

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200480040586.9

[51] Int. Cl.

*H01B 1/12 (2006.01)*

*H05B 33/12 (2006.01)*

[43] 公开日 2007年1月31日

[11] 公开号 CN 1906704A

[22] 申请日 2004.12.10

[21] 申请号 200480040586.9

[30] 优先权

[32] 2003.12.10 [33] US [31] 60/528,325

[86] 国际申请 PCT/US2004/041386 2004.12.10

[87] 国际公布 WO2005/060624 英 2005.7.7

[85] 进入国家阶段日期 2006.7.17

[71] 申请人 西北大学

地址 美国伊利诺伊州

[72] 发明人 托宾·J·马克斯 颜 贺 黄庆岚

[74] 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司  
代理人 吴小瑛

权利要求书 3 页 说明书 23 页 附图 8 页

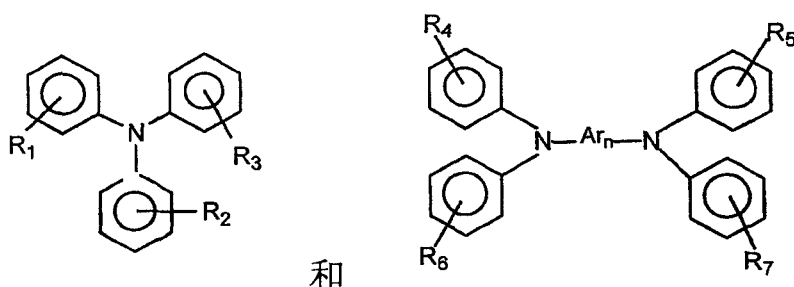
[54] 发明名称

空穴传输层组合物和相关的二极管装置

[57] 摘要

包括硅烷化芳基胺和聚合物成分的空穴传输层组合物，其可以提高相关电致发光装置的性能。

1. 一种空穴传输组合物，其包括聚合物空穴传输成分和选自下式的硅烷化芳基胺成分：



其中，Ar 是亚芳基，其中 n 是 1 至约 4 之间的整数；R<sub>1</sub>-R<sub>7</sub> 独立地选自 H 和具有 1 至约 6 个碳的烷基部分，所述的每个部分包含一个可水解的硅烷基基团，其中 R<sub>1</sub>-R<sub>3</sub> 中至少一个和 R<sub>4</sub>-R<sub>7</sub> 中至少一个是所述烷基部分中的一个。

2. 权利要求 1 的组合物，其中 R<sub>1</sub>-R<sub>7</sub> 选自 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 烷基部分，其包括选自三卤代硅烷基和三烷氧基硅烷基中的一种基团。

3. 权利要求 2 的组合物，其中 Ar 是苯基，n 是 2。

4. 权利要求 2 的组合物，其中 R<sub>1</sub>-R<sub>7</sub> 独立地选自烷基三卤代硅烷基和烷基三烷氧基硅烷基。

5. 权利要求 4 组合物，其中 R<sub>1</sub>-R<sub>3</sub> 之一是丙基三氯硅烷基部分，R<sub>4</sub>-R<sub>7</sub> 之一是丙基三氯硅烷基部分。

6. 权利要求 5 的组合物，其中 Ar 是苯基，n 是 2。

7. 权利要求 1 的组合物，其中所述的聚合物成分是聚(芴)。

8. 权利要求 7 的组合物，其中所述的聚合物成分选自 TFB、BT 及其组合。

9. 权利要求 8 的组合物，其中所述的硅烷化芳基胺成分选自 TAASi<sub>3</sub> 和 TPDSi<sub>2</sub>。

10. 权利要求 9 的组合物，其中所述的聚合物成分选自 TFB、BT 及其组合。

11. 权利要求 1 的组合物，其中所述的芳基胺成分被缩合到基底上。

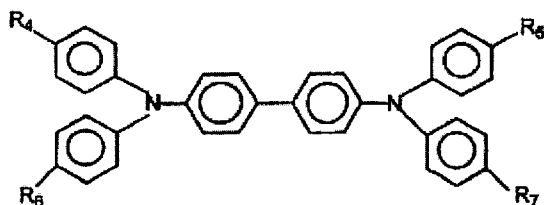
12. 权利要求 1 的组合物, 其中一个所述的芳基胺成分与键合到另一所述的芳基胺成分上的硅氧烷交联。

13. 在聚合物发光二极管装置中的权利要求 1 的组合物, 所述装置的阳极上包括空穴传输聚合物。

14. 权利要求 13 的组合物, 其中所述的聚合物是 PEDOT-PSS。

15. 权利要求 13 的组合物, 其中所述装置的发射层是聚合物, 该聚合物包含所述空穴传输组合物中的所述聚合物成分。

16. 一种空穴传输组合物, 其包括选自 TFB、BT 及其组合的聚合物成分, 和下式的硅烷化芳基胺成分:



其中  $R_4$ - $R_7$  是独立地选自 H 和具有 1 至约 6 个碳的烷基部分, 所述的每个烷基部分进一步包含一个可水解的硅烷基基团, 其中至少  $R_4$ - $R_7$  之一是所述的烷基部分之一。

17. 权利要求 16 的组合物, 其中每一个  $R_4$ - $R_7$  包含一个  $C_2$ - $C_4$  烷基部分。

18. 权利要求 17 的组合物, 其中每一个  $R_4$  和  $R_5$  是 H, 每一个  $R_6$  和  $R_7$  包含一个  $C_2$ - $C_4$  烷基部分。

19. 权利要求 18 的组合物, 其中每一个所述的  $R_6$  和  $R_7$  部分进一步包含一种选自卤代硅烷基和烷氧基硅烷基的硅烷基基团。

20. 权利要求 16 的组合物, 其中所述的聚合物成分包含 TFB。

21. 权利要求 20 的组合物, 其中每一个  $R_4$  和  $R_5$  是 H, 每一个  $R_6$  和  $R_7$  包含一个  $C_2$ - $C_4$  烷基部分。

22. 权利要求 21 的组合物, 其中所述的芳基胺成分是 TPDSi<sub>2</sub>。

23. 在聚合物发光二极管装置中的权利要求 21 的组合物。

---

24. 权利要求 22 的组合物，其中空穴传输聚合物被置于所述组合物和所述装置的阳极之间。

25. 权利要求 24 的组合物，其中所述的聚合物是 PEDOT-PSS，所述的芳基胺成分是 TPDSi<sub>2</sub>，所述装置的发光层包含 TFB。

## 空穴传输层组合物和相关的二极管装置

本申请要求 2003 年 12 月 10 日提交的申请号为 60/528,325 的申请的优先权，其内容全部并入本申请中。

根据国家自然科学基金会授权给西北大学的授权号 DMR-0076097，美国政府对本专利享有一定权力。

### 背景技术

由于在众多显示器技术中的潜在应用推动下，近来在有机发光二极管(OLEDs)领域方面获得了重大的科学和技术进步。OLED 是"双注入型"装置，其中空穴和电子从相对的电极被注入活性的分子/大分子介质中，通过激发子衰变衰减，产生光发射。OLED 的响应通常用下列有关的特性进行评价：亮度-光强度/每单位面积、驱动电压-装置达到大约  $1\text{cd/m}^2$  亮度时需要的电压和电流效率效率-每单位电流密度的亮度。为使装置达到最佳性能，需具有不连续的空穴传输层(HTL)、发光层(EML)和电子传输层(ETL)功能的多层结构。HTL 的作用不仅是将空穴最大程度地从阳极(通常是 ITO-氧化铟锡)注入，而且要阻碍损耗效率的电子从 EML 溢出和将激子限制在 EML 中。这样具有多层结构的高性能的装置通过真空沉积制备的小分子 OLED 得到实现。代表性的小分子 HTL 是三芳基胺类材料，例如 NPB 或 TPD (图 1)，由于它们有相对高的 LUMO 能级和较大的 HOMO-LUMO 能级间隙，所以它们具有合适的空穴传输和电子阻碍/激子阻碍的能力。

对于聚合物类 LEDs(PLEDs)，单层聚合物的装置有明显的吸引力，如制备简便和载流子迁移率大，但由于从 ITO 阳极到 EML 聚合物的 HOMO 能级的空穴注入效率低，它们的性能被限制，作为其他因素之一，造成 ITO 功函数(4.7 eV)和 EML 的 HOMO 能级(5.3-5.9eV)不匹配。与它的小分子对手相比，由于在溶液涂布过程中沉积下一层时存在部分溶解前一层的风险，多层 PLED 装置的制备非常具有挑战性。常规的 PLED HTLs 的例子是 p-掺杂导电聚合物，例如聚(3,4-乙撑二氧噻吩)-聚(苯乙烯磺酸

酯)(PEDOT-PSS), 聚苯胺-樟脑磺酸 (PANI-CSA)和聚吡咯-十二烷基苯磺酸 (Ppy-BDSA)。在多数情况下, 将这些 HTL 膜在旋涂后在高温(大约 200 °C)下固化, 得到不溶的膜。这些常规的 HTLs 可以明显提高 PLED 阳极的空穴注入(通过提高阳极功函数和改善能量的不连续性)和装置性能。

但是, 这些 HTLs 也存在严重的缺陷, 例如 ITO 阳极的腐蚀、与典型的芳香 EMLs 匹配差的表面能、介入聚芴 EMLs 的降低亮度的氧化掺杂物。另外, PEDOT-PSS 是否具备高性能 PLED HTL 需要的电子阻碍能力仍存在问题。除了这些常规的导电聚合物 HTLs 外, 还有很多研究集中在用光或热交联和原位聚合形成的 PLED HTLs。多数这些交联的 HTLs 需要高温焙烧(150-200 °C)或紫外线的光化学过程。另外, 很多这些交联的膜由于材料交联时体积收缩, 产生微裂纹, 导致 PLED 装置中产生不希望的电流泄漏现象。

## 发明内容

如前所述的, 本发明的目的是提供空穴传输组合物、材料和/或层, 可以克服包括上面提到的现有技术中的各种缺陷和不足。本领域的技术人员应该理解发明的一个或多个方面可符合某些目的, 另外一个或多个方面可符合其它目的。每个目的应用在本发明的每一个方面时可能不同。因此, 下面的目的应该被看作关于本发明的任何一个方面的可供选择的办法。

本发明的一个目的旨在提供一个范围的空穴传输层组合物, 这些组合物仅限于可得到的空穴传输硅烷衍生成分和空穴传输聚合物成分, 本文提供了这些成分的例子, 上述成分相互之间的混合得到引入聚合物的硅氧烷-键合的基质/网络和相应的空穴传输功能。

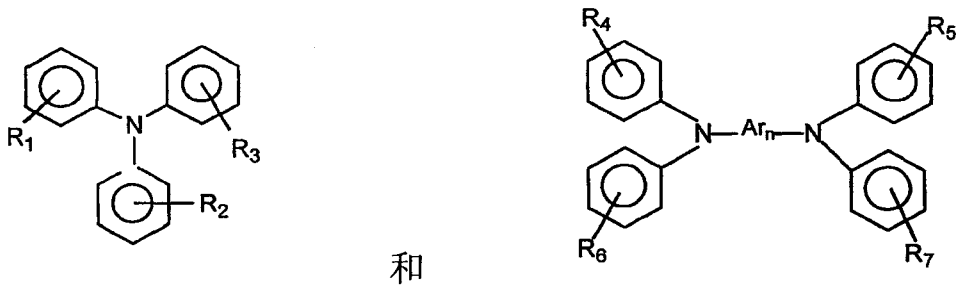
本发明的另一个目的旨在提供前述范围内可得到的空穴传输组合物, 预期具有合适的 HOMO-LUMO 能级, 应用时在组成和/或结构上和可得到发光材料或传导层调谐。

本发明的另一个目的旨在提供空穴传输层组合物范围中的任何一个, 预期可以用于任何使用发光二极管的电致发光的装置、产品或显示系统中。

本发明的其它目的、特征、益处和优点在综述和各种优选的实施例的

说明中是显而易见的，对本领域具有不同的电致发光的装置、组件、装配/生产技术的知识的技术人员而言也是显而易见的。将上述内容与实施例、数据、附图和所有由其引发的合理的推测相结合，单独或一并考虑本文并入的参考文件，上述目的、特点、优势和优点是显而易见的。

作为一部分，本发明可针对包括聚合物空穴传输成分和选自下式的硅烷化芳基胺成分的空穴传输组合物：



在这些组合物中，Ar 可以是亚芳基，其中 n 可以是 1 至约 4 之间的整数。取代基  $R_1$ - $R_7$  可以独立地选自 H 和具有 1 至约 6 个碳的烷基部分，所述的每个部分包含一个可水解的硅烷基 (silyl) 基团。 $R_1$ - $R_3$  中至少一个和  $R_4$ - $R_7$  中至少一个是烷基部分。本领域的技术人员可从本发明知晓可水解的硅烷基基团的范围，其包括但不限于如下基团，例如三烷氧基硅烷基，三卤代硅烷基，二烷氧基卤代硅烷基，二烷基卤代硅烷基，二卤代烷基硅烷基和二卤代烷氧基硅烷基。芳基胺成分与它的取代基烷基部分和相关的甲硅烷基基团包括但不限于 2004 年 8 月 24 日提交的受审申请 10/924,730 中详细描述的物质，特别是图 2A-2G 和 11A-11D 和相应的说明书和实施例，和 1998 年 11 月 10 日签发的美国专利 5,834,100 中所描述的，特别是图 2A-2C 和相应的说明书和实施例，上述各申请或专利的全文以参考文件并入本发明中。

在一些非限定的实施方式中， $R_1$ - $R_3$  中至少一个和  $R_4$ - $R_7$  中至少一个可以是  $C_2$ - $C_4$  烷基部分，其包含三卤代硅烷基端基或三烷氧基硅烷基端基。在更充分的讨论中，在处理或制备条件下，该基团可以一定程度水解，满足通过形成硅氧烷键的基底 (substrate) 吸附、缩合或分子内交联。在 OLED 制备过程中，这些组合物的聚合物成分可以选自本领域用作单独的空穴传输层和/或发光层的聚合物。

因此，本发明利用硅氧烷交联方法制备用于 PLEDs 的稳固的、有效

的、粘附的 HTLs。在一些具体化实施方案中,例如,可以用 4,4'-双[(p-三氯硅烷基丙基苯基)苯胺]联苯(也就是 TPDSi<sub>2</sub>, 或如相应的单硅烷化的化合物(即 TPDSi)和相应的三硅烷化的化合物(即 TPDSi<sub>3</sub> 化合物),将 N,N-二苯基-N,N-双(3-甲基苯基)-1,1-联苯)-4,4-二胺)(TPD, 典型的小分子 HTL 材料)的空穴传输效率和有机硅烷基团的强交联/缩合倾向结合起来,与可利用的基底官能基团(例如,羟基)缩合和/或提供交联的混合物 HTL 网络,该网络包括 TPDSi<sub>2</sub> 和空穴传输聚合物(例如,聚(9,9-二辛基芴-共-N-(4-(3-甲基丙基))二苯基胺), TFB)或 TPDSi<sub>2</sub> 和 TFB 混合物,或与合适的基底和常规 PLED HTL (例如 PEDOT-PSS)(见图 1)组合的混合物(TPDSi<sub>2</sub>+TFB)。一种可选择的方式,本发明中这样的 HTL 组合物或组合是可以与基底(例如 PLED 阳极)上的一层或多层 TPDSi<sub>2</sub> 或其他硅烷化的芳胺一起用于进一步提高性能。将 TPDSi<sub>2</sub> 吸附或键合到合适的阳极(例如 ITO)上有利于空穴从阳极注入 HTL 并提高装置耐久性。

没有限制,本发明中其它的一些组合物可以由其他硅烷化的成分组成,例如二苯基[4-(3-三氯硅烷基丙基)苯基]胺、三芳基胺(TAA)和单硅烷化合物(TAASi)、二硅烷化(TAASi<sub>2</sub>)和三硅烷化(TAASi<sub>3</sub>)化合物。如果不考虑这样的芳基胺的特性,聚合物空穴传输成分可以选自可得到的聚芴化合物的任何一种,包括但不限于那些以首字母缩写为 PDHFDDOP、PDHFDHP 和 PDHF 的化合物,本领域所知的这样的化合物在申请号为 10/507,715 的专利申请和相关的 2003 年 3 月 4 日提交的申请号为 PCT/US03/07963 的国际申请中有更详细的描述,这些申请在此以参考文件并入。本发明的空穴传输组合物仅限于用于制造装置的、可得到的合适的硅烷化芳基胺成分和聚合物空穴传输成分,这些成分的相互混合产生并入聚合物的、键合硅氧烷的基质/网络和相应的空穴传输功能。

本发明的代表性组合物(例如 TPDSi<sub>2</sub>+TFB)与例如 PEDOT-PSS 相比,具有更大的电子阻碍能力,这是以 BT 为基础的电子主导的 PLEDs 的电流效率提高 10 倍的原因。进一步,不仅限于如 TPDSi<sub>2</sub>+TFB 的一些组合物,可以沉积在 PEDOT-PSS 涂敷的 ITO 表面上形成多层 HTL。例如,这样的双层 HTL 可以高效地平整 ITO 表面并使装置的电流泄漏最少。同时它的空穴注入和电子阻碍的能力给人深刻的印象,将这些特点结合在一起可以

提供出色的 PLED 性能, 高达 17cd/A 的最大电流效率, 高达 140,000cd/m<sup>2</sup> 最大亮度和低至 2V 的驱动电压。通过旋涂到阳极或另外的 HTL 成分上, 本发明的组合物可以在大气下固化或交联, 和/或通过加热去除残留的溶剂。产生的膜可以抵抗另一 HTL 或 EML 成分的沉积。制备 PLED HTLs 的有机硅氧烷方法有很多其它优点, 例如制备简便、选择 HTL 成分灵活和减少 PEDOT-PSS-诱导的 EML 发光猝灭, 可作为获得高性能的 PLEDs 的有用的方法。

### 附图说明

图 1. 依照本发明, 现有技术中小分子的化学结构和目前用来制备 OLEDs 和 PLEDs 的聚合物材料。

图 2. 用于制备相应 PLED 装置结构的阳极/HTL 组合物。

图 3. 比较 PLED 成分的 HOMO- LUMO 的能量图, 说明本发明的使用获得有利的能量关系。

图 4. 下列材料的光学吸收: A.TPDSi<sub>2</sub>+TFBHTL; B.二甲苯溶解性试验前后的 TFB-only 膜。符号:虚线是润洗前; 实心线是润洗后。

图 5. 下列材料的 XPS 谱: A.ITO/TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物; 和 B.ITO/PEDOT-PSS, 用工作功率 300 W 的 1486.6 eV 单色的 Al Ka 照射。

图 6. A.光输出, B.含有 ITO/HTL/TFB+BT 混合物/Ca/Al 结构的 PLED 装置的, 电流效率-电压特性作为工作电压的函数。HTLs 比较的是:1, 方形: TPDSi<sub>2</sub> SAM; 2, 实心环形: 混合物 HTL; 3, 三角形, 双层 HTL; 4, 菱形, PEDOT-PSS(通过数据点的线作为指示)。

图 7.含有 ITO/HTL/TFB/Au/Al 结构的单载流子空穴 (hole-only) 装置中, 电流密度相对电场的响应。HTLs 比较的是:1, 方形: TPDSi<sub>2</sub> SAM; 2, 实心环形:混合物 HTL; 3, 三角形, 双层 HTL; 4, 菱形, PEDOT-PSS, 5, 空心环形裸露 ITO (通过数据点的线作为指示)。

图 8. A. 光输出; B. 电流效率; C. 电流密度, 对电压的特性作为含有 ITO/HTL/BT/Ca/Al 结构的驱动电压的函数。HTLs 比较的是: 1, 方形: TPDSi<sub>2</sub> SAM; 2, 实心环形:混合物 HTL; 3, 三角形, 双层 HTL; 4, 菱形, PEDOT-PSS; 5, 空心环形裸露的 ITO(通过数据点的线作为指示)。

### 具体实施方式的详细说明

与仅有一个裸露的阳极比较,一种可以联合使用的 TPDSi<sub>2</sub> SAM-修饰的阳极可以向 PLED 装置提供高两个数量级的空穴注入。在 2002 年 3 月 15 日提交的专利申请 10/099,131 中有详细的描述和讨论,全文以参考文件并入于此。如这里讨论的,用 TPDSi<sub>2</sub> SAM 修饰 ITO 阳极,被认为可以改变 ITO 表面的亲水性,同时将亲水性 ITO 和疏水性聚合物之间的表面能的不匹配减到最小。已经被广泛认识到,界面能对有机 LEDs 的相应特性产生重要的作用。改进通过 TPDSi<sub>2</sub> SAMs 修饰的 ITO 和活性聚合物之间的界面亲和力可能是提高空穴注入的原因。在 UPS 研究中,表面功能化效果很可能通过合适的界面偶极/真空电位移动而进一步提高。另外,对 SAM-修饰的 PLED 装置,在常规发光聚合物和裸露的 ITO 阳极之间,只有物理性接触,而 TPDSi<sub>2</sub> SAMs 是化学键合到 ITO 阳极上,这很可能给 TPDSi<sub>2</sub> SAM 空穴传输单元和 ITO 阳极提供了更紧密更热稳固的接触,因此产生更有效的空穴注入。

除了这样的阳极修饰,本发明的 HTL 组合物可以有效地提高空穴注入。(参考图 2,图示了几个阳极/HTL 膜的结构。相应的装置结构包括,例如在下面讨论的发光层(TFB 等))。例如,和 ITO/TFB/Au/Al 组成的单载流子空穴(hole-only)装置(见图 2 的装置 5)相比较,包含 ITO/TPDSi<sub>2</sub>+TFB/TFB/Au/Al(见图 2 的装置 2)的单载流子空穴装置,表现出高 200 倍的空穴注入量。在装置 2 的 TPDSi<sub>2</sub>+TFB/TFB 界面上,空穴传输可以通过相同的 TFB 结构,具有近乎一致的 HOMO 能级来传播。因此,装置 2 和 5 之间空穴注入特性的不同是源自 ITO/TFB 和 ITO/TPDSi<sub>2</sub>+TFB 界面的性质不同。装置 5 没有 ITO 表面和 TFB 层之间的共价结合。所以 ITO 和 TFB 之间表面能的不匹配,和在 ITO 到 TFB 之间 0.8eV 的固有空穴注入势垒很可能造成不良的空穴注入性能。对于装置 2,TPDSi<sub>2</sub> 与 ITO 表面共价结合,使 TPDSi<sub>2</sub> 空穴传输单元与 ITO 表面形成紧密接触(<1nm)。另外,HTL 组合物的 TFB 聚合物链是被交联的 TPDSi<sub>2</sub> 基质固定,使空穴传输 TFB 链的片段与 ITO 阳极紧密接触,结果有利于从 ITO 到 HTL 空穴注入。结果表明了在 HTL 和 ITO 阳极之间的化学键合对获得有效的阳极

空穴注入非常重要。

TPDSi<sub>2</sub> 和 TFB 成分都对 HTL 组合物的空穴传输能力有贡献。为说明 TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物的空穴传输能力，制造具有 ITO/HTL/TFB+BT(1:4)混合物 (70nm)/Ca(10nm)/Al(100nm) 结构的装置，HTL 成分可以是 1)TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物，2)TPDSi<sub>2</sub>+聚苯乙烯(PS)混合物，或 3)1,6-双(三氯硅烷基)己烷(C<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>)+TFB 混合物。聚苯乙烯和 C<sub>6</sub>Si<sub>2</sub> 是电绝缘材料；因此在 HTL 2)或 3)只有一个空穴-传输成分就是 TPDSi<sub>2</sub> 或 TFB。可以分别评价 TPDSi<sub>2</sub> 或 TFB 对 TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物的空穴传输能力的贡献。HTL1)为基础的装置的 L-V 和 CE-V 的响应见图 6:最大电流效率大约 13.5cd/A，驱动电压大约 2.0V。在表 1 中比较了，以 HTLs 1)、2)和 3)为基础的装置的几个性能特点。以 HTL 为基础的 PLED 装置的 2)和 3)表现的最大电流效率是大约 8.5-9.0cd/A，驱动电压大约 2.5-3.0V。结果表明 TPDSi<sub>2</sub> 和 TFB 都明显地对 TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物的空穴传输性能有贡献。

	TPDSi <sub>2</sub> +TFB	C <sub>6</sub> S <sub>2</sub> +TFB	TPDSi <sub>2</sub> + PS
最大电流效率(cd/A)	13.5	9.0	8.5
驱动电压 (V)	2.0	3.0	2.5

表 1 是具有 ITO/HTL/TFB+BT 混合物/Ca/Al 结构的 PLED 装置中最大电流效率和驱动电压的比较。比较的 HTLs 是：1) TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物；2) C<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>+TFB 混合物；3) TPDSi<sub>2</sub>+聚苯乙烯混合物。

一个有效的 HTL 不仅能使阳极的空穴注入最大化，而且能阻碍电子溢出 EML 以及限制激子在 EML 中。但是，对于高性能 PLED HTL，PEDOT-PSS 是否有足够的电子阻碍能力还不清楚。例如，与常规的电子阻碍的三芳基胺小分子 HTLs 相比，PEDOT-PSS 有高得多的导电性和明显不同的芯结构和明显不同的电子阻碍水平。最近本领域的工作表明，通过在 PEDOT-PSS HTL 和 EML 之间插入聚(苯乙炔)(PPV)电子限制层，以聚芴为基础的 PLED 的最大电流效率几乎增加一倍。这个结果表明

PEDOT-PSS HTLs 不具备和 PPV 一样强的电子阻碍能力。

本发明的一个组合物/混合物 TPDSi<sub>2</sub>+TFB, 与经典的 HTL/电子阻碍物 NPB 和 TPD 相比, 有相似的三芳基胺的母核结构, 而且有可能具有相似的电子阻碍性质。因此, 确定 TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物是否有比 PEDOT-PSS 更高的电子阻碍能力以及这种电子阻碍能力的不同是如何影响 PLED 装置的响应受到人们关注。为评价 PEDOT-PSS 和 TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物的电子阻碍特性, 用 BT 作为 EML, 用 Ca 作为阴极制备了电子主导 PLEDs (electron dominated PLEDs) (图 8)。BT 有出色的电子传输和不良的空穴传输能力(图 3), 在 BT/Ca 装置中, 应该有明显的到达 HTL/BT 界面的电子流量, 是研究 HTL/BT 界面电子阻碍特性的理想模型结构。

装置 3 (ITO/PEDOT-PSS/TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物/BT/Ca/Al)和装置 4 (ITO/PEDOT-PSS/BT/Ca/Al)之间仅有一个明显的不同是在 PEDOT-PSS 和 BT 层之间有一个 TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物薄层。见图 8, 装置 3 中出现 10 倍提高的电流效率和更少的总电流流量, 这反映了 TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物在 TPDSi<sub>2</sub>+TFB/BT 界面有明显的电子阻碍特性。在装置 4 中, 有明显的电子流没有与空穴遭遇/复合便通过了 BT 层, 然后通过高传导的 PEDOT-PSS HTL, 无效地流到 ITO 阳极, 因此降低了的空穴-电子复合效率和装置电流效率。很明显, 与常规 PEDOT-PSS HTL 相比, TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物表现出高得多的电子阻碍的性能, 而且, PLED 的性能也可通过 PEDOT-PSS HTL 上沉积着 TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物电子阻碍中间层薄层而得到提高。

另外, PLED HTL 可以使阳极表面平整化, 来防止局部的短路电流, 改进装置性能和性能的一致性。用接触式 AFM 检测本发明所用的来自商业途径的 ITO, 其 RMS 粗糙度为 3.0-4.0nm, 用 AFM 偶尔可以在表面观察到 20nm 高的毛刺。对于用 BT 作为 EML 的一系列电子主导的 PLED 装置(图 8), 应该有明显的电子流量到达 HTL/BT 界面, 使阳极/HTL-介入的泄漏电流放大。因此, 这个 BT 为基础的 PLED 系列是很好的模型, 可以用来研究不同的 HTLs 相关的泄漏电流的水平和平整效果。见图 8, 裸露 ITO 用作阳极, BT 为基础的装置 5(ITO/BT/Ca/Al)可以支持大约 1mA/cm<sup>2</sup> 的实际泄漏电流密度。在 BT 为基础的装置 1(ITO/TPDSi<sub>2</sub> SAM/BT/Ca/Al)中, TPDSi<sub>2</sub> SAM 疏水性结构的除湿能力可能对减少泄漏电流很重要。但

是 TPDSi<sub>2</sub> SAM 仅在 ITO 表面提供了共形的 (conformal) 单层覆盖, 没有可辨别的平整化作用(RMS 粗糙度=3.9nm)。因此, TPDSi<sub>2</sub> SAM/BT 为基础的装置与裸露 ITO 相比, 存在减弱了的、但仍很明显的泄漏电流密度(0.01-0.1mA/cm<sup>2</sup>)。经旋涂的 TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物可以平整化 ITO 表面(RMS 粗糙度减少到 1.7nm), 使装置中泄漏电流密度(减小至 0.001-0.01mA/cm<sup>2</sup>)明显降低。TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物涂层(厚度大约 10-15nm)可能不足以全面覆盖 ITO 表面的毛刺, 双层 HTL(PEDOT-PSS/TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物)的厚度大约 60nm, 可以更有效地平整化 ITO 表面(现在 RMS 粗糙度大约 1nm), 与在图 8 中装置 3 中观察到的可忽略不计的泄漏电流密度相吻合(电流在 2V 下大约 0.00001mA/cm<sup>2</sup>, 与仪器的不确定检测度相当)。

可以从以下三个方面, 分析双层 HTL 为基础的装置与那些单独用 TPDSi<sub>2</sub> SAM、HTL 混合物和 PEDOT-PSS 为基础的装置的特性: 1) 空穴注入能力(用 hole-only 装置研究); 2) 电子阻碍能力(用 BT 为基础的电子主导的 PLED 装置研究); 3) 阳极平整化效果和泄漏电流密度。

如图 7 所示, 双层 HTL 提供了略大于 TPDSi<sub>2</sub> SAM 的空穴注入能力, 但单独不能解释与图 6B 中相应的 PLED 装置在装置效率上的差别(电流效率, 17cd/A 对 6cd/A)。TPDSi<sub>2</sub> 结构应该是电子阻碍的, 但有一个问题, 超薄 TPDSi<sub>2</sub> SAM 是否足够厚以有效地阻碍电子的溢出。如图 8B 所示, TPDSi<sub>2</sub> SAM 为基础的 BT 的装置的最大电流效率只有双层 HTL 为基础装置的 20%, 可能说明 TPDSi<sub>2</sub> SAM 的电子阻碍能力明显小于双层 HTL。另外, 如图 8A 所示, TPDSi<sub>2</sub> SAM 和双层 HTL 为基础的装置的驱动电压分别是 5.5V 和 3.1V。本领域公认, 在 HTL/EML 界面增加的电子密度可以提高低电场的阳极空穴注入, 所以在 HTL/EML 界面有高电子阻碍能力的装置应该表现低的驱动电压。因此, TPDSi<sub>2</sub> SAM 装置明显较高的驱动电压进一步支持了 TPDSi<sub>2</sub> SAM 的电子阻碍能力比双层 HTL 弱的论点。

最后, 如图 8C 所示, 在 2V 下, TPDSi<sub>2</sub> SAM 装置比双层 HTL 为基础的装置有高 1000 倍的泄漏电流, 这可能由于在 ITO 表面缺乏 TPDSi<sub>2</sub> SAM 的平整化效果。如文献中讨论的, 电荷隧穿和象力的长度量级大约 1nm, 与 TPDSi<sub>2</sub> SAM 的有电子阻碍能力的三芳基胺核结构的宽度相当,

使得电子有可能隧穿过超薄的 TPDSi<sub>2</sub> SAM。总之，虽然 TPDSi<sub>2</sub> SAM 的结构是具有电子阻碍能力，但它太薄了以致不能提供合适的电子阻碍或防止局部泄漏电流，这也是为什么双层 HTL 为基础的 PLED 表现出高性能的原因。

如图 7 所示，双层 HTL 和相应的混合物 HTL 的空穴注入能力相当。图 8 中值得注意的是，与混合 HTL 为基础的装置相比，双层 HTL 为基础的装置仍然表现了高 50% 的电流效率和低 0.4V 的驱动电压，说明混合物 HTL 为基础的装置电子阻碍能力更弱。据猜测混合物 HTL(厚度大约 10-15nm)的厚度不足以完全覆盖 ITO 表面，尤其是偶然的毛刺，从而引起显著的泄漏电流密度和对电子阻碍性能的不利影响。用 AFM 分析 ITO/TPDSi<sub>2</sub>+TFB 膜的结果支持这一观点：用 TPDSi<sub>2</sub>+TFB 覆盖虽可以明显减少 ITO-来源的表面毛刺，但仍然可以偶尔发现。

如上面讨论的，对于 BT 为基础的电子主导的一系列装置，双层 HTL 装置与 PEDOT-PSS 装置相比表现出高 10 倍的电流效率，至少部分是由于提高了前者的电子阻碍性能。另外，其它因素也可能起到重要作用。如上面指出的，PEDOT-PSS 已显示出介入聚芴 EML 的氧化掺杂，导致发光效率降低。对于双层 HTL 组合物，由于 TFB 成分通常用作 EML 混合物中的空穴传输成分，而且 TPDSi<sub>2</sub> 成分提供稳定的、电中性硅氧烷和芳基胺部分，这两个成分不会引起象 PEDOT-PSS 中的发光猝灭现象。因此，此双层 HTL 可以通过将 PEDOT-PSS 层和 EML 隔离开以达到减少 PEDOT-PSS 引起的发光猝灭。

如图所示 6，对于 TFB+BT 为基础的一系列装置，其中 EML 具有平衡了的电荷传输，双层 HTL 仍然可以提供比 PEDOT-PSS(电流效率=17cd/A vs. 10cd/A)更好的性能。这一现象的原因是，虽然 TFB+BT 有平衡了的电子和空穴传输，但仍然有不可忽略的电子流没有和装置 4 的空穴复合而到达 PEDOT-PSS/HTL/EML 界面，导致较低的复合效率和较低的发光效率。双层 HTL 减少 PEDOT-PSS 诱导的发光猝灭也可能在这里起作用。

前面所述的特性和比较总结在下面的表 2 中。双层 HTL 为基础的装置的电流效率 17cd/A 是至今报道的最高 PLED 电流效率之一。随着材料和装置结构的进一步精化，可以预见会出现更多的改进。另外，本双层

HTL 方法提供了很多其它优点：1)方便性：TPDSi<sub>2</sub>+TFB 成分的混合物在空气中和室温下经旋涂后几秒钟即可完成交联反应，不需要特殊的高温焙烧、光或热交联；2)灵活性：也可以应用 TPDSi<sub>2</sub> 以外的硅氧烷材料和 TFB 以外的聚合物；未来具有更高空穴传输和/或电子阻碍能力的硅氧烷或聚合物将会产生更高效的空穴传输和电子阻碍层和更高的 PLED 性能；3)能量调谐：PLED 能级匹配应该很容易通过用与 EML 的 HOMO 能级相匹配的空穴传输聚合物来调谐。没有限制，TFB 可被用作 HTL 和 EML 装置成分的空穴传输成分。因此，从 HTL 到 EML 的空穴传输可以通过相同的 TFB 结构，具有近乎一致的 HOMO 能级来传播。因此在本发明中，这样用各种组合物的方法可以作为控制 PLED HTL-EML HOMO 能级一致的一般策略。

	PEDOT-PSS	1,TPDSi <sub>2</sub> SAM	2, HTL 混合 物	3,双层 HTL
厚度(nm)	45	1.8	15	60
RMS 粗糙度 (nm)	1.1	3.9	1.7	1.0
ITO 平整化	较好	不好	好	最好
空穴注入	好	好	好	好
电子阻碍	不好	不好	好	最好
最大电流效 率(Cd/A)	10	6.0	14	17
驱动电压(V)	2.0	2.5	2.0	2.0
备注	不良的电子 阻碍	界面修饰,空 穴注入	交联的网络; 灵活性; HTL/EML HOMO 一致	电子阻碍; PLED 设计的 新原理

表2 PLED 制备中 TPDSi<sub>2</sub> SAM、HTL 混合物、双层 HTL 和 PEDOT-PSS 的比较。

本领域近期的研究表明, 在 PEDOT-PSS HTL 和芴类的 EML 之间插入聚(对苯乙炔)(PPV)电子限制层, 可以使 PLED 装置中的电流密度减少大约 20%并且最大电流效率几乎翻倍。在那个研究中, EML 是聚(9,9-二辛基芴)(PFO)和 BT 的混合物, 具有平衡的电荷传输。降低的电流密度可能部分由于 PPV 空穴迁移率与 PFO 相比低 10 倍。但是, 单独的电流降低还不足以解释电流效率的倍增。据提议, 提高效率主要由于 PPV/EML 界面的电子阻碍作用, 而且 PEDOT-PSS HTLs 可能不具有象 PPV 一样高的电子阻碍能力。

为检验这个论点, 选择 BT 制造电子主导 PLED 结构, 而不是在电子主导 EML 有电荷传输平衡的 EMLs, 由于在 PEDOT-PSS/BT/Ca 中有相当大的电子流到达 PEDOT-PSS/BT 界面, 所以可以很容易地研究界面的电子阻碍效果。用这个模型结构, 在 PEDOT-PSS HTL 和 BT EML 之间插入 TPDSi<sub>2</sub>+TFB 电子阻碍层(EBL), 使 PLED 装置中电流效率提高约 15 倍, 电流密度降低 2 倍, 清楚地表明是 HTL/EML 界面上有效的电子阻碍的结果。此结果也表明, 与 TPDSi<sub>2</sub>+TFB 组合物相比, PEDOT-PSS HTLs 有明显较弱的电子阻碍能力。

相对于 PPV, 本组合物(例如 TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物)作为 EBL 具有其他明显的优势, 包括但不限于: 1)TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物应该具有与 PFO 或 TFB 相当的空穴迁移率, 而且不会阻碍 PLED 的阳极空穴注入, 这被 hole-only 装置的数据所支持(图 7)。相比之下, PPV 与多数聚芴 EMLs 相比有较低的空穴迁移率, 可降低装置中的空穴注入并提高装置的工作电压。2)TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物最多只在蓝区有弱发光而且与已知的有黄绿光发射的聚合物 PPV 相比不太可能干扰 EML 光发射。3)TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物的制备方便。如上面指出的, TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物在空气和室温下的交联, 旋涂后几秒钟就完成了, 不需用特殊的高温处理、光或热交联。但是, 不溶的 PPV 层的制备包括 PPV 前体的旋涂和后续的高温(200-300℃)下的原位聚合。产生的 PPV 层和阳极表面没有任何明显方式的共价连接。4)PPV 的 LUMO 能量大约 2.7eV; 但是 TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物的 LUMO 能量是大约 2.3eV(图 3), 比典型的 EML LUMO 的值(2.8-3.1eV)至少小 0.5 eV, 因此相对 PPV, 有更高的电子阻碍能力。

本硅氧烷 HTL 方法的结果至少有 2 倍。第一, 本结果第一次表明通过电子主导 EML 可获得高性能 PLEDs。对于常规 PLED 装置, 其中通常用 p-掺杂导电聚合物(例如 PEDOT-PSS)作为 HTL, 具有平衡的空穴和电子传输的 EML 对于获得出众的 PLED 性能十分必要, 目前对高性能 PLED EML 的选择十分有限。许多单极发射聚合物(电子主导的或空穴主导的)尽管发光性能给人以深刻印象, 但其能产生不良的 PLED 装置性能, 所以不适合用于 PLED EML。这样的电子主导 EML 材料的一个例子是 BT, 它有出色的电致发光的性能和高的电子主导的传输能力。所以, 用 BT 作为 EML, PEDOT-PSS 作为 HTL 的 PLED, 通常表现出不良的装置性能(电流效率  $1-2\text{cd}/\text{A}^{53}$ )。但是, 当用本发明中具有更高电子阻碍能力的交联的硅氧烷为基础的 HTL 组合物代替常规 PEDOT-PSS HTL 时, BT 为基础的 PLEDs 可以表现出出色的性能。这个结果表明 PEDOT-PSS/BT/Ca 为基础的装置的边际性能是由于 PEDOT-PSS HTL 的电子阻碍能力不够, 而不是由于 BT 单极电荷传输性能。通过在 PLED 结构中使用有电子阻碍能力的 HTL, PLED EML 的选择不再局限于电荷传输平衡的发光聚合物, 使得 PLED EMLs 进一步的发展和优化都具有更多的灵活性。

另外, 本发明中基于电子主导的 EML(BT)和电子阻碍的 HTL(例如, 各种 TPDSi<sub>2</sub>+TFB 为基础的双层 HTL 组合物)的 PLEDs 的性能(例如, 电流效率= $17\text{cd}/\text{A}$ )明显超过基于电荷平衡的 EML(TFB+BT 混合物)和导电聚合物 HTL 的常规 PLEDs 的性能(PEDOT-PSS; 电流效率= $10\text{cd}/\text{A}$ )。这个结果也是合理的, 在 PEDOT-PSS/TFB+BT 为基础的装置中, 虽然 TFB+BT 具有平衡了的电子和空穴传输, 但可能有不能忽略的到达 HTL/EML 界面的电子流量, 复合并排到阳极上, 导致较低的发光效率。另外, 这样的装置的峰复合区域在接近 TFB+BT EML 的中间部分, 峰复合区域与阴极或 PEDOT-PSS HTL 之间的距离应该是大约 35nm, 这导致相当多的阴极或 PEDOT-PSS 诱导的发光猝灭。对于 TPDSi<sub>2</sub>+TFB/BT 为基础的装置, 峰复合区域应该接近 TPDSi<sub>2</sub>+TFB/BT 的界面, 离阴极 70nm, 引起较少的阴极诱导的发光猝灭。另外, TPDSi<sub>2</sub>+TFB 层不会像 PEDOT-PSS HTL 一样猝灭发光, 这是因为它的三芳基胺核结构广泛使用在 PLED EML 成分中。因此, 在这两个设计 PLEDs 的方法中(有电子主导的 EML 和电子阻碍的

HTL 的 PLEDs, 或具有电荷平衡的 EML 和常规 HTL 的 PLEDs), 前者能够提供更高的 PLED 性能。更重要的是, 本发明表明利用新的 HTL 组合物和优化 HTL 电子阻碍性能, 与单纯控制 EML 的电荷传输性能相比, 可能是更有效的获得高性能 PLEDs 的方法。

### 具体实施方式

下面的不受限制的实施例和数据说明按照本文所描述的技术和方法可以得到本发明相关的组合物、装置和/或方法所相关的各个方面和特征, 包括含有各种空穴传输组合物和/或层的发光二极管装置的组件。与现有技术相比, 本组合物、层和/或装置提供的结果和数据是令人惊奇的、出乎意料和与之相反的。通过几个组合物和相关的装置结构来说明本发明的有效性, 本领域的技术人员将会理解, 用与本发明范围相当的各种空穴传输组合物、层、发光介质和/或装置, 可以获得相似的结果。

材料。诸如苄、正丁基锂和正辛基溴化物的原料购自 Aldrich。无水甲苯购自 Aldrich, 并通过 Grubbs 柱系统进一步去除氧和水 (Grubbs 柱系统有 2 个 18 升的不锈钢柱。第一个柱装填活性氧化铝可以去除诸如水的极性不纯物; 第二个装填铜催化剂 Q5 可以去除痕量的氧气)。将乙醚干燥并在含有 Na/二苯甲酮下进行蒸馏。PEDOT-PSS 水溶液 (Baytron P) 购自 Bayer 公司的 H.C.Starck, 使用时没有进行其它修饰 (使用 Baytron P 级 VP AI 4083, 其 PEDOT/PSS 的比例为 1:6, 铸膜的电阻率为  $1000\Omega \cdot \text{cm}$ )。除非特别提及, 其它的试剂都是标准试剂 (received)。氧化铟锡 (ITO) 涂敷的玻璃片 ( $20\Omega/\square$ , RMS 粗糙度=30-40 埃) 购自 Colorado Concept Coating。用于镜面 X-射线反射率测量的单晶硅 Si(111)基底购自 Silicon Sense Inc.。

普通物理测定。用 Varian VXR-400 MHz 的核磁共振波谱仪进行 NMR 分析, 用  $\text{CDCl}_3$  作为溶剂。残留质子化溶剂共振作为化学位移的参照。在 Midwest Microanalysis Lab (Indianapolis, IL) 进行元素分析。所有有机材料的结构由 NMR 和元素分析证实。在氮气下, 用 SDT2960 同步 DTA-TGA 仪 (TA Instruments), 以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的扫描速率进行了热重分析 (TGA)。用带有 Waters 2410 折射率检测器和 Waters 515 HPLC 泵的

Waters 室温凝胶渗透层析 (GPC)系统对合成的聚合物进行了分子量的测定。用 Varian Cary 1E 紫外-可见光谱仪对有机薄膜进行了光吸收的光谱分析。

通过原子力显微镜(AFM)用 Nanoscope III 显微镜的 A 和 D 扫描仪 (Digital Instruments, Inc.)对所有薄膜的形态进行了评价。在环境条件与锥体尖成  $70^\circ$ 锥形角和 20-50nm 曲率半径的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  悬臂接触的模式下记录了所有图像。对尖的卷积未做解释。悬臂的力常数为  $0.12\text{N/m}$ 。用总力为 20-60nN 的高度模式和大约 10Hz 的扫描速率获得图像。为确保重复性,相同的图像至少扫描 3 次,同时扫描了不同大小的区域(用高、低两种放大倍率)确保图像一致性。报告了在  $25\ \mu\text{m}^2$  范围内所有的 RMS 表面粗糙度值。用 Tencor P-10 表面轮廓仪测定了所有有机薄膜的厚度。

用带 EA125 能量分析仪的 Omicron ESCA 探针,在西北大学进行了 X-射线光电子谱(XPS)分析。用工作功率 300 W 的单色  $\text{Al K}\alpha$  照射(1486.6 eV)激发电光效应。用低能量电子流枪进行电荷中和。分别用 50 和 25eV 的通过能量收集了波长扫描和高分辨率扫描。用 284.8eV 下的 C 1s 的结合能作为光谱的结合能参照。

利用 21.2eV He(I) 源 (OmicronH15-13) Kratos Axis-165 Ultra photoelectron spectroscopy 的紫外光电子能谱(UPS)在亚利桑那大学测定了 TPDSi<sub>2</sub> SAM 修饰的 ITO 的电离电位(IP)和功函数。通过记录光致电离的高开始动能 (high kinetic energy onset) 和低断开动能(low kinetic energy cutoff)的差异获得了干净基底的功函数。用 $\pm 5\text{V}$  的偏差来提高样品的低断开动能区域的斜率。通过光照发射光谱的高动能部分对零基线的外推获得对光致电离高开始动能的估计。对有分子修饰物的自组装膜的 ITO 样品,这些修饰物的三芳基胺母核的 HOMO 和 IP 来自 UPS 数据,而且相对于 ITO 材料<sup>38</sup>在真空的能级位移进行了校正。用明确定义的光致电离峰的中等能量估算 HOMO 的值,用峰的高动能对零强度的外推估算 IP 值。报道的两个值都进行了对真空能级明显位移的校正。

### 实施例 1

聚(9,9-二辛基芴-共-N-(4-(3-甲基丙基))二苯基胺)(TFB)的合成。TFB

是由 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊环 (diaxaborolan) -2-基)-9,9-二辛基芴和 4-(3-甲基丙基)-N,N-双(4-溴苯基)苯胺, 用常规 Suzuki 偶联方法和与文献报道相似的方法合成。试剂 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊环 (diaxaborolan) -2-基)-9,9-二辛基芴和 4-(3-甲基丙基)-N,N-双(4-溴苯基)苯胺用文献中的方法合成。实验的具体细节如下。

在氮气下向 10mL 无氧甲苯中的纯化的 4-(3-甲基丙基)-N,N-双(4-溴苯基)苯胺(0.459g, 1.0mmol)和 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼戊环 (diaxaborolan) -2-基)-9,9-二辛基芴(0.642g, 1.0mmol)的混合物中加入 0.1g(0.25mmol)的相转移催化剂"Aliquat 336"和 6mL 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液(加入反应前, 用 N<sub>2</sub> 净化 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液 10 分钟); 然后混合物在氮气下搅拌 20min, 然后加入 3mg(4μmol)四(三苯基膦)钯(0)作为催化剂。反应在 120 °C 下剧烈搅拌 4-6h, 产生高粘性的混合物; 为减少粘性和保持剧烈搅拌, 加入 5-10mL 甲苯。在相同条件下保持反应混合物 10h, 然后加入 0.10mL(0.80mmol)的苯亚乙基硼酸酯 (phenylethylene boronate), 再经过 10h 的反应, 加入 0.30 mL(2.2 mmol)溴苯作为封端剂。5 小时后, 将反应混合物倒进 400mL 的甲醇中, 收集聚合物产物沉淀得到 0.70g 灰黄色聚合物。反复用甲苯溶解、用甲醇沉淀, 小心纯化聚合物, 去除离子杂质和残余的催化剂。利用 THF 作为洗脱液, 聚苯乙烯为标准物, 通过 GPC 测定了本方法获得的 TFB 的数均分子量和重均分子量(Mn 和 Mw)分别是 31,000 和 88,000(多分散性=2.88)。<sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm)7.76(d, J=6.8 Hz, 2H), 7.62 (s, 2H), 7.59 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.26 (d, J = 6.0 Hz, 4H), 7.02- 6.99 (m, 8H), 2.64-2.60 (m, 1H), 2.05 (m, 4H), 1.66-1.60 (m, 2H), 1.28 (t, J= 6.4Hz, 3H), 1.20-1.00 (m, 20H), 0.89 (t, J = 6.0 Hz, 3H), 0.81 (t, J = 5.2 Hz, 6H), 0.74 (m, 4H). Anal. Calcd. For C<sub>51</sub>H<sub>61</sub>N : C, 89.08 H, 8.88, N, 2.04. Found: C, 89.38 ; H, 8.44 ; N, 2.18。

## 实施例 2

聚(9,9-二辛基芴-共-苯并噻重氮)(BT)的合成。采用常规 Suzuki 偶联方法和文献报道的相似方法, BT 是由 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧硼

戊环 (diaxaborolan) -2-基)-9,9-二辛基芴和 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻重氮合成得。试剂 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻重氮用文献中的方法合成。实验的具体细节如下。

在惰性气氛下,在 50 mL 反应烧瓶中加入 0.15g(0.51 mmol)纯化的 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻重氮和 3mL 无氧 THF。然后在搅拌中加热 4,7-二溴-2,1,3-苯并噻重氮混合物至约 60°C, 该温度下该苯并噻重氮溶解。用 N<sub>2</sub> 气净化 2 mL 双(四乙铵)碳酸盐(1.0g 3.0mol)的去离子水溶液 10 分钟, 然后加到反应烧瓶中, 在 N<sub>2</sub> 气下搅拌混合物 10 分钟。将 2,7-双(4,4,5,5-四甲基-1, 3,2-二氧硼戊环 (diaxaborolan) -2-基)-9,9-二辛基芴(0.34g, 0.52mmol)溶于 3mL 甲苯中, 用 N<sub>2</sub> 气净化 10 分钟后加到反应烧瓶中。在 N<sub>2</sub> 气下搅拌反应混合物 20min 后, 加入 3mg(4μmol)的催化剂(Ph<sub>3</sub>P)<sub>4</sub>Pd。剧烈搅拌反应混合物并在 90°C 下回流 18h, 其间反应混合物变成高粘性。加入溴苯(0.10mL, 0.70 mmol), 10h 后加入苯亚乙基硼酸酯(phenylethylene boronate)(0.30 mL, 2.4mmol)作为封端剂。5h 后将反应混合物倒入 300mL 甲醇中, 收集沉淀聚合物, 得到 0.3g 黄色纤维状产物。反复用甲苯溶解, 用甲醇沉淀小心纯化聚合物, 去除离子杂质和残余的催化剂。GPC 利用 THF 作为洗脱液, 聚苯乙烯作为标准物, 测定本方法获得的 BT 的数均分子量和重均分子量(Mn 和 Mw)分别是 143,000 和 269,000(多分散性=1.88)。<sup>1</sup>H NMR(400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm), 8.10-7.97(m, 8H), 2.18-2.10(m, 4H), 1.25-0.96(m, 24H), 0.81 (t, J = 6.4 Hz, 6H). Anal. Calcd. C<sub>35</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>S : C, 80.46 ; H, 8.05 ; N, 5.36 ; S, 6.13. Found: C, 80.22 ; H, 8.16 ; N, 5.32 ; S, 6.30。

### 实施例 3

TPDSi<sub>2</sub> 自组装单层(SAMs)的制备方法。先用 O<sub>2</sub> 等离子体处理洁净的 ITO 基底 3min, 然后转移到干燥的洁净 Schlenk 烧瓶。按照严格的 Schlenk 方法, Schlenk 烧瓶用火焰或加热枪进一步干燥, 然后用注射器将 1.0mM 干燥的 TPDSi<sub>2</sub> 甲苯溶液加到 Schlenk 烧瓶中。ITO 基底浸入大约 95°C 的 TPDSi<sub>2</sub> 溶液中达 40min, 然后用无水甲苯冲洗和超声 3 次。然后该基底浸在水/丙酮混合物(1:100)中超声 5 min, 然后转移到 120°C 炉子中 30 min。

通过已在前面应用和文献中描述的方法制备硅烷基衍生的 TPD 和 TAA。参见 J. Cui, Q. Huang, J. G. C. Veinot, H. Yan, and T. J. Marks, *Adv. Mater.* 14,565 (2002); J. Cui, Q. Huang, Q. Wang, and T. J. Marks, *Langmuir* 17, 2051-2054. (2001)。

#### 实施例 4

镜面 (specular) X-射线反射率测量测定。涂敷的单晶硅 Si(111)基底的 X-射线反射率测量实验在 National Synchrotron Light Source 的 Naval Research Laboratory X23B beamline 中进行。这个测定方法和后续的数据分析见参考文献 (Cui, J.; Huang, Q.; Wang, Q.; Marks, T. J. *Langmuir* 2001, 17, 2051-2054. Cui, J.; Huang, Q.; Veinot, J. C. G.; Yan, H.; Wang, Q.; Hutchinson, G. R.; Richter, A. G.; Evmenenko, G.; Dutta, P.; Marks, T. J. *Langmuir* 2002, 18, 9958-9970. Roscoe, S. B. ; Kakkar, A. K. ; Marks, T. J.; Malik, A.; Durbin, M. K. ; Lin, W. P.; Wong, G. K.; Dutta, P. *Langmuir* 1996, 12, 4218-4223. Malik, A.; Lin, W.; Durbin, M. K.; Marks, T. J. ; Dutta, P. *J. Chem. Phys.* 1997,107, 645-652. )

#### 实施例 5

常规 PEDOT-PSS HTLs 的沉积。与本发明的方法比较, 为了沉积 PEDOT-PSS, 首先用上述的标准有机溶剂/超声方法清洗 ITO 材料, 然后用氧等离子体处理, 然后立即在 3000rpm 条件下, 用旋涂方法将商用 PEDOT-PSS 溶液涂覆在 ITO 上。然后在空气中, 在 150-200°C 的加热板上将产生的膜固化大约 10 min, 在 TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物或 EML 沉积前, 贮存在惰性气氛的手套箱中。

#### 实施例 6a

旋涂了 TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物的膜的沉积。为了进行 TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物涂层的沉积, 用标准有机溶剂/超声方法清洗 ITO 材料, 此步中发现通常的氧等离子体处理是不必须的。无水甲苯中的 TPDSi<sub>2</sub> 和 TFB 溶液(每种浓度大约是 2.5mg/mL)首先放在惰性气氛手套箱中(O<sub>2</sub> 和湿度水平

<1ppm), 然后混合(TPDSi<sub>2</sub>:TFB 的质量比=1:1)。用密封的注射器从手套箱中取出这个混合物溶液, 然后以 3000rpm 转速旋涂到洁净的 ITO 基底上(TPDSi<sub>2</sub>+TFB 的膜的厚度大约 15nm)。产生的膜在大约 90°C 的真空烘箱中(15Torr)干燥 0.5h, 任选地, 在发射层(EML)旋涂之前将其贮存在手套箱中。

#### 实施 6b

以不同比例混合 TPD-Si<sub>2</sub>/TFB HTLs 和 TPD-Si<sub>2</sub>/TFB 混合物, 并不仅限于如约 3:1 至大约 1:3 的范围, 得到的所有装置性能都与基于 PEDOT 的装置相当或更优。与本发明在更广的范围内一致的成分组合物也被使用, 其具有除 TPD-Si<sub>2</sub> 以外的硅烷组合物的混合物和除 TFB 以外的聚合物, 例如 TAA/TFB 混合物、TPD-Si<sub>2</sub>/聚苯乙烯混合物、和硅烷基化的 TPD 或 TAA 与聚(N-乙烯基吡啶)等, 都产生性能相当或优于基于 PEDOT 的装置的效果。另外, 这些新 HTLs 被测试出 PLEDs 有其它波长的发射, 例如基于发射层聚(9,9-二辛基芴)(PFO)的蓝光发射 PLEDs, 提高了 PLED 性能。毫无疑问, 可以通过混合不同的聚合物成分和不同的硅烷基成分达到接近或匹配发射层聚合物的电性能以调谐这样的组合物电性能(例如, HOMO 能级)。同样地, 可以改变硅烷化成分的量来调节硅氧烷与阳极基底的键合, 以进行分子内交联而提供强大的基底粘附性, 产生对旋涂溶剂不溶解的膜。

#### 实施例 7

TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物膜的溶解性试验。用 VarianCary1E 紫外-可见光谱仪记录 TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物(1:1 质量比)膜的光吸收光谱。将二甲苯(大约 1mL 作为 EML 旋涂溶剂)旋涂到前述方法准备的 TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物膜上, 然后真空烘箱中 90°C 干燥 5min。用相同的空白基底作对照, 用相同的光谱仪和相同的仪器设置, 对二甲苯旋涂之前和之后的同样的 TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物膜进行光吸收光谱测定和比较。

### 实施例 8

PLED 装置的制备。用 TPDSi<sub>2</sub> SAMs、混合物 HTLs 和双层 HTLs 制备两个系列的 PLED 装置。基于 PEDOT-PSS 的 PLEDs 作为对照。用 TFB+BT(1:4)混合物作为 EML 的第一系列是基于 TFB+BT 的系列；装置的结构是 ITO/HTL/TFB+BT(1:4)混合物(70 nm)/Ca(10nm)/Al(100nm)。用 BT 作为 EML 的第二系列装置是基于 BT 的系列；装置的结构是 ITO/HTL/BT(70nm)/Ca(10nm)/Al(100nm)。对结构的研究结果总结在图 2 中。用分步表面光度法 (step profilometry) 测定，二甲苯溶液中的 EMLs 被旋涂到涂有 HTL 的基底上，得到的 EML 厚度约为 70 nm。然后将得到的膜在大约 90℃真空烘箱中干燥过夜，然后放到手套箱中。在惰性气氛的手套箱中，在真空压力 $<10^{-6}$ Torr 下，Ca 被热蒸发到 EML 上，用遮光掩模限定 10mm<sup>2</sup> 大小的电极区域，然后用 Al 沉积作为保护层。将得到的 PLED 装置置于干燥氮气条件下的密封铝样品容器中，利用计算机控制的 Keithley 2400 source meter、和配有校准用硅光电检测器的 IL 1700Research Radiometer 进行表征。

### 实施例 9

hole-only 装置的制备。用描述的沉积方法制备了 ITO/HTL/TFB(75nm)/Au(14nm)/Al(120 nm)结构的一系列 hole-only 装置。在探测台上使用相同的计算机控制的 Keithley 2400 source meter 对 hole-only 装置的 I-V 响应进行表征。

### 实施例 10

ITO 或涂有 PEDOT-PSS 的 ITO 基底上的 TPDSi<sub>2</sub> SAMs 和 TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物膜的表面表征结果。用电子传输为主导的 EMLs 或平衡的空穴和电子传输的 EMLs 比较了基于 TPDSi<sub>2</sub> SAM、TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物 HTL 和双层 HTL 的 PLEDs 的装置响应特性(图 2)。用常规 PEDOT-PSS HTLs 制备的 PLED 装置作为对照。最后，评价和比较了不同 HTLs 的 hole-only 装置的空穴-注入能力。

### 实施例 10a

TPDSi<sub>2</sub> SAMs 的表征。由分子的修饰物引入的真空能级位移校正之后, TPDSi<sub>2</sub> SAM 修饰的 ITO 的 UPS 特性表明共价粘附三芳基胺的 IP 是 ca.5.2eV(图 3), HOMO 的中等能量是 ca.6.1eV。测定的 TPDSi<sub>2</sub> SAM 修饰的真空能级位移/界面偶极子大约为+0.1eV, 从理论上说减少了内在的空穴注入的势垒, 因此提高了空穴注入。相比, 裸露 ITO 的功函数是 4.5eV, 与文献的值一致。

用 X-射线反射率(XRR)测量测定沉积在单晶硅 Si(111)基底上的 TPDSi<sub>2</sub> SAM 的厚度是 1.77nm(与近似 AMI-能级计算的估计值 1.44nm 接近, 图 1), 推测大部分 TPDSi<sub>2</sub> 分子是以"垂直"的方向化学吸附在基底上(图 1)。

TPDSi<sub>2</sub> SAM 修饰的 ITO 的前水相接触角 (advancing aqueous contact angle) 是 80°, 洁净的 ITO、ITO/PEDOT-PSS 和 TFB 表面的相应角分别是 0-20°、30°和 90°。本领域内公认电子传输层的表面能匹配对有机 LEDs 的响应性能有重要作用。亲水性的 ITO 和疏水性的聚合物之间表面能不匹配很可能在 ITO/聚合物界面造成不良的物理电子接触, 产生低效率的阳极空穴注入和热不稳定性。用 TPDSi<sub>2</sub> SAMs 进行 ITO 阳极的修饰可以减少 ITO/聚合物界面的表面能不匹配, 可能有利于 PLED 阳极空穴注入, 因为前面的工作表明它提高了进入小分子空穴传输结构的空穴注入能力。

### 实施例 10b

ITO 上的 TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物的表征。测定了在二甲苯润洗前后 ITO 基底上的 TPDSi<sub>2</sub>+TFB(1:1 质量比)混合物膜的光吸收光谱。图 4A 显示了在交联的 TPDSi<sub>2</sub>+TFB HTL 上面用二甲苯(EML 的沉积溶剂)旋涂后, TPDSi<sub>2</sub>+TFB 膜的光学吸收基本保持不变, 表明在旋涂 EML 的条件下, 固化的 TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物具有不溶解性。但是, 如果混合物中没有可交联的 TPDSi<sub>2</sub>, 仅有 TFB 的 HTL 很容易被二甲苯旋涂所溶解(图 4B)。

用 XPS 方法研究了 TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物膜的组合物。诸如 PEDOT-PSS 的常规 PLED HTLs 重要一点是其溶液的 pH 值约为 1, 并且已知 ITO 对于酸性水溶液的腐蚀很敏感。实际上 PEDOT-PSS 可以与 ITO 反应并且将

铟污染引入到 HTL 和 EML 结构中。因此用 XPS 来研究了经铸造后在烘箱(120 °C) 的空气中放置 1 星期的 ITO 基底上由 PEDOT-PSS 和 TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物构成的膜组合物。最终 PEDOT-PSS 的铟成分测定为大约 1.5%，TPDSi<sub>2</sub>+TFB 膜中的铟组合物低于仪器的检测限(铟<0.05 原子%)。ITO 上的 PEDOT-PSS 和 TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物膜的 XPS 谱的比较见图 5。

相似的溶解性试验证明涂有 PEDOT-PSS 的 ITO 上面的 TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物在二甲苯旋涂步骤中是不溶的。进一步的 XPS 测定证明在涂有 PEDOT-PSS 的 ITO 经过 120 °C 在空气中的加热处理 1 星期，其上的 TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物膜中的铟污染可被忽略。

#### 实施例 11

表面形态研究。参见图 2 的流程说明，用接触式 AFM 研究了 TPDSi<sub>2</sub> SAMs(膜 1)、TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物 HTL(膜 2)、双层 HTL(膜 3)、PEDOT-PSS HTL(膜 4)和裸露 ITO 基底(膜 5)的表面形态。用 AFM 测定的本 ITO 基底的 RMS 粗糙度是 3.0-4.0 nm。膜 1、2、3 和 4 的 RMS 粗糙度分别为 3.9nm、1.7nm、1.0nm 和 1.1nm，用表面光度法测定的膜 1、2、3 和 4 的膜厚度分别为 1.8nm、15nm、60nm 和 45nm。因此，非常清楚，TPDSi<sub>2</sub> SAM 提供了 ITO 上 TPDSi<sub>2</sub> 分子的共形覆盖，但没有明显的平整化效果。相反，混合物 HTL 提供了 ITO 上的平整化，双层 HTL 和 PEDOT-PSS HTL 提供了非常明显的平整化作用。

#### 实施例 12

比较用 TFB+BT 混合物作 EML 的基于膜 1、2、3 和 4 的 PLED 装置的响应。图 6A 和 6B 中是从亮度-电压(L-V)和电流效率-电压(CE-V)性能方面，分别比较了膜 1、2、3 和 4 上的基于 BT 的 PLED 的响应特性。基于双层 HTL 的装置(ITO/PEDOT-PSS/TPDSi<sub>2</sub>+TFB 混合物)表现出最令人印象深刻的性能：驱动电压大约 2.3V，在 5-6V 下达到大约 17cd/A 的最大电流效率。基于双层 HTL 和混合物 HTL 的装置可以承受高达 2A/cm<sup>2</sup> 的电流密度，在这个电流密度水平，装置表现出大约 140,000cd/m<sup>2</sup> 的最大

亮度和高达 13cd/A 的电流效率。与用 PEDOT-PSS 作为 HTL 的对照装置相比,本基于双层 HTL 和混合物 HTL 的装置分别表现出高出 70%和 40% 的电流效率和高出 2 倍的最大光输出。

### 实施例 13

在 hole-only 的装置中比较了结构 1、2、3、4 和 5 的空穴注入能力。图 7 中比较了装有膜 1、2、3、4 和 5 的基于 TFB 的 hole-only 装置中的电流密度相对电场的特性。基于结构 1、2、3 和 4 的装置比基于裸露 ITO 的装置的空穴注入效果高 50-200 倍。这些数据表明,与裸露 ITO 阳极相比,TPDSi<sub>2</sub> SAM、混合物 HTL 和双层 HTL 都提供了高出大约 100 倍的空穴注入,与 PEDOT-PSS HTL 相比,空穴注入相当。

### 实施例 14

比较了用 BT 作为 EML 的基于结构 1、2、3、4 和 5 的装置的响应。它的 HOMO 和 LUMO 的能量(图 3)提示, BT 是高度电子主导的发光聚合物。因此,在基于 BT/Ca 的 PLED 装置中,有阴极来源的电子流到达 HTL/EML 界面,因此基于 BT/Ca 的 PLED 装置是用来评价 HTL/EML 界面上 HTL 的电子阻碍性能的简便模型。图 8A、8B 和 8C 比较了采用结构 1、2、3、4 和 5 的基于 BT 的装置的响应特性,响应特性分别为亮度-电压(L-V), 电流效率电压(CE-V)和电流密度-电压(I-V)。用膜 1、2、3、4 和 5 制造的基于 BT 的装置的驱动电压分别是 3.1、3.5、4.3、5.5 和 10V(驱动电压的定义为装置达到大约 1cd/m<sup>2</sup> 亮度所需的电压)。用最有效的基于混合物 HTL 的装置在 6-8V 范围内的电流效率为 10-11cd/A, 而最有效的基于双层 HTL 的装置在 6-8V 范围内的电流效率是 15-17cd/A。这些最大电流效率值比基于裸露 ITO 的装置的电流效率值高出约 1000 倍。进一步与单用 PEDOT-PSS 作为 HTL 的装置比较,本基于混合物 HTL 和双层 HTL 的装置有高出 10 倍的电流效率,很清楚这是 HTL/EML 界面上有效电子阻碍的结果。

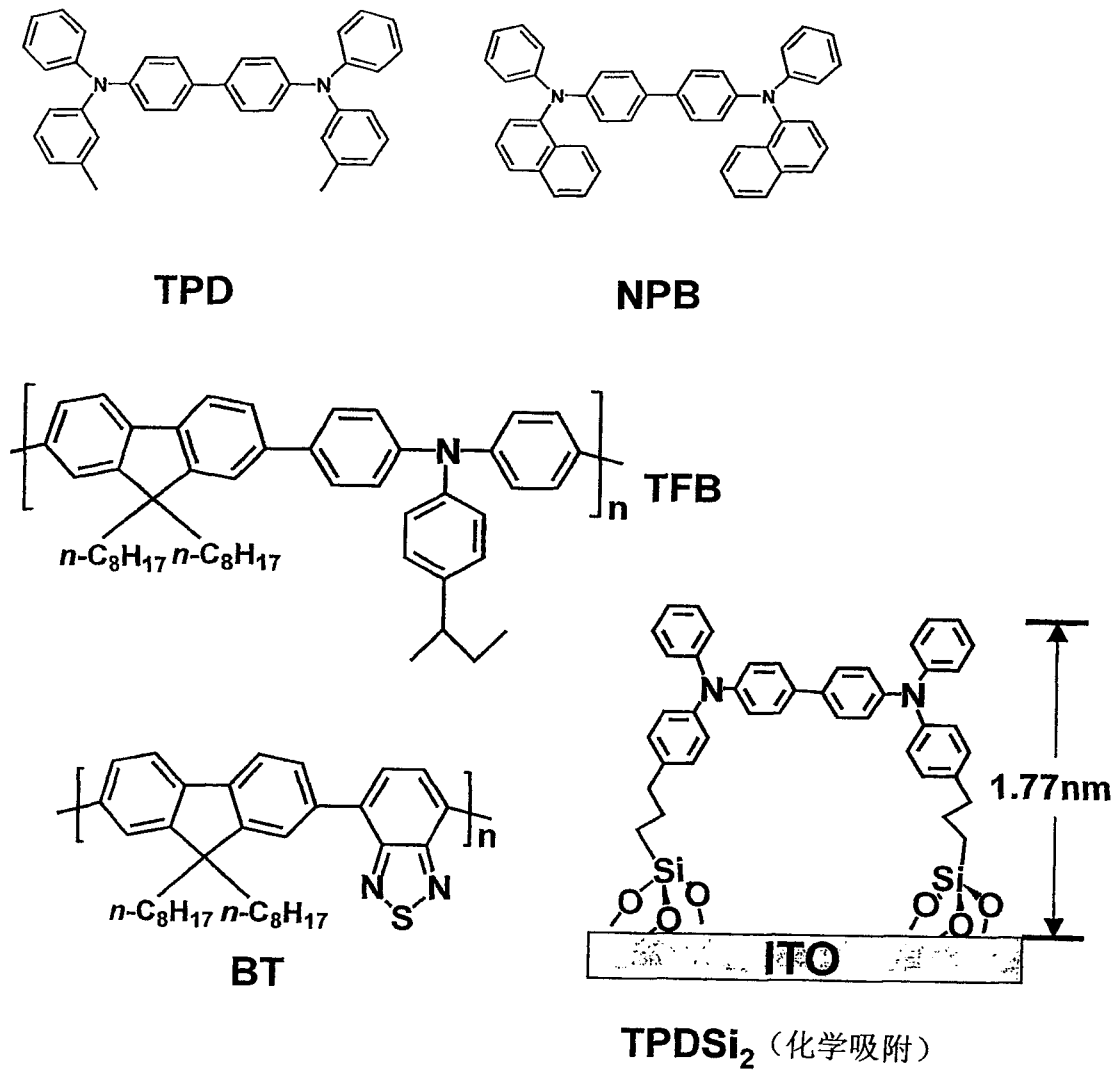


图 1



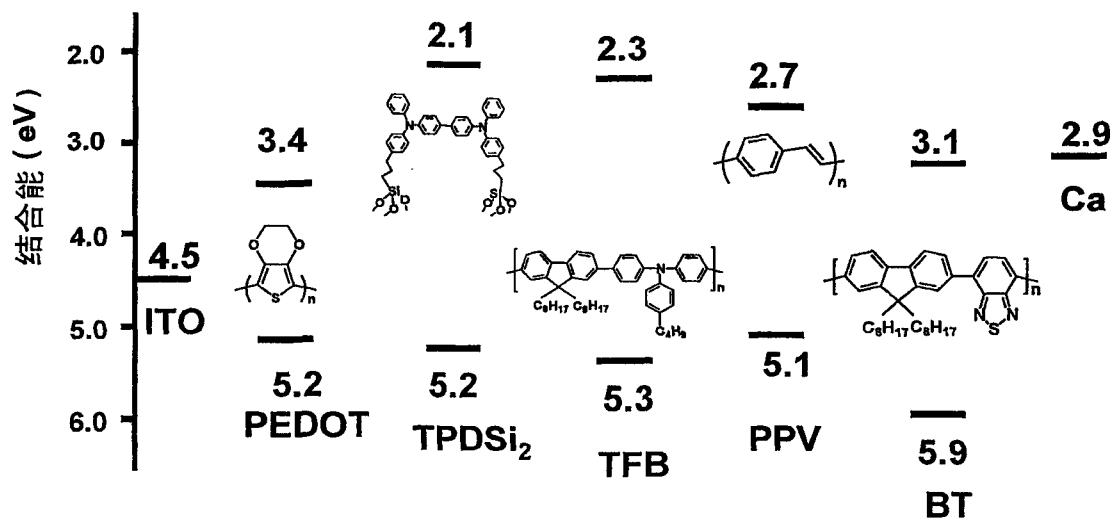


图 3

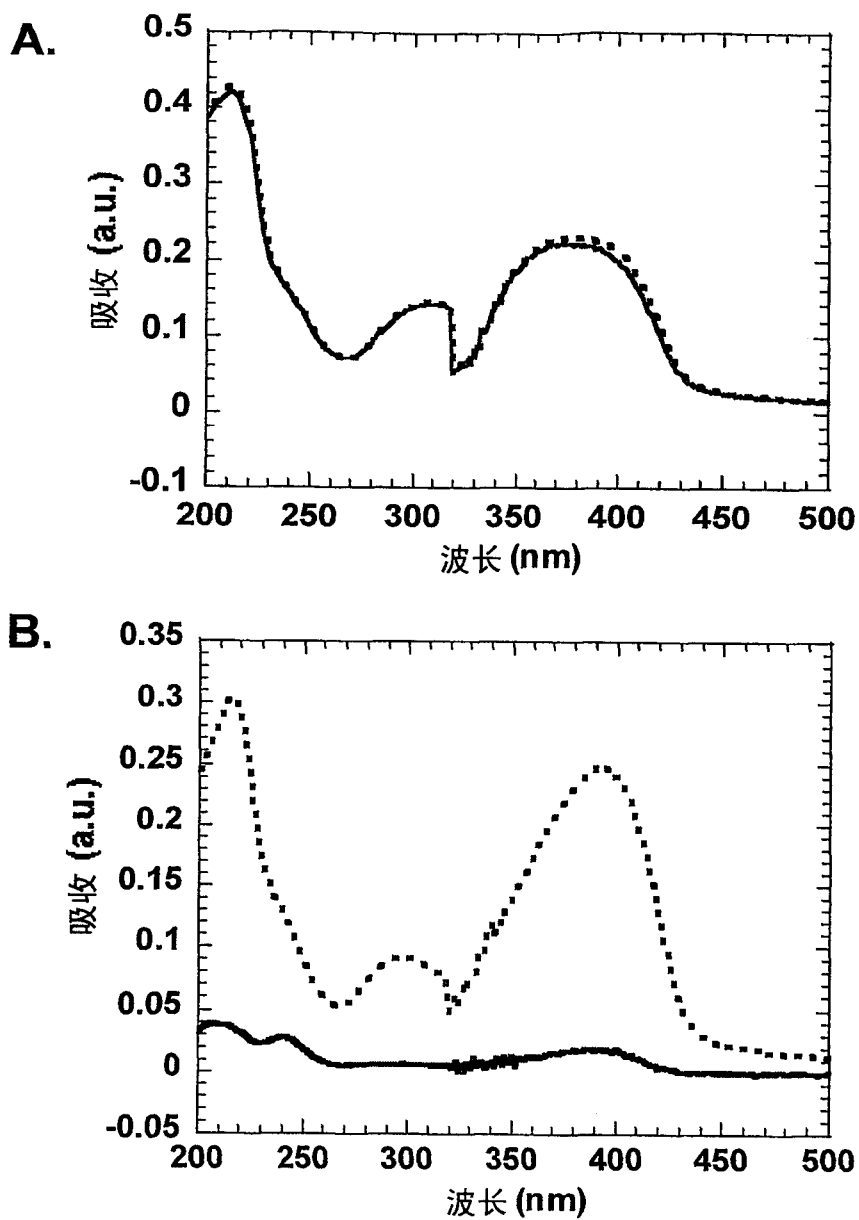


图 4

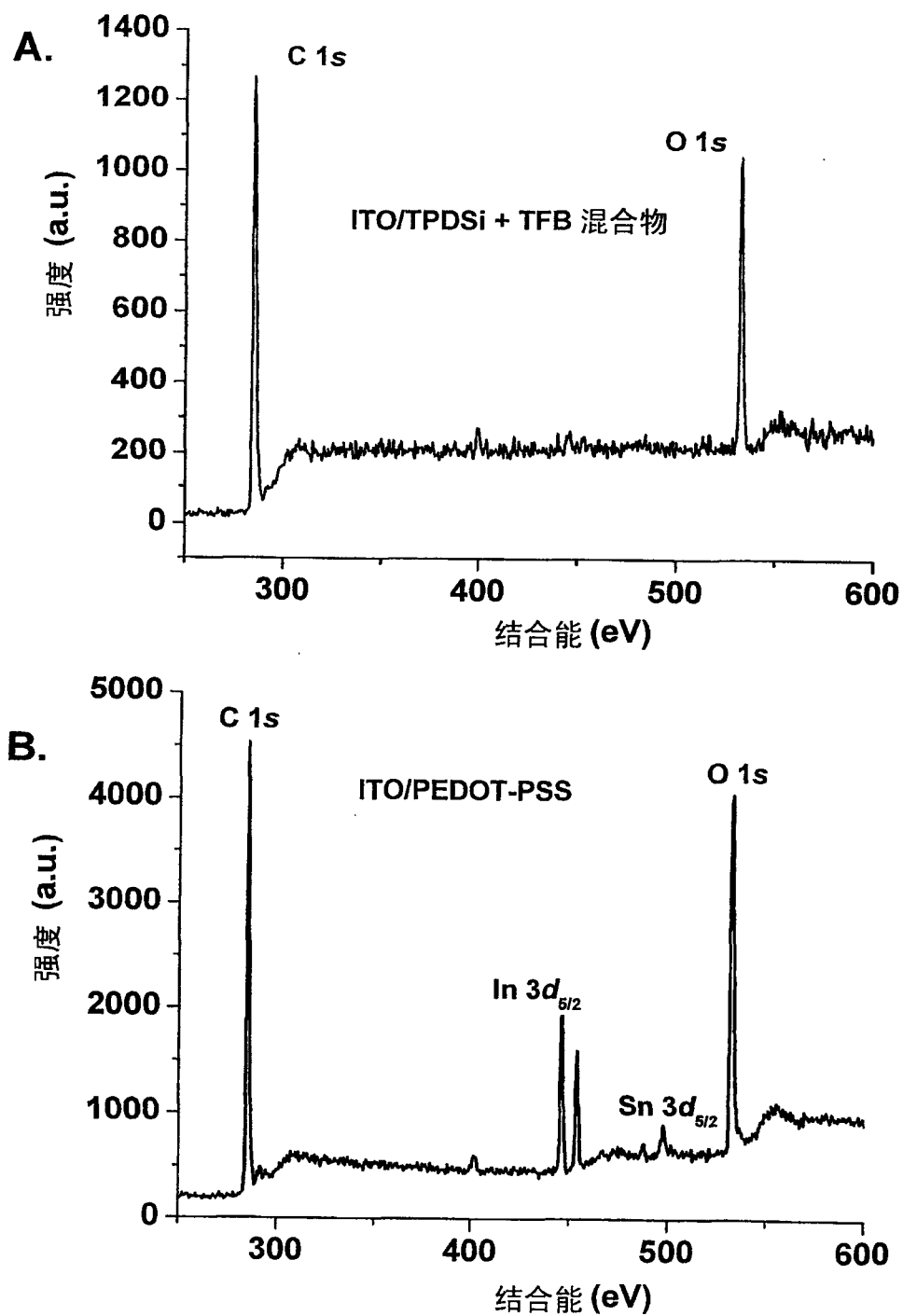


图 5

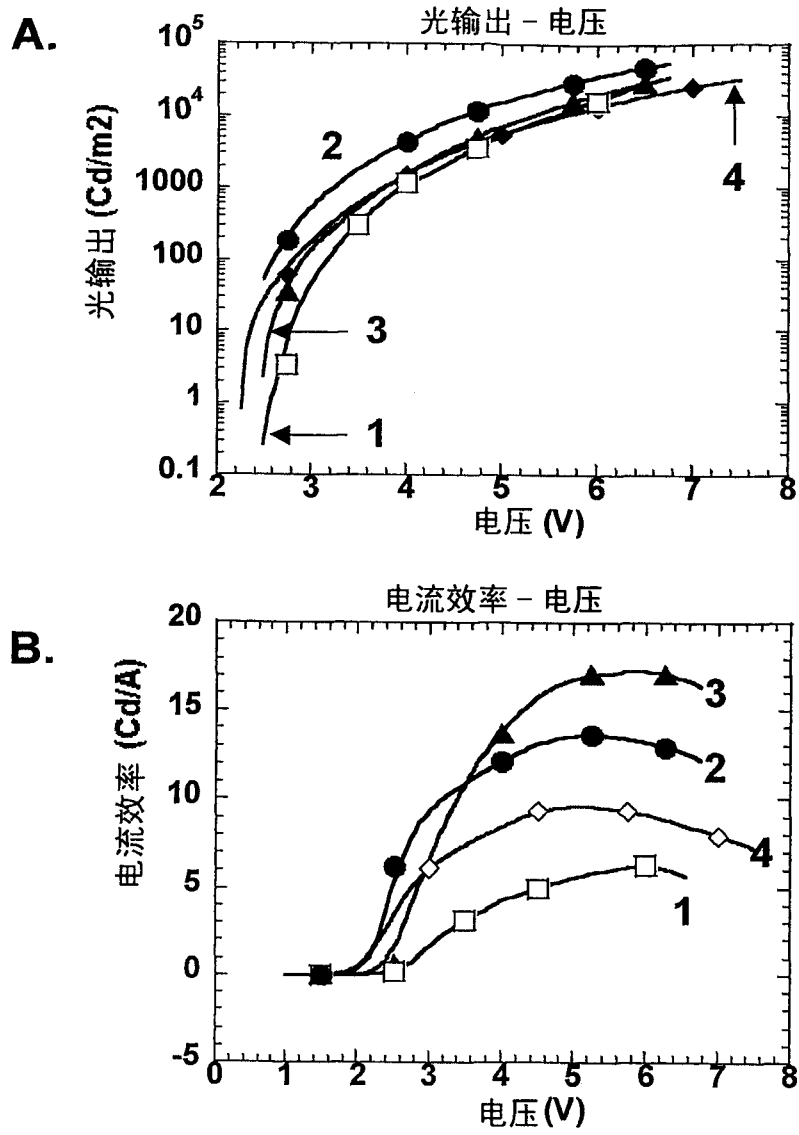


图 6

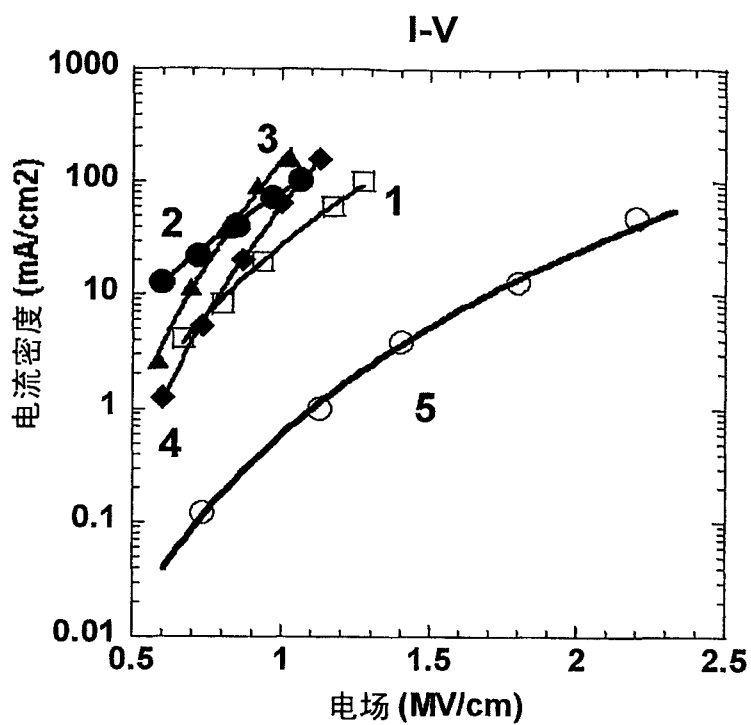


图 7

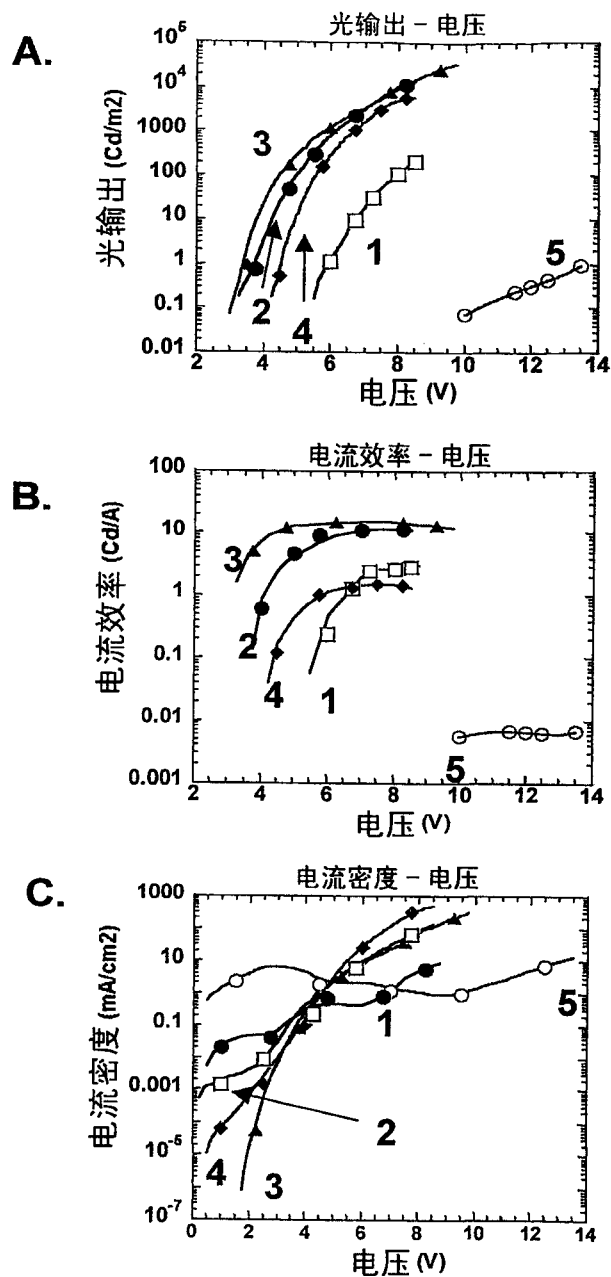


图 8