



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102132435 A

(43) 申请公布日 2011. 07. 20

(21) 申请号 200980132919. 3

(22) 申请日 2009. 07. 30

(30) 优先权数据

0814158. 2 2008. 08. 01 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 02. 24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2009/001869 2009. 07. 30

(87) PCT申请的公布数据

W02010/013002 EN 2010. 02. 04

(71) 申请人 剑桥显示技术有限公司

地址 英国剑桥

申请人 萨美基株式会社

(72) 发明人 T·宾纳格尔 T·庞兹

M·麦基尔南

(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.

H01L 51/00 (2006. 01)

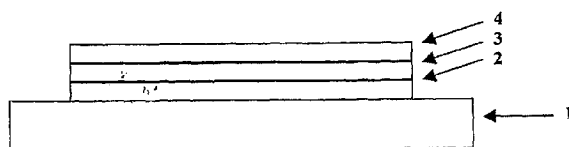
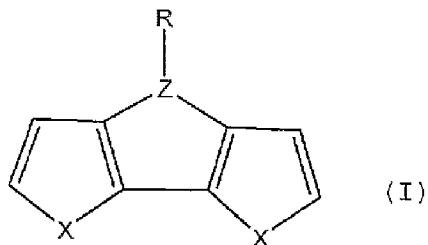
权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 1 页

(54) 发明名称

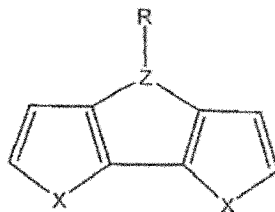
有机发光材料及器件

(57) 摘要

包含以下单元的发光聚合物:(I) 其中 X 是 S、O、P 和 N 之一;Z 是 N 或 P;并且 R 是烷基,其中该烷基中除与 Z 相邻的 C 原子以外的一个或多个不相邻的 C 原子可以被 O、S、N、C=O 和 -COO- 替代,或者 R 是任选取代芳基或杂芳基。



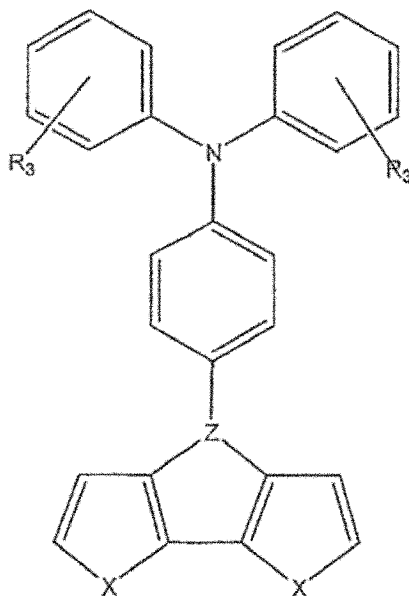
1. 包含以下单元的聚合物：



(I)

其中 X 是 S、O、P 和 N 之一；Z 是 N 或 P；并且 R 是烷基，其中该烷基中除与 Z 相邻的 C 原子以外的一个或多个不相邻的 C 原子可以被 O、S、N、C=O 和 -COO- 替代，或者 R 是任选取代芳基或杂芳基。

2. 根据权利要求 1 的聚合物，其中 Z 是 N。
3. 根据权利要求 1 或 2 的聚合物，其中 X 是 S。
4. 根据以上任一项权利要求的聚合物，其中 R 包含芳基。
5. 根据权利要求 4 的聚合物，其中 R 包含三芳基胺基团。
6. 根据权利要求 5 的聚合物，其中式 (I) 的单元具有以下结构：



(II)

其中 X 和 Z 如权利要求 1 至 3 任一项中所定义，并且 R₃ 是烷基或芳基取代基。

7. 根据权利要求 6 的聚合物，其中 R 是增溶基团。
8. 根据以上任一项权利要求的聚合物，其中式 (I) 的单元是发光单元。
9. 根据权利要求 8 的发光聚合物，其中式 (I) 的单元是发黄光单元。
10. 根据以上任一项权利要求的聚合物，其中该聚合物是包含一种或多种其它电荷传输和 / 或发光单元的共聚物。
11. 根据权利要求 10 的聚合物，其中该一种或多种其它电荷传输和 / 或发光单元包含电子传输单元。
12. 根据权利要求 11 的聚合物，其中该电子传输单元是茚重复单元。
13. 根据权利要求 10 至 12 任一项的聚合物，其中该一种或多种其它电荷传输和 / 或发

光单元包含空穴传输重复单元。

14. 根据权利要求 13 的聚合物,其中该空穴传输单元是三芳基胺重复单元。

15. 根据以上任一项权利要求的聚合物,其中式 (I) 的单元通过式 (I) 的杂芳香环或通过 R 基团结合到聚合物中。

16. 根据以上任一项权利要求的聚合物,其中式 (I) 的单元作为聚合物主链中的重复单元纳入聚合物中,纳入侧挂于聚合物主链上的侧链中,或者作为封端基团。

17. 以上任一项权利要求定义的聚合物的制备方法,该方法使用 Suzuki 聚合或 Yamamoto 聚合从而将单体聚合,每个单体具有至少一个反应性基团。

18. 根据权利要求 17 的方法,其中该反应性基团选自硼衍生基团例如硼酸或硼酸酯,卤素,甲苯磺酸盐、甲磺酸盐和三氟甲磺酸盐。

19. 有机发光器件 (OLED),其包含阳极、阴极以及位于阳极和阴极之间的包含权利要求 1 至 16 任一项中定义的聚合物的电致发光层。

20. 根据权利要求 19 的 OLED,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中的空穴注入。

21. 权利要求 19 或权利要求 20 中定义的 OLED 的制备方法,包括将权利要求 1 至 16 任一项中定义的发光聚合物通过溶液加工从溶液中沉积以形成 OLED 层的步骤。

22. 根据权利要求 21 的方法,其中该溶液加工技术是旋涂或喷墨印刷。

23. 光源,其包含权利要求 19 或权利要求 20 中定义的 OLED。

24. 根据权利要求 23 的光源,其中该光源是全彩显示器。

有机发光材料及器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机发光材料,并且涉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,然后该激子发生放射性衰变并发光。

[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加工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。

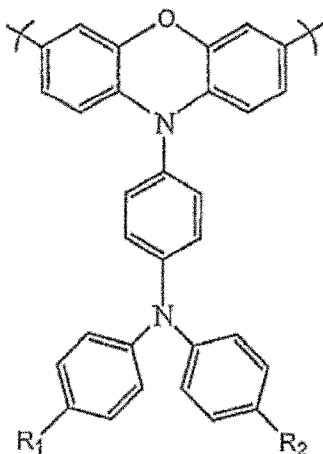
[0005] 近十年来,在通过开发高效的材料或者有效的器件结构而改善有机发光器件的发光效率方面已投入了巨大的努力。此外,在同样也通过开发新的材料或器件结构而改善有机发光器件的寿命方面也已投入了巨大的努力。此外,在开发具有特定的发光颜色和电荷传输性能的材料方面也已投入了巨大的努力。

[0006] 关于以上所述,已知向发光聚合物中加入多种稠合芳香衍生物作为发光单元和/或电荷传输单元。下面讨论其中的一些。

[0007] 本申请人已开发了在发光聚合物中用作蓝色发光单元或空穴传输单元的多种咔唑衍生物。

[0008] WO 2007/071957 公开了用作蓝色发光单元和/或空穴传输单元的根据下式的单元:

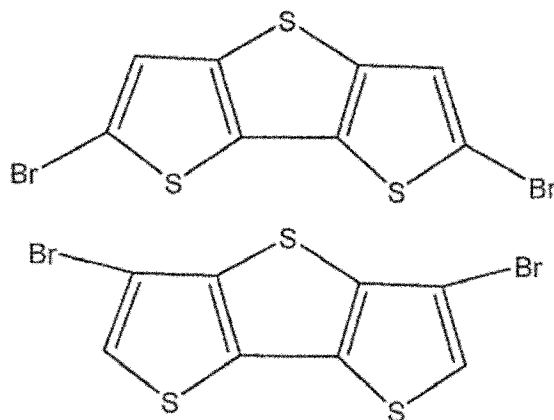
[0009]



[0010] 此处 R_1 和 R_2 表示取代基例如烷基。可以通过将包含溴离去基团的相应单体聚合而形成该重复单元。发光聚合物也可以包含其它电荷传输和 / 或发光重复单元, 例如茈萘重复单元。

[0011] Chemistry Letters, vol. 36, No. 10, pp 1206-1207 (2007) 公开了根据下式的二噻吩并噻吩重复单元在发光聚合物中的用途:

[0012]



[0013] 公开了包含这些重复单元并与茈萘重复单元组合的发光共聚物。公开了这些聚合物发黄绿光。

[0014] 从以上所述可以看出, 已知将多环杂芳香单元例如咔唑、联苯氨基衍生物和二噻吩并噻吩加入发光聚合物中以充当发光单元和 / 或电荷传输单元。

[0015] 上述多环杂芳香单元存在的一个问题在于它们具有俘获电荷从而降低包含这些单元的聚合物中的载荷子迁移率的倾向。

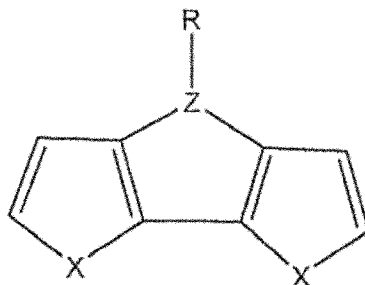
[0016] 本发明的实施方案的一个目的是提供新的有机发光材料、使用发光和 / 或电荷传输单元制备所述材料的方法, 以及含有所述材料的有机发光器件。

[0017] 本发明的实施方案的另一个目的是提供具有比上述多环杂芳香单元低的电荷俘获能力的单元, 从而提供具有改善的载荷子迁移率的发光聚合物。

发明内容

[0018] 根据本发明的第一方面, 提供了包含以下单元的聚合物:

[0019]



(I)

[0020] 其中 X 是 S、O、P 和 N 之一; Z 是 N 或 P; 并且 R 是烷基, 其中该烷基中除与 Z 相邻的 C 原子以外的一个或多个不相邻的 C 原子可以被 O、S、N、C=O 和 -COO- 替代, 或者 R 是任选取代芳基或杂芳基。该聚合物优选是发光聚合物。

[0021] 在 R 是芳基或杂芳基的情况下, 优选的任选取代基包括烷基, 其中该烷基中一个或多个不相邻的 C 原子可以被 O、S、N、C = O 和 -COO- 替代。

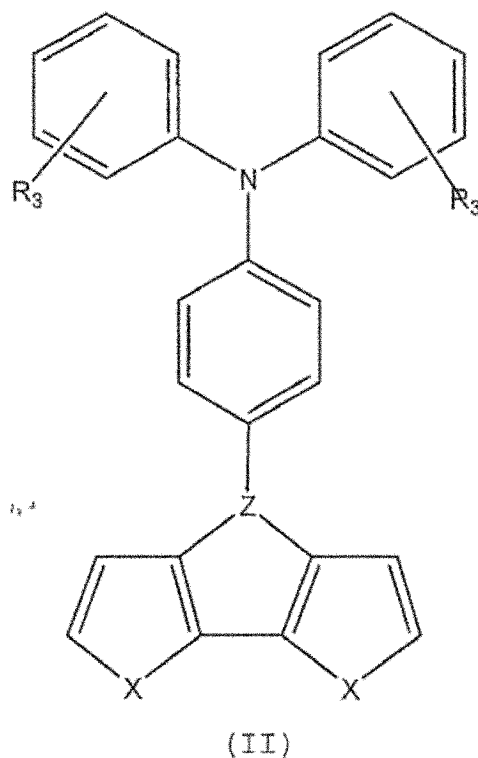
[0022] 式 (I) 的稠环体系可以被一个或多个取代基取代。优选的取代基包括烷基, 其中该烷基中一个或多个不相邻的 C 原子可以被 O、S、N、C = O 和 -COO- 替代; 包括任选取代的芳基、任选取代的杂芳基、烷氧基、烷硫基、氟、氰基和芳烷基 (aralkyl)。

[0023] 本申请人已发现, 根据式 (I) 的单元具有比上述多环杂芳族单元低的电荷俘获能力, 这得到具有改善的载流子迁移率的聚合物。

[0024] 根据一种优选的安排, Z 是 N。X 优选是 S。然而, 可以选择 X 和 Z 中的不同个体以根据期望的发光和 / 或电荷传输性能调节发光聚合物, 例如使聚合物的发光颜色移动。

[0025] 类似地, 可以选择 R 基团以根据期望的发光和 / 或电荷传输性能调节发光聚合物。也可以选择 R 基团以改变聚合物的其它物理性能, 例如其溶解性。优选地, R 包含芳基, 例如三芳基胺基团。三芳基胺基团可以有助于空穴传输。三芳基胺基团可以被烷基或芳基取代, 例如增溶基团如烷基链, 以提高聚合物的溶解性并从而有助于溶液加工。这样, 式 (I) 的单元可以具有以下结构:

[0026]



[0027] 其中 X 和 Z 如以上所定义, R₃ 是取代基, 例如烷基或芳基取代基, 特别是增溶基团例如烷基链。

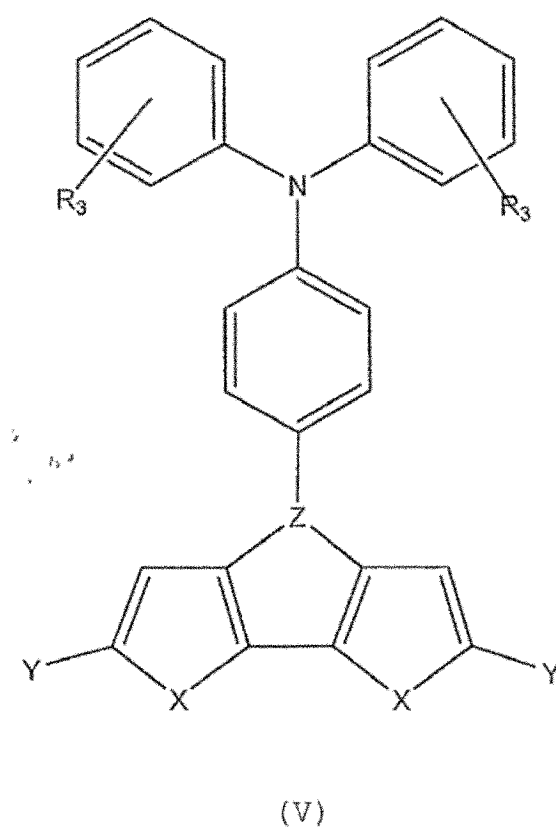
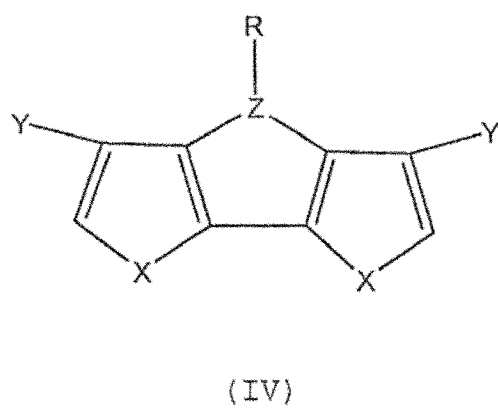
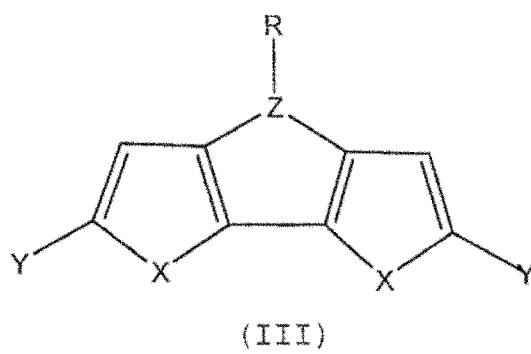
[0028] 根据在该聚合物中提供怎样的其它重复单元, 上述重复单元可以是发光单元或电荷传输重复单元或两者。该聚合物可以包含电子传输单元例如茚重复单元。该聚合物也可以包含空穴传输重复单元例如三芳基胺。或者, 本发明的单元可以既充当发光单元又充当空穴传输单元。根据选择怎样的 X、Z 和 R 基团, 该单元可以是红色或黄色发光单元。

[0029] 该单元可以通过式 (I) 的杂芳香基团或者通过 R 基团, 最优选通过式 (I) 的杂芳香基团, 而结合到聚合物中。该单元可以作为主链中的重复单元纳入聚合物中, 纳入侧挂于

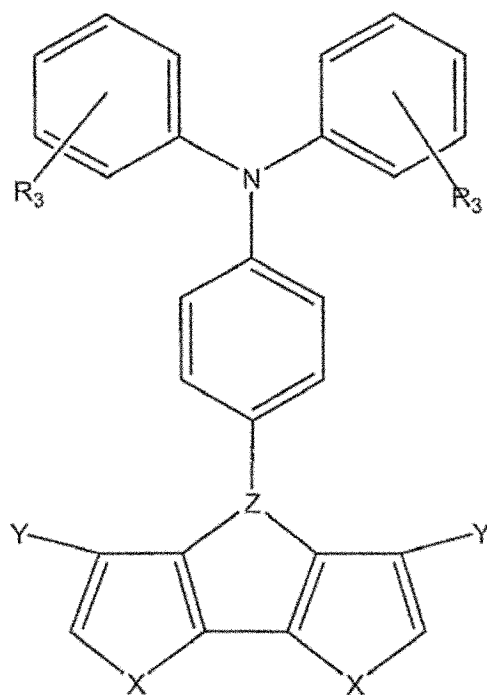
聚合物主链上的侧链中,或者作为封端基团。

[0030] 根据本发明的另一方面,提供了发光聚合物的制备方法,该方法包括将包含式 (I) 结构的单体单元纳入聚合物中。该单体可以在式 (I) 的杂芳香基团上或者在 R 基团中,优选在式 (I) 的杂芳香基团上,具有可聚合基团。如果该单元将作为重复单元纳入聚合物骨架中,那么提供两个可聚合基团 Y,例如在各个杂芳香环上,如下所示:

[0031]



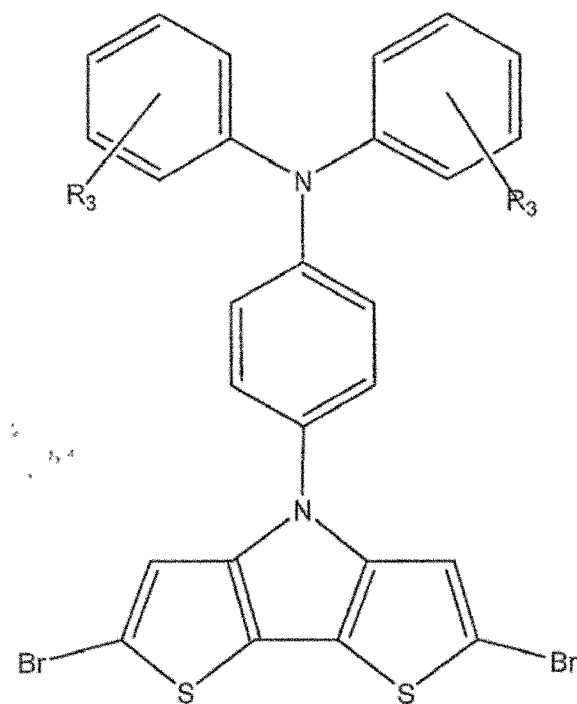
[0032]



(VI)

[0033] 下面示出一种特别优选的单体单元：

[0034]



(VII)

[0035] 如果该单元将作为封端基团纳入聚合物中,那么仅需要一个可聚合基团。

[0036] 根据本发明的另一方面,将以上所述的单体单元用于制造发光聚合物。

[0037] 根据本发明的再一方面,将该发光聚合物用于制造有机发光器件,该器件包含:阳极;阴极;以及位于阳极和阴极之间的发光层,其中该发光层包含如上所述的发光聚合物。

附图说明

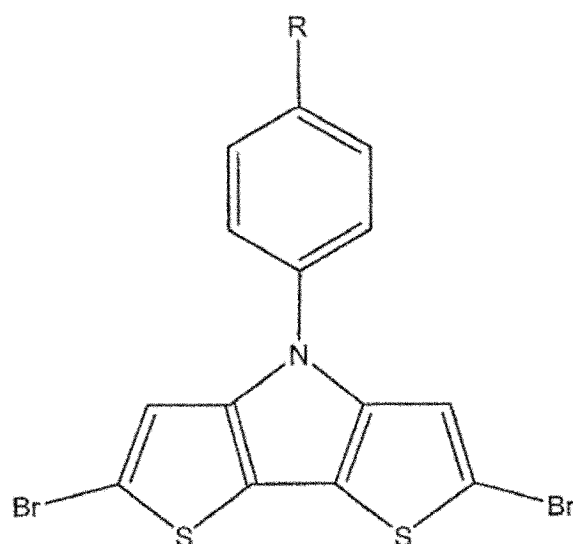
[0038] 下面将参照以下附图通过仅为实例的方式说明本发明：

[0039] 图 1 示出了根据本发明的一种实施方案的有机发光器件。

具体实施方式

[0040] 在此针对以下单体单元说明本发明的一个实例：

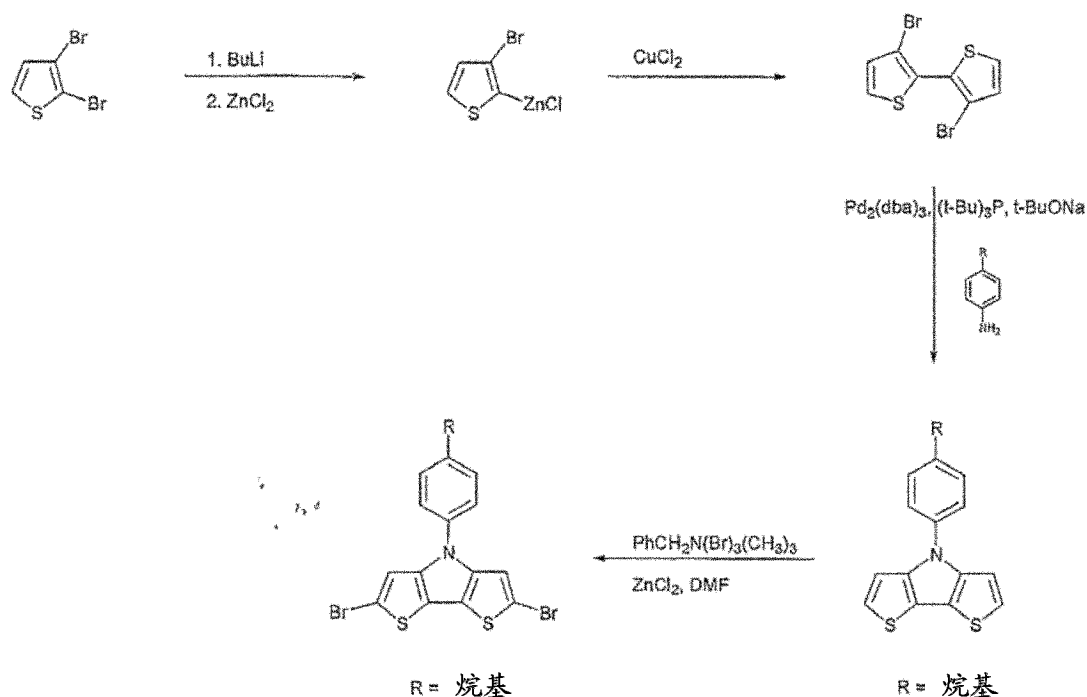
[0041]



[0042] 其中 R 是烷基或芳基取代基。

[0043] 可以使用下列合成路线制备该单体：

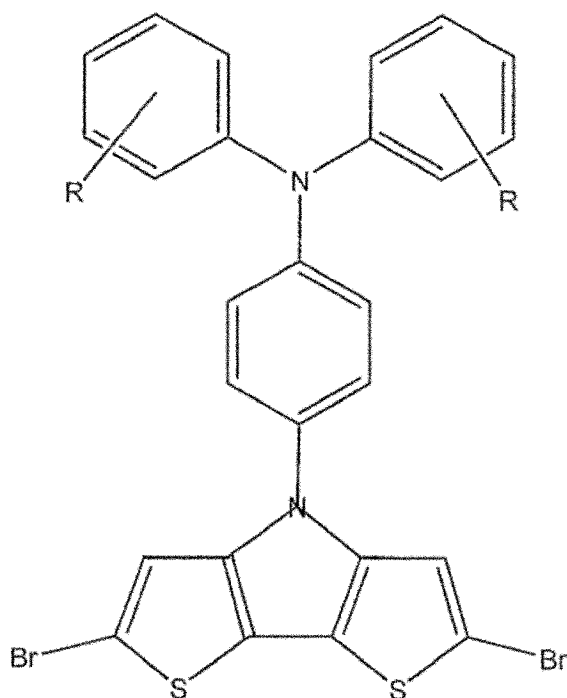
[0044]



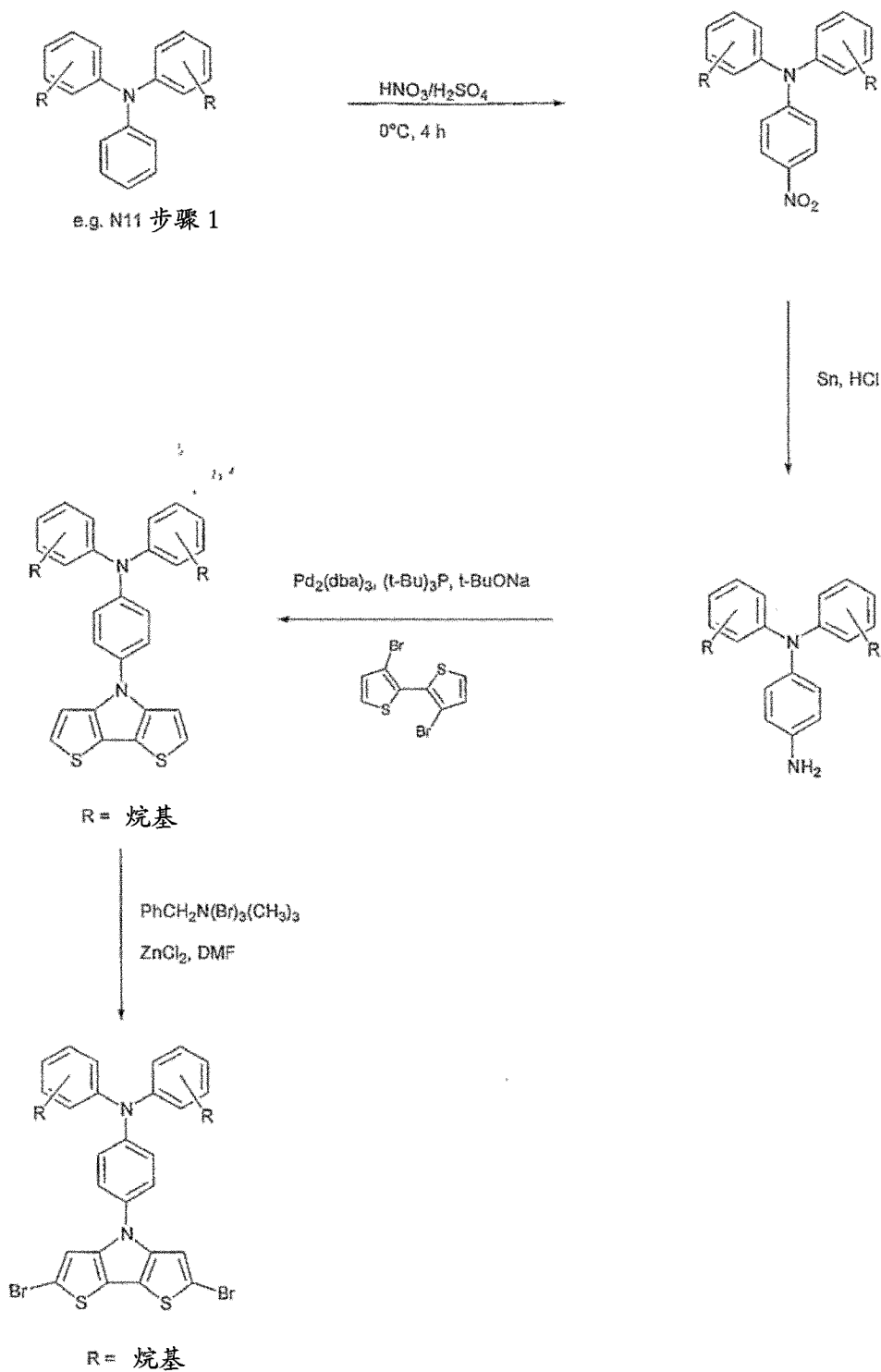
[0045] 下列参考文献给出了该合成路线中各个步骤的细节：

[0046] 步骤 1 和 2 :S. M. H. Kabir 等人 Heterocycles, 2000, 671。

- [0047] 步骤 3 :K. Nozaki 等人 Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 2051。
[0048] 步骤 4 :与 T. W. Bünnadel 等人 Macromolecules, 2006, 8870 相似的程序。
[0049] 下面给出上述单体的一个实例：
[0050]

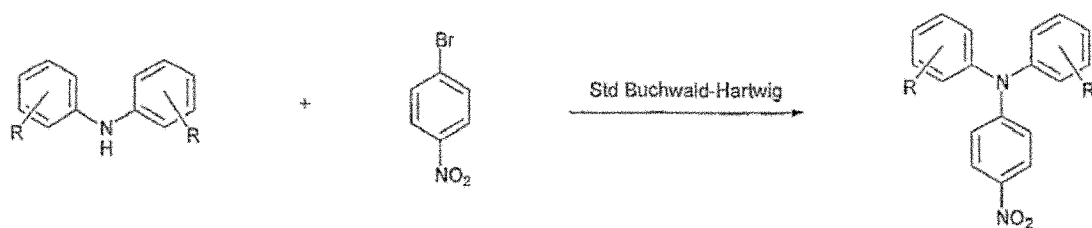


- [0051] 其中 R 是烷基或芳基取代基,例如增溶基团,如烷基链。
[0052] 可以使用下列合成路线制备该单体：
[0053]



[0054] 下面给出生产中间体硝基化合物的可选路线：

[0055]



[0056] 下面说明本发明的实施方案的其它特征。

[0057] 一般器件结构

[0058] 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、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。

[0059] 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。

[0060] 电荷传输层

[0061] 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。

[0062] 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 。

[0063] 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 能级例如可利用循环伏安法测量。

[0064] 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。

[0065] 电致发光层

[0066] 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。

[0067] 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。白色发光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”)。

[0068] 用于层 3 中的合适的材料包括小分子、聚合物及树枝状材料, 及其组合物。

[0069] 阴极

[0070] 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 3.5eV、更优选小于 3.2eV、最优选小于 3eV 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。

[0071] 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。

[0072] 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。

[0073] 封装

[0074] 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。

[0075] 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。

[0076] 其它

[0077] 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。

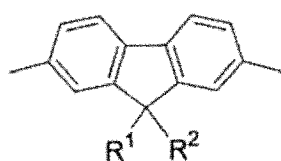
[0078] 共轭聚合物 (荧光和 / 或电荷传输)

[0079] 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。

[0080] 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 中公开的茈萘重复单元; 公开于例如 Macromolecules 2000, 33(6), 2016-2020 中的茈萘并茈萘重复单元; 以及公开于例如 EP 0707020 中的螺茈萘重复单元。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。

[0081] 特别优选的聚合物包括任选取代的 2,7-联茈萘, 最优选下式的重复单元:

[0082]



[0083] 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。

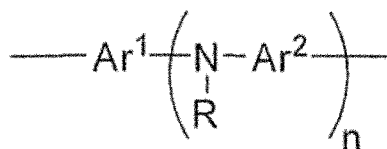
[0084] 根据聚合物用于器件的哪一层中以及共重复单元 (co-repeat units) 的性质, 聚合物可以提供空穴传输功能、电子传输功能和发光功能中的一种或多种。

[0085] 特别是:

[0086] - 茚重复单元的均聚物, 例如 9,9-二烷基茚-2,7-二基的均聚物, 可以用于提供电子传输。

[0087] - 包含三芳基胺重复单元的共聚物, 特别是包含重复单元 1:

[0088]

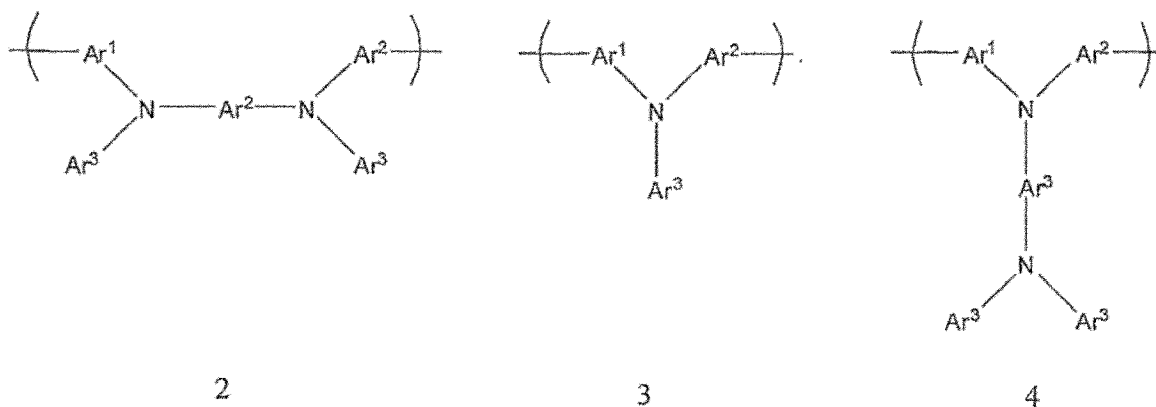


(1)

[0089] 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, 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。该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。

[0090] 满足式 1 的特别优选的单元包括式 2-4 的单元:

[0091]

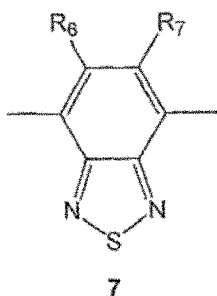


[0092] 其中 Ar^1 和 Ar^2 如上定义; 并且 Ar^3 是任选取代的芳基或杂芳基。如果存在, Ar^3 的优选取代基包括烷基和烷氧基。

[0093] 特别优选的这种空穴传输聚合物是茚重复单元和三芳基胺重复单元的共聚物。

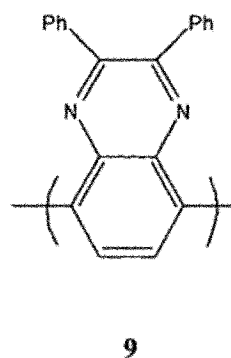
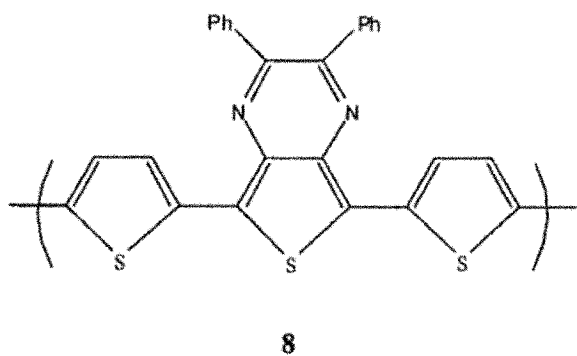
[0094] - 包含上述重复单元之一和亚杂芳基重复单元的共聚物可以用于电荷传输或发光。优选的亚杂芳基重复单元选自式 7-21:

[0095]

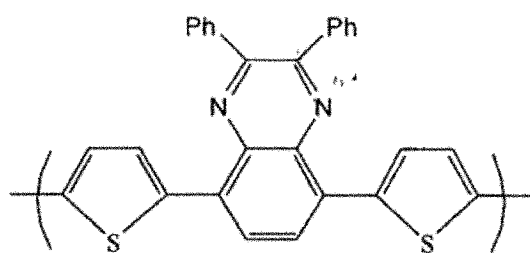


[0096] 其中 R_6 和 R_7 是相同或不同的, 并且各自独立地为氢或取代基, 优选烷基、芳基、全氟烷基、硫代烷基、氰基、烷氧基、杂芳基、烷基芳基或芳基烷基。为了容易制备, R_6 和 R_7 优选是相同的。更优选地, 它们是相同的并且各自是苯基。

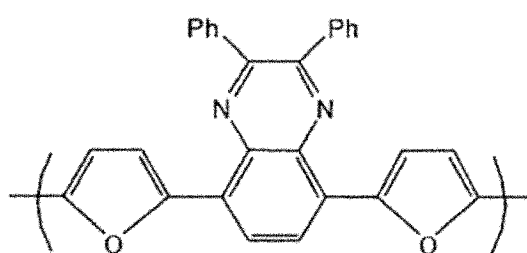
[0097]



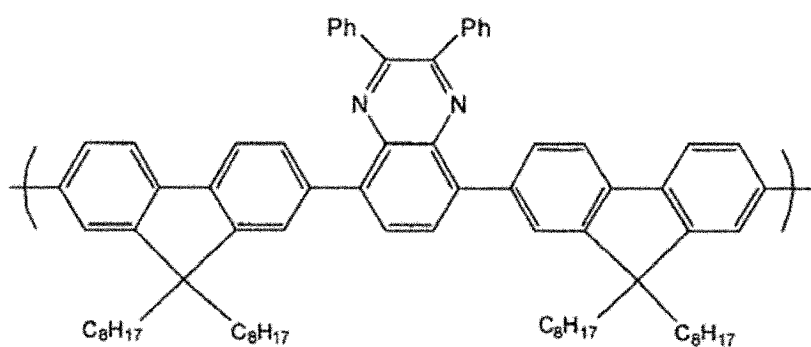
[0098]



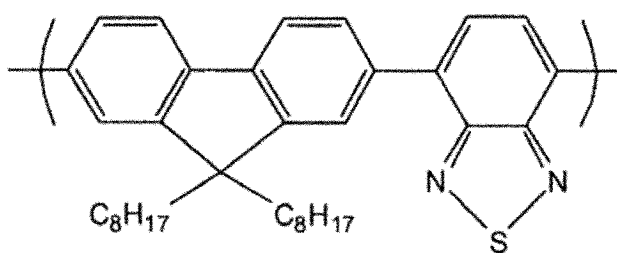
10



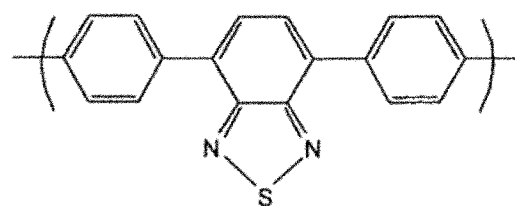
11



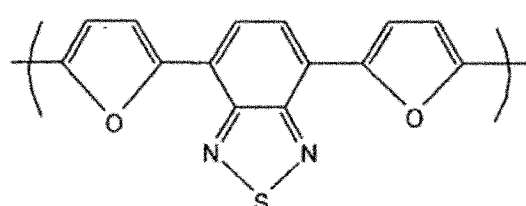
12



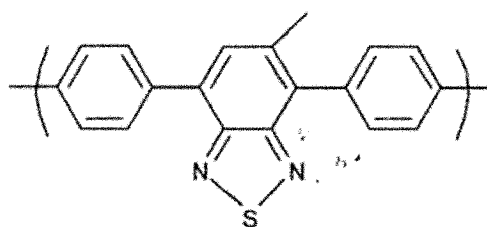
13



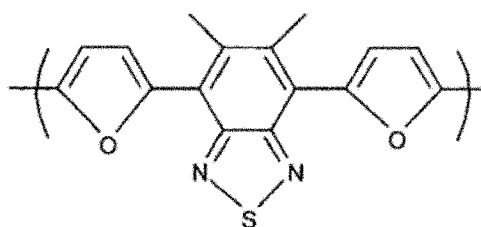
14



15

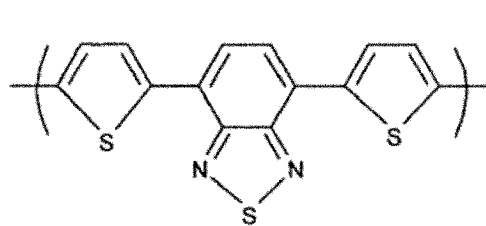


16

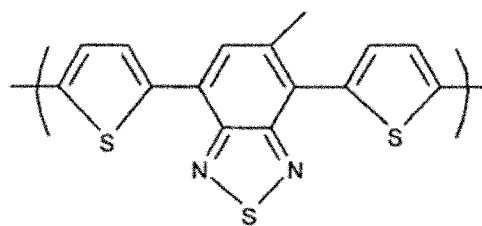


17

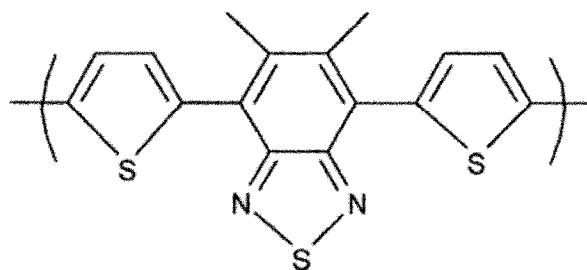
[0099]



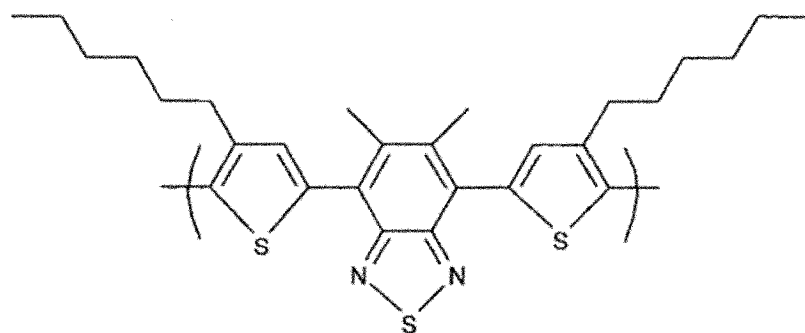
18



19



20



21

[0100] 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。

[0101] 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。

[0102] 聚合方法

[0103] 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 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。

[0104] 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。

[0105] 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。

[0106] 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。

[0107] 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。

[0108] 溶液加工

[0109] 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、特别是聚芴的合适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涂和喷墨印刷。

[0110] 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。

[0111] 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。OLED 的喷墨印刷记载于例如 EP 0880303 中。

[0112] 其它溶液沉积技术包括浸涂、辊筒印刷和丝网印刷。

[0113] 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。

[0114] 发光颜色

[0115] “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 610–690nm,最优选具有约 650–660nm 的发射峰。

[0116] “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 510–580nm 范围内的有机材料,优选 510–570nm。

[0117] “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。

[0118] 用于磷光发射体的主体

[0119] 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., 79no. 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。

[0120] 金属配合物（磷光和荧光）

[0121] 优选的金属配合物包括式 (22) 的任选取代的配合物：

[0122] $ML_q^1L_r^2L_s^3$

[0123] (22)

[0124] 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 $(a \cdot q) + (b \cdot r) + (c \cdot s)$ 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。

[0125] 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：

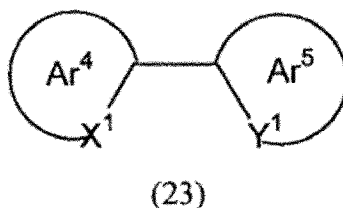
[0126] - 镧系金属例如铈、钐、铕、铽、镱、铒和钆；以及

[0127] - 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、钨、铑、钇、铱、铂和金。

[0128] 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。

[0129] 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 (23) 的双齿配体形成有机金属配合物：

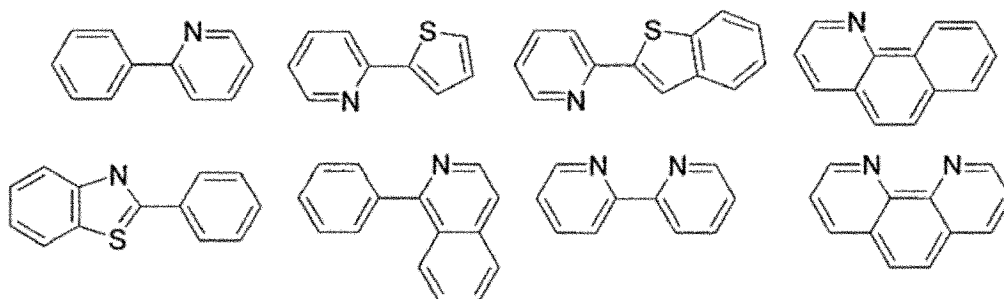
[0130]



[0131] 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。

[0132] 下面给出双齿配体的实例：

[0133]



[0134] 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。

[0135] 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。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。

[0136] 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。

[0137] 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。

[0138] 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),氮茛 (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。

[0139] 尽管已通过参照本发明的优选实施方案对本发明进行了具体的展示和说明,但是本领域技术人员将会理解,可以在其中进行形式和细节上的多种改变而不偏离附带的权利要求所定义的本发明的范围。

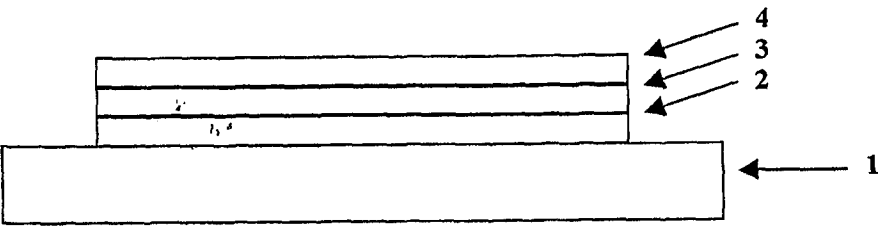


图 1

专利名称(译)	有机发光材料及器件		
公开(公告)号	CN102132435A	公开(公告)日	2011-07-20
申请号	CN200980132919.3	申请日	2009-07-30
[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	T宾纳格尔 T庞兹 M麦基尔南		
发明人	T·宾纳格尔 T·庞兹 M·麦基尔南		
IPC分类号	H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/5012 C08G61/124 H01L51/0036 C09K11/06 C08G2261/3246 C08G61/126 C09K2211/1483 C08G2261/3142 C08G2261/411 C08G2261/91 C08G2261/412 C08G61/123 C09K2211/1441 H05B33/14		
代理人(译)	杨勇		
优先权	2008014158 2008-08-01 GB		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

包含以下单元的发光聚合物：(I)其中X是S、O、P和N之一；Z是N或P；并且R是烷基，其中该烷基中除与Z相邻的C原子以外的一个或多个不相邻的C原子可以被O、S、N、C=O和-COO-替代，或者R是任选取代芳基或杂芳基。

