



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105431504 B

(45)授权公告日 2018.11.02

(21)申请号 201480042827.7

(22)申请日 2014.07.29

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105431504 A

(43)申请公布日 2016.03.23

(30)优先权数据
1313699.9 2013.07.31 GB(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.01.29(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/GB2014/052315 2014.07.29(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/015183 EN 2015.02.05(73)专利权人 剑桥显示技术有限公司
地址 英国剑桥
专利权人 住友化学株式会社(72)发明人 S·B·海登海因 R·R·奥瓦里
G·瓦茨 J·NG·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

代理人 王海宁

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01) (续)

(56)对比文件

CN 104870414 A, 2015.08.26, 说明书第
【0014】-【0023】、【0036】-【0067】、【0196】、【0201】
段, 权利要求1-19.CN 1947275 A, 2007.04.11, 说明书第2-4,
8-10, 14-16页, 实施例6-7.CN 101238756 A, 2008.08.06, 说明书第3-
9, 17-18页.

JP 2012153742 A, 2012.08.16, 全文.

CN 102449022 A1, 2012.05.09, 全文.

US 2012097938 A1, 2012.04.26, 全文.

Hong Suk Suh 等. Stabilized Blue
Emission from Organic Light-Emitting
Diodes Using Poly(2,6-(4,4-bis(2-
ethylhexyl)-4H-cyclopenta[def]
phenanthrene)).《Macromolecules》.2005, 第38
卷6285-6289. (续)

审查员 陈雅清

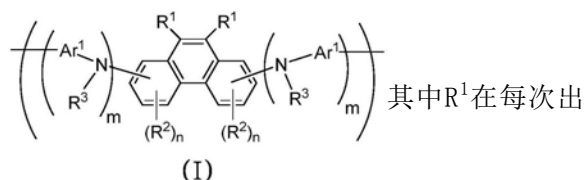
权利要求书1页 说明书22页 附图3页

(54)发明名称

聚合物和有机电子器件

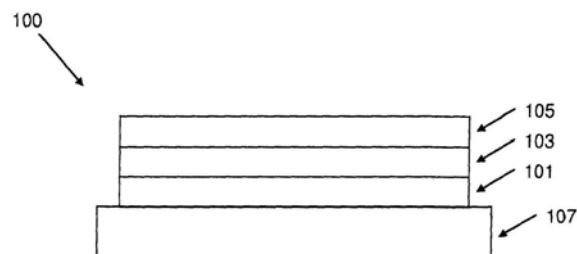
(57)摘要

包含式(I)的重复单元的聚合物:



现时独立地是H或取代基, 并且两个R¹基团可以连接形成环; R²在每次出现时独立地是取代基; Ar¹在每次出现时独立地是芳基或杂芳基, 所述芳基或杂芳基可以是未取代的或者取代有一个或多个取代基; R³在每次出现时独立地是取代基; 每个n独立地是0、1、2或3, 条件是至少一个n

=1; 并且每个m独立地是0或1。该聚合物可以是有机发光器件的发光103。



[转续页]

[接上页]

(51) Int.Cl.

C08G 61/02(2006.01)

C08L 65/00(2006.01)

H05B 33/10(2006.01)

(56)对比文件

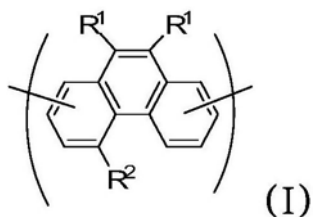
Changduk Yang 等.Poly(2,7-phenanthrylene)s and Poly(3,6-phenanthrylene)s as Polyphenylene and Poly(phenylenevinylene) Analogues.《Macromolecules》.2006,第26卷5213-5221.

Wouter Vanormelingen 等

.Conformational Steering in Substituted Poly(3,6-phenanthrene)s: A Linear and Nonlinear Optical Study.《Macromolecules》.2009,第42卷4282-4287.

Masaki Shimizu 等.Palladium-catalyzed double cross-coupling reaction of 1,2-bis(pinacolatoboryl) alkenes and -arenes with 2,20-dibromobiaryls: annulative approach to functionalized polycyclic aromatic hydrocarbons.《Tetrahedron》.2011,第67卷8014-8026.

1. 一种形成有机发光器件的方法, 该有机发光器件包含阳极、阴极以及介于阳极和阴极之间的包括有机发光层的至少一个有机半导体层, 其中所述至少一个有机半导体层包括含式 (I) 的重复单元的聚合物:



其中:

R¹在每次出现时独立地选自:C₁₋₃₀烷基, 其中一个或多个不相邻的C原子可以被O、S、NR⁴、C=O和-COO-替换, 其中R⁴是取代基, 并且其中该C₁₋₃₀烷基的一个或多个H原子可以被F替换; 和芳基或杂芳基, 该芳基或杂芳基可以是未取代的或取代有一个或多个取代基; 和

R²选自:C₁₋₂₀烷基,

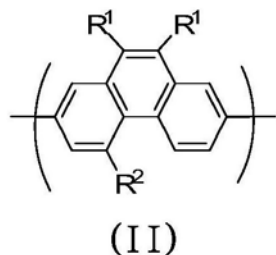
该方法包括步骤:

(i) 通过喷墨印刷将制剂沉积到阳极和阴极之一上, 其中所述制剂包括含式 (I) 重复单元的聚合物以及至少一种溶剂;

(ii) 蒸发所述至少一种溶剂以形成有机半导体层; 和

(iii) 在该有机半导体层上形成阳极和阴极中的另一个。

2. 根据权利要求1的方法, 其中所述式 (I) 的重复单元具有式 (II):



其中R¹和R²如权利要求1中所定义。

3. 根据权利要求1或2的方法, 其中R²是C₁₋₁₀烷基。

4. 根据权利要求1或2的方法, 其中该聚合物包含1-50摩尔%的式 (I) 重复单元。

聚合物和有机电子器件

[0001] 发明背景

[0002] 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。

[0003] 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。

[0004] 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。

[0005] 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,其中通过单重态激子的衰变而发出光的发光材料)。

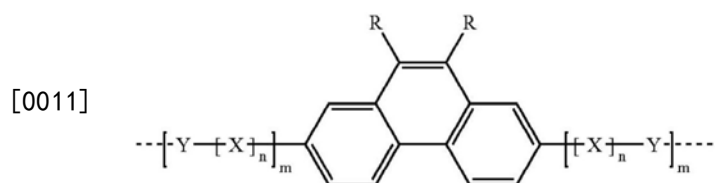
[0006] 磷光掺杂剂也是已知的(即,其中通过三重态激子的衰变而发出光的发光掺杂剂)。

[0007] 可在OLED的阳极和发光层之间提供空穴传输层。

[0008] 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)和包含亚芳基重复单元(例如茆重复单元)的聚合物。

[0009] 可以通过如下方式形成OLED的层(例如发光层):沉积包含该层的材料和溶剂的制剂,随后蒸发溶剂,这需要使用在器件制造中允许溶液加工的可溶有机聚合物材料。

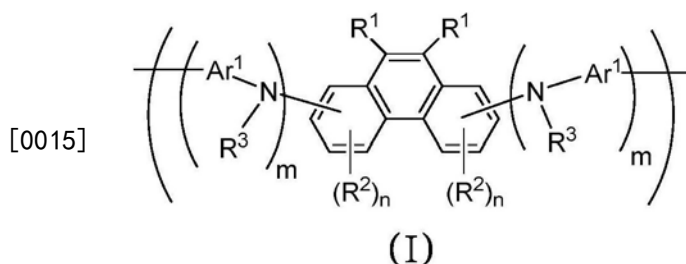
[0010] US2007/205714公开了包含至少5mol%的下式重复单元的聚合物:



[0012] 其中X是 $-\text{CR}^1=\text{CR}^1-$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 或 $\text{N}-\text{Ar}$ 并且Y是具有2至40个C原子的二价芳族或杂芳族环体系。

[0013] 发明概述

[0014] 在第一方面,本发明提供包含式(I)的重复单元的聚合物:



[0016] 其中

[0017] R^1 在每次出现时独立地是H或取代基；

[0018] R^2 在每次出现时独立地是取代基；

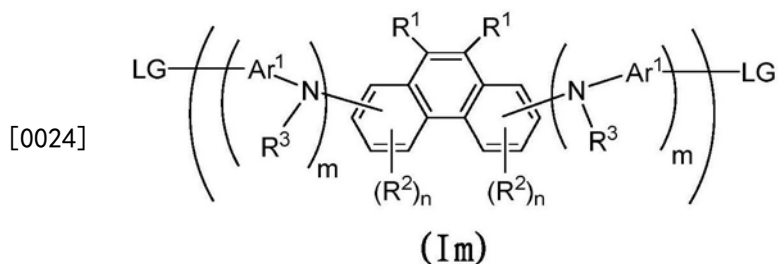
[0019] Ar^1 在每次出现时独立地是芳基或杂芳基，所述芳基或杂芳基可以是未取代的或者取代有一个或多个取代基；

[0020] R^3 在每次出现时独立地是取代基；

[0021] 每个n独立地是0、1、2或3，条件是至少一个 $n=1$ ；并且

[0022] 每个m独立地是0或1。

[0023] 在第二方面，本发明提供了式 (Im) 的单体：



[0025] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 Ar^1 、n和m如第一方面中所述并且LG是离去基团。

[0026] 在第三方面，本发明提供形成根据第一方面的聚合物的方法，该方法包括使根据第二方面的单体聚合的步骤。

[0027] 在第四方面，本发明提供一种制剂，该制剂包含根据第一方面的聚合物以及一种或多种溶剂。

[0028] 在第五方面，本发明提供一种包含层的有机电子器件，该层包含根据第一方面的聚合物。

[0029] 任选地根据第五方面，该有机电子器件是有机发光器件，该有机发光器件包含阳极、阴极以及介于阳极和阴极之间的包括有机发光层的至少一个有机半导体层，其中所述至少一个有机半导体层包含根据第一方面的聚合物。

[0030] 在第六方面，本发明提供形成根据第五方面的有机发光器件的方法，该方法包括步骤：

[0031] (i) 将根据第四方面的制剂沉积到阳极和阴极之一上；

[0032] (ii) 蒸发至少一种溶剂以形成包含根据第一方面的聚合物的有机半导体层；和

[0033] (iii) 在该有机半导体层上形成阳极和阴极中的另一个。

附图说明

[0034] 现将参考附图更详细地描述本发明，其中：

[0035] 图1示意性说明了根据本发明实施方案的OLED；
 [0036] 图2是根据本发明实施方案的制剂和比较制剂的粘度相对于时间的坐标图；
 [0037] 图3是根据本发明实施方案的器件和比较器件的亮度相对于时间的坐标图；
 [0038] 图4是根据本发明实施方案的器件和比较器件的电流密度相对于电压的坐标图；
 和

[0039] 图5是根据本发明实施方案的器件和比较器件的外部量子效率 (EQE) 相对于电压的坐标图。

[0040] 发明详述

[0041] 图1说明了根据本发明实施方案的OLED 100,其包含阳极101、阴极105以及介于阳极和阴极之间的发光层103。该器件100承载在基底107上,例如玻璃或塑料基底。

[0042] 在阳极101和阴极105之间可提供一个或多个另外的层,例如空穴传输层、电子传输层、空穴阻挡层和电子阻挡层。该器件可包含多于一个发光层。

[0043] 优选的器件结构包括:

[0044] 阳极/空穴注入层/发光层/阴极

[0045] 阳极/空穴传输层/发光层/阴极

[0046] 阳极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/阴极

[0047] 阳极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子传输层/阴极。

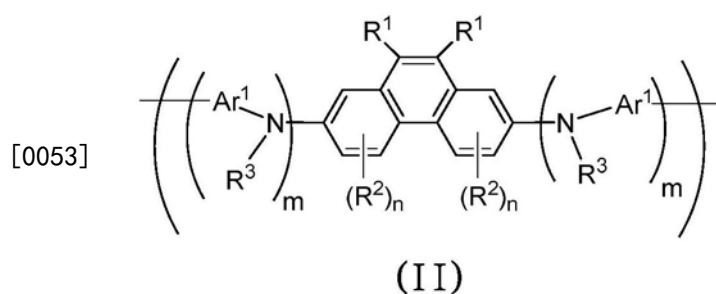
[0048] 可以存在空穴传输层和空穴注入层中的至少一个。任选地,存在空穴注入层和空穴传输层两者。

[0049] 在器件的层中提供包含式 (I) 重复单元的聚合物。可以将该聚合物提供在下列一个或多个中:发光层103、空穴传输层;电子传输层;和电荷阻挡层。

[0050] 含有包含式 (I) 重复单元的聚合物的层可以基本上由该聚合物组成,或者该聚合物可与一种或多种其它材料混合。

[0051] 如果该聚合物存在于发光层103中,那么当操作时该聚合物可自身发光,或者其可充当主体材料与发光层的一种或多种荧光或磷光材料结合使用。

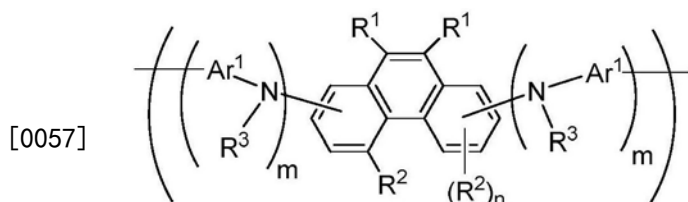
[0052] 式 (I) 的重复单元可以具有式 (II) :



[0054] 其中R¹、R²、R³、Ar¹、n和m如上所述。

[0055] 通过其2-位和7-位连接式 (I) 重复单元 (如在式 (II) 重复单元中那样) 可以增加跨重复单元的共轭,与通过其它位置连接的式 (I) 重复单元相比而言。

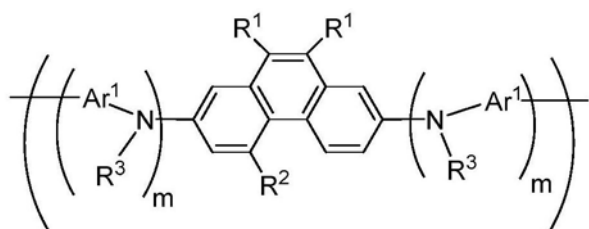
[0056] 式 (I) 的重复单元可以具有式 (III) :



(III)

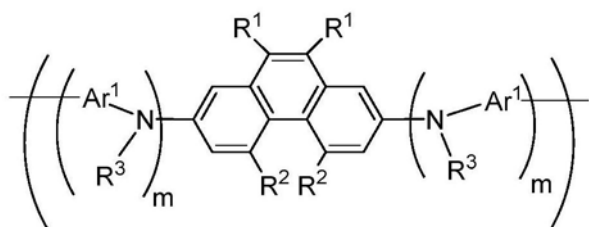
[0058] 其中R¹、R²、R³、Ar¹和m如上所述,并且n是0、1、2或3。

[0059] 任选地,聚合物具有式(IVa)或(IVb):



(IVa)

[0060]



(IVb)

[0061] 通过提供远离式(I)重复单元的连接位置的取代基R²,该取代基可以改变聚合物的性能,例如其在给定浓度的溶液中的粘度,而不会对N原子产生位阻(在m为1的情况下),或者不会对邻近的重复单元产生位阻(在m=0的情况下)。

[0062] 每个R¹可以独立地选自如下:

[0063] C₁₋₃₀烷基,其中一个或多个不相邻的C原子可以被O、S、NR⁴、C=O和-COO-替换,其中R⁴是取代基,并且其中该C₁₋₂₀烷基的一个或多个H原子可以被F替换;和

[0064] 芳基或杂芳基,该芳基或杂芳基可以是未取代的或取代有一个或多个取代基。

[0065] R⁴可以是C₁₋₂₀烃基,例如C₁₋₂₀烷基、苯基或用一个或多个烷基取代的苯基。

[0066] 每个R¹可以是C₁₋₄₀烃基,例如选自C₁₋₂₀烷基、未取代的苯基和取代有一个或多个烷基的苯基的基团。两个R¹基团可以连接形成环,该环可以是未取代的或取代有一个或多个取代基,例如取代有一个或多个C₁₋₂₀烷基。

[0067] 任选地,每个R²独立地选自如下:

[0068] C₁₋₂₀烷基,其中一个或多个不相邻的C原子可以被O、S、NR⁴、C=O和-COO-替换,其中R⁴如上所述,并且其中该C₁₋₂₀烷基的一个或多个H原子可以被F替换;和

[0069] 芳基或杂芳基,该芳基或杂芳基可以是未取代的或取代有一个或多个取代基。

[0070] 每个R²可以是C₁₋₄₀烃基,例如选自C₁₋₂₀烷基、未取代的苯基和取代有一个或多个烷基的苯基的基团。

[0071] 任选地,每个R²独立地是C₁₋₁₀烷基。

[0072] 任选地,一个n是1并且另一个n是0。

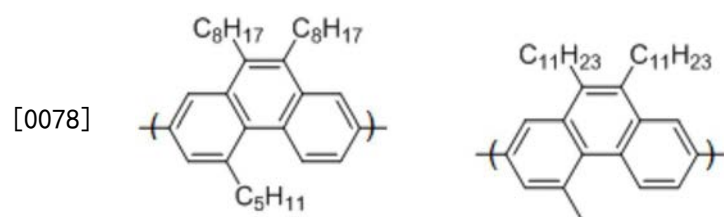
[0073] 在一个实施方案中,每个m是0。在另一实施方案中,至少一个m是1。如果一个或两个m是1,那么式(I)重复单元的胺基可以在OLED的发光层或空穴传输层中提供空穴传输功能。

[0074] 如果至少一个m是1,那么 Ar^1 在每次出现时可以独立地为苯基,该苯基可以是未取代的或者取代有一个或多个取代基。任选地, Ar^1 的取代基可以选自 C_{1-20} 烷基,一个或多个不相邻的C原子可以被O、S、 NR^4 、C=O和-COO-替换,其中 R^4 是如上所述的取代基,并且其中该 C_{1-20} 烷基的一个或多个H原子可以被F替换。

[0075] 如果至少一个m是1,那么 R^3 在每次出现时可以独立地是 C_{1-40} 烃基,例如 C_{1-20} 烷基、苯基或用一个或多个烷基取代的苯基。

[0076] 任选地,该聚合物包含1-50摩尔%、任选5-40摩尔%或10-40摩尔%的式(I)重复单元。

[0077] 示例性的式(I)重复单元包括以下:

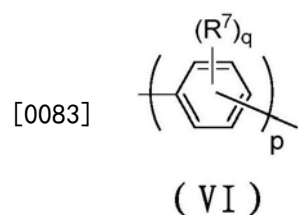


[0079] 该聚合物可以仅含有式(I)的重复单元,或者其可以是含有式(I)重复单元和一种或多种其它共聚重复单元的共聚物。

[0080] 示例性的共聚重复单元包括亚芳基和杂亚芳基重复单元(其各自可以是未取代的或者取代有一个或多个取代基)和电荷传输重复单元。可以根据聚合物的预期用途选择共聚重复单元。

[0081] 示例性的亚芳基共聚重复单元包括亚芳基重复单元例如1,2-、1,3-和1,4-亚苯基重复单元,3,6-和2,7-连接的茈重复单元、茈并茈重复单元、萘重复单元和蒽重复单元,以及芪(stilbene)重复单元,它们各自可以是未取代的或者取代有一个或多个取代基,例如一个或多个 C_{1-30} 烃基取代基。

[0082] 一种优选类别的亚芳基重复单元是亚苯基重复单元,例如式(VI)的亚苯基重复单元:



[0084] 其中q在每次出现时独立地为0、1、2、3或4,任选地为1或2;p为1、2或3;并且 R^7 在每次出现时独立地为取代基。

[0085] 当存在时,各 R^7 可独立地选自由以下构成的组:

[0086] -烷基,任选地 C_{1-20} 烷基,其中一个或多个非相邻C原子可被任选取代的芳基或杂芳基、O、S、取代的N、C=O或-COO-替换,并且一个或多个H原子可被F替换;

[0087] -芳基和杂芳基基团,所述芳基和杂芳基基团可以是未取代的或取代有一个或多

个取代基,优选为取代有一个或多个C₁₋₂₀烷基的苯基;

[0088] -芳基或杂芳基基团的直链或支化链,每个所述基团可独立地被取代,例如式-(Ar³)_r的基团,其中各Ar³独立地为芳基或杂芳基并且r为至少2,优选为苯基的支化链或直链,每个苯基可以是未取代的或取代有一个或多个C₁₋₂₀烷基;和

[0089] -可交联基团,例如包含双键的基团如乙烯基或丙烯酸酯基团,或者苯并环丁烷基团。

[0090] 在R⁷包含芳基或杂芳基、或者芳基或杂芳基的直链或支化链的情况下,所述芳基或杂芳基或者每个芳基或杂芳基可取代有一个或多个选自以下的取代基R⁸:

[0091] 烷基,例如C₁₋₂₀烷基,其中一个或多个非相邻C原子可被O、S、取代的N、C=O和-COO-替换,并且该烷基的一个或多个H原子可被F替换;

[0092] NR⁹₂、OR⁹、SR⁹、SiR⁹₃,和

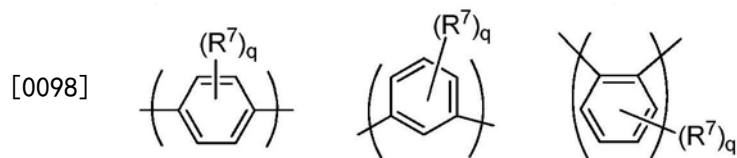
[0093] 氟,硝基和氰基;

[0094] 其中各R⁹独立地选自如下:烷基,优选C₁₋₂₀烷基;和芳基或杂芳基,优选苯基,任性地取代有一个或多个C₁₋₂₀烷基。

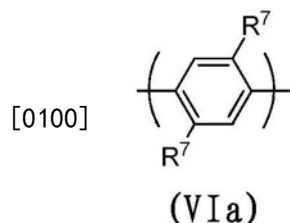
[0095] 取代的N,当存在时,可以为-NR⁹-,其中R⁹为如上所述。

[0096] 优选地,各个R⁷(当存在时)独立地选自C₁₋₄₀烃基,并且更优选地选自:C₁₋₂₀烷基;未取代的苯基;取代有一个或多个C₁₋₂₀烷基的苯基;苯基的直链或支化链,其中各个苯基可以是未取代的或取代有一个或多个取代基;以及可交联基团。

[0097] 如果p为1,那么示例性的式(VI)重复单元包括如下:



[0099] 特别优选的式(VI)重复单元具有式(VIa):

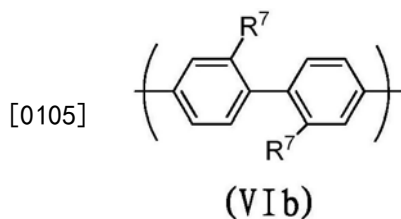


[0101] 式(VIa)的取代基R⁷与该重复单元的连接位置邻近,这可引起式(VIa)重复单元与邻近重复单元之间的空间位阻,从而导致式(VIa)重复单元相对于一个或两个邻近重复单元扭曲到平面外。

[0102] 当p为2或3时的示例性重复单元包括以下:



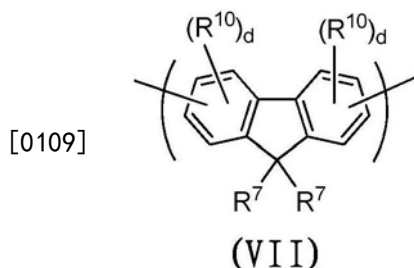
[0104] 优选的重复单元具有式(VIb):



[0106] 式(VIb)的两个 R^7 基团可以在它们所结合的苯基环之间引起空间位阻,从而导致两个苯基环相对于彼此扭曲。

[0107] 在一个可选的实施方案中,式(I)的重复单元可以是该聚合物仅有的多环芳香族重复单元。在另一可选的实施方案中,该聚合物可以含有除式(I)重复单元以外的一个或多个多环芳香族重复单元。

[0108] 示例性的另外多环芳香族重复单元是任选取代的茚,例如式(VII)的重复单元:



[0110] 其中 R^7 在每次出现时是相同的或不同的,并且是如关于式(VI)所述的取代基,并且其中两个基团 R^7 可以连接形成环; R^{10} 为取代基;以及d是0、1、2或3。

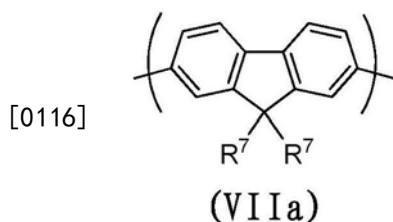
[0111] 不同的取代基 R^7 可以是如WO 2012/104579中所述,通过引用将其内容并入本文中。

[0112] 茚重复单元的芳族碳原子可以是未取代的,或可以取代有一个或多个取代基 R^{10} 。示例性取代基 R^{10} 是烷基,例如 C_{1-20} 烷基,其中一个或多个非相邻C原子可以被如下替换:O、S、NH或取代的N、C=O和-COO-,任选取代的芳基,任选取代的杂芳基,烷氧基,烷硫基(alkylthio),氟,氰基和芳基烷基。特别优选的取代基包括 C_{1-20} 烷基以及取代或未取代的芳基,例如苯基。芳基的任选取代基包括一个或多个 C_{1-20} 烷基。

[0113] 取代的N,当存在时可以为: $-NR^{11}-$,其中 R^{11} 为 C_{1-20} 烷基;未取代的苯基;或取代有一个或多个 C_{1-20} 烷基的苯基。

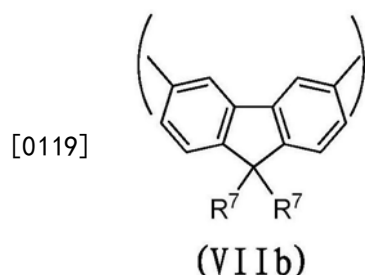
[0114] 可通过以下方式控制式(VII)重复单元与邻近重复单元的芳基或杂芳基的共轭程度:(a)通过3-和/或6-位置连接重复单元以限制跨该重复单元的共轭程度,和/或(b)在邻近该连接位置的一个或多个位置上用一个或多个取代基 R^{10} 取代所述重复单元以产生与邻近的一个或多个重复单元的扭曲,例如在3-和6-位置之一或两者上带有 C_{1-20} 烷基取代基的2,7-连接的茚。

[0115] 式(VII)重复单元可以为式(VIIa)的任选取代的2,7-连接的重复单元:



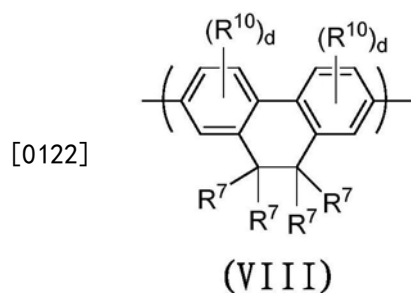
[0117] 任选地,式(VIIa)的重复单元在与2-或7-位置邻近的位置上未被取代。通过2-和7-位置的连接以及邻近这些连接位置不存在取代基提供了能够跨所述重复单元提供相对高的共轭程度的重复单元。

[0118] 式(VII)重复单元可以是式(VIIb)的任选取代的3,6-连接的重复单元:



[0120] 与式(VIIa)重复单元相比,跨式(VIIb)重复单元的共轭程度可以是相对低的。

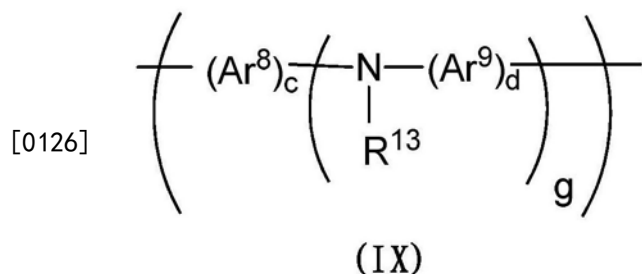
[0121] 另一种示例性的另外多环芳族环体系具有式(VIII),其中 R^7 、 R^{10} 和d各自独立地如关于式(VII)所述,并且其中两个基团 R^7 可以连接形成未取代的或取代的环,例如用一个或多个 C_{1-20} 烷基取代的环:



[0123] 其它的亚芳基共聚重复单元包括:萘重复单元、蒽重复单元、芘重复单元和花重复单元。这些亚芳基重复单元的每一个可通过这些单元中的任意两个芳族碳原子连接到邻近的重复单元。具体的示例性连接包括9,10-蒽、2,6-蒽、1,4-萘、2,6-萘、和2,5-花。这些重复单元的每一个可以是取代的或未取代的,例如取代有一个或多个 C_{1-40} 烷基。

[0124] 该聚合物可含有一个或多个空穴传输重复单元。示例性的空穴传输重复单元可以是电子亲和能为2.9eV或更低并且电离电势为5.8eV或更低、优选5.7eV或更低的材料的重复单元。

[0125] 优选的空穴传输重复单元是(杂)芳基胺重复单元,包括式(IX)的重复单元:



[0127] 其中 Ar^8 和 Ar^9 在每次出现时独立地选自取代或未取代的芳基或杂芳基,条件是 Ar^8 和 Ar^9 不为菲,g大于或等于1,优选为1或2, R^{13} 是H或者取代基,优选为取代基,并且c和d各自独立地为1、2或3。

[0128] 当 $g > 1$ 时在每次出现时可以相同或不同的 R^{13} 优选地选自烷基(例如 C_{1-20} 烷基)、

Ar¹⁰、Ar¹⁰基团的支化链或直链、或者直接结合到式(IX)的N原子或通过间隔基团从其间隔开的可交联单元,其中Ar¹⁰在每次出现时独立地为任选取代的芳基或杂芳基。示例性的间隔基团是C₁₋₂₀烷基、苯基和苯基-C₁₋₂₀烷基。

[0129] 在式(IX)的重复单元中Ar⁸、Ar⁹和(如果存在的)Ar¹⁰中的任何一个可以通过直接键或二价连接原子或基团连接至Ar⁸、Ar⁹和Ar¹⁰中的另一个。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。

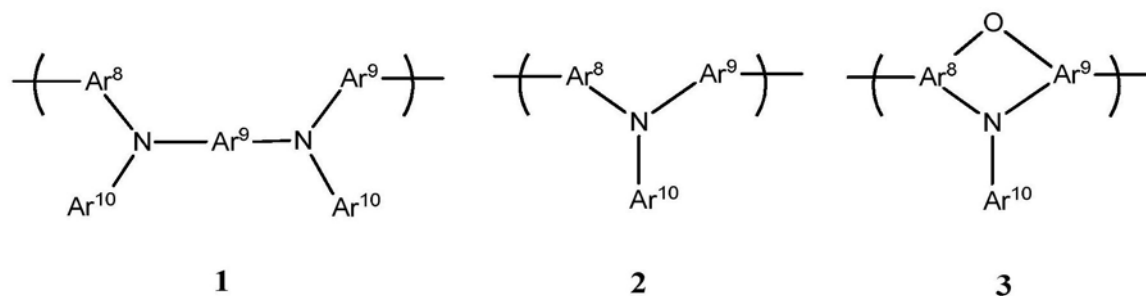
[0130] Ar⁸、Ar⁹和(如果存在的)Ar¹⁰中的任何一个可以取代有一个或多个取代基。示例性的取代基是取代基R¹⁰,其中每个R¹⁰可以独立地选自由如下构成的组:

[0131] -取代或未取代的烷基,任选为C₁₋₂₀烷基,其中一个或多个不相邻的C原子可以被任选取代的芳基或杂芳基、O、S、取代的N、C=O或-COO-替换,并且一个或多个H原子可以被F替换;以及

[0132] -直接连接到苄单元或者通过间隔基团从其间隔开的可交联基团,例如包含双键的基团如乙烯基或者丙烯酸酯基团,或者苯并环丁烷基团。

[0133] 优选的式(IX)重复单元具有式1-3:

[0134]



[0135] 在一种优选设置中,R¹³为Ar¹⁰,并且Ar⁸、Ar⁹和Ar¹⁰各自独立地且任选地取代有一个或多个C₁₋₂₀烷基。Ar⁸、Ar⁹和Ar¹⁰优选为苯基。

[0136] 在另一种优选设置中,连接到两个N原子的式(IX)的中心Ar⁹基团是多环芳族基团,其可以是未取代的或取代有一个或多个取代基R¹⁰。示例性的多环芳族基团是萘、蒽、蒹和芴。

[0137] 在另一种优选设置中,Ar⁸和Ar⁹是苯基,它们的每一个可取代有一个或多个C₁₋₂₀烷基,并且R¹³是-(Ar¹⁰)_r,其中r为至少2并且其中基团-(Ar¹⁰)_r形成芳族或杂芳族基团的直链或支化链,例如3,5-二苯基苯,其中各个苯基可取代有一个或多个C₁₋₂₀烷基。在另一种优选设置中,c、d和g各自为1并且Ar⁸和Ar⁹是由氧原子连接的苯基从而形成吩噻嗪环。

[0138] 可以按约0.5摩尔%到至多约50摩尔%、任选地约1-25摩尔%、任选地约1-10摩尔%范围内的摩尔量提供胺重复单元。

[0139] 该聚合物可包含一种、两种或更多种不同的式(IX)重复单元。

[0140] 胺重复单元可提供空穴传输和/或发光功能。

[0141] 聚合物合成

[0142] 制备如本文所述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基团与单体(Im)的离去基团之间。示例性的金属插入方法是如例如W0 00/53656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 pi-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。

[0143] 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。

[0144] 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合适离去基团的单体。同样地,可通过分别在聚合物链末端或侧部的离去基团的反应将带有至少一个反应性离去基团的封端基团或侧基连接到聚合物。

[0145] 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并且另一个反应性基团为硼衍生基团时,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则的共聚物。

[0146] 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)。

[0147] 本文中所述的聚合物适宜地具有在约 1×10^3 至 1×10^8 的范围内,并且优选在 1×10^3 至 5×10^6 范围内的通过凝胶渗透色谱法测量的聚苯乙烯当量数均分子量(M_n)。本文所述聚合物的聚苯乙烯当量重均分子量(M_w)可以为 1×10^3 至 1×10^8 ,且优选为 1×10^4 至 1×10^7 。

[0148] 本文任何地方所述的聚合物适宜地为非晶态聚合物。

[0149] 发光层

[0150] OLED的发光层可以是未图案化的,或者可以是图案化的以形成离散的像素。每个像素可以进一步分为子像素。发光层可包含单一发光材料,例如对于单色显示器或其它单色器件,或者可包含发出不同颜色的材料,特别地对于全色显示器而言包含红色、绿色和蓝色发光材料。

[0151] 可以提供包含式(I)重复单元的聚合物作为发光层中的发光材料,或者作为荧光或磷光掺杂剂的主体。

[0152] 如果将包含式(I)重复单元的聚合物用作荧光或磷光掺杂剂的主体材料,那么该聚合物的最低单线态激发态能级或最低三线态激发态能级分别地优选至少等同于、或不低于掺杂剂的相应能级。

[0153] 从发光层发射的光(或者从包含式(I)重复单元的聚合物、与包含式(I)重复单元的主体聚合物结合使用的发光掺杂剂,或者另一发光材料)可以是红色、绿色或蓝色。

[0154] 蓝色发光材料可具有峰值在不大于490nm范围内、任选地在420-480nm范围内的光致发光光谱。

[0155] 绿色发光材料可具有峰值在大于490nm直至580nm、任选地大于490nm直至540nm的范围内的光致发光光谱。

[0156] 红色发光材料可任选地在其光致发光光谱中具有大于580nm直至630nm、任选地在585-625nm内的峰值。

[0157] 发光层可包含多于一种发光材料的混合物,例如共同提供白色发光的发光材料的混合物。

[0158] 发白光的OLED可包含单一的白光发射层或者可包含发射不同颜色的两个或更多个层,这些不同颜色结合产生白光。可以由提供在单一发光层中或者分布在两个或更多个发光层内的红色、绿色和蓝色发光材料的组合产生白光。

[0159] 由发白光的OLED发射的光可以具有与黑体在2500-9000K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或0.025之内的CIE y坐标,任选地具有与黑体在2700-4500K范围内的温度下发射的光相当的CIE x坐标。

[0160] 示例性的磷光发光材料包括金属络合物,该金属络合物包括取代或未取代的式(X)的络合物:

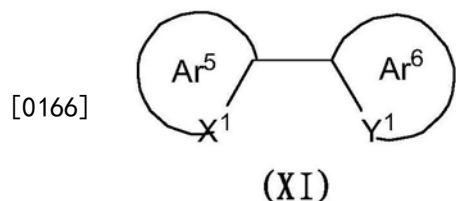


[0162] (X)

[0163] 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 $(a \cdot q) + (b \cdot r) + (c \cdot s)$ 的总和等于M上可用配位点的数目,其中a是 L^1 上的配位点数目,b是 L^2 上的配位点数目,并且c是 L^3 上的配位点数目。

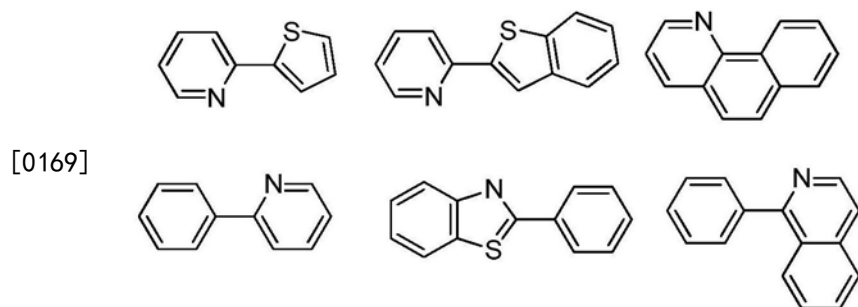
[0164] 重元素M引发强烈的自旋轨道耦合从而允许快速的系统间蹿跃(crossing)以及从三重态或更高态的发射。合适的重金属M包括d-区金属,特别是第2行和第3行中的那些金属,即39到48号元素和72到80号元素,特别是钪、铈、钇、镧、铪、铪、铪、铪、铪、铪和金。特别优选铱。

[0165] 示例性的配体 L^1 、 L^2 和 L^3 包括碳或氮的供体,例如卟啉或式(XI)的二齿配体:



[0167] 其中 Ar^5 和 Ar^6 可以相同或不同,并且独立地选自取代或未取代的芳基或杂芳基; X^1 和 Y^1 可以相同或不同,并且独立地选自碳或氮;并且 Ar^5 和 Ar^6 可以稠合在一起。其中 X^1 是碳并且 Y^1 是氮的配体是优选的,特别是其中 Ar^5 为单环或仅为N和C原子的稠合杂芳族的配体,例如吡啶基或异喹啉,并且 Ar^6 为单环或稠合芳族,例如苯基或萘基。

[0168] 二齿配体的实例如下所示,其各自可以是未取代的或者用一个或多个取代基取代:



[0170] Ar^5 和 Ar^6 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连接形成环,例如芳族环。

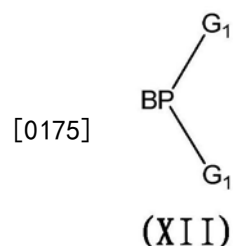
[0171] 适合与d区元素一起使用的其它配体包括二酮化物(diketonate),特别是乙酰丙酮化物(acac)、三芳基膦和吡啶,它们各自可以被取代。

[0172] 示例性取代基包括基团 R^{13} ,如上文关于式(IX)所述。特别优选的取代基包括:氟或

三氟甲基,它们可用于使络合物的发射蓝移,例如W0 02/45466、W0 02/44189、US 2002-117662和US 2002-182441中所公开的;烷基或烷氧基,例如C₁₋₂₀烷基或烷氧基,其可以是如JP 2002-324679中所公开的;唑,当用作发光材料时,其可用于辅助空穴传输到络合物,例如W0 02/81448中所公开的;和树突(dendron),其可用于获得或增强金属络合物的溶液加工性,例如W0 02/66552中所公开的。

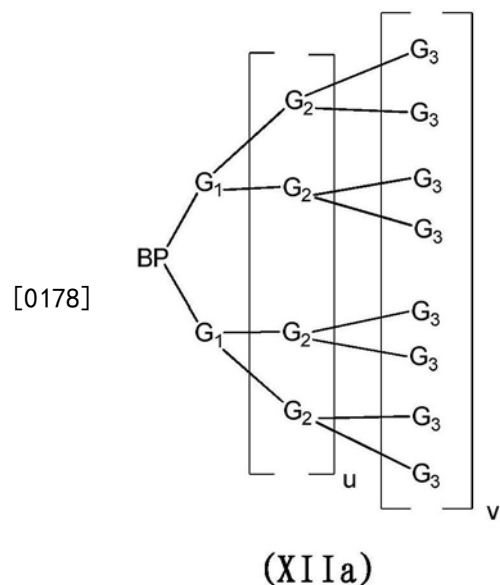
[0173] 发光的树枝状聚合物(dendrimer)典型地包含与一个或多个树突结合的发光核心,其中每个树突包含分支点和两个或更多个树枝状分支。优选地,树突至少部分地共轭,并且分支点和树枝状分支中的至少之一包含芳基或杂芳基基团,例如苯基基团。在一种设置中,分支点基团和分支基团都是苯基,并且每个苯基可独立地取代有一个或多个取代基,例如烷基或烷氧基。

[0174] 树突可以具有任选取代的式(XII):



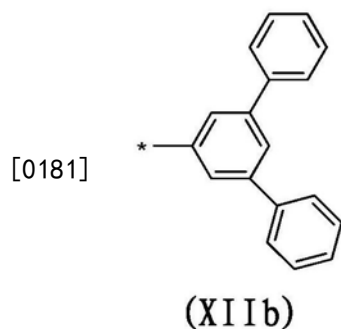
[0176] 其中BP表示用于连接到核心的分支点,并且G₁代表第一代分支基团。

[0177] 树突可以是第一、第二、第三或更高代树突。G₁可以被两个或更多个第二代分支基团G₂取代,如此继续,正如在任选取代的式(XIIa)中:



[0179] 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G₁、G₂和G₃代表第一代、第二代和第三代树突分支基团。在一个优选实施方案中,BP和G₁、G₂...G_n各自为苯基,并且每个苯基BP、G₁、G₂...G_{n-1}为3,5-连接的苯基。

[0180] 优选的树突是式(XIIb)的取代或未取代的树突:



[0182] 其中*代表树突与核心的连接点。

[0183] 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C₁₋₂₀烷基或烷氧基基团。

[0184] 可以在具有主体材料的发光层中提供磷光发光材料。该主体材料可以是本发明的主体聚合物。

[0185] 该磷光发光材料可以与主体材料物理混合或可与其共价结合。如果使用包含式(I)重复单元的聚合物作为主体材料,那么该磷光发光材料可被提供在该聚合物的侧链、主链或端基中。当在聚合物侧链中提供磷光材料时,该磷光材料可以直接结合到聚合物的主干或通过间隔基团与其间隔开,例如C₁₋₂₀烷基间隔基团,其中一个或多个非相邻C原子可被O或S替换。因此将意识到本发明的组合物可由本发明的聚合物构成或者可包含本发明的聚合物,所述聚合物包含式(I)重复单元以及结合到该聚合物的磷光发光材料。

[0186] 电荷传输和电荷阻挡层

[0187] 可在OLED的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。

[0188] 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。

[0189] 电荷传输层或电荷阻挡层可以被交联,特别是如果从溶液来沉积覆盖该电荷传输或电荷阻挡层的层的话。用于这种交联的可交联基团可以是包含反应性双键的可交联基团例如乙烯基或丙烯酸酯基团,或者苯并环丁烷基团。

[0190] 如果存在,则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或5.1-5.3eV,通过循环伏安法测量。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小的空穴传输势垒。

[0191] 如果存在,则位于发光层和阴极之间的电子传输层的LUMO能级优选为约2.5-3.5eV,通过循环伏安法测量。例如,可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。可使用循环伏安法测量HOMO和LUMO能级。

[0192] 空穴传输层可以含有包含式(I)重复单元的聚合物。该聚合物的重复单元中的一个或多个可以取代有可交联基团。

[0193] 包含式(I)重复单元的示例性空穴传输聚合物包括:

[0194] -包含一个或多个式(I)重复单元(其中每个m是0)以及一个或多个式(IX)的胺共

聚重复单元的共聚物;以及

[0195] -包含一个或多个式(I)重复单元的均聚物或共聚物,其中每个m是1。

[0196] 空穴注入层

[0197] 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,其可提供于如图1所示的OLED的阳极101和发光层103之间以辅助从阳极到一层或多层半导体聚合物中的空穴注入。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EP 0901176和EP 0947123中所公开的聚苯乙烯磺酸(PSS)、聚丙烯酸或氟化磺酸,例如Nafion®;如US 5723873和US 5798170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Journal of Physics D:Applied Physics(1996),29(11),2750-2753中所公开的VO_x、MoO_x和RuO_x。

[0198] 阴极

[0199] 阴极105选自于具有容许电子注入到OLED的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,其可以包含多种导电材料如金属,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。阴极可以包含单质钡,如在WO 98/57381、Appl.Phys.Lett.2002,81(4),634和WO 02/84759中所公开的。阴极可在器件的有机层与一个或多个导电阴极层之间包含金属化合物(特别是碱金属或碱土金属的氧化物或氟化物)的薄层(例如1-5nm),以协助电子注入,例如在WO 00/48258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。

[0200] 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,该层的横向导电性由于其薄度(thinness)而将是低的。在这种情况下,电子注入材料层与透明导电材料例如铟锡氧化物的较厚层结合使用。

[0201] 将理解的是,透明阴极器件不需要具有透明阳极(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或补充用于底部发光器件的透明阳极。在例如GB 2348316中公开了透明阴极器件的实例。

[0202] 封装

[0203] 有机光电子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,基底可以包含一个或多个塑料层,例如交替的塑料和电介质阻挡层的基底,或者薄玻璃和塑料的层叠体。

[0204] 可以用封装材料(未示出)封装器件以防止水分和氧气侵入。合适的封装材料包括玻璃片,具有合适的阻挡性质的膜,如二氧化硅、一氧化硅、氮化硅、或聚合物与介电材料的交替叠层,或气密性容器。在透明阴极器件的情况下,可沉积透明封装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。

[0205] 制剂加工

[0206] 适合于形成电荷传输层或发光层的制剂可以由溶解在溶剂或溶剂混合物中的包含式(I)重复单元的组合物或聚合物形成。该组合物可以由包含式(I)重复单元的聚合物和溶剂组成,或者其可以含有其它成分例如发光掺杂剂。

[0207] 包含式(I)重复单元的聚合物可以显示比其中 R^2 不存在的对应聚合物更低的粘度。这可以使得能够制备相对高浓度的聚合物制剂,使其达到适合于如下所述的印刷和涂覆技术范围的粘度范围,并且提供印刷过程的更好控制。聚合物粘度的控制对于聚合物的喷墨印刷是特别有利的。

[0208] 适合于溶解包含式(I)重复单元的聚合物(特别是包含烷基取代基的聚合物)的溶剂,包括用一个或多个 C_{1-10} 烷基或 C_{1-10} 烷氧基取代的苯,例如甲苯、二甲苯和甲基苯甲醚。

[0209] 特别优选的溶液沉积技术包括印刷和涂覆技术,例如旋涂和喷墨印刷。

[0210] 旋涂特别适合于其中发光层的图案化为不必要的器件—例如用于照明应用或简单的单色分段显示器。

[0211] 喷墨印刷特别适合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,例如EP 0880303中所述。

[0212] 作为凹坑的替代,可将墨印刷到图案化层内限定的沟道中。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。

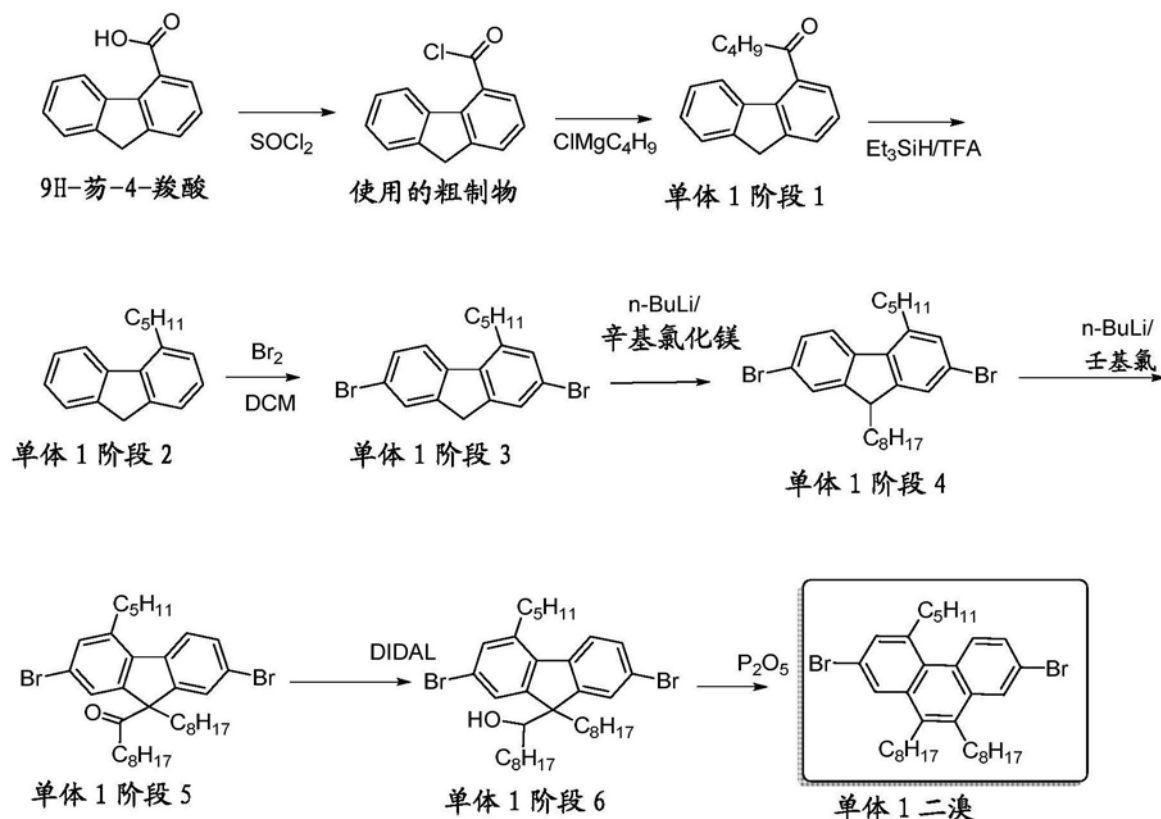
[0213] 其它溶液沉积技术包括浸涂、辊筒印刷和丝网印刷。

实施例

[0214] 单体实施例1

[0215] 根据以下反应流程制备单体:

[0216]



[0217] 单体1阶段1的合成:在惰性气体下(氮气)向9H-芴-4-羧酸(100g, 0.47mol)在1L甲苯中的溶液添加催化量的DMF,随后逐滴添加70mL (0.95mmol)的亚硫酰氯。使混合物在氮气下回流2.5小时并且随后真空浓缩以产生棕色固体,其是芴-4-羧酸氯化物。将该酸性再次溶解在甲苯中并且浓缩成棕色固体。向该固体添加1L的无水四氢呋喃并且在氮气下将溶液冷却至 -78°C 。向搅拌的溶液中逐滴添加叔丁基氯化镁(在THF中2M, 235mL, 0.47mol)的THF溶液,添加速率使得内部温度不超过 -75°C 。使所得混合物升温至室温过夜。GCMS显示主要转变为期望的产物(单体阶段1)。用100mL水猝灭反应,分离有机层,用二乙醚(100mL)再次萃取水层,并将合并的有机相浓缩以产生棕色油状物(120g, 100%产率)。通过GCMS确定该油状物为期望的单体阶段1,并将其用于随后步骤而无进一步纯化。

[0218] 单体1阶段2的合成:在氮气下向单体阶段1(120g, 0.47mol)在三乙基硅烷中的溶液逐滴添加三氟乙酸(340mL)。在添加期间观察到反应混合物的温和回流。在完成添加之后将所得混合物加热至 80°C 过夜。GCMS显示转变至产物和硅氧烷副产物。在真空中浓缩该混合物并且通过蒸馏去除硅氧烷副产物。

[0219] 将现在的深棕色残余物溶解在己烷(300mL)中、用水(50mL)洗涤两次,在 MgSO_4 上干燥并且在真空中浓缩以产生油状物,该油状物是单体阶段2, 99%纯,通过GCMS确定(105g, 94%产率)。该油状物被用于随后步骤中而无任何进一步纯化。

[0220] 单体1阶段3的合成:使在1L二氯甲烷中的单体阶段2(105g, 0.45mol) (1.2L)在氮气下冷却至 0°C ,并且逐滴添加溴(70mL, 0.95mol)在二氯甲烷(200mL)中的溶液。在添加后在室温下搅拌该溶液1小时。在过程中通过tlc的检查显示完全转化。用300mL Na_2CO_3 溶液(5%水溶液)猝灭混合物。分离相并且用硫代硫酸钠的水溶液洗涤有机相。使有机层在 MgSO_4 上干燥并且浓缩以产生棕色油状物。在乙腈中剧烈搅拌该油状物直到形成黄色固体,

将所述固体滤出。通过NMR和GCMS鉴定该固体为单体1阶段3 (154g, 88%产率)。

[0221] 单体1的合成阶段4: 在氮气下向单体1阶段3 (154g, 0.39mol) 在二乙醚中的溶液逐滴添加正丁基锂的溶液 (在己烷中2M, 157mL, 0.39mol)。在完成添加之后将反应混合物在室温下搅拌2小时。然后在氮气下将混合物用插管加入 (cannulate) 含有1-溴辛烷 (90.8g, 0.47mol) 的烧瓶。冷却接收烧瓶以维持内部温度低于30℃。所得产混合物留下搅拌过夜并且随后用HCl (2M, 200mL) 猝灭。分离相, 用水洗涤有机相, 在MgSO₄上干燥, 浓缩以产生黄色油状物。将该油状物在乙腈中研制以产生固体, 将所述固体从甲苯和乙腈的混合物 (1:1) 再结晶。获得的黄色固体是单体1阶段4 (132g, 67%产率)。

[0222] 单体1阶段5的合成: 在氮气下将单体1阶段4 (131g, 0.258mol) 溶解在二乙醚 (2L) 中并且逐滴添加正丁基锂 (在己烷中2M, 109mL, 0.27mol) 保持内部温度低于30℃。一旦完成添加, 将暗红色混合物在室温下搅拌10分钟并且然后用插管加入含有壬基氯 (50.2g, 0.28mol) 的烧瓶中。将产生的混合物在室温下搅拌1小时, 其后通过GCMS监测实现完全转化。用水 (500mL) 将反应猝灭, 并且在室温下搅拌20分钟。分离有机层并且用二乙醚将水层萃取两次。用碳酸氢钠饱和溶液洗涤合并的有机相, 在MgSO₄上干燥。并且浓缩以产生黄色油状物, 该黄色油状物是单体1阶段5 (160g, 91%产率), 通过GCMS和¹H-NMR表征。该材料被用于随后步骤而无任何进一步纯化。

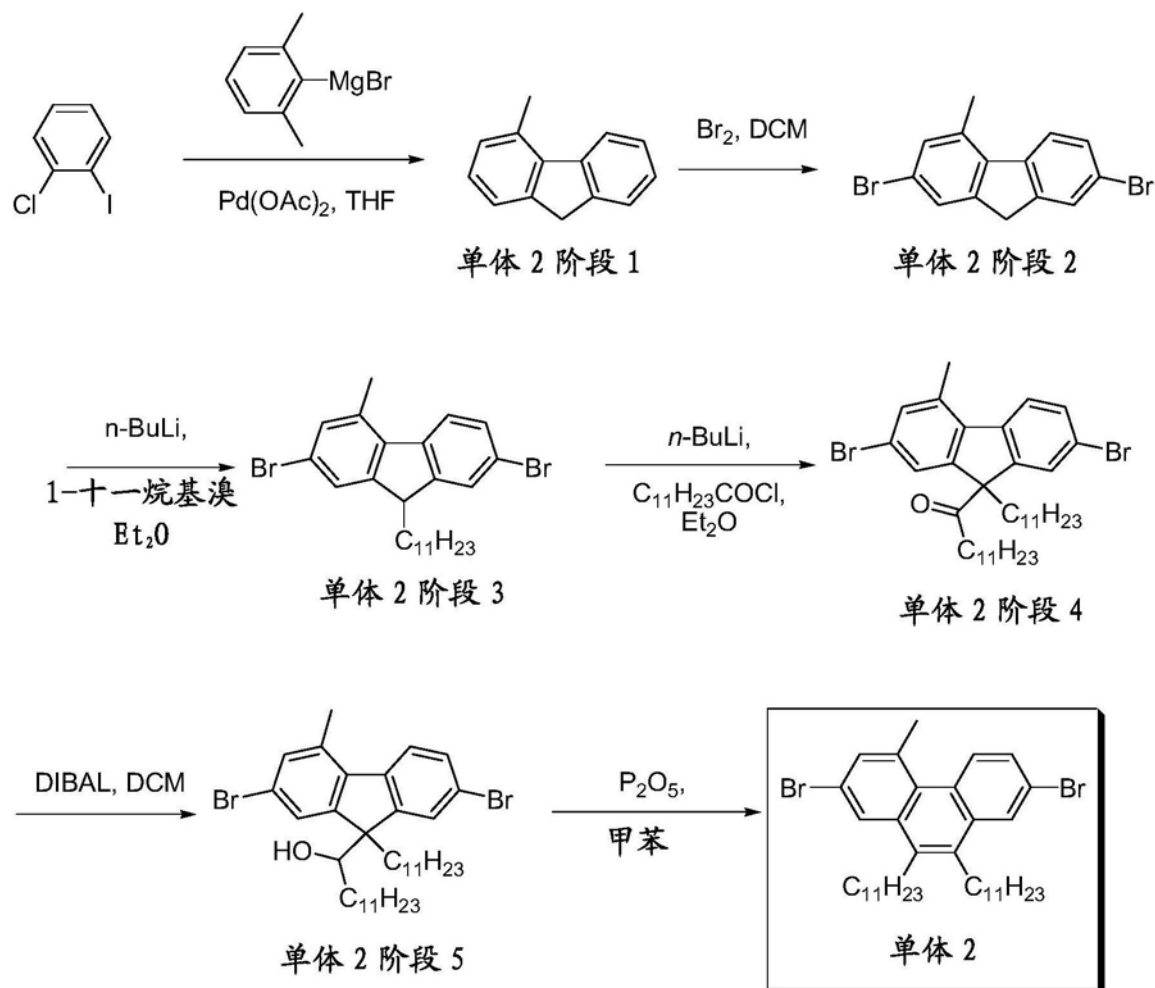
[0223] 单体1阶段6的合成: 在氮气下向单体1阶段5 (62g, 95.9mmol) 在二氯甲烷 (1L) 中的溶液添加0℃的二异丁基氢化铝 (DIBAL) 的溶液 (在己烷中1M, 144mL, 0.143mol)。使所得混合物升温至室温并且搅拌另外2小时, 在此之后进程检查显示完全转化至期望的单体1阶段6。将混合物冷却至0℃并且用HCl水溶液 (1M, 200mL) 猝灭。分离水层, 用二氯甲烷再次萃取水相两次, 将合并的有机相在MgSO₄上干燥, 用碳酸氢钠的浓缩水溶液洗涤并且在真空中浓缩从而产生油状物。通过硅胶柱色谱法使用己烷: 二氯甲烷的梯度 (在己烷中的二氯甲烷0%→25%) 纯化该油状物从而产生为61g (98%产率) 油状物形式的单体1阶段6, 在静置时其凝固。

[0224] 单体1二溴化物的合成: 在氮气下向58.8g (90.7mmol) 单体1阶段6在甲苯中 (1.1L) 的溶液分批添加五氧化二磷 (24.4g, 0.172mol)。将所得混合物在室温下搅拌3小时, 此刻混合物已经变成深绿色。通过tlc的过程中检查显示转化至产物。将混合物冷却至0℃并且逐滴添加50mL的水。在30分钟的搅拌之后在真空中浓缩浆料以去除甲苯并添加水 (50mL) 和二乙醚 (100mL)。将混合物搅拌并且分离有机相。用二乙醚 (100mL) 再次萃取水相两次。用碳酸氢钠的饱和溶液洗涤合并的有机相, 在MgSO₄上干燥并且浓缩以产生油状物。通过用己烷洗脱的反复的硅胶柱色谱法纯化该油状物, 并且通过在甲醇中反复剧烈搅拌使所得油状物凝固, 并在洗涤之间将溶剂滗去或滤掉。以98.4%的纯度获得11.7g, 以更高的纯度获得另外14.3g (45%总产率)。

[0225] 单体实施例2

[0226] 根据以下反应流程制备单体实施例2:

[0227]



[0228] 单体2阶段1的合成:在氮气下,将1-氯-2-碘苯(47.7g,0.2mol)溶解于550mL的无水四氢呋喃中。添加乙酸钯(1.35g,6mmol)并且加热混合物至60℃。分3份逐滴添加1,3-二甲基苯基-2-溴化镁(在THF中1M,400mL,0.4mol)。在添加过程中使内部温度增加至68℃。在每份之后检查转化以确认反应在进行。在所有试剂添加之后通过¹H-NMR确认完成反应。将反应混合物冷却至室温并且用100mL的HCl水溶液(2M)猝灭。分离相,用二氯甲烷(3×100mL)萃取水相,并且将合并的有机相在MgSO₄上干燥。在真空中浓缩产生棕色油状物,使该棕色油状物经受柱色谱法从而产生为淡黄色油状物的25.6g(20%产率)单体2阶段1,在静置时其结晶。

[0229] 单体2阶段2的合成:将单体2阶段1(45g,0.25mol)溶解在无水二氯甲烷中并且在氮气下冷却至0℃。将在92mL二氯甲烷中的溴(71.8g,0.45mol)逐滴添加到搅拌的溶液中。使反应温热过夜并且过程中检查显示起始材料完全消耗,但存在5.4%的一溴化物。添加另外两份溴(0.32mL,6.2mmol),各自在5mL二氯甲烷中,以实现98.95%的至期望二溴化物的转化,其为单体2阶段2。然后将反应混合物用饱和的碳酸氢钠溶液猝灭。分离相,用DCM(100mL)萃取水相两次并且将合并的有机相浓缩至干燥。从甲苯/甲醇的再结晶产生57g的白色固体形式的单体2阶段2(HPLC纯度99.83%,68%产率)。

[0230] 单体2阶段3的合成:在氮气下将单体2阶段2(57g,0.168mol)悬浮在2.5L的二乙醚中。逐滴添加68mL(在己烷中2M,0.168mol)的正丁基锂(在己烷中2M)。反应混合物变成深红

色并且几乎所有材料溶解。在0℃下将反应混合物用插管加入含有1-溴十一烷 (59.5mL, 0.252mol) 的烧瓶。将反应混合物搅拌3天并且用HCl (2M, 200mL) 猝灭。分离相, 用二乙醚 (2 × 100mL) 再次萃取水相并且将合并的有机相浓缩以产生橙色油状物。在乙腈 (100mL) 中搅拌过夜提供黄色固体, 将其滤出并且在烘箱中干燥。通过GCMS和NMR鉴定该固体为单体2阶段3 (49.7g, 60%产率)。

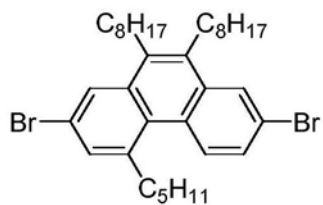
[0231] 单体2阶段4的合成: 在0℃下于氮气中向在500mL四氢呋喃中的单体2阶段3 (49g, 0.1mol) 添加叔丁醇钾 (16.2g, 0.144mol)。形成深红色溶液, 将其在室温下搅拌1小时。将混合物冷却至0℃并且逐滴添加1-十二酰氯 (33mL, 0.139mol) 在100mL THF中的溶液。使反应升温同时搅拌过夜。在0℃下用HCl (2M, 100mL) 猝灭混合物。分离层, 用甲苯 (100mL) 萃取水相两次并且将合并的有机相在MgSO₄上干燥, 随后在真空中浓缩以提供棕色油状物。己烷稀释该油状物并且过滤通过用己烷洗脱的硅塞。浓缩提供黄色油状物, 其是单体2阶段4 (62g, 86%纯度, 通过HPLC确定)。该产物被用于下一步骤而无任何进一步纯化。

[0232] 单体2阶段5的合成: 将单体2阶段4 (60g, 0.089mol) 溶解在二氯甲烷 (900mL) 中并且冷却至0℃。逐滴添加二丁基氢化铝在DCM (1M) 中的溶液, 保持内部温度在0℃。在室温下搅拌反应混合物2小时。将反应混合物冷却至0℃并且用HCl (2M, 200mL) 猝灭。分离层并且用DCM (200mL) 萃取水层两次。用碳酸氢钠的饱和溶液洗涤合并的有机层, 在MgSO₄上干燥并且浓缩以提供橙色油状物。用己烷稀释该油状物并且过滤通过用己烷洗脱的硅塞。柱色谱法提供油状物, 其是单体2阶段5 (49g, 81%产率)。

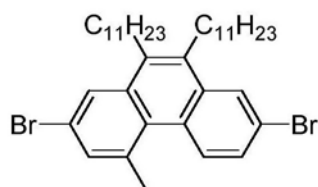
[0233] 单体2二溴化物的合成: 在氮气下将单体2阶段5 (49g, 0.072mol) 溶解在900mL甲苯中。将五氧化二磷 (19.5g, 0.138mol) 分批添加至混合物并且搅拌混合物1.5小时。用冰浴冷却反应并且通过添加水 (200mL) 猝灭。分离相, 用甲苯 (3 × 100mL) 萃取水相, 将合并的有机相在MgSO₄上干燥并且在真空中浓缩以提供黄色油状物 (46.9g, 97% HPLC纯度), 该黄色油状物为单体2的二溴化物, 其含有烯烃杂质 (3%)。为了去除烯烃杂质, 实施反复的柱色谱法并从甲苯/乙腈和乙酸乙酯/乙醇多次再结晶以提供高纯度的单体2二溴化物 (13.04g, 27%产率)。

[0234] 聚合物实施例

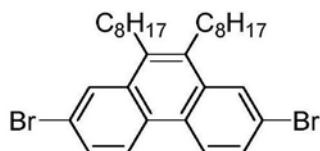
[0235] 根据在W0 00/53656中描述的方法以表1中列出的量通过以下单体的Suzuki聚合制备聚合物。通过利用硼酸酯: 卤素单体的不均衡 (不是50:50比率) 控制聚合物的分子量。



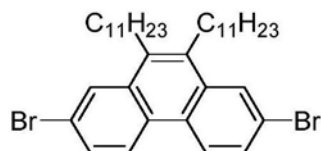
单体实施例 1



单体实施例 2

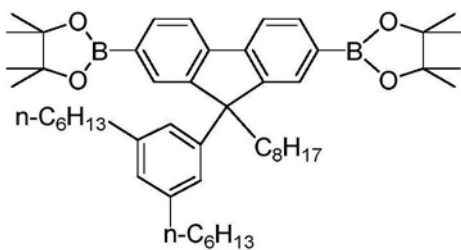


比较单体 1A

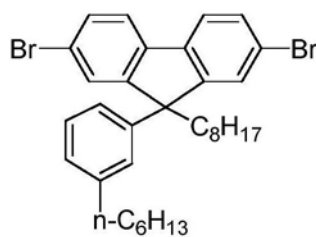


比较单体 1B

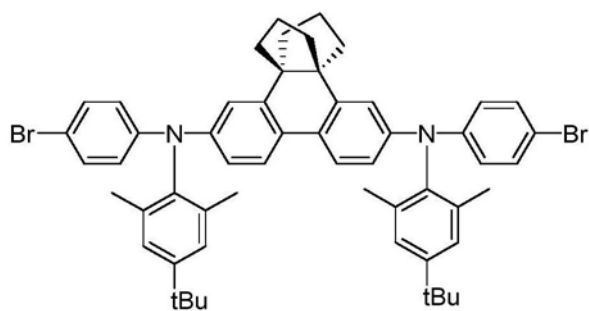
[0236]



单体 A



单体 B



单体 C

[0237]



[0238] 表1

[0239]

聚合物	单体					Mw × 10 ³
	菲单体 (摩尔%)	A** (摩尔%)	B (摩尔%)	C (摩尔%)	D (摩尔%)	
聚合物 实施例 1	单体实施例 1 25 摩尔%	50	19	4	2	258
比较聚合物 1A	比较单体 1A 30 摩尔%	50	14	5	1	266
比较聚合物 1B*	比较单体 1B 25 摩尔%	50	19	4	2	259
聚合物 实施例 2	单体实施例 2 25 摩尔%	50	19	4	2	244
比较聚合物 2A*	比较单体 1B 25 摩尔%	50	19	4	2	254

[0240] *使用相同单体形成比较聚合物1B和比较聚合物2A,但这些聚合物具有不同的分子量。

[0241] **如果需要控制分子量,不以正好50摩尔%的量使用单体A(例如在49-51摩尔%的范围内),以便提供硼酸酯:卤素单体的不均衡。

[0242] 制剂实施例

[0243] 通过将聚合物溶解在80体积%环己基苯和20体积%的4-甲基苯甲醚的溶剂混合物中制备聚合物实施例1、比较聚合物1A和比较聚合物1B的1重量%溶液。所得溶液的粘度提供在表2中。

[0244] 在20℃下测量粘度,使用受控应力流变计(TA仪器-AR1000)利用圆锥(1°)和平板几何结构。

[0245] 表2

[0246]

聚合物	粘度(cP)
聚合物实施例1	13.9
比较聚合物1A	70.1
比较聚合物1B	17.3

[0247] 聚合物实例1和比较聚合物1A的菲重复单元具有相同的取代基R¹,但比较聚合物

1A中不存在取代基 R^2 ,从而导致比较聚合物1A的制剂的粘度高得多,尽管两种聚合物具有相似的分子量。

[0248] 通过提供比聚合物实施例1或比较聚合物1A更大的取代基 R^1 ,比较聚合物1B的制剂的粘度与比较聚合物1A相比显著减小,但仍然高于聚合物实施例1的制剂的粘度。

[0249] 通过将聚合物溶解在80体积%环己基苯和20体积%的4-甲基苯甲醚的混合物中制备聚合物实施例2和比较聚合物2A的1重量%的溶液。

[0250] 参照图2,聚合物实施例2的制剂的粘度随时间是稳定的。聚合物实施例2的制剂的粘度显著低于聚合物实施例2A的制剂的粘度,聚合物实施例2A具有与聚合物实施例2相同的取代基 R^1 但没有取代基 R^2 。

[0251] 器件实施例1

[0252] 制备具有以下结构的蓝色有机发光器件:

[0253] ITO/HIL/HTL/LE/阴极

[0254] 其中ITO是铟锡氧化物阳极;HIL是空穴注入层;HTL是空穴传输层;LE是发光层;并且阴极包含与发光层接触的氟化钠层以及银层和铝层。

[0255] 为了形成器件,使用紫外/臭氧清洗带有ITO的基底。通过旋涂可购自Plextronics公司的空穴注入材料的水性制剂形成空穴注入层并且加热所得层。通过旋涂包含式(VIa)的亚苯基重复单元、式(IX-1)的胺重复单元和式(VIIa)的可交联重复单元的聚合物形成空穴传输层并且通过加热使聚合物交联。通过旋涂聚合物实施例2和附加聚合物的组合物形成发光层。通过蒸镀第一层的氟化钠至约2nm的厚度、第二层的铝至约100nm的厚度和第三层的银至约100nm的厚度形成阴极。

[0256] 比较器件1

[0257] 按器件实施例1所述制备器件,区别在于用比较聚合物1B替换聚合物实施例2。如图3-5中所示,器件实施例1和比较器件1的器件性能是相似的。

[0258] 参照图3,对于器件实施例1(实线)和比较器件1(虚线)亮度下降到初始值的90%所用的时间是非常相似的。

[0259] 参照图4,对于器件实施例1(实线)和比较器件1(虚线)在给定电压下的电流密度是非常相似的。

[0260] 参照图5,对于器件实施例1(实线)和比较器件1(虚线)在给定电压下的外部量子效率是非常相似的。

[0261] 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。

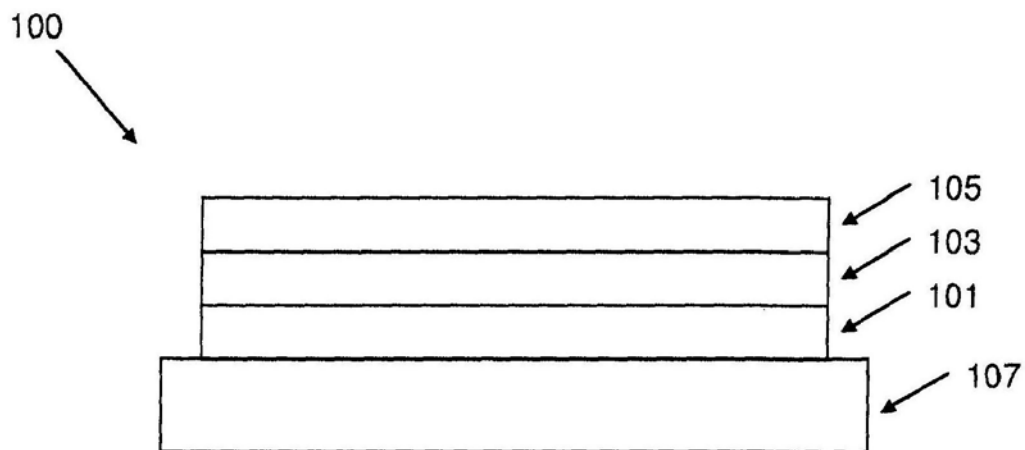


图1

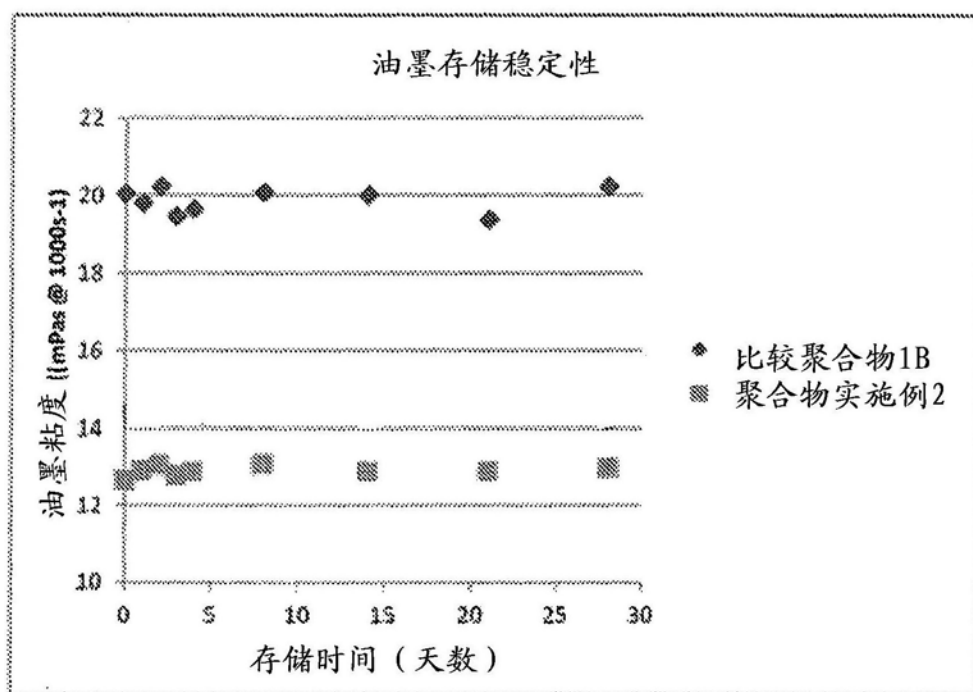


图2

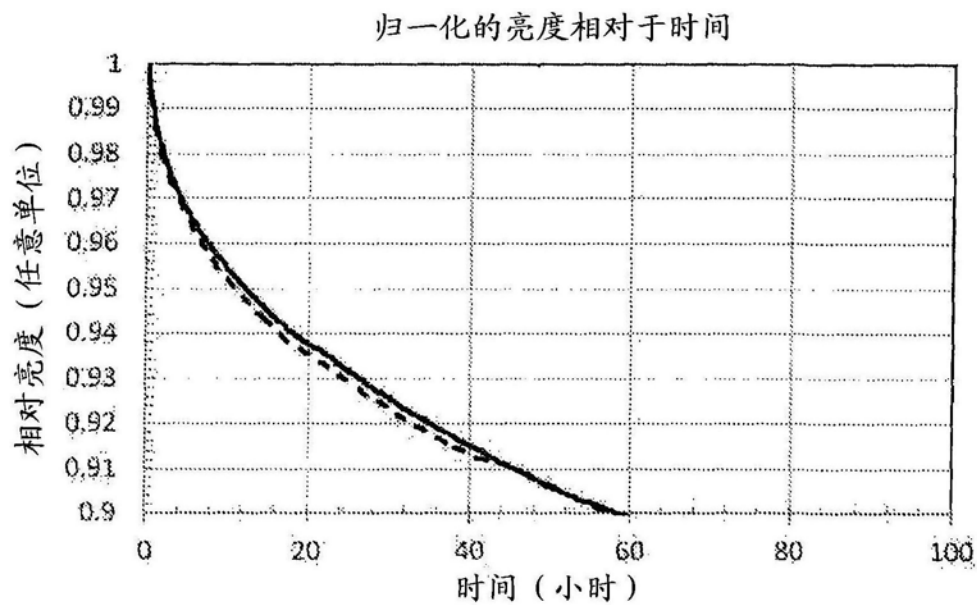


图3

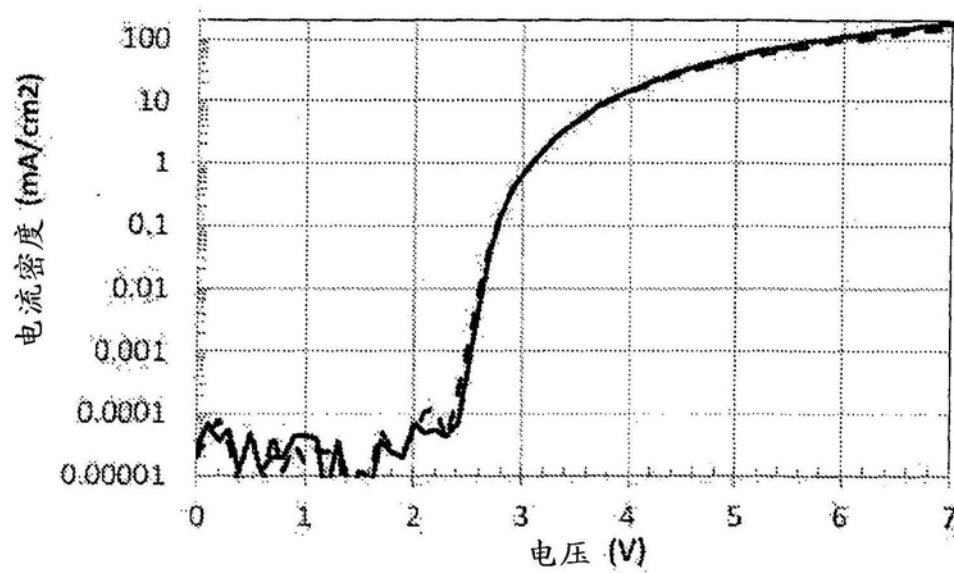


图4

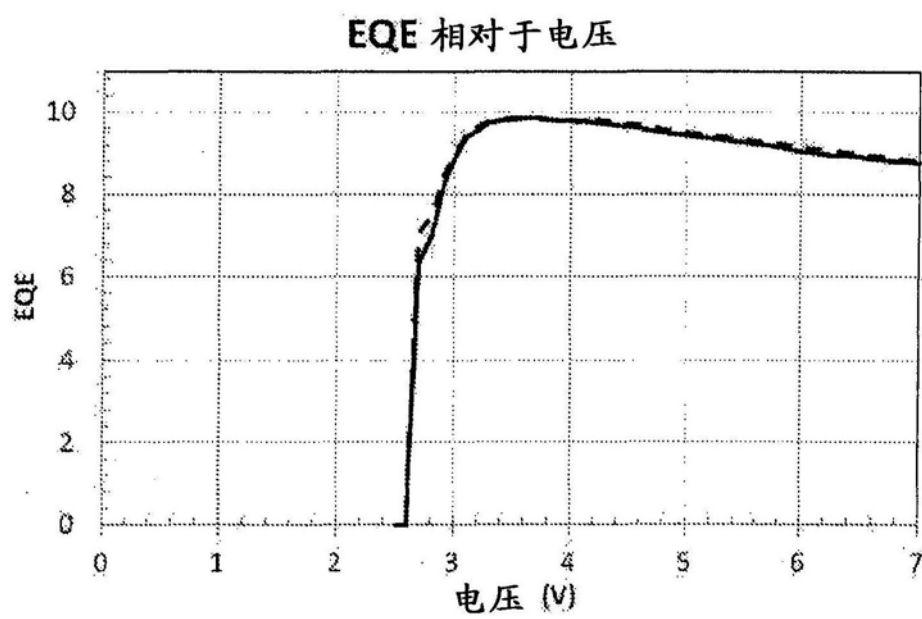


图5

专利名称(译)	聚合物和有机电子器件		
公开(公告)号	CN105431504B	公开(公告)日	2018-11-02
申请号	CN201480042827.7	申请日	2014-07-29
[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	SB海登海因 RR奥瓦里 G瓦茨 JNG皮洛		
发明人	S·B·海登海因 R·R·奥瓦里 G·瓦茨 J·N·G·皮洛		
IPC分类号	C09K11/06 C08G61/02 C08L65/00 H05B33/10		
CPC分类号	H01L51/0039 C07C25/22 C08G61/12 C08G61/122 C08G2261/12 C08G2261/1412 C08G2261/148 C08G2261/149 C08G2261/18 C08G2261/314 C08G2261/3142 C08G2261/3245 C08G2261/344 C08G2261/411 C08G2261/512 C08G2261/95 C08L65/00 C09K11/025 C09K11/06 C09K2211/1416 C09K2211/1425 C09K2211/1433 H01L51/0005 H01L51/0043 H01L51/5012 H01L51/56 H05B33/10		
代理人(译)	王海宁		
优先权	2013013699 2013-07-31 GB		
其他公开文献	CN105431504A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

包含式(I)的重复单元的聚合物：其中R1在每次出现时独立地是H或取代基，并且两个R1基团可以连接形成环；R2在每次出现时独立地是取代基；Ar1在每次出现时独立地是芳基或杂芳基，所述芳基或杂芳基可以是未取代的或者取代有一个或多个取代基；R3在每次出现时独立地是取代基；每个n独立地是0、1、2或3，条件是至少一个n=1；并且每个m独立地是0或1。该聚合物可以是有机发光器件的发光103。

