



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107112422 B

(45)授权公告日 2020.03.03

(21)申请号 201580062284.X

(22)申请日 2015.11.17

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107112422 A

(43)申请公布日 2017.08.29

(30)优先权数据
14193716.9 2014.11.18 EP(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.05.17(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2015/076868 2015.11.17(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/079144 EN 2016.05.26(73)专利权人 贺利氏德国有限责任两合公司
地址 德国哈瑙(72)发明人 W·勒韦尼希 N·考施-比西埃斯
S·A·波诺马连科 A·埃尔施纳
Y·N·科诺尼维奇
A·S·捷列先科(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

代理人 徐国栋 林柏楠

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

C07D 321/10(2006.01)

C07C 309/43(2006.01)

(56)对比文件

JP 2006222010 A, 2006.08.24,

EP 1640372 A1, 2006.03.29,

JP 2007176921 A, 2007.07.12,

EP 1405849 A1, 2004.04.07,

Yang Liu et al. Novel sulfonated thin-film composite nanofiltration membranes with improved water flux for treatment of dye solutions.《Journal of Membrane Science》.2011,第218-229页.

Cuibo Liu et al. Selective C4 F bond cleavage/C O bond formation of polyfluoroarenes with phenols and benzyl alcohols.《Journal of Fluorine Chemistry》.2013,第51-60页.

审查员 邢玉良

权利要求书4页 说明书44页

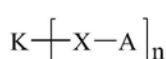
(54)发明名称

作为导电聚合物分散的功能添加剂的氟化芳香族小分子

(57)摘要

本发明涉及具有选自式Ia和Ib的通式的化

合物



合物



其中K表示

Ia

Ib

芳香族或杂芳香族基团,其中至少一个氢原子可以被选自磺酸基,硫酸基,胺基和脂族基团的官能团取代;X选自C-C键,O,S,SO₂和NR',其中R'表示氢或者脂族或芳香族基团;A表示氟化或全氟化芳香族

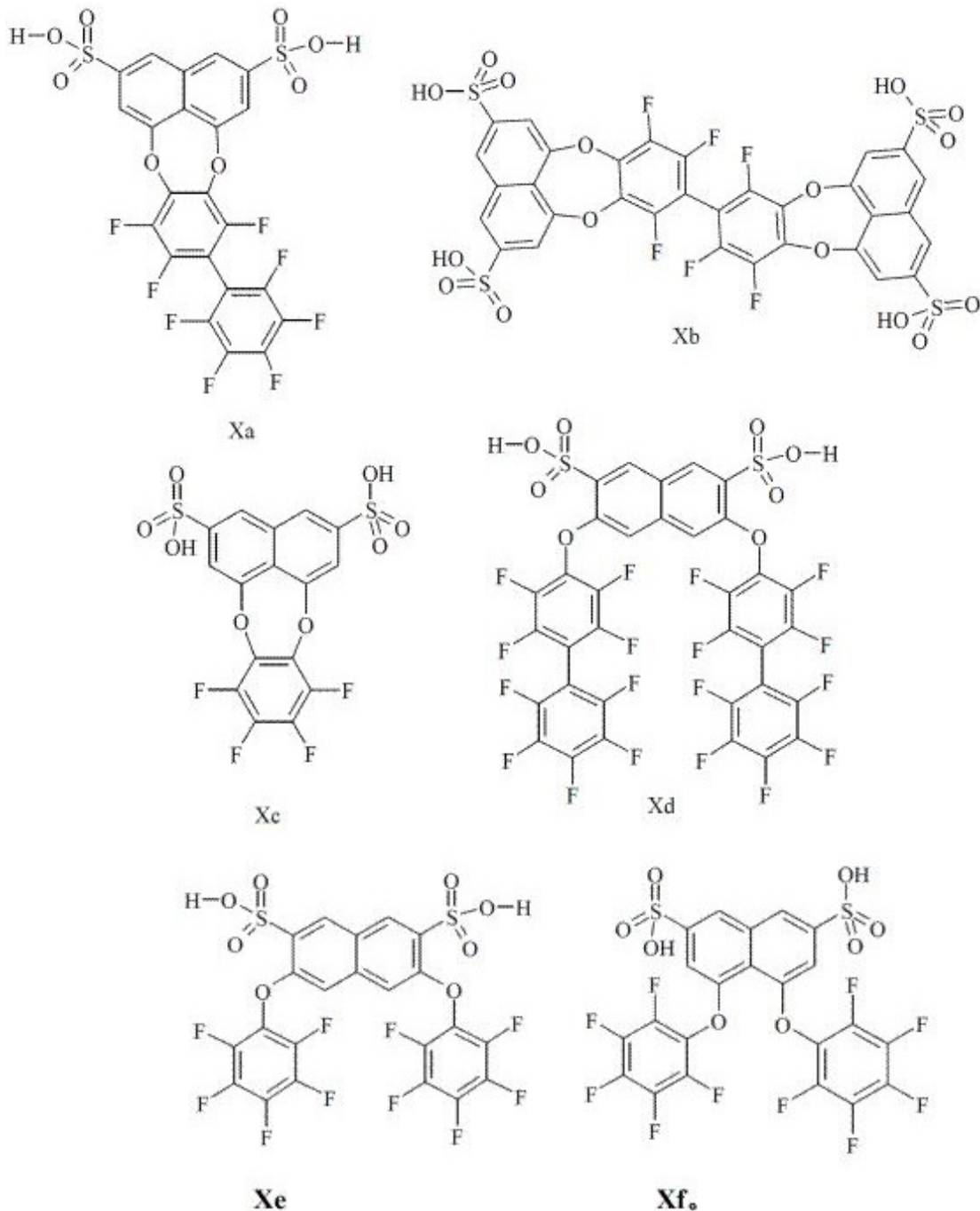
基团;n表示2-6的整数,m表示1-3的整数。本发明还涉及包含该化合物的组合物、使用该组合物制备导电层的方法、包含根据本发明的化合物的导电层、包含该导电层的电子组件和根据本发明的化合物作为OLED的空穴注入层中或有机太阳能电池中的添加剂的用途。

1. 一种组合物,其包含

I) 至少一种导电聚合物,其中导电聚合物包含聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)和聚苯乙烯磺酸的配合物,

II) 水,和

III) 至少一种选自式Xa至Xf的化合物或其盐:



2. 一种制备导电层的方法,包括以下步骤:

(P1) 将基质与根据权利要求1的组合物叠加;和

(P2) 至少部分除去溶剂。

3. 一种导电层,其包含根据权利要求1的组合物。

4. 一种电子组件,其包含根据权利要求2的方法获得的导电层。

5. 根据权利要求4的电子组件,其中电子组件是OLED、显示器、有机太阳能电池、混合型太阳能电池、场效应晶体管或热电发电机。

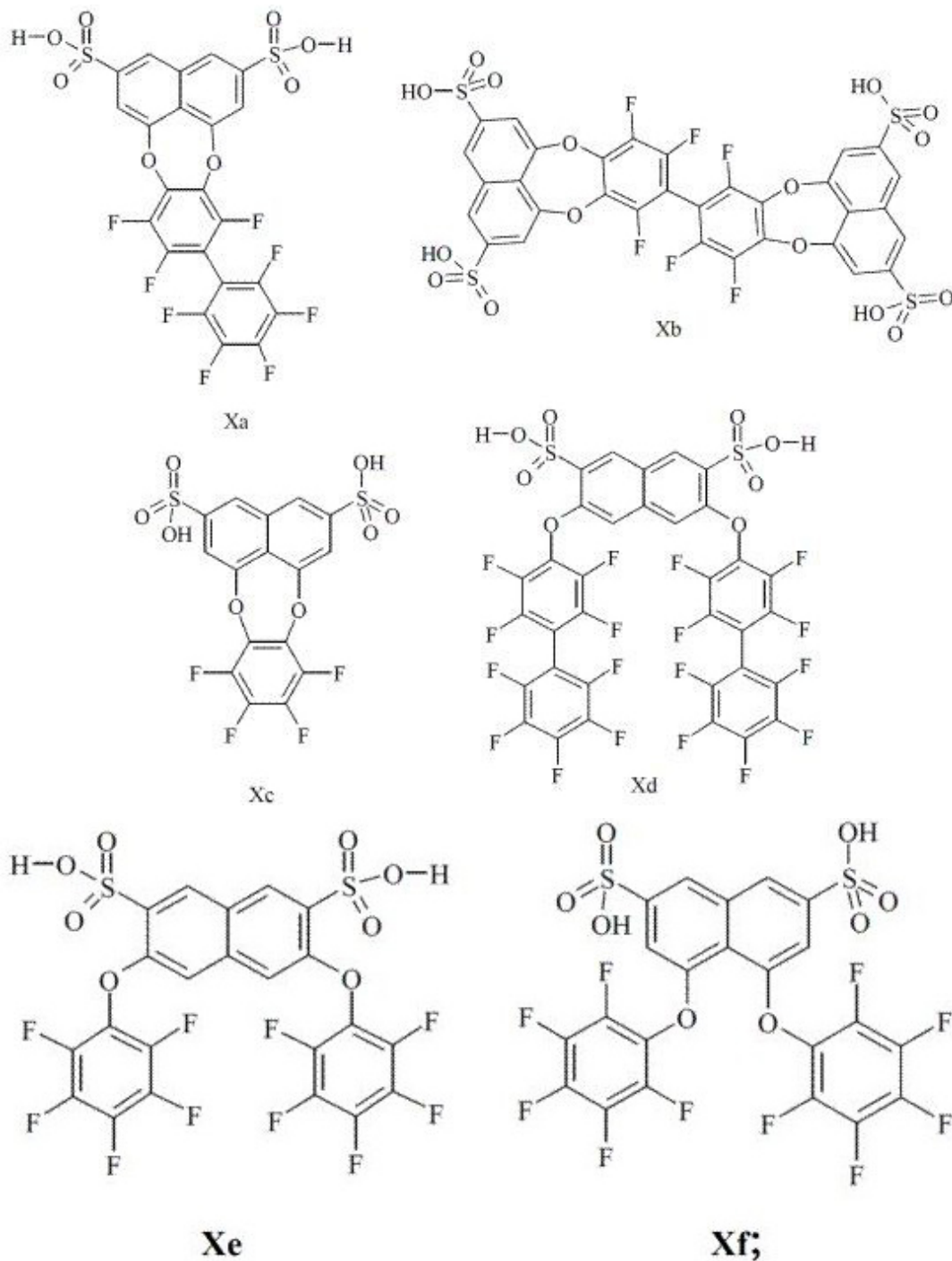
6. 一种包含空穴注入层的太阳能电池,其中空穴注入层中的添加剂包含根据权利要求1的组合物。

7. 一种包含空穴注入层的OLED,其中空穴注入层中的添加剂包含根据权利要求1的组合物。

8. 一种电子组件,其包含根据权利要求3的导电层。

9. 一种制备导电层的方法,包括以下步骤:

(P1) 首先将基质与包含水和选自式Xa至Xf的化合物或其盐的组合物叠加:



(P2) 至少部分除去水；

(P3) 然后将所述基质与根据权利要求1的组合物叠加,或与包含水和导电聚合物的组合物叠加,其中导电聚合物包含聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)和聚苯乙烯磺酸的配合物;和

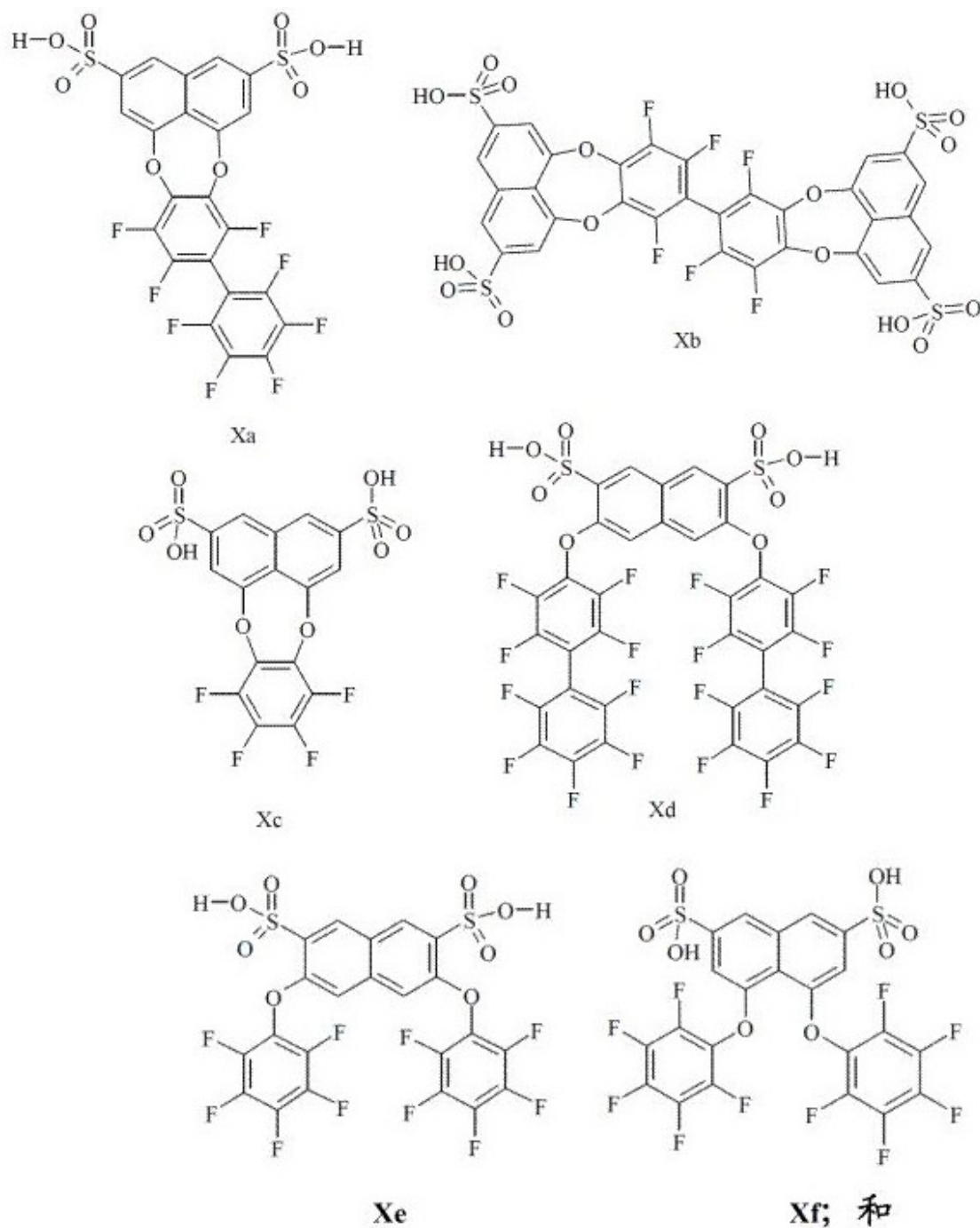
(P4) 至少部分除去水。

10. 一种制备导电层的方法,包括以下步骤:

(P1) 首先将基质与包含水和导电聚合物的组合物叠加,其中导电聚合物包含聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)和聚苯乙烯磺酸的配合物,

(P2) 至少部分除去水;

(P3) 然后将所述基质与根据权利要求1的组合物叠加,或与包含水和选自式Xa至Xf的化合物或其盐的组合物叠加:



(P4) 至少部分除去水。

作为导电聚合物分散的功能添加剂的氟化芳香族小分子

[0001] 本发明涉及一种化合物、包含该化合物的组合物、使用该组合物制备导电层的方法、包含本发明化合物的导电层、包含该导电层的电子组件和本发明化合物作为OLED的空穴注入层中的添加剂的用途。

[0002] 导电聚合物已经用于各种有机电子器件中,包括在用于发光显示的电致发光(EL)器件的开发中。对于诸如包含导电聚合物的有机发光二极管(OLED)的EL器件,这样的器件通常具有以下配置:

[0003] 阳极/空穴注入层/EL聚合物/阴极

[0004] 阳极通常是将空穴注入到半导体EL聚合物(例如铟/锡氧化物(ITO))的另外填充的 π 带中的能力的任何材料。阳极任选负载在玻璃或塑料基质上。EL聚合物通常是共轭半导体聚合物,例如聚(对亚苯基亚乙烯基)或聚芴。阴极通常是将电子注入到半导体EL聚合物的另外空的 π^* 带的能力的任何材料(例如Ca或Ba)。

[0005] 空穴注入层(也称为“缓冲层”)通常是导电聚合物,并且便于将来自阳极的空穴注入到EL聚合物层中。用作空穴注入层的典型导电聚合物包括聚苯胺和聚二氧噻吩。用于制备有机电子器件中的导电层的众所周知的导电聚合物是聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)和聚苯乙烯磺酸的配合物,也称为“PEDOT/PSS”。然而,基于PEDOT/PSS的空穴注入层的OLED通常的特征在于不令人满意的性能,特别是相对较短的寿命和低效率和发光。

[0006] 为了提高OLED的性能,基于PEDOT/PSS的空穴注入层,现有技术建议向用于形成空穴注入层的PEDOT/PSS-分散体添加某些添加剂。

[0007] 例如,US2005/0209388A1建议用胶体-形成聚合酸如 **NAFION®** 代替聚苯乙烯磺酸,其中根据US2005/0209388A1的教导,其中公开的组合物通过在 **NAFION®** 存在下将噻吩单体氧化聚合而得到。US2004/124504A1建议通过向分散体中添加多个纳米颗粒来改善其中空穴注入层基于PEDOT/PSS的OLED的性能。US2004/124504A1中公开的合适的纳米颗粒是全氟乙烯磺酸盐,例如 **NAFION®**。然而,使用 **NAFION®** 作为OLED的空穴注入层中的添加剂的缺点在于这些氟化磺酸聚合物是昂贵的,不溶于水(它们仅仅形成胶体),并且它们不溶于有机溶剂。这些缺点限制了它们与导电聚合物分散体的相容性,特别是在较高浓度下。

[0008] W02009/096352A1公开了包含特定的低分子量氟化磺酸和导电聚合物如聚苯胺的“电荷输送清漆”。如果作为薄膜使用,该清漆可以对OLED性能(即,低电压驱动和发光效率)有益。氟化磺酸可溶于水和高级性有机溶剂如DMF。当与PEDOT/PSS组合使用时,这些物质的一般适用性未显示,特别是所述低分子量氟化磺酸的有益效果。此外,W02009/096352A1中公开的氟化磺酸在除水以外的溶剂中的溶解度低。

[0009] 因此,本发明的目的是克服现有技术在有机电子器件领域中的缺点,特别是其空穴注入层基于导电聚合物如PEDOT/PSS的OLED。

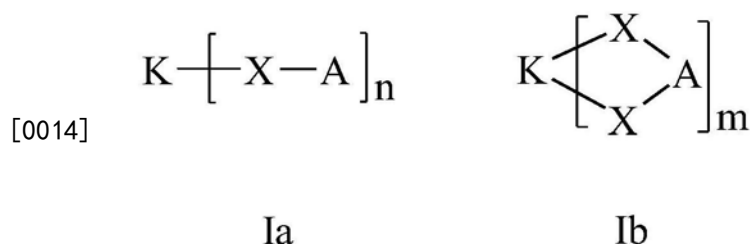
[0010] 特别地,本发明的目的是提供具有在水或有机溶剂中的适度溶解度的低分子量添加剂,当与导电聚合物如PEDOT/PSS组合用于制备有机电子器件中的导电层时,特别是用于

制备OLED中的空穴注入层时,有助于改善这些电子器件的性能。与复合聚合物如**NAFION®**相反,低分子量添加剂应该可以通过市售前体的简单1-2步合成得到。

[0011] 对于上述目的中的至少一个的解决方案的贡献由类别形成独立权利要求的主题提供,其中从属权利要求代表本发明的优选实施方案,其主题同样对解决至少一个目的有贡献。

[0012] 实施方案

[0013] I.具有选自式Ia和Ib的通式的化合物



[0015] 其中

[0016] K表示芳族或杂芳族基团,其中至少一个氢原子可以被选自磺酸基,硫酸基,铵基和脂族基团的官能团取代;

[0017] X选自C-C键, O, S, SO₂和NR', 其中R'表示氢或者脂族或芳族基团;

[0018] A表示氟化或全氟化芳族基团:

[0019] n表示2-6的整数,

[0020] m表示1-3的整数。

[0021] II. 根据实施方案I的化合物,其中官能团选自由以下组成的组

[0022] i) $-SO_3M$, 其中M选自 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,

[0023] ii) $-\text{OSO}_3\text{M}$, 其中M选自 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,

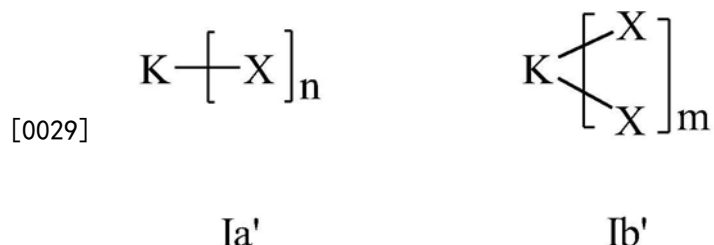
[0024] iii) $-CO_2M$, 其中M选自 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,

[0025] iv) 选自 $-N(CH_3)_4^+$ 、 $-N(CH_2CH_3)_4^+$ 、 $-N(C_3H_7)_4^+$ 、 $-N(C_4H_9)_4^+$ 和 $-N(C_5H_{11})_4^+$ 的铵基,和

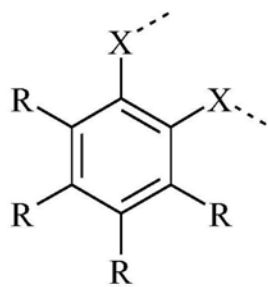
[0026] v) 选自 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 、 $-\text{C}_7\text{H}_{15}$ 、 $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ 、 $-\text{C}_9\text{H}_{19}$ 、 $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 、 $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 和 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 的烷基。

[0027] III. 根据实施方案I或II的化合物,其中R'选自-CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇和-C₄H₉。

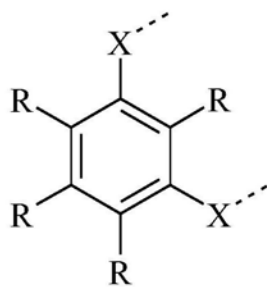
[0028] IV.根据实施方案I至III中任一项的化合物,其中K表示单环芳族或杂芳族基团,其中式Ia的结构亚单元Ia'或式Ib的结构亚单元Ib'



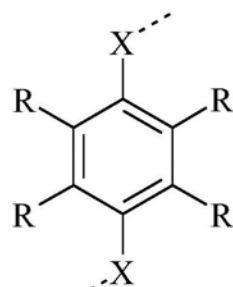
[0030] 具有选自通式IIa至IIk(单环芳族基团K)或通式III至IIx(单环杂芳族基团K)的一般结构:



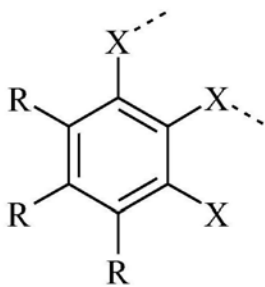
IIa



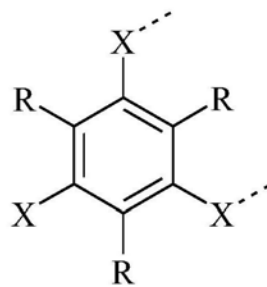
IIb



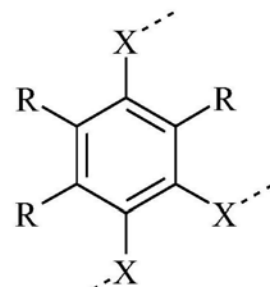
IIc



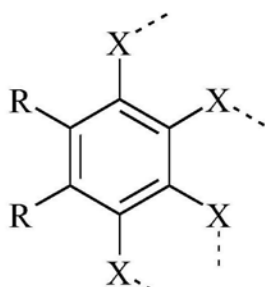
IIId



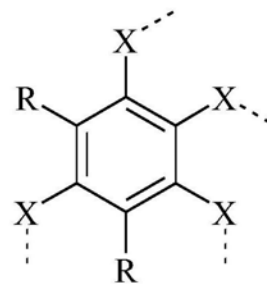
IIe



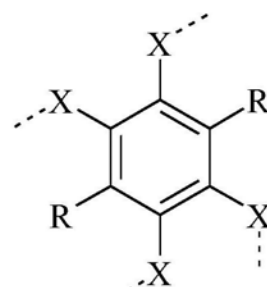
IIIf



IIg

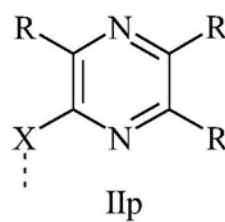
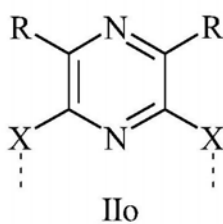
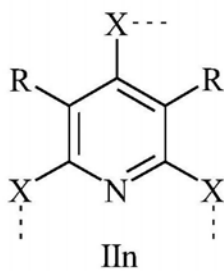
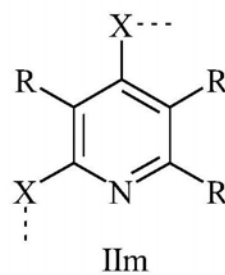
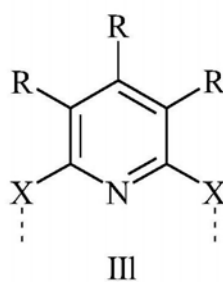
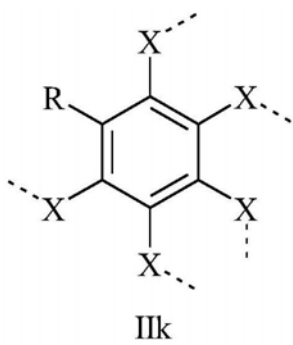


IIh

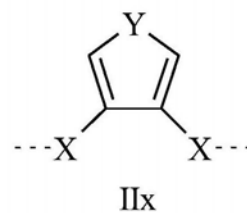
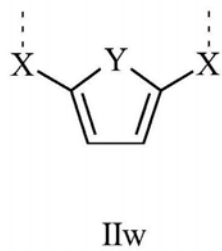
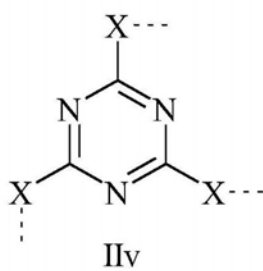
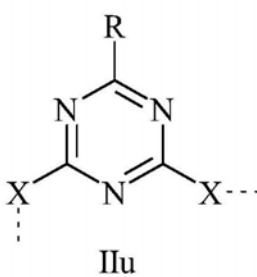
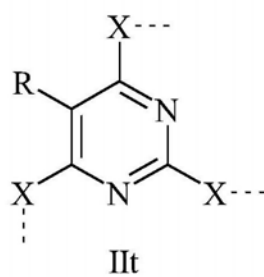
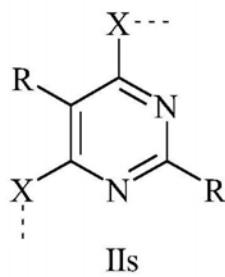
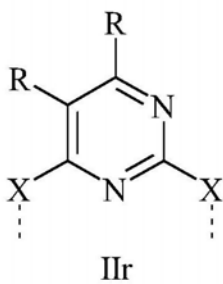
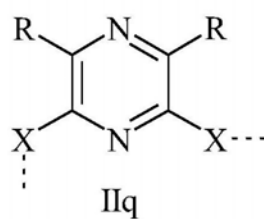


IIj

[0031]



[0032]



[0033] 其中

[0034] -Y表示S,O或NR",其中R"表示氢原子或具有1至20个碳原子的脂族基团,

[0035] -R选自H、-SO₃M、-OSO₃M、-CO₂M、-N(CH₃)₄⁺、-N(CH₂CH₃)₄⁺、-N(C₃H₇)₄⁺、-N(C₄H₉)₄⁺、-N(C₅H₁₁)₄⁺、-CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇、-C₄H₉、-C₅H₁₁、-C₆H₁₃、-C₇H₁₅、-C₈H₁₇、-C₉H₁₉、-C₁₀H₂₁、-C₁₁H₂₃和-C₁₂H₂₅,其中M如实施方案II中所定义且其中虚线表示与A的键。

[0036] V. 根据实施方案IV的化合物,其中X表示O,并且其中满足以下取代基R每实体K的组合:

[0037] n=2,且

[0038] R=1×-SO₃M和3×H或R=2×-SO₃M和2×H,

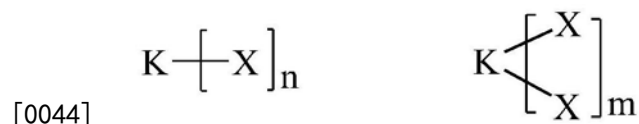
[0039] 或者

[0040] n=3,且

[0041] R=3×H或R=3×-SO₃M,

[0042] 其中M如实施方案II中所定义。

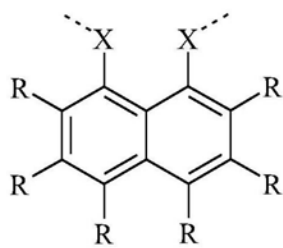
[0043] VI. 根据实施方案I至III中任一项的化合物,其中K表示双环芳族或杂芳族基团,n表示2,并且其中式Ia的结构亚单元Ia'或式Ib的结构亚单元Ib'



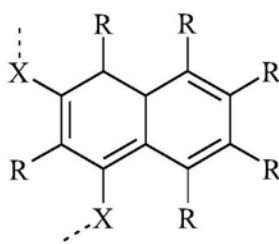
Ia'

Ib'

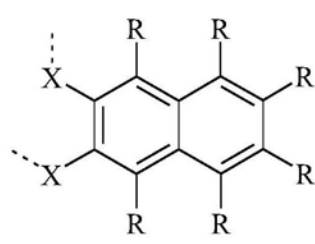
[0045] 具有选自通式IIIa至IIIj(双环芳族基团K)或通式IIIk至IIIu(双环杂芳族基团K)的一般结构:



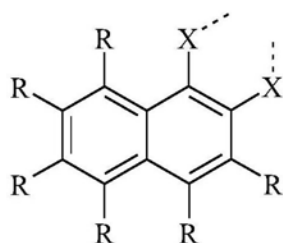
IIIa



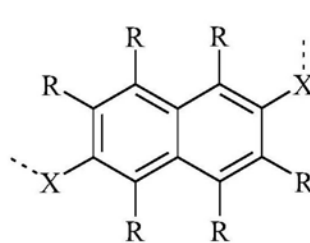
IIIb



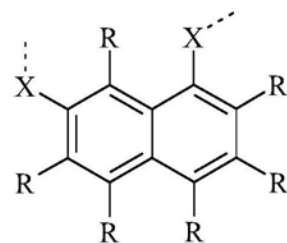
IIIc



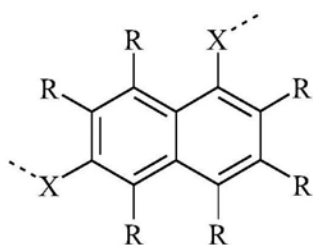
III d



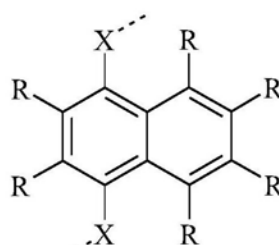
IIIe



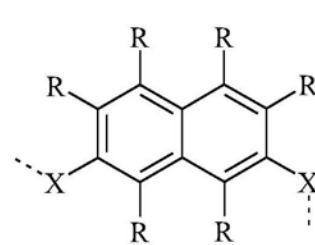
III f



IIIg

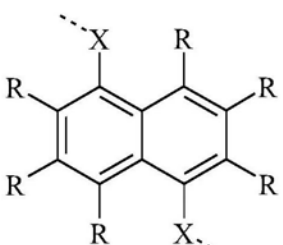


IIIh

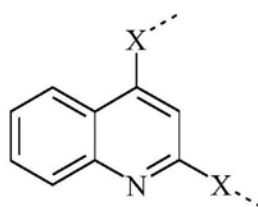


IIIi

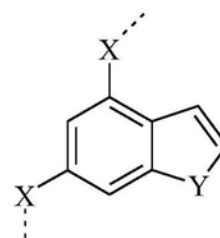
[0046]



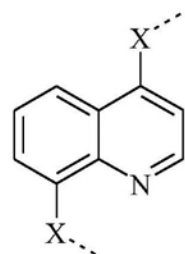
IIIj



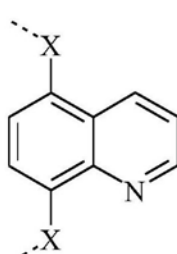
IIIk



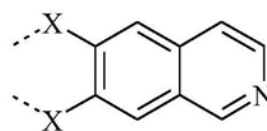
IIIl



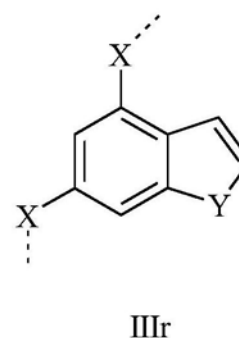
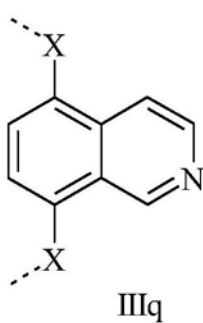
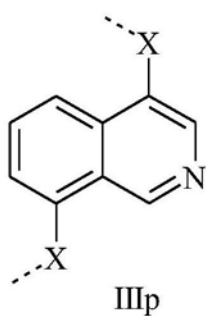
III m



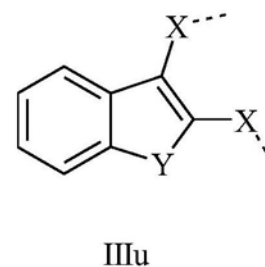
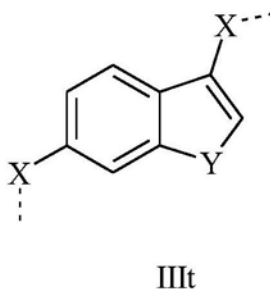
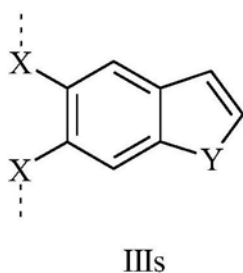
III n



III o



[0047]



[0048] 其中

[0049] -Y表示S,O或NR^{''},其中R^{''}表示氢原子或具有1至20个碳原子的脂族基团,

[0050] -R选自H、-SO₃M、-OSO₃M、-CO₂M、-N(CH₃)₄⁺、-N(CH₂CH₃)₄⁺、-N(C₃H₇)₄⁺、-N(C₄H₉)₄⁺、-N(C₅H₁₁)₄⁺、-CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇、-C₄H₉、-C₅H₁₁、-C₆H₁₃、-C₇H₁₅、-C₈H₁₇、-C₉H₁₉、-C₁₀H₂₁、-C₁₁H₂₃和-C₁₂H₂₅,其中M如实施方案II中所定义且其中虚线表示与A的键。

[0051] VII.根据实施方案VI的化合物,其中X表示O,并且其中满足以下取代基R每实体K的组合:

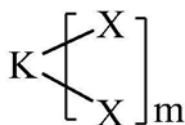
[0052] R=2×-SO₃M和4×H,

[0053] 或者

[0054] R=3×-SO₃M和3×H,

[0055] 其中M如实施方案II中所定义。

[0056] VIII.根据实施方案I至III中任一项的化合物,其中K表示双环芳族或杂芳族基团,n表示3,并且其中式Ia的结构亚单元Ia'或式Ib的结构亚单元Ib'



[0057]

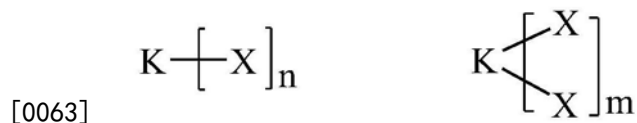
Ia'

Ib'

[0058] 具有选自通式IVa至IVl(双环芳族基团K)或通式IVm和IVn(双环杂芳族基团K)的一般结构:

C₁₁H₂₃和-C₁₂H₂₅,其中M为如实施方案II中所定义,并且其中虚线表示与A的键。

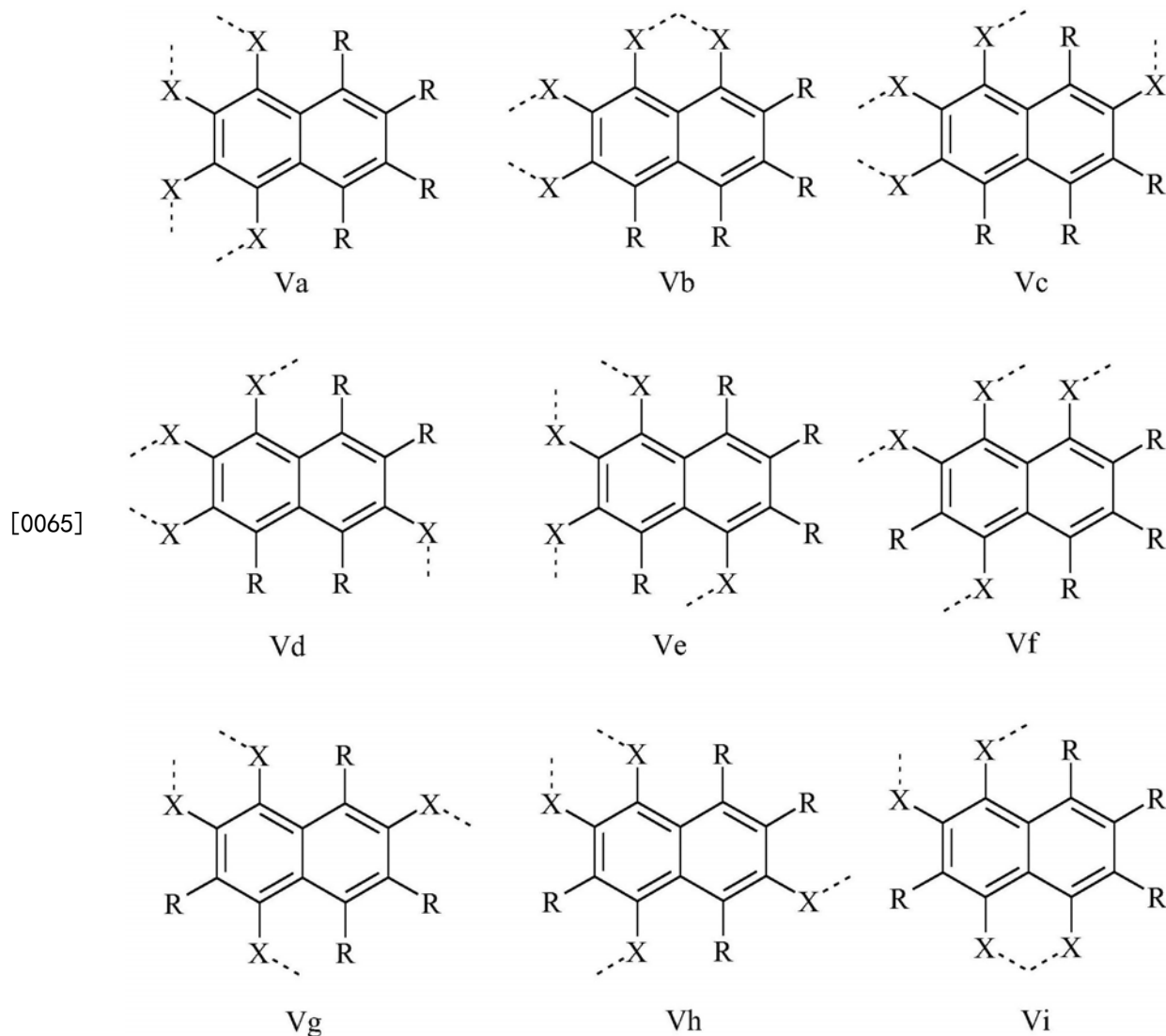
[0062] IX. 根据实施方案I至III中任一项的化合物,其中K表示双环芳族或杂芳族基团,n表示4,并且其中式Ia的结构亚单元Ia'或式Ib的结构亚单元Ib'



Ia'

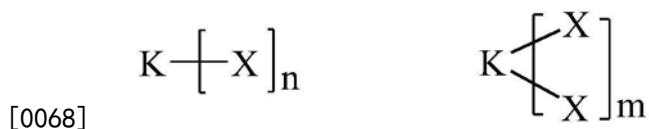
Ib'

[0064] 具有选自通式Va至Vi的一般结构:



[0066] 其中R选自H、-SO₃M、-OSO₃M、-CO₂M、-N(CH₃)₄⁺、-N(CH₂CH₃)₄⁺、-N(C₃H₇)₄⁺、-N(C₄H₉)₄⁺、-N(C₅H₁₁)₄⁺、-CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇、-C₄H₉、-C₅H₁₁、-C₆H₁₃、-C₇H₁₅、-C₈H₁₇、-C₉H₁₉、-C₁₀H₂₁、-C₁₁H₂₃和-C₁₂H₂₅,其中M如实施方案II中所定义,并且其中虚线表示与A的键。

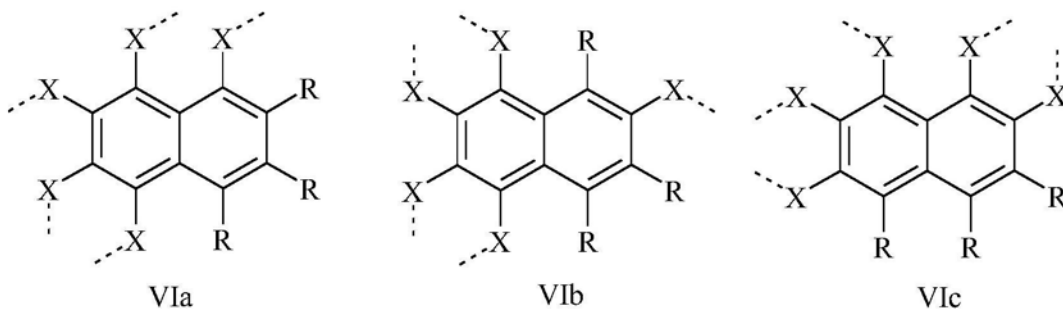
[0067] X. 根据实施方案I至III中任一项的化合物,其中K表示双环芳族或杂芳族基团,n表示5,并且其中式Ia的结构亚单元Ia'或式Ib的结构亚单元Ib'



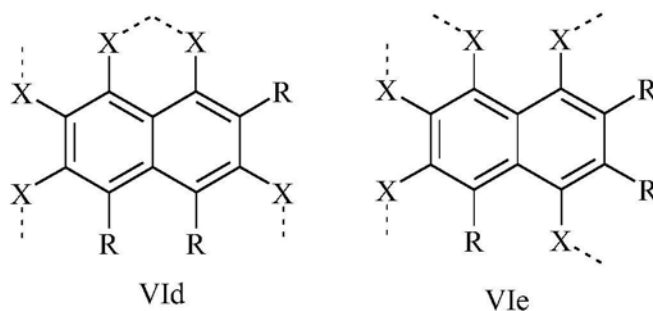
Ia'

Ib'

[0069] 具有选自通式VIa至VIe的一般结构:

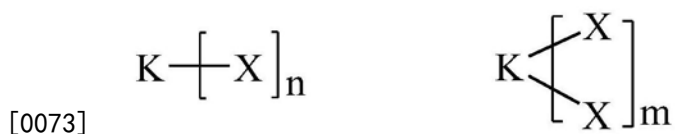


[0070]



[0071] 其中R选自H、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 、 $-\text{C}_7\text{H}_{15}$ 、 $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ 、 $-\text{C}_9\text{H}_{19}$ 、 $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 、 $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 和 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$,其中M如实施方案II中定义,且其中虚线表示与A的键。

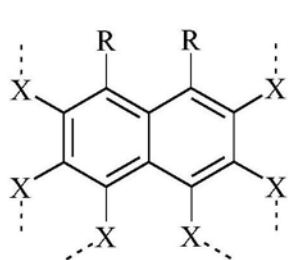
[0072] XI.根据实施方案I至III中任一项的化合物,其中K表示双环芳族或杂芳族基团,n表示6,并且其中式Ia的结构亚单元Ia'或式Ib的结构亚单元Ib'



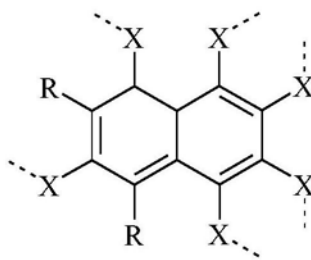
Ia'

Ib'

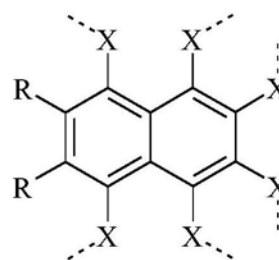
[0074] 具有通式VIIa至VIIj的一般结构:



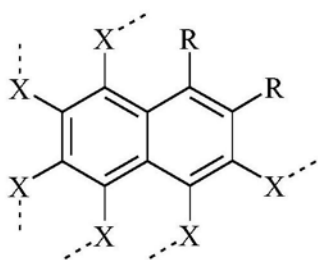
VIIa



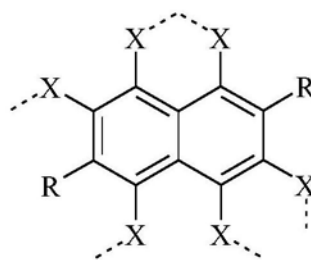
VIIb



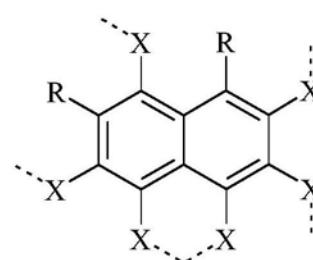
VIIc



VIId

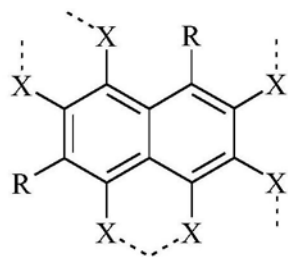


VIIe

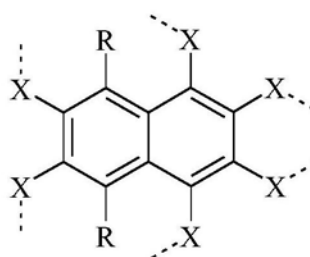


VIIf

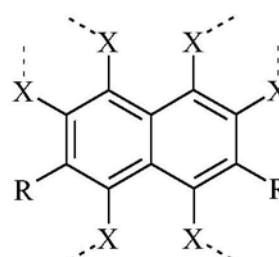
[0075]



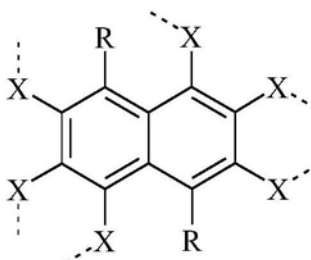
VIIg



VIIh



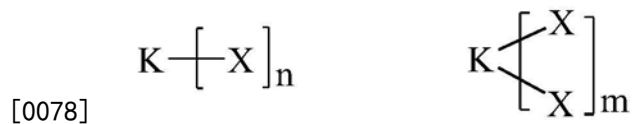
VIIi



VIIj

[0076] 本文R选自H、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 、 $-\text{C}_7\text{H}_{15}$ 、 $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ 、 $-\text{C}_9\text{H}_{19}$ 、 $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 、 $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 和 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ，其中M如实施方案II中所定义，且其中虚线表示与A的键。

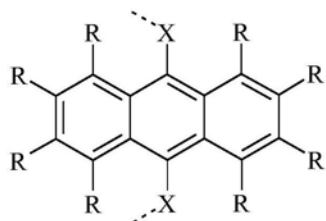
[0077] XII. 根据实施方案I至III中任一项的化合物，其中K表示三环芳族或杂芳族基团，并且其中式Ia的结构亚单元Ia'或式Ib的结构亚单元Ib'



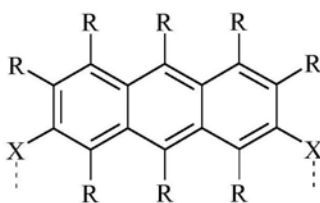
Ia'

Ib'

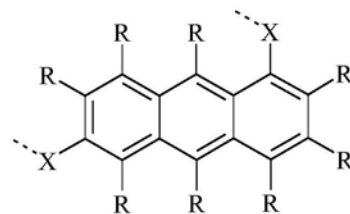
[0079] 具有选自通式VIIIa至VIIIr (三环芳族基团K) 或具有通式VIIIs至VIIIu (三环杂芳族基团K) 的一般结构:



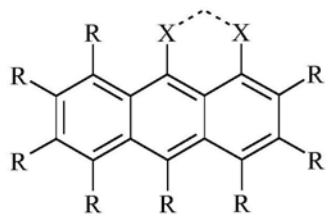
VIIIa



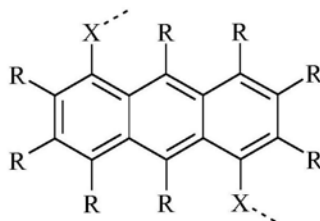
VIIIb



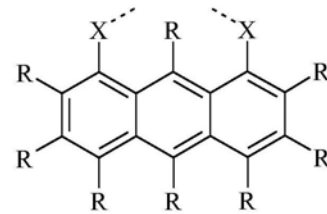
VIIIc



VIId

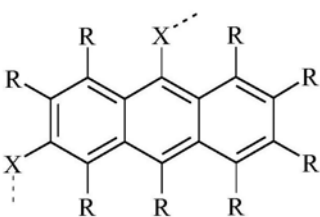


VIIIe

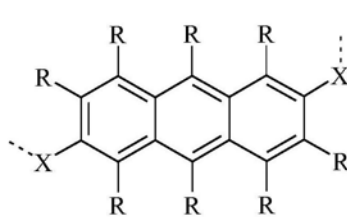


VIIf

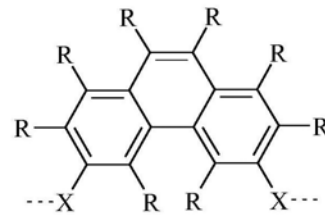
[0080]



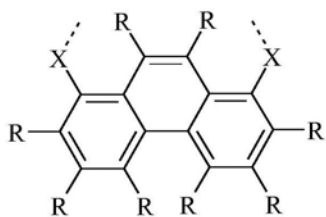
VIIIg



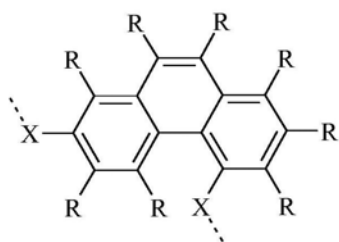
VIIIh



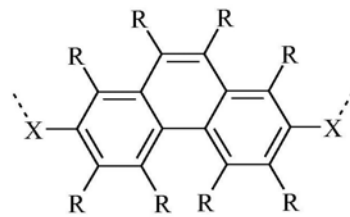
VIIIi



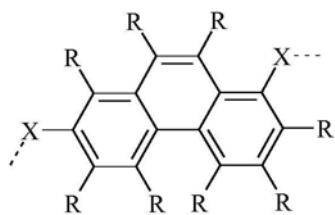
VIIIj

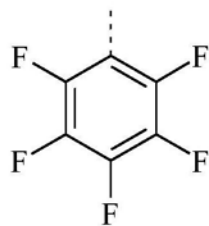


VIIIk

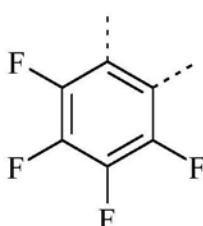


VIIIl

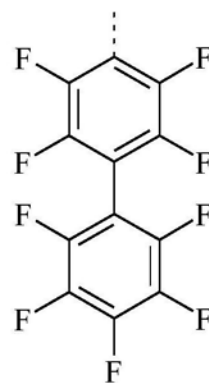




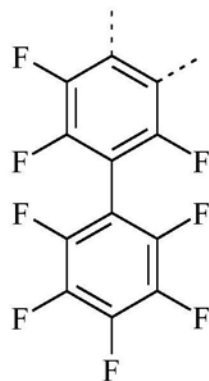
IXa



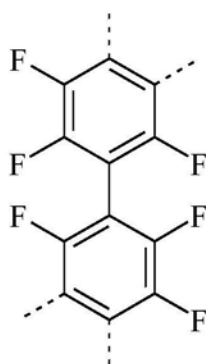
IXb



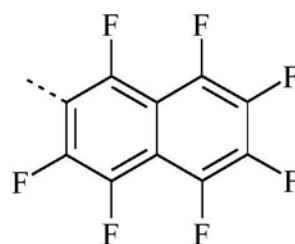
IXc



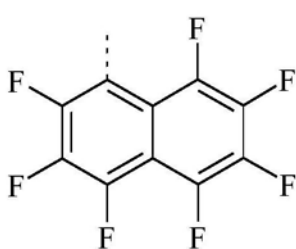
IXd



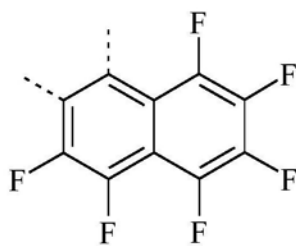
IXe



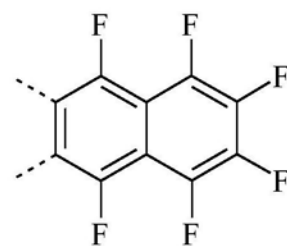
IXf



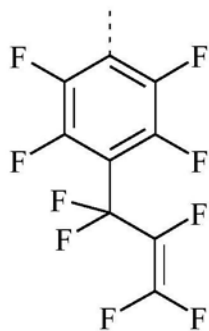
IXg



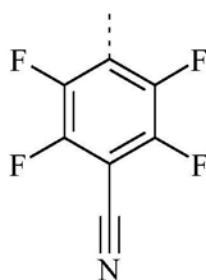
IXh



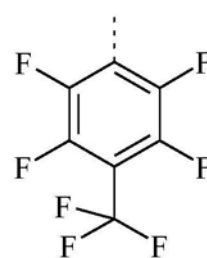
IXi



IXj



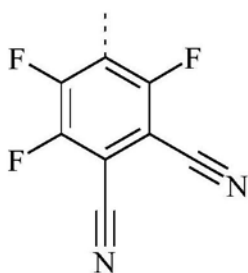
IXk



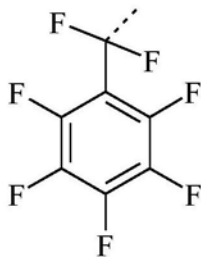
IXl

[0084]

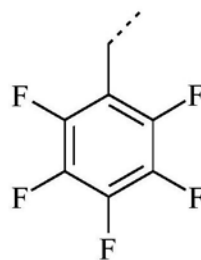
[0085]



IXm



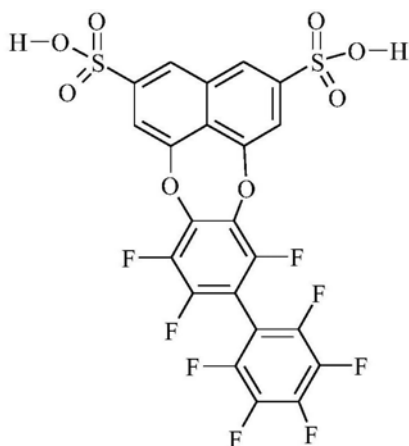
IXn



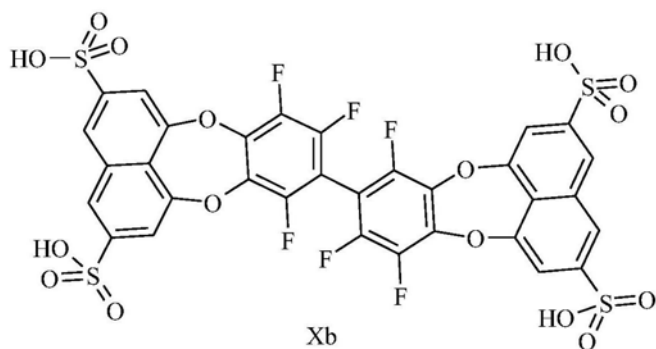
IXo

[0086] 其中虚线表示与X的键。

[0087] XIV. 根据实施方案I至XIII中任一项的化合物, 其中所述化合物具有选自通式Xa至Xg或其相应的盐的一般结构:

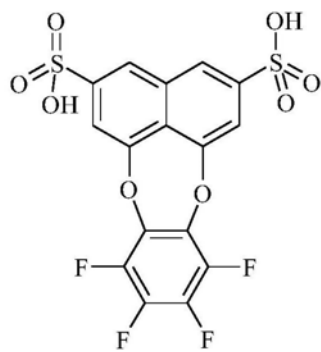


Xa

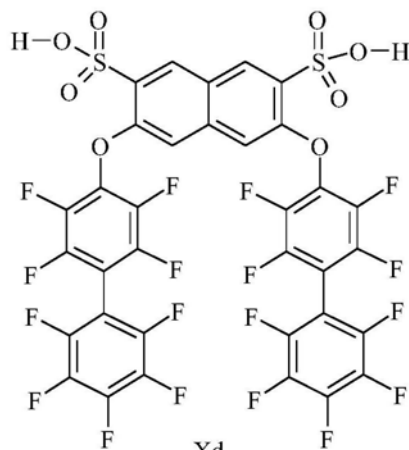


Xb

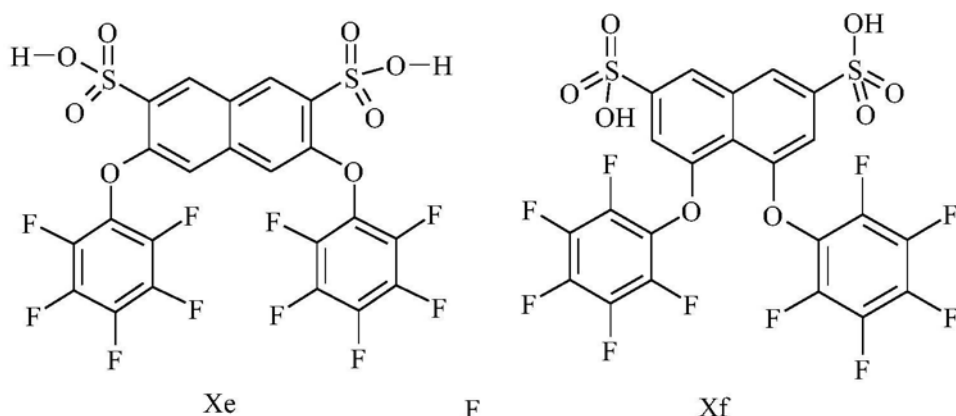
[0088]



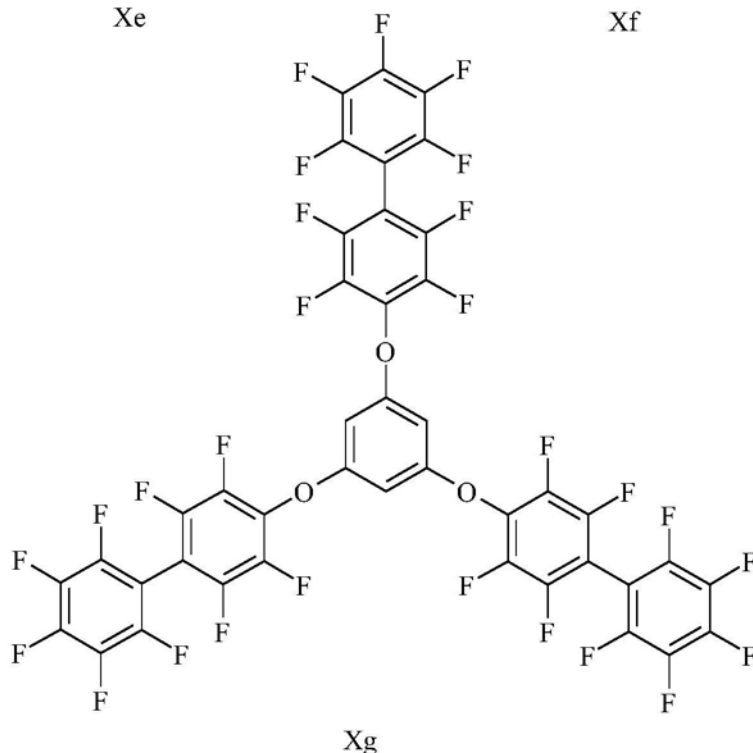
Xc



Xd



[0089]



[0090] XV. 一种组合物,其包含

[0091] I) 至少一种导电聚合物,

[0092] II) 至少一种溶剂,和

[0093] III) 至少一种根据实施方案I至XIV中任一项的化合物。

[0094] XVI. 根据实施方案XV的组合物,其中导电聚合物I) 包含聚噻吩。

[0095] XVII. 根据实施方案XV和XVI中任一项的组合物,其中溶剂II) 是水,选自醇、脂族烃、芳族烃、醚、卤代烃、脂族腈、脂族羧酸和酮的有机溶剂,或这些溶剂中至少两种的混合物。

[0096] XVIII. 一种制备导电层的方法,包括以下步骤:

[0097] (P1) 将基质与根据实施方案XV至XVII中任一项的组合物叠加;

[0098] 或者

[0099] 首先将基质与包含溶剂和根据实施方案I至XIV中任一项的化合物的组合物叠加,至少部分除去溶剂,然后将基质与根据实施方案XV至XVII中任一项的组合物叠加或与包含溶剂和导电聚合物的组合物叠加;

[0100] 或者

[0101] 首先将基质与包含溶剂和导电聚合物的组合物叠加,至少部分除去溶剂,然后将基质与根据实施方案XV至XVII中任一项的组合物叠加或与包含溶剂和根据实施方案I至XIV中任一项的化合物的组合物叠加;

[0102] (P2) 至少部分除去溶剂。

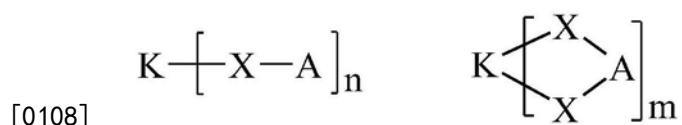
[0103] XIX. 一种导电层,其包含至少一种根据实施方案I至XIV中任一项的化合物。

[0104] XX. 一种电子组件,包含可通过根据实施方案XVIII的方法获得的导电层或包含根据实施方案XIX的导电层。

[0105] XXI. 根据实施例XX的电子组件,其中电子组件是OLED、显示器、有机太阳能电池、混合型太阳能电池、场效应晶体管或热电发电机。

[0106] XXII. 至少一种根据实施方案I至XIV中任一项的化合物作为OLED的空穴注入层中或有机太阳能电池中的添加剂的用途。

[0107] 解决这些目的的贡献由具有选自式Ia和Ib的一般结构的化合物来作出



Ia

Ib

[0109] 其中

[0110] K表示芳族或杂芳族基团,优选单-、二-或三环芳族或杂芳族基团,其中至少一个氢原子可被选自以下的官能团取代:磺酸基、硫酸基、铵基和脂族基团;

[0111] X选自C-C键、O、S、SO₂和NR',优选选自O、S、SO₂和NR',其中R'表示氢原子或脂族基团或芳族基团,优选烷基,最优选选自-CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇和-C₄H₉的烷基,其中最优选X表示O;

[0112] A表示氟化或全氟化芳族基团;

[0113] n表示2-6,优选2或3的整数;

[0114] m表示1-3的整数,优选1。

[0115] 优选在本发明的化合物中,官能团(即芳族基团K的至少一个氢原子可以被取代的官能团)是选自以下的官能团:

[0116] i) SO₃M,其中M选自H⁺、Na⁺、K⁺、Li⁺、NH₄⁺、Ca²⁺和Mg²⁺,

[0117] ii) -OSO₃M,其中M选自H⁺、Na⁺、K⁺、Li⁺、NH₄⁺、Ca²⁺和Mg²⁺,

[0118] iii) CO₂M,其中M选自H⁺、Na⁺、K⁺、Li⁺、NH₄⁺、Ca²⁺和Mg²⁺,

[0119] iv) 选自-N(CH₃)₄⁺、-N(CH₂CH₃)₄⁺、-N(C₃H₇)₄⁺、-N(C₄H₉)₄⁺和-N(C₅H₁₁)₄⁺的铵基,和

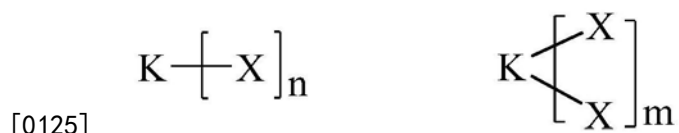
[0120] v) 选自-CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇、-C₄H₉、-C₅H₁₁、-C₆H₁₃、-C₇H₁₅、-C₈H₁₇、-C₉H₁₉、-C₁₀H₂₁、-C₁₁H₂₃和-C₁₂H₂₅的烷基。

[0121] 如果根据本发明的化合物用于水基组合物,则官能团i)、ii)、iii)和iv)是优选的,而对于基于有机溶剂的组合物,官能团v)(或其中没有氢原子被这些官能团i)至v)中任一个取代的化合物)是优选的。

[0122] 根据本发明化合物的优选实施方案,杂芳族基团或杂芳族基团K的1、2、3或4个氢原子,优选1或2个氢原子被上述选自磺酸基、硫酸基、铵基和脂族基团的上述官能团之一取代。

[0123] 与根据本发明的化合物一样,芳族基团K的两个或更多个氢原子可以被上述官能团中任一个取代,这些基团可以相同或不同。然而,根据本发明化合物的特别优选的实施方案,官能团是-SO₃M,其中M选自H⁺、Na⁺、K⁺、Li⁺、NH₄⁺、Ca²⁺和Mg²⁺,如果芳族基团K的多于一个氢原子被官能团取代,则所有这些基团都是-SO₃M基团,其中M选自H⁺、Na⁺、K⁺、Li⁺、NH₄⁺、Ca²⁺和Mg²⁺。

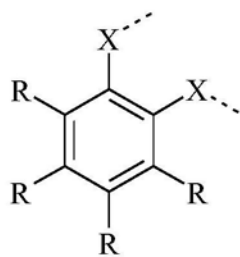
[0124] 根据本发明化合物第一实施方案,K表示单环芳族基团或单环杂芳族基团,且式Ia的结构亚单元Ia'或式Ib的结构亚单元Ib'



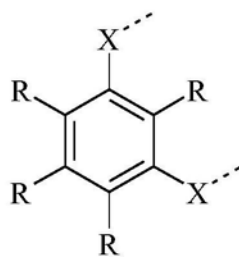
Ia'

Ib'

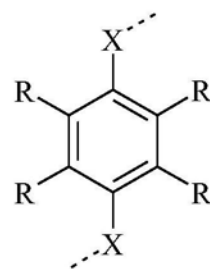
[0126] 具有选自通式IIa至IIk (单环芳族基团K) 或通式III至IIIx (单环杂芳族基团K) 的基团的一般结构 (式IIw和IIIx中的氢原子未显示):



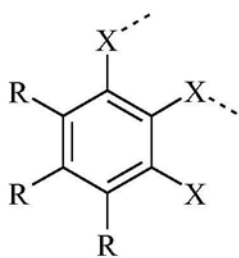
IIa



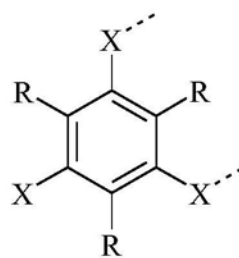
IIb



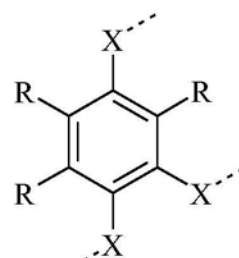
IIc



IIId

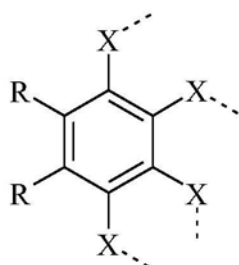


IIe

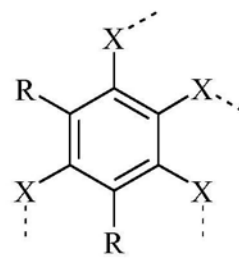


IIIf

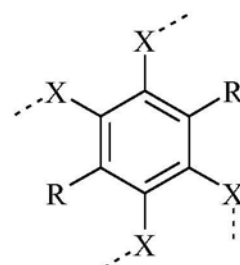
[0127]



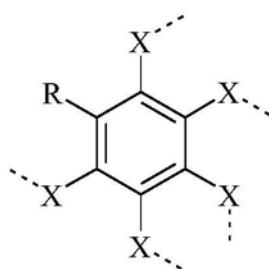
IIg



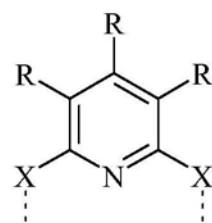
IIh



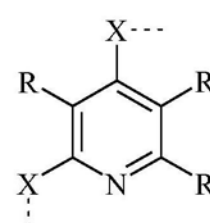
IIj



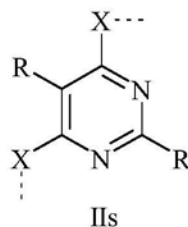
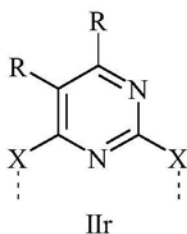
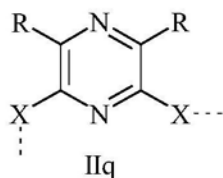
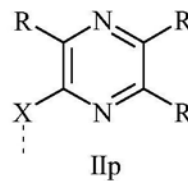
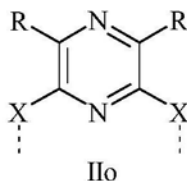
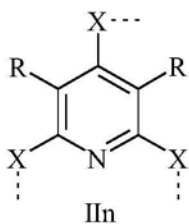
IIk



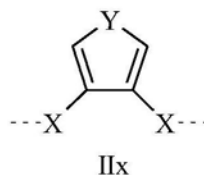
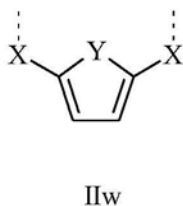
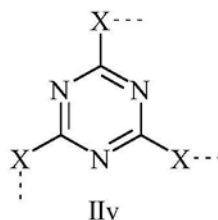
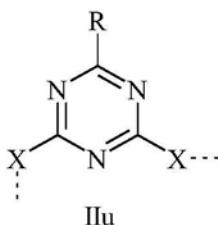
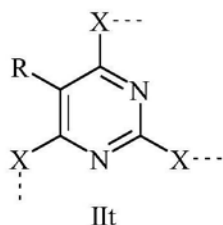
III



IIIm



[0128]



[0129] 其中

[0130] -Y表示S、O或NRⁿ，其中Rⁿ表示氢原子或具有1至20个碳原子的脂族基团，优选C₁-C₁₀烷基，

[0131] -R选自H、-SO₃M、-OSO₃M、-CO₂M、-N(CH₃)₄⁺、-N(CH₂CH₃)₄⁺、-N(C₃H₇)₄⁺、-N(C₄H₉)₄⁺、-N(C₅H₁₁)₄⁺、-CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇、-C₄H₉、-C₅H₁₁、-C₆H₁₃、-C₇H₁₅、-C₈H₁₇、-C₉H₁₉、-C₁₀H₂₁、-C₁₁H₂₃和-C₁₂H₂₅，其中M由H⁺、Na⁺、K⁺、Li⁺、NH₄⁺、Ca²⁺和Mg²⁺组成的组，

[0132] 且其中虚线表示与A的键。

[0133] 从根据本发明的第一实施方案的化合物中，特别优选的化合物是其中X表示O并且其中满足以下取代基R每实体K的组合：

[0134] n=2，且

[0135] R=1×-SO₃M和3×H或R=2×-SO₃M和2×H，

[0136] 或者

[0137] n=3，且

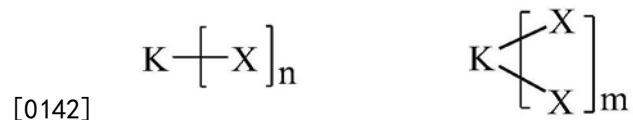
[0138] R=3×H或R=3×-SO₃M，

[0139] 其中M选自H⁺、Na⁺、K⁺、Li⁺、NH₄⁺、Ca²⁺和Mg²⁺。

[0140] 根据本发明化合物第二实施方案，K表示双环芳族基团（即K基于萘基）或双环杂芳

族基团。

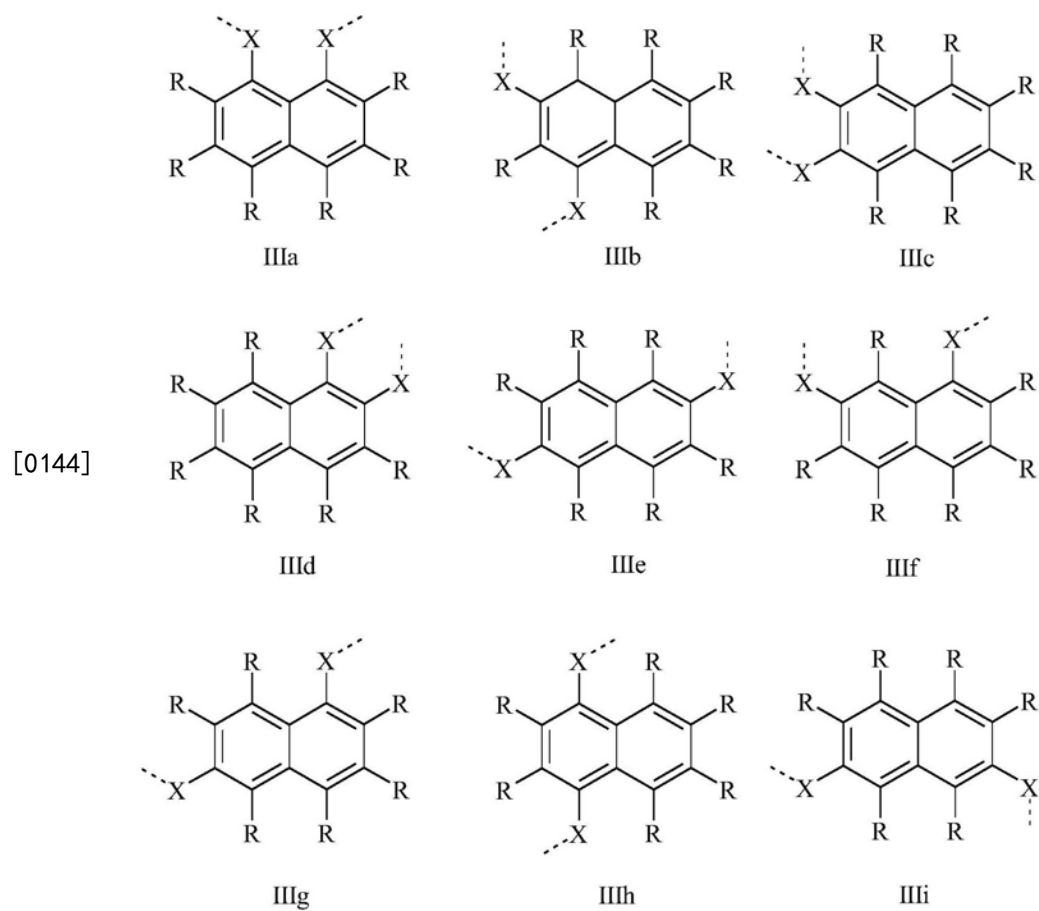
[0141] 根据本发明化合物第二实施方案的第一变体, n表示2, 式Ia的结构亚单元Ia'或式Ib的结构亚单元Ib'。

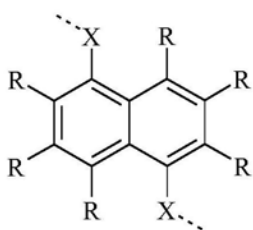


Ia'

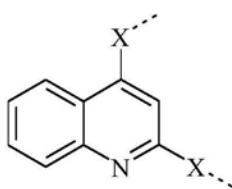
Ib'

[0143] 具有选自通式IIIa至IIIj(双环芳族基团K)或通式IIIk至IIIu(双环杂芳族基团K)的一般结构(式IIIk至IIIu中的氢原子未显示):

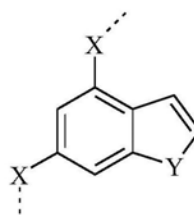




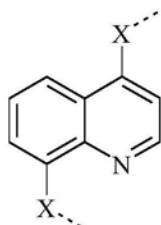
IIIj



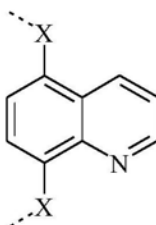
IIIk



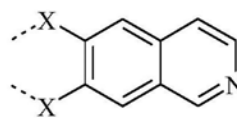
IIIl



IIIm

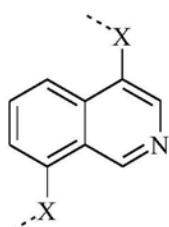


III n

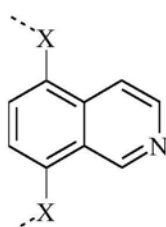


IIIo

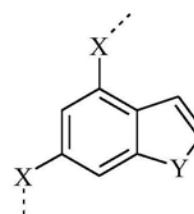
[0145]



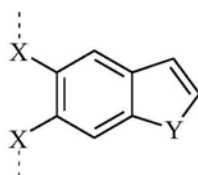
IIIp



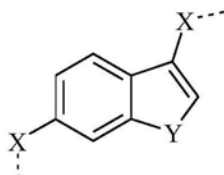
IIIq



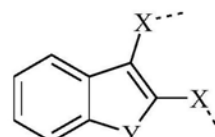
IIIr



IIIs



III t



IIIu

[0146] 其中

[0147] -Y表示S、O或NR^{''}，其中R^{''}表示氢原子或具有1至20个碳原子的脂族基团，优选C₁-C₁₀烷基，

[0148] -R选自H、-SO₃M、-OSO₃M、-CO₂M、-N(CH₃)₄⁺、-N(CH₂CH₃)₄⁺、-N(C₃H₇)₄⁺、-N(C₄H₉)₄⁺、-N(C₅H₁₁)₄⁺、-CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇、-C₄H₉、-C₅H₁₁、-C₆H₁₃、-C₇H₁₅、-C₈H₁₇、-C₉H₁₉、-C₁₀H₂₁、-C₁₁H₂₃和-C₁₂H₂₅，其中M选自H⁺、Na⁺、K⁺、Li⁺、NH₄⁺、Ca²⁺和Mg²⁺，

[0149] 并且其中虚线表示与A的键。

[0150] 在第二实施方案的第一变体的情况下，化合物特别优选其中X表示O，并且其中满足以下取代基R每实体K的组合：

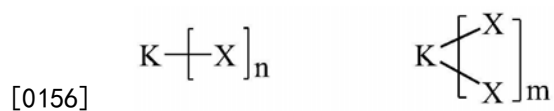
[0151] R=2×-SO₃M和4×H，

[0152] 或者

[0153] R=3×-SO₃M和3×H，

[0154] 其中M选自H⁺、Na⁺、K⁺、Li⁺、NH₄⁺、Ca²⁺和Mg²⁺。

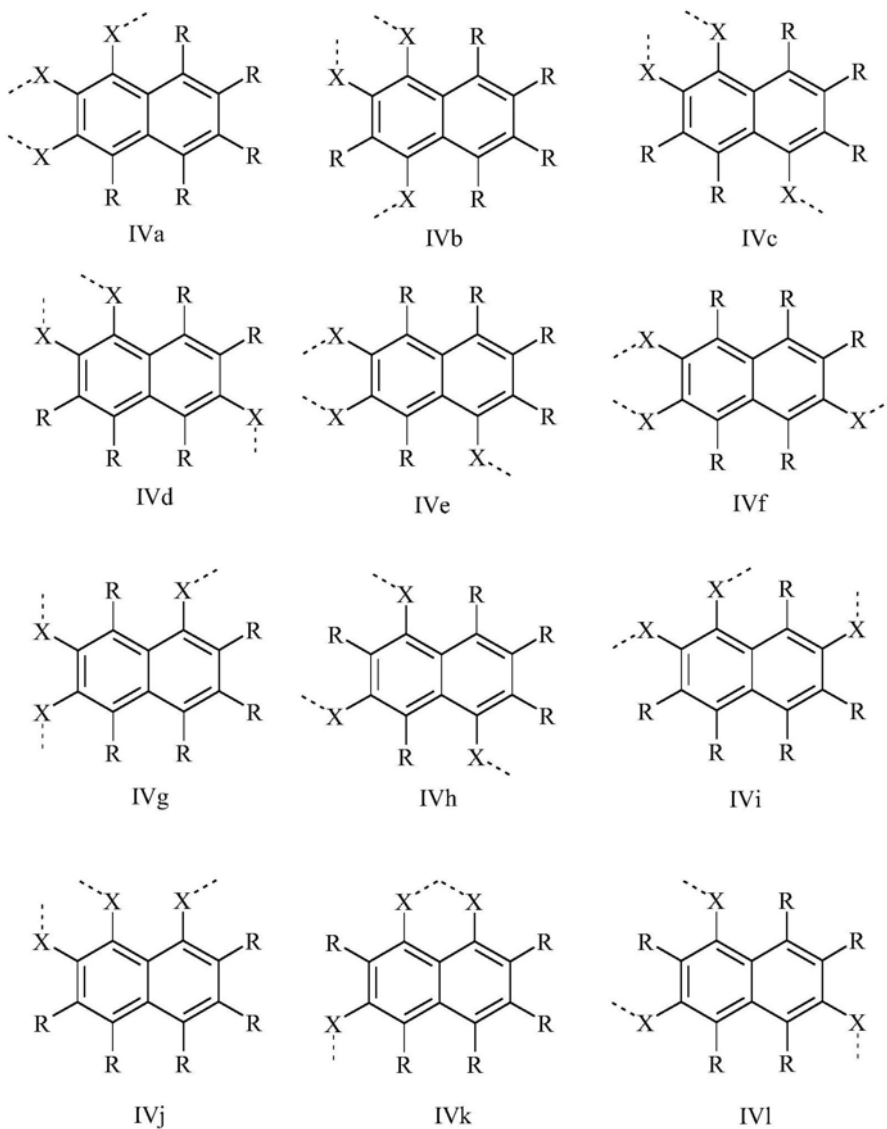
[0155] 根据本发明化合物第二实施方案的第二个变体, n代表3, 式Ia的结构亚单元Ia'或式Ib的结构亚单元Ib'



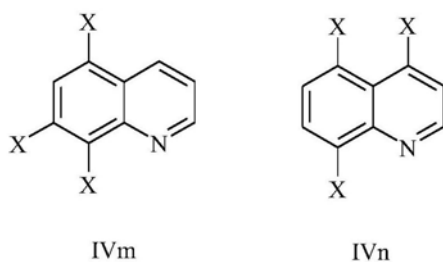
Ia'

Ib'

[0157] 具有选自通式IVa至IVl (双环芳族基团K) 或通式IVm和IVn (双环杂芳族基团K) 的一般结构 (式IIIIm和IIIIn中的氢原子未显示):

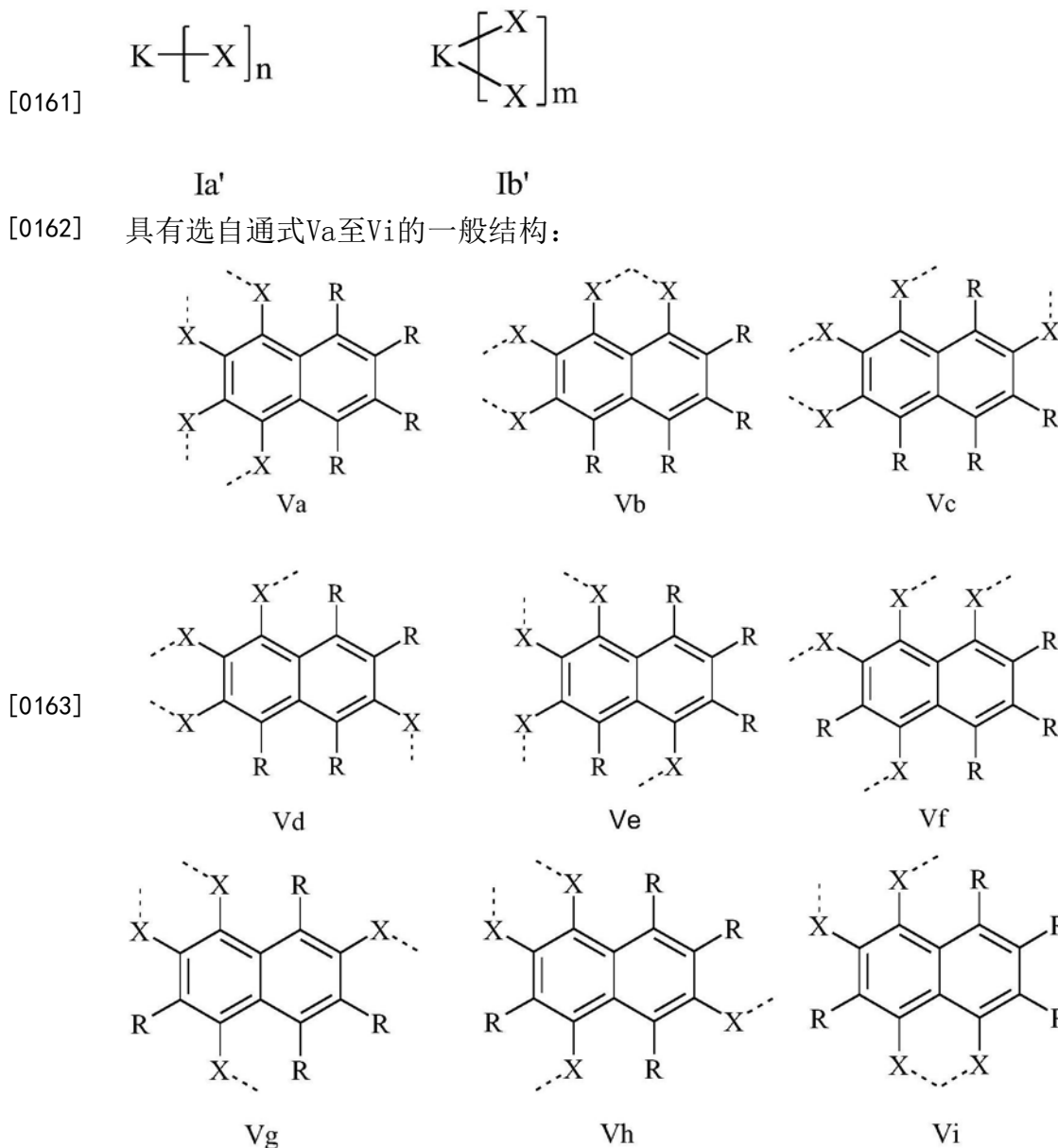


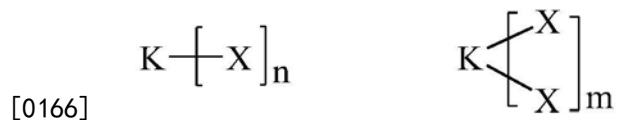
[0158]



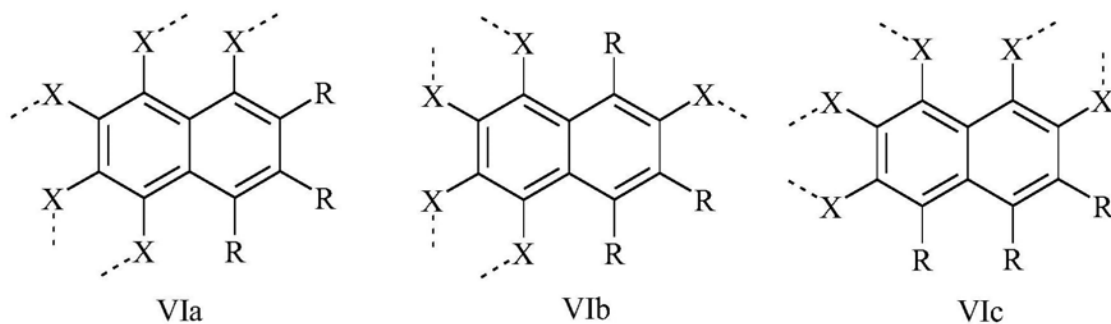
[0159] 其中R选自H、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 、 $-\text{C}_7\text{H}_{15}$ 、 $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ 、 $-\text{C}_9\text{H}_{19}$ 、 $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 、 $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 和 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ，其中M选自 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ，且其中虚线表示与A的键。

[0160] 根据本发明化合物第二实施方案的第三个变体，n表示4，式Ia的结构亚单元Ia'或式Ib的结构亚单元Ib'

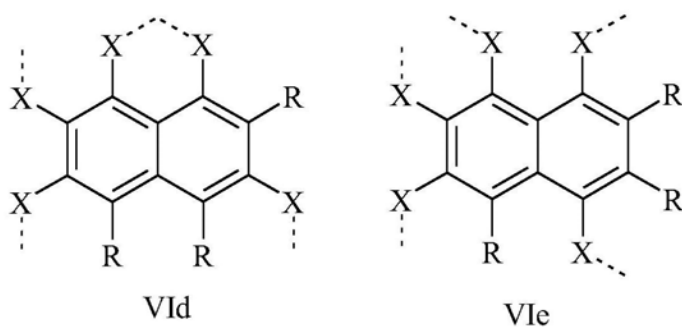




Ia' Ib'
[0167] 具有选自通式VIa至VIe的一般结构:

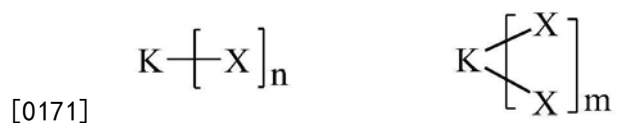


[0168]

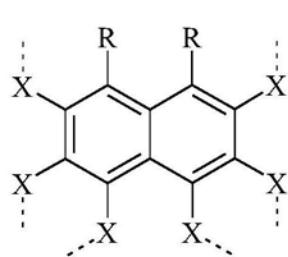


[0169] 其中R选自H、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 、 $-\text{C}_7\text{H}_{15}$ 、 $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ 、 $-\text{C}_9\text{H}_{19}$ 、 $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 、 $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 和 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$,其中M选自 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,其中虚线表示与A的键。

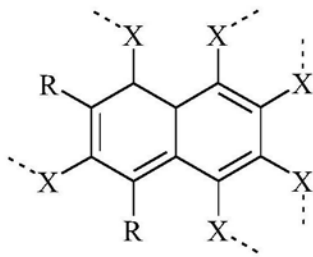
[0170] 根据本发明化合物第二实施方案的第五个变体,n表示6,式Ia的结构亚基Ia'或式Ib的结构亚单元Ib'



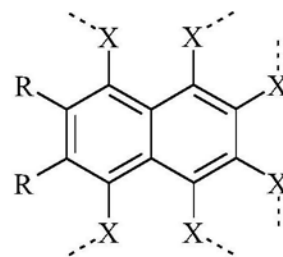
Ia' Ib'
[0172] 具有选自通式VIIa至VIIj的一般结构:



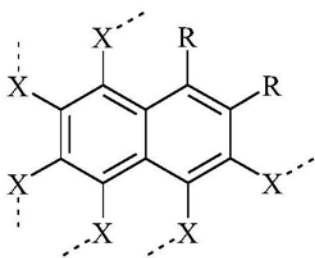
VIIa



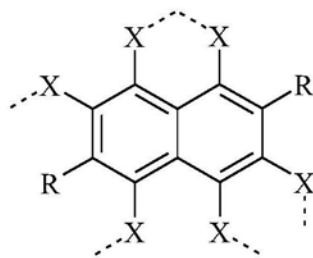
VIIb



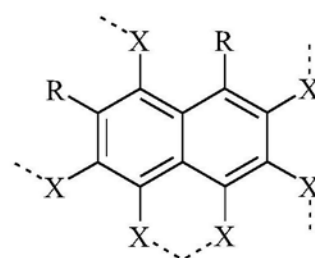
VIIc



VIId

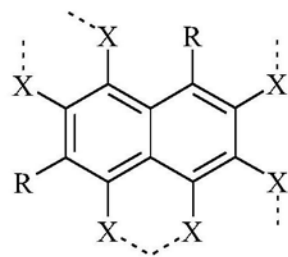


VIIe

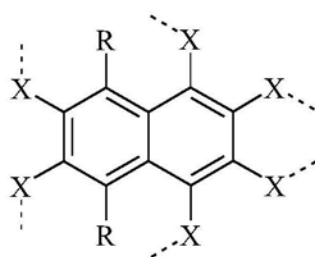


VIIf

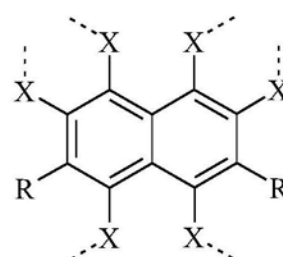
[0173]



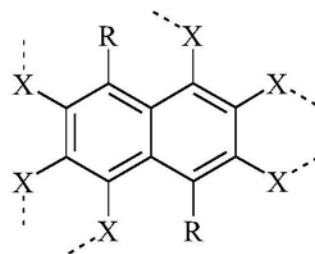
VIIg



VIIh



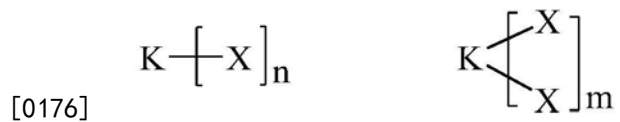
VIIi



VIIj

[0174] 其中R选自H、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{CO}_2\text{M}$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ 、 $-\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4^+$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ 、 $-\text{C}_7\text{H}_{15}$ 、 $-\text{C}_8\text{H}_{17}$ 、 $-\text{C}_9\text{H}_{19}$ 、 $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 、 $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ 和 $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ，其中M选自 H^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ，其中虚线表示与A的键。

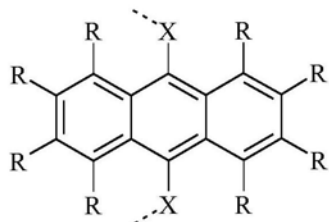
[0175] 根据本发明化合物第三实施方案，K代表三环芳族基团（即K基于蒽基或菲基）或三环杂芳族基团，且式Ia的结构亚单元Ia'或式Ib的结构亚单元Ib'



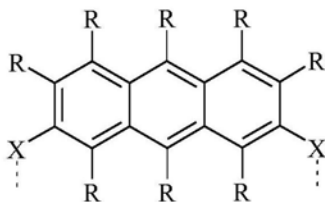
Ia'

Ib'

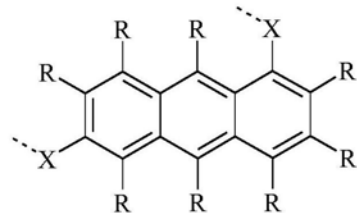
[0177] 具有选自通式VIIIa至VIIIr (三环芳族基团K) 或具有通式VIII至VIIIu (三环杂芳族基团K) 的一般结构 (式VIII、VIIIt和VIIIu中的氢原子未显示) :



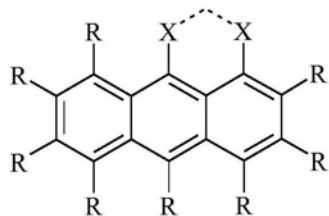
VIIIa



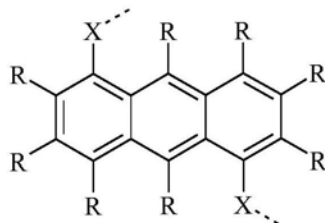
VIIIb



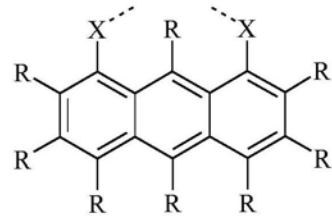
VIIIc



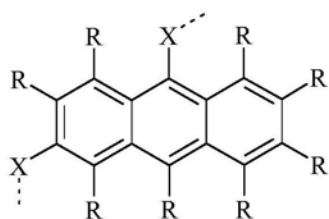
VIId



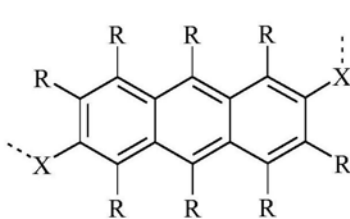
VIIIe



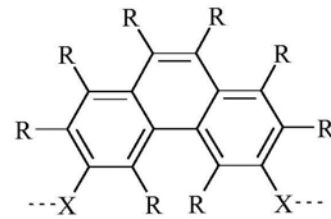
VIIf



VIIIg

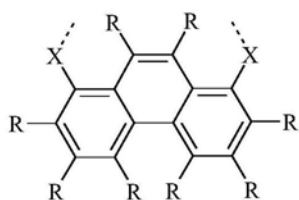


VIIIh



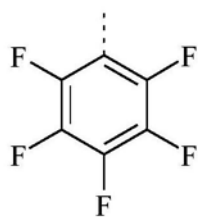
VIIIi

[0178]

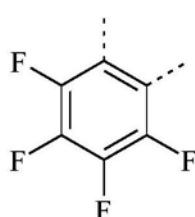


方面,特别优选的是A具有选自通式IXa至IXo组成的组的一般结构:

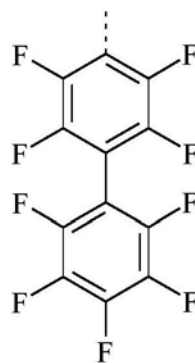
[0190]



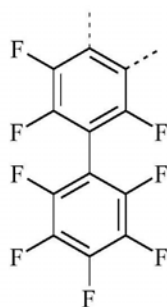
IXa



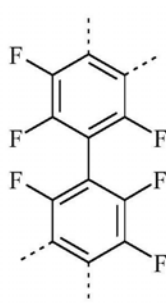
IXb



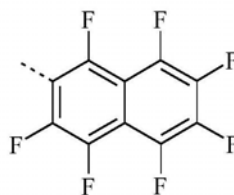
IXc



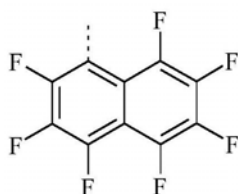
IXd



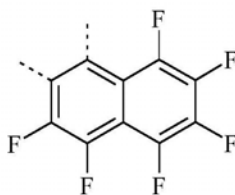
IXe



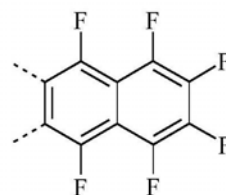
IXf



IXg

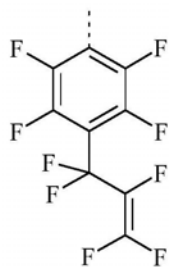


IXh

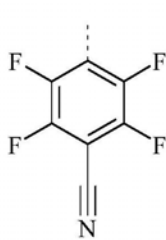


IXi

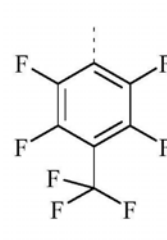
[0191]



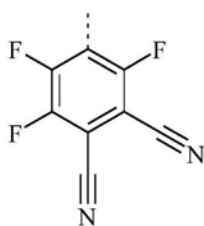
IXj



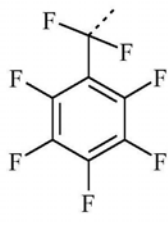
IXk



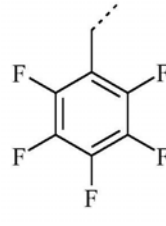
IXl



IXm



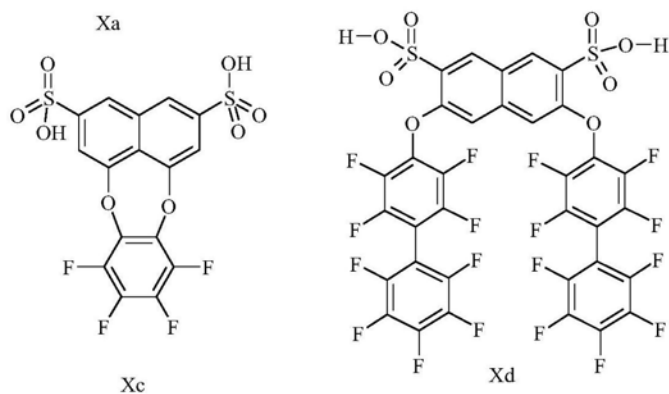
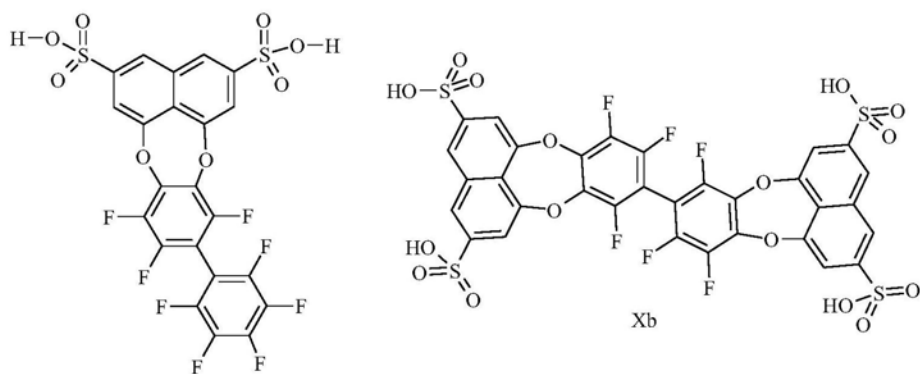
IXn



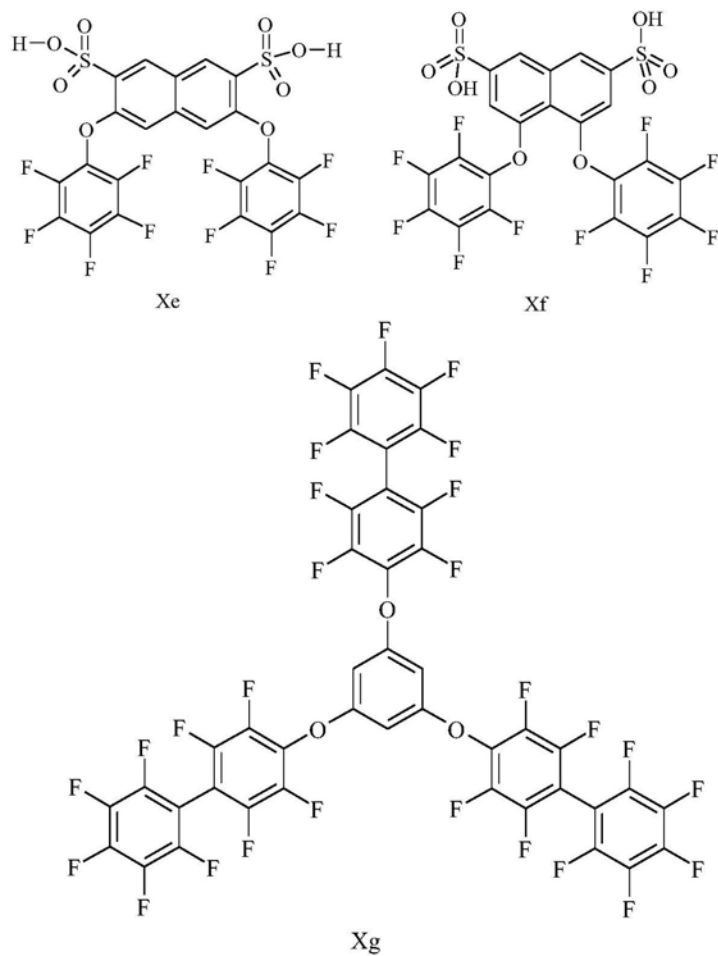
IXo

[0192] 其中虚线表示与X的键。

[0193] 根据本发明化合物的特别优选的实施方案具有选自通式Xa至Xg或其相应的盐的一般结构:



[0194]



[0195] 应当注意, 尽管通式Xa至Xg官能团显示为-SO₃H基团, 但这些基团当然也可部分或完全中和, 因此也可以以-SO₃M基团的形式存在, 其中M选自H⁺、Na⁺、K⁺、Li⁺、NH₄⁺、Ca²⁺和Mg²⁺。

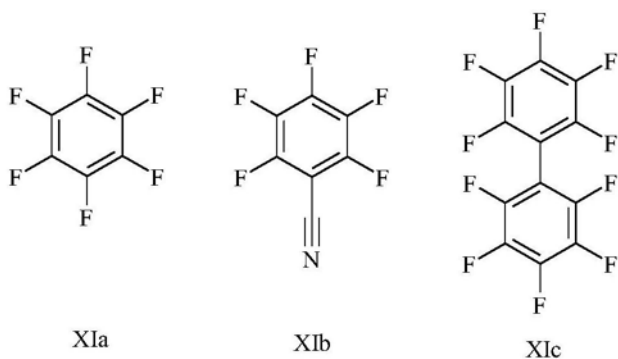
[0196] 根据本发明的化合物可以通过使单环或多环芳族或杂芳族体系K与氟化或全氟化芳族化合物, 优选与具有选自通式XIa至XIh组成的组的一般结构的全氟化芳族化合物在亲核芳族取代反应中, 优选在合适的催化剂存在下反应而以简单的一步合成而制备, 其中在单环或多环芳族或杂芳族体系K中, 至少一个氢原子可以被上述官能团取代且在X连接的位置上存在相应的酸形式-XH, 即

[0197] -在X=O的情况下基团-OH,

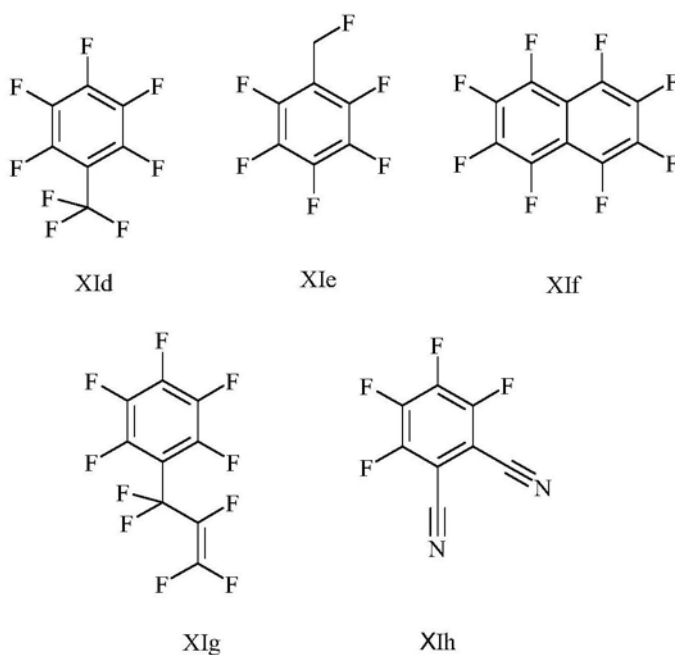
[0198] -在X=S的情况下基团-SH,

[0199] -在X=SO₂的情况下基团-SO₂H, 或

[0200] -在X=NR'的情况下基团-NR'H,



[0201]



[0202] 可以用于此目的的催化剂可以选自锂、钾、氢化锂、氢化钠、叔丁醇锂、叔丁醇钠、叔丁醇钾、二异丙基氨基锂、正丁基锂、仲丁基锂、叔丁基锂、六甲基二硅氮锂、六甲基二硅氮钠、六甲基二硅氮钾、氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡、氧化钡、碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯、碳酸钙、碳酸氢钠、三乙胺、二异丙基乙胺、四甲基乙二胺、三亚乙基二胺、吡啶、二甲氨基吡啶、咪唑等, 和脱水缩合剂如盐酸、硫酸、五氧化二磷、氯化铝(III)、三氟化硼二乙醚配合物、乙基铝二氯化物、二乙基氯化铝等。优选的催化剂选自氢氧化钠、碳酸

钠和碳酸钾。

[0203] 反应可以在任何溶剂中进行,其中离析物(即在X连接的位置上使用相应的酸形式-XH的单环或多环芳族或杂芳族体系K和氟化或全氟化芳族化合物)可以溶解或分散。优选使用非质子极性有机溶剂,其优选选自N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、二甲基亚砜、四氢呋喃和二恶烷。

[0204] 可能的反应温度通常在-50℃至所用溶剂的沸点的范围内,优选在0至140℃的范围内。反应时间通常为0.1-100小时。反应完成后,可以通过蒸馏除去反应溶剂、通过阳离子交换树脂使磺酸盐质子化、用溶剂如甲醇等进行萃取操作或通过沉淀来进行纯化。

[0205] 解决上述目的的贡献也通过包含以下的组合物作出

[0206] I) 至少一种导电聚合物,

[0207] II) 至少一种溶剂,和

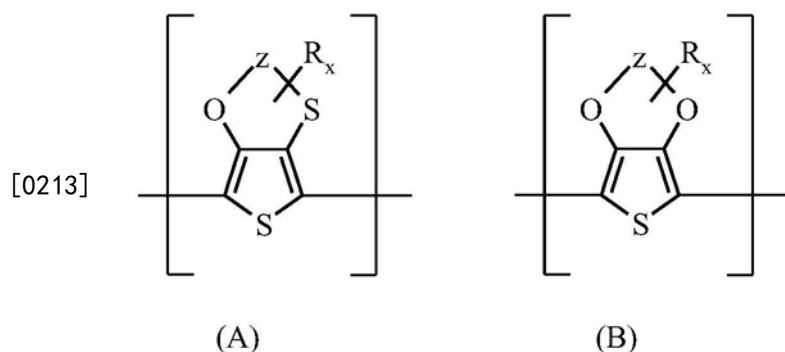
[0208] III) 至少一种根据本发明的化合物,

[0209] 其中所述组合物优选为分散体或溶液,特别优选分散体。

[0210] 导电聚合物I) 在此被理解为特别是指在氧化或还原之后具有导电性的共轭聚合物的化合物类别。优选地,这种共轭聚合物被认为是导电聚合物,其在氧化之后具有至少 $0.01\mu\text{Scm}^{-1}$ 的数量级的电导率。

[0211] 根据本发明的组合物中的导电聚合物I) 优选包含任选被取代的至少一种聚噻吩、聚吡咯或聚苯胺作为共轭聚合物。

[0212] 更优选地,导电聚合物I) 包含至少一种具有通式(A)或通式(B)的重复单元或通式(A)和(B)的单元的组分的聚噻吩,优选具有通式(B)的重复单元的聚噻吩:



[0214] 其中

[0215] z代表任选取代的 C_1 - C_5 亚烷基,

[0216] R代表线性或支化、任选取代的 C_1 - C_{18} 烷基,任选取代的 C_5 - C_{12} 环烷基,任选取代的 C_6 - C_{14} -芳基,任选取代的 C_7 - C_{18} -芳烷基,任选取代的 C_1 - C_4 -羟基烷基或羟基,

[0217] x代表从0到8的整数,且

[0218] 在多个基团R与Y连接的情况下,它们可以相同或不同。

[0219] 通式(A)和(B)应理解为x个取代基R可以与亚烷基Y连接。

[0220] 特别优选的是具有通式(B)的重复单元的聚噻吩,其中z代表任选取代的 C_2 - C_3 亚烷基,x代表0或1。特别优选聚噻吩是聚(3,4-亚乙基二氧噻吩),其任选被取代。

[0221] 在本发明的上下文中,前缀聚-应被理解为意指在聚合物或聚噻吩中含有多于一个相同或不同的通式(A)和/或(B)的重复单元。除了通式(A)和/或(B)的重复单元外,聚噻

吩还可以包含其他重复单元,聚噻吩所有重复单元的优选至少50%,特别优选至少75%,最优选至少95%显示通式(A)和/或(B),优选通式(B)。聚噻吩含有总共n个通式(A)和/或(B),优选通式(B)的重复单元,n为2-2000的整数,优选为2-100。聚噻吩内的通式(A)和/或(B),优选通式(B)的重复单元各自可以相同或不同。具有相同的通式(B)重复单元的聚噻吩是优选的。

[0222] 聚噻吩优选在端基上携带H。

[0223] 在本发明的上下文中, C_1-C_5 -亚烷基z优选为亚甲基、亚乙基、正亚丙基、正亚丁基或正亚戊基。 C_1-C_{18} 烷基R优选为线性或支化 C_1-C_{18} 烷基,例如甲基,乙基,正或异丙基,正、异、仲或叔丁基,正戊基,1-甲基丁基,2-甲基丁基,3-甲基丁基,1-乙基丙基,1,1-二甲基丙基,1,2-二甲基丙基,2,2-二甲基丙基,正己基,正庚基,正辛基,2-乙基己基,正癸基,正十一烷基,正十二烷基,正十三烷基,正十四烷基,正十六烷基或正十八烷基, C_5-C_{12} 环烷基R是例如环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基或环癸基, C_6-C_{14} -芳族基团R为例如苯基或萘基, C_7-C_{18} 芳烷基R为例如苄基,邻-、间-、对-甲苯基,2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-、3,5-二甲苯基或茚基。上面的列表用于以示例的方式说明本发明,并且不应该被认为是排他性的。

[0224] 在本发明的上下文中,z基和/或R基的任何其它取代基包括众多有机基团,例如烷基、环烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、卤素、醚、硫醚、二硫化物、亚砷、砷、磺酸盐、氨基、醛、酮、羧甲酸酯、羧酸、碳酸酯、羧酸酯、氰基、烷基硅烷和烷氧基硅烷基团,以及羧酰胺基。

[0225] 聚苯胺或聚吡咯的可能的取代基包括例如上述z和R基和/或z和R基的其它取代基。优选未取代的聚苯胺。

[0226] 包含在导电聚合物I)中的聚噻吩可以是不带电的或阳离子的。在优选的实施方案中,它们是阳离子的,“阳离子的”仅涉及位于主聚噻吩链上的电荷。根据R基上的取代基,聚噻吩可在结构单元中具有正电荷和负电荷,在这种情况下,正电荷在主聚噻吩链上,负电荷(如果存在)在被磺酸基酯或羧酸酯基团取代的R基上。主聚噻吩链的正电荷可由可存在于R基上的阴离子基团部分或完全饱和。总的来说,这些情况下的聚噻吩可以是阳离子的、不带电的或甚至是阴离子的。然而,在本发明的上下文中,所有这些都被认为是阳离子聚噻吩,因为主聚噻吩链上的正电荷是至关重要的。公式中没有显示正电荷,因为它们的确切数量和位置不能明确说明。然而,正电荷的数量至少为1且至多为n,其中n为聚噻吩内所有重复单元(相同或不同)的总数。

[0227] 为了平衡正电荷,如果尚未由任选的磺酸酯或羧酸酯取代的和因此带负电的R基进行,则阳离子聚噻吩需要阴离子作为抗衡离子。抗衡离子可以是单体或聚合阴离子,后者在下文中也称为聚阴离子。

[0228] 聚合阴离子优于单体阴离子,因为它们有助于成膜,并且由于其尺寸导致热更稳定的导电膜。这里的聚合阴离子可以是例如聚合羧酸的阴离子,如聚丙烯酸,聚甲基丙烯酸或聚马来酸,或聚合磺酸,如聚苯乙烯磺酸和聚乙烯基磺酸。这些聚羧酸和聚磺酸也可以是乙烯基羧酸和乙烯基磺酸与其它可聚合单体如丙烯酸酯和苯乙烯的共聚物。其它优选的共聚物是聚苯乙烯磺酸、聚烷基苯乙烯和(氢化)异戊二烯/二烯的嵌段共聚物。

[0229] 优选的聚阴离子是聚合羧酸或磺酸的阴离子。特别优选的聚阴离子是聚苯乙烯磺酸(PSS)的阴离子。提供聚阴离子的聚酸的分子量优选为1000-2000000,更优选为2000-500000。聚酸或其碱金属盐可以商购获得,例如聚苯乙烯磺酸和聚丙烯酸,或者可以通过已

知的方法制备(参见例如Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], 第20卷Makromolekulare Stoffe [Macromolecular Substances], 第2部分(1987), 第1141页及随后页)。

[0230] 聚阴离子和共轭聚合物(即聚噻吩、聚吡咯或聚苯胺, 其任选被取代)可以存在于根据本发明的组合物中, 特别是以0.5:1至50:1, 优选1:1至30:1, 更优选2:1至20:1的重量比。假设聚合中存在完全转化, 则共轭聚合物的重量在此对应于所用单体的初始重量。

[0231] 使用的单体阴离子是例如C₁-C₂₀链烷磺酸的那些如甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸、丁磺酸或更高级磺酸如十二烷磺酸, 脂族全氟磺酸的那些如三氟甲磺酸、全氟丁磺酸或全氟辛烷磺酸, 脂族C₁-C₂₀羧酸如2-乙基己基羧酸, 脂族全氟羧酸如三氟乙酸或全氟辛酸, 以及任选被C₁-C₂₀烷基取代的芳族磺酸如苯磺酸、邻甲苯磺酸、对甲苯磺酸或十二烷基苯磺酸, 以及环烷磺酸如樟脑磺酸或四氟硼酸盐、六氟磷酸盐、高氯酸盐、六氟锑酸盐、六氟砷酸盐或六氯苯甲酸盐。优选的单体阴离子是对甲苯磺酸、甲磺酸或樟脑磺酸的阴离子。

[0232] 含有阴离子作为抗衡离子以平衡电荷的阳离子聚噻吩在技术领域中通常也被称为聚噻吩/(聚)阴离子配合物。因此, 特别优选在根据本发明的组合物中, 导电聚合物I) 包含聚噻吩和单-或聚阴离子或两者的组合的配合物, 优选聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)(PEDOT)和聚苯磺酸(PSS)的配合物, 也称为“PEDOT/PSS”配合物。如EP0440957A2中所公开的, 如果用于制备聚噻吩的单体(如3,4-亚乙二氧基噻吩)在聚阴离子存在下在合适的溶剂如水中进行氧化聚合, 则可以获得这些配合物。聚噻吩和聚阴离子的配合物, 特别是PEDOT/PSS配合物, 优选以颗粒的形式存在于根据本发明的组合物中。

[0233] 作为另外的组分, 根据本发明的组合物还包含至少一种溶剂II)。

[0234] 优选的溶剂是

[0235] -水,

[0236] -选自脂族烃如庚烷、己烷、戊烷、辛烷的有机溶剂,

[0237] -萘烯或石油醚,

[0238] -芳烃如苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、联苯,

[0239] -醚, 如二乙醚, 二异丙醚, 甲基叔丁基醚二丁基醚, 二苯醚, 苯甲醚和乙二醇醚如聚乙二醇(PEG)、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、乙二醇单苯醚、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇单丙醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇二甲醚、二甘醇单甲醚或乙二醇二丁醚,

[0240] -酯如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯或乙酸丁酯、甲基苯甲酸酯、乙基苯甲酸酯、丙基苯甲酸酯、丁基苯甲酸酯、 γ -丁内酯、 δ -戊内酯、 γ -戊内酯、乙二醇甲基醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、丙二醇甲基醚乙酸酯,

[0241] -卤代烃如二氯甲烷、二氯乙烷、氯苯、氯仿、四氯甲烷、三氯乙烷或三氯乙烯,

[0242] -脂族腈如乙腈,

[0243] -脂族亚砷和砷如二甲亚砷或环丁砷,

[0244] -脂族羧酸如乙酸,

[0245] -脂族羧酸酰胺如乙酰胺、二甲基乙酰胺或二甲基甲酰胺和酮如丙酮或甲基叔丁基酮,

[0246] -醇类如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇、萘品醇、1,2-丙二醇、乙二醇或十二烷醇,

[0247] -缩醛,例如甘醇二甲醚(二甲氧基乙烷)、二甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚或二氧戊环,

[0248] -碳酸酯如碳酸亚丙酯或碳酸亚乙酯

[0249] -和其他溶剂类,如低聚或聚硅氧烷,

[0250] -和这些溶剂中的至少两种的混合物。

[0251] 根据本发明的组合物包含至少一种根据本发明的化合物作为组分III),其中优选根据本发明的组合物以每种情况下基于组合物的总重量为0.01至10重量%,优选0.1至7.5重量%,最优选0.5至5重量%的量包含该至少一种化合物III)。该至少一种化合物III)和导电聚合物I)的重量比(在聚噻吩/(聚)阴离子配合物的情况下,该至少一种化合物III)与聚噻吩和聚阴离子的总重量的重量比)为优选1:100至100:1,更优选1:10至10:1,最优选1:5至5:1。

[0252] 除了至少一种导电聚合物I),至少一种溶剂II)和至少一种根据本发明的化合物III)之外,根据本发明的组合物可以包含不同于组分I)、II)和III)的另外的添加剂IV),如

[0253] -表面活性物质,例如阴离子表面活性剂如烷基苯磺酸和盐、链烷磺酸盐、醇磺酸盐、醚磺酸盐、磺基琥珀酸盐、磷酸酯、烷基醚羧酸或羧酸盐,阳离子表面活性剂如季烷基铵盐,非离子表面活性剂如线性醇乙氧基化物、羰基合成醇乙氧基化物、烷基酚乙氧基化物或烷基聚葡萄糖苷,

[0254] -助粘剂,例如有机官能硅烷或其水解产物,例如3-环氧丙氧丙基三烷氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷或辛基三乙氧基硅烷,或

[0255] -交联剂,例如三聚氰胺化合物,封闭型异氰酸酯,官能硅烷如四乙氧基硅烷、烷氧基硅烷水解物,例如基于四乙氧基硅烷,环氧硅烷如3-环氧丙氧丙基三烷氧基硅烷,环氧化物或氧杂环丁烷,胺,季胺,多胺或季多胺,

[0256] -粘合剂,例如聚亚烷基二醇,聚丙烯酸酯,聚氨酯,聚酯,聚醚,聚酰胺或聚乙烯醇,或

[0257] -增加导电性的添加剂,例如聚亚烷基二醇,特别是聚乙二醇或聚丙二醇,聚甘油或它们的混合物,多元醇如丙二醇和乙二醇,亚砷如二甲基亚砷,羧酸酰胺如甲基乙酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-环己基吡咯烷酮,离子液体,糖如山梨糖醇。

[0258] 这些添加剂的量当然取决于添加剂的性质,但通常在0至20重量%,更优选1至15重量%,最优选2.5至10重量%的范围内,基于组合物的总重量。

[0259] 优选地,根据本发明的组合物在每种情况下基于组合物的总重量包含,

[0260] I) 0.01至10重量%,更优选0.1至7.5重量%,最优选0.5至5重量%的导电聚合物

[0261] III) 0.01至10重量%,更优选0.1至7.5重量%,最优选0.2至5重量%的至少一种本发明的化合物;

[0262] IV) 0至20重量%,更优选1至15重量%,最优选2.5至10重量%的不同于组分I)、II)和III)的其它添加剂IV),

[0263] 其中剩余的是溶剂II)。

[0264] 此外,在25℃的温度下,根据本发明的组合物还优选具有1至12,特别优选4至8的

pH。根据本发明的组合物在20℃下的粘度优选小于1,000mPas,优选小于400mPas。

[0265] 根据本发明的组合物的固体含量优选在0.1至10重量%的范围内,特别优选在0.5至7.5重量%的范围内,最优选在1至5重量%的范围内。

[0266] 根据本发明的组合物可以通过各种方法获得。

[0267] -根据第一实施方案,根据本发明的组合物可以通过将用于制备导电聚合物I)的单体如3,4-亚乙基二氧噻吩在根据本发明的化合物III)的存在下在合适的溶剂中氧化聚合而得到。用于聚合反应的溶剂可以是存在于根据本发明的组合物中的溶剂II),然而,也可以用不同溶剂代替用于聚合反应的溶剂(这样的方法公开在例如US6,692,662B2中),或者向用于聚合反应的溶剂中加入另外的溶剂以获得溶剂混合物。

[0268] -根据第二(且优选的)实施方案,根据本发明的组合物可以通过将根据本发明的化合物III)简单地加入到已经包含导电聚合物I)的组合物中,优选加入到PEDOT/PSS水分散体中而得到。在这种情况下,用于聚合反应的溶剂也可以是存在于根据本发明的组合物中的溶剂II)或者用于聚合反应的溶剂被不同的溶剂(例如在US6,692,662B2中公开的)代替,或者在用于聚合反应的溶剂中加入另外的溶剂以获得溶剂混合物。

[0269] 如果需要,通过上述方法之一获得的组分I)、II)和III)的混合物被加热直到所有组分溶解,其中最高温度当然取决于所用溶剂的沸点。

[0270] 通过制备导电层的方法也可以做出对解决上述目的的贡献,包括以下步骤:

[0271] (P1) 将基质与根据本发明的组合物叠加

[0272] 或者

[0273] 首先将包含溶剂和根据本发明的化合物的组合物(但不一定包含导电聚合物)与基质叠加,至少部分除去溶剂,然后将基质与根据本发明的组合物叠加或与包含溶剂和导电聚合物(但不一定包含根据本发明的化合物)的组合物叠加;

[0274] 或者

[0275] 首先将基质与包含溶剂和导电聚合物(但不一定包含根据本发明的化合物)的组合物叠加,至少部分除去溶剂,然后将基质与根据本发明的组合物叠加或与包含溶剂和根据本发明的化合物的组合物(但不一定包含导电聚合物)叠加;

[0276] (P2) 至少部分除去溶剂。

[0277] 在工艺步骤(P1)中,将基质与根据本发明的组合物(或与包含溶剂和导电聚合物I)或根据本发明的化合物III)的组合物)叠加。可用于电子组件如OLED中的所有层都适合作为基质。因此,特别地,基质可以是配备有优选透明的基电极的基质,基质本身也优选是透明的。例如玻璃、PET或其他透明塑料可以用作透明基质,然后在其上引入透明导电电极如由铟-锡氧化物(ITO)、掺杂的锌或锡氧化物或导电聚合物制成的电极。特别合适的透明塑料基质是例如聚碳酸酯,聚酯如PET和PEN(聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸乙二醇酯),共聚碳酸酯,聚丙烯酸酯,聚砜,聚醚砜(PES),聚酰亚胺,聚乙烯,聚丙烯,环状聚烯烃或环烯烃共聚物(COC),水合苯乙烯聚合物或水合苯乙烯共聚物。合适的聚合物基质也可以例如是膜如聚酯膜,Sumitomo公司的PES膜或Bayer AG公司(Makrofol®)的聚碳酸酯膜。根据本发明,ITO涂覆的玻璃特别优选作为基质。

[0278] 然后通过已知的方法如通过旋涂、浸渍、浇注、滴涂、注入、喷雾、刮涂、展涂或印刷如喷墨印刷、丝网印刷、凹版印刷、平板印刷或凹版移印将基质与根据本发明的组合物

或与包含溶剂和导电聚合物或根据本发明的化合物的组合物以0.1-250 μ m的湿膜厚度,优选0.5-50 μ m的湿膜厚度叠加,然后在20℃至200℃的温度下干燥。

[0279] 在工艺步骤(P2)中,然后至少部分地除去所施加的组合物中所含的溶剂以获得包含导电聚合物I)和根据本发明的化合物III)的导电层,所述去除优选通过简单蒸发进行。

[0280] 根据本发明的方法的特别优选的实施方案,工艺步骤(P1)和(P2)仅仅是制造OLED的两个步骤。如上所述,OLED通常包含

[0281] 阳极

[0282] 空穴注入层

[0283] 发射体层,和

[0284] 阴极,

[0285] 其中空穴注入层优选通过根据本发明的方法制备。OLED可以包含其它层如位于电致发光层和阴极之间的电子注入层。

[0286] OLED(其空穴注入层使用根据本发明的组合物制备)可以例如显示以下层结构(a)至(h)中任一个:

[0287] (a) 阳极/

[0288] 空穴注入层/

[0289] 至少一个发射体层/

[0290] 阴极;

[0291] (b) 阳极/

[0292] 空穴注入层/

[0293] 空穴传输层/

[0294] 至少一个发射体层/

[0295] 阴极;

[0296] (c) 阳极/

[0297] 空穴注入层/

[0298] 至少一个发射体层/

[0299] 电子注入层/

[0300] 阴极;

[0301] (d) 阳极/

[0302] 空穴注入层/

[0303] 空穴传输层/

[0304] 至少一个发射体层/

[0305] 电子注入层/

[0306] 阴极;

[0307] (e) 阳极/

[0308] 空穴注入层/

[0309] 至少一个发射体层/

[0310] 电子传输层/

[0311] 阴极;

- [0312] (f) 阳极/
- [0313] 空穴注入层/
- [0314] 空穴传输层/
- [0315] 至少一个发射体层/
- [0316] 电子传输层/
- [0317] 阴极;
- [0318] (g) 阳极/
- [0319] 空穴注入层/
- [0320] 至少一个发射体层/
- [0321] 电子传输层/
- [0322] 电子注入层/
- [0323] 阴极;
- [0324] (h) 阳极/
- [0325] 空穴注入层/
- [0326] 空穴传输层/
- [0327] 至少一个发射体层/
- [0328] 电子传输层/
- [0329] 电子注入层/
- [0330] 阴极。

[0331] 层结构 (a) 至 (h) 可以是阳极挨着基质 (基质例如为玻璃或透明塑料膜), 或者阴极挨着基质。

[0332] 阳极层优选基于氧化铟锡, 氧化铟锌, 掺氟氧化锡, 三氧化钨, 二氧化钛, 三氧化钼, 氧化铝锌, 镓铟锌氧化物, 铝, 银, 钼, 铜, 金, 铂及其合金, 例如银-钼-铜和钼-铬。

[0333] 用于发射体层的合适材料是共轭聚合物如聚亚苯基亚乙烯基和/或聚茱, 例如在 WO-A-90/13148 中描述的聚对亚苯基亚乙烯基衍生物和聚茱衍生物, 或低分子发射体类别的发射体, 在技术圈也称为“小分子”, 例如铝配合物如三 (8-羟基喹啉) 铝 (Alq_3), 荧光染料如喹吖啶酮或磷光发射体如 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 。例如, 用于发射体层的其它合适的材料描述于 DE-A-19627071 中。特别优选的根据本发明的发射体层是三 (8-羟基喹啉) 铝 (Alq_3)。

[0334] 优选的注入层是单个 Ca 层或由 Ca 层和另一层组成的堆叠结构, 另一层由选自周期表的 IA 族和 IIA 族金属 (不包括 Ca, 其表现出 1.5 至 3.0 eV 的功函) 及其氧化物、卤化物和碳酸盐的一种或多种材料组成。表现出 1.5-3.0 eV 的功函的元素周期表 IA 族金属及其氧化物、卤化物和碳酸盐的实例是锂、氟化锂、氧化钠、氧化锂和碳酸锂。表现出 1.5 至 3.0 eV 的功函的元素周期表 IIA 族金属 (不包括 Ca) 及其氧化物、卤化物和碳酸盐的实例是铍、氧化镁、氟化镁、氟化铍、氟化钡、氧化铍和碳酸镁。

[0335] 电子传输层可以由材料如恶二唑衍生物、蒽醌二甲烷或其衍生物、苯醌或其衍生物、萘醌或其衍生物、蒽醌或其衍生物、四氰基蒽醌二甲烷或其衍生物、茱酮衍生物、二苯基二氰基乙烯或其衍生物、二苯醌衍生物和 8-羟基喹啉的金属配合物或其衍生物、聚喹啉或其衍生物、聚喹喔啉或其衍生物或者聚茱或其衍生物组成。

[0336] 用于阴极层的特别合适的材料是具有较低功函 (优选低于 4.0 eV) 的透明或半透明

材料。这种材料的实例是金属,例如锂(Li)、钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)、铯(Cs)、Be、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、铝(Al)、钪(Sc)、钒(V)、Zn、钇(Y)、铟(In)、铈(Ce)、钐(Sm)、Eu、Tb和镱(Yb);由这些金属中的两种或更多种组成的合金;由一种或多种这些金属和一种或多种选自Au、Ag、Pt、Cu、锰(Mn)、钛(Ti)、钴(Co)、镍(Ni)、钨(W)和锡(Sn)的金属组成的合金;石墨或石墨层间化合物;和金属氧化物,例如ITO和氧化锡。特别优选使用铝作为阴极层。

[0337] 发射体层、电子注入层和阴极注入层的施加可以以本领域技术人员已知的方式进行,优选通过例如W0-A-2009/0170244中描述的蒸气涂覆。

[0338] 对于解决上述目的的贡献也由包含至少一种根据本发明的化合物的导电层作出。根据本发明的导电层的优选实施方案,导电层还包含至少一种导电聚合物,其中优选那些作为与根据本发明的组合物相关的优选导电聚合物I)提及的那些导电聚合物。在本文中,还优选的是,该至少一种根据本发明的化合物与该至少一种导电聚合物的重量比(在聚噻吩/(聚)阴离子配合物的情况下,该至少一种根据本发明的化合物与聚噻吩和聚阴离子的总重量的重量比)优选在1:100至100:1的范围内,更优选在1:10至10:1的范围内,最优选在1:5到5:1的范围内。

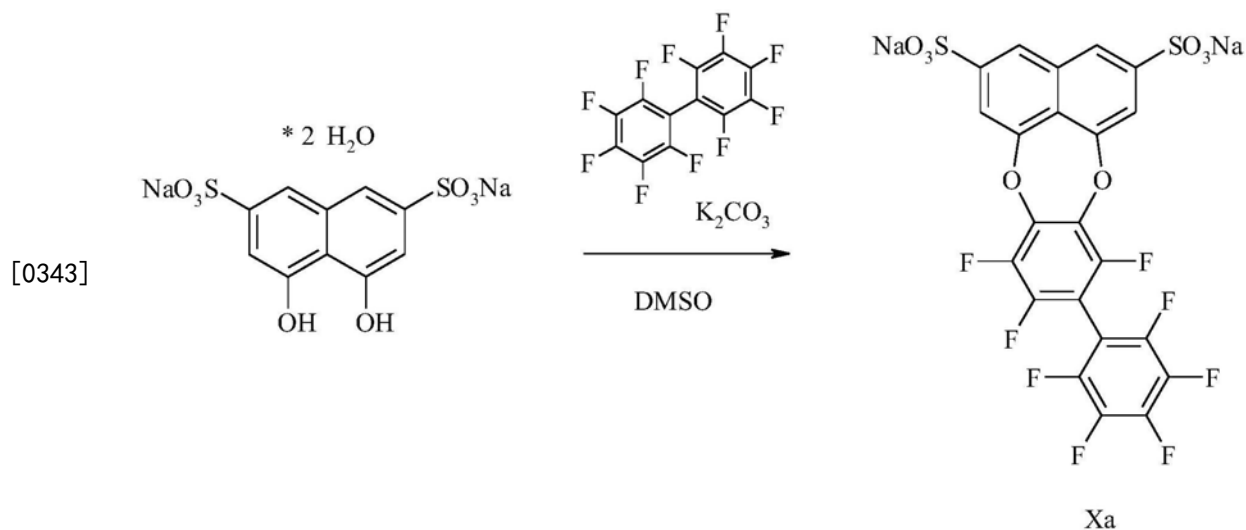
[0339] 对于解决上述目的的贡献也由包括可通过本发明方法获得的导电层或包含根据本发明的导电层的电子组件作出。根据本发明的电子组件的优选实施方案,该电子组件是OLED、显示器、有机太阳能电池、混合型太阳能电池、场效应晶体管或热电发电机。在OLED的情况下,还优选地,OLED的空穴注入层可以通过根据本发明的方法获得,或者对应于根据本发明的导电层。

[0340] 对于解决上述目的的贡献也由通过使用至少一种根据本发明的化合物作为OLED的空穴注入层中的添加剂做出。

[0341] 现在将通过非限制性实施例进一步说明本发明。

实施例

[0342] 实施例1A:化合物Xa的合成



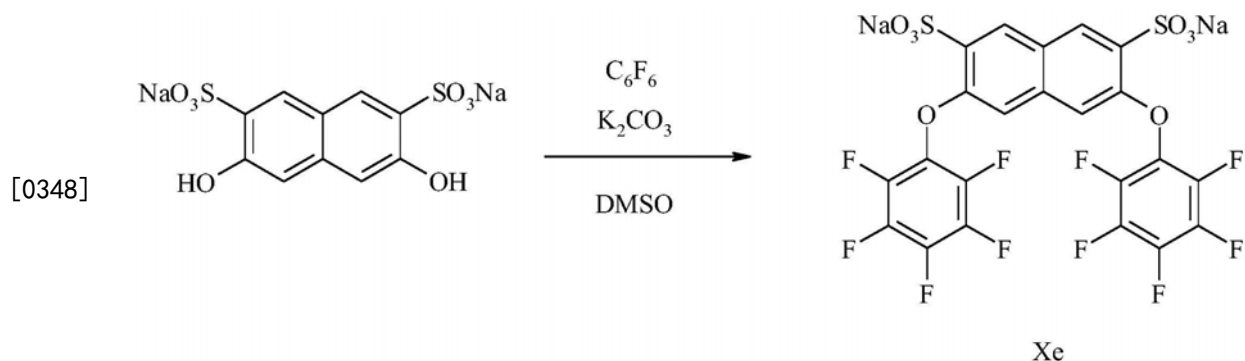
[0344] 将变色酸二钠盐(2.00g,0.005mol)、碳酸钾(2.76g,0.005mol)、十氟联苯(8.35g,0.025mol)和50ml DMSO在120-130℃下搅拌加热40小时。反应通过¹H-NMR光谱法进行控制。反应完成后,将其冷却至室温,并从含有其余的K₂CO₃和副产物KF的固体中过滤出来。在真空

(1mbar) 下从滤液中蒸发DMSO,并使过量十氟联苯升华。向残余物中加入20mL水,产物沉淀为白色固体,将其过滤并用冷水洗涤。将滤饼在真空下干燥,得到2.27g纯化合物Xa,其对应于69%的分离收率。

[0345] ^1H NMR (300MHz, DMSO- d_6) δ =8.12 (s, 2H), 7.65 (d, J =15.9Hz, 2H); ^{19}F NMR (282MHz, DMSO- d_6) δ =-55.6 (m)、-59.5 (m)、-60.2 (m)、-70.0 (m)、-78.7 (m)、-82.7 (m)。

[0346] 在制剂化合物Xa重结晶之前。将其溶于 H_2O (固体含量1%) 中并加热至90℃。将热溶液通过注射器过滤器(PVDF, 0.8 μm) 过滤并浓缩。

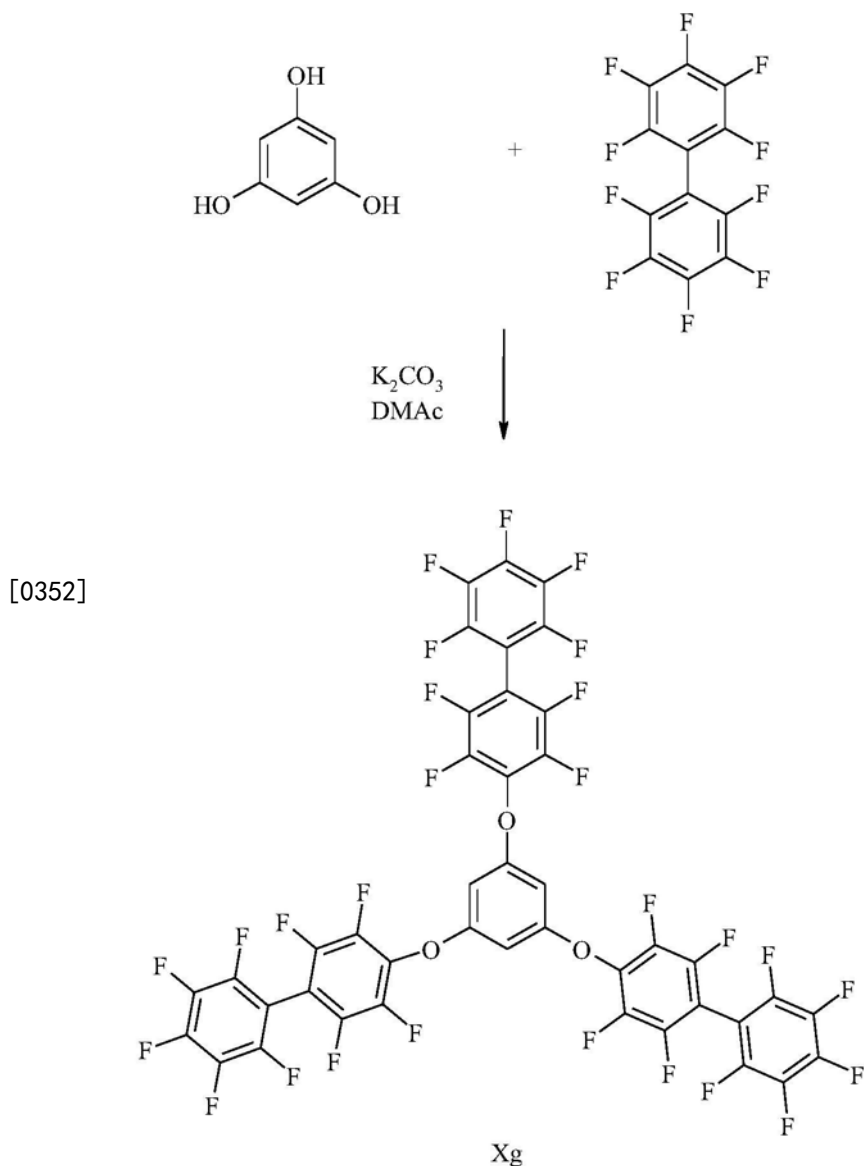
[0347] 实施例1B: 化合物Xe的合成



[0349] 3,6-二羟基萘-2,7-二磺酸二钠盐与六氟苯和碳酸钾(1:4:10摩尔比)在DMF (浓度为40g 3,6-二羟基萘-2,7-二磺酸二钠盐/1L DMF) 中在130℃下反应。反应通过 ^1H -NMR光谱法进行控制。在120-130℃下加热20小时后,根据 ^1H -NMR光谱完成反应。将混合物冷却至室温,并从含有其余的 K_2CO_3 和副产物KF的固体中过滤出来。将DMSO和过量的六氟苯在真空(1毫巴)下从滤液中蒸发。将水(10mL每25mL初始量的DMSO)加入到残余物中,将产物沉淀为白色固体,将其过滤,用水洗涤并在真空(1mbar)下干燥,得到第一部分化合物Xe。将形成的滤液蒸发至其初始体积的约50%,并在冰箱中在4℃下冷却过夜。新部分的产物沉淀为白色固体,再次过滤,用水洗涤并在真空(1mbar)中干燥,得到第二部分化合物Xe,为白色固体。化合物Xe的总收率为67%。

[0350] ^1H NMR (300MHz, DMSO) δ 8.31 (s, 2H), 7.07 (s, 2H); ^{19}F NMR (282MHz, DMSO) δ =-76.0 (m)、-83.0 (m)、-84.3 (m)。

[0351] 实施例1C: 化合物Xg (可溶于有机溶剂)

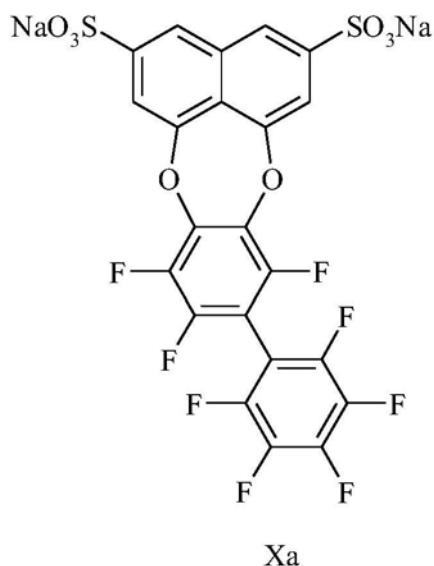


[0353] 将 K_2CO_3 (1.1g, 0.008mol) 和十氟联苯 (3g, 0.009mol) 悬浮于干N,N-二甲基乙酰胺 (10ml) 中并加热至 $100^\circ C$ 。溶解在DMAc (10ml) 中的1,3,5-三羟基苯 (0.25g, 0.002mol) 在 $92-97^\circ C$ 下在4小时内缓慢加入。加完后,将反应混合物加热至 $120^\circ C$,直到TLC证实完全消耗了原料。将混合物浓缩,并向残留物中缓慢加入稀 NH_4Cl -溶液 (1g NH_4Cl /20ml H_2O)。水相用MTBE萃取3次。合并的有机层用盐水洗涤,用 Na_2SO_4 干燥。蒸发溶剂后,澄清黄色高粘稠油通过 SiO_2 柱色谱纯化 (洗脱液:甲苯)。分离产物,为淡黄色高粘稠油 (2.1g, 0.002mol, 定量)。

[0354] LC-MS (ESI; H_2O /MeCN梯度0.8g/L NH_4OAc) $M=1068$; 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$): $\delta=6.49$ 。

[0355] 实施例2:配制PEDOT:PSS与化合物Xa的分散体

[0356]



[0357] 实施例2A(化合物Xa的固体含量=0.7%)：

[0358] 将0.42g化合物Xa溶于30g Clevios P VPAI 4083(Heraeus sPrecious Metals GmbH&Co.KG,1.5%固体含量)中。加入24g水,将混合物在室温下搅拌30分钟,然后加热(1h,40℃)直到所有固体完全溶解。将混合物冷却至室温(1h),加入6g乙醇,将混合物再搅拌30分钟。老化3小时后,随后通过0.8μm和0.45μm注射器过滤器(PVDF)过滤分散体。

[0359] 实施例2B(化合物Xa的固体含量=0.47%)：

[0360] 将0.28g化合物Xa溶于40g Clevios PVPAI 4083(Heraeus Precious Metals GmbH&Co.KG,1.5%固含量)中。加入14g水,将混合物在室温下搅拌30分钟,然后加热(1h,40℃)直到所有固体完全溶解。将混合物冷却至室温(1h),加入6g乙醇,将混合物再搅拌30分钟。老化3小时后,随后通过0.8μm和0.45μm注射器过滤器(PVDF)过滤分散体。

[0361] 实施例2C(化合物Xa的固体含量=0.3%)：

[0362] 将0.18g化合物Xa溶于40g Clevios P VPAI 4083(Heraeus Precious Metals GmbH&Co.KG,1.5%固含量)中。加入14g水,将混合物在室温下搅拌30分钟,然后加热(1h,40℃)直到所有固体完全溶解。将混合物冷却至室温(1h),加入6g乙醇,将混合物再搅拌30分钟。老化3小时后,随后通过0.8μm和0.45μm注射器过滤器(PVDF)过滤分散体。

[0363] 实施例2D(化合物Xa的固体含量=1.05%)：

[0364] 将0.63g化合物Xa溶于30g Clevios P VPAI 4083(Heraeus Precious Metals GmbH&Co.KG,1.5%固含量)中。加入24g水,将混合物在室温下搅拌30分钟,然后加热(1h,55℃),直到所有固体完全溶解。将混合物冷却至室温(1h),加入6g乙醇,将混合物再搅拌30分钟。老化3小时后,通过0.8μm注射器过滤器(PVDF)过滤分散体。为了通过0.45μm注射器过滤器过滤3h,超声波处理(Sonorex R1028,Bandelin)在过滤前是必要的。实施例3:制备具有含有化合物Xa的导电层的OLED

[0365] 使用实施例2A-2D中获得的分散体来构建有机发光二极管(OLED)。制造OLED的步骤如下：

[0366] i) 基质的制备

[0367] 将ITO涂覆玻璃切割成尺寸为50mm×50mm的片(基质),并用光致抗蚀剂构成8个接触线-各自端部宽度为2mm。此后,将基质在超声波浴中用0.3%强度的Mucosol溶液中清洗,

用蒸馏水漂洗并在离心机中旋转干燥。在涂覆之前,将ITO涂覆侧在UV/臭氧反应器(PR-100, UVP Inc., Cambridge, GB)中活化10分钟。

[0368] ii) 空穴注入层的应用

[0369] 将约5ml根据实施例2A-2D的分散体过滤(Millipore HV, 0.45 μ m)。将清洁的ITO涂覆基质铺设在旋涂机(Carl Süss RC8)上,并将过滤的溶液分布在基质的ITO涂覆侧。然后通过旋转板30秒来分离过量的溶液。调整旋转速度以获得使用描形针外形仪(Dektak150, Bruker)测定总是50nm的层厚度(干燥膜)。此后,以这种方式涂布的基质在200℃的热板上干燥5分钟。

[0370] iii) 空穴传输层和发射体层的应用

[0371] 将涂有实施例2A-2D的分散体的ITO基质转移到气相沉积单元(Univex 350, Leybold)中。在低于 10^{-3} Pa的压力下,首先将60nm的NPB(N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺)空穴传输层,然后将50nm的AlQ3(三-(8-羟基喹啉)-铝)的发射体层以**1Å/秒**的气相沉积速率依次气相沉积。

[0372] iv) 金属阴极的应用

[0373] 然后将层系统转移到具有N₂气氛的手套箱和积分气相沉积单元(Auto306Vacuum Coater, Edwards)中,并气相沉积金属电极。为此,将基质放置在荫罩上,层系统向下。荫罩包括2mm宽度的矩形槽,其与ITO条相交并且方向垂直于这些。在 $p < 10^{-3}$ Pa的压力下,从两个气相沉积舟依次气相沉积0.5nm厚的LiF层和然后200nm厚的Al层。对于LiF,气相沉积速率为**1Å/秒**,对于Al为**10Å/秒**。单个OLED的面积为4.0mm²。

[0374] v) 层堆概述

[0375] 实施例3A: ITO/来自实施例2A的制剂(50nm)//NPB//ALQ//LiF//Al

[0376] 实施例3B: ITO/来自实施例2B的制剂(50nm)//NPB//ALQ//LiF//Al

[0377] 实施例3C: ITO//来自实施例2C的制剂(50nm)//NPB//ALQ//LiF//Al

[0378] 实施例3D: ITO//来自实施例2D的制剂(50nm)//NPB//ALQ//LiF//Al

[0379] vi) OLED的表征

[0380] 有机LED的两个电极与源/测量单元(Keithley 2400)经由电线连接(接触)。正极与ITO电极连接,负极与金属电极连接。绘制OLED电流和电致发光强度(用光二极管(EG&G C30809E)+静电计(Keithley 6415)检测)对电压的依赖性。然后通过使 $I = 3.84$ mA的恒定电流流过该装置并监测作为时间的函数的电压和光强度来测定OLED器件的寿命。

[0381] OLED的特征数据总结在表1中。

[0382] 对比例4: 制造不含化合物Xa的OLED

[0383] 该程序与实施例3相同,不同的是在第二工艺步骤中,被认为是OLED结构中的标准的Clevios P VP AI4083(Heraeus Precious Metals GmbH&Co.KG)仅用作中间层,而不是根据本发明实施例2A-2D的分散体。**Clevios®**P VP AI4083根据实施例3沉积。膜厚度为50nm。

[0384] OLED的特征数据总结在表1中。

[0385] 层堆:

[0386] 对比例4 ITO//Clevios PVP AI4083(50nm)//NPB//ALQ//LiF//Al

[0387] 实施例5:测定电阻率

[0388] Clevios™膜的电阻率通过测量膜的薄层电阻和层厚度来测定。通过在50mm×50mm的玻璃基质上沉积1-2ml的聚合物分散体来制备膜。沉积之前,将厚度为1mm的玻璃基质在超声波浴中用0.3%强度的Mucasol溶液中清洗,用蒸馏水漂洗并在离心机中旋转干燥。作为最后一步,待涂覆的表面通过UV/臭氧暴露(PR-100UV/Ozone UVP, Cambridge, GB)活化15分钟。接下来,将玻璃基板放置在旋涂机的卡盘(Carl Süss RC8)中。通过以1000rpm旋转玻璃板30秒来除去覆盖的分散体。得到薄的均匀膜。将膜输送到设置为130℃的加热板,并在那里保持5分钟以干燥。

[0389] 在下一步中,将膜用荫罩覆盖。罩由100μm厚的尺寸为50mm×50mm的钢板制成,显示在中心加工有6个平行的狭缝(长度L:25.0mm,宽度b:3.0mm,狭缝间距:a=500μm)。罩由涂覆基质背面的磁铁保持。将基质安装在具有用于Ag蒸发的电热加热舟的真空蒸发器(Univex 350, Leybold)中。将容器蒸发至 6×10^{-4} Pa的压力。当达到该压力时,Ag以**20Å/秒**的速率热蒸发,直到达到2000埃的最终电极厚度。

[0390] 相邻Ag电极之间的电阻R用静电计(Keithley 616)在自制装置中测量,其中将样品安装在真空室中,并将Au接触针压在Ag电极上。

[0391] 通过用剃刀刀片将薄膜从基质上刮下并通过刮擦扫描机械外形仪(Dektak150, Bruker)的描形针来测定膜的厚度d。

[0392] 最后,通过薄层电阻乘以层厚度根据 $ro = R \times L / b \times d$ 计算出电阻率“ro”。

[0393] 由根据实施例2A-2D的分散体制成的膜的电阻率示于表1中。

[0394] 实施例6:将实施例3和4的OLED进行比较

[0395] 比较了来自实施例3和4的OLED的电流和电致发光与电压和寿命测量的曲线图。

[0396]

		在 U=5.0V 下的 IVL-特征			寿命@I=48mA/cm²			
	比电阻 (Ohm×cm)	I(mA/cm²)	L(cd/m²)	效率 (cd/A)	U(t=0)(电压)	L(t=0)(cd/m²)	t(80%)(h)	t(50%)(h)
实施例 3A	0.13	1.48	1.58	1.05	0.90	1.01	2.2	2.6
实施例 3B	0.11	1.33	1.24	0.93	0.95	0.93	2.79	2.94
实施例 3C	0.1	1.3	1.34	1.03	0.90	0.92	2.2	2.18
实施例 3D	0.1	1.5	1.72	1.14	0.89	1.01	1.8	2.57
对 比 例 4(AI4083)	1	1	1	1	1	1	1	1

[0397] 表1:实施例3和4的OLED-特征,其中值归一化到对比例4。

[0398] 对于所有实施例3A-3D,可以观察到与标准(对比例4)相比寿命显著增加。

专利名称(译)	作为导电聚合物分散的功能添加剂的氟化芳香族小分子		
公开(公告)号	CN107112422B	公开(公告)日	2020-03-03
申请号	CN201580062284.X	申请日	2015-11-17
[标]申请(专利权)人(译)	贺利氏德国有限及两合公司		
申请(专利权)人(译)	贺利氏德国有限责任两合公司		
当前申请(专利权)人(译)	贺利氏德国有限责任两合公司		
[标]发明人	W勒韦尼希 N 考施 比西埃斯 SA波诺马连科 A埃尔施纳 Y N 科诺尼维奇 A S 捷列先科		
发明人	W·勒韦尼希 N·考施-比西埃斯 S·A·波诺马连科 A·埃尔施纳 Y·N·科诺尼维奇 A·S·捷列先科		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54 C07D321/10 C07C309/43		
CPC分类号	C07C309/43 C07D321/10 H01L51/0037 H01L51/0052 H01L51/5088 Y02E10/549 C08K5/02 C08K5/06 C08K5/17 C08K5/37 C08L65/00 C07C43/29 H01L51/005 H01L51/0073 H01L51/42		
代理人(译)	徐国栋		
审查员(译)	邢玉良		
优先权	2014193716 2014-11-18 EP		
其他公开文献	CN107112422A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及具有选自式Ia和Ib的通式的化合物其中K表示芳族或杂芳族基团，其中至少一个氢原子可以被选自磺酸基，硫酸基，铵基和脂族基团的官能团取代；X选自C-C键，O，S，SO₂和NR₃；其中R₃表示氢或者脂族或芳族基团；A表示氟化或全氟化芳族基团；n表示2-6的整数，m表示1-3的整数。本发明还涉及包含该化合物的组合物、使用该组合物制备导电层的方法、包含根据本发明的化合物的导电层、包含该导电层的电子组件和根据本发明的化合物作为OLED的空穴注入层中或有机太阳能电池中的添加剂的用途。

