



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102395646 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 08

(21) 申请号 201080016558. 9

(22) 申请日 2010. 04. 15

(30) 优先权数据

0906588. 9 2009. 04. 16 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 10. 14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2010/000802 2010. 04. 15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/119276 EN 2010. 10. 21

(73) 专利权人 剑桥显示技术有限公司

地址 英国剑桥

专利权人 住友化学株式会社

(72) 发明人 J · 皮洛 I · 葛里兹

M · 胡姆皮尔斯 I · 瓦伯顿

(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

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

H05B 33/14(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1366516 A, 2008. 08. 28, 权利要求
7, 28-30.

CN 1686976 A, 2005. 10. 26, 说明书第3页第
1行, 第6页第3段.

CN 101277565 A, 2008. 10. 01, 说明书第
9-12页, 第29页实施例1.

US 2007244295 A1, 2007. 10. 18, 全文.

CN 102137912 A, 2011. 07. 27, 权利要求
1-36, 说明书12-14页, 19页聚合物实施例1-3.

Gerrit Klöml

rner等. Exciton Migration and Trapping
in Copolymers Based on Dialkylfluorenes.
《Adv. Mater.》. 1999, 第11卷115-119.

Jeong-Ik Lee等. Color tuning in
polyfluorenes by copolymerization with
low band gap comonomers. 《Synthetic
Metals》. 1999, 第102卷1087-1088.

Christophe Ego等. Attaching Perylene
Dyes to Polyfluorene: Three Simple,
Efficient Methods for Facile Color Tuning
of Light-Emitting Polymers. 《J. AM. CHEM.
SOC.》. 2002, 第125卷437-443.

Stefan Becker等. Optimisation
of polyfluorenes for light emitting
applications. 《Synthetic Metals》. 2002, 第
125卷73-80.

审查员 周劼聪

权利要求书4页 说明书19页 附图3页

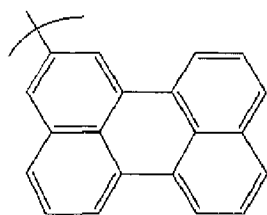
(54) 发明名称

有机发光材料和器件

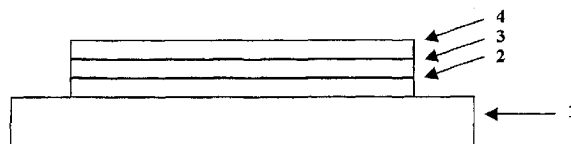
(57) 摘要

电致发光聚合物, 其包含发光重复单元和具
有大于12个芳族sp²杂化碳原子的非发射多环芳
烃单元, 其中该非发射多环芳烃单元包含式(I)

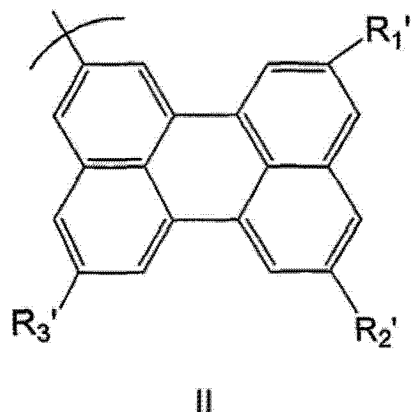
的结构单元。



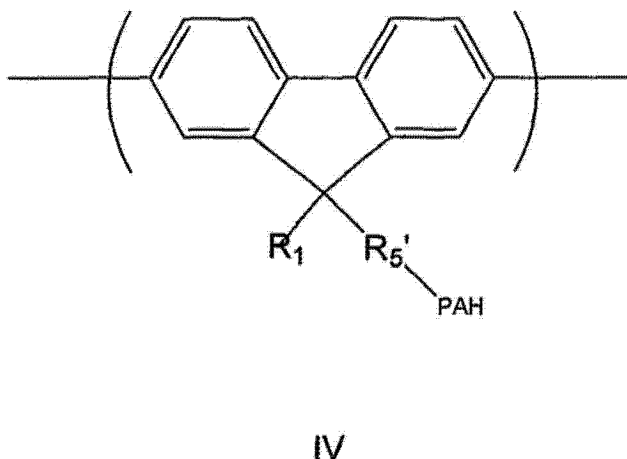
(I)



1. 电致发光聚合物, 该聚合物包含发光重复单元和非发射多环芳烃单元, 并且该聚合物包含电子传输重复单元和空穴传输重复单元, 其中该非发射多环芳烃单元作为侧链共价结合到电致发光聚合物主链上并且该非发射多环芳烃单元包含具有式 II 的结构单元:



其中 R_1' 、 R_2' 和 R_3' 各自独立地表示任选的取代基; 和
其中该电致发光聚合物的骨架包含具有式 IV 的重复单元:



其中 R_1 表示氢或者任选地取代的烷基、烷氧基、芳基、芳基烷基、杂芳基或杂芳基烷基;
 R_5' 是间隔基团; 并且 PAH 表示式 II 的结构单元。

2. 根据权利要求 1 的电致发光聚合物, 其中该非发射多环芳烃单元是被取代的。

3. 根据权利要求 1 的电致发光聚合物, 其进一步包含电子传输重复单元和 / 或空穴传输重复单元。

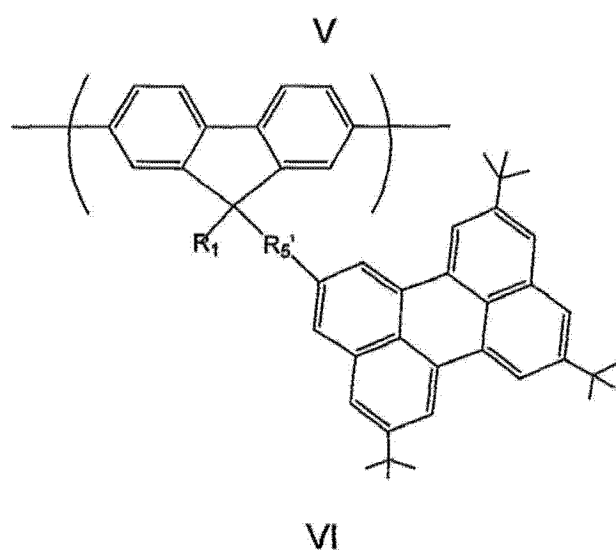
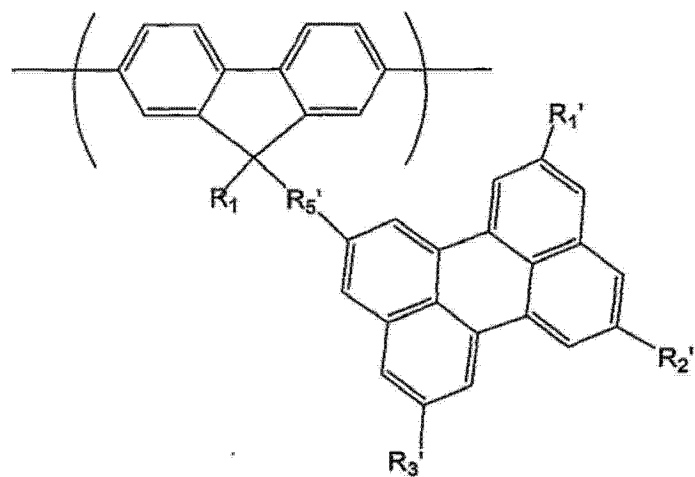
4. 根据权利要求 3 的电致发光聚合物, 其中该非发射多环芳烃单元具有介于发光重复单元以及电子传输重复单元和 / 或空穴传输重复单元的带隙之间的带隙。

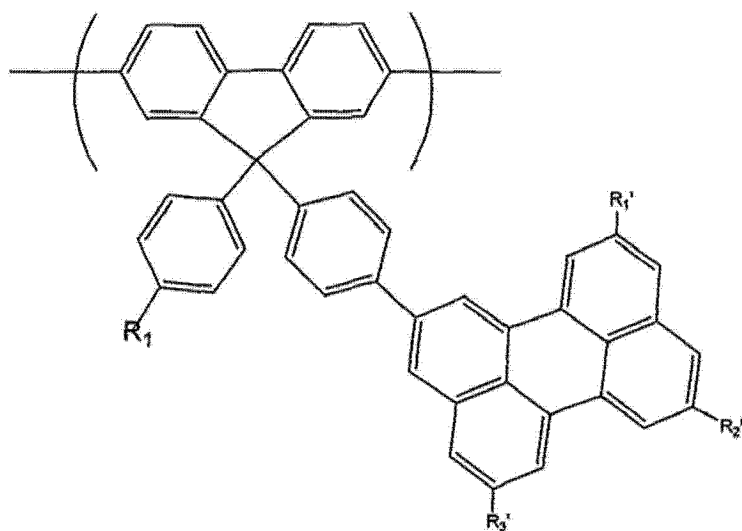
5. 根据权利要求 1 的电致发光聚合物, 其中该非发射多环芳烃单元通过间隔基团连接到该电致发光聚合物的骨架上。

6. 根据权利要求 5 的电致发光聚合物, 其中该间隔基团是苯基。

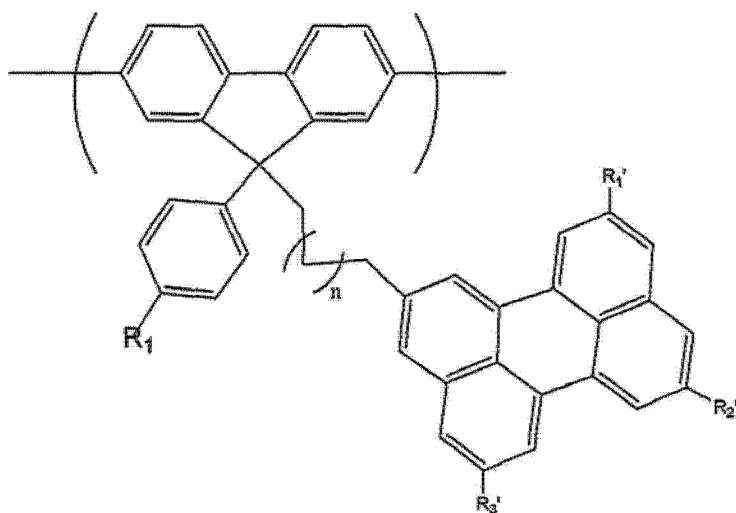
7. 根据权利要求 5 的电致发光聚合物, 其中该间隔基团是烷基。

8. 根据权利要求 1 的电致发光聚合物, 其中具有式 IV 的重复单元选自式 V 至 VIII:





VII



VIII

其中 R_1' 、 R_2' 和 R_3' 各自独立地表示任选的取代基； R_1 表示氢或者任选地取代的烷基、烷氧基、芳基、芳基烷基、杂芳基或杂芳基烷基； R_5' 是间隔基团；并且 n 为 1-10 的整数。

9. 根据权利要求 1 的电致发光聚合物，其中以小于电致发光聚合物中的重复单元总摩尔数的 10mol% 的浓度提供式 II 的结构单元。

10. 根据权利要求 9 的电致发光聚合物，其中以小于电致发光聚合物中的重复单元总摩尔数的 2mol% 的浓度提供式 II 的结构单元。

11. 根据权利要求 9 的电致发光聚合物，其中以电致发光聚合物中的重复单元总摩尔数的 1mol% 或更少的浓度提供式 II 的结构单元。

12. 根据权利要求 1 的电致发光聚合物，其包含共轭的主链。

13. 用于制备权利要求 1 定义的电致发光聚合物的方法，其使用 Suzuki 聚合方法或 Yamamoto 聚合方法从而将单体聚合，各个单体具有至少两个反应性基团。

14. 根据权利要求 13 的方法，其中该反应性基团选自硼衍生物基团、卤素、甲苯磺酸酯、甲磺酸酯和三氟甲磺酸酯。

15. 根据权利要求 14 的方法，其中该硼衍生物基团选自硼酸和硼酸酯。

16. 有机发光器件,其包含阳极、阴极以及阳极和阴极之间的电致发光层,所述电致发光层包含权利要求 1 中定义的电致发光聚合物。

17. 根据权利要求 16 的有机发光器件,其包含位于阳极和电致发光层之间的导电空穴注入层,以帮助从阳极向电致发光层的空穴注入。

18. 制造权利要求 16 或 17 中定义的有机发光器件的方法,其包含将权利要求 1 中定义的电致发光聚合物通过溶液处理从溶液中沉积以形成有机发光器件的层的步骤。

19. 根据权利要求 18 的方法,其中溶液处理技术是旋转涂布或喷墨印刷。

20. 光源,其包含权利要求 17 或权利要求 18 中定义的有机发光器件。

21. 根据权利要求 20 的光源,其中该光源是全色显示器。

有机发光材料和器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机发光材料以及含有该材料的有机发光器件。

背景技术

[0002] 典型的有机发光器件 (OLED) 包含基片, 该基片上承载有阳极、阴极以及位于阳极和阴极之间并且包含至少一种有机电致发光材料的发光层。在运行中, 空穴通过阳极注入器件中, 而电子通过阴极注入器件中。空穴和电子在发光层中结合形成激子, 然后该激子发生辐射衰变并发光。

[0003] 其它层可以存在于 OLED 中, 例如可以在阳极和发光层之间提供空穴注入材料层, 例如聚(亚乙基二氧噻吩)/聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT/PSS), 以帮助从阳极向发光层的空穴注入。此外, 可以在阳极和发光层之间提供空穴传输层, 以帮助空穴向发光层的传输。

[0004] 电致发光聚合物例如共轭聚合物是将在用于下一代以信息技术为基础的消费产品的有机发光器件中使用的一类重要的材料。与无机半导体材料和有机染料材料相反, 使用聚合物的主要益处在于采用成膜材料的溶液处理进行低成本器件制造的可能性。电致发光聚合物的另一优势在于它们可以通过 Suzuki 或 Yamamoto 聚合容易地形成。这使得可以对得到的聚合物的区域规整性进行高度控制。

[0005] 近十年来, 在通过开发高效的材料或者有效的器件结构而改善有机发光器件的发光效率方面已投入了很多努力。此外, 在同样通过开发新材料或器件结构而改善有机发光器件的寿命方面已投入了很多努力。一个具体的问题是蓝色有机发光材料的低寿命。下面讨论现有技术中已知的发光材料的一些实例。

[0006] “Synthesis of a segmented conjugated polymer chain giving a blue-shifted electroluminescence and improved efficiency”, P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown 和 R. H. Friend, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, 32 记载了一种发光聚合物的制备, 该聚合物在主链中具有共轭和非共轭序列并表现出蓝绿色电致发光, 最大发光在 508nm 处。在两种共轭聚合物中观察到蓝光发射。夹在氧化铟锡和铝触点之间的聚(对亚苯基)已由 G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich 和 G. Leising 发表于 Adv. Mater., 1992, 4, 36 中。类似地, Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro 和 K. Yoshino 在 Jpn. J. Appl. Phys., 1991, 30, L1941 中报道了“Blue electroluminescent diodes utilizing poly(alkylfluorene)”。

[0007] Applied Physics Letters, Vol. 75, No. 26, 1999 年 12 月 27 日, 4055-4057 “Reduction of molecular aggregation and its application to the high-performance blue perylene-doped organic electroluminescent device”公开了使用花作为双(2-甲基-8-羟基喹啉)(对苯基苯酚)铝(III)中的掺杂剂而制得的电致发光器件。

[0008] J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 437-443 “Attaching Perylene Dyes to Polyfluorene: Three Simple, Efficient Methods for Facile Color Tuning of

Light-Emitting Polymers”公开了将花染料连接到聚苐链上,该花染料或者作为 (i) 主链中的共聚单体, (ii) 作为链端上的封端基团,或者 (iii) 作为侧挂的侧基。

[0009] Polymer(韩国),2004,28(5),367-373“Electroluminescence characteristics of blue light emitting copolymer containing perylene and triazine moieties in the side chain”公开了含有花和三嗪结构部分的蓝光发射共聚物,所述结构部分在聚合物侧链中充当发光和电荷传输单元。

[0010] Chem. Commun.,2005,2172-2174 “Selective Ir-catalysed borylation of Polycyclic aromatic hydrocarbons: structures of naphthalene-2,6-bis(boronate), pyrene-2,7-bis(boronate) and perylene-2,5,8,11-tetra(boronate) esters”公开了花-双(硼酸酯)和花-四(硼酸酯)的生产,以生产共轭体系和光学材料。

[0011] WO 2005/043640 公开了将花衍生物与有机发光材料在有机发光器件中混合可以得到器件寿命的小的提高。然而,尽管更高的花衍生物浓度得到寿命的更大改善,但是这导致发射光谱的显著红移。

[0012] 从以上所述可以看出,已知将多环芳烃例如花衍生物纳入发光聚合物中以充当发光单元。还可以看出,已知将花衍生物与有机发光材料在有机发光器件中混合以提高器件的寿命,但是仅观察到寿命的小的提高并且以发射光谱的显著红移为代价。

[0013] 本发明的实施方案的一个目的是提供材料,该材料导致有机发光器件的寿命的大得多的改善而不显著改变其发射光谱。

发明内容

[0014] 本申请人已出人意料地发现,将大的多环芳烃单元(即具有大于12个芳族 sp² 杂化碳原子的那些)作为非发射单元纳入发光聚合物中显著地提高发光聚合物的寿命,当与仅仅将这样的单元与发光聚合物混合相比时,这不会导致发光聚合物的发射光谱的大的改变。

[0015] 鉴于该发现,并且根据本发明的第一方面,提供包含发光重复单元和具有大于12个芳族 sp² 杂化碳原子的非发射多环芳烃单元的电致发光聚合物。优选地,该非发射多环芳烃单元具有至少16个芳族 sp² 杂化碳原子,更优选至少18个芳族 sp² 杂化碳原子,并且最优选至少20个芳族 sp² 杂化碳原子。根据某些优选实施方案,该非发射多环芳烃单元包含花单元。

[0016] 对于为什么将大的非发射多环芳烃单元纳入电致发光聚合物中提高电致发光聚合物的寿命而不显著改变其发射光谱,存在多种可能的解释。不局限于理论,一种可能的解释是大的多环芳烃单元提供具有大的表面积的刚性共轭体系,它容许沿着聚合物的改善的电荷转移。这可以解释为什么将这些单元作为发射聚合物中的非发射电荷传输单元纳入,而不是仅仅将这些单元作为混合物与发射材料混合,能够提供这样的改善。通过这些单元纳入聚合物中,这些大的板状单元可以沿面对面的取向对齐,以提供沿着聚合物的长度的良好的电荷传输,这与在混合物无规地取向相反。作为替代,或者作为补充,通过将大的非发射多环芳烃单元纳入电致发光聚合物中,它们更密切地与发射单元联系,并因而在向发射单元转移电荷方面更有效地发挥作用。

[0017] 此外,大的多环芳烃单元似乎具有相对局域化的带隙,使得它们对发射聚合物的

其余部分的共轭具有很少的影响,因而发光颜色存在可忽略的改变。基本上不存在来自大的多环芳烃单元的发射。这可以例如通过选择大的多环芳烃单元和发射单元以使得大的多环芳烃单元的带隙大于发射单元的带隙来保证。

[0018] 本申请人还已证实,本发明的有益效果不能够通过纳入较小的电荷传输单元而获得,所述电荷传输单元具有与本发明的大的多环芳烃单元相似的带隙。这看起来支持上述的假想,即对观察到的有益效果起作用的是大的板状单元的尺寸。

[0019] 大的多环芳烃单元可以纳入电致发光聚合物的主链中作为重复单元,和/或纳入悬挂于聚合物主链上的一个或多个侧链中,和/或作为聚合物主链的封端基团。已出人意料地发现,即使仅有少量的大的多环芳烃单元被纳入电致发光聚合物中,也观察到寿命的显著提高。因而,电致发光聚合物中的大的多环芳烃单元的浓度可以小于聚合物中的重复单元总摩尔数的 10mol%,更优选小于 2mol%,进一步优选 1mol%或更小,甚至小于 0.5mol%。因而,大的多环芳烃单元的很少量的加载(例如在 0.001 至 1mol%范围内)可以用于产生寿命的显著提高而不显著改变发光颜色。

[0020] 发射单元可以优选地选自具有比大的多环芳烃单元小的带隙的任何发射单元。

[0021] 优选地,该电致发光聚合物进一步包含电荷传输重复单元,并且该非发射多环芳烃单元的带隙在能量上介于电荷传输重复单元和发光重复单元之间。在该布置中,非发射多环芳烃单元可以用于从电荷传输重复单元向发光重复单元转移电荷。电荷传输重复单元可以包含空穴传输和/或电子传输重复单元。电荷传输重复单元可以包含基于芴的重复单元和/或基于三芳基胺的重复单元。

[0022] 在一种实施方案中,该电致发光聚合物是发射蓝光的。如以上在背景技术部分中所述,蓝光发射聚合物的低寿命是本发明的某些实施方案所针对的一个具体问题。

[0023] 为本发明的目的,术语“蓝光发射”指的是光致发光具有在 400 至 500nm、优选 430 至 500nm 范围内的峰波长。

[0024] 非发射多环芳烃单元优选包含一个或多个取代基。取代基的实例包括增溶基团例如 C_{1-20} 烷基或烷氧基;吸电子基团例如氟、硝基或氰基;用于提高聚合物的玻璃化转变温度(T_g)的取代基;以及芳基例如任选地取代的苯基、未取代的苯基或者用一个或多个烷基或烷氧基取代的苯基。一种优选的取代基是叔丁基。

[0025] 当位置合适时,取代基可以用于保护非发射多环芳烃单元的稠合芳环,例如通过阻断非发射多环芳烃单元的反应性位点。它们也可以用于防止材料的聚集。

[0026] 任选地,存在于非发射多环芳烃单元上的取代基可以通过直接键或者通过连接基团或连接原子而连接在一起。

附图说明

[0027] 下面将参照以下附图以仅为实例的方式说明本发明。

[0028] 图 1 示出根据本发明一种实施方案的有机发光器件;

[0029] 图 2 示出的图线说明根据本发明的纳入了大的非发射多环芳烃单元的多种聚合物以及用于对比的其中未纳入大的非发射多环芳烃单元的相应聚合物的亮度-时间关系;

[0030] 图 3 示出图 2 的聚合物的发射光谱;

[0031] 图 4 示出的图线说明单纯的聚合物(实线)和与花混合的聚合物(虚线)的亮

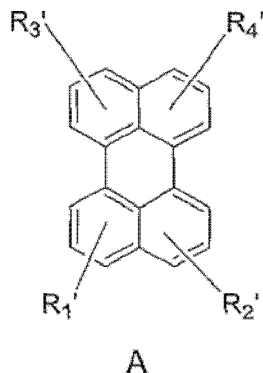
度 - 时间关系 ; 并且

[0032] 图 5 示出的图线说明单纯的聚合物 (实线) 和根据本发明的已纳入了非发射茚衍生物单元的聚合物 (虚线) 的亮度 - 时间关系。

具体实施方式

[0033] 一种优选的非发射多环芳烃单元具有下式 A :

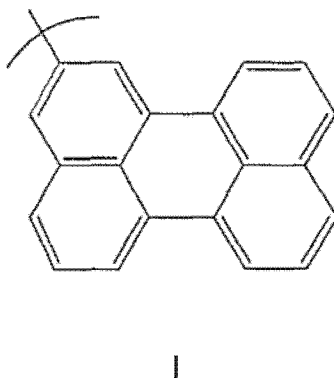
[0034]



[0035] 其中 R1' -R4' 是独立地选自烷基、任选取代的芳基、烷氧基、硫醚和胺的任选的取代基。优选的取代基为烷基, 更优选支化的烷基 ; 以及苯基, 更优选烷基取代的苯基。取代基 R1' -R4' 可以存在于 2、5、8 和 11 位。这些 R 基团的至少之一必须包含向电致发光聚合物的连接。

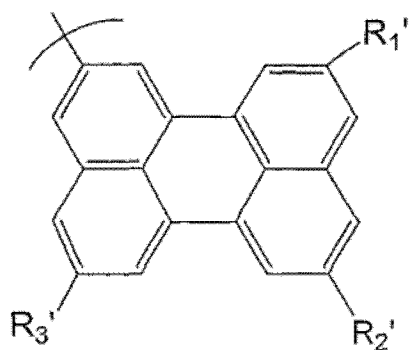
[0036] 当非发射多环芳烃作为侧链共价结合到电致发光聚合物的骨架上时, 它可以包含具有式 I 的结构单元 :

[0037]



[0038] 式 I 所示的结构单元可以被取代, 例如在位置 C2、C5 和 C8 的任意一个或多个上, 如以下式 II 中所示 :

[0039]

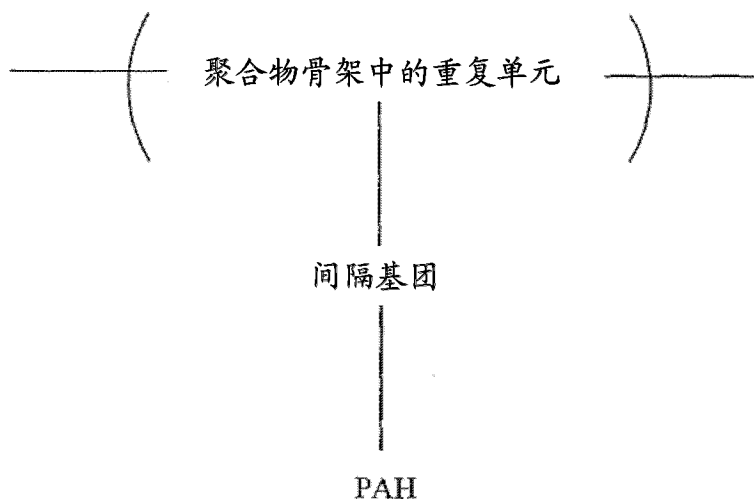


II

[0040] 其中 R_1' 、 R_2' 和 R_3' 各自独立地表示如上定义的任选的取代基。在一种优选的实施方案中,存在所有的取代基 R_1' 、 R_2' 和 R_3' 。 R_1' 、 R_2' 和 R_3' 可以用于保护非发射多环芳烃的稠合环。优选地, R_1' 、 R_2' 和 R_3' 各自表示叔丁基。

[0041] 非发射多环芳烃 (PAH) 可以通过间隔基团连接到电致发光聚合物的骨架上,如式 III 中的重复单元所示:

[0042]



III

[0043] 间隔基团可以是共轭的或非共轭的。

[0044] 共轭的间隔基团包括例如苯基。非共轭的间隔基团包括例如烷基。

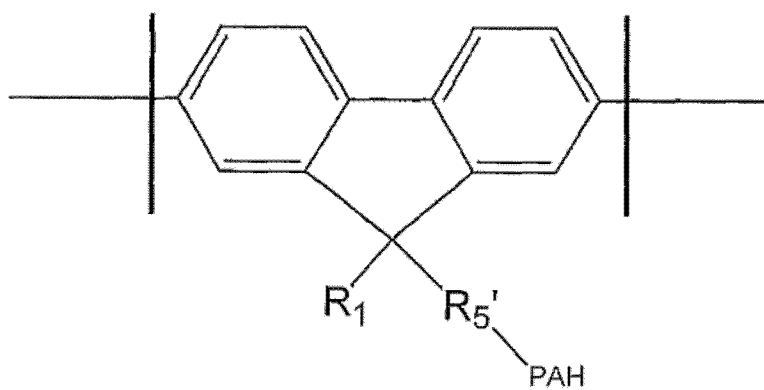
[0045] 非发射多环芳烃也可以直接连接到聚合物骨架上。

[0046] 电致发光聚合物的骨架可以包含一种或多种不同的重复单元。

[0047] 在一种实施方案中,优选的是,非发射多环芳烃所结合的聚合物骨架中的重复单元包含芴,更优选 9,9 二取代芴。该芴单元向重复单元整体提供稳定性。

[0048] 当非发射多环芳烃结合到电致发光聚合物上时,电致发光聚合物可以包含具有式 IV 的重复单元:

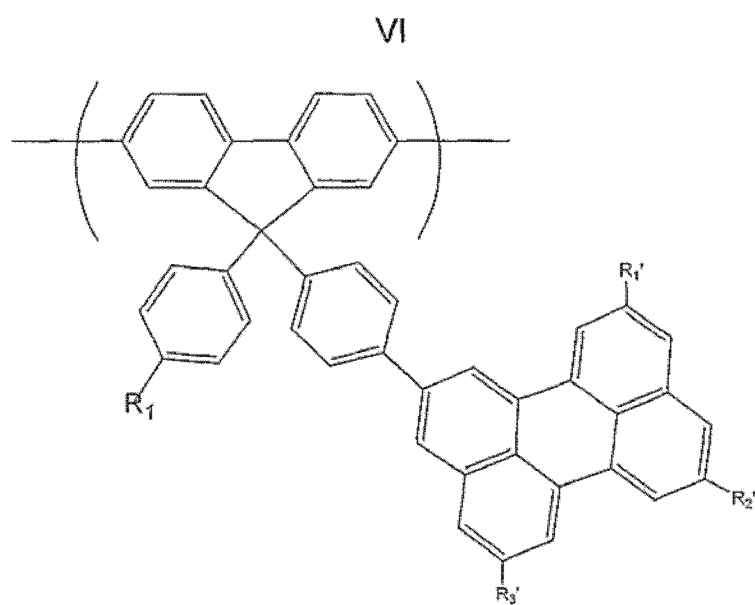
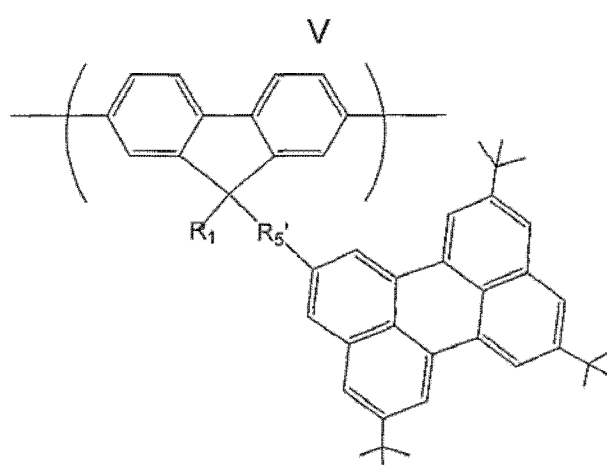
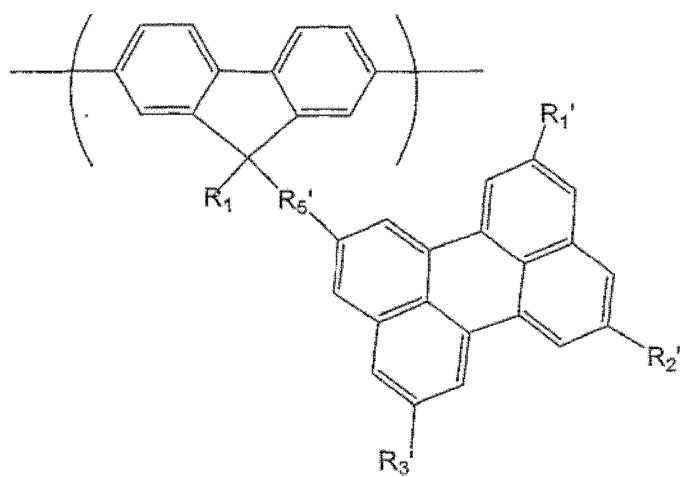
[0049]



IV

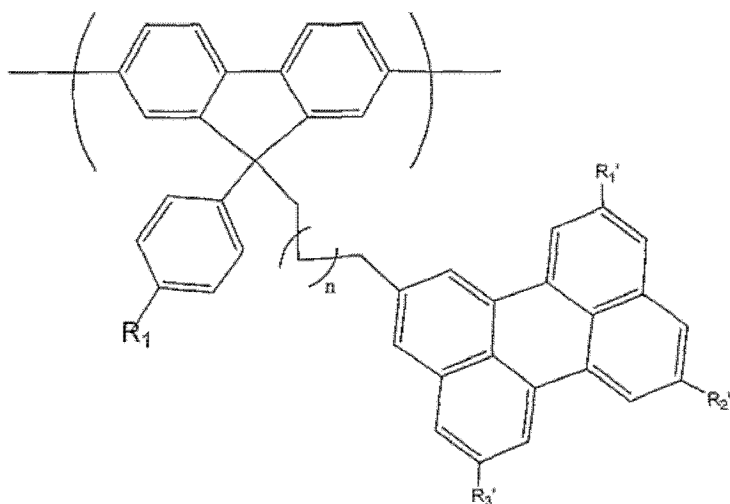
[0050] 优选的具有式 IV 的重复单元显示在式 V 至 VIII 中：

[0051]



VII

[0052]

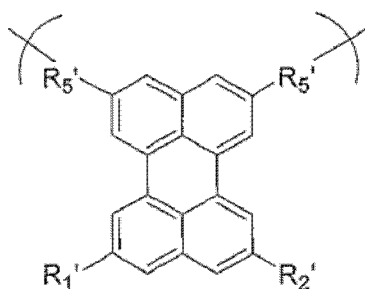


VIII

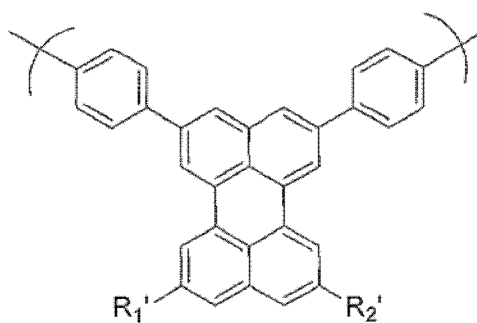
[0053] 其中 R_1 、 R_1' 、 R_2' 和 R_3' 如以上所定义； R_5' 是间隔基团，优选亚烷基、亚芳基（特别是亚苯基）、氧、氮、硫或其组合，特别是芳基烷基；并且 n 为 1-10。优选地， R_1 表示任选取代的 C_4 - C_{20} 烷基或芳基。

[0054] 对于其中提供非发射多环芳烃单元作为共轭聚合物骨架中的重复单元的实施方案，该非发射多环芳烃单元可以直接结合到相邻的重复单元上，或者它可以通过间隔基团结合。非发射多环芳烃单元可以通过任何位置结合，并且可以在任何位置取代。根据该实施方案的优选的重复单元包括式 IX 和 X：

[0055]



IX



X

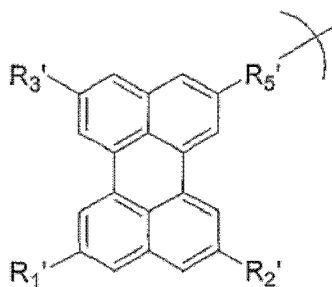
[0056] 其中 R_1' 、 R_2' 和 R_5' 如以上所定义。

[0057] 式 IX 和 X 说明非发射多环芳烃单元通过其 8 和 11 位连接，但是应当能够理解，可以提供类似的重复单元，其中该单元通过 2、5、8 和 11 位的任意两个的组合进行连接。

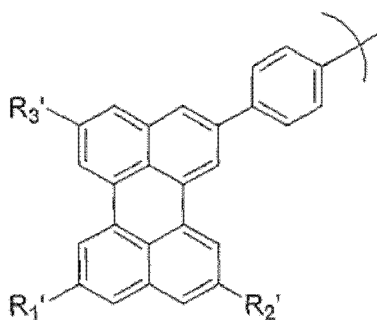
[0058] 对于其中将非发射多环芳烃单元作为电致发光聚合物的端基共价结合的实施方案

案,优选的端基具有式 XI 和 XII:

[0059]



XI



XII

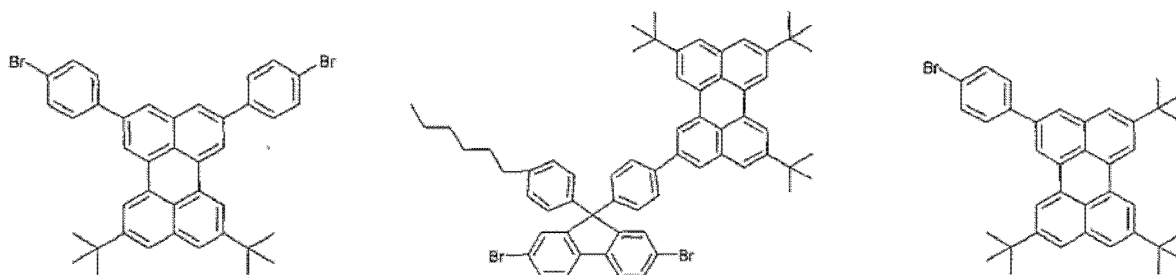
[0060] 其中 R1'、R2'、R3' 和 R5' 如以上所定义。

[0061] 该聚合物优选为线性聚合物,并且非发射多环芳烃端基存在于聚合物链的一端或者全部两端。

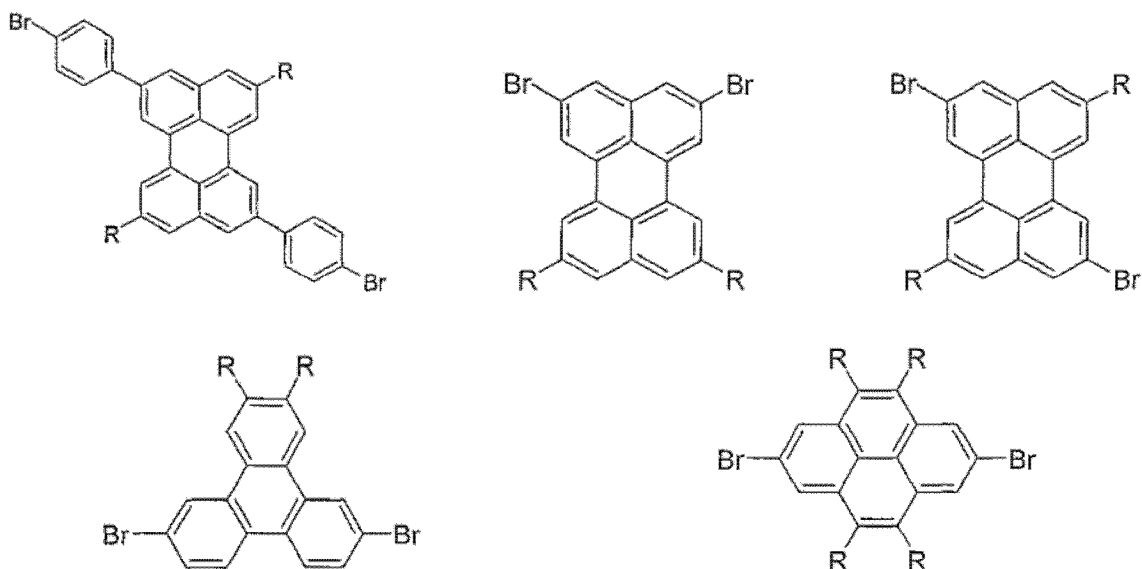
[0062] 该聚合物优选含有最高达 5mol% 的具有以上式 III 至 X 之一的重复单元,更优选 0.1 至 2mol%,进一步优选约 0.2-0.5mol%。

[0063] 下面给出用于制造本发明的电致发光聚合物的合适的多环芳烃单体的一些实例:

[0064]



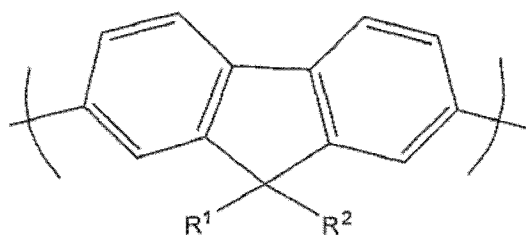
[0065]



[0066] 优选的电子传输重复单元包含茱。本文中使用的术语“茱”在其含义中包括螺茱和茱并茱。为了优化电子传输，茱单元优选沿着聚合物骨架连接成三个或更多的链，如现有技术中所知。

[0067] 优选的电子传输重复单元包含任选地取代的 2,7- 联茱，最优选具有式 I：

[0068]

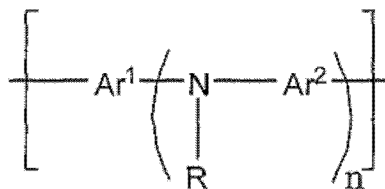


1

[0069] 其中 R^1 和 R^2 独立地选自氢或者任选地取代的烷基、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 的至少之一包含任选地取代的 C_4-C_{20} 烷基或芳基。

[0070] 优选的空穴传输重复单元包含胺，特别是三芳基胺，优选具有式 2：

[0071]

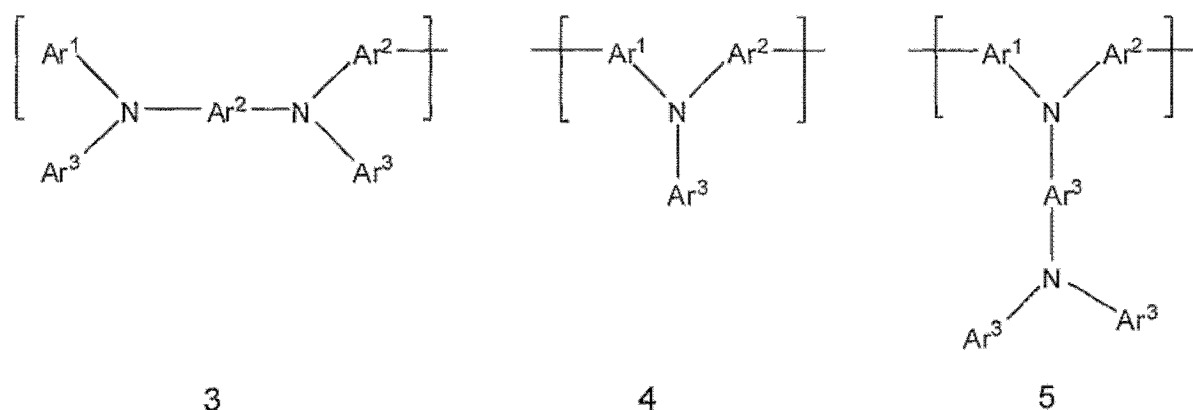


2

[0072] 其中 Ar^1 和 Ar^2 是任选地取代的芳基或杂芳基， n 大于或等于 1，优选 1 或 2， 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 2 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 2 的重复单元中的任何芳基或杂芳基可以通过直接键或者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。

[0073] 满足式 2 的特别优选的单元包括式 3-5 的单元：

[0074]



[0075] 其中 Ar^1 和 Ar^2 如上定义；并且 Ar^3 是任选地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。

[0076] 本发明的第二方面提供本发明第一方面所定义材料的制备方法。

[0077] 用于制备共轭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 And Thermally Stable π -Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic 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。

[0078] 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物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。

[0079] 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。

[0080] 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物基团时，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。

[0081] 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酯、甲磺酸酯和三氟甲磺酸酯。

[0082] 该第二方面因而提供本发明第一方面定义的材料的制作方法，该方法使用 Suzuki 聚合或 Yamamoto 聚合从而将单体聚合，各个单体具有至少两个反应性基团。优选地，反应性基团选自硼衍生物基团例如硼酸或硼酸酯、卤素、甲苯磺酸酯、甲磺酸酯和三氟甲磺酸酯。

[0083] 本发明的第三方面提供含有本发明第一方面定义的材料有机发光器件 (OLED)。通常，所述材料将单独地或者与一种或多种其它材料组合地包含在器件的层中。该器件可以例如由一个或多个二极管组成。

[0084] 参见图 1, 根据本发明第三方面的 OLED 的结构通常包括透明玻璃或塑料基片 1、阳极 2 和阴极 4。在阳极 2 和阴极 4 之间提供包含第一方面中定义的发光材料的电致发光层 3。

[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] 特别地, 希望提供导电空穴注入层, 该导电空穴注入层可由设置在阳极 2 和电致发光层 3 之间的导电有机或无机材料形成, 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掺杂的聚 (亚乙基二氧噻吩) (PEDT), 特别是掺杂有电荷平衡多元酸——如 EP 0901176 和 EP 0947123 中公开的聚苯乙烯磺酸盐 (PSS)、聚丙烯酸或氟化磺酸例如 **Nafion®**——的 PEDT; 如 US 5723873 和 US 5798170 中公开的聚苯胺; 和聚 (噻吩并噻吩)。导电无机材料的例子包括过渡金属氧化物如 Journal of Physics D: Applied Physics (1996), 29 (11), 2750-2753 中公开的 VO_x 、 MoO_x 和 RuO_x 。

[0088] 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 5.5 eV 的 HOMO 能级, 更优选大约 4.8-5.5 eV。HOMO 能级可通过例如循环伏安法测量。

[0089] 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 3-3.5 eV 的 LUMO 能级。

[0090] 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, 发光材料可以与电荷传输材料和 / 或主体材料共价键合。

[0091] 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; Appl. Phys. Lett. 2001, 79 (5), 2001 中公开的氟化钡; 以及氧化钡。为了提供电子向器件中的有效注入, 阴极优选具有小于 3.5 eV、更优选小于 3.2 eV、最优选小于 3 eV 的功函数。金属的功函数可以见于例如 Michaelson, J. Appl. Phys. 48 (11), 4729, 1977 中。

[0092] 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, 该层的横向电导率 (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。

[0093] 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。

[0094] 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。

[0095] 器件优选密封物(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。

[0096] 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。

[0097] 本发明的第四方面提供第三方面定义的 OLED 的制备方法。优选地,将第一方面定义的发光材料(任选地与一种或多种其它材料组合)通过溶液处理从溶液沉积以形成 OLED 的层。

[0098] 用于聚亚芳基、特别是聚芴的合适的溶剂包括单烷基苯或多烷基苯,例如甲苯和二甲苯。特别优选的溶液沉积技术为旋转涂布和喷墨印刷。

[0099] 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。

[0100] 喷墨印刷特别适合于高信息含量的显示器,特别是全色显示器。OLED 的喷墨印刷记载于例如 EP 0880303 中。

[0101] 其它溶液沉积技术包括浸涂、辊筒印刷和丝网印刷。

[0102] 如果通过溶液处理形成 OLED 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。

[0103] 本发明的第五方面提供包含本发明第三方面定义的器件的光源,例如全色显示器。

[0104] 根据第五方面,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。白光发射器件特别适合于该目的。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”)。

[0105] 对于根据第三方面的器件,可以对共轭聚合物作以下一般说明。

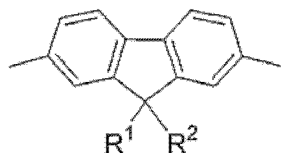
[0106] 电致发光和 / 或电荷传输聚合物包括聚(亚芳基亚乙烯基)例如聚(对亚苯基亚乙烯基)和聚亚芳基。

[0107] 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公开于例如 Adv. Mater. 200012(23)1737-1750 及其参考文献中。示例性的第一重复单元包括:公开于 J. Appl. Phys. 1996, 79, 934 中的 1,4- 亚苯基重复单元;公开于 EP 0842208 中的芴重复单元;公开于例如 Macromolecules 2000, 33(6), 2016-2020 中的茚并芴重复单元;以

及公开于例如 EP 0707020 中的螺茛重复单元。这些重复单元中的每一个任选地被取代。取代基的实例包括增溶基团例如 C_{1-20} 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的 (T_g) 的取代基。

[0108] 特别优选的聚合物包括任选取代的 2,7-联茛, 最优选式 6 的重复单元:

[0109]



6

[0110] 其中 R^1 和 R^2 独立地选自氢或者任选地取代的烷基、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 的至少之一包含任选地取代的 C_4-C_{20} 烷基或芳基。

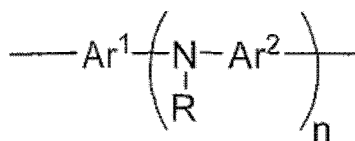
[0111] 根据聚合物用于器件中的哪一层以及共重复单元的性质, 聚合物可以提供空穴传输、电子传输和发光功能中的一种或多种。

[0112] 特别是:

[0113] - 茛重复单元的均聚物, 例如 9,9-二烷基茛-2,7-二基的均聚物, 可以用于提供电子传输。

[0114] - 包含三芳基胺重复单元、特别是重复单元 7 的共聚物:

[0115]

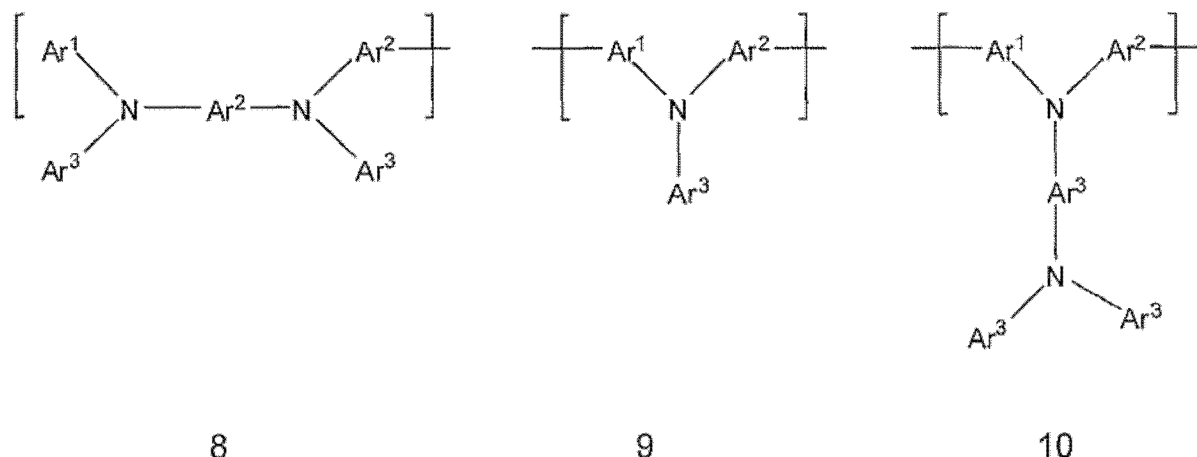


7

[0116] 其中 Ar^1 和 Ar^2 是任选地取代的芳基或杂芳基, n 大于或等于 1, 优选 1 或 2, 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或者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。

[0117] 满足式 1 的特别优选的单元包括式 8-10 的单元:

[0118]



[0119] 其中 Ar¹和 Ar²如上定义 ;并且 Ar³是任选地取代的芳基或杂芳基。如果存在,Ar³的优选取代基包括烷基和烷氧基。

[0120] 这种类型的特别优选的空穴传输聚合物为第一重复单元和三芳基胺重复单元的共聚物。

[0121] 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。或者,电致发光聚合物可以与空穴传输材料和 / 或电子传输材料混合。包含空穴传输重复单元、电子传输重复单元和发光重复单元中之一或多个的聚合物可以在聚合物主链或聚合物侧链中提供所述单元。

[0122] 这样的聚合物中的不同区域可以根据 US 6353083 沿着聚合物骨架提供,或者根据 WO 01/62869 作为聚合物骨架的侧基。

[0123] 本发明的含有非发射多环芳烃的聚合物可以用作磷光发射体的主体材料,在这种情况下,聚合物/磷光发射体组合物的发射将向该磷光材料的发光颜色移动。

[0124] 优选的磷光发射体包括金属配合物, 该金属配合物包含式 (26) 的任选地取代的配合物:

[0125] $ML^1_r L^2_r L^3_s$

[0126] 26

[0127] 其中M是金属;L¹、L²和L³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L¹上的配位点的数目,b是L²上的配位点的数目,c是L³上的配位点的数目。

[0128] 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:

[0129] - 镧系金属例如铈、钐、铈、铽、镱、铕和钆；以及

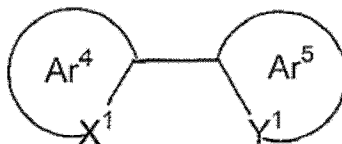
[0130] -d 区金属,特别是第 2 和 3 行中的,即元素 39 至 48 和 72 至 80,特别是钪、铈、钇、镧、铕、铽、铈、铉、铂和金。

[0131] 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,发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。

[0132] d 区金属特别适合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 27 的双齿配体形成有机金属配合物:

[0133]

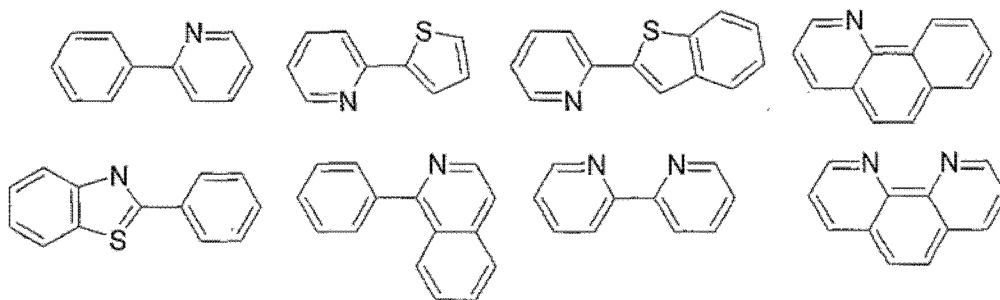


27

[0134] 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。

[0135] 下面给出双齿配体的实例:

[0136]



[0137] 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(dendron),如 WO 02/66552 中所公开。

[0138] 发光树枝状化合物通常包含连接有一个或多个枝状体的发光核,其中各个枝状体包含分枝点和两个或更多个树枝状分枝。优选地,枝状体是至少部分共轭的,并且核和树枝状分枝的至少一个包含芳基或杂芳基。在一种优选实施方案中,该分枝基团包含

[0139] 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。

[0140] 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。

[0141] 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骨架上的取代基而进行化学键合,作为重复单元纳入聚合物骨架中,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。

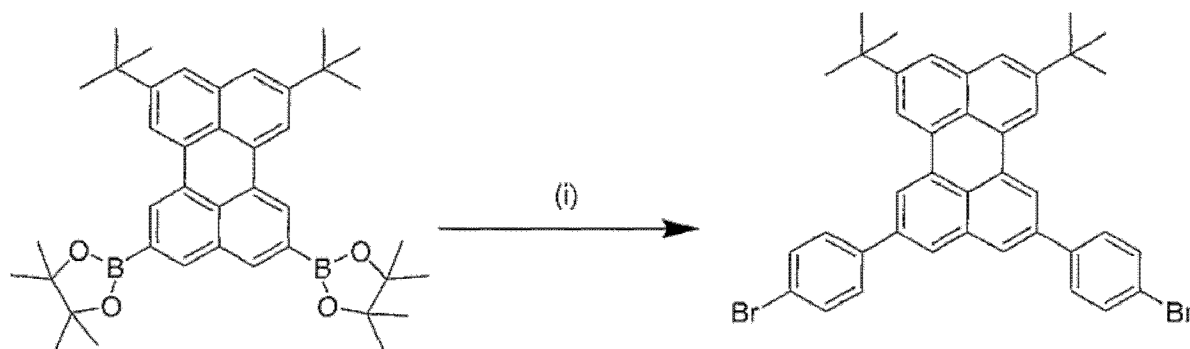
[0142] 很多荧光低分子量金属配合物是已知的,并且在有机发光器件中进行了示范[参见例如 Macromol. Sym. 125(1997)1-48, US-A 5,150,006, US-A6,083,634 和 US-A 5,432,014]。同样,包含非发射多环芳烃单元或端基的聚合物可以用作该发射体的主体材料。用于二价或三价金属的合适的配体包括:类卟辛(oxinoid),例如具有氧-氮或氧-氧给体原子,通常是环氮原子和取代基氧原子,或者取代基氮原子或氧原子和取代基氧原子,例如8-羟基喹啉根和羟基喹啉-10-羟基苯并(h)喹啉根(II),氮茚(III),席夫碱,氮杂吡咯,色酮衍生物,3-羟基黄酮,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。

[0143] 实施例

[0144] 单体实施例 1

[0145] 根据以下方案制备用于形成主链花重复单元的单体:

[0146]

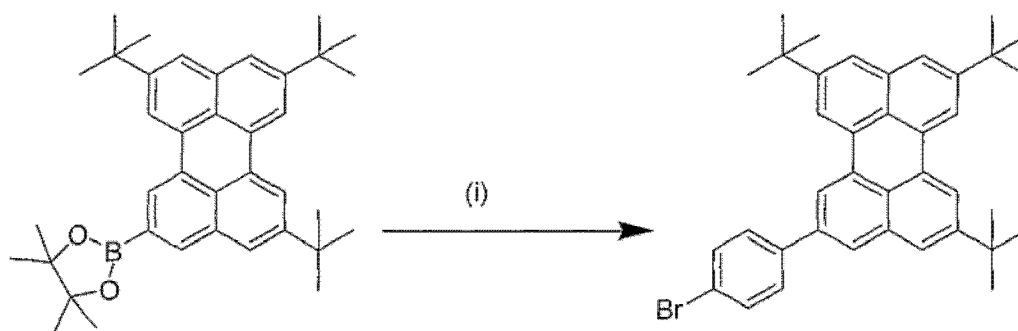


[0147] (i) 3 当量 1-I-4-Br-C₆H₄, 0.2 当量 Pd(PPh₃)₄, 4 当量 Ag₂CO₃, 无水 THF, 回流 2 小时。通过柱色谱然后通过升华和重复的重结晶进行纯化。

[0148] 单体实施例 2

[0149] 根据以下方案制备用于形成聚合物的封端基团的封端反应性物质:

[0150]

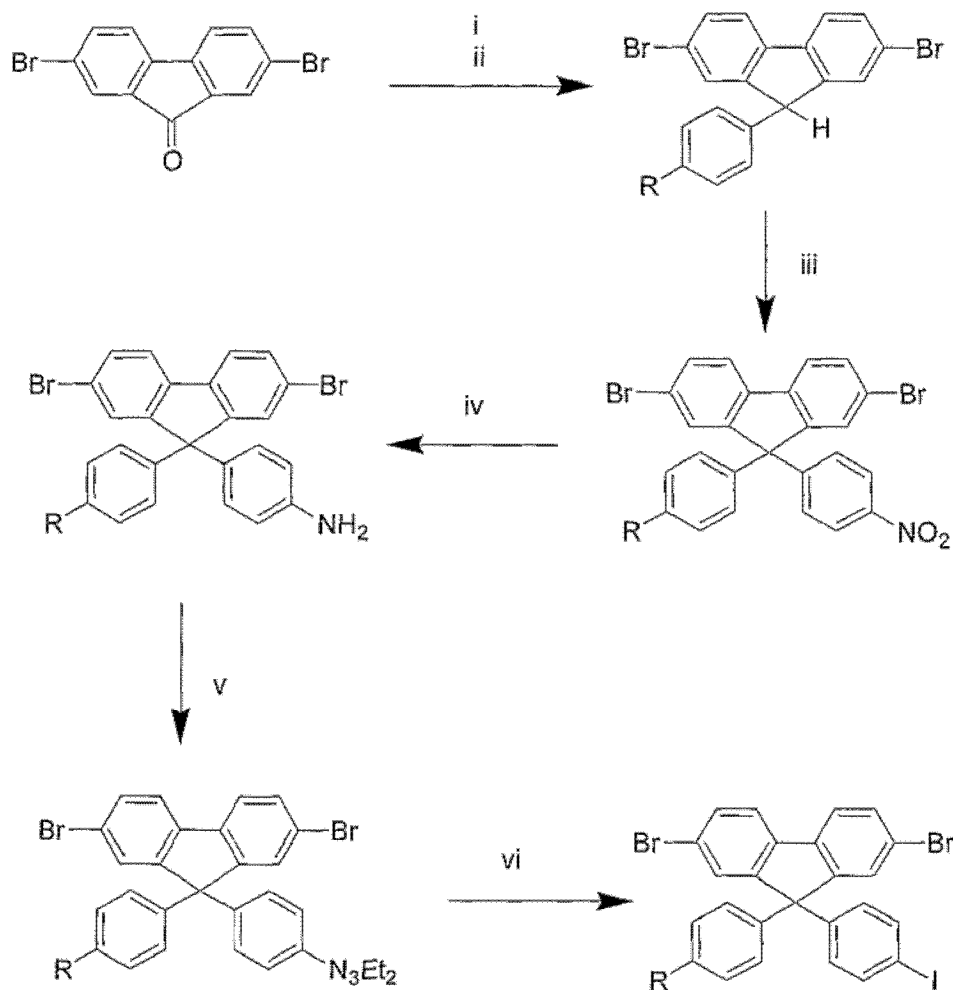


[0151] (i) 10 当量 1-I-4-Br-C₆H₄, 0.1 当量 Pd(PPh₃)₄, 2 当量 Ag₂CO₃, 无水 THF, 回流 3 小时。通过柱色谱然后通过升华和重复的重结晶进行纯化。

[0152] 单体实施例 3

[0153] 根据如下所示的方法制备包含侧挂的花基团的单体:

[0154]



[0155] i) 8 当量 HexPh, 2 当量 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, 室温 45°C , 3 小时

[0156] ii) 0.2 当量 3-巯基丙烷亚磺酸钠, 45°C , 6 小时。通过蒸馏去除 HexPh。将产物沉淀到甲醇中, 并用 IPA/ 甲苯重结晶两次。

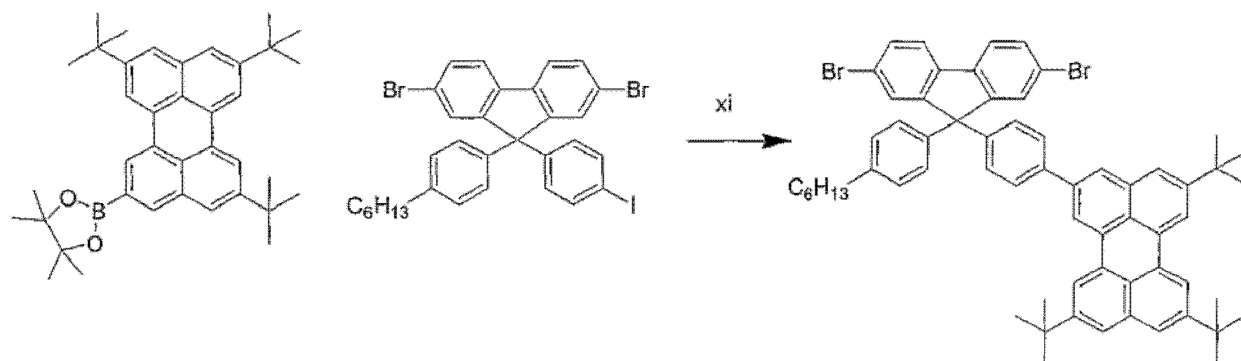
[0157] iii) 1.2 当量 4-F- $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, 1.5 当量 K_2CO_3 , DMF, 6 小时。沉淀到水中并干燥。

[0158] iv) 3.75 当量 SnCl_2 , EtOH, 回流, 12 小时。去除 2/3 的 EtOH 并用 NaOH 水溶液将 pH 值升至 10。用甲苯进行含水后处理, 用 5 体积当量的己烷从甲苯中沉淀。

[0159] v) 溶解于 6M HCl/MeCN 中, 冷却至 0°C 。滴加 1.05 当量 NaNO_2 (水溶液)。在 0°C 搅拌 1 小时。在 0°C 下向溶液中缓慢加入 2 当量 K_2CO_3 、2 当量 NEt_2H 。在 0°C 搅拌 2 小时。升温至室温, 萃取到 CHCl_3 中。通过柱色谱纯化。

[0160] vi) 过量 MeI, 2 当量 I_2 , 80°C , 8 小时。在减压下去除 MeI, 用 CHCl_3 萃取, 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 洗涤。通过柱色谱然后通过用甲苯 / 甲醇的重复重结晶进行纯化。

[0161]



[0162] vii) 0.2 当量 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 2.5 当量 Cs_2CO_3 , 无水 DMF, 室温, 16 小时。通过柱色谱和用 $^t\text{BuOAc}/\text{MeOH}$ 的重复重结晶进行纯化。

[0163] 聚合物实施例 1

[0164] 通过 WO 00/53656 中记载的 Suzuki 聚合方法制备聚合物, 该聚合物包含发射单元, 式 6 的苄单元, 式 7 的胺重复单元, 和衍生自单体实施例 1 的单体的主链多环芳烃。

[0165] 聚合物实施例 2

[0166] 通过 WO 00/53656 中记载的 Suzuki 聚合方法制备聚合物, 该聚合物包含发射单元, 式 6 的苄单元, 式 7 的胺重复单元, 和衍生自单体实施例 2 的单体的侧链多环芳烃。

[0167] 聚合物实施例 3

[0168] 通过 WO 00/53656 中记载的 Suzuki 聚合方法制备聚合物, 该聚合物包含发射单元, 式 6 的苄单元, 式 7 的胺重复单元, 和衍生自单体实施例 3 的物质的封端基团。

[0169] 为进行对比, 制备对应于聚合物实施例 1 的聚合物, 不同之处在于将大的多环芳烃用式 7 的胺代替。

[0170] 器件性能

[0171] 图 2 示出的图线说明根据本发明的纳入了非发射多环芳烃单元的多种聚合物 (较高的线组) 以及用于对比的其中未纳入大的非发射多环芳烃单元的相应聚合物 (较低的线组) 的亮度-时间关系曲线。从这些关系曲线可以看出, 本发明的聚合物与对比实施例相比具有显著更长的寿命。

[0172] 图 3 示出聚合物的发射光谱。从这些曲线可以看出, 本发明和对比实施例的聚合物的发射光谱中不存在显著区别。

[0173] 图 4 示出的图线说明单纯的聚合物 (实线) 和与花混合的聚合物 (虚线) 的亮度-时间关系曲线。图 5 示出的图线说明单纯的聚合物 (实线) 和根据本发明的已纳入了非发射花衍生物单元的聚合物 (虚线) 的亮度-时间关系曲线。在图 4 和 5 中, 聚合物含有电子传输单元、空穴传输单元和发射单元。器件结果包含分层结构: 阳极/空穴注入层/空穴传输层/电致发光层/阴极。从这些关系曲线可以看出, 当花衍生物作为单体引入或者引入混合物中时, 它改善聚合物的寿命。已发现该效果在共聚物中比混合物中更明显。

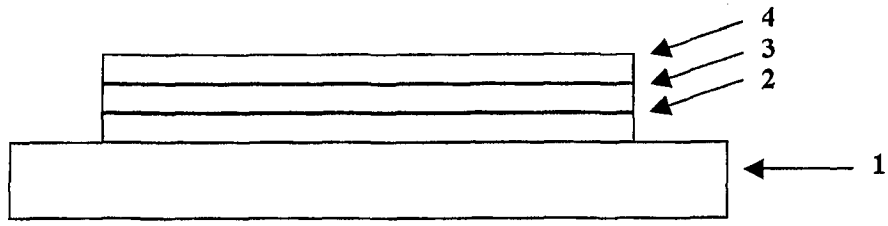


图 1

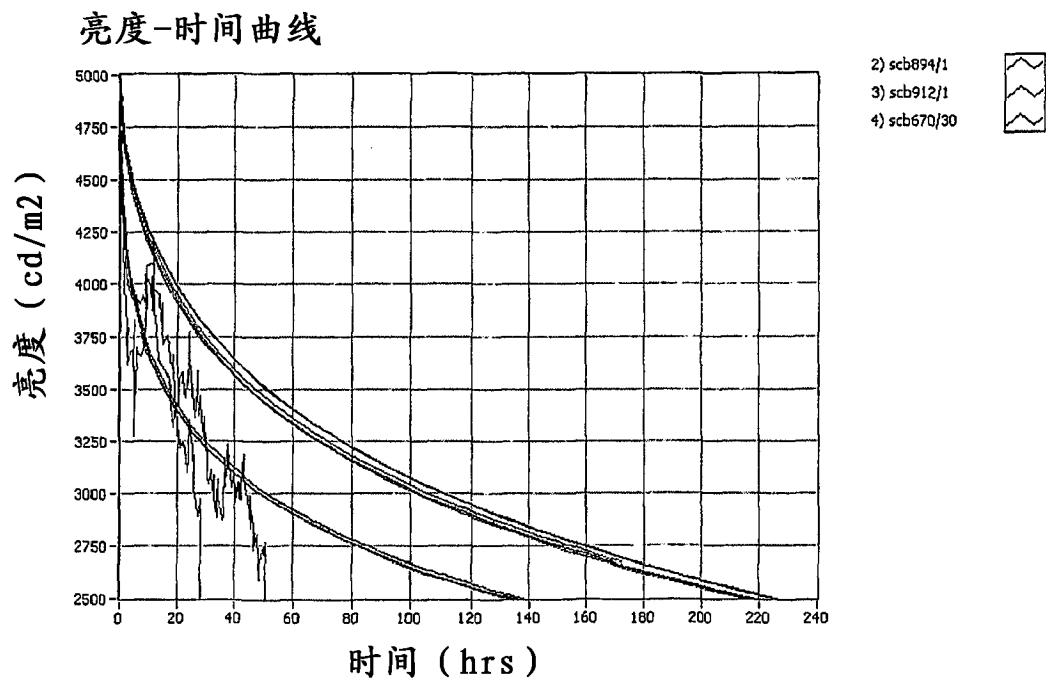


图 2

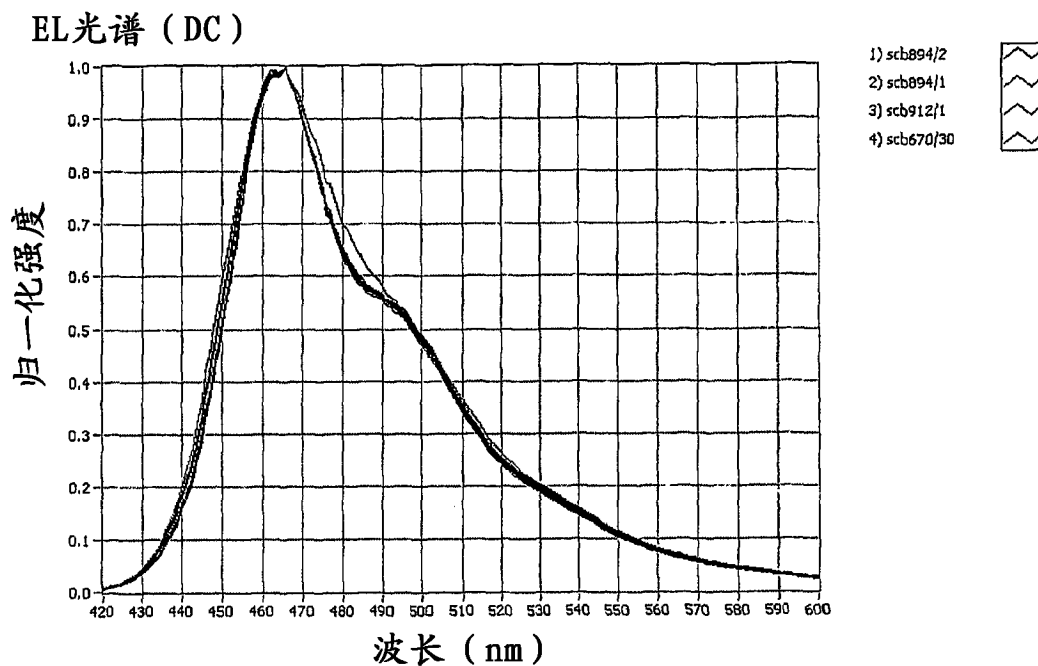


图 3

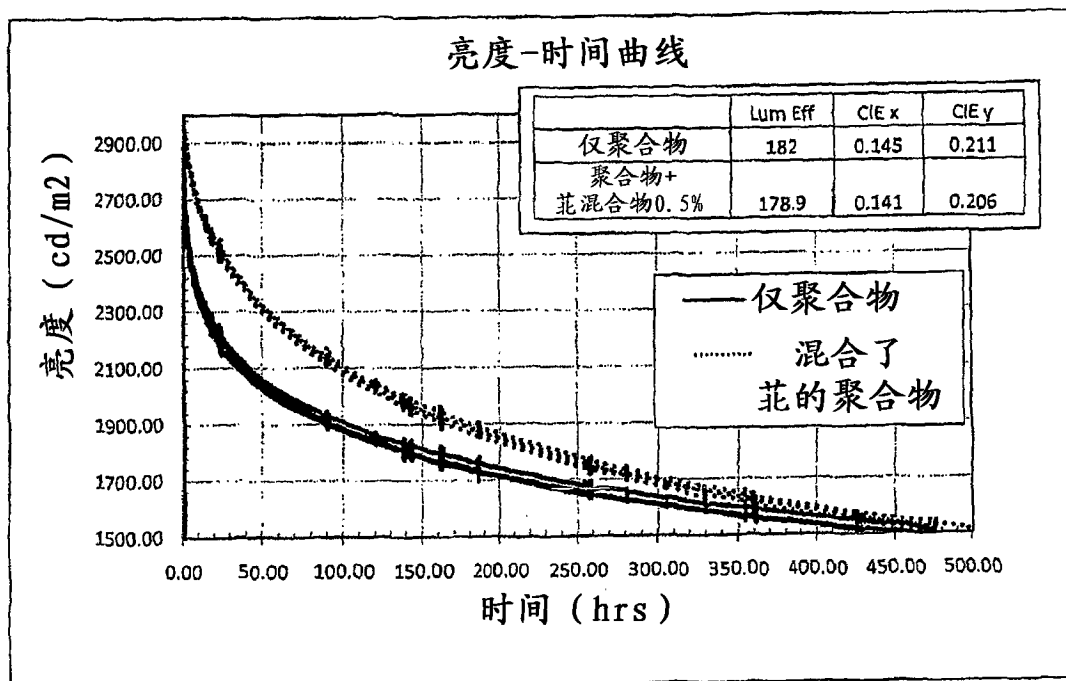


图 4

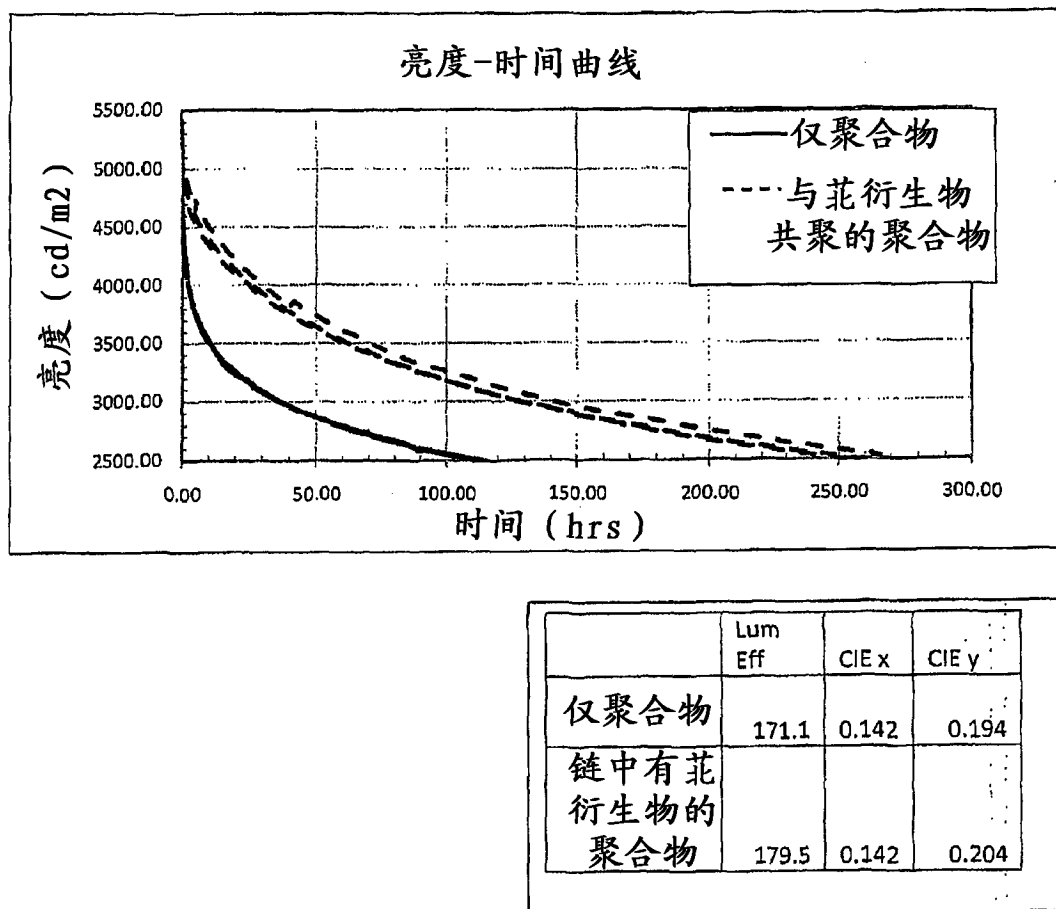


图 5

专利名称(译)	有机发光材料和器件		
公开(公告)号	CN102395646B	公开(公告)日	2015-07-08
申请号	CN201080016558.9	申请日	2010-04-15
[标]申请(专利权)人(译)	剑桥显示技术有限公司 住友化学有限公司		
申请(专利权)人(译)	剑桥显示技术有限公司 住友化学有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	剑桥显示技术有限公司 住友化学有限公司		
[标]发明人	J皮洛 I葛里兹 M胡姆皮尔斯 I瓦伯顿		
发明人	J·皮洛 I·葛里兹 M·胡姆皮尔斯 I·瓦伯顿		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/5012 H05B33/14 C09K2211/1433 C09K11/06 H01L51/0039 C09K2211/1416 C09K2211/1425		
代理人(译)	杨勇		
优先权	2009006588 2009-04-16 GB		
其他公开文献	CN102395646A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

电致发光聚合物，其包含发光重复单元和具有大于12个芳族sp²杂化碳原子的非发射多环芳烃单元，其中该非发射多环芳烃单元包含式(I)的结构单元。

