

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200480031198.4

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/30 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

C08G 61/00 (2006.01)

C08L 65/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 1 月 10 日

[11] 公开号 CN 1894357A

[22] 申请日 2004.10.21

[21] 申请号 200480031198.4

[30] 优先权

[32] 2003.10.22 [33] DE [31] 10349033.7

[32] 2004.1.20 [33] DE [31] 102004003008.1

[86] 国际申请 PCT/EP2004/011888 2004.10.21

[87] 国际公布 WO2005/040302 德 2005.5.6

[85] 进入国家阶段日期 2006.4.21

[71] 申请人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

[72] 发明人 苏珊·霍伊恩 雷内·朔伊里奇

阿恩·比辛 奥雷莉·法尔库

安雅·格哈德 菲利普·施托塞尔

霍斯特·韦斯特韦伯

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 8 页 说明书 35 页

[54] 发明名称

用于电致发光的新型材料,和其用途

[57] 摘要

本发明涉及含有结构单元 $L = X$ 和从三重态发光的其它结构单元的有机半导体。本发明的材料更易溶更便于合成,因此与可比的现有技术材料相比较,更适用于有机发光二极管。

1. 一种有机半导体, 包括

(A)至少一种聚合物,

(B)至少一种结构单元 $L=X$, 其中所用符号定义如下:

L 每次出现时, 相同或不同地为 $(R^1)(R^2)C$ 、 $(R^1)P$ 、 $(R^1)As$ 、 $(R^1)Sb$ 、 $(R^1)Bi$ 、 $(R^1)(R^2)(R^3)P$ 、 $(R^1)(R^2)(R^3)As$ 、 $(R^1)(R^2)(R^3)Sb$ 、 $(R^1)(R^2)(R^3)Bi$ 、 $(R^1)(R^2)S$ 、 $(R^1)(R^2)Se$ 、 $(R^1)(R^2)Te$ 、 $(R^1)(R^2)S(=O)$ 、 $(R^1)(R^2)Se(=O)$ 或 $(R^1)(R^2)Te(=O)$;

X 每次出现时, 相同或不同地为 O 、 S 、 Se 或 $N-R^4$, 条件是如果 L 代表 S 、 Se 或 Te 时, X 不是 S 或 Se ;

R^1 、 R^2 、 R^3 每次出现时, 相同或不同地为 H 、 F 、 CN 、 $N(R^4)_2$, 具有 1~40 个 C 原子的直链、支链或环状的烷基, 烷氧基或硫代烷氧基, 其可以是未取代的或可以被 R^5 取代, 其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团可以被 $-R^6C=CR^6-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^6)_2$ 、 $Ge(R^6)_2$ 、 $Sn(R^6)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^6$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^6-$ 或 $-CONR^6-$ 取代, 和其中一个或多个 H 原子可被 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 CN 或 NO_2 取代, 或具有 1~40 个 C 原子的芳香或杂芳香环系, 其可以被一种或多种基团 R^5 取代, 其中两个或更多取代基 R^1 、 R^2 和/或 R^3 也可彼此形成单或多环的脂肪的或芳香的环系; 此处在一个结构单元上的所有取代基 $R^1\sim R^3$ 一定不都是 H 或 F ; 基团 $R^1\sim R^3$ 可进一步任选有键连到聚合物的键;

R^4 每次出现时, 相同或不同地为具有 1~22 个 C 原子的直链、支链或环状的烷基或烷氧基链, 其中, 另外地一个或多个不相邻的 C 原子可以被 $-R^6C=CR^6-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^6)_2$ 、 $Ge(R^6)_2$ 、 $Sn(R^6)_2$ 、 $-NR^6-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-O-CO-O-$ 取代, 另外, 其中一个或多个 H 原子可被氟, 具有 1 到 40 个 C 原子的芳基、杂芳基或芳氧基取代, 其也可被一个或多个 R^6 , 或 OH 或 $N(R^5)_2$ 基团取代;

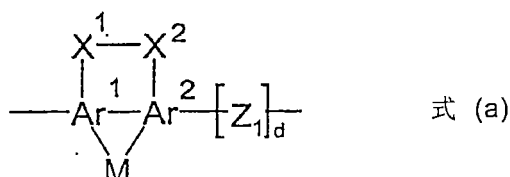
R^5 每次出现时, 相同或不同地为 R^4 或 CN 、 $B(R^6)_2$ 或 $Si(R^6)_3$,

R^6 每次出现时, 相同或不同地为 H 或具有 1~20 个 C 原子的脂肪的或芳香的烃基;

和

(C)至少一种三重态发光体；

条件是不包括两种聚合物的混合物，其中第一聚合物含有共价键键合的三重态发光体，另一个是包括 TPD 单元和联苯砜醚或二苯酮醚单元的共聚物；另外的条件是本发明一方面不包括含有共价键键合的三重态发光体，另一方面含有式(a)单元的聚合物：



其中 Ar^1 和 Ar^2 各自独立地表示四价的芳烃基或四价的杂环基；

单元 X^1 和 X^2 之一表示 $\text{C}(=\text{O})$ 或 $\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$ ，其他的表示 O 、 S 、 $\text{C}(=\text{O})$ 、 $\text{S}(=\text{O})$ 、 SO_2 、 $\text{Si}(\text{R}^3)(\text{R}^4)$ 、 $\text{N}(\text{R}^5)$ 、 $\text{B}(\text{R}^6)$ 、 $\text{P}(\text{R}^7)$ 或 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^8)$ ；其中式(a)中的所述基团 R^1 ， R^2 ， R^3 ， R^4 ， R^5 ， R^6 ， R^7 和 R^8 各自独立地表示氢原子、卤素原子、烷基、烷氧基、烷基硫基、烷基氨基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基氨基、芳烷基、芳基烷氧基、芳烷硫基、芳烷氨基、酰基、酰氧基、酰胺基、亚胺基团、取代的甲硅烷基、取代的甲硅烷氧基、取代的甲硅烷硫基、取代的甲硅烷氨基、单价的杂环基、芳基链烯基、芳炔基或氰基，

M 表示通过式(b)，式(c)或式(d)表示的基团

$-\text{Y}^1 - \text{Y}^2 -$ 式(b)

其中 Y^1 和 Y^2 各自独立地表示 O 、 S 、 $\text{C}(=\text{O})$ 、 $\text{S}(=\text{O})$ 、 SO_2 、 $\text{C}(\text{R}^9)(\text{R}^{10})$ 、 $\text{Si}(\text{R}^{11})(\text{R}^{12})$ 、 $\text{N}(\text{R}^{13})$ 、 $\text{B}(\text{R}^{14})$ 、 $\text{P}(\text{R}^{15})$ 或 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^{16})$ ，

其中式(b)中的所述基团 R^9 ， R^{10} ， R^{11} ， R^{12} ， R^{13} ， R^{14} ， R^{15} 和 R^{16} 各自独立地表示氢原子、卤素原子、烷基、烷氧基、烷基硫基、烷基氨基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基氨基、芳烷基、芳基烷氧基、芳烷硫基、芳烷氨基、酰基、酰氧基、酰胺基、亚胺基团、取代的甲硅烷基、取代的甲硅烷氧基、取代的甲硅烷硫基、取代的甲硅烷氨基、单价的杂环基、芳基链烯基、芳炔基或氰基，

其中如果 Y^1 不是 $\text{C}(\text{R}^9)(\text{R}^{10})$ 或 $\text{Si}(\text{R}^{11})(\text{R}^{12})$ ，那么 Y^1 和 Y^2 不相同，

$-\text{Y}^3 = \text{Y}^4 -$ 式(c)

其中 Y^3 和 Y^4 各自独立地表示 N、B、P、C(R^{17})或 Si(R^{18});

其中式(c)中的所述基团 R^{17} 和 R^{18} 各自独立地表示氢原子、卤素原子、烷基、烷氧基、烷基硫基、烷基氨基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基氨基、芳烷基、芳基烷氧基、芳烷硫基、芳烷氨基、酰基、酰氧基、酰胺基、亚胺基团、取代的甲硅烷基、取代的甲硅烷氧基、取代的甲硅烷硫基、取代的甲硅烷氨基、单价的杂环基、芳基链烯基、芳炔基或氰基,

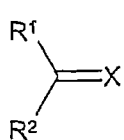
$-Y^5-$ 式(d)

其中 Y^5 表示 O、S、C(=O)、S(=O)、SO₂、C(R^{19})(R^{20})、Si(R^{21})(R^{22})、N(R^{23})、B(R^{24})、P(R^{25})或 P(=O)(R);

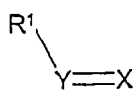
其中式(d)中的所述基团 R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} 和 R^{26} 各自独立地表示氢原子、卤素原子、烷基、烷氧基、烷基硫基、烷基氨基、芳基、芳氧基、芳硫基、芳基氨基、芳烷基、芳基烷氧基、芳烷硫基、芳烷氨基、酰基、酰氧基、酰胺基、亚胺基团、取代的甲硅烷基、取代的甲硅烷氧基、取代的甲硅烷硫基、取代的甲硅烷氨基、单价的杂环基、芳基链烯基、芳炔基或氰基;

Z_1 表示 $-CR^{36}=CR^{37}-$ 或 $-C\equiv C-$; R^{36} 和 R^{37} 各自独立地表示氢原子、烷基、芳基、单价的杂环基或氰基; d 表示 0 或 1。

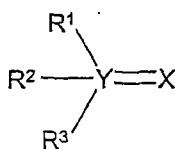
2. 如权利要求 1 的有机半导体, 其特征在于结构单元 $L=X$ 选自式(1)到(5)



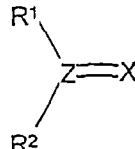
式(1)



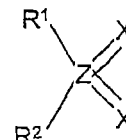
式(2)



式(3)



式(4)



式(5)

其中所用的符号具有下列定义:

X 每次出现时, 相同或不同地为 O、S、Se 或 N- R^4 , 条件是对于式(4)和(5)X 不能为 S 或 Se;

Y 每次出现时, 相同或不同地为 P、As、Sb 或 Bi;

Z 每次出现时, 相同或不同地为 S、Se 或 Te;

$R^1 \sim R^6$ 具有与权利要求 1 所述相同的含义。

3. 如权利要求 1 和/或权利要求 2 的有机半导体, 其特征在于它们包含至少 0.5wt%的至少一种聚合物, 至少 1wt%的至少一种结构单元 $L=X$ 或式(1)~(5)的结构单元, 和至少 0.1wt%的至少一种三重态发光体。

4. 如权利要求 1~3 一项或多项的混合物(BLEND1), 包括

(A) 5~99.9wt%的至少一种聚合物(POLY1), 其包括 1~100mol%的含有至少一种结构单元 $L=X$ 或式(1)~(5)的至少一种结构单元的一种或多种重复单元(MONO1),

和

(B) 0.1~95wt%的一种或多种三重态发光体(TRIP1)。

5. 如权利要求 1~3 一项或多项的混合物(BLEND2), 包括

(A)0.5~99wt%的至少一种聚合物 POLY2, 其包括 0.5~99.5mol%的共价键合的一种或多种三重态发光体(TRIP2),

和

(B)1~99.5wt%的含有至少一种结构单元 $L=X$ 或式(1)~(5)的至少一种结构单元的至少一种化合物(COMP1), 其能够在室温下形成玻璃状层。

6. 如权利要求 1~3 一项或多项的混合物(BLEND3), 包括

(A) 0.5~98.9wt%的任何所需的聚合物(POLY3),

和

(B) 1~99wt%的含有至少一种结构单元 $L=X$ 或式(1)~(5)的至少一种结构单元的至少一种化合物(COMP1), 其能够在室温下形成玻璃状层,

和

(C) 0.1~95wt%的一种或多种三重态发光体(TRIP1)。

7. 如权利要求 1~3 一项或多项的混合物(BLEND4), 包括

(A) 0.5~99wt%的任何所需类型的至少一种聚合物(POLY3);

和

(B) 1~99.5wt%的化合物(TRIP3), 其含有共价键合到一种或多种三重态发光体的至少一种结构单元 $L=X$ 或至少一种式(1)~(5)的结构单元, 其中在三重态发光体和结构单元 $L=X$ 之间的键合可发生在两种单元的任何所需的位置, 条件是(TRIP3)中的至少一种基团 X 必须是游离形式, 不配位到金属原子上。

8. 一种聚合物 POLY4 包括

(A) 1~99.9mol%的含有至少一种结构单元 $L=X$ 的一种或多种重复单元 MONO1, 其中符号 L 、 X 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 具有如权利要求 1 所述相同的定义;

(B) 0.1~95mol%的一种或多种三重态发光体 TRIP2。

9. 如权利要求 1 到 8 一项或多项的有机半导体, 其特征在于聚合物(POLY1~POLY4)是共轭的、部分共轭的、交叉共轭的或非共轭的。

10. 如权利要求 1~9 一项或多项的有机半导体, 其特征在于聚合物 POLY1~POLY4 含有另外的结构成分。

11. 如权利要求 1~10 一项或多项的有机半导体, 其特征在于式(1)~(5)的符号定义如下:

X 代表 O 、 S 或 $N-R^4$;

Y 代表 P 或 As ;

Z 代表 S 或 Se ;

$R^1 \sim R^6$ 如权利要求 1 和 2 所定义的, 其中式(1)~(5)的各个结构单元上的取代基 $R^1 \sim R^3$ 的至少一种表示具有 1~40 个 C 原子的芳香或杂芳香环系, 其可被一种或多种取代基 R^4 取代或未取代。

12. 如权利要求 11 的有机半导体, 其特征在于式(1)~(5)符号定义

如下:

X 代表 O 或 N-R⁴;

Y 代表 P;

Z 代表 S;

R¹~R⁶如权利要求 1 和 2 所定义的,其中式(1)~(5)的各个结构单元上所有的取代基 R¹~R³都表示具有 1~40 个 C 原子的芳香或杂芳香环系,其可被一种或多种取代基 R⁴取代或未取代。

13. 如权利要求 1~12 一项或多项的有机半导体,其特征在于基团 R¹~R³的至少一种含有 9,9'-螺二芴。

14. 如权利要求 1~13 一项或多项的有机半导体,其特征在于含有结构成分 L=X,或式(1)~(5)的结构成分的重复单元(MONO1)选自式(6)~(148),其可为取代的或未取代的。

15. 如权利要求 1~14 一项或多项的有机半导体,其特征在于聚合物选自芳香的聚酮,芳香的聚氧化膦或芳香的聚砜,其中的每一种也可是被取代以得到更好的溶解度,聚羧酸衍生物,主链聚酯,侧链聚酯,聚(羟基乙酸),聚(乳酸),聚((ϵ -己内酯),聚丙烯酸酯,聚(羟基苯甲酸),聚(对苯二甲酸亚烷基酯),聚酸酐,聚酰胺,聚((ϵ -己内酰胺),多肽,聚芳酰胺,聚苯甲酰胺,聚酰亚胺,聚(酰胺-亚酰胺),聚(酯-亚酰胺),聚(醚-亚酰胺),聚碳酸酯,聚(酯-共-碳酸酯),聚(异氰脲酸酯),聚氨酯,聚酯-聚氨酯,聚(对苯二甲酸酯),聚(丙烯酸酯),聚(丙烯酸苯基酯),聚(氰基丙烯酸酯),聚(乙烯基酯),聚(醋酸乙烯酯),侧链聚氧化膦,聚醚酮(PEK),聚醚砜,聚磺酰胺,聚磺酰亚胺,聚(乙烯基酮),芳族聚乙烯酮,取代的或未取代的聚(乙烯基苯甲酮),聚苯乙烯类酮,Polycarbazenes,聚腈,聚异腈,聚苯乙烯,PVK(聚乙烯基吡唑)或其衍生物。

16. 如权利要求 1~13 一项或多项的有机半导体,其特征在于含有

结构成分 $L=X$ ，或式(1)~(5)的结构成分的化合物(COMP1)选自式(6)~(148)，其可为取代的或未取代的。

17. 如权利要求 1~13 一项或多项的有机半导体，其特征在于含有结构成分 $L=X$ ，或式(1)~(5)的结构成分的化合物(TRIP3)选自式(6)~(148)，其可为取代的或未取代的。

18. 如权利要求 1~17 一项或多项的有机半导体，其特征在于三重态发光体含有元素周期表中原子序数大于 36 的原子。

19. 如权利要求 18 的有机半导体，其特征在于三重态发光体含有 d 或 f 过渡金属。

20. 如权利要求 19 的有机半导体，其特征在于三重态发光体含有第 8 族到第 10 族的金属。

21. 如权利要求 1~20 一项或多项的有机半导体，其特征在于有机半导体混合有另外的低分子量、寡聚、树枝状或聚合的分子。

22. 如权利要求 21 的有机半导体，其特征在于含有结构单元 $L=X$ ，或式(1)~(5)的结构单元的化合物可再与混合物混合。

23. 如权利要求 1~22 一项或多项的有机半导体，其特征在于式(1)~(5)的结构单元的总比例是 10~50mol%。

24. 一种含有一种或多种式(1)~(5)的结构单元和 9,9'-螺二芴单元的聚合物。

25. 如权利要求 1~23 一项或多项的有机半导体在有机发光二极管(PLEDs)、有机太阳能电池(O-SCs)、有机激光二极管(O-lasers)或非线性

的光学器件中的用途。

26. 一种电子元件，包括一种或多种活性层，其中这些活性层的至少一种包括一种或多种如权利要求 1~23 一项或多项的有机半导体。

27. 如权利要求 26 的电子元件，其特征在于其是有机发光二极管、有机太阳能电池或有机激光二极管。

用于电致发光的新型材料,和其用途

本发明涉及用于有机电子器件的新型材料和材料混合物,和在基于其的显示器中的用途。

基于聚合物(有机)发光二极管(PLEDs)的显示器和照明元件商业化的广泛研究已经进行大约 12 年。发展起源于 WO90/13148 公开的基本进展。相对小的显示器形式的首次产品(PHILIPS N.V 的剃须刀)已在市场上销售。然而,仍需要显著的改进,以使得这些显示器能与目前主宰市场的液晶显示器(LCDs)竞争或胜过他们。

几年前出现的进展,特别是“小分子”显示器领域,是使用能从三重态发光的材料,并因此显示出磷光而不是荧光 (M. A. Baldo et al., Appl. Phys. Lett. 1999. 75, 4-6)。理论考虑表明,使用这种类型的三重态发光体能使能量和功率系数增加多至四倍。然而,这种进展是否会成功,关键取决于是否可能发现相应的器件组合物,其也能实现这些在 OLEDs 中的优点。此处可以提到的实用性的基本条件是,特别是到三重态发光体的有效率的能量传递(因此有效的发光),长的操作寿命和低的使用和操作电压。为此,除三重态发光体的性质之外,基质材料的性能也至关重要。特别是唑啉化合物早已考虑用于此目的,并显示初始的好结果,最近实现具有极好的效率以及寿命结果的器件,其具有基于酮和亚胺化合物(未公布的申请 DE10317556.3)或氧磷,砷和亚砷(未公布的申请 DE 10330761.3)的新型基质材料。

最近日益努力利用将上述可真空蒸镀的三重态发光体的优点用于聚合物应用。因此,认为所谓的混合器件结构结合小分子 OLEDs 的优点和聚合物 OLEDs (= PLEDs)的优点,其通过将聚合物混入三重态发光体形成。另一方面,三重态发光体还可以共价键键合到聚合物。两

种方法有下列好处即可从溶液中处理化合物，和基于低分子量化合物器件所必需的真空蒸镀方法是不必需的。从长远观点来看，相对于目前常见的真空蒸镀方法，从溶液应用(例如借助于高分辨率的印刷方法)显著的优点，特别是关于可量测性,可结构化能力，涂敷效率和经济性。也需要适当的基质材料，其能够有效的传输能量到三重态发光体，与此结合，具有好的寿命和低的操作电压。

WO04/070772 记载三重态发光体和某些含有咔唑的共轭聚合物的共混物和共聚物，其致使有效的发光和降低的操作电压。通过引入某些桥连的咔唑单元已经实现进一步的改进，如未公布的申请 DE10328627.6 所述。

尽管有上述提到的出版物和应用，然而，在可从溶液处理的三重态发光体领域内仍有相当多的可能改进相应的材料。重要的改进需要在下列领域：

(1) 和现有技术相比，必须显著地增加电致发光元件的效率，使他们到达通过气相淀积法得到器件的水平。

(2) 和现有技术相比，电致发光元件的寿命应该显著地增加。

(3) 含有如上所述桥连咔唑单元的聚合物和共混物的溶解度，如最接近现有技术所示，仍然不能令人满意。因此,不可能，例如，共聚高比例的所述桥连的咔唑单元，因为这致使聚合物不溶。然而，可溶性聚合物是应用所必需的。

(4) 虽然如上所述咔唑单元在应用中已经显示出相当好的结果,然而除有限的溶解度外这些单元进一步的缺点是有时化学方法得到这些化合物很复杂。本发明希望便于合成的化合物和单体，其器件性能相当或更好。

(5) 根据现有技术的聚合物和混合物显示出高的氧灵敏度。因此，仅可小心的排除氧进行处理。本发明中较不敏感的物质明显的有利。

因此，很明显需要继续对此进行改进。

意外地，和现有技术的混合物或聚合物相比，已经发现与三重态发光体结合的含有某些结构单元的聚合物和混合物具有显著的改进。这些聚合物和混合物是通过标准反应而化学地得到的，或有时甚至是可商业得到的，并通常得到易于溶解的聚合物。另外，它们显示出相对低的氧灵敏度，这明显地简化它们的制备和处理。它们是本发明的主题。

WO 03/099901 偶然发现一种根据本发明的共聚物，包括含有酯基(或者可选择地羰基、砜、亚砜或氧磷基团)聚合物骨架和共聚的铟和铂络合物。因此本发明不包括这种类型的聚合物骨架与三重态发光体的结合。

US 03/022908 和 US 03/224208 偶然公开一种共混物，其是根据本发明的含有共价键键合的三重态发光体的聚合物和电荷-输送聚合物，其中提到的两种所述电荷输送聚合物(基于三芳胺)另外具有酮或砜基团。没有提到这种结合的特别的优点。本发明不包括这些共混物。

本发明涉及有机半导体包括

(A)至少一种聚合物，

(B) 至少一种结构单元 $L = X$ ，其中所用符号适用以下定义：

L 每次出现时，相同或不同地为 $(R^1)(R^2)C$, $(R^1)P$, $(R^1)As$, $(R^1)Sb$, $(R^1)Bi$, $(R^1)(R^2)(R^3)P$, $(R^1)(R^2)(R^3)As$, $(R^1)(R^2)(R^3)Sb$, $(R^1)(R^2)(R^3)Bi$, $(R^1)(R^2)S$, $(R^1)(R^2)Se$, $(R^1)(R^2)Te$, $(R^1)(R^2)S(=O)$, $(R^1)(R^2)Se(=O)$ 或 $(R^1)(R^2)Te(=O)$;

X 每次出现时，相同或不同地为 O 、 S 、 Se 或 $N-R^4$ ，条件是如果 L 代表 S , Se 或 Te 时 X 不是 S 或 Se ;

R^1, R^2, R^3 每次出现时，相同或不同地为 H , F , CN , $N(R^4)_2$ ，具有 1 ~ 40 个 C 原子的直链，支链或环状的烷基，烷氧基或硫代烷氧基，其可以是未取代的或可以被 R^5 取代，其中一个或多个不相邻的 CH_2 基团

可以被 $-R^6C=CR^6-$, $-C\equiv C-$, $Si(R^6)_2$, $Ge(R^6)_2$, $Sn(R^6)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^6$, $-O-$, $-S-$, $-NR^6-$ 或 $-CONR^6-$ 取代和其中一个或多个 H 原子可以被 F, Cl, Br, I, CN 或 NO_2 取代, 或具有 1~40 个 C 原子的芳香或杂芳香环系, 其可以被一种或多种基团 R^5 取代, 其中两个或更多取代基 R^1 , R^2 和/或 R^3 也可彼此形成单或多环的脂肪的或芳香的环系; 此处在一个结构单元上的所有的取代基 R^1 到 R^3 不可是 H 或 F; 基团 $R^1\sim R^3$ 可进一步任选地键连到聚合物;

R^4 每次出现时, 相同或不同地为具有 1~22 个 C 原子的直链, 支链或环状的烷基或烷氧基链, 其中, 另外地一个或多个不相邻的 C 原子可以被 $-R^6C=CR^6$, $-C\equiv C-$, $Si(R^6)_2$, $Ge(R^6)_2$, $Sn(R^6)_2$, $-NR^6-$, $-O-$, $-S-$, $-CO-O-$, $-O-CO-O-$ 取代, 其中, 另外地一种或多种 H 原子可以被氟, 具有 1~40 个 C 原子的芳基, 杂芳基或芳氧基取代, 其也可被一种或多种基团 R^6 , 或 OH 或 $N(R^5)_2$ 取代;

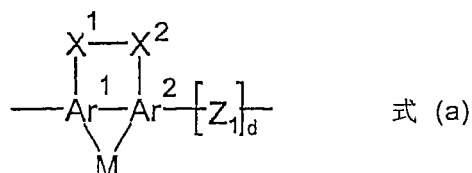
R^5 每次出现时, 相同或不同地为 R^4 或 CN, $B(R^6)_2$ 或 $Si(R^6)_3$,

R^6 每次出现时, 相同或不同地为 H 或具有 1~20 个 C 原子的脂肪的或芳香的烃基;

和

(C) 至少一种三重态发光体;

条件是排除两种聚合物的混合物, 其中第一聚合物含有共价键键合的三重态发光体和另一个是包括四苯基二氨基联苯单元和二苯砜醚或二苯酮醚单元的共聚物; 和进一步的条件是本发明不包括一方面含有共价键键合的三重态发光体另一方面含有式(a)的单元的聚合物:



其中 Ar^1 和 Ar^2 各自独立地表示四价的芳烃基或四价的杂环基;

单元 X^1 和 X^2 之一表示 $C(=O)$ 或 $C(R^1)(R^2)$ 和另一个表示 O, S, $C(=O)$, $S(=O)$, SO_2 , $Si(R^3)(R^4)$, $N(R^5)$, $B(R^6)$, $P(R^7)$ 或 $P(=O)(R^8)$; 其中式(a)中的所述基团 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 和 R^8 各自独立地的表示氢原子, 卤素原子, 烷基, 烷氧基, 烷基硫基, 烷基氨基, 芳

基, 芳氧基, 芳硫基, 芳基氨基, 芳烷基, 芳基烷氧基, 芳烷硫基, 芳烷氨基, 酰基, 酰氧基, 酰胺基, 亚胺基团, 取代的甲硅烷基, 取代的甲硅烷氧基, 取代的甲硅烷硫基, 取代的甲硅烷氨基, 单价的杂环基, 芳基链烯基, 芳炔基或氰基, M 表示由式(b), 式(c)或式(d)的基团

$-Y^1-Y^2-$ 式(b)

其中 Y^1 和 Y^2 各自独立地表示 O, S, C(=O), S(=O), SO₂, C(R⁹)(R¹⁰), Si(R¹¹)(R¹²), N(R¹³), B(R¹⁴), P(R¹⁵)或 P(=O)(R¹⁶),

其中式(a)中的所述基团 R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ 和 R¹⁶ 各自独立地表示氢原子, 卤素原子, 烷基, 烷氧基, 烷基硫基, 烷基氨基, 芳基, 芳氧基, 芳硫基, 芳基氨基, 芳烷基, 芳基烷氧基, 芳烷硫基, 芳烷氨基, 酰基, 酰氧基, 酰胺基, 亚胺基团, 取代的甲硅烷基, 取代的甲硅烷氧基, 取代的甲硅烷硫基, 取代的甲硅烷氨基, 单价的杂环基, 芳基链烯基, 芳炔基或氰基,

其中如果 Y^1 不是 C(R⁹)(R¹⁰)或 Si(R¹¹)(R¹²), 那么 Y^1 和 Y^2 不是相同的

$-Y^3=Y^4-$ 式(c)

其中 Y^3 和 Y^4 各自独立地表示 N, B, P, C(R¹⁷)或 Si(R¹⁸); 式(c)中的基团 R¹⁷ 和 R¹⁸ 各自独立地表示氢原子, 卤素原子, 烷基, 烷氧基, 烷基硫基, 烷基氨基, 芳基, 芳氧基, 芳硫基, 芳基氨基, 芳烷基, 芳基烷氧基, 芳烷硫基, 芳烷氨基, 酰基, 酰氧基, 酰胺基, 亚胺基团, 取代的甲硅烷基, 取代的甲硅烷氧基, 取代的甲硅烷硫基, 取代的甲硅烷氨基, 单价的杂环基, 芳基链烯基, 芳炔基或氰基;

$-Y^5-$ 式(d)

其中 Y^5 表示 O, S, C(=O), S(=O), SO₂, C(R¹⁹)(R²⁰), Si(R²¹)(R²²), N(R²³), B(R²⁴), P(R²⁵)或 P(=O)(R²⁶);

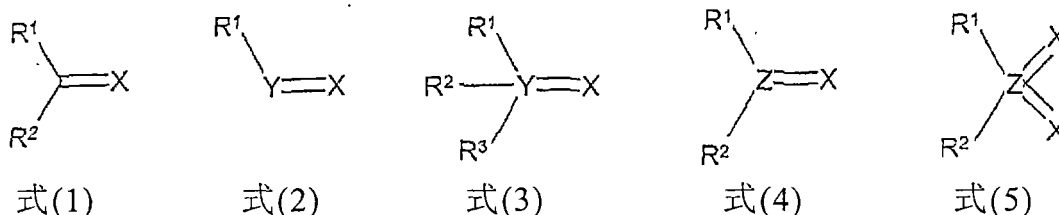
其中式(d)中的所述基团 R⁹, R²⁰, R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵ 和 R²⁶ 各自独立地表示氢原子, 卤素原子, 烷基, 烷氧基, 烷基硫基, 烷基氨基, 芳基, 芳氧基, 芳硫基, 芳基氨基, 芳烷基, 芳基烷氧基, 芳烷硫基, 芳烷氨基, 酰基, 酰氧基, 酰胺基, 亚胺基团, 取代的甲

硅烷基, 取代的甲硅烷氧基, 取代的甲硅烷硫基, 取代的甲硅烷氨基, 单价的杂环基, 芳基链烯基, 芳炔基或氰基;

Z_1 表示 $-CR^{36}=CR^{37}-$ 或 $-C\equiv C-$; R^{36} 和 R^{37} 各自独立地表示氢原子, 烷基, 芳基, 单价的杂环基或氰基; d 表示 0 或 1。

上下文中符号 "=" 代表 Lewis 意义上的双键。

因此如上所述优选的结构单元 $L=X$ 选自式(1)~(5)



其中所用的符号具有下列定义:

X 每次出现时, 相同或不同地为 O, S, Se 或 $N-R^4$, 条件是对于式(4)和(5) X 不能为 S 或 Se;

Y 每次出现时, 相同或不同地为 P, As, Sb 或 Bi;

Z 每次出现时, 相同或不同地为 S, Se 或 Te;

$R^1 \sim R^6$ 具有如上所述相同的定义。

根据本发明的有机半导体优选为无定形的化合物或无定形混合物的形式。

为本发明的目的, 芳香或杂芳香环系表示不一定仅含有芳香的或杂芳香基团的体系, 但是其中多个芳香的或杂芳香基团也可被短的, 非芳香的单元(<10%的除了 H 的原子, 优选<5%的除了 H 的原子)间断, 例如 sp^3 杂化的 C, N 或 O 原子。因此, 例如比如 9,9'-螺二芴, 9,9-二芳基芴, 三芳胺等也应该表示用于这些应用目的的芳环体系。

为这些应用的目的, 有机半导体是低分子量的, 寡聚的, 树枝状的或聚合物的有机或有机金属化合物, 其为固体或层, 具有半导体的

性能,即其中传导带和价带之间的能隙为 $1.0\sim 3.5\text{eV}$ 。此处所用的术语有机半导体或者表示纯的组分或者两种或更多组分的混合物,至少其中之一必须具有半导体的性能。然而就混合物的使用来说,不是对于每个组分都必需具有半导体性能。例如,电子惰性的化合物,比如聚苯乙烯也可以与半导体化合物一起使用。

本发明优选实施方案中,有机半导体为混合物的形式。本发明进一步优选实施方案中,有机半导体为共聚物的形式。

为本发明的目的,三重态发光体用于表示从三重态发光的化合物,即在电致发光中显示出磷光而不是荧光,优选有机金属的三重态发光体。这些化合物原则上可为低分子量,寡聚的,树枝状的或聚合物的。不希望限于具体的理论,所有的含有 Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt 元素的发光化合物被认为是为这些应用目的的三重态发光体。

就根据本发明的有机半导体来说,具有各种的实施方式,其中单元 $L=X$ 或式(1)~(5)的单元和/或三重态发光体或者混合入或者共价键键合到所述聚合物。

本发明的一种实施方式涉及混合物 BLEND1, 包括

(A) $5\sim 99.9\text{wt}\%$ 的至少一种聚合物 POLY1; POLY1 包括 $1\sim 100\text{mol}\%$, 优选 $5\sim 80\text{mol}\%$, 特别优选 $10\sim 50\text{mol}\%$ 的一种或多种重复单元 MONO1, 其中 MONO1 含有至少一种结构单元 $L=X$ 或式(1)~(5)的结构单元,

和另外

(B) $0.1\sim 95\text{wt}\%$, 优选 $0.5\sim 80\text{wt}\%$, 特别优选 $1\sim 50\text{wt}\%$, 特别是 $2\sim 25\text{wt}\%$ 的一种或多种三重态发光体(TRIP1)。

虽然从说明书中明显可知, 此处也应该明确地指出含有结构单元 $L=X$ 或式(1)~(5)的结构单元的重复单元 MONO1, 也可含有超过一种的

这种单元。

在 BLEND1 的实施方式中,三重态发光体(TRIP1)非共价键与聚合物 POLY1 混合。所述重复单元 MONO1 含有共价键键合到聚合物的结构成分 $L=X$ 或式(1)~(5)的单元。原则上此处的键合可发生在任何所需的位置,即这些单元可通过在 $R^1\sim R^3$ 或任选地通过 R^4 , R^5 和/或 R^6 的一种或多种位置结合到式(1)~(5)中。基于连接,然后这些结构单元结合进聚合物的主链或侧链。

本发明另外的实施方式涉及混合物 BLEND2, 包括

(A) 0.5~99wt%的至少一种聚合物 POLY2; POLY2 包括 0.5~100mol%的共价键键合的一种或多种三重态发光体(TRIP2),

和另外

(B) 1~99.5wt%的至少一种含有至少一种结构单元 $L=X$ 或至少一种式(1)~(5)的结构单元的化合物 COMP1, 和其能够在室温下形成玻璃状的层, 优选具有高于 70°C 的玻璃化转变温度。

虽然从 BLEND2 的说明中明显可知, 此处也应该明确地指出含有结构单元 $L=X$ 或式(1)~(5)的结构单元的化合物 COMP1, 也可含有超过一种的这些单元。

此处三重态发光体 TRIP2 可以结合进聚合物 POLY2 的主链和/或侧链。

本发明另外的方面涉及混合物 BLEND3 包括

(A) 0.5~98.9wt%的至少一种聚合物 POLY3;

(B) 1~99wt%的至少一种含有至少一种结构单元 $L=X$ 或至少一种式(1)~(5)的结构单元的化合物 COMP1, 和其能够在室温下形成玻璃状的层, 优选具有高于 70°C 的玻璃化转变温度。

和另外

(C) 0.1~95wt%，优选 0.5~80wt%，特别优选 1~50wt%，特别是 2~25wt%的一种或多种三重态发光体(TRIP1)。

本发明另外的方面涉及混合物 BLEND4 包括

(A) 0.5~99wt%的至少一种聚合物 POLY3；和另外

(B) 1~99.5wt%的化合物 TRIP3；TRIP3 含有共价键键合到一种或多种三重态发光体的至少一种式(1)~(5)的单元或含有 L=X 结构单元，其中至少一个基团 X 为游离形式，即不与金属原子配位；这不排除存在另外的结构单元 L=X 或式(1)~(5)的结构单元，其 X 原子与金属原子配位(例如乙酰丙酮化物配体等)。

本发明进一步涉及聚合物 POLY4，包括

(A) 1~99.9mol%，优选 5~80mol%，特别优选 10~50mol%的含有至少一种结构单元 L=X 的一种或多种重复单元 MONO1，其中符号 L，X，R¹，R²，R³，R⁴，R⁵和 R⁶具有如上所述相同的定义；

和

(B) 0.1~95mol%，优选~50mol%，特别优选 1~25mol%的一种或多种三重态发光体 TRIP2。

三重态发光体在 BLEND1~BLEND4 和 POLY4 中的比例也可明显地低于如上所述的。可以优选低比例的三重态发光体，特别是为产生白色发光，如所述未公布的申请 DE 10343606.5 所述的。

聚合物 POLY1~POLY4 可以为共轭的，部分共轭的，交叉共轭的或非共轭的。

为本发明的目的，共轭聚合物为主链主要地含有 sp² 杂化的(或同时 sp-杂化的)碳原子的聚合物，所述碳原子也可被相应的杂原子取代，和其单元彼此共轭。在最简单的情况下，这表示主链中交替存在双键和单键。主要地表示天然地发生的缺陷(没有另外的辅助)导致的共轭中

断不影响术语共轭聚合物。此外，本发明中共轭的同样地表示芳基胺单元，芳基磷单元和/或某些杂环(即通过 N，O，S 或 P 原子共轭)和/或有机金属络合物比如如 TRIP2 定义的单元(通过金属原子共轭)位于主链。

为本发明的目的，部分共轭的聚合物为或者主链中含有相对长的被非共轭的部分中断的共轭部分的聚合物，或者主链为非共轭的聚合物的侧链中含有相对长的共轭部分的聚合物。

为本发明的目的，交叉共轭的聚合物为两种共轭部分不是彼此共轭的聚合物，但是这些部分各自之一为与第三单元共轭的。这为如果两种共轭部分直接通过酮基团，亚砷基团，砷基团或氧磷基团连接的情况，但是例如也是通过取代的或未取代的链烯基团成对的连接的情况，或也例如通过间位亚苯基连接的两种共轭部分的情况。

作为对比，例如简单的亚烷基链、(硫基)醚桥、酯、酰胺或亚酰胺连接的单元，明确地定义为非共轭部分。

聚合物优选为共轭的，部分共轭的或交叉共轭的。

除单元 MONO1(POLY1 和 POLY4 中)和三重态发光体 TRIP2(POLY2 和 POLY4 中)之外，聚合物 POLY1~POLY4 可含有各种的另外结构成分。例如这些可为能形成聚合物骨架的结构单元或影响电荷-注入或电荷输送性能的结构单元。

这种单元详细记载于例如 WO 03/020790 和未公布的申请 DE 10337346.2.中。其说明书引用作为本发明的一部分。

对于交叉共轭的聚合物 POLY1 和 POLY4 适当的化合物种类为芳

香的聚酮和芳香的聚砜，每个可被取代以得到更好的溶解度。这些种类化合物的综述见 P. A. Stanilandin “Comprehensive Polymer Science”, Ed. G. Allen, Volume5, Chapter29, 483-497, and F. Parodi, *ibid.*, Chapter 33, 561-591 芳香的聚氧化磷同样地是适当的。

如果聚合物 POLY1~POLY4 是非共轭的聚合物，原则上任何所需种类的化合物适合于此目的，只要聚合物作为共混物加工的时候，在溶剂或溶剂混合物中具有足够的溶解度，其中另一共混物成分也是可溶的，以致所有组分可共同地从溶液处理。

含有共价键键合的单元 $L=X$ 或式(1)~(5)单元的非共轭聚合物 POLY1 和 POLY4 的例子是聚羧酸广义衍生物，比如主链聚酯，侧链聚酯，聚(羟基乙酸)，聚(乳酸)，聚((-己内酯)，聚丙烯酸酯，聚(羟基苯甲酸)，聚(对苯二甲酸亚烷基酯)，聚酸酐，聚酰胺，聚((-己内酰胺)，多肽，聚芳酰胺，聚苯甲酰胺，聚酰亚胺，聚(酰胺-亚酰胺)，聚(酯-亚酰胺)，聚(醚-亚酰胺)等。和例如聚碳酸酯，聚(酯-共-碳酸酯)，聚(异氰脲酸酯)，聚氨酯或聚酯-聚氨酯。优选具有键合到所述羰基的至少一种芳基的聚合物，特别优选两种芳基。可以提及的主链聚酯的例子是，例如聚(对苯二甲酸酯)。此处可以提及的侧链聚酯的例子是，例如聚(丙烯酸酯)，特别是聚(苯基丙烯酸酯)，聚(氰基丙烯酸酯)，聚(乙烯基酯)或聚(醋酸乙烯酯)。另外含有共价键键合的单元 $L=X$ 的非共轭聚合物是，例如侧链聚磷的氧化物，聚醚酮(PEK)，聚醚砜，聚磺酰胺，聚磺酰亚胺等。此外，例如取代的或未取代的聚(乙烯基酮)是适当的，优选芳香的聚乙烯基酮，或取代的或未取代的聚(乙烯基苯甲酮)或其他的类似聚苯乙烯酮，比如聚(4-苯甲酰基(-甲基苯乙烯))。Polycarbazenes，比如聚脲或聚异脲也是适当的。

既不含有单元 $L=X$ 也不含有共价键键合的三重态发光体的非共轭聚合物 POLY3 适当的例子是例如，由聚乙烯或聚苯乙烯广义衍生的聚合物，和电子活性的非共轭聚合物，比如 PVK(聚乙烯吡唑)或其衍生物。

聚合物 POLY1, POLY2 和 POLY3 可为均聚物, 即它们仅含有一种单一的单体结构, 但是通常是共聚物。聚合物 POLY4 总是共聚物。共聚物可具有随机的, 交替或嵌段状结构或者可选择地具有多个这种交替结构。聚合物同样地可具有直链的或树枝状结构。使用多种不同的结构成分能够调节性能, 比如溶解度, 固相形态等。

通过一种或多种单体的聚合制备聚合物 POLY1~POLY4。特别是对于共轭的或交叉共轭的聚合物的合成, 本发明中一些导致 C-C 连接 (SUZUKI 偶联, YAMAMOTO 偶联, STILLE 偶联) 或 C-N 连接 (HARTWIG-BUCHWALD 偶联) 的类型已经成功地得到证明。其中通过这些方法可进行聚合的方法和聚合物与反应介质分离并纯化的方法记载于, 例如 WO 03/048225 和 WO 04/022626。

部分共轭的或非共轭聚合物的合成也可以通过这些方法通过用相应的单体进行, 其不是完全共轭的。然而, 对于部分共轭的或非共轭聚合物, 如高分子化学通常熟悉的其他的合成方法也是适当的, 比如, 缩聚, 其产生例如酯或酰胺连接, 或阳离子的, 阴离子的或自由基的聚合, 其例如通过链烯的反应进行, 得到在侧链含有键合的发色团的广义的聚乙烯衍生物。

以下适用于式(1)~(5)的优选结构单元:

X 代表 O, S 或 N-R⁴;

Y 代表 P 或 As;

Z 代表 S 或 Se;

R¹~R⁶ 如上定义, 其中式(1)~(5)的各个结构单元上的取代基 R¹~R³ 至少之一表示具有 1~40 个 C 原子的芳香或杂芳香环系, 其可为被一种或多种取代基 R⁴ 取代或未取代的。

以下适用于式(1)~(5)的特别优选的结构:

X 代表 O 或 N-R⁴; X 十分特别优选代表 O;

Y 代表 P;

Z 代表 S;

R¹~R⁶如上定义, 其中式(1)~(5)的各个结构单元上所有的取代基 R¹~R³所有的表示具有 1~40 个 C 原子的芳香或杂芳香环系, 其可为被一种或多种取代基 R⁴取代或未取代的。

取代基 R¹~R³ 十分特别优选含有芳香或杂芳香环系, 其中至少一种联苯状结构直接地键合到式(1)~(5)的单元, 其中例如茱或螺二茱也意欲视为这种结构。

已经证明是式(1)~(5)的优选结构单元的结构单元是基团 R¹~R³ 不是平面结构的那些基团。这特别是以下的情况, 如果至少取代基 R¹~R³ 之一含有 sp³ 杂化的碳原子(或相应地硅, 锆, 氮等), 其因此具有约四面体的(或就氮来说锥形的)几何形状。

因此优选结构单元是式(1)~式(5)的单元, 其中取代基 R¹~R³ 至少之一含有至少一种 sp³ 杂化的碳原子。

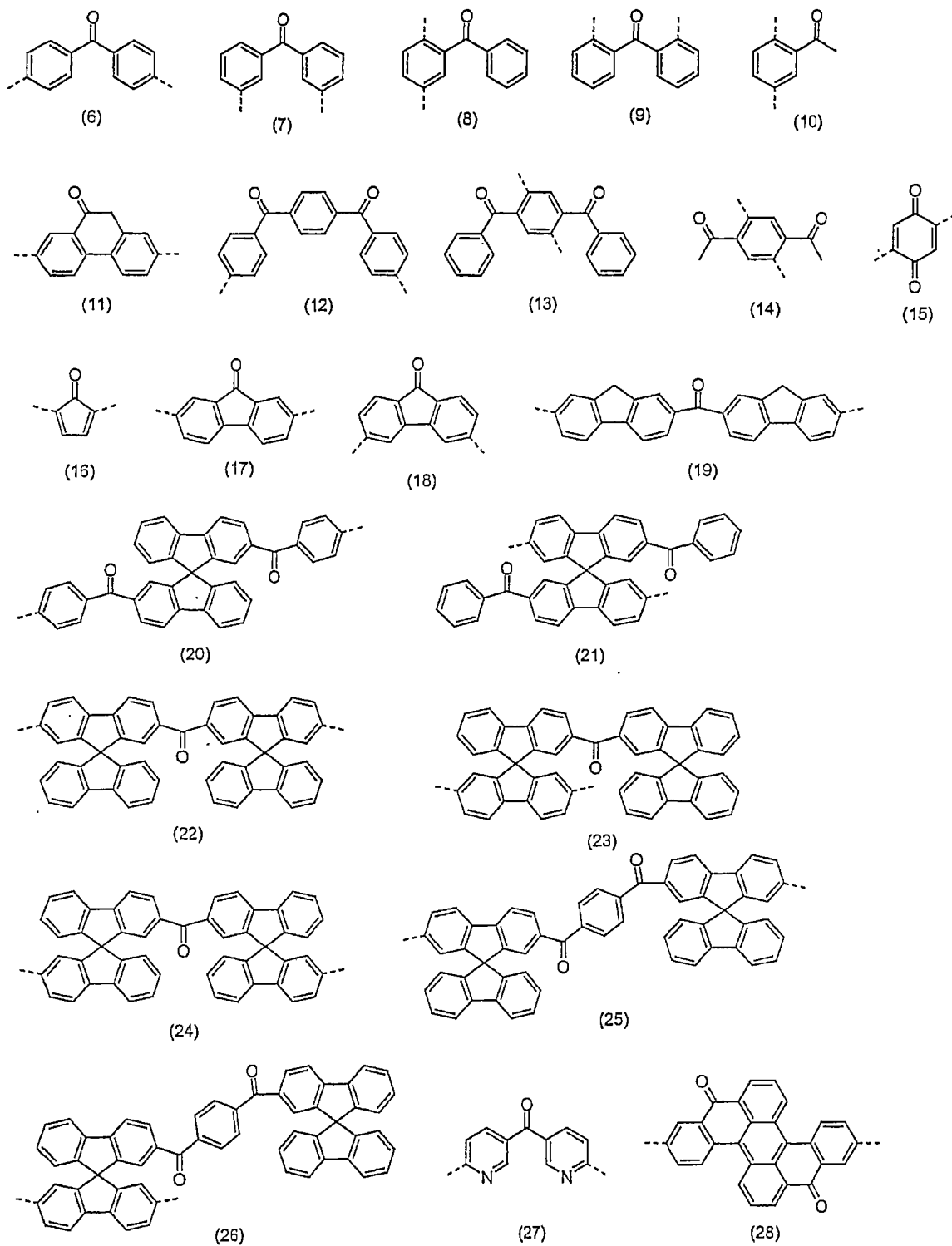
为实现与平面的更明显的不同, 优选 sp³ 杂化的碳原子是仲, 叔或季的碳原子, 特别优选叔或季碳原子, 十分特别优选季碳原子。仲, 叔或季碳原子表示分别地具有两个, 三个或四个非氢取代基的碳原子。

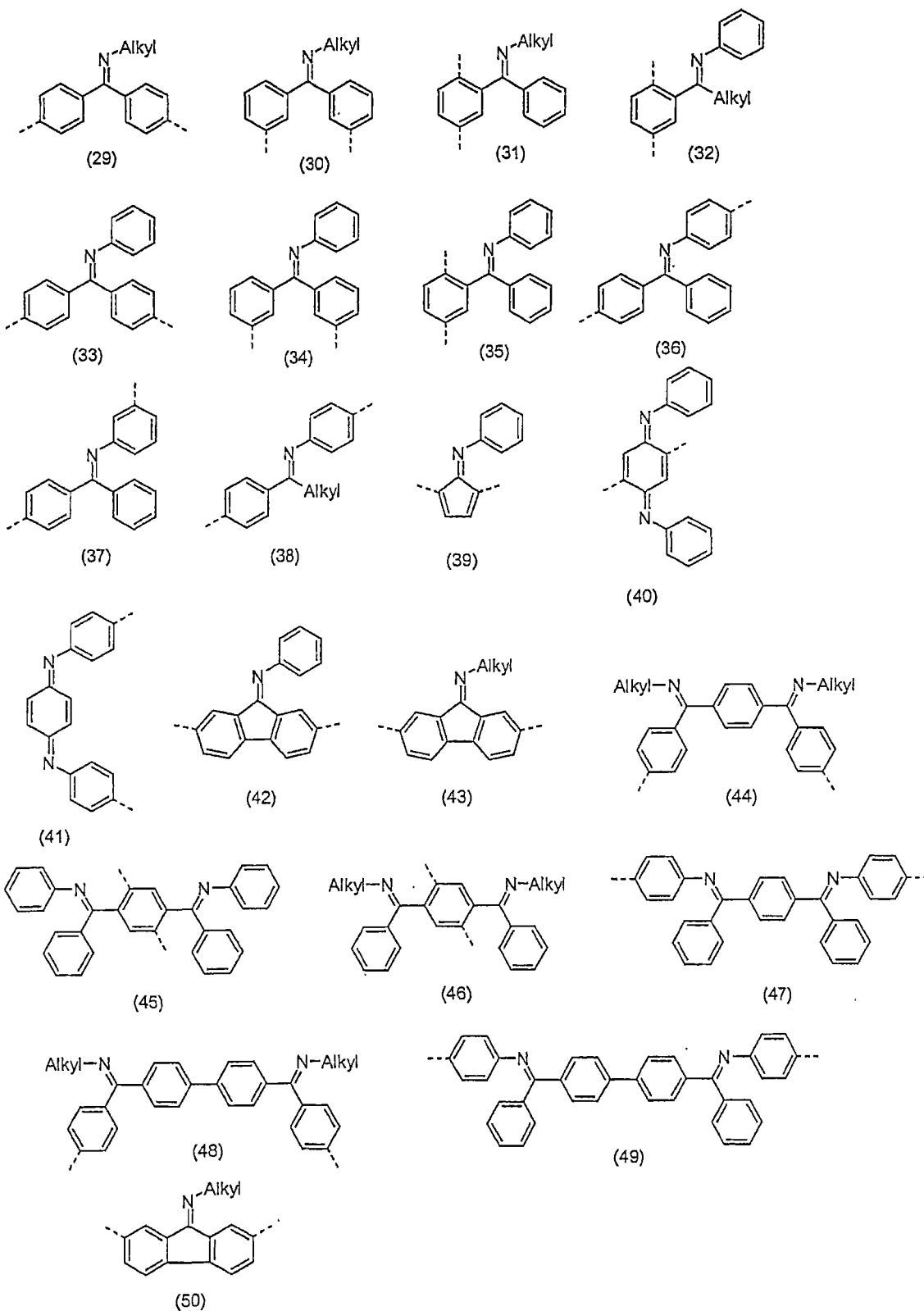
特别优选式(1)~式(5)的结构单元, 其在基团 R¹~R³ 至少之一中包括 9,9'-螺二茱衍生物, 9,9-双取代的茱衍生物, 6,6-和/或 12,12-双或四取代的茱并茱衍生物, 三蝶烯衍生物(优选通过 9 和/或 10 位连接)或四芳基甲烷衍生物。十分特别优选在基团 R¹~R³ 至少之一中包括 9,9'-螺二茱衍生物的式(1)~(5)的结构单元。

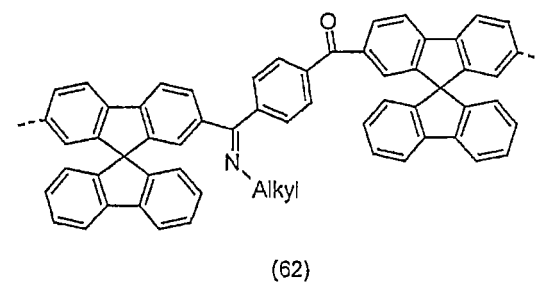
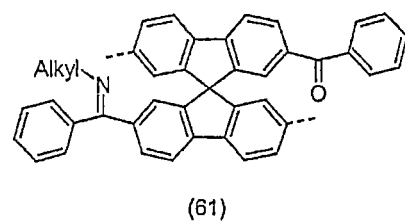
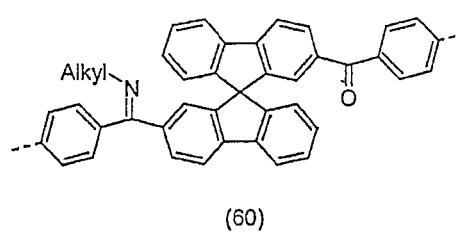
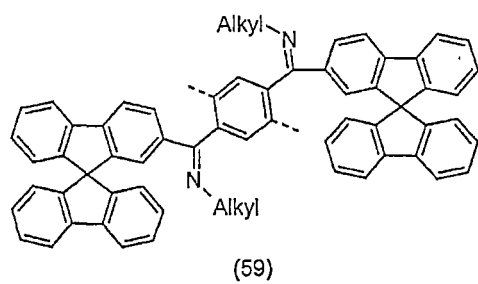
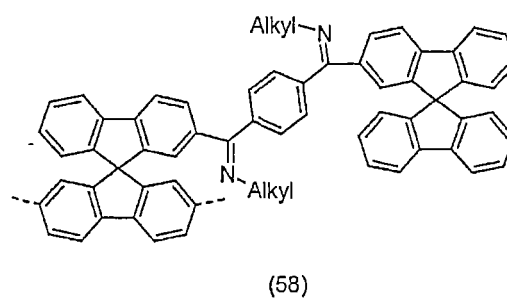
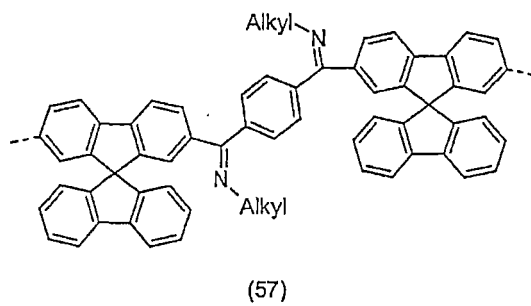
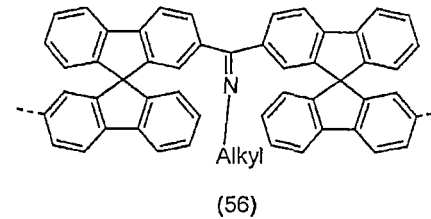
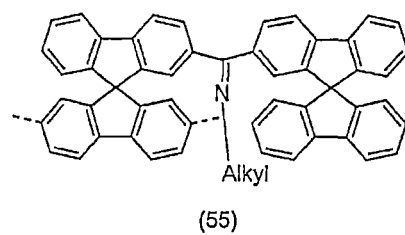
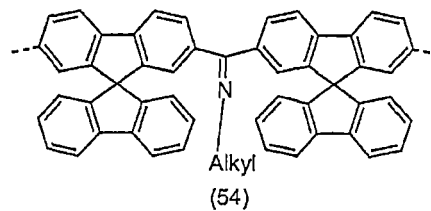
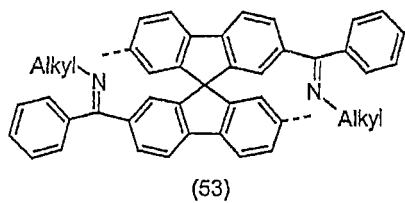
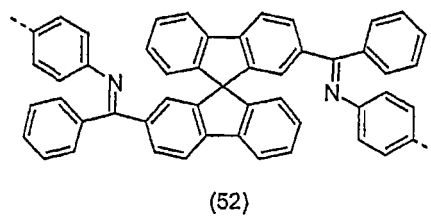
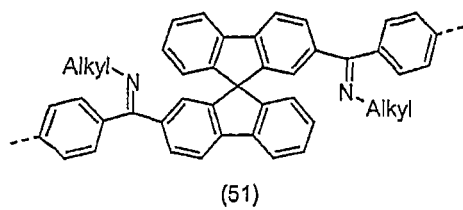
包括 9,9'-螺二茱衍生物的聚合物同时和式(1)~(5)的一个或多个结

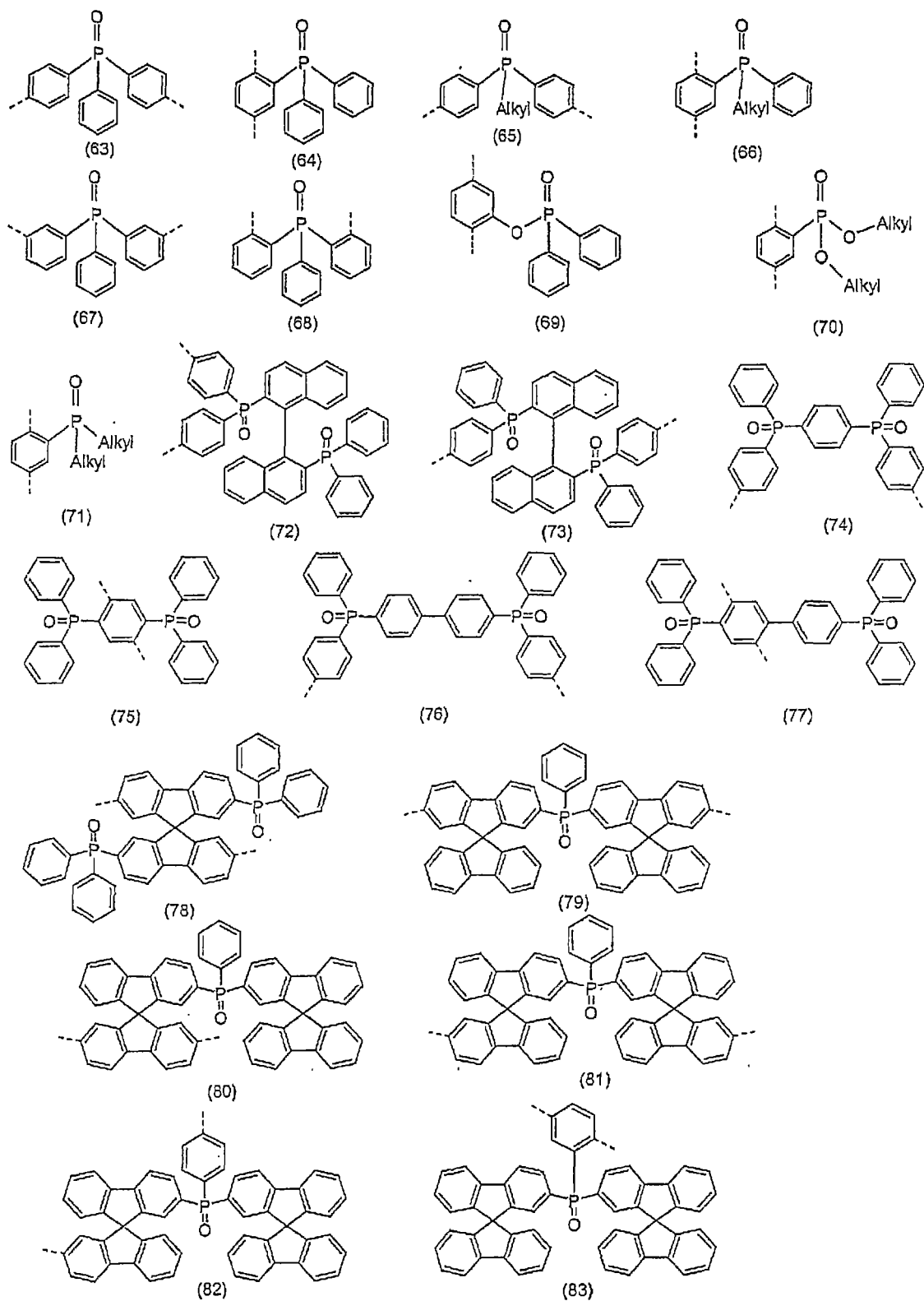
构单元是新颖的因此同样地为本发明的主题。

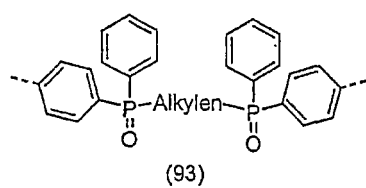
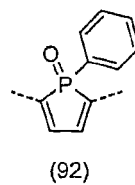
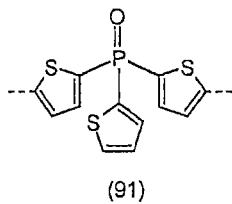
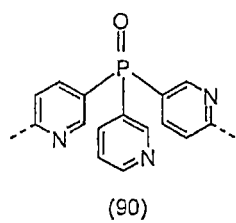
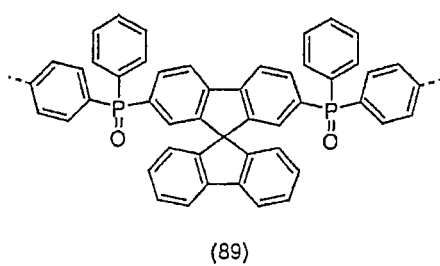
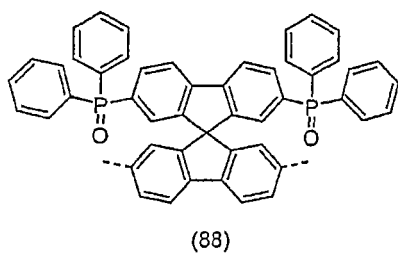
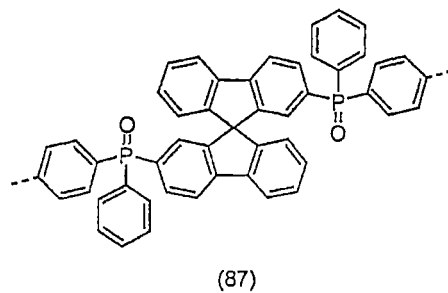
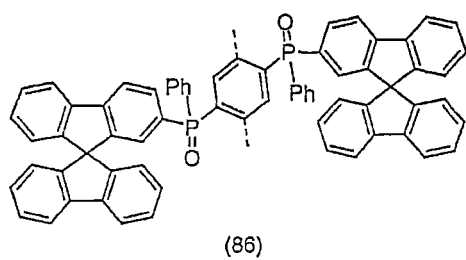
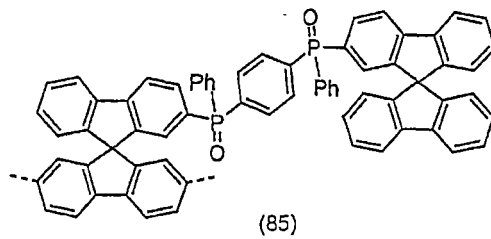
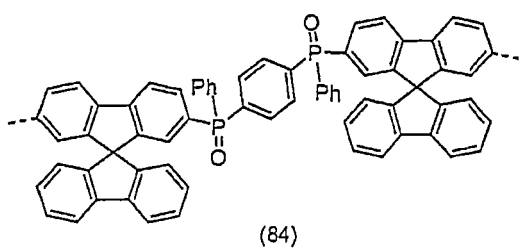
包括式(1)~(5)的结构单元的重复单元 MONO1 或化合物 COMP1 特别优选的例子为式(6)~(148)所示的取代的或未取代的结构,其中破折号单键表示聚合物(MONO1)中可能的连接或分子外延(COMP1)的连接; Ph 代表取代的或未取代的苯基, 和烷基代表直链, 支链或环状的烷基链, 其可为取代的或未取代的和其中一种或多种 H 原子可以被氟取代。式(6)~(148)的这些结构成分也优选为化合物 TRIP3 的成分, 其表示三重态发光体和式(1)~(5)的单元的结合。为更清晰起见, 可能的取代基 R^4 通常没有显示:

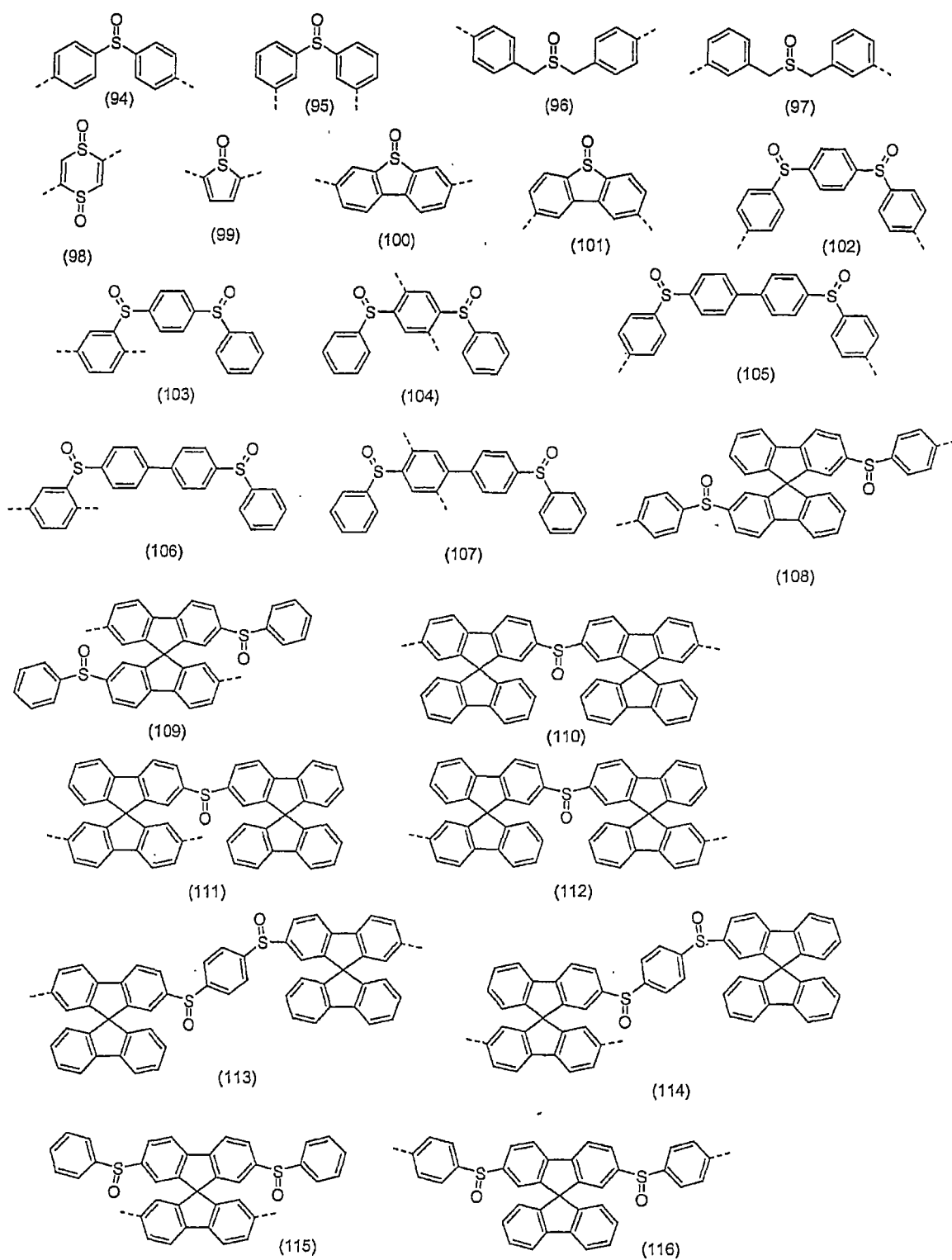


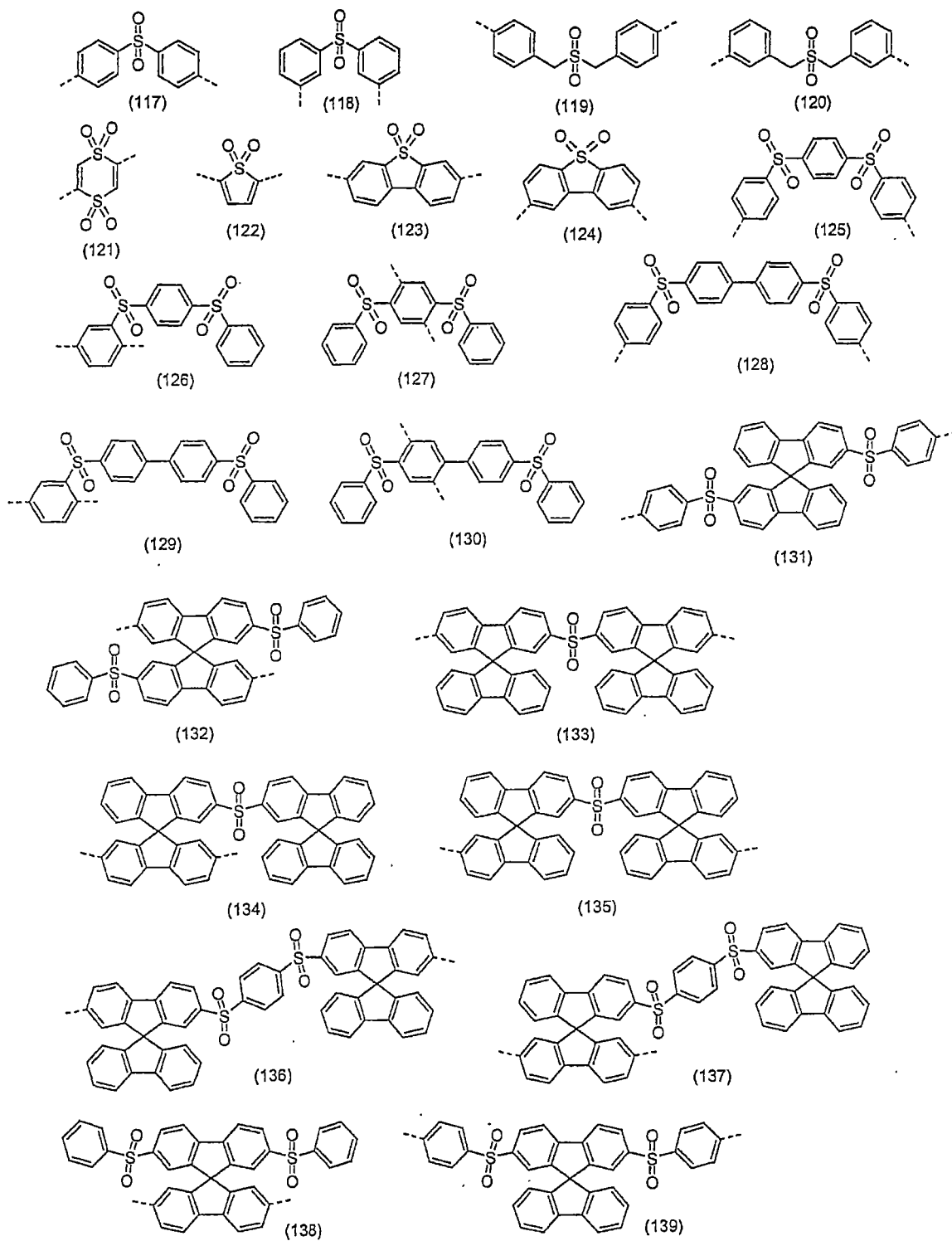


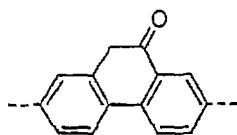




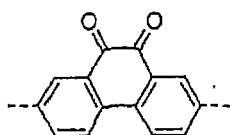




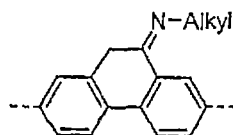




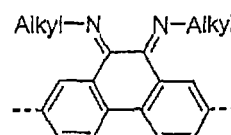
式(140)



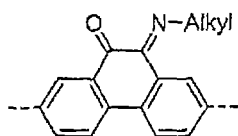
式 (141)



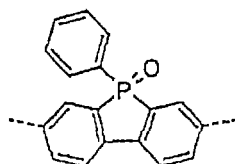
式 (142)



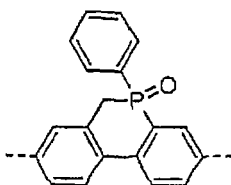
式(143)



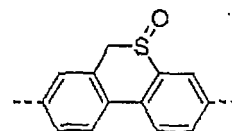
式(144)



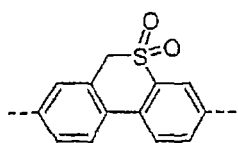
式 (145)



式(146)



式(147)



式(148)

虽然说明书中是明显的，应该再次明确地指出，本发明中式(6)~(148)的结构单元也可不对称地取代的，即单元上可以存在不同的取代基 R^4 ，或它们也可键合在不同的位置。

重复单元 MONO1 为 POLY1 和 POLY4 的共价成分。已经发现本发明中这些重复单元的比例为 5~100mol% 时(基于聚合物中所有的重复单元)得到好的结果。对于 POLY1 优选重复单元 MONO1 的比例为 5~100mol%。特别优选重复单元 MONO1 的比例为 10~80mol%，十分特别优选重复单元 MONO1 的比例为 10~50mol%。

化合物 COMP1 为 BLEND2 和 BLEND3 的混合物成分。已经发现本发明中混合物中这些化合物的比例为 5~99wt% 时得到好的结果。因此对于 BLEND2 和 BLEND3 优选化合物 COMP1 的比例为 5~99wt%。特别优选 COMP1 的比例为 10~80wt%，十分特别优选 COMP1 的比例为 10~50wt%。

另外的优选实施方案为混合物 BLEND5，其通过混合化合物

COMP1 入 BLEND1 形成, 使得本发明中结构单元 L=X 或式(1)~(5)的单元共价键键合到并混入聚合物。本发明中已经发现 5~99mol%的这些式的结构单元得到好的结果, 无论这些单元是否共价键键合到或混入聚合物。因此本发明中优选结构单元 L=X 或式(1)~(5)的单元的总比例为 5~99mol%。特别优选结构单元 L=X 或式(1)~(5)的单元的总比例为 10~80mol%, 十分特别优选式(1)~(5)的结构单元总比例为 10~50mol%。

另外的优选实施方案为混合物 BLEND6, 其通过混合化合物 COMP1 入 BLEND4 形成, 使得本发明中结构单元 L=X 或式(1)~(5)的单元共价键键合到并混入三重态发光体。本发明中还已经发现总比例为 5~99mol%的这些结构单元得到好的结果, 无论这些单元是否共价键键合到或混入三重态发光体。因此本发明中优选结构单元 L=X 或式(1)~(5)的单元的总比例为 5~99mol%。特别优选结构单元 L=X 或式(1)~(5)的单元的总比例为 10~80mol%, 十分特别优选结构单元 L=X 或式(1)~(5)的单元总比例为 10~50mol%。

另外的优选实施方案为混合物 BLEND7, 其通过混合化合物 COMP1 和/或三重态发光体 TRIP1 入 POLY4 形成。

三重态发光体 TRIP1 混合入 BLEND1 和 BLEND3, 或三重态发光体 TRIP2 共聚合入 POLY2(=BLEND2), 或混合入 BLEND4 的三重态发光体可选自任何所需的能在室温下从三重态发光的有机的, 有机金属的或无机的物质, 即显示出磷光而不是荧光: 这些首先特别是包括重原子的化合物, 即元素周期表中原子序数大于 36 的原子。特别适合于此目的的化合物包括满足以上条件的 d 和 f 过渡金属。本发明中特别优选包括 8 到 10 族元素的结构单元(即 Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt)。特别优选基于三-邻-金属化的金属络合物。

三重态发光体 TRIP1 和 TRIP3 可为低分子量的, 寡聚的, 树枝状

的或聚合的化合物。因为它们有时作为混合物成分(BLEND1, BLEND3 或 BLEND4)处理,为可能从溶液处理,必须在适当的溶剂(例如甲苯,二甲苯,茴香醚,THF,甲基茴香醚,甲基萘或这些溶剂的混合物)中具有足够的溶解度。本发明中适当的低分子量结构单元为各种络合物,例如记载在申请说明书 WO 02/068435, WO 02/081488, EP 1239526 和 WO 04/026886 中。特别是,记载于 WO 02/068435 的卤化的络合物也适合作为 TRIP3 的原料化合物,因为卤素官能团易于络合物与式(1)~(5)的结构单元的衍生。对于 TRIP1 和 TRIP3 适合的树枝状结构为例如 WO 99/21935, WO 01/059030 和 WO 02/066552 中记载的络合物。

三重态发光体 TRIP2 共价键结合入 POLY2(BLEND2)的聚合体链。为有利于 TRIP2 结合入 POLY2, TRIP2.上必须存在可聚合的官能团。可用作聚合反应(例如根据 Suzuki 或根据 Yamamoto)单体的相应溴化的络合物的例子,记载于 WO 02/068435 和未公布的申请 DE 10350606.3。

通过混合三重态发光体 TRIP1 与聚合物 POLY1 得到根据本发明的混合物 BLEND1。

通过包括结构单元 L=X 或式(1)~(5)结构单元的化合物 COMP1 与聚合物 POLY2 的混合得到根据本发明的混合物 BLEND2。

通过包括结构单元 L=X 或式(1)~(5)结构单元的化合物 COMP1 和三重态发光体 TRIP1 与聚合物 POLY3 的混合得到根据本发明的混合物 BLEND3。

通过混合单元 TRIP3 与聚合物 POLY3 得到根据本发明的混合物 BLEND4。

也优选混合另外共轭的,部分共轭的,交叉共轭的或非共轭的聚合物,低聚物,树枝状或另外的低分子量化合物入 BLEND1~BLEND7。

加入另外的组分证明适合于一些应用：例如加入电子活性的物质能够调节相应共混物的空穴或电子注入，空穴或电子传输或电荷平衡。加入的组分也可使单态-三重态转移更容易。无论如何，加入电子惰性的化合物也可依次有助于例如，控制溶液的粘度或形成膜的形态。本发明同样涉及以这种方法得到的共混物。

如下制备 BLEND1~BLEND7：以适合的混合比结合共混物的单独的成分并溶于适合的溶剂。适合的溶剂为例如，甲苯，苯甲醚，二甲苯，甲基茴香醚，甲基萘，氯苯，环醚(例如二氧六环，THF，甲基二氧六环)，酰胺(例如 NMP，DMF)或这些溶剂的混合物。可选择地，共混物的成分也可分别地溶解。这种情况下，通过以适合的混合比合并单独的溶液得到共混物的溶液。此处的溶解方法优选在惰性气氛和任选地在高温下进行。共混物通常不作为固体隔离(通过再沉淀)，而是直接地从溶液进一步处理；然而，本发明也涉及已经再一次沉淀的共混物。

单独组分的适合的比为，例如包括总共 1~99.5mol%，优选 5~99mol%，特别优选 10~80mol%，特别是 10~50mol%的单元 L=X 或式(1)~(5)的单元(在 POLY1 或 COMP1 中的 MONO1)和 0.1~95mol%，优选 0.5~80mol%，特别优选 1~50mol%，特别是 2~25mol%的 TRIP1，TRIP2 和 TRIP3 的混合物，其中所述数据基于存在的所有单元(聚合物中的共混物组分或重复单元)。这与成分是否共价键键合到或混入聚合物无关。

根据本发明的有机半导体，即根据本发明的混合物 BLEND1~BLEND7 和聚合物 POLY4，与上述现有技术相比具有以下的人人意料之优点：

- 有机溶剂中的溶解度通常比现有技术的聚合物和混合物的溶解度大。例如相对于作为最接近现有技术提及的桥连的咔唑单元，更好的溶解度具有优点，因为现有技术中低的溶解度往往决定咔唑的最大

比例,但是有时希望较高的咔唑比例以进一步改进器件的性能。

- 作为共混物成分也作为单体的式(1)~(5)的单元的化学品可得到性不是问题。有时,这些共混物成分和单体也可商业得到。相对于例如桥连的咔唑单元(DE 10328627.6),其中合成和纯化相当更复杂,这是决定性的优点。

- 根据本发明的混合物和聚合物与现有技术的混合物和聚合物相比较,显示出较高的氧稳定性。这简化这些化合物和混合物的制备以及它们的处理,这表示相当的实用优点。

- 和根据现有技术的聚合物和混合物相比,根据本发明的有机半导体中三重态发光体的发光效率更好。

- 与根据现有技术的器件相比较,根据本发明的器件的寿命更长。

根据本发明的有机半导体,即混合物 BLEND1~BLEND7 或聚合物 POLY4,可被用于 PLEDs,特别是作为电致发光的材料(发光材料)。PLEDs 通常使用常规工艺构造,其相应地调整以适应于单独的情况。这类方法已经详细记载于例如 WO 04/037887。

因此本发明涉及使用根据本发明的有机半导体,即根据本发明的混合物 BLEND1~BLEND7 或根据本发明的聚合物 POLY4,在 PLED 中作为场致发光材料。

因此本发明同样地涉及具有一种或多种层的 PLED,其中这些层的至少一种包括根据本发明的一种或多种有机半导体,即根据本发明的一种或多种混合物 BLEND1~BLEND7 或根据本发明的聚合物 POLY4。

本发明正文及其后实施例涉及根据本发明的有机半导体,即根据本发明的混合物 BLEND1~BLEND7 或聚合物 POLY4 在 PLEDs 和相应显示器中的用途。尽管有说明书的限制,本领域技术人员不用创造性步骤能容易地使用根据本发明的聚合物或共混物,以进一步用于其他的电子器件,例如有机太阳能电池(O-SCs),非线性的光学或有机激光

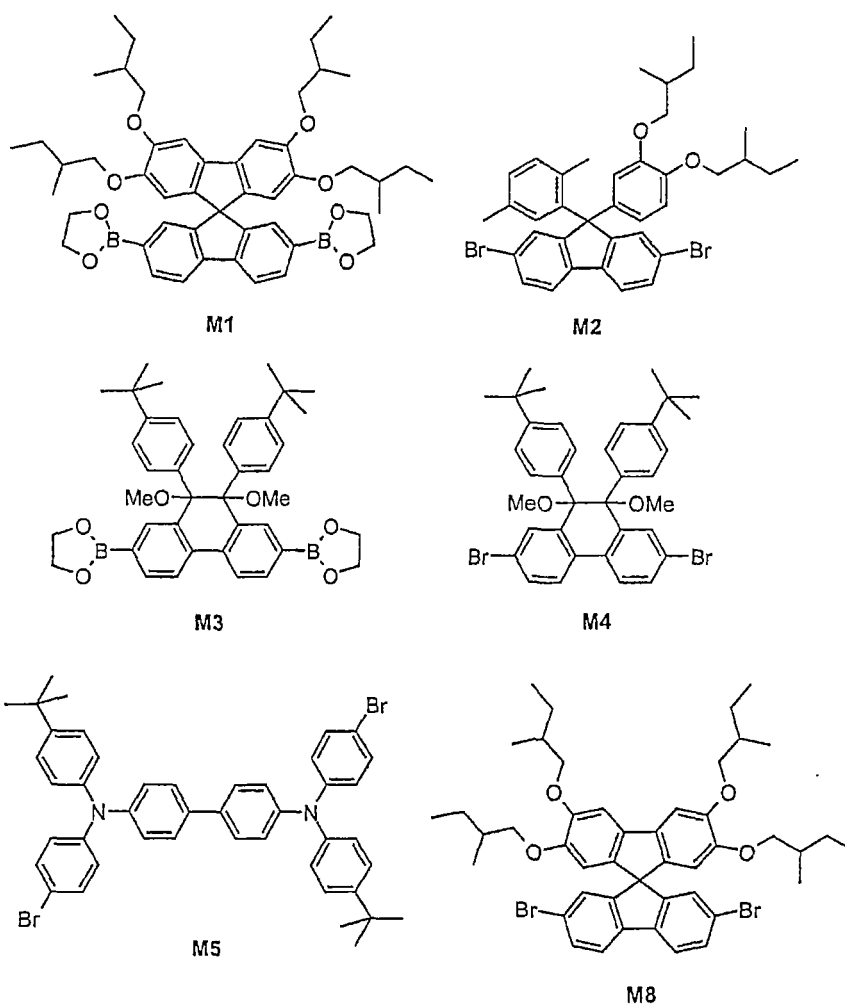
二极管(O-lasers), 提及的仅是少许应用。本发明也涉及这些。

通过以下实施例更详细地解释本发明, 但不希望限制于此。

实施例

实施例 1: 用于聚合物的共聚单体的合成

用于共轭聚合物的共聚单体的合成详细记载于 WO 02/077060 和其所引参考文献, 和未公布的申请 DE 10337346.2。为清楚起见, 再次显示以下所用的单体 M1~M5 和 M8:



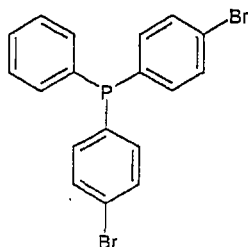
实施例 2: 4,4'-二溴苯甲酮(式(1)的单体 M6)

4,4'-二溴苯甲酮得自 Fluka, 纯度 98%, 乙醇重结晶进一步纯化到

纯度 99.7%(根据 HPLC)。

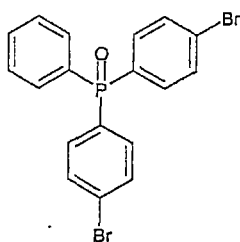
实施例 3：二(4-溴苯基)苯氧化膦(式(3)的单体 M7)的合成

a)二(4-溴苯基)苯膦的合成



在具有内部温度计，搅拌棒，氩保护气氛和 2 滴液漏斗并冷却到 70°C 的干燥的 1000ml 四颈烧瓶中，将 33.9g(144mmol)的二溴苯溶于 300ml 的干燥的 THF。30 分钟滴加 90ml(144mmol)的正丁基锂(1.6M 己烷中)，在该温度进一步搅拌混合物 1h。然后在该温度滴加在 60ml 干燥的 THF 中的 12.9g(9.75ml, 72mmol)的二溴苯基膦。混合物冷却到室温过夜。加入 20ml 甲醇，蒸干母料。残渣置于二氯甲烷，过滤，减压除去溶剂。化合物不用进一步纯化用于以下的反应。

b)二(4-溴苯基)苯氧化膦(单体 M7)的合成

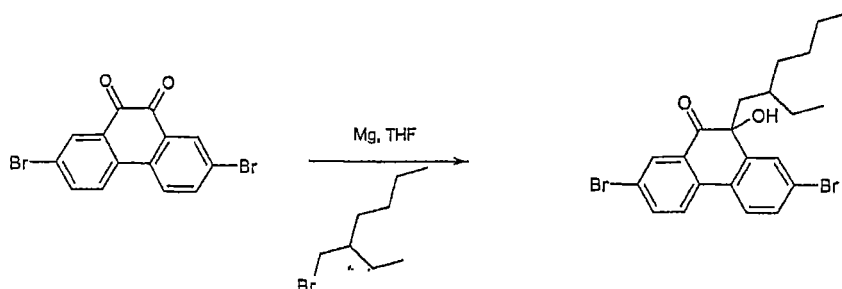


在具有内部温度计，机械搅拌器，回流冷凝器和滴液漏斗并冷却到内部温度为 5°C 的 500ml 四颈烧瓶中，将 10.05g(24mmol)的二(4-溴苯基)苯膦溶于 200ml 的乙酸乙酯。在 30 分钟期间滴加 2.25ml(26.4mmol)的 H₂O₂(35%)在 17.5ml 水中的溶液，另外在室温下搅拌混合物 12h。随后加入 25ml 饱和亚硫酸钠溶液，分离有机相，用饱和亚硫酸钠溶液洗两次，硫酸钠干燥。减压除去溶剂。首先通过在二氧化硅上的柱色谱法，开始使用己烷：乙酸乙酯 2:1 到己烷：乙酸乙酯 1:1，进行纯化。通过从庚烷/甲苯重结晶进行进一步的纯化，得到 6.5g 的产品，纯度 99.7%(根据 HPLC)。¹H-NMR(500MHz, CDCl₃):

[ppm]7.46–7.66(m)。 ^{31}P -NMR(CDCl_3): [ppm]28.40。

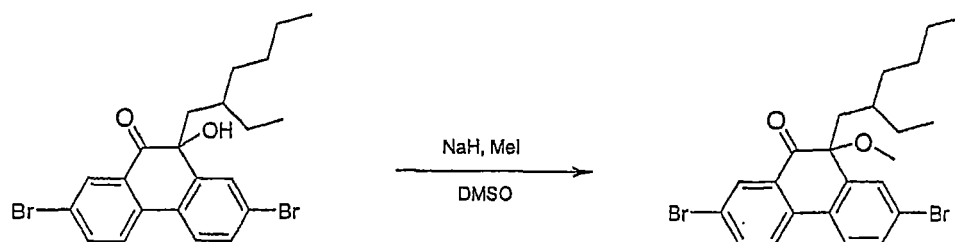
实施例 4: 2,7-二溴-9-酮-10-(2-乙基己基)-10-甲氧基二氢菲(式(1)的单体 M9)的合成

a) 2,7-二溴-9-酮-10-(2-乙基己基)-10-羟基二氢菲的合成



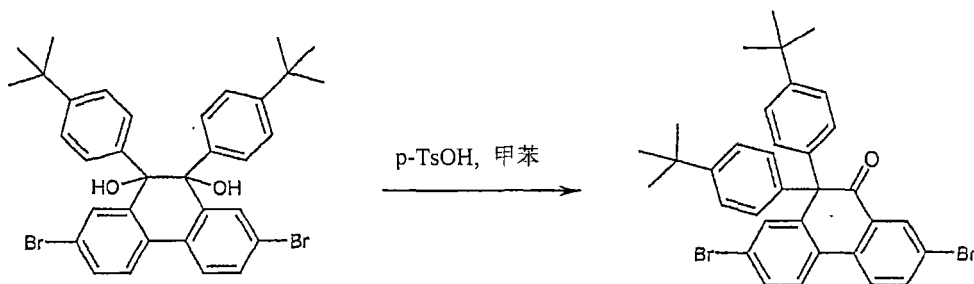
4.6g(185mmol)的镁被引入具有回流冷凝器，机械搅拌器，内部温度计，氩保护气氛和滴液漏斗的 500ml 四颈烧瓶。通过加热干燥装置，加入少量碘，然后滴加在 175ml 纯的 THF 中的 37.6ml(185mmol)乙基己基溴化物。加热混合物回流直到消耗掉镁。冷却到室温之后，Grignard 溶液转移入滴液漏斗。在具有机械搅拌器，内部温度计，回流冷凝器，滴液漏斗和氩保护气氛的 1000ml 四颈烧瓶中，在 0°C 的 300ml THF 中悬浮 45g(123mmol)的二溴菲醌。以使得内部温度不超过 25°C 的速率，将 Grignard 溶液滴加到该悬浮体。随后在室温下搅拌混合物过夜。200ml 饱和的 NH_4Cl 溶液被加入母料。加入乙酸乙酯，用饱和 NaCl 溶液萃取混合物两次， Na_2SO_4 干燥，除去溶剂。残渣在 250ml 己烷中沸腾，滤出绿色固体，结晶出产品。产率 39.3g(理论的 67%)。 ^1H -NMR(CDCl_3): [ppm]=8.03(m, 1H), 7.91(m, 1H), 7.78(m, 2H), 7.62(m, 1H), 7.52(m, 1H), 3.91(s, 可与 D_2O 交换, 1H), 1.72(m, 2H), 1.33(m, 1H), 1.10(m, 8H), 0.81(m, 3H), 0.65(m, 3H)。

b) 2,7-二溴-9-酮-10-(2-乙基己基)-10-甲氧基二氢菲(单体 M9)的合成



30mlDMSO 中的 3.3g(81.5mmol)的 NaH(矿物油中 60%的分散体)被引入具有机械搅拌器, 冷凝器, 温度计和滴液漏斗的 500ml 四颈烧瓶,其已经通过加热干燥。慢慢地滴加 60mlDMSO 中的 21.6g(54.3mmol)的 2,7-二溴-9-酮-10-(2-乙基己基)-10-羟基二氢菲,在室温下搅拌混合物 30 分钟。然后用冰冷却在 1h 期间滴加 5.1ml(81.5mmol)的甲基碘。在室温下搅拌混合物 2 天, 然后冷却到 5°C, 滴加 90ml 半浓度 NH_4OH , 滴加 100ml 甲醇,冰浴中搅拌混合物 30 分钟,抽吸滤出产品,用 MeOH 洗,在 60°C 的真空干燥柜中干燥。粗产品用甲醇重结晶数次。总产量是 17.3g(理论的 65%), 纯度>99.8%。 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: [ppm]=8.16(d, $^4J_{\text{HH}}=2.3\text{Hz}$, 1H), 7.78(m, 4H), 7.56(dd, $^3J_{\text{HH}}=8.7\text{Hz}$, $^4J_{\text{HH}}=2.3\text{Hz}$, 2H), 3.17(s, 3H), 1.71(m, 2H), 1.26(m, 1H), 1.06(m, 8H), 0.77(m, 3H), 0.59(m, 3H)。

实施例 5: 2,7-二溴-9-酮-10, 10-二(4-叔丁苯基)二氢菲(式(1)的单体 M10)的合成

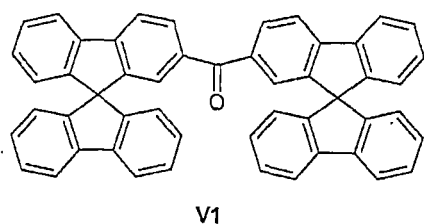


在具有磁性搅拌器和脱水器的 250ml 圆底烧瓶中, 将 200mg 的对甲苯磺酸和 10g(15.8mmol)的 2,7-二溴-9,10-二(4-叔丁苯基)-9,10-二羟基二氢菲悬浮在 80ml 甲苯中, 其中所述脱水器具有冷凝器并在脱水器上沸腾 3 h。。抽吸滤出沉淀物, 用甲醇洗, 从甲苯重结晶两次, 减压干燥。产量是 6.3g(理论的 65%), 纯度>99.9%。 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$:

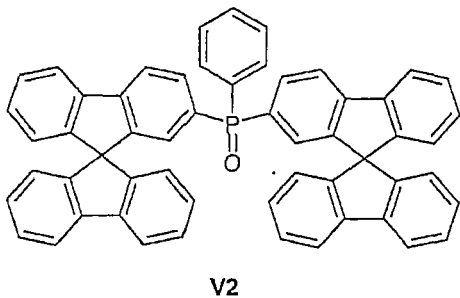
[ppm]=8.06(d, $^4J_{\text{HH}}=2.0\text{Hz}$, 1H), 7.80(d, $^3J_{\text{HH}}=8.7\text{Hz}$, 1H), 7.73(d, $^3J_{\text{HH}}=8.7\text{Hz}$, 1H), 7.68(dd, $^3J_{\text{HH}}=8.4\text{Hz}$, $^4J_{\text{HH}}=2.0\text{Hz}$, 1H), 7.55(dd, $^3J_{\text{HH}}=8.3\text{Hz}$, $^4J_{\text{HH}}=2.0\text{Hz}$, 1H), 7.26(m, 4H), 6.91(d, $^4J_{\text{HH}}=2.0\text{Hz}$, 1H), 6.83(m, 4H), 1.26(s, 18H)。

实施例 6: 共混物成分 V1 和 V2(式(1)的 COMP1))

作为共混物成分 V1, 使用下列酮的例子, 其合成已经记载于 DE 10317556.3:

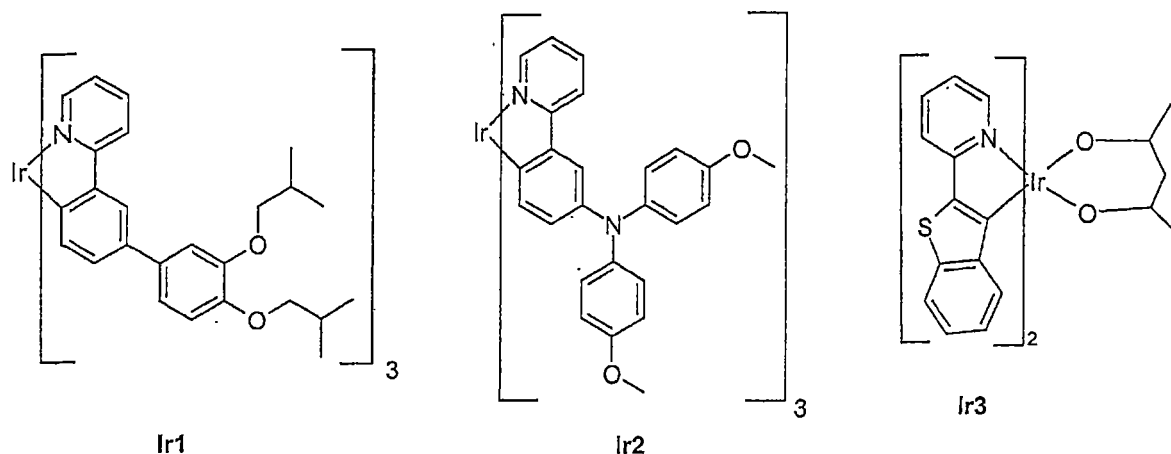


作为共混物成分 V2, 使用下列氧磷的例子, 其合成已经记载于 DE 10330761.3:



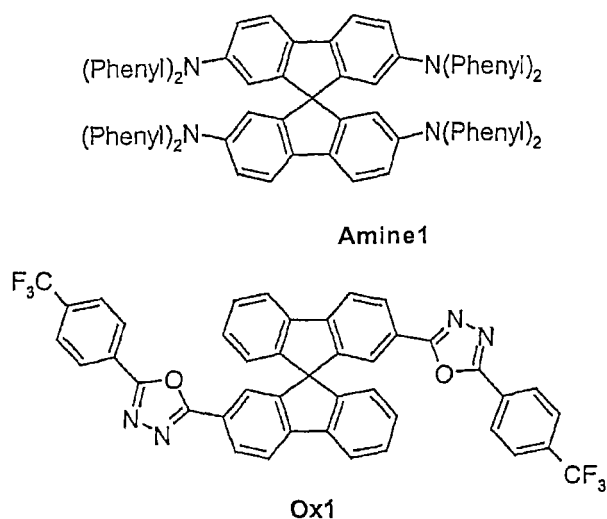
实施例 7: 用于共混物的结构单元 TRIP1

此处举例来说的所用的化合物 TRIP1 是三(苯基吡啶基)铱(III)。该化合物的合成已经记载于 WO 02/081488 和 WO 04/026886。为清楚起见, 所用的铱络合物此处又表明如下:



实施例 8：另外的共混物成分

对于另外的共混物成分，使用螺三芳胺衍生物 Amine1 和螺氧代二唑衍生物 Ox1，其结构显示如下：



实施例 9：共轭聚合物 POLY3 的合成

不包含式(1)~(5)的单元和不包含化合物 TRIP2 的共轭聚合物 POLY3 的合成，已经记载于例如专利申请说明书 WO 02/077060，WO 03/020790 和 WO 04/070772 中。

实施例 10：聚合物 P1 的合成

根据记载于 WO03/048224 的方法进行合成。使用以下的：在 19ml 二氧六环，6ml 甲苯和 12ml H₂O 中的 1.6013g(2mmol)的单体 M1，

0.8118g (1.2 mmol)的单体 M2, 0.3035g(0.4 mmol)的单体 M5, 0.1744g (0.4 mmol)的单体 M7 和 2.03g (2.2 当量)的磷酸钾水合物。以下的被用作催化剂: 0.45mg 的 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 和 3.65mg 的 $\text{P}(\text{邻-甲苯基})_3$ 。最终得到 1.57g 聚合物, 分子量 M_n 58,000g/mol, M_w 185,000g/mol(GPC, 聚苯乙烯标准, THF)。

实施例 11: 聚合物 P2 的合成

根据记载于 WO03/048224 的方法进行合成。使用以下的: 在 19ml 二氧六环, 6ml 甲苯和 12ml H_2O 中的 1.2889g(2 mmol)的单体 M3, 0.7951g (1.2 mmol)的单体 M4, 0.3035g (0.4mmol)的单体 M5, 0.1360g (0.4mmol)的单体 M6 和 2.03g (2.2 当量)的磷酸钾水合物。以下的被用作催化剂: 0.45mg 的 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 和 3.65mg 的 $\text{P}(\text{邻-甲苯基})_3$ 。最终得到 1.72g 聚合物, 分子量 M_n 87,000g/mol, M_w 219,000g/mol(GPC, 聚苯乙烯标准, THF)。

实施例 12: 非共轭聚合物(POLY1)P6 和 P7

熔体流动指数 7.5 的聚苯乙烯 P6 从 Aldrich 商业地购买。聚(乙烯基苯甲酮)P7 的合成是根据 *Helv. Chim. Acta* 1999, 82, 338-346。

实施例 13: 共混物的制备

通过以所需的比和以所需的浓度在甲苯中溶解共混物成分制备混合物。在 60°C 在惰性气氛中进行溶解处理。不分离混合物(固体组分的再沉淀)直接地处理溶液。

实施例 14: 聚合物的发光二极管(PLEDs)的生产

通常生产 PLEDs 的方法例如详细记载于 WO 04/037887 和其所引参考文献。与根据现有技术的聚合物和共混物相比较, 发现根据本发明的聚合物和共混物形成更均匀的膜。不希望限于特定理论, 我们认为这是由于化合物更好的溶解度。

实施例 15：聚合物合成和使用的综述

表 1 给出一些合成聚合物的组合物和在器件中的用途。

聚合物	单体			
P1	50%M1	30%M2	10%M5	10%M7
P2	50%M1	30%M8	10%M5	10%M7
P3	50%M1	30%M2	10%M5	10%M6
P4	50%M1	30%M2	10%M5	10%M9
P5	50%M1	50%M6		
P6	50%M1	50%M7		
P7	聚苯乙烯			

表 1：一些聚合物组合物的综述

实施例 16：器件实施例

表 2 给出聚合物和三重态发光体，任选的具有的另外组分和各种共混物的综述。

共混物	聚合物 ^a	三重态发 光体 ^b	另外的成分 ^a	最大效能	U@100cd/m ²	CIEx/y ^c	寿命 ^d
共混物 1a)	P1	20%Ir2		13.55cd/A	5.0V	0.62/0.38	1000h
共混物 1b)	P1	8%Ir3		3.69cd/A	5.0V	0.68/0.32	710h
共混物 2a)	P2	20%Ir2		10.56cd/A	4.4V	0.62/0.38	5900h
共混物 2b)	P2	8%Ir3		4.13cd/A	4.5V	0.68/0.32	1140h
共混物 3	P3	8%Ir2		8.79cd/A	5.8V	0.68/0.32	830h
共混物 4	P4	20%Ir2		5.89cd/A	6.5V	0.62/0.38	2500h
共混物 5	P5	8%Ir3		3.08cd/A	5.7V	0.68/0.32	480h
共混物 6a)	P6	8%Ir1		7.49cd/A	6.0V	0.42/0.56	420h
共混物 6b)	P6	20%Ir1		20.0cd/A	4.5V	0.40/0.58	2000h
共混物 6c)	P6	20%Ir2		6.51cd/A	5.7V	0.62/0.38	>10000h
共混物 7a)	30%P7	8%Ir1	30%V1 20%V2 20%Amine1	26.78cd/A	4.7V	0.41/0.57	2800h
共混物 7b)	30%P7	8%Ir1	30%V1 20%Amine1 20%Ox1	27.40cd/A	4.1V	0.38/0.59	未标注

表 2: 根据本发明的共混物的一些器件结果

^a 聚合物或另外的共混物成分基于除三重态发光体之外所有成分全部组合的比例。

^b 三重态发光体基于基质的比例即，聚合物或聚合物的混合物与其它成分。

^c CIE 配位：从 1931 的 Commission Internationale de l'Eclairage 的色度座标

^d 标注的寿命，基于所谓的 LT50 值，即直到相应 PLED 仅具有初始的亮度的 50%所经过的时间；用 100cd/m² 的初始亮度测定所述值。

专利名称(译)	用于电致发光的新型材料,和其用途		
公开(公告)号	CN1894357A	公开(公告)日	2007-01-10
申请号	CN200480031198.4	申请日	2004-10-21
申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
[标]发明人	苏珊霍伊恩 雷内朔伊里奇 阿恩比辛 奥雷莉法尔库 安雅格哈德 菲利普施托塞尔 霍斯特韦斯特韦伯		
发明人	苏珊·霍伊恩 雷内·朔伊里奇 阿恩·比辛 奥雷莉·法尔库 安雅·格哈德 菲利普·施托塞尔 霍斯特·韦斯特韦伯		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/30 C07F15/00 H05B33/14 C08G61/00 C08L65/00 C08G61/02 H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/0058 H01L51/0067 C08L65/00 H01L51/0068 H01L51/0035 C08G61/02 Y02E10/549		
代理人(译)	郭国清		
优先权	102004003008 2004-01-20 DE 10349033 2003-10-22 DE		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及含有结构单元L = X和从三重态发光的其它结构单元的有机半导体。本发明的材料更易溶更便于合成，因此与可比的现有技术材料相比较，更适用于有机发光二极管。

