



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102131892 A

(43) 申请公布日 2011. 07. 20

(21) 申请号 200980132736. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 07. 23

C09K 11/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08F 26/00 (2006. 01)

0813656. 6 2008. 07. 25 GB

H05B 33/14 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 02. 23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2009/001832 2009. 07. 23

(87) PCT申请的公布数据

W02010/010356 EN 2010. 01. 28

(71) 申请人 剑桥显示技术有限公司

地址 英国剑桥

申请人 萨美甚株式会社

(72) 发明人 A·施托伊德尔 T·庞兹

(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 11038

代理人 杨勇

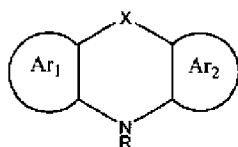
权利要求书 5 页 说明书 15 页 附图 1 页

(54) 发明名称

电致发光材料和光学器件

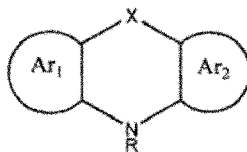
(57) 摘要

包含以下结构单元 (1) 的电致发光材料：
其中 X 选自 NR、O、S、SO、SO₂、CR₂、PR、POR、BR、
SiR₂；其中 R 是取代基并且 Ar¹和 Ar²包含芳香
环；并且其中 Ar¹或 Ar²稠合到进一步的芳基体
系 Ar³。光学器件包含用于注入正电荷子的第一
电极，用于注入负电荷子的第二电极，以及位于第
一和第二电极之间并包含该电致发光材料的层。



(1)

1. 包含以下重复单元的电致发光聚合物：



其中 X 选自 NR、O、S、SO、SO₂、CR₂、PR、POR、BR、SiR₂；

其中 R 是取代基并且 Ar¹ 和 Ar² 包含芳香环；并且

其中 Ar¹ 或 Ar² 稠合到进一步的芳基体系 Ar³。

2. 根据权利要求 1 的电致发光聚合物，其中 Ar¹ 和 Ar² 中的另一个稠合到第二个进一步的任选取代的芳基体系 Ar⁴。

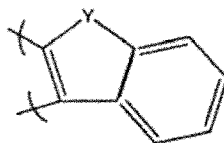
3. 根据权利要求 1 或 2 的电致发光聚合物，其中 Ar¹ 和 / 或 Ar² 包含苯基基团。

4. 根据权利要求 1、2 或 3 任一项的电致发光聚合物，其中 R 选自氢、烷基、烷氧基或芳基。

5. 根据权利要求 2 至 4 任一项的电致发光聚合物，其中 Ar³ 和 Ar⁴ 包含相同的芳基体系。

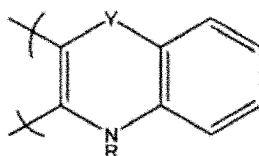
6. 根据权利要求 1 至 5 任一项的电致发光聚合物，其中该重复单元不具有对称性。

7. 根据以上权利要求任一项的电致发光聚合物，其中 Ar³ 和 / 或 Ar⁴，如果存在，包含以下结构：



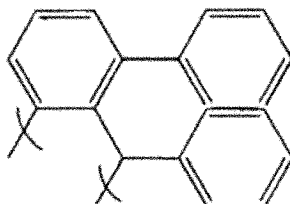
其中 Y 选自 NR、O、S、SO、SO₂、CR₂、PR、POR、BR、SiR₂。

8. 根据权利要求 1 至 6 任一项的电致发光聚合物，其中 Ar³ 和 / 或 Ar⁴，如果存在，包含以下结构：

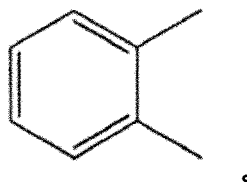


其中 Y 选自 NR、O、S、SO、SO₂、CR₂、PR、POR、BR、SiR₂。

9. 根据权利要求 1 至 7 任一项的电致发光聚合物，其中 Ar³ 和 / 或 Ar⁴，如果存在，包含以下结构：



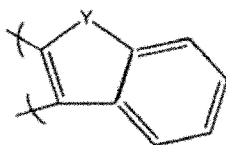
10. 根据以上权利要求任一项的电致发光聚合物，其中 Ar³ 和 / 或 Ar⁴，如果存在，包含以下结构：



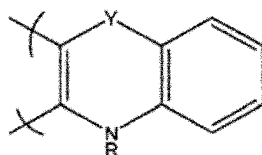
11. 根据以上权利要求任一项的电致发光聚合物,其中 Ar^3 或者存在时的 Ar^4 可以稠合并进一步共轭到第三个进一步的任选取代的芳基体系 Ar^5 。

12. 根据权利要求 11 的电致发光聚合物,其中 Ar^3 和 Ar^4 中的另一个可以稠合并共轭到第四个进一步的任选取代的芳基体系 Ar^6 。

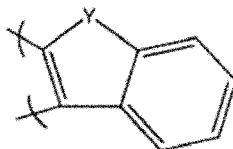
13. 根据权利要求 11 或 12 之一的电致发光聚合物,其中 Ar^5 和 / 或 Ar^6 , 如果存在, 包含以下结构:



14. 根据权利要求 13、14 或 15 任一项的电致发光聚合物,其中 Ar^5 和 / 或 Ar^6 , 如果存在, 包含以下结构:

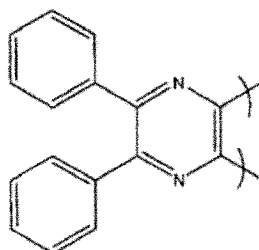


15. 根据权利要求 1 至 3 任一项的电致发光聚合物,其中 Ar^3 包含以下结构:



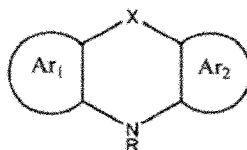
其中 Y 选自 NR、O、S、SO、SO₂、CR₂、PR、POR、BR、SiR₂。

16. 根据权利要求 1 至 3 任一项的电致发光聚合物,其中 Ar^3 包含以下结构:



17. 以上权利要求任一项中所述的聚合物,其中该聚合物是共轭聚合物。

18. 用于制备以上权利要求任一项中所述聚合物的单体,其包含具有以下结构的化合物:



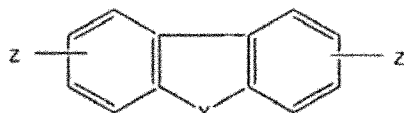
其中 X 选自 NR、O、S、SO、SO₂、CR₂、PR、POR、BR、SiR₂;

其中 R 是取代基并且 Ar^1 和 Ar^2 包含芳香环 ; 并且

其中 Ar^1 或 Ar^2 稠合到进一步的芳基体系 Ar^3 , 其中至少一个芳基体系被一个或者多个反应性基团 Z 取代。

19. 根据权利要求 18 的单体, 其中反应性基团之一或者全部包含卤化物、硼酸酯或者硼酸基团。

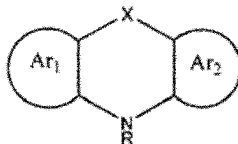
20. 电致发光聚合物, 其包含根据权利要求 18 或 19 的单体与具有以下结构的第二单体的共聚物 :



21. 电致发光聚合物, 其包含少于 20mol% 的所述第二单体。

22. 光学器件, 该器件包含用于注入正载荷子的第一电极, 用于注入负载荷子的第二电极, 以及位于第一和第二电极之间并包含根据权利要求 1 至 16、20 或 21 任一项的电致发光化合物的层。

23. 包含以下结构的电致发光化合物的发光波长的调整方法 :

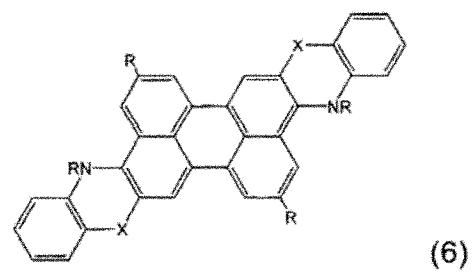
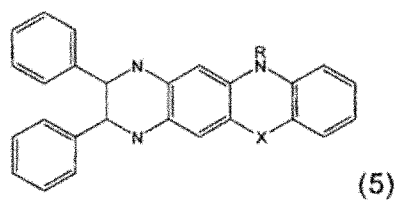
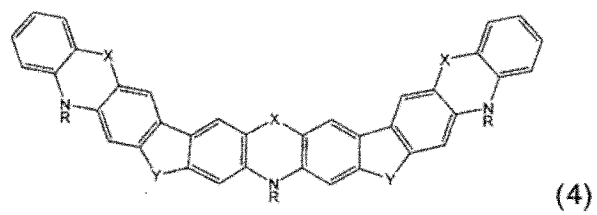
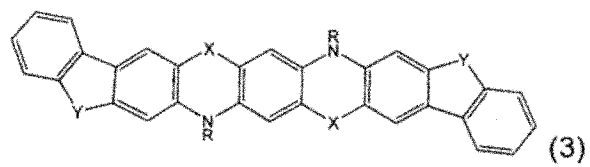
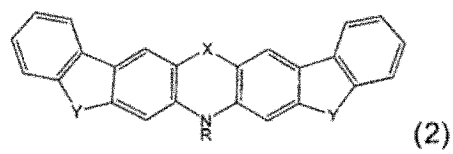
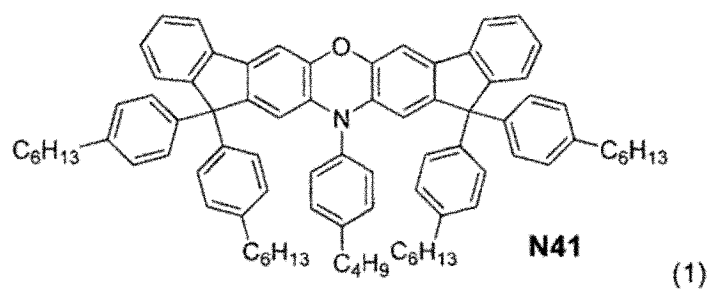


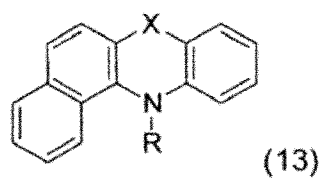
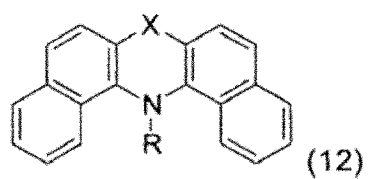
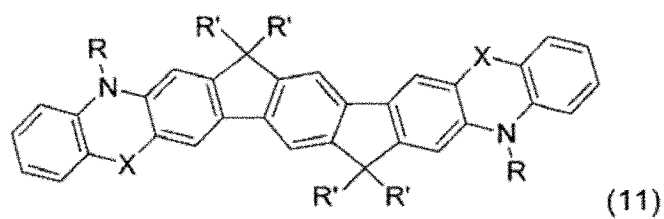
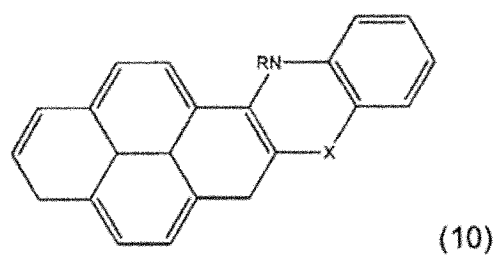
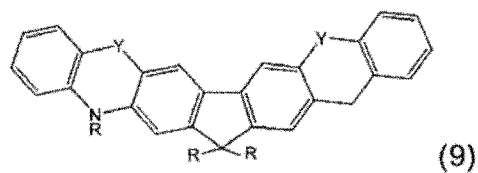
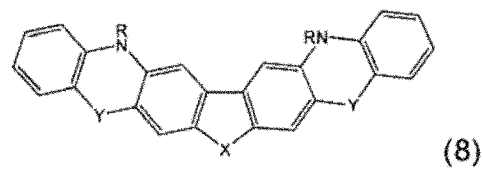
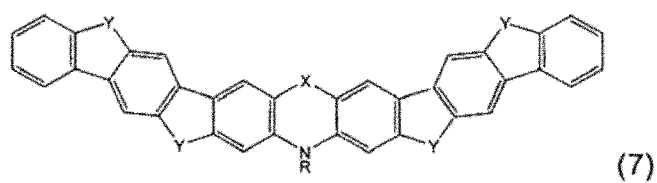
其中 X 选自 NR、O、S、SO、SO₂、CR₂、PR、POR、BR、SiR₂,

其中 Ar^1 和 Ar^2 包含芳基并且其中 R 包含任选取代的烷基或芳基, 并且

其中该方法包括将一个或者多个进一步的芳基体系稠合到 Ar^1 和 Ar^2 之一或者两者上。

24. 用于发光器件的电致发光材料, 该材料包含下列任选取代的结构 1 至 13 之一 :





其中 X 和 Y 选自 NR、O、S、SO、SO₂、CR₂、PR、POR、BR、SiR₂，并且其中 R 选自氢、烷基、烷氧基或芳基。

电致发光材料和光学器件

技术领域

[0001] 本发明涉及用于光学器件的有机电致发光材料、它们的物理性能的控制以及包含它们的光学器件。

背景技术

[0002] 参见图 1, 根据本发明的电致发光器件的结构包括透明玻璃或塑料基片 1、氧化铟锡阳极 2 和阴极 4。在阳极 2 和阴极 4 之间提供电致发光层 3。

[0003] 在实际器件中, 电极的至少之一是半透明的, 以使得光可以被吸收 (在光响应器件的情况下) 或者发射 (在 OLED 的情况下)。在阳极透明的情况下, 它通常包含氧化铟锡。

[0004] 其它层可以位于阳极 2 和阴极 3 之间, 例如电荷传输层、电荷注入层或电荷阻挡层。

[0005] 特别地, 希望提供导电空穴注入层, 该导电空穴注入层由设置在阳极 2 和电致发光层 3 之间的掺杂的有机材料形成, 以帮助从阳极向一个或多个半导体聚合物层的空穴注入。掺杂的有机空穴注入材料的例子包括聚 (亚乙基二氧噻吩) (PEDT), US 5723873 和 US 5798170 中公开的聚苯胺, 和聚 (噻吩并噻吩)。示例的酸包括氟化磺酸、聚丙烯酸或 EP 0901176 和 EP 0947123 中公开的聚苯乙烯磺酸盐 (PSS) 掺杂的 PEDT, 例如 **Nafion®**。

[0006] 如果存在, 位于阳极 2 和电致发光层 3 之间的空穴传输层优选地具有小于或等于 5.5eV 的 HOMO 能级, 更优选大约 4.8-5.5eV。

[0007] 如果存在, 位于电致发光层 3 和阴极 4 之间的电子传输层优选地具有大约 3-3.5eV 的 LUMO 能级。

[0008] 电致发光层 3 可以单独由电致发光材料组成, 或者可以包含电致发光材料与一种或多种其它材料的组合。特别是, 电致发光材料可以与空穴和 / 或电子传输材料混合, 如例如 WO 99/48160 中所公开, 或者可以在半导体主体基质中包含发光掺杂剂。或者, 电致发光材料可以与电荷传输材料和 / 或主体材料共价键合。

[0009] 电致发光层 3 可以是图案化或非图案化的。包含非图案化层的器件可以用作例如照明光源。包含图案化层的器件可以为例如源矩阵显示器或者无源矩阵显示器。在有源矩阵显示器的情况下, 图案化电致发光层通常与图案化阳极层和非图案化阴极组合使用。在无源矩阵显示器的情况下, 阳极层由阳极材料的平行条形成, 电致发光材料和阴极材料的平行条与阳极材料垂直布置, 其中电致发光材料和阴极材料的条通常由光刻形成的绝缘材料的条分隔 (“阴极隔离物”)。

[0010] 用于层 3 中的合适的电致发光树枝状化合物包括带有树枝状基团的电致发光金属配合物, 例如 WO 02/066552 中所公开的。

[0011] 阴极 4 选自具有使电子可以注入电致发光层的功函数的材料。其它因素也影响阴极的选择, 例如阴极和电致发光材料之间的不利相互作用的可能性。阴极可以由单一材料例如铝层组成。或者, 它可以包含多种金属, 例如低功函数材料和高功函数材料的双层, 例如 WO 98/10621 中公开的钙和铝; WO 98/57381、Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634 和 WO

02/84759 中公开的单质钡 ;或者金属化合物的薄层,特别是碱金属或碱土金属的氧化物或氟化物,以帮助电子注入,例如 WO 00/48258 中公开的氟化锂或者 Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5), 2001 中公开的氟化钡。为了提供电子向器件中的有效注入,阴极优选具有小于 3.5eV、更优选小于 3.2eV、最优选小于 3eV 的功函数。

[0012] 阴极可以是不透明的或透明的。透明阴极对于有源矩阵器件特别有利,因为在这种器件中通过透明阳极的发光至少部分地被位于发光像素之下的驱动电路阻挡。透明阴极将包含电子注入材料层,该层足够薄以至于透明。通常,该层的横向传导率 (lateral conductivity) 将由于它薄而变得低。在这种情况下,电子注入材料层与透明导电材料例如氧化铟锡的较厚的层组合使用。

[0013] 将会理解,透明阴极器件不需要具有透明阳极 (当然,除非希望得到完全透明的器件),因此用于底部发光器件的透明阳极可以用反射材料层例如铝层代替或补充。透明阴极器件的实例公开于例如 GB 2348316 中。

[0014] 光学器件往往对水分和氧气敏感。因此,基片优选具有良好的阻隔性能以防止水分和氧气进入器件中。基片通常是玻璃,然而可以使用替代的基片,特别是在需要器件的柔性的情况下。例如,基片可以包含塑料,例如在 US 6268695 中,其中公开了塑料与阻隔层交替的基片,或者包含 EP0949850 中公开的薄玻璃和塑料的叠层。

[0015] 器件优选使用密封物 (未示出) 封装以防止水分和氧气进入。合适的密封物包括玻璃片,具有合适的阻隔性能的膜例如 WO 01/81649 中公开的聚合物和电介质的交替叠层,或者例如 WO 01/19142 中公开的密封容器。可以在基片和密封物之间设置吸气材料,该材料用于吸收可渗透过基片或密封物的任何大气水分和 / 或氧气。

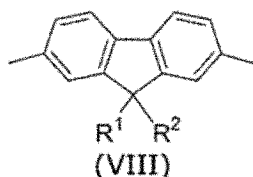
[0016] 图 1 的实施方案说明了通过首先在基片上形成阳极然后沉积电致发光层和阴极而形成的器件,然而将会理解,本发明的器件也可以通过首先在基片上形成阴极然后沉积电致发光层和阳极而形成。

[0017] 合适的电致发光和 / 或电荷传输聚合物包括聚 (亚芳基亚乙烯基) 类,例如聚 (对亚苯基亚乙烯基) 和聚亚芳基。

[0018] 聚合物优选包含选自亚芳基重复单元的第一重复单元,所述亚芳基重复单元如例如 Adv. Mater. 200012(23) 1737-1750 及其中的参考文献所公开。示例性的第一重复单元包括 :J. Appl. Phys. 1996, 79, 934 中公开的 1,4- 亚苯基重复单元 ;EP 0842208 中公开的茚重复单元 ;公开于例如 Macromolecules 2000, 33(6), 2016-2020 中的茚并茚重复单元 ;以及公开于例如 EP 0707020 中的螺茚重复单元。这些重复单元中的每个任选地被取代。取代基的实例包括增溶基团例如 C₁₋₂₀ 烷基或烷氧基 ;吸电子基团例如氟、硝基或氰基 ;以及用于提高聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 的取代基。

[0019] 特别优选的聚合物包括任选取代的 2,7- 联茚,最优选式 VIII 的重复单元 :

[0020]



[0021] 其中 R¹ 和 R² 独立地选自氢或任选取代的烷基、烷氧基、芳基、芳基烷基、杂芳基和

杂芳基烷基。更优选地, R^1 和 R^2 至少之一包含任选取代的 C_4-C_{20} 烷基或芳基。

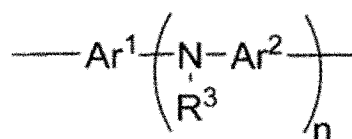
[0022] 根据聚合物用于器件的哪一层中以及共重复单元 (co-repeat units) 的性质, 包含第一重复单元的聚合物可以提供空穴传输功能、电子传输功能和发光功能中的一种或多种。

[0023] 特别是:

[0024] - 该第一重复单元的均聚物, 例如 9,9-二烷基芴-2,7-二基的均聚物, 可以用于提供电子传输。

[0025] - 包含第一重复单元和三芳基胺重复单元的共聚物, 特别是包含式 (IX) 的重复单元:

[0026]

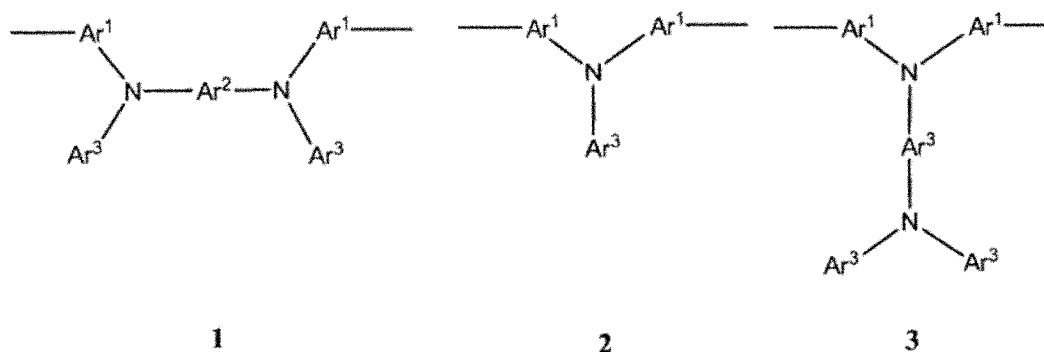


(IX)

[0027] 其中 Ar^1 和 Ar^2 是任选取代的芳基或杂芳基, n 大于或等于 1, 优选 1 或 2, 并且 R 是 H 或取代基, 优选取代基。R 优选是烷基或芳基或杂芳基, 最优选芳基或杂芳基。式 1 的单元中的任何芳基或杂芳基可以是取代的。优选的取代基包括烷基和烷氧基。式 1 的重复单元中的任何芳基或杂芳基可以通过直接键连接或者通过二价连接原子或基团连接。优选的二价连接原子和基团包括 O、S; 取代的 N; 以及取代的 C。

[0028] 满足式 (IX) 的特别优选的单元包括式 1 至 3 的单元:

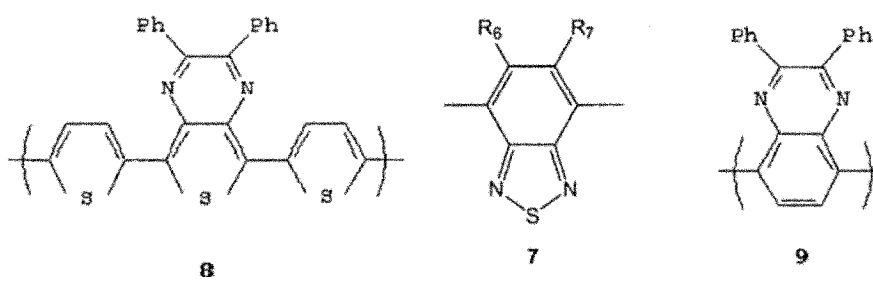
[0029]



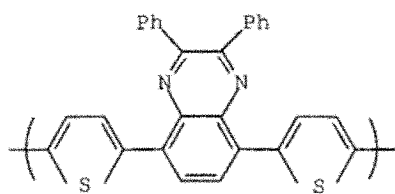
[0030] 其中 Ar^1 和 Ar^2 如上定义; 并且 Ar^3 是任选取代的芳基或杂芳基。如果存在, Ar^3 的优选取代基包括烷基和烷氧基。

[0031] - 包含第一重复单元和亚杂芳基重复单元的共聚物可以用于电荷传输或发光。优选的亚杂芳基重复单元选自式 7-21:

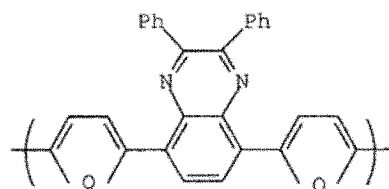
[0032]



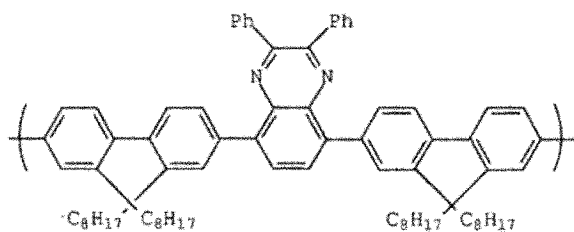
[0033]



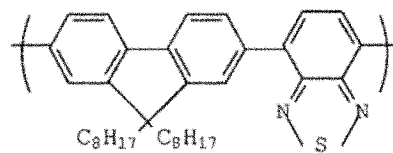
10



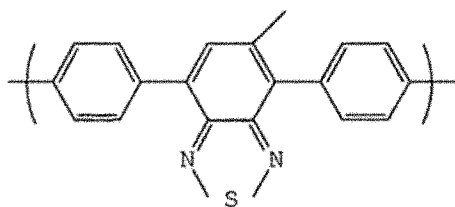
11



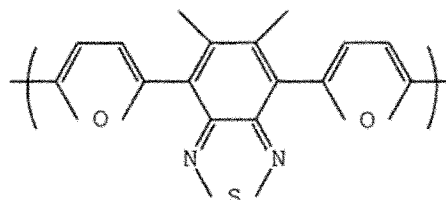
12



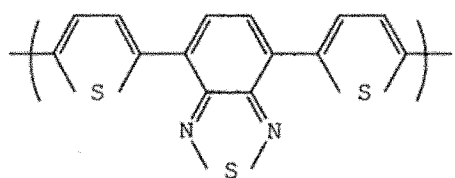
13



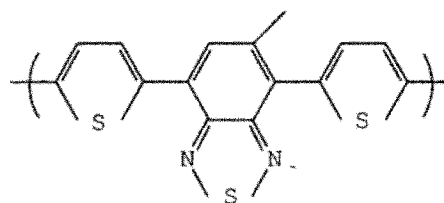
16



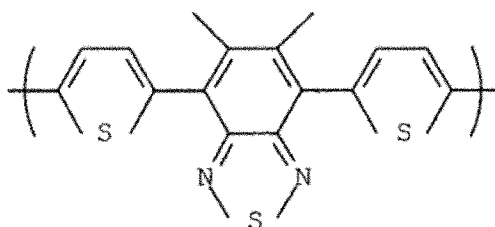
17



18

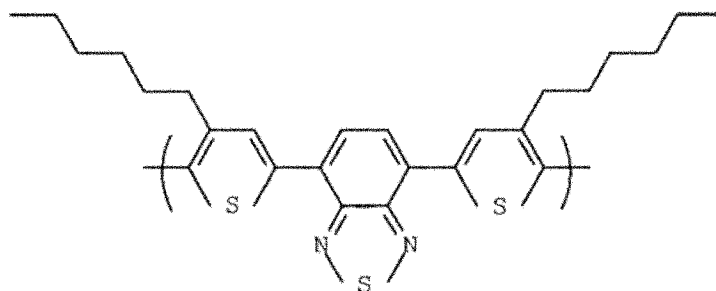


19



20

[0034]



21

[0035] 其中 R_6 和 R_7 是相同或不同的,并且各自独立地为氢或取代基,优选烷基、芳基、全氟烷基、硫代烷基、氰基、烷氧基、杂芳基、烷基芳基或芳基烷基。为了容易制备, R_6 和 R_7 优选是相同的。更优选地,它们是相同的并且各自是苯基。

[0036] 电致发光共聚物可以包含电致发光区域以及空穴传输区域和电子传输区域的至少之一,如例如 WO 00/55927 和 US 6353083 中所公开。如果仅提供了空穴传输区域和电子传输区域之一,那么电致发光区域也可以提供空穴传输和电子传输功能中的另一个。

[0037] 这样的聚合物中的不同区域可以根据 US 6353083 沿着聚合物主链提供,或者根据 WO 01/62869 作为聚合物主链的侧基。

[0038] 用于制备这些聚合物的优选方法为记载于例如 WO 00/53656 中的 Suzuki 聚合以及记载于例如 T.Yamamoto“Electrically Conducting AndThermally Stable-Conjugated Poly(arylene)s Prepared byOrganometallic Processes”,Progress in Polymer Science 1993,17,1153-1205 中的 Yamamoto 聚合。这些聚合技术均通过“金属插入”来进行,其中金属配合物催化剂的金属原子插入单体的离去基团和芳基之间。在 Yamamoto 聚合的情况下,使用镍配合物催化剂;在 Suzuki 聚合的情况下,使用钯配合物催化剂。

[0039] 例如,在通过 Yamamoto 聚合的线性聚合物的合成中,使用具有两个反应性卤素基团的单体。类似地,根据 Suzuki 聚合方法,至少一个反应性基团是硼衍生基团例如硼酸或硼酸酯,另一个反应性基团是卤素。优选的卤素是氯、溴和碘,最优选溴。

[0040] 因此,应当理解,在整个本申请中所说明的包含芳基的端基和重复单元可以衍生自带有合适的离去基团的单体。

[0041] Suzuki 聚合可以用于制备区域规整(regioregular)、嵌段和无规共聚物。特别是,当一个反应性基团是卤素且另一个反应性基团是硼衍生基团时,可以制备均聚物或无规共聚物。或者,当第一单体的两个反应性基团均为硼并且第二单体的两个反应性基团均为卤素时,可以制备嵌段或区域规整(特别是 AB)共聚物。

[0042] 作为卤化物的替代,能够参与金属插入的其它离去基团包括甲苯磺酸盐、甲磺酸盐和三氟甲磺酸盐。

[0043] 可以将单一聚合物或多种聚合物从溶液沉积以形成层 5。用于聚亚芳基类、特别是聚芳基的合适溶剂包括单烷基苯或多烷基苯,例如甲苯或二甲苯。特别优选的溶液沉积技术为旋涂和喷墨印刷。

[0044] 旋涂特别适合于其中不需要电致发光材料的图案化的器件——例如用于照明应用或者简单的单色分段显示器。

[0045] 喷墨印刷特别适合于高信息含量的显示器,特别是全彩显示器。OLEDs 的喷墨印刷

记载于例如 EP 0880303 中。

[0046] 其它溶液沉积技术包括浸涂、辊筒印刷和丝网印刷。

[0047] 如果通过溶液加工形成器件的多个层,那么本领域技术人员将会知晓防止相邻的层混杂的技术,例如通过在沉积下一层之前将本层交联,或者选择相邻的层的材料以使得形成这些层中的第一层的材料不溶于用于沉积第二层的溶剂。

[0048] “红光电致发光材料”指的是通过电致发光发射的辐射的波长在 600–750nm 范围内的有机材料,优选 600–700nm,更优选 610–650nm,最优选具有约 650–660nm 的发射峰。

[0049] “绿光电致发光材料”指的是通过电致发光发射的辐射的波长在 500–580nm 范围内的有机材料,优选 510–550nm。

[0050] “蓝光电致发光材料”指的是通过电致发光发射的辐射的波长在 400–500nm 范围内的有机材料,更优选 430–500nm。

[0051] 现有技术中记载了多种主体,包括“小分子”主体例如称为 CBP 的 4,4'-双(咔唑-9-基)联苯,以及称为 TCTA 的(4,4',4'')-三(咔唑-9-基)三苯胺,它们公开于 Ikai 等人的 Appl. Phys. Lett., 79 no. 2, 2001, 156 中;以及三芳基胺例如称为 MTDATA 的三-4-(N-3-甲基苯基-N-苯基)苯胺。也已知聚合物作为主体,特别是均聚物例如公开于例如 Appl. Phys. Lett. 2000, 77 (15), 2280 中的聚乙烯基咔唑;公开于 Synth. Met. 2001, 116, 379、Phys. Rev. B 2001, 63, 235206 以及 Appl. Phys. Lett. 2003, 82 (7), 1006 中的聚芴;公开于 Adv. Mater. 1999, 11 (4), 285 中的聚[4-(N-4-乙烯基苄氧基乙基, N-甲基氨基)-N-(2,5-二-叔丁基苯基萘酰亚胺)];以及 J. Mater. Chem. 2003, 13, 50–55 中的聚(对亚苯基)。也已知共聚物作为主体。

[0052] 优选的金属配合物包括式 (V) 的任选取代的配合物:



[0055] 其中 M 是金属; L^1 、 L^2 和 L^3 各自是配位基团;q 是整数;r 和 s 各自独立地是 0 或者整数;并且 (a. q)+(b. r)+(c. s) 之和等于 M 上可用的配位点的数目,其中 a 是 L^1 上的配位点的数目,b 是 L^2 上的配位点的数目,c 是 L^3 上的配位点的数目。

[0056] 重元素 M 诱导强的自旋-轨道耦合,使得可以发生快速的系间窜越和从三线态或更高状态的发射(磷光)。合适的重金属 M 包括:

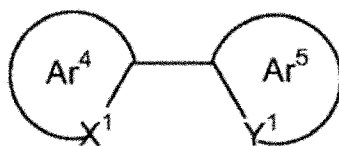
[0057] - 镧系金属例如铈、钐、铕、铽、镱、铒和钆;以及

[0058] - d 区金属,特别是第 2 和 3 行中的,即元素 39 至 48 和 72 至 80,特别是钪、铪、钽、铌、钼、铯、钡和金。

[0059] 用于 f 区金属的合适的配位基团包括氧或氮给体体系,例如羧酸、1,3-二酮根、羟基羧酸、席夫碱,包括酰基苯酚和亚氨基酰基基团。已知的是,荧光镧系金属配合物需要敏化基团,该敏化基团具有比该金属离子的第一激发态高的三线态激发能级。发射是来自于金属的 f-f 跃迁,因此通过金属的选择确定发光颜色。锐利的发射通常是窄的,得到可用于显示器应用的纯色发光。

[0060] d 区金属特别适合用于来自三线态激发态的发射。这些金属与碳或氮给体例如卟啉或式 (VI) 的双齿配体形成有机金属配合物:

[0061]

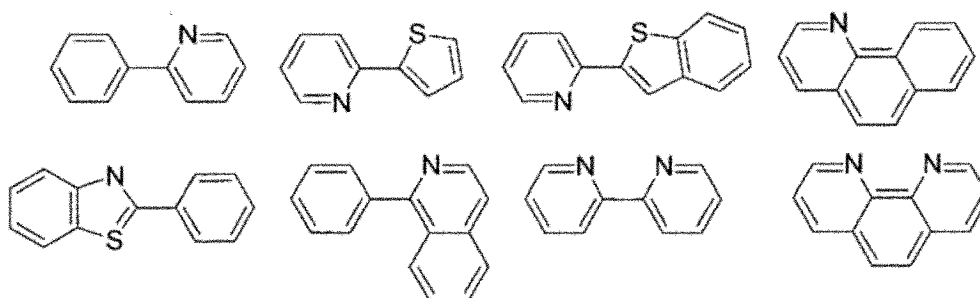


(VI)

[0062] 其中 Ar^4 和 Ar^5 可以相同或不同,并独立地选自任选取代的芳基或杂芳基; X^1 和 Y^1 可以相同或不同,并独立地选自碳或氮;并且 Ar^4 和 Ar^5 可以稠合在一起。其中 X^1 是碳且 Y^1 是氮的配体是特别优选的。

[0063] 下面给出双齿配体的实例:

[0064]



[0065] Ar^4 和 Ar^5 各自可以带有一个或多个取代基。这些取代基的两个或更多个可以连接以形成环,例如芳环。特别优选的取代基包括氟或三氟甲基,它们可用于配合物的发光的蓝移,如 WO 02/45466、WO 02/44189、US2002-117662 和 US 2002-182441 中所公开;JP 2002-324679 中公开的烷基或烷氧基;当配合物用作发光材料时可以帮助向配合物的空穴传输的咔唑,如 WO 02/81448 中所公开;可以用于将配体官能化以连接其它基团的溴、氯或碘,如 WO 02/68435 和 EP 1245659 中所公开;以及可用于获得或强化金属配合物的溶液处理性的枝状体 (dendrons),如 WO 02/66552 中所公开。

[0066] 适合用于 d 区元素的其它配体包括二酮根,特别是乙酰丙酮根 (acac);三芳基膦和吡啶,它们各自可以被取代。

[0067] 主族金属配合物表现出基于配体的发射或者电荷转移发射。对于这些配合物,发光颜色通过对配体以及金属的选择而确定。

[0068] 主体材料和金属配合物可以以物理混合物的形式结合。或者,金属配合物可以化学键合到主体材料上。在聚合物主体的情况下,金属配合物可以作为连接到聚合物主链上的取代基而进行化学键合,作为重复单元纳入聚合物主链中,或者作为聚合物的端基,如例如 EP 1245659、WO 02/31896、WO 03/18653 和 WO 03/22908 中所公开。

[0069] 很多荧光低分子量金属配合物是已知的,并且在有机发光器件中进行了示范 [参见例如 Macromol. Sym. 125(1997)1-48, US-A 5,150,006, US-A6,083,634 和 US-A 5,432,014]。用于二价或三价金属的合适的配体包括:oxinoids,例如具有氧-氮或氧-氧给体原子,通常是环氮原子和取代基氧原子,或者取代基氮原子或氧原子和取代基氧原子,例如 8-羟基喹啉根和羟基喹啉-10-羟基苯并 (h) 喹啉根 (II),氮茚 (III),席夫碱,氮杂吡啶,色酮衍生物,3-羟基黄酮,以及羧酸例如水杨酸根合氨基羧酸酯 (salicylato amino carboxylate) 和酯羧酸酯。任选的取代基包括(杂)芳环上的卤素、烷基、烷氧基、卤代烷基、氰基、氨基、酰氨基、磺酰基、羰基、芳基或杂芳基,它们可以改变发光颜色。

[0070] 当生产光学器件例如显示器单元时,明确需要提供彩色显示器。这通常通过提供包含发射蓝色、绿色和红色光谱的化学结构的电致发光层来实现。然而,值得注意的是,不是所有用户都希望使用相同的蓝色、绿色和红色色调。因此,开发者需要提供一系列发射结构,它们各自能够在不同的波长发光以满足用户的需求。

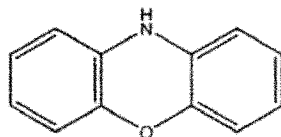
[0071] 在现有技术中,通常需要仔细研究各种取代基和它们在发射结构上的位置的影响,以对发光波长进行微小的改变。这样的活动耗时并且昂贵。而且,由于蓝色、绿色和红色的发射结构通常非常不同,因此这样的研究需要进行三次。

[0072] 因此特别需要得到用于光学器件的下述电致发光材料:其中发光波长可以简单地并且在宽的波长范围内改变。

发明内容

[0073] 当纳入聚芴主链中时,具有如下化学结构:

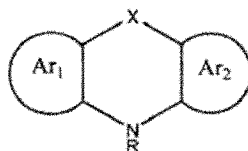
[0074]



[0075] 的吩噻嗪是蓝光发射体,以约 450nm 的波长发光。吩噻嗪本身,即不纳入共轭聚合物中时,不在可见光谱内发光(它被认为在 UV 范围内发光)。本发明人发现,通过使芳基体系耦合到吩噻嗪以及它的衍生物的侧环上,出人意料地导致发光效率的增加。

[0076] 因此,在第一方面,本发明涉及包含以下结构的电致发光化合物:

[0077]



[0078] 其中 X 选自 NR、O、S、SO、SO₂、CR₂、PR、POR、BR、SiR₂;其中 R 是取代基并且 Ar¹ 和 Ar² 包含芳香环;并且其中 Ar¹ 或 Ar² 耦合到进一步的芳基体系 Ar³。

[0079] 其中 Ar¹ 或 Ar² 耦合到进一步的芳基体系 Ar³。

[0080] 通过耦合上述结构,本发明人发现,该结构的效率与未耦合的结构相比得到改善。此外,耦合使小分子的发光颜色从 UV 范围移动到可见的蓝色范围,从而使其可用作电致发光材料。这样,本发明的化合物可以用作蓝色电致发光材料,或者,如果充分共轭,用作绿色电致发光材料。此外,所述绿色或者蓝色电致发光材料可用作发白光组合物的组分,所述发白光组合物例如为红色、绿色和蓝色电致发光材料的混合物或者包含红色、绿色以及蓝色电致发光区域的聚合物。

[0081] 在某些实施方案中,Ar₁ 和 Ar₂ 中的另一个耦合到第二个进一步的任选取代的芳基体系 Ar⁴。

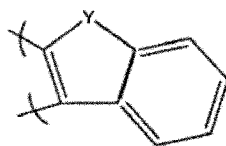
[0082] 优选地,Ar¹ 和 / 或 Ar² 包含苯基基团。

[0083] 优选地,R 选自烷基、烷氧基或芳基。

[0084] Ar₁、Ar₂ 可以相同或者不同。在一些实施方案中,Ar³ 和 Ar⁴ 包含相同的芳基体系。在其他的实施方案中,它们包含不同的芳基体系。

[0085] 优选地, Ar^3 和 / 或 Ar^4 , 如果存在, 包含以下结构:

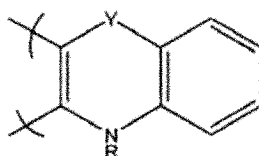
[0086]



[0087] 其中 Y 选自 NR、O、S、SO、SO₂、CR₂、PR、POR、BR、SiR₂。

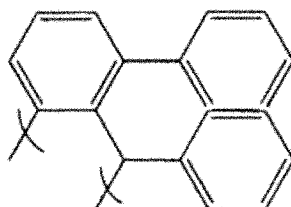
[0088] 或者, Ar^3 和 / 或 Ar^4 , 如果存在, 可以包含以下结构:

[0089]



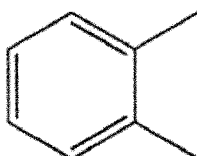
[0090] 或者, Ar^3 和 / 或 Ar^4 , 如果存在, 可以包含以下结构:

[0091]



[0092] 或者, Ar^3 和 / 或 Ar^4 , 如果存在, 可以包含以下结构:

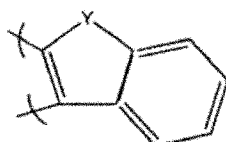
[0093]



[0094] 在某些实施方案中, Ar^3 或者存在时的 Ar^4 可以耦合并进一步共轭到第三个进一步的芳基体系 Ar^5 。此外, Ar^3 和 Ar^4 中的另一个可以耦合并共轭到第四个进一步的芳基体系 Ar^6 。

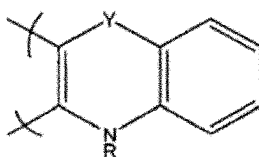
[0095] 优选地, Ar^5 和 / 或 Ar^6 , 如果存在, 可以包含以下结构:

[0096]



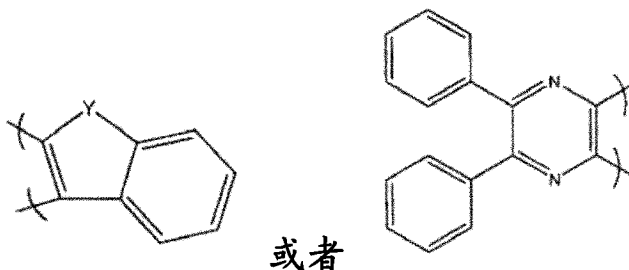
[0097] 或者, Ar^5 和 / 或 Ar^6 , 如果存在, 可以包含以下结构:

[0098]



[0099] 在其它实施方案中, Ar^3 可以包含以下结构:

[0100]



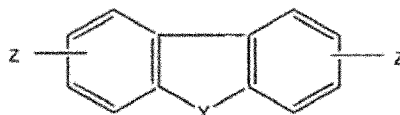
[0101] 在第二方面,本发明涉及如上所述的发蓝光的电致发光化合物。

[0102] 在本发明的第三方面,提供包含上述电致发光化合物的单体,其中至少一个芳基体系被一个或者多个反应性基团 Z 取代。

[0103] 优选地,反应性基团之一或者全部包含卤化物、硼酸酯或者硼酸基团。

[0104] 在第四方面,本发明涉及电致发光聚合物,该聚合物包含上述单体以及具有以下结构的第二单体的共聚物:

[0105]



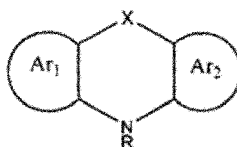
[0106] 优选地,该电致发光聚合物包含最高达 20mol% 的上述单体,更优选小于或者等于 10mol% 并且最优选小于或者等于 5mol%。

[0107] 在另一方面,本发明涉及上述发蓝光的电致发光聚合物。

[0108] 在本发明的再一方面,提供光学器件,该器件包含用于注入正载荷子的第一电极,用于注入负载荷子的第二电极,以及位于第一和第二电极之间并包含本文中所述的电致发光化合物的层。

[0109] 在本发明的又一方面,提供包含以下结构的电致发光化合物的发光波长的调整方法:

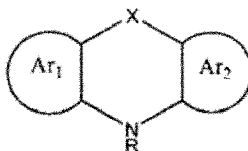
[0110]



[0111] 其中 X 选自 NR、O、S、SO、SO₂、CR₂、PR、POR、BR、SiR₂, 并且其中该方法包括将一个或者多个进一步的芳基体系耦合到 Ar¹ 和 Ar² 之一或者两者上。

[0112] 在另一方面,本发明涉及包含以下结构的电致发光材料:

[0113]



[0114] 其中已通过将一个或者多个芳基体系耦合到 Ar¹ 和 Ar² 之一或者两者上而调整了该材料的发光波长。

附图说明

[0115] 为了更好地理解本发明,下面参照附图对其进行说明。

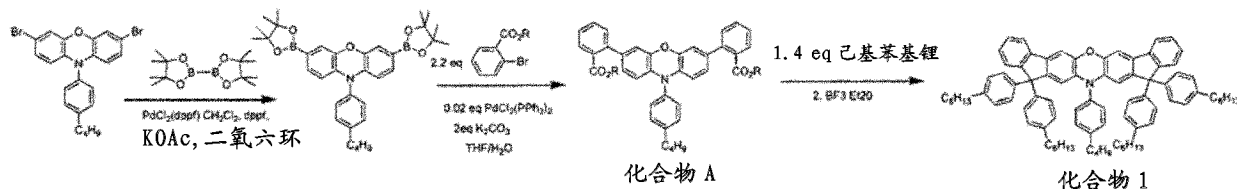
[0116] 图 1 示出光学器件的示意图。

具体实施方式

[0117] 实施例 1

[0118] 使用下述方法在实验室合成了化合物 1,一种发光化合物。

[0119]



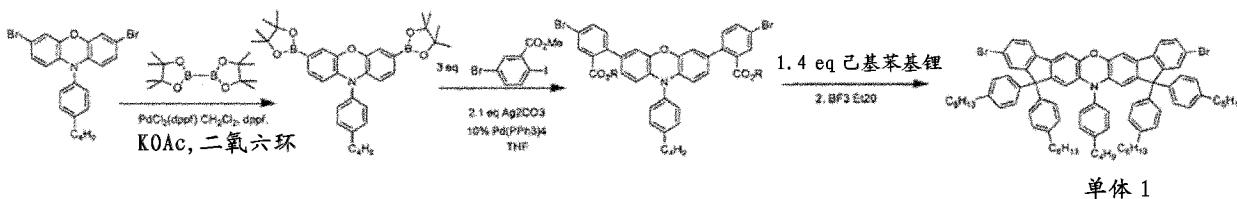
[0120] 通过起始化合物与双(频那醇)二硼的 Pd 催化 Suzuki 偶联反应合成硼酸酯(T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, J. Org. Chem. 1995, 60, 7508-7510 ;A. Giroux, Tetrahedron Lett. 2003, 44, 233-235)。硼酸酯与 2- 溴苯甲酸甲酯的 Pd 催化偶联反应生成二羧酸(F. Schindler, J. Jacob, A. C. Grimsdale, U. Scherf, K. Müllen, J. M. Lupton, J. Feldmann, Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 1520-1525)。在 -75°C 下将二羧酸溶液缓慢添加到 4- 己基苯基锂的溶液中(4- 己基苯基溴化物和正丁基锂在无水的四氢呋喃中锂化)。在升温至室温以及标准的后处理以后,将醇以油状物形式分离并通过柱色谱纯化(甲苯/己烷 1 : 1)。与 30eq 的三氟化硼醚合物在无水的二氯甲烷中反应,然后进行标准后处理以及柱色谱法(甲苯/己烷 1 : 1),生成浅黄色油状的化合物 1。通过 NMR 和 LCMS 确认结构。

[0121] 化合物 1 的识别以及纯度通过一维质子核磁共振(NMR)和相关光谱(COSY)以及液相色谱/质谱(LCMS)进行确认。

[0122] 实施例 2

[0123] 第二反应方案用于生产用于纳入聚合物主链中的发光单体——单体 1。

[0124]



[0125] 第一步根据实施例 1 中的合成。二溴二羧酸按照 D. J. Sinclair, M. S. Sherburn, J. Org. Chem. 2005, 70, 3730-3733 中所述进行制备。该化合物与 4- 己基苯基锂反应然后进行闭环作用,产生浅黄色固体形式的单体 1。通过 NMR 和 LCMS 确认结构。

[0126] 将该单体与式(VIII)的茈单体以及式(IX)的胺单体通过 Suzuki 聚合进行共聚,生成发蓝光电致发光聚合物。

[0127] 实施例 3- 聚合物

[0128] 包含基于单体 1 的重复单元和式 VIII 的茈重复单元的聚合物通过 W000/53656 中所述的 Suzuki 聚合进行制备。

[0129] 聚合物 1 的组成

[0130] 3.5%的单体 1, 16.5%的单体 3, 30%的单体 4, 50%的单体 5

[0131] 相对于聚苯乙烯标准的分子量 :Mw 859k, Mp 779k, Mn 311k, Pd 2.78

[0132] 对比实施例

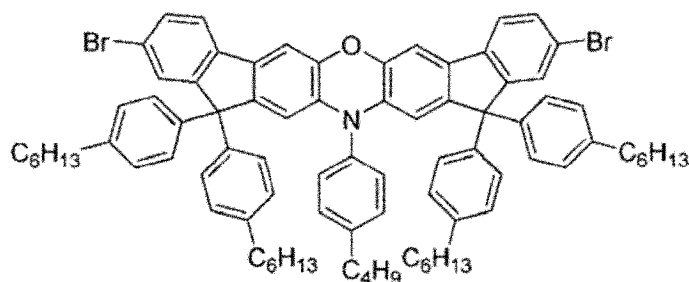
[0133] 为了进行比较,根据实施例 3 制备聚合物,不同之处在于使用以下未耦合的吩噻嗪单体代替单体 1 来合成该聚合物:

[0134] 聚合物 2 的组成(对比实施例)

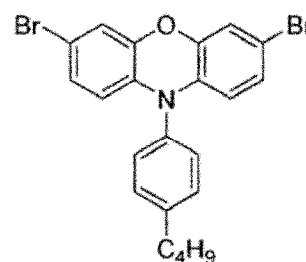
[0135] 3.5%的单体 2,16.5%的单体 3,30%的单体 4,50%的单体 5

[0136] 相对于聚苯乙烯标准的分子量 :Mw 394k, Mp 343k, Mn 148k, Pd 2.59

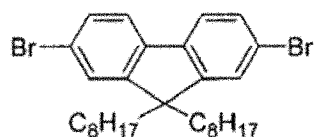
[0137]



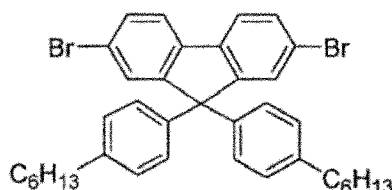
单体 1



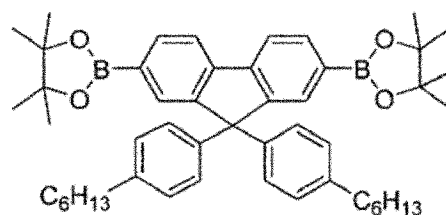
单体 2



单体 3



单体 4



单体 5

[0138] 器件实施例

[0139] 可将从德国 Leverkusen 的 H C Starck 以 Baytron P®获得的聚(亚乙基二氧噻吩)/聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDT/PSS)通过旋转涂布沉积在承载于玻璃基片上的氧化铟锡阳极上。将包含式 VIII 的芴重复单元和式 IX 的胺重复单元的空穴传输层通过从二甲苯溶液的旋转涂布沉积在 PEDT/PSS 层上,并在 180°C 加热 1 小时。将聚合物 1 通过从二甲苯溶液的旋转涂布沉积在空穴传输层上,厚度约为 70nm。通过蒸发厚度最高达约 5nm 的氧化钡第一层和厚度约 100nm 的铝钡第二层而在聚合物 1 上形成 BaO/Al 阴极。最后,将器件使用含有吸气剂的金属外壳密封,该外壳放置在器件上并粘合在基片上,以形成气密密封。

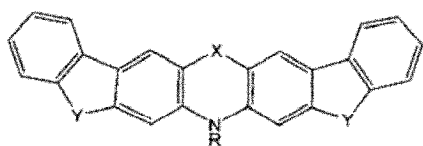
[0140] 发现聚合物 1 具有 6.28%的最高外量子效率。相比之下,发现包含对比实施例的聚合物(聚合物 2)以代替聚合物 1 的相应器件只有 5.23%的最高外量子效率(即,比聚合物 1 低大约 20%)。

[0141] 遵循与实施例中相同的反应方案,同时对试剂进行适当的变化,可以产生以下所示的化合物 2 至 13,包括它们的用于纳入聚合物主链中的相应单体。根据它们的取代基和它们的共轭程度,这些化合物各自以特征波长进行发光。

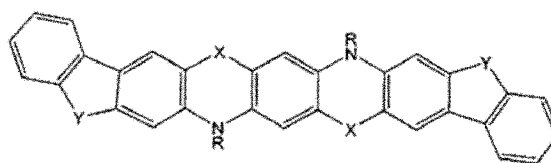
[0142] 化合物 1 至 13 各自可以用于在小分子 OLED 器件中形成“小分子”(即非聚合物)材料层作为发射体/空穴传输层。该层可以由这样的材料组成,或者包含该材料与其他合适的化合物。用于这样的小分子 OLED 器件的化合物 1 至 13 各自可以任选地取代,例如用

有助于改善针对溶液沉积（例如通过喷墨印刷或者旋转涂布）的溶解性的基团取代。

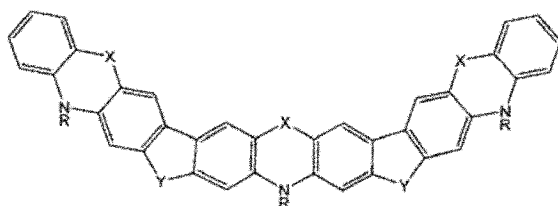
[0143]



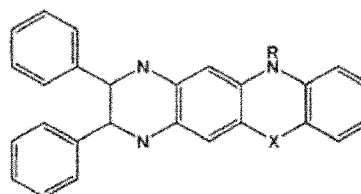
化合物 2



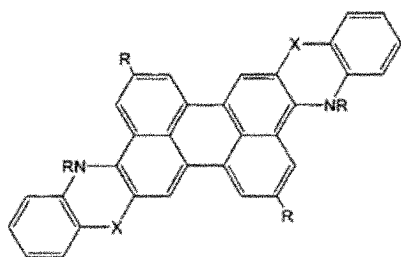
化合物 3



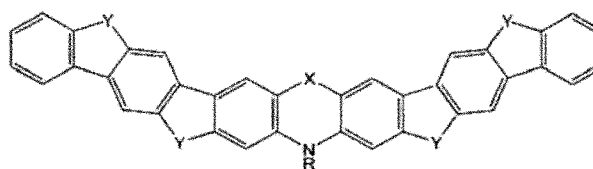
化合物 4



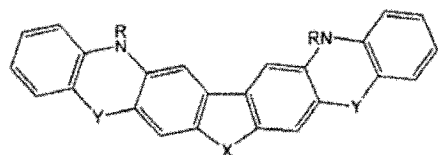
化合物 5



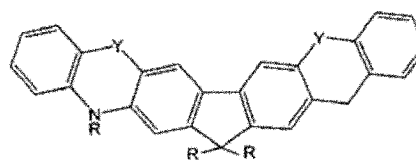
化合物 6



化合物 7

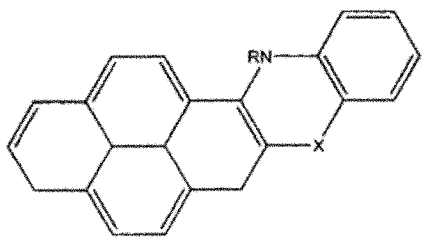


化合物 8

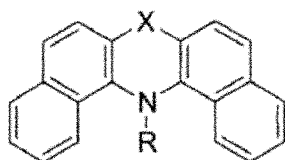


化合物 9

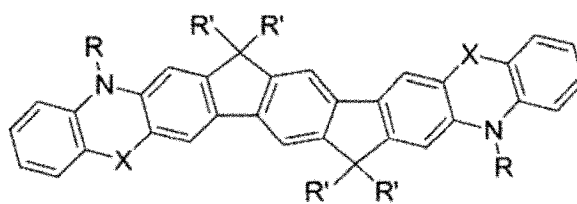
[0144]



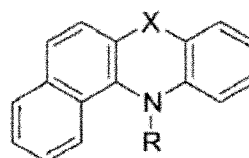
化合物 10



化合物 12



化合物 11



化合物 13

[0145] 关于器件结构以及制作聚合物与小分子 OLED 器件的方法的详细信息记载于图书“Organic Light-emitting Materials and Devices”中, ZhigangLi 和 Hong Meng 编辑, CRC Press(Taylor and Francis) 出版于 2007 年 (ISBN1-57444-574-X), 特别是第 2 章和第 8 章的聚合物材料和器件, 以及第 3 章和第 7 章的小分子材料和器件。

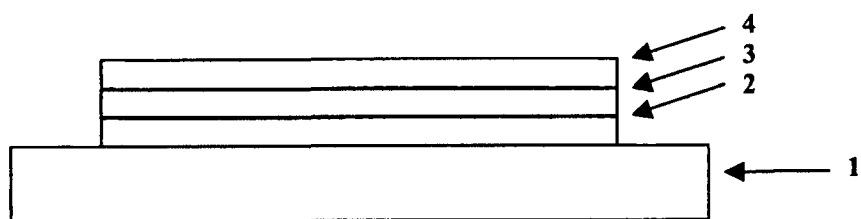


图 1

专利名称(译)	电致发光材料和光学器件		
公开(公告)号	CN102131892A	公开(公告)日	2011-07-20
申请号	CN200980132736.1	申请日	2009-07-23
[标]申请(专利权)人(译)	剑桥显示技术有限公司 萨美基株式会社		
申请(专利权)人(译)	剑桥显示技术有限公司 萨美基株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	剑桥显示技术有限公司 萨美基株式会社		
[标]发明人	A施托伊德尔 T庞兹		
发明人	A·施托伊德尔 T·庞兹		
IPC分类号	C09K11/06 C08F26/00 H05B33/14		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/0035 H01L51/5012 C09K2211/1425 C09K2211/1475 C09K2211/1007 C09K2211/1029 H01L51/0071 H05B33/14 C09K2211/1416 C09K11/06		
代理人(译)	杨勇		
优先权	2008013656 2008-07-25 GB		
其他公开文献	CN102131892B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

包含以下结构单元(1)的电致发光材料：其中X选自NR、O、S、SO、SO₂、CR₂、PR、POR、BR、SiR₂；其中R是取代基并且Ar₁和Ar₂包含芳香环；并且其中Ar₁或Ar₂耦合到进一步的芳基体系Ar₃。光学器件包含用于注入正载荷子的第一电极，用于注入负载荷子的第二电极，以及位于第一和第二电极之间并包含该电致发光材料的层。