



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101176209 B

(45) 授权公告日 2011. 04. 20

(21) 申请号 200680016914. 0

(22) 申请日 2006. 04. 13

(30) 优先权数据

0507684. 9 2005. 04. 15 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 11. 16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2006/001376 2006. 04. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02006/109083 EN 2006. 10. 19

(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 CDT 牛津有限公司

(72) 发明人 R·威尔逊 M·麦基尔南 M·道林

V·格兰德 I·格里齐

(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 任宗华

(51) Int. Cl.

H01L 27/32(2006. 01)

H01L 51/00(2006. 01)

(56) 对比文件

W0 03095586 A1, 2003. 11. 20, 说明书第 5 页.

EP 1310539 A1, 2003. 05. 14, 说明书第 9-12 页, 例 1-3.

W0 2004/083277 A1, 2004. 09. 30, 说明书第 3 页第 15 行到第 13 页第 4 行、权利要求 1-15、附图 1-2.

US 2004158017 A1, 2004. 08. 12, 权利要求 1, 5-7.

W0 2004/106409 A1, 2004. 12. 09, 说明书第 13-15 页.

W0 99/54385 A1, 1999. 10. 28, 说明书摘要.

W0 2004/084260 A2, 2004. 09. 30, 说明书第 2 页第 29 行到第 5 页第 12 行.

审查员 柴春英

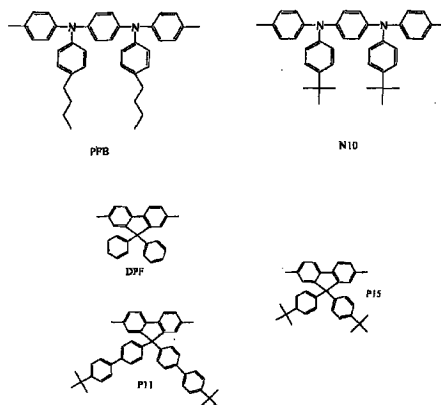
权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图 3 页

(54) 发明名称

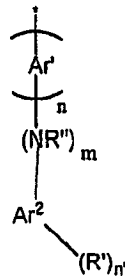
用于 OLED 显示器的芳胺和芴的聚合物

(57) 摘要

一种脉冲驱动的显示器, 它包括有机发光器件, 所述器件包括含半导体聚合物的有机层, 所述聚合物包括芴或三芳胺重复单元, 该芴或三芳胺重复单元具有侧挂于聚合物主链上的基团 R, 其中 R 具有通式 I, 其中 Ar<sup>1</sup>表示苯基或含萘基的基团; Ar<sup>2</sup>表示苯基或含萘基的基团; R<sup>1</sup>表示取代基; R<sup>2</sup> = H 或取代基; n = 0、1、2 或 3; m = 0 或 1; 和 n<sup>1</sup> = 1 或 2, 条件是若 n = 0, 则 m = 0。

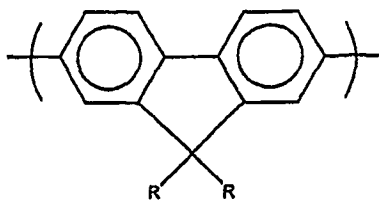


1. 一种脉冲驱动的显示器，它包括无源矩阵有机发光器件，所述器件包括含半导体聚合物的有机层，所述聚合物包括芴或三芳胺重复单元，该芴或三芳胺重复单元具有侧挂于聚合物主链上的基团 R，其中 R 具有通式 I：



其中 Ar<sup>1</sup> 表示苯基或含萘基的基团；Ar<sup>2</sup> 表示苯基或含萘基的基团；R' 表示取代基；R'' = H 或取代基；n = 1、2 或 3；m = 1；和 n' = 1 或 2。

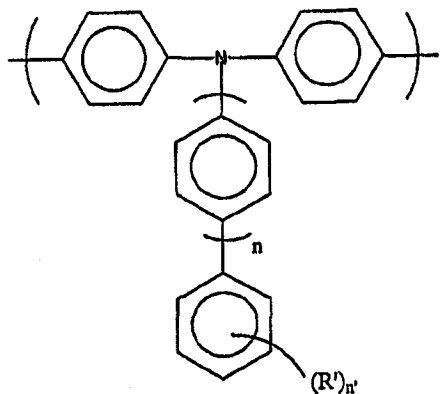
- 2. 权利要求 1 的显示器，其中 R' 表示支链的 C4-C20 烷基或烷氧基。
- 3. 权利要求 2 的显示器，其中 R' 表示叔丁基。
- 4. 权利要求 1-3 任何一项的显示器，其中当 n' = 1 和 Ar<sup>2</sup> 表示苯基时，R' 位于对位。
- 5. 权利要求 1-3 任何一项的显示器，其中当 n' = 2 和 Ar<sup>2</sup> 表示苯基时，R' 位于间位。
- 6. 权利要求 1 的显示器，其中芴重复单元具有通式 VI：



VI

其中每一 R 独立地如前述任何一项权利要求所定义。

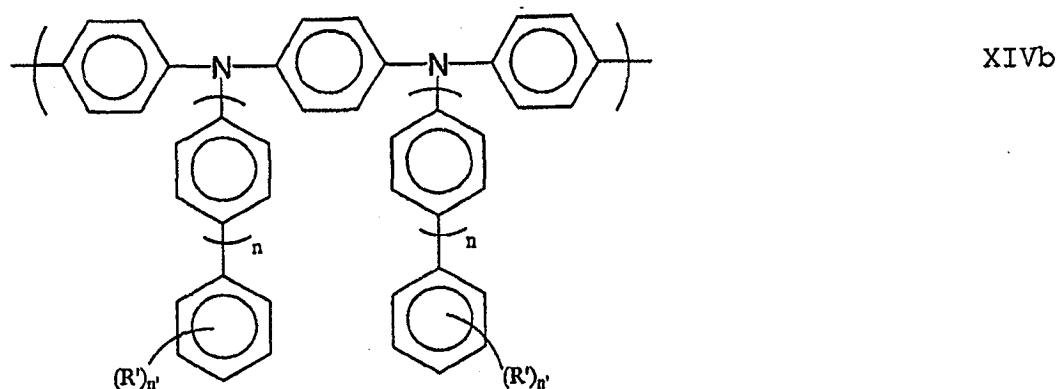
- 7. 权利要求 1 的显示器，其中三芳胺重复单元包括三苯胺。
- 8. 权利要求 7 的显示器，其中三芳胺重复单元具有通式 XIVa：



XIVa

其中 R'、n 和 n' 如权利要求 1-5 任何一项所定义。

- 9. 权利要求 7 的显示器，其中三芳胺重复单元具有通式 XIVb：



其中 R'、n 和 n' 如权利要求 1-5 任何一项所定义。

10. 权利要求 1 的显示器，其中半导体聚合物发射蓝光。

11. 权利要求 1 的显示器，其中半导体聚合物传输空穴。

12. 权利要求 1 的显示器，其中半导体聚合物具有选自 1, 4-亚苯基重复单元、茚并芴重复单元；螺芴重复单元；2, 7-连接的芴重复单元；三芳胺重复单元；和杂亚芳基重复单元中的一个或更多个进一步的重复单元。

13. 前述任何一项权利要求的显示器的制备方法，其中从溶液中沉积半导体聚合物，形成层。

## 用于 OLED 显示器的芳胺和茆的聚合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及显示器，尤其通过脉冲驱动条件驱动的非源矩阵显示器。本发明进一步涉及可在这种显示器中使用的新的半导体聚合物。本发明仍进一步涉及半导体聚合物的寿命性能，和尤其增加半导体聚合物在通过脉冲驱动条件驱动的显示器内的寿命。

### 背景技术

[0002] 许多显示器由在基底上沉积的行与列的交叉点处形成的像素矩阵组成。每一像素是一个发光二极管 (LED)，例如聚合物 LED (PLED)。参考图 1，LED 的结构包括透明玻璃或塑料基底 1，阳极 2 和阴极 4。在阳极 2 和阴极 4 之间提供电致发光层 3。

[0003] 通过一起非常紧密地布置红色、绿色和蓝色像素的矩阵，形成彩色显示器。为了控制像素，并因此形成所要求的图像，使用或者“无源”或者“有源”矩阵驱动器方法。

[0004] 有源矩阵显示器掺入串联的晶体管 (TFT)，其中每一像素对电流提供控制和因此单独的像素的亮度。较低的电流可流下 (flow down) 控制线，这是因为这些仅仅给 TFT 驱动器设计程序，结果布线可能较细。此外，晶体管能保持电流设定值，从而保持像素在所要求的亮度下，直到它接收另一控制信号。DC 驱动条件典型地用于有源矩阵显示器。

[0005] 在非源矩阵体系中，显示器的每一行和每一列具有它自己的驱动器，和为了产生图像，快速地扫描矩阵，以便每一像素能视需要开或关。当像素要求点亮的任何时候，必须存在控制电流。

[0006] 正如在 Proc.Of SPIE Vol 2800 (2003) “Organic Light-Emitting Materials and Devices” 中所述，非源矩阵寻址的原理是相当简单的，它利用眼睛对发出光线的快速再定位的不敏感。在非源矩阵方法中，不同像素在彼此借助逐行滚动 (scrolling) 之后寻址，而不是显示图像画面所需的所有像素同时寻址。对于总的帧时间来说，短暂发光的强度比当所有像素发光时强得多 (行数乘以所需的平均总亮度)。若整个画面的更新速度足够高，则人眼观察到具有平均亮度的直立图像形式的滚动图像。非源矩阵驱动的优点是简单的基底结构，从而便于容易商业化和低的基底成本。脉冲驱动的条件典型地用于非源矩阵显示器。

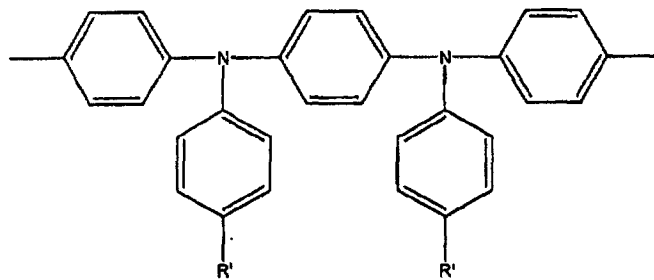
[0007] Synthetic Metals 91 (1997) 3-7 和 Synthetic Metals 113 (2000) 155-159 提供了关于非源矩阵有机 LED 的结构的信息，其内容在此通过参考引入。尤其参考 Synthetic Metals 91 (1997) 3-7 的图 11 (c)，它示出了通过蒸发，沉积有机发射器层，紧跟着蒸发阴极。发射剂层的溶液沉积 (例如喷墨印刷) 同样可应用于这一结构。Synthetic Metals 113 (2000) 155-159 文章的背景部分详细地提供了使用光致抗蚀剂材料，阴极如何构图成条纹。

[0008] 重要的参数是显示器的寿命。不足的寿命是蓝光发射聚合物的特殊问题。

[0009] WO02/092723 和 WO04/083277 均涉及在光学器件中使用的蓝光发射聚合物。

二者的公开内容均提到含下式的任选取代的重复单元的蓝光发射重复单元：

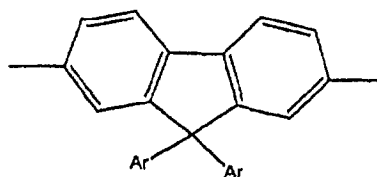
[0010]



[0011] 其中每一 R' 独立地选自氢或增溶基团。尤其优选的增溶基团是任选取代的烷基或烷氧基。最优选 R' 是正丁基。

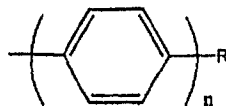
[0012] 二者的公开内容还均提到下式的任选取代的重复单元：

[0013]



[0014] 其中优选地，每一 Ar 独立地选自含下式的任选取代的残基的基团：

[0015]



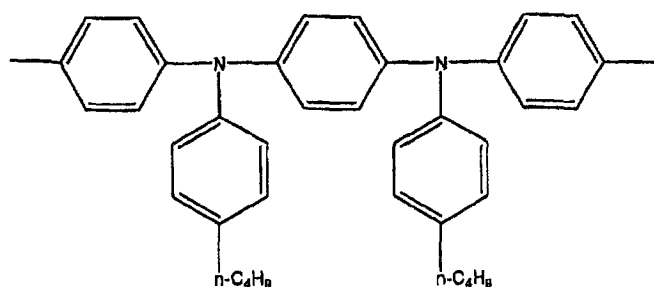
[0016] 其中  $n = 1, 2$  或  $3$ ，和 R 是增溶基团或氢。尤其优选的基团 R 是氢和任选取代的烷基或烷氧基。最优选 R 是氢或丁基。认为丁基是指正丁基、仲丁基或叔丁基。

[0017] 在 WO02/092723 和 WO04/083277 的实施例中，仅仅制造了含有 9, 9-二苯基芴重复单元的聚合物 P1-P4，并与其中 9, 9-二苯基芴重复单元被 9, 9-二正辛基芴重复单元替代的对比聚合物进行了比较。

[0018] WO 02/092723 主要涉及增加聚合物的热稳定性 ( $T_g$ )。WO04/083277 涉及改进器件寿命，但教导从聚合物中省去 TFB，以实现器件寿命。WO02/092723 和 WO04/083277 任何一个均没有特别地涉及脉冲驱动的器件，其公开内容甚至也没有提及脉冲驱动的器件。

[0019] EP1394188 涉及改进含以下重复单元的聚合物化合物的寿命。

[0020]



[0021] 然而，EP1394188 在 EP1394188 的第 4 页中教导使用含式 (1) 或 (2) 所示的重复单元的聚合物化合物以便改进寿命。在这些化学式中，端芳基 ( $E_1$ 、 $E_3$ 、 $E_8$  和  $E_9$ ) 各自

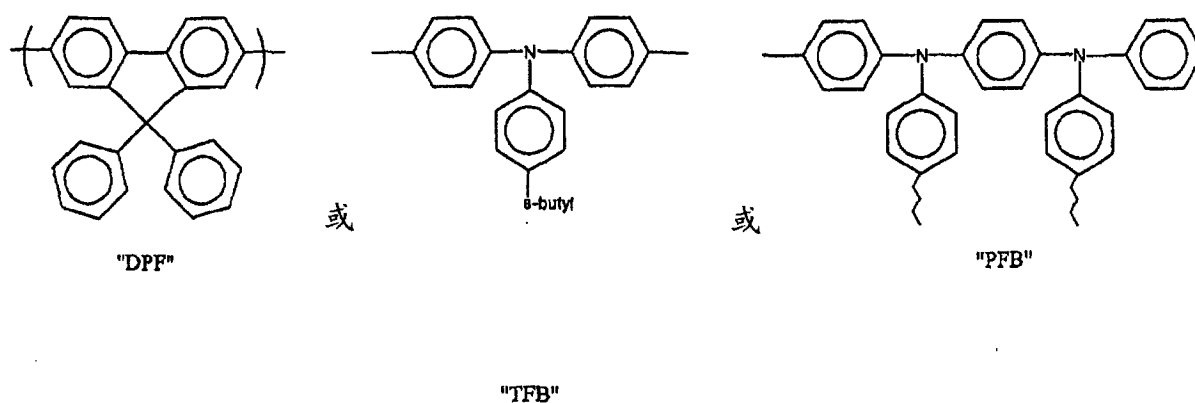
具有三个或更多个取代基。

[0022] 根据 Proc.Of SPIE Vol2800 (2003) “Organic Light-Emitting Materials and Devices”，主要在 dc 驱动下进行寿命测量。然而，认为还应当使用在全色显示器中遇到的脉冲驱动的条件，测试用于无源矩阵应用的发光材料的寿命。

### 发明内容

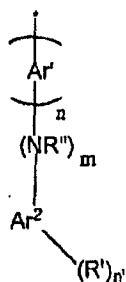
[0023] 尽管最近在有机发光二极管中使用的聚合物的寿命具有进展，但仍需要在含有有机发光二极管的脉冲驱动和 dc 驱动的显示器中使用的替代的聚合物，优选具有改进的寿命的聚合物。关于这一点，本发明特殊的问题是改进半导体聚合物的脉冲驱动显示器的寿命，所述聚合物包括下述重复单元之一：

[0024]



[0025] 根据本发明第一方面，通过提供含有机发光二极管的脉冲驱动的显示器，发明人解决了这一问题，所述器件包括含半导体聚合物的有机层，所述聚合物包括苄或三芳胺重复单元，所述苄或三芳胺重复单元具有侧挂于聚合物主链上的基团 R，其中 R 具有通式 I：

[0026]



[0027] 其中  $Ar^1$  表示苯基或含萘基的基团； $Ar^2$  表示苯基或含萘基的基团； $R'$  表示取代基； $R'' = H$  或取代基； $n = 0, 1, 2$  或  $3$ ； $m = 0$  或  $1$ ；和  $n' = 1$  或  $2$ ，条件是若  $n = 0$ ，则  $m = 0$ 。

[0028] 在其中  $m$  为  $1$  的情况下， $Ar^1$  和  $Ar^2$  优选为苯基； $R''$  优选为取代基，更优选下式的取代基：

[0029]  $-Ar^2-(R')_{n'}$

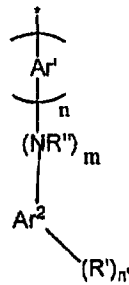
[0030] 其中  $Ar^2$ 、 $R'$  和  $n'$  如上所定义。在这一情况下，在式 I 的基团 R 中  $Ar^2$ 、 $R'$  和  $n'$  的每一次出现可以相同或不同。

[0031] 在半导体聚合物内的以上定义的三芳胺重复单元在下文将被称为  $T^1$ 。在半导体聚合物内的以上定义的芴重复单元在下文将被称为  $F^1$ 。

[0032] 已发现，与含有 DPF 或 PFB 重复单元的相应聚合物相比，以上定义的半导体聚合物在脉冲驱动的显示器内具有预料不到的优异寿命。

[0033] 本发明的第二方面提供适合于在有机发光器件中使用的半导体聚合物，所述聚合物包括三芳胺重复单元，该三芳胺重复单元具有侧挂于聚合物主链上的基团 R，其中 R 具有通式 I：

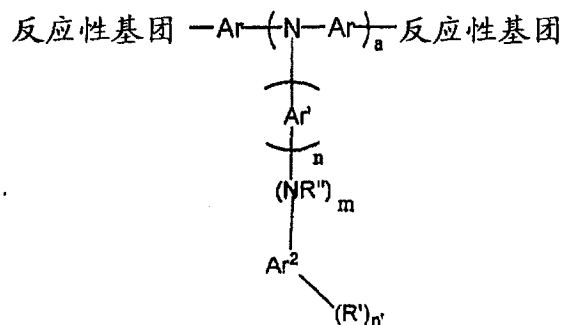
[0034]



[0035] 其中  $Ar^1$  表示苯基或含氮基的基团； $Ar^2$  表示苯基或含氮基的基团； $R^1$  表示取代基； $R^2$  表示 H 或取代基； $n = 0, 1, 2$  或  $3$ ； $m = 0$  或  $1$ ；和  $n' = 1$  或  $2$ ，条件是若  $n = 0$ ，则  $m = 0$  和  $R^2$  表示含叔碳原子的支链 C4-C20 烷基或烷氧基。

[0036] 本发明的第三方面提供制造具有通式 II 的半导体聚合物用的单体：

[0037]



[0038] 其中  $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $m$ 、 $n$  和  $n'$  与第二方面中的相关定义相同； $a = 1$  或  $2$ ； $Ar$  表示芳基或杂芳基；和“反应性基团”表示能参与聚合的反应性基团；条件是若  $n = 0$ ，则  $R^2$  表示含叔碳原子的支链 C4-C20 烷基或烷氧基。

[0039] 在根据第二方面的聚合物内优选的三芳胺重复单元如第一方面中对  $T^1$  所定义。

[0040] 在根据第二方面的聚合物内优选的进一步的重复单元如第一方面在含  $T^1$  的聚合物内进一步的重复单元所定义。

[0041] 根据第二方面的聚合物的优选官能团或者任何其他特征如第一方面含  $T^1$  的聚合物所定义。

[0042] 在根据第三方面的单体内优选的三芳胺如第一方面中对  $T^1$  所定义。

附图说明：

[0043] 参考附图，将更详细地描述本发明，其中：

[0044] 图 1 示出了发光器件的结构。

[0045] 图 2 示出了无源矩阵器件。

[0046] 图 3 示出了有源矩阵器件。

[0047] 图 4 示出了“PFB”、“N10”、“DPF”、“P11”和“P15”的结构。

### 具体实施方式

[0048] 以下进一步描述本发明的第一方面。

[0049]  $Ar^1$  可表示萘基。

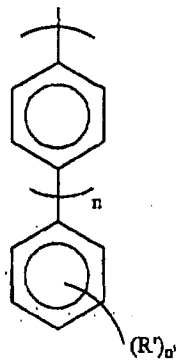
[0050] 优选  $Ar^1$  表示苯基。

[0051]  $Ar^2$  可表示萘基。

[0052] 优选  $Ar^2$  表示苯基。

[0053] 优选 R 具有通式 III：

[0054]



[0055] n 优选为 0 或 1 或 2。

[0056] n 优选 1、2 或 3。

[0057] n 优选 1 或 2。

[0058] 若  $n = 1$ ，则  $R'$  可以是增溶基团。

[0059] 若  $n = 2$ ，则  $R'$  之一或这两个可以是增溶基团。

[0060] 增溶基团可以是 C1-C20 烷基或烷氧基。优选支链 C4-C20 烷基或烷氧基。更优选支链 C4-C20 烷基。更优选含叔碳原子的支链 C4-C20 烷基或烷氧基。最优选叔丁基。

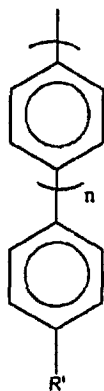
[0061] 在一个实施方案中，若  $n = 0$ ，则  $R'$  表示叔丁基。

[0062] 若 n 大于 1，则每一  $Ar^1$  可以相同或不同。

[0063] 若 n 大于 1，则优选至少一个  $Ar^1$  表示苯基。

[0064] 若  $n = 1$  和  $Ar^2$  表示苯基，则  $R'$  优选位于对位。R 可具有通式 IV：

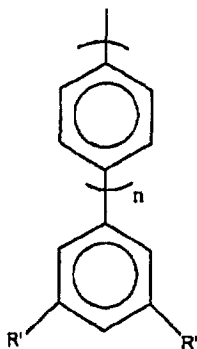
[0065]



[0066] 若  $n = 1$ ，则  $R'$  优选叔丁基。

[0067] 若  $n = 2$  和  $Ar^2$  表示苯基，则  $R'$  优选位于间位。  $R$  可具有通式 V：

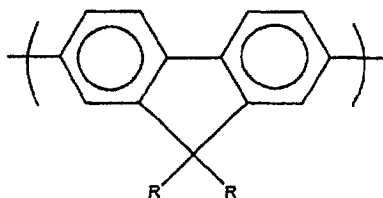
[0068]



[0069] 若  $n = 2$ ，则两个  $R'$  优选是叔丁基。

[0070] 芴重复单元  $F^1$  可具有通式 VI：

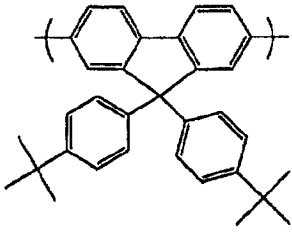
[0071]



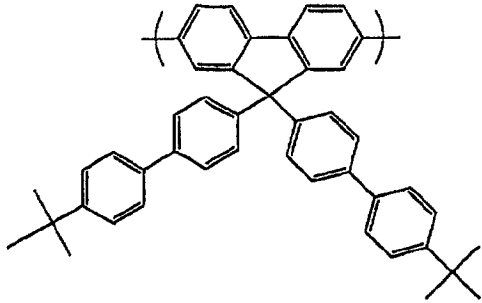
[0072] 其中每一  $R$  独立地如以上所定义。

[0073] 芴重复单元  $F^1$  可具有化学式 VII-XII：

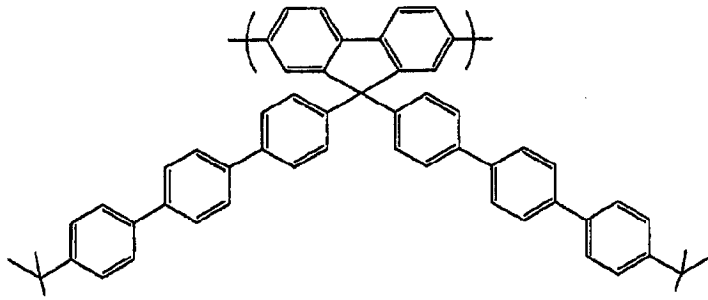
[0074]



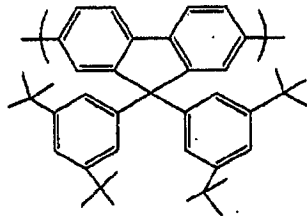
VIII



IX

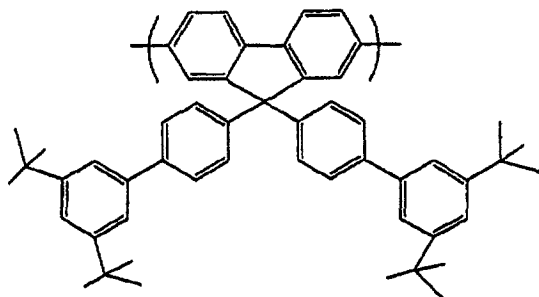


X



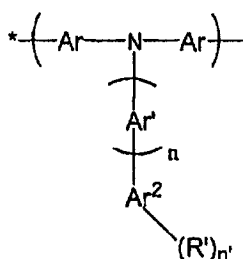
XI

[0075]



XII

- [0076] F<sup>1</sup> 的浓度可以是 5-95mol%。
- [0077] F<sup>1</sup> 的浓度可以是 20-80mol%。
- [0078] F<sup>1</sup> 的浓度可以是 25-55mol%。
- [0079] F<sup>1</sup> 的浓度可以是 30-50mol%。
- [0080] 三芳胺重复单元 T<sup>1</sup> 可包括三苯基胺。
- [0081] 三芳胺重复单元 T<sup>1</sup> 可具有通式 XIII：
- [0082]

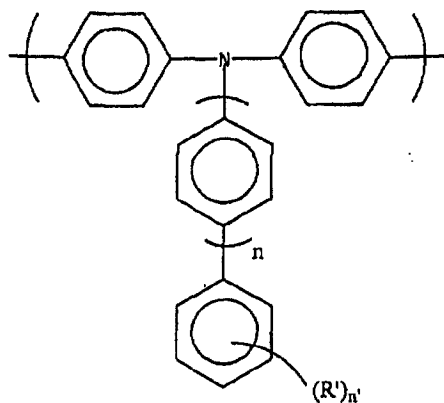


XIII

[0083] 其中 Ar 表示芳基或杂芳基；和 Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、R'、n 和 n' 如相对于第一方面任何地方所定义。

[0084] 三芳胺重复单元 T<sup>1</sup> 可具有通式 XIVa：

[0085]

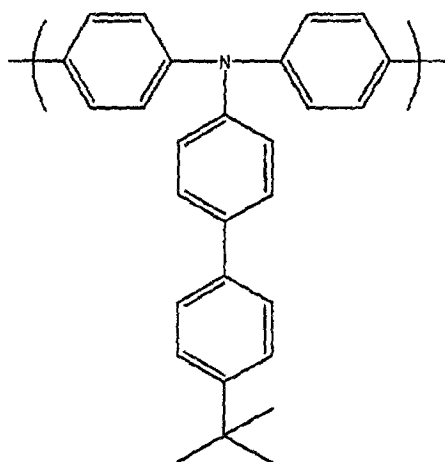


XIVa

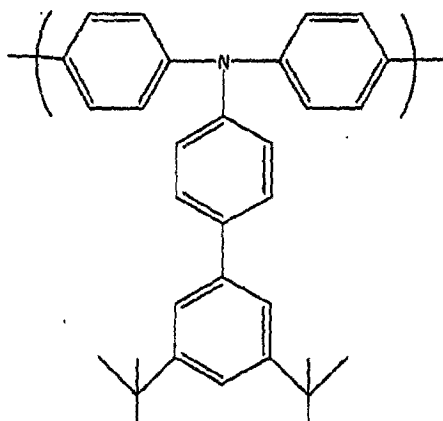
[0086] 其中 R'、n 和 n' 如相对于第一方面任何地方所定义。

[0087] 三芳胺重复单元 T<sup>1</sup> 可具有通式 XVa 或 XVb：

[0088]



XVa

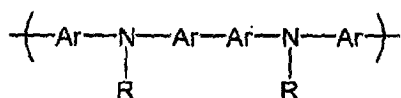


XVb

[0089] 在聚合物主链中，三芳胺重复单元  $T^1$  可直接键合到两个进一步的重复单元上。进一步的重复单元可如本发明任何地方所定义。

[0090] 在三芳胺重复单元  $T^1$  中，一个三芳胺可直接键合到另一三芳胺上，从而得到化学式 XVI：

[0091]

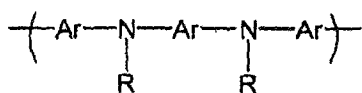


XVI

[0092] 其中每一 Ar 和 R 如上所定义。

[0093] 在三芳胺重复单元  $T^1$  中，三芳胺可直接键合到  $-N(R)(Ar)$  上，从而得到化学式 XVII：

[0094]



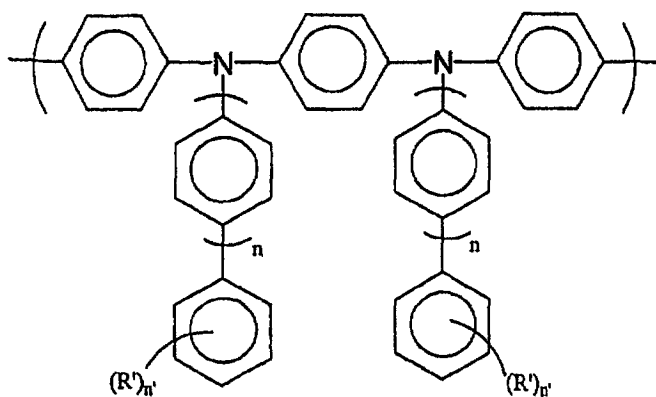
XVII

[0095] 其中每一 Ar 和 R 如上所定义。

[0096] 在化学式 XVI 和 XVII 中每一 Ar 可表示苯基。

[0097] 三芳胺重复单元  $T^1$  可具有通式 XIVb 或 XVIII-XXI：

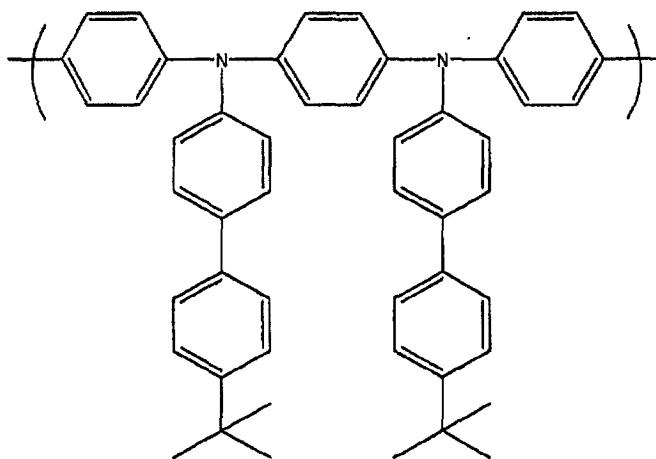
[0098]



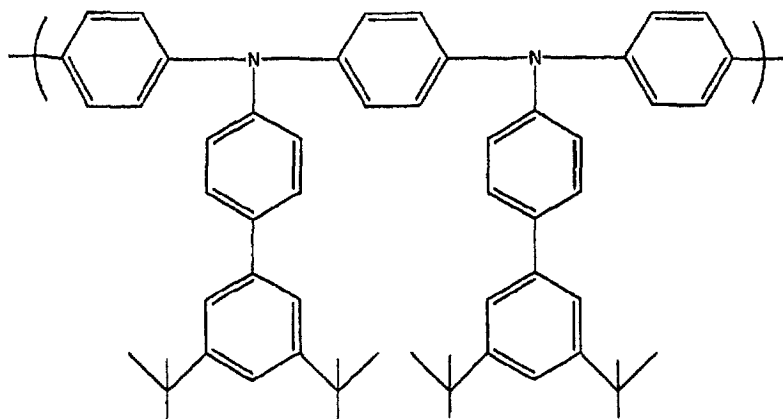
XIVb

[0099] 其中  $R'$ 、 $n$  和  $n'$  如相对于第一方面任何地方所定义。

[0100]

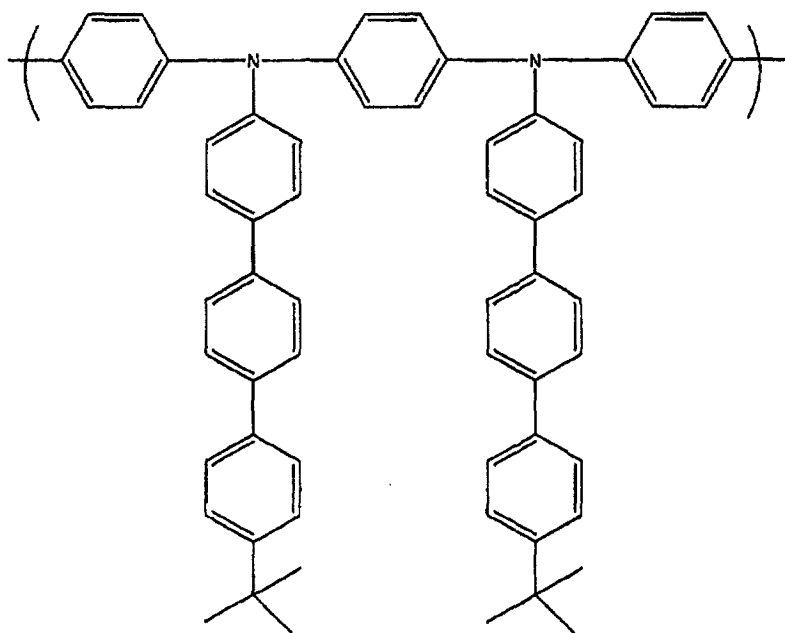


XVIII

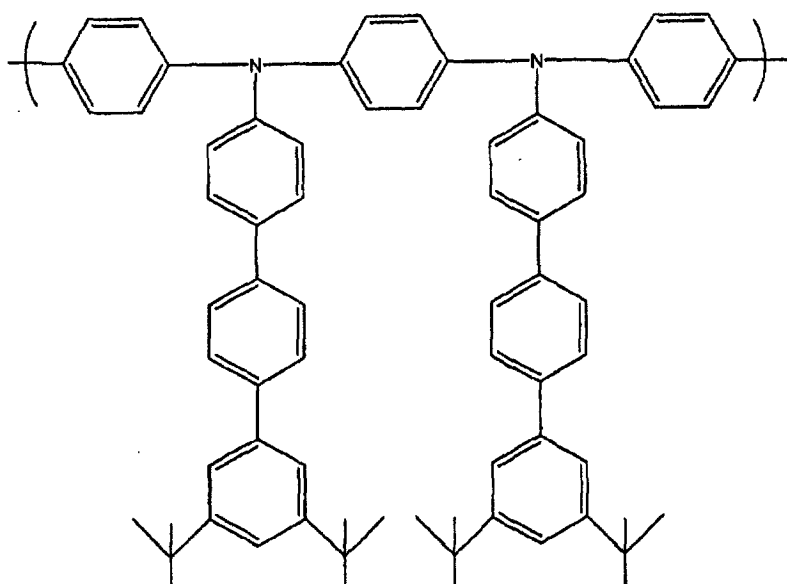


XIX

[0101]



XX



XXI

[0102] T<sup>1</sup> 的浓度可以是 0.5-50mol%。

[0103] T<sup>1</sup> 的浓度可以是 2-15mol%。

[0104] T<sup>1</sup> 的浓度可以是 5-10mol%。

[0105] T<sup>1</sup> 的浓度可以是约 5mol%。

[0106] 典型地，半导体聚合物是共轭的。

[0107] 含 T<sup>1</sup> 和 / 或 F<sup>1</sup> 的半导体聚合物可提供一种或更多种下述功能：空穴传输、电子传输和发射，这取决于它在器件的哪一层内使用和共聚重复单元的性质。

[0108] 半导体聚合物可以发射蓝光。“发射蓝光”是指电致发光发射波长范围为 400-500nm，更优选 430-500nm 的辐射线的有机材料。

[0109] 含三芳胺重复单元 T<sup>1</sup> 的半导体聚合物可用于发射光，尤其发射蓝光，和 / 或用于空穴传输。

[0110] 含三芳胺重复单元 T<sup>1</sup> 和芴重复单元 (F<sup>1</sup> 或另一芴单元) 的半导体聚合物可用于发

射光，尤其发射蓝光，和 / 或用于空穴传输。

[0111] 含芴重复单元  $F^1$  和三芳胺重复单元 ( $T^1$  或另一三芳胺单元) 的半导体聚合物可用于发射光，尤其发射蓝光，和 / 或用于空穴传输。

[0112] 尤其优选的空穴传输聚合物是芴重复单元和三芳胺重复单元的 AB 共聚物。

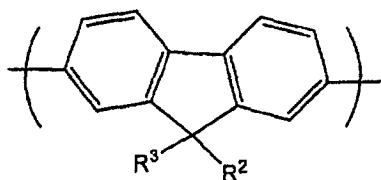
[0113] 含芴重复单元  $F^1$  和杂亚芳基重复单元的半导体聚合物可用于电荷传输或发射。

[0114] 可利用芴重复单元 (单独的  $F^1$  或结合其他芴单元) 的半导体聚合物提供电子传输。

[0115] 半导体聚合物除了包括  $T^1$  和 / 或  $F^1$  以外，还可包括进一步的重复单元。进一步的重复单元可选自在 J.Appl.Phys.1996, 79, 934 中公开的亚芳基重复单元，尤其 1, 4- 亚苯基重复单元，在 EP0842208 中公开的芴重复单元；在例如 Macromolecules 2000 33(6), 2016-2020 中公开的茚并芴重复单元；在例如 EP0707020 中公开的螺环芴重复单元。

[0116] 可存在于含  $T^1$  和 / 或  $F^1$  的半导体聚合物内的进一步的重复单元包括进一步的芴重复单元，例如 2, 7- 连接的芴，最优选化学式 XXII 的重复单元：

[0117]



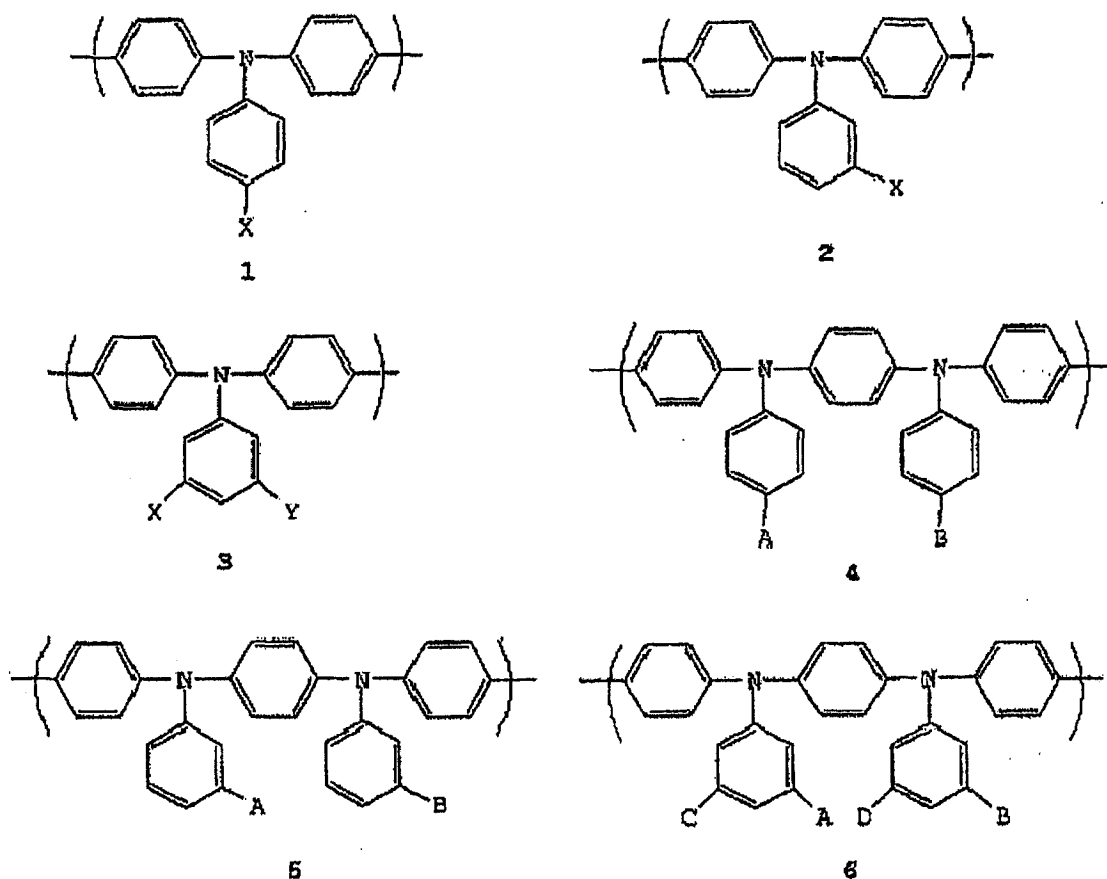
XXII

[0118] 其中  $R^2$  和  $R^3$  独立地选自氢或任选取代的烷基、烷氧基、芳基、芳基烷基、杂芳基和杂芳基烷基。更优选  $R^2$  和  $R^3$  中的至少一个包括任选取代的  $C_4$ - $C_{20}$  烷基或芳基。

[0119] 优选的进一步的芴重复单元选自任选取代的 9, 9- 二烷基 - 或 9, 9- 二烷氧基 -2, 7- 芴基，更优选 9, 9- 二 (正辛基) 芴。

[0120] 可存在于含  $T^1$  和 / 或  $F^1$  的半导体聚合物内的进一步的重复单元包括进一步的三芳胺重复单元，例如选自以下式 1-6 所示的重复单元：

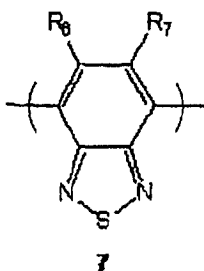
[0121]



[0122] 其中 X、Y、A、B、C 和 D 独立地选自 H 或取代基。更优选 X、Y、A、B、C 和 D 中的一个或多个独立地选自任选取代的支链或直链烷基、芳基、全氟烷基、硫代烷基、氰基、烷氧基、杂芳基、烷芳基和芳烷基。最优选 X、Y、A 和 B 是 C<sub>1-10</sub> 烷基。

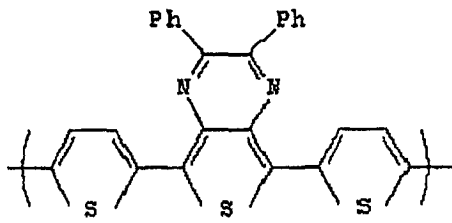
[0123] 可存在于含 T<sup>1</sup> 和 / 或 F<sup>1</sup> 的半导体聚合物内的进一步的重复单元包括杂亚芳基重复单元。优选的杂亚芳基重复单元选自式 7-21：

[0124]

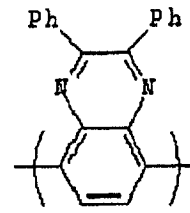


[0125] 其中 R<sub>6</sub> 和 R<sub>7</sub> 相同或不同，且各自独立地为氢或取代基，优选烷基、芳基、全氟烷基、硫代烷基、氰基、烷氧基、杂芳基、烷芳基或芳烷基。为了容易制造，R<sub>6</sub> 和 R<sub>7</sub> 优选相同。更优选它们相同且各自为苯基。

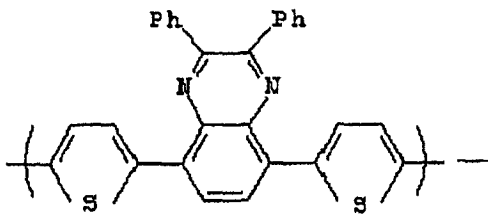
[0126]



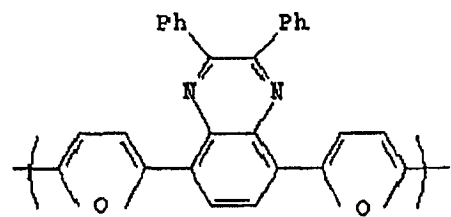
8



9

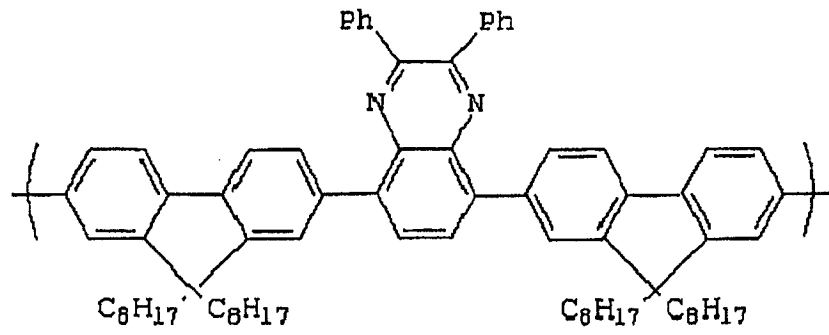


10

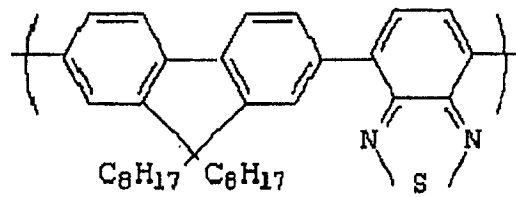


11

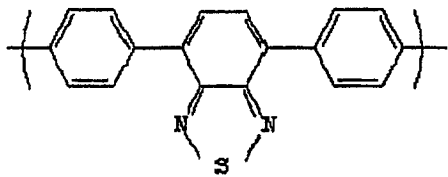
[0127]



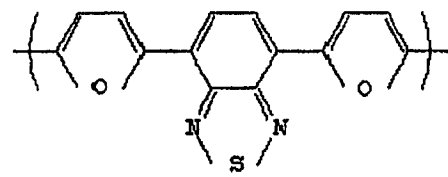
12



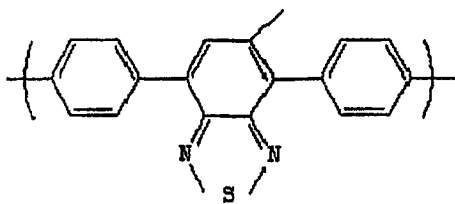
13



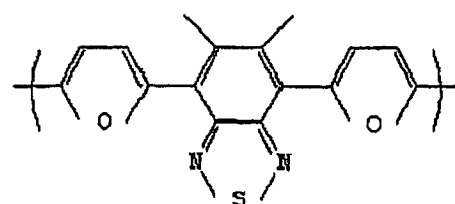
14



15

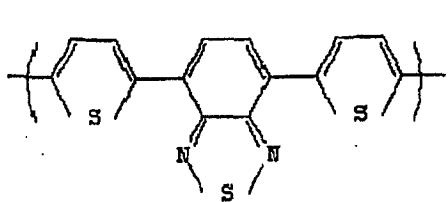


16

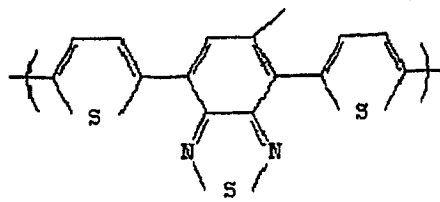


17

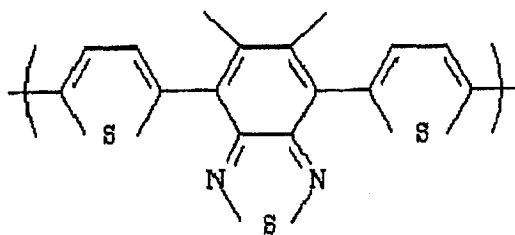
[0128]



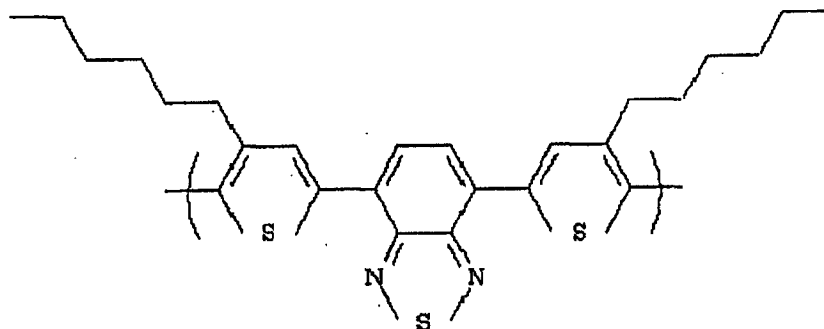
18



19



20



21

[0129] 每一个进一步的重复单元任选地被取代。取代基的实例包括增溶基团，例如  $C_{1-20}$  烷基或烷氧基；吸电子基团，例如氟、硝基或氰基；和增加聚合物玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 的取代基。

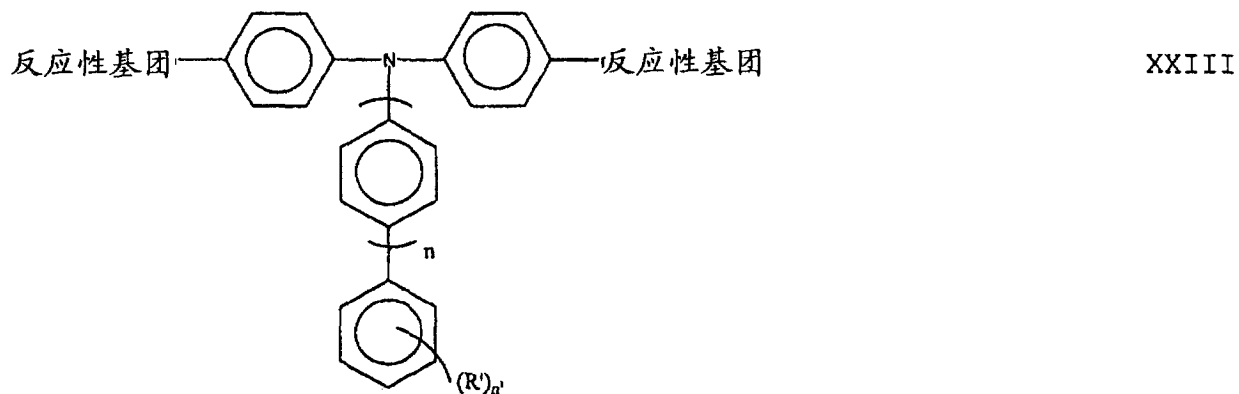
[0130] 电致发光共聚物可包括电致发光区域和至少一个空穴传输区域以及电子传输区域，正例如在 WO00/55927 和 US6353083 中所公开的。若仅提供空穴传输区域和电子传输区域之一，则电致发光区域还可提供空穴传输和电子传输功能中的另一种。功能区域的合适重复单元如以上相对于适合于在具有相同功能的半导体聚合物中使用的重复单元所讨论。

[0131] 根据 US6353083，可沿着聚合物主链提供在这一聚合物内不同的区域，或者根据 WO01/62869 作为侧挂于聚合物主链的基团提供。

[0132] 当半导体聚合物包括  $T^1$  时，在除了  $T^1$  以外的重复单元主链上可不存在含氮原子的重复单元。

[0133] 参考本发明的第三方面，单体可具有通式 XXIII：

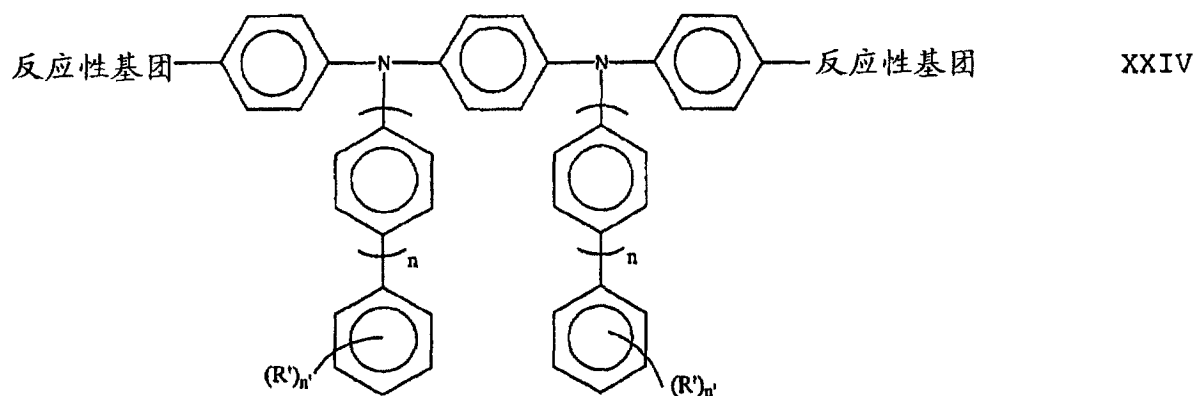
[0134]



[0135] 其中 R'、n 和 n' 如相对于第二方面所定义。

[0136] 该单体可具有通式 XXIV：

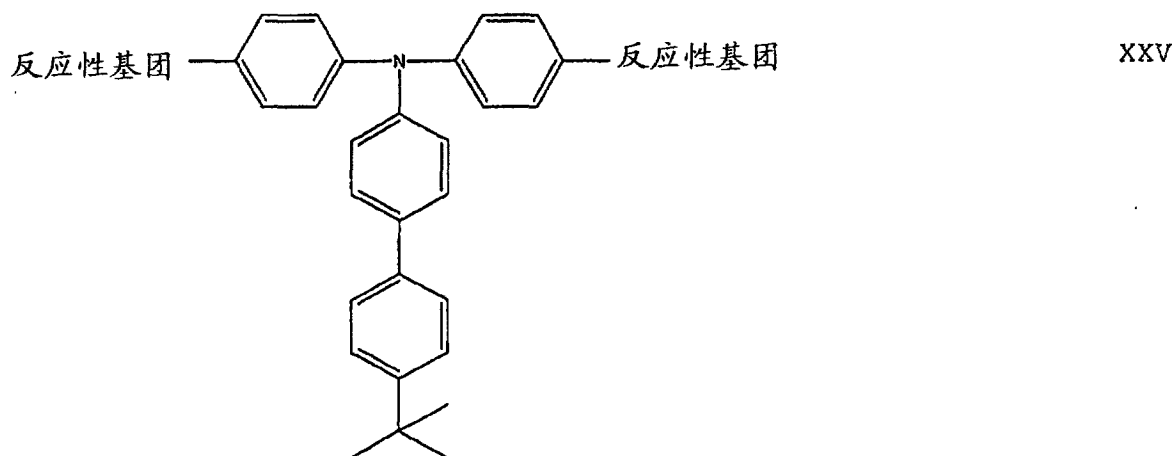
[0137]



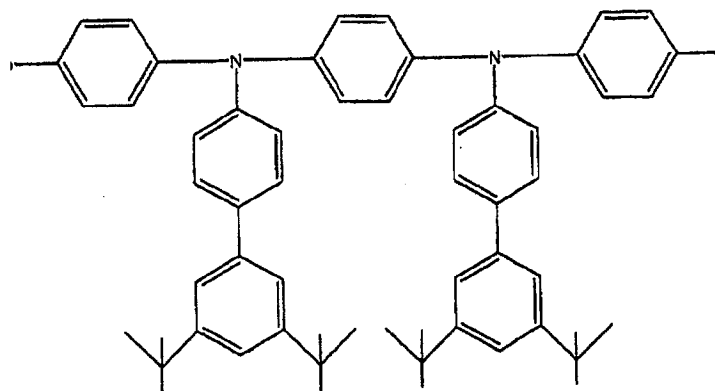
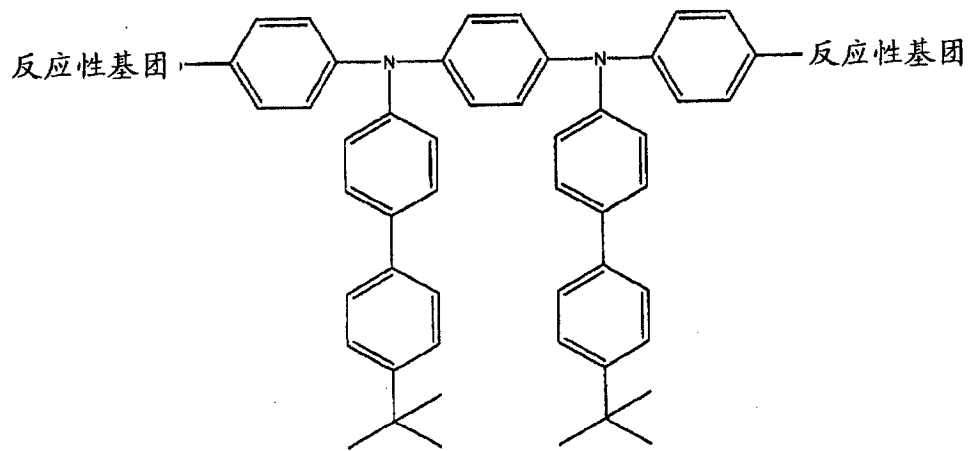
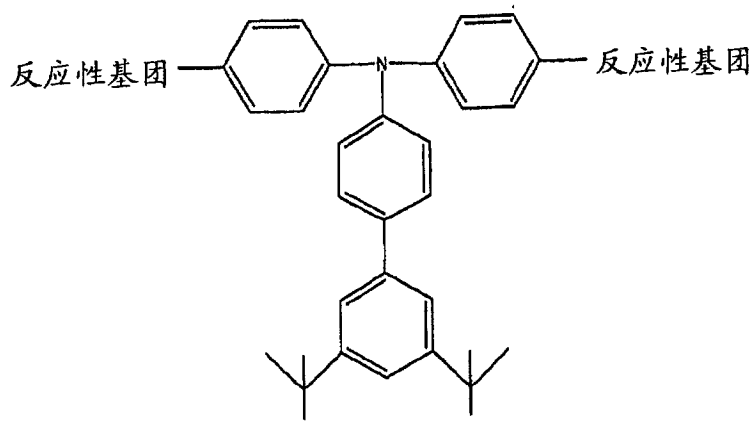
[0138] 其中 R'、n 和 n' 与相对于第二方面定义的一样。

[0139] 该单体可具有化学式 XXV-XXX：

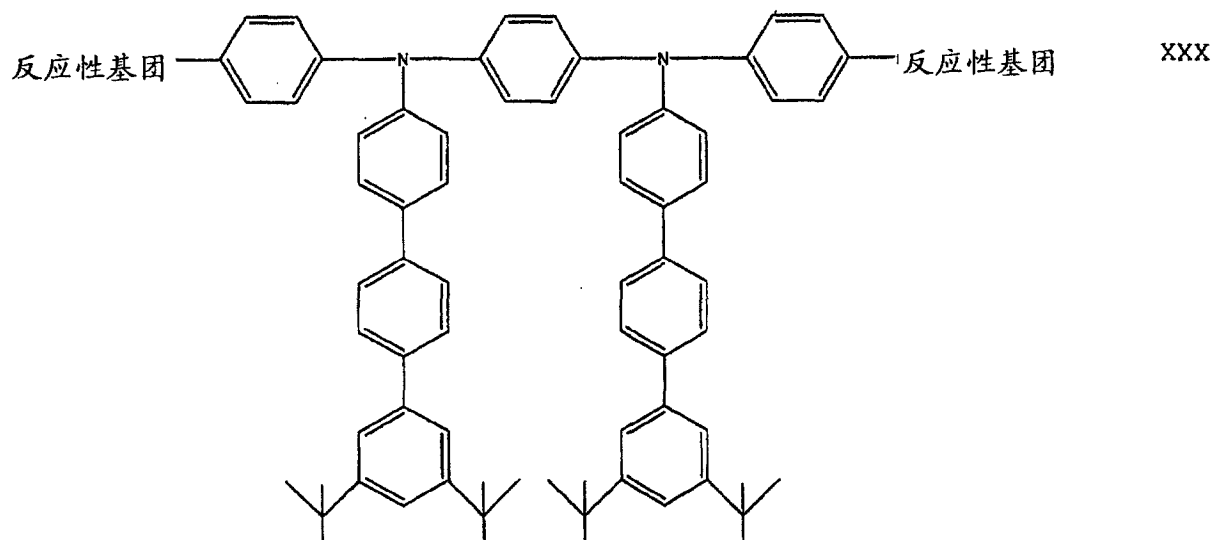
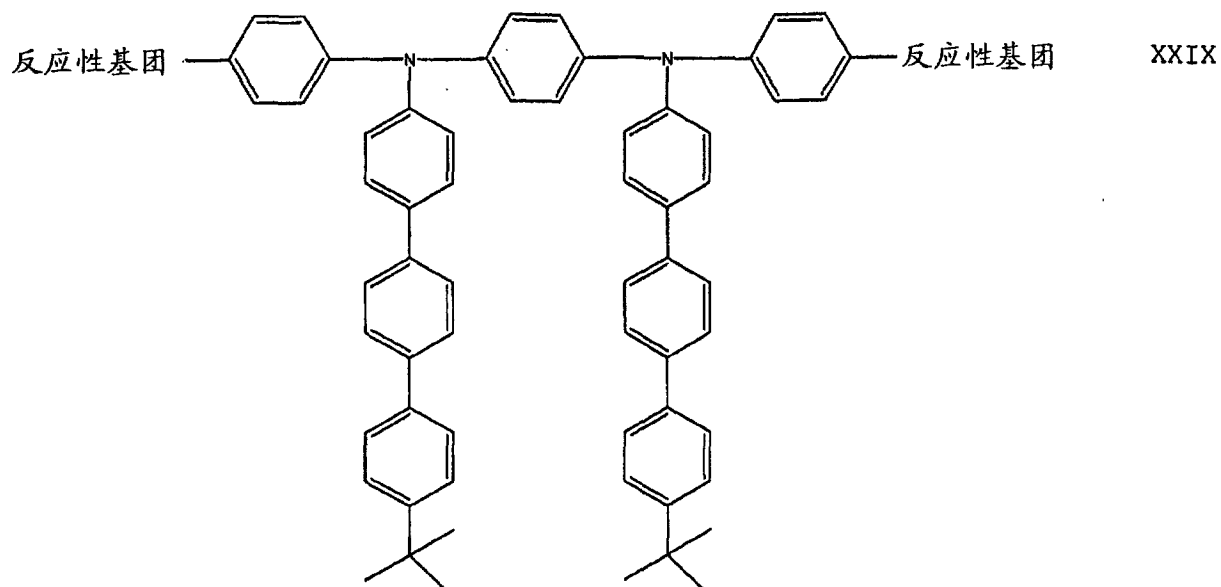
[0140]



[0141]



[0142]



[0143] 在化学式 II 和 XXIII-XXX 中的反应性基团可以是适合于参与聚合的任何反应性基团，例如以下任何地方所定义的反应性基团。这两个反应性基团可以是 Br。

[0144] 任选地由根据第三方面的单体制备相对于本发明第一方面所定义的半导体聚合物的优选方法是例如 WO00/53656 中所述的 Suzuki 聚合，和例如在 T.Yamamoto, “Electrically Conducting And Thermally Stable P Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes”, Progress in Polymer Science 1993, 17, 1153-1205 中所述的 Yamamoto 聚合。这些聚合技术均借助“金属插入”操作，其中金属络合物催化剂中的金属原子在芳基和单体的离去基之间插入。在 Yamamoto 聚合的情况下，使用镍络合物催化剂；在 Suzuki 聚合的情况下，使用钯络合物催化剂。

[0145] 例如，在通过 Yamamoto 聚合，合成直链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 聚合的方法，至少一个反应性基团是硼衍生物基团，例如硼酸或硼酸酯，和其他反应性基团是卤素。优选的卤素是氯、溴和碘，最优选溴。

[0146] 因此要理解，本申请中所述的含芳基的重复单元和端基可衍生于携带一个或多

个合适的反应性离去基的单体。重复单元典型地衍生于携带两个合适的反应性离去基的单体。

[0147] 可利用 Suzuki 聚合制备区域规则的嵌段和无规共聚物。特别地，当一个反应性基团是卤素和另一反应性基团是硼衍生基团时，可制备均聚物或无规共聚物。或者，当第一单体中两个反应性基团均为硼和第二单体中两个反应性基团均为卤素时，可制备嵌段或区域规则，尤其 AB 型共聚物。

[0148] 作为卤化物的替代，能参与金属插入的其他离去基包括含甲苯磺酸盐、甲磺酸盐 (mesylate) 和三氟甲磺酸盐的基团。

[0149] 根据本发明，在室温 (295° K) 下，通过在恒定的电流下测量光度降低一半花费的时间，从而获得寿命的测量结果。

[0150] 第一方面的脉冲驱动的显示器可包括无源矩阵显示器。

[0151] 参考图 1，在本发明脉冲驱动的显示器内包括的 LED 包括透明玻璃或塑料基底 1，氧化铟锡阳极 2 和阴极 4。在阳极 2 和阴极 4 之间提供电致发光层 3。进一步的层，例如电荷传输、电荷注入或电荷阻挡层可位于阳极 2 和阴极 3 之间。

[0152] 特别地，希望在阳极 2 和电致发光层 3 之间提供由掺杂的有机材料组成的导电的空穴注入层，以辅助从阳极注入空穴到一层或多层半导体聚合物内。掺杂的有机空穴注入材料的实例包括聚(亚乙基二氧基噻吩)(PEDT)，尤其如在 EP0901176 和 EP0947123 中公开的用聚苯乙烯磺酸盐 (PSS) 掺杂的 PEDT，或者如在 US5723873 和 US5798170 中公开的用聚苯胺掺杂的 PEDT。

[0153] 若存在的话，位于阳极 2 和电致发光层 3 之间的空穴传输层的 HOMO 能级优选小于或等于 5.5eV，更优选约 4.8-5.5eV。含重复单元 T<sup>1</sup> 和 / 或 F<sup>1</sup> 的半导体聚合物可在空穴传输层内 (或者甚至在电致发光层 3 内) 用作空穴传输材料。

[0154] 若存在的话，位于电致发光层 3 和阴极 4 之间的电子传输层的 LUMO 能级优选为约 3-3.5eV。含重复单元 F<sup>1</sup> 的半导体聚合物可在电子传输层内 (或者甚至在电致发光层 3 内) 用作电子传输材料。

[0155] 电致发光层 3 可由单独的电致发光材料组成或者可包括电致发光材料结合一种或更多种进一步的材料。电致发光材料可与空穴和 / 或电子传输材料共混，例如在 WO99/48160 中所公开的。或者，电致发光材料可共价键合到电荷传输材料上。

[0156] 在层 3 中使用的合适的电致发光聚合物包括聚(亚芳基亚乙烯基)，例如聚(对亚苯基亚乙烯基)和聚亚芳基，例如聚芴，尤其 2, 7-连接的 9, 9-二烷基聚芴，或者 2, 7-连接的 9, 9-二芳基聚芴，聚螺芴，尤其 2, 7-连接的聚 9, 9-螺芴；聚茚并芴，尤其 2, 7-连接的聚茚并芴；聚亚苯基，尤其烷基或烷氧基取代的聚-1, 4-亚苯基。在例如 Adv.Mater.200012(23)1737-1750 和其中的参考文献中公开了这种聚合物。含重复单元 T<sup>1</sup> 和 / 或 F<sup>1</sup> 的半导体聚合物可在层 3 中用作电致发光材料。

[0157] 阴极 4 选自功函数允许将电子注入到电致发光层内的材料。其他因素影响阴极的选择，例如阴极和电致发光材料之间可能的不利相互作用。阴极可由单一的材料，例如铝层组成。或者，它可包括多种金属，例如正如在 WO98/10621 中公开的钙和铝的双层，在 WO98/57381, Appl.Phys.Lett.2002, 81(4), 634 和 WO02/84759 中公开的元素钡，或者介电材料的薄层，以辅助电子注入，例如在 WO00/48258 中公开的氟化锂，或

者在 Appl.Phys.Lett.2001, 79(5), 2001 中公开的氟化钡。为了提供电子有效地注入到器件内, 阴极的功函优选小于 3.5eV, 更优选小于 3.2eV, 最优选小于 3eV。

[0158] 发光器件倾向于对湿气和氧气敏感。因此, 基底优选具有良好的阻挡性能以防止湿气和氧气进入到器件内。基底通常为玻璃, 然而可使用替代的基底, 尤其其中希望器件具有柔性的情况下。例如, 基底可包括如 US6268695 中所述的塑料, 该专利公开了交替 (alternating) 的塑料和阻挡层的基底, 或如 EP0949850 中公开的薄玻璃和塑料的层压体。

[0159] 优选使用封装剂 (未示出) 封装器件, 以防止湿气和氧气进入。合适的封装剂包括玻璃片, 具有合适的阻挡性能的薄膜, 例如 WO01/81649 中公开的聚合物和电介质的交替层叠件, 或者例如 WO01/19142 中公开的气密容器。可通过基底或封装剂渗透、吸收任何大气湿气和 / 或氧气的吸气剂材料可置于基底和封装剂之间。

[0160] 在实际的器件中, 至少一个电极半透明, 以便可发射光。在其中阳极透明的情况下, 它典型地包括氧化铟锡。在例如 GB2348316 中公开了透明阴极的实例。

[0161] 图 1 的实施方案示出了一种器件, 其中通过首先在基底上形成阳极, 紧跟着沉积电致发光层和阴极, 从而形成器件, 然而要理解也可通过首先在基底上形成阴极, 紧跟着沉积电致发光层和阳极, 从而形成本发明的器件。

[0162] 在根据第一方面的显示器的制备中, 可由溶液沉积半导体聚合物, 形成层。用于聚亚芳基, 尤其聚砜的合适溶剂包括单 - 或多 - 烷基苯, 例如甲苯和二甲苯。尤其优选的溶液沉积技术是旋涂和喷墨印刷。

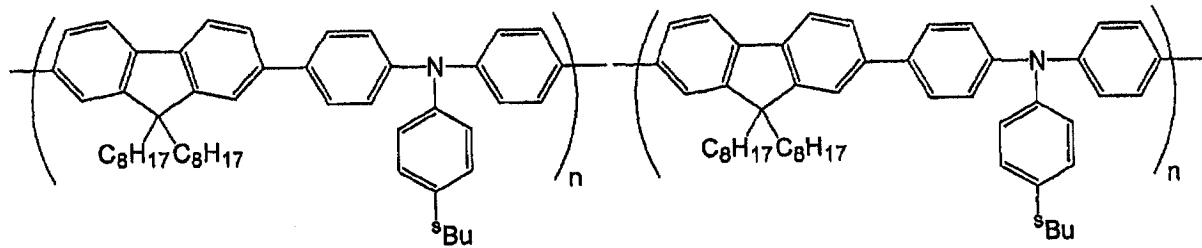
[0163] 喷墨印刷尤其适合于高信息含量的显示器, 尤其全色显示器。在例如 EP0880303 中公开了 OLED 的喷墨印刷。

[0164] 若通过溶液加工形成器件中的多层, 则本领域的技术人员会意识到防止掺混相邻层的技术, 例如通过交联一层, 之后沉积随后的层, 或者选择相邻层的材料, 以便这些层中的第一层由其形成的材料不溶于沉积第二层所使用的溶剂中。

[0165] 如下所述制造发光器件:

[0166] 在承载于玻璃基底上的氧化铟锡阳极 (获自 AppliedFilms, Colorado, USA) 上通过旋涂沉积聚 (亚乙基二氧基噻吩) / 聚 (苯乙烯磺酸盐) (PEDT/PSS, 以 Baytron P® 品牌购自德国 H C Starck ofLeverkusen)。在 PEDT/PSS 层上通过从二甲苯溶液中旋涂到约 10nm 的厚度, 并在 180°C 下加热 1 小时, 从而沉积 (以下所示的) F8-TFB 的空穴传输层。在 F8-TFB 层上通过从二甲苯溶液中旋涂到约 65nm 的厚度, 从而沉积聚合物 1、2、3、4、5 或 6。然后通过半导体聚合物上蒸发钡的第一层到最多约 10nm 的厚度, 和蒸发铝钡的第二层到约 100nm 的厚度, 从而在该聚合物上形成 Ba/Al 阴极。最后, 使用置于器件上的含有吸气剂的金属密闭剂, 密封该器件, 并胶粘到基底上, 以便形成气密的密封件。

[0167]



**"F8-TFB"**

[0168] 以下聚合物在发光器件中用作发光层。

[0169] 1 (65% F8, 30% DPF, 5% PFB)

[0170] 2 (65% F8, 30% DPF, 5% N10)

[0171] 3 (50% F8, 30% DPF, 10% TFB 10% PFB)

[0172] 4 (50% F8, 30% DPF, 10% TFB 10% N10)

[0173] 5 (65% F8, 30% DPF, 5% PFB)

[0174] 6 (65% F8, 30% DPF, 5% N10)

[0175] 在室温 (295° K) 下, 通过在恒定电流下测量光度降低一半所花费的时间, 从而获得 dc 和脉冲寿命。从起始 800cd/m<sup>2</sup> 的光度起测量 DC 寿命。从起始 14,000cd/m<sup>2</sup> 的光度起测量脉冲寿命。对于脉冲寿命来说, 倍增比 (multiplex ratio) (MUX) 为 64 和重复频率为 60Hz。

[0176] 表 1-3 示出了结果。结果清楚地表明, 与分别含 PFB 或 DPF 的相应聚合物相比, 当聚合物根据本发明包括三芳胺重复单元 T<sup>1</sup> 时, 脉冲寿命增加。

[0177] 表 1

[0178]

聚合物	DC LT (h)	脉冲 LT (h)	脉冲 /DC LT
1	48*	350	7.2
2	54*	601	11.1

[0179] 表 2

[0180]

聚合物	DC LT (h)	脉冲 LT (h)	脉冲 /DC LT
3	5*	99	19.8
4	5*	339	67.8

[0181] 表 3

[0182]

聚合物	DC LT (h)	脉冲 LT (h)	脉冲 /DC LT
-----	-----------	-----------	-----------

5	40*	386	9.6
6	56*	575	10.3

[0183] \* 从  $800\text{cd}/\text{m}^2$  处外推 ( $AF = 2$ )。

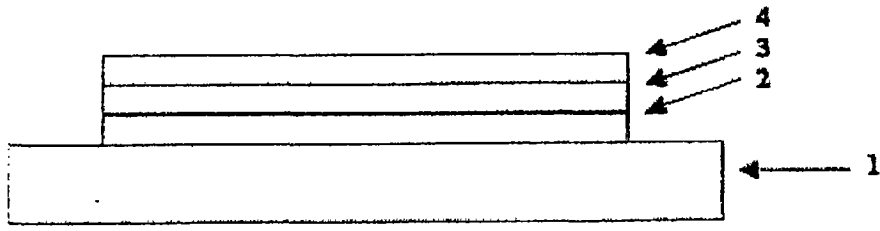


图1

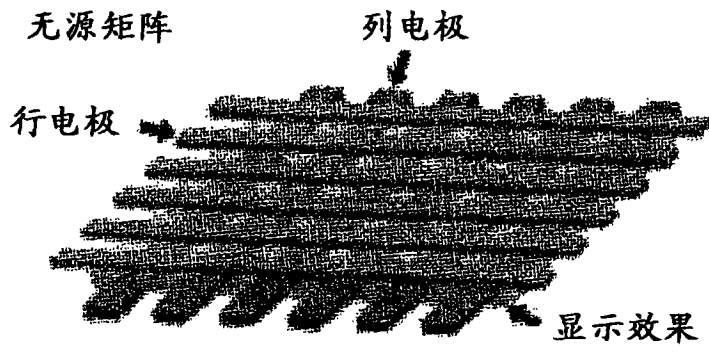


图 2

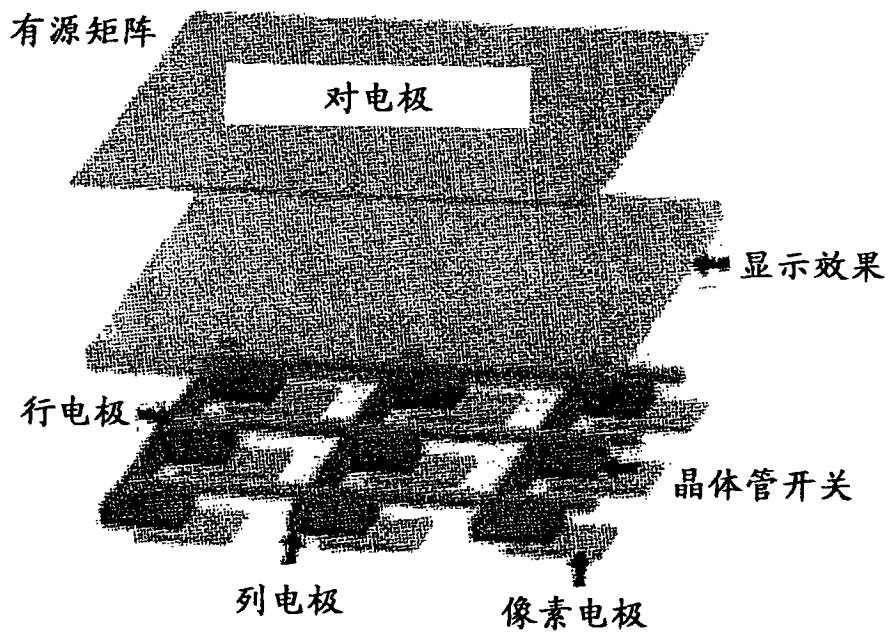


图 3

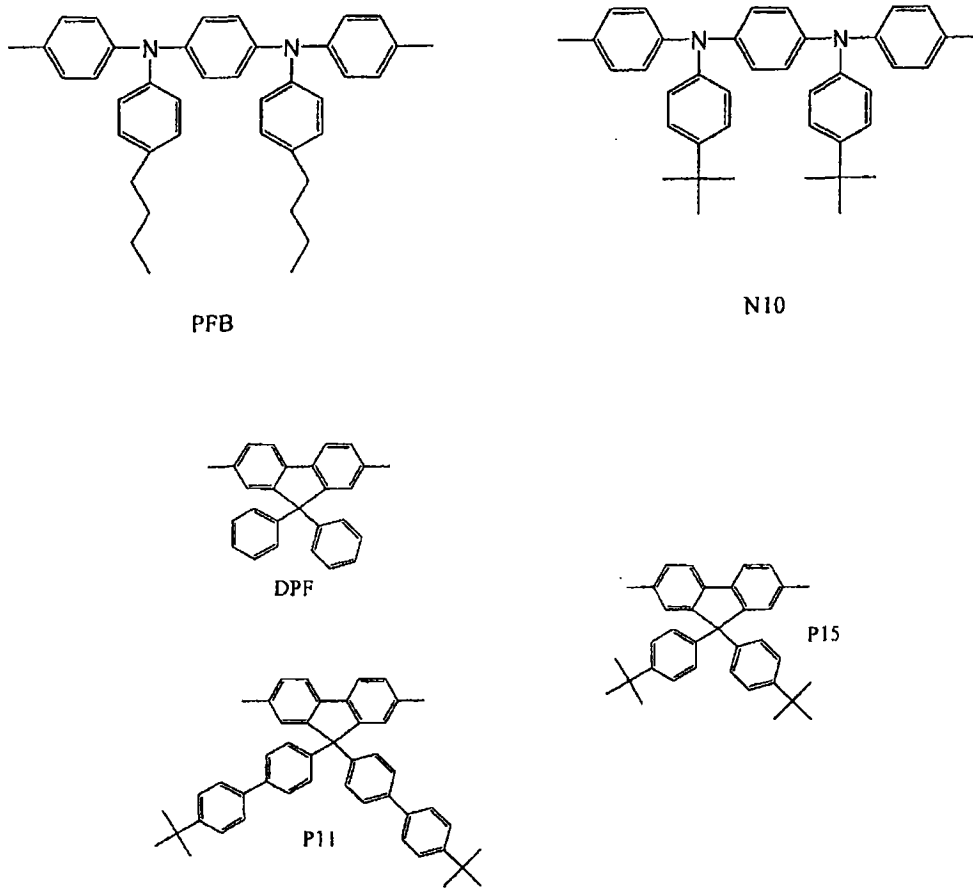


图 4

专利名称(译)	用于OLED显示器的芳胺和茆的聚合物		
公开(公告)号	<a href="#">CN101176209B</a>	公开(公告)日	2011-04-20
申请号	CN200680016914.0	申请日	2006-04-13
[标]申请(专利权)人(译)	剑桥显示技术有限公司 CDT牛津有限公司		
申请(专利权)人(译)	剑桥显示技术有限公司 CDT牛津有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	剑桥显示技术有限公司 CDT牛津有限公司		
[标]发明人	R·威尔逊 M·麦基尔南 M·道林 V·格兰德 I·格里齐		
发明人	R·威尔逊 M·麦基尔南 M·道林 V·格兰德 I·格里齐		
IPC分类号	H01L51/30 H01L51/00 H01L27/32		
CPC分类号	H01L51/0059 H01L51/0039 H01L51/0035 H01L51/0043 H01L27/3281		
代理人(译)	任宗华		
优先权	2005007684 2005-04-15 GB		
其他公开文献	CN101176209A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

一种脉冲驱动的显示器，它包括有机发光器件，所述器件包括含半导体聚合物的有机层，所述聚合物包括茆或三芳胺重复单元，该茆或三芳胺重复单元具有侧挂于聚合物主链上的基团R，其中R具有通式I，其中Ar<sub>1</sub>表示苯基或含萘基的基团；Ar<sub>2</sub>表示苯基或含萘基的基团；R'表示取代基；R''=H或取代基；n=0、1、2或3；m=0或1；和n'=1或2，条件是若n=0，则m=0。

