



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109524571 A

(43)申请公布日 2019.03.26

(21)申请号 201811142500.3

(22)申请日 2018.09.28

(71)申请人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区清华园1号

(72)发明人 段炼 宾正杨

(74)专利代理机构 北京东方芊悦知识产权代理
事务所(普通合伙) 11591

代理人 彭秀丽

(51)Int.Cl.

H01L 51/56(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

权利要求书2页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

基于惰性金属实现电子传输材料N型掺杂的方法及其应用

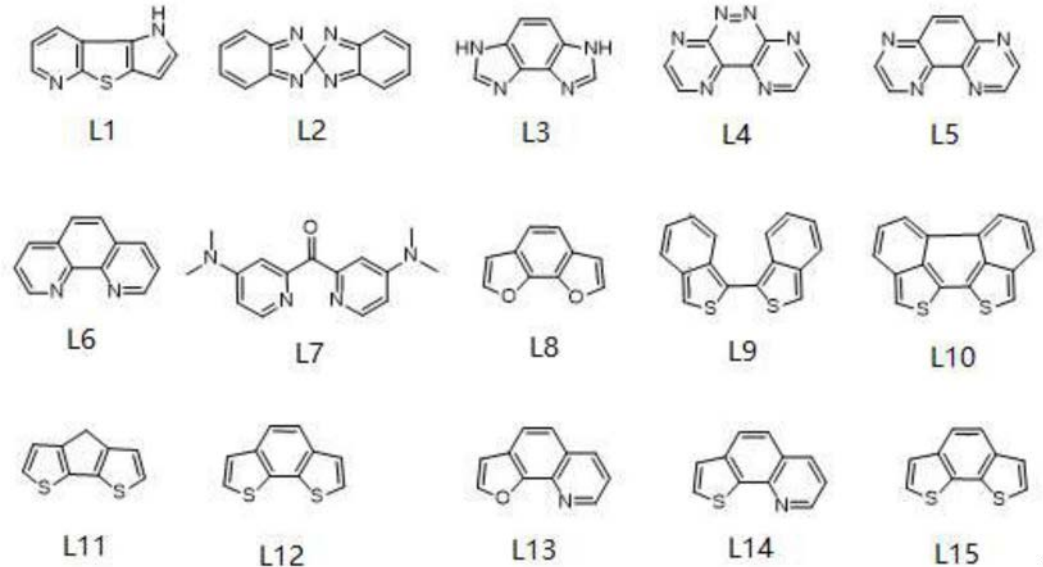
(57)摘要

本发明属于有机电致发光器件技术领域,具体涉及一种基于惰性金属实现电子传输材料N型掺杂的方法,并进一步公开该方法在制备有机电致发光器件中的应用。本发明所述的基于惰性金属实现电子传输材料N型掺杂的方法,利用具有配位功能的配体化合物与现有一般的电子传输材料进行连接,使得一般电子传输材料增加了一些具有配位性能的基团,并使其具有了配位功能,进而可以利用其配位作用与Mⁿ⁺发生配位作用以促进惰性金属M失去电子,降低其功函数,使得惰性金属实现与活泼碱金属类似的N型掺杂效果,提高电子传输材料的传输特性,降低电子的注入势垒,增强电子的注入。

03
08
07
06
05
04
02
01

1. 一种基于惰性金属实现电子传输材料N型掺杂的方法,其特征在于,包括将具有配位性能的配体与具有电子传输性能的基团通过化学键相连以获得具有强配位性能的电子传输材料的步骤,所述电子传输材料可实现基于过渡金属的N型掺杂。

2. 根据权利要求1所述的基于惰性金属实现电子传输材料N型掺杂的方法,其特征在于,所述具有配位功能的配体具有如下式(L1)-式(L15)所示的结构:



3. 根据权利要求2所述的基于惰性金属实现电子传输材料N型掺杂的方法,其特征在于,所述具有电子传输性能的基团与所述具有配位性能的配体的任意基团进行化学键连接。

4. 一种有机电致发光器件,包括基板(01),以及依次形成在所述基板上的发光器件,所述发光器件包括第一电极层(02)、发光层(06)、电子传输层(08)和第二电极层(03);其特征在于,

所述电子传输层(08)包括权利要求1-3任一项所述方法得到的电子传输主体材料和掺杂在所述电子传输主体材料中的惰性金属。

5. 根据权利要求4所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述电子传输层(08)中,所述惰性金属的掺杂比例为1vol%-99vol%。

6. 根据权利要求4或5所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述惰性金属为在空气中稳定且功函数高于4.0eV的金属。

7. 根据权利要求4-6任一项所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述惰性金属为钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、锆(Zr)、铌(Nb)、钼(Mo)、锝(Tc)、钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、银(Ag)、镉(Cd)、钽(Ta)、钨(W)、铼(Re)、锇(Os)、铱(Ir)、金(Au)、铂(Pt)、汞(Hg)中的一种或其中几种的混合物。

8. 根据权利要求7所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述惰性金属为配位能力较强的金属原子,包括钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、钌(Ru)、银(Ag)、铱(Ir)、金(Au)或铂(Pt)中的一种或其中几种的混合物。

9. 根据权利要求4-8任一项所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述器件还包括设置在所述第一电极层(02)和发光层(06)之间的空穴注入层(04)和/或空穴传输层(05),以

及所述发光层 (06) 和电子传输层 (08) 之间的空穴阻挡层 (07)。

10. 一种制备权利要求4-9任一项所述的有机电致发光器件的方法,其特征在于,所述电子传输层 (08) 的制备包括按照权利要求1-3任一项所述方法获得具有配位性能的电子传输主体材料的步骤,以及加入所述惰性金属为掺杂材料的步骤。

基于惰性金属实现电子传输材料N型掺杂的方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机电致发光器件技术领域,具体涉及一种基于惰性金属实现电子传输材料N型掺杂的方法,并进一步公开该方法在制备有机电致发光器件中的应用。

背景技术

[0002] 有机发光二极管(OLED)是一种多层有机薄膜结构、可通过电致发光的器件。它拥有多种超越LCD(液晶显示器)的显示特性和品质,凭借其低能耗和柔韧性等优良特性,具有很好的应用前景,将成为下一代主流平板显示器。

[0003] 在OLED中,通常使用的电子传输材料(ETM)的LUMO能级在 -3.0eV 附近,而金属阴极的功函数一般大于 4.0eV ,因此,当电子直接从金属阴极注入到电子传输层时,存在较大的能隙阻碍电子的注入,使得器件驱动电压较高,同时使得到达发光层中的电子空穴不平衡,降低器件效率和缩短器件寿命。因此,可以使用n-型掺杂的方法以提高电子传输材料的传输特性,降低电子传输材料的LUMO能级,进而促进电子从电极的注入。n-型掺杂的机理是利用n-掺杂剂将电子转移到ETM的LUMO能级上,从而实现电荷的转移,提高自由载流子浓度。由于电子传输材料的LUMO能级在 -3.0eV 左右,这就要求掺杂剂的功函数必须在 3.0eV 以下,才能高效的将电子转移到ETM的LUMO能级上。但是一般功函数小于 3.0eV 的物质,其还原性十分强,很容易被空气中的氧气所氧化,因此,目前发现的适用于OLED的n-型掺杂剂的种类较少。目前已知的n-型掺杂剂中,最常用的是碱金属,由于碱金属的功函数均小于 3.0eV ,因此,将碱金属与ETM共掺杂,可以实现高效的n-型掺杂效果。然而,碱金属的性能却特别活泼,在空气中极易被氧化,钠、钾、铯等金属甚至会在空气中自燃,因此难以长时间存储,而且操作也较为不便。虽然通过碱金属化合物在真空热分解原位产生活泼的碱金属的方法可以避免直接在空气中使用活泼的碱金属,以增强其在空气中的稳定性,然而碱金属化合物在真空中分解时也存在严重的放气现象,使蒸镀薄膜时的真空度较差,导致成膜性和气氛均不稳定,难以得到实际应用。另有日本的Saes等公司通过改变包覆的方式来稳定这类活泼金属材料,但这样的制备工艺则十分复杂,也不利于大范围的推广使用。相比之下,惰性金属在空气中性能稳定,可以长期存储和使用,然而由于其功函数较大,与ETM间不能发生电荷转移,因此并没有n-型掺杂的效果,并非一种很好的n-型掺杂剂。

[0004] 目前,有公开报道显示将惰性金属薄层Ag蒸镀 1nm 到Bphen或者BCP上,在界面处Ag可以和Bphen或者BCP发生作用,以提高电子的注入。虽然这样有一定的效果,然而Ag通过渗透进入Bphen【4,7-二苯基-1,10-菲罗啉】或者BCP【2,9-二甲基-4,9-二苯基-1,10-菲罗啉】的量有限,仅能在界面处形成复合,而且作用的机理并不明确。中国专利CN201110325422.2公开提出了用活泼金属M掺杂ETM从而实现n型掺杂效果,其中这类活泼金属自身功函数较低,直接充当了强还原性的n型掺杂剂,而且在空气中不稳定,难以长期存储和使用,不利于工业生产。

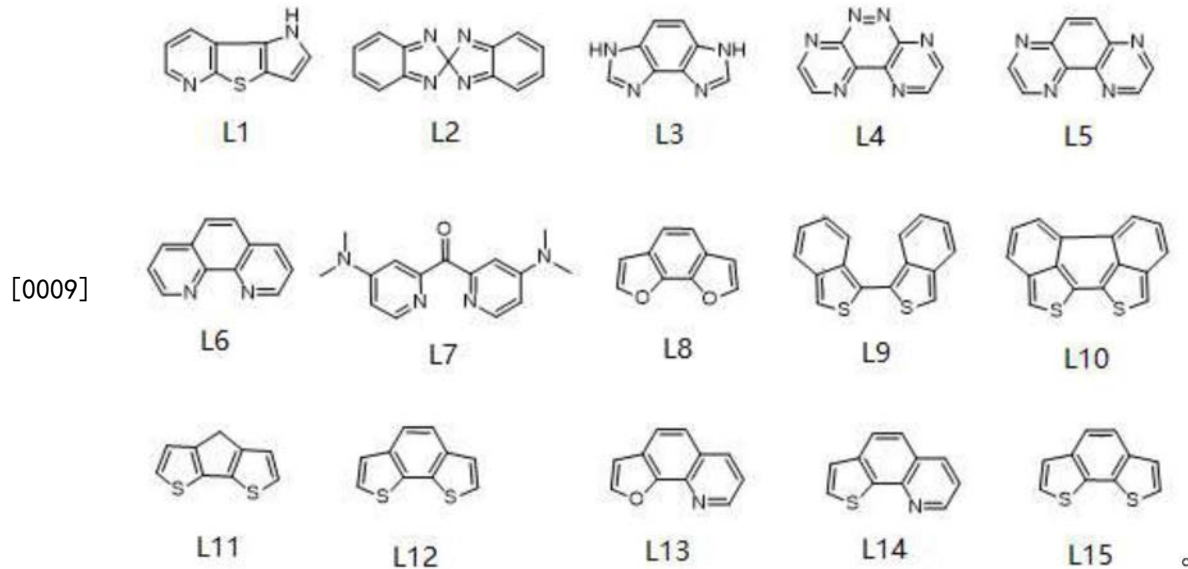
发明内容

[0005] 为此,本发明所要解决的技术问题在于提供一种基于惰性金属实现电子传输材料N型掺杂的方法,采用具有配位能力的配体化合物与现有电子传输材料进行反应连接,在现有电子传输材料上增加具有配位性能的基团,使得所述电子传输材料能够与惰性金属发生配位反应,促进惰性金属失去电子,从而降低惰性金属的功函数,使惰性金属也能实现与活泼金属类似的N型掺杂效果,以降低电子传输材料的LUMO能级,进而降低电子的注入势垒,从而显著降低器件驱动电压、提高器件效率。

[0006] 本发明还进一步公开该方法在制备有机电致发光器件中的应用。

[0007] 为解决上述技术问题,本发明所述的基于惰性金属实现电子传输材料N型掺杂的方法,包括将具有配位性能的配体与具有电子传输性能的基团通过化学键相连以获得具有强配位性能的电子传输材料的步骤,所述电子传输材料可实现基于过渡金属的N型掺杂。

[0008] 所述具有配位功能的配体具有如下式(L1)-式(L15)所示的结构:



[0010] 所述具有电子传输性能的基团与所述具有配位性能的配体的任意基团进行化学键连接。

[0011] 本发明还公开了所述的基于惰性金属实现电子传输材料N型掺杂的方法在制备有机电致发光器件电子传输层中的应用。

[0012] 本发明还公开了一种有机电致发光器件,包括基板,以及依次形成在所述基板上的发光器件,所述发光器件包括第一电极层、发光层、电子传输层和第二电极层;

[0013] 所述电子传输层包括所述方法得到的电子传输主体材料和掺杂在所述电子传输主体材料中的惰性金属。

[0014] 所述电子传输层中,所述惰性金属的掺杂比例为1vol%-99vol%。

[0015] 所述惰性金属为在空气中稳定且功函数高于4.0eV的金属。

[0016] 所述惰性金属为钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、锆(Zr)、铌(Nb)、钼(Mo)、锝(Tc)、钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、银(Ag)、镉(Cd)、钽(Ta)、钨(W)、铼(Re)、锇(Os)、铱(Ir)、金(Au)、铂(Pt)、汞(Hg)中的一种或其中几种的混合物。

[0017] 所述惰性金属为配位能力较强的金属原子,包括钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、钌(Ru)、银(Ag)、铱(Ir)、金(Au)或铂(Pt)中的一种或其中几种的混合物。

[0018] 所述器件还包括设置在所述第一电极层和发光层之间的空穴注入层和/或空穴传输层,以及所述发光层和电子传输层之间的空穴阻挡层。

[0019] 本发明还公开了一种制备所述的有机电致发光器件的方法,所述电子传输层的制备包括按照所述方法获得具有配位性能的电子传输主体材料的步骤,以及加入所述惰性金属为掺杂材料的步骤。

[0020] 本发明所述的基于惰性金属实现电子传输材料N型掺杂的方法,利用具有配位性能的配体与现有技术中具有电子传输性能的基团通过化学键进行连接,使得一般电子传输材料增加了一些具有配位性能的基团,并进一步使其具有了配位功能,进而可以利用其配位作用与 Mn^{+} 发生配位作用以促进惰性金属M失去电子,以降低其功函数,使得惰性金属实现与活泼碱金属类似的N型掺杂效果,有效提高电子传输材料的传输特性,降低电子的注入势垒,增强电子的注入。通过以上作用机理,使得一般的仅具有电子传输性能的材料,也能实现基于惰性金属的N型掺杂功效,且取得了与活泼金属类似的N型掺杂效果,扩展基于惰性金属N型掺杂的适用范围,是一种新的N型掺杂思路,可以避免使用活泼的碱金属,制备出廉价、稳定且高效的OLED器件,进一步扩展了基于惰性金属N型掺杂的适用范围。

[0021] 本发明采用的材料是过渡金属,其在空气中稳定,存储和使用方便,可以反复利用,有利于工业生产;且不存在放气现象,蒸镀气氛相对稳定,可以进行批量生产。利用配位修饰后的电子传输主体材料与惰性金属进行掺杂,有助于提高电子传输材料的传输特性,降低电子传输材料的LUMO能级,可以和阴极更好的匹配,降低电子注入势垒,提高电子的注入效率;惰性金属较多,可以选择一些蒸镀温度较低的惰性金属,选择面比较广泛;电子传输材料是有机材料,热稳定性差,掺杂无机的惰性金属形成配合物后,显著改善其热稳定性。

附图说明

[0022] 为了使本发明的内容更容易被清楚的理解,下面根据本发明的具体实施例并结合附图,对本发明作进一步详细的说明,其中,

[0023] 图1为本发明的有机电致发光器件的结构示意图;

[0024] 图2为本发明实施例3所述器件的性能测试结果;

图3为实施例3中制备器件的性能测试结果;

[0025] 图中附图标记表示为:01-基板,02-第一电极层,03-第二电极层,04-空穴注入层,05-空穴传输层,06-发光层,07-空穴阻挡层,08-电子传输层。

具体实施方式

[0026] 本发明可以以许多不同的形式实施,而不应该被理解为限于在此阐述的实施例。相反,提供这些实施例,使得本公开将是彻底和完整的,并且将把本发明的构思充分传达给本领域技术人员,本发明将仅由权利要求来限定。在附图中,为了清晰起见,会夸大层和区域的尺寸和相对尺寸。应当理解的是,当元件例如层、区域或基板被称作“形成在”或“设置在”另一元件“上”时,该元件可以直接设置在所述另一元件上,或者也可以存在中间元

件。相反,当元件被称作“直接形成在”或“直接设置在”另一元件上时,不存在中间元件。

[0027] 如图1所示的有机电致发光器件,包括基板01,以及依次形成在所述基板01上的发光器件,所述发光器件包括第一电极层02(阳极)、空穴注入层04、空穴传输层05,发光层06、空穴阻挡层07、电子传输层08和第二电极层03(阴极);

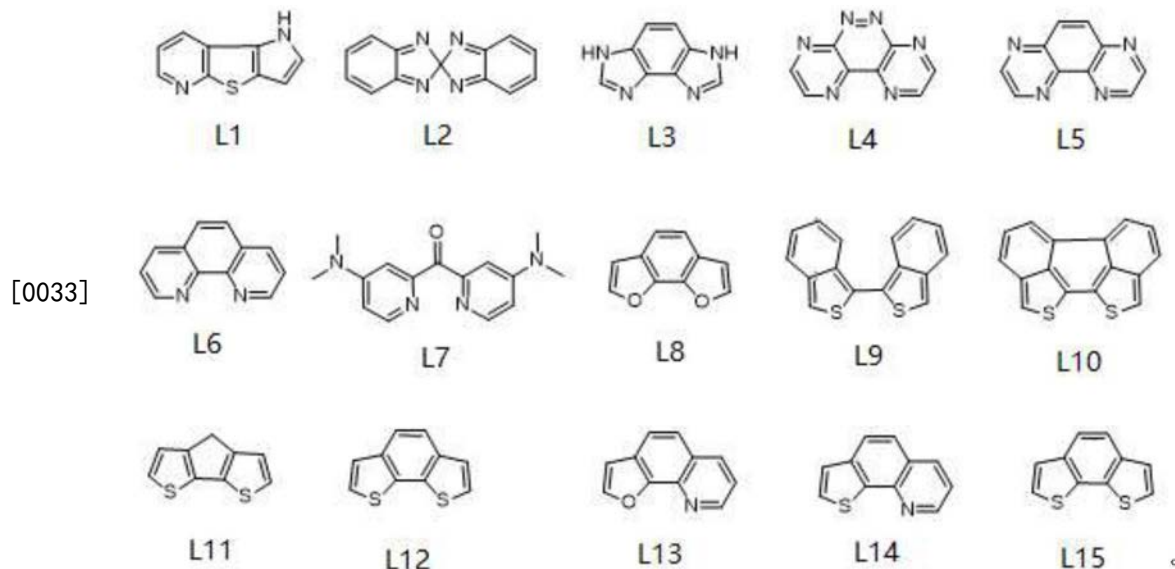
[0028] 所述电子传输层08包括以具有配位功能的配体化合物对已知的常规电子传输材料进行化学键连接获得的具有配位性能的电子传输主体材料,以及掺杂在所述电子传输主体材料中的惰性金属;所述惰性金属的掺杂比例为1vol%-99vol%,优选为5vol%-30vol%。

[0029] 所述惰性金属为在空气中稳定且功函数高于4.0eV的金属。

[0030] 所述惰性金属为钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、锆(Zr)、铌(Nb)、钼(Mo)、锝(Tc)、钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、银(Ag)、镉(Cd)、钽(Ta)、钨(W)、铼(Re)、锇(Os)、铱(Ir)、金(Au)、铂(Pt)、汞(Hg)中的一种或其中几种的混合物。

[0031] 所述惰性金属为配位能力较强的金属原子,包括钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、钌(Ru)、银(Ag)、铱(Ir)、金(Au)或铂(Pt)中的一种或其中几种的混合物。

[0032] 所述具有配位功能的配体具有如下式(L1)-式(L15)所示的结构:



[0034] 所述电子传输材料可以与所述配体化合物的任意基团相化合连接,其连接方法为现有技术中已知的可行的方法即可,具体可以选用的包括有机合成的方法,如碳碳键偶联等。

[0035] 本发明的有机电致发光器件的制备工艺同现有技术,其中电子传输层08的制备步骤即采用常规的真空共蒸镀等步骤即可。

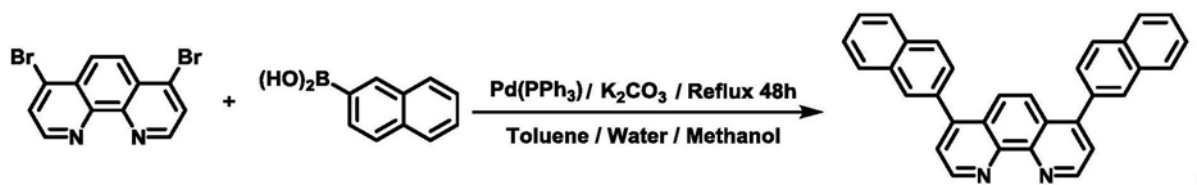
[0036] 控制金属的蒸镀速率应较慢,为0.1埃/秒,在此速率下,电子传输层的主体材料和掺杂材料具有配位性能的化合物和惰性金属之间接触更加充分,使得惰性金属M在电子传输主体材料中分散更加均一,有利于复合。

[0037] 实施例1

[0038] 本实施例采用式(L6)所示的具有配位性能的配体对如下结构所示的ETM1-ETM7电子传输材料进行连接,制得具有配位性能的电子传输主体材料ETM1-Phen~ETM7-Phen。

[0039] ETM1-Phen的具体制备方法包括:

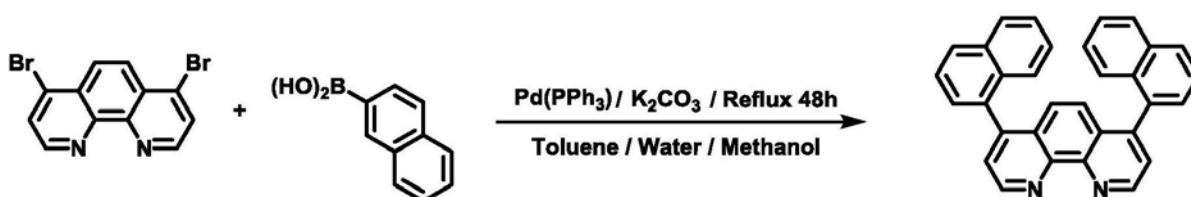
[0040]



[0041] 取5.0g 4,7-二溴邻啡罗琳、6.2g 1-萘硼酸、6.1g碳酸钾以及1.29g四(三苯基磷)钯(0)于500ml圆底烧瓶,再加入100ml甲苯、50ml水、50ml乙醇搅拌,通换入氮气,升温至90度,反应48h后降温终止反应后,分液,用二氯甲烷萃取有机相旋转蒸发有机相后,使用二氯甲烷/少量甲醇溶液溶解分区升华得到产物。

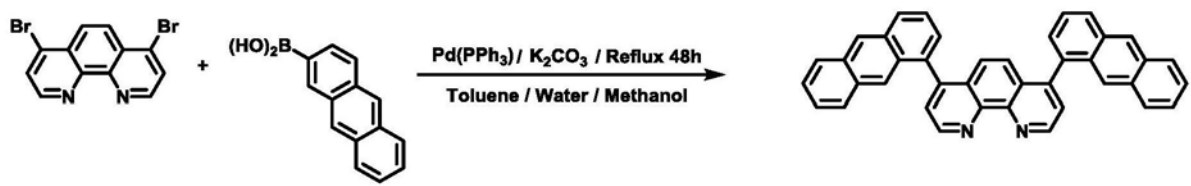
[0042] ETM2-Phen的具体制备方法包括:

[0043]



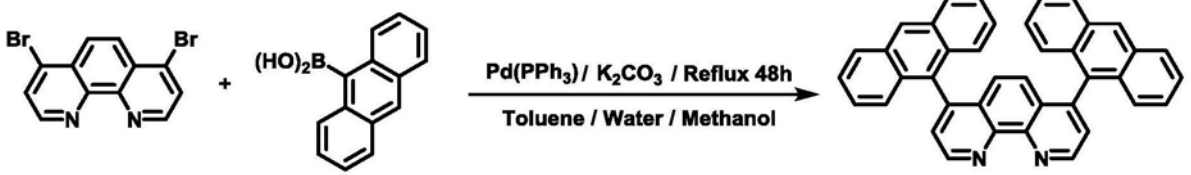
[0044] ;ETM3-Phen的具体制备方法包括:

[0045]



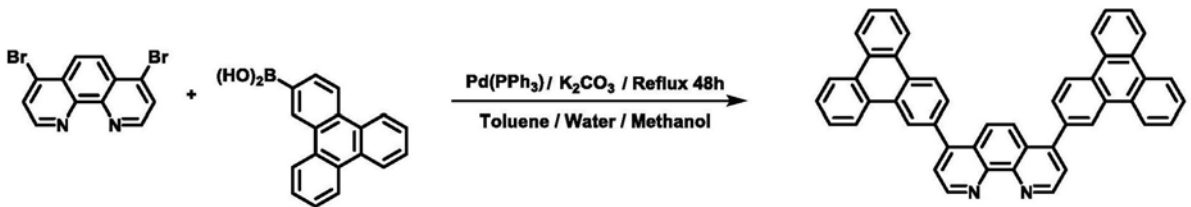
[0046] ETM4-Phen的具体制备方法包括:

[0047]



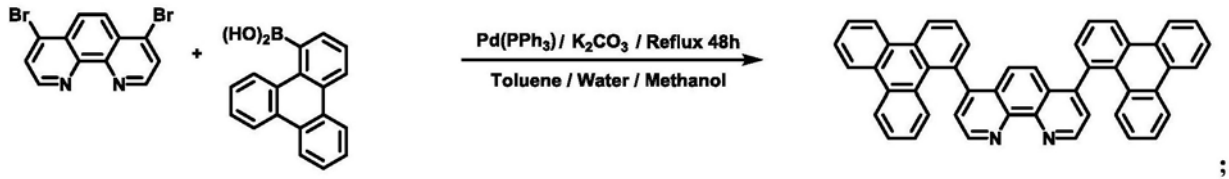
[0048] ETM5-Phen的具体制备方法包括:

[0049]



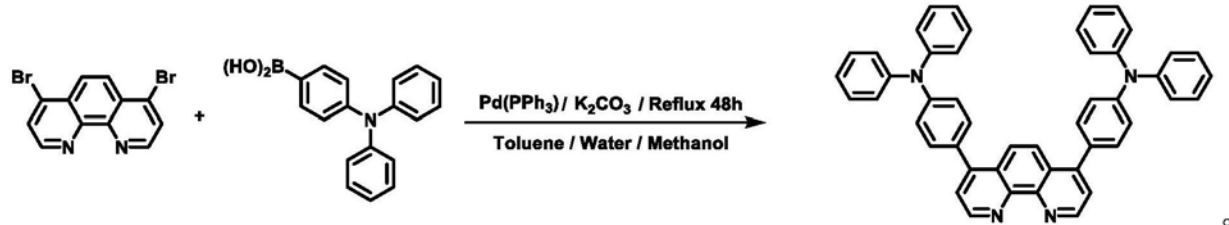
[0050] ETM6-Phen的具体制备方法包括:

[0051]



[0052] ETM7-Phen的具体制备方法包括：

[0053]



[0054] 实施例2

[0055] 单电子器件的结构：

[0056] IT0/Bphen (100nm) /ETM1-Phen (5-30%w.t.%, 5-100nm) /A1；

[0057] 第一电极层02 (阳极IT0) /空穴阻挡层07 (Bphen) /电子传输层08 (x%ETM1-Phen ~ETM7-Phen) /第二电极层03 (阴极A1) ；

[0058] 本实施例中的电子传输层的主体材料为ETM1-Phen, 掺杂的惰性金属 为Ag。

[0059] 如图2所示, 器件1为ETM/A1对应的曲线；

[0060] 器件2为ETM1-Phen/A1对应的曲线；

[0061] 器件3为ETM2-Phen/A1对应的曲线；

[0062] 器件4为ETM3-Phen/A1对应的曲线；

[0063] 器件5为ETM4-Phen/A1对应的曲线；

[0064] 器件6为ETM5-Phen/A1对应的曲线；

[0065] 器件7为ETM6-Phen/A1对应的曲线；

[0066] 器件8为ETM7-Phen/A1对应的曲线；

[0067] 器件1-2的阴极均为A1, 其中：

[0068] 器件1电子传输层08为所示的电子传输材料ETM(即不掺杂惰性金属)；

[0069] 器件2中的电子传输层08 (20%ETM1-Phen) 采用的电子传输材料为 ETM1-Phen掺杂惰性金属Ag, 掺杂比例为20vol%, 即100埃的电子传输 主体材料ETM1-Phen中掺杂有20埃的惰性金属Ag。

[0070] 器件3中的电子传输层08 (20%ETM2-Phen) 采用的电子传输材料为 ETM2-Phen掺杂惰性金属Ag, 掺杂比例为20vol%, 即100埃的电子传输 主体材料ETM2-Phen中掺杂有20埃的惰性金属Ag；

[0071] 器件4中的电子传输层08 (20%ETM3-Phen) 采用的电子传输材料为 ETM3-Phen掺杂惰性金属Ag, 掺杂比例为20vol%, 即100埃的电子传输 主体材料ETM3-Phen中掺杂有20埃的惰性金属Ag；

[0072] 器件5中的电子传输层08 (20%ETM4-Phen) 采用的电子传输材料为 ETM4-Phen掺杂惰性金属Ag, 掺杂比例为20vol%, 即100埃的电子传输 主体材料ETM4-Phen中掺杂有20

埃的惰性金属Ag;

[0073] 器件6中的电子传输层08 (20%ETM5-Phen) 采用的电子传输材料为 ETM5-Phen掺杂惰性金属Ag,掺杂比例为20vol%,即100埃的电子传输 主体材料ETM5-Phen中掺杂有20埃的惰性金属Ag;

[0074] 器件7中的电子传输层08 (20%ETM6-Phen) 采用的电子传输材料为 ETM6-Phen掺杂惰性金属Ag,掺杂比例为20vol%,即100埃的电子传输 主体材料ETM6-Phen中掺杂有20埃的惰性金属Ag;

[0075] 器件8中的电子传输层08 (20%ETM7-Phen) 采用的电子传输材料为 ETM7-Phen掺杂惰性金属Ag,掺杂比例为20vol%,即100埃的电子传输 主体材料ETM7-Phen中掺杂有20埃的惰性金属Ag。

[0076] 上述器件1-8的电流密度-电压曲线图见图2,由图2可以看出采用本 发明所述方法可以实现常规ETM主体材料的惰性金属的N型掺杂,可以实 现电子传输层高效的电子注入。

[0077] 实施例3

[0078] 器件结构:

[0079] ITO/HAT-CN (10nm) /NPB (30nm) /Alq₃ (30nm) /Bphen (20nm) /x% M-ETM-Ligand 10nm/Ag;

[0080] 第一电极层02 (阳极ITO)、空穴注入层04 (HAT-CN)、空穴传输层 05 (NPB)、发光层 06 (Alq₃)、空穴阻挡层07 (Bphen),电子传输层08 (x% M-ETM-Ligand)、第二电极层03 (阴极 Ag)。

[0081] 本实施例中所述电子传输层的主体材料ETM-Ligand、以及掺杂的惰 性金属M和掺杂比例分别见下表1,并以现有活泼金属掺杂为对照器件。

[0082] 表1各器件材料选择

[0083]

器件编号	ETM-Ligand	掺杂金属M	掺比vol%
器件2	ETM1-Phen	Ag	20%
对照器件1	TPBI	Ag	20%
对照器件2	BPhen	Ag	20%

[0084] 对上述器件性能进行测试,测试结果见附图3所示,结果显示,以本 发明所述具有配位性能的电子传输主体材料制得器件的性能优于现有技术 中常规电子传输材料器件。

[0085] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方 式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可 以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予 以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保 护范围之内。

03
08
07
06
05
04
02
01

图1

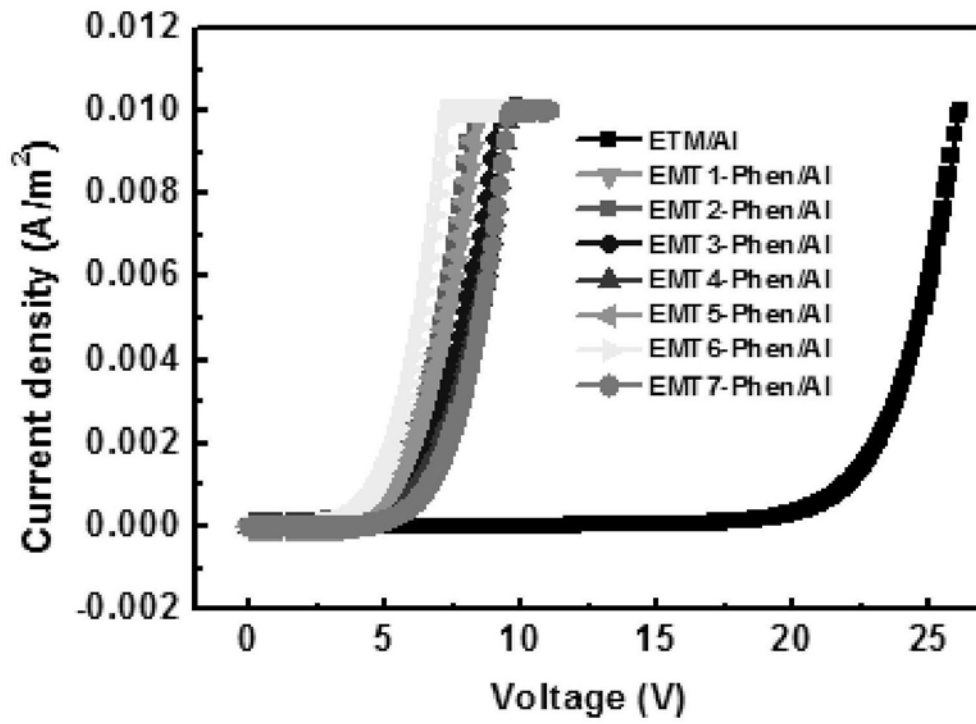


图2

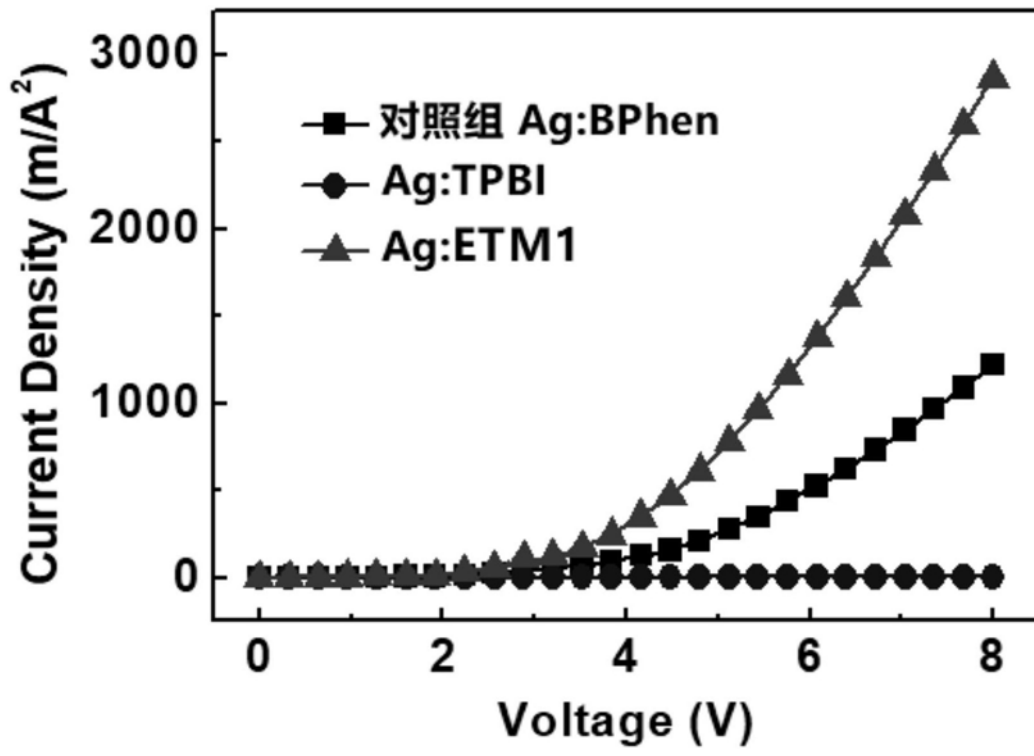


图3

专利名称(译)	基于惰性金属实现电子传输材料N型掺杂的方法及其应用		
公开(公告)号	CN109524571A	公开(公告)日	2019-03-26
申请号	CN201811142500.3	申请日	2018-09-28
[标]申请(专利权)人(译)	清华大学		
申请(专利权)人(译)	清华大学		
当前申请(专利权)人(译)	清华大学		
[标]发明人	段炼 宾正杨		
发明人	段炼 宾正杨		
IPC分类号	H01L51/56 H01L51/54 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/56 H01L51/005 H01L51/5076		
代理人(译)	彭秀丽		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机电致发光器件技术领域，具体涉及一种基于惰性金属实现电子传输材料N型掺杂的方法，并进一步公开该方法在制备有机电致发光器件中的应用。本发明所述的基于惰性金属实现电子传输材料N型掺杂的方法，利用具有配位功能的配体化合物与现有一般的电子传输材料进行连接，使得一般电子传输材料增加了一些具有配位性能的基团，并使其具有了配位功能，进而可以利用其配位作用与Mn⁺发生配位作用以促进惰性金属M失去电子，降低其功函数，使得惰性金属实现与活泼碱金属类似的N型掺杂效果，提高电子传输材料的传输特性，降低电子的注入势垒，增强电子的注入。

03
08
07
06
05
04
02
01