



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107210364 B

(45) 授权公告日 2021.05.04

(21) 申请号 201580073924.7

(22) 申请日 2015.12.07

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107210364 A

(43) 申请公布日 2017.09.26

(30) 优先权数据
102015200699.9 2015.01.19 DE(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.07.19(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2015/078749 2015.12.07(87) PCT国际申请的公布数据
WO2016/116202 DE 2016.07.28(73) 专利权人 西门子公司
地址 德国慕尼黑(72) 发明人 F.凯斯勒 S.雷根斯布格尔
G.施密德(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

代理人 侯宇

(51) Int.Cl.

H01L 51/30 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/40 (2006.01)

H01L 51/56 (2006.01)

C07F 9/06 (2006.01)

C07F 9/572 (2006.01)

C07F 9/6506 (2006.01)

C07F 9/6524 (2006.01)

C07F 9/6584 (2006.01)

C07F 9/6593 (2006.01)

(56) 对比文件

JP H0512990 A, 1993.01.22

WO 2014136758 A1, 2014.09.12

CN 101134744 A, 2008.03.05

Gavin T. Lawson, et al.: cis-Trihydrogen cyclotriphosphazenes—acidic anions in strongly basic media.《Chemical Communications》.2000, (第5期), 第341-342页.

审查员 彭英桂

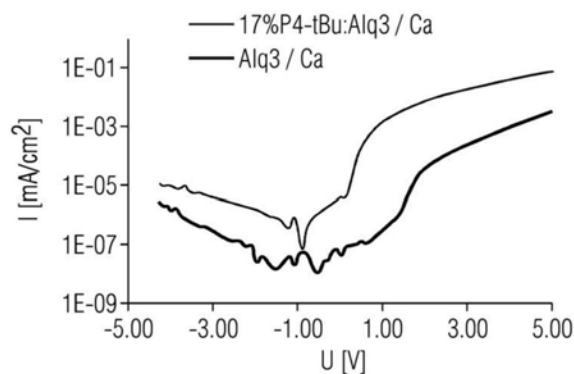
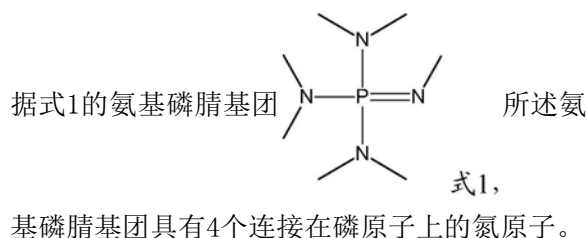
权利要求书3页 说明书15页 附图4页

(54) 发明名称

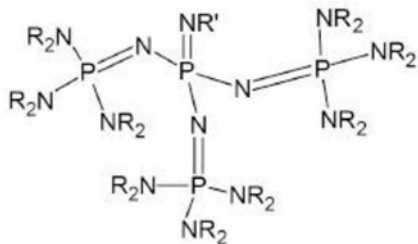
氨基磷腈碱作为有机电子产品中的n型掺杂剂

(57) 摘要

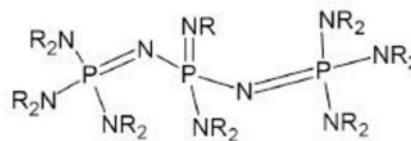
本发明涉及用于掺杂有机电子传输材料的n型掺杂剂,其中所述n型掺杂剂包含至少一种根



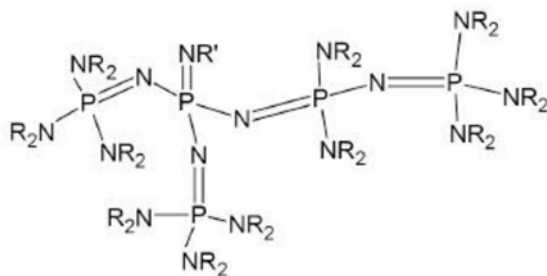
1. 用于制备n型导电有机层的方法,其特征在于以下式的n型掺杂剂:



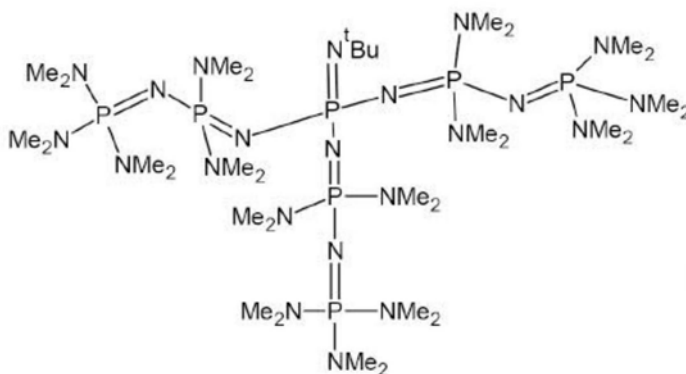
式 11



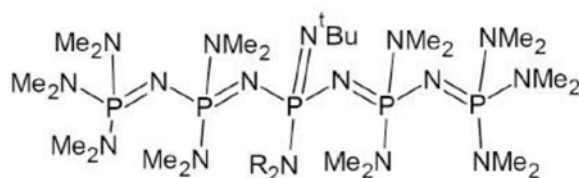
式 12



式 13



式 14



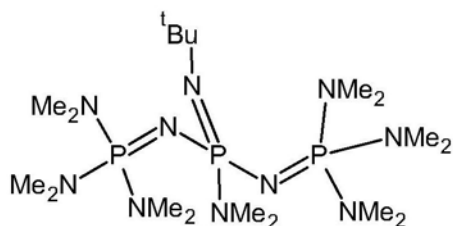
式 15

其中,

基团R选自H、D、C1-C60饱和或不饱和烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基,C1-C60芳基、烷基芳基、杂芳基;基团R'选自C1-C20烷基、环烷基,其中所述掺杂剂为具有非环状的氨基磷腈骨架的化合物,

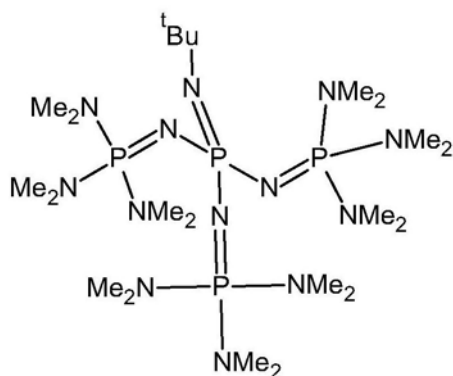
将所述n型掺杂剂与有机电子传输材料一起沉积在一个层内并且使所述n型掺杂剂和电子传输材料发生反应。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述n型掺杂剂为下式6的n型掺杂剂:



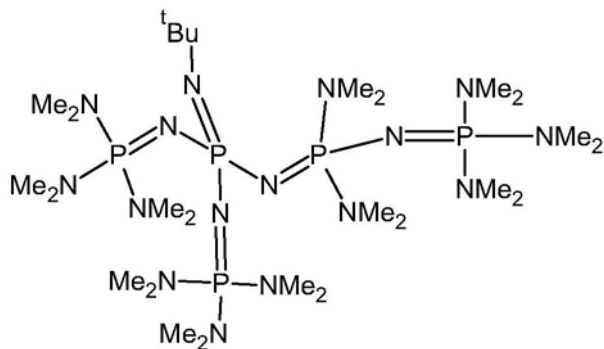
式6。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述n型掺杂剂为下式7的n型掺杂剂:



式7。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述n型掺杂剂为下式8的n型掺杂剂:



式8。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中在一个层中的所述n型掺杂剂的层厚浓度以体积%计为 $\geq 0.01\%$ 且 $\leq 30\%$ 。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其中所述有机电子传输材料选自包括以下的组: 2,2',2''-(1,3,5-苯三基)三(1-苯基-1-H-苯并咪唑), 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑; 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 (BCP), 8-羟基喹啉醇; 4-(萘-1-基)-3,5-二苯基-4H-1,2,4-三唑; 1,3-双[2-(2,2'-联吡啶-6-基)-1,3,4-噁二唑-5-基]苯, 4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 (BPhen); 3-(4-联苯基)-4-苯基-5-叔丁基苯基-1,2,4-三唑; 双(2-甲基-8-羟基喹啉)-4-(苯基苯酚)铝, 6,6'-双[5-(联苯-4-基)-1,3,4-噁二唑-2-基]-2,2'-联吡啶; 2-苯基-9,10-二(萘-2-基)蒽; 2,7-双[2-(2,2'-联吡啶-6-基)-1,3,4-

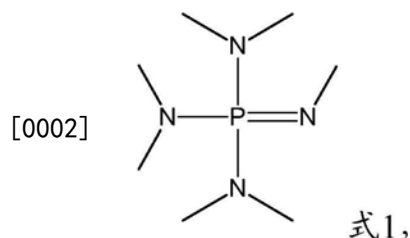
噻二唑-5-基]-9,9-二甲基芴;1,3-双[2-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噻二唑-5-基]苯;2-(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉;2,9-双(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉;三(2,4,6-三甲基-3-(吡啶-3-基)苯基)硼烷;1-甲基-2-(4-(萘-2-基)苯基)-1H-咪唑并[4,5-f][1,10]菲咯啉;苯基-二苊基氧化膦;3,3',5,5'-四[(间-吡啶基)苯-3-基]联苯;1,3,5-三[(3-吡啶基)苯-3-基]苯;4,4'-双(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)联苯;1,3-双[3,5-二(吡啶-3-基)苯基]苯;二苯基双(4-(吡啶-3-基)苯基)硅烷;3,5-二(苊-1-基)吡啶;1,3,5-三(对吡啶-3-基-苯基)苯;2,4,6-三(3'-(吡啶-3-基)联苯-3-基)-1,3,5-三嗪;萘四羧酸二酐或其酰亚胺;苊四羧酸二酐或其酰亚胺;基于具有硅环戊二烯单元的噻咯的材料。

7.n型导电有机层,其根据权利要求1至5中任一项所述的方法制备。

8.有机电子元器件,其特征在于,所述元器件包括根据权利要求7所述的n型导电有机层。

氨基磷腈碱作为有机电子产品中的n型掺杂剂

[0001] 本发明涉及用于掺杂有机电子传输材料的n型掺杂剂,其中所述n型掺杂剂具有至少一个根据式1的氨基磷腈基团



[0003] 该氨基磷腈基团具有4个连接(键接)在磷原子上的氮原子。

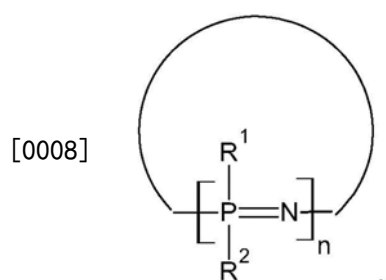
现有技术

[0004] 通常适用于有机电子元器件的是,在这些元器件中包含的具有p-(空穴)或n-(电子)导电性

[0005] 的传输层上的电压降越低,其效率越高。这种功能关系特别适用于有机发光二极管(图1中所示的示意性层结构)和有机太阳能电池(图2)。对于有机场效应晶体管(图3),适用相似的关系,其中在这些情况下电荷载流子的注入效率尤其取决于接触电阻的大小。如果能够使接触电阻最小化,则半导体的有效迁移率增加。除了使用合适的导电有机材料之外,技术上已经普遍接受将另外的物质引入所述层中,这些物质导致这些材料的固有导电性升高。根据所期望的目的,将p型或n型掺杂剂进行区分,这些掺杂剂各自改善传输层/接触层的p导电性或n导电性。这些有机电子元器件的可用的n型掺杂剂的数量非常有限,这限制了有机元器件的设计可能性和当前的技术性能。因此,除了在OLED中使用合适的掺杂剂之外,这些掺杂剂在场效应晶体管中作为接触掺杂,特别是在互补开关电路或双极型元器件中的利用是非常重要的。

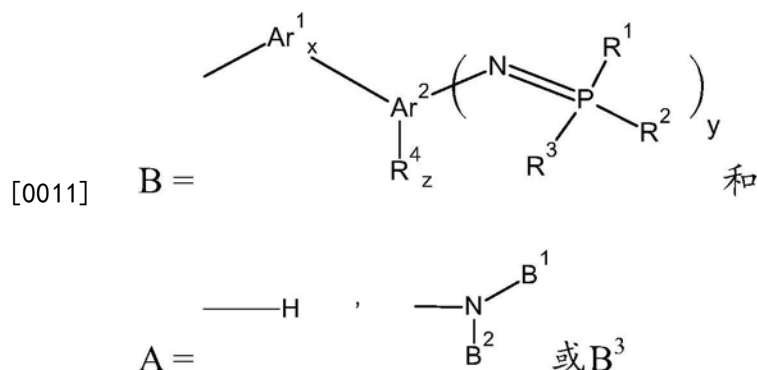
[0006] 在文献中有一些涉及磷腈的合成和性质的地方。例如,Tsutomo Ishikawa的“Superbases for Organic Synthesis-Guanidines,Amidines,Phosphazenes and Related Organocatalyst”(WILEY,2009,ISBN:978-0-470-51800-7)。此外,该主题复合物(综述,Komplex)也在例如Núñez等人的J.Org.Chem.1996,61,8386中描述,此外,其还公开了六咪唑基环三磷腈(Hexamidazolylcyclotriphosphazene)的合成。这些物质在有机电子中的应用范围没有被提及。

[0007] 在所述专利文献中,特定的经取代的磷腈在有机电子产品中用作电子导体。例如,W0 2009/153276 A1公开了一种有机发光二极管,其包括至少一种根据下式的环状磷腈化合物



[0009] 由至少一种基体材料和至少一种发射体材料构成的发光层,其中所述至少一种基体材料包含至少一种环状磷腈化合物;并且公开了环状磷腈化合物在有机发光二极管中的应用;以及一种装置,其选自包括根据该发明的至少一个有机发光二极管的静态屏幕、移动屏幕和照明单元;和选择的环状磷腈化合物及其制备方法。

[0010] 在W0 2012 175219 A1中公开了包含化合物A-B的电子装置,其中



[0012] 其中 $-\text{Ar}^1$ 为C6-C18亚芳基,其可以是单核或多核的并且必要时可以被一个或多个C1-C10-烷基或C3-C10-环烷基取代; $-\text{Ar}^2$ 为C6-C18芳烃骨架,其必要时被给电子基团 R^4 取代; $-\text{B}^1$ 和 B^2 各自独立地选自B和 Ar^2 ; $-\text{B}^3$ 独立地选自与B同样的基团; $-\text{R}^1$ 、 $-\text{R}^2$ 、 $-\text{R}^3$ 各自独立地选自烷基、芳烷基、环烷基、芳基、二烷基氨基; $-\text{X}$ 选自0、1、2和3,其中对于 $x>1$ 每个 Ar^1 可以不同; $-y$ 为非零的整数直至芳烃骨架上的价位总数, z 为从零直到芳烃骨架上的价位总数减去 y 得到的整数,以及根据公式AB的相应化合物。

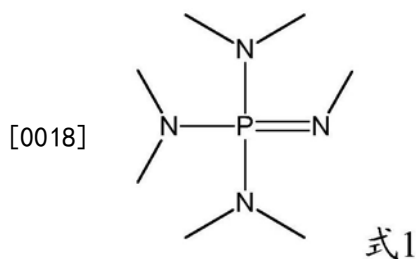
[0013] 用于各种各样的终端应用的具有氨基磷腈基团的化合物例如在以下文献中被描述:JP H05 12990 A,化学文摘数据库,TAKEDA,TOSHIHIKO等人的“Fabrication of metal/insulator/metal electron emitter”,数据库编号1993:572374;HARASHINA,HATSUHIKO等人的“Odorless stable polyacetals,their manufacture including heat treatment,their compositions,and their moldings”,数据库编号20081185532;LAWSON GAVIN等人,CHEMICAL COMMUNICATIONS-CHEMCOM:[6015D],ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY,GB, No.5,1January 2000(2000-01-01),第341-342页,XP002444815,和JAMIE F.BICKLEY等人的“Supramolecular variations on a molecular theme:the structural diversity of phosphazenes $(\text{RNH})_6\text{P}_3\text{N}_3$ in the solid state”,DALTON TRANSACTIONS:THE INTERNATIONAL JOURNAL FOR INORGANIC,ORGANOMETALLIC AND BIOINORGANIC CHEMISTRY,No.7,24March 2003(2003-03-24),第1235-1244页,XP055251765。

[0014] 然而,特定取代的氨基磷腈作为用来提高有机电子导体的导电性的n型掺杂剂而不是作为电子导体本身的应用,是通过现有技术不易想到的。

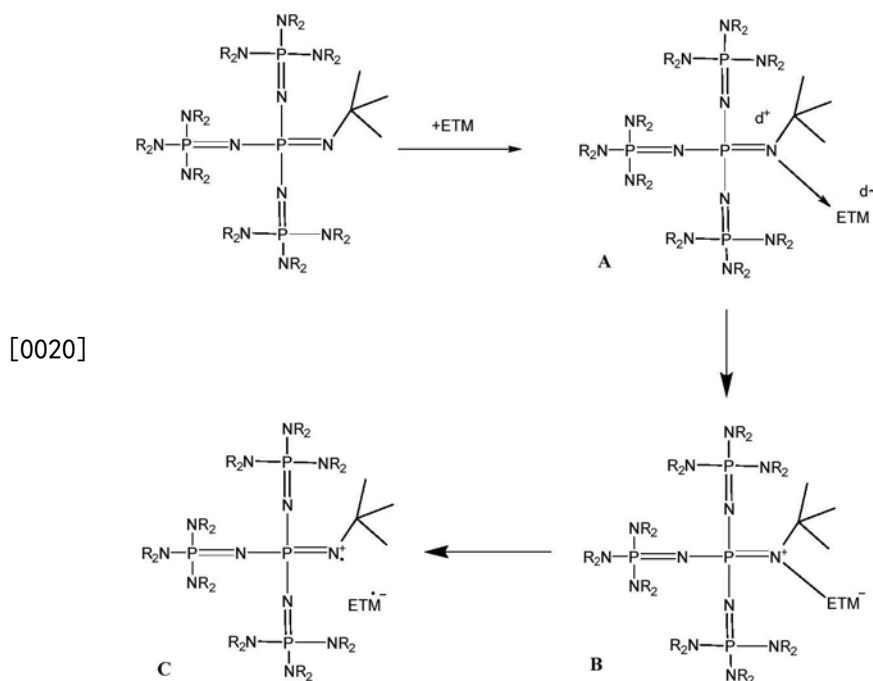
[0015] 因此,本发明要解决的技术问题是提供能够通过掺杂有机电子导体来显著提高其导电性的物质类别。此外,本发明要解决的技术问题是提供一种可获得具有改进的导电性的n型传输层的方法,以及提供包括这些传输层的有机电子器件。

[0016] 该技术问题通过权利要求1的特征来解决。本发明的特定的实施方式在从属权利要求中给出。

[0017] 根据本发明,用于掺杂有机电子传输材料的n型掺杂剂的特征在于,n型掺杂剂具有至少一个根据式1的氨基磷腈基团



[0019] 该氨基磷腈基团具有4个连接在磷原子上的氮原子。令人惊奇地发现,具有根据式1的氨基磷腈基团的n型掺杂剂特别地能够显著增加有机电子传输材料的电子传导性。这种效应在此不应归因于根据本发明的n型掺杂剂的固有传导性,而是由根据本发明的n型掺杂剂与电子传输材料的相互作用而得到的。导电性的显著增加在此可以不仅使用具有仅以氨基磷腈基团作为官能单元的物质而且还使用其中氨基磷腈基团仅为分子的官能团的一个组分(一部分)的物质来实现。不应受理论的束缚,提高电子传导性的能力的改善由于以下事实:这里要求保护的功能性氨基磷腈单元由于与磷键合的4个氮原子而特别地为富电子的。这导致该氨基磷腈基团的非同寻常的碱性(碱度),所述碱性实现了与有机电子传输材料特别好的相互作用并因此导致特别好的掺杂结果。这与不含与磷原子键合的4个氮原子的磷腈化合物形成对比。这些化合物显示出降低的碱性,因此不太适合作为n型掺杂剂。此外,根据本发明的氨基磷腈证明了其在有机电子产品中使用的情况下在化学上非常稳定的、具有动力学活性和通用性。提高传导性的可能机制如下:

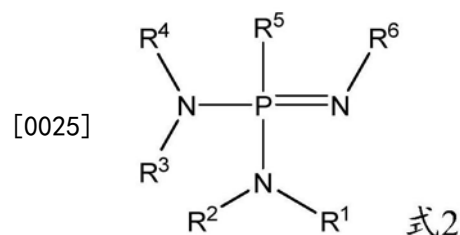


[0021] 存在各种可设想的掺杂机制。一方面,可以发生掺杂剂与电子传输材料(ETM)的结合,由此形成“电荷转移络合物”(结构A)。这具有新的边界轨道(HOMO或SOMO和LUMO),其能量位置允许与未掺杂的基体分子的良好相互作用(例如,电子从“电荷转移络合物”跳跃至基体分子),从而实现增加的导电性。另一方面,通过将全部电荷从掺杂剂转移至基体,可造成其电子密度的增加并由此也会导致其导电性的增加(结构B)。在此,ETM分子也可以再次与掺杂剂解离,由此形成基体的自由基阴离子和磷腈掺杂剂的自由基阳离子(结构C)。通过氨基磷腈基团的特定结构获得了共振稳定化的化合物,这可以促成快速的动力学和良好的掺杂。

[0022] 在本发明的上下文中,氨基磷腈基团被理解为在分子中具有至少一个根据式1的氨基磷腈基团的化合物。这可以是不带电荷的分子,也可以是具有离子的盐化合物,其中至少一个离子包含氨基磷腈基团。对氨基磷腈基团重要的是,4个氮原子连接(键接)在中心磷原子上。该中心单元可以在掺杂剂中重复,并且此外,多个氨基磷腈基团也可线性地或环状地彼此连接。然而此外还可能的是,根据本发明的掺杂剂除了氨基磷腈单元外,还具有其它官能团。

[0023] 根据本发明,具有至少一个氨基磷腈基团的物质用作n型掺杂剂。这尤其意味着,根据本发明并非单独地在有机电子元器件中的一个层内使用这些物质。之所以不是这样,是因为这种化合物类别的基本电导率不足以用于有效的有机电子元器件。因此,该掺杂剂被确定用于与电子传输材料相互作用。在此特别地已经表明,根据本发明的n型掺杂剂的HOMO水平似乎以这样的方式形成,使得它们可有效地与常规电子传输材料的LUMO能级相互作用。因此,在该上下文中,术语“掺杂剂”应理解为根据本领域技术人员已知的制备方法与电子传输材料一起沉积的物质。在此特别优选的是,层中的n型掺杂剂的摩尔比例不高于电子传输材料的摩尔比例。层中的根据本发明的n型掺杂剂的浓度通常显著地低于电子传输材料的浓度。根据本发明的n型掺杂剂另外作为单一物质沉积在层中,相比由电子传输材料构成的层,导电性明显更低。通过共同沉积,电子传输材料的最大导电性明显增加并且此外在较小的电压下已经获得明显更高的电流。另外,作为n型掺杂剂的功能是由于在p型传导层中根据本发明的n型掺杂剂用作阻挡材料。这也与电子传输材料形成对照。

[0024] 在另一个实施方式中,n型掺杂剂可以对应于下式2,



[0026] 其中,

[0027] R^1 至 R^4 各自独立地选自如下的基团R,该基团包括键,H,D,C1-C60饱和或不饱和烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基;C1-C60芳基、烷基芳基、杂芳基;和

[0028] R^5 选自 NR_2 和 $[-N=P(NR_2)_2-]_n$,其中 $n=1$ 至5;和

[0029] R^6 选自基团R和 $[-P(NR_2)_2=N-]_n$,其中 $n=1$ 至5,其中取代基可以各自独立地连接成环状单元。具有上述取代模式的N型掺杂剂已被证明特别适用于电子传输材料的掺杂。不应受理论的束缚,这可以归因于以下事实:所示的取代基显著地增加了化合物的碱度,使得改进的掺杂与电子传输材料结合。此外,氨基磷腈基团的所述取代导致获得在空间上合适的分子,该分子在湿法工艺和干法工艺中均可良好地加工并且随后在与电子传输材料相结合的情况下很少倾向于结晶。这可能导致包含这些物质的层的元器件可具有明显更长的使用寿命。连连接在氨基磷腈基团的氮原子上的各个取代基分别可彼此形成环状结构。这些连接的取代基的实例进一步在下文中给出。此外,根据本发明,一个或多个氨基磷腈单元可通过 $[-P(NR_2)_2=N-]_n$ 单元连连接在一起以形成环状结构。这些环状结构尤其可有助于在掺杂范围内出现的电荷可分布在整個内环上。这可有助于特别稳定且有效的掺杂。式 $[-P(NR_2)_2=N-]_n$ 中的氮原子的进一步取代取决于,是否还连接其它官能团或是否涉及末端基团。下文中进一步给出这些具有携带多个氨基磷腈基团的多个氨基磷腈单元的化合物的实例。

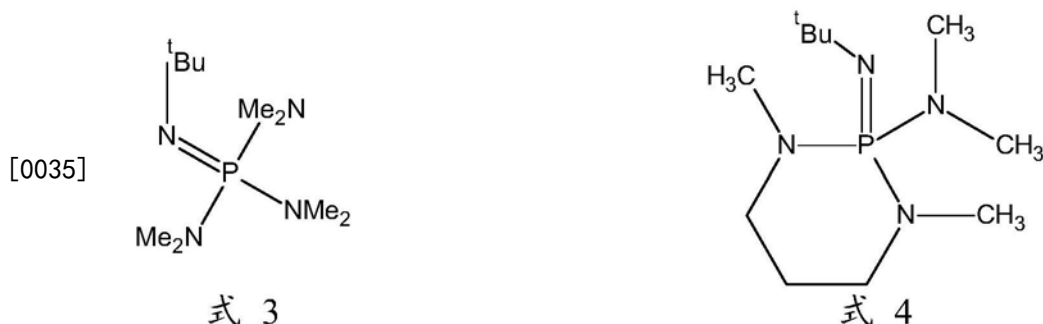
[0030] 在n型掺杂剂的附加特性中,取代基 R^1 - R^4 可以各自独立地选自如下的基团 R' ,该基团包括键,C1-C20取代或未取代的烷基、环烷基; R^5 选自 NR'_2 和 $[-N=P(NR'_2)_2-]_n$,其中 $n=1$ 至5;并且 R^6 选自基团 R' 和 $[-P(NR'_2)_2=N-]_n$,其中 n 为1至5,其中这些取代基可以各自独立地连接成环状单元。恰好是短到中链烷基和环烷基取代基导致n型掺杂剂的特别好的用于提高电子传输材料的导电性的倾向。不应受理论的束缚,这很可能是由于这些取代基的诱导作用,该诱导作用导致官能团的碱度升高。另外,这些取代基看来在空间上这样形成,即,导致与电子传输材料发生非常快速且有效的相互作用。

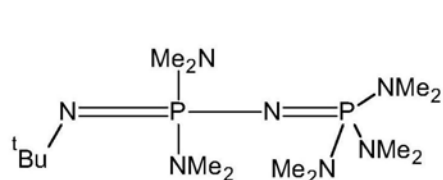
[0031] 在根据本发明的另一个实施方式中,层中的n型掺杂剂的层厚浓度(体积%)可为 $\geq 0.01\%$ 和 $\leq 30\%$ 。在该浓度范围内,可以用根据本发明的n型掺杂剂实现电子传输层的n型导电性的充分提高。n型掺杂剂的较高浓度较不优选,因为这可导致这些层的导电性降低。这可归因于该层中的电子导体的比例变得太低的事实。如上所述,根据本发明的氨基磷腈特别适合作为n型掺杂剂而不适合作为电子传输材料。在本发明的另一个实施方式中,层中的n型掺杂剂的摩尔浓度可为 $\geq 0.1\%$ 和 $\leq 25\%$,优选地 $\geq 1\%$ 和 $\leq 20\%$ 。在此,层内物质的摩尔比例的定量测定是本领域技术人员已知的。因此,可将这些层例如溶解并且使用常规的定量测定方法(例如HPLC)来确定。

[0032] 此外,在本发明的另一方面,掺杂剂中的氨基磷腈基团的数目可以是 ≥ 2 且 ≤ 7 。由于根据本发明可使用的氨基磷腈基团的碱度和基于该碱度的与电子传输材料的相互作用,可能有利的是,所用的掺杂剂携带较高数量的氨基磷腈基团。不应受理论的束缚,掺杂剂因此能够与基体材料的多个分子相互作用,或者必要时,能够将多个电荷转移至基体材料。这可有助于该层的导电性的提高。此外,通过与多个基体分子的相互作用,可以实现该层的结晶倾向的降低。这可有助于具有这些层的元器件的寿命延长。

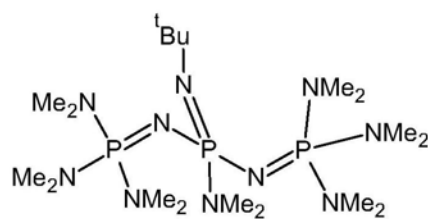
[0033] 在优选的实施方式中,掺杂剂可以是具有非环状氨基磷腈骨架的化合物。具有至少一个氨基磷腈基团的线性掺杂剂恰好已被证明特别适合于掺杂有机电子传输材料。不应受理论的束缚,这可归因于该物质类别的空间特性允许特别好地接近电子传输材料,这随后则可导致非常快速且有效的电荷转移。另外,n型掺杂剂的线性几何形状可导致,由于结晶倾向降低而实现了含有该物质类别的有机元器件的寿命增加。

[0034] 在本发明的一个特别优选的实施方式中,掺杂剂可包括下式3-28的至少一种化合物:

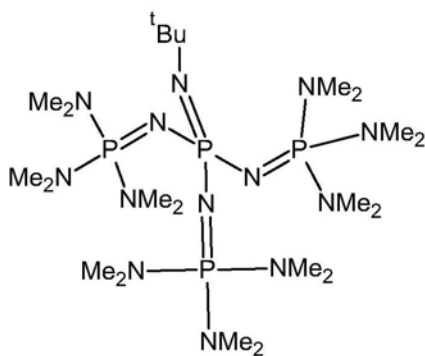




式 5

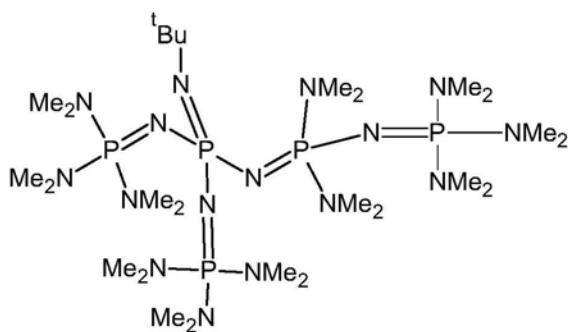


式 6

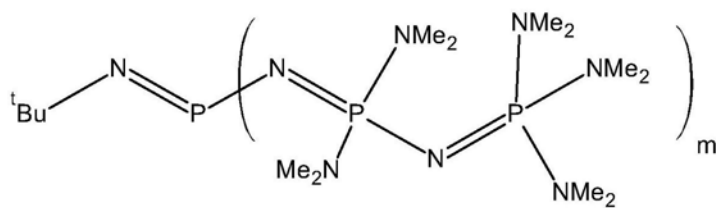


式 7

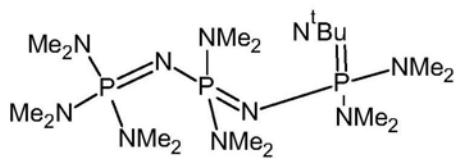
[0036]



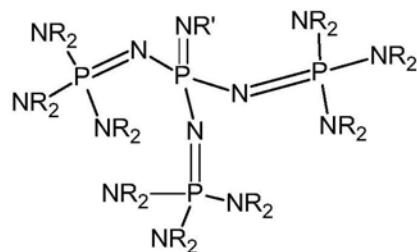
式 8



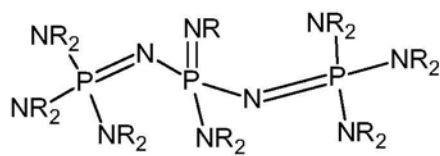
式 9



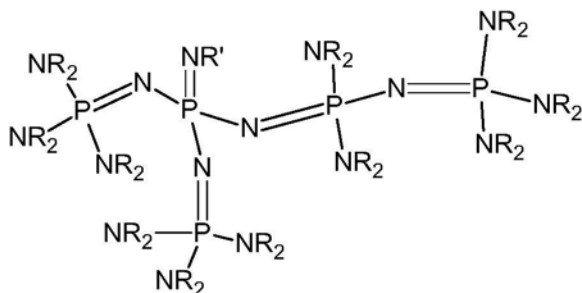
式 10



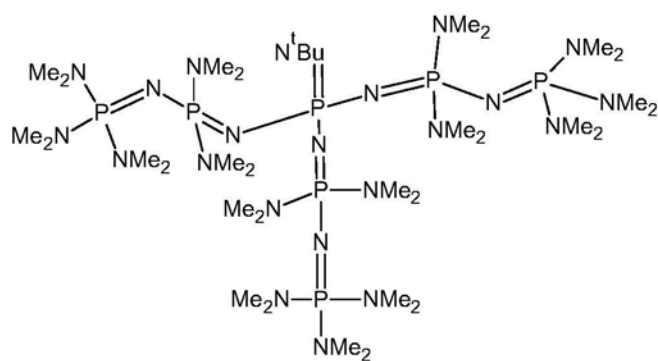
式 11



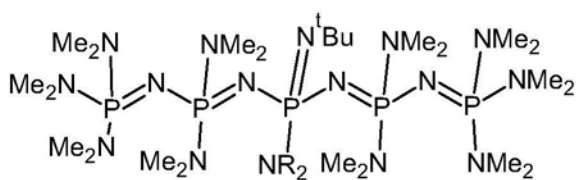
式12



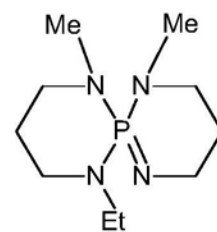
式13



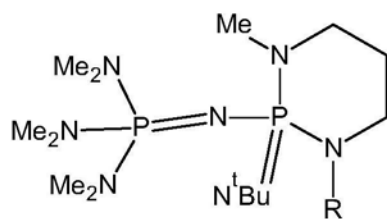
式 14



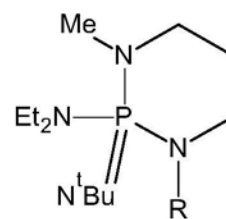
式 15



式 16

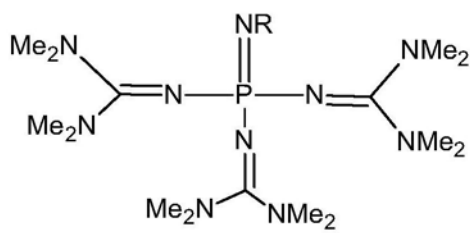


式 17

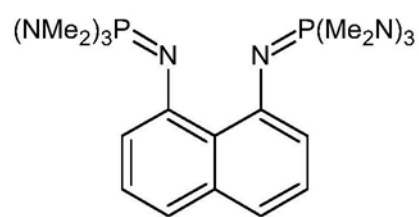


式 18

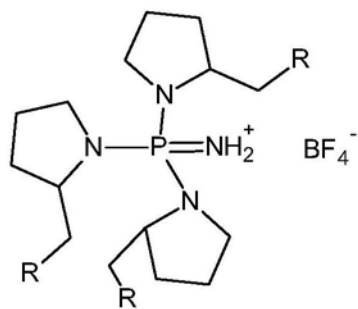
[0037]



式 19

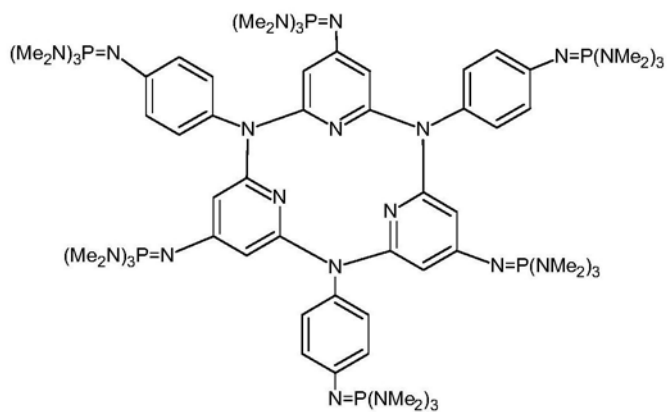


式 20

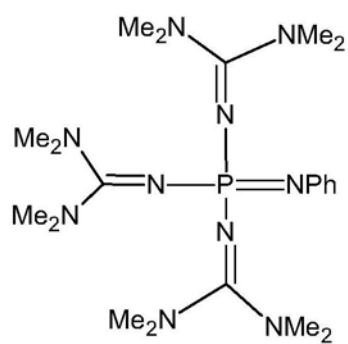


式 21

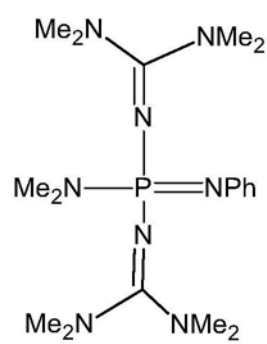
[0038]



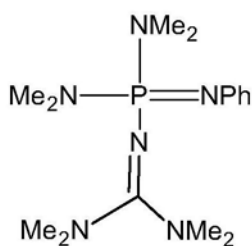
式 22



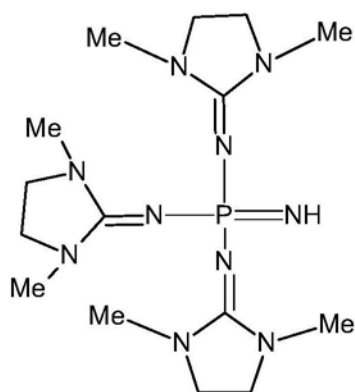
式 23



式 24

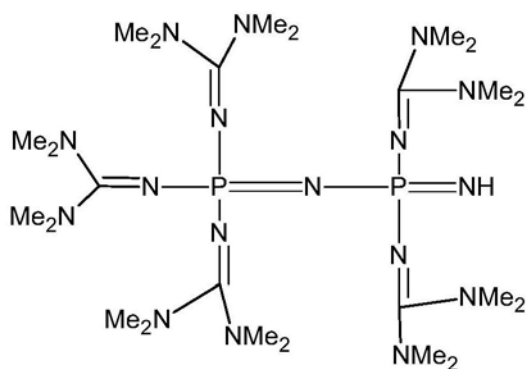


式 25

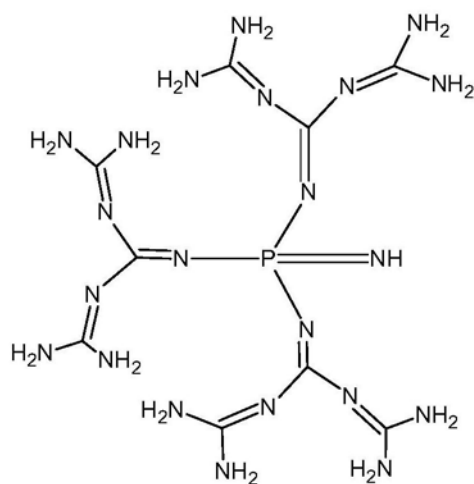


式 26

[0039]



式 27



式 28

[0040] 其中式9中的m为 ≥ 1 且 ≤ 5 。已经发现,根据式3-28的化合物特别适合于掺杂常规的电子传输材料。特别地,这些掺杂剂的取代基模式能够提供允许用湿法和干法处理的化合物。另外,所选择的取代基的空间特性看来很适合与有机电子传输材料一起形成这样的层,所述层的突出特点在于特别低的结晶倾向。这可以导致有机电子元件的寿命更长。

[0041] 另外,在本发明的范围内也使用n型掺杂剂,其中 R^1 - R^4 和 R^6 的 ≥ 1 和 ≤ 4 个取代基为叔丁基取代基(t Bu)。特别地,其中叔丁基键接在氮上的氨基磷腈化合物的特征在于特别好的掺杂效果。不应受理论的束缚,这可能是由于叔丁基既具有合适的诱导性质又具有适合的立体构型,该立体构型既能够增加化合物的碱度又能够使得基体材料易于接近掺杂剂。

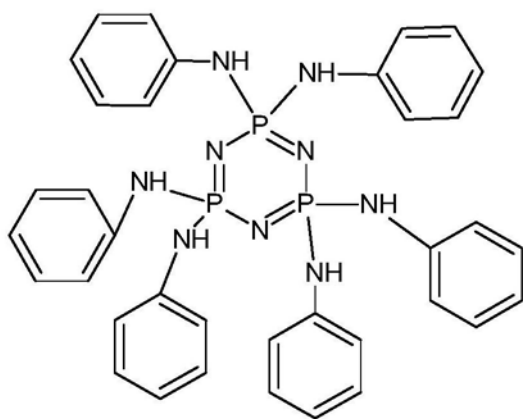
更高数量的叔丁基可能不那么有利,因为在这种情况下会使基体材料的接近变困难。

[0042] 在根据本发明的特别的实施方式中,掺杂剂可具有含2-4个连接的氨基磷腈单元的环状结构。特别地,氨基磷腈的环状结构能够实现特别有效地掺杂电子传输材料。这很可能是由于化合物的碱度经由环状排列还得以加强。此外,掺杂后出现的电荷可以有效地分布在整個环体系上。作为经连接的氨基磷腈单元的数量函数,当2个单元被连接时形成4元环,当3个单元被连接时形成6元环,并且当4个单元被连接时形成8个环。这种环形尺寸还允许既在湿法又在真空沉积中良好地加工所述化合物。反之,较大的环形骨架可能是不利的,因为在这些情况下会阻碍物质的有效蒸发。

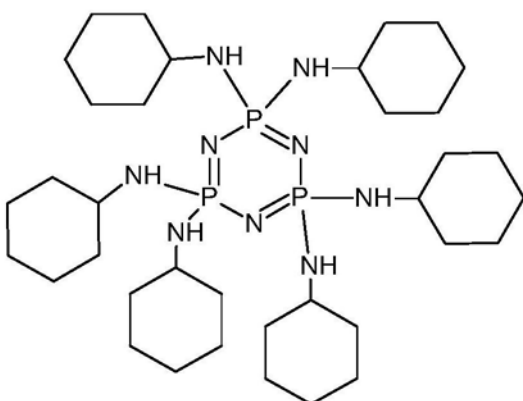
[0043] 在本发明的另一方面,每个非环氮(非环上的氮)上的至少一个取代基可以通过碳连接的C1-C60烷基、环烷基、芳基或杂芳基,其中各个取代基可以彼此连接。已经表明,特别是由上述取代基模式来取代非环上的氮容许特别合适地增加氨基磷腈化合物的碱度,而不会对后来的与电子传输材料的转化反应的动力学产生负面影响。因此有利的是,非环氮上(非环上的氮)的至少一个取代基被上述取代基之一占据。

[0044] 在本发明的优选实施方式中,每个非环氮(非环上的氮)上的各(每个)取代基均可经由碳连接的C1-C30烷基、环烷基、芳基或杂芳基,其中各个取代基可以彼此连接。显然由于上述取代基的电子性质(可能是由于诱导效应)而得到了特别有效的n型掺杂剂。为此,尤其是短至中链烷基和芳基化合物看来特别合适。这些化合物既可易于以湿法工艺又可易于以真空工艺加工,并提供长期稳定的经掺杂的层。

[0045] 在本发明的一个具体的设计方式中,掺杂剂可包括下式29-35中的至少一个:

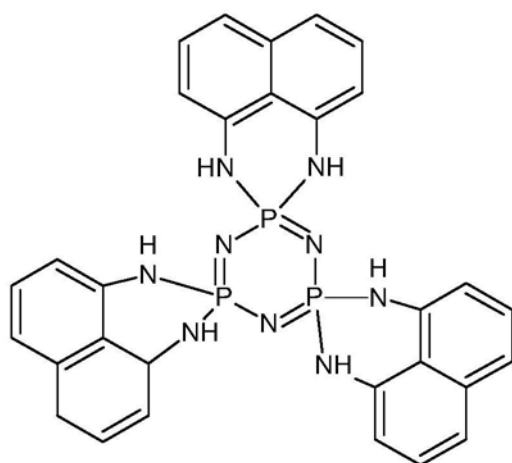


式 29

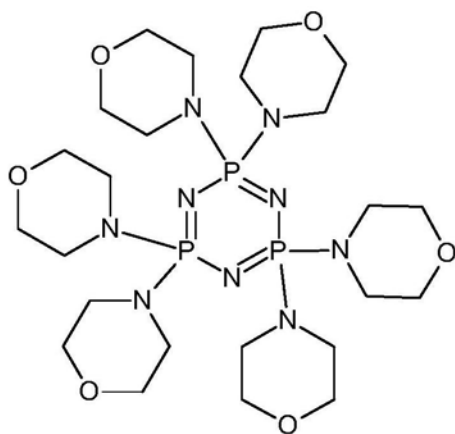


[0046]

式 30

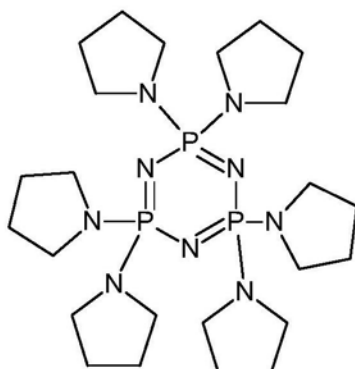


式 31

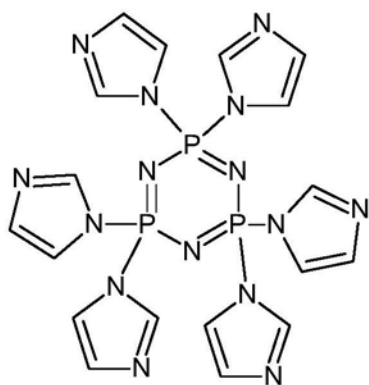


式 32

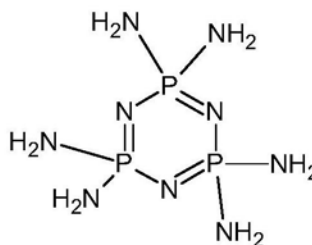
[0047]



式 33



式 34



式 35

[0048] 式29-35的环状化合物似乎由于它们的立体构型和经由取代基模式所预设的电学性质而特别适合电子传输层的n型掺杂。此外,这些化合物的分子量还允许真空工艺中的良好加工。

[0049] 此外,根据本发明提供了制造n型导电有机层的方法,其中将有机n型掺杂剂与有机电子传输材料一起沉积在层内,并且使n型掺杂剂和电子传输材料发生反应。不应受理论的束缚,所述发生反应在此可以根据进一步在上文中给出的反应机理进行。因此,首先可以形成根据本发明的n型掺杂剂与电子传输材料的静电相互作用,这随后可以导致电子传递至电子传输材料。所述发生反应在此可通过同时沉积在一个层中基于适当的反应动力学自动地进行。取决于所选择的电子传输材料和使用的n型掺杂剂,所述发生反应也可以通过

随后的热激发进行。有机电子学领域的技术人员熟悉的常规电子传输材料可用于该方法。两种材料的沉积不仅可以从湿相而且可以通过真空工艺来进行。氨基磷腈在此用作n型掺杂剂并且可以通过与电子传输材料的共蒸发(共蒸镀)或通过混合氨基磷腈与ETM并随后进行液态处理(例如旋涂、喷墨印刷、狭缝式涂布等)来发挥其掺杂效果。由于即使在极其非极性的溶剂中也具有良好的溶解性,氨基磷腈碱非常适用于所述液态处理。更大的分子(例如,P4碱)是热力学非常稳定的,并且可以在高真空下在所需温度范围内蒸发而不分解,从而适合于真空处理。

[0050] 在该方法的一个具体实施方式中,有机电子传输材料可以选自包括以下的组:2,2',2''-(1,3,5-苯三基)三(1-苯基-1H-苯并咪唑),2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噻二唑;2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP),8-羟基喹啉锂;4-(萘-1-基)-3,5-二苯基-4H-1,2,4-三唑;1,3-双[2-(2,2'-联吡啶-6-基)-1,3,4-噻二唑-5-基]苯,4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BPhen);3-(4-联苯基)-4-苯基-5-叔丁基苯基-1,2,4-三唑;双(2-甲基-8-羟基喹啉)-4-(苯基苯酚)铝,6,6'-双[5-(联苯-4-基)-1,3,4-噻二唑-2-基]-2,2'-联吡啶;2-苯基-9,10-二(萘-2-基)蒽;2,7-双[2-(2,2'-联吡啶-6-基)-1,3,4-噻二唑-5-基]-9,9-二甲基芴;1,3-双[2-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噻二唑-5-基]苯;2-(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉;2,9-双(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉;三(2,4,6-三甲基-3-(吡啶-3-基)苯基)硼烷;1-甲基-2-(4-(萘-2-基)苯基)-1H-咪唑并[4,5-f][1,10]菲咯啉;苯基-二苊基氧化膦;3,3',5,5'-四[(间-吡啶基)苯-3-基]联苯;1,3,5-三[(3-吡啶基)苯-3-基]苯;4,4'-双(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)联苯;1,3-双[3,5-二(吡啶-3-基)苯基]苯;二苯基双(4-(吡啶-3-基)苯基)硅烷;3,5-二(苊-1-基)吡啶;1,3,5-三(对吡啶-3-基-苯基)苯;2,4,6-三(3'-(吡啶-3-基)联苯-3-基)-1,3,5-三嗪;萘四羧酸二酐或其酰亚胺;苊四羧酸二酐或其酰亚胺;基于具有硅环戊二烯单元的噻咯(Silolen)的材料。由于其电学性质(HOMO/LUMO能级),这些电子传输材料可以与根据本发明的氨基磷腈掺杂剂良好地发生反应。氨基磷腈的额外掺杂特别地能够实现显著提高的电子传输材料的导电性。

[0051] 此外,根据本发明还提供了按本发明的方法制备的n型导电有机层。通过上述方法可以获得适合用于有机电子元件的特别均匀的层。如已经提到的,在此根据本发明的氨基磷腈特别地适合能够用有机电子标准方法进行处理。此外,以这种方式制备的层的特征在于它们具有低的结晶倾向,这有助于使含有这些层的有机元件的使用寿命延长。电子传输层的更高的电导率也导致所述层的更高的效率。

[0052] 同样根据本发明的是如下有机电子元件,其中该元件包括根据本发明的n型导电有机层。根据本发明的n型掺杂剂和根据本发明的用于制备掺杂的电子传输层的方法能够特别好地用于制造有机电子元件。以此方式获得了持久、高效的元件。有机电子元件在此可包括有机电子产品的标准元件,即有机光电二极管、太阳能电池、双极型和场效应晶体管以及有机发光二极管。

[0053] 关于上述方法的进一步优点和特征,在此明确地参照与根据本发明的有机n型掺杂剂、根据本发明的层和根据本发明的元件相关联的阐释。根据本发明的n型掺杂剂的本发明特征和优点还可用于根据本发明的层、根据本发明的方法和根据本发明的有机元件,并被认为是公开的,反之亦然。本发明还涵盖至少两个在说明书和/或权利要求中公开

的特征的所有组合。

[0054] 本发明的上述性能、特征和优点以及实现它们的方式结合以下关于实施例的说明将更清楚和明确地理解,这些实施例将结合附图被详述。

[0055] 根据本发明的n型掺杂剂的性能以及其中可以使用该掺杂剂的电子元器件的可能设计方式接下来借助附图加以详述。附图示出了:

[0056] 图1示意性地示出了有机发光二极管(10)的结构。发光二极管由玻璃层(1)、硅或氧化铟锡(ITO)层(2)、空穴注入层(3)、空穴传输层(HTL)(4)、发射层(EML)(5)、空穴阻挡层(HBL)(6)、电子传输层(ETL)(7)、电子注入层(8)和阴极层(9)构成;

[0057] 图2示意性地示出了具有PIN结构(20)的有机太阳能电池的结构,其将光(21)转换成电流。该太阳能电池由氧化铟锡层(22)、p型掺杂层(23)、吸收层(24)、n型掺杂层(25)和金属层(26)组成;

[0058] 图3示意性地示出了有机场效应晶体管(30)的可能的横截面。将栅极(32)、栅极电介质(33)、源极和漏极触点(34+35)以及有机半导体(36)施加到基板(31)上。阴影位置示出了在该处触点掺杂是有益的位置。

[0059] 图4示出了掺杂有根据本发明的n型掺杂剂(P4-tBu)的电子传导基体材料(ETM036,Merck)的IV特性曲线。这些特性曲线在实施例中被讨论。

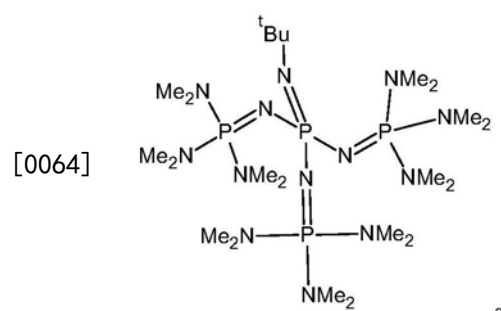
[0060] 图5示出了掺杂有根据本发明的n型掺杂剂(P4-tBu)的另一电子传导基体材料(ETM019,Merck)的IV特性曲线。这些特性曲线在实施例中被讨论。

[0061] 图6示出了掺杂有根据本发明的n型掺杂剂(P4-tBu)的另一电子传导基体材料(TMM004,Merck)的IV特性曲线。这些特性曲线在实施例中被讨论。

[0062] 图7示出了掺杂有根据本发明的n型掺杂剂(P4-tBu)的另一电子传导基体材料(Alq3,三(8-羟基喹啉)铝)的IV特性曲线。这些特性曲线在实施例中被讨论。

实施例:

[0063] 通过掺杂不同的有机电子导体来显示本发明所要求保护的n型掺杂剂的适用性。所用的n型掺杂剂是氨基磷腈碱P4-tBu:



[0065] I. 净化n型掺杂剂

[0066] 磷腈碱P4-tBu可以从Sigma-Aldrich作为在正己烷中的0.8M溶液商购获得。将该溶液(1mL)填充到手套箱中的Schlenk管中,并通过真空浓缩至干燥状态。然后使白色残余物在105℃下在高真空($3-4 \times 10^{-6}$ 毫巴)下升华三次。以73%的产率得到作为白色、部分结晶的固体的产物。

[0067] II. 用根据本发明的n型掺杂剂掺杂不同的电子传导基体材料

[0068] 作为经掺杂的层的基准,分别制备具有以下元器件结构的多数载流子元器件:

[0069] 玻璃基板

[0070] ITO(氧化铟锡)作为阳极

[0071] 200nm电子传导基体材料

[0072] 钙作为阴极

[0073] 铝作为保护反应性Ca阴极的覆盖层

[0074] 制作了具有15个像素和每个像素面积为4平方毫米的元器件。

[0075] 将这些基准元器件分别与其中电子传导基体材料层额外掺杂有根据本发明的n型掺杂剂(P4-^tBu)的元器件进行比较。

[0076] 分别使用4种不同的电子传导基体材料:

[0077] 1.ETM-036,Merck

[0078] 2.ETM-019,Merck

[0079] 3.TMM-004,Merck

[0080] 4.Alq3

[0081] 在第1到第3种情况下,掺杂剂的层厚度比例(体积%)为18%,而在掺杂Alq3的情况下使用17%的掺杂剂。

[0082] III.不同电子传输层的电流-电压特性曲线

[0083] 掺杂的电子传导基体材料与未掺杂的基体材料的比较示于图4-7中。

[0084] 在此,图4示出了针对ETM-036掺杂的电流-电压特性曲线,图5示出了ETM-019掺杂的电流-电压特性曲线,图6示出了TMM-004掺杂的电流-电压特性曲线,并且图7示出了Alq3掺杂的电流-电压特性曲线,其中分别使用P4-^tBu。

[0085] 对于所有元器件均会显示出,经掺杂的层中的电流密度急剧上升至0V上下,而对于本征(未掺杂的)层(黑色特性曲线),可观察到典型的二极管特性曲线。对于未经掺杂的层,在电流密度增加之前需要明显的过压(内置电压)。此外,对于本征层仅在正电压时是这种情况,而经掺杂的层即使在负电压下也显示出增加的电流密度。这也使得从阳极(ITO)的高效电子注入成为可能。

[0086] 因此,所有电子传导基体材料均通过根据本发明的掺杂显示出在电流-电压特性上的改善。

[0087] 尽管已经通过优选的实施例进一步说明和描述了本发明,但是本发明不受所公开的实施例的限制,并且在不脱离本发明的保护范围的情况下,本领域技术人员可以从其中导出其它变型方案。

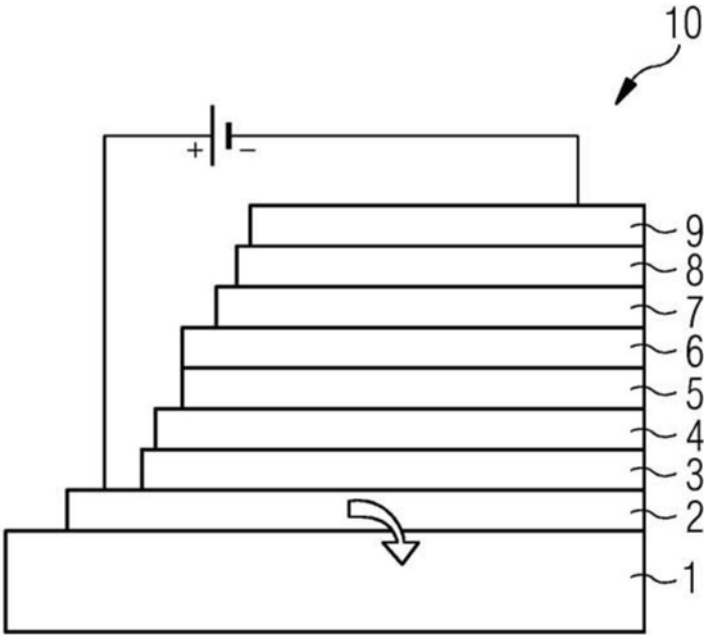


图1

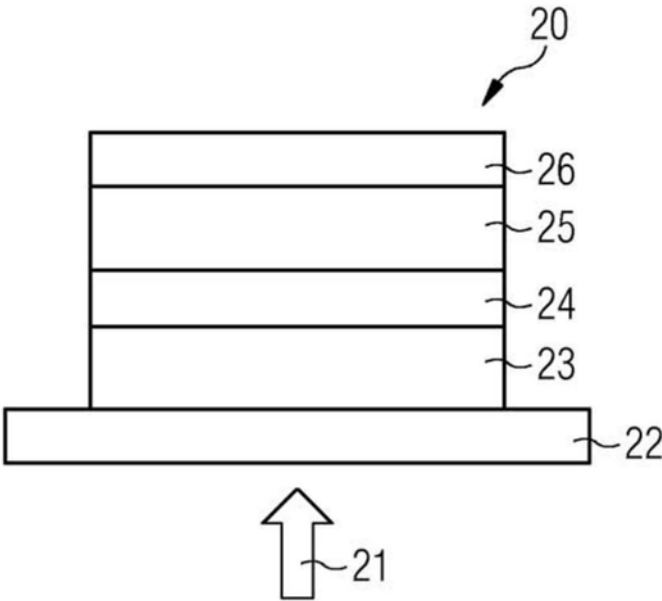


图2

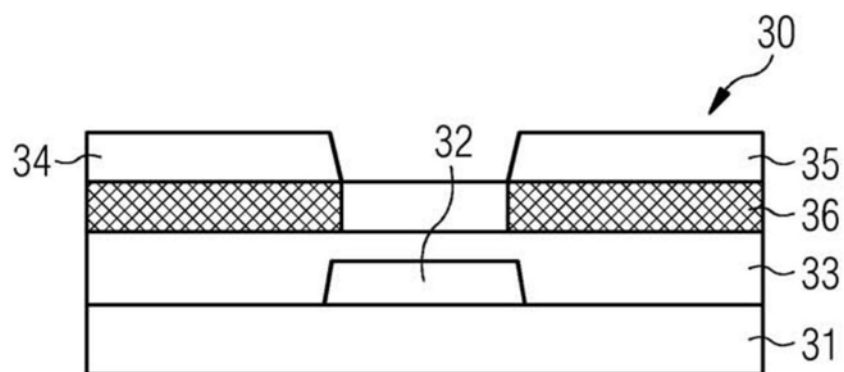


图3

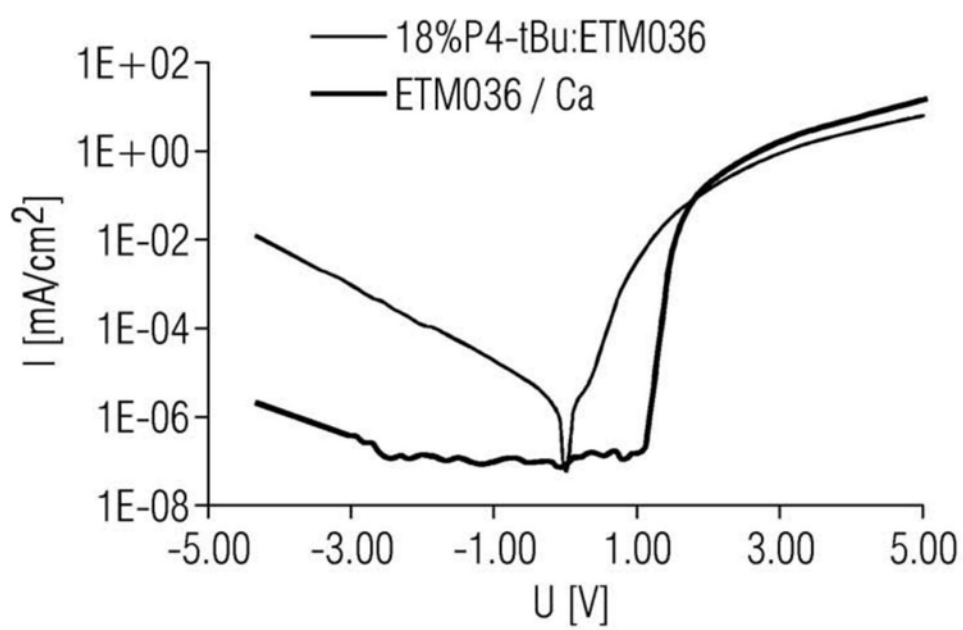


图4

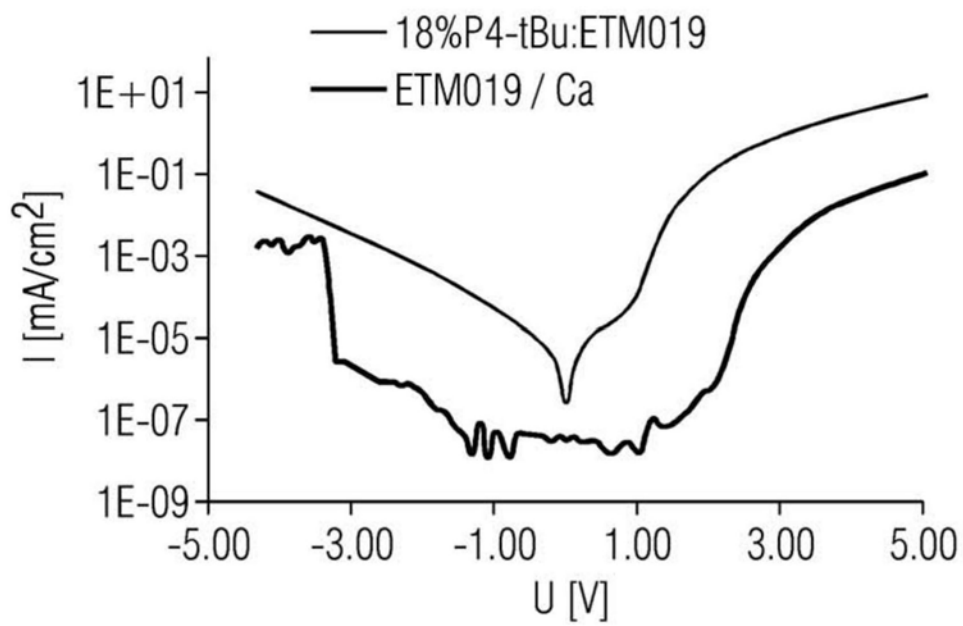


图5

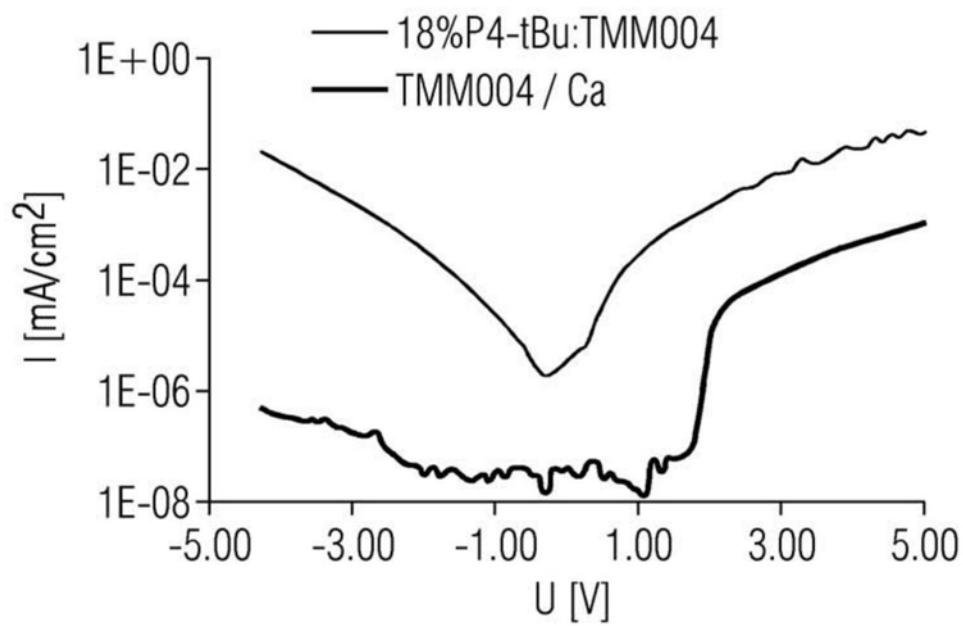


图6

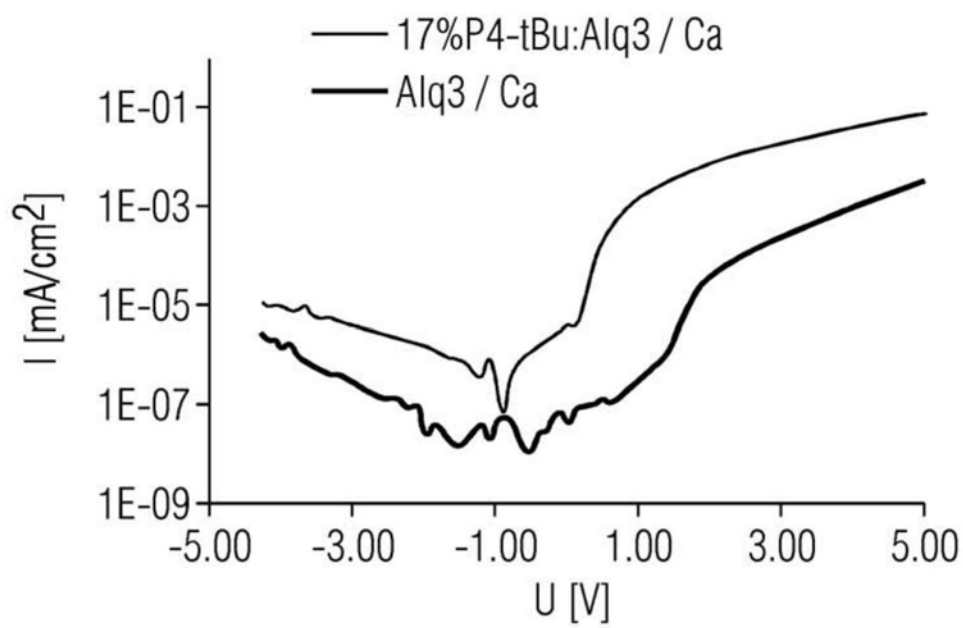


图7