

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H05B 33/26

H01B 1/12



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03123115.2

[43] 公开日 2003 年 10 月 29 日

[11] 公开号 CN 1452442A

[22] 申请日 2003.4.17 [21] 申请号 03123115.2

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

[30] 优先权

代理人 任宗华

[32] 2002.4.18 [33] US [31] 10/124,236

[71] 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 B·R·辛 李晓常 A·塞林格

权利要求书 7 页 说明书 9 页 附图 1 页

[54] 发明名称 用于有机发光装置的半导体空穴注入材料

[57] 摘要

本发明涉及有机发光装置(OLED)中的具有空穴传递能力的氧化的电荷传递材料。电荷传递化合物包括多于两个的三芳胺基，或包括至少一个三芳胺基和至少一个芴基，并部分与氧化剂，例如路易斯酸络合，氧化剂的含量优选为约 0.2 到约 20 的重量%。得到的电荷传递材料显示出良好的空穴传递特性和成膜特性。

1. 一种基本上无需聚合粘合剂而形成的，在有机发光装置中有空穴传递能力的氧化的电荷传递材料，包括

包括多于两个三芳胺基，或包括至少一个三芳胺基和至少一个芴基的电荷传递化合物，

以及与所述电荷传递化合物络合的氧化剂，其中所述部分电荷传递化合物不与上述氧化剂络合。

2. 权利要求1的氧化的电荷传递材料，其中上述氧化剂用式  $M_mX_n^-$  表示，其中

$M$ 是选自As、Sb、Au、Bi和P的金属，

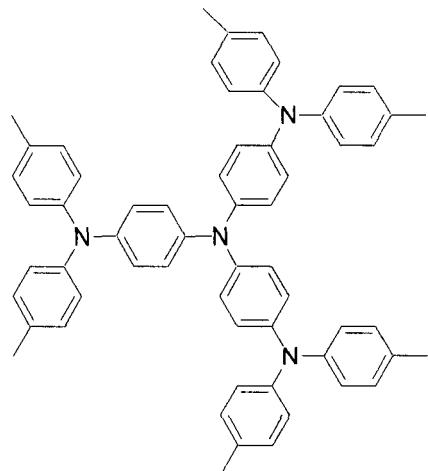
$X$ 是选自F、Cl、和Br的卤素，和

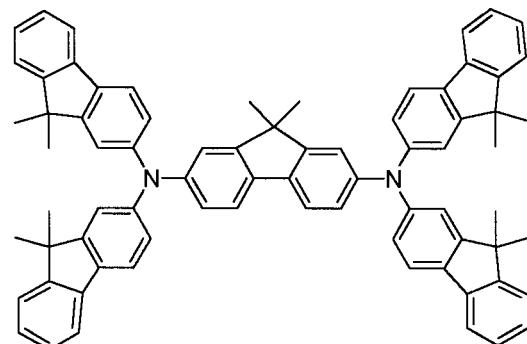
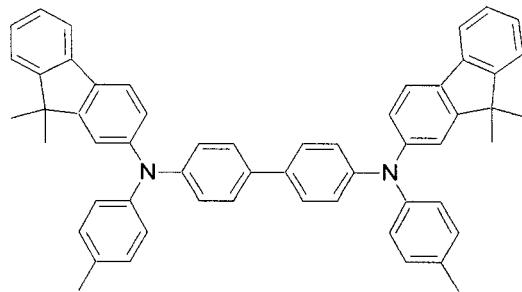
$m$ 和 $n$ 是符合相关金属和卤素的化合价的整数。

3. 权利要求2的氧化的电荷传递材料，其中所述氧化剂在所述电荷传递材料中的含量是约0.2到约20重量%。

4. 权利要求3的氧化的电荷传递材料，其中所述氧化剂是  $SbF_6^-$  、  $AuCl_4^-$  或  $AsF_6^-$  。

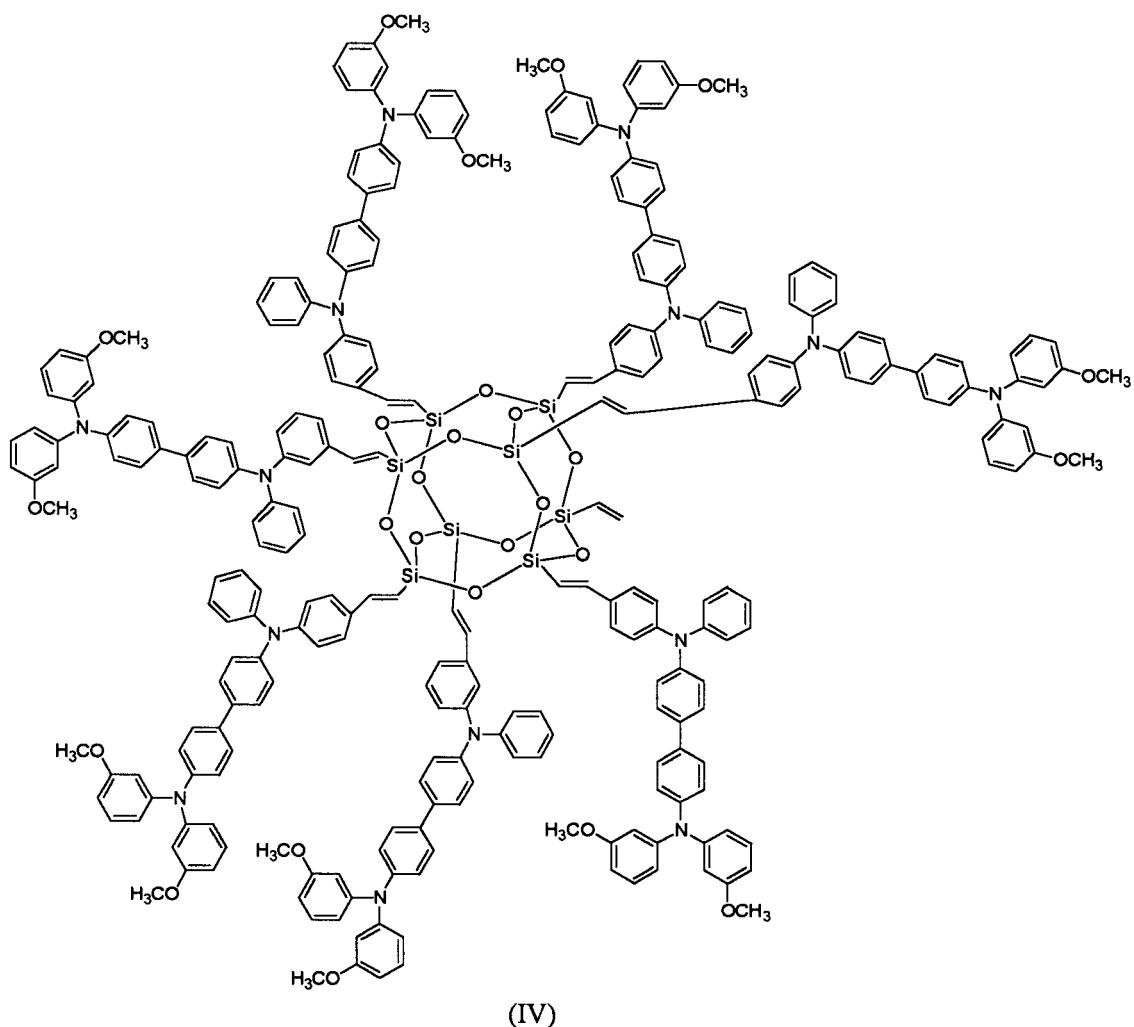
5. 权利要求1的氧化的电荷传递材料，其中电荷传递化合物是：



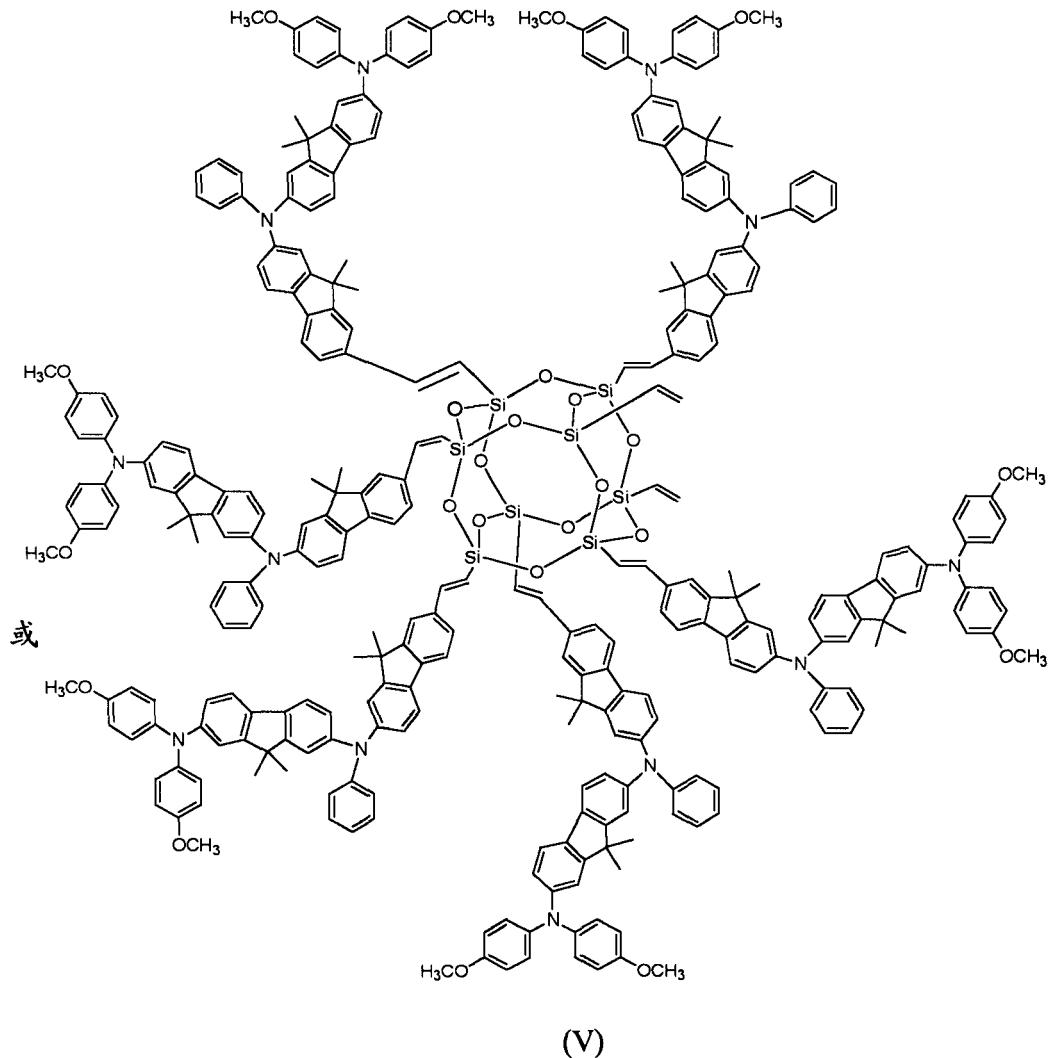


6. 权利要求1的氧化的电荷传递材料，其中电荷传递化合物包括与2到8个芳胺基键合的多面体硅倍半氧烷核心。

7. 权利要求1的氧化的电荷传递材料，其中电荷传递化合物由下式IV或V表示：



(IV)



**8. 权利要求1的电荷传递材料，其通过溶剂法形成100埃到2000埃的薄膜，无需使用聚合粘合剂并具有空穴传递特性。**

**9. 一种能够在有机发光装置中形成具有空穴注入能力的均匀薄膜的电荷传递材料，包括选自被路易斯酸氧化的低聚芳胺、低聚噻吩、四硝基并四苯、单-和低聚四硫富瓦烯、低聚四硝基并四苯和低聚金属茂的电荷传递化合物。**

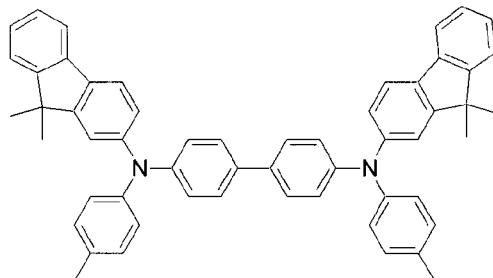
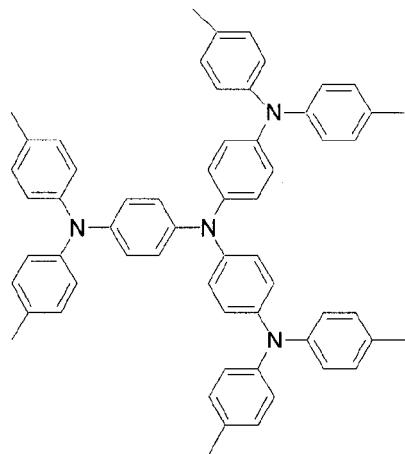
**10. 一种有机发光装置，包括阳极、阴极和位于阳极和阴极之间的发射层、以及位于阳极和发射层之间的，无需使用聚合粘合剂而形成并包括电荷传递化合物的空穴注入层，所述电荷传递化合物与氧化剂络合，包含多于两个的三芳胺基，或包含至少一个三芳胺基和至少一个芴基，其中部分所述电荷传递化合物不与上述氧化剂络合。**

**11. 权利要求10的有机发光装置，其中将所述空穴注入层旋涂为约100埃到2,000埃的厚度。**

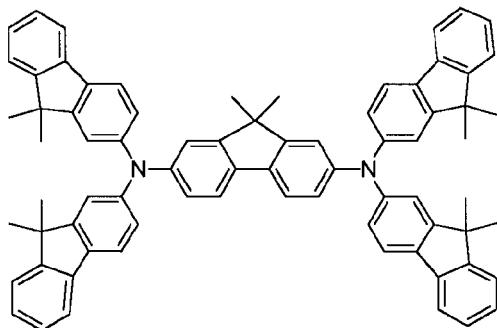
12. 权利要求10的有机发光装置，其中所述空穴注入层基本上由部分与式 $M_mX_n^-$ 的氧化剂络合的至少一种电荷传递化合物组成，其中M是选自As、Sb、Au、Bi和P的金属，X是选自F、Cl、和Br的卤素，和m和n是符合相关金属和卤素的化合价的整数。

13. 权利要求12的有机发光装置，其中在所述空穴注入层中，所述氧化剂的含量是上述空穴注入层的约0.2重量%到约20重量%。

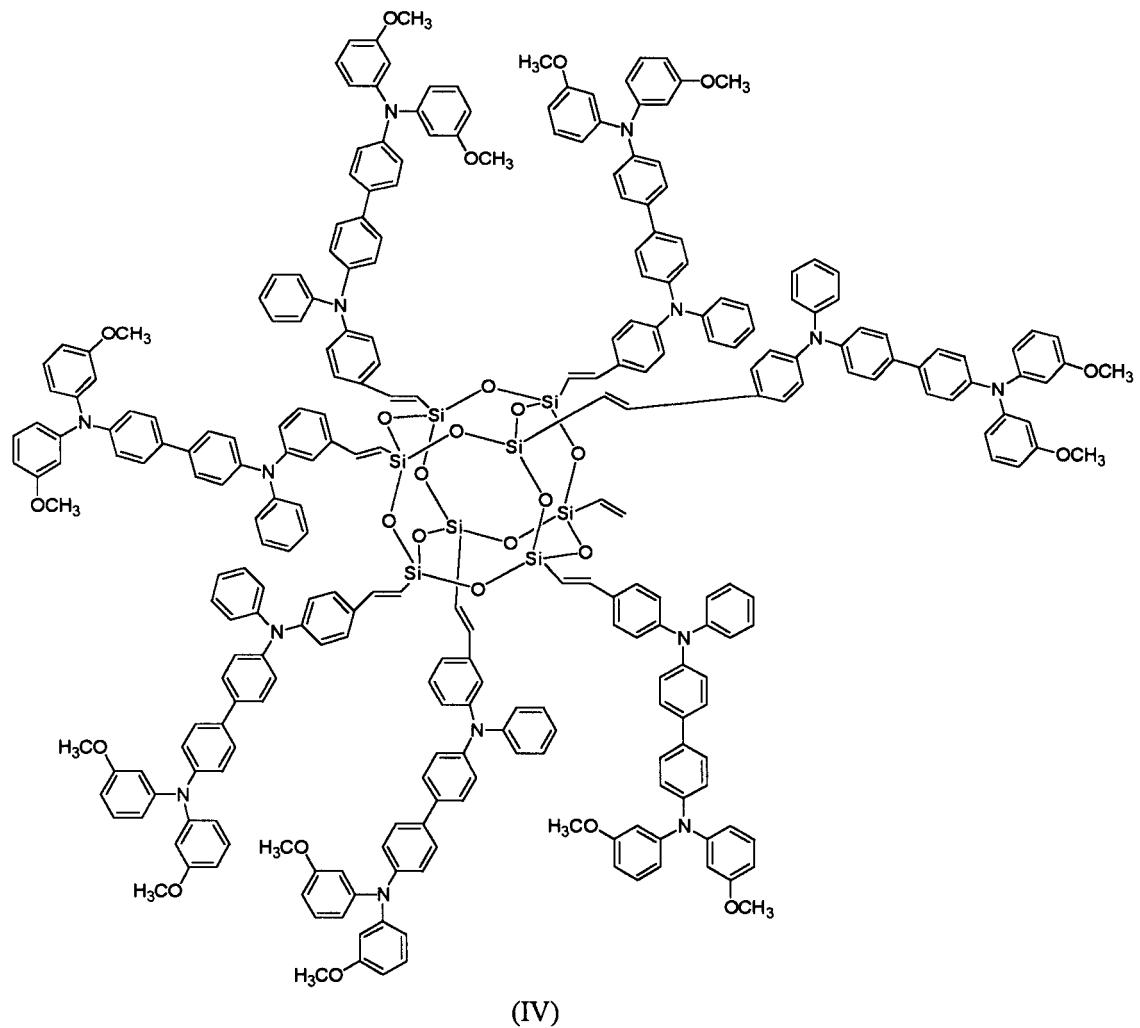
14. 权利要求10的有机发光装置，其中空穴注入层中的电荷传递化合物是：



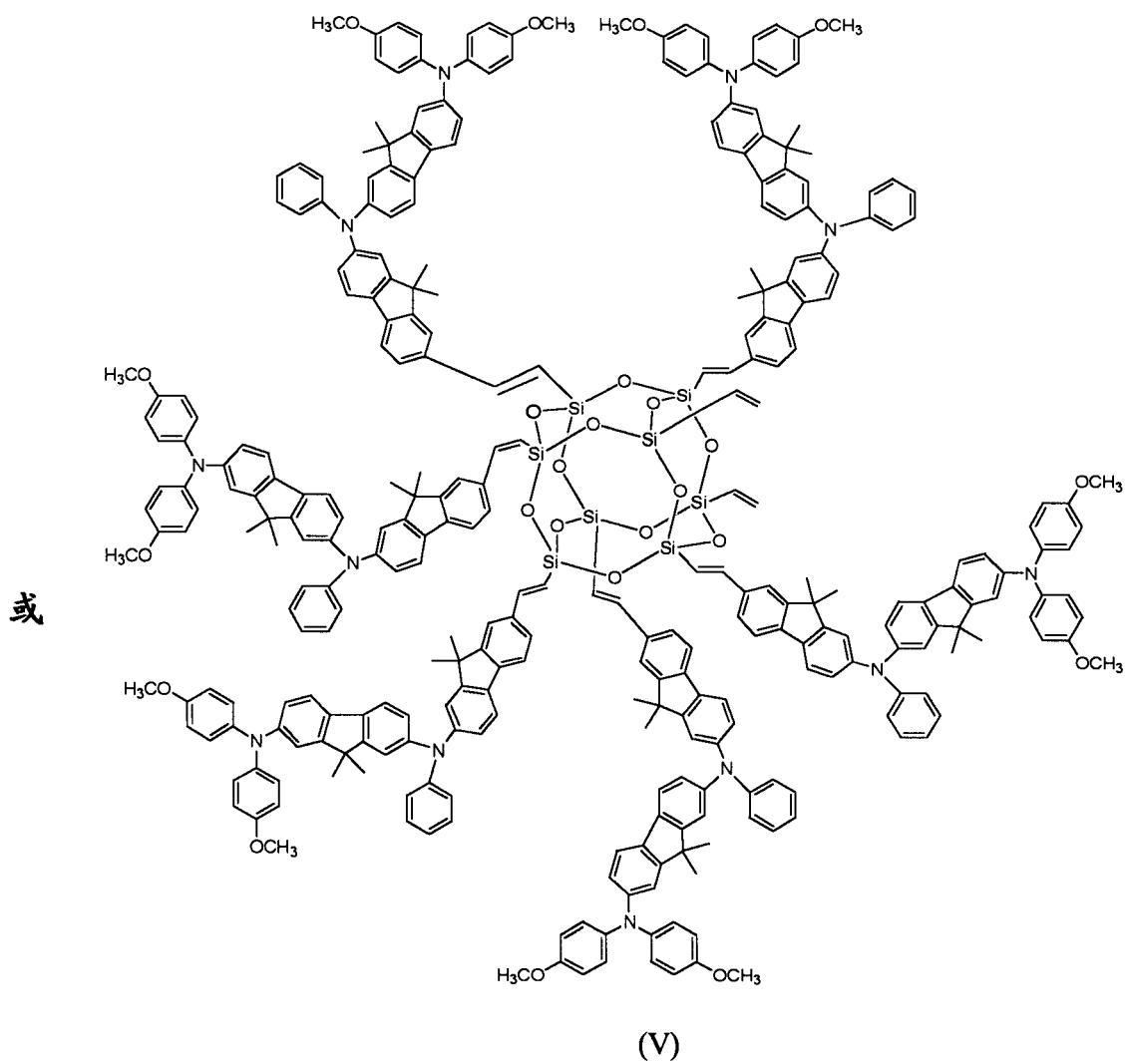
或



15. 权利要求10的有机发光装置，其中空穴注入层中的电荷传递化合物是：



(IV)



16. 权利要求10的有机发光装置，还包括选自电子传递层、缓冲层、电荷阻断层、电子传递/发射层和空穴传递/发射层中的至少一层。

## 用于有机发光装置的半导体空穴注入材料

### 背景技术

### 发明领域

本发明涉及一种氧化的电荷传递材料，其可以在有机发光装置中形成稳定的空穴注入层而无需使用聚合粘合剂。

### 现有技术的描述

有机发光装置(OLED)通常包括位于阳极和阴极之间的发射材料层。当施加偏流(bias)通过电极时，正电荷(空穴)和负电荷(电子)分别由阳极和阴极注入到发射层中。空穴和电子在发射层中形成激子而发光。

选择电极以促进电荷注入。铟-锡-氧化物(ITO)阳极具有相对较高的功函并因此适合用作空穴注入电极，而功函较低的金属，例如Al、Mg和Ca适用于电子的注入。

为了改善OLED的功率系数，通常需要增强电极界面的电荷注入。最近已经发现，可以通过使用氧化的电荷传递(OCT)聚合物作为OLED中的空穴注入层，促进在阳极界面的空穴注入。

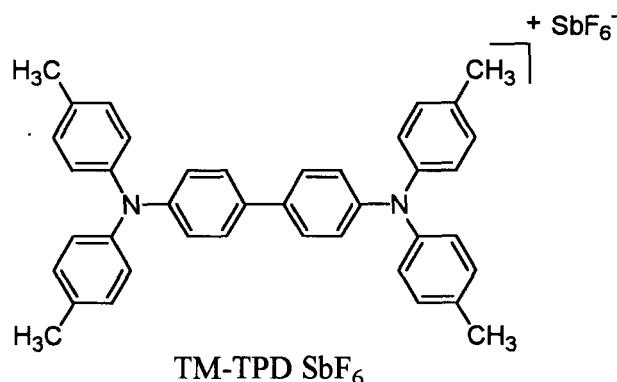
在电荷传递聚合物(例如聚乙炔咔唑)中添加氧化剂而产生半导体电荷传递聚合物首先在1960年代被证实。这些材料的薄膜被称为“氧化的传递层”(OTL)。常规的OTL通常包括三组分涂层：电荷传递分子、氧化的电荷传递分子和聚合粘合剂。人们已经发展了不同的氧化物和电荷传递分子/聚合物组合并研究了宽范围的应用。例如，U.S.专利No.5,853,906，在此引作参考，公开了包括氧化的低聚物盐(包括氧化的芳胺)、电荷传递组分和聚合粘合剂的传导性聚合物组合物，主要用于电子照相应用。最近，研究了OTL作为阳极上的接触改性层在OLED中的应用。

已经公开了带有空穴注入层的有机EL装置，其中所述空穴注入层

是用氧化剂，例如I<sub>2</sub>、FeCl<sub>3</sub>、SbCl<sub>5</sub>和六氯锑酸三(4-溴苯基)铵(TBAHA)掺入N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(TPD)形成的。

已知的OTL系统的缺点在于它们不稳定，并且在不使用聚合粘合剂的情况下不能容易地掺入装置中。

目前，已知最稳定的OTL是基于具有下述结构的N,N,N',N'-四对甲苯基-4,4'-联苯二胺的阳离子盐(TM-TPD·SbF<sub>6</sub>)：



本领域仍然需要显示出增强的稳定性的空穴注入材料。本领域需要用各种三芳胺电荷载体生产的OTL。还需要这样的OTL-无需使用聚合粘合剂而配制形成更厚并且更稳固的，可以通过溶剂法，例如旋涂沉积的空穴注入层。

### 本发明的概述

一方面，本发明涉及一种基本上无需使用聚合粘合剂而形成，适合用作OLED中的空穴注入层的氧化的传递材料，其包括具有多于两个三芳胺基、或具有至少一个三芳胺基和至少一个芴基的电荷传递化合物；以及与上述电荷传递化合物络合的氧化剂，其中所述电荷传递化合物的一部分不与氧化剂络合。

在氧化的电荷传递材料中，氧化剂的存在量优选为0.2-20重量%。

包含特定的电荷传递化合物的氧化的传递材料优选通过溶液法，例如旋涂制成有机发光装置中的薄层，而无需使用聚合粘合剂。该层一般厚度为约50埃-约50,000埃的厚度，优选约100埃-约2,000埃。可以相信，本发明的高分子量低聚电荷传递化合物使得这些化合物具有

良好的成膜特性而无需聚合粘合剂。

另一方面，本发明涉及一种有机发光装置，包括阳极和阴极以及介于二者之间的发射层，并且在阳极和发射层之间，是基本上由电荷传递化合物组成的空穴注入层，所述电荷传递化合物具有多于两个三芳胺基，或具有至少一个三芳胺基和至少一个芴基并与氧化剂络合，其中所述电荷传递化合物的一部分不与所述氧化剂络合。

通过这一概述可以很快地理解本发明的本质。通过参照下面优选实施方案的详述并结合附图可以更彻底地理解本发明。

#### 附图的简单描述

图1是本发明EL装置的剖视图。

#### 优选实施方案的详述

本发明的装置在显示器应用例如电视屏幕、计算机屏幕和数字复印机和打印机的成像棒(image bar)组分中得到应用，但是本发明不限于这些使用。

图1图解性地描述了一种OLED，包括透光底物1、与底物相邻的阳极2、与阳极相邻的包括本发明OTL的空穴注入层3、发射层4、与发射层相邻的任选的电子传递层5和阴极6。这些层的每一层本身可以包括多层具有相似组分或功能的材料。也可以使用本领域已知的电荷阻断层(未显示)。也可以结合功能层。例如，适合于显示电子传递特性的发射层。任选的功能层可以介入功能层1-6的任何两个之间而不脱离本发明范畴。例如，可以在电极和相邻的电荷传递层之间提供缓冲层以抑制电流泄漏。

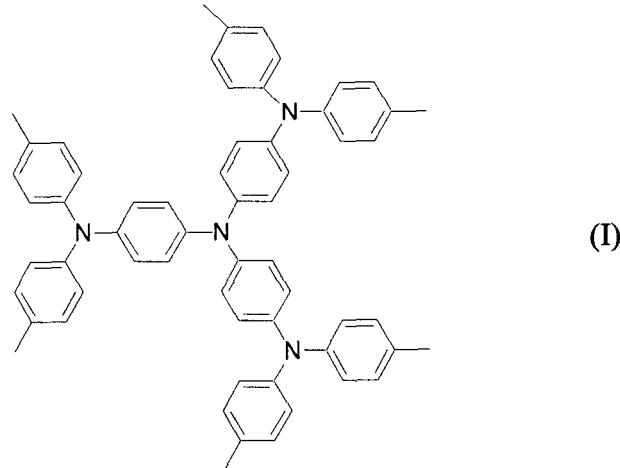
本发明的OLED具有0.1V到100V，优选1V到15V的驱动电压，在阳极/空穴注入层界面产生约 $0.01\text{mA}/\text{cm}^2$ 到 $1000\text{mA}/\text{cm}^2$ 范围内的电流密度。

适合用作底物1的材料包括玻璃、石英等，以及聚合物(包括不限于，聚酯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯和聚砜)。底物的厚度没有严格限制，可以根据装置的结构要求变化，例如从约25到大于1,000微米。

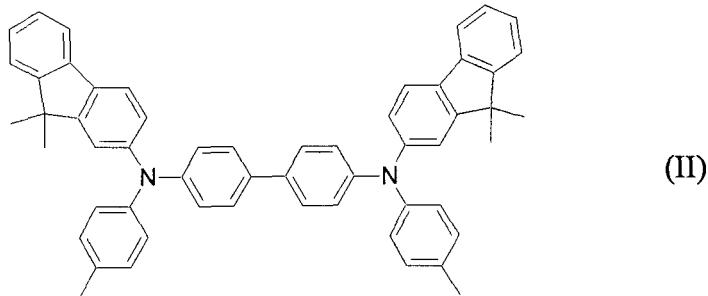
与底物相邻的阳极可以由功函等于或大于4.0电子伏特的金属、合金、电导化合物或其混合物构成。阳极的具体例子包括空穴注入电极，例如铟锡氧化物(ITO)，氧化锡、氧化锌、金、铂、导电的碳和共轭聚合物，例如聚苯胺、聚吡咯等。ITO因其良好的可见光透光率而被优选。阳极的厚度可以在10纳米到1微米的范围内任意变化。

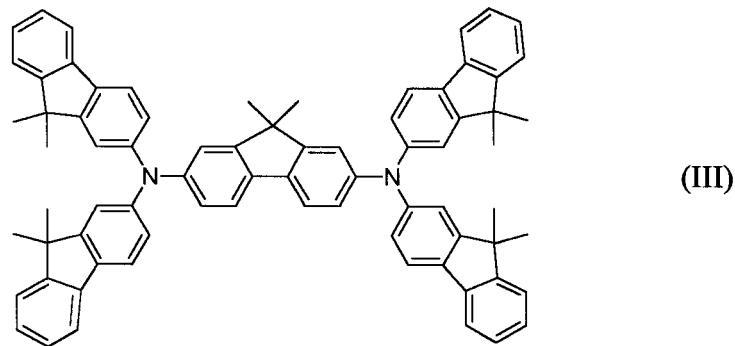
OTL可以通过真空沉积或溶剂法，例如旋涂，在阳极附近沉积。优选的方法是旋涂。因此，优选的电荷传递化合物具有良好的成膜特性，这样它们可以旋涂为所需的厚度。

电荷传递化合物可以选自三芳胺电荷传递化合物。优选的三芳胺化合物是低聚的，如图(I)所示掺入至少三个三芳胺基：

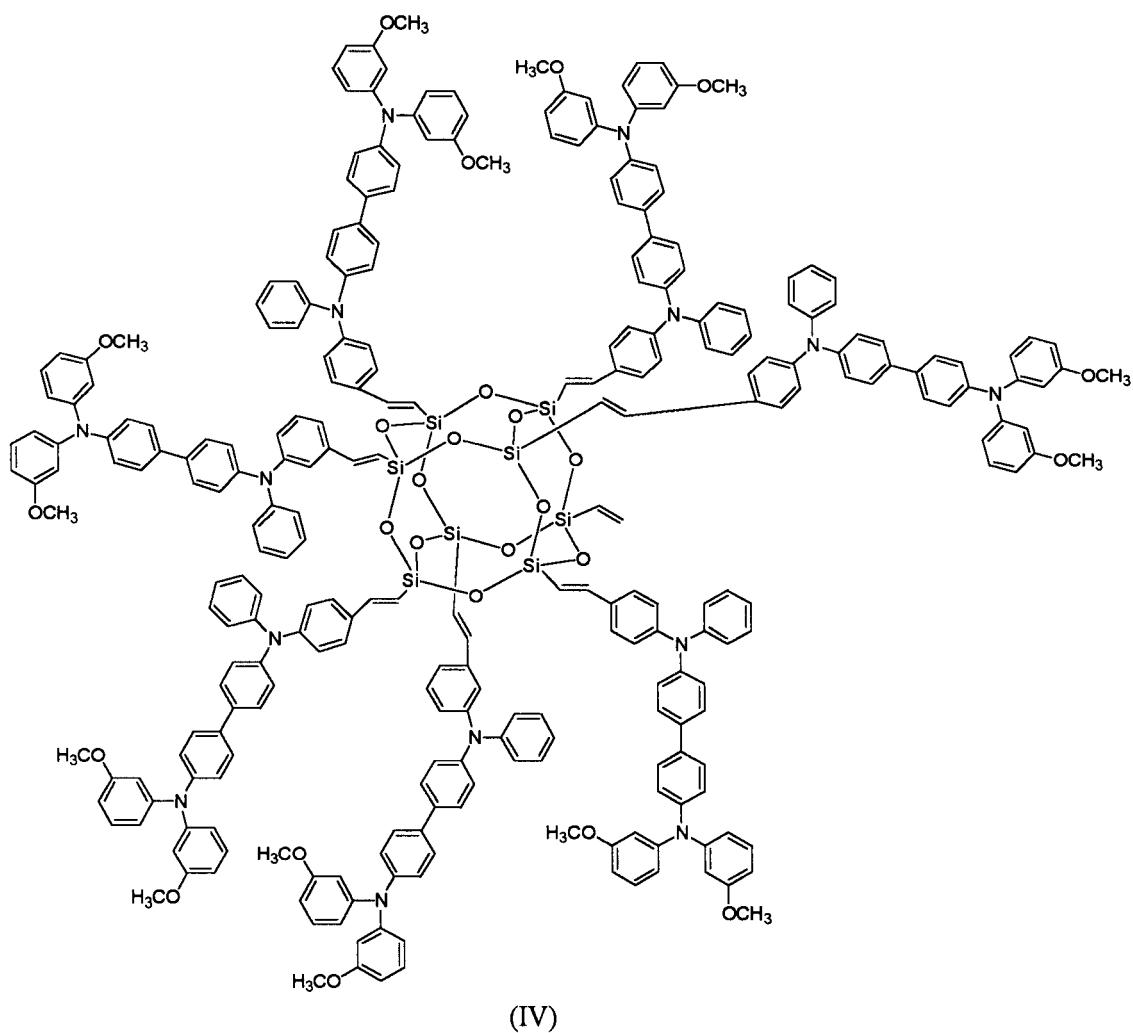


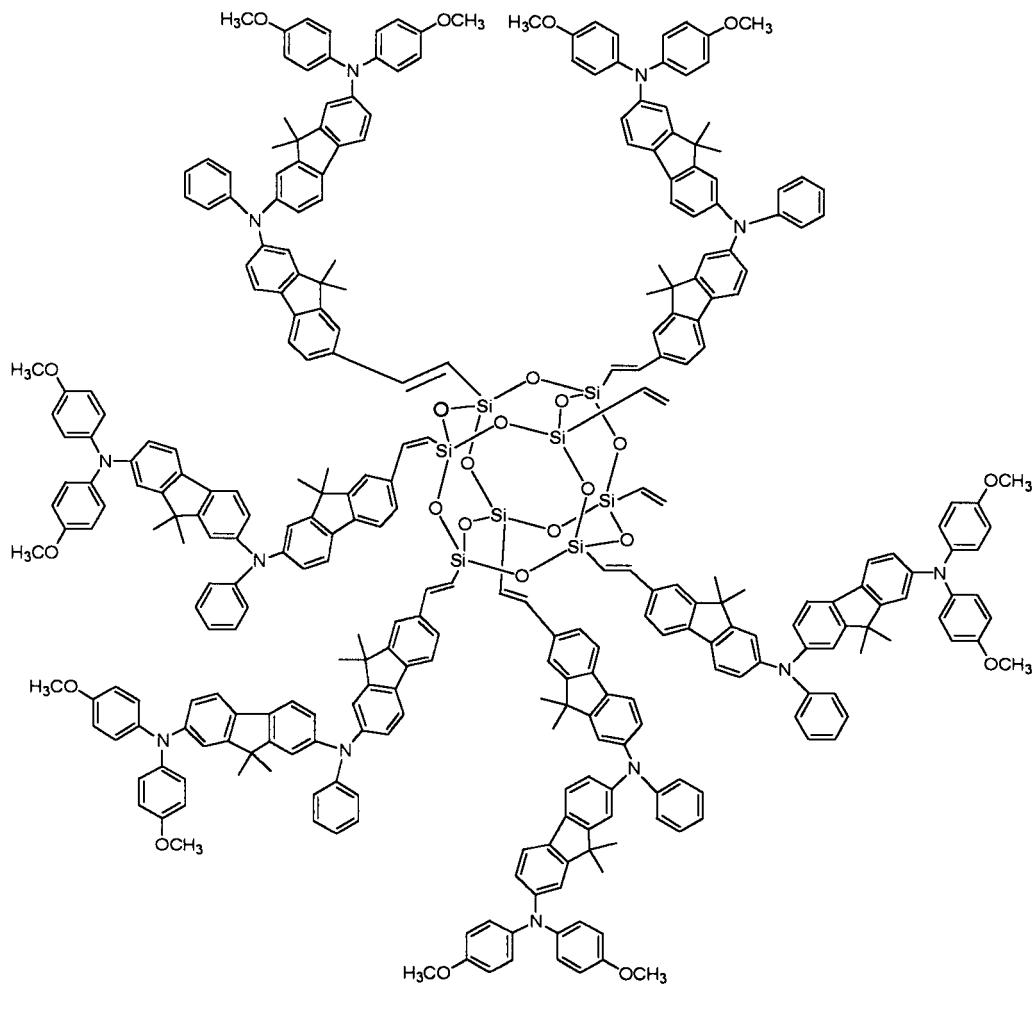
或者，低聚三芳胺电荷传递化合物可以掺入一个或多个芴基，并可以选自式(II)和(III)，但不限于此：





在另一个优选实施方案中，2-8个空穴传递芳胺基可以掺入多面体的硅倍半氧烷(silosesquioxane)核心部分。下式(IV)和(V)是所述实施方案的例示：





(V)

在本发明范围内的其它电荷传递化合物选自可以在OLED中成膜并具有空穴传递特性的化合物，包括：低聚噻吩、四硒基并四苯、单-和低聚四硫富瓦烯、低聚四硒基并四苯和低聚金属茂。可以氧化形成本发明薄层氧化电荷传递材料的其它合适的电荷传递化合物可以选自上述U.S.专利No.5,853,906公开的那些。

向电荷传递化合物中加入氧化剂，所述氧化剂与电荷传递化合物络合形成氧化的电荷传递化合物。

概括地说，可以使用任何合适的氧化剂，包括但不限于， $I_2$ 、 $FeCl_3$ 、TBAHA、全氟酸、有机磷酸和路易斯酸。优选路易斯酸。在更优选的实施方案中，氧化剂选自 $M_mX_n$ ，其中M是选自As、Sb、Au、Bi和P的金属，X是选自F、Cl、和Br的卤素，m和n是符合相关金属和卤素的化合价的整数。最优选的氧化剂种类是 $SbF_6^-$ 、 $AuCl_4^-$ 、和 $AsF_6^-$ 。

此处使用的氧化剂包括两种氧化种类，例如用于氧化电荷传递化合物的路易斯酸，以及与电荷传递化合物络合的带电种类。

在电荷传递材料中，氧化剂的重量百分比一般是相对于电荷传递材料的约0.2到20重量% (wt/wt)，优选约0.5到10.0重量%。

本发明的一个优点在于厚度和稳固性适合的空穴注入层可以无需聚合粘合剂而生产。OTL的厚度在约50埃-约50,000埃，优选约100埃到约2,000埃的范围内变化。非常薄的薄膜空穴注入层-小于约50埃，用于降低装置的驱动电压。但是，这些非常薄的薄膜可能出现针孔，导致装置不稳定，另一方面，太厚的薄膜可能导致高驱动电压。

任何类型的常规用于OLED的发射层可以与本发明的新型OTL一起使用。适用于本发明OLED的发光材料包括由共轭的有机主体材料，例如萘、蒽、菲、芘、苯并芘、䓛、䓛、咔唑、芴、联苯、三联苯、四联苯、苯并[9,10]菲氧化物、二卤代联苯、反式䓛和1,4-二苯基丁二烯与带有稠合苯环的共轭有机活化剂，例如蒽、并四苯和并五苯结合形成的那些。结合的电子传递/发光层，例如在聚苯乙烯中的四苯基丁二烯和4,4'-双(5,7-二叔戊基-2-苯并𫫇唑基)茋可以用作本发明OLED的发光层。已经证明，聚(N-乙烯基咔唑)(PVCz)与强氧化剂，例如SbCl<sub>5</sub>等的反应产物显示发光和半导体特性，并可以成膜并用于本发明的OLED。适合用作OLED中发射层的其它已知材料包括三(8-羟基喹啉)铝(AlQ<sub>3</sub>)络合物。其它带有杂芳配体的金属络合物，例如在U.S.专利No.5,925,472(在此引作参考)中公开的那些，也可用于形成本发明OLED的发光层。上面列举的可能的发光层并不完全，还有许多其它可选择的发光层、空穴-传递/发光层、和电子-传递/发光层(都是目前可购买和研究的)可用于本发明的OLED中，这是本领域技术人员可以理解的。

此处使用的“发射”是指发射射线，而“发光”是指发射可见光，这决定于施加的偏流或相反。在上下文的OLED中，发射层和发光层是可交替使用的。因此发射层理解为包括空穴传递/发射层和电子传递/发射层。

已知在OLED生产中可用的任何电子注入、电子传递和电子传递/发光、空穴传递/发光、电荷阻断或缓冲层可以用于本发明的OLED。

本发明的一个重要方面在于适用于OLED的空穴注入材料的薄膜，可以基本上无需聚合粘合剂而制备。“基本上无需聚合粘合剂”是指无需使用惰性的、非电导的聚合物而形成稳定的薄膜层。在U.S.专利No.4,338,222（在此引作参考中）公开了用于促进OLED中薄膜生成的聚合树脂的例子。这种惰性的、非电导树脂的例子包括聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚烯烃、聚酯、聚酰胺、聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯。“基本上无需”并不排除在空穴注入层中含有少量的上述惰性的、非电导聚合物。“基本上无需”仅仅是指需要加入很少量聚合粘合剂而赋予材料成膜特性，否则不能在OLED中沉积为稳定的薄膜。

在优选实施方案中，空穴注入层根本不包括任何聚合物(或具有超过10个重复单元的任何化合物)。但是，OLED中的其它层可以包括聚合物。

### 实施例1

制备OTL材料，将1kg具有式II所示结构，具有掺入TPD结构的芴单元的化合物(DF-TPD)和50g的AgSbF<sub>6</sub>溶于1L二氯甲烷并搅拌2小时。过滤黑色溶液以除去Ag颗粒。在减压下干燥滤液，形成黑色粉末状DF-TPD·SbF<sub>6</sub>，收率95%。

### 实施例2

制备基于多面体硅倍半氧烷(“星形立方体”)核心的OTL材料，将具有式(V)所示结构的星形立方体电荷传递化合物(1kg)和AgSbF<sub>6</sub>(50g)溶于二氯甲烷(1L)并搅拌4小时。过滤黑色溶液以除去Ag颗粒。在减压下干燥滤液，形成黑色粉末状星形立方体·SbF<sub>6</sub>，收率92%。

### 实施例3

使用上述星形立方体·SbF<sub>6</sub>材料，通过在1,2-二氯苯(20ml)中溶解200mg星形立方体·SbF<sub>6</sub>形成溶液，然后用孔尺寸小于1.0μm的过滤器过滤溶液，以制备一个装置。以4,000rpm的旋转速度将溶液旋涂在干净的ITO玻璃底物上，得到50nm的薄OTL涂层。然后在OTL层的上

部蒸发AlQ<sub>3</sub>的发射层(厚度80nm)。在AlQ<sub>3</sub>发射层的上部沉积Li(5nm)薄层以及Al(180nm)层作为阴极。该装置在偏流电压3.0V下显示亮绿色电致发光。与使用星形立方体空穴传递层而没有SbF<sub>6</sub>作为氧化掺杂剂的其它类似装置相比，按照本方法生产的装置具有较低的开启电压，显示开启电压为4.5V。

上述实施例用于阐述而并不视作限制了由下述权利要求定义的本发明。

6
5
4
3
2
1

图1

专利名称(译)	用于有机发光装置的半导体空穴注入材料		
公开(公告)号	<a href="#">CN1452442A</a>	公开(公告)日	2003-10-29
申请号	CN03123115.2	申请日	2003-04-17
[标]申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
[标]发明人	BR辛 李晓常 A·塞林格		
发明人	B·R·辛 李晓常 A·塞林格		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/26 H01B1/12		
CPC分类号	H01L51/0095 H01L51/002 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0094 H01L51/5048 H01L51/5088 Y10S428/917 Y10T428/26		
代理人(译)	任宗华		
优先权	10/124236 2002-04-18 US		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

## 摘要(译)

本发明涉及有机发光装置(OLED)中的具有空穴传递能力的氧化的电荷传递材料。电荷传递化合物包括多于两个的三芳胺基，或包括至少一个三芳胺基和至少一个芴基，并部分与氧化剂，例如路易斯酸络合，氧化剂的含量优选为约0.2到约20的重量%。得到的电荷传递材料显示出良好的空穴传递特性和成膜特性。

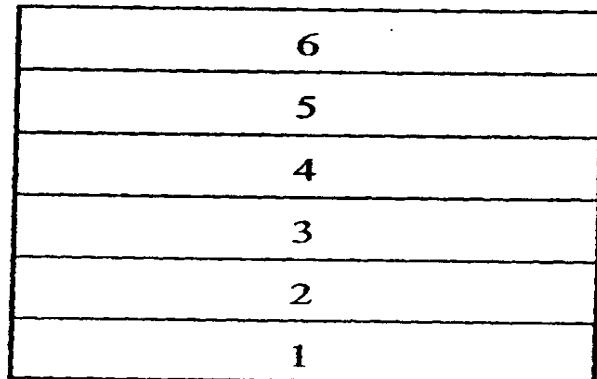


图 1