



(43)申请公布日 2017.09.08

权利要求书2页 说明书11页 附图3页

[illegible]

1. 一种有源OLED显示器,其包含:

-多个OLED像素,每个所述OLED像素包含阳极、阴极和有机层堆叠物,其中所述有机层堆叠物

-被提供在所述阴极与所述阳极之间并与二者相接触,并且

-包含电子传输层、空穴传输层和提供在所述空穴传输层与所述电子传输层之间的发光层,以及

-驱动电路,其被构造成分开地驱动所述多个OLED像素的像素,

其中,对于所述多个OLED像素来说,由提供在所述多个OLED像素的有机层堆叠物中的空穴传输层形成共同空穴传输层,所述共同空穴传输层包含空穴传输基质材料和电子p-掺杂剂,并且其中所述共同空穴传输层的电导率低于 $1 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 并高于 $1 \times 10^{-8} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

2. 根据权利要求1所述的有源OLED显示器,其中以绝对标度表示,所述电子p-掺杂剂的LUMO能级比形成所述空穴传输基质材料的化合物的最高HOMO能级高至少150meV,所述绝对标度引用真空能级作为零。

3. 根据权利要求1或2所述的有源OLED显示器,其中以绝对标度表示,所述电子p-掺杂剂的LUMO能级比形成所述空穴传输基质材料的化合物的最高HOMO能级高不到600meV,所述绝对标度引用真空能级作为零。

4. 根据前述权利要求任一项所述的有源OLED显示器,其中所述空穴传输基质材料由以绝对标度表示,最高占据分子轨道的能量在-4.8eV至-5.5eV的范围之内的化合物构成,所述绝对标度引用真空能级作为零。

5. 根据前述权利要求任一项所述的有源OLED显示器,其中所述共同空穴传输层具有小于50nm的厚度。

6. 根据前述权利要求任一项所述的有源OLED显示器,其中所述共同空穴传输层具有大于3nm的厚度。

7. 根据前述权利要求任一项所述的有源OLED显示器,其中以绝对标度表示,所述阳极的功函数比形成所述p-掺杂剂的化合物的最高LUMO能级高不到500meV,所述绝对标度引用真空能级作为零。

8. 根据前述权利要求任一项所述的有源OLED显示器,其中所述有机层堆叠物还包含提供在所述空穴传输层与所述发光层之间的电子阻挡层。

9. 根据权利要求8所述的有源OLED显示器,其中所述电子阻挡层具有大于30nm的厚度。

10. 根据权利要求8或9所述的有源OLED显示器,其中所述电子阻挡层具有小于200nm的厚度。

11. 根据权利要求8至10任一项所述的有源OLED显示器,其中形成所述电子阻挡层的每种化合物具有以绝对标度表示,比形成所述共同空穴传输层的空穴传输基质材料的任何化合物的HOMO能级更高的HOMO能级,所述绝对标度引用真空能级作为零。

12. 根据权利要求8至11任一项所述的有源OLED显示器,其中所述共同空穴传输层的空穴传输基质材料被提供有比所述电子阻挡层的基质材料的空穴迁移率更低的空穴迁移率。

13. 根据前述权利要求任一项所述的有源OLED显示器,其中所述共同空穴传输层的空穴传输基质材料选自包含离域电子的共轭体系的化合物,所述共轭体系包含至少两个叔胺氮原子的孤对电子。

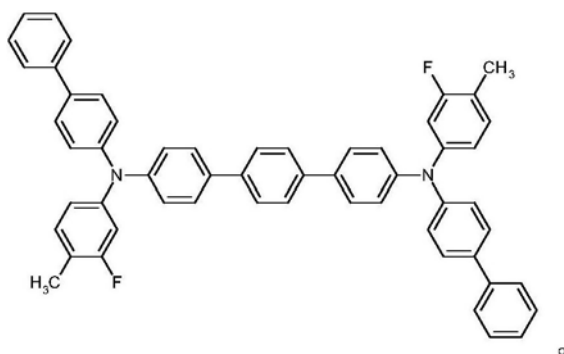
14. 根据前述权利要求任一项所述的有源OLED显示器, 其中所述发光层包含多个分开的子区域, 每个所述子区域被指派给来自于所述多个OLED像素的像素之一。

15. 根据前述权利要求任一项所述的有源OLED显示器, 其中对于所述多个OLED像素来说, 由提供在所述多个OLED像素的有机层堆叠物中的电子传输层形成共同电子传输层。

16. 根据权利要求15所述的有源OLED显示器, 其中所述共同电子传输层包含电子传输基质材料和电子n-掺杂剂。

17. 一种用于运行根据前述权利要求任一项所述的具有多个OLED像素的有源OLED显示器的方法, 其中驱动电路向所述多个OLED像素的每个像素施加驱动电流, 对于相邻OLED像素来说, 在运行时所述驱动电流是不同的。

18. 具有下式的化合物



有源OLED显示器、运行有源OLED显示器的方法和化合物

技术领域

[0001] 本公开涉及具有多个OLED像素的有源OLED显示器、运行有源OLED显示器的方法和化合物。

背景技术

[0002] 自从Tang等人在1987年(C.W.Tang等, Appl. Phys. Lett. 51 (12) 913 (1987)) 证实了低操作电压以来, 有机发光二极管已成为实现大面积显示的有希望的候选者。它们由一系列薄的(通常1nm至1 μ m) 有机材料层构成, 这些层可以例如通过真空热蒸发或溶液加工来沉积, 然后通过金属层形成电触点。有机电子器件提供了大量不同类型的电子或光电子元件例如二极管、发光二极管、光电二极管和薄膜晶体管(TFT), 它们在性能方面与现有的基于无机材料的元件竞争。

[0003] 在有机发光二极管(OLED) 的情况下, 通过作为外加电压的结果将载荷子(电子从一侧, 空穴从另一侧) 从触点注入到相邻的有机层中, 随后在活性区中形成激子(电子-空穴对), 并且通过这些激子的辐射复合, 发光二极管产生并发射光。

[0004] 与常规的无机元件(基于无机半导体例如硅或砷化镓) 相比, 这些有机元件的优点在于生产大面积器件例如大的显示器件(光学显示器、显示屏) 或灯(用于照明应用) 的选项。与无机材料相比, 有机材料相对廉价(材料和能量支出较低)。此外, 这些材料由于与无机材料相比加工温度低, 因此可以沉积在柔性衬底上, 从而在显示和照明工程方面开拓了整个一系列新的应用。

[0005] 这种元件的基本构造包括排布一个或多个下述层: 载体衬底; 空穴注入(正触点) 基电极, 其通常是透明的; 空穴注入层(HIL); 空穴传输层(HTL); 发光层(EL); 电子传输层(ETL); 电子注入层(EIL); 电子注入(负触点) 盖电极, 其通常是具有低的功函数的金属; 以及包封, 用于排除环境影响。

[0006] 尽管上述情况代表了最典型的情况, 但通常可以省略几个层(除了HTL和ETL之外), 或者一个层可以合并几种性能。

[0007] 在文献US 5,093,698中描述了掺杂的载荷子传输层的使用(通过受体样分子的混合对HTL进行p-掺杂, 通过供体样分子的混合对ETL进行n-掺杂)。在这种意义上, 掺杂意味着与所讨论的两种物质之一的纯的层相比, 掺杂物质在所述层中的混合提高了该层中的平衡载荷子浓度, 这导致电导率提高并且载荷子更好地从相邻接触层注入到该混合层中。载荷子的传输仍然发生在基质分子上。根据US 5,093,698, 所述掺杂层在通往接触材料的界面处被用作注入层, 在其之间存在发光层(或者当仅仅使用一个掺杂层时, 紧邻另一个接触层)。由掺杂和相伴的能带弯曲而提高的平衡载荷子密度, 促进了载荷子注入。根据US 5,093,698, 应该获得一定的有机层能级(HOMO=最高占据分子轨道或最高能价带能量; LUMO=最低未占分子轨道或最低能导带能量), 使得ETL中的电子以及HTL中的空穴可以无更多阻碍地注入到EL(发射层) 中, 这要求HTL材料具有非常高的电离能并且ETL材料具有非常低的电子亲和势。

[0008] 对于有源OLED显示器来说,显示器的像素之间的所谓串扰是主要问题。像素或颜色串扰是指由像素产生的一种颜色的光子错误地与从邻近像素散射的另一种颜色的光子混合。例如,文献GB 2 492 400 A和WO 2002/015292 A2提供了用于在OLED器件中减少颜色串扰的措施。此外或作为可替代的情况,可能发生电串扰。在这种情况下,例如施加到一个像素的驱动电流可能引起从靠近提供有所述驱动电流的像素的另一个像素发光。两者都对显示器件的性能具有负面影响。(参见Yamazaki A.等,(2013),33.2:有机发光二极管显示器的空间分辨特征:用于手持和 workstation 格式的MTF的比较性分析(Spatial Resolution Characteristics of Organic Light-emitting Diode Displays:A comparative Analysis of MTF for Handheld and Workstation Formats),SID Symposium Digest of Technical Papers,44:419-422.doi:10.1002/j.2168-0159.2013.tb06236.x)。

[0009] 在典型的商品化有源矩阵OLED显示器中,像素电串扰可能由在更多OLED像素所共享的空穴传输层(HTL)(在所述共享HTL被电连接到显示器中存在的多个像素的阳极的意义上)中使用氧化还原p-掺杂所引起。氧化还原p-掺杂剂通过电子从被掺杂基质的分子转移到掺杂剂分子而产生新的载荷子(空穴)来提高载荷子密度,这种掺杂剂的使用对于低操作电压、高的运行稳定性和高的产品得率来说是有益的。另一方面,氧化还原p-掺杂将空穴传输层的电导率从不含p-掺杂剂时的低于 10^{-8}S/cm 、通常从低于 10^{-10}S/cm ,提高到超过 10^{-6}S/cm (通常,其中p-掺杂剂的浓度在1至5wt. %之间的范围内)。因此,氧化还原掺杂的HTL通常对包含由多个像素共享的HTL的有源矩阵显示器中的任何像素电串扰负责。如果用氧化还原n-掺杂剂进行n-掺杂,ETL可能也显示出与氧化还原掺杂的HTL类似的高电导率,然而由于使用共同阴极的显示器布局,ETL不引起像素电串扰。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明的目的是提供用于有源OLED显示器的改进的技术,具体来说,有源OLED显示器的邻近像素之间的串扰应该被降低。

[0012] 一方面,提供了根据权利要求1所述的有源OLED显示器、根据权利要求17所述的运行有源OLED显示器的方法和根据权利要求18所述的化合物。其他实施方式是从属权利要求的主题内容。

[0013] 一方面,提供了具有多个OLED像素的有源OLED显示器。所述有源OLED显示器包含多个OLED像素,其中每个所述OLED像素包含阳极、阴极和有机层堆叠物。所述有机层堆叠物被提供在所述阴极与阳极之间并与二者相接触,并且包含电子传输层、空穴传输层和提供在所述空穴传输层与电子传输层之间的发光层。所述有机层堆叠物与阴极之间以及与阳极之间的接触可以是电接触。此外,所述有源OLED显示器包含驱动电路,其被构造成分开地驱动所述多个OLED像素的像素。对于所述多个OLED像素来说,由提供在所述多个OLED像素的有机层堆叠物中的空穴传输层形成共同空穴传输层。所述共同空穴传输层包含空穴传输基质材料和电子p-掺杂剂。所述共同空穴传输层的电导率可以低于 $1 \times 10^{-3}\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 并高于 $1 \times 10^{-8}\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。所述共同空穴传输层的电导率是指掺杂有所述电子p-掺杂剂的空穴传输基质材料的电导率。可替代地或除了共同空穴传输层的所述电导率范围之外,所述空穴传输基质材料的空穴迁移率可以低于 $5 \times 10^{-4}\text{cm}^2/\text{Vs}$ 。对于所建议的有源OLED显示器来说,可以限制或甚至消除OLED像素之间的电串扰。

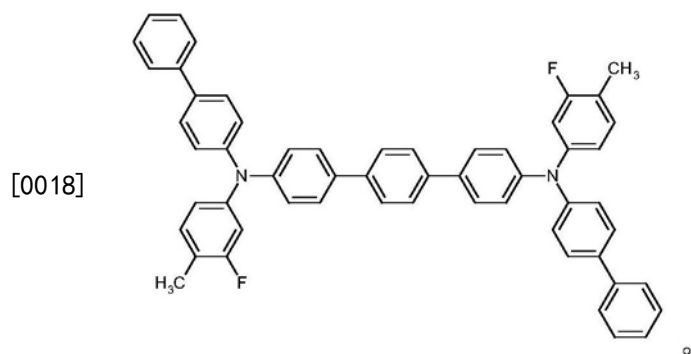
[0014] 有机半导体器件的重要性质是它们的导电性。通过电掺杂,可以显著提高有机半

导体器件的层的电导率。薄层样品的电导率可以通过例如所谓的两点法来测量。在这种方法中,向所述薄层施加电压并测量流过所述层的电流。通过考虑触点的几何形状和样品层的厚度,得到电阻和相应的电导率。

[0015] 有机层中的载荷子迁移率可以从利用导纳谱获得的电容对频率迹线来确定(参见例如Nguyen等,通过导纳谱确定有机器件中的载荷子传输:应用于 α -NPD中的空穴迁移率(Determination of charge-carrier transport in organic devices by admittance spectroscopy:Application to hole mobility in α -NPD.),Physical Review B 75.7 (2007):075307)。

[0016] 另一方面,提供了运行具有多个OLED像素的有源OLED显示器的方法。驱动电路向所述多个OLED像素的每个像素施加驱动电流,其中对于相邻OLED像素来说,在运行时所述驱动电流是不同的。至少在OLED显示器运行期间的一个时间点处,不同的电势被施加到相邻像素。

[0017] 另一方面,公开了一种具有下式的化合物



[0019] 任选地,对于一个或多个所述多个OLED像素来说,可以提供下述有机层:空穴阻挡层,电子注入层,和/或电子阻挡层。

[0020] 所述共同空穴传输层的电导率可以低于 $5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 、低于 $1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 、低于 $5 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 或低于 $1 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。所述共同空穴传输层的电导率可以高于 $5 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 、高于 $1 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 、高于 $5 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 或高于 $1 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

[0021] 可以为所述OLED显示器中的多个OLED像素形成所述共同空穴传输层(HTL)。在一个实施方式中,所述共同HTL可以扩展到覆盖所述OLED显示器中的多个像素中的所有像素。同样地,可以将阴极形成为所述多个像素的共同阴极。所述共同阴极可以扩展到覆盖所述OLED显示器中的多个像素中的所有像素。每个个体像素可以具有其自己的阳极,所述阳极可以不触碰其他个体像素的阳极。

[0022] 此外,所述有源OLED显示器具有驱动电路,其被构造成分开地驱动提供在所述OLED显示器中的多个像素中的各个像素。在一个实施方式中,分开驱动的步骤可以包括分开控制施加到各个像素的驱动电流。

[0023] 所述共同HTL由电掺杂有p-掺杂剂的空穴传输基质(HTM)材料制成。所述空穴传输基质材料可以用超过一种p-掺杂剂电掺杂。应该理解,所述HTM材料由一种或多种HTM化合物构成,而术语空穴传输材料是在整个本申请中使用的更广义的术语,用于包含至少一种HTM化合物的所有半导体材料。所述空穴传输基质材料可以由一种或多种有机化合物构成。

[0024] 以绝对标度表示,所述电子p-掺杂剂的LUMO能级可以比形成所述HTM材料的化合

物的最高HOMO能级高至少150meV、至少200meV、至少250meV、至少300meV或至少350meV,所述绝对标度引用真空能级作为零。

[0025] 以绝对标度表示,所述电子p-掺杂剂的LUMO能级可以比形成所述HTM材料的化合物的最高HOMO能级高不到600meV、不到550meV、不到500meV、不到450meV或不到400meV,所述绝对标度引用真空能级作为零。

[0026] 所述HTM可以由以绝对标度表示,最高占据分子轨道的能量在-4.8至-5.5eV、-4.9至-5.4eV或-5.0至-5.3eV的范围内的化合物构成,所述绝对标度引用真空能级作为零。

[0027] 所述共同空穴传输层可以具有小于50nm、小于40nm、小于30nm、小于20nm或小于15nm的厚度。

[0028] 所述共同空穴传输层可以具有大于3nm、大于5nm、大于8nm或大于10nm的厚度。

[0029] 所述阳极可以由透明导电氧化物(TCO)如铟锡氧化物(ITO)制成。或者,所述阳极可以由产生半透明阳极的一个或多个薄的金属层制成。在另一个实施方式中,所述阳极可以由不透过可见光的厚的金属层制成。

[0030] 在一个实施方式中,以绝对标度表示,所述阳极的功函数可以比所述共同HTL中形成p-掺杂剂的化合物的最高LUMO能级高不到500meV、不到450meV、不到400meV、不到350meV或不到300meV,所述绝对标度引用真空能级作为零。

[0031] 所述OLED像素可以包含提供在所述空穴传输层与发光层之间的电子阻挡层(EBL)。所述EBL可以与所述共同HTL和所述EML直接接触。所述电子阻挡层可以是由有机空穴传输基质材料制成的未电掺杂的层(换句话说,它可以不含电掺杂剂)。所述共同空穴传输层的有机空穴传输基质材料的组成可以与所述电子阻挡层的有机空穴传输基质材料的组成相同。在本发明的另一个实施方式中,两种空穴传输基质材料的组成可以不同。

[0032] 所述EBL可以具有大于30nm、大于50nm、大于70nm、大于100nm或大于110nm的层厚度。

[0033] 所述EBL的厚度可以小于200nm、小于170nm、小于140nm或小于130nm。与EBL相比,所述共同HTL可以薄大约一个数量级。

[0034] 形成所述电子阻挡层的每种化合物可以具有以绝对标度表示,比形成所述共同空穴传输层的空穴传输基质材料的任何化合物的HOMO能级更高的HOMO能级,所述绝对标度引用真空能级作为零。

[0035] 所述电子阻挡层的有机基质材料可以具有等于或高于所述空穴传输层的基质材料的空穴迁移率的空穴迁移率。

[0036] 所述共同HTL和/或所述EBL的空穴传输基质(HTM)材料可以选自包含离域电子的共轭体系的化合物,所述共轭体系包含至少两个叔胺氮原子的孤对电子。

[0037] 用于所述掺杂的空穴传输层和/或共同空穴传输层的空穴传输基质材料的适合的化合物选自已知的空穴传输基质(HTM),例如选自三芳基胺化合物。用于所述掺杂的空穴传输材料的HTM可以是包含离域电子的共轭体系的化合物,其中所述共轭体系包含至少两个叔胺氮原子的孤对电子。实例是N4,N4'-二(蔡-1-基)-N4,N4'-二苯基-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺(HT1)和N4,N4,N4'',N4''-四([1,1'-联苯]-4-基)-[1,1':4',1''-联三苯]-4,4''-二胺(HT4)。联三苯二胺HTM的合成描述在例如W02011/134458 A1、US 2012/223296 A1或W02013/135237 A1中;1,3-亚苯基二胺基质描述在例如W0 2014/060526 A1中。这些文献通过

参考并入本文。许多三芳基胺HTM是可商购的。

[0038] 所述OLED显示器的发光层可以包含多个子区域,每个所述子区域被指派给来自于所述多个像素的像素之一。对应于显示器的发射层的子区域的各个像素的发光层,优选地不触碰相邻像素的发光层。在显示器制造过程中,包含各个像素的EML的有机层可以通过已知方法形成图案,例如通过细金属掩蔽(FMM)、激光诱导热成像(LITI)和/或在顶部发射、底部发射或底部发射微腔中的喷墨印刷(IJP)(参见例如Chung等,(2006),70.1:特邀报告:大尺寸全彩色AMOLED TV:进展和问题(Large-Sized Full Color AMOLED TV:Advancements and Issues),SID Symposium Digest of Technical Papers,37:1958-1963.doi:10.1889/1.2451418;Lee等,(2009),53.4:使用LTPS-TFT和RGB FMM的31英寸全HD AMOLED TV的开发(Development of 31-Inch Full-HD AMOLED TV Using LTPS-TFT and RGB FMM),SID Symposium Digest of Technical Papers,40:802-804.doi:10.1889/1.3256911)。可以提供RGB布局。

[0039] 对于所述多个OLED像素来说,可以由提供在所述多个OLED像素的有机层堆叠物中的电子传输层形成共同电子传输层。

[0040] 所述共同电子传输层可以包含有机电子传输基质(ETM)材料。此外,所述共同电子传输层可以包含一种或多种n-掺杂剂。用于ETM的适合的化合物含有芳香族或杂芳族结构组成部分,正如在例如文献EP1970371 A1或W02013/079217 A1中所公开的。

[0041] 所述阴极可以由具有低的功函数的金属或金属合金制成。由TCO制成的透明阴极在本领域中也是公知的。

[0042] 所述有机层堆叠物可以由分子量小于2000g/mol的有机化合物制成。在可替代实施方式中,所述有机化合物可以具有小于1000g/mol的分子量。

[0043] 实施方式描述

[0044] 下面将参考附图,以举例的方式进一步详细地描述其他实施方式。在所述附图中示出了:

[0045] 图1:有源OLED显示器的示意图,所述显示器具有多个OLED像素,

[0046] 图2:电流密度随电压变化的图形表述,分别对应于根据表2第1行的比较例1的参比器件(实心正方形)和根据表2第2行的器件(空心正方形);

[0047] 图3:量子效率随电流密度变化的图形表述,分别对应于根据表2第1行的比较例1的参比器件(实心正方形)和根据表2第2行的器件(空心正方形);

[0048] 图4:亮度随时间变化的图形表述,分别对应于根据表2第1行的比较例1的参比器件(实心正方形)和根据表2第2行的器件(空心正方形);以及

[0049] 图5:正向电压随时间变化的图形表述,分别对应于根据表2第1行的比较例1的参比器件(实心正方形)和根据表2第2行的器件(空心正方形)。

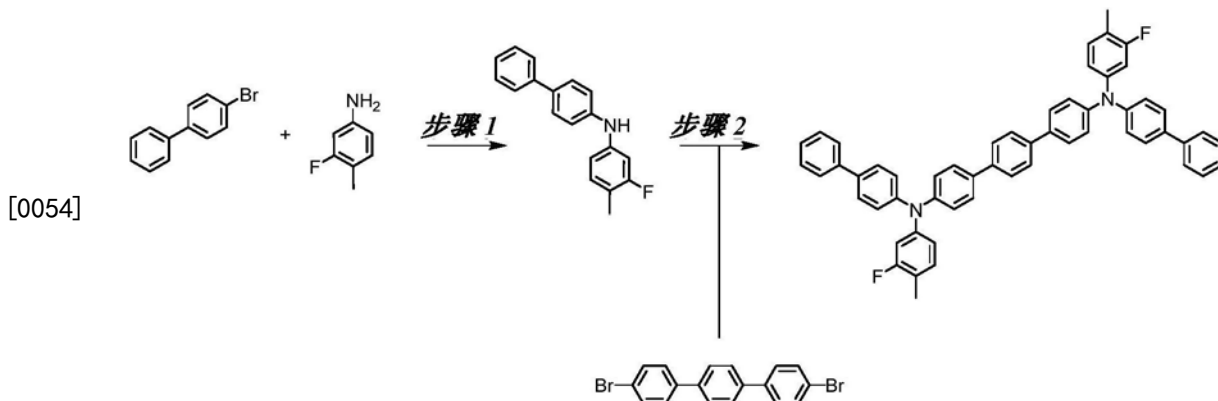
[0050] 图1示出了有源OLED显示器1的示意图,其具有提供在OLED显示器1中的多个OLED像素2、3、4。在OLED显示器1中,每个像素2、3、4提供有阳极2a、3a、4a,其被连接到驱动电路(未示出)。能够充当驱动电路用于有源矩阵显示器的各种不同设备在本领域中是已知的。在一个实施方式中,阳极2a、3a、4a由TCO例如ITO制成。

[0051] 阴极6被提供在有机堆叠物顶上,所述有机堆叠物包含电掺杂的空穴传输层(HTL)7、电子阻挡层(EBL)5、具有指派给像素2、3、4并被分开地提供在电子传输层(ETL)9中的子

区域2b、3b、4b的发光层(EML)。例如,子区域2b、3b、4b可以提供用于颜色显示的RGB组合(R-红色,G-绿色,B-蓝色)。通过经阳极2a、3a、4a和阴极6向像素2、3、4施加单个驱动电流,显示器像素2、3、4被独立地运行。

[0052] 合成实例

[0053] HT3的合成



[0055] 步骤1:N-(3-氟-4-甲基苯基)-[1,1'-联苯]-4-胺的合成

[0056] 将4-溴联苯(20.0g,85.8mmol)、3-氟-4-甲基苯胺(11.3g,90.1mmol)、Pd(OAc)₂(578mg,2.57mmol,3mol.%)、2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘(BINAP)2.40g,3.86mmol,4.5mol.%)和Cs₂CO₃(39.13g,0.12mol,1.4eq.)在氮气气氛下装入烧瓶中。将所述固体悬浮在无水1,4-二噁烷中,并将所述悬液在125℃下回流22h。在冷却至室温后,将它在硅土上过滤并将滤垫用二氯甲烷清洗。将滤液蒸发至干并通过层析进行纯化(二氧化硅,用己烷/二氯甲烷2:1洗脱,在相应的TLC系统中的R_f为0.35)。产物被分离成两个主要级分:(-1)7.55g(32%得率),根据HPLC纯度为99.73%;(-2)3.75g(16%得率),根据HPLC纯度为99.33%。将两个级分混合在一起用于下一步骤。

[0057] ¹H NMR(CD₂Cl₂,400MHz):7.58(2H,dd,J=8.24和1.10Hz),7.54(2H;m-AB;J=8.57Hz),7.43(2H,t,J=7.75Hz),7.31(2H,t,J=7.38Hz),7.14(2H;m-AB;J=8.57Hz),7.09(1H,t,J=8.47Hz),6.81(2H,m),5.86(1H,bs),2.22(3H,s)ppm。

[0058] ¹³C NMR(CD₂Cl₂,100MHz):164.18,163.29,161.36,143.03,142.95,142.86,141.21,134.34,132.43,132.37,129.31,128.44,127.22,126.95,118.42,117.52,117.38,114.02(d,J=2.93Hz),105.10,104.89,14.12(d,J=3.24Hz)ppm。

[0059] 步骤2:N₄,N₄'-二([1,1'-联苯]-4-基)-N₄,N₄'-双(3-氟-4-甲基苯基)-[1,1':4',1''-联三苯]-4,4''-二胺的合成

[0060] 将4,4''-二溴-1,1':4',1''-联三苯(7.33g,18.9mmol)、N-(3-氟-4-甲基苯基)-[1,1'-联苯]-4-胺(11.0g,39.7mmol,2.16eq.)、Pd(dba)₂(217mg,0.57mmol,2.0mol%)、PtBu₃(115mg,0.57mmol,2.0mol%)和KOtBu(6.36g,56.7mmol,3.0eq.)在氮气气氛下装入烧瓶中。将所述固体悬浮在无水甲苯中,并将所述悬液在80℃下回流22h。在冷却至室温后,将它在硅土上过滤,将滤垫用四氢呋喃大量清洗,并将滤液蒸发至干。将得到的固体在回流甲醇(150mL)中研磨20min,并将所述悬液热过滤,在干燥后得到14.9g标题化合物(98.9%得率),根据HPLC纯度为98.92%。然后将产物升华以得到黄色无定形固体,根据HPLC纯度为99.51%。

[0061] 元素分析:C 85.88% (理论值为86.13%), H 5.60% (理论值为5.42%), N 3.61% (理论值为3.59%)。

[0062] 玻璃化转变开始: $T_g=114^{\circ}\text{C}$ (来自于DSC 10K/min), 未观察到熔化峰。

[0063] 器件实例

[0064] 比较例1

[0065] 在提供有透明ITO阳极(厚度为90nm)的玻璃衬底上,通过下述层的后续真空沉积来制备符合现有技术的有源OLED显示器:p-掺杂的HTL(10nm,掺杂有8wt. %PD2的HT1);EBL(HT1,120nm);荧光EML(ABH113:NUBD370,来自于FC Co.Ltd.,Korea,20nm,97:3wt. %);ETL(ET1:LiQ,36nm,50:50wt. %);以及阴极(铝,100nm)。获得的结果提供在表2第1行中。

[0066] 工作例1

[0067] 使用由掺杂有3wt. %PD2的HT2制成的p-掺杂的HTL重复比较例1。获得的结果提供在表2第2行中。

[0068] 工作例2

[0069] 使用HT3代替HT2重复工作例1。获得的结果提供在表2第3行中。

[0070] 工作例3

[0071] 使用由掺杂有7wt. %PD2的HT4制成的p-掺杂的HTL重复比较例1。获得的结果提供在表2第4行中。

[0072] 比较例2

[0073] 使用HT1代替HT2或HT3重复工作例1和2。获得的结果提供在表2第5行中。

[0074] 表1

[0075]

化合物	结构
HT1 N,N'-二-1-萘基-N,N'-二苯基-[1,1':4',1''-联三苯]-4,4''-二胺 (CAS 139255-16-6)	
HT2 N3,N5-二([1,1'-联苯]-4-基)-N3,N5-双(4-(叔丁基)苯基)-3'-三氟甲基-[1,1'-联苯]-3,5-二胺 (CAS 1602531-85-0)	
HT3 N4,N4''-二([1,1'-联苯]-4-基)-N4,N4''-双(3-氟-4-甲基苯基)-[1,1':4',1''-联三苯]-4,4''-二胺	
HT4 N3,N3'-双([1,1'-联苯]-4-基)-N3,N3'-二苯基-[1,1'-联苯]-3,3'-二胺 (CAS 1242056-42-3)	
PD2 2,2',2''-(环丙烷-1,2,3-三叉)-三[2-(4-氰基全氟苯基)-乙腈] (CAS1224447-88-4)	
ET1 2-(4-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑 (CAS 561064-11-7)	
LiQ 8-羟基喹啉锂 (CAS 850918-68-2)	

[0076] 表2

[0077]

HTM1 (HTL)	HOMO (eV)	μ_0 [10^{-7} cm^2/Vs]	HTL 电导率 [10^{-6} S/m]	HTL p-掺杂剂 浓度 (wt.%)	HOMO EBL (eV)	在15 mA/cm^2 下的电压 [V]	在15 mA/cm^2 下的QE %	在15 mA/cm^2 下 的LT97 h	在15 mA/cm^2 下的电压 升高
HT1	-5.25	7180	7630	8	-5.25	4.230	6.29	46	否
HT2	-5.20	2.32	4.71	3	-5.25	4.290	6.49	40	否
HT3	-5.28	2520	165	3	-5.25	4.139	6.36	55	否
HT4	-5.33	2.32	60	7	-5.25	4.30	6.40	40	否
HT1	-5.25	7180	177	3	-5.25	4.493	6.50	-	是

[0078] 下面,对于表2中使用的术语提供进一步解释。

[0079] 术语“HOMO”是指从溶液中的分子的循环伏安法推演的最高占据分子轨道能级,并且用针对真空的物理绝对标度来表示,所述真空被取为零能级。给出的HOMO能级按照方程 $E_{\text{HOMO}} = -q \cdot V_{\text{cv}} - 4.8 \text{ eV}$,从氧化还原电势 V_{cv} (通过如下规定的循环伏安法 (CV) 测量,并用取标准氧化还原对二茂铁盐/二茂铁 (Fc^+/Fc) 的电势等于零的标度来表示) 来计算,其中 q 表示电子的电荷 ($1e$)。

[0080] 氧化还原电势可以通过循环伏安法,使用例如电势恒定装置Metrohm PGSTAT30和软件MetrohmAutolab GPES,在室温下测定。对特定化合物给出的氧化还原电势,在测试物质的氩气脱气的无水0.1MTHF (四氢呋喃) 溶液中,在氩气气氛下测量,其中在铂工作电极之间具有0.1M四丁基六氟磷酸铵支持电解质,使用由氯化银覆盖的银丝构成并直接浸泡在测量溶液中的Ag/AgCl假标准电极 (Metrohm银杆电极),并使用100mV/s的扫描速率。在所述测量中,第一次运行在工作电极上设定的最宽电势范围内进行,然后在后续运行中适当调整范围。最后三次运行在添加作为标准品的二茂铁 (浓度为0.1M) 的情况下进行。对应于所研究的化合物的阴极和阳极峰的电势的平均值,在减去对标准的 Fc^+/Fc 氧化还原对观察到的阴极和阳极电势的平均值后,最终得到上面报告的值。所有研究的化合物以及报道的比较性化合物显示出定义明确的可逆的电化学行为。或者,可以使用二氯甲烷作为溶剂。

[0081] 一种简单规则常常被用于将氧化还原电势分别转变成电子亲和势 (EA) 和电离电势 (IP): $\text{IP (单位为 eV)} = 4.84 \text{ eV} + e \cdot E_{\text{ox}}$ (其中 E_{ox} 以相对于二茂铁/二茂铁盐 (Fc/Fc^+) 的伏特给出) 和 $\text{EA (单位为 eV)} = 4.84 \text{ eV} + e \cdot E_{\text{red}}$ (E_{red} 以相对于 Fc/Fc^+ 的伏特给出) (参见B.W.D' Andrade, Org. Electron. 6, 11-20 (2005)), e 是元电荷。尽管不完全正确,但常用做法是使用术语“HOMO的能量” $E(\text{HOMO})$ 和“LUMO的能量” $E(\text{LUMO})$ 分别作为电离能和电子亲和势的同义词 (Koopmans定理)。

[0082] 术语“ μ_0 ”是指零场迁移率。迁移率在导纳谱中从电容相对于频率的迹线确定,并在下述参考文献中详细描述:Nguyen等,通过导纳谱测定有机器件中的载荷子传输:应用于 α -NPD中的空穴迁移率 (Determination of charge-carrier transport in organic devices by admittance spectroscopy: Application to hole mobility in α -NPD.), Physical Review B 75.7 (2007):075307。

[0083] 用于空穴迁移率测量的器件具有ITO (100nm) /HT1:PD2 (10nm) /评估的HTM (700nm) /HT1:PD2 (10nm) /Au (10nm) /Al (100nm) 的层结构。提供10nm的HT1:PD2 (重量比为90:10) 空穴注入层是为了确保与ITO阳极和Au/Al阴极的欧姆接触。几何电容的测量使用上面给出的没有HIL的样品来进行。使用下述条件和参数:室温,幅度:20mV,频率:110Hz至2MHz。适当地选择电压范围,以允许在10至50mA/cm²范围内的相关电流密度下进行迁移率估算。

[0084] “电导率”一列是指通过在例如WO 2013/135237 A1中描述的标准的四点方法在包含浓度在表2的下一列中给出的PD2掺杂剂的所选基质的薄膜上测量的电导率。将准备用于电导率测量的薄膜真空沉积在覆盖有ITO接触层的玻璃衬底上;在室温下估算电导率。

[0085] QE表示量子效率;LT97表示在给定电流密度下运行的器件的亮度改变不超过其初始值的3%的时间跨度。“电压升高”是OLED的另一个重要运行特征。在恒定电流下运行的稳定器件中,电压保持恒定。如果在所需寿命期间测试器件中的电压升高超过其初始值的5%,则这是所测试的材料使所述器件不稳定的迹象。

[0086] 图2至5显示了本文提出的OLED允许抑制显示器中的串扰,具有与比较例1的现有技术OLED相同的性能,所述现有技术OLED包含氧化还原掺杂的HTL,其具有比工作例1至3的HTL明显更高的电导率。据推测,本公开的显示器显示出受抑制的串扰,这是由于氧化还原掺杂的电掺杂的空穴传输层具有足够的掺杂剂浓度,仍允许良好的器件稳定性和良好的电荷从阳极的注入和/或注入到相邻有机层中,但由于低的载荷子迁移率和/或低的实际载荷子浓度而具有明显更低的电导率。

[0087] 正如在比较例2中所做的,降低包含空穴迁移率高于 $5 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 的HT1基质的现有技术OLED中的电导率的尝试,产生了缺少必要的运行稳定性的器件。这些结果令人吃惊地显示,足够浓度的氧化还原p-掺杂剂不仅对于保持良好电压,而且对于器件稳定性也是重要的。此外还证实,尽管包含与氧化还原p-掺杂剂相组合的具有低的空穴迁移率(低于 $5 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$)的基质的HTL的电导率低,但这些基质令人吃惊地允许构造与包含高电导率HTL的现有技术器件相比具有相等或更好的电压和其他性能参数的OLED,其中显著的优点在于如果在包含由多个像素共享的共同HTL的现有技术显示器中被用作像素,由于其低电导率的HTL,本发明的OLED显著抑制像素串扰。

[0088] 在上面的描述和权利要求书中分开地和以任何组合形式公开的特点,可以是以多种多样的形式实现本公开的各种情况的原材料。

[0089] 在整个本申请中使用的关键符号和缩略词:

[0090] CV 循环伏安法

[0091] DSC 差示扫描量热术

[0092] EBL 电子阻挡层

[0093] EIL 电子注入层

[0094] EML 发射层

[0095] eq. 当量

[0096] ETL 电子传输层

[0097] ETM 电子传输基质

[0098] Fc 二茂铁

- [0099] Fc^+ 二茂铁盐
- [0100] HBL 空穴阻挡层
- [0101] HIL 空穴注入层
- [0102] HOMO 最高占据分子轨道
- [0103] HPLC 高效液相色谱
- [0104] HTL 空穴传输层
- [0105] p-HTL p-掺杂的空穴传输层
- [0106] HTM 空穴传输基质
- [0107] ITO 铟锡氧化物
- [0108] LUMO 最低未占分子轨道
- [0109] mol.% 摩尔百分数
- [0110] NMR 核磁共振
- [0111] OLED 有机发光二极管
- [0112] OPV 有机光伏器件
- [0113] QE 量子效率
- [0114] R_f 在TLC中的滞留系数
- [0115] RGB 红-绿-蓝
- [0116] TCO 透明导电氧化物
- [0117] TFT 薄膜晶体管
- [0118] T_g 玻璃化转变温度
- [0119] TLC 薄层层析
- [0120] wt.% 重量百分数。

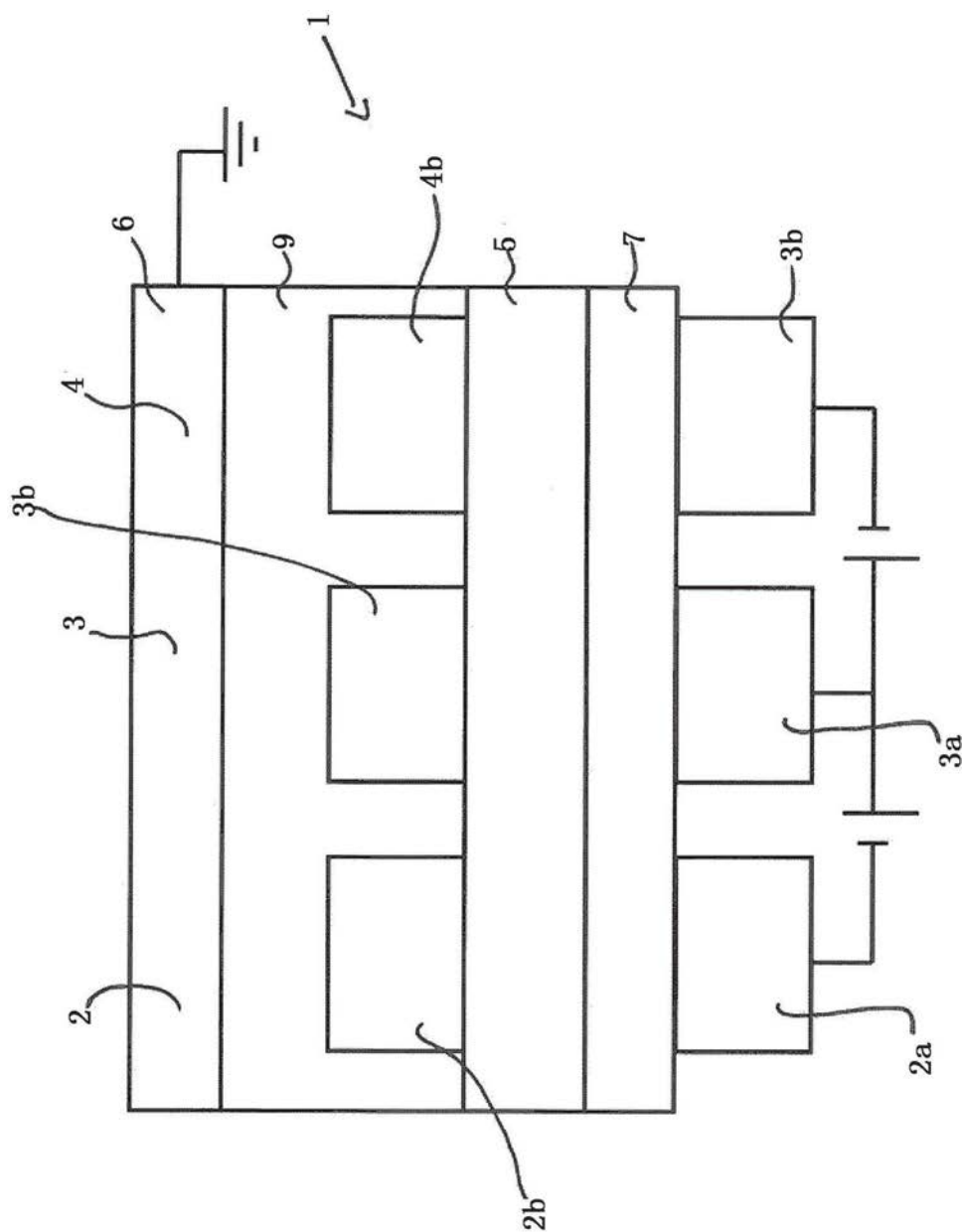


图1

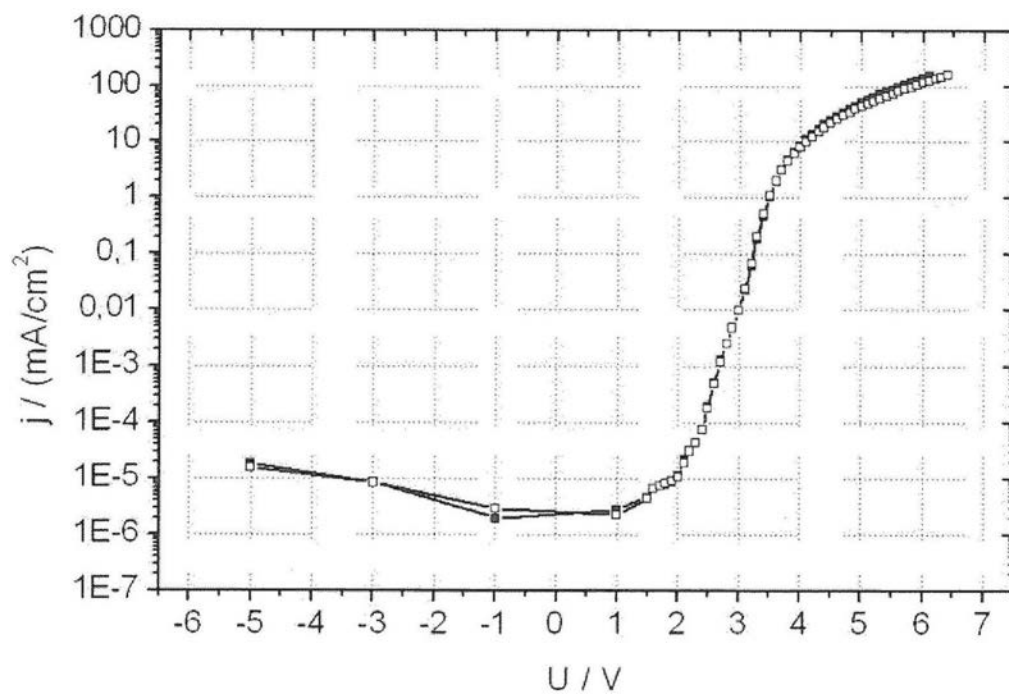


图2

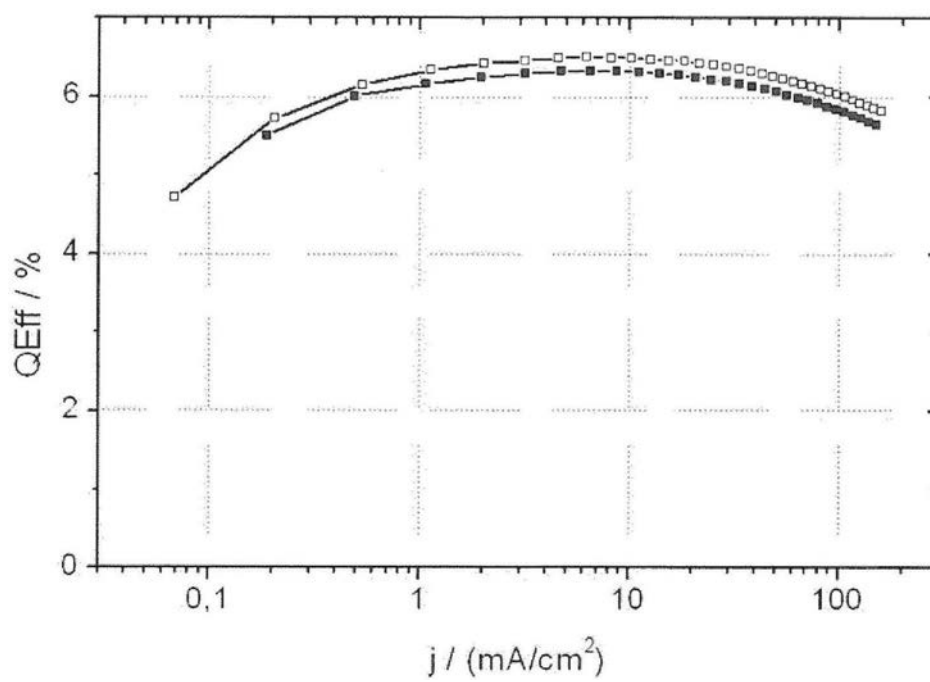


图3

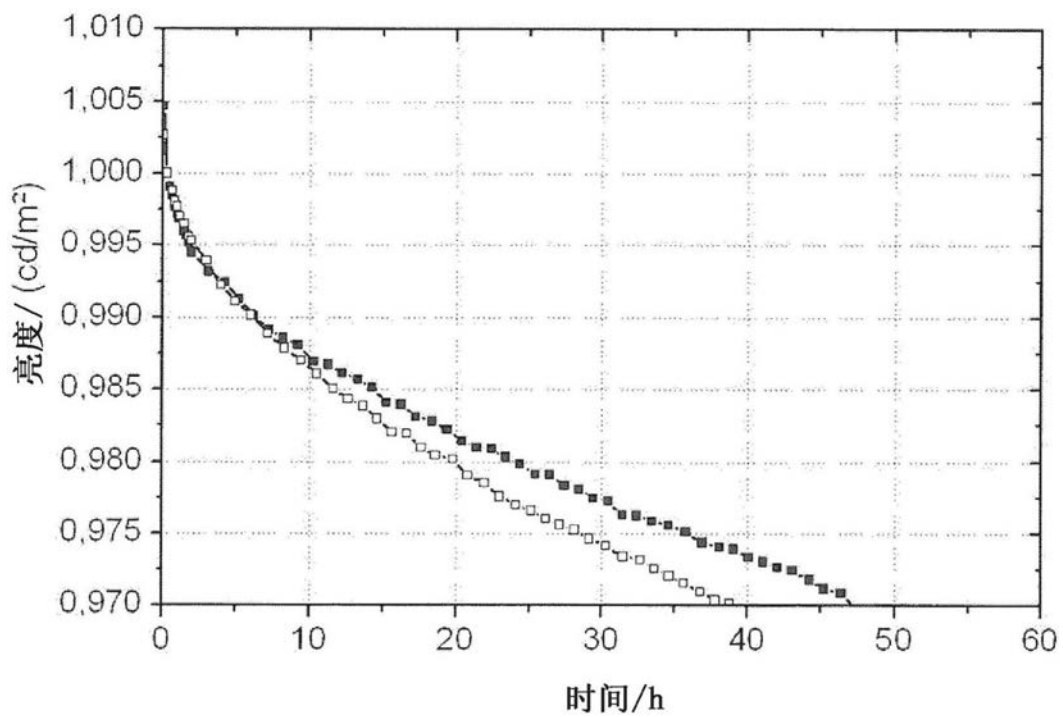


图4

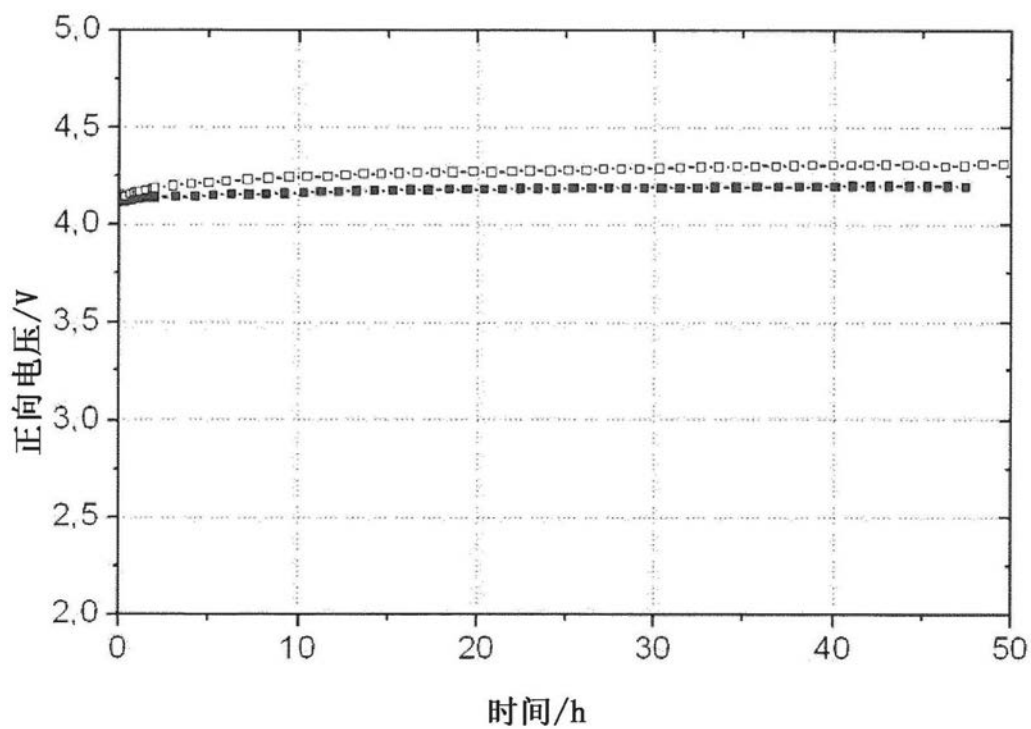


图5

专利名称(译)	有源OLED显示器、运行有源OLED显示器的方法和化合物		
公开(公告)号	CN107148674A	公开(公告)日	2017-09-08
申请号	CN201580053032.0	申请日	2015-09-30
[标]申请(专利权)人(译)	诺瓦莱德公开股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	诺瓦尔德股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	诺瓦尔德股份有限公司		
[标]发明人	卡斯滕洛特 托马斯罗泽诺 马丁克勒 迈克策尔纳 安德烈亚斯哈尔迪 托比亚斯坎茨勒		
发明人	卡斯滕·洛特 托马斯·罗泽诺 马丁·克勒 迈克·策尔纳 安德烈亚斯·哈尔迪 托比亚斯·坎茨勒		
IPC分类号	H01L27/32 H01L51/50		
CPC分类号	H01L27/3211 H01L51/0059 H01L51/506 G09G3/3225 H01L51/5004 H01L51/5096 C07C211/56		
代理人(译)	杨青		
优先权	2014187061 2014-09-30 EP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种有源OLED显示器，其包含多个OLED像素，每个所述OLED像素包含阳极、阴极和有机层堆叠物，其中所述有机层堆叠物被提供在所述阴极与所述阳极之间并与二者相接触，并包含电子传输层、空穴传输层和提供在所述空穴传输层与电子传输层之间的发光层，所述显示器还包含驱动电路，其被构造成分开地驱动所述多个OLED像素的像素，其中对于所述多个OLED像素来说，由提供在所述多个OLED像素的有机层堆叠物中的空穴传输层形成共同空穴传输层，所述共同空穴传输层包含空穴传输基质材料和至少一种电子p-掺杂剂，并且所述空穴传输材料的电导率低于 $1 \times 10^{-3} \text{S.m}^{-1}$ 并高于 $1 \times 10^{-8} \text{S.m}^{-1}$ 。

