



## [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480019431.7

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100568575C

[22] 申请日 2004.6.24

[21] 申请号 200480019431.7

[30] 优先权

[32] 2003.7.7 [33] EP [31] 03102032.4

[86] 国际申请 PCT/IB2004/050999 2004.6.24

[87] 国际公布 WO2005/004251 英 2005.1.13

[85] 进入国家阶段日期 2006.1.6

[73] 专利权人 皇家飞利浦电子股份有限公司  
地址 荷兰艾恩德霍芬

[72] 发明人 H·F·博尔纳

[56] 参考文献

US 5948941 A 1999.9.7

EP0848579 A2 1998.6.17

CN 1417598 A 2003.5.14

审查员 张 岩

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘 健 段晓玲

权利要求书 13 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

用于改善光出射耦合的 LED 用多氟化导电材料

[57] 摘要

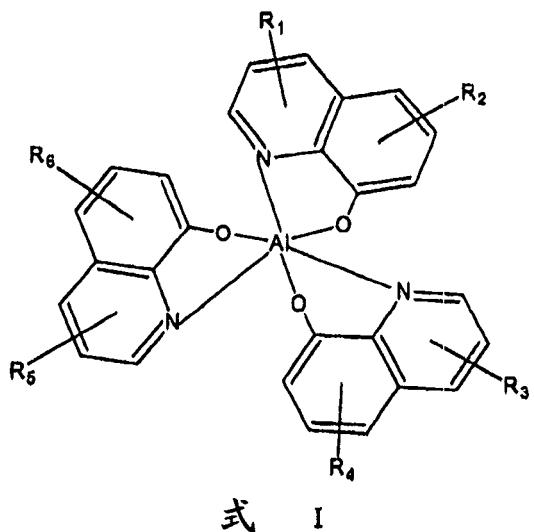
用于改善光出射耦合的 LED 用导电材料，其中所述导电材料选自空穴导电材料、电子导电材料和/或发射体材料，所述导电材料包含至少一种具有至少一个氟化烷基取代基、一个氟化链烯基取代基和/或一个氟化炔基取代基的导电氟化有机物质，其中至少两个氟原子与氟化取代基的至少一个碳原子键合，以及所述导电氟化有机物质的折射率为 $\geq 1.30$ 且 $\leq 1.55$ 。

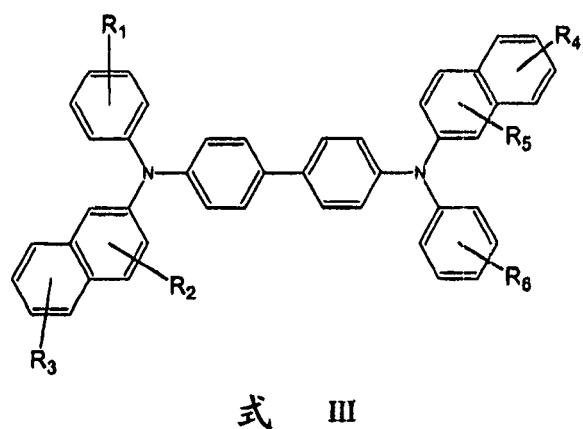
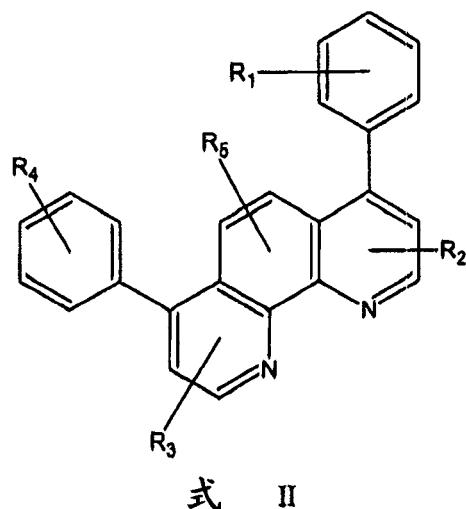
1. 一种用于改善光出射耦合的 LED 用导电材料，其中
  - 该导电材料选自空穴导电材料、电子导电材料和/或发射体材料，
  - 该导电材料包含至少一种导电氟化有机物质，所述导电氟化有机物质具有至少一个氟化烷基取代基、一个氟化链烯基取代基和/或一个氟化炔基取代基，其中至少两个氟原子与氟化取代基的至少一个碳原子键合，以及
  - 该导电氟化有机物质的折射率 $\geq 1.30$ 且 $\leq 1.50$ 。
2. 权利要求 1 的导电材料，其中所述氟化取代基是直链或支链烷基、链烯基和/或炔基取代基。
3. 权利要求 1 或 2 的导电材料，其中至少一个氟化取代基为 $C_mF_{m+x}$ ，其中  
 $m=1$ 至 $20$ ；以及  
 $X=1$ 至 $m+1$ ，其中 $m$ 是整数。
4. 权利要求 3 的导电材料，其中 $m=2$ 至 $16$ 。
5. 权利要求 3 的导电材料，其中 $m=4$ 至 $12$ 。
6. 权利要求 1-2 中任一项的导电材料，其中所述导电氟化有机物质是单体、低聚物或聚合物。
7. 权利要求 6 的导电材料，所述导电氟化有机物质包含共轭双键和/或三键并具有 $\geq 100$ 且 $\leq 300,000$ 的分子量。
8. 权利要求 1-2 中任一项的导电材料，其中所述导电氟化有机物质选自芳基化合物、全氟金刚烷、三苯胺化合物、咔唑化合物、𫫇二唑化合物、三唑化合物、三嗪化合物、芴化合物、六苯基苯化合物、菲咯啉化合物、吡啶化合物、具有全氟化侧链的多芴、共轭聚合物、聚对亚苯基亚乙烯基、聚乙烯基咔唑、金属络合物、喹啉化合物、乙酰丙酮化物、联吡啶化合物、和/或菲咯啉化合物。
9. 权利要求 8 的导电材料，其中金属络合物包含 Al、Ga 和/或 Zn 作为金属离子和/或金属络合物包含羧酸作为配体。
10. 权利要求 1-2 中任一项的导电材料，其中所述导电氟化有机物质具有 $\leq 1.45$ 的折射率。
11. 权利要求 10 的导电材料，其中所述导电氟化有机物质具有 $\leq 1.40$ 的折射率。

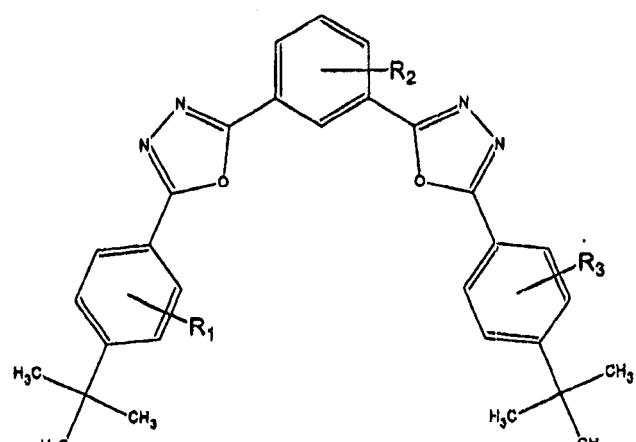
12. 权利要求 10 的导电材料，其中所述导电氟化有机物质具有 $\leq 1.39$  的折射率。

13. 权利要求 10 的导电材料，其中所述导电氟化有机物质具有 $\leq 1.37$  的折射率。

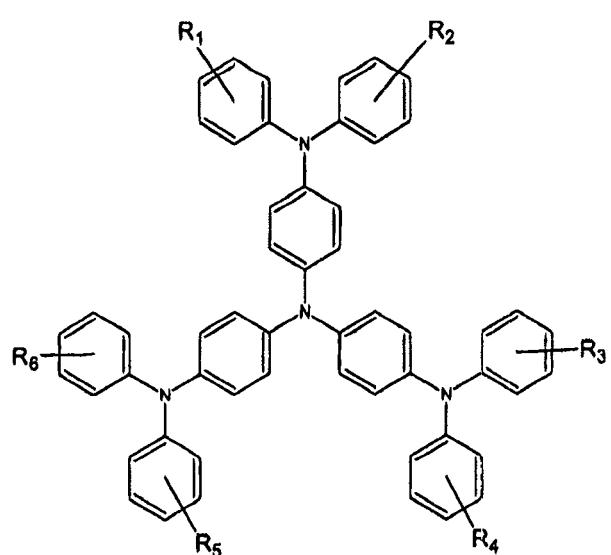
14. 权利要求 1-2 中任一项的导电材料，其中所述导电氟化有机物质选自至少一种具有下列结构式 I-XX 之一的化合物：



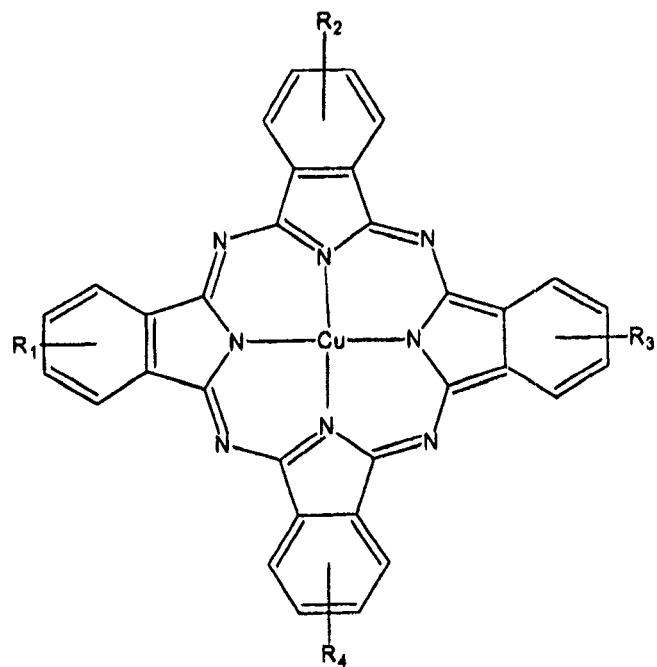




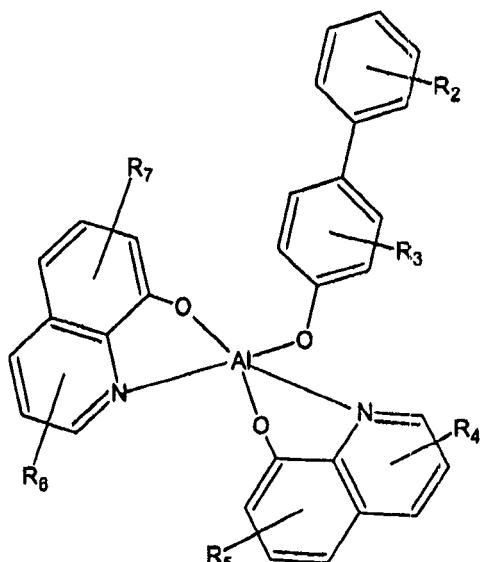
式 IV



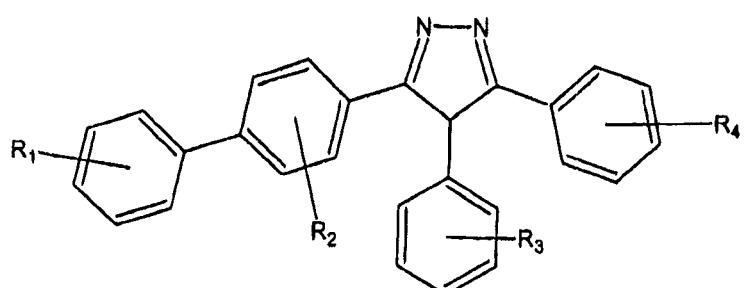
式 V



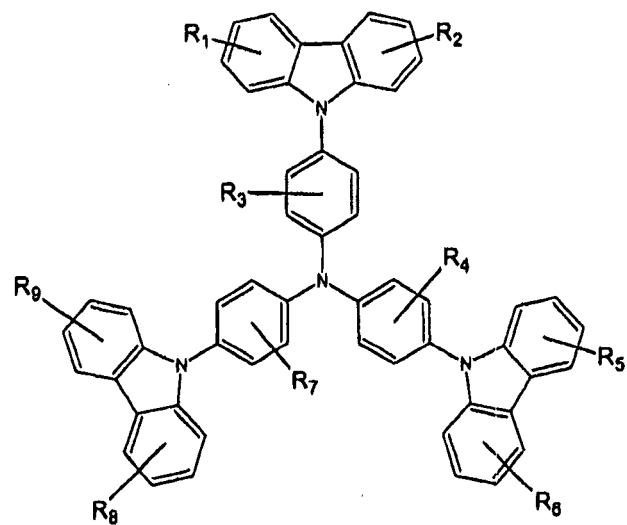
式 VI



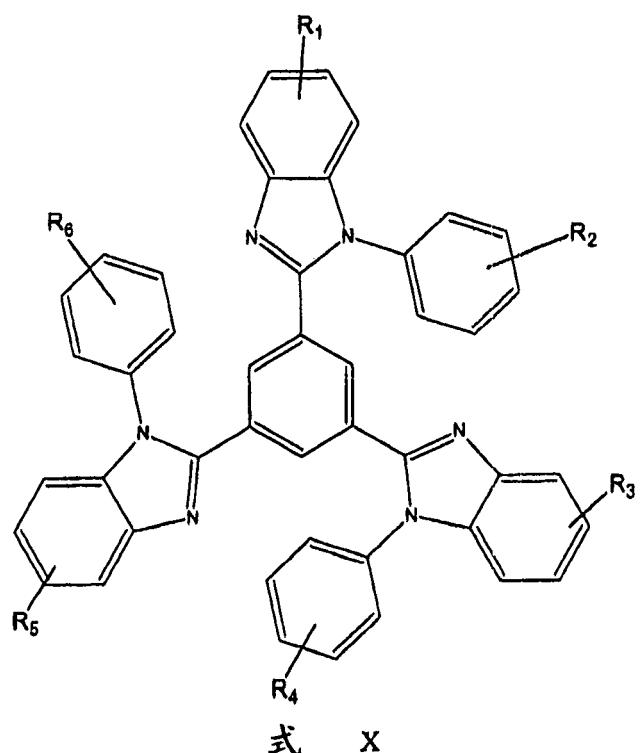
式 VII



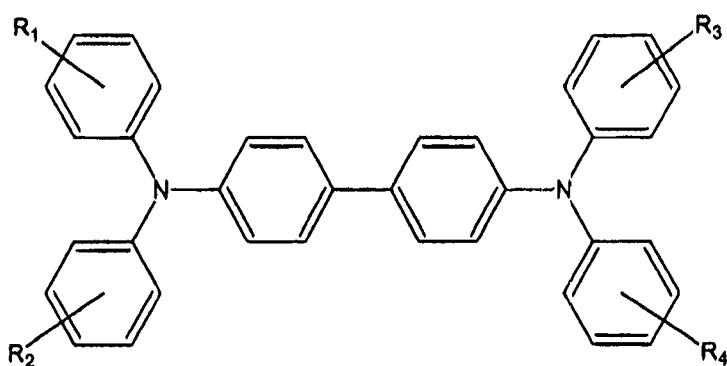
式 VIII



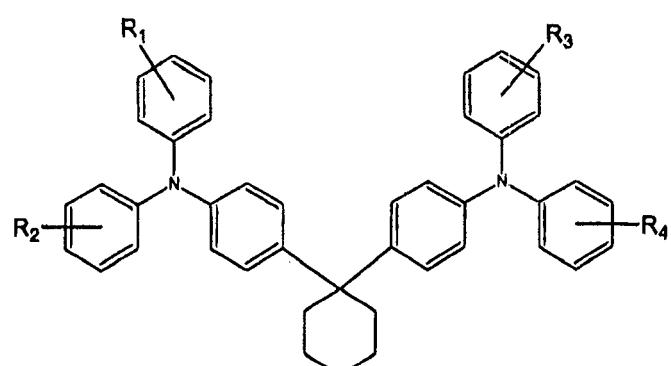
式 IX



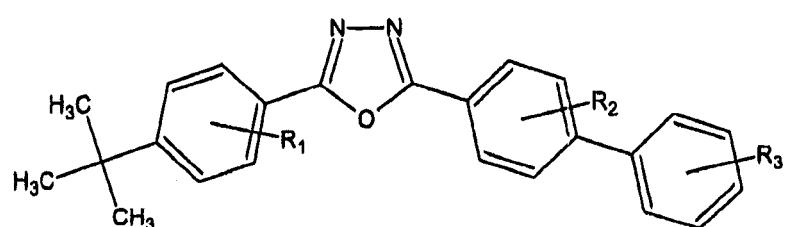
式 X



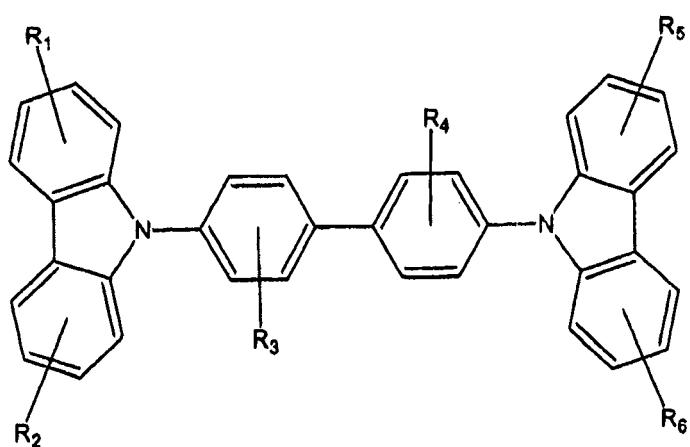
式 XI



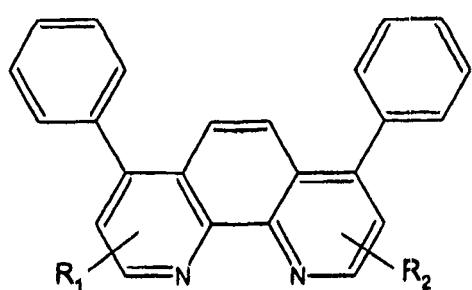
式 XII



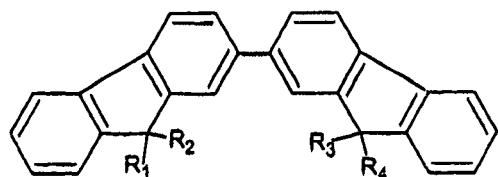
式 XIII



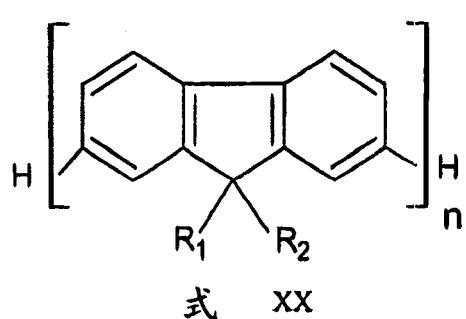
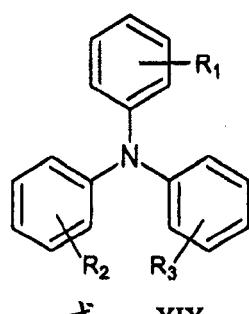
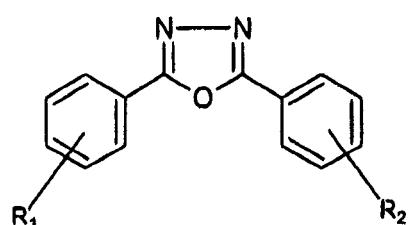
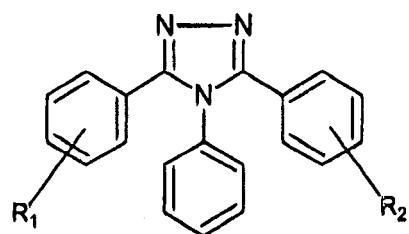
式 XIV



式 XV



式 XVI

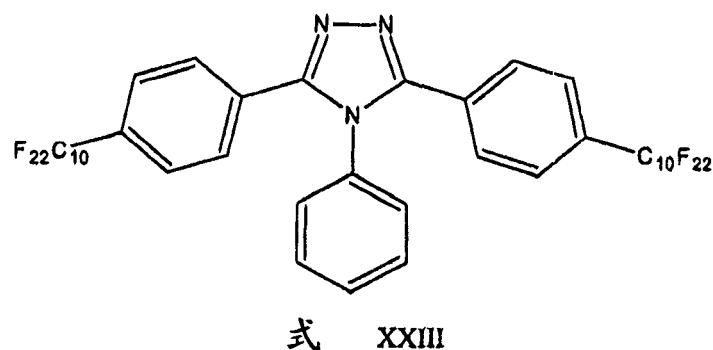
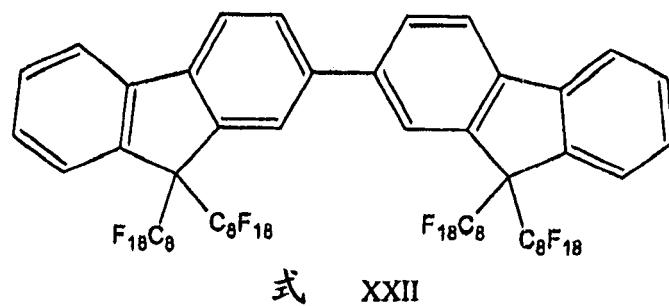
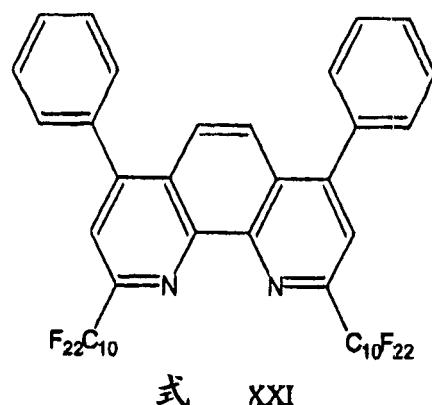


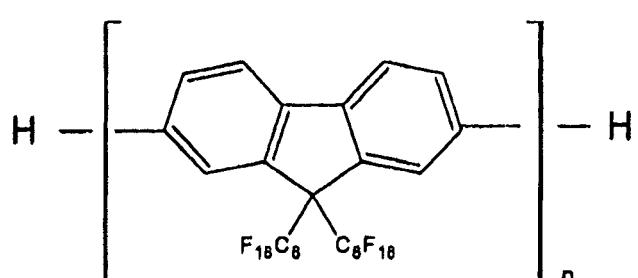
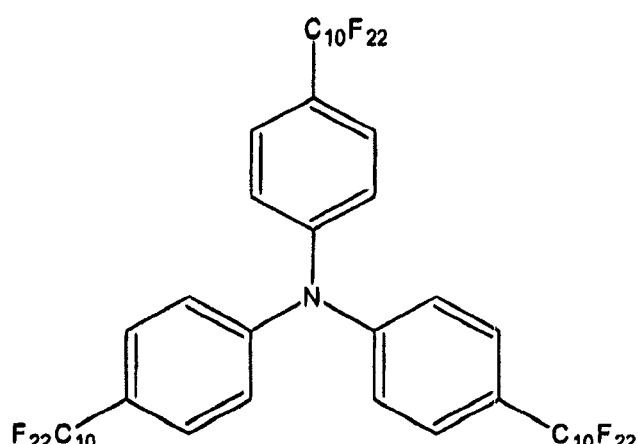
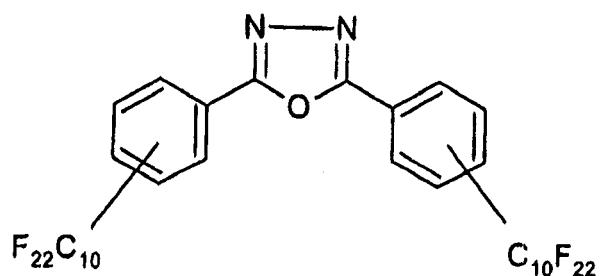
其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  和  $R_9$  至少部分相同或不同并且选自氢、羟基、烷基、链烯基、炔基、烷氧基、芳基、亚烷基、亚芳基、胺、卤素、羧酸或酯或盐衍生物、环烷基、羰基衍生物、杂环烷基、杂芳基、亚杂芳基、磷酸或酯或盐、硫酸或酯或盐、膦酸或酯或盐、磷酸或酯或盐、膦和/或氧化膦，其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、

$R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  和/或  $R_9$  当中至少有一个表示氟化烷基取代基、氟化链烯基取代基和/或氟化炔基取代基，其中至少两个氟原子与至少一个碳原子键合；

其中  $n=1$  至 10,000,000。

15. 权利要求 14 的导电材料，其中  $n=10$  至 1,000,000。
16. 权利要求 14 的导电材料，其中  $n=100$  至 500,000。
17. 权利要求 14 的导电材料，其中  $n=500$  至 250,000。
18. 权利要求 14 的导电材料，其中  $n=1000$  至 100,000。
19. 权利要求 14 的导电材料，其中  $n=5000$  至 50,000。
20. 权利要求 1 - 2 中任一项的导电材料，其中所述导电氟化有机物质选自至少一种具有下列结构式 XXI - XXVI 之一的化合物：





其中 n=1 至 10,000,000。

21. 权利要求 20 的导电材料，其中 n=10 至 1,000,000。
22. 权利要求 20 的导电材料，其中 n=100 至 500,000。
23. 权利要求 20 的导电材料，其中 n=500 至 250,000。
24. 权利要求 20 的导电材料，其中 n=1000 至 100,000。
25. 权利要求 20 的导电材料，其中 n=5000 至 50,000。
26. 二极管，包含权利要求 1-25 中任一项的至少一种导电氟化有机物质的一层或多层。

27. 权利要求 26 的二极管，其中该二极管是有机发光二极管或聚合物发光二极管。

28. 发光装置，包含至少一种权利要求 26 或 27 所述的二极管。

## 用于改善光出射耦合的 LED 用多氟化导电材料

本发明涉及用于改善光出射耦合 (outcoupling) 的 LED 用导电材料，包含该导电材料的有机发光二极管 (OLED) 或聚合物发光二极管 (polyLED)，以及包含这种有机发光二极管 (OLED) 或聚合物发光二极管 (polyLED) 的发光装置。

OLED 在现有技术中是已知的。典型的 OLED 包含小分子并且以真空升华法制备成若干层。有机发光二极管 OLED 的最简单形式由三层组成。在平板屏幕领域的应用中，涂有 ITO (氧化铟锡层) 的玻璃被用作透明载体和第一电极。例如，将钙或铝作为第二电极应用于位于其上的聚合物。至少两层以及至多约 7 - 8 个层通常以约 100 nm 的总厚度使用。基材由玻璃 (用作为阳极的透明导电材料 ITO 涂布) 组成。阴极由与有机层邻接的薄溅射金属层组成。产生光的有机材料典型地具有 1.7 的折射率。该值在近红外约 1000 nm 的波长情况下适用。大多数材料在蓝色或紫外线光谱范围处有吸收；折射率沿着这些共振点方向急剧增加。在约 1.7 - 1.8 的较高折射率下，所述层发生光出射耦合。ITO 具有 1.7 - 1.9 的折射率。

两种有机发光二极管如由小分子组成的 OLED 和由聚合物组成的 polyLED 都具有出射耦合效率过低的缺点，其通常仅出射耦合 20% - 最大 50% 的在元件中产生的光。其余的光耦合成波导方式，其将光通入基材中或将光通入到产生光的层中，在那里光最终被吸收。

在现有技术中，存在许多有机发光材料。例如，EP-A2 0 848 579 描述了具有三苯胺结构以及总共有六个  $\text{CF}_3\text{-CPh}_2\text{-CF}_3$  取代基的化合物，这种材料适合于在场致发光元件中使用。

现有技术中作为导电材料所使用的有机材料具有高的出射耦合损失。对于二极管如 OLED 或 polyLED，出射耦合损失是从二极管中发射的光损失的最大来源。因此，非常需要一种具有改善光出射耦合的二极管层，特别是在显示器部分应用中，即出射耦合损失减少以改善二极管的发光。

本发明的目的特别是提供一种具有改善的光出射耦合性质的 LED 用导电材料。

为了完成此目的，本发明提供一种用于改善光出射耦合的 LED 用导电材料，其中

- 所述导电材料选自空穴导电材料、电子导电材料和/或发射体材料，

- 所述导电材料包含至少一种具有至少一个氟化烷基取代基、一个氟化链烯基取代基和/或一个氟化炔基取代基的导电氟化有机物质，其中至少两个氟原子与氟化取代基的至少一个碳原子键合，以及

- 所述导电氟化有机物质具有 $\geq 1.30$  且 $\leq 1.55$  的折射率。

现已令人吃惊地发现，基于折射率 $\geq 1.30$  且 $\leq 1.55$  的导电氟化有机物质的导电材料层出射耦合产生的光要大大好于由更高折射率的物质所组成的导电材料层，随着在发光层中本发明导电氟化有机物质的折射率的降低，光出射耦合增加。因此，折射率 $\leq 1.50$  且 $\geq 1.30$ ，优选 $\leq 1.45$  且 $\geq 1.34$ ，更优选 $\leq 1.43$  且 $\geq 1.35$ ，特别优选 $\leq 1.41$  且 $\geq 1.37$ ，最优选 $\leq 1.41$  且 $\geq 1.39$  的导电氟化有机物质是特别合适的。更合适的导电氟化有机物质可具有 1.349、1.352、1.361 或 1.407 的折射率，其中折射率的平均偏差为 $\pm 0.002$ 。

除 $\geq 1.30$  且 $\leq 1.55$  的有利折射率外，这些材料还具有低的介电常数 $\epsilon$ 。

在本发明的上下文内，所述导电材料可以是空穴导电材料、电子导电材料和/或发射体材料。

因此，本发明的导电氟化有机物质特别合适作为制备层例如 LED 如 OLED 或 polyLED 的导电材料。本发明的相应的有机发光二极管（OLED）或聚合物发光二极管（polyLED）可以包含至少一种折射率 $\leq 1.50$  且 $\geq 1.30$ ，优选 $\leq 1.45$  且 $\geq 1.34$ ，更优选 $\leq 1.43$  且 $\geq 1.35$ ，特别优选 $\leq 1.41$  且 $\geq 1.37$ ，最优选 $\leq 1.40$  且 $\geq 1.39$  的导电氟化有机物质的一层或多层。

特别地，本发明的 OLED 和/或 polyLED 可以用于发光设备。这些发光设备可以包含至少一个，优选 2 – 10 个 OLED 和/或 polyLED。根据本发明，发光设备中的 OLED 和/或 polyLED 的数目还有可能更高。

本发明的二极管，如 OLED 和/或 polyLED 可以包含在发光设备如灯、光源、光束器、基于片断和基于像素的显示器元件、各种显示

器的背景照明体系、应急照明等中。

为了改善光出射耦合，因此优选 LED 的至少一个光出射耦合层包含至少一种本发明的导电氟化有机物质。根据本发明，基于所述层的总重量，如果所述层包含至少 20%重量，优选至少 30%重量，更优选至少 40%重量，尤其更优选至少 50%重量，甚至更优选至少 60%重量，仍然更优选至少 70%重量，最优选至少 80%重量的至少一种本发明的导电氟化有机物质，那么是有利的。一层或多层还可以完全由至少一种优选至少 2 - 10 种本发明的导电氟化有机物质组成。

所述二极管，特别是 LED 或 OLED，可以包含本发明的至少一个层，优选包含本发明的 2 至 10 个层，更优选包含本发明的 3 至 7 个层。根据本发明制备的层可以包含相同的或不同的导电氟化有机物质。此外，基于所述层的各自总重量，在各自层中所使用的本发明的导电氟化有机物质的重量含量可以是相同的或不同的。

如果根据本发明形成的至少一层的所有物质的平均折射率为 $\leq 1.50$ 且 $\geq 1.30$ ，优选 $\leq 1.45$ 且 $\geq 1.34$ ，更优选 $\leq 1.43$ 且 $\geq 1.35$ ，特别优选 $\leq 1.41$ 且 $\geq 1.37$ ，最优选 $\leq 1.41$ 且 $\geq 1.39$ ，那么对于光出射耦合是有利的。

与相同排列但由  $X=1.8$  的更高平均折射率 D 的导电材料组成相比，具有至少一个根据本发明形成的层（该层的平均折射率 D 为 $\leq 1.3$ 且 $\geq 1.5$ ）的二极管的光出射耦合，以流明计，例如可以为约至少 5%，优选为约至少 10%，更优选为约至少 15%，尤其更优选为约至少 20%，进一步更优选为约至少 30%，以及最优选为约至少 40%。

二极管（特别是 OLED）中层厚度的典型值：对于 ITO 为 15 至 150 nm，对于有机层为 50 至 300 nm。

根据本发明，现已发现，其中许多氢原子被氟原子代替后折射率 D 为 $\geq 1.30$ 且 $\leq 1.55$ 的导体材料适合本发明。具有氟化直链或支链烷基、链烯基和/或炔基或在链中具有至少 4 个碳原子，优选具有 5 - 20 个碳原子的取代基的物质在用作制备二极管层的导体材料时被证明是特别有利的。

下文中将给出可用于本发明的物质，这些物质例如有可能被用作电子或空穴导体，特别是在 OLED 中。

适合本发明的导电氟化有机物质可以选自芳基化合物、全氟金刚烷、三苯胺化合物、咔唑化合物、噁二唑化合物、三唑化合物、三嗪

化合物、芳化合物、六苯基苯化合物、菲咯啉化合物、吡啶化合物、具有全氟化侧链的多芳、共轭聚合物、聚对亚苯基亚乙烯基(PPV)、聚乙烯基咔唑、金属络合物(特别是包含Al、Ga和/or Zn作为金属离子的金属络合物)、喹啉化合物、乙酰丙酮化物、联吡啶化合物、菲咯啉(phenathroline)化合物和/or包含羧酸作为配体的金属络合物。

适合本发明的导电氟化有机物质优选具有至少一个以直链或支链烷基、链烯基和/or炔基或取代基形式的氟化取代基。

$C_mF_{m+x}$ 形式的氟化取代基是优选的，其中

$m=1$ 至 $30$ ，优选 $m=2$ 至 $20$ ，更优选 $m=4$ 至 $17$ ，尤其更优选 $6$ 至 $15$ ；以及

$X=0$ 至 $m+1$ ，其中 $m$ 是整数。 $X$ 优选是至少 $1$ 以及至多 $2\cdot m+1$ 。

根据本发明的一种实施方案， $m=4$ 至 $18$ 以及 $X=m$ 至 $2\cdot m+1$ 。

根据本发明的另一种实施方案， $m=8$ 至 $16$ 以及 $X=m$ 至 $2\cdot m+1$ 。

根据本发明的另一种实施方案， $m=10$ 至 $14$ 以及 $X=m$ 至 $2\cdot m+1$ 。

$X$ 的最大值受各个取代基的氟原子的最大可能数值限制。因此，与具有相同链长的支链不饱和基团或取代基相比，不饱和直链烷基或取代基的 $X$ 值更大。

所述导电氟化有机物质可以是单体、低聚物或聚合物，其中所述导电氟化物质优选包含共轭双键和/or三键并且可以优选具有 $\geq 100$ 且 $\leq 300,000$ ，更优选具有 $\geq 1000$ 且 $\leq 200,000$ ，尤其更优选具有 $\geq 10,000$ 且 $\leq 200,000$ ，以及进一步更优选具有 $\geq 50,000$ 且 $\leq 100,000$ 的分子量。可以用于本发明的聚合物的分子量还可以显著大于 $300,000$ 。

在本发明的上下文中，除非另有说明，术语“烷基、链烯基、炔基、烷氧基、芳基、亚烷基、亚芳基、胺、卤素、羧酸或酯或盐衍生物、环烷基、羰基衍生物、杂环烷基、杂芳基、亚杂芳基、磷酸或酯或盐、硫酸或酯或盐、膦酸或酯或盐、磷酸或酯或盐、膦、氧化膦”表示：

烷基=直链或支链 $C_1-C_{20}$ -烷基，优选乙基、丙基、异丙基、叔丁基、丁基、戊烷。

链烯基= $C_2-C_{20}$ -链烯基。

炔基= $C_2-C_{20}$ -炔基。

环烷基= $C_3-C_{10}$ -环烷基。

烷氨基=C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷氨基。

亚烷基=亚甲基；1,1-亚乙基；1,2-亚乙基；1,1-亚丙基；1,2-亚丙基；1,3-亚丙基；2,2-亚丙基；丁-2-醇-1,4-二基；丙-2-醇-1,3-二基；1,4-亚丁基；环己烷-1,1-二基；环己烷-1,2-二基；环己烷-1,3-二基；环己烷-1,4-二基；环戊烷-1,1-二基；环戊烷-1,2-二基和/或环戊烷-1,3-二基。

芳基=分子量≤300的同芳基或杂芳基。

亚芳基=1,2-亚苯基；1,3-亚苯基；1,4-亚苯基；1,2-亚萘基；1,3-亚萘基；1,4-亚萘基；2,3-亚萘基；1-羟基-2,3-亚苯基；1-羟基-2,4-亚苯基；1-羟基-2,5-亚苯基和/或1-羟基-2,6-亚苯基。

杂芳基=吡啶基；嘧啶基；吡嗪基；三唑基；哒嗪基；1,3,5-三嗪基；喹啉基；异喹啉基；喹喔啉基；咪唑基；吡唑基；苯并咪唑基；噻唑基；噁唑烷基；吡咯基；咔唑基；吲哚基和/或异吲哚基。

亚杂芳基=吡啶二基；喹啉二基；pyrazodiyi；吡唑二基；三唑二基；吡嗪二基；和/或咪唑二基；特别是吡啶-2,3-二基；吡啶-2,4-二基；吡啶-2,5-二基；吡啶-2,6-二基；吡啶-3,4-二基；吡啶-3,5-二基；喹啉-2,3-二基；喹啉-2,4-二基；喹啉-2,8-二基；异喹啉-1,3-二基；异喹啉-1,4-二基；吡唑-1,3-二基；吡唑-3,5-二基；三唑-3,5-二基；三唑-1,3-二基；吡嗪-2,5-二基和/或咪唑-2,4-二基。

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-杂环烷基=哌啶基；哌啶；1,4-哌嗪，四氢噻吩；四氢呋喃；1,4,7-三氮杂环壬烷；1,4,8,11-四氮杂环十四烷基；1,4,7,10,13-五氮杂环十五烷基；1,4-二氮杂-7-硫杂环壬烷；1,4-二氮杂-7-氧杂环壬烷；1,4,7,10-四氮杂环十二烷；1,4-二噁烷；1,4,7-三硫杂环壬烷；吡咯烷；和/或四氢吡喃。

亚杂环烷基=哌啶-1,2-亚基；哌啶-2,6-亚基；哌啶-4,4-亚基；1,4-哌嗪-1,4-亚基；1,4-哌嗪-2,3-亚基；1,4-哌嗪-2,5-亚基；1,4-哌嗪-2,6-亚基；1,4-哌嗪-1,2-亚基；1,4-哌嗪-1,3-亚基；1,4-哌嗪-1,4-亚基；四氢噻吩-2,5-亚基；四氢噻吩-3,4-亚基；四氢噻吩-2,3-亚基；四氢呋喃-2,5-亚基；四氢呋喃-3,4-亚基；四氢呋喃-2,3-亚基；吡咯烷-2,5-亚基；吡咯烷-3,4-亚基；吡咯烷-2,3-亚基；吡咯烷-1,2-亚基；吡咯烷-1,3-亚基；吡咯烷-2,2-亚基；1,4,7-三氮杂环壬烷-1,4-亚基；1,4,7-三氮杂环壬烷-2,3-亚基；1,4,7-三氮杂环壬烷-2,9-亚基；1,4,7-三氮杂环壬烷-3,8-亚基；1,4,7-三氮杂环壬烷-2,2-亚基；1,4,8,11-四氮杂环十四烷-1,4-亚

基；1,4,8,11-四氮杂环十四烷-1,8-亚基；1,4,8,11-四氮杂环十四烷-2,3-亚基；1,4,8,11-四氮杂环十四烷-2,5-亚基；1,4,8,11-四氮杂环十四烷-1,2-亚基；1,4,8,11-四氮杂环十四烷-2,2-亚基；1,4,7,10-四氮杂环十二烷-1,4-亚基；1,4,7,10-四氮杂环十二烷-1,7-亚基；1,4,7,10-四氮杂环十二烷-1,2-亚基；1,4,7,10-四氮杂环十二烷-2,3-亚基；1,4,7,10-四氮杂环十二烷-2,2-亚基；1,4,7,10,13-五氮杂环十五烷-1,4-亚基；1,4,7,10,13-五氮杂环十五烷-1,7-亚基；1,4,7,10,13-五氮杂环十五烷-2,3-亚基；1,4,7,10,13-五氮杂环十五烷-1,2-亚基；1,4,7,10,13-五氮杂环十五烷-2,2-亚基；1,4-二氮杂-7-硫杂环壬烷-1,4-亚基；1,4-二氮杂-7-硫杂环壬烷-1,2-亚基；1,4-二氮杂-7-硫杂环壬烷-2,3-亚基；1,4-二氮杂-7-硫杂环壬烷-6,8-亚基；1,4-二氮杂-7-硫杂环壬烷-2,2-亚基；1,4-二氮杂-7-氧杂环壬烷-1,4-亚基；1,4-二氮杂-7-氧杂环壬烷-1,2-亚基；1,4-二氮杂-7-氧杂环壬烷-2,3-亚基；1,4-二氮杂-7-氧杂环壬烷-6,8-亚基；1,4-二氮杂-7-氧杂环壬烷-2,2-亚基；1,4-二噁烷-2,3-亚基；1,4-二噁烷-2,6-亚基；1,4-二噁烷-2,2-亚基；四氢吡喃-2,3-亚基；四氢吡喃-2,6-亚基；四氢吡喃-2,5-亚基；四氢吡喃-2,2-亚基；1,4,7-三硫杂环壬烷-2,3-亚基；1,4,7-三硫杂环壬烷-2,9-亚基和/或1,4,7-三硫杂环壬烷-2,2-亚基。

杂环烷基=吡咯啉基；吡咯烷基；吗啉基；哌啶基；哌嗪基；六亚甲基亚胺；1,4-哌嗪基；四氢噻吩基；四氢呋喃基；1,4,7-三氮杂环壬烷基；1,4,8,11-四氮杂环十四烷基；1,4,7,10,13-五氮杂环十五烷基；1,4-二氮杂-7-硫杂环壬烷基；1,4-二氮杂-7-氧杂环壬烷基；1,4,7,10-四氮杂环十二烷基；1,4-二噁烷基；1,4,7-三硫杂环壬烷基；四氢吡喃基和/或噁唑烷基。

胺=-N(R)<sub>2</sub>，其中每个R互相独立地选自：H；C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基；C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>；和/或苯基，其中两个R可以形成一个-NC<sub>3</sub>至NC<sub>5</sub>杂环。

卤素=F；Cl；Br和/I，特别优选F。

磷酸或酯或盐=-S(O)<sub>2</sub>OR，其中R=H；C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基；苯基；C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>；Li；Na；K；Cs；Mg和/或Ca。

硫酸或酯或盐=-OS(O)<sub>2</sub>OR，其中R=H；C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基；苯基；C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>；Li；Na；K；Cs；Mg和/或Ca。

砜：-S(O)<sub>2</sub>R，其中R=H；C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基；苯基；C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-烷基-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>；和/或选自-NR'<sub>2</sub>的胺（形成磺酰胺），其中每个R'互相独立地选自H；

$C_1-C_6$ -烷基;  $C_1-C_6$ -烷基- $C_6H_5$  和/或苯基, 其中如果两个  $R'=C_1-C_6$ -烷基, 那么两个  $R'$  可以一起形成一个- $NC_3$  至  $NC_5$  杂环。

羧酸或酯或盐衍生物=- $C(O)OR$ , 其中 R 选自 H;  $C_1-C_{20}$ -烷基; 苯基;  $C_1-C_6$ -烷基- $C_6H_5$ ; Li; Na; K; Cs; Mg 和/或 Ca。

羰基衍生物=- $C(O)R$ , 其中 R 选自 H;  $C_1-C_6$ -烷基; 苯基;  $C_1-C_6$ -烷基- $C_6H_5$  和/或选自- $NR'_2$  的胺 (形成酰胺), 其中每个  $R'$  互相独立地选自 H;  $C_1-C_6$ -烷基;  $C_1-C_6$ -烷基- $C_6H_5$  和/或苯基, 其中如果两个  $R'=C_1-C_6$ -烷基, 那么两个  $R'$  可以一起形成一个- $NC_3$  至  $NC_5$  杂环。

膦酸或酯或盐=- $P(O)(OR)_2$ , 其中每个 R 相互独立地选自 H;  $C_1-C_6$ -烷基; 苯基;  $C_1-C_6$ -烷基- $C_6H_5$ ; Li; Na; K; Cs; Mg 和/或 Ca。

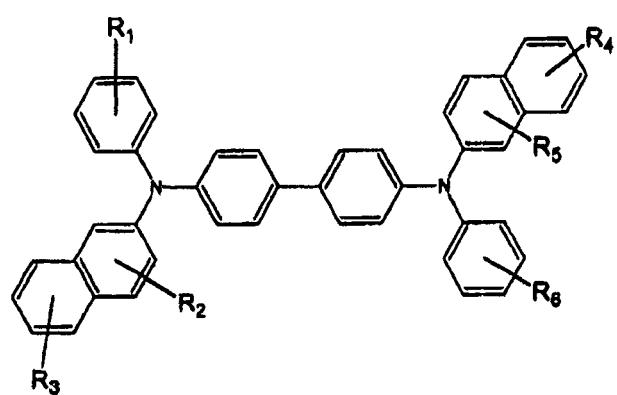
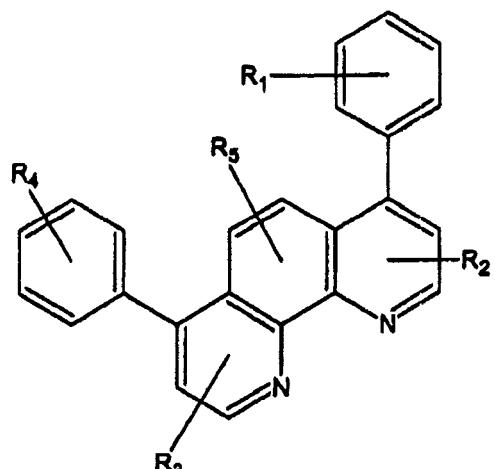
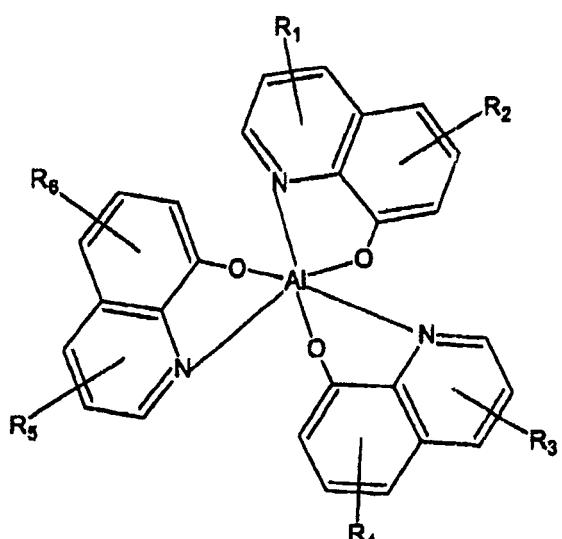
磷酸或酯或盐=- $OP(O)(OR)_2$ , 其中每个 R 相互独立地选自 H;  $C_1-C_6$ -烷基; 苯基;  $C_1-C_6$ -烷基- $C_6H_5$ ; Li; Na; K; Cs; Mg 和/或 Ca。

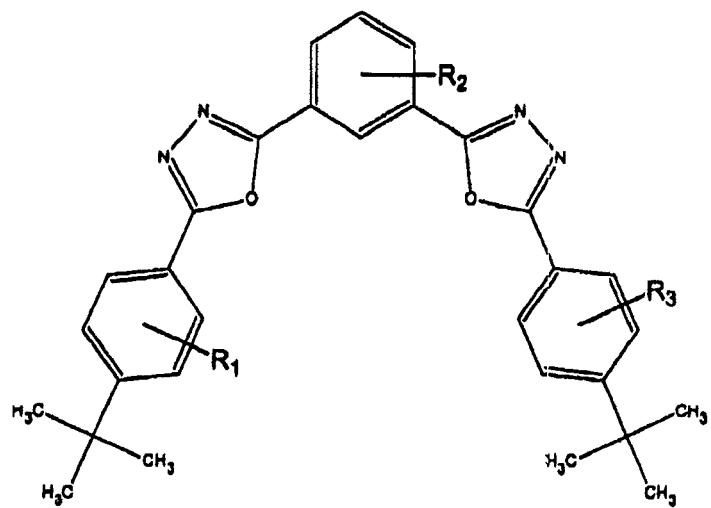
膦=- $P(R)_2$ , 其中每个 R 相互独立地选自 H;  $C_1-C_6$ -烷基; 苯基;  $C_1-C_6$ -烷基- $C_6H_5$ 。

氧化膦=- $P(O)R_2$ , 其中每个 R 互相独立地选自 H;  $C_1-C_6$ -烷基; 苯基;  $C_1-C_6$ -烷基- $C_6H_5$  和/或选自- $NR'_2$  的胺 (形成膦酰胺酸酯), 其中每个  $R'$  互相独立地选自 H;  $C_1-C_6$ -烷基;  $C_1-C_6$ -烷基- $C_6H_5$  和/或苯基, 其中如果两个  $R'=C_1-C_6$ -烷基, 那么两个  $R'$  可以一起形成一个- $NC_3$  至  $NC_5$  杂环。

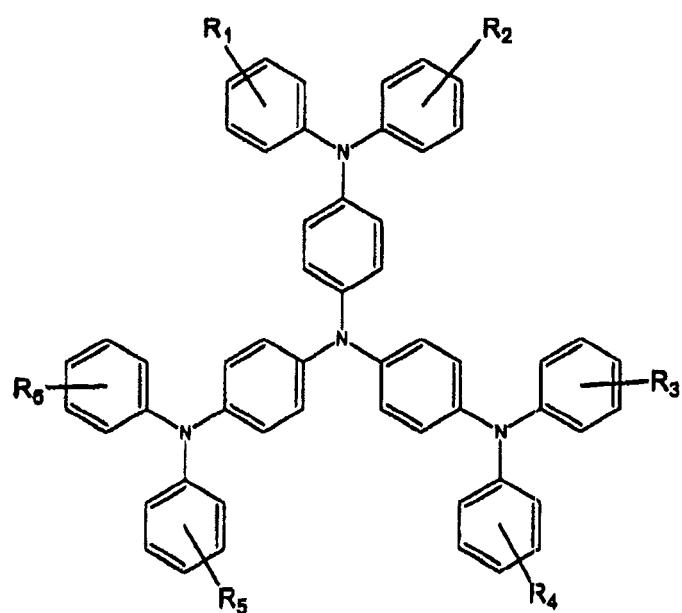
$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  和/或  $R_9$  相同或不同并且选自氢、羟基、烷基、链烯基、炔基、烷氧基、芳基、亚烷基、亚芳基、胺、卤素、羧酸或酯或盐衍生物、环烷基、羰基衍生物、杂环烷基、杂芳基、亚杂芳基、磺酸或酯或盐、硫酸或酯或盐、膦酸或酯或盐、磷酸或酯或盐、膦和/或氧化膦, 选自  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  和/或  $R_9$  的至少一个基团 R 表示氟化烷基取代基、氟化链烯基取代基和/或氟化炔基取代基, 其中至少两个氟原子与至少一个碳原子键合。

可以依据本发明使用的导电氟化有机物质可优选选自至少一种具有下列结构式 I - XX 之一的化合物:

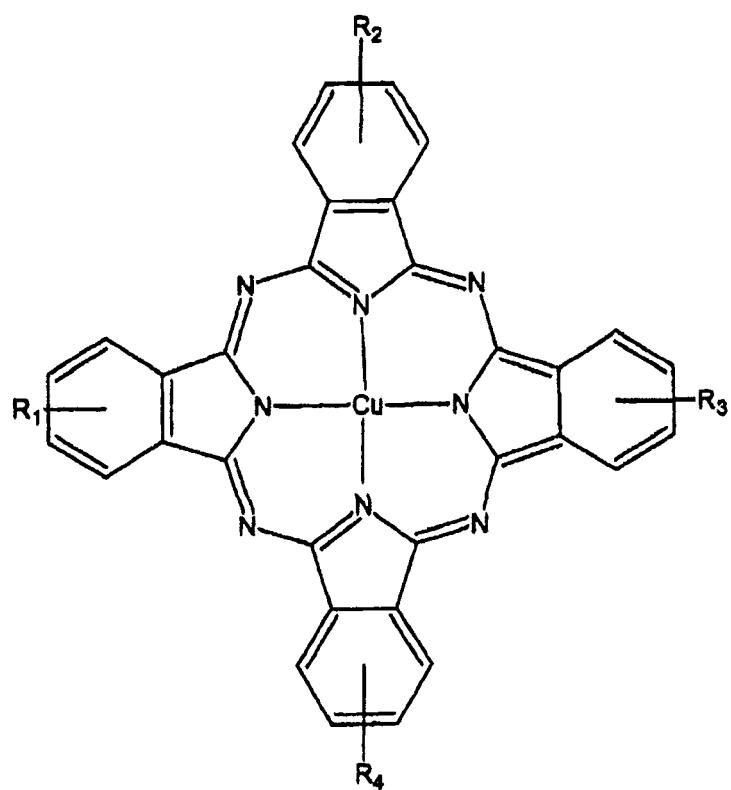




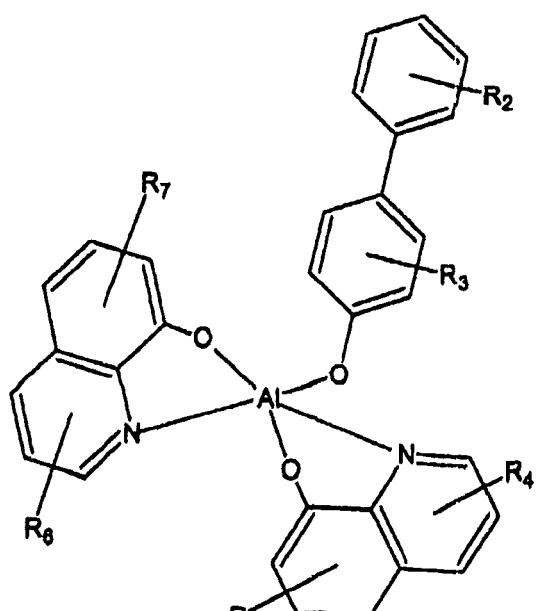
式 IV



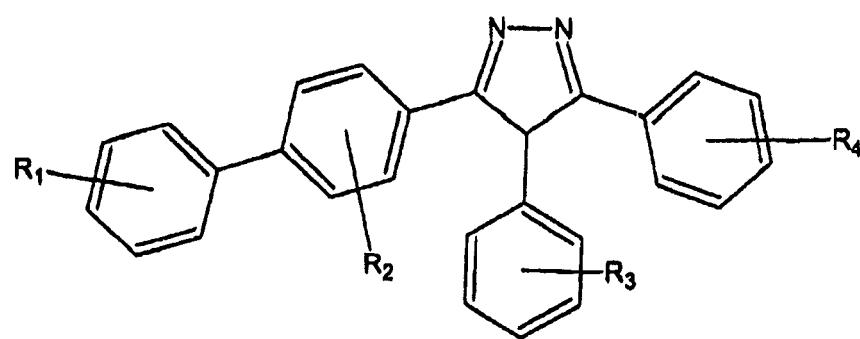
式 V



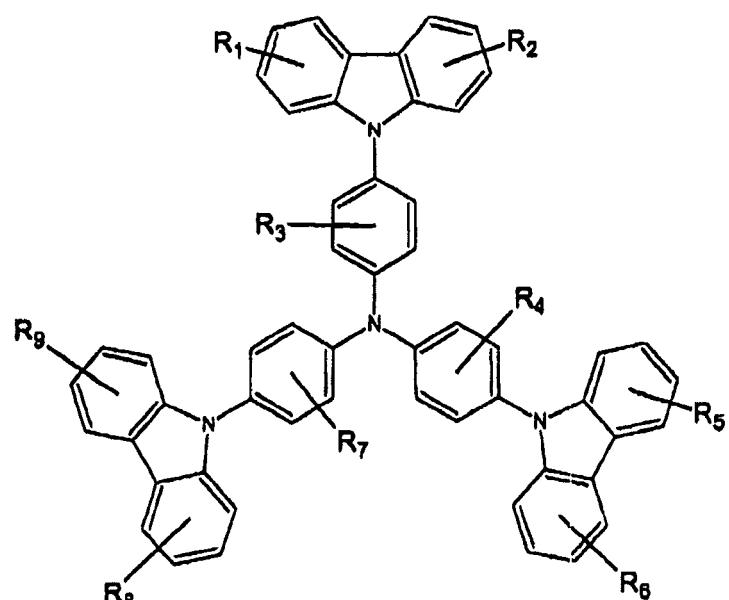
式 VI



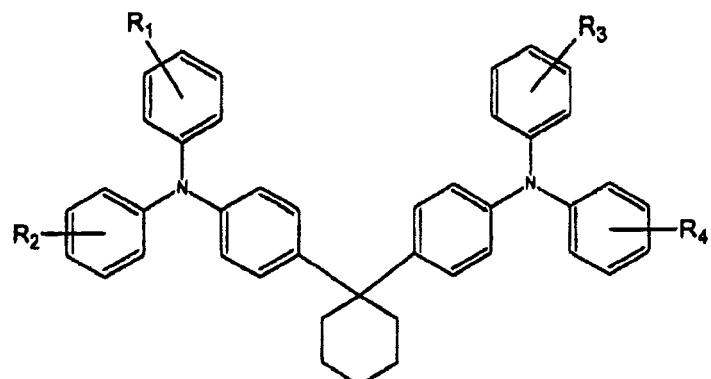
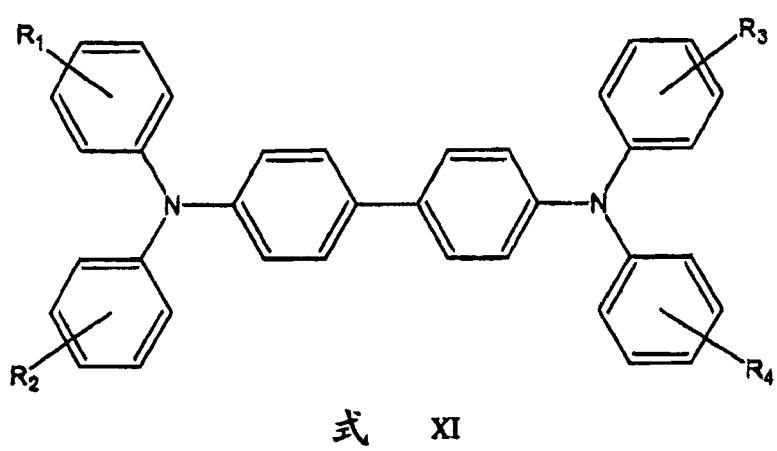
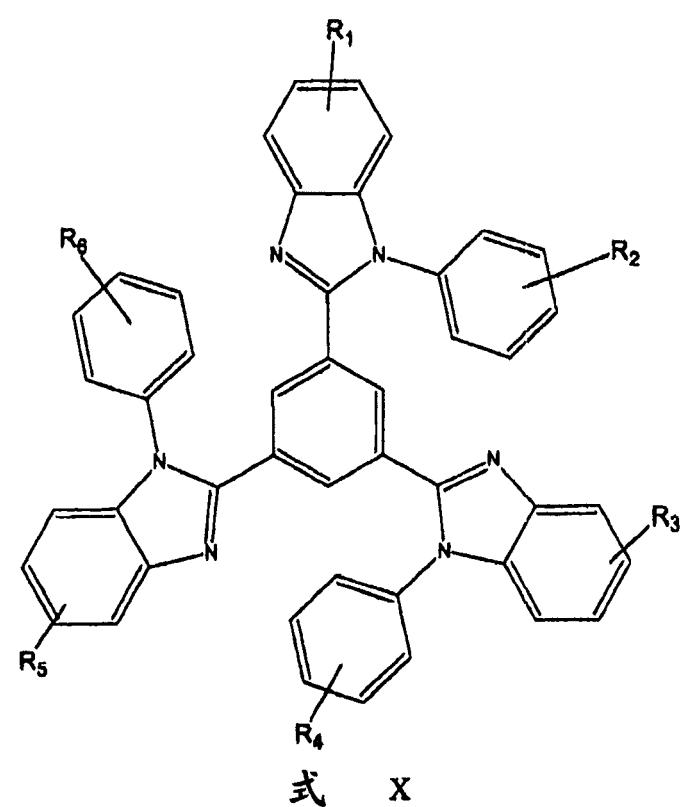
式 VII



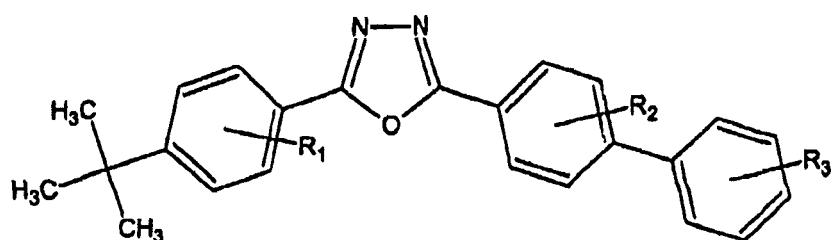
式 VIII



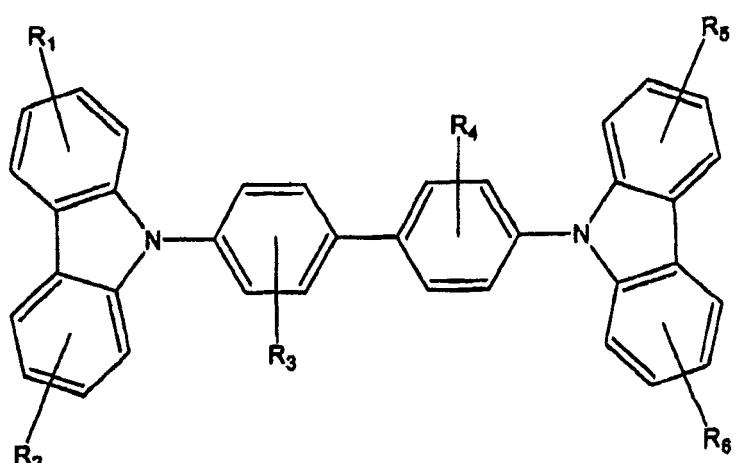
式 IX



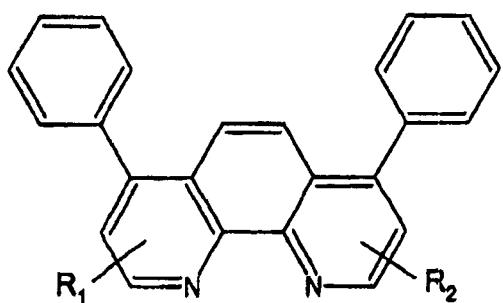
式 XII



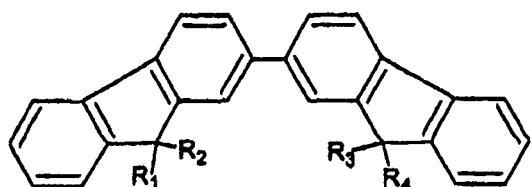
式 XIII



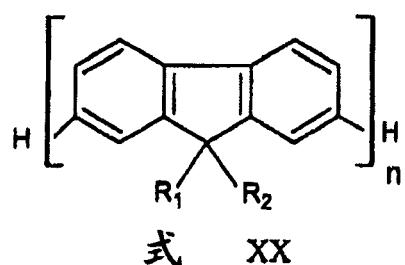
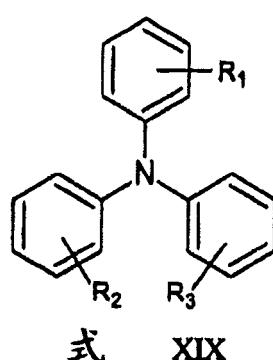
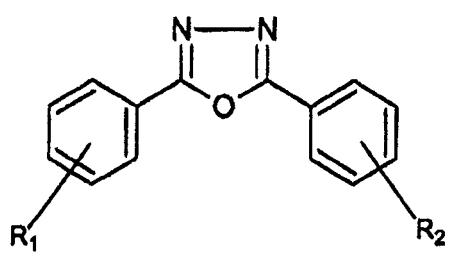
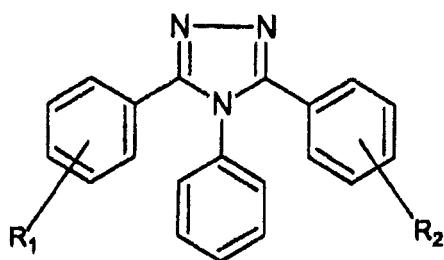
式 XIV



式 XV



式 XVI



其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$  和/或  $R_9$  至少部分相同或不同  
并且选自氢、羟基、烷基、链烯基、炔基、烷氧基、芳基、亚烷基、  
亚芳基、胺、卤素、羧酸或酯或盐衍生物、环烷基、羰基衍生物、杂  
环烷基、杂芳基、亚杂芳基、磷酸或酯或盐、硫酸或酯或盐、膦酸或  
酯或盐、磷酸或酯或盐、膦和/或氧化膦，其中选自  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、

$R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 和/或 $R_9$ 的至少一个基团R表示氟化烷基取代基、氟化链烯基取代基和/或氟化炔基取代基，其中至少两个氟原子与至少一个碳原子键合；

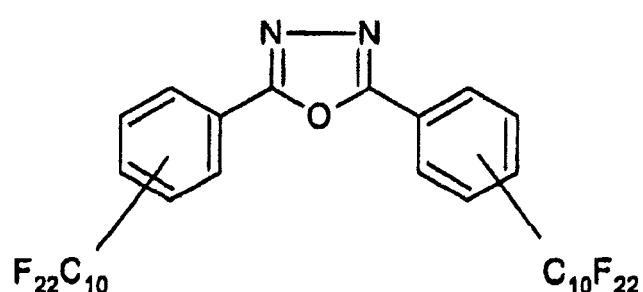
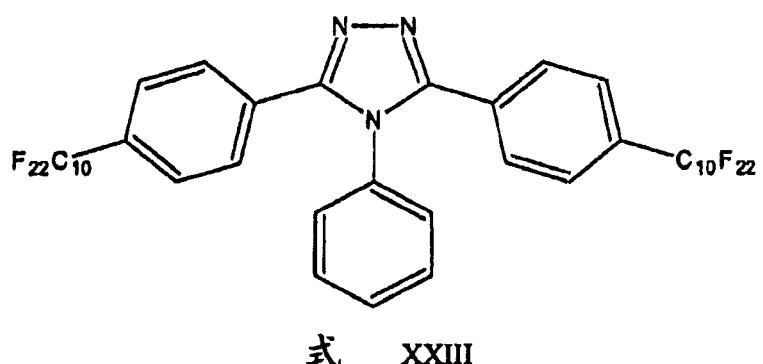
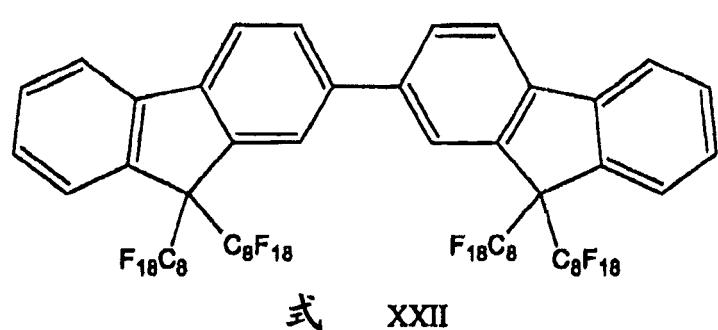
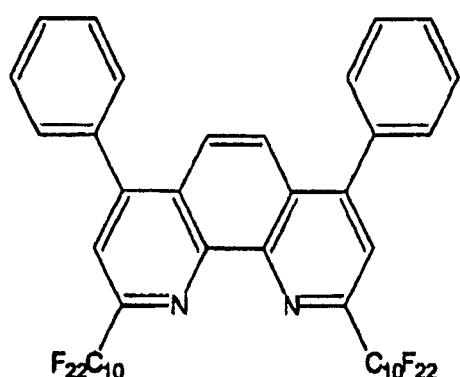
其中n=1至10,000,000，优选10至1,000,000，更优选100至500,000，尤其更优选500至250,000，特别优选1000至100,000以及最优选5000至50,000。

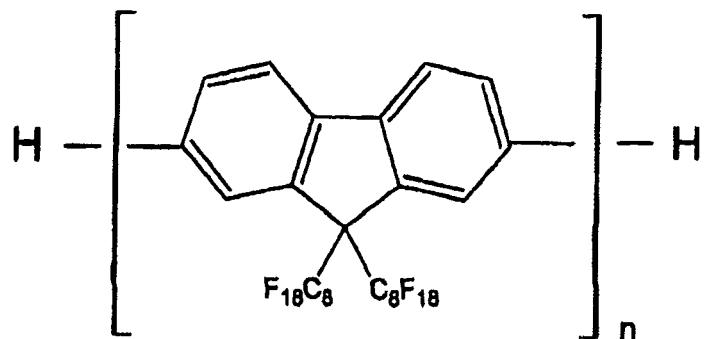
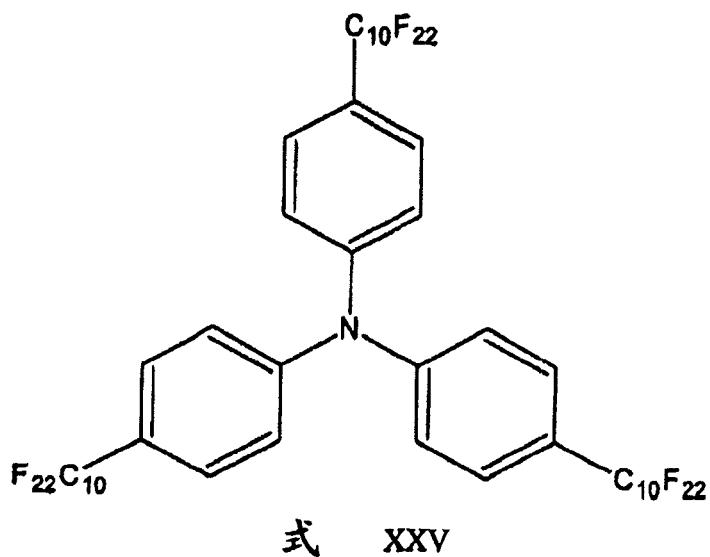
优选地，式I-XX中至少一个化合物具有表示氟化烷基取代基、氟化链烯基取代基和/或氟化炔基取代基的选自 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 和/或 $R_9$ 的至少一个基团R，所述取代基具有至少3-20个碳原子，优选具有4-15个碳原子，更优选具有5-12个碳原子，尤其更优选具有6-10个碳原子，至少七个氟原子与碳原子键合。

根据本发明的另一个实施方案，式I-XX中的至少一个化合物具有表示氟化烷基取代基、氟化链烯基取代基和/或氟化炔基取代基的选自 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 和/或 $R_9$ 的至少一个基团R，所述取代基

- 具有至少4个碳原子，至少7-9个氟原子与碳原子键合，
- 优选具有至少6个碳原子，至少7-13个氟原子与碳原子键合，
- 更优选具有至少8个碳原子，至少7-17个氟原子与碳原子键合，
- 尤其更优选具有至少10个碳原子，至少7-21个氟原子与碳原子键合，和/或
- 最优选至少一个烷基取代基、链烯基取代基和/或炔基取代基是全氟化的。

本发明最适合的导电氟化有机物质可以优选选自至少一种具有下列结构式XXI-XXVI之一的化合物：





其中  $n=1$  至  $10,000,000$ , 优选  $10$  至  $1,000,000$ , 更优选  $100$  至  $500,000$ , 尤其更优选  $500$  至  $250,000$ , 特别优选  $1000$  至  $100,000$  以及最优选  $5000$  至  $50,000$ 。

本发明可使用的具有三苯胺结构的导电氟化有机物质是有利的, 如果这些物质具有氟化烷基取代基、氟化链烯基取代基和/或氟化炔基取代基, 所述取代基

- 具有至少  $4$  个碳原子, 至少  $7-9$  个氟原子与碳原子键合,
- 优选具有至少  $6$  个碳原子, 至少  $7-13$  个氟原子与碳原子键合,
- 更优选具有至少  $8$  个碳原子, 至少  $7-17$  个氟原子与碳原子键合, 和/或
- 最优选具有至少  $10$  个碳原子, 至少  $7-21$  个氟原子与碳原子键合, 氟原子的最大数目受各个烷基取代基、链烯基取代基和/或炔基取

代基的限制。

除非另有说明，温度 23°C 和波长  $\lambda=550\text{ nm}$  的折射率的准确度为  $\pm 0.01$ 。J.A. Woollam 的可变角光谱椭圆计 M2000V 用来测定折射率。

在许多 OLED 中，使用下列层状结构：位于基材上的第一电极，阳极。与该阳极相邻的是空穴导电层，发射层，电子导电层和阴极。空穴从所述空穴导电层中运输，其还促进空穴从所述阳极中注入到所述发射层中。所述发射层例如含有空穴导体或电子导体材料的基质，发光分子包埋在基质中。在发射层中，空穴与从阴极经电子导电层运输到发射层的电子相遇。通过电子和空穴再结合，生成激子，当激子回到基态时释放出能量。发射层中的发光分子直接激发或通过能量传递激发。

由于在大多数情况下空穴是主要的电荷载体，因此在发射层和电子导电层间加入所谓的空穴阻挡层是有利的，空穴阻挡层阻止空穴输送到阴极。一个缺点是空穴在发射层和空穴阻挡层间的接触面处累积，在那里形成一个正空间电荷。因此，OLED 用作损耗电容器。

现已发现，当电容增加时，OLED 的量子效率降低。造成这种结果的原因是激子和电荷载体或电荷（极化子）间的相互作用，其可导致激子不希望的猝灭。这些相互作用可以以放大方式在位于发射层中的正空间电荷区域内发生。

在电容器的给定几何尺寸（面积 A，电极间距 d）下，根据下式计算电容 C

$$C = (\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot A) / d$$

其中  $\epsilon_0$  是真正空间的介电常数 ( $8.854 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$ )， $\epsilon$  是介电材料的介电常数。

可以通过减小介电材料的介电常数  $\epsilon$  来减小电容 C，在这种情况下所述材料位于阳极和阴极间的层中，特别是发射层和空穴阻挡层中的材料。在这种情况下，材料的介电常数  $\epsilon < 5$ ，优选  $< 4$  以及特别优选  $< 3$  是有利的。介电常数  $\epsilon < 2.8$  是尤其特别优选的，介电常数  $\epsilon < 2.5$  是尤其更特别优选的。这些材料没有永久偶极矩并且很难被极化。

通过减小电容 C，即使在恒压下，OLED 中的存储电荷也减少。

减少的空间电荷降低了激子与电荷载体或电荷之间的反应，并因此阻止了激子的不希望的猝灭。

本发明的上述材料具有如此低的介电常数 $\epsilon$ ，在发射层和/或在空穴阻挡层中使用它们作为基质，有可能降低电容 C 和增加 OLED 的量子效率。例如，2,2',7,7'-四苯基-9,9'-螺二芴（螺-四联苯（quarterphenyl））的计算的介电常数 $\epsilon$ 是 3.57，六苯基苯的计算的介电常数 $\epsilon$ 是 3.03。

专利名称(译)	用于改善光出射耦合的LED用多氟化导电材料		
公开(公告)号	<a href="#">CN100568575C</a>	公开(公告)日	2009-12-09
申请号	CN200480019431.7	申请日	2004-06-24
[标]申请(专利权)人(译)	皇家飞利浦电子股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	皇家飞利浦电子股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	皇家飞利浦电子股份有限公司		
[标]发明人	HF博尔纳		
发明人	H·F·博尔纳		
IPC分类号	H01L51/30 H01L51/00 H01L51/50 H01L51/52		
CPC分类号	H01L51/5012 H01L51/5048 H01L51/0078 H01L51/5262 H01L51/0072 H01L51/0039 H01L51/0079 H01L51/0067 H01L51/0071 H01L51/0059 H01L51/0062 H01L51/007 H01L51/0081		
代理人(译)	刘健 段晓玲		
审查员(译)	张岩		
优先权	2003102032 2003-07-07 EP		
其他公开文献	CN1820382A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">Sipo</a>		

## 摘要(译)

用于改善光出射耦合的LED用导电材料，其中所述导电材料选自空穴导电材料、电子导电材料和/或发射体材料，所述导电材料包含至少一种具有至少一个氟化烷基取代基、一个氟化链烯基取代基和/或一个氟化炔基取代基的导电氟化有机物质，其中至少两个氟原子与氟化取代基的至少一个碳原子键合，以及所述导电氟化有机物质的折射率为 $\geq 1.30$ 且 $\leq 1.55$ 。

