



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105358652 B

(45)授权公告日 2018.02.16

(21)申请号 201480032443.7

(22)申请日 2014.06.06

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105358652 A

(43)申请公布日 2016.02.24

(30)优先权数据

13170862.0 2013.06.06 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.12.07

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/061883 2014.06.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/195482 EN 2014.12.11

(73)专利权人 诺瓦尔德股份有限公司

地址 德国德累斯顿

(72)发明人 弗朗索瓦·卡尔迪纳利

欧姆莱恩·法德尔 迈克·策尔纳

卡斯滕·罗特 莫罗·富尔诺

(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 王潜 郭国清

(51)Int.Cl.

C07F 9/53(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

(56)对比文件

W0 2013079678 A1, 2013.06.06,

M. Akazome et al., "Synthesis, Solid-
State Structures, and Aggregation Motifs
of Phosphines and Phosphine Oxides
Bearing One 2-Pyridone Ring".《J. Org.
Chem.》.2000,第65卷(第21期),第6917-6921页.

审查员 彭诚诚

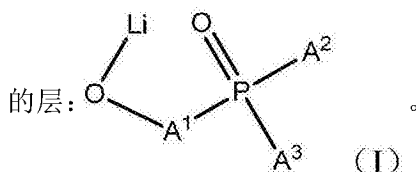
权利要求书2页 说明书13页 附图4页

(54)发明名称

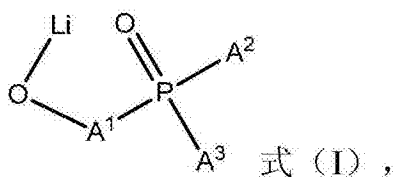
有机电子器件

(57)摘要

本发明涉及一种有机电子器件,其包含第一
电极,第二电极,以及在所述第一和所述第二电
极之间的包含根据式(I)的化合物的基本上有机



1. 一种有机电子器件,其包含第一电极,第二电极,以及在所述第一和所述第二电极之间的包含根据式(I)的化合物的基本上有机的层:



其中A¹是C₆-C₃₀亚芳基或在芳族环中包含至少一个选自O、S和N的原子的C₂-C₃₀亚杂芳基,并且A²和A³中的每个独立地选自C₆-C₃₀芳基和在芳族环中包含至少一个选自O、S和N的原子的C₂-C₃₀杂芳基,并且其中:

i) A¹是在芳族环中包含至少一个选自O、S和N的原子的C₂-C₃₀亚杂芳基

和/或

ii) A²和A³中的至少一个是在芳族环中包含至少一个选自O、S和N的原子的C₂-C₃₀杂芳基。

2. 根据权利要求1所述的有机电子器件,其中A¹是C₆-C₁₂亚芳基或C₂-C₁₂亚杂芳基。

3. 根据权利要求1或2所述的有机电子器件,其中A²和A³中的每个独立地选自C₆-C₁₀芳基或C₂-C₁₂杂芳基。

4. 根据权利要求1所述的有机电子器件,其中A²和A³独立地选自苯基和吡啶基。

5. 根据权利要求1所述的有机电子器件,其中所述基本上有机的层包含电子传输基质化合物。

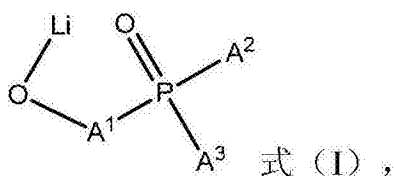
6. 根据权利要求5所述的有机电子器件,其中所述电子传输基质化合物包含咪唑或P=O官能团。

7. 根据权利要求5所述的有机电子器件,其中所述根据式(I)的化合物和所述电子传输基质化合物以均质混合物的形式存在于所述基本上有机的层中。

8. 根据权利要求1所述的有机电子器件,其中所述器件选自有机发光二极管、有机太阳能电池和有机场效应晶体管。

9. 根据权利要求8所述的有机电子器件,其中所述器件是所述第一电极为阳极、所述第二电极为阴极的有机发光二极管,并且所述器件还包含在所述阳极和所述阴极之间的发光层,并且其中所述基本上有机的层被包含在所述阴极和所述发光层之间。

10. 根据式(I)的化合物:



其中A¹是C₆-C₃₀亚芳基或在芳族环中包含至少一个选自O、S和N的原子的C₂-C₃₀亚杂芳基,并且A²和A³中的每个独立地选自C₆-C₃₀芳基和在芳族环中包含至少一个选自O、S和N的原子的C₂-C₃₀杂芳基,并且其中:

i) A¹是在芳族环中包含至少一个选自O、S和N的原子的C₂-C₃₀亚杂芳基

和/或

ii) A²和A³中的至少一个是在芳族环中包含至少一个选自O、S和N的原子的C₂-C₃₀杂芳基

基。

11. 根据权利要求10所述的化合物,其中A¹是C₆-C₁₂亚芳基或C₂-C₁₂亚杂芳基。

12. 根据权利要求10或11所述的化合物,其中A²和A³中的每个独立地选自C₆-C₁₀芳基或C₂-C₁₂杂芳基。

13. 根据权利要求10所述的化合物,其中A²和A³独立地选自苯基和吡啶基。

14. 根据权利要求10所述的化合物,其选自如下物质的锂盐:(3-羟基吡啶-2-基)二苯基氧化膦,(8-羟基喹啉-7-基)二苯基氧化膦,(3-羟基喹啉-2-基)二苯基氧化膦,(2-羟基吡啶-3-基)二苯基氧化膦。

15. 选自(3-羟基吡啶-2-基)二苯基氧化膦、(8-羟基喹啉-7-基)二苯基氧化膦、(3-羟基喹啉-2-基)二苯基氧化膦的化合物,所述化合物作为用于制备根据权利要求14所述的锂盐的中间体。

16. 电掺杂的半导体材料,其包含至少一种电子传输基质化合物和至少一种根据权利要求10-14中的任一项所述的化合物。

有机电子器件

[0001] 本发明涉及有机电子器件,涉及用于这种有机电子器件中的特定化合物,和涉及包含本发明化合物的半导体材料。

[0002] 有机半导体可被用于制造简单的电子组件,例如电阻器、二极管、场效应晶体管,以及光电组件如有机发光器件,例如有机发光二极管(OLED)。有机半导体和使用它们的器件的工业和经济意义反映在对该主题的越来越多的工业关注上。

[0003] OLED基于其中电子-空穴对即所谓的激子在发光下复合的电致发光的原理。为此,以其中至少一个有机膜作为有源材料布置在两个电极之间的夹层结构的形式构造OLED,正和负电荷载流子通过施加在电极上的外部电压被注入有机材料中,并且随后的电荷传输使空穴和电子到达有机层(发光层,LEL)中的复合区,其中发生相反带电的电荷载流子向单重态和/或三重态激子的复合。

[0004] 随后激子的辐射复合引起发射有用的可见光。为了使这种光可以离开组件,电极中的至少一个必须是透明的。通常,透明电极由指定为TCO(透明导电氧化物)的导电氧化物构成。或者,可以使用非常薄的金属电极。OLED制造中的起点是在上面施加OLED的各个层的基底。如果最接近基底的电极是透明的,则该组件被指定为“底部发光OLED”。如果另一个电极被设计为是透明的,则该组件被指定为“顶部发光OLED”。OLED的层可包含小分子、聚合物,或是混合的。

[0005] 不断对OLED的工作参数进行改进以提高整体的功率效率。一个重要参数是工作电压,其可通过改进电荷载流子的传输和/或降低能量势垒如从电极的注入势垒来进行调节。另一个重要的数字是量子效率,以及非常相关的是器件的寿命。其它有机器件如有机太阳能电池也需要改进效率,现今,该效率最多为约10%。

[0006] 像OLED一样,有机太阳能电池在两个电极之间具有堆叠有机层。在太阳能电池中,必须存在至少一个负责吸收光的有机层和分离通过吸收(光活化,photo-active)产生的激子的界面。该界面可以是双层异质结、体异质结,或者例如在梯级界面中可以包含多个层。也可以设置敏化层(sensitizing layer)和其它层。为了增加效率,需要好的电荷载流子传输,在一些器件结构中传输区必须不吸收光,因此传输层和光活化层可包含不同的材料。也可以采用电荷载流子和/或激子阻挡层。现今,最高效率的太阳能电池是多层太阳能电池,一些器件结构通过连接单元(也称作复合层)进行堆叠(多结太阳能电池)和连接;但是,如果找见恰当的材料,则单结太阳能电池可具有高性能。在US2009217980中或在US2009235971中给出了太阳能器件的实例。

[0007] 与OLED和有机太阳能电池不同,晶体管不需要掺杂整个半导体(通道)层,因为可用的电荷载流子的浓度由第三电极(栅极)供给的电场所决定。然而,常规有机薄膜晶体管(OTFT)需要非常高的电压来工作。需要降低该工作电压;这种优化可以例如用合适的注入层完成。

[0008] 有机晶体管也称作有机场效应晶体管。预期大量的OTFT可被用于例如非接触识别标签(RFID)的廉价集成电路中但也可用于屏幕控制。为了实现廉价的应用,通常需要薄层工艺来制造晶体管。近年来,性能特征已经改进到可预见有机晶体管的商业化的程度。例

如,空穴的高达 $5.5\text{cm}^2/\text{Vs}$ 的高场效应迁移率已在利用并五苯的OTFT中进行了报道(Lee等, Appl.Lett. (应用快报) 88,162109 (2006))。典型的有机场效应晶体管包含:在工作期间形成导电通道的有机半导体材料的有源层(半导体层),与该半导体层交换电荷的漏极和源极,和通过介电层与该半导体层电绝缘的栅极。

[0009] 清楚地需要改进有机电子器件中的电荷载流子注入和/或传导性。降低或消除电极与电子传输材料(ETM)之间的电荷注入的势垒强有力地促成器件效率的提高。现今,存在两种主要方法来降低有机电子器件的电压和提高有机电子器件的效率:改进电荷载流子注入和改进传输层的传导性。两种方法可以组合使用。

[0010] 例如,US 7074500公开了一种OLED的组件结构,其导致大幅改进了从电极到有机层中的电荷载流子注入。这一效果基于在电极界面处在有机层中的相当大的能级带弯(band bending),其结果是基于隧道机制的电荷载流子注入是可行的。掺杂层的高传导性也降低了在OLED工作期间发生的电压下降。OLED中在电极和电荷载流子传输层之间可能存在的注入势垒是与热力学调节的最小工作电压相比,工作电压升高的主要原因之一。为此,已经做出了许多尝试以降低注入势垒,例如通过使用具有低逸出功的阴极材料,例如金属如钙或钡。然而,这些材料是高反应性的,难以处理且仅在有限的程度适合作为电极材料。而且,通过使用这种阴极产生的任何工作电压下降仅是片面的(partial)。

[0011] 具有低逸出功的金属特别是碱金属如Li和Cs经常被用作阴极材料或促进电子注入的注入层。它们还被广泛用作电掺杂剂以便增加ETM的传导性,参见例如US6013384、US6589673。金属如Li或Cs提供基质中的高传导性,否则基质将难以进行掺杂(例如BPhen、Alq₃)。

[0012] 然而,低逸出功金属的使用具有几种缺点。众所周知,金属可容易地扩散经过半导体,最终到达光学有源层并猝灭激子,由此降低器件的效率和寿命。另一个缺点是它们在暴露于空气时非常容易氧化。因此,使用这种金属作为掺杂剂、注入或阴极材料的器件需要在制造期间严格排除空气和之后严格封装。另一个众所周知的缺点是,掺杂剂的超过10摩尔%的更高掺杂浓度可能在掺杂的电荷传输层中增加不想要的光吸收。又一个问题是许多简单的氧化还原掺杂剂如Cs的高挥发性,导致在器件组装过程的交叉污染,从而使得它们在器件制作工具中的使用困难。

[0013] 另一个代替ETM用n型掺杂剂和/或注入材料的金属的方法是使用具有强供体性质的化合物,例如与碱土金属相比具有相似或稍低的掺杂/注入能力的四(1,3,4,6,7,8-六氢-2H-嘧啶并[1,2-a]嘧啶)二钨(II) (W₂(hpp)₄)或Co(Cp*)₂ (US2009/0212280, W02003/088271)。这些化合物具有比碱金属更有利的较低的挥发性,并且它们在掺杂层中的扩散被它们的高分子量强有力地阻止,然而,由于它们仍然高的供电子能力,它们暴露于空气时仍然经历快速的衰减,这使得它们在器件制造中的处理同样困难。

[0014] 另一个可选方法在于将金属有机络合物如噻啉锂(LiQ)混合到电子传输层中。电压改进的确切机制尚不足够清楚。与掺杂有强还原性金属或掺杂有强还原性有机氧化还原掺杂剂的器件相比,使用LiQ作为改进电压的电掺杂剂的器件仍显示显著更高的工作电压。

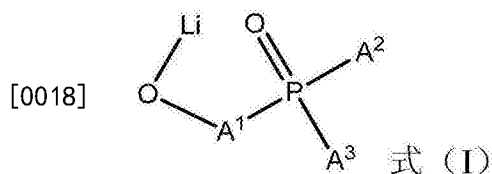
[0015] 因此,非常期望提供如下的材料,所述材料具有高掺杂/电荷注入能力,允许高效的有机电子器件,基本上保持器件的长期稳定性,并且所述材料在空气中极其稳定。

[0016] 因此,本发明的一个目的是提供如下的有机电子器件,其克服了现有技术的上述

限制并与现有技术的电子器件相比在降低的工作电压和更高的功率效率方面具有改进的性能。本发明的另一个目的是能够实现具有改进性能的有机电子器件的化合物。本发明的第三个目的是包含本发明化合物的半导体材料。

发明内容

[0017] 通过一种有机电子器件实现第一目的,所述有机电子器件包含第一电极,第二电极,以及在所述第一和所述第二电极之间的包含根据式(I)的化合物的基本上有机的层:



[0019] 其中A¹是C₆-C₃₀亚芳基或在芳族环中包含至少一个选自O、S和N的原子的C₂-C₃₀亚杂芳基,并且A²和A³中的每个独立地选自C₆-C₃₀芳基和在芳族环中包含至少一个选自O、S和N的原子的C₂-C₃₀杂芳基,并且其中:

[0020] i) A¹是在芳族环中包含至少一个选自O、S和N的原子的C₂-C₃₀亚杂芳基

[0021] 和/或

[0022] ii) A²和A³中的至少一个是在芳族环中包含至少一个选自O、S和N的原子的C₂-C₃₀杂芳基。

[0023] 所述芳基、杂芳基、亚芳基或亚杂芳基可以是未取代的或用包含C和H的基团取代或用另外的LiO基团取代。认为在芳基、杂芳基、亚芳基或亚杂芳基基团中的给定C计数还包括在所述基团中存在的全部取代基。

[0024] 认为术语取代或未取代的亚芳基或亚杂芳基代表衍生自取代或未取代的芳烃或杂芳烃的二价基团,其中在式(I)中与A¹相邻的两个结构部分(OLi基团和POA²A³基团)直接连接到所述亚芳基或亚杂芳基基团的芳族环。简单亚芳基的实例是邻位亚苯基、间位亚苯基和对位亚苯基;多环亚芳基可使它们的相邻基团连接在同一芳族环上或在两个不同芳族环上。

[0025] 在衍生自多环(杂)芳烃的亚(杂)芳基的情况下,邻位、间位和对位取代的定义通常如下。其中OLi和POA²A³连接至在同一芳族环中相互直接连接的两个相邻碳原子的亚(杂)芳基被认为是邻位亚(杂)芳基。取代基OLi和POA²A³连接至刚性芳烃结构的相对侧使得与这些取代基键合的键平行的全部亚(杂)芳基被定义为对位亚(杂)芳基,而在间位亚(杂)芳基中,在连接OLi和POA²A³的C原子之间至少有一个原子且连接OLi和POA²A³部分的键之间的角度不同于180°(在刚性芳族结构中),或者在例如由单键结合在一起的两个或更多个刚性亚(杂)芳基子结构中是可变的。

[0026] 一般性的对位亚(杂)芳基的实例包括萘-1,4-二基、萘-1,5-二基、萘-2,6-二基、1,1'-联苯-4,4'-二基、吡啶-2,5-二基、喹啉-2,6-二基、喹啉-3,7-二基、喹啉-4,8-二基、喹啉-5,8-二基。一般性的间位亚(杂)芳基的实例是萘-1,3-二基、萘-1,6-二基、萘-1,7-二基、萘-1,8-二基、萘-2,7-二基、1,1'-联苯-3,4'-二基、1,1'-联苯-2,4'-二基、1,1'-联苯-2,4'-二基、1,1'-联苯-2,3'-二基、1,1'-联苯-3,3'-二基、1,1'-联苯-2,2'-二基、吡啶-2,6-二基、吡啶-2,4-二基、吡啶-3,5-二基、喹啉-2,8-二基、噻吩-2,4-二基、噻吩-2,5-二基、

呋喃-2,4-二基、呋喃-2,5-二基。

[0027] 优选地, A^1 是 C_6-C_{12} 亚芳基或 C_2-C_{12} 亚杂芳基。甚至优选地, A^2-A^3 中的每个独立地选自 C_6-C_{10} 芳基或 C_2-C_{12} 杂芳基。更优选地, A^2 和 A^3 两者都独立地选自苯基和吡啶基。最优选地, A^1 是亚苯基或吡啶-二基。

[0028] 在一个优选实施方式中, 所述基本上有机的层包含电子传输基质化合物。

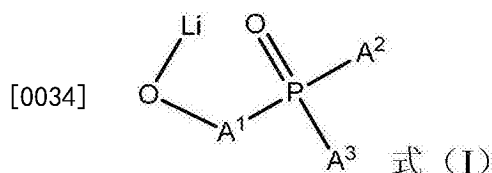
[0029] 在另一个优选实施方式中, 所述电子传输基质包含咪唑或 $P=O$ 官能团。

[0030] 而且, 根据式 (I) 的化合物和所述电子传输基质化合物优选以均质混合物的形式存在于所述基本上有机的层中。

[0031] 此外, 所述有机电子器件可选自有机发光二极管、有机太阳能电池和有机场效应晶体管。

[0032] 优选如下的有机电子器件, 其中所述器件是第一电极为阳极、第二电极为阴极的有机发光二极管, 所述器件还包含阳极和阴极之间的发光层, 并且其中所述基本上有机的层被包含在阴极和LEL之间。可选地或另外地, 有机电子器件的LEL包含发光聚合物。

[0033] 通过根据式 (I) 的化合物实现本发明的第二目的



[0035] 其中 A^1 是 C_6-C_{30} 亚芳基或在芳族环中包含至少一个选自O、S和N的原子的 C_2-C_{30} 亚杂芳基, 并且 A^2 和 A^3 中的每个独立地选自 C_6-C_{30} 芳基和在芳族环中包含至少一个选自O、S和N的原子的 C_2-C_{30} 杂芳基, 并且其中:

[0036] i) A^1 是在芳族环中包含至少一个选自O、S和N的原子的 C_2-C_{30} 亚杂芳基

[0037] 和/或

[0038] ii) A^2 和 A^3 中的至少一个是在芳族环中包含至少一个选自O、S和N的原子的 C_2-C_{30} 杂芳基。

[0039] 所述芳基、杂芳基、亚芳基或亚杂芳基可以是未取代的或用包含C和H的基团取代或用另外的LiO基团取代。认为在芳基、杂芳基、亚芳基或亚杂芳基基团中的给定C计数还包括在所述基团中存在的全部取代基。

[0040] 优选地, A^1 是 C_6-C_{12} 亚芳基或 C_2-C_{12} 亚杂芳基。甚至优选地, A^2-A^3 中的每个独立地选自 C_6-C_{10} 芳基或 C_2-C_{12} 杂芳基。更优选地, A^2 和 A^3 两者都独立地选自苯基和吡啶基。最优选地, A^1 是亚苯基或吡啶-二基。

[0041] 根据式 (I) 的化合物在有机电子器件中的优选应用是作为器件的电子传输层中的电掺杂剂和/或与器件的电子传输层相邻的电掺杂剂。

[0042] 通过包含至少一种电传输基质化合物和至少一种根据式 (I) 的化合物的电掺杂半导体材料来实现本发明的第三个目的。

具体实施方式

[0043] 优选地, 根据式 (I) 的化合物被用于传输和/或注入层中, 更优选用于电子传输层和/或电子注入层中, 最优选以根据本发明的电掺杂半导体材料的形式使用。

[0044] 根据式(I)的化合物是空气稳定的且能够被蒸发而不分解。它们也在多种溶剂中是可溶的。这使得根据式(I)的化合物特别易于在制造工艺中使用。

[0045] 本发明有机电子器件优选包含包括基底、阳极和阴极的层状结构,所述至少一个基本上有机的层在层状结构内被设置在阳极和阴极之间。

[0046] 所述基本上有机的层可还包含电子传输基质化合物。优选地,电子传输基质化合物和根据式(I)的化合物形成均质混合物。化合物(I)优选构成基本上有机的层的10重量%以上。更优选40重量%以上。然而,对于电子传输层,优选电子传输基质是该层的主要组分。

[0047] 作为电子传输层的基质材料,可以例如使用富勒烯如C₆₀,噻二唑衍生物如2-(4-联苯)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噻二唑,喹啉-系化合物如双(苯基喹喔啉),或低聚噻吩,茈萘衍生物如茈萘四甲酸二酐,萘衍生物如萘四甲酸二酐,或其它作为电子传输材料中的基质而已知的相似化合物。

[0048] 优选电子传输材料包含氧化磷或咪唑官能团。

[0049] 很适合作为电子传输材料的化合物是来自如下的化合物:

[0050] -US2007/0138950,优选地,第22页的化合物(1)和(2),第23页的化合物(3)、(4)、(5)、(6)和(7),第25页的化合物(8)、(9)和(10),和第26页的化合物(11)、(12)、(13)和(14),所述化合物通过参考并入本文中;

[0051] -US2009/0278115A1,优选地,第18页的化合物(1)和(2),所述化合物通过参考并入本文中;

[0052] -来自US2007/0018154的化合物,优选权利要求10的化合物,第19页的式1-1、1-2、1-3、1-4、1-5、1-6,第20至26页的1-7至1-146。来自US2008/0284325A1的化合物,优选第4页的化合物:2-(4-(9,10-二苯基蒽-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑、2-(4-(9,10-二([1,1'-联苯]-2-基)蒽-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑、2-(4-(9,10-二(萘-1-基)蒽-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑、2-(4-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑、2-(4-(9,10-二([1,1':3',1''-三联苯]-5'-基)蒽-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑,和第5页的化合物,所述化合物通过参考并入本文中;

[0053] -来自US2007/0222373的萘衍生物,优选地,来自第17页的化合物(A-1)和(A-2),来自第18页的化合物(A-3)和来自第19页的(A-4),所述化合物通过参考并入本文中;

[0054] -来自US2008/0111473的化合物,优选地,第61页的化合物1,第62页的化合物2,第63页的化合物3和4,第64页的化合物5,第65页的化合物6,所述化合物通过参考并入本文中;

[0055] -US2010/0157131的来自第20页的化合物H-4,第12页的化合物(1)和(2),所述化合物通过参考并入本文中;

[0056] -来自US2010/0123390的根据通式(1)的化合物,优选地,化合物H4、H5,第21页, H7,第22页, H11、H12、H13,第23页, H16和H18,第24页,所述化合物通过参考并入本文中;

[0057] -US2007/0267970,优选2-([1,1'-联苯]-4-基)-1-(4-(10-(萘-2-基)蒽-9-基)苯基)-2,7a-二氢-1H-苯并[d]咪唑(化合物1),2-([1,1'-联苯]-2-基)-1-(4-(10-(萘-2-基)蒽-9-基)苯基)-2,7a-二氢-1H-苯并[d]咪唑(化合物2)。来自US2007/0196688的化合物(C-1),第18页,所述化合物通过参考并入本文中;

[0058] 其它合适的化合物是7-(4'-(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基)-[1,1'-联苯]-4-

基)二苯并[c,h]吡啶,(3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦(在本申请的实施例中命名为A1),(4-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦(在本申请的实施例中命名为A2),7-(4-(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基)苯基)二苯并[c,h]吡啶。

[0059] 合适的空穴传输材料(HTM)可例如为来自二胺类的HTM,其中至少在两个二胺氮之间提供一个共轭体系。实例为N4,N4'-二(萘-1-基)-N4,N4'-二苯基-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺(HTM1),N4,N4,N4'',N4''-四([1,1'-联苯]-4-基)-[1,1':4',1''-三联苯]-4,4''-二胺(HTM2),N4,N4''-二(萘-1-基)-N4,N4''-二苯基-[1,1':4',1''-三联苯]-4,4''-二胺(HTM3)。二胺的合成在文献中很好地进行了描述;许多二胺HTM是容易商购获得的。

[0060] 将理解上述基质材料还可以与彼此或与本发明背景中的其它材料的混合物形式使用。将理解还可使用合适的具有半导体性质的其它有机基质材料。

[0061] 在另一个优选实施方式中,所述基本上有机的层存在于pn结中,所述pn结具有至少两个层即p型层和n型层,和其间任选的中间层i,其中中间层i和/或n型层是基本上有机的半导体层。

[0062] 所述有机电子器件还可另外包含聚合物半导体层。

[0063] 最优选地,所述有机电子器件是太阳能电池或发光二极管。

[0064] 所述有机电子器件还可是包含半导体通道、源极和漏极的场效应晶体管,所述基本上有机的层被设置在源极和漏极中的至少一者与半导体通道之间。

[0065] 在另一个最优选的实施方式中,包含根据式(I)的化合物的基本上有机的层是电子注入层和/或电子传输层。

[0066] 本发明有机电子器件的任何层,尤其是所述基本上有机的层,可以通过已知技术,例如真空热蒸发(VTE)、有机气相沉积、激光诱导的热转印、旋涂、刮刀或狭缝涂布、喷墨印刷等进行沉积。制造根据本发明的有机电子器件的优选方法是真空热蒸发。

[0067] 令人惊讶地发现,本发明有机电子器件克服了现有技术器件的缺点,并与现有技术的电子器件相比,例如在效率方面具有特别改进的性能。

[0068] 注入层

[0069] 在优选的实施方式中,具有根据式(I)的化合物作为其主要组分的基本上有机的层与阴极相邻,优选在阴极与ETL(电子传输层)或HBL(空穴阻挡层)中的一者之间。本发明具有的优点在于,尤其对于非倒置(non-inverted)结构,最简单的形式也是与不使用注入层的结构相比具有显著改进的性能的形式。根据式(I)的化合物可作为纯层的形式使用,且于是优选是电子传输层(ETL或HBL)与阴极之间唯一的层。在OLED的这方面,如果发光区远离阴极,则EML(发光体层)和ETL基质可相同。在另一个实施方式中,ETL和EML是组成不同的层,优选是基质不同的层。

[0070] 在有机电子器件中作为注入层的这种纯层具有优选0.5nm和5nm之间的厚度。

[0071] 包含根据式(I)的化合物的层的厚度是标称厚度,这种厚度通常通过材料密度的知识从沉积在一定面积上的质量进行计算。例如,利用真空热蒸发VTE的情况下,标称厚度是由厚度检测设备指示的值。实际上,因为所述层不是均质的,且至少在一个界面处不是平的,所以难以测量其最终厚度,在这种情况下,可使用平均值。在这方面,阴极是任选具有任何表面改性以改进其电性质例如以改进其逸出功或传导性的导电层。优选地,阴极是双层,更优选地,其是单层以避免复杂性。

[0072] 半导体层

[0073] 更优选的是所述有机层是与阴极相邻且包含根据式 (I) 的化合物的电子传输层。如果ETL与阴极直接相邻,则这一简化具有不需要另外的注入层的优点。或者,可在ETL和阴极之前设置另外的注入层。如已在上面所示的,这一另外的层可以是具有根据式 (I) 的化合物作为其主要组分的层。在一个更优选的实施方式中,ETL在阴极下面(其间没有其它层),其中阴极是顶部电极,其在形成ETL之后形成(非倒置结构)。

[0074] 对于OLED,如果发光区远离阴极,则LEL(发光层)和ETL基质可以相同。在另一个实施方式中,ETL和LEL是组成不同的层,优选是基质不同的层。

[0075] 聚合物混合式OLED或太阳能电池

[0076] 在另一个优选实施方式中,包含根据式 (I) 的化合物的基本上有机的层优选在阴极和聚合物层之间与聚合物半导体组合使用,其中所述聚合物层优选包含器件的光电活性区(OLED的发光区或太阳能电池的吸收区)。包含根据式 (I) 的化合物或由其组成的层的所有替代层可与所述聚合物层组合使用。示例性替代层可以是由根据式 (I) 的化合物组成的注入层,包含该化合物和金属的注入层,具有该化合物且有或没有金属的电子传输层。于是,只要化合物 (I) 的电子注入能力高,则强有力地改进与阴极的电子界面。

[0077] 电掺杂

[0078] 本发明可被用作有机半导体层的常规氧化还原掺杂的替代。就使用术语氧化还原掺杂而言,其意味着使用如上所述的强氧化或还原剂的电掺杂的特定情况。该掺杂也被称作电荷转移掺杂。已知,相对于未掺杂基质的电荷载流子密度,氧化还原掺杂增加了半导体基质的电荷载流子密度。与未掺杂的半导体基质相比,电掺杂的半导体层还可具有增加的有效迁移率。

[0079] US2008227979详细公开了用无机掺杂剂和用有机掺杂剂对也称作基质的有机传输材料进行掺杂。基本上,发生从掺杂剂到基质的有效电子转移,从而增加基质的费米能级。为了在p型掺杂情况中的有效转移,掺杂剂的LUMO能级优选比基质的HOMO能级更负,或比基质的HOMO能级至少稍微正不多于0.5eV。对于n型掺杂的情况,掺杂剂的HOMO能级优选比基质的LUMO能级更正,或比基质的LUMO能级至少稍微负不低于0.5eV。更加期望的是,从掺杂剂到基质的能量转移的能级差小于+0.3eV。

[0080] 掺杂的空穴传输材料的典型实例为:HOMO能级为约-5.2eV的酞菁铜(CuPc),其掺杂有LUMO能级为约-5.2eV的四氟-四氰基醌二甲烷(F4TCNQ);掺杂有F4TCNQ的酞菁锌(ZnPc)(HOMO=-5.2eV);掺杂有F4TCNQ的a-NPD(N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺);掺杂有2,2'-(全氟萘-2,6-二亚基)二丙二腈的a-NPD(PD1);掺杂有2,2',2''-(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(对-氰基四氟苯基)乙腈)的a-NPD(PD2)。在本申请的实施例中,PD2被用作p型掺杂剂。

[0081] 本发明的优选方式之一是如下的OLED,所述OLED的空穴传输侧包含p型掺杂剂且电子传输侧包含根据式 (I) 的材料。例如:具有p型掺杂的HTL和ETL的OLED,所述ETL具有ETM和根据式 (I) 的材料。

附图说明

[0082] 图1示出本发明有机电子器件的第一实施方式;

[0083] 图2示出本发明有机电子器件的第二实施方式；

[0084] 图3示出本发明有机电子器件的第三实施方式。

[0085] 图4和5示出全部在基质A1中包含化合物D1的本发明器件相比于包含现有技术化合物C2和C3的器件的电流-电压和电流-效率曲线。

[0086] 图6和7示出都在基质A2中包含化合物D1的本发明器件相比于包含现有技术化合物C2的器件的电流-电压和电流-效率曲线。

[0087] 图8和9示出都在基质A3中包含化合物D1的本发明器件相比于包含现有技术化合物C3的器件的电流-电压和电流-效率曲线。

[0088] 有机电子器件

[0089] 图1以形成OLED或太阳能电池的堆叠层的形式示出了本发明有机电子器件的第一实施方式。在图1中,10是基底,11是阳极,12是EML或吸收层,13是EIL(电子注入层),14是阴极。

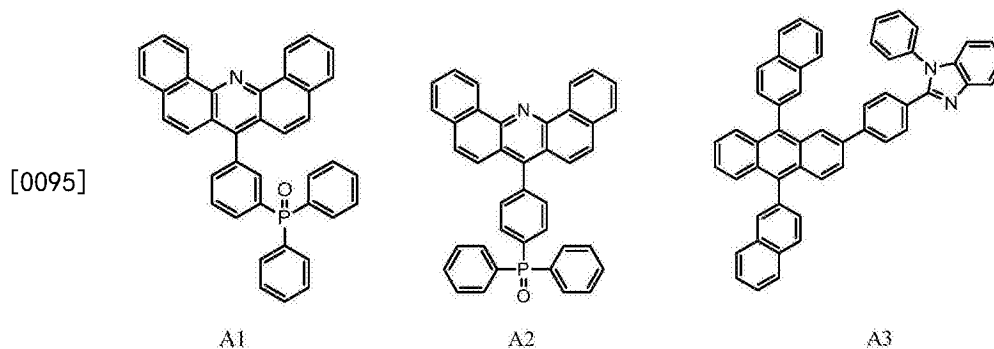
[0090] 层13可以是根据式(I)的化合物的纯层。阳极和阴极中的至少一者至少是半透明的。倒置结构也是可预见的(未示出),其中阴极在基底上(阴极比阳极更靠近基底且层11-14的顺序倒转)。该堆叠件可包含另外的层,例如ETL、HTL等。

[0091] 图2以形成OLED或太阳能电池的堆叠层的形式表示本发明有机电子器件的第二实施方式。在此,20是基底,21阳极,22是EML或吸收层,23是ETL,24是阴极。层23包含电子传输基质材料和根据式(I)的化合物。

[0092] 图3以具有半导体层32、源极34和漏极35的OTFT的形式示出了本发明器件的第三实施方式。未图案化(在源极和漏极之间未图案化)的注入层33在源-漏极与半导体层之间提供电荷载流子注入和提取。OTFT还包含栅绝缘体31(其可以与源漏极在同一侧)和栅极30,所述栅极30在层31的不与层32接触的一侧上。明显地,整个堆叠件可以翻转。还可设置基底。或者,绝缘体层31可以是基底。

[0093] 实施例

[0094] 为了测试本发明化合物的效果,将以下化合物用作电子传输基质:



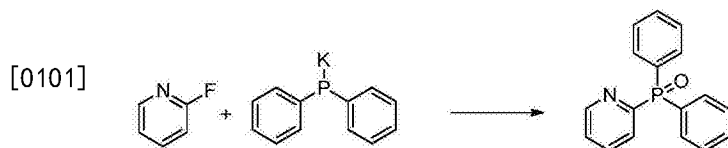
[0096] A1在申请PCT/EP2012/004961(WO2013/079217,第51-52页)中进行了描述,A2在申请WO2011/154131(实施例4和6)中进行了描述,A3(CAS号561064-11-7)是可商购获得的。

[0097] 制备式(I)的化合物的合成步骤

[0098] 全部反应在惰性气氛下进行。商业反应物和试剂在没有进一步纯化的情况下使用。通过溶剂纯化体系(SPS)干燥反应溶剂四氢呋喃(THF)、乙腈(AcN)和二氯甲烷(DCM)。

[0099] 实施例1: 2-(二苯基磷酰基)吡啶-3-羟基锂(1)的合成

[0100] 步骤1:二苯基(吡啶-2-基)氧化膦

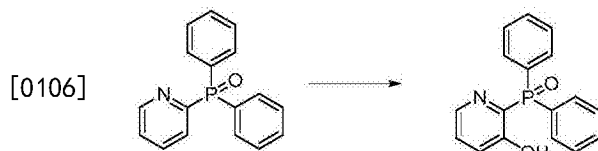


[0102]	2-氟吡啶	2.50 g, 1.0eq., 25.8 毫摩尔
	二苯基磷化钾	51.5 mL, 1.0eq., 25.8 毫摩尔
	THF	50 mL
	DCM	80 mL
	过氧化氢	25 mL
	己烷	20 mL

[0103] 氟吡啶溶于干THF中。在室温下在一小时期间滴加二苯基磷化钾溶液。将所得溶液在室温下搅拌过夜。在减压下除去溶剂,并将残渣溶于二氯甲烷中。在0℃下缓慢添加过氧化氢。将混合物在室温下搅拌过夜。在减压下除去溶剂,并用己烷处理残渣。将所得固体过滤出来,用己烷洗涤并在真空中干燥。

[0104] 产率:2.2g (31%),HPLC-MS纯度为98.0%。

[0105] 步骤2:(3-羟基吡啶-2-基)二苯基氧化膦

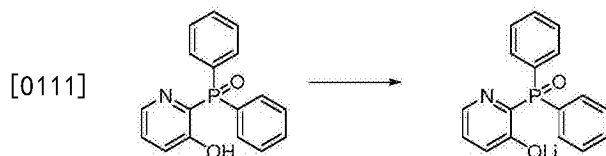


[0107]	二苯基(吡啶-2-基)氧化膦	2.0 g, 1.0eq., 7.2 毫摩尔
	2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷	4.35 mL, 3.0eq., 21.5 毫摩尔
	二异丙基氨基锂(LDA)	9.56 mL, 2.0eq., 14.3 毫摩尔
	THF	50 mL
	氯仿	50 mL
	过氧化氢	10 mL
	DCM	15 mL

[0108] 将原料溶于干THF中并冷却至-78℃。添加环戊硼烷并将混合物搅拌20分钟。滴加LDA溶液并使温度缓慢上升至室温。将反应在室温下搅拌3天。在减压下除去溶剂并将残渣溶于氯仿中。在0℃下缓慢添加过氧化氢,并将混合物在室温下搅拌过夜。用氯仿和盐水萃取该混合物。将有机相在硫酸镁上干燥并在减压下除去溶剂。将残渣溶于DCM中并用己烷沉淀。将固体过滤出来,用己烷洗涤并在真空中干燥。

[0109] 产率:1.4g (67%),GCMS纯度为100%,通过¹H-NMR确认结构,δ(ppm)=11.48(s, 1H,OH),8.25(来自ABS体系的dX,J=4.5Hz,1H),7.90(dd,J=12Hz和7.5Hz,4H),7.58(宽t,J=7Hz,2H),7.50(td,J=7.5Hz和3Hz,4H),7.30(ddd,来自ABX体系的B,1H),7.24(宽dd,来自ABX体系的A,1H)。

[0110] 步骤3: 2-(二苯基磷酰基)吡啶-3-羟基锂(1)



[0112] (3-羟基吡啶-2-基)二苯基氧化膦	1.0 g, 1.0eq., 3.4 毫摩尔
叔丁醇锂	0.27 g, 1.0eq., 3.4 毫摩尔
乙腈	40 mL

[0113] 将原料悬浮在乙腈中。在室温下添加叔丁醇锂并将混合物在回流下加热13小时。将固体过滤出来,用乙腈洗涤并在真空中干燥。

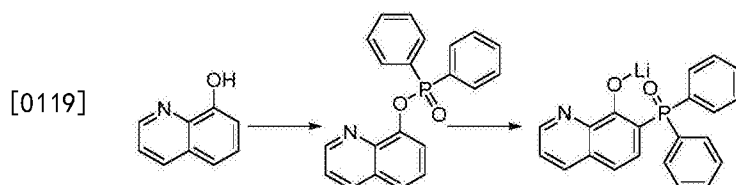
[0114] 产率:0.865g (87%), TGA-DSC:熔点442℃

[0115] 分析数据(在升华后):

[0116] TGA-DSC:熔点445℃

[0117] 元素分析:67.6%的C成分(理论值67.79%), 4.48%的H成分(理论值4.35%), 4.64%的N成分(理论值4.65%)

[0118] 实施例2: 7-(二苯基磷酰基)喹啉-8-羟基锂(2)



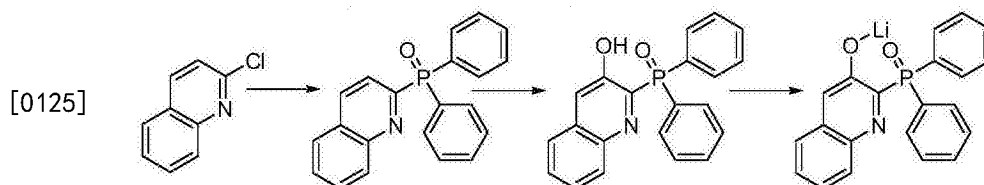
[0120] 步骤1:喹啉-8-基二苯基磷酸酯

[0121] 将10g的8-羟基喹啉溶于170mL的干THF中。在室温下添加17.9g (1.1eq.) 二苯基磷酰氯和7.7g (1.1eq.) 的二异丙基胺。在搅拌过夜后,将反应混合物过滤,然后蒸发至干并用40mL的己烷处理。获得了23.5g的白色固体(98%的产率),GCMS给出了100%的纯度。

[0122] 步骤2: 7-(二苯基磷酰基)喹啉-8-羟基锂(2)的合成

[0123] 在氩气下将7g的来自上一步的喹啉-8-基二苯基磷酸酯溶于120mL的干THF中。将该澄清溶液冷却至-80℃。将14.9mL (1.1eq.) 的环己烷中1.5M的二异丙基氨基锂溶液逐滴添加至该起始化合物。使反应混合物过夜回到室温并另外搅拌整整一周。然后,添加100mL的正己烷以进行沉淀,所述沉淀物通过过滤进行分离并通过在120mL乙腈中的热浆洗进一步纯化。获得了2.43g (34%的产率)的米黄色固体,并通过梯度升华进一步纯化。

[0124] 实施例3: 2-(二苯基磷酰基)喹啉-3-羟基锂(3)



[0126] 步骤1:二苯基(喹啉-2-基)氧化膦的合成

[0127] 在氩气下将4g的2-氯喹啉(1eq.)溶于50mL的干THF中。在室温下,在90分钟内,向

该溶液添加48.9mL (1eq.) 的二苯基亚磷酸钾在THF中的0.5M商业溶液。在室温下搅拌过夜后,将溶液蒸发至干并且将残渣悬浮在80mL的二氯甲烷中并用20mL的30重量%的过氧化氢水溶液处理。在室温下搅拌3小时后,将有机相用30mL的盐水洗涤两次并用30mL的蒸馏水洗涤两次,在硫酸镁上干燥,过滤并蒸发。残渣从二氯甲烷/己烷中沉淀以获得4.62g (57%的产率)的浅黄色固体。HPLC显示99.2%的纯度。

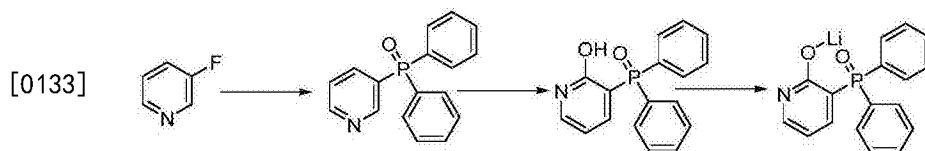
[0128] 步骤2: (3-羟基喹啉-2-基) 二苯基氧化膦的合成

[0129] 在氩气下将4.5g (1eq.) 二苯基(喹啉-2-基)氧化膦溶于50mL的干THF中。将溶液在-80℃下冷却,并用注射器添加8.4mL (3eq.) 的2-异丙基-4,4',5,5'-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷(纯的)。在-80℃下搅拌20分钟后,滴加环己烷中的1.5M二异丙基氨基锂溶液18.3mL (2eq.)。使反应混合物在周末回到室温,然后蒸发至干并再溶解在60mL的二氯甲烷中。在24小时内用10mL的30%水性过氧化氢处理该悬浮液。在用30mL盐水和50mL蒸馏水洗涤后,将有机相在硫酸镁上干燥、过滤并蒸发。将残渣溶于30mL的二氯甲烷中并用30mL的饱和氯化铵溶液洗涤两次,然后在干燥和蒸发前用2mL的酸化水相的1M盐酸洗涤。在30mL的乙腈中对蒸发残渣进行浆洗从而得到2.8g (60%的产率)的亮黄色固体。GCMS显示96%的纯度。

[0130] 步骤3: 2-(二苯基磷酰基)喹啉-3-羟基锂(3)的合成

[0131] 将2.7g (1eq.) 的(3-羟基喹啉-2-基)二苯基氧化膦悬浮在40mL的干乙腈中。一次添加0.63g (1eq.) 的作为固体的叔丁醇锂。悬浮液变为黄色。在回流下4小时后,将悬浮液冷却至室温,固体被分离、用少量乙腈洗涤并干燥。获得了2.44g (89%的产率)的米黄色固体,其通过梯度升华进一步纯化。

[0132] 实施例4: 3-(二苯基磷酰基)吡啶-2-羟基锂(4)



[0134] 步骤1: 二苯基(吡啶-3-基)氧化膦的合成

[0135] 在氩气下将THF中的0.5M二苯基亚磷酸钾溶液110mL用110mL的干THF稀释。在0℃下在30分钟期间向该溶液滴加8g的3-氟吡啶。混合物在室温下搅拌过夜,然后蒸发至干并再溶解在150mL的二氯甲烷中。混合物用17mL的30%水性过氧化氢处理过夜。然后,有机相用30mL的盐水洗涤两次并用40mL的蒸馏水洗涤三次,然后在硫酸镁上干燥,过滤并蒸发。通过添加30mL的己烷和超声处理对所得油进行沉淀。分离了12.1g的白色固体(79%的产率),GCMS显示了100%的纯度。

[0136] 步骤2: (2-羟基吡啶-3-基) 二苯基氧化膦的合成

[0137] 在氩气下将5g的二苯基(吡啶-3-基)氧化膦溶于100mL的干THF中并将溶液冷却至-80℃。利用注射器添加10.9mL (3eq.) 的2-二异丙基-4,4',5,5'-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷(纯的)。在-80℃下搅拌25分钟后,滴加环己烷中的1.5M二异丙基氨基锂溶液23.8mL (2eq.)。使反应混合物在五天内回到室温,然后蒸发至干并再溶解在200mL的二氯甲烷中。在24小时内用10mL的30重量%水性过氧化氢处理该悬浮液。在用30mL盐水洗涤两次和30mL蒸馏水洗涤三次后,将有机相在硫酸镁上干燥、过滤并蒸发。用50mL的己烷对残渣

进行浆洗。获得了3.8g (72%产率)的浅黄色固体。在没有进一步纯化的情况下使用。

[0138] 步骤3: 3-(二苯基磷酰基)吡啶-2-羟基锂(4)的合成

[0139] 将3.6g的(2-羟基吡啶-3-基)二苯基氧化膦悬浮在150mL乙腈中。在添加0.98g (1eq.)的叔丁醇锂后,将混合物在回流下加热过夜。在回到室温后,分离形成的沉淀并用少量乙腈洗涤。获得3.3g (90%)的白色固体,其通过梯度升华进一步纯化。

[0140] 器件实施例

[0141] 在早先的申请PCT/EP/2012/074127中描述的2-(二苯基磷酰基)酚锂(C2)和众所周知的8-羟基喹啉锂(LiQ,C3)被用作对比的n型电掺杂剂;称为D1的2-(二苯基磷酰基)吡啶-3-羟基锂(1)、称为D5的2-(二苯基磷酰基)喹啉-3-羟基锂(3)和称为D6的3-(二苯基磷酰基)吡啶-2-羟基锂(4)被用作本发明n型掺杂剂。

[0142] 实施例1

[0143] 在商购的具有90nm厚沉积的氧化铟锡(ITO)层作为阳极的玻璃基底上制作蓝色发光器件。随后沉积10nm的掺杂有2,2',2''-(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(对-氰基四氟苯基)乙腈)(PD2)的HTM3层(基质对掺杂剂的重量比为92:8)作为空穴注入和传输层,然后沉积120nm的未掺杂的HTM3层。随后,以20nm的厚度沉积掺杂有NUBD370(Sun Fine Chemicals(太阳精细化工))作为发光体的ABH113(Sun Fine Chemicals)的蓝色荧光发光层(基质掺杂剂比为97:3重量%)。将36nm厚的具有表1中所给出组成的ETL沉积在发光层上。在ETL之后沉积1nm厚的喹啉锂(LiQ)层,然后沉积100nm厚的铝层作为阴极。

[0144] 将结果示于表1中。

[0145] 表1:

[0146]

ETL	在 10 mA/cm ² 下的电压[V]	在 10 mA/cm ² 下的电流效率[cd/A]	CIE 1931 x	CIE 1931 y
A1:D1 (60:40 重量%)	4.4	6.4	0.14	0.10
A1:C2 (60:40 重量%)	4.3	5.3	0.14	0.09
A1:C3 (60:40 重量%)	4.6	4.9	0.14	0.10
A2:D1 (50:50 重量%)	4.9	5.6	0.14	0.10
A2:C2 (50:50 重量%)	4.7	5.5	0.14	0.09
A3:D1 (50:50 重量%)	4.6	5.5	0.14	0.11
A3:C3 (50:50 重量%)	4.5	4.9	0.14	0.11
A1:D5 (60:40 重量%)	4.4	6.6	0.14	0.11
A1:D6 (60:40 重量%)	4.5	5.6	0.14	0.11

[0147] 本发明的优点

[0148] 令人惊讶地,在包含本发明半导体材料的实验器件中观察到了OLED效率的增加和工作电压的降低。包含式(I)的化合物作为ETL添加剂的本发明器件比使用已知LiQ(C3)的器件表现地更好,并且与包含具有无杂原子的相似结构的化合物C2的器件表现地至少同样好。因此式(I)的本发明化合物显著扩展了用于改进有机电子器件中电子传输和/或电子注入的添加剂,并且允许超出现有技术的限制进一步改进和优化有机电子器件的性能。

[0149] 在前述说明书、权利要求书和在附图中公开的特征可单独地和以其任何组合两者

的方式作为以其各种形式实现本发明的材料。

[0150]	申请中使用的缩写
[0151]	OLED 有机发光器件
[0152]	OTFT 有机薄膜晶体管
[0153]	EL 电致发光,电致发光的
[0154]	ETL 电子传输层
[0155]	ETM 电子传输材料
[0156]	HTL 空穴传输层
[0157]	EBL 电子阻挡层
[0158]	HBL 空穴阻挡层
[0159]	LEL 发光层
[0160]	EIL 电子注入层
[0161]	HIL 空穴注入层
[0162]	VTE 真空热蒸发
[0163]	HOMO 最高占据分子轨道
[0164]	LUMO 最低未占据分子轨道
[0165]	$^1\text{H-NMR}$ 质子磁共振
[0166]	EI-MS 电子冲击质谱
[0167]	GCMS 气相色谱(联用)质谱
[0168]	HPLC-MS 高效液相色谱-质谱
[0169]	BPhen 红菲绕啉(bathophenanthroline)
[0170]	Alq3 三(8-羟基喹啉)铝
[0171]	LiQ 8-羟基喹啉锂
[0172]	THF 四氢呋喃
[0173]	DCM 二氯甲烷
[0174]	eq. 当量
[0175]	重量% 重量百分比
[0176]	摩尔 摩尔(例如百分比)
[0177]	TGA-DSC 热重分析-差示扫描量热法
[0178]	TCO 透明导电氧化物
[0179]	RFID 射频识别

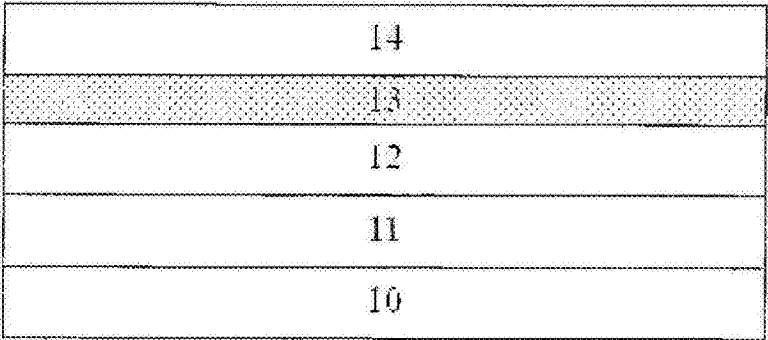


图1

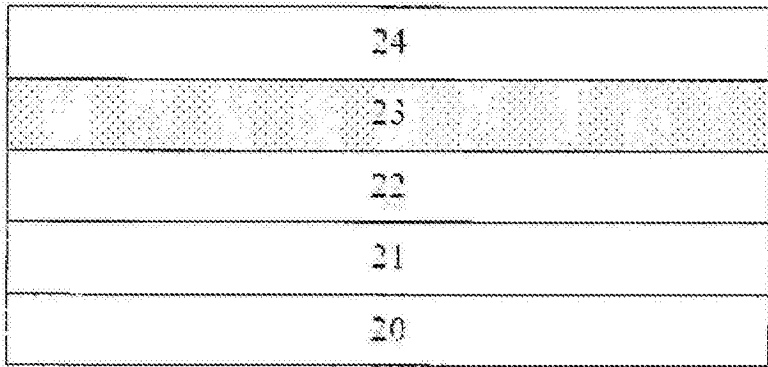


图2

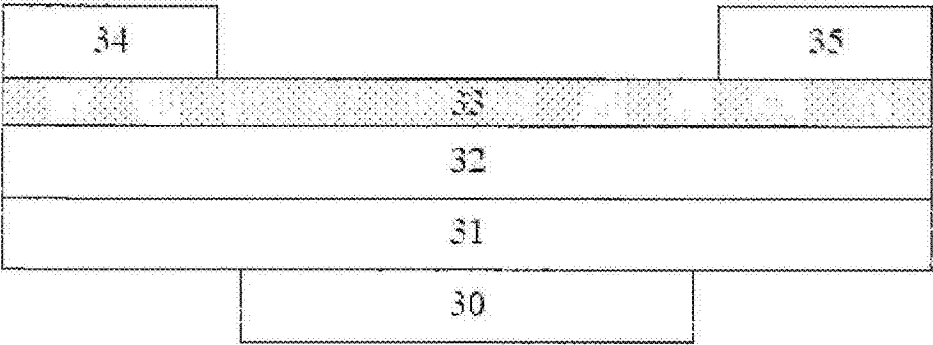


图3

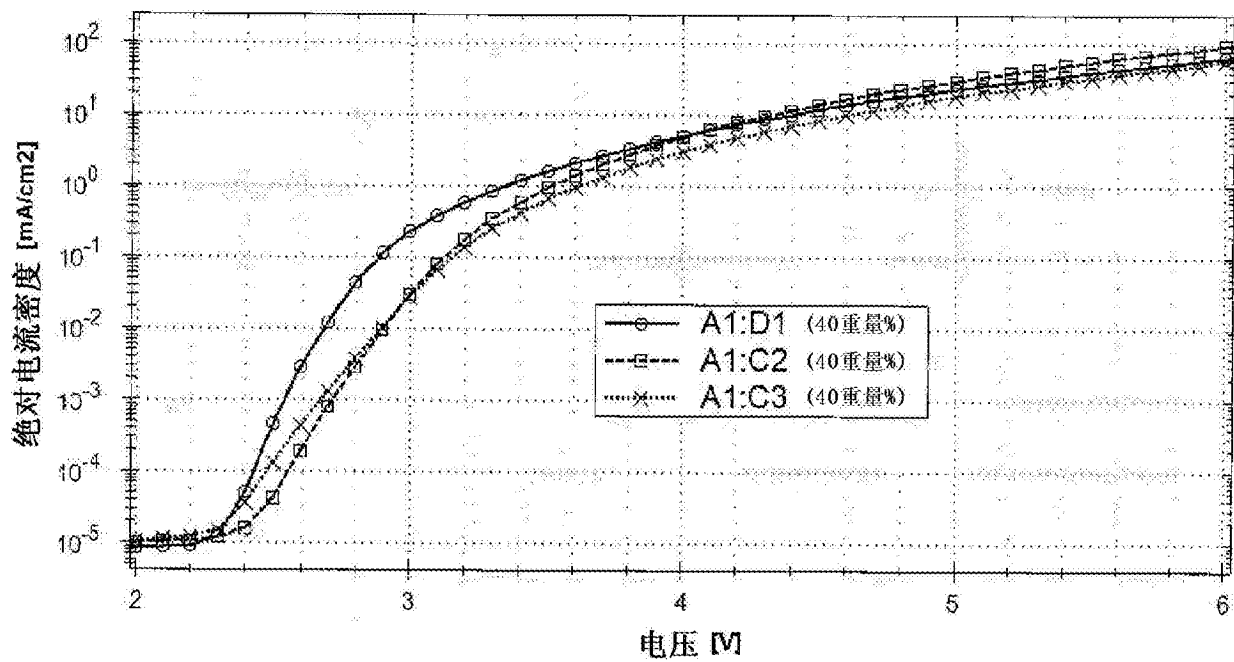


图4

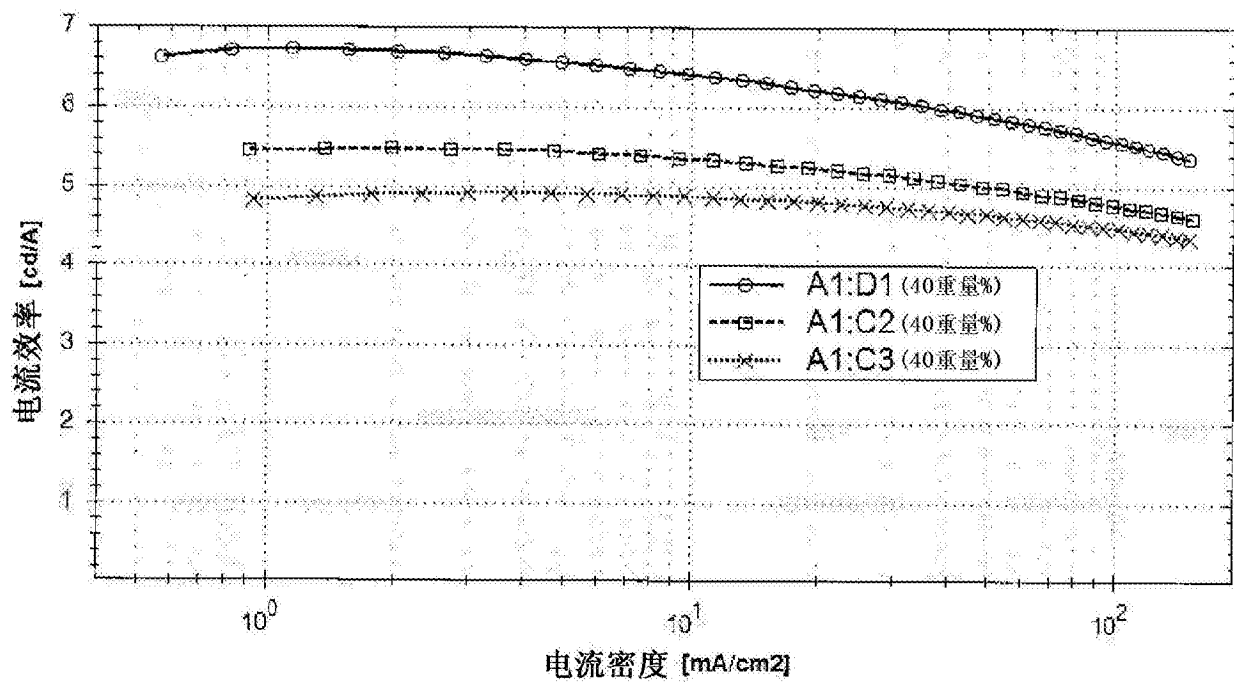


图5

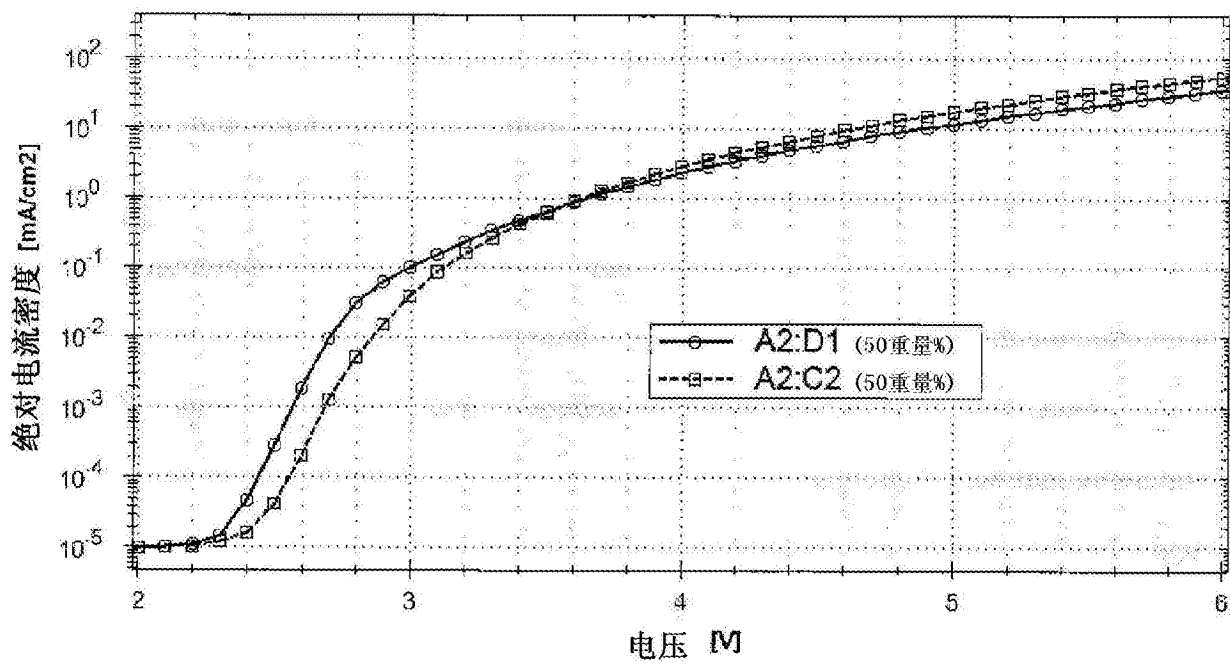


图6

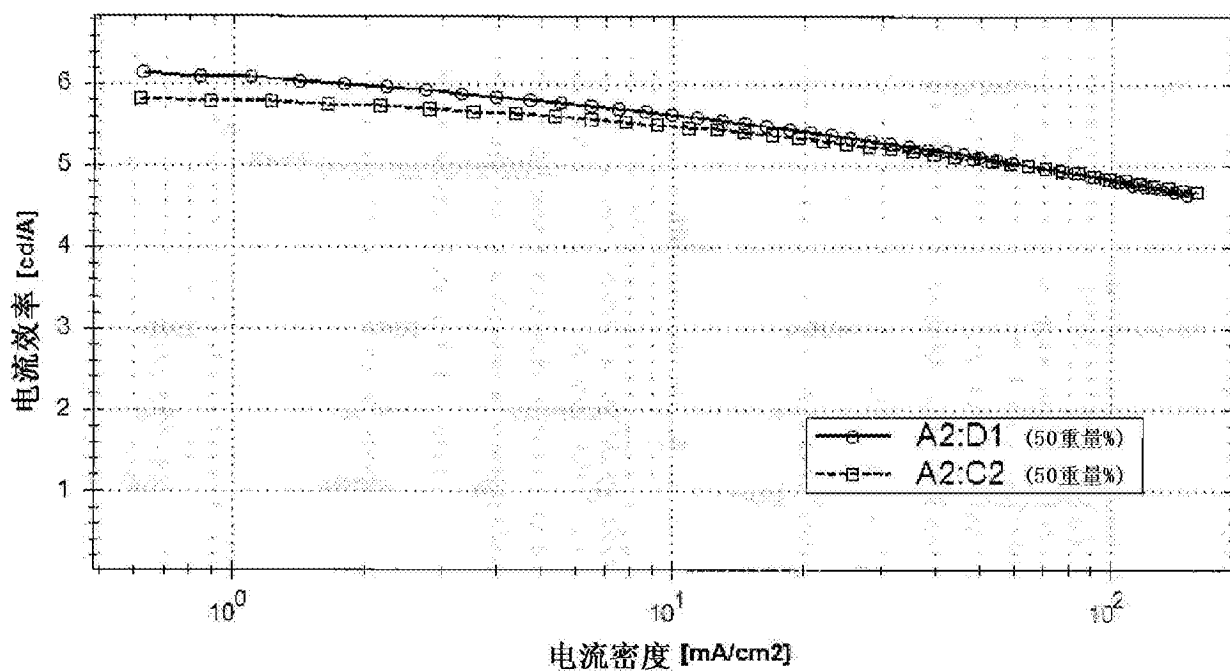


图7

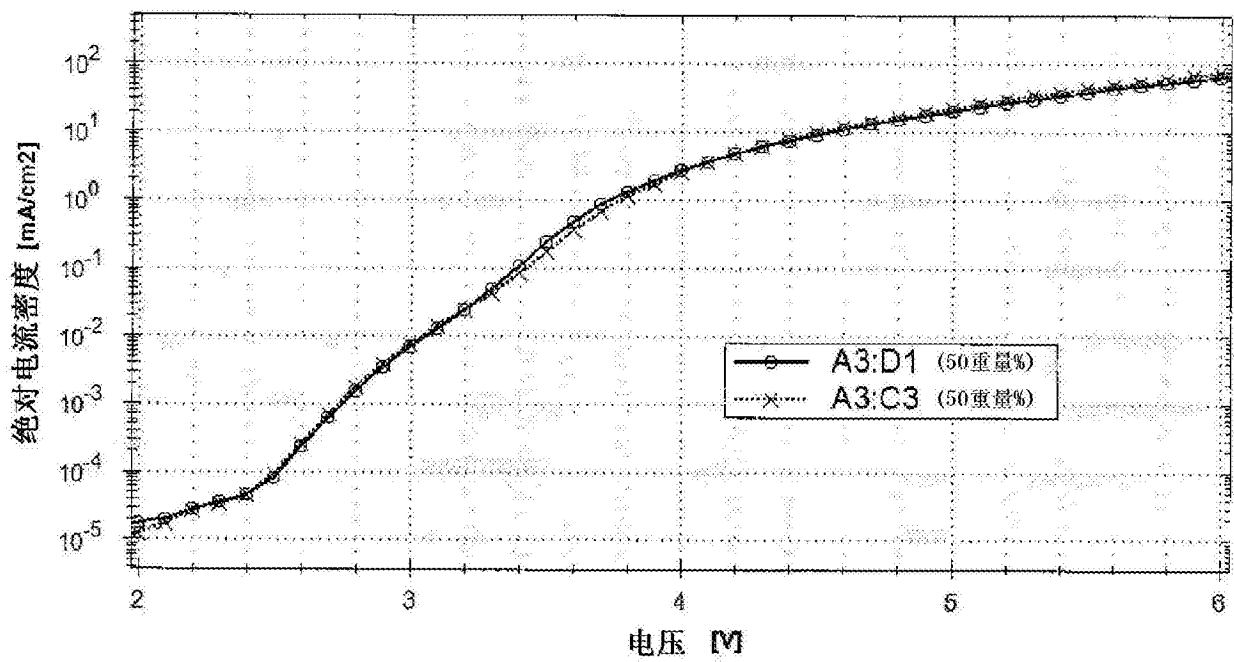


图8

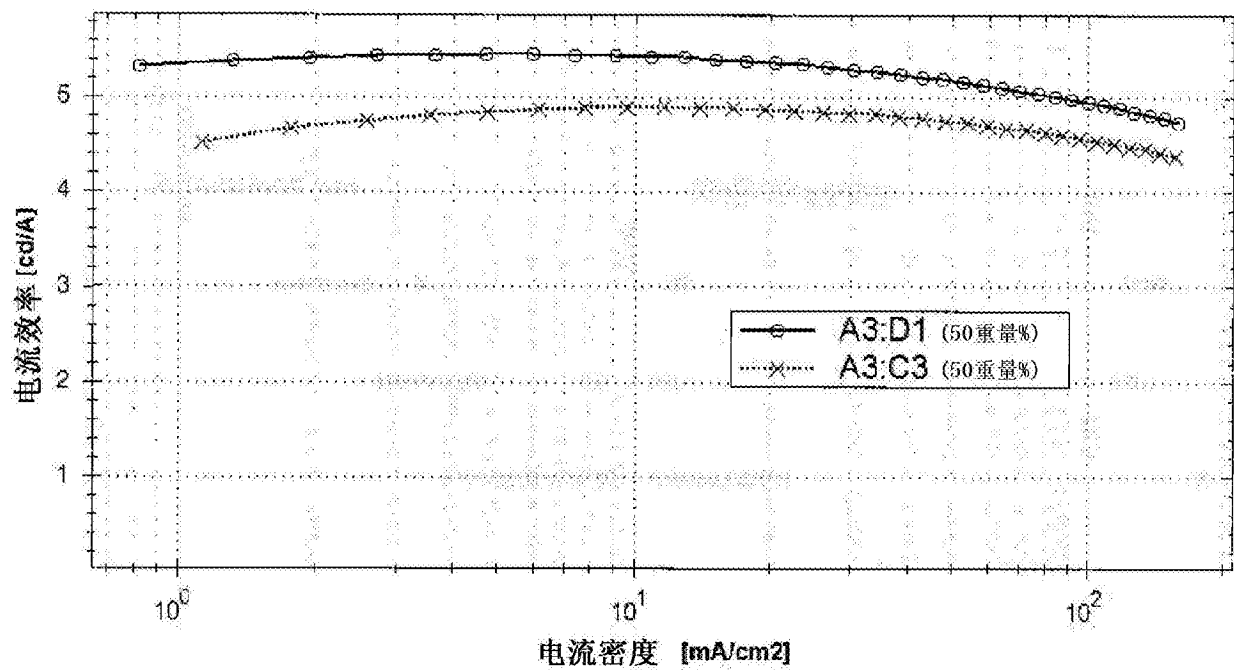


图9