



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103650194 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 19

(21) 申请号 201280030780. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 05. 02

H01L 51/50 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01L 51/00 (2006. 01)

1107917. 5 2011. 05. 12 GB

H05B 33/14 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 12. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2012/000401 2012. 05. 02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/153082 EN 2012. 11. 15

(71) 申请人 剑桥显示技术有限公司

地址 英国剑桥

申请人 住友化学株式会社

(72) 发明人 A·斯特伍德

(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 王海宁

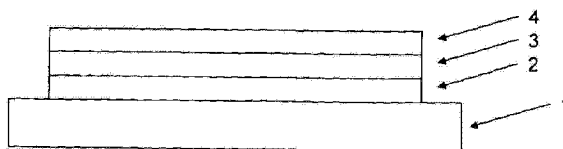
权利要求书3页 说明书30页 附图1页

(54) 发明名称

有机发光材料和器件

(57) 摘要

一种有机发光器件, 该器件包含第一电极、第二电极以及介于第一和第二电极之间的至少一个发光层, 其中该器件包含一起提供白光源的多种发光体。第一发光层包含主体材料和所述多种发光体中的第一发光体, 该第一发光体发射的光具有在 580-610nm 范围内的峰值光致发光波长; 并且其中第一发光体的 LUMO 比主体材料的 LUMO 能级远离真空不超过 0. 2eV。



1. 一种有机发光器件,所述器件包含第一电极、第二电极以及介于第一电极和第二电极之间的至少一个发光层,其中该器件包含多种发光体,所述多种发光体一起提供白光源;其中第一发光层包含主体材料和所述多种发光体中的第一发光体,该第一发光体发射的光具有在 580-610nm 范围内的峰值光致发光波长;并且其中该第一发光体的 LUMO 比该主体材料的 LUMO 能级远离真空不超过 0.2eV。

2. 根据权利要求 1 的有机发光器件,其中该第一发光体的 LUMO 与主体材料的 LUMO 相同或比其更接近真空。

3. 根据权利要求 1 或 2 的有机发光器件,其中第一发光层包含一起提供白光源的所述多种发光体中的每一种。

4. 根据权利要求 1 或 2 的有机发光器件,其中该器件包含第一发光层和至少一个另外的发光层,所述至少一个另外的发光层各自包含与第一发光体一起提供白光源的发光体中的至少一种。

5. 根据任一前述权利要求的有机发光器件,其中第一电极是阳极;第二电极是阴极;并且在第一电极和所述至少一个发光层之间设置空穴传输层,其中任选地该空穴传输层基本上是非发射性的。

6. 根据任一前述权利要求的有机发光器件,其中所述多种发光体中的至少一种是磷光性的。

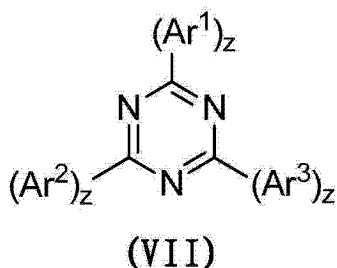
7. 根据权利要求 6 的有机发光器件,其中多种发光体全部是磷光性的。

8. 根据任一前述权利要求的有机发光器件,其中主体材料与第一发光体以及存在于第一发光层中的所述多种发光体中的任何其它发光体混合。

9. 根据权利要求 1-7 任一项的有机发光器件,主体材料与第一发光体以及存在于第一发光层中的所述多种发光体中的任何其它发光体结合。

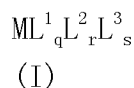
10. 根据权利要求 9 的有机发光器件,其中主体材料是聚合物,并且作为聚合物主链中的重复单元或者聚合物侧链中的重复单元或者聚合物的端基来提供结合到主体材料的所述至少一种发光体。

11. 根据任一前述权利要求的有机发光器件,其中所述主体材料具有式(VII):



其中 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 在每次出现时独立地是任选取代的芳基或杂芳基基团,并且 z 在每次出现时独立地为至少 1,任选为 1、2 或 3。

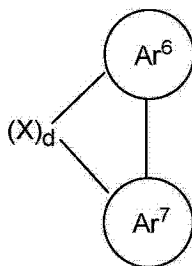
12. 根据权利要求 6-11 任一项的有机发光器件,其中所述至少一种磷光发射体具有式(I):



其中 M 是金属; L^1 、 L^2 和 L^3 各自独立地代表配位基团; q 是整数; r 和 s 各自独立地是 0

或整数 ; 以及 $(a \cdot q) + (b \cdot r) + (c \cdot s)$ 的总和等于 M 上的可用配位点的数目, 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 ; 并且 c 是 L^3 上的配位点的数目。

13. 根据权利要求 12 的有机发光器件, 其中 L^1 是式 (II) 的配位基团 :



(II)

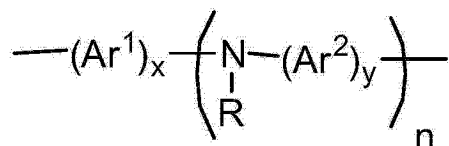
其中 Ar^6 和 Ar^7 各自独立地代表任选取代的芳族或杂芳族基团, 所述任选取代的芳族或杂芳族基团包含能够配位至 M 的原子, d 至少是 1 并且 X 在每次出现时选自 O、S、 NR^7 和 $-CR^7_2-$, 其中 R^7 在每次出现时是 H 或取代基, 任选为 H 或 C_{1-20} 烷基。

14. 根据权利要求 13 的有机发光器件, 其中 Ar^6 包含能够配位至 M 的 N 原子以及 Ar^7 包含能够配位至 M 的 C 原子。

15. 根据任一前述权利要求的有机发光器件, 其中一起提供白光源的所述多种发光体包括蓝色发光体。

16. 根据权利要求 15 的有机发光器件, 其中所述蓝色发光体是荧光发光体。

17. 根据权利要求 16 的有机发光器件, 其中所述蓝色发光体是包含式 (V) 的蓝色发光重复单元的聚合物 :



(V)

其中 Ar^1 和 Ar^2 在每次出现时独立地选自任选取代的芳基或杂芳基基团, n 大于或等于 1, 优选为 1 或 2, R 是 H 或取代基, 优选为取代基, x 和 y 各自独立地是 1、2 或 3 并且 Ar^1 、 Ar^2 和 R 中的任何成员可以通过直接键或二价连接基团连接。

18. 根据权利要求 15-17 任一项的有机发光器件, 其中所述蓝色发光体是主体。

19. 根据权利要求 15 的有机发光器件, 其中所述蓝色发光体是磷光发光体。

20. 根据任一前述权利要求的有机发光器件, 其中一起提供白光源的所述多种发光体包括绿色发光体。

21. 根据权利要求 20 的有机发光器件, 其中所述绿色发光体是磷光发光体。

22. 根据任一前述权利要求的有机发光器件, 其中具有在 580-610nm 范围内的峰值波长的发光体是磷光发光体。

23. 根据任一前述权利要求的有机发光器件, 其中一起提供白光源的所述多种发光体中的两种或更多种混合在同一发光层中。

24. 根据任一前述权利要求的有机发光器件, 其中一起提供白光源的所述多种发光体

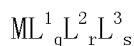
中的两种或更多种形成相同分子的局部。

25. 根据任一前述权利要求的有机发光器件,其中所述白光具有与黑体在 2500-9000K 范围内、任选地在 2700-4500K 范围内的温度下发射的光相当的 CIE x 坐标,以及在所述黑体发射光的 CIE y 坐标的 0.05 之内、任选 0.025 之内的 CIE y 坐标。

26. 根据任一前述权利要求的有机发光器件,其中所述多种发光体中的第一发光体发射的光具有在 580-605nm 范围内的峰值光致发光波长。

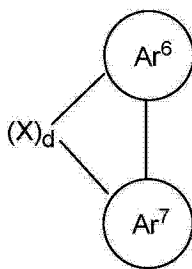
27. 一种白色发光组合物,该组合物包含多种发光体,所述多种发光体一起提供白光源,其中所述多种发光体之一发射的光具有在 580-610nm 范围内、优选在 580-605nm 范围内的峰值光致发光波长。

28. 一种白色发光组合物,其包含一起提供白光源的多种发光体,其包含式(I)的磷光金属络合物:



(I)

其中 M 是金属; L^1 、 L^2 和 L^3 各自独立地代表配位基团;q 是整数;r 和 s 各自独立地是 0 或整数;以及 (a. q)+(b. r)+(c. s) 的总和等于 M 上的可用配位点的数目,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;并且 L^1 是式(II)的配位基团:



(II)

其中 Ar^6 和 Ar^7 各自独立地代表包含能够配位至 M 的原子的任选取代的芳族或杂芳族基团,d 至少是 1 并且 X 在每次出现时选自 O、S、 NR^7 和 $-CR_2^7-$,其中 R^7 在每次出现时是 H 或取代基,任选为 H 或 C_{1-20} 烷基。

有机发光材料和器件

技术领域

[0001] 本发明涉及磷光有机发光材料、制造该磷光有机发光材料的方法以及包含该磷光有机发光材料的有机发光器件。

[0002] 发明背景

[0003] 对于在器件例如有机发光二极管(OLED)、有机光响应器件(特别是有机光伏器件和有机光传感器)、有机晶体管和存储器阵列器件中的应用,含有活性有机材料的电子器件正引起越来越多的关注。含有活性有机材料的器件提供诸如低重量、低功率消耗和柔性的益处。此外,可溶有机材料的使用允许在器件制造中利用溶液加工,例如喷墨印刷或者旋涂。

[0004] OLED 可以包含带有阳极的基底、阴极以及介于阳极和阴极之间的一个或多个有机发光层。

[0005] 在器件工作期间空穴通过阳极被注入器件并且电子通过阴极被注入器件。发光材料的最高已占分子轨道(HOMO)中的空穴和最低未占分子轨道(LUMO)中的电子结合从而形成激子,所述激子以光的形式释放其能量。

[0006] 合适的发光材料包括小分子、聚合物和树枝状分子(dendrimeric)材料。合适的发光聚合物包括聚(亚芳基亚乙烯基)例如聚(对亚苯基亚乙烯基)和聚亚芳基类例如聚芴类。

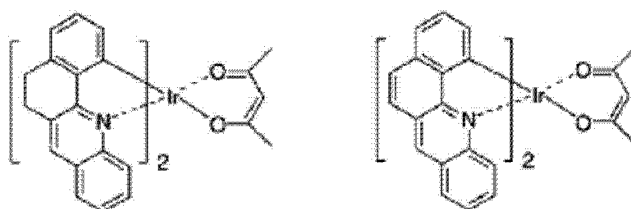
[0007] 发光层可以包含导电主体材料和发光掺杂剂,其中能量从主体材料转移至发光掺杂剂。例如,J. Appl. Phys. 65, 3610, 1989 公开了用荧光发光掺杂剂掺杂的主体材料(即,其中通过单线态激子的衰变而发出光的发光材料)。

[0008] 磷光掺杂剂(即,其中通过三线态激子的衰变而发出光的发光掺杂剂)也是已知的。

[0009] US2003/235712 和 US2008/161567 中公开了在二齿配体的两个环之间具有桥连的金属络合物。

[0010] Thin Solid Films, 516, 6186, 2008 公开了具有以下结构的磷光发光材料:

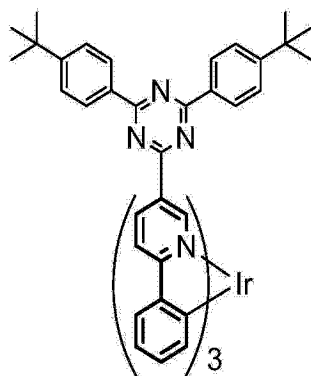
[0011]



[0012] 例如 W02008/131750、DE102007020644 和 EP1390962 和 SPIE (2004), 5519, 42-47 中公开了来自 OLED 的多于一个层的发射,特别地用以实现白色光发射。

[0013] W02009/157424 公开了具有以下结构的磷光材料:

[0014]



[0015] 例如W02009/093033和Advanced Material2006, 18, 1769-1773“High-Efficiency White Light Emitting Devices from a Single Polymer by Mixing Singlet and Triplet Emission”中公开了包含单一发光层的发白光的 OLED。

发明内容

[0016] 在第一方面,本发明提供一种有机发光器件,所述器件包含第一电极、第二电极以及介于第一电极和第二电极之间的至少一个发光层,其中该器件包含多种发光体,所述多种发光体一起提供白光源;其中第一发光层包含主体材料和所述多种发光体中的第一发光体,该第一发光体发射的光具有在 580-610nm 范围内的峰值光致发光波长;并且其中第一发光体的 LUMO 比主体材料的 LUMO 能级远离真空不超过 0.2eV。优选地,所述多种发光体中的第一发光体发射的光具有在 580-605nm 范围内的峰值光致发光波长。

[0017] 任选地,第一发光体的 LUMO 与主体材料的 LUMO 相同或比其更接近真空。

[0018] 任选地,第一发光层包含一起提供白光源的所述多种发光体中的每一种。

[0019] 任选地,该器件包含第一发光层和至少一个另外的发光层,所述至少一个另外的发光层各自包含与第一发光体一起提供白光源的发光体中的至少一种。

[0020] 任选地,第一电极是阳极;第二电极是阴极;并且在第一电极和所述至少一个发光层之间设置空穴传输层,其中任选地该空穴传输层基本上是非发射性的。

[0021] 任选地,所述多种发光体中的至少一种是磷光性的。

[0022] 任选地,所述多种发光体全部是磷光性的。

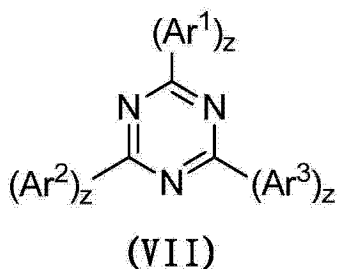
[0023] 任选地,主体材料与第一发光体以及存在于第一发光层中的所述多种发光体中的任何其它发光体混合。

[0024] 任选地,主体材料与第一发光体以及存在于第一发光层中的所述多种发光体中的任何其它发光体结合 (bound)。

[0025] 任选地,主体材料是聚合物,并且作为聚合物主链中的重复单元或者聚合物侧链中的重复单元或者聚合物的端基来提供结合到主体材料的所述至少一种发光体。

[0026] 任选地,该主体材料具有式(VII):

[0027]



[0028] 其中 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 在每次出现时独立地是任选取代的芳基或杂芳基基团,并且 z 在每次出现时独立地为至少 1, 任选为 1、2 或 3。

[0029] 任选地,所述至少一种磷光发射体具有式(I):

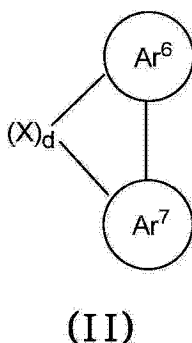


[0031] (I)

[0032] 其中 M 是金属; L^1 、 L^2 和 L^3 各自独立地代表配位基团; q 是整数; r 和 s 各自独立地是 0 或整数;以及 $(a \cdot q) + (b \cdot r) + (c \cdot s)$ 的总和等于 M 上的可用配位点的数目,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;并且 c 是 L^3 上的配位点的数目。

[0033] 任选地, L^1 是式(II)的配位基团:

[0034]



[0035] 其中 Ar^6 和 Ar^7 各自独立地代表包含能够配位至 M 的原子的任选取代的芳族或杂芳族基团, d 至少是 1 并且 X 在每次出现时选自 O 、 S 、 NR^7 和 $-CR_2^7-$,其中 R^7 在每次出现时是 H 或取代基,任选为 H 或 C_{1-20} 烷基。

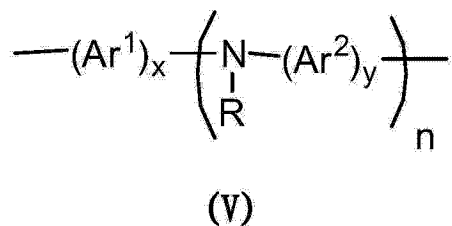
[0036] 任选地, Ar^6 包含能够配位至 M 的 N 原子以及 Ar^7 包含能够配位至 M 的 C 原子。

[0037] 任选地,一起提供白光源的所述多种发光体包括蓝色发光体。

[0038] 任选地,所述蓝色发光体是荧光发光体。

[0039] 任选地,所述蓝色发光体是包含式(V)的蓝色发光重复单元的聚合物:

[0040]



[0041] 其中 Ar^1 和 Ar^2 在每次出现时独立地选自任选取代的芳基或杂芳基基团, n 大于或等于 1, 优选为 1 或 2, R 是 H 或取代基,优选为取代基, x 和 y 各自独立地是 1、2 或 3 并且

Ar^1 、 Ar^2 和 R 中的任何成员可以通过直接键或二价连接基团连接。

[0042] 任选地,所述蓝色发光体是主体。

[0043] 任选地,所述蓝色发光体是磷光发光体。

[0044] 任选地,一起提供白光源的所述多种发光体包括绿色发光体。

[0045] 任选地,所述绿色发光体是磷光发光体。

[0046] 任选地,具有在 580–610nm 范围内的峰值波长的发光体是磷光发光体。

[0047] 任选地,一起提供白光源的所述多种发光体中的两种或更多种混合在同一发光层中。

[0048] 任选地,一起提供白光源的所述多种发光体中的两种或更多种形成相同分子的局部。

[0049] 任选地,所述白光具有与黑体在 2500–9000K 范围内(任选地在 2700–4500K 范围内)的温度下发射的光相当的 CIE x 坐标,以及在所述黑体发射光的 CIE y 坐标的 0.05(任选 0.025)之内的 CIE y 坐标。

[0050] 在第二方面,本发明提供了一种发射白光的组合物,该组合物包含多种发光体,所述多种发光体一起提供白光源,其中所述多种发光体之一发射具有在 580–610nm 范围内的峰值光致发光波长的光。

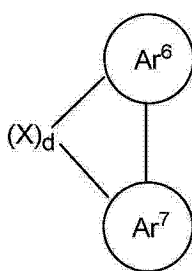
[0051] 在第三方面,本发明提供了多种发光体,所述多种发光体一起提供白光源,其包含式(I)的磷光金属络合物:

[0052] $\text{ML}^1_q\text{L}^2_r\text{L}^3_s$

[0053] (I)

[0054] 其中 M 是金属; L^1 、 L^2 和 L^3 各自独立地代表配位基团;q 是整数;r 和 s 各自独立地是 0 或整数;以及 $(a \cdot q) + (b \cdot r) + (c \cdot s)$ 的总和等于 M 上的可用配位点的数目,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;并且 L^1 是式(II)的配位基团:

[0055]



(II)

[0056] 其中 Ar^6 和 Ar^7 各自独立地代表包含能够配位至 M 的原子的任选取代的芳族或杂芳族基团,d 至少是 1 并且 X 在每次出现时选自 O、S、 NR^7 和 $-\text{CR}^7_2-$,其中 R^7 在每次出现时是 H 或取代基,任选为 H 或 C_{1-20} 烷基。

[0057] 附图简述

[0058] 现在将参照附图更详细地描述本发明,其中:

[0059] 图 1 示意说明了根据本发明第一实施方案的 OLED;

[0060] 图 2 示意说明了根据本发明第二实施方案的 OLED。

[0061] 发明详述

[0062] 未按任何比例绘制的图 1 示意说明了根据本发明实施方案的 OLED。该 OLED 承载于基底 1 上并且包含阳极 2、阴极 4 以及介于阳极和阴极之间的发光层 3。

[0063] 在操作中,从阳极注入的空穴和从阴极注入的电子在发光层 3 中结合而形成激子。

[0064] 发光层 3 包含多种发光体,它们的合并发射提供白色光。在该实施方案中,该器件所发出的基本上所有光是由发光层 3 发射。

[0065] 未按任何比例绘制的图 2 示意说明了根据本发明另一实施方案的 OLED。如同图 1,该 OLED 承载于基底 1 上并且包含阳极 2 和阴极 4。该 OLED 具有介于阳极和阴极之间的两个发光层 3a 和 3b。在发光层 3a 和 3b 中提供多种发光体使得来自这些层的合并发射提供白色光。

[0066] 在又一实施方案中,可以提供三个或更多个发光层。

[0067] 除发光层之外,每个前述器件可以在阳极和阴极之间具有一个或多个另外的层,例如电荷传输层和 / 或电荷阻挡层。

[0068] 在器件包含多于一个发光层的情况下,各个层的发射体所发射光的颜色可以与其它发光层发射的光基本上相同或者不同,条件是器件发射的光的颜色是白色。

[0069] 发光层中产生的光的波长可以从器件发出而基本上没有变化。作为替代,OLED 可以提供有改变从发光层发射的光波长的层。例如,可以在电极之外提供磷光体层从而向下变换(downconvert)一种或多种发光材料的发射颜色以便产生白色光。

[0070] 发光层

[0071] 可以通过发光颜色的许多组合来提供白色光发射,并且可以相应地选择发光体。

[0072] 例如,可以通过橙色光、绿色光和蓝色光的组合提供白色光发射,所述橙色光、绿色光和蓝色光由相应的橙色发光体、绿色发光体和蓝色发光体产生,它们各自可以是荧光性或磷光性。

[0073] 蓝色发光体的光致发光光谱可以具有小于 480nm 处的峰,例如在 400nm 直到小于 490nm 范围内的峰。

[0074] 绿色发光体的光致发光光谱可具有在 490-560nm 范围内的峰。

[0075] 橙光发光体的光致发光光谱可具有在 580-610nm 范围内的峰。

[0076] 可以提供另外的发光体。例如,可以提供具有在超过 610nm 直到约 630nm 范围内的峰的光致发光光谱的红色发光体和 / 或具有在大于 560 直到小于 580nm 范围内的峰的光致发光光谱的黄色发射体。

[0077] 可以将一起提供白色光的发光体提供在相同的层中,例如在图 1 所示的器件中。在图 1 的实例中,可以选择发光层 3 中的发光材料的相对摩尔数量和 / 或能级以便避免一种发射体被较低能量的发射体显著猝灭(例如,较低能量的橙色发射体使绿色发射猝灭)。

[0078] 作为替代,一起提供白色光的发光体可以遍布多个发光层,例如图 2 中所示。

[0079] 示例性的组合物包括以下:

[0080] i) 橙色、绿色和蓝色荧光发射体。蓝色单线态激子的能量可以被绿色或橙色荧光发射体吸收,并且绿色单线态激子的能量可以被橙色荧光发射体吸收并再发射。可以选择发射体的相对浓度以便将这种情况考虑在内,并且特别地蓝色发射体的浓度可以大于绿色

发射体的浓度,所述绿色发射体的存在浓度进而可以高于橙色发射体。

[0081] ii) 具有绿色和 / 或橙色磷光发射体的蓝色荧光发光体。蓝色荧光发射体的三线态能级可以高于磷光发射体的三线态能级以避免绿色或者橙色磷光发射体的磷光的猝灭。在该情况下,荧光发射体可充当磷光发射体的主体材料。

[0082] iii) 具有主体材料的橙色、绿色和蓝色磷光发光体,该主体材料的三线态能级高于蓝色磷光发光体的三线态能级。

[0083] iv) 具有主体材料的橙色、红色、绿色和蓝色磷光发光体,该主体材料的三线态能级高于蓝色磷光发光体的三线态能级。

[0084] v) 具有主体材料的橙色、黄色和蓝色磷光发光体,该主体材料的三线态能级高于蓝色磷光发光体的三线态能级。

[0085] vi) 具有主体材料的橙色、黄色、红色和蓝色磷光发光体,该主体材料的三线态能级高于蓝色磷光发光体的三线态能级。

[0086] 荧光发光体

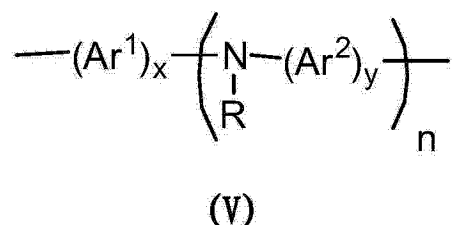
[0087] 荧光发射体可以是任何形式的材料,包括小分子、聚合物和树枝状分子(dendrimeric)的材料。聚合物材料包括具有部分共轭、完全共轭或非共轭的聚合物主链的材料。

[0088] 示例性的发射体是至少部分共轭的聚合物发射体,其包含任选取代的(杂)亚芳基重复单元,例如任选取代的苧、亚苯基和 / 或茚并苧重复单元,和 / 或(杂)芳基胺重复单元。

[0089] 示例性的蓝色或绿色荧光聚合物包含至少 50mol% 的亚芳基重复单元,任选地多于 50mol% 的亚芳基重复单元,例如苧重复单元和 / 或亚苯基重复单元,以及至多 50mol%、至多 30mol% 或至多 15mol% 的(杂)芳基胺重复单元。

[0090] 示例性的(杂)芳基胺重复单元包括式(V)的重复单元:

[0091]



[0092] 其中 Ar^1 和 Ar^2 在每次出现时独立地选自任选取代的芳基或杂芳基, n 大于或等于 1, 优选为 1 或 2, R 为 H 或取代基, 优选为取代基; 并且 x 和 y 各自独立地为 1, 2 或 3。

[0093] R 优选为烷基(例如 C_{1-20} 烷基)、 Ar^3 、或 Ar^3 基团的支链或直链, 例如 $-(\text{Ar}^3)_r$, 其中 Ar^3 在每次出现时独立地选自芳基或杂芳基, 且 r 至少为 1, 任选地为 1, 2 或 3。

[0094] Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 中的任一个可独立地取代有一个或多个取代基。优选的取代基选自由以下构成的组 R^3 :

[0095] 烷基, 例如 C_{1-20} 烷基, 其中一个或多个非邻近的 C 原子可以被 O、S、取代的 N、C=O 和 -COO- 替换, 并且该烷基的一个或多个 H 原子可以被 F 或任选取代有一个或多个基团 R^4 的芳基或杂芳基替换;

[0096] 任选地取代有一个或多个基团 R^4 的芳基或杂芳基;

[0097] NR^5_2 、 OR^5 、 SR^5 ,

[0098] 氟、硝基和氰基 ;和

[0099] 可交联基团 ;

[0100] 其中各 R^4 独立地为烷基 (例如 C_{1-20} 烷基), 其中一个或多个非邻近的 C 原子可以被 O、S、取代的 N、C=O 和 $-COO-$ 替换, 并且该烷基的一个或多个 H 原子可以被 F 替换, 并且各 R^5 独立地选自由烷基和任选取代有一个或多个烷基的芳基或杂芳基构成的组。

[0101] R 可以包含可交联基团, 例如包含可聚合双键的基团, 例如乙烯基或丙烯酸酯基团, 或苯并环丁烷基团。

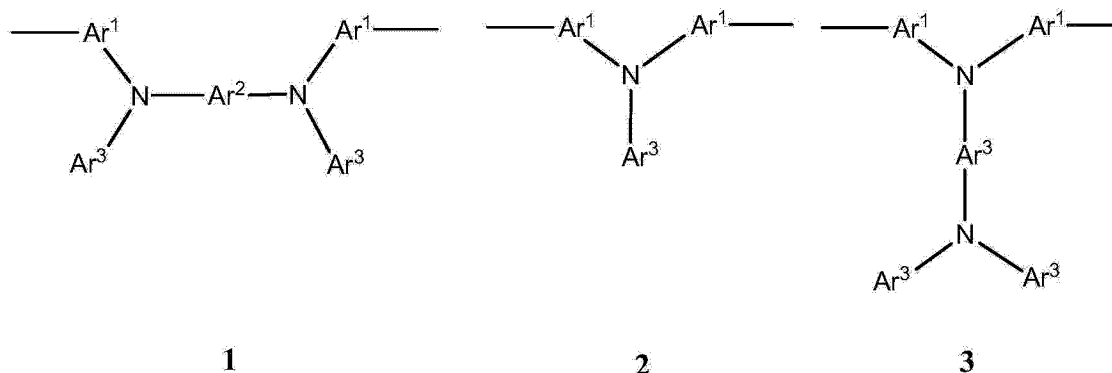
[0102] 式 (V) 的重复单元中的任意芳基或杂芳基可通过直接键或二价连接原子或基团连接。优选的二价连接原子和基团包括 :O、S、取代的 N 和取代的 C。

[0103] 如存在, R^3 、 R^4 或二价连接基团的取代 N 或取代 C 在每次出现时可独立地分别为 NR^6 或 CR^6_2 , 其中 R^6 为烷基或者任选取代的芳基或杂芳基。芳基或杂芳基基团 R^6 的任选取代基可选自 R^4 或 R^5 。

[0104] 在一种优选配置中, R 为 Ar^3 且 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 中的每一个独立地且任选地取代有一个或多个 C_{1-20} 烷基。

[0105] 满足式 1 的特别地优选的单元包括式 1-3 的单元 :

[0106]



[0107] 其中 Ar^1 和 Ar^2 如上定义 ;且 Ar^3 是任选取代的芳基或杂芳基。如存在, Ar^3 的优选取代基包括关于 Ar^1 和 Ar^2 所述的取代基, 特别是烷基和烷氧基。

[0108] Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 优选为苯基, 其各自可独立地取代有如上所述的一个或多个取代基。

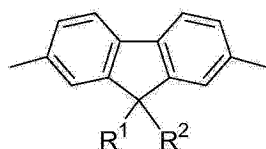
[0109] 在另一优选配置中, 式 (V) 的芳基或杂芳基为苯基, 各苯基任选取代有一个或多个烷基。

[0110] 在另一优选配置中, Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 为苯基, 其各自可以取代有一个或多个 C_{1-20} 烷基, 且 $r=1$ 。

[0111] 在另一优选配置中, Ar^1 和 Ar^2 为苯基, 其各自可以取代有一个或多个 C_{1-20} 烷基, 且 R 为 3, 5- 二苯基苯, 其中各苯基可以取代有一个或多个烷基。

[0112] 示例性的茈重复单元包括式 IV 的重复单元 :

[0113]



(IV)

[0114] 其中 R^1 和 R^2 独立地是 H 或取代基, 并且其中 R^1 和 R^2 可以连接形成环。

[0115] R^1 和 R^2 任选地选自由以下构成的组: 氢; 任选取代的 Ar^3 或 Ar^3 基团的直链或支链, 其中 Ar^3 如上所述; 以及任选取代的烷基, 例如 C_{1-20} 烷基, 其中所述烷基基团的一个或多个非相邻 C 原子可以由 O、S、取代的 N、C=O 和 $-COO-$ 替换。

[0116] 在 R^1 或 R^2 包括烷基的情形中, 该烷基基团的任选取代基包括 F、CN、硝基、和任选取代有一个或多个 R^4 基团的芳基或杂芳基, 其中 R^4 如上所述。

[0117] 在在 R^1 或 R^2 包括芳基或杂芳基的情形中, 每个芳基或杂芳基基团可以独立地被取代。芳基或杂芳基的优选的任选取代基包括一个或多个取代基 R^3 。

[0118] 除取代基 R^1 和 R^2 之外, 茱单元的任选取代基优选地选自由以下构成的组: 烷基, 其中一个或多个非邻近的 C 原子可被 O、S、取代的 N、C=O 和 $-COO-$ 替换, 任选取代的芳基, 任选取代的杂芳基, 氟, 氰基和硝基。

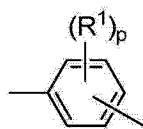
[0119] 如果存在的话, 式 (IV) 的重复单元中的取代的 N 可以在每次出现时独立地为 NR^5 或 NR^6 。

[0120] 在一种优选的配置中, R^1 和 R^2 中的至少一个包括任选取代的 C_1-C_{20} 烷基或任选取代的芳基基团, 特别是取代有一个或多个 C_{1-20} 烷基的苯基。

[0121] R^1 和 / 或 R^2 可以是可交联的。例如, R^1 和 / 或 R^2 可以包括可聚合双键如乙烯基或丙烯酸酯基团, 或苯并环丁烷基团。

[0122] 示例性的亚苯基重复单元包括式 (VIII) 的重复单元:

[0123]

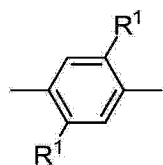


(VIII)

[0124] 其中 R^1 是如上文关于式 (IV) 所述并且 p 是 1、2、3 或 4, 任选地 1 或 2。在一种配置中, 重复单元是 1, 4- 亚苯基重复单元。

[0125] 式 (VIII) 的重复单元可以具有式 (VIIIa):

[0126]



(VIIIa)

[0127] 磷光发光体

[0128] 磷光发光体包括金属络合物,其包含式(II)的任选取代的络合物:



[0130] (I)

[0131] 其中 M 是金属;各 L^1 , L^2 和 L^3 是配位基团;q 为整数;r 和 s 各自独立地为 0 或整数;并且 (a. q)+(b. r)+(c. s) 的总和等于 M 上的可用配位点的数目,其中 a 是 L^1 上的配位点数目,b 是 L^2 上的配位点数目,和 c 是 L^3 上的配位点数目。

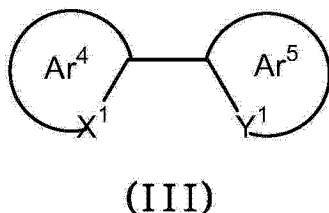
[0132] 重元素 M 引发强烈的自旋轨道耦合从而允许快速的系统间蹿跃 (crossing) 以及从三线态或更高态的发射(磷光)。合适的重金属 M 包括 d- 区金属,特别是第 2 行和第 3 行中的那些金属,即 39 到 48 号元素和 72 到 80 号元素,特别是钪、铈、钇、镧、铪、铪、铪、铪、铪和金。铱是特别优选的。

[0133] f- 区金属的合适配位基团包括氧或氮供给体系,例如羧酸、1,3- 二酮化物 (diketonates)、羟基羧酸、席夫碱包括酰基酚和亚氨基酰基。正如已知的,发光的镧系金属络合物需要一个或多个敏感基团,其具有的三线态激发能级高于金属离子的第一激发态。发射来自于金属的 f-f 跃迁,因此发射颜色由金属的选择决定。尖锐的发射通常狭窄,这导致适用于显示应用的纯色发射。

[0134] 可以在发光层中以 0.1-20mol%、任选 0.1-10mol% 的量提供磷光材料。

[0135] d- 区金属特别适合于由三线态激发态的发射。这些金属与碳或氮供体例如卟啉或式(III)的二齿配体形成有机金属络合物:

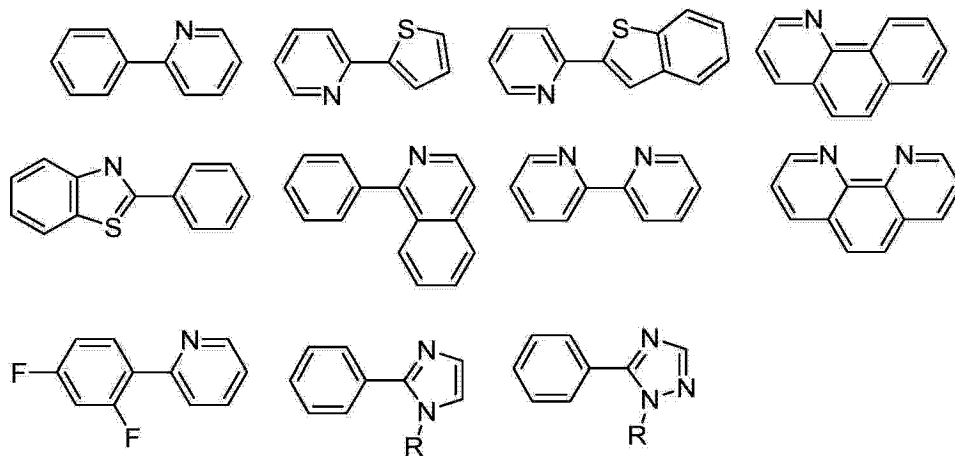
[0136]



[0137] 其中 Ar^4 和 Ar^5 可以相同或不同,并且独立地选自由如下构成的组:任选取代的芳基或杂芳基; X^1 和 Y^1 可以相同或不同且独立地选自碳或氮;并且 Ar^4 和 Ar^5 通过连接基团连接或者稠合在一起。其中 X^1 为碳且 Y^1 为氮的配体是特别优选的。

[0138] 下面示出二齿配体的实例:

[0139]



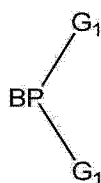
[0140] Ar^4 和 Ar^5 各自可带有一个或多个取代基。这些取代基中的两个或更多个可以连接形成环,例如芳族环。特别优选的取代基包括:氟或三氟甲基,其可用于使络合物的发射蓝移,如 W002/45466、W002/44189、US2002-117662 和 US2002-182441 中所公开的; JP2002-324679 中公开的烷基或烷氧基;唑,当用作发射材料时其可用于辅助向络合物的空穴传输,如 W002/81448 中所公开的;溴、氯或碘,其能够用来使配体官能化以连接其它基团,如 W002/68435 和 EP1245659 中所公开的;以及树突(dendrons),其可用来获得或增强金属络合物的溶液加工性能,如 W002/6655 中所公开的。

[0141] 适合用于 d 区元素的其它配体包括二酮化物,特别是乙酰丙酮化物(acac);三芳基膦和吡啶,其各自可以被取代。

[0142] 发光的树枝状聚合物(dendrimer)典型地包含结合到一个或多个树突的发光核心,其中每个树突包含分支点和两个或更多个树枝状分支。优选地,树突至少部分地共轭,并且分支点和树枝状分支中的至少之一包含芳基或杂芳基基团,例如苯基基团。在一种设置中,分支点基团和分支基团都是苯基,并且每个苯基可独立地取代有一个或多个取代基,例如烷基或烷氧基。

[0143] 树突可以具有任选取代的式(VI):

[0144]

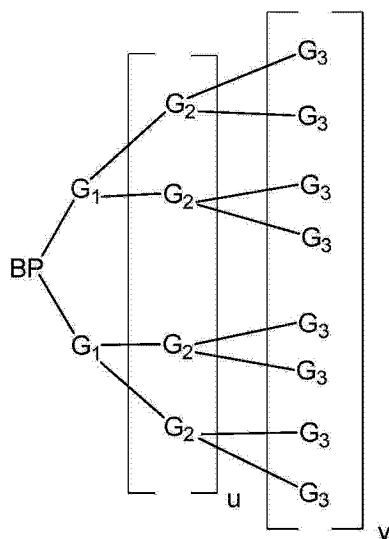


(VI)

[0145] 其中 BP 表示用于连接到核心的分支点,且 G_1 代表第一代分支基团。

[0146] 树突可以是第一代、第二代、第三代或更高代树突。 G_1 可以被两种或更多个第二代分支基团 G_2 取代,如此继续,正如在任选取代的式(VIa)中:

[0147]



(VIa)

[0148] 其中 u 为 0 或 1 ; 如果 u 为 0 则 v 为 0, 或者如果 u 为 1 则 v 可以是 0 或 1; BP 表示用于连接到核心的分支点, 并且 G_1 、 G_2 和 G_3 代表第一代、第二代和第三代树突分支基团。

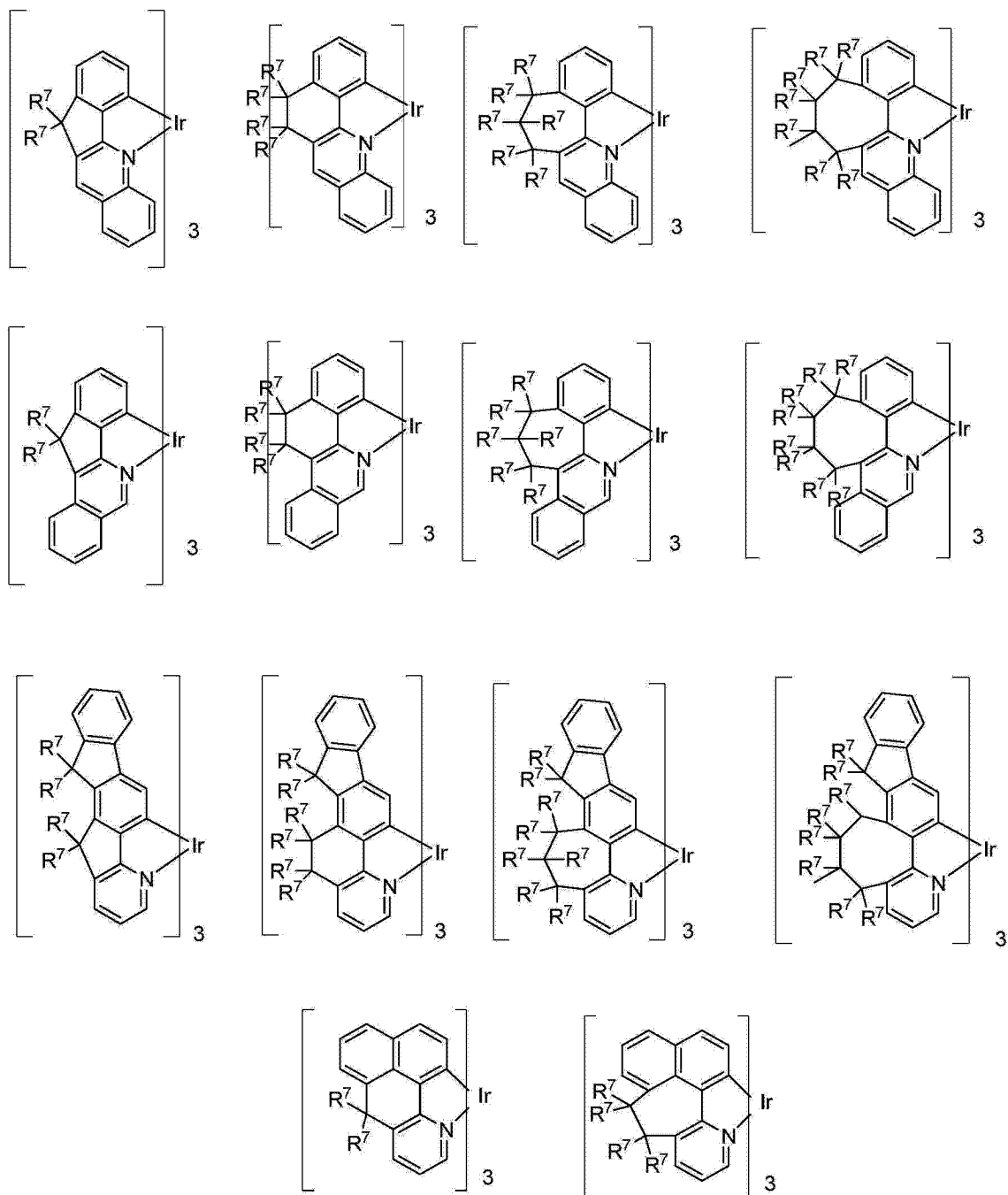
[0149] BP 和 / 或任何基团 G 可以取代有一个或多个取代基, 例如一个或多个 C_{1-20} 烷基或烷氧基基团。

[0150] 式(I)的示例性的磷光绿色发射体是三苯基吡啶铱(III), 其可以取代有一个或多个取代基, 例如选自上述 Ar^4 和 Ar^5 的取代基的一个或多个取代基。

[0151] 示例性的磷光蓝色发射体是式(I)的化合物, 其中 M 是 Ir 并且配体中一个或多个是任选取代的苯基三唑(例如取代有一个或多个 C_{1-20} 烷基的苯基三唑), 如 W020054/101707 中所述。

[0152] 式(I)的示例性橙色发射体包括以下的化合物, 其各自可以任选地取代有例如选自上述 Ar^4 和 Ar^5 的取代基的一个或多个取代基:

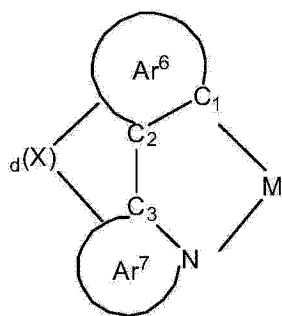
[0153]



[0154] 其中 R⁷ 如上所述。

[0155] 所说明的橙色发射体包含具有桥接(bridge)的 C-N 环金属化二齿配体,所述桥接是介于配体的两个配位环之间的长度为一至四个原子。如果该桥接在长度上为一至两个原子,则该材料的峰值发射波长可以短于其中不存在该桥接的相应材料的峰值发射波长。该桥接可以在式(IIa)中所示的配体的 C1、C2、C3 和 N 之间引起二面角 θ 的扭曲,并且不希望受任何理论约束,该扭曲可以减少配体内的共轭从而导致向更短峰值波长的偏移。

[0156]



(IIa)

[0157] 其中 X、d、M、Ar⁶ 和 Ar⁷ 如关于式(IIa)所述,并且 θ 大于 $-(X)_d$ -不存在时相应的角。角 θ 的示例性范围为 $> 8^\circ$,更优选 $> 10^\circ$ 。可以使用 Gaussian09 建模程序包计算该二面角(Gaussian09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, **Ö.** Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009)。进行几何优化并且用密度泛函理论(DFT)计算轨道能量,使用 B3LYP 泛函以及对于 H、C 和 N 原子的 6-31g(d) 基组和对于 Ir 原子的 LanL2DZ 基组。利用时间相关的 DFT 计算光跃迁能量,使用相同的泛函以及关于几何优化的基组。

[0158] 因此,合适的橙色发射材料可以是红色发射材料的桥接类似物。

[0159] 式(I)的橙色发射金属络合物可以含有一个或多个具有式(IIa)的配体并且可以是均配的(homoleptic)或者杂配的(heteroleptic)金属络合物。式(I)的橙色发射混配金属络合物可以包含式(II)配体 L¹ 和一个或多个选自式(III)配体的另外的配体 L² 和/或配体 L³。

[0160] 橙色发光体可以是不俘获电子的材料。发光组合物的不俘获电子材料可以具有比该组合物的任何其它成分的 LUMO 能级远离真空能级小于 200meV 的 LUMO 能级,并且可以具有比该组合物的任何其它组分更接近真空能级的 LUMO 能级,或者与该组合物的其它组分中一个或多个相同。

[0161] 可以通过循环伏安法(CV)来测量材料的 HOMO 和 LUMO 能级,其中工作电极电势相对时间线性上升。当循环伏安法到达设定的电势时,工作电极的电势上升被反转。该反转可以在单一实验期间发生多次。相对于外加电压绘制工作电极处的电流以给出循环伏安迹线。

[0162] 通过 CV 测量 HOMO 或 LUMO 能级的设备可以包含：含有在乙腈中的高氯酸叔丁基铵 / 或六氟磷酸叔丁基铵溶液的电池；玻璃质碳工作电极，其中样品被涂覆为薄膜；铂对电极（电子的给体或受体）以及无泄漏的参比玻璃电极 Ag/AgCl。在实验结束时将二茂铁添加到电池中用于计算目的。（在 Ag/AgCl / 二茂铁和样品 / 二茂铁之间的电位差的测量）。

[0163] 方法和设置：

[0164] 3mm 直径的玻璃质碳工作电极

[0165] Ag/AgCl / 无泄漏参比电极

[0166] Pt 丝辅助电极

[0167] 在乙腈中的 0.1M 六氟磷酸四丁基铵

[0168] LUMO=4.8- 二茂铁（峰到峰的最大平均值）+ 初始值

[0169] 样品：1 滴 5mg/mL，在甲苯中，以 3000rpm 旋涂，LUMO（还原）测量：

[0170] 对于以 200mV/s 和 -2.5V 的切换电势测量的厚膜，观察到良好的可逆还原事件（reduction event）。应在 10 个循环期间测量并比较所述还原事件，通常在第 3 个循环进行测量。在还原事件的最陡部分的最佳拟合线与基线的交点处取初始值。

[0171] 电子传输材料和电致发光材料的 LUMO 能级的比较将揭示电子传输材料是否起电子俘获的作用。

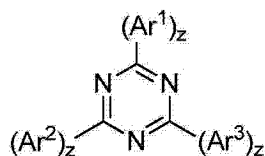
[0172] 作为替代，可以通过对具有和不具有小百分比的所述电致发光材料的单载子电子器件测量固定电压下的电子电流来确立电致发光材料的电子俘获特性（或其缺乏）。单载子电子器件可以包含以下结构：

[0173] Al (15nm) / 电致发光材料 (60nm) / NaF (2nm) / Al (200nm) / Ag (100nm)

[0174] 磷光发光体可以与主体 - 掺杂剂配置中的主体结合使用。该主体可以是激发态 (T_1) 能级高于与其一起使用的掺杂剂的激发态 (T_1) 能级的任何材料。优选地，在主体和掺杂剂激发态能级之间的间隙至少为 kT 以避免激子由掺杂剂向主体材料的反向转移。主体材料任选地是可溶液加工的。磷光掺杂剂的合适主体，例如绿色或更长波长的磷光掺杂剂，包括任选取代的二芳基三嗪或三芳基三嗪。包含三嗪的主体材料更详细地记载于 W02008/025997 中并且包括，例如小分子或含三嗪的聚合物。示例性的含三嗪的聚合物包括具有任选取代的二 - 或三 - (杂) 芳基三嗪的聚合物，所述三嗪通过 (杂) 芳基之一被连接作为侧基，或是通过 (杂) 芳基中的两个连接在聚合物主链中的重复单元。

[0175] 包含三嗪的主体材料可以具有式 (VII)：

[0176]

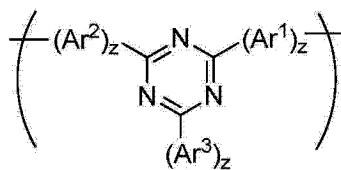


(VII)

[0177] 其中 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 如关于式 (V) 重复单元所述并且 z 在每次出现时独立地为至少 1，任选为 1、2 或 3。 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 各自可以独立地取代有一个或多个取代基。在一种配置中， Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 在每次出现时是苯基。示例性的取代基包括如上关于式 (V) 重复单元所述的 R^3 ，例如 C_{1-20} 烷基或烷氧基。

[0178] 聚合的主体材料的示例性三嗪重复单元具有式(VIIa)：

[0179]



(VIIa)

[0180] 其中 Ar¹、Ar² 和 Ar³ 以及 z 如上所述。

[0181] 主体聚合物的示例性重复单元可以包括下列中的一种或多种：

[0182] (i) (杂) 亚芳基共聚重复单元, 例如上文所述的苯基、苈或茛并苈重复单元, 其各自可以任选地被取代, 特别是式(IV)的苈重复单元和 / 或式(VIII)的亚苯基重复单元；

[0183] (ii) 任选取代的芳基胺重复单元, 特别是如上所述的式(V)重复单元；和 / 或

[0184] (iii) 任选取代的三嗪重复单元, 特别是式(VIIa)重复单元。

[0185] 包含芳族重复单元的主体聚合物可以形成芳族单元的共轭链。可以通过在聚合物主链中包括合适的重复单元来中断或降低这种共轭, 例如在聚合物主链中形成扭曲的重复单元以及打断共轭的重复单元。

[0186] 可在聚合物主链中引起扭曲(例如通过空间位阻)的重复单元的实例是取代有一个或多个基团例如一个或多个烷基或烷氧基(例如 C₁₋₂₀ 烷基或烷氧基)的 1, 4- 亚苯基, 特别是 2, 5- 双取代的 -1, 4- 亚苯基重复单元。

[0187] 可以打断共轭的一类重复单元包括亚芳基或杂亚芳基重复单元, 它们通过非共轭位连接至邻近的重复单元。示例性的该种单元包括 1, 2- 亚苯基重复单元和 1, 3- 亚苯基重复单元, 其各自可以任选地取代有一个或多个取代基, 例如上文所述的一个或多个取代基 R¹, 特别是一个或多个烷基或烷氧基, 例如 C₁₋₂₀ 烷基或烷氧基, 以及通过 2- 和 / 或 6 位连接的苈重复单元, 其再次可以任选地取代有一个或多个取代基取代例如上文所述的一个或多个取代基 R¹。

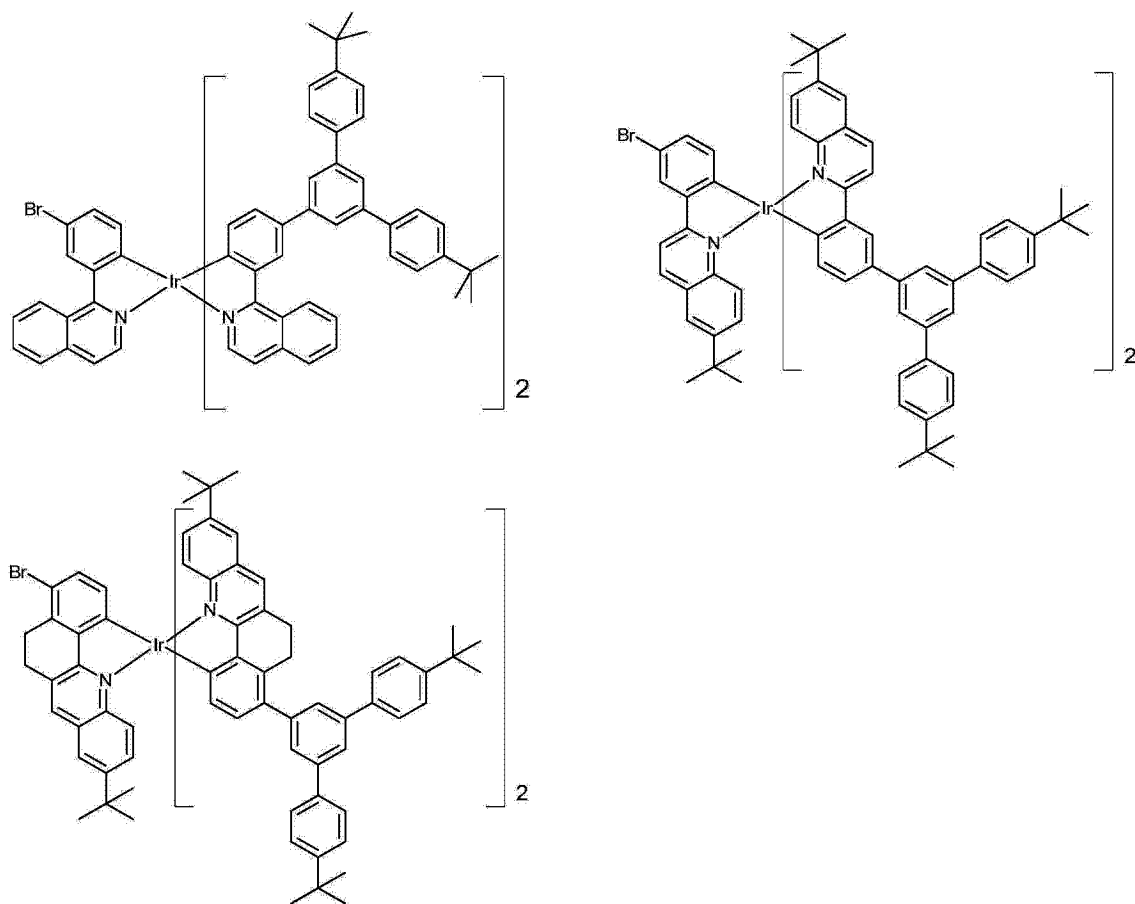
[0188] 可以将主体和一种或多种发光掺杂剂物理混合。作为替代, 可以将一种或多种发光掺杂剂化学结合至主体。在聚合物主体的情形中, 所述一种或多种发光掺杂剂可以被化学结合作为连接到聚合物主链的取代基、被纳入作为聚合物主链中的重复单元或者被提供作为聚合物的端基, 如例如 EP1245659、W002/31896、W003/18653、GB2435194 和 W003/22908 中所公开。如果存在多于一种发光掺杂剂, 那么主体可以结合至所述掺杂剂中的一种或多种, 并且与任何剩余的掺杂剂混合。

[0189] 这种结合可以导致激子从主体聚合物到发光掺杂剂的更有效的传输, 因为其可以提供相应的混合体系难以获得的分子内激子传输路径。

[0190] 此外, 出于加工原因, 结合可以是有利的。例如, 如果发光掺杂剂具有低溶解度, 那么将其结合至可溶的主体材料(例如主体聚合物)容许通过电荷传输材料将发光掺杂剂置于溶液中, 使得器件制造能够使用溶液加工技术。此外, 将发光掺杂剂结合至主体可以防止溶液加工的器件中的可能对器件性能有害的相位分离效应。

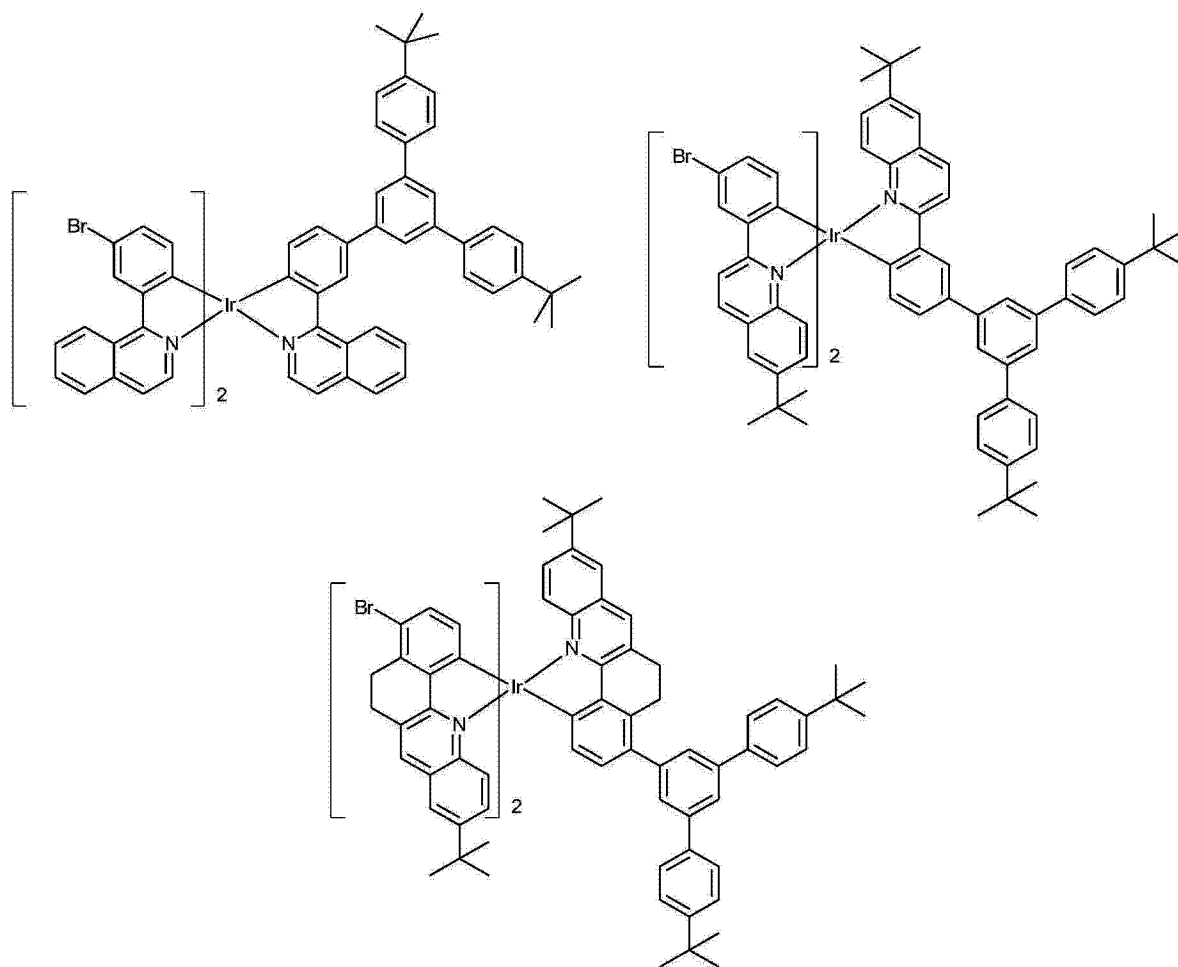
[0191] 下面示出作为端基连接的发射体的实例：

[0192]



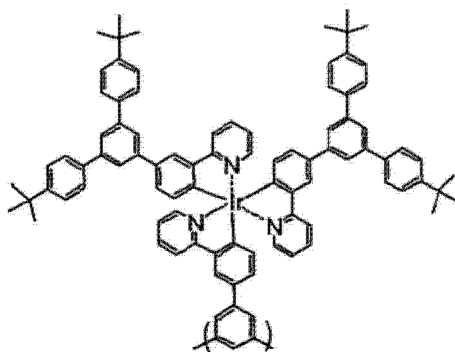
[0193] 可用于形成聚合物的重复单元的单体的实例包括以下：

[0194]



[0195] 可以提供作为聚合物主链的侧基的发射体包括以下：

[0196]



[0197] 上面所示的作为聚合物的主链、侧链或端基发射体的发射体是磷光性的橙色或红色发射体，然而应理解的是这些发射体可以具有任何颜色，包括绿色或蓝色。

[0198] 聚合物合成

[0199] 制备共轭聚合物（例如包含上述式 (IV) 和 / 或 (V) 重复单元的聚合物）的优选方法包括“金属嵌插”，其中将金属络合物催化剂的金属原子嵌插在芳基或杂芳基与单体的离去基团之间。示例性的金属嵌插方法是如例如 W000/53656 中所述的 Suzuki 聚合，以及如例如以下文献中所述的 Yamamoto 聚合：T. Yamamoto, “Electrically Conducting And Thermally Stable π -Conjugated Poly(arylene)s prepared by Organometallic Processes”, Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153-1205。在 Yamamoto 聚合的情形

中,使用镍络合物催化剂;在 Suzuki 聚合的情形中,使用钯络合物催化剂。

[0200] 例如,在通过 Yamamoto 聚合来合成线型聚合物中,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,并且另一个反应性基团是卤素。优选的卤素为氯、溴和碘,最优选溴。

[0201] 因此将意识到本申请通篇所说明的重复单元可衍生自带有适当离去基团的单体。同样地,可通过适当离去基团的反应将端基或侧基连接到聚合物。

[0202] Suzuki 聚合可以用来制备区域规则的 (regioregular)、嵌段和无规的共聚物。具体地,当一个反应性基团为卤素而另一个反应性基团为硼衍生物基团时,可以制备均聚物或无规共聚物。作为替代,当第一单体的两个反应性基团均为硼而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则的共聚物。

[0203] 作为卤化物的替代,能够参与金属嵌插的其它离去基团包括磺酸和磺酸酯,例如甲苯磺酸酯 (tosylate)、甲磺酸酯 (mesylate) 和三氟甲磺酸酯 (triflate)。

[0204] 电荷传输层

[0205] 可在阳极和一个或多个发光层之间提供空穴传输层。同样地,可在阴极和一个或多个发光层之间提供电子传输层。

[0206] 类似地,可在阳极和发光层之间提供电子阻挡层,以及可在阴极和发光层之间提供空穴阻挡层。传输层和阻挡层可结合使用。根据其 HOMO 和 LUMO 能级,单一层可既传输空穴和电子之一,又阻挡空穴和电子中的另一者。

[0207] 如果存在,位于阳极和发光层之间的空穴传输层的 HOMO 能级优选为小于或等于 5.5eV,更优选为约 4.8-5.5eV。可选择空穴传输层的 HOMO 能级以便在邻近层(例如发光层)的 0.2eV 之内,任选地在 0.1eV 之内,以便在这些层之间提供对于空穴传输的小势垒。

[0208] 如果存在,位于发光层和阴极之间的电子传输层的 LUMO 能级优选为约 3-3.5eV。例如,在最接近阴极的发光层与阴极之间提供厚度在 0.2-2nm 范围内的一氧化硅或二氧化硅的层或其它薄介电层。

[0209] 空穴传输层可以包含空穴传输性(杂)芳基胺,例如包含式(V)的空穴传输重复单元的均聚物或共聚物。示例性的共聚物包含式(V)的重复单元和任选取代的(杂)亚芳基共聚重复单元,例如如上所述的苯基、苄或者苄并苄重复单元,其中每个所述(杂)亚芳基重复单元可以任选取代有一个或多个取代基例如烷基或烷氧基基团。具体的共聚重复单元包括式(IV)的苄重复单元和式(VIII)的任选取代的亚苯基重复单元。

[0210] 空穴传输层可以是可交联的,特别是如果它是通过从在溶剂中的溶液沉积空穴传输材料而形成时。例如可以提供包含式(V)重复单元的聚合物,任选地与一种或多种亚芳基共聚重复单元一起,在所述亚芳基重复单元和式(V)重复单元中的一个或多个上具有可交联的取代基。

[0211] 同样,电子传输层可以含有包含任选取代的亚芳基重复单元的链(例如苄重复单元的链)的聚合物。

[0212] 在一种示例性的配置中,除上述的一个或多个发光层之外,电荷传输层可以发光。在另一种示例性的配置中,电荷传输层可以基本上不发光。

[0213] 空穴注入层

[0214] 可由导电性有机材料或无机材料形成的导电性空穴注入层,其可被提供于阳极和

发光层之间以辅助从阳极到空穴传输层(如果存在)以及发光层中的空穴注入。可以将空穴传输层与空穴注入层结合使用。

[0215] 掺杂的有机空穴注入材料的实例包括任选取代的、掺杂的聚(乙烯二氧噻吩)(PEDT),尤其是用下列掺杂的 PEDT:电荷平衡聚酸(polyacid),如 EP0901176 和 EP0947123 中所公开的聚苯乙烯磺酸酯(PSS)、聚丙烯酸或氟化磺酸,例如 **Nafion®**; 如 US5723873 和 US5798170 中公开的聚苯胺;和任选取代的聚噻吩或聚(噻吩并噻吩)。导电性无机材料的实例包括过渡金属氧化物,如 VO_x 、 MoO_x 和 RuO_x ,其公开于 Journal of Physics D: Applied Physics(1996),29(11),2750-2753。

[0216] 阴极

[0217] 阴极选自于具有容许电子注入到发光层内的功函数的材料。其它因素影响阴极的选择,例如在阴极与发光材料之间的有害相互作用的可能性。阴极可以由单一材料例如铝层构成。作为替代,其可以包含多种金属,例如低功函数材料和高功函数材料的双层,例如在 W098/10621 中公开的钙和铝;如在 W098/57381、Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634 和 W002/84759 中公开的元素钡;或者金属化合物(特别是碱金属或碱土金属的氧化物或氟化物)的薄层,以协助电子注入,例如在 W000/48258 中公开的氟化锂;如在 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内的高效注入,阴极优选地具有小于 3.5eV、更优选地小于 3.2eV、最优选地小于 3eV 的功函数。金属的功函数可以参见例如 Michaelson, J. Appl. Phys. 48(11), 4729, 1977。

[0218] 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是特别有利的,因为穿过此类器件中的透明阳极的发射光至少部分地被位于发光像素下方的驱动电路阻挡。透明阴极包含电子注入材料的层,该层足够薄以致是透明的。通常,由于该层的薄度(thinness)因而其横向导电性将是低的。在这种情况下,电子注入材料层与较厚的透明导电材料层例如铟锡氧化物结合使用。

[0219] 将理解的是,透明阴极器件无需具有透明阳极(当然,除非需要完全透明的器件),并且因此可以用反射材料层例如铝层替换用于底部发光器件的透明阳极或作为其补充。在例如 GB2348316 中公开了透明阴极器件的实例。

[0220] 包封

[0221] 有机光电器件往往对水分和氧气敏感。因此,基底优选地具有用于防止水分和氧气侵入器件内的良好阻隔性。基底通常为玻璃,但是可以使用替代性的基底,特别是在器件的柔性为期望的情况下。例如,基底可以包含塑料(如在 US6268695 中,该专利公开了交替的塑料和阻挡层的基底)或者薄玻璃和塑料的层叠体(如 EP0949850 中公开的)。

[0222] 可以用包封材料(未示出)包封器件以防止水分和氧气侵入。合适的包封材料包括玻璃片,具有合适的阻隔性质的膜,如二氧化硅、一氧化硅、氮化硅、或公开于例如 W001/81649 中的聚合物与介电材料的交替叠层,或公开于例如 W001/19142 中的气密性容器。在透明阴极器件的情况下,可沉积透明包封层如一氧化硅或二氧化硅达到微米级的厚度,但在一个优选的实施方案中,该层的厚度在 20-300nm 范围内。用于吸收可能渗透穿过基底或包封材料的任何大气水分和/或氧气的吸收材料可被设置在基底和包封材料之间。

[0223] 溶液加工

[0224] 形成用于溶液加工的聚合物的组合物的合适溶剂包括许多常见的有机溶剂,例如

单烷基苯或多烷基苯例如甲苯和二甲苯。

[0225] 示例性的溶液沉积技术包括印刷和涂覆技术,例如旋涂、浸涂、辊到辊涂覆或辊到辊印刷、刮涂、狭缝型挤压式涂覆、凹版印刷、丝网印刷和喷墨印刷。

[0226] 涂覆法(例如上文所述的那些)特别地适合于其中发光层的图案化是不必要的器件—例如用于照明应用或简单的单色分段显示器。

[0227] 印刷特别适于高信息内容的显示器,尤其是全色显示器。可通过如下方式来喷墨印刷器件:在第一电极上方提供图案化的层,和限定用于印刷一种颜色(单色器件的情况)或多种颜色(多色的情况,尤其是全色器件)的凹坑(well)。图案化的层典型地是被图案化以限定凹坑的光刻胶层,如例如 EP0880303 中所述。

[0228] 作为凹坑的替代,可将油墨印刷到图案化层内限定的沟道内。具体而言,可将光刻胶图案化以形成沟道,与凹坑不同的是,所述沟道在多个像素上方延伸并且可在沟道末端封闭或开放。

[0229] 在下方的有机层上溶液沉积一个或多个其它的有机层期间,可以使用若干方法来至少部分地避免所述下方有机层的溶解。通过在溶液沉积其它层之前进行交联可以使下方的有机层不溶。可以通过形成所述下方层材料上的取代基来提供交联,例如在发光层的主体和/或掺杂材料上的交联取代基。作为替代或作为补充,可以在用于形成下方层的组合物中包括可交联添加剂。作为替代或作为补充,其它层可以包含溶剂的溶液形成,所述下方有机层不溶于该溶剂。

[0230] 应用

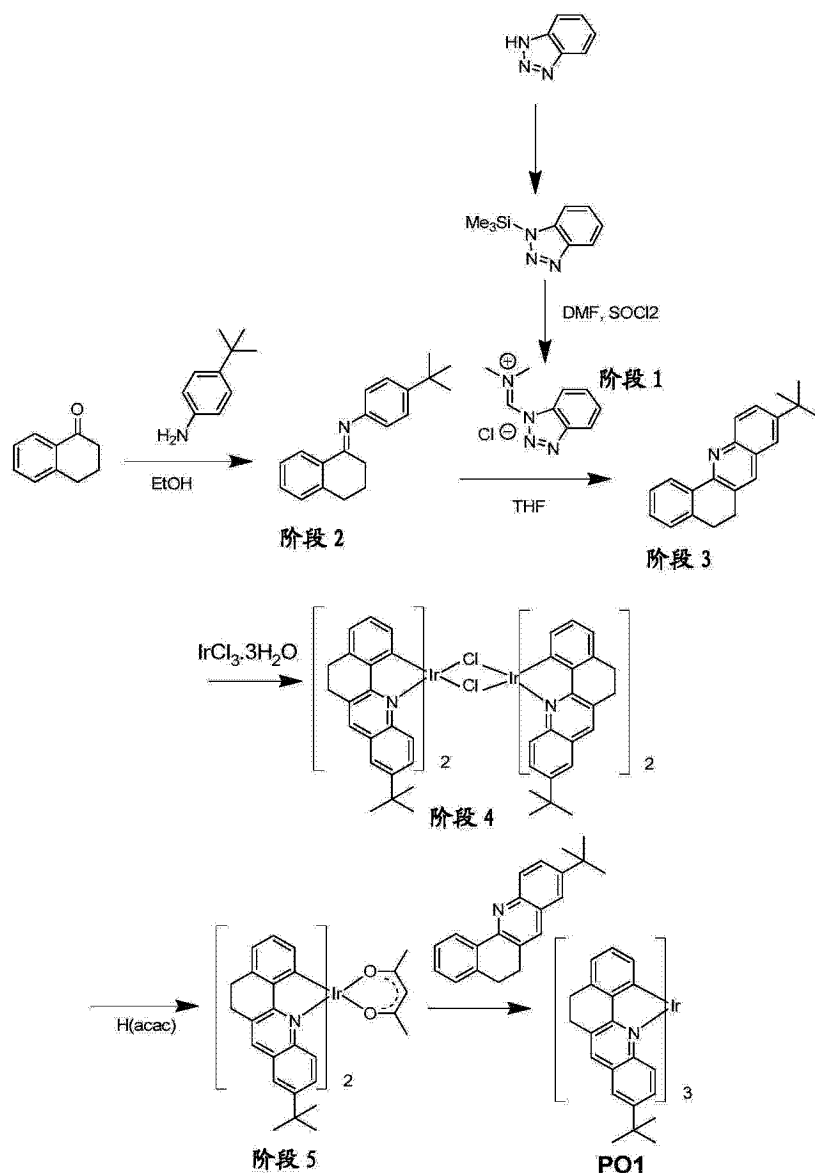
[0231] 本文中所描述的 OLED 可以用于宽广范围的应用,包括但不限于用作显示器背光例如 LCD 背光、区域照明和显示器。白色发光 OLED 可以包含均匀的发射层。用于显示器中的 OLED 可以包含图案化的发射层和/或图案化的电极以提供各个显示像素。

实施例

[0232] 材料实施例 1

[0233] 根据以下合成方法制备磷光橙色发射体 P01:

[0234]



[0235] 苯并三唑亚胺盐(P01 阶段 1)

[0236] 按 C. Hartsborn, P. Steel, J. Heterocyclic Chem. 1996, 33, 1935 中所述方式合成苯并三唑亚胺盐(P01 阶段 1)并且无需进一步纯化地用于下一步骤。

[0237] 2-叔丁基-5,6-二氢苯[c]吡啶(P01 阶段 3)

[0238] 按 A. Katritzky, M. Arend. J. Org. Chem. 1998, 63, 9989 中所述方式合成 P01 阶段 3。在氮气下,将 500ml 甲苯中的 65.5g (439mmol) 4-叔丁基苯胺、64.1g (439mmol) α-萘满酮和约 50mg 对甲苯磺酸在 Dean-Stark 条件下加热两天。将反应混合物通过 Celite 并且在真空中去除所有挥发物从而产生 115g 亚胺(95% 收率)。

[0239] 在氮气下,将 57g (1eq, 206mmol) 亚胺(P01 阶段 2)溶解在 1 升的无水 THF 中,在搅拌下将 65g (1.5eq, 309mmol) 苯并三唑亚胺盐(P01 阶段 1)以固体形式加入。将反应混合物在室温下搅拌 2 小时并且加热至回流过夜。冷却至室温后,通过添加 500ml 2N 氢氧化钠溶液使反应淬灭。在相分离之后,用乙醚萃取水层两次。将合并的有机层在盐水和硫酸镁上干燥并且在真空中去除所有挥发物从而产生 67g 棕色油。在氧化硅上利用己烷/乙酸乙酯 3:1 的柱层析法产生 42g 橙色固体。从 300ml 乙腈(在过滤前冷却至 -20℃ 持

续 30 分钟)再结晶产生 33g,通过 GCMS 的纯度 >99.5%、通过 HPLC 的纯度为 99.3% 纯。在 150°C (10⁻⁶mbar) 升华产生 25g P01 阶段 3,通过 HPLC 的纯度为 99.8%。

[0240] 铱二聚物(P01 阶段 4)

[0241] 向 250mL 的三颈烧瓶装入 5g(1eq, 14.2mmol)氯化铱水合物和 10.2g(2.5eq, 35mmol)2-叔丁基-5,6-二氢苯并[c]吡啶(P01 阶段 3)。所述烧瓶配备有冷凝器和顶部搅拌器,并且用氮气冲洗 30 分钟。并行地,将滴液漏斗中的 35ml 的 2-乙氧基乙醇和 12ml 去离子水用氮气饱和 30 分钟。加入溶剂,并且将反应混合物加热至 140°C 持续两天。将产生的固体滤出,用少量的乙氧基乙醇洗涤并且无需进一步纯化地用于下一步骤。

[0242] 铱 acac 络合物(P01 阶段 5)

[0243] 称取 11.4g(1eq, 7.2mmol)铱二聚物(P01 阶段 4)和 7.6g(10eq, 72mmol)无水碳酸钠加入 250ml 的三颈烧瓶中并且用氮气冲洗该烧瓶 30 分钟。在滴液漏斗中,将 1.8g(2.5eq, 18mmol)2,4-戊二酮(蒸馏的)和 75ml 的 2-乙氧基乙醇用氮气饱和持续 20 分钟,并然后将其加入铱二聚物。在氮气下将反应加热至 105°C 过夜。在冷却至室温后,在烧结漏斗上收集固体,然后在剧烈搅拌下以小份加入 1 升的去离子水中。在 Buechner 漏斗上收集固体,用 4×200ml 的去离子水洗涤并且在空气中干燥从而产生 9g。将固体溶解在甲苯中、过滤通过 Celite 并且缩减至干燥从而产生 7.4g 的红色固体,通过 HPLC 的纯度为 98.9%。

[0244] 发射体 P01

[0245] 向 500ml 的三颈烧瓶装入 7.4g(1eq, 8.6mmol)铱 acac 络合物(P01 阶段 5)和 2.58g(1.05eq, 9mmol)2-叔丁基-5,6-二氢苯并[c]吡啶(P01 阶段 3)并且用氮气冲洗 1 小时。并行地,在滴液漏斗中用氮气将 150ml 1,2-乙二醇饱和 1 小时。将溶剂加入反应容器并且在氮气下将反应加热至 175°C (内部温度)过夜。冷却至室温后,在 Buechner 漏斗上收集固体并将其用去离子水洗涤。将该固体溶解在约 500ml 的温热甲苯中、过滤通过 Celite 并缩减至干燥。从 150ml 乙腈和 50ml 甲苯中再结晶产生 4g,通过 HPLC 为 98.7%。从 60ml 乙腈和 30ml 甲苯的进一步再结晶见将纯度提高至 98.9% (通过 HPLC)。收率:3.7g (41%)。

[0246] P01 的光致发光谱

[0247] 在下表 1 中,示出了主体 1 中的发射体的共混物 (5%w/w) 的峰值光致发光波长。

[0248] 对于 PLQY 测量,从合适的溶剂(例如烷基苯、卤苯、烷氧基苯)将薄膜旋涂在石英盘片上以实现 0.3-0.4 的透射率值。在氮气下在连接至 Hamamatsu C9920-02 的积分球中进行测量,所述积分球具有用于选择精确波长的单色器和汞灯 E7536。

[0249] 表 1. 峰值光致发光波长

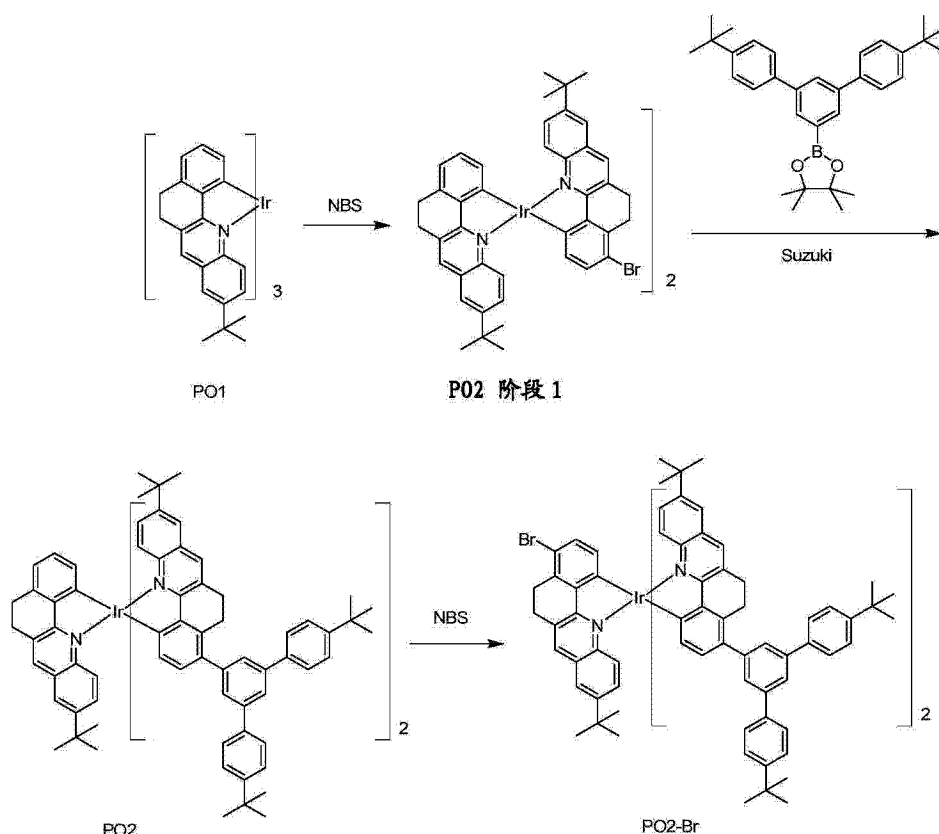
[0250]

发射体	$\lambda_{\max}$ (nm)
P01	582
比较发射体 1	618
比较发射体 2	592

[0251] 材料实施例 2

[0252] 根据以下合称方法制备磷光橙色单体 P02-Br :

[0253]



[0254] P02 阶段 1

[0255] 将 9.5g (1eq, 9mmol) P01 溶解在 2 升的无水二氯甲烷中并且用氮气饱和 1.5 小时。将 3.22g (2eq, 18.1mmol) NBS 以固体形式加入并且将溶液在黑暗中的氮气下搅拌 24 小时。将反应混合物缩减至约 500ml 并且用去离子水洗涤几次。然后将其在盐水和硫酸镁上干燥并缩减至干燥从而产生 10.4g 的 73.5% 的二溴化物(通过 HPLC)。

[0256] P02

[0257] 将 350ml 甲苯中的 10.35g (1eq, 8.6mmol) P02 阶段 1 和 12.03g (3eq, 25.7mmol) 硼酸盐用氮气饱和 1 小时。将悬浮液加热至 50℃ 以生产清澈溶液。在该温度下加入 297mg (0.03eq, 0.26mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 和 44ml (7eq, 60mmol) 四乙基氢氧化铵(在水中 20wt%)。将该乳状液加热至 115℃ 持续 20 小时。在冷却至室温并相分离后,将有机层在盐水和硫酸镁上干燥并浓缩至干燥。利用己烷/乙酸乙酯 4:1 在氧化硅上的柱层析法产生 18g 红色固体。在自动化的层析系统(Biotage Isolera1)上进行反复的柱层析法产生 8g, 99.4% 的纯度(通过 HPLC)。

[0258] P02-Br

[0259] 将 7.9g (1eq, 4.5mmol) P02 溶解在 1 升的无水二氯甲烷中并且用氮气饱和 1 小时。将 1.2g (1.5eq, 6.75mmol) NBS 以固体形式加入并且将溶液在黑暗中搅拌 2 天。将反应混合物用去离子水洗涤一次,在盐水和硫酸镁上干燥并且缩减至干燥以产生 9.2g。在自动化的层析仪器上进行的反复层析法产生 1g, 96.7% 的纯度(通过 HPLC)。

[0260] 器件实施例 1

[0261] 在玻璃基底上形成具有以下结构的有机发光器件:ITO/HIL/HTL/EL/ 阴极。

[0262] 其中 IT0 是铟锡氧化物阳极 ;HIL 是可从 Plextronics Inc. 获得的空穴注入材料层 ;HTL 是空穴传输层,其包含通过如 W000/53656 中所公开的单体 Suzuki 聚合由下面列出的单体形成的空穴传输聚合物 HT1 ;EL 是发光层,其包含通过如 W000/53656 中所公开的 Suzuki 聚合由下面列出的单体形成的 75 摩尔 % 的主体聚合物 Host1、24.5 摩尔 % 的磷光绿色发射体 PG1 和 0.5 摩尔 % 的磷光橙色发射体 P01 ;以及阴极是包含金属氟化物和铝的双层的阴极。

[0263] HIL、HTL 和 EL 各自是通过从溶剂中的溶液旋涂制剂而形成。在 HT1 的沉积之后,通过加热使存在于该聚合物中的可交联苯并环丁烷基团交联以防止在旋涂发光层 EL 的成分时 HTL 的溶解。

[0264] 可以通过在发光层中提供蓝色发光材料或者通过提供独立的蓝色发光层而形成白色发光器件。M. Kondakova et al. J. Appl. Phys. 2010, 107, 014515 和 G. Schwartz et al., Adv. Funct. Mater. 2009, 19, 1319-1333 中描述了具有荧光蓝色发光层和一个或多个磷光层的器件。

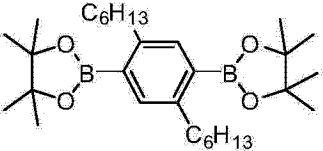
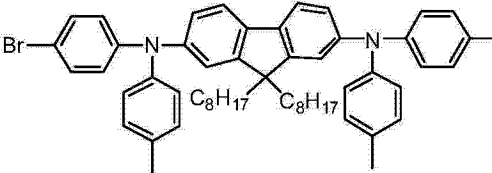
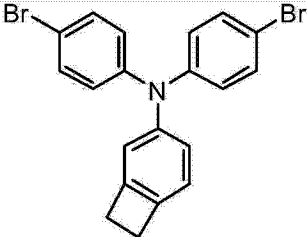
[0265] 如果通过溶液沉积法形成多于一个发光层,那么要形成的第一发光层可以被交联以便防止该层在溶液沉积后续层时的溶解。

[0266] 一般器件工艺

[0267] 使用紫外线 / 臭氧清洁带有 IT0 的基底。通过旋涂从 Plextronics, Inc 获得的空穴注入材料的含水配制物而形成空穴注入层。通过旋涂并通过加热进行交联而形成空穴传输层 HT1 或 HT2 至 20nm 的厚度。通过利用旋涂从邻二甲苯溶液沉积发光配制物至 75nm 的厚度而形成发光层。通过如下方式形成阴极 :蒸镀金属氟化物的第一层至约 2nm 的厚度、铝的第二层至约 200nm 的厚度以及任选的银第三层。

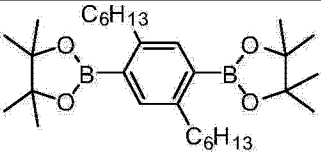
[0268] HT1

[0269]

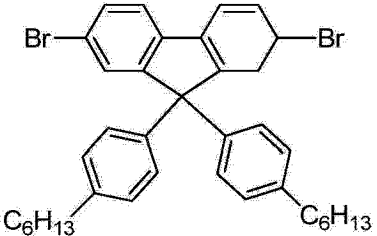
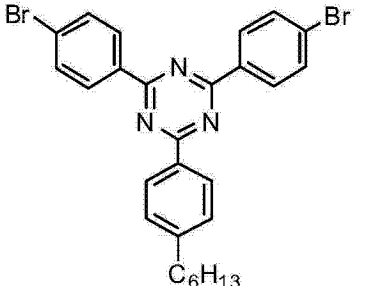
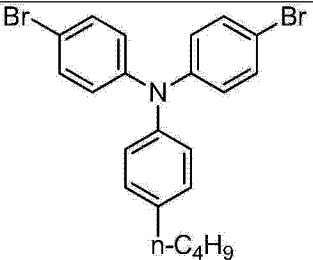
单体	摩尔%
	50
	42.5
	7.5

[0270] Host1

[0271]

单体	摩尔%
	50

[0272]

	20
	20
	10

[0273] 分子量特征记录于表 2 中。(GPC, 相对于聚苯乙烯标准)。

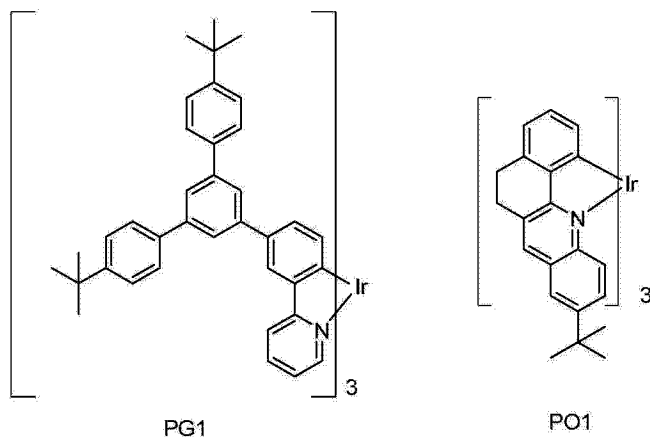
[0274] 通过将 2mg 聚合物溶解于 6ml GPC 级 THF (用 250ppm 的 BHT 稳定) 中来制备样品。注入体积是 200 μ l (注入回路), 流速 1ml/min, 烘箱温度 35 $^{\circ}$ C。对于分离, 使用 3 $\times$ 5 μ m Mixed B PLgel300 乘 7.5mm 的柱以及 5 μ m 的保护柱。引用的所有 GPC 数据均是相对于窄聚苯乙烯标准 (按从 Polymer Laboratories 收到时原样使用)。

[0275] 表 2. GPC 数据 (相对于聚苯乙烯标准)

	名称	GPC / 道尔顿			
		Mw	Mp	Mn	Pd
[0276]	HT1	361, 000	317, 000	38, 000	9.55
	HOST1	407, 000	373, 000	140, 000	2.91

[0277] 器件实施例 1 中使用的发射体

[0278]

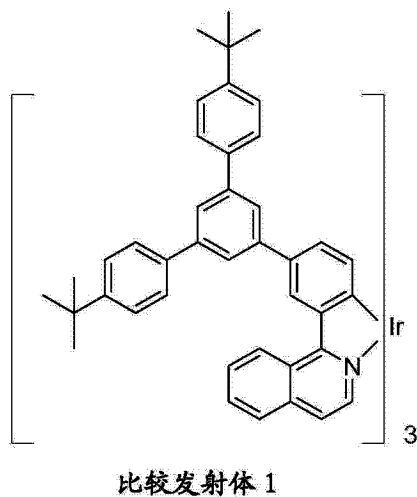


[0279] PG1 是磷光绿色发射体，PO1 是具有约 582nm 的峰值光致发光波长磷光橙色发射体。

[0280] 比较例 1

[0281] 为了比较的目的，按照关于实施例 1 所述方式形成器件，区别在于用比较发射体 1 替换发射体 PO1，所述比较发射体 1 是具有约 618nm 的峰值光致发光波长的磷光红色发射体。

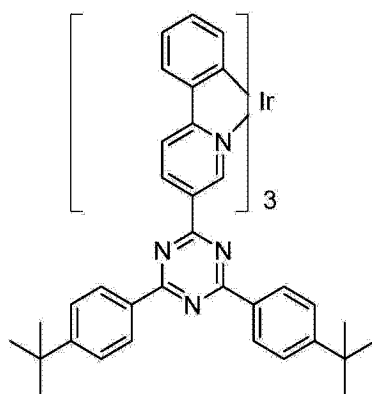
[0282]



[0283] 比较例 2

[0284] 为了比较的目的，按照关于实施例 1 所述方式形成器件，区别于用比较发射体 2 替换发射体 PO1，所述比较发射体 2 具有约 592 的峰值光致发光波长。

[0285]



比较发射体 2

[0286] 按上面的一般章节中所述方式制造器件。使用 HT1 作为空穴传输层。发光层的组合物显示在下表 3 中。

[0287] 表 3

[0288]

	发光层的组成 (% w/w)		
	主体 1	PG1	红色发射体
本发明的器件实施例 1	75	24.5	0.5
比较器件实施例 1	75	24	1
比较器件实施例 2	75	24.5	0.5

[0289] 器件结果列在下表 4 中。所有测量结果均是在 1000cd/m^2 的器件亮度下取得。

[0290] 表 4

[0291]

	在 1000 cd/m^2 下的器件性能				
	EQE (%)	效率 (Cd/A)	效率 (L/W)	驱动电压 (V)	CIE (x, y)
本发明的器件实施例 1	17.84	50.58	41.39	3.82	0.453, 0.522
比较器件 1	15.02	27.81	20.98	4.16	0.453, 0.522
比较器件 2	18.61	52.97	40.74	4.11	0.461, 0.515

[0292] 可以看出,本发明器件实施例 1 的外部量子效率(EQE)、坎德拉每安培效率以及流明每瓦效率都高于比较实施例 1,并且本发明器件实施例 1 的驱动电压更低。

[0293] 人眼对可见光谱中颜色的敏感度遵循在约 560nm 达到峰值的曲线。不希望受任何理论束缚,据认为用磷光橙色发射体 P01 实现更高的效率,因为人眼对该材料发射的光比由包含比较发射体 1 的比较器件发射的光更敏感。

[0294] 从表 5 中可见,本发明的实施例 P01 的 LUMO 比主体聚合物 HOST1 的 LUMO 浅 180meV。比较实施例 1 的 LUMO 为 200meV 更深。不希望受任何理论束缚,据认为比较实施例 1 的发射体的深 LUMO 能级引起电子俘获和更高的驱动电压。

[0295] 表 5. 发射体和 HOST1 的 HOMO/LUMO 能级

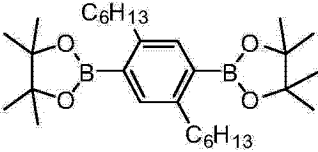
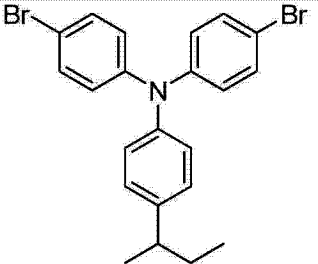
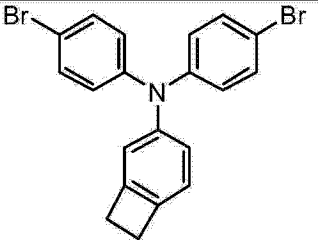
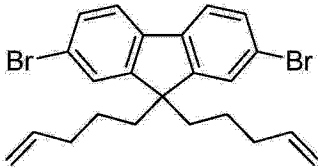
[0296]

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	LUMO (HOST1)-LUMO (发射体) (meV)
本发明实施例 P01	-5.24	-2.53	180
比较例 1	-5.23	-2.9	-200
比较例 2	-5.1	-2.8	-90
HOST1	超出范围	-2.71	na

[0297] 器件实施例 2: 磷光白色器件

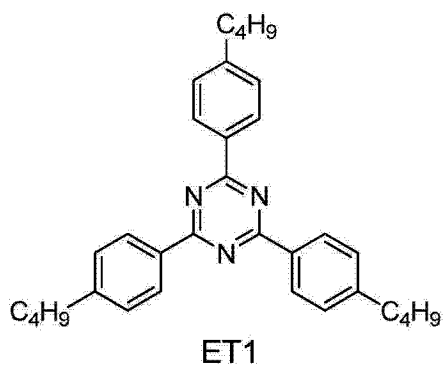
[0298] HT2

[0299]

单体	摩尔%
	50
	35
	10
	5

[0300] 用作发光层中的主体的材料

[0301]



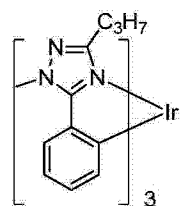
[0302] 通过从氯苯沉淀到甲醇中来进一步纯化 PVK (Sigma-Aldrich, 平均 M_w 1,100,000 道尔顿)。按照在 W02008/025997 中公开的一般程序合成 ET1。

[0303] 表 6. GPC 数据(相对于聚苯乙烯标准)

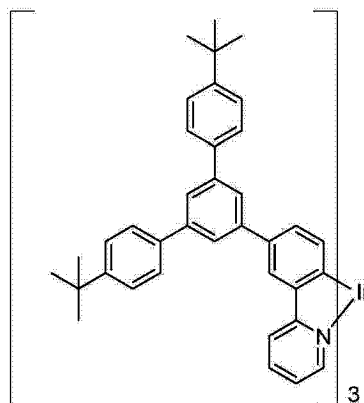
名称	GPC /道尔顿			
	M_w	M_p	M_n	Pd
HT2	193,000	161,000	39,400	4.91

[0305] 器件实施例 2 中使用的发射体

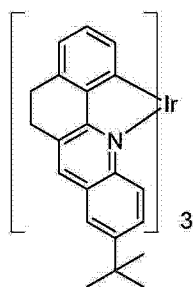
[0306]



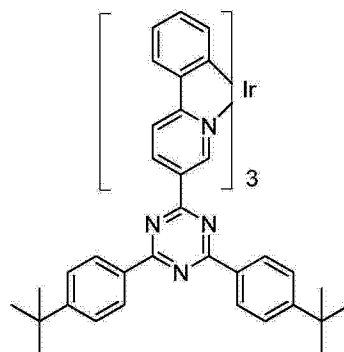
PB1



PG1



PO1



比较发射体 2

[0307] 按一般章节中所述方式制造器件。使用 HT2 作为空穴传输层。发光层的组成显示在下表 7 中。

[0308] 表 7

[0309]

	发光层的组成 (% w/w)					
	PVK	ET1	PB1	PG1	P01	比较发射体 2
本发明器件实施例 2	68.7	20	10	0.9	0.4	0
比较器件实施例 2	68.7	20	10	0.9	0	0.4

[0310] 器件结果列出在下表 8 中。所有测量结果均是在 1000cd/m^2 的器件亮度下获得。可以看出器件实施例 2 的外部量子效率(EQE)、每安培坎德拉效率和每瓦流明效率均高于比较实施例 2。

[0311] 表 8

[0312]		在 1,000 cd/m ² 下的器件性能				
		EQE	效率	效率	驱动电压	CIE
		(%)	(Cd/A)	(Lm/W)	(V)	(x, y)
	本发明器件实施例 2	13	34	12	9	0.391, 0.44
比较器件实施例 2	12	29	9.5	9.6	0.388, 0.407	

[0313] 注意,当比较发光材料和主体的 HOMO 和 LUMO 能级时,必须使用相同的测量技术和条件来测量它们(例如使用相同的电解质和参比电极和温度通过循环伏安法测量客体 and 主体两者,或者通过 UPS 光谱法测量客体 and 主体两者)。

[0314] 虽然关于具体的示例性实施方案描述了本发明,然而应意识到在不偏离下列权利要求所述的本发明范围的情况下,本文所公开的特征的各种修改、改变和 / 或组合对本领域技术人员而言将是明显的。

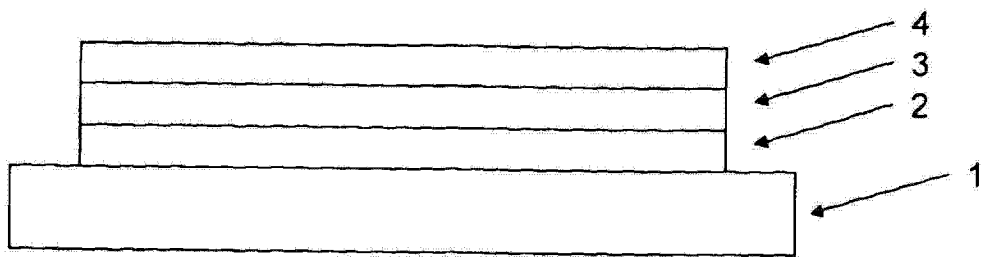


图 1

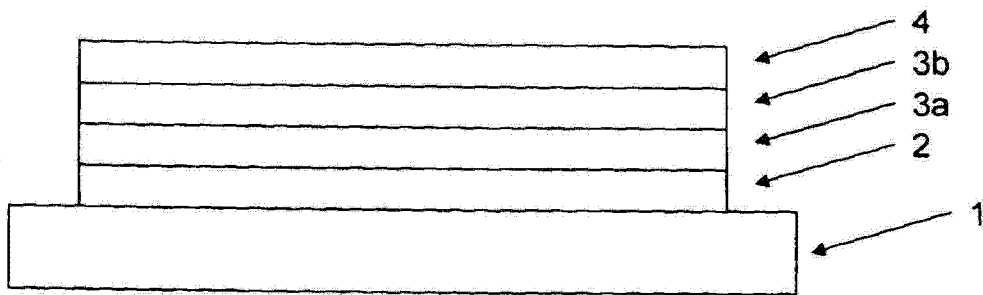


图 2

专利名称(译)	有机发光材料和器件		
公开(公告)号	CN103650194A	公开(公告)日	2014-03-19
申请号	CN201280030780.3	申请日	2012-05-02
[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	A斯特伍德		
发明人	A·斯特伍德		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/00 H05B33/14		
CPC分类号	C09K2211/185 H05B33/14 H01L51/0043 Y02B20/181 H01L2251/5376 H01L51/5024 H01L51/0039 H01L51/5028 H01L51/0085 H01L51/504 H01L51/5036 H01L51/0042 H01L51/5004 H01L51/5016 C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/1011 H01L51/0067 H01L2251/552		
代理人(译)	王海宁		
优先权	2011007917 2011-05-12 GB		
其他公开文献	CN103650194B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种有机发光器件，该器件包含第一电极、第二电极以及介于第一和第二电极之间的至少一个发光层，其中该器件包含一起提供白光源的多种发光体。第一发光层包含主体材料和所述多种发光体中的第一发光体，该第一发光体发射的光具有在580-610nm范围内的峰值光致发光波长；并且其中第一发光体的LUMO比主体材料的LUMO能级远离真空不超过0.2eV。

