



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102947414 B

(45) 授权公告日 2016.04.27

(21) 申请号 201180018027.8

代理人 张春水 田军锋

(22) 申请日 2011.03.31

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

102010013495.3 2010.03.31 DE

C09K 11/06(2006.01)

H01L 31/0256(2006.01)

H01L 51/00(2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012.10.08

(56) 对比文件

DE 102008051737 A1, 2009.05.07,

WO 2011/033023 A1, 2011.03.24,

US 2009/035675 A1, 2009.02.05,

Inamur R. Laskar 等. Highly efficient orange-emitting OLEDs based on phosphorescent platinum(II) complexes. 《Polyhedron》. 2005, 第 24 卷 881 - 888.

J.A. Gareth Williams 等. Optimising the luminescence of platinum(II) complexes and their application in organic light emitting devices (OLEDs). 《Coordination Chemistry Reviews》. 2008, 第 252 卷 (第 23-24 期), 2596-2611.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/001645 2011.03.31

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2011/120709 DE 2011.10.06

审查员 张亚平

(73) 专利权人 欧司朗光电半导体有限公司

地址 德国雷根斯堡

(72) 发明人 大卫·哈特曼

扎比内·希什科夫斯基

安德烈亚斯·卡尼茨

安娜·马尔滕贝格尔

维布克·萨尔费特 冈特·施密德

扬·豪克·韦姆肯

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

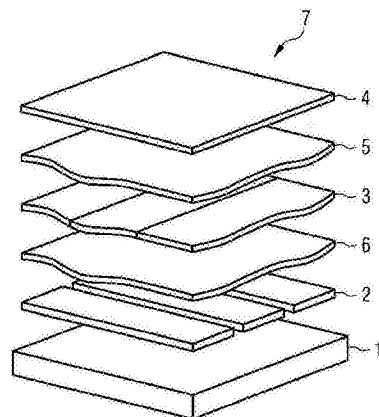
权利要求书1页 说明书10页 附图4页

(54) 发明名称

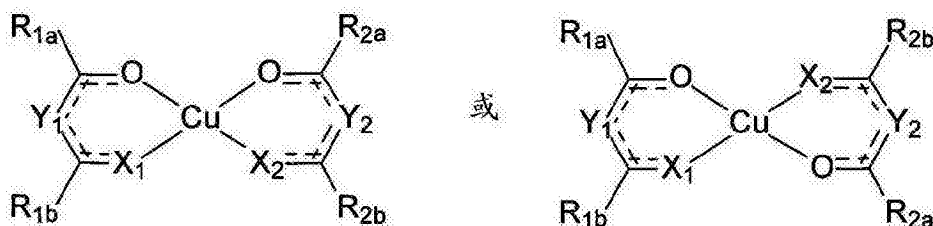
用于有机半导体器件的空穴导电层的掺杂材料及其应用

(57) 摘要

本发明涉及用于在有机电子器件中的空穴注入层的新型的金属有机物材料,其中所述有机电子器件尤其为如有机发光二极管(OLED)或者有机发光电化学池(OLEEC)或者有机场效应晶体管或者有机太阳能电池或者有机光检测器的发光器件。如尤其为有机发光二极管(图1)的有机电子器件的辉度(cd/m^2)、效率(cd/A)和使用寿命(h)与在发光层中的激子密度和载流子注入质量极其相关,并且此外也通过所述激子密度和载流子注入质量来限制。本发明描述一种由二次平面单核过渡金属络合物制成的空穴注入层,例如铜 $2+$ 络合物,所述过渡金属络合物嵌入到空穴导电的基体中。



1. 用于有机电子器件的空穴导电层, 其中, 包含单核二次平面过渡金属络合物的掺杂材料被引入到空穴导电基体中, 所述过渡金属络合物包含中心原子和配位体, 其中所述过渡金属络合物具有如下通式:



其中, Y_1 、 Y_2 彼此独立地由 C-R 或 C-H 组成,

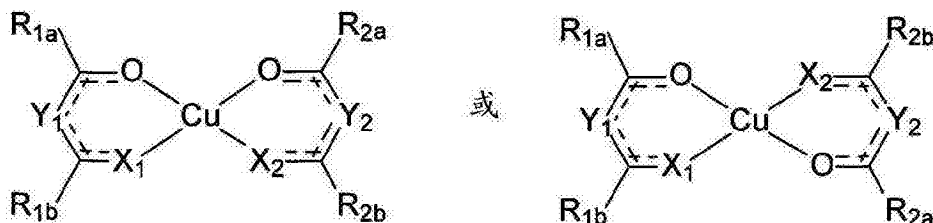
X_1 和 X_2 是 O,

R、 R_{1a} 、 R_{1b} 、 R_{2a} 和 R_{2b} 是彼此独立的、未支化的、支化的、缩合的、环形的或者完全或部分取代的 C_1 - C_{20} 烷基残基、取代的或者未取代的芳香基或者杂环。

2. 根据权利要求 1 所述的空穴导电层, 其中所述配位体选自乙酰丙酮、三氟乙酰丙酮、六氟乙酰丙酮、6, 6, 7, 7, 8, 8, 8- 七氟 -2, 2- 二甲基 -3, 5- 辛二酮酸、2, 2, 6, 6, - 四甲基 -3, 5- 庚二酮酸。

3. 根据上述权利要求 1 或 2 所述的空穴导电层在有机电子器件中的应用。

4. 具有掺杂的空穴导电层的有机电子器件, 其中掺杂材料包括为单核的且二次平面的过渡金属络合物, 并且所述过渡金属络合物具有如下通式:



其中, Y_1 、 Y_2 彼此独立地由 C-R 或 C-H 组成,

X_1 和 X_2 是 O,

R、 R_{1a} 、 R_{1b} 、 R_{2a} 和 R_{2b} 是彼此独立的、未支化的、支化的、缩合的、环形的或者完全或部分取代的 C_1 - C_{20} 烷基残基、取代的或者未取代的芳香基或者杂环。

5. 根据权利要求 4 所述的器件, 所述器件是自发射的器件。

用于有机半导体器件的空穴导电层的掺杂材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及用于在有机电子器件中的空穴注入层的新型的金属有机物材料,其中所述有机电子器件尤其为如有机发光二极管(OLED)或者有机发光电化学池(OLEEC)或者有机场效应晶体管或者有机太阳能电池或者有机光检测器的发光器件。

背景技术

[0002] 在参考文献中多次说明用于掺杂具有电子受主的有机金属以提高空穴导电层的导电性(例如见 G. He, O. Schneider, D. Qin, X. Zhou, M. Pfeiffer 和 K. Leo, Journal of Applied Physics 95, 5773-5777 (2004))。

[0003] 通过掺杂能够将材料的导电性提高一定数量级。

[0004] 原则上存在用于空穴运输层的、尤其低成本的掺杂材料的其他需要。

发明内容

[0005] 本发明的目的是,提供一种使用在空穴导电材料中的其他掺杂材料。

[0006] 因此,该目的的实现和本发明的主题是实现一种掺杂的空穴导电层以使用在有机电子器件中,所述空穴导电层至少包括空穴导电的基体和二次平面单核过渡金属络合物作为掺杂材料。此外,本发明的目的是提供这种空穴导电层的应用,以及最后提供一种有机电子器件。

[0007] 根据本发明的实施形式,掺杂材料是具有铜、钯、铂、钴、或者镍原子作为中心原子的二次平面单核过渡金属络合物。

[0008] 在此,每个下述络合物形式称作为二次平面的,所述络合物形式与根据晶体结构分析的四面体的络合物配置偏差大于通常的测量不精确性。在任何情况下都不限制围绕中心原子的配位体平面的布置。

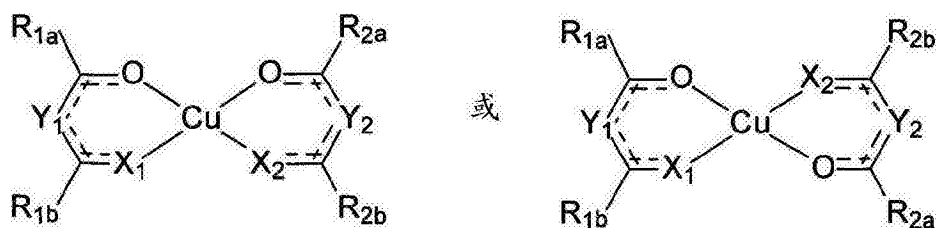
[0009] 优选相对于空穴导电的基体具有相对低的 LUMO(分子最低未占轨道),因为所述化合物在基体中的特征在于更高的路易斯(Lewis)酸度。因此,在那里掺杂效果尤其显著。

[0010] 由于二次平面的特性,络合物在总式相同的情况下能够存在于其顺式或者反式。在一般情况下,尤其在小的取代基 R 的情况下同样良好地掺杂两种同分异构体。下面,仅仅讨论反式同分异构体来代表两种同分异构体。

[0011] 对于二次平面过渡金属络合物的总体种类的例举是具有铜 2+ 作为中心原子的单核络合物的种类。

[0012] 为了建立化合物的二次平面特性,优选桥联的或者“二齿”的配位体,例如乙酰丙酮。当然,在铜作为中心原子的情况下比例如在钯作为中心原子的情况更重,因为所述作为中心原子的铜无论如何示出构成二次平面金属络合物的趋势。

[0013]



[0014] 通用结构式 I

[0015] 结构式 I 示出根据本发明的二次平面铜(II)络合物的实例。在总式相同的情况下,络合物能够存在于顺式或者反式。

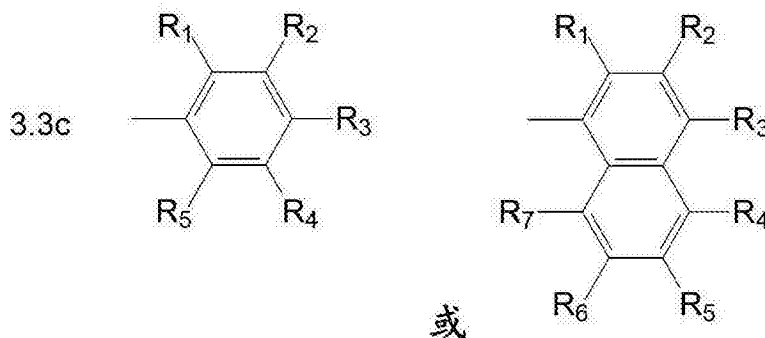
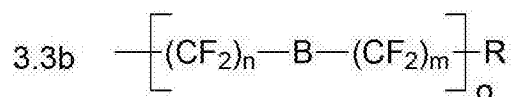
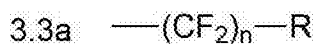
[0016] 在结构式 I 中,桥 Y_1 或者 Y_2 彼此独立地由 N 或者 C-R 组成,其中 R 能够是任意的脂肪族或者芳香族取代基,如所述取代基在下面针对 R_{1a} 、 R_{1b} 、 R_{2a} 和 R_{2b} 来讨论。

[0017] 尤其优选的是桥 C-H。所述桥应用在全部实施例中。

[0018] X_1 和 X_2 能够是彼此无关的 O 或者 N-R, 其中 R 能够代表任意的脂肪族或者芳香族的取代基,如所述取代基稍后例如针对 R_{1a} 、 R_{1b} 、 R_{2a} 和 R_{2b} 来讨论。尤其优选的是, X_1 、 X_2 =O。在此,乙酰丙酮络合物借助 $Y_i = C-R$ ($i=1$ 和 / 或 2) 形成。特别地,所述种类的缺乏电子的代表形成在用于空穴导电材料的在此公开的掺杂材料之内的优选的种类。借助 $X_i = N-R$ ($i=1$ 和 / 或 2) 形成希夫碱络合物(Schiff-Base-Komplexe)。

[0019] 取代基 R_{1a} 、 R_{1b} 、 R_{2a} 和 R_{2b} 能够是彼此独立的氢或者氘、甲基、乙基、广义未支化的、支化的、缩合的(十氢萘基)、环形的(环己基)或者完全或部分取代的烷基残基(C_1 - C_{20})。所述烷基残基能够包含醚基团(乙氧基、甲氧基等)、酯、酰胺、碳酸基基团等还或者尤其是 F 的卤素。在本发明的范围内,也是取代的或者未取代的脂肪环或者例如环己基的环体系。

[0020] R_{1a} 、 R_{1b} 、 R_{2a} 和 R_{2b} 不限制于饱和的体系,而是也包括取代的或未取代的芳香基,例如为苯基、联苯、萘基、菲基等或苯甲基等。在表格 1 中示出适合用作取代基的杂环的总结。为了简单性仅仅示出芳香基的基体。原则上,所述基体能够由类似地从此处限定的残基 R_{1a} 、 R_{1b} 、 R_{2a} 和 R_{2b} 中衍生出的其他残基 R 取代。



[0025] 化学式 III 示出不同类型的用于残基 R_{1a} 、 R_{1b} 、 R_{2a} 和 R_{2b} 的尤其优选的取代基。

[0026] 在此,在化学式 3.3a 中能够是 $n=1$ 至 20,尤其优选 $n=2$ 且 $R=F$ 。否则 R 能够如残基 R_{1a} 、 R_{1b} 、 R_{2a} 和 R_{2b} 那样选择。尤其优选的是,在此为脂肪链和 / 或芳香部分。

[0027] 在化学式 3.3b 中, n 、 m 、 o 能够独立地为 0 至 20,然而尤其优选 $n=m=2$ 并且 o 在 1 至 5 的范围内且 $R=F$ 和 $B=O$ 。否则, R 能够如残基 R_{1a} 、 R_{1b} 、 R_{2a} 和 R_{2b} 那样选择。尤其优选的是,在此为脂肪链和 / 或芳香部分。

[0028] 在化学式 3.3c 中, R_1 至 R_7 能够彼此独立地如残基 R_{1a} 、 R_{1b} 、 R_{2a} 和 R_{2b} 那样选择。然而尤其优选的是,具有彼此独立的 H 或 F 的 R_1 至 R_7 的完全或者部分氟化的体系。

[0029] 不详细深入络合物的合成,因为已经极其彻底地研究了所述合成。(引用:书目“*The Chemistry of Metal CVD*”, T.Kodas、M.Hampden Smith、VCH 1994、ISBN 3-527-29071-0, 第 178 - 192 页)。特别地,所述络合物作为前体用于在半导体工业中的铜 CVD (化学气相沉积)。因此,商业上可获得多种易挥发的衍生物。

[0030] 将根据本发明的材料以 0.1%-50% 的浓度、优选以 5%-30% 的浓度掺杂到空穴运输材料中,以制造空穴运输层。层的沉积不仅能够从气相中也能够从液相中进行。

[0031] 在此,作为从气相中沉积的空穴运输体能够使用但不限制于:

[0032] N, N' -双(萘-1-基)- N, N' -双(苯基)-9,9-二甲基苈

[0033] N, N' -双(3-甲基苯基)- N, N' -双(苯基)-9,9-二苯基苈

[0034] N, N' -双(萘-1-基)- N, N' -双(苯基)-9,9-二苯基苈

[0035] N, N' -双(萘-1-基)- N, N' -双(苯基)-2,2-二甲基联苯胺

[0036] N, N' -双(3-甲基苯基)- N, N' -双(苯基)-9,9-螺二苈

[0037] 2,2',7,7'-四(N, N -二苯基)-9,9'-螺二苈

[0038] N, N' -双(萘-1-基)- N, N' -双(苯基)-联苯胺

[0039] N, N' -双(萘-2-基)- N, N' -双(苯基)-联苯胺

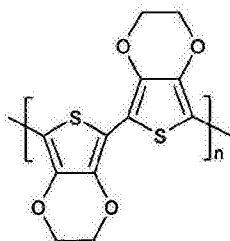
[0040] N, N' -双(3-甲基苯基)- N, N' -双(苯基)-联苯胺

[0041] N, N' -双(3-甲基苯基)- N, N' -双(苯基)-9,9-二甲基苈

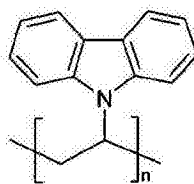
[0042] N, N' -双(萘-1-基)- N, N' -双(苯基)-9,9-螺二苈

- [0043] 二-[4-(N,N-联甲苯-氨基)-苯基]环己烷
- [0044] 2,2',7,7'-四(N,N-二-甲苯基)氨基-螺-二芴
- [0045] 9,9-双[4-(N,N-双-联苯基-4-基-氨基)苯基]-9H-芴
- [0046] 2,2',7,7'-四[N-萘基(苯基)-氨基]-9,9-螺二芴
- [0047] 2,7-双[N,N-双(9,9-螺-二芴-2-基)-氨基]-9,9-螺二芴
- [0048] 2,2'-双[N,N-双(联苯基-4-基)氨基]-9,9-螺二芴
- [0049] N,N'-双(菲-9-基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺
- [0050] N,N,N',N'-四-萘基-2-基-联苯胺
- [0051] 2,2'-双(N,N-二-苯基-氨基)-9,9-螺二芴
- [0052] 9,9-双[4-(N,N-双-萘-2-基-氨基)苯基]-9H-芴
- [0053] 9,9-双[4-(N,N'-双-萘基-2-基-N,N'-双-苯基-氨基)-苯基]-9H-芴
- [0054] 氧钛酞菁
- [0055] 铜酞菁
- [0056] 2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基-喹啉甲烷
- [0057] 4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基-氨基)三苯胺
- [0058] 4,4',4''-三(N-(2-萘基)-N-苯基-氨基)三苯胺
- [0059] 4,4',4''-三(N-(1-萘基)-N-苯基-氨基)三苯胺
- [0060] 4,4',4''-三(N,N-二苯基-氨基)三苯胺
- [0061] 吡嗪[2,3-f][1,10]菲咯啉-2,3-二腈
- [0062] N,N,N',N'-四(4-甲氧基-苯基)联苯胺
- [0063] 2,7-双[N,N-双(4-甲氧基-苯基)氨基]-9,9-螺二芴
- [0064] 2,2'-双[N,N-双(4-甲氧基-苯基)氨基]-9,9-螺二芴
- [0065] N,N'-二(萘-2-基)-N,N'-联三苯-1,4-二元胺
- [0066] N,N'-二-苯基-N,N'-二-[4-(N,N-二-甲苯基-氨基)苯基]联苯胺
- [0067] N,N'-二-苯基-N,N'-二-[4-(N,N-二-苯基-氨基)苯基]联苯胺。
- [0068] 所述单分子空穴运输材料也能够从液相中沉积或者混合成下面提出的聚合物材料。如果将低分子量的和聚合的材料混合,那么改进薄膜形成特性。混合比例位于 0-100% 之间。
- [0069] 首先从液相中沉积的聚合的空穴运输体见下例如为:PEDOT、PVK、PTPD、P3HT 和 PANI (PVK=聚(9-乙烯基咔唑),PTPD=聚(N,N'-双(4-丁基苯基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺),P3HT=聚(3-己基噻吩)和 PANI=聚苯胺),但是不限制于此,
- [0070]

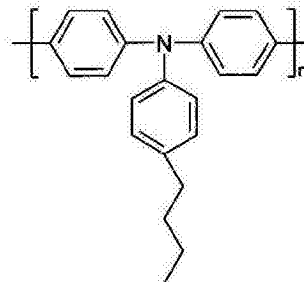
PEDOT = 聚乙撑二氧噻吩
CAS: 126213-51-2



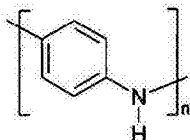
PVK = 聚(9-乙烯基咔唑)
CAS: 25067-59-8



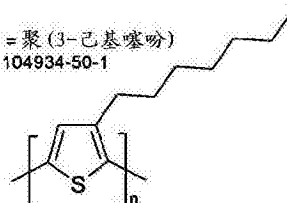
PTPD = 聚(N, N' - 双(4-丁基苯基)
-N, N' - 双(苯基) - 联苯胺)



PANI = 聚苯胺
CAS: 25233-30-1



P3HT = 聚(3-己基噻吩)
CAS: 104934-50-1



[0071] 表 2

[0072] 表 2 示出优选从液相中沉积的典型的空穴运输的聚合物。

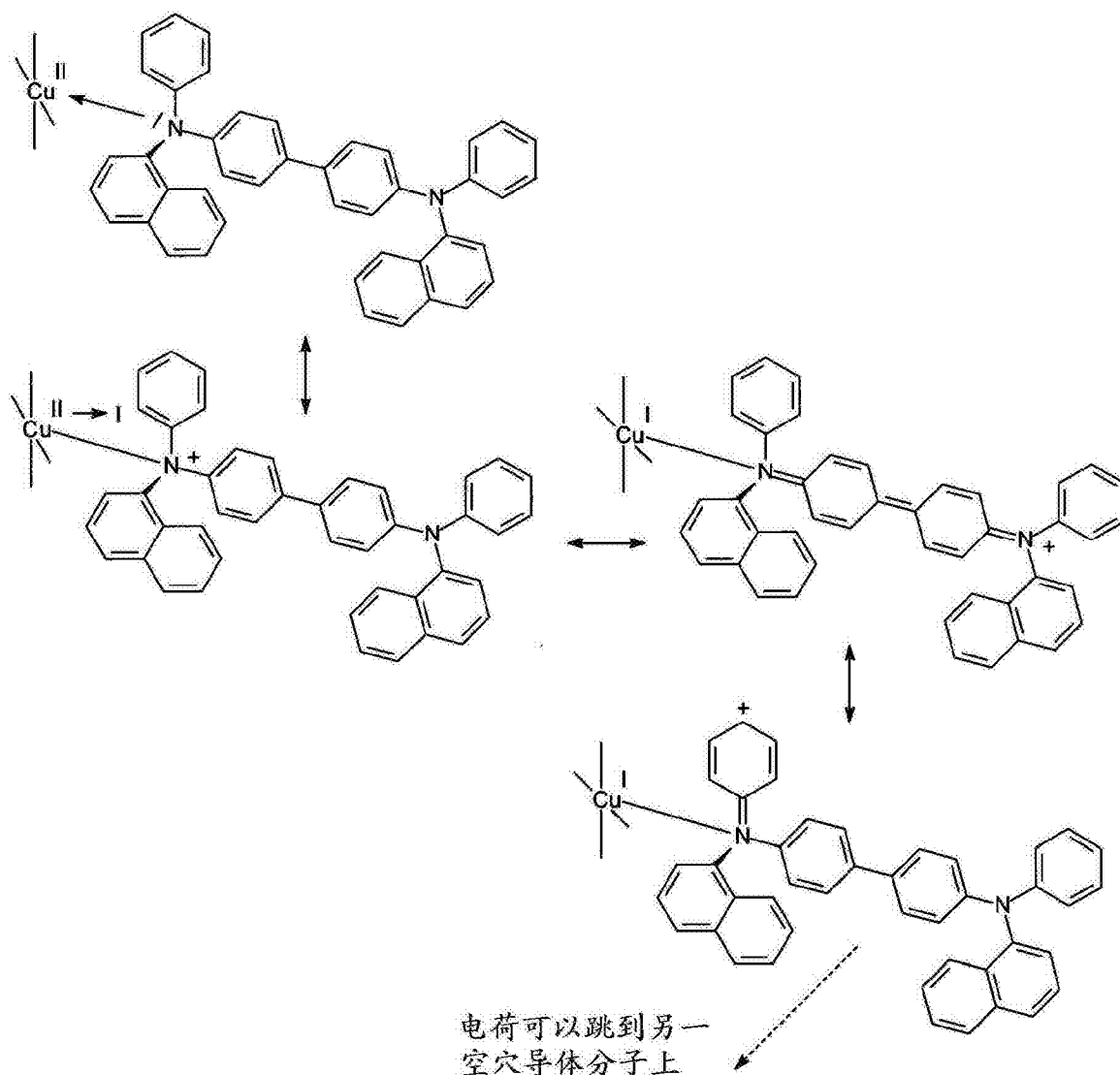
[0073] 所述材料也能够存在为任意的混合物。

[0074] 能够使用常用的有机溶剂来作为溶剂,然而主要为氯苯、氯仿、苯、苯甲醚、甲苯、二甲苯、THF、丙二醇甲醚醋酸酯、苯乙醚、甲基乙基酮、N-甲基吡咯酮、γ-丁内酯等。

[0075] 化学式能够通过将 1-2 个空穴导电分子(在此为 NPB)配位到二次平面的过渡金属络合物的轴线位置中来进行掺杂。

[0076] 以铜 2+ 络合物为实例来说明,所述铜 2+ 络合物如下:

[0077]



[0078] 通过二次平面过渡金属络合物形式的在此第一次示出的掺杂材料能够将便宜的并且容易得到的化合物首次引入到所述掺杂材料添加物技术中。

[0079] 例如,多种铜 2+ 化合物是容易得到的,因为其使用在半导体工业中的铜 CVD 方法中。此外,良好地制定制造方法,掺杂材料通常是适宜的,借助于此制成的构件在关断的状态下具有中性的外观并且最后所述材料适合于从气相或者液相中沉积掺杂的空穴导体。

[0080] 下面还根据五个实施例和附图 1 至 7 详细阐明本发明:

[0081] 图 1 示意地示出 OLEEC 的结构。

[0082] OLED 7 在大多数情况下通过在两个有机辅助层、电子运输层 5 和空穴运输层 6 之间引入有机层 3 来构成。因此,OLED 的包括层 3、5 和 6 的所述有机有源部分置于两个电极 2 和 4 之间。光在施加电压的情况下出射。OLED 的优选有源发射层 3 由基体组成,发射的物质嵌入到所述基体中。层 3 也包括例如用于红色、绿色、蓝色的发射体的层堆叠。

[0083] 在透明衬底 1 上存在下部的透明电极层 2,例如阳极。之后为空穴运输层 6,所述空穴运输层的掺杂是本发明的主题。在有机有源层的与空穴导电层相对置的一侧上存在电子注入层 5,在所述电子注入层上存在例如金属电极的上部电极 4。

[0084] OLED7 通常被封装,这在此没有示出。

[0085] 实例 1

[0086] 为了净化和研究升华点,将用于掺杂空穴导电层的五种已经提及的铜乙酰丙酮在升华设备中以小于 1.0×10^{-5} mbar 的基本压强升华。所述升华得到关于材料的颜色变化和升华温度的在下表中列出的结果:

[0087]

材料	初始颜色	升华范围	升华后的颜色
$\text{Cu}(\text{acac})_2$	蓝紫色	110–120°C	蓝紫色
$\text{Cu}(\text{tfac})_2$	紫色	95–100°C	紫色
$\text{Cu}(\text{hfac})_2$	深绿色	70°C @ 1×10^{-5} mbar	黑绿色
$\text{Cu}(\text{fod})_2$	绿色	60–70°C	绿色
$\text{Cu}(\text{dpm})_2$	紫色	70–80°C	紫色

[0088] 表格 4 :5 种铜乙酰丙酮的颜色特性和升华点

[0089] 这些试验示出:两种材料 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 和 $\text{Cu}(\text{tfac})_2$ 良好适合于真空处理。

[0090] 此外,在该上下文中研究五种铜乙酰丙酮在 THF、甲苯和氯苯中的可溶性,以便解释可能的溶液处理。在此示出,全部材料在所述的溶剂中能够短时间内完全地溶解并且因此也适合于承担溶液处理。

[0091] 例如,从氯苯中使用 $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 溶液作为掺杂材料是成功的、即具有显著的掺杂效果。同样地,能够在氯苯中测试来自溶液中的 $\text{Cu}(\text{fod})_2$, 其中能够观察到显著的掺杂效果。溶剂浓度在这两种情况下大约为 1.5% 并且层厚度为 90nm 至 100nm。

[0092] 实例 2

[0093] 通过热蒸发在 ITO (氧化铟锡 = 氧化锡掺杂的氧化铟) 电极(下部的透明电极 2) 上沉积 200nm 厚的空穴导电 NPB (= 双 -N, N', N' - (萘基 - 苯基) 联苯胺) 层。150nm 厚的铝层(上部电极 4)用作反向电极。4mm² 大的器件通过黑色菱形标记的电流电压特征曲线 (IV 特征曲线) 得到参考曲线,所述参考曲线在图 2 中示出。

[0094] 在两个其他的试验中,将掺杂材料 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 以相对于蒸发率 5% 和 10% 的浓度掺杂到 NPB 中。器件的衬底、层厚度和大小如已经在第一试验中提及。

[0095] 在此,具有 5% 浓度的器件得到借助正方形表示的特征曲线,并且具有 10% 浓度的器件通过三角形标记的特征曲线来表示。

[0096] 图 2 示出试验的图形化的总结,即 NPB (参考曲线) 和借助 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 掺杂的 NPB 的电流电压特征曲线。

[0097] 针对两种浓度能够示出,掺杂作用于 IV 特征曲线。

[0098] 具有 5% 特征曲线(正方形)的负电压的少量上升的不对称关系示出,掺杂在器件中引起所选择的浓度不足的效果。10% 特征曲线(三角形)的对称关系是成功掺杂的典型标志,但是不能够特别地对于正电压识别电流密度的显著的上升。

[0099] 实例 3

[0100] 在实例 2 的试验期间,未掺杂的 NPB 层和借助 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 掺杂的 NPB 层附加地分

别沉积在石英玻璃盘上。所述样品不具有电接触部并且仅用于测量各个层的吸收光谱和发射光谱。

[0101] 在此,纯 NPB 层(参考曲线)得到吸收光谱或者光致发光光谱的在图 3 中借助黑色菱形标记的示出的特征曲线。具有 5% 掺杂的 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 的样品得出以正方形示出的光谱,并且具有 10% 掺杂的 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 的样品得出以三角形标记的光谱。

[0102] 与吸收光谱(图 3)相比较而示出:纯 NPB 在吸收最大值(334nm)处具有提高至 3 倍的吸收。为此,借助 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 掺杂的层在 410nm-440nm 的范围内具有升高至纯 NPB 的吸收。这表明荷移络合物的形成,进而表明掺杂效果。在吸收光谱中,5% 的样品与 10% 的样品相比具有更高一些的吸收,但是整体上两者相当接近并且具有在实例 2 中根据电特征曲线示出的掺杂效果。

[0103] 图 3 示出 NPB 和借助 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 掺杂的 NPB 的吸收光谱。

[0104] 与 PL 光谱(图 4)相比较而示出:借助 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 掺杂的样品与纯 NPB 样品相比具有更高的发射。同时,能够观察到发射朝向更低波长的微小的移动。纯 NPB 在 444nm 处发射,而 5% 或 10% 掺杂的层在 440nm 或 438nm 处发射。由于掺杂引起的发射的移动又能够根据荷移络合物来解释。当然,在此新颖的是,铜乙酰丙酮的强化发射的效果。在掺杂物本身作为发射抑制剂(猝灭剂)已知的范围内,强化是不寻常的。

[0105] 实例 4

[0106] 类似于实例 2,在两个其他试验中,以相对于蒸发率 5% 和 10% 的浓度将 $\text{Cu}(\text{tfac})_2$ 掺杂材料掺杂到 NPB 中。器件的衬底、层厚度和大小如在实例 1 中提及。

[0107] 在此,具有 5% 浓度的器件得到借助正方形表示的特征曲线,并且具有 10% 浓度的器件通过三角形标记的特征曲线来表示。借助黑色菱形标记的特征曲线又示出来自纯 NPB 中的参考构件。

[0108] 对于两种浓度能够看出电流密度的上升以及类似对称的关系,这两者示出存在掺杂效果。在此,5% 线的水平区域在构件的方面不是电流边界,而是测量设备的遵从(测量边界)。5% 样品相对于 10% 样品更高的电流密度示出:掺杂材料浓度的最佳值位于 10% 之下。但是最佳浓度不必须强制地位于 5% 和 10% 之间,而是也能够还更低并且由此能够引起还更大的掺杂效果。

[0109] 来自具有 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 的实例 2 和具有 $\text{Cu}(\text{tfac})_2$ 的所述实例的试验中的比较示出:配位体的氟化在络合物中改进掺杂效果。因此能够认为,借助 $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 来进一步改进是可能的。如在实例 1 中已经提及, $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 当然对于真空处理是不可能的,而是仅对于溶液处理是可能的(见下面的实例)。

[0110] 图 5 示出 NPB 和借助 $\text{Cu}(\text{tcac})_2$ 掺杂的 NPB 的电流电压特征曲线。

[0111] 实例 5

[0112] 在来自实例 4 的试验期间,未掺杂的 NPB 层和借助 $\text{Cu}(\text{tfac})_2$ 掺杂的 NPB 层附加地分别沉积在石英玻璃盘上。所述样品不具有电接触部并且仅用于测量各个层的吸收光谱和发射光谱。

[0113] 在此,纯 NPB 参考层得到吸收光谱或者光致发光光谱的借助黑色菱形标记的特征曲线。具有 5% 掺杂的 $\text{Cu}(\text{tfac})_2$ 的样品得出以正方形示出的光谱,并且具有 10% 掺杂的 $\text{Cu}(\text{tfac})_2$ 的样品得出以三角形标记的光谱。

[0114] 与吸收光谱(图 6)相比较而示出:纯 NPB 在吸收最大值(334nm)处具有高至 3-4 倍的吸收。为此,借助 $\text{Cu}(\text{tfac})_2$ 掺杂的层在 410nm-440nm 的范围内具有升高至纯 NPB 的吸收,所述吸收然后在 450nm-550nm 之间再次低于纯 NPB。这表明荷移络合物的形成,进而表明掺杂效果。在吸收光谱中,10% 的样品与 5% 的样品相比具有大致更高的吸收,但是整体上两者显著低于纯 NPB,并且具有在实例 4 中根据电特征曲线示出的掺杂效果。在实例 4 中的掺杂效果对于 10% 的样品更低,并且在此,这与 5% 样品相比通过在吸收中的更小的下降而变得明显。

[0115] 与 PL 光谱(图 7)相比较而示出:同样如在实例 3 中,借助 $\text{Cu}(\text{tfac})_2$ 掺杂的样品与纯 NPB 样品相比具有更高的发射。同时,也能够观察到发射朝向更低波长的移动。纯 NPB 在 444nm 处发射,而 5% 或 10% 掺杂的层在 436nm 或 434nm 处发射。由于掺杂引起的发射的移动又能够根据荷移络合物来解释。当然,在此还新颖的是,铜乙酰丙酮的强化发射的效果。在掺杂物本身作为发射抑制剂(猝灭剂)已知的范围内,强化如已经提及的那样原本是不寻常的。

[0116] 图 6 示出 NPB 和以两种浓度中借助 $\text{Cu}(\text{tfac})_2$ 掺杂的 NPB 的吸收光谱。

[0117] 图 7 最后示出 NPB 和借助 $\text{Cu}(\text{tfac})_2$ 掺杂的 NPB 的 PL 光谱。

[0118] 如尤其为有机发光二极管(图 1)的有机电子器件的辉度(cd/m^2)、效率(cd/A)和使用寿命(h)强烈地与在发光层中的激子密度和载流子注入质量相关,并且此外也通过所述激子密度和载流子注入质量来限制。本发明描述一种由二次平面单核过渡金属络合物制成的空穴注入层,例如铜 2+-络合物,所述过渡金属络合物嵌入到空穴导电的基体中。

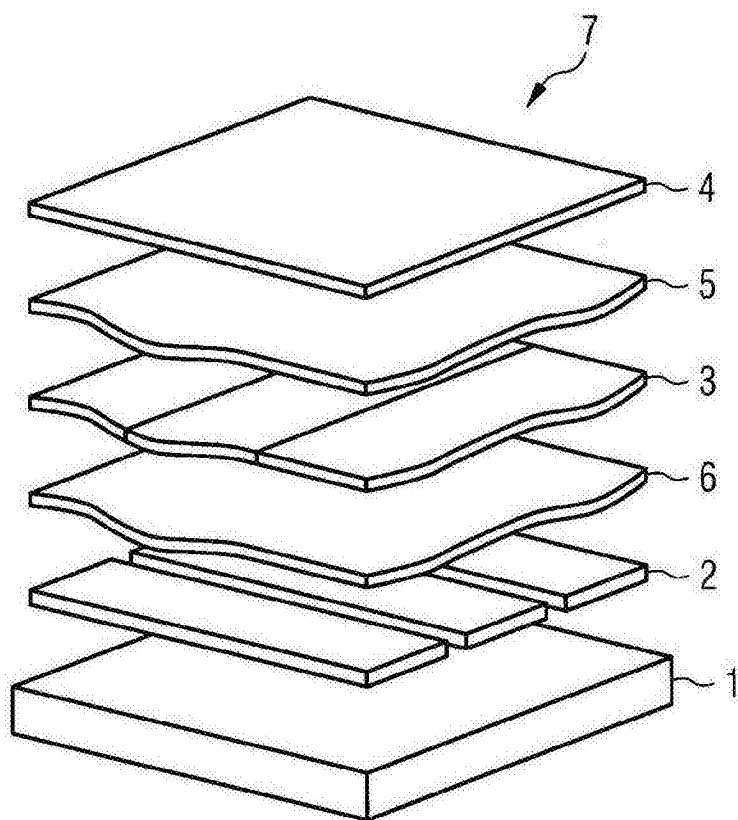


图 1

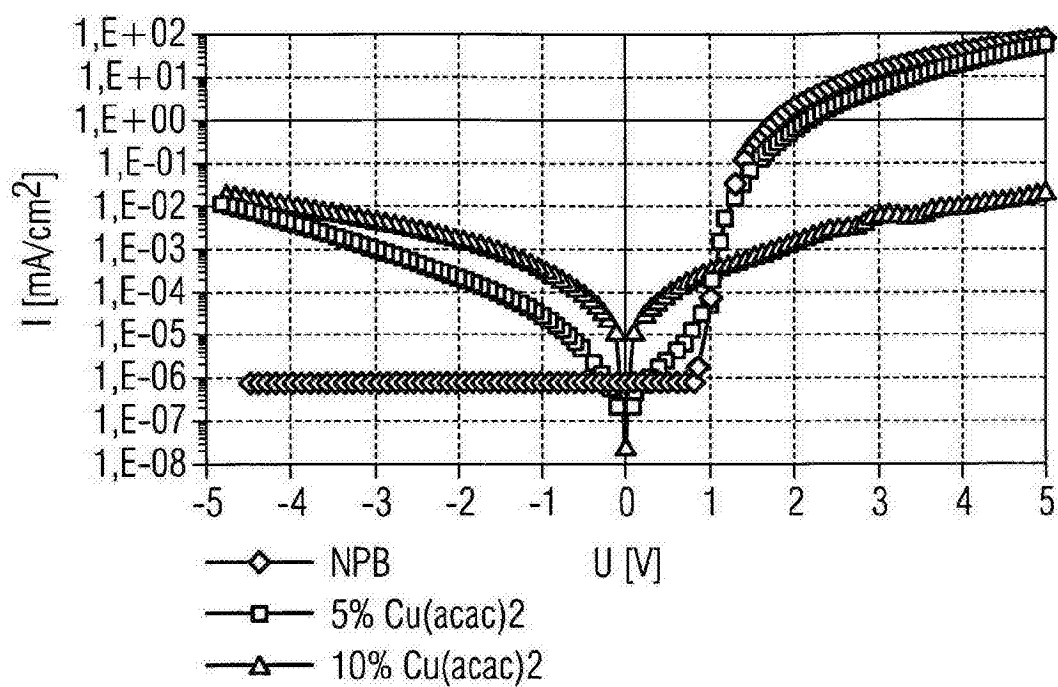


图 2

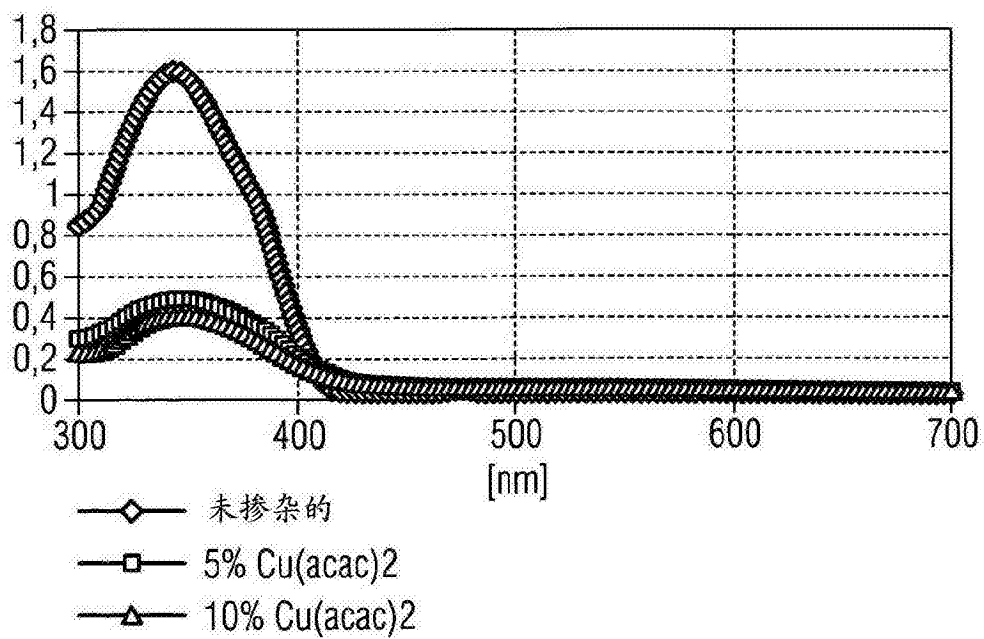


图 3

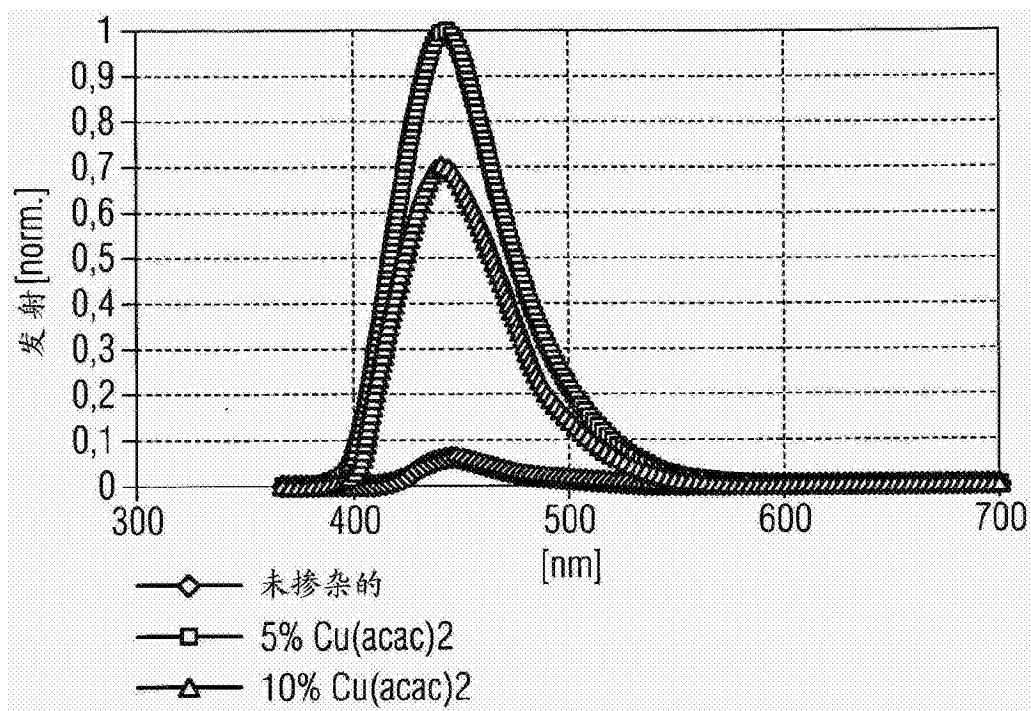


图 4

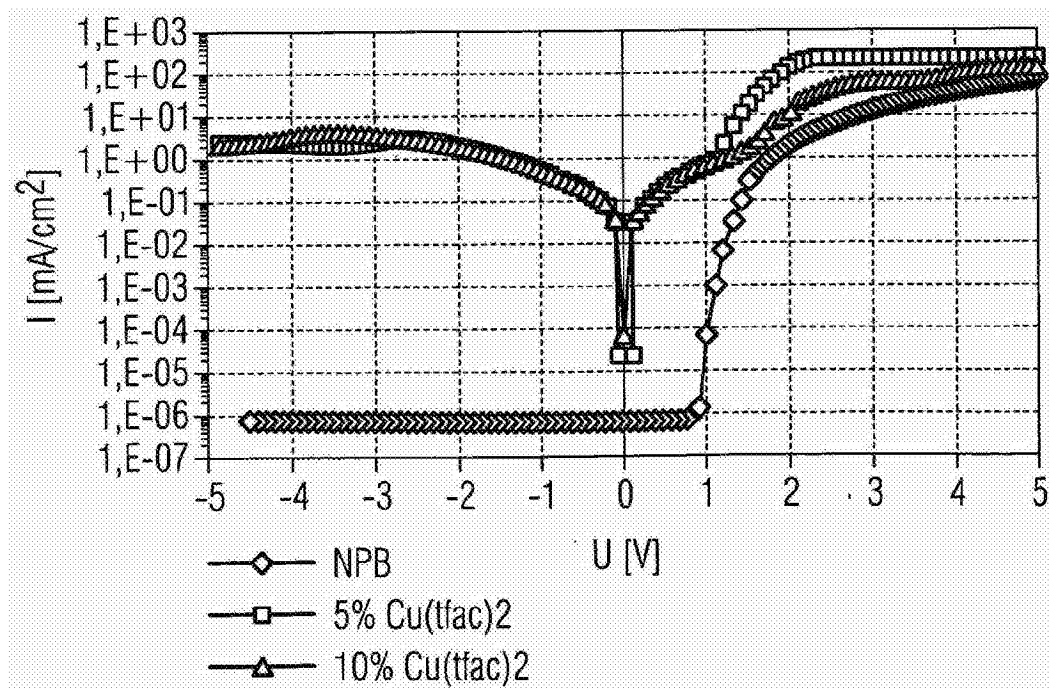


图 5

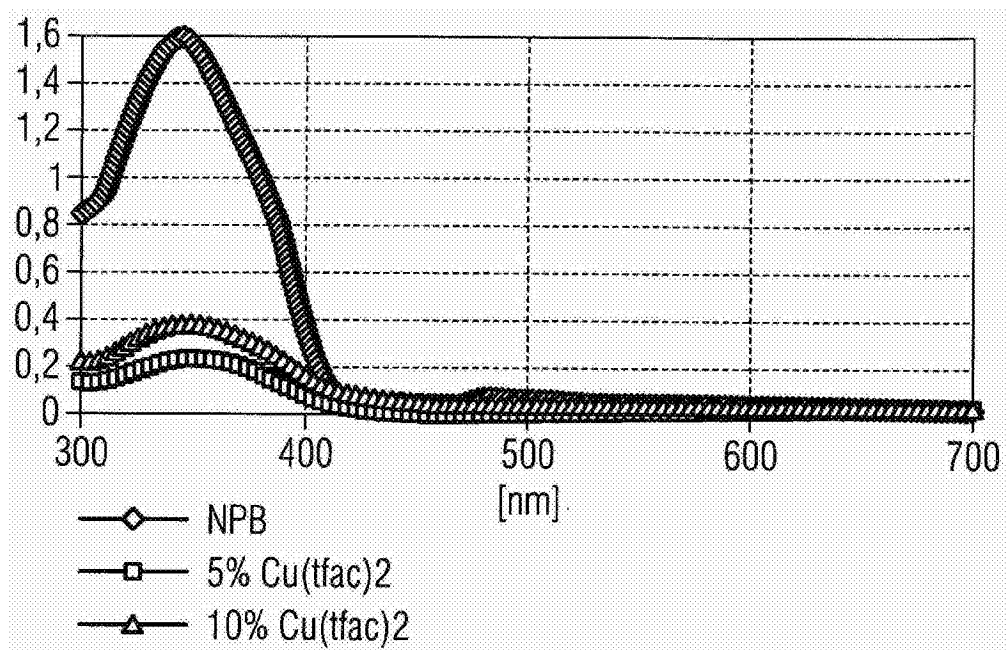


图 6

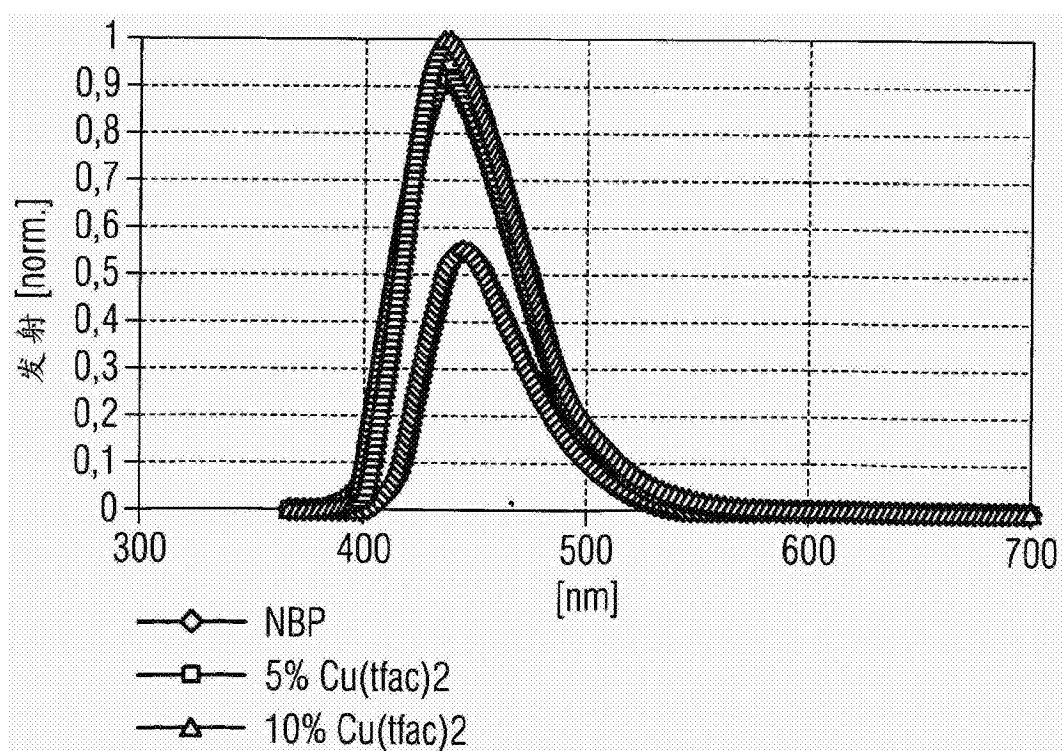


图 7

专利名称(译)	用于有机半导体器件的空穴导电层的掺杂材料及其应用		
公开(公告)号	CN102947414B	公开(公告)日	2016-04-27
申请号	CN201180018027.8	申请日	2011-03-31
[标]申请(专利权)人(译)	奥斯兰姆奥普托半导体有限责任公司		
申请(专利权)人(译)	欧司朗光电半导体有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	欧司朗光电半导体有限公司		
[标]发明人	大卫·哈特曼 扎比内·希什科夫斯基 安德烈亚斯卡尼茨 安娜·马尔滕贝格尔 维布克·萨尔费特 冈特·施密德 扬·豪克·韦姆肯		
发明人	大卫·哈特曼 扎比内·希什科夫斯基 安德烈亚斯·卡尼茨 安娜·马尔滕贝格尔 维布克·萨尔费特 冈特·施密德 扬·豪克·韦姆肯		
IPC分类号	C09K11/06 H01L31/0256 H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/0091 C09B57/008 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/188 H01L51/002 H01L51/0032 H01L51/0092 H01L51/504 H01L51/506 H01L51/5088 H01L51/5092 Y02E10/549		
代理人(译)	张春水 田军锋		
审查员(译)	张亚平		
优先权	102010013495 2010-03-31 DE		
其他公开文献	CN102947414A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及用于在有机电子器件中的空穴注入层的新型的金属有机物材料，其中所述有机电子器件尤其为如有机发光二极管（OLED）或者有机发光电化学池（OLEEC）或者有机场效应晶体管或者有机太阳能电池或者有机光检测器的发光器件。如尤其为有机发光二极管（图1）的有机电子器件的辉度（cd/m²）、效率（cd/A）和使用寿命（h）与在发光层中的激子密度和载流子注入质量极其相关，并且此外也通过所述激子密度和载流子注入质量来限制。本发明描述一种由二次平面单核过渡金属络合物制成的空穴注入层，例如铜²⁺-络合物，所述过渡金属络合物嵌入到空穴导电的基体中。

