



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103180989 A

(43) 申请公布日 2013. 06. 26

(21) 申请号 201180050392. 7

(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

(22) 申请日 2011. 10. 18

代理人 王海宁

(30) 优先权数据

1017626. 1 2010. 10. 19 GB

1017628. 7 2010. 10. 19 GB

(51) Int. Cl.

H01L 51/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 04. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2011/001488 2011. 10. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02012/052704 EN 2012. 04. 26

(71) 申请人 剑桥显示技术有限公司

地址 英国剑桥

申请人 住友化学株式会社

(72) 发明人 J·皮洛 M·汉弗莱斯 S·金

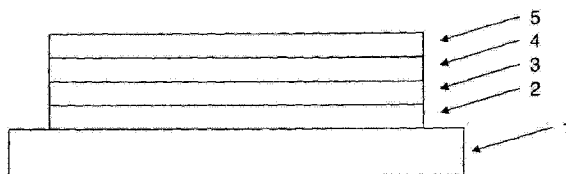
权利要求书4页 说明书22页 附图2页

(54) 发明名称

聚合物及有机发光器件

(57) 摘要

一种有机发光器件,所述有机发光器件包含阳极、阴极、介于阳极和阴极之间的发光层以及介于阳极和发光层之间的空穴传输层。所述空穴传输层包含具有三重态能级的空穴传输材料和三重态猝灭单元,该三重态猝灭单元的三重态能级低于所述空穴传输材料的三重态能级。该三重态猝灭单元选自由下列构成的组:多芳烃例如2,6-蒽,9,10-蒽,及其衍生物;蒽嵌蒽及其衍生物;联苯乙烯芳基类及其衍生物,如联苯乙烯基苯,联苯乙烯二苯基,茈,富烯,二苯并富烯,二萘嵌苯,线性多烯烃(2至6烯)和环状多烯烃,它们中的每一个可任选地被一个或多个取代基取代。



1. 一种有机发光器件,其包含阳极、阴极、介于阳极和阴极之间的发光层以及介于阳极和发光层之间的空穴传输层,其中所述空穴传输层包含具有三重态能级的空穴-传输材料,以及三重态能级低于所述空穴-传输材料的三重态能级的三重态猝灭单元,条件是所述三重态猝灭单元不包括富勒烯。

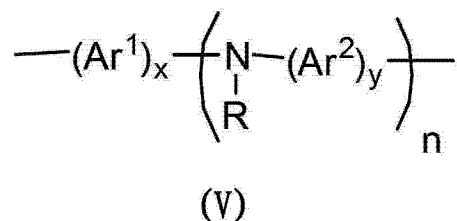
2. 根据权利要求1的有机发光器件,其中所述三重态猝灭单元是与所述空穴传输材料混合的三重态-猝灭材料。

3. 根据权利要求1的有机发光器件,其中所述三重态猝灭单元化学键合到所述空穴传输材料。

4. 根据权利要求3的有机发光器件,其中所述空穴-传输材料是聚合物并且所述三重态猝灭单元被提供作为所述聚合物的主链中的重复单元和/或作为所述聚合物的一个或多个侧链中的重复单元或一个或多个端基。

5. 根据权利要求4的有机发光器件,其中所述聚合物包含任选取代的胺重复单元。

6. 根据权利要求5的有机发光器件,其中所述聚合物包含式(V)的重复单元:



其中 Ar^1 和 Ar^2 在每次出现时独立地选自任选取代的芳基或杂芳基, n 大于或等于 1, 优选为 1 或 2, R 为 H 或取代基, 优选为取代基; x 和 y 各自独立地为 1、2 或 3; 并且式 (V) 的重复单元中的任何芳基或杂芳基可通过直接键或二价连接原子或基团连接。

7. 根据权利要求6的有机发光器件,其中 n 为 2。

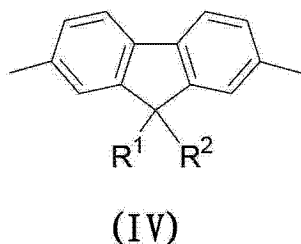
8. 根据权利要求6或7的有机发光器件,其中各 R 独立地选自烷基、 Ar^3 、或 Ar^3 基团的支链或直链, 优选为 $-(\text{Ar}^3)_r$, 其中 Ar^3 在每次出现时独立地选自任选取代的芳基或杂芳基, 并且 r 至少为 1, 任选为 1、2 或 3。

9. 根据权利要求8的有机发光器件,其中 R 、 Ar^1 和每次出现的 Ar^2 各自为任选取代的苯基。

10. 根据权利要求4-9中任一项的有机发光器件,其中所述聚合物除所述三重态猝灭重复单元之外还包含至少一种任选取代的亚芳基或杂亚芳基重复单元。

11. 根据权利要求10的有机发光器件,其中所述任选取代的亚芳基或杂亚芳基重复单元是任选取代的茚重复单元。

12. 根据权利要求11-13中任一项的聚合物,其中所述任选取代的茚重复单元具有式(IV):



其中 R^1 和 R^2 独立地选自如下：

氢；

Ar, 其中 Ar 选自任选取代有一个或多个取代基的芳基或杂芳基, 所述一个或多个取代基选自卤素, CN 和烷基, 其中所述烷基的一个或多个非邻近 C 原子可被 O、S、N、C=O 和 -C(=O)- 替换, 并且其中所述烷基的一个或多个 H 原子可被卤素替换；

烷基, 其中该烷基的一个或多个非邻近 C 原子可被 O、S、N、C=O 和 -C(=O)- 替换, 并且其中该烷基的一个或多个 H 原子可被卤素或 Ar 替换；以及

可交联基团。

13. 根据任一前述权利要求的有机发光器件, 其中所述三重态猝灭单元与所述空穴传输材料混合。

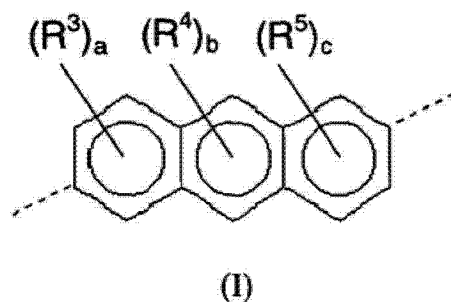
14. 根据权利要求 1-12 中任一项的有机发光器件, 其中所述三重态猝灭单元键合到所述空穴传输材料。

15. 根据权利要求 14 的有机发光器件, 其中所述空穴传输材料是聚合物并且所述三重态猝灭单元被提供作为所述聚合物主链、所述聚合物主链的侧链或聚合物端基中的重复单元。

16. 根据任一前述权利要求的有机发光器件, 其中所述三重态猝灭单元选自由以下构成的组：多芳烃, 例如 2, 6- 萘, 9, 10- 萘, 及其衍生物；萘嵌萘和其衍生物；联苯乙烯芳基类和其衍生物, 如联苯乙烯基苯, 联苯乙烯二苯基, 茈, 富烯, 二苯并富烯, 二萘嵌苯, 线性多烯烃 (2 至 6 烯) 和环状多烯烃, 它们各自可任选地被一个或多个取代基取代。

17. 一种聚合物, 其包含任选取代的 2, 6- 连接的萘重复单元和任选取代的可交联重复单元。

18. 根据权利要求 17 的聚合物, 其中所述萘重复单元具有式 (I)：

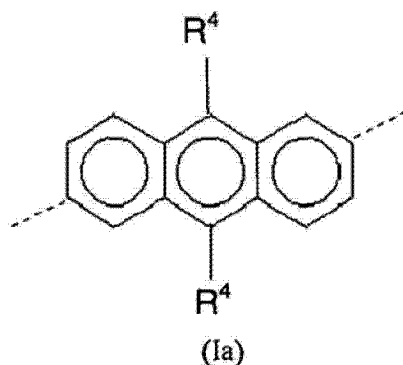


其中 a、b 和 c 独立地为 0、1、2 或 3, 并且 R^3 , R^4 和 R^5 在每次出现时独立地选自：

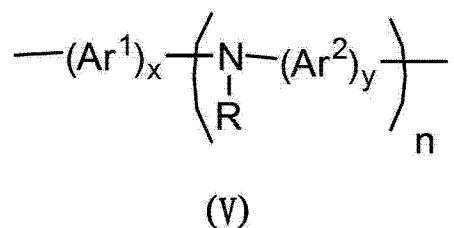
Ar, 其中 Ar 选自任选取代有一个或多个取代基的芳基或杂芳基, 所述一个或多个取代基选自卤素；CN；和烷基, 其中所述烷基的一个或多个非邻近 C 原子可被 O、S、N、C=O 和 -C(=O)- 替换, 并且其中所述烷基的一个或多个 H 原子可被卤素替换；和

烷基, 其中该烷基的一个或多个非邻近 C 原子可被 O、S、N、C=O 和 -C(=O)- 替换, 并且其中该烷基的一个或多个 H 原子可被卤素或 Ar 替换。

19. 根据权利要求 18 的聚合物, 其中所述萘重复单元具有式 (Ia)：

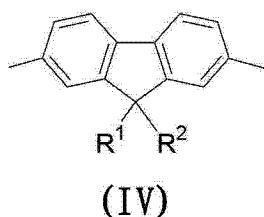


20. 根据权利要求 18 或 19 的聚合物, 其中 b 为 2 并且各 R^4 独立地为任选取代的苯基。
21. 根据权利要求 20 的聚合物, 其中各 R^4 是被至少一个烷基取代的苯基。
22. 根据权利要求 17-21 中的任一项的聚合物, 所述聚合物还包含任选取代的胺重复单元。
23. 根据权利要求 22 的聚合物, 其中所述任选取代的胺重复单元具有式 (V):



其中 Ar^1 和 Ar^2 在每次出现时独立地选自任选取代的芳基或杂芳基, n 大于或等于 1, 优选为 1 或 2, R 为 H 或取代基, 优选为取代基; x 和 y 各自独立地为 1、2 或 3; 并且式 (V) 的重复单元中的任何芳基或杂芳基可通过直接键或二价连接原子或基团连接。

24. 根据权利要求 23 的聚合物, 其中 n 为 2。
25. 根据权利要求 23 或 24 的聚合物, 其中各 R 独立地选自烷基、 Ar^3 、或 Ar^3 基团的支链或直链, 优选为 $-(\text{Ar}^3)_r$, 其中 Ar^3 在每次出现时独立地选自任选取代的芳基或杂芳基并且 r 至少为 1, 任选为 1、2 或 3。
26. 根据权利要求 25 的聚合物, 其中 R、 Ar^1 和每次出现时的 Ar^2 各自为任选取代的苯基。
27. 根据权利要求 17-26 中的任一项的聚合物, 除蒽重复单元以外, 所述聚合物包含至少一种任选取代的亚芳基或杂亚芳基重复单元。
28. 根据权利要求 27 的聚合物, 其中所述可交联单元包括取代有可交联基团的亚芳基或杂亚芳基重复单元。
29. 根据权利要求 27 或 28 的聚合物, 其中所述任选取代的亚芳基或杂亚芳基重复单元为任选取代的茈重复单元。
30. 根据权利要求 27-29 中任一项的聚合物, 其中所述任选取代的茈重复单元具有式:



其中 R^1 和 R^2 独立地选自如下：

氢；

Ar, 其中 Ar 选自任选取代有一个或多个取代基的芳基或杂芳基, 所述一个或多个取代基选自卤素 ;CN ;和烷基, 其中所述烷基的一个或多个非邻近 C 原子可被 O、S、N、C=O 和 -COO 替换, 并且其中所述烷基的一个或多个 H 原子可被卤素替换；

烷基, 其中该烷基的一个或多个非邻近 C 原子可被 O、S、N、C=O 和 -COO- 替换, 并且其中该烷基的一个或多个 H 原子可被卤素或 Ar 替换；以及

可交联基团。

31. 根据权利要求 28-30 中任一项的聚合物, 其中所述可交联基团包括可交联的苯并环丁烷。

32. 一种形成有机发光器件的方法, 所述方法包括以下步骤：

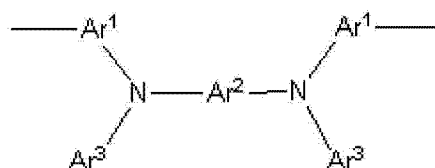
通过在溶剂中的溶液来在阳极上方沉积根据权利要求 17-31 中任一项的聚合物, 形成空穴传输层；

蒸发所述溶剂并且使至少一些可交联重复单元交联；

通过在溶剂中的溶液来在空穴传输层上方沉积发光材料, 形成发光层；和

在发光层上方沉积阴极。

33. 一种聚合物, 所述聚合物包含任选取代的蒽重复单元和下式的任选取代的重复单元：



其中 Ar^1 和 Ar^2 各自独立地表示权利要求 23 中所限定的任选取代的芳基或杂芳基, 并且各 Ar^3 独立地表示如权利要求 25 中所限定的芳基或杂芳基。

聚合物及有机发光器件

发明领域

[0001] 本发明涉及适合用于有机发光器件中的聚合物,特别是空穴传输聚合物,以及包含该聚合物的有机发光器件。

[0002] 发明背景

[0003] 包含活性有机材料的电子器件对用于如有机发光二极管、有机光伏器件、有机感光器件、有机晶体管和存储器阵列器件的器件来说正引起越来越多的关注。包含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,例如喷墨打印或旋涂。

[0004] 典型的有机发光器件(“OLED”)制造于涂覆有透明阳极如氧化铟锡(“ITO”)的玻璃或塑料基材上。在第一电极上方提供至少一种电致发光有机材料的薄膜层。最后,在该电致发光有机材料层上方提供阴极。可在阳极和电致发光层之间和/或在阴极和电致发光层之间提供电荷传输层、电荷注入层或电荷阻挡层。

[0005] 在操作时,空穴通过阳极注入器件,并且电子通过阴极注入器件。空穴和电子在有机电致发光层中结合以形成激子,然后激子发生辐射衰变从而发出光。

[0006] 可在阳极和有机发光层之间提供空穴传输层,和/或可在阴极和有机发光层之间提供电子传输层来促进空穴和/或电子传输到发光层。空穴传输层公开于例如 W099/48160 中。

[0007] 在 W090/13148 中,有机发光材料是共轭聚合物如聚(亚苯基亚乙烯基)。在 US4,539,507 中,有机发光材料是已知为小分子材料的类别,如三(8-羟基喹啉)铝(“Alq₃”)。这些材料通过单重态激子的辐射衰变产生电致发光(荧光),然而自旋统计指示高达 75% 的激子是三重态激子,其发生非辐射衰变,即量子效率可低至荧光 OLED 的 25%,例如参见 Chem. Phys. Lett., 1993, 210, 61, Nature (London), 2001, 409, 494, Synth. Met., 2002, 125, 55 和其中的参考文献。

[0008] 已推测三重态激子(其可具有相对长寿命的三重态激发态)的存在会对 OLED 寿命不利,这是因为三重态-三重态或三重态-单重态的相互作用(在 OLED 的寿命的语境中,本文使用的“寿命”是指 OLED 在恒定电流下的亮度从初始亮度值下降 50% 所经历的时间长度)。

[0009] US2007/145886 公开了一种 OLED,该 OLED 包含三重态猝灭材料以防止或减少三重态-三重态或三重态-单重态的相互作用。

[0010] 可在阳极 2 和发光层 3 之间提供空穴传输层。

[0011] US5998045 公开了包含蒽,芴和选自三芳基胺、二芳基砷和咔唑的第三组分的共聚物。

[0012] JP2003-146951 公开了一种用于有机电致发光器件中的基于蒽的化合物。

[0013] WCui et al, Chem. Commun., 2008, 1017-1019 公开了聚(2,6-亚蒽基)。

[0014] US2007/102695 公开了包含可交联芴重复单元的聚合物。公开了 9,10-蒽共重复单元。

[0015] 发明概述

[0016] 第一方面,本发明提供了一种有机发光器件,其包含阳极、阴极、介于阳极和阴极之间的发光层以及介于阳极和发光层之间的空穴传输层,其中所述空穴传输层包含具有三重态能级的空穴-传输材料,以及三重态能级低于所述空穴-传输材料的三重态能级的三重态猝灭单元,条件是所述三重态猝灭单元不包括富勒烯。

[0017] 任选地,该三重态猝灭单元是与所述空穴传输材料混合的三重态-猝灭材料。

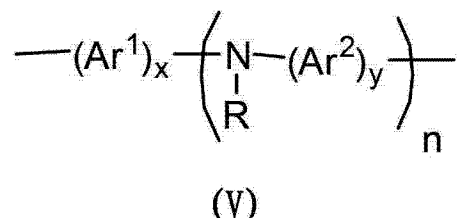
[0018] 任选地,该三重态猝灭单元化学键合到所述空穴传输材料。

[0019] 任选地,该空穴-传输材料是聚合物并且所述三重态猝灭单元被提供作为所述聚合物主链中的重复单元和/或所述聚合物的一个或多个侧链中的重复单元或一个或多个端基。

[0020] 任选地,该聚合物包含任选取代的胺重复单元。

[0021] 任选地,该聚合物包含式 (V) 的重复单元

[0022]



[0023] 其中 Ar^1 和 Ar^2 在每次出现时独立地选自任选取代的芳基或杂芳基, n 大于或等于 1, 优选为 1 或 2, R 为 H 或取代基, 优选为取代基; x 和 y 各自独立地为 1、2 或 3; 并且式 (V) 的重复单元中的任何芳基或杂芳基可通过直接键或二价连接原子或基团连接。

[0024] 任选地, 其中 n 为 2。

[0025] 任选地, 各 R 独立地选自烷基、 Ar^3 、或 Ar^3 的支链或直链, 优选为 $-(\text{Ar}^3)_r$, 其中 Ar^3 在每次出现时独立地选自任选取代的芳基或杂芳基, 并且 r 至少为 1, 任选为 1、2 或 3。

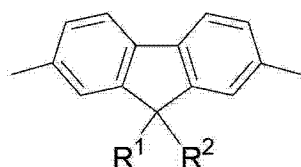
[0026] 任选地, R 、 Ar^1 和每次出现的 Ar^2 各自为任选取代的苯基。

[0027] 任选地, 该聚合物还包含除三重态猝灭重复单元之外的至少一种任选取代的亚芳基或杂亚芳基重复单元。

[0028] 任选地, 该任选取代的亚芳基或杂亚芳基重复单元是任选取代的茚重复元。

[0029] 任选地, 该任选取代的茚重复单元具有式 (IV):

[0030]



[0031] 其中 R^1 和 R^2 独立地选自如下:

[0032] 氢;

[0033] Ar , 其中 Ar 选自任选取代有一个或多个取代基的芳基或杂芳基, 所述一个或多个

取代基选自卤素 ;CN ;和烷基,其中所述烷基的一个或多个非邻近 C 原子可被 O、S、N、C=O 和 -COO 替换,并且其中所述烷基的一个或多个 H 原子可被卤素替换 ;

[0034] 烷基,其中该烷基的一个或多个非邻近 C 原子可被 O、S、N、C=O 和 -COO- 替换,和其中该烷基的一个或多个 H 原子可被卤素或 Ar 替换 ;以及

[0035] 可交联基团。

[0036] 任选地,三重态猝灭单元与空穴传输材料混合。

[0037] 任选地,三重态猝灭单元键合到空穴传输材料。

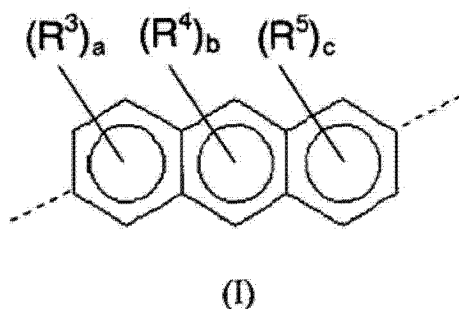
[0038] 任选地,该空穴传输材料是聚合物并且提供所述三重态猝灭单元作为所述聚合物主链、所述聚合物主链的侧链或聚合物端基中的重复单元。

[0039] 任选地,该三重态猝灭单元选自由以下构成的组 :多芳烃,例如 2,6- 蒽, 9,10- 蒽,和它们的衍生物 ;蒽嵌蒽和其衍生物 ;联苯乙烯芳基类和其衍生物,如联苯乙烯基苯,联苯乙烯二苯基,芪(stilbene),富烯,二苯并富烯,二萘嵌苯,线性多烯烃(2 至 6 烯)和环状多烯烃,它们中的每一个可任选地被一个或多个取代基取代。

[0040] 在第二方面,本发明提供一种聚合物,该聚合物包含任选取代的 2,6- 联蒽重复单元和任选取代的可交联重复单元。

[0041] 任选地,根据第二方面,蒽重复单元具有式 (I) :

[0042]



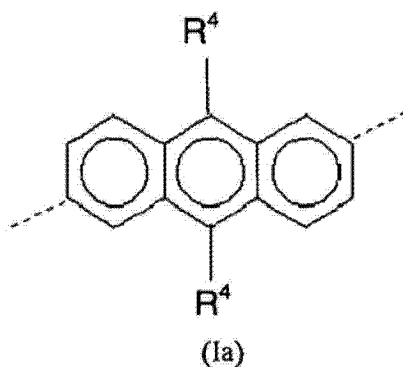
[0043] 其中 a、b 和 c 独立地为 0、1、2 或 3,并且 R³、R⁴ 和 R⁵ 在每次出现时独立地选自 :

[0044] Ar,其中 Ar 选自任选取代有一个或多个取代基的芳基或杂芳基,所述一个或多个取代基选自卤素 ;CN ;和烷基,其中所述烷基的一个或多个非邻近 C 原子可被 O、S、N、C=O 和 -C(=O)O- 替换,并且其中所述烷基的一个或多个 H 原子可被卤素替换 ;和

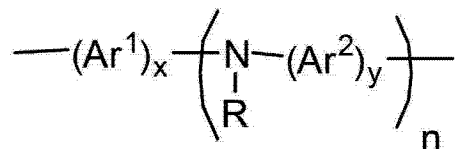
[0045] 烷基,其中该烷基的一个或多个非邻近 C 原子可被 O、S、N、C=O 和 -COO- 替换,和其中该烷基的一个或多个 H 原子可被卤素或 Ar 替换 ;

[0046] 任选地,根据第二方面,蒽重复单元具有式 (Ia) :

[0047]



- [0048] 任选地,根据第二方面,各 R^4 为独立地为任选取代的苯基。
 [0049] 任选地,根据第二方面,各 R^4 是被至少一个烷基取代的苯基。
 [0050] 任选地,根据第二方面,该聚合物包含任选取代的胺重复单元。
 [0051] 任选地,根据第二方面,该任选取代的胺重复单元具有式 (V):
 [0052]



(V)

[0053] 其中 Ar^1 和 Ar^2 在每次出现时独立地选自任选取代的芳基或杂芳基, n 大于或等于 1, 优选为 1 或 2, R 为 H 或取代基, 优选为取代基; x 和 y 各自独立地为 1、2 或 3; 并且式 (V) 的重复单元中的任何芳基或杂芳基可通过直接键或二价连接原子或基团连接。

[0054] 任选地,根据第二方面, n 为 2。

[0055] 任选地,根据第二方面,各 R 独立地选自烷基、 Ar^3 、或 Ar^3 基团的支链或直链, 优选为 $-(\text{Ar}^3)_r$, 其中 Ar^3 在每次出现时独立地选自任选取代的芳基或杂芳基并且 r 至少为 1, 任选为 1、2 或 3。

[0056] 任选地,根据第二方面, R 、 Ar^1 和每次出现的 Ar^2 各自为任选取代的苯基。

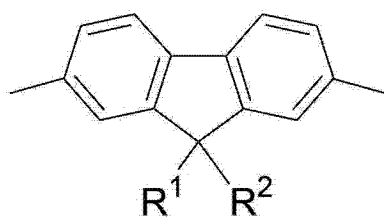
[0057] 任选地,根据第二方面,除蒽重复单元以外,所述聚合物包含至少一种任选取代的亚芳基或杂亚芳基重复单元。

[0058] 任选地,根据第二方面,该可交联单元包括被可交联基团取代的亚芳基或杂亚芳基重复单元。

[0059] 任选地,根据第二方面,该任选取代的亚芳基或杂亚芳基重复单元为任选取代的芴重复单元。

[0060] 任选地,根据第二方面,该任选取代的芴重复单元具有式:

[0061]



(IV)

[0062] 其中 R^1 和 R^2 独立地选自如下:

[0063] 氢;

[0064] Ar , 其中 Ar 选自任选取代有一个或多个取代基的芳基或杂芳基, 所述一个或多个取代基选自卤素; CN ; 和烷基, 其中所述烷基的一个或多个非邻近 C 原子可被 O、S、N、C=O 和 $-\text{COO}-$ 替换, 并且其中所述烷基的一个或多个 H 原子可被卤素替换;

[0065] 烷基, 其中该烷基的一个或多个非邻近 C 原子可被 O、S、N、C=O 和 $-\text{COO}-$ 替换, 并

且其中该烷基的一个或多个 H 原子可被卤素或 Ar 替换 ; 以及

[0066] 可交联基团。

[0067] 任选地, 根据第二方面, 该可交联基团包含可交联的苯并环丁烷。

[0068] 在第三方面, 本发明提供一种形成有机发光器件的方法, 该方法包括以下步骤:

[0069] 通过从在溶剂中的溶液来在阳极上方沉积根据所述第二方面的聚合物, 形成空穴传输层;

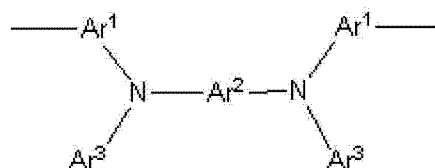
[0070] 蒸发所述溶剂并且使至少一些可交联重复单元交联;

[0071] 通过从在溶剂中的溶液来在空穴传输层上方沉积发光材料, 形成发光层; 和

[0072] 在发光层上方沉积阴极。

[0073] 在第四方面, 本发明提供一种聚合物, 该聚合物包含任选取代的蒽重复单元和以下式的任选取代的重复单元:

[0074]



[0075] 其中 Ar¹ 和 Ar² 各自独立地表示如上所述的任选取代的芳基或杂芳基, 并且各 Ar³ 独立地表示如上所述的芳基或杂芳基。第四方面的重复单元可如在本发明的第二方面中所述, 并且第四方面的聚合物可包含依据第二方面所述的其它重复单元。

附图说明

[0076] 将参考附图更详细地描述本发明, 其中

[0077] 图 1 说明了根据本发明实施方案的有机发光器件;

[0078] 图 2 说明了图 1 的器件中的激子形成; 和

[0079] 图 3 是说明图 1 的器件中能量转移的图表。

[0080] 发明详述

[0081] 参考图 1, 根据本发明实施方案的 OLED 包含带有阳极 2 的基材 1, 空穴传输层 3, 有机发光层 4 和阴极 5。

[0082] 参考图 2, 在操作中, 从阳极 2 注入的空穴和从阴极 5 注入的电子在有机发光层 4 的复合区 4a 中复合从而形成激子, 以及通过辐射衰变发射光 (hν)。

[0083] 但是, 由空穴和电子复合形成的激子并非全都经历辐射衰变, 而且这些激子可能对器件寿命有害。特别地, 单重态或三重态激子可从发光层 4 迁移到空穴传输层 3, 特别是如果复合区 4a 接近于空穴传输层 3 之间的界面。此外, 三重态激子是典型的相对长寿命的物质, 并且因此可以迁移到空穴传输层 3 中, 即使复合区 4a 相对远离空穴传输层 3 和发光层 4 之间的界面。

[0084] 此外, 激子可以在空穴传输层 3 中由穿过发光层 4 并到达空穴传输层的电子形成。

[0085] 不希望受任何理论的束缚, 据认为空穴传输层中激子的存在可能对器件的性能有害。例如, 激子-激子相互作用可导致在空穴传输层的空穴传输材料上形成超激发态, 这些高能状态可引起器件的操作寿命和 / 或效率的降低。

[0086] 本发明人发现,在空穴传输聚合物中包含 2,6- 联接的蒽重复单元可以改善器件性能。同样不希望受任何理论的束缚,据认为这种改善可归因于(至少部分地归因于)蒽单元对激子的接受。

[0087] 在图 3 中说明本发明的实施方案。在该实施方案中,在发光层 4 中的发光材料上形成具有能量 S_{1E} 的单重态激子。该激子辐射衰变至基态 S_{0E} 产生荧光。具有能量 T_{1E} 的三重态激子也在发光材料上形成,但是该激子的辐射衰变在形式上被禁止。该三重态激子可以迁移到空穴传输层 3 中,并且如果该重复单元的三重态能级 T_{1HT} 低于 T_{1E} ,则其可以被空穴传输层 3 中的空穴传输聚合物的空穴传输重复单元 HT 接受。

[0088] 为了防止空穴传输重复单元的劣化,提供三重态猝灭单元,例如 2,6- 蒽猝灭重复单元,其具有的三重态激发态能级 T_{1Q} 低于 T_{1HT} ,以便三重态激子可以从 T_{1HT} 转移到 T_{1Q} 。

[0089] 空穴传输材料和猝灭材料的三重态能级可从它们的磷光光谱确定,如例如在 Y. V. Romaovskii 等人, *Physical Review Letters*, 2000, 85(5), 1027 页和 A. van Dijken 等人, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126, 7718 页中所述。作为补充或作为替代,适合用作三重态猝灭剂的很多材料的三重态能级可以在 *Handbook of Photochemistry*, 第二版, Steven L Murov, Ian Carmichael and Gordon L Hug 中找到。

[0090] 类似地,如果该空穴传输重复单元的单重态激发态能级高于 2,6- 蒽重复单元的单重态激发态能级,则空穴传输层 3 的空穴传输重复单元上的单重态激子可以转移至 2,6- 蒽重复单元。在这种情况下,转移至 2,6- 蒽重复单元的单重态激子可经历辐射(荧光)衰变。

[0091] 该 2,6- 蒽重复单元可任选地被一个或多个取代基取代。优选的取代基为烷基。

[0092] 三重态猝灭单元可选自一系列材料,其中的一种或多种可以用作 2,6- 蒽重复单元的补充或替代,例如包含一个或多个单环或多环,并且任选地包括一个或多个烯基或炔基的芳族或杂芳族化合物,例如多芳烃,如 2,6- 蒽,9,10- 蒽及其衍生物;蒽嵌蒽及其衍生物;联苯乙烯芳基类及其衍生物,如联苯乙烯基苯(distyrylbenzenes),联苯乙烯二苯基,茈(stilbenes),富烯(fulvenes),二苯并富烯,二萘嵌苯,线性多烯烃(2 至 6 烯)和环状多烯,如环辛四烯,以及 *Handbook of Photochemistry*, 第二版, Steven L Murov, Ian Carmichael and Gordon L Hug 中所描述的其它材料,通过引用将其内容并入本文。

[0093] 每一个所述三重态猝灭单元可任选地被取代,例如被选自如下的一个或多个取代基取代:

[0094] 烷基,其中一个或多个非邻近的 C 原子可以被 O、S、取代的 N、C=O 和 -C(=O)- 替换,并且该烷基的一个或多个 H 原子可以被 F 或任选地被一个或多个基团 R^4 取代的芳基或杂芳基替换;

[0095] 任选地被一个或多个基团 R^4 取代的芳基或杂芳基;

[0096] NR^5_2 、 OR^5 、 SR^5 ,

[0097] 氟、硝基和氰基。

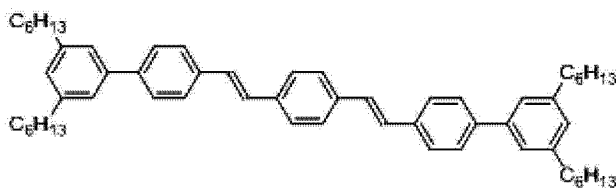
[0098] 其中各 R^4 独立地为烷基,其中一个或多个非邻近的 C 原子可以被 O、S、取代 N、C=O 和 -C(=O)- 替换,并且该烷基的一个或多个 H 原子可以被 F 替换,且各 R^5 独立地选自由烷基和任选地取代有一个或多个烷基的芳基或杂芳基构成的组。

[0099] 优选的取代基包括烷基,例如 C_{1-20} 烷基,或一个或多个芳基,例如,苯基,每个所述

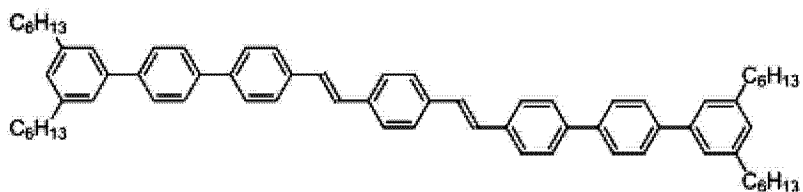
芳基取代基本身任选地被取代,例如,取代有一个或多个烷基。

[0100] 示例性的联苯乙烯基芳基化合物包括以下化合物:

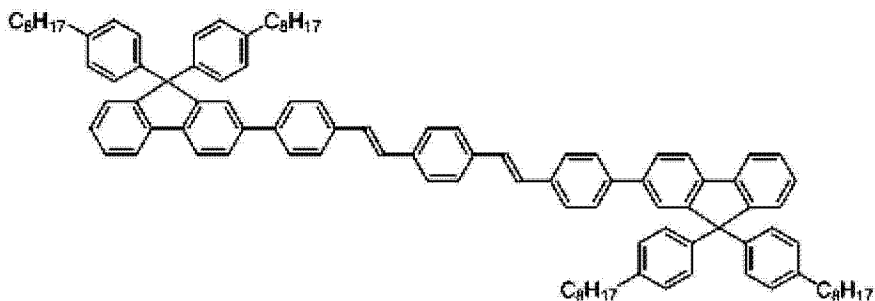
[0101]



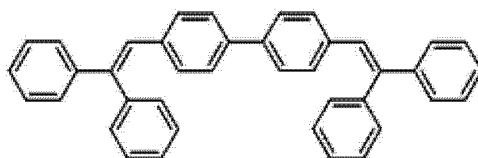
[0102]



[0103]

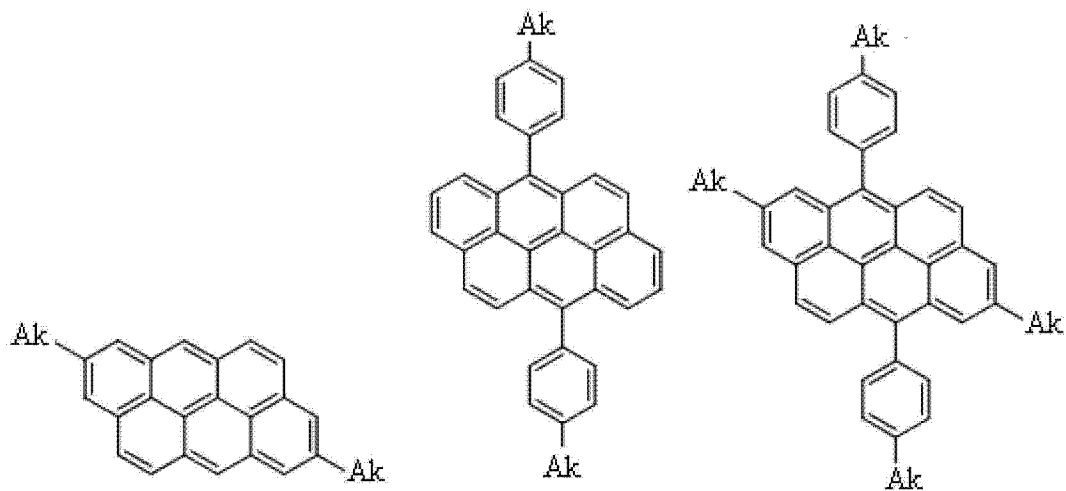


[0104]



[0105] 示例性的蒽嵌蒽化合物包括以下:

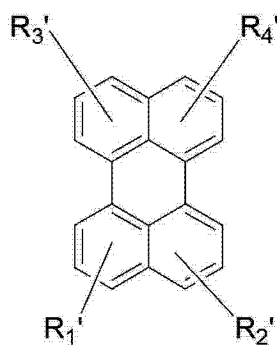
[0106]



[0107] 其中 Ak 是烷基,尤其是支链或直链 C_{1-10} 烷基。特别优选的烷基是正丁基、叔丁基、正己基和正辛基。

[0108] 示例性的二萘嵌苯三重态猝灭单元具有下面的式 A:

[0109]



A

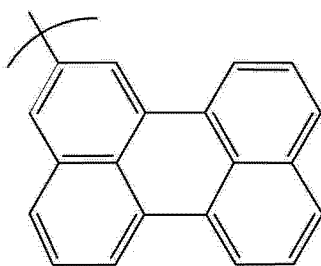
[0110] 其中 R_1' - R_4' 是任选的取代基,例如选自由下列构成的组中的取代基:烷基例如 C_{1-20} 烷基,任选取代的芳基例如任选取代的苯基,烷氧基,硫醚和胺。优选的取代基是烷基,更优选支链烷基;和苯基,更优选烷基取代的苯基。取代基 R_1' - R_4' 可以出现在 2, 5, 8 和 11 位置。 R -基团中的至少一种可以包含与空穴传输材料的链接(linkage)。

[0111] 三重态猝灭单元可以是与该空穴传输材料以及用于形成空穴传输层的组合物中可能存在的任何其他组分物理混合的化合物,或者若存在,它可链接到空穴传输材料或这些其它组分的一种。在空穴传输材料是空穴传输聚合物的情况下,可提供三重态猝灭单元作为聚合物主链中的重复单元,悬挂于聚合物主链的一个或多个侧基,或一个或多个聚合物端基。

[0112] 三重态猝灭单元可以通过使单体聚合而链接到空穴传输聚合物的主链中,所述单体包含取代有至少两个可聚合基团(例如能够参与金属催化的交叉耦合反应的离去基团)的三重态接收重复单元(应理解的是,如果离去基团中超过两个反应,则包含多于两个离去基团的单体的聚合将在聚合物中产生分支点)。三重态接收单元的 sp^2 碳原子上的离去基团的取代可用于该目的。示例性的离去基团包括用于 Suzuki 或 Yamamoto 聚合反应中的卤素和硼酸或酯的基团,以下更详细说明。三重态接收单元可链接到空穴传输聚合物的任何重复单元,在一个实施方案中,该聚合物包含三重态接收重复单元,空穴传输单元例如下述的式(V)的重复单元,和亚芳基共重复单元例如下述的式(IV)的重复单元。

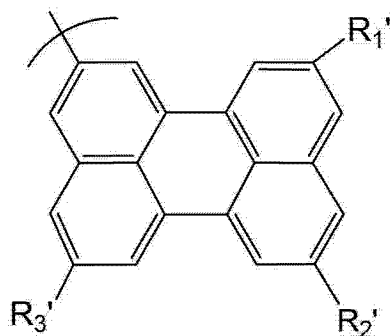
[0113] 在空穴传输材料是空穴传输聚合物的情况下,二萘嵌苯可以作为侧链共价键接到该聚合物的主链,并且它可以包含下面的任选取代的结构单元:

[0114]



[0115] 该结构单元可例如在 C2、C5、和 C8 位置中的任何一个或多个处被取代,如下式 II 中所示:

[0116]



II

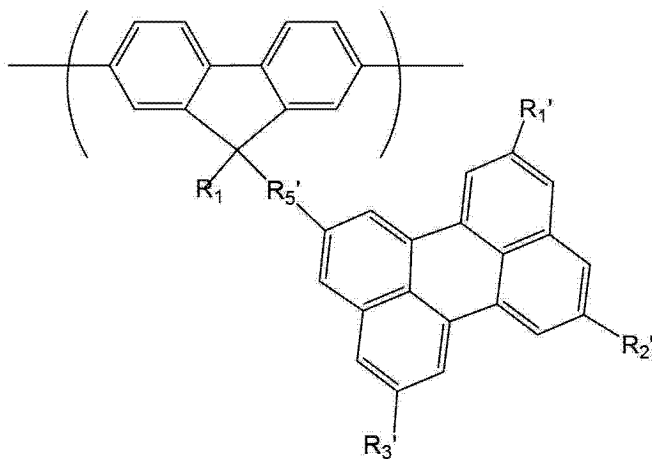
[0117] 其中 R_1' 、 R_2' 、和 R_3' 各独立地表示任选的取代基,如上面所定义。在一个优选实施方案中,所有的取代基 R_1' 、 R_2' 和 R_3' 均存在。 R_1' 、 R_2' 和 R_3' 能够起到保护二萘嵌苯的稠合环的作用。任选地, R_1' 、 R_2' 和 R_3' 的每一个代表叔丁基。

[0118] 该二萘嵌苯可通过间隔基团与空穴传输聚合物聚合物的主链相连。间隔基团可以是共轭的或非共轭的。共轭的间隔基团包括例如亚苯基。非共轭的间隔基团包括例如亚烷基。

[0119] 该二萘嵌苯也可以直接连接到聚合物主链中。

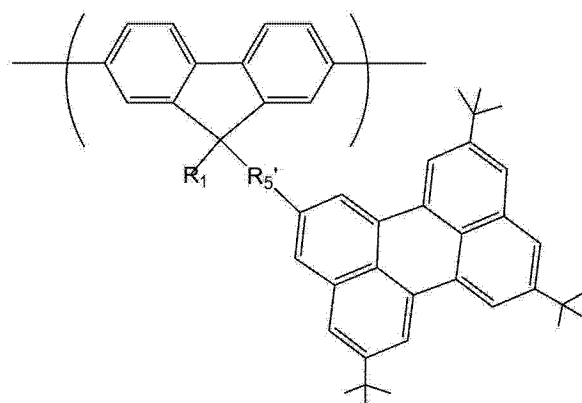
[0120] 在一个实施方案中,优选二萘嵌苯单元链接的聚合物主链中的重复单元包含茱,更优选 9,9 双取代的茱。可提供二萘嵌苯单元作为茱单元的 9-取代基,例如式 VII 至 X 中所示:

[0121]



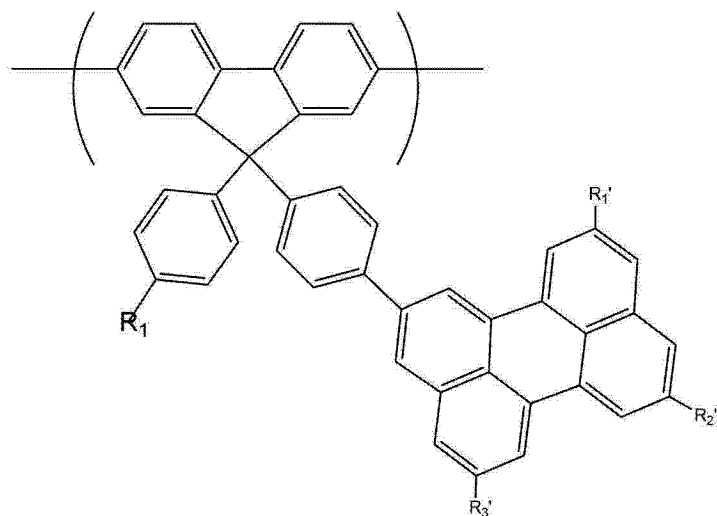
VII

[0122]



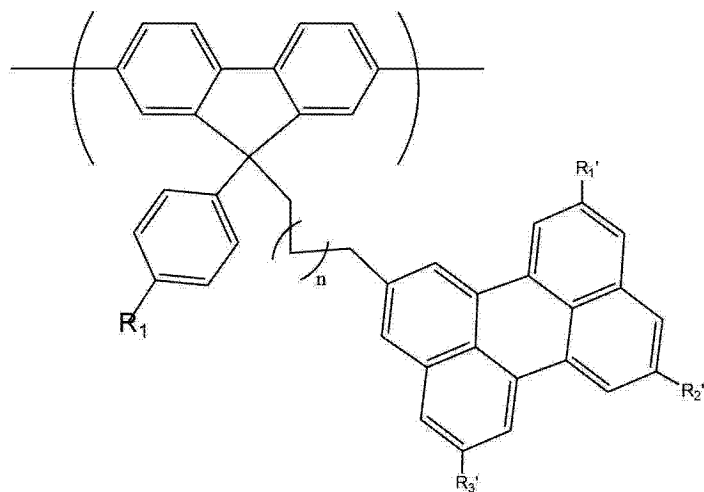
VIII

[0123]



IX

[0124]



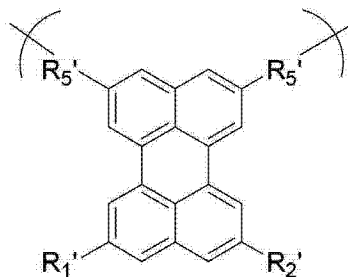
X

[0125] 其中 R_1 、 R_1' 、 R_2' 和 R_3' 如上所定义； R_5' 是间隔基团，优选亚烷基、亚芳基（特别是亚苯基）、氧、氮、硫或它们的组合，特别是芳烷基；以及 n 为 1-10。

[0126] R_1 表示 H 或取代基，例如任选取代的 C_1 - C_{20} 烷基或芳基。

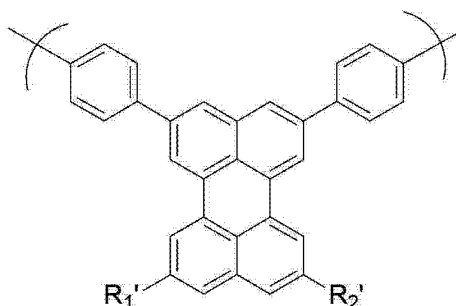
[0127] 参考其中提供二萘嵌苯单元作为共轭聚合物的主链中的重复单元的实施方案,该二萘嵌苯单元可以直接链接到邻近的重复单元或者其可通过间隔基团链接。该二萘嵌苯单元可以通过任何位置链接,并在任何位置被取代。根据该实施方案的优选重复单元包括式 XI 和 XII:

[0128]



XI

[0129]



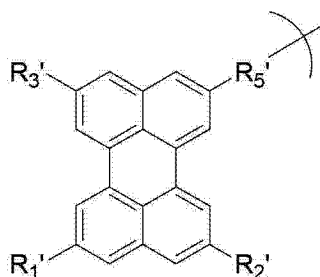
XII

[0130] 其中 R1'、R2' 和 R5' 如上所定义。

[0131] 式 XI 和 XII 说明了二萘嵌苯单元通过其 8 和 11 位置的连接,但是应理解可以提供类似的重复单元,其中所述单元通过 2、5、8 和 11 位置中的两个的任何组合而连接。

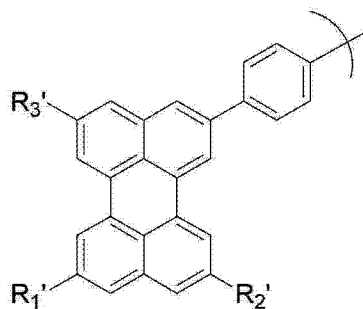
[0132] 参考其中二萘嵌苯单元作为空穴传输聚合物的端基共价链接的实施方案,优选的端基具有式 XIII 和 XIV:

[0133]



XIII

[0134]



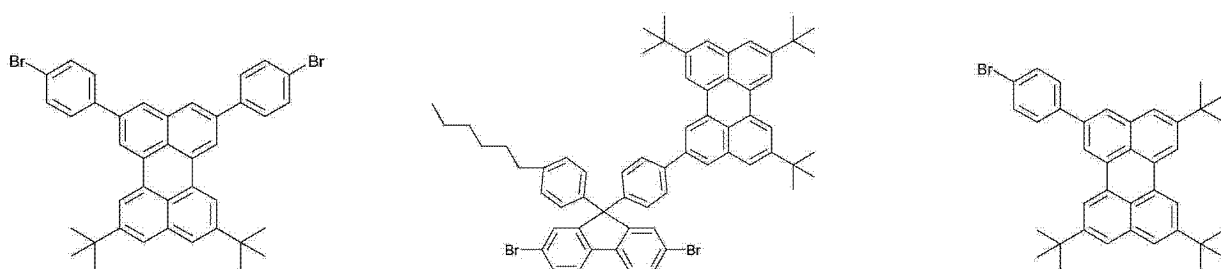
XIV

[0135] 其中 R₁'、R₂'、R₃' 和 R₅' 如上所定义。

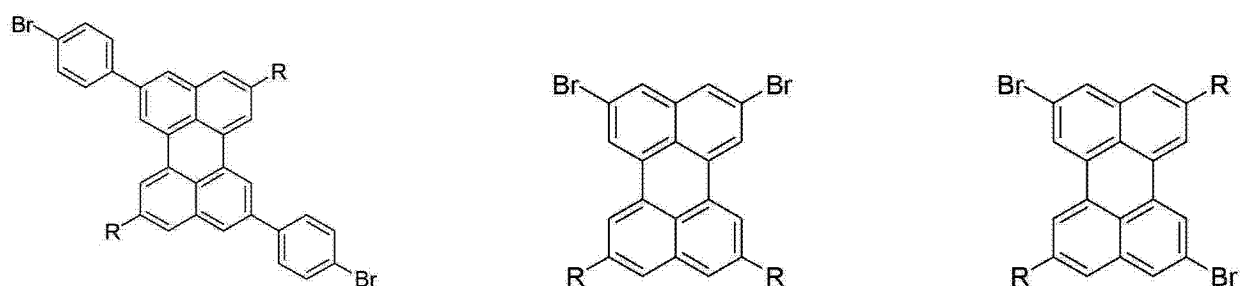
[0136] 聚合物优选地为线型聚合物，且二萘嵌苯端基存在于聚合物链的一端或两端。

[0137] 下面给出用于制备空穴传输聚合物的适宜二萘嵌苯单体的一些实例：

[0138]

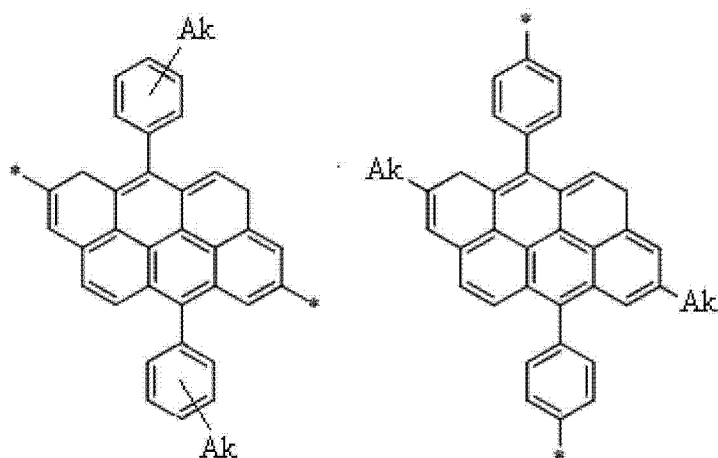


[0139]



[0140] 示例性的三重态猝灭蒽嵌蒽重复单元包括下列：

[0141]



[0142] 其中 * 表示用以将重复单元连接到聚合物链中的连接点，Ak 是烷基，特别是支链或直链 C₁₋₁₀ 烷基。特别优选的烷基为正丁基、叔丁基、正己基和正辛基。

[0143] 通过使取代有一个可聚合基团（例如能够参与金属催化的交叉耦合反应的离去基团，例如卤素或硼酸或酯）的化合物与聚合物上的离去基团反应，可以作为空穴传输聚合物的侧基或端基来提供三重态接收单元。

[0144] 作为替代，侧基可通过提供其作为单体的取代基而被纳入空穴传输聚合物中，如下所示：

[0145]

PG-可聚合单元-PG

|

三重态吸收单元

[0146] 其中 PG 表示可聚合基团，如上述的离去基团，或可聚合双键。

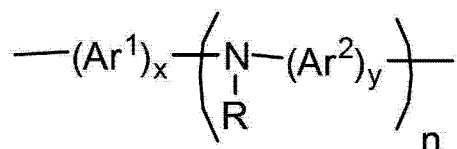
[0147] 许多种其它重复单元可以存在于聚合物中，并且下面描述该聚合物的示例性其它重复单元。

[0148] 空穴传输重复单元

[0149] 合适的空穴传输重复单元可以是这样的单元：其向器件的空穴传输层提供 HOMO 能级，该 HOMO 能级在阳极的功函数或者阳极与空穴传输层（例如空穴注入层）之间的层的功函数或 HOMO 能级的约 0.5eV 以内，任选地约 0.3eV 以内。空穴传输重复单元可以向空穴传输聚合物提供比阳极或阳极与空穴传输层之间的层的 HOMO 能级更浅（即更接近真空）的 HOMO 能级。空穴传输聚合物可以向空穴传输层提供在发光层的 HOMO 的约 0.3eV 以内的 HOMO 能级，以便提供从空穴传输层到发光层中的有效空穴传输。可以通过例如循环伏安法测定空穴传输聚合物的 HOMO 能级。

[0150] 该聚合物的示例性空穴传输重复单元包括芳胺重复单元，尤其是式 (V) 的重复单元：

[0151]



(V)

[0152] 其中 Ar^1 和 Ar^2 在每次出现时独立地选自任选取代的芳基或杂芳基， n 大于或等于 1，优选 1 或 2， R 为 H 或取代基，优选为取代基，并且 x 和 y 各独立地为 1、2 或 3。

[0153] 本文所用的“（亚）芳基”和“杂（亚）芳基”均分别包括稠合以及非稠合的芳基和杂芳基。

[0154] R 优选为烷基， Ar^3 ，或 Ar^3 基团的支链或直链，例如 $\text{---}(\text{Ar}^3)_r\text{---}$ ，其中 Ar^3 在每次出现时独立地选自芳基或杂芳基，并且 r 至少为 1，任选为 1、2 或 3。

[0155] Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 中的任何可以独立地取代有一个或多个取代基。优选的取代基选自由以下构成的组 R^3 ：

[0156] 烷基，其中一个或多个非邻近的 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 或被任选取代有一个或多个 R^4 基团的芳基或杂芳基

替换,

[0157] 任选地取代有一个或多个 R^4 基团的芳基或杂芳基,

[0158] NR^5 、 OR^5 、 SR^5 ,

[0159] 氟、硝基和氰基;

[0160] 其中各 R^4 独立地为烷基, 其中一个或多个非邻近的 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 原子可以被 F 替换, 并且各 R^5 独立地选自烷基以及任选取代有一个或多个烷基的芳基或杂芳基。

[0161] R 可包含可交联基团, 例如如下所述。

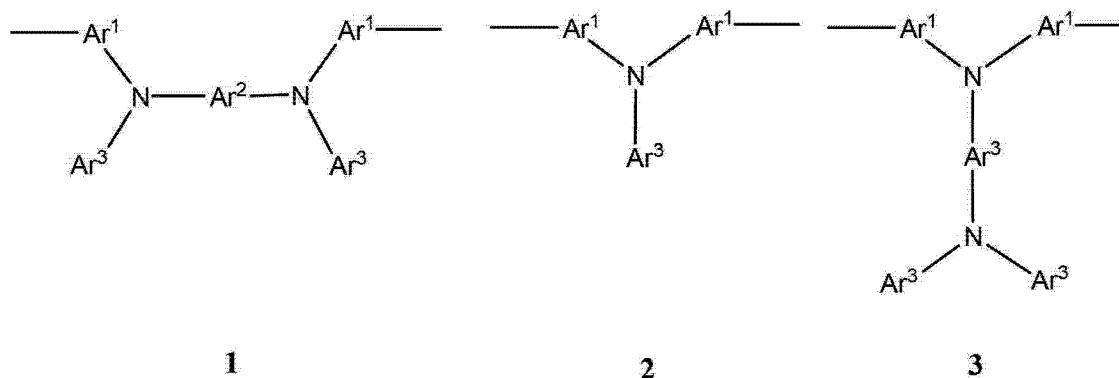
[0162] 式 (V) 的重复单元中的任何芳基或杂芳基可通过直接键合或二价连接原子或基团连接。优选的二价连接原子和基团包括: O, S; 取代的 N; 和取代的 C。

[0163] 当存在时, R^3 、 R^4 、或二价连接基团的取代的 N 或取代的 C 在每次出现时各自可独立地为 NR^6 或 CR^6_2 , 其中 R^6 为烷基或者任选取代的芳基或杂芳基。芳基或杂芳基基团 R^6 的任选取代基可选自 R^4 或 R^5 。

[0164] 在一种优选配置中, R 为 Ar^3 并且各 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 独立地且任选地取代有一个或多个 C_{1-20} 烷基。

[0165] 满足式 1 的特别优选的单元包括式 1-3 的单元:

[0166]



[0167] 其中 Ar^1 和 Ar^2 如上所定义; 并且 Ar^3 为任选取代的芳基或杂芳基。当存在时, Ar^3 的优选的取代基包括如关于 Ar^1 和 Ar^2 所述的取代基, 特别是烷基和烷氧基。

[0168] Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 优选为苯基, 其各自可被如上所述的一个或多个取代基独立地取代。

[0169] 在另一优选配置中, 式 (V) 的芳基或杂芳基为苯基, 每个苯基任选地取代有一个或多个烷基。

[0170] 在另一优选配置中, Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 为苯基, 其各自可以用一个或多个 C_{1-20} 烷基取代, 并且 $r=1$ 。

[0171] 在另一优选配置中, Ar^1 和 Ar^2 为苯基, 其各自可以用一个或多个 C_{1-20} 烷基取代, 并且 R 为 3, 5-联三苯, 其中各苯基可以取代有一个或多个烷基。

[0172] 在又一优选配置中, Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 为苯基, 其各自可以用一个或多个 C_{1-20} 烷基取代, $r=1$ 并且 Ar^1 和 Ar^2 通过 O 或 S 原子连接。

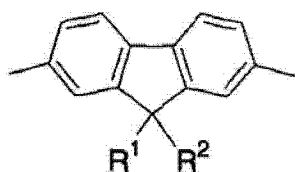
[0173] 在又一优选配置中, Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 为苯基, 其各自可以用一个或多个 C_{1-20} 烷基取代, r 、 x 和 y 都为 1, $n=2$ 并且 Ar^1 和 Ar^2 通过 O 或 S 原子连接。

[0174] 其它重复单元

[0175] 除了任选取代的 2,6- 萘重复单元之外,该聚合物还可包含另一任选取代的亚芳基重复单元或任选取代的杂亚芳基重复单元。示例性的亚芳基重复单元公开于例如 Adv. Mater. 2000,12(23),1737-1750 中,并且包括:如 J. Appl. Phys. 1996,79,934 中所公开的 1,4-亚苯基重复单元;如 EP0842208 中所公开的茚重复单元;如例如 Macromolecules 2000,33(6),2016-2020 中所公开的茚并茚重复单元;以及如例如 EP0707020 中所公开的螺茚重复单元。这些重复单元的每一个均是任选取代的。取代基的实例包括:增溶基团,如 C_{1-20} 烷基或烷氧基;吸电子基团,如氟、硝基或氰基;和用于提高聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 的取代基。

[0176] 特别优选的亚芳基重复单元包括任选取代的 2,7- 连接的茚,最优选式 IV 的重复单元:

[0177]



(IV)

[0178] 其中 R^1 和 R^2 独立地为 H 或取代基,其中 R^1 和 R^2 可连接形成环。 R^1 和 R^2 优选地选自由以下构成的组:氢;任选取代的烷基,其中一个或多个非邻近的 C 原子可被 O、S、N、C=O 和 -COO- 替换;任选取代的芳基或杂芳基,特别是取代有一个或多个烷基例如 C_1-C_{20} 烷基的芳基或杂芳基;以及任选取代的芳烷基或杂芳烷基。更优选地, R^1 和 R^2 的至少一个包括任选取代的烷基,例如 C_1-C_{20} 烷基,或芳基,特别是苯基。 R^1 和 R^2 可各自独立地包含芳基或杂芳基的直链或支链,每个所述基团可独立地被取代,例如上面所述的式 $(Ar^3)_r$ 的基团。

[0179] 在 R^1 或 R^2 包含芳基或杂芳基的情况下,优选的任选取代基包括烷基,其中一个或多个非邻近的 C 原子可被 O、S、N、C=O 和 -COO- 替换。

[0180] R^1 和 / 或 R^2 可包含可交联的基团,例如下面所述。可交联基团可通过间隔基团(例如任选取代的烷基,其中一个或多个非邻近的 C 原子可被 O、S、N、C=O 和 -C(=O)O- 替换)与茚单元隔开。

[0181] 除取代基 R^1 和 R^2 之外,茚单元的任选取代基优选地选自由以下构成的组:烷基,其中一个或多个非邻近的 C 原子可被 O、S、N、C=O 和 -COO- 替换,任选取代的芳基,任选取代的杂芳基,烷氧基,烷硫基,氟,氰基和芳烷基。

[0182] 交联基团和重复单元

[0183] 可提供交联重复单元作为用可交联基团取代的任何一个前面提及的重复单元,例如上面特别关于式 (IV) 和 (V) 的重复单元所述。合适的交联基团包括包含可交联双键的基团,例如任选取代的丙烯酸酯或乙烯基,特别是包含末端 ($=CH_2$) 双键的基团,任选取代的(包括稠合的)氧杂环丁烷和任选取代的(包括稠合的)环丁烷,例如苯并环丁烷。

[0184] 聚合方法

[0185] 制备共轭的电荷传输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与单体的离去基团之间。示例性的金属插入方法

是如例如 W000/53656 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 π -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。

[0186] 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的卤素基团的单体。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, 并且其它反应性基团是卤素。优选的卤素为氯、溴和碘, 最优选溴。

[0187] 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适当离去基团的单体。同样地, 可通过适当离去基团的反应将端基或侧基连接到聚合物。

[0188] Suzuki 聚合可以用来制备区域规则的 (regioregular)、嵌段和无规共聚物。具体地, 当一个反应性基团为卤素而另一个反应性基团为硼衍生物基团时, 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而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, 特别是 AB 共聚物。

[0189] 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如下基团: 甲苯磺酸酯 (tosylate)、甲磺酸酯 (mesylate) 和三氟甲磺酸酯 (triflate)。

[0190] 发光层

[0191] 在发光层中使用的合适的发光材料包括小分子、聚合的和树枝状材料, 以及它们的组合物。在层 3 中使用的合适的发光聚合物包括共轭聚合物, 例如任选取代的聚(亚芳基亚乙烯基), 如聚(对亚苯基亚乙烯基)和任选取代的聚亚芳基类, 例如: 聚茱, 特别是 2, 7- 连接的 9, 9 二烷基聚茱或 2, 7- 连接的 9, 9 二芳基聚茱; 聚螺茱, 特别是 2, 7- 连接的聚-9, 9- 螺茱; 聚茱并茱, 特别是 2, 7- 连接的聚茱并茱; 聚亚苯基类, 特别是烷基或烷氧基取代的聚-1, 4- 亚苯基。此类聚合物公开于例如 Adv. Mater. 2000 12(23) 1737-1750 和其中的参考文献中。

[0192] 在根据本发明在器件中用作发光材料的聚合物可以包含选自如上所述的任选取代的亚芳基或杂亚芳基重复单元的重复单元, 特别是上面描述的式 (IV) 的茱重复单元。

[0193] 发光聚合物, 特别是蓝色发光聚合物, 可以包含如上所述的任选取代的亚芳基或杂亚芳基重复单元和芳基胺重复单元, 特别是如上所述的式 (V) 的重复单元。

[0194] 发光层可由发光材料单独组成, 或可包含该材料与一种或多种其它材料的组合。特别地, 发光聚合物可与空穴和 / 或电子传输材料共混, 或作为替代可共价键接到空穴和 / 或电子传输材料, 如例如 W099/48160 中所公开的。

[0195] 发光共聚物可包含发光区域, 以及空穴传输区域和电子传输区域中的至少之一, 这公开于例如 W000/55927 和 US6353083。如果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的其它功能性—例如, 上述胺单元可同时提供空穴传输和发光功能性。包含空穴传输重复单元和电子传输重复单元之一或两者以及发光重复单元的发光共聚物可在聚合物主链中(按 US6353083)或在悬挂于聚合物主链的聚合物侧基中提供所述单元。

[0196] 发光层可包含主体材料和至少一种发光掺杂剂。主体材料可以是上面描述的材料, 在不存在掺杂剂的情况下所述材料自身能够发光。当在器件中使用主体材料和掺杂剂

时,掺杂剂可单独地发光。作为替代,主体材料和一种或多种掺杂剂可发光。来自多种光源的发射可产生白光,例如来自主体和一种或多种掺杂剂的发射,或者来自多种掺杂剂的发射。

[0197] 在荧光发光掺杂剂的情形中,主体材料的单重态激发态能级(S_1)应高于荧光发光掺杂剂的单重态激发态能级,以便单重态激子可以从主体材料转移到荧光发光掺杂剂。同样地,在磷光发光掺杂剂的情形中,主体材料的三重态激发态能级(T_1)应该高于磷光发光掺杂剂的三重态激发态能级,以便三重态激子可以从主体材料转移到荧光发光掺杂剂。

[0198] 发光掺杂剂可与主体材料物理混合或者它可以如上所述关于发光掺杂剂键接到电荷传输材料的相同方式化学键接到主体材料。在下面更详细地描述适合的发光掺杂剂。

[0199] 发光层可以是图案化的或非图案化的。包含非图案化的层的器件可例如用于照明光源。白色发光器件特别适合该目的。包含图案化的层的器件可为,例如有源矩阵显示器或无源矩阵显示器。在有源矩阵显示器的情况下,图案化的电致发光层典型地与图案化的阳极层和非图案化的阴极组合使用。在无源矩阵显示器的情况下,阳极层由阳极材料的平行条带形成,且电致发光材料和阴极材料的平行条带垂直于阳极材料布置,其中电致发光材料和阴极材料的条带典型地被光刻法形成的绝缘材料的条带(“阴极分隔体”)分隔。

[0200] 发光掺杂剂

[0201] 可用作发光层中的荧光或磷光发光掺杂剂的材料包括含有式(III)的任选取代的络合物的金属络合物。



[0203] (III)

[0204] 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上的可用配位点的数目,其中a是 L^1 上的配位点数目,b是 L^2 上的配位点数目,和c是 L^3 上的配位点数目。

[0205] 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(磷光)。合适的重金属M包括:

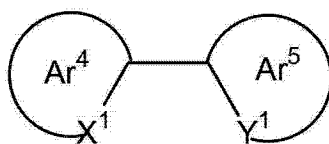
[0206] - 镧系金属,例如铈、钐、铕、铽、镱、铕和铽;和

[0207] -d区金属,特别是第2排和第3排的那些金属,即39到48号元素和72到80号元素,特别是钪、铪、钽、钼、钨、铌、钽、铌和金。特别优选的是铱。

[0208] f-区金属的适宜配位基团包括氧或氮供给体系,例如羧酸、1,3-二酮化物(diketonates)、羟基羧酸、席夫碱包括酰基酚和亚氨基酰基。正如已知的,发光的镧系金属络合物需要一个或多个敏感基团,其具有的三重态激发能级高于金属离子的第一激发态。发射来自于金属的f-f跃迁,因此发射颜色由金属的选择决定。尖锐的发射通常狭窄,这导致适用于显示应用的纯色发射。

[0209] d-区金属特别适合于由三重态激发态的发射。这些金属与碳或氮供体例如卟啉或式(VI)的双齿配体形成有机金属络合物:

[0210]

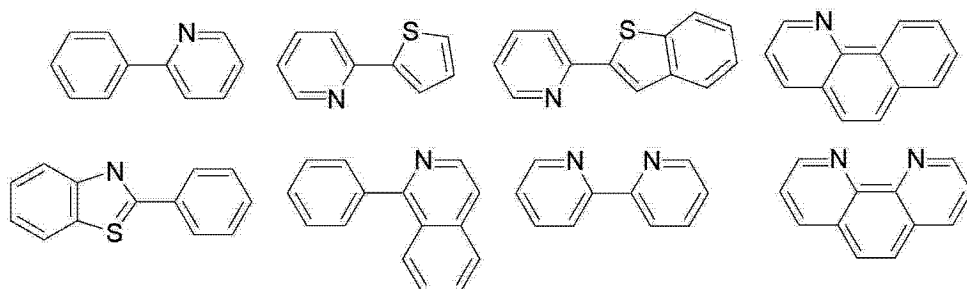


(VI)

[0211] 其中 Ar^4 和 Ar^5 可以相同或不同,并且独立地选自如下构成的组:任选取代的芳基或杂芳基; X^1 和 Y^1 可以相同或不同,且独立地选自碳或氮;并且 Ar^4 和 Ar^5 可以稠合在一起。其中 X^1 为碳且 Y^1 为氮的配体是特别优选的。

[0212] 下面示出双齿配体的实例:

[0213]



[0214] Ar^4 和 Ar^5 各自可带有一个或多个取代基。这些取代基的二个或更多个可以连接形成环,例如芳族环。特别优选的取代基包括:氟或三氟甲基,其可用于使络合物的发射蓝移,如 W002/45466, W002/44189, US2002-117662 和 US2002-182441 中所公开的; JP2002-324679 中公开的烷基或烷氧基;唑,当用作发射材料时其可用于辅助向络合物的空穴传输,如 W002/81448 中所公开的;溴、氯或碘,其能够用来使配体功能化以连接其它基团,如 EP1245659 中所公开的;以及树突(dendrons),其可用来获得或增强金属络合物的溶液加工性能,如 W002/66552 中所公开的。

[0215] 发光的树枝状分子通常包含结合到一个或多个树突的发光核,其中每个树突包含分支点以及两个或更多个树枝状分支。优选地,树突是至少部分共轭的,且所述核和树型分支的至少一者包含芳基或杂芳基。

[0216] 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。

[0217] 主族金属络合物显示出基于配体的发射或电荷转移发射。对于这些络合物,发射颜色由配体以及金属的选择决定。

[0218] 宽广范围的荧光低分子量金属络合物是已知的,并且已在有机发光器件中得到证明[参见,例如 Macromol. Sym. 125(1997)1-48, US-A5, 150, 006, US-A6, 083, 634 和 US-A5, 432, 014]。用于二价或三价金属的合适配体包括:类噁类(oxinoids),例如,带有氧-氮或氧-氧供给原子,通常为具有取代氧原子的环氮原子,或具有取代氧原子的取代氮原子或氧原子例如 8-羟基喹啉化物(8-hydroxyquinolate)和羟基喹啉-10-羟基苯并(h)喹啉化物(II),氮茛(III),席夫碱,偶氮吡啶,色酮衍生物,3-羟基黄酮,和羧酸如水杨酸氨基羧酸盐,以及羧酸酯。在(杂)芳环上的任选取代基包括卤素、烷基、烷氧基、卤代烷基、氰基、氨基、酰胺基、磺酰基、羰基、芳基或杂芳基,它们可以改变发射颜色。

[0219] 附加层

[0220] 除了空穴传输层 3 和发光层 4 之外, OLED 可包含介于阳极和阴极之间的层, 它们的实例描述如下:

[0221] 导电性空穴注入层可由导电性有机材料或无机材料形成, 其可提供于阳极和发光层之间以辅助从阳极到半导体聚合物的一个或多个层中的空穴注入。掺杂的有机空穴注入材料的实例包括: 任选取代的掺杂聚(亚乙基二氧基噻吩)(PEDT), 尤其是用电荷平衡聚酸如 EP0901176 和 EP0947123 公开的聚苯乙烯磺酸酯(PSS)、聚丙烯酸或氟化磺酸掺杂的 PEDT, 例如 **Nafion®**; 聚苯胺, 如 US5723873 和 US5798170 中所公开; 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 VO_x 、 MoO_x 和 RuO_x , 其公开于 Journal of Physics D: Applied Physics(1996), 29(11), 2750-2753。

[0222] 也可以提供一个或多个另外的电荷传输或阻挡层, 例如附加的空穴传输层、一个或多个电子传输层、一个或多个电子阻挡层和一个或多个空穴阻挡层。

[0223] 阴极

[0224] 阴极 5 选自于具有容许电子注入到电致发光层内的功函数的材料。其它因素会影响阴极的选择, 例如在阴极与发光层的发光材料之间的有害相互作用的可能性, 特别是如果阴极和发光层直接接触的话。阴极 5 可以由单一材料例如铝层构成。作为替代, 其可以包含多种金属, 例如低功函数材料和高功函数材料的双层, 例如在 W098/10621 中公开的钙和铝; 如在 W098/57381、Appl. Phys. Lett. 2002, 81(4), 634 和 W002/84759 中公开的元素钡; 或者金属化合物(特别是碱金属或碱土金属的氧化物或氟化物)的薄层, 以协助电子注入, 例如在 W000/48258 中公开的氟化锂; 如在 Appl. Phys. Lett. 2001, 79(5) 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。

[0225] 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。透明阴极将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, 电子注入材料层与较厚的透明导电材料层例如铟锡氧化物结合使用。

[0226] 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 GB2348316 中公开了透明阴极器件的示例。

[0227] 封装

[0228] OLED 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, 基底可以包含塑料(如在 US6268695 中, 该专利公开了交替的塑料和阻挡层的基底)或者薄玻璃和塑料的层叠体(如 EP0949850 中公开的)。

[0229] 优选使用封装材料(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, 具有合适的阻隔性质的膜, 如二氧化硅、一氧化硅、氮化硅、或公开于例如 W001/81649 中的聚合物与介电材料的交替叠层, 或公开于例如 W001/19142 中的气密性容器。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。

[0230] 溶液加工

[0231] 可以通过任何方法来沉积空穴传输层 3 和发光层 4,包括真空蒸镀以及由在溶剂中的溶液沉积。

[0232] 在沉积空穴传输聚合物以形成空穴传输层 3,空穴传输聚合物的可交联重复单元可被交联以便使得聚合物大体上不溶,并且因此允许通过溶液加工方法形成发光层 5,且空穴传输聚合物大体上不被用于沉积发光层 5 的溶剂所溶解。可交联重复单元可通过任何合适的措施交联,例如通过 UV 照射或加热。

[0233] 在空穴传输层 3 和发光层 4 的之一或两者包含聚亚芳基例如聚芴的情况下,用于溶液沉积的合适溶剂包括单或多烷基苯,如甲苯和二甲苯。特别优选的溶液沉积技术包括打印和涂覆技术,优选旋涂和喷墨打印。

[0234] 旋涂特别适合于其中发光材料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。

[0235] 喷墨打印特别适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打印器件:在第一电极上方提供图案化的层,和限定用于打印一种颜色(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,如例如 EP0880303 中所述。

[0236] 作为凹坑的替代,可将油墨打印到图案化层内限定的沟道内。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延伸并且可在沟道末端封闭或开放。

[0237] 其它溶液沉积技术包括浸涂、辊筒印刷和丝网印刷。

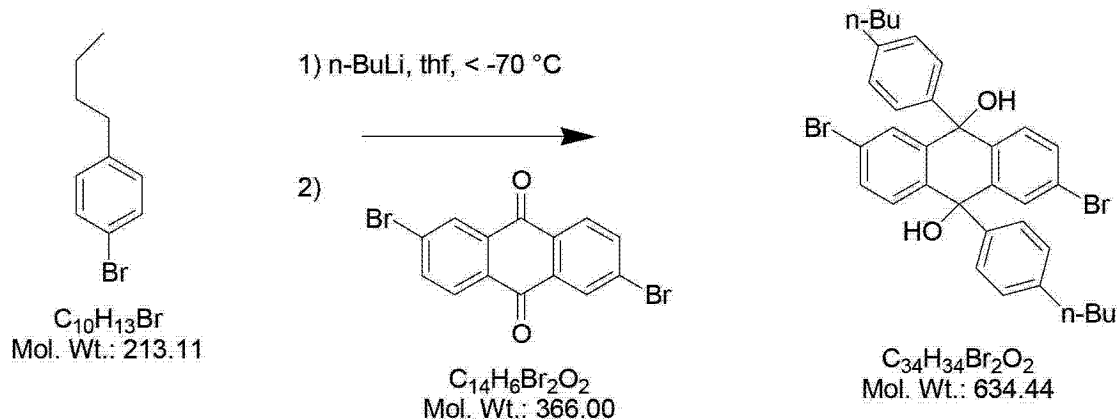
实施例

[0238] 单体合成

[0239] 可根据下列过程制备三重态猝灭单体,从例如可由 TCI 欧洲获得的二溴蒽醌开始:

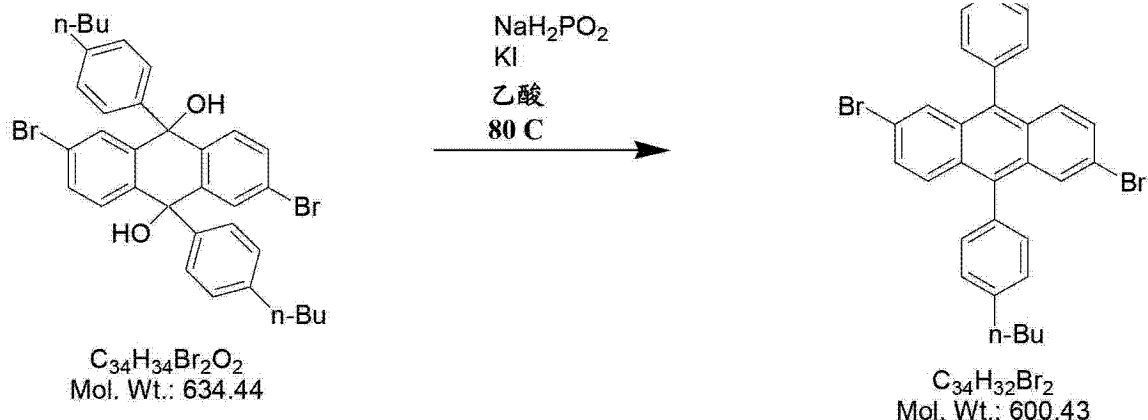
[0240] 步骤 1

[0241]



[0242] 步骤 2

[0243]

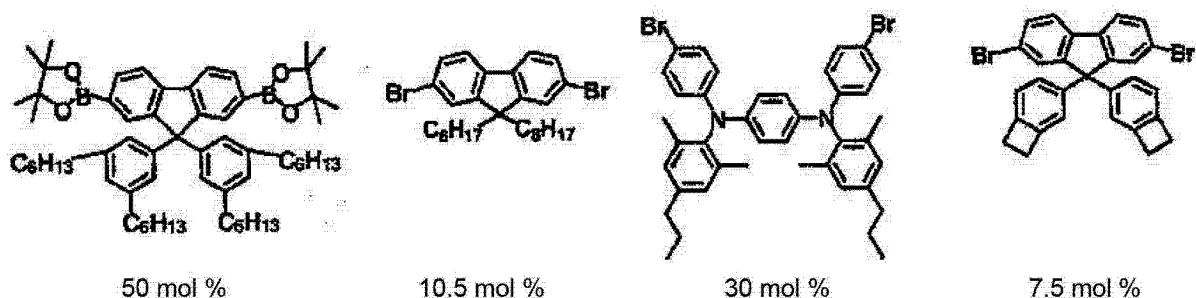


[0244] 单体 1

[0245] 聚合物实施例 1

[0246] 通过 Suzuki 聚合（其描述于 W000/53656）通过下列单体与 2mol% 的单体 1 聚合来形成空穴传输聚合物：

[0247]



[0248] 聚合物的重均分子量为 458,000 以及数均分子量为 96,000。

[0249] 对比聚合物 1

[0250] 出于比较的目的,形成相同的聚合物,但其中将 2mol% 的单体 1 替换为 2mol% 的 2,7-二溴-9,9-二辛基芴。

[0251] 器件实施例 1

[0252] 形成具有以下结构的有机发光器件：

[0253] ITO/HIL/HTL/LE/ 阴极

[0254] 其中 HIL 是含有空穴注入材料的空穴注入层, HTL 是通过将聚合物实施例 1 旋涂至约 20nm 厚度而形成的空穴传输层; LE 是包含发光聚合物的白色发光层, 该聚合物包含式 (IV) 的芴重复单元和式 (V) 的蓝色和绿色发光胺重复单元, 共混有红色磷光材料, 形成约 70nm 的厚度; 以及阴极包含如下的三层结构: 至多约 5nm 厚的金属氟化物、铝 (约 200nm) 和银 (约 100nm)。

[0255] 出于对比的目的, 如上形成对比器件 1, 但使用对比聚合物 1 替代聚合物实施例 1。结果汇总在下表中, 其中 T80 是在恒定电流下器件的亮度降至其初始值的 80% 所经历的时间, 并且 CIE(x, y) 是 CIE1931 色彩空间色度图上的坐标。

[0256]		器件实施例 1	对比器件 1
	T80	716	463
	CIE (x, y)	(0. 315, 0. 320)	(0. 289, 0. 321)

[0257] 在聚合物中包括 2, 6- 蒽重复单元时器件的 T80 增加了约 50%。此外, 虽然从空穴传输层发出的光是来自 2, 6- 蒽重复单元的荧光, 但是器件整体发出的颜色变化非常小。

[0258] 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。

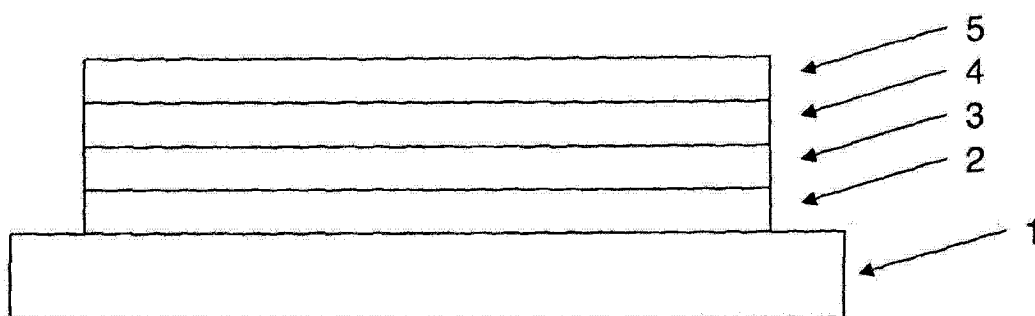


图 1

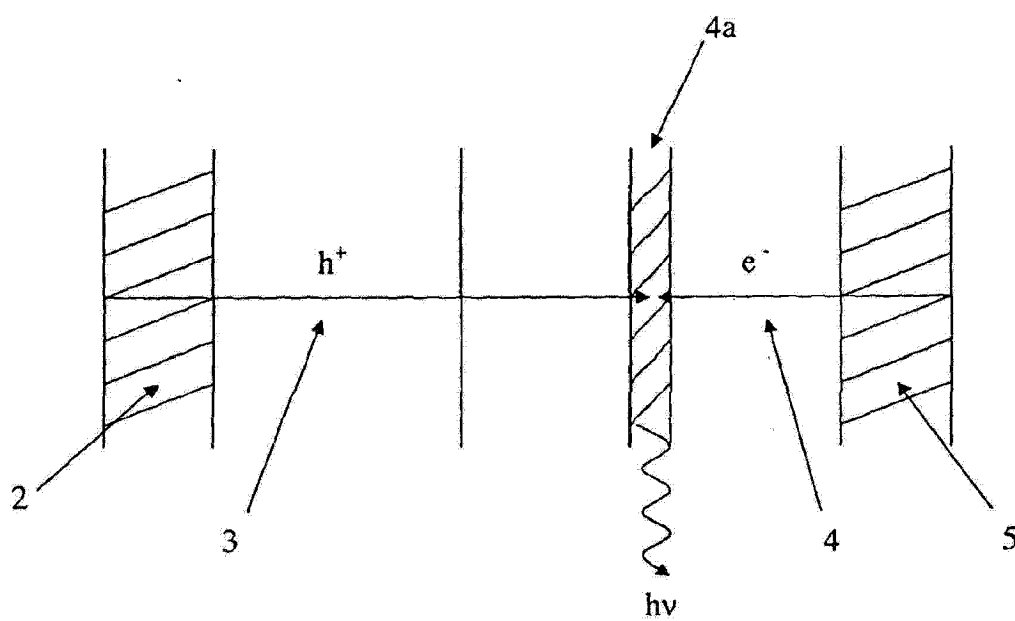


图 2

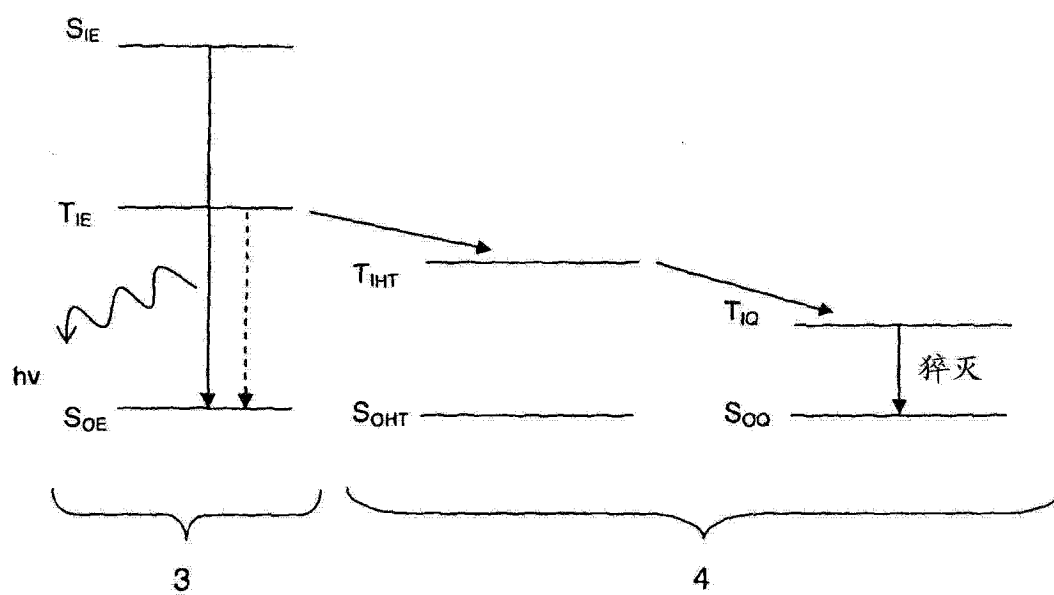
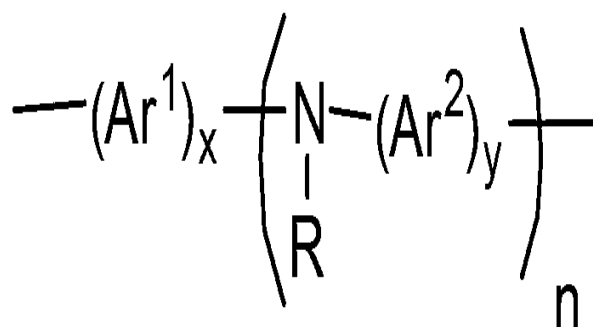


图 3

专利名称(译)	聚合物及有机发光器件		
公开(公告)号	CN103180989A	公开(公告)日	2013-06-26
申请号	CN201180050392.7	申请日	2011-10-18
[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	J皮洛 M汉弗莱斯 S金		
发明人	J·皮洛 M·汉弗莱斯 S·金		
IPC分类号	H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/0039 H01L51/0043 H01L51/0085 H01L51/0095 H01L51/5016 H01L51/504 H01L2251/5376 C09K11/06 H01L33/02 H01L51/5052 H05B33/00 H01L51/5203 H01L51/56		
代理人(译)	王海宁		
优先权	2010017626 2010-10-19 GB 2010017628 2010-10-19 GB		
其他公开文献	CN103180989B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种有机发光器件，所述有机发光器件包含阳极、阴极、介于阳极和阴极之间的发光层以及介于阳极和发光层之间的空穴传输层。所述空穴传输层包含具有三重态能级的空穴传输材料和三重态猝灭单元，该三重态猝灭单元的三重态能级低于所述空穴传输材料的三重态能级。该三重态猝灭单元选自由下列构成的组：多芳烃例如2,6-蒽，9,10-蒽，及其衍生物；蒽嵌蒽及其衍生物；联苯乙烯芳基类及其衍生物，如联苯乙烯基苯，联苯乙烯二苯基，茈，富烯，二苯并富烯，二萘嵌苯，线性多烯烃（2至6烯）和环状多烯烃，它们中的每一个可任选地被一个或多个取代基取代。



(V)