



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101356663 B

(45) 授权公告日 2010.09.01

(21) 申请号 200680050740.X

(22) 申请日 2006.11.10

(30) 优先权数据

05024515.8 2005.11.10 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.07.09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/010816 2006.11.10

(87) PCT申请的公布数据

W02007/054345 DE 2007.05.18

(73) 专利权人 诺瓦莱德公开股份有限公司

地址 德国德雷斯頓

(72) 发明人 安德利亚·卢克斯

安斯加尔·维尔纳

约瑟夫·萨尔别克

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 车文 郑立

(51) Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1468502 A, 2004.01.14, 全文.

JP 2001-338767 A, 2001.12.07, 全文.

WO 03/107452 A1, 2003.12.24, 全文.

审查员 白若鸽

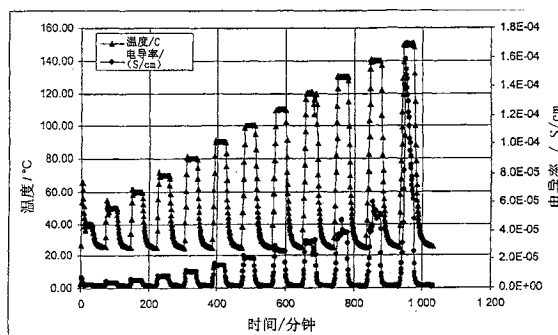
权利要求书 4 页 说明书 10 页 附图 2 页

(54) 发明名称

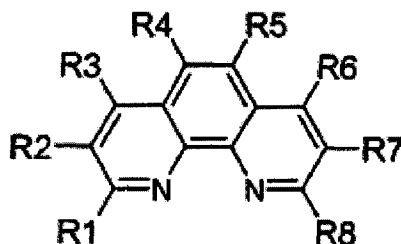
掺杂的有机半导体材料

(57) 摘要

本发明涉及一种掺杂的有机半导体材料,所述半导体材料包含至少一种有机基体材料,所述有机基体材料掺入了至少一种掺杂剂,该基体材料选由确定的邻菲咯啉衍生物组成的一类物质,以及包含这种半导体材料的有机发光二极管。



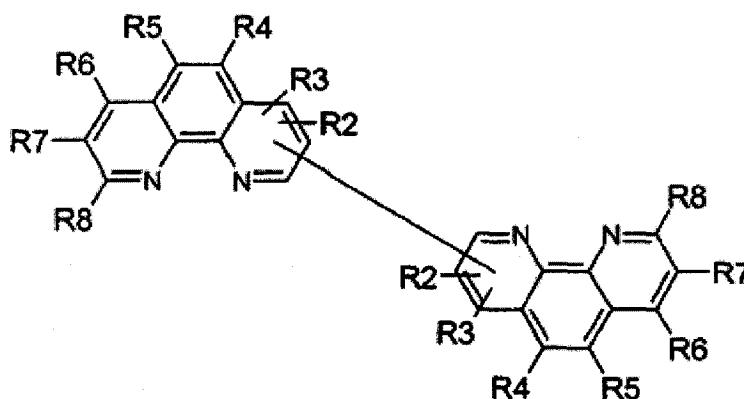
1. 掺杂的有机半导体材料,其包含至少一种有机基体材料,所述基体材料掺入了至少一种掺杂剂,其中,所述基体材料选自具有下列结构 I、II 和 III 的邻菲咯啉衍生物:



结构 I

其中:

R3 和 R6 独立地选自: H、具有 C_1 至 C_{20} 的烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的烯基、具有 C_1 至 C_{20} 的炔基、烷氧基 $-OR_x$ 、二烷基氨基 $-NR_xR_y$ 、烷硫基 $-SR_x$ 、 $-NO_2$ 、 $-CHO$ 、 $-COOR_x$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-SCN$ 、 $-OCN$ 、 $-SOR_x$ 、 $-SO_2R_x$, 其中 R_x 和 R_y = 具有 C_1 至 C_{20} 的烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的烯基、具有 C_1 至 C_{20} 的炔基, 芳基、杂芳基、寡芳基、寡杂芳基和寡芳基杂芳基, 其中, 不结合至环上的所有的 sp^2 杂化碳原子可独立地被下列物质取代: H、具有 C_1 至 C_{20} 的烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的烯基、具有 C_1 至 C_{20} 的炔基、烷氧基 $-OR_x$ 、二烷基氨基 $-NR_xR_y$ 、烷硫基 $-SR_x$ 、 $-NO_2$ 、 $-CHO$ 、 $-COOR_x$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-SCN$ 、 $-OCN$ 、 $-SOR_x$ 、 $-SO_2R_x$, 其中 R_x 和 R_y = 具有 C_1 至 C_{20} 的烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的烯基、具有的 C_1 至 C_{20} 的炔基; 或其组合; R1、R2、R4、R5、R7 和 R8 不同时为氢, 而是其独立地选自: H、具有 C_1 至 C_{20} 的烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的烯基、具有 C_1 至 C_{20} 的炔基、烷氧基 $-OR_x$ 、二烷基氨基 $-NR_xR_y$ 、烷硫基 $-SR_x$ 、 $-NO_2$ 、 $-CHO$ 、 $-COOR_x$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-SCN$ 、 $-OCN$ 、 $-SOR_x$ 、 $-SO_2R_x$, 其中 R_x 和 R_y = 具有 C_1 至 C_{20} 的烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的烯基、具有 C_1 至 C_{20} 的炔基, 芳基、杂芳基、寡芳基、寡杂芳基和寡芳基杂芳基, 其中不结合至环上的所有的 sp^2 杂化碳原子可独立地被下列物质取代: H、具有 C_1 至 C_{20} 的烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的烯基、具有 C_1 至 C_{20} 的炔基、烷氧基 $-OR_x$ 、二烷基氨基 $-NR_xR_y$ 、烷硫基 $-SR_x$ 、 $-NO_2$ 、 $-CHO$ 、 $-COOR_x$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-SCN$ 、 $-OCN$ 、 $-SOR_x$ 、 $-SO_2R_x$, 其中 R_x 和 R_y = 具有 C_1 至 C_{20} 的烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的烯基、具有 C_1 至 C_{20} 的炔基; 或其组合;



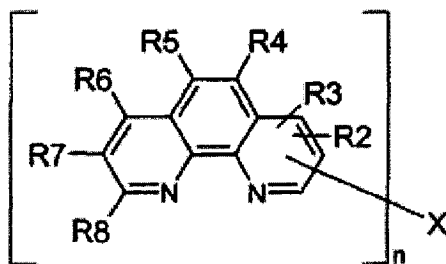
结构 II

其中结构 II 是二聚物, 其中两个邻菲咯啉-单元通过单键相互结合, 所述结合在每个邻菲咯啉-单元上可独立地位于各个邻菲咯啉环的 2-、3-、4-、5-、6-、7-、8- 或 9- 位上,

其中所述取代基 R2、R3、R4、R5、R6、R7 和 R8 不同时为氢, 而是其独立地选自: H、具有 C_1 至 C_{20} 的烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的烯基、具有 C_1 至 C_{20} 的炔基、烷氧基 $-OR_x$ 、二烷基氨基 $-NR_xR_y$ 、

烷硫基 $-\text{SR}_x$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COOR}_x$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NC}$ 、 $-\text{SCN}$ 、 $-\text{OCN}$ 、 $-\text{SOR}_x$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_x$ ，其中 R_x 和 R_y = 具有 C_1 至 C_{20} 的烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的烯基、具有 C_1 至 C_{20} 的炔基，

芳基、杂芳基、寡芳基、寡杂芳基和寡芳基杂芳基，其中不结合至环上的所有的 sp^2 杂化碳原子可独立地被下列物质取代： H 、具有 C_{1-20} 的烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的烯基、具有 C_1 至 C_{20} 的炔基、烷氧基 $-\text{OR}_x$ 、二烷基氨基 $-\text{NR}_x\text{R}_y$ 、烷硫基 $-\text{SR}_x$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COOR}_x$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NC}$ 、 $-\text{SCN}$ 、 $-\text{OCN}$ 、 $-\text{SOR}_x$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_x$ ，其中 R_x 和 R_y = 具有 C_1 至 C_{20} 的烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的烯基、具有 C_1 至 C_{20} 的炔基；或其组合；



结构 III

其中 X 通过单键与每个邻菲咯啉 - 单元结合，并且所述结合在每个邻菲咯啉 - 单元上可独立地位于各个邻菲咯啉环的 2-、3-、4-、5-、6-、7-、8- 或 9- 位上，

其中 X 是中心元素，其选自 B、C、Si、Ge、Sn、N、O、S、P，其中 n 是介于 1 和所选的中心元素的最高价态之间的整数，或者其中 X 是中心结构单元，所述中心结构单元可以是简单或桥接环烷、芳香族、杂芳香族、螺环结合的聚环体系，并且 n 是介于 1 和邻菲咯啉 - 单元最高价态之间的整数，

其中

所述取代基 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 不同时为氢，而是独立地选自： H 、具有 C_1 至 C_{20} 的烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的烯基、具有 C_1 至 C_{20} 的炔基、烷氧基 $-\text{OR}_x$ 、二烷基氨基 $-\text{NR}_x\text{R}_y$ 、烷硫基 $-\text{SR}_x$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COOR}_x$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NC}$ 、 $-\text{SCN}$ 、 $-\text{OCN}$ 、 $-\text{SOR}_x$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_x$ ，其中 R_x 和 R_y = 具有 C_1 至 C_{20} 的烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的烯基、具有 C_1 至 C_{20} 的炔基，

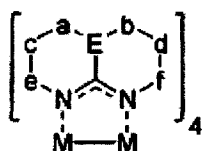
芳基、杂芳基、寡芳基、寡杂芳基和寡芳基杂芳基，其中不结合至环上的所有的 sp^2 杂化碳原子可独立地被下列物质取代： H 、具有 C_{1-20} 的烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的烯基、具有 C_1 至 C_{20} 的炔基、烷氧基 $-\text{OR}_x$ 、二烷基氨基 $-\text{NR}_x\text{R}_y$ 、烷硫基 $-\text{SR}_x$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COOR}_x$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NC}$ 、 $-\text{SCN}$ 、 $-\text{OCN}$ 、 $-\text{SOR}_x$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_x$ ，其中 R_x 和 R_y = 具有 C_1 至 C_{20} 的烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的烯基、具有 C_1 至 C_{20} 的炔基；或其组合。

2. 根据权利要求 1 所述的半导体材料，其特征在于，所述基体材料可逆向还原。

3. 根据权利要求 1 所述的半导体材料，其特征在于，所述基体材料在还原时分解成稳定的、氧化还原非活性的成份。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的半导体材料，其特征在于，所述掺杂剂是金属络合物。

5. 根据权利要求 4 所述的半导体材料，其特征在于，所述金属络合物具有结构 IV：



结构 IV

其中 M 是过渡金属, 优选 Mo 或 W; 并且其中

- 结构元素 a-f 可具有如下含义: $a = -CR_9R_{10}-$ 、 $b = -CR_{11}R_{12}-$ 、 $c = -CR_{13}R_{14}-$ 、 $d = R_{15}R_{16}-$ 、 $e = -CR_{17}R_{18}-$ 和 $f = -CR_{19}R_{20}-$, 其中 R_9-R_{20} 独立地是氢、具有 C_1 至 C_{20} 的烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的环烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的烯基、具有 C_1 至 C_{20} 的炔基、芳基、杂芳基、-NRR 或 -OR, 其中 R = 具有 C_1 至 C_{20} 的烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的环烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的烯基、具有 C_1 至 C_{20} 的炔基、芳基或杂芳基, 其中优选地, $R_9, R_{11}, R_{13}, R_{15}, R_{17}, R_{19} = H$ 以及 $R_{10}, R_{12}, R_{14}, R_{16}, R_{18}, R_{20}$ = 具有 C_1 至 C_{20} 的烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的环烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的烯基、具有 C_1 至 C_{20} 的炔基、芳基、杂芳基、-NRR 或 -OR, 或者

- 对于结构元素 c 和 / 或 d, 可以通过 Si 替换 C, 或者

- a 或 b 或 e 或 f 任选地为 NR, 且 R = 具有 C_1 至 C_{20} 的烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的环烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的烯基、具有 C_1 至 C_{20} 的炔基、芳基、杂芳基, 或者

- a 和 f 或 b 和 e 任选地为 NR, 且 R = 具有 C_1 至 C_{20} 的烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的环烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的烯基、具有 C_1 至 C_{20} 的炔基、芳基、杂芳基,

- 其中键合 a-c、b-d、c-e 和 d-f 可以是不饱和的, 但 a-c 和 c-e 不可同时不饱和, b-d 和 d-f 也不可同时不饱和,

- 其中键合 a-c、b-d、c-e 和 d-f 可以是饱和或不饱和环状体系的部分, 所述环状体系还可以包含杂元素 O、S、Se、N、P、Ge、Sn, 或者

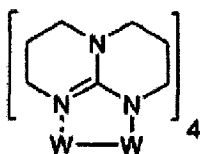
- 键合 a-c、b-d、c-e 和 d-f 是芳香族或稠合芳香族环状体系, 所述环状系统还可以包含杂元素 O、S、Si、N,

- 其中原子 E 是主族元素, 优选选自 C、N、P、As、Sb,

- 其中结构元素 a-E-b 任选地是饱和或不饱和环状体系的组份, 所述环状体系也可包含杂元素 O、S、Se、N、P、Si、Ge、Sn, 或者

- 结构元素 a-E-b 任选地是芳香族环状体系的组份, 所述环状体系也可包含杂元素 O、S、Se、N。

6. 根据权利要求 5 所述的半导体材料, 其特征在于, 所述掺杂剂具有下列结构 IVa:



结构 IVa = $W(hpp)_4$

7. 根据权利要求 1 至 3 任一项所述的半导体材料, 其特征在于, 所述掺杂剂是碱金属和 / 或碱土金属。

8. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的半导体材料, 其特征在于, 所述基体材料具有最低未占分子轨道 (LUMO) 的能级, 所述能级以 0-0.5V 相对于所述掺杂剂的电离势能 (HOMO) 区分开。

9. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的半导体材料, 其特征在于, 所述基体材料具有 LUMO- 能级, 所述 LUMO- 能级较深于所述掺杂剂的电离势能 (HOMO)。

10. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的半导体材料, 其特征在于, 所述掺杂剂的浓度为 0.5 至 25 质量百分数。

11. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的半导体材料,其特征在于,所述基体材料的玻璃化转变温度 T_g 高于 4,7-二苯基-1,10-邻菲咯啉的玻璃化转变温度。

12. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的半导体材料,其特征在于,所述基体材料具有至少 200℃的蒸发温度。

13. 有机发光二极管,其包含根据上述权利要求任一项所述的半导体材料。

掺杂的有机半导体材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种掺杂的有机半导体材料以及包含该半导体材料的有机发光二极管 (OLED)。

背景技术

[0002] 自从展示了有机发光二极管和太阳能电池 1989[C. W. Tang 等人, Appl. Phys. Lett. 51(12), 913(1987)] 之后, 由有机薄层构成的组件成为了加强研究的对象。该种类的层对于所述的应用具有有利的特性, 例如有机发光二极管的有效电发光, 有机太阳能电池的可见光范围内的高吸收系数, 材料成本低廉的生产和制备一级电子线路的组件, 此外, 用于显示器应用的有机发光二极管的使用已经具备商业意义。

[0003] 通过层的运输电荷载体的能力的不同来确定 (光) 电子多层组件的工作特性。在发光二极管的情况下, 工作时在电荷运输层中的欧姆损失与电导率相关, 这一方面直接影响所需的工作电压, 另一方面也确定了元件的热负荷。此外, 有机层的电荷载体浓度取决于金属触点附近的带状扭曲, 该带状扭曲使注入电荷载体变得容易并且可由此减少触点电阻。对于有机太阳能电池也有相似的考虑, 也可通过电荷载体的运输特性确定其效率。

[0004] 通过将合适受体材料掺杂于有孔运输层 (p- 掺杂) 或将供体材料掺杂于电子运输层 (n- 掺杂) 可显著升高有机固体中的电荷载体密度 (以及电导率)。另外, 类似于无机半导体经验, 可以期望如下应用, 其基于在元件中使用 p- 掺杂层和 n- 掺杂层, 并且否则是不可想象的。在 US5, 093, 698 中描述了有机发光二极管中的掺杂电荷载体运输层 (通过混和受体类型分子在有孔运输层上 p- 掺杂, 通过混和供体类型分子在电子运输层上 n- 掺杂) 的应用。

[0005] 到目前为止, 如下方式对于改善有机蒸发层的导电率是公知的:

[0006] 1. 升高电荷载体移动性, 通过:

[0007] a) 使用由有机基团组成的电子运输层 (US 5, 811, 833),

[0008] b) 产生高度有序的层, 其允许分子 π - 轨道的最优重叠,

[0009] 2. 升高移动电荷载体的密度, 通过

[0010] a) 净化并小心处理材料, 以避免形成电荷载体俘获中心,

[0011] b) 掺杂有机层, 借助

[0012] aa) 无机材料 (碱金属 :J. Kido 等人, US 6, 013, 384 ;J. Kido 等人, Appl. Phys. Lett. 73, 2866(1998), Oxidationsmittel wie Iod, SbCl₅ 等)

[0013] bb) 有机材料 (TNCQ :M. Maitrot 等人, J. Appl. Phys. , 60(7), 2396-2400(1986), F4TCNQ :M. Pfeiffer 等人, Appl. Phys. Lett, 73(22), 3202(1998), BEDT-TTF :A. Nollau 等人, J. Appl. Phys. , 87(9), 4340(2000), 蔡二碳酸酰胺 :M. Thomson 等人, W003088271, 阳离子染料 :A. G. Werner, Appl. Phys. Lett. 82, 4495(2003)

[0014] cc) 有机金属化合物 (茂金属 :M. Thomson 等人, W003088271)

[0015] dd) 金属络合物 (Ru⁰(terpy)₃ :K. Harada 等人, Phys. Rev. Lett. 94, 036601(2005)

[0016] 当对于 p- 掺杂已经有足够多的有机掺杂剂 (F4TCNQ) 时,对于 n- 掺杂仅可使用无机材料 (例如铯)。通过使用其也可以实现 OLEDs 的工作参数的改善。因此,通过将受体材料 F4TCNQ 掺杂于有孔运输层,可显著降低发光二极管的工作电压 (X. Zhou 等人, Appl. Phys. Lett., 78(4), 410(2001)。)。通过用 Cs 或 Li 掺杂于电子运输层可取得相似的成果 (J. Kido 等人, Appl. Phys. Lett., 73(20), 2866(1998); J. -S. Huang 等人, Appl. Phys. Lett., 80, 139(2002))。

[0017] 对于 n- 掺杂的一个大问题是长的时间,对此只可使用无机材料。然而,使用无机材料的缺点在于,使用的原子或分子由于其微小的尺寸易于扩散至元件中,并且由此使得确定性的制备,例如从 p- 掺杂区域至 n- 掺杂区域的急剧过渡,变得困难。

[0018] 相反,在使用填充作为掺杂剂的有机分子的大空间时,扩散具有其次的地位,因为位置迁移过程仅在克服较高能垒的条件下才成为可能。

[0019] 多年来,在有机聚合半导体材料方面公知的是,仅当掺杂剂的 HOMO- 能级 (= 电离势能) 和基体的 LUMO- 能级 (= 电子亲和性) 之间的差值尽可能小的时候,掺杂剂 (例如钠) 在有机基体 (例如聚合乙炔) 上的有效电子运输才成为可能。

[0020] 为了确定电离势能,紫外线 - 光电图谱 (UPS) 是优选的方法 (例如 R. Schlaf 等人, J. Phys. Chem. B 103, 2984(1999))。然而,一种关联方法,用于确定电子亲和性的反光电图谱 (IPES) (例如 W. Gao 等人, Appl. Phys. Lett. 82, 4815(2003)), 却罕有应用。可选地,可以通过在溶液中对氧化势能 E_{ox} 或还原势能 E_{red} 的电化学测量,例如通过循环伏安法 (英文 Cyclic Voltammetry, CV) 估算固体势能 (例如 J. D. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 120, 9646(1998))。更多的工作提供了经验公式以换算物理 (绝对) 能量标度 (电离势能) 中的电化学电压标度 (氧化势能), 例如 B. W. Andrade 等人, Org. Electron. 6, 11(2005); T. B. Tang, J. Appl. Phys. 59, 5(1986); V. D. Parker, J. Amer. Chem. Soc. 96, 5656(1974); L. L. Miller, J. Org. Chem. 37, 916(1972), Y. Fu 等人, J. Amer. Chem. Soc. 127, 7227(2005)。在还原势能和电子亲和性之间没有公知的联系,因为电子亲和性难于测量。因此,通过 $IP = 4.8\text{eV} + e * E_{ox}$ (vs. 二茂铁 / 二茂铁盐) 或 $EA = 4.8\text{eV} + e * E_{red}$ (vs. 二茂铁 / 二茂铁盐) 可简化地相互换算电化学能量标度和物理能量标度,如在 B. W. Andrade, Org. Electron. 6, 11(2005) (也见参考 25-28) 中所述的。在例如 A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", Wiley, 2. Ausgabe 2000 中描述了不同标准势能或氧化还原对的换算。

[0021] 通过上述描述可知,精确确定全部能量值目前是不可能的,并且所描述的值仅可视为基准。

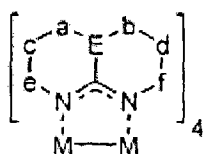
[0022] 在 n- 掺杂中,掺杂剂仅作为电子供体,并且运输电子到基体上,该基体具有足够高的电子亲和性。也就是说基体被还原。通过电子从 n- 掺杂剂到基体上的运输,层的电荷载体密度得到升高。掺杂剂能够发送电子到合适的电子亲和基体上,并由此引起电荷载体密度和伴随而来的电导率的提高,再次取决于 n- 掺杂剂的 HOMO 和基体的 LUMO 相互之间的相对位置。当 n- 掺杂剂的 HOMO 位于电子亲和基体的 LUMO 之上时,可发生电子运输。当 n- 掺杂剂的 HOMO 位于电子亲和基体的 LUMO 之下时,也可以发生电子运输,假设两个轨道之间的能量差足够的低,以实现较高能量轨道的一定的热粒子数。能量差越小,所形成的层的电导率应越高。然而,当 n- 掺杂剂的 HOMO- 能级位于电子亲和基体的 LUMO- 能级之上时,

预计得到最高电导率。电导率是实践可测量的并且是衡量从供体到受体的电子移动进行的好坏,假设不同基体的电荷载体移动性是可比较的。

[0023] 用 2-点-法测量薄层样品的电导率。在此,设置由导电材料(例如金或铟-锡-氧化物)制成的触点到底基上。之后将所要研究的薄层大面积施加到底基之上,使薄层的触点被遮盖。触点接上电压之后,测量流过的电流。根据触点的几何尺寸和样品的层厚度,由这样确定的电阻给出薄层材料的电导率。当薄层的电阻显著大于导线电阻或触点电阻时,2-点-法是可靠的。根据实验,这可以通过足够高的触点距离得以保证,并且可以通过此来测试电流-电压特征曲线的线性。

[0024] 发明人的研究表明,具有结构 IV 的金属络合物掺杂剂

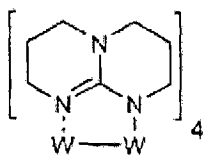
[0025]



[0026] 结构 IV

[0027] 具有优点地作为有机基体材料用掺杂剂使用,因为该掺杂剂解决了上述扩散问题。出于这个原因测试具有结构 IVa 的掺杂剂

[0028]



[0029] 结构 IVa = $W(hpp)_4$

[0030] 作为常规电子运输材料用掺杂剂,如 Alq_3 (三(8-羟基-喹啉)-铝, (tris(8-hydroxyquinoline)aluminium)) 或 BPhen(4,7-二苯基-1,10-邻菲咯啉, (4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline))。

[0031] 具有结构 IVa 的掺杂剂的气相电离势能是 3.6eV。可根据 Y. Fu 等人 (J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 7227-7234) 估算固体的相应电离势能,并且其为约 2.5eV。

[0032] 结果示于下表 1 中。

[0033] 表 1:不同电子运输材料的 CV-数据、经验确定的 LUMO-能量和测量的电导率 ($BAIq_2$ = 二(2-甲基-8-羟基-喹啉)-4-(苯基苯酚氧基)铝(III), BPhen = 4,7-二苯基-1,10-邻菲咯啉, Alq_3 : (三(8-羟基喹啉)铝, $C16-Alq$ = 三(5,7-二氯-8-羟基喹啉)铝)

[0034]

基体材料	LUMO 单位:电子伏特 (eV) (根据 CV, 以 Fc/Fc ⁺ 作为内标来 确定)	σ (电导率) 单位:西门子/厘米 (S/cm), 未掺杂	σ (电导率) 单位:S/cm, 掺杂浓度为 5 摩尔%
Alq_3	2.4	< 1E-10	9.2E-8

基体材料	LUMO 单位 :电子伏特 (eV) (根据 CV, 以 Fc/Fc ⁺ 作为内标来 确定)	σ (电导率) 单位 :西门子 / 厘米 (S/cm), 未掺杂	σ (电导率) 单位 :S/cm, 掺杂浓度为 5 摩尔%
Bphen	2.42	< 1E-10	4E-9
Balq ₂	2.39	< 1E-10	8e-8

[0035] 如从表 1 中可知的,通过公知基体材料获得的电导率仍是不足,并且很小的。

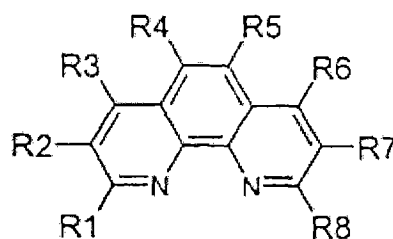
发明内容

[0036] 本发明的任务是,提供被掺杂的有机半导体材料,其可克服现有技术的缺陷。特别地,该半导体材料应具有升高的电荷载体浓度和有效的电荷载体移动性以及改善的电导率。该半导体材料也应显示出高的热稳定性,所述高的热稳定性出现自例如较高的玻璃化转变温度、较高的生化温度和较高的分解温度。

[0037] 同样应提供使用符合本发明的半导体材料的有机发光二极管。

[0038] 本发明的任务通过掺杂的有机半导体材料来解决,其包含至少一种有机基体材料,所述基体材料以至少一种掺杂剂掺杂,其中该基体材料选自具有下列结构 I, II 和 III 的邻菲咯啉衍生物:

[0039]



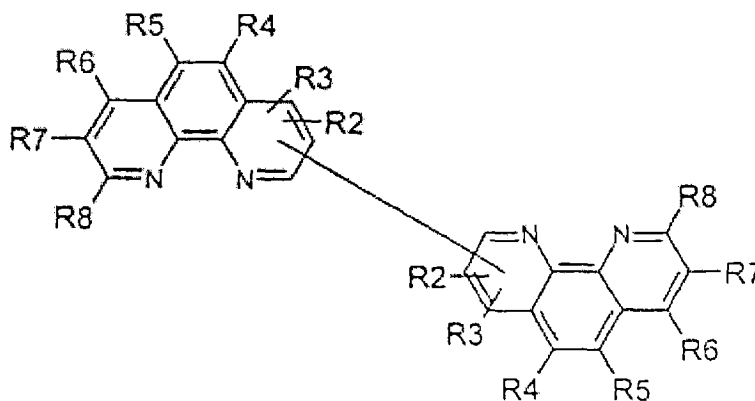
[0040] 结构 I

[0041] 其中:

[0042] R3 和 R6 独立地选自 :H、具有 C₁ 至 C₂₀ 的烷基、具有 C₁ 至 C₂₀ 的烯基、具有 C₁ 至 C₂₀ 的炔基、烷氧基 -OR_x、二烷基氨基 -NR_xR_y、烷硫基 -SR_x、-NO₂、-CHO、-COOR_x、-F、-Cl、-Br、-I、-CN、-NC、-SCN、-OCN、-SOR_x、-SO₂R_x 其中 R_x 和 R_y = 具有 C₁ 至 C₂₀ 的烷基、具有 C₁ 至 C₂₀ 的烯基、具有 C₁ 至 C₂₀ 的炔基 - 芳基、杂芳基、寡芳基、寡杂芳基和寡芳基杂芳基,其中不结合至环上的所有的 sp² 杂化碳原子可独立地被下列物质取代 :H、具有 C₁ 至 C₂₀ 的烷基、具有 C₁ 至 C₂₀ 的烯基、具有 C₁ 至 C₂₀ 的炔基、烷氧基 -OR_x、二烷基氨基 -NR_xR_y、烷硫基 -SR_x、-NO₂、-CHO、-COOR_x、-F、-Cl、-Br、-I、-CN、-NC、-SCN、-OCN、-SOR_x、-SO₂R_x, 其中 R_x 和 R_y = 具有 C₁ 至 C₂₀ 的烷基、具有 C₁ 至 C₂₀ 的烯基、具有 C₁ 至 C₂₀ 的炔基 ;或其组合 ;R1、R2、R4、R5、R7 和 R8 不同时为氢,此外其独立地选自 :H、具有 C₁ 至 C₂₀ 的烷基、具有 C₁ 至 C₂₀ 的烯基、具有 C₁ 至 C₂₀ 的炔基、烷氧基 -OR_x、二烷基氨基 -NR_xR_y、烷硫基 -SR_x、-NO₂、-CHO、-COOR_x、-F、-Cl、-Br、-I、-CN、-NC、-SC

N、-OCN、-SOR_x、-SO₂R_x—其中 R_x 和 R_y = 具有 C₁ 至 C₂₀ 的烷基、具有 C₁ 至 C₂₀ 的烯基、具有 C₁ 至 C₂₀ 的炔基—芳基、杂芳基、寡芳基、寡杂芳基和寡芳基杂芳基, 其中不结合至环上的所有的 sp² 杂化碳原子可独立地被下列物质取代: H、具有 C₁ 至 C₂₀ 的烷基、具有 C₁ 至 C₂₀ 的烯基、具有 C₁ 至 C₂₀ 的炔基、烷氧基 -OR_x、二烷基氨基 -NR_xR_y、烷硫基 -SR_x、-NO₂、-CHO、-COOR_x、-F、-Cl、-Br、-I、-CN、-NC、-SCN、-OCN、-SOR_x、-SO₂R_x, 其中 R_x 和 R_y = 具有 C₁ 至 C₂₀ 的烷基、具有 C₁ 至 C₂₀ 的烯基、具有 C₁ 至 C₂₀ 的炔基; 或其组合;

[0043]



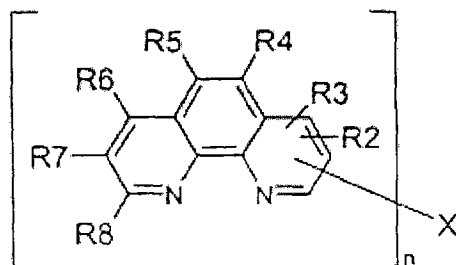
[0044] 结构 II

[0045] 其中结构 II 是二聚物, 其中两个邻菲咯啉—单元通过单键相互结合, 该结合在每个邻菲咯啉—单元上可独立地位于各个邻菲咯啉环的 2-、3-、4-、5-、6-、7-、8- 或 9- 位上,

[0046] 其中取代基 R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇ 和 R₈ 不同时为氢, 此外其独立地选自: H、具有 C₁ 至 C₂₀ 的烷基、具有 C₁ 至 C₂₀ 的烯基、具有 C₁ 至 C₂₀ 的炔基、烷氧基 -OR_x、二烷基氨基 -NR_xR_y、烷硫基 -SR_x、-NO₂、-CHO、-COOR_x、-F、-Cl、-Br、-I、-CN、-NC、-SCN、-OCN、-SOR_x、-SO₂R_x, 其中 R_x 和 R_y = 具有 C₁ 至 C₂₀ 的烷基、具有 C₁ 至 C₂₀ 的烯基、具有 C₁ 至 C₂₀ 的炔基,

[0047] 芳基、杂芳基、寡芳基、寡杂芳基和寡芳基杂芳基, 其中不结合至环上的所有的 sp² 杂化碳原子可独立地被下列物质取代: H、具有 C₁ 至 C₂₀ 的烷基、具有 C₁ 至 C₂₀ 的烯基、具有 C₁ 至 C₂₀ 的炔基、烷氧基 -OR_x、二烷基氨基 -NR_xR_y、烷硫基 -SR_x、-NO₂、-CHO、-COOR_x、-F、-Cl、-Br、-I、-CN、-NC、-SCN、-OCN、-SOR_x、-SO₂R_x, 其中 R_x 和 R_y = 具有 C₁ 至 C₂₀ 的烷基、具有 C₁ 至 C₂₀ 的烯基、具有 C₁ 至 C₂₀ 的炔基; 或其组合;

[0048]



[0049] 结构 III

[0050] 其中 X 与每个邻菲咯啉—单元通过单键结合, 并且该结合在每个邻菲咯啉—单元上可独立地位于各个邻菲咯啉环的 2-、3-、4-、5-、6-、7-、8- 或 9- 位上,

[0051] 其中 X 是中心元素, 其选自 B、C、Si、Ge、Sn、N、O、S、P, 其中 n 是介于 1 和所选的中心元素的最高价态之间的整数, 或者其中 X 是中心结构单元, 其可以是简单或桥环烷、芳香

族、杂芳香族、螺环结合的聚环体系,并且 n 是介于 1 和邻菲咯啉 - 单元最大值之间的整数,
[0052] 其中

[0053] 取代基 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 不同时为氢,此外其独立地选自: H、具有 C_1 至 C_{20} 的烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的烯基、具有 C_1 至 C_{20} 的炔基、烷氧基 $-OR_x$ 、二烷基氨基 $-NR_xR_y$ 、烷硫基 $-SR_x$ 、 $-NO_2$ 、 $-CHO$ 、 $-COOR_x$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-SCN$ 、 $-OCN$ 、 $-SOR_x$ 、 $-SO_2R_x$, 其中 R_x 和 R_y = 具有 C_1 至 C_{20} 的烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的烯基、具有 C_1 至 C_{20} 的炔基,

[0054] 芳基、杂芳基、寡芳基、寡杂芳基和寡芳基杂芳基,其中不结合至环上的所有的 sp^2 杂化碳原子可独立地被下列物质取代: H、具有 C_1 至 C_{20} 的烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的烯基、具有 C_1 至 C_{20} 的炔基、烷氧基 $-OR_x$ 、二烷基氨基 $-NR_xR_y$ 、烷硫基 $-SR_x$ 、 $-NO_2$ 、 $-CHO$ 、 $-COOR_x$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-CN$ 、 $-NC$ 、 $-SCN$ 、 $-OCN$ 、 $-SOR_x$ 、 $-SO_2R_x$, 其中 R_x 和 R_y = 具有 C_1 至 C_{20} 的烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的烯基、具有 C_1 至 C_{20} 的炔基;或其组合。

[0055] 对于上文给出的结构 II,该处显示的连接仅做例证用。两个邻菲咯啉单元的连接可相互独立地处于每个邻菲咯啉环的每个位点上,即 2-、3-、4-、5-、6-、7-、8- 或 9- 位。上文显示的结构 II 例证性地显示了两个邻菲咯啉单元的连接,其中该连接通过环外元素进行并且该连接与残基 R_i (1. 结构 I) 相距较远。这同样适用于上文显示的结构 III,其中,通过每个合适的位置上,即邻菲咯啉单元的 2-、3-、4-、5-、6-、7-、8- 或 9- 位, X 和邻菲咯啉单元之间的连接是可能的。

[0056] 结构 III 中的 n 不是最高价态,可从 R_1 - R_8 ,如上定义,中选择一个或多个对于 X 的残基 R_0 。

[0057] 作为中心结构单元, X 可被称为例如金刚烷或螺旋双茱。

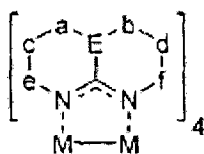
[0058] 优选地,基体材料可逆向还原。

[0059] 可选地,在还原时,基体材料分解为稳定的、氧化还原非活性组份。

[0060] 掺杂剂可以是金属络合物。

[0061] 优选地,金属络合物具有结构 IV:

[0062]



[0063] 结构 IV

[0064] 其中 M 是过渡金属,优选 Mo 或 W ;并且其中

[0065] - 结构元素 a - f 可具有如下含义: $a = -CR_9R_{10}-$ 、 $b = -CR_{11}R_{12}-$ 、 $c = -CR_{13}R_{14}-$ 、 $d = R_{15}R_{16}-$ 、 $e = -CR_{17}R_{18}-$ 和 $f = -CR_{19}R_{20}-$, 其中 R_9 - R_{20} 独立地是氢、具有 C_1 至 C_{20} 的烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的环烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的烯基、具有 C_1 至 C_{20} 的炔基、芳基、杂芳基、 $-NRR$ 或 $-OR$, 其中 R = 具有 C_1 至 C_{20} 的烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的环烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的烯基、具有 C_1 至 C_{20} 的炔基、芳基或杂芳基,其中优选地, R_9 、 R_{11} 、 R_{13} 、 R_{15} 、 R_{17} 、 $R_{19} = H$ 以及 R_{10} 、 R_{12} 、 R_{14} 、 R_{16} 、 R_{18} 、 $R_{20} =$ 具有 C_1 至 C_{20} 的烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的环烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的烯基、具有 C_1 至 C_{20} 的炔基、芳基、杂芳基、 $-NRR$ 或 $-OR$,或者

[0066] - 对于结构元素 c 和 / 或 d ,可以通过 Si 替换 C ,或者

[0067] - a 或 b 或 e 或 f 任选地为 NR ,且 R = 具有 C_1 至 C_{20} 的烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的环烷

基、具有 C_1 至 C_{20} 的烯基、具有 C_1 至 C_{20} 的炔基、芳基、杂芳基,或者

[0068] -a 和 f 或 b 和 e 任选地为 NR, 且 R = 具有 C_1 至 C_{20} 的烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的环烷基、具有 C_1 至 C_{20} 的烯基、具有 C_1 至 C_{20} 的炔基、芳基、杂芳基,

[0069] - 其中键合 a-c、b-d、c-e 和 d-f 可以是不饱和的, 但 a-c 和 c-e 不可同时不饱和, 也 b-d 和 d-f 不可同时不饱和,

[0070] - 其中键合 a-c、b-d、c-e 和 d-f 可以是饱和或不饱和环状体系的一部分, 所述环状结构还可以包含杂元素 O、S、Se、N、P、Si、Ge、Sn, 或者

[0071] - 键合 a-c、b-d、c-e 和 d-f 是芳香族或稠合芳香族环状体系的一部分, 所述环状体系还可以包含杂元素 O、S、Si、N,

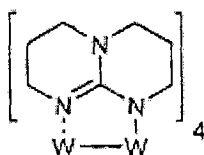
[0072] - 其中原子 E 是主族元素, 优选选自 C、N、P、As、Sb,

[0073] - 其中结构元素 a-E-b 任选地为饱和或不饱和环状体系的组份, 所述环状体系也可包含杂元素 O、S、Se、N、P、Si、Ge、Sn, 或者

[0074] - 结构元素 a-E-b 任选地是芳香族环状体系的组份, 所述环状体系也可包含杂元素 O、S、Se、N。

[0075] 优选地, 掺杂剂具有下列结构 IVa:

[0076]



[0077] 结构 IVa = $W(hpp)_4$

[0078] 可选地优选为, 掺杂剂是碱金属和 / 或碱土金属, 优选铯。

[0079] 同样地, 基体材料具有最低未占分子轨道 (LUMO) 的能级, 该能级以 0-0.5V 相对于掺杂剂的电离势能 (HOMO) 区分开, 优选以 0-0.3V, 特别优选以 0-0.15V。

[0080] 由此, 一个具体实施方案的特征在于, 基体材料具有电子亲和性 (LUMO- 能级), 其较深于掺杂剂的电离势能 (HOMO)。“较深”指的是, LUMO- 能级具有比 HOMO- 能级较大的数值。由于两个值都是从空白水平出发的负值, 这意味着, HOMO- 能级的绝对值大于 LUMO 能级的绝对值。

[0081] 同样优选地, 掺杂剂的浓度为 0.5 至 25 质量百分数, 优选 1 至 10 质量百分比, 特别优选 2.5 至 5 质量百分比。

[0082] 另外可见, 基体材料的玻璃化转变温度 T_g 高于 4,7-二苯基-1,10-邻菲咯啉的玻璃化转变温度。

[0083] 优选地, 基体材料具有至少 200°C 的蒸发温度。

[0084] 本发明也涉及有机发光二极管, 其包含本发明的半导体材料。

[0085] 令人惊讶地指出, 可使用一定的邻菲咯啉衍生物作为基体材料, 其需要用金属络合物掺杂剂进行掺杂。通过在邻菲咯啉晶格的一定位置上引入合适的电子拖曳型取代基可有目的地调节半导体材料的电子性能, 使得邻菲咯啉衍生物的 LUMO 进入一定范围, 这使得可以使得金属络合物掺杂剂, 特别是具有结构 IV, 可掺杂。

[0086] 到目前为止, 邻菲咯啉衍生物被作为例如无掺杂的电子导体 (EP 0564 224A2) 或孔隙阻塞剂 (EP 1 097 981, EP 1 097 980)。邻菲咯啉衍生物 Bphen 也被用作在有机发光

二极管中用铯掺杂的层 (US6, 013, 384), 然而伴随开始提到的在提供的电压下金属的扩散的缺点, 所述金属导致发光二极管过早的熄灭。

[0087] 与现有技术相比, 本发明的对于半导体材料使用的基体材料进一步显示了改善的热稳定性, 其特别归因于高的升华温度和分解温度。本发明的 OLED 的导电效率也同样升高。

[0088] 从下文中详细描述的首选具体实施例并参考附图可获得本发明的进一步的特征和优点, 其中

[0089] 图 1 是图解实施例 2 中制备的半导体材料的电导率随温度变化的图。

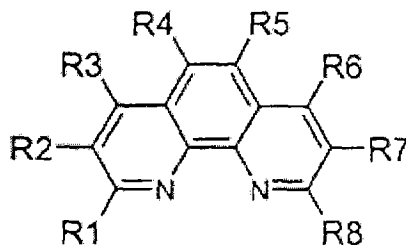
[0090] 图 2 是图解对比实施例 2 中制备的半导体材料的电导率随温度变化的图。

[0091] 图 3 是图解具有根据本发明和现有技术的不同半导体材料的 OLED 的亮度随时间改变的图。

[0092] 实施例 1

[0093] 使用选择的邻菲咯啉衍生物, 列于下表 2 中, 作为以 $W_2(hpp)_4$ (结构 IVa) 掺杂的基体材料, 并且测量电导率。结果列于表 2 中。

[0094]



[0095] 结构 I

[0096] 表 2:

[0097]

	R	T _g (°C)	T _s (°C)	LUMO (eV)	电导率 (S/cm)*
Ia	R2, R4, R5, R7 = H R1, R3, R6, R8 = 苯基	106	260	2.47	3E-4
Ib	R2, R4, R5, R7, R8 = H R3, R6 = 苯基 R1 = 1- 萘基	104	265	2.42	5E-6
Ic	R2, R4, R5, R7 = H R3, R6 = 苯基 R1, R8 = 1- 萘基	119	280	2.5	2E-6

	R	T _g (°C)	T _s (°C)	LUMO (eV)	电导率 (S/cm)*
Id	R2, R4, R5, R7 = H R3, R6 = 苯基 R1, R8 = 1-(4,4'-二苯基)	140	317	2.53	6E-5
Ie	R2, R4, R5, R7 = H R3, R6 = 苯基 R1, R8 = 1-菲基	165	317	2.51	2E-6

[0098] *IVa $W_2(hpp)_4$ 的浓度 :5 摩尔 %

[0099] 与来自现有技术的公知的基体材料 Alq₃ 和 Bphen (表 1) 的电导率值相比显示,对于本发明所使用的邻菲咯啉衍生物具有显著改善的电导率的值。

[0100] 实施例 2

[0101] 在玻璃基底上设置由铟-锡-氧化物形成的触点。之后,在该基底上制备由被具有结构 IVa 的掺杂剂掺杂的 Ie (表 2) 形成的层。掺杂剂 IVa 的掺杂浓度为 4 摩尔 %。在室温下,该层的电导率为 $2 \times 10^{-6} \text{S/cm}$ 。随后将样品置于一个温度周期中。该温度周期由独立的步骤组成。在每个步骤中,将样品加热至目标温度,在目标温度下保持 20 分钟,并随后冷却至室温。通过每次将目标温度升高 10°C 以区分互相连接的步骤。在温度周期中测量该层的电导率。结果显示于图 1 中。可以发现,由 Ie 和 IVa 形成的混合层在直至 140°C 的温度下是稳定的。在 150°C 时,在 20 分钟的停留时间时,该样品电导率显著下降。

[0102] 对比实施例 2

[0103] 与实施例 2 相似的方式进行对比实施例 2,但不同的是使用 Bphen 代替基体材料 Ie。获得的层的电导率为 $4 \times 10^{-7} \text{S/cm}$ 。如图 2 所示,该半导体材料仅在直至 70°C 的温度下稳定。

[0104] 通过对比图 1 和 2 可得,对于对有机发光二极管的使用来说,由 IVa :Bphen 制成的半导体材料的电导率太低。对于使用基体材料 Ie,电导率升高了 5 倍,温度稳定性升高了 70°C。

[0105] 实施例 3

[0106] 在由玻璃形成的基底上设置铟-锡-氧化物-触点。之后在其之上依次沉淀有螺环-TTB 层 (其以 p-掺杂剂 2-(6-二氰基亚甲基-1,3,4,5,7,8-六氟-6H-萘-2-基)-丙二腈 (50nm,4 摩尔 % 掺杂),2,2',7,7'-四-(N/N'-联苯氨基)-9,9'-螺旋二苄掺杂),N,N'-二(萘-2-基)-N,N'-联苯对二氨基联苯 (其由发光掺杂剂铱 (III) 双(2-甲基二苯 [f, h] 喹啉) (乙酰丙酮化物) (20nm,10 重量 %) 掺杂),Id (10nm) (其由 IVa (60nm,4 摩尔 %)/Al (100nm) 掺杂)。这样制备而得的有机发光二极管发出桔红色的光。

[0107] 对有机发光二极管 (OLED) 进行稳定性试验。在此封装 OLED 并将其置于 80°C 的炉中运行。在恒定的电流密度下测量亮度随时间的减少。

[0108] 10 小时之后 OLED 的光密度从例如 5000cd/m² 减少至 3300cd/m²,正如图 3 中实心

符号所显示。通过图 3 中用实心符号描绘的其他三条曲线说明相同结构的 OLED 在微弱的起始亮度下的光密度的减少。空心符号描述了对比实施例的 OLED 的稳定性。

[0109] 对比实施例 3

[0110] 如实施例 3 的方式制备 OLED,但不同的是使用 Bphen 代替 Id。同样的,通过图 3 中的空心符号描述连续运行时,该 OLED 的光密度的减少。在小于 1 小时的时间之后,亮度从 4800cd/m² 减少至小于 1000cd/m²。选择根据对比实施例 3 或实施例 3 的结构的 OLED 的相似起始亮度,使得两个结构的稳定性可以直接比较。因此,使用 Id 作为基体材料的 OLED 比用 Bphen 掺杂的 OLED 更稳定。

[0111] 在说明书、权利要求书和附图中公开的特征在本质上不仅可以单独地也可以随意结合以在其不同的具体实施方案中实现本发明。

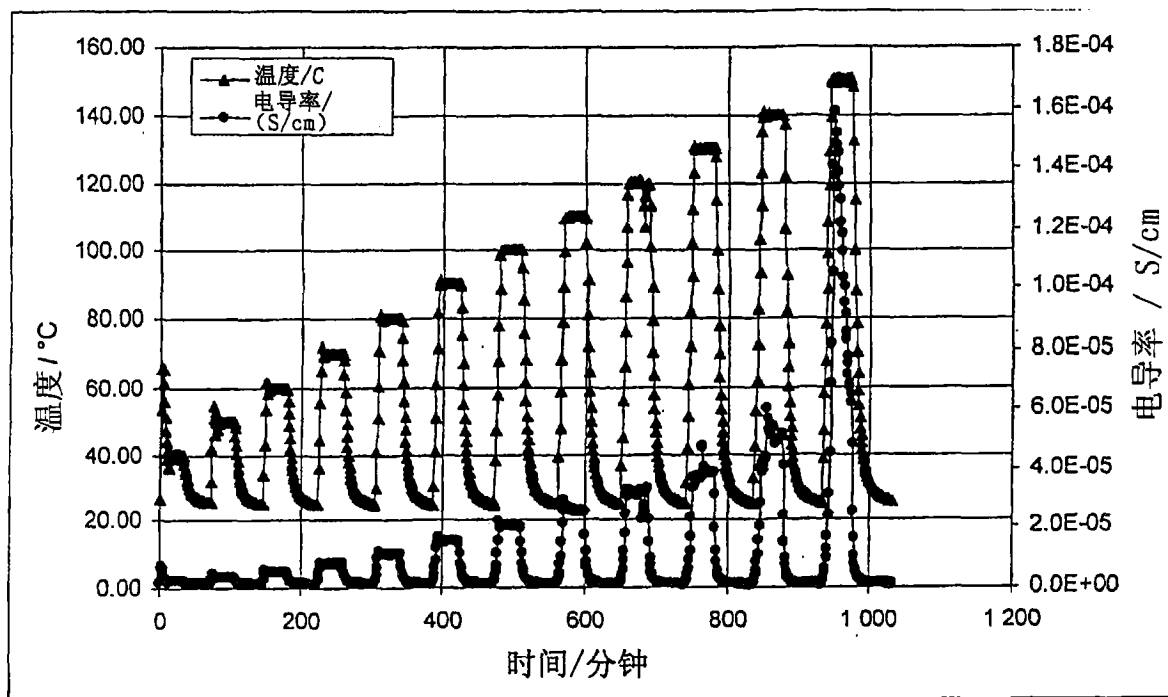


图 1

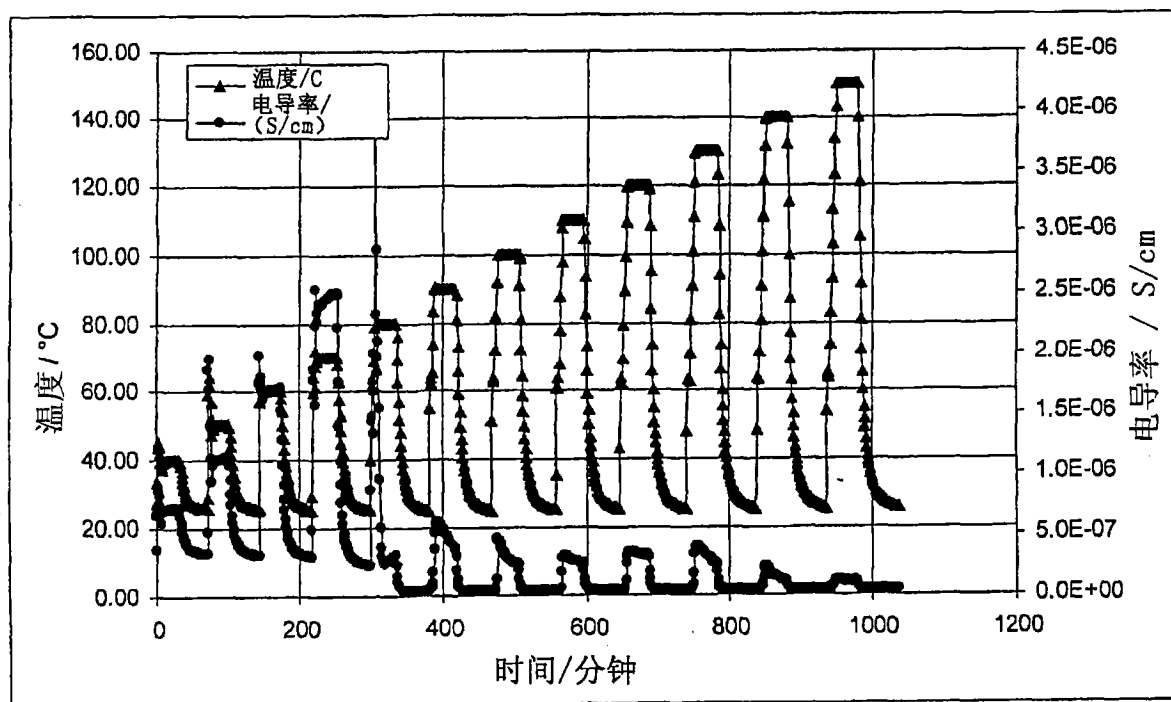


图 2

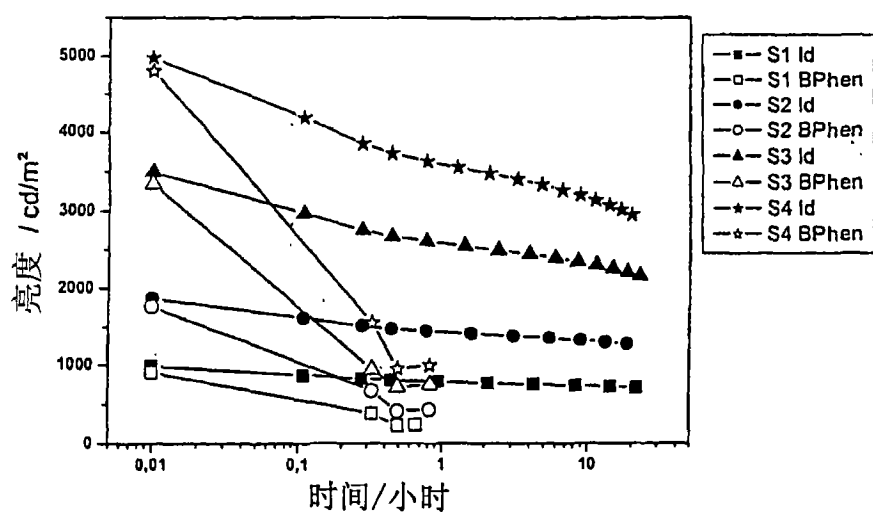


图 3

专利名称(译)	掺杂的有机半导体材料		
公开(公告)号	CN101356663B	公开(公告)日	2010-09-01
申请号	CN200680050740.X	申请日	2006-11-10
[标]申请(专利权)人(译)	诺瓦莱德公开股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	诺瓦莱德公开股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	诺瓦莱德公开股份有限公司		
[标]发明人	安德利亚·卢克斯 安斯加尔·维尔纳 约瑟夫·萨尔别克		
发明人	安德利亚·卢克斯 安斯加尔·维尔纳 约瑟夫·萨尔别克		
IPC分类号	H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0026 H01L51/002 H01L51/0072 H01L51/0077 H01L51/5048 H01L51/5052 H01L2251/308 H01L51/0052		
代理人(译)	郑立		
优先权	2005024515 2005-11-10 EP		
其他公开文献	CN101356663A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种掺杂的有机半导体材料，所述半导体材料包含至少一种有机基体材料，所述有机基体材料掺入了至少一种掺杂剂，该基体材料选由确定的邻菲咯啉衍生物组成的一类物质，以及包含这种半导体材料的有机发光二极管。

