

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102348705 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 08

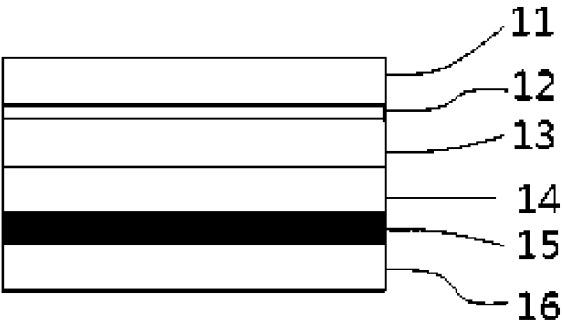
(21) 申请号 201080011216. 8
(22) 申请日 2010. 03. 11
(30) 优先权数据
10-2009-0020863 2009. 03. 11 KR
(85) PCT申请进入国家阶段日
2011. 09. 09
(86) PCT申请的申请数据
PCT/KR2010/001538 2010. 03. 11
(87) PCT申请的公布数据
W02010/104349 KO 2010. 09. 16
(71) 申请人 徐光锡
地址 韩国京畿道
(72) 发明人 徐光锡 金钟银 金太永 李太熙
徐民源
(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283
代理人 王浩然 周建秋

(51) Int. Cl.
C07D 403/14 (2006. 01)
C07D 403/02 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 7 页 附图 1 页

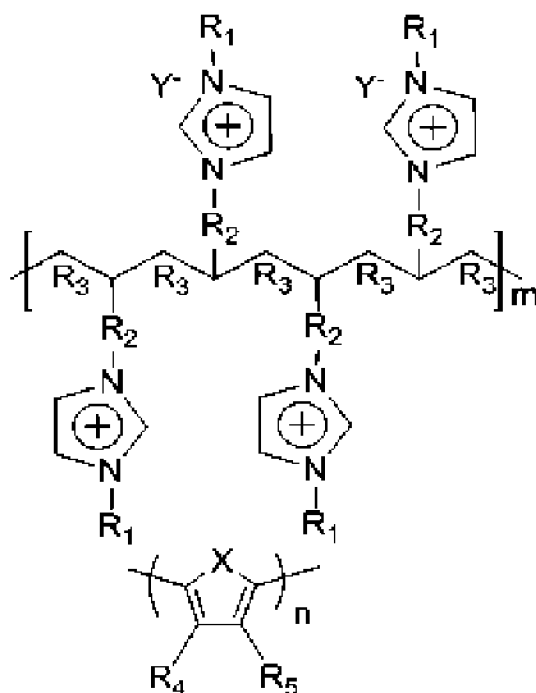
(54) 发明名称
能够被用作空穴注入层和空穴传输层材料的化合物及使用该化合物的有机发光二极管

(57) 摘要
本发明是关于一种能够被用作有机发光二极管 (OLEDs) 或电子元件的空穴注入层或空穴传输材料的化合物。所述化合物为使用高分子离子液体合成的导电高分子, 所述导电高分子能够被用作有机发光二极管的空穴注入层或空穴传输层的形成材料。本发明的化合物的优点在于, 使用所述化合物和已知化合物相比, 在维持性能和寿命上具有更加卓越的效果。



1. 一种化合物,其特征在于,该化合物由以下化学式 (1) 表示:

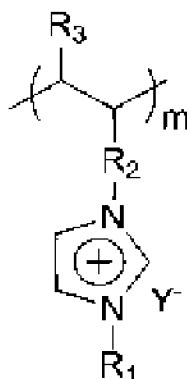
化学式 (1)



其中, R_1 和 R_3 彼此相同或不同,各自独立地表示氢或碳原子数1至12的烃基,并选择性地含有一个以上的杂原子; R_2 为碳原子数0至16的基团,并选择性地含有一个以上的杂原子; Y^- 表示咪唑鎓型高分子离子液体的阴离子; R_4 和 R_5 各自独立地选自氢、卤素和碳原子数1至15的烃基,并选择性地含有一个以上的杂原子,或者, R_4 和 R_5 各自独立地选自亚烷基、亚烯基、烯氧基、烯二氧基、炔氧基和炔二氧基,并选择性地含有一个以上的杂原子, R_4 和 R_5 构成3至8个原子的芳香族环化物或脂肪族环化物;而X是选自NH、NR、S、O、Se和Te中的一种。

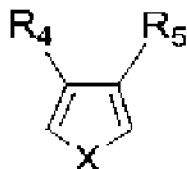
2. 根据权利要求1所述的化合物,其中,该化合物是通过下列方法制备得到的:将化学式(2)表示的咪唑鎓型高分子离子液体和化学式(3)表示的单体混合并进行聚合反应,

化学式 (2)



其中, R_1 和 R_3 彼此相同或不同,各自独立地表示氢或碳原子数1至12的烃基,并选择性地含有一个以上的杂原子; R_2 为碳原子数0至16的基团,并选择性地含有一个以上的杂原子; Y^- 表示咪唑鎓型高分子离子液体的阴离子;且

化学式 (3)



其中, R₄ 和 R₅ 各自独立地选自氢、卤素和碳原子数 1 至 15 的烃基,并选择性地含有一个以上的杂原子,或者, R₄ 和 R₅ 各自独立地选自亚烷基、亚烯基、烯氧基、烯二氧基、炔氧基和炔二氧基,并选择性地含有一个以上的杂原子,且 R₄ 和 R₅ 构成 3 至 8 个原子的芳香族环化物或脂肪族环化物;而 X 是选自于 NH、NR、S、O、Se 和 Te 中的一种。

3. 根据权利要求 2 所述的化合物,其中,所述咪唑鎓型高分子离子液体是高分子形态的离子化合物,由含有咪唑基的有机阳离子与有机或无机阴离子构成。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的化合物,其中,所述单体为含有杂原子且具有环状共轭双键的有机物质;且所述单体是通过聚合反应以形成高分子,其中所述高分子显示出导电性并能使空穴易于被注入。

5. 根据权利要求 4 所述的化合物,其中,所述单体是选自 3,4-乙撑二氧噻吩单体、吡咯单体和噻吩单体中的任意一个。

6. 根据权利要求 2-5 中任意一项所述的化合物,其中,所述咪唑鎓型高分子离子液体的阳离子是选自聚(1-乙烯基-3-烷基咪唑鎓)、聚(1-烯丙基-3-烷基咪唑鎓)、聚(1-(甲基)丙烯酰氧-3-烷基咪唑鎓);且所述咪唑鎓型高分子离子液体的阴离子是选自 CH₃COO⁻、CF₃COO⁻、CH₃SO₃⁻、CF₃SO₃⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(CF₃SO₂)₃C⁻、(CF₃CF₂SO₂)₂N⁻、C₄F₉SO₃⁻、C₃F₇COO⁻ 及 (CF₃SO₂)(CF₃CO)N⁻。

7. 根据权利要求 3 所述的化合物,其中,所述咪唑鎓型高分子离子液体的阳离子是选自聚(1-乙烯基-3-烷基咪唑鎓)、聚(1-烯丙基-3-烷基咪唑鎓)、聚(1-(甲基)丙烯酰氧-3-烷基咪唑鎓);且所述咪唑鎓型高分子离子液体的阴离子是选自 CH₃COO⁻、CF₃COO⁻、CH₃SO₃⁻、CF₃SO₃⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(CF₃SO₂)₃C⁻、(CF₃CF₂SO₂)₂N⁻、C₄F₉SO₃⁻、C₃F₇COO⁻ 及 (CF₃SO₂)(CF₃CO)N⁻。

8. 根据权利要求 1-7 中任意一项所述的化合物,其中,所述化合物分散在有机溶剂中。

9. 根据权利要求 8 所述的化合物,其中,所述有机溶剂是非质子极性溶剂。

10. 一种有机发光二极管的空穴注入层材料,其特征在于,该空穴注入层材料是由权利要求 8 所述的化合物制备的。

11. 一种有机发光二极管,其特征在于,该有机发光二极管包括由权利要求 10 所述的空穴注入层材料所形成的空穴注入层。

12. 根据权利要求 11 所述的有机发光二极管,其中,所述有机发光二极管包括:

阴极;

空穴注入层,该空穴注入层由所述空穴注入层材料形成,并形成于所述阴极上;

空穴传输层,该空穴传输层形成于所述空穴注入层上;

发光层,该发光层形成于所述空穴传输层上;

电子注入层,该电子注入层形成于所述发光层上;及

阳极层,该阳极层形成于所述电子注入层上。

13. 权利要求 1-7 中任意一项所述的化合物的制备方法,其特征在于,该制备方法包

括：

将由化学式 (2) 表示的咪唑鎓型高分子离子液体、由化学式 (3) 表示的单体以及氧化剂溶解在有机溶剂中,然后经聚合反应得到其中导电高分子分散在有机溶剂中的导电高分子溶液 ;或者

将水溶性的咪唑鎓型高分子离子液体、由化学式 (3) 表示的单体以及氧化剂在水中混合,然后经聚合反应形成导电高分子水溶液,接着,将该导电高分子水溶液中的阴离子由可溶于有机溶剂的阴离子 Y⁻ 取代,以使所述导电高分子分散在所述有机溶剂中。

能够被用作空穴注入层和空穴传输层材料的化合物及使用 该化合物的有机发光二极管

技术领域

[0001] 本发明是关于一种能够被用作与有机发光二极管 (OLEDs) 或电子元件的电极有关的、能够用作空穴注入层或空穴传输层材料的化合物。本发明所述化合物通过使用高分子离子液体合成为导电高分子,且所述导电高分子能够被用作有机发光二极管的空穴层材料。使用本发明的化合物形成的有机发光二极管的空穴注入层和使用已知化合物形成的空穴注入层相比,在维持性能和寿命上具有更加卓越的效果。

背景技术

[0002] 自运用电子枪的影像设备 - 阴极射线管 (CRTs) 被运用液晶取向的液晶显示器 (LCDs) 取代后,液晶显示器的发展已有诸多进步。这些液晶显示器是通过从外部施加电压对液晶进行取向来输送光的技术制成,近来大部分的影像设备都利用该技术来制作。

[0003] 然而,为了运用液晶取向,必须施加电压以形成电场,当液晶未瞬间即时取向时会有后像残留,或是由于影像讯号需要穿过液晶,因此须在填充有液晶的玻璃基板上下两侧都设置各种不同的设备,例如输送光的设备和产生光的设备等等。

[0004] 例如,需要产生光的导光板、使光均匀扩散到整个面(전면)的扩散膜、能将光发射到全方位(전방위)的棱镜膜和偏光膜,并在背面也设置有这些膜时,影像才能被看见。因此,会有一些问题产生,如显示面板的厚度不易缩减至预定的厚度或更薄、由光源至使用者眼睛的光损失过大等。

[0005] 有机发光二极管 (OLED) 是为能够克服上述问题的显示装置,它是把数种材料层叠层,制成厚度为数十纳米的薄片来而形成。在此状况下,当施加电压至有机发光二极管,光会由有机发光二极管的材料层发射出来,因此不需要额外的光源。所以,有机发光二极管的优点在于它不需要使用用于液晶取向技术的影像设备中的数种功能性膜。

[0006] 图 1 示出上述的有机发光二极管的结构。该有机发光二极管包括:透明电极层,该透明电极层由掺杂铟 (In) 的氧化铟锡 (ITO) 制成,且电压施加于此;空穴注入层,该空穴注入层形成于 ITO 层上且厚度为数十纳米;空穴传输层,该空穴传输层由 N, N' - 二苯基 -N, N' - 二 (1-萘基) - (1,1' - 联苯) - 4,4' - 二胺 (N, N' - diphenyl-N, N' - bis(1-naphthyl) - (1,1' - biphenyl) - 4,4' - diamine, NPB) 等制成,且形成于空穴注入层上;发光层,由三 (8-羟基喹啉) 铝 {aluminum tris(8-hydroxyquinoline), Alq₃} 等制成且形成于空穴传输层上;电子注入层,该电子注入层由 LiF 等制成,且形成于发光层上;以及金属电极层,该金属电极层由铝 (Al) 等制成且形成于电子注入层上,电压施加于金属电极层。在此,当正电压施加于透明电极层,且负电压施加于金属电极层时,预定波长范围的光会由发光层产生,所述光会穿过透明电极层而发射到外面。因此,有机发光二极管像 LCD 不需要额外的光源,并且,不需要中间膜来输送光。

[0007] 不过,虽然关于使用有机发光二极管的影像设备的研究和开发不断进行,但是由于有机发光二极管的寿命较短,因此使用有机发光二极管来制造影像设备仍不容易。先前

曾经报导过将德国 H. C. Starck 公司的一种导电高分子 - 聚(3,4- 乙撑二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸(polystyrenesulfonate)(此后简称为 PEDOT:PSS, 由 H. C. Starck Corp. 制造, 等级名称为“AI4083”)作为空穴注入层的材料, 在氧化铟锡(indium tin oxide, ITO) 层上形成薄膜而提高有机发光二极管的效率。然而, 要明显增加使用 PEDOT:PSS 的有机发光二极管的寿命是不可能的。亦即, 当使用 PEDOT:PSS 作为空穴注入层的材料时, 所述 PEDOT:PSS 被镀在作为透明电极层的 ITO 层上然后使用时, 由于 PEDOT:PSS 的高酸度会把铟从 ITO 层中萃取出来, 因此有机发光二极管的寿命会随着时间流逝而缩短。

[0008] 为克服上述问题, 目前运用的技术为使用铜苯二甲蓝(copper phthalocyanine, CuPc) 经沉积法(deposition) 来形成空穴注入层, 而铜苯二甲蓝是低分子量材料。该技术不像 PEDOT:PSS 从透明电极中将铟萃取出来, 因此比 PEDOT:PSS 寿命长很多。但是, 该技术是将空穴注入层材料通过沉积法而形成, 虽能够实现小尺寸影像设备, 但不易用于实现大尺寸影像设备。

[0009] 因此, 仍然需要发展一种即能够作为用来实现喷墨印刷(Inkjet Printing) 或旋转涂布(spin coating) 等大面积显示器的、以溶液为基质(용액기반)的高分子型空穴注入层或空穴传输层的材料, 同时相较于使用 PEDOT:PSS 时能增加有机发光二极管的寿命的新材料。

发明内容

[0010] 本发明的目的为提供一种能够被用作形成空穴注入层或空穴传输层的有机材料, 并且能够增加有机发光二极管寿命的新化合物。

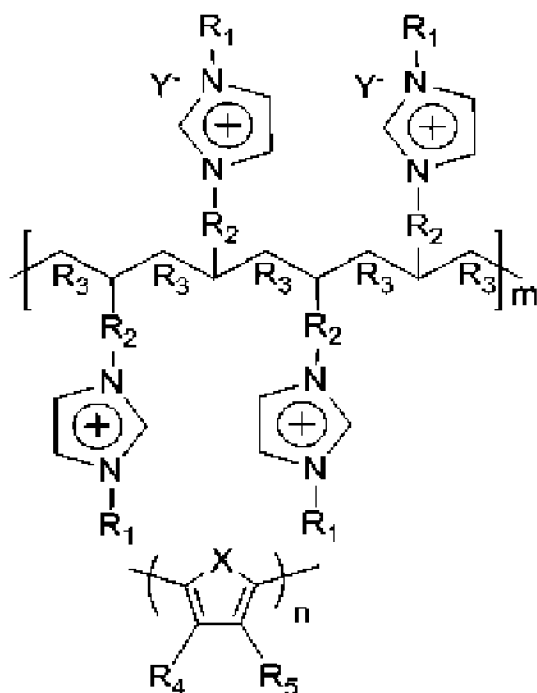
[0011] 本发明的另一目的为提供使用上述化合物的新的有机发光二极管。

[0012] 本发明的目的不限于上述目的, 其他目的通过以下叙述能够为本领域技术人员清楚地理解。

[0013] 为达到上述目的, 本发明提供一种由以下化学式(1)表示的化合物, 该化合物能通过被分散在有机溶剂中而中和酸度, 以解决使用现有的聚苯乙烯磺酸(polystyrenesulfonate) 而出现的高酸度和水分散性的问题。

[0014] 化学式(1)

[0015]



[0016] 其中, R₁ 和 R₃ 彼此相同或不同, 各自独立地表示氢或碳原子数 1 至 12 的烷基, 并选择性地含有一个以上的杂原子; R₂ 为碳原子数 0 至 16 的基团, 并选择性地含有一个以上的杂原子; Y⁻ 表示咪唑鎓型高分子离子液体 (imidazolium-based polymer-ionic liquid) 的阴离子; R₄ 和 R₅ 各自独立地选自氢、卤素和碳原子数 1 至 15 的烷基, 并选择性地含有一个以上的杂原子, 或者, R₄ 和 R₅ 各自独立地选自亚烷基、亚烯基 (alkenylene)、烯氧基 (alkenyloxy)、烯二氧基 (alkenyldioxy)、炔氧基 (alkynyloxy) 和炔二氧基 (alkynyldioxy), 并选择性地含有一个以上的杂原子, 且 R₄ 和 R₅ 构成 3 至 8 个原子的芳香族环化物或脂肪族环化物; 而 X 是选自 NH、NR、S、O、Se 和 Te 中的一种。

[0017] 上述化学式 (1) 表示的化合物能被用作有机发光二极管等元件的空穴注入层或空穴传输层的形成材料。

[0018] 本发明的化合物的优点在于使用咪唑鎓型高分子离子液体, 使导电高分子分散于有机溶剂中, 且酸度非常低。

[0019] 现有的导电高分子被用作有机发光二极管的空穴注入层的材料时, 由于分散在水中且具有非常高的酸度, 因此所述有机发光二极管的寿命会快速缩短。相反, 本发明的化合物被用作有机发光二极管的空穴注入层的材料时, 有机发光二极管的寿命能够显著的增加。

[0020] 本发明的化合物作为空穴层的材料时, 可通过喷墨印刷或旋转涂布法轻易地形成大面积的空穴层。

附图说明

[0021] 图 1 是使用本发明化合物的有机发光二极管的结构截面图。

具体实施方式

[0022] 以下, 将说明依据本发明的化合物 (由化学式 (1) 表示) 的制备方法。

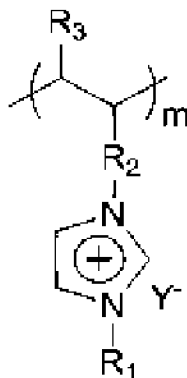
[0023] 首先, 将导电高分子合成用单体、氧化剂以及咪唑鎓型高分子离子液体混合, 以合

成导电高分子,其中,所述咪唑鎓型高分子离子液体可溶于有机溶剂中。以水或水性溶剂清洗所合成的导电高分子,接着加以干燥而获得微粒状的导电高分子。或者,以有机溶剂清洗所合成的导电高分子,而获得导电高分子分散于有机溶剂中的导电高分子溶液。

[0024] 在本发明中,咪唑鎓型高分子离子液体是由以下化学式(2)表示的一种高分子形态的化合物,由咪唑基的有机阳离子与有机或无机阴离子构成。

[0025] 化学式(2)

[0026]



[0027] 其中, R_1 和 R_3 彼此相同或不同,各自独立地表示氢或碳原子数 1 至 12 的烃基,并选择性地含有一个以上的杂原子; R_2 为碳原子数 0 至 16 的基团,并选择性地含有一个以上的杂原子;而 Y^- 表示咪唑鎓型高分子离子液体的阴离子。

[0028] 根据阳离子和阴离子的组合,咪唑鎓型高分子离子液体可具有不同的物理和化学特性。优选地,使用在有机溶剂中有高溶解度、且能让导电高分子稳定地分散在有机溶剂中的咪唑鎓型高分子离子液体。

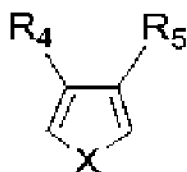
[0029] 由化学式(2)表示、并含有咪唑鎓基(imidazolium group)的高分子化合物的阳离子成分可包括以下的例子:聚(1-乙烯基-3-烷基咪唑鎓){poly(1-vinyl-3-alkylimidazolium)}、聚(1-烯丙基-3-烷基咪唑鎓){poly(1-allyl-3-alkylimidazolium)}、聚(1-(甲基)丙烯酰氧基-3-烷基咪唑鎓){poly(1-(meth)acryloyloxy-3-alkylimidazolium)}等。就有机溶剂中的溶解度而言,优选地,化学式(2)中 Y^- 所表示的阴离子可包括但不限于以下的例子: CH_3COO^- 、 CF_3COO^- 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $C_3F_7COO^-$ 及 $(CF_3SO_2)(CF_3CO)N^-$ 。

[0030] 所述咪唑鎓型高分子离子液体可先制备单分子化合物之后,进行通常的自由基聚合反应制备高分子形态的化合物而使用,或者可使用已制备成高分子的化合物。

[0031] 在本发明中,用以合成导电高分子的单体由以下化学式(3)表示:

[0032] 化学式(3)

[0033]



[0034] 其中, R_4 和 R_5 各自独立地选自氢、卤素和碳原子数 1 至 15 的烃基,并选择性地含有一个以上的杂原子,或者, R_4 和 R_5 各自独立地选自亚烷基、亚(链)烯基(alkenylene)、

烯氧基 (alkenyloxy)、烯二氧基 (alkenyldioxy)、炔氧基 (alkynyloxy) 和炔二氧基 (alkynyldioxy), 并选择性地含有一个以上的杂原子且 R_4 和 R_5 构成 3 至 8 个原子的芳香族环化物或脂肪族环化物; 而 X 是选自 NH、NR、S、O、Se 和 Te 中的一种。

[0035] 由上述化学式 (3) 表示的单体为含有杂原子和具有环状共轭双键的有机物质。这些单体通过聚合反应而形成高分子, 且所述高分子显示出导电性并能使空穴易于被注入。

[0036] 使用咪唑鎓型高分子离子液体合成导电高分子可由以下两种方法进行。

[0037] 第一种是把由化学式 (2) 表示的咪唑鎓型高分子离子液体、由化学式 (3) 表示的单体和氧化剂溶解在有机溶剂中, 然后经聚合反应而得到导电高分子溶液, 其中所述导电高分子分散在有机溶剂中。

[0038] 第二种是把水溶性的咪唑鎓型高分子离子液体、由化学式 (3) 表示的单体和氧化剂彼此混合在水中, 然后经聚合反应而得到导电高分子水溶液, 接着, 将导电高分子水溶液中的阴离子由可溶于有机溶剂中的阴离子 Y 取代, 而使导电高分子能分散在有机溶剂中。

[0039] 若使用上述任何一种方法, 只要执行适当的清洗程序, 就能得到具有高纯度、在有机溶剂中具有均匀分散性和低酸性的导电高分子溶液。

[0040] 单体聚合反应中使用的氧化剂并无特殊限定, 只要它能导致聚合反应。氧化物可包括以下的例子: 过氧化氢、有机或无机过氧化物、过硫酸物 (persulfates)、过酸物 (peracids)、过氧酸 (peroxyacids)、溴酸盐 (bromates)、氯酸盐 (chlorates)、过氯酸盐 (perchlorates) 和铁 (III)、铬 (IV)、铬 (VI)、锰 (VII)、锰 (V)、锰 (IV)、钒 (V)、钨 (IV) 和铜 (II) 的有机或无机盐类等。

[0041] 由于上述合成的导电高分子, 也就是本发明的化合物, 易于分散在有机溶剂中, 因此所述导电高分子能被用作有机发光二极管的空穴注入层或空穴传输层的材料。

[0042] 当本发明的导电高分子被用作有机发光二极管的空穴注入层或空穴传输层的材料时, 能增加有机发光二极管的寿命。优选地, 把导电高分子分散在有机溶剂中再使用。所述有机溶剂选自甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇等醇类溶剂; 如乙醚、二丙醚、二丁醚、丁基乙醚 (butylethylether)、四氢呋喃 (tetrahydrofuran) 等醚类溶剂; 如乙二醇 (ethyleneglycol)、丙二醇 (propyleneglycol)、乙二醇单甲醚 (ethyleneglycol monomethylether)、乙二醇单乙醚 (ethyleneglycol monoethylether)、乙二醇单丁醚 (ethyleneglycol monobutylether) 等醚醇类 (ether alcohols) 溶剂; 如丙酮、甲乙酮 (methylethyl ketone)、甲基异丁基酮 (methylisobutyl ketone)、环己酮 (cyclohexanone) 等酮类溶剂; 如 N-甲基-2-吡咯酮 (N-메틸-2-피롤리디논, N-methyl-2-pyrrolidinone)、2-吡咯酮 (2-피롤리디논, 2-pyrrolidinone)、N-甲基甲酰胺 (N-methylformamide)、N, N-二甲基甲酰胺 (N, N-dimethylformamide) 等酰胺类 (amides) 溶剂; 如二甲亚砜 (dimethyl sulfoxide)、二乙亚砜 (diethyl sulfoxide) 等亚砜类 (sulfoxides) 溶剂; 如二乙砜 (diethyl sulfone)、环丁砜 (tetramethylene sulfone) 等砜类 (sulfones) 溶剂; 如乙腈 (acetonitrile)、苯腈 (benzonitrile) 等腈类 (nitriles) 溶剂; 如烷基胺 (alkylamine)、环胺 (cyclic amine)、芳香胺 (aromatic amine) 等胺类溶剂; 如丁酸甲酯 (methyl butylate)、丁酸乙酯 (ethyl butylate)、丙酸丙酯 (propyl propionate) 等酯类 (esters) 溶剂; 如乙酸乙酯 (ethyl acetate)、乙酸丁酯 (butyl acetate) 等羧酸酯类 (carboxylic esters) 溶剂; 如苯、乙苯、氯苯、甲苯、二甲

苯等芳香烃类溶剂；如己烷、庚烷、环己烷等脂肪族烃类溶剂；如三氯甲烷、四氯乙烯、四氯化碳、二氯甲烷、二氯乙烷等卤代碳氢化合物溶剂；如碳酸丙烯酯 (propylene carbonate)、碳酸乙烯酯 (ethylene carbonate)、碳酸二甲酯 (dimethyl carbonate)、碳酸二丁酯 (dibutyl carbonate)、碳酸甲乙酯 (ethylmethyl carbonates)、碳酸二丁酯 (dibutyl carbonate)、硝基甲烷 (nitromethane)、硝基苯 (nitrobenzene) 等有机溶剂中的一种或几种的混合物。其中,优选地,使用非质子极性溶剂 (aprotic polar solvent),例如 N- 甲基 -2- 吡咯酮、乙腈、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲亚砜或碳酸丙烯酯。

[0043] 以下将参照图 1 说明包括由本发明的化合物所形成的空穴注入层的有机发光二极管,所述化合物为可分散于有机溶剂中的导电高分子。图 1 表示利用本发明的化合物所形成的空穴注入层的有机发光二极管的实施例。具有不同结构的有机发光二极管可通过使用本发明的化合物形成的空穴注入层来制造。如图 1 所示,本发明的有机发光二极管 1 包括:氧化铟锡 (ITO) 薄膜 16,该氧化铟锡 (ITO) 薄膜 16 作为透明阴极;空穴注入层 15,该空穴注入层 15 形成于氧化铟锡薄膜 16 上,并由化学式 (1) 表示的化合物形成薄膜;空穴传输层 14,该空穴传输层 14 形成于空穴注入层 15 上;发光层 13,该发光层 13 形成于空穴传输层 14 上;电子注入层 12,该电子注入层 12 形成于发光层 13 上;及阳极 11,该阳极 11 形成于电子注入层 12 上。

[0044] 依据本发明使用分散在有机溶剂中的导电高分子来制造有机发光二极管的方法详述如下。

[0045] 首先,通过旋转涂布法,将导电高分子被分散于有机溶剂中的导电高分子溶液涂布于作为透明电极的 ITO 薄膜的表面上,以形成厚度为 5-100nm 的空穴注入层。接着,如图 1 所示,前述其他层被依序形成在空穴注入层上以制作有机发光二极管。

[0046] 例如,有机发光二极管可通过以下方法制作:通过真空沉积或溅镀法,利用 N, N' - 二苯基 -N, N' - 二 (1- 萘基) - (1, 1' - 联苯) - 4, 4' - 二胺 (NPB) 形成空穴传输层;利用三 (8- 羟基喹啉) 铝 (Alq₃) 形成发光层;利用 LiQ 形成空穴注入层;以及利用 Al 形成阳极。

[0047] 测量上述有机发光二极管的发光效率和寿命,结果,由以下的实施例发现:本发明的空穴注入层的材料可有效地增加有机发光二极管的寿命。

[0048] 此后,将参照以下的比较例和实施例,更进一步详述根据本发明的通过使用分散于有机溶剂中的导电高分子来形成空穴注入层制造有机发光二极管的方法。然而,以下提出的实施例是用以阐述本发明的,本发明的范围不应被限制于此。

[0049] 另外,在比较例和实施例中,主要使用 3,4- 乙撑二氧噻吩 (3, 4-ethylenedioxythiophene) 单体制造的空穴注入层材料。然而,在本发明中,除了此单体外,可使用由化学式 (3) 表示的单体,例如吡咯单体 (pyrrole monomer)、噻吩单体 (thiophene monomer) 及其它导电高分子单体。

[0050] < 比较例 1>

[0051] 在比较例 1 中,有机发光二极管是使用市售作为空穴注入层的材料的 PEDOT : PSS (等级名称为 Clevios P AI4083,是由德国的 H. C. Starck Corp. 制造) 来制作。在这个例子里,有机发光二极管被建构为具有以下结构:ITO(150nm)//AI4083(50nm)//NPB(60nm)//Alq(50nm)//LiQ(1nm)//Al(100nm)。

[0052] 比较例 1 的有机发光二极管的特性列于表 1 中。

[0053] < 实施例 1 >

[0054] 在实施例 1 中,有机发光二极管是利用与比较例 1 相同的方法制造,不同的是将咪唑鎓型高分子离子液体化合物分散在作为有机溶剂的碳酸丙烯酯中获得导电高分子溶液,所述咪唑鎓型高分子离子液体化合物的浓度为 3 重量%,将该导电高分子溶液作为空穴注入层的材料。

[0055] 实施例 1 使用的导电高分子溶液制备方法如下。首先将重均分子量为 170,000g/mol 的聚(1-乙烯基-3-乙基咪唑溴盐){poly(1-vinyl-3-ethylimidazolium bromide)} 1.5g,和作为合成导电高分子单体的 3,4-乙撑二氧噻吩 1g 溶解于 150mL 的水中以形成混合溶液。然后将作为聚合反应引发剂的过硫酸铵(ammonium persulphates)逐滴添加于前述混合溶液中,过硫酸铵对单体的摩尔比为 1.2,在常温进行聚合反应而产生导电高分子水溶液。接着,将作为碱金属盐的双三氟甲磺酰亚胺锂{lithium bis(trifluoromethanesulfoneimide)} 加入于导电高分子水溶液中,双三氟甲磺酰亚胺锂对聚(1-乙烯基-3-乙基咪唑溴盐)的摩尔比为 1.2,以诱发阴离子交换反应。然后,清洗并干燥由阴离子交换反应所获得的沉淀物,再以 3% 的固体含量将其分散在作为有机溶剂的碳酸丙烯酯中,来制备导电高分子溶液。

[0056] 使用实施例 1 的方法制造的有机发光二极管的特性列于表 1 中。

[0057] 表 1

[0058]

类别	发光效率 (当施加 5V 时) (cd/A)	寿命测试 (在 $I=48 \text{ mA/cm}^2$ 下)	
		初始发光效率 (cd/m^2)	降低至 50% 的时间 (hr)
比较例 1	2.67	1050	22
实施例 1	2.89	1250	390

[0059] 由表 1 的发光效率及寿命测试结果可以看出,使用本发明的空穴注入层材料制造的有机发光二极管的发光效率(当施加 5V 时),等于或高于使用现有空穴注入层材料制造的有机发光二极管的发光效率,而使用本发明的空穴注入层材料制造的有机发光二极管的寿命是使用现有空穴注入层材料制造的有机发光二极管的寿命的 10 倍以上。

[0060] 工业利用性

[0061] 如上所述,本发明的化合物可被应用在各种不同领域中,例如有机发光二极管、液晶显示器等等。

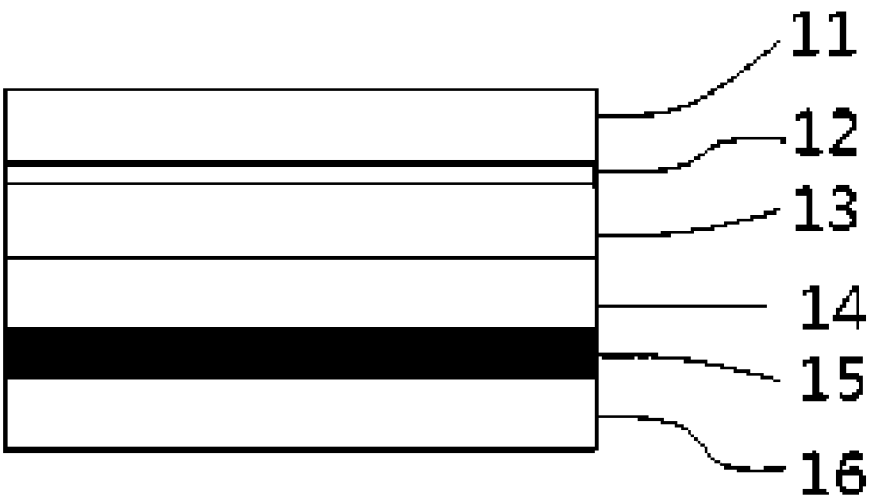


图 1