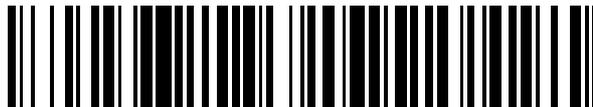


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 120**

51 Int. Cl.:
C09K 11/06 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08019300 .6**
96 Fecha de presentación: **04.11.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2180029**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.04.2010**

54 Título: **COMPUESTO DE RADIALENO Y SU UTILIZACIÓN.**

30 Prioridad:
23.10.2008 EP 08018557

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.12.2011

73 Titular/es:
**NOVALED AG
TATZBERG 49
01307 DRESDEN, DE**

72 Inventor/es:
**Zeika, Olaf;
Willmann, Steffen;
Bachmann, Christine;
Dorok, Sascha y
Werner, Ansgar**

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 370 120 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Compuestos de radialeno y su utilización.

5 La presente invención se refiere a compuestos de radialeno, así como a su utilización como agente barnizante orgánico para dopar un material matricial orgánico semiconductor para cambiar sus propiedades eléctricas, e igualmente a su utilización como material bloqueante y también como capa de inyección de carga y de material de electrodos. La invención se refiere, asimismo, a materiales semiconductores orgánicos y también a componentes electrónicos en los que se utilizan compuestos de radialeno.

10 En la presente solicitud, los alicíclicos en los cuales todos los átomos cíclicos están sp²-hibridizados y en la medida de lo posible transportan dobles enlaces C-C exocíclicos, se denominan radialenos (véase también H. Hopf y G. Maas, *Angew.Chem.* (1992), 8, 955. La estructura de los radialenos se basa en los compuestos oxocarbonos y pseudooxocarbonos. Los compuestos oxocarbonos y pseudooxocarbonos son suficientemente conocidos como aromáticos no benzoides, (véase, por ejemplo, G.Seitz, *Nachr, Chem.Tech. Lab.* 28 (1980, páginas 804-807). El primer compuesto oxocarbono, el croconato potásico, fue obtenido por L. Gmelin en 1825 a partir de la hulla y de la potasa. Los compuestos en los que, por lo menos, se reemplaza un átomo de oxígeno por otro heteroátomo, se denominan como pseudooxocarbonos. como es conocido fácilmente por el experto en la materia.

20 Durante varios años, se ha sabido que los semiconductores orgánicos pueden ser influenciados intensamente por el dopaje con respecto a su conductividad eléctrica. Dichos materiales matriciales semiconductores orgánicos pueden obtenerse, bien a partir de compuestos con buenas propiedades donadoras de electrones o a partir de compuestos con buenas propiedades aceptoras de electrones. Los aceptores electrónicos fuertes tales como tetracianoquinonadimetano (TCNQ) o el 2,3,5,6-tetrafluoro-tetraciano-1,4-benzoquinonadimetano (F4TCNQ) se han llegado a conocer para el dopaje de materiales donadores de electrones (HT) M. Pfeiffer, A. Beyer, T.Fritz, K. Leo, *Appl. Phys. Lett.*, 73 (22), 3202-3204 (1998) y J. Blochwitz, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, *Appl. Phys. Lett.*, 73 (6), 729-731 (1998). Las moléculas aceptoras generan los denominados orificios mediante procesos de transferencia electrónica en materiales básicos de tipo donador de electrones (materiales de orificios de transporte), cambiando más o menos significativamente la conductividad del material de base, dependiendo del número y movilidad de los orificios. Por ejemplo, las bencidinas N,N'-per ariladas, tales como TPD o los compuestos N,N',N'' per arilados tales como la sustancia TDATA o, sin embargo, también ciertas ftalocianinas metálicas, tales como, en particular, la cinc ftalocianina ZnPc, se conocen como material matricial con propiedades de orificios de transporte.

35 Sin embargo, los compuestos que se han descrito previamente presentan desventajas para una utilización técnica en la producción de capas orgánicas semiconductoras dopadas o de los componentes electrónicos correspondientes con dichas capas dopadas, ya que los procedimientos de fabricación en plantas de producción a gran escala, o los que se llevan a cabo a escala técnica, no siempre pueden ser suficientemente precisos, lo que da lugar a copiosos gastos de control y regulación en los procedimientos para poder alcanzar una calidad deseada del producto o en las tolerancias indeseadas de los productos. Además, existen desventajas en la utilización de aceptores orgánicos previamente conocidos, con respecto a componentes electrónicos tales como diodos emisores de luz (OLED), transistores de efecto campo (FET), o las mismas células solares, ya que las citadas dificultades de producción en el manejo de los agentes dopantes, pueden conducir a irregularidades indeseadas en los componentes electrónicos o en los efectos no deseados de la edad de los componentes electrónicos. Sin embargo, deberá considerarse al mismo tiempo que los agentes dopantes que van a utilizarse muestran afinidades electrónicas extremadamente altas (potenciales de reducción) y otras propiedades apropiadas para el caso de aplicación, ya que, por ejemplo, los agentes dopantes también codeterminan la conductividad u otras propiedades eléctricas de la capa semiconductor orgánica bajo condiciones dadas. Las posiciones energéticas del HOMO (orbital molecular más ocupado) del material matricial y del LUMO (orbital molecular más bajo no ocupado) del agente dopante, son decisivas para el efecto dopante.

50 El objetivo de la presente invención consiste en superar las desventajas del estado de la técnica, en particular preparar nuevos compuestos orgánicos mesoméricos disponibles que puedan utilizarse particularmente como compuestos dopantes para el dopaje de semiconductores orgánicos, que puedan, además, manejarse más fácilmente en el procedimiento de producción y que den lugar a componentes electrónicos cuyos materiales conductores orgánicos puedan fabricarse de forma reproducible. Especialmente, los materiales del orificio de transporte con un HOMO profundo podrán ser dopados por los nuevos compuestos orgánicos mesoméricos.

Este objetivo se consigue mediante las reivindicaciones independientes de la presente solicitud. Las formas de realización preferidas se dan a conocer en las reivindicaciones dependientes.

60 En los compuestos según la invención, la posición de LUMO es tan baja que los materiales del orificio de transporte técnicamente interesantes *a posteriori* pueden entonces doparse eficazmente por primera vez. Debido a la posición muy baja de LUMO y del potencial alto de reducción asociado de los compuestos, pueden mejorarse significativamente, incluso, la eficacia del rendimiento de las células solares. El efecto dopante de una cierta magnitud (por ejemplo, una capa dopada de una cierta conductividad), puede alcanzarse con una cantidad sustancialmente más baja del material dopante que va a utilizarse, comparada con el dopante convencional, bajo

condiciones que no cambien de otro modo. Además, estos compuestos son muy estables en la difusión en las capas orgánicas, considerando su alta polaridad. Haciendo que los radiales resulten disponibles como agentes dopantes, éstos hacen posible una conductividad eléctrica suficiente de la matriz semiconductor orgánica, dada la afinidad electrónica ventajosa de los agentes dopantes en los componentes particulares a coeficientes de baja
 5 difusión, que aseguran una estructura del componente que es estable en el tiempo. Además, la inyección de la carga en la capa dopada, puede mejorarse por los agentes dopantes. Además, el material semiconductor orgánico dopado y el componente electrónico resultante, pueden mostrar una mejora en la estabilidad a lo largo del tiempo, teniendo en cuenta los compuestos utilizados, de acuerdo con la invención. Esto implica, por ejemplo, una reducción o
 10 pérdida de la conductividad a lo largo del tiempo. Esto afecta además a la estabilidad de la capa dopada que está dispuesta de forma adyacente a las capas no dopadas de un componente electroóptico, de forma que los componentes electroópticos con un aumento de la estabilidad a largo plazo, darán lugar a propiedades electroópticas tales como el rendimiento cuántico de la emisión de luz, o la efectividad de una célula solar, o similares.

15 Se ha descubierto que los compuestos de [3]-radialeno tal como se dan a conocer en las reivindicaciones, son específicamente útiles para llevar a cabo la invención. Estos compuestos pueden dopar todos los materiales habituales OLED de orificios de transporte. Especialmente, pueden doparse los materiales de orificios de transporte con un HOMO profundo.

20 Los compuestos de [3]-radialeno tal como se dan a conocer en las reivindicaciones, constituyen aceptores de electrones fuertes y forman rápidamente sales de iones radicales (en las que el compuesto de radialeno-[3] puede transportar, por ejemplo, una, dos o más cargas negativas) o complejos de transferencia de carga con compuestos donadores de electrones. Dichas sales de iones radicales o los complejos de transferencia de carga, tienen distintas aplicaciones útiles tales como las capas de inyección de carga, capas de transporte de carga, cuerpos conductores
 25 orgánicos, cuerpos ferromagnéticos, o cuerpos fotocromáticos o electrocromáticos. Llevando a cabo experimentos de dopaje, se encontró que los compuestos que se habían utilizado en los ejemplos proporcionados a continuación, dieron lugar a buenas propiedades dopantes. Es especialmente importante poner de manifiesto que el patrón de sustitución definido por estos compuestos produjo compuestos aceptores intensos con un potencial de reducción del orden de 0V vs. Fc/Fc⁺ a 0,4V vs. Fc/Fc⁺. Fc/Fc⁺ hace referencia habitualmente a la pareja redox Ferroceno/Ferrocenio. Los potenciales de reducción pueden considerarse como mediciones para el LUMO de una
 30 molécula.

Los patrones favorables de sustitución incluyen anillos (hetero-)de seis elementos sustituidos completamente con unidadesceptoras tales como ciano, fluoro, cloro, bromo y similares, como unidad funcional en el compuesto
 35 ciclopropano. Los anillos (hetero-) de seis elementos pueden ser, por ejemplo, perfluoropiridin-4-il, tetrafluoro-4-(triflorometil)fenil, 4-cianoperfluorofenil, dicloro-3,5-difluoro-4-(trifluorometil)fenil y perfluorofenil.

Para el OLED p-dopado o la célula solar orgánica, materiales que se inyectan en los orificios, tales como el complejo ftalocianina cobre, (CuPc), la 4,4',4"-tris(N-3-metilfenil-N-fenil-amino) trifenilamina (m-MTDATA), la 4,4',4"-tris(N-(2-naftil)-N-fenil-amino)trifenilamina (2-TNATA), o MeO-TPD (N,N,N',N'-tetrakis(4-metoxi-fenil)-bencidina), o Spiro-TTB (2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N-difenilamino)-9,9'-espirobifluoreno, también denominado Spiro-TTP), son dopados, a menudo,
 40 por los materiales aceptores. La secuencia de la capa es, entonces, por ejemplo, ánodo, cátodo/HIL/EBL/EML/ETL/LiF p-dopado. En la presente memoria, HIL se refiere a una capa de inyección en un orificio, EBL significa una capa bloqueante electrónica, EML significa una capa (ligera) de emisión, ETL se refiere a una capa de transporte electrónico, y LiF denota una capa de fluoruro de litio. Dichos materiales HIL presentan típicamente un potencial de oxidación relativamente bajo, del orden de 0V a 0,1V vs.Fc/Fc⁺. El potencial de oxidación puede considerarse como una medida para el HOMO de una molécula. Es necesario, sin embargo, alcanzar también buenos resultados de dopaje en materiales huésped que se utilizan convencionalmente como
 45 materiales HTL o EBL. Presentan a menudo un potencial de oxidación más alto del orden de 0,2 a 0,4V vs.Fc/Fc⁺. Debe apreciarse que los dopantes seleccionados proporcionan altas conductividades idénticas en un huésped de tipo HIL que en uno de tipo HTL. Los materiales de tipo HTL son, por ejemplo, N,N'-Bis(naftalen-1-il)-N,N'-bis(fenil)-bencidina, N,N'-Bis(nafalen-1-il)-(N,N'-bis(fenil)-9,9-spiro-bifluoreno, 9,9-Bis[4-(N,N-bis-bifenil-4-il-amino)fenil]-9H-fluoreno, N,N'-bis(fenantren-9-il)-N,N'-bis(fenil)-bencidina, 2,2'-Bis[N,N-bis(bifenil-4-il-amino)9,9-spiro-bifluoreno, 1,3,5-tris{4[bis(9,9-dimetil-fluoreno-2-il-amino)fenil]benceno, tri(terpenil-4-il)amina.
 50
 55

La velocidad de depósito sobre un sustrato con el compuesto que se utiliza, de acuerdo con la invención, puede determinarse, por ejemplo, utilizando un monitor grueso de cuarzo, como se utiliza habitualmente, por ejemplo, en la producción de OLED. En particular, la proporción de las velocidades de depósito de los materiales matriciales y del agente de dopaje pueden medirse mediante mediciones independientes de ellos, utilizando dos monitores gruesos
 60 de cuarzo, separados, para ajustar la proporción de dopaje.

Se comprende que los compuestos que se utilizan según la invención, sean preferentemente los que se evaporan más o menos, o que, prácticamente, no se descomponen. Sin embargo, si es necesario, pueden incluso utilizarse, como fuente de dopaje, precursores que cumplan completamente estos fines, que liberen los compuestos que se
 65 utilizan según la invención, por ejemplo, sales ácidas de adición, por ejemplo, de un ácido orgánico o inorgánico volátil o no, o sus complejos de transferencia de carga, cuyos ácidos y/o donantes electrónicos son preferentemente

no volátiles, o sólo ligeramente volátiles, o el complejo de transferencia de carga actúa él mismo como agente dopante.

El agente dopante se selecciona preferentemente de forma que genera una conductividad tan alta o superior, preferentemente, que F4TCNQ, bajo condiciones que son, por otra parte, las mismas que, en particular, la concentración de dopaje (relación molar, agente de dopaje: matriz, grosor de la capa, fuerza habitual) en un material matricial dado, (por ejemplo, ftalocianina de cinc) u otro material matricial mencionado a continuación), por ejemplo, una conductividad (s/cm) superior o igual a 1,1 veces, 1,2 veces, o superior que/o igual a 1,5 veces o a dos veces que F4TCNQ como agente dopante.

El agente dopante que se utiliza según la invención, se selecciona preferentemente de tal forma que el material orgánico semiconductor dopado con él conserva todavía un valor de la conductividad (s/cm) a 100°C, después de un cambio de temperatura de 100°C a RT (20°C), superior o igual (\geq) al 20 %, preferentemente \geq 30 %, preferentemente y de forma especial, \geq 50 % o \geq 60 %.

Preparación de las estructuras oxocarbono-, pseudooxocarbono- y radialeno.

El primer compuesto de oxocarbono, croconato potásico, fue obtenido por L. Gmelin en 1825 a partir de la hulla y de la potasa. Los oxocarbonos y sus ésteres y halogénidos reaccionan preferentemente con compuestos ricos en electrones tales como aminas alifáticas y aromáticas, aromáticos y heteroaromáticos. A.H. Schmidt, *Synthesis* (1980), 961. Los productos de la reacción a partir de tetraclorociclopropeno y fenoles en presencia de ácidos de Lewis o de compuestos CH-ácidos mediante bases fuertes, tales como por ejemplo, arilacetoneitrilos, 1,3-diquetonas, ciclopentadienos, malonodinitrilos, diarilmetanos aceptor-sustituídos, diheteroarilmetanos pobres en electrones, son especialmente apropiados para las aplicaciones según la invención. Los [3]-radialenos se obtienen después de la oxidación ha tenido lugar. R. West *et al.* *J. Org. Chem.* (1975) 40 2295; T.Kazuka, T. Shinji, *J. Chem. Soc.Chem.Comm.* (1994) 519; T. Fukunaga *et al.* *JACS* (1976) 98610.

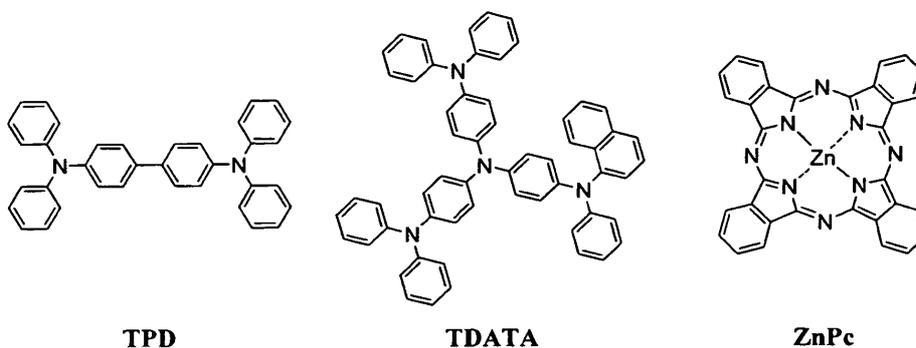
Materiales matriciales

La presente invención da a conocer agentes dopantes apropiados para materiales orgánicos semiconductores tales como materiales de orificios de transporte **HT** que se utilizan habitualmente en OLED o en células solares. Los materiales semiconductores son, con preferencia, orificio-conductores, de forma intrínseca. A continuación se proporciona una descripción, a título de ejemplo, de materiales que pueden aplicarse conjuntamente con agentes dopantes del tipo de radialeno, según la invención.

El material matricial puede estar formado, parcial ($>$ a 10, o $>$ a 25 en peso) o sustancialmente ($>$ 50 % en o $>$ 75 % en peso) o totalmente, de un complejo metálico de ftalocianina, un complejo de porfirina, especialmente complejo metálico de porfirina, un compuesto oligotiofeno, oligofenil-, oligofenilen vinileno- u oligofluoreno, en el cual el oligómero comprende preferentemente 2-500 o más, preferentemente 2-100 o 2-50 o 2-10 o más unidades monoméricas. El oligómero puede también incluir $>$ 4, $>$ 6 o $>$ 10 o más unidades monoméricas, en particular para los intervalos mencionados anteriormente, así, por ejemplo, 4 o 6-10 unidades monoméricas, 6 o 10-100 unidades monoméricas, o 10-500 unidades monoméricas. También pueden utilizarse materiales matriciales poliméricos. Los monómeros u oligómeros pueden sustituirse o no, e incluso ser polimerizados en bloque o mezclados de los oligómeros citados, pueden estar presentes, así como un compuesto con una unidad de triarilamina o un compuesto spiro-bifluoreno. Dichos materiales matriciales pueden también estar presentes combinados entre sí, y opcionalmente también combinados con otros materiales matriciales. Los materiales matriciales pueden presentar materiales sustituyentes donadores de electrones, tales como grupos alquilo o alcoxi que poseen una energía ionizante reducida o reducen la energía ionizante del material matricial.

Los complejos metálicos de ftalocianina o los complejos de porfirina utilizados como material matricial pueden tener un átomo metálico como grupo principal o un átomo metálico como subgrupo. El átomo metálico Me puede estar coordinado 4-, 5- o 6 veces, por ejemplo, en forma de complejos oxo (Me=O), dioxo- (O=Me=O) imino-, diimino-, hidrox-, dihidrox-, amino- o diamino-, sin estar limitados a ellos. El complejo ftalocianina o el complejo porfirina pueden estar cada uno parcialmente hidrogenados, no alterándose preferentemente, el sistema cíclico mesomérico. La ftalocianina puede contener, por ejemplo, magnesio, cinc, hierro, níquel, cobalto, cobre o vanadilo (=VO) como átomo central. Los mismos u otros átomos metálicos u átomos oxometálicos pueden estar presentes en el caso de complejos de porfirina.

En particular, dichos materiales de orificios de transporte, **HT**, que pueden doparse, pueden ser bencidinas ariladas, por ejemplo, bencidinas N,N'-per ariladas u otras diaminas como las del tipo **TPD** (en las cuales, uno, varios o todos los grupos arilos pueden tener heteroátomos aromáticos, compuestos arilados apropiados, tales como compuestos N,N,N"-perarilados como el compuesto **TDATA** (en los que uno, varios o todos los grupos arilos pueden tener heteroátomos aromáticos). Los grupos arilos pueden incluir fenil, naftil, piridina, quinolina, isoquinolina, peridazina, pirimidina, pirazina, pirazol, imidazol, oxazol, furano, pirrol, indol o similares, especialmente para cada uno de los compuestos mencionados anteriormente. Los grupos fenilos de los compuestos particulares pueden reemplazarse parcial o completamente por grupos tiofeno.



5 Debe apreciarse que, incluso, pueden utilizarse otros materiales matriciales orgánicos apropiados, en particular materiales orificio-conductores, que presentan propiedades semiconductoras.

Dopaje

10 El dopaje puede llevarse a cabo, en particular, de tal forma que la proporción molar de la molécula matricial con respecto al agente dopante, o, en el caso de matrices oligoméricas, la proporción del número de monómeros matriciales al agente dopante es 1:100.000, preferentemente 1:10.000, más preferentemente 1:5 a 1:1000, por ejemplo 1:10 a 1:100, por ejemplo, ca. 1:50 a 1:100, o también 1:25 a 1:50.

Evaporación de los agentes dopantes

15 El dopaje del material matricial particular (al que se hace referencia en la presente memoria como material matricial orificio-conductor, HT), con los agentes dopantes que van a utilizarse según la invención, puede obtenerse mediante uno o una combinación de los siguientes procedimientos:

- 20 a) Mezcla de evaporación al vacío con una fuente para HT y una para el agente dopante.
- b) Depósito secuencial de HT y del agente dopante con una difusión subsiguiente hacia adentro del agente dopante mediante tratamiento térmico.
- 25 c) Dopaje de una capa HT mediante una solución de agente dopante con evaporación subsiguiente del disolvente mediante tratamiento térmico.
- d) Dopaje superficial de una capa HT mediante una capa de agente dopante que se aplica sobre una o ambas superficies de la capa HT.
- 30 e) Preparación de una solución del huésped y del dopante, formando una película a partir de la solución, mediante técnicas de revestimiento, de moldeo o de impresión, o de otras técnicas de preparación que son conocidas por el experto en la materia.

35 El dopaje puede realizarse de una forma que el agente dopante se evapora fuera de un compuesto precursor que libera el agente dopante bajo calentamiento y/o irradiación. Ésta puede tener lugar mediante radiación electromagnética, especialmente luz visible, luz UV, o luz IR, por ejemplo, mediante luz láser o también mediante otros tipos de radiación.

40 El calor necesario para la evaporación puede estar sustancialmente disponible mediante por la irradiación y puede irradiarse asimismo de una forma intencionada a ciertas bandas de los compuestos o precursores o de los complejos de los compuestos tales como complejos de transferencia de carga, para ser evaporados, con el fin de facilitar la evaporación de los compuestos, mediante disociación de los complejos mediante conversión a estados de excitación. Debe apreciarse que las condiciones de evaporación que se describen a continuación, se refieren a la evaporación que se produce sin irradiación, y que las condiciones uniformes de evaporación tienen que utilizarse a

45 título comparativo.

Por ejemplo, pueden utilizarse como compuestos precursores:

- 50 a) Mezclas o compuestos cristalinos mezclados o estiquiométricos del agente dopante y de una sustancia inerte no volátil, por ejemplo, un polímero, malla molecular, óxido de aluminio, gel de sílice, y oligómeros y otras sustancias

orgánicas e inorgánicas con una alta temperatura de evaporación, en las que el agente dopante se une primariamente mediante las fuerzas de Waals y/o la unión del puente de hidrógeno a esta sustancia.

5 b) Mezcla o compuesto cristalino mezclado o estiquiométrico del agente dopante y de un compuesto V no volátil, más o menos del tipo donador de electrones, en el cual tiene lugar una transferencia de carga más o menos completa entre el agente dopante y el compuesto V, como en los complejos de transferencia de carga, con poliaromáticos o heteroaromáticos más menos ricos en electrones, u otra sustancia orgánica o inorgánica con una alta temperatura de evaporación.

10 c) Mezcla o compuesto cristalino mezclado o estiquiométrico del agente dopante y de una sustancia que se evapora conjuntamente con el agente dopante y posee una energía ionizante idéntica o más alta que la sustancia HT que va a doparse, de forma que la sustancia no forma una trampa para los orificios en el material matricial orgánico. Según la invención, la sustancia puede también ser idéntica al material matricial en la presente memoria, ser, por ejemplo, un derivado metálico ftalcianínico o de la bencidina. Otras cosustancias volátiles apropiadas
15 tales como hidroquinonas, 1,4-fenilen diaminas o 1-amino-4-hidroxibenceno u otros compuestos forman quinhidronas u otros compuestos de transferencia de carga.

Componentes electrónicos

20 Diversos componentes electrónicos o del equipo que los contiene, pueden producirse utilizando los compuestos orgánicos según la invención, para obtener materiales orgánicos semiconductores dopados, que pueden disponerse, en particular, en forma de capas o de líneas eléctricas. En particular, los agentes dopantes según la invención, pueden utilizarse para obtener diodos orgánicos emisores de luz (OLED), células solares orgánicas, diodos orgánicos, especialmente aquéllos con una alta proporción de rectificación, tal como 10^3 - 10^7 , preferentemente 10^4 -
25 10^7 o 10^5 - 10^7 , o transistores orgánicos de efecto de campo. La conductividad de las capas dopadas y/o la mejora de la inyección del transportador de carga de los contactos en la capa dopada, pueden perfeccionarse por los agentes dopantes según la invención. En particular, en el caso de OLED o de las células solares, el componente puede tener una estructura de tipo alfiler (el dispositivo tiene una o más capas p-dopadas de orificios de transporte, y una o más capas n-dopadas de transporte electrónico, o una estructura invertida (el electrodo superior y la capa de orificios de
30 transporte se localizan en el mismo lado de la capa emisora de luz o de la recolección de ésta, mientras que el sustrato se encuentra en el lado opuesto), sin estar limitado dicho componente por ellas. Una capa inyectora puede obtenerse, por ejemplo, formando una capa que contiene o está formada por los compuestos orgánicos según la invención, entre un electrodo y una capa transportadora de carga. Sin embargo, la utilización de los agentes dopantes según la invención, no está limitada a las formas de realización ejemplificativas, mencionadas
35 anteriormente.

Formas de realización ejemplificativas

La invención se explicará con mayor detalle a partir de las formas de realización proporcionadas a título de ejemplo.

40 Los compuestos según la invención se utilizarán a continuación, de la siguiente forma, como agentes dopantes, para distintos orificios conductores que, por su parte, son utilizados para preparar ciertos componentes microelectrónicos u optoelectrónicos, tales, por ejemplo, como OLED. Los agentes dopantes pueden coevaporarse con los materiales de los orificios transportadores de la matriz, a un alto vacío (c.a. 2×10^{-4} Pa) mediante evaporación térmica. Una
45 velocidad típica de depósito para el material matricial es de 0,2 nm/s (densidad ca. $1,5 \text{ g/cm}^3$). Las tasas de evaporación para los agentes dopantes pueden variar entre 0,001 y 0,5 nm/s (asumiendo idéntica densidad), según la proporción de dopaje deseada.

50 En los ejemplos siguientes, las mediciones habituales se llevaron a cabo a 1V, 1 mm a lo largo y 0,5 mm a lo ancho, sobre una vía de corriente del material HT dopado, no conduciendo el ZnPC corriente eléctrica, prácticamente, bajo estas condiciones.

Síntesis de ejemplos

55 1. Acetatos etil 2-ciano-2-arilo a), b), c), d) y e)

Procedimiento general:

60 A una solución de 207 mmol del material de partida A, B, C, D, o E, y 250 mmoles de carbonato de potasio en 370 ml de dimetilformamida, se le añadieron rápidamente 207 mmoles de éster ciano acético en 50 ml de dimetilformamida. Se dejó que la mezcla se agitara durante 48 horas a temperatura ambiente. Entonces, la suspensión reactiva se vertió en un matraz de 3 litros que contenía 1l de agua helada. Mientras se agitaba, la solución se acidificó con 100 ml de ácido acético concentrado. La solución acuosa se extrajo cuatro veces con cloroformo en este orden: (250 ml, 150 ml, 100 ml, 100 ml). Después de secar las capas orgánicas combinadas con sulfato de magnesio, el disolvente se eliminó al vacío. El aceite restante se utilizó en la próxima etapa sin ninguna
65 purificación ulterior.

a) Acetato de etil 2-ciano-2-(perfluorofenilo):

5 Como material de partida, se ha utilizado el hexafluorobenceno (A). Se obtuvieron 51,9 g del éster según el procedimiento descrito anteriormente.

b) Acetato de etil 2-ciano-2-(perfluoropiridin-4-ilo):

10 Como material de partida, se ha utilizado la pentafluoroperidina (B). Se obtuvieron 47,7 g del éster según el procedimiento descrito anteriormente.

c) Acetato de etil 2-ciano-2-(cianoperfluorofenilo):

15 Como material de partida, se ha utilizado el pentafluorobenzonitrilo (C). Se obtuvieron 54,3 g del éster según el procedimiento descrito anteriormente.

d) Acetato de etil 2-ciano-2-(4-trifluorometilperfluorofenilo):

20 Como material de partida, se ha utilizado el octafluorotoluoil (D). Se obtuvieron 66,8 g del éster según el procedimiento descrito anteriormente.

e) Acetato de etil 2-ciano-2-(4-trifluorometil-2,6-dicloro-3,5-difluorofenilo):

25 Como material de partida, se ha utilizado el 4-trifluorometil-2,6-dicloro-1,3,5-trifluorobenceno(E). Se obtuvieron 64,8 g del éster según el procedimiento descrito anteriormente.

2. Aril acetonitrilos f), g), h), i) y k):

Procedimiento general:

30 En un matraz de fondo redondo de 250 ml, se disolvió la cantidad total de acetato de etil-2-ciano-2-aril a), b), c), d), o e), tal como se ha sintetizado anteriormente, en 84 ml de ácido acético (50 %), junto con 4,15 ml de ácido sulfúrico concentrado. Se calentó la mezcla sobre reflujo durante 16 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla se vertió en un matraz de 500 ml con 120 ml de agua helada, agitándose durante 30 minutos. La capa orgánica se separó y la capa acuosa se extrajo con 100 ml de cloroformo. Las capas orgánicas combinadas se lavaron con 100 ml de agua y con 100 ml de solución de bicarbonato sódico saturada. Después de secar la capa orgánica con sulfato magnésico, se eliminó el disolvente al vacío para dar lugar a un aceite de color castaño. La destilación al vacío proporcionó un líquido incoloro que se solidificaba lentamente.

40 f) Pentafluorofenil acetonitrilo

Como material de partida se utilizó el acetato de etil 2-ciano-2-(perfluorofenilo) (a). Se obtuvieron 36,4g (176 mmol, 85 % basado en el material A de partida) del arilacetonitrilo según el procedimiento mencionado anteriormente.

45 g) 4-(cianometil)-2,3,5,6-tetrafluoropiridina:

50 Como material de partida se utilizó el acetato de etil 2-ciano-2-(perfluoropiridin-4-ilo)(b). Se obtuvieron 33,1g (174 mmol, 84 % basado en el material B de partida) del arilacetonitrilo según el procedimiento mencionado anteriormente.

h) 4-(cianometil)-2,3,5,6-tetrafluorobenzonitrilo

55 Como material de partida se utilizó el acetato de etil-2-ciano-2-(4-cianoperfluorofenilo). Se obtuvieron 39,0 g (182 mmol, 88 % basado en el material C de partida) del arilacetonitrilo según el procedimiento mencionado anteriormente.

i) 2-(2,3,5,6-tetrafluoro-4(trifluorometil)fenil)acetonitrilo

60 Como material de partida se utilizó el acetato de etil-2-ciano-2-(4-trifluorometilperfluorofenil) (d). Se obtuvieron 48,8 g (190 mmol, 92 % basado en el material D de partida) del arilacetonitrilo según el procedimiento mencionado anteriormente.

k) (4-trifluorometil-2,6-dicloro-3,5-difluorofenil)acetonitrilo:

ES 2 370 120 T3

Como material de partida se utilizó el acetato de etil-2-ciano-2-(4-trifluorometil-2,6-dicloro-3,5-difluorofenil) (e). Se obtuvieron 53,4 g (184 mmol, 89 % basado en el material E de partida) del arilacetonitrilo según el procedimiento mencionado anteriormente.

5 3. [3]-radialenos l), m),n),o), y p)

Procedimiento general:

10 Se suspendió hidruro de litio (98 %) en 600 ml de 1,2-dimetoxietano, enfriándose a 0°C. 152 mmol de arilacetonitrilo (f), g), h), l) o k), se disolvieron en 60 ml de 1,2-dimetoxietano, añadiéndose durante 10 a 15 minutos. El baño de hielo se eliminó y se dejó calentar durante 45 minutos. Después de 15 minutos de agitación a temperatura ambiente, se enfrió otra vez la mezcla a 0°C. Se añadieron gota a gota 7,12 g (40,0 mmol) de perclorocicloprop-1-eno en 40 ml de 1,2-dimetoxietano. El color de la solución resultó rojo oscuro. La solución oscura se mantuvo agitada durante 44 horas, mientras se calentaba a la temperatura ambiente. Entonces, la suspensión se vertió en un matraz de 2 l, con 15 1,2l de agua con hielo. La solución agitada se acidificó con ácido clorhídrico concentrado hasta un pH de 1 (240 ml de HCl), y se extrajo con acetato de etilo (3 x 500 ml). Se lavaron las capas orgánicas combinadas en el orden siguiente: con salmuera, agua y solución de bicarbonato y, entonces, otra vez con agua. Las capas orgánicas combinadas se secaron con sulfato de magnesio, eliminándose cuidadosamente al vacío el disolvente, para proporcionar un material coloreado oscuro que se utilizó directamente en la transformación siguiente, sin ninguna 20 otra purificación.

El material coloreado oscuro se disolvió en 1.400 ml de ácido acético (100 %) y se trató con una mezcla de 360 ml de ácido bromhídrico (48 %) y 120 ml de ácido nítrico (65 %) preparada aproximadamente diez minutos antes. La 25 mezcla resultante se agitó durante 1,5 horas. Se filtró la mezcla, lavándose el precipitado de color naranja que había aparecido con agua y se secó al vacío para conseguir el material en bruto. El material en bruto se purificó mediante un gradiente de sublimación.

1) (2E, 2'E, 2''E)-2,2',2''-(ciclopropano-1,2,3-triilideno)tris (2-(perfluorofenil)-acetonitrilo)

30 Se utilizó pentafluorofenil acetonitrilo (f) como material de partida. 9,37 g (14,4 mmol, 36 % basado en tetraclorociclopropeno del [3]radialeno se obtuvieron después de gradiente de sublimación según el procedimiento anteriormente descrito.
Temperatura de fusión, 211°C

35 m) (2E, 2'E, 2''E)-2,2',2''-(ciclopropano-1,2,3-triilideno)tris (2-(perfluoropiridina-4-il)-acetonitrilo)

Se utilizó 4-(cianometil)-2,3,5,6-tetrafluoropiridina (g) como material de partida. 8,40 g (14,0 mmol, 35 % basado en tetraclorociclopropeno del-[3]radialeno se obtuvieron después de un gradiente de sublimación según el 40 procedimiento descrito anteriormente.
Temperatura de fusión, 140°C

n) (2E, 2'E, 2''E)-2,2',2''-(ciclopropano-1,2,3-triilideno)tris (2-(4-cianoperfluorofenil)-acetonitrilo)

45 Se utilizó 4-(cianometil)-2,3,5,6-tetrafluorobenzonitrilo (h) como material de partida. 10,2 g (15,2 mmol, 38 % basado en tetraclorociclopropeno del-[3]radialeno se obtuvieron después de un gradiente de sublimación según el procedimiento anteriormente descrito.
Temperatura de fusión, 316°C

50 o) (2E, 2'E, 2''E)-2,2',2''-(ciclopropano-1,2,3-triilideno)tris (2(2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluorometil)fenil)-acetonitrilo)

Se utilizó 2-(2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluorometil)fenil)-acetonitrilo (i) como material de partida. 12,8 g (16,0 mmol, 40 % basado en tetraclorociclopropeno del-[3]radialeno), se obtuvieron después de gradiente de sublimación según el 55 procedimiento descrito anteriormente.
Temperatura de fusión, 197°C

p) (2E, 2'E, 2''E)-2,2',2''-(ciclopropano-1,2,3-triilideno)tris (2-(2-6-dicloro-3,5-difluoro-4-(trifluorometil)fenil)-acetonitrilo.

60 Se utilizó (4-trifluorometil)-2,6-dicloro-3,5-difluorofenil)-acetonitrilo (k) como material de partida. 7,92 g (8,80 mmol, 22 % basado en tetraclorociclopropeno del-[3]radialeno se obtuvieron después de gradiente de sublimación según el procedimiento anteriormente descrito.
Temperatura de fusión, 220°C

Ejemplos de dopaje:**Ejemplo 1:**

5 Una capa mezclada de Spiro TTB como material huésped y (2E, 2'E, 2''E)-2,2',2''-(ciclopropano-1,2,3-triilideno)tris (2-(perfluorofenil)-acetonitrilo)(1) como un material dopante se prepararon mediante evaporación térmica mezclada, sobre un sustrato de vidrio en una cámara de alto vacío. La concentración del dopaje fue de 5 mol %, y el grosor de la película de 50 nm. El sustrato vítreo presentaba dos bandas ITO con una distancia de 1 mm como electrodos para la película. A partir de las características del voltaje de la corriente de la película y de la geometría de la muestra, se determinó que la conductividad de la capa mezclada era de $1,7 \cdot 10^{-6}$ S/cm.

Ejemplo 2:

15 Como en el Ejemplo 1, se preparó otra película. Se utilizó como dopante (2E, 2'E, 2''E)-2,2',2''-(ciclopropano-1,2,3-triilideno)tris (2-(perfluoropiridin-4-il)-acetonitrilo) (m). La conductividad de la película fue de $4,3 \cdot 10^{-5}$ S/cm.

Ejemplo 3:

20 Como en el Ejemplo 1, se preparó otra película. Se utilizó como dopante (2E, 2'E, 2''E)-2,2',2''-(ciclopropano-1,2,3-triilideno)tris (2-(perfluoropiridin-4-il)-acetonitrilo) (m). Como material huésped, se utilizó N,N'-Bis(naftalen-1-il)-N,N'-bis(fenil)bencidina. La conductividad de la película fue de $1,3 \cdot 10^{-5}$ S/cm.

Ejemplo 4:

25 Como en el Ejemplo 3, se preparó otra película. Se utilizó como dopante (2E, 2'E, 2''E)-2,2',2''-(ciclopropano-1,2,3-triilideno)tris (2-(4-cianoperfluorofenil)-acetonitrilo) (n). La concentración de dopante fue de 10 mol%. La conductividad de la película fue de $6,8 \cdot 10^{-5}$ S/cm.

Ejemplo 5:

30 Como en el Ejemplo 3, se preparó otra película. Se utilizó como dopante (2E, 2'E, 2''E)-2,2',2''-(ciclopropano-1,2,3-triilideno)tris (2-(2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluorometil)fenil)-acetonitrilo) (o). La concentración de dopante fue de 10 mol%. La conductividad de la película fue de $4 \cdot 10^{-5}$ S/cm.

Ejemplo 8:

35 Como en el Ejemplo 3, se preparó otra película. Se utilizó como dopante (2E, 2'E, 2''E)-2,2',2''-(ciclopropano-1,2,3-triilideno)tris (2-(2,6-dicloro-3,5-difluoro-4-(trifluorometil)fenil)-acetonitrilo) (p). La concentración de dopaje fue de 10 mol%. La conductividad de la película fue de $1,3 \cdot 10^{-5}$ S/cm.

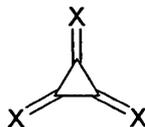
Ejemplo 9:

40 Como en el Ejemplo 8, se preparó otra película. Como material huésped, se utilizó 9,9-[4-(N-N-bis-bifenil-4-il-amin)fenil]9H-fluoreno. La conductividad de la película fue de $1,2 \cdot 10^{-5}$ S/cm.

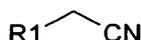
45 Las características de la invención que se han dado a conocer en la descripción anterior y en las reivindicaciones, pueden ser individualmente esenciales, así como también en cualquier combinación para poner en práctica la invención en sus diversas formas de realización.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de un compuesto mesomérico orgánico como agente orgánico dopante para el dopaje de un material matricial semiconductor orgánico, como capa bloqueante, como capa de inyección de carga, o como semiconductor orgánico por sí mismo, caracterizada porque el compuesto mesomérico es un compuesto de radialeno con la fórmula siguiente:



en la que X es

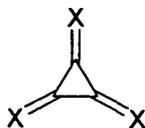


en la que cada R_1 se selecciona independientemente de entre arilo y heteroarilo, siendo el arilo y el heteroarilo por lo menos parcialmente preferentemente completamente, sustituidos con los grupos aceptores de electrones.

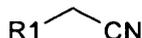
2. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada porque los grupos aceptores de electrones son seleccionados de entre ciano, fluoro, trifluorometilo, cloro y bromo.

3. Utilización según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque R_1 es seleccionado de entre perfluoropiridin-4-il, tetrafluoro-4-(trifluorometil)fenil, 4-cianoperfluorofenilo, dicloro-3,5,-difluoro-4-(trifluorometil)fenilo, y perfluorofenilo.

4. Compuesto de radialeno con la fórmula siguiente:



en la que X es



en la que cada R_1 es seleccionado independientemente de entre arilo y heteroarilo, siendo el arilo y el heteroarilo por lo menos parcialmente preferentemente completamente, sustituidos con los grupos aceptores de electrones.

5. Compuesto de radialeno según la reivindicación 4, seleccionado de entre (2E, 2'E, 2''E)-2,2',2''-(ciclopropano-1,2,3-triilideno)tris(2-(perfluorofenil)-acetonitrilo), (2E, 2'E, 2''E)-2,2',2''-(ciclopropano-1,2,3-triilideno)tris(2-(perfluoropiridina-4-il)-acetonitrilo), (2E, 2'E, 2''E)-2,2',2''-(ciclopropano-1,2,3-triilideno)tris(2-(4-cianoperfluorofenil)-acetonitrilo), (2E, 2'E, 2''E)-2,2',2''-(ciclopropano-1,2,3-triilideno)tris(2(2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluorometil)fenil-acetonitrilo), y (2E, 2'E, 2''E)-2,2',2''-(ciclopropano-1,2,3-triilideno)tris(2-(2-6-dicloro-3,5-difluoro-4-(trifluorometil)fenil)-acetonitrilo).

6. Utilización de compuestos de radialeno según la reivindicación 4 o sus sales aniónicas radicales, sales dianiónicas o sus complejos de transferencia de carga, con donadores como conductores orgánicos, ferromagnetos o material electro- o fotocromico.

7. Material semiconductor orgánico que contiene por lo menos un compuesto matricial orgánico y un agente dopante, caracterizado porque el agente dopante es uno o más compuestos de radialeno según la reivindicación 4.

8. Material semiconductor orgánico según la reivindicación 7, caracterizado porque el compuesto matricial es seleccionado de entre el complejo ftalocianina cobre, (CuPc), 4,4',4''-tris(N-3-metilfenil-N-fenil-amino)trifenilamina (m-MTDATA), 4,4',4''-tris(N-(2-naftil)-N-fenil-amino)trifenilamina (2-TNATA), MeO-TPD (N,N,N',N'-tetrakis(4-metoxifenil)bencidina), (2,2',7,7'-Tetrakis-(N,N-difenilamino)-9,9'-espirobifluoreno, (Spiro-TTP), N,N'-bis(naftalen-1-il)-N,N'-bis(fenil)-bencidina, N,N'-bis(naftalen-1-il)-N,N'-bis(fenil)-9-9'-spiro-bifluoreno, 9,9-bis[4-(N,N-bis-bifenil-4-il-amino)fenil]-9H-fluoreno, N,N'-bis(fenantren-9-il)-N,N'-bis(fenil)-bencidina, 2,2'-bis[N,N-bis(bifenil-4-il-amino)]9,9'-spiro-bifluoreno, 1,3,5-tris{4[bis(9,9-dimetil-fluoren-2-il)amino]fenil}benceno, y tri(terfenil-4-il)amina.

- 5 9. Material semiconductor orgánico según la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque la proporción de dopaje molar del agente dopante a la molécula matricial y/o la proporción de dopaje del agente dopante a las unidades monoméricas de una molécula matricial polimérica se encuentra entre 1:1 y 1.100.000.
10. Componente electrónico con una zona electrónicamente funcionalmente activa, caracterizada porque la zona electrónicamente funcionalmente activa es producida utilizando por lo menos uno o más compuestos de radialeno según la reivindicación 4.
- 10 11. Componente electrónico según la reivindicación 10, caracterizado porque la zona electrónicamente funcionalmente activa comprende un material matricial semiconductor orgánico que está dopado con por lo menos un agente dopante para cambiar las propiedades electrónicas del material matricial semiconductor utilizando por lo menos uno o más de los compuestos de radialeno según la reivindicación 4.
- 15 12. Componente electrónico según la reivindicación 10 u 11, en forma de un diodo orgánico que emite luz, una célula fotovoltaica, una célula solar orgánica, un diodo orgánico o un transistor de efecto campo orgánico.