



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102782083 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 14

(21) 申请号 201080049076. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 09. 10

G09K 11/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

12/557, 316 2009. 09. 10 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 04. 23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/048486 2010. 09. 10

(87) PCT申请的公布数据

W02011/032010 EN 2011. 03. 17

(71) 申请人 住友化学株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 陈建平 J·D·麦克肯齐

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 郭辉

权利要求书 4 页 说明书 6 页 附图 7 页

(54) 发明名称

聚合物电致发光油墨中的离子盐混合物

(57) 摘要

本发明的发光油墨包含为获得优良的离子迁移率、热稳定性、与发光聚合物的相容性、在油墨溶剂中的优良溶解度和电化学稳定性而选取的多种盐,改善了电致发光油墨的性能。由于一种盐可能无法包含必需的所有性质,因此基于不同盐类的物理和化学性质而选择了这些盐的组合。当多种盐掺入发光聚合物层后,器件的寿命和整体性能都得到了提高。

1. 一种可印刷的电致发光油墨,包含:
 - (a) 电致发光有机材料;
 - (b) 多种盐,每种盐含有一种阳离子和一种阴离子,此多种盐具有至少两种阳离子或两种阴离子,(i) 第一种阳离子或阴离子选自分子量小于 250 克 / 摩尔的阳离子和分子量小于 150 克 / 摩尔的阴离子,(ii) 第二种阳离子或阴离子选自分子量至少比第一种阳离子高 5% 的阳离子和分子量至少比第一种阴离子高 2% 的阴离子;
 - (c) 有机溶剂;以及
 - (d) 离子导电材料
2. 如权利要求 1 所述的油墨,其特征在于,所述第二种阳离子的分子量至少比第一种阳离子的分子量高 40%。
3. 如权利要求 1 所述的油墨,其特征在于,所述第二种阴离子的分子量至少比第一种阴离子的分子量高 60%。
4. 如权利要求 1 所述的油墨,其特征在于,至少一种所述盐的熔点低于 100°C。
5. 如权利要求 4 所述的油墨,其特征在于,至少一种所述盐的熔点低于 85°C。
6. 如权利要求 5 所述的油墨,其特征在于,至少一种所述盐的熔点低于 25°C。
7. 如权利要求 1 所述的油墨,其特征在于,所述第一种阴离子的分子量低于 90 克 / 摩尔。
8. 如权利要求 1 所述的油墨,其特征在于,至少一种所述阳离子选自锂、铯、钙、锶、钡、铷、镁、钠、钾、咪唑鎓、吡啶鎓、吡咯烷鎓、吡唑鎓、吡啶、磷、铵、胍基、铀、硫脲鎓、铊、铍、四甲基铵、四乙基铵、四丁基铵、四戊基铵、四己基铵、四庚基铵、吗啉鎓和哌啶鎓。
9. 如权利要求 1 所述的油墨,其特征在于,至少一种所述阴离子选自烷基硫酸盐、甲苯磺酸盐、甲基磺酸盐、三氟甲基磺酸盐、二(三氟甲基磺酰)亚胺、六氟化磷、四氟化硼、有机硼酸盐、硫氰酸盐、二氰胺、高氯酸盐、四氰硼酸盐、三氟醋酸盐、三(五氟乙基)三氟磷酸盐、二[草酸(2-)]硼酸盐、氨基磺酸盐、二[1,2-苯二油酸(2-)-0,0']硼酸盐和卤化物。
10. 如权利要求 1 所述的油墨,其特征在于,至少一种所述阳离子或阴离子含有芳香基团。
11. 如权利要求 1 所述的油墨,其特征在于,所述有机溶剂为邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、氯苯、二氯苯、甲苯、苯甲醚、环己酮、环戊酮、异丙基苯、四氢呋喃、二氧六环、苯甲酸甲酯、甲基苯甲醚、乙腈、氯仿、三氯苯、二甲基甲酰胺、二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮或其混合物。
12. 如权利要求 1 所述的油墨,其特征在于,可溶的所述电致发光有机材料为共轭聚合物。
13. 如权利要求 12 所述的油墨,其特征在于,所述共轭聚合物包括聚芴、聚乙烯吡啶、聚噻吩、聚苯、聚葱、聚噻吩、螺环化合物、聚吡啶、聚亚乙烯苯、聚苯并吡啶、聚亚乙炔苯或聚苯并噻吩。
14. 如权利要求 1 所述的油墨,其特征在于,所述离子导电材料包括具有选自环氧乙烷、环氧丙烷、二甲基硅氧烷、甲醛、环氧氯丙烷、磷腈、双-(甲氧基乙氧基乙氧基)磷腈、氧杂环丁烷、四氢呋喃、1,3-二氧戊烷、哌嗪、丁二酸乙二醇酯、环硫乙烷、环硫丙烷、寡(乙氧基)甲基丙烯酸酯、寡(乙氧基)甲醛和寡(乙氧基)环三磷腈的结构单元的聚合物。

15. 如权利要求 1 所述的油墨,其特征在于,可溶的所述电致发光有机材料是一种嵌入电荷输送聚合物中的有机生色团。

16. 如权利要求 1 所述的油墨,其特征在于,可溶的所述电致发光有机材料包含一种磷光金属配合物。

17. 一种可印刷的电致发光油墨,包含:

(a) 可溶性电致发光有机材料;

(b) 多种盐,每种盐含有一种阳离子和一种阴离子,其中第一种盐的熔点低于 100°C,第二种盐的熔点高于 100°C,第一种盐和第二种盐的熔点差至少为 10°C;

(c) 有机溶剂;以及

(d) 离子导电材料。

18. 如权利要求 17 所述的油墨,其特征在于,所述多种盐至少含有第一种阳离子和第二种阳离子,并且第二种阳离子的分子量至少比第一种阳离子的分子量高 40%。

19. 如权利要求 17 所述的油墨,其特征在于,所述多种盐至少含有第一种阴离子和第二种阴离子,并且第二种阴离子的分子量至少比第一种阴离子的分子量高 60%。

20. 如权利要求 17 所述的油墨,其特征在于,至少一种所述盐的熔点低于 100°C。

21. 如权利要求 20 所述的油墨,其特征在于,至少一种所述盐的熔点低于 85°C。

22. 如权利要求 21 所述的油墨,其特征在于,至少一种所述盐的熔点低于 25°C。

23. 如权利要求 17 所述的油墨,其特征在于,所述第一种阴离子的分子量低于 90 克/摩尔。

24. 如权利要求 17 所述的油墨,其特征在于,至少一种所述阳离子选自锂、铯、钙、锶、钡、铷、镁、钠、钾、咪唑鎓、吡啶鎓、吡咯烷鎓、吡唑鎓、吡唑、磷、铵、胍基、铀、硫脲基、铈、铵、四甲基铵、四乙基铵、四丁基铵、四戊基铵、四己基铵、四庚基铵、吗啉鎓和哌啶鎓。

25. 如权利要求 17 所述的油墨,其特征在于,至少一种所述阴离子选自烷基硫酸盐、甲苯磺酸盐、甲基磺酸盐、三氟甲基磺酸盐、二(三氟甲基磺酰)亚胺、六氟化磷、四氟化硼、有机硼酸盐、硫氰酸盐、二氰胺、高氯酸盐、四氟硼酸盐、有机硼酸盐、硫氰酸盐、二氰胺、高氯酸盐、四氰硼酸盐、三氟醋酸盐、三(五氟乙基)三氟磷酸盐、二[草酸(2-)]硼酸盐、氨基磺酸盐、二[1,2-苯二油酸(2-)-0,0']硼酸盐和卤化物。

26. 如权利要求 17 所述的油墨,其特征在于,至少一种所述阳离子或阴离子含有芳香基团。

27. 如权利要求 17 所述的油墨,其特征在于,所述有机溶剂为邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、氯苯、二氯苯、甲苯、苯甲醚、环己酮、环戊酮、异丙基苯、四氢呋喃、二氧六环、苯甲酸甲酯、甲基苯甲醚、乙腈、氯仿、三氯苯、二甲基甲酰胺、二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮或其混合物。

28. 如权利要求 17 所述的油墨,其特征在于,所述可溶性电致发光有机材料为共轭聚合物。

29. 如权利要求 28 所述的油墨,其特征在于,所述共轭聚合物材料包括聚芴、聚乙烯吡唑、聚噻吩、聚苯、聚萘、聚噻吩、聚螺环化合物、聚吡唑、聚亚乙烯苯、聚苯并吡唑、聚亚乙炔苯或聚苯并噻吩。

30. 如权利要求 17 所述的油墨,其特征在于,所述离子导电材料包括具有选自环氧乙

烷、环氧丙烷、二甲基硅氧烷、甲醛、环氧氯丙烷、磷腈、双-(甲氧基乙氧基乙氧基)磷腈、氧杂环丁烷、四氢呋喃、1,3-二氧戊烷、哌嗪、丁二酸乙二醇酯、环硫乙烷、环硫丙烷、寡(乙氧基)甲基丙烯酸酯、寡(乙氧基)甲醛和寡(乙氧基)环三磷腈的结构单元的聚合物。

31. 如权利要求 17 所述的油墨,其特征在于,所述可溶性电致发光有机材料是一种嵌入电荷输送聚合物中的有机生色团。

32. 如权利要求 17 所述的油墨,其特征在于,所述可溶性电致发光有机材料包含一种磷光金属配合物。

33. 一种可印刷的电致发光油墨,包含:

(a) 电致发光有机材料;

(b) 有机溶剂;

(c) 离子导电材料;

(d) 多种盐,每种盐含有一种阳离子和一种阴离子,该多种盐含有至少两种以下组别中的成分:

(i) 第一组,包括含碱金属、二价金属、铵基团、烷基铵基团、环状碳基团或含氮基团的阳离子;

(ii) 第二组,包括含三氟甲基基团、硫基团或含卤化物的无机基团的阴离子;和

(iii) 第三组,包括含芳香族基团的阳离子和阴离子。

34. 如权利要求 33 所述的油墨,其特征在于,包含两种阳离子,其分子量差异按分子量较小的阳离子计,大于 5%。

35. 如权利要求 34 所述的油墨,其特征在于,所述两种阳离子其分子量差异按分子量较小的阳离子计,大于 40%。

36. 如权利要求 33 所述的油墨,其特征在于,包含两种阴离子,其分子量差异按分子量较小的阴离子计,大于 2%。

37. 如权利要求 36 所述的油墨,其特征在于,所述两种阴离子其分子量差异按分子量较小的阴离子计,大于 60%。

38. 如权利要求 33 所述的油墨,其特征在于,至少一种所述盐的熔点低于 100°C。

39. 如权利要求 38 所述的油墨,其特征在于,至少一种所述盐的熔点低于 85°C。

40. 如权利要求 39 所述的油墨,其特征在于,至少一种所述盐的熔点低于 25°C。

41. 如权利要求 33 所述的油墨,其特征在于,两种盐的熔点差至少为 10°C。

42. 如权利要求 33 所述的油墨,其特征在于,至少一种所述阳离子的分子量低于 250 克/摩尔。

43. 如权利要求 33 所述的油墨,其特征在于,至少一种所述阴离子的分子量低于 150 克/摩尔。

44. 如权利要求 43 所述的油墨,其特征在于,至少一种所述阴离子的分子量低于 90 克/摩尔。

45. 如权利要求 33 所述的油墨,其特征在于,所述第二组的阴离子选自六氟化磷、四氟化硼和高氯酸盐。

46. 如权利要求 33 所述的油墨,其特征在于,所述第一组的阳离子选自四甲基铵、四乙基铵、四丁基铵、四戊基铵、四己基铵(THA⁺)和四庚基铵。

47. 如权利要求 33 所述的油墨,其特征在于,所述第二组的阴离子选自甲基磺酸盐、三氟甲基磺酸盐、二(三氟甲基磺酰)亚胺。

48. 如权利要求 33 所述的油墨,其特征在于,所述第三组的阳离子或阴离子选自三苄基-n-辛基铵和四苯基硼酸盐。

49. 如权利要求 33 所述的油墨,其特征在于,所述有机溶剂为邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、氯苯、二氯苯、甲苯、苯甲醚、环己酮、环戊酮、异丙基苯、四氢呋喃、二氧六环、苯甲酸甲酯、甲基苯甲醚、乙腈、氯仿、三氯苯、二甲基甲酰胺、二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮或其混合物。

50. 如权利要求 33 所述的油墨,其特征在于,所述可溶性电致发光有机材料为共轭聚合物。

51. 如权利要求 50 所述的油墨,其特征在于,所述共轭聚合物材料包括聚芴、聚乙烯咔唑、聚噻吩、聚苯、聚萘、聚噻吩、螺环化合物、聚吡唑、聚亚乙烯苯、聚苯并吡唑、聚亚乙炔苯或聚苯并噻吩基团。

52. 如权利要求 33 所述的油墨,其特征在于,所述离子导电材料包括具有选自环氧乙烷、环氧丙烷、二甲基硅氧烷、甲醛、环氧氯丙烷、磷腈、双-(甲氧基乙氧基乙氧基)磷腈、氧杂环丁烷、四氢呋喃、1,3-二氧戊烷、哌嗪、丁二酸乙二醇酯、环硫乙烷、环硫丙烷、寡(乙氧基)甲基丙烯酸酯、寡(乙氧基)甲醛和寡(乙氧基)环三磷腈的结构单元的聚合物。

53. 如权利要求 33 所述的油墨,其特征在于,所述可溶性电致发光有机材料是一个嵌入于电荷输送聚合物中的有机生色团。

54. 如权利要求 33 所述的油墨,其特征在于,所述可溶性电致发光有机材料包含一种磷光金属配合物。

聚合物电致发光油墨中的离子盐混合物

技术领域

[0001] 本发明涉及电活性的（例如共轭的）含聚合物的组合物及其在发射（即光发射）器件和显示器中的应用。更具体地说，本发明涉及用于生产聚合物发光器件的制造方法（即印刷），以及在丝网印刷工艺中用于改善含聚合物油墨的方法和组合物。通过使用盐添加剂的混合物，可制得一种基于聚合物的电致发光油墨，其印刷性、电致发光均匀性、工作电压和寿命均得到改善。

背景技术

[0002] 电致发光聚合物是一类当置于两个合适的电极之间并且施加足够的电压时可以发光的材料。许多电致发光器件已被报道，这些器件使用有机材料作为夹在两个电极之间的活性发光层。例如，VanSlyke 等人在美国专利 4,539,507 中公开了在两个触点之间夹有两层有机小分子真空-升华薄膜的双分子层器件。但是，此有机小分子在基于溶液的处理中是不可印刷的。Friend 等人在一个相关的专利（美国专利 5,247,190）中公开了一个器件，此器件中的两个电极间夹有由至少一种共轭聚合物制成的致密的聚合物薄膜。随后，Braun 等人在美国专利 5,408,109 中公开了可使用可溶性电致发光聚合物制得高亮度发光器件，其结果表明使用廉价的基于溶液的大气处理技术（例如喷墨印刷术、卷盘到卷盘印刷术或丝网印刷术）来制造发光显示器可能是可行的。然而，高效器件的运作需要使用低功函金属，例如钙，它们在大气处理（即印刷）条件下不稳定。

[0003] Pei 等人描述了一种聚合物发光电化学电池（美国专利 5,682,043），其中包含固态电解质和盐，用于经离子转运进行电化学掺杂有机电致发光层（例如共轭聚合物）。该系统实现了不依赖于使用低功函金属的高效器件运作。这项工作之后，Cao 等人在美国专利 5,965,281 和 6,284,435 中揭示了有机阴离子表面活性剂无需经过聚合物膜的离子传输即可达到类似的效果。本段中提到的专利公开了许多本发明中有用的阴离子和阳离子，其内容被纳入本说明书作为参考。在理论上，电化学掺杂或阴离子表面活性剂可用于制造电致发光聚合物器件，该器件将与大气条件下的基于液相的处理完全兼容。然而，这些专利中讨论的电致发光聚合物溶液不易用于许多完全基于液相的制造工艺，例如丝网印刷和凹版印刷，还有，其寿命有限。

[0004] 丝网印刷是低价制造大面积电致发光显示器中最有前景的方法之一。Topp 等人（美国专利 4,665,342）已将丝网印刷成功应用于制造大面积无机磷基电致发光显示器。Victor 等人（美国专利 7,115,216）报道了借助充分可印刷的阴极，丝网印刷还可以用于制造基于聚合物的电致发光显示器。Carter 等人（美国专利 6,605,483）揭示了一种可印刷的电致发光油墨的制造方法，此方法通过使用可溶的或可分散的添加剂，如凝胶缓凝剂、高沸点溶剂和离子掺杂剂，提高了丝网的可印刷性并改善了电致发光聚合物溶液的性能。尽管如此，这些油墨仍然有着启动缓慢、寿命较低及充分印刷时工作电压较高的缺点。

[0005] 发明概述

[0006] 目前对具有快速开关速度和长寿命的可印刷聚合物发光油墨存在需求。一些因素

限制了油墨的寿命,其中包括共轭发光聚合物的离子过度掺杂,电极和发光聚合物层间的低劣界面以及发光聚合物和电解质间的相分离。此外,掺杂分布的不平衡会导致电子/空穴的失衡和低量子效率,并且可将光发射区域向靠近器件电极的淬灭点移动。因此,需要有效平衡掺杂分布的电化学稳定性增强的离子掺杂剂或盐。然而,对于控制掺杂分布可能是最适的盐却可能不具备足够的活动性来实现快速启动,而可实现快速启动的盐却可能无法与聚合物充分相容以减小相分离程度。所选择的用以提供不同性能的盐混合物可提供调整各所需性能的能力,从而实现器件性能的优化。之前的关于发光聚合物器件的研究中使用了含有三氟甲磺酸基团的混合阴离子,但是其寿命不长。Pei 等人要求保护不同盐的混合物,但是没有认识到可调整盐的混合物以优化器件性能。在这里,我们证明通过仔细选取不同离子特性种类的混合阳离子和阴离子,可以延长器件的寿命。

[0007] 本发明使用含多种盐的新型发光油墨配方以改善电致发光油墨的性能。此多种盐的混合物需要具有良好的离子迁移率、热稳定性、与发光聚合物的相容性、在油墨溶剂中的良好溶解度以及电化学稳定性的数种盐。由于一种盐可能无法包含所有必需的性质,因此本发明基于不同盐类的物理和化学性质(例如它们的离子迁移率或电化学稳定性),选择了这些盐的组合。此外,所选择的带有芳香基团的盐具有与发光聚合物较好的相容性。采用不同盐的组合作为电致发光油墨配方,由这些油墨配方制得全丝网印刷器件。实验结果表明当多种盐掺入发光聚合物层时,器件的寿命和整体器件性能得到了提高。

[0008] 附图的简要说明

[0009] 图 1 显示一个简化的聚合物电致发光器件;

[0010] 图 2 显示单一盐油墨的器件性能;

[0011] 图 3 显示二元盐组合油墨的器件性能;

[0012] 图 4 显示第二个二元盐组合油墨的器件性能;

[0013] 图 5 显示三元盐组合油墨的器件性能;

[0014] 图 6 显示四元盐组合油墨的器件性能;

[0015] 图 7 为各实施例油墨配方中所使用的盐的结构图。

[0016] 发明详述

[0017] 电致发光聚合物溶液的定义为包含可溶性电致发光(共轭)聚合物,该聚合物以 0.3%至 5%重量百分比混合于合适的溶剂中。一个实施例涉及将 0.8%的 Merck Super Yellow 混合于一种有机试剂(例如间二甲苯和氯苯)中,形成电致发光聚合物溶液。电致发光共轭聚合物的例子包括聚芴、聚亚乙烯苯、聚亚乙炔苯、聚乙烯吡啶、聚噻吩、聚苯、聚葱和螺环化合物。溶剂的例子包括邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、氯苯、二氯苯、甲苯、苯甲醚、环己酮、环戊酮、异丙基苯、四氢呋喃、二氧六环、苯甲酸甲酯、甲基苯甲醚、乙腈、氯仿、三氯苯、二甲基甲酰胺、二甲亚砜和 N-甲基吡咯烷酮。电致发光聚合物可以添加至混合溶剂中。

[0018] 可印刷的电致发光聚合物油墨定义为包含电致发光聚合物溶液的混合物,可包含其他(非发光)聚合物和多种离子表面活性剂和/或盐。离子盐的代表值是离子盐为电致发光聚合物重量的 1%至 10%。非电致发光聚合物的代表值是其分子量介于 50,000 和 10,000,000 之间,根据相对溶解度和分子量的不同以电致发光聚合物重量的 2%至 100%加入电致发光聚合物溶液中。下面给出作为丝网印刷电致发光聚合物油墨例子的其他聚合

物添加剂和优选的盐,及由此产生的器件的性能。这些油墨的衍生物已经被证明可以制造高性能的凹版印刷的和可涂布的发光聚合物 (LEP) 油墨。本发明还适用于棒式涂布、凹版印刷、喷涂、柔版印刷、模具涂层、狭缝涂层、喷墨印刷以及其他沉积和印刷技术。

[0019] 电致发光聚合物溶液中添加各种分子量的非电致发光聚合物,可用于增加聚合物溶液的粘度或提高离子电导率。粘度太低的溶液会流出或渗出印花网板,从而会导致由于基板和印刷表面的墨流而引起的模糊边缘、图案结构的损失以及网板和基板间的粘结。可以通过使用各种分子量的聚合物添加剂来提高和控制溶液的粘度,从而改善其可印刷性。这种聚合物添加剂需满足几个条件:在电致发光聚合物的类似溶剂中,它应该是可溶的;在所选择的介质和工作条件下,它应该是电化学惰性的;它应该具有电子结构,由此不存在由电致发光聚合物至聚合物添加剂的显著的电荷转移;它应该有足够大的能带隙,由此聚合物添加剂不会显著地吸收电致发光聚合物的光发射;最后,聚合物添加剂应该有足够高的热分解温度,从而在加热和/或施加真空于薄膜除去溶剂后,它在电致发光聚合物膜内仍然可以保持固态。可使用的聚合物包括离子导电材料,例如含有环氧乙烷、环氧丙烷、二甲基硅氧烷、甲醛、环氧氯丙烷、磷腈、双-(甲氧基乙氧基乙氧基)磷腈、氧杂环丁烷、四氢呋喃、1,3-二氧戊烷、氮杂环丙烷、丁二酸乙二醇酯、环硫乙烷、环硫丙烷、寡(乙氧基)甲基丙烯酸酯、寡(乙氧基)甲醛、寡(乙氧基)环三磷腈这些结构单元的均聚物或共聚物及其混合物。

[0020] 具有不同离子尺寸的多种盐类有助于实现将复合区域从任一个界面转移所需的更好的离子掺杂分布平衡,从而提高寿命和效率。具有不同迁移率的盐类的组合还可以用于实现器件更快的启动,同时维持较长的寿命,这通常与电化学稳定性较好和少移动的盐类相关。少移动的芳香盐与 LEP 具有更好的相容性而产生较好的发光效率,其可以与更具移动性的非芳香盐类相结合以实现快速启动。对具有所需性质的特定盐类的选择分为三组:

[0021] 第一组:基于离子迁移率的离子掺杂盐组合的选择

[0022] 相比体积庞大的阴离子或阳离子的盐,有较小阴离子或阳离子的盐趋向于具有更好的流动性。较易移动的盐导致了较快的启动速度和较低的初始工作电压。具有较小阴离子的盐的例子包括那些具有如下阴离子的盐:卤化物(氟、溴、氯和碘)、六氟化磷(PF_6^-)、四氟化硼(BF_4^-)、有机硼酸盐、硫氰酸盐、二氰胺、烷基硫酸盐、甲苯磺酸盐、甲基磺酸盐、三氟甲基磺酸盐、二(三氟甲基磺酰)亚胺、四氰硼酸盐、三氟醋酸盐、三(五氟乙基)三氟磷酸盐、二[草酸(2-)]硼酸盐、氨基磺酸盐、二[1,2-苯二油酸(2-)-0,0']硼酸盐和高氯酸盐(ClO_4^-)。具有移动阳离子的盐的例子包括具有如下阳离子的盐:碱金属(例如锂、钠、钾、铷和铯)、二价金属(例如镁、钙、锶和钡)、含小侧链的氨基盐(例如铵(NH_4^+))、四甲基铵(TMA^+)、四乙基铵(TEA^+)、四丁基铵(TBA^+)、四戊基铵(TPA^+)、四己基铵(THA^+)、四庚基铵(THPA^+)、芳香氨基阳离子(衍生自咪唑、吡啶、吡咯、吡唑等)、吗啉鎓、哌啶鎓、磷、铈和胍基。为离子迁移而选择的盐可以有移动阳离子和阴离子或者是可用于获得含高迁移率阳离子和阴离子配方的盐的混合物。表 1 显示一些此处感兴趣的以及在后面实施例中使用的离子掺杂盐的物理性质。

[0023] 表 1

[0024]

盐	分子量	熔点 (°C)	氯苯中的溶 解度	阴离子组 的水解 稳定性	与 LEP 芳香 族主链的 相容性	与 LEP 非芳 香族侧链的 相容性
THAPF ₆	500	135	室温下可溶	差	差	好
TBATf	391	112	室温下可溶	好	差	好
BzOAPF ₆	545	89	室温下可溶	差	好	好
THPABPh ₄	730	142	80°C下可溶	尚可	好	好

[0025] 一个用于比较离子掺杂剂迁移率的有用参数是分子量。如前所述,结合一定程度的移动离子以利于实现快速启动和降低启动电压,同时还可以维持长期的总亮度和电压寿命。这可能是一种协同效应,因为降低启动电压除了具有较低的自身工作电压的一般优势之外,还可以避免器件材料和接口/界面的老化,从而得到较长的整体寿命。掺杂剂混合物中低至6%基于小离子分子量的阳离子差异(四庚基铵(THPA)阳离子相对于三苄基-n-辛基铵(BzOA))是有利的,而较大质量和尺寸差异会更有利,例如四庚基铵阳离子相对于四丁基阳离子的情况,其具有约46%的质量差异和约242克/摩尔的较小分子量阳离子。阴离子也是如此,阴离子的尺寸和分子量差异也是有利的。对于含有三氟甲基磺酸和六氟磷酸盐的掺杂混合物,阴离子尺寸差异具有约3%的分子量差异和约145克/摩尔的较小分子量阴离子。含有更小尺寸和更低分子量阴离子(例如约87克/摩尔分子量的四氟化硼)的组合也是有利的。

[0026] 熔融温度的测试可用于评估较快运作、较高效移动性的掺杂剂。尤其是可快速离解的离子掺杂剂的存在提供了在启动初始室温下和器件稳定运行的温度下(例如从-20°C到85°C)可迅速移动的组分。在这些温度范围内,离子盐是液态的,有时通常称作“离子液体”,其更通常定义为熔点相对较低(低于100°C)的盐。掺杂剂混合体系(二元、三元或四元)中,包含至少一种与其他熔点较高的掺杂剂相混合的熔点低于100°C的离子掺杂剂,这是非常有利的。

[0027] 第2组:为离子稳定性对盐类的选择

[0028] 导致最大离子迁移率和最低初始工作电压的盐,在电化学上可能不是最稳定的。为了提高使用寿命,可以选择阴离子或阳离子以提高其电化学的稳定性。具有较好稳定性的阴离子的一个例子为三氟甲基磺酸根(CF₃SO₃⁻,又称作三氟甲磺酸根(triflate, TF⁻))、二(三氟甲基磺酰)亚胺(TFSI⁻)以及相关的含三氟甲磺酸根的阴离子。三氟甲磺酸根阴离子是一个非常稳定的多原子离子,是已知最强酸之一三氟甲磺酸的共轭碱。具有较好电化学稳定性的阳离子的例子包括环状阳离子,例如吡咯鎓、哌啶鎓,及诸如四甲基铵(TMA⁺)、四乙基铵(TEA⁺)、四丁基铵(TBA⁺)、四戊基铵(TPA⁺)、四己基铵(THA⁺)和四庚基铵的脂肪族含氮阳离子。为稳定性而选择的盐可以包含电化学稳定性较好的阳离子和阴离子或可用来获得较稳定阳离子和阴离子的新组合的混合盐。

[0029] 第3组:为聚合物相容性对盐类的选择

[0030] 当添加至含芳香族主链的聚合物中时,许多离子掺杂剂(例如那些包含四己

基六氟磷酸铵离子的离子掺杂剂)的脂肪族性质可导致相分离。可以通过添加含有芳香族的阴离子或阳离子的盐而提高相容性。芳香族阳离子的例子为三苄基 -n- 辛基铵 (BzOA^+) 和苄基三 (n- 己基) 铵。芳香族阴离子的例子为四苯基硼酸根 (BPh_4^-) 和二 [1, 2-benzeneddiobate (2-)-0, 0'] 硼酸根。为相容性而选择的盐可含有芳香族阳离子和阴离子或可用于获得芳香族阳离子和阴离子的混合盐。

[0031] 虽然为了较低电压和长久寿命的器件运作而维持离子掺杂剂的浓度于某个总体水平的做法可能是理想的,但是在油墨溶液或固态含电解质膜中,一些有用的离子掺杂盐(例如四丁基铵和金属阳离子)的最大溶解度可能会比较低。因此,将一定量的溶解性较差但有用(例如可能有较高迁移性)的盐与另外的溶解度较高的盐合用是有利的,从而达到较佳的总体离子掺杂剂浓度。在一些情况下,高浓度可包括掺杂剂与发光聚合物的重量比高于 10%。

[0032] 优化混合盐组合的选择规则:

[0033] 为了优化性能,应选择包含一些在低温下离子迁移率快的阴离子和 / 或阳离子、一些电化学稳定性更好的阴离子和 / 或阳离子、一些与芳香族聚合物相容性强的阴离子和 / 或阳离子的盐的混合物。该混合物可包括上述的任何两组盐类中一种或一种以上盐,最好是包括三组盐类。

[0034] 图 1 是简化的聚合物电致发光器件的示意图。该器件采用银作为阴极 12, 铟锡氧化物 (ITO) 作为在基板 16 上的阳极 14, 以及含有离子导电聚合物——共轭发光聚合物和盐的掺杂的 LEP 18。

[0035] 实施例 1:基于单一盐的油墨配方

[0036] 在一个充满氮气的手套式操作箱中,将聚亚乙烯苯 (PPV) 黄色聚合物 (0.045 克, 重均分子量 1 百万, 默克公司)、聚环氧乙烷 (PEO) (0.018 克, 重均分子量 5 百万, Polyscience) 和四己基六氟磷酸铵 (THAPF_6) (5.7 毫克, Sigma-Aldrich) 混合于氯苯 (3 克) 和间二甲苯 (4.5 克) 溶剂中。充分混合后,将油墨从手套式操作箱中转移出来,对预先定型的用铟锡氧化物 (ITO) 涂层的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 基板进行丝网印刷,有效面积为 1 平方厘米。加热除去基板上的溶剂后,将由银浆得到的上电极 (银) 印在发光聚合物层上,完成器件的制造。随后,将此器件转移至氮气手套式操作箱内,在 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒定电流密度下进行测试。光电流和电压记录为时间的函数。此器件具有最大发光亮度为 $75\text{cd}/\text{m}^2$ 。图 2 显示了实施例 1 中的器件在 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下电压和亮度与时间的函数关系。

[0037] 实施例 2:基于二元盐的油墨配方 - 第一配方

[0038] 此油墨的配制方法和上述实施例 1 的方法类似,使用四丁基三氟甲基磺酸铵 (TBATf) 和 THAPF_6 的混合物。在 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒定电流密度下,其印刷的器件具有 $84\text{cd}/\text{m}^2$ 的最大发光 (见图 3)。

[0039] 实施例 3:基于二元盐的油墨配方 - 第二配方

[0040] 此油墨的配制方法和上述实施例 1 的方法类似,使用 THAPF_6 和三苄基 -n- 辛基六氟磷酸铵 (BzOAPF_6) 的混合物。在 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒定电流密度下,其印刷的器件具有 $78\text{cd}/\text{m}^2$ 的最大发光 (见图 4)。

[0041] 实施例 4:基于三元盐的油墨配方

[0042] 此油墨的配制方法和上述实施例 1 的方法类似,使用 TBATf 、 THAPF_6 和三苄

基-n-辛基六氟磷酸铵 (BzOAPF₆) 的混合物。在 2mA/cm² 的恒定电流密度下,其印刷的器件具有 94cd/m² 的最大发光 (见图 5)。

[0043] 实施例 5:基于四元盐的油墨配方

[0044] 此油墨的配制方法和上述实施例 1 的方法类似,使用 TBATf、THAPF₆、BzOAPF₆ 和四庚基四苯基硼酸铵 (THPABPh₄) 的混合物。在 2mA/cm² 的恒定电流密度下,其印刷的器件具有 108cd/m² 的最大发光 (见图 6)。

[0045] 表 2 提供了在实施例 1-6 中讨论的具有不同离子掺杂盐混合物的印刷器件的参数,包括一系列热性能、迁移率以及与迁移、发光聚合物的相容倾向。在表 2 中,最大亮度下的寿命转换成在 100cd/m² 亮度下的寿命,使用外推法 $t_{1/2} \times (L_{\max}/100)^y$, 其中 $t_{1/2}$ 是衰减到最大亮度一半时所用的时间, L_{\max} 是最大亮度, y 是一个指数,一般介于 1.2 到 2.1。对于这些器件,这个因素为 1.8。

[0046] 表 2

[0047]

实施例	盐	最大亮度 (Cd/m ²)	亮度效率 (Cd/A)	转换成 100 cd/m ² 的寿命 (h)
1	THAPF ₆	75	3.75	260
2	THAPF ₆ /TBATf	98	4.90	530
3	THAPF ₆ /BzOAPF ₆	78	3.75	>600
4	THAPF ₆ /TBATf/BzOAPF ₆	94	4.70	730
5	THAPF ₆ /TBATf/BzOAPF ₆ /THPABPh ₄	108	5.40	950

[0048] 上面给出的一些代表性实施方案和细节是为了对本发明加以阐明的目的,本领域技术人员将会明白,在不脱离所附权利要求中限定的发明范围情况下,本说明书中描述的方法和器件可作各种变化。

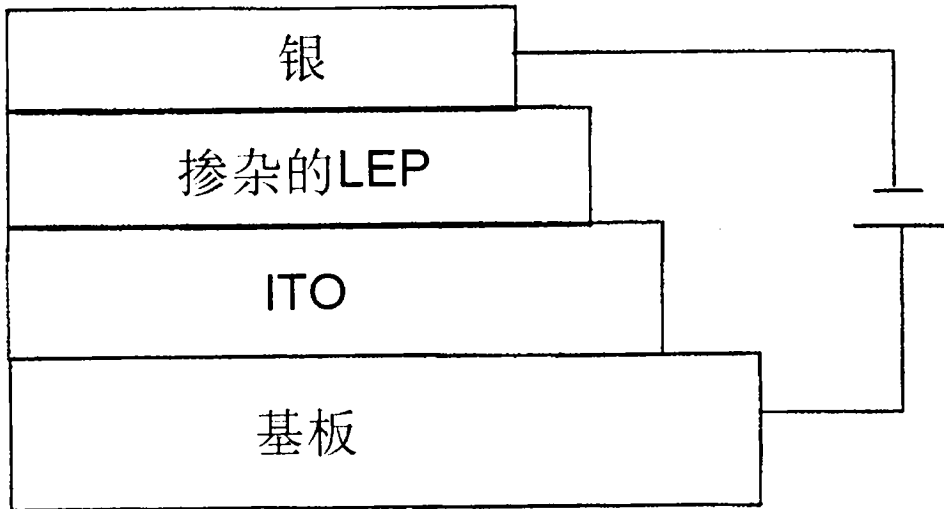


图 1

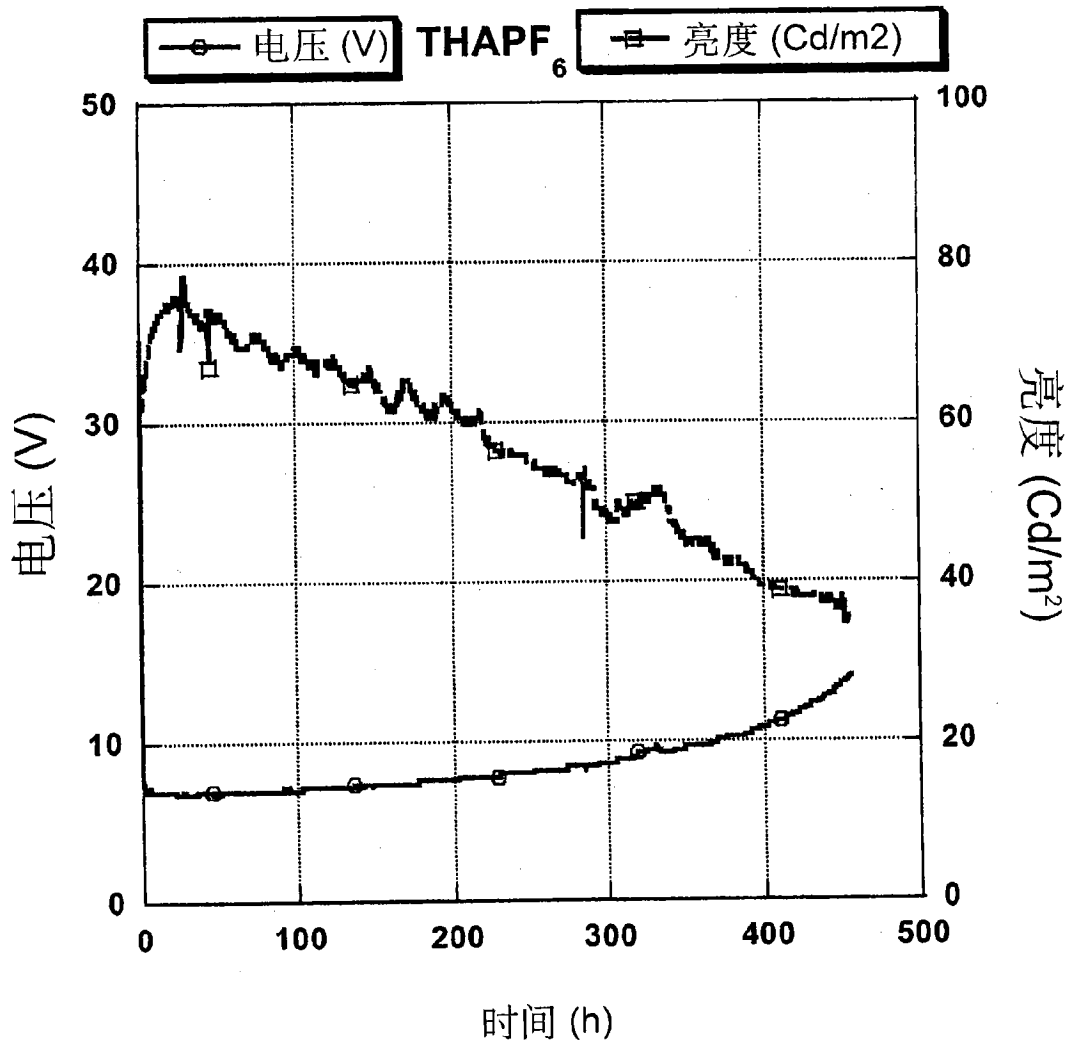


图 2

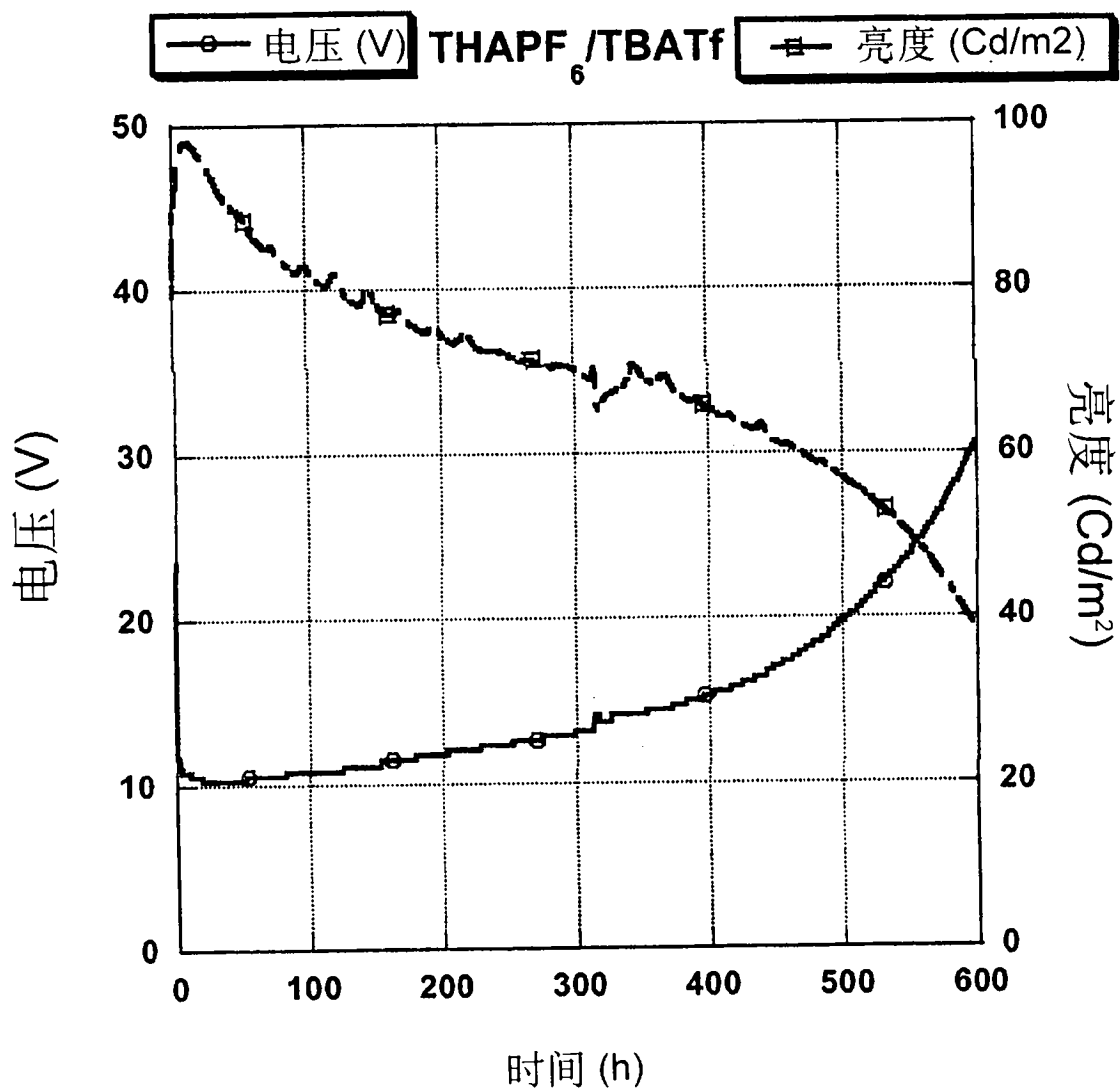


图 3

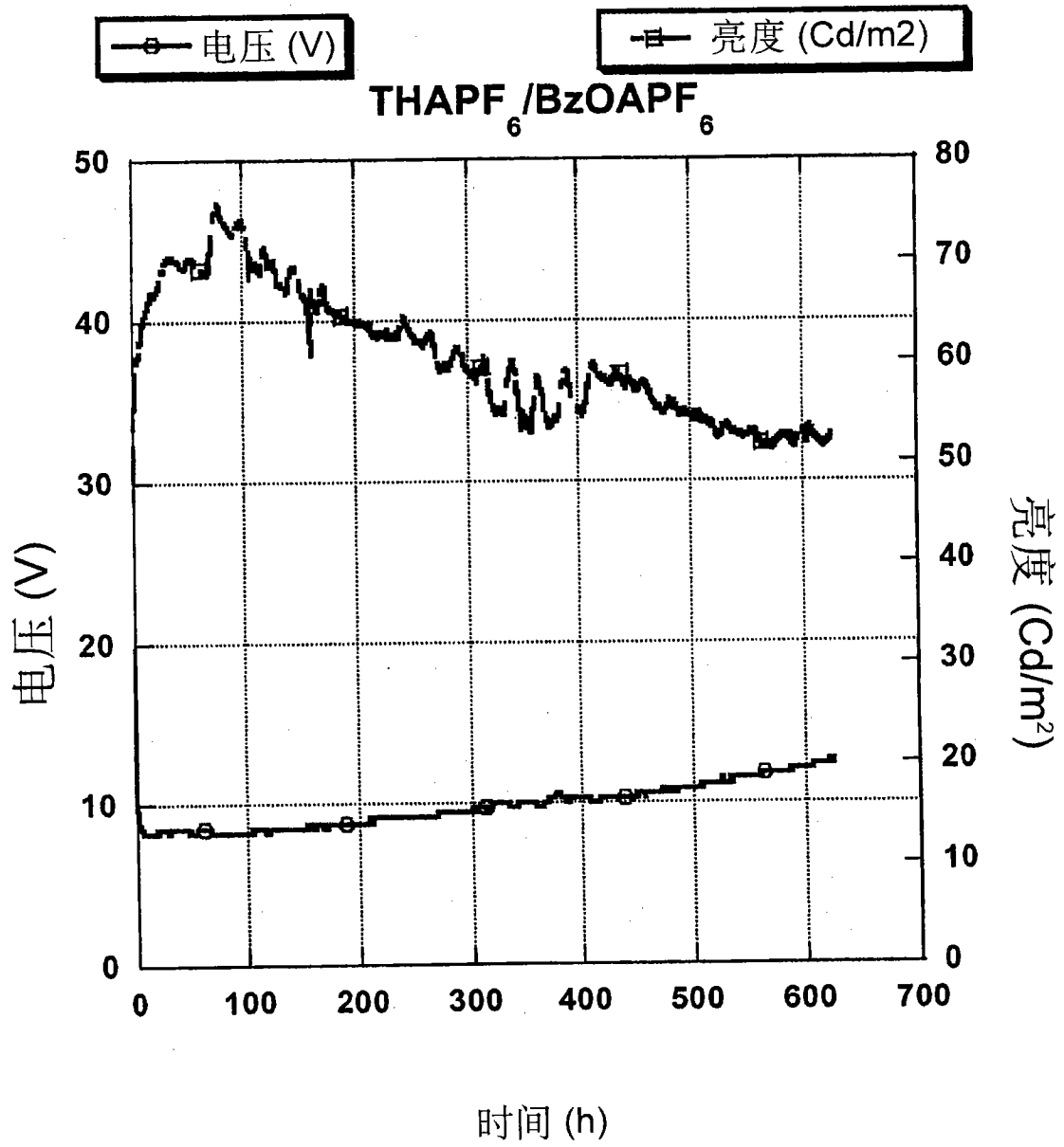


图 4

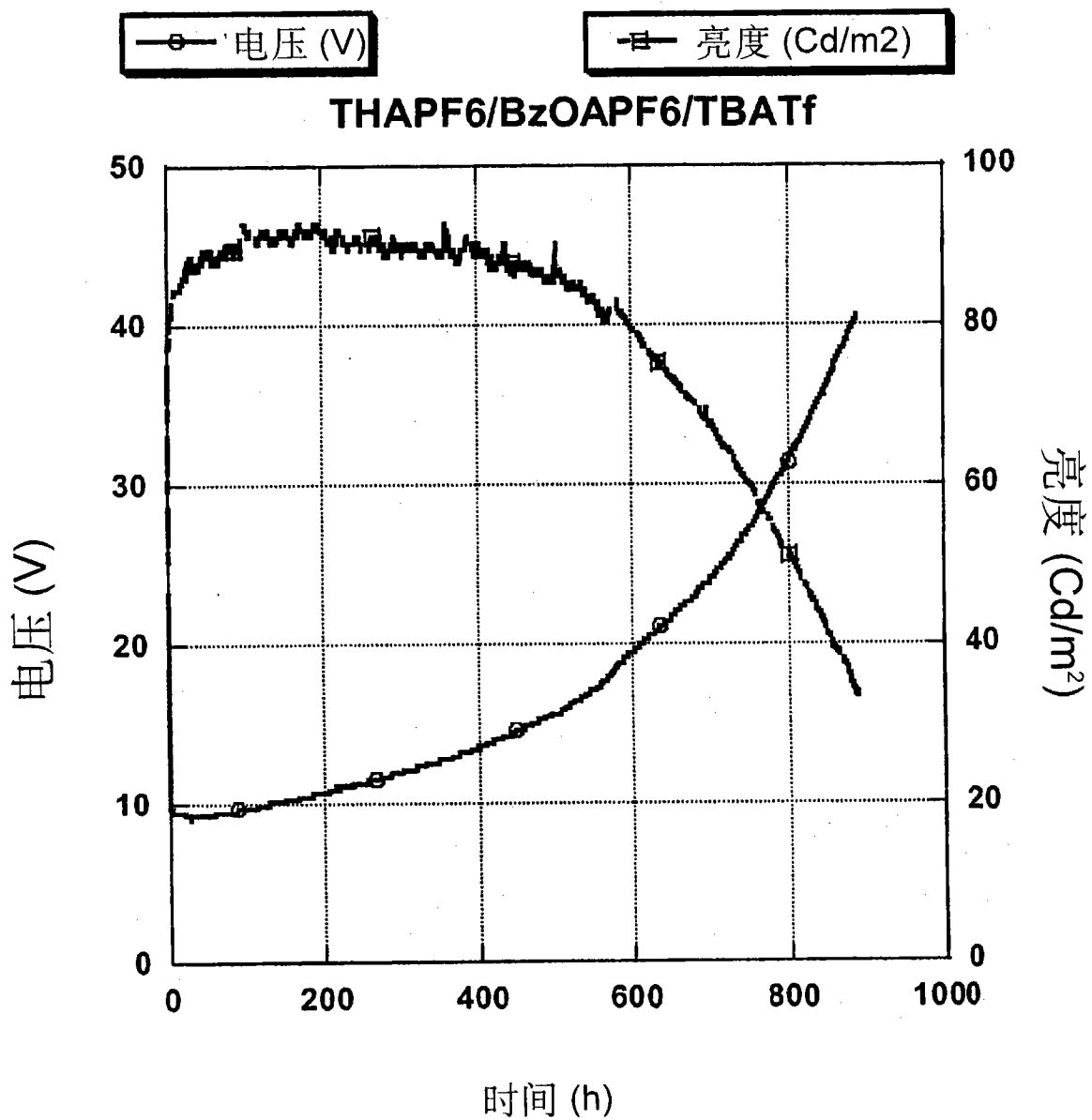


图 5

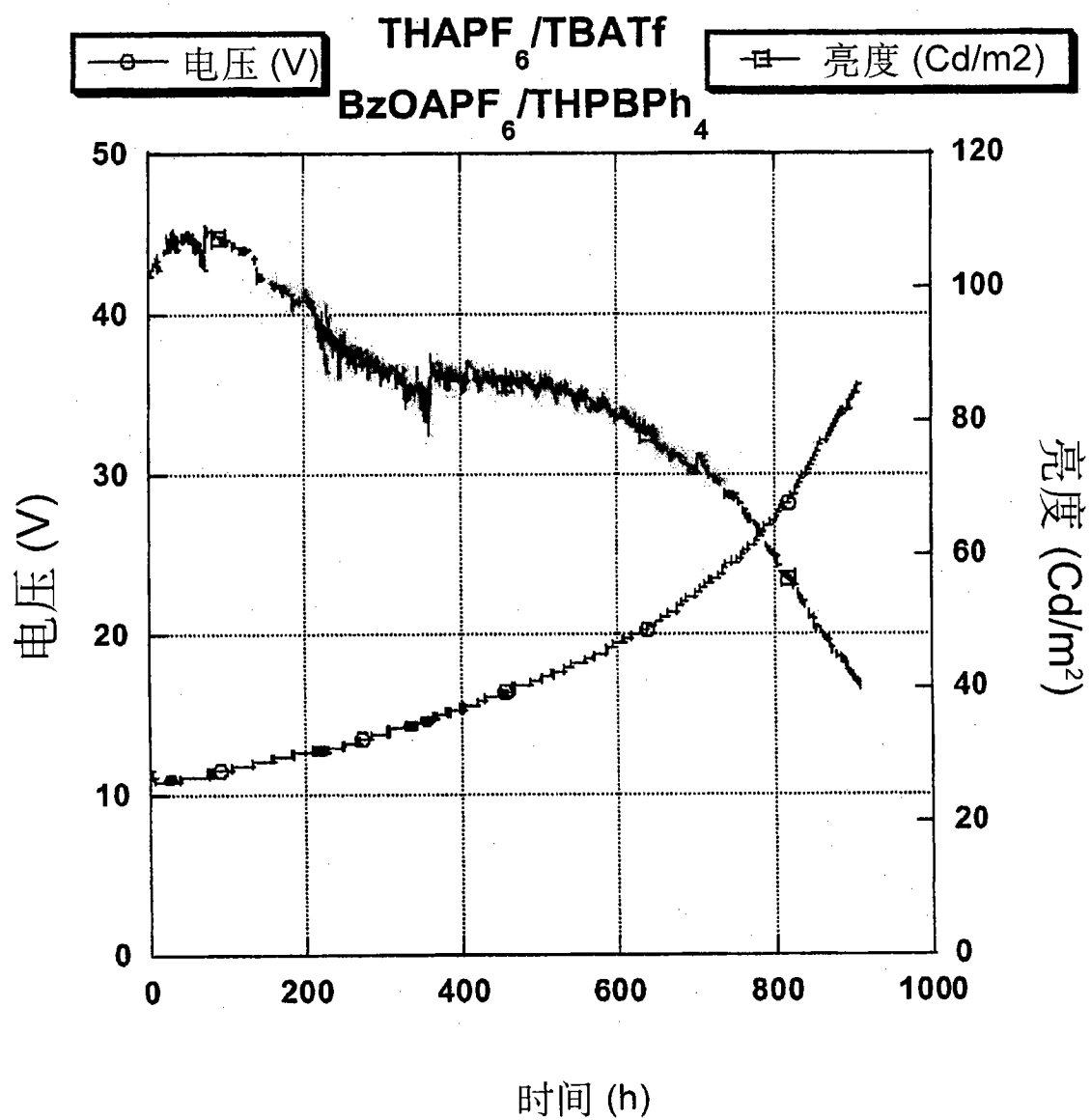


图 6

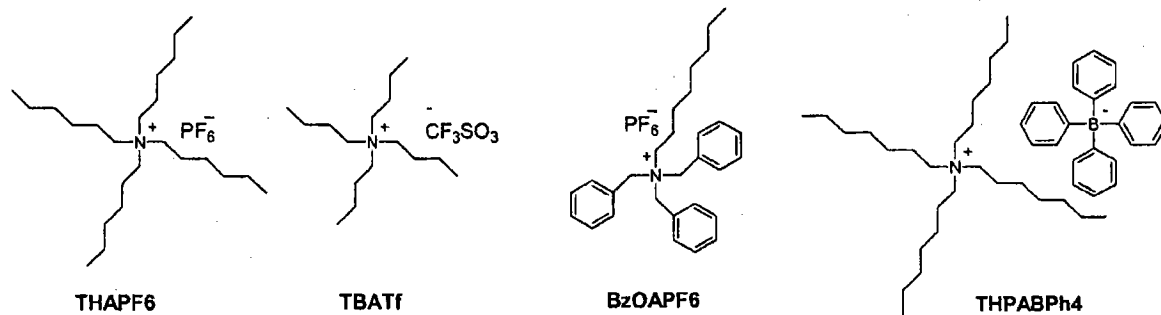


图 7

专利名称(译)	聚合物电致发光油墨中的离子盐混合物		
公开(公告)号	CN102782083A	公开(公告)日	2012-11-14
申请号	CN201080049076.3	申请日	2010-09-10
[标]申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	住友化学有限公司		
[标]发明人	陈建平 JD·麦克肯齐		
发明人	陈建平 J·D·麦克肯齐		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/5032 C09D11/50 C09K2211/1425 C09D11/10 C09K11/06		
代理人(译)	郭辉		
优先权	12/557316 2009-09-10 US		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明的发光油墨包含为获得优良的离子迁移率、热稳定性、与发光聚合物的相容性、在油墨溶剂中的优良溶解度和电化学稳定性而选取的多种盐，改善了电致发光油墨的性能。由于一种盐可能无法包含必需的所有性质，因此基于不同盐类的物理和化学性质而选择了这些盐的组合。当多种盐掺入发光聚合物层后，器件的寿命和整体性能都得到了提高。