(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101965653 B
(45)授权公告日 2017.04.05

(21)申请号 200980106931.7

(22)申请日 2009.02.25

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 101965653 A

(43)申请公布日 2011.02.02

(30)优先权数据
102008011185.6 2008.02.27 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2010.08.27

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/DE2009/000280 2009.02.25

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2009/106068 DE 2009.09.03

(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 B·格茨 T·多伯廷 K·迪克曼 A·卡尼茨 G·施米德 A·孔策

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 石克虎 李连涛

(51)Int.Cl.
H01L 51/50(2006.01)

(56)对比文件
CN 101093874 A,2007.12.26,说明书第2页第7行至第9页第3行.
CN 101093874 A,2007.12.26,说明书第2页第7行至第9页第3行.
US 2005/0042548 A1,2005.02.24,说明书第14-56段.

审查员 孙重清

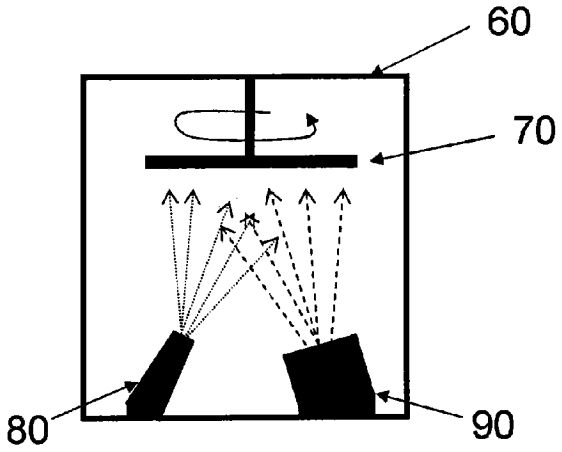
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

用于制备掺杂的有机半导体层的方法

(57)摘要

提供一种用于制备经掺杂的有机半导体层的方法,包括以下方法步骤:A)准备基体材料;B)准备掺杂剂配合物;和C)将基体材料与掺杂剂配合物同时蒸镀到衬底上,在方法步骤C)中使掺杂剂配合物分解,并使纯掺杂剂嵌入到基体材料之中。



CN 101965653 B

1.用于制备经掺杂的有机半导体层的方法,包括以下方法步骤:

A)准备基体材料,

B)准备掺杂剂配合物,和

C)将基体材料和掺杂剂配合物同时蒸镀到衬底上,

其中在方法步骤C)中使掺杂剂配合物在施加压力$<10^{-4}$mbar的真空下在气相中蒸发后使用选自加热、电磁辐射、利用射频的辐射以及微波辐射的方法分解成掺杂剂和至少一种配体,并使掺杂剂嵌入到基体材料之中,其中所述掺杂剂是金属原子簇。

2.根据权利要求1所述的方法,其中在方法步骤A)中准备基体材料,所述基体材料选自:菲咯啉衍生物,咪唑衍生物,三唑衍生物,噁二唑衍生物,含苯基的化合物,含稠合芳族化合物的化合物,含呋唑的化合物,芴衍生物,螺芴衍生物以及含吡啶的化合物。

3.根据权利要求1所述的方法,其中所述金属原子簇选自过渡金属、镧系元素和主族金属。

4.根据权利要求1所述的方法,其中所述至少一种配体选自羰基、膦、环戊二烯基和芳烃配体。

5.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中在方法步骤C)中连续蒸发和分解所述掺杂剂配合物。

6.根据权利要求1～4任一项所述的方法,其中在方法步骤C)中纯掺杂剂在嵌入到基体材料中的过程中与所述基体材料形成配合物。

7.根据权利要求1～4任一项所述的方法,其中所述掺杂剂对所述基体材料进行n掺杂。

8.根据权利要求1所述的方法,其中使掺杂剂配合物选自$Mn_2(CO)_{10}$、$Re_2(CO)_{10}$、$Fe_2(CO)_9$、$Fe_3(CO)_{12}$、$Ru_3(CO)_{12}$、$Ru_6(CO)_{18}$、$Os_3(CO)_{12}$、$Co_2(CO)_8$、$Co_4(CO)_{12}$、$Co_6(CO)_{16}$、$Rh2(CO)_8$、$Rh4(CO)_{12}$、$Rh_6(CO)_{16}$、$Ir_4(CO)_{12}$、$Ir_6(CO)_{16}$、$H_3ReOs_3(CO)_{12}$和$HCoRu_2(CO)_{13}$。

9.用于制备光电器件的方法,所述光电器件包括

-衬底,

-在该衬底上的第一电极,其在运行中释放出第一电荷的载流子,

-第一电荷传输层,其传输所述第一电荷的载流子,

-在该第一电荷传输层上的至少一个发射层,以及

-在该至少一个发射层上的第二电极,其在运行中释放出第二电荷的载流子,

其中使用权利要求1～8的方法之一制备所述第一电荷传输层。

用于制备掺杂的有机半导体层的方法

[0001] 本发明涉及用于掺杂的有机半导体层的方法，并且涉及用于制备具有电荷传输层的光电器件的方法。

[0002] 本专利申请要求德国专利申请102008011185.6的优先权，其公开内容通过参考被引入本文中。

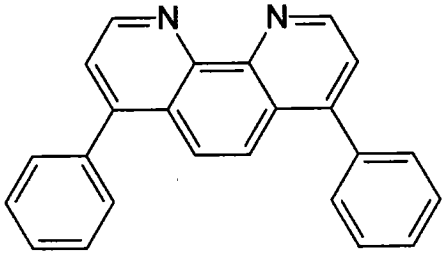
[0003] 有机半导体层的掺杂可能例如在光电器件例如有机发光二极管中有意义，以改善这些层中的载流子注入或者载流子传输。传统的用于掺杂有机半导体层的方法会导致在层内不均匀和/或扩散的掺杂，这样不仅不利于光电器件的使用寿命，而且也不利于载流子注入的可靠性。此外迄今为止的方法均很复杂，且成本昂贵。

[0004] 本发明的任务在于，提供用于制备经掺杂的有机半导体层的方法，该方法不仅成本低廉，而且在其中使用易于处理的材料。该任务通过权利要求1所述的方法实现。权利要求12中给出了用于制备光电器件的方法，所述光电器件具有利用经掺杂的有机半导体层制备方法制备的电荷传输层。该方法的其它实施方案是其它权利要求的主题。

[0005] 按照一种实施方案，用于经掺杂的有机半导体层的方法包括以下方法步骤：A)准备基体材料；B)准备掺杂剂配合物；C)将基体材料与掺杂剂配合物同时蒸镀到衬底上。在此情况下，在方法步骤C)中使掺杂剂配合物分解，并使纯掺杂剂嵌入到基体材料之中。其中选择易于处理、尤其易于挥发并且易于蒸发的掺杂剂配合物，其在分解过程中释放出纯的掺杂剂，然后使该掺杂剂直接嵌入到基体材料之中。

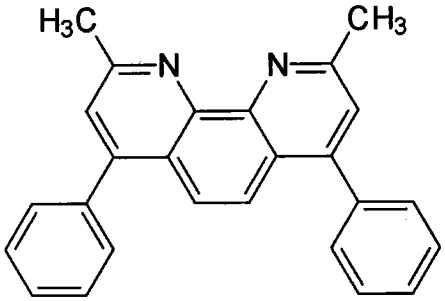
[0006] 在方法步骤A)中，基体材料可以选自菲咯啉衍生物，咪唑衍生物，三唑衍生物，噁二唑衍生物，含苯基的化合物，含稠合芳族化合物的化合物，含呋唑的化合物，芴衍生物，螺芴衍生物以及含吡啶的化合物。

[0007] 以下给出了可以在方法步骤A)中准备的基体材料的实例。菲咯啉衍生物可以是例如Bphen(4,7-二苯基-1,10-菲咯啉，式1)

[0008] 

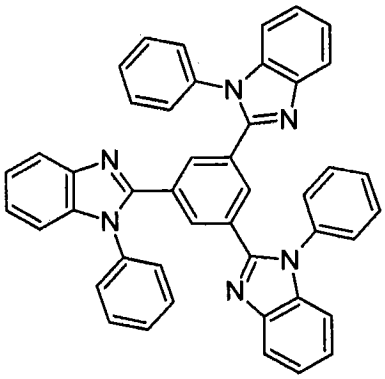
式1

[0009] 或者BCP(2,9-二甲基-4,7-二苯基1,10-菲咯啉，式2)。

[0010] 

式2

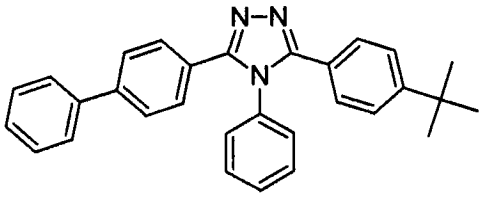
[0011] 咪唑衍生物的实例是TPBi(1,3,5-三-(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)-苯,式3)

[0012] 

式3

[0013] 以及类似于TPBi的化合物。

[0014] 三唑衍生物的实例是TAZ(3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑,式4)。

[0015] 

式4

[0016] 噁唑衍生物例如有Bu-PBD((2-4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑)。

[0017] 含苯基的化合物以及含稠合芳族化合物的化合物例如是DPVBi(4,4′-双(2,2-二苯基亚乙基1-基)-二苯基)、红荧烯、α-NPD(N,N′-双(萘-1-基)-N,N′-双(苯基)联苯胺)、1-TNATA(4,4′,4″-三(N-(萘-1-基)-N-苯基氨基)三苯胺)。

[0018] 含咔唑的化合物可以是BCzVBi(4,4′-双(9-乙基-3-咔唑乙烯基)1,1′-联苯),但也可以是较小的咔唑衍生物,例如主要能通过π-体系配合物形成的CBP(4,4′-双(咔唑-9-基)联苯)。

[0019] 此外,可以作为基体材料使用的还有含联吡啶基、三联吡啶基或者三吡啶基的化合物,以及强吸电子物质,例如F_4TCNQ(四氟四氰基对醌二甲烷)。

[0020] 此外,还可以该方法中在方法步骤C)中使掺杂剂配合物分解成掺杂剂和至少一种配体。适用于该方法的是可蒸发并且可分解的掺杂剂配合物,例如含有气态或易挥发配体的配合物。

[0021] 还可以选择金属和/或金属原子簇(Metallcluste)作为掺杂剂。所述金属可以选自过渡金属、镧系元素以及主族金属。例如可以使用Zn、Cd、Hg、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ga、In、Tl、Bi、Sn、Pb、Fe、Cr、Co、Os、Ru、Rh、Ir、Ni、Cu、Mn、Re、W、Mo、Nb、Zr、As、Sb、V、Ta、Ti、Sc，作为镧系元素可以使用例如Ce、Er、Gd、Hf、La、Nd、Pr、Sm、Tb、Tm、Yb。

[0022] 本方法中作为配体选择下列配体：羰基、膦、环戊二烯基以及芳烃配体。这些配体易于挥发，并且可以在气相中通过引入能量从掺杂剂分解出来，从而获得纯形式的掺杂剂，例如金属原子和/或金属原子簇。表1给出了含示例性的过渡金属的掺杂剂配合物。

[0023]

金属/金属原子簇	掺杂剂配合物的实例
第 3 副族	Cp_3Sc
第 4 副族	$Cp_2Ti(CO)_2$、Cp_2Ti(乙炔衍生物)、Cp_2Zr(乙炔衍生物)、Cp_2Hf(乙炔衍生物)
第 5 副族	$V(CO)_6$、$V(Cp)_2$、$NbCp_4$、$TaCp_4$
第 6 副族	$Cr(CO)_6$、二苯铬(Dibenzolchrom)、$Mo(CO)_6$、$W(CO)_6$
第 7 副族	$Mn_2(CO)_{10}$、$Re_2(CO)_{10}$

[0024]

第 8a 副族	$Fe(CO)_5$、$Fe_2(CO)_9$、$Fe_3(CO)_{12}$、二茂铁、$Ru(CO)_5$、$Ru_3(CO)_{12}$、$Ru_6(CO)_{18}$、$Os(CO)_5$、$Os_3(CO)_{12}$
第 8b 副族	$Co_2(CO)_8$、$Co_4(CO)_{12}$、$Co_6(CO)_{16}$、$Rh_2(CO)_8$、$Rh_4(CO)_{12}$、$Rh_6(CO)_{16}$、$Ir_4(CO)_{12}$、$Ir_6(CO)_{16}$
第 8c 副族	$Ni(CO)_4$
第 1b 副族	环戊二烯基(三乙基膦)铜(I)

[0025] 表1

[0026] 还可以让羰基金属化物阳离子与羰基金属卤化物进行反应，制备成混合羰基金属，例如$(OC)_4Co-Pt(py)_2-Co(CO)_4$、$H_3ReOs_3(CO)_{12}$和$HCoRu_2(CO)_{13}$。也可以将CO-配体部分或全部由膦配体替代。这样就能够在本方法中用作掺杂剂的金属的选择面扩展到过渡金属系列中。环戊二烯基或者芳烃配体也可以是经取代的，以便调整掺杂剂配合物的蒸发和分解特性。

[0027] 可以例如以Cp^*_2Zn或者Zn(烷基)$_2$形式使用Zn作为掺杂剂配合物，其中烷基＝甲基或乙基。

[0028] 主族元素如Mg、Ca、Sr和Ba可以配合成为Cp_2Mg、Cp^*_2Mg、Cp_2Ca、Cp_2Sr和Cp_2Ba。

[0029] Al、Ga、In、Tl和Bi单原子可以通过其烷基化合物(例如三甲基铝，三乙基铝，三甲基镓，三乙基镓，三甲基铟，三乙基铊，三苯基铋)以掺杂剂配合物形式用于本方法之中。铊也可以配合成为环戊二烯基铊。

[0030] 含Sn和Pb的掺杂剂配合物例如是$SnCp_2$和$PbCp_2$或者其全甲基化或全苯基化衍生

物，如Pb(烷基，芳基)$_4$、Sn(烷基，芳基)$_4$，例如其中烷基＝乙基，芳基＝苯基。

[0031] 含As、Sb和Bi的掺杂剂配合物可以是具有烷基或芳基配体的As(III)、SbOII)、Bi(III)以及混合烷基-氢化合物，如胂(Aesin)、锑化氢(Stibin)或者三氢化铋(Bismutin)。

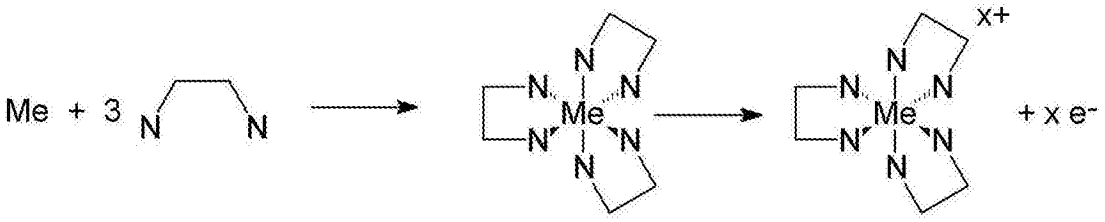
[0032] 含镧系元素例如Ce、Er、Gd、Hf、La、Nd、Pr、Sm、Tb、Tm和Yb的掺杂剂配合物例如是环戊二烯基化合物及其衍生物，如三(环戊二烯基)铈、三(环戊二烯基)铒、三(环戊二烯基)钆、双(环戊二烯基)二甲基铪、三(环戊二烯基)镧、三(环戊二烯基)钕、三(环戊二烯基)镨、三(环戊二烯基)钐、三(异丙基环戊二烯基)铽、三(环戊二烯基)铥以及三(环戊二烯基)镱。

[0033] 在该方法中在方法步骤C)中还可以连续蒸发和分解掺杂剂配合物。可以使用选自以下的方法来分解掺杂剂配合物：加热，例如用喷嘴和/或加热丝加热；电磁辐射，例如使用激光、与所用掺杂剂配合物吸收谱适配的紫外光或者红外光；利用射频的辐射或者微波辐射，例如利用载气带入的等离子体。还可以在气相中使得掺杂剂配合物分解。

[0034] 使用含有易挥发化合物(如上述配体)的可分解金属配合物，使得可以使用通常具有极高熔点且因此而难以蒸发的掺杂剂如金属。掺杂剂配合物可作为用于有针对性制备掺杂剂(例如单金属原子或者金属原子簇)的前体。在在气相中分解出配体之后，存在单金属原子或者有针对性制备的金属原子簇。金属原子和/或金属原子簇不凝聚，这是因为在生产条件下，例如施加压力<10^{-4}mbar的真空，平均自由行程大于装置尺寸。因此在发生碰撞从而与其它金属原子形成簇之前，可以使得纯金属和/或金属原子簇嵌入到基体材料之中。

[0035] 在该方法中在方法步骤C)中还可以使用在嵌入到基体材料之中时与基体材料形成配合物的掺杂剂。这种掺杂剂由此可以对基体材料进行p掺杂或n掺杂。

[0036] 例如当将基体材料和金属原子和/或金属原子簇同时蒸镀到衬底上时，金属原子和/或金属原子簇就能在分解出配体之后与基体配合。可以形成热力学稳定的各金属原子和/或金属原子簇的配合物。例如若将Fe作为掺杂剂，就能通过与三个基体分子相互作用形成八面体配合物(图1)：

[0037] 

图式1

[0038] 图式1示意性示出具有两个能与金属原子Me配位的氮原子的象征性基体材料。例如可以使用Bphen或者BCP作为基体材料，使用Fe或Cr作为金属Me，其中三个基体分子通过其氮原子与金属配合。金属通过形成配合物牢固结合到基体材料之中，且不再能在基体材料中扩散。

[0039] 如果要使用掺杂剂对有机半导体层进行n掺杂，则可以取决于在掺杂剂引入到基体材料之中以后是否有可用于n型传导的自由电子。这包括在各个金属原子上的电子，在Fe的情况下例如有八个外层电子。图式1中所示的三个示例性配体具有3x4＝12个电子可用。在基体材料中现在Fe原子被二十个电子包围。但是电子稳定性构型由十八个电子构成。两个多余的电子现在可作为用于传导电子的载流子。这样基体材料被n掺杂。

[0040] 对Cr进行类似计算得出的结果是没有用于电荷传输的多余电子。但金属Cr在电化

学电动序中的位置很低(-0.56V),因此预计到至少部分电荷传输到基体之中。类似计算也适用于金属例如Ru。Ru与例如联吡啶基体的配合物同样也可提供两个电子用于n掺杂。

[0041] 基体的齿数 (Zähnigkeit)并不限于二。更高的齿数能提高配合物的稳定性。此外,该计算理解为示范性的。

[0042] 关键仅在于可供用来传导电子的净电荷数。例如Fe或Cr原子也能通过两个芳烃配体形成π键。

[0043] 视基体材料和掺杂剂而定,掺杂剂例如金属原子的周围可能发生变化。

[0044] 可以与基体材料形成线型、四面体、八面体或者三角双锥状配合物。例如铜与菲咯啉配合成四面体结构。相同的考虑也适用于有针对性制备的由两个、三个或更多金属原子构成的金属原子簇。

[0045] 本发明还涉及用于制备光电器件的方法。所述器件具有衬底;在该载体上的第一电极,其在运行中释放出第一电荷的载流子;第一电荷传输层,其传输所述第一电荷的载流子;在第一电荷传输层上的至少一个发射层;以及在所述至少一个发射层上的第二电极,其在运行中释放出第二电荷的载流子。使用上述实施方案所述的方法制备所述第一电荷传输层。

[0046] 由此能制备光电器件,例如有机发光二极管,其具有至少一个电荷传输层且该电荷传输层由于掺杂而具有提高的载流子注入。所述掺杂可以是例如n掺杂。然后第一电极是注入电子的阴极,电荷传输层是电子传输层。采用上述方法可以实现电荷传输层均匀掺杂,从而有助于提高器件的使用寿命。

[0047] 以下将根据附图,对本发明进行详细解释:

[0048] 附图1示出了有机发光二极管的侧视示意图。

[0049] 附图2示意性示出了用于制备经掺杂的有机半导体层的示例性装置。

[0050] 附图1示出了有机发光二极管的侧视示意图,包括衬底10、第一电极20、第一电荷传输层30、发射层40、以及第二电极50。电荷传输层30具有基体材料掺杂,并且是按照上述方法之一使用上述基体材料和掺杂材料制成的。也可根据需要将这种层用于其它构件。有机发光二极管还可以具有第二电荷传输层和/或更多个发射层(图中未示出)。

[0051] 附图2示意性示出了用于制备经掺杂的有机半导体层的示例性装置。真空容器60中有旋转的衬底盘70,从电加热陶瓷喷嘴80将掺杂剂配合物蒸镀到衬底盘上(以点线箭头表示)。此外还从电加热钼舟90将基体材料蒸镀到衬底盘上(以虚线箭头表示)。这样就能在衬底盘70上制成含有均匀嵌入的掺杂剂的基体材料的有机半导体层。

[0052] 在一工作实施例中,根据附图2,在预先抽真空的压力容器中将$Fe(CO)_5$加热到110℃。内部压力升高到大约1bar。将经蒸发的掺杂剂配合物以大约20sccm的行进速度经由电加热的白炽陶瓷喷嘴80输送到真空容器60之中。喷嘴倾斜指向旋转的衬底70。以类似方式安装的电加热式钼舟90用来使基体材料(例如BCP)沉积。以如此方式调整经过钼舟的电流,使得生长速率为0.1nm/s。以这种方式在大约五分钟之内制成30nm的铁掺杂BCP。

[0053] 如果使用例如$Ni(CO)_4$替代$Fe(CO)_5$,则将压力容器仅仅加热到40℃。这样获得镍掺杂层。

[0054] 还可以使用三乙基铝替代$Fe(CO)_5$。然后将压力容器加热到80℃。

[0055] 也可以通过低温喷嘴输入$Fe(CO)_5$。将激光源聚焦在入口上方一厘米处,将激光源

调整到$Fe(CO)_5$的红外羰基吸收频率谱带2200～1700cm^{-1}，从而能够分解掺杂剂配合物(附图2中没有示出激光源)。

[0056] 还可以将固态$Cr(CO)_6$填入到电流控制的源之中，并且类似于上述实施例使其分解。

[0057] 也可以使用二苯铬替代$Cr(CO)_6$。可以使用足够强的红色激光使得芳烃配体分解出来。

[0058] 可以任意改变附图1和2所示的实施方案和工作实施例。此外还要注意：本发明并非限于这些实施例，也允许采用这里并未列出的实施方案。

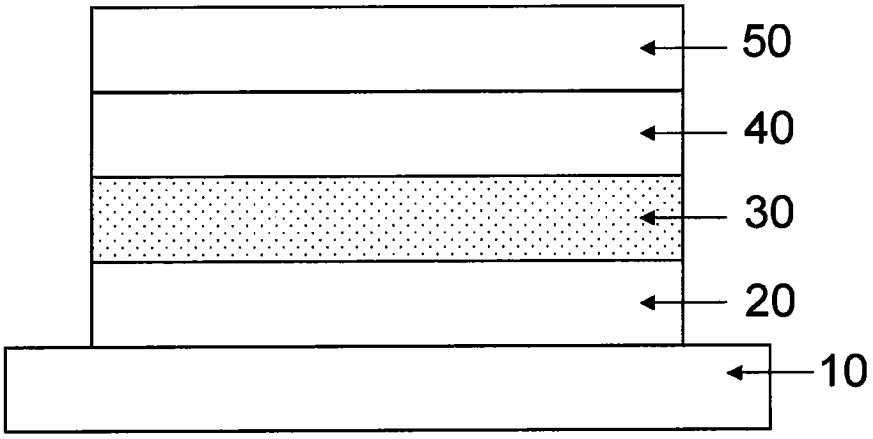


图1

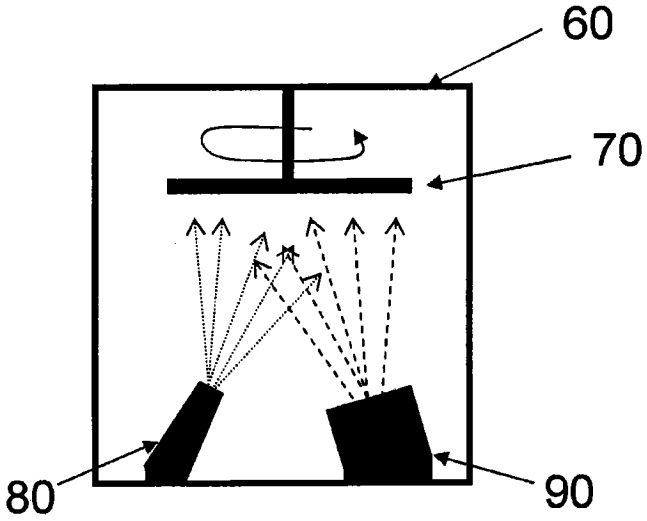


图2