



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102137911 A

(43) 申请公布日 2011. 07. 27

(21) 申请号 200980133380. 3

代理人 杨勇

(22) 申请日 2009. 08. 26

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C09K 11/06 (2006. 01)

0815693. 7 2008. 08. 28 GB

H05B 33/14 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

H01L 51/00 (2006. 01)

2011. 02. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2009/002073 2009. 08. 26

(87) PCT申请的公布数据

W02010/023443 EN 2010. 03. 04

(71) 申请人 剑桥显示技术有限公司

地址 英国剑桥

(72) 发明人 J·皮洛

(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

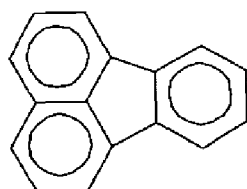
权利要求书 4 页 说明书 17 页 附图 1 页

(54) 发明名称

发光材料及器件

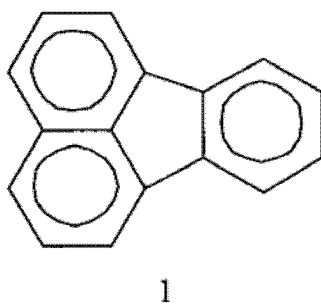
(57) 摘要

发光聚合物具有小于或等于 5mol% 的通式 (I) 的任选取代的发光结构单元或其稠合衍生物。该结构单元可以包含聚合物主链的端基, 或者以小于 1mol% 的浓度作为重复单元提供于聚合物主链中。特别是, 在 OLED 器件中, 具有芴重复单元的聚合物例如 9,9-二烷基芴-2,7-二基的均聚物可以用于电子传输, 包含三芳基胺重复单元的共聚物可以用于提供空穴传输。



(I)

1. 发光聚合物, 该聚合物具有小于或等于 5mol% 的通式 1 的任选取代的发光结构单元或其稠合衍生物:



2. 权利要求 1 所述的发光聚合物, 其中通式 1 的结构单元或其稠合衍生物包含在聚合物主链的端基中。

3. 根据权利要求 2 的聚合物, 其中通式 1 的结构单元或其稠合衍生物包含在侧挂于聚合物主链的端基上的侧基中。

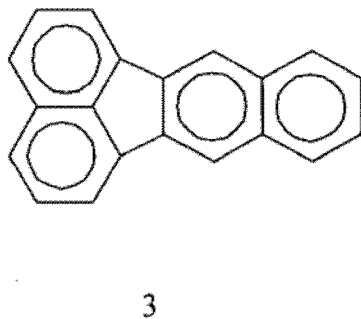
4. 根据权利要求 3 的聚合物, 其中聚合物链的端基包含芳基或杂芳基。

5. 根据权利要求 4 的聚合物, 其中芳基或杂芳基包含苄。

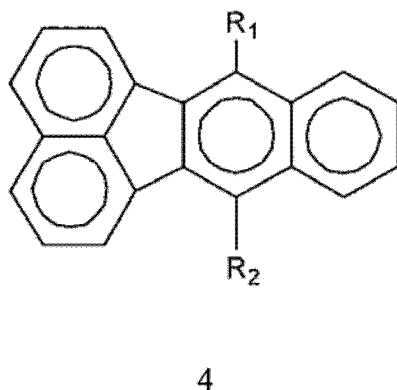
6. 根据以上权利要求任一项的聚合物, 其具有两个端基, 各个端基包含通式 1 的结构单元或其稠合衍生物。

7. 根据以上权利要求任一项的聚合物, 其中该聚合物含有小于或等于 1mol% 的包含通式 1 结构单元或其稠合衍生物的发光重复单元。

8. 根据以上权利要求任一项的聚合物, 其中该结构单元具有式 3:

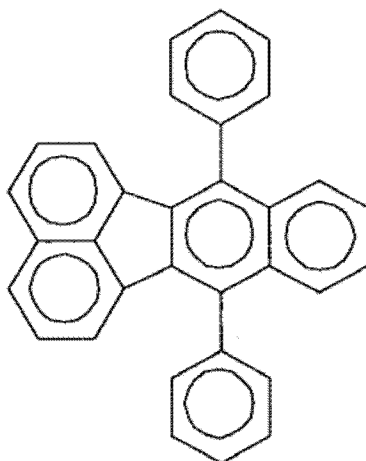


9. 根据权利要求 8 的聚合物, 其中该结构单元具有式 4:



其中 R_1 和 R_2 独立地表示任何合适的取代基。

10. 根据权利要求 9 的聚合物, 其中该结构单元具有式 6:

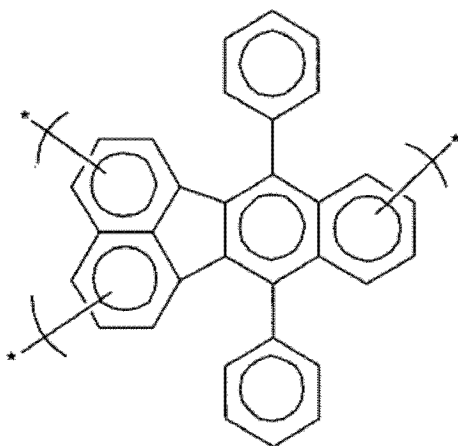


6

其中通式 6 的结构单元可以是取代的或未取代的。

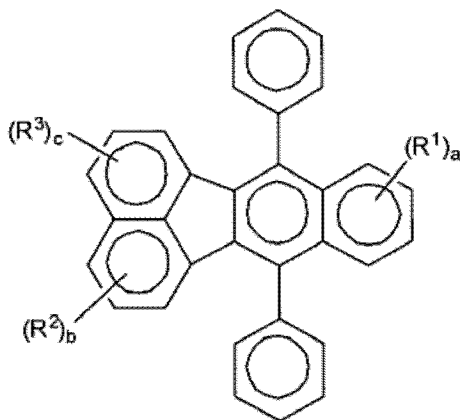
11. 根据权利要求 8 至 10 任一项的聚合物, 其中该结构单元包含通式 3 的稠合衍生物。

12. 以上权利要求任一项所述的发光聚合物, 其包含通式 11、12 或 13 的发光重复单元:



11

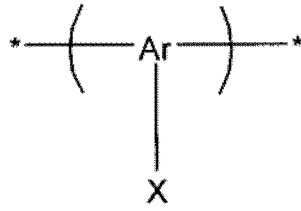
其中该重复单元在至少一个 * 所示的位置上直接连接到相邻的重复单元上;



12

其中 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地选自烷基和苯基; $a \geq 0$, $b \geq 0$, $c \geq 0$, 条件是 $a+b+c \geq 1$; 并且

R^1 、 R^2 和 R^3 的至少之一直接连接到相邻的重复单元；



13

其中 X 表示通式 11 或 12 的基团；Ar 表示芳基或杂芳基；并且当 X 表示通式 11 的基团时，那么 X 在 * 所示的位置之一上与 Ar 直接连接，并且当 X 表示通式 12 的基团时，那么 R^1 、 R^2 和 R^3 之一与 Ar 直接连接。

13. 根据以上权利要求任一项的聚合物，其中该聚合物是共轭聚合物。
14. 根据以上权利要求任一项的聚合物，其中该聚合物可从溶液沉积。
15. 根据以上权利要求任一项的聚合物，其中该聚合物发射蓝光。
16. 根据以上权利要求任一项的聚合物，其中该聚合物包含空穴传输共重复单元和电子传输共重复单元。
17. 根据权利要求 16 的聚合物，其中该空穴传输共重复单元包含三芳基胺。
18. 根据权利要求 16 或权利要求 17 的聚合物，其中该电子传输共重复单元包含茱。
19. 包含聚合物主体和小分子发光化合物的组合物，该小分子发光化合物包含通式 1 的结构单元或其稠合衍生物。
20. 权利要求 19 所述的组合物，其具有小于或等于 5mol% 的小分子发光化合物。
21. 根据权利要求 19 或 20 的组合物，其中聚合物主体是共轭的。
22. 根据权利要求 19 至 21 任一项的组合物，其中该聚合物主体包含任选取代的茱。
23. 根据权利要求 19 至 22 任一项的组合物，其中该发光化合物是包含式 3 至 6、10 或 12 任意之一中定义的结构单元的小分子。
24. 有机发光器件 (OLED)，该器件具有发光层，该发光层包含根据权利要求 1 至 18 任一项的聚合物或者根据权利要求 19 至 23 任一项的组合物。
25. 包含根据权利要求 24 的 OLED 的光源或全彩显示器。
26. 根据权利要求 2 的聚合物的制备方法，所述方法包含：
 - 将单体进料中的单体聚合以形成聚合物链；
 - 使用封端剂将该聚合物链终止，该封端剂包含通式 1 的结构单元以及能够与聚合物链反应以导致其终止的反应性基团。
27. 根据权利要求 1 的聚合物的制备方法，其包含：
 - 将单体进料中的单体聚合，所述单体进料包括小于或等于 5mol% 的如下单体：该单体包含两个或更多个适合参与聚合反应的反应性基团以及通式 1 的结构单元。
28. 根据权利要求 12 的聚合物的制备方法，所述方法包含：
 - 将单体进料中的单体聚合，所述单体进料包括至少一种如下单体：该单体包含两个或更多个适合参与聚合反应的反应性基团以及通式 11、12 或 13 的结构单元；其中对于通式 11 和 13，所述两个或更多个反应性基团各自独立地位于 * 所示的位置，对于通式 12，所述两

个或更多个反应性基团各自独立地与 R^1 、 R^2 或 R^3 之一连接。

29. 单体或封端剂,其包含一个、两个或更多个适合参与聚合反应的反应性基团以及通式 1、11、12 或 13 的结构单元或其稠合衍生物;其中对于通式 11 和 13,所述一个、两个或更多个反应性基团各自独立地位于 * 所示的位置,对于通式 12,所述一个、两个或更多个反应性基团各自独立地与 R^1 、 R^2 或 R^3 之一连接。

30. 根据权利要求 23 的器件的制造方法,包括将根据权利要求 1 至 23 任一项的聚合物或组合物从溶液沉积。

发光材料及器件

技术领域

[0001] 本发明涉及发光材料,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聚合物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从而发光。

[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] 发光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。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二极管 (OLEDs) 的发光效率方面已投入了巨大的努力。

[0005] 共轭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。

[0006] 已公开了蓝色发光聚合物。“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色发光。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 公布于 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] WO 00/55927 公开了一种有机聚合物,该聚合物沿着聚合物骨架的长度方向具有多个区域并且包含下列中的两个或更多个:

[0008] (i) 第一区域,其用于传输负载荷子并具有由第一 LUMO 能级和第一 HOMO 能级定义的第一带隙;以及

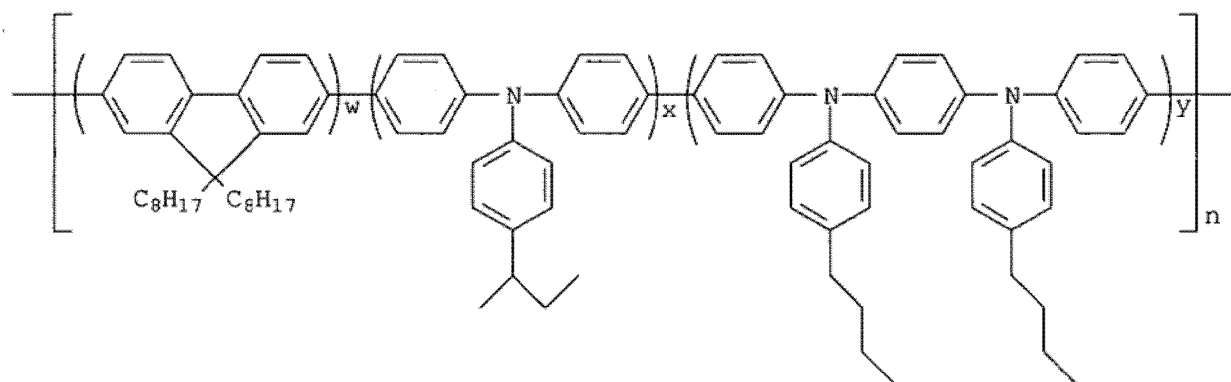
[0009] (ii) 第二区域,其用于传输正载荷子并具有由第二 LUMO 能级和第二 HOMO 能级定义的第二带隙;以及

[0010] (iii) 第三区域,其用于接受正载荷子和负载荷子并将其结合以发光,并具有由第三 LUMO 能级和第三 HOMO 能级定义的第三带隙,

[0011] 其中各个区域包含一个或多个单体,并且选择单体在该有机聚合物中的量的排列

以使得第一、第二和第三带隙在该聚合物中彼此不同。据称以下聚合物发射蓝光：

[0012]



(XXXI)

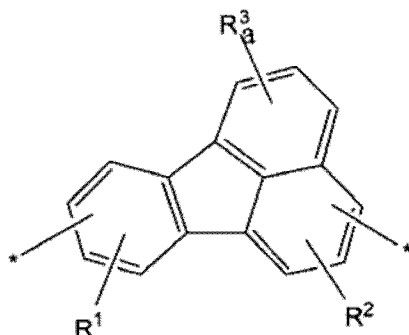
[0013] 包含这种胺重复单元的聚合物通常具有约 0.2 的 CIE(y) 值。

[0014] JP2000007594 公开了用于有机电子器件的苯并 [k] 荧蒽衍生物材料的制备。据称这些小分子化合物发射蓝光。

[0015] US 6534198 公开了具有芳基侧基的均聚硅烷。据称该聚硅烷具有出色的电荷传输性能。

[0016] US2003/0181617 公开了包含荧蒽重复单元的导电聚合物：

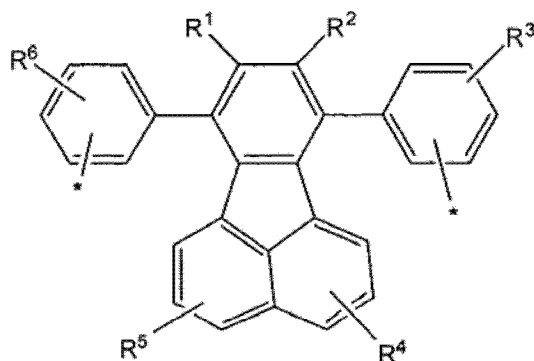
[0017]



[0018] 据称该聚合物可以通过 Yamamoto 偶联或 Suzuki 聚合进行制备。还据称该聚合物可以用于在电致发光二极管中发光。共聚单体单元公开于 0029 段中。

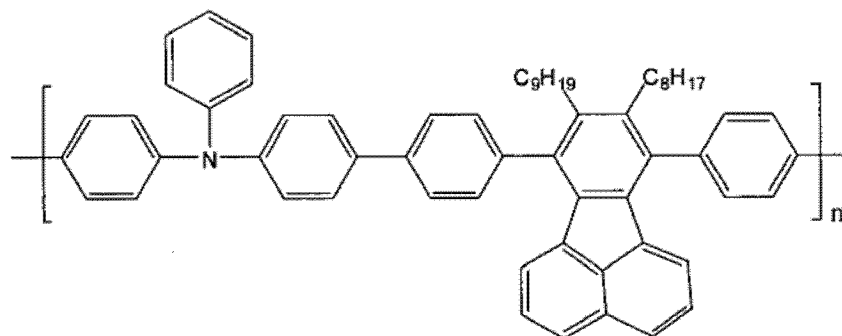
[0019] W02006/114364 涉及含有以下重复单元的聚荧蒽的生产方法：

[0020]



[0021] 这些聚荧蒽可以用于 OLED 的发光层中。在实施例中，制备了均聚物和 AB 共聚物。一种示例的 AB 共聚物为：

[0022]



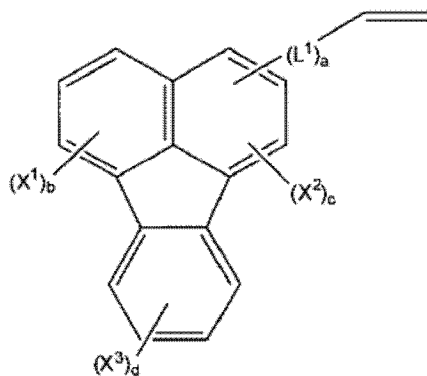
[0023] Rapta 等人, Chemistry-A European Journal (2006), 12(11), 3103-3113 公开了一系列 fluoranthopyracylene 低聚物。发光颜色为绿蓝。

[0024] Tseng 等人, Applied Letters Physics (2006), 88(9), 093512/1-093512/3 公开了二芘基芴主体中的蓝色荧光荧蒽掺杂剂。Chiechi 等人, Advanced materials (2006), 18(3), 325-328 公开了 7,8,10-三苯基荧蒽 (TPF) 的蓝色发光。Suzuki 等人, Synthetic Metals (2004), 143(1), 89-96 公开了三芳基苯和四芳基苯作为主体材料用于荧蒽蓝色发光体 Ide 102。

[0025] Marchioni 等人, Applied Letters Physics (2006), 89(6), 061101/1-061101/3 公开了 MEH-PPV 与荧蒽小分子的混合物。展示了从 MEH-PPV 的发光并且表明荧蒽小分子的存在改善发光量子产率。

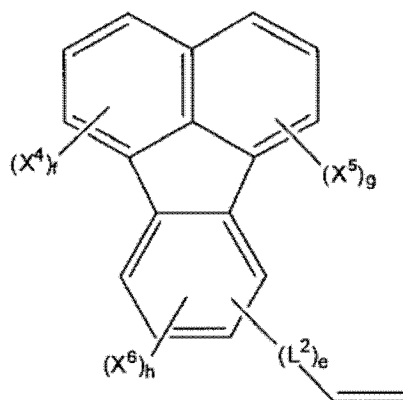
[0026] US2006/0238110 公开了有机 EL 显示器。阳极和阴极之间的有机层含有通过以下单体的聚合获得的乙烯基聚合物：

[0027]



[0028] 或者

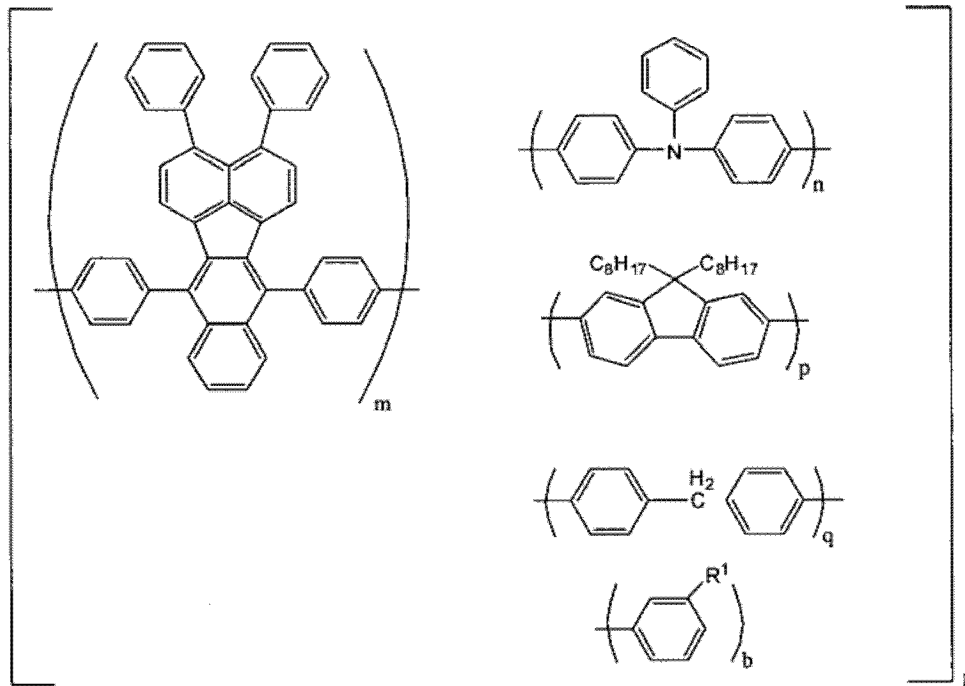
[0029]



[0030] 聚合后, 蒽将在侧挂于聚合物主链上的侧基中。乙烯基聚合物充当荧光的掺杂剂。根据 0035 段, 该聚合物可以是共聚物。

[0031] US2007/0244295 涉及用于有机电致发光的化合物。公开了下列“聚合物分子”:

[0032]



[0033] 在 US2007/0244295 的式 8 中, $m = 1, n = 2, p = 4, q = 0, b = 2$, 并且 $r = 1$ 。这对应于 14mol% 的蒽衍生单元。在 US2007/0244295 的式 9 中, $m = 1, n = 2, p = 4, q = 2, b = 2$, 并且 $r = 1$ 。这对应于 11mol% 的蒽衍生单元。

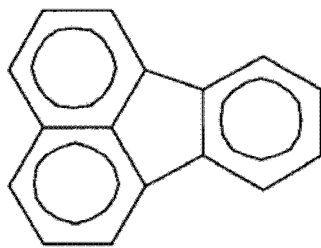
[0034] 然而, 本发明人已证实在目前可得到的发蓝光材料中存在问题。具体地说, 蓝色经常必须受到牺牲以获得材料的足够的效率和寿命性能。在蓝色发光半导体聚合物的情况下, 这通过将改善效率和寿命性能的重复单元纳入而实现, 但这影响聚合物的共轭并因而影响从该聚合物的发光颜色。

[0035] 考虑到以上所述, 本发明的一个问题是提供新的发光材料, 优选发蓝光材料, 其具有发光颜色以及效率和寿命性能的良好组合。非常需要的发光颜色是 y 坐标小于或等于 0.12、更优选在 0.04-0.12 范围内的深蓝, 其在 CIE 1931 色度图中测量。

发明内容

[0036] 考虑到以上所述, 本发明的第一方面提供权利要求 1 中指定的发光聚合物。该聚合物可以具有一个或多个发光封端基团, 该封端基团包含具有通式 1 的结构单元:

[0037]

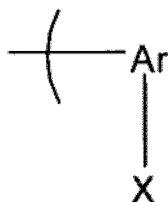


1

[0038] 对于本发明的第一方面,具有通式 1 的结构单元可以包含在直接连接到聚合物主链末端上的基团中。或者,具有通式 1 的结构单元可以包含在侧基中,该侧基侧挂于与聚合物主链的末端直接连接的基团上。

[0039] 在其中该结构单元包含在侧基中的实施方案中,它可以侧挂于共轭基团上,例如以下所示的芳基或杂芳基上:

[0040]



2

[0041] 一种优选的芳基是芴。

[0042] 封端基团可以共轭地或非共轭地连接到聚合物上。当具有通式 1 的结构单元包含在侧基中时,优选的是它非共轭地连接到主链中。

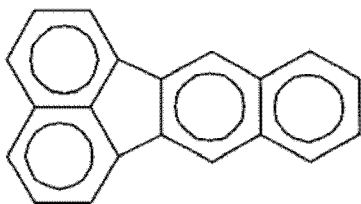
[0043] 优选地,该发光聚合物具有两个封端基团,其各自包含具有通式 1 的结构单元或者其稠合衍生物。

[0044] 为了使该封端基团为发光性的,聚合物链中的重复单元的带隙应当使得它们向发光封端基团传输电荷并且不使从其中的发光猝灭。

[0045] 优选地,该发光聚合物含有小于或等于 3mol%、更优选小于或等于 2mol% 的包含具有通式 1 的结构单元的重复单元。更优选地,该发光聚合物含有小于或等于 1mol% 的包含具有通式 1 的结构单元的重复单元。这样的重复单元纳入水平可以视为掺杂剂纳入水平,其中该重复单元不形成聚合物链中的主要组分。

[0046] 对于本发明的第一方面,一种优选的封端基团或重复单元包含通式 1 的稠合衍生物,例如具有式 3 的通式 1 的稠合衍生物:

[0047]

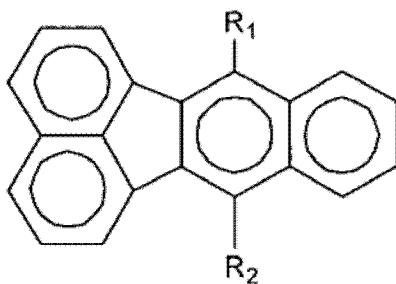


3

[0048] 它可以是取代的或未取代的。

[0049] 对于本发明的第一方面,一种优选的封端基团或重复单元包含具有式 4 的结构单元:

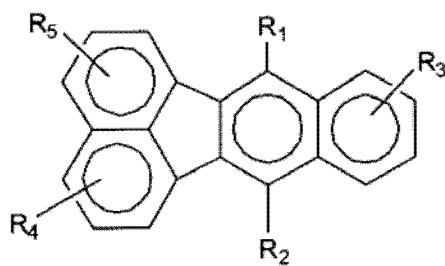
[0050]



4

[0051] 其中 R_1 和 R_2 独立地表示任何合适的取代基。优选的取代基增强溶解性或扩展共轭。优选地, R_1 和 R_2 独立地表示包含苯基的取代基,更优选烷基苯基。其它取代基(未示出)可以存在于式 4 所示的结构单元中。例如,可以存在取代基 R_3 至 R_5 中的一个或多个:

[0052]

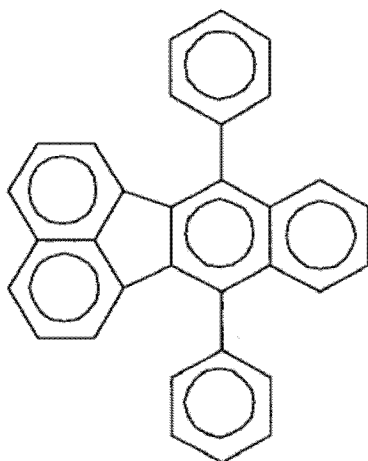


5

[0053] 其中 R_3 至 R_5 表示任何合适的取代基。优选的取代基如针对 R_1 和 R_2 所定义。

[0054] 一种优选的封端基团或重复单元包含具有通式 6 的苯并荧蒽:

[0055]

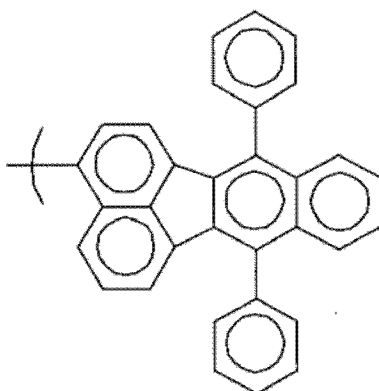


6

[0056] 通式 6 的结构单元可以是取代的或未取代的。

[0057] 在通式 5 的情况下, 该结构单元可以在以下所示的位置共轭地连接到聚合物链上:

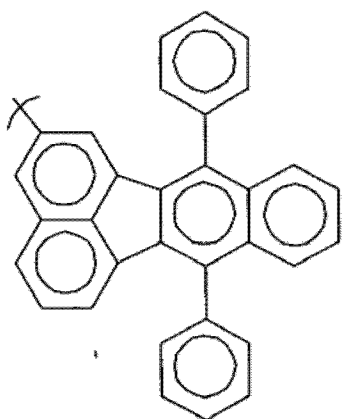
[0058]



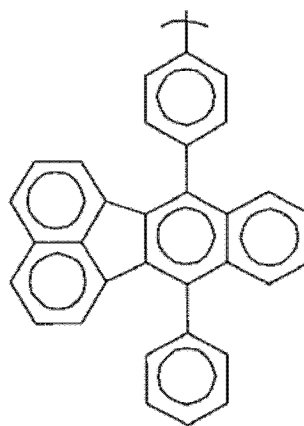
7

[0059] 或者, 该结构单元可以在以下所示的位置之一上非共轭地连接:

[0060]



8



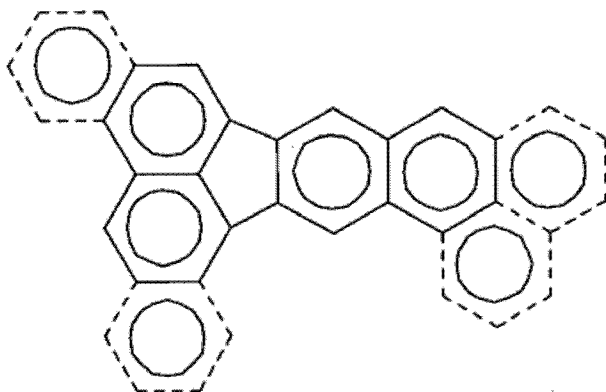
9

[0061] 在通式 6 的情况下, 该结构单元优选共轭地连接到聚合物链中。

[0062] 该封端基团或重复单元可以包含通式 3 的稠合衍生物。例如, 该重复单元可以包

含具有通式 10 的结构单元,其中由虚线表示的环是独立地任选的:

[0063]

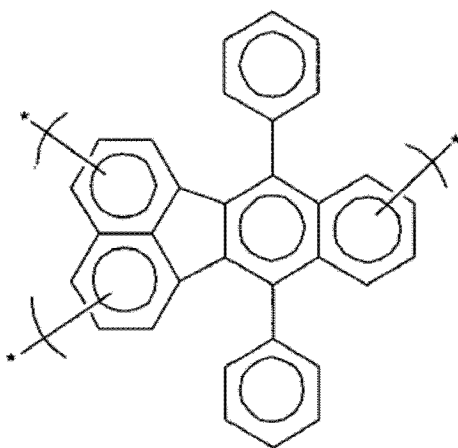


10

[0064] 以上针对式 4 所定义的取代基 R_1 和 R_2 可以存在于式 10 的结构单元上。也可以存在其它取代基。

[0065] 本发明的另一实施方案提供发光聚合物,该聚合物包含具有通式 11、12 或 13 的发光重复单元:

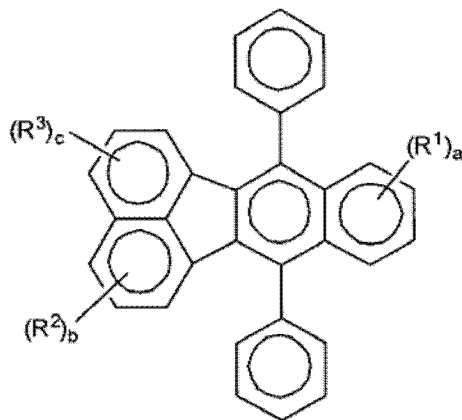
[0066]



11

[0067] 其中该重复单元在至少一个 * 所示的位置上直接连接到相邻的重复单元上;

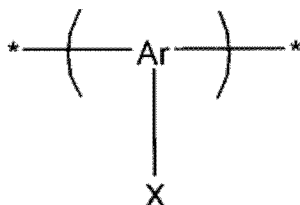
[0068]



12

[0069] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地选自烷基和任选取代的芳基或杂芳基； $a \geq 0$ ， $b \geq 0$ ， $c \geq 0$ ，条件是 $a+b+c \geq 1$ ；并且 R^1 、 R^2 和 R^3 的至少之一直接连接到相邻的重复单元；

[0070]

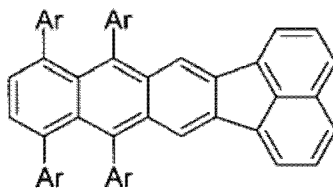


13

[0071] 其中 X 表示具有通式 11 或 12 的基团，并且当 X 表示具有通式 11 的基团时，那么 X 在 * 所示的位置之一上与 Ar 直接连接，并且当 X 表示具有通式 12 的基团时，那么 R^1 、 R^2 和 R^3 之一与 Ar 直接连接。

[0072] 一种特别优选的式 10 的封端基团或重复单元具有式 10(a)：

[0073]



10(a)

[0074] 其中各个 Ar 可以相同或不同，它们如以上所定义。

[0075] 通式 11 的重复单元可以是取代的或未取代的。

[0076] 在通式 3 中，当 $a > 1$ 、 $b > 1$ 和 / 或 $c > 1$ 时，那么各个 R^1 、 R^2 和 / 或 R^3 可以是相同或不同的。

[0077] 对于本发明，该聚合物优选是共轭聚合物。

[0078] 对于本发明，优选地，该聚合物是可溶液加工的。

[0079] 对于本发明，优选地，该聚合物所发光是蓝色的。

[0080] 对于本发明，优选的是该聚合物包含空穴传输共重复单元 (co-repeatunit)。此外，优选的是该聚合物含有电子传输共重复单元。最优选地，该聚合物包含空穴传输共重复

单元和电子传输共重复单元。

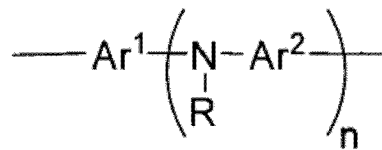
[0081] 必须合适地选择共重复单元的带隙,特别是 HOMO 能级,以使得从发光重复单元的发光不被猝灭。

[0082] 优选地,该聚合物以最高达 50mol%、更优选 1-10mol%、更优选约 5mol% 的浓度包含空穴传输共重复单元。

[0083] 发光重复单元在聚合物中的优选浓度如以上所定义。优选地,一旦考虑发光重复单元和空穴传输共重复单元,电子传输共重复单元构成聚合物的剩余部分。

[0084] 一种优选的空穴传输共重复单元包含胺,优选三芳基胺。优选的三芳基胺包括满足通式 14 的那些:

[0085]

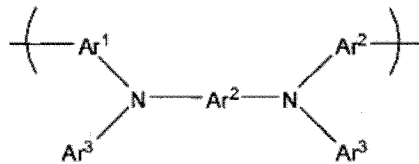


14

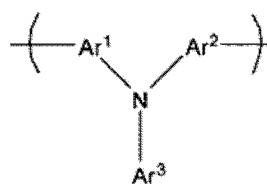
[0086] 其中 Ar^1 和 Ar^2 是任选取代的芳基、杂芳基、联芳基或联杂芳基, n 大于或等于 1, 优选 1 或 2, R 是 H 或取代基, 优选取代基。 R 优选是烷基或芳基或杂芳基, 最优选芳基或杂芳基。式 14 的单元中的任何芳基或杂芳基可以是取代的。优选的取代基包括烷基和烷氧基。式 14 的重复单元中的任何芳基或杂芳基可以通过直接键连接或者通过二价连接原子或基团连接。优选的二价连接原子和基团包括 O、S; 取代的 N; 以及取代的 C。

[0087] 满足式 14 的特别优选的单元包括式 15-17 的单元:

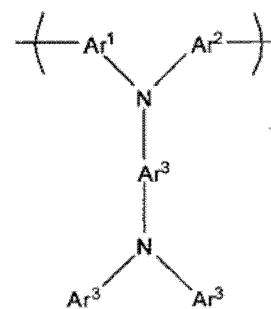
[0088]



15



16



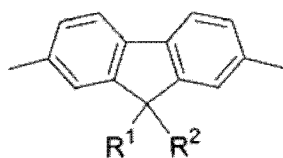
17

[0089] 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。

[0090] 式 14 的重复单元优选地以最高达 50mol% 的量提供, 优选最高达 20mol%, 更优选最高达 10mol%。

[0091] 优选的电子传输共重复单元包括芴, 优选任选取代的 2,7- 联芴, 最优选满足通式 18 的基团:

[0092]



18

[0093] 其中 R^1 和 R^2 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。

[0094] 使用根据本发明第一方面的聚合物, 本发明人已能够提供发蓝光聚合物, 该发蓝光聚合物在用于有机发光器件中时也是有效的。使用根据本发明的发蓝光聚合物已获得在 4-4.2% 范围内的 EQE 值。

[0095] (其它) 取代基可以存在于本申请通篇所表示的通式中。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 (T_g) 的取代基。

[0096] 本发明的第二方面提供权利要求 19 和 20 中所述的包含聚合物主体和小分子发光化合物的组合物。

[0097] 该聚合物主体优选是共轭的。

[0098] 聚合物主体优选包含电子传输重复单元。一种优选的电子传输共重复单元包括芴, 优选任选取代的 2,7-联芴, 最优选满足通式 18 的基团。

[0099] 该聚合物主体优选包含空穴传输重复单元, 更优选与电子传输重复单元组合。一种优选的空穴传输共重复单元包含胺, 优选三芳基胺。优选的三芳基胺包括满足通式 14 至 17 的那些。

[0100] 该聚合物主体可以另外含有发光重复单元, 条件是选择该发光重复单元以使得它不将发光化合物的发射猝灭。

[0101] 一种优选的聚合物主体是共聚物。该共聚物优选包含电子传输重复单元和空穴传输重复单元。

[0102] 一种包含具有通式 1 的结构单元的优选发光化合物是小分子。

[0103] 优选的小分子包含式 3-6、10 或 12 任意之一中定义的结构单元。

[0104] 本发明的第三方面提供具有发光层的有机发光器件 (OLED), 该发光层包含根据本发明第一方面的聚合物或者根据本发明第二方面的组合物。

[0105] 参见图 1, 根据本发明第五方面的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 之间提供发光层 3, 该发光层包含根据第一至第三方面任意之一的聚合物或者根据第四方面的组合物。

[0106] 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。

[0107] 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。

[0108] 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。

[0109] 如果存在,位于阳极2和发光层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。HOMO能级例如可利用循环伏安法测量。

[0110] 如果存在,位于发光层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。

[0111] 发光层3可以单独由该聚合物或组合物组成,或者可以包含该聚合物或组合物与一种或多种其它材料的组合。特别是,该聚合物或组合物可以与空穴和/或电子传输材料混合,如例如WO 99/48160中所公开。

[0112] 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。

[0113] 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。

[0114] 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。

[0115] 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。

[0116] 器件优选用密封物(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。

[0117] 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。

[0118] 本发明的第四方面提供包含根据本发明第三方面的 OLED 的器件。根据第四方面的器件包括光源和显示器,例如全彩显示器。

[0119] 本发明的一个实施方案提供根据本发明第一方面的聚合物的制备方法。所述方法包括以下步骤:

[0120] 1. 将单体进料中的单体聚合以形成聚合物链;

[0121] 2. 使用封端剂将该聚合物链终止,该封端剂包含具有通式 1 的结构单元以及能够与聚合物链反应以导致其终止的反应性基团。

[0122] 本发明的另一个实施方案提供聚合物的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0123] 将单体进料中的单体聚合,所述单体进料包括不超过 5mol% 的如下单体:该单体包含两个或更多个适合参与聚合反应的反应性基团以及具有通式 1 的结构单元。

[0124] 本发明的另一个实施方案提供聚合物的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0125] 将单体进料中的单体聚合,所述单体进料包括至少一种如下单体:该单体包含两个或更多个适合参与聚合反应的反应性基团以及具有通式 11、12 或 13 的结构单元;其中对于通式 11 和 13,所述两个或更多个反应性基团各自独立地位于 * 所示的位置,对于通式 12,所述两个或更多个反应性基团各自独立地与 R¹、R² 或 R³ 之一连接。

[0126] 在以上方法中,用于制备这些聚合物的优选方法为记载于例如 W000/53656 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。在式 I 的结构单元作为封端基团引入的情况下,它可以或者在聚合结束时加入或者在聚合反应过程中或开始时加入。如果将封端材料在聚合反应过程中或开始时加入,那么得到的聚合物的分子量将取决于单体与封端反应性基团之比。优选地,封端反应性基团以最高达 1mol%、优选 0.1 至 0.5mol% 的量提供。

[0127] 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。

[0128] 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。

[0129] 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。

[0130] 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。

[0131] 本发明的再一方面提供单体或封端剂,其包含一个、两个或更多个适合参与聚合反应的反应性基团以及具有通式 1、11、12 或 13 的结构单元;其中对于通式 11 和 13,所述

一个、两个或更多个反应性基团各自独立地位于*所示的位置,对于通式 12,所述一个、两个或更多个反应性基团各自独立地与 R¹、R² 或 R³ 之一连接。

[0132] 本发明的又一方面提供权利要求 30 中指明的器件的制造方法。

[0133] 在该方法中,可以将单一聚合物或多种聚合物从溶液沉积以形成层 5。在这方面,根据第一至第三方面的聚合物优选是可溶液加工的。对于聚亚芳基,特别是聚芴,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涂和喷墨印刷。

[0134] 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。

[0135] 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。

[0136] 其它溶液沉积技术包括浸涂、辊筒印刷和丝网印刷。

[0137] 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。

附图说明

[0138] 下面将参照附图更详细地定义本发明,其中:

[0139] 图 1 表示有机发光器件。

[0140] 图 2 表示根据本发明的某些荧蒽衍生物的溶液 PL 光谱。

具体实施方式

[0141] 电荷传输聚合物包括聚(亚芳基亚乙烯基)类,例如可以存在于器件中的聚(对亚苯基亚乙烯基)和聚亚芳基。优选的电荷传输聚合物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 中公开的芴重复单元;公开于例如 Macromolecules 2000, 33(6), 2016-2020 中的茛并芴重复单元;以及公开于例如 EP 0707020 中的螺芴重复单元。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。

[0142] 特别地,优选的电荷传输聚合物包括任选取代的 2,7-联芴,最优选满足通式 18 的基团。

[0143] 根据电荷传输聚合物用于器件的哪一层中以及共重复单元的性质,电荷传输聚合物可以提供空穴传输功能和电子传输功能中的一种或多种。

[0144] 特别是:

[0145] - 芴重复单元的均聚物,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。

[0146] - 包含三芳基胺重复单元(特别是包含具有通式 14 的基团的重复单元)的共聚物可以用于提供空穴传输。

[0147] 特别优选的这种空穴传输聚合物是茈萘重复单元和三芳基胺重复单元的共聚物。

[0148] 实施例 1

[0149] 通过 WO 00/53656 中所述的 Suzuki 聚合制备包含式 18 的茈萘重复单元和式 15 的胺重复单元的共聚物,与所述方法的不同在于在聚合过程开始时以 0.25mol% 的量加入具有上述式 6、3 或 1 的封端单元。

[0150] 实施例 2

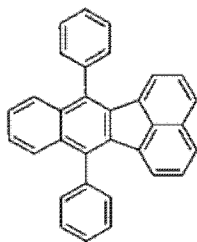
[0151] 将式 1 的化合物与包含式 18 的茈萘重复单元和式 15 的胺重复单元的共聚物混合,以提供发蓝光组合物。

[0152] 本文中所述类型的聚合物的结构单元以及化合物的详细合成方案可见于: US2007/0244295、W02006/114364、W02008/140132、US2007/0069198、US2003/0181617、US2008/0090102、US2006/0238110 和 W02008/015945。在这引文中所述的聚合物与本发明的发光聚合物之间的主要不同在于包含该类型结构的末端基团或重复结构单元以低得多的浓度存在于本发明中。本发明人已发现,以低浓度(即小于 5、3 或 1mol%)使用这些结构导致更有效的发光。

[0153] 合成实施例 3

[0154] 具有式 6 的化合物

[0155]

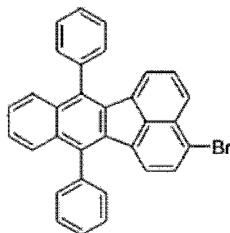


[0156] 将混合甲苯 (50ml) 中的二苯基异苯并呋喃 (3.421g, 12.66mmol) 和茈 (1.882g, 12.37mmol) 在氮气气氛下加热回流 21 小时并冷却。在真空下除去溶剂,加入二氯甲烷 (50ml) 和三氟乙酸 (4ml) 并再回流 17 小时,并冷却。将溶剂蒸发,并加入二乙醚 (1L) 和二氯甲烷 (100ml) 以溶解产物,用水 (2×100ml) 洗涤,用无水硫酸镁干燥(用二氯甲烷彻底润洗)并蒸发,得到深色产物。将其通过二氧化硅短柱洗脱而纯化,使用二氯甲烷洗脱并蒸发。将粗产物在沸腾的乙腈中研磨并冷却。将沉淀过滤并在抽吸下干燥,得到 3.5g,通过 HPLC 确定的纯度为 99.9%。

[0157] 合成实施例 4

[0158] 用于纳入聚合物链末端作为发射体的单官能单体

[0159]



[0160] 单体 1

[0161] 为制备单体 1,将以上合成实施例 3 中合成的具有式 6 的化合物以

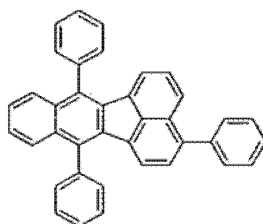
10.00g (24.72mmol) 的量溶解于氯仿 (1L) 中, 置于氮气气氛下并在冰 / 水浴中冷却到 0°C。滴加溴 (2.1ml, 41mmol), 然后将反应混合物在氮气气氛下搅拌 19 小时, 同时使其升温至室温。加入水 (500ml) 和亚硫酸钠 (5g) 并剧烈搅拌 40 分钟。将有机层分离并蒸发, 得到浅黄色固体。将其在乙腈中研磨, 过滤并在抽吸下干燥。将其用甲苯 / 乙腈 (1 : 1, 300ml) 重结晶, 得到纯产物 (8g)。

[0162] 该单体可以使用标准条件通过 WO 00/53656 中所述的 Suzuki 聚合纳入聚合物中。它可以在聚合开始时引入, 或者可以在聚合结束时作为封端剂引入。

[0163] 合成实施例 5

[0164] 用于混合型器件的小分子发射体

[0165]



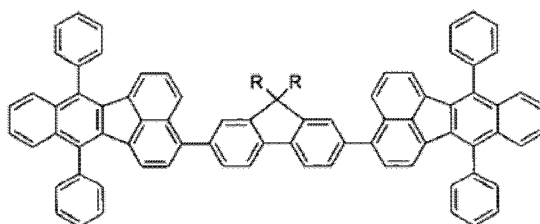
[0166] 式 20

[0167] 为制备具有式 20 的化合物, 将甲苯 (25ml)、乙醇 (12.5ml) 和水 (6.3ml) 的混合物中的单体 1 (以上合成实施例 4 中合成的, 700mg, 1.45mmol)、苯基硼酸 (265mg, 2.17mmol) 和碳酸钠 (307mg, 2.9mmol) 的混合物用氮气脱气 30 分钟。然后加入四 (三苯基膦) 钯 (0) (16.7mg, 0.014mmol), 并将反应混合物再脱气 5 分钟, 然后在氮气气氛下加热 1 小时, 并冷却。加入水 (100ml) 和二乙醚 (100ml) 并将有机层分离, 用水 (2×100ml) 洗涤、用无水硫酸镁干燥并蒸发, 得到黄色泡沫。通过柱色谱 (干式加载到二氧化硅上, 用己烷中 5-10% 的二氯甲烷洗脱) 纯化, 然后用甲苯 / 乙腈重结晶, 得到纯的黄色晶体。

[0168] 合成实施例 6

[0169] 用于混合型器件的小分子发射体

[0170]



[0171] 式 21

[0172] 为制备具有式 21 的化合物, 将单体 1 (500mg, 1.03mmol)、取代的芴双 (频哪醇酯) (0.466mmol)、甲苯 (25ml) 和氢氧化四乙基铵水溶液 (20% 水溶液, 3.5ml, 4.8mmol) 的混合物用氮气脱气 10 分钟。加入双 (三苯基膦) 二氯化钯 (II) (2mg, 0.003mmol), 并再继续脱气 5 分钟。然后将反应混合物加热回流 19 小时, 并冷却。将有机层分离, 用无水硫酸镁干燥并蒸发, 得到黄色固体。通过柱色谱 (5-20% 二氯甲烷 / 己烷) 纯化, 然后用己烷重结晶, 得到纯产物 (102mg)。在式 21 中, R 表示任选取代的烷基、芳基或杂芳基。

[0173] 合适的取代的芴化合物、聚合物和单体的合成综述于“OrganicLight-Emitting

Materials and Devices”, Zhigang Li 和 Hong Meng 编辑, CRC Press, Taylor and Francis, ISBN 1-57444-574-X(2007), 尤其是第 2.3 章。

[0174] 以上合成实施例中所所述的式 6、20 和 21 的蒽衍生物溶液 PL 光谱显示在图 2 中。

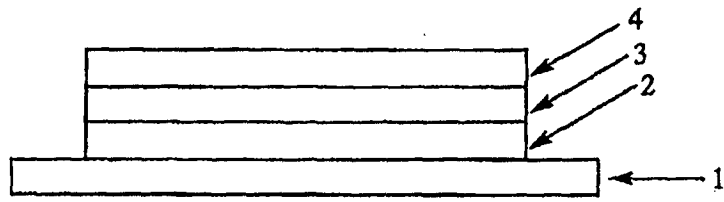


图 1

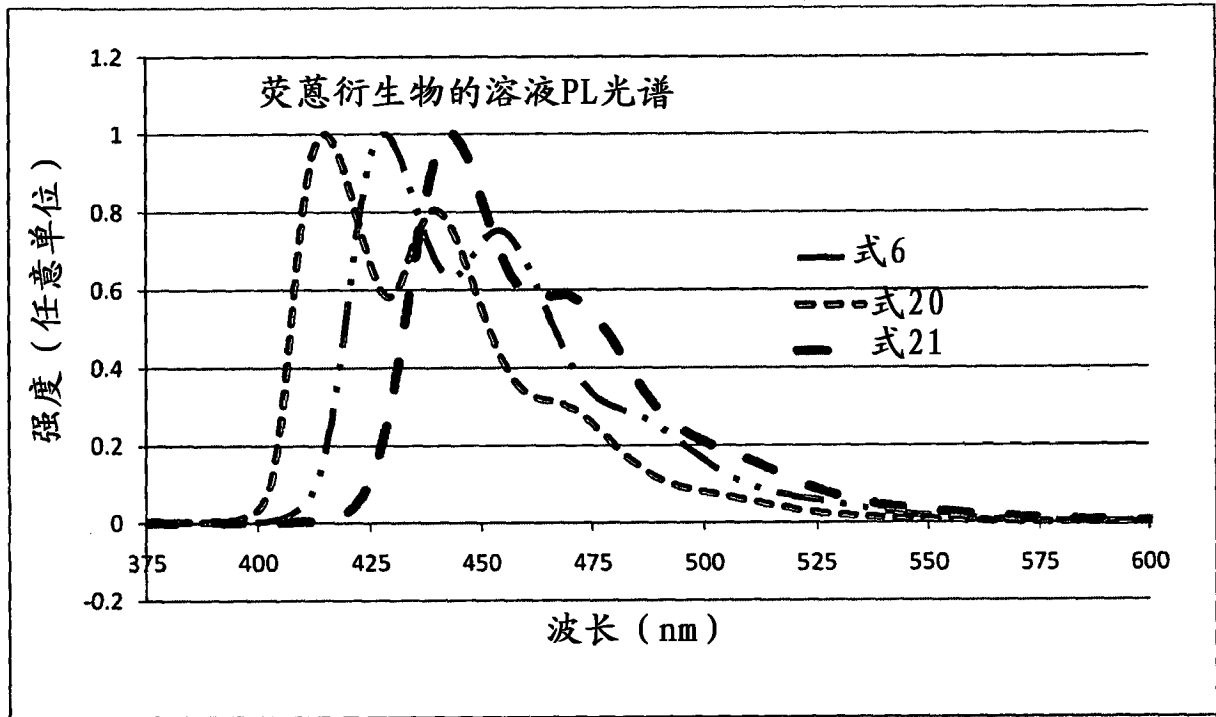
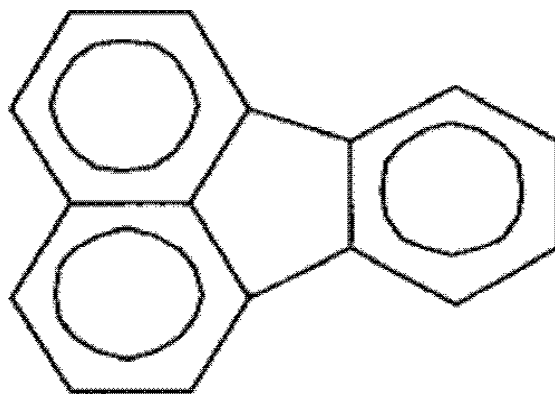


图 2

专利名称(译)	发光材料及器件		
公开(公告)号	CN102137911A	公开(公告)日	2011-07-27
申请号	CN200980133380.3	申请日	2009-08-26
[标]申请(专利权)人(译)	剑桥显示技术有限公司		
申请(专利权)人(译)	剑桥显示技术有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	剑桥显示技术有限公司		
[标]发明人	J皮洛		
发明人	J·皮洛		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14 H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/0035 C09K2211/1011 C09K2211/1425 C08G2261/3142 C08G61/12 C08G2261/3162 H01L51/0039 C09K11/06 C09K2211/1007 C08G2261/126 H05B33/14 C08G2261/1644 H01L51/0043 C08G2261/164 C09K2211/1433 H01L51/0055 H01L51/5016		
代理人(译)	杨勇		
优先权	2008015693 2008-08-28 GB		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

发光聚合物具有小于或等于5mol%的通式(I)的任选取代的发光结构单元或其稠合衍生物。该结构单元可以包含聚合物主链的端基，或者以小于1mol%的浓度作为重复单元提供于聚合物主链中。特别是，在OLED器件中，具有苻重复单元的聚合物例如9, 9-二烷基苻-2, 7-二基的均聚物可以用于电子传输，包含三芳基胺重复单元的共聚物可以用于提供空穴传输。



1

•