。

[0094] 如果层的次序是反转的(阴极在基板上),则称之为反转的 OLEDs(参见 DE101 35 513.0)。在这里,没有特定的措施计算功率损失。

[0095] OLED 或太阳能电池的有机层系统典型地包括多个彼此重叠布置的有机层。在有机层系统的内部也可以设置有一个或多个 pn- 结,如同其对于堆叠式 OLEDs 所公知的那样(参见 EP 1 478 025 A2),其中,这样的 pn- 结在借助 p- 掺杂的空穴传输层和 n- 掺杂的电子传输层的实施方案中形成, p- 掺杂的空穴传输层和 n- 掺杂的电子传输层彼此之间形成直接接触。这样的 pn- 结表现为产生电荷的结构,在该结构中,在施加电位时,优选在两层

之间的边界区域中产生电荷。

[0096] 在太阳能电池和光电传感器中同样使用了 pn- 结, 以便连接堆叠的异质结, 并且进而增加该结构元件产生的电压 (US 2006027834A)。尽管物理机制可能不同, 但该 pn- 结具有与堆叠的无机异质结 - 太阳能电池中的隧道结相同的功能。

[0097] 该 pn 结也用于获得朝向电极的改进的注入过程 (在太阳能电池情况下为提取) (EP1808910)。

[0098] 为了在有机电子结构元件中改进有效的特性, 在文献 W02005/109542A1 中提出, 利用由 n- 型有机半导体材料制成的层和由 p- 型有机材料制成的层形成 pn- 结, 其中, n- 型有机半导体材料制成的层与实施为阳极的电极相接触。按照该方式, 呈空穴形式的载流子进入由 p- 型有机半导体材料制成的层的注入过程得到改进。

[0099] 对于使 pn- 结稳定化, 使用了其他材料的层作为中间层。例如在 US2006040132A 中介绍了这样的经稳定化的 pn- 结, 在那里, 使用了金属作为中间层。带有这样的金属层的 OLED 由于金属原子发生扩散而具有较短的寿命。

[0100] 利用依据本发明的材料, 可以提供在 pn- 结之间稳定的中间层或经掺杂的中间层, 以便制备稳定的有机半导体结构元件。

[0101] 公知的是, 如果 p- 型和 n- 型两种材料都经掺杂, 则这样的 pn- 结非常有效率地发挥功能 (EP1804308、EP1804309)。

[0102] 同样可行的是, 制备一种材料和一种材料组合体, 以便提供有效率的并且稳定的、主要是热稳定的 pn- 结。

[0103] pn- 结在 OLEDs 中也称为电荷产生层 (charge generation layer) 或连接单元 (connection unit)。pn- 结在有机太阳能电池中也被称为重组层 (recombination layer)。

## 附图说明

[0104] 本发明的其他特征和优点在考虑到附图的情况下, 由对实施例的下列详细介绍而获得。

[0105] 其中:

[0106] 图 1 示意地示出按照现有技术的 OLED 的截面,

[0107] 图 2 示意地示出按照现有技术的有机太阳能电池的截面,

[0108] 图 3 示意地示出顶发光 OLED 的未经反转的实施方案的截面,

[0109] 图 4 示意地示出顶发光 OLED 的经反转的实施方案的截面,

[0110] 图 5 示意地示出底发光 OLED 的未经反转的实施方案的截面,

[0111] 图 6 示意地示出底发光 OLED 的经反转的实施方案的截面,

[0112] 图 7 示意地示出具有发射体层的顶发光 OLED 的截面,

[0113] 图 8 示意地示出具有空穴传输层的有机太阳能电池的截面, 该空穴传输层同时是散射层。

## 具体实施方式

[0114] 对照例 1: 按照现有技术的太阳能电池

[0115] 太阳能电池 (基本依据图 2) 被以如下层构造在玻璃基板上制备:

- [0116] -ITO- 阳极,具有 90nm 的层厚度 ;
- [0117] - 酞菁锌 :C60D-A- 型 体异质结 (Volumenheteroübergang) (浓度 1 : 2),层厚度为 40nm ;
- [0118] -4,4'- 双 [N-(1- 萘基)-N- 苯基 - 氨基 ] 联苯作为空穴传输层 (HTL),掺杂有 2,2'-(全氟萘 -2,6- 二亚基) 二丙二腈 (3mol%),层厚度为 70nm ;
- [0119] -5nm 酞菁锌,掺杂有 2,2'-(全氟萘 -2,6- 二亚基) 二丙二腈 (3mol%) 作为改善接触的层 ;
- [0120] -60nm 的金作为阴极。
- [0121] 示例 2 :依据本发明的太阳能电池
- [0122] 具有如下层构造 (基本上依照图 8) 的太阳能电池被以如下层构造在玻璃基板上制备 :
- [0123] -ITO- 阳极,具有 90nm 的层厚度 ;
- [0124] - 酞菁锌 :C60D-A- 型 体异质结 (浓度 1 : 2),层厚度为 40nm ;
- [0125] -4,4'- 双 [N-(1- 萘基)-N- 苯基 - 氨基 ] 联苯作为空穴传输层 (HTL),掺杂有 2,2'-(全氟萘 -2,6- 二亚基) 二丙二腈 (3mol%),层厚度为 10nm ;
- [0126] - 二硫杂二氧杂并五苯作为空穴传输层和散射层,掺杂有 2,2'-(全氟萘 -2,6- 二亚基) 二丙二腈 (3mol%),层厚度为 60nm ;
- [0127] -5nm 酞菁锌,掺杂有 2,2'-(全氟萘 -2,6- 二亚基) 二丙二腈 (3mol%) 作为改善接触的层 ;
- [0128] -60nm 金作为阴极。
- [0129] 两种太阳能电池在层厚度方面没有得到优化。主要的改进表现在依据本发明的太阳能电池的光伏特性方面。依据本发明的示例 2 的太阳能电池与对照例 1 中的对照太阳能电池相比,具有 49% (相对) 更大的 FF (填充因子)、78.5% 的更大的短路电流和更好的饱和度。
- [0130] 在散射的光射入情况下的测量表明 :依据示例 2 的太阳能电池具有明显更好的效率。借助模拟的试验表明,由对照例 1 示出的太阳能电池的厚度对于白光附近在垂直的照射下得到优化。与之相对照地,由示例 2 示出的太阳能电池由于散射层而具有更少的空穴并且在非垂直照射时具有良好的表现。
- [0131] 示例 2 利用具有  $R_{1-6} = H$  和  $n = 2$  的化合物 A 或 B 重复,其中,同样在这里,太阳能电池也具有比对照例 1 的太阳能电池更好的结果。
- [0132] 对照例 3 :具有厚 HTL 的 OLED
- [0133] OLEDs 被以如下层构造在玻璃基板上制备 :
- [0134] -90nm 的 ITO 作为阴极 ;
- [0135] -30nm 的 2,4,7,9- 四苯基 -1,10- 菲罗啉作为电子传输层,掺杂有 :四 (1,3,4,6,7,8- 六氢 -2H- 嘧啶并 [1,2-a]pyrimidinato) 二钨 (II),1mol% ;
- [0136] -10nm 2,4,7,9- 四苯基 -1,10- 菲罗啉作为未经掺杂的中间层 ;
- [0137] -20nm 红色发射体层 :20nm 厚度红黄烯 - 发射体层,掺杂有市面上的红色染料 (10 质量-%)。DCJTb(4-(二氰基甲基)-2-叔丁基-6-(1,1,7,7-四甲基久洛尼定基-9-烯基)-4H-吡喃)也可以作为红色发射体-掺杂物使用。

- [0138] -10nm 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]-联苯作为 EBL;
- [0139] -X nm 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]-联苯,掺杂有 2mol% 2,2'-(全氟萘-2,6-二亚基)二丙二腈,来作为空穴传输层;
- [0140] -200nm 铝作为阳极;
- [0141] 其中, X = 40、100、150、200、300、400、500 和 800nm。
- [0142] 示例 4:OLEDs 具有散射层,其中,一层同时是 HTL 和散射层八个 OLEDs 将依据示例 3 制备(基本依据图 6),其中,HTL 通过掺杂有 2mol% 2,2'-(全氟萘-2,6-二亚基)二丙二腈的二硫杂二氧杂并五苯-层替代。
- [0143] HTL 层的八个不同的厚度被进行试验,其中,显示出:具有二硫杂二氧杂并五苯并且层厚度等于或大于 100nm 的 OLEDs 与对照例相比,具有更高的效率。
- [0144] 示例 5:示例 4 利用化合物 A 或 B 用  $R_{1-6} = H$  和  $n = 2$  重复。同样在这里,也相对于对照例发现有改善。
- [0145] 示例 6:示例 4 和对照例 3 在顶发光的实施方案中(基本依据图 3)被重复,其中, X = 150nm 并且阴极由 100nm 银构成并且阳极由 100nmITO 构成。
- [0146] 具有经掺杂的二硫杂二氧杂并五苯的 OLEDs 作为 HTL 与对照例中的情况相比,具有更高的效率。
- [0147] 对照例 7:发白光的 OLED
- [0148] OLEDs 以如下层构造在玻璃基板上被制备:
- [0149] -100nm 银作为阴极;
- [0150] -n-掺杂的电子传输层:30nm 邻菲罗啉(Bphen),掺杂有 Cs;
- [0151] -电子侧的中间层:10nm 邻菲罗啉(BPhen);
- [0152] -蓝色光发射层:20nm 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]联苯;
- [0153] -橙-红光发射层:10nm 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]联苯,掺杂有铱(III)双(2-甲基二苯并[f,h]喹啉)(乙酰丙酮盐)(RE076, ADS);
- [0154] -空穴侧的中间层:10nm N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双-(苯基)-联苯胺(TPD);
- [0155] -p-掺杂的空穴传输层:150nm 4,4',4''-三(N,N-二苯基氨基)三苯胺(星放射型 TDATA),掺杂有四氟-四氰基-醌二甲烷(F4-TCNQ);
- [0156] -20nm 银,作为阳极;
- [0157] -80nm ITO,用于增强阳极电导率。
- [0158] 在对照例中,通过所发射的颜色的高角度依赖性而示出强烈的空腔效应。
- [0159] 示例 8:发白光的 OLED
- [0160] OLED 依据示例 7 制备,但具有 p-掺杂的二硫杂二氧杂并五苯作为 HTL(基本依据图 3)。在具有二硫杂二氧杂并五苯的 OLED 中,效率更高,并且角度依赖性大大下降。
- [0161] 示例 9:具有散射层的顶发光的 OLED
- [0162] 顶发光的 OLEDs 在玻璃基板上利用下面的层构造进行制备,基本依据图 7。
- [0163] -100nm 银作为阴极;
- [0164] -4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]联苯作为空穴传输层(HTL),掺杂有 2,2'-(全氟萘-2,6-二亚基)二丙二腈(3mol%);

- [0165] -4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]联苯,层厚度为 10nm ;
- [0166] -5nm 厚的层,4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]联苯 3mol%,掺杂有黄色发射体(YD3 出自 Eastman Kodak);
- [0167] -25nm BH121 蓝色发射体层,掺杂有 5mol% EK9(二者都出自 Eastman Kodak);
- [0168] -10nm 4-(萘-1-基)-2,7,9-三苯基吡啶[3,2-h]喹唑啉;
- [0169] -4-(萘-1-基)-2,7,9-三苯基吡啶[3,2-h]喹唑啉,掺杂有 4,4',5,5'-四(3,5-二甲基环己基)-1,1',2,2',3,3'-六甲基-2,2',3,3'-四氢-1H,1'H-2,2'-双咪唑(10mol%)作为 ETL;
- [0170] -18nm 银作为阴极;
- [0171] -80nm ITO,用于增强阳极的电导率;
- [0172] -1035nm 厚的覆盖层。
- [0173]

样品	d HTL (nm)	d ETL (nm)	覆盖层	P <sub>eff</sub> (lm/W)	EQE (%)	ΔCC
9A	30	95	4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]联苯	6.50	3.14	>.1
9B	30	95	5,12-二氧杂-7,14-二硫杂-并五苯	15.9	6.32	<0.02
9C	185	95	4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]联苯	11.84	4.63	>.1
9D	185	95	5,12-二氧杂-7,14-二硫杂-并五苯	8.12	2.96	<0.02
9E	185	20	4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]联苯	11.44	4.52	~0.2
9F	185	20	5,12-二氧杂-7,14-二硫杂-并五苯	8.49	2.44	~0.03

[0174] d HTL 是层厚度,单位为 nm;P<sub>eff</sub>(lm/W) 是在 1000 尼特 (nits) 时的效率;EQE 是 1000nits 时的量子效率;以及 Δ<sub>CC</sub> 是在角度范围从 0° (垂直于表面) 到 80° 内所测定的颜色坐标 (Color coordinates) d 的角度偏差。使用的层厚度是经优化的数值。

[0175] 示例 9 也可以成功地利用具有 R<sub>1-6</sub> = H 和 n = 2 的化合物 A 或 B 再次实施。

[0176] 图 1 示出按照现有技术的 OLED。示例中使用的是顶发光的 OLED,但是其结果也可以用于底发光的 OLED。OLED 包括基板,在基板上在两个电极之间应用了有机的半导体层。所示出的构造具有基板 10 上的反射阳极 11、阴极 11 上的发射体层 12、发射体层 12 上的空穴传输层 (HTL) 13 以及透明的阳极 14。所述构造也可以是未经反转的 (阳极在基板上)。

[0177] 图 1 示出,不是所有产生的光都向外发射。由黑色圆面积来表达光的产生。在 (朝向基板) 较平的角度产生的光,通过内部模式被传导并且可被吸收。因此只有大约 1/4 的

产生的光从结构元件中发出。

[0178] 图 2 示出按照现有技术的有机太阳能电池。该构造典型地包括透明的电极 21、反射电极 23 以及至少一个吸收光的有机半导体层 22, 其中, 该有机半导体层 22 位于电极之间。该构造通常在透明的基板 20 上构成, 但是也有其它变型方案, 诸如透明的覆盖层和非强制透明的基板也是可行的。

[0179] 光在按照图 2 的太阳能电池中穿过基板 20 和基电极 21 得以传递。光可能被有机层吸收 (光束 26)。如果光没有被吸收, 则光被反射。如果抵达的光具有平缓的角度, 如同由光束 24 示出的那样, 则光束可能随后通过内部全反射在结构元件中数次反射, 直到被吸收。如果抵达的光具有较高的角度, 如同由光束 25 反映出地, 该光可能不被吸收和重新输出, 由此出现损失。

[0180] 图 3 以反转的实施方案示出顶发光的 OLED (阴极在基板上)。反射阴极 31 在基板 30 上形成。发射体层 32 和 HTL33 形成于阳极 31 与透明的阴极 34 之间。该 HTL33 具有将光散射的特性。

[0181] 图 3 示出以较平的角度发出的光束 35 是如何通过 HTL 层 33 散射并且进而输出的。散射元件 36 对于层 33 是固有的。光束 37 和光束 38 能够以未经散射或经散射的方式输出。附加的光提高了 OLED 的效率。

[0182] 图 4 以未反转的实施方案 (阳极在基板上) 示出顶发光的 OLED。反射阳极 41 形成于基板 40 上。发射体层 43 和 HTL42 形成在阴极 41 与透明的阳极 44 之间。HTL42 具有将光散射的特性。

[0183] 图 4 示出以较平的角度发出的光束 46 是如何穿通过 HTL 层 42 散射出来并且进而输出的。散射元件 45 对于层 42 是固有的。光束 47 和光束 48 能以不发生散射或发生散射的方式输出。附加的光提高了 OLED 的效率。

[0184] 图 4 的实施方案优选于图 3 的实施方式, 因为在具有反转构造的顶发光的 OLED 中, 直射光 47、48 不像图 3 中的直射光 37、38 那样发生散射。尽管如此两个实施方式都具有附加的优点, 即, 降低了光发射的颜色 - 角度依赖性。

[0185] 图 5 以未反转的实施方式 (阳极在基板上) 示出底发光 OLED。透明的阳极 51 形成于透明的基板 50 上。发射体层 53 和 HTL52 形成在透明的阳极 51 与反射阴极 54 之间。HTL52 具有将光散射的特性。

[0186] 图 5 示出以较平的角度发射的光束 58 和光束 56 是如何穿过 HTL 层 52 散射并且进而输出的。散射元件 55 对于层 52 是固有的。光束 57 能以不发生散射或发生散射的方式输出。附加的光提高了 OLED 的效率。

[0187] 图 6 以反转的实施方式 (阴极在基板上) 示出底发光 OLED。透明的阴极 61 形成于透明的基板 60 上。发射体层 62 和 HTL63 形成在透明的阴极 61 与反射阳极 64 之间。HTL63 具有将光散射的特性。

[0188] 图 6 示出以较平的角度发射的光束 68 和光束 66 是如何穿过 HTL- 层 63 散射并且进而输出的。散射元件 65 对于层 63 是固有的。光束 67 能以不发生散射或发生散射的方式输出。附加的光束提高了 OLED 的效率。

[0189] 图 6 的实施方案优选于图 5 的实施方式, 因为在具有反转构造的底发光 OLED 中, 直射光 67 不象图 5 中的直射光 57 那样发生散射。但是两个实施方式都具有附加的优点,

即,降低了光发射的颜色-角度依赖性。

[0190] 图 7 示出具有处在反射基电极 71 与透明的覆盖层 73 之间的发射体层 72 的、基板 70 上的顶发光 OLED。该 OLED 包括在覆盖层 73 上的散射层 74(不在电极之间)。

[0191] 图 7 示出以较平角度发出的光束 77 和光束 75 是如何穿过散射层 74 散射并且由此输出的。散射元件 78 对于层 74 是固有的。光束 76 能以不发生散射或发生散射的方式输出。附加的光提高了 OLED 的效率。

[0192] 图 8 示出具有同时为散射层的空穴传输层 83 的有机太阳能电池。太阳能电池包括在透明的基板上的有机吸收层 82(典型的异质结或体积异质结)和在透明的阴极 81 与反射阳极 84 之间的 HTL83。

[0193] 图 8 示出抵达的、未被直接吸收的光束 86、85 通过 HTL83 散射,从而角度发生变化,并且在继续反射后被吸收。抵达的光 87 可以直接被吸收或由反射阳极 84 反射。HTL 和散射层提高了以高角度抵达的光在内部模式中发生转变得概率,这最终提高了吸收的概率并且提高了效率。

[0194] 有机的层系统必须至少包括一个发光层。在 EP1705727、EP1804309 中介绍了用于 OLEDs 的典型层系统。例如在 US7074500、US2006250076 中介绍的 OLED 也可以具有 p-i-n 层系统。例如在 US6908783、US2008265216、W007107306、EP16727141 中介绍了用在 p-i-n OLED 中的 n- 掺杂物和 p- 掺杂物。

[0195] 合成示例 1:

[0196] 5,12- 二氧杂 -7,14- 二硫杂 - 并五苯

[0197] 叔丁醇钾 (2.78g ;24.8mmol) 在保护气体气氛中在 30ml 的无水的二甲基甲酰胺中悬浮。悬浮液被冷却到 0°C 并且将 2- 巯基苯酚 (1.96g ;15.5mmol) 缓慢滴入 30ml 的无水的二甲基甲酰胺中。反应在去除冰浴后,继续搅拌 30 分钟,直到形成粘性亮黄色的溶液。滴入 1,2,4,5- 四氟苯 (0.93g ;6.20mmol), 并且混合物以回流方式加热两天。然后,二甲基甲酰胺在真空中被去除,并且将残留物溶解在 30ml 氯仿中。有机相经三次用 15ml 水清洗,并且接下来用硫酸钠加以干燥。溶剂在真空中被去除,并且残留物从氯仿 / 甲醇中重结晶。分离出白色固体 1.10g (50% ;3.4mmol)。熔点 :223°C。

[0198] 合成示例 2:

[0199] 5,9,16- 三氧杂 -7,14,18- 三硫杂并七苯

[0200] 第一步:四溴代吩噻噻的说明

[0201] 10g 吩噻噻 (49.9mmol) 悬浮在 250ml 三氟乙酸中,并且与 23.0ml 溴 (71.7g, 449mmol, 9 当量 (eq)) 相掺合。混合物在室温下搅拌三天并且通过 GCMS (气质联用仪) 来监控 (四氢呋喃 (THF) 作为移动相 (Laufmittel))。在反应结束时,红棕色的反应混合物与饱和  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ - 溶液相掺和,直到其完全褪色。析出的固体物质被吸走,并且用  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ - 溶液、水以及最后用甲醇加以清洗并且进行干燥。轻质的棕色固体物质从甲苯中重结晶,并且获得了 18.0g 呈纯白色固体形式的产物 (GCMS 98% 纯)。

[0202] 第二步:四溴代吩噻噻的反应

[0203] 0.61g 2- 巯基苯酚 (4.8mmol, 2.5eq) 在氩气中溶解在 12ml 二甲基甲酰胺 (DMF) 中,并且滴加到 1.34g 碳酸钾 (9.7mmol, 10eq) 在 12ml DMF 中的悬浮液中。搅拌混合物 30 分钟,并且接下来随后添加 1.00g 的四溴代吩噻噻 (1.9mmol)。接下来,混合物以回流方式

加热至少 4 天（通过 HPLC-MS C18 进行反应监控）。在反应结束后，DMF 在减低压力的情况下被去除，并且将残留物溶解在 100ml 氯仿中，并且与水、1N 碳酸氢钠 - 溶液搅拌，并且再一次用水（各 50ml）搅拌。剩下的、未溶解的固体物质被滤出，并且有机相被干燥和浓缩。未溶解的固体物质（4.2g）被以回流方式溶解在 2L 甲苯中，加以过滤并且浓缩至大约 250ml。由母液中析出呈纯白晶体（95% 按照 HPLC）形式的 3.0g 产物。从有机相中，通过自甲苯中的两次结晶而得到附加的 1.0g 黄色的固体物质（根据 HPLC 大约为 95%）。熔点：268°C。

[0204] 合成示例 3：

[0205] 3,10-二甲氧基-5,12-二氧杂-7,14-二硫杂并五苯

[0206] 第一步：6-羟基-1,3-苯并占噻吨-2-酮（噻克索酮）的甲基化

[0207] 6.50g (38.7mmol) 6-羟基-1,3-苯并占噻吨-2-酮溶解在 130ml DMF 中，并且与 4.27g (30.9mmol, 0.8eq.) 碳酸钾掺和。向反应混合物中小心地滴入 3.10ml (7.09g, 50.3mmol, 1.3eq.) 甲基碘。反应经过夜搅拌，倾倒至冰水上，并且接下来利用氯仿萃取出来。有机相通过硫酸钠干燥并且浓缩。固体残留物溶于甲醇中，加以搅拌和过滤。干燥的、纯白色固体物质 (GCMS- 纯度 100%, M = 182) 以 4.60g (理论值的 65%) 的产出量得到。

[0208] 第二步：杂环的分解

[0209] 将 4.5g (24.8mmol) 6-甲氧基-1,3-苯并占噻吨-2-酮悬浮于 56ml 甲醇中，并且与 4.40g (66.4mmol) 85% 的氢氧化钾掺和，该氢氧化钾事先溶解在 11ml 甲醇和 17ml 水中。悬浮液溶解为黄色并且搅拌大约 10 分钟 (DC- 监控)。反应混合物在反应结束后小心地用 1N 盐酸液体酸化至 pH 为 1，甲醇在减低压力的情况下被去除，并且残留物用乙酸乙酯萃取两次。有机相合在一起，并且分别两次用水、饱和氯化钠溶液清洗并且再用水清洗。在用硫酸钠干燥并且在减低压力的情况下去除溶剂后，获得作为浅黄色液体的 3.55g (92%) 的 5-甲氧基-2-巯基苯酚。粗产物 (GCMS 100%, M = 156) 无需其它净化的情况下继续使用。

[0210] 第三步：与 1,2,3,4-四氟苯的反应

[0211] 0.72g (6.40mmol) 干燥的叔丁醇钾悬浮于 10ml 干燥的 DMF 中。在冰冷却的情况下向悬浮液中添加 0.50g (3.2mmol) 的 5-甲氧基-2-巯基苯酚到 10ml 干燥的 DMF 中。混合物在室温下搅拌 30 分钟并且随后与 0.14ml (0.19g, 1.3mmol) 四氟苯相掺和。反应混合物在 100°C 下搅拌 3 天。随后，反应混合物被以氯仿和水萃取。有机相用硫酸钠干燥并且浓缩。获得作为浅黄色固体物质的 1.66g 粗产物 (GCMS :79%, M = 382)。产物自氯仿中结晶析出，并且随后母液被以甲醇进行沉淀。得到 620mg 纯白色产物 (GCMS :100%)。由 500mg 中升华了 230mg (相当于理论的 57%)。熔点：230°C。

[0212] 电导率测量：

[0213] 所有应用的材料附加地通过梯度升华进行净化。

[0214] 5,12-二氧杂-7,14-二硫杂-并五苯与 10Mol% 2-(6-二氰基甲基-1,3,4,5,7,8-六氟-6H-萘-2-亚基)-丙二腈一起共同蒸镀。经掺杂的 50nm 的层的电导率测量为  $1.9 \cdot 10^{-5} \text{S/cm}$ 。5,12-二氧杂-7,14-二硫杂-并五苯也作为与 10Mol% 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)一起的混合层被蒸镀，使得最终层为厚度 50nm。电导率测量为  $3 \cdot 10^{-7} \text{S/cm}$ 。经掺杂的 50nm 厚度的层 5,9,16-三氧杂-7,14,18-三硫杂并七苯与 10Mol% 2-(6-二氰基甲基-1,3,4,5,7,8-六氟-6H-萘-2-亚基)-丙二腈共同蒸镀。电导率测量为  $1.1 \cdot 10^{-3} \text{S/cm}$ 。3,10-二甲氧基-5,

12- 二氧杂 -7, 14- 二硫杂并五苯连同 10mol% 的与之前的示例相同的掺杂物进行共同蒸镀 (厚度 50nm)。电导率测量为  $1.2 \cdot 10^{-5} \text{S/cm}$ 。不由这些示例限定的、特别好的特性, 诸如功率效率和热稳定性, 凭借以下列 p- 掺杂物的 p 型掺杂来实现: 2, 2' - (全氟萘 -2, 6- 二亚基) 二丙二腈; 2, 2' - (2, 5- 二溴 -3, 6- 二氟环己 -2, 5- 二烯 -1, 4- 二亚基) 二丙二腈; 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); 2, 2', 2'' - (环丙烷 -1, 2, 3- 三亚基) 三 (2- (4- 氰基五氟苯基) - 乙腈)。所有的测量在室温下进行。电导率测量可以在真空、在保护气体气氛中或在密封的样品中进行, 测量值没有偏差或只有很小的偏差。

[0215] 合成示例 4

[0216] 6, 6' - 双 (5, 12- 二氧杂 -7, 14- 二硫杂 - 并五苯)

[0217] 5.30g 2- 巯基苯酚 (42.0mmol, 5eq) 在氩气气氛下溶解在 100ml DMF 中, 并且滴加到 11.6g 碳酸钾 (84.0mmol, 10eq) 在 100ml DMF 中的悬浮液中。混合物搅拌 30 分钟并且随后添加 2.50g 4, 4' H- 八氟联苯 (8.5mmol)。混合物随后以回流方式加热 6 天 (通过 HPLC-MS C18 进行反应监控)。在第四天, 添加另一当量的巯基苯酚。DMF 在反应结束后在减低压力的情况下被去除, 并且残留物溶解在 100ml 氯仿中, 并且用水、1N 碳酸氢钠溶液搅拌并且再一次用水搅拌 (各 50ml)。有机相被干燥并且浓缩。固体残留物由氯仿和甲醇中沉淀, 并且从异丙醇中重结晶。

[0218] 合成示例 5

[0219] N, N', N' - 四苯基 -5, 12- 二氧杂 -7, 14- 二硫杂并五苯 -6, 13- 二胺

[0220] 第一步: 六氟苯的双氨化

[0221] 利用己烷清洗过的氢化钠 (2.80g, 118mmol) 在氩气气氛下悬浮在干燥的二甲基甲酰胺 (200mL) 中。向悬浮液中滴入二苯胺 (20.0g, 118mmol) 溶于二甲基甲酰胺 (200mL) 中的溶液, 其中, 产生氢气 (!)。将悬浮液搅拌 30 分钟, 并且随后通过注射器添加六氟苯 (10.0g, 54.0mmol, 6.2mL)。反应混合物在 100°C 下过夜搅拌。接下来, 在旋转蒸发器去除溶剂。残留物溶解在氯仿中并且多次用水清洗。有机相通过  $\text{MgSO}_4$  干燥, 过滤并且浓缩。固体残留物在甲醇 (2×25ml) 中被搅拌, 并且产物作为纯白色固体物质被吸走 (GC-MS 100%)。产出量: 20.9g。

[0222] 第二步: 用 2- 巯基苯酚的芳香取代

[0223] 叔丁醇钾 (1.62g, 14.5mmol) 在氩气气氛下悬浮于干燥的二甲基甲酰胺 (30ml) 中。在冰冷却的情况下, 将 2- 巯基苯酚 (0.91g, 7.20mmol) 溶液在干燥的二甲基甲酰胺 (30ml) 中的溶液缓慢滴入。将冰浴去除, 并且以如下时长搅拌反应混合物, 直至形成浅黄色悬浮液 (大约 30 分钟)。将 1, 4- 双 (二苯胺) 四氟苯添加入物质中, 并且反应在回流方式的情况下加热三天 (DC- 监控)。溶剂在旋转蒸发器处被去除, 并且残留物溶解在氯仿中, 并且用水多次萃取。有机相通过  $\text{MgSO}_4$  干燥, 过滤并且浓缩。水相与氯化钙相掺和。粗产物从氯仿 / 甲醇中沉淀出来, 并且得到 1.28g (理论值的 67%), 呈浅黄色固体物质的形式。高效液相色谱 - 质谱 (HPLC-MS) (在吡啶中进行测量) 显示出纯度为 95%, 熔点 314°C。

[0224] 用于其它化合物的合成途径:

[0225] 三角衍生物: 5, 11, 17- 三氧杂 -6, 12, 18- 三硫杂 - 三萘

[0226] 该化合物分两步合成。市售的 1, 3, 5- 三溴苯这里可以用于作为起始化合物, 市售

的 1,3,5-三溴苯在以 Cu-(I) 为媒介的反应中与苯酚反应生成三乙醚。v. Koten 介绍了相同的反应 (G. van Koten et al., Tetrahedron Letters, 48(2007), 7366-7370.)

[0227] 根据简单的吩噻嗪的合成 (Eric E. Boros et al., J. Heterocyclic Chem., 35, 699-706, 1998.), 可以在类似的以三氯化铝为媒介的反应中引入硫。

[0228] 通过在第一步中应用官能化的酚, 目标化合物的外围被相应地改性。

[0229] 线性衍生物 :5,12-二氧杂-7,14-二硫杂-并五苯基体中, 位置 6 和 13 的改性

[0230] 位置 6 和 13 根据杂原子的供体特性, 为了邻位锂化以多种方式进行改性。其它方式的改性已经在 N, N', N', N'-四苯基-5,12-二氧杂-7,14-二硫杂并五苯-6,13-二胺的合成示例中示出。

[0231] 线性衍生物 :5,12-二氧杂-7,14-二硫杂-并五苯基体中, 外围位置 1,2,3 或 4 或 8,9,10 或 11 的改性

[0232] 在这里, 提供了单重或多重卤素取代的酚 (可以从市场上获得), 该单重或多重卤素取代的酚在第一步中借助通用的以传输介质(ÜM)为媒介的方法转化为芳基衍生物或杂环衍生物。在另一个步骤中, 可以同样地通过应用单质硫的情况下对苯酚官能的邻位金属化来引入巯基基团。区域异构体 (Regioisomeren) 的分离可能在这里进行。

[0233] 官能化的巯基苯酚可以在类似的反应中反应生成上面介绍的基体。

[0234] 在说明书和权利要求中所公开的特征可以单独地还有以任意组合地对于在不同实施方式中实现本发明是至关重要的。

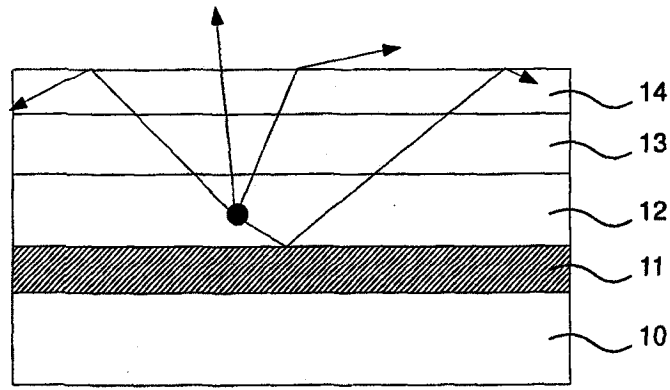


图 1

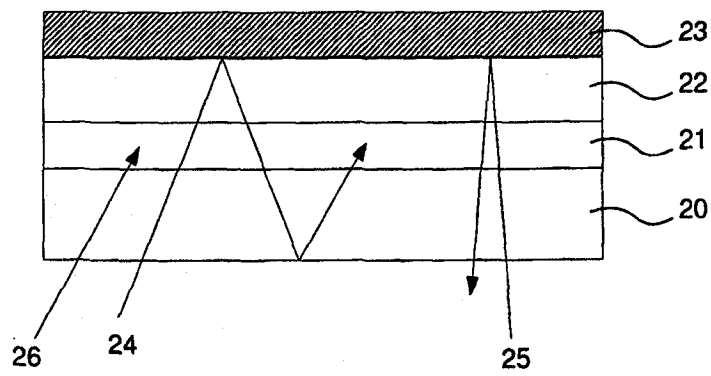


图 2

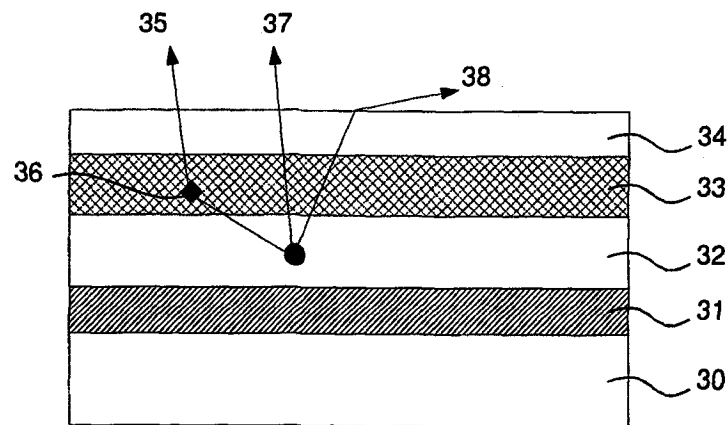


图 3

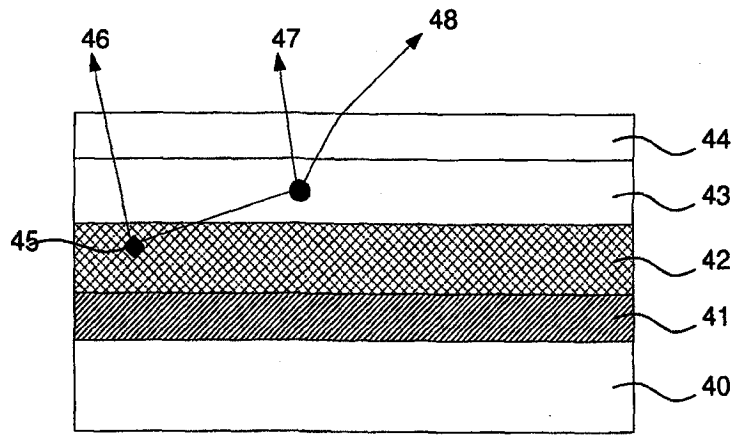


图 4

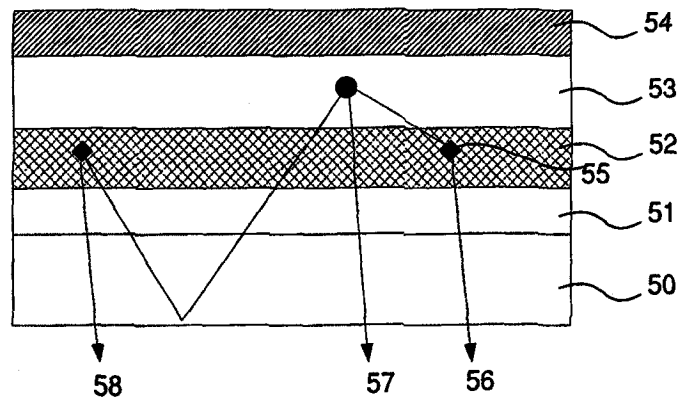


图 5

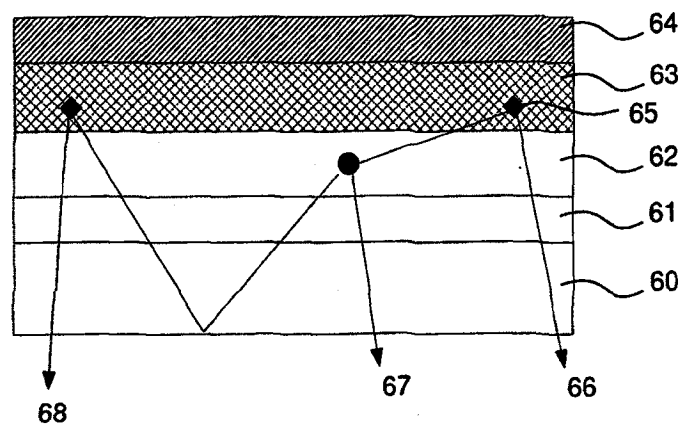


图 6

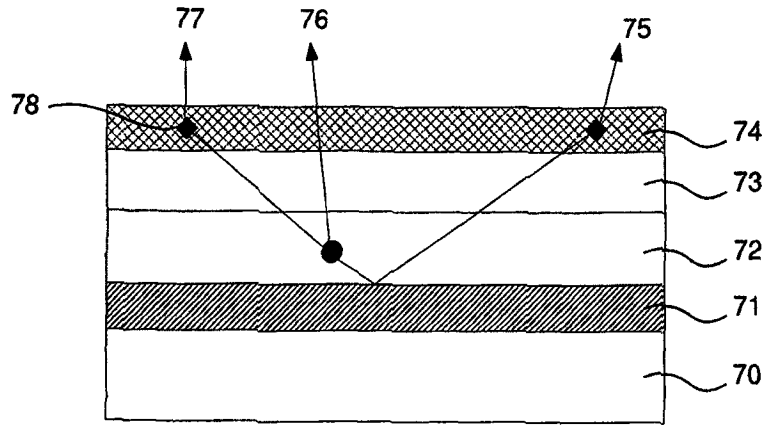


图 7

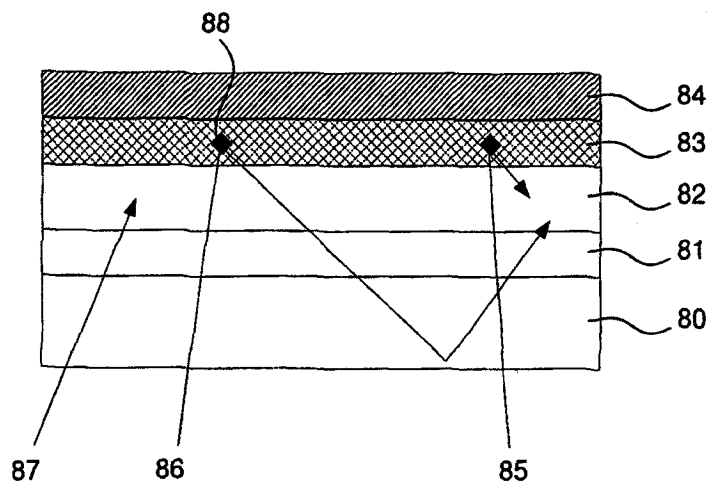


图 8

专利名称(译)	杂环化合物及其在电子和光电子结构元件中的应用		
公开(公告)号	<a href="#">CN102317406A</a>	公开(公告)日	2012-01-11
申请号	CN200980156831.5	申请日	2009-12-14
[标]申请(专利权)人(译)	诺瓦莱德公开股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	诺瓦莱德公开股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	诺瓦莱德公开股份有限公司		
[标]发明人	奥拉夫蔡卡 霍斯特哈特曼 乌尔里希黑格曼 萨沙多罗克 杨布洛赫维茨尼莫特 安斯加尔维尔纳 米夏埃尔霍夫曼 卡斯滕罗特		
发明人	奥拉夫·蔡卡 霍斯特·哈特曼 乌尔里希·黑格曼 萨沙·多罗克 杨·布洛赫维茨-尼莫特 安斯加尔·维尔纳 米夏埃尔·霍夫曼 卡斯滕·罗特		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/0071 C09K2211/1096 C07D497/04 C07D497/22 C09K11/06 C09K2211/1088 H01L51/0055 H05B33/10 C09K2211/1011 Y02E10/549 C07D497/14 H01B1/00 Y02P70/521		
优先权	102008061843 2008-12-15 DE		
其他公开文献	CN102317406B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明涉及杂环化合物在电子结构元件、光电子结构元件、或电致发光结构元件中作为电荷传输材料、阻挡体材料或光散射材料的应用。

