



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101911334 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 12

(21) 申请号 200880121450. 9

(22) 申请日 2008. 11. 18

(30) 优先权数据

0722846. 3 2007. 11. 21 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 06. 22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2008/003872 2008. 11. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/066061 EN 2009. 05. 28

(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 B·提尔内 N·康韦 M·麦基尔南

(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 柳冀

(51) Int. Cl.

H01L 51/52 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2006/043087 A1, 2006. 04. 27,

WO 2006/043087 A1, 2006. 04. 27,

US 2007/0228399 A1, 2007. 10. 04,

审查员 孙重清

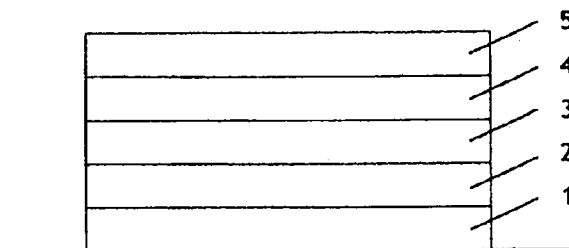
权利要求书3页 说明书15页 附图1页

(54) 发明名称

发光器件及其使用的材料

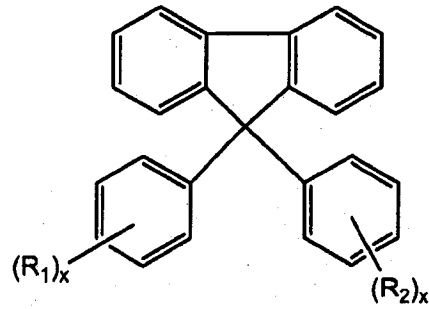
(57) 摘要

包含阳极、空穴传输层、发光层和阴极的有机发光器件,其特征在于该空穴传输层包含聚合物,该聚合物具有包含9,9二苯基芴单元的重复单元,其中9-苯基环独立地且任选地取代,并且芴单元任选地稠合。



1. 包含阳极、空穴传输层、发光层和阴极的有机发光器件,其特征在于该空穴传输层包含空穴传输聚合物,该空穴传输聚合物具有包含聚合物主链中的芴单元并满足以下通式 I

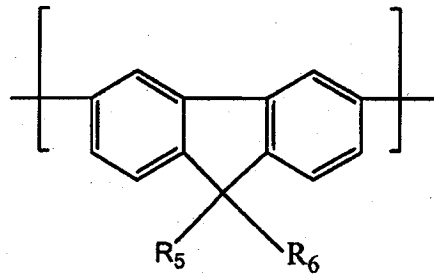
的重复单元:



I

其中 R_1 和 R_2 各自独立地代表直链或支化的烷基基团;每个 x 独立地为 0 或整数;且芴单元任选地稠合。

2. 根据权利要求 1 的有机发光器件,其中该空穴传输聚合物的 T_g 低于 200°C 。
3. 根据权利要求 1 或权利要求 2 的有机发光器件,其中该空穴传输聚合物在沉积后通过加热进行重排。
4. 根据权利要求 1 或 2 的有机发光器件,其中该空穴传输聚合物是可溶解的,以便其能够通过溶液沉积以形成层。
5. 根据权利要求 1 或 2 的有机发光器件,其中该空穴传输层具有 4.5 至 5.8 的 HOMO 能级。
6. 根据权利要求 1 或 2 的有机发光器件,其中该空穴传输层具有 4.8 至 5.5eV 的 HOMO 能级。
7. 根据权利要求 1 或 2 的有机发光器件,其中 R_1 和 R_2 中之一或两者代表具有 5 至 20 个碳原子的取代基。
8. 根据权利要求 1 或 2 的有机发光器件,其中 R_1 和 R_2 中之一或两者代表直链或支化的烷基基团。
9. 根据权利要求 1 或 2 的有机发光器件,其中 R_1 和 R_2 中至少之一位于苯环的间位。
10. 根据权利要求 9 的有机发光器件,其中 R_1 和 R_2 均位于间位。
11. 根据权利要求 1 或 2 的有机发光器件,其中 R_1 和 R_2 中至少之一位于苯环的对位。
12. 根据权利要求 11 的有机发光器件,其中 R_1 和 R_2 均位于对位。
13. 根据权利要求 1 的有机发光器件,其中该空穴传输聚合物是共聚物。
14. 根据权利要求 13 的有机发光器件,其中该空穴传输聚合物包含三芳基胺重复单元。
15. 根据权利要求 13 或权利要求 14 的有机发光器件,其中该空穴传输聚合物包含 30 至 80 摩尔%的满足通式 I 的重复单元。
16. 根据权利要求 13 或权利要求 14 的有机发光器件,其中该空穴传输聚合物是满足通式 I 的重复单元和三芳基胺重复单元的共聚物。
17. 根据权利要求 13 或 14 的有机发光器件,其中该空穴传输聚合物包含满足通式 22 的另一芴重复单元:



22

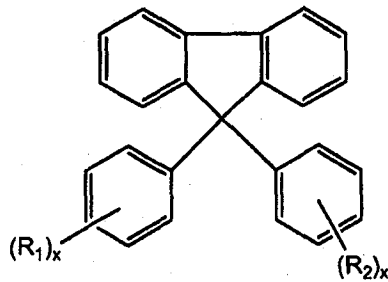
其中 R_5 和 R_6 独立地选自氢或者任选取代的烷基、烷氧基、芳基、芳基烷基、杂芳基和杂芳基烷基。

18. 根据权利要求 1 或 2 的有机发光器件, 其中该发光器件还具有位于阳极和空穴传输层之间的空穴注入层。

19. 根据权利要求 18 的有机发光器件, 其中该空穴注入层包含导电有机材料。

20. 根据权利要求 1 或 2 的有机发光器件, 其中该器件包含在具有蓝光、红光和绿光发光层的全色显示器中, 其中该空穴传输层是蓝光、红光和绿光电致发光材料通用的。

21. 适合用作发光器件中的空穴传输聚合物的聚合物, 其中该聚合物具有满足通式 I 的重复单元:

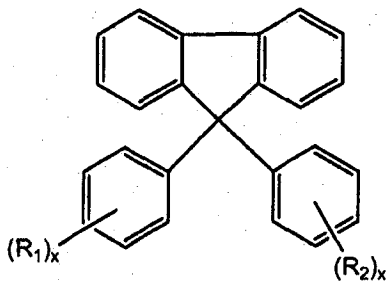


I

其中 R_1 和 R_2 各自独立地代表直链或支化的烷基基团; 每个 x 独立地为 0 或整数; 且芴单元任选地稠合, 其特征在于该聚合物具有低于 175°C 的玻璃化转变温度。

22. 适合用于共轭聚合物的制备的单体, 其包含:

(A) 满足通式 I 的结构单元:



I

其中 R_1 和 R_2 各自独立地代表直链或支化的烷基基团; 和

(B) 两个反应性离去基团, 其中:

- (i) R_1 和 R_2 各自独立地位于对位, 并含有 5 个或更多个碳原子 ; 或者
- (ii) R_1 和 R_2 各自独立地位于间位, 并含有 5 个或更多个碳原子 ; 或者
- (iii) R_1 和 R_2 中的一个位于间位, 且 R_1 和 R_2 中的另一个位于对位, 且 R_1 和 R_2 各自独立地含有 5 个或更多个碳原子。

23. 根据权利要求 22 的单体, 其中该两个反应性离去基团独立地选自硼衍生物基团、卤素、甲苯磺酸根、甲磺酸根和三氟甲磺酸根。

24. 权利要求 3 所定义的发光器件的制备方法, 包括沉积空穴传输层然后对该空穴传输层进行加热的步骤。

发光器件及其使用的材料

技术领域

[0001] 本发明涉及具有空穴传输层的有机发光器件和适合于空穴传输层的材料。

背景技术

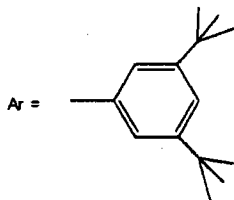
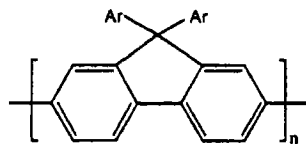
[0002] 典型的有机发光器件 (OLED) 包括其上承载阳极的基底, 阴极, 以及位于阳极与阴极之间并且包含至少一种聚合物电致发光材料的发光层。在运行中, 空穴通过阳极注入到器件中, 电子通过阴极注入到器件中。空穴与电子在发光层中复合, 形成激子, 然后经过辐射性衰变发光。OLED 中也可以存在其他层, 例如可以在阳极和发光层之间提供空穴注入材料层, 例如聚(乙烯二氧噻吩)/聚苯乙烯磺酸盐 (PEDOT/PSS), 以助于空穴从阳极向发光层的注入。此外, 可以在阳极和发光层之间提供空穴传输层, 以助于空穴向发光层的传输。

[0003] 用于制备器件的聚合物优选可溶于普通的有机溶剂中, 以便于其沉积。可溶性聚合物的一个实例为聚芴类, 其具有良好的成膜性, 可以容易地通过铃木 (Suzuki) 或山本 (Yamamoto) 聚合而形成。这使得可以对得到的聚合物的区域规整性 (regioregulatory) 进行高度的控制。

[0004] WO 99/20675 涉及共轭聚合物的制备方法。公开了 9,9-二取代芴单元, 其中该取代基选自 C_1-C_{20} 烷基或含有一个或多个 S、N、O、P 或 Si 原子的 C_1-C_{20} 烷基, C_4-C_{20} 烷基羰氧基或 C_4-C_{16} 烷基 (三烷基甲硅烷氧基)。且进一步说明这两个取代基可以与芴环上的 9 号 C 形成 C_5-C_{20} 环结构或包含一个或多个杂原子 S、N 或 O 的 C_4-C_{20} 环结构。仅例举了 n-辛基取代基。

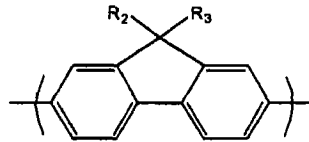
[0005] J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 946-953 涉及蓝色发光的均聚物。聚合物 20b 具有以下化学式:

[0006]



[0007] EP 1088875 公开了具有基于苯基蒽的聚合物的电致发光器件。为了提高 T_g , 将金刚烷间隔基团加入到该聚合物中。聚合物 67 具有下式的重复单元:

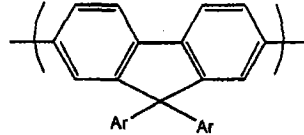
[0008]



[0009] 其中 $R_2 = R_3 = 4$ -甲氧基苯基。据称该聚合物为发光材料。

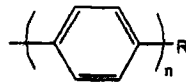
[0010] WO 02/092723 公开了蓝光聚合物。据称将 2,7-联 9,9 二芳基芴重复单元引入到电致发光聚合物中提高了玻璃化转变温度 (T_g)。特别是,公开了下式的重复单元:

[0011]



[0012] 其中优选的是每个 Ar 独立地选自下式的任选取代的残基:

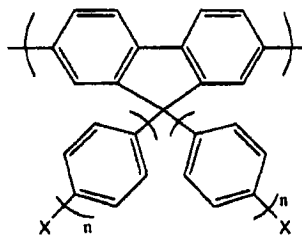
[0013]



[0014] 其中 $n = 1, 2$ 或者 3 , R 为增溶基团或氢。特别优选的基团 R 为氢以及任选取代的烷基或烷氧基,最优选 R 为氢或丁基。

[0015] WO 02/092724 涉及电子传输类的发光聚合物。根据 WO 02/092724 的发明的一方面的聚合物具有第一重复单元,该单元包含下式的基团:

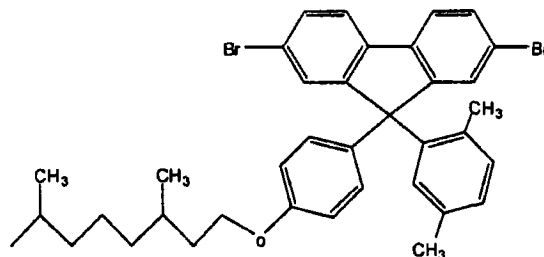
[0016]



[0017] 它是取代的或未取代的,其中 n 为 $1, 2$ 或者 3 , X 为氢或者烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、芳基烷基、烷基芳基、氰基、卤根、卤代烷基、卤代芳基、卤代杂芳基或烷氧基。优选地, X 为氢或烷基。据称这些聚合物具有比先前用作电子传输材料的聚合物高的 T_g 值。提到了 175°C 的 T_g 。在第 9 页中,指出优选 X 选自甲基、乙基、正丁基、仲丁基或者叔丁基。

[0018] US 6653438 涉及共轭的发光聚合物。公开了用于引入到聚合物中的一种单体具有以下化学式:

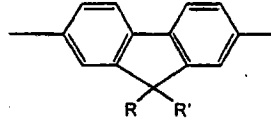
[0019]



[0020] 在实施例 P4 中,将该单体引入到具有三苯胺重复单元和另一不同的芴重复单元的聚合物中。

[0021] WO 2004/023573 公开了一种光学器件的形成方法。根据该方法,在第一电极上形成第一层,并与第一层相接触地形成第二层。在沉积第二层之前,通过加热、真空和环境干燥处理中的一种或多种使得第一层至少部分地不溶。通过沉积第一半导体材料形成第一层,并通过沉积第二半导体材料形成第二层。其中指出,在第一和第二半导体材料之一或两者为聚合物的情况下,优选聚合物是共轭的,还指出这样的[共轭]聚合物优选地包含 9-取代的或者 9,9-二取代的芴 2,7-二基重复单元,更优选下式的任选取代的单元:

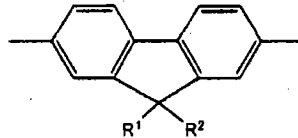
[0022]



[0023] 其中 R 和 R' 独立地选自氢或者任选取代的烷基、烷氧基、芳基、芳基烷基、杂芳基和杂芳基烷基。

[0024] WO 2006/070185 涉及胺类单体与聚合物。其中指出特别优选的胺类聚合物包括任选取代的 2,7-联芴,最优选下式的重复单元:

[0025]



[0026] 其中 R₁ 和 R₂ 独立地选自氢或者任选取代的烷基、烷氧基、芳基、芳基烷基、杂芳基和杂芳基烷基。在第 18 页中指出,优选的空穴传输聚合物为 AB 型共聚物或者“第一重复单元”和三芳基胺重复单元。“第一重复单元”被定义为选自亚芳基。

[0027] 对于发光器件中的空穴传输层,总是需要提供新的、优选改进的材料。特别是,希望找到可在全色显示中用作蓝、红、绿光电致发光材料的通用空穴传输层的新的、优选改进的材料。

[0028] 如 WO 2004/023573 中所述,当形成发光器件时,优选在发光层形成之前对空穴传输层进行加热。更优选地,在空穴传输材料的玻璃化转变温度以上对空穴传输层进行加热。这样,还希望提供具有低的玻璃化转变温度 (T_g) 的空穴传输材料,以便可以将其加热到该 T_g 以上。

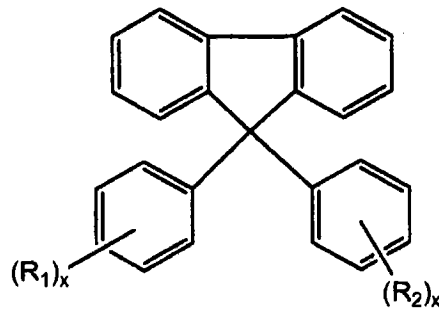
发明内容

[0029] 本发明人已出乎意料地至少部分地解决了上述问题,其手段是通过提供一种新的空穴传输聚合物,该聚合物引入了增强聚合物的稳定性(当用于器件中时得到更好的寿命)并可导致具有在和蓝光、红光和绿光电致发光材料的匹配方面可取的 HOMO 和 LUMO 能级的聚合物的重复单元。在不使用显著提高聚合物的 T_g 的重复单元的情况下获得了这些优点。由于现有技术表明该重复单元将会显著地提高聚合物的 T_g,因此该结果是完全出乎意料的。

[0030] 在可湿法制备的器件中,将会理解到,重要的是当发光层从溶液中沉积时它不会溶解下面的空穴传输层。本发明人令人惊讶地发现,与较高 T_g 的材料相比,更容易使具有低 T_g 的空穴传输材料不可溶。

[0031] 这样,本发明的第一方面提供一种有机发光器件,其包含阳极、空穴传输层、发光层和阴极组成,其特征在于空穴传输层包含一种聚合物,该聚合物具有包含聚合物主链中的芴单元并满足以下通式 I 的重复单元:

[0032]

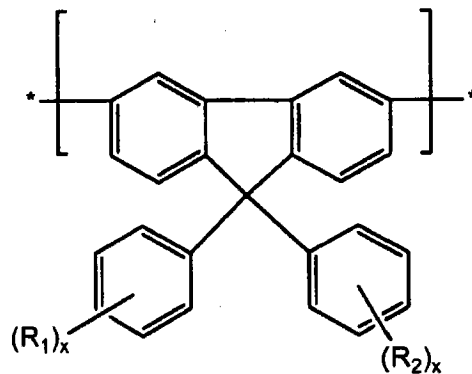


I

[0033] 其中 R_1 和 R_2 各自独立地表示取代基;每个 X 独立地为 0 或者整数;且芴单元是任选地稠合的。

[0034] 优选地,该芴单元是非稠合的,且根据本发明的第一方面的重复单元满足通式 Ia:

[0035]



Ia

[0036] 满足通式 I 的重复单元使得能够调整链间距,同时保证聚合物的 T_g 对于器件制备是可行的。这可以部分地通过链长的选择来实现。满足通式 I 的重复单元还赋予激子增强的稳定性和提高的寿命。

[0037] 已发现,通过使用具有符合通式 I 的重复单元的空穴传输聚合物,可实现器件驱动电压的降低。该结果是令人惊讶的,因为以前认为驱动电压是受发光层或空穴传输层中的空穴传输重复单元控制的。

[0038] 本文中任何一处描述的有机发光器件优选包含在具有蓝光、红光和绿光发光层的全色显示器中,其中空穴传输层是蓝光、红光和绿光电致发光材料通用的。

[0039] “红光电致发光材料”是指通过电致发光发射 600–750nm 范围内的波长的光的有机材料,优选 600–700nm,更优选 610–650nm,最优选具有约 650–660nm 的发射峰。

[0040] “绿光电致发光材料”是指通过电致发光发射 510–580nm、优选 510–570nm 范围内的波长的光的有机材料。

[0041] “蓝光电致发光材料”是指通过电致发光发射 400-500nm、优选 430-500nm 范围内的波长的光的有机材料。

[0042] 空穴传输聚合物的 T_g 优选低于 200°C ，更优选低于 175°C 。空穴传输聚合物的 T_g 可通过差示扫描量热法测得。本文中给的值在 40°C / 分钟条件下测得。

[0043] 空穴传输聚合物优选在沉积后进行了加热，优选在 $180-200^\circ\text{C}$ 下加热 20-60 分钟，以便使该聚合物不可溶解。优选地，该层在至少 5-10nm 的深度是不可溶解的。

[0044] 虽然不是必需的，但是空穴传输聚合物可具有在聚合物的沉积后交联的可交联单元。存在于空穴传输聚合物中用于交联的合适单元及其适用的技术可由该领域的技术人员获知，例如公开于 WO 96/20253、WO 05/49686 和 WO 05/052027 之中。

[0045] 优选地，空穴传输聚合物是可溶解的，以便能够从溶液中沉积而成层。用于聚亚芳基特别是聚芴的合适溶剂包括单烷基苯或多烷基苯，例如甲苯和二甲苯。特别优选的湿法沉积技术为旋涂和喷墨打印。

[0046] 位于于阳极与发光层之间的空穴传输层优选具有 4.5-5.8、更优选约 4.8-5.5eV 的 HOMO 能级。HOMO 能级可通过循环伏安法测得。

[0047] 通式 (I) 的重复单元中的芴单元优选未与任何其它环状结构稠合。然而，它可以稠合以形成诸如苯并芴或茚并芴的单元。在芴单元不稠合的情况下，芴单元优选通过其 2 号和 7 号位置连接到相邻单元上，以将其与相邻单元的共轭最大化。然而，在某些情况下，通过其 3 号和 / 或 6 号位置连接芴单元可以是有利的，以降低聚合物中共轭程度，从而提高其能隙。

[0048] 优选地， R_1 和 R_2 中的一个或两个代表具有 1 到 12 个碳原子的取代基，例如线性或支化的烷基基团。更优选地， R_1 和 R_2 中的一个或两个代表具有 5 到 20 个碳原子的取代基。

[0049] 优选地， R_1 和 R_2 中的一个或两个代表包含聚乙二醇链或烷氧基链的取代基。

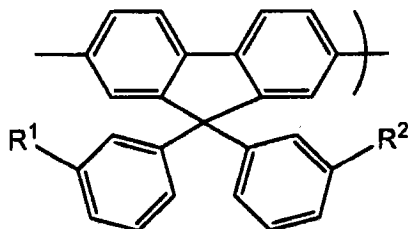
[0050] 在一种实施方案中， R_1 和 R_2 中的至少一个位于苯环的间位。位于间位的优选取代基包括烷基基团，优选具有 5 个以上的碳原子的烷基基团。该烷基基团可为线性或支化的。

[0051] 有利的是，已发现，与其中式 I 的重复单元被 9,9-二辛基芴重复单元所替代的对应聚合物相比，满足在间位上具有取代基的通式 (I) 的芴单元具有优越的寿命但基本上相同的 T_g 。

[0052] 在一种实施方案中， R_1 和 R_2 都位于间位。

[0053] 该重复单元可以满足通式 II：

[0054]



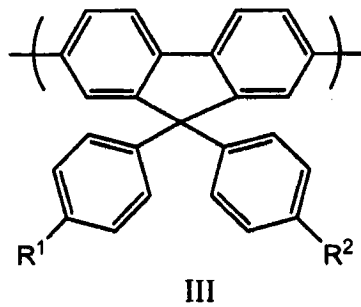
II

[0055] 在另一种实施方案中， R_1 和 R_2 中的至少一个位于苯环的对位。位于对位的优选取代基具有 5 个或更多个碳原子。

[0056] 在一种实施方案中， R_1 和 R_2 都位于对位，并且优选各具有 5 个或更多个碳原子。

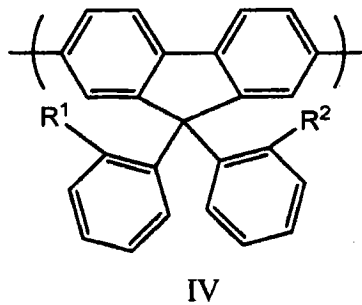
[0057] 该重复单元可以满足通式 III :

[0058]



[0059] 该重复单元可以满足通式 IV :

[0060]



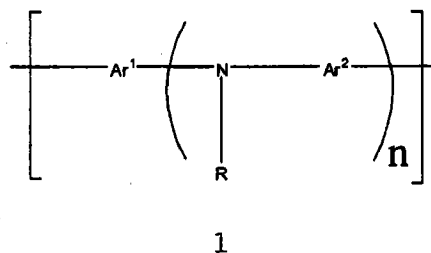
[0061] 根据本发明,满足通式 I 的重复单元可以包括在环体系中,该环体系包含扩展的共轭体系如梯形单元或茚并茚。

[0062] 满足通式 I 的重复单元通常不负责在空穴传输聚合物中传输空穴。这样,优选地,空穴传输聚合物是共聚物。该空穴传输聚合物优选包括空穴传输重复单元,如三芳基胺重复单元。

[0063] 空穴传输聚合物优选包括 10 到 80 摩尔%的满足通式 I 的重复单元,更优选 30 到 80 摩尔%,更优选 50 到 80 摩尔%或者 30 到 60 摩尔%。

[0064] 优选地,该空穴传输聚合物包含三芳基胺重复单元。优选的三芳基胺重复单元可以选自满足式 1 的那些:

[0065]

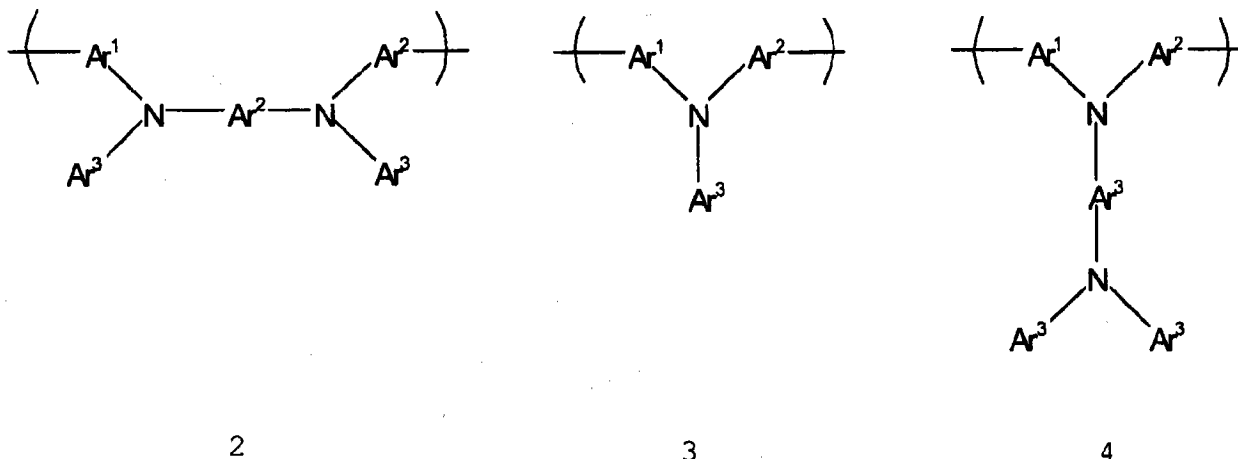


[0066] 其中 Ar¹ 和 Ar² 是任选取代的芳基或杂芳基,n 大于或等于 1,优选为 1 或 2,R 为 H 或取代基,优选为取代基。R 优选为烷基或芳基或杂芳基,最优选为芳基或杂芳基。式 1 的单元中的任何芳基或杂芳基可以被取代。优选的取代基包括烷基和烷氧基基团。

[0067] 式 1 的重复单元中的任何芳基或杂芳基(即 Ar¹、Ar² 和在 R 为芳基或杂芳基情况下的 R) 可通过直接键或二价连接原子或基团进行连接。优选的二价连接原子和基团包括 O、S;取代的 N;和取代的 C。

[0068] 满足式 1 的特别优选的单元包括式 2 到 4 的单元:

[0069]

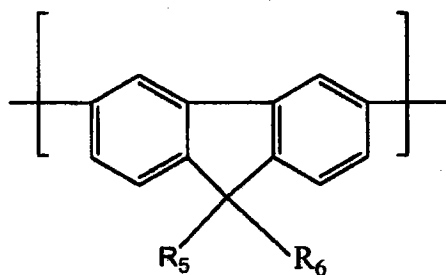


[0070] 其中 Ar¹ 和 Ar² 的定义如上; Ar³ 是任选取代的芳基或杂芳基。在存在的情况下, Ar³ 的优选取代基包括烷基和烷氧基。芳基或杂芳基基团 Ar¹、Ar² 和 Ar³ 中的任何两个可任选地通过直接键或二价连接基团或原子进行连接。在存在的情况下, 连接键、基团或原子优选将结合于共同的 N 原子上的两个芳基或杂芳基基团连接。

[0071] 优选的空穴传输聚合物为满足通式 I 的重复单元和三芳基胺重复单元的共聚物。

[0072] 可以存在其他重复单元, 例如另一种茱重复单元, 优选任选取代的 2,7- 联茱, 更优选满足通式 22:

[0073]



22

[0074] 其中 R₅ 和 R₆ 独立地选自氢或者任选取代的烷基、烷氧基、芳基、芳基烷基、杂芳基和杂芳基烷基。更优选地, R¹ 和 R² 中的至少之一包含任选取代的 C₄-C₂₀ 烷基或芳基。

[0075] 在一种实施方案中, 优选的是, 空穴传输聚合物包含 2,7- 联 9,9- 二烷基茱或 2,7- 联 9,9- 二烷氧基茱重复单元。

[0076] 根据本发明的一种优选的空穴传输聚合物由 9,9- 二烷基茱或二烷氧基茱重复单元、满足通式 I 的重复单元和一种或多种不同的三芳基胺重复单元组成。

[0077] 根据本发明的另一种优选的空穴传输聚合物由满足通式 I 的重复单元和一种或多种不同的三芳基胺重复单元组成。

[0078] 优选地, 发光器件还具有位于阳极和空穴传输层之间的空穴注入层。优选地, 该空穴注入层包含有机导电材料或无机导电材料。合适的有机导电材料通常包含带电物质, 特别是带电材料例如带电聚合物, 以及用于电荷平衡的掺杂剂。掺杂的有机空穴注入材料的实例包括掺杂的聚(乙烯二氧噻吩)(PEDT), 特别是用于电荷平衡的多元酸例如

公开于 EP 0901176 和 EP 0947123 中的聚苯乙烯磺酸盐 (PSS)、聚丙烯酸或氟化磺酸如 Nafion[®] 掺杂的 PEDT ; 公开于 US 5723873 和 US 5798170 中的聚苯胺 ; 以及聚 (噻吩并噻吩) 。无机导电材料的实例包括过渡金属氧化物, 如公开于 Journal of Physics D : Applied Physics (1996), 29 (11), 2750-2753 中的 VO_x、MoO_x 和 RuO_x。

[0079] 在另一种实施方案中, 满足通式 I 的重复单元中的侧挂苯基基团中的一个或两个具有一个或多个、优选两个取代基。在侧挂苯基基团中的一个或两个具有两个取代基的情况下, 优选地, 一个取代基位于苯环上的每个间位。

[0080] 本发明的第二方面提供一种适合在发光器件中用作空穴传输聚合物的聚合物, 其中该聚合物具有满足通式 I 的重复单元, 其中芴单元、R₁ 和 R₂ 和 x 如上面针对式 I 所定义, 其特征在于该聚合物具有低于 175°C 的玻璃化转变温度。

[0081] 优选地, 根据本发明的第二方面的聚合物为共聚物。

[0082] 优选地, 在根据本发明的第二方面的聚合物中, 两个侧挂苯基都具有对位取代基 (更优选地, 各自具有 3 个以上的碳原子, 更优选 5 个以上的碳原子) 或者两个苯基都具有间位取代基。

[0083] 根据本发明的第二方面的聚合物可以如根据本发明的第一方面的空穴传输聚合物所定义。

[0084] 本发明的第三方面提供适合用于制备共轭聚合物的单体, 该单体包含 :

[0085] (A) 满足通式 I 的结构单元

[0086] 其中 R₁ 和 R₂ 各自独立地代表取代基 ; 和

[0087] (B) 两个反应性离去基团,

[0088] 其中 :

[0089] (i) R₁ 和 R₂ 各自独立地位于对位, 并且含有 5 个或更多个碳原子 ; 或者

[0090] (ii) R₁ 和 R₂ 各自独立地位于间位, 并且含有 5 个或更多个碳原子 ; 或者

[0091] (iii) R₁ 和 R₂ 中的一个位于间位, R₁ 和 R₂ 中的另一个位于对位, 且 R₁ 和 R₂ 各自独立地含有 5 个或更多个碳原子。

[0092] 这两个反应性离去基团优选独立地选自硼衍生物基团如硼酸或者硼酸酯, 以及能够参与金属插入反应的离去基团, 例如卤素 (优选氯、溴或碘, 最优选溴)、甲苯磺酸根、甲磺酸根和三氟甲磺酸根。

[0093] 本发明的第四方面提供一种第一方面定义的发光器件的制备方法, 包括沉积空穴传输层然后对空穴传输层进行加热的步骤。

附图说明

[0094] 下面将参照附图对本发明进行说明, 其中

[0095] 图 1 显示了根据本发明的器件的示意图 ;

[0096] 图 2 显示了在实施例 1 中详细说明了器件的亮度与时间的曲线。

具体实施方式

[0097] 图 1 的实施方案说明了根据本发明的一个器件, 其中该器件通过首先在基底上形成阳极 1, 接着沉积导电的空穴注入层 2 ; 空穴传输层 3 ; 发光层 4 ; 阴极 5 而形成。但是应

当理解,本发明的器件也可以通过首先在基底上形成阴极,接着沉积其他层并且最后沉积阳极而形成。电子传输层可存在于发光层与阴极之间。如果存在,电子传输层优选具有约 3-3.5eV 的 LUMO 能级。

[0098] 阳极优选由 ITO 制备。

[0099] 阴极选自具有可使得电子注入到电致发光层中的功函数的材料。其他因素也影响阴极的选择,例如阴极与电致发光材料之间的不良相互作用的可能性。阴极可由单一材料组成,如铝层。或者,阴极可包含多种金属,例如 WO 98/10621 公开的钙和铝的双层;公开于 WO 98/57381、Appl. Phys. Letter. 2002,81(4),634 和 WO 02/84759 中的元素钡,或是有助于电子注入的化合物薄层,例如金属氟化物,例如 WO 00/48258 公开的氟化锂或在 Appl. Phys. Letter. 2001,79(5),2001 中公开的氟化钡;或金属氧化物,特别是碱金属或碱土金属氧化物,如氧化钡。为了提供电子向器件中的有效注入,阴极优选具有低于 3.5eV 的功函数,更优选低于 3.2eV,最优选低于 3eV。

[0100] 光学器件往往对水分和氧气敏感。因此,基底优选具有良好的阻隔特性,以防止水分和氧气进入到器件中。基底通常为玻璃,然而可使用替代的基底,特别是在希望器件具有柔性的情况下。例如,基底可以像 US6268695 中那样包含塑料,其中公开了交替的塑料和阻隔层组成的基底;或者包含如 EP 0949850 中公开的玻璃薄片和塑料的层压片。

[0101] 器件优选使用密封材料进行封装,以防止水分和氧气进入。合适的密封材料包括玻璃片,具有合适的阻隔性能的膜例如 WO 01/81649 公开的电介质与聚合物的交替层叠物,或例如 WO 01/19142 公开的密封容器。可以将用于吸收可通过基底或密封材料渗透的任何大气水分和 / 或氧气的吸气剂材料置于基底和密封材料之间。

[0102] 在一种实际的器件中,至少一个电极是半透明的,以便于吸收光(在光响应器件的情况下)或发射光(在 OLED 的情况下)。在阳极是透明的情况下,它通常包含铟锡氧化物。透明阴极的实例公开于例如 GB 2348316 中。

[0103] 发光层可只由电致发光材料组成,或者由电致发光材料和一种或多种其他材料共同组成。特别是,电致发光材料可与空穴和 / 或电子传输材料进行混合,如在例如 WO 99/48160 中公开的那样。或者,电致发光材料可共价结合到电荷传输材料上。

[0104] 用于发光层的合适的电致发光聚合物包括聚(亚芳基乙炔),如聚(对苯乙炔);和聚亚芳基,如聚芴,尤其是 2,7-联 9,9 二烷基聚芴或 2,7-联 9,9 二芳基聚芴;聚螺环芴,尤其是 2,7-联聚-9,9-螺环芴;聚茛并芴,尤其是 2,7-联聚茛并芴;聚亚苯基,尤其是烷基或烷氧基取代的聚-1,4-亚苯基。这样的聚合物公开于例如 Adv. Mater. 2000 12(23)1737-1750 和其中的参考文献中。

[0105] 用于器件的聚合物优选为共轭聚合物,因此包含亚芳基重复单元,特别是: J. Appl. Phys. 1996,79,934 公开的 1,4-亚苯基重复单元;EP 0842208 公开的芴重复单元;例如 Macromolecules 2000,33(6),2016-2020 公开的茛并芴重复单元;和例如 EP 0707020 公开的螺环芴重复单元。这些重复单元均任选地取代。取代基的实例包括增溶性基团,如 C₁₋₂₀ 烷基或烷氧基;吸电子基团,如氟、硝基或氰基;以及,除了那些在空穴传输层中使用的聚合物的情况以外,还有用于提高聚合物的玻璃化转变温度(T_g)的取代基。

[0106] 包含以上所述的亚芳基重复单元的聚合物可提供空穴传输的功能、电子传输的功能和发光功能中的一种或多种,这取决于它用于器件的哪一层中和共重复单元的特性。

[0107] 特别是：

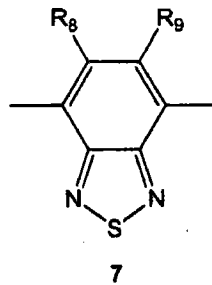
[0108] - 亚芳基重复单元的均聚物（特别是如上所述的），如 9,9-二烷基芴-2,7-二基的均聚物，可用于电子传输。

[0109] - 包含亚芳基重复单元（特别是如上所述的）和三芳基胺重复单元（特别是选自式 1 到 4 的重复单元）的共聚物可用于空穴传输和 / 或发光。

[0110] 特别优选的此类空穴传输聚合物为亚芳基重复单元（特别是如上所述）和三芳基胺重复单元的共聚物。

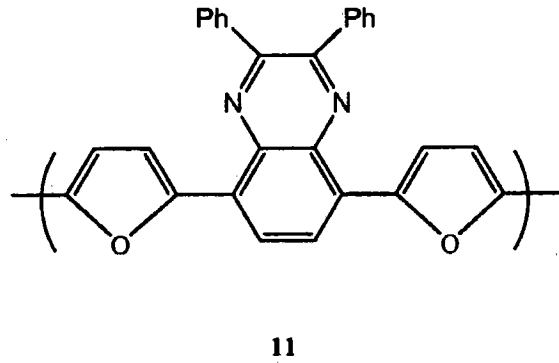
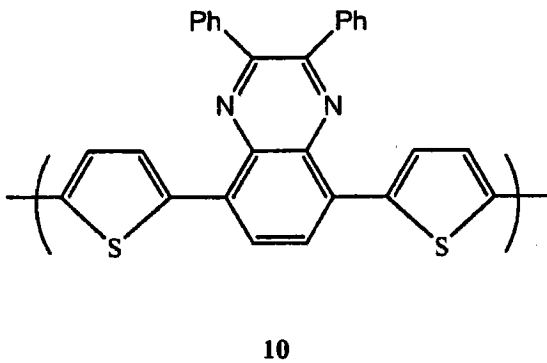
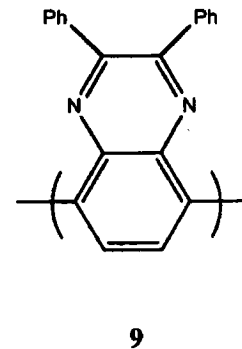
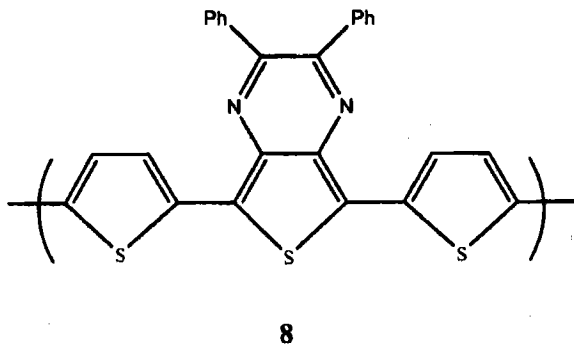
[0111] - 包含亚芳基重复单元（特别是如上所述）和杂亚芳基重复单元的共聚物可用于电荷传输或发光。优选的杂亚芳基重复单元选自式 7 到 21：

[0112]

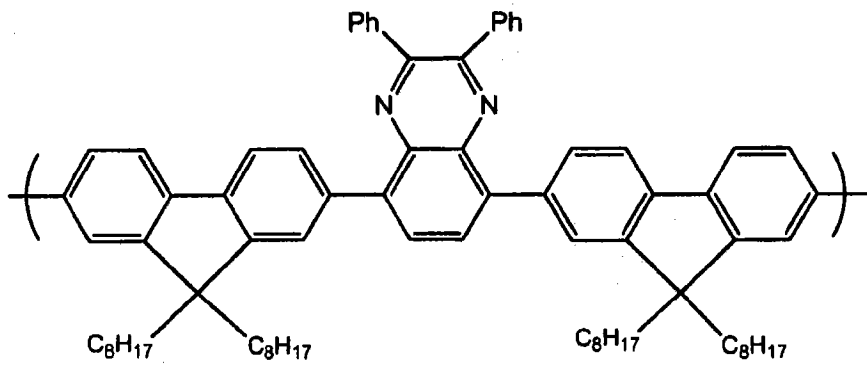


[0113] 其中 R_8 和 R_9 相同可不同，且各自独立地为氢或者取代基基团，优选烷基、芳基、全氟烷基、硫代烷基、氰基、烷氧基、杂芳基、烷基芳基或芳基烷基。为了便于合成，优选 R_6 和 R_7 相同。更优选它们相同且都为苯基。

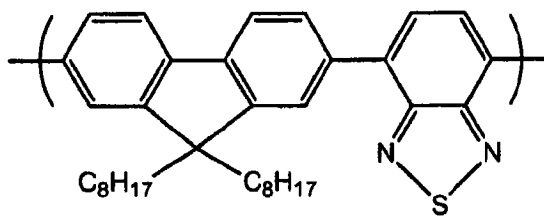
[0114]



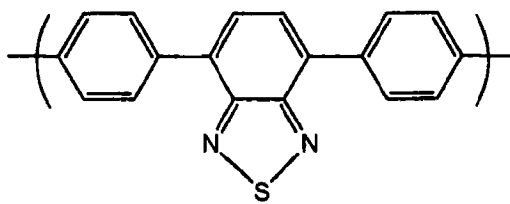
[0115]



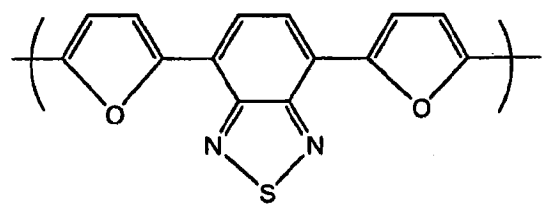
12



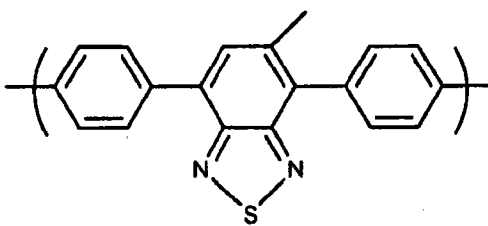
13



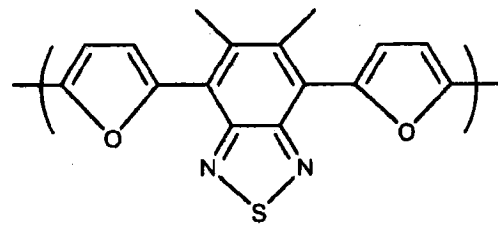
14



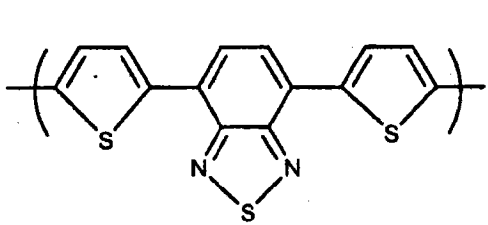
15



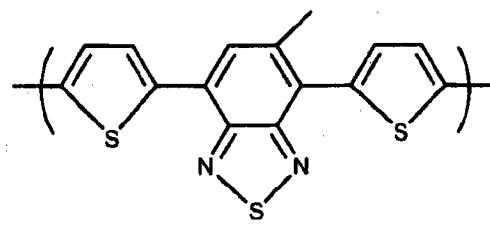
16



17

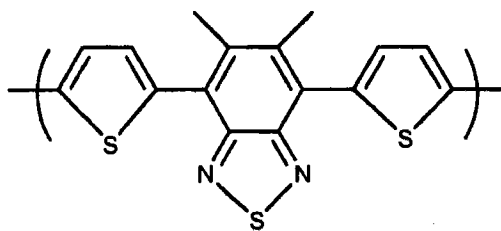


18

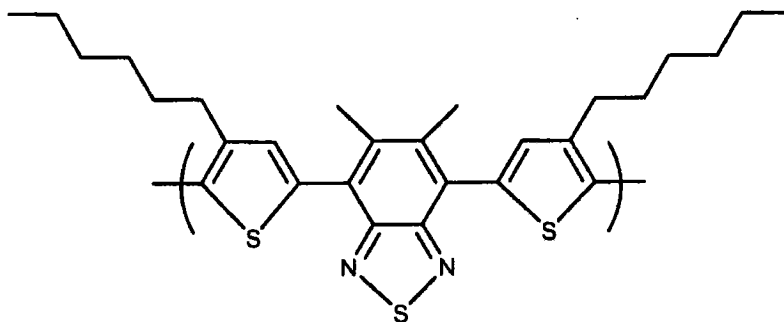


19

[0116]



20



21

[0117] 电致发光共聚合物可包含电致发光区域,和空穴传输区域与电子传输区域中的至少一项,例如在 WO 00/55927 和 US 6353083 中所公开的。如果只提供空穴传输区域和电子传输区域的其中一项,则电致发光区域也可提供空穴传输和电子传输功能的另一项。

[0118] 这样一种聚合物中的不同区域可沿着聚合物主链来提供(根据 US6353083)或作为聚合物主链的侧基来提供(根据 WO 01/62869)。

[0119] 共轭聚合物的优选制备方法为铃木(Suzuki)聚合,如例如 WO 00/53656 中所记载,和山本(Yamamoto)聚合,如例如 T.Yamamoto 在 Progress in Polymer Science 1993,17,1153-1205 中发表的“Electrically Conducting And Thermally Stable π -Conjugated Poly(arylene)s Prepared by Organometallic Processes”中所公开的。这些聚合技术都通过“金属插入”来进行,其中金属配合物催化剂的金属原子插入到单体的芳基基团和离去基团之间。在山本聚合的情况下,使用镍配合物催化剂;在铃木聚合物的情况下,使用钯配合物催化剂。

[0120] 例如,在通过山本聚合的线性聚合物合成中,使用具有两个反应性卤素基团的单体。类似地,根据铃木聚合的方法,至少一个反应性基团为硼衍生物基团,如硼酸或硼酸酯,另一个反应性基团为卤素。优选的卤素为氯、溴和碘,最优选溴。

[0121] 所以,应理解,本申请中所述的包含芳基基团的末端基团和重复单元可来自于携带合适的离去基团的单体。

[0122] 铃木聚合可用于制备区域规整性共聚物、嵌段共聚物和无规共聚物。特别是,当一个反应性基团为卤素且另一个反应性基团为硼衍生物基团时,可制备均聚物或无规共聚物。或者,当第一单体的两个反应性基团都为硼且第二单体的两个反应性基团都为卤素时,可制备嵌段共聚物或区域规整性共聚物,特别是 AB 型共聚物。

[0123] 作为卤化物的替代,能够参与到金属插入的其他离去基团包括甲苯磺酸根、甲磺酸根和三氟甲磺酸根。

[0124] 可以通过溶液沉积单一的聚合物或多种聚合物以形成层。用于聚亚芳基、特别是聚芴的合适溶剂包括单烷基苯或多烷基苯，例如甲苯和二甲苯。尤其优选的溶液沉积技术为旋涂和喷墨打印。

[0125] 旋涂特别适合于不需要使电致发光材料图案化的器件中，例如照明应用或简单的单色分段显示。

[0126] 喷墨打印特别适合于高信息内容显示，特别是全色显示。OLED 的喷墨打印记载于例如 EP 0880303 中。

[0127] 如果通过溶液法形成器件的多个层，本领域技术人员将会明了防止相邻的层之间混杂的技术，例如通过在沉积下一层之前使该层交联，或者通过相邻的层的材料的选择，使得形成这些层中的第一层的材料不溶于用于沉积第二层的溶剂中。

[0128] 现有技术中记载了众多的磷光发光体的主体材料，包括“小分子”主体，如 4,4'-二(咔唑-9-基)联苯，即 CBP，和 (4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺，即 TCTA，其公开于 Ikai 等人发表的 (Appl. Phys. Lett., 79no. 2, 2001, 156)；和三芳基胺，如三-4-(N-3-甲基苯基-N-苯基)苯胺，即 MTDATA。也已知作为主体的聚合物，特别是均聚物，如聚(乙烯基咔唑)，其公开于例如 Appl. Phys. Lett. 2000, 77(15), 2280；聚芴，公开于 Synth. Met. 2001, 116, 379, Phys. Rev. B 2001, 63, 235206 和 Appl. Phys. Lett. 2003, 82(7), 1006；聚[4-(N-4-乙烯基苄基氧乙基, N-甲基氨基)-N-(2,5-二叔丁基苯基)萘酰亚胺]，公开于 Adv. Mater. 1999, 11(4), 285；和聚(对亚苯基)，公开于 J. Mater. Chem. 2003, 13, 50-55。也已知作为主体的共聚物。

[0129] 用于发光的优选的金属配合物包括式 (X) 的任选取代的配合物：



[0131] (X)

[0132] 其中 M 为金属； L^1 、 L^2 和 L^3 各自为配位基团；q 为整数；r 和 s 各自独立地为 0 或整数； $(a \cdot q) + (b \cdot r) + (c \cdot s)$ 的总和等于 M 中有效的配位数，其中 a 为 L^1 中的配位数，b 为 L^2 中的配位数，c 为 L^3 中的配位数。

[0133] 重元素 M 引起强烈的自旋-轨道耦合，可允许快速的系间窜越和三线态的光发射(磷光)。合适的重金属 M 包括：

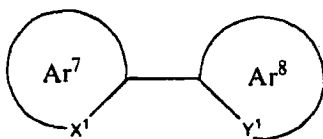
[0134] - 镧系金属，例如铈、钇、铈、镧、铈、铈和铈；和

[0135] -d 区金属，特别是在第 2 行和 3 行中，即 39 到 48 号元素和 72 到 80 号元素，特别是钇、铈、铈、铈、铈、铈和铈。

[0136] 对于 f 区金属，合适的配位基团包括氧或氮给体体系，如羧酸、1,3-二酮、羟基羧酸、包括酰基苯酚和亚胺基酰基基团的希夫氏碱。众所周知，发光的镧系金属配合物需要具有高于金属离子的第一激发态能级的三线激发态能级的增敏基团。通过金属的 f-f 跃迁辐射发光，因此发光颜色由所选的金属决定。尖锐发射通常比较窄，产生了对于显示应用有用的纯色发射。

[0137] d 区金属与碳或氮给体形成有机金属配合物，所述给体例如为式 (XI) 的卟啉或双齿配体：

[0138]

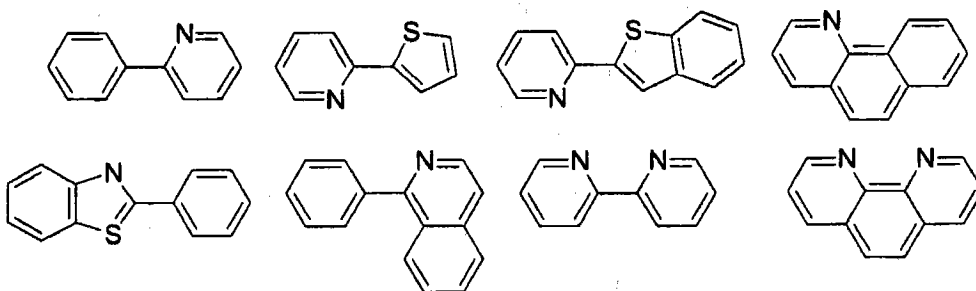


(XI)

[0139] 其中 Ar^7 和 Ar^8 可相同或不同,且独立地选自任选取代的芳基或杂芳基; X^1 和 Y^1 可相同或不同,且独立地选自碳或氮;且 Ar^7 和 Ar^8 可稠合在一起。其中 X^1 为碳且 Y^1 为氮的配体是特别优选的。

[0140] 如下所示的为双齿配体的实例:

[0141]



[0142] 每个 Ar^7 和 Ar^8 都可携带一个或多个取代基。特别优选的取代基包括氟或三氟甲基,其可以用于配合物发射的蓝移,公开于 WO 02/45466、WO 02/44189、US 2002-117662 和 US 2002-182441;烷基或烷氧基基团,公开于 JP2002-324679;咪唑,当配合物用作发光材料时可用于辅助向配合物的空穴传输,公开于 WO 02/81448;溴、氯或碘,其可用于将配体官能化以连接其它基团,公开于 WO 02/68435 和 EP 1245659;树枝状的取代基,可用于获得或提高金属配合物的可溶液加工性,公开于 WO 02/66552。

[0143] 适合用于 d 区元素的其它配体包括二酮类,特别是乙酰丙酮 (acac);三芳基膦和吡啶,其中的每个都可被取代。

[0144] 主族金属配合物表现出基于配体的或电荷传输的发射。对于这些配合物而言,发光颜色取决于配体以及金属的选择。

[0145] 主体材料与金属配合物可以物理混合物的形式合并。或者,金属配合物可以化学方式结合到主体材料上。在聚合物主体材料的情况下,金属配合物可以化学方式作为取代基连接到聚合物主链上、作为重复单元纳入到聚合物主链中或作为聚合物的端基,这公开于例如 EP 1245659、W002/31896、W0 03/18653 和 W0 03/22908。

[0146] 已知很多种低分子量的荧光金属配合物,且已经应用到有机发光器件中 [参见例如 Macromol. Sym. 125 (1997) 1-48, US-A 5, 150, 006, US-A 6, 083, 634 和 US-A 5, 432, 014], 特别是三-(8-羟基喹啉)铝。对于二价或三价金属而言,合适的配体包括 oxinoids,例如具有氧-氮或氧-氧给体原子,一般为具有取代基氧原子的环氮原子,或具有取代基氧原子的取代基氮原子或氧原子,例如 8-羟基喹啉和羟基喹喔啉-10-羟基苯并(h)喹啉(II)、氮茛(III)、希夫氏碱、氮杂吡啶、色酮衍生物、三-羟基黄酮和羧酸例如氨基水杨酸羧酸酯(salicylato amino carboxylate)和酯羧酸酯(ester carboxylate)。可选的取代基包括(杂)芳环上的卤素、烷基、烷氧基、卤代烷基、氰基、氨基、酰胺基、磺酰基、羰基、芳基或杂芳基,它们可改变发光的颜色。

[0147] 实施例 1

[0148] 制备了具有如下结构的第一器件：

[0149] ITO/PEDOT:PSS/HTL 1/ 蓝光聚合物 /BaOx 5nm/Al > 250nm

[0150] 制备了具有如下结构的对比器件：

[0151] ITO/PEDOT:PSS/HTL 2/ 蓝光聚合物 /BaOx 5nm/Al > 250nm

[0152] 空穴传输层和蓝光聚合物层都通过溶液沉积。在电致发光层沉积之前，对空穴传输层进行了烘干处理。

[0153] HTL 1 和 HTL 2 的 Tg 是相近的。

[0154] 该蓝光聚合物包含含有苄和三芳基胺单元的聚合物，公开于例如 W002/092723 中。

[0155] 第一器件的空穴传输层“HTL 1”包含空穴传输聚合物，该聚合物包含二烷基苄、二芳基苄和三芳基胺重复单元。

[0156] 对比器件的空穴传输层“HTL 2”包含空穴传输聚合物，该聚合物包含二烷基苄和三芳基胺重复单元。

[0157] 结果：

[0158] 电压通过电压表测得。CIE 坐标值和亮度通过 MinoltaCS200 色度仪测得。

[0159] 与 HTL 2 相比，HTL 1 的器件结果表明了相近的颜色和略微降低的驱动电压和外量子效率 (EQE)。平均寿命显示如下，亮度与时间的曲线关系如图 2 所示。该结果表明，相比于 HTL 2，HTL 1 的寿命提高了 30%。

[0160]

器件	Minolta CIE x	Minolta CIE y	1000Cd/m ² 时的电压	1000Cd/m ² 时的 EQE	从 3000cd/m ² 起的 LT
1	0.138	0.211	6.0	5.9	818
对比	0.138	0.216	6.3	6.1	631

[0161] 以下的数据表明了通过链长的选择调节 Tg 的可行性。通过在 HTL 1 中使用间位取代的 DPF，可以获得与 HTL 2 相当的处理温度。

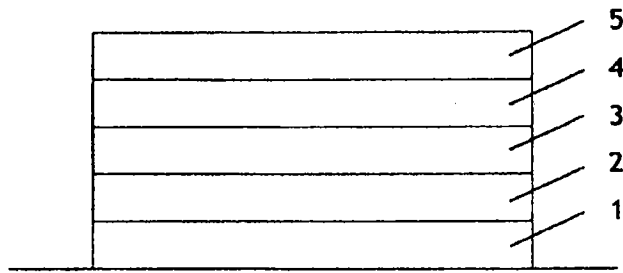


图 1

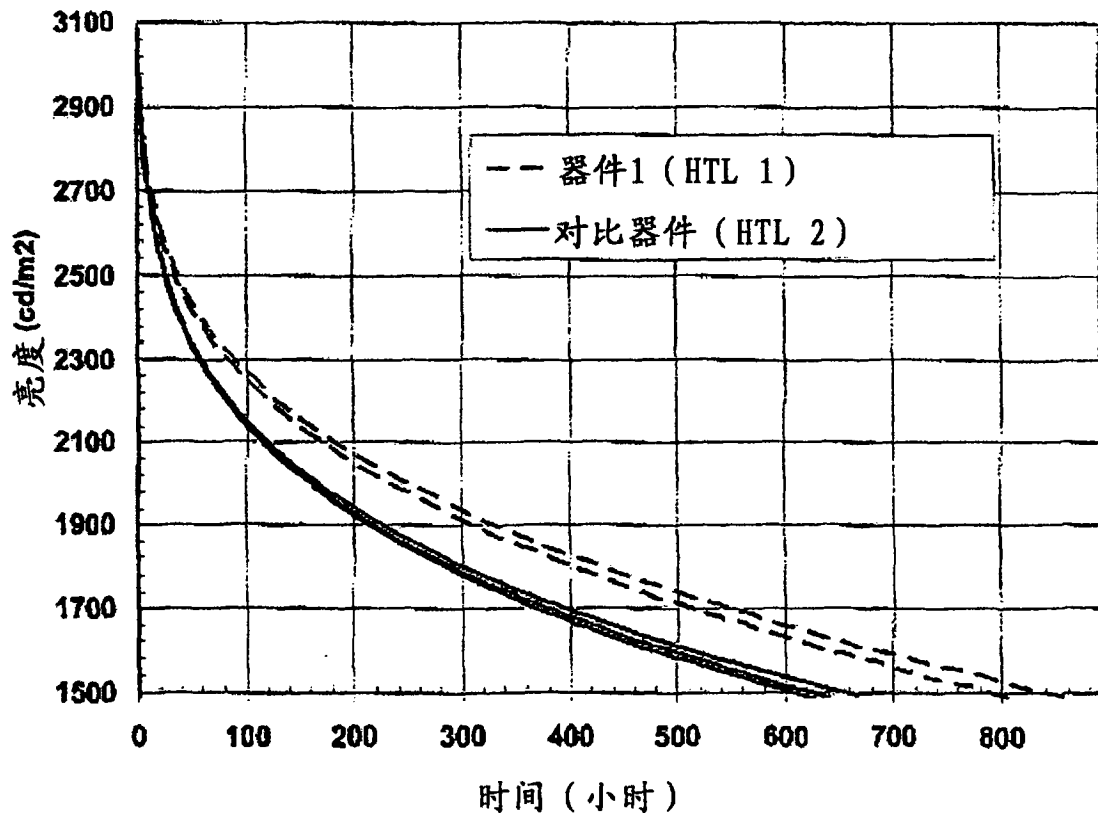


图 2

专利名称(译)	发光器件及其使用的材料		
公开(公告)号	CN101911334B	公开(公告)日	2014-02-12
申请号	CN200880121450.9	申请日	2008-11-18
[标]申请(专利权)人(译)	剑桥显示技术有限公司 萨美基株式会社		
申请(专利权)人(译)	剑桥显示技术有限公司 萨美基株式会社		
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	B提尔内 N康韦 M麦基尔南		
发明人	B·提尔内 N·康韦 M·麦基尔南		
IPC分类号	H01L51/52 H01L51/54		
CPC分类号	H01L51/0039 H01L51/0043 H01L51/5048		
优先权	2007022846 2007-11-21 GB		
其他公开文献	CN101911334A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

包含阳极、空穴传输层、发光层和阴极的有机发光器件，其特征在于该空穴传输层包含聚合物，该聚合物具有包含9,9-二苯基芴单元的重复单元，其中9-苯基环独立地且任选地取代，并且芴单元任选地稠合。

