[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01L 51/00 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680032370.7

[43] 公开日 2008 年 9 月 17 日

[11] 公开号 CN 101268565A

[22] 申请日 2006.8.29
[21] 申请号 200680032370.7
[30] 优先权
[32] 2005.9.5 [33] DE [31] 102005042104.0
[86] 国际申请 PCT/EP2006/065752 2006.8.29
[87] 国际公布 WO2007/028738 德 2007.3.15
[85] 进入国家阶段日期 2008.3.4
[71] 申请人 奥斯兰姆奥普托半导体有限责任公司
地址 德国雷根斯堡
[72] 发明人 安德烈亚斯·卡尼茨
[74] 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司
代理人 顾晋伟 刘继富
权利要求书 1 页 说明书 7 页

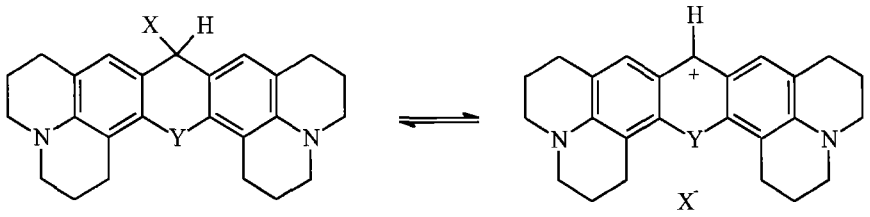
[54] 发明名称

用于 n 型掺杂有机电子元件中电子传输层的新型材料

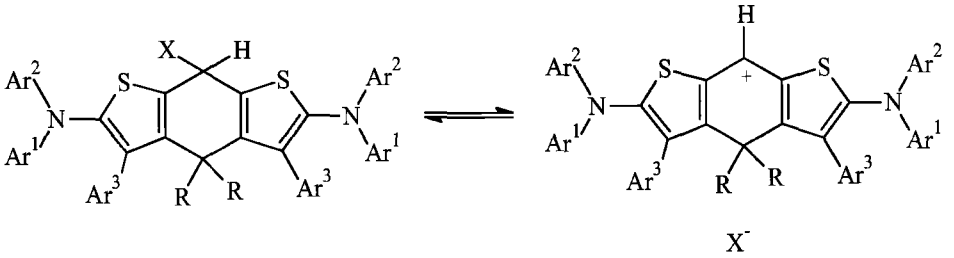
[57] 摘要

用于 n 型掺杂有机电子元件中电子传输层的新型材料，上述用途以及有机电子元件。 本发明涉及基于施主碳烯中间体的用于改善有机电子元件中电子注入和电子传输的新型材料，所述有机电子元件例如为有机发光二极管(OLED)、有机场效应晶体管(OFET)和基于有机光电的元件，尤其是有机太阳能电池。

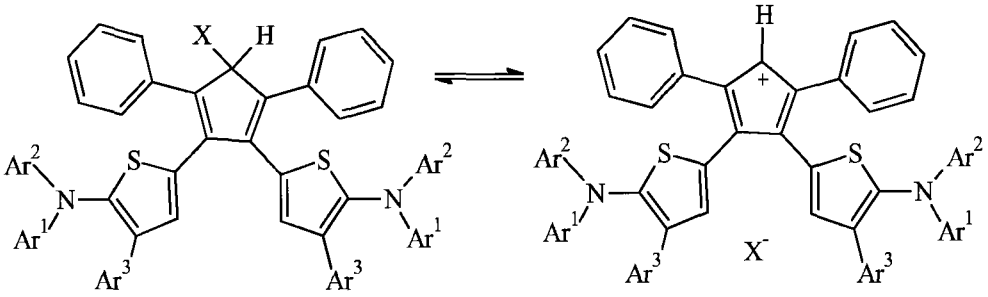
1. 一种用于 n 掺杂有机电子元件中电子传输层的材料，所述材料包含至少一种根据下面结构 1 至 3 任一个的组分，



1



2



其中取代基具有下面的含义:

X 表示阴离子，

Y 代表 O、S 或 N-Ar，其中 Ar 优选表示苯基或 1-萘基，

R 表示烷基，优选甲基，

Ar^1 至 Ar^3 代表芳基，它们的含义互相独立。

2. 根据权利要求 1 的材料，其中

X 是氯离子或甲酸根和/或

R 是甲基和/或

Ar^1 至 Ar^3 随意地和互相独立地选自苯基、1-萘基和 2-萘基的基团。

3. 根据权利要求 1 或 2 任一项的材料用于 n 掺杂有机电子元件中电子传输层的用途。

4. 一种有机电子元件，所述电子元件包含至少两个电极和有源层，其中在至少一个电极和有源层之间布置电子传输层，其用根据权利要求 1 或 2 任一项的材料掺杂。

用于n型掺杂有机电子元件中电子传输层的新型材料

技术领域

本发明涉及用于改善有机电子元件中电子注入和电子传输的新型材料，所述有机电子元件例如为有机发光二极管（OLED）、有机场效应晶体管（OFET）和有机太阳能电池。

背景技术

近年来，一些特别是用于有机发光二极管的材料日益为人所知，通过该材料OLED中电子注入和电子传输得到改善(专利:Novaled GmbH Dresden DE_10307125_A1 01.08.2004)。在同样的OLED效率下，这额外地引起工作电压的降低。

所述材料作为前体存在，并且通过蒸发过程转化成强电子施主，从而与电子传输体（Elektronentransporter）一起蒸发，以较少的量掺杂到OLED的电子传输层或发射层中（称为n掺杂）。这导致与电子传输材料或发射极的电子相互作用，由此，这些添加物促进了电子传输材料或发射极材料的还原（因此在电子传输材料或发射极材料的LUMO [最低空轨道]中的电子摄入），否则，仅仅是通过电场能进行还原。因此，在较弱的电场（这对应较低的工作电压）下达到在没有这种材料的情况下只是通过较强电场实现的同样效率。

然而，对于目前已知的材料，尤其是稳定性与促进注入和电子传输的效率还不能令人满意。

发明内容

因此，本发明的任务是提供用于改善有机元件中电子注入和/或电子传输的材料，从而克服现有技术中的缺点，尤其是提高促进注入和电子传输的效率所缺少的稳定性。

权利要求、实施例和说明书中公开了解决所述任务的方法和本发明的主题。

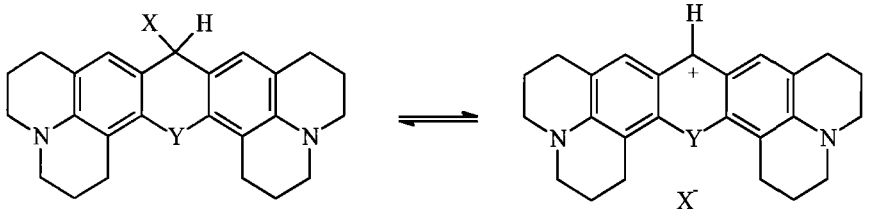
根据本发明，促进注入和电子传输的效率通过亚结构 1 至 3 的要求保护的新型材料得以显著增强，其稳定性通过改变连接方式同样得到改善。

对此的原因在于，二烷基氨基取代基与亚结构 1 中的芳香族核的桥接，以及新使用的亚结构 2 和 3 的氧化还原稳定的三芳基胺施主，一方面通过碳烯机制的转化在高真空过程中反应成为二聚合的四施主乙烯（Tetradonorethylenen）（1a 和 2a）或四施主富瓦烯（Tetradonorfulvalenen）（3a），其在电子受主基体中立即能实现电子传递，或者另一方面由碳烯状态直接与受主基体形成传输电子的复合型过渡状态，这种状态可以根据其物理作用来表征，而不能根据它的化学结构来表征。

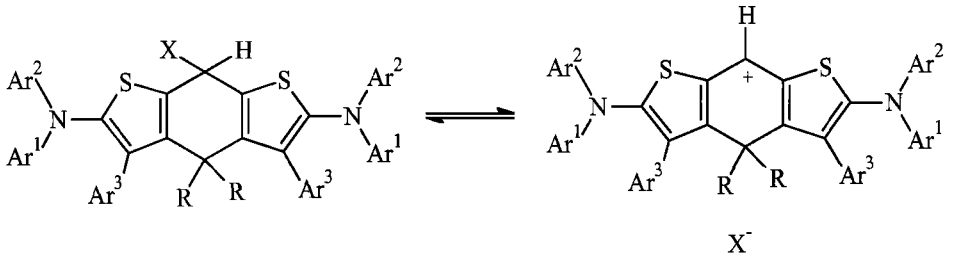
另一种可能性是，直接合成四施主乙烯（1a 和 2a）或四施主富瓦烯（3a）并且以此掺杂电子受主基体。

除此之外，由于三芳基胺取代基，亚结构 2 和 3 的材料拥有良好的玻璃形成特性，其同样有利于改善电荷传输和电荷传递，并且因此有利于提高电子传输层/发射层的导电性。

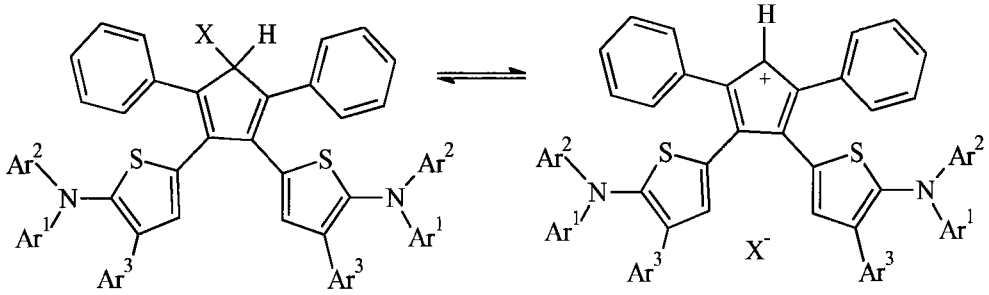
前体的亚结构（碳烯体）:



1



2



3

其中取代基具有下面的含义:

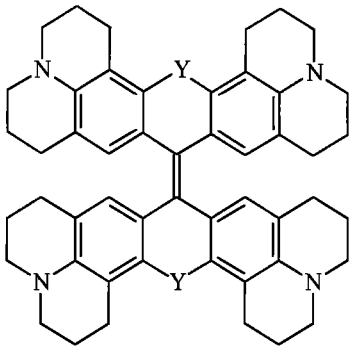
X 表示阴离子，优选氯离子和甲酸根，

Y 代表 O、S 或 N-Ar，其中 Ar 优选表示苯基或 1-萘基，

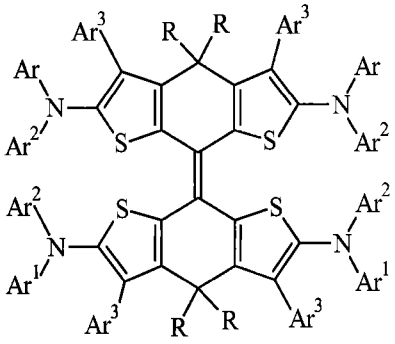
R 表示烷基，优选甲基，

Ar^1 至 Ar^3 代表芳基，它们的意义互相独立，优选苯基、1-萘基和 2-萘基。

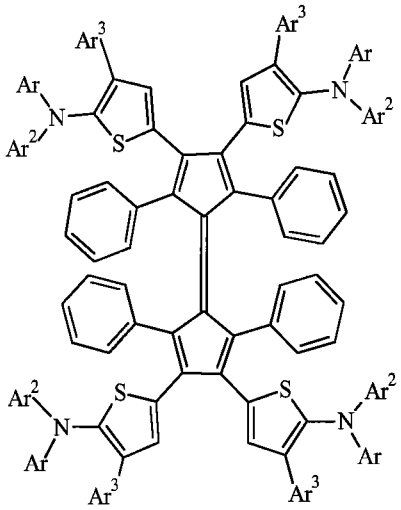
碳烯二聚物的亚结构:



1a



2a



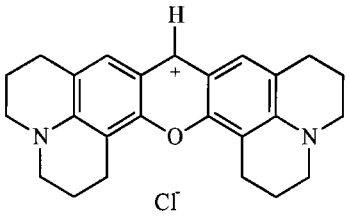
3a

所述新型材料适用于通过与任意电子传输层和/或发射层的化学相互作用来改善电子传输和电子注入，因此，所述材料可以普遍地成功应用于聚合物电子元件中，对此理解为优选所有用于制造有机发光二极管（OLED）、有机场效应晶体管（OFET）和基于有机光电元件的（如有机太阳能电池）元件的技术。

实施例

1) 碳烯体 1 的制备

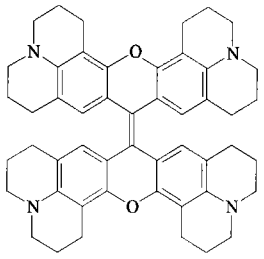
通过 8-羟基久洛尼定的 Vilsmeyer 甲酰化，并且在 8-羟基久洛尼定过量和加入氯化钾的条件下来缩合成次甲基染料 1。



2) 二聚体 1a 的制备

a) 由 8-羟基久洛尼定和碳酸二乙酯合成 Michler 酮（Michlers-keton-Typ）。

b) 通过 Mc Murry 反应将 Michler 酮二聚化。



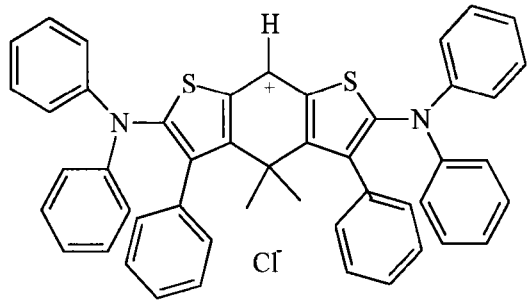
3) 碳烯体 2 的制备

a) 由二苯基胺和苯乙酰氯合成 2-苯乙酸二苯基酰胺。

b) 由 2-苯乙酸二苯基酰胺和 Lawesson 试剂合成 2-苯硫代乙酸二苯基酰胺。

c) 由 2-苯硫代乙酸二苯基酰胺和 1,5-二溴-3,3-二甲基-戊烷-2,4-二酮合成二-[2-(二苯基氨基)-3-苯基-噻吩-4-基]-二甲基-甲烷。

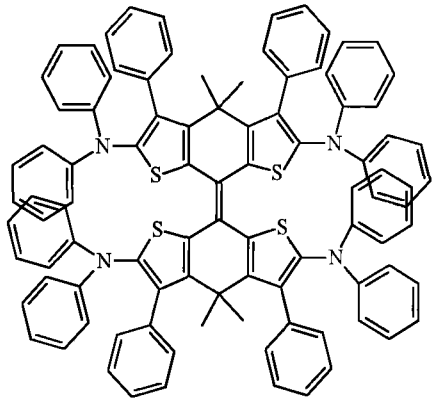
d) 在形成次甲基染料 2 和通过氯化钾进行离子交换的条件下将二-[2-(二苯基氨基)-3-苯基-噻吩-4-基]-二甲基-甲烷 Vilsmeyer 甲酰化。



4) 二聚物 2a 的制备

a) 通过二-[2-(二苯基氨基)-3-苯基-噻吩-4-基]-二甲基-甲烷 3c 与碳酸二乙酯的反应合成 Michler 酮。

b) 通过 Mc Murry 反应将 Michler 酮 4a 二聚化。



5) 碳烯体 3 的制备

a) 由苯基-1-萘胺和苯乙酰氯合成 2-苯乙酸苯基-1-萘基酰胺。

b) 由 2-苯乙酸苯基-1-萘基酰胺和 Lawesson 试剂合成 2-苯基硫代乙酸苯基-1-萘基酰胺。

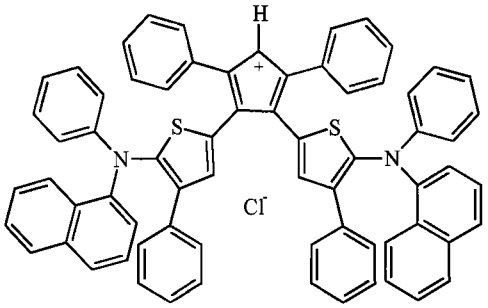
c) 由 2-苯基硫代乙酸苯基-1-萘基酰胺、吗啉和原甲酸酯合成 2-苯基-3-吗啉代-硫代丙烯酸苯基-1-萘基酰胺。

d) 由 2-苯基-3-吗啉代-硫代丙烯酸苯基-1-萘基酰胺和 1,4-二溴丁烷-2,3-二酮合成 1,2-二-[2-(苯基-1-萘基氨基)-3-苯基-噻吩-5-基]-乙烷-1,2-二酮。

e) 由 1,2-二-[2-(苯基-1-萘基氨基)-3-苯基-噻吩-5-基]-乙烷-1,2-二酮和 1,3-二苯基丙酮与叔丁醇钾缩合成 2,5-二苯基-3,4-二-[2-(苯基-1-萘基氨基)-3-苯基-噻吩-5-基]-环戊二烯酮。

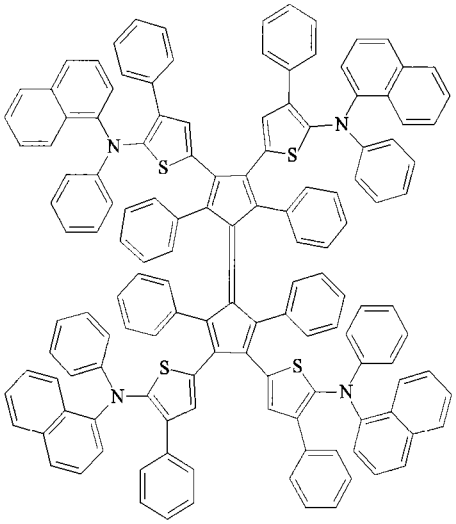
f) 通过硼氢化钠将 2,5-二苯基-3,4-二-[2-(苯基-1-萘基氨基)-3-苯基-噻吩-5-基]-环戊二烯酮还原成甲醇（Carbinol）。

g) 由甲醇 5f 与 HCl 形成次甲基染料 3.



6) 二聚物 3a 的制备

a) 通过 Mc Murry 反应将 Michler 酮 5e 二聚化。



本发明涉及基于施主碳烯中间体的用于改善有机电子元件中电子注入和电子传输的新型材料，所述有机电子元件例如为有机发光二极管（OLED）、有机场效应晶体管（OFET）和基于有机光电的元件，尤其是有机太阳能电池。