



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103038905 A

(43) 申请公布日 2013. 04. 10

(21) 申请号 201180024144. 5

代理人 杨勇

(22) 申请日 2011. 05. 12

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

H01L 51/00 (2006. 01)

1008091. 9 2010. 05. 14 GB

H01L 51/50 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 11. 14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2011/000731 2011. 05. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02011/141709 EN 2011. 11. 17

(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 S·祖布里 T·祖布里

(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

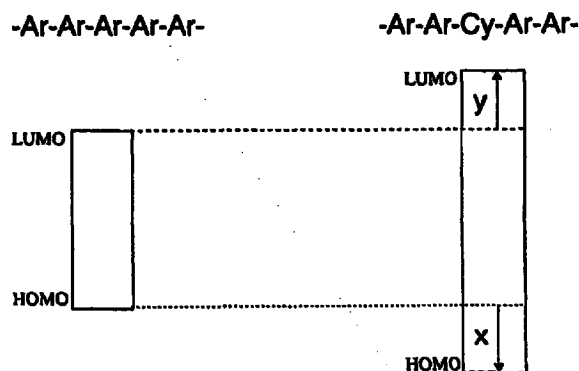
权利要求书 3 页 说明书 21 页 附图 1 页

(54) 发明名称

聚合物、聚合物组合物以及有机发光器件

(57) 摘要

一种发光组合物, 包含主体聚合物和发光掺杂剂, 其中主体聚合物在聚合物骨架中包含共轭重复单元和非共轭重复单元, 并且其中: 共轭重复单元在链接于其上的重复单元间提供至少一个共轭通道; 并且非共轭重复单元包含至少部分饱和的环, 该环具有打断链接到非共轭重复单元的重复单元间的任何共轭通道的至少一个环原子, 以使得相比于没有非共轭重复单元的聚合物, 聚合物的最高已占分子轨道能级远离真空能级至少 0. 1eV 和 / 或聚合物的最低未占位分子轨道能级靠近真空能级至少 0. 1eV。



1. 一种发光组合物, 包含主体聚合物和发光掺杂剂, 其中主体聚合物在聚合物骨架中包含共轭重复单元和非共轭重复单元, 其中:

该共轭重复单元在链接于其上的重复单元间提供至少一个共轭通道; 以及

该非共轭重复单元包含至少部分饱和的环, 该环具有打断链接到非共轭重复单元的重复单元间的任何共轭通道的至少一个环原子, 以使得相较于没有非共轭重复单元的聚合物, 聚合物的最高已占分子轨道能级远离真空能级至少 0.1eV 和 / 或聚合物的最低未占位分子轨道能级靠近真空能级至少 0.1eV。

2. 根据权利要求 1 的发光组合物, 其中至少一个环原子是碳原子。

3. 根据权利要求 2 的发光组合物, 其中至少部分饱和的环是碳环, 优选环烷烃。

4. 根据前述任一权利要求的发光组合物, 其中至少部分饱和的环与至少一个其它的环稠合。

5. 根据权利要求 4 的发光组合物, 其中至少一个其它的环是芳香环。

6. 根据权利要求 4 的发光组合物, 其中至少一个其它的环是非芳香环。

7. 根据权利要求 6 的发光组合物, 其中非共轭重复单元包含金刚烷。

8. 根据前述任一权利要求的发光组合物, 其中发光掺杂剂是荧光掺杂剂。

9. 根据权利要求 1-7 中的任一权利要求的发光组合物, 其中发光掺杂剂是磷光掺杂剂。

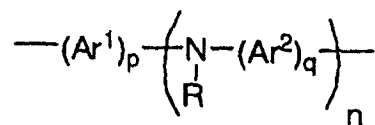
10. 根据前述任一权利要求的发光组合物, 其中发光掺杂剂与主体聚合物混合。

11. 根据权利要求 1-9 中的任一权利要求的发光组合物, 其中发光掺杂剂结合到主体聚合物上。

12. 根据权利要求 11 的发光组合物, 其中发光掺杂剂存在于聚合物的骨架中或聚合物的侧链或末端。

13. 根据前述任一权利要求的发光组合物, 其中聚合物包含空穴传输重复单元。

14. 根据权利要求 13 的发光组合物, 其中式 (V) 的空穴传输重复单元:



(V)

其中 Ar^1 和 Ar^2 各自独立地选自可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, p 和 q 各自独立的是 1、2 或 3, 并且式 (V) 中的任何芳基或杂芳基可被直接键或二价连接基团链接。

15. 根据前述任一权利要求的发光组合物, 其中聚合物包含电子传输重复单元。

16. 根据权利要求 15 的发光组合物, 其中电子传输重复单元包含式 (II):



(II)

其中 Ar^1 和 Ar^2 如权利要求 14 中所定义; r 是至少 1, 优选 1-3, Het 表示具有高电子亲和力的任选地取代的杂芳基, 并且 Ar^1 、 Ar^2 和 Het 各自独立地被任选地取代。

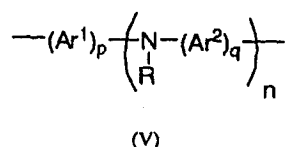
17. 一种有机发光器件, 包含阳极、阴极以及在阳极和阴极间的发光层, 该发光层包含根据前述任一权利要求的发光组合物。

18. 一种聚合物,其在聚合物骨架中包含共轭重复单元、非共轭重复单元和胺重复单元,其中:

该共轭重复单元在链接于其上的重复单元间提供至少一个共轭通道;

该非共轭重复单元包含至少部分饱和的环,该环包含打断链接到非共轭重复单元的重复单元间的任何共轭通道的至少一个环原子,以使得相较于没有非共轭重复单元的聚合物,聚合物的最高已占分子轨道能级远离真空能级至少 0.1eV 和 / 或聚合物的最低未占位分子轨道能级靠近真空能级至少 0.1eV ;并且

胺重复单元包含式 (V) 的重复单元:



其中 Ar^1 和 Ar^2 各自独立地选自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, p 和 q 各自独立的是 1、2 或 3, 并且式 (V) 中的任何芳基或杂芳基可被直接键或二价连接基团链接。

19. 一种有机发光器件,包含阳极、阴极以及至少一个在阳极和阴极间并包含发光层的有机层,至少一个有机层包含根据权利要求 18 的聚合物。

20. 根据权利要求 19 的有机发光器件,其中聚合物是器件的发光层中的发光聚合物。

21. 根据权利要求 19 的有机发光器件,其中一个有机层是空穴传输层,并且聚合物是空穴传输层中的空穴传输聚合物。

22. 非共轭重复单元用于调节聚合物的 HOMO-LUMO 能隙的用途,该聚合物在聚合物骨架中包含共轭重复单元和非共轭重复单元,其中:

该共轭重复单元在链接于其上的重复单元间提供至少一个共轭通道;并且

该非共轭重复单元包含至少部分饱和的环,该环具有打断链接到非共轭重复单元的重复单元间的任何共轭通道的至少一个环原子,其中所述用途导致相较于没有非共轭重复单元的聚合物,聚合物的 HOMO 能级移离真空能级至少 0.1eV 和 / 或聚合物的 LUMO 能级移近真空能级至少 0.1eV。

23. 一种调节聚合物能隙的方法,该聚合物在聚合物骨架中包含共轭重复单元和非共轭重复单元,其中:

该共轭重复单元在链接于其上的重复单元间提供至少一个共轭通道;并且

该非共轭重复单元包含至少部分饱和的环,该环具有打断链接到非共轭重复单元的重复单元间的任何共轭通道的环原子,

该方法包含确定聚合物的最小目标能隙的步骤,该聚合物的能隙比没有非共轭重复单元的聚合物的能隙高至少 0.1eV,以及将包含含有非共轭单元的第一单体和含有共轭单元的第二单体的聚合混合物聚合,选择第一和第二单体的比例以形成具有最小目标能隙的聚合物。

24. 一种发光组合物,其包含主体聚合物和发光掺杂剂,其中主体聚合物在聚合物骨架中包含共轭重复单元和非共轭重复单元,并且其中:

该共轭重复单元在链接于其上的重复单元间提供至少一个共轭通道;并且

该非共轭重复单元包含至少部分饱和的环,该环具有打断链接到非共轭重复单元的重

复单元间的任何共轭通道的环原子,至少一个所述的环原子是碳原子。

聚合物、聚合物组合物以及有机发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及电荷传输和发光聚合物以及聚合物组合物,特别是用于有机发光器件。

背景技术

[0002] 包含活性有机材料的电子器件,对于在例如有机发光二极管、有机光响应器件(特别是有机光伏器件和有机光传感器)、有机晶体管以及阵列存储器件等器件中的用途,正引起越来越多的关注。包含有机材料的器件具有例如轻质、低功率消耗和柔性等优点。并且,使用可溶的有机材料容许在器件制造过程中使用溶液处理,例如喷墨印刷或旋涂。

[0003] 参照图 1,有机发光器件(OLED)可包含衬底 1,衬底 1 承载有阳极 2、阴极 4 以及在阳极和阴极间并包含发光材料的有机发光层 3。

[0004] 在器件运行期间,空穴通过阳极 2 注入器件中而电子通过阴极 4 注入。发光材料中的最高已占分子轨道(HOMO)的空穴和最低未占分子轨道(LUMO)的电子在发光层中结合从而形成激子,激子将其能量释放为光。

[0005] 合适的发光材料包含小分子、聚合物和树枝状材料。用于层 3 的合适的发光聚合物包含如聚对亚苯基亚乙烯基的聚亚芳基亚乙烯基和如聚芴的聚亚芳基。

[0006] 发光层可包含半导体主体材料和发光掺杂剂,其中能量从主体材料传输到发光掺杂剂。例如,J. Appl. Phys. 65, 3610, 1989 公开了掺有荧光发光掺杂剂(即其中通过单线态激子的衰变来发光的发光材料)的主体材料,并且 Appl. Phys. Lett., 2000, 77, 904 公开了掺有磷光发光掺杂剂(即其中通过三线态激子的衰变来发光的发光材料)的主体材料。

[0007] 已知很多材料用作主体,包括如三-(8-羟基喹啉)铝("Alq3")的"小分子"材料以及如聚乙烯咔唑("PVK")的非共轭聚合物。

[0008] 共轭聚合物(即其中聚合物骨架中的至少一些相邻的重复单元共轭在一起的聚合物)也可用作主体材料。这样的共轭聚合物可具有很多有利性能,如可溶性和高导电性,可溶性容许材料通过溶液涂覆或印刷技术来沉积,包含如旋涂或喷墨印刷这些工艺。

[0009] 为了有效地作为主体,需要主体材料的相关激发态能级高于将与主体一起使用的发光掺杂剂的能级(例如,荧光发射体的单线态激发态能级 S_1 以及磷光发射体的三线态激发态能级 T_1)。但是,共轭聚合物的相邻重复单元间的共轭具有与提供这些重复单元的单体的激发态能级相比降低聚合物激发态能级的作用。

[0010] W02005/013386 公开了一种包含主体聚合物材料和发光金属配合物的有机发光器件,其中聚合物材料可包含非平面重复单元或者部分或全部非共轭重复单元。

[0011] Li et al, Thin Solid Films 2006, 第 515 卷, 第 4 期, 第 2686-2691 页公开了一种包含芴重复单元和金刚烷重复单元的蓝光发光聚合物。为了减少芴链间的相互作用以及提高包含该聚合物的器件的电流效率和蓝色光稳定性,提供了大体积的金刚烷单元。

[0012] Macromolecules 1998, 31, 1099-1103 公开了一种包含通过在芴环的 2-和 7-位链接的 9,9-二己基芴重复单元和通过苯基基团链接的 9,9-二苯基芴重复单元的蓝光发光聚

合物。

[0013] Polymer 2007(48)p7087 公开了含有多取代的五亚苯基结构部分的聚亚芳基醚。

发明内容

[0014] 在第一方面,本发明提供了一种发光组合物,其包含主体聚合物和发光掺杂剂,其中主体聚合物在聚合物骨架中包含共轭重复单元和非共轭重复单元,并且其中:

[0015] 该共轭重复单元在链接于其上的重复单元间提供至少一个共轭通道;以及

[0016] 该非共轭重复单元包含至少部分饱和的环,该环具有打断链接到非共轭重复单元的重复单元间的任何共轭通道的至少一个环原子,以使得与其中没有非共轭重复单元的聚合物相比,聚合物的最高已占分子轨道能级远离真空能级至少 0.1eV 和/或聚合物的最低未占位分子轨道能级靠近真空能级至少 0.1eV。

[0017] 任选地,该至少一个环原子是碳原子。

[0018] 任选地,该至少部分饱和的环是碳环,优选环烷烃。

[0019] 任选地,该至少部分饱和的环稠合到至少一个另外的环上。

[0020] 任选地,该至少一个另外的环是芳香环。

[0021] 任选地,该至少一个另外的环是非芳香环。

[0022] 任选地,该非共轭重复单元包含金刚烷。

[0023] 任选地,该发光掺杂剂是荧光掺杂剂。

[0024] 任选地,该发光掺杂剂是磷光掺杂剂。

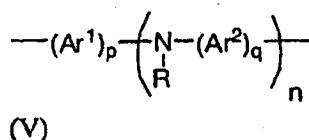
[0025] 任选地,该发光掺杂剂与主体聚合物混合。

[0026] 任选地,该发光掺杂剂与主体聚合物键合。

[0027] 任选地,该发光掺杂剂存在于聚合物的骨架中或聚合物的侧链或端基。

[0028] 任选地,该聚合物包含空穴传输重复单元,任选地为式 (V) 的重复单元:

[0029]



[0030] 其中 Ar^1 和 Ar^2 各自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 是 H 或取代基, 优选取代基, p 和 q 各自独立地是 1、2 或 3, 并且式 (V) 的任何芳基或杂芳基可通过直接键或二价连接基团链接。

[0031] 任选地, 聚合物包含电子传输重复单元, 任选地为式 (II) 的重复单元:

[0032] $\text{---}(\text{Ar}^1)_r\text{---Het---}(\text{Ar}^2)_r\text{---}$

[0033] (II)

[0034] 其中 Ar^1 和 Ar^2 如上所述; r 为至少 1, 优选 1-3, Het 表示具有高电子亲合力的任选地取代的杂芳基, 并且 Ar^1 、 Ar^2 和 Het 各自独立地任选地被取代。

[0035] 在第二方面, 本发明提供了一种包含阳极、阴极以及在阳极和阴极间的发光层的有机发光器件, 该发光层包含根据第一方面的发光组合物。

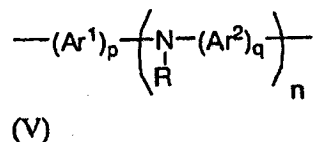
[0036] 在第三方面, 本发明提供了一种聚合物, 该聚合物在聚合物骨架中包含共轭重复单元、非共轭重复单元和胺重复单元, 其中:

[0037] 该共轭重复单元在链接于其上的重复单元间提供至少一个共轭通道；

[0038] 该非共轭重复单元包含至少部分饱和的环，该环包含打断链接到非共轭重复单元的重复单元间的任何共轭通道的至少一个环原子，以使得与其中没有非共轭重复单元的聚合物相比，聚合物的最高已占分子轨道能级远离真空能级至少 0.1eV 和 / 或聚合物的最低未占位分子轨道能级靠近真空能级至少 0.1eV；以及

[0039] 该胺重复单元包含式 (V) 的重复单元：

[0040]



[0041] 其中 Ar^1 和 Ar^2 各自独立地选自任选地取代的芳基或杂芳基， n 大于或等于 1，优选为 1 或 2， R 是 H 或取代基，优选取代基， p 和 q 各自独立地是 1、2 或 3，并且式 (V) 的任何芳基或杂芳基通过直接键或二价连接基团链接。

[0042] 在第四方面，本发明提供了一种包含阳极、阴极以及在阳极和阴极间并包含发光层的至少一个有机层的有机发光器件，至少一个有机层包含根据第三方面的聚合物。

[0043] 任选地根据第四方面，聚合物是在器件的发光层中的发光聚合物。在此情况下，任选地，一个有机层是空穴传输层，而聚合物是在空穴传输层中的空穴传输聚合物。

[0044] 在第五方面，本发明提供了非共轭重复单元用于调节聚合物的 HOMO-LUMO 能隙的用途，该聚合物在聚合物骨架中包含共轭重复单元和非共轭重复单元，其中：

[0045] 该共轭重复单元在链接于其上的重复单元间提供至少一个共轭通道；并且

[0046] 该非共轭重复单元包含至少部分饱和的环，该环具有打断链接到非共轭重复单元的重复单元间的任何共轭通道的至少一个环原子，其中所述用途导致与其中没有非共轭重复单元的聚合物相比聚合物的 HOMO 能级移离真空能级至少 0.1eV 和 / 或聚合物的 LUMO 能级移近真空能级至少 0.1eV。

[0047] 在第六方面，本发明提供了一种调节聚合物能隙的方法，该聚合物在聚合物骨架中包含共轭重复单元和非共轭重复单元，其中：

[0048] 该共轭重复单元在链接于其上的重复单元间提供至少一个共轭通道；并且

[0049] 该非共轭重复单元包含至少部分饱和的环，该环具有打断链接到非共轭重复单元的重复单元间的任何共轭通道的至少一个环原子，

[0050] 该方法包含确定聚合物的最小目标能隙的步骤，该能隙比其中没有非共轭重复单元的聚合物的能隙高至少 0.1eV，以及将包含含有非共轭单元的第一单体和含有共轭单元的第二单体的聚合混合物聚合的步骤，选择第一和第二单体的比例以形成具有最小目标能隙的聚合物。

[0051] 在第七方面，本发明提供了一种含有主体聚合物和发光掺杂剂的发光组合物，其中主体聚合物在聚合物骨架中含有共轭重复单元和非共轭重复单元，并且其中：

[0052] 该共轭重复单元在链接于其上的重复单元间提供至少一个共轭通道；以及

[0053] 该非共轭重复单元包含至少部分饱和的环，该环具有打断链接到非共轭重复单元的重复单元间的任何共轭通道的至少一个环原子，该至少一个环原子是碳原子。

[0054] 在第三、第五、第六以及第七方面描述的聚合物可以任选地具有针对第一方面描

述的聚合物的任何特征。

附图说明

[0055] 下面将参照附图更详细地描述本发明,其中:

[0056] 图 1 显示了有机发光器件;

[0057] 图 2a 显示了比较聚合物的 HOMO-LUMO 能隙;以及

[0058] 图 2b 显示了根据本发明一种实施方案的聚合物的 HOMO-LUMO 能隙。

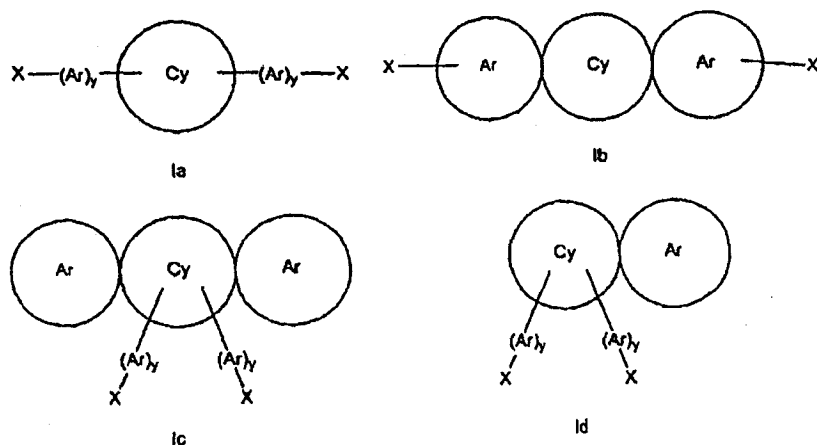
具体实施方式

[0059] 含有非共轭环状间隔单元的聚合物可用作发光材料或用作发光层中发光掺杂物的主体材料、用于夹在阳极和发光层间的空穴传输层的空穴传输材料、或用于夹在阴极和发光层间的电子传输层的电子传输材料。

[0060] 环状非共轭单元

[0061] 适合用于形成聚合物的环状非共轭重复单元的具体单体包含单体 Ia, Ib, Ic 和 Id:

[0062]



[0063] 其中:

[0064] Ar 是可选取代的芳基或杂芳基族,优选可取代的苯基;

[0065] y 是 0 或整数,优选 0 或 1;

[0066] Cy 是至少部分饱和的环系统,其不包含任何的芳香环并且具有环原子,环原子打断链接到非共轭重复单元的重复单元间的任意共轭通道,至少一个环原子是碳原子;以及

[0067] X 是剩余基团,其能够参与聚合反应,特别是用于金属插入聚合的剩余基团,如溴、碘、溴酸或其酯或磺酸或其酯。

[0068] Ar 可是单环或稠合的芳基或杂芳基族。

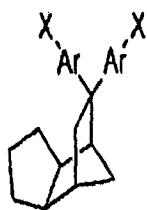
[0069] Cy 可是单环、稠环或螺环系列。

[0070] 具体的单体包含下面的单体 1-28:

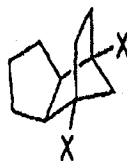
[0071]



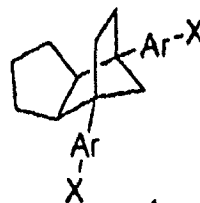
1



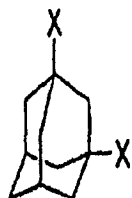
2



3



4



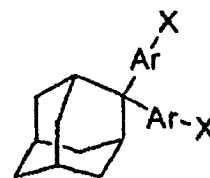
5



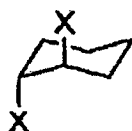
6



7



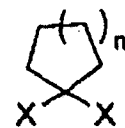
8



9

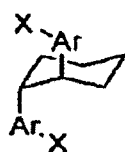


10

 $n = 1-10$

11

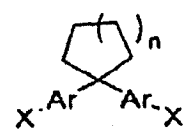
[0072]



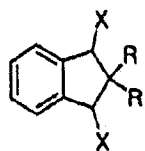
12



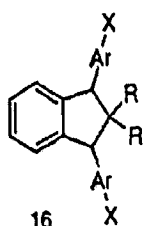
13

 $n = 1-10$

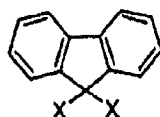
14



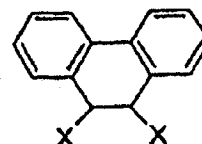
15



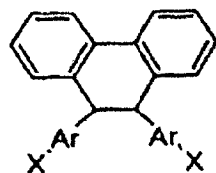
16



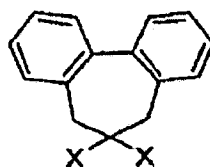
17



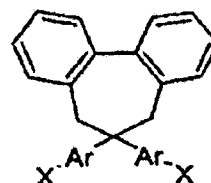
18



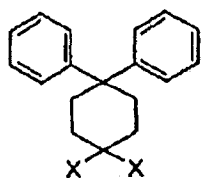
19



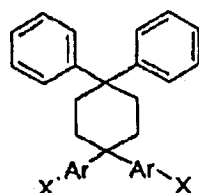
20



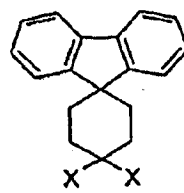
21



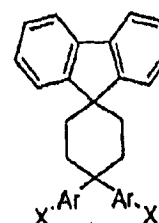
22



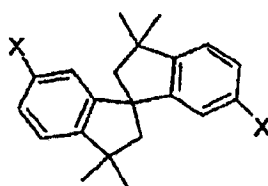
23



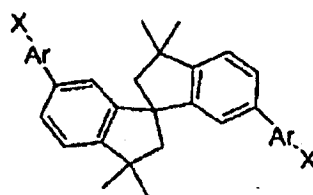
24



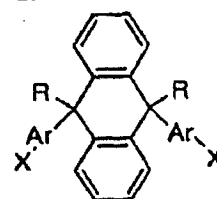
25



26



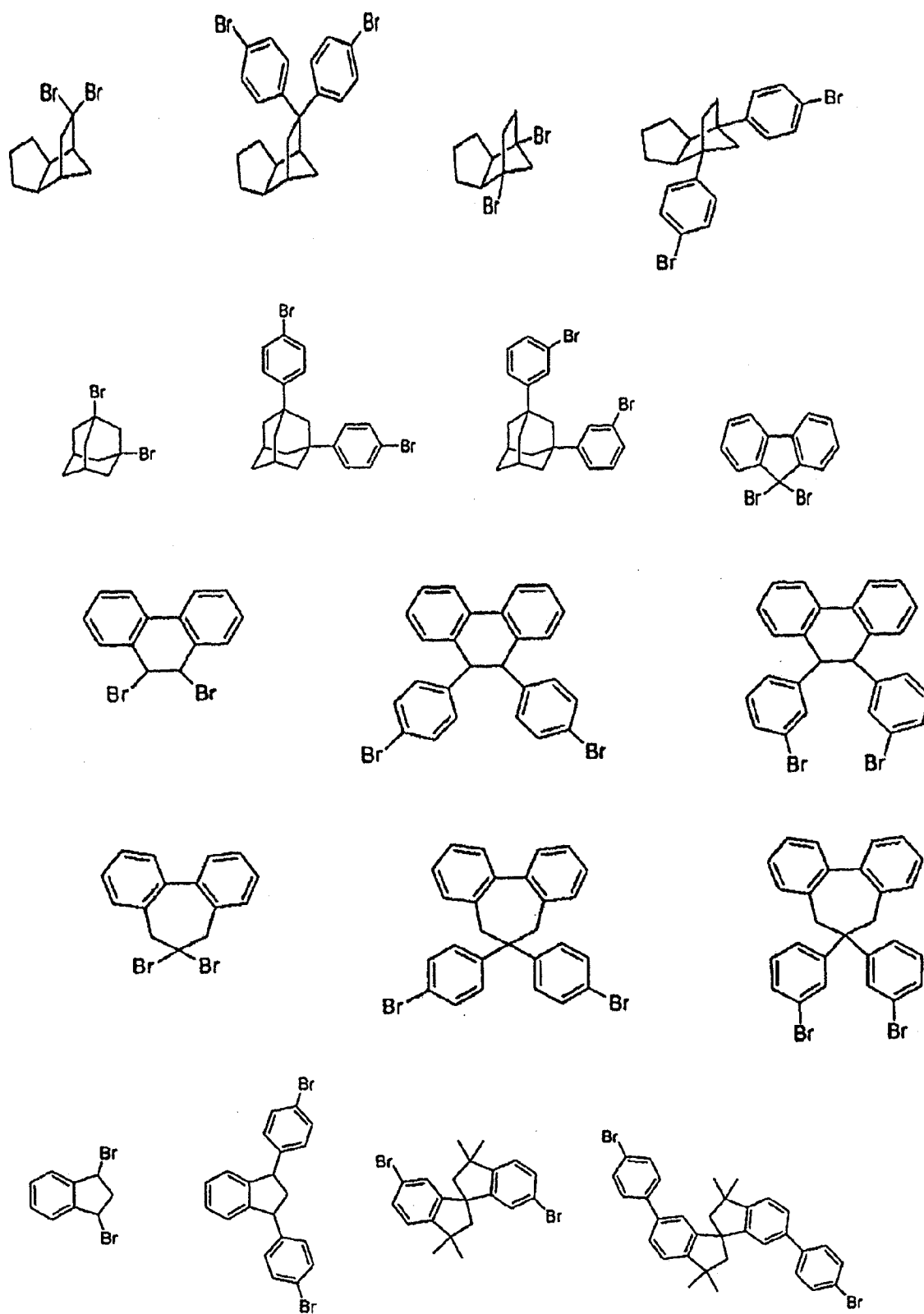
27



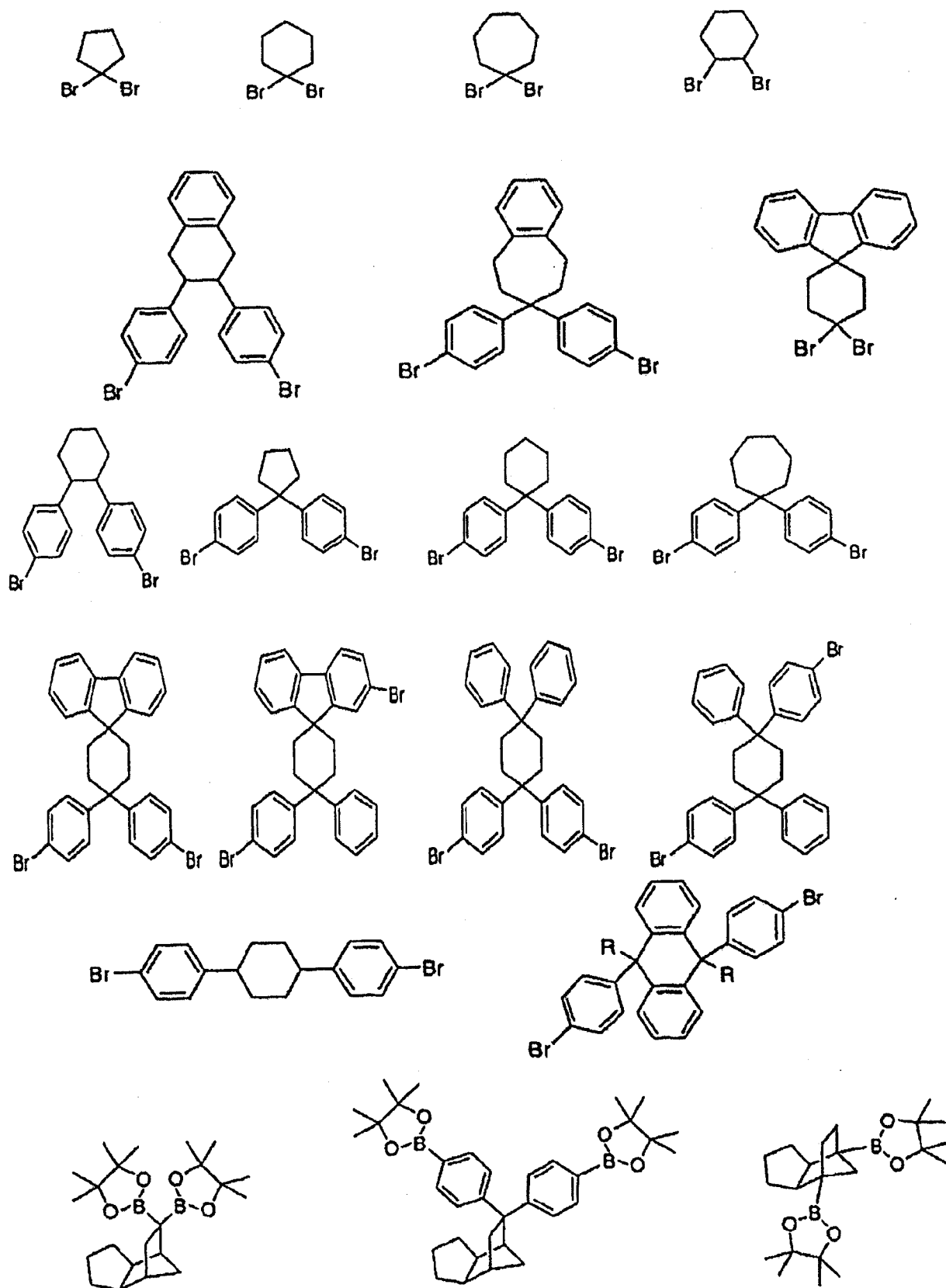
28

[0073] 具有具体取代 X 的单体示例如下所示：

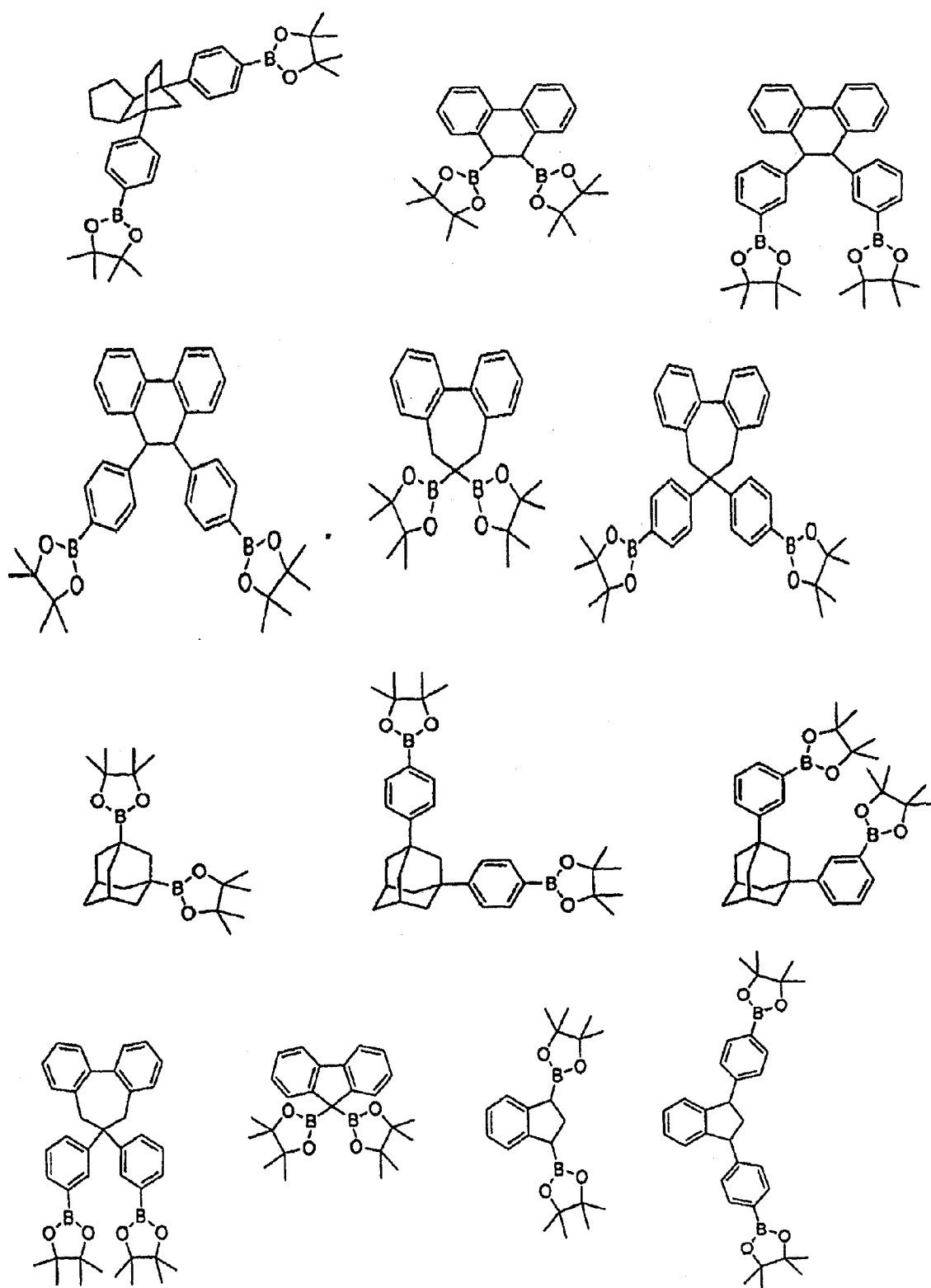
[0074]



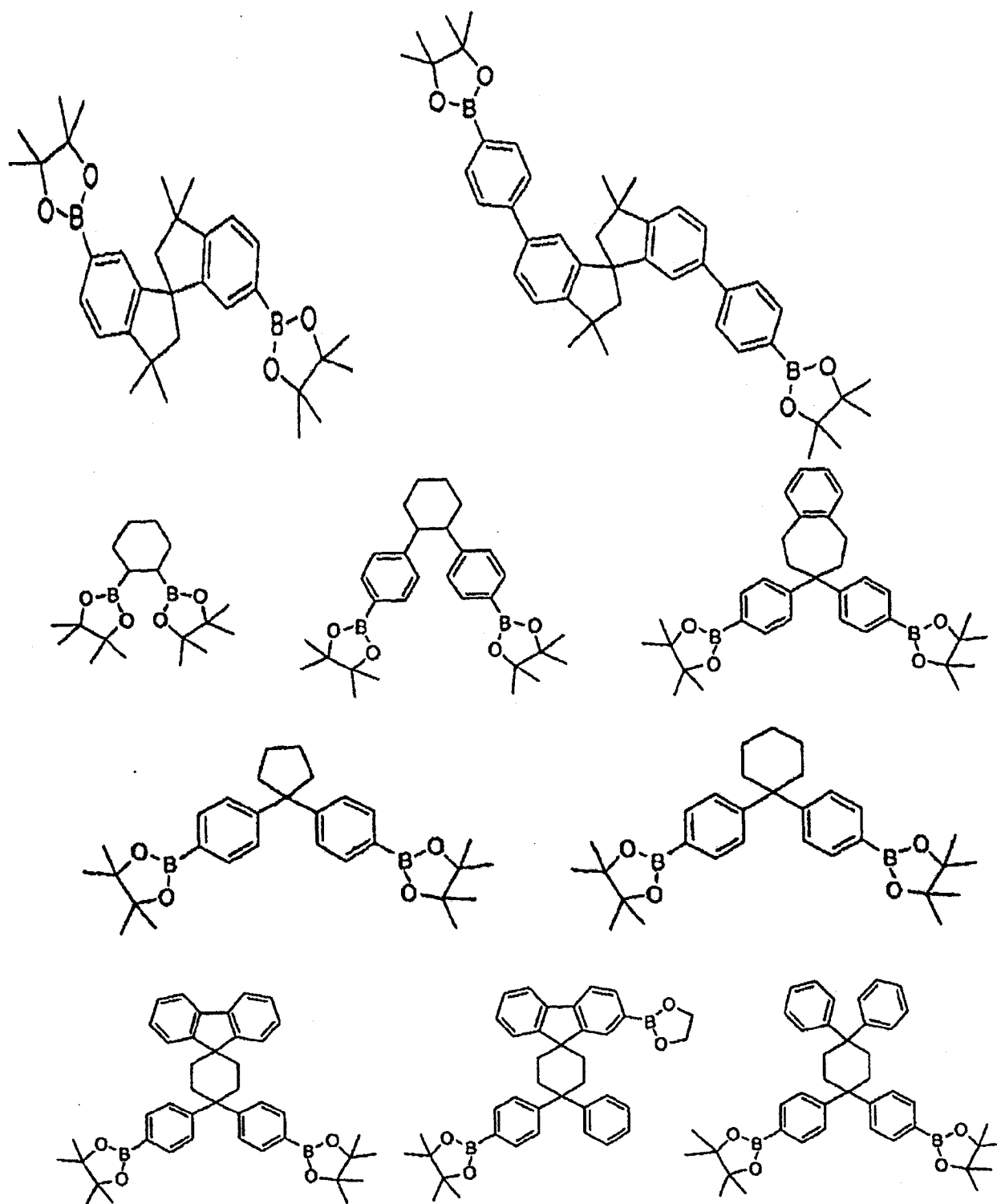
[0075]



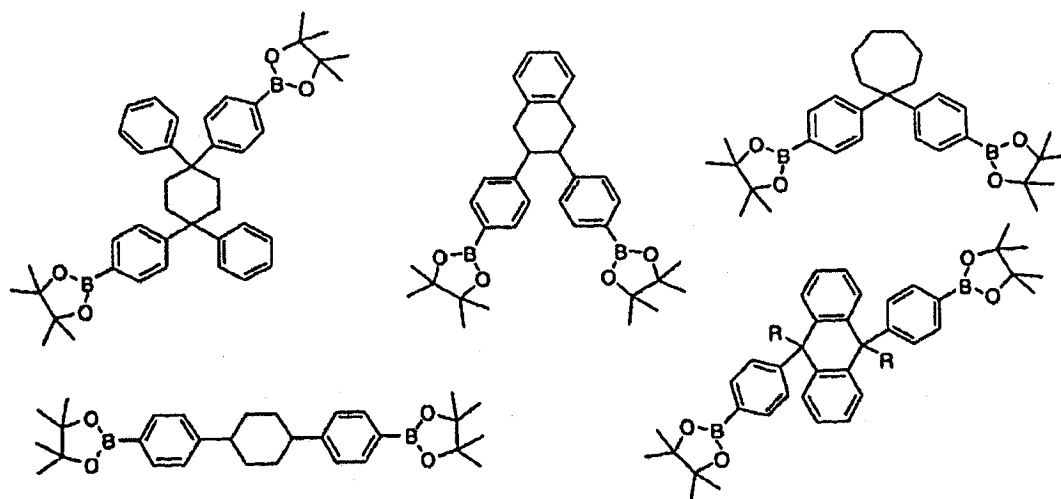
[0076]



[0077]



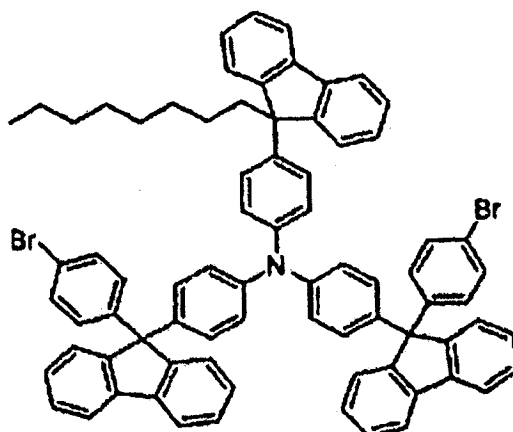
[0078]



[0079] 二溴化物和二酯可通过现有技术中的标准工艺合成。例如,1,3-二溴-金刚烷与4-三甲基硅烷溴苯在弗瑞德-克莱福特 (Friedel Crafts) 条件下反应获得二芳基溴化金刚烷。

[0080] 可选的,聚合物不包含来自下面单体的非共轭重复单元:

[0081]



[0082] 在聚合时,环状非共轭重复单元的一个或多个碳环原子沿着任意相邻共轭重复单元间的聚合物骨架形成共轭断裂;换句话说,环状非共轭单元在相互链接的共轭重复单元间没有提供共轭通道(特别是,饱和和不饱和键交替通道,例如单键和双键交替)。

[0083] 如果相邻重复单元间的所有通道通过相同的环原子,那么环原子在共轭内就会提供断裂。可选的,如果在相邻重复单元间有多于一个的通道,并且不同的通道不全通过相同的环原子,那么会提供不同的环原子,这样在相邻重复单元间就没有共轭通道。

[0084] 环状非共轭单元可是饱和的或可含有一个或多个不饱和碳-碳键,这样如上所述,单元沿着聚合物骨架在共轭内形成断裂。例如,环状非共轭重复单元可包含如上所述的单元 15-28 的芳香环。

[0085] 但是,将认识到,环状非共轭单元本身优选不包含任意延伸的共轭,并且如果其含有多于一个的芳香环,那么优选在两个或多个芳香环间的共轭中存在断裂。

[0086] 聚合物可含有不同的环状非共轭重复单元。

[0087] 虽然具体的 X 取代位置是如上所述的,但是将认识到,X 基团可位于单体上的任意位置,这样最终的环状非共轭单元在相互链接的共轭重复单元间不提供共轭通道。

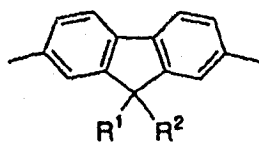
[0088] 环状非共轭重复单元的 Ar 和 Cy 基团可选被一个或多个取代基取代。可选取代基包含可选取代的烷基和可选取代的芳基或杂芳基,其中烷基族的一个或多个不相邻的 C 原子可被 O、S、取代的 N、C = O 以及 COO⁻ 取代。在环状族被烷基取代的情况下,烷基族的可选取代基包含芳基、杂芳基和 F。优选取代基是烷基。

[0089] 共轭重复单元

[0090] 具体的共轭重复单元包含可选取代的聚芳基或聚杂芳基,如:可选取代的聚芴,特别是包含 2,7-链芴重复单元的聚合物;聚茇并芴,特别是 2,7-链聚茇并芴;以及聚苯,特别是聚-1,4-苯。这些聚合物例如在 Adv. Mater. 200012 (23) 1737-1750 及其参考物中公开的。这些重复单元的具体取代基包含烷基、烷氧基、烷硫基、二烷氨基、以及可选取代的芳基和杂芳基族。

[0091] 特别优选的共重复单元包含可选取代的芴,如式 IV 的重复单元:

[0092]



(IV)

[0093] 其中 R¹ 和 R² 独立的为 H 或取代基,并且其中 R¹ 和 R² 可链接形成环。

[0094] R¹ 和 R² 可选的选自由氢组成的组;可选取代的烷基,其中烷基族的一个或多个不相邻 C 原子可被 O、S、取代的 N、C = O 以及 -COO⁻ 取代;以及可选取代的 -(Ar³)_r, 其中每个 Ar³ 独立地选自芳基或杂芳基,以及每个 r 独立的至少为 1, 可选 1、2 或 3。

[0095] 在 R¹ 或 R² 包含烷基的情况下,烷基族的可选取代基包含 F、CN、硝基以及被一个或多个 R⁴ 基团可选取代的芳基或杂芳基,其中每个 R⁴ 独立的为烷基,烷基中一个或多个不相邻 C 原子可被 O、S、取代的 N、C = O 以及 -COO⁻ 代替,以及烷基族中的一个或多个 H 原子可被 F 代替。

[0096] 在 R¹ 或 R² 包含芳基或杂芳基的情况下,每个芳基或杂芳基族可独立的被取代。优选芳基或杂芳基族的可选取代基包含一个或多个取代基 R³, R³ 包含:

[0097] 烷基,其中一个或多个不相邻 C 原子可被 O、S、取代的 N、C = O 以及 COO⁻ 取代以及烷基族的一个或多个 H 原子可被 F 或被一个或多个 R⁴ 基团可选取代的芳基或杂芳基取代,

[0098] 芳基或杂芳基,其被一个或多个 R⁴ 基团可选取代,

[0099] NR⁵₂、OR⁵、SR⁵, 以及

[0100] 氟、硝基和氰基;

[0101] 其中每个 R⁵ 独立地选自由烷基和被一个或多个烷基族可选取代的芳基或杂芳基组成的组。

[0102] 目前,式 (IV) 重复单元中的取代的 N 每个可独立的为 NR⁵ 或 NR⁶, 其中 R⁶ 是烷基或可选取代的芳基或杂芳基。芳基或杂芳基基团 R⁶ 的可选取代基可选自 R⁴ 或 R⁵。

[0103] 芴单元的可选取代基,不是取代基 R¹ 和 R², 而是优选选自由烷基组成的组,烷基中

一个或多个不相邻 C 原子可被 O、S、取代的 N、C = O 以及 -COO-、可选取代的芳基、可选取代的杂芳基、氟、氰基和硝基取代。

[0104] 在一个优选配置中,至少一个 R¹ 和 R² 包含可选取代的 C₁-C₂₀ 烷基或可选取代的芳基族,特别是被一个或多个 C₁-C₂₀ 烷基基团取代的苯基。

[0105] 共轭重复单元可提供电子传输功能。典型的电子传输材料使聚合物具有高电子亲合力 (3eV 或更高,优选 3.2eV 或更高) 和高电离势 (5.8eV 或更高)。合适的电子传输基团包含如在 Shirota 和 Kageyama, Chem. Rev. 2007, 107, 953-1010 中公开的基团。

[0106] 共轭电子传输基团包含含有式 (II) 的基团:

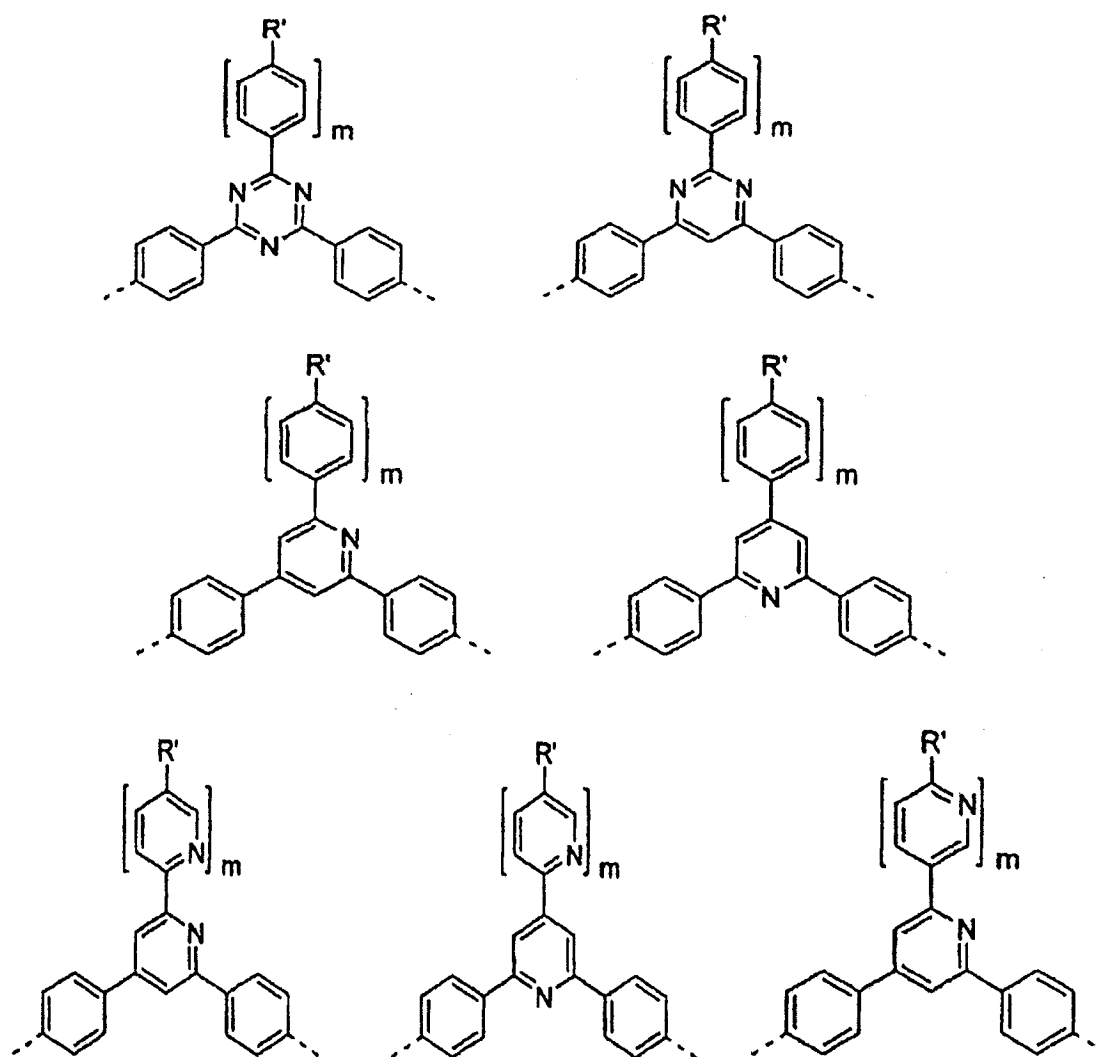
[0107] $-(Ar^1)_r-Het-(Ar^2)_r-$

[0108] (II)

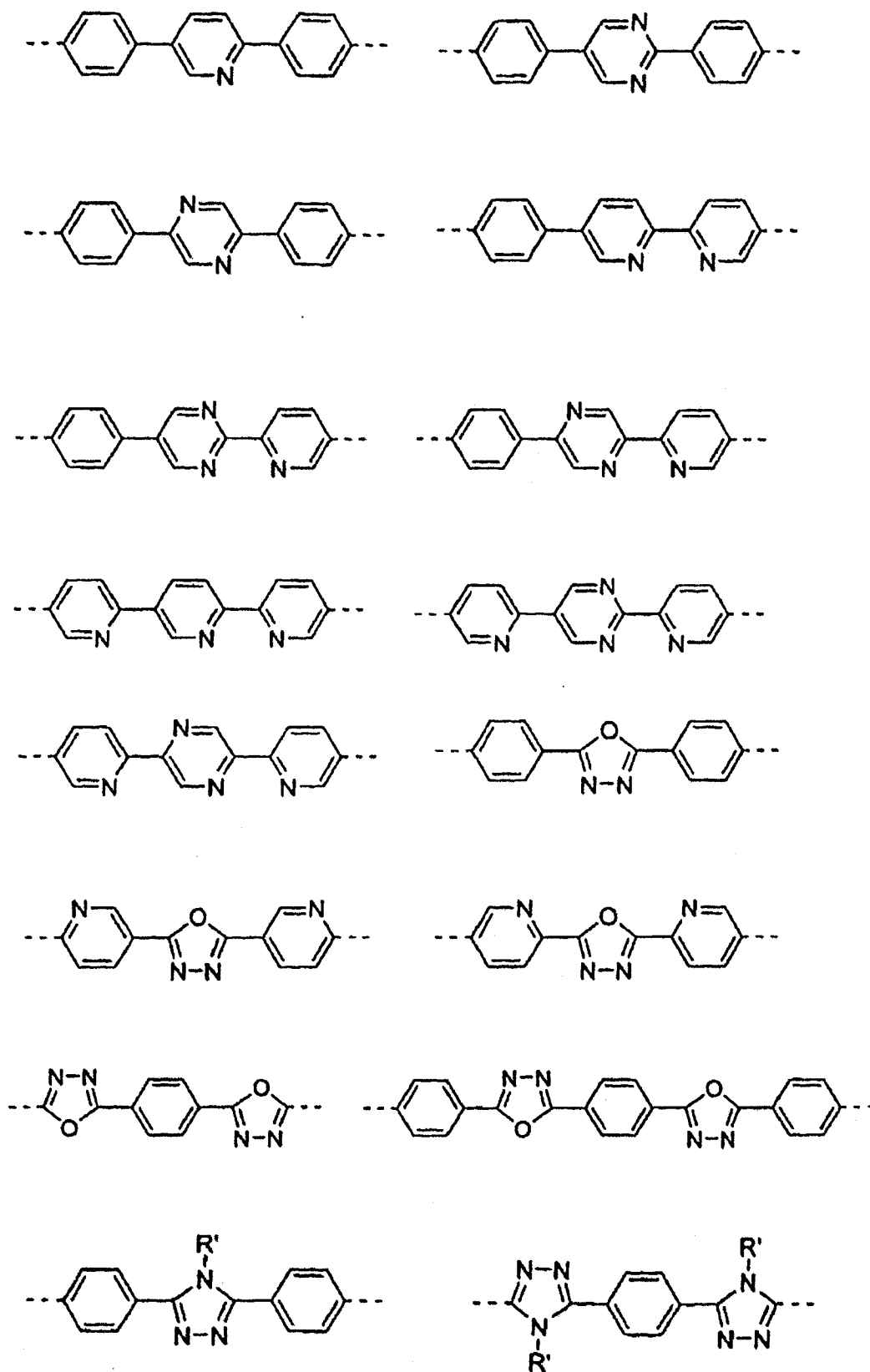
[0109] 其中, Ar¹ 和 Ar² 是如上所述的; r 至少为 1, 优选 1-3, 以及 Het 表示具有高电子亲合力的可选取代的杂芳基族。Het 的可选取代基是如上面关于 R 的描述。在 Het 被芳基或杂芳基族取代的情况下, Het 可是如上面描述的 $-(Ar^3)_r$ 基团。

[0110] 具有高电子亲合力的合适的杂芳基包含三嗪、嘧啶、噁二唑、吡啶、三唑、三芳基硼 (triarylborane)、亚砷以及噻咯 (silole)。具体的电子传输基团包含如下:

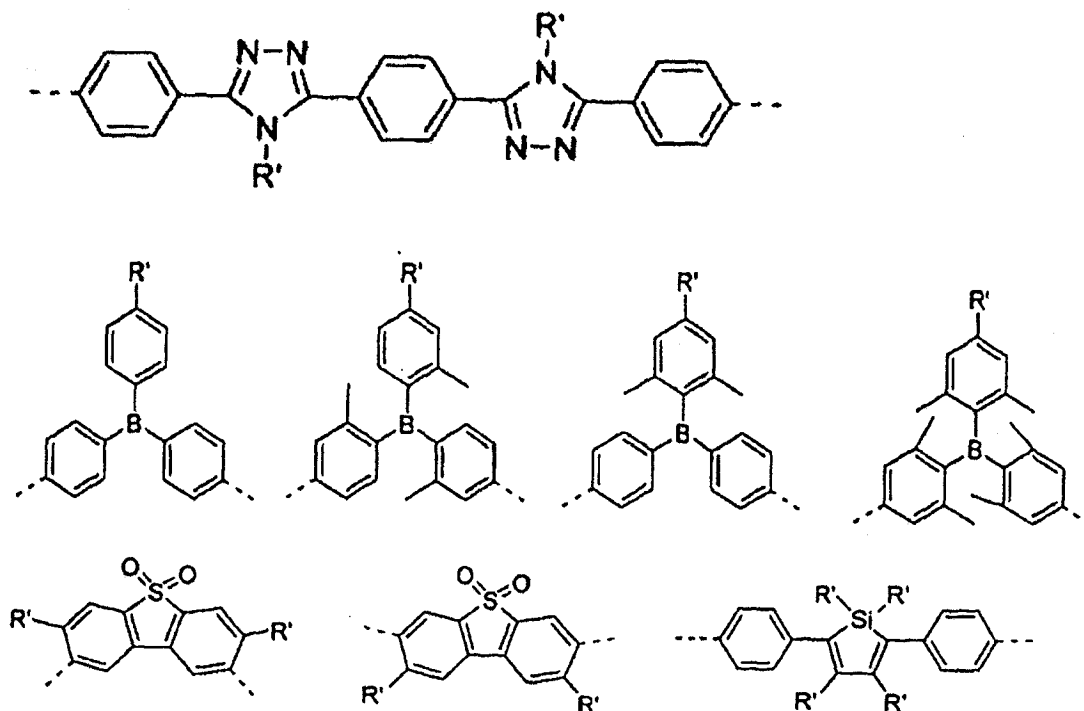
[0111]



[0112]



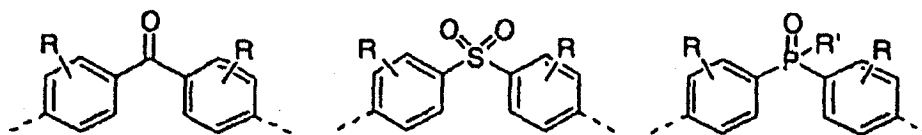
[0113]



[0114] 其中 R' 如上所述。

[0115] 其它合适的电子传输材料包含可选取代的酮、二芳基亚砷以及氧化磷 (phosphine oxides),

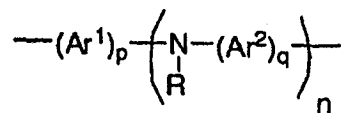
[0116]



[0117] 其中每个 R 是 H 或取代基, 优选 H 或烷基或芳基。

[0118] 其他合适的包含在聚合物中用作主体材料或作为发光材料的重复单元包含芳基胺重复单元, 例如式 (V) 的重复单元:

[0119]



(V)

[0120] 其中 Ar^1 和 Ar^2 每个独立地选自可选取代的芳基或杂芳基族, n 是大于或等于 1, 优选 1 或 2, R 是 H 或取代基, 优选取代基, 以及 p 和 q 每个独立的为 1、2 或 3。

[0121] R 优选是烷基或 $-(\text{Ar}^3)_r$, 其中 Ar^3 和 r 如上所述。

[0122] 任何的 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 可独立的被一个或多个取代基取代。优选取代基是选自如上所述的 R^3 。

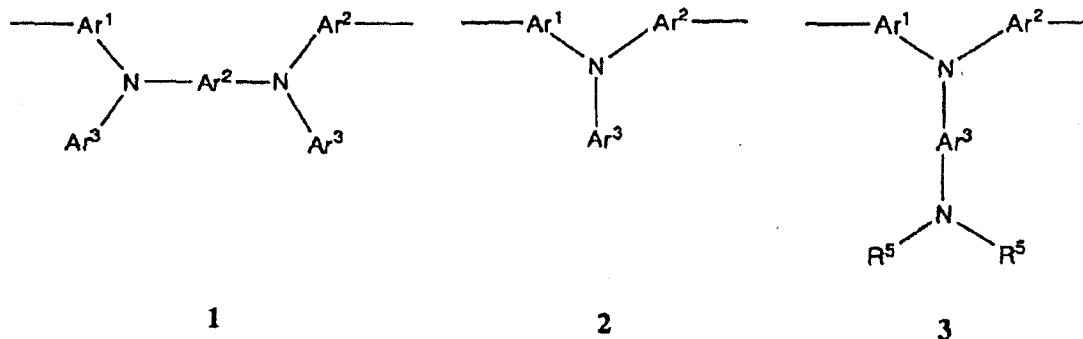
[0123] 在式 (V) 重复单元中的任何芳基或杂芳基族可被单键或双键键合原子或基团链接。优选双键键合原子和基团包含 O、S 和取代的 N。

[0124] 目前,取代的 N 或双键键合基团可每个独立的为 NR^6 。

[0125] 在一个优选配置中, R 是 Ar^3 以及每个 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 是独立存在的并可以是被一个或多个 C_{1-20} 烷基族可选取代的。

[0126] 满足式 I 的优选单元包含式 1-3 的单元:

[0127]



[0128] 其中 Ar^1 和 Ar^2 是如上定义的;以及 Ar^3 是可选取代的芳基或杂芳基。目前, Ar^3 的可选取代基是上面相应于式 (V) 描述的。

[0129] 在另一个优选配置中,式 (V) 的芳基或杂芳基族是苯基,每个苯基基团可选被一个或多个烷基族取代。

[0130] 在另一个优选配置中, Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 是苯基,每个苯基可被一个或多个 C_{1-20} 烷基族取代,以及 $r = 1$ 。

[0131] 在再一个优选配置中, Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 是苯基,每个苯基可被一个或多个 C_{1-20} 烷基族取代, $r = 1$,以及 Ar^1 和 Ar^2 由 O 或 S 原子链接。

[0132] 芳基胺重复单元可提供空穴传输和 / 或发光功能,并且芳基胺重复单元的量可根据层中要使用的芳基胺重复单元来选择。例如,当用在发光层中时,芳基胺重复单元的比例可达到聚合物重复单元总数的约 30mol%,但是如果聚合物是用在空穴传输层中,那么其比例可更高。

[0133] 聚合物的一个或多个重复单元可被能交联的基团取代,特别是,如果在器件制造期间,器件层将从溶液沉积到含有聚合物的层上(例如,如果聚合物配置在空穴传输层中以及如果发光层从溶剂中的溶液沉积到空穴传输层上)。

[0134] 具体能交联的基团包含含有双键的基团,如包含乙烯基或倍半丙烯酸酯的基团或含有倍半环丁烷的基团,如苯并环丁烷。聚合物可在其沉积后通过能交联基团的交联进行交联。

[0135] 上面描述的非共轭重复单元、共轭重复单元以及其他的重复单元都只有两个链接点,当一起聚合时链接点形成线性聚合物。但是,将认识到的是,这些重复单元的任何一个可具有多于两个的链接点,例如为了形成星状聚合物。单体链接点的最大可能数将与其被能聚合的剩余基团取代的数相对应。

[0136] 聚合物合成

[0137] 制备聚合物的方法优选包含“金属插入”,其中金属配合物催化剂的金属原子插入在芳基或杂芳基族和单体的离去基团之间。具体的金属插入方法是如在 W000/53656 中描述的 Suzuki 聚合和如在 T.Yamamoto, "Electrically Conducting And Thermally Stable π -Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Process", Progress in

Polymer Science 1993,17,1153-1205 中描述的 Yamamoto 聚合。在 Yamamoto 聚合中,使用镍配合物催化剂;在 Suzuki 聚合中,使用钯配合物催化剂。

[0138] 例如,在由 Yamamoto 聚合合成线性聚合物中,使用含有两个反应性卤素基团的单体。相应的,根据 Suzuki 聚合方法,至少一个反应性基团是硼衍生物基团,如硼酸或硼酯,而另一个反应性基团是卤素。优选卤素是氯、溴和碘,最优选溴。

[0139] 这样将明白,贯穿本申请描述的重复单元可从承载有合适离去基团的单体衍生。同样的,末端基团或侧边基团可通过合适的离去基团的反应结合到聚合物上。

[0140] Suzuki 聚合可用于制备区域规则 (regioregular)、嵌段和随机共聚物。特别的,当一个反应基团是卤素而另一个反应基团是硼衍生物基团时,可制备均聚物或随机共聚物。可选的,当第一单体的两个反应性基团都是硼以及第二单体的两个反应性基团都是卤素时,可制备嵌段或区域规则的共聚物。

[0141] 作为卤化物的选择,能够参与金属插入的其他离去基团包含磺酸和磺酸酯,如甲苯磺酸酯 (tosylate)、甲磺酸酯 (mesylate) 和三氟甲基磺酸酯 (triflate)。

[0142] 聚合物调整

[0143] 为了调整聚合物的一个或多个性能,包含如发光颜色或单线态或三线态激发态能级,可选择非共轭重复单元、共轭重复单元和其他重复单元的比例。特别的,增加聚合物中非共轭重复单元的比例将降低共轭重复单元链的平均长度并因此增加聚合物的激发态能级。这个在图 2a 和 2b 中显示出来,其中将环状非共轭基团 Cy 引入到含有共轭芳香或杂芳香基团 Ar 的聚合物链中,具有打断沿着聚合物链的共轭的效应并因此通过加深 HOMO 能级(例如,将 HOMO 能级移离真空能级)而增加聚合物的 HOMO-LUMO 能隙至少 0.1eV(在图 2b 中显示的变化 x)和/或将 LUMO 能级移近真空能级至少 0.1eV(在图 2b 中示出的变化 y)。HOMO 和 LUMO 能级可通过循环伏安法测量。

[0144] 另一方面,优选将聚合物的导电性保持得尽可能高。相应的,聚合物中非共轭重复单元作为聚合物重复单元整体百分比的合适的量可在 5-30mol% 范围内并最优选 5-20%。

[0145] 发光掺杂物

[0146] 在聚合物用作主体材料的情况下,可用作荧光或磷光发光掺杂物的材料包含金属配合物,金属配合物包含可选取代的式 (III) 的配合物:



[0148] (III)

[0149] 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 各自独立的是 0 或整数;并且 (a. q)+(b. r)+(c. s) 之和等于 M 上可用的配位点数,其中 a 是 L^1 上的配位点数,b 是 L^2 上的配位点数以及 c 是 L^3 上的配位点数。

[0150] 重元素 M 诱导强的自旋-轨道耦合,以容许快速系间穿越和从三线态或更高态的发射(磷光)。合适的重金属 M 包含:

[0151] - 镧系金属,如铈、钐、铕、铽、镱、铈、铈和钆;以及

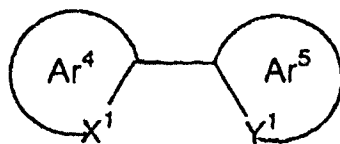
[0152] -d- 区金属,特别是第 2 和 3 行中的,即元素 39-48 和 72-80,特别是钪、铪、钽、铌、钼、铯、钨、铟、铊和金。铟是最优选的。

[0153] 对于 f- 区金属,合适的配位基团包含氧或氮给体体系,如羧酸、1,3- 二酮、羟基羧酸、席夫碱 (Schiff bases),包含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,该敏化基团具有比金属离子的第一激发态更高的三线态激发能级。发射是来自于金属的 f-f 跃迁,并且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,结果获得可用于显示应用的纯色发光。

[0154] 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形成有机金属配合物,如卟啉或式 (IV) 的双齿配体:

[0155]

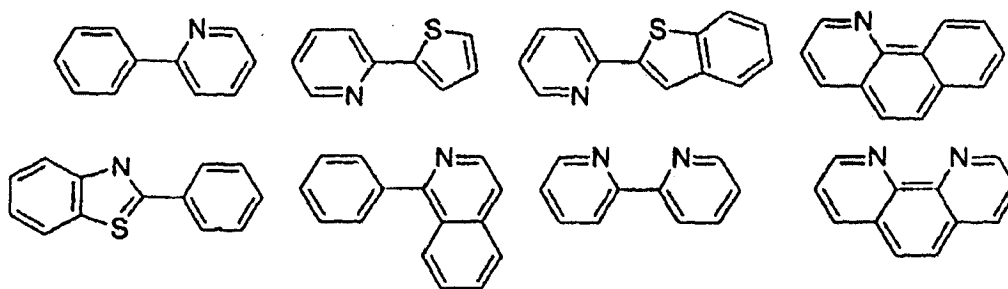


(IV)

[0156] 其中 Ar^4 和 Ar^5 可以相同或不同,并且可独立地选自可选取代的芳基或杂芳基; X^1 和 Y^1 可以相同或不同,并且可独立地选自碳或氮;以及 Ar^4 和 Ar^5 可稠合在一起。其中特别优选 X^1 是碳和 Y^1 是氮的配位体。

[0157] 下面给出双齿配体的实例:

[0158]



[0159] Ar^4 和 Ar^5 各自可以带有一个或多个取代基。两个或多个这些取代基可以连接形成环,例如芳香环。特别优选的取代基包含氟或三氟甲基,它们可用于配合物的发光的蓝移,如在 W002/45466、W002/44189、US2002-117662 和 US2002-182441 中公开的;烷基或烷氧基族,如在 JP2002-324679 中公开的;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咪唑,如在 W002/81448 中公开的;可以用于将配位体官能化以连接其它基团的溴、氯或碘,如在 W002/68435 和 EP1245659 中公开的;以及可用于获得或强化金属配合物的溶液处理性的树枝状体 (dendrons),如在 W002/66552 中公开的。

[0160] 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,其中每个枝状体包含分枝点和两个或多个树枝状分枝。优选的,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族。

[0161] 适合于 d-区元素的其它配体包含二酮,特别是乙酰丙酮 (acac);三芳基磷以及吡啶,它们各自可以被取代。

[0162] 主族金属配合物表现出基于配体的发射或电荷转移发射。对于这些配合物,发光颜色通过对配体以及金属的选择来确定。

[0163] 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已进行了示范 [见,如 Macromol. Sym. 125 (1997) 1-48, US-A 5, 150, 006, US-A 6, 083, 634 以及 US-A 5, 432, 014]。用于二价或三价金属的合适配体包含:类卟啉 (oxinoids),例如具有氧-氮

或氧-氧给体原子,通常是带有取代基氧原子的环氮原子,或带有取代基氧原子的取代基氮原子或氧原子,如 8-羟基喹啉根 (8-hydroxyquinolate) 以及羟基喹啉-10-羟基苯并 (h) 喹啉根 (II) (hydroxyquinoxalinol-10-hydroxybenzo (h) quinolino (II))、氮茚 (III) (benzazoles (III))、席夫碱、氮杂吲哚 (azoindoles)、色酮衍生物 (chromone derivatives)、3-羟基黄酮 (3-hydroxyflavone) 以及羧酸,如水杨酸根合氨基羧酸酯 (salicylato amino carboxylate) 以及酯羧酸酯。可选的取代基包含 (杂) 芳香环上的卤素、烷基、烷氧基、卤代烷基、氰基、氨基、酰胺基、磺酰基、羰基、芳基或杂芳基,它们可以改变发光颜色。

[0164] 主体聚合物和发光掺杂物可物理混合。可选的,发光掺杂物可化学结合到聚合物。发光掺杂物可化学结合作为连接到聚合物骨架的取代基,合并作为聚合物骨架中的重复单元或作为聚合物的末端基团,例如在 EP1245659、W002/21896、W003/18653 以及 W003/22908 中公开的。

[0165] 这个结合可使得激子从主体聚合物以更高效率地转移到发光掺杂物,因为它提供了不适用于相应混合系统的分子内激子转移路径。

[0166] 此外,结合对于处理因素也是有益的。例如,如果发光掺杂物具有低可溶性,那么将它结合到可溶性的聚合物容许发光掺杂物通过电荷传输材料承载在溶液中,从而利用溶液处理技术来制造器件。并且,将发光掺杂物结合到聚合物可防止溶液处理器件中的相分离效应,相分离效应对器件性能有损害。

[0167] 可使用多于一个的发光掺杂物。例如,可使用红、绿和蓝发光掺杂物来获得白光发射。本发明的聚合物也可发射光,特别是蓝光,其可以与来自于一个或多个其他掺杂物的发射混合而获得白光。

[0168] 空穴注入层

[0169] 导电空穴注入层,可由导电有机或无机材料形成,可配置在阳极 2 和发光层 3 之间以帮助空穴从阳极注入进一个或多个半导体聚合物层。掺杂的有机空穴注入材料的示例包含可选取代的、掺杂的聚(亚乙基二氧噻吩) (PEDT),特别是掺有电荷平衡多元酸的 PEDT,如在 EP0901176 和 EP0947123 中公开的聚苯乙烯磺酸 (PSS),聚丙烯酸或氟化磺酸,例如 Nafion®;如在 US5723873 和 US5798170 中公开的聚苯胺;以及可选取代的聚噻吩或聚(噻吩酮)。导电无机材料的示例包含过渡金属氧化物,如在 Journal of Physics D: Applied Physics (1996), 29 (11), 2750-2753 中公开的 VO_x 、 MoO_x 和 RuO_x 。

[0170] 电荷传输层

[0171] 空穴传输层可配置在阳极和发光层之间。同样的,电子传输层可配置在阴极和发光层之间。

[0172] 同样的,电子阻挡层可配置在阳极和发光层之间而空穴阻挡层可配置在阴极和发光层之间。传输和阻挡层可组合使用。依据其 HOMO 和 LUMO 能级,单个层可传输空穴和电子中的一个而阻挡空穴和电子中的另一个。

[0173] 如果存在,位于阳极 2 和发光层 3 间的空穴传输层优选具有小于或等于 5.5eV 的 HOMO 能级,更优选在 4.8-5.5eV 的范围。例如,HOMO 能级可通过循环伏安法测量。

[0174] 如果存在,位于发光层 3 和阴极 4 间的电子传输层优选具有在 3-3.5eV 范围的 LUMO 能级。例如,厚度为 0.2-2nm 范围的一氧化硅或二氧化硅层或其他薄介电层配置在发

光层 3 和层 4 之间。

[0175] 空穴传输层可包含含有式 (I) 的空穴传输重复单元的聚合物；同样的，电子传输层可包含含有式 (I) 的电子传输重复单元的聚合物。

[0176] 阴极

[0177] 阴极 4 选自具有使电子可以注入进发光层的功函数的材料。其它因素会影响阴极的选择，如阴极和发光材料间的不利相互作用的可能性。阴极可由铝层的单一材料构成。可选的，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，如在 W098/10621 中公开的钙和铝；在 W098/57381, Appl. Phys. Lett. 2002, 81 (4), 634 和 W002/84759 中公开的单质钡；或金属化合物的薄层，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中的有效注入，优选阴极具有小于 3.5eV 的功函数，更优选小于 3.2eV，最优选小于 3eV。金属的功函数可见于如 Michaelson, J. Appl. Phys. 48 (11), 4729, 1977 中。

[0178] 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，这是因为在这种器件中，穿过透明阳极的发光至少部分地被位于发光像素下的驱动电路阻挡。透明阴极包含足够薄以致透明的电子注入材料层。通常，这个层的横向导电性将由于它薄而变得低。在这种情况下，电子注入材料层可与厚的透明导电材料层组合使用，如氧化铟锡。

[0179] 将明白的是，透明阴极器件不需要具有透明阳极（当然，除非希望得到全透明器件），而这样的话，用于底部发光器件的透明阳极可用反射材料层取代或补充，如铝层。透明阴极器件的示例如在 GB2348316 中公开的。

[0180] 封装

[0181] 有机光电器件往往对湿气和氧敏感。相应的，优选衬底具有良好的阻挡性能以防止湿气和氧浸入器件。衬底通常是玻璃，但是可使用其他衬底，特别是需要器件是柔性的情况下。例如，衬底可包含塑料，如在 US6268695 中，其中公开了塑料和阻挡层交替的衬底，或者包含在 EP0949850 中公开的薄玻璃和塑料的叠层。

[0182] 可用密封物（未示出）封装器件以防止湿气和氧侵入。合适的密封物包含玻璃板、具有合适阻挡性能的膜，如二氧化硅、一氧化硅、氮化硅或聚合物和介电层的交替堆叠，例如在 W001/81649 中公开的，或密封容器，如在 W001/19142 中公开的。在透明阴极器件中，虽然在一个优选实施例中，这种层的厚度是在 20-300nm 的范围内，但是，透明密封层，如一氧化硅或二氧化硅，可沉积至微米级的厚度。可以在衬底和密封物之间设置吸气材料，该材料用于吸收可渗透过衬底或密封物的任何大气水分和 / 或氧气。

[0183] 溶液处理

[0184] 形成聚合物组分物的溶液处理的合适溶剂包含很多通用的有机溶剂，如单 - 或聚 - 烷基苯，如甲苯和二甲苯。

[0185] 特别优选的溶液沉积技术包含印刷和涂敷技术，如旋涂和喷墨印刷。

[0186] 旋涂特别适合于不需要图案化电致发光材料的器件 - 例如对于发光应用或简单的单色段显示。

[0187] 喷墨印刷特别适合于高信息容量显示，特别是全彩显示。通过在电极上提供图案化的层并定义打印一种颜色（在单色器件的情况下）或多种颜色（在多色情况下，特

别是全彩器件)的阱,可喷墨印刷器件。图案化的层通常是图案化来定义阱的光致抗蚀剂层,如在 EP0880303 中描述的。

[0188] 作为阱的选择,可将墨汁打印进在图案化层内定义的沟道。特别的,光致抗蚀剂可图案化以形成沟道,其不像阱,在多个像素上延伸并且在沟道末端可关闭或打开。

[0189] 其他的溶液沉积技术包含蘸涂、滚涂和丝网印刷。

[0190] 实施例

[0191] 通过在 W000/53656 中描述的 Suzuki 聚合来制备含有式 (IV) 的共轭苄重复单元、式 (V) 的空穴传输胺重复单元和非共轭重复单元的聚合物。

[0192] 实施例 179%共轭重复单元,6%空穴传输单元,15%共轭断裂单元

[0193] 实施例 289%共轭重复单元,6%空穴传输单元,5%共轭断裂单元

[0194] 应用

[0195] 聚合物可用作荧光或磷光发光掺杂物的主体材料,这样聚合物的单线态激发态能级(对于荧光掺杂物)或三线态激发态能级(对于磷光掺杂)低于聚合物的能级。优选的,为了避免激子从掺杂物回迁到主体材料,主体和掺杂物激发态能级间的间隙至少是 kT 。

[0196] 相较于共轭聚合物,非共轭重复单元用于增加聚合物的 HOMO-LUMO 能隙,从而增加可用作主体的聚合物的掺杂物范围,而不需要使用间隔基团,如会给聚合物带来油性或蜡性的烷基链,并且使得聚合物问题纯化。此外,本发明的环状非共轭单元会给聚合物带来刚性并增加聚合物的玻璃转换温度。环状非共轭单元的体积也可阻止聚合物链的集聚。

[0197] 此外,聚合物可用作发光聚合物,相较于没有非共轭重复单元的对应该聚合物,其具有蓝移发射的光。

[0198] 聚合物也可用作电荷传输材料,特别是空穴传输材料。

[0199] 虽然已经按照具体实施方式描述了本发明,但是将明白的是,在不脱离下面权利要求阐述的本发明范围的情况下,对于本领域技术人员来说,在此公开的各种变形、特征的替换和/或组合将是显而易见的。

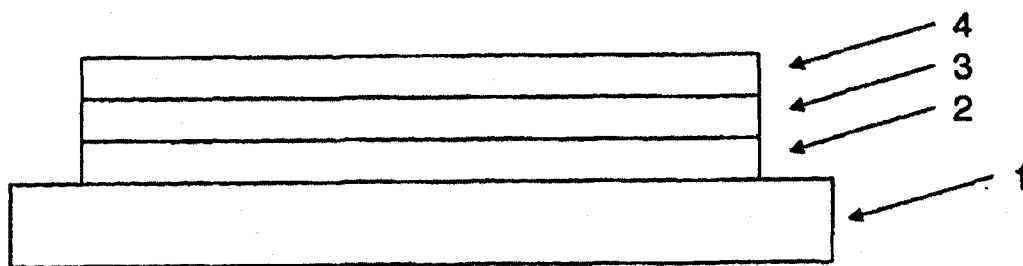


图 1

-Ar-Ar-Ar-Ar-Ar-

-Ar-Ar-Cy-Ar-Ar-

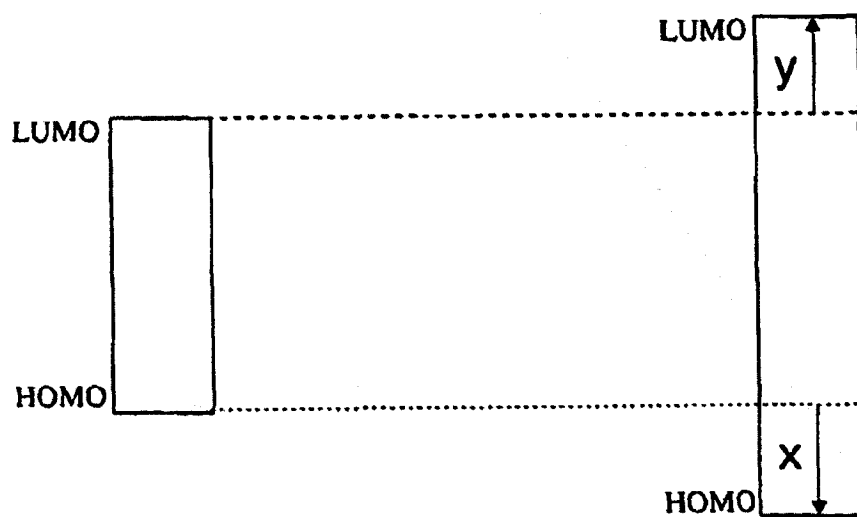


图 2a

图 2b

专利名称(译)	聚合物、聚合物组合物以及有机发光器件		
公开(公告)号	CN103038905A	公开(公告)日	2013-04-10
申请号	CN201180024144.5	申请日	2011-05-12
[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	S·祖布里 T·祖布里		
发明人	S·祖布里 T·祖布里		
IPC分类号	H01L51/00 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0035 H01L51/0036 H01L51/0038 H01L51/0039 H01L51/0043 H01L51/0085 H01L51/5004 H01L51/5012 H01L51/5016 H01L51/5048 H01L2251/552		
代理人(译)	杨勇		
优先权	2010008091 2010-05-14 GB		
其他公开文献	CN103038905B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种发光组合物，包含主体聚合物和发光掺杂剂，其中主体聚合物在聚合物骨架中包含共轭重复单元和非共轭重复单元，并且其中：共轭重复单元在链接于其上的重复单元间提供至少一个共轭通道；并且非共轭重复单元包含至少部分饱和的环，该环具有打断链接到非共轭重复单元的重复单元间的任何共轭通道的至少一个环原子，以使得相比于没有非共轭重复单元的聚合物，聚合物的最高已占分子轨道能级远离真空能级至少0.1eV和/或聚合物的最低未占位分子轨道能级靠近真空能级至少0.1 eV。

