

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01L 51/30 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580008349.9

[43] 公开日 2007 年 3 月 21 日

[11] 公开号 CN 1934724A

[22] 申请日 2005.1.18

[21] 申请号 200580008349.9

[30] 优先权

[32] 2004. 3. 16 [33] US [31] 60/553,397

[86] 国际申请 PCT/US2005/001328 2005.1.18

[87] 国际公布 WO2005/096408 英 2005.10.13

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.15

[71] 申请人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

[72] 发明人 P·斯考克 铃木俊夫 许世和

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所
代理人 刘明海

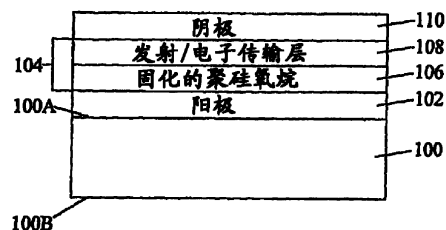
权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 1 页

[54] 发明名称

含聚硅氧烷的空穴传输材料

[57] 摘要

一种有机发光二极管，其包括具有第一相对表面和第二相对表面的基底；覆盖第一相对表面的第一电极层；覆盖第一电极层的发光元件，该发光元件包括：空穴传输层和发射/电子传输层，其中空穴传输层和发射/电子传输层直接位于彼此之上，和空穴传输层包括通过施加硅氧烷组合物以形成膜，并固化该膜而制备的固化的聚硅氧烷，其中该硅氧烷组合物包括具有选自咪唑基、氟代烷基和五氟苯烷基中的基团的聚硅氧烷；和覆盖该发光元件的第二电极层。



1. 一种有机发光二极管, 其包括:

具有第一相对表面和第二相对表面的基底;

覆盖第一相对表面的第一电极层;

覆盖第一电极层的发光元件, 该发光元件包括:

空穴传输层, 和

发射/电子传输层, 其中空穴传输层和发射/电子传输层直接位于彼此之上, 和空穴传输层包括通过施加硅氧烷组合物以形成膜、并固化该膜而制备的固化的聚硅氧烷, 其中该硅氧烷组合物包含: (A) 在有机溶剂存在下, 通过使硅烷与水反应而制备的聚硅氧烷, 其中所述硅烷选自至少一种具有通式 R^1SiX_3 的取代硅烷和含该取代硅烷与至少一种具有通式 SiX_4 的四官能硅烷的混合物, 其中 R^1 是 $-Y-Cz$ 、 $-(CH_2)_m-C_nF_{2n+1}$ 或 $-(CH_2)_m-C_6F_5$, 其中 Cz 是 N-咔唑基, Y 是二价有机基团, m 是 2-10 的整数, n 是 1-3 的整数, 和 X 是可水解的基团, 和 (B) 有机溶剂; 和覆盖该发光元件的第二电极层。

2. 权利要求 1 的有机发光二极管, 其中组分 (A) 中的硅烷是至少一种具有通式 R^1SiX_3 的取代硅烷, 其中 R^1 是 $-Y-Cz$ 、 $-(CH_2)_m-C_nF_{2n+1}$ 或 $-(CH_2)_m-C_6F_5$, 其中 Cz 是 N-咔唑基, Y 是二价有机基团, m 是 2-10 的整数, n 是 1-3 的整数, 和 X 是可水解的基团。

3. 权利要求 1 的有机发光二极管, 其中组分 (A) 中的硅烷是含至少一种具有通式 R^1SiX_3 的取代硅烷和至少一种具有通式 SiX_4 的四官能硅烷的混合物, 其中 R^1 是 $-Y-Cz$ 、 $-(CH_2)_m-C_nF_{2n+1}$ 或 $-(CH_2)_m-C_6F_5$, 其中 Cz 是 N-咔唑基, Y 是二价有机基团, m 是 2-10 的整数, n 是 1-3 的整数, 和 X 是可水解的基团。

4. 权利要求 1 的有机发光二极管, 其中组分 (A) 中的有机溶剂与水互不混溶。

5. 权利要求 1 的有机发光二极管, 其中组分 (A) 中的有机溶剂与水混溶。

6. 权利要求 1 的有机发光二极管, 其中制备聚硅氧烷的反应混合物进一步包括至少一种水解催化剂。

7. 权利要求 1 的有机发光二极管, 其中硅氧烷组合物进一步包含至少一种具有通式 $R^2_pSiX_{4-p}$ 的交联剂, 其中 R^2 是烷基或卤素取代的烷基, X 是可水解基团, 和 p 为 0 或 1。

8. 权利要求 1 的有机发光二极管, 其中硅氧烷组合物进一步包含至少一种具有通式 R^1SiX_3 的硅烷, 其中 R^1 是 $-Y-Cz$ 、 $-(CH_2)_m-C_nF_{2n+1}$ 或 $-(CH_2)_m-C_6F_5$, 其中 Cz 是 N-咔唑基, Y 是二价有机基团, m 是 2-10 的整数, n 是 1-3 的整数, 和 X 是可水解的基团。

9. 权利要求 1 的有机发光二极管, 其中发射/电子传输层包括荧光染料。

10. 权利要求 1 的有机发光二极管, 进一步包括空穴注入层和电子注入层中的至少一个。

含聚硅氧烷的空穴传输材料

[0001]

发明领域

[0002]本发明涉及有机发光二极管 (OLED)，和更特别地涉及含有空穴传输层的有机发光二极管，所述空穴传输层包括通过施加硅氧烷组合物以形成膜、并固化该膜而制备的固化的聚硅氧烷，其中该硅氧烷组合物包括具有选自咔唑基、氟代烷基和五氟苯基烷基中的基团的聚硅氧烷。

发明背景

[0003]有机发光二极管 (OLED) 可用于各种消费产品，例如手表、电话、膝上型电脑、寻呼机、移动电话、数码摄像机、DVD 播放机和计算器。与常规的液晶显示器 (LCD) 相比，含有发光二极管的显示器具有许多优点。例如，OLED 显示器比 LCD 薄，消耗较少的功率，且较亮。此外，与 LCD 不同，OLED 显示器是自发光的且不要求背光照明。此外，OLED 显示器甚至在亮光下也具有宽的视角。这些结合特征的结果是，OLED 显示器比 LCD 显示器质轻且占据较少的空间。

[0004]OLED 显示器典型地包括置于阳极和阴极之间的发光元件。发光元件典型地包括薄的有机层的叠层，所述有机层包括空穴传输层、发射层和电子传输层。然而，OLED 也可含有额外的层，例如空穴注入层和电子注入层。此外，发射层可含有荧光染料或掺杂剂，以提高 OLED 的电致发光效率并控制色彩的输出。

[0005]尽管可在 OLED 中使用各种有机聚合物来制备空穴传输层，但聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)聚(苯乙烯磺酸盐)，PDOT:PSS，是优选的空穴传输材料。含这一材料的 OLED 典型地具有低的接通电压和高的亮度。然而，含 PDOT:PSS 的空穴传输层具有许多局限性，其中包括低透明度、高酸度、对电化学解掺杂(掺杂剂从空穴传输层中迁移)和电

化学分解敏感。此外，PDOT:PSS 不可溶于有机溶剂和制备空穴传输层所使用的聚合物的含水乳液具有有限的稳定性。因此，需要克服前述局限性的空穴传输层的 OLED。

发明概述

[0006]本发明涉及有机发光二极管，其包括：

具有第一相对表面和第二相对表面的基底；

覆盖第一相对表面的第一电极层；

覆盖第一电极层的发光元件，该发光元件包括：

空穴传输层，和

发射/电子传输层，其中空穴传输层和发射/电子传输层直接位于彼此之上，和空穴传输层包括通过施加硅氧烷组合物以形成膜、并固化该膜而制备的固化的聚硅氧烷，其中该硅氧烷组合物包含：(A) 在有机溶剂存在下，通过使硅烷与水反应而制备的聚硅氧烷，其中所述硅烷选自至少一种具有通式 R^1SiX_3 的取代硅烷和含该取代硅烷与至少一种具有通式 SiX_4 的四官能硅烷的混合物，其中 R^1 是 $-Y-Cz$ 、 $-(CH_2)_m-C_nF_{2n+1}$ 或 $-(CH_2)_m-C_6F_5$ ，其中 Cz 是 N-咔唑基，Y 是二价有机基团，m 是 2-10 的整数，n 是 1-3 的整数，和 X 是可水解的基团，和 (B) 有机溶剂；和

覆盖该发光元件的第二电极层。

[0007]本发明的 OLED 具有低的接通电压和高的亮度。而且，本发明的空穴传输层(其包括固化的聚硅氧烷)显示出高的透明度和中性 pH。此外，在制备空穴传输层所使用的硅氧烷组合物内的聚硅氧烷可溶于有机溶剂，且该组合物在不存在湿气的情况下具有良好的稳定性。

[0008]本发明的有机发光二极管可用作离散的发光器件或者用作发光阵列或显示器例如平板显示器的有源元件。OLED 显示器可用于许多器件中，其中包括手表、电话、膝上型电脑、寻呼机、移动电话、数码摄像机、DVD 播放机和计算器。

[0009]参考下述说明、所附的权利要求和附图，本发明的这些和其它特征、方面和优点将变得更好理解。

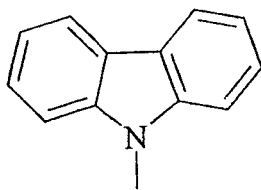
附图简述

[0010] 图 1 示出了本发明的 OLED 的第一个实施方案的截面视图。

[0011] 图 2 示出了本发明的 OLED 的第二个实施方案的截面视图。

发明详述

[0012] 此处所使用的关于相对于所指组件的第一电极层、发光元件和第二电极层的位置所使用的术语“覆盖”是指特定层或者直接位于该组件上或者位于在其间具有一层或多层中间层的该组件上方，条件是如图 1 和 2 所示，定位 OLED 使基底位于第一电极层下方。例如，关于相对于 OLED 内的基底的第一相对表面的第一电极层的位置所使用的术语“覆盖”是指第一电极层或者直接位于该表面上或者通过一层或多层中间层与该表面隔开。此外，术语“N-咔唑基”是指具有下式的基团：



[0013] 本发明的有机发光二极管包括：

具有第一相对表面和第二相对表面的基底；

覆盖第一相对表面的第一电极层；

覆盖第一电极层的发光元件，该发光元件包括：

空穴传输层，和

发射/电子传输层，其中空穴传输层和发射/电子传输层直接位于彼此之上，和空穴传输层包括通过施加硅氧烷组合物以形成膜、并固化该膜而制备的固化的聚硅氧烷，其中该硅氧烷组合物包含：(A) 在有机溶剂存在下，通过使硅烷与水反应而制备的聚硅氧烷，其中所述硅烷选自至少一种具有通式 R^1SiX_3 的取代硅烷和含该取代硅烷与至少一种具有通式 SiX_4 的四官能硅烷的混合物，其中 R^1 是 $-Y-Cz$ 、 $-(CH_2)_m-C_nF_{2n+1}$ 或 $-(CH_2)_m-C_6F_5$ ，其中 Cz 是 N-咔唑基，Y 是二价有机基团，m 是 2-10 的整数，n 是 1-3 的整数，和 X 是可水解的基团，和 (B) 有机溶剂；和

覆盖该发光元件的第二电极层。

[0014]基底具有第一相对表面和第二相对表面。而且，基底可以是刚性或挠性材料。此外，基底可以透过或不透过电磁光谱中的可见光区域内的光。此处所使用的术语“透过”是指对于电磁光谱中的可见光区域(~ 400 到 $\sim 700\text{nm}$)内的光来说，特定的组件(例如基底或电极层)的透光率百分数为至少 30%，或者至少 60%，或者至少 80%。此外，此处所使用的术语“不透过”是指对于电磁光谱中的可见光区域内的光来说，该组件的透光率百分数小于 30%。

[0015]基底的实例包括但不限于：半导体材料，例如硅、具有二氧化硅表面层的硅、和砷化镓；石英；熔凝石英；氧化铝；陶瓷；玻璃；金属箔；聚烯烃，例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯和聚对苯二甲酸乙二酯；氟烃聚合物，例如聚四氟乙烯和聚氟乙烯；聚酰胺，例如尼龙；聚酰亚胺；聚酯，例如聚(甲基丙烯酸甲酯)和聚(2,6-萘二甲酸乙二酯)；环氧树脂；聚醚；聚碳酸酯；聚砷；和聚醚砷。

[0016]第一电极层可充当 OLED 内的阳极或阴极。第一电极层可以透过或不透过可见光。阳极典型地选自高功函($>4\text{eV}$)的金属、合金或金属氧化物，例如氧化铟、氧化锡、氧化锌、氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌、铝掺杂的氧化锌、镍和金。阴极可以是低功函($<4\text{eV}$)的金属，例如 Ca、Mg 和 Al；以上所述的高功函($>4\text{eV}$)的金属、合金或金属氧化物；或者低功函金属和具有高或低功函的至少一种其它金属的合金，例如 Mg-Al、Ag-Mg、Al-Li、In-Mg 和 Al-Ca。在 OLED 的制造中，沉积阳极和阴极层的方法，例如蒸发、共蒸发、DC 磁控管溅射或 RF 溅射，是本领域公知的。

[0017]发光元件层覆盖第一电极层。发光元件包括空穴传输层和发射/电子传输层，其中空穴传输层和发射/电子传输层直接位于彼此之上，和空穴传输层包括以下所述的固化的聚硅氧烷。发光元件的取向取决于 OLED 内阳极和阴极的相对位置。空穴传输层位于阳极和发射/电子传输层之间，和发射/电子传输层位于空穴传输层和阴极之间。空穴传输层的厚度典型地为 2 - 100 纳米，或者 30 - 50 纳米。发射/

电子传输层的厚度典型地为 20-100 纳米，或者 30-70 纳米。

[0018] 空穴传输层包括通过施加硅氧烷组合物以形成膜、并固化该膜而制备的固化的聚硅氧烷，其中该硅氧烷组合物包含：(A) 在有机溶剂存在下，通过使硅烷与水反应而制备的聚硅氧烷，其中所述硅烷选自至少一种具有通式 R^1SiX_3 的取代硅烷和含该取代硅烷与至少一种具有通式 SiX_4 的四官能硅烷的混合物，其中 R^1 是 $-Y-Cz$ 、 $-(CH_2)_m-C_nF_{2n+1}$ 或 $-(CH_2)_m-C_6F_5$ ，其中 Cz 是 N-咔唑基， Y 是二价有机基团， m 是 2-10 的整数， n 是 1-3 的整数，和 X 是可水解的基团，和 (B) 有机溶剂。或者，下标 m 是 2-7 或者 2-5 的整数。此外，或者下标 n 是 1-2 的整数。

[0019] 取决于 OLED 的结构，施加硅氧烷组合物到第一电极层，覆盖第一电极层的层，例如空穴注入层或发射/电子传输层上，以形成膜，其中硅氧烷组合物包括以下所述的组分 (A) 和 (B)。

[0020] 组分 (A) 是至少一种通过在有机溶剂存在下，使硅烷与水反应而制备的聚硅氧烷，其中所述硅烷选自至少一种具有通式 R^1SiX_3 的取代硅烷和含该取代硅烷与至少一种具有通式 SiX_4 的四官能硅烷的混合物，其中 R^1 是 $-Y-Cz$ 、 $-(CH_2)_m-C_nF_{2n+1}$ 或 $-(CH_2)_m-C_6F_5$ ，其中 Cz 是 N-咔唑基， Y 是二价有机基团， m 是 2-10 的整数， n 是 1-3 的整数，和 X 是可水解的基团。

[0021] 在有机溶剂存在下与水反应的取代硅烷具有通式 R^1SiX_3 ，其中 R^1 是 $-Y-Cz$ 、 $-(CH_2)_m-C_nF_{2n+1}$ 或 $-(CH_2)_m-C_6F_5$ ，其中 Cz 是 N-咔唑基， Y 是二价有机基团， m 是 2-10 的整数， n 是 1-3 的整数，和 X 是可水解的基团。

[0022] Y 表示的二价有机基团典型地具有 1-10 个碳原子，或者 1-6 个碳原子，或者 1-4 个碳原子。除了碳和氢以外，该二价有机基团还可含有其它原子，例如氮、氧和卤素，条件是该二价基团没有抑制用于制备聚硅氧烷的以下所述的水解/缩合反应。 Y 表示的二价有机基团的实例包括但不限于： C_1-C_{10} 亚烷基，例如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、2-甲基-1,3-丙二基，和亚苯基；卤素取代的亚烷基，

例如氯代亚乙基和氟代亚乙基；和亚烷基氧基亚烷基，例如 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ；和羰基氧基亚烷基，例如 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ 。

[0023] 具有通式 $-\text{Y}-\text{Cz}$ (其中 Cz 是 N-咔唑基和 Y 是二价有机基团) 的 R^1 表示的咔唑基的实例包括但不限于：具有化学式 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cz}$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-\text{Cz}$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-\text{Cz}$ 、 $-(\text{CH}_2)_6-\text{Cz}$ 和 $-(\text{CH}_2)_8-\text{Cz}$ 的基团。

[0024] 具有通式 $-(\text{CH}_2)_m-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (其中 m 和 n 如上定义和例举) 的 R^1 表示的氟代烷基的实例包括但不限于：具有化学式 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-(\text{CH}_2)_6-\text{C}_3\text{F}_7$ 和 $-(\text{CH}_2)_8-\text{CF}_3$ 的基团。

[0025] 具有通式 $-(\text{CH}_2)_m-\text{C}_6\text{F}_5$ (其中 m 如上定义和例举) 的 R^1 表示的五氟苯基烷基的实例包括但不限于：具有化学式 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{F}_5$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{F}_5$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-\text{C}_6\text{F}_5$ 、 $-(\text{CH}_2)_6-\text{C}_6\text{F}_5$ 和 $-(\text{CH}_2)_8-\text{C}_6\text{F}_5$ 的基团。

[0026] 此处所使用的术语“可水解的基团”是指与硅键合的基团 X 可与水反应，形成与硅键合的 $-\text{OH}$ (硅烷醇) 基。X 表示的可水解的基团的实例包括但不限于： $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{OR}^2$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OR}^2$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $\text{Et}(\text{Me})\text{C}=\text{N}-\text{O}-$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)-$ 和 $-\text{ONH}_2$ ，其中 R^2 是烃基或卤素取代的烃基。

[0027] R^2 表示的烃基和卤素取代的烃基典型地具有 1-8 个碳原子，或者 3-6 个碳原子。含有至少 3 个碳原子的无环的烃基和卤素取代的烃基可具有支化或未支化的结构。烃基的实例包括但不限于：未支化和支化的烷基，例如甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基、丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、戊基、1-甲基丁基、1-乙基丙基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、己基、庚基和辛基；环烷基，例如环戊基、环己基和甲基环己基；苯基；烷芳基，例如甲苯基和二甲苯基；芳烷基，例如苄基和苯乙基；链烯基，例如乙烯基、烯丙基和丙烯基；芳基链烯基，例如苯乙烯基；和炔基，例如乙炔基和丙炔基。卤素取代的烃基的实例包括但不限于：3,3,3-三氟丙基、3-氟丙基、氯代苯基和二氯苯基。

[0028] 取代硅烷的实例包括但不限于：咔唑基取代的硅烷，例如

$\text{CzCH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CzCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{Cz}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ 、 $\text{Cz}(\text{CH}_2)_4\text{SiCl}_3$ 、 $\text{Cz}(\text{CH}_2)_6\text{SiCl}_3$ 和 $\text{Cz}(\text{CH}_2)_8\text{SiCl}_3$ ，其中 Cz 是 N-咔唑基；氟代烷基取代的硅烷包括例如 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_5\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OAc})_3$ 和 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ ，其中 OAc 是乙酰氧基；和五氟苯基烷基取代的硅烷，例如 $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5(\text{CH}_2)_4\text{SiCl}_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5(\text{CH}_2)_6\text{SiCl}_3$ 和 $\text{C}_6\text{F}_5(\text{CH}_2)_8\text{SiCl}_3$ 。

[0029]取代硅烷可以是单一的硅烷或者含两种或更多种不同取代硅烷的混合物，其中各取代硅烷均具有通式 R^1SiX_3 ，其中 R^1 和 X 如上所定义和例举。

[0030]制备氟代烷基和五氟苯基烷基取代的硅烷的方法是本领域公知的；许多这些硅烷可商购。正如以下的实施例 1 中所述，可在铂催化剂存在下，通过使 N-链烯基咔唑（例如烯丙基咔唑）与三官能硅烷（例如三氯硅烷）反应，制备咔唑基取代的硅烷。

[0031]四官能硅烷具有通式 SiX_4 ，其中 X 如上所定义和例举。四官能硅烷的实例包括但不限于：具有化学式 SiCl_4 、 SiBr_4 、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OAc})_4$ 和 $\text{Si}[\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_4$ 的硅烷，其中 OAc 是乙酰氧基。四官能硅烷可以是单一的硅烷或者含两种或更多种不同的硅烷的混合物，其中各四官能硅烷均具有通式 SiX_4 ，其中 X 如上所定义和例举。

[0032]有机溶剂可以是在本发明方法的条件下不与取代硅烷、四官能硅烷、聚硅氧烷产品或反应混合物中的其它组分反应，且与取代硅烷、四官能硅烷和聚硅氧烷混溶的任何非极性非质子或偶极非质子有机溶剂。有机溶剂可以与水混溶或者互不混溶。此处所使用的术语“与水混溶”是指在反应混合物中有机溶剂与水完全混溶。

[0033]有机溶剂的实例包括但不限于：芳烃，例如苯、甲苯、二甲苯和 1,3,5-三甲基苯；酮，例如甲基异丁基酮(MIBK)；卤代烷烃，例如三氯乙烷；和卤代芳烃，例如溴代苯和氯代苯；一元醇，例如甲醇、乙醇、1-丙醇和 2-丙醇；二元醇，例如乙二醇和丙二醇；多元醇，

例如甘油和季戊四醇；和偶极非质子溶剂，例如 N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、二噁烷、二甲亚砜和乙腈。有机溶剂可以是单一的有机溶剂或者含两种或更多种不同有机溶剂的混合物，其中各有机溶剂如上所定义。

[0034]反应混合物可进一步包括至少一种水解催化剂。该水解催化剂可以是催化含有不与水反应形成酸或碱的可水解基团的有机硅烷水解而典型地使用的任何酸催化剂或碱催化剂。

[0035]酸催化剂的实例包括但不限于：无机酸，例如盐酸、硫酸、硝酸和氢氟酸；和有机酸，例如乙酸、草酸和三氟乙酸。酸催化剂可以是单一的酸催化剂或者含两种或更多种不同酸催化剂的混合物。

[0036]碱催化剂的实例包括但不限于：无机碱，氢氧化铵；和有机碱，例如四甲基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵和四丁基氢氧化磷。碱催化剂可以是单一的碱催化剂或者含两种或更多种不同碱催化剂的混合物。

[0037]可在适合于使有机卤代硅烷与水接触的任何标准反应器内进行反应。合适的反应器包括玻璃和特氟隆为衬里的玻璃反应器。优选地，反应器配有搅动装置，例如搅拌设备。可在大气压、亚大气压或超大气压下进行反应。优选地，在惰性氛围，例如氮气或氩气下进行反应。

[0038]典型地，通过将水加入到硅烷和有机溶剂的混合物中，并混合该结合物，从而在有机溶剂存在下结合硅烷（即，取代硅烷，或者含取代硅烷和四官能硅烷的混合物）和水。反向添加，即将硅烷加入到水和有机溶剂的混合物中也是可以的。

[0039]对于配有有效搅拌设备的 500ml 反应容器来说，将水加入到硅烷和有机溶剂的混合物中的速率典型地为 0.5-2ml/min。当添加速率太低时，反应时间不必要地延长。当添加速率太快时，可形成非常高分子量的产物。

[0040]典型地在 0-60℃，或者从室温（~23℃）到 40℃ 的温度下进行反应。当温度小于 0℃ 时，反应速率典型地非常低。

[0041]混合硅烷、水和有机溶剂的结合物，其时间足以完成硅烷内可水解基团的水解。此处所使用的术语“完成水解”是指基于最初存在于硅烷内的可水解基团的总摩尔数，至少 98mol%可水解基团被水解。混合时间取决于许多因素，例如可水解基团 X 的类型，硅烷的结构，和温度。混合时间典型地为几分钟到几小时。可使用以下实施例部分列出的方法，通过常规实验，确定最佳混合时间。

[0042]基于反应混合物的总重量，硅烷的浓度典型地为 0.5-50% (w/w)，或者 0.5-30% (w/w)，或者 2.5-20 % (w/w)。当反应混合物含有四官能硅烷时，基于取代硅烷和四官能硅烷的总摩尔数，四官能硅烷的浓度典型地最多 50mol%，或者最多 30mol%，或者最多 20mol%。

[0043]在反应混合物内水的浓度足以进行硅烷内可水解基团的水解。水的浓度取决于可水解基团 X 的性质。例如，水的浓度典型地为 5 - 50mol 或者 15 - 40mol/mol 硅烷内的可水解基团。

[0044]基于反应混合物的总重量，有机溶剂的浓度典型地为 40 - 90% (w/w)，或者 40 - 80% (w/w)，或者 50 - 80% (w/w)。

[0045]当使用时，水解催化剂的浓度足以催化硅烷内可水解基团 X 的水解。例如，基于反应混合物的总重量，水解催化剂的浓度典型地为 0.1-10% (w/w)，或者 0.1-3% (w/w)，或者 0.1-1% (w/w)。当水解催化剂的浓度小于 0.1% (w/w) 时，可水解基团的水解速率对于商业应用来说可能太慢。当酸催化剂的浓度大于 10% (w/w) 时，可能要求额外的洗涤以除去该催化剂。

[0046]当制备组分 (A) 的方法中所使用的有机溶剂与水互不混溶时，可通过添加足量的醇以进行聚硅氧烷的沉淀，然后过滤反应混合物以获得聚硅氧烷，从而从反应混合物中回收聚硅氧烷。醇典型地具有 1 - 6 个碳原子，或者 1 - 3 个碳原子。此外，醇可具有直链、支链或环状结构。在醇内的羟基可连接到伯、仲或叔脂族碳原子上。醇的实例包括但不限于：甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丁醇、1-戊醇和环己醇。

[0047]或者, 可通过分离含有聚硅氧烷的有机相与水相, 用水洗涤有机相, 然后除去挥发性溶剂和/或副产物, 从而从反应混合物中回收聚硅氧烷。可通过停止搅拌混合物, 使该混合物分成两层, 并除去有机层, 从而分离有机相与水相。

[0048]可通过混合有机相与水, 使该混合物分离成两层, 并除去水层, 从而洗涤有机相。典型地用独立部分的水洗涤有机相 4-10 次。每次洗涤的水的体积典型地为有机相体积的 0.5-1 倍。可通过常规方法, 例如搅拌或摇动, 进行混合。

[0049]可使用常规的蒸发方法, 除去挥发性溶剂和/或副产物。例如, 可在减压下加热混合物, 或者用惰性气体例如氮气加热并吹扫混合物。

[0050]当在制备组分(A)的方法中所使用的有机溶剂与水混溶时, 可通过在搅拌下, 添加与水互不混溶的有机溶剂到反应混合物中, 形成含聚硅氧烷的有机相和水相, 分离含聚硅氧烷的有机相与水相, 并用水洗涤该有机相, 从而从反应混合物中回收聚硅氧烷。可如上所述分离有机相与水相, 并用水洗涤有机相。可将稳定剂, 例如具有 1-6 个碳原子的醇, 例如乙醇, 加入到在与水互不混溶的有机溶剂内的聚硅氧烷溶液中, 以改进贮存稳定性。

[0051]组分(A)可以是单一的聚硅氧烷或者含两种或更多种不同聚硅氧烷的混合物, 其中各聚硅氧烷如上所述。基于硅氧烷组合物的总重量, 组分(A)的浓度典型地为 0.5-10% (w/w), 或者 0.5-7% (w/w), 或者 2-5% (w/w)。

[0052]硅氧烷组合物中的组分(B)是至少一种有机溶剂。该有机溶剂可以是不与聚硅氧烷(组分(A))或者组合物中的其它组分反应, 且与聚硅氧烷混溶的任何非极性非质子或偶极非质子有机溶剂。典型地, 有机溶剂的标准沸点为 80-200℃, 或者 90-150℃。

[0053]有机溶剂的实例包括但不限于: 芳烃, 例如苯、甲苯、二甲苯和 1,3,5-三甲基苯; 环醚, 例如四氢呋喃(THF)和二噁烷; 酮, 例如甲基异丁基酮(MIBK); 卤代烷烃, 例如三氯乙烷; 和卤代芳烃,

例如溴代苯和氯代苯。组分(B)可以是单一的有机溶剂或者含两种或更多种不同有机溶剂的混合物,其中各有机溶剂如上所述。

[0054]基于硅氧烷组合物的总重量,组分(B)的浓度典型地为 90 - 99.5% (w/w), 或者 95 - 98% (w/w)。

[0055]除了以上所述的组分(A)和(B)以外,硅氧烷组合物还可含有额外的成分,其中包括但不限于:缩合催化剂、交联剂和取代硅烷。

[0056]硅氧烷组合物可进一步包含至少一种缩合催化剂。该缩合催化剂可以是典型地促进与硅键合的羟基(硅烷醇)缩合形成硅氧烷(Si-O-Si)键所使用的任何催化剂。缩合催化剂的实例包括但不限于:锡(II)和锡(IV)化合物,例如二月桂酸锡、二辛酸锡和四丁基锡;和钛化合物,例如四丁醇钛。缩合催化剂可以是单一的缩合催化剂或者含两种或更多种不同缩合催化剂的混合物。

[0057]当存在时,基于硅氧烷组合物的总重量,缩合催化剂的浓度典型地为 0.1-10% (w/w), 或者 0.5-5% (w/w), 或者 1 - 3% (w/w)。

[0058]硅氧烷组合物可进一步包含至少一种具有通式 $R^2_pSiX_{4-p}$ 的交联剂,其中 R^2 是烃基或卤素取代的烃基, X 是可水解基团,和 p 为 0 或 1。 R^2 和 X 表示的基团如上所定义和例举。交联剂的实例包括但不限于:氯代硅烷,例如 $SiCl_4$ 、 CH_3SiCl_3 、 $CH_3CH_2SiCl_3$ 和 $C_6H_5SiCl_3$; 溴代硅烷,例如 $SiBr_4$ 、 CH_3SiBr_3 、 $CH_3CH_2SiBr_3$ 和 $C_6H_5SiBr_3$; 烷氧基硅烷,例如 $CH_3Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $CH_3Si(OCH_2CH_2CH_3)_3$ 、 $CH_3Si[O(CH_2)_3CH_3]_3$ 、 $CH_3CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $C_6H_5Si(OCH_3)_3$ 、 $C_6H_5CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $C_6H_5Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $CH_2=CHSi(OCH_3)_3$ 、 $CH_2=CHCH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ 、 $CF_3CH_2CH_2Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ 、 $CH_2=CHSi(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ 、 $CH_2=CHCH_2Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ 、 $C_6H_5Si(OCH_2CH_2OCH_3)_3$ 、 $Si(OCH_3)_4$ 、 $Si(OC_2H_5)_4$ 和 $Si(OC_3H_7)_4$; 有机基乙酰氧基硅烷,例如 $CH_3Si(OAc)_3$ 、 $CH_3CH_2Si(OAc)_3$ 、 $CH_2=CHSi(OAc)_3$ 和 $Si(OAc)_4$; 有机基亚氨基氧基硅烷,例如 $CH_3Si[O-N=C(CH_3)CH_2CH_3]_3$ 、 $Si[O-N=C(CH_3)CH_2CH_3]_4$ 和 $CH_2=CHSi[O-N=C(CH_3)CH_2CH_3]_3$; 有机基乙酰胺基硅烷,例如 $CH_3Si[NHC(=O)CH_3]_3$ 和 $C_6H_5Si[NHC(=O)CH_3]_3$; 氨基硅烷,

例如 $\text{CH}_3\text{Si}[\text{NH}(\text{s-C}_4\text{H}_9)]_3$ 和 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{NHC}_6\text{H}_{11})_3$; 和有机基氨基氧基硅烷。

[0059] 交联剂可以是单一的交联剂或者含两种或更多种不同交联剂的混合物, 其中各交联剂如上所述。此外, 制备三和四官能硅烷的方法是本领域公知的; 许多这些硅烷可商购。

[0060] 当存在时, 在硅氧烷组合物内的交联剂的浓度足以固化(交联)该组合物。交联剂的确切用量取决于所需的固化程度, 其通常随着交联剂内与硅键合的可水解基团的摩尔数与聚硅氧烷组分(A)内硅原子的摩尔数之比增加而增加。典型地, 交联剂的浓度足以提供 5 - 30mol 与硅键合的可水解基团/mol 聚硅氧烷内的硅原子。可通过常规实验容易地确定交联剂的最佳用量。

[0061] 硅氧烷组合物可进一步包含至少一种具有通式 R^1SiX_3 的取代硅烷, 其中 R^1 和 X 如上定义和例举。具有通式 R^1SiX_3 的取代硅烷的实例如上所述。取代硅烷可以是单一的硅烷或者含两种或更多种不同取代硅烷的混合物, 其中各取代硅烷如上所述。

[0062] 当存在时, 基于硅氧烷组合物的总重量, 取代硅烷在硅氧烷组合物内的浓度典型地为 0.1-5% (w/w), 或者 0.1-3.5% (w/w), 或者 0.1-2.5% (w/w)。

[0063] 典型地, 通过在环境温度下以所述的比例结合组分(A)和(B)以及任何非必需的成分, 制备本发明的硅氧烷组合物。可通过本领域已知的任何技术, 例如研磨、共混和搅拌, 或者以间歇或者以连续的工艺, 实现混合。通过各组分的粘度和最终硅氧烷组合物的粘度, 来确定特定的设备。

[0064] 可使用常规方法, 例如旋涂、浸涂、喷涂、刷涂和印刷, 将硅氧烷组合物施加到第一电极层、覆盖第一电极层的层, 或者发射/电子传输层上, 形成膜, 这取决于 OLED 的结构。

[0065] 可通过将膜暴露于热下而固化该膜。固化速率取决于许多因素, 其中包括温度、湿度和取代硅烷的结构。部分固化的聚硅氧烷通常比更完全固化的聚硅氧烷具有更高含量的与硅键合的羟基(硅烷醇基)。可通过控制固化时间和温度来改变固化程度。例如, 典型地可

通过将硅氧烷组合物暴露于约 50℃ - 约 200℃ 的温度下 0.5-72 小时的时间段来固化该组合物。

[0066] 发射/电子传输层可以是典型地在 OLED 器件内用作发射、电子传输、电子注入/电子传输或发光材料的任何低分子量的有机化合物或者有机聚合物。适合于用作电子传输层的低分子量的有机化合物是本领域公知的，如美国专利 No. 5952778、美国专利 No. 4539507、美国专利 No. 4356429、美国专利 No. 4769292、美国专利 No. 6048573 和美国专利 No. 5969474 中所例举的。低分子量化合物的实例包括但不限于：芳族化合物，例如蒽、萘、菲、芘、蒎和茚；丁二烯类，例如 1,4-二苯基丁二烯和四苯基丁二烯；香豆素；吡啶；芪，例如反式芪；和螯合的 8-羟基喹啉盐 (oxinoid) 化合物，例如三 (8-羟基喹啉) 铝 (III), Alq_3 。可通过标准的薄膜制备技术，其中包括真空蒸发和升华，来沉积这些低分子量有机化合物。

[0067] 适合于用作发射/电子传输层的有机聚合物是本领域公知的，如美国专利 No. 5952778、美国专利 No. 5247190、美国专利 No. 5807627、美国专利 No. 6048573 和美国专利 No. 6255774 中所例举的。有机聚合物的实例包括但不限于：聚(亚苯基亚乙烯基)，例如聚(1,4-亚苯基亚乙烯基)；聚-(2,5-二烷氧基-1,4-亚苯基亚乙烯基)，例如聚(2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基) (MEHPPV)、聚(2-甲氧基-5-(2-甲基戊氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基)、聚(2-甲氧基-5-戊氧基-1,4-亚苯基亚乙烯基)和聚(2-甲氧基-5-十二烷氧基-1,4-亚苯基亚乙烯基)；聚(2,5-二烷基-1,4-亚苯基亚乙烯基)；聚(亚苯基)；聚(2,5-二烷基-1,4-亚苯基)；聚(对亚苯基)；聚(噻吩)，例如聚(3-烷基噻吩)；聚(烷基亚噻吩基)，例如聚(3-十二烷基亚噻吩基)；聚(芴)，例如聚(9,9-二烷基芴)；和聚苯胺。有机聚合物的实例还包括以商标名 LUMATION，例如 LUMATION Red 1100 系列发光聚合物、LUMATION Green 1300 系列发光聚合物和 LUMATION Blue BP79 发光聚合物获自 The Dow Chemical Company (Midland, MI) 的聚芴类发光聚合物。可通过常规的溶剂涂布技术，例如旋涂、浸涂、喷

涂、刷涂和印刷(例如镂空版印刷和筛网印刷),来施加有机聚合物。

[0068]发射/电子传输层可进一步包括荧光染料。适合于在 OLED 器件中使用的荧光染料是本领域公知的,如美国专利 No. 4769292 中所例举的。荧光染料的实例包括但不限于:香豆素;二氰基亚甲基吡喃,例如 4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-(对二甲基氨基苯乙烯基)4H-吡喃;二氰基亚甲基噻喃;多次甲基;氧杂苯并蒽;咕吨;吡喃鎓和噻喃鎓; cabostyryl; 和花荧光染料。

[0069]第二电极层可在 OLED 内充当或者阳极或者阴极。第二电极层可透过或不透过可见光区域内的光。阳极和阴极材料的实例及其形成方法与以上关于第一电极层所述的一样。

[0070]本发明的 OLED 可进一步包括置于阳极和空穴传输层之间的空穴注入层,和/或置于阴极和发射/电子传输层之间的电子注入层。空穴注入层的厚度典型地为 5-20 纳米,或者 7-10 纳米。适合于用作空穴注入层的材料的实例包括但不限于酞菁铜。电子注入层的厚度典型地为 0.5-5 纳米,或者 1-3 纳米。适合于用作电子注入层的材料的实例包括但不限于:碱金属氟化物,例如氟化锂和氟化铯;和碱金属羧酸盐,例如乙酸锂和乙酸铯。可通过常规技术,热蒸发,形成空穴注入层和电子注入层。

[0071]如图 1 所示,本发明的 OLED 的第一个实施方案包括具有第一相对表面 100A 和第二相对表面 100B 的基底 100,覆盖第一相对表面 100A 的第一电极层 102,其中第一电极层 102 是阳极,覆盖第一电极层 102 的发光元件 104,其中发光元件 104 包括空穴传输层 106 和直接位于该空穴传输层 106 上的发射/电子传输层 108,其中空穴传输层 106 包括固化的聚硅氧烷,和覆盖发光元件 104 的第二电极层 110,其中第二电极层 110 是阴极。

[0072]如图 2 所示,本发明的 OLED 的第二个实施方案包括具有第一相对表面 200A 和第二相对表面 200B 的基底 200,覆盖第一相对表面 200A 的第一电极层 202,其中第一电极层 202 是阴极,覆盖第一电极层 202 的发光元件 204,其中发光元件 204 包括发射/电子传输层

208, 和直接位于该发射/电子传输层 208 上的空穴传输层 206, 其中空穴传输层 206 包括固化的聚硅氧烷, 和覆盖发光元件 204 的第二电极层 210, 其中第二电极层 210 是阳极。

[0073] 本发明的 OLED 具有低的接通电压和高亮度。此外, 本发明的空穴传输层(其包括固化的聚硅氧烷)显示出高的透明度和中性 pH。此外, 制备空穴传输层所使用的硅氧烷组合物内的聚硅氧烷可溶于有机溶剂, 且该组合物在不存在湿气的情况下具有良好的稳定性。

[0074] 本发明的有机发光二极管可用作离散的发光器件或者用作发光阵列或显示器例如平板显示器的有源元件。OLED 显示器可用于许多器件中, 其中包括手表、电话、膝上型电脑、寻呼机、移动电话、数码摄像机、DVD 播放机和计算器。

实施例

[0075] 列出下述实施例, 以便更好地阐述本发明的 OLED, 但不视为限制本发明, 本发明的范围通过所附权利要求来描绘。除非另有说明, 在实施例中报道的所有份数和百分数以重量计。在实施例中使用下述方法和材料。

NMR 光谱

[0076] 使用 Varian Mercury 400 MHz NMR 分光计, 获得聚硅氧烷的核磁共振光谱(^{29}Si NMR)。在 0.5oz 的玻璃小瓶内, 将聚硅氧烷(0.5-1.0g)溶解在 2.5-3ml 的丙酮-d 内。将该溶液转移到特氟隆 NMR 管内, 并向该管中添加 3-4ml $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 在氯仿-d (0.04M) 或丙酮-d 内的溶液。

测定分子量

[0077] 通过凝胶渗透色谱 (GPC), 使用 PLgel (Polymer Laboratories, Inc.) 5-微米柱, 在室温($\sim 23^\circ\text{C}$)下, 采用 1ml/min 的乙酸乙酯流动相和折射指数检测器, 测定聚硅氧烷的数均和重均分子量 (M_n 和 M_w)。将聚苯乙烯标准物用于线性回归校正。

清洁 ITO-涂布的玻璃基底的方法

[0078] 将表面电阻为 $30\ \Omega/\square$ 的 ITO-涂布的玻璃载片 (Merck

Display Technology, Inc., Taipei, Taiwan)切割成 25mm 的正方形基底。将该基底浸入超声浴内 10 分钟,所述超声浴含有由 1% Alconox 粉末清洁剂(Alconox, Inc.)在水中组成的溶液,然后用去离子水漂洗。然后,在超声搅拌下,将基底按序浸入下述每一种溶剂内 10 分钟:异丙醇、正己烷和甲苯。然后在干燥氮气流下干燥玻璃基底。就在使用之前,用氧等离子体处理基底 3 分钟。

在 OLED 内沉积 SiO

[0079]通过热蒸发,使用配有结晶平衡膜厚监控器的 BOC Edwards Auto 306 高真空沉积系统,沉积一氧化硅(SiO)。将基底放置在位于源(source)上面并用合适的掩膜覆盖的旋转的样品支持器上。通过将 SiO 样品放置在氧化铝坩埚内,制备该源。然后将坩埚置于钨螺旋箍筋内。将真空腔室内的压力降到 2.0×10^{-6} mbar。允许基底在这一压力下除气至少 30 分钟。通过经由钨丝来加热源,同时旋转样品支持器,从而沉积 SiO 膜。在沉积工艺过程中,监控膜的沉积速率(0.1-0.3nm/s)和厚度。

在 OLED 内沉积 LiF、Ca 和 Al 膜

[0080]使用配有结晶平衡膜厚监控器的 BOC Edwards 型号 E306A 涂布系统,在 10^{-6} mbar 的起始真空下,通过热蒸发,沉积氟化锂、钙和铝膜。通过将金属置于氧化铝坩埚内,并将该坩埚置于钨螺旋箍筋内,或者通过将金属直接放置在钨篮内,从而制备源。当要求不同金属的多层时,将合适的源放置在对于每一金属的沉积来说可旋转的转台上。在沉积工艺过程中,监控膜的沉积速率(0.1-0.3nm/s)和厚度。

[0081]获自 The Dow Chemical Company(Midland, MI)的 LUMATION Blue BP79 发光聚合物是发射可见光谱内蓝光区域内光的聚芴聚合物。

实施例 1

[0082]在氮气下,在配有磁搅拌棒的单颈玻璃烧瓶内结合三氯硅烷(4.47g)、5.52g 烯丙基吡唑和 5.5g 无水甲苯。向该混合物中添加 0.015g 由 0.31% 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷和 0.19% 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的铂络合物在干燥甲苯内组

成的溶液。在氮气下，在 60℃ 下加热混合物 1 小时，然后在 60℃ 下，用干燥氮气冲洗 10 分钟。然后，在真空下，在约 220℃ 下蒸馏混合物，产生无色液体形式的 3-(N-呋唑基)丙基三氯硅烷，一旦冷却到室温，该硅烷则形成透明的无色晶体。

[0083] 在玻璃小瓶中，将部分 (0.5g) 3-(N-呋唑基)丙基三氯硅烷溶解在 9.5g 甲苯内。将该溶液的液滴施加到双面抛光的硅片上，并在干燥氮气流下蒸发溶剂，形成薄膜 (4 微米)。膜的 FTIR 光谱示出了在 1598、1484、1452、750 和 722 cm^{-1} 处呋唑环的特征吸收，和在 564、589 和 696 cm^{-1} 处 Si-Cl 吸收。没有观察到 Si-OH 或 Si-O-Si 吸收。将该膜暴露于环境空气 (30%RH) 下 0.5 小时，之后，Si-Cl 的吸收几乎不存在，且观察到以 1050 cm^{-1} 为中心宽的 Si-O-S 吸收和以 3400 cm^{-1} 为中心宽的 SiOH 吸收。在 100℃ 下加热该膜 60 分钟，之后，在 FTIR 光谱中观察到弱的 SiOH 吸收。

实施例 2

[0084] 在配有磁搅拌棒的单颈玻璃烧瓶内结合如实施例 1 所述制备的 3-(N-呋唑基)丙基三氯硅烷 (10g)、10g 甲苯和 10g 去离子水。剧烈搅拌该混合物 2 小时，且最初产生大量的热。在搅拌停止之后，混合物分离成两相。除去水相，并用 30ml 去离子水洗涤有机相，以除去酸。反复这一洗涤步骤，直到洗液的 pH 大于 6。在室温下，真空干燥该有机混合物，获得褐色固体形式的聚硅氧烷。该聚硅氧烷的数均分子量和重均分子量分别为 2110 和 2780。通过 ^{29}Si NMR 测定的该聚硅氧烷的组成为 $[\text{Cz}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{2/2}]_{0.56}[\text{Cz}(\text{CH}_2)\text{SiO}_{3/2}]_{0.44}$ 。

实施例 3

[0085] 在配有磁搅拌棒的玻璃烧瓶内结合 3,3,3-三氟丙基三氯硅烷 (10g)、10g 甲基异丁基酮和 10g 去离子水。剧烈搅拌该混合物 2 小时，且最初产生大量的热。在搅拌停止之后，混合物分离成两相。除去水相，并用 30ml 去离子水洗涤有机相，以除去酸。反复这一洗涤步骤，直到洗液的 pH 大于 6。在室温下，真空干燥该有机混合物，获得褐色固体形式的聚硅氧烷。该聚硅氧烷的数均分子量和重均分子量

分别为 2110 和 2780。通过 ^{29}Si NMR 测定的该聚硅氧烷的组成为 $[\text{F}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{2/2}]_{0.34}[\text{F}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2}]_{0.66}$ 。

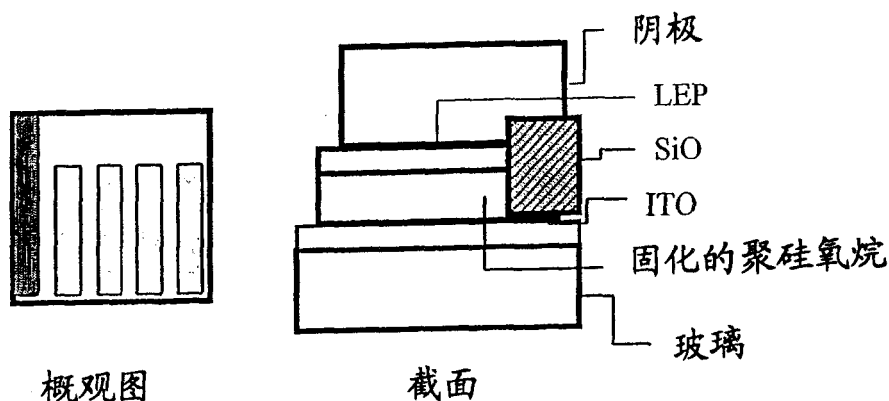
实施例 4

[0086]在配有磁搅拌棒的玻璃烧瓶内，在氮气下结合烯丙基吡啶 (10g)、6.3g 三氯硅烷和 20g 甲基异丁基酮。向该混合物中添加 0.04g 由 0.31% 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷和 0.19% 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的铂络合物在干燥甲苯内组成的溶液。加热该混合物到 60℃ 持续 1 小时，然后将 5.01g 3,3,3-三氟丙基三氯硅烷加入到烧瓶内。在剧烈搅拌下，将去离子水 (20ml) 逐滴加入到混合物中。在加完之后，将额外 30ml 去离子水加入到该混合物中。在搅拌 1 小时之后，允许混合物分离成两相。除去水相，并用 50ml 去离子水洗涤有机相。反复这一洗涤步骤，直到洗液的 pH 大于 6。然后，在室温下，真空干燥该有机混合物，获得褐色固体形式的聚硅氧烷。该聚硅氧烷的数均分子量和重均分子量分别为 1530 和 1910。通过 ^{29}Si NMR 测定的该聚硅氧烷的组成为 $[\text{Cz}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{2/2}\text{F}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{2/2}]_{0.55}[\text{Cz}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{3/2}\text{F}_3\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{SiO}_{3/2}]_{0.45}$ 。

实施例 5

[0087]如下所述制造四种 OLED (参见下图)：沿着预清洁的 ITO-涂布的玻璃基底 (25mm × 25mm) 的第一边缘，通过具有矩形孔隙 (6mm × 25mm) 的掩膜，热沉积一氧化硅 (100 纳米)。沿着与 SiO 沉积物垂直的基底的第二边缘，施加一条 3M Scotch 牌胶带 (5mm × 25mm)。使用 CHEMAT Technology Model KW-4A 旋涂器，在 ITO 表面上旋涂 (1000rpm, 20s) 由 2% 实施例 4 的聚硅氧烷和 0.2% 四乙酰氧基硅烷在 1-甲氧基-2-丙醇内组成的溶液，形成厚度为 40 纳米的空穴传输层。在烘箱内，在氮气下，加热该复合材料，加热温度和时间为在 50℃ 下 1 小时，在 100℃ 下 0.5 小时，在 130℃ 下 1 小时，和在 200℃ 下 1.5 小时。然后在空穴传输层上旋涂 (2250rpm, 40s) 由 1.5wt% LUMATION Blue BP79 发光聚合物在二甲苯内组成的溶液，形成厚度为 50 纳米的

发射/电子传输层。在烘箱中，在氮气下，在 100°C 下加热该复合材料 30 分钟，然后使之冷却到室温。从基底上除去胶带条，暴露阳极 (ITO)，并通过借助具有四个矩形孔隙 ($3\text{mm} \times 16\text{mm}$) 的掩膜，在发光聚合物层和 SiO 沉积物之上按序沉积氟化锂 (1nm)、钙 (50nm) 和铝 (150nm)，形成四个阴极。四个 OLED 的每一个发射蓝色光，且在 1cd m^{-2} 下的接通电压为约 4.4V ，在 10V 下的亮度为约 6770cd m^{-2} ；和峰值发光效率为 2.7cd A^{-1} 。



[0088] 如实施例 5 所述制造四个 OLED，不同的是：使用由 3% 3-(N-吡唑基)丙基三氯硅烷、3% 实施例 4 的聚硅氧烷和 0.6% 四乙酰氧基硅烷在甲苯内组成的溶液，制备空穴传输层。此外，使用 1.5% LUMATION Blue BP79 发光聚合物在 1, 3, 5-三甲基苯内的溶液，形成发射/电子传输层。四个 OLED 的每一个发射蓝色光，且在 1cd m^{-2} 下的接通电压为约 2.8V ，在 10V 下的亮度为约 12000cd m^{-2} ；和峰值发光效率为 5.9cd A^{-1} 。

实施例 7

[0089] 如实施例 5 所述制造四个 OLED (参见下图)，不同的是：通过在 ITO 表面上旋涂 (4200rpm , 20s) 由 5% 实施例 3 的聚硅氧烷在甲基异丁基酮内组成的溶液，形成厚度为 40nm 的空穴传输层，从而制备空穴传输层。在烘箱内，在氮气下，加热复合材料，加热温度和时间为：在 50°C 下 1 小时， 100°C 下 0.5 小时，和 130°C 下 1 小时。然后在空穴传输层上旋涂 (2250rpm , 40s) 由 1.5wt% LUMATION Blue BP79 发光聚合物在 1, 3, 5-三甲基苯内组成的溶液，形成厚度为 50nm 的发射/电子传输层。四个 OLED 的每一个发射蓝色光，且在 1cd m^{-2} 下的接通

电压为约 3.4V，在 10V 下的亮度为约 4400cd m^{-2} ；和峰值发光效率为 1.6cd A^{-1} 。

图1

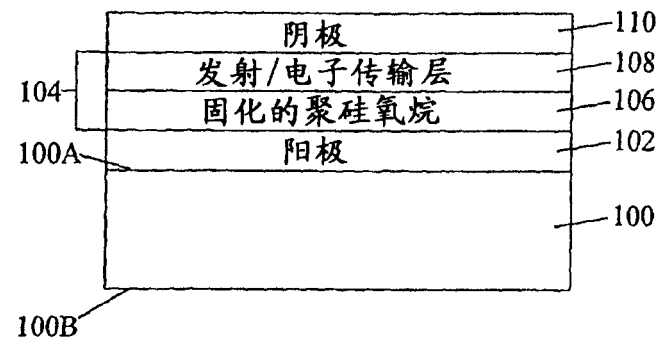
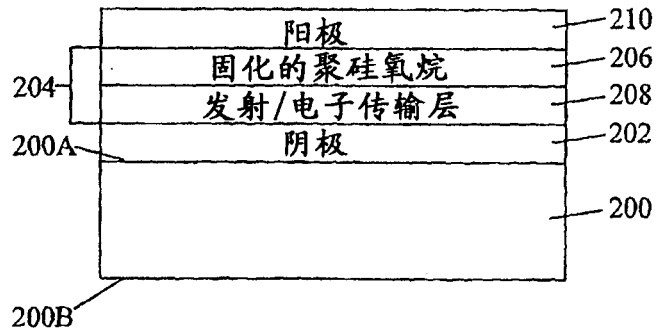


图2



专利名称(译)	含聚硅氧烷的空穴传输材料		
公开(公告)号	CN1934724A	公开(公告)日	2007-03-21
申请号	CN200580008349.9	申请日	2005-01-18
[标]申请(专利权)人(译)	道康宁公司		
申请(专利权)人(译)	陶氏康宁公司		
当前申请(专利权)人(译)	陶氏康宁公司		
[标]发明人	P斯考克 铃木俊夫 许世和		
发明人	P·斯考克 铃木俊夫 许世和		
IPC分类号	H01L51/30 H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0034 H01L51/0062 H01L51/0094 H01L51/5048		
代理人(译)	刘明海		
优先权	60/553397 2004-03-16 US		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种有机发光二极管，其包括具有第一相对表面和第二相对表面的基底；覆盖第一相对表面的第一电极层；覆盖第一电极层的发光元件，该发光元件包括：空穴传输层和发射/电子传输层，其中空穴传输层和发射/电子传输层直接位于彼此之上，和空穴传输层包括通过施加硅氧烷组合物以形成膜，并固化该膜而制备的固化的聚硅氧烷，其中该硅氧烷组合物包括具有选自咪唑基、氟代烷基和五氟苯基烷基中的基团的聚硅氧烷；和覆盖该发光元件的第二电极层。

