



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103262284 B

(45)授权公告日 2016.08.10

(21)申请号 201180059948.9

(22)申请日 2011.11.23

(30)优先权数据

102010062954.5 2010.12.13 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.06.13

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/070833 2011.11.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/079943 DE 2012.06.21

(73)专利权人 欧司朗OLED股份有限公司

地址 德国雷根斯堡

(72)发明人 卡罗拉·迭斯 卡斯滕·霍伊泽尔

阿恩特·耶格

乌尔里希·尼德迈尔

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 张春水 田军锋

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/00(2006.01)

(56)对比文件

US 6242115 B1,2001.06.05,

CN 101730945 A,2010.06.09,

Y.Sevryugina and M.A.Petrukhina.

《Breaking Infinite CuI Carboxylate Helix Held by Cuprophilicity into Discrete Cu n Fragments (n=6,4,2)》.《European Journal of Inorganic Chemistry》.2007,(第2期),第219-229页.

审查员 丁钰丰

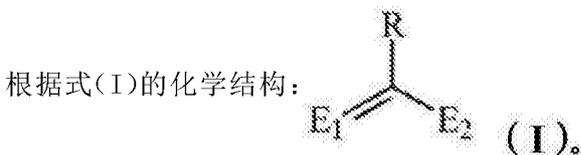
权利要求书2页 说明书16页 附图4页

(54)发明名称

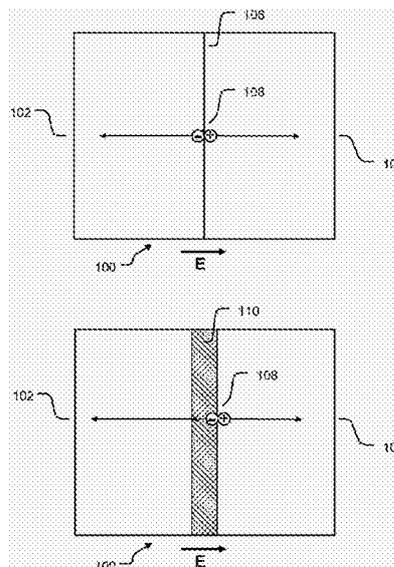
光电子器件和在电荷生成层序列中的铜络合物的应用

(57)摘要

光电子器件(300,400,500)的不同的实施形式具有用于使第一载流子类型的载流子与第二载流子类型的载流子分离的有机的层结构(100)。有机的层结构(100)包括铜络合物,所述铜络合物具有至少一个配位体,所述配位体具有



E1和E2彼此分别无关地是下述元素的一种:氧、硫或硒。R选自:氢或者取代的或未取代的、枝化的、线状的或环状的碳氢化合物。



1. 光电子器件(300,400,500),所述光电子器件具有用于使第一载流子类型的载流子与第二载流子类型的载流子分离的有机的层结构(100,402),

其中所述有机的层结构(100,402)包括铜络合物,所述铜络合物作为p型掺杂材料掺杂到所述有机的层结构的有机半导体层中,所述铜络合物具有至少一个配位体,所述配位体具有根据式I的化学结构:



其中E<sub>1</sub>和E<sub>2</sub>彼此分别无关地是下述元素的一种:氧、硫或硒,并且R选自:氢或者取代的或未取代的碳氢化合物,其中所述取代的或未取代的碳氢化合物能够是枝化的、线状的或环状的。

2. 根据权利要求1所述的光电子器件(300,400,500),其中所述铜络合物是铜(I)-五氟苯甲酸。

3. 根据权利要求1或2所述的光电子器件(300,400,500),其中所述铜络合物作为掺杂材料被嵌入在基体材料中。

4. 根据权利要求3所述的光电子器件(300,400,500),其中所述基体材料具有1-TNATA(4,4',4''-三(N-(1-萘基)-N-苯基-氨基)三苯胺)。

5. 根据权利要求1或2所述的光电子器件(300,400,500),其中所述有机的层结构(100,402)是电荷生成层序列。

6. 根据权利要求1或2所述的光电子器件(300,400,500),其中所述有机的层结构(100,402)具有用所述铜络合物来p型掺杂的有机半导体层(104),和n型掺杂的有机半导体层(102)。

7. 根据权利要求6所述的光电子器件(300,400,500),其中在所述p型掺杂的有机半导体层(104)和所述n型掺杂的有机半导体层(102)之间设置中间层(110)。

8. 根据权利要求6所述的光电子器件(300,400,500),其中所述p型掺杂的有机半导体层(104)具有朝向所述n型掺杂的有机半导体层(102)的掺杂梯度。

9. 根据权利要求8所述的光电子器件(300,400,500),其中所述p型掺杂的有机半导体层(104)的掺杂朝向所述n型掺杂的有机半导体层(102)增加。

10. 根据上述权利要求1或2所述的光电子器件(300,400,500),所述光电子器件具有包括所述有机的层结构(100,402)的层堆。

11. 根据权利要求10所述的光电子器件(300,400,500),其中所述层堆具有至少一个有源层(310,312,404)。

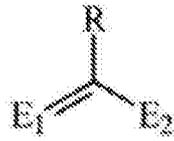
12. 根据权利要求11所述的光电子器件(300,400,500),其中所述有源层(310,312,404)具有电致发光材料。

13. 根据权利要求11所述的光电子器件(300,400,500),其中所述有机的层结构(100,402)设置在第一有源层(310)和第二有源层(312)之间。

14. 根据权利要求9所述的光电子器件(300,400,500),其中所述有机的层结构直接地或间接地施加在电极上。

15. 根据权利要求14所述的光电子器件(300,400,500),其中所述有机的层结构直接地或间接地施加在阳极接触部(302)上。

16. 铜络合物在有机的层结构(100,402)中的应用,所述有机的层结构设计为用于使第一载流子类型的载流子和第二载流子类型的载流子分离,其中所述铜络合物所述铜络合物作为p型掺杂材料掺杂到所述有机的层结构的有机半导体层中,并且所述铜络合物具有至少一个配位体,所述配位体具有根据式I的化学结构:



(I)

其中E<sub>1</sub>和E<sub>2</sub>彼此分别无关地是下述元素的一种:氧、硫或硒,并且R选自:氢或者取代的或未取代的碳氢化合物,其中所述取代的或未取代的碳氢化合物能够是枝化的、线状的或环状的。

## 光电子器件和在电荷生成层序列中的铜络合物的应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种光电子器件,特别地,本发明涉及一种具有电荷生成层的光电子器件,以及在电子器件的电荷生成层序列中的铜络合物的应用。

### 背景技术

[0002] 光电子器件设计用于将电能转换为电磁辐射,例如转换为可见光,或者设计为用于相反的过程。能够分别称为发射装置或者检测装置。电磁器件作为发射装置的一个实例是发光装置,特别是发光二极管(LED)。所述装置典型地包括电极,在所述电极之间设置有源区。电流能够经由所述电极输送给发光装置,所述电流在有源区中转化为光能,也就是说转化为电磁辐射。光能经由辐射耦合输出面从发光装置中耦合输出。

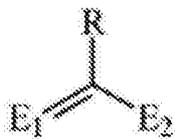
[0003] 一种特别的发光装置是有机发光二极管(OLED)。OLED在有源层中具有有机层,以便将电能转换为电磁辐射。在OLED经由电极与电源接触时,不同的载流子类型注入到有机层中。正载流子,也称作空穴,从阳极穿过有机层迁移至阴极,而电子穿过有机层从阴极朝阳极迁移。在此,在有机层中形成电子空穴对形式的激发态,即所谓的激子,所述激子在发射电磁辐射的情况下分解。

[0004] 光电子器件另一个实例是检测装置,在所述检测器装置中,光辐射转化为电信号或者电能。这种光电子器件例如是光电检测器或太阳能电池。检测装置也具有设置在电极之间的有源层。检测器装置具有辐射入射侧,电磁辐射例如光、红外辐射或紫外辐射经由所述辐射入射侧射入检测装置并且被引导至有源层。在有源层中,在辐射的作用下在电场中被划分为电子和空穴的激子被激发。因此产生电信号或电荷并且提供给电极。

### 发明内容

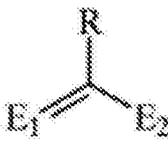
[0005] 在所有的情况中,对于电能转化为电磁辐射或者对于相反的过程而言,高的效率是期望的。本发明基于这种问题,即给光电子器件提供高的效率。

[0006] 所述问题通过一种光电子器件来实现,其中所述光电子器件具有用于使第一载流子类型的载流子与第二载流子类型的载流子分离的有机的层结构,其中所述有机的层结构包括铜络合物,所述铜络合物具有至少一个配位体,所述配位体具有根据式I的化学结构:



其中E<sub>1</sub>和E<sub>2</sub>彼此分别无关地是下述元素的一种:氧、硫或硒,并且R

选自:氢或者取代的或未取代的碳氢化合物,其中所述取代的或未取代的碳氢化合物能够是枝化的、线状的或环状的;此外,所述问题通过一种铜络合物的应用来实现,所述铜络合物应用在有机的层结构中,所述有机的层结构设计为用于使第一载流子类型的载流子和第二载流子类型的载流子分离,其中所述铜络合物具有至少一个配位体,所述配位体具有根

据式I的化学结构： 其中E<sub>1</sub>和E<sub>2</sub>彼此分别无关地是下述元素的一

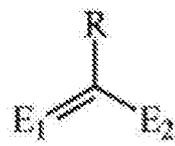
(I)

种：氧、硫或硒，并且R选自：氢或者取代的或未取代的碳氢化合物，其中所述取代的或未取代的碳氢化合物能够是枝化的、线状的或环状的。

[0007] 光电子器件的改进形式和优选的设计方案在本文中说明。

[0008] 接下来所描述的实施例形式的设计方案只要可以类似地应用就以相同的方式适用于光电子器件并且适用于在有机的层结构中的铜络合物的应用。

[0009] 光电子器件的不同的实施例形式具有用于使第一载流子类型的载流子与第二载流子类型的载流子分离的有机的层结构。所述有机的层结构具有铜络合物，所述铜络合物具有带有根据式I的化学结构的至少一个配位体：

[0010]  (I)

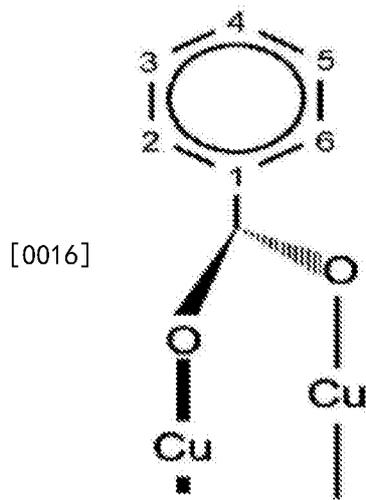
[0011] E<sub>1</sub>和E<sub>2</sub>分别彼此独立地是下述元素中的一种：氧、硫或硒。R选自：氢或者取代的或未取代的、枝化的、线状的或环状的碳氢化合物。

[0012] 在此，有机的层结构设计为用于使第一载流子类型的载流子与第二载流子类型的载流子分离。例如第一载流子类型的载流子是空穴，而第二载流子类型的载流子是电子。这种层结构的一个实例是电荷生成层序列或者“电荷生成层(charge generating layer)”(CGL)。

[0013] 这种电荷生成层序列具有p型掺杂层，所述p型掺杂层包含在上文中描述的作为p型掺杂材料的铜络合物。p型掺杂的层能够经由势垒、例如呈边界层或者绝缘中间层形式的势垒与n型掺杂的层连接。铜络合物具有极其好的掺杂能力。所述铜络合物改进电荷生成层中的载流子运输，特别是提高p型掺杂区域中的空穴的电导率。由于高的电导率和掺杂能力，能够实现在势垒附近的p型掺杂的层中的强烈的能带弯曲。载流子穿过势垒的隧穿过程能够因此得到改进。由于高的电导率，通过隧穿过程转移的载流子容易地从电荷生成层序列中被运输出来。总的来说，因此电荷生成层序列能够提供大量可自由运动的载流子，由此实现光电子器件的特别高的效率。

[0014] 使用铜络合物的另一个优点在于可容易获得原材料和安全地加工掺杂材料，以至于能够使用对于已知的掺杂材料成本低且环保的替代方案。

[0015] 在一些实施例中，铜络合物是铜(I)-五氟苯甲酸。其具有下述结构：



[0017] 其中位置2至6通过氟化来占位。因此，铜(I)-五氟苯甲酸的选择首先是有利的，因为高的空穴电导率和在可见光谱范围中的低的吸收与所述络合物联系在一起。对于100nm厚的由(4,4',4''-三(N-(1-萘基)-N-苯基-氨基)三苯基胺构成的层，在420nm波长以上能够测量到大于93%的透射，其中所述(4,4',4''-三(N-(1-萘基)-N-苯基-氨基)三苯基胺掺杂有铜(I)-五氟苯甲酸。

[0018] 此外，铜(I)-五氟苯甲酸特别适合于在制造光电子器件时进行处理。其仅具有大约200℃的气化温度。用于p型掺杂的其它掺杂材料，如V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MoO<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>或F4-TCNQ(2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基奎二甲烷)，具有明显更高的气化温度。铜(I)-五氟苯甲酸因此在不应用特别的高温蒸发源的情况下就能够被处理。

[0019] 在一些实施形式中，p型掺杂的有机半导体层具有朝向n型掺杂的有机半导体层的掺杂梯度。这意味着，掺杂材料的浓度经由p型掺杂的有机半导体层的横截面来改变。优选地，p型掺杂的有机半导体层的掺杂朝向n型掺杂的有机半导体层增加。因此，p型掺杂的有机半导体层中的空穴的迁移率正好在n型掺杂的有机半导体层或中间层的边界面的区域中被提高。这对于运走在所述区域中的载流子是特别有利的。附加地，因此能够特别有效地构造在边界面或中间层上形成势垒。在此，掺杂梯度例如能够通过彼此相叠地施加多个p型掺杂的有机半导体层来实现。同样可考虑的是，在p型掺杂的半导体层的制造过程期间，掺杂材料的输送通过适合的过程来改变，以至于随着层厚度的上升对层进行不同的掺杂。掺杂材料浓度例如能够从背离边界面或中间层的一侧的0%至朝向边界面或者中间层的一侧的100%变化。在这种情况下，在边界面/中间层上能够考虑薄的掺杂材料。附加地可考虑，在p型掺杂的半导体层中引入不同的掺杂材料，进而引起电导率的变化或者势垒的适当的成形。

[0020] 在不同的实施形式中，光电子器件具有包括有机的层结构的层堆。在此，层堆能够具有至少一个有源层。有源层例如具有电致发光的材料。光电子器件因此设计为发射辐射的装置。在不同的实施形式中，在第一有源层和第二有源层之间设置有机的层结构。有机的层结构特别具有下述功能：为有源层提供本征载流子。在不同的实施形式中，将有机的层结构施加在电极上、特别是阳极接触部上。在此，有机的层结构有利地支持正载流子从阳极材料转移到有机半导体层中。

## 附图说明

[0021] 在下文中根据附图详细阐述光电子器件的不同的实施例。在附图中附图标记的第一个数字说明首次应用该附图标记的附图。相同的附图标记在所有的附图中用于相同类型的或者起相同作用的元件或特征。其示出：

[0022] 图1a示出电荷生成层的第一实施例的示意图；

[0023] 图1b示出电荷生成层的第二实施例的示意图；

[0024] 图2a示出在不施加电压的情况下的电荷生成层序列中能级的示意图；

[0025] 图2b示出在施加电压的情况下电荷生成层序列中的能级的示意图；

[0026] 图3示出光电子器件的第一实施例的示意图；

[0027] 图4示出光电子器件的第二实施例的示意图；以及

[0028] 图5示出光电子器件的第三实施例的示意图。

## 具体实施方式

[0029] 图1a和图1b示出电荷生成层序列100的第一或者第二实施例的示意图。

[0030] 电荷生成层序列100在不同的设计方案中具有掺杂的有机和无机的半导体材料的层序列。在图1a中示出的第一实施例中，电荷生成层序列100构造为n型掺杂的第一有机半导体层102和p型掺杂的第二有机半导体层104的层序列。在第一有机半导体层102和第二有机半导体层104之间构成边界面106。

[0031] 在施加电场E的情况下，在n型掺杂的第一有机半导体层102和p型掺杂的第二有机半导体层104的边界面106上形成耗尽区。通过量子涨落能够在边界面106上自发地产生载流子对108。载流子对108包括不同载流子类型的载流子，例如电子和空穴。电子能够从p型掺杂的第二有机半导体层104通过隧穿过程横穿边界面106的势垒，进而在n型掺杂的半导体层102中占据自由状态。在p型掺杂的第二半导体层104中首先保留空穴形式的未被占据的状态。因此，该波动能够被描述，使得在边界面106上自发地产生具有不同载流子类型的载流子的载流子对108。所述载流子通过隧穿过程分离。在电场E的作用下，载流子根据载流子类型而沿朝阳极或阴极的方向迁移。因此通过由电场E引起的、到电极的载流子运输避免载流子的复合。

[0032] 在图1b中示出的第二个实施例中，在第一有机半导体层102和第二有机半导体层之间设置适合的中间层110(interlayer中间层)作为势垒。中间层110例如具有如CuPc(酞菁铜)的材料。借助于中间层110，在抗电强度方面使电荷生成层序列100稳定。此外，能够借助于中间层110防止造成掺杂材料从有机半导体层扩散到其它的有机半导体层中，或者防止造成在两个有机半导体层或者其掺杂材料之间的化学反应。最后，能够借助于中间层110在n型掺杂的有机半导体层102和p型掺杂的有机半导体层104之间形成势垒，特别是势垒的宽部。因此例如能够影响通过量子涨落形成的隧道电流的强度。

[0033] 载流子生成层序列中的能级

[0034] 图2a示出在不施加电压的情况下电荷生成层序列100中的能级的示意图。电荷生成层序列100具有n型掺杂的第一有机半导体层102和p型掺杂的第二有机半导体层104。在有机半导体中的电荷运输基本上通过从定域态到相邻的同样定域态的跃迁过程来发生。在

图2a中示出第一有机半导体层102和第二有机半导体层104中的能级。分别说明第一有机半导体层102和第二有机半导体层104的最低未占分子轨道(LUMO)-能级200和最高已占分子轨道(HOMO)-能级202。LUMO-能级200能够与无机的半导体的导带类似,并且说明下述能量区域,在所述能量区域中电子具有极其高的迁移率。HOMO-能级202能够与无机的半导体的价带类似,并且说明下述能量区域,在所述能量区域中空穴具有极其高的迁移率。在LUMO-能级和HOMO-能级之间形成能隙,所述能隙能相应于无机的半导体中的能带隙(band gap)。

[0035] 第一有机半导体层102是n型掺杂的,而第二有机半导体层104是p型掺杂的。相应地,第一有机半导体层102与第二有机半导体层104相比具有更低的LUMO-能级和更低的HOMO-能级。在边界面106上能级通过自由载流子或者可能的偶极子连续地过渡到彼此中。这引起边界面106上的能带弯曲。

[0036] 图2b示出在施加截止电压情况下的电荷生成层序列100中的能级的示意图。截止电压与电场E连接。由于所述截止电压,有机半导体层中的能级通过其由于在电荷生成层序列100上的电压降而倾斜的方式来弯曲。因此,在边界面106上产生下述区域,在所述区域中第一有机半导体层102的LUMO-能级200具有与第二有机半导体层104的HOMO能级202的相同的值。通过量子涨落,在第二有机半导体层104的HOMO-能级202中,在边界面106上能够形成载流子对108。载流子对108由电子和空穴组成。通过边界面106上的能带弯曲,电子能够以相对高的概率在隧穿过程中横穿边界面106上的势垒,并且占据n型掺杂的第一有机半导体层102的LUMO-能级200中的自由状态。

[0037] 剩余的空穴通过电场E远离边界层106被从第二有机半导体层104中运输出来。在第一有机半导体层中的电子通过下降的LUMO能级200被运输远离边界层。结果,在施加截止电压的条件下,由于电荷生成层序列100上的本征的激发提供附加的自由载流子。

[0038] 可以考虑的是,为了提高或构成在第一有机半导体层102和第二有机半导体层之间的隧道电流,将适合的中间层110(interlayer中间层)设置为势垒。中间层110例如具有如CuPc(酞菁铜)的材料。借助于中间层110,在抗电强度方面使电荷生成层序列100稳定。此外能够借助于中间层防止引起掺杂材料从一个有机半导体层扩散到其它有机半导体层中或者防止引起在两个有机半导体层或者其掺杂材料之间的化学反应。最后能够借助于中间层在n型掺杂的有机半导体层102和p型掺杂的有机半导体层104之间形成势垒,特别是势垒的宽部。因此例如能够影响通过量子涨落形成的隧道电流的强度。

[0039] 由于电荷生成层序列100的所描述的功能,所述电荷生成层序列也能够表示为用于分离载流子的有机的层或者表示为CGL。对于电荷生成层序列100的研究例如从文献[1]和文献[2]中已知,所述文献在此通过参引并入本申请的公开内容中。

[0040] 第一有机半导体层102是n型掺杂的。对于n型掺杂能够使用具有低逸出功的金属,例如铯、锂或者镁。同样包含所述金属的化合物作为n型掺杂材料是适合的,例如 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、CsF或LiF。所述掺杂材料被引入到基体材料中。例如TPBi(1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯)是适合作为基体材料的。第二有机半导体层104通过铜络合物来p型掺杂。在此,下述材料能够用作为基体材料的一部分:

[0041] NPB(N,N'-双(1-萘基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺)、 $\beta$ -NPB(N,N'-双(萘-2-基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺)、TPD(N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺)、N,N'-双(1-萘基)-N,N'-双(苯基)-2,2-二甲基联苯胺、Spiro-TPD(N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯

基)-9,9-螺二茛)、Spiro-NPB(N,N'-双(1-萘基)-N,N'-双(苯基)-9,9-螺二茛)、DMFL-TPD(N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)-9,9-二甲基茛)、DMFL-NPB(N,N'-双(1-萘基)-N,N'-双(苯基)-9,9-二甲基茛)、DPFL-TPD(N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)-9,9-二苯基茛)、DPFL-NPB(N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-9,9-二苯基茛)、Sp-TAD(2,2',7,7'-四(n,n-二苯基氨基)-9,9'-螺二茛)、TAPC(双-[4-(N,N-二甲苯基-氨基)-苯基]环己烷)、Spiro-TTB(2,2',7,7'-四(N,N-二甲苯基)氨基-螺-二茛)、BPAPF(9,9-双[4-(N,N-双-联苯基-4-基-氨基)苯基]-9H-茛)、Spiro-2NPB(2,2',7,7'-四[N-萘基(苯基)-氨基]-9,9-螺二茛)、Spiro-5(2,7-双[N,N-双(9,9-螺-二茛-2-基)-氨基]-9,9-螺二茛)、2,2'-Spiro-DBP(2,2'-双[N,N-双(联苯基-4-基)氨基]-9,9-螺二茛)、PAPB(N,N'-双(菲-9-基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺)、TNB(N,N,N',N'-四-萘-2-基-联苯胺)、Spiro-BPA(2,2'-双[N,N-双-苯基-氨基]-9,9-螺二茛)、NPAPF(9,9-双[4-(N,N-双-萘基-氨基)苯基]-9H-茛)、NPBAPF(9,9-双[4-(N,N'-双-萘-2-基-N,N'-双-苯基-氨基)-苯基]-9H-茛)、TiOPC(酞菁氧钛)、CuPC(酞菁铜)、F4-TCNQ(2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基-醌二甲烷)、m-MTDATA(4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基-氨基)三苯胺)、2T-NATA(4,4',4''-三(N-(萘-2-基)-N-苯基-氨基)三苯胺)、1-TNATA(4,4',4''-三(N-(1-萘基)-N-苯基-氨基)三苯胺)、NATA(4,4',4''-三(N,N-双苯基-氨基)三苯胺)、PPDN(吡啶并[2,3-f][1,10]菲咯啉-2,3-二腈)、MeO-TPD(N,N,N',N'-四(4-甲氧基苯基)-联苯胺)、MeO-Spiro-TPD(2,7-双[N,N-双(4-甲氧基-苯基)氨基]-9,9-螺二茛)、2,2'-MeO-Spiro-TPD(2,2'-双[N,N'-双(4-甲氧基-苯基)氨基]-9,9-螺二茛)、 $\beta$ -NPP(N,N'-双(萘-2-基)-N,N'-三联苯-1,4-二胺)、NTNPB(N,N'-双-苯基-N,N'-双[4-(N,N-双-甲苯基-氨基)苯基]-联苯胺)或者NPNPB(N,N'-双-苯基-N,N'-双-[4-(N,N-双-苯基-氨基)苯基]-联苯胺)。

[0042] 下述铜络合物用作为p型掺杂材料,所述铜络合物具有至少一个配位体,所述配位体具有根据式I的化学结构:



[0044] E<sub>1</sub>和E<sub>2</sub>分别彼此无关地是下述元素的一种:氧、硫或硒。R选自:氢或者取代的或未取代的、枝化的、线状的或环状的碳氢化合物。

[0045] 在上文中所提到的铜络合物与第二有机半导体层104的基体材料相比是金属有机的受主复合物。受主复合物用作p型掺杂材料。在此,铜络合物能够是孤立的分子。通常铜络合物经由化学键与基体材料的分子化合,例如通过作为配位体的基体材料的分子形成铜络合物的一部分的方式化合。通常,铜原子与有机配位体络合。有机配位体能够形成适合的官能团,使得能够实现与低聚物或聚合物的化合。

[0046] 铜络合物能够具有单齿的、三齿的或者四齿的配位体。特别地,所述铜络合物能够包含一个或多个基团C(=E<sub>1</sub>)E<sub>2</sub>,其中配位体的至少一个或多个施主原子E<sub>1</sub>和E<sub>2</sub>与铜原子络合。C(=E<sub>1</sub>)E<sub>2</sub>-基团在此通常具有负电荷。同样地,未去质子化的羧酸或者其同系物也能够用作为铜络合物的配位体。一般来说,铜络合物的配位体在络合中提供负电荷,例如通过每羧基基团或者每同系羧基基团一个负电荷的方式来提供。

[0047] 只要基体材料的分子不与铜原子化合,那么铜络合物就是同配的络合物,其中仅配位体与中心铜原子络合。这种络合物常常具有矩形的或者线状的分子几何形状。这在铜原子之间的相互作用是可忽略的时是尤其适合的。只要基体材料的分子与中心铜原子化合,那么络合物的分子几何形状表现出五角双锥的形状,或者络合物包含方形锥的分子几何形状。在此,铜络合物通常是电中性的络合物。

[0048] 铜络合物不仅能够是单核的铜络合物也能够是多核的铜络合物。在多核的铜络合物中,配位体仅能够与一个铜原子或两个铜原子化合。在此,配位体例如能够形成两个铜原子之间的桥键。如果配位体是三齿的或多齿的,那么所述配位体也能够作为桥键化合多个铜原子。在多核的铜络合物的情况下能够在两个或多个铜原子之间存在铜-铜-化合键。因此,应用多核的铜络合物是尤其有利的,因为这样掺杂的有机功能层与由单核的铜络合物掺杂的功能层相比具有更高的使用寿命。这能够通过电荷运输穿过功能层时络合物的不稳定来解释。在多核的铜络合物的情况下,电荷运输的作用不仅分配到一个铜络合物也分配到多个铜络合物上。

[0049] 多核的铜络合物能够具有所谓的“浆轮(paddle-wheel)/叶轮”结构。这尤其适合于铜(II)络合物的情况。一般而言,认为络合物中的叶轮结构具有两个金属原子,其中两个铜原子与作为桥键的多齿的一个或多个配位体化合。

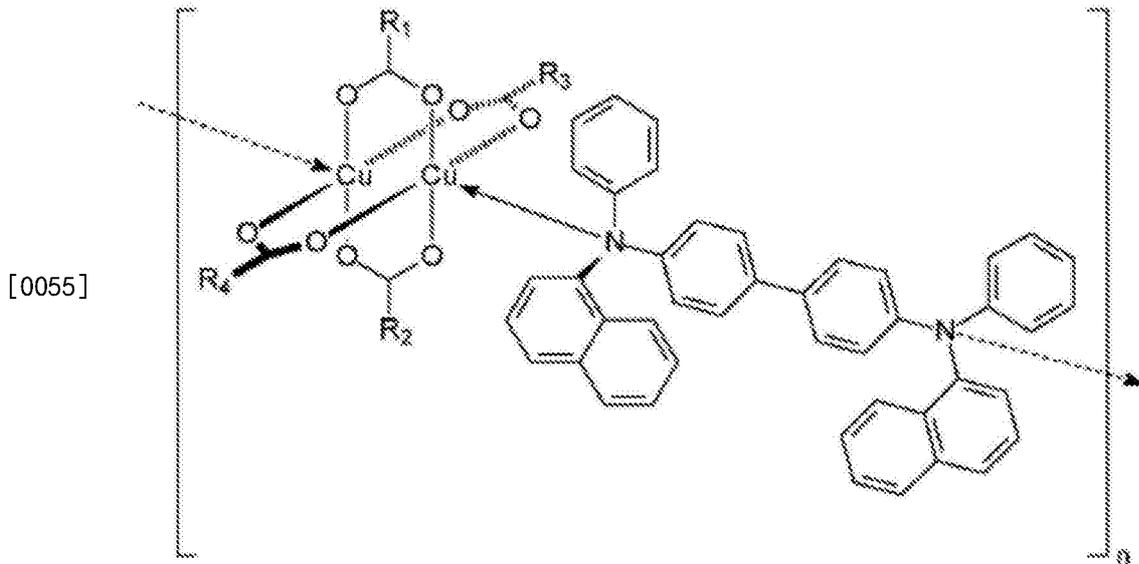
[0050] 通常所有配位体关于铜原子的配位模式几乎是相同的。因此,关于铜原子和配位体通过多核的铜络合物的铜原子中的两个至少限定二齿的或者四齿的旋转轴。在此,方形平面的络合物常常具有至少四齿的旋转轴,而线状配对的络合物通常具有二齿的旋转轴。

[0051] 单核的络合物的铜原子或者多核的铜络合物的至少一个铜原子能够具有氧化态+2。在这种络合物中,配位体通常以方形平面的几何形状配位。如果铜原子具有氧化态+1,那么铜原子通常线状地配位。

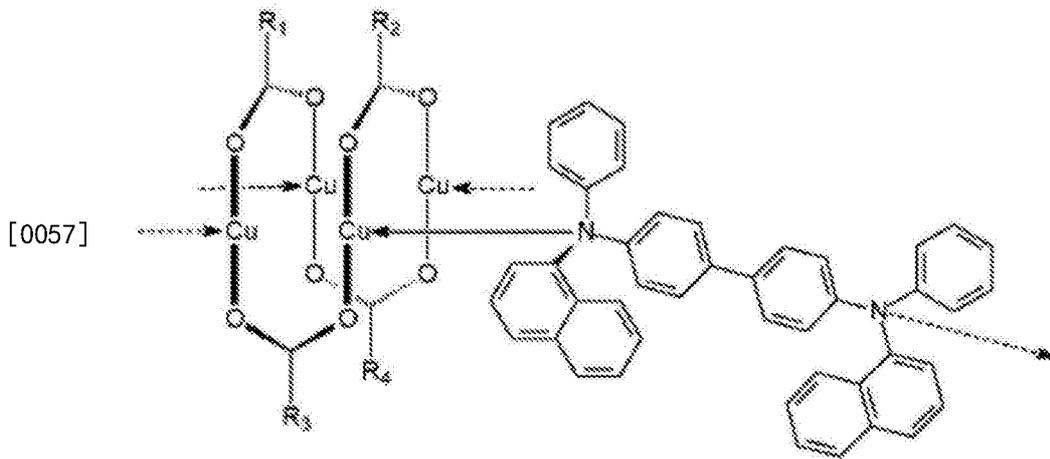
[0052] 通常,具有Cu(II)原子的铜络合物比具有Cu(I)原子的铜络合物具有更高的空穴导电性。后者具有封闭的 $d^{10}$ 层。空穴导电性首先通过由Cu(I)铜原子产生的路易斯酸引起。Cu(II)络合物反之具有未填满的 $d^9$ 构型,由此引起氧化行为。局部的氧化提高空穴密度。然而Cu(I)络合物的使用能够是有利的,因为Cu(I)络合物通常比相应的Cu(II)络合物更加热稳定。

[0053] 所描述的铜络合物是常见的,尤其是路易斯酸。路易斯酸是下述化合物:所述化合物作用为电子对受体。铜络合物作为路易斯酸的特性与基体材料的分子结合,在所述基体材料中引入作为掺杂材料的铜络合物。基体材料的分子通常作用为相对于铜分子的路易斯酸的路易斯碱。路易斯碱是电子对供体。

[0054] 铜络合物中的铜原子占据一个可用的,也就是说其它的配位。路易斯碱的化合物能够结合到所述配位上,所述路易斯碱的化合物例如为芳环体系、氮原子或胺组分,所述芳环体系、氮原子或胺组分包含在基体材料中。这例如在插图1和2中示出:



[0056] 插图1

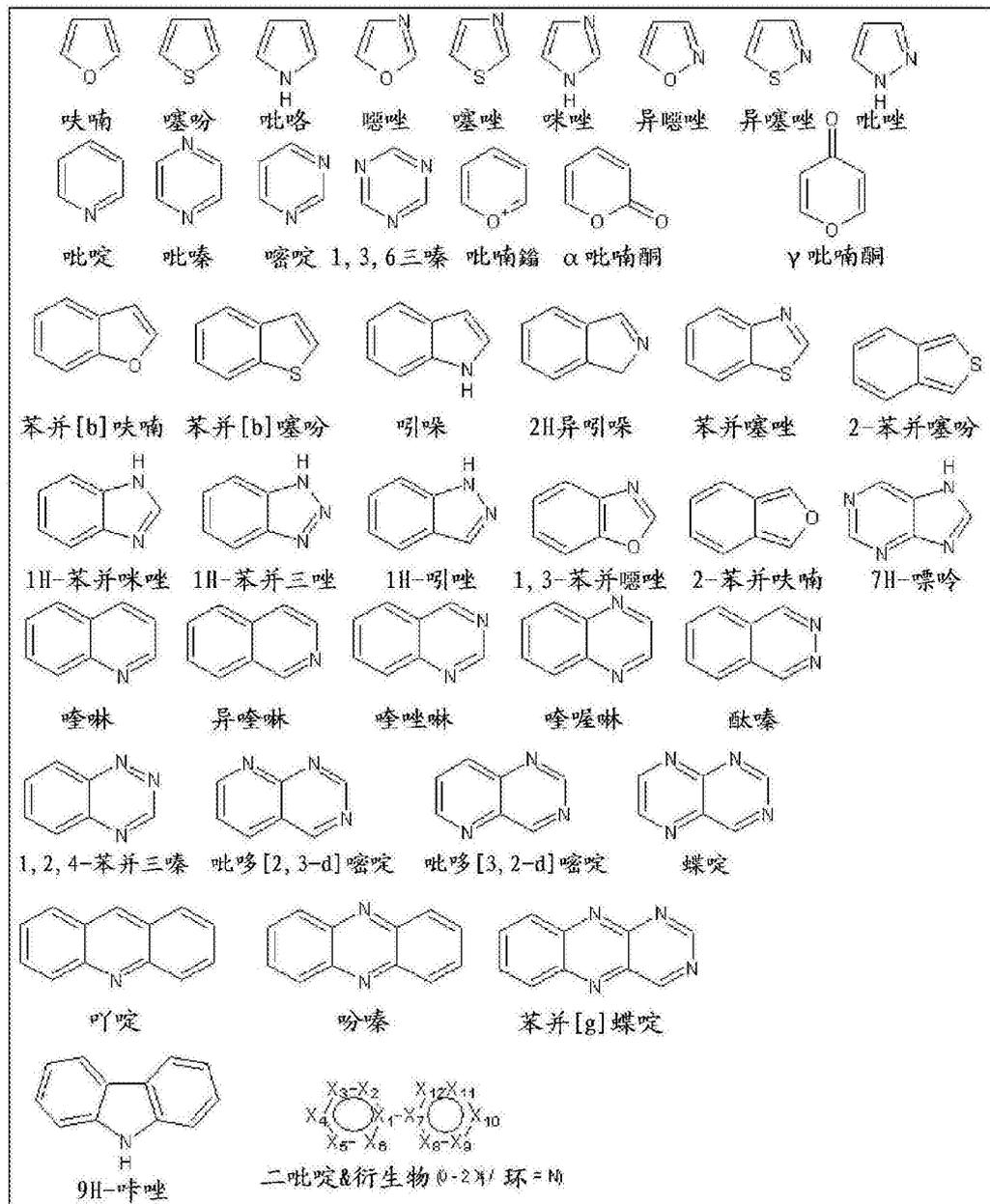


[0058] 插图2

[0059] 具有杂芳环体系的基团或者胺组分的氮原子也能够以铜原子配位。

[0060] 配位到铜原子上的配位体能够具有基团R,所述基团R具有取代的或未取代的碳氢化合物基团。碳氢化合物基团能够是线状的、枝化的或者环状的基团。所述基团能够具有1-20个碳。例如,所述基团是甲基基团或者乙基基团。所述基团也能够具有缩合的取代基,如十氢萘基、金刚烷基、环己基或者部分或完全取代的烷基基团。取代的或者未取代的芳族基团例如是苯基、联苯基、萘基、菲基、苝基或者杂芳残基,例如取代的或未取代的残基,所述残基能够选自插图3的杂环:

[0061]



[0062] 插图3

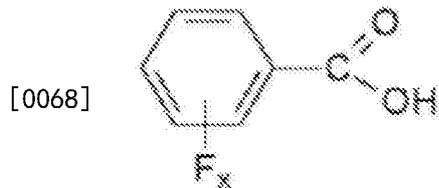
[0063] 在铜原子上配位的配位体也能够具有基团R, 所述基团R包括烷基基团和/或芳基基团。烷基基团和/或芳基基团包含至少一个吸引电子的取代基。铜络合物同样能够包含一种或多种类型的羧酸作为混合体系。

[0064] 吸引电子的取代基在本公开内容中被理解为下述取代基, 所述取代基相对于一定的构型降低结合在取代基上的原子中的电子密度, 在所述构型中, 氢原子取代吸引电子的取代基结合在原子上。

[0065] 吸引电子的基团例如能够选自下述基团: 卤素如氯或者尤其是氟, 硝基基团, 氰基基团或者这些基团的混合物。烷基基团或芳基基团仅能够包含吸引电子的取代基, 如所提到的吸引电子的基团, 或者氢原子。

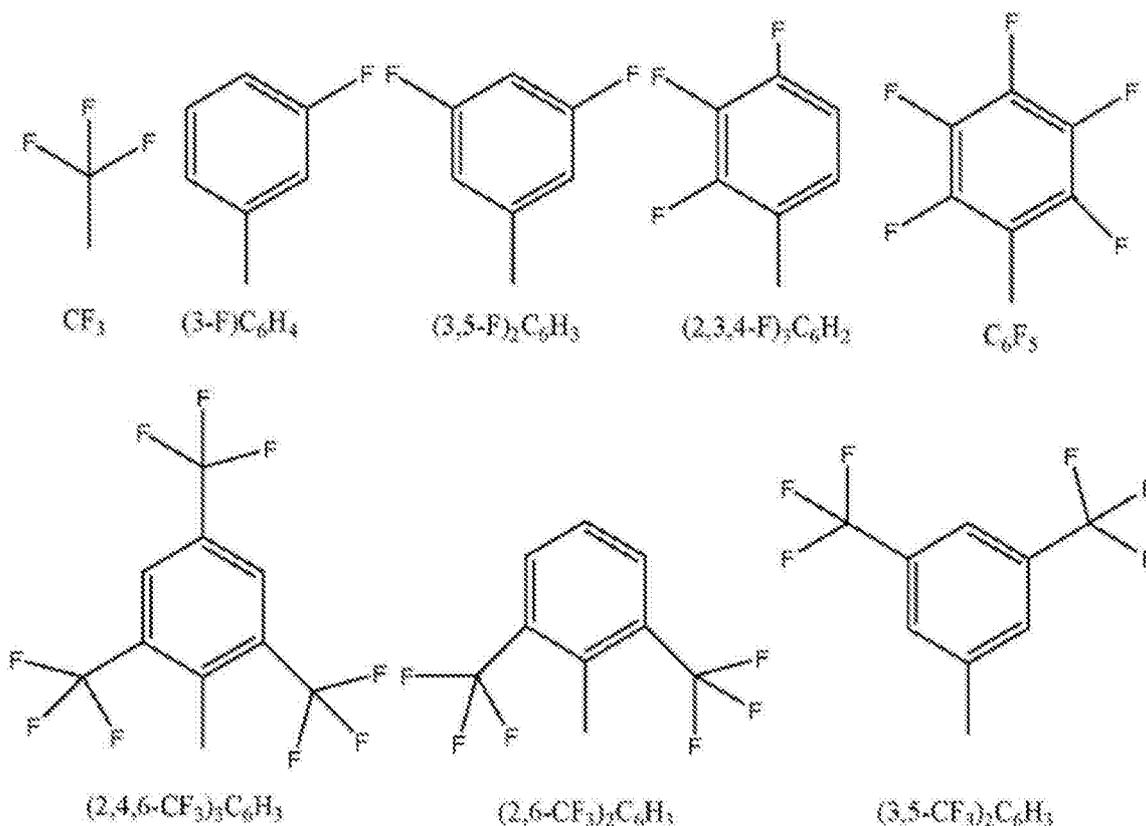
[0066] 如果配位体具有带有至少一个吸引电子的取代基的烷基基团和/或芳基基团, 那么降低在一个或多个铜原子上的电子密度, 由此络合物的路易斯酸性提高。

[0067] 在此,配位体能够代表碳酸 $\text{CHa}_1\text{H}_{3-x}\text{COOH}$ 的阴离子,特别是 $\text{CF}_x\text{H}_{3-x}\text{COOH}$ 和 $\text{CCl}_x\text{H}_{3-x}\text{COOH}$ 的阴离子,其中Ha1是卤原子并且x是0至3的整数。配位体也能够是碳酸 $\text{CR}'_y\text{Ha}_1\text{H}_{3-x-y}\text{COOH}$ 的阴离子,其中Ha1是卤原子,x是0至3的整数并且y是至少具有值为1的整数。残基基团R'是烷基基团、氢原子或芳族基团,例如苯基基团或所有迄今已描述过的取代基基团。所述残基基团能够包含吸引电子的取代基,特别在更上面描述的吸引电子的取代基。所述残基基团也能够包含具有吸引电子的取代基的苯甲酸的衍生物。配位体例如能够是碳酸 $\text{R}'-(\text{CF}_2)_n-\text{CO}_2\text{H}$ 的阴离子,其中n为1和20之间的整数值。例如能够将氟化的、尤其是全氟化的同芳环族化合物或杂芳环族化合物作为残基基团来使用。一个实例是氟化的苯甲酸的阴离子:

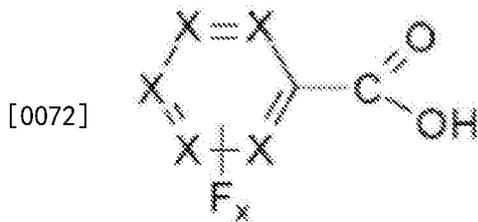


[0069] 其中x为1至5之间的整数值。特别是,下述取代基或者通过氯来替换氟的这种取代基能够结合在羧基基团上,所述羧基基团全部是强的路易斯酸:

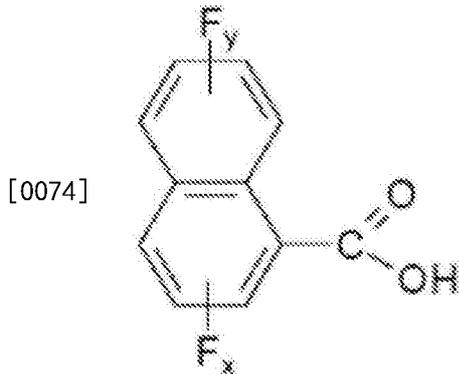
[0070]



[0071] 此外下述酸的阴离子能够用作为配位体:



[0073] 其中X能够是氮或碳原子,所述氮或碳原子例如结合到氢原子或氟原子上。例如原子X中的三个代表氮原子并且两个代表C-F键或者C-H键(作为三嗪衍生物)。下述酸的阴离子也能够用作为配位体:



[0075] 其中萘环通过1至7个氟取代基来取代,使得 $y=0$ 至4并且 $x=0$ 至3,其中 $y+x=1$ 至7。

[0076] 因此,氟和氟化合物作为吸引电子的取代基是特别有利的,因为包含氟原子的铜络合物在光电子器件制造时能够容易被气化蒸发并且聚集在有机的层中。能够列出三氟甲基基团作为其它的或者替选的取代基基团。

[0077] 光电子器件的第一实施例

[0078] 图3示出具有电荷生成层序列的光电子器件的第一个实施例的示意图。光电子器件300具有阳极302和阴极304。阳极302和阴极304用作为光电子器件300的电极。所述电极与外部的电源306连接,例如与电池或蓄电池连接。在阳极302和阴极304之间设置由有机的和/或无机的半导体材料制成的层堆。阳极302和阴极304分别具有良好导电的材料,所述材料能够在其光学特性方面进行选择。例如阳极302和/或阴极304能够由透明的材料构成,所述透明的材料包含金属氧化物、如铟锡氧化物(Indium Tin Oxide或ITO),和/或透明的、导电的聚合物。同样,阳极302和阴极304中的至少一个能够由高导电的、反射的材料构成,所述材料例如包含金属,例如铝、银、铂、铜或金,或者金属合金。

[0079] 经由阳极302,将正载流子(空穴)注入到层堆中,而经由阴极304将负载流子(电子)注入到层堆中。同时,在阳极302和阴极304之间施加电场E。电场E引起,从阳极302注入的空穴穿过层堆朝阴极304的方向迁移。从阴极304注入的电子在电场E的影响下朝阳极302的方向迁移。

[0080] 层堆具有一组不同的功能层。直接地在阳极302上施加空穴运输层308。在空穴运输层308上施加第一有源层310。空穴运输层308用于将从阳极302注入的空穴运输到第一有源层310中。所述空穴运输层例如能够具有p型掺杂的导电的有机或无机的材料。对于p型掺杂而言能够使用任何适合的材料。例如具有至少一个配位体的铜络合物用作为p型掺杂材料,所述配位体具有根据式(I)的化学结构:



[0082] E<sub>1</sub>和E<sub>2</sub>彼此分别无关地是下述元素的一种:氧、硫或硒。R选自:氢或者取代的或未取代的、枝化的、线状的或环状的碳氢化合物。

[0083] 因为载流子运输到有机的半导体中不在导带中进行而是例如通过跃迁过程或隧穿过程进行,这引起空穴和电子显著不同的迁移率。因此,激子形成不在阳极302中发生,而是特别在第一有源层310中发生,此外能够在阳极302和第一有源层310之间设有阻挡电子运输的层。

[0084] 层堆此外具有第二有源层312,所述第二有源层通过电荷生成层序列100与第一有源层310分离。第二有源层312被电子运输层314和设置在其上方的阴极304覆盖。电子运输层314用于将从阴极304注入的电子运输到第二有源层312中。所述电子运输层例如能够具有n型掺杂的导电的有机或无机材料。

[0085] 电荷生成层序列100通过其朝阴极304的方向注入空穴并且朝阳极302的方向注入电子的方式来用于提供附加的载流子。因此第一有源层310在电荷生成层序列100和阳极302之间提供更多的载流子。同样,第二有源层312提供更多的载流子。因此,在层堆上的电压下降减小。这引起,即使在低的电压中,也就是说在层堆中的小的电场中,也能够流有相对高的电流。根据OLED的实例,与其相关的优点变得明显。

[0086] 在OLED的实例中,不仅第一有源层310是发光层,第二有源层312也是发光层。对此,第一有源层310和第二有源层312分别具有有机的电致发光材料,借助于所述有机的电致发光材料,引起由载流子形成激子并且激子紧接着在发射电磁辐射的情况下分解。电致发光材料的选择是不断发展的领域。如下属于这种有机的电致发光材料的实例:

[0087] (i)聚(对-亚苯基亚乙烯基)和其衍生物,在亚苯基基团上的不同的位置上进行取代;

[0088] • (ii)聚(对-亚苯基亚乙烯基)和其衍生物,在亚乙烯基基团上的不同位置上进行取代;

[0089] • (iii)聚(对-亚苯基亚乙烯基)和其衍生物,在亚苯基组分上的不同位置上还在亚乙烯基基团上的不同位置上进行取代;

[0090] • (iv)聚亚芳基亚乙烯基,其中亚芳基能够是例如萘、蒽、呋喃、噻吩、恶二唑等的这种基团;

[0091] • (v)聚亚芳基亚乙烯基的衍生物,其中亚芳基能够如上面的(iv)中一样,并且附加地能够在亚芳基上的不同位置上具有取代基;

[0092] • (vi)聚亚芳基亚乙烯基的衍生物,其中亚芳基能够如上面的(iv)中一样,并且附加地能够在亚乙烯基上的不同位置上具有取代基;

[0093] • (vii)聚亚芳基亚乙烯基的衍生物,其中亚芳基能够如上面的(iv)中一样,并且附加地能够在亚芳基上的不同位置上和在亚乙烯基上的不同位置上具有取代基;

[0094] • (viii)亚芳基-亚乙烯基-低聚物的共聚物,例如在(iv)、(v)、(vi)和(vii)中的这些与非共轭的低聚物的共聚物;以及

[0095] • (ix)聚(对-亚苯基)和其衍生物,在亚苯基基团上的不同位置上进行取代,包括梯形聚合物衍生物、例如聚(9,9-二烷基芴)等;

[0096] • (x)聚亚芳基,其中亚芳基能够是例如萘、蒽、呋喃、噻吩、恶二唑等的这种基团;和聚亚芳基的在亚芳基基团上的不同位置上被取代的衍生物;

[0097] • (xi)低聚亚芳基的共聚物,例如在(x)中的这些具有非共轭的低聚物的共聚物;

[0098] • (xii)聚喹啉和其衍生物;

[0099] • (xiii)聚喹啉与对-亚苯基的共聚物,在亚苯基上例如由烷基基团或烷氧基基团取代,以便获得溶解性;以及

[0100] • (xiv)刚性的棒状聚合物,例如聚(对-亚苯基-2,6-苯并二噻唑)、聚(对-亚苯基-2,6-苯并二恶唑)、聚(对-亚苯基-2,6-苯并咪唑)和其衍生物。

[0101] 发射绿光、红光、蓝光或者白光的聚合物,或者其族、共聚物、衍生物或者其混合物,属于其它有机的发射的聚合物,例如应用聚芴的这种聚合物。聚spiro芴型的聚合物属于所述其它聚合物。

[0102] 可替代地,能够将小的有机分子来代替聚合物用作为有机的电致发光层,所述小的有机分子发射荧光和磷光。如下属于小分子的有机的电致发光材料的实例:

[0103] (i)三(8-羟基喹啉)铝,(Alq);

[0104] (ii)1,3-双(N,N-二甲基氨基苯基)-1,3,4-恶二唑(OXD-8);

[0105] (iii)-氧代-双(2-甲基-8-喹啉)铝;

[0106] (iv)双(2-甲基-8-羟基喹啉)铝;

[0107] (v)双(羟基苯并喹啉)铍(BeQ.sub.2);

[0108] (vi)双(二苯基-乙烯基)联苯(DPVBI);以及

[0109] (vii)芳基取代的联苯乙烯(DSA-Amin)。

[0110] 第一有源层310和第二有源层312分别能够是发射白光的层。这意味着,不仅第一有源层310还有第二有源层312也在整个可见光谱中发射电磁辐射。由于存在两个有源层的堆,第一有源层310的和第二有源层312的每一个仅需要低的照明强度,其中尽管如此还实现整个光电子组件300的高的照明强度。在此特别有利的是,在有源层之间设置的电荷运输层100的p型掺杂具有在可见光的范围中的高的透明度。因此实现来自于光电子组件的高的光输出。

[0111] 由于设置电荷生成层序列100,整体上通过将附加的载流子注入到邻接的有源层中提高载流子密度。例如载流子对或激子的形成或分解的过程被加强。因为在电荷生成层序列100中,也就是在光电子器件300自身中提供载流子的一部分,所以能够实现阳极302和阴极304上的低的电流密度。

[0112] 第一有源层310和第二有源层312也能够在彼此错开的光谱中发射电磁辐射。因此第一有源层310例如能够以蓝光光谱发射辐射,而第二有源层312以绿光光谱和红光光谱发射辐射。在此能够考虑任何其它期望的或适合的分配。在此特别有利的是,能够根据发射材料的不同的物理和化学特性来进行分配。例如能够将一种或多种荧光的发射材料引入第一有源层310中,而将一种或多种磷光的发射材料引入第二有源层312中。通过设置电荷生成层序列100,已经实现了发射材料的分离。通过分离这两个有源层的发射光谱,尤其也能够调节光电子器件的期望的色坐标。

[0113] 电荷生成层序列100的功能能够被具体地描述为,其将多个单独的、有源层形式的OLED串联。通过内在地提供载流子,每个从光子注射的载流子对中能够发射多个光子。总的来说,因此在所有的实施方案中,电流效率、也就是说被发射的辐射与光电子器件300的所引入的电流之比(cd/A)明显提高。因为也能够借助电极中低的电流实现高的照明强度,所以在大面积的OLED中能够实现特别均匀的照明图像。此外,所需要的低的功率引起低的发热。这个方面的原因在于仅必须提供低的发光密度的有源层的堆。在此,对于层序列中有源层的堆的重要的方面是,经由电荷生成层序列100提供足够的载流子,并且通过使用铜络合物很大程度上避免吸收在有源层中发射的辐射。

[0114] 在此,这不仅适用于如OLED的发射器装置的应用领域。在光电子器件300的其它的实施例中,第一有源层310和第二有源层312中的至少一个能够是检测器层,例如光伏层或光电检测器。在例如第一有源层310是发射层而第二有源层312是检测层的混合系统的情况下,可以考虑的是,第二有源层312检测下述波长范围中的电磁辐射:在所述波长范围中,从第一有源层310中不发射或者仅发射小部分的电磁辐射。同样可以考虑的是,第二有源层312就检测器而言正好在第一有源层310的发射波长的范围中检测辐射。

[0115] 总的来说,具有包含铜络合物的电荷生成层序列100的光电子器件的结构正好提供下述可能性:提供尤其有效的光电子器件。

[0116] 光电子器件的第二实施例

[0117] 图4示出光电子器件400的第二实施例的示意图。在此,第二实施例与图3的第一实施例的区别在于阳极302和阴极304之间的层序列。第二实施例的层堆具有第二电荷生成层序列402和第三有源层404,所述第二电荷生成层序列和第三有源层设置在第二有源层312和电子运输层314之间。

[0118] 因此,光电子器件400具有由三个有源层组成的堆结构。堆结构(或者堆设备stacked device)也能够具有由电荷生成层序列和有源层组成的其它的堆(stack)。原则上可以考虑的是,提供具有任意多个堆的结构。具有两个有源层的堆结构例如也称作堆叠式结构(Tandemstruktur)。类似的结构例如从文献[3]或者文献[4]中已知,所述文献在此通过参引并入到本发明的公开内容中。

[0119] 堆结构特别适合于,提供发射白光的OLED。在此,第三实施例的情况的具有三个不同的堆的实施方案是特别有利的。因此例如能够提供所谓的“RGB发射器”,在所述RGB发射器中各一个有源层发射红色色谱、绿色色谱或者蓝色色谱。因此整个发射光谱的准确的色坐标能够被调节。通过划分为三个有源层,例如能够将每种所应用的发射材料引入层堆之内的光学最佳位置中。在此能够考虑如不同的波长的吸收或者边界面上的折射率的影响。

[0120] 显而易见,在上文中所提到的内容也以类似的方式适用于光电子装置400,在所述光电子装置中有源层的至少一个作用为检测器。

[0121] 光电子器件的第三实施例

[0122] 图5示出具有电荷生成层序列100的光电子器件500的第三实施例的示意图。第三实施例与第一实施例的区别在于,仅设有一个有源层。所述有源层设置在电子运输层314和空穴运输层308之间。电荷生成层序列100设置在阳极302和空穴运输层308之间。

[0123] 通过将电荷生成层序列100设置在阳极302上,能够将轻的载流子,也就是说尤其是空穴,引入到层堆中。这特别适合于,抑制由于阳极材料的逸出功所产生的效应,所述效

应可能会导致阻碍将空穴运输到层堆中。因此,电荷生成层序列100不具有在层堆中提供附加载流子的作用。相反,所述电荷生成层序列例如辅助金属电极的载流子进入层堆的有机材料中。电荷生成层序列100的所述功能也能够与第一或第二实施例的光电子器件的装置组合地应用或者以任何其它的实施形式应用。

[0124] 结论

[0125] 为了说明所基于的思想,根据一些实施例描述光电子器件。在此,实施例不受限于特定的特征组合。即使一些特征和设计方案仅结合特殊的实施例或者各个实施例描述,其也能够分别与来自其它的实施例的其它特征组合。同样可能的是,只要实现地保持共同的技术教导,在实施例中就可删除或者添加各个所描述的特征或者特殊的设计方案。

[0126] 参考文献

[0127] 在本文中引用了下述参考文献:

[0128] [1] **Kröger**, M. et al. "Temperature-independent field induced charge separation of doped organic/organic interfaces: Experimental modeling of electrical properties": Phys. Rev. B 75, 235321 (2007);

[0129] [2] Meerheim, R. et al. "Ultrastable and efficient red organic light emitting diodes with doped transport layers": Appl. Phys. Lett. 89, 061111 (2006);

[0130] [3] EP 1 983 805A1;

[0131] [4] Lee, T. et al. "High-efficiency stacked white organic light emitting diodes": Appl. Phys. Lett. 92, 043301 (2008)

[0132] 附图标记列表

[0133]	电荷生成层序列	100
[0134]	第一有机半导体层	102
[0135]	第二有机半导体层	104
[0136]	边界面	106
[0137]	载流子对	108
[0138]	中间层	110
[0139]	LUMO-能级	200
[0140]	HOMO-能级	202
[0141]	光电子器件	300
[0142]	阳极	302
[0143]	阴极	304
[0144]	电源	306
[0145]	空穴运输层	308
[0146]	第一有源层	310
[0147]	第二有源层	312
[0148]	电子运输层	314
[0149]	光电子器件	400
[0150]	第二电荷生成层序列	402
[0151]	第三有源层	404

[0152]	光电子器件	500
[0153]	电场	E

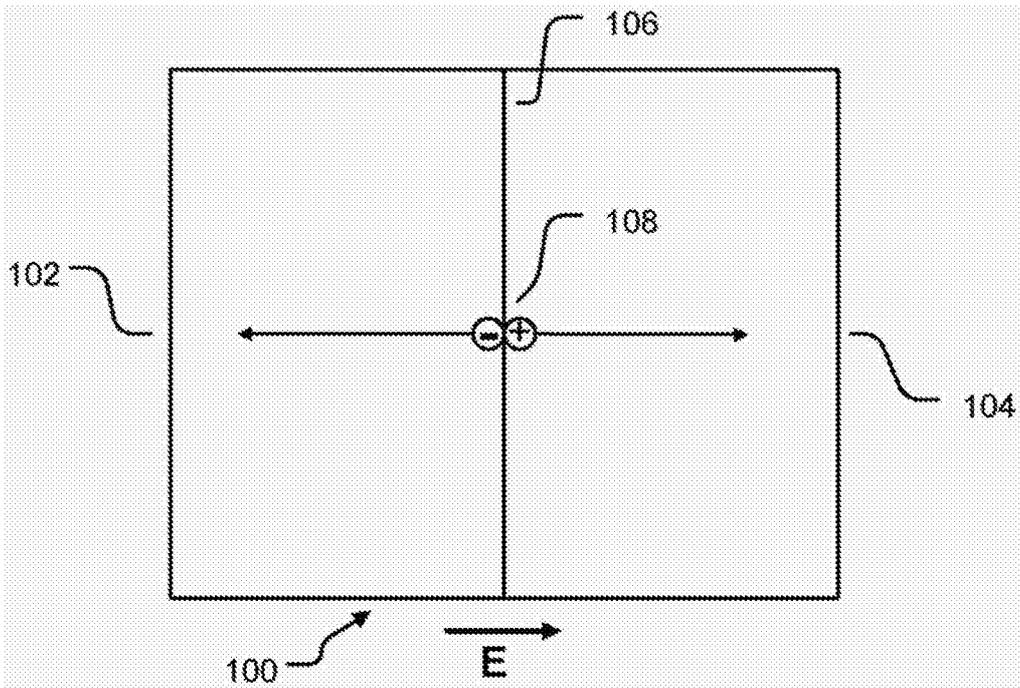


图1a

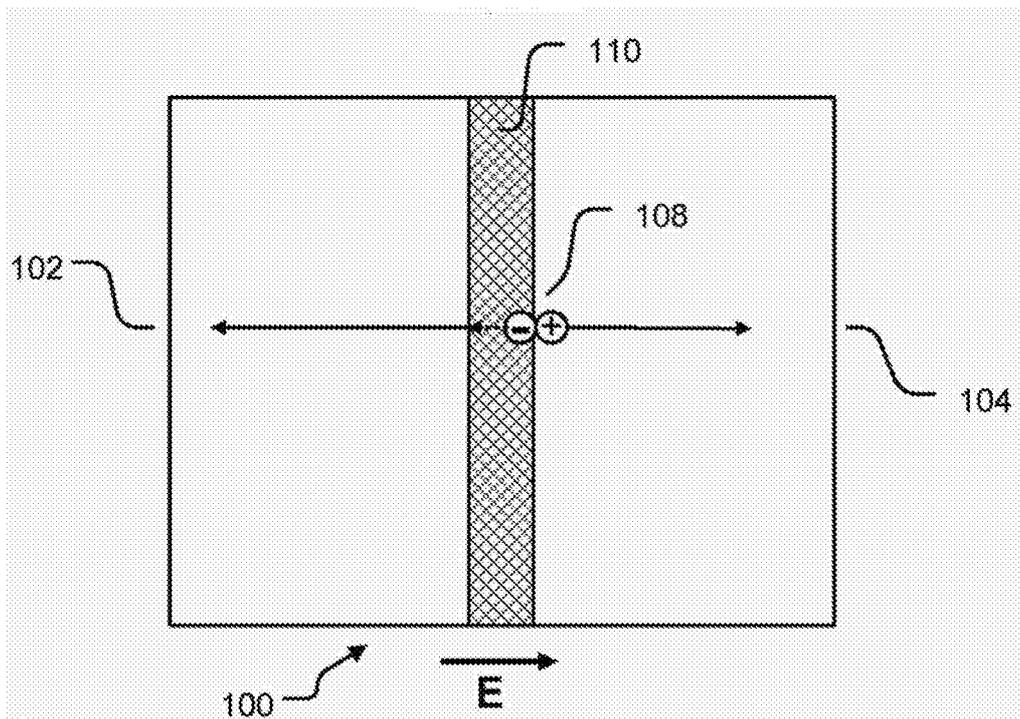


图1b

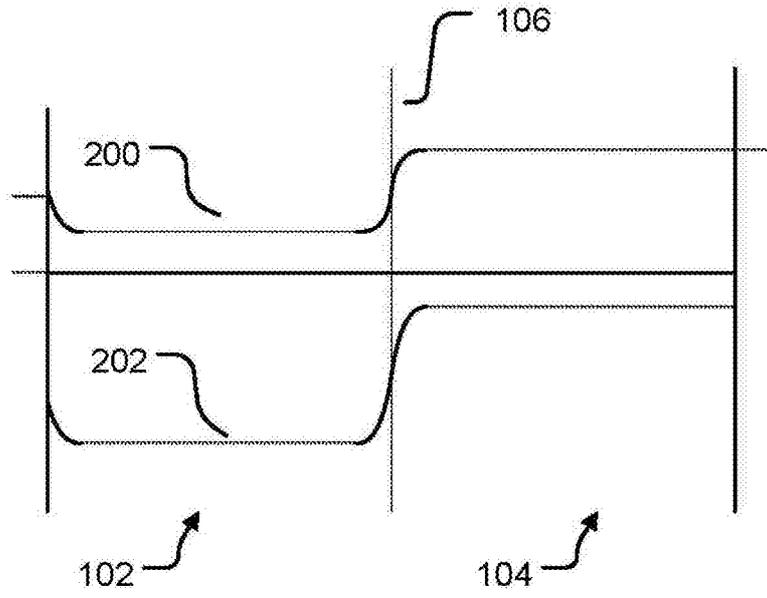


图2a

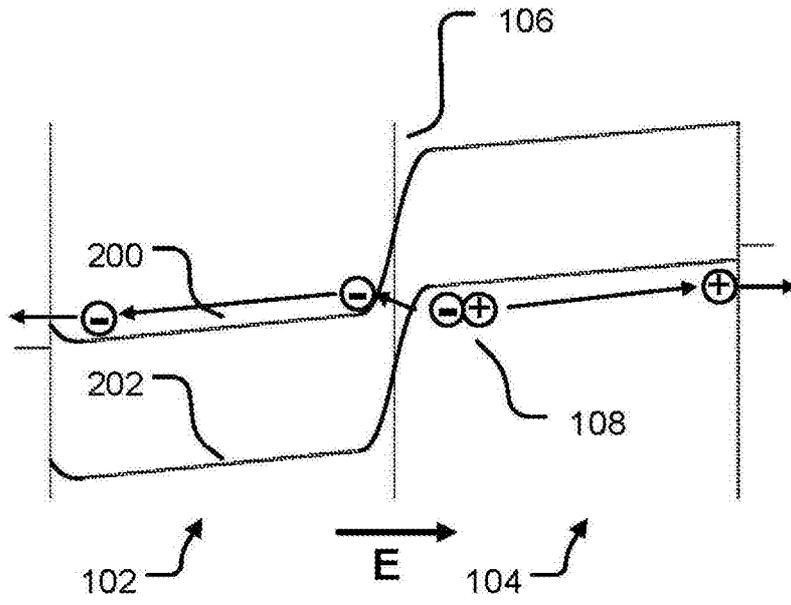


图2b

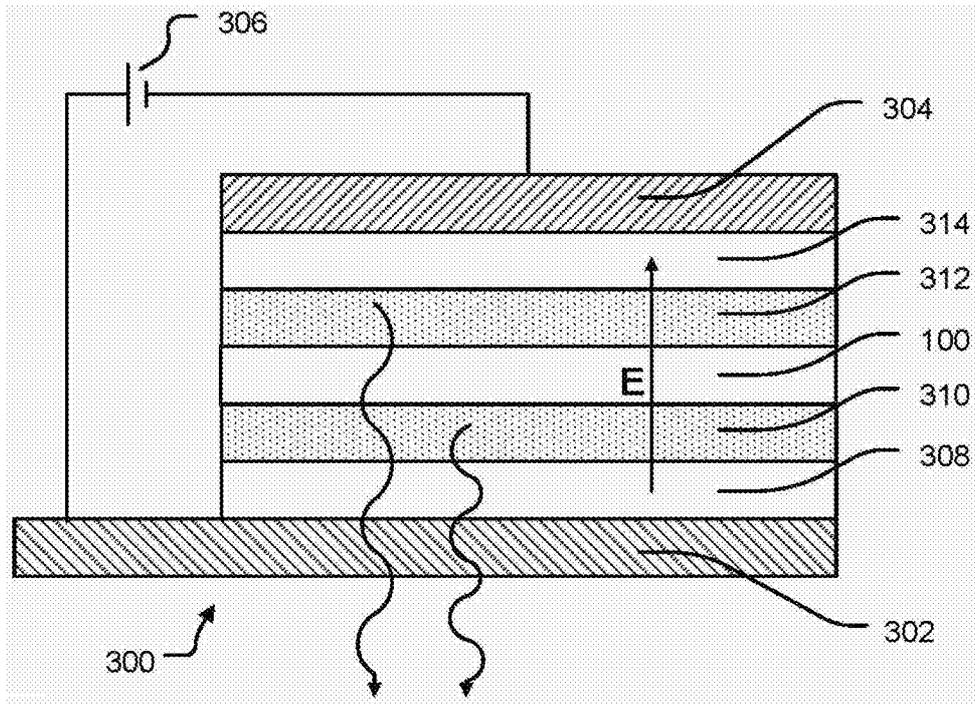


图3

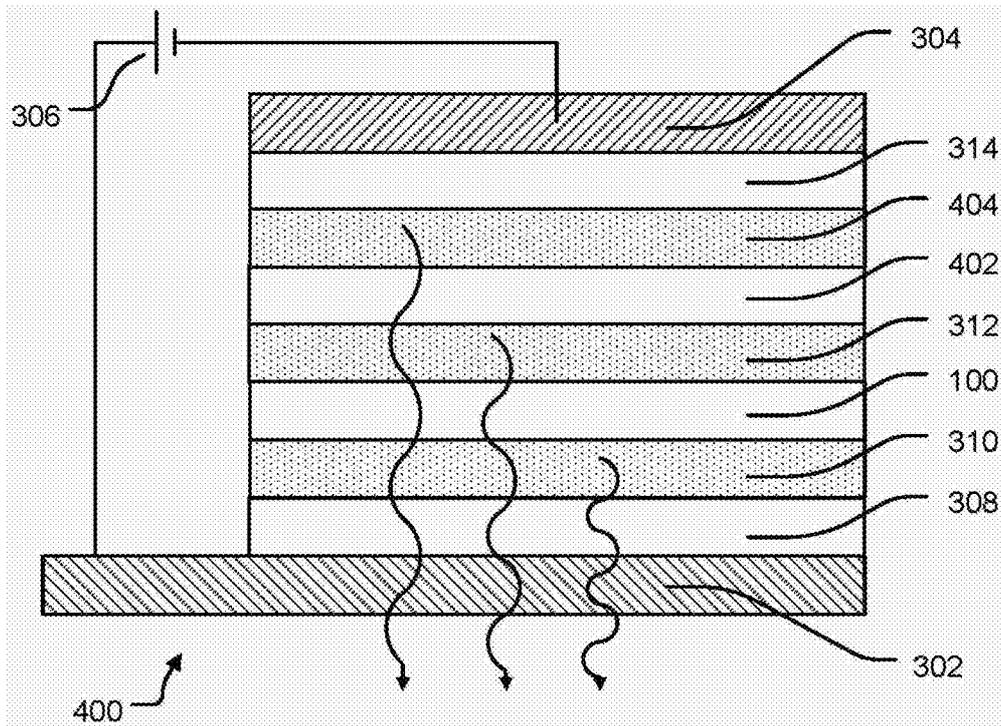


图4

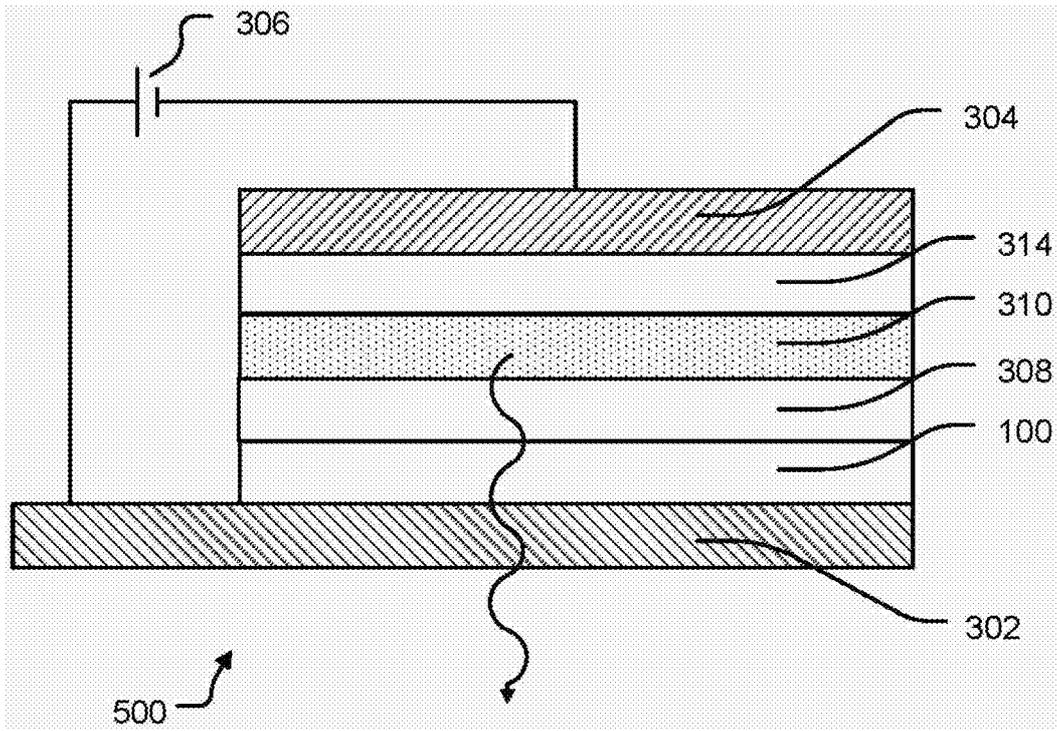


图5