



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101048884 B

(45) 授权公告日 2010.12.15

(21) 申请号 200580037275.1

WO 00/36004 A1, 2000.06.22, 全文.

(22) 申请日 2005.10.24

US 2002/061420 A1, 2002.05.23, 全文.

US 5807627 A, 1998.09.15, 全文.

(30) 优先权数据

04105360.4 2004.10.28 EP

Tanase et al.. Enhancement of the hole transport in poly(p-phenylenevinylene) based light-emitting diodes. Proceedings of the SPIE5464. 2004, 5464351-355.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.04.28

Martens et al.. Comparative study of hole transport in poly(p-phenylenevinylene) derivatives. Physical Review B61 11. 2001, 61(11), 7489-7493.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2005/053471 2005.10.24

(87) PCT申请的公布数据

W02006/046189 EN 2006.05.04

审查员 张恒君

(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 P·W·M·布洛姆 J·威尔德曼

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 韦欣华 段晓玲

(51) Int. Cl.

H01L 51/30(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1213672 A, 1999.04.14, 全文.

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 3 页

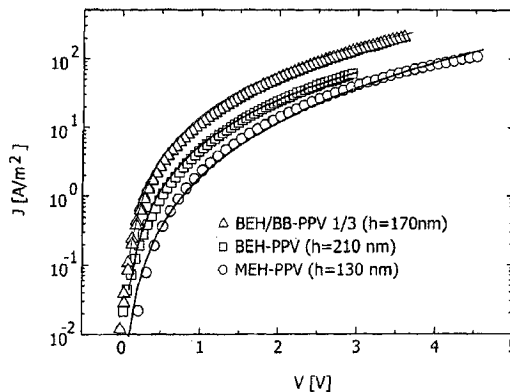
(54) 发明名称

用于光电子器件中电荷传输层的共聚物

(57) 摘要

本发明涉及一种用于光电子器件且特别是发光二极管(LED)中电荷传输层的共聚物,具有至少是 $1.0 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{V s}$ 的电荷迁移率并包含至少第一和第二单体,其特征在于由第一与第二单体制备的均聚物在第一溶剂中的溶解度之比大于10。该共聚物容许将(半)导电聚物流延形成第一层并防止它溶解在随后沉积的第二,例如发光层的溶剂中。本发明还涉及包含本发明共聚物的LED。

CN 101048884 B



1. 一种被制备用于光电子器件中的电荷传输层的共聚物,具有至少是 $1.0 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 的电荷迁移率并包含至少第一和第二单体,由第一与第二单体制备的均聚物在第一溶剂中的溶解度之比大于 10,其特征在于第一和第二单体的均聚物分别是聚 [2,5-双(2'-乙基己氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基] 和聚 [2,5-双(丁氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基],且第一与第二单体的比例介于 1 : 1 ~ 1 : 3 之间。

2. 根据权利要求 1 的共聚物,用于发光二极管中。

3. 根据权利要求 1 或 2 的共聚物,其中第一与第二单体的比例是 1 : 3。

4. 发光二极管,它包含阳极、阴极、发光层和至少一层电荷传输层,其中所述电荷传输层包含电荷迁移率至少是 $1.0 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 的共聚物,

所述共聚物包含至少第一和第二单体,其中由第一与第二单体制备的均聚物在用于旋转流延所述发光层的第一溶剂中的溶解度之比大于 10,和

选择第一与第二单体的摩尔比使得所述共聚物在所述第一溶剂和用于旋转流延所述共聚物的第二溶剂中的溶解度之比小于 0.2。

5. 根据权利要求 4 的发光二极管,其中所述共聚物在所述第一溶剂和第二溶剂中的溶解度之比小于 0.1。

6. 根据权利要求 4 或 5 的发光二极管,其中选择所述单体使得由它们制备的均聚物属于不同取代基的对二乙烯基苯、聚(对亚苯基)、聚(对亚苯基亚乙烯基)、聚噻吩、聚芴和聚(螺芴)类别。

7. 根据权利要求 6 的发光二极管,其中所述第一和第二单体的均聚物分别是聚 [2,5-双(2'-乙基己氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基] 和聚 [2,5-双(丁氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基],且第一与第二单体的比例介于 1 : 1 ~ 1 : 3 之间。

8. 根据权利要求 7 的发光二极管,其中所述第一与第二单体的比例是 1 : 3。

用于光电子器件中电荷传输层的共聚物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于光电子器件且特别是包含阳极、阴极、发光层和至少一层电荷传输层的电致发光器件中的电荷传输层的共聚物。光电子器件可理解为任何起电到光或光到电转换器作用的器件或在操作中使用此种器件的仪器。光电二极管、光电探测器、光致开关、电致发光器件 (LED)、注入式激光二极管和集成光电路 (IOC) 元件是例如在光纤通讯中通常使用的光电子器件的例子。电致发光器件的特征在于当施加电压和有电流流过时它发光。这种器件长期以来被称作发光二极管 (LED)。发光是基于正电荷 (“空穴”) 和负电荷 (“电子”) 复合从而导致发光这一事实。

背景技术

[0002] 在电子或光子学发光二极管的研发中, 采用无机半导体如砷化镓。除了半导体发光二极管之外, 还研发了基于蒸汽沉积或溶液加工的低分子量有机化合物的有机 LED (OLED)。最近, 基于例如取代的对二乙烯基苯、聚 (对亚苯基) 和聚 (对亚苯基亚乙烯基) (PPV)、聚芴和聚 (螺芴) 的共轭低聚物和聚合物据报道被用于制造聚合物 LED (聚 LED)。所谓“共轭聚合物”是指沿聚合物主链具有离域化 π -电子体系的聚合物; 所述离域化 π -电子体系给聚合物带来半导体性质并赋予其以高迁移率沿聚合物链传输正和负电荷载子的能力。这种聚合物在例如 R. H. Friend 的 *Journal of Molecular Electronics* 4 (1988), 1 ~ 3 月, 第一期, pp. 37 ~ 46 中做了讨论。

[0003] 迄今, 最主要的有机 LED 器件包含单一有机发光层, 该层被夹在透明电极如阳极与金属电极如阴极之间。有机 LED 器件可具有两个附加有机层以提高其发射效率, 第一层作为空穴传输层, 而第二层作为有机发光层, 或者第一层作为有机发光层, 而第二层作为电子传输层。这两个有机层被夹在透明阳极与金属阴极之间。另外还存在具有三个有机层的器件, 这些层依次是: 空穴传输层、有机发光层和电子传输层, 它们被夹在两个电极之间。

[0004] 在典型器件中, 聚 LED 包含空穴传输层, 例如共轭聚合物层, 和发光聚合物层 (LEP)。LEP 的电荷迁移率通常是介于低功率、有利于高迁移率和高效率、有利于低迁移率之间的某一折中。电荷传输层的电荷迁移率一般比发光层的电荷迁移率大至少 1 个数量级。

[0005] 优选采用旋转流延施涂不同的层。聚合物基多层器件的主要问题是所用材料的溶解性; 如果旋转流延第一层溶解在随后的第二层的溶剂中则无法实现多层。作为第一种方法, 高效的双层器件已由 N. C. Greenham 等人, *Nature* 1993, 365, 628 实现, 它采用前体 PPV 作为空穴传输层, 该材料在转化后不溶解。另一种克服溶解性问题的方法是沉积之后交联第一 (空穴传输) 层。然而, 交联所需要的长时间紫外光暴露和活性端基大大降低了由这类材料制造的 LED 的性能, 正如 B. Domercq 等人在 *J. Polym. Sc., Part B: Polym. Phys.* 2003, 41, 2726 中所描述的。因此, 需要用于发光层和电荷传输层的材料, 使得旋涂的第一层不溶解在随后沉积的第二层中。

[0006] 发明概述

[0007] 本发明的目的是提供一种能旋转流延为第一层但不溶解于随后沉积的第二层, 例

如发光层的溶剂中的(半)导电聚合物。

[0008] 按照本发明,一种被制备用于光电子器件且特别是发光二极管(LED)中电荷传输层的电荷迁移率至少是 $1.0 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 并包含至少第一和第二单体的共聚物的特征在于,由第一与第二单体制备的均聚物在第一溶剂中的溶解度之比大于 10,优选大于 25,更优选大于 50。

[0009] 本发明共聚物构成一种(半)导电聚合物,其在第一溶剂中的溶解度可通过改变所结合的第二单体数量来降低。选择第二单体使得由第二单体制备的均聚物高度不溶解于第一溶剂中。

[0010] 业已证明,在例如 PPV 衍生物中的电荷传输可通过使用长对称侧链来增强。然而,施加长对称侧链却不能降低聚合物的溶解度。溶解度可通过加入具有对称短侧链的单体来降低。这可以令人惊奇地在不损失增强的电荷传输性能的情况下实现。因此,可通过微调长与短(对称)侧链单体的相互比例连续地调节在第一溶剂中的溶解度,同时保留增强的电荷传输性能和在第二溶剂中的溶解度。照此方式,电荷传输层可选择为能使其在第一溶剂中的溶解度低于高度发光 LEP 层在同样的第一溶剂中的。在第一溶剂中的溶解度受限的该电荷传输层可以在第二溶剂中旋转流延,并随后能轻易地与采用第一溶剂旋转流延的薄的高度发光层结合。

[0011] 为能采用旋涂来涂布本发明的共聚物,第二单体的数量应使得共聚物仍旧可溶于第二溶剂中。优选的是,第一与第二单体的摩尔比应选择得使共聚物在第一溶剂和在第二溶剂中的溶解度之比小于 0.2,优选小于 0.1。第一和第二溶剂优选地选择为使溶剂之一的极性大于另一种溶剂的。

[0012] 发光物质用的(半)导电聚合物可以是低分子量有机半导体,或低聚物或聚合物半导体。合适的低分子量发光有机半导体的例子是例如像在 WO 99/21935 中描述的树枝状大分子。

[0013] 发光层和电荷传输层中使用的低聚物和聚合物半导体的例子是(取代的)对二乙烯基苯、聚(对亚苯基)和聚(对亚苯基亚乙烯基)(PPV)(例如描述在 US 6,423,428 中)、聚噻吩(例如 US 6,723,811)、聚芴和聚(螺芴)(例如 US 6,653,438)。优选的是,选择单体使得由它们制备的均聚物属于不同取代基的对二乙烯基苯、聚(对亚苯基)、聚(对亚苯基亚乙烯基)、聚噻吩、聚芴和聚(螺芴)类别。

[0014] 本发明共聚物可容易地选自包含两种或多种单体的混合物和在第一溶剂中的溶解度比至少是 10 的均聚物的化合物。

[0015] 本发明尤其涉及一种包含阳极、阴极、发光层和至少一层电荷传输层的发光二极管,其特征在于电荷传输层包含本发明的共聚物。

[0016] 附图简述

[0017] 图 1 显示 MEH-PPV、BEH-PPV 和 BEH/BB-PPV 1/3 只有空穴(hole-only)的二极管在室温下电流密度对电压的特性。

[0018] 图 2 显示 NRS-PPV 和双层 LED 在室温下的电流密度-电压(J-V)特性(a)以及光输出(b)。

[0019] 图 3 显示 NRS-PPV 和双层 LED 的量子效率随外加偏压变化的曲线。内图表示 BEH/BB-PPV 1/3 的吸收和 NRS-PPV 的 PL。

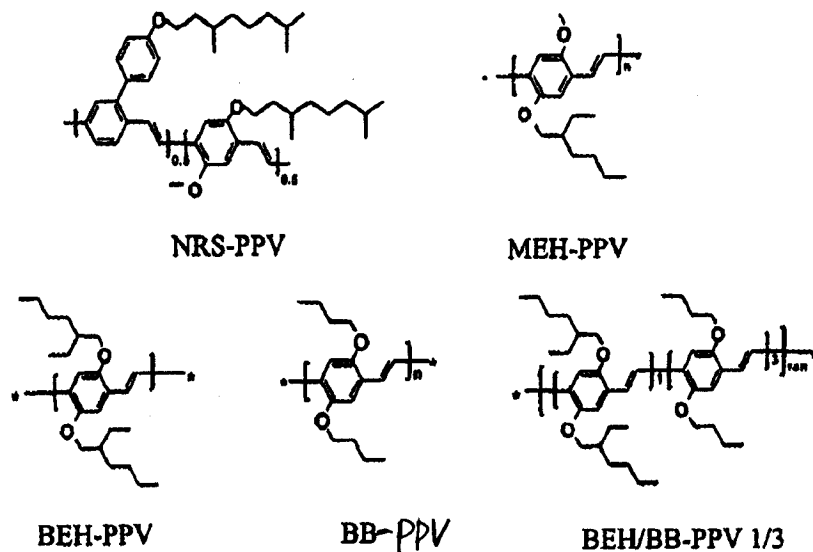
[0020] 优选实施方案描述

[0021] 虽然优选的实施方案涉及发光器件 (LED), 但本发明的共聚物可用于其它包含一个以上共轭聚合物层的光电器件。

[0022] 聚合物合成: MEH-PPV、BEH-PPV 和 BEH/BB-PPV 1/3 按照 MEH-PPV 方法在 0.5 ~ 1.0% 4-甲氧基苯酚存在下进行合成, 参见 Neef 等人, *Macromolecules* 2000, 33, 2311。使用的聚合物的结构如下面所示。该前体通过结晶 (3 次) 小心地提纯, 获得的聚合物通过从丙酮中第二次沉淀达到提纯。NRS-PPV 按照 *Adv. Mater.* 1998, 10, 1340 中给出的程序合成。

[0023] 聚合物分析: 分子量通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定; 它们是在 135°C 的三氯苯中测定并以聚苯乙烯标准样标定的。

[0024]



[0025] BEH-PPV 和 BB-PPV 以各种不同比例在共聚物中的组合能诱导从不溶于甲苯 (纯 BB-PPV) 到高度溶解于甲苯 (纯 BEH-PPV) 的变化, 具体取决于 BB-PPV 在共聚物中的含量。各种不同比例 1 : x (x = 1 ~ 3) 的 BEH/BB-PPV 在甲苯中的溶解度从 BEH/BB-PPV 1/1 的 0.2% 降低到 BEH/BB-PPV 1/3 的小于 0.1%。

[0026] 该器件中使用的聚 [{2-(4-(3', 7' - 二甲基辛氧基苯基))} - 共聚 - {2-甲氧基 -5-(3', 7' - 二甲基辛氧基)} -1,4-亚苯基亚乙烯基] (NRS-PPV) 可溶解于宽泛范围的溶剂中, 当从甲苯中旋涂时, 其在室温低电场条件下的空穴迁移率仅为 $1.5 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{Vs}$ 。

[0027] 利用空间 - 电荷受限模型 (SCL) 并按照 P. W. M. Blom 等人在 *Mat. Sc. and Engineering* 2000, 27, 53 中所述, 如图 1 所示 J-V 测定值的分析提供关于空穴迁移率的直接信息。基于作为单一参数的空穴迁移率, 实线代表与 SCL 模型的最佳拟合。在低电场和室温下, MEH-PPV 中的空穴迁移率达 $5 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{Vs}$ 。

[0028] 下表 1 列出聚合物的迁移率、分子量和溶解度。

[0029] 表 1

[0030]

聚合物	$\mu(E=0)_{RT}$	Mw [g/mol]	Mn [g/mol]	溶解度 (%)	
				甲苯	氯仿
NRS-PPV	1.5×10^{-12}	1.0×10^6	1.9×10^5	1	1
MEH-PPV	5.0×10^{-11}	2.1×10^5	6.3×10^4	1	1
BEH-PPV	1.5×10^{-9}	5.5×10^5	1.3×10^5	1	1
BB-PPV	--	--	--	0	0.2
BEH/BB-PPV 1/3	1.2×10^{-9}	5.7×10^5	4.2×10^5	<0.1	0.6

[0031] 发光器件制备:预先形成图案的玻璃/ITO-基材在丙酮和异丙醇中进行超声波清洗并接受UV-臭氧处理。在 N_2 气氛中从氯仿溶液中旋转流延电荷传输层(BEH/BB-PPV)。发光层(NRS-PPV)从甲苯溶液中旋转流延。最后,通过在真空(1×10^{-6} mbar)下的热蒸发沉积一个约5nm Ba层和一个约100nm Al保护层用于LED,以及一个约80nm Au层用于仅有空穴的二极管。

[0032] 器件表征:聚合物厚度采用Dektak外形分析仪测定。器件的活性面积在7.6和99mm²之间变化。电气测定是在 N_2 气氛中采用Keithley2400SourceMeter完成的。光输出由连接到Keithley 6514静电计上的标定过的光电二极管记录。这些及只有空穴的器件的电流密度-电压(J-V)特性是在氮气中在190~300K温度范围内获得的。所有测定都是在样品制备后几个小时内完成的以便避免聚合物或金属的氧化。利用空间-电荷受限模型(SCL)如P. W. M. Blom等人在Mat. Sc. and Engineering 2000, 27, 53中所述J-V测定值的分析提供关于空穴迁移率的直接信息。

[0033] 附图详述

[0034] 图1显示MEH-PPV、BEH-PPV和BEH/BB-PPV 1/3只有空穴的二极管在室温下电流密度对电压的特性。实线代表根据SCL模型的预测,包括密度-依赖的迁移率。电流密度强烈依赖于所施加的偏压和温度。在低电场室温下,MEH-PPV中的空穴迁移率为 5×10^{-11} m²/Vs。

[0035] PPV的化学改性影响聚合物链的链间距离、取向和堆集,因此影响器件中聚合物的载荷子迁移率。这一点已对OC₁₀C₁₀-PPV的衍生物得到证明,其中空穴迁移率可在2个数量级以上的范围内变化。 6×10^{-10} m²/Vs的最高迁移率是在对称的OC₁₀C₁₀-PPV化合物中获得的。

[0036] 为制成具有良好电荷传输性能的材料,制备一种对称取代的PPV衍生物,即聚[2,5-双(2'-乙基己氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基](BEH-PPV)。BEH-PPV与MEH-PPV之间的区别在于侧链的取代模式:MeO被2-乙基己氧基所取代。图1显示BEH-PPV只有空穴的二极管在室温的J-V特性。BEH-PPV的空穴迁移率达 1.5×10^{-9} m²/Vs,这比MEH-PPV中空穴迁移率高20倍。

[0037] 从迁移率的角度,BEH-PPV是一种具有良好传输层性能的材料,因为它具有高空穴迁移率,但是其长侧链使它可溶于许多常用溶剂如甲苯或氯仿中。溶解度已通过以(丁氧基)侧链取代(2-乙基己氧基)侧链而降低。然而,聚[2,5-双(丁氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基](BB-PPV)只溶于氯仿(见表1),而且的确只能达到非常低的浓度。由于其非常差

的溶解性,故无法由此种材料制备二极管。

[0038] BEH-PPV 和 BB-PPV 以各种不同比例在共聚物中的组合诱导从不溶于甲苯(纯 BB-PPV)到高度溶解于甲苯(纯 BEH-PPV)的变化,具体取决于 BB 在共聚物中的含量。各种不同比例 1 : x (x = 1 ~ 3) 的 BEH/BB-PPV 在甲苯中的溶解度从 BEH/BB-PPV1/1 的 0.2% 降低到 BEH/BB-PPV1/3 的小于 0.1%。SCL J-V 测定值显示,在室温下所有共聚物的空穴迁移率近似等于 BEH-PPV 的 : $1.5 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{Vs}$ (参见图 1)。结果, BEH/BB-PPV 1/3 兼具 PLED 中空穴传输层所要求的性能:高迁移率和有限的溶解度。

[0039] 双聚合物层 LED 是用 BEH/BB-PPV 1/3 作为空穴传输层和 NRS-PPV 作为发射层构造的。图 2 显示基于厚度 95nm 的单层 NRS-PPV LED 及基于 BEH/BB-PPV 1/3 和 NRS-PPV 的双层的 LED 的 J-V 特性连同相应的光输出。在双层二极管中各层的厚度是:BEH/BB-PPV 1/3 为 160nm;而 NRS 为 95nm。厚度与该双层器件可比的单层 NRS-基 LED 的数据作为参考也被一并表示出来。当偏压施加在二极管上时,空穴有效地穿过 BEH/BB-PPV 1/3 传输并随后在 NRS-PPV 层内与电子复合。空穴可直接进入 NRS-PPV 而不受界面处能垒阻碍,因为两种聚合物的 HOMO 和 LUMO 能级对齐。从图 2 可以清楚地看出,在同一操作电压下,双层的电流密度和光输出都显著小于 95nm 的单层 NRS-PPV 二极管的那些数据。因为 BEH/BB-PPV 内的电流是空间电荷受限的,故非常小的跨该层两侧的电压降就意味着在静电方面在这一层内仅允许少量载荷子。因此,为了使空穴传输层高度导电,要求跨这一层有一定的电压降以使该层充满载荷子。

[0040] 图 3 显示 NRS-PPV 和双层 LED 的量子效率(QE)(光子/载荷子)随外加偏压变化的曲线。内图显示 BEH/BB-PPV 1/3 的吸收和 NRS-PPV 的 PL。因为空穴传输和发光层的 HOMO 和 LUMO 能级对齐,故电子在其界面处不受阻挡。因此,电致发光的一小部分在低亮度 BEH/BB-PPV 层内产生,从而降低了器件的最大量子效率。采用对齐的能级的优点是,它大大简化了该双层试验器件性能的分析。对于 $V > 7\text{V}$ 时,单层 NRS-PPV PLED 的效率下降得非常快,因为高场内发光效率的猝息效应强烈。最后,单层器件一般在 12 ~ 13V 击穿。双层器件的效率从 7V 仅逐渐降低到 18V;本发明器件最终在 25 ~ 26V 击穿。在 10V,这两种器件的效率相同,都处在约 $10000 \text{cd}/\text{m}^2$ 的典型光输出。在高电压下效率的提高以及鲁棒性的提高清楚地显示了多层器件的潜力。

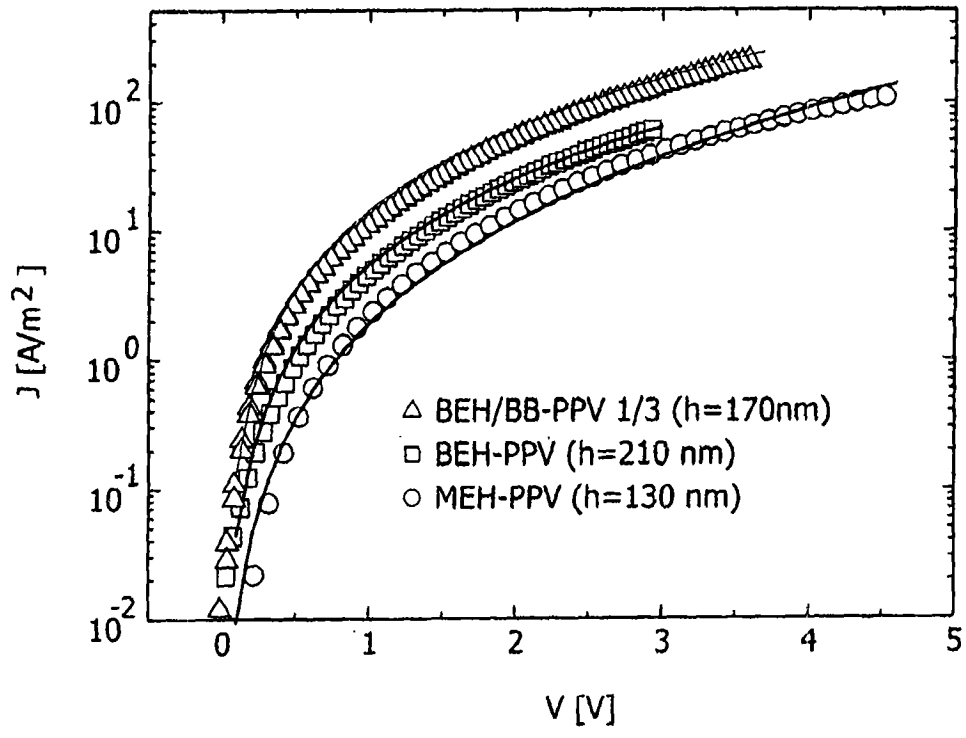


图 1

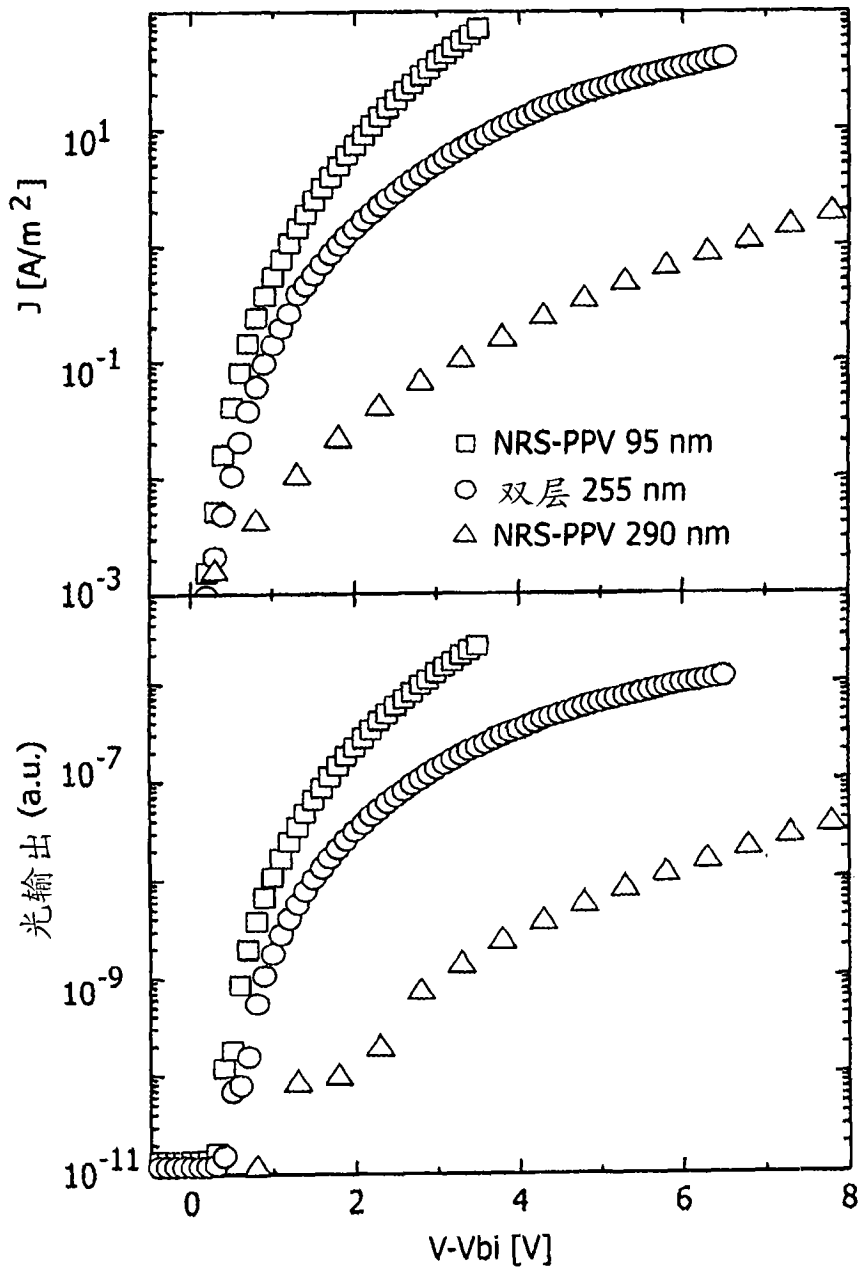


图 2

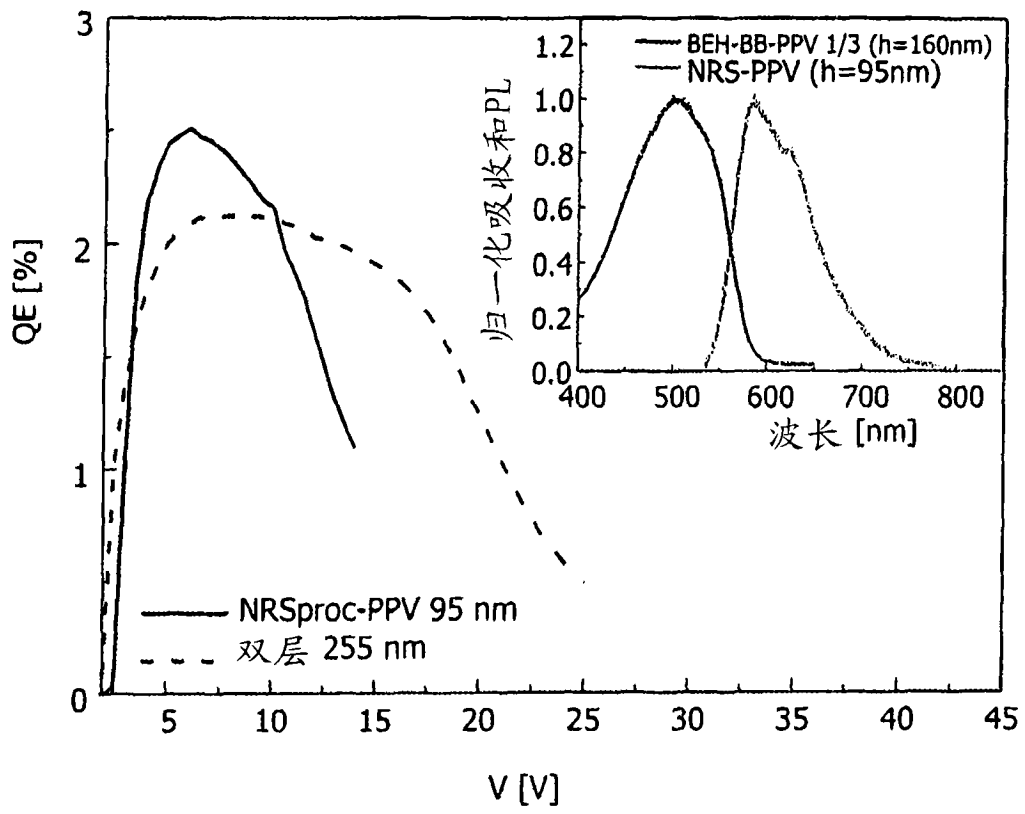


图 3