



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101230128 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 05

(21) 申请号 200710159891. 5

《Polymer Preprints》. 2002, 第 43 卷 (第 2 期), 568-569.

(22) 申请日 2005. 01. 12

审查员 段然

(30) 优先权数据

10/755426 2004. 01. 12 US

(62) 分案原申请数据

200510009084. 6 2005. 01. 12

(73) 专利权人 三星电子株式会社

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 江学忠 R·D·巴斯蒂安

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 金拟粲

(51) Int. Cl.

C08G 61/12 (2006. 01)

C08L 65/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

Byoungchul Lee et al.. Aqueous phase
polymerization of thieno[3, 4-b]thiophene.

权利要求书1页 说明书14页 附图3页

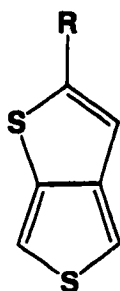
(54) 发明名称

用于光电子器件的含有导电聚合物的分散体和膜

(57) 摘要

提供了一种用于制备包含至少一种导电聚合物和具有小于约 450nm 的粒度的颗粒的方法, 该方法包括:(a) 结合水、至少一种噻吩和至少一种聚阴离子, (b) 加入至少一种氧化剂以形成反应混合物, (c) 在搅拌该反应混合物的同时, 在低于约 50℃ 的温度聚合该反应混合物; 和 (d) 回收分散体。

1. 一种制备存在聚阴离子下含有导电聚合物的分散体的方法,该方法通过,在聚酸存在下,在水性介质中,温度为 $8^{\circ}\text{C} \sim 18^{\circ}\text{C}$ 使用常用于吡咯氧化聚合的氧化剂和 / 或使用氧气或空气氧化聚合相应于化学式 (I) 的单体得到存在聚阴离子下含有导电聚合物的分散体,



(I)

其中 R 为氢,未取代的 $(\text{C}_1\text{--}\text{C}_{18})$ -烷基, $(\text{C}_3\text{--}\text{C}_7)$ -环烷基, $(\text{C}_1\text{--}\text{C}_{18})$ -烷氧基, $(\text{C}_2\text{--}\text{C}_{18})$ -烷氧基酯,或苯基,其中聚酸包括聚合羧酸,其中,在所述聚合反应前和 / 或聚合反应中,通过使用 5,000rpm-24,000rpm 的高剪切混合将反应混合物混合。

2. 权利要求 1 的方法,其中由分散体滴液流延而成的膜的电导率为 $10^{-1} \sim 10^{-6} \text{S/cm}$,当其使用四点探针法测定时。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述分散体中颗粒的平均颗粒直径小于 200nm。

4. 权利要求 1 的方法,其中 R 为 $(\text{C}_1\text{--}\text{C}_{10})$ -烷基,或 $(\text{C}_1\text{--}\text{C}_{10})$ -烷氧基。

5. 权利要求 1 的方法,其中该聚阴离子包含选自聚合羧酸和聚乙烯磺酸的至少一种。

6. 权利要求 5 的方法,其中该聚合羧酸是聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸或聚马来酸。

7. 权利要求 5 的方法,其中该聚阴离子是乙烯基羧酸和乙烯基磺酸与其它可聚合单体的共聚物。

8. 权利要求 1 的方法,其中 R 为氢。

9. 权利要求 1 的方法,其中氧化剂包含选自 FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 H_2O_2 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、过硫酸碱金属或铵盐、过硼酸碱金属盐、高锰酸钾和四氟硼酸铜的至少一种。

10. 权利要求 1 的方法,其中该导电聚合物分散体包含小于 10ppm 的无机酸阴离子。

11. 权利要求 1 的方法,其中聚合反应进行 20 分钟到 2.75 小时。

12. 权利要求 1 的方法,其中 R 是 $(\text{C}_1\text{--}\text{C}_6)$ -烷基。

13. 权利要求 1 的方法,其中 R 是叔丁基。

14. 权利要求 1 的方法,其进一步包括含有导电聚合物的分散体通过孔径小于或等于 200nm 的过滤器过滤。

用于光电子器件的含有导电聚合物的分散体和膜

[0001] 技术领域

[0002] 本发明涉及含有导电聚合物的膜、分散体和光电子器件。

背景技术

[0003] 光电子器件是以光和电的相互转化为特征的器件。光电子器件在工作中,或产生光或使用光。光电子器件的例子包括电致发光组件(如发光二极管),激光二极管和光伏组件(如光电二极管,光电检测器和太阳能电池)。

[0004] 电致发光是电能到光的非热转化。电致发光(EL)组件以当施用电势(或电压)时光的发射和电流流动为特征。这种组件包括发光二极管(LED),它是注入型器件。有机LED(OLED)包括有机半导体,如共轭的低分子量分子(小分子)和高分子量聚合物。

[0005] 有机半导体,尤其是共轭聚合物,结合了无机半导体的光电特性和塑料的机械强度,如柔韧性。因而,OLED相对于其它竞争的技术具有很多优点,并且可以被用于许多不同的领域。例如,OLED可以被用于信息显示和一般的发光应用。

[0006] 光伏(PV)器件吸收光和产生电。在PV器件中光的吸收和电荷的分离发生在活性材料中。有机材料如共轭聚合物和小分子可以在PV器件中用作活性材料。基于有机材料的PV器件相对于传统的硅基光伏器件,如太阳能电池和光电检测器,提供了一种潜在地更便宜的选择。

[0007] 一种简单的OLED包括夹在两个电极间的电致发光或发光有机材料(J. H. Burroughes 等人, Nature 347, 539(1990)),其中一个(常是阳极)是透明的,以便光从器件发出来并用于显示或照明。当器件连接到一个外部电压/电流源时,空穴从阳极注入,并且电子由阴极注入到发光层。在施用的电场作用下空穴和电子随后朝相反的电极迁移。在有机层的复合区域中,空穴和电子彼此相遇。它们中的一部分复合并形成激子或激发态。一些激子随后通过自发发射而辐射衰变到基态并发光。为改进器件的性质,增加可以有助注入/传输空穴/电子到有机层中的附加层。(C. W. Tang 等人, Appl. Phys. Lett. 51, 913, (1987); P. K. H. Ho, 等人, Nature 404, 481(1998))。

[0008] 多层器件构造提供的优点是,能最优化用于每一层的材料性质,并根据材料性质调节每一层的厚度。然而,与制造相关的成本随着层数相应增加。器件设计以可制造性为导向,因此两层设计成为提供阳极离子缓冲和电荷载流子传输差异的最小层数(M. T. Bernius 等人, Adv. Mater. 12, 1737(2000))。在双层器件中,每一层具有多功能,如电荷注入/传输或电荷传输/发射。

[0009] 对于空穴注入/传输层的应用,大量的半导体材料已经在现有技术中阐述。在小分子的OLED中,聚(N-乙烯基咔唑)(PVK)已被用作空穴传输层(X. Z. Jiang 等人, Synth. Met. 87, 175(1997))。芳族胺被用作空穴传输层(C. W. Tang 等人, Appl. Phys. Lett. 51, 913(1987))。一系列含有原位热聚合的全氟环丁烷(PFCB)的三芳基胺,已被报道在OLED中作为空穴注入/传输层。PFCB的最高已占分子轨道(HOMO)能级范围在-5.1到-5.3eV,其与常用作LED阳极的氧化铟锡(ITO)的功函良好匹配。一旦聚合,PFCB不溶于大多数有机

溶剂,其使多层 LED 的制造成为可能(X. Z. Jiang 等人, Adv. Funct. Mater. 12,745(2002))。使用以三苯基二胺为侧链的高玻璃化转变温度(Tg)空穴传输聚合物,已得到一种发光效率为 20lm/W 和在 14cd/m² 时外量子效率为 4.6% 的 OLED。器件的量子效率可以通过调节空穴传输部分的电离电势而增加(G. E. Jabbour 等人, IEEE Journal of Quantum Electronics 36(1), 12(2000))。

[0010] 导电聚合物也已在 OLED 中被用作空穴注入 / 传输材料。Yang 等人公开了聚苯胺(PANI) 或 PANI 与 ITO 的组合作为以聚[2-甲氧基-5-(2'-乙基-己氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基](MEH-PPV) 作为活性层的聚合物 LED 的透明阳极的应用(Y. Yang 等人, Appl. Phys. Lett. 64, 1245(1994))。聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)(PEDOT) 被用于促进空穴注入 / 传输(US 专利 6,391,481)。Higgins 等人发现一种翠绿亚胺基、用聚苯乙烯磺酸质子化的 PANI 作为空穴传输层(R. W. T. Higgins 等人, Adv. Funct. Mater. 11(6), 407(2001))。

[0011] OLED 代表一种用于大型、柔韧性、轻型、平面显示器的很有前景的技术。然而,为了实际应用, OLED 器件需要进一步改进。类似的,为了实际应用,有机光伏器件的性能也需要进一步加强。

发明内容

[0012] 本发明是一种含有导电聚合物的膜,施用得到它的分散体含有粒度小于 450nm 的颗粒,其中导电聚合物包括取代或未取代、不带电荷或带电荷的噻吩并[3,4-b]噻吩聚合单元,并且其中通过分散体滴液流延(drop cast)而成的膜采用四点探针法测定时,膜的电导率为 10⁻¹ ~ 10⁻⁶S/cm,或 10⁻² ~ 10⁻⁶S/cm,或 10⁻² ~ 10⁻⁵S/cm。在光电子器件中,这种膜尤其适用作为空穴注入层,空穴传输层或组合的空穴注入与空穴传输层。

[0013] 含有噻吩并[3,4-b]噻吩聚合单元的该膜,可以由即使在溶胀状态下具有粒度小于 450nm、或小于 200nm 的颗粒的分散体施用而来。

[0014] 本发明提供一种含有导电聚合物的分散体,其含有粒度小于 450nm 的颗粒,其中导电聚合物包括取代或未取代、不带电荷或带电荷的噻吩并[3,4-b]噻吩聚合单元,并且其中使用四点探针法测定时,由分散体滴液流延而成的膜具有的电导率为 10⁻¹ ~ 10⁻⁶S/cm。

[0015] 含有噻吩并[3,4-b]噻吩聚合单元的膜在光电子器件如发光二极管或光伏器件中被用作空穴注入层、空穴传输层、或空穴注入 / 传输层时,器件性能可以得到改进。本发明还提供了一种含有该膜的光电子器件。

附图说明

[0016] 图 1 是表示在 9°C 下形成分散体的反应时间和由分散体滴液流延成膜的电导率之间关系的曲线图。

[0017] 图 2 是表示在一种有机发光二极管(OLED)实施方式中各层的示意图。

[0018] 图 3 是表示在一种光伏(PV)器件实施方式中各层的示意图。

[0019] 图 4 是实施例 15 中, PV 器件的电流相对电压的曲线图。

[0020] 图 5 是实施例 16 中, PV 器件的电流相对电压的曲线图。

具体实施方式

[0021] 本发明的一种实施方式为一种含有导电聚合物的膜，施用得到它的分散体含有粒度小于 450nm 的颗粒，其中导电聚合物包括取代或未取代、不带电荷或带电荷的噻吩并 [3,4-b] 噻吩聚合单元，并且其中膜的电导率为 $10^{-1} \sim 10^{-6} \text{S/cm}$ 。膜尤其适用作为空穴注入层，空穴传输层，或空穴注入和传输组合层。这种膜特别适用于能够相互转化电和光的光电子器件。

[0022] 此处术语“分散体”用于描述由分散相处于介质中组成的体系。它可以是一种分散体，一种溶液，一种胶体，一种乳液等。在本发明中，术语分散体在此用于描述用于形成含有导电聚合物的膜的材料。应理解的是，用于形成膜的材料可能是一种分散体，一种溶液，一种胶体，一种乳液等。

[0023] 此处使用的术语“膜”，应该具有一种广泛定义，包括本发明膜的任意涂层或沉积物，而无论厚度，形状或结构。在一些实施方式中，厚度至少为 5nm。膜可以通过沉积组合物的单分子层来形成。此处也预期相同或不同组成的几个层。

[0024] 已经发现，本发明的噻吩并 [3,4-b] 噻吩在聚阴离子存在下，以高的聚合速率聚合，并且优选在溶剂中形成具有光电子应用所希望性能的稳定组合物。水或有机溶剂，例如低级醇，如甲醇、乙醇、丁醇或异丙醇，水与所述低级醇或其它水混溶性有机溶剂如丙酮的混合物，也适用作为该组合物的溶剂。优选的溶剂为水，或水 / 醇混合物。此处术语水性介质用于指这种溶剂，它包括水或水与一种或多种在分散体中使用的有机溶剂的混合物。

[0025] 分散体中颗粒的平均颗粒直径小于 450nm，优选小于 200nm。

[0026] 相应地，本发明涉及聚阴离子存在下的聚合物分散体，其中聚合物含有对应于下述化学式 (I) 的结构单元：

[0027]

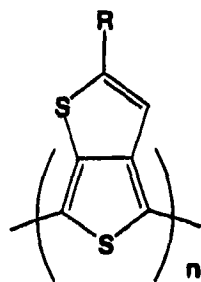


(I)

[0028] 其中 R 为氢，取代或未取代的 $(\text{C}_1\text{--}\text{C}_{18})$ -烷基，优选 $(\text{C}_1\text{--}\text{C}_{10})$ -烷基，特别为 $(\text{C}_1\text{--}\text{C}_6)$ -烷基，如叔丁基， $(\text{C}_3\text{--}\text{C}_7)$ -环烷基， $(\text{C}_1\text{--}\text{C}_{18})$ -烷氧基，优选 $(\text{C}_1\text{--}\text{C}_{10})$ -烷氧基，或 $(\text{C}_2\text{--}\text{C}_{18})$ -烷氧基酯，苯基和取代的苯基，和 SF_5 。

[0029] 根据本发明，可以被使用的合适导电聚合物包括未掺杂或掺杂、可溶或不可溶的噻吩并 [3,4-b] 噻吩基聚合物，其包含化学式 (I) 的单元，例如，化学式 (II) 中所示的聚合物：

[0030]



(II)

[0031] 其中, n 代表 $3 \sim 100$ 的整数, 并且 R 为氢, 取代或未取代的 (C_1-C_{18}) -烷基, 优选 (C_1-C_{10}) -烷基, 特别为 (C_1-C_6) -烷基, 如叔丁基, (C_3-C_7) -环烷基, (C_1-C_{18}) -烷氧基, 优选 (C_1-C_{10}) -烷氧基, 或 (C_2-C_{18}) -烷氧基酯, 苯基和取代的苯基, 以及 SF_5 。当 $R = H$ 时, 通过 R 连接的碳原子位可形成交联结构。术语聚(噻吩并[3,4-*b*]噻吩)用于指含有相应于化学式(I)结构单元的均聚物或共聚物。

[0032] 聚阴离子为聚合羧酸的阴离子, 如聚丙烯酸, 聚甲基丙烯酸或聚马来酸, 和聚合的磺酸, 如聚苯乙烯磺酸和聚乙烯磺酸。这些聚羧酸和聚磺酸也可以是乙烯基羧酸和乙烯基磺酸与其它可聚合单体的共聚物, 如丙烯酸酯和苯乙烯。

[0033] 提供聚阴离子的聚酸的分子量范围优选 $1,000 \sim 1,500,000$, 更优选范围为 $2,000 \sim 300,000$, 最优选范围为 $20,000 \sim 260,000$ 。聚阴离子也可以由聚酸的碱金属盐提供。聚酸或它们的碱金属盐为商业上可以得到的, 例如聚苯乙烯磺酸和聚丙烯酸, 或通过公知的方法生产。

[0034] 依据本发明, 存在聚阴离子下含有导电聚合物的分散体, 通过氧化聚合相应于化学式(I)的单元得到, 在聚酸存在下使用常用于吡咯氧化聚合的氧化剂和/或使用氧气或空气, 优选在水性介质中, 温度为 $4^\circ C \sim 50^\circ C$, 优选 $8^\circ C \sim 22^\circ C$, 更优选 $8^\circ C \sim 18^\circ C$ 。

[0035] 为了聚合反应, 将对应于化学式(I)的单体, 聚阴离子和氧化剂, 和其它任选的成分溶解或分散在有机溶剂中, 或优选地, 在水性介质中, 并在期望的聚合反应温度下搅拌该获得的反应混合物。当使用空气或氧气作为氧化剂时, 在整个聚合反应期间引入空气或氧气到含有化学式(I)单体, 聚酸和, 任选的催化量金属盐或其它成分的反应混合物中。

[0036] 反应混合物可以在聚合反应前和/或聚合反应中被混合。混合可以通过多种方式包括机械方式来完成。优选的机械混合是高剪切混合。目前, 优选 $5000\text{rpm} \sim 24,000\text{rpm}$ 的剪切混合。聚合反应可以进行 10 分钟到 24 小时, 优选 20 分钟到 4 小时。反应混合物的聚合反应时间根据反应混合物的组成、温度和混合速度而变化。得到的分散体的稳定性可以通过在聚合反应中或反应后添加分散剂如十二烷基磺酸钠而得以改进。

[0037] 适用的氧化剂为任何适用于吡咯氧化聚合的氧化剂, 例如, 在 J. Am. Soc. 85, 454(1963) 中描述的那些。考虑实际原因, 优选使用廉价且易处理的氧化剂, 例如铁(III)盐, 如 $FeCl_3$ 、 $Fe(ClO_4)_3$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 以及有机酸和含有有机残基的无机酸的铁(III)盐, 以及 H_2O_2 、 $K_2Cr_2O_7$, 过硫酸碱金属或铵盐, 过硼酸碱金属盐, 高锰酸钾和铜盐, 如四氟硼酸铜。此外已发现, 空气和氧气可以有益地作为氧化剂, 任选地存在催化量的金属离子, 如铁, 钴, 镍, 钼和钒离子。

[0038] 过硫酸盐和有机酸及含有有机残基的无机酸的铁(III)盐的使用具有大的应用优势, 因为它们是非腐蚀性的。

[0039] 含有有机残基的无机酸的铁(III)盐的例子为, C_{1-20} 链烷醇硫酸半酯的铁(III)

盐,例如十二烷基硫酸酯铁(III)盐。

[0040] 有机酸铁(III)盐的例子为以下的铁(III)盐: C_{1-30} 烷基磺酸,例如甲磺酸或十二烷基磺酸;脂肪族 C_{1-20} 羧酸,例如2-乙基己基羧酸;脂肪族全氟羧酸,如三氟乙酸和全氟辛酸;脂肪族二羧酸,如草酸,和芳香族,任选 C_{1-20} -烷基取代的磺酸,例如苯磺酸,对甲苯磺酸和十二烷基苯磺酸。

[0041] 也可以使用上述的有机酸铁(III)盐的混合物。

[0042] 理论上,在氧化聚合中每摩尔化学式(I)的单体需要2当量的氧化剂。然而实际上,使用一定过量的氧化剂,例如每摩尔单体过量0.1~2当量。

[0043] 在氧化聚合反应中,添加一定量根据本发明使用的聚阴离子,使得对于每摩尔对应于化学式(I)的单体来说,存在0.01~50、且优选0.1~30摩尔聚阴离子的阴离子基团。

[0044] 为了氧化聚合,将对应于化学式(I)的单体和聚阴离子溶解在一定量的溶剂中,使得能够获得稳定的聚(噻吩并[3,4-b]噻吩)分散体,其固含量为0.05~50%重量,优选0.5~5%重量。

[0045] 为得到与衬底有更好粘附性的膜,可溶解或可悬浮在水中的聚合物粘合剂,例如聚乙烯醇或聚醋酸乙烯酯分散体,也可以添加到分散体中。在聚合反应后可以加入氨水或胺,以中和该分散体。聚合反应后,溶剂或助溶剂或添加剂,如表面活性剂也可以添加到分散体中。

[0046] 聚阴离子可以在聚合反应前添加到反应混合物中,或在聚合反应后添加到分散体中。得到的分散体中,含有化学式(I)单元的导电聚合物可以是低于0.5重量份,以1重量份聚阴离子计。

[0047] 用于形成本发明膜的分散体可以含有共聚物,其包含噻吩并[3,4-b]噻吩单元,和其它单体的单元。适用于形成共聚物的单体包括已知通过氧化聚合形成导电聚合物的单体,尤其是其它噻吩单体。用于形成可以添加到分散体中的导电聚合物的有用单体的例子已在US 5,300,575和US 4,959,430中揭示,在此作为参考被引入。在聚合反应前或期间,用于形成其它公知导电聚合物的单体可以添加到用于形成分散体的反应混合物中。添加到反应混合物中的单体,包括化学式(I)单体,其总量可以为0.01~30%重量,以分散体的总重量计。

[0048] 优选的导电聚合物分散体含有少于10ppm的金属离子和/或少于10ppm的无机酸阴离子。尤其优选导电聚合物的分散体含有少于1ppm的金属离子和/或少于1ppm的无机酸阴离子。

[0049] 也可以加入电惰性有机聚合物和/或有机低分子量交联剂到含有导电聚合物的分散体中,以调节电导率和成膜性能。

[0050] 此处的实施例所示,分散体的粒度和分散体制成的膜的电导率,可以通过分散体的组成和制备方法(例如,通过调节温度,剪切速度和反应时间)来调节。这对光电子器件是重要的,例如,矩阵显示,尤其对于被动矩阵显示,原因是由于膜的低表面电阻,相邻像素之间可能发生串扰。在这方面,可以针对所期望的膜厚优化膜的电导率,以生成一种具有抑制串扰所必需的表面电阻的膜。

[0051] 本发明者发现,对于分散体给定反应温度,在聚合反应时间和由得到的分散体滴

液流延成的膜的电导率之间有一定关系。图 1 的曲线图显示,用于形成本发明分散体和膜的反应混合物在 9℃时,测量的滴液流延膜电导率(使用四点探针法在氩手套箱里测定滴液流延成的膜)与聚合反应时间之间的关系。在较高聚合温度下,获得电导率 $10^{-1} \sim 10^{-6} \text{S/cm}$ 需要较短反应时间。在聚合温度低于 9℃下,获得电导率 $10^{-1} \sim 10^{-6} \text{S/cm}$ 需要较长反应时间。存在聚阴离子情况下,氧化聚合噻吩并 [3,4-b] 噻吩可以在一定的聚合反应时间和温度范围内进行。优选聚合温度从 7℃到约室温 (22℃)。更优选聚合温度为 8℃~18℃。

[0052] 同时发现,通过控制聚合温度和聚合反应时间,不仅掺杂导电聚合物的电导率可以被改变,而且可以改变由氧化聚合生成的水性分散体的过滤性。在 8℃~18℃之间生成的水性分散体,可以通过 450nm 孔径过滤器和 200nm 孔径过滤器过滤。除非另外指出,任何此处所指的过滤器尺寸意思是过滤器的孔径。可过滤性意味着小粒度,它在通过掺杂导电聚合物的水性分散体旋转流延制备均匀(光滑)膜上是重要的。

[0053] 在分散体用于成膜前,如通过涂在衬底或其它制品上,导电聚合物的分散体优选通过孔径小于或等于 450nm 的过滤器过滤。优选地,分散体用于成膜前,溶液或分散体使用孔径小于或等于 200nm 的过滤器过滤。

[0054] 本发明的膜通常施用于制品。膜的施用或制作方法包括但不限于旋转涂布,刮涂,喷墨印刷,丝网印刷,热转印,微接触印刷或数字印刷。膜的厚度范围为 2nm~1000nm,优选 20nm~500nm,或更优选 50nm~200nm。在膜由分散体沉积后,膜可以在 50℃~250℃温度下加热,优选 100℃~200℃,以去除残留溶剂,或其它挥发物,优选在惰性气体中。

[0055] 本发明的膜适用作为光电子器件中的层。这种膜在光电子器件中可以用于形成空穴注入层、空穴传输层或空穴注入和空穴传输组合层(它在此后称为“空穴注入/传输层”)。光电子器件的例子包括发光二极管和光伏器件。

[0056] 在图 2 中显示了多层 LED 构造(如前所述,LED100 可以由两个电极间夹发光层而形成,其中发光层呈现多种功能)。如图 2 所示的 LED 具有衬底 101,阳极 102,空穴注入层 103,空穴传输层 104,发光层 105,电子传输层 106,电子注入层 107 和阴极 108。当制造显示器或照明器件时,阳极 102 和阴极 108 中至少一个是透明的。由于器件对潮湿/氧气敏感,器件一般是经气密性包封而用于不同用途。图 2 表示的 LED 是一种实施方式。替代性实施方式可以由更少或更多层组成。如果有更少的独立层,保留的层中至少有一层表现多种功能。

[0057] 用于衬底 101 的合适材料,其可以被认为是该器件的一层,包括玻璃,金属箔,塑料如聚(对苯二甲酸乙二醇酯),聚(萘二甲酸乙二醇酯),聚酯,聚砜,聚酰亚胺,聚碳酸酯,聚丙烯酸酯,多芳基化合物等。在图 2 所示实施方式中,如果光通过阳极 102 从器件中引出,衬底 101 将是透明的。在光从阴极 108 取出的情况下,使用透明的阴极,和非透明的衬底,如金属箔作为衬底 101。通常提供包封层(没有示出)来密封 LED。如果包封层覆盖在光发射或取出的层上,它优选为透明的层。在本领域,用于包封层的有用材料如玻璃和金属板是公知的。

[0058] 合适的用于阳极 102 的阳极材料包括金属氧化物,如氧化锡,ITO,氧化锌,掺杂的氧化锌,半透明金属薄膜,如 Au, Pt, Cu, 和 Ag 等,或导电性聚合物,如聚苯胺,聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)(PEDOT), US 5,766,515 和 US6,083,635,聚噻吩,聚吡咯等。

[0059] 阴极 108 可以是一种包含任何能够注入电子到发光层中的金属或非金属的材料。

阴极较阳极材料通常具有较低功函。阴极 108 合适的材料为低功函金属,如铝,铟,钙,钡,镁,银,锂等,合金如 Mg:Ag,及金属和盐的组合,如 LiF/Al,NaCl/Al,或 LiF/Ca/Al 等。半透明的阴极,如上述金属与 ITO 组合的超薄层,可以被用于制造 OLED,它通过阴极发射光。阴极层通常采用物理气相淀积法来施用,如热沉积,等离子沉积,电子束沉积或溅射。

[0060] 发光层 105 可以含有任何有机电致发光材料。合适的发光层材料包括聚合物材料,如那些在 US 5,247,190 (Friend 等人),US 5,408,109 (Heeger 等人),US 5,962,631 (Woo 等人) 中描述的材料,其在此作为参考被引入,聚(亚苯基亚乙烯基)类,如聚(2-甲氧基,5-(2'-乙基己氧基)-p-亚苯基-亚乙烯基)(MEH-PPV) 和 Covion's Super Yellow,聚芴如聚(9,9-二烷基芴)、聚(9,9-二烷基芴)-共聚-2,1,3-苯并噻二唑,聚(9,9-二烷基芴)-共聚-2,1,3-苯并噻二唑-共聚-噻吩,聚(p-亚苯基),螺旋聚芴等;小分子,如8-羟基喹啉铝(Alq_3),激光染料,铕配合物和树枝状分子(dendrimer)(J. M. Lupton 等人, Adv. Mater. 13(4), 258 (2001)) 和比如 Tang 等人的美国专利 US 4,356,429 中描述的那些,在此作为参考被引入。磷光化合物,如八乙基卟啉铂(PtOEP),双(2-(2'-苯并噻吩基)吡啶合(pyridinato)-N, C^{3'})乙酰丙酮化物)铱(III),和三(2-(4-甲基苯基)苯基吡啶)铱(III),它可以利用三重激子,因此产生更高效率,也可以用于发光层 105。同样可以使用两种或多种小分子或聚合物发光材料的共混物或混合物。该小分子也可以被掺杂进或共混入聚合物中。

[0061] 发光材料可以被分散入其它材料的基体中。发光层通常厚度为 40 ~ 400nm。

[0062] 发光层可通过任何流延方法而从溶液施用(施用到空穴传输层,空穴注入层或空穴注入/传输层上),如旋转涂布,喷墨印刷,丝网印刷,或数字印刷。发光层同样可以通过热转印法施用。在小分子情况下,这种层可以通过热蒸发法施用,或低压有机气相淀积法。

[0063] 本发明的膜可用作空穴注入层(HIL) 103,或空穴传输层(HTL) 104,或如图 2 所示,用于用单一空穴注入/传输层(没有示出)代替 HIL103 和 HTL104。当本发明的膜在一个实施方式中用作空穴注入/传输层时,其在阳极层 102 和发光层 105 间形成清晰的界面。在此处描述的该优选实施方式中,本发明的膜在 LED 中既作为 HIL 也作为 HTL;然而,膜在 LED 中可用作 HIL,其中有单独的和/或不同的 HTL,或膜在 LED 中可用作 HTL,而其中有单独的和/或不同的 HIL。在替代性实施方式中,电子阻挡层可以被插入发光层和 HIL 或 HTL 之间(其中之一或二者可以含有本发明的膜),用于防止电子到达这两个层的一个或两个。

[0064] 由于本发明的膜相比普通使用的阳极材料 ITO 可具有更适宜的功函,该膜可以改进 LED 器件中空穴的注入。本发明的膜相比发光聚合物层也具有更高的电导率;因此,它也具有空穴传输层的功能。进一步,本发明的膜可用作缓冲层,因为膜中的电场可低于发光层,它将减慢离子如 In^{3+} 的扩散。

[0065] 光伏(PV)器件是一种吸收光并产生电的器件。图 3 显示的是 PV 器件一种实施方式的构造,含有衬底 201,阳极 202,空穴传输层 203,半导性空穴传输层 204,半导性电子传输层 205,和阴极 206。PV 器件的替代性实施方式可以具有较图 3 中所示更少或更多的层。在体异质结 PV 器件情况下,层 204 和 205 可以被半导性空穴传输和电子传输材料的互穿网络层来取代,以增加电荷发生分离处的界面面积。

[0066] 对于 PV,衬底 201、阳极 202 和阴极 206 可以与前面针对 LED 描述的衬底 101、阳极 102 和阴极 108 分别地使用相同的材料。空穴传输层 203 可以含有本发明的膜。

[0067] 半导电空穴传输层 204 可以由具有空穴传输性能的小分子或聚合物制得,如 MEH-PPV(G. Yu 等人, J. of Electronic Materials 23,925(1994)),酞菁和芳基胺。

[0068] 半导电电子传输层 205 可以由具有电子传输性能的小分子或聚合物制得,如 CN-PPV(J. J. M. Halls 等人, Nature 376,498,1995),N,N'-双(2,5-二叔丁基苯基-3,4,9,10-茚二碳酰亚胺)和茚-3,4,9,10-四羧酸-4,4,9,10-二酐(PTCDA)。半导电空穴传输材料和电子传输材料的组合应基于它们的 HOMO 和 LUMO 能级校准来选择,这样有利于在两种材料界面处从一种或两种材料中产生的激子的电荷分离。

[0069] 本发明的发光二极管或光伏器件可以通过现有技术中公开且对于本领域技术人员公知的方法、或如下实施例中描述的方法来制备。

[0070] 实施例:

[0071] 实施例 1. 室温下制备的聚(噻吩并[3,4-b]噻吩):聚(苯乙烯磺酸)(PTT)分散体、膜和 OLED(比较例)

[0072] 0.051g(0.364mmol)的噻吩并[3,4-b]噻吩和 0.424g 的 70,000Mw(重均分子量)聚苯乙烯磺酸的 30 重量%水溶液,加入到 10mL 的双颈烧瓶中。加入 9.79g 的去离子水,用特氟隆搅拌棒在约 200rpm 下搅拌。聚合反应通过加入 0.160g 的水合硫酸铁到反应瓶中引发,同时保持搅拌。在 22℃反应 24 小时后,混合物通过先后通过 5g Amberlite IR-120 和 5g IRA-900 离子交换树脂进行纯化,结果得到一种深蓝绿色 PTT 水性分散体。此分散体以下称为分散体 1。分散体 1 使用 450nm 过滤器不可过滤。流延 0.5mL 的分散体 1 到 1"×1"玻璃衬底上制得薄膜。膜在空气中干燥并在氮气保护下于 160℃退火 30 分钟。膜的电导率为 $1.60 \times 10^{-3} \text{S/cm}$,在充氩的手套箱中使用四点探针法测定。

[0073] MEH-PPV 发光聚合物的甲苯溶液(ADS130RE,来自 American DyeSource, Inc.),通过溶解 25.6mg 的 MEH-PPV 到 4.25g 的甲苯中,然后采用 1000nm PVDF(聚偏 1,1-二氟乙烯)过滤器过滤制备得到。此溶液以下称为溶液 A。ITO 涂布的玻璃衬底(2.5×2.5×0.7cm,表面电阻~12Ω/平方)依次在洗涤剂,去离子水,甲醇,异丙醇和丙酮中用超声波清洗,每次 5~10 分钟。使 ITO 衬底在不同的清洗溶剂间干燥。随后 ITO 衬底用氧等离子体在 SPI Prep II 等离子体蚀刻器中处理约 10 分钟。此后,ITO 衬底用分散体 1 在 800rpm 下旋转涂布 2 分钟,随后在 Laurell 型号 WS400-N6PP 旋涂机上 2000rpm 下旋转涂布 20 秒,以形成 HIL。由于分散体 1 不具过滤性,使用时没有经过过滤。PTT 层的厚度约 30nm。PTT 涂布的 ITO 衬底随后在氮气保护下于 180℃退火 15 分钟。然后约 70nm 厚的 MEH-PPV 层从溶液 A 以 1500rpm 旋转速度被旋转涂布在 HIL 上。然后将样品转移到真空蒸发器的室中,该蒸发器处于氩气气氛手套箱中。20nm 厚的 Ca 层在低于 1×10^{-7} 托下通过掩模以速度 1.5~2.0 Å/s 被真空沉积,另一层 100nm 厚的 Ag 真空沉积在 Ca 层顶上作为保护层。这个器件的有效面积约 6.2mm²。然后这个 LED 器件从手套箱中移出,在空气中在室温下测试。厚度通过 KLA Tencor P-15 Profiler 测定。电流-电压特性通过 Keithley2400 SourceMeter 测定。器件的电致发光(EL)谱使用 Oriel InstaSpec IV CCD 相机测定。EL 发射功率通过使用 Newport 2835-C 多功能光学测量仪结合校准用 Si 光电二极管测定。亮度通过 EL 正向输出功率和器件的 EL 谱计算得到,假定 EL 发射为 Lambertian 分布。器件显示非常高的漏泄电流和差的性能。器件在 4V 达到 1cd/m²,最大外量子效率仅有 0.16%。在电流密度为 100mA/cm² 时,器件显示的亮度仅有 150cd/m²。在电流密度为 1000mA/cm² 时,器件显示的亮度仅有 2000cd/

m²。

[0074] 实施例 2. 在室温下及高剪切混合下制备的 PTT 分散体、膜和 OLED

[0075] 使用 350mL 带夹套平底烧瓶, 将 3.5g 的 244,000Mw 的聚苯乙烯磺酸原位溶解在约 30mL 蒸馏水中。0.98g(6.99mmol) 的噻吩并 [3,4-b] 噻吩加入烧瓶中, 随后加入充足的蒸馏水后, 使反应物料达到 350g。使用 IKA Turrax T-25 转子定子 11,000rpm 下实现搅拌。聚合反应通过加入 3.37g 的水合硫酸铁到反应瓶中引发, 同时保持搅拌。在 27℃ 反应 2 小时。使用恒温循环流体通过反应瓶的夹套部分保持温度。反应混合物通过先后通过 17.5g Amberlite IR-120 和 17.5g IRA-900 离子交换树脂纯化, 结果得到一种深蓝绿色水性 PTT 分散体。此分散体被称为分散体 2。分散体 2 用 450nm 的过滤器可过滤。采用与实施例 1 相同的方法制备分散体 2 的薄膜和测定该膜的电导率。电导率为 $8.94 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 。

[0076] 除了使用分散体 2 旋转涂布 HIL 外, 如实施例 1 相同的方法制造一个 OLED 器件, 并测试。分散体 2 在旋转涂布前, 使用 450nm 的 PVDF 过滤器过滤。PTT 层的厚度约 30nm。器件在 2.6V 达到 1cd/m^2 , 最大外量子效率为 0.55%。在电流密度为 100mA/cm^2 时, 器件显示亮度为 850cd/m^2 。在电流密度为 1000mA/cm^2 时, 亮度为 $7,900 \text{cd/m}^2$ 。器件显示相当高的漏泄电流。

[0077] 实施例 3. 在室温和高剪切混合下制备的 PTT 分散体、膜和 OLED

[0078] 0.51g(3.64mmol) 的噻吩并 [3,4-b] 噻吩和 4.33g 的 70,000Mw (重均分子量) 聚苯乙烯磺酸的 30 重量%水溶液, 加入到 100mL 带夹套双颈烧瓶中。加入充足的蒸馏水后, 使反应物料达到 100g, 使用 IKA Turrax T8 转子定子 12,000rpm 下搅拌。聚合反应通过加入 1.72g 的水合硫酸铁到反应瓶中引发, 同时保持搅拌。反应在 22℃ 进行 1 小时。使用恒温循环流体通过反应瓶的夹套部分保持温度。反应混合物通过先后通过 15g Amberlite IR-120 和 15g IRA-900 离子交换树脂纯化。结果得到的分散体以下称为分散体 3。分散体 3 可用 450nm 的过滤器过滤。采用与实施例 1 相同的方法制备分散体 3 的薄膜和测定该膜的电导率。电导率为 $1.82 \times 10^{-2} \text{S/cm}$ 。

[0079] 除了使用分散体 3 旋转涂布 HIL 外, 如实施例 1 相同的方法制造一个 OLED 器件, 并测试。分散体 3 在旋转涂布前, 使用 450nm 的 PVDF 过滤器过滤。PTT 层的厚度约 30nm。器件在 2.5V 达到 1cd/m^2 , 最大外量子效率为 0.55%。在电流密度为 100mA/cm^2 时, 器件显示的亮度为 $1,000 \text{cd/m}^2$ 。在电流密度为 1000mA/cm^2 时亮度为 $8,700 \text{cd/m}^2$ 。器件显示相当高的漏泄电流。

[0080] 实施例 4. 在 4℃ 和高剪切混合下制备的 PTT 分散体、膜和 OLED

[0081] 1.73g(12.34mmol) 的噻吩并 [3,4-b] 噻吩和 15.1g 的 70,000Mw (重均分子量) 聚苯乙烯磺酸 30 重量%水溶液, 加入到 350mL 带夹套平底烧瓶中。加入充足的蒸馏水后, 使反应物料达到 350g, 使用 IKA Turrax T25 转子定子 11,000rpm 下搅拌。聚合反应通过加入 6.02g 的水合硫酸铁到反应瓶中引发, 同时保持搅拌。反应在 4℃ 进行 1 小时。使用恒温循环流体通过反应瓶的夹套部分保持温度。反应混合物通过先后通过 50g Amberlite IR-120 和 50g IRA-900 离子交换树脂纯化。结果得到的分散体以下称为分散体 4。分散体 4 可用 200nm 的过滤器过滤。采用与实施例 1 相同的方法制备分散体 4 的薄膜和测定该膜电导率。电导率为 $1.64 \times 10^{-6} \text{S/cm}$ 。

[0082] 除了使用分散体 4 旋转涂布 HIL 外, 如实施例 1 相同的方法制造一个 OLED 器件,

并测试。分散体 4 在旋转涂布前,使用 450nm 的 PVDF 过滤器过滤。PTT 层的厚度约 20nm。器件在 2.5V 达到 1cd/m^2 ,最大外量子效率为 0.58%。在电流密度为 100mA/cm^2 时,器件显示的亮度为 830cd/m^2 。由于 PTT 低的电导率,器件的亮度是有限的。当电流密度为 260mA/cm^2 和 11V 时,器件的最大亮度为 $1,700\text{cd/m}^2$ 。

[0083] 实施例 5. 在 9°C 和高剪切混合下制备的 PTT 分散体,膜和 OLED

[0084] 除了反应在 9°C 下进行 2.5 小时外,采用与实施例 4 相同的过程制备分散体。该分散体以下称为分散体 5。分散体 5 可用 200nm 过滤器过滤。采用与实施例 1 相同的方法制备分散体 5 的薄膜和测定该膜电导率。电导率为 $2.16 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ 。

[0085] 除了使用分散体 5 旋转涂布 HIL 外,如实施例 1 相同的方法制造一个 OLED 器件,并测试。分散体 5 在旋转涂布前,使用 450nm 的 PVDF 过滤器过滤。PTT 层的厚度约 30nm。器件在 2.5V 达到 1cd/m^2 ,最大外量子效率为 0.77%。在电流密度为 100mA/cm^2 时,器件显示的亮度为 $1,300\text{cd/m}^2$ 。在电流密度为 1000mA/cm^2 时,亮度为 $9,280\text{cd/m}^2$ 。

[0086] 实施例 6. 在 9°C 和高剪切混合下制备的 PTT 分散体,膜和 OLED

[0087] 除了反应在 9°C 下进行 2.75 小时外,采用与实施例 4 相同的过程制备分散体。该分散体以下称为分散体 6。分散体 6 可用 200nm 过滤器过滤。采用与实施例 1 相同的方法制备分散体 6 的薄膜和测定该膜电导率。电导率为 $9.27 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ 。

[0088] 除了使用分散体 6 旋转涂布 HIL 外,如实施例 1 相同的方法制造一个 OLED 器件,并测试。分散体 6 在旋转涂布前,使用 0.45 的 PVDF 过滤器过滤。PTT 层的厚度约 30nm。器件在 2.3V 达到 1cd/m^2 ,最大外量子效率为 0.73%。在电流密度为 100mA/cm^2 时,器件显示的亮度为 $1,440\text{cd/m}^2$ 。在电流密度为 1000mA/cm^2 时,器件显示的亮度为 $11,550\text{cd/m}^2$ 。

[0089] 实施例 7. 在 9°C 和高剪切混合下制备的 PTT 分散体,膜和 OLED

[0090] 除了使用 0.875g (6.24mmol) 噻吩并 [3,4-b] 噻吩并且反应在 9°C 下进行 2.75 小时外,采用与实施例 4 相同的过程制备分散体。该分散体以下称为分散体 7。分散体 7 可用 200nm 过滤器过滤。采用与实施例 1 相同的方法制备分散体 7 的薄膜和测定该膜电导率。电导率为 $3.24 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ 。

[0091] 除了使用分散体 7 旋转涂布 HIL 外,如实施例 1 相同的方法制造一个 OLED 器件,并测试。分散体 7 在旋转涂布前,使用 450nm 的 PVDF 过滤器过滤。器件在 2.2V 达到 1cd/m^2 ,最大外量子效率为 0.76%。在电流密度为 100mA/cm^2 时,器件显示的亮度为 $1,360\text{cd/m}^2$ 。在电流密度为 1000mA/cm^2 时,亮度为 $10,400\text{cd/m}^2$ 。

[0092] 实施例 8. 在 9°C 和高剪切混合下制备的 PTT 分散体,膜和 OLED

[0093] 除了使用 3.5g (24.96mmol) 噻吩并 [3,4-b] 噻吩和 30.2g 的 70,000Mw 的聚苯乙烯磺酸溶液,加入 12.0g 的水合硫酸铁,及反应在 9°C 下进行 2.5 小时,且用 100g Amberlite IR-120 和 100g IRA-900 离子交换树脂纯化外,采用与实施例 4 相同的过程制备分散体。该分散体以下称为分散体 8。采用与实施例 1 相同的方法制备分散体 8 的薄膜和测定该膜电导率。电导率为 $2.32 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ 。

[0094] 除了使用分散体 8 旋转涂布 HIL 外,如实施例 1 相同的方法制造一个 LED 器件,并测试。分散体 8 在旋转涂布前,使用 450nm 的 PVDF 过滤器过滤。PTT 层的厚度约 30nm。器件在 2.1V 达到 1cd/m^2 ,最大外量子效率为 0.69%。在电流密度为 100mA/cm^2 时,器件显示的亮度为 $1,330\text{cd/m}^2$ 。在电流密度为 1000mA/cm^2 时,亮度为 $9,070\text{cd/m}^2$ 。

[0095] 实施例 9. 在 9℃和高剪切混合下制备的 PTT 分散体,膜和 OLED(比较例)

[0096] 除了使用 0.46g(3.28mmol) 噻吩并 [3,4-b] 噻吩和 30.5g 的 70,000Mw 的聚苯乙烯磺酸溶液,加入 1.7g 的水合硫酸铁,及在 9℃下反应进行 3.5 小时,且用 15g Amberlite IR-120 和 15g IRA-900 离子交换树脂纯化外,采用与实施例 4 相同的过程制备分散体。该分散体以下称为分散体 9。分散体 9 可用 200nm 过滤器过滤。采用与实施例 1 相同的方法制备分散体 9 的薄膜和测定该膜电导率。电导率为 $5.85 \times 10^{-7} \text{S/cm}$ 。

[0097] 除了使用分散体 9 旋转涂布 HIL 外,如实施例 1 相同的方法制造一个 OLED 器件,并测试。分散体 9 在旋转涂布前,使用 450nm 的 PVDF 过滤器过滤。PTT 层的厚度约 30nm。该器件显示较差性能。只有非常低的电流可以通过该器件。器件在 3.4V 达到 1cd/m^2 ,最大外量子效率为 0.59%。由于 PTT 膜低的电导率,器件的发射是非常弱的。当电流密度为 51.5mA/cm^2 和 11.9V 时,最大亮度为 150cd/m^2 。

[0098] 实施例 10. 在 15℃和高剪切混合下制备的 PTT 分散体,膜和 OLED

[0099] 除了在 15℃下反应进行 1 小时外,采用与实施例 3 相同的过程制备分散体。该分散体以下称为分散体 10。分散体 10 可用 200nm PVDF 过滤器过滤。采用与实施例 1 相同的方法制备分散体 10 的薄膜和测定该膜电导率。电导率为 $8.10 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。

[0100] MEH-PPV ADS130RE(来自 American Dye Source, Inc.) 发光聚合物的甲苯溶液,通过在热板上于 60℃下溶解 22.5mg MEH-PPV 于 3.15g 甲苯 2 小时,并随后用 1000nm 过滤器过滤来制备。该溶液以下称为溶液 B。

[0101] 除了使用分散体 10 旋转涂布 HIL,并且溶液 B 用于旋转涂布(旋转速度为 2000rpm)70nm 厚的 MEH-PPV 之外,采用实施例 1 中相同的方法制造一个 OLED 器件,并测试。分散体 10 在旋转涂布前,使用 450nm 的 PVDF 过滤器过滤。PTT 层的厚度约 30nm。器件在 2.2V 达到 1cd/m^2 ,最大外量子效率为 1.35%。在电流密度为 100mA/cm^2 时,器件显示的亮度为 $1,780 \text{cd/m}^2$ 。在电流密度为 1000mA/cm^2 时,亮度为 $17,600 \text{cd/m}^2$ 。

[0102] 实施例 11. 在 15℃和高剪切混合下制备的 PTT 分散体,膜和 OLED

[0103] 除了在 15℃下反应进行 20 分钟外,采用与实施例 3 相同的过程制备分散体。该分散体以下称为分散体 11。分散体 11 可用 200nm 过滤器过滤。采用与实施例 1 相同的方法制备分散体 11 的薄膜和测定该膜电导率。电导率为 $1.73 \times 10^{-6} \text{S/cm}$ 。

[0104] 除了使用分散体 11 旋转涂布 HIL 外,如实施例 10 相同的方法制造一个 OLED 器件,并测试。分散体 11 在旋转涂布前,使用 450nm 的 PVDF 过滤器过滤。PTT 层的厚度约 30nm。器件在 2.4V 达到 1cd/m^2 ,最大外量子效率为 1.15%。在电流密度为 100mA/cm^2 时,器件显示的亮度为 $1,590 \text{cd/m}^2$ 。在电流密度为 520mA/cm^2 和 9.5V 时,最大亮度为 $5,160 \text{cd/m}^2$ 。

[0105] 实施例 12. PEDOT 的膜和 OLED(对比例)

[0106] 采用与实施例 1 相同的方法,使用电子级 Baytron P AI 4083 PEDOT 分散体(来自 Bayer Corp.) 制备 PEDOT 的薄膜,并测定该膜电导率。电导率为 $1.83 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 。

[0107] 除了使用 Baytron P AI 4083 PEDOT 分散体在 2500rpm 转速下旋转涂布 HIL 外,如实施例 1 相同的方法制造一个 OLED 器件,并测试。PEDOT 分散体在旋转涂布前,使用 450nm 的 PVDF 过滤器过滤。PEDOT 层的厚度约 40nm。器件在 2.1V 达到 1cd/m^2 ,最大外量子效率为 0.63%。在电流密度为 100mA/cm^2 时,器件显示的亮度为 $1,260 \text{cd/m}^2$ 。在电流密度为 1000mA/cm^2 时,器件显示的亮度为 $10,400 \text{cd/m}^2$ 。

[0108] 实施例 13. PEDOT 的膜和 OLED (对比例)

[0109] 采用与实施例 1 相同的方法,使用电子级 Baytron P CH8000 PEDOT 分散体(来自 Bayer Corp.)制备 PEDOT 的薄膜,并测定该膜电导率。电导率为 $2.79 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 。

[0110] 除了使用电子级 Baytron P CH8000 PEDOT 分散体在 4000rpm 转速下旋转涂布 HIL 外,如实施例 1 相同的方法制造一个 OLED 器件,并测试。PEDOT 分散体在旋转涂布前,使用 450nm 的 PVDF 过滤器过滤。PEDOT 层的厚度约 45nm。器件在 2.2V 达到 1cd/m^2 ,最大外量子效率为 0.64%。在电流密度为 100mA/cm^2 时,器件显示的亮度为 $1,040 \text{cd/m}^2$ 。当电流密度为 460mA/cm^2 和 8.3V 时,最大亮度为 $3,050 \text{cd/m}^2$ 。

[0111] 实施例 14. 三重态发射体和 PTT 基 OLED

[0112] 将 63.0mg 聚(N-乙烯基咔唑)(来自 Aldrich),27.0mg 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(来自 Aldrich)和 4.8mg 三重态发射体三(2-(4-甲基苯基)苯基吡啶)铱(III)(来自 American Dye Source, Inc.)溶于 4.0g 氯苯制备一种溶液。这种溶液通过 200nm 的过滤器过滤,并以下称为溶液 C。

[0113] 如实施例 1 相同的方法制造一个 OLED 器件并测试之,除了使用分散体 2(使用 450nm 的 PVDF 亲水性过滤器过滤后)在 1500rpm 转速历时 1 分钟旋转涂布制备 HIL,并随后在氮气保护下 200℃退火 5 分钟,且由溶液 C 以 1000rpm 速度旋转涂布发光层(135nm 厚)。这个器件的阈值电压为 13.0V,最大效率为 4.5%,且最大亮度为 $28,400 \text{cd/m}^2$ 。

[0114] LED 实施例的讨论

[0115] 表 1 汇总了实施例 1 到 13 的电导率,过滤性和器件性能。实施例 1,9,12 和 13 为比较实施例。在表中, V_{on} 为器件亮度达到 1cd/cm^2 时的电压。希望得到较低的 V_{on} ,因为它意味着较低的工作电压,从而较高的功率效率。外量子效率(EQE)是注入每个电子时发射的光子数目。器件最大的 EQE 列在表中。高的效率是希望的。在电流密度为 100 和 1000mA/cm^2 时的器件亮度也列在了表中,数值越大意味着更亮和更有效的器件。在 $\pm 5 \text{V}$ 时的整流比 R_5 也列在了表中。 R_5 是在 +5V 时器件电流与在 -5V 时器件电流的比率。因为具有较低漏泄电流的器件是理想的,因此大的 R_5 值是希望的。

[0116] 在实施例 1(对比例)中,分散体是不能被 450nm 过滤器过滤,且 LED 显示高的工作电压(4.0V),低的效率(0.16%),非常高的漏泄电流,及几乎无法整流到 5V($R_5 = 1.4$)。本发明的分散体可被 450nm 过滤器过滤。然而,如果电导率太低($< 1 \times 10^{-6} \text{S/cm}$),器件性能也很差,具有较高工作电压和较低最大亮度,因为器件由于 PTT 层低的电导率而不能支持高的电流密度。也令人惊奇地发现多个 PTT 基器件(实施例 5,6,7,8,10 和 11)相比较 PEDOT 基器件(实施例 12 和 13)取得较好的性能。

[0117]

表 1. ITO/HIL/MEH-PPV/Ca/Ag 器件的电导率和性能汇总。

实施例	HIL	过滤性	σ (S/cm) ^{b)}	V_{on} (V) ^{c)}	EQE_{max} ^{d)}	B_{100} (cd/m ²) ^{e)}	B_{1000} (cd/m ²) ^{f)}	R_g ^{g)}
实施例 1	PTT	N/F ^{a)}	1.60E-3	4.0	0.16%	150	2000	1.4
实施例 2	PTT	0.45 μ m	8.94E-3	2.6	0.55%	850	7,900	75
实施例 3	PTT	0.45 μ m	1.82E-2	2.5	0.55%	1,000	8,700	156
实施例 9	PTT	0.2 μ m	5.85E-7	3.4	0.59%	N/A ^{h)}	N/A ^{h)}	22
实施例 4	PTT	0.2 μ m	1.64E-6	2.5	0.58%	830	N/A ^{h)}	740
实施例 11	PTT	0.2 μ m	1.73E-6	2.4	1.15%	1590	N/A ^{h)}	1750
实施例 5	PTT	0.2 μ m	2.16E-3	2.5	0.77%	1,300	8,200	635
实施例 6	PTT	0.2 μ m	9.27E-4	2.3	0.73%	1,440	11,550	1840
实施例 7	PTT	0.2 μ m	3.24E-3	2.2	0.76%	1,360	10,400	380
实施例 8	PTT	0.2 μ m	2.32E-4	2.1	0.69%	1,330	9,070	7130
实施例 10	PTT	0.2 μ m	8.10E-4	2.2	1.35%	1780	17,600	6800
实施例 12	PEDOT	0.45 μ m	1.83E-3	2.1	0.63%	1,260	10,400	2650
实施例 13	PEDOT	0.45 μ m	2.79E-5	2.2	0.64%	1,040	N/A ^{h)}	2310

^{a)} 不能用 0.45 μ m 过滤器过滤; ^{b)} 电导率; ^{c)} 器件亮度达到 1 cd/m² 时的电压; ^{d)} 最大外量子效率; ^{e)} 电流密度为 100 mA/cm² 时的亮度; ^{f)} 电流密度为 1000 mA/cm² 时的亮度; ^{g)} 在 ± 5 V 下的整流比; ^{h)} 器件不能支持该特定电流密度。

[0118] 此外, 实施例 14 是使用磷光发射体, 小分子三 (2-(4- 甲基) 苯基吡啶) 铱 (III) 制得的本发明分散体、膜和 LED。磷光发射体基器件可以利用三重态激子, 因此, 器件具有较

高的效率 (4.5%)。该实施例说明 PTT 膜可以用于磷光发射体基 OLED。

[0119] 实施例 15. 使用 PTT 作为空穴传输层 (HTL) 的光伏器件

[0120] 一种溶液,通过溶解 8.2mg 的 N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基联苯胺 (CAS# 65181-78-4,来自 Aldrich),7.6mg 的 N,N'-双(2,5-二叔丁基苯基)-3,4,9,10-萘二碳酰亚胺 (CAS#83054-80-2,来自 Aldrich),7.2mg PAE-2(一种聚(亚芳基醚))(US 5,658,994) 和 7.2mg 的 Ardel D100 聚丙烯酸酯 (PAL) 于 1.53g 的氯苯中,并用 0.2 μ m 的过滤器过滤制得。溶液以下称为溶液 D。如实施例 1 中那样,ITO 衬底被清洗,并用氧等离子体处理。这个 ITO 衬底采用分散体 2 在转速 1000rpm 旋转涂布,然后约 160°C 在氮气保护下退火 15 分钟。然后溶液 D 在转速 1000rpm 施用到 PTT 层上。最后,样品加掩模,一层 150nm 厚的 Al 通过在 1.1×10^{-7} 托压力下热真空蒸发而沉积其上。器件的有效面积约为 7mm²。完成的器件连接到 Keithley 2400 SourceMeter (ITO 侧至正极,Al 到负极),在暗处和在 150W Xenon 灯照明下测得器件的电流-电压曲线。得到断路电压为 0.6V,短路电流 15.8 μ A。电流-电压特征如图 4 所示。

[0121] 实施例 16. 使用 PTT 为 HTL 的光伏器件

[0122] 一种溶液,通过溶解 6.4mg 的 N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基联苯胺,6.9mg 的 N,N'-双(2,5-二叔丁基苯基)-3,4,9,10-萘二碳酰亚胺,3.8mg MEH-PPV 和 3.2mg 的 Ardel D100 聚丙烯酸酯于 1.56g 的氯苯中,并用 0.2 μ m 的过滤器过滤制得。溶液以下称为溶液 E。如实施例 1 中那样,ITO 衬底被清洗,并用氧等离子体处理。这个 ITO 衬底采用分散体 2 在转速 1000rpm 旋转涂布,然后约 160°C 在氮气保护下退火 15 分钟。然后溶液 E 在转速 1000rpm 下施用到 PTT 层上。最后,如实施例 15 相同的方法,一层 150nm 厚的 Al 被沉积,并且该器件被测试。得到断路电压为 0.4V,短路电流 11.0 μ A。电流-电压特征如图 5 所示。平行制造一个没有 PTT 层的对照器件用于比较。在相同的照明条件下,对照器件的断路电压低于 0.1V。

[0123] 只是通过举例说明的方式给出了该详细说明和特定实施例,同时简述了本发明的优选实施方式,因为对于本领域技术人员来说,从该详细说明出发,在本发明精神和范围内的各种变化和改进将是显而易见的。所有在此引用的参考文献和专利,作为参考全部内容被引入。

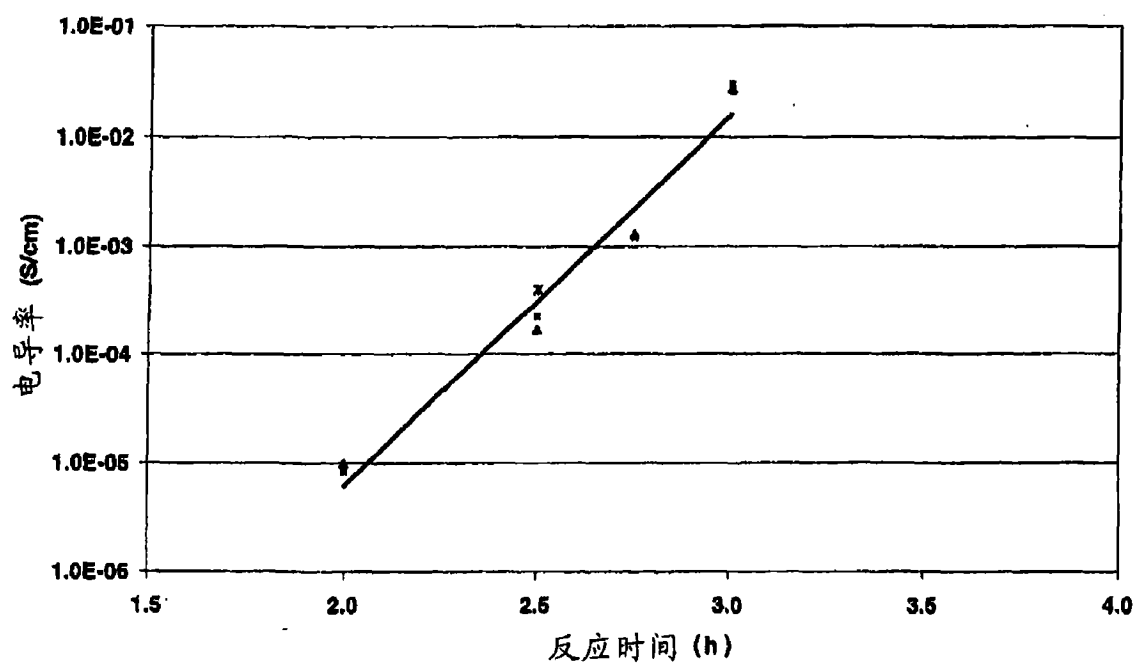


图 1

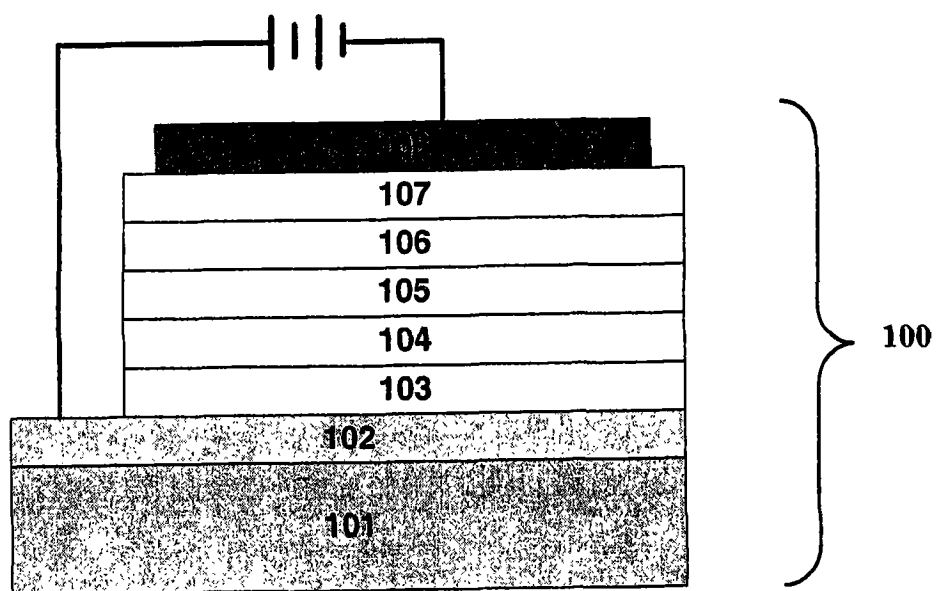


图 2

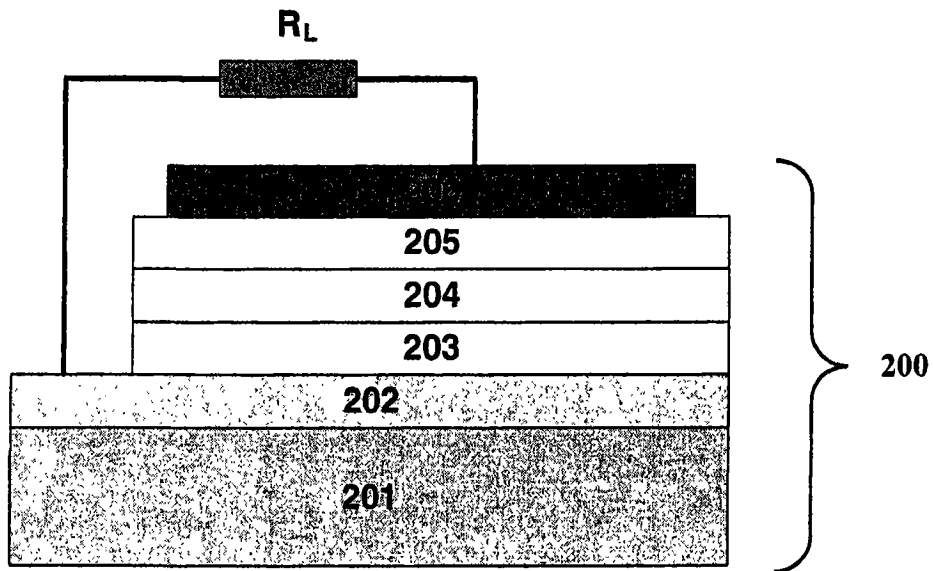


图 3

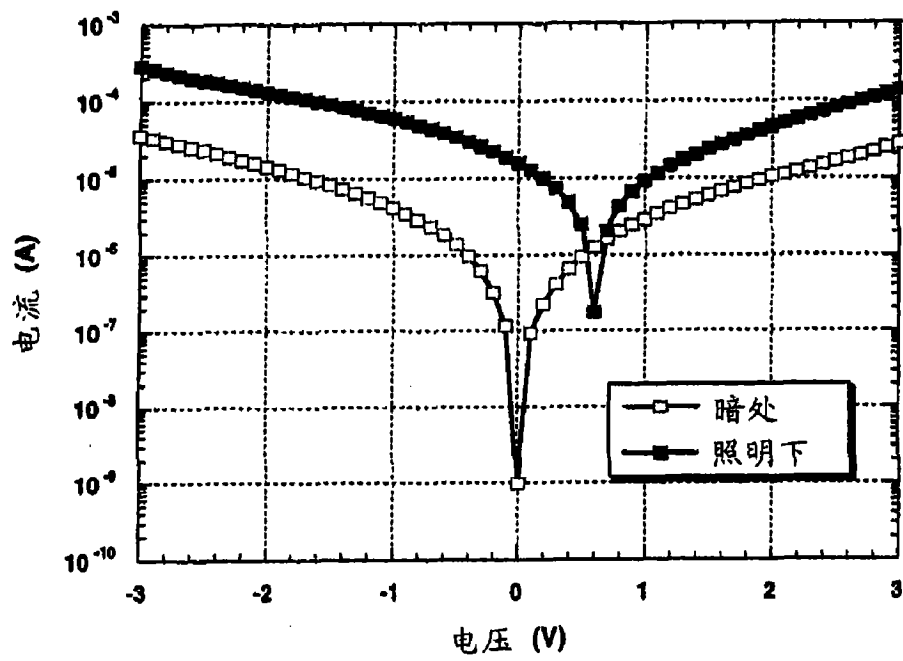


图 4

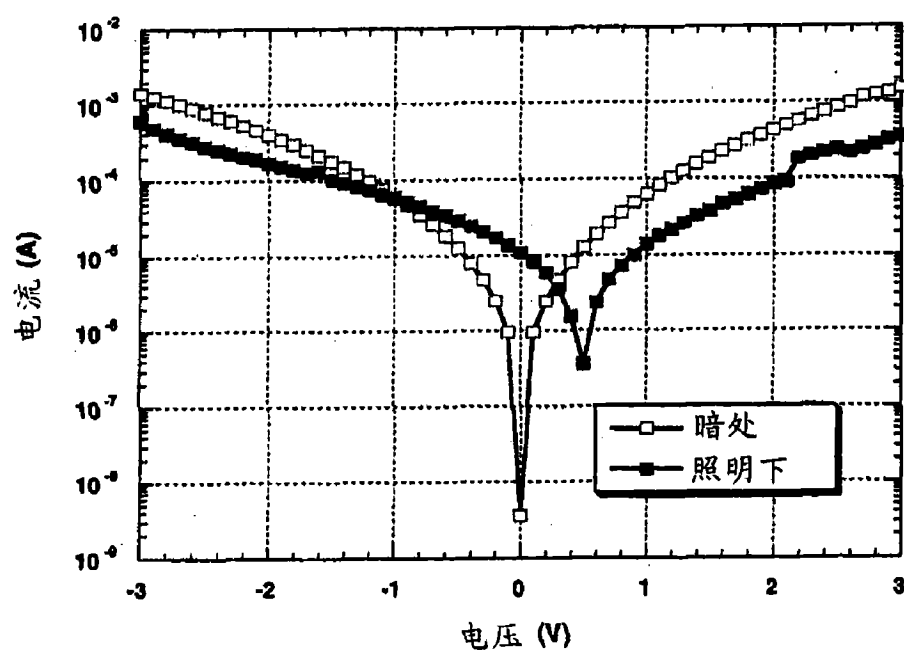


图 5